

量子点的聚合物表面修饰及其应用*

来守军 关晓琳**

(重庆三峡学院化学与环境工程学院 重庆 404000)

摘 要 量子点作为新型纳米发光材料备受关注,但由于光学稳定性和生物相容性的问题而在实际应用上受限。聚合物对量子点的修饰能够提供量子点合成的有效支撑基质,而且还可以改善量子点的稳定性和单分散性,进而可以拓展量子点应用于化学、物理以及生物学领域。基于聚合物修饰量子点的优势,本文简述了聚合物表面修饰量子点的方法、合成路线、步骤、特点以及发展现状。其中,双亲分子涂敷的量子点可以改善量子点的水溶性;多基配体包裹的量子点更具有稳定性和功能性;末端功能化聚合物表面修饰的量子点则可以合成更为先进功能的材料;胶封树枝状定域量子点具有单分散和优越发光特性。同时,还综述了各种表面修饰方法的最新研究进展,存在问题以及应用发展趋势。

关键词 量子点 聚合物 修饰

中图分类号: O631.5; O649.3 文献标识码: A 文章编号: 1005-281X(2011)05-0941-10

Surface Modification and Application of Quantum Dots Based on Polymers

Lai Shoujun Guan Xiaolin**

(Department of Chemistry & Environmental Engineering, Chongqing Three Gorges University,
Chongqing 404000, China)

Abstract Quantum dots (QDs) are nanometer-sized structures with the remarkable optical character, which have widely used in biology, chemistry and physics. Polymeric materials are not only employed as matrices for QDs for optical applications, but also provide mechanical and chemical stability to QDs as well as preventing nanocrystal agglomeration, and offering processability into technologically relevant structures. Using polymers as the modifier of QDs, surface modifications are especially required to permit monodispersion of materials, and further functionalization is necessary to facilitate specific biological and chemical interactions. The present review summarizes recent research in the development of polymer-modified QDs materials, their synthesis and fabrication methods, as well as resulting optical properties and applications. It is briefly described on surface coating of QDs with amphiphilic polymers, multivalent polymerization of QDs surface, synthesis of end-functionalized polymers on the QDs surface and preparation of the dendrimer-quantum dots materials. Surface coating of QDs with amphiphilic polymers would improve water solubility and chemical functionality of the materials. Multidentate polymeric ligands have the ability to retain the luminescence quantum yields, and to simultaneously provide the necessary colloidal stability with chemical functionality. Attachment of end-functionalized polymers to the QDs surface lead to many new applications for such advanced materials. In addition, dendrimer-encapsulated approaches have been used for the controlled synthesis of QDs. Moreover, the perspective and application about the modification are also reviewed.

Key words quantum dots; polymers; modification

收稿: 2010 年 8 月, 收修改稿: 2010 年 11 月

* 教育部春晖计划 (No. Z2008-1-63016)、重庆市教委项目 (No. KJ091107) 和重庆三峡学院重点项目 (No. 10ZD-14) 资助

** Corresponding author e-mail: shoujunlai@163.com

Contents

- 1 Introduction
- 2 Classification and methods of surface modification of polymers about quantum dots
 - 2.1 Surface modification of amphiphilic polymers on quantum dots
 - 2.2 Surface modification of multidentate polymeric ligands on quantum dots
 - 2.3 Surface modification of end-functionalized polymers on the quantum dots surface
 - 2.4 Encapsulation of dendrimer into quantum dots
- 3 Conclusions and Outlook

1 引言

量子点是近些年研究的热点,主要是基于其优越的发光特性。量子点是指由Ⅱ—Ⅵ族、Ⅲ—Ⅴ族、Si、Ge等元素组成的,尺寸接近或小于其激子波尔半径的纳米颗粒。由Ⅲ—Ⅴ元素组成核心的量子点有磷化铟(InP)、砷化镓(GaAs)和氮化镓(GaN)等。而Ⅱ—Ⅵ族量子点应用最为广泛,一般是指ME化合物(M一般是二价元素,如Zn,Cd,Hg,Sr;E一般是硫族元素,如S,Se,Te),主要应用在光学、生物诊断和传感器等领域。由于量子点的吸收光谱宽而连续,而发射光谱则窄而对称,所以可以通过调节量子点的组成和大小达到光学性质可调性,同时光学稳定性明显优于传统的有机染料。此外,量子点表面的电子/空穴复合过程对许多外部作用非常敏感,据此可建立荧光传感系统。如何制备量子产率高、性能稳定和具有特殊功能基团的量子点一直是研究者追求的目标。目前,量子点的制备主要分为金属有机合成和水相合成两类方法。但是,由于量子点合成方法的限制以及材料自身的缺陷,使其在应用领域很受限制,所以如何将量子点合理化修饰成为近期研究的热点。为了改善量子点的单分散、水溶性以及发光稳定性,研究者做了大量的努力。聚合物材料因为在电磁光谱的可见光区对量子点的光学性质没有影响,所以成为量子点修饰的合适试剂。目前关于聚合物直接修饰量子点表面的研究主要集中在生物学和光电子组装方面,修饰后的量子点稳定性大大提高。通常聚合物包覆的量子点比有机小配体包覆的量子点稳定性要强。此外,通过采用聚合物包覆的方法,可以获得各种各样功能性的量子点表面。量子点表面直接功能化的成功关键在

于量子点在功能化后依然能保持发光性质。量子点表面的聚合物也可能作为量子点和环境基体之间的界面。例如,在太阳能电池等光电设施中,量子点和环境基体之间就存在着电子转换过程。迄今为止,获得聚合物涂敷的量子点的方法很多。例如,利用纳米晶表面的配体与聚合物的憎水部分相互作用从而在量子点表面涂敷一层聚合物薄层。这种方法不涉及配体交换反应,因而不会影响量子点的光学特性。其他一些获得功能化量子点的方法包括把生物大分子通过化学键合的方法直接接枝到量子点表面,或者通过量子点表面的不饱和键的聚合反应实现表面修饰。大多方法都涉及到配体的交换,所以通常会导致量子点光物理性质的改变。

