

## 异腈氮杂配铜配合物的合成及光解水制氢性能

夏良敏<sup>1</sup> 陈浩<sup>1</sup> 吴庆安<sup>1</sup> 王肖璟<sup>2</sup> 娄文雅<sup>2</sup> 徐斌<sup>\*2</sup> 罗书平<sup>\*1,2</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>浙江工业大学义乌科学技术研究院,义乌 322001)

**摘要:**设计、合成了供电子性能的异腈二齿配体,可与铜(I)和1,10-菲咯啉衍生物发生反应,形成一类异腈氮杂配铜光敏剂**4a~4h**,并在光解水制氢体系研究了其光催化活性。实验结果表明,2,2'-二异腈基二苯硫醚与2,9位具有取代基的菲咯啉形成的杂配铜配合物具有一定的光敏活性,光解水制氢TON达168。结合这类配合物的光物理性能和光电性能研究,对这类配合物作为光敏剂的构效关系及其内在机理进行了初步地解释与探讨。

**关键词:**异腈;杂配铜配合物;光敏剂;光解水;制氢

**中图分类号:** O614.121<sup>+1</sup>   **文献标识码:** A   **文章编号:** 1001-4871(2017)04-0560-09

**DOI:** 10.11862/CJIC.2017.075

## Aza-Isocyanide Heteroleptic Copper Complexes: Synthesis and Application in Photocatalytic Hydrogen Evolution From Water

XIA Liang-Min<sup>1</sup> CHEN Hao<sup>1</sup> WU Qing-An<sup>1</sup> WANG Xiao-Jing<sup>2</sup> LOU Wen-Ya<sup>2</sup>

XU Bin<sup>\*2</sup> LUO Shu-Ping<sup>\*1,2</sup>

(<sup>1</sup>State Key Laboratory Breeding Base of Green Chemistry-Synthesis Technology, Zhejiang University of Technology,  
Hangzhou 310014, China)

(<sup>2</sup>Yiwu Science and Technology Research Institute, Zhejiang University of Technology, Yiwu, Zhejiang 322001, China)

**Abstract:** A electron-donating bidentate ligands of isocyanocompounds were designed and synthesized, which could formed a series of aza-isocyanide heteroleptic copper photosensitizers **4a~4h** with 1, 10-phenanthroline derivatives as N ligands. The photosensitive activities of this copper complexes were studied in water reduction system, and the turnover number (TON) of hydrogen evolution was up to 168 with bis(2-isocyanophenyl)sulfane as isocyanide ligand and **1**, 10-phenanthroline with 2, 9-disubstitutes as N ligand. After the photophysical and photoelectric properties of these copper complexes were studied, a preliminary explanation and discussion of the structure-activity relationship and the mechanism of photocatalytic hydrogen evolution from water were carried out.

**Keywords:** isocyanide; heteroleptic copper complexes; photosensitizer; water splitting; hydrogen evolution

太阳能作为一种清洁无污染且取之不尽、用之不竭的可再生能源日益受到人们的广泛关注。利用太阳能直接分解水使其光能转换成氢气化学能,是当今太阳能利用的研究前沿,正逐渐成为解决能源

问题和环境问题的友好方式之一<sup>[1-2]</sup>。目前人工光解水制氢系统是由捕光发光体或光敏剂、水还原催化剂、电子牺牲剂组成<sup>[3]</sup>,其中光敏剂(Photosensitizers, PS)的作用是吸收光子并将能量传递给那些不能吸

收稿日期:2016-09-06。收修改稿日期:2017-02-25。

国家自然科学基金(No.21376222)资助项目。

\*通信联系人。E-mail:xubin@zjut.edu.cn; Luoshuping@zjut.edu.cn

收光子的催化分子。然而目前光敏剂是制约太阳能利用效率的关键问题,研究发展高效、稳定、价廉、无毒的光敏剂(或光能转换材料)是光解水体系中的重要研究任务。1970年首次报道可用 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ 作为光敏剂<sup>[4-5]</sup>,随后其他Ru配合物<sup>[6-9]</sup>和一系列其他贵金属配合物,比如Rh<sup>[10-12]</sup>、Pt<sup>[13-15]</sup>、Ir<sup>[16-18]</sup>等都成功运用在光催化制氢中,然而价格昂贵、储量稀少、环境污染限制它们的使用。有机染料作光敏剂也被广泛研究,但是其缺点是活性低和易分解<sup>[19-21]</sup>。另外,铁氢酶<sup>[22-23]</sup>、仿生锌(II)卟啉<sup>[24-25]</sup>、镁(叶绿素A)<sup>[26-27]</sup>等也有研究报道。

非贵金属配合物作光敏剂具有价廉易得、毒性小或无毒、结构稳定等特点,是光敏剂的未来发展方向<sup>[28-29]</sup>。2012年,我们和Beller课题组合作开发了一种在光解水中具有高活性的 $[\text{Cu}(\text{N}^{\bullet}\text{N})(\text{P}^{\bullet}\text{P})]^+$ 型配合

