Mn(II)配合物的晶体结构及表面光电性能

金 晶 巩园园 武汉清 李 雷 牛淑云*

(辽宁师范大学化学化工学院, 辽宁 大连 116029)

摘要: 采用水热法合成3个新的Mn(II)配合物 $[\text{Mn}(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ (**1**), $[\text{Mn}_{2.5}(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (**2**), $[\text{Mn}(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**3**) (phen=1,10-邻二氮杂菲). 用X射线单晶衍射、表面光电电压光谱(SPS)、红外光谱(IR)、紫外-可见吸收光谱(UV-Vis)、电子顺磁共振谱(EPR)对配合物进行了表征. 结构解析表明: 配合物**1**是具有2D结构的配合物, 氢键将其连接成3D超分子; 配合物**2**是具有3D无限结构的配合物; 配合物**3**是单核配合物, 再由多种氢键连接, 形成3D超分子. SPS结果表明, 3个配合物在300–800 nm范围内都呈现明显的光伏响应, 表明它们均具有一定的光-电转换性能. 讨论了配合物结构, 空间维度和中心金属离子配位环境的不同对配合物表面光电性能的影响以及SPS与UV-Vis的关联: 配合物的结构维度越高、规则性越好, SPS响应强度越大; 中心金属离子的直接配位原子种类的不同、所处外晶场的强弱不同, SPS响应带的数目和位置明显不同.

关键词: Mn(II)配合物; 合成; 晶体结构; 氢键; 光电性能

中图分类号: O641

Crystal Structure and Surface Photoelectric Property of Mn(II) Coordination Complexes

JIN Jing GONG Yuan-Yuan WU Han-Qing LI Lei NIU Shu-Yun*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Liaoning Normal University, Dalian 116029, Liaoning Province, P. R. China)

Abstract: Three Mn(II) complexes $[\text{Mn}(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ (**1**), $[\text{Mn}_{2.5}(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (**2**), $[\text{Mn}(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**3**) (phen=1,10-phenanthroline) were synthesized by a hydrothermal method and characterized by infrared spectrum (IR), ultraviolet-visible spectrum (UV-Vis), electron paramagnetic resonance spectrum (EPR), single crystal X-ray diffraction and surface photovoltage spectrum (SPS). The structural analyses indicate that complex **1** is a 2D coordination polymer and hydrogen bonds link the polymer to a 3D infinite structure. Complex **2** is a 3D coordination polymer. Complex **3** is a mononuclear complex and diverse hydrogen bonds connect the complex to the 3D supramolecule. SPS results indicate that the three complexes exhibit obvious surface photovoltage responses between 300–800 nm, which reveals that they possess a definite photoelectric conversion property. The structure of the complex, its dimensions and the coordination environment of the central metal affect obviously SPS: the intensity of the surface photovoltage (SPV) response bands become larger with increasing of dimensions and regularity of structure; differences in the species of direct coordination atoms and the strength of the crystal field around the central metal ions lead to the change of number and position of the response bands. Additionally, the association between SPS and UV-Vis were discussed.

Key Words: Mn(II) complex; Synthesis; Crystal structure; Hydrogen bond; Photoelectric property

Received: March 3, 2011; Revised: May 4, 2011; Published on Web: May 16, 2011.

* Corresponding author. Email: syniu@sohu.com; Tel: +86-411-82159044.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (20571037) and Innovative Team Foundation of Educational Office of Liaoning Province, China (2007T092).

