

白光发射超分子水凝胶的构筑和发光性能研究

张依^a 陈湧^a 李晶晶^a 梁璐^a 刘育^{*a,b}

(^a元素有机化学国家重点实验室 南开大学化学学院 天津 300071)

(^b天津化学化工协同创新中心 天津 300072)

摘要 具有白光发射性质且发光可调的超分子水凝胶在发光材料和荧光检测领域具有广泛的应用前景。采用双(2-氨基丙基醚)聚丙二醇(PPG-NH₂)链穿线带有正电荷的6-乙二胺修饰 β -环糊精构成准轮烷，进而与锂皂石作用构筑了超分子水凝胶，并通过流变、zeta电势和扫描电镜等手段对凝胶性质进行了表征。当将扭曲分子内电荷转移(TICT)型的有机染料分子硫黄素T(ThT)和碘化4-[4-(二甲基氨基)苯乙烯基]-1-甲基吡啶鎓(DASPI)引入到水凝胶中，这两种有机染料能够在凝胶相中发生荧光共振能量转移(FRET)，从而产生包括白光在内的不同颜色的荧光发射。本研究为水基超分子发光软材料提供了一种新的构筑方法。

关键词 超分子水凝胶；多色荧光；白光发射；环糊精；准轮烷

Construction and Luminescent Behavior of Supramolecular Hydrogel with White-Light Emission

Zhang, Yi^a Chen, Yong^a Li, Jingjing^a Liang, Lu^a Liu, Yu^{*a,b}

(^a State Key Laboratory of Elemento-Organic Chemistry, College of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071)

(^b Collaborative Innovation Center of Chemical Science and Engineering (Tianjin), Nankai University, Tianjin 300072)

Abstract Color-tunable luminescent supramolecular hydrogel with white-light emission is widely applied in the fields of light-emitting materials and fluorescence sensors due to their good physicochemical and biochemical properties. Using β -cyclodextrin, a class of cyclic oligosaccharide with seven D-glucose units linked by α -1,4-glucose bonds, and laponite as starting materials, we herein developed a photo-luminescent supramolecular hydrogel from laponite and pseudorotaxane that was constructed by the threading of ethylenediamine-modified β -cyclodextrins onto the poly(propylene glycol) bis(2-amiono-propylether) (PPG-NH₂) chain. The supramolecular hydrogel properties thus obtained were characterized by rheological experiments, zeta potential measurements and scanning electron microscopy (SEM). The results showed that the supramolecular hydrogel possessed satisfactory mechanical properties, negative charges and porous three-dimensional structure. Then, thioflavin T (ThT) and 4-(4-dimethylaminostyryl)-1-methylpyridinium (DASPI), two typical distorted intramolecular charge transfer (TICT) molecules with dramatically increased fluorescence when the molecules are in confined region, were selected as model substrates. Generally, ThT and DASPI had almost no fluorescent emission at an excitation wavelength of 412 nm. By comparing the normalized fluorescence emission spectrum of ThT and the UV-visible absorption spectrum of DASPI, we found that the UV-Vis absorption band of DASPI showed a good overlap with the fluorescence emission band of ThT. Therefore, the fluorescence resonance energy transfer (FRET) process would occur between ThT and DASPI in the laponite/pseudorotaxane supramolecular hydrogel phase, where ThT acted as an energy donor and DASPI acted as an energy receptor. Then the fluorescence behavior of ThT/DASPI pairs in the supramolecular hydrogel phase was investigated. The results showed, after two TICT dyes, ThT and DASPI, were introduced in the hydrogel, the efficient FRET between ThT and DASPI led to the different emission colors including white light through adjusting the ratios of dyes. The convenient preparation and tunable luminescent behaviors of this supramolecular hydrogel will open a new practical path for water-based functional soft materials.

