第 25 卷第 12 期
2009 年 12 月

无 机 化 学 学 报
CHINESE JOURNAL OF INORGANIC CHEMISTRY

Vol.25 No.12
2175~2181

Mn(Ⅱ)配位聚合物的合成、结构及光物理性能

刘东伟 张 丽 牛淑云* 李 雷 史忠丰 金 晶 迟玉贤
(辽宁师范大学化学化工学院,大连 116029)

摘要：采用水热方法合成了 2 种结构新颖的 Mn(Ⅱ)配位聚合物,$[Mn(m\text{-tpha})(phen)]_n$ (**1**), $\{[Mn_3(m\text{-tpha})_2(m\text{-Htpha})_2(bipy)_2]\cdot 3H_2O\}_n$ (**2**),(m-H_2tpha=间苯二甲酸,phen=1,10-邻菲咯啉,bipy=2,2′-联吡啶)。通过 X-射线单晶衍射、红外光谱(IR)、紫外光谱(UV-Vis)、表面光电压光谱(SPS)和场诱导表面光电压光谱(FISPS)等方法对配聚物进行了表征。结构分析表明:配聚物(**1**)和(**2**)均是通过间苯二甲酸根桥连的具有 1D 无限结构的 Mn(Ⅱ)配聚物。不同的是(**1**)的不对称单元中只包含 1 个 Mn(Ⅱ)离子,它采取了 N_2O_4 的配位模式;而(**2**)的重复单元中,包含 3 个 Mn(Ⅱ)离子,其中有 2 个 Mn(Ⅱ)离子是晶体学等效的,它们也采取了 N_2O_4 的配位模式,另 1 个 Mn(Ⅱ)离子处于一个几乎规则的正八面体场的配位环境中,6 个配位原子均为 O。配聚物的表面光电压光谱测试表明, 它们在 300~800 nm 范围内都呈现正的表面光伏响应(SPV),但是光伏响应带的强度、数量是明显不同的。这是它们的结构、中心金属 Mn(Ⅱ)离子的配位微环境不同所致。将配聚物的 SPS 与其 UV-Vis 光谱进行对比,可以看出 SPS 响应带与 UV-Vis 吸收峰基本是对应的。

关键词：Mn(Ⅱ); 配位聚合物; 晶体结构; 光物理性能
中图分类号：O614.71+1 **文献标识码**：A **文章编号**：1001-4861(2009)12-2175-07

Synthesis, Crystal Structure and Photo-Physical Property of Manganese(Ⅱ) Coordination Polymers

LIU Dong-Wei ZHANG Li NIU Shu-Yun* LI Lei SHI Zhong-Feng JIN Jing CHI Yu-Xian
(*School of Chemistry and Chemical Engineering*, *Liaoning Normal University*, *Dalian*, *Liaoning* 116029)

Abstract: Two novel coordination polymers, $[Mn(m\text{-tpha})(phen)]_n$ (**1**) and $\{[Mn_3(m\text{-tpha})_2(m\text{-Htpha})_2(bipy)_2]\cdot 3H_2O\}_n$ (**2**) (m-H_2tpha=isophthalic acid, phen=1,10-phenanthroline, bipy=2,2′-bipyridine) were synthesized by hydrothermal method. The crystal structures of the polymers were determined by X-ray single crystal diffraction. The result indicates that (**1**) and (**2**) are bridged by isophthalato ligand to form 1D infinite structures. The difference is that the asymmertric unit of polymer (**1**) only comprises a Mn(Ⅱ) ion, and it adopts N_2O_4 coordination mode. There are three Mn(Ⅱ) ions in the repeating unit of polymer (**2**). Among the three Mn(Ⅱ) ions, two of them are crystallography equivalents and also adopt N_2O_4 coordination modes, whereas another Mn(Ⅱ) ion adopts a nearly regular octahedral (O_6) coordination mode. The polymers were identified by IR, UV-Vis, surface photovoltage spectrum (SPS) and field-induced surface photovoltage spectrum (FISPS). The results of SPS for polymers indicate that they both exhibit positive surface photovoltage response (SPV) in the range of 300~800 nm. However, the intensity and number of the SPV response bands are different obviously. The distinctions can be mainly attributed to their different structures and coordination environments of the manganese ions in the two polymers. Compared SPS with UV-Vis spectrum, they are basically correlation. CCDC: 705259, **1**; 705257, **2**.

