

钴配位聚合物的晶体、电化学和对 EY^{2-} 的荧光淬灭性能

郑会勤¹, 刘露², 樊耀亭³

(1.河南财政金融学院 化学与环境学院, 郑州 450046;

2.河南科技学院 化学化工学院, 河南 新乡 453003; 3.郑州大学 化学与分子工程学院, 郑州 450001)

摘要:以单核钴配位聚合物 $[Co(dmgH)(dmgH_2)Cl_2]$ (1) 为合成中间体, 以 4,4'-联吡啶(4,4'-bipy)为桥联配体, 并加少量的乙二胺调节 pH, 进行水热合成得到一个新的二维网状配聚合物 $[Co_{1.5}(4,4'-bipy) \cdot (dmgH_2)_{1.5} \cdot (H_2O)]_n \cdot (en)_n \cdot (13H_2O)_n$ (2), X 射线单晶衍射分析结果表明, 该配聚合物属正交晶系, $Pbcn$ 空间群(60 号空间群). 晶胞参数为: $a=2.546\ 30(8)$ nm, $b=1.591\ 56(6)$ nm, $c=1.636\ 22(5)$ nm; $\alpha=90.00^\circ$, $\beta=90.00^\circ$, $\gamma=90.00^\circ$, $V=6.630\ 9(4)$ nm³, $Z=4$, $F(000)=2\ 812.00$. 晶体结构分析表明, 配聚合物 Co(III) 中心离子为六配位扭曲的八面体构型, 通过 4,4'-联吡啶的 N 原子桥联成二维网状结构, 二维网状结构通过苯环之间弱的 $\pi-\pi$ 作用力堆积成三维固态结构. 循环伏安和荧光淬灭实验表明, 该化合物具有较低的氧化还原电位, 并对曙红 Y(EY^{2-}) 具有很强的荧光淬灭作用, 可作为潜在的光化学还原催化剂用于光催化分解水制氢.

关键词: 二维钴配位聚合物; 水热合成; 晶体结构; 电化学性质; 荧光淬灭

中图分类号: O641.4

文献标志码: A

配位聚合物(简称配聚物)因其结构的多样性及其在光、磁、催化、吸附和分子识别等领域具有潜在的应用价值而成为配位化学的研究热点之一^[1]. 4,4'-联吡啶(4,4'-bipy)及其衍生物作为一种含氮双齿桥联配体与过渡金属锌、铜、钴、镍等配位形成结构丰富多样的配合物^[2-3], 如 Dan 等^[4]用 4,4'-联吡啶-N,N'-氧化物、1,4-苯二甲酸混合配体和钴盐在不同溶剂中组装合成两个三维超分子异构体钴配聚物 $Co_2(BDC)_2(BPNO)$ ($BPNO=4,4'$ -联吡啶 N,N'-二氧化物, $BDC=1,4$ -苯二甲酸), 这两种配聚物均是由不同的角共享 CoO_6 八面体的无限链构成的; He 等^[5]利用 π -共轭芳香配体 5-[(4-羧基苯氧基)甲基]苯-1,3-二酸(1)(H_3L)和刚性配体 4,4'-联吡啶合成了一个新的配位聚合物 $[Zn(H_3L)(bipy)(H_2O)]_n$, 该配位聚合物具有 $\pi-\pi$ 相互作用和氢键相互作用的三维超分子结构, 并可用作 Fe^{3+} 离子的发光传感器; Tang 等^[6]在水热条件下以 $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ 与 2,4'-氧双(苯甲酸)和 4,4'-联吡啶反应合成了一种新型的配位二维联吡啶和 2,4'-氧代双铜配合物 $\{[Cu(C_{14}H_8O_5)(C_{10}H_8N_2)] \cdot H_2O\}_n$, X 射线衍射晶体结构分析揭示 Cu^{II} 离子通过 4,4'-(苯甲酸酯)配体连接形成二维波状网络, 二维层通过分子间 $O-H \cdots O$ 和 $C-H \cdots O$ 氢键扩展成三维超分子结构, 磁化率测量表明, 该配聚物显示相邻 Cu^{II} 离子之间的弱反铁磁相互作用. Yao 等^[7]通过水热反应合成了 V 型配体 TDPA (3,3',4,4'-硫代二邻苯二甲酸酐)及 I 型配体(4,4'-bipy)的配位聚合物 $[Co_2(TA)(4,4'-bipy)_2(H_2O)_2]_6 \cdot H_2O$ 和 $[Ni_2(TA)(4,4'-bipy)_2(H_2O)_4]_6 \cdot 13H_2O$, 并通过单晶 X 射线衍射、元素分析、热重分析和磁性行为表征了其结构和性质, 这两个配聚物分别表现出自旋倾斜变形和弱铁磁行为; 此外, TDPA 在反应期间水解成相应的四羧酸 H_4TA (3,3',4,4'-硫代二邻苯二甲酸), Co_2 二聚体和 Ni 单核中心通过 H_4TA (3,3',4,4'-硫代二邻苯二甲酸)和 4,4'-联吡啶桥分别在两个配聚物中连接成二维(2D)层, 变温磁化率测试表明该配聚物是一个潜在的超磁铁材料. Gao 等^[8]利用 4,4'-联吡啶(4,4'-bipy)和 3,5-吡啶二羧酸(H_2Pyri)合成了一个新的

