

文章编号: 1008-9357(2025)01-0033-09

DOI: 10.14133/j.cnki.1008-9357.20241025001

星状嵌段偶氮苯类肽的自组装与光响应性

陈 阳, 姚文倩, 丁明宇, 靳海宝, 林绍梁

(华东理工大学材料科学与工程学院, 上海市先进聚合物材料重点实验室, 上海 200237)

摘要: 星状聚合物因其独特的物理化学性质和拓扑结构而备受关注。然而, 开发刺激响应型序列可控星状聚合物仍然是一项重大挑战。本文利用固相亚单体合成技术设计并制备了一种新型的具有特定序列结构、光响应性的两亲性星状嵌段偶氮苯类肽 $Star-[(N_{AZO4}-b-N_{ME4}-b-N_{COOH})]_3$, 并通过溶液自组装制备了尺寸均一的球形胶束。由于偶氮苯基团的光致异构化特性, 在紫外光和可见光的交替照射下, 该球形胶束能够实现光控的尺寸可逆转变。此外, 铂纳米颗粒修饰的球形胶束对硼氢化钠介导的 4-硝基苯酚还原反应具有良好的催化能力和可逆的光控催化活性。此研究作为刺激响应型序列可控星状聚合物的制备及其在纳米催化领域中的应用提供了理论指导。

关键词: 特定序列聚合物; 星状嵌段偶氮苯类肽; 自组装; 可逆结构转变; 光控催化

中图分类号: O633.2

文献标志码: A

Self-Assembly and Photo-Responsive Capacity of Star-Type Block Azopeptoids

CHEN Yang, YAO Wenqian, DING Mingyu, JIN Haibao, LIN Shaoliang

(Shanghai Key Laboratory of Advanced Polymeric Materials, School of Materials Science and Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: Star polymers, as an appealing category of branched polymers, have garnered significant attention due to their distinctive physicochemical properties and topological configurations, demonstrating a variety of applications in biomedicine and nanotechnology. Nevertheless, the development of stimulus-responsive sequence-controlled star polymers remains a particularly formidable challenge. This paper reported the design and synthesis of a novel photo-responsive sequence-defined amphiphilic star-type block azopeptoids of $Star-[(N_{AZO4}-b-N_{ME4}-b-N_{COOH})]_3$ using the solid-phase submonomer synthesis technique, where N_{AZO} represented hydrophobic monomer of *N*-[(2-azophenyl)ethyl] glycine and N_{ME} represented hydrophilic monomer of *N*-(2-carboxyethyl) glycine, respectively. The subsequent molecular self-assembly of $Star-[(N_{AZO4}-b-N_{ME4}-b-N_{COOH})]_3$ was carried out in the mixture of water and acetonitrile (volume ratio 1:1), maintaining undisturbed at 4 °C to slowly evaporate the organic solvent. Consequently, uniform spherical micelles with an average diameter of approximately 20 nm were successfully formed. The photo-response behavior of these spherical micelles was thoroughly characterized using transmission electron microscopy (TEM) and dynamic light scattering (DLS). An alternating irradiation with the ultraviolet

收稿日期: 2024-10-25

基金项目: 国家自然科学基金 (52373114, 52325308, 5207309)

作者简介: 陈 阳, 男, 安徽滁州人, 硕士, 主要研究方向为聚类肽的合成与性能。E-mail: Y30200820@mail.ecust.edu.cn

通信联系人: 靳海宝, E-mail: haibaojin@ecust.edu.cn; 林绍梁, E-mail: slin@ecust.edu.cn

引用格式: 陈 阳, 姚文倩, 丁明宇, 靳海宝, 林绍梁. 星状嵌段偶氮苯类肽的自组装与光响应性 [J]. 功能高分子学报, 2025, 38(1): 33-41.

Citation: CHEN Yang, YAO Wenqian, DING Mingyu, JIN Haibao, LIN Shaoliang. Self-Assembly and Photo-Responsive Capacity of Star-Type Block Azopeptoids [J]. Journal of Functional Polymers, 2025, 38(1): 33-41.

(UV) and visible light resulted in a reversible diameter change toward the spherical micelles from approximately 20 nm to 10 nm, due to the photoisomerization feature of the azobenzene moiety. The carboxyl-modified amphiphilic star azopeptoids were utilized as building blocks to generate the functional spherical micelles, which could serve as the substrates to load the platinum nanoparticles for fabricating the organic-inorganic hybrid catalysts. As a proof-of-concept, the catalytic activity of the as-prepared hybrid nanocomposites was evaluated toward the borohydride-mediated reduction from 4-nitrophenol to 4-aminophenol, demonstrating a photo-controllable reversible and recyclable catalytic activity for several cycles. This work paves a significant route to fabricate stimulus-responsive sequence-controlled star polymers for the potential on nanocatalysis.

Key words: sequence-defined polymer; star-type block azopeptoid; self-assembly; reversible structural transformation; photo-controllable catalysis

星状聚合物是指含至少 3 条相同或相异的线形链,通过数目有限的节点(化学键)连接于同一中心核体所形成的支化聚合物^[1]。由于其独特的致密三维拓扑结构,与分子量相同的线性聚合物相比,星状聚合物具有更高的表面官能度,较小的流体动力学体积,较低的扩散系数、熔融黏度和结晶度等独特的性质,在膜材料、可降解材料、药物载体、涂料和油漆添加剂等领域展现出潜在的应用价值^[2-4]。此外,序列可控聚合物是指在大分子合成中通过精确调控单体的序列结构,进而合成单体排列有序的聚合物。如在蛋白质中,利用 20 种氨基酸形成了精确调控的单体序列^[5]。单体单元的精确调控对聚合物结构、宏观性能和自组装行为具有重要影响,这为开发具有高级复杂结构和功能多样性的纳米材料提供了新机遇,这些材料在分子识别、生物催化和信息的分子编码等领域具有广泛的应用前景^[6-8]。因此,合成具有功能可调的序列可控星状聚合物,在生命科学和纳米技术的各种应用领域中都有很高的需求。目前,响应型序列可控星状聚合物在设计和构筑更为复杂、更精确、更智能的纳米自组装材料方面备受关注。特别是构筑具有结构转变能力的纳米材料,它们能够响应外界能量(如光、热或电场)或化学信号(如 pH、有机/生物分子)的变化,这种特性赋予了该类纳米材料在可调控催化、纳米反应器、传感器和“智能”光学系统等多个领域中的应用潜力^[9-11]。然而,响应型序列可控星状聚合物作为一类具有挑战性的合成聚合物,其制备方法复杂严苛,需要多种保护/去保护策略和不同聚合方法的结合。这些限制条件在很大程度上阻碍了响应型序列可控星状聚合物的进一步发展。目前,通过简单的方法来制备响应型特定序列的星状聚合物仍然是一项重大的挑战。

