

配体尺度对配合物结构及光催化降解活性的调节： 从零维到一维的 Cu(II)配合物

王其宝¹ 李 响¹ 王海英² 卢文欣^{*,1} 王 鹏^{*,1}

(¹ 山东科技大学化学与环境工程学院, 青岛 266590)

(² 四川师范大学化学与材料科学学院, 成都 610068)

摘要: 合成了桥联吡啶类配体 2,6-二(3'-吡啶乙炔基)-4-甲基苯胺(L1)和未见文献报道的尺度更短的桥联吡啶配体 2,6-二(3'-吡啶基)-4-甲基苯胺(L2), 在常温下分别将其与一水合醋酸铜($\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{OAc}^- = \text{CH}_3\text{CO}_2^-$)进行配位反应获得零维的配位大环分子 $[\text{Cu}_2(\text{L1})(\text{OAc})_4]_2$ (**1**)和一维的配位聚合物 $[\{\text{Cu}_2(\text{L2})(\text{OAc})_4\} \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}]_n$ (**2**)。对获得的 2 个配合物进行了 X 射线单晶衍射、傅里叶红外光谱、元素分析等方面的结构表征。对比其结构可以发现, 配合物 **1** 和 **2** 中均存在 $\{\text{Cu}_2(\text{OAc})_4\}$ 的二核铜簇, 不同的是 2 个配合物中配体的配位取向不同, 配位大环化合物 **1** 中的配体 L1 以 U 型构型与二核铜簇形成了“2+2”的平面配位大环结构, 而化合物 **2** 中的配体 L2 则以 Z 型构型连接相邻的二核铜簇形成一维链状结构。2 个化合物的结构差异是由于配体的尺度导致的, 更短的尺度使得配位氮原子取向发生改变而产生不同的配位构型, 这显示了结构调控中配体尺度的影响作用。通过测定配体与配合物在固态下的荧光发射性质, 证实了铜的引入会猝灭配体自身的荧光发射; 同时, 采用亚甲基蓝(MB)为底物的光催化降解实验证明, 大环配位分子的光催化降解活性明显优于一维配位聚合物, 两者的催化活性均远远强于醋酸铜本身的催化活性。

关键词: 桥联吡啶类配体; Cu(II)配合物; 晶体结构; 荧光性质; 亚甲基蓝光降解

中图分类号: O614.121

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2020)02-0233-08

DOI: 10.11862/CJIC.2020.043

Regulation of Ligand Scale on Structure and Photocatalytic Degradation Activity of Complex: from Zero-Dimensional to One-Dimensional Cu(II) Complexes

WANG Qi-Bao¹ LI Xiang¹ WANG Hai-Ying² LU Wen-Xin^{*,1} WANG Peng^{*,1}

(¹College of Chemical and Environmental Engineering, Shandong University of Science
and Technology, Qingdao, Shandong 266590, China)

(²College of Chemistry and Materials Science, Sichuan Normal University, Chengdu 610068, China)

Abstract: Bridged pyridine ligand 4-methyl-2,6-bis(pyridin-3'-ylethynyl) aniline (L1) and an unreported ligand with smaller scale, 2,6-bis(3'-pyridyl)-4-methylaniline (L2) were synthesized. Two complexes $[\text{Cu}_2(\text{L1})(\text{OAc})_4]_2$ (**1**, $\text{OAc}^- = \text{CH}_3\text{CO}_2^-$) and $[\{\text{Cu}_2(\text{L2})(\text{OAc})_4\} \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}]_n$ (**2**) were obtained using L1 or L2 and cupric acetate monohydrate ($\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) in mixed organic solvent at room temperature. The complexes **1** and **2** were characterized by X-ray single crystal diffraction, IR and elemental analysis. The structural research reveals that both the complexes **1** and **2** contain the dinuclear copper cluster of $\{\text{Cu}_2(\text{OAc})_4\}$, but complex **1** has a “2+2” planar macrocycle structure in which L1 coordinated with the dinuclear copper clusters in a U-configuration and complex **2** has 1D chain structure where L2 connected the adjacent dinuclears in a Z-configuration. The structural difference between the two complexes is due to the different scale of the ligands L1 and L2, demonstrating the effect of the ligand scale in structural regulation. The fluorescence property of these two

收稿日期: 2019-07-09。收修改稿日期: 2019-11-04。

国家自然科学基金(No.21101099)和山东省自然科学基金(No.02011161005)资助项目。

*通信联系人。E-mail: lwx08lwx@126.com, pengwang@sdust.edu.cn

complexes were investigated, and it was confirmed that the introduction of copper quenched the fluorescence emission. The experiment of photocatalytic degradation of methylene blue (MB) proved that the macrocycle complex **1** has better catalytic activity than complex **2** with 1D chain structure and both of them are better than cupric acetate. CCDC: 1937501, **1**; 1937323, **2**.

