

一种新型水相人工光捕获体系的构筑

李梦行, 邹雅欣, 王佳丽, 范晓艳, 朱金丽, 汤艳峰, 孙广平*

南通大学化学化工学院, 江苏 南通

收稿日期: 2023年3月31日; 录用日期: 2023年5月5日; 发布日期: 2023年5月16日

摘要

本文设计合成了一种新型2-羟基苄基苯胺类衍生物(HPA)作为客体分子, 通过与水溶性柱[5]芳烃(WP5)主客体作用, 在水中形成超分子两亲体WP5 \supset HPA, 超分子两亲体进一步自组装形成WP5 \supset HPA纳米粒子, 并对染料分子磺基罗丹明101 (SR101)进行包载形成WP5 \supset HPA-SR101纳米粒子。由于WP5 \supset HPA的荧光发射区域与SR101的紫外吸收有效重叠, 在包载SR101后, 成功构筑了一种新型水相WP5 \supset HPA-SR101人工光捕获体系。值得注意的是, WP5 \supset HPA-SR101的能量转移效率为48.4%, 天线效应为7.8, 在水相人工光捕获系统中具有潜在的应用价值。

关键词

人工光捕获, 主客体作用, 超分子组装, 能量转移, 天线效应

The Fabrication of a Novel Aqueous Artificial Light-Harvesting System

Menghang Li, Yaxin Zou, Jiali Wang, Xiaoyan Fan, Jinli Zhu, Yanfeng Tang, Guangping Sun*

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

Received: Mar. 31st, 2023; accepted: May 5th, 2023; published: May 16th, 2023

Abstract

A novel salicylideneaniline derivative (HPA) was initially synthesized as guest molecules. After host-guest interaction with water-soluble pillar [5] arene (WP5), the formed WP5 \supset HPA supramolecular amphiphile further assembled into nanoparticles and sulforhodamine 101 (SR101) could be encapsulated to fabricate WP5 \supset HPA-SR101 nanoparticles. Because the emission region of WP5 \supset HPA covers well with the UV-Vis absorption of SR101, a significant artificial light-harvesting process could take place in WP5 \supset HPA-SR101 nanoparticles, which perform the energy transfer

*通讯作者。

文章引用: 李梦行, 邹雅欣, 王佳丽, 范晓艳, 朱金丽, 汤艳峰, 孙广平. 一种新型水相人工光捕获体系的构筑[J]. 纳米技术, 2023, 13(2): 51-58. DOI: 10.12677/nanotechnology.2023.132005

efficiency of 48.4% and the antenna effect of 7.8, suggesting potential applications in aqueous artificial light-harvesting systems.

Keywords

Artificial Light-Harvesting, Host-Guest Interaction, Supramolecular Assembly, Energy Transfer, Antenna Effect

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

受自然界绿色植物对太阳能利用的启发，科研人员尝试构筑各种各样的人工光捕获系统来模拟自然界光捕获过程对光能进行捕获与利用，比如凝胶材料[1]、聚合物[2]、卟啉系统[3]、金属有机框架材料[4]等。然而，已报道的人工光捕获系统大多是通过共价键合成进行构筑，且大多在有机相中进行能量转移，这些都限制了人工光捕获在生命系统中的应用与发展[5]。近年来，超分子组装策略不仅能够有效避免复杂的合成与纯化过程，还能在水相中进行组装与构建，在人工光捕获领域显示出巨大的应用潜力[6]。2016年，刁国旺教授团队利用水溶性柱[5]芳烃(WP5)成功构筑了一个叶绿素-类胡萝卜素超分子结构，在水相中实现了太阳能的捕获与光催化应用[7]。此外，2017年，刘育教授团队通过磷酸盐环糊精(SCD)和聚集诱导发光(AIE)衍生物也构筑了一个水相人工光捕获体系，并获得了超高的天线效应[8]。同样是利用AIE衍生物，2020年，王乐勇教授团队基于WP5和四苯乙炔衍生物(TPEDA)也构筑了一个水相人工光捕获体系，并实现了光捕获能量的连续传递[9]。因此，在水相中开发并构筑新型人工光捕获体系对太阳能的捕获和应用具有重要意义。

