# 喹嗪并[3,4,5,6-ija]喹啉衍生物的合成及其光解水制氢性能

位春江<sup>#,1</sup> 徐良轩<sup>#,1</sup> 刘雪粉<sup>2</sup> 陈 浩<sup>1</sup> 任晨超<sup>1</sup> 王天琦<sup>1</sup> 吴庆安<sup>1</sup> 罗书平<sup>\*,1</sup> (<sup>1</sup>浙江工业大学,绿色化学合成技术国家重点实验室培育基地,杭州 310014) (<sup>2</sup>杭州师范大学钱江学院,杭州 310006)

摘要:设计、合成了一系列4,5,9,10-四芳基喹嗪并喹啉衍生物,并在均相光解水制氢体系中研究其光敏活性。研究结果表明,二氯化钯是其有效制氢的催化剂,还原淬灭是光敏剂的主要淬灭途径。通过光电物理化学性能研究表明,这类喹嗪并喹啉衍生物的取代基效应明显,而甲氧基有利于提高其荧光量子效率,最高可达0.48;同时供电子甲氧基取代基能明显提高光敏剂制氢性能,光敏剂3e的制氢总转换数(TON)可达341。

关键词: 喹嗪并喹啉; 光敏剂; 光解水; 制氢
中图分类号: 0643.36; 0614.82\*3
文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2020)07-01259-08
DOI: 10.11862/CJIC.2020.172

# Quinazo[3,4,5,6-*ija*]quinoline Derivatives: Synthesis and Application in Photocatalytic Hydrogen Evolution From Water

WEI Chun-Jiang<sup>#,1</sup> XU Liang-Xuan<sup>#,1</sup> LIU Xue-Fen<sup>2</sup> CHEN Hao<sup>1</sup>

REN Chen-Chao<sup>1</sup> WANG Tian-Qi<sup>1</sup> WU Qing-An<sup>1</sup> LUO Shu-Ping<sup>\*,1</sup> (<sup>1</sup>State Key Laboratory Breeding Base of Green Chemistry-Synthesis Technology, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China) (<sup>2</sup>Qianjiang College, Hangzhou Normal University, Hangzhou 310006, China)

**Abstract:** A series of 4,5,9,10-tetraaryl-quinazinoquinoline derivatives were synthesized and applied to hydrogen evolution in water splitting as photosensitizers. In this photocatalytic water reduction system,  $PdCl_2$  is the most suitable water reduction catalyst and the reduction quenching is the main quench way for the excited photosensitizers. The substituent effect could explain the structure-activity relationship in photocatalytic water reduction system. The methoxy group as an electron donating substituent was found to increase the turnover number for hydrogen production (TON) of the derivatives up to 341. Photophysical and electronic chemical characterization of quinazinoquino-line derivatives showed that the methoxy group could increase the fluorescence quantum efficiency of the derivatives up to 0.48.

Keywords: quinazoquinoline; photosensitizer; photocatalytic water splitting; hydrogen evolution

能源和环境是当今人类面临的2个热点问题。 太阳能作为一种清洁且可持续的能源,越来越受到 人们的广泛关注<sup>[1]</sup>。目前人类能够直接利用太阳能 的方法是通过一些半导体材料将光能转换成电能, 但该方法的缺点是能量转化效率低。因此,为了更 加充分地利用太阳能,将太阳能转换成化学能的方

国家自然科学基金(No.21376222)和浙江省自然科学基金(No.LY18B060011)资助项目。

\*共同第一作者。

收稿日期:2019-11-05。收修改稿日期:2020-03-30。

<sup>\*</sup>通信联系人。E-mail:luoshuping@zjut.edu.cn

法逐渐受到关注。氢气具有能效高、无污染、零排 放等优点,有望在未来取代传统的化石能源<sup>[2]</sup>。目 前使用到的氢气大部分是从生物质、天然气或煤气 化中产生,在生产过程中会对环境造成一定的污 染,而电解水制氢的能耗比较高,因此通过太阳光 催化分解水制氢是开发清洁和可持续氢能的理想 途径之一<sup>[3-6]</sup>。