Keywords: bipyridine ligand; Cu(II) complex; crystal structure; fluorescent properties; photocatalytic MB degradation

伴随着配位化学和固态有序晶态材料的性质研究, 化学家们合成了大量的功能性金属-有机框架材料(metal-organic frameworks, MOFs), 配位化学的研究也从最初的配位小分子领域的磁性、小分子气体吸附、均相催化等性质研究扩展到了配位聚合物尤其是三维 MOFs 材料领域的二阶非线性光学、可调谐发光、离子交换与识别、选择性分离乃至非均相催化等性质的研究^[1-3]。作为一类多孔的复合结晶材料, MOFs 近年来在各个研究领域引起了人们的广泛关注, 其优异的物理、化学性质(超高比表面积和孔隙率、结构可调节性与修饰性)使其在生物、医药、催化、分离以及荧光检测等许多重要领域中都发挥着重要的作用, 而这些性质大多取决于其结构中的孔穴大小及配位的维度, 例如三维多孔的 MOFs 材料往往具有更优良的热稳定性^[4]。由于 MOFs 结构调控的核心是调控配体与金属离子之间的配位作用, 所以 MOFs 的结构调控^[5-7]与传统的配位聚合物的结构调控有着相似的影响因素。众所周知, 配位聚合物或者 MOFs 的结构与其性质之间存在关联, 因此探讨配位结构的影响因素即使在今天也仍然对合成具有特定性质的 MOFs 化合物有着非常重要的意义。

随着晶体结构分析技术的日趋成熟, 配合物的结构影响因素的研究随之而来。通过前人大量的研究, 目前公认的 MOFs 的结构调节主要是通过配体结构、温度、溶剂、金属种类、金属配体比例等因素的改变而实现, 而对于同种金属中心的配合物而言, 配合物结构主要受到温度、溶剂和配体结构的影响^[8-11]。金属离子与配体的配位原子之间通过配位作用相互连接形成配位键, 而配体连接相邻金属离子时, 配体的尺度会影响配位聚合物乃至 MOFs 的结构^[12-18]。研究表明, 配体的尺度不仅能调节所得 MOFs 的孔穴大小(如 Yaghi 等研究组报道的一系列 MOFs 化合物^[8,10,19]), 还可以在尺度发生过大变化的情况下改变配合物的结构, 并在第二配体的协助下实现结构的变化(如 Zhou, Mohamed 等^[20-22]的工作)。

结构的改变会导致化合物性质发生相应的改

变, 比如零维的配位大环化合物与一维线型、二维平面或者三维结构的配位聚合物相比, 在溶解度、催化反应的效率、对客体分子的包结等方面存在显著的不同, 往往具有选择性包结或特殊的催化活性等^[23-24]。考虑到上述方面的不同, 在我们前期报道的 2,6-二(3'-吡啶乙炔基)-4-甲基苯胺(L1)合成工作的基础上^[25], 我们进一步使用 Suzuki 偶联反应合成了尺度更短但配位构型相似的桥联吡啶类配体 2,6-二(3'-吡啶基)-4-甲基苯胺(L2)。L1 和 L2 两个配体均为桥联吡啶结构, 不同的是对甲苯胺与吡啶环之间是否存在其他原子: L1 是对甲苯胺通过 2 个乙炔结构而 L2 则是使用单键直接连接了 2 个吡啶, 其配位方式、配位角度等较为相似。2 个配体尺度的不同会导致弯折型联吡啶配体的伸展方向、空间阻力等均有较大差别, 相对于直线型的联吡啶或对苯二甲酸等配体具有更多的调节结构的可能。考虑到阴离子的调控作用会导致 L1 能与不同的 Co(II)金属盐配位获得不同维度的配位聚合物^[26], 我们思考固定金属盐的阴离子种类以考察配体尺度对配合物的结构调节作用, 合成基本结构相似但配位维度不同的配位聚合物, 试图通过分析所得产物的结构和光催化反应的活性来分析配合物的结构、性质与配体尺度之间的关联情况。在此, 我们将报道这 2 个尺度不同的配体与醋酸铜($\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)所形成的不同维度的配合物: “2+2”结构的配位大环分子 $[\text{Cu}_2(\text{L1})(\text{OAc})_4]_2$ (**1**) 和一维的配位聚合物 $[\text{Cu}_2(\text{L2})(\text{OAc})_4] \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (**2**)。通过常温下的溶剂扩散法合成并获得其单晶后, 使用 X 射线单晶衍射技术获得了这 2 个化合物的单晶结构, 进一步使用红外及元素分析证明了其中的结构信息, 探讨了配体尺度对配位聚合物的结构影响。2 个配合物与对应配体的固态荧光测试结果证明了铜金属离子强烈的荧光猝灭作用, 这导致其与亚甲基蓝(MB)溶液混合后不影响 MB 分子自身的荧光发射和紫外吸收。鉴于铜配合物可以对 MB 分子的光催化降解过程有强烈的促进作用^[27-29], 我们通过 MB 溶液在可见光条件下的光催化降解实验, 对 2 个化合

物作为光降解过程催化剂的活性进行了探索,获得了大环结构比一维聚合物结构具有更强的光催化降解活性的结论,证明配体的尺度对构建的配合物的结构具有重要的影响,并能够影响其光催化降解活性,这对配合物的光催化降解研究具有一定的指导意义。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

二氯甲烷、乙腈、二异丙基胺、乙醇等溶剂均为市售分析纯,采购后蒸馏后使用。吡啶-3-硼酸、3-吡啶乙炔、碘化亚铜、二(三苯基膦)氯化钯、四(三苯基膦)钯、碳酸钾、一水合醋酸铜等金属盐和试剂为商业化试剂,采购后直接使用。2,6-二溴对苯甲胺、配体 L1 参考文献方法合成^[25]。

