

Synthesis, Structure and Photocatalytic Property of Cu(I) Complex Based on a New N-Containing Donor

Yingyu Liu, Jiawen Ten, Hui Cao, Yu Sun, Xin Tan, Beihao Su, Gang Yuan*

Faculty of chemistry, Tonghua Normal University, Tonghua Jilin
Email: *yuang568@126.com

Received: Oct. 5th, 2018; accepted: Oct. 23rd, 2018; published: Oct. 30th, 2018

Abstract

A new cuprous chloride complex, $[\text{Cu}(\text{I})_2(\text{L})(\mu_3\text{-Cl})]_n(\mathbf{1})$ has been synthesized by the self-assembly of HL ligand and CuCl_2 under hydrothermal condition. It was characterized by single crystal X-ray diffraction, powder X-ray diffraction and elemental analysis. Structural analysis shows that the title complex exhibits three-dimensional framework with the (3,6)-connected topological network. In addition, the complex displays photocatalytic performance to some extent, and can degrade RhB solution by about 47% within 7 hours under ultraviolet irradiation, which indicates that it may be a potential photocatalytic material.

Keywords

Cu(I) Complex, N-Containing Donor, Hydrothermal Synthesis, Crystal Structure, Photocatalysis

基于新型含氮配体构筑的Cu(I)配合物的合成、结构和光催化性能研究

刘迎玉, 滕家雯, 曹慧, 孙玉, 谭鑫, 苏北浩, 袁刚*

通化师范学院化学学院, 吉林 通化
Email: *yuang568@126.com

收稿日期: 2018年10月5日; 录用日期: 2018年10月23日; 发布日期: 2018年10月30日

*通讯作者。

文章引用: 刘迎玉, 滕家雯, 曹慧, 孙玉, 谭鑫, 苏北浩, 袁刚. 基于新型含氮配体构筑的 Cu(I)配合物的合成、结构和光催化性能研究[J]. 材料化学前沿, 2018, 6(4): 127-134. DOI: 10.12677/amc.2018.64015

摘要

在水热条件下利用含氮配体(HL)和CuCl₂通过自主装反应成功制备了一个新的卤化亚铜配合物, [Cu(I)₂(L)(μ₃-Cl)]_n(1)。利用单晶X-射线衍射, 粉末X-射线衍射和元素分析等手段对化合物进行了表征。晶体结构分析表明该化合物是一个具有(3,6)-连接拓扑特征的三维骨架化合物, 其中有机配体以五连接的方式与金属离子成键。此外, 该化合物展示出了一定光催化性能, 在紫外光照射下能够在7小时内将RhB溶液降解约47%, 是一种潜在的光催化材料。

关键词

Cu(I)配合物, 含氮配体, 水热合成, 晶体结构, 光催化

Copyright © 2018 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

随着工业生产的发展和社会经济的繁荣, 大量的工业废水和生活污水被排入水体之中, 水体污染日益严重。因此, 防治水体污染就成为保护水资源的一个重大课题。有机染料作为一种常见的污染物被广泛应用于纺织品的生产过程中, 它们通常都具有毒性, 动物和人体接触后可能导致基因突变和癌变。因此, 有必要找到一种有效的方法来处理废水中的有机染料。光催化技术(Photocatalytic Technology)是一种新兴的高效节能现代污水处理技术, 在太阳光和催化剂的共同作用下, 即可将各种有机污染物和部分无机污染物氧化分解, 并最终矿化为二氧化碳和水等简单无机物, 具有能耗低、无二次污染、氧化能力强等优点, 是一种高效、洁净、环境友好、对人体无害的绿色环境净化技术[1], 开发具有高效能的催化剂是至关重要的一个环节。

金属有机配位聚合物(metal-organic coordination polymers), 作为一种新型的杂化材料近些年来受到了人们的广泛关注, 一方面这类材料具有多样可调的空间骨架构型[2] [3] [4] [5], 另一方面它们在荧光材料, 光催化材料, 磁性材料, 气体存储与分离材料等方面有着巨大的应用潜力[6] [7] [8]。目前, 制备这类材料最为有效的方法就是水热条件下的自主装反应, 即把反应原料(有机配体、金属离子、溶剂、抗衡离子等)装入到密闭的容器中, 在一定温度下反应获得产物。其中金属离子和有机组分的选取至关重要, 因为它们会在很大程度上决定最终产物的结构及性能。由于Cu⁺离子具有闭壳层的d¹⁰电子构型, 因此卤化亚铜配合物近年来引起人们极大兴趣, 主要是由于它们通常具有较好的磷光、气质变色、热变色、光催化等性能[9] [10] [11] [12]。但是在合成过程中如果使用含有四氮唑、三氮唑、咪唑等基团的N-杂环配体, 会使得作为路易斯软酸的Cu⁺离子很难和作为路易斯硬碱的Cl⁻配位[13]。因此, 制备那些基于N-杂环配体构筑的卤化亚铜配合物还存在着巨大的挑战。