Keywords supramolecular hydrogel; multicolor fluorescence; white-light emission; cyclodextrin; pseudorotaxane

1 引言

具有白光发射性质的软材料由于其独特的物理化学性质、发光特性和易加工性质^[1,2]而被广泛应用于发光材料^[3~5]、荧光传感器^[6~8]和光学设备^[9,10]等各种领域。

其中，基于非共价相互作用的超分子水凝胶^[11~13]作为白光发射软材料引起了科学家们的普遍关注。与大分子水凝胶相比，超分子水凝胶具有更好的刺激响应性^[14]、环境友好性、生物相容性^[15]和自修复性^[16]。黄飞鹤等^[17]报道了几种具有四重氢键脲基嘧啶酮单元和不同发色

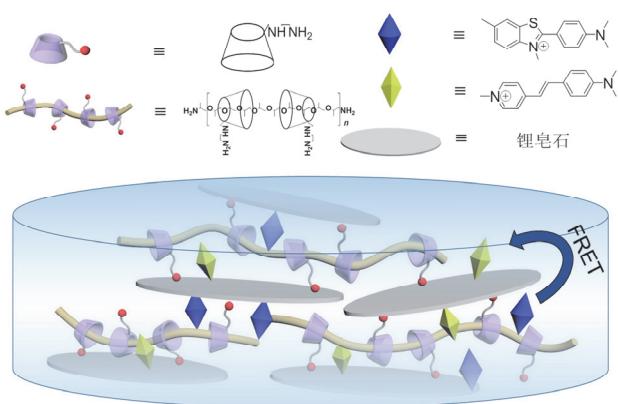
* E-mail: yuliu@nankai.edu.cn

Received April 25, 2018; published June 21, 2018.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 21432004, 21672113, 21772099, 21861132001 and 91527301).

项目受国家自然科学基金(Nos. 21432004, 21672113, 21772099, 21861132001 and 91527301)资助。

团的聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)聚合物, 这些聚合物可以自组装成具有多种荧光发射的超分子聚合物凝胶。Maji 等合成了以 9,10-二苯基蒽为核心和三联吡啶为末端的新型低分子量凝胶剂(LMWG)。 Tb^{III} 和 Eu^{III} 离子与 LMWG 的配位分别形成绿色和粉红色发射配位聚合物凝胶, 而且控制 LMWG: Tb^{III} : Eu^{III} 的比例可以形成黄色和白色发光的凝胶^[18]。本课题组通过四聚苯乙烯桥联环糊精与聚乙二醇链的非共价交联成功构建了一种发光和可注射的超分子水凝胶, 呈现出强烈的蓝色荧光, 并对多种外界刺激产生响应^[19]。然而迄今为止, 关于发白光的超分子凝胶的报道仍然较为少见^[20,21]。



图式 1 超分子水凝胶的示意图

Scheme 1 The schematic illustration of the supramolecular hydrogel

锂皂石(Laponite, LA)是一种表面具有负电荷片层结构的价格低廉的无机粘土, 其电荷的特征分布使得其水分散体可以形成粘弹性溶胶、凝胶等不同状态^[22]。Aida 等利用锂皂石和一类以多胍基为末端的树枝状高分子混合构筑了高含水量的超分子水凝胶^[23]。本课题组将全(6-胍基-6-脱氧) β -环糊精穿聚丙二醇(PPG)链形成的聚准轮烷与锂皂石作用形成具有较高机械性能和自修复性能的超分子凝胶^[24]。本文中, 我们运用一种简便易行的方法来构筑一种基于 β -环糊精准轮烷与锂皂石的超分子水凝胶(Scheme 1)。即通过 6-乙二胺修饰 β -环糊精与双(2-氨基丙基醚)聚丙二醇(PPG-NH₂)链构筑准轮烷, 再将准轮烷与锂皂石形成有机-无机杂化超分子水凝胶。在凝胶中引入两种扭曲分子内电荷转移(TICT)型染料分子硫黄素 T(ThT)和碘化 4-[4-(二甲基氨基)苯乙烯基]-1-甲基吡啶鎓(DASPI)分别作为能量给体和受体^[25], 通过调节两种染料之间的比例来方便地实现水凝胶的荧光发射从蓝光到白光再到红光的转变。在这一体系中, 锂皂石上的负电荷与准轮烷上环糊精侧臂修饰胺基上的正电荷的相互作用提高了水凝胶的机械强度。另外, 由于选取了 TICT 型染料分子为荧光源, 其在凝胶态下会发生分子内自由旋转的受限, 从而产生强烈的荧光发射。这类超分子白光凝胶的一些优势在于原

