

含 Mn() 配位超分子的晶体结构和表面光-电性能

张丽 牛淑云* 金晶 孙丽萍

(辽宁师范大学化学化工学院, 大连 116029. * 联系人, E-mail: syniu@sohu.com)

摘要 采用水热方法合成了两个具有新颖结构的 Mn() 配位超分子化合物, $[\text{Mn}_2(\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2)_4(\text{phen})_2(\mu\text{-H}_2\text{O})](1)$, $[\text{Mn}_2(\text{btec})(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}(2)$, ($\text{phen}=1,10\text{-phenanthroline}$, $\text{H}_4\text{btec}=1,2,4,5\text{-benzenetetracarboxylic acid}$). 通过 X 射线单晶衍射、红外光谱(IR)和紫外光谱(UV-Vis)等方法对化合物进行了表征. 结果表明, 化合物(1)和(2)均为双核 Mn() 配合物, 而且分别由氢键连接成为具有 1D 和 3D 无限结构的配位超分子. 测定了化合物的表面光电电压光谱(SPS)和场诱导表面光电电压光谱(FISPS). 结果表明, 两个化合物的 SPS 均在 300~600 nm 范围内呈现正的表面光伏响应(SPV), 但是 SPV 的强度、位置、谱峰的数量明显不同. 这主要是由于配合物的结构和中心金属 Mn() 离子所处的配位环境不同引起的. 化合物的表面光电电压相位谱和 FISPS 表明它们均具有一定的 p-型半导体的特征, 并讨论了氢键在超分子构建中的作用以及不同配位环境对于配合物表面光电电压的影响.

关键词 Mn() 配位超分子 晶体结构 氢键 表面光电电压

锰离子价态丰富, 电子结构变化多样, 因此模拟合成具有不同氧化态、不同构型和不同维数的锰配合物成为当今研究的热点^[1,2]. 金属锰离子的配合物在分子磁体研究、药物合成、生物化学以及催化等许多领域有着广泛的研究和潜在的应用价值, 但是关于含锰配聚物及配位超分子的光-电性能的研究很少报道^[3-7]. 近期, 我们较集中地研究了系列过渡金属配聚物和配位超分子的研制, 并通过表面光电电压光谱测试技术来检测这些化合物的表面电子行为, 研究它们的光-电转换性能^[8,9]. 本文报道了两个双核 Mn() 配合物及由分子内和分子间氢键所形成的配位超分子的合成、结构并利用 SPS 和 FISPS 技术探讨了不同结构对配合物表面光-电性能的影响. SPS 是一种检测由入射光诱导而引起的固体表面电荷变化的测试方法, 它快速、灵敏度高而且无破坏性. SPS 不仅与由光吸收引起的电子跃迁过程有关, 还直接反映了光生电荷的分离和转移特性. 目前, 它已被成功应用到光激发表面相互作用的电子转移、染料的敏化过程、光催化研究以及固体材料表面和相间的电荷转移过程等方面^[10-12]. 在 SPS 的基础上, Wang 等人发展了 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^[13].

1 实验

() 试剂和仪器. 对甲基苯甲酸、均苯四甲酸、

邻菲咯啉、氯化锰均为分析纯产品. 化合物的单晶 X 射线衍射数据在 Rigaku R-AXIS-PAPID 衍射仪上收集, 红外光谱在 JASCO FT-IR/480 光谱仪上测量, 紫外光谱在 JASCO UV/Vis/NIR UV-570 光谱仪上测量. 元素分析在 PE-240C Analyzer 和 TLASMA-II ICP 仪器上完成. SPS 和 FISPS 在自组装的表面光电电压光谱仪上完成.

() 配合物的合成. 配合物 $[\text{Mn}_2(\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2)_4(\text{phen})_2(\mu\text{-H}_2\text{O})](1)$ 的合成: 将对甲基苯甲酸(0.14 g, 1.0 mmol)溶解在 10 mL 95% 的乙醇中, 滴加 NaOH 溶液调节 pH 值等于 6. 将 $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.19 g, 1.0 mmol) 溶解在 10 mL 水中, 在搅拌下滴加到上述溶液中. 邻菲咯啉(0.05 g, 0.25 mmol)溶于 5 mL 95% 的乙醇中, 在搅拌下滴加到上述反应液中, 溶液颜色变为浅黄色. 将全部反应液转入水热反应釜中, 130 °C 下恒温 5 d. 冷却并晶化数天后取出过滤, 析出浅黄色棒状晶体, 产率 39.4% (以 Mn 计). 配合物(1)($\text{C}_{56}\text{H}_{46}\text{O}_9\text{Mn}_2\text{N}_4$, 分子量 1028.87)元素分析理论值(%): C, 65.37; H, 4.51; N, 5.44; Mn, 10.68. 实验值(%): C, 65.32; H, 4.49; N, 5.49; Mn, 10.61. IR 主要特征峰(KBr, cm^{-1}): 3424 (ν_{OH}); 3055 ($\nu_{\text{Ar-H}}$); 2919 ($\nu_{\text{C-H...O}}$); 1602 ($\nu_{\text{as-COO}^-}$); 1401 ($\nu_{\text{s-COO}^-}$); 1555, 1515, 1425 ($\nu_{\text{C...C}}$); 1175, 1139, 1102, 1035, 1017 ($\nu_{\text{C-C,C-O,C-N}}$); 847, 769, 728 ($\delta_{\text{Ar-H}}$); 614, ($\nu_{\text{Mn-N}}$); 474, 412 ($\nu_{\text{Mn-O}}$).

