

酶启发 2,7-二氯荧光素修饰铁卟啉金属有机 框架的制备及光催化硝基芳烃还原

安 洋¹, 张 旭¹, 刘壬海¹, 史雨生², 段春迎³, 张铁欣^{1*}

(1. 大连理工大学 精细化工国家重点实验室, 辽宁 大连 116024; 2. 中国科学院 福建物质结构研究所, 福建 福州 350002; 3. 南京大学 配位化学全国重点实验室, 江苏 南京 210023)

摘要: 受硝基还原酶启发, 模拟其代谢硝基芳香或者硝基杂环化合物的电子传递过程, 通过溶剂辅助配体交换促使染料分子 2,7-二氯荧光素 (DCF) 的内酯开环, 并将暴露出来的羧酸基团配位负载于铁卟啉金属有机框架 (MOFs) PCN-222(Fe) 的铝氧簇节点上, 设计、制备了基于 MOFs 的光催化材料 DCF@PCN-222(Fe)。采用 ¹HNMR、XRD、SEM、EDX、UV-Vis、荧光光谱仪、XPS 对 DCF@PCN-222(Fe) 进行了表征。通过循环伏安 (CV) 测试了 DCF@PCN-222(Fe) 的电化学性能。以 DCF@PCN-222(Fe) 光催化硝基苯还原制备苯胺为模型反应, 优化了反应条件, 拓展硝基芳烃底物, 考察了催化剂的循环稳定性。结果表明, DCF@PCN-222(Fe) 仍保持 PCN-222(Fe) 母体框架结构, 其内部 DCF 与铁卟啉配体的物质的量比为 1.6 : 1, 推测其化学式为 C₈₀H_{46.4}Cl_{4.2}FeN₄O_{22.4}Zr₃, 相对分子质量 1878.47。DCF@PCN-222(Fe) 具有与 DCF 相同的最大紫外吸收峰 (532 nm) 和荧光发射峰 (556 nm), 其存在框架内电子转移, 可模拟硝基还原酶的电子传递过程, 光照下, DCF 将电子传递给铁卟啉中心, 生成的低价铁中心在厌氧条件下可将电子传递给硝基苯电子受体。DCF@PCN-222(Fe) 光催化硝基苯制备苯胺最佳反应条件为: 室温下以 532 nm LED 为光源、2.5 μmol DCF@PCN-222(Fe) 为光催化剂、1 mL 甲醇为溶剂、催化还原 0.1 mmol 硝基苯、反应时间 2 h。在该条件下, 苯胺产率为 82%。催化剂连续使用 3 次后, 苯胺产率降为 77%。在最优反应条件下, DCF@PCN-222(Fe) 催化含有不同对位取代基的硝基苯底物的还原, 产物产率 64%~91%。

关键词: 酶启发; 金属有机框架; 铁卟啉; 2,7-二氯荧光素; 光致电荷转移; 光催化技术

中图分类号: O643.36; O644.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2026) 05-1087-09

Enzyme-inspired dye-incorporated iron-porphyrin metal organic framework for photocatalytic reduction of nitroarenes

AN Yang¹, ZHANG Xu¹, LIU Renhai¹, SHI Yusheng², DUAN Chunying³, ZHANG Tiexin^{1*}

(1. State Key Laboratory of Fine Chemicals, Dalian University of Technology, Dalian 116024, Liaoning, China; 2. State Key Laboratory of Structural Chemistry, Fujian Institute of Research on Structure of Matter, Chinese Academy of Sciences, Fuzhou 350002, Fujian, China; 3. State Key Laboratory of Coordination Chemistry, Nanjing University, Nanjing 210023, Jiangsu, China)

Abstract: Inspired by nitroreductase and the electron transfer process of its metabolite nitroaromatic or nitroheterocyclic compounds, dye 2,7-dichlorofluorescein, which was ring-opened through solvent-assisted ligand incorporation to form carboxylic acid ligand groups, was loaded into the channels of iron-porphyrin metal-organic framework PCN-222(Fe) for synthesis of DCF@PCN-222(Fe). The DCF@PCN-222(Fe) was characterized by ¹HNMR, XRD, SEM, EDX, UV-Vis, fluorescence spectrometer and XPS, and evaluated for its electrochemical properties via cyclic voltammetry (CV). With DCF@PCN-222(Fe) photo-catalyzing nitrobenzene reduction to aniline as a model reaction, the reaction conditions were optimized, the

收稿日期: 2025-04-10; 定用日期: 2025-04-28; DOI: 10.13550/j.jxhg.20250248

基金项目: 国家自然科学基金项目 (22472020、22301028); 国家外国专家项目 (QN2023127001L); 辽宁省科技计划联合计划项目 (2023JH2/101700297); 中央高校基本科研业务费项目 (DUT24YG123)

作者简介: 安 洋 (1992—), 男, 博士生, E-mail: 1939400757@qq.com。联系人: 张铁欣 (1983—), 男, 副教授, E-mail: zhangtiexin@dlut.edu.cn。

nitroaromatic hydrocarbon substrate was expanded and the cycling stability of the catalyst was evaluated. The results showed that DCF@PCN-222(Fe) still maintained the PCN-222(Fe) parent framework with a molar ratio of DCF to iron porphyrin ligand 1.6 : 1, with its formula speculated as $C_{80}H_{46.4}Cl_{4.2}FeN_4O_{22.4}Zr_3$ and a relative molecular mass of 1878.47. DCF@PCN-222(Fe) exhibited UV-Vis absorption and fluorescence emission peaks at the same positions as DCF (532 and 556 nm, respectively), indicating electron transfer within the framework which can simulate the electron transfer process of nitroreductase. Under light irradiation, excited DCF transferred electrons to the iron-porphyrin center, from which the generated low-valent iron center transferred electrons to other electron acceptors, enabling the efficient reduction of nitrobenzene substrates. Under the optimal reaction conditions of room temperature, with 532 nm LED as light source, 2.5 μ mol DCF@PCN-222(Fe) as photocatalyst, 1 mL methanol as solvent, catalytic reduction of 0.1 mmol nitrobenzene for 2 h, the aniline yield was 82% and reduced to 77% when the catalyst was used continuously for three times. Under the optimum reaction conditions, the reduction of nitrobenzene substrates with different para substituents catalyzed by DCF@PCN-222(Fe) showed yields from 64% to 91%.

Key words: enzyme-inspiration; metal-organic frameworks; iron porphyrin; 2,7-dichlorofluorescein; photo-induced-electron transfer; photocatalysis technology

硝基还原酶是一种含有核黄素或者黄素腺嘌呤二核苷酸的酶, 可以利用烟酰胺腺嘌呤二核苷酸 (NADPH) 作为电子和质子源, 代谢硝基芳香或者硝基杂环化合物, 还原一系列含有硝基的有机分子, 通常作为研究有机催化的模型反应^[1]。硝基还原酶中的黄素单核苷酸 (FMN) 单元从 NADPH 夺取电子达到还原态, 随后向硝基底物分子传递两个电子和两个质子^[2]。然而, 天然酶具有高度的专一性, 对官能团的种类和反应条件变化容忍度低, 导致底物适用范围窄。人工酶体系, 如金属簇^[3-4]、金属氧化物纳米颗粒^[5]、超分子和高分子^[6]等, 可用于模拟天然酶的催化中心和微环境, 促进反应的进行。但人工酶体系通常利用贵金属催化加氢的方式还原有机分子的硝基^[7], 成本高昂。一些低价态的第一过渡周期金属, 如铁, 镍等介导的多电子过程, 可用于硝基还原, 但与之配伍的无机强还原剂, 可能造成环境污染^[8]。利用人工酶工程模拟天然酶的电子传递过程是改良光催化剂性能的一种重要策略^[9-10], 有机光敏剂可在光辐照下达到激发态, 通过配体到金属的电荷转移 (LMCT) 还原金属离子, 并可使用环境友好的试剂作为终端电子给体^[11]。然而, 均相体系中不可控的热运动和自由碰撞易造成光敏剂激发态猝灭以及光敏剂、还原态金属之间的电子回传, 导致光催化效率下降^[12]。

