

一种基于萘基苯基丙烯腈的新型水相人工光捕获体系

李梦行, 冯 晋, 李家吉, 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: 2024年8月6日; 录用日期: 2024年8月29日; 发布日期: 2024年9月12日

摘 要

本文以水溶性柱[6]芳烃(P[6]A)作为主体分子, 萘基苯基丙烯腈衍生物(NPA)作为客体分子, 两者在水中通过主-客体相互作用形成两亲性复合物, 并进一步自组装成纳米颗粒(P[6]A-NPA)。该纳米颗粒可以对荧光染料尼罗红(NiR)进行包载, 成功构筑了一种新型水相人工光捕获体系(P[6]A-NPA-NiR)。值得注意的是, 当P[6]A-NPA与NiR的摩尔比达到100:1时, 该体系的能量转移效率和天线效应分别达到了55%和14.0, 为水相超分子人工光捕获领域的研究提供了新思路。

关键词

主-客体作用, 超分子组装, 人工光捕获, 能量转移

A Novel Naphthalenyl-Phenyl-Acrylonitrile-Based Aqueous Artificial Light-Harvesting System

Menghang Li, Jin Feng, Jiaji Li, Jinli Zhu*, Yanfeng Tang, Guangping Sun*

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

Received: Aug. 6th, 2024; accepted: Aug. 29th, 2024; published: Sep. 12th, 2024

Abstract

A water-soluble pillar[6]arene (P[6]A) was used as host molecule and a naphthalenyl-phenyl-acrylonitrile-based derivative (NPA) was used as guest molecule. The amphiphilic complex of P[6]A-NPA

*通讯作者。

文章引用: 李梦行, 冯晋, 李家吉, 朱金丽, 汤艳峰, 孙广平. 一种基于萘基苯基丙烯腈的新型水相人工光捕获体系[J]. 有机化学研究, 2024, 12(3): 439-445. DOI: 10.12677/jocr.2024.123041

was formed through host-guest interactions in water and further self-assembled into P[6]A-NPA nanoparticles. Moreover, the above nanoparticles can encapsulate the fluorescent dye Nile Red (NiR) and construct a novel aqueous artificial light-harvesting system (P[6]A-NPA-NiR). Notably, when the molar ratio of NPA and NiR reaches 100:1, the energy transfer efficiency and antenna effect of the system reach 55% and 14.0, providing new ideas in the field of aqueous supramolecular artificial light-harvesting systems.

Keywords

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

Copyright © 2024 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

光合作用是地球上生命体赖以生存的基础，它通过捕获太阳能将水和二氧化碳转化为有机物质，并释放出氧气，为植物和其他生物提供能量和物质。受此启发，研究人员基于荧光共振能量转移机理开发了多种多样的人工光捕获体系[1] [2]。但想要实现高效的荧光共振能量转移进程，就必须具备三点要素：(1) 供体与受体之间的距离不能大于 10 nm；(2) 供体与受体之间要以适当的方式排列；(3) 供体的荧光发射区域要与受体的紫外吸收区域重叠[3]。最初，人工光捕获体系是基于共价键构筑，使用的供体发色团主要是疏水性荧光染料，为了避免因聚集导致的荧光淬灭，就必须在有机相中进行组装，这限制了其在水相生命科学领域中的应用[4]。近年来，通过非共价键作用的超分子组装策略构筑人工光捕获系统，不仅可以避免供体发色团在水中因聚集引起的自淬灭，还可以使供体与受体之间联系更加紧密，实现更高效的能量转移，更接近自然界的光捕获过程[5] [6]。例如，2017 年，郭东升课题组利用杯[4]芳烃(GC4A)和四苯乙烯衍生物(TP-TPE)构筑了一个水相人工光捕获体系，通过调节供体与受体之间的摩尔比，实现了白光发射[7]。2021 年，刘育课题组利用两亲性磺酸根杯[4]芳烃(SC4A-C6)与四苯乙烯吡啶盐衍生物(TPE-4Py)进行超分子组装，构筑了一个具有超高能量转移效率的光捕获体系，并将其作为探针来检测细胞中的亚硫酸盐[8]。此外，2022 年，我们组通过水溶性柱[5]芳烃(WP5)、水杨基苯胺衍生物(PPA)与两种不同的染料分子分别构筑了两种水相人工光捕获体系，并将其中一种光捕获体系用于共聚焦成像[9]。因此，开发新型水相人工光捕获体系具有潜在意义和应用价值。

