

基于阴阳离子染料对的光捕获体系构建及其在光催化 CDC 反应中的应用研究

胡金辉¹, 蔡亭伟¹, 王照朋¹, 何瑾馨¹, 赵强强^{1,2*}

(1. 东华大学化学与化工学院, 上海 201620;

2. 山东中康国创先进印染技术研究院有限公司, 国家先进印染技术创新中心, 山东 泰安 271000)

摘要:针对荧光素类染料单独使用中存在光响应范围窄、能量利用率低等问题, 利用离子染料之间的静电作用力构建阴阳离子染料对光捕获体系, 探究光捕获体系对交叉脱氢偶联 (CDC) 反应的催化性能及其影响因素。结果表明, 染料间阴、阳离子的相互作用可形成稳定的光捕获体系, 以阴、阳离子染料玫瑰红 (RB) 和吡啶橙 (AO) 为受体和供体构建了光捕获体系“ $D_{AO}^+A_{RB}^-$ ” (浓度为 2×10^{-5} mol/L), 其荧光共振能量转移 (FRET) 效率可达 72%。光捕获体系的光共振能量转移 (FRET) 过程可有效拓宽光响应范围、提高受体光催化性能, “ $D_{AO}^+A_{RB}^-$ ” 体系对 CDC 反应展现出优异的光催化性能, 其光催化反应速率是以 RB 为催化剂时的 1.60 倍。

关键词: 荧光染料; 光捕获体系; 离子染料对; 荧光共振能量转移; 交叉脱氢偶联反应

中图分类号: O643.36; TQ619.9

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2024)03-0145-07

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.03.027

Construction of light capture system based on anion-cation dye pairs and its application in photocatalytic CDC reaction

HU Jin-hui¹, CAI Ting-wei¹, WANG Zhao-peng¹, HE Jin-xin¹, ZHAO Qiang-qiang^{1,2*}

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China;

2. National Advanced Printing and Dyeing Technology Innovation Center, Shandong Zhongkang Guochuang Advanced Printing and Dyeing Technology Research Institute Co., Ltd., Tai'an 271000, China)

Abstract: In response to the problems of narrow light response range and low energy utilization in the use of fluorescein dyes alone, anion-cation dye pair-based light capture system is constructed by utilizing the electrostatic interaction between ionic dyes. The catalytic performance of the system in the cross-dehydrogenative coupling (CDC) reaction and the corresponding influence factors are investigated. The results demonstrate that a stable light-harvesting system can be formed by the interaction between cationic and anionic dyes. A light-capturing system termed “ $D_{AO}^+A_{RB}^-$ ” with a concentration of 2×10^{-5} mol·L⁻¹ is constructed through using Rose Bengal (RB), a cationic dye, and Auramine O (AO), an anionic dye as acceptor and donor, respectively. The fluorescence resonance energy transfer (FRET) efficiency of “ $D_{AO}^+A_{RB}^-$ ” reaches 72%. FRET process of the light capture system can effectively broaden the light response range and enhance the photocatalytic performance of the acceptor. The “ $D_{AO}^+A_{RB}^-$ ” system exhibits excellent photocatalytic performance for CDC reaction, and its photocatalytic reaction rate is about 1.60 times that of the catalyst with RB only.

Key words: fluorescent dyes; light capture system; ionic dye pair; fluorescence resonance energy transfer; cross dehydrogenation coupling reactions

光捕获是指荧光分子吸收光能并传递到光反应中心的过程, 是光合作用高效进行的基础。荧光素类染料具有摩尔消光系数大、量子产率高等优点, 是构建光捕获体系中常见的有机染料。相较于金属化合物, 有机染料具有低成本和低毒性的特点, 更符合绿色化学理念^[1-2]。但在单独染料使用时, 以下缺点显著影响染料的催化活性^[3-4]: 吸收波长范围有

限, 光利用率较低; 光稳定性差, 不能保持较高的催化活性; 存在聚集猝灭现象。

构建荧光共振能量转移 (FRET) 过程是使光捕获体系更高效的常用方法。当体系中供体 (D) 的发射光谱和受体 (A) 的吸收光谱存在有效重叠, 且两者距离在 1 ± 0.5 福斯特距离内, 处于激发态的供体将其部分或全部能量转移给受体, 受体荧光发射强

收稿日期: 2023-05-18; 修回日期: 2024-01-08

基金项目: 山东省自然科学基金资助项目 (ZR2021ME251); 中国博士后科学基金资助项目 (2021M690599)

作者简介: 胡金辉 (1996-), 男, 硕士生, 研究方向为精细化学品绿色合成, 787683597@qq.com; 赵强强 (1987-), 男, 博士, 副教授, 研究方向为精细化学品绿色合成, 通讯联系人, qqzhao@dhu.edu.cn。

度增加,产生 FRET 效应^[5]。化学键和静电作用力是形成染料间 FRET 体系的 2 种主要方式^[6-7]。借助于化学键形成的 FRET 体系由于合成难度大、操作复杂等问题具有一定的局限性^[8-9]。而通过静电作用力形成的 FRET 体系因具有制备简单、稳定性高和成本低的优点,受到研究人员的关注^[10]。静电作用力可以减小供受体间的距离,更容易形成 FRET 对(D⁺A⁻),是构建染料间 FRET 体系较为简单的方法之一^[11-12]。吡啶橙与罗丹明 6G、荧光素二钠与罗丹明 6G、四-(4-吡啶基苯基)乙烯与罗丹明 101 等已在荧光探针、pH 传感器等领域应用^[12-15],而将其应用于光催化反应鲜有报道。

