

学校编码: 10384

分类号_____密级_____

学号: 200436008

UDC_____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

新型树状分子接枝多糖的合成、自组装和发
光性能的研究

Synthesis, Self-Assembly and Luminescence Property of
Novel Polysaccharide Grafted with Dendrons

葛 强

指导教师姓名: 董炎明 教授

专业名称: 高分子化学与物理

论文提交日期: 2009年5月

论文答辩时间: 2009年6月

学位授予日期: 2009年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2009年6月

**Synthesis, Self-Assembly and Luminescence Property of
Novel Polysaccharide Grafted with Dendrons**



A Thesis Presented for Master of Science
in Xiamen University

by

Ge Qiang

Advisor: Prof. Dong Yanming

Department of Materials Science and Engineering

Xiamen University, Xiamen, 361005

2009

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

目 录

摘 要.....	I
ABSTRACT.....	III
第一章 绪 言	1
1.1 引 言.....	1
1.2 分子纳米技术.....	1
1.3 分子纳米转子.....	3
1.3.1 树枝状分子 DOBOB.....	4
1.3.2 树枝化聚合物.....	6
1.4 具有液晶性的天然多糖.....	8
1.5 本论文的思路, 研究内容及创新之处.....	8
参考文献.....	9
第二章 树枝状分子及其接枝物的合成与结构表征.....	19
2.1 仪器设备及药品.....	19
2.1.1 仪器设备.....	19
2.1.2 实验药品.....	19
2.2 合成与结构表征.....	20
2.2.1 DOBOB 酸(3, 4, 5-三[对-(十二烷氧基)苄氧基]苯甲酸)及其接枝壳聚糖(CS-g- DOBOB)	20
2.2.2 DOB 酸[3, 4, 5-三(十二烷氧基)苯甲酸]及其接枝乙基纤维素(EC-g-DOB)	31
2.2.3 BOB 酸[3, 4, 5-三(苄氧基)苯甲酸]及其接枝乙基纤维素(EC-g-BOB)	36
2.2.4 DOBOB 酸(3, 4, 5-三[对-(十二烷氧基)苄氧基]苯甲酸)接枝乙基纤维素(EC-g- DOBOB).....	40
2.2.5 DOVOB 酸(3,4,5-三{[3-(甲氧基)-4-(十二烷氧基)]苄氧基}苯甲酸)及其接枝乙基纤维素 (EC-g-DOVOB)	43
2.3 结 论.....	51
参考文献.....	52

第三章 树枝状分子及其多糖接枝物的液晶性和自组装结构.....	54
3.1 研究方法.....	54
3.1.1 偏光显微镜法.....	54
3.1.2 热分析法.....	54
3.1.3 XRD 法.....	54
3.1.4 透射电镜的选区电子衍射.....	54
3.2 树枝状分子和乙基纤维素的液晶性和自组装结构.....	54
3.2.1 BOB 酸.....	54
3.2.2 DOB 酸.....	55
3.2.3 DOBOB 酸.....	57
3.2.4 DOVOB 酸.....	59
3.2.5 乙基纤维素 (EC).....	61
3.3 树枝状分子接枝多糖的液晶性和自组装结构.....	62
3.3.1 EC-g-BOB.....	62
3.3.2 EC-g-DOB.....	63
3.3.3 EC-g-DOBOB.....	65
3.3.4 EC-g-DOVOB.....	67
3.3.5 CS-g-DOBOB.....	69
3.4 结果与讨论.....	71
参考文献.....	72
第四章 树状分子及其接枝产物的光致发光性研究.....	73
4.1 引言.....	73
4.2 紫外光谱的测试.....	74
4.3 荧光光谱的测试.....	75
4.4 荧光量子效率的测定.....	77
4.5 结果与讨论.....	79
参考文献.....	80
总 结.....	81
附录 I.....	83