2 聚合物表面修饰的方法与种类

本文主要介绍了4种关于聚合物表面修饰量子点的方法。

2.1 双亲分子表面修饰量子点

普通方法合成的量子点在水等极性溶剂中往往不溶。溶解度较低的原因主要是选择的表面稳定配体结构中都含有烷基链。然而,很多情况下,例如生物学的应用,通常要求量子点具有较好的水溶性。为了避免多余的配体转换反应步骤,已经开发了一些方法来获得水溶的、功能化的量子点。一种方法就是量子点表面的憎水配体(例如TOPO的辛基链)与聚合物的憎水部分反应,从而在量子点表面生成均一的聚合物涂层。水溶聚合物包裹的量子点可以通过选用合适的双亲分子来获得,例如同时具有憎水和亲水部分的聚合物。双亲分子(通常含有辛基链)的憎水部分与量子点表面配体的憎水链相互作用形成疏水链,而亲水部分(通常是羧酸和聚乙烯醇链)提供了水溶性和化学功能性^[1,2]。但是,涂敷后量子点的尺寸会因涂敷而增大5—10nm。然而,利用疏水基团反应形成疏水键的方法最大优点就在于不需要进行配体交换反应。虽然这一优势很吸引人,但是相关的报道还是很少。需要注意的是,用有机小分子来进行如上反应已经获得了一些成功,但是聚合物却很少。目前用双亲磷脂^[3,4]、杯芳烃^[5-8]和环糊精^[9]涂敷量子点已经达到了水溶的效果。

Dubertret等^[10]首次报道了利用疏水链实现聚合物对量子点的修饰,文章指出将量子点胶封到含40% *N*-甲氧基聚乙烯乙二醇基磷脂酰乙醇胺和60%的二棕榈酸磷脂酰胆碱的胶束的疏水中心(图

1)。含有如上两个化合物的复杂共混物具有特殊的相行为,其主要取决于脂质聚合物在混合物中的比例。在含有 40% 脂质聚合物存在条件下,可以制备含有憎水中心和亲水聚合链的聚合物接枝胶束^[11]。当把含有两个烷基的表面活性剂与聚乙二醇化合就可得到稳定的胶束。胶束提供了能与纳米粒子反应的憎水界面,同时聚乙二醇的引入有利于保持很好的胶体稳定性。相比单独量子点修饰后的量子点在稳定性和水溶性方面都获得了很大的提高。Jańczewski 等合成了带有不同官能团的聚合物,利用憎水的辛基链与量子点的作用修饰到量子点表面,同时可聚合的侧链和 COO^- 官能团保证量子点具有水溶性,使修饰后的量子点的应用拓展到生物学领域^[12]。国内的研究者也做了类似的工作,即利用巯基乙酸稳定的 CdTe 量子点与双亲嵌段聚合物(聚乙炔醇-*b*-聚 *N,N*-二甲基氨基乙基丙烯酸酯)的静电作用,成功在水相直接合成了生物相容的量子点胶束。通过调整量子点和双亲聚合物的比例可以获得不同形态的胶束进而可以得到与生物环境相容性很好的材料。由于嵌段聚合物的链端和量子点位于胶束内部,所以降低了其毒性,另外实验表明胶束在系列浓度盐溶液中均能保持稳定性,光学性质也不因自由基的存在而降低,从而更具有生物学应用前景^[13]。

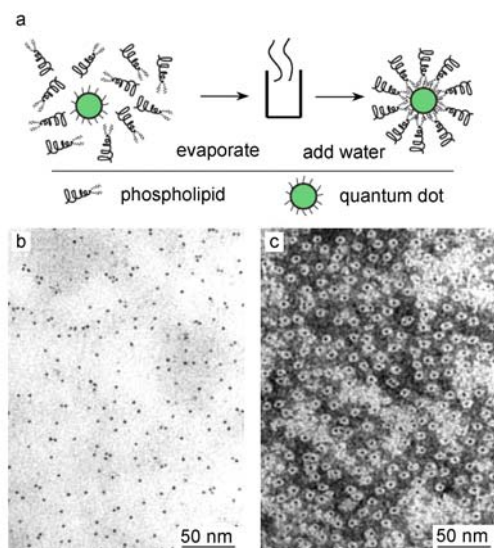


图1 (a) 磷脂嵌段共聚物制备 TOPO 涂敷的量子点聚合物涂层;(b)(c) 分别为制备前后的 TEM 图^[10]

Fig. 1 (a) Phospholipid block-copolymers are used to prepare a polymeric coating around the TOPO-coated QD. (b) and (c) are TEM images of unstained and stained material^[10]

目前不依赖于聚合物微球的形成,而是双亲分子直接对量子点表面涂敷的方法和应用也很多。例如,将双亲性经烷基化(用辛基或异丙基)处理的低分子量聚丙烯酸涂敷到被 TOPO 保护的纳米晶上,使原来不具水溶性的量子点应用在含水的体系中^[14,15]。为了进一步修饰,也可以交叉用赖氨酸或聚乙二醇-赖氨酸作为稳定剂^[16,17],修饰后的量子点表面的羧基使得量子点可以水溶。相类似的研究还有,Gao 等^[18]用更高分子量的双亲三嵌段聚合物来胶封量子点,三嵌段是由聚丁基丙烯酸酯(憎水)、聚乙基丙烯酸酯(憎水)和聚合甲基丙烯酸(亲水),也可以达到水溶的目的。后来,聚乙二醇链也可能实现接枝到聚合外壳上以改善材料的水溶性和生物相容性。动力光散射测定的结果表明该材料的流体动力学半径达到 10—15nm,因而估计 4—5 个共聚物的外壳上可以接枝 5—6 个聚乙二醇链。剩下的 400—500 个羧基团可以用作进一步反应,例如连接诊断和治疗试剂用于医学应用。量子点的发射光谱和透射电子显微图片均确定其没有发生聚集。涂层也避免了信号因为配体交换而产生的衰减,从而降低了表面缺陷而使发光强度不会减低。

除了上述使用的嵌段聚合物的路线外,用 poly (maleic anhydride alt-1-tetradecene) 涂敷量子点是更普遍使用的方法^[19]。聚合物的结构远没有嵌段共聚物复杂,但是涂敷量子点后引入的酸酐具有使量子点利于在其表面形成交叉涂层,开环的马来酸酐会产生双亲的聚合物涂层,同时与胺基作用也会形成酰胺基团,从而实现聚合物-量子点材料的水溶目的^[20]。虽然不是什么情况都需要交叉反应,但是交叉反应确实能够增强聚合物涂敷量子点的稳定性。酸酐官能团的水解产生羧基,从而可以使量子点转移到水相。这样的反应也提供了大量的羧基,满足了进一步衍生化的要求,从而拓展了此类材料在生物学的应用。

琼脂糖凝胶电泳实验显示通过聚合物涂敷的量子点具有很窄的尺寸分布,而且带有大量的表面电荷。然而,纳米粒子的总体尺寸会因为聚合包覆而增大。能够使得纳米粒子水溶的双亲聚合物因含有多个酸酐,而在不需要添加额外偶合试剂的情况下就可以与伯胺进行反应,因而可能实现量子点的进一步衍生化,例如聚乙二醇(PEG)。纳米粒子的 PEG 功能化不仅大大提高量子点在溶液中的稳定性,而且由于其减小了量子点/聚合物与细胞膜的非特定相互作用因而拓展了材料的生物学应用^[21]。