金属有机框架 (MOFs), 也称为配位聚合物 (CPs), 作为具有长程有序性的晶态材料, 可以将金属簇节点和有机光敏剂配体按照一定的距离和夹角实现周期性排布, 提高催化中心的局部浓度^[13-14], 金属离子和有机配体之间各向异性的连接方式可用于调节不同分子单元间的电子传递方向, 阻滞电子

回传, 为人工模拟天然酶多电子还原过程提供良好的平台^[15-16]。不同于共价连接的供体-受体二聚体或三聚体, MOFs 可将有机光敏剂空间分离, 避免分子激发态猝灭^[17]。高极性的金属羧酸簇作为 MOFs 常用的节点, 具有高的重组能, 能够隔离电子供体和受体单元, 可作为开关调控光生电子的单向传输^[18]。铁卟啉是血红素的催化中心, 已广泛应用于催化 CO_2 或硝酸根的多电子多质子还原过程, 反应的关键步骤是低价铁的生成^[19-20]。卟啉配体与过渡金属离子可构筑多种结构的 MOFs, 将多种催化活性中心负载到孔道中^[21-22]。 Zr^{4+} 和铁卟啉羧酸配体可构筑多种高化学稳定性的介孔 MOFs^[23], 铁卟啉金属有机框架 [PCN-222(Fe)] 具有直径为 3.7 nm 的一维贯穿孔道^[24], 足以容纳大体积客体分子, 锆氧簇次级构筑单元 (SBUs) 连接 8 个—OH, 是潜在的空配体位点, 在染料分子上修饰羧酸基团, 可通过后合成修饰的方式取代 Zr 簇连接的一OH, 达到在 MOFs 孔道内负载染料分子的目的^[25]。荧光素染料分子通常具有较负的电位 [−1.3~−1.1 V vs. SCE (饱和甘汞电极)]^[26], 将荧光素分子负载到 PCN-222(Fe) 的孔道中, 受光激发后可将电子传递给 Fe(III) 催化中心产生低价 Fe, 低价 Fe 进而将电子传递给硝基底物等电子受体, 由此可以模拟天然硝基还原酶的电子传递链, 可能实现天然酶启发的光催化硝基还原 (图 1)。

本文拟通过溶剂辅助配体交换, 将含有羧酸配体基团的染料分子 2,7-二氯荧光素 (DCF) 负载到 PCN-222(Fe) 孔道中, 光照激发 2,7-二氯荧光素, 使其将电子传递给铁卟啉中心, 模拟硝基还原酶的电子传递过程。采用长波长 (532 nm) LED 为光源,

绿色无污染的 L-抗坏血酸为电子牺牲剂, 高效催化还原硝基苯底物。以期为硝基化合物的高效催化还原提供新的思路。

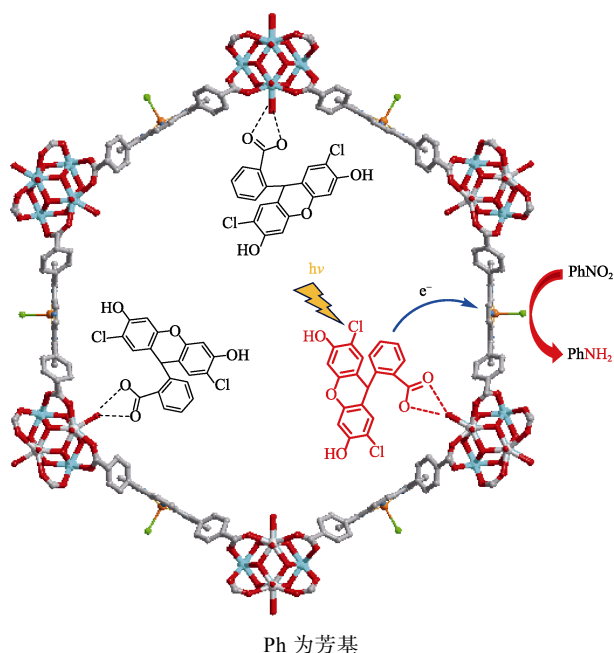


图 1 2,7-二氯荧光素后修饰 PCN-222(Fe)光致电子传递过程示意图

Fig. 1 Schematic illustration of photo induced electron transfer in 2,7-dichlorofluorescein decorated PCN-222(Fe)

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

N,N-二乙基甲酰胺 (DEF)、氯化锆、DCF, 分析纯, 安徽泽升科技有限公司; 氯化钾、无水硫酸钠、氢氟酸 (质量分数 48%)、硝基苯、丙酮、乙醚, 分析纯, 天津市大茂化学试剂厂; L-抗坏血酸、无水乙醇, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; Nafion 117 溶液 (质量分数 5%)、二氧化硅, 分析纯, 天津市天利化学试剂有限公司; 氢氧化钠、硫酸镁、苯甲酸, 分析纯, 天津市鼎盛鑫化工有限公司; 二氧六环、四氢呋喃、甲醇、*N,N*-二甲基甲酰胺 (DMF)、乙酸乙酯、乙腈、二氯甲烷, 分析纯, 天津市科密欧化学试剂有限公司; 硅胶, 化学纯, 青岛邦凯高新技术材料有限公司; N_2 (体积分数 99.995%), 大连光明特种气体有限公司; 对硝基苯乙酮、4-溴硝基苯、4-氯硝基苯、对硝基甲苯、4-氟硝基苯、4-硝基苯甲醚、4-硝基苯腈、4-叔丁基硝基苯, 分析纯, 北京伊诺凯科技有限公司。试剂及溶剂无特别说明, 未进行干燥和纯化直接使用。

ZAHNER ENNIUM 型电化学工作站, 德国 Zahner 公司; ADVANCE II 型核磁共振波谱仪 (NMR), 德国 Bruker 公司; FLS 920 型稳态/瞬态

荧光光谱仪, 英国 Edinburgh 公司; SmartLab 9 型 X 射线衍射仪 (XRD), 日本 Rigaku 公司; U-4100 型紫外-可见-近红外分光光度计 (UV-Vis-NIR), 日本 Hitachi 公司; HP 8453 型紫外-可见分光光度计, 美国 Agilent 公司; EscaLab Xi+型 X 射线光电子能谱仪 (XPS), 美国 Thermo Fisher Scientific 公司; LED 灯 (532 nm, 30 W), 北京华教金光有限公司。

