

苯甲酸类配体的 Co(II)配合物合成、晶体结构及光电性能对比

金 晶 刘永华 刘佳操 牛淑云*
(辽宁师范大学化学化工学院, 大连 116029)

摘要: 采用水热和溶剂热方法合成了 4 种 Co(II)配合物: $[\text{Co}(\text{btec})_{0.5}(\text{pz})_2]_n$ (**1**), $[\text{Co}(\text{btec})_{0.5}(\text{pz})_3]_n$ (**2**), $[\text{Co}(\text{phen})(\text{Hbtec})(\text{H}_3\text{btc})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**3**) 和 $[\text{Co}(\text{Imh})_2(\text{anis})_2(\text{H}_2\text{O})]_n$ (**4**) (H_4btec =1,2,4,5-均苯四甲酸, pz =吡唑; H_3btc =1,3,5-均苯三甲酸; phen =1,10-邻菲罗啉; Imh =咪唑; Hanis =对甲氧基苯甲酸)。通过 X-射线单晶衍射、元素分析、红外光谱(IR)、紫外-可见-近红外(UV-Vis-NIR)漫反射光谱和表面光电压光谱(SPV)对配合物进行了表征。结构分析表明,配合物 **1** 是具有 2D 结构的 Co(II)配聚物,Co(II)为四配位。配合物 **2~4** 中,Co(II)均为六配位。配合物 **2** 为 1D 链状结构,分子间通过氢键进一步网联成 2D。配合物 **3** 和 **4** 为分子型配合物,然后再分别由氢键进一步网联成 3D 和 2D。SPS 结果显示,4 种配合物在 300~600 nm 范围内都呈现正的光伏响应(SPV),表明它们都具有一定的光-电转换能力。重点是采用 SPS 技术讨论了配合物结构、空间维度和中心离子配位环境对配合物光电性能的影响,并尝试采用半导体能带理论与配合物的晶体场理论相结合来分析、指认 SPS 各响应带。

关键词: Co(II)配合物; 合成; 晶体结构; 氢键; 光-电转换能力

中图分类号: O614.81² 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2013)03-0455-10

DOI: 10.3969/j.issn.1001-4861.2013.00.108

Synthesis, Structure and Comparison of Photo-electric Properties of Co(II) Complexes with Benzoic Derivatives Ligand

JIN Jing LIU Yong-Hua LIU Jia-Cao NIU Shu-Yun*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Liaoning Normal University, Dalian, Liaoning 116029, China)

Abstract: Four Co(II) complexes $[\text{Co}(\text{btec})_{0.5}(\text{pz})_2]_n$ (**1**), $[\text{Co}(\text{btec})_{0.5}(\text{pz})_3]_n$ (**2**), $[\text{Co}(\text{phen})(\text{Hbtec})(\text{H}_3\text{btc})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**3**), $[\text{Co}(\text{Imh})_2(\text{anis})_2(\text{H}_2\text{O})]_n$ (**4**), (H_4btec =1,2,4,5-benzenetetracarboxylic acid, pz =pyrazole, H_3btc =1,3,5-benzenetricarboxylic acid, phen =1,10-phenanthroline, Imh =imidazole, Hanis =*p*-anisic acid) were synthesized by hydrothermal method. They were characterized by X-ray single crystal diffraction, IR, elemental analysis, UV-Vis-NIR diffuse reflection spectrum and surface photovoltage spectroscopy (SPS). The structural analyses indicate that **1** is a Co(II) polymer with 2D structure. The Co(II) ion is four-coordinate in **1**; the ones in **2~4** are both six-coordinate. **2** possesses 1D structure, connected by hydrogen bonds into 2D layer. **3** and **4** are molecular complexes, which are networked into 3D and 2D structures by hydrogen bonds, respectively. Four complexes all exhibit obvious surface photovoltage responses within 300~600 nm in SPS, which indicates that they possess certain photo-electric conversion properties. The influences of structure, dimension of complex and coordination micro-environment of center metal ion on the SPS were discussed emphatically. The energy band theory of semiconductor and crystal field theory are combined to analyze and assign SPS response bands. CCDC: 883535, **1**; 883536, **2**; 883537, **3**; 883538, **4**.

Key words: Co(II) complex; synthesis; crystal structure; hydrogen bond; surface photoelectric property

收稿日期: 2012-06-21。收修改稿日期: 2012-11-22。

国家自然科学基金(No.21133005)和辽宁省教育厅项目(No.2011193)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: syniu@sohu.com

近5年,含Co(II)配聚物及配合物的研究受到人们的极大重视^[1-6]。钴的配合物,由于具有多变的配位数(3~8)和不同的结构类型^[7-12],往往能够表现出多种特殊的性能,在发光材料、电化学、催化、磁性等方面有很好的应用前景^[13-17]。例如,Liu等^[18]报道的Co(II)配合物 $[\text{K}_3\text{Co}_2(\text{L}^{\text{c}})_3(\text{EtOH})_6]\text{Cl}$,不仅具有新颖的拓扑结构,而且还呈现较好的热稳定性和二阶非线性光学性质;Miodragovic等^[19]报道的配合物 $[\text{Co}(\text{N-Boc-gly})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 具有生化性能。但是关于Co(II)配聚物的光电性能的研究相对较少。某些以共轭有机物质作为配体的Co(II)(*d*⁷)配聚物,可以在紫外可见光照射下产生LMCT和*d-d**电子跃迁,而且吸收带在紫外可见区,这与半导体的禁带宽度基本相符合,使我们联想到,它们可能具有一定的广义半导体性能。从而,萌发了我们较系统的研究含Co(II)等过渡金属离子配合物的光电性能的意愿。为此,在先前探讨的基础上^[20-21],我们对Co(II)离子配合物的研制方面,拓展了使用更多不同类型的配体,设计合成出了结构多样的配合物。尽量变换中心金属Co(II)离子的配位数,配位模式和微环境。采用SPS技术对比研究不同结构,以及中心金属Co(II)离子不同微环境情况下,光-电转换性能的变化。特别关注它们对光辐射的利用范围和利用率变化。以期寻找一种具有“有机半导体/无机半导体/敏化剂”共同特性的过渡金属配合物类型,并具有光-电转换性能的广义半导体材料。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

$\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 均苯四甲酸, 吡唑, 均苯三甲酸, 1,10-邻菲罗啉, 对甲氧基苯甲酸以及其他所用试剂均为分析纯。配合物的红外光谱采用日本JASCO FT/IR-480型红外光谱仪以KBr压片在4 000~220 cm^{-1} 范围内测定。配合物的UV-Vis-NIR漫反射光谱采用日本JASCO V-570型光谱仪在200~2 500 nm范围内完成。配合物的元素分析在PE-240C元素分析仪和美国LEEMAN公司PLASMA-II ICP仪器上进行。配合物的表面光电压谱(SPS)采用自组装的表面光电压光谱仪在300~600 nm范围内测定(具体实验过程见附件)。