因此，本文合成水溶性柱[6]芳烃(P[6]A)作为主体分子，萘基苯基丙烯腈衍生物(NPA)作为客体分子，通过主-客体相互作用，在水相中形成 P[6]A-NPA 超分子两亲性复合物，该超分子两亲性复合物进一步自组装形成纳米颗粒并对荧光染料尼罗红(NiR)进行包载，成功构筑一种新型 P[6]A-NPA-NiR 水相超分子人工光捕获体系(图 1)。

2. 实验部分

2.1. 试剂与仪器

1,4-二丁氧基苯(98%)，三氟化硼(98%)，6-羟基-2-萘醛(98%)，1,10-二溴癸烷(98%)，三溴化硼(98%)，三氟化硼/乙醚(98%)，三聚甲醛(99%)，溴乙酸乙酯(98%)，氢氧化钠(99%)，氨水(25%-28%)，NiR(98%)从上海毕得医药购买；无水乙醇(AR)，三氯甲烷(AR)，1,2-二氯乙烷(AR)，石油醚(AR)，乙腈(AR)从上海

泰坦科技购买；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岛津 UV-3600 仪器；荧光光谱测试采用日本 Hitachi F-7000 仪器。

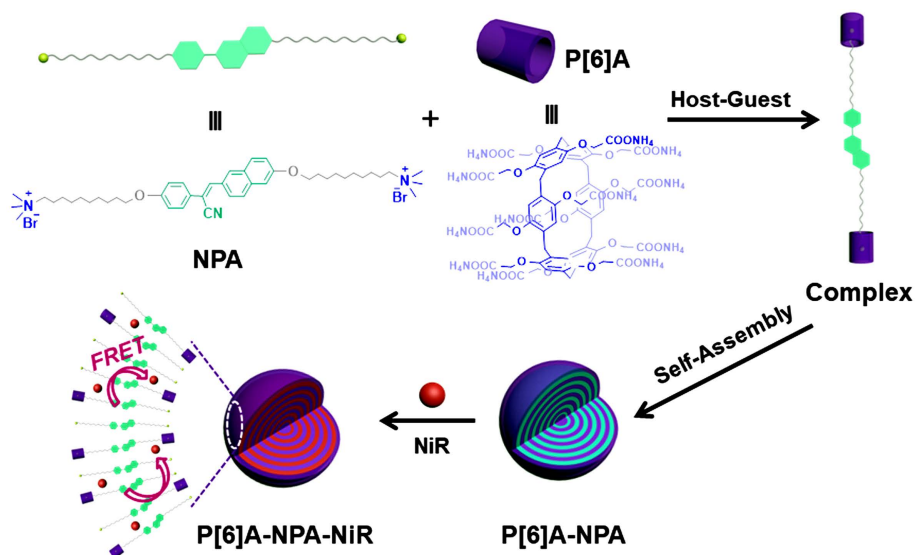


Figure 1. Naphthalenyl-phenyl-acrylonitrile-based aqueous artificial light-harvesting system
图 1. 基于萘基苯基丙烯腈的水相人工光捕获体系

2.2. 化合物合成

2.2.1. 客体化合物 NPA 合成

NPA 根据我们之前报道的工作进行合成[10]。

2.2.2. 主体化合物 P[6]A 合成

P[6]A 根据之前报道的工作进行合成[11] [12]。 ^1H NMR (D_2O , 400 MHz) δ (ppm): 6.65 (s, 12H), 4.10 (s, 24H), 3.87 (s, 12H) (图 2)。