Fujishima 和 Honda 于 1972 年在 TiO, 单晶电极 上通过光催化实现了水分解产氢,证明了利用太阳 能直接将水分解产生氢气这一方法的可行性,为光 催化产氢的研究开辟了新的道路<sup>四</sup>。这一研究使光 催化降解水制氢成为当今太阳能利用的研究前沿, 在很短的时间内吸引了大量的学者,并取得了不错 的研究成果。截止到目前,太阳光降解水产氢体系 主要由光敏剂(PS)、水还原催化剂、电子牺牲剂3部 分组成<sup>18</sup>。其中,光敏剂的主要作用是吸收光子然 后将自身获得的能量传递给不能吸收光子的水还 原催化剂。因此光敏剂是制约光解水产氢体系好 坏的关键因素,研发高效、稳定、廉价、无毒的光敏 剂是整个光解水体系研究的重要任务。最近几年, 一些金属配合物由于具有较好的光物理性质,被广 泛应用于光解水产氢体系中[8-10],如钌[11]、铑[12]、铱[13]、 铂<sup>[14]</sup>、铜<sup>[15]</sup>等金属配合物。但这些光敏剂存在价格 昂贵、储量稀少、稳定性差、有毒等缺点,这些缺点 限制了它们在光解水产氢体系中的应用。

有机染料具有廉价易得、储量丰富、无毒或者 毒性很小等特点<sup>[16-17]</sup>。有机染料最早是作为光敏化 剂负载在一些半导体材料上,如TiO<sub>2</sub>、CdS以及ZnO 等<sup>[18]</sup>。它可以有效拓展半导体吸收光谱响应范围, 提高光解水制氢体系的产氢效率。因此有机光敏 染料可以作为金属配合物的替代物应用于光解水 产氢体系中。已经有文献报道将纯有机染料成功 应用于光解水产氢体系,如氧杂蒽(荧光素及其衍生 物)以及吖啶类<sup>[19-24]</sup>等。在这些报道中有机染料单独 作为光敏剂,不需要负载在半导体材料上,吸收光 谱响应范围广,产氢性能也比较好。此外,在2018 年,我们课题组以三乙胺为电子牺牲剂,PdCl<sub>2</sub>+PPh<sub>3</sub> (1:2,*n/n*)为制氢催化剂,以多咔唑取代苯腈的热活 化延迟荧光(TADF)染料作为光敏剂,首次开拓了基 于TADF光敏染料的高效光解水催化体系,其催化 光解水产氢总转换数可达2023<sup>[25]</sup>。因此,为了进一 步研究光敏染料的制氢体系,我们设计合成了一系 列多环喹啉类有机染料,并对其在可见光光催化降 解水产氢体系中的光敏性能进行了研究。

# 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

报

合成所用试剂均购自商业公司,所有溶剂都经 过重蒸除水。紫外光谱分析使用瓦里安公司的 CARY100紫外-可见-近红外分光光度计;NMR分 析使用瑞士Bruker公司的Advance-Ⅲ核磁共振仪; 荧光光谱分析使用SHIMADZU公司的RF-6000荧光 分析仪;CV分析使用上海辰华的CHI660E电化学工 作站;MS分析使用美国Thermo公司LCQ-advantage 质谱仪;光催化反应所用光源为泊菲莱PLS-SXE300UV 氙灯(辐照度:6 mW·m<sup>-2</sup>;波长:320~ 1 100 nm;输出功率:1.5 W)。

### 1.2 合 成

1.2.1 喹嗪并[3,4,5,6-ija]喹啉及其衍生物的合成

喹嗪并[3,4,5,6-*ija*]喹啉及其衍生物的合成路 线如图1所示。



图 1 喹嗪并[3,4,5,6-*ija*]喹啉衍生物的合成路线 Fig.1 Synthesis routes of quinazino[3,4,5,6-*ija*]quinoline derivatives

1.2.2 化合物1和2的合成

原料化合物1(1-芳基吡啶三氟甲磺酸盐)和2(二 芳基乙炔)以及所用催化剂的合成按照参考文献<sup>[26-27]</sup> 进行。

1.2.3 不同取代基衍生物的合成

以**3a**为例,合成方法如下:氩气保护下,将试剂 1(0.152 g, 0.5 mmol)、**2**(0.196 g, 1.1 mmol)、催化剂  $[Cp^*RhCl_2]_2(0.015 g, 0.025 mmol)和醋酸铜(0.399 g, 2$ mmol)加入史莱克管中,最后加入乙腈 5 mL,将油浴锅温度设置为 130 °C,搅拌 12 h。反应结束后将反应液冷却至室温,过滤,所得粗品经硅胶柱层析 $<math>(V_{=氧Ψ_{R}}: V_{Z@Zm}=5:1)提纯。其余衍生物的合成均参$ 照**3a**进行。

