

基于杯[4]芳烃基超分子凝胶组装进展

蔡秀琴

(渭南师范学院化学与材料学院,渭南 714099)

摘 要 超分子凝胶是化合物通过非共价键作用组装成的物理凝胶,具有突出的相变可逆和对外界刺激的灵敏响应。在化合物中引入新的作用位点或新的功能基团,开发新非共价键作用方式和组装方式,以便提高超分子凝胶的性能是当前该领域的研究热点。杯[4]芳烃具有空腔可调、构象可变、结构易修饰、合成方便等优点,将杯[4]芳烃片段引入超分子凝胶提高了凝胶的性能,拓展了凝胶的应用范围。在金属离子、阴离子、主客体、胆固醇片段、酸等不同驱动力作用下,杯[4]芳烃衍生物组装成凝胶。介绍了杯[4]芳烃衍生物的制备方法、凝胶形成机理及其刺激响应性,总结了杯[4]芳烃超分子凝胶在分离、提纯、药物捕捉释放及作为凝胶电解质等方面的应用,对杯[4]芳烃基超分子凝胶的发展进行了展望。

关键词 杯[4]芳烃,超分子凝胶,组装

Progress on the assembly of supramolecular gel based on calix[4]arene

Cai Xiuqin

(College of Chemistry and Environment, Weinan Normal University, Weinan 714099)

Abstract Supramolecular gel with reversible phase and sensitive to external stimuli were prepared via the non-covalent interaction of compounds. The research hotspot in this field was that the properties of supramolecular gel were enhanced by introducing new interact site, new functional group and exploiting new model of non-covalent interaction and assembly. Calix [4] arene had the properties of cavity adjusting, conformation variable, structure modifying and so on. The properties of supramolecular gel were abundant and it was enriched by the introduction of calix[4]arene into the gelators. Supramolecular gel based calix [4] arene derivatives were classified from the different driving force: cation, anion, host-guest and cholesterol fragment. The preparation methods of calix [4] arene, the mechanism of supramolecular gel and stimulus-responses were presented. Then the application in separation-purification, drug capture-release and gel electrolyte were summarized and the prospects were elaborated.

Key words calix[4]arene, supramolecular gel, assembly

超分子凝胶是小分子化合物通过弱的非共价键相互作用组装成的物理凝胶,具有突出的相变可逆和对外界刺激的灵敏响应^[1]。在传统方法中引入能产生氢键、 π - π 堆积、静电、偶极-偶极和疏溶剂的基团,通过多个非共价键作用提高交联度来提高凝胶的强度^[2]。为了提高凝胶的性能,研究人员不断研发新的非共价键作用方式和交联方式,引入新的作用位点或新的功能基团^[3-4],才能制备新型刺激响应性凝胶。

基于此,设计合成具有特殊结构和官能团的片段,使其在非共价键作用下形成新的组装体系,继而制备功能超分子凝胶,新基元为超分子凝胶具备新

的性能奠定了基础。文献报道的由胆固醇^[5]、氨基酸^[6]、葡萄糖^[7-8]合成的简单衍生物虽然也能制备成凝胶,但是凝胶机械性能差、性质单一,几乎没有刺激响应性。近年来人们将超分子主体,如冠醚、环糊精、葫芦脲、杯芳烃引入凝胶中,极大地提高了凝胶的刺激响应性。杯[4]芳烃作为第三代超分子主体一员,由苯酚单元与甲醛缩合而成的大环环状化合物具有空腔可调、构象可变、结构易修饰、合成较方便等优点^[9],通过氢键、静电作用、分子作用力、 π - π 堆积等非共价键作用(超分子作用)来识别客体分子。杯[4]芳烃基超分子凝胶引起人们的广泛关注,用该凝胶制备了多种刺激响应性凝胶体系。

基金项目:国家自然科学基金(21703157);渭南师范学院人才项目(15ZRRC11);应用表面与胶体化学教育部重点实验室(陕西师范大学)开放课题基金资助(2018031)

作者简介:蔡秀琴(1978-),女,副教授,研究方向为超分子化学。

本研究对杯[4]芳烃衍生物在金属离子、阴离子、主客体、胆固醇片段、酸等不同驱动力作用下形成的凝胶进行了分类,介绍了它们的制备方法、形成机理、凝胶性能及其刺激响应性。对杯[4]芳烃基超分子凝胶在分离、提纯、药物运输和释放方面及作为凝胶电解质的应用进行了总结。