收稿日期:2018-02-23; 修回日期:2018-05-18.

基金项目:国家自然科学基金(21171147); 河南省科技计划项目(182102210279); 河南省教师教育课程改革研究重点项目(2018-JSJYZD-035).

作者简介(通信作者):郑会勤(1980-), 女, 河南南阳人, 河南财政金融学院讲师, 博士, 研究方向为光催化材料, E-mail: zhenghuiqin2016@163.com.

基于钴的配位聚合物 $[\text{Co}(4,4\text{-bipy})(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot (\text{Pyri}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 研究表明该配聚物对体外肿瘤细胞具有较高的细胞毒性, 并对 HeLa 细胞(海拉细胞)具有凋亡作用。

上述配聚物的合成方法均是将金属离子与单一配体或混合配体进行自组装。本文采取先合成单核钴配合物, 再以 4,4'-联吡啶作为桥联配体, 将其与预先合成的单核钴配合物 **1** 进行水热合成, 得到了一个新的二维配聚物: $[\text{Co}_{1.5}(4,4'\text{-bipy}) \cdot (\text{dmgH}_2)_{1.5} \cdot (\text{H}_2\text{O})]_n \cdot (\text{en})_n \cdot (13\text{H}_2\text{O})_n$ (其中 $\text{dmgH}_2 = \text{dimethylglyoxime}$, 丁二酮肟; en : 乙二胺), 通过元素分析以及单晶衍射确定了其晶体结构, 并对其电化学性质和对曙红 Y 的荧光光谱淬灭进行了初步研究。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

元素分析采用意大利 MOD 1106 元素分析仪测定; 红外光谱采用 Nicobtmbet Nexus470-FTIR 光谱仪, 用 KBr 压片法对配合物在 $400 \sim 4\,000 \text{ cm}^{-1}$ 范围内摄谱; 晶体结构采用 Rigaku RAXIS-IV 型面探仪测定。所用试剂纯度均为分析纯, 使用前未经进一步进行纯化。

1.2 标题配聚物 $[\text{Co}_{1.5}(4,4'\text{-bipy})(\text{dmgH}_2)_{1.5}(\text{H}_2\text{O})]_n \cdot (\text{en})_n \cdot (13\text{H}_2\text{O})_n$ 的合成

1.2.1 钴配聚物中间体 $[\text{Co}(\text{dmgH})(\text{dmgH}_2)\text{Cl}_2]$ (1) 的合成

根据文献报道方法^[9]: 在氮气保护下, 向三口瓶中加入六水合氯化钴(10 g, 42 mmol)、丁二酮肟(dmgH_2 , 9.8 g, 42.2 mmol)和纯化过的 300 mL 丙酮。常温下搅拌 10 min 后, 在氮气保护下过滤除去不溶物, 滤液在冰箱中放置过夜, 即可得到绿色固体, 然后用已经除氧的丙酮洗涤滤饼, 得到固体产物 12 g, 产率 79.7%, 放置备用。

1.2.2 标题配聚物(2)的合成

在 15 mL 的聚四氟乙烯内衬的水热反应釜中, 放入配体 4,4'-联吡啶 15.6 mg(0.1 mmol), 中间体 51.6 mg(0.2 mmol)以及 10.0 mL 水, 加 5 滴乙二胺调节 pH, 密封后放入烘箱中, 程序升温 $180 \text{ }^\circ\text{C}$, 恒温 72 h 后, 每隔 1 h 控制降温 $5 \text{ }^\circ\text{C}$ 直至室温, 室温下挥发数日得棕红色晶体, 产率为 76%。元素分析按 $\text{Co}_3\text{C}_{36}\text{H}_{50}\text{N}_{14}\text{O}_{34}$ 计算理论值(%): C, 30.86; H, 3.57; N, 14.00; 实验值(%): C, 30.94; H, 3.61; N, 14.33。IR (KBr, cm^{-1}): 3 443(s, O-H), 2 964, 2 923, 2 905(w, C-H), 1 618(s, C=N), 1 565(s, C=C)。