类肽(或聚 *N*-取代的甘氨酸)是一类具有序列精确可控的拟肽仿生聚合物,在生物医学和纳米技术领域具有广泛的应用潜力^[12-14]。与多肽相比,类肽的化学结构特征在于其侧链从 α -碳原子转移到 N 原子。得益于其独特的分子结构,类肽兼具了生物聚合物与合成聚合物的多重优势,如合成简便,具有较高的稳定性与溶解性以及优异的生物相容性。作为备受关注的自组装基材,类肽能够制备出具有多级有序结构和多样化的纳米聚集体,包括纳米管^[15]、纳米片^[16]、囊泡^[17]、花瓣状胶束等^[18,19]。目前,基于刺激响应型类肽的纳米材料研究主要聚焦在温度、pH 以及活性氧敏感性等外部刺激响应方面,在生物催化、药物载体和传感器等领域具有重要的应用前景^[20-22]。光响应具有非接触、远程、可控的优势,在智能响应体系中是一种重要的调控手段^[23]。然而,关于光响应型星状类肽的合成与自组装的研究尚鲜有报道。

功能化纳米胶束是一种备受瞩目的自组装纳米结构,它具备纳米级尺寸、较强的负载能力、出色的增容效果、灵活的结构、良好的生物相容性以及多功能性等显著优势,被广泛认为是一种多功能化的纳米载体材料。这种多功能性使功能化纳米胶束在材料科学、微电子学、生物工程和制药工业等领域得到了日益增长的关注^[24,25]。通过精心设计和自组装有序结构的功能化胶束,赋予其丰富功能,表现为胶束形态能够对外部刺激如温度、溶剂 pH 或光的变化^[26]做出响应。因此,功能化纳米胶束在传感、催化、生物成像、药物递送等多个领域具有广泛的应用前景^[27]。

本文采用固相亚单体合成技术成功制备了一种两性性星状嵌段偶氮苯类肽 $Star-[(N_{AZO4-b-N_{ME4-b-N_{COOH}}}]_3$, 随后,通过溶液自组装制备了结构均一的球形胶束。由于偶氮苯的光致异构化特性,该球形胶束在紫外光和可见光照射下实现了尺寸的可逆转变。通过原位负载,成功制备了铂纳米颗粒修饰的球形胶束,并将其作为催化剂,验证了硼氢化钠介导的 4-硝基苯酚还原为 4-氨基苯酚的催化反应,展现了光调控的可逆催化活性。

1 实验部分

1.1 原料和试剂

对氨基苯乙胺、二碳酸二叔丁酯、4-二甲氨基吡啶、亚硝基苯、硼氢化钠(NaBH_4)、 β -丙氨酸叔丁酯盐酸盐、三氟乙酸(TFA)、碳酸氢钠(NaHCO_3)、甲醇(MeOH):分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;4-(2-苯基二氮烯基)苯甲胺(N_{AZO}):具体合成步骤参见文献[28];四氢呋喃(THF)、乙酸(AcOH)、 N,N' -二甲基甲酰胺(DMF)、 N -甲基吡咯烷酮(NMP)、溴乙酸(BrAc)、 N,N' -二异丙基碳二亚胺(DIC)、4-甲基哌啶、正己烷(Hex)、乙酸乙酯(EA)、二氯甲烷(DCM)、硅胶粉:分析纯,上海泰坦科技股份有限公司;2-甲氧基乙胺(N_{ME}):分析纯,上海麦克林生化科技股份有限公司;盐酸(HCl)、氢氧化钠(NaOH):分析纯,中国医药集团有限公司。

1.2 测试与表征

核磁共振氢谱($^1\text{H-NMR}$):瑞士布鲁克科学仪器有限公司 Avance III 400 型,以 $\text{DMSO-}d_6$ 作为氘代试剂、四甲基硅烷(TMS)作为内标样;超高效液相色谱-质谱(UPLC-MS):德国赛默飞世尔科技公司 Vanquish 型超高效液相色谱仪/质谱仪,在乙腈与水的混合溶剂中,对类肽分子进行分子量信息的测定;透射电子显微镜(TEM):日本 JEOL 公司 JEM-1400 型,将组装体水溶液滴加在铜网表面,待干燥 24 h 后,进行形貌表征分析,测试电压设定为 100 kV;紫外-可见吸收光谱:日本岛津公司 UV-2650 型紫外-可见分光光度计,光响应性测试采用点光源(Uvata UP114)以 175 mW/cm^2 的强度对组装体溶液进行照射,在黑暗环境下制备 TEM 样品。

1.3 实验步骤

1.3.1 星状嵌段偶氮苯类肽的合成路线 $\text{Star}-(\text{N}_{\text{AZO}4-b-\text{N}_{\text{ME}4-b-\text{N}_{\text{COOH}}})_3$ 的合成路线如图 1 所示。将 Rink 树脂(50 mg)置于含有 20%(体积分数)4-甲基哌啶的 DMF 溶液中振荡 40 min。随后抽滤,并用 DMF 洗涤 3 次。在酰化反应中,加入 0.75 mL、0.6 mol/L BrAc 溶液和 0.35 mL、50%(体积分数)DIC 的 DMF 溶液,振荡 10 min,随后抽滤,并用 DMF 洗涤 3 次。在取代反应中,加入 0.75 mL、0.6 mol/L β -丙氨酸叔丁酯的 NMP 溶液,振荡 10 min。酰化反应完成后,加入 0.75 mL、0.6 mol/L 一级胺的 DMF 溶液,振荡 10 min。重复上述酰化和取代反应的步骤,直至形成含有 4 个亲水链段和 4 个疏水链段的类肽序列。在成核过程中,先完成相应的酰化反应。然后,加入 0.75 mL、0.6 mol/L 乙二胺溶液,于 40°C 条件下振荡 30 min。在后续的酰化反应和取代反应步骤,所使用的溶液体积增加一倍,直至完全合成目标类肽序列。最后,加入 95%(体积分数)的 TFA 水溶液,在 40°C

