

具有星形拓扑结构的捕光分子*

张雪梅 林一品 邓超凌 君**

(教育部高分子合成与功能构造重点实验室 浙江大学高分子科学与工程学系 杭州 310027)

摘 要 合成了单体甲基丙烯酸-2-(9,9-二乙基)苄甲酯(FMMA)作为捕光天线分子,通过原子转移自由基聚合方法(ATRP)合成了以 β -环糊精(β -CD)为核的21臂星形发光聚合物 β -CD-*g*-(PFMMA-*b*-PDMAEMA)₂₁作为捕光聚合物.通过氢核磁共振谱、基质辅助激光解析电离飞行时间质谱和凝胶渗透色谱对其结构进行了表征.将其与能量受体分子蒽包合,通过紫外-荧光测试检测到了两者的能量传递现象,成功证明了基于主客体包合作用的星形拓扑分子捕捉和传递能量的过程,在光敏器件、太阳能电池和有机发光二极管等领域内具有潜在的应用价值.

关键词 β -环糊精, 捕光分子, 能量传递, 拓扑结构

太阳为地球上的生物提供了源源不断的能量,保证了人类的繁衍生息.在自然界中,光合生物中环状天线分子构成了“能量瀑布”吸收太阳能,再将能量传递至环中心的活性反应位点转变为化学能,以供后续暗反应使用^[1].近年来,许多研究人员从不同拓扑结构入手设计仿生捕光分子.捕光系统一般由捕光天线分子、能量传递受体和中间的间隔臂组成,天线分子吸收太阳能后被激发,将能量高效定向传递给受体分子,从而实现光能捕捉.若将仿生捕光分子与人造反应中心相连接,构成稳定的人工光合中心,则能更加有效地利用太阳能^[2-4].现阶段结构最简单的人工捕光系统是线性结构^[5],但这样的捕光分子中天线分子数目有限,限制了捕光效率.环状^[6]、树枝状^[7]、星形^[8]及棒状^[3]捕光分子的捕光能力强,得到了广泛关注.

Förster 共振能量传递的条件是能量给体的荧光发射光谱与中心能量受体分子的吸收光谱有效重叠,并且分子间距离足够近,能量传递效率与能量给体到受体分子间距的6次方成反比^[9-13].聚苄及其衍生物具有化学及热稳定性好、固态量子效率高等优点,被认为是最有研究前景的蓝光材料之一^[14-19].本课题组最近合成了一种新型苄类发光单体甲基丙烯酸-2-(9,9-二乙基)苄甲酯

(FMMA)^[20],摩尔吸光系数高达 $1.9 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$,合成方法简单,聚合物活性高且与甲基丙烯酸酯类聚合物相容性好,可作为捕光天线分子^[3].本文将该单体应用到主客体捕光分子中,合成了以 β -环糊精(β -CD)为核,21臂连接疏水性天线分子FMMA与水溶性甲基丙烯酸二甲氨基乙酯(DMAEMA)的两亲性嵌段共聚物 β -CD-*g*-(PFMMA-*b*-PDMAEMA)₂₁星形捕光系统,该聚合物结构明确,为光捕捉提供了稳定、均匀的化学环境.然后将能量受体分子蒽包合到捕光系统的 β -CD核中心,通过紫外-荧光测试表明天线分子FMMA将捕集的光能传递给了受体分子蒽.基于主客体化学的捕光分子具有灵活组装的特点,也能对外界环境变化具有响应性.而且天线分子和能量受体分子可以分别设计合成,更显优势.

1 实验部分

1.1 实验药品

β -环糊精,国药集团试剂有限公司,98.0%;甲基丙烯酸-2-(9,9-二乙基)苄甲酯(FMMA)和七[2,3,6-三-*O*-(2-溴代异丁酰基)]- β -环糊精(β -CD-Br₂₁)参照文献[20,21]合成;溴化亚铜(CuBr),阿拉丁试剂,用冰醋酸搅拌过夜之后,先后用乙醇和乙醚洗过之后干燥;1,1,4,7,10,10-

* 2013-12-10 收稿,2014-01-07 修稿;国家自然科学基金(基金号 21374093)资助项目.

