

## 研究论文

# 4-(4-甲基-苯基)-6-苯基-2,2'- 联吡啶铂(Ⅱ)光致产氢研究

王格侠, 冯 科, 邢令宝, 史晓燕, 张丽萍, 佟振合, 吴骊珠

(中国科学院 理化技术研究所 光化学转换与功能材料重点实验室, 北京 100190)

**摘 要:** 本文以氯离子配位的 4-(4-甲基-苯基)-6-苯基-2,2'-联吡啶铂(Ⅱ)配合物为光敏剂,  $\text{Co}(\text{dmgH})_2\text{pyCl}$  为催化剂, 三乙醇胺(TEOA)为电子牺牲体, 在 pH 为 8.5 的乙腈/水混合溶剂中构建了光致产氢体系. 体系光照( $\lambda > 400\text{ nm}$ ) 19 h 后产氢量达到 1.8 mL, 反应的转换数(TON)达到 804(vs. 光敏剂).

**关键词:** 4-(4-甲基-苯基)-6-苯基-2,2'-联吡啶铂(Ⅱ)配合物;  $\text{Co}(\text{Ⅲ})$  配合物; 光敏剂; 光致产氢; 反应转换数

**doi:** 10.7517/j.issn.1674-0475.2013.01.003

**文章编号:** 1674-0475(2013)01-0018-06      **中图分类号:** O64      **文献标识码:** A

光致产氢是人类解决日益严峻的能源问题、实现太阳能转换的有效途径. 模拟自然界光合作用实现太阳能向化学能的转换是目前光致产氢体系的基本思路<sup>[1-4]</sup>. 多吡啶铂(Ⅱ)配合物具有可见区吸收范围宽、激发态能量高、发光寿命长等许多优异的光物理性质, 在光致产氢研究中受到广泛关注<sup>[5-11]</sup>. 2004 年, 我们实验小组首次发现平面四边形的三联吡啶铂(Ⅱ)炔基配合物在  $\text{CH}_3\text{CN}$  溶液中能够快速有效地催化汉斯酯 1,4-二氢吡啶衍生物的芳构化, 同时在可见光( $\lambda > 450\text{ nm}$ )驱动下放出等当量的  $\text{H}_2$ <sup>[5]</sup>. 随后, Eisenberg 小组开展了一系列三联吡啶铂(Ⅱ)炔基配合物作为光敏剂的产氢体系研究. 2008 年他们以三价钴的配合物作为催化剂, 成功构建了三联吡啶炔基铂(Ⅱ)配合物/TEOA/ $\text{Co}(\text{Ⅲ})$ 光致产氢体系. 在 pH 为 8.5, TEOA 量为 0.27 mol/L, 敏化剂和催化剂量分别为  $1.11 \times 10^{-5}\text{ mol/L}$  和  $1.99 \times 10^{-4}\text{ mol/L}$  的条件下获得了转换数(TON)为 1000(vs. 光敏剂)的产氢效果<sup>[9]</sup>. 4-(4-甲基-苯基)-6-苯基-2,2'-联吡啶(CNN)铂(Ⅱ)配合物与三联吡啶

**收稿日期:** 2012-05-17; **修回日期:** 2012-06-14.

**基金项目:** 科技部国家重点基础研究发展规划项目(2009CB220008); 国家自然科学基金(21090343, 21002108, 91027041); 裴赓基金; 中科院知识创新工程.

**作者简介:** 王格侠(1983-), 女, 博士, 从事光致产氢研究; 吴骊珠, 通讯联系人, E-mail: lzwu@mail.ipc.ac.cn.

(NNN)铂(II)配合物相比,在室温溶液中表现出更强的发光,寿命大约几百个纳秒,其量子产率和联吡啶钌相当<sup>[12]</sup>. 本文中,我们利用简单弱场配体氯离子为辅助配体的 4-(4-甲基-苯基)-6-苯基-2,2'-联吡啶铂(II)配合物(**1**, 4-CH<sub>3</sub>Ph-C<sup>-</sup>N<sup>-</sup>NPtCl)作为光敏剂,选取 Co(dmgH)<sub>2</sub>pyCl 为催化剂,以 TEOA 为电子牺牲体,乙腈/水=9:1 为混合溶剂,构筑了图 1 所示的光照产氢体系,得到了与 Eisenberg 研究小组报道相当的反应效率,TON 值达到 804(*vs.* 光敏剂).