红外光谱使用 Nicolet IS50 傅立叶变换红外光谱仪。元素分析使用 Perkin-Elemental 2400 元素分析仪测定。晶体测定使用 Bruker Smart APEX CCD 单晶衍射仪在常温下收集衍射数据。固体荧光发射性质使用 HITACHI F-4600 型荧光光谱仪完成。光降解实验用光源为 CEL-LPH120 型低压汞灯光源系统。紫外-可见吸收使用上海元析 UV9000 型紫外可见分光光度计测试获得数据。

1.2 配体 L2 的合成

2,6-二溴对苯甲胺(2.67 g, 10 mmol), 吡啶-3-硼酸(3.08 g, 25 mmol), 四(三苯基膦)钯(1.4 g, 1.25 mmol, 5%), 碳酸钾(7 g, 50 mmol), 乙醇、1,4-二氧六环各 60 mL 于 250 mL 三口瓶中, 氮气保护下加热回流 50 h, 分液, 上层红棕色液体旋干, 硅胶柱层析($V_{\text{二氯甲烷}}:V_{\text{四氢呋喃}}=5:1$)得浅黄色固体 1.52 g, 产率 58%, 熔点:135~136 °C。IR (KBr, cm^{-1}): 3 387, 3 319 (NH_2), 3 015 (Ar-H), 2 903 (CH_3), 1 644, 1 578, 1 459, 1 421, 1 294, 1 274, 1 251(苯环及吡啶环), 810(芳环 1,2,4,6 取代)。 ^1H NMR(CDCl_3 , 300 MHz): δ 8.71(s, 2H), 7.47(d, $J=4.3$ Hz, 2H), 7.27(m, $J=4.3$ Hz, 2H), 7.19(d, $J=4.3$ Hz, 2H), 7.00 (s, 2H), 3.75 (s, 2H), 2.33 (s, 3H)。元素分析 $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{N}_3$ (% , 括号内为理论值): C, 77.34(78.13); H, 5.95(5.79); N, 16.91(16.08)。

1.3 配合物 1 的合成

将配体 L1(61.9 mg, 0.2 mmol)溶解于二氯甲烷(20 mL)中, 将所得淡黄色溶液缓缓加入含有醋酸铜(89.8 mg, 0.45 mmol)的 35 mL 甲醇溶液中, 加热煮沸完全溶解, 混合均匀后静置于室温中缓慢挥发至

有淡蓝绿色晶体析出时取晶体进行结构测试, 剩余部分继续挥发至近干, 过滤并用少量二氯甲烷-甲醇混合液洗涤得到 **1** 的蓝绿色片状晶体 (73.3 mg, 72%)。IR (KBr, cm^{-1}): 3 446(m), 3 354(m), 2 964(w), 2 198(m), 1 607(s), 1 462(s), 1 388(m), 1 052(m), 814(m), 614(m)。元素分析 $\text{C}_{58}\text{H}_{54}\text{Cu}_4\text{N}_6\text{O}_{16}$ (% , 括号内为理论值): C, 51.34(51.78); H, 4.25(4.05); N, 6.29(6.25)。

1.4 配合物 2 的合成

在试管中将含有醋酸铜(41.9 mg, 0.21 mmol)的 10 mL 乙腈溶液铺于溶解配体 L2(26.1 mg, 0.1 mmol)的二氯甲烷(10 mL)上, 室温下静置至有淡蓝绿色晶体析出, 取出测定晶体结构, 剩余部分继续反应至结晶完全(约需 2 周), 过滤并用少量二氯甲烷-乙腈混合液洗涤, 得到 **2** 的蓝绿色片状晶体(59.9 mg, 65%)。IR (KBr, cm^{-1}): 3 446(m), 3 354(m), 2 964(w), 2 198(m), 1 607(s), 1 462(s), 1 388(m), 1 052(m), 814(m), 614(m)。元素分析 $\text{C}_{29}\text{H}_{34}\text{Cl}_4\text{Cu}_2\text{N}_4\text{O}_8$ (% , 括号内为理论值): C, 41.25 (41.69); H, 4.33(4.10); N, 6.78 (6.71)。

1.5 催化光降解实验

分别称量 8 mg 的晶体 **1**、**2** 与醋酸铜固体, 和 0.5 mL 30% 双氧水溶液各加入 100 mL 浓度为 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 MB 稀溶液中。超声震荡混合均匀后, 置于低压汞灯下搅拌, 每间隔 15 min 取样, 测其在 664 nm 处的吸光度。以所测最大紫外吸收无峰时为反应终止时间。以所测吸光度/最初吸光度为纵坐标, 以测试时间为横坐标作图进行比较。