料廉价, 合成简单, 具有滑动材料性能, 凝胶易于加工, 发光组分的含量很低, 能有效降低环境污染和材料成本等。

2 结果与讨论

2.1 超分子水凝胶的机械性质

超分子水凝胶在固定频率(ω)=1 Hz、应变(γ)=0.01%~100%的条件下的机械性能如图 1 所示。从图 1c 中可看出, 当应变 γ 从 0.01% 变化到 8% 时, 超分子水凝胶的储能模量 G' 和损耗模量 G'' 的值基本保持不变, 且 G' 高于 G'' , 表明体系以稳定的水凝胶状态存在并且不容易被破坏。当应变增加到 $\gamma>100\%$ 时, G' 高于 G'' , 表明超分子水凝胶发生凝胶-溶胶状态的转变, 水凝胶网络被破坏。因此在随后的频率扫描测试时我们将应变固定在 1%。

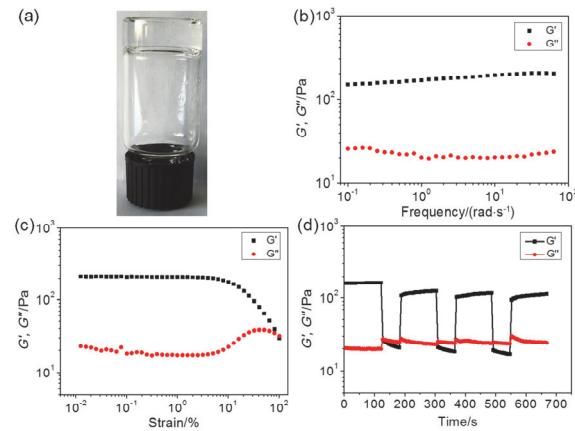


图 1 (a) 超分子水凝胶的照片(锂皂石/准轮烷=2.4/0.097 wt%); (b) 超分子水凝胶的频率扫描测试($\gamma=1\%$, $\omega=0.01\sim100$ rad/s, 25 °C); (c) 超分子水凝胶的应变扫描测试($\gamma=0.01\%\sim100\%$, $\omega=6.28$ rad·s⁻¹); (d) 超分子水凝胶的连续变化应变测试($\gamma=0.1\%$ 和 100%)

Figure 1 (a) Pictures of supramolecular hydrogel (Laponite/PPR = 2.4/0.097 wt%); (b) Frequency (ω) sweep tests of supramolecular hydrogel at $\omega=0.01\sim100$ rad/s, strain (γ)=1% at 25 °C; (c) Strain sweep tests of supramolecular hydrogel at $\gamma=0.01\%\sim100\%$, $\omega=6.28$ rad·s⁻¹; (d) Continuous step strain tests of supramolecular hydrogels at $\gamma=0.1\%$ and 100%

在 $\omega=0.1\sim100$ rad/s、 $\gamma=1\%$ 条件下的频率扫描曲线如图 1b 所示。凝胶的储能模量 G' 和损耗模量 G'' 在 $\omega=0.1\sim100$ rad/s 的范围内几乎不变且 G' 高于 G'' , 表明该凝胶具有较好的稳定性。在连续变化应变测试实验中(图 1d), 当对凝胶施加高应变($\gamma=100\%$), 水凝胶的 G' 值减小, 体系变成类似液体状态。然而, 当在相同频率下减小应变($\gamma=0.1\%$)时, G' 和 G'' 的值在 60 s 内迅速恢复到初始值, 系统恢复到凝胶状态。这表明该体系具有良好的剪切恢复性。这种现象说明准轮烷和锂皂石之间的静电相互作用对超分子水凝胶的形成起着至关重要的作用。