配合物[Mn₂(btec)(phen)₂(H₂O)₆]·2H₂O(2)的合成: 将均苯四甲酸(0.25 g, 1.0 mmol)溶于 10 mL 水中, 加入 NaOH 溶液调节 pH 值, 得到浅黄色溶液. 将 MnCl₂·4H₂O(0.19 g, 1.0 mmol)溶解在 10 mL 水中, 在搅拌下滴加到上述溶液中. 称取邻菲咯啉(0.05 g, 0.25 mmol)溶于 5 mL 95%的乙醇中, 在搅拌下滴加到上述反应液中, 溶液颜色变为黄色. 将全部反应液转入水热反应釜中, 160 °C 下恒温 5 d. 冷却并晶化数天后取出过滤, 析出浅黄色粒状晶体, 产率 63.2%(以 Mn 计). 配合物(2)(C₃₄H₃₄O₁₆Mn₂N₄, 分子量 864.53)元素分析理论值(%): C, 47.24; H, 3.96; N, 6.48; Mn, 12.71. 实验值(%): C, 47.18; H, 3.93; N, 6.51; Mn, 12.65. IR 主要特征峰(KBr, cm⁻¹): 3301 (ν_{OH} 缔合); 3192 (ν_{OH}); 3057 (ν_{Ar-H}), 2924, 2507 (ν_{OH} 缔合); 1557 (ν_{as-COO}⁻); 1384 (ν_{s-COO}⁻); 1617, 1516, 1485 (ν_{C...C}); 1221, 1138, 1102 (ν_{C-C, C-O, C-N}); 849, 728 (δ_{Ar-H}); 534 (ν_{Mn-N}); 438, 421 (ν_{Mn-O}).

(1) 晶体结构的测定. 在 293 K 下, 选取化合物单晶体, 在单晶衍射仪上收集数据. 以 Mo Kα 射线 (λ = 0.071073 nm) 为辐射源, IP 面探测器采用 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. 化合物的主要晶体学数据见表 1.

2 结果与讨论

2.1 化合物(1)的晶体结构描述

单晶衍射分析表明, 化合物(1)是一个双核

Mn(II)配合物. 两个 Mn(II)离子是晶体学等效的, 均为六配位, 4 个氧原子和两个氮原子构成了 Mn(II)离子的略微畸变的八面体配位环境. 其中, 3 个氧原子(O2, O3, O4)来自于 3 个不同的对甲基苯甲酸根离子, 一个氧原子(O5)来自于一个作为桥的水分子, 另外的两个氮原子(N1, N2)来自于同一个邻菲咯啉分子. Mn1—O 的键长处于 0.2129(2)~0.2285(2) nm 之间, Mn1—N 的键长分别为 0.2274(3)和 0.2296(2) nm. O2—Mn1—O3 的键角为 171.95(9)°.

在分子中, 4 个对甲基苯甲酸全部去质子, 并采用两种不同配位模式. 其中两个对甲基苯甲酸根是利用羧基上的两个 O 原子分别连接两个 Mn(II)离子, 起到桥联配体的作用. 另外两个对甲基苯甲酸根用羧基上的一个 O 原子以单齿的形式连接到一个 Mn(II)离子上, 作为端配体存在. 分子中一个配位水分子的 O 原子以 μ-O 形式桥联两个 Mn(II)离子, 使 Mn(II)离子之间形成两个 CMn₂O₃ 的六元环(图 1).

在晶体中存在着两种类型的氢键: 作为桥配体的 μ-O5 分别与端配体对甲基苯甲酸根中未配位的 O1 和配位的 O2 形成分子内氢键: (O5...O1=0.2578 nm, O5...O2 = 0.3083 nm). 邻菲咯啉配体上的 C22 原子与端配体对甲基苯甲酸根中未配位的 O1 原子形成 C22—H...O1 (O1...H = 0.2565 nm)型的分子间氢键. 同时, 邻菲咯啉配体上的 C24 原子又与桥配体对甲基苯甲酸根中参与配位的 O3 原子形成 C24—H...O3(O3...H = 0.2559 nm)型的分子间氢键. 邻菲咯啉配体一般易形成 π-π 堆积作用, 而邻菲咯啉苯环上的

表 1 化合物的主要晶体学数据

	化合物(1)	化合物(2)
经验式	C ₅₆ H ₄₆ Mn ₂ N ₄ O ₉	C ₃₄ H ₃₄ Mn ₂ N ₄ O ₁₆
分子量	1028.87	864.53
温度/K	293(2)	293(2)
波长/nm	0.071073	0.071073
晶系, 空间群	单斜晶系, C2/c	三斜晶系, P-1
a/nm, α(°)	2.3204(5), 90	0.75125(11), 65.815(2)
b/nm, β(°)	1.5696(3), 121.00(3)	1.11968(17), 75.634(2)
c/nm, γ(°)	1.5607(3), 90	1.22023(18), 72.739(2)
V/nm ³ , Z	4.8722(17), 4	0.8847(2), 1
θ 范围/(°)	3.01~27.48	2.04~28.89
D _c /g·cm ⁻³ , F(000)	1.403, 2128	1.623, 444
数据/限制/参数	5557/0/389	4058/0/289
GOF 值	1.022	1.054
收集数据/独立衍射	23135/5557	5509/ 4058
R 值 [I>2σ(I)]	R ₁ =0.0526, wR ₂ =0.1107	R ₁ =0.0466, wR ₂ =0.1278
R 值(所有数据)	R ₁ =0.1060, wR ₂ =0.1315	R ₁ =0.0577, wR ₂ =0.1363
最大残峰/e·nm ⁻³	260 和 -333	725 和 -678