附录 II	84
致 谢	85

厦门大学博硕士学位论文摘要库

Contents

Abstract in Chinese	I
Abstract in English	III
1. Introduction	1
1.1 Foreword	1
1.2 Molecular Nano Technology	1
1.3 Molecular Nano-rotor	3
1.3.1 Dendrons DOBOB	4
1.3.2 Dendronized Polymers.....	6
1.4 Liquid Crystalline polysaccharides	8
1.5 Motivations and Objectives	8
References	9
2. Synthesis and Characterization of Dendrons and their Polysaccharide grafting products	19
2.1 Instrumentation and chemicals	19
2.1.1 Instrumentation	19
2.1.2 Chemicals and Materials.....	19
2.2 Synthesis and Characterization	20
2.2.1 DOBOB Acid and CS-g- DOBOB	20
2.2.2 DOB Acid and EC-g-DOB.....	31
2.2.3 BOB Acid and EC-g-BOB.....	36
2.2.4 EC-g-DOBOB.....	40
2.2.5 DOVOB Acid and EC-g-DOVOB.....	43
2.3 Conclusions	51
References	52
3. Mesophase Self-Assembly Structure of Dendrons and Their Polysaccharide Grafting Products	54
3.1 research approach	54
3.1.1 Polarizing Optical Microscopy (POM).....	54
3.1.2 Differential Scanning Calorimetry (DSC)	54
3.1.3 X-Ray Diffraction(XRD).....	54

3.1.4 Selected Area Electron Diffraction(SAED).....	54
3.2 Mesophase Self-Assembly Structure of Dendrons and Ethyl Cellulose..	54
3.2.1 BOB Acid.....	54
3.2.2 DOB Acid.....	55
3.2.3 DOBOB Acid.....	57
3.2.4 DOVOB Acid.....	59
3.2.5 Ethyl Cellulose (EC)	61
3.3 Mesophase Self-Assembly Structure of Polysaccharides Grafted with	
Dendrons.....	62
3.3.1 EC-g-BOB.....	62
3.3.2 EC-g-DOB.....	63
3.3.3 EC-g-DOBOB.....	65
3.3.4 EC-g-DOVOB.....	67
3.3.5 CS-g-DOBOB.....	69
3.4 Results and Discussion.....	71
References.....	72
4. Luminescent Property of Dendrons and their Polysaccharide	
Grafting Products	73
4.1 Foreword.....	73
4.2 Ultraviolet Spectra	74
4.3 Fluorescence Spectra	75
4.4 Fluorescence Quantum Yields.....	77
4.5 Results and Discussion.....	79
References.....	80
Conclusions.....	81
Appendix I	83
Appendix II	84
Acknowledgements	85

摘 要

随着分子纳米技术的发展,基于柱状液晶的纳米棒已经成为研究热点。在构筑柱状液晶的诸多结构基元中,树状分子 DOBOB 基元因具有很强的自组装能力,形成柱状液晶相的强烈倾向,紧密的纳米柱堆积结构,合成上的便利性和高收率性而获得青睐。通过收敛法合成的 DOBOB 液晶基元并以此构筑的纳米棒,具有结构、形貌和尺寸精确可控的特性。

这方面有代表性的研究工作是美国的Percec课题组的基于DOBOB的超分子液晶树状分子体系。该课题组主要是通过设计并合成不同分子结构、代数的树状分子,成功的制备出具有平面扇形、锥形、半球型以及球形结构的树状分子。而将该类树状分子同可聚合的单体如甲基丙烯酸连接,并进一步聚合就得到所谓的“树枝化高分子”。树枝化高分子通过自组装形成的柱状或球状结构单元,其直径可达到纳米尺度,从而可方便的利用现代显微技术进行观察和操控,这一特点正是“自上而下”的组装方法所缺乏的。

Percec课题组研究的“树枝化高分子”主要是基于柔性主链的,并未涉及到天然多糖这样的半刚性链的研究。据此,本论文基于课题组在天然多糖液晶性方面长期研究所积累的基础上,提出了基于DOBOB树状分子接枝天然多糖的合成及其液晶性和自组装结构的研究,制备适合用作纳米转子分子器件的新型液晶高分子。通过引入不对称的化学结构使合成产物增加熵值而不结晶,使其具有纳米分子转子运动所必须的玻璃化转变。最后还研究了该类液晶高分子的光致发光性能,探索其在光电材料领域可能的应用前景。