1.3 晶体结构测定

选用大小合适的单晶样品, 在 Rigaku Saturn 724 面探仪上, 采用经石墨单色器单色化 $\text{Cu-K}\alpha$ 射线($\lambda = 0.154\,184 \text{ nm}$) 进行 X 射线衍射测量, 各衍射数据在 293(2) K 下收集。晶体结构通过直接法解得, 并用傅立叶技术扩展。用直接法得到的全部非氢原子坐标、氢原子坐标由差值 Fourier 合成法得到。除氢原子采用各向同性热参数法外, 其他原子均采用各向异性热参数法。最后采用全矩阵最小二乘法, 使用 SHELXS/L-97 程序^[10], 依据观察到的衍射数据和可变参数进行校正。所有数据经 LP(洛伦兹-极化)因子校正, CCDC 号为 1820190。

X 射线单晶衍射结果表明, 该配聚物属正交晶系, $Pbcn$ 空间群。晶胞参数为: $a = 2.546\,30(8) \text{ nm}$, $b = 1.591\,56(6) \text{ nm}$; $c = 1.636\,22(5) \text{ nm}$; $\alpha = 90.00^\circ$, $\beta = 90.00^\circ$, $\gamma = 90.00^\circ$, $V = 6.630\,9(4) \text{ nm}^3$, $Z = 4$, $F(000) = 2\,812.00$ 。

标题配聚物的主要键长及键角见表 1。

2 结果与讨论

2.1 标题配聚物的晶体结构

单晶衍射分析表明(图 1), 晶体学不对称单元中含有 1.5 个晶体学独立的 Co(III) 离子, 1 个 4,4'-联吡啶, 1.5 个丁二酮肟, 1 个配位 H_2O 分子和 13 个游离的 H_2O 分子, 1 个游离的乙二胺。 Co1 中心采取扭曲的八面体构型, 分别与两个不同的 4,4'-联吡啶配体的 2 个氮原子(N6 和 N9)键合, 并与三个不同的丁二酮肟配体的三个氧原子(O2 , O3 和 O4) 和来自于一个配位水分子的氧原子(O1)配位, 其中 O1 , O3 , O4 和 N9 原

子组成赤道平面,而 N6 和 O2 原子占据了轴向位置.在 Co1 周围的键角变化范围从 $83.30(17)^\circ$ 到 $175.70(18)^\circ$,且 Co1—O 键长变化范围从 $0.2067(4)$ nm 到 $0.2123(4)$ nm.Co(1)—N(6)= $0.2153(5)$ nm, Co(1)—N(9)= $0.2148(5)$ nm.Co2 中心也采取扭曲的八面体构型,同来自于三个不同的丁二酮肟中的氮原子配位(N8, N8A, N10, N10A, N11, N11A),其中 N8, N8A, N11, N11A 原子组成赤道平面,而 N10 和 O10A 原子占据了轴向位置.Co2—N 配位键的键长变化范围是从 $0.1903(4)$ nm 到 $0.1907(5)$ nm.并且 Co2 周围的键角变化范围从 $80.9(3)^\circ$ 到 $169.02(19)^\circ$.

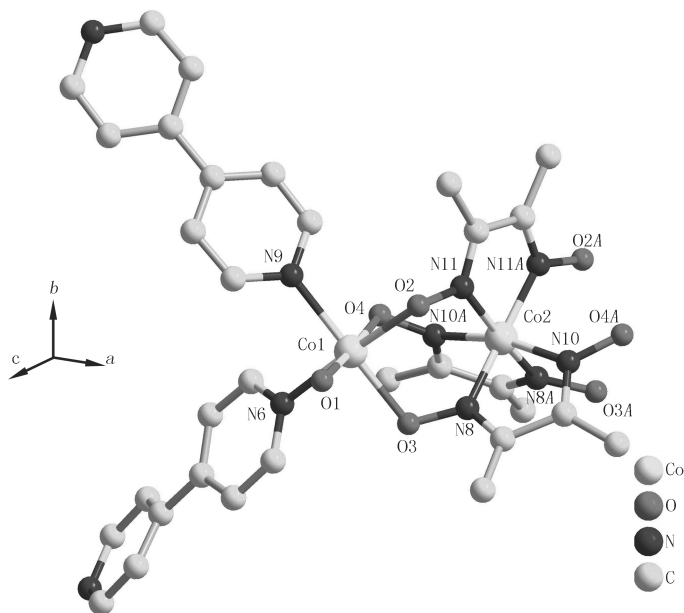


图1 标题配聚物的配位环境(略去H原子)

在标题配聚物中,Co1 和 Co2 通过丁二酮肟中的 N—O 键相互连接形成一个 $Co_{1.5}$ 单元.在丁二酮肟配体的作用下,Co_{1.5} 单元进一步同对称相关的 Co1A ($A=1-x, y, 0.5-z$) 相连接实现了三核 Co 单元的构筑(如图 2 所示),整个配聚物呈空间二维分布,配位单元通过 4,4-联吡啶配体连接成二维菱形栅格子网状结构(如图 3 所示),这些二维网状结构通过苯环之间弱的 $\pi-\pi$ 作用力堆积成三维固态结构.

