

· 综述 ·

仿生捕光材料的研究进展*

柴志华 马如江 张珍坤 史林启**

(功能高分子材料教育部重点实验室 南开大学高分子化学研究所 天津 300071)

摘 要 光合作用是地球上最重要的化学反应之一,而高等植物的光合作用发生在叶绿体的类囊体上,功能单元是类囊体上的蛋白质复合体.其中的捕光蛋白复合体是由天线色素和蛋白质组装而成的,协同组装在其中发挥了重要的作用,其结构的研究和模拟对充分利用太阳能具有重要的意义.本文综述了仿生捕光材料的最新研究进展,着重讨论了人们通过染料分子与无机有机材料、生物高分子、纳米胶束作为模板材料构成的人工捕光系统的研究.在此基础上,分析当前研究中存在的问题,评述了仿生捕光材料的发展趋势和方向.

关键词 光合作用, 捕光蛋白, 人工捕光系统

自然界中的动物和植物经过 45 亿年优胜劣汰、适者生存的进化,使它们能适应环境的变化,从而得到生存和发展,其结构与功能已达到近乎完美的程度^[1].受自然界生物特殊结构和功能的启示,利用自然的仿生原理来设计合成新型结构和功能材料已成为化学、材料、生命、力学、物理等学科交叉研究的前沿热点之一^[2~4].人们已经合成了光子晶体材料、仿生空心结构材料、仿生离子通道等仿生结构材料和仿蜘蛛丝超韧纤维、仿荷叶超疏水材料等仿生功能材料^[5~9].而结构与功能一体化的材料的研究,将是仿生材料重要发展方向之一.近年来,利用模板材料制备人工捕光系统同时从结构和功能的角度来模拟光合作用成为的研究热点^[10].

光合作用是指光合生物利用光能将所吸收的二氧化碳和水转化为有机物并释放出氧气的过程.它是地球上唯一大规模的将光能转化为化学能,把无机物变成有机物的过程,是地球上所有生命现象的能量和物质基础^[11].在高等植物中,光合作用主要发生在叶绿体的类囊体上,如图 1 所示^[12].光合生物对光能的吸收、传递和转化过程都是在具有一定分子排列及空间构象的色素蛋白复合体上进行的,而其中的光能捕获复合体是由天线色素和蛋白质组装而成的一类功能蛋白复合体.其中协同组装使捕光蛋白复合体能够高效的

吸收光能,并将能量传递至反应中心.捕光蛋白复合体结构的研究不仅对阐明自然界这一独特的高效吸能、传能的机理有重大的理论意义,而且还具有深远的实践意义.这将有助于人们合成出高效、稳定的仿生捕光材料.而将仿生捕光材料与人造反应中心相连接,构成一种稳定的人工光合中心,尽可能有效利用太阳全谱,充分模拟光合作用,从而应用在太阳能光电转换和光化学转换上面,高效地光解水制氢或固定 CO₂ 制造有机物,以满足人们对于能源越来越多的需求^[13].本文从两类具有代表性的捕光蛋白复合体出发,综述了近年来在模拟捕光蛋白方面的研究进展,着重讨论人们通过染料分子与模板材料构成的人工捕光系统的研究.在此基础上,我们分析了当前研究中存在的问题,以及仿生捕光材料的发展趋势和方向.

1 自然界中的捕光蛋白复合体

光能捕获复合体是一类捕获光能,并把能量迅速传至反应中心引起光化学反应的色素蛋白复合体,它除了具有捕获光能、进行能量传递的功能,还在光保护以及光合生物对环境的适应等过程中都起着重要的作用^[14].在自然界中,存在着许多类型的捕光蛋白复合体,如图 2 所示,LHCII 来自高等植物的捕光复合体,LH2 是紫细菌的捕光蛋白复合体^[15,16].

* 仿生高分子与材料专题报道;2012-05-02 收稿;2012-07-04 修稿;国家自然科学基金(基金号 91127045,50830103)和国家重点基础研究发展计划(973 计划,项目号 2011CB932500)资助项目.

** 通讯联系人, E-mail: shilinqi@nankai.edu.cn

doi:10.3724/SP.J.1105.2012.12128

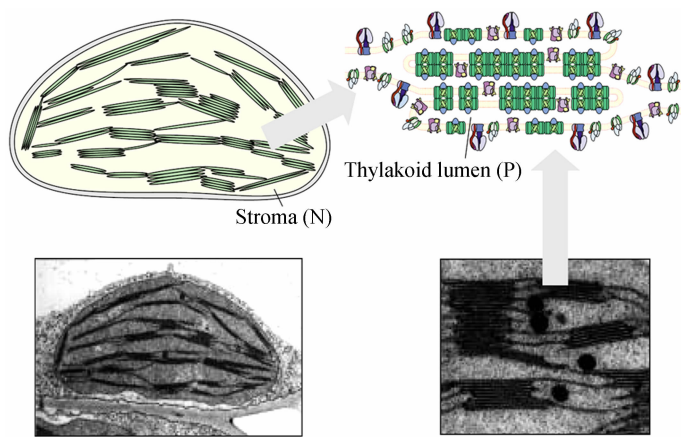


Fig. 1 Chloroplasts and thylakoids (Reproduced with permission from Ref. [12]; Copyright 2001 Elsevier)

LHCII 是植物中含量最丰富的色素蛋白复合物,结合了地球上总叶绿素的 50% 以及植物类囊体的三分之一的蛋白,并且它还是一种整合膜蛋白,具有高度的疏水性.随着蛋白质分子空间结构解析技术的发展,人们逐渐掌握了 LHCII 的晶体结构.2004 年 3 月,Liu 等对菠菜的 LHCII 晶体进行分析.他们发现每个 LHCII 单体结合 14 个叶绿素分子和 4 个类胡萝卜素分子,准确的确认每个色素分子的具体归属和在三维空间的取向和位置^[17].最近,Standufss 对 LHCII 做出了进一步的研究,显示了生物膜如何通过相互作用而形成叶绿体的基粒片层,揭示出 LHCII 三聚体中 42 个叶绿素分子、12 个类胡萝卜素分子以及 6 个脂分子的相互组装状态^[15],图 2(a)所示.