Key words: Mn(Ⅱ); coordination polymer; crystal structure; photo-physical property

收稿日期:2009-04-27。收修改稿日期:2009-09-23。
国家自然科学基金(No.20571037),辽宁省教育厅创新团队项目(No.2007T092)。
*通讯联系人。E-mail:syniu@sohu.com,Tel:0411-82159044
第一作者:刘东伟,女,25 岁,硕士研究生;研究方向:配位化学。

含锰离子的配合物在分子磁体研究、药物合成、催化以及生物化学等许多领域显示出了独特性,已引起化学工作者的广泛关注[1~7]。多元酸根可以多种方式与金属离子配位,所以常被用作桥联配体来合成配聚物。这不仅增强了配合物结构的稳定性,而且羧基本身的负电荷与金属阳离子的正电荷相补偿,也可缓减抗衡离子效应,同时它具有很好的柔韧性,能形成多种结构新颖的配合物[8~10]。以间苯二甲酸根为配体的过渡金属配合物在气体吸附、电化学、分子磁性方面等已被广泛的研究。如Chun[11]研究组报道了间苯二甲酸基团作为桥连配体的配聚物$[Zn_4(ip_4)(dabco)(H_2O)_2]$和$[Co_4(ip_4)(dabco)(H_2O)_2]$的合成,并对配合物进行了气体吸附方面的研究;邝代治[12]等人研究了配合物$[Mn(2,2'\text{-bipy})(H_2O)_4(m\text{-phth})]$的合成及结构,并对其进行了电化学性能的测定;Kirillor[13]研究组合成了配聚物$[Cu_2(H_2tipa)_2(\mu_2\text{-ipa})]_n\cdot 4nH_2O$,并探讨了结构对配聚物磁性能的影响。但是,关于 Mn 配聚物的光电性能的研究报道很少[14~17]。表面光电技术是调查激发态光物理过程的一种高度灵敏度的工具。表面光电压光谱(SPS)可探测样品表面的电荷行为,能提供样品表面的几个原子层深处的信息。这种技术被成功的运用到研究光激发表面的电荷转移过程,染料敏化及光催化过程等方面[18,19]。在 SPS 的基础上,Wang 等发展了 FISPS 技术,它可以显示在外电场作用下半导体材料及某些固体材料表面的光-电性质[20]。本文主要报道了 2 种间苯二甲酸锰配位聚合物的合成、结构并采用 SPS 技术探讨不同结构对光电性能的影响。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

间苯二甲酸,邻菲咯啉,2,2′-联吡啶,氯化锰,均为分析纯。配聚物的单晶 X 射线衍射数据在 Rigaku R-AXIS RAPID 衍射仪上收集,红外光谱在 JASCO FTIR/480 红外光谱仪上测量。紫外-可见光谱(UV-Vis)在 JASCO V-570 紫外-可见-近红外光谱仪上测量。元素分析在 PE-240C Analyzer 和 TLASMA-Ⅱ ICP 仪器上测量。表面光电压谱(SPS)和场诱导表面光电压谱(FISPS)在自组装的表面光电压光谱仪上完成。

1.2 配聚物的合成

1.2.1 $[Mn(m\text{-tpha})(phen)]_n$ (**1**)的合成

将 0.16 g (~1 mmol) 间苯二甲酸和 0.08 g(2.0 mmol) NaOH 溶于 10 mL 水中。称取 $KMnO_4$ 固体 0.15 g(~1 mmol)溶于 5 mL 水中,搅拌下加入到间苯二甲酸的溶液中,得到红棕色混浊溶液,逐渐变成褐色沉淀物。加入 4 滴 1 mol·L^{-1} NaOH 溶液调节溶液 pH=6 时,得无色澄清溶液。将 0.19 g(~1 mmol) $MnCl_2\cdot 4H_2O$ 溶解在 10 mL 水中,搅拌下滴加到上述溶液中,仍为无色澄清溶液。称取邻菲咯啉 0.05 g (0.2 mmol)溶解于 5 mL 95%的乙醇溶液中,将其加入到上述溶液中,得到浅黄色清液,将全部反应液转入水热反应釜中,150 ℃下恒温 5 d。冷却并晶化数天后取出,反应釜内壁上析出黄色块状晶体,即为配聚物(**1**)。元素分析:$C_{20}H_{12}MnN_2O_4$(%)计算值:C,60.17;H,3.03;N,7.02;Mn,13.76。实测值:C,60.11;H,2.98;N,6.97;Mn,13.58。IR(cm^{-1}):3 423,($\nu_{\text{-OH}}$);3 052,($\nu_{\text{Ar-H}}$);1 542,($\nu_{\text{as-COO}^-}$);1 391,($\nu_{\text{s-COO}^-}$);1 607,1 574,1 512,1 424,($\nu_{\text{C=C}}$);1 315,1 276,($\delta_{\text{-OH}}$);1 101,1 077,($\nu_{\text{C-N}}$,$\nu_{\text{C-O}}$);847,746,720,($\delta_{\text{Ar-H}}$ 面外);637,($\nu_{\text{Mn-N}}$);511,420,($\nu_{\text{Mn-O}}$)。

1.2.2 $\{[Mn_3(m\text{-tpha})_2(m\text{-Htpha})_2(bipy)_2]\cdot 3H_2O\}_n$ (**2**)的合成

