

一种双萘基类水相人工光捕获体系的制备

李梦行^{1*}, 王继^{2*}, 蔡丽娟¹, 朱金丽^{1#}, 汤艳峰¹, 孙广平^{1#}

¹南通大学化学化工学院, 江苏 南通

²张掖市质量检验检测研究院, 甘肃 张掖

收稿日期: 2023年8月23日; 录用日期: 2023年12月21日; 发布日期: 2023年12月29日

摘要

本文以新型双萘基衍生物(NPD)作为客体分子, 水溶性羧酸铵柱[5]芳烃(PA)作为主体分子, NPD与PA通过主客体相互作用在水中自组装包载荧光染料荧光桃红B (PHB)形成PA-NPD-PHB纳米粒子。PA与NPD自组装生成纳米粒子的最佳摩尔比为20:3, 临界聚集浓度为0.027 mM。由于荧光染料PHB的紫外吸收区域与PA-NPD的荧光发射范围高度重合, 因此在包载PHB染料后, PA-NPD的荧光发射能量可以有效地转移至PHB, 成功制备了一种新型双萘基类PA-NPD-PHB人工光捕获体系。研究结果显示, 该体系的能量转移效率为55%, 天线效应为15, 具有良好的光捕获性能, 为水相人工光捕获体系的设计发展提供了新的思路和方法。

关键词

人工光捕获, 主体分子, 客体分子, 自组装, 能量转移

The Preparation of a Bis-Naphthyl-Based Aqueous Artificial Light-Harvesting System

Menghang Li^{1*}, Ji Wang^{2*}, Lijuan Cai¹, Jinli Zhu^{1#}, Yanfeng Tang¹, Guangping Sun^{1#}

¹School of Chemistry and Chemical Engineering, Nantong University, Nantong Jiangsu

²Zhangye Institute of Quality Inspection and Testing, Zhangye Gansu

Received: Aug. 23rd, 2023; accepted: Dec. 21st, 2023; published: Dec. 29th, 2023

Abstract

A new bis-naphthyl derivative (NPD) was firstly prepared as guest molecules and water-soluble ammonium-carboxylate-pillar [5] arene (PA) was selected as host molecules. NPD and PA self-assemble and encapsulate fluorescent dye Phloxine B (PHB) in water through host-guest interaction to form PA-NPD-PHB nanoparticles. The optimal molar ratio for self-assembly of PA and

*第一作者。

#通讯作者。

文章引用: 李梦行, 王继, 蔡丽娟, 朱金丽, 汤艳峰, 孙广平. 一种双萘基类水相人工光捕获体系的制备[J]. 有机化学研究, 2023, 11(4): 285-292. DOI: 10.12677/jocr.2023.114027

NPD to generate nanoparticles is 20:3, and the critical aggregation concentration is 0.027 mM. Due to the high overlap between the UV absorption region of the fluorescent dye PHB and the fluorescence emission range of PA-NPD, the fluorescence emission energy of PA-NPD can be effectively transferred to PHB after encapsulating PHB dye, and a new type of artificial light-harvesting system (PA-NPD-PHB) based on double naphthalene has been successfully prepared. The research results show that the energy transfer efficiency of the system is 55%, the antenna effect is 15, and it has good light capture performance, providing new ideas and methods for the design and development of aqueous artificial light-harvesting systems.