在本文工作中, 我们使用了CuCl₂和一个新型的多齿含氮配体为反应原料, 在水热条件下成功制备一个三维卤化亚铜配合物, [Cu(I)₂(L)(μ₃-Cl)]_n(1)。对该化合物的晶体结构进行了测定和分析。此外, 还对该化合物的光催化降解染料的性能进行了详细的研究。

2. 实验部分

2.1. 试剂与仪器

所使用的实验药品均从商业途径购买,使用时未经进一步纯化处理。化合物的 C、H、N 元素分析是在德国 Perki-Elmer 240C 型元素分析仪上进行的测定。化合物的 FT-IR 光谱数据是在美国热电尼高力产的 NICOLET6700 型傅里叶变换红外光谱仪上测定,样品采用溴化钾片处理,测试范围为 $4000\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 。化合物多晶样品的粉末 X-射线衍射数据是在德国 Bruker D2 PHASER 型仪器上测定的。化合物 **1** 的光催化降解实验是在上海那艾 NAI-GHY-DSGKW 型光催化反应仪上测定的,紫外监测数据是通过美国珀金埃尔默公司生产的 PE Lambda 35 紫外分光光度计测定。

2.2. 化合物[Cu(I)₂(L)(μ_3 -Cl)]_n(**1**)的合成

向带有聚四氟乙烯内衬的 23 mL 钢制反应釜中加入 HL (0.042 g, 0.2 mmol), 草酸(0.036 g, 0.4 mmol), CuCl₂·2H₂O (0.034 g, 0.2 mmol), 0.1 mol·L⁻¹ 的 NaOH 溶液(2 mL, 0.2 mmol)和 15 mL 去离子水,然后用玻璃棒搅拌 2 min,密封后置于 170℃ 烘箱中加热反应 3 天,之后以 10℃/min 的速率缓慢降温至室温,得到蓝色块状晶体,晶体过滤后用去离子水和甲醇各洗涤一次,在室温下干燥,产率 45%。元素分析(质量百分比):(实验值): C, 31.85%; H, 1.67%; N, 22.73%。C₁₀H₇ClN₆Cu₂ (理论值): C, 32.13%; H, 1.88%; N, 22.48%。

2.3. X-射线晶体学

化合物 **1** 的 X-射线晶体学数据是通过德国 Bruker D8 Quest CMOS 单晶衍射仪进行的测定。晶体结构使用 WinGX 软件的 SHELXS-97 程序通过直接法进行的解析[14]。所有非氢原子均通过差值傅里叶图进行确认,并采用了各项异性温度因子通多全矩阵最小二乘法进行精修。有机配体的芳环氢原子均采用理论加氢法进行处理。化合物 **1** 的晶体学相关数据和精修参数被列于表 1 当中。化合物 **1** 中心金属离子成键的键长和键角数据被列于表 2 当中。

3. 结果与讨论

3.1. 化合物[Cu(I)₂(L)(μ_3 -Cl)]_n(**1**)的晶体结构

X-射线单晶衍射分析结果表明化合物 **1** 结晶于单斜晶系,空间群为 $P2_1/c$ 。其晶体学不对称单元中并没有原料中使用的 Cu(II)离子,在反应过程中 Cu(II)离子被还原为 Cu(I)离子,这种现象经常出现在使用 Cu(II)离子构筑的化合物中。不对称单元中除了两个晶体学独立的 Cu(I)离子,还有一个被去质子化的 L⁻配体和一个 μ_3 -Cl⁻离子。如图 1 所示,两个 Cu(I)离子都采用常见的四面体配位几何构型,其中 Cu1 离子分别同来自两个不同的 L⁻配体的两个四氮唑环氮原子和两个 μ_3 -Cl⁻离子配位,而 Cu2 离子则分别与来自三个独立的 L⁻配体的两个四氮唑环氮原子和一个咪唑环氮原子以及一个 μ_3 -Cl⁻离子键连。其中配位的 Cu-N 键长处于 1.992(3)~2.119(3)范围内,而 Cu-Cl 键长则处于 2.3233(12)~2.801(3)这一区间(表 2)。