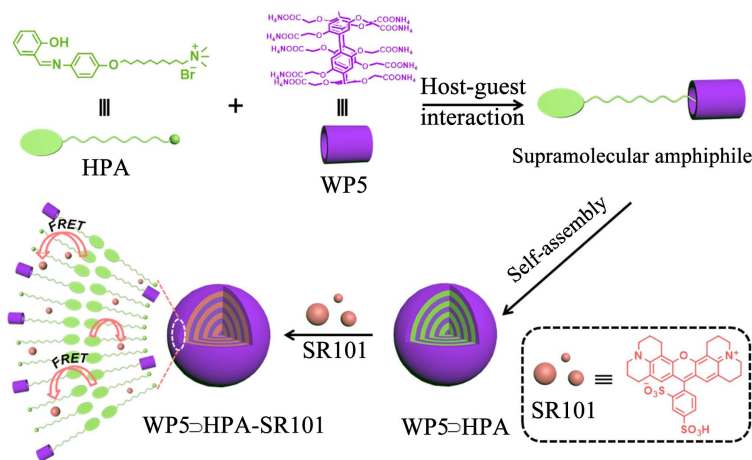


Figure 1. Aqueous artificial light-harvesting system

图 1. 水相人工光捕获系统

为此，本文设计合成了一种新型 2-羟基苄基苯胺类衍生物(HPA)作为客体分子，水溶性柱[5]芳烃(WP5)作为主体分子，通过主客体相互作用，HPA 与 WP5 在水中络合形成 WP5>HPA 超分子两亲体，超分子两亲体进一步自组装形成 WP5>HPA 纳米粒子作为能量给体。由于 WP5>HPA 的荧光发射区域

与染料分子磺基罗丹明 101 (SR101)的紫外吸收有效重叠,在包载 SR101 (能量受体)后, WP5 \supset HPA 的能量能够被显著转移至 SR101, 最终获得 WP5 \supset HPA-SR101 水相人工光捕获体系(图 1)。

2. 实验部分

2.1. 试剂与仪器

水杨醛(98%), 磺基罗丹明 101 (95%, SR101), 三聚甲醛(98%), 溴乙酸乙酯(98%), 碳酸钾(99%), 氢氧化钠(97%), 三氟化硼/乙醚(98%), 1,10-二溴癸烷(98%)和三溴化硼(99%)购自安耐吉化学; 乙酸乙酯(AR), 石油醚(AR), 乙醇(AR)和甲醇(AR)购自泰坦试剂; 核磁测试采用瑞士 Bruker 400 MHz; 扫描电镜(SEM)采用日本 Hitachi SU8060; 粒径测试(DLS)采用美国 Brookhaven BI-9000AT; 紫外测试采用日本 UV-3600; 荧光测试采用日本 Hitachi F-7000。