1 杯[4]芳烃超分子凝胶的形成

超分子凝胶网络的形成基于多种驱动力,杯[4]芳烃基超分子凝胶的形成主要源于金属离子、酸、有机分子、胆固醇片段,主客体作用等。

1.1 金属离子诱导

金属配体配位为小分子定向自组装开辟了新的研究分支。金属配体相互作用的多样性和单向特性形成可控和延伸的结构,建立的相互作用是构建超分子结构的主要驱动力。将金属离子引入小分子凝胶,促进了凝胶的形成,赋予了凝胶灵敏的刺激响应性。 K^+ 、 Rb^+ 、 Pt^{2+} 等金属离子与杯[4]芳烃基凝胶剂通过超分子作用组装成三维网络结构并将溶剂包结在其中形成凝胶,具有双重响应性、自愈合性以及可逆性。 K^+ 和 Rb^+ 能诱导杯[4]芳烃四乙酸衍生物自组装成超分子凝胶^[10]。研究发现, Rb^+ 诱导形成的凝胶比 K^+ 诱导形成的凝胶具有更高的机械稳定性。 K^+ 凝胶和 Rb^+ 凝胶形成机理相似:2个 K^+ 和 Rb^+ 分别与 1,3 交替构象的杯[4]芳烃四乙酸两端的羧基氧形成 2 个配位键, K^+ 的杯[4]芳烃四乙酸配位化合物 K^+ 还与水分子中的氧配位得到配位化合物一水杯[4]芳烃四乙酸二钾 $[K_2(H_2CTA)(H_2O)]$,凝胶链是通过配位化合物中水分子中的氢原子与另一配位化合物中的羧基氧形成氢键而形成的。而 Rb^+ 凝胶链中的配位化合物,配合物中含三水·甲醇·二甲醇·二杯[4]芳烃四乙酸杯[4]芳烃四乙酸合铷 $[Rb_4(H_2CTA)(H_3CTA)_2(MeOH)_2] \cdot MeOH \cdot 3H_2O$],在交联过程中,除了水分子中的氧,还有甲醇分子中的氧与另一分子杯[4]芳烃四乙酸形成的氢键,以及 Rb^+ 与另一配位化合物中的杯[4]芳烃四乙酸中的氧形成的配位键,交联过程中多重超分子作用增强了凝胶的机械性能。

Park 等^[11]报道了 Pt^{2+} 诱导三联吡啶杯[4]芳烃衍生物在二甲基亚砜/水(DMSO/ H_2O)混合溶剂中形成超分子凝胶。 Pt^{2+} 与三联吡啶片段形成配合物,配合物的 π - π 堆积和金属-金属作用促进了凝胶的形成,三联吡啶片段可作为荧光探针追踪凝胶形成机理。干凝胶的形貌为直径 1.8~2.1 μm 的球形

结构。

Xing 等^[12]研制了一种共聚物金属凝胶。将合成的 3-吡啶偶氮杯[4]芳烃和二硝酸一水·乙二醇合钯(II) $[Pd(en)(H_2O)](NO_3)_2$ 溶解于二甲基亚砜中,当 $Pd(II)$ 和 3-吡啶偶氮杯[4]芳烃摩尔比为 1.8:1~2:1 时形成金属配合物,配合物的浓度在 0.5%~2% 时形成金属凝胶,通过金属 Pd 离子和吡啶片段的氮配位形成凝胶网络。该凝胶可以分别吸收水溶液中的苯和气体中的萘等有机分子,不能吸收金属离子,制备的凝胶可应用于化学传感器、催化技术和分离技术中。Wang 等^[13]通过杯[4]芳烃磺酸盐和有机阳离子主客体作用制备了机械性能较好的超分子金属水凝胶。由于下沿的疏水作用,杯[4]芳烃磺酸盐在水溶液中能组装成一个亲水球型组装体,当水溶液中加入紫罗碱时,紫罗碱的联吡啶阳离子(PVA-MV)与组装后的磺化杯[4]芳烃发生主客体作用形成超分子链,超分子链形成的三维网络将水包接于其中形成水凝胶,该水凝胶对热和阴离子有灵敏的刺激响应性。