此外,含有聚乙二醇感胶没食子酸盐双亲分子也已经获得了应用^[22]。其结构中连有3个十二烷基链的芳香核,能够产生很强的憎水作用力,而聚乙二醇部分则作为极性基团。在极稀的浓度下,分离直径大小约为25nm左右的胶束就会形成,而聚乙二醇链可以阻止量子点非特性吸附到细胞膜的表面。

此外,为了改善量子点的生物特异性,图2显示可以把表面含有羧酸的量子点在1,3-二胺-2-丙醇(DAP)交联聚合,实现量子点的羟基化,电镜结果也证明了羟基化的成功^[23]。相对没有聚合物修饰的量子点,用聚苯乙烯交联形成的双亲嵌段共聚物来修饰量子点对热和酸度没有用其他方式合成的量子点敏感,从而能够应用在更为复杂的生物环境体系分析中^[24]。吴战宇等^[25]利用乳液聚合和成酰胺反应合成梳状两亲性共聚物,聚(甲基丙烯酸-co-甲基丙烯酸十八酯)-(乙醇胺-乙二胺叶酸)(PSM-EE-FA),并利用聚合物的相转移作用,将油溶性的CdSe/ZnS量子点变为水溶性靶向量子点,实现量子点的水溶性靶向转化,合成的量子点光学性质更加稳定,而且合成路线更为方便。

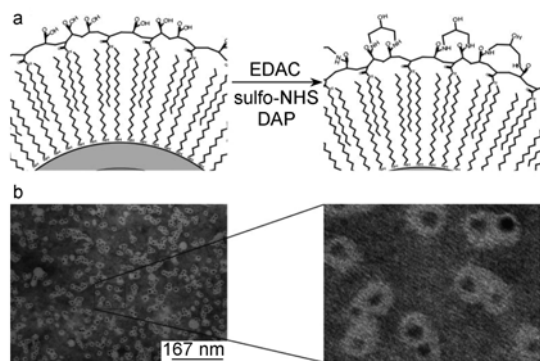


图2 涂敷聚丙烯酸辛胺的量子点的羟基化和交联示意图^[23]

Fig. 2 Schematic diagram showing conversion of carboxylated QDs (coated with poly(acrylic acid) octylamine) to hydroxylated and cross-linked QDs^[23]

2.2 多基配体包裹的量子点

小分子有机膦、胺或巯基涂敷的量子点已经获得,但是其在复杂环境中的稳定性有限。这主要是由于量子点表面的配体与游离的配体在介质中存在平衡关系。配体从量子点表面解离会导致量子点功能的丧失和量子点的团聚。这种稳定性的降低限制了量子点的应用范围,而解决的方法就是用具有大量结合位点的配体对量子点进行修饰,从而改善量子点在复杂环境中的稳定性。例如多基配体^[26,27]

协同绑定到量子点表面,使得分子从量子点表面解析的速率被大大降低。在多基配体钝化法中,关键是钝化过程中对量子点光物理性质(多数情况下是指保持发光量子效率的能力)的控制,同时还能利用胶体的化学稳定功能性。如同生物大分子^[28]或生物工程大分子^[29],合成的线型或树枝状的聚合物也因为具有很高的官能团密度,可以被用作多基配体涂层。虽然单步或多步配体交换可以达到钝化的目的,但是将纳米晶与聚合物共混也可以达到相同的效果。例如将硫醇、硫化物^[30]、胺^[31]、羧酸官能团^[32,33]连接在聚合物主链或支链上,使其具有合适的功能。二硫代羧酸可以与镉或铅形成强螯合键^[34,35],因而可以在比较温和的条件下取代量子点表面 TOPO 配体,避免因条件控制不当而降低量子点的光学性能。再如,在聚合物侧链上引入上述官能团可以成功地在量子点表面形成聚噻吩聚合物涂层,而聚噻吩是光电领域中非常重要的聚合物。

含有氨基的聚合物也是一种有效的多基配体。含有季铵盐的聚合物,例如聚甲基丙烯酸二甲氨乙酯(PDMAEM)可以取代 CdSe/ZnS 和 CdSe 表面的 TOPO^[36]。聚合物钝化后的量子点不仅能稳定存在于甲苯等疏水性溶剂中,而且还可以溶于乙醇等极性、质子化溶剂,从而保证了量子点不仅可以应用在非水体系,还可以应用在水相,避免了因为相转移带来的麻烦。虽然钝化后的量子点的半径从3nm增大到6nm,但是没有发生聚集现象。而且,修饰后的纳米晶保留了其原有70%左右的光学特性。聚合物涂层的定量分析可以通过测定荧光示踪试剂苾标定的 PDMAEM 多基配体的量来确定或通过尺寸分布色谱来确定^[37]。通常情况下,尺寸为4nm的 CdSe 表面可以结合12个聚合物链,而尺寸为3.4nm的 CdSe 表面可以结合5个聚合物链。而且聚合物的厚度直接与聚合物的链长成正比^[38]。掌握聚合物涂层尺寸大小关系有助于在制备中更好地控制聚合物涂敷量子点的厚度及官能团的量。如果不是所有的氨基能参与了钝化,那么剩余的氨基可以起到进一步功能化的作用,例如可以增加量子点的水溶性。

量子点表面官能团的高密度决定于高度支化聚合物的结构。例如,含有胺的树枝状分子可以作为有效的多基配体。Zhang 等^[39]将外端含有大量的疏水性的第二代树枝状分子(G2)成功修饰在 CdSe 纳米晶的表面。由于第二代聚酰胺-胺树枝状分子上含有的脂肪链使得到的纳米晶具有双亲性质。而内

部的胺基使得树枝状分子可以与量子点表面作用,而大量突出的脂肪链使得钝化后的纳米晶在溶剂中不会聚集。相比而言,如果用只含有氨基的 PAMAM 作为配体则会导致纳米粒子的聚集。

具有双亲性的树枝状聚合物,例如高度支化的聚乙烯亚胺(PEI),可以使被修饰的量子点从非极性溶剂相转移到缓冲水溶液中(图3)^[40]。分子量分别为 800 g/mol 和 25×10^3 g/mol PEI 修饰的量子点的平均粒径在 10.7—17.5 nm。经 PEI 涂敷后量子点在氯仿和水中均表现较好的抗氧化能力,避免了因溶剂不同而导致量子点的光褪色。

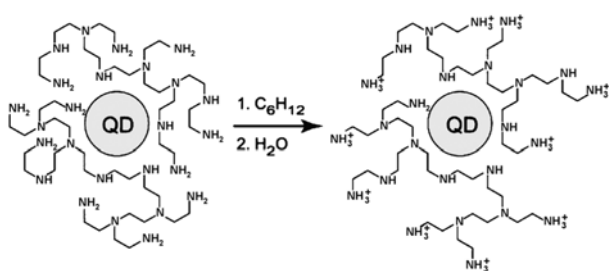


图3 双亲性树枝状聚乙烯亚胺聚合物修饰量子点的相转移示意图^[40]