Keywords

Artificial Light-Harvesting, Host Molecule, Guest Molecule, Self-Assembly, Energy Transfer

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

近年来,随着自然资源的不断消耗,人们逐渐将目光转移至太阳能[1]。太阳能作为一种源源不断的清洁能源,如何高效捕获并加以利用太阳能受到了科研人员的广泛关注[2]。自然界绿色植物、藻类等可以通过光合作用对太阳能进行高效利用合成所需化学物质[3]。为此,科研人员尝试设计各种各样的人工光捕获体系对光能进行捕获来模拟自然界的光捕获行为,例如框架材料[4]、凝胶材料[5]、聚合物材料[6]等。然而,大多数设计的人工光捕获体系都是依赖共价键修饰,且在有机相中构筑,而自然界的生命行为均是在水中进行,因此发展高效的水相人工光捕获体系具有重要意义[7]。超分子策略作为一种非共价键组装策略,不仅可以避免复杂的共价键反应过程,还能在水中高效组装,在人工光捕获领域具有潜在的应用前景[8]。2020年,肖唐鑫教授团队利用四重氢键和四苯乙烯衍生物成功构筑了一个超分子链状聚合物材料,在水相中不仅实现了能量的高效捕获与转移,还成功获得了白光发射[9]。此外,2022年,邢令宝教授团队通过丙烯腈衍生物与水溶性羧酸铵柱[5]芳烃(PA)的超分子组装也构筑了一个水相人工光捕获体系,并实现了捕获能量的连续传递[10]。因此,设计发展新型水相超分子人工光捕获体系对太阳能模拟应用具有重要意义。

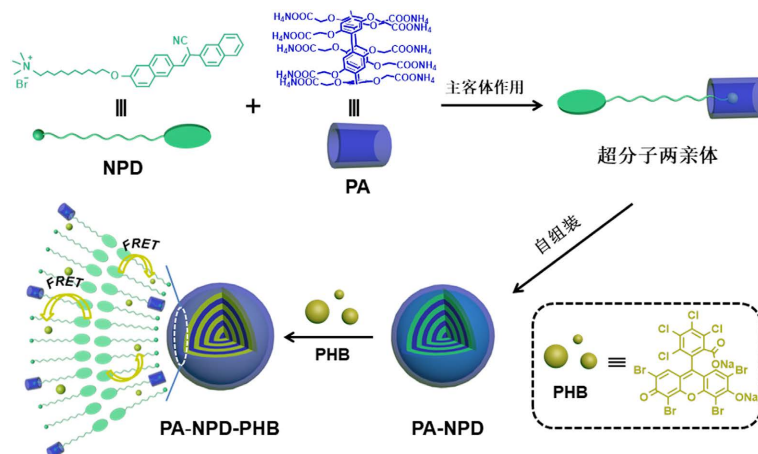


Figure 1. Bis-naphthyl-based artificial light-harvesting system

图 1. 双萘基类人工光捕获体系

因此,如图 1 所示,我们设计开发了一种新型双萘基类衍生物(NPD)作为超分子组装的客体分子,通过主体分子 PA 的诱导组装, NPD 与 PA 进行主客体络合,并形成 PA-NPD 超分子两亲体。在形成超分子两亲体后, PA-NPD 可以进一步自组装形成 PA-NPD 超分子纳米粒子。值得注意的是, PA-NPD 超分子纳米粒子不仅可以作为能量给体,还能包载荧光染料实现能量传递。由于荧光染料荧光桃红 B(PHB)的紫外吸收区域与纳米粒子 PA-NPD 的荧光发射范围高度重合,因此在包载 PHB 染料以后, PA-NPD 可以将自身能量有效传递至 PHB,实现能量的高效转移,从而获得 PA-NPD-PHB 水相人工光捕获体系。

2. 实验部分

2.1. 试剂与仪器

2-萘乙腈(98%), 荧光桃红 B(97%, PHB), 6-羟基-2-萘甲醛(98%), 1,10-二溴癸烷(98%), 碳酸钠(99%), 多聚甲醛(96%)和三甲胺(2.0 M)从安耐吉化学购买; 石油醚(AR), 乙腈(AR), 甲醇(AR), 乙酸乙酯(AR), 氯仿(AR)和丙酮(AR)从南京化学试剂购买; 扫描电子显微镜(SEM)测试采用日本 Hitachi SU8060 仪器; 核磁氢谱(^1H NMR)测试采用瑞士 Bruker 400 MHz 仪器; 紫外透射率测试采用日本 UV-3600 仪器; 纳米粒子粒径测试(DLS)采用英国 Malvern Zetasizer Nano ZS90 仪器; 荧光光谱测试采用日本 Hitachi F-7000 仪器。