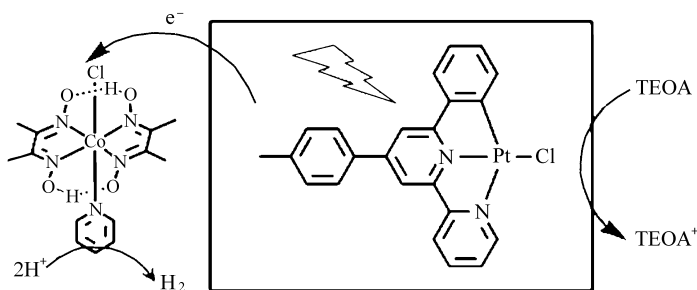


图 1 配合物 **1** 光致产氢体系构筑

Photocatalytic hydrogen production system based on complex **1**

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

试剂: K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>、三乙醇胺 (TEOA)、CoCl<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O、丁二酮肟、吡啶从 Sigma Aldrich 购得, 4-(4-甲基-苯基)-6-苯基-2,2'-联吡啶配体按文献方法合成<sup>[12]</sup>, 色谱纯乙腈经过无水处理后用于光谱研究. 实验中所用水为三次水. 高纯甲烷 (99.99%) 由北京思达标准物质科技有限公司购得. 配合物的表征采用 Bruker-400 核磁共振仪、APEXII FT-ICR 质谱仪; 光物理测试使用 Shimadzu-1601 PC 紫外/可见分光光度计、Hitachi F-4500 荧光分光光度计. 气谱分析用 Shimadzu GC-14B 气相色谱工作站.

### 1.2 原料的合成

4-CH<sub>3</sub>Ph-C<sup>-</sup>N<sup>-</sup>NPtCl 的合成: 配合物 **1** 参考文献<sup>[12]</sup>方法合成. 将配体 4-(4-甲基-苯基)-6-苯基-2,2'-联吡啶 (321 mg, 1 mmol), 四氯亚铂酸钾 (415 mg, 1 mmol), 溶于 70 mL 乙腈中, 反应回流 36 h, 旋除溶剂, 固体依次用水、乙醇、乙醚洗. 用 10 mL 二氯甲烷溶解后加入大量乙醚沉淀, 过滤, 干燥, 得橙红色产物 390 mg, 产率 71%. EI-MS (M<sup>+</sup>): 551. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ 8.91 (d, *J* = 4.4 Hz, 1H), 8.75 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H), 8.50 (d, *J* = 1.3 Hz, 1H), 8.37 (d, *J* = 1.5 Hz, 1H), 8.25 (d, *J* = 1.3 Hz, 1H), 8.04 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H), 7.92 (d, *J* = 1.1 Hz, 1H), 7.82 (d, *J* = 7.5 Hz, 1H), 7.50 (dd, *J* = 7.4, 1.1 Hz, 1H), 7.41 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 7.36—7.05 (m, 2H), 2.41 (s, 3H).

Co(dmgH)<sub>2</sub>pyCl 的合成: 配合物参考文献<sup>[7]</sup>方法合成. 将配合物 CoCl<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O

(500 mg, 2.1 mmol) 和 丁二酮肟 (550 mg, 4.7 mmol) 溶于 200 mL 95% 乙醇溶液中, 加热至微沸, 加入 吡啶 (344 mg, 4.3 mmol), 溶液冷至室温后通入空气流 30 min, 静置 60 min, 有大量沉淀析出. 沉淀依次用 50 mL 水、乙醇、乙醚洗, 真空干燥, 得红褐色产物 258 mg, 产率: 64 %. EI-MS ( $M^+$ ): 403.0,  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 2.42 (s, 12H), 7.25 (m, 2H), 7.72 (m, 1H), 8.29 (m, 2H).

### 1.3 光致产氢实验操作

将 10 mL 含有 **1**、TEOA 和  $\text{Co}(\text{dmgH})_2\text{pyCl}$  的  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$  混合溶液经严格除氧后, 加入甲烷作为内标气体. 在氮气氛围下, 以高压汞灯为光源 (用滤光片滤去  $\lambda > 400$  nm 波长的光) 照射反应体系. 结束后, 抽取反应液上方的气体, 通过气相色谱检测, 计算出生成氢气的量 (不考虑溶于溶剂部分的氢气).