国家自然科学基金(20571037)和辽宁省创新团队项目(2007T092)资助

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

1 引言

锰元素是生物体所需的微量元素,在生物体氧化还原部位起着重要作用. Mn对葡萄糖、脂肪的氧化及多种酶的分解等都起到关键的作用.^{1,2} 锰的价态丰富,包括+II、+IV、+VII、甚至还可以混合价态存在.³⁻⁶ 锰的配合物具有很独特的性能,如磁性、催化性能、生物活性和荧光性能等.⁷⁻¹² 因而研制具有多种结构和多维数锰的配合物成为当今研究的热点. 目前,关于锰配合物的报道主要集中在结构以及磁性、催化性能和生物活性等方面,如 Mautner 等¹³报道了具有 1D 结构的 $[\text{Mn}(\text{L})_2(\text{N}_3)_2]_n$ 配聚物,发现配聚物具有弱的铁磁性; Rajasekharan 等¹⁴报道了具有反铁磁性的配合物 $[\text{Mn}(\text{acphen})\text{NCS}](\text{acphenH}_2=\text{N},\text{N}-2$ (羟基乙酰)-1,2-二氨基乙烷); Ghosh 等¹⁵报道了配合物 $[\text{Mn}(\text{Phimp})_2](\text{ClO}_4)$ 的核酸酶的活性,而且配合物还具有 DNA 粘性; Kitazawa 等¹⁶报道了具有 2D 结构配合物 $\{\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_4\text{NF})_2[\text{Au}(\text{CN})_2]_2\}_n$ 的光致发光性能. 但是关于锰配合物的光电性能的研究很少报道.^{17,18} 表面光电电压光谱 (SPS) 是一种研究固体表面电荷变化的有效检测方法,它有一定的灵敏度,高于 X 射线光电子能谱 (XPS) 几个数量级,且无破坏性.^{19,20} SPS 已应用到光激发表面相互作用的电子转移、染料的敏化过程、半导体和光催化研究等方面,并取得了许多引人注目的成果.²¹⁻²⁵ 本文报道了 3 个锰配合物的合成、结构和 SPS 的对比研究.

2 实验部分

2.1 仪器和试剂

所用试剂均为分析纯. 表面光电电压光谱在自组装的 SPS 光谱仪上完成. 测量范围为 300–800 nm, 电极为氧化铟和氧化锡复合物导电膜, 光电电压池为 ITO/样品/ITO 的三明治式结构. 吸收光谱采用日本 JASCO 的 V-570 型紫外-可见-近红外光谱仪测量. IR 光谱用日本 JASCO 的 FT-IR/480 型红外光谱仪测定. 配合物的元素分析在美国 LEEMAN 公司 PLASAM-II ICP 上完成. EPR 数据在德国布鲁克公司 Bruker A-200 仪器上采集 (调制频率 (M.F.) 为 100 kHz, 微波频率 (S.F.) 为 9.41 GHz). 配合物单晶的 X 射线衍射数据在德国 Bruker Smart Apex II CCD 衍射仪上收集, 采用 Mo K_α 射线为辐射源 ($\lambda=0.071073$ nm). 全部衍射数据均经 Lorentz Polarization (LP) 因子和经验吸收校正. 晶体结构用 SHELXTL 97 程序直接法解出, 并经最小二乘法精修. 氢原子从 Difference Fourier-Map 中找到或理论加氢. 3 个配合物的晶体学数据列在表 1 中.

2.2 配合物的合成

2.2.1 $[\text{Mn}(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ (1) 的合成

称取 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 0.17 g (1 mmol) 溶于 5 mL 水中, 搅拌溶解; 称取碳酸钠 0.32 g (1.1 mmol) 溶于 3 mL 水中, 将其加到硫酸锰水溶液中, 在 60 °C 水浴条件下搅拌 3 h. 滤液于暗处静置, 一个月后得到粉