Fig. 3 The phase transfer of QDs from nonpolar to polar solvents using amphiphilic hyperbranched poly(ethyleneimine)^[40]

此外,含有多基配体和末端连接聚合物链的一个例子就是二巯基配体修饰的 PEG 末端功能化的量子点^[41]。这样的基团能牢固地绑定在 CdSe/ZnS 纳米晶的表面,同时 PEG 能产生亲水的聚合物涂层。经过特殊的处理,在很宽的 pH 范围内,都具有较好的水溶性。最小 PEG 链长是 400 g/mol。Mei 等^[42]把含有各种链长的聚乙烯醇偶联到巯基酸上,再利用 1,2-二巯基烷的开链反应在量子点表面生成两个巯基基团,从而增加了 CdSe/ZnS 量子点在水溶液中的分散度,同时增强了量子点对于环境变化的抗敏感度,使其更容易应用在生物测试和活细胞成像^[42]。

2.3 将末端功能化的聚合物连接到量子点的表面

通常情况下,可采用两种方法将聚合物链单点连接到量子点表面:即“接枝到”和“接枝从”的方法。在“接枝到”的方法中,功能化聚合物链端可直接与纳米粒子表面反应。而“接枝从”技术^[43—45]则是通过引发剂在量子点表面进行聚合实现功能化。引发剂功能化的配体必须能够满足聚合条件,此外,生成的聚合物链的长度和分散性的控制也至关重要。虽然,单分散的、预合成的聚合物可以用于“接

枝到”方法中,但是,连接到量子点表面的分子数量还是有限的。

2.3.1 聚合物“接枝到”方法修饰实现量子点的功能化

“接枝到”的方法焦点集中在如何将功能化线性聚合物或高度支化聚合物上的官能团引入到量子点表面。各种各样的末端功能化,例如嘧啶^[46],巯基^[47]或磷酸^[48]已经被采用。对于有机配体来说,这些功能性被证明可以实现对纳米晶表面的有效绑定。通过在量子点表面接枝水溶性的聚合物,例如链末端含有吡啶基团的 PEG 修饰的量子点在极性溶剂中具有较好的溶解性。李晓云等^[49]在过硫酸钾作为引发剂的条件下,用 4-乙烯基吡啶(4-VPy)成功包覆到巯基乙酸修饰合成的 CdSe 量子点的表面,形成的核壳形材料拥有较好的水溶性,有效地提高了量子点的稳定性。“接枝到”的方法可以很方便将高分子引入到量子点表面,由于聚合物分子暴露在环境外,因此可能与溶液中的分子发生各种化学反应。可采用戊二醛交联的方法将聚丙烯酸包覆的核壳量子点和人 IgG 蛋白分子的偶联。研究发现戊二醛分子偶联到量子点表面能够增加量子点表面缺陷,从而使量子点发光效率降低;但是产物可进一步与人 IgG 发生偶联反应,结果增强量子点荧光强度,测试表明是连接到量子点的蛋白分子修复了量子点的表面,从而降低其表面缺陷的结果^[50]。

树形分子因具有很高的分散性、具有空腔结构以及多官能团而成为量子点修饰的良好载体。可采用聚酰胺-胺(PAMAM)树形分子的模板法制备硫化镉(CdS)量子点,温度决定了树形分子的配位基团与 Cd 的分离速度,并影响了 CdS 量子点的成核和生长过程。温度升高有利于树形分子配位基团与 Cd^{2+} 分离,从而促进 CdS 量子点生长。树形分子支链构成的密致壳层能够有效地限制 CdS 量子点的生长,充分发挥了其内模板作用^[51]。研究还表明,树形分子在甲醇溶剂中能充分伸展,起到内模板作用,而树形分子与水之间由双氢键作用而产生交联,不利于 Cd 与树形分子内部基团的配位,主要起到外模板作用;在甲醇与水的混合溶剂中,树形分子则同时起到了内模板和外模板作用^[52]。高度支化的聚合物可以提高系统的稳定性,此外,由于它的存在能在量子点外围引入大量的功能化基团。例如,含有巯基的有机扇形分子功能化^[53]量子点可以控制涂敷的层厚在 1—2 nm 以内,实现对量子点紧密包裹^[54]。如此包裹的量子点比巯基配体包裹的量子

点稳定性更好,也不容易被氧化,避免了量子点的光褪色。

也可采用发散法合成以乙醇胺为初始核的扇形树枝状化合物 PAMA,结果显示加入 G1.0NH-PAMAM、G1.0 SH-PAMAM 后,随着 PAMAM 浓度的增加,量子点水溶液的荧光增强,且到达一值之后稳定,量子点荧光效率分别增加了 43% 和 32%^[55]。已有研究表明,树枝状分子修饰的量子点与 DNA 适体 (aptamer) 共轭可以用于癌细胞靶向和成像^[56]。

此外,表面连接的扇状分子在标准纯化过程和生物分离过程中也表现出很好的稳定性。纳米晶的稳定程度随着所使用的树枝状分子的代数增大而增强。与树枝状化合物相比,扇形的结构和单一结合位点保证配体的包覆和定域取向,同时可以保证末端存在大量的功能性基团。

配体的交联可以进一步改善扇形分子壳层的稳定性,例如末端为乙烯基的功能化扇形分子可发生闭环交换^[57] (图 4)。与单一扇形分子涂敷的量子点比较,这样球形交联的“盒状纳米晶”具有更好的热学、化学和光化学稳定性。但是,这种材料在水中不溶,同时需要使用催化剂才能反应。将末端为 OH 的扇形分子与第二代末端胺基树枝状分子接枝可以解决这个问题^[58]。这里,扇形分子交联的同时可以保证盒状量子点的形成和量子点表面的功能性。通过这样的方法制备的量子点稳定性不仅优于单一巯基配体修饰的量子点,而且优于通过 RCM 方法制备的盒式纳米晶,同时可以保证修饰后量子点的水溶性。

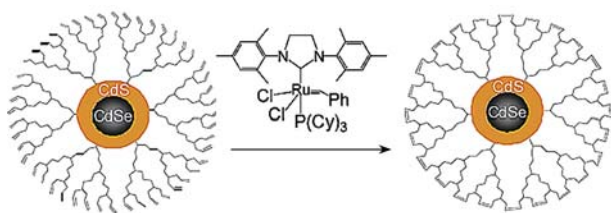


图 4 末端为乙烯基的功能化扇形分子闭环形成盒装量子点^[57]