物光敏剂<sup>[30]</sup>,并且在此基础上对N配体和P配体进行了各种结构衍生,阐明其构效关系及光能转换机理<sup>[31]</sup>。但由于P配体易被氧化,价格较昂贵,在合成、保存和应用上都有一定的限制,因此寻找其他结构类型的高光敏活性杂配铜光敏剂成为一个重要课题。鉴于异腈化合物的强供电性能和配位性,已在不同的领域表现出可替代P配体的潜在能力。2012年Mann等合成了菲咯啉与2,6-二甲基苯异腈化合物的杂配铜配合物,并将其用于氧气传感器<sup>[32]</sup>。2015年Reiser等也合成了菲咯啉与磷酸酯连接的二异腈化合物的杂配铜配合物,可用于光催化有机合成中的自由基加成反应和烯丙基化反应<sup>[33]</sup>(图1)。

因此,我们设计开发了一类双异腈配体,并对其杂配铜基配合物(图2)在光催化还原水制氢中的光敏性能进行了研究。

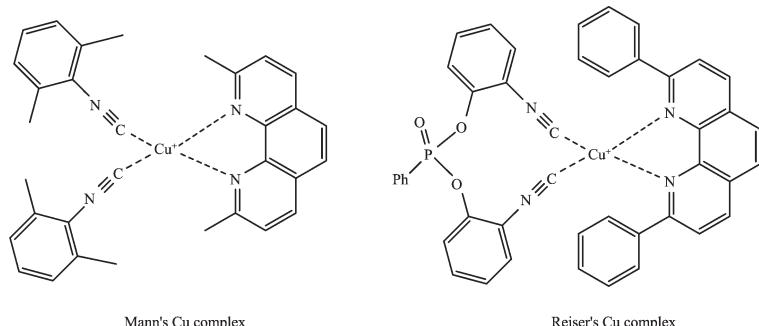


图1 已报道异腈氮杂配铜配合物<sup>[32-33]</sup>

Fig.1 Reported aza-isocyanide heteroleptic copper complexes<sup>[32-33]</sup>

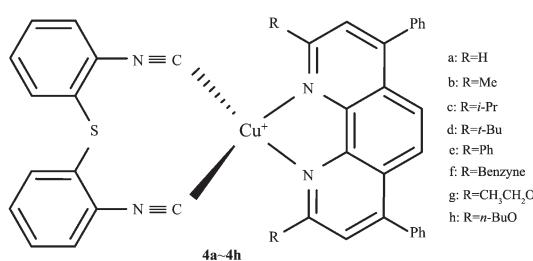


图2 异腈氮杂配铜配合物

Fig.2 Aza-isocyanide heteroleptic copper complexes

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

配体 $\mathbf{3c}, \mathbf{3d}, \mathbf{3e}, \mathbf{3g}, \mathbf{3h}$ 按文献<sup>[31,34]</sup>自制,具体操作以 $\mathbf{3c}$ 为例,见后文。其余配体及试剂均购自商业公司,所有溶剂都经过重蒸除水; $\text{NMR}$ 分析使用瑞士Bruker公司的Advance III 500 MHz核磁共振仪; $\text{IR}$

分析使用瑞士Bruker公司的EQINOX55傅里叶红外光谱仪;紫外分析使用瓦里安公司的CARY100紫外-可见-近红外分光光度计;荧光分析使用SHIMADZU公司的RF-6000荧光分析仪;CV分析使用上海辰华的CHI电化学工作站;MS分析使用美国Thermo公司LCQ advantage质谱仪;HR-MS分析使用美国Agilent公司的Agilent 6210 TOF LC/MS。

## 1.2 合成

### 1.2.1 2, 2'-二异腈基二苯硫醚(2)的合成

异腈配体 **2** 参考文献<sup>[35]</sup>报道合成方法, 通过甲酰化和脱水两步反应得到(图 3)。具体操作如下:

在装有回流冷凝管、三通阀及氩气保护装置的 100 mL 三口瓶中加入甲酸(10.8 mL, 0.287 mol)和乙酸酐(5.45 mL, 57.5 mmol), 60 ℃条件下反应 1 h 后置于冰浴中冷却至 0 ℃, 将 2, 2'-二氨基二苯硫醚(6.2 g, 28.7 mmol)溶于 50 mL 干燥过的乙酸乙酯中, 加入到上述反应体系中, 0 ℃下反应 1 h, 有白色沉淀产生。反应完过滤, 滤渣用去离子水洗涤, 干燥, 得到相应的二甲酰胺产物(6.25 g, 收率为 80%)。将二

甲酰胺产物(5.44 g, 20 mmol)溶于 100 mL 四氢呋喃, 加入到氩气保护状态下的 250 mL Schlenk 瓶中, 0 ℃下加入三乙胺(20.2 g, 200 mmol)和三氯氧磷(15.33 g, 100 mmol), 0 ℃下反应 5 h。反应结束后, 体系呈暗红色浑浊状, 0 ℃下缓慢加入饱和碳酸氢钠溶液至反应体系变澄清, 用二氯甲烷萃取, 有机层用冷盐水洗涤, 无水硫酸钠干燥, 柱层析纯化(硅胶,  $V_{\text{石油醚}}/V_{\text{乙酸乙酯}}=6$ )得到目标产物 **2** (4.01 g, 收率为 85%)。<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  7.48 (d,  $J=7.4\text{Hz}$ , 2H), 7.41 ~ 7.32 (m, 6H)。<sup>13</sup>C NMR:  $\delta$  169.37, 132.73, 130.59, 129.99, 128.95, 128.04。ESI-MS: [M+H]<sup>+</sup>=237。