表 1 配合物 1–3 的晶体学数据
Table 1 Crystallographic data of complexes 1–3

Complex	1	2	3
Empirical formula	H_6MnSO_7	$\text{H}_3\text{Mn}_{2.5}\text{P}_2\text{O}_{10}$	$\text{H}_{30}\text{MnC}_{28}\text{N}_4\text{O}_{10}$
Formula weight	205.05	364.33	637.50
T/K	293(2)	293(2)	293(2)
Crystal system, space group	orthorhombic, $Pbca$	monoclinic, $C2/c$	triclinic, $P\bar{1}$
a/nm , $\alpha/^\circ$	1.02044(9), 90	1.7618(2), 90	1.06401(19), 94.239(2)
b/nm , $\beta/^\circ$	1.04278(10), 90	0.91338(12), 96.496(2)	1.06420(19), 96.276(2)
c/nm , $\gamma/^\circ$	1.08618(10), 90	0.95035(13), 90	1.3619(3), 105.217(2)
V/nm^3	1.1558(18)	1.5195(4)	1.4706(5)
Z , $D_{\text{cal}}/(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	8, 2.357	8, 3.185	2, 1.440
Absorption coefficient/ mm^{-1}	2.619	4.580	0.512
$F(000)$	824	1420	662
Reflections collected / unique	6632/1458 ($R_{\text{int}}=0.0216$)	3672/1339 ($R_{\text{int}}=0.0254$)	7397/5104 ($R_{\text{int}}=0.0138$)
Data / restraints / parameters	1458 / 0 / 82	1339 / 0 / 149	5104 / 0 / 388
Goodness-of-fit on F^2	1.086	1.185	1.069
R_1 , wR_2 [$I > 2\sigma(I)$]	0.0379, 0.1154	0.0310, 0.0776	0.0448, 0.1250
R_1 , wR_2 (all data)	0.0404, 0.1173	0.0325, 0.0785	0.0507, 0.1297
Largest diff. peak and hole / ($e \cdot \text{nm}^{-3}$)	882, -1023	662, -1255	520, -501

色块状晶体, 为配合物 **1**. (H_6MnSO_7)元素分析理论值(%): Mn, 26.79. 实验值(%): Mn, 26.32. IR 主要特征峰(KBr 压片, cm^{-1}): 3440 (ν_{OH}); 1008, 1049, 1149 ($\nu_{\text{S-O}}$); 539 ($\nu_{\text{Mn-O}}$).

2.2.2 $[\text{Mn}_{2.5}(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (**2**)的合成

称取 $\text{MnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 0.20 g (1 mmol), 溶于 10 mL 水中, 量取稀释的磷酸溶液 10 mL 加入其中, 混合后搅拌, 再向其中加入 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液, 调节 pH 值为 6, 继续搅拌 10 min, 最后将混合液一起放入 50 mL 内衬为聚四氟乙烯的不锈钢釜中, 110°C 恒温 5 天, 冷却晶化得粉色块状单晶, 为配合物 **2**. ($\text{H}_3\text{Mn}_{2.5}\text{P}_2\text{O}_{10}$)元素分析理论值(%): Mn, 37.69. 实验值(%): Mn, 37.03. IR 主要特征峰(KBr 压片, cm^{-1}): 3437 (ν_{OH}); 976, 1022, 1073 ($\nu_{\text{P-O}}$); 522 ($\nu_{\text{Mn-O}}$).

2.2.3 $[\text{Mn}(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**3**)的合成

称取 $\text{MnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 0.20 g (1 mmol)溶于 10 mL 水中; 将反丁烯二酸 0.12 g (1.1 mmol) 加入到 10 mL 水中, 向其中加入 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液, 调节 pH 值为 6; 再把氯化锰水溶液加到反丁烯二酸的水溶液中, 搅拌 30 min 后加入 0.1 g (0.5 mmol) phen, 混合再搅拌 10 min 后转移至 50 mL 内衬为聚四氟乙烯的不锈钢釜中, 140°C 恒温 4 天, 冷却, 晶化 5 天后得黄色块状晶体, 为配合物 **3**. ($\text{H}_{30}\text{MnC}_{28}\text{N}_4\text{O}_{10}$)元素分析理论值(%): C, 52.75; H, 4.74; N, 8.79; Mn, 8.62. 实验值(%): C, 52.55; H, 4.76; N, 8.76; Mn, 8.46. IR 主要特征峰(KBr 压片, cm^{-1}): 3352 (ν_{OH}); 3055 ($\nu_{\text{Ar-H}}$); 1623 ($\nu_{\text{as-COO}^-}$); 1425 ($\nu_{\text{s-COO}^-}$); 1588, 1577, 1515 ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$); 1144, 1103 ($\nu_{\text{C-C}}$, $\nu_{\text{C-N}}$); 861, 784, 726 ($\delta_{\text{Ar-H}}$); 570 ($\nu_{\text{Mn-N}}$); 420 ($\nu_{\text{Mn-O}}$).

