

Janus 超支化超分子聚合物的构筑及电化学响应性自组装行为研究

戚美微 刘勇 周永丰*

(上海交通大学 化学化工学院 上海 200240)

摘要 本工作报道了第一例具有电化学氧化还原刺激响应性的 Janus 超支化超分子聚合物, 研究了其自组装及响应性解组装的行为. 通过阴离子开环聚合和阳离子开环聚合的方法, 分别合成了以 β -环糊精为中心的亲水超支化聚缩水甘油醚 CD-g-HPG 和末端为二茂铁的疏水超支化聚(3-乙基-3-羟甲基环氧丁烷)Fc-g-HBPO. 两者通过 Fc/CD 之间的主客体包结络合作用, 构筑了两亲性 Janus 超支化超分子聚合物 HBPO-b-HPG. 该聚合物在水中可以自组装形成囊泡. 通过动态光散射(DLS)跟踪、2D-NOESY 和循环伏安曲线表征了 CD-g-HPG 和 Fc-g-HBPO 之间的主客体包结络合作用, 通过扫描电子显微镜(SEM)和透射电子显微镜(TEM)表征了囊泡结构. 最后, 研究了囊泡在电化学刺激下的解组装行为, 同时也验证了囊泡在加热、加入主客体竞争分子和化学氧化下的稳定性.

关键词 Janus 粒子; 超支化聚合物; 主客体识别; 囊泡; 电化学响应

A Supramolecular Janus Hyperbranched Polymer and Its Electrochemically Responsive Self-Assembly Behavior

Qi, Meiwei Liu, Yong Zhou, Yongfeng*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240)

Abstract Herein, we report a Janus supramolecular polymer consisting of two chemically distinct hyperbranched polymers, which is coined as Janus hyperbranched polymer (JHBP). Firstly, hydrophilic hyperbranched polyglycerol with an apex of β -cyclodextrin (CD-g-HPG) and hydrophobic hyperbranched poly(3-ethyl-3-oxetanemethanol) with an apex of a ferrocene (Fc-g-HBPO) were synthesized according to the anionic ring-opening multi-branching polymerization and cationic ring-opening polymerization, respectively. Then, amphiphilic supramolecular JHBP HBPO-b-HPG was constructed by adding H₂O to cosolvent DMF through the special Fc/CD host-guest interactions and such an amphiphilic supramolecular polymer can further aggregated into assemblies. The formation and self-assembly process of supramolecular JHBP HBPO-b-HPG was tracked by dynamic light scattering (DLS). The results showed that when the volume percentage ratio of H₂O/DMF was increased to 16%, the HBPO-b-HPG was formed with D_h of 5.6 nm, which is close to the size of the 1:1 complex of CD-g-HPG and Fc-g-HBPO, then, with H₂O/DMF ratio continuing to increase, HBPO-b-HPG rapidly aggregated into assemblies. The 2D NOESY and cyclic voltammetry (CV) curves were also used to verify the Fc/CD host-guest complexation ability. The scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) were employed to characterize the morphology of the assemblies. The results showed that the HBPO-b-HPG self-assembled into unilamellar bilayer vesicles of around 260 nm. When NaCl was added after electrochemical oxidation, such vesicles could disassemble due to the cooperation of the transformation of Fc to oxidation state Fc⁺ and equal potential destruction. Finally, DLS tracking proved that such vesicles showed excellent stability under the conditions of heating and adding host and guest competition molecules.

Keywords Janus particle; hyperbranched polymer; host-guest interaction; vesicle; electrochemically responsive

1 引言

Janus 粒子以古罗马双面神的名字命名, 是一种具有非中心对称结构的粒子, 由化学性质或极性不相同的两个面构成^[1]. 自从 de Gennes^[2]在 1991 年命名该词, Janus 粒子就因其独特而迷人的特性, 引起了广泛的关注, 而合成制备新型的 Janus 粒子也已成为一个极具挑战性和吸引力的研究领域^[3-6]. 但一般所报道的 Janus 粒子

都是纳米级或者微米级的, 分子水平的 Janus 粒子由于制备的高难度, 其相关的报道较少. 陈道勇等^[7,8]曾经通过细致控制嵌段共聚物的分子内交联, 制备了单分子的 Janus 粒子. 但直接通过合成制备单分子 Janus 粒子还是一个巨大挑战, 其中进展最大的是 Janus 树枝状聚合物(dendrimer). 它是一种由两个化学性质截然不同的树突分子(dendron)构成的大分子^[9,10]. 通过赋予 Janus 树枝状聚合物两亲的特性, Goodby 和 Percec 等^[11-14]极大地推

* E-mail: yfzhou@sjtu.edu.cn

Received April 24, 2020; published June 2, 2020.

Supporting information for this article is available free of charge via the Internet at <http://sioc-journal.cn>.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 21890730, 21890733).

项目受国家自然科学基金重大项目(Nos. 21890730, 21890733)资助.

