科学通报 2009 年 第 54 卷 第 16 期: 2298 ~ 2304
论 文 www.scichina.com csb.scichina.com
《中国科学》杂志社
SCIENCE IN CHINA PRESS

系列Fe(Ⅱ/Ⅲ)配位超分子的晶体结构及光电性能

史忠丰, 金晶, 赵力民, 陈朋, 牛淑云*

辽宁师范大学化学化工学院, 大连 116029

* 联系人, E-mail: syniu@sohu.com

2009-02-28 收稿, 2009-06-04 接受

国家自然科学基金(批准号: 20571037)和辽宁省教育厅创新团队项目(编号: 2007T092)资助

摘要 采用水热合成方法得到了 3 种 Fe(Ⅱ/Ⅲ)配合物: $[Fe_2(\mu_2\text{-btec})(\mu_2\text{-}H_2btec)(phen)_2(H_2O)_2]_n$(1), $[Fe_2(btec)(phen)_2(H_2O)_4]$(2), $\{[Fe(o\text{-}pha)(phen)(H_2O)]\cdot H_2O\}_n$ (3), (phen=1, 10-phenanthroline, o-H_2pha= o-phthalic acid, H_4btec=1, 2, 4, 5-benzenetetracarboxylic acid). X 射线单晶衍射结果表明, 配聚物(1)和配合物(2)都是以均苯四甲酸根做为桥, 分别形成了 1D 和双核结构; 配聚物(3)是以邻苯二甲酸根为桥形成了 1D 结构. 3 种配合物中羧基配位模式各不相同, 在配合物(2)中, 采用了 $\mu_2\text{-}\eta^1\eta^1\eta^1\eta^1$ 配位模式; 配聚物(3)中, 邻苯二甲酸根的两个邻位的羧基采用了 $\mu_2\text{-}\eta^2\eta^1$ 模式; 而配聚物(1)中均苯四甲酸根存在两种不同的配位模式, 一种为 $\mu_2\text{-}\eta^1\eta^1\eta^1\eta^1$, 另一种为两个对位羧基参与配位的 $\mu_2\text{-}\eta^1\eta^1$ 模式. 此外, 分子间大量氢键的存在和 π-π 堆积作用又将 3 个配合物分别网成了 3D 和 2D 无限结构. 通过红外光谱(IR)、电子吸收光谱(UV-Vis-NIR)及表面光电压光谱(SPS)等方法对配合物进行了表征. 重点分析了 3 种配合物的表面光电压光谱, 结果表明, 它们在 300~600 nm 范围内均有正的光伏响应, 呈现出一定的 p 型半导体行为特征. 而且由于 3 种配合物的结构、中心 Fe 离子的价态和 Fe 离子配位环境不同, 使得 3 种配合物的 SPS 响应带的强度、位置和峰数都出现明显不同. 此外, 将 SPS 结果与其电子吸收光谱进行关联, 发现它们基本上是一致的.

关键词
铁配聚物
合成
结构
光电性能

众说周知, Fe是一种非常重要的元素, 它在矿物和生物中都扮演着极其重要的角色. 在大部分存活的生物体中, Fe离子都被储存在铁蛋白之中, 铁蛋白是参与和维持铁代谢平衡的重要功能蛋白, 它是一类广泛存在于动植物及微生物细胞中、含铁量较高的蛋白质. 铁蛋白中心实际上是一种Fe离子的配合物, 它作为一种生物学的原型已被广泛地仿生研究[1~3]. 近年来, 设计合成含过渡金属的配位聚合物和配位超分子的工作引起了更多的关注, 其中含Fe离子的配聚物在催化、生物化学、分子磁体研究以及药物合成等许多领域已有广泛的研究和潜在的应用, 例如, Vladimir等人[4]合成的配聚物$[Fe_4(N_3O_2\text{-}L)_4(\mu\text{-}O)_2]^{4+}$ (L =1-Carboxymethyl-4,7-dimethyl-1,4,7-triazacyclononane)能在甲烷的氧化过程中起到非常重要的催化作用; 在Matsumoto等人[5]的一系列生物学实验之后, 也证明人造的拥有氢键网络的含Fe细胞是天然铁色素的一种很好的结构和功能模板[6,7]. 芳香羧酸配体已经被证实在配位聚合物和多维的超分子网络结构的形成中是很好的构筑单元[8,9], 尤其是含有两个及两个以上羧基的芳香羧酸配体中, 由于它们的羧基可以全部或部分地参与配位, 表现出多样的桥联方式, 与过渡金属间有很强的配位能力, 从而可形成花样繁多的结构[10~12]. 人们在合成大量新颖配聚物的同时, 对配聚物的结构进行了更深入的研究. 发

引用格式: 史忠丰, 金晶, 赵力民, 等. 0B 系列 Fe(Ⅱ/Ⅲ)配位超分子的晶体结构及光电性能. 科学通报, 2009, 54: 2298~2304
Shi Z F, Jin J, Zhao L M, et al. Crystal structure and photoelectricity propert of Fe(Ⅱ/Ⅲ) coordination supermolecules. Chinese Sci Bull, 2009, 54, doi: 10.1007/s11434-009-0483-x