2.2. 化合物合成

2.2.1. PA 合成

PA 采用我们之前的方法进行合成[11]。

2.2.2. NPD 合成

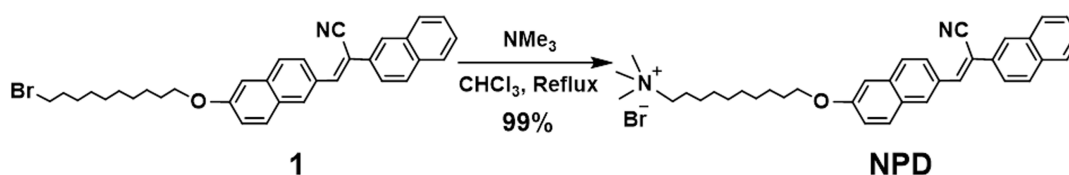


Figure 2. The synthesis route of NPD

图 2. NPD 合成路线

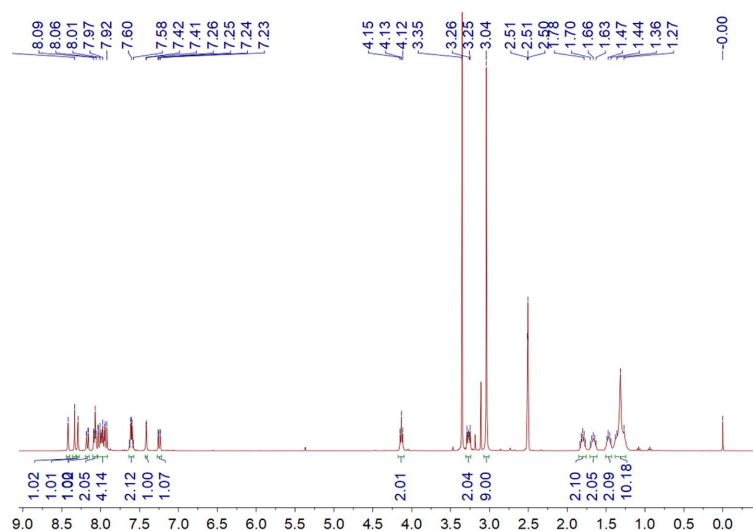


Figure 3. ^1H NMR spectrum of NPD

图 3. ^1H NPD 氢谱图

化合物 1 合成: 化合物 1 采用我们之前的方法进行合成[12]。

化合物 NPD 合成: 取化合物 1 (50 mg, 0.09 mmol)和三甲胺(1 mL, 2 mmol)溶解在 10 mL 氯仿中, 加热搅拌回流过夜, 反应结束, 真空浓缩反应液得粗产物, 粗产物用无水乙醚洗涤, 最后鼓风干燥得化合物 NPD (55 mg, 0.09 mmol, 99%)。¹H NMR (DMSO-*d*₆, 400 MHz) δ (ppm): 8.42 (s, 1H), 8.33 (s, 1H), 8.29 (s, 1H), 8.18 (dd, $J = 8.4, 1.2$ Hz, 1H), 8.09~8.06 (m, 2H), 8.01~7.92 (m, 4H), 7.60~7.58 (m, 2H), 7.41 (d, $J = 2.4$ Hz, 1H), 7.25 (dd, $J = 8.8, 2.4$ Hz, 1H), 4.15 (t, $J = 6.4$ Hz, 2H), 3.35~3.25 (m, 2H), 3.04 (s, 9H), 1.84~1.78 (m, 2H), 1.70~1.63 (m, 2H), 1.47~1.44 (m, 2H), 1.36~1.27 (m, 10H) (图 2 和图 3)。

