

联苯二甲酸构筑的镍配合物的合成、晶体结构 及对罗丹明 B 的光催化性能

李姗姗 张美娜 李 铮 李 夏*

(首都师范大学化学系, 北京 100048)

摘要: 通过水热方法获得了 2 个镍配合物: $[\text{Ni}(3,3'\text{-dpdc})(\text{dpp})]_n$ (**1**), $[\text{Ni}(2,2'\text{-dpdc})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (**2**) (3,3'-H₂dpdc=3,3'-联苯二甲酸, 2,2'-H₂dpdc=2,2'-联苯二甲酸, phen=菲咯啉, dpp=1,3-二(4-吡啶基)丙烷), 通过 X 射线单晶衍射的方法测定了其晶体结构。配合物 **1** 为二维网格型结构, 中心金属离子为扭曲的 $[\text{NiO}_4\text{N}_2]$ 八面体构型, 3,3'-dpdc 配体的 2 个羧基采取双齿螯合的配位模式与 Ni(II) 离子配位形成 Ni-(3,3'-dpdc) 一维链结构, dpp 配体采取单氮原子桥连的配位模式连接 2 个 Ni(II) 离子形成 Ni-dpp 一维链, 两种链相互贯穿形成二维网格型结构, 二维网格结构之间通过氢键 C15D-H15...O2、C21-H21A...O1 形成三维超分子结构。配合物 **2** 为一维之字链结构, 中心金属离子为扭曲的 $[\text{NiO}_4\text{N}_2]$ 八面体构型, 2,2'-dpdc 的 2 个羧基均采取单齿桥连配位模式连接 2 个 Ni(II) 离子形成一维之字型链结构, 一维链之间通过 O-H...O 和 C-H... π 弱作用力连接形成三维超分子结构。探究了 2 种配合物对有机染料罗丹明 B 的光催化降解性能, 结果表明配合物可以高效地降解罗丹明 B。

关键词: 过渡金属配合物; 3,3'-联苯二甲酸; 2,2'-联苯二甲酸; 罗丹明 B; 晶体结构; 光催化

中图分类号: O614.81*3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4861(2019)07-1148-07

DOI: 10.11862/CJIC.2019.149

Nickel Complex Constructed by Biphenyldicarboxylic Acid: Synthesis, Crystal Structure and Photocatalytic Activity of Rhodamine B

LI Shan-Shan ZHANG Mei-Na LI Zheng LI Xia*

(Department of Chemistry, Capital Normal University, Beijing 100048, China)

Abstract: Two complexes $[\text{Ni}(3,3'\text{-dpdc})(\text{dpp})]_n$ (**1**) and $[\text{Ni}(2,2'\text{-dpdc})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (**2**) were obtained under different reaction conditions (2,2'-H₂dpdc=2,2'-biphenyldicarboxylic acid, 3,3'-H₂dpdc=3,3'-biphenyldicarboxylic acid, phen=1,10-phenanthroline, dpp=1,3-bis(4-pyridyl)propane), and their structures were characterized by X-ray single crystal diffraction. Complex **1** belongs to monoclinic system, space group $P2_1/c$. It has two-dimensional grid structure and the coordination environment of Ni(II) ion is $[\text{NiO}_2\text{N}_4]$. The two carboxyl groups of the 3,3'-dpdc ligand coordinate to the Ni(II) ion by a bidentate chelate coordination mode to form a Ni-(3,3'-dpdc) one-dimensional chain structure, and the dpp ligand adopts a single nitrogen atom bridged coordination mode to connect two Ni(II) ions to form a Ni-dpp one-dimensional chain. The two chains penetrate each other to form a two-dimensional grid structure. The two-dimensional grid structure is stacked into a three-dimensional structure by C15D-H15...O2, C21-H21A...O1 hydrogen bonding. Complex **2** belongs to orthorhombic crystal system, space group $P2_12_12_1$. The complex shows a one-dimensional zigzag structure. The coordination environment of Ni(II) ion is $[\text{NiO}_4\text{N}_2]$. The two carboxyl groups of 2,2'-dpdc adopt a single-tooth bridged coordination mode. The adjacent Ni(II) ions are linked by 2,2'-dpdc ligand to form the Ni-2,2'-dpdc zigzag chain structure, and the chains are connected to form a three-dimensional supramolecular structure by O-H...O and C-H... π . The photocatalytic

收稿日期: 2018-12-05。收修改稿日期: 2019-05-05。

国家自然科学基金(No.214711104)和首都师范大学实验室开放基金(No.LIP16009G88)资助项目。

*通信联系人。E-mail: xiali@cnu.edu.cn

degradation of the organic dye rhodamine B by two complexes was investigated. The results show that complexes can degrade rhodamine B efficiently. CCDC: 1553824, **1**; 1553821, **2**.