将 0.35 g (~2 mmol) 间苯二甲酸和 0.08 g(2.0 mmol) NaOH 溶于 10 mL 水中。将 0.40 g(2.0 mmol) $MnCl_2\cdot 4H_2O$ 溶解在 10 mL 水中,搅拌下滴加到上述溶液中,仍为无色澄清溶液,pH=6。称取 2,2′-联吡啶 0.03 g(~0.2 mmol)溶解于 5 mL 95%的乙醇溶液中,将其加入到上述溶液中,得到浅黄色清液,将全部反应液转入水热反应釜中,150 ℃下恒温 5 d。冷却并晶化数天后取出,反应釜内壁上析出浅黄色块状晶体,即为配聚物(**2**)。元素分析:$C_{52}H_{40}Mn_3N_4O_{19}$(%)计算值:C,52.50;H,3.39;N,4.71;Mn,13.85。实测值:C,52.39;H,3.32;N,4.62;Mn,13.80。IR(cm^{-1}):3 435,($\nu_{\text{-OH}}$);3 090,($\nu_{\text{Ar-H}}$);1 717,(ν_{COOH});1 613,($\nu_{\text{as-COO}^-}$);1 399,($\nu_{\text{s-COO}^-}$);1 603,1 570,1 473,1 440,($\nu_{\text{C=C}}$);1 350,1 242,(δ_{OH});1 159,1 019,($\nu_{\text{C-N}}$,$\nu_{\text{C-O}}$);768,748,736,713,686,($\delta_{\text{Ar-H}}$ 面外);649,($\nu_{\text{Mn-N}}$);426,413,($\nu_{\text{Mn-O}}$)。

1.3 晶体结构的测定

在 293 K 下,选取配聚物单晶体,在 Rigaku R-AXIS RAPID 单晶衍射仪上收集衍射数据,以 Mo $K\alpha$ 射线(λ=0.071 073 nm)为辐射源,IP 面探测器采用 ω 扫描方式。全部反射数据经 Lp 和经验吸收效应校正。晶体结构用直接法解出,经全矩阵最小二乘程序修正。全部结构计算和绘图采用

SHELXTL 程序系统。氢原子采用理论模型和从差 Fourier 图两种方法找到,并进行各向同性修正。配聚物的主要晶体学数据见表 1。

CCDC:705259,**1**;705257,**2**。

表 1　配聚物的主要晶体学数据

Table 1　Crystallographic data and structural refinement details for polymers

Polymer	**1**	**2**
Empirical formula	$C_{20}H_{12}MnN_2O_4$	$C_{52}H_{40}Mn_3N_4O_{19}$
Formula weight	399.26	1 189.70
Temperature / K	293(2)	293(2)
Wavelength / nm	0.071 073	0.071 073
Crystal system	Monoclinic	Triclinic
Space group	$P2/c$	$P\bar{1}$
a / nm	0.834 84(13)	0.983 48(9)
b / nm	1.042 76(15)	1.172 87(11)
c / nm	1.879 0(3)	1.228 39(12)
α / (°)		97.935 0(10)
β / (°)	100.325(2)	111.943 0(10)
γ / (°)		102.394 0(10)
V / nm^3	1.609 3(4)	1.245 9(2)
Z	4	1
D_c / (g·cm^{-3})	1.648	1.586
F(000)	812	607
θ range for collection / (°)	1.95~27.22	1.83~25.02
Goodness-of-fit on F^2	1.009	1.044
Reflections collected	9354	6287
Independent reflections (R_{int})	3 582 (0.052 6)	4 329 (0.017 0)
Observed reflections [$I>2\sigma(I)$]	2 344	3 522
Final R indices [$I>2\sigma(I)$]	R_1=0.048 3, wR_2=0.092 4	R_1=0.040 3, wR_2=0.110 9
R indices (all data)	R_1=0.088 3, wR_2=0.107 9	R_1=0.051 6, wR_2=0.116 9

2　结果与讨论

2.1　[Mn(*m*-tpha)(phen)]$_n$ (1)的晶体结构描述及讨论

配聚物(**1**)是由间苯二甲酸根桥连的具有 1D 无限结构的配位聚合物。其不对称单元见图 1。在不对称单元中，包含 1 个 Mn(Ⅱ)离子,1 个邻菲咯啉分子和 1 个间苯二甲酸根基团。其中,Mn(Ⅱ)离子为六配位,2 个 N 原子来自于 1 个邻菲咯啉分子，另外 4 个 O 原子来自 3 个不同的间苯二甲酸根基团,形成了畸变的八面体场配位环境。