1.6 配合物 1 和 2 晶体结构的测定

选取透明无裂缝的单晶 **1**(尺寸 $0.36 \text{ mm} \times 0.28 \text{ mm} \times 0.08 \text{ mm}$)和 **2**(尺寸 $0.5 \text{ mm} \times 0.3 \text{ mm} \times 0.3 \text{ mm}$), 在 298 K (**1**)或 173 K (**2**)的温度下, 置于 Bruker 公司 SMART APEX CCD 单晶衍射仪上, 用经石墨单色化的 $\text{Mo K}\alpha$ ($\lambda=0.071\ 073 \text{ nm}$) 辐射、以 φ - ω 扫描方式收集衍射点, 衍射数据使用 SAINT 软件经 Lp 因子还原处理并采用 SADABS^[30]软件进行多重扫描吸收校正后获得 HKL 文件, 以 SHELXS 软件^[31], 采用直接法解出配合物晶体结构, 并经差值 Fourier 合成法得到全部非氢原子坐标; 用 SHELXL 程序^[32]对非氢原子坐标及其各向异性热参数进行全矩阵最小二乘法精修至收敛; 氢原子通过理论加氢方法获得并采用跨式模型(riding model)进行精修。晶体学数据列于表 1 中。配合物 **1** 和 **2** 的主要键长和键角列于表 2, 配合物 **2** 的氢键列于表 3。

表 1 配合物 1 和 2 的晶体学数据
Table 1 Crystallographic data for complexes 1 and 2

Complex	1	2
Empirical formula	C ₃₈ H ₅₄ Cu ₄ N ₆ O ₁₆	C ₃₈ H ₃₄ Cl ₄ Cu ₂ N ₄ O ₈
Formula weight	1 345.23	835.48
Temperature / K	298(2)	173(2)
Crystal system	Triclinic	Monoclinic
Space group	$P\bar{1}$	$P2_1/c$
<i>a</i> / nm	0.823 5(14)	1.046 1(4)
<i>b</i> / nm	1.107 0(2)	1.771 9(7)
<i>c</i> / nm	1.706 1(3)	1.974 3(8)
α / (°)	102.187(2)	
β / (°)	95.074(2)	101.370(6)
γ / (°)	95.967(2)	
<i>V</i> / nm ³	1.502 2(5)	3.588(2)
<i>Z</i>	1	4
<i>D_c</i> / (g·cm ⁻³)	1.487	1.547
Absorption coefficient / mm ⁻¹	1.468	1.535
<i>F</i> (000)	688	1 704
θ range / (°)	2.46~25.50	1.56~25.50
Limiting indices	$-9 \leq h \leq 9, -13 \leq k \leq 7, -20 \leq l \leq 18$	$-11 \leq h \leq 12, -21 \leq k \leq 19, -17 \leq l \leq 23$
Reflection collected, unique	7 698, 5 489	18 465, 6 661
Completeness / %	98.10	99.80
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	Semi-empirical from equivalents
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	Full-matrix least-squares on F^2
Data, restraint, parameter	5 489, 0, 384	6 661, 440, 438
Goodness-of-fit on F^2	1.045	1.027
Final <i>R</i> indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1=0.043\ 2, wR_2=0.110\ 1$	$R_1=0.081\ 0, wR_2=0.218\ 5$
<i>R</i> indices (all data)	$R_1=0.060\ 3, wR_2=0.117\ 6$	$R_1=0.132\ 7, wR_2=0.239\ 5$
Largest diff. peak and hole / (e·nm ⁻³)	537 and -337	1 165 and -1 516

表 2 配合物 1 和 2 的部分键长(nm)与键角(°)
Table 2 Selected bond lengths (nm) and bond angles (°) for complexes 1 and 2

1					
Cu1-O4	0.196 4(2)	Cu1-O7	0.196 6(2)	Cu1-O2	0.196 8(2)
Cu1-O5	0.196 9(2)	Cu1-N1	0.217 3(3)	Cu1-Cu2	0.262 49(7)
Cu2-O1	0.197 1(2)	Cu2-O3	0.197 1(2)	Cu2-O6	0.197 4(2)
Cu2-O8	0.197 5(2)	Cu2-N2 ⁱ	0.219 4(3)		
N1-Cu1-Cu2	176.93(7)	N2 ⁱ -Cu2-Cu1	178.71(7)	O1-Cu2-N2 ⁱ	94.54(10)
O4-Cu1-O2	89.38(10)	O4-Cu1-O7	168.83(10)	O4-Cu1-N1	96.61(10)
C22-N2-Cu2 ⁱ	123.2(2)	O4-Cu1-Cu2	85.59(7)		
2					
N3-Cu1 ⁱ	0.218 6(6)	Cu1-N3 ⁱⁱⁱ	0.218 6(6)	Cu1-O1	0.196 8(5)
Cu1-O3	0.197 8(6)	Cu1-O5	0.196 9(6)	Cu1-O7	0.198 1(5)
Cu1-Cu2	0.264 87(14)	Cu2-N1	0.215 2(6)	Cu2-O2	0.198 8(5)
Cu2-O4	0.196 3(5)	Cu2-O6	0.197 7(5)	Cu2-O8	0.198 0(5)

续表 2

N3 ⁱⁱⁱ -Cu1-Cu2	176.54(16)	O1-Cu1-Cu2	86.14(15)	O1-Cu1-N3 ⁱⁱⁱ	97.2(2)
C16-N3-Cu1 ⁱ	118.4(5)	O2-Cu2-N1	94.9(2)	O1-Cu1-O5	168.9(2)