1.2 方法

1.2.1 PCN-222(Fe)的制备与活化

首先, 根据文献[24]方法合成带羧基基团的四苯基卟啉, [5,10,15,20-四(4-羧基苯基)卟啉]合氯化铁(III) (Fe-TCPPCl); 然后, 将 30 mg (0.13 mmol) 氯化锆、25 mg (0.028 mmol) Fe-TCPPCl、1.3 g (10.6 mmol) 苯甲酸和 4 mL DEF 置于 10 mL 玻璃瓶中, 经过 5 min 超声处理, 得到澄清溶液; 随后, 将玻璃瓶放入带有聚四氟乙烯内衬的水热反应釜中, 置于烘箱内, 在 120 °C 下反应 48 h; 再降温冷却到室温, 通过离心去除反应液, 收集得到的晶体, 用 DMF 清洗 5 次, 去除残存的配体和金属盐杂质, 再转移至三口瓶中, 加入 100 mL DMF, 再缓慢加入 6 mL 浓度 8 mol/L 的盐酸, 在 100 °C 下反应 8 h; 冷却至室温后, 将晶体离心分离, 用 DMF、无水乙醇、丙酮和乙醚各清洗 3 次, 室温下晾干; 最后, 在 120 °C 下真空干燥 12 h, 冷却至室温, 得到 26 mg 深棕色针状晶体, 产率 76%, 即 PCN-222(Fe)。

1.2.2 后修饰光催化剂的制备

通过溶剂辅助配体交换, 将含有羧酸等配位基团的 2,7-二氯荧光素负载到 PCN-222(Fe)孔道内的簇节点处^[25]。称取 100 mg (0.08 mmol, 基于铁卟啉配体, 下同) PCN-222(Fe)和 110 mg (0.32 mmol) 2,7-二氯荧光素于三口瓶中, 加入 10 mL DMF, 在 90 °C 下搅拌 8 h, 随后冷却至室温, 将固体离心分离 (转数 8000 r/min, 2 min), 用 DMF、丙酮和乙醚各清洗 3 次, 在 60 °C 下真空干燥 3 h, 得到 80 mg 棕色固体, 即后修饰光催化剂, 记为 DCF@PCN-222(Fe)。封入避光样品瓶中备用。

1.3 结构表征与性能测试

¹H NMR 测试: 称取 9 mg DCF@PCN-222(Fe)于 2 mL 离心管中, 加入 50 μ L HF, 振荡 3 min, 加入 0.5 mL 氘代二甲基亚砜 ($DMSO-d_6$), 在 40 °C 下加热 1 h 使其消解。XRD 测试: 将 MOFs 样品压片测试, 靶材 Cu, 管电压 240 kV, 管电流 50 mA, K_{α} 射线波长为 0.1541 nm, 扫描速率 8 (°)/min, 扫描范围 3°~40°。SEM 测试: 样品喷金, 低位二次电子 (LEI) 模式, 工作电流 20 μ A, 电子加速电压 5.0 kV。紫外-可见 (UV-Vis) 吸收光谱与荧光光谱测试: 将 5 mg DCF@PCN-222(Fe)研磨成粉末, 与

3 mL DMF 混合, 超声 20 min, 然后用 DMF 稀释成浓度 1×10^{-5} mol/L 的悬浊液 (基于 2,7-二氯荧光素计算)。XPS 测试: Al K_{α} 为射线源, 并以 C 1s (284.8 eV) 为基准对数据进行校正。

1.4 电化学测试

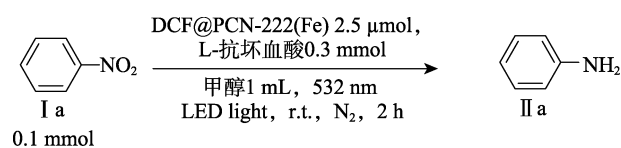
采用三电极体系, 玻碳电极作为工作电极, 浓度 0.1 mol/L 六氟磷酸四丁基铵的 DMF 溶液作为电解液, 扫描范围为 0~1.3 V, 扫描速率为 10 mV/s, 将 5 mg 2,7-二氯荧光素溶于电解液中, 进行测试。

DCF@PCN-222(Fe)工作电极的制备: 将 5 mg DCF@PCN-222(Fe)研磨后, 加入 1 mL 无水乙醇和 50 μ L Nafion 117 溶液, 超声使其均匀, 旋涂于 FTO 导电玻璃 (1 cm $\times$ 1 cm) 上, 并在 60 $^{\circ}$ C 烘箱中干燥 1 h。

除工作电极以外, DCF@PCN-222 的测试方法与配体相同。

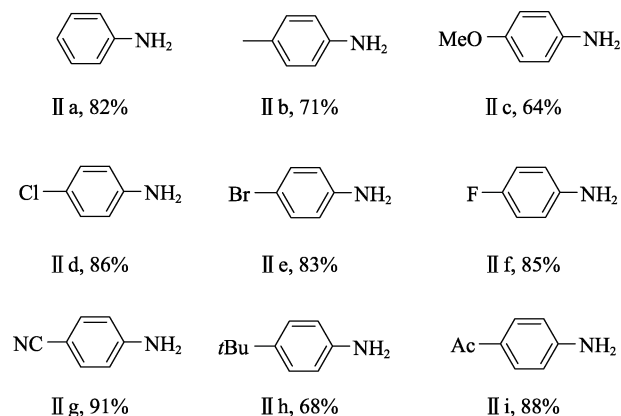
1.5 光催化硝基还原实验

以硝基苯 (I a) 为原料, 经 DCF@PCN-222(Fe) 厌氧条件下催化脱硝过程, 制备苯胺 (II a), 其制备的反应过程如下所示。



将 4.4 mg (2.5 μ mol, 基于 Fe 计算) DCF@PCN-222(Fe) 催化剂、0.1 mmol 硝基苯、53 mg (0.3 mmol) L-抗坏血酸和 1 mL 甲醇加入到石英光反应管中, 并用橡胶塞密封, 用鼓泡法将反应管内的空气置换为氮气, 鼓泡时间为 5 min。以 LED 灯 (532 nm, 30 W) 作为光源, 室温下搅拌 2 h。反应结束后, 将催化剂离心分离, 向反应液中加入 5 mL 二氯甲烷, 用水洗涤 5 次, 有机相用无水硫酸钠干燥, 通过旋蒸移除溶剂, 由 200~300 目硅胶快速柱层析分离得到苯胺纯品。

按照上述制备方法和步骤, 只需将不同对位取代的硝基苯替换硝基苯, 制备不同对位取代的苯胺的结构式和产率如下所示。



反应结束后, 将 DCF@PCN-222(Fe) 离心分离, 用丙酮和乙醚各清洗 3 遍, 室温下真空干燥 3 h 后进行下一轮催化实验。

苯胺 (II a): 粗产物经快速柱层析分离而得, 淋洗液为 $V(\text{石油醚}):V(\text{二氯甲烷})=1:1$, 终产物为浅黄色透明液体, 产率 82%。 ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3), δ : 7.11 (t, $J=7.4$ Hz, 2H), 6.71 (t, $J=7.3$ 、6.8 Hz, 1H), 6.64 (d, $J=8.1$ Hz, 2H), 3.39 (brs, 2H)。 ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3), δ : 146.41, 129.21, 118.41, 115.05。

4-甲基苯胺 (II b): 粗产物由快速柱层析分离而得, 淋洗液为 $V(\text{石油醚}):V(\text{乙酸乙酯})=5:1$, 终产物为白色固体, 产率 71%, 熔点 43~44 $^{\circ}$ C。 ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3), δ : 6.89 (d, $J=7.9$ Hz, 2H), 6.54 (d, $J=8.1$ Hz, 2H), 3.42 (brs, 2H), 2.16 (s, 3H)。 ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3), δ : 143.87, 129.85, 127.92, 115.40, 20.57。

4-甲氧基苯胺 (II c): 粗产物经快速柱层析分离而得, 淋洗液为 $V(\text{石油醚}):V(\text{乙酸乙酯})=3:1$, 终产物为棕色固体, 产率 64%, 熔点 58~60 $^{\circ}$ C。 ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3), δ : 6.71 (d, $J=8.6$ Hz, 2H), 6.61 (d, $J=8.6$ Hz, 2H), 3.70 (s, 3H), 3.20 (brs, 2H)。 ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3), δ : 152.93, 140.02, 116.56, 114.92, 55.85。