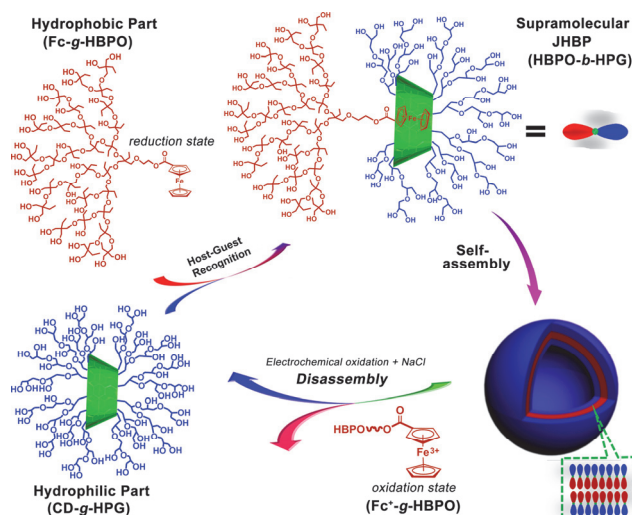
动了 Janus 树枝状聚合物在本体和溶液中的自组装研究, 并发现了其独特的组装特性. 也因此, Janus 树枝状聚合物在生物医药、细胞膜仿生和纳米反应器等领域得到了广泛应用^[15-17]. 然而, 由于树枝状聚合物合成困难, 价格昂贵, 严重制约了 Janus 树枝状聚合物的发展. 作为另外一种树形大分子, 超支化聚合物(hyperbranched polymer)是一种由支化单元、线性单元和末端单元组成的高度支化球形大分子^[18,19]. 它和树枝状聚合物结构相似规整性略差, 但它具有制备简单、成本低和品种多等优点^[20-23]. 这也为 Janus 超支化聚合物的合成创造了条件.

但由于超支化聚合物在“一锅法”的合成过程中存在分子内环化, 难以保留初始单元, 因此通过共价键的方法较难直接合成 Janus 超支化聚合物^[24,25]. 最近基于非共价键的超分子聚合物研究蓬勃兴起, 为构筑结构丰富(如 Janus 型)和功能性多样的聚合物提供了新思路和新方法^[26-29]. 与传统共价键聚合物相比, 非共价键还赋予了超分子聚合物许多优异的性能, 如刺激响应性、自调节性和易加工性等^[27,28]. 2013 年, 我们课题组通过主客体识别作用, 制备了第一个 Janus 超支化聚合物, 即 Janus 型“超支化-超支化”超分子聚合物^[30]. 首先通过可控阴离子开环聚合的方法, 合成了含有一个环糊精 CD 官能团的超支化聚缩水甘油醚(CD-g-HPG). 随后, 通过阳离子开环聚合的方法, 得到了末端含有一个偶氮苯的超支化聚(3-乙基-3-羟甲基环氧丁烷)(AZO-g-HBPO). 通过 AZO/CD 之间主客体包结络合作用将两者偶联在一起, 从而形成了 Janus 超支化超分子聚合物 HBPO-*b*-HPG. 该聚合物在水中可以组装形成窄尺寸分布的纳米囊泡, 同时, 当用紫外光照射时, AZO 的顺反异构会使囊泡发生解组装. 随后, Lei 等^[31]通过金刚烷与 CD 之间的主客体包结络合作用, 制备了超支化聚甲基丙烯酸和聚 *N*-异丙基丙烯酰胺的 Janus 超支化超分子聚合物, 并实现了 pH 和温度双重响应下的组装行为. 但目前, 关于 Janus 超支化超分子聚合物的报道还十分有限, 仍有较大的研究空间. 特别是多样的刺激响应性非共价键, 给 Janus 超支化超分子聚合物提供了更多智能响应特性上的可能.

二茂铁(Fc)是一种有机金属复合物, 当其中的二价铁氧化为三价铁时, 其由疏水变为亲水, 同时被称为氧化态二茂铁(Fc^+). 1984 年, Harada 等^[32]发现 Fc 可以与 α -CD、 β -CD 和 γ -CD, 分别以 1:2、1:1 和 1:1 的复合化学计量比包结络合. 随后, Evans 等^[33]证明当疏水 Fc 变为亲水 Fc^+ 时, Fc^+ 会从 CD 的疏水空腔内脱出. 通过化学和电化学的方法可以实现 Fc 与 Fc^+ 之间氧化还原反应的调控, 因此, 这种新颖的特性一经报道就引起了众多超分子化学家的关注并被引入到超分子体系中构筑了响应性组装体. 例如, Nakahata 等^[34]将侧链接枝 CD 和 Fc 的聚丙烯酸混合, 通过 Fc/CD 主客体包结络合作用, 制备了一种透明的超分子水凝胶, 在氧化还原的

刺激下, 诱导了溶胶-凝胶相变, 实现了可控的自愈合. Wang 等^[35]通过 Fc/CD 主客体包结络合作用, 利用逐层组装的方法, 制备了聚烯丙胺盐酸盐的多层纳米胶囊, 并对 pH、离子强度和主客体竞争分子表现出多重的响应性.

本工作分别合成了亲水的 CD-g-HPG 和疏水的末端焦点为二茂铁的超支化聚醚 Fc-g-HBPO, 通过 Fc/CD 的主客体包结络合作用, 构筑了两亲性 Janus 型“超支化-超支化”超分子聚合物 HBPO-*b*-HPG. 这是第一例具有氧化还原刺激响应性的 Janus 超支化超分子聚合物. 该聚合物可以在水中自组装形成囊泡(图式 1). 同时, 在电化学氧化和加入 NaCl 的共同作用下, 所得到的囊泡可以发生可控的解组装行为. 目前基于不同拓扑结构的聚合物囊泡已有较多研究工作^[36-39], 但是利用 Janus 超支化聚合物组装得到囊泡的工作仍然有限^[30]. 本工作构筑了第一例具有电化学氧化还原刺激响应的 Janus 超支化聚合物囊泡, 同时实现了刺激响应的可控解组装行为.