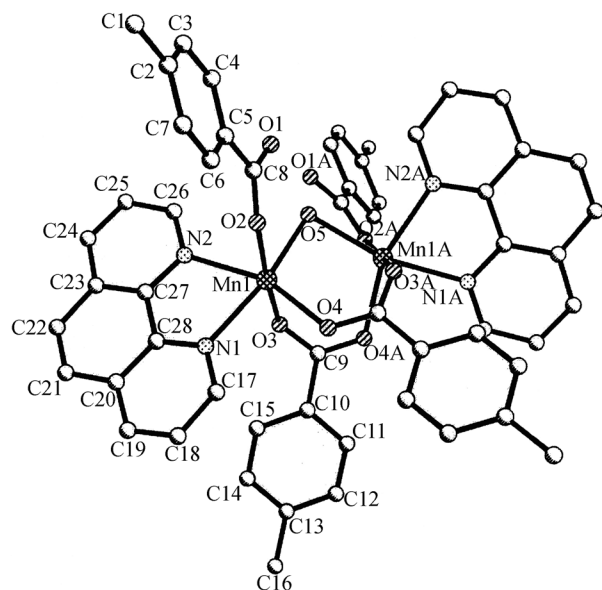


图1 化合物(1)的分子结构

C原子直接与羧酸根中的O原子形成氢键的情况还很少见^[3]。氢键的存在不仅增加了配合物的稳定性,而且将化合物连接成沿*a*方向延伸的1D无限结构(图2)。

2.2 化合物(2)的晶体结构描述

化合物(2)的分子结构见图3。分子中两个Mn(II)离子是晶体学等效的,均为六配位。一个氧原子来自于均苯四甲酸根上的羧基氧,3个氧原子来自于3个配位水分子,另外的两个氮原子来自于同一个邻菲咯啉分子。Mn()离子采取六配位的畸变八面体几何构型。其中赤道平面由N1, N2, O4, O5组成,轴向位置由O1, O3占据。Mn1—O的键长在0.21602(19)~0.22463(19) nm之间。Mn1—N的键长分别为0.2275(2)

和0.2254(2) nm。O3—Mn1—O1的键角为175.15(9)°。

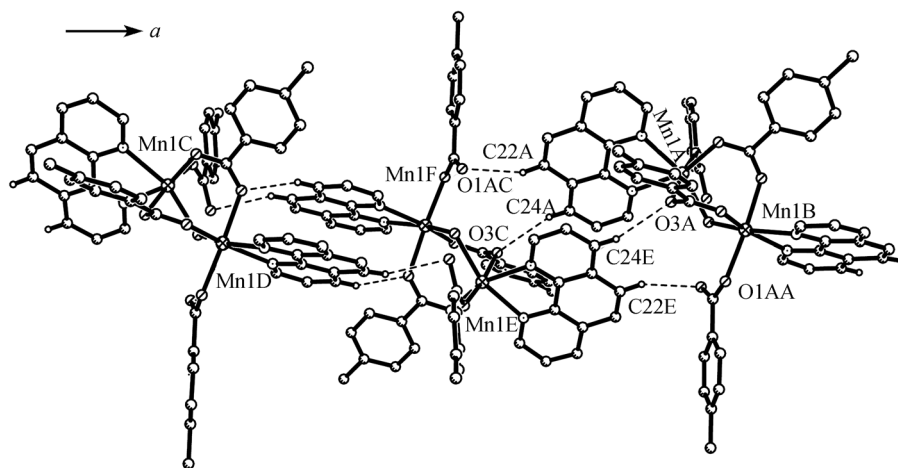
分子中,均苯四甲酸上的4个羧基集团已全部去质子化,但是只有处于对位的两个羧基分别用一个氧原子以单齿的形式连接两个Mn()离子,使化合物(2)被连接成双核结构。晶体中存在着大量的配位水分子和羧基集团,它们都参加了氢键网络的构筑,使化合物被网成3D氢键网络结构。在*a*方向上,配位水分子中的O3和O4分别与均苯四甲酸根未配位的一个羧基集团中的两个氧原子O7和O6形成氢键:(O3...O7 = 0.2633 nm, O4...O6 = 0.2740 nm)使化合物被连接成沿*a*方向延伸的1D链(图4)。

在*c*方向上,配位水分子之间形成的氢键(O1...O4 = 0.2775 nm)使相邻的Mn()离子之间形成两条链,最终使化合物连接成沿*c*方向延伸的1D Z字链(图5),进而将化合物的分子网成*ac*层(图6)。

在*b*方向上,游离的水分子O2以二分支的形式分别与配位水分子中的O3和未配位羧基中的O7形成氢键(O3...O2 = 0.2727 nm, O7...O2 = 0.2736 nm)(图7),将化合物的分子在晶体中网成*bc*层(图8)。从而化合物(2)被连接成了3D无限结构。化合物的主要键长、键角见表2。两个化合物的IR光谱中明显表现出了相应配体的存在及配位情况,特别是化合物中存在的不同类型的氢键。从IR光谱中得到的信息与晶体结构测定的结果是相一致的。

2.3 表面光-电性能的测定及讨论

SPS和FISPS的测定在自组装的仪器^[13]上进行。以氧化铟和氧化锡(ITO)复合氧化物光学玻璃为电极。用标准p-型硅片调节参比相位,光电电压池是ITO/样品/ITO的三明治结构。室温下,样品未做进一步处理,测