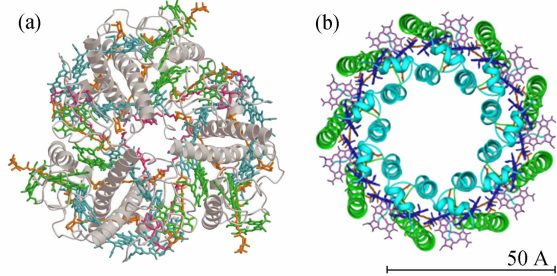


Fig. 2 Structural models of three photosynthetic antenna complexes: (a) LHCII from higher plants (Reproduced with permission from Ref. [15]; Copyright 2005 European Molecular Biology Organization); (b) LH2 from purple bacteria (Reproduced with permission from Ref. [16]; Copyright 1995 Nature Publishing Group)

人们对于光合细菌的捕光蛋白复合体的结构,也做了大量的研究,发现所有细菌捕光蛋白复合物具有非常相似的构造^[18~20],基本结构都是由 α - β -亚基组成的异质二聚体与天线色素(叶绿素

和类胡萝卜素)组装而成.外周捕光复合体 LH2 一般由 8 或 9 对 α - β -亚基组成,叶绿素和类胡萝卜素分子与 α - β -亚基结合,介导了 α -亚基和 β -亚基的相互作用,如图 2(b)所示. LH2 的细菌叶绿素分子 BChl 又分为 B800 和 B850 分子. B800 分子使得 LH2 在(a)800 nm 产生最大光谱吸收,而 B850 分子使得 LH2 在(a)850 nm 产生最大光谱吸收.其中,细菌叶绿素分子通过自己的中心 Mg^{2+} 离子,与组氨酸残基通过配位作用形成配合机体^[21~23],类胡萝卜素夹在细菌叶绿素之间,通过非共价作用固定在蛋白质中.

捕光蛋白复合体虽具有不同的空间结构,但它们都具有很高的量子效率和以下两个基本特征:第一,天线色素与蛋白质组装后,可以密集的安排,所以它能高效的捕获光能,进行能量传递.第二,绝大部分捕光蛋白复合体的天线色素都含有类胡萝卜素,它除了可以吸收光能外,还具有光保护的功能^[24].蛋白质在捕光复合体中也具有非常重要的作用,它固定天线色素分子,决定了色素分子的位置、取向、激发态的能量和能量传递过程,也不会因天线色素浓度过高,而发生荧光淬灭使能量损失^[25,26].正是由于蛋白质和天线色素的协同组装,从而使捕光蛋白复合体具有自我调节和自我保护等智能性的功能.例如 LH2 在不同光强下具有自我调节的功能,能进行光保护和过量能量耗散.为了保证在不同光强的条件下能量的高效快速传递,功能蛋白复合体可以改变自身的密度,如图 3 所示^[27].

2 仿生捕光材料

对于仿生捕光材料的研究,来源于对于光合

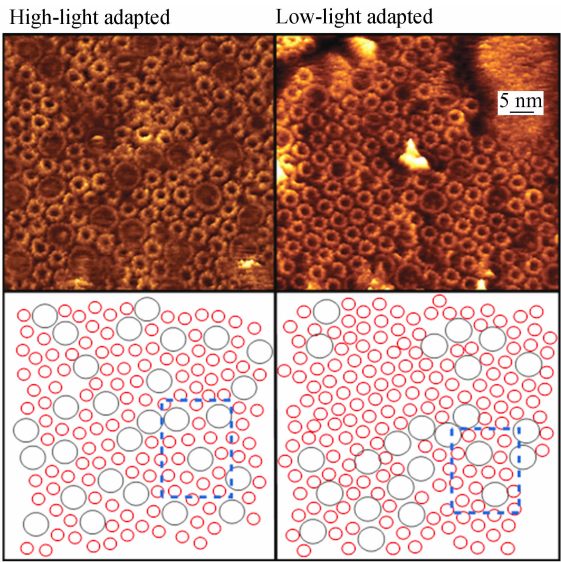


Fig. 3 Antenna complexes matter more in low light conditions (Reproduced with permission from Ref. [27]; Copyright 2009 Elsevier)

作用中捕光蛋白复合体的不断了解,人们希望可以模拟光合作用中的捕光系统,高效的吸收太阳能,把激发的能量快速传递到系统的反应中心,同时在功能上兼具捕光蛋白复合体光保护、智能化等特点. 仿生捕光材料一般使用功能性染料分子作为天线色素,包括给体分子(donor)、受体分子(acceptor),或和一个模板材料(类似于捕光蛋白复合体中的蛋白质),把给体和受体分子组装在一起,从而构成人工捕光系统. 而要达到 100% 的能量转换效率,给体和受体之间分子间距和取向是其中的关键. 根据它们的组成,可把人工捕光系统分为 2 种类型来研究. (1) 只存在给体和受体染料分子(2) 存在给体、受体染料分子和模板材料.

2.1 基于染料分子间的人工捕光系统

当人工捕光系统只存在给体和受体分子时,它们之间通过共价或非共价作用相连接,这些捕光体系通常具有不同的空间构型. 例如,人们以环型卟啉来模拟紫色细菌的捕光色素蛋白的结构与功能^[28~31]. 如图 4(a) 是 Lindsey 合成的环状卟啉六聚物,它以锌卟啉作为给体分子,卟啉分子作为受体分子,瞬时荧光光谱测定,锌卟啉单线态的寿命 17 ps,经估算 P_{Zn} -to- P_{FB} 能量转移速率常数 (K_{ENT}) 和量子产率 (Φ) 约为 $2.9 \times 10^{10} \text{ S}^{-1}$ 和 99%^[32]. 相比较 Mongin 合成的由 5 个锌卟啉分子和 1 个自由卟啉分子组成的环状六聚物,量子产率 (Φ) 仅仅为 40%^[33]. van Patten 比较了在分子内能量转移方面环型结构比线型结构更具优势,但如何实现环内有矢量地能量转移依旧存在很大的挑战^[34].