Goh 等^[14]报道了脯氨酸修饰杯[4]芳烃上沿的衍生物在硝酸镧 $[La(NO_3)_3]$ 水溶液中形成凝胶并研究了凝胶形成机理。研究表明:上沿修饰的四脯氨酸杯[4]芳烃分子中,一个脯氨酸片段与另一分子四脯氨酸修饰的杯[4]芳烃的空腔通过主客体作用在水中自发形成螺旋链, La 离子分别与 2 个分子中脯氨酸片段的羧基碳原子络合将螺旋链组装成粗纤维,粗纤维在含有硝酸根阴离子的溶液中与杯[4]芳烃衍生物形成氢键,搭建成凝胶网络。

1.2 胆固醇片段诱导

胆固醇分子具有刚性骨架,多手性中心可构筑有机超分子凝胶智能材料。含胆固醇的凝胶对光、pH、超声、温度具有良好的刺激响应^[15]。Cai 等^[16]首次合成了杯[4]芳烃的双胆固醇衍生物凝胶剂,对其在混合溶剂(癸烷和乙腈)中的胶凝行为进行了研究,发现癸烷和乙腈体积比在 9:1 到 3:2 时可形成凝胶。流变学研究表明: $V(\text{乙腈}):V(\text{癸烷})=1:1$,浓度为 2.5% 时,凝胶具有非常好的剪切触变性,即对体系施加外力后凝胶被破坏,撤去外力后,凝胶迅速恢复,对同一凝胶体系破坏-恢复过程可以重复 6 次。Cai 等^[17]将手性苯丙氨酸残基嵌入杯[4]芳烃单元和胆固醇结构的连接臂。胶凝实验发现,含 *L*-苯丙氨酸的小分子胶凝剂在室温条件下能胶凝丁醇和戊醇,含 *D*-苯丙氨酸的小分子胶凝剂在加热冷却 30h 或者搅拌 12min 时能胶凝异丙醇。胶凝实验和

流变学测试表明,机械搅拌不但能促进含 *D*-苯丙氨酸的小分子胶凝剂在异丙醇中胶凝,而且能提高凝胶的机械性能。Wu 等^[18]合成了以羧基为连接臂的杯[4]芳烃胆固醇衍生物,胶凝行为研究表明:化合物能够胶凝多种极性、非极性有机溶剂。流变学研究表明:该胶凝剂分子在苯溶剂中所形成的凝胶具有异常灵敏且完全可逆的剪切触变性。

Baddela 等^[19]设计合成了杯[4]芳烃单胆固醇衍生物,研究了该衍生物在四氢呋喃和乙腈混合溶剂中的胶凝行为、堆积模式以及应用。由密度泛函理论和分子力学理论计算得知,一个分子的胆固醇片段中的 C—H 与另一个分子中的 C=O 中的氧形成氢键,堆积方式为头-尾模式,2 个分子中的杯[4]芳烃单胆固醇衍生物堆积后,再通过主客体作用,堆积成八面体柱状结构。该小组还研究了凝胶对药物吸收和释放的作用。

Cai 等^[20]合成了能胶凝多种溶剂的四胆固醇杯[4]芳烃衍生物。研究表明,四胆固醇杯[4]芳烃衍生物/航空煤油凝胶具有温度响应性,在高温条件下凝胶表现出优良的机械性能和弹性,在低温条件下凝胶的机械性能和弹性较差。原因为:低温时只有部分胆固醇片段参与组装,随着温度升高,胆固醇片段全部组装,凝胶网络增多,因此凝胶机械性能增强。

1.3 分子诱导

凝胶是胶凝剂分子之间或者胶凝剂和溶剂之间通过非共价键作用搭建成三维网络,凝胶形成过程中一种胶凝剂不能形成凝胶,需加入另一种分子才能胶凝(即双组分胶凝)^[21]。相对于单组分凝胶体系,可通过调节 2 种组分比例或一种组分的量来控制双组分凝胶体系中凝胶的网络结构和性能。Zhou 等^[21]报道了下缘 1,3-*R*(*S*)-甲基苄胺杯[4]芳烃衍生物能与 *R*(*S*)-二苯甲酰酒石酸,通过静电作用形成左手或右手螺旋的纤维,构型相同的螺旋纤维组装形成带状纤维,带状纤维搭建成凝胶网络。Zheng 等^[22]制备了上缘取代烷基链,下缘修饰的 *S*-1-苯乙胺基手性杯[4]芳烃。在 *D*-2,3-二苯甲酰酒石酸的环己烷中,当温度由 60℃ 冷却到 20℃ 时,卵状囊泡组装成的凝胶转变为溶胶;在 *L*-2,3-二苯甲酰酒石酸的环己烷中,当温度由 20℃ 升高到 60℃ 时,卵状囊泡组装成的凝胶转变为溶液。凝胶也由卵形囊泡状结构组装而成,囊泡半径随烷基链增加而减小,囊泡大小可通过调节三级烷基链的长短改变。Zheng 等^[23]也制备了 *L*-2,3-二苯甲酰酒石酸