图2 化合物(1)沿*a*方向的氢键图

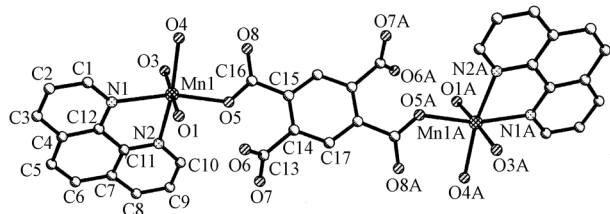


图 3 化合物(2)的分子结构
游离的水分子被省略

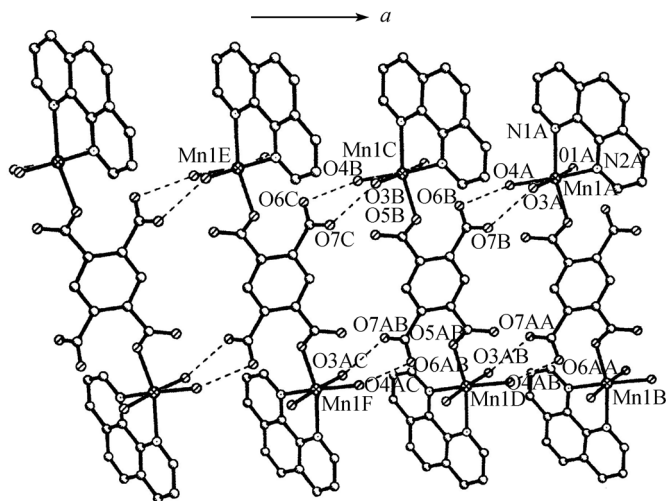


图 4 化合物(2)沿 *a* 方向的 1D 氢键图

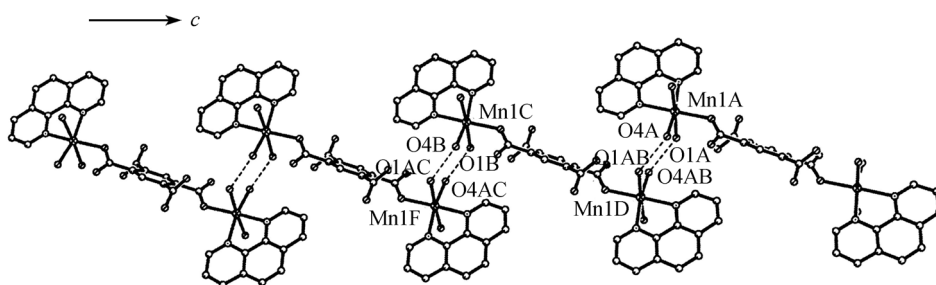


图 5 化合物(2)沿 *c* 方向的 1D 氢键图

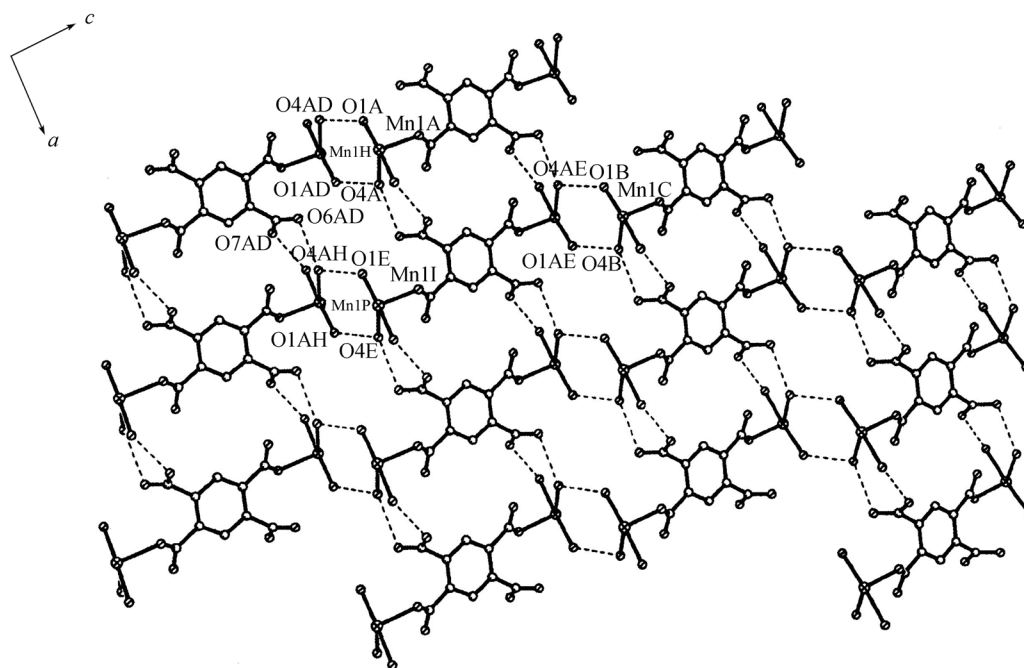


图 6 化合物(2)在 *ac* 面的氢键网络(邻菲咯啉分子被省略)