现有些分子除了靠共价键和配位键结合以外，氢键和π-π堆积作用在晶体排布中也很重要[13]，超分子体系中存在的高定向性的氢键不仅能使配聚物结构更稳定，还能使配聚物的物理、化学性质发生明显的变化，进而改变某些光、电、磁等性质[14,15]. 表面光电压光谱(surface photovoltage spectroscopy, SPS)技术作为一种非常灵敏的表征手段，可用来检测功能半导体表面电荷分布的变化. SPS不仅与吸收光引起的电子跃迁有关，而且还直接反映了光生电荷分离和转移性质，对固体表面与界面电子行为的研究具有十分重要的意义[16,17]. 目前，表面光电压光谱技术在功能材料、半导体和催化剂以及太阳能转换的研究中已取得了许多引人注目的成果. 近年来，我们利用SPS技术较集中地研究了系列Ni, Mn等过渡金属配聚物和配位超分子的表面电子行为以及它们的光-电转换性能，已得到了一些初步结果[18~22]. 但关于Fe离子的配聚物及超分子体系的表面光电性能的研究尚未报道. 本文以均苯四甲酸、邻苯二甲酸为配体，以phen为“协同配体”合成了3种结构新颖的Fe配聚物，测定了它们的单晶结构，对配聚物的UV-Vis-NIR和IR光谱进行了测定和分析，重点是利用表面光伏技术(SPV)研究了配聚物的表面光-电性能，并将其与电子吸收光谱及配聚物结构进行了关联.

1 实验

(ⅰ) 试剂和仪器. 均苯四甲酸，邻苯二甲酸，邻菲咯啉，硫酸亚铁，硫酸亚铁铵均为分析纯. 配聚物的单晶 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. 表面光电压光谱(SPS)在自组装的表面光电压光谱仪上完成.

(ⅱ) 配聚物$[Fe_2(\mu_2\text{-btec})(\mu_2\text{-}H_2btec)(phen)_2(H_2O)_2]_n$的合成. 将 0.20 g (0.5 mmol) 硫酸亚铁铵溶于 10 mL 水和 5 mL 乙二醇的混合溶剂中，直接加入 0.10 g (0.5 mmol) phen，溶液立即呈红色. 向此混合溶液中加入 10 mL 溶有 0.26 g (1 mmol) H_4btec 的水溶液，振荡 5 min 后，加入 0.1 mol/L NaOH 10 滴. 转入不锈钢反应釜，恒温 120℃反应 6 d 后，有金黄色晶体析出. IR 主要特征峰(KBr, cm^{-1}): 3437 (ν_{OH}); 3095 ($\nu_{Ar\text{-}H}$); 2933 (ν_{OH} 缔合); 1710 ($\nu_{as\text{-}COO^-}$); 1340 ($\nu_{s\text{-}COO^-}$); 1588, 1520, 1481 ($\nu_{C\cdots C}$); 583 ($\nu_{Fe\text{-}O}$); 472 ($\nu_{Fe\text{-}N}$).

(ⅲ) 配合物$[Fe_2(btec)(phen)_2(H_2O)_4]$的合成. 称取 0.13 g (0.5 mmol) H4btec溶于 10 mL含NaOH的弱碱性(pH=7~8)溶液中，得到溶液(1)，将 0.20 g (0.5 mmol) 硫酸亚铁铵溶于10 mL水和5 mL乙二醇的混和溶液中，再在搅拌的状态下，向其中加入 0.10 g (0.5 mmol) phen，直至完全溶解，此为溶液(2)，将溶液(2)逐滴加入到溶液(1)中，得到红色澄清液，将所得混合液加入到内衬为聚四氟乙烯的不锈钢釜中，密封，在恒温 110℃的条件下加热 5 d，后让其自然冷却到室温，得到红色块状晶体. IR主要特征峰(KBr, cm^{-1}): 3420, 3260 (ν_{OH}); 3055 ($\nu_{Ar\text{-}H}$); 1572 ($\nu_{as\text{-}COO}$); 1338 ($\nu_{s\text{-}COO}$); 1620, 1480, 1400 ($\nu_{C\cdots C}$); 572 ($\nu_{Fe\text{-}O}$); 494 ($\nu_{Fe\text{-}N}$).

(ⅳ) 配聚物$\{[Fe(o\text{-}pha)(phen)(H_2O)]\cdot H_2O\}_n$的合成. 将 0.14 g (0.5 mmol)硫酸亚铁溶于 10 mL水中，得到很浅的黄绿色溶液；将 0.16 g (0.1 mmol)邻苯二甲酸溶于 10 mL乙醇中，得无色溶液；将 0.05 g (0.25 mmol) phen溶于 5 mL乙醇中，得无色溶液. 将phen溶液加入到硫酸亚铁的溶液中，溶液变为鲜红色；再将邻苯二甲酸溶液加入到上述混合溶液中，溶液颜色无明显变化，略显浑浊；最后将该混合溶液转移到内衬为聚四氟乙烯的不锈钢釜中，密封，在恒温 150℃的条件下加热 4 d，自然冷却至室温，过滤，得到血红色透明滤液. 静置 6 个月后，有红色块状晶体析出. IR主要特征峰(KBr, cm^{-1}): 3409, 3260 (ν_{OH}); 3054 ($\nu_{Ar\text{-}H}$); 2933 (ν-$_{OH}$缔合); 1612 ($\nu_{as\text{-}COO}$); 1449 ($\nu_{s\text{-}COO}$); 1593, 1547, 1493 ($\nu_{C\cdots C}$); 583 ($\nu_{Fe\text{-}O}$); 472 ($\nu_{Fe\text{-}N}$).