3. 结果与讨论

3.1. 主客体作用

在完成 PA 和 NPD 的合成与表征以后, 分别采用丁达尔效应实验和荧光颜色对 PA 与 NPD 之间的主客体相互作用进行分析研究。值得注意的是, 当 PA 与 NPD 同时加入到水中后, PA 与 NPD 能够快速组装生成纳米粒子, 产生显著的丁达尔效应, 并且可以发射出显著的青色荧光, 说明 PA 与 NPD 能够发生显著的主客体相互作用(图 4(a)和图 4(c))。此外, 当加入荧光染料 PHB 时, 依然有显著的丁达尔效应, 说明依然能够有效组装产生纳米粒子。同时, 纳米粒子的荧光颜色转变成黄色荧光, 说明 PHB 被包载进纳米粒子并发生了主客体作用(图 4(b)和图 4(d))。

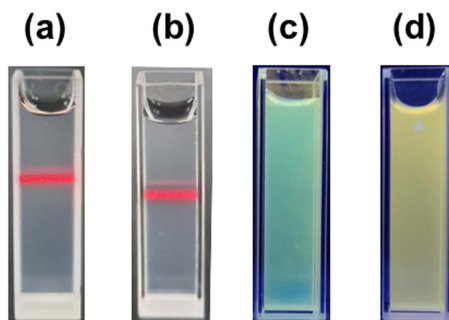


Figure 4. Tyndall effect: (a) PA-NPD and (b) PA-NPD-PHB; Fluorescence images: (c) PA-NPD and (d) PA-NPD-PHB

图 4. 丁达尔效应: (a) PA-NPD 和 (b) PA-NPD-PHB; 荧光照片: (c) PA-NPD 和 (d) PA-NPD-PHB

3.2. 最佳摩尔比和临界聚集浓度

在验证了 PA 与 NPD 能够发生主客体相互作用后, 继续采用紫外 - 可见透射率实验对 PA 与 NPD 通过主客体作用自组装形成纳米粒子的最佳摩尔比和临界聚集浓度进行研究分析[12] [13]。如图 5a, 在 600 nm 处, 没有 PA 存在下(20:0) NPD 的透射率接近 100%, 说明几乎没有纳米粒子组装生成。但是当加入 PA 以后, PA 与 NPD 的混合溶液在 600 nm 处的透射率显著下降, 在 20:3 时透射率最低。后面即使不断增加 PA 比例至摩尔比为 20:10, PA 与 NPD 混合溶液的透射率也是逐渐增加的, 并没有再下降的趋势, 说明 PA 与 NPD 自组装生成纳米粒子的最佳摩尔比为 20:3, 此时生成的纳米粒子最多。

与此同时, 在得到 PA 与 NPD 的最佳摩尔比后, 保持 20:3 摩尔比不变, 不断改变 NPD 的摩尔浓度, 分别测试 PA 与 NPD 混合溶液在 700 nm 处的透射率, 作图分析。在 NPD 低浓度时, PA 与 NPD 混合溶液的透射率下降很慢, 但是当 NPD 浓度达到 0.027 mM 以后, PA 与 NPD 混合溶液的透射率快速下降,