修饰的手性杯[4]芳烃,该芳烃能选择性地与 *R*-甲苄胺的二氯甲烷形成超分子凝胶,通过加热-冷却完成凝胶-溶胶之间的转变。杯[4]芳烃衍生物加入 2-氨基-1,2-二苯乙醇、2-氨基-2-苯乙醇、1,2-二苯基-1,2-乙二胺的二氯甲烷溶液是澄清的,环己烷加入以上澄清溶液时形成凝胶,凝胶网络的形成是因为不良溶剂环己烷的加入,使溶解和沉淀达到了平衡。

Zhang 等^[24]在酸性条件下制备了一系列基于四脯氨酸修饰的杯[4]芳烃与精氨酸、组氨酸、赖氨酸超分子二元水凝胶。凝胶形貌研究表明:不同氨基酸形成的水凝胶的三维网络是不同的,与精氨酸形成带有分支的长纤维,与组氨酸聚集成短的纤维,与赖氨酸形成纳米棒状纤维,阐释了不同氨基酸与四脯氨酸修饰的杯[4]芳烃组装机理不同。

Xu 等^[25]构建了化学氢键和动态可控的双重超分子聚合物凝胶网络。首先设计合成上沿 4 个脲基取代,下沿赖氨酸单取代的杯[4]芳烃衍生物,2 个片段的赖氨酸键合生成双杯[4]芳烃,分布于链两侧的赖氨酸的氨基和羧基分别与己二胺、烷基取代的花反应生成最终产物。产物通过脲基分子间氢键作用形成胶囊式聚合物链,在聚合物链的溶液中通入 CO₂ 气体,CO₂ 形成碳酸盐,碳酸盐将聚合物链交联形成三维网络,形成了荧光性超分子聚合物凝胶。该凝胶可通过加热和引入 CO₂ 进行凝胶-溶胶转换,可用于构建多功能的自组装材料。Xu 等^[26]制备了不含荧光基团的超分子凝胶,该凝胶能作为捕捉和转换有机客体的香豆素和卟啉。

小分子胶凝剂和溶剂的混合溶液代表一种不平衡的、弱的正交组装体系,在体系中凝胶和晶体分别自组装且相互影响,凝胶为晶体生长提供形成周期和路径。Kaufmann 等^[27]介绍了 2 种实用性凝胶的设计方法,在凝胶纤维上设置一个疏水空腔用于包接小分子药物。功能化杯[4]芳烃在氢键作用下能胶凝 1,2-二溴乙烷,浓度为 2%,储能模量大约 10kPa。另外一种在溶剂中不胶凝的 2 种组分,即杯[4]芳烃氨基衍生物和冠醚衍生物,在 1,2,4-三氯苯溶液中通过主客体作用形成凝胶,凝胶中加入 K⁺ 溶液后,凝胶坍塌。凝胶坍塌可能是因为 K⁺ 与冠醚空腔更匹配,络合常数更大,破坏了铵离子和冠醚的络合作用。该小组在凝胶溶液中加入药物,研究药物在杯[4]芳烃凝胶中晶体的生长。结果证明,醋氨酚,4,4-二苯基-4-酮丁酸和脱色药物单体酮在以上 2 种方法中都能生长成晶体。