本论文的工作首先利用收敛法合成了四种基于DOBOB液晶基元的树状分子,包括BOB酸、DOB酸、DOBOB酸以及DOVOB酸。接着再选取不同种类、分子量的天然多糖同这些树状分子进行接枝反应。在尝试了众多的合成路线,经过艰苦的合成探索后,最终选定了不完全取代的乙基纤维素作为重点研究对象,合成了一系列基于DOBOB树状分子的乙基纤维素衍生物。所有产物都经过FTIR、NMR等手段对结构予以表征。

本论文的第二部分工作是结合不同的研究手段,包括DSC、显微热台、XRD、选区电子衍射以及计算机模拟等,对前述合成的树状分子及其接枝产物的液晶自组装行为进行了详细的研究。不同结构的树状分子其自组装结构具有显著的差

异，其中BOB酸只形成晶态结构；DOB酸则形成近晶相；DOBOB酸和DOVOB酸形成柱状六方相。DOBOB由于具有一定的结晶性，从而不利于纳米转子的稳定，通过引入不对称结构而制备的DOVOB酸则具有纳米转子运动所必须的玻璃化转变。BOB酸、DOB酸的乙基纤维素接枝产物非但不具备良好的液晶性，反而阻止了乙基纤维素分子链的有序排列，从而只能形成有序性较差的向列相或不具备液晶性。DOBOB和DOVOB接枝单元则显现出了强大的自组装能力，其接枝乙基纤维素或者是壳聚糖的产物都能自组装成柱状相结构，柱直径普遍介于4-5nm之间。

本论文第三部分工作是结合紫外光谱和荧光光谱研究了该类液晶高分子的光致发光性。结果表明，DOVOB酸及其接枝产物在可见光区具有荧光发射。尽管这类液晶高分子的荧光量子效率还不是很高，但相信经过合适的结构修饰，在光电材料领域将会拥有良好的应用价值。

关键词： DOBOB树状分子；天然多糖；自组装；纳米转子

ABSTRACT

Advances in molecular nano-technology (MNT) provide a wealth information about the construction of molecular nano-rods based on different architecture, especially the columnar liquid crystalline has attracted a great deal of research attention. Compared with different mesogens, the advantage of using dendritic DOBOB mesogens for the construction of nano-rods include the ability to self-assemble, the tendency to form columnar mesophases, the compact cylinder structures, and the ease of synthesis especially for controllable columnar dimensions via the convergent dendrimer strategy.

As one of the typical representatives in this respect, the supramolecular dendritic concept developed by Percec results from the self-assembly of structurally perfect dendrons with pre-programmed shapes into supramolecular cylindrical and spherical dendrimers, which then self-organize into various liquid crystalline mesophases. The combination of dendrimers and linear polymers which called dendronized polymer has been employed to achieve particular self-assembly effects. Dendronized polymers containing self-assembling dendrons form cylindrical or spherical objects whose diameters are defined on the nanoscale, which make them can be visualized and manipulated individually. Such features are desirable for top-down assembly of nanostructures and devices.

Most of the dendronized polymers developed by Percec are base on the flexible chains such as polymethacrylic acetate or polystyrene, but the semi-rigid backbone such as polysaccharide has never been researched. So we have designed and synthesized a series of liquid crystalline nano-molecules, which are comprised of polysaccharide backbone with various mesogenic moities based on DOBOB dendron grafted. This new type of liquid crystalline nano-molecules maybe used as candidate of nano-objects, such as nano-rotor. Their self-assembly mesophase structure has been well studied, also the corresponding optoelectronic properties were characterized in order to explore these materials in the field of possible optoelectronic applications.

Firstly, four type of mini-dendron include BOB acid, DOB acid, DOBOB acid and

DOVOB acid have been synthesized. Then they were grafted onto polysaccharide. Different type of polysaccharide with appropriate molecular weight have been attempted, and finally semi-substituted ethyl cellulose (EC) was chosen for its good solubility in the most organic solvent after a period of difficult exploration. A series of liquid crystalline polymers with dendron grafted ethyl cellulose have been synthesized, all of their chemical structure have been characterized by FTIR, NMR et. al.