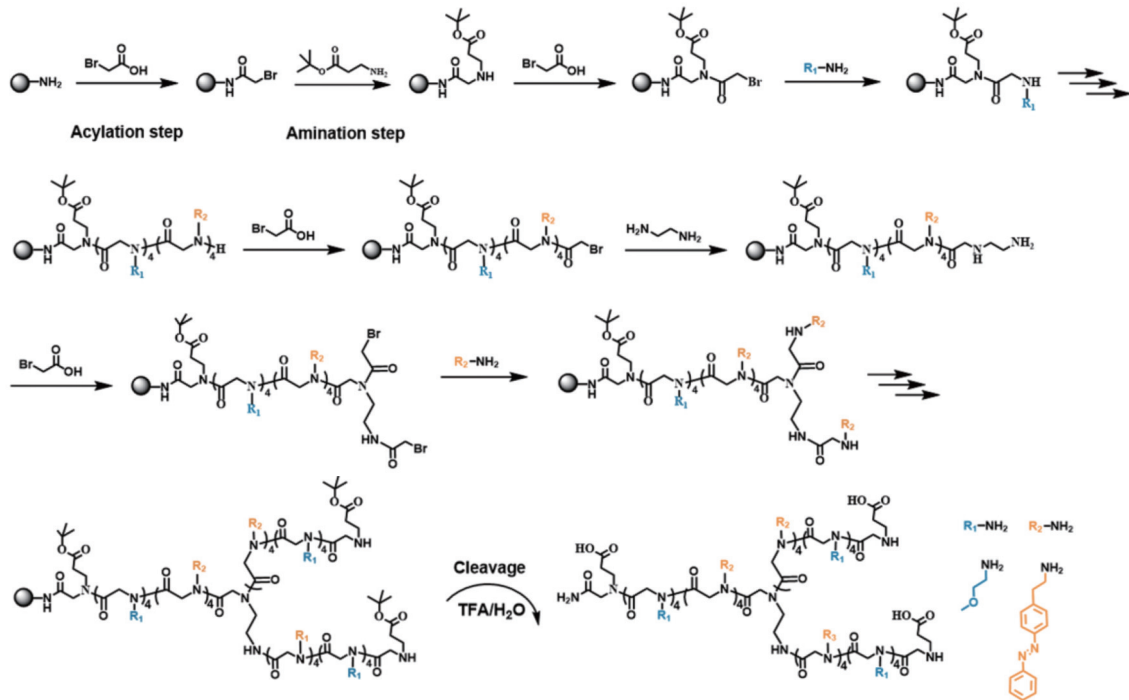


图 1 $\text{Star}-(\text{N}_{\text{AZO}4-b-\text{N}_{\text{ME}4-b-\text{N}_{\text{COOH}}})_3$ 的合成路线

Fig. 1 Synthetic route of $\text{Star}-(\text{N}_{\text{AZO}4-b-\text{N}_{\text{ME}4-b-\text{N}_{\text{COOH}}})_3$

条件下振荡 40 min, 过滤, 使 TFA 完全挥发。将处理后的粗产物溶解后, 在冰无水乙醚中进行沉淀, 最后通过透析与冷冻干燥法获得橙黄色固体粉末。

1.3.2 星状嵌段偶氮苯类肽的自组装 将 $Star-[(N_{AZO4}-b-N_{ME4}-b-N_{COOH})]_3$ 粉末溶解于乙腈-H₂O(体积比 1:1)的混合溶剂中, 制备得到透明溶液。随后, 在 4 °C 条件下, 通过溶剂缓慢挥发的方式进行自组装, 最终得到 $Star-[(N_{AZO4}-b-N_{ME4}-b-N_{COOH})]_3$ 组装体水溶液(浓度为 2 μmol/mL)。

1.3.3 催化实验 将 400 μL、0.1 mmol/L 的 $Star-[(N_{AZO4}-b-N_{ME4}-b-N_{COOH})]_3$ 组装体水溶液与 15 μL、0.5 mmol/L 的氯铂酸水溶液混合, 在室温条件下搅拌 90 min。随后, 加入 20 μL、30 mg/mL 的 NaBH₄ 水溶液, 继续搅拌 90 min, 制备铂纳米颗粒修饰的功能化类肽溶液。将该溶液作为催化剂, 对 NaBH₄ 介导的 4-硝基苯酚还原反应进行深入研究。在比色皿中加入 500 μL、0.1 mmol/L 的 4-氨基苯酚溶液和 200 μL、30 mg/mL 的 NaBH₄ 水溶液。随后, 继续加入 5 μL 催化剂。利用紫外-可见吸收光谱技术, 测定其反应动力学曲线。

2 结果与讨论

2.1 $Star-[(N_{AZO4}-b-N_{ME4}-b-N_{COOH})]_3$ 的分子结构及表征

$Star-[(N_{AZO4}-b-N_{ME4}-b-N_{COOH})]_3$ 的分子结构如图 2(a)所示, 以乙二醇为核心, 分别以 N_{AZO} 作为刚性疏水链段和以 N_{ME} 作为亲水链段, 其理论分子量为 5069.9 g/mol。图 2(b)展示了该类肽的质谱(MS)分析结果, 相对应的 m/z 出峰位置分别为 1268.3([M+4 H]⁴⁺)、1690.8([M+3 H]³⁺)、2535.7([M+2 H]²⁺)。实验测得的这些数据与目标产物的理论分子量相符, 从而证实了目标星状偶氮苯嵌段类肽的成功合成。