1.2 配合物的合成

1.2.1 配合物 $[\text{Co}(\text{btec})_{0.5}(\text{pz})_2]_n$ (1)的合成

称取 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.12 g, 0.4 mmol)溶在5

mL水中,将 H_4btec (0.20 g, 0.8 mmol)溶于2.5 mL乙醇,2.5 mL *N,N*-二甲基甲酰胺和5 mL水的混合溶液中,得粉色溶液;再将 pz (0.07 g, 1 mmol)溶于10 mL水中,并在搅拌下将其加入到上述混合溶液中,得到红色溶液,此时溶液的 $\text{pH}\approx 2$ 。将混合液转移到反应釜中,130 $^{\circ}\text{C}$ 下恒温3 d后,自然冷却至室温、过滤,滤液于暗处静置,3个月后得到红褐色晶体,即配合物1。元素分析(% ,按 $\text{C}_{11}\text{H}_5\text{CoN}_4\text{O}_4$ 计算,括号内为计算值):C 41.27 (41.05), H 2.83 (2.81), N 17.50 (17.37), Co 18.41 (18.32)。

1.2.2 配合物 $[\text{Co}(\text{btec})_{0.5}(\text{pz})_3]_n$ (2)的合成

称取 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.05 g, 0.2 mmol)溶于10 mL水,将 H_4btec (0.10 g, 0.4 mmol)溶于2.5 mL乙醇和7.5 mL水的混合溶液中,在搅拌下两者混合,溶液的颜色为粉色;再将 pz (0.07 g, 1 mmol)溶于10 mL水中,然后将其加入到上述混合溶液中,并加入适量1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH溶液,调 $\text{pH}\approx 5$ 。将混合液转移到反应釜中,恒温(170 $^{\circ}\text{C}$) 5 d,自然冷却至室温、过滤,滤液于暗处静置,8个月后得到红色晶体,即配合物2。元素分析(% ,按 $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{CoN}_6\text{O}_4$ 计算,括号内为计算值):C 43.31 (43.07), H 3.38 (3.36), N 21.65 (21.52), Co 15.18 (15.10)。

1.2.3 配合物 $[\text{Co}(\text{phen})(\text{Hbtec})(\text{H}_3\text{btec})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (3)的合成

将溶有 phen (0.04 g, 0.2 mmol)的10 mL 95%乙醇溶液加入到溶有 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.12 g, 0.5 mmol)的14 mL水溶液中,得粉色溶液(I);将 H_3btec (0.21 g, 1 mmol)溶于10 mL水和10 mL乙醇的混合溶液中,并用稀NaOH溶液调节 $\text{pH}\approx 5$,并将其逐滴加入到溶液(I)中,得粉白色浑浊液。水浴恒温(60 $^{\circ}\text{C}$)下搅拌3 d后,过滤,滤液于暗处静置,5个月后得到粉色晶体,即配合物3。元素分析(% ,按 $\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{CoN}_2\text{O}_{17}$ 计算,括号内为计算值):C 48.21 (47.95), H 3.78 (3.76), N 3.75 (3.73), Co 7.88 (7.83)。

1.2.4 配合物 $[\text{Co}(\text{Imh})_2(\text{anis})_2(\text{H}_2\text{O})]$ (4)的合成

称取 Hanis (0.15 g, 1 mmol),溶于10 mL 95%乙醇中,加热到60 $^{\circ}\text{C}$,溶解,然后将溶有 Imh (0.07 g, 1 mmol)的10 mL水溶液,加入到上述溶液中,得无色溶液;再将 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.29 g, 1 mmol)的10 mL水溶液,逐滴加入到上述反应液中,得紫红色溶液,水浴恒温(60 $^{\circ}\text{C}$)搅拌4 d后,过滤,滤液于暗处静置,12个月后得到深红色晶体,即配合物4。元素分析(% ,按 $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{CoN}_4\text{O}_7$ 计算,括号内为计算值):C

51.27(51.00), H 4.69(4.66), N 10.87(10.80), Co 11.43(11.37)。

1.3 配合物晶体结构测定

选取合适的配合物单晶体,在德国 Bruker AXS 公司 Smart Apex II-CCD X-射线单晶衍射仪上收集衍射数据。在 293 K,以 Mo $K\alpha$ 射线($\lambda=0.071\ 073\ \text{nm}$)为光源,采用 ω 扫描方式。全部衍射数据经 LP 因子和经验吸收校正,晶体结构由直接法解出,并经最小二乘精修,采用 SHELXTL 程序完成。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。配合物的主要晶体学数据列于表 1 中。

CCDC:883535,**1**;883536,**2**;883537,**3**;883538,**4**。

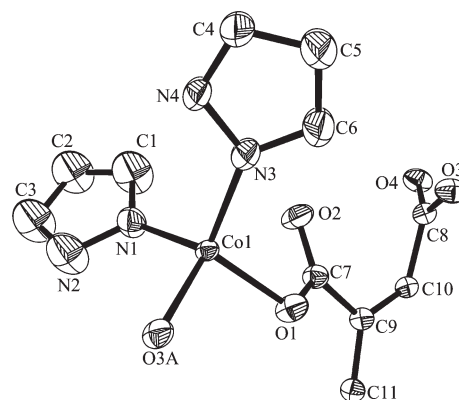
2 结果与讨论

2.1 晶体结构描述与讨论

2.1.1 配合物 $[\text{Co}(\text{btec})_{0.5}(\text{pz})_2]_n$ (**1**)的晶体结构描述

单晶结构分析表明,配合物 **1** 是 1 个具有 2D 无限结构的 Co(II)配位聚合物。它的不对称单元见图

1,不对称单元中包含 1 个 Co(II)离子,0.5 个 btec^{4-} , 2 个 pz 分子。Co(II)离子为四配位,2 个 O 原子(O(1)和 O(3A))来自 2 个不同的 btec^{4-} 离子,2 个 N 原子(N(1)和 N(3))来自 2 个不同的 pz 分子,形成了扭曲的四面体配位构型,Co-O 键长分别为 0.194 2(3)和



Thermal ellipsoid at 30% probability; Symmetry code: A, $x+1/2$, $-y+1/2$, $z+1/2$