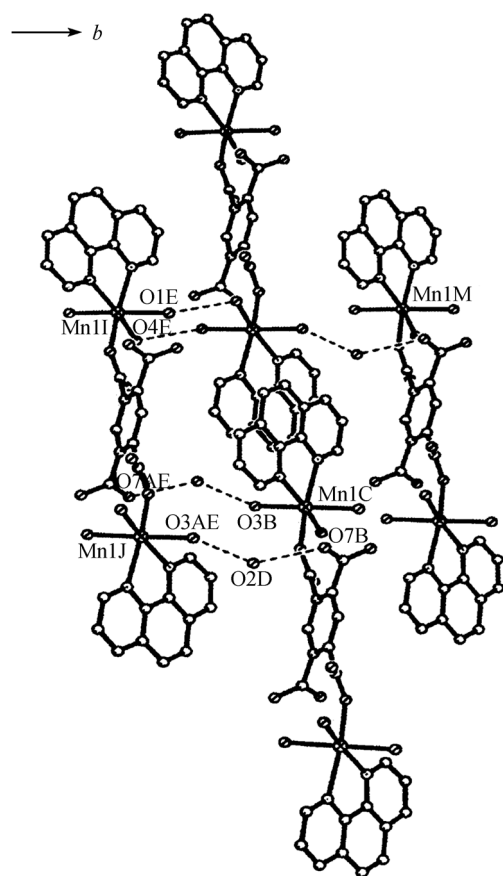


图7 化合物(2)沿 *b* 方向的 1D 氢键图

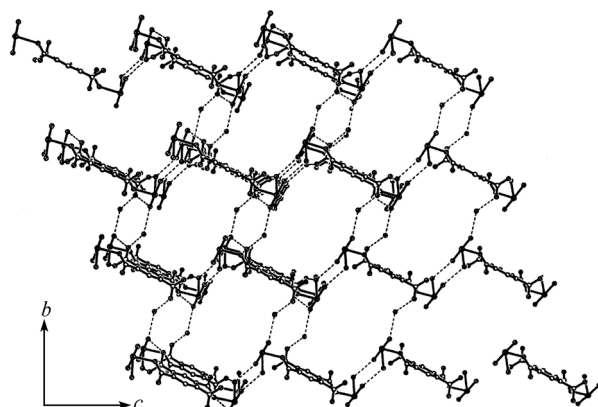


图8 化合物(2)在 *bc* 面的氢键网络(邻菲咯啉分子被省略)

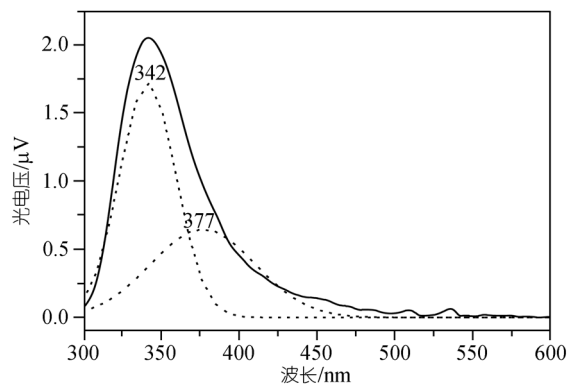


图9 化合物(1)的表面光电电压光谱

表2 化合物的主要键长(nm)和键角(°)

化合物(1)					
Mn(1)-O(2)	0.2129(2)	O(2)-Mn(1)-O(3)	171.95(9)	N(1)-Mn(1)-N(2)	72.60(10)
Mn(1)-O(4)	0.2135(2)	O(4)-Mn(1)-O(3)	89.95(8)	O(5)-Mn(1)-N(2)	91.89(9)
Mn(1)-O(3)	0.21598(19)	O(2)-Mn(1)-N(1)	100.88(9)	C(17)-N(1)-C(28)	118.4(3)
Mn(1)-N(1)	0.2274(3)	O(4)-Mn(1)-N(1)	86.65(9)	C(17)-N(1)-Mn(1)	125.6(2)
Mn(1)-O(5)	0.2285(2)	O(3)-Mn(1)-N(1)	86.43(8)	C(28)-N(1)-Mn(1)	115.6(2)
Mn(1)-N(2)	0.2296(2)	O(2)-Mn(1)-O(5)	88.53(7)	C(26)-N(2)-C(27)	118.0(3)
N(1)-C(17)	0.1320(4)	O(4)-Mn(1)-O(5)	108.63(8)	C(26)-N(2)-Mn(1)	126.9(2)
N(1)-C(28)	0.1350(4)	O(3)-Mn(1)-O(5)	83.52(7)	C(27)-N(2)-Mn(1)	115.0(2)
O(4)-C(9)#1	0.1256(3)	N(1)-Mn(1)-O(5)	161.63(7)	C(8)-O(2)-Mn(1)	126.55(19)
O(5)-Mn(1)#1	0.2285(2)	O(2)-Mn(1)-N(2)	89.75(9)	C(9)-O(3)-Mn(1)	124.32(17)
C(9)-O(4)#1	0.1256(3)	O(4)-Mn(1)-N(2)	159.24(9)	C(9)#1-O(4)-Mn(1)	120.03(19)
O(2)-Mn(1)-O(4)	93.79(8)	O(3)-Mn(1)-N(2)	89.26(8)	Mn(1)-O(5)-Mn(1)#1	99.31(12)
对称操作: #1 -x, y, -z+1/2					
化合物(2)					
Mn(1)-O(3)	0.21602(19)	O(5)-Mn(1)-O(4)	90.75(7)	C(1)-N(1)-Mn(1)	128.4(2)
Mn(1)-O(1)	0.2172(2)	O(3)-Mn(1)-N(2)	84.56(8)	C(12)-N(1)-Mn(1)	113.95(17)
Mn(1)-O(5)	0.21729(18)	O(5)-C(16)-C(15)	117.2(2)	C(10)-N(2)-C(11)	118.0(3)
Mn(1)-O(4)	0.22463(19)	O(1)-Mn(1)-N(2)	99.82(9)	C(10)-N(2)-Mn(1)	126.7(2)
Mn(1)-N(2)	0.2254(2)	O(5)-Mn(1)-N(2)	96.25(8)	C(11)-N(2)-Mn(1)	114.58(18)
Mn(1)-N(1)	0.2275(2)	O(4)-Mn(1)-N(2)	167.30(8)	C(16)-O(5)-Mn(1)	125.46(17)
O(3)-Mn(1)-O(1)	175.15(9)	O(3)-Mn(1)-N(1)	92.10(8)	O(7)-C(13)-O(6)	125.4(2)
O(3)-Mn(1)-O(5)	99.71(8)	O(1)-Mn(1)-N(1)	87.15(8)	O(7)-C(13)-C(14)	116.0(2)
O(1)-Mn(1)-O(5)	81.96(8)	O(5)-Mn(1)-N(1)	164.09(8)	O(6)-C(13)-C(14)	118.5(2)
O(3)-Mn(1)-O(4)	83.82(7)	O(4)-Mn(1)-N(1)	101.16(8)	O(8)-C(16)-O(5)	125.5(2)
O(1)-Mn(1)-O(4)	91.63(8)	N(2)-Mn(1)-N(1)	74.16(8)	O(8)-C(16)-C(15)	117.3(2)