Keywords: transition metal complex; 2,2'-biphenyldicarboxylic acid; 3,3'-biphenyldicarboxylic acid; rhodamine B; crystal structure; photocatalysis

0 引言

金属有机骨架(metal-organic frameworks, MOFs)是由金属离子或金属簇单元与有机配体通过配位键相连形成的一类具有周期性多维网络结构的多孔晶态材料,属于配位聚合物的一类^[1-5]。有趣的结构和性质,使金属有机骨架在催化^[6-7]、气体储存与分离^[8-9]、磁性^[10-11]、生物医药及传感^[12-13]等方面具有巨大的应用前景。近年来,许多以过渡金属^[14-16]为金属中心的金属有机骨架已被广泛研究,特别是金属 Ni^[17]为中心金属的金属有机配合物已被证实可以作为光催化剂催化降解人工合成染料,如罗丹明 B (RhB)、亚甲基蓝、甲基橙^[18-20],并且它们的低溶解性和良好的热稳定性有利于催化剂的循环利用。合成染料未经有效处理进入水体是水污染的一个重要原因,因此有效地检测和处理水质中的人工合成染料是净化水质中的一个重点方面。罗丹明 B 是废水和工业废水中一种常见的有机合成染料,广泛应用于橡胶、纺织、化妆品、纸张等工业材料中,它的毒性能直接抑制甚至破坏微生物的催化性能,已被证实对人体有致癌作用,因此在食品生产上已被禁用,但是还有部分企业将罗丹明 B 用作食品添加剂对食品进行染色,因此检测和降解罗丹明 B 对净化水质和人类身体健康有重大作用^[21]。故本课题对 Ni(II)配合物的合成、结构及对罗丹明 B 的催化降解性能进行探究。金属有机配合物的结构和性质可以通过选择不同类型和尺寸的有机配体来决定,可以自主设计配合物的结构也是金属有机配合物的一大优势^[22-23]。在有机配体中,多配位(线性或弯曲的双相,三角形,四角形等)羧酸配体是合成金属有机配合物(MOFs)的常见选择,与金属离子可能形成多种配位模式以及有较强的结合能力,受到广泛欢迎。联苯二甲酸含有 2 个羧酸基团,可以与中心金属离子采用多种配位模式进行配位,2 个苯环在配位过程中可能会发生偏转,形成一定角度的二面角,同时由于羧酸基团对 pH 极其敏感,在不同 pH 值条件下,去质子化程度不同^[24-27],因此可以通过调节

pH 值来改变联苯二甲酸与中心金属离子的配位模式,从而得到不同结构的配合物;其次,金属配合物的分子内部以及分子之间有时有弱作用力产生,比如含有羧酸基团的配体上的氧原子极易容易结合氢原子形成氢键,从而使配合物的结构更加稳定^[28-29]。我们通常引入具有良好共轭体系的含氮配体来丰富配合物的结构,菲咯啉(phen)是一种刚性含氮配体,可以很好地和金属离子螯合配位,使配合物的结构更加稳定^[30-31]。而 1,3-二(4-吡啶基)丙烷(dpp)是一种柔性含氮配体,这类配体无支链、空间位阻小,配位齿间距、连接基团的形状及配位齿间的夹角都可以进行调整以适应配位环境的改变,本身可以有不同的构象,在形成配合物时 σ 键可以自由旋转,因此配体在进行配位时具有一定程度的变形能力^[32]。因此,我们选择了 Ni 为中心金属,2,2'-联苯二甲酸(2,2'-H₂dpdc)、3,3'-联苯二甲酸(3,3'-H₂dpdc)作为羧酸配体,菲咯啉(phen)、1,3-二(4-吡啶基)丙烷(dpp)作为含氮配体,通过水热法合成了 2 种过渡金属配合物:[Ni(3,3'-dpdc)(dpp)]_n (**1**), [Ni(2,2'-dpdc)(phen)(H₂O)₂]_n (**2**)。本文报道这 2 种配合物的合成、晶体结构和对罗丹明 B 的光催化性质研究。

1 实验部分

1.1 实验材料与仪器

NiSO₄·6H₂O, 2,2'-联苯二甲酸, 3,3'-联苯二甲酸, 菲咯啉, 1,3-二(4-吡啶基)丙烷均为分析纯试剂,直接购买于国药集团化学试剂有限公司和华威锐科,使用时未经进一步纯化。采用德国 Elementar 公司 Vario EL III 型元素分析仪测定配合物元素含量(C、H、N)。德国 EQUINOX55 型红外光谱仪(采用 KBr 压片)测定配合物红外光谱,采用日本岛津 2550 紫外-可见分光光度计测量罗丹明 B 的吸光度变化。采用北京中教金源科技有限公司购买的 300 W Xe 灯光源照射混合溶液。