Yao 等^[28]发现对磺化杯[4]芳烃超分子两亲体在水溶液和水凝胶中具有超临界溶解现象,原因在于组装方式的不同。研究表明:氨基萘衍生物和磺化双杯[4]芳烃摩尔比为 2:1 时,铵离子和磺化杯[4]芳烃有主客体作用,2 个分子的氨基萘衍生物和一个分子的磺化双杯[4]芳烃经主客体作用组装,组装体的疏水部分堆积成棒状片段,棒状片段组装成在水中溶解度比较好的血小板状薄片,组装过程包含 π - π 堆积、主客体作用和疏水作用。氨基萘衍生物、磺化双杯[4]芳烃及水溶液形成的临界溶解温度为 37℃,当溶液中氨基萘衍生物、磺化双杯[4]芳烃摩尔比为 2:1.2 时,透射电镜测试表明临界温度以上,可溶性薄饼状组装体转变成交错的纳米粒状,纳米粒表面的带负电荷的磺化杯[4]芳烃产生的斥力不是颗粒之间的排斥,而是相互自由连接。当温度升高时,氨基萘衍生物中萘片段作用消失,氨基萘衍生物与磺化双杯[4]芳烃的主客体作用依然存在。

1.4 阴离子诱导

Becker 等^[29]制备了阴离子诱导的脯氨酸修饰杯[4]芳烃衍生物水凝胶。阴离子诱导凝胶胶凝的顺序为: $\text{I}^- < \text{ClO}_4^- < \text{NO}_3^- < \text{Br}^- < \text{Cl}^- < \text{SO}_4^{2-}$,阴离子诱导胶凝规律与 Hofmeister series(霍夫曼特序)一致。Lee 等^[30]利用三维树枝状 1,3-交替杯[4]四胍盐衍生物与聚丙烯阴离子粘土纳米片的静电作用制备了水凝胶,凝胶的机械性能可通过聚丙烯阴离子和 1,3-交替杯[4]四胍盐衍生物阳离子量进行调控。粘土纳米水凝胶可用于环境和生物方面。

1.5 酸诱导

传统的水凝胶含一个作为亲水基与一个或 2 个亲脂烷基链溶于水形成凝胶。具有主客体作用的杯[4]芳烃能与离子作用吸附水中的小分子,杯[4]芳烃溶解性差,通常不能溶于水形成纯水凝胶。水中加入胺和酸,能够提高杯[4]芳烃衍生物在水中的溶解度并形成凝胶。Wang 等^[31]报道了四脯氨酸修饰杯[4]芳烃衍生物和紫精类客体分子在酸性条件下形成二元水凝胶,二元水凝胶不仅对电有刺激响应性,且能通过化学、pH 和热等多种因素进行调控。Choi 等^[32]合成了悬挂四羧基的杯[4]芳烃衍生物,胶凝测试表明化合物不溶于水,但添加不同氨基酸可以提高杯[4]芳烃衍生物的溶解性,若再加酸可以形成凝胶。Choi 等还阐述了凝胶形成机理:四羧基的杯[4]芳烃衍生物在有机氨的作用下溶于水,当在混合体系中加入酸时,分子间的氢键作用形成了

三维网络将水包接于其中而形成凝胶。

1.6 其他因素

Tsai 等^[33]只用三步合成了双杯[4]芳烃胶凝剂。核磁共振氢谱($^1\text{H-NMR}$)验证了凝胶形成的驱动力源于 3 方面:杯[4]芳烃片段下沿酚羟基的氢键、异噻唑基团的偶极-偶极作用、苯环叔丁基之间的范德华力。该胶凝剂可从海水中分离煤油,在溢油回收等方面具有潜在的应用价值。在凝胶中加入金属离子 Cu^{2+} , Hg^{2+} , Ag^+ 能导致凝胶坍塌,可能是因为 Cu^{2+} 氧化具有破坏氢键的作用, Hg^{2+} , Ag^+ 与炔键作用具有破坏偶极的作用。此外, Tsai^[34]合成了以萘为连接臂的荧光活性双杯[4]芳烃衍生物,在乙脂中通过加热冷却方法可形成透明的呈蓝光的超分子有机发光凝胶,凝胶具有灵敏的热可逆性。

Song 等^[35]合成了上沿四羧基、下沿四烷基链的两亲性杯[4]芳烃,首次在室温条件下制备了基于杯[4]芳烃衍生物的水凝胶,胶凝剂在水溶液中组装成纳米球,纳米球重新组装成纳米纤维,这一过程可能被用于模板法制备纳米硅纤维。