定了两个化合物的 SPS 和 FISPS, 并进行了分析对比.

化合物(1)的 SPS(图 9), 在 300~450 nm 范围内存在一个较宽而强的光伏响应带. 经过 origin7.0 处理后得到两个不同强度的光伏响应带: $\lambda_{\max} = 342$ nm 的光伏响应带可以归属为配体的 $\pi-\pi^*$ 跃迁引起的响应带; $\lambda_{\max} = 377$ nm 的响应带可以归属为配体与金属之间的电荷转移跃迁(LMCT)所引起的. 同时在 500~550 nm 之间存在着一些非常弱的光伏响应, 这是由于 Mn()(d^5)离子在较弱八面体外场下的 $d-d^*$ 跃迁引起的, 可以把这些弱的响应带看作是 6A_1 , 2T_2 的跃迁. 因为它是禁阻跃迁, 所以很弱.

SPS 的这个结果与该化合物的 UV-Vis 吸收谱是一致的. 化合物(1)的 UV-Vis 谱经 origin7.0 处理后(图 10)得到 4 个吸收峰, 在 $\lambda_{\max} = 256, 297$ 和 333 nm 的 3 个峰为配体的 $\pi-\pi^*$ 吸收峰, $\lambda_{\max} = 351$ nm 的峰为 LMCT. 与化合物(1)的 SPS 对比可见, UV-Vis 光谱中 $\lambda_{\max} = 333$ 和 351 nm 的两个吸收峰分别与 SPS 中 $\lambda_{\max} = 342$ 和 377 nm 两个响应带相对应. 由于我们的 SPS 光谱仪的测定范围是从 300 nm 开始的, 所以在 SPS 中观察不到 300 nm 以下的信息. 至于两者在峰位置上十几个纳米的移动可能是 origin 处理带来的.

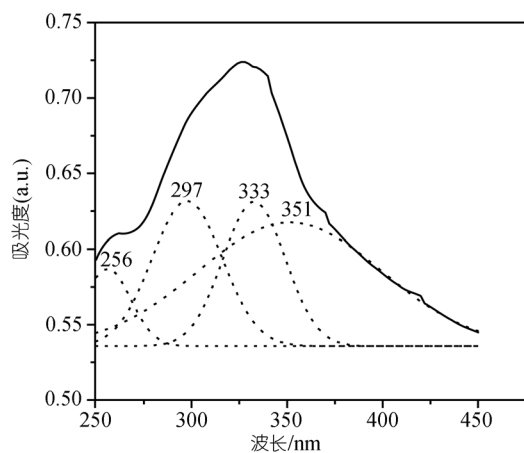


图 10 化合物(1)的紫外-可见吸收光谱

在化合物(2)的 SPS 中(图 11), 300~550 nm 范围内存在一个较强且很宽的光伏响应带. 用 origin7.0 处理后, 可以得到 3 个不同强度的光伏响应带: $\lambda_{\max} = 335$ nm 的光伏响应带可以归属为配体的 $\pi-\pi^*$ 跃迁引起的; $\lambda_{\max} = 362$ nm 的光伏响应带是 LMCT 所引起的; $\lambda_{\max} = 422$ nm 处的响应带可以指认为是 Mn()离子的 $d-d^*$ 跃迁(2T_2 , 2A_2 , 2T_2).

