Vol. 14, No. 3 Sept., 1998

俞马宏 新 松 杨绪杰 陆路德 汪 信, (南京理工大学化工学院,南京 210094)

本文用 CNDO/2 方法计算获得了钉(1)联吡啶配合物[Ru(bpy);(LL)]³⁺的电子结构参数(其 中 LL 为二齿螯合配体、2-(3-硝基苯基)吡啶阴离子、3-甲基-5-(2'-吡啶基)-1,2,4-三唑阴离子、 5、5'-二甲基-2,2'-二-1.3、4-硫代吡咯,2、3-二(2-吡啶基)喹喔啉、邻苯醌二亚胺,邻苯醌。讨论了配 体 LL 的结构对该系列配合物的电子结构、光谱和电化学性能的影响。计算结果与实验结果相吻合、 体现的规律性也是一致的。



钉(1)联吡啶配合物在光化学、光物理、电化学、电子和能量转移等的研究发展过程中有 着重要作用^[1]。钉(I)联吡啶配合物具有许多令人感兴趣的光谱和电化学特性,而这些性质与 所使用的配体的电子结构有关,尤其与它们的π电子接受能力和σ电子给予能力有关。然而涉 及该系列配合物的量子化学理论研究还很少^[2],而真正根据该类配合物的晶体结构数据进行 量化计算研究更少,前文报道过氮杂环配体钌配合物的 CNDO/2 研究^[3]。本文进一步用 CN-DO/2 计算研究了钉(I)联吡啶配合物[Ru(bpy)₂(LL)]³⁺的电子结构(其中 LL 为二齿螯合配 体,如 2-(3-硝基苯基)吡啶阴离子,3-甲基-5-(2'-吡啶基)-1,2,4-三唑阴离子,5,5'-二甲基-2, 2'-二-1,3,4-硫代吡咯,2,3-二(2-吡啶基)喹喔啉,邻苯醌二亚胺,邻苯醌,分别简写为 NPP⁻, MPT⁻、dbtd, bpq, bqdi, bqdo,配体结构如图 1 所示),从电子微观结构层次讨论了配体 LL 的 改变对配合物的电子结构、光谱和电化学性能的影响,从而阐明配合物的结构与性能之间的内 在联系。计算结果与实验事实吻合,体现的规律性也是一致的。

1 方法和模型

本 文 计 算 采 用 CNDO/2 方 法, 计 算 所 需 参 数 如 前 文 所 述^[3]。 钌 (I) 联 吡 啶 配 合 物 [Ru(bpy)₂(LL)]²⁺(LL=NPP^{-[4]}, MPT^{-[8]}, bpq^[6], bdtd^[7], bqdo^[6])的 配 位 体 系 如 图 1 所示, 对 应几何参数(键长、键角和二面角) 取 自 相 应 文 献 晶体 结构 数 据。

2 结果与讨论

2.1 配体结构对前线轨道性质的影响

收稿日期:1997-05-06。 收修改稿日期:1997-11-18。

江苏省科委自然科学基金资助项目。

^{*} 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。

· 277 ·

通过[Ru(bpy)₂(LL)]²⁺的 CNDO/2 计算 HOMO 和 LUMO 的系数分析,发现 HOMO 均主要 定域于 Ru(I)的 d_u , d_{y2} 或 d_{y3} 轨道(d_{π}),说明配合物的电化学氧化是基于钌的失电子过程(见 式(1))。当配体 LL 为 NPP⁻、MPT⁻时,配合物 LUMO 很大程度定域地 bpy 的最低能 π^* 反键轨 道,说明配合物的还原是基于 bpy 的得电子过程(见式(2)),且说明对应最低能的金属到配体 电 荷迁移(MLCT)跃迁应为 Ru(d_{π})→bpy(π^*);而当配体 LL 为 dbtd、bpq、bqdi 和 bqdo 时,其 LUMO 很大程度定域于 LL 的最低能 π^* 反键轨道,说明配合物的还原是基于 LL 的得电子过程 (见式(3)),且对应最低能的 MLCT 跃迁应为 Ru(d_{π})→LL(π^*)。

$$[Ru^{\dagger}(bpy)_{2}(LL)]^{2+} \rightarrow e^{-} \rightarrow [Ru^{\dagger}(bpy)_{2}(LL)]^{3+}$$
(1)

 $[Ru'(bpy)_2(LL)]^{2+} + e^{-} \longrightarrow [Ru'(bpy^{-})_2(LL)]^{+} (LL = NPP^{-} \oplus MPT^{-})$ (2)

 $[Ru'(bpy)_2(LL)]^{2+} + e^{-} \longrightarrow [Ru'(bpy)_2(LL^{-})]^{+} \quad (LL = bdtd, bpd, bqdi \oplus bqdo) \qquad (3)$