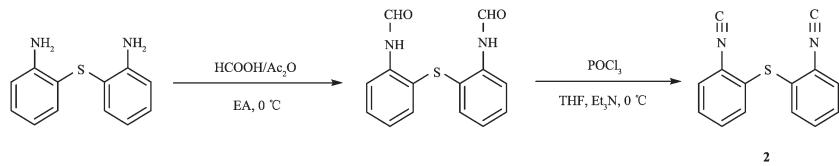


图 3 2, 2'-二异腈基二苯硫醚的合成

Fig.3 Synthesis of bis(2-isocyanophenyl)sulfane

以同样的方法制得目标配体 **1**, 与文献报道表征数据吻合<sup>[35]</sup>。<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  7.59 ~ 7.44 (m, 4H)。GC-MS: 128。IR(KBr, cm<sup>-1</sup>): 2 128。

### 1.2.2 2, 9-二苯炔基-4, 7-二苯基-1, 10-菲咯啉(**3c**)的合成

氮配体 **3c** 通过 Sonogashira 偶联反应得到(图 4)。具体操作如下:

氩气保护下, 在 50 mL Schlenk 管中加入 2, 9-二溴-4, 7-二苯基-1, 10-菲咯啉(0.978 g, 2 mmol), 四(三苯基膦)钯(115.5 mg, 0.1 mmol), 碘化亚铜(38 mg,

0.2 mmol), 三乙胺(7 mL), 四氢呋喃(3 mL)和苯乙炔(0.255 g, 2.5 mmol), 升温至 60 ℃反应 12 h。反应完过滤, 滤液经过减压蒸馏除去溶剂后用二氯甲烷溶解, 无水硫酸钠干燥, 柱层析纯化(硅胶,  $V_{\text{石油醚}}/V_{\text{乙酸乙酯}}=5$ )得到目标产物 **3c**(0.83 g, 收率为 78%)。<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  7.85 (d,  $J=2.6\text{Hz}$ , 4H), 7.76 ~ 7.70 (m, 4H), 7.58 ~ 7.52 (m, 10H), 7.44 ~ 7.40 (m, 6H)。<sup>13</sup>C NMR:  $\delta$  148.62, 146.57, 143.39, 137.37, 132.33, 129.66, 129.04, 128.71, 128.42, 127.08, 125.85, 124.27, 122.61, 90.83, 90.36。ESI-MS: [M+H]<sup>+</sup>=533。

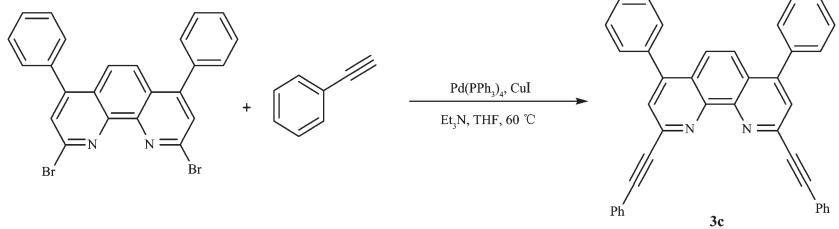


图 4 2, 9-二苯炔基-4, 7-二苯基-1, 10-菲咯啉(**3c**)的合成

Fig.4 Synthesis of 4, 7-diphenyl-2, 9-bis(phenylethynyl)-1, 10-phenanthroline

## 1.3 光解水制氢测试

反应前, 先用氩气把系统中的空气置换 3 次, 在氩气保护下, 将六氟磷酸四乙腈铜(3.5 μmol)、异腈配体(3.5 μmol)、4, 7-二苯基-1, 10-菲咯啉衍生物

(3.5 μmol)、Fe<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>(5 μmol)加入反应瓶中, 加入溶剂( $V_{\text{四氢呋喃}}:V_{\text{三乙胺}}:V_{\text{水}}=4:3:1$ ) 10 mL, 用循环恒温水浴槽将反应系统温度保持在 25 ℃, 搅拌 15 min。打开氩灯光源照射反应瓶, 并用 U 形管收集产生的氢

气,并记录产生气体的体积。待反应体系中不产生气体时,停止搅拌,关闭光源,并用气相色谱检测收集的气体。

#### 1.4 质谱检测

在单口烧瓶中加入4,7-二苯基-1,10-菲咯啉衍

生物(0.36 g, 1 mmol)和2,2'-二异腈基二苯硫醚(**2**)(0.236 g, 1 mmol)或邻苯二异腈(**1**)(0.128 g, 1 mmol),加入二氯甲烷搅拌溶解,再加入六氟磷酸四乙腈铜(0.372 g, 1 mmol),室温下搅拌2 h,除去溶剂,得到的固体通过质谱检测其中的杂配配合物(表1)。