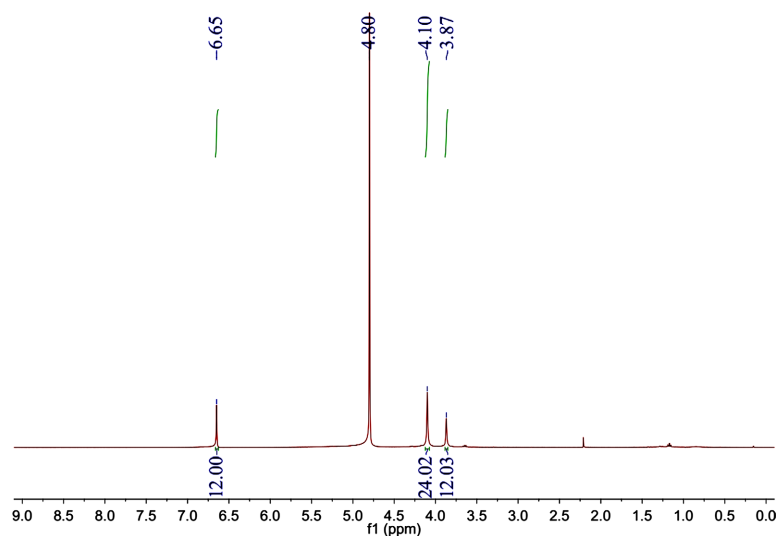


Figure 2. ^1H NMR of compound P[6]A
图 2. 化合物 P[6]A 氢谱图

3. 结果与讨论

3.1. P[6]A 与 NPA 主 - 客体相互作用

在合成 P[6]A 与 NPA 之后, 分别通过荧光颜色对比和丁达尔效应实验来探究 P[6]A 与 NPA 之间的主 - 客体相互作用。如图 3 所示, 在只含有 P[6]A 或 NPA 的澄清溶液中均只能观察到微弱的丁达尔效应。然而, 向水中同时加入 P[6]A 与 NPA 后, 混合溶液变成乳白色, 且可观察到显著的丁达尔效应。同时, P[6]A-NPA 溶液的荧光颜色从单独 NPA 溶液的浅蓝色转变为碧绿色, 说明 P[6]A 与 NPA 之间发生了显著的主 - 客体相互作用并产生了大量的纳米颗粒。

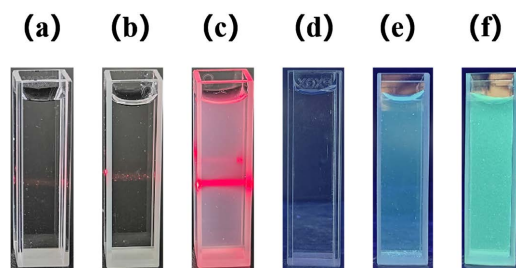


Figure 3. Tyndall effect of (a) P[6]A, (b) NPA and (c) P[6]A-NPA; Fluorescence photos of (d) P[6]A, (e) NPA and (f) P[6]A-NPA
图 3. 丁达尔效应: (a) P[6]A, (b) NPA 和 (c) P[6]A-NPA; 荧光照片: (d) P[6]A, (e) NPA 和 (f) P[6]A-NPA

3.2. 最佳摩尔比

在确定 P[6]A 与 NPA 可以通过主 - 客体相互作用并进一步自组装成纳米颗粒后, 继续使用紫外可见分光光度计对不同摩尔比的主 - 客体溶液进行透射率测试, 以此来确认 P[6]A 与 NPA 的最佳摩尔比[13]。如图 4 所示, 在 600 nm 下, 单独 NPA 溶液(20:0)的透射率约为 99.6%, 说明溶液中产生的纳米颗粒较少, 与丁达尔效应实验一致。但是在加入不同量的 P[6]A 后, 混合溶液的透射率出现大幅度下降后又上升的变化趋势。并且发现当 P[6]A 与 NPA 的摩尔比为 20:4 时, 透射率达到最低值, 说明此时产生的纳米颗粒最多, 即 P[6]A 与 NPA 通过主 - 客体作用形成纳米颗粒的最佳摩尔比为 20:4。