图 1 配合物 **1** 的不对称单元

Fig.1 Asymmetric unit of complex **1**

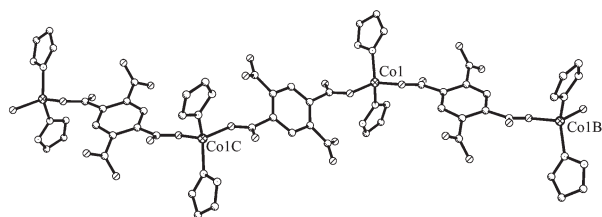
表 1 配合物的晶体学数据

Table 1 Crystallographic data for the complexes

Complexes	1	2	3	4
Empirical formula	$\text{C}_{11}\text{H}_9\text{CoN}_4\text{O}_4$	$\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{CoN}_6\text{O}_4$	$\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{CoN}_2\text{O}_{17}$	$\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{CoN}_4\text{O}_7$
Formula weight	320.15	388.23	747.47	515.38
Crystal system	Monoclinic	Triclinic	Triclinic	Monoclinic
Space group	$P2_1/n$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P2_1/n$
a / nm	0.883 81(12)	0.937 60(10)	0.768 7(8)	1.572 0(4)
b / nm	1.526 2(2)	0.945 12(11)	1.330 9(14)	0.579 29(14)
c / nm	1.031 68(13)	1.071 68(12)	1.558 9(16)	2.550 2(6)
$\alpha / (^\circ)$	90	66.045(2)	73.035(13)	90
$\beta / (^\circ)$	106.170(2)	67.047(2)	86.780(14)	91.952(3)
$\gamma / (^\circ)$	90	88.791(2)	86.106(16)	90
V / nm^3	1.336 6(3)	0.788 45(15)	1.521(3)	2.321 0(10)
$D_c / (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	1.591	1.635	1.632	1.475
Z	4	2	2	4
$F(000)$	648	396	770	1068
μ / mm^{-1}	1.302	1.123	0.653	0.79
GOOF	1.076	1.041	1.023	1.081
Reflections collected	6 546	3 990	7 614	11 063
Reflections unique (R_{int})	2 345 (0.041 7)	2 753 (0.008 5)	5 241 (0.033 0)	4 057(0.038 7)
Observed reflections ($I \geq 2\sigma(I)$)	1 776	2 578	3 722	3 370
R_1, wR_2 ($I \geq 2\sigma(I)$)	0.046 4, 0.115 0	0.022 6, 0.055 6	0.054 4, 0.124 4	0.035 3, 0.085 3
R_1, wR_2 (all data)	0.066 8, 0.127 2	0.024 6, 0.056 4	0.085 1, 0.142 8	0.045 2, 0.089 9
$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}} / (\text{e} \cdot \text{nm}^{-3})$	394, -557	248, -227	355, -590	354, -436

0.196 4(3) nm, Co-N 键长分别为 0.198 4(5) 和 0.199 2(5) nm。配体 btec^{4-} 的 4 个羧基 O 原子均以单齿形式与 Co(II) 离子配位。Co(II) 离子的配位环境见附件图 S1, 而配体 btec^{4-} 的配位模式见图 S2。

在晶体中, 配体 btec^{4-} 桥联 $[\text{Co}(\text{pz})_2]^{2+}$ 单元, 沿 c 方向伸延, 形成 1D 无限链(图 2)。相邻链间再通过配体 btec^{4-} 沿 b 方向连接, 从而在 bc 面上形成 2D 层状结构(图 3)。



Symmetry code: B: $-x+1, -y+1, -z+2$; C: $-x+2, -y, -z+3$

图 2 配合物 1 沿 c 方向的 1D 链

Fig.2 1D chain of complex 1 along c axis

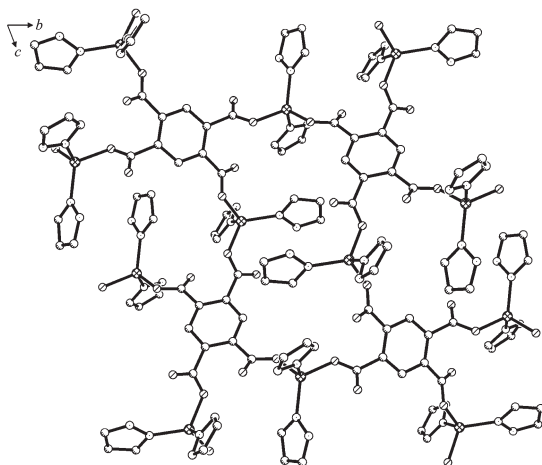


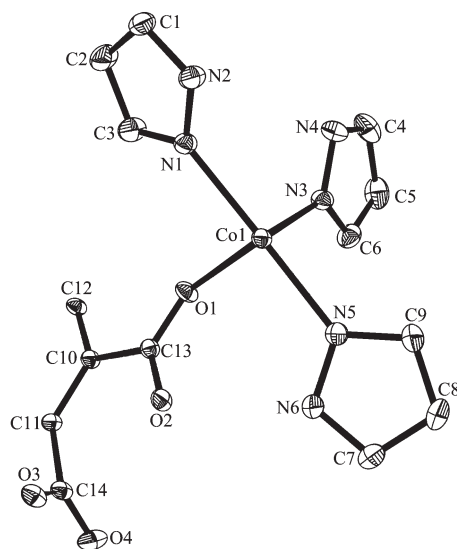
图 3 配合物 1 在 bc 面的 2D 层

Fig.3 2D layer structure of complex 1 on bc plane

2.1.2 配合物 $[\text{Co}(\text{btec})_{0.5}(\text{pz})_3]_n$ (2) 的晶体结构描述

配合物 2 的不对称单元见图 4。不对称单元中包含 1 个 Co(II) 离子, 0.5 个 btec^{4-} 和 3 个 pz 分子。中心金属 Co(II) 离子为六配位, O(1), O(2A), O(3A) 来自 2 个不同的 btec^{4-} , N(1), N(3), N(5) 来自 3 个不同的端配体 pz 分子, Co-O 键长在 0.208 8(2)~0.213 8(2) nm 范围内, Co-N 键长在 0.210 5(2)~0.214 9(2) nm 之间。配体 btec^{4-} 的羧基通过单齿和桥双齿两种模式与 Co(II) 离子配位。Co(II) 的配位环境见附件图 S3, 而其中配体 btec^{4-} 的配位模式见附件图 S4。

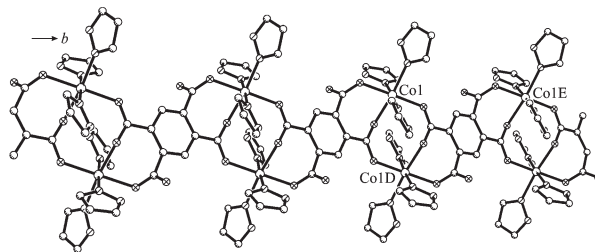
在晶体中, 配体 btec^{4-} 离子桥联 $[\text{Co}(\text{pz})_3]^{2+}$ 单元沿 b 方向伸延成 1D 链(图 5)。链上 btec^{4-} 基团未配位的