## 2 结果与讨论

配合物 **1** 按照参考文献方法合成. 6-苯基-2,2'-联吡啶 CNN 配体相对于三联吡啶配体 NNN 是更好的  $\sigma$  给电子体, 氯代的 CNN 铂 (II) 配合物 **1** 在常用有机溶剂如二氯甲烷、氯仿、乙腈、丙酮中具有很好的溶解度, 并且可以很容易通过柱层析色谱柱进行分离提纯. 室温下乙腈溶液中配合物 **1** 紫外-可见吸收光谱如图 2 所示, 230—350 nm 处强的吸收归属为配合物分子内 IL 吸收 ( $\epsilon$  约为  $2 \times 10^4 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ), 425 nm 左右中等强度的吸收归属为金属到配体的  $\text{d}\pi(\text{Pt})-\pi^*(\text{CNN})$  ( $^1\text{MLCT}$ ) 吸收. 室温下乙腈溶液中配合物 **1** 在 500—750 nm 范围内呈现较强的荧光发射, 最大发射峰为  $\Delta\lambda_{\text{max}} = 554$  nm. 以弱场氯离子为辅助配体的三联吡啶 (NNN) 或者二联吡啶铂 (II) 配合物的金属中心 d 轨

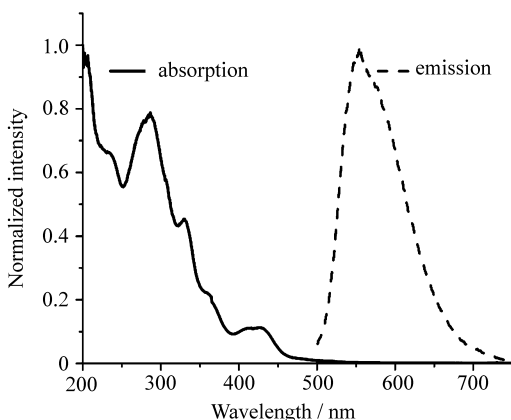


图 2 室温乙腈溶液中, 配合物 **1** 的紫外-可见吸收光谱及荧光发射光谱 ( $\lambda_{\text{ex}} = 425$  nm)

UV-Vis absorption and emission spectra of complex **1** in  $\text{CH}_3\text{CN}$  solution at room temperature

道的裂分能较小, MLCT 态和 d-d 态的能量比较接近, MLCT 态很容易通过 d-d 失活, 因此发光量子效率低. 但是配合物 **1** 的 6-苯基取代的二联吡啶引入苯基取代基后, 苯环上

的碳负离子作为配位原子,大大增强了配位场的场强,使得配合物 MLCT 态能量降低,d-d 态能量升高,MLCT 态与 d-d 态的能隙增大,减少了 MLCT 态通过 d-d 态的失活,因而配合物在室温溶液中有较强的发光. 在室温溶液中寿命大约 620 ns. 以室温下的  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)$  除氧乙腈溶液( $\Phi=0.062$ )为参比计算得到的发光量子效率为 0.065<sup>[12]</sup>.

我们选用配合物 **1**(4- $\text{CH}_3\text{Ph}-\text{C}\cdot\text{N}\cdot\text{NPtCl}$ )为光敏剂, $\text{Co}(\text{dmgH})_2\text{pyCl}$  配合物为催化剂,TEOA 为电子牺牲体,在  $\text{CH}_3\text{CN} / \text{H}_2\text{O}$  混合溶液中严格除氧后,加入甲烷作为内标气体. 在氮气氛围下,以高压汞灯为光源(滤光片滤去  $\lambda > 400 \text{ nm}$  波长的光)照射反应体系. 反应结束后,抽取反应液上方的气体组分通过气相色谱检测(不考虑溶于溶剂部分的氢气),可以明显观察到氢气的生成. 然后,按照参考文献中报道的优化条件<sup>[7,11,12]</sup>,配制浓度分别为  $1 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 、 $2 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 、 $0.2 \text{ mol/L}$  的光敏剂、催化剂及电子牺牲体,控制溶液  $\text{pH}=8.5$ ,在乙腈/水=9/1 混合溶剂中进行光照产氢监测. 体系受  $\lambda > 400 \text{ nm}$  高压汞灯照射后,产生氢气量随光照时间变化的结果如图 3 所示:光照从 0—19 h,体系产氢量随着光照时间的延长几乎呈线性增加,20 h 左右产氢速率逐渐下降,25 h 后光敏剂和催化剂失活,体系停止产氢. 总产氢量达到 1.8 mL,TON(*vs.* 光敏剂)为 804. 而 2008 年 Eisenberg 小组构建的三联吡啶炔基铂(II)配合物/TEOA/Co(III)光致产氢体系,在  $\text{pH}$  为 8.5,TEOA 量为  $0.27 \text{ mol/L}$ ,敏化剂和催化剂量分别为  $1.11 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 、 $1.99 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$  的乙腈/水=9/1 的体系中,光照 10 h 反应速率降低,体系的 TON 值为 1000(*vs.* 光敏剂)<sup>[8]</sup>.