(ⅴ) 晶体结构的测定. 在 293 K 下，选取配聚物单晶体，在单晶衍射仪上收集衍射数据，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. 配聚物的主要晶体学数据见表 1(其中配聚物(1)的空间群为 P1. 在解析过程中，尽管试图按更高的对称性 P-1 尝试，但没有得到合理的结果).

表 1 配合物(1)~(3)的晶体学数据

	配聚物(1)	配合物(2)	配聚物(3)
经验式	C44H26Fe2N4O18	C17H13FeN2O6	C20H16FeN2O6
分子量	1010.37	397.14	436.20
温度/K	293(2)	293(2)	293(2)
晶系	三斜	三斜	单斜
空间群	P1	P-1	P2(1)/n
a /nm, α/ (°)	0.9510(3), 91.124(6)	0.64723(13), 84.46(3)	0.9652(7) , 90
b /nm, β/ (°)	0.9916(2), 102.167(7)	1.0066(2), 76.26(3)	0.8988(7), 90.689(9)
c/ nm, γ/ (°)	1.0822(3), 103.779(12)	1.2000(2), 85.88(3)	2.1463(16), 90
V /nm^3	0.9663(4)	0.7549(3)	1.862(2)
D_{cal}/g·cm^{-3}, Z	1.736, 1	1.747, 2	1.556, 4
F(000)	514	406	896
收集数据/独立衍射	4288/4288	7483 / 3427	10934 / 4469
GOF 值	0.932	1.090	1.058
R 值 $I>2\sigma(I)$	$R1$=0.0460, $wR2$=0.1081	$R1$=0.0259, $wR2$=0.0657	$R1$=0.0560, $wR2$=0.1537
R 值(所有数据)	$R1$=0.0750, $wR2$=0.1249	$R1$=0.0298, $wR2$=0.0702	$R1$=0.0808, $wR2$=0.1716
最大残峰/e·nm^{-3}	470, –557	338, –242	760, –622

2 结果与讨论

2.1 晶体结构描述

(ⅰ) $[Fe_2(\mu_2\text{-btec})(\mu_2\text{-}H_2btec)(phen)_2(H_2O)_2]_n$ (1)的结构描述. 配聚物(1)的不对称单元$[Fe_2(\mu_2\text{-btec})(\mu_2\text{-}H_2btec)(phen)_2(H_2O)_2]$是由一个 $btec^{4-}$, 一个 H_2btec^{2-}, 2 个晶体学等效的 Fe(Ⅲ)离子、2 个 phen 和 2 个水分子组成(图 1). 每个 Fe(Ⅲ)离子的局部配位构型是一个稍微扭曲的八面体: 其中 2 个 O 原子来自同一个 μ_2-btec 中相邻的 2 个 COO^-基团; 另外 2 个 O 原子, 1 个来自 μ_2-H_2btec, 1 个来自配位 H_2O 分子; 两个 N 原子则来自同一个 phen 分子. N1N2O7O13A 组成了赤道平面; O20 和 O1 占据轴向位置.

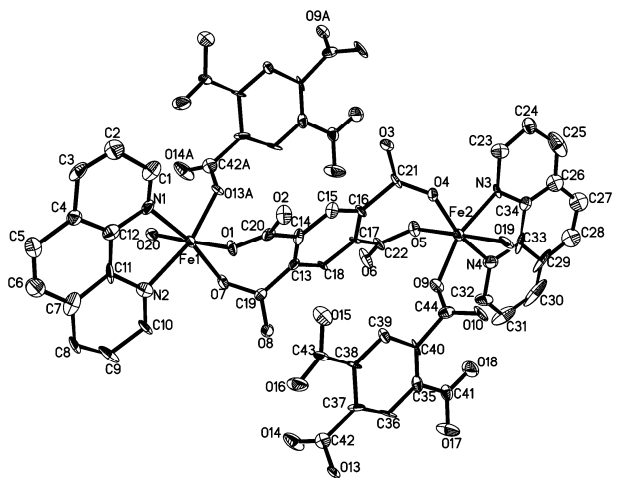

图 1 配聚物(1)的单元结构图

分子中桥配体的两种不同形式 $btec^{4-}$和 H_2btec^{2-}起两种不同的作用: (1) $btec^{4-}$采取了 μ_2-$\eta^1\eta^1\eta^1\eta^1$ 配位模式, 相邻的两个羧基分别采取单齿方式螯合于同一个 Fe(Ⅲ)离子, 形成了 2 个七元环(Fe1O1C20C14C13C19O7 和 Fe2O4C21C16C17C22O5), 该环比较稳定. 由 $btec^{4-}$桥联的两个 Fe(Ⅲ)离子形成了双核子单元$[Fe_2(\mu_2\text{-btec})(phen)_2(H_2O)_2]$. (2) H_2btec^{2-}, 只有一对对位羧基脱质子, 另一对羧基为游离状态. 去质子的羧基分别以单齿方式即采取了 μ_2-$\eta^1\eta^1$ 配位模式连接相邻的双核子单元, 使其沿 b 方向形成了 1D "Z"型链状结构(图 2).