Thermal ellipsoid at 30% probability

图 4 配合物 2 的不对称单元

Fig.4 Asymmetric unit of complex 2



Symmetry code: D: $-x+1, -y+1, -z+1$; E: $x, y-1, z$

图 5 配合物 2 沿 b 方向的 1D 链

Fig.5 1D chain of complex 2 along b axis

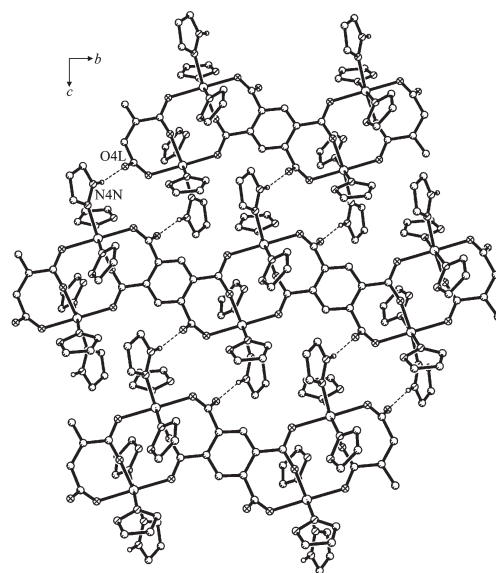


图 6 配合物 2 在 bc 面上的 2D 氢键层

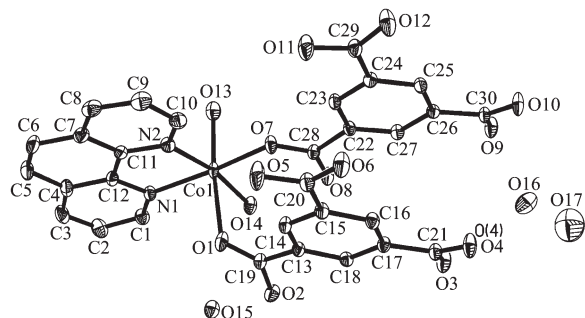
Fig.6 2D hydrogen-bonded layer of complex 2 on bc plane

羧基 O 原子 (O(4)) 与相邻链上 pz 分子的 N 原子 (N(4)) 形成了 N-H...O 型分子间氢键 (N(4)-H...O(4), 0.273 4(2) nm), 从而将 1D 链沿 *c* 方向网联成 2D 氢键层 (图 6)。

2.1.3 配合物 [Co(phen)(Hbtc)(H₃btc)(H₂O)₂]·3H₂O (3) 的晶体结构描述

结构分析表明, 配合物 **3** 是 1 个分子型配合物, 分子结构见图 7。中心金属 Co(II) 离子分别与 H₃btc 和 Hbtc²⁻ 基团中羧基 O 原子 (O(1) 和 O(7)), 2 个配位水分子中的 O 原子 (O(13) 和 O(14)) 以及来自同 1 个 phen 分子的 2 个 N 原子 (N(1) 和 N(2)) 配位, 形成畸变的八面体构型。其中赤道平面由 O(7), O(14), N(1) 和 N(2) 组成, 轴向位置由 O(1) 和 O(13) 占据。Co-O 键长在 0.203 0 (3)~0.240 2 (4) nm 范围内, Co-N 键长为 0.210 7(4) 和 0.211 2(4) nm。分子中 2 个均苯三甲酸配体以 2 种不同的形式与 Co(II) 离子配位, 一种是有 2 个羧基脱质子, 即 Hbtc²⁻ 形式 (图 S5a), 这可从它的 6 个 C-O 键长中得到证明: 未脱质子的 C-O 键长 (C(29)-O(11), 0.129 0(5) nm) 较其它 5 个 C-O 键长 (0.123 4(5)~0.126 1(5) nm) 稍长。均苯三甲酸配体的另一种形式是 3 个羧基均未脱质子, 即 H₃btc 形式 (图 S5b), 同样它的 6 个 C-O 键长给予了有力的支持: 有 3 个 C-O 键长 (C(19)-O(2), 0.129 0(5) nm; C(20)-O(5), 0.129 3(5) nm; C(21)-O(4), 0.129 6(5) nm) 较其他 C-O 键长 (C(19)-O(1), 0.122 5(5) nm; C(20)-O(6), 0.123 8(5) nm; C(21)-O(3), 0.122 0(5) nm) 稍长, 由此可判断这 3 个羧基都未脱 H。它呈电中性。但它仍利用其一个羧基 O 原子 (O(1)) 与 Co(II) 离子配位。均苯三甲酸的这种配位形式是非常有趣的, 也是比较少见的。这也满足了整个分子呈电中性的要求。

在晶体中, 存在着丰富的 O-H...O 型氢键, 分子中的配位水分子、游离水分子、Hbtc²⁻ 和 H₃btc 基



Thermal ellipsoid at 30% probability

图 7 配合物 **3** 的分子结构

Fig.7 Molecular structure of complex **3**

团中的羧基都参与氢键的形成。首先, 相邻分子间通过 Hbtc²⁻ 和 H₃btc 基团中未配位的羧基之间形成 O(5)-H...O(12) (0.257 2 nm), O(11)-H...O(6) (0.264 6 nm) 和 O(4)-H...O(10) (0.254 3 nm) 氢键, 将分子连接起来, 并沿 *c* 方向伸延成 1D 氢键链 (图 8)。其次, 相邻的 1D 链间, 通过配位水分子 (O(14)) 和 Hbtc²⁻ 羧基 O 原子 (O(9)) 形成的 O(14)-H...O(9) (0.272 8 nm) 型氢键, 将链沿 *b* 方向伸延成了 2D 氢键层 (图 9)。