Fig. 4 Dendrons attached to the QD surface with vinyl functionalities are cross-linked via ring-closing metathesis reactions thus forming “box-quantum dot”^[57]

2.3.2 聚合物“接枝从”的方法实现功能化量子点

许多聚合反应并不适合纳米晶的功能化,例如,阴离子聚合条件太苛刻,采用传统自由基引发聚合反应产生的自由基可能会破坏纳米晶,为了能够在量子点表面直接发生聚合,可以采用另一种聚合反

应路线,例如可控自由基聚合反应方案和基于开环反应的聚合反应。

将量子点/硅核壳纳米粒子表面的甲基丙烯酸甲酯进行原子转移自由基聚合 (ATRP) 成功获得了聚合物功能化的量子点^[59]。然而,聚合反应的引发剂是连接在量子点表面硅胶涂层的而不是直接到量子点上^[60]。事实上,最令人期待的方法是在量子点表面发生聚合反应。无论是纳米晶作为接受体还是给予体,该方法对于量子点电荷转移的研究应用非常重要。通过控制氮氧自由基聚合条件,能够实现在 CdSe 量子点使表面含有氮氧的配体引发聚苯乙烯和聚(苯乙烯-甲基丙烯酸)发生共聚反应^[61] (图 5)。氮氧功能化的膦配体可以通过配体交换连接到量子点表面,其过程是利用噻啉分子的中间体来完成的。相比双亲分子修饰和多基配体修饰的量子点,此法获得的聚合物-量子点材料光学性质更好。

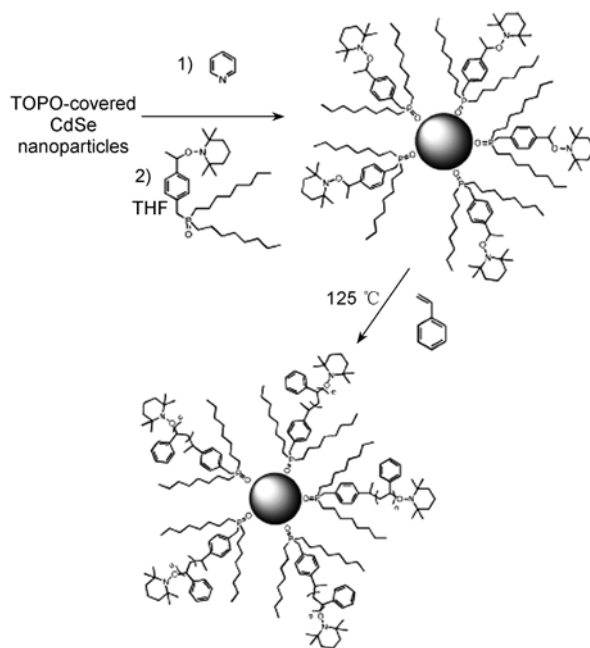


图 5 氮氧配体引发量子点表面聚苯乙烯和聚(苯乙烯-甲基丙烯酸)共聚反应^[61]

Fig. 5 The polymerization of styrene from nitroxide-functionalized CdSe nanoparticles^[61]

除了简单的乙烯基单体,环烯也可以直接在 CdSe 量子点表面发生聚合反应。可采用以钌作催化剂的开环易位聚合 (ROMP) 的方法使环烯发生聚合反应^[62]。首先,需要用功能膦氧化物配体涂敷量子点。量子点最初的光学性质提供 ROMP 引发功能的配体保存了,这种情况类似于 TOPO 作为配体的情况。ROMP 的方法非常普遍,环辛烯、二环戊二

烯和7-氧杂降冰片烯衍生物都可以通过此法在量子点表面聚合而获得各种功能化的材料。例如,二环戊二烯由于单体的双功能性从而发生聚合反应生成交叉网络。氧杂降冰片烯衍生物由于可以提供酞或酰亚胺,所以可能合成很难直接连接到量子点表面的功能聚合物涂层,提供了一种新的合成路径。

虽然也可以通过接枝嵌段共聚物到量子点表面来合成一些新型材料,但是按照所描述的方法建立系统还存在问题。除了钕催化聚合反应外,也可以采用配位-插入开环聚合反应。这种方法能够在—OH功能化的CdS纳米晶表面发生 ϵ -己内酯的聚合^[63]。聚合可以选择在表面的—OH基团被 AlEt_3 激活之后进行。聚合的活性情况已经在嵌段共聚物 ϵ -己内酯-*b*- δ -戊内酯于量子点表面的合成中进行探讨。

如果想要保护量子点的光学性质或获得洁净的、没有残留金属的材料以便于生物应用,过渡金属催化的方法并不合适。可逆加成-断裂链转移(RAFT)聚合可以解决上述问题,因为在这种方法中不需要使用过渡金属作为催化剂^[64]。在使用

RAFT方法时,含磷的三硫代碳酸盐可以直接连接到量子点的表面,单体苯乙烯和丙烯酸酯的线性聚合、无规共聚以及嵌段共聚都可以发生。聚合物的物质的量为9—50 kg/mol,且具有1.17—1.32的分散度。更为重要的是,经聚合修饰后的纳米粒子依然保持原有发光特性,同时又能很好地分散在聚合物介质中。此外,还可以采用催化链转移(CCTP)聚合和裂片加成断裂反应的方法获得聚甲基丙烯酸-聚丙烯酸丁酯嵌段共聚物,在通过其上的羧基与锌配位形成ZnS纳米晶,从而实现聚合物对量子点的修饰,有效地防止了量子点和聚合物之间的相分离,从而避免了荧光猝灭,提高了荧光稳定性,有利于制备杂化材料^[65]。

使用在高温条件下稳定的功能性配体合成量子点来消除配体交换的步骤,从而大大提高了合成材料的量子产率。例如,溴苯功能化的氧化磷就可以用作配体来合成CdSe量子点^[66]。其通过钯催化的Heck偶合反应,将二乙烯基苯和二溴氯苯在量子点表面直接进行共聚,从而实现聚对苯乙烯撑在修饰量子点表面的直接修饰(图6)。

