Journal of Organic Chemistry Research 有机化学研究, 2025, 13(2), 167-173 Published Online June 2025 in Hans. <u>https://www.hanspub.org/journal/jocr</u> https://doi.org/10.12677/jocr.2025.132017

# 一种咔唑基苯丙烯腈类水相人工光捕获体系

#### 李家吉,李梦行,闫振浩,邵添琪,冯 晋,孙广平\*

南通大学化学化工学院, 江苏 南通

收稿日期: 2025年4月30日; 录用日期: 2025年6月17日; 发布日期: 2025年6月30日

## 摘要

本研究基于主客体识别作用构建了一种新型水相光捕获系统。通过水溶性羧酸盐柱[5]芳烃(WCP[5])与 咔唑基苯基丙烯腈衍生物(CPTD)在水相中的超分子组装作用,成功制备了具有荧光特性的纳米组装体 (WCP[5]-CPTD)。该纳米结构通过包覆能量受体磺酰罗丹明B(SRB),实现了WCP[5]-CPTD-SRB三元光 能捕获体系的构筑。实验数据显示,在供受体摩尔配比优化至125:1的条件下,体系展现出显著的能量传 递性能,其能量转移效率提升至61.4%,同时获得11.3的天线效应增益值。这一基于超分子组装策略构 建的水相光捕获体系,为开发高效水相人工光合系统提供了创新性研究范式。

#### 关键词

人工光捕获,超分子组装,主-客体作用,能量转移

# A Carbazolylphenylacrylonitrile Derivative-Based Aqueous Artificial Light-Harvesting System

#### Jiaji Li, Menghang Li, Zhenhao Yan, Tianqi Shao, Jin Feng, Guangping Sun\*

School of Chemistry and Chemical Engineering, Nantong University, Nantong Jiangsu

Received: Apr. 30th, 2025; accepted: Jun. 17th, 2025; published: Jun. 30th, 2025

#### Abstract

This study developed a novel aqueous light-harvesting system based on host-guest molecular recognition. By using the supramolecular assembly between water-soluble carboxylate-pillar[5]arene (WCP[5]) and a carbazolylphenylacrylonitrile derivative (CPTD) in aqueous media, fluorescent nanoassemblies (WCP[5]-CPTD) were successfully constructed. This nanostructure was further

\*通讯作者。

**文章引用:** 李家吉, 李梦行, 闫振浩, 邵添琪, 冯晋, 孙广平. 一种咔唑基苯丙烯腈类水相人工光捕获体系[J]. 有机化 学研究, 2025, 13(2): 167-173. DOI: 10.12677/jocr.2025.132017 functionalized by encapsulating the energy acceptor sulforhodamine B (SRB), establishing a ternary WCP[5]-CPTD-SRB light-harvesting system. Experimental results demonstrated that the system achieved remarkable energy transfer performance, with energy transfer efficiency reaching 61.4% and an antenna effect of 11.3 at an optimized donor-acceptor molar ratio of 125:1. This supramolecular assembly-driving aqueous-phase light-harvesting platform presented an innovative research paradigm for developing efficient artificial photosynthetic systems.

#### **Keywords**

Artificial Light-Harvesting, Supramolecular Assembly, Host-Guest Interaction, Energy Transfer

Copyright © 2025 by author(s) and Hans Publishers Inc. This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0). http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/

### 1. 引言

光合作用是大自然中最重要的生命活动之一,绿色植物(包括藻类)通过吸收光能,将二氧化碳和水光 催化转化成有机物,并释放出氧气[1]。借鉴自然界的光捕获机制,科研人员基于荧光共振能量转移原理 (FRET),创建了多种人工光捕获机制[2]。但是目前大多数人工光捕获体系是基于共价键在有机相中构建 的,而自然界生命系统的光捕获过程是在水相中完成的,所以传统人工光捕获体系在仿生应用方面仍存 在明显不足。近年来,随着超分子化学的蓬勃发展,科研人员发现,利用非共价键的超分子自组装构建 人工光捕获体系,不仅可以显著降低人工光捕获体系的构筑难度,还能实现在水相中的构筑,这在人工 光捕获系统的发展具有非凡意义[3]。例如,2017年,刘育教授课题组利用环糊精磺酸钠(SCD)和低聚(亚 苯基亚乙烯基)衍生物(OPV-1)进行超分子自组装,成功构筑了一种具有超高天线效应的水相人工光捕获 体系[4]。2019年,王乐勇教授课题组利用水溶性柱[5]芳烃(WP5)和 bola 型四苯乙烯官能团化二烷基铵衍 生物(TPEDA)成功构筑了一种新型水相人工光收集系统,实现了多步骤能量转移过程[5]。2024年,邢令 宝教授课题组利用曙红 Y 二钠盐(EY)和磺基罗丹明 101 (SR101)染料构建人工光捕获体系,该体系不仅 可以调节白光发射,还能将光捕获系统收集的能量应用于水溶液光催化反应[6]。由此可见,在水相中构 建新型人工光捕获体系,对于模拟光合作用、利用太阳能具有极其重要的意义[7]。