1.2 配合物的合成

配合物[Ni(3,3'-dpdc)(dpp)]_n (**1**):分别称取 NiSO₄·6H₂O(0.1 mmol), 3,3'-dpdc(0.1 mmol), dpp(0.1 mmol),

与 10 mL 蒸馏水和 0.15 mL 的 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氢氧化钾溶液混合后放入聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中,在 $160 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 下持续加热 3 d 后冷却到室温,过滤得到绿色块状晶体,化学式为 $\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{NiO}_4$ ($M_r=497.16$)。元素分析理论值(%):C 65.17;N 5.63;H 4.43;实测值(%):C 65.14;N 5.60;H 4.47。红外光谱(KBr, cm^{-1}):3 647(w),2 917(w),2 310(w),1 636(s),1 616(m),1 597(m),1 572(m),1 502(w),1 428(w),1 403(s),1 385(s),1 259(m),1 222(m),1 164(w),1 050(w),1 021(w),829(m),810(m),754(m),684(m),621(w),510(w),449(w)。

配合物 $[\text{Ni}(2,2'\text{-dpdc})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (**2**):分别称取 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.2 mmol), $2,2'\text{-H}_2\text{dpdc}$ (0.1 mmol), phen (0.1 mmol),与 10 mL 蒸馏水和 0.2 mL 的 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氢氧化钾溶液混合后放入 25 mL 聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中,在 $90 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 下持续加热 3 d 后冷却到室温,过滤得到绿色块状晶体。化学式为 $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{NiO}_6$ ($M_r=515.13$), 元素分析理论值(%):C

60.57;N 5.44;H 3.88;实测值(%):C 60.60;N 5.42;H 3.84。红外光谱(KBr, cm^{-1}):3 556(s),2 973(m),1 600(s),1 554(s),1 516(m),1 380(s),1 143(w),1 049(w),916(w),852(m),727(s),552(w),428(w)。

1.3 配合物晶体结构的测定

挑选大小适合、透明、无裂缝的配合物 **1**(0.38 mm×0.21 mm×0.12 mm)和 **2**(0.39 mm×0.32 mm×0.20 mm)的单晶,置于 Bruker Smart Apex CCD X 射线单晶衍射仪上,用经石墨单色器单色化的 Mo $K\alpha$ ($\lambda=0.071\ 073 \text{ nm}$)辐射作为衍射光源来收集衍射点。晶体结构采用 SHELXS 97^[33]程序中的直接法解出。除配位水分子上的氢原子在差值傅立叶图上找到外,其余所有氢原子均由理论加氢法确定氢原子的坐标,并用 SHELXL 97^[34]程序对非氢原子坐标及其各向异性温度因子进行全矩阵最小二乘法修正。配合物的晶体学数据列于表 1 中,主要键长和键角列于表 2 中。

CCDC:1553824, **1**;1553821, **2**。

表 1 配合物 **1**~**2** 的晶体数据

Table 1 Crystallographic data of complexes **1** and **2**

	1	2
Empirical formula	$\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{NiO}_4$	$\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{NiO}_6$
Formula weight	497.18	515.15
Temperature / K	293(2)	293(2)
Crystal system	Monoclinic	Orthorhombic
Space group	$P2_1/c$	$P2_12_12_1$
a / nm	1.193 8(10)	1.063 7(5)
b / nm	1.172 8(9)	1.131 9(5)
c / nm	1.781 7(15)	1.859 3(8)
$\beta / (^{\circ})$	90.653(3)	
Volume / nm^3	2.494 2(4)	2.238 6(2)
Z	4	4
$D_c / (\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3})$	1.324	1.528
Absorption coefficient / mm^{-1}	0.812	0.914
$F(000)$	1 032	1 064
θ range for data collection / $(^{\circ})$	3.33 ~ 25.00	3.42~ 25.01
Limiting indices	$-14 \leq h \leq 13, -13 \leq k \leq 13, -21 \leq l \leq 21$	$-12 \leq h \leq 12, -13 \leq k \leq 13, -22 \leq l \leq 22$
Reflection collected, unique	31 524, 4 362	29 708, 3 948
R_{int}	0.092 1	0.087 1
Completeness / %	99.4	99.7
Data, restraint, parameter	4 362, 24, 307	3 948, 8, 323
Goodness-of-fit on F^2	1.080	1.022
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1=0.097\ 2, wR_2=0.268\ 6$	$R_1=0.037\ 6, wR_2=0.087\ 3$
R indices (all data)	$R_1=0.118\ 1, wR_2=0.287\ 5$	$R_1=0.045\ 2, wR_2=0.091\ 1$
Largest diffraction peak and hole / $(\text{e} \cdot \text{nm}^{-3})$	940 and -571	330 and -368