2.2. 化合物合成

2.2.1. WP5 合成

WP5 根据我们之前报道的工作进行合成与表征[10] [11]。

2.2.2. HPA 合成

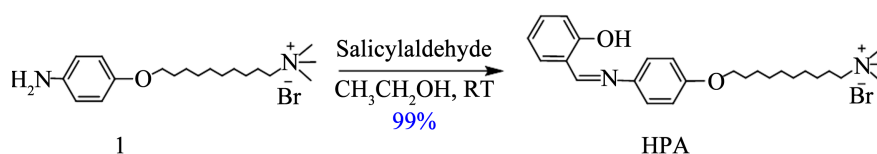


Figure 2. The synthesis route of compound HPA

图 2. 化合物 HPA 合成路线

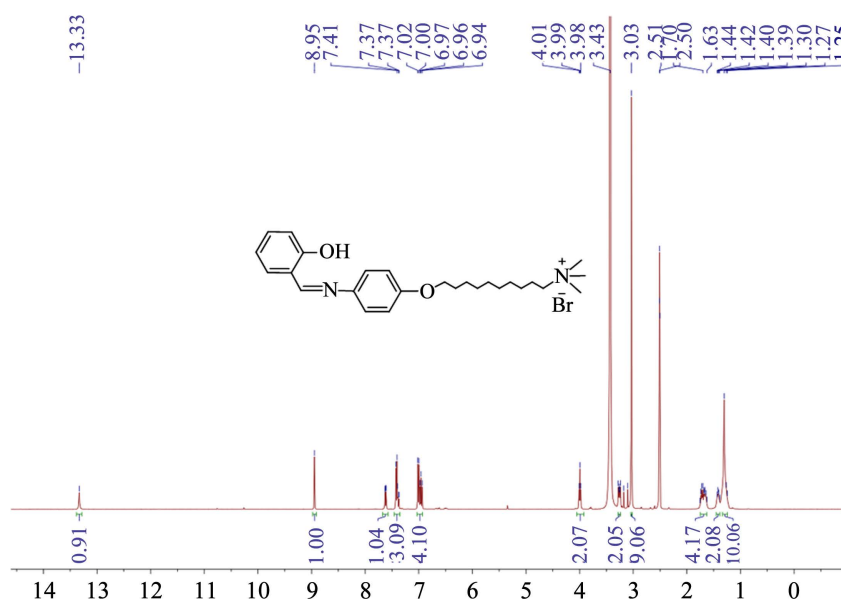


Figure 3. ^1H NMR of compound HPA

图 3. 化合物 HPA 氢谱图

化合物 1 合成: 化合物 1 根据我们之前报道工作进行合成与表征[12]。

化合物 HPA 合成: 如图 2、图 3、图 4 所示,将化合物 1 (100 mg, 0.26 mmol)与水杨醛(38 mg, 0.31 mmol)

加入 25 mL 乙醇中，室温搅拌过夜。最后将混合物离心，乙醇洗涤 3 次，固体产物真空干燥得目标产物 **HPA** (126 mg, 0.26 mmol, 99%)。 ^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ (ppm): 13.33 (s, 1 H), 8.95 (s, 1 H), 7.63 (dd, $J = 7.6, 1.2$ Hz, 1 H), 7.43~7.37 (m, 3 H), 7.02~6.94 (m, 4 H), 4.01 (t, $J = 6.4$ Hz, 2 H), 3.28~3.24 (m, 2 H), 3.03 (s, 9 H), 1.75~1.63 (m, 4 H), 1.44~1.39 (m, 2 H), 1.30~1.25 (m, 10 H)。 ^{13}C NMR (100 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ (ppm): 161.6, 160.6, 158.4, 141.0, 133.3, 132.8, 123.1, 119.8, 119.6, 117.0, 115.6, 68.2, 65.7, 52.6, 52.6, 52.5, 29.4, 29.2, 29.1, 29.0, 26.2, 26.0, 22.5。