The self-assembly mesophase structure of mini-dendrons and their graft products has been studied by combination of DSC, POM, XRD and SAED, also computer simulation. Different dendron structure tend to show different self-assembly behavior, such as columnar phase belongs to DOBOB acid and DOVOB acid, while crystalline phase and smetic phase belongs to BOB acid and DOB acid respectively. Compare to DOBOB acid, the chemical asymmetric structure was introduced by DOVOB, which makes it to show glass transition. This property was prerequisite for the nano-rotor. It was not difficult to understand that the poor liquid crystallinity of EC-g-BOB and EC-g-DOB, because the BOB and DOB moieties have disrupted the ordered arrangement of EC chains. But the DOBOB and DOVOB moieties have show their rather stronger self-assembly power. Both of their graft products can self-assemble into columnar phase with column diameter between 4-5nm.

Finally, the photoluminescence (PL) property of the mini-dendron and graft products have been characterized by fluorescence spectrometry. The results showed that DOVOB acid with its graft products possess fluorescence emission in the visible light region which maybe used as optoelectronic material despite of their relatively low fluorescent quantum efficiency compared to quinine sulfate.

Keywords: DOBOB dendron; polysaccharide; self-assembly; nano-rotor

第一章 绪 言

1.1 引言

所谓纳米技术，是指量度范围在0.1~100纳米内的物质或结构的制造技术，即在这一尺度范围内对原子、分子进行操纵和加工的技术。简而言之，就是纳米级的材料、设计、制造、测量和控制技术^[1]。其最终目标是，人们将按照自己的意愿直接操纵单个原子、分子或原子团，分子团，制造具有特定功能的产品。

以研究对象或工作性质来区分，纳米科技包括纳米材料、纳米器件和纳米尺度的检测与表征三个研究领域。对这个概念的解释，不同研究领域的研究人员的看法大相径庭：

第一种概念是1986年美国科学家德雷克斯勒博士在《创造的机器》一书中提出的分子纳米技术^[2]。即在纳米尺度上对物质存在的种类、数量和结构形态进行精确地观测、识别与控制，可以使组合分子的机器实用化，从而可以任意组合所有种类的分子，可以制造出任何种类的分子结构的研究及应用的高新技术。

第二种概念把纳米技术定位为纳米级的加工技术，是微加工技术的极限。也就是通过人工纳米精度的“加工”来形成纳米大小的结构的技术。这种纳米级的加工技术，也使半导体微型化即将达到极限。

第三种概念是从生物的角度出发而提出的。生物在细胞和生物膜内本来就存在纳米级的结构。事实上，每个细胞都是活生生的纳米机器的例子^[3]。纳米生物技术的应用涉及经济、医疗和其他相关领域，如纳米电子、纳米材料、与生物和基因工程有关的分子纳米技术等。

1.2 分子纳米技术 (MNT, molecular nano-technology)

现代光刻技术已作为工程手段 (engineering-down)，用于产生尺寸极小的精细结构。但局限于微米尺度，更小尺度的蚀刻由于受到激光波长极限的限制(低于会产生干涉)而不能实现。然而现代技术中对纳米级超精细物质又有强烈的需求，导致产生了以分子纳米技术制造具有原子准确度的材料的思路。尽管这一领域尚处于基础研究阶段，但预测本世纪将能实现分子纳米技术^[4]。

虽然已有大量纳米尺寸的结构被化学合成，如纳米线 (nanowire)^[5-14]、纳米柱 (nanocylinder)^[15-19]、分子棘齿 (molecular ratchets)^[20-22]和分子螺旋桨

(molecular propeller)^[23-27]等等，但由于单分子级的结构体系缺乏足够的分子量，还不足以作为分子器件被掌控，组装成为分子机器，实现分子制造。且纳米尺寸的单分子难以分散，常常以至少数十个分子的规模聚集在一起^[28]。

分子机器的定义是由分子尺度物质构成的能行使某种加工功能的机器。迄今已研究的分子机器多是生物大分子^[29]，因为它们属纳米级别，所以又称生物纳米机器。例如，从老鼠提取的编码快蛋白(prestin)的分子量达到 80kD^[30]。肌球蛋白长约 160nm，分子量达到 460kD。液晶界所熟知的烟草花叶病毒 TMV^[31]，由 2130 个相同的蛋白质单元和一条 RNA 构成，为管型纳米结构，长 300 纳米，螺旋间距 2.3 纳米，外径 18 纳米，内径 4 纳米。

