

钌(II)的氮杂环配体配合物的 CNDO/2 理论研究

俞马宏 新松[✓] 陆路德 杨绪杰 汪信*

(南京理工大学化工学院, 南京 210094) 0614.824

本文运用 CNDO/2 方法经 SCF 计算获得了钌(II)配合物 $\text{Ru}(\text{L})_3^{2+}$ (其中 $\text{L}=\text{bpy}$, bpm 和 bpz), 分别是 2,2'-联吡啶, 2,2'-联喹啉, 2,2'-联吡嗪)和 $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bqdi})^{2+}$ (其中 bqdi 是邻二亚胺苯醌)的电子结构参数, 并且从电子微观结构层次研究了它们的结构-性能关系。计算结果与实验事实相吻合。

联喹啉
联吡嗪

关键词:

钌(II)配合物

CNDO/2 计算

电子结构

由于 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 唯一同时具有化学稳定性、氧化还原性、激发态反应活性、发光发射及较长的激发态寿命特性, 因而引起广大研究工作者对这一分子及其衍生物的研究兴趣^[1]。该领域的研究对光化学、光物理、光催化剂、电化学、光电化学的发展起着重要的作用。然而, 关于这一方面的理论研究较少^[2]。为此, 本文运用量子化学 CNDO/2 SCF-MO 计算, 获得了 $\text{Ru}(\text{L})_3^{2+}$ (其中 $\text{L}=\text{bpy}$, bpm 和 bpz , 分别是 2,2'-联吡啶, 2,2'-联喹啉, 2,2'-联吡嗪)和 $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bqdi})^{2+}$ (其中 bqdi 是邻二亚胺苯醌)的电子结构参数, 并且从电子微观结构层次研究了配合物的结构-性能关系, 取得令人满意的结果。

1 计算方法和结果

本文自行移植 CNDO/2^[3] 程序并在奔腾 586 微机上运行通过, 原子 C、N、H 的轨道参数

表 1 配合物的前线轨道能级计算值、氧化还原电位和最低光谱吸收峰能值

Table 1 Frontier Orbital Energy (CNDO/2), Redox Potential, and Lowest Spectral Absorb Energy of Ruthenium Complexs

complex	E_{ox} (V)	E_{red} (V)	$\Delta E_{ox/red}$ (V)	E_{abs} (eV)	E_H (eV)	E_L (eV)	$\Delta E_{L/H}$
$[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$	1.27	-1.31	2.58 ^[1]	2.749 ^[1]	-17.639	-4.720	12.919
$[\text{Ru}(\text{bpm})_3]^{2+}$	1.69	-0.91	2.60 ^[1]	2.755 ^[1]	-18.077	-5.120	12.957
$[\text{Ru}(\text{bpz})_3]^{2+}$	1.98	-0.68	2.66 ^[1]	2.805 ^[1]	-18.871	-6.424	12.447
$[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bqdi})]^{2+}$	1.37	-0.45	1.82 ^[8]	2.412 ^[8]	-17.637	-7.925	9.713

* E_{ox} —first oxidizational potential, E_{red} —first reductional potential, $\Delta E_{ox/red}$ —first oxidizational and reductional potential difference, $\Delta E_{ox/red} = E_{ox} - E_{red}$, E_{abs} —the lowest absorptional energy; E_H —energy of the highest occupied molecular orbital, E_L —energy of the lowest unoccupied molecular orbital, $\Delta E_{L/H}$ —energy gap from HOMO to LUMO, $\Delta E_{L/H} = E_L - E_H$

收稿日期: 1996-09-23。 收修改稿日期: 1997-01-06。

江苏省科委自然科学基金资助。

* 通讯联系人。

第一作者: 俞马宏, 男, 30 岁, 博士生; 研究方向: 材料配位化学。

(如轨道指数、轨道电负性等)选自文献^[4],原子 Ru 的轨道参数选自文献^[2]。本文采用 $\text{Ru}(\text{L})_3^{2+}$ ^[5] 和 $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bqdi})^{2+}$ ^[6] 的晶体结构数据为初始几何构型,运用 CNDO/2 方法,经 SCF 计算求得它们的电子结构。主要计算结果列于表 1—4 中。

表 2 配合物的最高占有轨道(HOMO)中主要原子轨道系数

Table 2 Main Atom Orbital Coefficients on HOMO of $\text{Ru}(\text{I})$ Complexes

atom	$\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$	$\text{Ru}(\text{bpm})_3^{2+}$	$\text{Ru}(\text{bpz})_3^{2+}$	$\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bqdi})^{2+}$
Ru $4d_{xz}$	0.80279	-0.76153	-0.46313	0.17275
Ru $4d_{yz}$	0.25182	-0.30335	0.28910	-0.65993
Ru $4d_{xy}$	-0.02236	0.10986	-0.45995	-0.03492
N(L1) $2p_z$	-0.12041	0.11365	0.09546	-0.32006 [*]
N(L1) $2p_x$	-0.02293	0.03602	-0.08674	0.29364 [*]
N(L2) $2p_y$	0.04932	-0.06481	0.08565	-0.04769
N(L2) $2p_z$	-0.01111	0.03222	-0.14413	0.06508
N(L3) $2p_x$	0.03107	0.05073	-0.10359	0.04552
N(L3) $2p_z$	-0.12235	-0.02422	0.14357	-0.02229