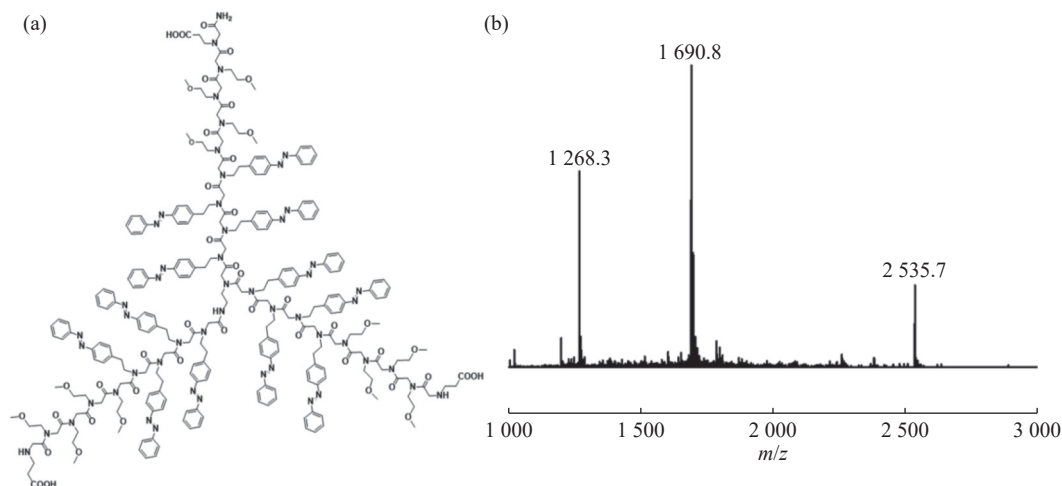


图 2 $Star-[(N_{AZO4}-b-N_{ME4}-b-N_{COOH})]_3$ 的(a)分子结构和(b)质谱图谱
Fig. 2 (a) Molecular structure and (b) MS spectrum of $Star-[(N_{AZO4}-b-N_{ME4}-b-N_{COOH})]_3$

2.2 $Star-[(N_{AZO4}-b-N_{ME4}-b-N_{COOH})]_3$ 的光响应特性

在室温条件下, 利用紫外-可见分光光度计对 $Star-[(N_{AZO4}-b-N_{ME4}-b-N_{COOH})]_3$ 的光响应特性进行了详细表征分析。如图 3(a)所示, 在 THF 作为良溶剂的条件下, 在 337 nm 和 442 nm 处显示出偶氮苯基团的特征吸收峰。在紫外光照射下, 偶氮苯分子结构从占主导的反式构型逐渐转变为顺式构型, 这一过程表现为 337 nm($\pi-\pi^*$)的特征吸收峰逐渐减弱, 同时 442 nm($n-\pi^*$)处的特征吸收峰逐渐增强, 直至 14 s 后特征峰的变化趋于稳定状态。如图 3(b)所示, 在可见光的照射下, 偶氮苯的特征光谱发生了完全相反的变化, 经过 20 s 的照射时间后, 这种变化达到稳态, 表明顺式偶氮苯逐渐转化为反式偶氮苯^[29]。这些结果证明了星状嵌段偶氮苯类肽具备优异的光致异构化特性。

2.3 $Star-[(N_{AZO4}-b-N_{ME4}-b-N_{COOH})]_3$ 的自组装

乙腈作为一种低极性溶剂, 因其良好的溶解性、挥发性和较低的沸点等而被广泛应用于聚合物自组装^[30]。在水和乙腈(体积比 1:1)的混合溶剂中, $Star-[(N_{AZO4}-b-N_{ME4}-b-N_{COOH})]_3$ 能够自发地进行自组装, 其自组装过程如图 4(a)所示。利用 TEM 对所形成的聚集体形貌进行了表征, 在图 4(b)中观察到结构均一的球形胶束聚集体, 直径为 19~23 nm。如图 4(c)所示, 动态光散射(DLS)曲线也证实了该聚集体的直径约为 22 nm, 这与

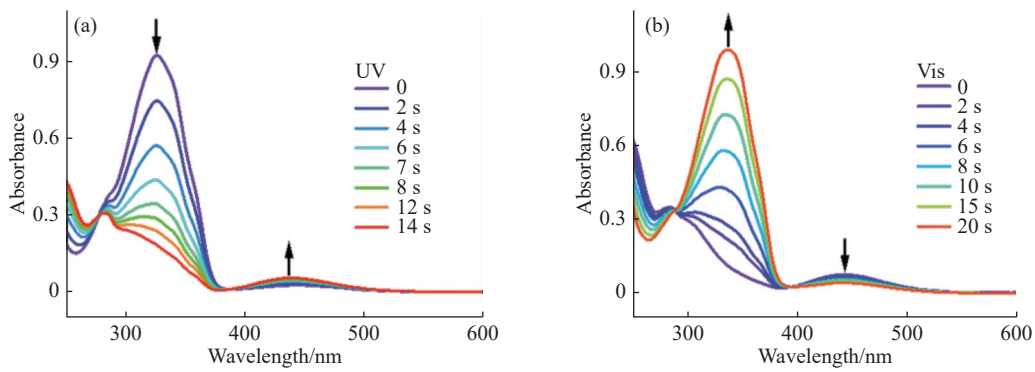


图3 $Star-[(NAZO_4-b-N_{ME4}-b-N_{COOH})_3]$ 的 THF 溶液在(a)紫外光和(b)可见光照射下的紫外-可见吸收光谱
Fig. 3 UV-Vis spectra of $Star-[(NAZO_4-b-N_{ME4}-b-N_{COOH})_3]$ in THF with irradiation of (a) UV light and (b) visible light