Lee 等^[36]利用杯[4]芳烃四乙酰肼和对苯二甲酸二苯酯衍生物在 DMSO 溶液中反应生成脎而形成链,长链之间通过氢键作用搭建成凝胶三维网络,水可以原位置换 DMSO 分子形成水凝胶,水凝胶的拉伸强度达到 25MPa。在有机凝胶中加入硝酸锂(LiNO_3)或含六氟磷酸锂(LiPF_6)的碳酸乙烯酯/二乙基碳酸酯(EC/EDC)形成凝胶电解质,其离子导电率分别为 8.05×10^{-3} , 4.29×10^{-3} 。

Yang 等^[37]研究了杯[4]芳烃下沿一取代羧酸、二取代羧酸、四取代羧酸在 10 种有机烷氧基硅烷中的胶凝行为,其中杯[4]芳烃四取代羧酸与三甲基氧基硅烷形成的凝胶,在浓度为 6% 时,剪切力达到 3600Pa,凝胶具有好的剪切触变性,可用于注射模型和 3D 打印技术。

2 超分子凝胶的应用

近年来,超分子凝胶越来越受到人们的关注,人们在揭示凝胶形成机理的同时更重视其开发应用^[38]。基于杯[4]芳烃的超分子胶凝应用在以下几个方面:首先杯[4]芳烃的富电子疏水空腔的主客体作用吸附金属离子^[10-12,14]、有机小分子^[13],可用于金属离子、有机分子的捕捉释放、污水处理、油水分离^[33]、药物载体、凝胶电解质^[36]等方面。其次,杯[4]芳烃空腔可调节,使得凝胶具有灵敏的刺激

响应性,可用于伤口愈合^[35]、模板制备^[35]和3D打印技术^[37]等。最后,功能化基团赋予凝胶特殊的性能,可作为荧光材料^[34]、热响应及刺激响应性材料^[16-17]。

3 结语

超分子凝胶体系引入特殊构筑基元,丰富了凝胶的性能,揭示了新基元形成凝胶的机理并赋予凝胶新的性能,为开发超分子凝胶的新用途奠定了基础^[39]。具有疏水空腔的杯[4]芳烃引入超分子凝胶体系,丰富了凝胶的组装方式和性能,开辟了新的应用途径。笔者对诱导杯[4]芳烃衍生物胶凝的原因进行了详细的分类阐述,总结了杯[4]芳烃超分子凝胶的应用。目前有关杯[4]芳烃基超分子凝胶的研究很多,但是应用很少,可能是因为杯[4]芳烃合成纯化比较困难,凝胶形成机理研究不够透彻致使潜在性能没有得到更深入的挖掘。随着杯[4]芳烃基超分子凝胶研究的不断深入,这些重大挑战性问题都将得到解决。