**3a**:浅黄色固体,收率70%。<sup>1</sup>H NMR(500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):δ 8.23(t, *J*=8.2 Hz, 1H), 8.05(d, *J*=8.2 Hz, 2H), 7.97(s, 3H), 7.41~7.34(m, 16H), 7.32~7.28(m, 4H)。 <sup>13</sup>C NMR(125 MHz, CDCl<sub>3</sub>):δ 146.10, 135.16, 135.02, 134.74,130.65,129.47,129.00,128.75, 128.59, 127.40, 124.12。ESI-MS:[M-OTf]<sup>+</sup> *m/z*=508。

**3b**: 黄色固体,收率 69%。<sup>1</sup>H NMR(500 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ 8.56(s, 1H), 8.06(d, *J*=8.3 Hz, 2H), 7.90 (d, *J*=20.5 Hz, 2H), 7.63(s, 1H), 7.50(t, *J*=7.4 Hz, 4H), 7.47~7.42(m, 4H), 7.40(dd, *J*=10.2, 3.4 Hz, 4H), 7.34 (d, *J*=7.5 Hz, 4H), 7.31(d, *J*=8.7 Hz, 3H)。<sup>13</sup>C NMR (125 MHz,DMSO-d<sub>6</sub>): δ 162.91,160.95,145.20, 141.91, 141.80,135.13,133.92,132.64,131.41,130.29,129.14, 127.65,126.68,124.97,124.16,116.01。ESI-MS:[M-OTf]<sup>+</sup> *m/z*=544。

**3c**:黄色固体,收率71%。<sup>1</sup>H NMR(500 MHz, DMSO - d<sub>6</sub>): δ 8.60(s, 1H), 8.53(s, 2H), 8.25(s, 2H), 7.92~7.91(m,4H),7.84(dd,*J*=4.5,3.4 Hz,4H),7.65(s, 1H), 7.51(s,4H), 7.50(s,4H), 7.41(s,2H)。<sup>13</sup>C NMR (125 MHz,DMSO-d<sub>6</sub>): δ 152.87,145.03,143.22,141.19, 139.88,138.03,133.41,132.80,130.26,129.13,127.47, 126.68,125.56,124.40,124.21,118.33,111.58。ESI-MS: [M-OTf]<sup>+</sup> m/z=558。

**3d**: 棕黄色固体, 收率75%。<sup>1</sup>H NMR(500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 9.19(s, 1H), 8.61(s, 1H), 8.23(s, 2H), 7.68~ 7.68(m, 1H), 7.55(s, 4H), 7.52~7.52(m, 4H), 7.45(s, 2H), 7.33~7.32(m, 8H), 2.33~2.33(m, 6H)。<sup>13</sup>C NMR (125MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 159.20, 146.30, 142.45, 140.72, 136.06, 132.36, 132.32, 131.81, 129.43, 129.24, 128.76, 127.47, 127.42, 126.24, 125.22, 124.93, 124.13, 21.29。 ESI-MS:  $[M-OTf]^+ m/z=536_\circ$ 

**3e**: 黄色固体,收率70%。<sup>1</sup>H NMR(500 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ 8.56(s, 1H), 8.52(s, 2H), 8.22(d, *J*=2.0 Hz, 2H), 7.86(s, 1H), 7.84(s, 4H), 7.51(s, 4H), 7.50(s, 5H), 7.01~7.01(m, 4H), 3.35(s, 6H)。<sup>13</sup>C NMR(125 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ 159.07, 159.05, 144.96, 142.27, 141.87,137.41,134.58,129.74,129.17, 128.79, 127.67, 126.77, 126.50, 126.43, 124.01, 114.16, 55.12。ESI-MS:[M-OTf]<sup>+</sup> *m/z*=568。

**3f**:棕黄色固体,收率75%。<sup>1</sup>H NMR(500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):δ8.23(t, *J*=8.2 Hz, 1H), 8.07(d, *J*=8.2 Hz, 2H), 8.01(d, *J*=6.7 Hz, 2H), 7.25(s, 1H), 7.25~7.13(m, 8H), 6.91(dd, *J*=8.4, 3.8 Hz, 8H), 3.82(s, 12H)。<sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>):δ159.61, 159.55, 146.30, 142.80, 139.54, 136.02, 129.29, 128.59, 127.37, 126.83, 124.96, 123.95, 114.56, 55.28。ESI-MS:[M-OTf]<sup>+</sup> *m/z*=628。