3 结果与讨论

图1 配合物 **1** 的不对称单元

Fig.1 Asymmetry unit of complex **1**

3.1 配合物 $[\text{Mn}(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ (**1**)的晶体结构描述

结构解析表明, 配合物 **1** 是一个具有 2D 结构的配位聚合物, 它的不对称单元包括由 1 个 Mn(II) 离子、1 个硫酸根基团和 3 个配位水分子 (图 1). Mn(II) 离子为六配位, 配位原子均为 O, 其中 3 个氧原子来自 3 个硫酸根基团, 另 3 个氧原子来自 3 个配位水分子 (Mn 离子的配位环境见补充材料图 S1). 硫酸根以 3 齿配体的形式连接 3 个 Mn(II) 离子.

在晶体中, b 方向上, 硫酸根通过 O1、O4 原子将 Mn(II) 离子连成 1D 链 (Mn1—O4—S1—O1—Mn1) (图 2); 相邻的 1D 链又通过硫酸根上的 O2 原子沿 a 方向相连接, 最终配合物在 ab 面上被连接成 2D 层状结构 (图 3). 显然, 在 2D 层中存在着较规则的由 3 个 Mn 原子、3 个 S 原子及 6 个 O 原子组成的 12 元环.

此外, 分子间又存在由配位水形成的氢键 ($\text{O5-H} \cdots \text{O6}$, 0.2989 nm) 使层间沿 c 方向相连接 (见补充材料图 S2), 最终将 2D 层连接成具有 3D 结构的超分子 (见补充材料图 S3).

3.2 配合物 $[\text{Mn}_{2.5}(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (**2**)的晶体结构描述

图2 配合物 **1** 沿 b 方向 1D 链

Fig.2 1D chain of complex **1** along b -axis

图3 配合物1在 ab 面2D结构Fig.3 2D network of complex 1 on ab plane

配合物2是由磷酸根与配位水作为桥连配体的具有3D结构的配合物. 其不对称单元由2.5个Mn(II)离子, 1个 PO_4^{3-} , 1个 HPO_4^{2-} 和2个配位水分子构成(图4).

晶体中存在3个晶体学不等效的Mn(II)离子(Mn1, Mn2, Mn3). Mn1离子是6配位的, 其中O9是配位水中O原子, O2、O7、O8来自3个不同的 PO_4^{3-} , O6、O10来自2个 HPO_4^{2-} (见补充材料图S4); Mn2离子也是6配位的, O2、O7A、O8A来自3个 PO_4^{3-} , O4来自1个 HPO_4^{2-} , O3、O9A来自2个配位水(见补充材料图S5). Mn3离子亦是6配位的, O1和O1A来自2个 PO_4^{3-} , O6A、O6B、O10A和O10B来自4个 HPO_4^{2-} (见补充材料图S6).

在晶体中, 由 PO_4^{3-} 和 HPO_4^{2-} 两种基团作为桥配体. 其中, PO_4^{3-} 的4个氧原子分别连接3个Mn1、3个Mn2、1个Mn3离子. HPO_4^{2-} 的4个O分别连接2个

图4 配合物2的不对称单元

Fig.4 Asymmetry unit of complex 2

Mn1、1个Mn2和2个Mn3离子, 使二者连接模式有一定区别(见补充材料图S7和图S8). PO_4^{3-} 上的O2、O7、O8分别以双齿桥连模式连接Mn1离子和Mn2离子形成 bc 面上的2D双层结构(图5). 双层之间通过6配位的Mn3离子最终形成3D无限结构(图6).