参考文献

- [1] Verdejo B, Rodriguez-lansola F, Escuder B, et al. Sodium and pH responsive hydrogel formation by the supramolecular system calix [4] pyrrole derivative/tetramethylammonium cation[J]. Chemical Communications, 2011, 47: 2017-2019.
- [2] Xu Y, Wu Q, Sun Y, et al. Three-dimensional self-assembly of graphene oxide and DNA into multifunctional hydrogels[J]. ACS Nano, 2010, 4: 7358-7362.
- [3] Lioyd G O, Steed J W. Anion-tuning of supramolecular gel properties[J]. Nature Chemistry, 2009, 1: 437-442.
- [4] Qi Z, Schalley C A. Exploring macrocycles in functional supramolecular gels; from stimuli responsiveness to systems chemistry[J]. Accounts of Chemical Research, 2014, 47: 2222-2233.
- [5] Zinic M, Vögtle F, Fages F. Cholesterol-based gelators[J]. Topics in Current Chemistry, 2005, 256: 39-76.
- [6] Li X, Kuang Y, Shi J, et al. Multifunctional, biocompatible supramolecular hydrogelators consist only of nucleobase, amino acid, and glycoside[J]. Journal of the American Chemical Society, 2011, 133: 17513-17518.
- [7] Yan N, Xu Z, Diehn K K, et al. How do liquid mixtures solubilize insoluble gelators? Self-assembly properties of pyrenyl-linker-glucono gelators in tetrahydrofuran-water mixtures[J]. Journal of the American Chemical Society, 2013, 135: 8989-8999.
- [8] Yan N, Xu Z, Diehn K K, et al. Pyrenyl-linker-glucono gelators. Correlations of gel properties with gelator structures and characterization of solvent effects[J]. Langmuir the Acs Journal of Surfaces & Colloids, 2013, 29: 793-805.
- [9] Böhmer V. Calixarenes, macrocycles with (almost) unlimited possibilities[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2010, 34: 713-745.
- [10] Hwang D, Lee E, Jung J H, et al. Formation of calix [4] arene-based supramolecular gels triggered by K^+ and Rb^+ ; exemplification of a structure-property relationship[J]. Crystal Growth & Design, 2013, 13: 4177-4180.
- [11] Park J, Lee J H, Jaworski J, et al. Luminescent calix [4] arene-based metallogel formed at different solvent composition[J]. Inorganic Chemistry, 2014, 53: 7181-7187.
- [12] Xing B, Choi M F, Zhou Z, et al. Spontaneous enrichment of organic molecules from aqueous and gas phases into a stable metallogel[J]. Langmuir; the ACS Journal of Surfaces and Colloids, 2002, 18: 9654-9658.
- [13] Wang K P, Chen Y, Liu Y. A polycation-induced secondary assembly of amphiphilic calixarene and its multi-stimuli responsive gelation behavior[J]. Chemical Communications, 2015, 51: 1647-1649.
- [14] Goh C Y, Becker T, Brown D H, et al. Self-inclusion of proline-functionalised calix [4] arene leads to hydrogelation[J]. Chemical Communications, 2011, 47: 6057-6059.
- [15] Liu K Q, Xue Min, Yan Ni, et al. Synthesis and gelation behaviors of five new dimeric cholesteryl derivatives[J]. Science China (Chemistry), 2011, 54: 475-482.
- [16] Cai X, Liu K, Yan J, et al. Calix [4] arene-based supramolecular gels with unprecedented rheological properties[J]. Soft Matter, 2012, 8: 3756-3761.
- [17] Cai X, Wu Y, Wang L, et al. Mechano-responsive calix [4] arene-based molecular gels; agitation induced gelation and hardening[J]. Soft Matter, 2013, 9: 5807-5814.
- [18] Wu Y, Liu K, Chen X, et al. A novel calix [4] arene-based dimeric-cholesteryl derivative; synthesis, gelation and unusual properties[J]. New Journal of Chemistry, 2014, 39: 639-649.
- [19] Baddela A K, Hinge V K, Yarramala D S, et al. Reversible, and reusable gel of a moncholesteryl conjugated calix [4] arene as functional material to store and release dyes and drugs including doxorubicin, curcumin, and tocopherol[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015, 7: 37-50.
- [20] Cai X, Xu Y, Yang R, et al. Preparation and investigation of temperature-responsive calix [4] arene-based molecular gels[J]. Rsc Advances, 2017, 7: 28476-28482.
- [21] Zhou J L, Chen X J, Zheng Y S. Heat-set gels and egg-like vesicles using two component gel system based on chiral calix [4] arenes[J]. Chemical Communications, 2007, 48: 5200-5202.
- [22] Zheng Y S, Ji A, Chen X J, et al. Enantioselective nanofiber-spinning of chiral calixarene receptor with guest[J]. Chemical Communications, 2007, 32: 3398-3400.
- [23] Zheng Y S, Ran S Y, Hu Y J, et al. Enantioselective self-assembly of chiral calix [4] arene acid with amines[J]. Chemical Communications, 2009, 9: 1121-1123.

