

环糊精增强金属卟啉/蒽衍生物上转换及其应用

傅燕, 朱琳, 于雪, 叶常青, 陈硕然, 梁作芹, 周宇扬, 王筱梅*

(苏州科技大学 化学生物与材料工程学院 江苏省环境功能材料重点实验室, 江苏省 苏州 215009)

摘要: 以 2-氯-9,10-二甲苯基蒽 (DTACI) 为发光剂, 分别与不同的光敏剂 [四苯基卟啉钯 (PdTPP) 和四苯基卟啉铂 (PtTPP)] 构成二元体系 (PdTPP/DTACI 和 PtTPP/DTACI), 并用不同的环糊精 (α -CD、 β -CD 或 γ -CD) 包络发光剂, 构成光敏剂/发光剂/CD 三元体系。利用紫外分光光度计、荧光光谱仪、二极管泵浦固态激光器、色度计对二元体系及三元体系进行了光谱性能测试, 考察了光敏剂的三线态寿命和环糊精包络效应对上转换效率的影响。结果表明, 在 532 nm 低功率 (60 mW/cm²) 半导体激光器激发下, PdTPP/DTACI 和 PtTPP/DTACI 体系的上转换效率分别达 10.33% 和 7.15%; PdTPP 的三线态寿命 (9.63 μ s) 长于 PtTPP 的三线态寿命 (6.41 μ s)。在 PdTPP/DTACI 体系中加入 β -CD, 上转换效率可提高至 12.82%; 将获得的蓝光上转换 PdTPP/DTACI/ β -CD 辐照香豆素水溶液 (Pt/WO₃ 半导体为催化剂), 20 min 后即出现 7-羟基香豆素的荧光发射峰 (469 nm), 表明蓝光上转换 PdTPP/DTACI/ β -CD 可催化香豆素转化为 7-羟基香豆素。

关键词: 弱光上转换; 四苯基卟啉钯; 2-氯-9,10-二甲苯基蒽; 环糊精包络; 上转换光催化; 功能材料

中图分类号: TQ314 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2018) 07-1136-08

Cyclodextrin Enhanced Low-power Upconversion Based on Metalloporphyrins/Anthracene Derivatives and Its Application

FU Yan, ZHU Lin, YU Xue, YE Chang-qing, CHEN Shuo-ran,
LIANG Zuo-qin, ZHOU Yu-yang, WANG Xiao-mei*

(Jiangsu Key Laboratory for Environment Functional Materials, School of Chemistry, Biology and Materials Engineering, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215009, Jiangsu, China)

Abstract: 2-Chloro-9,10-diphtolylanthracene (DTACI) was used as emitter and 5,10,15,20-tetraphenylporphyrin-palladium (II) (PdTPP) and 5,10,15,20-tetraphenylporphyrin-platinum (II) (PtTPP) used as sensitizer to prepare two binary systems PdTPP/DTACI and PtTPP/DTACI. Then, alpha-cyclodextrin (α -CD), beta-cyclodextrin (β -CD) and gamma-cyclodextrin (γ -CD) were introduced into the above two binary systems and gave ternary systems. The ultraviolet spectrophotometer, fluorescence spectrometer, diode pump solid state laser and colorimeter were used to investigate the spectral properties of the binary and ternary systems. Moreover, the effects of the triplet lifetime of sensitizers and the cyclodextrin envelope on the upconversion efficiency were studied. The results showed that under excitation of 532 nm at an ultralow power density at 60 mW/cm², the upconversion efficiencies of PdTPP/DTACI and PtTPP/DTACI were 10.33% and 7.15%, respectively. This was attributed to longer triplet lifetime (9.63 μ s) of PdTPP than that of PtTPP (6.41 μ s), which could improve triplet-triplet energy transfer and result in the enhancement of upconversion efficiency. The addition β -cyclodextrin could make the upconversion efficiency of PdTPP/DTACI system reach 12.82%. The suspension aqueous solution containing coumarin in the presence of Pt/WO₃ as catalyst was irradiated by blue upconversion PdTPP/DTACI/ β -CD, after 20 min the fluorescence emission peak of 7-hydroxycoumarin appeared at 469 nm, indicating that the blue

收稿日期: 2017-02-27; 定用日期: 2017-11-13; DOI: 10.13550/j.jxhg.20170154

基金项目: 国家自然科学基金 (51673143); 江苏省高校优秀科技创新团队; 江苏高校优势学科建设工程资助项目和江苏省普通高校研究生科研创新计划 (CXLX11-0970)

作者简介: 傅燕 (1992—), 女, 硕士生。联系人: 王筱梅 (1958—), 女, 教授, 电话: 0512-68326615, E-mail: wangxiaomei@mail.usts.edu.cn。

upconversion could catalyze the conversion of coumarin to 7-hydroxycoumarin.

Key words: low power upconversion; 5,10,15,20-tetraphenylporphyrin-palladium (II); 2-chloro-9,10-dip-tolylanthracene; cyclodextrin envelope; upconversion photocatalysis; functional materials

Foundation items: National Natural Science Foundation of China (51673143); Excellent Innovation Team in Science and Technology of Education Department of Jiangsu Province; Priority Academic Program Development of Education Department of Jiangsu Province, Innovation Project of Postgraduate Scientific Research (CXLX11-0970)

基于三线态-三线态湮灭的上转换 (Triplet-triplet annihilation upconversion, TTA-UC) 是在弱光下通过吸收低能量 (长波长) 的光发射出高能量 (短波长) 光的双量子过程^[1-3], 又称为弱光上转换。通常 TTA-UC 体系是一个二元体系, 由光敏剂和发光剂混合而成。其上转换机理如下^[4-6]: 首先, 光敏剂吸收一个较低能量的光子, 从基态跃迁至激发态, 再经系间窜越 (ISC) 至三线态; 光敏剂与发光剂之间发生三线态-三线态能量转移 (TTT); 发光剂分子间发生三线态-三线态湮灭 (TTA), 并发射出较高能量的光子。