笔者基于玫瑰红(RB)、曙红 Y(Eosin Y) 等染料,通过调整供体与受体种类构建了一系列阴阳离子染料对的光捕获体系,将其应用于催化 N-苯基四氢异喹啉的交叉脱氢偶联反应中(Cross dehydrogenation coupling reaction, CDC),研究影响催化反应效率、FRET 效率的因素,以期构建高效稳定、高能量转移效率的光捕获体系提供新的方法。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

RB、Eosin Y,梯希爱(上海)化成工业有限公司生产;C. I.碱性黄 40(BY-40)、罗丹明 B(RhB)、吡啶橙(AO)、乙腈(色谱级),上海泰坦科技股份有限公司生产;N-苯基四氢异喹啉(N-Ph-THIQ)按照文献^[16]中所述的方法合成。

WP-TEC-1020SL 型光反应仪,西安华泰科思实验设备有限公司生产;1200 型安捷伦高效液相色谱仪,美国安捷伦公司生产;FluoroMax-4/Plus 型荧光光谱仪,日本 HORIBA 集团生产。

1.2 实验方法

1.2.1 离子染料对的制备

向石英管中加入 AO 乙醇溶液($c_{AO} = 1 \times 10^{-5}$ mol/L)、RB 乙醇溶液($c_{RB} = 1 \times 10^{-5}$ mol/L)各 2 mL 和乙醇 6 mL,混合均匀,配制成“D_{AO}⁺A_{RB}⁻”离子染料对溶液。同理配制“D_{BY-40}⁺A_{RB}⁻”、“D_{BY-40}⁺A_{Eosin Y}⁻”、“D_{Eosin Y}⁺A_{RhB}⁻”离子染料对溶液,染料分子结构式如图 1 所示。

1.2.2 光催化 N-Ph-THIQ 与硝基甲烷反应

在石英管中加入离子染料对溶液(10 mL,摩尔分数为 0.2%)、N-Ph-THIQ(0.04 g,0.2 mmol)、硝基甲烷(1 mL)、联苯(0.03 g,0.19 mmol,内标物),待完全溶解后置于光反应仪中反应。温度为 35℃,

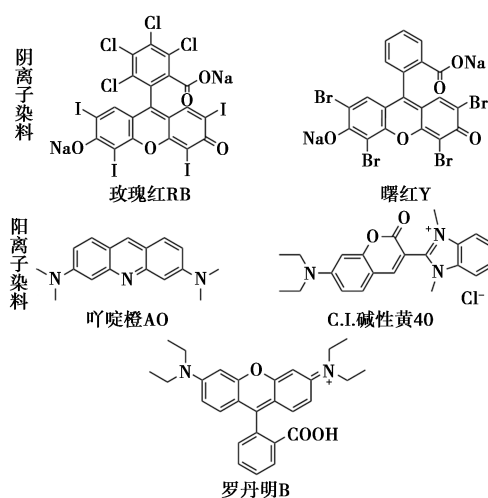


图 1 染料结构式

光源为白色 1 W LED 灯,转速为 500 r/min。每间隔 10 min 或 20 min 取样、稀释 10℃ 避光保存,HPLC 分析样品。反应结束后,抽滤、萃取、柱层析[m(乙酸乙酯):m(石油醚)=1:40]。反应方程式如图 2 所示。

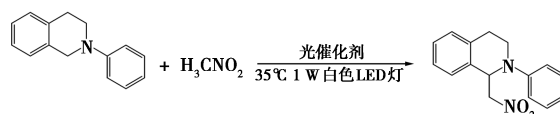


图 2 N-Ph-THIQ 与 NM 反应方程式

1.3 分析方法

1.3.1 反应进程的表征

HPLC 检测条件如下:C₁₈液相色谱柱(4.6 mm×250 mm×5 μm),波长为 265 nm,流动相为乙腈/水[V(乙腈):V(水)=80:20],流速为 1 mL/min,柱温为 30℃,进样量为 10 μL。内标法计算 N-Ph-THIQ 转化率:

$$ConV = [1 - (X_t/Y_t)/(X/Y)] \quad (1)$$

式中:ConV 为 N-Ph-THIQ 转化率;X、Y 分别为 N-Ph-THIQ 和联苯在 0 min 时的峰面积;X_t、Y_t 分别为 N-Ph-THIQ 和联苯在 t min 时的峰面积。

为了描述光催化反应动力学过程,采用准一级模型计算反应速率:

$$\ln(1 - ConV) = kt \quad (2)$$

式中:k 为准一级反应速率常数,可以从 ln(1 - ConV) 与时间的曲线斜率中确定。

1.3.2 荧光光谱的测定

荧光发射光谱分析:激发波长设定为供体染料最大激发波长。

荧光寿命分析:激发波长设定为 365 nm。

1.3.3 FRET 效率的测定

FRET 效率可由供体存在与不存在时受体最大发射波长处荧光强度计算,计算式为:

$$\eta_{\text{FRET}} = 1/[1 + (r/R_0)^6] = [(I_{\text{AD}} - I_{\text{A}})/I_{\text{AD}}](\varepsilon_{\text{A}}/\varepsilon_{\text{D}}) \quad (3)$$