** 通讯联系人,E-mail:lingjun@zju.edu.cn

doi:10.11777/j.issn1000-3304.2014.13445

六甲基三乙烯四胺 (HMTETA) 和葱购自 Aldrich 公司; 甲基丙烯酸二甲氨基乙酯 (DMAEMA), 阿拉丁试剂, 经过中性氧化铝除去阻聚剂; 四氢呋喃 (THF), AR 试剂, 国药集团化学试剂有限公司, 常压精馏。

1.2 测试方法

核磁共振氢谱 ($^1\text{H-NMR}$) 在 Bruker Avance DMX500 测试, 溶剂为氘代氯仿, 以四甲基硅 (TMS) 为内标; 基质辅助激光解析电离飞行时间质谱 (MALDI-ToF-MS) 采用仪器 Bruker Daltonics Reflex III, N_2 激光 (337 nm), 加速电压为 20 kV, 把样品点在板上, 溶剂自然挥发后测试。凝胶渗透色谱 (GPC) 为 Waters-150C 型, 以含有 0.05 mol/L 溴化锂的 N,N -二甲基甲酰胺 (DMF) 为流动相; 紫外可见吸收光谱的测试仪器为日本岛津公司 UV-2450; 荧光测试仪器为 Shimadzu RF-5301 PC。

1.3 大分子引发剂 $\beta\text{-CD-Br}_{21}$ 的合成

$\beta\text{-CD}$ (10.7 g, 0.009 mol) 在 80 $^\circ\text{C}$ 下抽真空干燥后, 加入 60 mL 吡啶和 120 mL 氯仿, 少量 4-二甲氨基吡啶 (DMAP) 作为催化剂, 2-溴异丁酰溴 (92 g, 0.4 mol) 在 4 h 内滴加完毕, 室温下反应 1 天, 然后回流 3 h。反应完毕后, 过滤除去溴化吡啶, 再依次用 1.0 mol/L 的 HCl 和 NaHCO_3 洗涤, 有机相用无水硫酸钠干燥, 旋蒸浓缩, 硅胶柱层析分离提纯, 最后在热的正己烷中重结晶得到白色产物 $\beta\text{-CD-Br}_{21}$ 12.2 g, 收率 11.2%。

1.4 $\beta\text{-CD-g-PFMA}_{21}$ 的合成

将单体 FMMA (426.1 mg, 1.3 mmol)、催化剂 CuBr (5.3 mg, 3.7×10^{-2} mmol) 和大分子引发剂 $\beta\text{-CD-Br}_{21}$ (30 mg, 7.1×10^{-3} mmol) 溶解分散在 4 mL 苯甲醚中, 通 N_2 20 min。向另一瓶中加入 2 mL 苯甲醚, 通 N_2 20 min 后加入配体 HMTETA (10 μL , 3.7×10^{-2} mmol), 继续鼓 N_2 15 min。然后在 N_2 保护下混合, 40 $^\circ\text{C}$ 下开始聚合反应, 2.5 h 后终止。过硅胶柱除掉铜离子, 正己烷沉淀, 真空干燥得到浅黄色固体 $\beta\text{-CD-g-PFMA}_{21}$ 165.5 mg, 单体转化率 32%。

1.5 $\beta\text{-CD-g-(PFMA-}b\text{-PDMAEMA)}_{21}$ 的合成

将单体 DMAEMA (2.2 mL, 13.0 mmol)、催化剂 CuBr (31.1 mg, 0.22 mmol) 和大分子引发剂 $\beta\text{-CD-g-PFMA}_{21}$ (35.0 mg, 1.0×10^{-3} mmol) 溶解于 10 mL 苯甲醚, 通 N_2 20 min。向另一瓶中加入 10 mL 苯甲醚, 通 N_2 20 min 后加入配体 HMTETA (59 μL , 0.22 mmol), N_2 保护下混合, 60 $^\circ\text{C}$ 下反

应 6 h, 结束反应后产物过硅胶柱除掉铜离子, 正己烷沉淀, 真空干燥得到浅黄色聚合物 $\beta\text{-CD-g-(PFMA-}b\text{-PDMAEMA)}_{21}$ 245.5 mg, 单体转化率 10.3%。

1.6 共聚物对能量受体分子葱的包合

分别用 THF 体积含量为 1%、2%、4%、8%、12%、20%、40%、60% 和 80% 的水溶液以及纯 THF 配制 $\beta\text{-CD-g-(PFMA-}b\text{-PDMAEMA)}_{21}$ 和葱的混合溶液, FMMA 单元浓度为 1.0×10^{-5} mol/L, 葱的浓度为 1.1×10^{-7} mol/L。各溶液分别进行 UV-Vis 和荧光光谱测试。