2006年德国马普研究所首次报道, 利用染料分子的亚稳三线态, 实现了非相干太阳光的频率上转换, 外量子效率大于1%。这个染料分子吸收太阳光中的低频波, 使之转换为高频的光波, 为太阳光利用迈出了崭新的一步^[7]。2010年, Castellano等人报道了一种多联吡啶钌与卟啉锌组成的超分子系统, 在780 nm波长激发下, 在541 nm处获得上转换, 其上转换效率 (Φ_{UC}) 为0.75%^[8]。2011年, Khoury等人将二萘嵌苯 (A-3) 和四(二氮萘) 并卟啉钯 (Pd-3) 混合构成二元体系, 在655 nm激光器 (功率密度为10 W/cm²) 辐照下获得蓝光上转换, 上转换效率为0.59%^[9]。2014年, Kim等用四苯并卟啉铂 (PtTPBP) 为光敏剂, 与茈萘发光剂构成二元体系, 实现了红-转-蓝上转换, 上转换效率可达5.3%^[10]。2016年, Zeng等人以卟啉钯聚合物为敏化剂与发光剂9,10-二苯基蒽 (DPA) 构成二元体系, 实现了532 nm (500 mW/cm²) 激发下的上转换, 上转换效率最高达10.5%^[11]。目前, 绿-转-蓝上转换体系中均用八乙基卟啉配合物 (PdOEP 或 PtOEP) 作为光敏剂^[12], 但该敏化剂合成复杂、产率较低, 成本较高。

本文以易于合成的四苯基卟啉配合物 (PdTPP 和 PtTPP) 代替八乙基卟啉配合物 (PdOEP 和 PtOEP), 与2-氯-9,10-二甲苯基蒽 (DTACl) 为发光剂构成二元体系, 考察了二元体系的最佳浓度配比、激发光源功率密度与上转换效率之间的关系。利用不同空腔半径的环糊精 (α -、 β -和 γ -CD) 包络 DTACl 发光剂分子构成三元体系 (PdTPP/DTACl/CD 和 PtTPP/DTACl/CD), 以期提高发光剂的荧光量子效

率, 从而提高上转换效率。探究了环糊精包络微环境效应对上转换效率的影响, 并将弱光上转换应用于香豆素光催化合成7-羟基香豆素。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

INOVA400 (EI) 质谱仪和 AVANCE III核磁共振波谱仪 (瑞士 Bruker 公司), U-3500 紫外分光光度计 (日本 Hitachi 公司), FLS-920 荧光光谱仪 (英国 Edinburgh 公司), SGW X-5 显微熔点仪 (巩义市予华公司), 二极管泵浦固态激光器 (美国 Thorlabs 公司), PR655 型 SpectraScan 光谱仪 (苏州费士达科学仪器有限公司)。

PdCl₂ 和 PtCl₂ 购于新兴化工试剂研究所; 无水 MgSO₄ 和碘化钾购于上海润捷化学试剂有限公司; 叔丁基锂、1-溴-4-甲基苯、2-氯蒽醌、苯甲醛、环糊精 (α -、 β -和 γ -CD) 购于百灵威化学技术有限公司; 其他所用试剂均购于上海试剂总厂。所用试剂均为 AR, 测试前经减压蒸馏。

光敏剂四苯基卟啉钯 (PdTPP) 和四苯基卟啉铂 (PtTPP) 根据文献[13]合成, 发光剂 2-氯-9,10-二甲苯基蒽 (DTACl) 根据文献[14]合成。

1.2 三元上转换体系溶液配制

上转换体系是由光敏剂和发光剂溶解在有机溶剂中构成的, 在均相溶液中有利于光敏剂与发光剂分子之间的扩散和有效碰撞、提高光敏剂与发光剂三线态-三线态能量转移 (TTT) 和发光剂分子间的湮灭 (TTA) 过程, 进而提高上转换效率 (Φ_{UC})^[15]。同时, 光敏剂和发光剂之间适宜的浓度配比也对 TTT 和 TTA 过程有着至关重要的影响, 据此, 本文配制了不同浓度配比的二元体系以期获得高效率的上转换效率, 且使用环糊精包络发光剂配制了不同浓度配比的三元体系 (光敏剂/发光剂/环糊精)。

1.2.1 光敏剂、发光剂和环糊精母液配制

光敏剂母液配制: 称取 0.180 g (0.25 mmol) PdTPP 置于 25 mL 容量瓶中, DMF 定容制得 PdTPP 母液 (浓度为 1.0×10^{-2} mol/L)。称取 0.202 g (0.25 mmol) PtTPP 置于 25 mL 容量瓶中, DMF 定容得到 PtTPP 母液 (浓度为 1.0×10^{-2} mol/L)。

发光剂母液配制: 称量 0.098 g (0.25 mmol) DTACl 于 25 mL 容量瓶中, DMF 定容, 配制成浓度为 1.0×10^{-2} mol/L 的 DTACl 母液。

环糊精母液配制: 分别称取 0.243 g (0.25 mmol) α -CD、0.284 g (0.25 mmol) β -CD、0.324 g (0.25 mmol) γ -CD 于 25 mL 容量瓶中, DMF 定容, 超声振荡使 α -CD、 β -CD 和 γ -CD 溶解, 配制浓度为 1.0×10^{-2} mol/L 的 α -CD、 β -CD 和 γ -CD 母液。

1.2.2 二元上转换体系配制

将 4 μ L 的光敏剂母液和 100 μ L 的发光剂母液加入 5 mL 的容量瓶中, DMF 定容, 配制成光敏剂与发光剂浓度比为 1 : 25 的二元体系。按照类似方法, 分别移取 4 μ L 的光敏剂母液和 200、400、600、800、1000、1400、1500 μ L 的发光剂母液, 加入 5 mL 的容量瓶中, DMF 定容, 配制成光敏剂与发光剂浓度比为 1 : 50、1 : 100、1 : 150、1 : 200、1 : 250 和 1 : 350、1 : 375 的二元体系, 待测。

1.2.3 三元上转换体系配制

分别移取 4 μ L 光敏剂母液、2 mL DTACl 母液和 2 mL CD 母液 (α -CD 或 β -CD 或 γ -CD) 于 5 mL 容量瓶中, DMF 定容, 配制得到浓度比为 1 : 500 : 500 的三元上转换体系。

1.3 测试

荧光量子产率 (Φ_f)、磷光量子产率 (Φ_p)、磷光辐射衰减速率常数 (k_p) 和非辐射衰减速率常数 (k_{np}) 参照文献[1]进行测试。

上转换荧光用二极管泵浦固态激光器 (发射波长 532 nm、功率密度为 60 mW/cm²) 作为激发光源, 用 PR655 型号的 SpectraScan 光谱仪记录上转换光谱。测试前需通入 N₂ (30 min) 以除去溶剂中的氧气。上转换效率 (Φ_{UC}) 根据公式 (1) [15-17] 进行计算。

$$\Phi_{UC} / \% = \Phi_r \left(\frac{A_r}{A_s} \right) \left(\frac{F_s}{F_r} \right) \left(\frac{\eta_s}{\eta_r} \right)^2 \times 100 \quad (1)$$