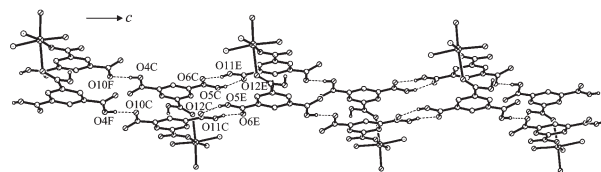


图 8 配合物 **3** 沿 *c* 方向的 1D 氢键链

Fig.8 1D hydrogen-bonded chain of complex **3** along *c* axis

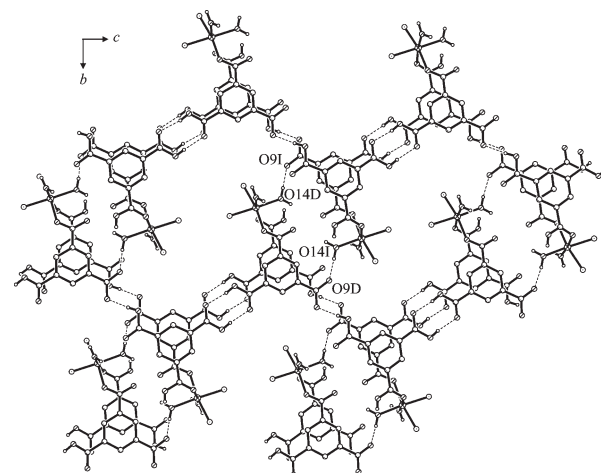


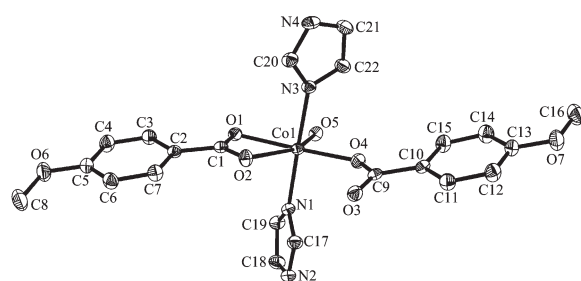
图 9 配合物 **3** 在 *bc* 面的 2D 氢键层

Fig.9 2D hydrogen-bonded layer of complex **3** in the *bc* plane

在 *a* 方向上, 游离水分子中的 O 原子 (O(15)) 担当氢键中的 μ_4 -O 桥 (图 S6), 分别与相邻层上的羧基 O 原子 (O(3), O(2) 和 O(8)) 和配位水分子中的 O 原子 (O(13)) 形成 O(15)-H...O(3) (0.275 2 nm), O(15)-H...O(8) (0.277 8 nm), O(2)-H...O(15) (0.264 3 nm), O(13)-H...O(15) (0.288 4 nm) 型氢键, 这些丰富的氢键最终将配合物 (3) 连接成 3D 氢键网络 (图 S7)。余下的 O-H...O 型氢键 (由余下的 2 个游离水分子和其它羧基形成的氢键) 也起到了稳定这个 3D 氢键网络的作用。

2.1.4 配合物 [Co(Imh)₂(anis)₂(H₂O)] (4) 的晶体结构描述

配合物 **4** 是一个分子型配合物, 分子结构见图

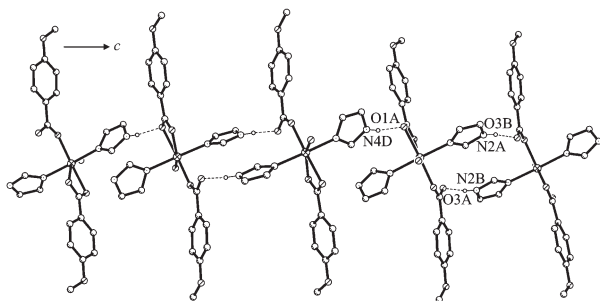
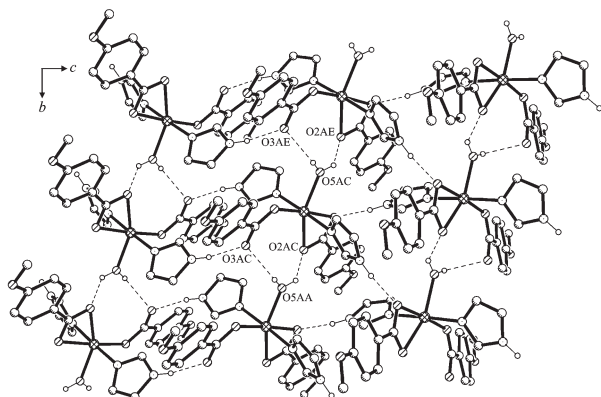


Thermal ellipsoid at 30% probability

图 10 配合物 4 的分子结构

Fig.10 Molecular structure of complex 4

10. 分子由 1 个 Co(II)离子, 2 个对甲氧基苯甲酸根, 2 个 Imh 分子, 1 个配位水分子构成。Co(II)离子分别与 2 个 Imh 分子中的 2 个 N 原子(N(1)和 N(3)), 1 个配位水分子中的 O 原子(O(5))以及来自 2 个不同的对甲氧基苯甲酸根中的 3 个 O 原子(O(1), O(2)和 O(4))配位, 形成畸变的八面体构型。其中赤道平面由 O(1), O(2), O(4), O(5)组成, 轴向位置由 N(1), N(3)占据。Co-O 键长在 0.205 2(2)~0.228 0(2) nm 范围内, Co-N 键长为 0.210 2(2)和 0.211 6(2) nm。

图 11 配合物 4 沿 c 方向的 1D 氢键链Fig.11 1D hydrogen-bonded chain of complex 4 along c axis图 12 配合物 4 在 bc 面的 2D 氢键层Fig.12 2D hydrogen-bonded layer of complex 4 in the bc plane

在晶体中, 首先相邻分子间通过对甲氧基苯甲酸根中的羧基 O 原子和咪唑环上的 N 原子形成的氢键 N(2)-H $\cdots$ O(3) (0.277 6(3) nm)和 N(4)-H $\cdots$ O(1) (0.281 7(3) nm)连接起来, 沿 c 方向无限延伸, 形成了 1D 氢键链(图 11)。

其次, 在 b 方向上, 分子中配位水分子以二交叉的形式与相邻分子中对甲氧基苯甲酸根上的羧基 O 原子形成的氢键 O(5)-H $\cdots$ O(2) (0.275 0(2) nm), O(5)-H $\cdots$ O(3) (0.271 0(2) nm), 将相邻分子沿 b 方向连接成了 1D 链(图 S8)。结果在 bc 面上形成了 2D 氢键层(图 12)。

2.2 配合物的光电性能研究

从 4 个配合物的固体 UV-Vis-NIR 漫反射光谱(图 13b~16b, 图 S9~S12)可以看出, 在紫外和可见区均可呈现出较强的吸收带, 且谱带的能量范围基本上在半导体能带间隙(E_g)范围内。因此, 可以认为这 4 个配合物具有一定的广义半导体性能。从而我们可尝试采用半导体的能带理论和配合物的配体场理论相结合来分析指认它们的 SPS。即, 将直接配位原子 O 或 N 的 $2s2p$ 轨道视为价带, 同时配体中环共轭的 π 轨道也可被归于价带, 将中心金属离子的 $4s4p$ 轨道(或包括分裂后的 $3d$ 轨道)以及配体的 π^* 轨道一并视为导带, 而将中心金属离子的 $3d$ 轨道视为杂质能级。这样配体的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 和配体与金属离子间 LMCT 跃迁将与半导体的带-带跃迁(或亚带隙跃迁)相关联, 而中心金属离子的 $d-d^*$ 跃迁将与杂质跃迁引起的光伏响应带关联。

2.2.1 配合物 [Co(btec) $_{0.5}$ (pz) $_{1.5}$] $_n$ (1) 的 SPS

配合物 1 的 SPS 中(图 13a), 在 300~600 nm 范围内, 有 1 个较强且宽的光伏响应带, 显然这是多个响应的重叠带, 经 Origin7.0 处理后, 得到 4 个不同强度的光伏响应带。其中 $\lambda_{\max}=345$ 和 376 nm 处的响应带可归属为配体到中心金属 Co(II)离子的电荷转移跃迁(LMCT)引起的带-带跃迁。 $\lambda_{\max}=403$ 和 458 nm 处的响应带可归属为中心金属 Co(II)离子的 $d-d^*$ 跃迁($^4A_2 \rightarrow ^4T_1(P)$, $^4A_2 \rightarrow ^4T_1(F)$)引起的杂质跃迁光伏响应带。Co(II)离子的另一个 $d-d^*$ 跃迁($^4A_2 \rightarrow ^4T_2$)应出现在近红外区(图 S9), 已超出我们的 SPS 光谱仪测量范围, 所以观察不到。很明显, $\lambda=458$ nm 处的杂质跃迁响应带显示出了明显的加宽现象, 这是因为在配合物 1 中, Co(II)离子为四配位(CoO_2N_2), 形成畸变的 T_d 构型, 但其对称性又比 T_d 大大降低, 所以会表现出响应带的加宽和劈裂。