图式 1 Janus 超支化超分子聚合物 HBPO-*b*-HPG 的制备、自组装和解组装示意图

Scheme 1 Preparation, self-assembly and disassembly process of the supramolecular JHBP of HBPO-*b*-HPG

2 结果与讨论

2.1 Fc-g-HBPO 和 CD-g-HPG 的合成与表征

Fc-g-HBPO 通过两步合成: 首先以二茂铁甲酸、草酰氯和乙二醇为原料合成 2-羟乙基二茂铁甲酸酯; 然后, 以 2-羟乙基二茂铁甲酸酯为单羟基引发剂, 在三氟化硼乙醚催化下, 进行 3-乙基-3-羟甲基环氧丁烷(EHO)的阳离子开环聚合反应, 最终得到黄色固体产物 Fc-g-HBPO. 由核磁氢谱可知, Fc-g-HBPO 的聚合度 $\text{DP}_{\text{NMR}}=65$, 数均分子量 $M_{n,\text{NMR}}=7500 \text{ g/mol}$; 由定量碳谱可知, 支化度 $\text{DB}=43.7\%$; 由凝胶渗透色谱 GPC 可知, 数均分子量 $M_{n,\text{GPC}}=2800 \text{ g/mol}$, 分子量分布 $\text{DM}=$

1.61. $M_{n,GPC}$ 明显小于 $M_{n,NMR}$, 这是由于超支化聚合物特殊的三维球状结构, 所测 $M_{n,GPC}$ 比实际分子量偏小^[40], 所以在后面包络结合组装的计算中, 将采用 $M_{n,NMR}$ 为聚合物的精确分子量. 上述 Fc-g-HBPO 具体的合成示意图和表征结果请见支持信息图 S1~S6.

CD-g-HPG 以 β -环糊精(β -CD)为多羟基引发剂, 采用氧阴离子开环反应使缩水甘油聚合, 最终得到微黄色透明粘稠液体产物. 具体的合成方法和表征结果请参考本课题组以前发表的文章^[30]. 除此之外, 通过 CD-g-HPG 与二茂铁甲酸钠在重水中的 2D-NOESY 谱图(图 S7)可知, CD-g-HPG 上环糊精的质子与二茂铁五元环上的质子均出现了明显的相关信号峰(绿色方框), 说明 CD-g-HPG 上的环糊精与二茂铁发生了主客体包络结合. 该结果也说明, 尽管 HPG 接枝链具有较大的位阻, 但是 CD-g-HPG 中的 CD 仍然可以容纳客体分子. 因此可以预期, CD-g-HPG 和 Fc-g-HBPO 之间的主客体包络结合也可以进行.

2.2 Janus 超支化超分子聚合物 HBPO-*b*-HPG 的形成与组装过程研究

Fc-g-HBPO 和 CD-g-HPG 的主客体包络结合和组装通过向它们的 DMF 溶液中滴加水的方法进行[物质的量比 $n(\text{CD}):n(\text{Fc})=1:1$], 同时用动态光散射(DLS)进行监测, 具体结果如图 1 所示. 当水/DMF 的体积比从 0% 增加到 24% 时, 溶液中粒子的流体学直径 D_h 逐渐增大且呈明显的单峰分布(图 1a); 同时, 溶液的不透明程度也明显增加(图 1b). 除此之外, D_h 的变化主要分为两个阶段. 第一个阶段时 [$V(\text{水})/V(\text{DMF})=0\sim 16\%$], D_h 小幅度增加, 从 2.7 nm 增加到 5.6 nm. 该结果说明 Fc-g-HBPO 和 CD-g-HPG 在共溶剂 DMF 中初始伸展状态的分子平均 D_h 约为 2.7 nm. D_h 为 5.6 nm 接近于 Fc-g-HBPO 和 CD-g-HPG 的 1:1 包络结合的尺寸大小. 因此, 第一阶段归功于 Fc/CD 的主客体识别与包络结合, 形成了 Janus 超支化超分子聚合物 HBPO-*b*-HPG. 这种 Fc/CD 的主客体包络结合作用在循环伏安曲线中(图 2)也得到验证. 在第二阶段中 [$V(\text{水})/V(\text{DMF})=16\%\sim 24\%$], D_h 快速增加至 260 nm, 同时溶液透明度降低, 出现明显的乳光. 该结果说明, Janus 超支化超分子聚合物 HBPO-*b*-HPG 进一步聚集形成了组装体.