3.3 配合物 $[\text{Mn}(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (3) 的晶体结构描述

配合物3是个单核配合物, 其分子式为 $[\text{Mn}(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 分子中包括1个Mn(II)离子, 2个phen分子, 2个配位水分子, 1个游离的反丁烯二酸基团, 4个结晶水分子. Mn(II)离子为6配位, 4个N原子来自2个phen, 另有2个配位水

图5 配合物2在 bc 面的2D双层状结构(忽略Mn3)Fig.5 2D layer on bc plane of complex 2 (Mn3 is omitted)

图6 配合物2的3D结构

Fig.6 3D structure of complex 2

的O原子, 构成畸变八面体配位构型(图7). (与配合物3的类似结构在文献²⁶中有报道)

在晶体中, 分子间通过游离的反丁烯二酸羧基上的2个氧原子分别与phen环上的氢原子和配位水的氧原子形成的氢键($C17-H\cdots O6$, 0.3113 nm; $O2-H\cdots O5$, 0.2618 nm)沿*a*方向成链状无限延伸(图8). 相邻的链间又通过羧基与配位水分子间形成的氢键($O2-H\cdots O4$, 0.2685 nm; $O3-H\cdots O1$, 0.2726 nm)相连接, 可使其沿*c*方向延伸, 从而在*ac*面形成2D氢键网络层(图9).

2D氢键层间又通过游离水分子参与的复杂氢键(游离水与配位水, 或游离水经过游离反丁烯二酸, 再连接配位水)($O9-H\cdots O6$, 0.2750 nm; $O9-H\cdots O10$, 0.27445 nm和 $O10-H\cdots O1$, 0.2727 nm)相互连接, 使2D层沿*b*方向延伸(见补充材料图S9), 最终将配合物连接成3D超分子(见补充材料图

图7 配合物3的分子结构

Fig.7 Molecular structure of complex 3

S10).

3.4 配合物的表面光电电压光谱(SPS)分析指认

为了更好地解释3种Mn(II)配合物的SPS, 我们是采用半导体能带理论和配合物的晶体场理论相结合进行对比分析的. 这是因为从3种配合物的UV-Vis吸收光谱来看(图10(B)、图11(B)、图12(B)), 它们在紫外和可见区已呈现出较明显吸收带, 而且谱带的能量范围基本在半导体禁带能隙范围内. 所以我们可以视这3种配合物为广义半导体. 在具体分析中, 将配合物中直接配位原子O或N的 $2s2p$ 轨道视为价带, 将中心金属的 $4s4p$ 轨道(或可以包括分裂后的 $3d$ 轨道)视为导带. 而配合物中, 过渡金属离子的 $3d$ 轨道可以视为杂质能级. 这样, 就将价带到导带的跃迁称为带-带跃迁(或亚带隙跃迁). 将中心金属离子的 $3d$ 内的 $d \rightarrow d^*$ 跃迁称为杂质跃迁带.

图8 配合物3沿*a*方向的1D氢键链Fig.8 1D Hydrogen-bonded chain along *a*-axis of complex 3

图9 配合物3在 ac 面的2D氢键层Fig.9 2D hydrogen-bonded layer on ac plane of complex 3

配合物 **1** 的表面光电压光谱图(图 10(A))在 300–500 nm 范围内存在一个较宽且重叠的光伏响应带. 经过 Origin 7.0 软件处理后, 得到 2 个不同强度的带: $\lambda_{\max}=354, 414$ nm, 它们可归属为配体向中心金属 Mn(II) 离子的 LMCT 引起的带-带跃迁光伏响应, 它们所以出现 2 个 LMCT 带-带响应, 是因为在配合物 **1** 中, 与 Mn(II) 离子直接配位的 O 原子的来源分别为 H_2O 和 SO_4^{2-} , 因为它们的电负性有一定差异, 从而造成了 LMCT 引起的带-带跃迁响应带略有劈裂, 在 SPS 谱中则表现为 2 个带重叠. 配合物 **1** 的 UV-Vis 谱(图 10(B))与它的 SPS 也是基本一致的. 在 200–500 nm 存在 1 个较强有点重叠的吸收带, 仔

细辨认, 可见到 2 个峰, $\lambda_{\max}=298, 334$ nm, 它们也可归属为配体与金属之间的 LMCT.