4-氯苯胺 (II d): 粗产物经快速柱层析分离而得, 淋洗液为 $V(\text{石油醚}):V(\text{乙酸乙酯})=5:1$, 终产物为白色固体, 产率 86%, 熔点 72~74 $^{\circ}$ C。 ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3), δ : 7.05 (d, $J=8.6$ Hz, 2H), 6.56 (d, $J=8.6$ Hz, 2H), 3.47 (brs, 2H)。 ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3), δ : 145.02, 129.18, 123.20, 116.34。

4-溴苯胺 (II e): 粗产物经快速柱层析分离而得, 淋洗液为 $V(\text{石油醚}):V(\text{乙酸乙酯})=5:1$, 终产物为白色固体, 产率 83%, 熔点 65~67 $^{\circ}$ C。 ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3), δ : 7.18 (d, $J=8.6$ Hz, 2H), 6.50 (d, $J=8.6$ Hz, 2H), 3.53 (brs, 2H)。 ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3), δ : 145.51, 132.10, 116.82, 110.30。

4-氟苯胺 (II f): 粗产物经快速柱层析分离而得, 淋洗液为 $V(\text{石油醚}):V(\text{乙酸乙酯})=5:1$, 终产物为淡黄色液体, 产率 85%。 ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3), δ : 6.78 (t, $J=8.7$ Hz, 2H), 6.55 (dd, $J=8.7$ 、4.4 Hz, 2H), 3.45 (brs, 2H)。 ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3), δ : 156.47 (d, $J=235.4$ Hz), 142.54 (d, $J=1.7$ Hz), 116.13 (d, $J=7.4$ Hz), 115.72 (d, $J=22.4$ Hz)。

4-氨基苯腈 (II g): 粗产物经快速柱层析分离而得, 淋洗液为 $V(\text{石油醚}):V(\text{乙酸乙酯})=2:1$, 终产物为白色固体, 产率 91%, 熔点 83~85 $^{\circ}$ C。 ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3), δ : 7.36 (d, $J=8.6$ Hz, 2H), 6.60 (d,

$J = 8.6$ Hz, 2H), 4.15 (brs, 2H)。 $^{13}\text{CNMR}$ (101 MHz, CDCl_3), δ : 150.67, 133.84, 120.33, 114.49, 99.89。

4-叔丁基苯胺 (II h): 粗产物经快速柱层析分离而得, 淋洗液为 $V(\text{石油醚}):V(\text{乙酸乙酯})=4:1$, 终产物为褐色液体, 产率 68%。 $^1\text{HNMR}$ (400 MHz, CDCl_3), δ : 7.14 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 6.61 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 3.39 (brs, 2H), 1.22 (s, 9H)。 $^{13}\text{CNMR}$ (101 MHz, CDCl_3), δ : 143.89, 141.54, 126.21, 115.11, 34.02, 31.72。

4-氨基苯乙酮 (II i): 粗产物经快速柱层析分离而得, 淋洗液为 $V(\text{石油醚}):V(\text{乙酸乙酯})=3:1$, 终产物为淡黄色固体, 产率 88%, 熔点 $63\sim 65$ °C。 $^1\text{HNMR}$ (400 MHz, CDCl_3), δ : 7.71 (d, $J = 7.1$ Hz, 2H), 6.55 (d, $J = 7.2$ Hz, 2H), 4.02 (brs, 2H), 2.42 (s, 3H)。 $^{13}\text{CNMR}$ (101 MHz, CDCl_3), δ : 196.71, 151.34, 130.92, 127.88, 113.81, 26.18。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征

2.1.1 $^1\text{HNMR}$ 分析

图 2 为消解 DCF@PCN-222(Fe) 的 $^1\text{HNMR}$ 谱图。

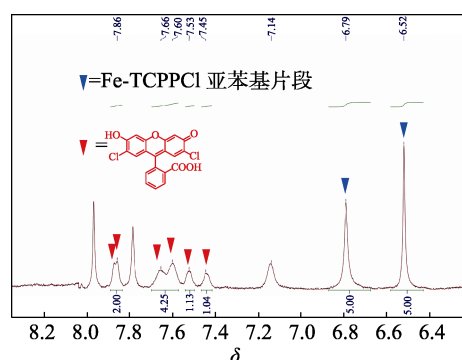


图 2 消解 DCF@PCN-222(Fe) 的 $^1\text{HNMR}$ 谱图
Fig. 2 $^1\text{HNMR}$ spectrum of digested DCF@PCN-222(Fe)

从图 2 可以看出, 由于顺磁性 Fe 物种的影响, 在解离下来的配体 Fe-TCPPCI 中, 与 Fe 中心直接配位的卟啉环出峰不完整, 远离 Fe 中心的亚苯基虽然峰位置漂移, 但出峰完整, 所以, 采用荧光素芳环 C—H 峰与 Fe-TCPPCI 的亚苯基 C—H 峰进行对比, 计算后修饰比例。结果显示, 2,7-二氯荧光素与 Fe-TCPPCI 的物质的量比为 1.6 : 1, 即 1 个锆氧簇节点上连接 1 个铁卟啉配体和 1.6 个 2,7-二氯荧光素, 2,7-二氯荧光素的相对摩尔含量高于铁卟啉。依据文献 [24] 已报道的 PCN-222(Fe) 化学式 $\text{C}_{48}\text{H}_{32}\text{ClFeN}_4\text{O}_{16}\text{Zr}_3$ 进行估算, DCF@PCN-222(Fe) 的化学式为 $\text{C}_{80}\text{H}_{46.4}\text{Cl}_{4.2}\text{FeN}_4\text{O}_{22.4}\text{Zr}_3$, 相对分子质量为 1878.47。

2.1.2 XRD 分析

图 3 为 PCN-222(Fe)、DCF@PCN-222(Fe) 和循环实验后的 DCF@PCN-222(Fe) 的 XRD 谱图。

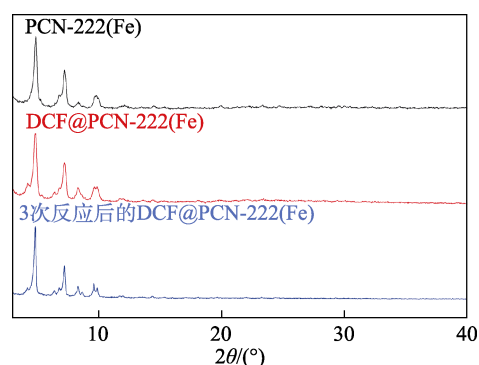


图 3 PCN-222(Fe)、DCF@PCN-222(Fe) 和循环实验后的 DCF@PCN-222(Fe) 的 XRD 谱图
Fig. 3 XRD patterns of PCN-222(Fe), DCF@PCN-222(Fe) before and after recycling experiment

从图 3 可以看出, 后修饰 DCF@PCN-222(Fe) 的 XRD 信号与后修饰前的空框架 PCN-222(Fe) 基本保持一致, 说明后修饰不破坏 PCN-222(Fe) 的骨架结构^[27]。