式中: I_{AD} 为供体存在时,受体最大发射波长处荧光强度; I_{A} 为供体不存在时,受体最大发射波长处荧光强度; ε_{A} 和 ε_{D} 分别为供体与受体的摩尔消光系数。

供受体间距离 r 可由受体存在与不存在时供体的荧光寿命计算,计算式为:

$$r = R_0[\tau_{\text{DA}}/(\tau_{\text{D}} - \tau_{\text{DA}})]^{1/6} \quad (4)$$

式中: τ_{D} 为受体不存在时,供体荧光寿命; τ_{DA} 为受体存在时,供体荧光寿命; R_0 为福斯特距离,计算式为:

$$R_0 = 0.2108(K^2 Q J n^{-4})^{1/6} \quad (5)$$

式中: Q 为供体发光量子产率; K^2 为供体与受体间取向因子; n 为折射率; J 为光谱重叠面积积分,计算式为:

$$J = \int I_{\text{D}}(\lambda)\varepsilon_{\text{A}}(\lambda)\lambda^4 d\lambda \quad (6)$$

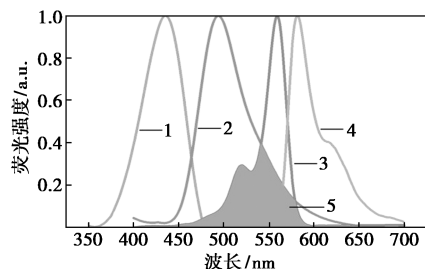
式中: I_{D} 为供体在波长 λ 处荧光强度; ε_{A} 为受体在波长 λ 处摩尔消光系数。

2 结果与分析

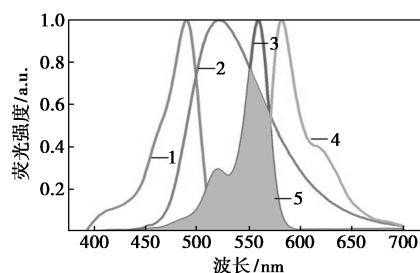
2.1 离子染料对的光谱表征

2.1.1 归一化吸收与发射光谱

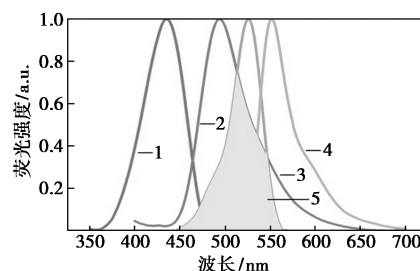
阴离子染料与阳离子染料的归一化吸收与发射光谱如图 3 所示。从图 3(a)中可以看出,BY-40 的发射光谱与 RB 的吸收光谱具有较大面积重叠,说明 BY-40 和 RB 在一定条件下可以发生能量共振转移。同理从图 3(b)、图 3(c)和图 3(d)中可以看出,AO 与 RB、BY-40 与 Eosin Y 和 Eosin Y 与 RhB 三组离子染料对中,光谱也存在不同程度的重叠。这是他们之间发生 FRET 必要条件之一。



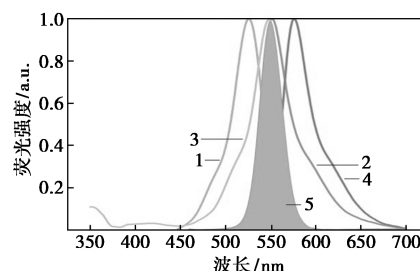
1— $\text{D}_{\text{BY-40}}^+$ -absorb; 2— $\text{D}_{\text{BY-40}}^+$ -em; 3— A_{RB}^- -absorb;
4— A_{RB}^- -em; 5—重叠面积
(a) $\text{D}_{\text{BY-40}}^+$ 、 A_{RB}^- 吸收与发射光谱



1— D_{AO}^+ -absorb; 2— D_{AO}^+ -em; 3— A_{RB}^- -absorb;
4— A_{RB}^- -em; 5—重叠面积
(b) D_{AO}^+ 、 A_{RB}^- 吸收与发射光谱



1— $\text{D}_{\text{BY-40}}^+$ -absorb; 2— $\text{D}_{\text{BY-40}}^+$ -em; 3— $\text{A}_{\text{Eosin Y}}^-$ -absorb;
4— $\text{A}_{\text{Eosin Y}}^-$ -em; 5—重叠面积
(c) $\text{D}_{\text{BY-40}}^+$ 、 $\text{A}_{\text{Eosin Y}}^-$ 吸收与发射光谱



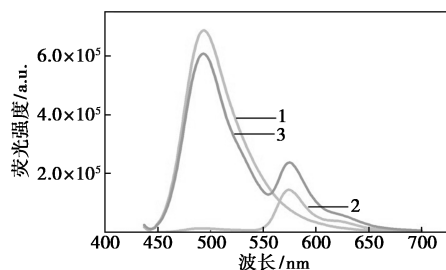
1— $\text{D}_{\text{Eosin Y}}^-$ -absorb; 2— $\text{D}_{\text{Eosin Y}}^-$ -em; 3— A_{RhB}^+ -absorb;
4— A_{RhB}^+ -em; 5—重叠面积
(d) $\text{D}_{\text{Eosin Y}}^-$ 、 A_{RhB}^+ 吸收与发射光谱