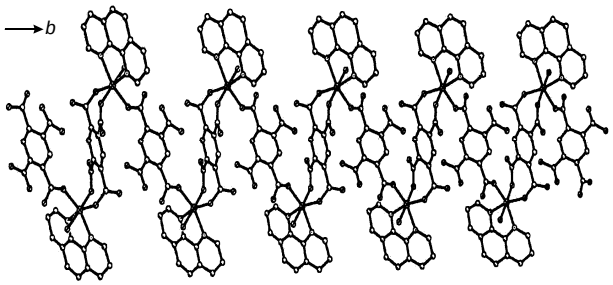

图 2 配聚物(1)的 1D zigzag 链状结构

晶体中配位水分子和 $btec^{4-}$中未配位的羧基 O 原子以及 H_2btec^{2-}游离的羧基与 $btec^{4-}$未配位的羧基 O 原子之间分别沿 a 方向和 c 方向形成了 O—H···O 型分子间氢键: O(15)—H(15A)···O(6), 0.2727 nm, O(17)—

H(17A)···O(2), 0.2621 nm 和 O(20)—H(20B)···O(3), 0.2643 nm, O(19)—H(19A)···O(8), 0.2636 nm, 将 1D 链进一步连成 2D 层状(图 3)和 3D 结构.

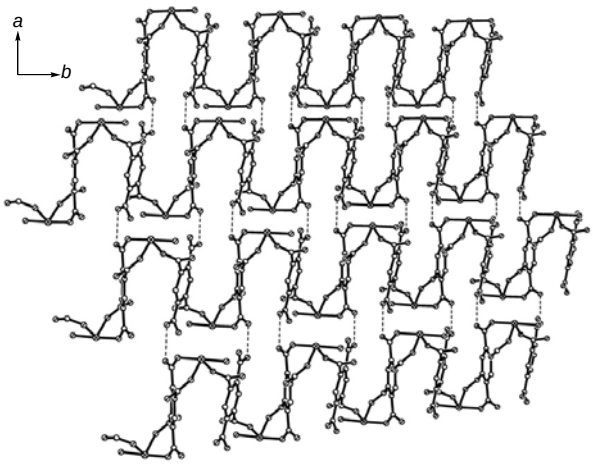

图 3　配聚物(1)在 *ab* 面上的 2D 层状结构

为了清晰, phen 分子被删掉了

(ⅱ) 配合物[Fe_2(btec)(phen)$_2$(H_2O)$_4$] (2)的结构描述. 晶体学结果表明, 配合物(2)是一个由 $btec^{4-}$桥联的双核 Fe(Ⅱ)配合物, [Fe_2(btec)(phen)$_2$(H_2O)$_4$], 分子中有两个晶体学等效的 Fe(Ⅱ)离子, 每个 Fe 离子都分别与来自一个 phen 的两个 N 原子, 一个 $btec^{4-}$的两个 O 原子和两个 H_2O 分子配位, 形成了畸变的八面体构型: N1N2O3O5 组成了赤道平面, O2 和 O6 位于轴向位置(图 4). 配合物中桥联配体 $btec^{4-}$采取了 μ_2-$\eta^1\eta^1\eta^1\eta^1$ 配位模式, 两个相邻的羧基分别以单齿方式螯合同一个 Fe(Ⅱ) 离子, 形成 Fe1-O3-C16-C14-C15-C17-O4 七元环. Fe···FeA 间距离为 0.9321 nm.

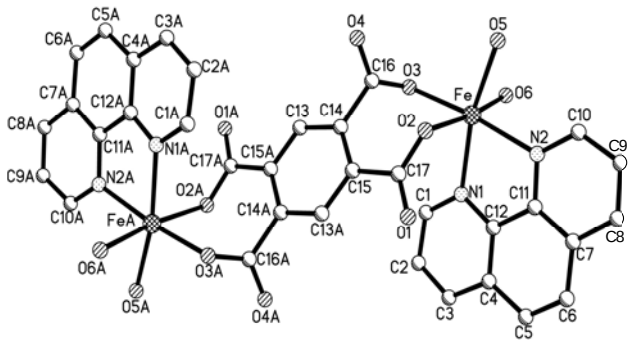

图 4　配合物(2)的分子结构

在晶体中, 相邻的双核单元间, 配位的水分子和配位羧基 O 原子形成了分子间氢键, O6—H···O2, 0.27602(18) nm, 从而将相邻的双核单元沿 *a* 方向连成一维的带状链结构(图 5). 同时, 相邻的链之间又通过配位水分子上的氧原子(O5)和配位的羧基氧原子(O3)以及另一个配位水分子上的氧原子(O6)和未配位的羧基氧原子(O4)之间形成的氢键(O5—H···O3, 0.28223 nm 和 O6—H···O4, 0.27065 nm)连接起来, 沿 *b* 方向伸延, 结果在 *ab* 面内形成了 2D 层状结构(图 6). 层间 phen 芳环间最近的面-面距离为 0.3375 nm, 表明 phen 的芳环间有很强的 π-π 相互作用. 层间的这种 π-π 堆积作用, 将分子联接成了 3D 网状结构.