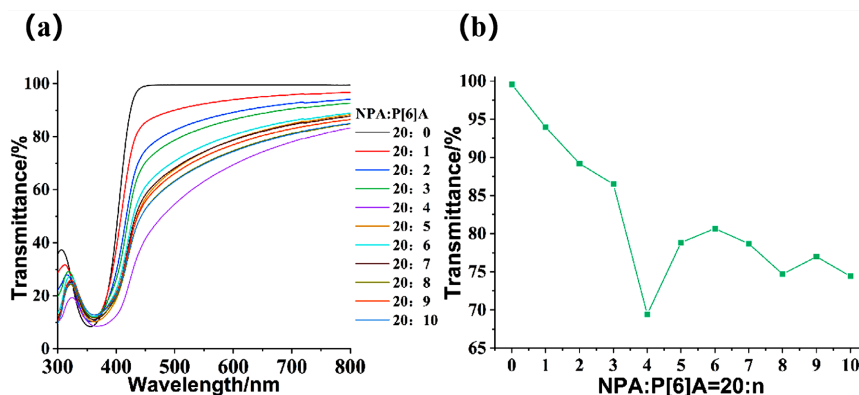


Figure 4. (a) The transmittance of P[6]A and NPA mixture, and (b) The transmittance of mixture at 600 nm
图 4. (a) P[6]A 与 NPA 混合溶液透射率, (b) 混合溶液在 600 nm 处透射率

3.3. P[6]A-NPA-NiR 人工光捕获体系

对摩尔比为 20:4 的 P[6]A-NPA 溶液与单独 NPA 溶液的荧光强度进行了测试, 如图 5 所示, 相较于单独 NPA 溶液, P[6]A-NPA 的荧光强度增强了约 4.2 倍。原因是 P[6]A 与 NPA 在水中发生主 - 客体相

相互作用后, 会诱导 **NPA** 进一步聚集, 实现荧光增强, 表明 **P[6]A-NPA** 可以作为实现人工光捕获过程的理想能量供体。

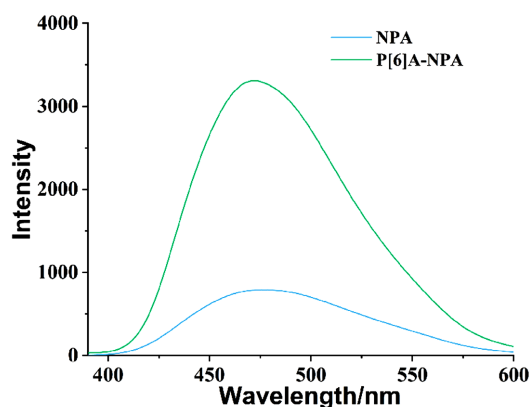


Figure 5. Fluorescence spectra of **NPA** and **P[6]A-NPA**
图 5. **NPA** 与 **P[6]A-NPA** 的荧光光谱

借助紫外和荧光测试发现, 疏水性荧光染料 **NiR** 的紫外吸收区域与 **P[6]A-NPA** 的荧光发射区域存在大范围重叠, 因此选择 **NiR** 作为能量受体(图 6)。此外, 通过非共价键作用, **NiR** 可以被包载在 **P[6]A-NPA** 的疏水层中, 形成紧密堆积结构, 缩短了供体与受体之间的距离, 符合荧光共振能量转移机理, 从而确保能量可以进行有效转移[14]。如图 6 和图 7 所示, 随着 **NiR** 量的增加, 能量供体 **NPA** 的特征荧光发射逐渐下降, 而 **NiR** 的特征荧光发射逐渐上升, 同时荧光颜色从碧绿色逐渐转变成粉红色, 说明能量发生了显著转移, 实现了人工光捕获, 成功构筑了一种 **P[6]A-NPA-NiR** 人工光捕获体系。

3.4. **P[6]A-NPA-NiR** 人工光捕获性能

为了评估 **P[6]A-NPA-NiR** 光捕获体系的性能, 通过荧光光谱对其能量转移效率(Φ_{ET})和天线效应(AE)进行研究分析[15]。如图 8 所示, 根据 **P[6]A-NPA-NiR** 和 **P[6]A-NPA** 在 472 nm 处的荧光强度计算得 **P[6]A-NPA-NiR** 的能量转移效率为 55%; 同时, 根据 **P[6]A-NPA-NiR** 在 621 nm 处的荧光强度和 **P[6]A-NPA** 在 621 nm 处的归一化处理强度得 **P[6]A-NPA-NiR** 的天线效应为 14.0(图 9) [9] [10], 说明该体系具有良好的水相人工光捕获能力, 在人工光捕获系统中具有潜在的应用前景。