说明 PA 与 NPD 自组装形成纳米粒子的临界聚集浓度为 0.027 mM (图 5b)。

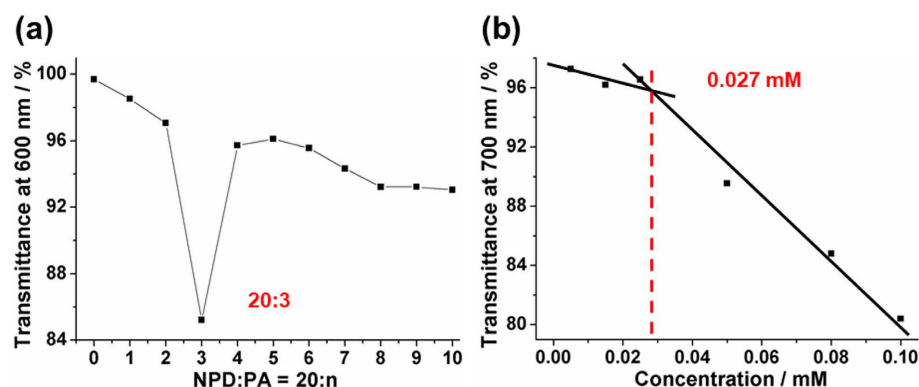


Figure 5. (a) The best molar ratio of the transmittance of PA and NPD mixture at 600 nm; (b) The critical aggregation concentration of the transmittance of PA and NPD mixture at 700 nm

图 5. (a) PA 与 NPD 的最佳摩尔比; (b) PA 与 NPD 在 20:3 摩尔比下的临界聚集浓度

3.3. 纳米粒子研究

在成功获得 PA 与 NPD 组装生成纳米粒子的最佳摩尔比和临界聚集浓度以后, 分别制备 PA-NPD 和 PA-NPD-PHB 纳米粒子, 并对纳米粒子的粒径大小与微观形貌测试分析。如图 6 所示, 通过动态光散射 (DLS) 测试, PA 与 NPD 自组装生成的纳米粒子平均粒径为 120 nm, 扫描电子显微镜显示纳米粒子呈现圆形形貌。同时, 在包载荧光染料 PHB 后, PA-NPD-PHB 纳米粒子的平均粒径微弱增加, 达到 128 nm, 形貌还是以圆形颗粒形式存在。

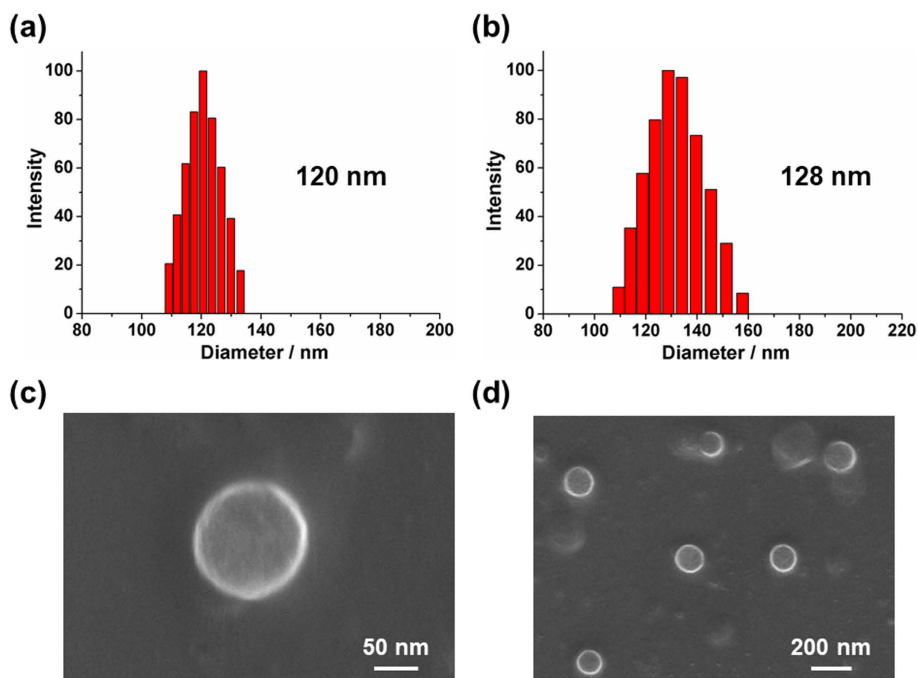


Figure 6. DLS results: (a) PA-NPD and (b) PA-NPD-PHB; SEM results: (c) PA-NPD and (d) PA-NPD-PHB