为进一步验证 Fc-g-HBPO 和 CD-g-HPG 之间 Fc/CD 的主客体包络结合作用, 利用二茂铁包络结合后氧化电势向阳极方向(高电位)移动的特点^[41,42], 我们分别对组装体、Fc-g-HBPO 和参比样品二茂铁甲酸钠(FcCOONa)进行了循环伏安(CV)曲线测试, 具体结果如图 2 所示. 由图 2a 可知, 组装体水溶液的氧化电势为 0.522 V. 鉴于 Fc-g-HBPO 在水中无法溶解, 其 CV 曲线在 DMF 中进行, 结果表明其氧化电势为 0.445 V(图 2b). 同时, 水和 DMF 两种溶剂对氧化电势的影响也进行了研究. 由图 2c, 2d 可知, 小分子 FcCOONa 在水和 DMF 中的氧化

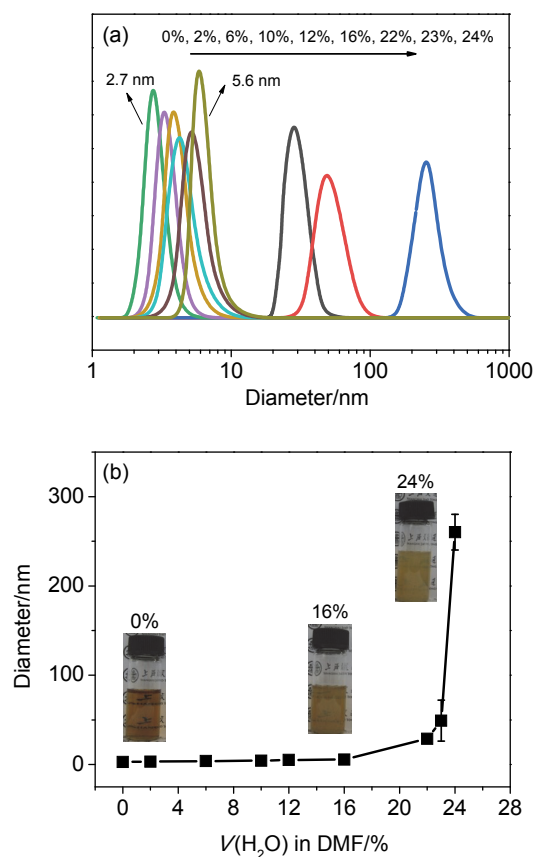


图 1 Fc-g-HBPO 和 CD-g-HPG 的主客体包络结合与自组装表征. (a) Fc-g-HBPO 和 CD-g-HPG 的 DMF 溶液中加入不同体积水后的 DLS 曲线; (b) 相应的粒子尺寸随水/DMF 的体积比变化曲线, 插图为三种不同体积比时的组装液照片

Figure 1 Complexation and self-assembly of Fc-g-HBPO and CD-g-HPG. (a) DLS results of the mixed solution with different $\text{H}_2\text{O}/\text{DMF}$ volume percentage ratios. (b) Dependence of D_h on the $\text{H}_2\text{O}/\text{DMF}$ ratios. Insets show the photos of the mixed solution with three H_2O contents

电势均为 0.200 V, 说明水和 DMF 两种溶剂对二茂铁的氧化电势没有明显影响. 因此, 对比可知, 组装体的氧化电势确实明显高于 Fc-g-HBPO, 说明组装体内 Fc-g-HBPO 与 CD-g-HPG 之间 Fc/CD 发生了包络结合并促使氧化电势向阳极移动, 证明了主客体包络结合的发生及 Janus 超支化超分子聚合物 HBPO-*b*-HPG 的形成.

2.3 组装体表征

为了获得稳定的超分子组装体, 当加水至体系出现乳光时, 将组装体溶液放入水中透析, 以除去体系内的 DMF, 最终得到带有乳光的蓝黄色组装体溶液. 首先通过 DLS, 我们研究了不同 HBPO-*b*-HPG 浓度下, 组装体的粒径变化. 由图 3 可知, 当浓度 $\leq 5.0 \text{ mg/mL}$ 时, 组装体的 D_h 没有浓度依赖性, D_h 平均大小为 $(260 \pm 25) \text{ nm}$, 且多分散指数(PDI)均较小. 该结果说明, Janus 超支化超分子聚合物 HBPO-*b*-HPG 形成相对均一的组装体且可以较好地稳定存在于水中.

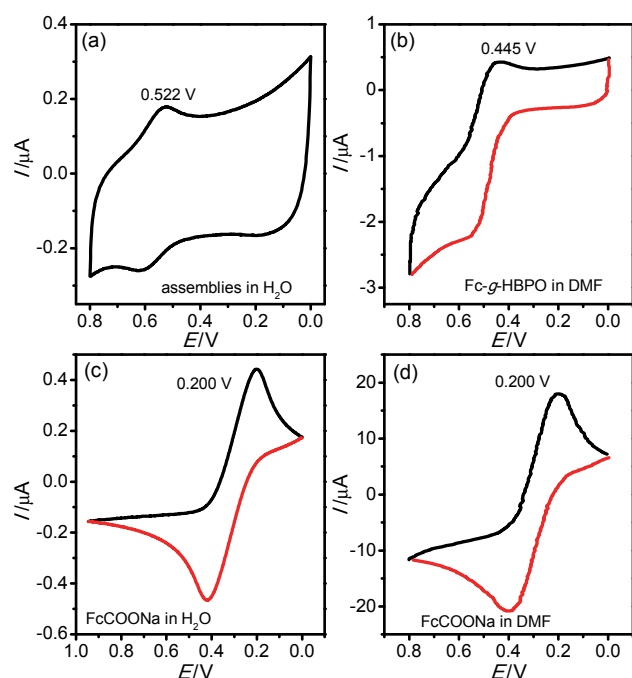


图2 循环伏安曲线。(a) Fc-g-HBPO 和 CD-g-HPG 包络结合后的组装体水溶液；(b) Fc-g-HBPO 的 DMF 溶液；(c) FcCOONa 的水溶液；(d) FcCOONa 的 DMF 溶液。

Figure 2 Cyclic voltammograms. (a) Self-assemblies aqueous solution. (b) Fc-g-HBPO in DMF. (c) FcCOONa in H₂O. (d) FcCOONa in DMF.