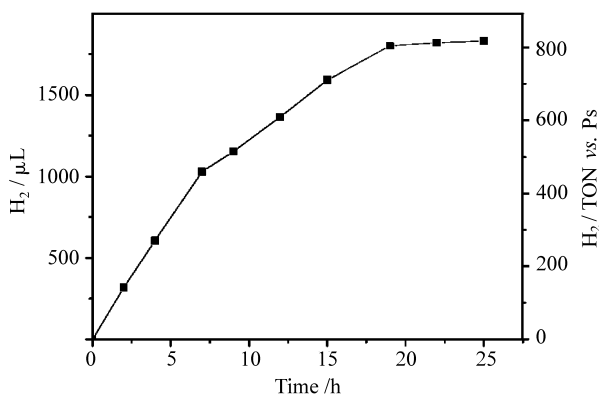


图 3 **1**/ $\text{Co}(\text{dmgH})_2\text{pyCl}$ /TEOA 浓度分别为:  $1 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 、 $2 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 、 $0.2 \text{ mol/L}$ ,

体系在  $\text{pH}=8.5$  的乙腈/水(9/1)混合溶液中体系产氢量及 TON 随着光照时间进行的变化曲线( $\lambda > 400 \text{ nm}$ )

Time dependence of  $\text{H}_2$  evolution and turnover number of the system containing **1**( $1 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ ),

$\text{Co}(\text{dmgH})_2\text{pyCl}$ ( $2 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ ), and TEOA ( $0.2 \text{ mol/L}$ ) in  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}=9/1$  solution

at  $\text{pH}=8.5$  when irradiation at  $\lambda > 400 \text{ nm}$

从光致产氢实验结果可以看出,尽管我们选用弱场的氯离子为辅助配体,但在以 4-(4-甲基-苯基)-6-苯基-2,2'-联吡啶(II)配合物 **1** 为光敏剂、 $\text{Co}(\text{dmgH})_2\text{pyCl}$  配合物为催化剂、TEOA 为电子牺牲体的光致产氢体系中却获得了与文献中报道的强场炔基为辅助

配体的三联吡啶铂配合物体系相当的产氢量,并且上述体系的稳定性相对于文献中有了很大的提高,光照 19 h 内体系都能保持恒定的产氢速率. 我们认为 6-苯基取代的二联吡啶作为主配体的作用使得配合物 **1** 在室温溶液中具有与许多三联吡啶炔基配合物类似的发光量子效率和发光寿命,是该体系产氢效率和稳定性高的主要原因.

### 3 结论

本文用弱场氯离子为辅助配体配位的 4-(4-甲基-苯基)-6-苯基-2,2'-联吡啶铂(II)配合物 **1** 为光敏剂,Co(dmgH)<sub>2</sub>pyCl 为催化剂,TEOA 为电子牺牲体,在乙腈/水混合溶剂中构建了光解水产氢体系. 研究表明,配合物 **1** 为敏化剂的产氢体系光照( $\lambda > 400$  nm) 19 h 后产氢体积和 TON 分别高达 1.8 mL 和 804 h<sup>-1</sup>,可与同等条件下强场炔基配位的三联吡啶铂(II)配合物组成的产氢体系相媲美.