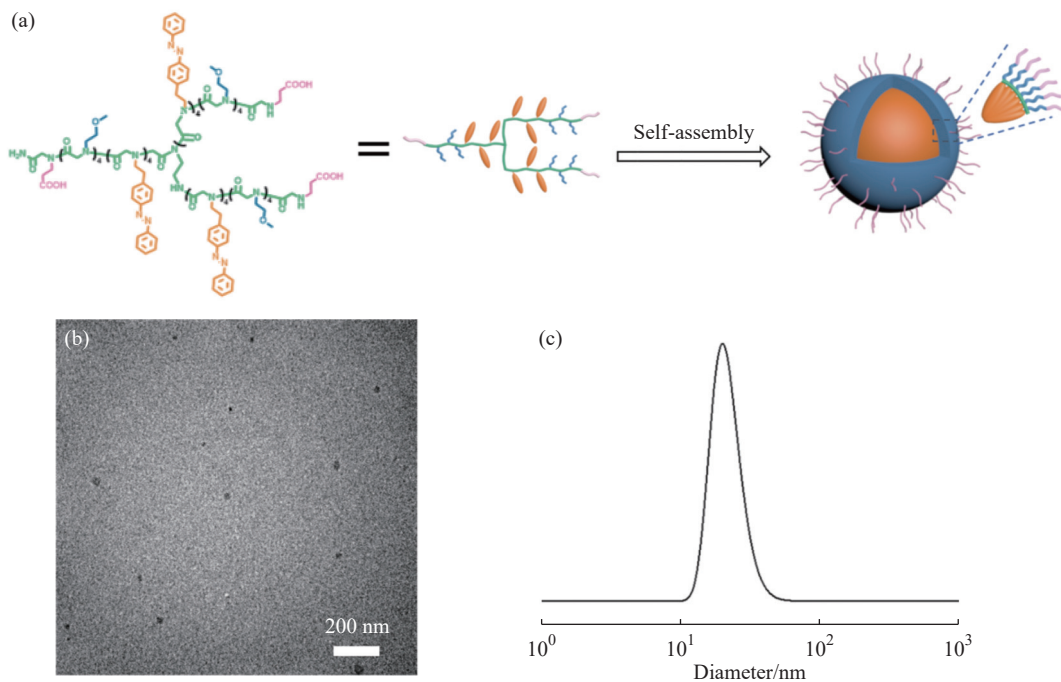


图4 (a) $Star-[(NAZO_4-b-N_{ME4}-b-N_{COOH})_3]$ 自组装形成胶束聚集体的示意图; (b)TEM图; (c)DLS曲线

Fig. 4 (a) Schematic illustration for the self-assembly of $Star-[(NAZO_4-b-N_{ME4}-b-N_{COOH})_3]$ into micellar aggregates; (b) TEM image; (c) DLS curve

TEM 观察到的球形胶束尺寸相吻合。在自组装过程中, 由于偶氮苯的强疏水作用, N_{AZO} 链段会自发地聚集形成一个疏水内核, 而亲水单元的 N_{ME} 链段则分布在聚集体的外表面, 最终形成稳定的球形胶束。

2.4 球形胶束的光响应特性

偶氮苯基团的光异构化特性赋予了偶氮苯基纳米材料可逆的光致结构转变特性。采用 TEM 对组装体水溶液 (浓度为 $0.01 \mu\text{mol/mL}$) 在紫外光与可见光交替照射下的结构变化进行了追踪观察。如图 5(a,b) 所示, 经过 6 h 的紫外光照射后, 体系中仍存在大量均匀的球形胶束, 然而, 与照射前相比, 这些胶束的尺寸明显减小, 此现象与 DLS 表征数据 (直径约为 10 nm) 相互印证。反之, 如图 5(c,d) 所示, 在可见光照射 6 h 后, 观察到尺寸较小的球形胶束逐渐恢复至初始尺寸 (直径约为 21 nm)。这种显著的结构变化可归因于偶氮苯单元从刚性的反式构象转变为柔性的顺式构象。为了验证这种可逆结构转变是否由偶氮苯单元的光致异构化引起, 我们在室温条件下利用紫外-可见分光光度计对 $Star-[(NAZO_4-b-N_{ME4}-b-N_{COOH})_3]$ 组装体的光致异构化特性进行了详细研究。如图 5(e) 所示, 在紫外光照射下, 反式偶氮苯的特征吸收峰 (319 nm) 逐渐减弱, 同时顺式偶氮苯的特征吸收峰 (436 nm) 逐渐增强, 120 s 后特征峰变化趋于稳定。相反, 在可见光照射下, 偶氮苯的特征吸收峰发生了完全相反的变化, 经过 240 s 的持续照射后, 这种变化达到稳态, 如图 5(f) 所示。这些连续光

谱变化证明在光致结构转变的过程中偶氮苯基团发生了可逆的顺式-反式构型转变^[31]。图 5(g)展示了在紫外-可见光的连续照射下,该球形胶束所具备的光致可逆结构转变特性。

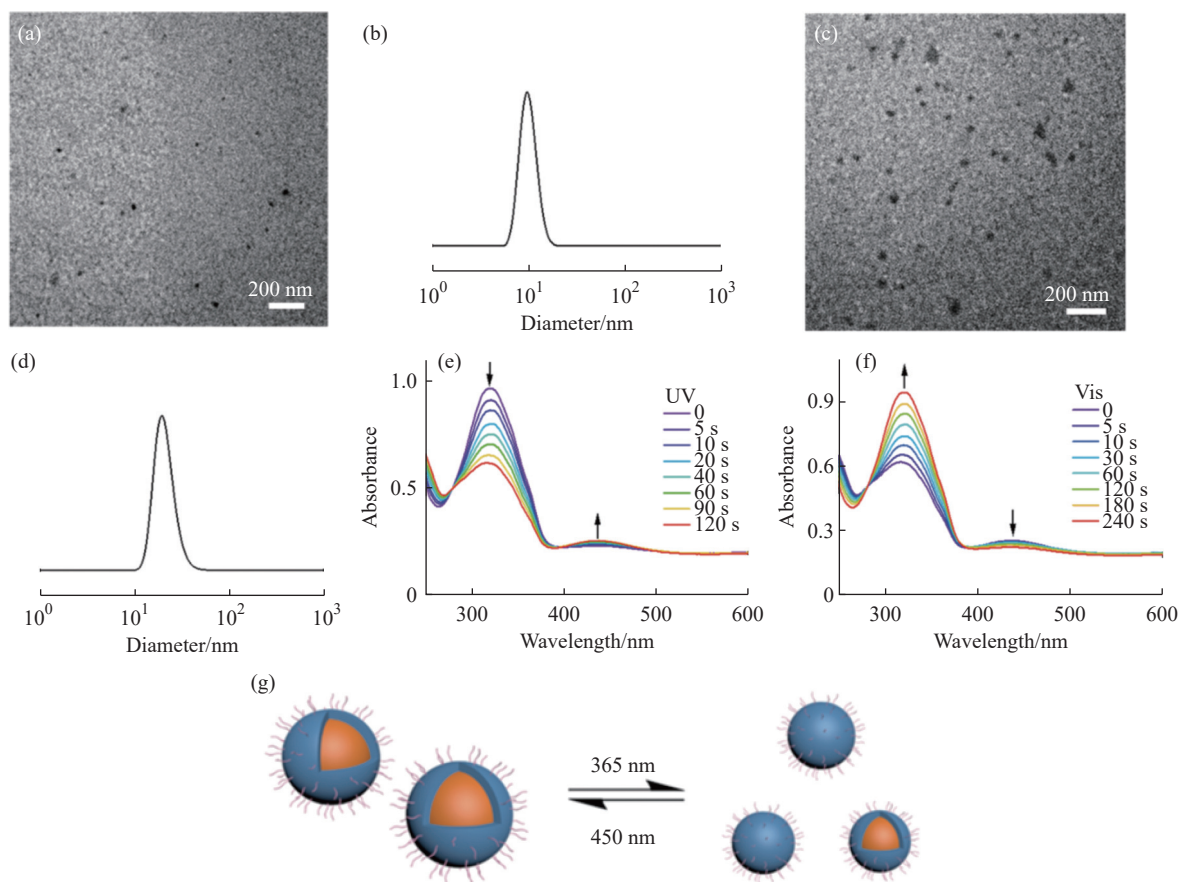


图 5 紫外光照射后胶束的结构表征: (a)TEM 图, (b)DLS 曲线; 可见光照射后所得恢复胶束的结构表征: (c)TEM 图, (d)DLS 曲线; 胶束聚集体溶液在 (e) 紫外光和 (f) 可见光照射下的紫外-可见吸收光谱; (g) 在紫外光和可见光交替照射下胶束的可逆结构转变示意图