2 结果与讨论

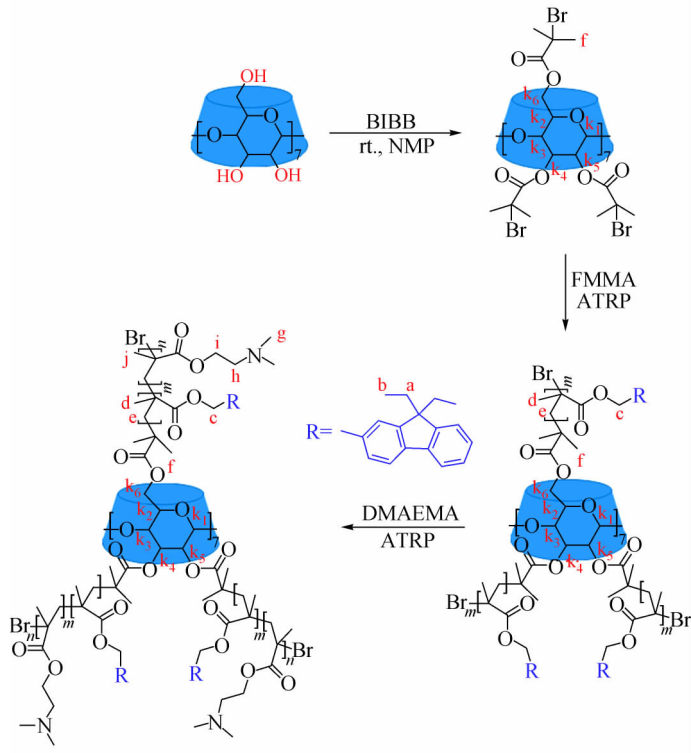
2.1 星形共聚物合成与表征

通过示意图 1 的合成路线, 首先合成了大分子引发剂 $\beta\text{-CD-Br}_{21}$, 用 $^1\text{H-NMR}$ (图 1(A)) 和 MALDI-ToF-MS 表征其结构。 $\beta\text{-CD-Br}_{21}$ 各峰都可以得到很好的归属, H^f 和 $\text{H}^{k1, k2, k3, k4, k5, k6}$ 积分结果分别为 126 和 49, 说明 $\beta\text{-CD}$ 的 21 个羟基全部接上溴, 与文献[21]相符。MALDI-ToF-MS 测得的分子量为 4264, 进一步证明了该取代反应完全。

采用 ATRP 方法合成了 $\beta\text{-CD-g-PFMA}_{21}$ 和星形发光嵌段聚合物 $\beta\text{-CD-g-(PFMA-}b\text{-PDMAEMA)}_{21}$, 聚合条件列于表 1。所得的聚合物用 $^1\text{H-NMR}$ (图 1) 和 GPC (图 2) 来表征。图 1(B) 氢谱图中 $\delta = 4.59 \sim 5.17$ 是 PFMA 酯基的亚甲基上的 H^e , 而 $\beta\text{-CD}$ 的 $\text{H}^{k1, k2, k3, k4, k5, k6}$ 信号较弱, $\delta = 1.87$ 对应 H^a 、 H^e 和 H^f , $\delta = 0.48 \sim 1.28$ 为 H^d 。结合单体转化率和核磁积分结果, 每条臂上的 FMMA 平均为 4.4 个。

从图 1(C) 氢谱图可以看到由于接上的 PDMAEMA 链节较长, 导致 $\beta\text{-CD}$ 和 FMMA 的峰信号都很弱, $\delta = 0.14$ 仍可以看到 PFMA 链段上的 9-位乙基的 H^b 信号。除此之外, $\delta = 3.98$ 和 $\delta = 2.49$ 是 PDMAEMA 上侧链上的亚甲基的 H^i 和 H^h , $\delta = 2.21$ 对应 H^g , $\delta = 1.63 \sim 1.99$ 对应 H^a 和 H^e , $\delta = 0.65 \sim 1.26$ 为 H^d , 其余是苯环上的氢, 各峰都可以得到很好的归属, 证明成功合成了嵌段共聚物 $\beta\text{-CD-g-PFMA}_{21}$ 和 $\beta\text{-CD-g-(PFMA-}b\text{-PDMAEMA)}_{21}$ 。

