能量连续传递的超分子人工光捕获系统构筑及其在光催化反应中应用

Pangannaya, Srikala^a 强琚莉^a 王瑞兵^{*,b}^(a) 南京大学化学化工学院 南京 210023^(b) 澳门大学中华医药研究院 澳门 999078

Fabrication of Supramolecular Artificial Light-Harvesting System with Sequential Energy Transfer for Photochemical Catalysis

Pangannaya, Srikala^a Jiang, Juli^a Wang, Ruibing^{*,b}^(a) School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210023^(b) Institute of Chinese Medical Sciences, University of Macau, Taipa, Macau 999078

光捕获系统在自然界光合作用过程中起着至关重要的作用. 模拟自然界的光捕获体系, 在生物成像、发光器件、光催化以及解决人类面临的能源问题等方面均具有重要意义^[1]. 目前, 在水相中构筑高效的人工光捕获系统已取得一系列重要进展^[2]. 然而, 为了更好地理解并模拟自然界中以多通道信息通讯为特征的捕光天线系统^[3], 构筑具有多步连续能量转移特征并能实现光能到化学能转化的人工光捕获体系仍然是一项具有挑战性的工作.

南京大学化学化工学院王乐勇课题组在前期报道的基于单步能量转移过程构筑超分子人工光捕获体系的基础上^[4], 利用聚集诱导发光(AIE)型双亲性客体分子 TPEDA、主体水溶性柱芳烃衍生物(WP5)和疏水性染料曙红 Y(ESY)/尼罗红(NiR)的高效自组装, 在水相中构筑了具有连续两步能量转移的超分子人工光捕获体系(图 1). 首先, 双亲性客体分子 TPEDA 和主体 WP5 在基于主客体识别的基础上组装成超分子双亲体, 然后进一步正交组装形成超分子纳米组装体(WP5 $\supset$ TPEDA), 并显著提高了 TPEDA 的聚集诱导发光能力(AIE 效应). 纳米组装体可将 ESY 包载至其疏水层中, 并作为能量给体, 实现从 WP5 $\supset$ TPEDA 到 ESY 的高效一次能量转移(图 2a, 2b); 由于给受体之间能量的匹配性不同, 可进一步实现从 WP5 $\supset$ TPEDA-ESY 到 NiR 的二次能量转移过程(图 2c, 2d).

值得关注的是, 由于 AIE 效应有效避免了荧光淬灭现象, 上述具有连续两步能量转移的人工光捕获系统所

图 1 基于柱[5]芳烃构建的具有连续两步能量转移的水相超分子人工光捕获系统的自组装示意图

Figure 1 Schematic illustration of the self-assembly of pillar[5]arene-based aqueous light-harvesting system with two-step sequential energy transfer

捕获的光能可进一步用于催化 α -溴苯乙酮的脱卤反应(图 3). WP5 $\supset$ TPEDA-ESY-NiR 组装体可作为高效的纳米反应器, 将有机相反应成功转移到水相中进行, 产率可达 96%^[5].

王乐勇课题组所构建的以连续两步能量转移为特征的人工光捕获系统对理解和模拟自然界光合作用的捕光天线系统具有重要意义, 将所捕获的光能用于光催化反应, 在光电材料和光催化领域有重要的潜在应用.

* Corresponding author. E-mail: rwang@um.edu.mo. published online December 25, 2019.

图2 (a)从WP5⊃TPEDA到ESY的一次能量转移过程和(b)从WP5⊃TPEDA-ESY到NiR的二次能量转移过程的荧光谱图, 以及(c) WP5⊃TPEDA和WP5⊃TPEDA-ESY组装体与(d) WP5⊃TPEDA-ESY和WP5⊃TPEDA-ESY-NiR组装体的荧光寿命研究

Figure 2 Fluorescence spectra of energy transfer (a) from WP5⊃TPEDA assembly to WP5⊃TPEDA-ESY assembly, and (b) from WP5⊃TPEDA-ESY assembly to WP5⊃TPEDA-ESY-NiR assembly; and fluorescence decay profiles of (c) WP5⊃TPEDA assembly and WP5⊃TPEDA-ESY assembly in water, and (d) WP5⊃TPEDA-ESY assembly to WP5⊃TPEDA-ESY-NiR assembly in water

图3 以WP5⊃TPEDA-ESY-NiR组装体作为纳米反应器所实现的水相脱卤反应的示意图

Figure 3 Schematic illustration of using WP5⊃TPEDA-ESY-NiR assembly as a nanoreactor for the dehalogenation reaction in aqueous medium

References

- [1] (a) Peng, H.-Q.; Niu, L.-Y.; Chen, Y.-Z.; Wu, L.-Z.; Tung, C.-H.; Yang, Q.-Z. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 7502.
(b) Saha, S.; Stoddart, J. F. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 77.
(c) Lo, S.-C.; Burn, P. L. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1097.
- [2] (a) Yang, D.; Duan, P. F.; Zhang, L.; Liu, M. H. *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 15727.
(b) Xu, Z.; Gonzalez-Abradelo, D.; Li, J.; Strassert, C. A.; Ravoo, B. J.; Guo, D.-S. *Mater. Chem. Front.* **2017**, *1*, 1847.
- (c) Xu, L.; Wang, Z.; Wang, R.; Wang, L.; He, X.; Jiang, H.; Tang, H.; Cao, D.; Tang, B. Z.; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, <https://doi.org/10.1002/anie.201907678>.
- [3] Scholes, G. D.; Fleming, G. R.; Olaya-Castro, A.; Grondelle, R. V. *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 763.
- [4] Guo, S.; Song, Y.; He, Y.; Hu, X.-Y.; Wang, L. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, *57*, 3163.
- [5] Hao, M.; Sun, G.; Zuo, M.; Xu, Z.; Chen, Y.; Hu, X.-Y.; Wang, L. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, <https://doi.org/10.1002/anie.201912654>.

(Lu, Y.)