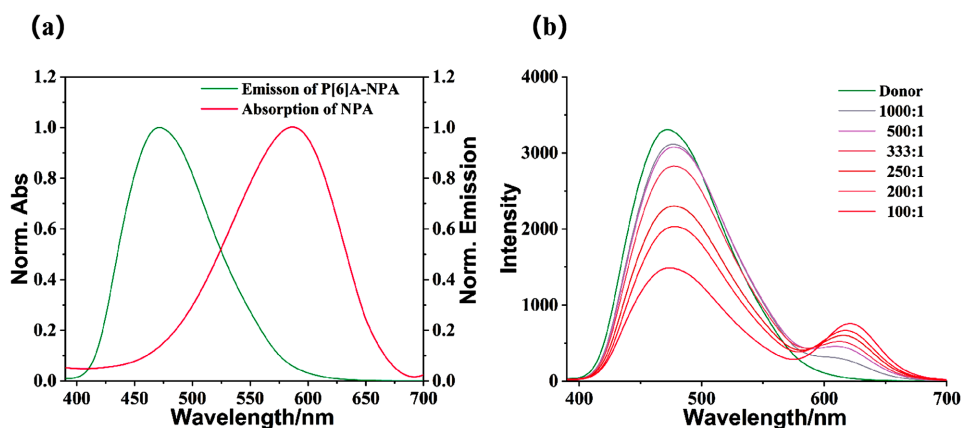


Figure 6. (a) Normalized absorption and emission spectra, and (b) Fluorescence spectra
图 6. (a) 归一化紫外吸收与荧光发射图; (b) 能量转移荧光光谱



Figure 7. Fluorescence photos
图 7. 荧光照片

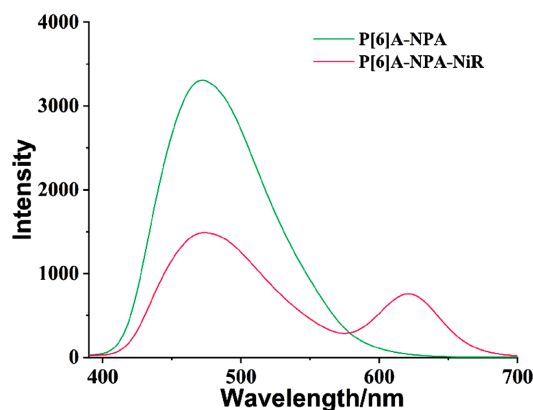


Figure 8. Energy transfer
图 8. 能量转移

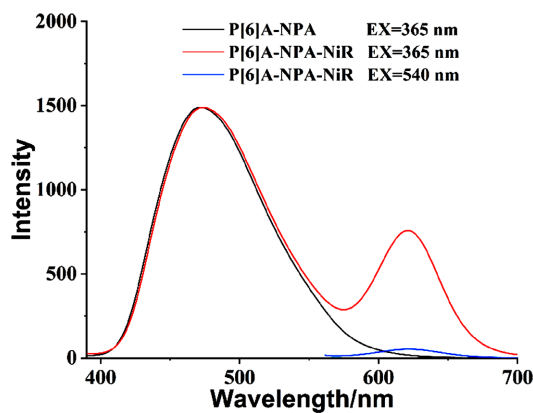


Figure 9. Antenna effect of P[6]A-NPA-NiR
图 9. 天线效应

4. 结论

本文以 P[6]A 为主体分子, 在水中与客体分子 NPA 进行主-客体作用并自组装形成超分子纳米颗粒 P[6]A-NPA, 其组装最佳摩尔比测得为 20:4。相较于 NPA, P[6]A-NPA 的荧光强度增强了约 4.2 倍, 因此可作为优秀的能量供体。在对能量受体 NiR 进行封装后, 供受体之间发生了高效的荧光共振能量转移过程, 说明成功构筑了一种新型 P[6]A-NPA-NiR 水相人工光捕获体系。重要的是, 在供体与受体的摩尔

比为 100:1 时, 该体系的能量转移效率与天线效应分别达到了 55% 与 14.0, 在模拟自然光捕获领域具有潜在的应用前景。

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), 江苏省研究生科研与实践创新计划项目(No. SJCX24_2001), 南通大学大型仪器开放基金项目(No. KFJN2437), 南通大学大学生创新创业训练计划项目(No. 2024119)。