图 1 [Ru(bpy)2(LL)]²⁺的配位模型和配体结构

Fig. 1 Coordinated system for the $[Ru(bpy)_2(LL)]^{2+}$ with structures of the ligands used

表 1 列出了钉(Ⅱ) 联吡啶配合物 [Ru(bpy)₂(LL)]²⁺ 的前线轨道能级计算值。为便于分析 比较,其光谱和电化学性质文献测定值也列于其中。

表 1 [Ru(bpy),(LL)]²⁺的前线轨道能量、光谱和电化学性质 Table 1 Frontier Orbital Energies, Spectral and Electrochemical Data of [Ru(bpy),(LL)]¹⁺ NPP⁻ MPT⁻ bpy dbtd bpd bqdi

| بابا | NPP- | MPT- | бру | dbtđ | bpđ | bqdi | bqdo |
|---------------------------|-----------|----------------------|-----------|------------|-------------------------|-------------------------|------------|
| B _H (eV) | -13. 239 | -13-885 | -17.639 | -16. 959 | -17. 250 | -17.648 | -18.058 |
| E _L (eV) | - 2. 272 | -2.399 | →4.720 | -5.365 | 6. 897 | -7.927 | - 9. 082 |
| $B_{L/H}$ | 10. 967 | 11.486 | 12.919 | 11.594 | 10. 353 | 9.721 | 8.976 |
| $E_{\rm res}(\mathbf{V})$ | 0.776[4] | | 1.270[1] | 1.320[7] | 1. 390[6] | 1.370 ^[B] | 1.650[10] |
| $E_{\rm tot}(V)$ | | | -1.310[1] | -1. 010[7] | - 0. 780 ^[6] | → 0. 450 ⁽⁹⁾ | 0.560[**] |
| $\Delta E_{\rm contract}$ | | | 2.580 | 2.330 | 2.170 | 1.820 | 1.090 |
| $E_{\rm ste}({\rm eV})$ | 2. 505[4] | 2.655 ^(s) | 2. 749[1] | 2.605(7) | 2. 398[*] | 2. 407 ^[B] | 1. 934[tu] |

 E_{H_2} energy of the highest occupied molecular orbital (HOMO), E_{L_2} energy of the lowest unoccupied molecular orbital (LUMQ), $\exists E_{L/H_2}$ energy gap from HOMO to LUMO, E_{ox} ; first oxidizational potential, E_{red} ; first reductional potential, $\Delta E_{ox/red}$; first oxidizational and reductional potential difference 由表 1 和图 2 可以一目了然看出配体 LL 的改变对该系列配合物 $[Ru(bpy)_2(LL)]^{2+}$ 的 前线轨道能级所产生的影响。当 LL 分别为 MPT⁻和 NPP⁻时,则 E_{H} 相应增大,且 E_{L} 也有 所增大,这是由于相对于配体 bpy 来说,NPP⁻ 或 MPT⁻具有较强的 σ 电子给予能力,增大了 中心钉原子的负电荷(见表 2),从而使相应配 合物的 HOMO 能级较不稳定(即增大),使之较 易被氧化(见表 1);同时通过 $d_{\pi}(Ru)-\pi^{*}(bpy)$



图 2 [Ru(bpy)₂(LL)]²⁺的前线分子轨道能级 Fig. 2 Frontier molecular orbital energy level diagram for [Ru(bpy)₂(LL)]²⁺ complexes

反馈 # 键使过多的钉电荷转移至配体 bpy 上,导致相应配合物的 LUMO 能级有所较稳定(即增大,但不及 HOMO 增得多,见表 1),使之较难被还原。



slope = -0.150, r = -0.933



slope = -0.378, r = -0.942



图 3 [Ru(bpy):(LL)]²⁺的前线轨道能量与光谱、电化学性质之间的相关(+为相关系数)

Fig. 3 Correlation between frontier orbital energies and electro-and photo-chemical properties for $[Ru(bpy)_2(LL)]^{2+}$ complexes

(LL=NPP⁻, bpy, dbtd, bpq, bqdl and bqdo, r=correlation coefficient)

而当配体 LL 分别为 dbtd、bpq、bqdi 和 bqdo 时, E_L 相应降低,且 E_R 相应也有所降低(但不 及 E_L ,见表 1),这是由于配体 dbtd、bpq、bqdi 和 bqdo 具有相对较低能的 π^* 反键轨道,亦即较 低的 LUMO 能级,故而使之更易被还原(见表 1);同时通过 $d\pi(Ru)-\pi^*(LL)$ 反馈 π 键增大钌的 正 电荷(见表 2),从而使相应配合物的 HOMO 能级较稳定(即降低),使之较难被氧化(见表 1)。由上述分析可见,配体 LL 的改变所引起配合物[Ru(bpy)₂(LL)]²⁺的 HOMO 和 LUMO 能级 的变化趋势分别与相应的氧化和还原电势的变化趋势是相同的,此外,发现它们之间也存在着 一定的相关性(见图 3(a-b))。