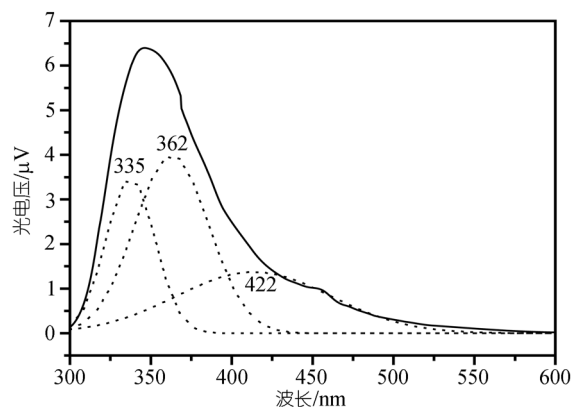


图 11 化合物(2)的表面光电电压光谱

化合物(2)的 UV-Vis 谱(图 12)和 SPS 经 origin7.0 处理后也是基本一致的. 即 UV-Vis 的 $\lambda_{\max} = 336$ nm 峰对应 SPS 的 $\lambda_{\max} = 335$ nm 的响应, 为 $\pi-\pi^*$ 跃迁; UV-Vis 的 $\lambda_{\max} = 360$ nm 峰对应 SPS 的 $\lambda_{\max} = 362$ nm 的响应, 为 LMCT. 化合物(2)的 UV-Vis 谱与 SPS 的唯一不同是在 SPS 中 $\lambda_{\max} = 422$ nm 处可以观察到一个 Mn()离子 $d-d^*$ 跃迁引起的表面光伏响应, 但在 UV-Vis 谱中并没有体现出这个吸收. 这是因为该 $d-d^*$ 跃迁的几率较小, 而且 UV-Vis 光谱的灵敏度远不如 SPS 高, 因此在电子光谱中没有观察到.

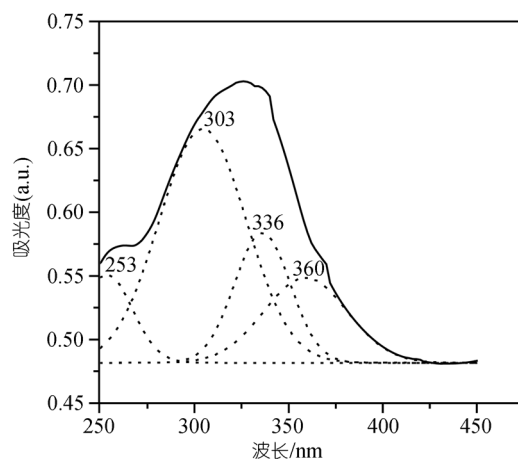


图 12 化合物(2)的紫外-可见吸收光谱

化合物(1)和(2)的 SPS 主要存在两点差别: 首先, 化合物(1)的 SPS 经过 origin7.0 处理只能得到两个光伏响应带, 分别在 $\lambda_{\max} = 342$ nm 和 $\lambda_{\max} = 377$ nm. 虽然在 452~550 nm 处也出现了一些微弱的光伏响应, 但强度还不到 $0.25 \mu V$, 这是因为在化合物(1)中 Mn()离子的 $d-d^*$ 跃迁(6A_1 , 2T_2)是禁阻的. 而在化

合物(2)的SPS中,经过origin7.0处理后可以得到明显的3个光伏响应带.在 $\lambda_{\max}=422\text{ nm}$ 处的光伏响应带比较明显,强度接近 $1.5\text{ }\mu\text{V}$,可以认为它是 $\text{Mn}(\text{ })$ 离子的 $d\text{ }d^*$ 跃迁(${}^2T_2\text{ }{}^2A_2\text{ }{}^2T_2$)引起的.两个化合物SPV数量的不同主要是由于化合物中金属 $\text{Mn}(\text{ })$ (d^5)离子所处的微环境不同造成的.在两个化合物中,金属 $\text{Mn}(\text{ })$ (d^5)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.不同的是化合物(1)中与 $\text{Mn}(\text{ })$ (d^5)离子配位的4个O原子全部来自于羧酸根,而化合物(2)中只有一个O原子来自羧酸根,另外3个O原子来自于配位水分子.从光谱序列来看,配体对中心原子外场的影响顺序是 $\text{COO}^- < \text{H}_2\text{O} < \text{含氮化合物}$.因此化合物(1)中 Mn^{2+} (d^5)离子所处晶体场更弱一些.其次,化合物(1)在各处光伏响应带的强度明显低于化合物(2),这是由于化合物的结构不同造成的.化合物(1)是由氢键连接的1D配位超分子,而化合物(2)是具有3D结构的配位超分子.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.由于化合物(2)中传输电子和空穴的通道比化合物(1)多,因而化合物(2)的光伏响应强度明显高于化合物(1).

在FISPS的测试中,样品两侧施加一个直流电场,在外电场的作用下自由电荷和部分束缚电荷做定向移动,从而改变了空间电荷区的电荷密度和表面原子或分子的电子组态.从化合物(1)和(2)的FISPS(图13和14)中可以看到,当施加正电场时,光伏响应强度随着外加电场的增加而增强;当施加负电场时,光伏响应强度随着外加电场的增加而显著减弱.尤其是化合物(2)在外加电场为 -1 V 时,FISPS基本上变成一条直线.这是由于当施加一定强度的正电场时,非