在晶体中,间苯二甲酸根上的 2 个羧基采取了 2 种不同的配位模式。1 个羧基以双齿螯合的模式配位到 1 个 Mn(Ⅱ)离子上，另外 1 个羧基则采取了单齿桥连的方式将相邻的 2 个 Mn(Ⅱ)离子链接起来。显然，间苯二甲酸根离子用 2 个羧基与 3 个 Mn(Ⅱ)离子配位，以此将 Mn(Ⅱ)离子连接成沿 c 方向延伸的 1D 无限链。相连的 Mn(Ⅱ)离子之间通过 2 个间苯二甲酸根的 2 个羧基以双路线连接，形成了 $Mn_2C_2O_4$ 的八元环,使分子间的结合更牢固(图 2)。

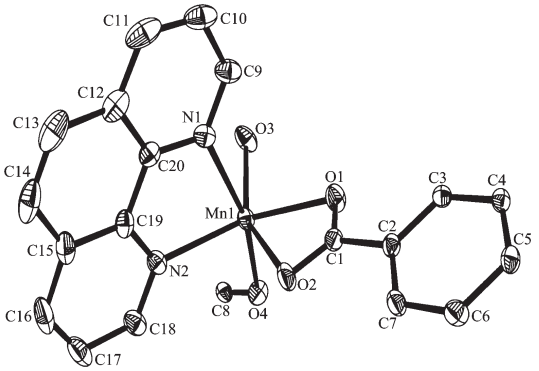


图 1　配聚物(**1**)的不对称单元图

Fig.1　Asymmertric unit of polymer (**1**)

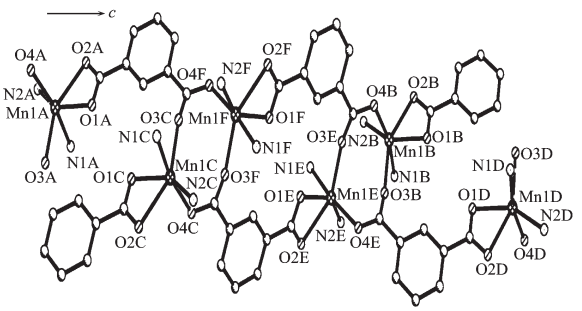
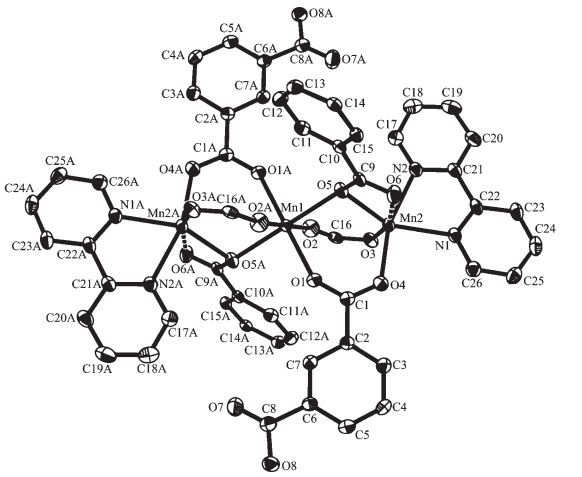


图 2 配聚物(**1**)的 1D 无限链

Fig.2 1D infinite chain of polymer (**1**)

2.2 $\{[Mn_3(m\text{-tpha})_2(m\text{-Htpha})_2(bipy)_2]\cdot 3H_2O\}_n$ (2) 的晶体结构描述及讨论

配聚物(**2**)也是由间苯二甲酸根桥连的具有 1D 无限结构的配位聚合物。其重复单元见图 3。在重复单元中，包含 3 个 Mn(Ⅱ)离子，2 个 2,2′-联吡啶分子、2 个完全脱质子的间苯二甲酸根基团和 2 个未完全脱质子的间苯二甲酸根基团以及 3 个游离的水分子。在 3 个 Mn(Ⅱ)离子中，Mn2 和 Mn2A 是晶体学等效的。它们均为六配位，其中 2 个 N 原子来自于 1 个 2,2′-联吡啶分子，4 个 O 原子来自于 3 个不同的羧酸根基团。值得一提的是，在与 Mn2 离子配位的 4 个 O 原子中，O6 原子与 Mn2 离子之间的距离较长(Mn2-O6，0.256 1 nm)，这是由于 O6 原子所在的羧基基团采取了双齿螯合的配位模式，同时 Mn2 离子与 Mn1 离子之间的距离较近(Mn2-Mn1，0.346 3 nm)，可能阻碍 O6 原子与 Mn2 离子之间正常配位键的形成。因此，O6 原子与 Mn2 离子之间了形成了较弱的相互作用。Mn2A 情况与 Mn2 相同。Mn1 离子与以上 2 个 Mn(Ⅱ)离子不同，它虽然也为六配位，但与其配位的 6 个 O 原子来自于 6 个不同的间苯二甲酸根基团，而且 Mn1 离子几乎处于较规则的八面体场配位环境中。