从表 1 和图 2 GPC 流出曲线图可以看出, $\beta\text{-CD-g-FMMA}_{21}$ 和 $\beta\text{-CD-g-(PFMA-}b\text{-PDMAEMA)}_{21}$ 的分子量都比理论值小, 这是由于环糊精的星形拓扑结构导致聚合物在 GPC 测试时流体积偏



Scheme 1 Synthesis routes of β -CD-*g*-(PFMMA-*b*-PDMAEMA)₂₁

Table 1 Polymerization of β -CD-*g*-PFMMA₂₁ and β -CD-*g*-(PFMMA-*b*-PDMAEMA)₂₁ in anisole

Sample	<i>T</i> (°C)	<i>t</i> (h)	[Br] ^a / [CuBr]	Conv (%)	<i>M</i> _{n, theo} ^b × 10 ⁻³	<i>M</i> _{n, GPC} ^c × 10 ⁻³	PDI ^c
β -CD- <i>g</i> -PFMMA ₂₁	40	2.5	1:0.25	44	33.9	4.9	1.12
β -CD- <i>g</i> -(PFMMA- <i>b</i> -PDMAEMA) ₂₁	60	5.4	1:10	32	737.0	383.9	2.14

^a Br: the total amount of Br atoms in β -CD-Br₂₁; ^b Calculated according to $M_n(\beta\text{-CD-}g\text{-PFMMA}_{21}) = [\text{FMMA}]_0 / [\beta\text{-CD-Br}_{21}]_0 \times 320.42 \times \text{Conv} + 4264$, $M_n[\beta\text{-CD-}g\text{-(PFMMA-}b\text{-PDMAEMA)}_{21}] = [\text{DMAEMA}]_0 / [\beta\text{-CD-}g\text{-PFMMA}_{21}]_0 \times 157.21 \times \text{Conv} + M_n(\beta\text{-CD-}g\text{-PFMMA}_{21})$; ^c Measured by GPC against polystyrene standards

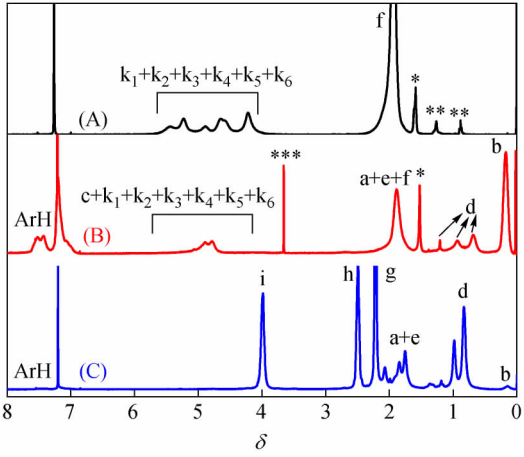


Fig. 1 ¹H-NMR spectra of β -CD-Br₂₁ (A), β -CD-*g*-PFMMA₂₁ (B) and β -CD-*g*-(PFMMA-*b*-PDMAEMA)₂₁ (C) in CDCl₃ (*: H₂O, **: *n*-hexane, ***: anisole)

大, 因此测得的分子量明显偏小. β -CD-*g*-(PFMMA-*b*-PDMAEMA)₂₁ 的 GPC 曲线高分子量部分出现肩峰, 可能是因为聚合过程中星形大分子之间发生交联的缘故^[22, 23]. 在 β -CD-*g*-FMMA₂₁ 星形分子外层聚合上 PDMAEMA 嵌段的目的是使该聚合物能够在水中溶解, 因此, PDMAEMA 的长度和分子量分布并不影响后续的主客体包合和光能捕捉过程.