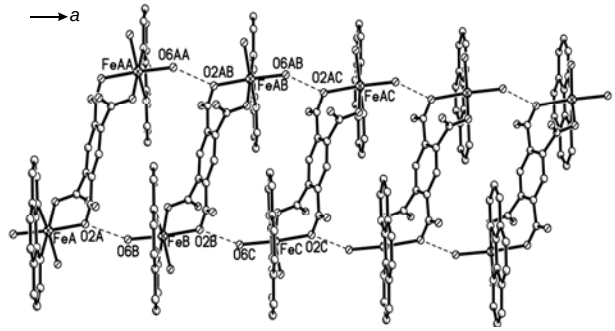

图 5　配合物(2)的 1D 氢键链

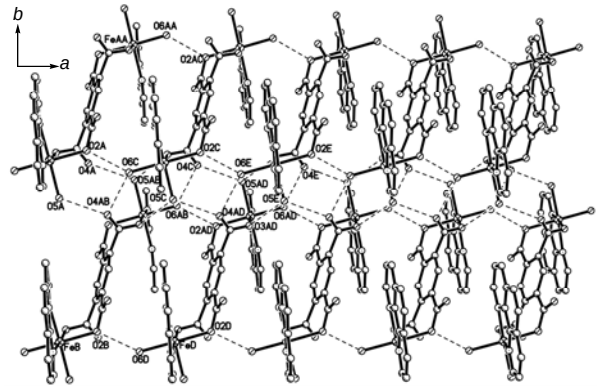

图 6　配合物(2)在 *ab* 面上的 2D 氢键层

(ⅲ) 配聚物{[Fe(o-pha)(phen)(H_2O)]·H_2O}$_n$(3)结构描述. 晶体结构分析表明, 配聚物(3)是一个以{[Fe(o-pha)(phen)(H_2O)]·H_2O}为构筑单元的 1D 配聚物. 中心金属 Fe(Ⅱ)离子为六配位, 分别与来自一个 phen 分子中的两个 N 原子、两个邻苯二甲酸根上的三个 O 原子和一个水分子中的 O 原子配位, 形成畸变的八面体构型(图 7). 桥配体 o-pha 的两个羧基采用 μ_2-$\eta^1\eta^2$ 配位模式, 其中一个羧基(O3C13O4)以双齿螯合的方式与 Fe1 配位, 另一个羧基(O1C20O2)以单齿模式用其中的一个羧基 O(O1)与 Fe1A 相连. 在晶体中, 中心 Fe(Ⅱ)离子被配体 o-pha 沿 *a* 方向桥连成一维"Z"型链状结构(图 8).

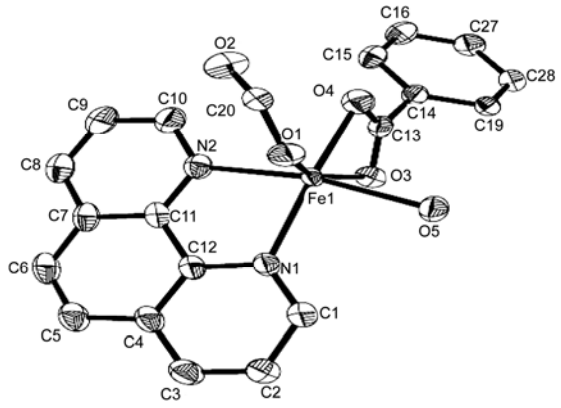

图 7 配聚物(3)的不对称单元

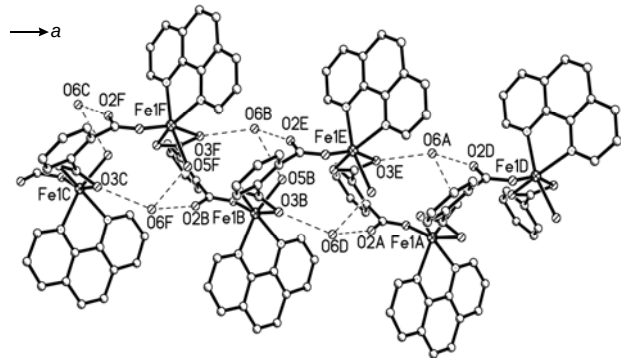

图 8 配聚物(3)在 *a* 方向上的 1D 链状结构和结晶水分子形成的氢键及与链的作用

结晶水分子中 O6 通过 3 种氢键与 1D 链相连(图 8): 一种是与链上 o-pha 的未配位的羧基 O 原子形成 O6—H6B···O2 型氢键, 0.2743(6) nm; 第二种是与配位的羧基 O 原子形成 O6—H6A···O3 型氢键, 0.2837(6) nm; 第三种是与另一个配位水分子形成的 O5—H5B···O6 型氢键, 0.2855(5) nm. 结晶水分子与链形成的氢键对结构维度伸展没有贡献, 只是增加了结构的稳定性. 相邻的一维链间通过 phen 间的 π-π 堆积作用扩展成 2D 层状结构.