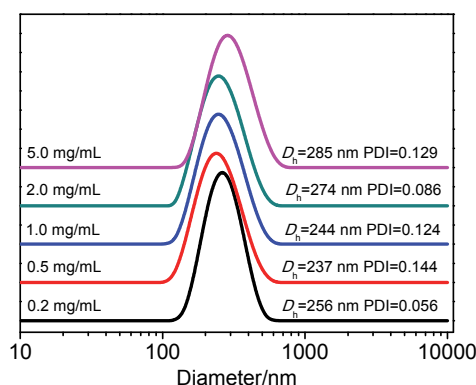


图3 不同浓度下 Janus 超支化超分子聚合物 HBPO-*b*-HPG 组装液的 DLS 结果

Figure 3 DLS results of supramolecular JHBP HBPO-*b*-HPG assemblies with different concentrations

通过扫描电子显微镜 (SEM) 和透射电子显微镜 (TEM) 对组装体形貌进行了表征, 具体结果如图 4 所示。图 4a, 4b 分别为 0.5 mg/mL 和 1.0 mg/mL 组装液冷冻干燥所得样品的 SEM 图, 由图可知, 组装体为球形粒子且粒径与 DLS 结果相符; 同时, 随着浓度的增加, 球形粒子间的堆叠和挤压现象更加明显, 连接截面处呈 “—” 或 “Y” 字形, 说明球形粒子为中空结构进而在挤压过程中发生变形^[43]。通过未染色 (图 4c) 和磷钨酸染色 (图 4d) 后的 TEM 图证明该中空结构为单层囊泡, 其中图 4c 的放大图可以测得囊泡壁厚约为 9.0 nm。考虑到分子计

算和 DLS 测试结果, HBPO-*b*-HPG 的长度分别约为 4.6 nm (图 S8) 和 5.6 nm (图 1a), 所以该囊泡应具有如图式 1 所示的双分子层结构。

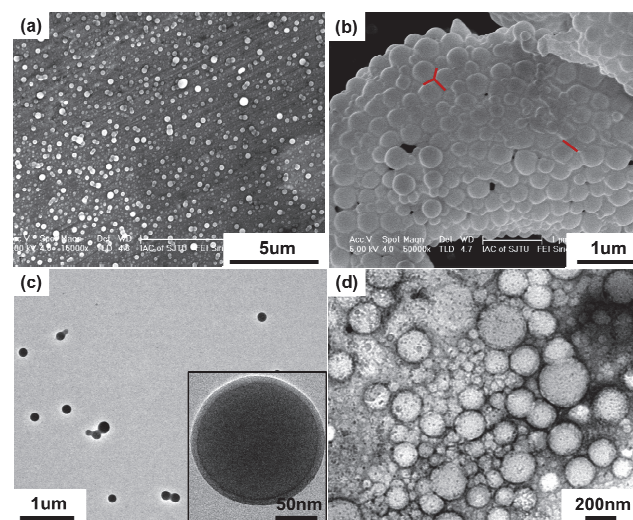


图4 Janus 超支化超分子聚合物 HBPO-*b*-HPG 的组装体形貌表征。0.5 mg/mL (a) 和 1.0 mg/mL (b) 组装体冷冻干燥所得样品的 SEM 图; (c) 0.2 mg/mL 组装体的 TEM 图, 插图为典型囊泡放大图; (d) 3% 磷钨酸染色后组装体的 TEM 图。

Figure 4 The morphology characterization of the supramolecular JHBP HBPO-*b*-HPG assemblies. SEM images of assemblies prepared by freeze drying of solution with 0.5 mg/mL (a) and 1.0 mg/mL (b). (c) TEM image of assemblies with 0.2 mg/mL. Insert shows the enlarged view. (d) TEM image of assemblies stained by 3% phosphotungstic acid.

2.4 组装体的解组装及稳定性表征

2.4.1 化学和电化学氧化对组装体的影响

二茂铁被氧化为高价态后, 会由疏水变为亲水, 进而从疏水的环糊精空腔内脱出。通过加入不同种类的化学氧化剂和电化学氧化的方法, 分别研究了化学和电化学氧化对囊泡的影响, 具体结果如表 1 所示。由表 1 可知, 加入 H₂O₂、K₃[Fe(CN)₆] 氧化剂和单纯的电化学氧化均不能使囊泡解组装。只有当电化学氧化之后, 再加入 NaCl 的方法才可以使囊泡解组装, 并在组装液内出现黄色沉淀。由黄色沉淀的 ¹H NMR 谱图可知 (图 5), 黄色沉淀为 Fc-g-HBPO, 且没有任何 β-CD 基团的质子信号峰, 说明超分子 HBPO-*b*-HPG 完全解组装。