**4a**: 棕色固体,收率 60%。<sup>1</sup>H NMR(500 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ 10.53(s, 1H), 9.27(s, 1H), 8.55(s, 1H), 8.31(s, 1H), 8.24(s, 1H), 8.02(s, 1H), 7.22(dd, *J*=26.4, 8.6 Hz, 4H), 6.99(dd, *J*=8.6, 6.5 Hz, 4H), 3.37(s, 6H)。 <sup>13</sup>C NMR(125 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):δ 159.01, 158.97, 146.35, 143.95, 141.08, 140.77, 134.87, 132.49, 130.64, 128.89, 127.29, 126.90, 126.46, 123.99, 121.95, 118.41, 114.12, 55.12。ESI-MS: [M-OTf]<sup>+</sup> *m/z*=392。

#### 1.3 光解水产氢实验

以3a为例,实验过程如下:光催化制氢体系先 进行3次抽换气,排除体系里面含有的空气,使整个 体系处于氩气保护。将3a(1.8 mg,3.5 µmol)和二氯 化钯(8.9 mg,5 µmol)加入光反应瓶中,加入10 mL溶 剂(*V*<sub>THF</sub>:*V*<sub>TEA</sub>:*V*<sub>H<sub>2</sub>0</sub>=4:3:1;THF为四氢呋喃,TEA为三 乙胺),用循环恒温槽将体系稳定在25℃,开启搅 拌,反应体系由无色逐渐变为黄色。开启氙灯(不加 滤光片)照射光反应瓶,并使用U型管收集体系产生 的氢气,等到整个反应体系不再产生气体时,停止 搅拌,关闭光源。同时每0.5 h观察记录一次产生的 气体体积,并用气相色谱检测收集的气体。

### 1.4 光谱测试

取光敏剂3.5 μmol,用四氢呋喃溶解后稀释至 50 mL容量瓶中,在室温下进行光物理化学测试。

#### 1.5 循环伏安测试

配制 0.1 mol·L<sup>-1</sup>四丁基六氟磷酸铵的四氢呋喃 电解质溶液,加入 3.5 μmol **3a**,稀释到 100 mL容量 瓶中,使用三电极进行循环伏安电化学测试。循环

报

伏安实验条件:工作电极为玻碳电极(d=2 mm),对电极为铂电极,参比电极为Ag/AgNO<sub>3</sub>电极(0.799 5 V vs NHE),室温,电解质是已经配好的0.1 mol·L<sup>-1</sup>的四丁基六氟磷酸铵的四氢呋喃溶液,扫描速度100 mV·s<sup>-1</sup>,阶跃电位2.5 mV,调制时间0.05 s,间隔时间0.5 s,最高电位1.9 V(vs Ag/AgNO<sub>3</sub>),最低电位-2.0 V (vs Ag/AgNO<sub>3</sub>)。

# 2 结果与讨论

### 2.1 光解水制氢性能研究

为研究这类喹嗪并[3,4,5,6-*ija*]喹啉衍生物(简称喹嗪并喹啉)的光敏化性能,选择均相光解水产氢体系为测试平台,以3a为模板光敏剂,对体系的催化剂、溶剂等影响因素进行系统研究。

制氢催化剂是整个光催化制氢体系的重要组成部分,负责接收光敏剂的激发态能量然后催化分解水制氢,所以选择合适的催化剂对整个光解水产 氢体系就显得尤为重要。以3a为光敏剂,分别对不 同种类的催化剂进行了筛选。由表1可知,常用的 非贵金属制氢催化剂如十二羰基三铁、联吡啶钴和 镍等催化制氢性能较差;而贵金属钯具有较好的催 化性能,其催化产氢的制氢总转换数(TON)可达 142。其原因可能是喹嗪并喹啉光敏剂的激发态能 量更加容易转移至钯催化剂,但我们没有观察到钯 和光敏剂的配位作用。空白对照实验结果显示,当 不使用任何催化剂时,光催化产氢体系几乎不会有 气体产生。此外对催化剂二氯化钯的用量进行了 优化,当催化剂用量为5μmol时TON值最高。由表 1可知增加催化剂的用量并不能大幅度增强体系产 氢性能。可能的原因是过量的二氯化钯催化剂干 扰光敏剂发生还原淬灭过程,进而使整个体系的产 氢性能下降,该现象和荧光淬灭实验结果一致。