2.2 表面光电压光谱分析

文中的 3 个配合物在 UV-Vis 区都显示出很强的吸收带, 因此, 可以视它们为一类广义半导体, 即它们的价带和导带的带隙范围在半导体应用范围之内. 所以对实验所得到的 SPS 结果, 就可以采用半导体的能带理论和配合物的晶体场理论相结合来进行分析. 在具体分析中, 我们是将配聚物中有机配体的π和π*分别视为半导体的价带和导带, 而将配聚物中过渡金属离子的 d 轨道视为杂质能级, 它处于价带和导带中间. 经对比分析可以给出以下较满意的结果.

从图 9(a)中可以看出配聚物(1)在 300~600 nm 范围内存在 1 个较强且宽的光伏响应带, 它显然是两个响应的重叠带. 经过 Origin 7.0 处理后, 可得到 2 个不同强度的带: λ_{max}=351 nm 和 λ_{max}=390 nm, 前者可归属于配体自身的π→π*跃迁, 后者可归属于配体与金属之间的电荷转移跃迁(LMCT). 它们应属于半导体的带-带跃迁, 实际上 300~500 nm 的较宽响应带, 表示在 300~500 nm 波长光的照射下, 配聚物(1)在 SPS 中都可以观察到电压的变化信号, 亦即表现出光-电转换性能.

SPS 的这个结果与该配聚物的 UV-Vis 吸收谱是一致的. 通过对比可见, UV-Vis 光谱中 λ_{max} =258 和 370 nm 的两个吸收峰分别与 SPS 中 λ_{max} = 351 和 390 nm 两个响应带相对应. 至于两者在峰位置上几十个纳米的移动可能是 Origin 处理带来的.

在配合物(2)的表面光电压谱(图 9(b))中 300~600 nm 范围内存在 1 个较强且很宽的重叠光伏响应带, 用 Origin 7.0 处理后可得到 3 个不同强度的光伏响应带. 在 λ_{max}=335 nm 和 λ_{max}=357 nm 的响应带可归属为配体的 π→π* 跃迁和配体与金属之间的电荷转移跃迁(LMCT), 即属于带-带跃迁. λ_{max}=434 nm 的响应带则可以归属为 Fe(Ⅱ)离子的 d→d*跃迁($^5E_g \leftarrow {}^5T_{2g}$).

显然配合物(2)的 UV-Vis 谱与经 Origin 7.0 处理后的 SPS 也是基本一致的. 即 UV-Vis 的 λ_{max} = 256 nm (π→π*)和 334 nm (LMCT)的吸收峰分别对应 SPS 的 λ_{max} = 335 nm (π→π*)和 357 nm (LMCT)的响应; UV-Vis 的 λ_{max} = 506 nm 的吸收峰($^5E_g \leftarrow {}^5T_{2g}$)则对应 SPS 的 λ_{max} = 434 nm 的响应. 但是配合物(2)的 SPS 与配聚物(1)在响应带的强度和数目上有明显的差异.

配聚物(3)的表面光电压谱(图 9(c))在 300~600 nm 也存在 1 个明显重叠的较强且宽的光伏响应带. 用 Origin 7.0 处理后, 可得到 3 个不同强度的光伏响应带. 在 λ_{max}=344 nm 和 λ_{max}=376 nm 的响应带仍可指认为配体的 π→π*跃迁和配体与金属之间的电荷转移跃迁(LMCT)所引起的. 它们属于带-带跃迁. λ_{max}=438 nm 处的响应带仍可以归属为配聚物中 Fe(Ⅱ)d→d*跃迁($^5E_g \leftarrow {}^5T_{2g}$).