在本研究中,选取具有 AIE 效应的新型咔唑基衍生物(CPTD)充当客体分子,选取羧酸盐柱[5]芳烃 (WCP[5])作为主体分子,在超纯水环境下主 - 客体相互作用促使WCP[5]与CPTD 结合生成WCP[5]-CPTD 兼具亲水性和疏水性的超分子复合物。随后,WCP[5]-CPTD 超分子复合物经亲水 - 疏水平衡驱动自组装 形成 WCP[5]-CPTD 纳米颗粒,并包载荧光染料磺酰罗丹明 B(SRB)形成 WCP[5]-CPTD-SRB 纳米颗粒。 SRB 的紫外吸收区域同 WCP[5]-CPTD 纳米粒子的荧光发射区域有较大面积重叠现象,WCP[5]-CPTD-SRB 能够实现能量转移,从而巧妙地构筑了一种新型的 WCP[5]-CPTD-SRB 水相超分子人工光捕获体系 (图 1)。

#### 2. 实验部分

#### 2.1. 试剂与仪器

4-(9H-咔唑-9-基)苯甲醛(99%),碳酸钾(99%),碘化钾(99%),氯化钠(99%),1,10-二溴癸烷(99%),三氟化硼(98%),三溴化硼(98%),对甲氧基苯(98%),碳酸氢钠(98%),三聚甲醛(99%),溴乙酸乙酯(98%),



**Figure 1.** A carbazolylphenylacrylonitrile derivative-based aqueous artificial light-harvesting system 图 1. 基于咔唑基苯丙烯腈衍生物的水相人工光捕获体系

磺酰罗丹明 B (98%), 4-羟基苯乙腈(98%)从上海毕得医药购买;石油醚(PE, AR),二甲亚砜(DMSO, AR), N,N-二甲基甲酰胺(DMF, AR),无水乙醇(AR),无水甲醇(AR),三甲胺(AR),1,2-二氯乙烷(AR),乙酸乙酯(EA, AR)从上海泰坦科技股份有限公司购买;使用日本 Hitachi F-7000 型号荧光光谱仪采集荧光数据;使用日本岛津 UV-3600 型号紫外光谱仪采集紫外透射率与吸收光谱数据;使用美国 Brookhaven 公司 BI-9000AT 型号粒径分析仪采集纳米颗粒粒径数据;使用英国马尔文 Zetasizer Nano Z 型号电位分析仪采集 Zeta 电位数据;使用瑞士 Bruker DPX 400 MHz 核磁仪采集氢谱数据;使用英国爱丁堡 FS5 荧光仪采 集荧光寿命数据。

#### 2.2. 化合物合成

#### 2.2.1. 客体化合物 CPTD 的合成

化合物 CPTD 根据我们之前报道的工作进行合成[8]。将溴取代咔唑衍生物(0.6 g, 0.99 mmol)加入 100 mL 单口瓶中,氯仿溶解,然后加入过量三甲胺,回流搅拌过夜,浓缩得产物 CPTD (0.63 g, 0.93 mmol, 95%)。使用氘代 DMSO-*d*<sub>6</sub>测氢谱,数据为: 8.26 (dd, *J* = 22, 8 Hz, 4H), 8.08 (s, 1H), 7.93~7.66 (m, 5H), 7.52~7.32 (m, 5H), 7.11~7.07 (m, 2H), 4.04 (t, *J* = 6.4 Hz, 2H), 3.30~3.26 (m, 2H), 3.05 (s, 9H), 1.76~1.65 (m, 4H), 1.43~1.42 (m, 2H), 1.31 (s, 10H).

#### 2.2.2. 主体化合物 WCP[5]合成

WCP[5]根据我们之前报道的工作进行合成[9]。将羧酸柱[5]芳烃(0.6 g, 0.51 mmol)加入到 100 mL 圆 底烧瓶,然后加入过量氨水,室温搅拌 10 min,浓缩得产物 WCP[5] (0.57 g, 0.42 mmol, 79%)。使用 D<sub>2</sub>O 测氢谱,数据为: 6.72 (s, 10H), 4.28 (s, 20H), 3.84 (s, 10H)。