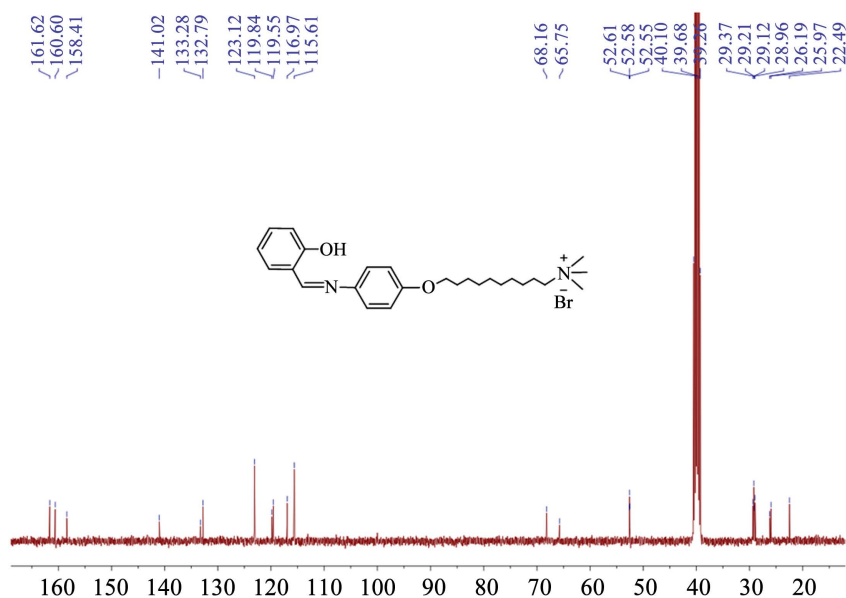


Figure 4. ^{13}C NMR of compound **HPA**
图 4. 化合物 **HPA** 碳谱图

3. 结果与讨论

3.1. 主客体相互作用

在合成 **WP5** 与 **HPA** 后，分别通过丁达尔效应和荧光实验对主客体之间相互作用进行研究分析。如图 5 所示，单独的 **HPA** 溶液没有丁达尔效应，且无明显的荧光发射，说明单独 **HPA** 在水中较难自组装形成纳米粒子。而当加入 **WP5** 后，**WP5**⊃**HPA** 有明显的丁达尔效应，且能够发射出绿色荧光，说明在 **WP5** 的作用下，**HPA** 能够有效自组装形成 **WP5**⊃**HPA** 纳米粒子。

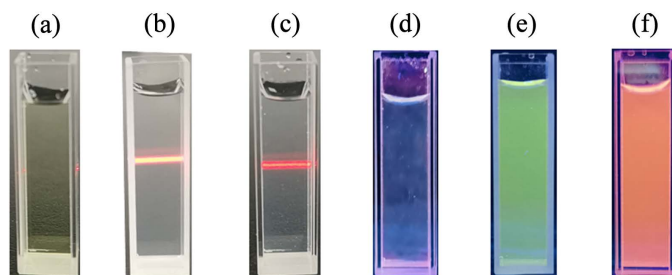


Figure 5. Tyndall effect of (a) **HPA**; (b) **WP5**⊃**HPA**; and (c) **WP5**⊃**HPA-SR101**; Fluorescence photos of (d) **HPA**; (e) **WP5**⊃**HPA**; and (f) **WP5**⊃**HPA-SR101**
图 5. 丁达尔效应: (a) **HPA**; (b) **WP5**⊃**HPA** 和 (c) **WP5**⊃**HPA-SR101**; 荧光照片: (d) **HPA**; (e) **WP5**⊃**HPA** 和 (f) **WP5**⊃**HPA-SR101**

3.2. 最佳络合比与临界聚集浓度

在确认 WP5 与 HPA 能够有效发生主客体作用并自组装形成纳米子后, 分别通过紫外光谱对主客体作用形成纳米粒子的最佳络合比与临界聚集浓度(CAC)进行测试分析[13]。如图 6 所示, 单独的 HPA 溶液(20:0)在 550 nm 处透射率约为 97%, 几乎没有纳米粒子产生, 与丁达尔效应结果一致。但是随着 WP5 的增加, 混合溶液透射率逐渐降低, 当摩尔比为 20:1 时, 透射率最低, 说明此时产生纳米粒子最多。此后, 随着 WP5 继续增加, 混合溶液透射率并没有继续降低, 反而增加, 说明 WP5 与 HPA 主客体作用形成纳米粒子的最佳络合比为 20:1。

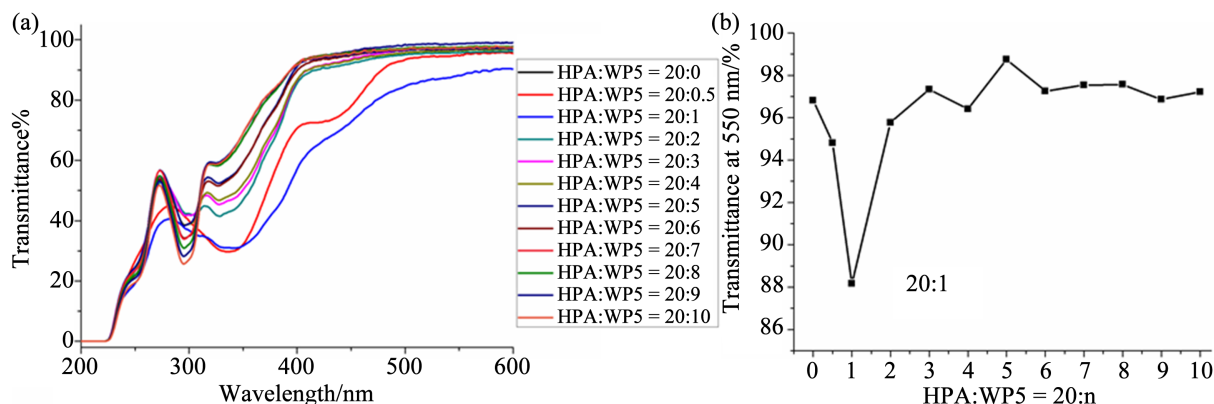


Figure 6. (a) The transmittance of WP5 and HPA mixture; and (b) The transmittance of mixture at 550 nm