配合物 **2** 的表面光电压光谱图(图 11(A))在 300–500 nm 范围内存在一个较宽而重叠的光伏响应带. 经过 Origin 7.0 软件处理后, 得到 2 个不同强度的带: $\lambda_{\max}=361, 417$ nm, 可归属为配体向中心金属 Mn(II) 离子的 LMCT 引起的带-带跃迁光伏响应. 将配合物 **2** 的 UV-Vis 谱(图 11(B))与其对照, 在 200–500 nm 也存在 2 个重叠的吸收带, $\lambda_{\max}=300, 338$ nm, 也应归属为配体与金属之间的 LMCT.

配合物 **3** 的表面光电压光谱在 300–600 nm 范围呈现出明显的较宽且重叠的光伏响应带(图 12

图10 配合物1的SPS谱(A)和UV-Vis谱(B)

Fig.10 SPS (A) and UV-Vis spectrum (B) of complex 1

图 11 配合物 2 的 SPS 谱(A)和 UV-Vis 谱(B)

Fig.11 SPS (A) and UV-Vis spectra (B) of complex 2

(A)). 经过 Origin 7.0 软件处理后, 得到 3 个不同强度的响应带: $\lambda_{\max}=346, 376$ nm 的光伏响应带可分别归属为配体向中心金属 Mn(II) 离子($O \rightarrow Mn$ 和 $N \rightarrow Mn$)的电荷转移跃迁(LMCT)引起的带-带(或亚带隙)光伏响应带; 在 $\lambda_{\max}=428$ nm 处的响应带则可被指认为由 Mn(II) (d^5)的 $d \rightarrow d^*$ 跃迁引起的杂质跃迁带 ${}^2T_2 \rightarrow ({}^2A_2, {}^2T_1)$. 很显然, 在配合物 3 中, Mn(II) (d^5) 离子是处于较强的外晶场中(它的配位模式为 MnN_4O_2), 所以在能量较高位置产生了一个 $d \rightarrow d^*$ 跃迁引起的响应带. 可指认为 ${}^2T_2 \rightarrow ({}^2A_2, {}^2T_1)$, 这种现象在配合物 3 的 UV-Vis 吸收光谱也给出了佐证. 配合物 3 的 UV-Vis 谱(图 12(B))在 200–600 nm 表现出 1 个宽而强的吸收带, 经仔细辨认可以看出它是 4 个吸收带的重叠. 其中 $\lambda_{\max}=214$ nm 的吸收峰可指认为配体的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁吸收峰; $\lambda_{\max}=262, 324$ nm 的吸收峰可以归属为配体与金属之间的 LMCT; $\lambda_{\max}=420$ nm 的吸收峰可归属为 Mn(II) 离子的 $d \rightarrow d^*$ 跃迁 (${}^2T_2 \rightarrow {}^2A_2, {}^2T_1$). 可见它与 SPS 基本一致.