表 2 配合物 1 和 2 的主要键长(nm)和键角(°)
Table 2 Selected bond lengths (nm) and angles (°) for complexes 1 and 2

1					
Ni(1)-N(1)	0.204 1(6)	Ni(1)-N(2)A	0.205 7(7)	Ni(1)-O(2)	0.207 8(5)
Ni(1)-O(4)B	0.208 0(6)	Ni(1)-O(3)B	0.212 3(6)	Ni(1)-O(1)	0.217 9(6)
N(1)-Ni(1)-N(2)A	96.4(3)	N(1)-Ni(1)-O(2)	97.5(3)	N(2)A-Ni(1)-O(2)	96.6(3)
N(1)-Ni(1)-O(4)B	96.5(2)	N(2)A-Ni(1)-O(4)B	102.0(3)	O(2)-Ni(1)-O(4)B	155.2(2)
N(1)-Ni(1)-O(3)B	158.7(2)	N(2)A-Ni(1)-O(3)B	90.8(3)	O(2)-Ni(1)-O(3)B	101.6(2)
O(4)B-Ni(1)-O(3)B	62.3(2)	N(1)-Ni(1)-O(1)	89.1(3)	N(2)A-Ni(1)-O(1)	157.9(3)
O(2)-Ni(1)-O(1)	61.4(2)	O(4)B-Ni(1)-O(1)	98.6(2)	O(3)B-Ni(1)-O(1)	91.7(2)
2					
Ni(1)-O(2)	0.205 4(2)	Ni(1)-O(3)A	0.205 8(2)	Ni(1)-N(2)	0.207 7(2)
Ni(1)-O(5)	0.208 1(2)	Ni(1)-N(1)	0.209 7(3)	Ni(1)-O(6)	0.211 7(2)
O(2)-Ni(1)-O(3)A	94.08(09)	O(2)-Ni(1)-N(2)	169.18(10)	O(3)A-Ni(1)-N(2)	93.02(10)
O(2)-Ni(1)-O(5)	92.96(09)	O(3)A-Ni(1)-O(5)	92.31(09)	N(2)-Ni(1)-O(5)	94.89(10)
O(2)-Ni(1)-N(1)	92.64(10)	O(3)A-Ni(1)-N(1)	171.27(10)	N(2)-Ni(1)-N(1)	79.55(11)
O(5)-Ni(1)-N(1)	92.88(10)	O(2)-Ni(1)-O(6)	83.20(08)	O(3)A-Ni(1)-O(6)	90.13(08)
N(2)-Ni(1)-O(6)	88.64(10)	O(5)-Ni(1)-O(6)	175.59(09)	N(1)-Ni(1)-O(6)	85.15(09)

Symmetry codes: A: $x, y+1, z$; B: $x-1, y, z$ for **1**; A: $x-1/2, -y-3/2, -z-1$ for **2**.

1.4 光催化降解染料实验

以 300 W 的 Xe 灯作为光源,通过光照射 10 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的罗丹明 B 的降解来评估配合物样品的光催化性能。实验过程如下:首先,将配合物 **1**、**2** 研磨成粉末状,分别置于 200 mL 烧杯中,向烧杯加入 100 mL 罗丹明 B 溶液(10 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$),混合均匀,在避光条件下用磁力搅拌器搅拌 2 h,使体系达到吸附-解吸平衡。然后加入 5 mL 双氧水,将混合溶液置于 Xe 灯下照射,同时进行搅拌,使合成染料罗丹明 B 充分降解。降解过程中,每隔 10 min 用装有过滤头的注射器吸取 3 mL 混合溶液,以滤掉配合物的溶液测量吸光度,记录罗丹明 B 的吸光度变化。罗丹明 B 的降解率(D)计算式为: $D=(A_0-A_t)/A_0 \times 100\%$,其中 A_0 为开始光降解反应时罗丹明 B 的吸光度, A_t 为反应时间 t 时罗丹明 B 的吸光度。

2 结果与讨论

2.1 配合物的结构

配合物 $[\text{Ni}(3,3'\text{-dpdc})(\text{dpp})]_n$ (**1**) 为二维网状结构,单斜晶系, $P2_1/c$ 空间群。在配合物 **1** 中,一个不对称单元包含 1 个 Ni(II) 离子,1 个 3,3'-dpdc 配体,1 个 dpp 配体。如图 1(a) 所示,每个 Ni(II) 离子的配位