# 3. 结果与讨论

#### 3.1. WCP[5]与 CPTD 主-客体相互作用

成功制备 WCP[5]与 CPTD 后,本研究借助丁达尔效应、溶液紫外透射率及吸光度实验,对 WCP[5] 与 CPTD 之间的主-客体相互作用展开探究[10]。如图 2 所示,仅含 WCP[5]或 CPTD 的溶液,丁达尔效应 均较弱。而将 WCP[5]与 CPTD 同时加入水中后,溶液呈现出浅白色,且出现丁达尔效应明显增强。此

外,如图 3 所示,加入 WCP[5]与 CPTD 后,混合溶液的透射率明显降低、吸收光谱也发生了显著变化。 以上实验结果充分表明 WCP[5]与 CPTD 之间有明显的主 - 客体分子识别作用产生超分子自组装,最终 生成了 WCP[5]-CPTD 纳米聚集体。

#### 3.2. WCP[5]-CPTD-SRB 人工光捕获体系

如图 4 所示,对主客体摩尔比为 2:20 的 WCP[5]-CPTD 溶液与仅含 CPTD 溶液的荧光强度进行对比



 Figure 2. Tyndall effect of (a) WCP[5], (b) CPTD and (c) WCP[5]-CPTD

 图 2. 丁达尔效应: (a) WCP[5], (b) CPTD 和(c) WCP[5]-CPTD



Figure 3. (a) The transmittance of WCP[5] and CPTD solution; (b) The absorbance of WCP[5] and CPTD solution 图 3. (a) WCP[5]与 CPTD 溶液透射率图; (b) WCP[5]与 CPTD 溶液吸光度图





测试。结果显示,WCP[5]-CPTD 的荧光强度相比于单独的 CPTD 溶液荧光强度增强了约 11.1 倍,这一显著提升主要归因于 WCP[5]与 CPTD 在水中发生主 - 客体相互作用后,促使 CPTD 进一步聚集,产生荧光增强,这也表明人工光捕获体系的理想能量供体可以选择 WCP[5]-CPTD。

鉴于 WCP[5]-CPTD 的荧光发射区域与疏水性荧光染料 SRB 的紫外吸收区域有较大面积的重叠,所 以选择 SRB 作能量受体(图 5) [11]。借助非共价键作用, SRB 可被包载进 WCP[5]-CPTD 的疏水层内,形 成密集堆积结构,这一结构满足了 FRET 的距离要求,为能量高效传递提供结构基础。如图 6 中荧光光 谱变化所示,在包载 SRB 以后,WCP[5]-CPTD-SRB 中,SRB 的含量越高,供体 WCP[5]-CPTD 的特征 荧光发射强度逐步减弱,SRB 逐渐增强。具体为:受体 SRB 的特征荧光发射强度在 540 nm 到 640 nm 之 间显著增强,能量供体 WCP[5]-CPTD 的特征荧光发射强度 440 nm 到 540 nm 逐步减弱,且荧光颜色也 从碧绿色逐步变为金黄色,这种光谱特征和荧光颜色说明发生显著的荧光共振能量转移。此外,还通过 荧光寿命衰减实验对能量转移进行了研究,如图 7 所示,在加入 SRB 以后,荧光寿命曲线发生了显著变 化,再次说明发生了荧光共振能量转移,成功构筑了 WCP[5]-CPTD-SRB 水相人工光收集系统。







Figure 6. Fluorescence photos 图 6. 荧光照片

# 3.3. WCP[5]-CPTD-SRB 人工光捕获性能

为测试 WCP[5]-CPTD-SRB 光捕获体系性能,利用荧光光谱仪分别收集其荧光发射光谱,而后对体系的天线效应和能量转移效率进行计算分析[12]。如图 8 所示,结合在 511 nm 处 WCP[5]-CPTD-SRB 和 WCP[5]-CPTD 的荧光强度计算,得出 WCP[5]-CPTD-SRB 的能量转移效率为 61.4%。基于在 584 nm 处 WCP[5]-CPTD-SRB 的荧光强度以及在 584 nm 处 WCP[5]-CPTD 的归一化处理后的强度,算出 WCP[5]-CPTD-SRB 的天线效应为 11.3 (图 9)。



Figure 7. Fluorescence lifetime 图 7. 荧光寿命



图 9. WCP[5]-CPTD-SRB 天线效应

# 4. 结论

本文选用 WCP[5]作为主体分子,在水相中与客体分子 CPTD 发生主 - 客体作用,进而自组装生成超

分子纳米颗粒 WCP[5]-CPTD。相较于 CPTD, WCP[5]-CPTD 的荧光强度提高了约 11.1 倍,由此 WCP[5]-CPTD 具备成为优秀能量供体的潜质。在疏水性受体 SRB 包载于纳米粒子疏水空腔后,不仅缩短供体受体之间距离,还使供受体之间 FRET 高效进行,表明在水中构建了一种新型 WCP[5]-CPTD-SRB 人工光 捕获体系。值得注意的是,当供体与受体的摩尔比例为 125:1 时,该体系的天线效应达 11.3,能量转移效 率达 61.4%,表明该体系在人工自然光捕获领域有极大的应用价值。