3.5 配合物 1–3 光电对比分析

将配合物 1–3 的 SPS 进行对比, 可以看出: (1) 3

种配合物在 300–600 nm 范围内均能呈现出明显的光伏响应, 表明它们具有一定的光-电转换性能; (2) 3 种配合物的 SPS 与相应的 UV-Vis 吸收光谱有密切的关联, SPS 响应带与 UV-Vis 的吸收峰基本上是一致的; (3) 配合物的结构及维度明显影响光-伏响应强度, 3 个配合物相比, 其 SPS 的强度顺序是 $2(3D) > 1(2D) > 3$ (由氢键网成 3D); (4) 配合物的配体种类及中心离子配位微环境对 SPS 有明显影响. (a) 在配合物 3 中, 以有机配体为主, 直接配位原子为 N 原子和 O 原子两种, 所以在配合物 3 的 SPS 中, 所呈现的 LMCT 引起的带-带跃迁响应很明显的分为 2 个. 而在配合物 1 和 2 的 SPS 中, 主要配体为无机酸根 SO_4^{2-} (或 PO_4^{3-}) 和 H_2O , 直接配位原子均为 O 原子. 只是由于 H_2O 和 SO_4^{2-} (或 PO_4^{3-}) 中的 O 原子电负性略有差异, 使配合物 1 和 2 的 SPS 中所体现的 LMCT 带-带跃迁响应, 呈现出一定的加宽和重叠. (b) 由于 Mn(II) 离子在 3 个配合物中微环境所处晶场及对称性不同, 使 Mn(II) 离子的 d 轨道分裂情况明显不同, 所产生的 $d \rightarrow d^*$ 跃迁光伏响应就不同. 在配合物 3 中, Mn(II) 的配位模式为 MnN_4O_2 (O 来自 H_2O),

图 12 配合物 3 的 SPS 谱(A)和 UV-Vis 谱(B)

Fig.12 SPS (A) and UV-Vis spectra (B) of complex 3

Mn(II) d^5 处在较强外晶场中, $d \rightarrow d^*$ 跃迁是允许跃迁. 因此可以在配合物 **3** 中呈现出由 $d \rightarrow d^*$ 跃迁引起的杂质跃迁响应带. 而配合物 **1** 和 **2**, 由于直接配位原子均为 O(配位模式 MnO_6), 所以它们的 Mn(II) d^5 处于弱晶场中, 其 $d \rightarrow d^*$ 跃迁是禁阻的. 因此在它们的 SPS 或 UV-Vis 中基本上不能体现.

为了进一步验证 Mn(II) d^5 在 3 个配合物中所处晶场强度不同, 对 3 个配合物进行了 EPR 测试(EPR 图见补充材料图 S11). 由 EPR 图可见配合物 **1** 和 **2** 的顺磁信号比配合物 **3** 明显强. 佐证了在配合物 **1** 和 **2** 中, Mn(II) d^5 处于高自旋状态(弱晶场). 而在配合物 **3** 的 Mn(II) d^5 则处于低自旋状态(较强外晶场), 并且也表现出中心金属离子所处的微环境对称性更低.

Supporting Information: available free of charge via the internet at <http://www.whxb.pku.edu.cn>