人们还合成了星型聚合物捕光体系,它以自由卟啉为受体,然后在其四周修饰上金属卟啉作为能量给体. 在 1993 年 Prathapan 小组合成了这样一个经典的模型,图 4(b) 所示,卟啉和锌卟啉间用二苯乙炔连接,两种卟啉中心的距离为 2.0 nm^[35]. P_{Zn} -to- P_{FB} 能量传递效率达到 90%,这种高效的能量传递与该分子基态电子给-受体之间的相互作用有密切关系^[36]. 与此相类似,人们还通过给体与受体之间的配位作用合成了一系列的星型捕光体系^[37~40]. 但一般星型聚合物捕光体系所包含的染料分子较少,限制了其对光能的大量捕获,从而影响了能量的传递效率.

光合作用捕光复合体中有大量的色素分子来捕获光能,而树枝状分子类似于天然光收集络合物的结构,其具有规整的高度支化结构,如图 4

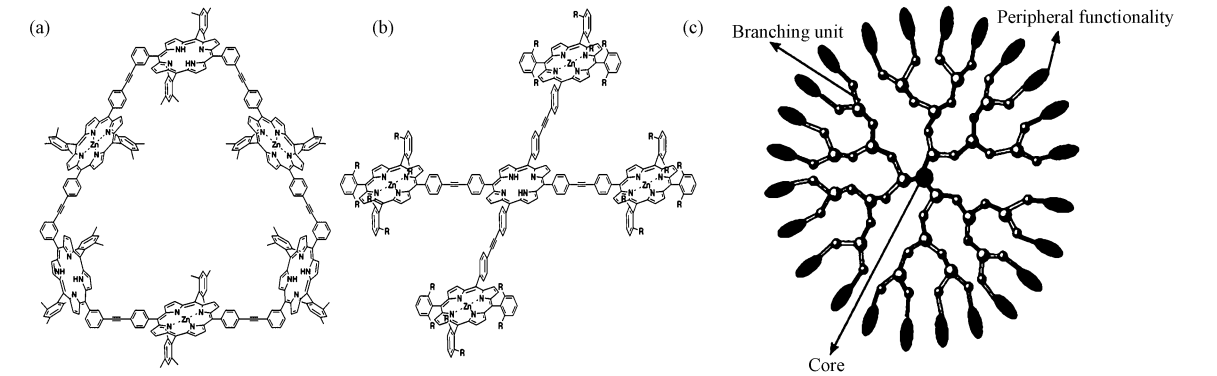


Fig. 4 Donor and acceptor self assembly: (a) ring-shaped multiporphyrin polymer (Reproduced with permission from Ref. [32]; Copyright 1999 American Chemical Society), (b) star-shaped multiporphyrin polymer (Reproduced with permission from Ref. [35]; Copyright 1993 American Chemical Society) and (c) Schematic diagram of the structure of a dendrimer

(c)所示,末端可以修饰大量的染料分子,因此树枝形聚合物被广泛用来模拟光捕获体系^[41~43].一般树枝状多卟啉阵列包括乙烯基连接的镍卟啉^[44]和乙炔基(或者酯)连接的锌卟啉^[45],能量一般由末端向中心转移,为了增加吸光能力,人们在末端设计了大量的染料分子,而随着代数的增加,能量转移效率一般是降低的,因此,通过代数的调整、枝状分子核心支化单元和外围结构的搭配,使光诱导分子内能量转移效率与光捕获能力之间找到一个最佳平衡点,是树枝状捕光体系研究的难点之一^[46,47].

2.2 基于模板材料的人工捕光系统

虽然只存在给体与受体分子时能量传递效率很高,但它们的合成比较困难,成本较高,与自然界的捕光体系相比,缺少了蛋白质这个关键的组装体,因此作为仿生捕光材料来说,缺少了自我保护和智能化等功能.而将给体、受体与一些模板材料通过化学键合或超分子作用组装成的人工捕光系统,合成较为简单,有助于形成结构与功能一体化的仿生捕光材料.我们将分3个方面来介绍这些人工捕光系统.

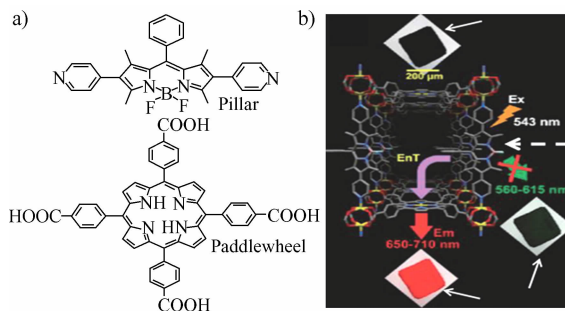


Fig. 5 (a) Molecular structures of pillar and paddlewheel used in the synthesis of BOP-MOF; (b) Confocal laser scanning microscopy (CLSM) images (solid white arrows) and the molecular structure (dashed white arrow) of BOP-MOF crystals (Reproduced with permission from Ref. [52], Copyright 2011 American Chemical Society)

黏土矿物是另一类使用较多的模板材料^[54~57],它有很多优点:如具有纳米片层结构,表面易于修饰电荷,片层间具有膨胀和脱落性,单层粒子小于200 nm时有透明性^[58~61].最近,日本Ishida等在黏土表面负载了2种卟啉分子分别作为给体和受体,卟啉分子中带正电基团之间的距离与黏土表面带负电基团之间的距离相匹配,把卟啉分子以合适均匀的间距固定在黏土模板上,有效防止了卟啉分子的聚集或分隔,而这种规则的排列使其能量转移效率达到了100%,如图6所示^[62].

2.2.1 基于有机-无机模板材料的人工捕光系统

将功能性染料分子固定在有机-无机材料骨架上,如同自然界捕光系统一样,可以使染料分子规整的排列,而且还可以增强染料分子的热力学和光学稳定性,因此人们对这类杂化材料做了大量的研究^[48].金属有机支架材料(MOFs)具有良好可设计和可裁剪性,通过拓扑结构的定向设计和有机官能团的拓展可以获得纳米尺寸的孔道和孔穴,因此MOFs可以作为一个优良的模板材料^[49~51].最近,Hupp等设计了圆柱桨轮形MOFs,如图5(a)所示,它以氟硼茈染料和锌卟啉为给体和受体分子,当以543 nm波长激发氟硼茈分子,可以检测到锌卟啉发出红光,图5(b)所示,证明了它们之间可以快速的进行能量传递.而且这个系统所包含的两个染料分子吸光范围大,所以它可以高效的吸收光能^[52].一般MOFs的溶解性较差,限制了其作为光电材料的应用范围.Uvlda等合成了一个纳米级的金属有机支架材料(NMOFs),它以胶体的形式稳定存在于溶液中,扩大了MOFs的使用范围^[53].