比较表1的 *dE*_{L/R}数据可见、当[Ru(bpy)₂(LL)]³⁺中的一个 bpy 配体被其他配体 LL 取代 后、*iE*_{L/R}均降低,与对应的可见光谱最低吸收能(*E*_{asc})均降低(即光谱吸收红移)的实验事实相 一致,这是由于配体 LL 的改变导致配合物的 HOMO 能级的显著提高或 LUMO 能级的显著降 低的缘故。尽管计算值 *iE*_{L/R}偏高,然而体现的规律性是一致的、并且分别与 *E*_{asc}和 *dE*_{ac/res}之间 也具有一定的相关性(见图 2(c-d))。这些相关表明该系列配合物光谱吸收和氧化还原过程均 涉及相同的 HOMO 和 LUMO。因而合理选择配体结构可望协调钉(I)配合物的电子结构、光 谱和电化学性能。

2.2 配体结构对电荷分布和化学键性质的影响

| Ku-N(Dpy) Bond Order In [Ku(Dpy)2(LL)]. | | | | | | | | | | |
|---|----------|------------------|----------|----------|----------|----------|----------|--|--|--|
| LL | NPP | MPT | бру | dbtd | dpq | bąđi | pdo | | | |
| q | -0.01629 | 0. 08468 | 0.11887 | 0. 11721 | 0.12472 | 0.16757 | 0. 26785 | | | |
| 55 | 0.31447 | 0.30583 | 0. 29865 | 0.30379 | 0. 30256 | 0. 30231 | 0. 28927 | | | |
| 5p | 0.88258 | 0.86762 | 0.85418 | 0.86128 | 0.85590 | 0.85683 | 0.82187 | | | |
| 4d | 6.81924 | 6.74187 | 6. 72830 | 6.71772 | 6.71682 | 6.67329 | 6.62102 | | | |
| d ₂ 1 | 0.60766 | 0. 48763 | 0. 42307 | 0.43014 | 0. 48292 | 0. 49589 | 0. 48856 | | | |
| $d_{y^2-y^2}$ | 0 45182 | 0.45250 | 0. 48084 | 0.49719 | 0.47519 | 0.52568 | 0. 51718 | | | |
| d _{na} | 1.95094 | 1.95375 | 1.96516 | 1.94501 | 1.94946 | 1. 92236 | 1.91073 | | | |
| dy. | 1.94080 | 1.95635 | 1.96290 | 1.95598 | 1.91676 | 1. 92519 | 1.91738 | | | |
| duy | 1.86802 | 1. 89 164 | 1. 89633 | 1.88942 | 1.89250 | 1.80417 | 1.78717 | | | |
| Ru-N(bpy) | 0.34005 | 0. 33169 | 0.36088 | 0.36240 | 0.35679 | 0.35871 | 0, 35995 | | | |

表 2 [Ru(bpy),(LL)]²⁺中钌(1)原子的净电荷、电子组态和轨道电荷以及 Ru-N(bpy)鏈级 Table 2 Net Charge(q), Electron Cofiguration, and Orbital Charge of Atom Ru and Ru N(bury) Band Order to [Bu Owne) (11)]¹⁺

表 2 列出了 [Ru (bpy)₂ (LL)]²⁺ 中钌(I)原子的净电荷、电子组态和轨道电荷以及 Ru-N(bpy)键级。当[Ru(bpy)₃]²⁺中的一个 bpy 被配体 NPP⁻或 MPT⁻取代后,Ru 的净电荷降低 (见表 2),表明 NPP⁻或 MPT⁻具有较强 σ 电子给予能力和较弱的 π 电子接受能力,这也与对应 配合物的 HOMO 能级增大是一致的;而被配体 dbtd、bpq、bqdi 或 bqdo 取代后,Ru 的净电荷基 本增大(见表 2),这表明它们具有较强的 π 电子接受能力(相对于 bpy),增强了 $d\pi$ (Ru)- π *(LL) 轨道混合,加强 $d\pi$ (Ru)- π *(LL)反馈 π 键,从而导致电子的反馈。