Symmetry code: A: x+2, −y+2, −z+2

图 3 配聚物(**2**)的的重复单元图

Fig.3 Repeating unit of polymer (**2**)

间苯二甲酸根基团按照配位方式的不同可以分为 2 类。第一类，完全脱质子的间苯二甲酸根的 2 个羧基全部参与配位，并采取了 2 种不同的配位模式：1 个羧基的 2 个氧原子以双齿螯合的模式连接 Mn2 离子，这个羧基的 1 个氧原子(O5)还以单齿桥连的模式连接了 Mn1 离子；另 1 个羧基以单齿桥连的模式分别连接 Mn1 离子和 Mn2 离子。第二类，未完全脱质子的间苯二甲酸根仅用 1 个羧基的 2 个 O 原子以单齿桥连的模式连接 Mn1 离子和 Mn2 离子，另外 1 个未脱质子的羧基(O8C8O7)不参与配位。

晶体中，第一类完全脱质子的间苯二甲酸根基团以桥连的方式将分子连成沿 a 方向延伸的 1D 链状结构(图 4)。

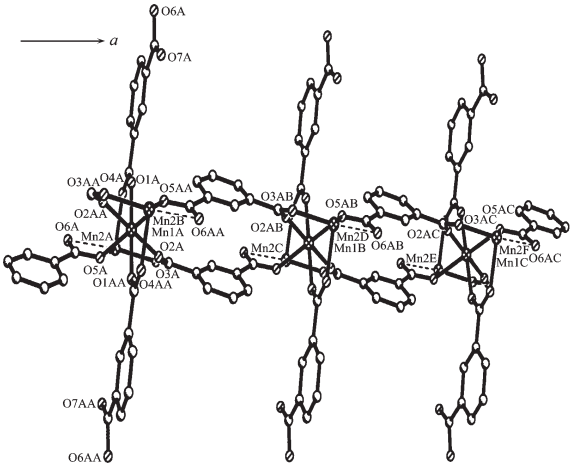


图 4 配聚物(**2**)沿 a 方向的 1D 无限链

Fig.4 1D infinite chain of polymer (**2**) along the a-direction

在相邻的 2 条 1D 链之间，第二类间苯二甲酸根中的未脱质子的 O8 原子与第一类间苯二甲酸根中的 O3 原子之间形成 O8–H8…O3 型氢键(O8–H8…O3，0.267 0 nm)，这种氢键使分子间相互连接成沿 b 方向的 1D 链，因此，配聚物(**2**)又被氢键连接成 2D 网络结构(图 5)。同时，未脱质子的 O8 原子和脱质子的 O6 原子分别与苯环上的 H5 和吡啶环上的 H23 原子形成 C–H…O 型氢键，C5–H5…O8 和 C23–H23…O6 的键长分别为 0.249 8 和 0.238 6 nm，分子间因这些弱相互作用的存在而被连接的更紧密。

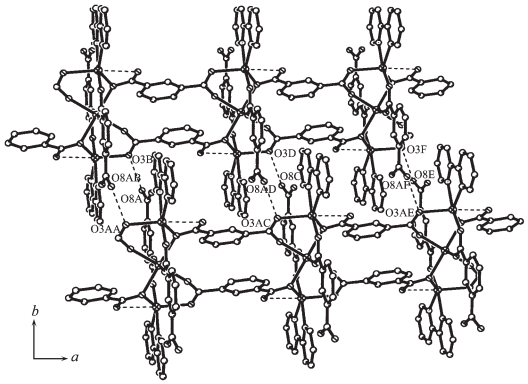


图 5　配聚物(**2**)在 *ab* 面上的 2D 层状结构

Fig.5　2D layer structure of polymer (**2**) in the *ab* plane

2.3　配聚物的表面光物理性能对比研究

2.3.1　$[Mn(m\text{-tpha})(phen)]_n$ (**1**)的光物理性能研究

配聚物(**1**)的 SPS (图 6),在 300~700 nm 范围内存在 1 个较宽而强的光伏响应带。经过 Origin 7.0 处理后得到 3 个不同强度的光伏响应带:λ_{max}=341 nm 和 λ_{max}=369 nm 的响应带分别可以归属为配体与金属之间的电荷转移跃迁 (LMCT) 所引起的,即 O→Mn 和 N→Mn 之间的电荷转移跃迁;λ_{max}=476 nm 处的响应带可以指认为是 Mn(Ⅱ)离子的 $d\rightarrow d^*$ 跃迁($^2T_2\rightarrow{}^2A_2,{}^2T_2$)。