图 6. (a) WP5 与 HPA 混合溶液透射率; (b) 混合溶液在 550 nm 处透射率

在测得 WP5 与 HPA 的最佳络合比为 20:1 后, 保持摩尔比不变, 继续测试不同浓度的透射率变化(HPA 浓度从 0.01 mM 到 0.10 mM), 并根据 550 nm 处透射率变化作图分析。如图 7 所示, 在低浓度时, 透射率变化不是很大, 但是当浓度达到 0.031 mM 后, 透射率会迅速下降, 说明 WP5 与 HPA 的临界聚集浓度为 0.031 mM。

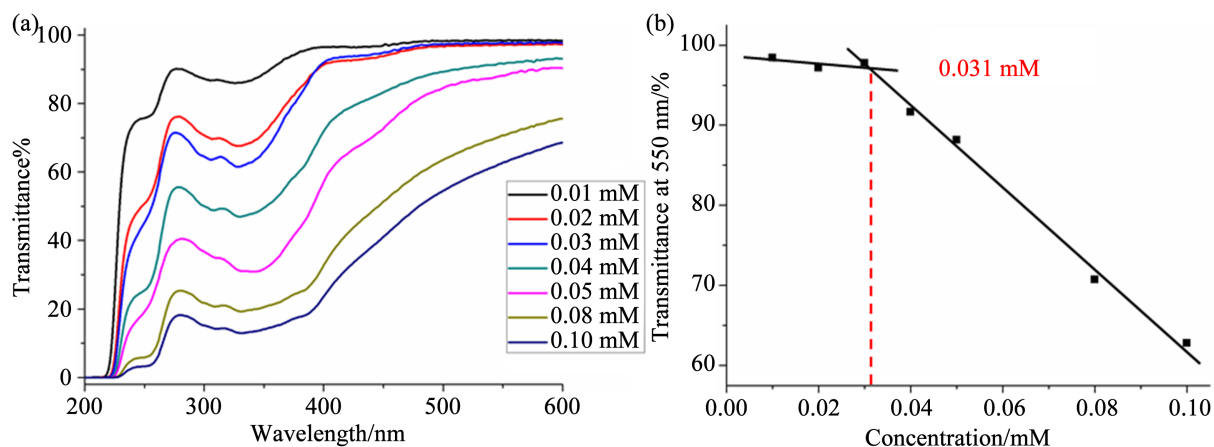


Figure 7. (a) The transmittance of WP5 and HPA mixture ([HPA] = 0.01 mM-0.10 mM); and (b) The transmittance of mixture at 550 nm

图 7. (a) WP5 与 HPA 混合溶液透射率(HPA 浓度: 0.01 mM-0.10 mM); (b) 混合溶液在 550 nm 处透射率

3.3. 纳米粒子构筑

在得到 WP5 与 HPA 的最佳络合比和临界聚集浓度后, 分别对其组装的纳米粒子进行粒径和形貌研

究。如图 8 所示, WP5 与 HPA 在水中自组装可以形成粒径为 241 nm 的圆形粒子。此外, SR101 作为传统的疏水性染料, 可以被包载于 WP5 \supset HPA 的疏水层处, 形成 WP5 \supset HPA-SR101 纳米粒子[10] [12]。值得注意的是, 在包载 SR101 后, WP5 \supset HPA-SR101 纳米粒子的粒径显著增大, 但依然是圆形粒子。