Fig. 5 Structural characterization of the micelles after UV irradiation: (a) TEM image, (b) DLS curve; Structural characterization of the recovered micelles after sequential visible light irradiation: (c) TEM image, (d) DLS curve; UV-Vis absorption spectra of micellar aggregate solutions under irradiation with (e) UV and (f) visible light; (g) Schematic illustration of reversible structural transformation of micelles upon alternating irradiation with UV and visible lights

2.5 基于球形胶束的纳米复合材料在光控催化领域中的应用

光响应纳米材料在催化、医学、环境以及石油等多个领域具有广泛的应用前景^[32,33]。鉴于此,我们对基于光响应球形胶束的纳米复合材料在催化 4-硝基苯酚还原反应中的性能进行了评估(图 6(a))。通过将氯铂酸与 $Star-[(NAZO_4-b-NME_4-b-NCOOH)]_3$ 组装体水溶液混合,并在 $NaBH_4$ 的还原作用下,成功制备了表面修饰铂(Pt)纳米颗粒的胶束聚集体溶液。如图 6(b)和 6(c)所示,TEM 照片表明 Pt 纳米颗粒均匀地分布在球形胶束表面。将表面修饰 Pt 纳米颗粒的胶束聚集体溶液作为催化剂,对其在硼氢化物介导的 4-硝基苯酚(4-NP)还原为 4-氨基苯酚(4-AP)反应中的催化活性进行了评价,并通过紫外-可见光谱法对还原反应的催化过程进行了实时监测。图 6(d)展示了经 Pt 纳米颗粒修饰的球形纳米复合材料作为催化剂参与的还原反应随时间变化的紫外-可见光谱图。随着反应的进行,在 400 nm 处的特征吸收峰逐渐减弱;相反地,在 300 nm 处的特征吸收峰逐渐增强,同时溶液颜色由淡黄色转变为无色。这些结果均证明了还原反应的发生。图 6(e)展示了不同纳米材料的 $\ln(A_t/A_0)$ 与反应时间的关系曲线,其中 A_0 和 A_t 分别代表 $t=0$ 和任意时刻 t 时的 400 nm 处吸收峰的强度。分析结果显示, $\ln(A_t/A_0)$ 与反应时间之间存在显著的线性关系,这表明该还原反应遵循一级反应动力学方程,其速率常数(K)可以通过该线性关系的斜率的负值确定^[34]。与对照实验(氯铂酸、裸漏的 Pt 纳米颗粒)相比, Pt 纳米颗粒修饰的球形纳米复合材料表现出良好的催化活性。值得注意的是,经过紫外光照射后的纳米复合材料表现出更为显著的催化活性,这一现象主要归因于聚集体尺寸的减小、比表面积的增加

以及有效活性位点的提高。如图 6(f) 所示, 在紫外光和可见光交替照射条件下, K 值能够展示出可逆的变化特性, 历经 5 次循环依旧保持高度的稳定性, 这表明了所制备的球形纳米复合材料在纳米催化领域中具有良好的催化活性和光控催化能力。