2.1.3 SEM 和 EDX 分析

图 4 为 DCF@PCN-222(Fe) 的 SEM 图和环形暗场 EDX 元素映射图。

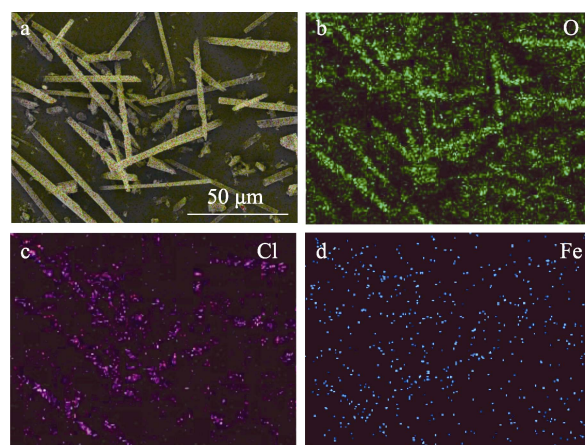


图 4 DCF@PCN-222(Fe) 的 SEM 图 (a) 及 O (b)、Cl (c)、Fe (d) 的环形暗场 EDX 元素映射图

Fig. 4 SEM image of DCF@PCN-222(Fe) (a); Annular-dark-field EDX element mapping of DCF@PCN-222(Fe) for O (b), Cl (c), Fe (d)

从图 4 可以看出, DCF@PCN-222(Fe) 是棒状晶体; Fe、Cl 和 O 原子均匀地分布在晶体上, 表明铁卟啉和配体 2,7-二氯荧光素都存在于晶体中, 进一步证实了染料分子成功负载到 MOFs 结构中。

2.1.4 UV-Vis 吸收和荧光光谱分析

图 5 为 2,7-二氯荧光素和 DCF@PCN-222(Fe) 的 UV-Vis 吸收和荧光光谱。

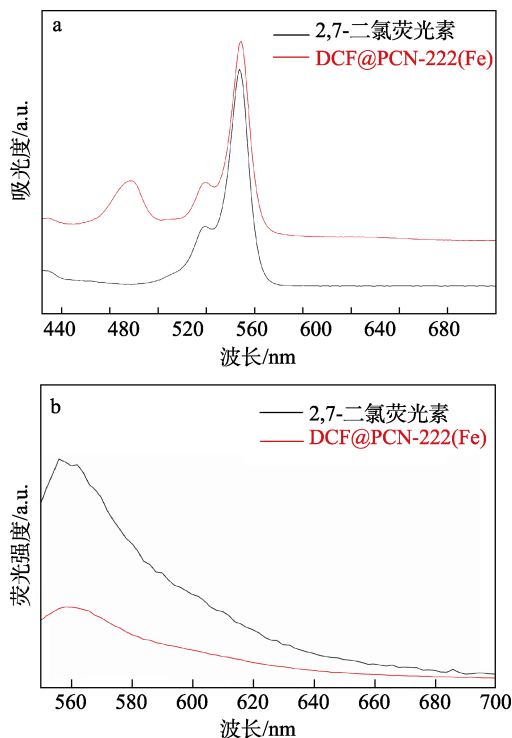


图 5 2,7-二氯荧光素和 DCF@PCN-222(Fe) 的 UV-Vis 吸收光谱 (a) 和荧光光谱 (b)

Fig. 5 UV-Vis adsorption spectra (a) and fluorescence spectra (b) of 2,7-dichlorofluorescein and DCF@PCN-222(Fe)

从图 5a 可以看出, 2,7-二氯荧光素和 DCF@PCN-222(Fe) 的最大吸收长均为 532 nm。在此波长的光激发下, 2,7-二氯荧光素和 DCF@PCN-222(Fe) 的最大发射波长都在 556 nm (图 5b), 表明后修饰到 MOFs 孔道中的染料配体保持了自身的光化学特性。

从图 5b 可以看出, 相同染料含量下的 DCF@PCN-222(Fe) 的荧光强度明显弱于 2,7-二氯荧光素, 表明受光激发后发生了荧光素基团到铁卟啉中心的电子转移^[28]。

图 6 为 2,7-二氯荧光素的归一化紫外-可见吸收光谱和荧光光谱。

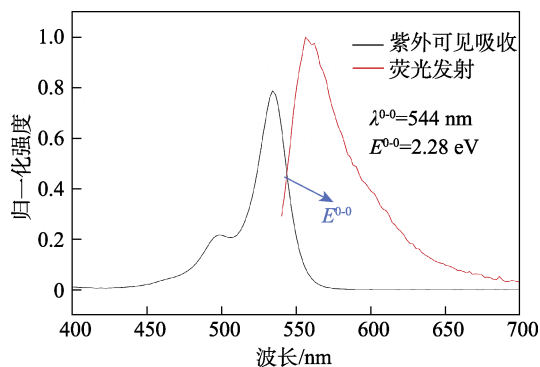


图 6 2,7-二氯荧光素归一化 UV-Vis 谱图和荧光谱图
Fig. 6 Normalized UV-Vis absorption and fluorescence spectra of 2,7-dichlorofluorescein

从图 6 可以看出, 对 2,7-二氯荧光素的紫外和荧光光谱进行归一化处理, 二者的交点 (λ^{0-0}) 在 544 nm, 得出配体最高占据分子轨道 (HOMO) 与最低未占分子轨道 (LUMO) 之间的能级差 (E^{0-0}) 为 2.28 eV。

2.1.5 XPS 分析

图 7 为 DCF@PCN-222(Fe) 经 532 nm 的 LED 照射前后 Fe 2p 的 XPS 谱图。

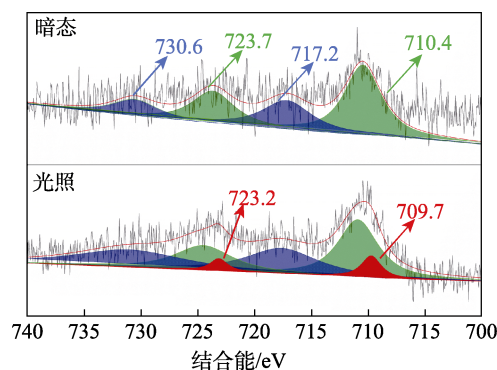


图 7 DCF@PCN-222(Fe) 经 532 nm 的 LED 照射前后 Fe 2p 的 XPS 谱图

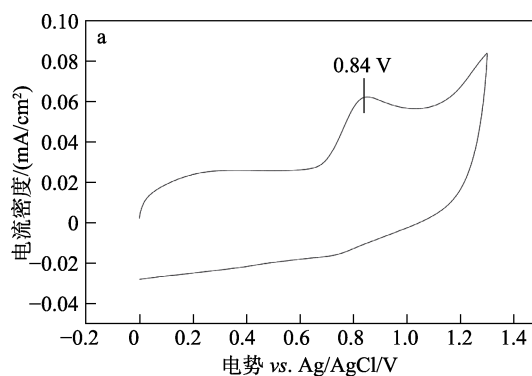
Fig. 7 XPS spectra of Fe 2p in DCF@PCN-222(Fe) before and after irradiation with 532 nm LED

从图 7 可以看出, 暗态下, Fe 2p 出现在结合能 710.4 和 723.7 eV 处, 分别对应于 Fe(III) 2p_{3/2} 和 2p_{1/2}^[29]; 光照下, Fe 2p 产生了 709.7 和 723.2 eV 两组新峰, 对应于 Fe(II) 2p_{3/2} 和 2p_{1/2}^[30], 表明光照下, 2,7-二氯荧光素经过 LMCT 将电子传递给铁卟啉, 生成 Fe(II)。