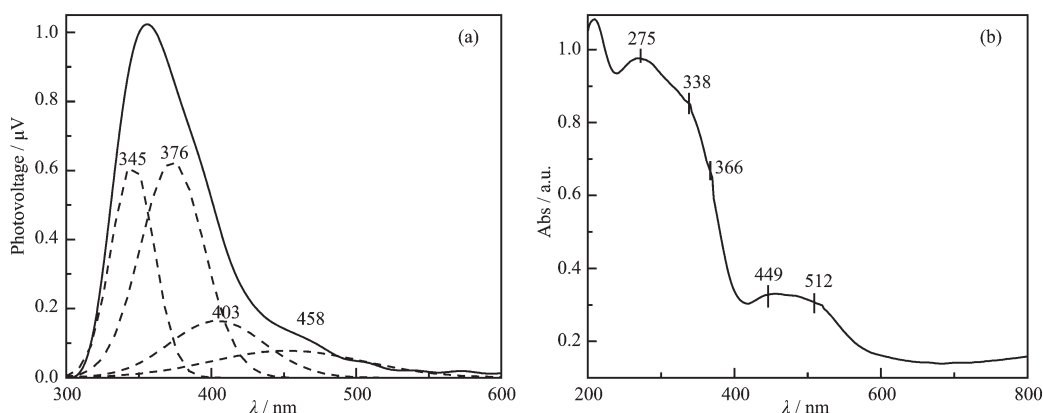


图13 配合物1的SPS (a)和UV-Vis谱 (b)

Fig.13 SPS (a) and UV-Vis spectra (b) of complex 1

在配合物1的UV-Vis-NIR漫反射光谱(图13b和图S9)中,能明显观察到3个较强的吸收带,仔细辨认,可见 $\lambda_{\max}=275$ nm处的吸收峰可认为是配体的 $\pi\rightarrow\pi^*$ 跃迁; $\lambda_{\max}=338$ 和366 nm处的吸收峰为配体与中心金属Co(II)离子间的LMCT跃迁吸收带;而 $\lambda_{\max}=449, 512$ 和1104 nm处的吸收峰应分别归属为中心金属Co(II)离子的 $d-d^*$ 跃迁(${}^4A_2\rightarrow{}^4T(P)$, ${}^4A_2\rightarrow{}^4T(F)$ 和 ${}^4A_2\rightarrow{}^4T_2$)吸收带。其中各 $d-d^*$ 跃迁吸收带都出现了明显的加宽现象,这与其SPS响应带有较好的一致性。显然,也是因为1中Co(II)离子(畸变的 T_d 对称性)对称性降低的结果。

2.2.2 配合物 $[\text{Co}(\text{btac})_{0.5}(\text{pz})_3]_n$ (2)的SPS

配合物2的SPS(图14a)中,在300~600 nm范围内也有1个较强的光伏响应带,经Origin 7.0处理后,可得到4个不同强度的光伏响应带。其中 $\lambda_{\max}=345$ 和366 nm处的响应带可归属于配体到中心金属Co(II)的LMCT引起的带-带跃迁; $\lambda_{\max}=391$

和469 nm处的光伏响应带可指认为是中心Co(II)离子的 $d-d^*$ 跃迁(${}^4T_{1g}(F)\rightarrow{}^4A_{2g}$, ${}^4T_{1g}(F)\rightarrow{}^4T_{1g}(P)$)引起的杂质跃迁光伏响应带。很显然,在图14a中 $\lambda_{\max}=469$ nm处的 $d-d^*$ 杂质跃迁引起的光伏响应带虽然很弱,但加宽和劈裂非常明显(在450~600 nm间已可以观察出有3个小突起),这正是由于配合物2的中心金属Co(II)离子的配位微环境对称性比 O_h 大大降低所造成的。在2中,Co(II)的配位模式是 CoO_3N_3 。

配合物(2)的UV-Vis-NIR漫反射光谱(图14b和图S10),与2的SPS也很相似, $\lambda_{\max}=260$ nm处的吸收带应为配体自身的 $\pi\rightarrow\pi^*$ 跃迁; $\lambda_{\max}=307$ 和338 nm处的吸收带应归属为配体与中心金属Co(II)离子间的LMCT跃迁吸收带; $\lambda_{\max}=471, 511$ 和1157 nm处的吸收峰应分别归属为中心金属Co(II)离子的 $d-d^*$ 跃迁吸收带(${}^4T_{1g}(F)\rightarrow{}^4A_{2g}$, ${}^4T_{1g}(F)\rightarrow{}^4T_{1g}(P)$, ${}^4T_{1g}(F)\rightarrow{}^4T_{2g}$),但这3个 $d-d^*$ 跃迁带也同样产生了明显的加宽。这与其SPS结果有很好的对应关系。

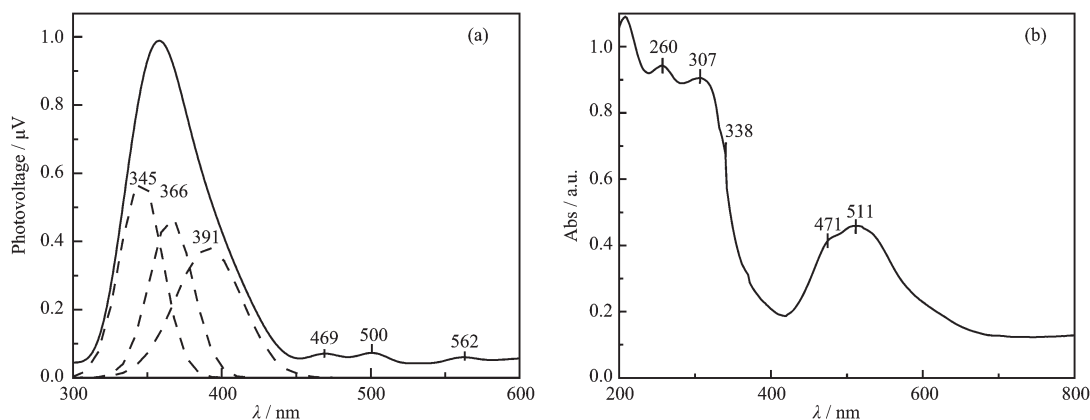


图14 配合物2的SPS (a)和UV-Vis谱 (b)

Fig.4 SPS (a) and UV-Vis spectra (b) of complex 2

2.2.3 配合物 $[\text{Co}(\text{phen})(\text{Hbtc})(\text{H}_3\text{btc})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**3**) 的SPS