图 3 染料的归一化荧光光谱

2.1.2 能量转移效率分析

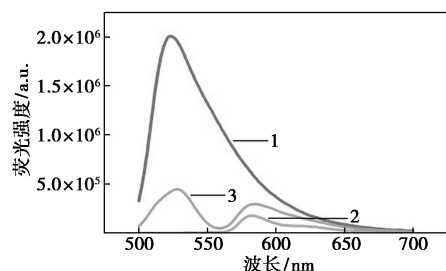
受体荧光强度的增强是能量从供体转移到受体的重要证据之一。为了验证上述离子染料对之间是否发生了 FRET 过程,测量了受体染料在供体存在与不存在时荧光发射强度的变化,结果如图 4 所示。从图 4 中可以看出,在离子染料对中,供体的荧光发射强度发生不同程度下降,而受体的荧光强度发生不同程度增强,说明离子染料对中供受体间发生了 FRET 现象。通过式(1)计算得到对应 FRET 效率,如表 1 所示。从表 1 中可以看出,“ $\text{D}_{\text{BY-40}}^+$ A_{RB}^- ”和“ D_{AO}^+ A_{RB}^- ”的 FRET 效率分别为 67% 和 72%,后者比前者高的原因是 AO 与 RB 之间的光谱重叠面积比 BY-40 与 RB 大。而“ $\text{D}_{\text{BY-40}}^+$ $\text{A}_{\text{Eosin Y}}^-$ ”的 FRET

效率只有 45%，与“ $D_{BY-40}^+ A_{RB}^-$ ”的 FRET 效率相比，出现了光谱重叠面积大、能量转移效率低的问题。这是由于 FRET 效率不仅仅受到光谱重叠面积的影响，还会受到重原子效应、供受体染料间距离等多因素影响。“ $D_{Eosin Y}^- A_{RhB}^+$ ”的 FRET 效率仅为 24%，是由于 EosinY 与 RhB 对光的竞争和能量传递损失所致。



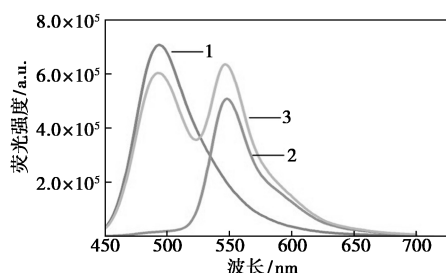
1— D_{BY-40}^+ ; 2— A_{RB}^- ; 3— $D_{BY-40}^+ A_{RB}^-$

(a) 激发波长 435 nm 下 D_{BY-40}^+ 、 A_{RB}^- 与 $D_{BY-40}^+ A_{RB}^-$ 荧光发射光谱



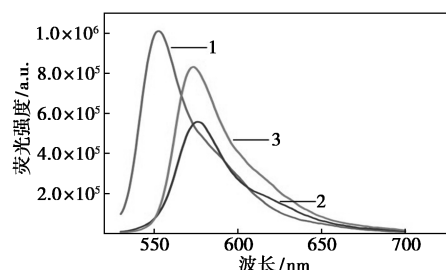
1— D_{AO}^+ ; 2— A_{RB}^- ; 3— $D_{AO}^+ A_{RB}^-$

(b) 激发波长 488 nm 下 D_{AO}^+ 、 A_{RB}^- 与 $D_{AO}^+ A_{RB}^-$ 荧光光谱



1— D_{BY-40}^+ ; 2— $A_{Eosin Y}^-$; 3— $D_{BY-40}^+ A_{Eosin Y}^-$

(c) 激发波长 435 nm 下 D_{BY-40}^+ 、 $A_{Eosin Y}^-$ 与 $D_{BY-40}^+ A_{Eosin Y}^-$ 荧光光谱



1— $D_{Eosin Y}^-$; 2— A_{RhB}^+ ; 3— $D_{Eosin Y}^- A_{RhB}^+$

(d) 激发波长 510 nm 下 $D_{Eosin Y}^-$ 、 A_{RhB}^+ 与 $D_{Eosin Y}^- A_{RhB}^+$ 荧光光谱

图 4 染料和离子染料对的荧光发射光谱图

表 1 离子染料对的能量转移效率

	$D_{BY-40}^+ A_{RB}^-$	$D_{AO}^+ A_{RB}^-$	$D_{BY-40}^+ A_{Eosin Y}^-$	$D_{Eosin Y}^- A_{RhB}^+$
I_{AD}	237896.805	29319.061	635568.418	831010.051
I_A	144920.050	17672.972	508787.782	557665.894
ϵ_D	52500	50080	52500	118500
ϵ_A	90400	90400	118500	87000
η	0.67	0.72	0.45	0.24

FRET 过程中供体荧光寿命会出现显著衰减。为了验证“ $D^+ A^-$ ”中 FRET 的发生，测量了供体荧光寿命的变化，并通过式(4)~式(6)计算“ $D^+ A^-$ ”中供受体间距离，结果如表 2 所示。从表 2 中可以看出，“ $D^+ A^-$ ”中供体的荧光寿命都存在着不同程度的下降，证明构建的 4 种离子染料对发生了 FRET 现象。其中，“ $D_{BY-40}^+ A_{RB}^-$ ”、“ $D_{AO}^+ A_{RB}^-$ ”、“ $D_{BY-40}^+ A_{Eosin Y}^-$ ”和“ $D_{Eosin Y}^- A_{RhB}^+$ ”供受体间距离分别为 3.09、3.83、2.86 nm 和 5.83 nm，均符合发生 FRET 的要求。