参考文献

- [1] Meng, L., Li, D., Xiong, S., Hu, X., Wang, L. and Li, G. (2015) FRET-Capable Supramolecular Polymers Based on a Bodipy-Bridged Pillar[5]arene Dimer with BODIPY Guests for Mimicking the Light-Harvesting System of Natural Photosynthesis. *Chemical Communications*, **51**, 4643-4646. <https://doi.org/10.1039/c5cc00398a>
- [2] Chen, X., Chen, X., Hou, X., Zhang, S., Chen, D. and Li, Q. (2023) Self-Assembled Supramolecular Artificial Light-Harvesting Nanosystems: Construction, Modulation, and Applications. *Nanoscale Advances*, **5**, 1830-1852. <https://doi.org/10.1039/d2na00934j>
- [3] Zong, H., Wang, X., Mu, X., Wang, J. and Sun, M. (2019) Plasmon-Enhanced Fluorescence Resonance Energy Transfer. *The Chemical Record*, **19**, 818-842. <https://doi.org/10.1002/tcr.201800181>
- [4] Wang, X., Lou, X., Lu, T., Wang, C., Tang, J., Liu, F., *et al.* (2021) Supramolecular Engineering of Efficient Artificial Light-Harvesting Systems from Cyanovinylene Chromophores and Pillar[5]arene-Based Polymer Hosts. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **13**, 4593-4604. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c21651>
- [5] Duan, H., Li, Y., Li, Q., Wang, P., Liu, X., Cheng, L., *et al.* (2020) Host-Guest Recognition and Fluorescence of a Tetraphenylethene-Based Octacationic Cage. *Angewandte Chemie International Edition*, **59**, 10101-10110. <https://doi.org/10.1002/anie.201912730>
- [6] Hao, M., Sun, G., Zuo, M., Xu, Z., Chen, Y., Hu, X., *et al.* (2019) A Supramolecular Artificial Light-Harvesting System with Two-Step Sequential Energy Transfer for Photochemical Catalysis. *Angewandte Chemie*, **132**, 10181-10186. <https://doi.org/10.1002/ange.201912654>
- [7] Geng, W., Liu, Y., Wang, Y., Xu, Z., Zheng, Z., Yang, C., *et al.* (2017) A Self-Assembled White-Light-Emitting System in Aqueous Medium Based on a Macrocyclic Amphiphile. *Chemical Communications*, **53**, 392-395. <https://doi.org/10.1039/c6cc09079f>
- [8] Liu, Z., Sun, X., Dai, X., Li, J., Li, P. and Liu, Y. (2021) Sulfonatocalix[4]arene-Based Light-Harvesting Amphiphilic Supramolecular Assemblies for Sensing Sulfites in Cells. *Journal of Materials Chemistry C*, **9**, 1958-1965. <https://doi.org/10.1039/d0tc05243d>
- [9] Sun, G., Cai, L., Zhang, Y., Hu, Y., Zhu, J., Sun, T., *et al.* (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>
- [10] Sun, G., Cai, L., Cui, H., Hu, Y., Wang, J., Wang, M., *et al.* (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>
- [11] Yu, G., Han, C., Zhang, Z., Chen, J., Yan, X., Zheng, B., *et al.* (2012) Pillar[6]arene-Based Photoresponsive Host-Guest Complexation. *Journal of the American Chemical Society*, **134**, 8711-8717. <https://doi.org/10.1021/ja302998q>
- [12] Duan, Q., Cao, Y., Li, Y., Hu, X., Xiao, T., Lin, C., *et al.* (2013) pH-Responsive Supramolecular Vesicles Based on Water-Soluble Pillar[6]arene and Ferrocene Derivative for Drug Delivery. *Journal of the American Chemical Society*, **135**, 10542-10549. <https://doi.org/10.1021/ja405014r>
- [13] Wu, Z., Zhang, Q., Chen, D. and Xiao, T. (2024) Artificial Light-Harvesting Nanoparticles Based on a Tripodal Fluorescence Sensor Mediated by Multiple Luminescence Mechanisms. *Sensors & Diagnostics*, **3**, 295-300. <https://doi.org/10.1039/d3sd00297g>
- [14] Sun, G., Li, M., Cai, L., Wang, D., Cui, Y., Hu, Y., *et al.* (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>
- [15] Li, X., Zhang, Q., Dang, X., Cui, F., Li, Z., Sun, X., *et al.* (2024) Construction of a Supramolecular Light-Harvesting System Based on Pillar[5]arene-Mediated Nanoparticles in Water. *Energy Advances*, **3**, 1672-1677. <https://doi.org/10.1039/d4ya00252k>