Symmetry codes: ⁱ $-x+1, -y+1, -z$ for **1**; ⁱ $x+1, -y+3/2, z-1/2$; ⁱⁱⁱ $x-1, -y+3/2, z+1/2$ for **2**.表 3 配位聚合物 **2** 的氢键键长和键角Table 3 Hydrogen bond lengths (nm) and bond angles (°) for complex **2**

D-H...A	$d(\text{D-H}) / \text{nm}$	$d(\text{H-A}) / \text{nm}$	$d(\text{D}\cdots\text{A}) / \text{nm}$	$\angle \text{DHA} / (^\circ)$
N2-H2B...N4 ⁱ	0.081 9(10)	0.244(2)	0.324 7(14)	170(9)

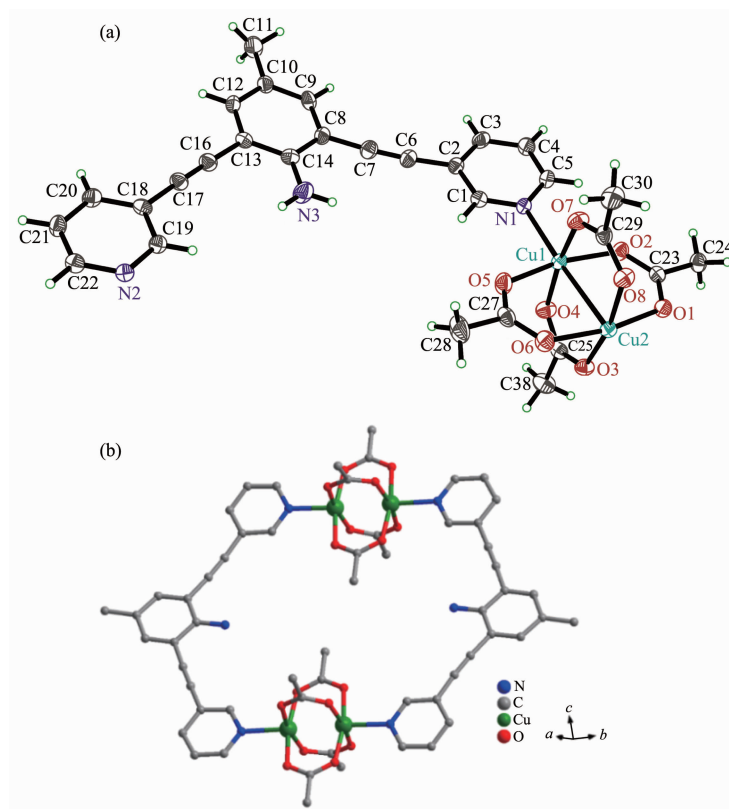
Symmetry code: ⁱ $x+1, -y+3/2, z-1/2$.CCDC:1937501,**1**;1937323,**2**。

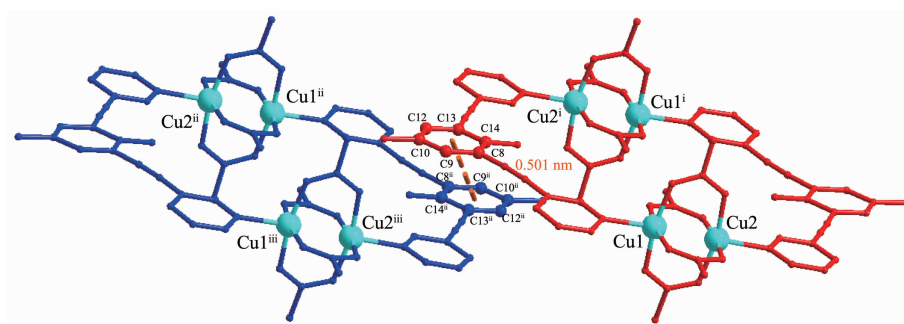
2 结果与讨论

2.1 配合物 **1** 的晶体结构

配合物 **1** 结晶于三斜晶系 $P\bar{1}$ 空间群, 晶态下一个不对称结构单元中包含 1 个配体 L1, 2 个 Cu(II) 离子和 4 个醋酸根离子, 如图 1 所示。中心 Cu(II) 离子处于一个氮原子, 4 个氧原子和另一个铜离子的包裹中, 位于 $\{\text{CuNO}_4\}$ 的八面体构型的六配位环境的包裹中, 位于 $\{\text{CuNO}_4\}$ 的八面体构型的六配位环境的包裹中。相邻的 2 个 Cu(II) 离子以二聚物的 $\{\text{Cu}_2(\text{OAc})_4\}$ 簇合物形式与 2 个配体分子键合形成配位大环化合物。

物。配位大环分子上的各个芳香环几乎处于同一个平面内; 2 个吡啶环之间的平面夹角 3.73° , 苯环与 2 个吡啶环之间夹角分别为 8.93° (N1 所在吡啶环) 和 6.63° (N2 所在吡啶环)。相邻的大环分子之间存在偏移 π - π 堆积作用; 配体苯环所在平面相互平行(二面角为 0°) 构成 π 平面(由 C8、C9、C10、C12、C13、C14 构成, 质心坐标 0.812 7, -0.160 5, 0.043 5), 相邻 2 个 π 平面的面-面距离 0.346 nm, 质心间距 0.501 nm。结合大环分子内部 3 个几乎处于平面的芳香环, 大环分子依靠这些 π - π 相互作用偏移堆积形成三维结构, 如图 2 所示。