表 2 离子染料对的供受体间距离

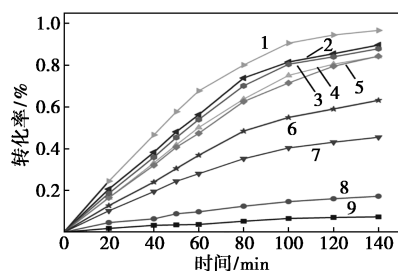
	$D_{BY-40}^+ A_{RB}^-$	$D_{AO}^+ A_{RB}^-$	$D_{BY-40}^+ A_{Eosin Y}^-$	$D_{Eosin Y}^- A_{RhB}^+$
重叠面积 J	2.34593E+14	3.31147E+14	3.38642E+14	6.12932E+14
K^2	2/3	2/3	2/3	2/3
量子产率 Q	0.06	0.46	0.06	0.67
折射率 n	1.362	1.362	1.362	1.362
R_0/nm	2.5	3.7	2.7	4.4
τ_D/ns	1.86	3.70	1.86	3.48
τ_{DA}/ns	1.45	2.05	1.09	2.94
r/nm	3.09	3.83	2.86	5.83

2.2 离子染料对的光催化性能

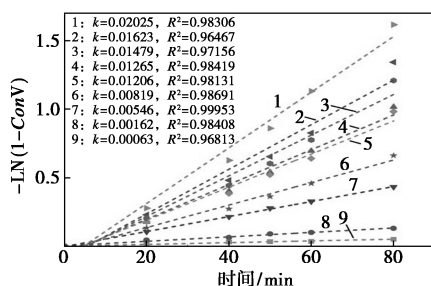
2.2.1 染料种类对催化效率的影响

不同光捕获体系催化 N-Ph-THIQ 与 NM 反应的表征图如图 5 所示。从图 5(b)中可以看出，单独使用染料催化时反应速率较低，而光捕获体系“ $D_{AO}^+ A_{RB}^-$ ”的反应速率为 0.020 25 mol/(L·min)，是 RB 催化速率的 1.60 倍。这是由于 AO 通过 FRET 作用扩大了催化体系的光响应范围，提高了 RB 的光利用率，从而大幅提高了催化性能。且 AO、RB 之间的静电引力缩短二者间距离，有效的光谱重叠协同促进能量高效率转移到受体。若将供体染料更换为 BY-40，“ $D_{BY-40}^+ A_{RB}^-$ ”的催化速率为 0.016 23 mol/(L·min)，是 RB 催化速率的 1.28 倍，小于“ $D_{AO}^+ A_{RB}^-$ ”的催化效率。这不仅是因为 AO 催化效率略高于 BY-40，也是 BY-40 与 RB 的光

谱重叠面积小于 AO 与 RB 使得 FRET 效率受限所致。固定供体染料 BY-40 不变,将受体染料 RB 更换为 EosinY,“ $D_{BY-40}^+ A_{EosinY}^-$ ”的催化速率为 $0.01479 \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{min})$,为 Eosin Y 催化速率的 1.23 倍,远小于“ $D_{BY-40}^+ A_{RB}^-$ ”体系的催化效率。而“ $D_{BY-40}^+ A_{EosinY}^-$ ”的光谱重叠面积高于“ $D_{BY-40}^+ A_{RB}^-$ ”,这是由于 EosinY 与 RB 染料自身的催化速率不同。上述 3 组光捕获体系的反应速率均大于单独使用供体和受体染料的反应速率之和,表明这种体系可有效提高光催化效率。



(a) 不同光捕获体系催化 N-Ph-THIQ 与 NM 反应的时间-转化率曲线



(b) 不同光捕获体系催化 N-Ph-THIQ 与 NM 反应的准一级动力学拟合曲线

1— $D_{AO}^+ A_{RB}^-$; 2— $D_{BY-40}^+ A_{RB}^-$; 3— $D_{BY-40}^+ A_{EosinY}^-$; 4— A_{RB}^- ;
5— A_{EosinY}^- ; 6— $D_{EosinY}^- A_{RhB}^+$; 7— D_{AO}^+ ; 8— A_{RhB}^- ; 9— D_{BY-40}^+

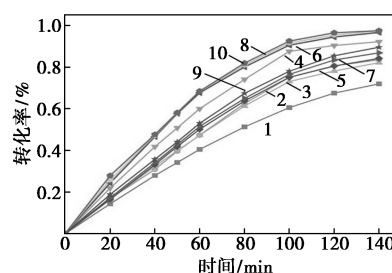
图 5 不同光捕获体系对催化 N-Ph-THIQ 与 NM 反应催化速率的影响

若以 EosinY 和 RhB 为供、受体构建“ $D_{EosinY}^- A_{RhB}^+$ ”光捕获体系,其对该反应的催化速率仅为 $0.00819 \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{min})$,远低于单独 EosinY 的催化效率。这是由于该体系中 EosinY 作为供体会将自身一部分能量传递到受体 RhB 上,导致催化能力较好的 EosinY 夺取叔胺上电子能力下降,催化能力较弱的 RhB 夺取叔胺上电子能力增加,而 RhB 的催化能力远远低于 EosinY,总体消耗底物量减少,催化能力下降。