L⁻配体的五个 N 原子全部参与了配位,为了满足一定的配位构型要求,其中两个含 N 杂环平面和中心苯环平面之间发生了一定的扭转,分别呈现出了 23.93° 和 34.88° 的二面角。相邻的 Cu1 和 Cu2 离子之间通过一个 μ_3 -Cl⁻离子连接形成了一个双核 Cu₂ 金属单元,这些 Cu₂ 单元之间被配体一端的四氮唑基团桥连成无线延伸的一维链。邻近的一维链之间又进一步通过配体的苯环和咪唑环的连接形成了带有长方形窗口的二维层状结构(图 2)。相邻的二维层之间通过不饱和的 μ_3 -Cl⁻离子和 Cu(I)之间的配位键作用最终形成如图 3 所示的三维骨架结构,其中 Cu-Cl 键长为 2.599 Å。

Table 1. Crystallographic data and refinement parameters for complex 1
表 1. 配合物 1 的晶体学数据和结构精修参数

Complex	1
Empirical formula	C ₁₀ H ₇ ClN ₆ Cu ₂
Formula weight	373.75
Temperature	293(2)
Crystal system	Monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ /c
<i>a</i> /Å	10.628(5)
<i>b</i> /Å	9.591(5)
<i>c</i> /Å	11.220(5)
α /°	90
β /°	100.583(5)
γ /°	90
<i>V</i> /Å ³	1124.2(9)
<i>Z</i>	4
<i>D</i> _c /g cm ⁻³	2.208
μ (Mo K α)/mm ⁻¹	4.012
<i>F</i> (000)	736
Reflections collected	7070
Unique reflections	1995
<i>R</i> (int)	0.0266
GOF on <i>F</i> ²	1.068
Final <i>R</i> indices [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0337, <i>wR</i> ₂ = 0.0783
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> ₁ = 0.0389, <i>wR</i> ₂ = 0.0814

^a*R*₁ = $\sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$. ^b*wR*₂ = $\{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]\}^{1/2}$

Table 2. Selected bond distances (Å) and angles (°) for complex 1
表 2. 化合物 1 的选择性键长(Å)和键角(°)

1			
Cu(1)-N(1)	1.992(3)	Cu(1)-Cu(1)#2	2.9561(15)
Cu(1)-N(3)#1	2.047(3)	Cu(2)-N(2)	1.967(3)
Cu(1)-Cl(1)	2.3233(12)	Cu(2)-N(6)#3	1.994(3)
Cu(1)-Cl(1)#2	2.5987(14)	Cu(2)-N(4)#1	2.119(3)
N(1)-Cu(1)-N(3)#1	112.91(13)	N(3)#1-Cu(1)-Cu(1)#2	109.10(10)
N(1)-Cu(1)-Cl(1)	136.11(9)	Cl(1)-Cu(1)-Cu(1)#2	57.49(4)
N(3)#1-Cu(1)-Cl(1)	100.28(9)	Cl(1)#2-Cu(1)-Cu(1)#2	48.93(3)
N(1)-Cu(1)-Cl(1)#2	94.09(10)	N(2)-Cu(2)-N(6)#3	142.79(14)
N(3)#1-Cu(1)-Cl(1)#2	102.28(10)	N(2)-Cu(2)-N(4)#1	111.01(13)
Cl(1)-Cu(1)-Cl(1)#2	106.41(4)	N(6)#3-Cu(2)-N(4)#1	97.77(13)
N(1)-Cu(1)-Cu(1)#2	128.99(10)		