式中: Φ_r 为罗丹明 6G 的乙醇溶液 (5×10^{-7} mol/L) 在 532 nm 激发下的荧光量子产率 (为 88%) [18-20]; A_r 和 A_s 分别为罗丹明 6G 和光敏剂的吸光度; F_s 和 F_r 分别为待测体系的上转换强度 (积分面积) 和罗丹明 6G 的荧光强度 (积分面积); η_s 和 η_r 分别为待测体系的折射率和罗丹明溶液的折射率, 系数 2 表示需要吸收两个光子才能产生一个上转换光子[16]。

2 结果与讨论

2.1 光敏剂、发光剂的吸收与荧光光谱

对样品 PdTPP、PtTPP 和 DTACl 进行了吸收光谱与荧光发射光谱测试 (DMF 为溶剂, 浓度为 8×10^{-6} mol/L), 结果见图 1, 光敏剂的光谱数据见表 1。

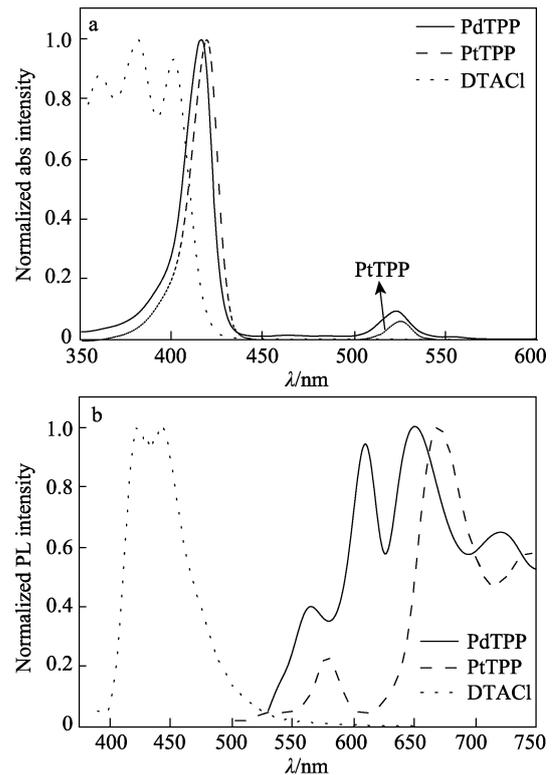


图 1 PdTPP、PtTPP 和 DTACl 的紫外吸收 (a) 和荧光发射 (b) 光谱

Fig. 1 UV absorption (a) and fluorescence spectra (b) of PdTPP, PtTPP and DTACl

表 1 光敏剂 PdTPP 和 PtTPP 的紫外吸收和荧光发射性质
Table 1 Absorption and fluorescence properties of sensitizers PdTPP and PtTPP

光敏剂	Soret-带/nm	Q-带/nm	ϵ [L/(mol·cm)]	λ_{max}^{flu} /nm	Φ_f /%
PdTPP	416	522	1.5×10^4	565, 610	2.13
PtTPP	418	525	4.0×10^3	578	1.34

由图 1a 和表 1 可看出, 光敏剂 PdTPP 的 Soret-带和 Q-带分别在 416 和 522 nm 处; PtTPP 的 Soret-带和 Q-带则红移至 418 和 525 nm。两者的 Q-带摩尔消光系数 (ϵ) 的顺序是 PdTPP [1.5×10^4 L/(mol·cm)] > PtTPP [4.0×10^3 L/(mol·cm)]。由图 1b 可见, 光敏剂 PdTPP 有 4 个发射峰 (分别为 565、610、650 和 720 nm), 前两个发射峰为荧光发射峰、后两个发射峰则为磷光发射峰[1], PtTPP 有 3 个发射峰 (分别为 578、670 和 742 nm), 其中, 578 nm 处为荧光峰, 670 和 742 nm 处为磷光峰[1]。由图 1a、b 可知, 蒽基团特征电子振动导致发光剂 DTACl 在 359~400 nm 处呈现多个吸收峰。用 400 nm 波长的激发光来激发该发光剂, 其荧光发射峰在 441 nm 处, 表明 DTACl 是一个很好的蓝光材料。

室温下测得 PdTPP 和 PtTPP 的磷光衰减曲线 (N₂ 氛围、DMF 溶剂), 结果如图 2 所示。光敏剂 (PdTPP 和 PtTPP) 的 Φ_p 、 k_p 和 k_{np} 列于表 2。

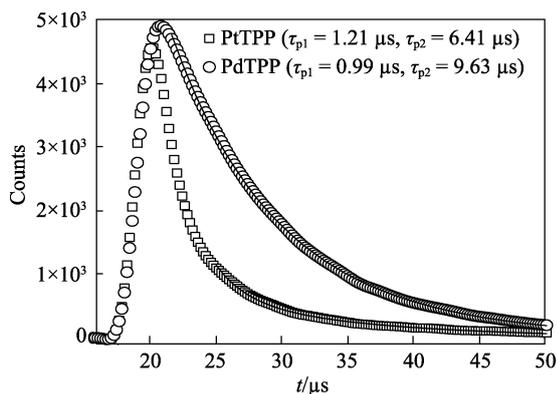


图 2 PdTPP 和 PtTPP 的磷光衰减曲线

Fig. 2 Phosphorescence decay curves of PdTPP and PtTPP

表 2 PdTPP 和 PtTPP 的磷光性质

Table 2 Phosphorescence properties of sensitizers PdTPP and PtTPP

	$\lambda_{\text{max}}^{\text{phos}}$ / nm	Φ_p / %	τ_p / μs	$k_p / (\times 10^2 \text{ s}^{-1})$	$k_{\text{np}} / (\times 10^4 \text{ s}^{-1})$
PdTPP	650, 720	0.45	0.99 (28.08%*), 9.63 (71.92%)	4.67	9.75
PtTPP	670, 742	0.23	1.21 (17.58%), 6.41 (82.42%)	10.84	12.73

注: *表示双寿命中, 每个寿命所占的百分含量。

由于光敏剂 PdTPP 和 PtTPP 均具有双磷光峰形, 不同峰位的磷光代表不同的能量弛豫通道, 其寿命也不相同。所以, 由测得的磷光寿命谱图拟合得到两个磷光寿命数值, 其中, PdTPP 和 PtTPP 较长的磷光寿命 (τ_p) 分别为 9.63 和 6.41 μs (图 2、表 2)。可见, PdTPP 具有更长的时间将三线态能量转移至发光剂分子, 即 PdTPP 有利于 TTT, 最终将有利于提高体系上转换效率。