表1 质谱检测数据

Table 1 Data of MS test

Entry	Ligand	ESI-MS ([M+H] <sup>+</sup> )	HRMS Calcd.	Found
1	<b>2+3a</b>	631.1	631.101 2	631.101 2
2	<b>2+3b</b>	659.1	659.132 5	659.133 7
3	<b>2+3c</b>	715.2	715.195 1	715.193 0
4	<b>2+3d</b>	743.2	743.226 4	743.229 1
5	<b>2+3e</b>	783.1	783.163 8	783.165 9
6	<b>2+3f</b>	831.1	831.163 8	659.133 7
7	<b>2+3g</b>	719.2	719.153 6	719.151 8
8	<b>2+3h</b>	775.3	775.216 2	775.213 2
9	<b>1+3</b>	—	—	—

#### 1.5 光谱测试

称取4,7-二苯基-1,10-菲咯啉衍生物(3.5 μmol)、2,2'-二异腈基二苯硫醚(2.38 mg, 3.5 μmol)、六氟磷酸四乙腈铜(1.31 mg, 3.5 μmol),加入准备好的反应瓶中,加入溶剂(二氯甲烷)10 mL,搅拌2 h,原位法形成铜基配合物,除去溶剂,用乙腈溶解后转移到100 mL容量瓶中,并定容至100 mL,在室温条件下进行光化学测试。

#### 1.6 荧光淬灭测试

称取2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-菲咯啉衍生物(3.5 μmol)、2,2'-二异腈基二苯硫醚(2.38 mg, 3.5 μmol)、六氟磷酸四乙腈铜(1.31 mg, 3.5 μmol),加入准备好的反应瓶中,加入溶剂(二氯甲烷)10 mL,搅拌2 h,除去溶剂,将所得固体溶解在混合溶剂( $V_{\text{四氢呋喃}}/V_{\text{水}}=4$ )中,然后分别加入不同浓度的Fe<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>和三乙胺,在室温条件下测试体系的荧光强度。

#### 1.7 循环伏安测试

循环伏安实验条件:工作电极:玻碳电极( $d=2$  mm),对电极:铂电极,参比电极:Ag/AgNO<sub>3</sub>,在室温下,电解质是0.1 mol·L<sup>-1</sup>四丁基六氟磷酸铵的乙腈溶液,扫描速度100 mV·s<sup>-1</sup>,阶跃电位2.5 mV,调制振幅25 mV,调制时间0.05 s,间隔时间0.5 s,最高电位1.0 V,最低电位-1.8 V。

## 2 结果与讨论

#### 2.1 光解水制氢

首先以邻苯二胺和2,2'-二氨基二苯硫醚为起始物,经甲酰化、脱水反应合成得到二异腈配体**1**和**2**,合成方法简洁,两步收率达68%。然后在已建立的铜铁光催化水还原制氢体系中(以三乙胺为电子牺牲剂,Fe<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>为制氢催化剂,异腈氮杂配铜配合物为光敏剂,四氢呋喃/水为溶剂),测试了异腈氮杂配配合物的光敏性能。

我们已发现[Cu(N<sup>+</sup>N)(P<sup>+</sup>P)]<sup>+</sup>型配合物光敏剂可以通过原位配位的方式合成,既省略配合物合成和纯化等操作过程,且可以研究均相光解水体系中杂配铜配合物的动态变化,因此我们选择**1**或**2**、等物质的量的Cu(MeCN)<sub>4</sub>PF<sub>6</sub>和N配体**3**先在混合溶剂(四氢呋喃/三乙胺/水)进行原位配位,然后加入制氢催化剂Fe<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>,在氙灯照射下测试产氢效率。从制氢实验结果(表2)可以看出,邻苯二异腈作为异腈配体基本没有光敏活性(Entry 1),而2,2'-二异腈基二苯硫醚体系都具有一定的光敏活性(Entry 3-10)。通过质谱跟踪实验中发现,邻苯二异腈由于2个异腈基官能团的空间取向各异,难于和1,10-菲咯啉衍生物形成铜的杂配配合物,而2,2'-二异腈基二苯硫醚可顺利与各种4,7-二苯基-1,10-菲咯啉衍生物生