图 6. DLS 结果: (a) PA-NPD 和 (b) PA-NPD-PHB; 扫描电镜结果: (c) PA-NPD 和 (d) PA-NPD-PHB

3.4. PA-NPD-PHB 人工光捕获体系

如图 7 所示, 因为荧光染料 PHB 的紫外吸收区域和 PA-NPD 的荧光发射范围高度重合, 所以在包载 PHB 以后, 不仅 PA-NPD-PHB 纳米粒子中 NPD 和 PHB 之间的空间距离被有效拉近, NPD 自身能量还能通过荧光共振能量转移过程高效地传递给 PHB, 实现可靠的人工光捕获过程。比如, PHB 作为能量受体, 随着其摩尔比例的逐渐增加, 能量给体 NPD 的特征荧光发射逐渐变小, 而 PHB 的特征荧光发射却显著提高, 说明 NPD 的能量被有效传递至 PHB 了, 实现了人工光捕获过程(图 7(b))。此外, 体系的荧光颜色也逐渐地由青色转变成黄色荧光, 更加印证了能量转移与人工光捕获过程的发生(图 8)。

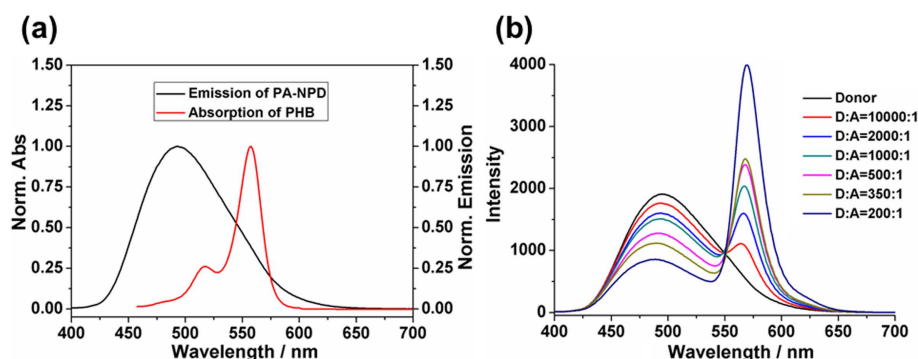


Figure 7. (a) The absorption of PHB and emission of PA-NPD; (b) Energy transfer spectra