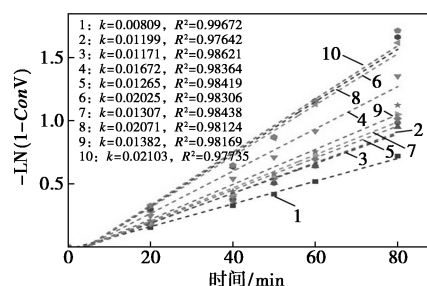
2.2.2 染料浓度对催化效率的影响

“ $D_{AO}^+ A_{RB}^-$ ”和“ A_{RB}^- ”中不同染料浓度催化该反应的表征图如图 6 所示。从图 6 中可以看出,

“ $D_{AO}^+ A_{RB}^-$ ”体系中,随着染料浓度的增加($5 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ 至 $4 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$),反应速率逐渐提高。而“ $D_{AO}^+ A_{RB}^-$ ”催化速率小于相同条件下 RB 催化速率的促进效果,提升的倍数呈现先上升后下降趋势,大小为 1.33 倍($5 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$) < 1.43 倍($1 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$) < 1.52 倍($4 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$) < 1.58 倍($3 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$) < 1.60 倍($2 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$)。随着染料浓度的增加,荧光团间产生 $\pi-\pi$ 堆积,荧光强度下降,催化速率下降。经对比,“ $D_{AO}^+ A_{RB}^-$ ”光捕获体系中供体与受体染料浓度为 $2 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 时,催化效率的提升效果最佳。



(a) 染料浓度对“ $D_{AO}^+ A_{RB}^-$ ”和“ A_{RB}^- ”的光捕获体系催化 N-Ph-THIQ 与 NM 的时间-转化率曲线



(b) 染料浓度对“ $D_{AO}^+ A_{RB}^-$ ”和“ A_{RB}^- ”的光捕获体系催化 N-Ph-THIQ 与 NM 反应的准一级动力学曲线

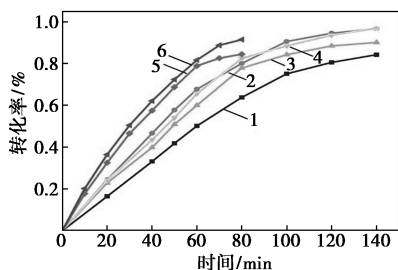
1— A_{RB}^- ($5 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$); 2— $D_{AO}^+ A_{RB}^-$ ($5 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$);
3— A_{RB}^- ($1 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$); 4— $D_{AO}^+ A_{RB}^-$ ($1 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$);
5— A_{RB}^- ($2 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$); 6— $D_{AO}^+ A_{RB}^-$ ($2 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$);
7— A_{RB}^- ($3 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$); 8— $D_{AO}^+ A_{RB}^-$ ($3 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$);
9— A_{RB}^- ($4 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$); 10— $D_{AO}^+ A_{RB}^-$ ($4 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$)

图 6 “ $D_{AO}^+ A_{RB}^-$ ”和“ A_{RB}^- ”中染料浓度对催化 N-Ph-THIQ 与 NM 反应催化效率影响

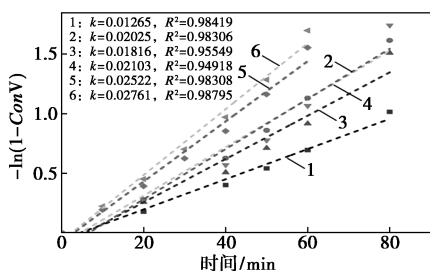
2.2.3 反应温度对催化效率的影响

不同温度下“ $D_{AO}^+ A_{RB}^-$ ”催化 N-Ph-THIQ 与 NM 反应的表征图如图 7 所示。从图 7(b)中可以看到,“ $D_{AO}^+ A_{RB}^-$ ”催化速率随着温度升高而下降,分别是 RB 催化速率的 1.60 倍(35°C)、1.16 倍(45°C)、1.09 倍(55°C)。这是由于高温会加速分子间运动和扩散,供、受体间距离增大,FRET 效率降低。因此,当使用“ $D_{AO}^+ A_{RB}^-$ ”作为 N-Ph-THIQ 与 NM 反应

中的光催化剂时,温度升高会导致催化活性降低。



(a) 不同温度下“ $D_{AO}^+A_{RB}^-$ ”的光捕获体系催化 N-Ph-THIQ 与 NM 反应的时间-转化率曲线



(b) 不同温度下“ $D_{AO}^+A_{RB}^-$ ”的光捕获体系催化 N-Ph-THIQ 与 NM 反应的准一级动力学拟合曲线

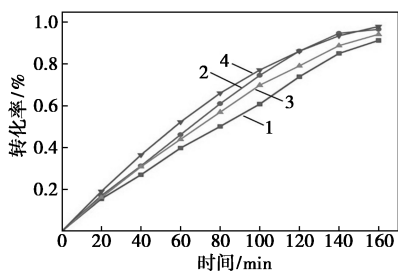
1— A_{RB}^- (35℃); 2— $D_{AO}^+A_{RB}^-$ (35℃); 3— A_{RB}^- (45℃);
4— $D_{AO}^+A_{RB}^-$ (45℃); 5— A_{RB}^- (55℃); 6— $D_{AO}^+A_{RB}^-$ (55℃)