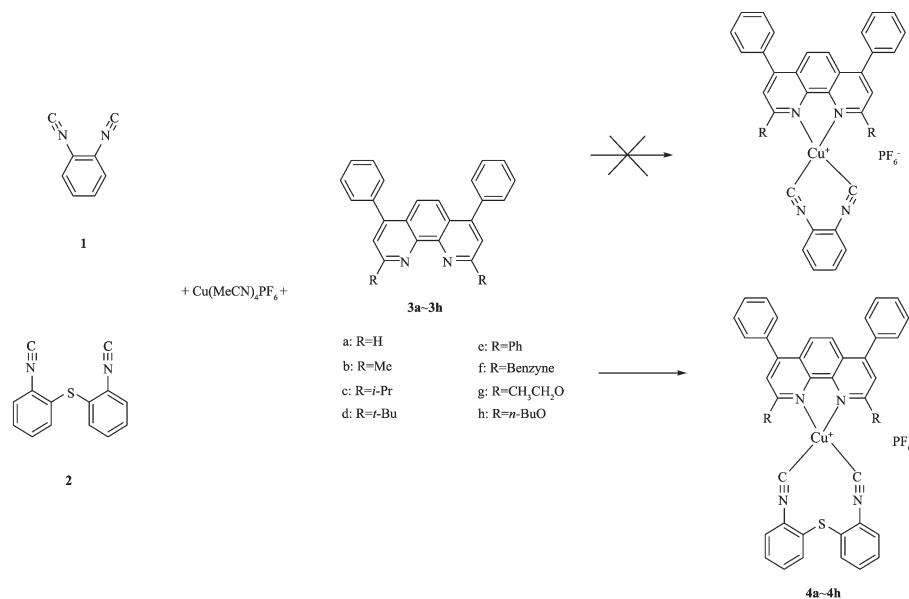


图 5 原位合成异腈氮杂配铜光敏剂

Fig.5 *In situ* synthesis of aza-isocyanide heteroleptic copper complexes

表 2 制氢数据

Table 2 Data of hydrogen production test

Entry <sup>a</sup>	Ligand	Time / h	$V_{\text{H}_2}$ / mL	TON <sub>H</sub> <sup>b</sup>
1	<b>1+3b</b>	10	< 2.0	< 46
2	<b>3b</b>	10	< 2.0	< 46
3	<b>2+3a</b>	12	5.4	126
4	<b>2+3b</b>	15	7.0	163
5	<b>2+3c</b>	18	7.2	168
6	<b>2+3d</b>	10	5.8	135
7	<b>2+3e</b>	13	5.0	117
8	<b>2+3f</b>	12	7.2	163
9	<b>2+3g</b>	15	4.8	112
10	<b>2+3h</b>	12	6.8	159

<sup>a</sup> Reaction condition: Ligand (3.5  $\mu\text{mol}$ ),  $\text{Cu}(\text{MeCN})_4\text{PF}_6$  (3.5  $\mu\text{mol}$ ),  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  (5  $\mu\text{mol}$ ), THF+TEA+ $\text{H}_2\text{O}$  ( $V_{\text{THF}}:V_{\text{TEA}}:V_{\text{H}_2\text{O}} = 4:3:1$ , 10 mL), 25 °C, 300

W Xe-light irradiation (output 1.5 W), without light filter.

<sup>b</sup>  $\text{TON}_{\text{H}} = n_{\text{H}}/n_{\text{Cu}} = 2 \times 1000 V_{\text{H}_2}/(24.48 n_{\text{Cu}})$

成一类杂配铜基配合物 **4a~4h**(图 5)。为了进一步证明制氢活性来自于异腈氮铜杂配光敏剂, 检测不加异腈配体的制氢体系, 发现基本没有产氢(Entry 2), 说明异腈配体的存在是制氢活性产生的关键因素。同时, 通过高分辨质谱(HRMS)对形成的铜配合物进行了检测, 证实了杂配铜配合物的存在, 而且杂配铜配合物的比例越高, 表现出的制氢活性也越高。杂配铜配合物的光敏活性与氮配体结构密切相关, 当 4,7-二苯基-1,10-菲咯啉的 2,9 位为甲基和异丙基

时, 表现出最高的光敏活性, 制氢 TON 可达到 168。随着 2,9 位取代基增大至叔丁基或苯基时, 光敏活性有所下降, 是由于大位阻基团阻碍了杂配铜光敏剂的形成。而长直链的苯炔基对铜配合物的配位影响不大, 制氢 TON 又恢复到 163。2,9 位无取代基时表现出低的光敏活性, 其原因是 2,9 位的取代基不仅能防止光敏剂激发态被淬灭, 而且有利于保持一价铜的四面体构型, 从而减缓非辐射衰减<sup>[31]</sup>。同时, 2,9 位为烷氧基取代基时, 铜配合物也表现出低的

光敏活性,可能是由于氧醚的孤对电子参与铜配位,干扰了配合物的能量转移。

## 2.2 表征结果

### 2.2.1 光谱表征

由图6可知,所测铜配合物的特征吸收峰位于370~390 nm之间,该吸收峰主要是由金属铜到配体的电子转移(MLCT)产生的<sup>[33]</sup>。2,9位是氢(**4a**)、甲基(**4b**)、异丙基(**4c**)、乙氧基(**4g**)和丁氧基(**4h**)时配合物在此区间的吸收强度逐渐减弱,应该是取代基的电子效应和空间位阻效应综合影响的结果。当2,9位上是苯炔基(**4f**)时吸收峰明显发生红移,可能是由于2,9位是苯炔基时,使其成为一个更大的共轭π结构,有利于其电子传输,从而使紫外吸收峰发生红移。另外**4d**在此区间无明显吸收,可能是由于2,9位是叔丁基时,空间位阻比较大,阻碍了铜配合物的形成,质谱检测结果也显示了只有少量杂配铜配合物的形成。此外,**4e**在450 nm有明显的吸收峰,可能是溶液中2个氮配体与金属铜配位形成均配配合物所导致的<sup>[36]</sup>,通过质谱检测结果也得到了证实。