## 基金项目

国家自然科学基金青年项目(No. 22401160),江苏省自然科学基金青年项目(No. BK20220601),南通 大学大型仪器开放基金项目(No. KFJN2437),南通大学大学生创新创业训练计划项目(No. 2024119)。

# 参考文献

- El-Khouly, M.E., El-Mohsnawy, E. and Fukuzumi, S. (2017) Solar Energy Conversion: From Natural to Artificial Photosynthesis. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, **31**, 36-83. <u>https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2017.02.001</u>
- [2] Schulze, M., Kunz, V., Frischmann, P.D. and Würthner, F. (2016) A Supramolecular Ruthenium Macrocycle with High Catalytic Activity for Water Oxidation That Mechanistically Mimics Photosystem II. *Nature Chemistry*, 8, 576-583. <u>https://doi.org/10.1038/nchem.2503</u>
- [3] Zhong, K., Pang, W., Yang, Z., Bian, S. and Xu, N. (2025) Pillar[5]arene-Based Supramolecular Assemblies Application in Artificial Light-Harvesting Systems. *RSC Advances*, 15, 11308-11318. <u>https://doi.org/10.1039/d5ra00882d</u>
- [4] Li, J., Chen, Y., Yu, J., Cheng, N. and Liu, Y. (2017) A Supramolecular Artificial Light-Harvesting System with an Ultrahigh Antenna Effect. *Advanced Materials*, **29**, Article 1701905. <u>https://doi.org/10.1002/adma.201701905</u>
- [5] Hao, M., Sun, G., Zuo, M., Xu, Z., Chen, Y., Hu, X., et al. (2019) A Supramolecular Artificial Light-Harvesting System with Two-Step Sequential Energy Transfer for Photochemical Catalysis. Angewandte Chemie International Edition, 59, 10095-10100. <u>https://doi.org/10.1002/anie.201912654</u>
- [6] Ma, C., Wang, Y., Han, N., Zhang, R., Liu, H., Sun, X., et al. (2024) Carbon Dot-Based Artificial Light-Harvesting Systems with Sequential Energy Transfer and White Light Emission for Photocatalysis. *Chinese Chemical Letters*, 35, Article 108632. <u>https://doi.org/10.1016/j.cclet.2023.108632</u>
- [7] Wang, K., Velmurugan, K., Li, B. and Hu, X. (2021) Artificial Light-Harvesting Systems Based on Macrocycle-Assisted Supramolecular Assembly in Aqueous Media. *Chemical Communications*, 57, 13641-13654. <u>https://doi.org/10.1039/d1cc06011b</u>
- [8] Sun, G., Li, M., Cai, L., Zhu, J., Tang, Y. and Yao, Y. (2024) Carbazole-Based Artificial Light-Harvesting System for Photocatalytic Cross-Coupling Dehydrogenation Reaction. *Chemical Communications*, 60, 1412-1415. https://doi.org/10.1039/d3cc05405e
- [9] Li, M., Wang, R., Xia, Y., Fu, Y., Wu, L., Sun, G., *et al.* (2025) Bis-Naphthylacrylonitrile-Based Supramolecular Artificial Light-Harvesting System for White Light Emission. *Macromolecular Rapid Communications*, 46, Article 2400929. https://doi.org/10.1002/marc.202400929
- [10] Jiao, J., Sun, G., Zhang, J., Lin, C., Jiang, J. and Wang, L. (2021) The Preparation of a Water-Soluble Phospholate-Based Macrocycle for Constructing Artificial Light-Harvesting Systems. *Chemistry—A European Journal*, 27, 16601-16605. <u>https://doi.org/10.1002/chem.202102758</u>
- [11] Luo, Y., Zhang, W., Ren, Q., Tao, Z. and Xiao, X. (2022) Highly Efficient Artificial Light-Harvesting Systems Constructed in an Aqueous Solution Based on Twisted Cucurbit[14]uril. ACS Applied Materials & Interfaces, 14, 29806-29812. <u>https://doi.org/10.1021/acsami.2c05599</u>
- [12] Sun, G., Li, M., Li, J., Feng, J., Yan, Z., Sun, Y., *et al.* (2025) Enhanced Emission in a Supramolecular Artificial Light-Harvesting System for a Photocatalytic Thiol-Ene Reaction. *Chemical Communications*, **61**, 6360-6363. <u>https://doi.org/10.1039/d5cc00339c</u>