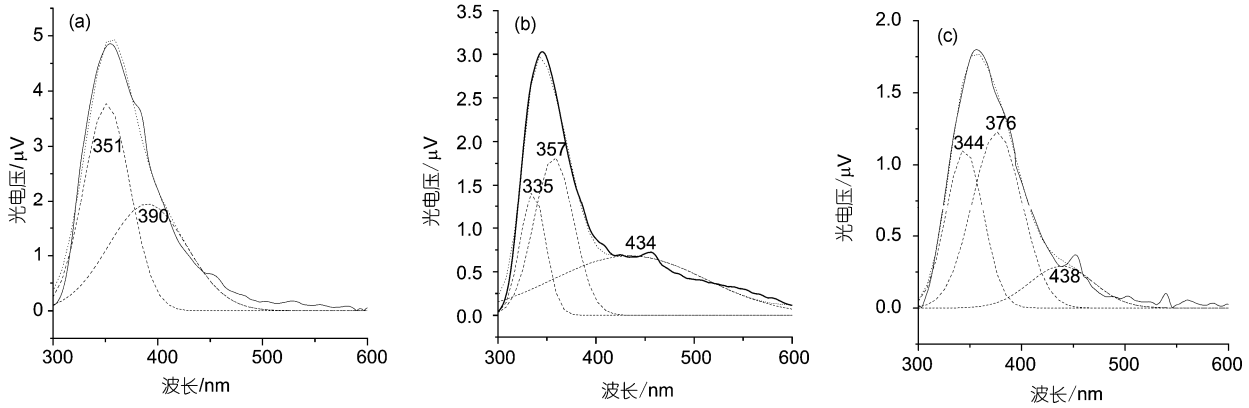

图 9　配合物(1)~(3)的表面光电压谱

— 实验测得的曲线; ··· 拟合曲线; - - - 分峰得到的曲线

显然, SPS 的这个结果与该配聚物的 UV-Vis 吸收光谱也是基本一致的. 对比可见, UV-Vis 光谱中 λ_{max}=262 和 342 nm 的两个吸收峰分别与 SPS 中 λ_{max} = 344 和 376 nm 两个响应带相对应. UV-Vis 光谱中 λ_{max} = 516 nm 的吸收峰与 SPS 中 λ_{max} =438 nm 这个较宽的谱带相对应.

分析 3 种配位超分子的 SPS, 可以发现三者的共同特点是 SPS 响应带比较宽(300~500 nm). 说明它们在 300~500 nm 的紫外和可见光照射下, 均可产生电压变化信号, 即光-电转换. 将它们与某些半导体光-电转换材料相比(例如, TiO_2 的 SPS 响应带在 300~420 nm), 3 种配聚物的 SPS 对光的吸收范围均比 TiO_2 宽(当然光伏响应带(SPV)的强度还远不如 TiO_2). 而关于“光-电转换材料”(特别是太阳能光电转换)的研发, 解决对光的吸收范围和吸收率都是至关重要的问题. 因此, 关于此类配聚物 SPS 的研究对开拓新型光-电材料, 可能会提供一定的参考和依据.

对比文中 3 个配合物的 SPS, 可看出有以下几点不同:

(1) 三者的光伏响应带的强度明显不同. 因为样品的测试基本上是半定量的, 所以可从 SPS 的纵坐标高度进行 SPV 强度的粗略对比. 可见三者的强度顺序是(1)>>(2)>(3). 其原因主要是由于配聚物晶体结构的差异所造成的. 配聚物(1)除了具有由配键组成的 1D 无限结构外, 在晶体中还存在另外 2 个方向的诸多 H 键, 最终使(1)成为具有较规则的 3D 网络结构的超分子体系. 已经被证明, 在超分子体系中, 可以发生光诱导下的远程分子内或分子间的电子转移和能量传递. 因此, 可以认为由 H 键组成的这种超分子体系有利于电子或空间的传输, 所以配聚物(1)的 SPV 强度较大. 而配合物(2), 从通常意义上讲, 它只是一个双核 Fe(Ⅱ)配合物, 但在晶体中分子间存在大量 H 键, 使其成为具有 2D 结构的超分子. 相邻层间 phen 的 π-π 相互作用进而使配合物(2)被堆积成 3D. 显然在配合物(2)中电子和空间传输只在具有 H 键的 2D 层间比较有利, 所以配合物(2)的 SPV 强度远小于(1). 在配聚物(3)中, Fe(Ⅱ)被配体连成了 1D 链, 相邻链之间只靠 phen 的 π-π 相互作用而被堆积成 2D, 其中所存在的 H 键对配聚物维数没有贡献. 因此(3)的 SPV 在 3 个配合物中强度最小.

(2) 3 个配合物的 SPV 带数目不同. 在配聚物(1)中, 只表现出 2 个带-带跃迁响应带, 而在(2)和(3)中都表现出 3 个 SPV 响应带, 这是因为三者的中心 Fe^{n+} 离子价态不同的原因. 对于配聚物(1), 中心 Fe(Ⅲ)(d^5)处于畸变八面体较弱的外场中, 所以观察不到 d→d*跃迁, 而 Fe(Ⅱ)(d^6)则应该表现出 1 个 d→d*跃迁带, 但是(2)和(3)的 d→d*跃迁带强度也是比较弱的, 有待于进一步改进和提高.

(3) 由于 3 个配合物中心 Fe(Ⅱ/Ⅲ)离子微环境的细微变化, 也可以看出三者的 SPS 响应带的宽度、形状和最大峰位置也产生了一定差异.

总之, 无论配聚物的 SPS 光谱还是 UV-Vis 吸收光谱都与其结构有密切关联, 但同一个配聚物的 SPS 同它的 UV-Vis 吸收谱基本上是一致的.