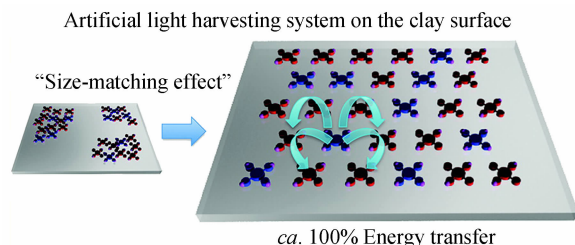


Fig. 6 Artificial light harvesting system on the clay surface (Reproduced with permission from Ref. [62]; Copyright 2011 American Chemical Society)

无机的模板材料还包括沸石^[63~65]、介孔二氧化

化硅^[66~68]、碳纳米管^[69,70]等,它们均能与染料分子形成人工捕光体系,这些模板材料可以增加系统的稳定性,使染料分子精确排列,构成一个高效的捕光系统.

2.2.2 基于生物高分子模板的人工捕光系统

染料分子与有机-无机杂化材料构成的人工捕光系统虽然可以增加系统的稳定性,但与捕光蛋白复合体相比,由于有机-无机模板材料在结构上与蛋白质的差异,使其构成的人工捕光系统与自然中的捕光蛋白相比缺少了部分功能,而生物高分子与蛋白质结构相近,因此染料分子与生物高分子构成人工捕光系统形成结构与功能一体化的仿生捕光材料,成为人们研究的热点之一.

病毒作为一类生物高分子,表面结构可控且易于修饰,因此其可以作为理想的模板材料,与染料分子构成仿生捕光系统^[71~73]. 在 2005 年,Francis 等最早将罗丹明衍生物染料分子选择性与烟草花叶病毒衣壳蛋白偶联在一起,形成了多

种类型的纳米材料^[74],但修饰的染料分子种类比较单一. 在此基础上,该小组又在烟草花叶病毒蛋白上修饰不同的染料分子,染料分子作为能量的给体和受体,通过改变 pH 值,构成了不同结构的人工捕光系统,其能量传递效率较高^[75~77]. 最近,他们又将荧光染料 Alexa Fluor 350 和 Oregon Green 488 作为给体,锌卟啉作为受体,通过化学键修饰在噬菌体 MS2 病毒衣壳蛋白上,其中给体在纳米粒子内部,锌卟啉在纳米粒子表面,能量传递由内及外,该体系作为光敏剂对甲基紫精有较好的还原能力,图 7(a) 所示,以 MS2 病毒衣壳蛋白为模板材料构成的人工捕光系统,图 7(b) 为还原甲基紫精的结果,因此它可用在光催化等领域^[78]. 在 2009 年,有人用 M13 病毒作为模板材料负载上锌卟啉构成人工捕光系统^[79],该模板材料与氧化铟和锌卟啉构成的纳米线可以将水催化裂解^[80].

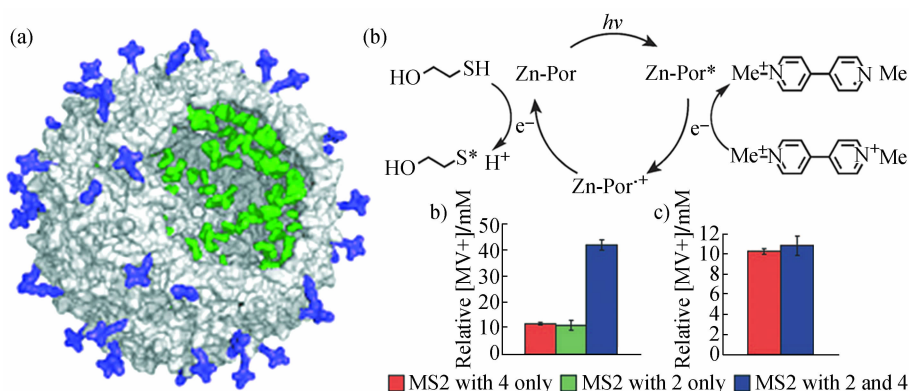


Fig. 7 (a) MS2 capsids with donor dyes inside and porphyrins outside; (b) Photoreduction of methylviologen by a sensitized porphyrin system (Reproduced with permission from Ref. [78]; Copyright 2009 Wiley-VCH)

DNA 分子是天然的纳米模块,可以精确组装成功能性的纳米材料,其结构具有可设计性和预测性,组装过程高度并行,因此其作为模板与染料分子构成的纳米材料备受关注^[81~85]. 最近,美国的 Liu 小组合成了 7 个螺旋分子构成的 DNA 束的人工捕光系统,其中含有 3 种染料分子,如图 8 所示,乙炔基苣(pyrene)作为主要的给体分子,花青染料(Cy3)作为次级给体分子在周边, Alexa Fluor 647(AF)作为受体分子在纳米结构的中间. 这种构型保证了能量快速的传递给 AF,而含有更多的染料分子可以保证充分的吸收利用太阳能^[86]. 也有人尝试将 DNA 模板材料与染料分子和蛋白质进行组装,构建一个具有自我修复能力

的人工捕光系统,虽然能进行能量的吸收和传递,但自我修复的能力并没有得到体现^[87].