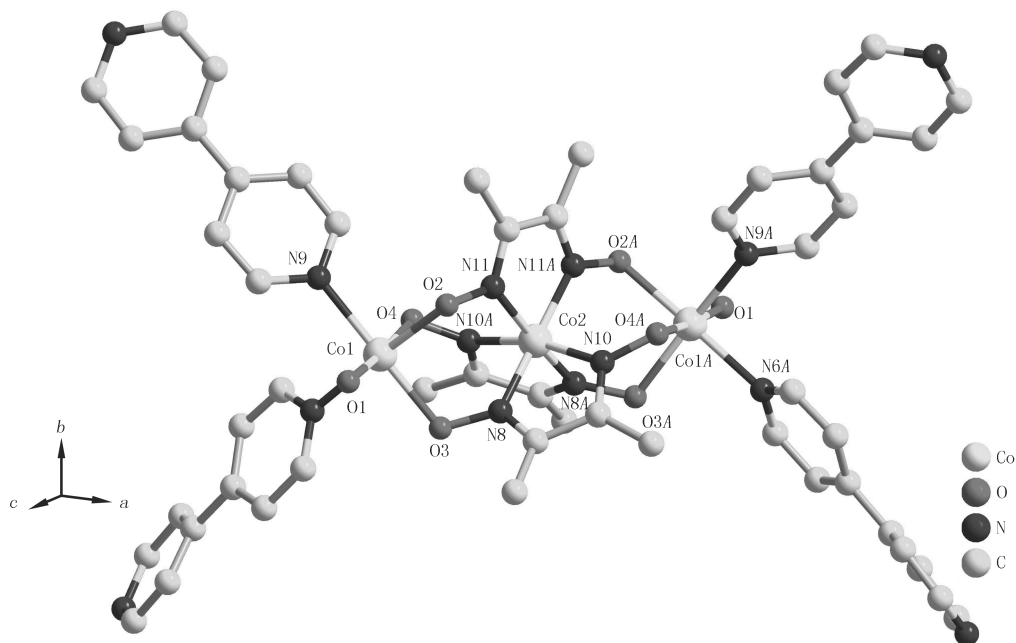


图2 标题配聚物的三核钴单元(略去H原子)

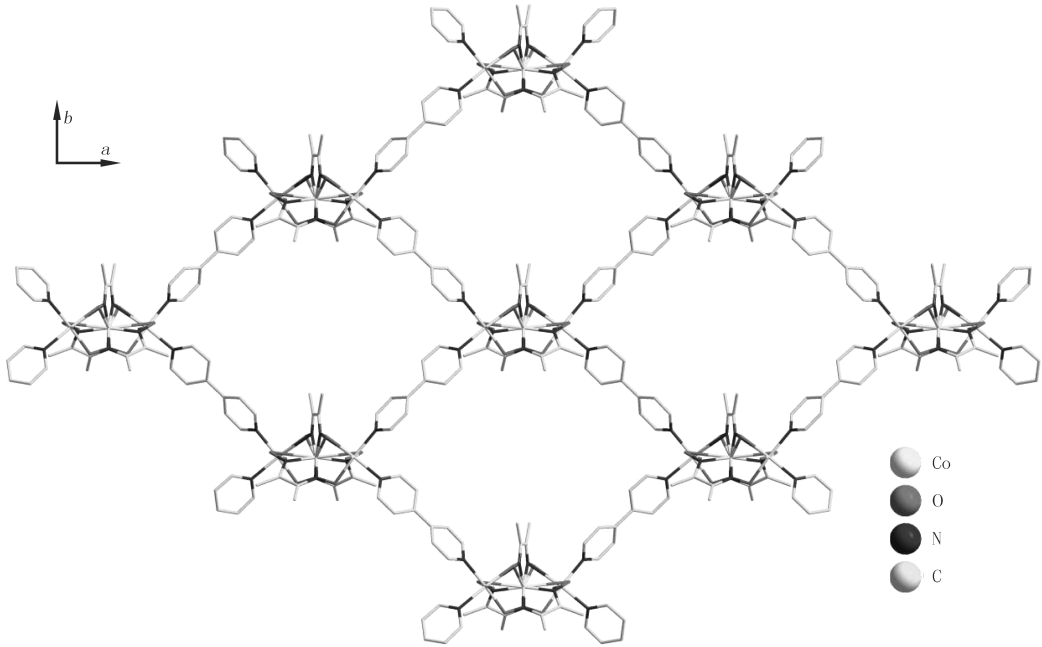


图3 标题配聚物的二维网状结构(略去H原子)