表1 化学和电化学氧化下囊泡解组装实验结果

Table 1 Disassembled experimental results of vesicles under chemical or electrochemical oxidation

囊泡	H ₂ O ₂	K ₃ [Fe(CN) ₆]	电化学氧化	电化学氧化+NaCl
HBPO- <i>b</i> -HPG	×	×	×	√ ^b

^a 未解组装; ^b 解组装。

对于上述解组装结果, 究其原因可能是由于 Fc/CD 的主客体包络结合处位于囊泡壁的中心疏水区, 化学氧化剂难以与其发生反应; 而电化学氧化虽然可以使 Fc 变为氧化态 Fc⁺, 但由于 HBPO 的疏水聚集作用, 使囊泡形成了一个稳定的且表面等电势的带电胶体粒子; 只

有当加入 NaCl 增加溶液中的离子强度时, 带电囊泡的稳定性遭到破坏, 进而发生解组装。

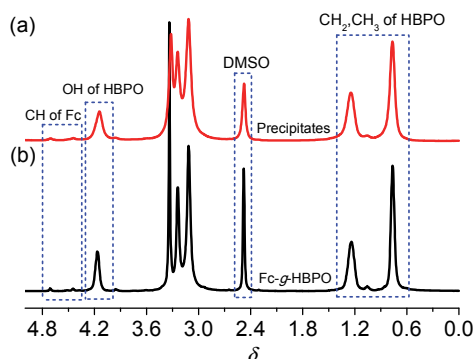


图5 囊泡解组装后所得黄色沉淀(a)和 Fc-g-HBPO 原料(b)的 ^1H 核磁对比谱图

Figure 5 ^1H NMR spectra of the precipitates obtained after electrochemical oxidation with adding NaCl (a) and pure Fc-g-HBPO (b) in DMSO- d_6

2.4.2 温度对组装体的影响

通过变温 DLS, 我们研究了温度对囊泡稳定性的影响。图 6a 为不同温度下囊泡粒径变化的 DLS 跟踪结果。由图可知, 囊泡粒径在 20~70 $^{\circ}\text{C}$ 之间没有明显变化,

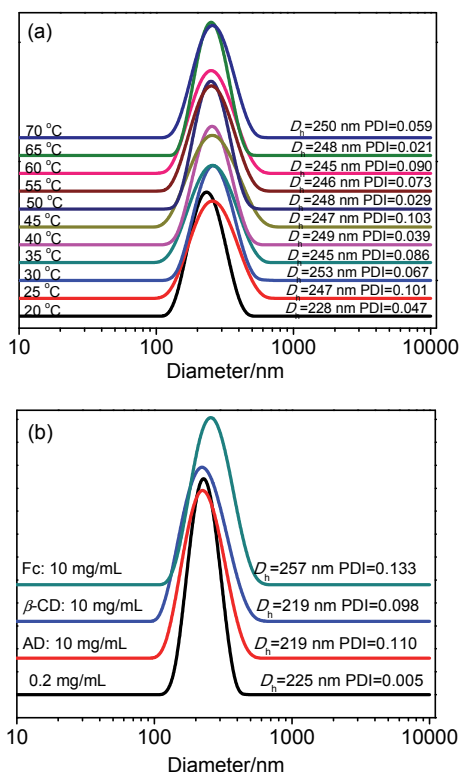


图6 囊泡组装体的稳定性表征。(a) 不同温度下的 DLS 曲线及相应结果; (b) 加入不同主客体竞争分子的 DLS 曲线及相应结果

Figure 6 Stability characterization of the supramolecular JHPB HBPO-*b*-HPG vesicles. (a) DLS results of vesicles at different temperatures. (b) DLS results of vesicles with adding different host or guest molecules

且粒径分布始终较窄, 说明囊泡具有很好的耐温性, 不会随温度的升高而解组装。

2.4.3 主客体竞争分子对组装体的影响

通过加入过量的不同种类主客体竞争分子 (FcCOONa, β -CD 和金刚烷酸钠 AD), 研究了竞争分子对组装体稳定性的影响, 其中 AD/CD 的包结络合常数大于 Fc/CD。由加入竞争分子前后 DLS 的对比结果可知 (图 6b), 竞争分子的加入均未导致囊泡粒径的明显变化, 仅因为小分子的加入, 使囊泡的 PDI 略有变大。该结果说明, 囊泡未因竞争分子的加入而发生解组装。

3 结论

通过阴离子开环聚合和阳离子开环聚合的方法, 分别合成了以 β -CD 为中心的亲水性超支化缩水甘油醚 (CD-g-HPG) 和末端为二茂铁的疏水性超支化聚醚 (Fc-g-HBPO)。向两者的共溶剂中缓滴水时, 在 Fc/CD 主客体包结络合作用下, 两者会形成 Janus 超支化超分子聚合物 HBPO-*b*-HPG, 并在水中自组装形成粒径约为 260 nm 的双分子层囊泡。该囊泡在电化学氧化之后再加入 NaCl 的情况下, 会发生可控的解组装行为。同时, 在加热、添加主客体竞争分子和化学氧化时, 展现出优异的稳定性。本工作丰富了 Janus 超支化超分子聚合物的刺激响应性, 同时拓展了超分子自组装的研究内容。