此外,还研究了不同种类的溶剂对体系光催化 制氢活性的影响,并对光敏剂 3a在不同溶剂中的荧 光强度进行了测试。结果如表 2 和图 2 所示,在光 敏剂、催化剂、温度和光源都一致的情况下,仅改变 体系的溶剂种类,其催化制氢效果发生明显变化。 当溶剂为THF、TEA、水时,制氢效果最好,体系的产 氢量为 5.6 mL(TON=142);而当溶剂为乙醇、TEA、水 时,体系的产氢量降为 4.3 mL(TON=109),故改变溶

Entry	Catalyst <sup>a</sup>	n / μmol	$V_{\mathrm{H}_2}/\mathrm{mL}$	$\mathrm{TON}^{\mathrm{b}}$
1	[Co(bipy) <sub>2</sub> ]Cl <sub>2</sub>	5	0.6	15
2	$Fe_3(CO)_{12}$	5	0.5	13
3	No Catalyst	_	<1	—
4	$\mathrm{PdCl}_2$	2.5	2	51
5	$PdCl_2$	5	5.6	142
6	$PdCl_2$	10	3	76
7	$\mathrm{PdCl}_2$ and $\mathrm{PPh}_3$	5 and 10	1.6	41
8	$(PPh_3)_2NiCl_2$	5	1	25

表1 光解水制氢中催化剂的性能 Table 1 Performance of the catalysts in photolysis of water to produce hydrogen

<sup>a</sup> Reaction conditions: Photosensitizer: 3.5 μmol; Solvent: V<sub>THF</sub>: V<sub>TEA</sub>: V<sub>H,0</sub>=4:3:1, 10 mL; 25 °C; 300 W Xe

-light irradiation (without light filter); <sup>b</sup>TON(H)= $n_{\rm H_2}/n_{\rm PS}=2.000V_{\rm H_2}/(22.48n_{\rm PS})$ .

### 表2 光解水制氢中溶剂的影响

 Table 2
 Effect of the solvents in photolysis of water to produce hydrogen

Entry <sup>a</sup>	Solvent	$V_{\rm H_2}$ / mL	$\mathrm{TON}^{\mathrm{b}}$
1	$\rm CH_3OH{+}TEA{+}H_2O$	4.8	122
2	$C_2H_5OH$ +TEA+ $H_2O$	4.3	109
3	$\rm THF{+}TEA{+}H_2O$	5.6	142

<sup>a</sup> Reaction conditions: Photosensitizer: 3.5 μmol; Solvent: V<sub>solvent</sub>: V<sub>TEA</sub>: V<sub>H<sub>2</sub>0</sub>=4:3:1, 10 mL; PdCl<sub>2</sub>: 5 μmol;

25 °C; 300 W Xe-light irradiation (without light filter); <sup>b</sup> TON(H)= $n_{\rm H_2}/n_{\rm PS}$ =2 000 $V_{\rm H_2}/(22.48n_{\rm PS})$ .





剂对光催化降解水产氢体系的催化活性有明显的 影响,这在已有的文献中有类似的报道<sup>[28-29]</sup>。根据 相关文献,活性变化的原因是溶剂种类的改变使得 溶剂的光物理性质发生了改变,故而对光敏剂和催 化剂的光物理性质也有一定的影响<sup>[30]</sup>;同时,溶剂也 会影响光催化过程中产生的中间体稳定性,进而影 响体系的电子转移速率以及效率<sup>[31]</sup>,最终对体系的 制氢活性产生影响。溶剂种类的荧光测试所得结 论和产氢情况基本一致。

以3a为光敏剂,研究其在单波长照射下制氢体系的产氢效率。分别用380、400、450 nm 三种不同的波长进行照射,结果如图3所示,在380、400和450 nm 波长下体系的产氢量最高分别为4.2、3.2和2.6 mL。

根据优化的催化条件,着重研究了光敏剂的取





代基效应。从制氢实验结果(表3)可以看出,不添加 光敏剂的体系基本没有氢气产生,说明在这个光解 水体系中,只有喹嗪并喹啉具有吸收光的光敏作 用。当取代基为甲氧基时,光敏剂表现出很好的光 敏活性,其中3e的光敏活性最好,制氢TON可达 341。然而当取代基为氟或氰基时, 喹嗪并喹啉光 敏剂制氢性能大大下降,TON 仅为51 和61。可能的 原因是吸电子基团的存在使得喹嗪并喹啉母核的 电子云密度下降,不利于激发态电子转移。而给电 子基团取代基则相反,根据相关文献报道,给电子 基团的存在有利于电子从取代基转移到喹嗪并喹 啉母核,提高母核的电子云密度,因此激发态的光 敏剂可以很好地将电子转移给催化剂,实现催化质 子还原产氢[32-33]。但是当甲氧基数量增加时,光敏 剂的光敏活性有所下降,可能的原因是甲氧基数量 的增加,使得3f的吸收光光谱发生红移,同时也使 得光敏剂的荧光量子效率下降。