表1 标题配聚物2的主要键长及键角

原子 1,2	键长/nm	原子 1,2	键长/nm	原子 1,2	键长/nm
Co1—O1	0.206 7(4)	Co2—N8A	0.190 7(5)	N6—C24	0.133 9(8)
Co1—O3	0.207 3(4)	Co2—N8	0.190 7(5)	C7—N10	0.130 5(8)
Co1—O4	0.209 5(4)	Co2—N11	0.190 4(5)	C7—C13	0.147 6(8)
Co1—O2	0.212 3(4)	O2—N11	0.1348(6)	C7—C4	0.147 2(8)
Co1—N6	0.215 3(5)	O3—N8	0.135 6(6)	N8—C13	0.130 1(7)
Co1—N9	0.214 8(5)	O4—N10A	0.134 1(6)	N9—C16	0.134 5(8)
Co2—N10	0.190 3(4)	N11—C14	0.128 9(7)	N9—C11	0.135 2(7)
Co2—N10A	0.190 3(4)	N6—C20	0.132 5(9)	N10—O4A	0.134 1(6)
原子 1,2,3	键角/(°)	原子 1,2,3	键角/(°)	原子 1,2,3	键角/(°)
O1—Co1—O3	93.33(16)	O4—Co1—N9	83.30(17)	N8—Co2—N11	91.5(2)
O1—Co1—O4	175.70(18)	O2—Co1—N9	93.44(18)	N10—Co2—N11A	92.06(19)
O3—Co1—O4	90.04(16)	N6—Co1—N9	89.5(2)	N10A—Co2—N11A	98.93(19)
O1—Co1—O2	84.47(15)	N10—Co2—N10A	165.6(3)	N8A—Co2—N11A	91.5(2)
O3—Co1—O2	89.83(15)	N10—Co2—N8A	89.2(2)	N8—Co2—N11A	169.0(2)
O4—Co1—O2	92.87(15)	N10A—Co2—N8A	81.2(2)	N11—Co2—N11A	80.9(3)
O1—Co1—N6	90.91(18)	N10—Co2—N8	81.2(2)	N11—O2—Co1	109.6(3)
O3—Co1—N6	87.80(19)	N10A—Co2—N8	89.2(2)	N8—O3—Co1	113.0(3)
O4—Co1—N6	91.89(17)	N8A—Co2—N8	97.1(3)	N10A—O4—Co1	112.2(3)
O2—Co1—N6	174.68(17)	N10—Co2—N11	98.93(19)	C14—N11—O2	119.5(5)
O1—Co1—N9	93.46(17)	N10A—Co2—N11	92.06(19)	C14—N11—Co2	116.8(4)
O3—Co1—N9	172.72(17)	N8A—Co2—N11	169.02(19)	O2—N11—Co2	123.6(4)

$$A=1-x, y, 0.5-z$$

2.2 标题配聚物 2 的紫外可见光谱、电化学性能及对曙红 Y 的荧光淬灭性能

2.2.1 标题配聚物 2 的紫外吸收光谱

将标题配聚物 2 在 N,N -二甲基甲酰胺(DMF)中,使其浓度为 1.0×10^{-5} mol/L,并在 200~750 nm 范围内测定其紫外-可见吸收光谱,如图 4 所示.由图 4 可知,目标配聚物在 262 nm 附近有一个较强的吸收峰,归属于目标配聚物中 4,4'-联吡啶的芳环的 $\pi-\pi^*$ 电子跃迁.在可见光区的 400~500 nm 处有一较宽的吸收带,这是由配聚物金属到配体的 $d-\pi^*$ 电子跃迁(MLCT)所引起^[11];标题配聚物中含有可产生紫外-可见吸收的生色团(如 $C=C, C-O, N=N, N=O$ 等)与助色团,两生色团可以产生共轭效应,使得目标配聚物在可见光区的吸收峰变宽.

2.2.2 标题配聚物的电化学性质

室温下以玻碳电极为工作电极,铂丝电极为辅助电极,饱和甘汞电极为参比电极,扫速为 100 mV/s,以乙腈为溶剂,0.05 mol/L 的 $n-Bu_4NPF_6$ 作为支持电解质,在样品浓度为 0.05 mol/L 的条件下,采用循环伏安法对标题配聚物的电化学性质进行了研究,结果如图 5 所示.