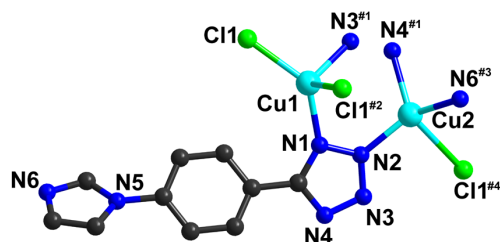


Figure 1. The coordination environment of Cu(II) ions in complex 1

图 1. 配合物 1 中 Cu(II) 离子的配位环境

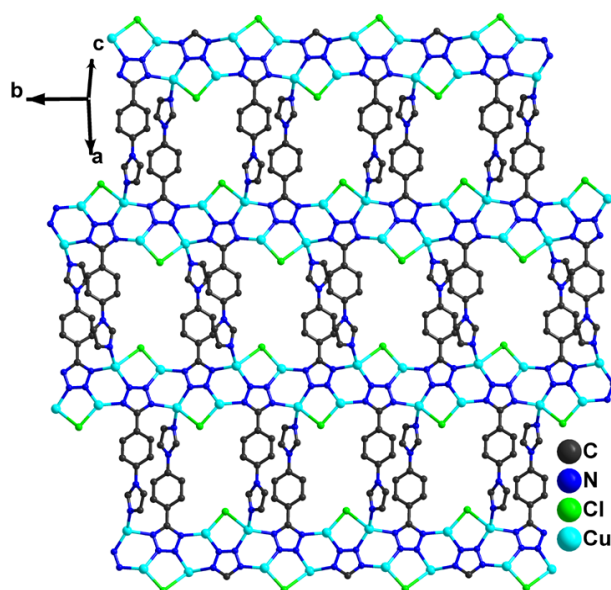


Figure 2. View of 2D layer built by L^- ligands bridging Cu(I) nodes in 1

图 2. 化合物 1 中由 L^- 配体桥连 Cu(I) 节点构筑的二维层状结构

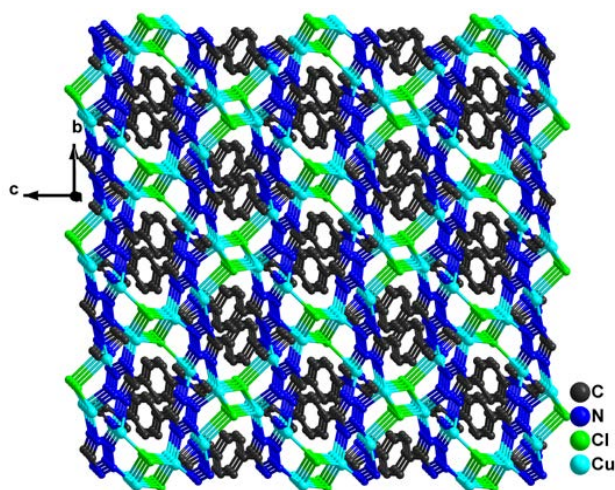


Figure 3. View of 3D framework of 1

图 3. 化合物 1 的三维骨架结构

为了进一步了解该化合物的骨架结构特点,我们使用了拓扑学的方法对骨架结构进行了分析。其中每个 L^- 配体和 $\mu_3\text{-Cl}^-$ 离子都同时与三个双核 Cu_2 单元相连,因此都可以被定义为拓扑学上的三节点,而每个双核 Cu_2 单元同时与三个 L^- 配体和三个 $\mu_3\text{-Cl}^-$ 离子相连,因此可以被看成是六节点。基于上述处理,化合物 **1** 的三维骨架最终可以被简化成为一个(3,6)-连接的非互穿网络(图 4),其拓扑符号为 $\{4^2.6\}_2\{4^4.6^2.8^9\}$ 。

3.2. 化合物 1 的纯度表征及光催化降解性质研究

我们测定了化合物 **1** 的粉末 X-射线衍射图谱,并与 X-射线单晶数据模拟所得的图谱行了比较。如图 5 所示,实验所得吸收峰和模拟所得吸收峰都能很好的吻合,证明所制备的样品具有较好的纯度。

为了探究化合物 **1** 在光催化领域的潜在应用,这里我们选择罗丹明 B(RhB)作为污染物模型来评估化合物的光催化效率。具体的操作如下:将 0.05 g 该化合物的多晶样品用玛瑙研钵研磨成粉末,然后至于 50 mL 浓度为 $5 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 RhB 水溶液当中,在黑暗环境下搅拌 1 h,使其达到吸附平衡。然后使用带有循环水冷却装置的 500 W 高压汞灯对样品进行照射,每隔 1 h 取 5 mL RhB 悬浊液,离心后弃去固体催化剂,测定 RhB 的紫外吸收光谱。如图 6(a)所示,在紫外光照射 7 个小时后,未加催化剂的对比液中 RhB 几乎未见降解,而加入化合物作为催化剂的溶液中 RhB 降解了约 47%。从图 6(b)可以看出随着照射时间的加长,RhB 的降解程度随之加大,其紫外吸收峰强度逐渐降低。上述催化现象可以被解释为紫外光诱导了有机配体和金属之间产生了 N-Cu(I)电荷转移,电子从最高占有轨道(HOMO)向最低空轨道(LOMO)跃迁。为了回到稳定性更高的 HOMO 轨道,处于激发态的电子将水分子氧化为 $\text{OH}\cdot$,由于 $\text{OH}\cdot$ 具有很高的活性,其可以进一步将染料分子氧化分解为小分子碎片。