2.2 超分子水凝胶结构表征

采用核磁共振、zeta电势和扫描电子显微镜(SEM)对准轮烷和超分子水凝胶的结构进行了表征。准轮烷的二维核磁共振给出了明显的PPG-NH₂上的甲基质子与环糊精内腔的H3/H5质子之间的NOE效应信号。通过比较准轮烷¹H NMR光谱中δ5.03处β-环糊精的H1质子(一个环糊精空腔具有7个H1质子)与δ1.12处PPG-NH₂上的甲基质子(一个PPG-NH₂链具有103个甲基质子)的积分面积,可以得出每个准轮烷上平均有13.5个6-乙二胺修饰β-环糊单元。图2a给出了准轮烷和锂皂石/准轮烷超分子水凝胶体系的zeta电势。如图所示,准轮烷在与负电性的锂皂石结合后,所形成的超分子水凝胶的zeta电势为-35.26 mV,表明凝胶带有较多的负电荷,能够与带有正电荷的物质发生相互作用。另外,扫描电子显微镜图像表明超分子水凝胶的形貌为带孔的三维结构(图2b)。因此我们推测超分子凝胶可能具有负载底物、特别是正电性底物的能力。

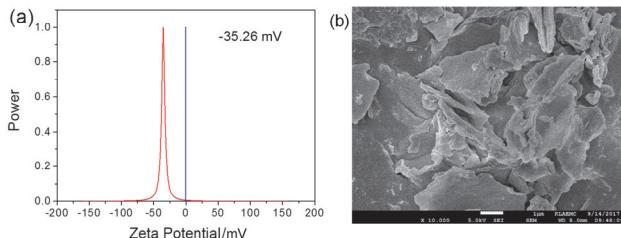


图2 (a) 锂皂石/准轮烷=2.4/0.097 wt%在溶液态的Zeta电势; (b) 超分子水凝胶的SEM图

Figure 2 (a) Zeta potential of Laponite/PPR=2.4/0.097 wt% in aqueous solution; (b) SEM images of supramolecular hydrogel

2.3 超分子水凝胶可调发光性能研究

我们首先考察了两种有机染料ThT和DASPI在溶液中的荧光光谱行为。从图3b中可以看出,两种染料在412 nm的激发波长下几乎没有荧光发射。当向含ThT或DASPI的水溶液中加入锂皂石和准轮烷形成凝胶后, ThT/锂皂石/准轮烷和DASPI/锂皂石/准轮烷超分子凝胶均产生了强的荧光发射(图4a),其原因可能是凝胶的形成限制了TICT型染料的分子内旋转从而导致凝胶态下大幅升高的荧光强度。更重要的是,通过比较凝胶态下ThT的荧光发射光谱和溶液态下DASPI的紫外-可见吸收光谱,我们发现DASPI的紫外-可见吸收光谱与ThT的荧光发射光谱经归一化处理后显示出良好的重叠性(图3a),因此我们推断在锂皂石/准轮烷超分子水凝胶态中ThT与DASPI可能发生荧光共振能量转移(FRET)过程。其中, ThT作为能量给体,而DASPI作为能量受体。