配合物**3**的SPS中(图15a),在300~600 nm范围内也出现有一个较强且宽的光伏响应带,显然是多个响应的重叠,经Origin7.0处理后,得到4个不同强度的光伏响应带。其中 $\lambda_{\text{max}}=353$ 和390 nm处的响应带可归属于配体到中心金属Co(II)离子的电荷迁移跃迁(LMCT)引起的带-带跃迁。 $\lambda_{\text{max}}=449$ 和505 nm处的响应带可归属为中心金属Co(II)离子的 $d-d^*$ 跃迁(${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4A_{2g}$, ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$)引起的杂质跃迁光伏响应带。Co(II)离子的另一个 $d-d^*$ 跃迁(${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{2g}$)所引起的杂质跃迁光伏响应,应出现在近红外区,已超出我们的SPS光谱仪测量范围,所以观察不到。在配合物**3**的SPS中,Co(II)离子 $d-d^*$ 跃迁引起的光伏响应带加宽,劈裂更加明显,而且 $\lambda_{\text{max}}=449$ 和505 nm处的响应带强度也相对增强了。这是因为,在**3**中Co(II)离子配位模式是 CoO_4N_2 ,虽然我们也接近 O_h 场进行的指认,但很显然,它比 O_h 对

称性大大降低,甚至已趋向于 D_{4h} 构型了。所以由 $d-d^*$ 跃迁引起的光伏响应明显劈裂。

配合物**3**的UV-Vis-NIR漫反射光谱(图15b和图S11)中,能明显观察到3个较强的吸收带,仔细辨认,可辨认出 $\lambda_{\text{max}}=256$ nm处的吸收峰为配体的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁; $\lambda_{\text{max}}=335$ 和375 nm处的吸收峰为配体与中心金属Co(II)离子间的LMCT跃迁;而 $\lambda_{\text{max}}=491, 526$ 和1 093 nm处的吸收峰为中心金属Co(II)离子的 $d-d^*$ 跃迁吸收带,分别可指认为 ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4A_{2g}$, ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$, ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{2g}$ 。图中可见, $\lambda_{\text{max}}=491, 526$ 和1 093 nm处的3个吸收带也都出现了明显的劈裂和加宽现象,这与其SPS响应带也有较好的一致性。

2.2.4 配合物 $[\text{Co}(\text{Imh})_2(\text{anis})_2(\text{H}_2\text{O})]$ (**4**)的SPS

配合物**4**的SPS(图16a)中,在300~600 nm范围内有一个较强的光伏响应带,经Origin7.0处理后,可得到4个不同强度的光伏响应带。其中 $\lambda_{\text{max}}=350$ 和387 nm处的响应带可归属于配体到中心金

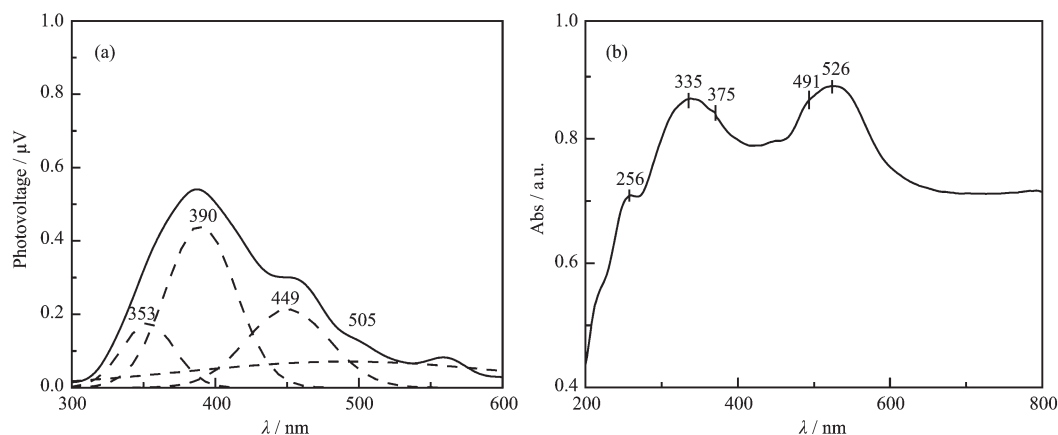


图15 配合物**3**的SPS (a)和UV-Vis谱 (b)

Fig.15 SPS (a) and UV-Vis spectra (b) of complex **3**

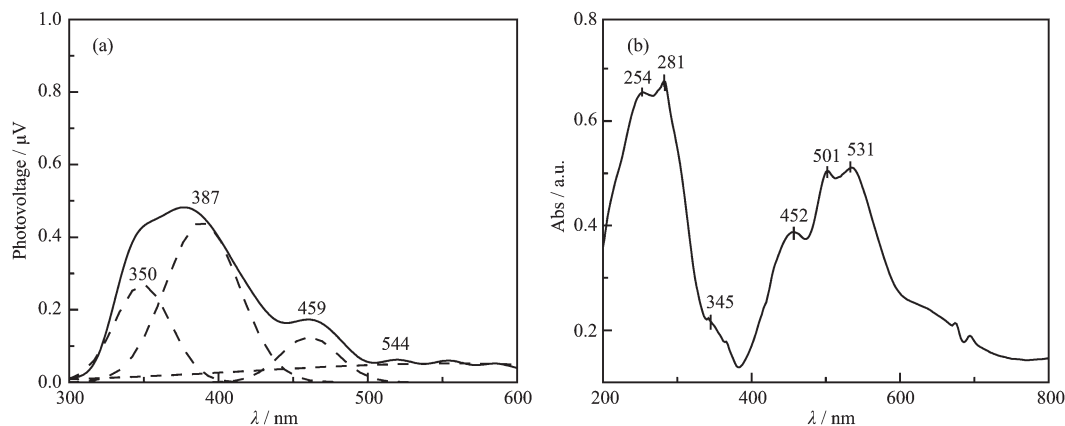


图16 配合物**4**的SPS (a)和UV-Vis谱 (b)

Fig.16 SPS (a) and UV-Vis spectra (b) of complex **4**

属 Co(II)离子的 LMCT 引起的带-带跃迁; $\lambda_{\max}=459$ 和 544 nm 处的光伏响应带可指认为中心金属 Co(II) 离子的 $d-d^*$ 跃迁(${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4A_{2g}$, ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$) 引起的杂质跃迁光伏响应。其中 $\lambda=544$ nm 处的 $d-d^*$ 跃迁引起的光伏响应带,同样显示出了明显加宽。在 **4** 中,Co(II)离子的配位模式与 **3** 相似,亦是 CoO_4N_2 。所以对对称性也比 O_h 大大降低了,引起响应带加宽。这点,在 **4** 相应的 UV-Vis 吸收光谱中体现更明显。