2.2 二元体系上转换性能测定

发光剂 (DTACl) 和二元体系 (PdTPP/DTACl 和 PtTPP/DTACl) 在绿色激光辐照下的实物照片见图 3。

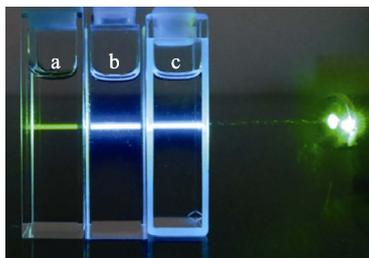


图 3 DTACl (a), PdTPP/DTACl (b) 和 PtTPP/DTACl (c) 的数码照片

Fig. 3 Photographs of DTACl (a), PdTPP/DTACl (b) and PtTPP/DTACl (c)

由图 3 可知, 在波长为 532 nm 绿光半导体激光

器激发下, 单组分的发光剂溶液 (图 3a) 只出现一条绿光, 而由光敏剂/发光剂构成的二元体系 (图 3b、c) 则出现蓝色的上转换荧光。其中, PdTPP/DTACl 溶液 (图 3b) 发出的蓝光强度高于 PtTPP/DTACl (图 3c)。

二元体系 (PdTPP/DTACl) 的上转换强度与激发光源功率密度的关系见图 4a; 上转换强度与激发光源强度的对数关系见图 4b。可见, 随着激发光源功率密度从 10.89 mW/cm^2 增强到 55.97 mW/cm^2 , 即 442 nm 处荧光发射峰逐渐增强, 绿-转-蓝上转换强度依次增强。同时, 光敏剂 PdTPP 在 560 和 650 nm 处发出较弱的荧光和磷光。通过拟合上转换强度积分面积与激发光源的功率密度对数关系可得到一条直线, 其斜率 (slope) 接近 2 (图 4b), 表明 TTA-UC 过程近似于双量子过程^[17]。正如公式 (1) 所示, 在 TTA 上转换过程中, 每产生一个上转换光子需要吸收两个光子。

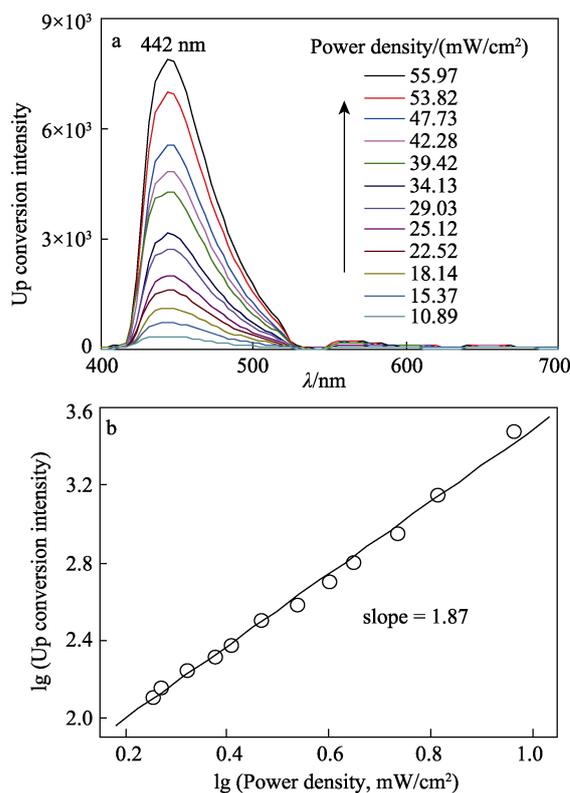


图 4 二元体系 (PdTPP/DTACl) 上转换强度与激发光源功率密度关系 (a) 和上转换强度与激发光源功率密度对数关系 (b)。激发波长为 532 nm, $c(\text{PdTPP})=8 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$, $c(\text{DTACl})=2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$

Fig. 4 Relationship between upconversion intensity and power density (a) and logarithmic plot of upconversion intensity versus power density (b) for DTACl/PdTPP system. $\lambda_{\text{ex}}=532 \text{ nm}$, $c(\text{PdTPP})=8 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$, $c(\text{DTACl})=2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$

为了确定二元体系中光敏剂与发光剂的最佳浓

度配比, 固定光敏剂 (PdTPP, PtTPP) 的浓度为 8×10^{-6} mol/L, 测试了上转换强度与发光剂的浓度关系, 结果见图 5。由图 5 可知, 随着 DTACI 的浓度由 2.0×10^{-4} mol/L 增大到 2.0×10^{-3} mol/L, 二元体系的上转换强度急剧提高。这是由于更多的发光剂分子有利于分子间彼此碰撞, 从而提高了三线态-三线态湮灭 (TTA)。继续增加 DTACI 浓度至 3.0×10^{-3} mol/L 时, 此时上转换强度便不再提高, 表明达到饱和状态。由此确定, 光敏剂 (PdTPP, PtTPP) 与发光剂 (DTACI) 的最佳浓度比为 1 : 250。进一步比较发现, PdTPP/DTACI 溶液发出的上转换强度高于 PtTPP/DTACI。

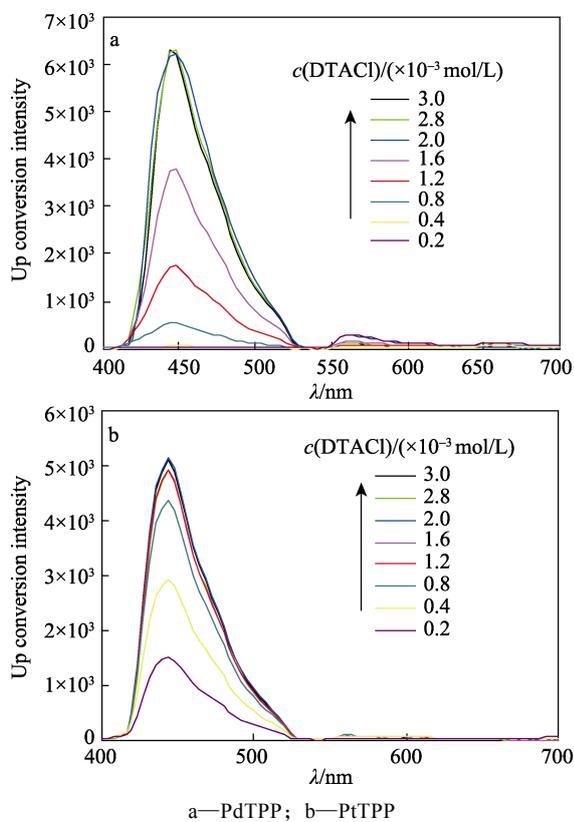


图 5 DTACI 浓度与上转换强度的关系

Fig. 5 Concentration-dependent upconversion spectra of DTACI in the presence of PdTPP and PtTPP