图 1 配合物 **1** 的椭球度 30% 的不对称结构单元 (a) 和大环结构 (b)Fig.1 Asymmetric unit with thermal ellipsoid 30% probability level (a) and macrocycle structure (b) of complex **1**



Symmetry codes: ⁱ $-x+1, -y+1, -z$; ⁱⁱ $-x+1, -y+1, -z$; ⁱⁱⁱ $x+1, y-1, z$

图 2 配合物 **1** 中相邻配位大环化合物间的 π - π 堆积作用

Fig.2 π - π stacking structures in complex **1**

相邻的 2 个配位大环之间不存在经典的氢键相互作用,仅通过 π - π 堆积作用相互连接成三维的空间结构,晶体中没有出现大的孔穴,也没有溶剂分子(二氯甲烷或甲醇)的出现。

2.2 配位聚合物 **2** 的晶体结构

配位聚合物 **2** 结晶于单斜晶系 $P2_1/c$ 空间群,晶态下一个不对称结构单元中包含 1 个配体 L2, 2 个 Cu(II)离子和 4 个醋酸根离子,晶体中有 2 个二氯甲烷溶剂分子和 1 个乙腈溶剂分子,如图 3a 所示。与 **1** 类似, **2** 中的中心 Cu(II)离子也处于 1 个氮原子, 4 个氧原子和 1 个铜离子的 $\{\text{CuNO}_4\}$ 的八面体构型的六配位环境的中心。相邻的 2 个 Cu(II)离子以 $\{\text{Cu}_2(\text{OAc})_4\}$ 簇合物的形式存在,并被配体连接形成

一维长链结构,如图 3b 所示。相邻的长链之间存在一组 $\text{N2-H2A}\cdots\text{N4}$ 的经典氢键和 $\text{N2-H2A}\cdots\text{Cl1}$ 及 $\text{N2-H2B}\cdots\text{Cl2}^{\text{ii}}$ 的非经典氢键,如图 4 所示。这些氢键将溶剂分子固定在一维长链上,使得晶体中的溶剂分子较为稳定的存在于长链之间,形成了图 5 所展示的结构。

对比配位大环化合物 **1** 和一维配位聚合物 **2** 的结构,由于吡啶环与苯环之间的三键被替换成单键,尺度变小,使得苯环上的氨基对 2 个吡啶环的阻碍作用变大,导致 2 个吡啶环不能够再处于同一平面,只能向不同的方向扭曲(**2** 中配体上的 2 个吡啶环之间的夹角为 79.94° ,远远大于 **1** 中配体上 3.73° 的夹角)。这种扭曲作用使得配位聚合物 **2** 无法形成环

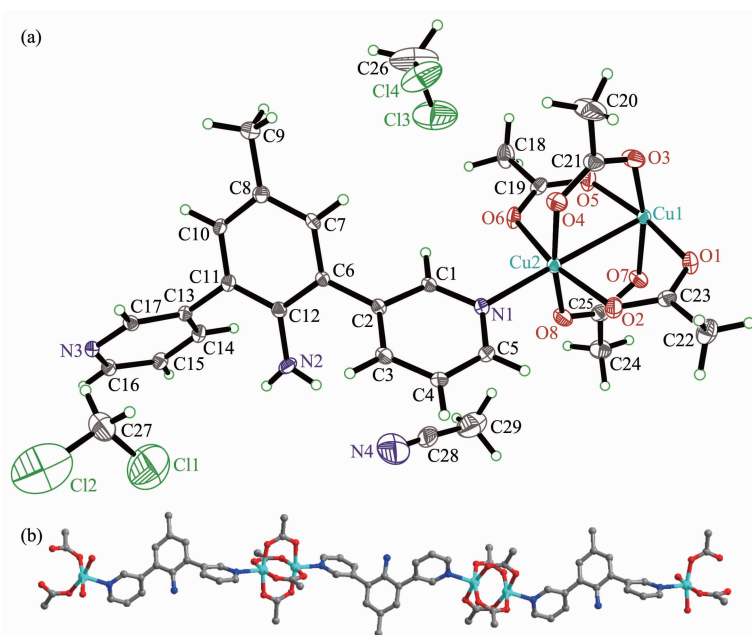
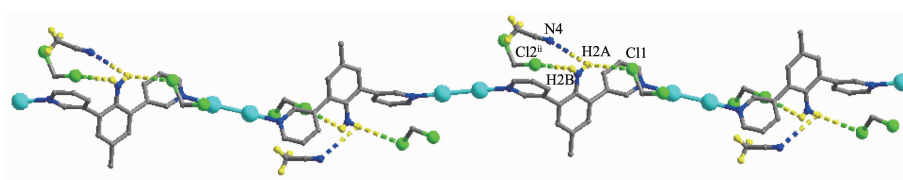


图 3 配位聚合物 **2** 的椭球度 30% 的不对称结构单元 (a) 和忽略氢原子及溶剂分子的一维链状结构 (b)

Fig.3 Asymmetric unit with thermal ellipsoid 30% probability level (a) and 1D chain structure omitting H atoms and solvent molecules (b) of complex **2**