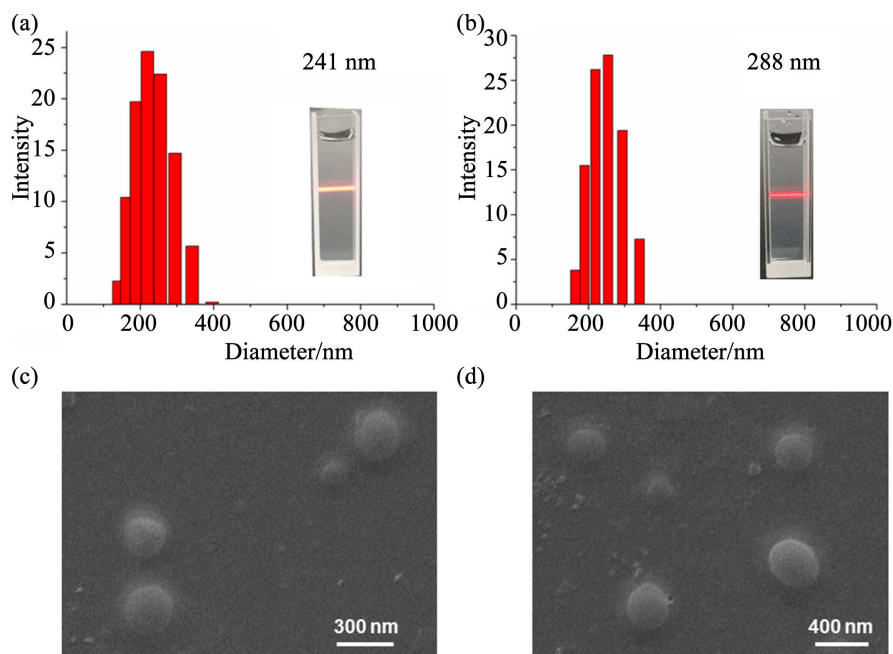


Figure 8. DLS of (a) WP5 \supset HPA and (b) WP5 \supset HPA-SR101; SEM of (c) WP5 \supset HPA and (d) WP5 \supset HPA-SR101
图 8. 粒径分布: (a) WP5 \supset HPA 和(b) WP5 \supset HPA-SR101; 扫描电镜: (c) WP5 \supset HPA 和(d) WP5 \supset HPA-SR101

3.4. WP5 \supset HPA-SR101 人工光捕获系统

由于 WP5 \supset HPA 的荧光发射区域与 SR101 的紫外吸收有效重叠(图 9(a)), 且在包载 SR101 后, 供体 (HPA)与受体(SR101)之间的距离被显著缩短, 因此在 WP5 \supset HPA-SR101 中可以发生高效的荧光共振能量转移过程, 实现人工光捕获[14]。如图 9(b)所示, 随着 SR101 的增加, HPA 的荧光强度逐渐减弱, 而 SR101 的荧光逐渐增强, 说明供体的能量被显著转移到受体上, 实现高效的人工光捕获。同时荧光颜色也相应的由绿色向红色进行转变, 进一步证明发生了人工光捕获过程(图 10)。