PdTPP/DTACI 和 PtTPP/DTACI 上转换效率 (Φ_{UC}) 随发光剂浓度的变化曲线见图 6。

由图 6 可见, 当光敏剂 (PdTPP 和 PtTPP) 的浓度固定在 8.0×10^{-6} mol/L, DTACI 的浓度为 2.0×10^{-3} mol/L 时, 二元体系的上转换效率达到最大, 分别为 10.33% (PdTPP/DTACI) 和 7.15% (PtTPP/DTACI), PdTPP/DTACI 的上转换效率是 PtTPP/DTACI 的 1.4 倍。这是由于 PdTPP 的三线态寿命 ($9.63 \mu s$) 长于 PtTPP 的三线态寿命 ($6.41 \mu s$) (见表 1 和图 1), PdTPP 具有更高的三线态-三线态能量转移寿命^[18], 因而提高了 Φ_{UC} 。

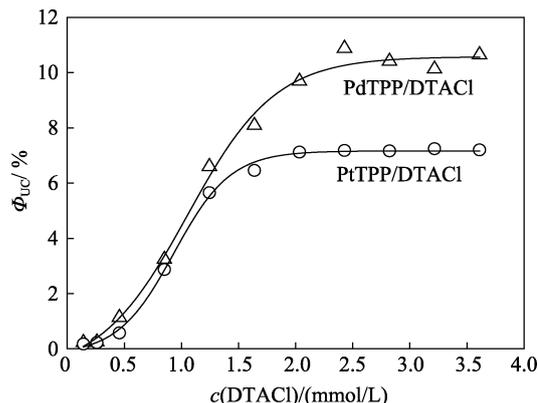


图 6 DTACI 的浓度与 Φ_{UC} 的关系

Fig. 6 Concentration-dependent upconversion efficiencies of DTACI in the presence of sensitizers

2.3 环糊精增强效应

本课题组曾报道, β -环糊精可有效增强发光分子的荧光强度^[19], 且 β -环糊精增强上转换是由于 β -环糊精包络了发光剂, 使发光剂荧光量子产率增强所致^[20]。然而, 不同空腔半径的环糊精 (α -、 β -和 γ -CD) 微环境对上转换强度的影响未见文献报道。本文分别使用 α -、 β -和 γ -型 3 种环糊精包络发光剂, 考察了包络效应对上转换强度的影响。通过不同空腔半径的环糊精 (α -、 β -和 γ -CD) 包络发光剂 DTACI, 测试了三元体系的上转换光谱图, 如图 7 所示。

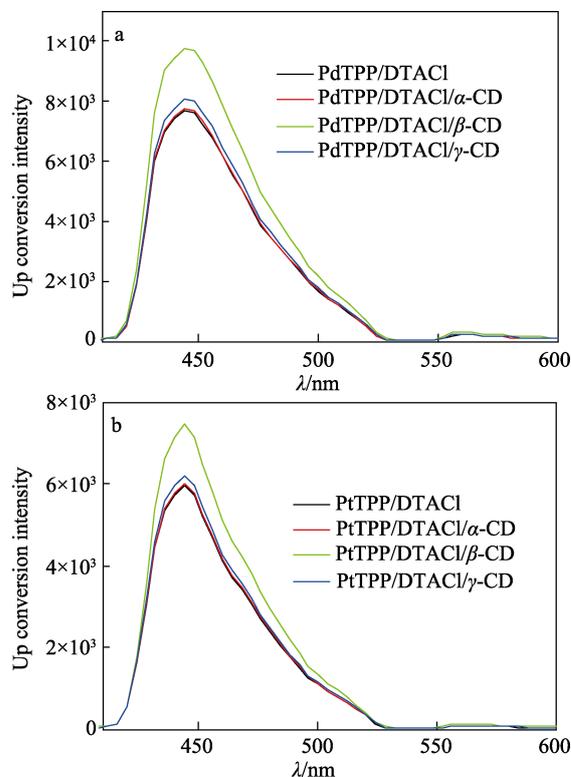


图 7 在不同环糊精包络下, 发光剂/PdTPP/环糊精 (a) 和发光剂/PtTPP/环糊精 (b) 的上转换光谱图, $\lambda_{ex}=532$ nm

Fig. 7 Upconversion spectra of different ternary systems [emitter/PdTPP/CD (a) and emitter/PtTPP/CD (b)], $\lambda_{ex}=532$ nm

由图 7 可知, α -CD 和 γ -CD 对二元体系上转换没有增强, β -CD 能够明显增强二元体系的上转换强度。由于 α -CD 的空腔半径小, 发光剂 DTACl 分子无法进入其中; 而 γ -CD 为柱状空腔结构, 空隙过大, 无法遏制 DTACl 分子的自由旋转。所以, α -CD 和 γ -CD 均不能有效包络发光剂 DTACl 分子, 因而对 Φ_{UC} 没有增强作用。

在最佳浓度配比的二元体系中 (光敏剂与发光剂浓度比为 1 : 250), 加入不同浓度的 β -CD 时上转换光谱图见图 8。由图 8 可以看出, 在 PdTPP/DTACl 二元体系中, β -CD 的加入量由 0 增加 2×10^{-3} mol/L 时, 上转换强度逐渐增加至最大; 继续加入 β -CD 时, 上转换强度则不再增加。计算得最大上转换产率为 12.82%, 相对于 PdTPP/DTACl 二元体系的效率 (10.33%) 增加了 1.24 倍。此时发光剂和 β -CD 的最佳浓度比为 1 : 1, 这表明 1 个 β -CD 可容纳 1 个发光剂分子, 环糊精包络发光剂 (DTACl) 分子遏制了 DTACl 的扭曲旋转, 使其荧光量子产率提高^[19], 因而也提高了上转换效率。图 8b 显示出类似的情况, 相应地, PtTPP/DTACl/ β -CD 三元体系的上转换强度提高到 8.68%, 相对于 PtTPP/DTACl 二元体系的上转换效率 (7.15%) 增加了 1.21 倍。