References

- (1) Khanmohammadi, H.; Amani, S.; Abnosi, M. H.; Khavasi, H. R. *Spectrochim Acta Part A* **2010**, *77* (2), 342.
- (2) Kaizer, J.; Baráth, G.; Speier, G.; Réglér, M.; Giorgi, M. *Inorg. Chem. Commun.* **2007**, *10* (3), 292.
- (3) Maji, T. K.; Sain, S.; Mostafa, G.; Lu, T. H.; Ribas, J.; Monfort, M.; Chaudhuri, N. R. *Inorg. Chem.* **2003**, *42* (3), 709.
- (4) Chattopadhyay, S.; Geiger, R. A.; Yin, G. C.; Busch, D. H.; Jackson, T. A. *Inorg. Chem.* **2010**, *49* (16), 7530.
- (5) Izzet, G.; Ishow, E.; Delaire, J.; Afonso, C.; Tabet, J. C.; Proust, A. *Inorg. Chem.* **2009**, *48* (24), 11865.
- (6) Feng, J. L.; Zhang, J. G.; Zhang, T. L.; Cui, Y. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2010**, *26* (9), 2410. [冯金玲, 张建国, 张同来, 崔燕. 物理化学学报, **2010**, *26* (9), 2410.]
- (7) Marinho, M. V.; Yoshida, M. I.; Krambrock, K.; Oliveira, L. F. C. D.; Diniz, R.; Machado, F. C. *J. Mol. Struct.* **2009**, *923* (1–3), 60.
- (8) Morsali, A.; Monfared, H. H.; Morsali, A. *Inorg. Chim. Acta* **2009**, *362* (10), 3427.
- (9) Ruiz-García, R.; Pardo, E.; Muñoz, M. C.; Cano, J. *Inorg. Chim. Acta* **2007**, *360* (1), 221.
- (10) Zhang, L. P.; Ma, J. F.; Yang, J.; Pang, Y. Y.; Ma, J. C. *Inorg. Chem.* **2010**, *49* (4), 1535.
- (11) Xu, H. Q.; Liu, X. N.; Wang, Y. Q.; Wang, H. L.; Sun, Y. M. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2009**, *25* (5), 840. [徐海青, 刘秀宁, 王育乔, 王华林, 孙岳明. 物理化学学报, **2009**, *25* (5), 840.]
- (12) Weng, R.; Ding, H. M.; Wu, X. D.; Xu, L. H.; Chen, Z. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2001**, *17* (3), 248. [翁瑞, 丁红梅, 吴晓东, 徐鲁华, 陈震. 物理化学学报, **2001**, *17* (3), 248.]
- (13) Mautner, F. A.; Egger, A.; Sodin, B.; Goher, M. A. S.; Abu-Youssef, M. A. M.; Massoud, A.; Escuer, A.; Vicente, R. *J. Mol. Struct.* **2010**, *969* (1–3), 192.
- (14) Bhargavi, G.; Rajasekharan, M. V.; Tuchagues, J. P. *Inorg. Chim. Acta* **2009**, *362* (9), 3247.
- (15) Ghosh, K.; Tyagi, N.; Kumar, P.; Singh, U. P.; Goel, N. J. *Inorg. Biochem.* **2010**, *104* (1), 9.
- (16) Kosone, T.; Kanadani, C.; Saito, T.; Kitazawa, T. *Polyhedron* **2009**, *28* (9–10), 1930.
- (17) Sun, L. P.; Niu, S. Y.; Jin, J.; Zhang, L. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, *2007* (24), 3845.
- (18) Zhang, L.; Niu, S. Y.; Jin, J.; Yang, G. D.; Ye, L. *Inorg. Chim. Acta* **2009**, *362* (5), 1448.
- (19) Lin, Y. H.; Wang, D. J.; Zhao, Q. D.; Yang, M.; Zhang, Q. L. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108* (10), 3202.
- (20) Qi, M. H.; Liu, G. F. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107* (31), 7640.
- (21) Shi, F. Z.; Jin, J.; Li, L.; Xing, Y. H.; Niu, S. Y. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2009**, *25* (10), 2011. [史忠丰, 金晶, 李雷, 邢永恒, 牛淑云. 物理化学学报, **2009**, *25* (10), 2011.]
- (22) Zhang, L.; Niu, S. Y.; Jin, J.; Sun, L. P.; Shi, Z. F.; Li, L. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2009**, *25* (6), 1161. [张丽, 牛淑云, 金晶, 孙丽萍, 史忠丰, 李雷. 物理化学学报, **2009**, *25* (6), 1161.]
- (23) Lenzmann, F.; Krueger, J.; Burnside, S.; Brooks, K.; Grätzl, M.; Gal, D.; Rühlle, S.; Cahen, D. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105* (27), 6347.
- (24) Lin, Y. H.; Wang, D. J.; Zhao, Q. D.; Yang, M.; Zhang, Q. L. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108* (10), 3202.
- (25) Xie, T. F.; Wang, D. J.; Zhu, L. J.; Wang, C.; Li, T. J.; Zhou, X. Q.; Wang, M. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104* (34), 8177.
- (26) Devereux, M.; McCann, M.; Leon, V.; Geraghty, M.; McKee, V.; Wikaira, J. *Polyhedron* **2000**, *19* (10), 1205.