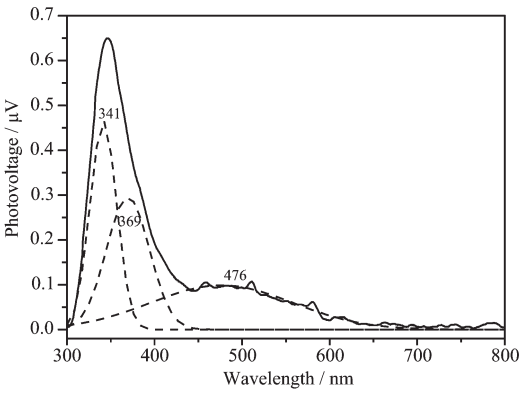


图 6　配聚物(**1**)的表面光电压谱

Fig.6　SPS of polymer (**1**)

配聚物(**1**)的 UV-Vis 谱(图 7)呈现出与 SPS 的一致性。在 200~900 nm 范围内存在 1 个较宽而强的吸收带，它是由 4 个吸收峰重叠而成的。经过 Origin 7.0 程序处理后可以得到 4 个不同强度的吸收带，其中 λ_{max}=253 nm 的吸收峰为 $\pi\rightarrow\pi^*$ 跃迁;λ_{max}=318 nm 和 λ_{max}=386 nm 的吸收峰对应 SPS 的 λ_{max}=341 nm 和 λ_{max}=369 nm 的响应带，分别为 O→Mn 和 N→Mn 之间的电荷转移跃迁;λ_{max}=537 nm 的吸收峰对应 SPS 的 λ_{max}=476 nm 处的响应带，可以归属为 Mn(Ⅱ)离子的 $d\rightarrow d^*$ 跃迁($^2T_2\rightarrow{}^2A_2,{}^2T_2$)。由于表面光电压光谱仪的测试范围是 300~800 nm,因此在 λ_{max}=253 nm 的 $\pi\rightarrow\pi^*$ 跃迁光伏响应带并未观察到。配聚物(**1**)的表面光电压光谱中的响应带与紫外-可见吸收光谱的吸收峰基本上是一一对应的。

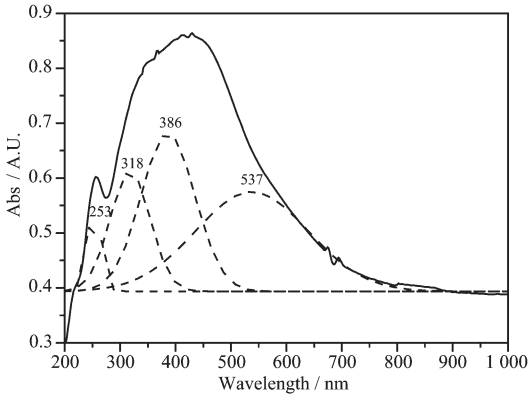


图 7　配聚物(**1**)的紫外-可见吸收光谱

Fig.7　UV-Vis spectrum of polymer (**1**)

2.3.2　$\{[Mn_3(m\text{-tpha})_2(m\text{-Htpha})_2(bipy)_2]\cdot 3H_2O\}_n$ (**2**)的光物理性能研究

配聚物(**2**)的 SPS(图 8)在 300~500 nm 范围内也存在 1 个较宽而强的光伏响应带。经过 Origin 7.0 处理后得到 2 个光伏响应带:λ_{max}=349 nm 和 λ_{max}=396 nm 的光伏响应带可以归属为配体与金属之间的 LMCT;在 500~800 nm 范围内表现出多个较弱的光伏响应带，为中心金属 Mn(Ⅱ)离子的 $d\rightarrow d^*$ 跃迁带。由于其配位环境较复杂,而且对称性较低,因此表现出较多而且十分弱的响应带的缔合。

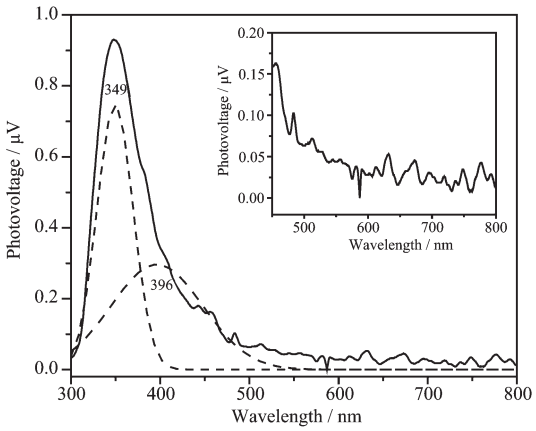


图 8　配聚物(**2**)的表面光电压谱

Fig.8　SPS of polymer (**2**)

配聚物(**2**)的 UV-Vis 谱(图 9)与其 SPS 也呈现出基本一致性。在配聚物的 UV-Vis 谱中，在 200~

450 nm 范围内存在 1 个较宽而强的吸收带，它是由 3 个吸收峰重叠而成的。经过 Origin 7.0 程序处理后可以得到 3 个不同强度的吸收带，其中 λ_{max}=251 nm 处的吸收峰可以归属为配体的 $\pi\rightarrow\pi^*$ 跃迁；λ_{max}=311 nm 和 λ_{max}=380 nm 的吸收峰可以指认为配体与金属之间的 LMCT，分别为 O→Mn 和 N→Mn 的跃迁。配聚物(**1**)，(**2**)的表面光电压光谱与紫外-可见吸收光谱图的分析指认见表 2。