4. 论文小结

本论文利用一个多齿的刚性含氮配体与 CuCl_2 在水热条件下通过自主装反应成功制备了一个新的卤化亚铜配合物。单晶结构分析表明有机配体桥连 Cu(I) 离子形成了二维层状结构,二维层之间又通过 Cl-Cu(I) 键的连接进一步扩展成为三维骨架结构。本文使用的制备方法能够获得较高纯度的化合物多晶样品。所得化合物还展示出了一定的光催化活性,在紫外光的照射下,它能够在一定时间内将 RhB 溶液部分降解,是一种潜在的光降解催化剂。

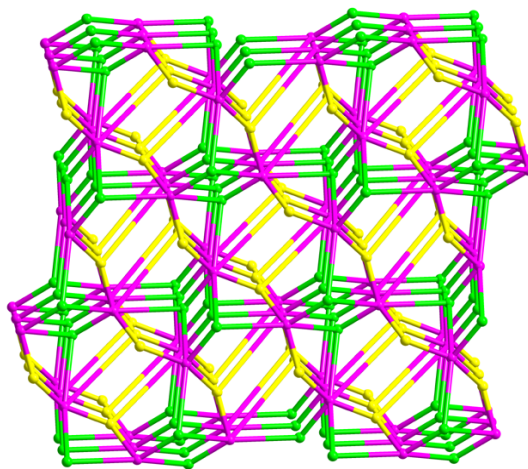


Figure 4. Schematic presentations of the (3,6)-connected network of **1**: green, yellow and pink balls represent $\mu_3\text{-Cl}^-$ ions, Cu_2 units and L^- ligands, respectively

图 4. 化合物 **1** 的(3,6)-连接网络拓扑: 绿色、黄色和粉色的球分别代表着 $\mu_3\text{-Cl}^-$ 离子、 Cu_2 单元和 L^- 配体

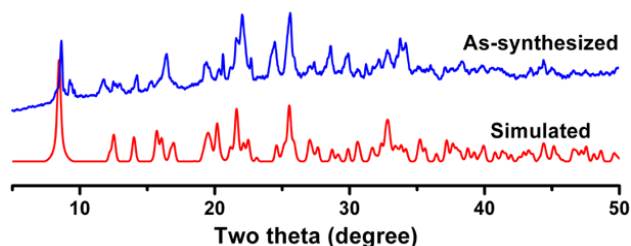


Figure 5. Experimental and simulated PXRD patterns for complex 1

图 5. 化合物 1 的实验和模拟粉末 X-射线衍射图谱

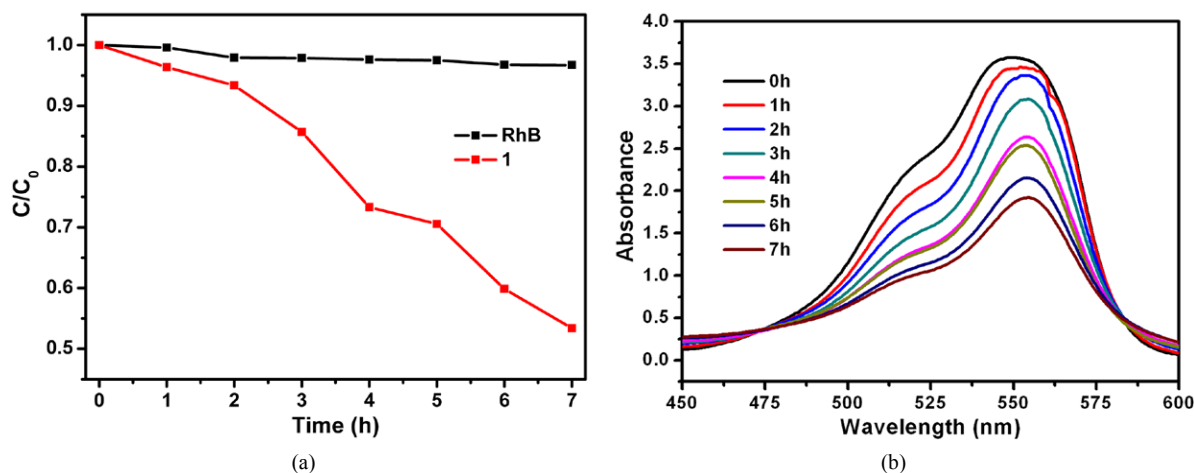


Figure 6. (a) RhB concentration versus reaction time with the presence of complex 1. (b) Changes in the absorption spectra of RhB solution under UV irradiation with the presence of complex 1 from 0 to 7 h