数都是 6,与来自 2 个 3,3'-dpdc 配体的 4 个氧原子 (O1、O2、O3B、O4B)、2 个 dpp 配体的 2 个氮原子 (N1、N2A) 进行配位,形成扭曲的 $[\text{NiO}_4\text{N}_2]$ 八面体几何构型。Ni-O 的键长范围为 0.207 8(5)~0.217 9(6) nm, Ni-N 的键长范围为 0.204 1(6)~0.205 7(7) nm, O-Ni-O 键角范围为 $61.4(2)^\circ \sim 155.2(2)^\circ$, N-Ni-N 键角为 $96.4(3)^\circ$, N-Ni-O 键角范围为 $89.1(3)^\circ \sim 158.7(2)^\circ$ 。3,3'-dpdc 配体的 2 个苯环的二面角为 68.08° , 3,3'-dpdc 配体的 2 个羧基均采用双齿螯合的配位模式沿 a 轴连接 Ni(II) 离子形成 Ni-(3,3'-dpdc) 一维链结构, dpp 配体采取单氮原子桥连的配位模式沿 b 轴连接 Ni(II) 离子形成 Ni-dpp 一维链,两种链相互贯穿形成二维网格型结构(图 1b),二维网格结构之间通过氢键 $\text{C15D} \cdots \text{H15} \cdots \text{O2}$ ($\text{C15D} \cdots \text{O2}$ 0.277 2 nm)、 $\text{C21} \cdots \text{H21A} \cdots \text{O1}$ ($\text{C21} \cdots \text{O1}$ 0.269 9 nm) 形成三维超分子结构(图 1c)。

配合物 $[\text{Ni}(2,2'\text{-dpdc})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (**2**) 为一维之字链结构,正交晶系, $P2_12_12_1$ 空间群。在配合物 **2** 中,一个不对称单元包含 1 个 Ni(II) 离子,1 个 2,2'-dpdc 分子,1 个 phen 分子和 2 个配位水分子。如图 2(a) 所示,每个 Ni(II) 离子的配位数都是 6,与来自 2 个 2,2'-dpdc 配体的 2 个氧原子 (O2、O3A)、1 个

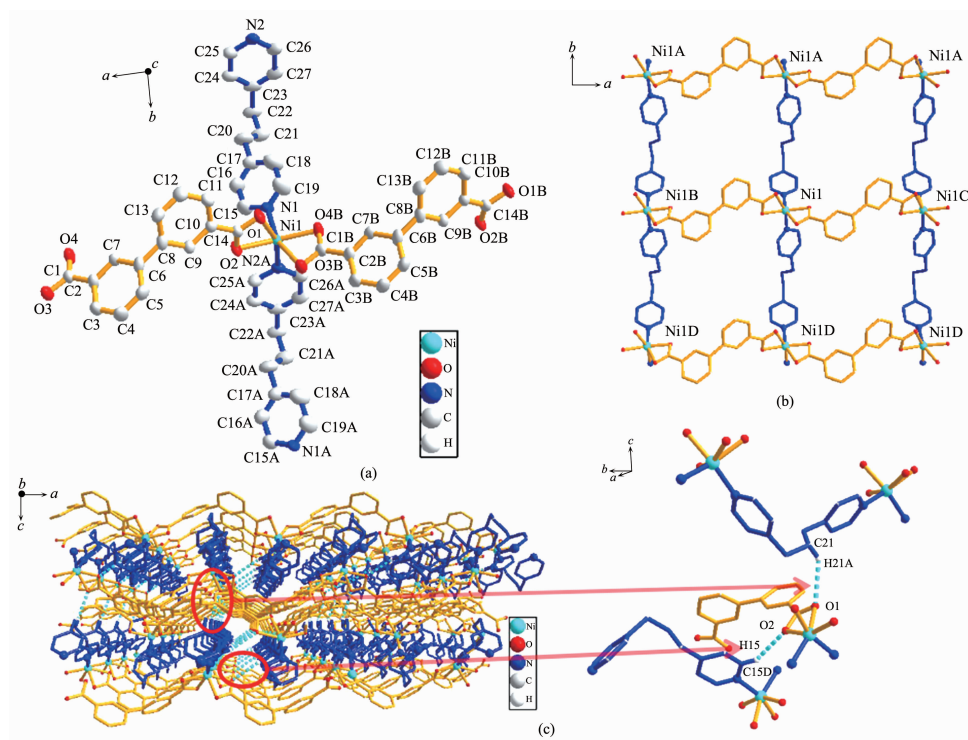


图 1 配合物 1 的结构: (a) Ni(II)离子配位环境图; (b) 二维网格状结构; (c) 三维超分子结构和氢键图
Fig.1 Structure of complex 1: (a) Ni(II) coordination environment; (b) 2D grid structure; (c) 3D supramolecular structure and hydrogen bond diagram