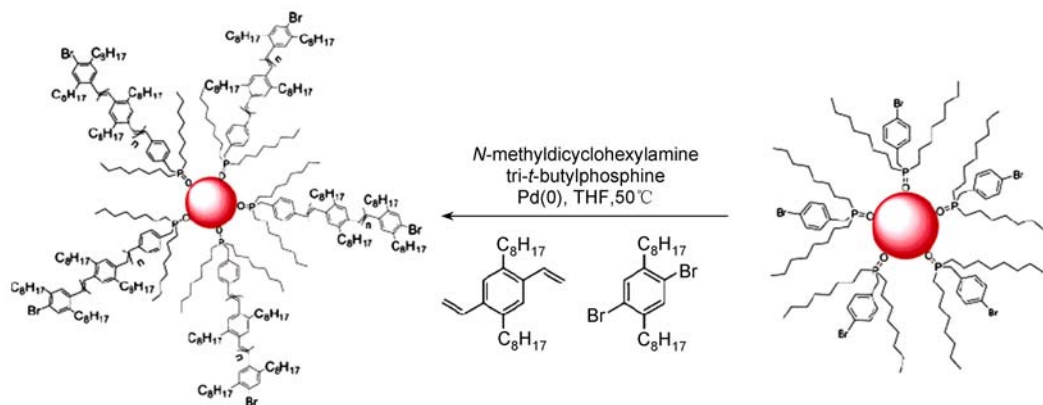


图6 Heck 耦合反应合成聚苯乙烯修饰的量子点^[66]

Fig. 6 The synthesis of poly(paraphenylene vinylene) (PPV)-modified QDs by Heck-type coupling reactions^[66]

2.4 胶封树枝状量子点

高度支化的高分子因为可以控制纳米晶的合成,所以特别引人关注^[67]。利用树枝状材料的可定域结构和单分散性的优点,可以辅助合成相对单分散纳米晶。根据树枝状分子的类型和大小,既可以在树枝状分子上合成量子点(即在树枝状分子的周边合成量子点),也可以在树枝状分子间(即在树枝状分子内部通过包埋合成量子点)。树枝状分子可作为纳米反应器,即首先螯合如 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 粒子,然后利用这些粒子与 S^{2-} 的反应形成CdS或PbS,并保证CdS或PbS团簇的形成^[68,69]。聚酰胺-胺型树枝

状分子中可供整合的胺基的浓度很高,所以能够有效地保证纳米晶的生长。但是,通常情况下,所得材料含有较大的聚集结构,这主要归因于量子点周围还有大量的树枝状分子存在的缘故。光子相关光谱显示半导体团簇形成的速度非常快,但由树枝状分子稳定的量子点的聚集速度在较长一段时间内都很慢^[70]。树枝状分子-CdS复合物的光学性质主要依靠于树枝状分子的类型、树枝状分子的功能、溶剂的性质、试剂的浓度以及反应溶液的pH值。丛日敏课题组^[82]做了很多以树形分子为模板合成CdS量子点的工作。其以酯端基的4.5代PAMAM树形分

子为模板,合成了分散性好、尺寸分布窄、发紫光的 CdS 量子点,平均粒径为 1.5 nm,实现了 CdS 量子点的水溶性,但量子产率较低^[71],但是 G4.5 PAMAM 树形分子载体还是实现了 CdS 量子点水溶性,树形分子末端基团合理修饰后可使 CdS 量子点易于与生物分子相结合,进而可以作为荧光探针标记蛋白质、DNA 或病毒。后来其通过引入核壳结构,适当厚度的 ZnS 壳层有效地钝化了 CdS 量子点表面的悬键,消除其表面缺陷;而 PAMAM 树形分子包在 CdS/ZnS 核壳结构量子点外,构成一层有机壳,有效地防止了量子点聚集,从而钝化了 CdS 量子点表面,提高了发光效率^[72]。此外,其研究表明溶液的 pH 值对 CdS 纳米簇影响很大,pH 在 7.0 左右制备的 CdS 纳米簇粒径小而均匀,且溶液稳定性高^[73]。刘晶莹等以 4.5 G PAMAM 树状大分子为模板制备 CdSe 量子点,得到的量子点包裹在树状大分子孔隙中,有较强的荧光发射性质。通过改变反应条件可以得到有不同发光波长的 CdSe 量子点,实现发光的可调谐性^[74]。通常,上述方法合成的量子点的总产率很低,只有 10%—20%^[75]。但是,当采用双亲树枝状分子的时候,由于其具有在不同溶液中存在不同聚集态的优点,所以可以控制纳米晶的生长,Donners 等已做了相关的工作^[76]。

Lemon 和 Crooks^[77]报道了在树枝状分子内合成 CdS 纳米粒子,并成功获得了分散的、发光的树枝状分子胶封的量子点。CdS 纳米粒子在末端为羟基的聚酰胺-胺内部进行生长,纳米粒子的尺寸可以通过树枝状分子的支化程度来控制。该量子点的直径在 1—3 nm 之间。此外,树枝状分子内部的 CdS 粒子可以被 ZnS 包裹形成核壳材料,量子产率比最初的纳米 CdS/树枝状分子要高,达到 20%。而且,树枝状分子的外部可以用 PEG 功能化,从而提高其不同溶剂中的溶解性^[78]。树枝状分子/量子点纳米复合材料已经被用在微接触印刷技术,用于各种各样的功能基团上组成图案^[79,80]。研究也表明树枝状分子胶封的量子点与染料标记的抗体之间的共振能量转移效率会随多巴胺浓度的增加而提高,将量子点的共振能量转移体系应用于生物测试,暗示了其可作为生物传感器应用于诊断^[81]。或者包埋在溶胶凝胶玻璃等其他基质中,从而形成稳定的单线态光学材料。值得注意的是,虽然以聚酰胺-胺树形分子为模板可以制备分散好、尺寸均匀的 CdS 量子点,但是不同的金属离子对 CdS 量子点的发光性能影响不同,其中 Cd^{2+} 和 Zn^{2+} 能减少由 S 悬

键构成的非辐射复合中心,增强树形分子对量子点表面缺陷的钝化作用,并能在量子点周围形成类肖特基能垒,从而显著增大 CdS 量子点的光致发光效率,而 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 和 Mn^{2+} 却具有不同程度猝灭作用^[82]。再如研究表明 nmol 的 PMMA 树形分子会部分猝灭 CdTe 量子点的荧光,而 Cu^{2+} -PMMA 树形分子却会增强量子点的荧光特性^[83]。

3 问题与展望

聚合物表面修饰的量子点具有很多优点。虽然用双亲分子涂敷量子点的文献还不多,但是基于量子点配体与聚合物的憎水反应结合在一起而建立的方法,确实能够避免因为配体交换而导致的相关问题,从而提高量子点的水溶性。上面所提到的聚合物在市场上很容易买到,同时聚合物包裹量子点的工艺也相对容易操作。此外,由于量子点存在多个靶点,所以通常多基聚合物配体使得量子点/聚合物的组装更具稳定性,避免单独量子点的光褪色,从而拓展量子点的应用范围。再者,与简单的有机配体修饰相比,这种方法的另一个优点在于能够在组装过程中获得大量的功能性。但是,目前用多基配体交换量子点表面的 TOPO 配体还存在很大的缺陷,其中主要要解决的问题是如何提高量子点的亮度。目前为止,使用“接枝从”方法将高分子修饰在量子点表面的应用还很少,仅局限于一些特定聚合物。但是这种方法提供了“接枝到”方法所不具备的特殊功能,即生成聚合物链的长短和数量均与量子点表面的引发剂量有关。因此,如何通过控制引发剂在量子点表面的浓度就可以控制表面聚合物的量是研究的关键。而且,这种方法的独特之处在于允许更为复杂的聚合物,例如嵌段共聚物对量子点进行功能化修饰。嵌段共聚物丰富的物理特性足以使这种方法产生更多在光学、物理学以及生物学等方面的应用。在树枝状分子中合成量子点还有很多的细节需要研究。例如,在个别的树枝状分子中合成的单量子点可能被开发成块状的、良好定义的纳米材料。胶封树枝状量子点研究较多,且工艺相对简单,但是如何将其应用到生物传感是未来的发展方向。