2.2 聚合物包合能量受体分子蒽的荧光特性

疏水分子蒽 (anthracene) 用密度泛函方法 (B3LYP/6-31G*) 计算得蒽分子短轴直径为 0.5 nm, 与 β -CD 的疏水空腔内径 0.78 nm 匹配被包合, 而且它的紫外吸收与 FMMA 荧光发射相匹配, 是合适的中心能量受体分子^[3]. 因此, 蒽可以作为 β -CD-*g*-(PFMMA-*b*-PDMAEMA)₂₁ 捕光系统的能量受体分子. 聚合物和蒽 THF 溶液的紫外

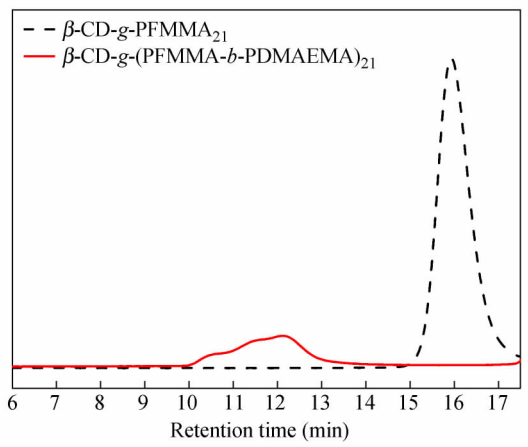


Fig. 2 GPC traces of β -CD-g-PFMA₂₁ and β -CD-g-(PFMA-*b*-PDMAEMA)₂₁

吸收和荧光发射光谱如图 3 所示. 聚合物中 FMMA 单元在 306 nm 处有较强吸收, 在 316 至 380 nm 之间有较强的荧光发射. 蒽的 4 个最大吸收峰位于 325、341、358 和 377 nm, 它在 306 nm 处的紫外吸收远远小于聚合物, 基本可以忽略. 特别是图中可以看到 FMMA 的荧光发射峰值对应波长为 322 nm, 与蒽的第一个吸收峰重合很好, 表明两者满足能量传递的首要条件.

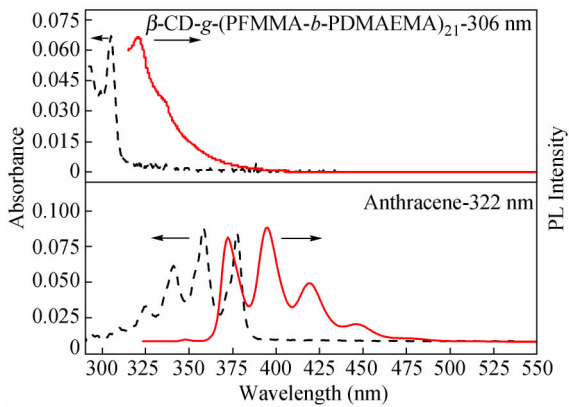


Fig. 3 UV-Vis and photoluminescence spectra of β -CD-g-(PFMA-*b*-PDMAEMA)₂₁ (excitation wavelength 306 nm) and anthracene (excitation wavelength 322 nm) in THF

在相同浓度 ($[\beta\text{-CD}] = 1.0 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$, $[\text{FMMA}] = 1.1 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$, $[\text{蒽}] = 1.1 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$) 不同 H₂O 和 THF 体积比的溶液中, 测试验证它们的紫外吸收相同 (图 4(a)), 证明样品配置浓度一致. 这些样品在 306 nm 紫外光激发下得到荧光发射图谱如图 4(b) 所示. 当 THF 含量为 20% (及以上) 时, 只检测到 FMMA 的荧光, 而没有蒽的发光, 说明聚合物 β -CD-g-(PFMA-*b*-

PDMAEMA)₂₁ 与蒽都充分溶解在溶剂中, 蒽处于游离状态. 由于此时溶液的浓度非常小, 蒽和 FMMA(β -CD) 的平均距离 (221 nm) 远远超过能量传递的 Förster 半径 R_F ($< 15 \text{ nm}$), 无法发生能量传递.

当水中 THF 含量减少到 12% 时, 在 370 ~ 480 nm 范围内开始检测到了蒽的荧光信号, 并且随着 THF 含量的继续减少, FMMA 的荧光进一步减弱, 蒽的荧光信号继续增强, 说明了蒽与聚合物的发光单元 FMMA 间发生了有效的能量传递. 这是由于当体系中的 THF 含量减少, 疏水的受体分子蒽开始进入疏水的 β -CD 核内, 与发光单元 FMMA 的空间距离靠近, 发生了能量传递. 直到 THF 含量减少至 2% 时, 蒽的荧光信号不再增强, 此时所有的环糊精核内都包含有受体分子蒽, 能量传递达到饱和状态.