图 6. (a) 混有化合物 1 催化剂的 RhB 溶液浓度对反应时间的变化曲线。(b) 在紫外光照射下, 混有化合物 1 催化剂的 RhB 溶液紫外吸收峰的变化图

致 谢

本论文得到大学生创新创业训练项目编号为 201710202091 《新型配合物光催化材料的制备和性能研究》和吉林省科技厅青年科研基金项目(20160520172JH)的资助。

参考文献

- [1] Chong, M. N., Jin, B., Chow, C.W.K., *et al.* (2010) Recent Development in Photocatalytic Water Treatment Technology: A Review. *Water Research*, **44**, 3997-3027. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.02.039>
- [2] 严琪. 来曲唑衍生物配体及其配位聚合物的合成、结构及性质研究[D]: [硕士学位论文]. 常州: 常州大学, 2015.
- [3] Zhou, J., Wang, X., Yan, T., *et al.* (2017) Syntheses, Structures, and Magnetic Properties of Two MOFs Based on V-Shaped Carboxylate and Flexible Spacer Ligand: From Binuclear Co(II) with α -Po net to Trinuclear Mn(II) with 4¹⁶.6¹¹.8 Topology. *Inorganic Chemistry Communications*, **86**, 35-38. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2017.09.013>
- [4] 范黎明. 基于多羧酸构筑的配位聚合物的自组装、结构与性质研究[D]: [博士学位论文]. 济南: 山东大学, 2016.
- [5] 史珍珍. 基 1,2,4-三氮唑衍生物构筑的配位聚合物结构及性质研究[D]: [博士学位论文]. 南京: 南京大学, 2017.
- [6] Chen, W., Lin, Y., Zhang, X., *et al.* (2017) A New Cadmium-Organic Framework Fluorescent Sensor for Al³⁺ and Ca²⁺ Ions in Aqueous Medium. *Inorganic Chemistry Communications*, **79**, 29-32. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2017.03.010>
- [7] Liu, L., Han, Z., Wang, S., *et al.* (2015) Robustmolecular Bowl-Basedmetal-Organic Frameworks with Open Metal Sites: Sizemodulation to Increase the Catalytic Activity. *Inorganic Chemistry*, **54**, 3719-3721. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.5b00185>

- [8] Roy, S., Chakraborty, A., Maji, T.K. Lanthanide-Organic Frameworks for Gas Storage and as Magneto-Luminescent Materials. *Coordination Chemistry Review*, 273-274.
- [9] Wu, F., Tong, H., Li, Z., *et al.* (2014) A White Phosphorescent Coordination Polymer with Cu_2I_2 Alternating Units Linked by Benzo-18-Crown-6. *Dalton Transactions*, 43, 12463-12466. <https://doi.org/10.1039/C4DT01070A>
- [10] Hayashi, T., Kobayashi, A., Ohara, H., *et al.* (2015) Vapochromic Luminescence and Flexibility Control of Porous Coordination Polymers by Substitution of Luminescent Multinuclear Cu(I) Cluster Nodes. *Inorganic Chemistry*, 54, 8905-8913. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.5b00578>
- [11] Perruchas, S., Goff, X.F. L., Maron, S., *et al.* (2010) Mechanochromic and Thermochromic Luminescence of a Copper Iodide Cluster. *Journal of the American Chemical Society*, 132, 10967-10969. <https://doi.org/10.1021/ja103431d>
- [12] Kim, T.H., Lee, K.Y., Shin, Y.W. *et al.* (2015) New Crystalline Framework Formed from a Podal Ligand with S_2O_2 Donor and CuI: Non-Interpenetrating Square-Grid with Cubane-Like Cu_4I_4 Cluster Nodes. *Inorganic Chemistry Communications*, 8, 27-30. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2004.10.017>
- [13] Tang, Q.L., Zhou, J., Almeida Paz, F.A., *et al.* (2016) A Novel 3-D Photoluminescent Cuprous Chloride Polymer Based on Bifunctionalimidazolate/Tetrazolate Bridges. *Dalton Transactions*, 46, 1372-1376. <https://doi.org/10.1039/C6DT04673H>
- [14] Sheldrick, G. (2008) A Short History of SHELX. *Acta Crystallographica Section A*, 64, 112-122.

知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2331-012X, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: amc@hanspub.org