图 7 温度对“ $D_{AO}^+A_{RB}^-$ ”催化 N-Ph-THIQ 与 NM 反应催化效率影响

2.3 离子染料对的适用性

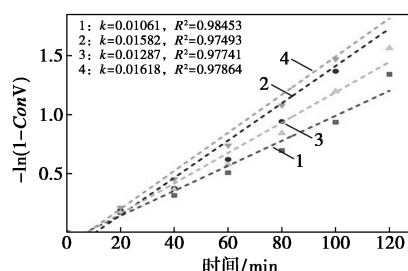
2.3.1 催化 N-Ph-THIQ 与亲核试剂反应的应用

“ $D_{AO}^+A_{RB}^-$ ”催化 N-Ph-THIQ 与不同亲核试剂反应的表征图如图 8 所示。由图 8 可知,“ $D_{AO}^+A_{RB}^-$ ”催化 N-Ph-THIQ 与丙二酸二甲酯(DMM)或亚磷酸二乙酯(DEP)反应都可通过准一级模型拟合转化率曲线,且相关系数达到 0.95 以上。由图 8(b)可知,在催化 N-Ph-THIQ 与 DMM 反应过程中,“ $D_{AO}^+A_{RB}^-$ ”催化效果是 RB 催化速率的 1.49 倍,催化效率提升显著。同时,在催化 N-Ph-THIQ 与 DEP 反应过程中,“ $D_{AO}^+A_{RB}^-$ ”催化活性是 RB 的 1.26 倍。因此,“ $D_{AO}^+A_{RB}^-$ ”光捕获体系同样适用于催化 N-Ph-THIQ 与其他亲核试剂的反应。



(a) “ $D_{AO}^+A_{RB}^-$ ”的光捕获体系催化

N-Ph-THIQ 与 DMM、DEP 的时间-转化率曲线



(b) “ $D_{AO}^+A_{RB}^-$ ”的光捕获体系催化

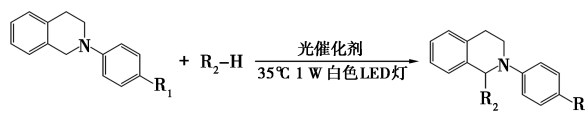
N-Ph-THIQ 与 DMM、DEP 的准一级动力学拟合曲线

1— A_{RB}^- (DMM); 2— $D_{AO}^+A_{RB}^-$ (DMM); 3— A_{RB}^- (DEP);
4— $D_{AO}^+A_{RB}^-$ (DEP)

图 8 “ $D_{AO}^+A_{RB}^-$ ”催化 N-Ph-THIQ 与 DMM 和 DEP 反应的催化效率影响

2.3.2 催化合成 N-Ph-THIQ 类衍生物的应用

将构建的“ $D_{AO}^+A_{RB}^-$ ”应用于催化 N-Ph-THIQ 类衍生物与 NM、DMM、DEP 反应中,反应方程式如图 9 所示,对应的产物收率如表 3 所示^[17-20]。从表 3 中可以看出,“ $D_{AO}^+A_{RB}^-$ ”体系为催化剂时,各反应的收率(表 3 中 1、4 和 7)均高于 RB。N-Ph-THIQ 类衍生物结构的苯环上含有溴原子基团(表 3 中 3、6 和 9)或者甲基基团(表 3 中 2、5 和 8),由于电子效应在一定程度上引起收率的下降,但总体均大于 80%,表明“ $D_{AO}^+A_{RB}^-$ ”均在此类反应中具有较好的催化活性。



$R_1 = -H, -CH_3, -Br;$

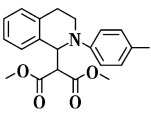
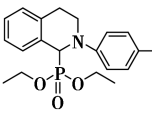
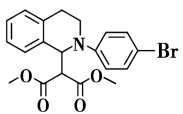
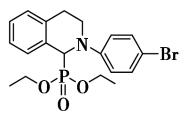
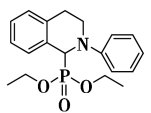
$R_2 = -CH_2NO_2, -CH_2COOCH(CH_3)_2, -P(O)(OCH_2CH_3)_2$

图 9 N-Ph-THIQ 类衍生物与亲核试剂反应方程式

表 3 “ $D_{AO}^+A_{RB}^-$ ”催化 N-Ph-THIQ 类衍生物与亲核试剂反应的产物收率

序号	产物	序号	产物
1	 95% ^① , 85% ^②	3	 84%
2	 90%	4	 92% ^① , 80% ^②

续表

序号	产物	序号	产物
5	 83%	8	 85%
6	 81%	9	 80%
7	 90% ^① , 80% ^②		

注:①“D_{AO}⁺A_{RB}⁻”催化后收率;②RB 催化后收率。

3 结论

(1) 阴阳离子染料构建的光捕获体系具有较高的催化反应活性,对应的 FRET 效率越高,催化效果提升越明显。“D_{AO}⁺A_{RB}⁻”体系的能量转移效率为 72%,对 N-Ph-THIQ 与 NM 反应的催化速率为单独 RB 催化的 1.60 倍。