Entry <sup>a</sup>	PS	Time / h	$V_{\rm H_2}$ / mL	$\mathrm{TON}^{\mathrm{b}}$
1	$3a (R_1=H, R_2=H)$	8	6.2	158
2	3b (R <sub>1</sub> =F, R <sub>2</sub> =F)	8	2.0	51
3	3c (R <sub>1</sub> =CN, R <sub>2</sub> =H)	7	2.4	61
4	$\textbf{3d} \; (\mathrm{R_1=CH_3, R_2=H})$	5	7.2	183
5	$3e(R_1=OCH_3, R_2=H)$	10	13.4	341
6	$\mathbf{3f}\left(\mathrm{R}_{1}{=}\mathrm{R}_{2}{=}\mathrm{OCH}_{3}\right)$	22	8.6	219
7	<b>4a</b> (R <sub>1</sub> =R <sub>2</sub> =OCH <sub>3</sub> )	3	9.8	249
8	None PS	8	<1	—

表3 光敏剂取代基对光解水制氢的影响

Table 3	Substitute effect of th	e photosensitizer f	or photolysis of	f water to produce hydrogen
---------	-------------------------	---------------------	------------------	-----------------------------

<sup>a</sup> Reaction conditions: Photosensitizer: 3.5 µmol; Solvent: V<sub>THF</sub>: V<sub>TEA</sub>: V<sub>H.0</sub>=4:3:1, 10 mL; PdCl<sub>2</sub>: 5 µmol; 25 °C;

300 W Xe-light irradiation (without light filter); <sup>b</sup>TON(H)= $n_{\rm H_2}/n_{\rm PS}=2.000V_{\rm H_2}/(22.48n_{\rm PS})$ 

### 2.2 光谱表征

### 2.2.1 紫外和荧光表征

由图4和表4可知,四芳基取代喹嗪并喹啉3a~ 3f的可见光区的最大吸收峰主要位于420~460 nm 之间,同时在400~425 nm附近有一个肩峰,可以归 属于分子共轭体系的 π→π\*跃迁。二芳基取代吡 啶并喹啉4a的最大吸收峰位于380 nm,在可见光区 吸收较弱。表明随取代基增加和母核的增大,3a~3f 具有更大的共轭π环,促使其吸收峰发生了明显红 移。芳基上的取代基对化合物的吸光性能也有明 显的影响,当取代基为吸电子的氟(3b)或氰基(3c) 时,与没有取代基的3a相比,最大吸收峰几乎没有 变动,但摩尔吸光系数明显下降。当取代基为强供 电子甲氧基时,3a~3f的摩尔吸光系数几乎没有变 动,但有明显红移。

从图5和表4可知,所测光敏剂3a~3f的最大荧







光发射波长位于 450~550 nm 之间。它们的荧光量 子产率在 0.27~0.48 之间。吸电子取代基可提高喹 嗪并喹啉化合物的光致发光效率,同时荧光发射峰 不会位移;而供电子取代基可进一步提高荧光量子 产率,同时荧光发射峰明显红移(最高可达 26 nm), 其中含 2 个甲氧基的 3e 荧光量子产率最高,  $\Phi_{3e}$ = 0.48。4a的荧光强度最低,荧光量子产率也小,原因 是 4a 的苯环数量较少,空间位阻效应较低,导致其 不足以从结构上抑制荧光浓度淬灭不利因素的 影响<sup>[35]</sup>。





Fig.5 Fluorescence emission spectra of 3a~3f and 4a

综合光谱表征分析和光解水产氢结果,光敏剂 3e不仅在可见光区有很好的吸收峰,且在450~550 nm之间也有良好的荧光发射峰。光敏剂 3e所表现 出的良好的光敏活性主要归结于取代基的电子效 应,甲氧基可以提高光敏剂在光催化体系中的光敏 活性。但是从光敏剂的紫外吸收光谱图可以看出, 随着甲氧基取代基数量增加,光敏剂的紫外吸收会 发生明显红移,导致其光能利用效率降低,从而降