图 7. (a) PHB 紫外吸收与 PA-NPD 荧光发射; (b) 能量转移

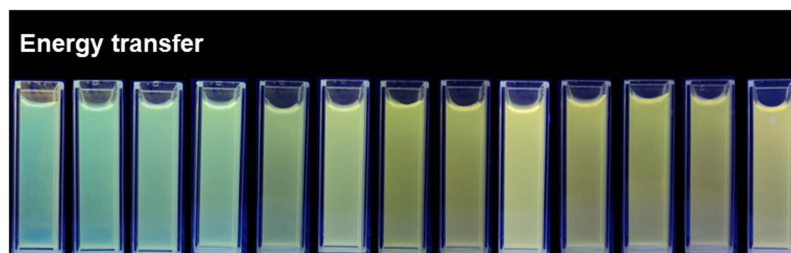


Figure 8. Fluorescence photos

图 8. 荧光照片

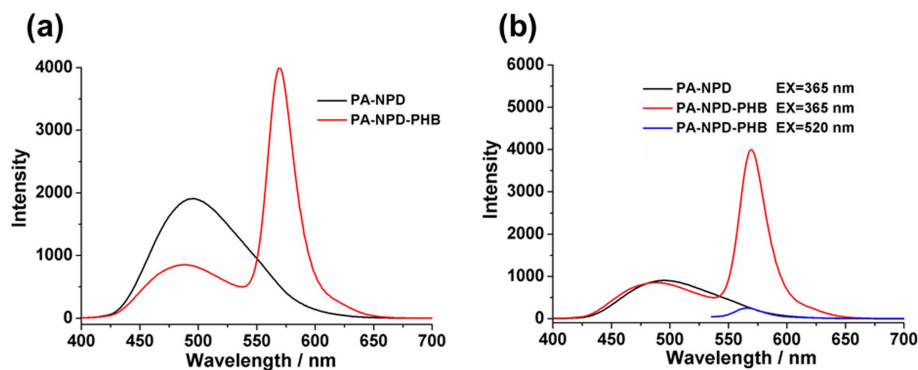


Figure 9. (a) Emission of PA-NPD and PA-NPD-PHB; (b) Emission of PA-NPD (Ex = 365 nm) and PA-NPD-PHB (Ex = 365 nm or 520 nm)

图 9. (a) PA-NPD 与 PA-NPD-PHB 荧光发射谱和 (b) PA-NPD (365 nm 激发) 与 PA-NPD-PHB (365 nm 或 520 nm 激发) 荧光发射谱

3.5. PA-NPD-PHB 光捕获能力研究

在实现 NPD 与 PHB 的能量转移后, 为了进一步分析 PA-NPD-PHB 人工光捕获体系的能力, 分别对体系的能量转移效率和天线效应进行计算研究[14]。通过测试 PA-NPD 与 PA-NPD-PHB 纳米粒子在 490 nm 处的荧光强度, 根据 NPD 特征荧光强度在此处(490 nm)的荧光淬灭情况进行计算分析可以得到 PA-NPD-PHB 纳米粒子的能量转移效率为 55% (图 9a)。此外, 通过 PA-NPD 纳米粒子在 490 nm 处的归一化计算及 PA-NPD-PHB 纳米粒子在 520 nm 波长下的发射光谱可以得到 PA-NPD-PHB 纳米粒子的天线效应为 15, 显示 PA-NPD-PHB 具备良好的人工光捕获性能(图 9b)。

4. 结论

通过超分子自组装, PA 与 NPD 在水中相互作用组成超分子两亲体, 超分子两亲体进一步自组装生成 PA-NPD 纳米粒子, 同时对 PHB 进行包载生成 PA-NPD-PHB 纳米粒子, 成功制备一种双萘基类水相人工光捕获体系。研究结果显示, PA 与 NPD 自组装生成纳米粒子的最佳摩尔比为 20:3, 临界聚集浓度为 0.027 mM。该体系能够成功实现能量从 NPD 到 PHB 的有效传递, 其中能量转移效率为 55%, 天线效应为 15, 具有良好的光捕获性能。