多肽和蛋白质通过非共价键作用自组装可以形成稳定的聚集态结构^[88~90],因此用多肽和蛋白质与染料分子形成人工捕光体系有希望可以充分模拟自然界的捕光蛋白结构和功能,从而构成一个高效和智能的仿生捕光系统. 在 2009 年,英国的 MacPhee 小组通过在多肽链分别修饰上给体和受体分子,然后这些多肽链通过自组装形成了纤维状结构,通过荧光光谱测定,多肽自组装形成的纤维发生了能量传递,可以相对确定给体和受体分子的距离和取向,从而使能量传递快速和高效的进行^[91],而且多肽纤维聚集后成为水凝胶,受

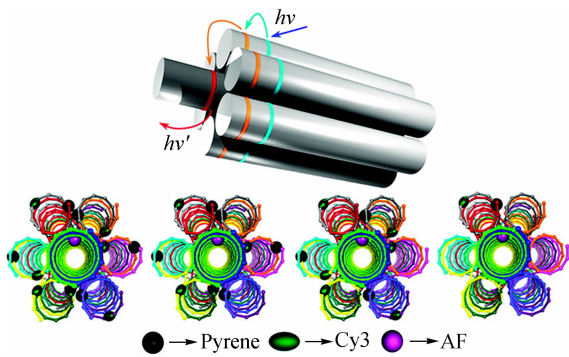


Fig. 8 Schematic display of the self-assembled 7-helix bundle (7HB) nanoscaffold (Reproduced with permission from Ref. [86]; Copyright 2011 American Chemical Society)

体分子在水凝胶内部,这种形状类似于树枝状聚合物.但这种组装在有机溶剂中进行,有机试剂会使多肽类纤维有一定的解离.于是在 2010 年,Revel 等在水溶剂中合成了多肽水凝胶捕光体系,这种透明状的水凝胶具有极高的稳定性,能进行快速的能量传递^[92].

由生物高分子与染料分子构成的人工捕光体系,能对染料分子进行比较精确的控制,相比于其他的人工捕光系统,它们合成和组装过程简单,结构更加可控,而且对环境不会造成污染,将是一种优良的仿生捕光材料.

2. 2. 3 基于纳米胶束模板的人工捕光系统

纳米胶束具有高度规则的自组装结构,因此将其作为模板材料与染料分子构成的人工捕光系统逐渐成为人们研究的热点.

将染料分子与纳米胶束通过非共价作用,进行简单的组装,逐渐引起了人们的关注^[93,94].韩国的 Yoo 做了大量的研究.他们首先合成了聚苯乙烯-聚四乙烷基吡啶 (PS-*b*-PVP) 嵌段聚合物,用

甲苯作为溶剂,使嵌段聚合物形成胶束结构.染料分子罗丹明 123 (R123) 作为给体,磺酰罗丹明 101 (S101) 作为受体分子,由于染料分子不溶于甲苯,所以通过非共价作用染料分子会进入胶束核中,如图 9 所示.通过改变染料分子的加入顺序,可以制备出具有发光区域的胶束,然后将胶束涂抹到硅片上,硅片膜上发出不同颜色的光^[95].在此基础上,他们又加入香豆素 343 (C343) 作为给体分子,制备了具有更大吸光范围的捕光体系^[96].最近,他们又将量子点作为给体分子,染料分子 S101 作为受体,包覆在不同聚合度的嵌段聚合物 PS-*b*-PVP 中,制备了具有不同纳米尺度的捕光材料^[97].

通过共价键和非共价键将染料分子与纳米胶束相连接,既增加了系统的稳定性,又使合成的成本较低,这种染料分子通过多种作用与作为模板的纳米胶束构成的人工捕光系统将是未来的发展方向之一.最近 Yang 小组合成了一种新型胶束结构的捕光材料.他们首先由小分子的表面活性剂制备出胶束,然后将给体分子 DPA 染料通过共价作用修饰到胶束粒子表面,由于胶束粒子表面带正电,带负电的 EY 染料分子作为受体可以通过静电作用吸附到胶束表面上,制备过程如图 10 所示,通过荧光光谱等测试表明这种胶束形式的捕光材料具有较高的能量传递效率^[98].

生物高分子提纯制备过程相对繁琐,纳米胶束合成相对简单,而且除了球形结构外,胶束还可以形成一些特殊的结构,从而构成的材料会对人工捕光系统的某些功能起到增强的作用.

3 总结和展望

受自然界捕光蛋白的启发,人们已经合成了

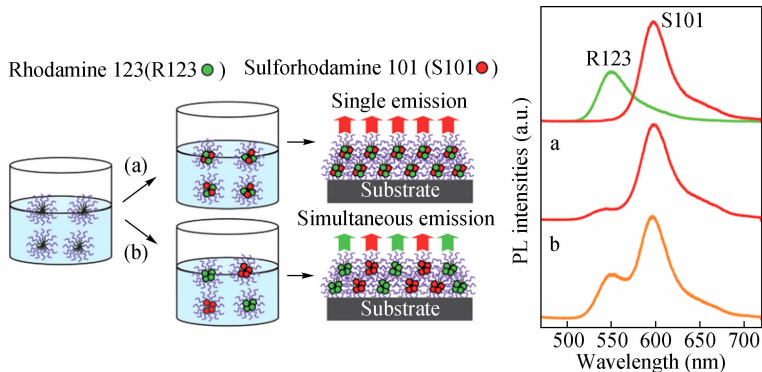


Fig. 9 Schematic illustration of the controlled light emission from spin-coated films of nanoencapsulated fluorophores in diblock copolymer micelles: (a) single emission by concurrent encapsulation and (b) simultaneous emission by independent encapsulation (Reproduced with permission from Ref. [95]; Copyright 2007 Wiley-VCH)

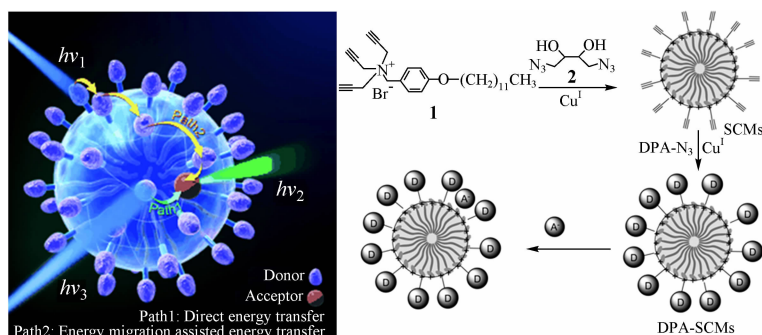


Fig. 10 Preparation of DPA-functionalized SCMs and the construction of a light-harvesting system by introducing EY through electrostatic interaction (Reproduced with permission from Ref. [98]; Copyright 2012 Wiley-VCH)

多种类型的仿生捕光材料,我们从其构成的不同的综述了当前的人工捕光系统,分析了存在的一些问题.

(1)染料分子自身构成的人工捕光系统虽然具有较高的能量传递效率,但成本较高,溶解性较差.