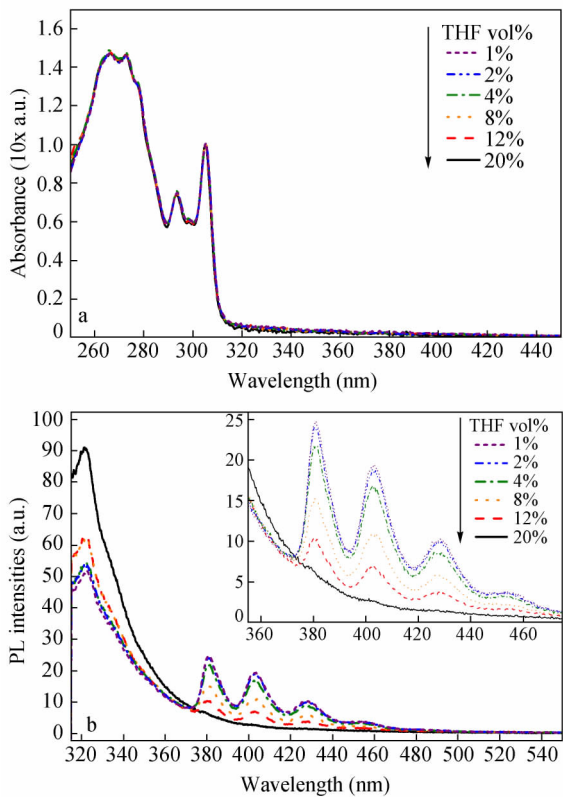


Fig. 4 UV-Vis (a) and photoluminescence (b) spectra at the excitation wavelength of 306 nm of β -CD-g-(PFMA-*b*-PDMAEMA)₂₁ and anthracene in aqueous solution with different concentrations of THF

把图 4 荧光发射图中 381 nm 和 322 nm 处对应的荧光强度比值对 THF 的含量作图得到图 5. 从图 5 中可以看出随着 THF 含量的减少, I_{381}/I_{322}

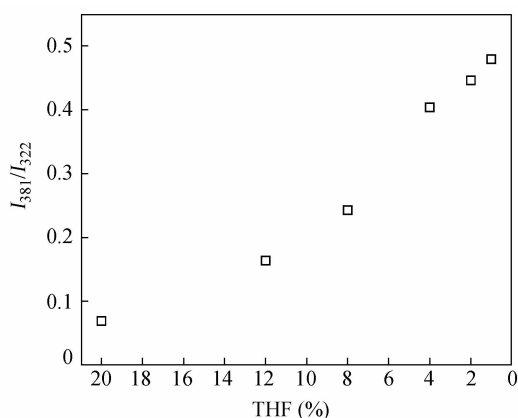


Fig. 5 Plot of the photoluminescent intensity ratio of I_{381}/I_{322} of β -CD- g -(PFMMA- b -PDMAEMA) $_{21}$ and anthracene with excitation at 306 nm as a function of the decreased THF fraction in aqueous solution

逐渐增加,说明随着体系中含水量的增加,越来越多的蒽分子被包合进入 β -CD 核内,能量传递越来越明显.

3 结论

我们通过星形捕光主体分子 β -CD- g -(PFMMA- b -PDMAEMA) $_{21}$ 与疏水客体分子蒽的包合作用和能量传递,证明了基于主客体化学作用的星形拓扑结构捕光系统概念,其中 FMMA 单元作为天线分子捕集光能,在合适的环境下,将能量向中心客体分子蒽汇聚,实现高效的能量传递. 这样的星形捕光系统可能在极低分子浓度或者极弱光线下捕集能量,有望应用于光敏器件、太阳能电池和有机发光二极管等领域.