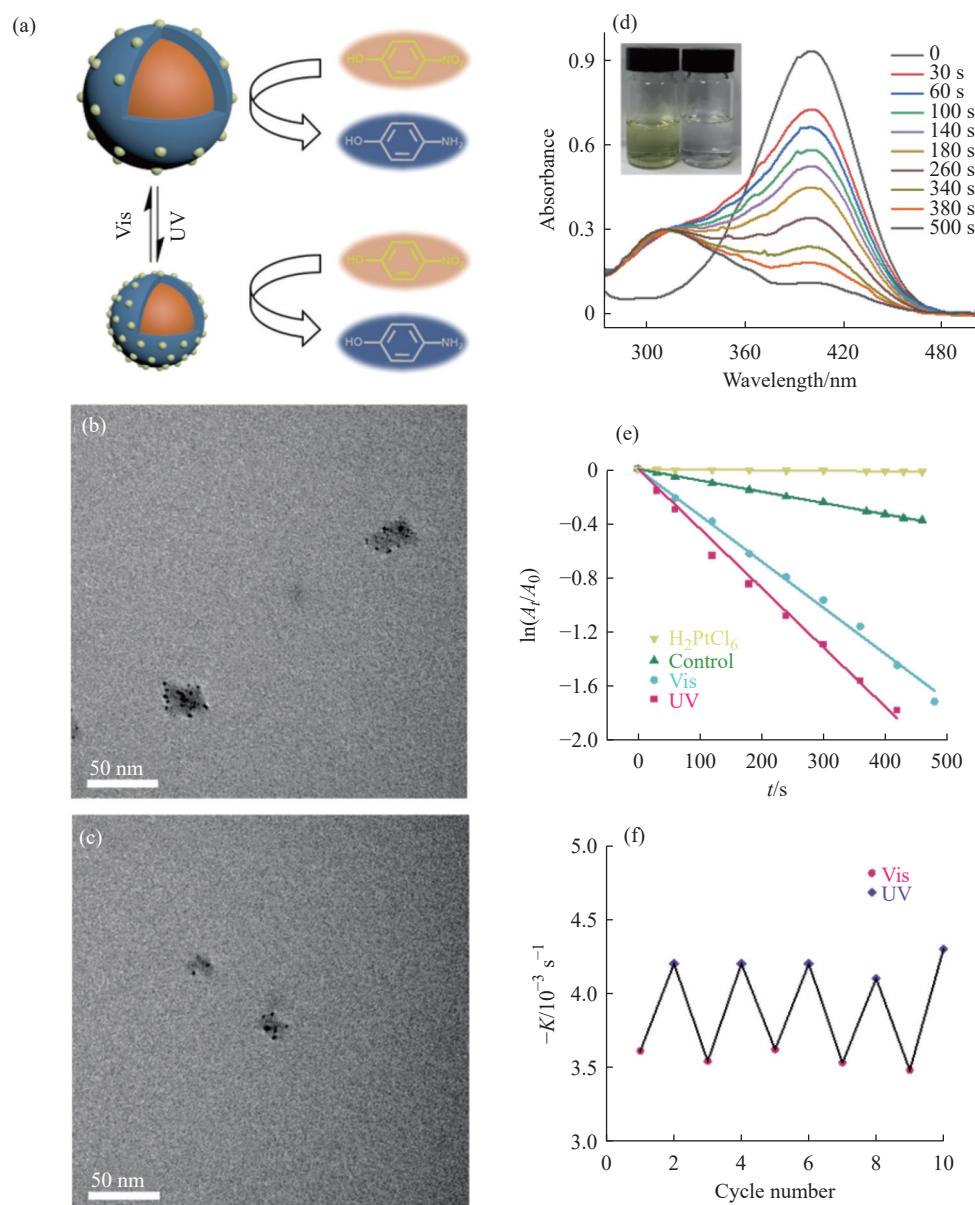


图 6 (a) Pt 纳米颗粒修饰的球形纳米复合材料催化 4-硝基苯酚还原的示意图; Pt 纳米颗粒修饰的 (b) 初始胶束和 (c) 紫外光照射胶束的 TEM 图; (d) 该还原过程的紫外-可见吸收光谱, 插图展示了该过程中溶液颜色的变化; (e) 不同纳米材料的 $\ln(A_t/A_0)$ 随时间变化的曲线; (f) 紫外光和可见光交替照射下的光控可逆催化活性

Fig. 6 (a) Schematic illustration of the reduction of 4-nitrophenol catalyzed by spherical nanocomposites modified with Pt nanoparticles; TEM images of (b) the initial and (c) UV-irradiated micelle modification with Pt nanoparticles; (d) UV-Vis absorption spectra of the reduction process, the inset shows the color change of the solution during the reduction process; (e) Curves of $\ln(A_t/A_0)$ versus time under different nanomaterials; (f) Photo-controlled reversible catalytic activity under alternate irradiation of UV and visible lights

3 结 论

- (1) 设计并合成了序列特定的星状嵌段偶氮苯类肽, 并通过溶液自组装得到直径约 22 nm 的球形胶束。
- (2) 偶氮苯基团的光致异构化特性赋予球形胶束可逆的结构转变能力。
- (3) 铂纳米粒子修饰的球形纳米复合材料展现出良好的催化性能和光控催化活性。

参考文献:

- [1] REN J M, MCKENZIE T G, FU Q, WONG E H, XU J, AN Z, SHANMUGAM S, DAVIS T P, BOYER C, QIAO G G. Star polymers [J]. *Chemical Reviews*, 2016, 116(12): 6743-6836.
- [2] SPRINGER M A, LIU T J, KUC A, HEINE T. Topological two-dimensional polymers [J]. *Chemical Society Reviews*, 2020, 49(7): 2007-2019.
- [3] MOHANRAO R, HEMA K, SURESHAN K M. Topochemical synthesis of different polymorphs of polymers as a paradigm for tuning properties of polymers [J]. *Nature Communications*, 2020, 11(1): 865.
- [4] CAO Q, YANG J, WANG T, LI Y, PU X, ZHAO J, ZHANG Y, ZHOU H, LI X, LI X. Star-polymer multidentate-cross-linking strategy for superior operational stability of inverted perovskite solar cells at high efficiency [J]. *Energy & Environmental Science*, 2021, 14(10): 5406-5415.
- [5] ROSSI C, EI F, BOURDON L, NAKAZAWA K, FINKEL J, TRIOMPHE N, CHOCRON L, ENDO M, SUGIYAMA H, BELLOT G, MOREL M, RUDIUK S, BAIGL D. Isothermal self-assembly of multicomponent and evolutive DNA nanostructures [J]. *Nature Nanotechnology*, 2023, 18(11): 1311-1318.
- [6] ZHANG J, WANG J, WEI C, WANG Y, XIE G, LI Y, LI M. Rapidly sequence-controlled electrosynthesis of organometallic polymers [J]. *Nature Communications*, 2020, 11(1): 2530.
- [7] DEACY A C, GREGORY G L, SULLEY G S, CHEN T T, WILLIAMS C K. Sequence control from mixtures: switchable polymerization catalysis and future materials applications [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2021, 143(27): 10021-10040.
- [8] ANTONOPOULOU M N, WHITFIELD R, TRUONG N P, WYERS D, HARRISSON S, JUNKERS T, ANASTASAKI A. Concurrent control over sequence and dispersity in multiblock copolymers [J]. *Nature Chemistry*, 2021, 14(3): 304-312.
- [9] HUANG P, QI M, CHEN C, XU F, LI S, XU Q, PAN H, WANG Y, YU C, ZHANG S, ZHOU Y. Asymmetric vesicles self-assembled by amphiphilic sequence-controlled polymers [J]. *ACS Macro Letters*, 2021, 10(7): 894-900.
- [10] APARICIO F, CHAMORRO P B, CHAMORRO R, CASADO S, GONZALEZ D. Nanostructured micelle nanotubes self-assembled from dinucleobase monomers in water [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 59(39): 17091-17096.
- [11] LIU M, BLANKENSHIP J R, LEVI A E, FU Q, HUDSON Z M, BATES C M. Miktoarm star polymers: Synthesis and applications [J]. *Chemistry of Materials*, 2022, 34(14): 6188-6209.
- [12] XIE J, ZHOU M, QIAN Y, CONG Z, CHEN S, ZHANG W, JIANG W, DAI C, SHAO N, JI Z, ZOU J, XIAO X, LIU L, CHEN M, LI J, LIU R. Addressing MRSA infection and antibacterial resistance with peptoid polymers [J]. *Nature Communications*, 2021, 12(1): 5898.
- [13] KESSLER J L, KANG G, QIN Z, KANG H, WHITBY F G, CHEATHAM T E, HILL C P, LI Y, YU S M. Peptoid residues make diverse, hyperstable collagen triple-helices [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2021, 143(29): 10910-10919.
- [14] 刘艳萍, 杜悦, 蔡春华, 林嘉平. 聚肽螺旋纳米弯棒的制备与形成机理 [J]. *功能高分子学报*, 2023, 36(5): 426-434.
- LIU Y P, DU Y, CAI C H, LIN J P. Preparation and formation mechanism of polypeptide curved helical nanorods [J]. *Journal of Functional Polymers*, 2023, 36(5): 426-434.
- [15] SONG Q P, WU P C, LIU F, SUN Z C, JIANG C X, GAO L, CHEN J Z, JIN H B, LIN J P, LIN S L. Ultrathin polymer nanotubes assembled from side-chain amphiphilic alternating azocopolymers for the potential of highly-efficient and photo-controllable dye removal [J]. *Macromolecules*, 2024, 57(12): 5892-5901.
- [16] JIN H B, JIAO F, DAILY M D, CHEN Y, YAN F, DING Y H, ZHANG X, ROBERTSON E J, BEAR M D, CHEN C L. Highly stable and self-repairing membrane-mimetic 2D nanomaterials assembled from lipid-like peptoids [J]. *Nature Communications*, 2016, 7(1): 12252.
- [17] SUN Z C, ZHU L R, LIU J, LIU F, WU P C, SUI P L, JIN H B, LIN S L. Azobenzene-based ultrathin peptoid nanoribbons for the potential on highly efficient artificial light-harvesting [J]. *Science China Chemistry*, 2024, 67(5): 1680-1686.
- [18] JIAO F, WU X, JIAN T, ZHANG S, JIN H B, HE P, CHEN C L, YOREO J J. Hierarchical assembly of peptoid-based cylindrical micelles exhibiting efficient resonance energy transfer in aqueous solution [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, 58(35): 12223-12230.
- [19] 王永秀, 赵崇浩, 陶鑫峰, 林绍梁. 环形偶氮苯功能化聚类肽的合成与自组装 [J]. *功能高分子学报*, 2024, 37(1): 5-14.
- WANG Y X, ZHAO C H, TAO X F, LIN S L. Synthesis and self-assembly of azobenzene-functionalized cyclic polypeptoids [J]. *Journal of Functional Polymers*, 2024, 37(1): 5-14.
- [20] ZHANG S, CHEN J, LIU J, PYIES H, BAKER D, CHEN C L, YOREO J J. Engineering biomolecular self-assembly at solid-liquid