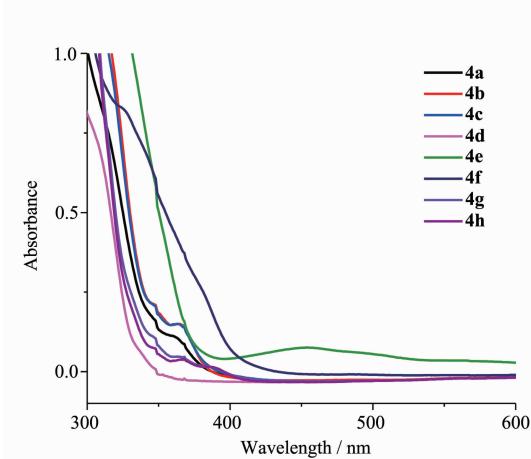


图6 **4a~4h** 的紫外吸收

Fig.6 UV absorption spectra of **4a~4h**

从图7可知,所测配合物的最大荧光发射峰位于390~470 nm之间,但是荧光强度存在着很大的差异性。通过比较发现,**4e**的荧光强度最大,可能是2,9位的苯环具有大位阻作用,减少了结构转动,从而提高了均配铜配合物和杂配铜配合物的荧光效率。当4,7-二苯基-1,10-菲咯啉的2,9位为叔丁基时,**4d**的荧光强度很弱,最大发射峰红移至450 nm,进一步说明了**4d**因叔丁基的大位阻作用,铜的配合物没有形成,与其紫外表征也相吻合。另外,根据图中显示,连接有供电子基团相对于吸电子基团会

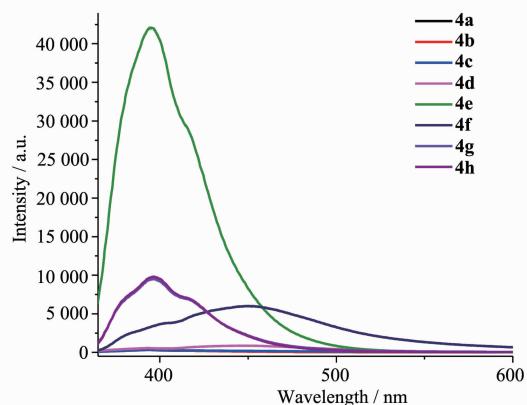


图7 **4a~4h** 的荧光发射图

Fig.7 Fluorescence emission spectra of **4a~4h**

使其荧光发射发生一定的红移,这与其在光解水制氢活性上的差异是基本符合的<sup>[30-31]</sup>。

综合光谱表征分析和光解水制氢结果,具有光敏活性的杂配铜配合物表现出金属到配体的电子转移(MLCT)特征吸收峰,且在390~470 nm有良好的荧光发射峰。N配体(4,7-二苯基-1,10-菲咯啉)的2,9位取代基对杂配铜配合物表现出的构效关系可归结于取代基的电子效应和空间位阻效应:2,9位连接供电子和大位阻基团有利于提高其杂配铜配合物的荧光强度和光敏活性,但同时随着位阻的增大,会阻碍杂配铜配合物的形成,从而降低了制氢效果。

### 2.2.2 荧光淬灭实验

为了更好的探索杂配光敏剂制氢的机理,我们采取荧光淬灭实验,分别使用三乙胺和Fe<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>作为淬灭剂,对**4b**的荧光进行研究。从图8和图9可以看出,当三乙胺为淬灭剂时,荧光会发生明显的淬灭,说明此铜基配合物能在三乙胺的存在下发生还

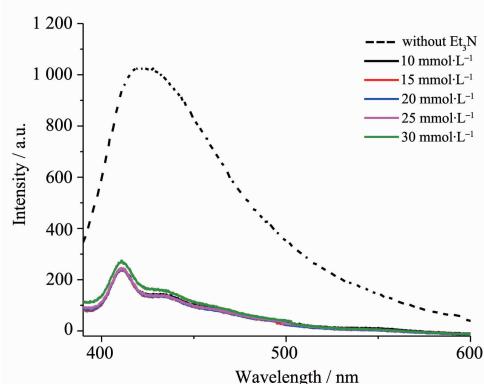
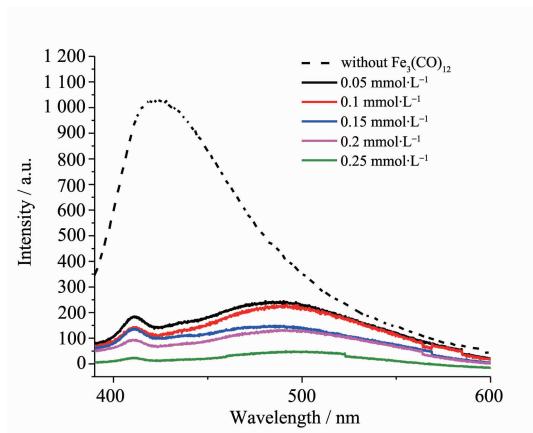