表4 光敏剂 3a~3f和 4a 的光物理性质 Table 4 Photophysical of photosensitizer 3a~3f and 4a

PS	$\varepsilon$ / (L·mol <sup>-1</sup> ·cm <sup>-1</sup> )	$\lambda_{ m max,abs}$ / nm	$\lambda_{_{ m max,  em}}$ / nm	$\Phi^*$
3a	8 414.29	444	482	0.38
3b	6 830.00	444	481	0.39
3c	7 128.57	443	480	0.42
3d	7 478.57	446	485	0.42
3e	8 428.57	447	498	0.48
3f	7 955.71	449	508	0.44
<b>4</b> a	9 618.57	380	551	0.27

\* Calculation of fluorescence quantum yield<sup>[34]</sup>: Reference is quinine sulfate ( $\Phi$ =0.577);  $\Phi_u = \Phi_s(I_uA_s)/(A_uI_s)$ , where  $\Phi_u$  and  $\Phi_s$  represent the fluorescence quantum yield of the PS and the reference substance, respectively;  $I_u$  and  $I_s$  represent the integrated fluorescence intensity of the PS and the reference substance, respectively;  $A_u$  and  $A_s$  represent the absorbance of the PS and reference substance excited by this wavelength, respectively.

低了制氢效果。

2.2.2 荧光淬灭

为了更好地研究光催化产氢体系中电子的转 移过程,我们以光敏剂3e为例进行了荧光淬灭实 验。将3e(3.5 µmol)加入四氢呋喃中,然后分别使用 不同浓度三乙胺以及催化剂二氯化钯作为淬灭剂, 对 3e的荧光进行研究。以  $I_0/I$  对  $C_0$  作图,根据 Sterm -Volmer方程( $I_0/I=1+K_{sv}C_0$ )进行线性拟合,即可求出 淬灭常数 $K_{sv}$ 。方程中 $I_0$ 为未加任何淬灭剂时 3e 的 荧光强度;I为加淬灭剂后3e的荧光强度;C。为淬灭 剂浓度。从图6和图7可以看出,当淬灭剂是三乙 胺时,荧光淬灭效果非常明显,说明光敏剂3e在三 乙胺存在下发生了还原淬灭, $K_{sv}=23$  L·mol<sup>-1</sup>(图 8); 当淬灭剂是二氯化钯时,随着二氯化钯浓度的增 加,光敏染料也发生了荧光淬灭,但淬灭效果不是 十分明显。另外三乙胺用量远大于二氯化钯,故光 敏剂3e在光解水产氢体系中主要的淬灭方式是还 原淬灭。











Quenching reagents: (a) PdCl<sub>2</sub>, (b) TEA

- 图 8 不同猝灭剂对光敏剂 3e 荧光淬灭的 Sterm-Volmer 图
- Fig.8 Sterm-Volmer plots of quenching PS **3e** fluorescence with different quenchers

## 2.3 电化学表征

图9和图10分别为光敏剂3a~3f以及4a的循环 伏安氧化电位以及还原电位图,光敏剂3a~3f的氧 化还原电位相似,但取代基的影响仍然存在。氟取 代基对还原电位影响较小,而氰基由于容易被还



图 9 光敏剂 3a~3g和 4a 的循环伏安图(相对于 Ag/ AgNO<sub>3</sub>的氧化电位)

Fig.9 Cyclic voltammograms of **3a~3g** and **4a** (Oxidation potential vs Ag/AgNO<sub>3</sub>)

原,其还原电位明显下降。在氧化电位中,氟取代 基能小幅度提高光敏剂的氧化电位,而其他取代基 都是降低了氧化电位,以甲氧基取代基最为明显, 与光敏剂的吸收峰检测结果相符。



- 图 10 **3a~3g**和 **4a**的循环伏安图(相对于 Ag/AgNO<sub>3</sub>的还原电位)
  - Fig.10 Cyclic voltammograms of **3a~3g** and **4a** (Reduction potential vs Ag/AgNO<sub>3</sub>)