REFERENCES

- Mackowski S. J Phys:Condens Matter,2010,22:1 ~ 17
- Kodis G, Terazono Y C, Liddell P A, Andréasson J, Garg V, Hambourger M, Moore T A, Moore A L, Gust D. J Am Chem Soc, 2006, 128:1818 ~ 1827
- Ling J, Zheng Z C, Köhler A, Müller A H E. Macromol Rapid Commun, 2014, 35:52 ~ 55
- Chai Zhihua(柴志华), Ma Rujiang(马如江), Zhang Zhenkun(张珍坤), Shi Linqi(史林启). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2012, (10):1108 ~ 1117
- El-Khouly M E, Kim J H, Kay K Y, Choi C S, Ito O, Fukuzumi S. Chem Eur J, 2009, 15:5301 ~ 5310
- Chen R, Ling J, Hogen-Esch T E. Macromolecules, 2009, 42:6015 ~ 6022
- Albrecht K, Kasai Y, Yamamoto K. J Inorg Organomet Polym Mater, 2009, 19:118 ~ 123
- Drouet S, Paul-Roth C O. Tetrahedron, 2009, 65:10693 ~ 10700
- Förster T. Ann Phys, 1948, 2:55 ~ 75
- Stryer L, Haugland R. Biochemistry, 1967, 58:719 ~ 726
- Liu Lingzhi(刘玲芝), Liu Zhihong(刘志洪), He Zhike(何治柯), Cai Ruxiu(蔡汝秀). Prog Chem(化工进展), 2006, 18:338 ~ 343
- Pan X W, Liu N, Zheng D X, Shi M M, Wu G, Wang M, Chen H Z. Nanotechnology, 2009, 20:1 ~ 6
- Beljonne D, Curutchet C, Scholes G D, Silbey R J. J Phys Chem B, 2009, 113:6583 ~ 6599
- Qin Chunyang(覃春杨), Liu Feng(刘烽), Peng Bo(彭波), Huang Wei(黄维), Wei Wei(韦玮). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2008, (6):537 ~ 543
- Si Sanmin(司三民), Xie Linghai(解令海), Wei Wei(韦玮), Peng Bo(彭波), Huang Wei(黄维). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2007, (2):148 ~ 152
- Chen P, Yang G Z, Liu T X, Li T C, Wang M, Huang W. Polym Int, 2006, 55:473 ~ 490
- Neher D. Macromol Rapid Commun, 2001, 22:1366 ~ 1385
- Kreyenschmidt M, Klaerner G, Fuhrer T, Ashenurst J, Karg S, Chen W D. Macromolecules, 1998, 31:1099 ~ 1103
- Wei Caihong(魏彩红), Zou Jianhua(邹建华), Chen Qiliang(陈奇良), Yang Wei(杨伟), Peng Junbiao(彭俊彪), Cao Yong(曹镛). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2009, (10):1070 ~ 1076
- Lin Y P, Zheng Z C, Hogen-Esch T E, Ling J, Shen Z Q. J Colloid Interface Sci, 2013, 390:105 ~ 113
- Li J S, Xiao H N. Tetrahedron Lett, 2005, 46:2227 ~ 2229
- Quinn J F, Chaplin R P, Davis T P. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 2002, 40:2956 ~ 2966
- Zheng Z C, Ling J, Müller A H E. Macromol Rapid Commun, 2014, 35:234 ~ 241

Star-shaped Light-havester

Xue-mei Zhang, Yi-pin Lin, Chao Deng, Jun Ling*

(MOE Key Laboratory of Macromolecular Synthesis and Functionalization, Department of Polymer Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Abstract In this work, a star-shaped light-harvesting concept is supported by the β -cyclodextrin grafting polymer with 21 arms of poly(9,9-diethylfluoren-2-yl methyl methacrylate)-*b*-poly(*N,N*-dimethyl aminoethyl methacrylate) [β -CD-*g*-(PFMMA-*b*-PDMAEMA)₂₁] as a host molecule and anthracene as guest. The inner layer of FMMA units acts as antennae to absorb light energy and transfers inward to anthracene molecules included in hollow β -CD cage. The intensity of energy transfer depends on the inclusion of anthracene in β -CD core, which is sensitive to tetrahydrofuran fraction in aqueous solution. With the decreasing tetrahydrofuran concentration, the energy transfer from FMMA to anthracene increases linearly, *i. e.* a decrease of FMMA luminescence and an increase of anthracene emission in aqueous solution. The polymer is characterized by ¹H-NMR, MALDI-ToF-MS and GPC, and the energy absorption and transfer are investigated by UV-Vis and fluorescent analyses. ¹H-NMR and GPC measurements prove that each arm of the star polymer contains a block copolymer of 4.4 FMMA units and a long PDMAEMA segment. Such a light-harvesting system shows a promising potential in light-responsive equipment, solar cell or organic light-emitting diodes.

Keywords FMMA, β -cyclodextrin, Light-harvesting molecule, Energy transfer, Topological structure

* Corresponding author: Jun Ling, E-mail: lingjun@zju.edu.cn