图8 三乙胺对**4b** 的荧光淬灭图

Fig.8 Fluorescence spectra of **4b** quenched by Et<sub>3</sub>N

图 9  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  对 **4b** 的荧光淬灭图Fig.9 Fluorescence spectra of **4b** quenched by  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ 

原淬灭<sup>[37]</sup>;当  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  为淬灭剂时,随着  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  的浓度的增大,荧光淬灭越来越明显,而且在 490 nm 处会出现发射峰,原因可能是由于  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  的加入,破坏了体系中的铜基配合物激发态,实现了分子

间的能量转移。当  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  浓度增加到 0.25 mmol·L<sup>-1</sup> 时,荧光可完全被淬灭。因此异腈氮杂配铜配合物在光解水体系中,可被氧化淬灭,也存在还原淬灭,但由于三乙胺的浓度是  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  的上千倍,因此可认为还原淬灭为主要淬灭途径。

另外,基于我们之前对  $[\text{Cu}(\text{N}^{\bullet}\text{N})(\text{PP})]^+$  型光敏剂在光解水制氢中的应用的一系列研究工作,结合相关文献<sup>[31,36]</sup>以及上述淬灭实验数据,推测其光催化制氢机理如图 10 所示。光敏剂(PS, 异腈氮杂铜配合物)接受光照后从基态达到激发态( $\text{PS}^*$ ),从电子牺牲剂三乙胺(TEA)获得一个电子后生成  $\text{PS}^-$ ,将电子传输给铁催化剂( $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ )的活性中间体  $[\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}]^-$ ,光敏剂回到基态。生成的  $[\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}]^{2-}$  与溶液中的  $\text{H}^+$  结合生成  $[\text{H}_2\text{Fe}_3(\text{CO})_{11}]^-$ ,随后放出  $\text{H}_2$ ,生成  $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{11}]^-$ 。 $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{11}]^-$  再通过另一个光敏循环后获得一个电子,接受溶液中的  $\text{H}^+$  重新得到铁催化剂的活性中间体  $[\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}]^-$ ,完成催化循环。

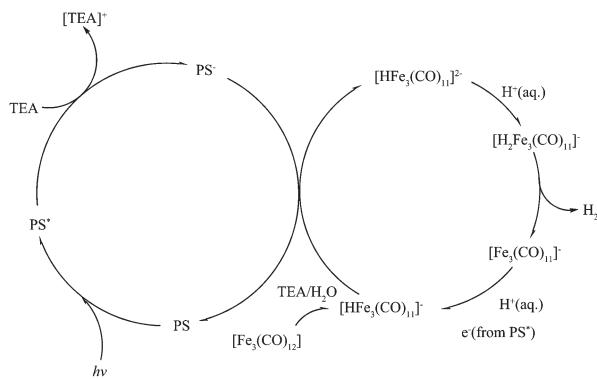


图 10 推测的光解水制氢反应机理。

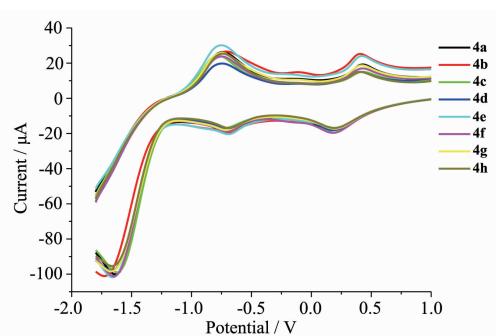
Fig.10 Proposed reaction mechanism for the photocatalytic production of hydrogen

### 2.2.3 循环伏安表征

所测得循环伏安曲线如图 11,数据见表 3。

由图 11 或者表 3 可知,所有的铜配合物都有相近的氧化还原电位,就整个循环伏安体系而言,整个过程都是一个单电子还原过程。在 -1.6 V 都有一个相近的还原电位,归属于菲咯啉配体的还原<sup>[30]</sup>。在 0.3 V 处的还原电位,主要归属于  $\text{Cu}(\text{II})/\text{Cu}(\text{I})$  的还原。

另外,在 -0.7 V 处的不可逆还原峰也说明  $\text{Cu}(\text{I})/\text{Cu}(0)$  是不可逆的。通过比较发现,2,9 位上的不同基团对于其还原电位的影响均较小,可能是由于配合物的整体骨架决定其还原电位的大致数值,只是简单的修饰对于还原电位起次要作用。

图 11 配合物 **4a~4h** 的循环伏安测试Fig.11 Cyclic voltammetry of complexes **4a~4h**

## 3 结 论

设计、合成了 2, 2'-二异腈基二苯硫醚的二齿异

表3 铜配合物的电化学性质  
Table 3 Electrochemical properties of copper complexes

Entry	Complex	Oxidation potential / V	Reduction potential / V	Potential difference / V
1	<b>4a</b>	-0.73	-1.64	0.91
2	<b>4b</b>	-0.70	-1.72	1.02
3	<b>4c</b>	-0.78	-1.62	0.84
4	<b>4d</b>	-0.74	-1.66	0.92
5	<b>4e</b>	-0.75	-1.66	0.91
6	<b>4f</b>	-0.75	-1.65	0.9
7	<b>4g</b>	-0.75	-1.67	0.92
8	<b>4h</b>	-0.75	-1.66	0.91

腈配体,与铜和2,9-二取代基-4,7-二苯基-1,10-菲咯啉原位合成了异腈氮杂配铜光敏剂,在均相光解水体系表现出一定的光敏活性,制氢TON可达168。结合对所选的配合物进行紫外吸收光谱和荧光发射光谱的测试结果,发现当2,9位连有供电子基团时更有利于提高其配合物的制氢活性,同时,所连基团的空间位阻效应也有一定的影响,空间位阻小更有利于提高杂配铜配合物的生成,制氢效率较高。荧光淬灭实验表明,还原淬灭为主要淬灭途径。

**Acknowledgments:** This work would like to thank Key Laboratory of Photochemical Conversion and Optoelectronic Materials for financial support.