(2)无机模板材料虽然可以使染料分子密集规整的排列,但其结构可控性较差,一般缺乏自我调节和保护的功能.

(3)用生物高分子作为模板与染料分子构成的捕光系统在结构上与捕光蛋白类似,有希望充分模拟捕光蛋白,成为结构与功能统一的仿生材料,但某些生物高分子的提取过程相对复杂,自我调节和保护等功能有待进一步的研究.

光合作用中高效的捕光蛋白复合体是由蛋白质和染料分子(主要是叶绿素和类胡萝卜素)组装而成的,其中协同组装发挥了重要作用,如图 11(a)所示,叶绿素与蛋白质主要通过配位作用相结合,类胡萝卜素通过非共价作用与蛋白质相结合,通过这种简单的组装使其构成了一个功能性的复合体^[99]. 我们受到其组装结构的启发,设想将嵌段聚合物与染料分子通过协同组装使其构成人工捕光体系. 如图 11(b)所示,与捕光蛋白结构相类似,多种染料分子与嵌段聚合物同样通过非共价作用相结合,嵌段聚合物的作用类似于蛋白质,固定染料分子,决定了捕光材料的吸光范围和能量传递方式,而且通过负载类似于类胡萝卜素的染料分子,最终得到的捕光体系可能会具有捕光蛋白自我调节和保护的功能,从而通过简单的组装备制出结构和功能统一的仿生捕光材料.

由于嵌段聚合物还可以形成丰富的自组装形态^[100],因此构成的捕光材料可能会具有一些特殊的优越性能,从而帮助我们开发出新型的功能材料.

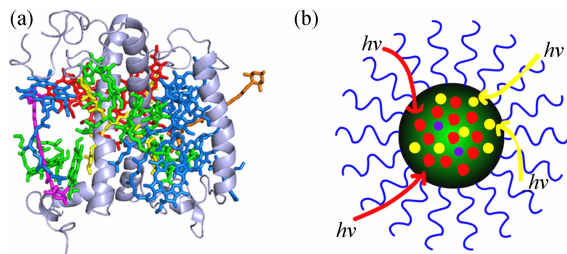


Fig. 11 (a) Membrane view of the pigment-protein complex from LHCII (Reproduced with permission from Ref. [99]; Copyright 2011 Elsevier); (b) Schematic displays of the artificial light-harvesting system by Synergetic Assembled in copolymer micelle

充分了解捕光蛋白的结构,认识各个组分在捕光蛋白中的作用,有助于我们开发更多的人工捕光系统,形成结构与功能一体化的仿生捕光材料. 最近有人合成了一种功能性的卟啉大分子,它可以通过改变 pH 值来控制激发态的寿命,这种功能类似于光合作用中的非光化学淬灭^[101],体现了自我保护的功能. 而如果将大量多功能染料分子与不同的模板材料进行化学键合和组装,有希望建立低成本、长寿命、高稳定性、强自我修复能力、智能化和自我调节的仿生捕光材料将是仿生捕光材料未来发展的方向. 而使仿生捕光材料拓展到光反应的中心的电荷分离体系,实现人工光合成,将广泛的应用在太阳能电池、发光材料、传感系统和光催化等领域中.

REFERENCES

- 1 JiangLei(江雷),Feng Lin(冯琳). Bioinspired Intelligent Nanostructured Interfacial Materials(仿生智能纳米界面材料). 1sted(第一版). Beijing(北京):Chemistry Industry Press(化学工业出版社),2007.2~40
- 2 Aksay I A,Trau M,Manne S,Honma I,Yao N,Zhou L,Fenter P,EisenbergerP M,Gruner S M. Science,1996,273:892~898
- 3 Sanchez C,Arribart H,Guille M M G. Nature Mater,2005,4:277~288
- 4 Moutos F T,Freed L E,Guilak F. Nature Mater,2007,6:162~167
- 5 Zhang Youzhuang(张佑专),Li Zhirong(李志荣),Zheng Yongmei(郑咏梅),Wang Jingxia(王京霞),Song Yanlin(宋延林),Jiang Lei(江雷). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2010,(11):1253~1261
- 6 Li D,Xia Y N. Nano Lett,2004,4:933~938
- 7 Xia F,Guo W,Mao Y D,Xue J M,Hou X,Liu H J,Liu D S,Song Y L,Hang J,Qi O Y,Wang Y G,Jiang L. J Am Chem Soc,2008,130:8345~8350
- 8 Lewis R V. Chem Rev,2006,106:3762~3774
- 9 Gao X F,Jiang L. Nature,2004,432:36
- 10 Liu kesong(刘克松),Jiang Lei(江雷). Chinese Science Bulletin(科学通报). 2009,54:2667~2681
- 11 Xiong J,Bauer C E. Annu Rev Plant Biol,2002,53:503~521
- 12 Allen J F,Forsberg J. Trends Plant Sci,2001,6:317~326
- 13 Li Xiaohui(李晓慧),Fan Tongxiang(范同祥). Progress in Chemistry(化学进展),2011,23(9):1841~1853
- 14 Scholes G D,Fleming G R,Olaya-Castro A,Grondelle R V. Nature Chemistry,2011,3:763~774
- 15 Stnadufss J,Scheltinga A C T,Lmabogrhini M. EMBO J,2005,24:919~927
- 16 McDermott G,Prince S,Freer A,Hawthornthwaite L A,Papiz M,Cogdell R,Isaacs N. Nature,1995,374:517~521
- 17 Liu Z F,Yan H C,Wang K B,Kuang T Y,Zhang J P,Gui L L,An X M,Chang W R. Nature,2004,428:287~292
- 18 Zuber H. Photochem Photobiol,1985,42:821~825
- 19 Zuber H. Trends Biochemn Sci,1986,11:414~419
- 20 Zuber H,Cogdell R L. Structure and organization of purple bacterial antenna complexes. In:Blankenship R E,Madigan M T,Bauer C E,eds. Dordrecht;Kluwer Academic Publisher,1995. 315~348
- 21 Shimada H,Ishida K,Machiya Y,Takamiya K. Plant Cell Physiol,2007,48:1504~1508
- 22 Ouchane S,Picaud M,Therizoles P,Reiss-Husson F,Astier C. J Biol Chem,2007,282:7690~7699
- 23 Geyer T. Biophys J,2007,93:4374~4381
- 24 Fleming G R,Cohen G S S,Amarnath K,Zaks J. Faraday Discussions,2012,155:27~41
- 25 Ruban A V,Johnson M P,Duffy C D P. Energy Environ Sci,2011,4:1643~1650
- 26 Braun P,Goldberg E,Negron C,von Jan M,Xu F,Nanda V,Koder R L,Noy D. Proteins,2011,79:463~476
- 27 Fassiolli F,Olaya-Castro A,Scheuring S,Sturgis J N,Johnson N F. Biophys J,2009,97:2464~2473
- 28 Drain C M,Russell K C,Lehn J M. Chem Commun,1996,16:337~338
- 29 Biemans H A M,Rowan A E,Verhoeven A,Latterini L,Foekema J,Schenning A P H J,Meijer E W,Schryver F C,Nolte R M. J Am Chem Soc,1998,120:11054~11060
- 30 Chichak K,Brand N R. Chem Commun,2000,13:1211~1212
- 31 Takahashi R,Kobuke Y. J Am Chem Soc,2003,125:2372~2373
- 32 Li J,Ambroise A,Yang S I,Diers J R,Seth J,Wack C R,Bocian D F,Holten D,Lindsey J S. J Am Chem Soc,1999,121:8927~8940
- 33 Mongin O,Schuwey A,Vallot M A,Gossauer A. Tetrahedron Lett,1999,40:8347~8350
- 34 Patten G V,Shreve A P,Lindsey J S,Donohoe R J. J Phys Chem B,1998,102:4209~4216
- 35 Prathapan S,Johnson T E,Lindsey J S. J Am Chem Soc,1993,115:7519~7520
- 36 Seth J,Palaniappan V,Johnson T E,Prathapan S,Lindsey J S,Bocian D F. J Am Chem Soc,1994,116:10578~10592
- 37 Anderson S,Anderson H L,Sanders J K M. Angew Chem Int Ed,1992,104:921~924
- 38 Slone R V,Hupp J T. Inorg Chem,1997,36:5422~5423
- 39 Alessio E,Macchi M,Heath S,Marzilli L G. Chem Commun,1996,12:1411~1422
- 40 Haycock R A,Yartsev A,Michelsen U,Hunter C V. Angew Chem Int Ed,2000,112:3762~3765
- 41 Balzani V,Campagna S,Denti G,Juris A,Serroni S,Venturi M. Acc Chem Res,1998,31:26~34
- 42 Li Yi(李嫻),Zhang Xiaohui(张小辉),Zeng Yi(曾毅),Chen Jinping(陈金平),Li Yingying(李迎迎). Imaging Science and Photochemistry(影像科学与光化学),2011,29(4):246~269
- 43 Yi Z,Li Y Y,Chen J P,Yang G,Li Y. Chem Asian J,2010,5:992~1005
- 44 Officer D L,Burrell A K,Reid D C W. Chem Commun,1996,14:1657~1658