在配合物 **4** 的 UV-Vis-NIR 漫反射光谱(图 16b 和图 S12)中, $\lambda_{\max}=254$ nm 处的吸收带可指认为配体自身的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁; $\lambda_{\max}=281$ 和 345 nm 处的吸收带为配体与中心金属 Co(II)离子间的 LMCT 跃迁; $\lambda_{\max}=452, 501, 531$ 和 1 008 nm 处的吸收峰当然都是中心金属 Co(II)离子的 $d-d^*$ 跃迁吸收带(${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4A_{2g}$, ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$, ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{2g}$),只是由于 Co(II)配位微环境对称性降低,引起了多个劈裂。这与其 SPS 结果有很好的对应关系。

2.2.5 配合物 1~4 的光电性能对比分析

(1) 对比 4 个 Co(II)配合物的 SPS,发现:4 个 Co(II)配合物在 300~600 nm 范围内,均存在明显的光伏响应带,说明它们在 UV-Vis 光诱导下产生了光电转换信号,表明其具有一定的光电转换能力。

(2) 4 种 Co(II)配合物的 SPS,在 300~600 nm 范围内,均出现了 2 种响应带。一种处在紫外区,它们是由直接配位原子 O 或 N 向中心金属 Co(II)离子的荷迁移(LMCT)跃迁($\text{O} \rightarrow \text{Co}$, $\text{N} \rightarrow \text{Co}$)而引起的光伏响应带,属于广义半导体的带-带跃迁。而且它会随直接配位原子的种类和电负性变化而变化的。另一种光伏响应带是由于中心金属 Co(II)(d^7)的 $d \rightarrow d^*$ 跃迁引起的杂质跃迁光伏响应带,基本上都在可见区,呈现出 2 个明显的杂质跃迁响应带。但随着中心金属 Co(II)离子的配位数、配位模式和配位微环境的不同也有相应变化。例如在 **1** 中,Co(II)的配位模式为 CoN_2O_2 ,呈畸变的四面体构型,但比 T_d 对称性也大大降低了,所以其杂质跃迁带出现明显加宽。在 **2**、**3**、**4** 中,虽然 Co(II)均为六配位,但由于 Co(II)配位模式和微环境的差异,其由 $d \rightarrow d^*$ 跃迁引起的杂质跃迁响应带也出现了不同程度的劈裂和加宽。

(3) 4 种配合物的 SPS 对比,可以发现,**1** 和 **2** 的 SPS 强度大大高于 **3** 和 **4**。其顺序基本为 $\mathbf{1} \approx \mathbf{2} > \mathbf{3} \approx \mathbf{4}$ 。这是由于它们结构不同的原因。**1** 和 **2** 是具有 2D 结构的配聚物,而 **3** 和 **4** 是分子型配合物,再由氢键连成 2D 氢键网络的。可见,多维结构可以为体

系中电子或空穴的传输提供更多的通道。所以 **1** 和 **2** 的 SPS 响应带强度较 **3** 和 **4** 明显增强。

(4) 氢键的存在,在一定的程序上也可以为分子内或分子间远程电子传输提供一定方便。例如在配合物 **3** 和 **4** 中,也同样呈现出了相应的光伏响应带。

(5) 从 **1**~**4** 的 SPS 可以看出,随着有机配体共轭度的增大,以及中心金属离子配位微环境对称性降低,都可以引发光伏响应带的加宽,特别是在可见区的加宽。实际上,由各种原因所引起的光伏响应带的加宽、劈裂和红移,都表明该配合物对光(紫外、可见)辐射利用范围的拓宽和利用率的增加。显然这有利于该类配合物的光-电转换能力的增加。

2.2.6 配合物 1~4 的 IR 光谱指认

表 S1 给出了 4 个 Co(II)配合物的 IR 光谱指认及对比。从中可以看出 IR 光谱给出的信息与结构分析是完全一致的。4 个配合物的 IR 谱见附件图 S13~S16。

3 结 论

合成了 4 个新颖的 Co(II)配合物。**1** 和 **2** 是具有 2D 和 1D 结构的配聚物,**3** 和 **4** 是分子型配合物。配聚物 **1** 中 Co(II)离子配位模式为 CoN_2O_2 ,呈扭曲的四面体构型,而 **2**~**4**,则分别为 CoN_3O_3 , CoN_2O_4 和 CoN_2O_4 ,呈畸变的八面体构型。在 **3** 和 **4** 中,分子内及分子间氢键在结构维度的扩展中起了重要作用。光电性能研究表明:由配位键连接的多维结构,比由氢键连接的多维结构更有利于电子或空穴的传递,明显增强光电响应。中心金属 Co(II)离子的配位数变化以及配位构型对称性的降低均可使光伏响应带产生劈裂和加宽,这有利于拓宽对光辐射的利用范围和利用率。

参考文献:

- [1] Ma L F, Wang L Y, Lu D H, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2009**, *9*:1741-1749
- [2] Jia H P, Li W, Ju Z F, et al. *J. Inorg. Chem. Commun.*, **2007**, *10*:265-68
- [3] Fabelo O, Pasún J, Caadillas-Delgado L, et al. *Inorg. Chem.*, **2008**, *47*:8053-8061
- [4] Wang R, Zhang J, Li L. *Inorg. Chem.*, **2009**, *48*:7194-7200
- [5] Shandhya R D, Anantha L P V, Kamala P V, et al. *Chinese*

- J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2012**, **28** (6):1245-1250
- [6] TANG Yun-Zhi(唐云志), YANG Yan-Ming(杨燕明), CAO Zan(曹赞), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2012**, **28**(6):1265-1270
- [7] Ingleson M, Fan H, Pink M, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, **128**:1804-1805
- [8] Vimal K P M, Radhakrishnan P K. *Polyhedron*, **2010**, **29**: 2335-2344
- [9] Cao R, Müller P, Lippard S J. *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, **132**: 17366-17369
- [10] Ma L F, Wang L Y, Wang Y Y, et al. *Inorg. Chem.*, **2009**, **48**:915-924
- [11] Hao X, Parkin S, Brock C P. *Acta Cryst.*, **2005**, **B61**:675-688
- [12] Li J M, Li J Z, Zhang H Q, et al. *Inorg. Chem. Commun.*, **2010**, **13**:573-576
- [13] Sun W H, Hao P, Zhang S, et al. *Organometallics*, **2007**, **26**: 2720-2734
- [14] Thomas R M, Widger P C B, Ahmed S M, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, **132**:16520-16525
- [15] Manna S C, Zangrando E, Ribas J, et al. *Inorg. Chem. Acta*, **2008**, **361**:411-416
- [16] Zhuang R R, Jian F F, Wang K F. *J. Mol. Struct.*, **2009**, **938**: 254-258
- [17] Yang P, Yang Y, Zhang C, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **2009**, **362**:89-96
- [18] Liu Y J, Huang J S, Chui S S Y, et al. *Inorg. Chem.*, **2008**, **47**:11514-11518
- [19] Miodragović D U, Mitić D M, Miodragović Z M, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **2008**, **361**:86-94
- [20] Zhang L, Niu S Y, Jin J, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **2009**, **362**: 1448-1454
- [21] Li L, Niu S Y, Li D, et al. *Inorg. Chem. Commun.*, **2011**, **14**: 993-996