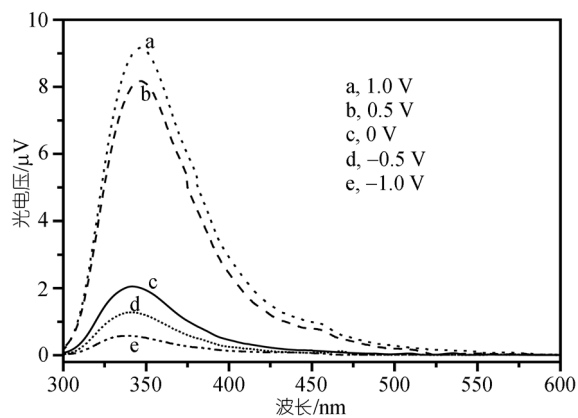


图13 化合物(1)的场诱导表面光电压光谱

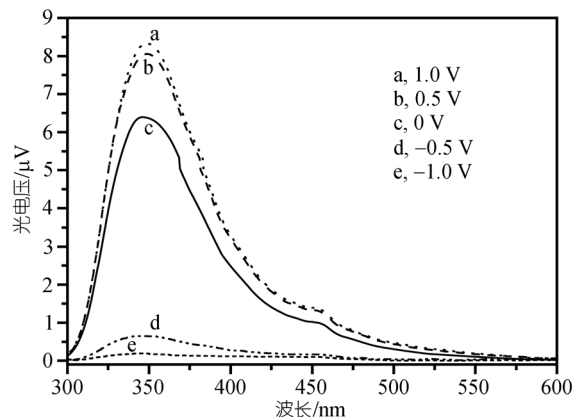


图14 化合物(2)的场诱导表面光电压光谱

平衡载流子更能有效地分离,减小了光生电子和空穴的复合几率,使得跃迁的强度明显增强.反之,则减弱.化合物(1)和(2)的表面光电压的相位谱以及FISPS表明化合物(1)和(2)均呈现出了一定的p-型半导体的特征^[14].

3 结论

采用水热方法合成了两个具有新颖结构的双核 $\text{Mn}(\text{ })$ 配合物.X射线单晶衍射表明化合物(1)和(2)分别由氢键连接成为具有1D和3D无限结构的配位超分子.化合物的表面光电压谱在 $300\sim 600\text{ nm}$ 范围内均呈现出正的表面光伏响应.通过研究发现由于化合物的结构和中心金属 $\text{Mn}(\text{ })$ 所处的配位环境不同,两个化合物的SPV表现出明显的不同.表面光电压相位谱和FISPS表明两个化合物均呈现出一定的p-型半导体特征.

参 考 文 献

- Mukhopadhyay S, Armstrong W H. Multinuclear oxo-bridged manganese complexes with a bulky substituted benzoate ligand: Novel species obtained by using steric control. *J Am Chem Soc*, 2003, 125(43): 13010—13011[DOI]
- Maji T K, Sain S, Mostafa G, et al. Magneto-structural correlations in 2D and 3D extended structures of manganese()-malonate systems. *Inorg Chem*, 2003, 42(3): 709—716[DOI]
- Zhao W, Song Y, Okamura T, et al. Syntheses, crystal structure, and magnetic properties of novel manganese() complexes with flexible tripodal ligand 1,3,5-tris(imidazol-1-ylmethyl)-2,4,6-trimethylbenzene. *Inorg Chem*, 2005, 44(9): 3330—3336[DOI]
- Wang L Y, Liu Z L, Zhang C X, et al. Synthesis, crystal structure and magnetic properties of a novel manganese()-nitronyl nitrox-

- ide-azido($\mu_1, 1$ and $\mu_1, 3$) one-dimensional complex. *Sci China Ser B-Chem*, 2003, 46(6): 533—541[DOI]
- 5 Godbole M D, Kloskowski M, Hage R, et al. Highly efficient disproportionation of dihydrogen peroxide: synthesis, structure, and catalase activity of manganese complexes of the salicylimidate ligand. *Eur J Inorg Chem*, 2005, 2005: 305—313[DOI]
- 6 张丽, 牛淑云, 金晶, 等. 系列 Mn() 配位超分子的合成、晶体结构和表面光电电压研究. *化学学报*, 2007, 65(11): 1032—1038
- 7 Fujiwara M, Matsushita T, Ikeda S. Evaluation of Mn3s X-ray photoelectron for characterization of manganese complexes. *J Electron Spectrosc Relat Phenom*, 1995, 74: 201—206[DOI]
- 8 牛淑云, 范洪涛, 金晶, 等. 配位聚合物 $[\text{Co}_2(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)_4(\text{C}_{10}\text{H}_2\text{O}_8)]_n$ 的晶体结构、磁性及光-电性能. *科学通报*, 2004, 49(15): 1499—1502
- 9 Sun L P, Niu S Y, Jin J, et al. Crystal structure and surface photovoltage of a series of Ni() coordination supramolecular polymer. *Inorg Chem Commun*, 2006, 9: 679—682[DOI]
- 10 Lin Y H, Wang D J, Zhao Q D, et al. A study of quantum confinement properties of photogenerated charges in ZnO nanoparticles by surface photovoltage spectroscopy. *J Phys Chem B*, 2004, 108(10): 3202—3206[DOI]
- 11 Kronik L, Shapira Y. Surface photovoltage phenomena: Theory, experiment, and applications. *Surf Sci Rep*, 1999, 37(1-5): 1—206[DOI]
- 12 Qi M H, Liu G F. Surface photovoltage, luminescence, and cyclic voltammetry on the first series of lanthanide() monobenzoporphyrin compound liquid crystals and relative transition metal benzoporphyrin compound liquid crystals. *J Phys Chem B*, 2003, 107(31): 7640—7646[DOI]
- 13 Wang D J, Zhang J, Shi T S, et al. Transition identification of tailed porphyrin-Mn() complex in the near-UV and near-IR regions using surface photovoltage spectrum. *J Photochem Photobiol A-Chem*, 1996, (93): 21—25
- 14 Donchev V, Kirilov K, Ivanov Ts, et al. Surface photovoltage phase spectroscopy—a handy tool for characterisation of bulk semiconductors and nanostructures. *Mater Sci Eng B*, 2006, 129: 186—192[DOI]