参考文献

1 Costas M, Mehn M P, Jensen M P, et al. Dioxygen activation at mononuclear nonheme iron active sites: Enzymes, models, and intermediates. Chem Rev, 2004, 104: 939—986[DOI]

2 Xu D, Watt G D, Harb J N, et al. Electrical conductivity of ferritin proteins by conductive AFM. Nano Lett, 2005, 5: 571—577[DOI]

3 张金海, 崔成毅, 周星飞. 单个铁蛋白分子的弹性模量研究. 科学通报, 2009, 54: 345—348

4 Vladimir B R, Bruno T, Georg S F, et al. Synthesis, molecular structure, and catalytic potential of the tetrairon complex $[Fe_4(N_3O_2\text{-}L)_4(\mu\text{-}O)_2]^{4+}$(L=1-Carboxymethyl-4, 7-dimethyl -1, 4, 7-triazacyclononane). Inorg Chem, 2007, 46: 3166—3175[DOI]

5 Matsumoto K, Ozawa T, Jitsukawa K, et al. Synthesis, solution behavior, thermal stability, and biological activity of an Fe(Ⅲ) complex of an artificial siderophore with intramolecular hydrogen bonding networks. Inorg Chem, 2004, 43: 8538—8546[DOI]

6 Xu H B, Wang Z M, Liu T, et al. Synthesis, structure, and magnetic properties of (A)[FeⅢ(oxalate)Cl_2] (A= alkyl ammonium cations) with anionic 1D [FeⅢ(oxalate)Cl_2]-chains. Inorg Chem, 2007, 46: 3089—3096[DOI]

7 Stefan R I, Bairu S G. Monocrystalline diamond paste-based electrodes and their applications for the determination of Fe(Ⅱ) in vitamins. Anal Chem, 2003, 75: 5394—5398[DOI]

8 Singh U P, Aggarwal V, Sharma A K. Mononuclear cobalt(Ⅱ) carboxylate complexes: Synthesis, molecular structure and selective oxygenation study. Inorg Chim Acta, 2007, 360: 3226—3232[DOI]

9 Song J F, Zhou R S, Xu X Y, et al. Syntheses, crystal structures and properties of two new coordination complexes containing 1, 2, 4, 5-benzenetetracarboxylate and imidazole: $[Ni_2(Him)_{12}\cdot(bta)\cdot 8H_2O]$ and $[Cd_2(Him)_4(\mu_4\text{-}bta)]$. J Mol Struct, 2008, 874: 34—40[DOI]

10 Majumder A, Gramlich V, Rosair G M, et al. Five new cobalt(Ⅱ) and copper(Ⅱ)-1, 2, 4, 5-benzenetetracarboxylate supramolecular architectures: Syntheses, structures, and magnetic properties. Cryst Growth Des, 2006, 6: 2355—2368[DOI]

11 Fabelo O, Pasan J, Canadillas-Delgado L, et al. Crystal structure and magnetic properties of two isomeric three-dimensional pyromellitate-containing cobalt(Ⅱ) complexes. Inorg Chem, 2008, 47: 8053—8061[DOI]

12 Zhou X X, Liu M S, Lin X M. Construction of three low dimensional Zn(Ⅱ) complexes based on different organic-carboxylic acids. Inorg Chim Acta, 2009, 362: 1441—1447[DOI]

13 Shi X, Zhu G, Wang X, et al. From a 1-D chain, 2-D layered network to a 3-D supramolecular framework constructed from a metal-organic coordination compound. Cryst Growth Des, 2005, 5: 207—213[DOI]

14 Xie Y B, Li J R, Zhang C, et al. Syntheses and crystal structures of manganese(Ⅱ), Cadmium(Ⅱ), Cobalt(Ⅱ), and Zinc(Ⅱ) complexes with 4-pyridyl dithioether ligands. Cryst Growth Des, 2005, 5: 1743—1749[DOI]

15 Li G, Hou H W, Niu Y Y, et al. Synthesis, crystal structures and magnetic properties of helical double-stranded three-dimensional network $[Co(NO_3)_2(bpt)_2\cdot 2CH_3OH]_n$ and two-dimensional network $[Mn(NCS)_2(bpt)_3\cdot H_2O]_n$ (bpt=N, N′-bis(3-pyridylmethyl) thiourea). Inorg Chim Acta, 2002, 332: 216—222[DOI]

16 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: 3202—3206[DOI]

17 Qi M H, Liu G F. Surface photovoltage, luminescence, and cyclic voltammetry on the first series of lanthanide(Ⅲ) monobenzoporphyrin compound liquid crystals and relative transition metal benzoporphyrin compound liquid crystals. J Phys Chem B, 2003, 107: 7640—7646[DOI]

18 Sun L P, Niu S Y, Jin J, et al. Crystal structure and surface photovoltage properties of Mn(Ⅱ) coordination supramolecules. Eur J Inorg Chem, 2007, 3845—3852

19 Sun L P, Niu S Y, Jin J, et al. Crystal structure and surface photovoltage of a series of Ni(Ⅱ) coordination supramolecular polymer. Inorg Chem Commun, 2006, 9: 679—682[DOI]

20 张丽, 牛淑云, 金晶, 等. 含 Mn(Ⅱ)配位超分子的晶体结构和表面光-电性能. 科学通报, 2007, 52: 2832—2839

21 Sun L P, Niu S Y, Jin J, et al. Synthesis, structure and surface photovoltage of a series of Ni(Ⅱ) coordination polymers. Eur J Inorg Chem, 2006, 5130—5137

22 张丽, 牛淑云, 金晶, 等. 系列 Mn(Ⅱ)配位超分子的合成、晶体结构和表面光电压研究. 化学学报, 2007, 65: 1032—1038