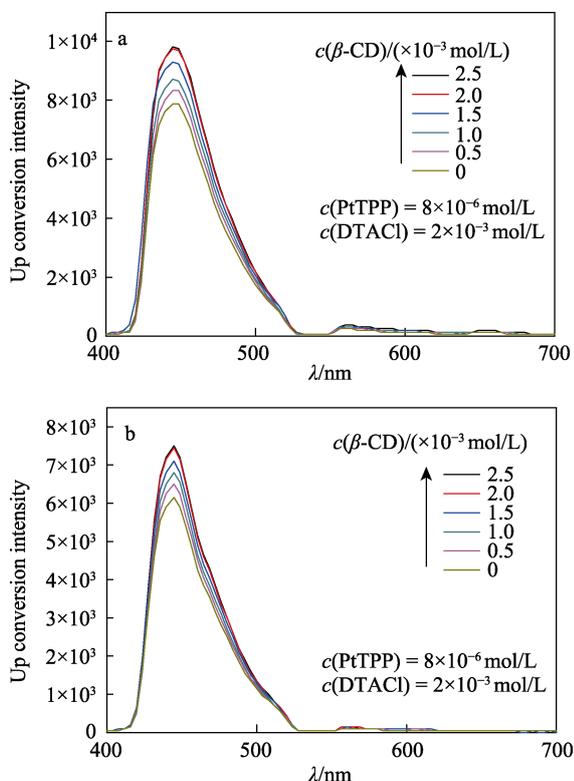


图 8 加入不同浓度 β -CD 三元体系上转换光谱图
Fig. 8 Upconversion spectra of PdTPP/DTACl/ β -CD and PtTPP/DTACl/ β -CD with concentration increasing of β -CD

2.4 上转换-光催化合成应用

使用获得的绿-转-蓝上转换荧光作为激发光源, 用来激发半导体三氧化钨 (WO_3) 颗粒。由于 WO_3 的能带位于蓝光区域, 可有效吸收蓝光 (447 nm) 产生电荷分离发生光催化^[21]。为提高催化活性, 使用 Pt 修饰 WO_3 得到 Pt/ WO_3 复合物^[22], 其紫外吸收光谱见图 9。

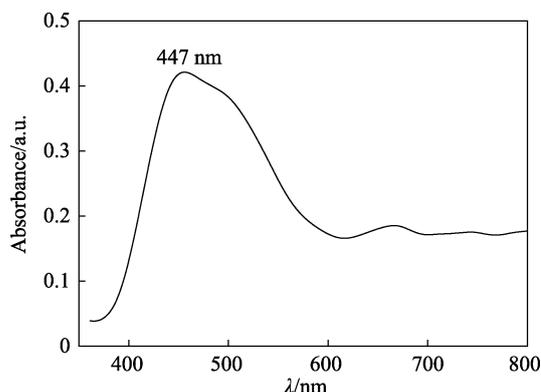


图 9 Pt/ WO_3 的紫外吸收光谱图
Fig. 9 Absorption spectrum of Pt/ WO_3

配制得到 10 g/L 的 Pt/ WO_3 悬浊液 (溶剂为水)。实验中, 以香豆素催化得到 7-羟基香豆素为例。具体操作如下: 分别测试香豆素和 7-羟基香豆素的荧光光谱图 (见图 10)。

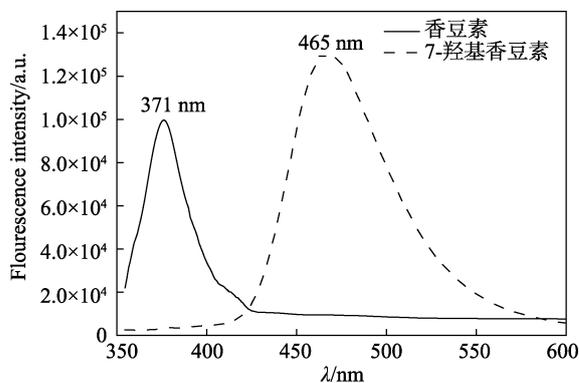


图 10 香豆素和 7-羟基香豆素的荧光光谱图
Fig. 10 Fluorescence spectra of coumarin and 7-hydroxyl coumarin

由图 10 可见, 在 DMF 溶剂中, 浓度为 1×10^{-6} mol/L 的香豆素和 7-羟基香豆素荧光峰位分别位于 371 与 465 nm 处。取出 400 μ L Pt/ WO_3 悬浊液 (10 g/L) 与 2 mL 香豆素水溶液 (250 mg/L) 置于比色皿混合后, 再滴入体积分数 30% 的双氧水 (3 μ L)。使用绿-转-蓝上转换 (PdTPP/DTACl/ β -CD) 照射该比色皿中混合溶液, 实时监测荧光光谱, 结果见图 11。由图 11 可见, 未经照射 (0 min) 时, 香豆素荧光峰位位于 371 nm。当上转换蓝光照射

20 min 后, 在 469 nm 处出现新的荧光峰; 随着上转换光照时间的增加, 469 nm 处的荧光峰明显增强, 表明生成了新的化合物 7-羟基香豆素^[23]。由图 11 还可看出, 生成新化合物的浓度与上转换照射时间成正比。

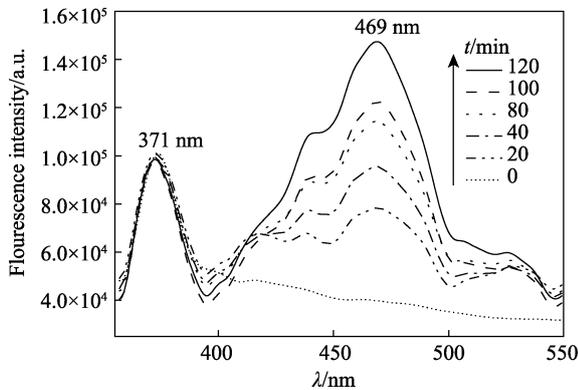


图 11 香豆素转变为 7-羟基香豆素荧光光谱随绿-转-蓝上转换光辐照时间的变化

Fig. 11 Varying fluorescence spectra of coumarin solution before and after irradiation of green-to-blue upconversion for 2 hours

香豆素转化为 7-羟基香豆素的反应机理见图 12。由于 WO_3 的带隙为 2.77 eV^[23-24], 可吸收蓝光 (447 nm), 这与本文获得的上转换荧光的峰位 (442 nm) 较为匹配。因此, WO_3 在上转换蓝光激发下可将其价电子激发至导带 (CB), 价带 (VB) 上剩下的空穴 (h^+ , 即正电荷) 可将 H_2O_2 氧化生成活性氧 $[\text{O}]$, 见图 12 反应式 (1), 其中, ϕ^0 为氧化还原反应的电极电位。生成的活性氧 $[\text{O}]$ 可将香豆素氧化生成 7-羟基香豆素, 见图 12 反应式 (2); 同时, 被激发至 WO_3 导带上的电子 (e^-) 将 H_2O_2 还原成 H_2O , 见图 12 反应式 (3)。助催化剂 Pt 是为了保持 WO_3 的过电位不变使反应顺利进行。