OAc⁻ ions are omitted for clarity; Symmetry code: $^{\#} x-1, y, z$

图 4 一维长链上以氢键相连的溶剂分子

Fig.4 Hydrogen bonds of solvent molecules with 1D chain in compound **2**

状结构而获得一维链状的聚合结构。两者的合成条件相似,仅配体尺度发生改变就导致配位聚合物的维度发生了巨大改变,这说明改变配体的尺度可以对配合物结构造成影响,进而影响其性质,如光催化降解性质以及潜在的催化产生自由基的性质。

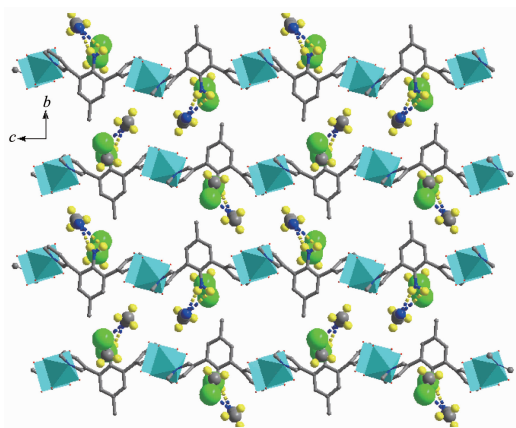


图 5 沿晶体学 a 轴观察到的配位聚合物 **2** 中的溶剂分子

Fig.5 Solvent molecules in complex **2** viewed along crystallography a axis

2.3 配合物 **1** 和 **2** 的固态荧光发射性质

我们对所获得的化合物 **1** 和 **2** 的粉末进行了固态荧光测试,使用 350 nm 的激发波长获得化合物 **1** 和 **2** 的固态荧光发射图如图 6 所示,其结果显示化

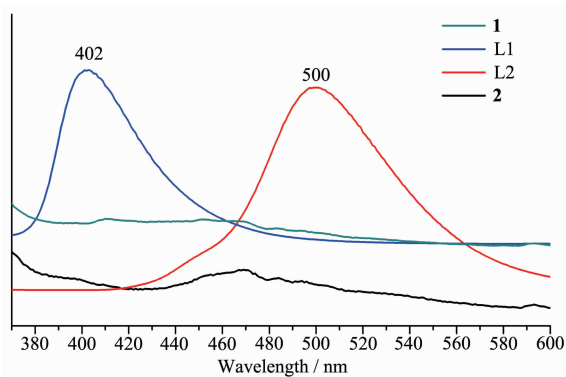


图 6 配合物 **1** 和 **2** 与相应配体的固态荧光发射对比图

Fig.6 Luminescence spectra of complexes **1**, **2** and ligands L1, L2

合物 **1** 和 **2** 的荧光发射均存在有明显荧光猝灭现象,符合铜配合物常有的荧光猝灭规律^[33-34]。

2.4 配合物 **1** 和 **2** 对亚甲基蓝的光催化降解性质

根据文献报道,铜基 MOFs 或者配合物具有光催化降解有机物的性质^[35],考虑到不同维度的配合物在溶液中的分散程度不同,我们猜测配合物 **1** 和 **2** 在溶液中有可能具有不同的光催化活性。基于此,我们采用常见的染料 MB 为目标,用配合物 **1** 和 **2** 进行了光催化降解实验,并与纯醋酸铜作为光催化剂的体系进行了对比,以亚甲基蓝的最大紫外吸收作为检测的基准,通过 664 nm 处的紫外吸光度的变化表征其光催化效果。

如图 6 所示,在含 0.5 mL 30% 的双氧水的亚甲基蓝稀溶液中加入 8 mg 化合物 **1** 或 **2** 或者醋酸铜的固体后超声震荡,每 15 min 取样检测 1 次。其结果显示,配位大环化合物 **1** 具有显著的光催化效果,配位聚合物 **2** 虽然也展现了优于纯醋酸铜的光催化效果,但是其催化效果远弱于配位大环化合物 **1**,这说明我们合成的配合物均有光催化降解效果,且通过调控配合物的维度能够调节其光催化降解效率。

对比实验验证了配位大环化合物在光催化降解

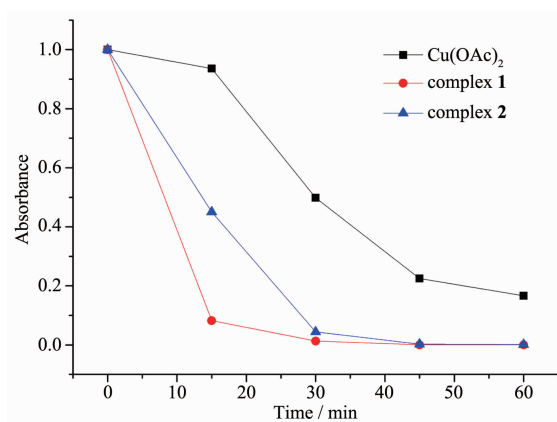


图 7 配合物 **1** 和 **2** 与醋酸铜对亚甲基蓝催化光降解活性对比

Fig.7 Comparison of photocatalytic activity of complexes **1** and **2** and Cu(OAc)₂ for methylene blue