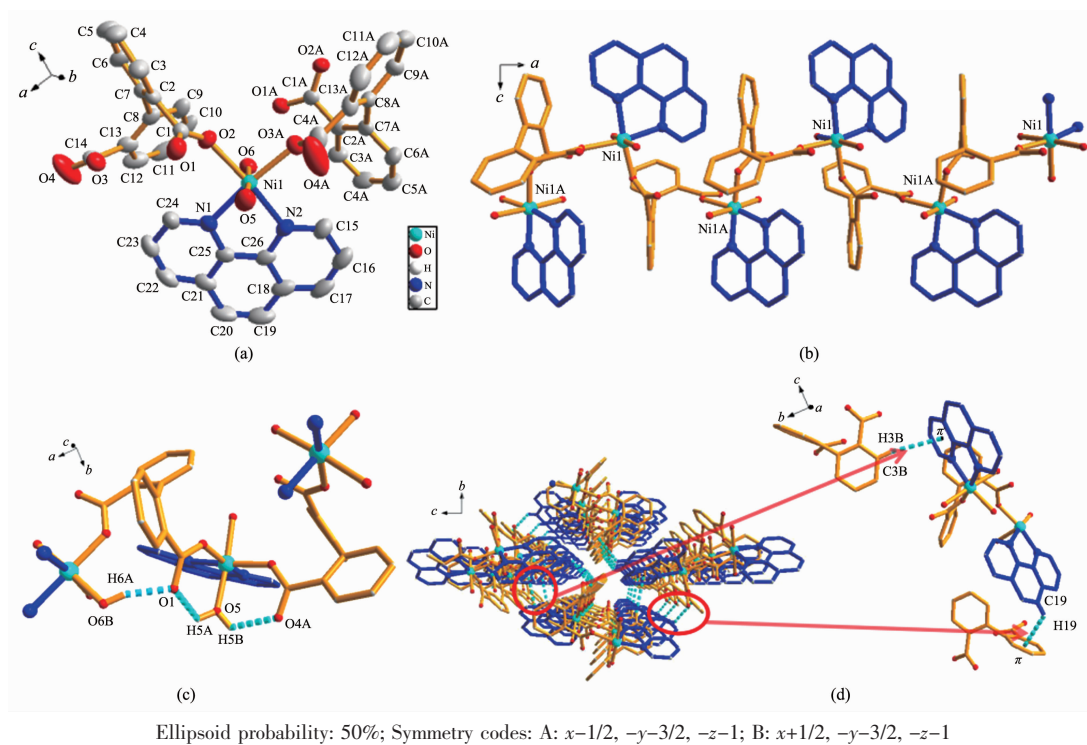


图 2 配合物 2 的结构: (a) Ni(II)离子的配位环境图; (b) 一维之字形链; (c) 一维链内的氢键; (d) 三维结构和氢键图
Fig.2 Structure of complex 2: (a) Ni(II) coordination environment; (b) 1D structure; (c) Hydrogen bond in one-dimensional chain; (d) 3D structure and hydrogen bond diagram

phen 分子的 2 个氮原子(N1,N2)和 2 个配位水分子的 2 个氧原子(O5,O6)进行配位,形成扭曲的 $[\text{NiO}_4\text{N}_2]$ 八面体几何构型。 O-Ni-O 键角范围为 $83.20(8)^\circ \sim 175.59(9)^\circ$, N-Ni-N 键角为 $79.55(11)^\circ$, Ni-O 键长范围为 $0.205\ 4(3) \sim 0.207\ 8(4)$ nm, N-Ni 键长范围为 $0.207\ 7(2) \sim 0.209\ 7(3)$ nm。 $2,2'$ -dpdc 配体的 2 个羧基均采取单齿配位模式连接相邻的 2 个 Ni(II) 离子,在 a 轴方向形成一维之字形链(图 2(b)), $\text{Ni} \cdots \text{Ni}$ 的距离为 $0.653\ 6$ nm, $\text{Ni} \cdots \text{Ni} \cdots \text{Ni}$ 形成的角为 108.92° , $2,2'$ -dpdc 配体的 2 个苯环的二面角为 92.82° 。 phen 配体采取双齿螯合配位模式配位于 Ni(II) 离子,另外, phen 作为端基配体位于链的两侧阻碍了配合物向高维度结构的扩展。一维链内产生氢键。如图 2(c)所示, $2,2'$ -dpdc 配体羧基上未配位的 O 与相邻的 Ni(II) 离子上配位的水分子上的 H 原子形成氢键, $\text{O5-H5A} \cdots \text{O1}$ 的键长 ($\text{O5} \cdots \text{O1}$) 为 $0.271\ 4$ nm, 键角为 113.49° , $\text{O5-H5B} \cdots \text{O4A}$ 的键长 ($\text{O5} \cdots \text{O4A}$) 为 $0.263\ 6$ nm, 键角为 111.48° , $\text{O6B-H6A} \cdots \text{O1}$ 的键长 ($\text{O6B} \cdots \text{O1}$) 为 $0.271\ 5$ nm, 键角为 162.76° 。同时,一维链之间通过弱作用力 $\text{C3B-H3B} \cdots \pi$ ($\text{C3B} \cdots \pi$ $0.262\ 3$ nm)、 $\text{C19-H19} \cdots \pi$ ($\text{C19} \cdots \pi$ $0.271\ 6$ nm) 连接形成三维的超分子结构(图 2(d))。