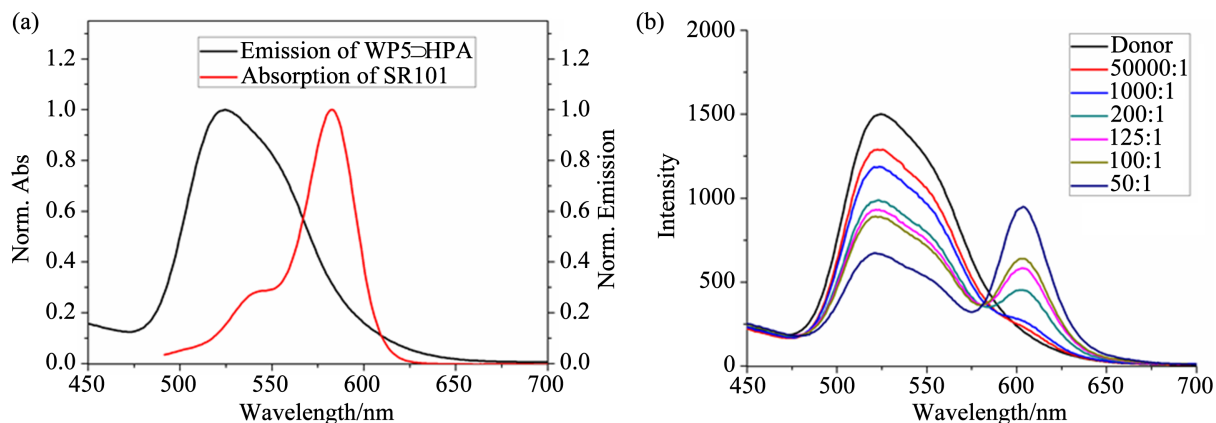


Figure 9. (a) Normalized absorption and emission spectra and (b) Fluorescence spectra
图 9. (a) 归一化紫外吸收与荧光发射图和(b) 能量转移荧光光谱

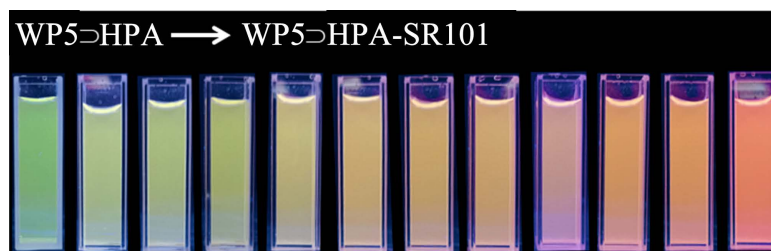


Figure 10. Fluorescence photos of energy transfer
图 10. 能量转移荧光照片

3.5. WP5 \supset HPA-SR101 人工光捕获性能

为了进一步探究 WP5 \supset HPA-SR101 纳米粒子的人工光捕获性能,通过荧光光谱分别对其能量转移效率与天线效应进行测试分析[15] [16] [17]。如图 11 所示,根据 WP5 \supset HPA 在包载 SR101 后的荧光淬灭变化,可以得到 WP5 \supset HPA-SR101 的能量转移效率为 48.4%;同时根据 WP5 \supset HPA 在 525 nm 处的归一化计算以及 WP5 \supset HPA-SR101 纳米粒子在 365 nm 和 550 nm 激发下的荧光光谱,测得 WP5 \supset HPA-SR101 的天线效应为 7.8,说明 WP5 \supset HPA-SR101 具有较好的人工光捕获能力,为水相人工光捕获系统的开发提供了一定的借鉴与参考。

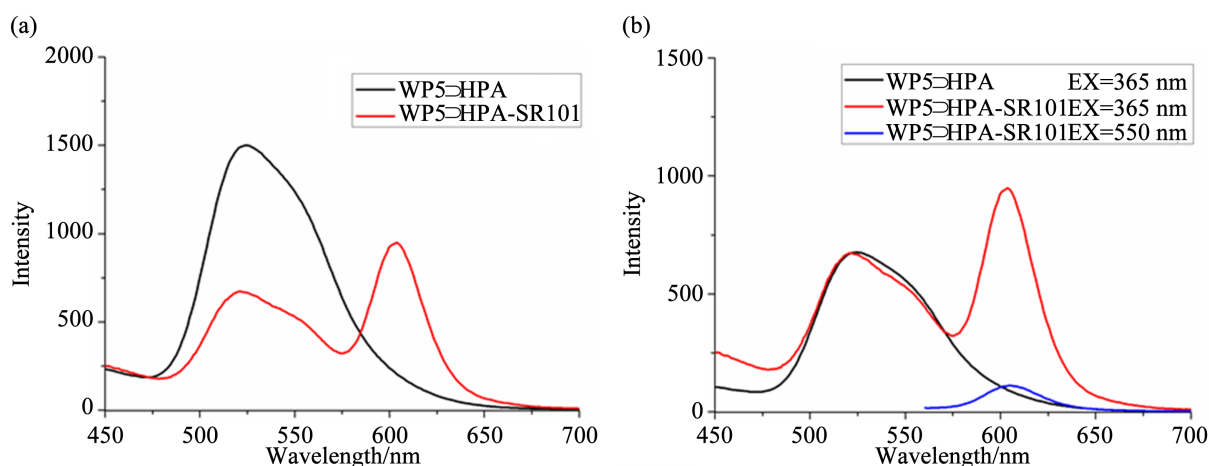


Figure 11. (a) Energy transfer and (b) Antenna effect of WP5 \supset HPA-SR101
图 11. (a) 能量转移和(b) 天线效应