基金项目

江苏省自然科学基金青年项目(No. BK20220601), 江苏省高等学校基础科学(自然科学)研究面上项目(No. 22KJB150032)。

参考文献

- [1] Croce, R. and Amerongen, H.V. (2014) Natural Strategies for Photosynthetic Light Harvesting. *Nature Chemical Biology*, **10**, 492-501. <https://doi.org/10.1038/nchembio.1555>
- [2] Keijer, T., Bouwens, T., Hessels, J. and Reek, J.N.H. (2021) Supramolecular Strategies in Artificial Photosynthesis. *Chemical Science*, **12**, 50-70. <https://doi.org/10.1039/D0SC03715J>
- [3] Sun, Y., Guo, F., Zuo, T., Hua, J. and Diao, G. (2016) Stimulus-Responsive Light-Harvesting Complexes Based on the Pillararene-Induced Co-Assembly of β -Carotene and Chlorophyll. *Nature Communications*, **7**, Article No. 12042. <https://doi.org/10.1038/ncomms12042>
- [4] Zhang, Z.Y., Zhao, Z.Q., Hou, Y.L., Wang, H., Li, X.P., He, G. and Zhang, M.M. (2019) Aqueous Platinum(II)-Cagebased Light-Harvesting System for Photocatalytic Cross-Coupling Hydrogen Evolution Reaction. *Angewandte Chemie International Edition*, **58**, 8862-8866. <https://doi.org/10.1002/anie.201904407>
- [5] Ji, L., Sang, Y., Ouyang G., Yang, D., Duan, P., Jiang, Y. and Liu, M. (2019) Cooperative Chirality and Sequential Energy Transfer in a Supramolecular Light-Harvesting Nanotube. *Angewandte Chemie International Edition*, **58**, 844-848. <https://doi.org/10.1002/anie.201812642>
- [6] Xu, L.X., Wang, Z.Y., Wang, R.R., Wang, L.Y., He, X.W., Jiang, H.F., *et al.* (2020) A Conjugated Polymeric Supramolecular Network with Aggregation-Induced Emission Enhancement: An Efficient Light-Harvesting System with an Ultrahigh Antenna Effect. *Angewandte Chemie International Edition*, **59**, 9908-9913. <https://doi.org/10.1002/anie.201907678>
- [7] Li, J.-J., Chen, Y., Yu, J., Cheng, N. and Liu, Y. (2017) A Supramolecular Artificial Light-Harvesting System with an Ultrahigh Antenna Effect. *Advanced Materials*, **29**, 1701905-1701909. <https://doi.org/10.1002/adma.201701905>
- [8] Hao, M., Sun, G., Zuo, M., Xu, Z., Chen, Y., Hu, X.-Y. and Wang, L. (2020) A Supramolecular Artificial Light-Harvesting System with Two-Step Sequential Energy Transfer for Photochemical Catalysis. *Angewandte Chemie International Edition*, **59**, 10095-10100. <https://doi.org/10.1002/anie.201912654>
- [9] Xiao, T., Wu, H., Sun, G., Diao, K., Wei, X., Li, Z.-Y., Sun, X.-Q. and Wang, L. (2020) An Efficient Artificial Light-Harvesting System with Tunable Emission in Water Constructed from a H-Bonded AIE Supramolecular Polymer and Nile Red. *Chemical Communications*, **56**, 12021-12024. <https://doi.org/10.1039/D0CC05077F>

-
- [10] Wang, Y., Han, N., Li, X.-L., Wang, R.-Z. and Xing, L.-B. (2022) Novel Strategy of Constructing Artificial Light-Harvesting System with Two-Step Sequential Energy Transfer for Efficient Photocatalysis in Water. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **14**, 45734-45741. <https://doi.org/10.1021/acsami.2c14168>
- [11] Sun, G.P., Cai, L.J., Zhang, Y., Hu, Y.Q., Zhu, J.L., Sun, T.M. and Tang, Y.F. (2022) Salicylideneaniline-Based Aqueous Supramolecular Artificial Light-Harvesting Platforms with Biocompatibility. *Dyes and Pigments*, **205**, Article 110577. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2022.110577>
- [12] Sun, G.P., Cai, L.J., Cui, H.H., Hu, Y.Q., Wang, J., Wang, M.M., Zhu, J.L., Sun, T.M. and Tang, Y.F. (2022) Naphthalenyl-Phenylacrylonitrile-Based Supramolecular Aqueous Artificial Light-Harvesting System for Photochemical Catalysis. *Dyes and Pigments*, **201**, Article 110257. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2022.110257>
- [13] Jiao, J.M., Sun, G.P., Zhang, J.K., Lin, C., Jiang, J.L. and Wang, L.Y. (2021) The Preparation of a Water-Soluble Phospholite-Based Macrocyclic for Constructing Artificial Light-Harvesting Systems. *Chemistry: A European Journal*, **27**, 16601-16605. <https://doi.org/10.1002/chem.202102758>
- [14] Wang, K., Velmurugan, K., Li, B. and Hu, X.-Y. (2021) Artificial Light-Harvesting Systems Based on Macrocyclic-Assisted Supramolecular Assembly in Aqueous Media. *Chemical Communications*, **57**, 13641-13654. <https://doi.org/10.1039/D1CC06011B>