2.2 电化学性能分析

图 8 为 2,7-二氯荧光素和 DCF@PCN-222(Fe) 的循环伏安 (CV) 曲线。

从图 8a 可以看出, 2,7-二氯荧光素的氧化电位为 0.84 V。氧化态的 2,7-二氯荧光素的电位足以氧化抗坏血酸 (-0.14 V vs. Ag/AgCl)^[31]。Fe(II)/Fe(III) 为 0.47 V vs. Ag/AgCl (图 8b)^[32]。结合 2,7-二氯荧光素的 HOMO 与 LUMO 之间的能级差为 2.28 eV, 计算出配体的激发态还原电势为 -1.44 V vs. Ag/AgCl, 理论上可还原 Fe(III) 生成 Fe(II)。



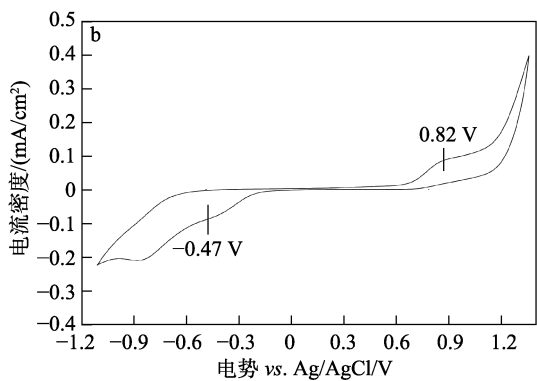


图 8 2,7-二氯荧光素 (a) 和 DCF@PCN-222(Fe) (b) 的循环伏安曲线
Fig. 8 Cyclic voltammetry curves of 2,7-dichlorofluorescein (a) and DCF@PCN-222(Fe) (b)

2.3 光催化硝基还原分析

2.3.1 条件筛选与优化

考察了不同反应条件下, DCF@PCN-222(Fe)光催化硝基苯制备苯胺的产率, 结果如表 1 所示。

表 1 DCF@PCN-222(Fe)光催化硝基苯制备苯胺的结果
Table 1 DCF@PCN-222(Fe) photocatalytic preparation of aniline from nitrobenzene

序号	DCF@PCN-222(Fe) 物质的量/ μmol	溶剂	反应时间/h	产率/%
1	2.5	甲醇	2	82
2	2.5	乙腈	2	63
3	2.5	二氯甲烷	2	痕量
4	2.5	二氧六环	2	痕量
5	2.5	水	2	痕量
6	1.25	甲醇	2	54
7	2.5	甲醇	1	47
8	2.5	甲醇	12	84

从表 1 可以看出, 室温下, 以 532 nm LED 为光源、2.5 μmol DCF@PCN-222(Fe)为光催化剂、1 mL 甲醇为溶剂, 催化 0.1 mmol 硝基苯还原, 反应 2 h 后的目标产物苯胺 (II a) 产率为 82% (序号 1); 改变反应溶剂甲醇为非质子溶剂乙腈时, 同样条件下的目标产物苯胺 (II a) 产率降至 63% (序号 2); 而使用同样为非质子溶剂的二氯甲烷或二氧六环时, 几乎得不到目标产物苯胺 (II a) (序号 3 和 4), 这可能是由抗坏血酸在这些溶剂中的溶解度较低所致; 而使用水为溶剂时, 也几乎得不到目标产物苯胺 (II a) (序号 5), 这是因为, 尽管抗坏血酸在水中的溶解度高, 但硝基苯在水中的溶解度低。

从表 1 还可以看出, 只调整催化剂 DCF@PCN-222(Fe)用量至 1.25 μmol , 目标产物苯胺 (II a) 产率降为 54% (序号 6); 而只缩短反应时间至 1 h, 目标产物苯胺 (II a) 产率降为 47% (序号 7); 只延长反应时间至 12 h, 目标产物苯胺 (II a) 产率稍稍提升至 84% (序号 8)。

表 2 为基于表 1 序号 1 的反应条件, 调整催化剂或光照条件的对照反应结果。

表 2 DCF@PCN-222(Fe)光催化硝基苯制备苯胺的对照实验结果

Table 2 Control experimental results of photocatalytic nitrobenzene reduction to aniline by DCF@PCN-222(Fe)

序号	条件	产率/%
1	无光照	0
2	无催化剂	0
3	在空气氛围中反应	19
4	2.5 μmol PCN-222(Fe)	痕量
5	2.5 μmol Fe-TCPPCl	痕量
6	3.2 μmol DCF	痕量
7	2.5 μmol Fe-TCPPCl+3.2 μmol DCF	16
8	反应 1 h	62
9	反应 1 h 后滤除 DCF@PCN-222(Fe)	62

从表 2 可以看出, 在无光催化剂或无光照条件下, 无法检测到目标产物苯胺 (II a) 的生成 (序号 1 和 2); 而单独使用光敏性 2,7-二氯荧光素为光催化剂时, 反应体系生成难以分离的复杂还原中间体混合物, 难以分离得到目标产物苯胺 (II a) (序号 6), 表明活性中心是铁卟啉还原位点而非外壳层的染料光电子源; 当缺乏光敏剂时, 类血红素骨架 PCN-222(Fe)或游离配体 Fe-TCPPCl 均得到痕量的目标产物苯胺 (II a) (序号 4 和 5); 使用 2,7-二氯荧光素与 Fe-TCPPCl 混合物为催化剂时, 目标产物苯胺 (II a) 产率仅为 16% (序号 7), 表明 DCF@PCN-222(Fe)骨架结构中 2,7-二氯荧光素和铁卟啉的各向异性排布对光催化效率具有关键作用。

从表 1 序号 8 可以看出, 反应 1 h 后, 产率仅为 62%, 将 DCF@PCN-222(Fe)过滤, 滤液继续反应 1 h 后产率没有变化 (序号 9), 证实 DCF@PCN-222(Fe)光催化的非均相特性。

2.3.2 催化剂的循环稳定性

图 9 为 DCF@PCN-222(Fe)经 3 次循环催化对硝基苯还原反应的实验结果。

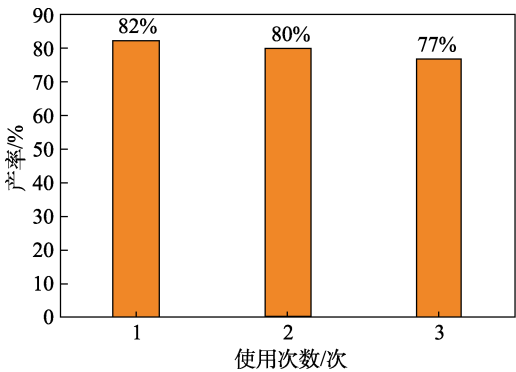


图 9 DCF@PCN-222(Fe)光催化硝基苯的循环稳定性
Fig. 9 Recycling stability of DCF@PCN-222(Fe) for photocatalytic nitrobenzene

从图 9 可以看出, DCF@PCN-222(Fe)经过 3 次催化反应后, 目标产物苯胺(II a)产率从 82%降为 77%, 同比下降 5%。从 XRD 谱图也可以看出, 经过 3 次反应后, DCF@PCN-222(Fe)晶体结构基本不变(图 3), 表明其具备可重复利用性能。

2.3.3 硝基还原底物拓展分析

在最优反应条件(表 1, 序号 1)下, DCF@PCN-222(Fe)催化含有不同对位取代基的硝基苯底物的还原, 得到产物 II b~II i。可以看出, 硝基苯对位连接甲基(I b)、甲氧基(I c)等供电子基会导致各自产物(II b、II c)产率(71%和 64%)的降低, 这是因为, 连接供电子基会降低硝基苯底物的还原电位^[33]; 带有吸电性的卤素取代基, 如对氯硝基苯(I d)、对溴硝基苯(I e)、对氟硝基苯(I f)可得到更高的产率(83%~86%); 对位连接既具有吸电子性又与苯环有共轭效应的氰基(I g)和乙酰基(I i), 会进一步提高产率(91%和 88%), 对位连接叔丁基(I h)没有明显的位阻效应。以上结果表明, DCF@PCN-222(Fe)可高效催化硝基苯底物还原, 展现出较高的官能团容忍度。