* 1 All N atoms are coordinated atoms of ligands; 2 $\text{L}_1=\text{L}_2=\text{L}_3=\text{L}$ for $[\text{Ru}(\text{L})_3]^{2+}$ ($\text{L}=\text{bpy}$, bpm and bpz);

3 $\text{L}_1=\text{bqdi}$, $\text{L}_2=\text{L}_3=\text{bpy}$ for $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bqdi})]^{2+}$

表 3 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 的 LUMO 中主要原子轨道系数Table 3 Main AO Coefficients on LUMO of $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$

atom	$2p_z(\text{bpy})$	$2p_y(\text{bpy})$	$2p_x(\text{bpy})$
N	-0.19975	-0.23250	0.25049
C	0.05587	0.06335	-0.06727
C	0.14316	0.16819	-0.18097
C	-0.14277	-0.16552	0.17744
C	-0.07965	-0.09436	0.10204
C	0.18749	0.21845	-0.23489
C	0.18603	0.21878	-0.23575
C	-0.08451	-0.10024	0.10363
C	-0.13791	-0.16123	0.17659
C	0.14524	0.17096	-0.18146
C	0.05008	0.05707	-0.06653
C	-0.19485	-0.22870	0.24945

表 4 $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bqdi})^{2+}$ 的 LUMO 中主要原子轨道系数Table 3 Main AO Coefficients on LUMO of $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bqdi})^{2+}$

atom	$2p_z(\text{bqdi})$	$2p_y(\text{bqdi})$	$2p_x(\text{bqdi})$
N	-0.47103	-0.00884	-0.00184
C	0.29914	-0.01318	-0.00676
C	0.22991	-0.00092	0.00054
C	-0.27947	-0.00253	-0.00072
C	-0.29215	-0.00076	0.00040
C	0.23246	0.00240	0.00528
C	0.32472	-0.00949	-0.00130
C		0.00306	0.00182
C		0.00393	0.00577
C		-0.00032	-0.00232
C		0.00219	0.01491
N	-0.47621	0.01144	0.00560

2 结果分析和讨论

2.1 配合物的前线轨道能级、氧化还原电位和吸收光谱峰值三者之间关系

配合物的性质与其微观电子结构,尤其是前线轨道密切相关。 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ 、 $\text{Ru}(\text{bpm})_3^{3+}$ 、 $\text{Ru}(\text{bpz})_3^{3+}$ 和 $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bqdi})^{2+}$ 的最低空轨道(LUMO)能量(E_L)分别为 -4.720eV 、 -5.120eV 、 -6.424eV 和 -7.925eV ;而其相应第一还原电势(E_{red})分别为 -1.31V 、 -0.91V 、 -0.68V 和 -0.45V (见表 1),亦即 E_L 值越负,其 E_{red} 值越正,且两者之间较好的线性关系(见式(1))。此外,配合物的最高占有轨道(HOMO)能级(E_H)与其第一氧化电势(E_{ox})之间亦具有较好的线性相关(见式(2)),第一氧化还原电势之差($\Delta E_{\text{ox/red}}$)和最低光谱吸收峰能值(E_{abs})分别与前线轨道能级差值($\Delta E_{L/H}$)三者之间亦具有较好的线性相关(见式(3)(4))。这些结果表明配合物光谱吸收和氧化还原涉及其 HOMO 和 LUMO。需指出的是 $\Delta E_{L/H}$ 较 $\Delta E_{\text{ox/red}}$ 和 E_{abs} 大,可能是由于前者受轨道参数的影响。

$$E_{\text{red}} = -0.236 \times E_L - 2.262 \quad \text{相关系数 } r = 93.0\% \quad (1)$$

$$E_{\text{ox}} = -0.538 \times E_H - 8.136 \quad \text{相关系数 } r = 96.9\% \quad (2)$$

$$\Delta E_{\text{ox/red}} = 0.250 \times \Delta E_{L/H} - 0.590 \quad \text{相关系数 } r = 97.3\% \quad (3)$$

$$E_{\text{abs}} = 0.112 \times \Delta E_{L/H} + 1.337 \quad \text{相关系数 } r = 95.9\% \quad (4)$$