有趣的是,当将不同比例的ThT和DASPI引入到锂皂石/准轮烷超分子水凝胶中,超分子水凝胶的荧光光谱在约470 nm(蓝光)和588 nm(黄色)处出现两个发

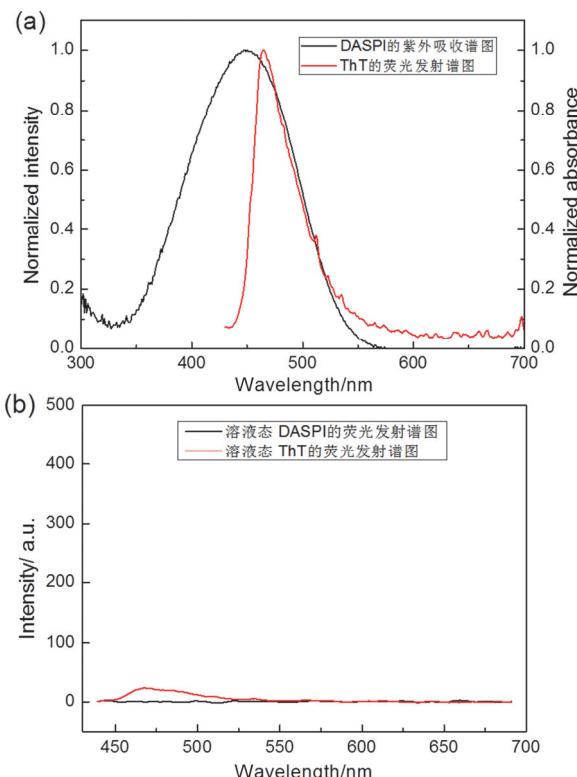


图3 (a) 凝胶态下 ThT 荧光发射和溶液态下 DASPI 的紫外吸收的归一化光谱图; (b) 溶液态下 ThT 和 DASPI 的发射光谱

Figure 3 (a) Normalized fluorescence emission spectrum of ThT in the gel state and UV absorption spectrum of DASPI in solution state; (b) emission spectrum of ThT and DASPI in solution

射峰,这可分别归因于ThT和DASPI的发射。随着凝胶中DASPI比例的增加,470 nm处ThT的荧光发射逐渐减弱,但588 nm处DASPI的荧光发射缓慢增强。图4b显示了在CIE色度图上不同比例的ThT和DASPI加入到水凝胶中的荧光光谱的颜色变化轨迹。当ThT:DASPI的比例为1:0.2时,水凝胶在412 nm激发下产生接近白光的发射,白光点的CIE坐标(0.34, 0.34)。图4c也显示水凝胶在395 nm紫外灯照射下发射出肉眼可见的白光。控制实验结果显示,当把比例为1:0.2(1×10^{-5} mol/L : 2×10^{-6} mol/L)的ThT/DASPI分别置于水溶液,含0.1 wt%准轮烷水溶液及含2.4 wt%锂皂石的水溶液中,三组水溶液的荧光强度均很微弱或者根本没有荧光(图5),说明凝胶的生成是产生白光发射的必要条件。

3 结论

我们通过简便、廉价的方法合成了一种基于β-环糊精衍生物构筑的准轮烷作为有机交联剂与锂皂石无机框架结合而成的超分子水凝胶。该凝胶具有一定的机械强度。当将两种TICT型有机染料ThT和DASPI以不同比例负载到水凝胶中,得益于凝胶态中的荧光增强和给受体之间的FRET作用,使得系统中不同的荧光团有效

地发光，从而实现包括白光在内的多色荧光发射。这种有机-无机自组装方法将有利于促进光响应多色荧光发射软材料在光学器件中的应用。

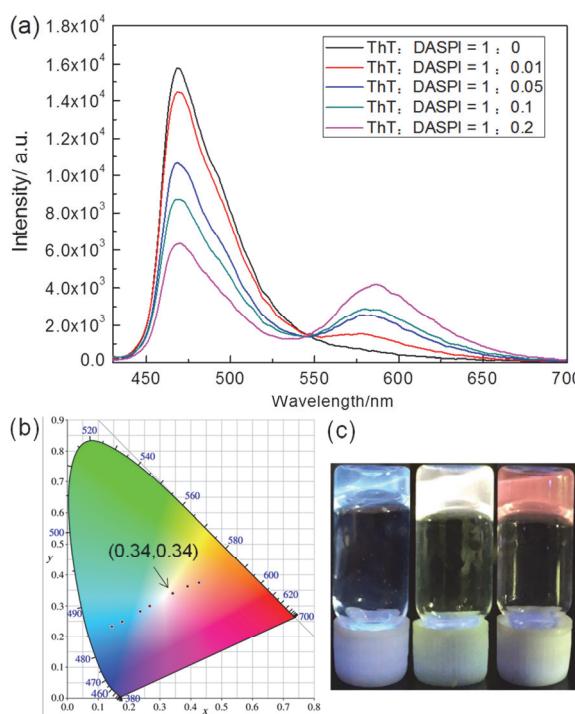


图 4 (a) 不同摩尔比的 ThT 和 DASPI (ThT : DASPI = 1 : 0.2 = 1 × 10⁻⁵ mol/L : 2 × 10⁻⁶ mol/L) 的水凝胶荧光发射光谱; (b) 基于荧光发射光谱的 CIE 图。(c) 在 395 nm 光下拍摄的具有多色荧光的水凝胶照片