4 实验部分

4.1 实验材料与表征

具体原材料和表征方法请参见支持材料。

4.2 CD-g-HPG 的合成

CD-g-HPG 采用阴离子开环聚合的方法合成, 具体合成方法请参考本课题组已经发表的文献^[30]。

4.3 Fc-g-HBPO 的合成

4.3.1 2-羟乙基二茂铁甲酸酯(Fc-OH)的合成

2-羟乙基二茂铁甲酸酯的合成示意图如图 S1 所示。具体合成步骤如下, 首先是二茂铁甲酰氯的合成: 将二茂铁甲酸(1.15 g, 5 mmol)和 25 mL 的四氯化碳分别加入到 50 mL 干燥的圆底烧瓶中, 搅拌溶解并持续通氮气 30 min 后, 将反应瓶密封。然后, 用干燥的注射器将草酰氯(1.2 mL, 13.75 mmol)缓慢逐滴加入到反应瓶内, 室温搅拌反应 8 h 后, 旋蒸除去四氯化碳溶剂和未反应的草酰氯。最终得到黑红色固体即为二茂铁甲酰氯, 产率约为 98%, 无需提纯直接用于下一步反应。

2-羟乙基二茂铁甲酸酯的合成: 将乙二醇(3.1 g, 50 mmol)和 25 mL 干燥的二氯甲烷加入到 100 mL 干燥的圆底烧瓶中, 密封反应瓶后磁力搅拌使之充分溶解。然后, 用注射器将干燥的三乙胺(1.4 mL, 10 mmol)加入到反应瓶内, 并将反应瓶置于冰水混合浴中。随后, 将上

述所制得的二茂铁甲酰氯溶于 20 mL 干燥的二氯甲烷中, 并倒入恒压滴液漏斗中缓慢加入到反应体系中。待滴加完成后, 将反应瓶移除冰水浴, 并在室温下继续反应过夜。反应结束后, 过滤掉三乙胺盐, 并将溶剂及未反应的三乙胺旋蒸除掉。所得的产物用三氯甲烷溶解后, 分别用水、饱和食盐水清洗, 取有机相后用无水硫酸镁干燥。旋干后得到黄褐色固体, 过硅胶柱提纯[$V(\text{乙酸乙酯})=7:1$, $R_f=0.36$], 最终旋干溶剂得到黄色固体 1.31 g, 产率为 95%。

4.3.2 2-羟乙基二茂铁甲酸酯接枝 HBPO (Fc-g-HBPO)

参考本课题组^[43]以前的文献, 合成示意图如图 S3 所示, 具体步骤如下: 将 2-羟乙基二茂铁甲酸酯(1.31 g, 5.0 mmol)溶于 50 mL 干燥的二氯甲烷中, 然后注射到经过充分除水除氧的茄形反应瓶中, 同时, 将三氟化硼乙醚(6.28 mL, 50 mmol)也注入到反应瓶内, 并将反应瓶置于 35 °C 的油浴中。然后将 3-乙基-3-羟甲基环氧丁烷(EHO)单体(11.6 g, 100 mmol), 通过 10 mL 注射器, 在微量注射泵的作用下, 以 1 mm/h 的速度逐滴加入到反应瓶中。待滴加完毕后, 再恒温反应 24 h, 当体系降至室温后, 用少量乙醇终止反应。随后旋干溶剂后, 将粗产物溶于四氢呋喃, 在冷的去离子水中沉淀三次。最后, 将沉淀溶于无水乙醇中, 在 1000 Da 的透析袋内用乙醇透析 3 d 去除未反应的 Fc-OH。最终旋干透析袋内溶剂得到黄色固体 Fc-g-HBPO (12.1 g, 产率约为 90%)。

4.4 Janus 超支化超分子聚合物 HBPO-*b*-HPG 的制备与自组装

将等物质的量比(按 $M_{n,NMR}$ 计算)的 CD-g-HPG 和 Fc-g-HBPO 溶于一定量的 DMF 中, 搅拌 30 min 使其充分溶解后, 在剧烈搅拌下缓慢滴加去离子水。当体系出现乳光后立即停止滴加水, 继续搅拌 30 min 后, 用 3500 Da 的透析袋在去离子水中透析 2 d, 除去体系内的 DMF, 最后得到浅黄色并带有明显乳光的组装体溶液。