- interfaces [J]. *Advanced Materials*, 2020, 33(23): 1905784.
- [21] MA J, CAI B, ZHANG S, JIAN T, YOREO J J, CHEN C L, BANEYX F. Nanoparticle-mediated assembly of peptoid nanosheets functionalized with solid-binding proteins: Designing heterostructures for hierarchy [J]. *Nano Letters*, 2021, 21(4): 1636-1642.
- [22] JIN H B, WU P C, LIU Z H, SUN Z C, FENG W S, DING Y H, CAO H L, LIN Z Q, LIN S L. Robust multifunctional ultrathin 2 nanometer organic nanofibers [J]. *ACS Nano*, 2024, 18(32): 21576-21584.
- [23] ZHANG Z Y, DONG D F, BOSKING T, DANG T T, LIU C H, SUN W J, XIE M C, HECHT S, LI T. Solar azo-switches for effective E→Z photoisomerization by sunlight [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2024, 63(31): e202404528.
- [24] CHEN C, WEIL T. Cyclic polymers: Synthesis, characteristics, and emerging applications [J]. *Nanoscale Horizons*, 2022, 7(10): 1121-1135.
- [25] KHAN M, SHAH L A, ARA L, ULLAH R, YOO H M. Micelle-micelle cross-linked highly stretchable conductive hydrogels for potential applications of strain and electronic skin sensors [J]. *Chemistry of Materials*, 2023, 35(14): 5582-5592.
- [26] LI S, ZHOU H, LI Y, JIN X, LIU H, LAI J, WU Y, CHEN W, MA A. Mussel-inspired self-adhesive hydrogels by conducting free radical polymerization in both aqueous phase and micelle phase and their applications in flexible sensors [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, 607: 431-439.
- [27] GAO W, BIGHAM A, GHOMI M, ZARRABI A, RABIEE N, SAEB M R, NURI Y, GOEL A, SHARIFI E, ASHRAFIZADEH M, SETHI G, TAMB UWALA M M, WANG Y, GHAFFARLOU M, JIAO T. Micelle-engineered nanoplatfoms for precision oncology [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 495: 153438.
- [28] PENG G P, JIN H B, LIU F, YANG X Y, SUI P L, LIN S L. Biomimetic ultrathin pepsomes for photo-controllable catalysis [J]. *Science China Chemistry*, 2022, 65(12): 2444-2449.
- [29] CHENG H B, ZHANG S, QI J, LIANG X J, YOON J. Advances in application of azobenzene as a trigger in biomedicine: Molecular design and spontaneous assembly [J]. *Advanced Materials*, 2021, 33(26): 2007290.
- [30] MIAO L, ZHU X, LIU G, HAN X, XIE W LU S, ZHANG L, WANG K, SHI L, LU S, HAO X, SONG M. Tunable aggregation-induced fluorescent and pressure-responsive luminescence supramolecular cages achieved by subcomponent self-assembly [J]. *Chinese Chemical Letters*, 2023, 34(6): 107921.
- [31] HOGLSPERGER F, VOS B E, HOFEMEIER A D, SEYFRIED M D, STOVESAND B, ALAVIZARGAR A, TOPP L, HEUER A, BETZ T, RAVOO B J. Rapid and reversible optical switching of cell membrane area by an amphiphilic azobenzene [J]. *Nature Communications*, 2023, 14(1): 3760.
- [32] PERUMAL S, ATCHUDAN R, LEE W. A review of polymeric micelles and their applications [J]. *Polymers*, 2022, 14(12): 2510.
- [33] PRANANTYO D, KANG E T, CHAN M B. Smart nanomicelles with bacterial infection-responsive disassembly for selective antimicrobial applications [J]. *Biomaterials Science*, 2021, 9(5): 1627-1638.
- [34] PARIDA D, MOREAU E, NAZIR R, SALMEIA K A, FRISON R, ZHAO R, LEHNER S, JOVIC M, GAAN S. Smart hydrogel-microsphere embedded silver nanoparticle catalyst with high activity and selectivity for the reduction of 4-nitrophenol and azo dyes [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 416: 126237.

(责任编辑: 刘亚萍)