Figure 4 (a) Fluorescence emission spectra of hydrogel with ThT and DASPI at different molar ratios (ThT : DASPI = 1 : 0.2 = 1 × 10⁻⁵ mol/L : 2 × 10⁻⁶ mol/L); (b) CIE diagram about the trajectory of the color changes based on the fluorescence emission spectra. (c) Photos of hydrogel with multicolor fluorescence taken under 395 nm light

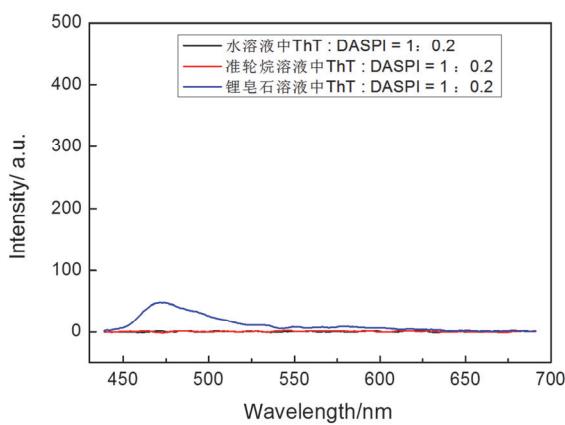


图 5 在不同溶液中 ThT : DASPI = 1 : 0.2 = 1 × 10⁻⁵ mol/L : 2 × 10⁻⁶ mol/L 的荧光发射光谱。(黑色, 水溶液; 红色, 0.1 wt%准轮烷溶液; 蓝色, 2.4 wt%锂皂石溶液)

Figure 5 Fluorescence emission spectra of ThT : DASPI = 1 : 0.2 = 1 × 10⁻⁵ mol/L : 2 × 10⁻⁶ mol/L at different solution (black, aqueous solution; red, 0.1 wt% PPR solution; blue, 2.4 wt% LA solution)

4 实验部分

试剂及样品处理: 6-乙二胺修饰 β -环糊精根据文献方法制备^[26]。PPG-NH₂ (MW≈2000)购于阿拉丁, ThT 购于源叶, DASPI 购于长春三邦医药科技有限公司。所有实验药品和试剂均为商购, 并且不经进一步纯化直接使用。

实验仪器与测试方法: 紫外可见光谱在配备有 Thermo HAAKE-SC100 温度控制器的 Shimadzu UV-2401PC 分光光度计上测定。凝胶机械性能在配备有直径 20 mm 平板的 AR-G2 流变仪(TA instruments)测定, 间隙设定为 1.0 毫米。Zeta 电位在 Zeta PALS+BI-90 电位仪(Brookhaven Co. USA)测定。荧光光谱通过 Edinburgh FLS920 荧光分光光度计测量。

化合物的合成和凝胶的制备: (1)准轮烷的制备: 在饱和的 6-乙二胺修饰 β -环糊精水溶液中加入 PPG-NH₂, 在室温下超声 30 min 后静置 1 d。在此过程中溶液由澄清变为浑浊, 沉淀通过过滤收集并用水洗涤后真空干燥, 收率 23%。(2)水凝胶的制备: 在室温下将 100 mg 锂皂石溶于 4 mL 水中并搅拌 10 min, 然后在搅拌状态下加入 4 mg 准轮烷, 静置 2 d 后得到超分子水凝胶^[27]。