由 [Ru(bpy)₂(LL)]²⁺ 中 Ru 的电子组态(见表 2)可知,原来空的 5s 和 5p 轨道已布有电子 (分别为约 0. 3 和 0. 8 电子),原来具有 6 个电子的 4d 轨道,其电子增加到 6. 62~6. 82(这是由 于 $d_x^2 n d_{x^2-y^2}$ 轨道参与配键),这些表明钉已和配体轨道之间重叠形成 σ 配键。由 Ru 的 d_{xx}, d_{yx} 和 d_{xy} 电荷(配位前各占有 2 电子)可知, d_{xx}, d_{yx} 和 d_{xy} 轨道(d_{π})与配体 π^* (LL 或 bpy)轨道混合、 形成金属与配体之间 $d_{\pi-\pi}$ 、反馈键,从而使 Ru 的 d_{π} 轨道电荷反馈到配体上,亦即降低了 Ru 的 d_{π} 轨道电荷(均少于 2 电子),表明钉和配体之间形成 π -反馈键^[1]。当[Ru(bpy)₃]²⁺的一个

第14卷

bpy 配体被具有较低能 π^* 配体 dbtd、bpq、bqdi 或 bqdo 或具有较强的 σ 电子给予能力配体 NPP⁻或 MPT⁻取代后,Ru 的 $d\pi$ 轨道电荷(见表 2)均降低,表明它们均增强了 $d\pi$ - π^* 轨道混合 (其中前者通过配体的 π^* 轨道能级的降低,后者则通过金属的 $d\pi$ 轨道能级的提高)。

键级大小可作为衡量共价成键程度的一种度量。当[Ru(bpy)₃]²⁺的一个 bpy 配体被其他 配体取代后,Ru-N(bpy)键级(见表 2)基本降低,说明 Ru 或 bpy 之间的共价性程度降低,这是 由于配体 NPP⁻或 MPT⁻增大钌的负电荷,从而减弱了 Ru 和 bpy 之间的 σ 键;配体 dbtd、bpq、 bqdi 或 bqdo 增大了钌的正电荷,从而减弱了 Ru 和 bpy 之间的 π 键。

参考文献

- [1] Juris, A.; Balzani, V.; Barigelleti, F. et al Coord. Chem. Rev. 1988.84,85.
- [2] Barigelletti, F.; Juris, A.; Balzani, V.; Belser, P.; von Zelewsky, A. Inorg. Chem., 1987, 28, 4115.
- [3] 俞马宏、靳 松、陆路德、杨绪杰、汪 信, 无机化学学报, 1997, 13, 276.
- [4] Reveco, P.; Schmehl, R. H.; Cherry, W. R. et al Inorg. Chem., 1985, 24, 4078.
- [5] Buchanan, B. E.; Vos, J. G.; Kaneko, M. et al J. Chem. Soc., Dollow Trans., 1990,2425.
- [6] Rillema, D. P.; Tag hdiri, D. G.; Jones, D. S. et al Inorg. Chem., 1987,28,578.
- [7] Fennema, B. D. J. R.; de Graaff, R. A. G. et al J. Chem. Soc., Dolton Trucs., 1991,1043.

[8] Boone, S. R.; Pierpont, C. G. Polyhedron, 1990, 9, 2267.

- [9] Masui, H.; Lever, A. B. P.; Dodsworth, E. S. Inorg. Chem., 1993, 32, 258.
- [10] Masui, H.; Lever, A. B. P.; Auburn, P. R. Inory. Chem., 1991, 30, 2402.

INFLUENCE OF THE LIGAND STRUCTURE ON THE ELECTRONIC STRUCTURES OF RUTHENIUM (1) BIS(2.2'-BIPYRIDINE) COMPLEXES

Yu Mahong Jin Song Yang Xujie Lu Lude Wang Xin (Department of Chemistry, Nanjang University of Science and Technology, Nanjang 210094)

The electronic structures parameters of ruthenium (\mathbb{I}) complexes $[Ru(bpy)_2(LL)]^{2+}$ have been obtained by CNDO/2 SCF-MO calculation, where LL=2-(3-nitro-phenyl) pyridine anion (NPP⁻), 2-methyl-5-(pyridine-2'-yl)-1,2,4-triazole anion (MPT⁻), 2,2'-bipyridine (bpy), 5,5'-dimethyl-2,2'-bi-1,3,4-thiadiazole (dbtd), 2,3-bis-(2-pyridyl) quinoxaline (dpq), o-benzoquinone diimine (bqdi), and o-benzoquinone dioxo (bqdo). The effect of ligand structure on the inherent properties of the complexes such as electronic structure, UV/visble spectra, and electrochemical property and their chemical bonding are discussed on the view of electronic microstructures. Calculations verify nicely the experimental findings.

Keywords: ruthenium (1) bis(bipyridyl) complexes CNDO/2 electronic structure chemical bond