- 45 Mak C C, Bamos N, Sanders J K M. *Angew Chem Int Ed*, 1998, 110: 3169 ~ 3172
- 46 Yang Xinguo(杨新国), Zhang Deng(张登), Tang Ruiren(唐瑞仁). *Progress In Chemistry(化学进展)*, 2009, 21(12): 2595 ~ 2604
- 47 Swallen S F, Kopelman R, Moore J S, Devadoss C. *J Mol Struct*, 1999, 486: 585 ~ 597
- 48 Rao K V, Datta K K R, Eswaramoorthy M, George S. *J Chem Eur J*, 2012, 18: 2184 ~ 2194
- 49 Cui Y, Yue Y, Qian G, Chen B. *Chem Rev*, 2012, 112(2): 1126 ~ 1162
- 50 Kent C A, Mehl B P, Ma L, Papanikolas J M, Meyer T J, Lin W. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 12767 ~ 12769
- 51 Zhang X, Chen Z K, Loh K P. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 7210 ~ 7211
- 52 Lee C Y, Farha O K, Hong B J, Sarjeant A A, Nguyen S T, Hupp J T. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 15858 ~ 15861
- 53 Zhang X, Ballem M A, Hu Z J, Bergman P, Uvdal K. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 123: 5841 ~ 5847
- 54 Thomas J K. *Acc Chem Res*, 1988, 21: 275 ~ 280
- 55 Thomas J K. *Chem Rev*, 1993, 93: 301 ~ 320
- 56 Shinsuke T, Mihaaru E, Donald A T, Haruo I. *Langmuir*, 2006, 22: 1406 ~ 1408
- 57 Egawa T, Watanabe H, Fujimura T, Ishida Y, Yamato M, Masui D, Shimada T, Tachibana H, Inoue H, Takagi S. *Langmuir*, 2011, 27: 10722 ~ 10729
- 58 Ogawa M, Kuroda K. *Chem Rev*, 1995, 95: 399 ~ 438
- 59 Takagi K, Shichi T J. *Photochem Photobiol C*, 2000, 1: 113 ~ 130
- 60 Takagi S, Eguchi M, Tryk D A, Inoue H. *Photochem Photobiol C*, 2006, 7: 104 ~ 126
- 61 Chuan Xiuyun(传秀云), Liu Xinchu(卢先初), Gong Ping(龚平). *Earth Science Frontiers(地学前缘)*, 2005, 12(1): 188 ~ 195
- 62 Ishida Y, Shimada T, Masui D, Tachibana H, Inoue H, Takagi S. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 14280 ~ 14286
- 63 Calzaferri G, Huber S, Maas H, Minkowski C. *Angew Chem Int Ed*, 2003, 42: 3732 ~ 3758
- 64 Gion C, Katsiaryna L. *Photochem Photobiol Sci*, 2008, 7: 879 ~ 910
- 65 Gion C, Rachel M R, Bruhwiler D, Pansu R, Dolamic I, Dienel T, Adler P, Li H R, Kunzmann A. *ChemPhysChem*, 2011, 12: 580 ~ 594
- 66 Nguyen T, Wu J, Doan V, Schwartz B J, Tolbert S H. *Science*, 2000, 288: 652 ~ 656
- 67 Inagaki S, Guan S, Ohsuna S, Terasaki O. *Nature*, 2002, 416: 304 ~ 307
- 68 Mizoshita N, Taniab T, Inagaki S. *Chem Soc Rev*, 2011, 40: 789 ~ 800
- 69 Li Z R, Kunets V P, Viney S, Yang X, Enkeleda D, Gregory J S, Alexandru R B, Alexandru S B. *ACS Nano*, 2009, 3: 1407 ~ 1414
- 70 Kameta N, Ishikawa K, Masuda M, Asakawa M, Shimizu T. *Chem Mater*, 2012, 24: 209 ~ 214
- 71 Endo M, Wang H X, Fujitsuka M, Majima T. *Chem Eur J*, 2006, 12: 3735 ~ 3740
- 72 Endo M, Fujitsuka M, Majima T. *Chem Eur J*, 2007, 13: 8660 ~ 8666
- 73 Soto S M, Ratna B R. *Current Opinion in Biotechnology*, 2010, 21: 426 ~ 438
- 74 Schlick T L, Ding Z B, Kovacs E W, Francis M B. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 3718 ~ 3723
- 75 Miller R A, Presley A D, Francis M B. *J Am Chem Soc*, 2007, 129: 3104 ~ 3109
- 76 Ma Y Z, Miller R A, Fleming G R, Francis M B. *J Phys Chem B*, 2008, 112: 6887 ~ 6892
- 77 Miller R A, Stephanopoulos N, McFarland J M, Rosko S A, Geissler P L, Francis M B. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 6068 ~ 6074
- 78 Stephanopoulos N, Carrico Z M, Francis M B. *Angew Chem Int Ed*, 2009, 48: 9498 ~ 9502
- 79 Nam Y S, Shin T, Park H, Magyar A P, Choi K, Fantner G, Nelson K A, Belcher A M. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 1462 ~ 1463
- 80 Nam Y S, Magyar A P, Lee D, Kim J W, Yun D S, Park H, Weitz D A, Belcher A M. *Nature Nanotechnology*, 2010, 5: 340 ~ 344
- 81 Schwartz E, Gac S L, Cornelissen J J L M, Nolte R J M, Rowan A E. *Chem Soc Rev*, 2010, 39: 1576 ~ 1599
- 82 Simmel F C. *Current Opinion in Biotechnology*, 2012, 23: 1 ~ 6
- 83 Stein I H, Steinhauer C, Tinnefeld P. *J Am Chem Soc*, 2011, 133(12): 4193 ~ 4195.
- 84 Teo N Y, Kool E T. *Chem Rev*, 2012, 112(7): 4221 ~ 4245
- 85 Garo F, Haner R. *Angew Chem Int Ed*, 2012, 51: 916 ~ 919
- 86 Dutta P K, Varghese R, Nangreave J, Lin S, Yan H, Liu Y. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 11985 ~ 11993
- 87 Kumar C V, Duff M R. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 16024 ~ 16026
- 88 Yang Yujin(杨玉金), Hu Yu(胡昱), Zhong Kai(钟凯), Zhu Jin(朱瑾), Deng Jingen(邓金根). *Chinese Journal of Synthetic Chemistry(合成化学)*, 2006, 14(5): 425 ~ 431
- 89 Dobson C M. *Protein Pept Lett*, 2006, 13: 219 ~ 227
- 90 Chiti F, Dobson C M. *Annu Rev Biochem*, 2006, 75: 333 ~ 366
- 91 Channon K J, Devlin G L, MacPhee C E. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 12520 ~ 12521
- 92 Chen L, Revel S, Morris K, Adams D J. *Chem Commun*, 2010, 46: 4267 ~ 4269
- 93 Lodge T P, Rasdal A, Li Z B, Hillmyer M A. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 17608 ~ 17609
- 94 Groß M, Maskos M. *Polymer*, 2005, 46: 3329 ~ 3336