分子机器中最重要的一种是分子马达。分子马达广泛存在于自然界生物体中，是利用化学能进行机械做功的纳米系统。天然的分子马达，如：驱动蛋白、RNA 聚合酶、肌球蛋白等，在生物体内参与了胞质运输、DNA 复制、细胞分裂、肌肉收缩等一系列重要生命活动。分子马达包括线性推进和旋转式两大类，其中旋转式分子马达工作时，类似于定子和转子之间的旋转运动。如著名的 $F_0 F_1$ -三磷酸腺苷酶（简称 ATP 酶）^[32]，可以算是世界上最小的旋转式“发动机”。ATP 酶是一种生物体中普遍存在的酶。它由两部分组成，一部分结合在线粒体膜上，称为 F_0 ；另一部分在膜外，称为 F_1 （见图 1.1^[33]）。 F_0 -ATP 酶的 3 个 α 与 3 个 β 瓣状亚基构成质子流经膜的通道。当质子流经 F_0 时产生力矩，从而推动了 F_1 -ATP 酶的 g 亚基的旋转。通过 g 亚基的顺时针与逆时针旋转来合成或者水解三磷酸腺苷。 F_1 -ATP 酶直径小于 12nm，能产生大于 100pN 的力，无载荷时转速可达 17 转/秒。美国康纳尔大学的科学家就利用 ATP 酶作为分子马达，把纳米金属镍丝制成的螺旋桨接到 ATP 酶分子中轴上，研制出了一种可以进入人体细胞的“纳米直升机”，运转速率达到每秒 8 圈，将来有可能实现“用纳米直升机在人体细胞内发放药物”这种看似天方夜谭的研究创意。

在自然界，高分子量的分子如多糖、蛋白质、核酸及其复合物，都是由小分子量的重复片断单体通过共价化学键合，形成含骨架与侧基的复杂大分子。自然界生物分子机器给人们予启示，利用类似的聚合策略可以合成尺寸达几十乃至几百纳米的大分子，超过当前微机电与蚀刻技术的最小限制而用作分子机器。

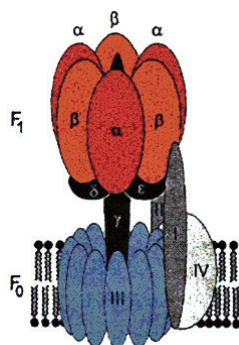


图 1.1 ATP 酶的结构示意图^[33]

要获得纳米尺度的分子器件，化学家们采用的是一种“自下而上”的方法，即利用化学方法合成具有一定功能的分子，再通过自组装的方法使其与周围环境相耦合，从而得到纳米尺度的器件。例如利用小分子自组装成轮烷、伪轮烷、索烃等分子马达^[34]。

根据分子结构和运动特点可将现有分子马达归纳为分子转子、分子传动装置、分子开关、分子梭、分子转门、分子棘齿等几类。由于分子纳米转子在纳米机械体系中的重要性，自组装分子纳米转子的设计、合成与表征成为研究的核心。所谓“分子纳米转子”应是可协同转动的柱型分子纳米系统。

1.3 分子纳米转子

分子转子的设计要遵循一下几个因素：首先，纳米棒在外加场的作用下呈现可控的旋转；第二，为完成一系列的转动，纳米棒在支撑膜内由非共价键相连（分子钩），即通过非键相互作用（如氢键）进行分子识别的方法，使分子棒牵引和拉伸某些聚合物分子。此外，纳米棒还须具有一定的热稳定性和超分子结构的机械刚性^[35]。

具有旋转潜能的圆柱形的纳米结构才能被称之为纳米转子^[36]。在自然界中，我们熟悉的纳米转子是一类具有高分子量的物质，如多糖、蛋白质和核苷等，是由许多小的重复单元（或单体）之间通过化学共价键连接形成的，结构上含骨架（主链）和侧基的聚合物大分子。这种聚合方法可以用于合成尺寸是几百个纳米以上的大分子，从而超越目前微电子机械体系（MEMS， microelectromechanical system）和光刻技术的局限。除此之外，聚合物主链的热动力学协同转动被认为是玻璃态材料（一种具有无序的分子结构的冻结了的液体）的玻璃化转变。

高分子工程的发展给不同体系的分子纳米棒的结构提供了较多的信息。螺旋

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库