参 考 文 献

- [1] Gao X, Yang L, Petros J A, Marshall F F, Simons J W, Nie S. *Curr. Opin. Biotechnol.*, 2005, 16: 63—72
- [2] Yu W W, Chang E, Falkner J C, Zhang J Y, Al-Somali A M, Sayes C M, Johns J, Drezek R, Colvin V L. *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, 129: 2871—2879

- [3] Geissbuehler I, Hovius R, Martinez K L, Adrian M, Thampi K R, Vogel H. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2005, 44: 1388—1392
- [4] Carion O, Mahler B, Pons T. *Nat. Protoc.*, 2007, 2(10): 2383—2390
- [5] Jin T, Fujii F, Sakata H, Tamura M, Kinjo M. *Chem. Commun.*, 2005, 22: 2829—2831
- [6] Jin T, Fujii F, Sakata H, Tamura M, Kinjo M. *Chem. Commun.*, 2005, 34: 4300—4302
- [7] Jin T, Fujii F, Yamada E, Nodasaka Y, Kinjo M. *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, 128: 9288—9289
- [8] Osaki F, Kanamori T, Sando S, Sera T, Aoyama Y. *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, 126: 6520—6521
- [9] Feng J, Ding S Y, Tucker M P, Himmel M E, Kim Y H, Zhang S B, Keyes B M, Rumbles G. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, 86: art. no. 033108
- [10] Dubertret B, Skourides P, Norris D J, Noireaux V, Brivanlou A H, Libchaber A. *Science*, 2002, 298: 1759—1762
- [11] Hristova K, Needham D. *Macromolecules*, 1995, 28: 991—1002
- [12] Jańczewski D, Tomczak N, Han M Y, Vancso G. *Euro. Poly. J.*, 2009, 45: 1912—1917
- [13] 吉明磊(Ji M L), 金岚(Jin L), 郭佳(Guo J), 杨武利(Yang W L), 汪长春(Wang C C), 府寿宽(Fu S K). 2007年全国高分子学术论文报告会论文摘要集(上册). 2007. 432
- [14] Luccardini C, Tribet C, Vial F, Marchi-Artzner V, Dahan M. *Langmuir*, 2006, 22: 2304—2310
- [15] Mattheakis L C, Dias J M, Choi Y J, Gong J, Bruchez M P, Liu J, Wang E. *Anal. Biochem.*, 2004, 327: 200—208
- [16] Larson D R, Zipfel W R, Williams R M, Clark S W, Bruchez M P, Wise F W, Webb W W. *Science*, 2003, 300: 1434—1436
- [17] Wu X, Liu H, Liu J, Haley K N, Treadway J A, Larson J P, Ge N, Peale F, Bruchez M P. *Nat. Biotechnol.*, 2003, 21: 41—46
- [18] Gao X, Cui Y, Levenson R M, Chung L W K, Nie S. *Nat. Biotechnol.*, 2004, 22: 969—976
- [19] Pellegrino T, Manna L, Kudera S, Liedl T, Koktysh D, Rogach A L, Keller S, Radler J, Natile G, Parak W. *Nano Lett.*, 2004, 4: 703—707
- [20] Lees E E, Nguyen T L, Clayton A H A, Mulvaney P. *ACS Nano*, 2009, 3(5): 1121—1128
- [21] Warnement M R, Tomlinson I D, Chang J C, Schreuder M A, Luckabaugh C M, Rosenthal S J. *Bioconjugate Chem.*, 2008, 19: 1404—1413
- [22] Boulmedais F, Bauchat P, Brienne M J, Arnal I, Artzner F, Gacoin T, Dahan M, Marchi-Artzner V. *Langmuir*, 2006, 22: 9797—9803
- [23] Kairdolf B A, Mancini M C, Smith A M. *Anal. Chem.*, 2008, 80(8): 3029—3034
- [24] Shibasaki Y, Kim B, Young A J. *J. Mater. Chem.*, 2009, 19: 6324—6327
- [25] 吴战宇(Wu Z Y), 撒宗朋(Sa Z P), 邱芳萍(Qiu F P), 赵义丽(Zhao Y L), 李亚鹏(Li Y P), 王书唯(Wang S W), 王静媛(Wang J Y). *高分子学报(Acta Polymerica Sinica)*, 2010, (5): 516—521
- [26] Kim S, Bawendi M G. *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, 125: 14652—14653
- [27] Kim S W, Kim S, Tracy J B, Jasanoff A, Bawendi M G. *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127: 4556—4557
- [28] Pinaud F, King D, Moore H P, Weiss S. *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, 126: 6115—6123
- [29] Premachandran R, Banerjee S, John V T, McPherson G L, Akkara J A, Kaplan D L. *Chem. Mater.*, 1997, 9: 1342—1347
- [30] Yang C H, Bhongale C J, Chou C H, Yang S H, Lo C N, Chen T M, Hsu C S. *Polymer*, 2007, 48: 116—128
- [31] Potapova I, Mruk R, Hübner C, Zentel R, Basché T, Mews A. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2005, 44: 2437—2440
- [32] Xie M, Liu H H, Chen P, Zhang Z L, Wang X H, Xie Z X, Du Y M, Pan B Q, Pang D W. *Chem. Commun.*, 2005, 5518—5520
- [33] Zhang H, Zhou Z, Yang B, Gao M. *J. Phys. Chem. B*, 2003, 107: 8—13
- [34] Querner C, Reiss P, Bleuse J, Pron A. *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, 126: 11574—11582
- [35] Querner C, Benedetto A, Demadrille R, Rannou P, Reiss P. *Chem. Mater.*, 2006, 18: 4817—4826
- [36] Wang X S, Dykstra T E, Salvador M R, Mannes I, Scholes G D, Winnik M A. *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, 126: 7784—7785.
- [37] Wang M F, Dykstra T E, Lou X D, Salvador M R, Scholes G D, Winnik M A. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, 45: 2221—2224
- [38] Wang M, Oh J K, Dykstra T E, Lou X, Scholes G D, Winnik M A. *Macromolecules*, 2006, 39: 3664—3672
- [39] Zhang C, O'Brien S, Balogh L. *J. Phys. Chem. B*, 2002, 106: 10316—10321
- [40] Nann T. *Chem. Commun.*, 2005, 1735—1736
- [41] Uyeda H T, Medintz I L, Jaiswal J K, Simon S M, Mattoussi H. *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127: 3870—3878
- [42] Mei B C, Susumu K, Medintz I L, Mattoussi H. *Nat. Protoc.*, 2009, 4(3): 412—423
- [43] Prucker O, Rühle J. *Macromolecules*, 1998, 31: 592—601
- [44] Prucker O, Rühle J. *Macromolecules*, 1998, 31: 602—613
- [45] Zhao B, Brittain W J. *Prog. Polym. Sci.*, 2000, 25: 677—710
- [46] Skaff H, Emrick T. *Chem. Commun.*, 2003, 52—53
- [47] Mitchell G P, Mirkin C A, Letsinger R L. *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, 121: 8122—8123
- [48] Milliron D J, Alivisatos A P, Pitois C, Edder C, Fréchet J M J. *Adv. Mater.*, 2003, 15: 58—61
- [49] 李晓云(Li X Y), 代昭(Dai Z), 李萍(Li P). *河北工业大学学报(Journal of Hebei University of Technology)*, 2007, 37(5): 8—12
- [50] 张友林(Zhang Y L), 曾庆辉(Zeng Q H), 孔祥贵(Kong X G). *发光学报(Chinese Journal of Luminescence)*, 2010, 31(1): 101—104