- [24] Zhang J, Guo D S, Wang L H, et al. Supramolecular binary hydrogels from calixarenes and amino acids and their entrapment-release of model dye molecules[J]. *Soft Matter*, 2011, 7: 1756-1762.
- [25] Xu H, Rudkevich D M. Reversible chemistry of CO₂ in the preparation of fluorescent supramolecular polymers[J]. *Journal of Organic Chemistry*, 2004, 69: 8609-8617.
- [26] Xu H, Dmitry M R. Controlling capture and release of guests from cross-linked supramolecular polymers[J]. *Organic Letters*, 2005, 7: 3223-3228.
- [27] Kaufmann L, Kennedy S R, Jones C D, et al. Cavity-containing supramolecular gels as a crystallization tool for hydrophobic pharmaceuticals[J]. *Chemical Communications*, 2016, 52: 10113-10116.
- [28] Yao X, Wang X, Jiang T, et al. Bis-p-sulfonatocalix [4] arene-based supramolecular amphiphiles with an emergent lower critical solution temperature behavior in aqueous solution and hydrogel[J]. *Langmuir the Acs Journal of Surfaces & Colloids*, 2015, 31: 13647-13691.
- [29] Becker T, Yong G C, Jones F, et al. Proline-functionalised calix [4] arene: an anion-triggered hydrogelator[J]. *Chemical Communications*, 2008, 33: 3900-3900.
- [30] Lee J H, Kim C, Jung J H. Control of the rheological properties of clay nanosheet hydrogels with a guanidinium-attached calix [4] arene binder[J]. *Chemical Communications*, 2015, 51: 15184-15187.
- [31] Wang Z, Guo D, Zhang J, et al. Electro-responsive binary hydrogels based on calixarene and viologens[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2012, 70: 1709-1715.
- [32] Choi H, Lee J, Jung J. Roles of both amines and acid in supramolecular hydrogel formation of tetracarboxyl acid-appended calix [4] arene gelator[J]. *Rsc Advances*, 2015, 5: 20066-20072.
- [33] Tsai C C, Cheng Y T, Shen L C, et al. Biscalix [4] arene Derivative as a very efficient phase selective gelator for oil spill recovery[J]. *Organic Letters*, 2013, 15: 5830-5833.
- [34] Tsai C C, Chang K C, Ho I T, et al. Evolution of nano-to micro-sized spherical assemblies of fluorogenic biscalix [4] arenes into supramolecular organogels[J]. *Chemical Communications*, 2013, 49: 3037-3039.
- [35] Song S, Wang J, Feng H T, et al. Supramolecular hydrogel based on amphiphilic calix [4] arene and its application in the synthesis of silica nanotubes[J]. *Rsc Advances*, 2014, 4: 24909-24922.
- [36] Lee J H, Park J, Park J W, et al. Supramolecular gels with high strength by tuning of calix [4] arene-derived networks[J]. *Nature Communications*, 2015, doi: 10. 1038/ncomms7650.
- [37] Yang H, Zhang S, Liu K, et al. Calix [4] arene-based low molecular mass gelators to form gels in organoalkoxysilanes[J]. *Rsc Advances*, 2016, 6: 109969-109977.
- [38] Jones C D, Steed J W. Gels with sense: supramolecular materials that respond to heat, light and sound[J]. *Chemical Society Reviews*, 2016, 45: 6546-6596.
- [39] Jonthan A F, Jonthan W S. Exploiting cavities in supramolecular gels[J]. *Angewandte Chemie*, 2010, 49: 6718-6724.

收稿日期: 2018-01-08

修稿日期: 2018-05-17

新技术能在一秒内打印出磁活化材料

——让磁性软体机器人可爬、可滚、可送药

根据英国《自然》杂志近日发表的一项材料科学研究,麻省理工学院团队研发出一种新技术,能在几分之一秒内打印出磁性形变材料,其打印的软材料在施加磁场后,可快速发生精细可逆的形变,执行各种非常有用且此前完全实现不了的动作,包括滚动、跳跃和抓住物体。

软材料可以依据热、光或磁场之类的刺激而改变形状,具有广泛的应用潜力:从柔性电子、软体机器人到各种生物学挑战,如药物递送和组织工程。就医学应用而言,相关材料需要在封闭空间内运行,且需要远程控制。科学家认为,磁场提供了一种卓有前景的激活、刺激方式。但是,按目前的制造方法,只允许材料实现几个非常简单的形状变化,用处较小。

此次,美国麻省理工学院科学家赵选贺及其同事提

出了一种技术,能在几分之一秒内打印柔软的磁活化材料。该技术是将铁磁微粒嵌入硅橡胶基体内,通过磁化打印机喷嘴来控制微粒的排列,从而能够对打印材料的不同区域进行设定,使之在磁场作用下产生特定的形变。例如,材料可以在不同的静态形状之间切换,或者根据磁场变化发生动态变形。这样的材料具有弹性,在去除磁场后又会恢复原来的面貌。

研究人员利用这种技术打印了一个 6 腿软体机器人。通过施加不同的磁场,该机器人可以爬行、滚动、输送药物,甚至捕获并释放降落的物体。而经改变后的第二种设计,可以使机器人水平跳跃 12cm,其方法是首先在一个方向上施加磁场来使机身折叠,然后在另一个方向施加磁场使其释放。

(新型)