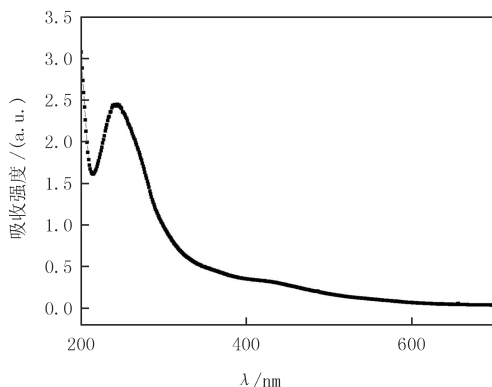


图 4 标题钴配聚物 (1.0×10^{-5} mol/L) 的紫外-可见吸收光谱

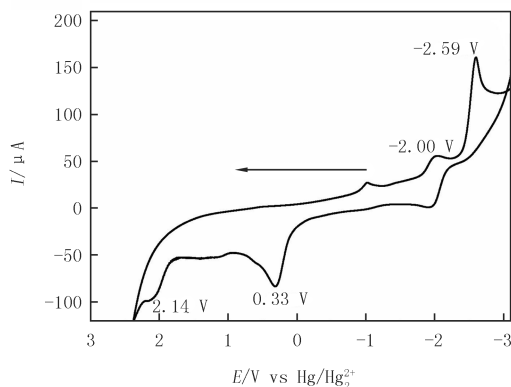


图 5 标题配聚物的循环伏安曲线

由图 5 可知,标题配聚物展现出两个较明显的不可逆的氧化还原过程($|E_{pa}/E_{pc}| \neq 1$),其还原峰(E_{red})分别出现 -2.00 V 和 -2.59 V(vs. SCE),对应于目标钴(III)配聚物的两个氧化过程 $Co^{III}/Co^{II}, Co^{II}/Co^I$ 说明了在光催化过程中可以接受两个电子,较低的还原电位同时也说明对应的还原态的 Co^{II}, Co^I 物种具有较强的还原能力,即具有较强的给电子能力,可将电子传递给质子,可作为潜在的质子还原剂用于 3 组分光催化分解水制氢.

2.2.3 标题配聚物对曙红 Y 的荧光淬灭性能

以前的研究表明,钴肟类配合物可以作为 3 组分光催化产氢的催化剂^[12],催化剂可以从光敏剂如曙红 Y(EY^{2-})接收光生电子,并将电子传递给 H^+ ,进而生成氢气.为了进一步证明标题钴肟配聚物具有接受电子的能力,测试了其对 EY^{2-} 的荧光淬灭性能,其结果如图 6 所示.

当将不同浓度的目标配聚物加到曙红 Y(EY^{2-})的溶液中时,其荧光强度发生了明显的淬灭(图 6),当目标配聚物的浓度为 10.0×10^{-5} mol/L(相当于 EY^{2-} 浓度的 10 倍)时,其荧光强度被淬灭大约 65.9%,相应的淬灭常数可由 Stern-Volmer 方程计算(式 1)^[13]:

$$I_0/I = 1 + k_q \tau_0 [Q], \quad (1)$$

其中, I_0 表示没有淬灭剂时的曙红 Y 的荧光强度, I 表示淬灭剂浓度, $[Q]$ 为某一值时相应的荧光强度, τ_0 为没有淬灭剂存在时曙红 Y 的荧光寿命 EY^{2-} (EY^{2-} 的 $\tau_0 = 4.0$ ns^[14]), k_q 为目标配聚物对曙红 Y 的荧光淬灭常数, $[Q]$ 为淬灭剂的浓度.根据式(1)可计算得 $k_q = 7.28 \times 10^{14}$ mol⁻¹ · s⁻¹,较大的淬灭速率常数说明电子可以快速地由曙红 Y 的单重激发态 $^1EY^{2-}$ 转移到目标配聚物,说明目标配聚物 2 具有良好的电子接受能力.

3 结 论

本文以单核钴配合物 $[Co(dmgH)(dmgH_2)Cl_2]$ (1) 为合成中间体,以 4,4'-联吡啶为桥联配体,将二者

进行水热反应,通过配体取代反应得到了一个新的二维网状配聚物 $[\text{Co}_{1.5}(\text{4,4}'\text{-bipy}) \cdot (\text{dmgH}_2)_{1.5} \cdot (\text{H}_2\text{O})]_n \cdot (\text{en})_n \cdot (13\text{H}_2\text{O})_n$ (**2**),X射线单晶衍射分析结果表明,该配聚物属正交晶系, $Pbcn$ 空间群.晶胞参数为: $a=2.546\ 30(8)\ \text{nm}$, $b=1.591\ 56(6)\ \text{nm}$, $c=1.636\ 22(5)\ \text{nm}$; $\alpha=90.00^\circ$, $\beta=90.00^\circ$, $\gamma=90.00^\circ$, $V=6.630\ 9(4)\ \text{nm}^3$, $Z=4$, $F(000)=2\ 812.00$.紫外可见光谱和循环伏安实验表明,配聚物**2**具有良好的可见光吸收和较低的还原电位,并对曙红Y的荧光具有显著的猝灭作用,可作为潜在的光化学还原催化剂用于光催化分解水制氢.该方法比较新颖,化合物结构为新颖结构.