4. 结论

通过主客体作用,WP5 与 HPA 首先在水中络合形成 WP5 \supset HPA 超分子两亲体,超分子两亲体进一步自组装形成纳米粒子并对 SR101 进行包载,成功开发了一种新型 WP5 \supset HPA-SR101 水相人工光捕获体系。实验结果表明,在 WP5 \supset HPA-SR101 中,HPA (供体)能量能够被显著转移到 SR101 (受体),实现水相人工光捕获过程,能量转移效率与天线效应分别为 48.4%和 7.8,为水相人工光捕获系统的开发提供了参考与借鉴。

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),江苏省大学生创新创业训练计划项目(No. 202210304100Y)。

参考文献

- [1] 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>
- [2] Xu, L., Wang, Z., Wang, R., Wang, L., He, X., Jiang, H., Tang, H., Cao, D. and Tang, B. (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>
- [3] Wang, R., Chen, S., Chen, Q., Guo, H. and Yang, F. (2021) Porphyrin with Circularly Polarized Luminescence in Aggregated States. *Dyes and Pigments*, **190**, 109332-109339. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2021.109332>
- [4] Zhang, Z., Zhao, Z., Hou, Y., Wang, H., Li, X., He, G. and Zhang, M. (2019) Aqueous Platinum(II)-Cage-Based 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] Sun, G., Li, M., Cai, L., Wang, D., Cui, Y., Hu, Y., Sun, T., Zhu, J. and Tang, Y. (2023) Water-Soluble Phosphate-Pillar[5]arene (WPP5)-Based Artificial Light-Harvesting System for Photocatalytic Cross-Coupling Dehydrogenation. *Journal of Colloid and Interface Science*, **641**, 803-811. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2023.03.109>
- [6] Sun, G., Wang, Z., Hu, Y., Sun, T. and Tang, Y. (2022) Anthryl-Cinnamionitrile-Based Supramolecular Artificial Light-Harvesting Systems with High Efficiency Fabricated in Aqueous Solution. *Dyes and Pigments*, **197**, 109913-109920. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2021.109913>
- [7] 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**, 12042-12054. <https://doi.org/10.1038/ncomms12042>
- [8] 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>
- [9] Hao, M., Sun, G.P., Zuo, M.Z., Xu, Z.Q., Chen, Y., Hu, X.-Y. and Wang, L.Y. (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>
- [10] 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**, 110257-110265. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2022.110257>
- [11] Sun, G., Qian, W., Jiao, J., Han, T., Shi, Y., Hu, X.-Y. and Wang, L. (2020) A Highly Efficient Artificial Light-Harvesting System with Two-Step Sequential Energy Transfer Based on Supramolecular Self-Assembly. *Journal of Materials Chemistry A*, **8**, 9590-9596. <https://doi.org/10.1039/D0TA03169K>
- [12] Sun, G., Cai, L., Zhang, Y., Hu, Y., Zhu, J., Sun, T. and Tang, Y. (2022) Salicylideneaniline-Based Aqueous Supramolecular Artificial Light-Harvesting Platforms with Biocompatibility. *Dyes and Pigments*, **205**, 110577-110584. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2022.110577>
- [13] Jiao, J., Sun, G., Zhang, J., Lin, C., Jiang, J. and Wang, L. (2021) The Preparation of a Water-Soluble Phosphate-Based Macrocyclic for Constructing Artificial Light-Harvesting Systems. *Chemistry—A European Journal*, **27**, 16601-16605. <https://doi.org/10.1002/chem.202102758>
- [14] 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>
- [15] 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>
- [16] Xiao, T., Bao, C., Zhang, L., Diao, K., Ren, D., Wei, C., *et al.* (2022) An Artificial Light-Harvesting System Based on the ESIPT-AIE-FRET Triple Fluorescence Mechanism. *Journal of Materials Chemistry A*, **10**, 8528-8534. <https://doi.org/10.1039/D2TA00277A>
- [17] 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>