### 参考文献:

- [1] Grätzel M. Artificial photosynthesis-water cleavage into hydrogen and oxygen by visible-light[J]. *Acc. Chem. Res.*, 1981, **14**(12): 376-384.
- [2] Kalyanasundaram K, Kiwi J, Grätzel M. Hydrogen evolution from water by visible-light, a homogeneous 3 component test system for redox catalysis[J]. *Helv. Chim. Acta.*, 1978, **61**(7): 2720-2730.
- [3] Kirch M, Leh J M, Sauvage J P. Hydrogen generation by visible-light irradiation of aqueous-solutions of metal-complexes-approach to the photo-chemical conversion and storage of solar-energy[J]. *Helv. Chim. Acta.*, 1979, **62**(4): 1345-1384.
- [4] Lehn J M, Sauvage J P. Chemical storage of light energy-catalytic generation of hydrogen by visible-light or sunlight - irradiation of neutral aqueous-solutions[J]. *Nouv. J. Chim.*, 1977, **1**(6): 449-451.
- [5] Zhang D, Wu L Z, Zhou L, *et al.* Photocatalytic hydrogen production from hantzsch 1,4-dihydropyridines by platinum(II) terpyridyl complexes in homogeneous solution[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**(11): 3440-3441.
- [6] Du P W, Schneider J, Eisenberg R, *et al.* Photocatalytic generation of hydrogen from water using a platinum (II) terpyridyl acetylide chromophore[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**(24): 7726-7727.
- [7] Du P, Schneider J, Luo G, *et al.* Visible light-driven hydrogen production from aqueous protons catalyzed by molecular cobaloxime catalysts[J]. *Inorg. Chem.*, 2009, **48**(11): 4952-4962.
- [8] Du P, Schneider J, Li F, *et al.* Bi- and terpyridyl platinum(II) chloro complexes: molecular catalysts for the photogeneration of hydrogen from water or simply precursors for colloidal platinum[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**(15): 5056-5058.
- [9] Du P, Knowles K, Eisenberg R. A homogeneous system for the photogeneration of hydrogen from water based on a platinum(II) terpyridyl acetylide chromophore and a molecular cobalt catalyst[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**(15): 12576-12577.
- [10] Du P W, Schneider J, Eisenberg R, *et al.* Photoinduced electron transfer in platinum(II) terpyridyl acetylide chromophores: Reductive and oxidative quenching and hydrogen production[J]. *J. Phys. Chem. B.*, 2007, **111**(24): 6887-6894.
- [11] Wang W, Goeb S, Ji Z, *et al.* Homogeneous photocatalytic hydrogen production using pi-conjugated platinum (ii) arylacetylide sensitizers[J]. *Inorg. Chem.*, 2011, **50**(3): 705-707.
- [12] Lai S W, Chan M C W, Cheung T C, *et al.* Probing d(8)-d(8) interactions in luminescent mono- and binuclear

cyclometalated platinum(II) complexes of 6-phenyl-2,2'-bipyridines[J]. *Inorg. Chem.*, 1999, **38**(18): 4046-4055.

- [13] 韩 雪, 吴骊珠, 吴梓新, 张丽萍, 佟振合. 4-(4-甲基苯基)-6-苯基-2,2'-二联吡啶芳炔铂(II)络合物的合成及光物理性质[J]. *感光科学与光化学*, 2006, **24**(3): 161-166.

Han X, Wu L Z, Wu Z X, Zhang L P, Tung C H. The synthesis and photophysical properties of 4-(4-tolyl)-6-phenyl-2,2'-bipyridyl platinum(II) aryl-substituted acetylide complexes[J]. *Photographic Science and Photochemistry*, 2006, **24**(3): 161-166.

- [14] Ding J, Feng K, Tung C H, *et al.* Long-lived charge separation in a dyad system containing cyclometalated platinum(II) complex and ferrocene donor[J]. *J. Phys. Chem. C*, 2011, **115**(3): 833-839.

## Photocatalytic Hydrogen Production Using a Cyclometalated 4-(4-Tolyl)-6-Phenyl-2,2'-Bipyridyl Platinum(II) Chloride Complex

WANG Ge-xia, FENG Ke, XING Ling-bao, SHI Xiao-yan,

ZHANG Li-ping, TONG Zhen-ho(TUNG Chen-ho), WU Li-zhu

(Key Laboratory of Photochemical Conversion and Optoelectronic Materials, Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, P. R. China)

**Abstract:** A homogeneous system containing 4-(4-tolyl)-6-phenyl-2,2'-bipyridyl platinum(II) chloride **1** as a photosensitizer, a bis(dimethylglyoximate) Co(III) complex as a catalyst, and TEOA as a sacrificial electron donor is designed for H<sub>2</sub> generation from water. With visible light irradiation( $\lambda > 400$  nm) for 19 h, more than 804 equivalents of H<sub>2</sub> per photosensitizer were achieved, which is competitive with that obtained by platinum(II) terpyridyl acetylide complex.

**Key words:** 4-(4-tolyl)-6-phenyl-2,2'-bipyridyl platinum(II) chloride; Co(III) complex; photosensitizer; photocatalytic hydrogen production; turnover number