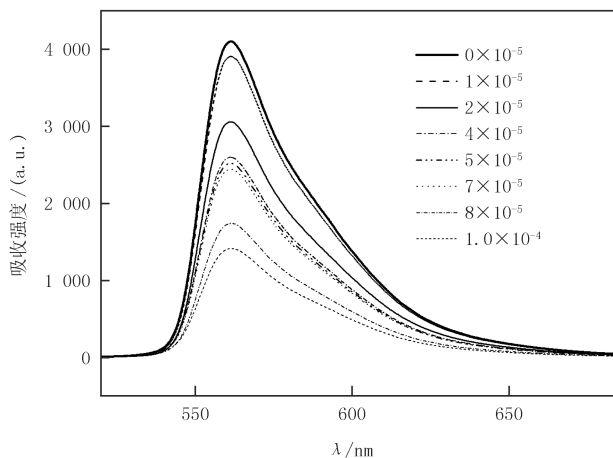


图6 标题配聚物2(0.0~1.0×10⁻⁴ mol/L)对曙红Y(1.0×10⁻⁵ mol/L)的荧光淬灭图

参 考 文 献

- [1] Zhang H, Yang J, Liu Y Y, et al. A Family of Metal-Organic Frameworks with a New Chair-Conformation Resorcin[4]arene-Based Ligand: Selective Luminescent Sensing of Amine and Aldehyde Vapors, and Solvent-Mediated Structural Transformations[J]. Cryst Growth Des, 2016, 16: 3244-3255.
- [2] Wu W P, Liu P, Liang Y T, et al. Three luminescent d 10 metal coordination polymers assembled from a semirigid V-shaped ligand with high selective detecting of Cu²⁺ ion and nitrobenzene[J]. J Solid State Chem, 2015, 228: 124-130.
- [3] Ye W P, Chen M, Yang Y, et al. Syntheses, Structures and Magnetic Properties of Three Copper Phosphonates Bearing 4,4'-Bipyridine Bridge[J]. Chinese J Inorg Chem, 2016, 32(8): 1487-1494.
- [4] Liu D, Liu Y X, Xu G H, et al. Two 3D Supramolecular Isomeric Mixed-Ligand CoII Frameworks-Guest-Induced Structural Variation, Magnetism, and Selective Gas Adsorption[J]. Eur J Inorg Chem, 2012, 2012(28): 4413-4417.
- [5] He Y C, Xu N, Zhao F H, et al. A luminescent Zn(II)-based coordination polymer constructed by 5-((4- carboxyphenoxy) methyl) benzene-1,3-dioic acid and 4,4'-bipyridine for selective sensing of Fe³⁺[J]. Polyhedron, 2017, 134: 330-335.
- [6] Tang L, Zhang J, Liu X X, et al. A two-dimensional copper(II) coordination polymer based on 2,4'-oxybis(benzoate) and 4,4'-bipyridine[J]. Acta Crystallographica, 2017, 73(7): 503-507.
- [7] Yao S, Yi F Y, Li G, et al. Syntheses, Structures, and Magnetic Properties of Cobalt(II) and Nickel(II) Coordination Polymers based on a V-shaped Ligand[J]. J Solid State Chem, 2017, 250: 6-13.
- [8] Gao E, Wang M, Lin Z, et al. A Novel Cobalt(II) Coordination Complex Constructed from H₂Pyri and 4,4'-Bipy: Synthesis, Characterization and Bioactivity[J]. Anti-cancer agents in medicinal chemistry, 2015, 15(6): 783-792.
- [9] Trogler W C, Stewart R C, Epps I A, et al. Cis and trans effects on the proton magnetic resonance spectra of cobaltoximes[J]. Inorg Chem, 1973, 13(7): 1564-1570.
- [10] Sheldrick G M. SHELXS /L-97, Programs for Crystal Structure Determination[CP]. University of Gttingen, Germany, 1997.
- [11] Park H, Bae E, Lee J J, et al. Effect of the anchoring group in Ru-bipyridyl sensitizers on the photoelectrochemical behavior of dye-sensitized TiO₂ electrodes: Carboxylate versus phosphonate linkages[J]. J Phys Chem B, 2006, 110(17): 8740-8749.
- [12] 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: 4952-4962.
- [13] Vincze L, Sandor F, Pem J, et al. Flash-photolysis studies of trans-[Crcyclam(CN)₂]ClO₄ (cyclam=1,4,7,11- tetraaza-cyclotetradecane) complex[J]. Photochem. Photobiol, 1999, 120: 11-14.
- [14] Cuilford J, et al. Photoinduced Electron Transfer Involving Eosin-Tryp to phan Conjugates. Long-Lived Radical Pair States for Systems In-