References

- Rao, K. V.; Datta, K. K. R.; Eswaramoorthy, M.; George, S. J. *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 1713.
- Vijayakumar, C.; Praveen, V. K.; Ajayaghosh, A. *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 2059.
- Zhao, Z. J.; Lam, J. W. Y.; Tang, B. Z. *Soft Matter* **2013**, *9*, 4564.
- Abbel, R.; van der Weegen, R.; Pisula, W.; Surin, M.; Leclerc, P.; Lazzaroni, R.; Meijer, E. W.; Schenning, A. P. H. J. *Chem.-Eur. J.* **2009**, *15*, 9737.
- Chen, Z.-L.; Li, H.-L.; Wei, J.; Xiao, Y.; Yu, H.-B. *Chin. J. Org. Chem.* **2015**, *35*, 789. (陈忠林, 李红玲, 韦驾, 肖义, 于海波, 有机化学, 2015, 35, 789.)
- Ikeda, M.; Yoshiii, T.; Matsui, T.; Tanida, T.; Komatsu, H.; Hamachi, I. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 1670.
- Cai, Z. Y.; Kwak, D. H.; Punihale, D.; Hong, Z. M.; Velankar, S. S.; Liu, X. Y.; Asher, S. A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54*, 13036.
- Ji, X. F.; Yao, Y.; Li, J. Y.; Yan, X. Z.; Huang, F. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 74.
- Zhao, Q.; Chen, Y.; Li, S. H.; Liu, Y. *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 200.
- Zhao, T.; Ding, H.-L.; Shi, G.-Y.; Jin, L.-T. *Acta Chim. Sinica* **2008**, *66*, 1209. (赵婷, 丁洪流, 施国跃, 金利通, 化学学报, 2008, 66, 1209.)
- Yu, G. C.; Yan, X. Z.; Han, C. Y.; Huang, F. H. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 6697.
- Tang, L.; Liu, W. G.; Liu, G. P. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 2652.
- Cordier, P.; Tournilhac, F.; Soulié-Ziakovic, C.; Leibler, L. *Nature* **2008**, *451*, 977.
- Dai, X. Y.; Zhang, Y. Y.; Gao, L. N.; Bai, T.; Wang, W.; Cui, Y. L.; Liu, W. G. *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 3566.
- Wang, H. Y.; Heilshorn, S. C. *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 3717.
- Nakahata, M.; Mori, S.; Takashima, Y.; Yamaguchi, H.; Harada, A. *Chem* **2016**, *1*, 766.
- Ji, X. F.; Shi, B. B.; Wang, H.; Xia, D. Y.; Jie, K. C.; Wu, Z. L.; Huang, F. H. *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 8062.
- Sutar, P.; Suresh, V. M.; Maji, T. K. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 9876.
- Zhao, Q.; Chen, Y.; Liu, Y. *Chin. Chem. Lett.* **2018**, *29*, 84.
- Praveen, V. K.; Ranjith, C.; Armaroli, N. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53*, 365.
- Yang, H.-W.; Zhang, Y.-Z.; Li, Y.-J.; Wang, J.-X.; Li, X.-M.; Song, J.; Zhang, B.; Feng, Y.-Q. *Chin. J. Org. Chem.* **2017**, *37*, 1991. (杨贺玮, 张宇哲, 李艳杰, 王京翔, 李小萌, 宋健, 张宝, 冯亚青,

- 有机化学, **2017**, *37*, 1991.)
- [22] Labanda, J.; Sabaté, J.; Llorens, J. *Colloids Surf., A* **2007**, *301*, 8.
- [23] Wang, Q. G.; Mynar, J. L.; Yoshida, M.; Lee, E.; Lee, M.; Okuro, K.; Kinbara, K. I.; Aida, T. *Nature* **2010**, *463*, 339.
- [24] Li, Z. Q.; Zhang, Y. M.; Wang, H. Y.; Li, H. R.; Liu, Y. *Macromolecules* **2017**, *50*, 1141.
- [25] Zhang, Y. M.; Zhang, X. J.; Xu, X. F.; Fu, X. N.; Hou, H. B.; Liu, Y. *J. Phys. Chem. B* **2016**, *120*, 3932.
- [26] Khan, A. R.; Forgo, P.; Stine, K. J.; D'Souza, V. T. *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 1977.
- [27] Liu, G. X.; Zhang, Y. M.; Xu, X. F.; Zhang, L.; Liu, Y. *Adv. Opt. Mater.* **2017**, *5*, 1700149.

(Zhao, X.)