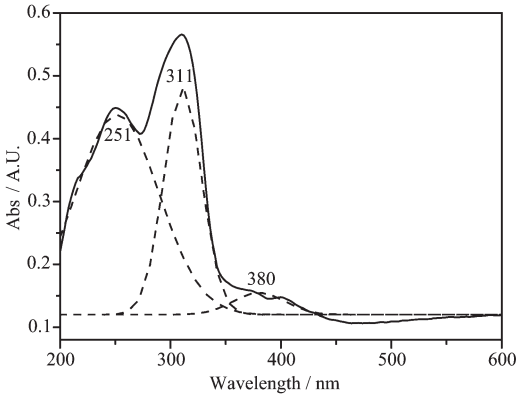


图 9 配聚物(**2**)的紫外-可见吸收光谱

Fig.9 UV-Vis spectrum of polymer (**2**)

表 2 配聚物的表面光电压光谱与紫外-可见吸收光谱图的指认

Table 2 Assignment of SPS and UV-Vis spectra for polymers

Polymer	SPS / nm	UV-Vis / nm	Assignment
1		253	$\pi\rightarrow\pi^*$
	341	318	O→Mn
	369	386	N→Mn
	476	537	$d\rightarrow d^*$ ($^2T_2\rightarrow{}^2A_2$, $^2T_2$)
2		251	$\pi\rightarrow\pi^*$
	349	311	O→Mn
	396	380	N→Mn

2.3.3 配聚物的表面光电压光谱对比分析

配聚物(**1**)和(**2**)的 SPS 主要存在两点差别：

首先，配聚物的 SPV 数量不同。配聚物(**1**)的 SPS 中，经过 Origin 7.0 处理后可以得到明显的 3 个光伏响应带。在 λ_{max}=476 nm 处的光伏响应带比较明显，可以认为它是 Mn(Ⅱ)离子的 $d\rightarrow d^*$ 跃迁($^2T_2\rightarrow{}^2A_2$，$^2T_2$)引起的。而配聚物(**2**)的 SPS 经过 Origin 7.0 处理只能得到 2 个光伏响应带，可归属为配体与金属之间的 LMCT，并没有出现相对明显的 Mn(Ⅱ)离子的 $d\rightarrow d^*$ 跃迁引起的光伏响应。2 个配聚物 SPV 数量的不同主要是由于配聚物中金属 Mn(Ⅱ)离子所处的微环境不同造成的。在 2 个配聚物中，金属 Mn(Ⅱ)离子均处于畸变的八面体场中，而且均以 N_2O_4 的模式进行配位。不同的是(**1**)中与 Mn(Ⅱ)离子配位的 6 个原子全部属于配位键，而配聚物(**2**)中有 1 个羧基 O 原子与金属之间处于亚配位状态，这就使得中心金属 Mn(Ⅱ)离子的外场配位环境较复杂，介于八面体场和四方锥配位环境之间，因此 $d\rightarrow d^*$ 跃迁光伏响应带表现得十分弱。而且在(**1**)中 Mn(Ⅱ)离子处在一个中等强度外晶场，在(**2**)中的 3 个 Mn(Ⅱ)，其中 1 个 Mn(Ⅱ)的 6 个配位原子均为 O，所以总的外晶场比配聚物(**1**)更弱。因此 $d\rightarrow d^*$ 跃迁没有表现出来。

其次，配聚物的 SPV 的响应强度不同。配聚物(**1**)在各处光伏响应带的强度略低于配聚物(**2**)，这是由于配聚物的结构不同造成的。配聚物(**1**)和(**2**)都为 1D 结构，但配聚物(**2**)又被氢键进一步连接成为 2D 网络结构。多维的结构能够为传输电子和空穴提供更多的通道，增强表面光伏响应的强度。由于配聚物(**2**)中传输电子和空穴的通道比配聚物(**1**)多，因而配聚物(**2**)的光伏响应强度略高于配聚物(**1**)。

2.4 配聚物的场诱导表面光电压光谱研究

配聚物(**1**)和(**2**)的场诱导表面光电压光谱见图 10，11。从图中可以看到，配聚物在各处的表面光伏

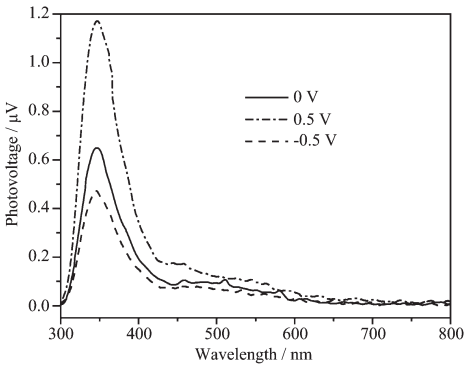


图 10 配聚物(**1**)的场诱导表面光电压谱

Fig.10 FISPS of polymer (**1**)