corporating Aromatic Amino Acid Side Chains[J].J Phys Chem,1994,98:6906-6909.

Synthesis, electrochemistry and fluorescence quenching EY²⁻ performance of cobalt coordination polymer

Zheng Huiqin¹, Liu Lu², Fan Yaoting³

(1.Department of Chemistry and Environment, Henan Finance University, zhengzhou 450046, China;

2.Chemistry and Chemical Engineering, Henan Institute of Science and Technology, Xinxiang 453003, China;

3.College of Chemistry and Molecular Engineering, Zhengzhou University, zhengzhou 450001, China)

Abstract: A new two-dimensional network cobalt coordination polymer $\{[\text{Co}_{1.5}(\text{4,4}'\text{-bipy}) \cdot (\text{dmgH}_2)_{1.5} \cdot (\text{H}_2\text{O})]_n \cdot (\text{en})_n \cdot (13\text{H}_2\text{O})_n\}$ (**2**) was synthesized by hydrothermal synthesis method using a mononuclear cobalt complex $[\text{Co}(\text{dmgH})(\text{dmgH}_2)\text{Cl}_2]$ (**1**) as synthesis intermediate and 4,4'-bipyridine (4,4'-bipy) as bridging ligand, a small amount of ethylenediamine(en) was used to adjust the pH. The results of single crystal X-ray diffraction analysis show that the polymer crystallizes in orthorhombic, space group *Pbcn*. Cell Parameters are as follows: $a=2.546\ 30(8)\ \text{nm}$, $b=1.591\ 56(6)\ \text{nm}$, $c=1.636\ 22(5)\ \text{nm}$; $\alpha=90.00^\circ$, $\beta=90.00^\circ$, $\gamma=90.00^\circ$, $V=6.630\ 9(4)\ \text{nm}^3$, $Z=4$, $F(000)=2\ 812.00$. The crystal structure analysis shows that the Co(III) cation is a six-coordinated distorted octahedron with a 4,4'-bipyridyl N atom bridged into a two-dimensional network structure. The two-dimensional network structure stacked into three-dimensional solid structure by weak π - π force. Cyclic voltammetry and fluorescence quenching experiments show that the title coordination polymer has a low redox potential and has a strong fluorescence quenching effect on eosin Y. It can be used as a potential photochemical reduction catalyst for the photocatalytic decomposition of water to obtain hydrogen.

Keywords: two-dimensional cobalt coordination polymer; hydrothermal synthesis; crystal structure; electrochemical properties; fluorescence quenching

[责任编辑 赵晓华]

(上接第 21 页)

Statistic effects analysis of the impact on carbon emission intensity by highway transport development in Henan province based on an improved STIRPAT model

Wei Ran^{a,b}

(a.Department of Economics and Management; b.Systems and Industrial Engineering Technology Research Center, Zhongyuan University of Technology, Zhengzhou 450007, China)

Abstract: An efficient highway transport pattern plays a key role for low-carbon logistics system and Economics of Sustainable Development in Henan province. STIRPAT model used in this study has been improved with data logarithm and standardized, and with three new independent variables of Length of Expressways and Highways (LEH), Possession of Civil Vehicles (PCV), Ton-miles of Passenger and Freight (TPF). Moreover, The total Number of Population (TNP) and Per Capita GDP (PCG) are also the independent variables of STIRPAT model. A random-effect model has been applied for studying the impact on carbon emission intensity by highway development parameters. Also a panel data matrix is used to analyze datum of the above variables during the period of 2006 to 2016 in 18 cities of Henan province. The result shows that the variables of LEH and TPF played the opposite effects on carbon emission intensity of Henan during the period of 2006 to 2016. However, TNP, PCG, and PCV played the negative roles. In addition, the variable of PCG was the most significant negative influence factor on carbon emission intensity in all studied variables, while TPF contributed to the increasing of carbon emission intensity significantly during the studied period in Henan province.

Keywords: improved STIRPAT model; statistic effects; panel data; carbon emission intensity; transport of highways

[责任编辑 陈留院]