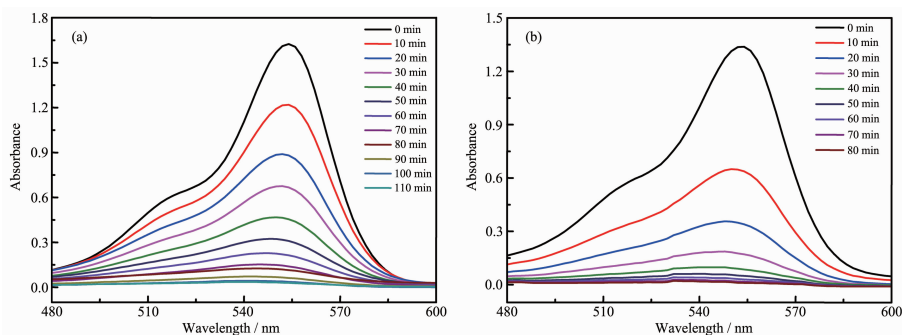


图3 配合物 1 (a)和 2 (b)光催化降解罗丹明 B 导致的吸光度变化

Fig.3 Changes in absorbance caused by photocatalytic degradation of rhodamine B by complexes 1 (a) and 2 (b)

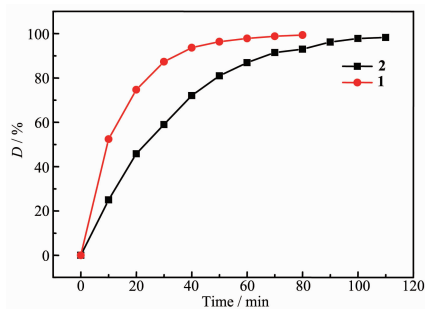


图4 配合物 1 和 2 光催化降解罗丹明 B 的降解率

Fig.4 Photocatalytic degradation rate of rhodamine B by complexes 1 and 2

2.2 配合物的光催化性能

我们选择配合物 1、2 作为催化剂,合成染料罗丹明 B 为底物,300 W 的 Xe 灯为光源,模拟光催化过程,通过分析实验结果来评估配合物 1、2 作为光催化剂催化降解合成染料的能力。

如图 3 所示,体系中有配合物和 H_2O_2 存在时,体系溶液(罗丹明 B 溶液)的吸光度随着时间的延长而降低。10 min 后配合物 1、2 对罗丹明 B 的降解率分别达到 24.98%,52.39%,配合物 1 在 110 min 后对罗丹明 B 的降解率达到 98.22%,配合物 2 在 80 min 后的降解率达到 99.33%(图 4)。对比 2 种配合物所用的降解时间,显然,在相同条件下,配合物 2 对罗丹明 B 的催化能力更强。这表明光催化能力的不同不是因为中心金属和有机配体的不同引起的,可能是因为配合物结构不同。如文献^[35]中所述,催化降解罗丹明 B 的可能机理为:在可见光的照射下,有机配体可以诱导 O 或 N-金属电荷转移,促进电子从最高占据分子轨道(HOMO)跃迁到最低占据分子轨道(LUMO)。因此,HOMO 需要一个电子返回其稳定状态。这导致配合物从水分子中捕获一个电子,水分子被氧化产生羟基自由基($\cdot\text{OH}$)。而 $\cdot\text{OH}$ 可以有效地分解罗丹明 B 以完成光催化过程。

3 结论

以 Ni(II) 为中心金属离子,联苯二甲酸为第一配体,菲咯啉(phen)、1,3-二(4-吡啶基)丙烷(dpp)为辅助配体,用水热合成法得到了 2 种配合物 $[\text{Ni}(3,3'\text{-dpdc})(\text{dpp})_n]$ (1)和 $[\text{Ni}(2,2'\text{-dpdc})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (2)。配合物 1 为二维网格状结构,配合物 2 为一维之字形链状结构。还研究了 2 种配合物对罗丹明 B 染料的光催化降解性能,配合物 1 对罗丹明 B 的光催化降解率为 98.22%,配合物 2 对罗丹明 B 的光催化降解效率为 99.33%。这 2 种配合物对罗丹明 B 均显示