### References:

- [1] Hisatomi T, Kubota J, Domen K. *Chem. Soc. Rev.*, **2014**, *43*: 7520-7535
- [2] Berardi S, Drouet S, Llobet A, et al. *Chem. Soc. Rev.*, **2014**, *43*: 7501-7519
- [3] Esswein A J, Nocera D G. *Chem. Rev.*, **2007**, *107*(10):4022-4047
- [4] Kirch M, Lehn J M, Sauvage J P. *Helv. Chim. Acta*, **1979**, *62*:1345-1384
- [5] Kiwi J, Gratzel M. *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, *100*(20):6314-6320
- [6] Abbotto A, Manfredi N. *Dalton Trans.*, **2011**, *40*:12421-12438
- [7] Ganga G L, Punzoriero F, Campagna S, et al. *Faraday Discuss.*, **2012**, *155*:177-190
- [8] Deponti E, Natali M. *Dalton Trans.*, **2016**, *45*:9136-9147
- [9] Lin H, Liu D, Wang X X, et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2015**, *17*:10726-10736
- [10] Jiang W N, Liu J H, Li C. *Inorg. Chem. Commun.*, **2012**, *16*: 81-85
- [11] Zhou R W, Manbeck G F, Brewer K J, et al. *Chem. Commun.*, **2015**, *51*:12966-12969
- [12] Mengele A K, Kaufhold S, Rau S, et al. *Dalton Trans.*, **2016**, *45*:6612-6618
- [13] Du P W, Knowles K, Eisenberg R. *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*(38):12576-12577
- [14] Wang C J, Chen Y, Fu W F. *Dalton Trans.*, **2015**, *44*:14483-14493
- [15] Kitamoto K, Sakai K. *Chem. Commun.*, **2016**, *52*:1385-1388
- [16] DiSalle B F, Bernhard S. *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*(31): 11819-11821
- [17] Gärtnner F, Denurra S, Beller M, et al. *Chem. Eur. J.*, **2012**, *18*:3220-3225
- [18] Xu D N, Chu Q Q, Fang B Z, et al. *J. Catal.*, **2015**, *325*:118-127
- [19] Chatterjee D. *Catal. Commun.*, **2010**, *11*:336-339
- [20] Nagatomo M, Hagiwara H, Ishihara T, et al. *Electrochemistry*, **2011**, *79*:779-782
- [21] Wang W G, Wang F, Wu L Z, et al. *Dalton Trans.*, **2012**, *41*: 2420-2426
- [22] Figliola C, Male L, Grainger R S, et al. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2015**:3146-3156
- [23] Jian J X, Ye C, Wu L Z, et al. *Energy Environ. Sci.*, **2016**, *9*:2083-2089
- [24] Poddutoori P, Co D T, Wasielewski M R, et al. *Energy Environ. Sci.*, **2011**, *4*:2441-2450
- [25] Al-Sohaimi B R, Al-Raqa S Y, Durmus M, et al. *Tetrahedron Lett.*, **2016**, *57*:300-304
- [26] Amao Y, Hirakawa T. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2010**, *35*: 6624-6628
- [27] Shoji S, Ogawa T, Tamiaki H, et al. *Nano Lett.*, **2016**, *16*: 3650-3654

- [28]Cuttell D G, Kuang S M, Walton R A, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**,**124**(1):6-7
- [29]Smith C S, Branham C W, Mann K R, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**,**132**(40):14079-14085
- [30]Luo S P, Mejía E, Beller M, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**,**52**:419-423
- [31]Mejía E, Luo S P, Beller M, et al. *Chem. Eur. J.*, **2013**,**19**:15972-15978
- [32]Smith C S, Mann K R. *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**,**134**(21):8786-8789
- [33]Knorn M, Rawner T, Reiser O, et al. *ACS Catal.*, **2015**,**5**(9):5186-5193
- [34]HUANG Dao-Chen(黄道臣). *Thesis for master of Zhejiang University of Technology*(浙江工业大学硕士论文). **2015**.
- [35]Ito Y, Ohnishi A, Murakami M, et al. *Synthesis*, **1988**,**9**:714-715
- [36]Lennox A, Fischer S, Beller M, et al. *Chem. Eur. J.*, **2016**,**22**:1233-1238
- [37]Sun Y Y, Wang H, Luo S P, et al. *ChemCatChem*, **2016**,**8**(14):2340-2344