- 95 Yoo S I, An S J, Choi G H, Kim K S, Yi G C, Zin W C, Jung J C, Sohn B H. *Adv Mater*, 2007, 19: 1594 ~ 1596
- 96 Yoo S I, Lee J H, Sohn B H, Eom I, Joo T, An S J, Yi G C. *Adv Funct Mater*, 2008, 18: 2984 ~ 2989
- 97 Bae S H, Yoo S I, Bae W K, Lee S, Lee J K, Sohn B H. *Chem Mater*, 2008, 20: 4185 ~ 4187
- 98 Peng H Q, Chen Y Z, Zhao Y, Yang Q Z, Wu L Z, Tung C H, Zhang L P, Tong Q X. *Angew Chem Int Ed*, 2012, 51: 1 ~ 6
- 99 Croce R, Ameronger H V. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 2011, 104: 142 ~ 153
- 100 Jiang Ming(江明). Eisenberg Adi. Liu Guojun(刘国军). Zhang Xi(张希). *Macromolecular Self-Assembly(大分子自组装)*. 1st ed(第一版). Beijing(北京): Science Press(科学出版社), 2006. 1 ~ 29
- 101 Terazono Y, Kodis G, Bhushan K, Zaks J, Madden C, Moore A, Moore T, Fleming G R, Gust D. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 2916 ~ 2922

RECENT PROGRESS IN BIOMIMETIC LIGHT-HARVESTING MATERIALS

Zhi-hua Chai, Ru-jiang Ma, Zhen-kun Zhang, Lin-qi Shi

(Key Laboratory of Functional Polymer Materials of Ministry of Education, Institute of Polymer Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071)

Abstract Photosynthesis is one of the most important chemical reactions in nature. In higher plants, these photosystems are integrated in to the thylakoid membrane of the chloroplast. Light harvesting in photosynthetic organisms is largely an efficient process. It is assembled together by the antenna pigments and proteins, and synergetic assembly plays an important role in the process. In order to design an efficient photosynthetic device it is very important to realize the structure of the light harvesting and the role of pigment and proteins. This article reviewed the latest developments of artificial light harvesting systems after a brief introduction to natural light harvesting protein. Hybrid scaffolds assembled together with various organic chromophores were discussed in detail. However, it still remained a challenge to organize the extremely efficient, robust, autonomic and yet flexible artificial light harvesting systems. Finally, some possible approaches which might be helpful to improve the biomimetic light harvesting materials overall quality were proposed, and the prospective on the future development was tentatively discussed.

Keywords Biomimetic materials, Light harvesting protein, Artificial light harvesting