# 3 结 论

设计并合成了一系列喹嗪并[3,4,5,6-*ija*]喹啉 衍生物,这些衍生物在均相光解水制氢中表现出良 好的光敏活性,制氢TON最高可达341。经过吸收 光谱以及荧光光谱和电化学研究,明确了喹嗪并[3, 4,5,6-*ija*]喹啉衍生物的取代基效应,发现强供电子 的甲氧取代基能明显提高喹嗪并[3,4,5,6-*ija*]喹啉 衍生物的荧光量子效率(0.48),并合理解释了其光解 水制氢活性好的原因。同时荧光淬灭实验表明,在 均相光解水产氢体系中,光敏剂的主要淬灭途径是 还原淬灭。

### 参考文献:

- [1] Hisatomi T, Kubota J, Domen K. Chem. Soc. Rev., 2014, 43 (22):7520-7535
- [2] Lewis, Nathan S. Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 2006, 103(43): 15729-15735
- [3] Turner J A. Science, 2004,305(5686):972-974
- [4] Tollefson J. Nature, 2010,464:1262-1264
- [5] Pagliaro M, Palmisano G, Ciriminna R, et al. *Energy Environ.* Sci., 2010,3:279-287
- [6] Ni M, Leung D Y C, Sumathy K, et al. Fuel Process. Technol., 2006,87(5):461-472
- [7] Poirier M G, Sapundzhiev C. Int. J. Hydrogen Energy, 1997, 22(4):429-433
- [8] Esswein A J, Nocera D G. Chem. Rev., 2007, 107(10):4022-4047

- [9] Huang Z F, Song J J, Pan L, et al. Nano Energy, 2015,12:646 -656
- [10]Fujishima A, Honda K. Nature, 1972,238(5358):37-38
- [11]Tinker L L, Daniel N D, Bernhard S. J. Mater. Chem., 2009, 19(21):3328-3337
- [12]Wang M, Na Y, Gorlov M, et al. Dalton Trans., 2009,7(33): 6458-6467
- [13]Tran P D, Artero V, Fontecave M. Energy Environ. Sci., 2010,3(6):727-747
- [14]Wang X H, Ji Z Q, Goeb S, et al. Inorg. Chem., 2011,50(3): 705-707
- [15]Probst B, Rodenberg A, Albert R, et al. Inorg. Chem., 2011, 50(80):3404-3412
- [16]McNamara W R, Han Z J, Eisenberg R, et al. Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 2012,109(39):15594-15599
- [17]Kitamoto K, Sakai K. Angew. Chem. Int. Ed., 2014,126(18): 4706-4710
- [18]Mejia E, Luo S P, Karnahl M, et al. Chem. Eur. J., 2013,19 (47):15972-15978
- [19]Eckenhoff W T, Eisenberg R. Dalton. Trans., 2012, 41(42): 13004-13021
- [20]Cecconi B, Paolo F, Abbotto A, et al. Eur. J. Org. Chem., 2016,16:5194-5215
- [21]Shimidzu T, Iyoda T, Koide Y. J. Am. Chem. Soc., 1985,107 (1):35-41
- [22]Kalyanasundaram K, Gratzel M. J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1979,24:1137-1138
- [23]Kalyanasundaram K, Dung D. J. Phys. Chem., 1980,84(20): 2551-2556
- [24]Mills A, Lawrence C, Douglas P. J. Chem. Soc. Faraday Trans.2, 1986,82:2291-2303
- [25]Yu Z J, Lou W Y, C H, et al. Catal. Commun., 2019,119:11-15
- [26]Hashimoto K, Kawai T, Sakata T. Chem. Lett., 1983,5:709-712
- [27]Bi Z C, Xie Q S, Yu J Y. J. Photochem. Photobiol. A, 1995, 85(3):269-273
- [28]Cline E D, Adamson S E, Bernhard S. Inorg. Chem., 2008,47 (22):10378-10388
- [29]Du P W, Schneider J, Luo G G, et al. Inorg. Chem., 2009,48 (11):4952-4962
- [30]Wen F Y, Yang J H, Zong X, et al. J. Catal., 2011,281(2): 318-324
- [31]Fleming G R, Knight A W E, Morris J M, et al. J. Am. Chem. Soc., 1977,99(13):4306-4311
- [32]Shimidzu T, Iyoda T, Koide Y. J. Am. Chem. Soc., 1985,107 (1):35-41
- [33]Gueret R, Poulard L, Oshinowo M, et al. ACS Catal., 2018,8 (5):3792-3802
- [34]Zhu B Y, Han L, Li Y J, et al. Tetrahedron, 2017, 73(12): 1602-1610
- [35]CHEN Xiao-Hang(陈晓航). Thesis for the Doctorate of Zhejiang University(浙江大学博士论文). 2009.