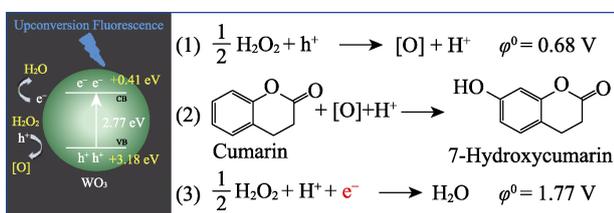


图 12 香豆素转化为 7-羟基香豆素的反应机理

Fig. 12 Mechanism from coumarin to 7-hydroxycoumarin

3 结论

以 PtTPP 和 PdTPP 为光敏剂、DTACl 为发光剂, 构成光敏剂/发光剂二元体系。考察了光敏剂与发光剂浓度配比、激发光源功率密度与上转换强度之间关系。利用不同空腔半径的环糊精 (α -、 β -和 γ -CD)

包络发光剂, 探究了光敏剂/发光剂/CD 三元体系中环糊精浓度、空腔半径与上转换效率之间的关系。结果表明: 在波长为 523 nm 的低功率密度 (60 mW/cm^2) 半导体激光器的激发下, 确定了光敏剂与发光剂的最佳浓度配比为 1 : 250; 具有适中空腔的 β -CD 包络 DTACl、与较长三线态寿命 PdTPP 构成的三元体系可明显提高上转换效率, PdTPP/DTACl/ β -CD 三元体系的上转换效率 (Φ_{UC}) 可达 12.82%。这是由于 β -CD 提高了发光剂的荧光量子产率、PdTPP 增强了分子间的三线态-三线态能量转移。

在不同功率密度激发下, 随着激发光源功率密度的增强, 绿-转-蓝上转换强度也在依次增强; 上转换强度积分面积与激发光源的功率密度对数作图可拟合得到一条直线, 其斜率接近 2。表明三线态-三线态湮灭上转换过程近似于二阶过程, 即在 TTA 上转换过程中, 每吸收两个光子可产生一个上转换光子。

将获得的上转换 (PdTPP/DTACl/ β -CD) 辐照 Pt/ WO_3 半导体粉末, 可催化香豆素转化为 7-羟基香豆素, 表明弱光上转换在太阳能光催化合成方面具有潜在的应用价值。

参考文献:

- [1] Ye C Q, Wang B, Hao R K, *et al.* Oil-in-water microemulsion: an effective medium for triplet-triplet annihilated upconversion with efficient triplet acceptors[J]. *J Mater Chem C*, 2014, 2(40): 8507-8514.
- [2] Wild J D, Meijerink A, Rath J K, *et al.* Upconverter solar cells: materials and applications[J]. *Energy Environ Sci*, 2011, 4(12): 4835-4848.
- [3] Ma H, Jen A K Y. Functional dendrimers for nonlinear optics[J]. *Adv Mater*, 2001, 13(15): 1201-1205.
- [4] Parker C A, Hatchard C G, Joyce T A. Selective and mutual sensitization of delayed fluorescence[J]. *Nature*, 1965, 205(4978): 1282-1284.
- [5] Monguzzi A, Tubino R, Meinardi F. Upconversion-induced delayed fluorescence in multicomponent organic systems: role of dexter energy transfer[J]. *Phys Rev B*, 2008, 77(15): 155122-155126.
- [6] Monguzzi A, Tubino R, Meinardi F. Multicomponent polymeric film for red to green low power sensitized up-conversion[J]. *J Phys Chem A*, 2009, 113(7): 1171-1174.
- [7] Balushev S T, Miteva V, Yakutkin G, *et al.* Up-conversion fluorescence: noncoherent excitation by sunlight[J]. *Physical Review Lett*, 2006, 97(14): 143903-143909.
- [8] Singh-Rachford T N, Castellano F N. Photon upconversion based on sensitized triplet-triplet annihilation [J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2010, 254(21): 2560-2573.
- [9] Cheng Y Y, Fückel B, Khoury T, *et al.* Entropically driven photochemical upconversion[J]. *J Phys Chem A*, 2011, 115(6): 1047-1053.
- [10] Kim J H, Deng F, Castellano F N, *et al.* Red-to-blue/cyan/green upconverting microcapsules for aqueous and dry-phase color tuning and magnetic sorting[J]. *ACS Photonics*, 2014, 1(4): 382-388.
- [11] Xun Z Q, Zeng Y, Chen J Q, *et al.* Pd-porphyrin oligomers sensitized for green-to-blue photon upconversion[J]. *Chem Eur J*, 2016, 22(25): 8654-8662.
- [12] Hao Rongkang (郝荣康), Xu Weijian (徐伟建), Chen Xiao (陈晓), *et al.* Application of O/W microemulsion to triplet annihilation upconversion media[J]. *Information Recording Material* (信息记录