2.2 钌(I) d 轨道和配体 π^* 轨道的混合

由表 2 可见,配合物的 HOMO 主要定域于金属钌(I) d_{xz} 、 d_{yz} 或 d_{xy} 上,表明钌(I) d_{xz} (d_{yz} 、 d_{xy}) 轨道在配位后未参与成键,属于非键轨道。然而由于 bpy、bpm、bpz 和 bqdi 的反键 π^* 轨道的对称性与钌(I) d_{xz} (d_{yz} 、 d_{xy}) 相一致,它们之间可相互重叠,形成 $d-\pi^*$ 反馈键。由钌(I) d 轨道提供一对电子,因而配合物的 HOMO 为 $d-\pi^*$ 反馈键。从钌的前线电荷密度 Q_H 可定量地衡量 $\text{Ru}(d)-L(\pi^*)$ 的轨道混合程度。

$$Q_H(\text{Ru}) = 2 \times (C_{xz}^2 + C_{yz}^2 + C_{xy}^2) \quad (8)$$

由式(8)可计算得 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ 、 $\text{Ru}(\text{bpm})_3^{3+}$ 、 $\text{Ru}(\text{bpz})_3^{3+}$ 和 $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bqdi})^{2+}$ 中 Ru 原子的前线电荷密度 Q_H 分别为 1.417、1.368、1.019 和 0.933,则相应占 HOMO 总电荷密度(为 2 电子)分别为 70.8%、68.4%、51.0% 和 46.7%,亦即配体 π^* 轨道参与混合程度分别为 29.2%、31.6%、49.0% 和 53.3%,表明混合程度随配体 π^* 轨道能级降低而增大。这一结果与 Mines 等^[2]的结果较吻合。

2.3 配合物激发态电子的性质(定域或离域)

$\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ 的 LUMO 离域于三个相同的 bpy 配体上(见表 3 划线部分),而 $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bqdi})^{2+}$ 的 LUMO 则定域于 bqdi 配体上(见表 4 划线部分),表明前者的激发态电子离域于三个相同的 bpy 配体上,而后的激发态电子则定域于 bqdi 配体上,这是因为 bqdi 是最易被还原(具有较低能反键 π^* 轨道)的配体,这与 Braun 等人的高分辨率发射光谱^[3]实验研究结果相一致。

2.4 配合物的热稳定性

键级的大小可衡量键的相对强弱,数值越大,键越牢固,反之则越易断裂。在配合物 $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bqdi})^{2+}$ 中各键 $\text{Ru}-\text{N}$ 、 $\text{N}-\text{H}$ 、 $\text{N}-\text{C}$ 、 $\text{C}-\text{C}$ 、 $\text{C}-\text{H}$ 的平均键级(CNDO/2 计算)分别为 0.37784、0.60901、0.84549、0.91862、0.71746,可见,其中 $\text{Ru}-\text{N}$ 键级最小,这是因为它们是

通过 σ 配键和 $d-\pi^*$ 反馈键连接,因而配合物中 Ru—N 键最易断裂,从而使配体解离,表明配合物的热稳定性较差。这与实验事实很吻合。

参 考 文 献

- [1] Juris, A.; Balzani, V. *Coord. Chem. Rev.*, **1988**, **84**, 85 and references therein.
- [2] Pandey, K. K. *J. Coord. Chem.*, **1981**, **22**, 307.
- [3] Pople, J. A. et al *J. Chem. Phys.*, **1966**, **44**, 3289.
- [4] Pople, J. A.; Beveridge, D. *Approximate Molecular Orbital Theory*, McGraw-Hill, New York, **1970**.
- [5] Rillema, D. P. et al *Inorg. Chem.*, **1982**, **31**, 2935.
- [6] Belser, P.; von Zelewsky, A.; Zehnder, M. *Inorg. Chem.*, **1981**, **20**, 3098.
- [7] Mines, G. A.; Roberts, J. A.; Hupp, J. T. *Inorg. Chem.*, **1982**, **31**, 125.
- [8] Braun, D.; Huber, P.; Wudy, J. et al *J. Phys. Chem.*, **1984**, **88**, 8044.

CNDO/2 STUDY OF RUTHENIUM(I) COMPLEXES OF HETEROCYCLE LIGANDS

Yu Mahong Jin Song Lu Lude Yang Xujie Wang Xin

(Department of Chemistry, Nanjing University of Sci. and Tech., Nanjing 210094)

Electronic structure parameters of Ruthenium (I) complexes of nitrogen heterocycle ligands, Ru(bpy) $_3^{2+}$ (bpy = 2, 2'-bipyridine), Ru(bpm) $_3^{2+}$ (bpm = 2, 2'-bipyrimidine), Ru(bpz) $_3^{2+}$ (bpz = 2, 2'-bipyrazine), and Ru(bpy) $_2$ (bqdi) $^{2+}$ (bqdi = o-benzoquinone diimine), were obtained by CNDO/2 SCF-MO calculation. On the basis of electronic microstructures, their property-structural correlations were studied. Theoretical calculations are consistent with experimental facts.

Keywords: ruthenium(I) complex CNDO/2 calculation electronic structure