3 结论

(1) 通过溶剂辅助配体交换, 将含有羧酸配体基团的染料分子 2,7-二氯荧光素负载到铁卟啉金属有机框架 PCN-222(Fe)孔道中, 光照下受激发的 2,7-二氯荧光素将电子传递给铁卟啉中心, 模拟硝基还原酶的电子传递过程。经推测, DCF@PCN-222(Fe)的化学式为 $C_{80}H_{46.4}Cl_{4.2}FeN_4O_{22.4}Zr_3$, 相对分子质量为 1878.47。

(2) DCF@PCN-222(Fe)光催化硝基苯制备苯胺最佳反应条件为: 室温下以 532 nm LED 为光源、2.5 μ mol DCF@PCN-222(Fe)为光催化剂、1 mL 甲醇为溶剂、催化还原 0.1 mmol 硝基苯、反应时间 2 h。在此条件下, 苯胺产率为 82%。催化剂连续使用 3 次后, 苯胺产率降为 77%。

(3) 在最优反应条件下, DCF@PCN-222(Fe)催化含有不同对位取代基硝基苯底物的还原, 产率为 64%~91%。DCF@PCN-222(Fe)催化对氰基硝基苯和对乙酰基硝基苯, 目标产物对氰基苯胺和对乙酰基苯胺的产率最高, 分别为 91%和 88%, 这是因为, 氰基和乙酰基具有吸电子性又与苯环有共轭效应。

(4) 2,7-二氯荧光素和 DCF@PCN-222(Fe)最大吸收峰都为 532 nm, 最强荧光发射峰都为 556 nm, 可利用长波长 532 nm 的 LED 为光源、绿色无污染的 L-抗坏血酸为电子牺牲剂, 避免已报道的光催化硝基还原使用的有机牺牲剂三乙胺、三乙醇胺等^[34],

实现高效催化硝基苯底物的还原。

(5) 与均相体系相比, DCF@PCN-222(Fe)易于分离, 可重复利用。使用廉价的 Fe 作为催化中心, 避免使用贵金属催化剂, 有助于减少产物的重金属残留, 提高反应的经济性。

参考文献:

- [1] FORMENTI D, FERRETTI F, SCHARNAGL F K, *et al.* Reduction of nitro compounds using 3D-non-noble metal catalysts[J]. *Chemical Reviews*, 2018, 119(4): 2611-2680.
- [2] MUKHERJEE A, ROKITA S E. Single amino acid switch between a flavin-dependent dehalogenase and nitroreductase[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(49): 15342-15345.
- [3] HELM M L, STEWART M P, BULLOCK R M, *et al.* A synthetic nickel electrocatalyst with a turnover frequency above 100000 s^{-1} for H_2 production[J]. *Science*, 2011, 333(6044): 863-866.
- [4] BERGGREN G, ADAMSKA A, LAMBERTZ C, *et al.* Biomimetic assembly and activation of [FeFe]-hydrogenases[J]. *Nature*, 2013, 499(7456): 66-69.
- [5] WEI H, WANG E. Nanomaterials with enzyme-like characteristics (nanozymes): Next-generation artificial enzymes[J]. *Chemical Society Reviews*, 2013, 42(14): 6060-6093.
- [6] TAKEZAWA H, SHITOZAWA K, FUJITA M. Enhanced reactivity of twisted amides inside a molecular cage[J]. *Nature Chemistry*, 2020, 12(6): 574-578.
- [7] ZHANG S, CHANG C R, HUANG Z Q, *et al.* High catalytic activity and chemoselectivity of sub-nanometric Pd clusters on porous nanorods of CeO_2 for hydrogenation of nitroarenes[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(8): 2629-2637.
- [8] WANG Y, QIN R X, WANG Y K, *et al.* Chemoselective hydrogenation of nitroaromatics at the nanoscale iron(III)-OH-platinum interface[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 59(31): 12736-12740.
- [9] PENG Y Y, YUAN L W, LIU K K, *et al.* Photosynthesis of H_2O_2 using phenothiazine-based covalent-organic frameworks mimicking coenzyme Q[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2024, 64(12): e202423055.
- [10] LI S S, XU B L, YANG H K, *et al.* A PtPd single-atom alloy nanozyme with boosted enzyme-like activity for efficient photo-mediated tumor therapy[J]. *Small*, 2023, 20(21): 2309704.
- [11] MA D, BETTIS S E, HANSON K, *et al.* Interfacial energy conversion in Ru(II) polypyridyl-derivatized oligoproline assemblies on TiO_2 [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(14): 5250-5253.
- [12] MORI T, INOUE Y. Circular dichroism of a chiral tethered donor-acceptor system: Enhanced anisotropy factors in charge-transfer transitions by dimer formation and by confinement[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2005, 44(17): 2582-2585.
- [13] FAN Y, BLENKO A L, LABALME S, LIN W. Metal-organic layers with photosensitizer and pyridine pairs activate alkyl halides for photocatalytic Heck-type coupling with olefins[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2024, 146(12): 7936-7941.
- [14] SCHOEDEL A, LI M, LI D, *et al.* Structures of metal-organic frameworks with rod secondary building units[J]. *Chemical Reviews*, 2016, 116(19): 12466-12535.
- [15] SIMONOV A, GOODWIN A L. Designing disorder into crystalline materials[J]. *Nature Reviews Chemistry*, 2020, 4(12): 657-673.
- [16] XU W T, TU B B, LIU Q, *et al.* Anisotropic reticular chemistry[J]. *Nature Reviews Materials*, 2020, 5(10): 764-779.
- [17] SHI Y S, ZHANG T X, JIANG X M, *et al.* Synergistic photoredox and copper catalysis by diode-like coordination polymer with twisted and polar copper-dye conjugation[J]. *Nature Communications*, 2020, 11(1): 5384.
- [18] van WYK A, SMITH T, PARK J, *et al.* Charge-transfer within Zr-based metal-organic framework: The role of polar node[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140(8): 2756-2760.
- [19] BARLEY M H, MEYER T J. Electrocatalytic reduction of nitrite to ammonia based on a water-soluble iron porphyrin[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2002, 124(19): 5876-5885.