方面的活性强于一维配位聚合物的特点, 也同时证明催化是由配位的吡啶氮-铜簇配位结构而非醋酸铜结构来实现的。

3 结 论

配合物**1**和**2**的结构表明, 配体的尺度决定了配合物的结构。配体L1与醋酸铜配位获得的是环状大分子结构, 而L2则与醋酸铜形成一维链状结构。由于Cu(II)离子存在荧光猝灭的作用, 2个铜配合物的固态荧光相比于配体具有明显的猝灭作用。在对配合物**1**和**2**的光催化降解性质的探索中, 我们发现配位大环化合物**1**光催化降解亚甲基蓝的活性明显优于一维配位聚合物**2**, 两者均强于醋酸铜的催化光降解性质。

参考文献:

- [1] Wang P, Zhang Y J, Qin J, et al. *J. Mol. Struct.*, **2015**, **1083**: 95-100
- [2] Ren X H, Wang P, Cheng J Y, et al. *J. Mol. Struct.*, **2018**, **1161**:145-151
- [3] Burnett B J, Barron P M, Hu C H, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, **133**(26):9984-9987
- [4] Liu Q K, Ma J P, Dong Y B. *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, **132**(20):7005-7017
- [5] You J A, Song H Y, Zhang J, et al. *Fuel*, **2019**, **241**:997-1007
- [6] Tang Y J, Zheng S S, Xue H G, et al. *Front. Chem.*, **2019**, **7**: 411
- [7] Fang D L, Wang Y L, Qian C, et al. *Adv. Funct. Mater.*, **2019**, **29**(19):1900875
- [8] Kim H, Rao S R, Kapustin E A, et al. *Nat. Commun.*, **2018**, **9**(1):1191
- [9] Kalmutzki M J, Diercks C S, Yaghi O M. *Adv. Mater.*, **2018**, **30**(37):1704304
- [10] Cho H S, Yang J J, Gong X, et al. *Nat. Chem.*, **2019**, **11**(6): 562-570
- [11] Abdel-Mageed A M, Rungtaweeworant B, Parlinska-Wojtan M, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2019**, **141**(13):5201-5210
- [12] Zhang X, Liu Y G, Hao Z C, et al. *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.*, **2016**, **27**(1):37-45
- [13] Zhang J W, Li J X, Ren Y N, et al. *Polyhedron*, **2019**, **159**: 24-31
- [14] Yan T, Zhou J, Zhu R R, et al. *Inorg. Chem.*, **2019**, **58**(5): 3145-3155
- [15] Yan M J, Feng Q, Song H H, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **2016**, **450**:304-314
- [16] Meng J R, Yao P F, Cui L S, et al. *J. Mol. Struct.*, **2018**, **1155**:297-302
- [17] Lu S Q, Fang K, Liu Y Y, et al. *CrystEngComm*, **2018**, **20**(34):5045-5055
- [18] Chen X L, Zhang X G, Gao L J, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **2016**, **441**:34-41
- [19] Fracaro A M, Furukawa H, Suzuki M, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, **136**(25):8863-8866
- [20] Bosch M, Yuan S, Rutledge W, et al. *Acc. Chem. Res.*, **2017**, **50**(4):857-865
- [21] Jiang H, Jia J T, Aleksander S, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2018**, **140**(28):8858-8867
- [22] Zhou H C, Long J R, Yaghi O M. *Chem. Rev.*, **2012**, **112**(2): 673-684
- [23] Liao P Q, Shen J Q, Zhang J P. *Coord. Chem. Rev.*, **2018**, **373**:22-48
- [24] Kang Y S, Lu Y, Chen K, et al. *Coord. Chem. Rev.*, **2019**, **378**:262-280
- [25] WANG Peng(王鹏), ZHAO Jing-Jing(赵静静), WANG Zhong-Wei(王忠卫), et al. *Chin. J. Org. Chem.*(有机化学), **2011**, **31**(5):757-761
- [26] LI Xiang(李响), ZHAO Huai-An(赵怀安), WANG Peng(王鹏), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2019**, **35**(1):109-115
- [27] Wang L J, Zan L. *Sci. Rep.*, **2019**, **9**(1):4860
- [28] Atchudan R, Edison T N J I, Perumal S, et al. *J. Photochem. Photobiol. B*, **2016**, **162**:500-510
- [29] Hussain M Z, Pawar G S, Huang Z, et al. *Carbon*, **2019**, **146**: 348-363
- [30] Sheldrick G M. *SADABS, a Program for Empirical Absorption Correction of Area Detector Data*, University of Göttingen, Germany, **2008**.
- [31] Sheldrick G M. *Acta Crystallogr. Sect. A: Found. Crystallogr.*, **2015**, **A71**:3-8
- [32] Sheldrick G M. *Acta Crystallogr. Sect. C: Cryst. Struct. Commun.*, **2015**, **C71**:3-8
- [33] Melnic E, Coropceanu E B, Kulikova O V, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2014**, **118**(51):30087-30100
- [34] Bhowal A C, Pandit S, Kundu S. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **2019**, **52**:015302
- [35] Madhusudhan M R, Prasath S S, Chennakesavulu K, et al. *Mater. Today: Proc.*, **2016**, **3**(6):2501-2508