References

- [1] Walther, A.; Müller, A. H. E. *Soft Matter* **2008**, *4*, 663.
- [2] de Gennes, P. G. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1992**, *31*, 842.
- [3] Hu, J.; Zhou, S. X.; Sun, Y. Y.; Fang, X. S.; Wu, L. M. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 4356.
- [4] Du, J. Z.; O'Reilly, R. K. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 2402.
- [5] Pang, X.; Wan, C.; Wang, M.; Lin, Z. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53*, 5524.
- [6] Chen, Q.; Whitmer, J. K.; Jiang, S.; Bae, S. C.; Luijten, E.; Granick, S. *Science* **2011**, *311*, 199.
- [7] Nie, L.; Liu, S. Y.; Shen, W. M.; Chen, D. Y.; Jiang, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 6321.
- [8] Zhang, K. K.; Jiang, M.; Chen, D. Y. *Prog. Polym. Sci.* **2012**, *37*, 445.
- [9] Hawker, C. J.; Fréchet, J. M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8405.
- [10] Rosen, B. M.; Wilson, C. J.; Wilson, D. A.; Peterca, M.; Imam, M. R.; Percec, V. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 6275.
- [11] Saez, I. M.; Goodby, J. W. *Chem. Commun.* **2003**, 1726.
- [12] Saez, I. M.; Goodby, J. W. *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 4869.
- [13] Percec, V.; Iman, M. R.; Peterca, M.; Leowanawat, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 4408.
- [14] Percec, V.; Imam, M. R.; Bera, T. K.; Balagurusamy, V. S. K.; Peterca, M.; Heiney, P. A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 4739.
- [15] Khandare, J.; Calderon, M.; Dagia, N. M.; Haag, R. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 2824.
- [16] Percec, V.; Wilson, D. A.; Leowanawat, P.; Wilson, C. J.; Hughes, A. D.; Kaucher, M. S.; Hammer, D. A.; Levine, D. H.; Kim, A. J.; Bates, F. S.; Davis, K. P.; Lodge, T. P.; Klein, M. L.; DeVane, R. H.; Aqad, E.; Rosen, B. M.; Argintaru, A. O.; Sienkowska, M. J.; Rissanen, K.; Nummelin, S.; Ropponen, J. *Science* **2010**, *328*, 1009.
- [17] Peterca, M.; Percec, V.; Leowanawat, P.; Bertin, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 20507.
- [18] Flory, P. J. *Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 2718.
- [19] Kim, Y.; Webster, O. *Polym. Prepr.* **1988**, *29*, 310.
- [20] Yan, D. Y.; Gao, C. *Macromolecules* **2000**, *33*, 7693.
- [21] Gao, C.; Yan, D. Y. *Prog. Polym. Sci.* **2004**, *29*, 183.
- [22] Jin, H. B.; Huang, W.; Zhu, X. Y.; Zhou, Y. F.; Yan, D. Y. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 5986.
- [23] Zhou, Y. F.; Huang, W.; Liu, J. Y.; Zhu, X. Y.; Yan, D. Y. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 4567.
- [24] Bednarek, M.; Kubisa, P.; Penczek, S. *Macromolecules* **2011**, *34*, 5112.
- [25] Ohta, Y.; Abe, Y.; Hoka, K.; Baba, E.; Lee, Y. P.; Dai, C. A.; Yokozawa, T. *Polym. Chem.* **2019**, *10*, 4246.
- [26] Qie, S. Y.; Hao, Y.; Liu, Z. J.; Wang, J.; Xi, J. N. *Acta Chim. Sinica* **2020**, *78*, 232. (郝淑燕, 郝莹, 刘建建, 王锦, 席家宁, 化学学报, **2020**, *78*, 232.)
- [27] Hofmeier, H.; Schubert, U. S. *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 373.
- [28] Aida, T.; Meijer, E. W.; Stupp, S. I. *Science* **2012**, *335*, 813.
- [29] Zhang, X.; Wang, L. Y.; Xu, J. F.; Chen, D. Y.; Shi, L. Q.; Zhou, Y. F.; Shen, Z. H. *Acta Polym. Sin.* **2019**, *50*, 973. (张希, 王力彦, 徐江飞, 陈道勇, 史林启, 周永丰, 沈志豪, 高分子学报, **2019**, *50*, 973.)
- [30] Liu, Y.; Yu, C. Y.; Jin, H. B.; Zhu, X. Y.; Zhou, Y. F.; Lu, Z. Y.; Yan, D. Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *132*, 4765.
- [31] Yang, L.; Guo, Y. Z.; Lei, Z. L. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 17098.
- [32] Harada, A.; Takahashi, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 645.
- [33] Matsue, T.; Evans, D. H.; Osa, T.; Kobayashi, N. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3411.
- [34] Nakahata, M.; Takashima, Y.; Yamaguchi, H.; Harada, A. *Nat. Commun.* **2011**, *2*, 511.
- [35] Wang, Z. P.; Feng, Z. Q.; Gao, C. Y. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 4194.
- [36] Mai, Y. Y.; Eisenberg, A. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 5969.
- [37] Jiang, W. F.; Zhou, Y. F. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 3874.
- [38] Sun, H.; Wang, F.; Du, J. Z. *Sci. Sin. Chim.* **2019**, *49*, 877. (孙辉, 王方英凯, 杜建忠, 中国科学: 化学, **2019**, *49*, 877.)
- [39] Zhu, Y. Q.; Yang, B.; Chen, S.; Du, J. Z. *Prog. Polym. Sci.* **2017**, *64*, 1.
- [40] Athoff, B.; Trollsås, M.; Claesson, H.; Hedrick, J. L. *Macromol. Chem. Phys.* **1999**, *200*, 1333.
- [41] Strelets, V. V.; Mamedjarova, I. A.; Nefedova, M. N.; Pysnograeva, N. I.; Sokolov, V. I.; Pospíšil, L. *J. Electroanal. Chem. Interf. Electrochem.* **1991**, *310*, 179.
- [42] Du, P.; Liu, J.; Chen, G.; Jiang, M. *Langmuir* **2011**, *27*, 9602.
- [43] Hong, H. Y. *Ph.D. Dissertation*, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai, **2009**. (洪海燕, 博士论文, 上海交通大学, 上海, **2009**.)

(Cheng, B.)