- [20] AMANULLAH S, GOTICO P, SIRCOGLOU M, *et al.* Second coordination sphere effect shifts CO₂ to CO reduction by iron porphyrin from Fe⁰ to Fe^I[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2023, 63(4): e202314439.
- [21] CHEN J J, ZHU Y F, KASKEL S. Porphyrin-based metal-organic frameworks for biomedical applications[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 60(10): 5010-5035.
- [22] DAS R, KUMAR V P, NAGARAJA C M. Design of porphyrin-based frameworks for artificial photosynthesis and environmental remediation: Recent progress and future prospects[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2024, 514: 215944.
- [23] JIANG H L, FENG D W, WANG K C, *et al.* An exceptionally stable, porphyrinic Zr metal-organic framework exhibiting pH-dependent fluorescence[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(37): 13934-13938.
- [24] FENG D W, GU Z Y, LI J R, *et al.* Zirconium-metalloporphyrin PCN-222: Mesoporous metal-organic frameworks with ultrahigh stability as biomimetic catalysts[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2012, 51(41): 10307-10310.
- [25] CHEN Q S, SUN J L, LI P, *et al.* A redox-active bistable molecular switch mounted inside a metal-organic framework[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(43): 14242-14245.
- [26] QUINT V, MORLET-SAVARY F, LOHIER J F, *et al.* Metal-free, visible light-photocatalyzed synthesis of benzo [b] phosphole oxides: Synthetic and mechanistic investigations[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(23): 7436-7441.
- [27] LAN G X, FAN Y J, SHI W J, *et al.* Biomimetic active sites on monolayered metal-organic frameworks for artificial photosynthesis [J]. *Nature Catalysis*, 2022, 5(11): 1006-1018.
- [28] FRUTON J S. Oxidation-reduction potentials of ascorbic acid[J]. *Journal of Biological Chemistry*, 1934, 105(1): 79-85.
- [29] RYAN M D, DESILVA C. The voltammetric study of the reduction of tetraalkylammonium perchlorate by Fe(TPP)²⁺[J]. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 2012, 11(7): 519-523.
- [30] HENDRICKSON D N, KINNAIRD M G, SUSLICK K S. Photochemistry of(5,10,15,20-tetraphenylporphyrinato) iron(III) halide complexes, Fe(TPP)(X)[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2002, 124(4): 1243-1244.
- [31] JIANG X, ZHANG Z M, MEI J F, *et al.* Carbon quantum dots based charge bridge between photoanode and electrocatalysts for efficiency water oxidation[J]. *Electrochimica Acta*, 2018, 273: 208-215.
- [32] HEPPE N, GALLENKAMP C, PAUL S, *et al.* Substituent effects in iron porphyrin catalysts for the hydrogen evolution reaction[J]. *Chemistry-A European Journal*, 2023, 29(10): e202202465.
- [33] SILVESTER D S, WAIN A J, ALDOUS L, *et al.* Electrochemical reduction of nitrobenzene and 4-nitrophenol in the room temperature ionic liquid [C₄mim][N(Tf)₂][J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2006, 596(2): 131-140.
- [34] WANG S, LI S H, FENG H Y, *et al.* Visible-light-driven porphyrin-based bimetallic metal-organic frameworks for selective photoreduction of nitro compounds under mild conditions[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2023, 15(3): 4845-4856.

(上接第 1086 页)

参考文献:

- [1] CHEN X Y (陈兴叶), ZHANG X Y (张小燕), PENG T (彭涛), *et al.* Exploring the key process of low-calorie turbid juice beverage products rich in fern[J]. *Modern Food (现代食品)*, 2019(22): 63-66, 75.
- [2] CHEN J R, YANG Z Q, HU T J, *et al.* Immunomodulatory activity *in vitro* and *in vivo* of polysaccharide from *Potentilla anserina*[J]. *Fitoterapia*, 2010, 81(8): 1117-1124.
- [3] GUO T, WEI Q J, WANG Y, *et al.* Artificial neural network modeling of ultrasound-assisted polysaccharides extraction from potentilla anserina and anti-platelet aggregation activity[J]. *Applied Mechanics and Materials*, 2014, 618: 367-375.
- [4] WEI Q, ZHANG Y H. Ultrasound-assisted polysaccharide extraction from *Cercis chinensis* and properites, antioxidant activity of polysaccharide[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2023, 96: 106422.
- [5] ZHANG Z S (张泽生), ZHANG J (张婕), ZHANG J P (张建平), *et al.* Study on extract technology of *Potentilla anserina* polysaccharide[J]. *Food Research and Development (食品研究与开发)*, 2009, 30(1): 46-49.
- [6] GUO J (郭杰), TAO L (陶蕾), WANG J H (王吉鸿), *et al.* Optimization of ultrasonic-assisted aqueous two-phase extraction of polysaccharides from *Potentilla anserina* L. using response surface methodology[J]. *Food and Fermentation Industries (食品与发酵工业)*, 2021, 47(14): 151-159.
- [7] GAO D D (高丹丹), YANG L L (杨璐璐), QI G Z (祁高展). Optimization of extraction conditions of polysaccharide from *Potentilla anserina* by response surface methodology[J]. *Natural Product Research and Development (天然产物研究与开发)*, 2015, 27(6): 1099-1104.
- [8] CHEN L H (陈炼红), ZHANG M Y (张梦苑), WU H (伍红), *et al.* Extraction and antioxidant activities of polysaccharides from *Potentilla anserina* with combined-enzyme method[J]. *Journal of Southwest Minzu University (Natural Science Edition) (西南民族大学学报: 自然科学版)*, 2015, 41(4): 407-411.
- [9] WEI W (魏伟), LI Y W (李彦伟), LIU F X (刘凤霞), *et al.* Optimization of ultra-high pressure extraction process of *Polygonatum* polysaccharide by response surface methodology[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2019, 36(5): 875-881.
- [10] HAO B H (郝博慧). The extraction and purification of polysaccharides from *Potentilla anserina* L. and the monosaccharide constitute of polysaccharides [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology (哈尔滨工业大学), 2010.
- [11] YUE F F, ZHANG J R, XU J X, *et al.* Effects of monosaccharide composition on quantitative analysis of total sugar content by phenol-sulfuric acid method[J]. *Frontiers in Nutrition*, 2022, 9: 963318.
- [12] ZHANG N (张娜), XIE J (谢静), GUO Y F (郭艳峰), *et al.* Study on antioxidant and hypoglycemic activities of polysaccharides from *Pleurotus eryngii* *in vitro*[J]. *Edible Fungi (食用菌)*, 2024, 46(6): 77-81.
- [13] WANG Z J (王志娟), ZHANG W (张炜), TIAN G (田格), *et al.* Ultrahigh pressure extraction technology of saponins from quinoa husk[J]. *Journal of the Chinese Cereals and Oils (中国粮油学报)*, 2020, 35(6): 45-50.
- [14] HUANG S (黄姗), SHI W L (时文六), BAI T (白天). Optimization of ultra-high pressure extraction and antioxidant activity of polysaccharides from *Rehmannia glutinosa* libosch leaves[J]. *Food and Fermentation Science & Technology (食品与发酵科技)*, 2023, 59(5): 28-32.
- [15] ZHAO R N (赵瑞娜), WEN J T (文晶桃), FAN G Z (范国忠), *et al.* Optimization of ultra-high pressure assisted extraction of pectin from grapefruit peel by response surface method and analysis of physicochemical properties[J]. *Food and Fermentation Industries (食品与发酵工业)*, 2024, 50(20): 64-71.
- [16] HONG T, YIN J Y, NIE S P, *et al.* Applications of infrared spectroscopy in polysaccharide structural analysis: Progress, challenge and perspective[J]. *Food Chemistry: X*, 2021, 12: 100168.
- [17] JESUS V, ANTONIO J V, R U V, *et al.* Isolation and characterization of polysaccharides from the ascidian *Styela clava*[J]. *Polymers*, 2021, 14(1): 16.
- [18] MIHERENISHA A (米合热尼沙·阿木热江), AHEMAITIJIAN T (阿合买提江·吐尔逊), YANG F (杨飞), *et al.* Effects of alcohol precipitation with different ethanol concentration on polysaccharide content of *Pyrus sinkiangensis* Yü and its infrared characterization[J]. *Journal of Xinjiang Medical University (新疆医科大学学报)*, 2022, 45(8): 886-889, 895.
- [19] CHATAKE V S, SHINDE Y H, MARIWALA K V, *et al.* Pyrolysis of castor seed shells: Kinetic and thermodynamic study using thermogravimetric analysis (TGA)[J]. *Bioresource Technology Reports*, 2024, 26: 101837.