(2) 供体染料的种类、催化反应体系温度影响 FRET 效率。供受体光谱重叠面积大,FRET 效率增大;而随温度升高,FRET 效率降低。

(3) “D_{AO}⁺A_{RB}⁻”体系不仅对 N-Ph-THIQ 及其衍生物与 NM 反应具有催化效果,在 N-Ph-THIQ 及其衍生物与 DMM 和 DEP 反应中同样适用,且均有较高的催化效率。

参考文献

- [1] Deb M L, Saikia B S, Borpatra P J, *et al.* Progress of metal-free visible-light-driven α -C—H functionalization of tertiary amines: A decade journey [J]. *Asian Journal of Organic Chemistry*, 2022, 11 (5): e202100706.
- [2] Srivastava A, Singh P K, Ali A, *et al.* Recent applications of rose bengal catalysis in N-heterocycles: A short review [J]. *RSC Advances*, 2020, 10 (65): 39495–39508.
- [3] Stryer L. Fluorescence energy transfer as a spectroscopic ruler [J]. *Annual Review of Biochemistry*, 1978, 47 (1): 819–846.
- [4] Bagdi A K, Rahman M, Bhattacharjee D, *et al.* Visible light promoted cross-dehydrogenative coupling: A decade update [J]. *Green Chemistry*, 2020, 22 (20): 6632–6681.
- [5] Kaur A, Kaur P, Ahuja S. Förster resonance energy transfer (FRET) and applications thereof [J]. *Analytical Methods*, 2020, 12 (46): 5532–5550.
- [6] 申琪, 薛雨源, 杨涛伟, 等. 木质素荧光研究进展 [J]. *化工进展*, 2022, 41 (5): 2672–2685.
- [7] 薛雨源. 木质素的荧光行为及其荧光共振能量转移体系的构建 [D]. 广州: 华南理工大学, 2018.
- [8] Cui Y, Li F, Zhang X. Controlling fluorescence resonance energy transfer of donor-acceptor dyes by Diels-Alder dynamic covalent bonds [J]. *Chemical Communications*, 2021, 57 (26): 3275–3278.
- [9] Lin W, Yuan L, Cao Z, *et al.* Through-bond energy transfer cassettes with minimal spectral overlap between the donor emission and acceptor absorption: Coumarin-rhodamine dyads with large pseudo-stokes shifts and emission shifts [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2010, 49 (2): 375–379.
- [10] Bhat P A, Chat O A, Dar A A. Exploiting Co-solubilization of warfarin, curcumin, and rhodamine B for modulation of energy transfer: A micelle FRET on/off switch [J]. *Chem Phys Chem*, 2016, 17 (15): 2360–2372.
- [11] Cai T, Huang B, Hu H, *et al.* Enhanced synergistic catalysis by a light-harvesting binary organic dyes system based on FRET for cross-dehydrogenative-coupling reaction [J]. *Dyes and Pigments*, 2022, 200: 110156.
- [12] Li X, Wang Y, Song A, *et al.* An artificial light-harvesting system with tunable fluorescence color in aqueous sodium dodecyl sulfonate micellar systems for photochemical catalysis [J]. *Chinese Journal of Chemistry*, 2021, 39 (10): 2725–2730.
- [13] 杨胜国, 徐小娜, 程健琳, 等. 吡啶橙-罗丹明 6G 共振能量转移荧光猝灭法测定铅 [J]. *中国卫生检验杂志*, 2015, 25 (18): 3038–3040.
- [14] 刘保生, 高静, 杨更亮. 吡啶橙-罗丹明 6G 荧光共振能量转移及其罗丹明 6G 荧光猝灭法测定蛋白质 [J]. *分析化学*, 2005, (4): 546–548.
- [15] Saha J, Datta Roy A, Dey D, *et al.* Investigation of fluorescence resonance energy transfer between fluorescein and rhodamine 6G [J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2015, 149: 143–149.
- [16] Li Z, Ma P, Tan Y, *et al.* Photocatalyst- and transition-metal-free α -allylation of N-aryl tetrahydroisoquinolines mediated by visible light [J]. *Green Chemistry*, 2020, 22 (3): 646–650.
- [17] Bjerg E E, Marchán-García J, Buxaderas E, *et al.* Oxidative α -functionalization of 1, 2, 3, 4-tetrahydroisoquinolines catalyzed by a magnetically recoverable copper nanocatalyst. application in the azahenry reaction and the synthesis of 3, 4-dihydroisoquinolones [J]. *The Journal of Organic Chemistry*, 2022, 87 (20): 13480–13493.
- [18] Zhu S S, Liu Y, Chen X L, *et al.* Polymerization-enhanced photocatalysis for the functionalization of C (sp³)-H bonds [J]. *ACS Catalysis*, 2022, 12 (1): 126–134.
- [19] Lin B, Shi S, Lin R, *et al.* Cobalt-catalyzed oxidative C (sp³)-H phosphorylation for α -aminophosphonates via C (sp³)-H/P (O)-H coupling [J]. *The Journal of Organic Chemistry*, 2018, 83 (12): 6754–6761.
- [20] Rueping M, Zoller J, Fabry D C, *et al.* Light-mediated heterogeneous cross dehydrogenative coupling reactions: Metal oxides as efficient, recyclable, photoredox catalysts in C—C bond-forming reactions [J]. *Chemistry—A European Journal*, 2012, 18 (12): 3478–3481. ■