- [51] 丛日敏(Cong R M),罗运军(Luo Y J),靳玉娟(Jin Y J). 化学学报(Acta Chimica Sinica), 2007, 65(21): 2479—2483
- [52] 丛日敏(Cong R M),罗运军(Luo Y J),于怀清(Yu H Q). 化学学报(Acta Chimica Sinica), 2008, 66(8): 985—989
- [53] Hecht S, Fréchet J M J. Angew. Chem. Int. Ed., 2001, 40: 74—91
- [54] Wang Y A, Li J J, Chen H, Peng X. J. Am. Chem. Soc., 2002, 124: 2293—2298
- [55] 杨海艳(Yang H Y),张诺(Zhang N),王永(Wang Y),牛书花(Niu S H),郑剑威(Zheng J W),戎非(Rong F),付德刚(Fu D G). 化工时刊(Chemical Industry Times), 2009, 23(11): 1—5
- [56] Li Z M, Huang P, He R. Mater. Lett., 2010, 64: 375—378
- [57] Guo W, Li J J, Wang A, Peng X. J. Am. Chem. Soc., 2003, 125: 3901—3909
- [58] Guo W, Li J J, Wang Y A, Peng X. Chem. Mater., 2003, 15: 3125—3133
- [59] Farmer S C, Patten T E. Chem. Mater., 2001, 13: 3920—3926
- [60] von Werne T, Patten T E. J. Am. Chem. Soc., 1999, 121: 7409—7410
- [61] Sill K, Emrick T. Chem. Mater., 2004, 16: 1240—1243
- [62] Skaff H, Ilker M F, Coughlin E B, Emrick T. J. Am. Chem. Soc., 2002, 124: 5729—5733
- [63] Carrot G, Rutot-Houzé D, Pottier A, Degée P, Hilborn J, Dubois P. Macromolecules, 2002, 35: 8400—8404
- [64] Rutot-Houzé D, Fris W, Degée P, Dubois P. J. Macromol. Sci. A, 2004, 41: 697—711
- [65] 杨胜洋(Yang S Y),李晴(Li Q),王彩凤(Wang C F),陈莉(Chen L),陈苏(Chen S). 2009 年全国高分子学术论文报告会论文摘要集(上册). 2009. 393
- [66] Skaff H, Sill K, Emrick T. J. Am. Chem. Soc., 2004, 126: 11322—11325.
- [67] Crooks R M, Zhao M Q, Sun L, Chechik V, Yeung L K. Acc. Chem. Res., 2001, 34: 181—190
- [68] Sooklal K, Hanus L H, Ploehn H J, Murphy C J. Adv. Mater., 1998, 10: 1083—1087
- [69] Zhang P, Naftel S J, Sham T K. J. Appl. Phys., 2001, 90: 2755—2759
- [70] Hanus L H, Sooklal K, Murphy C J, Ploehn H J. Langmuir, 2000, 16: 2621—2626
- [71] 丛日敏(Cong R M),罗运军(Luo Y J),李国平(Li G P),谭惠民(Tan H M). 无机化学学报(Chinese Journal of Inorganic Chemistry), 2005, 21(11): 1763—1766
- [72] 丛日敏(Cong R M),罗运军(Luo Y J),李国平(Li G P),谭惠民(Tan H M). 高等学校化学学报(Chinese Journal of Chinese Universities), 2006, 27(5): 793—796
- [73] 丛日敏(Cong R M),罗运军(Luo Y J),李国平(Li G P),谭惠民(Tan H M). 化学学报(Acta Chimica Sinica), 2005, 63(5): 421—426
- [74] 刘晶莹(Liu J Y),张莹(Zhang Y),于晓钟(Yu X Z),罗虹(Luo H). 化学试剂(Chemical Reagents), 2009, 31(10): 822—824
- [75] Lakowicz J R, Gryczynski I, Gryczynski Z, Murphy C J. J. Phys. Chem. B, 1999, 103: 7613—7620
- [76] Donners J J J M, Hoogenboom R, Schenning A P H J, van Hal P A, Nolte R J M, Meijer E W, Sommerdijk N A J M. Langmuir, 2002, 18: 2571—2576
- [77] Lemon B I, Crooks R M. J. Am. Chem. Soc., 2000, 122: 12886—12887
- [78] Hedden R C, Bauer B J, Smith A P, Gröhn F, Amis E. Polymer, 2002, 43: 5473—5481
- [79] Wu X C, Bittner A M, Kern K. Adv. Mater., 2004, 16: 413—417
- [80] Wu X C, Bittner A M, Kern K. J. Phys. Chem. B, 2005, 109: 230—239
- [81] Lee K R, Kang I J. Ultramicroscopy, 2009, 109: 894—898
- [82] 丛日敏(Cong R M),罗运军(Luo Y J),于怀清(Yu H Q). 无机化学学报(Chinese Journal of Inorganic Chemistry), 2007, 23(8): 1347—1352
- [83] Ghosh S, Priyam A, Bhattacharya S C, Saha A. J. Fluoresc., 2009, 19: 723—731