- 材料), 2014, 15 (6): 21-26.
- [13] Singh-Rachford T N, Castellano F N, Photon upconversion based on sensitized triplet-triplet annihilation[J]. *Coord Chem Rev*, 2010, 254: 2560-2573.
- [14] Wang B, Sun B, Wang X M, *et al.* Efficient triplet sensitizers of palladium (II) tetraphenylporphyrins for upconversion-powered photoelectrochemistry[J]. *J Phys Chem C*, 2014, 118(3): 1417-1425.
- [15] So K H, Park H T, Shin S C, *et al.* Synthesis and characterization of new anthracene-based blue host material[J]. *Bull Korean Chem Soc*, 2009, 30(7): 1611-1617.
- [16] Chen G Y, Seo J W, Yang C H, *et al.* Nanochemistry and nanomaterials for photovoltaics[J]. *Chem Soc Rev*, 2013, 42(6): 8304-8338.
- [17] Georges Ischer M. Fluorescence quantum yield of Rhodamine 6G in ethanol as a function of concentration using thermal lens spectrometry[J]. *J Chem Phys Lett*, 1996, 260(1): 115-118.
- [18] Zhao J Z, Ji S M, Guo H M. Triplet-triplet annihilation based upconversion: from triplet sensitizers and triplet acceptors to upconversion quantum yields[J]. *RSC Advances*, 2011, 1(6): 937-950.
- [19] Wen Dijiang (闻荻江), Wang Xiaomei (王筱梅), Pan Kejun (潘科君), *et al.* Synthesis and fluorescence properties of 1,4-bis (4'-N, N-dimethylaminostyryl) naphthalene[J]. *Journal of Image Science and Photochemistry (感光科学与光化学)*, 2003, 21(4): 255-261.
- [20] Ye C Q, Wang J J, Wang X M, *et al.* A new medium for triplet-triplet annihilated upconversion and photocatalytic application[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2016, 18(5): 3430-3438.
- [21] Ishibashi K, Fujishima A, Watanabe T, *et al.* Detection of active oxidative species in TiO₂ photocatalysis using the fluorescence technique[J]. *Electrochem Commun*, 2000, 2(3): 207-210.
- [22] Huang H, Yue Z K, Song Y J, *et al.* Mesoporous tungsten oxides as photocatalysts for O₂ evolution under irradiation of visible light[J]. *Materials Letters*, 2012, 88(8): 57-60.
- [23] Simkovitch R, Silva L P, Silva J C G E, *et al.* Comparison of the photoprotolytic processes of three 7-hydroxycoumarins[J]. *J Phys Chem B*, 2016, 120(39): 10297-10310.
- [24] Kim J H, Kim J H. Encapsulated triplet-triplet annihilation-based upconversion in the aqueous phase for sub-band-gap semiconductor photocatalysis[J]. *J Am Chem Soc*, 2012, 134(42): 17478-17481.
- (上接第 1135 页)
- [7] Pang Jie (庞杰), Lin Qiong (林琼), Zhang Fusheng (张甫生), *et al.* Research and application progress of konjac glucomannan functional materials[J]. *Chinese Journal of Structural Chemistry (结构化学)*, 2003, 22(6): 633-642.
- [8] Behera S S, Ray R C. Konjac glucomannan, a promising polysaccharide of *Amorphophallus konjac*, *K. Koch* in health care[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2016, 92: 942-956.
- [9] Zhang C, Chen J D, Yang F Q. Konjac glucomannan, a promising polysaccharide for OCDDS[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2014, 104(1): 175-181.
- [10] Jin W, Jiang Y, Huang Q, *et al.* Konjac glucomannan: a promising functional food ingredient[C]// *Institute of Food Technologists Meeting*, 2015.
- [11] Wang L X, Pang J. Research progress in irreversible gel of konjac glucomannan and its related problems[J]. *Journal of Food Safety & Quality*, 2012(5): 387-391.
- [12] Chen J, Zhang W, Li X. Adsorption of Cu(II) ion from aqueous solutions on hydrogel prepared from *konjac glucomannan*[J]. *Polymer Bulletin*, 2015, 73(7): 1965-1984.
- [13] Yuan Y, Yan Z, Mu R J, *et al.* The effects of graphene oxide on the properties and drug delivery of konjac glucomannan hydrogel[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2017, 134(38). <https://doi.org/10.1002/app.45327>. DOI:10.1002/app.45327.
- [14] Sangfai T, Tantishaiyakul V, Hirun N, *et al.* Preparation and characterization of κ-carrageenan and xyloglucan blends for sustained release of a hydrophilic drug[J]. *Polymer Bulletin*, 2015, 72(7): 1647-1661.
- [15] Pang J. Research advances in konjac glucomannan gel and its problem[J]. *Journal of Chinese Institute of Food Science & Technology*, 2011, 11(9): 181-187.
- [16] Gao S, Guo J, Nishinari K. Thermoreversible konjac glucomannan gel crosslinked by borax[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2008, 72(2): 315-325.
- [17] Wang L, Jiang Y, Lin Y, *et al.* Rheological properties and formation mechanism of DC electric fields induced konjac glucomannan-tungsten gels[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2016, 142: 293-299.
- [18] Fan L, Yi J, Tong J, *et al.* Preparation and characterization of oxidized konjac glucomannan/carboxymethyl chitosan/graphene oxide hydrogel[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2016, 91: 358-367.
- [19] Li Z, Su Y, Haq M A, *et al.* Konjac glucomannan/polyacrylamide bicomponent hydrogels: Self-healing originating from semi-interpenetrating network[J]. *Polymer*, 2016, 103: 146-151.
- [20] Tornberg E. Influence of fibers and particle size distribution on food rheology[M]. *Advances in Food Rheology & Its Applications*. UK: Woodhead, 2017: 177-208.
- [21] Rao M A. Flow and functional models for rheological properties of fluid foods[M]// *Rheology of Fluid, Semisolid, and Solid Foods*. Springer US, 2014: 27-58.
- [22] Klemm D, Heublein B, Fink H P, *et al.* Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2005, 44(22): 3358-3393.
- [23] Khafagi M. Investigation studies of microwave effect on structure of cellulosic fibers II[J]. *International Journal of Chemtech Research*, 2016, 9(12): 383-391.
- [24] Hamad W Y. Assembly and structure in native cellulosic fibers[M]. *Cellulose Nanocrystals*. John Wiley & Sons, Ltd, 2017: 16-32.
- [25] Wu Jiang (吴江). Preparation, properties and application of alpha cellulose membrane[D]. Dalian: Graduate University of Chinese Academy of Sciences: Dalian Institute of Chemical Physics(中国科学院研究生院: 大连化学物理研究所): 2002.
- [26] Wang S, Xia Z, Hu Y, *et al.* Co-pyrolysis mechanism of seaweed polysaccharides and cellulose based on macroscopic experiments and molecular simulations[J]. *Bioresource Technology*, 2017, 228: 305-314.
- [27] Diao Y, Song M, Zhang Y, *et al.* Enzymic degradation of hydroxyethyl cellulose and analysis of the substitution pattern along the polysaccharide chain[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2017, 169: 92-100.
- [28] Jian W, Wu H, Wu L, *et al.* Effect of molecular characteristics of konjac glucomannan on gelling and rheological properties of tilapia myofibrillar protein[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2016, 150: 21-31.
- [29] Núñez-Santiago M D C, Tecante A. Rheological and calorimetric study of the sol-gel transition of κ-carrageenan[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2007, 69(4): 763-773.
- [30] Chen Han, Mu Ruojun, Pang Jie, *et al.* Influence of topology structure on the stability of konjac glucomannan nano gel microfibril[J]. *Chinese Journal of Structural Chemistry*, 2015, 34(12): 1939-1941.
- [31] Pang Jie, Ma Zhen, Shen Benshu, *et al.* Hydrogen bond networks' QSAR and topological analysis of konjac glucomannan chains[J]. *Chinese Journal of Structural Chemistry*, 2014, 33(3): 480-489.
- [32] Zhang L M, Zhou J F, Hui P S. Thickening, shear thinning and thixotropic behavior of a new polysaccharide-based polyampholyte in aqueous solutions[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2005, 259(1): 189-195.
- [33] Mierczyńska J, Cybulska J, Pieczywek P M, *et al.* Effect of storage on rheology of water-soluble, chelate-soluble and diluted alkali-soluble pectin in carrot cell walls[J]. *Food & Bioprocess Technology*, 2015, 8(1): 171-180.