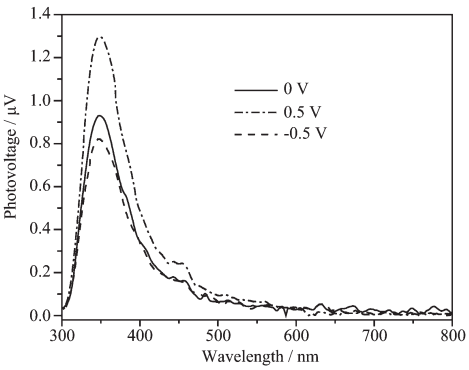


图 11 配聚物(**2**)的场诱导表面光电压谱

Fig.11 FISPS of polymer (**2**)

响应的强度都是随着外加正电场而增强,随着外加负电场而减弱的。

3 结　论

采用水热方法首次合成了 2 种 Mn(Ⅱ)配位聚合物,$[Mn(m\text{-tpha})(phen)]_n$ (**1**),$\{[Mn_3(m\text{-tpha})_2(m\text{-Htpha})_2(bipy)_2]\cdot 3H_2O\}_n$ (**2**)。X-射线单晶衍射表明它们都是通过间苯二甲酸根离子桥连的具有 1D 无限结构的 Mn(Ⅱ)配聚物。大量存在的氢键将配聚物(**2**)连成具有 2D 无限结构的配位超分子。表面光电压光谱测试表明, 它们在 300~800 nm 范围内均呈现正的表面光伏响应,但是光伏响应带的强度、数量是明显不同的。这与它们的结构、中心金属 Mn(Ⅱ)离子的配位微环境有关。配聚物的 SPS 与其 UV-Vis 光谱对比,可看出发现表面光伏响应带与紫外吸收峰基本上是一一对应的。

参考文献:

[1] Wang M, Ma B C, Yuan Q D, et al. *Inorg. Chem.*, **2008**,**47**(13):5580~5590

[2] Lu B Y, Wang S M, Zhou W W, et al. *Inorg. Chem.*, **2008**, **47**(19):8935~8942

[3] Ferndez G, Corbella M, Alfonso M, et al. *Inorg. Chem.*, **2004**,**43**(21):6684~6698

[4] Godbole M D, Kloskowski M, Hage R, et al. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2005**:305~313

[5] Semin B K, Seibert M. *Biochim. Biophys. Acta*, **2006**,**1757**: 189~197

[6] Kulik L V, Lubitz W, Messinger J. *Biochemistry*, **2005**,**44**: 9368~9374

[7] Mukhopadhyay S, Armstrong W H. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, **125**:13010~13011

[8] Maspoch D, Segura J G , Domingo N, et al. *Inorg. Chem.*, **2005**,**44**(20):6936~6938

[9] Mukhopadhyay S, Gandhi B A, Kikr M L, et al. *Inorg. Chem.*, **2003**,**42**(25):8171~8180

[10]XIE Li-Xia(谢黎霞), LI Xin(李　鑫), ZHANG Yu-Li(张玉利), et al. *Henan Science*(*Henan Kexue*), **2008**,**26**(10):1190~1192

[11]Chun H, Jung H, Seo J. *Inorg. Chem.*, **2009**,**48**(5):2043~2047

[12]DENG Yi-Fang(邓奕芳), KUANG Dai-Zhi(邝代治), CHEN Man-Sheng(陈满生), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(*Wuji Huaxue Xuebao*), **2006**,**22**(3):551~554

[13]Kirillov A M, Karabach Y Y, Haukka M. *Inorg. Chem.*, **2008**,**47**(1):162~165

[14]Zhang L, Niu S Y, Jin J, et al. *Inorg. Chem. Acta*, **2008**, **362**:1448~1454

[15]Zhang L, Niu S Y, Jin J, et al. *Chin. Sci. Bull.*, **2008**,**53**:339~346

[16]Sun L P, Niu S Y, Jin J, et al. *Eur. J. Inog. Chem.*, **2007**: 3845~3852

[17]ZHANG Li(张　丽), NIU Shu-Yun(牛淑云), JIN Jing(金晶), et al. *Acta Chim. Sinica* (*Huaxue Xuebao*), **2007**,**65** (11):1032~1038

[18]Qi H M, Liu F G. *Chem. Phys. Chem.*, **2003**,**4**:605~608

[19]Beranek R, Neumann B, Sakthivel S, et al. *Chem. Phys.*, **2007**,**339**:11~19

[20]Xie T F, Wang D J, Zhu L J, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2000**, **104**:8177~8181