了较好的催化性能;可能由于它们的结构不同,导致其催化性能略有差异。

参考文献:

- [1] Maurin G, Serre C, Cooper A, et al. *Chem. Soc. Rev.*, **2017**, **46**(11):3104-3107
- [2] Poater J, Gimferrer M, Poater A. *Inorg. Chem.*, **2018**, **57**(12): 6981-6990
- [3] Stock N, Biswas S. *Chem. Rev.*, **2012**, **112**(2):933-969
- [4] Zhou H C J, Kitagawa S. *Chem. Soc. Rev.*, **2014**, **43**(16): 5415-5418
- [5] Lin Z J, Lv J, Hong M C, et al. *Chem. Soc. Rev.*, **2014**, **43**(16):5867-5895
- [6] Han S D, Wang D, Pan J, et al. *Inorg. Chem.*, **2018**, **57**(18): 11318-11321
- [7] Maurin G, Serre C, Cooper A, et al. *Chem. Soc. Rev.*, **2017**, **46**(11):3104-3107
- [8] Wang Y, He M H, Gao X X, et al. *Inorg. Chem. Front.*, **2018**, **5**(11): 2811-2817
- [9] Ren J W, Ledwaba M, Musyoka N M, et al. *Coord. Chem. Rev.*, **2017**, **349**:169-197
- [10] Espallargas G M, Coronado E. *Chem. Soc. Rev.*, **2018**, **47**(2): 533-557
- [11] Coronado E, Espallargas G M. *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, **42**(4): 1525-1539
- [12] Dolgoplova E A, Rice A M, Martin C R, et al. *Chem. Soc. Rev.*, **2018**, **47**(13):4710-4728
- [13] Ji G F, Gao X H, Zheng T X, et al. *Inorg. Chem.*, **2018**, **57**(17):10525-10532
- [14] Qu X L, Zheng X L, Li X. *RSC Adv.*, **2016**, **6**(73):69007-69015
- [15] Bernini M C, Platero-Prats A E, Snejko N, et al. *CrystEngComm*, **2012**, **14**(17):5493-5504
- [16] Devic T, Serre C. *Chem. Soc. Rev.*, **2014**, **43**(16):6097-6115
- [17] Fan L M, Fan W L, Li B, et al. *CrystEngComm*, **2015**, **17**(48):9413-9422
- [18] Zhou Y, Qin L, Wu M K, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2018**, **18**(10):5738-5744
- [19] Ahmad N, Younus H A, Chughtai A H, et al. *Catal. Sci. Technol.*, **2018**, **8**(16):4010-4017
- [20] Li Y X, Yang Z X, Wang Y L, et al. *Nat. Comm.*, **2017**, **8**(1): 1354
- [21] Wei F H, Chen D, Liang Z, et al. *Nanomaterials*, **2018**, **8**(4): 248-258
- [22] WANG Ren-Shu(王仁舒), FENG Jing(冯静), LEI Yi-Zhu(雷以柱), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2018**, **34**(7):1221-1230
- [23] ZHOU Xin(周鑫), ZHANG Mei-Na(张美娜), LI Xia(李夏), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2018**, **34**(7): 1285-1292
- [24] Dong X W, Yao Y, Li Y G, et al. *J. Mol. Struct.*, **2017**, **1149**: 744-749
- [25] Wang X L, Xiong Y, Liu X X, et al. *Polyhedron*, **2018**, **151**: 264-272
- [26] Babu R, Roshan R, Gim Y, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2017**, **5**(30):15961-15969
- [27] Qian J, Jiang F, Su K, et al. *Inorg. Chem.*, **2014**, **53**(23): 12228-12230
- [28] Peedikakkal A M P, Quah H S, Chia S, et al. *Inorg. Chem.*, **2018**, **57**(18):11341-11348
- [29] Wang Z, Zhang J H, Pan M, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2018**, **6**(36):17698-17705
- [30] Li J M, Li R, Li X. *CrystEngComm*, **2018**, **20**(34):4962-4972
- [31] Lu L, Wang J, Cai S L, et al. *J. Coord. Chem.*, **2017**, **70**(19): 3409-3421
- [32] Fan T T, Li J J, Li X, et al. *CrystEngComm*, **2015**, **17**(48): 9443-9451
- [33] Sheldrick G M. *SHELXS 97, Program for Crystal Structure Refinement*, University of Göttingen, Germany, **1997**.
- [34] Sheldrick G M. *SHELXL 97, Program for Crystal Structure Solution*, University of Göttingen, Germany, **1997**.
- [35] Pan Y, Liu W C, Liu D, et al. *Inorg. Chem. Comm.*, **2019**, **100**:93-96