# 草酰胺衍生物桥联双核镍配合物从头算研究

郑康成\* 毛淑才 黄加多 沈 勇 (中山大学化学与化学工程学院,广州 510275)

采用 LanL2DZ 基组, 对 N, N<sup>'</sup>- 双(2 苯甲酸根) 草酰胺桥联双核镍配合物 Ni(obbz) Ni(H2O)4 进行从头计算 研究, 探讨该配合物单、三重态的电子组态的稳定性、电子结构特征及电子自旋布居规律等。计算结果表明, 该配 合物分子的三重态比单重态稳定, 因此, 该配合物择型于三重态的电子组态。电子自旋主要布居于八面体环境的 Ni(1) 中心上, 而处于四方配位环境的 Ni(2) 中心则没有发现电子自旋布居。同时, Ni(2) 中心主要参与的分子轨 道都处于低能区, 表明 Ni(2) 中心的配位是相当稳定的, 这与实验规律相符。

关键词: 镍配合物 草酰胺衍生物 从头算 自旋布居 分子磁性 分类号: 0641.121

本文报道对 N, N 双(2 苯甲酸根) 草酰胺桥联双核镍配合物 Ni(obbz) Ni(H2O) 4 进行从 头计算研究的结果, 探讨该配合物单、三重态的电子组态的稳定性、电子结构特征及电子自旋布 居规律等。

1 计算与研究方法

运用 G94W 量子化学程序包<sup>[7]</sup>,在 HF/LanL2DZ 基组<sup>[8,9]</sup>的水平上,对 N,N 双(2 苯甲酸 根) 草酰胺桥联双核镍配合物 N i(obbz) Ni(H2O)4 的单、三重态电子组态进行单点从头计算。其 中,三重态计算用 ROHF 法, LanL2DZ 是有效核芯势(ECP)和价层双 基组。计算涉及原子数 为 46 个, 328 个原子基函, 860 个初始高斯函数。全部计算在 Pentium 微机上进行。

配合物 N i(obbz) N i(H2O) 4 分子模型如图 1 所示。对称性近似于 2v 点群。为了简化计算和 使本配合物分子(较大)得以在微机上完成计算,故按 2v 点群近似处理,即除了八面体顶部

收稿日期: 1999 05 05。收修改稿日期: 1999 06 21。 国家自然科学基金资助项目(No. 29671035)。 通讯联系人。

第一作者:郑康成:男,54岁,副教授,研究方向:配合物量子化学。

第1期

的 2 个水分子于平面上下外,其它所有原子都处于同一个平面上,而整个分子则保持 2v 对称。同时,将配合物主要的几何参数取用实测的晶体结构数据<sup>[6]</sup>(见表 1),而一些次要的几何参数,如配体中的苯环及水分子的键长键角取自标准几何数据<sup>[10]</sup>(按理应取全优化孤立分子几何)。

表1Ni(obbz)Ni(H2O)4计算所用的几何参数 -- 键长和键角

Table 1 Geometric Parameters Used in the Calculations of Ni(obbz)Ni(H2O)4-Bond Lengths and Bond Angles

bond	distance/nm	bond	distance/nm	bond	distance / nm
Ni1-01	0. 2028	Ni2-N1	0. 1871	N1-C2	0. 1445
Ni1-04	0. 2060	Ni2-03	0. 1855	C3-C2	0. 1398
01-C1	0. 1252	C4-03	0. 1303	C3-C4	0. 1484
N1-C1	0. 1312	02-C4	0. 1237	C1-C1	0. 1544
angle	(°)	angle	(°)	angle	(°)
01-Nil-01	79.6	Ni1-01-C1	115.4	01-C1-C1	114.8
C1-C1-N1	114.0	C1-N1-Ni2	111.8	N1-Ni2-N1	88.4
N1-Ni2-O3	94. 5	N1-C2-C3	119.8	C3-C4-O3	120. 0
Ni2-N1-C2	126. 6	C3-C4-02	121.1	C2-C3-C4	126. 8

## 2 结果与讨论

2.1 配合物的稳定性及电子组态

计算得到的配合物分子单、三重态 (电子组态)能量及分子轨道能量如表 2 和表 3 所示。由表 2 和表 3 可见, 无论是 单重态还是三重态、其占据的分子轨道 能量都是负值、表明配合物的电子状态 是稳定的,但三重态的总能量比单重态 的总能量低 0.0512 a.u.( 即低 1.393eV)。因此,该配合物应择型于三 重态而不择型于单重态,与实验得到的 配合物Ni(obbz)Ni(H2O)4的室温有效 磁矩为 3.26BM, 对应于高自旋构型 ( = 1, 即三重态)<sup>[6]</sup>的结果相符。但两 种不同电子组态的分子轨道能量差别 较大。择型于三重态时,其最高占据轨 道(HOMO) 和次 HOMO 轨道是 43b2 和52a,它们是单电子占据,能量分别为





0. 2032a. u. 和-0. 1815a. u, 几乎处于简并状态,这符合多重态的一般规律。而择型于单重态时, HOMO轨道是11ac(双电子占据),最低空轨道LUMO是52a, 两者的能量差比较大。

表 2 计算得到的 Ni(obbz)Ni(H<sub>2</sub>O)4 单、三重态能量

Table 2 Energies of Ni(obbz)Ni(H<sub>2</sub>O), in Singlet and Triplet Configuations from *ab initio* Calculation(*E*/a. u, 1 a. u. = 27. 21eV)

configuation	singlet(S)	triplet (T)	$\Delta(T-S)$
<i>E</i> /a.u.	- 1809. 0017	- 1809. 0529	-0.0512(1.393eV)

表 3 配合物 Ni(obbz)Ni(H<sub>2</sub>O)4 单、三重态的一些前沿分子轨道能量

Table3 Some Frontier Molecular Orbital Energies of Ni(obbz)Ni(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub> in Singlet and Triplet

Configurations ( $\varepsilon_1$ /a. u. 1a. u. = 27. 21eV)

singlet	51a.	43b <sub>2</sub>	14bı	9a2	15Եւ	10a2	16Եւ	11a2 (HOMO)	52a1(LUMO)
<i>€</i> ,∕a.u.	- 0. 3445	- 0. 3366	- 0. 3343	- 0. 3232	- 0. 3137	- 0. 3065	- 0. 3058	- 0. 2887	- 0. 0240
triplet	14b <sub>1</sub>	9a2	15b <sub>1</sub>	10a2	16b <sub>1</sub>	11a2	52a1	43b <sub>2</sub> (HOMO)	53a1(LUMO)
<i>ε</i> ₁/a.u.	- 0. 3361	- 0. 3250	- 0. 3156	- 0. 3082	- 0. 3081	- 0. 2912	- 0. 2032	- 0. 1815	- 0. 0253

#### 2.2 配合物中原子净电荷及电子自旋布居规律

表 4 和表 5 分别列出了配合物 N i(obbz) N i(H2O) 4 单、三重态的原子净电荷及电子自旋布 居的状况。

表 4 配合物 Ni(obbz)Ni(H2O)4 单、三重态的原子净电荷

Table 4 Atomic Net Charges of Ni(obbz)Ni(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub> in Singlet and Triplet Configurations

(unit: |e|, H atoms not listed)

atoms	C1	NI	C2	C3	C4	03	02	01	Nil	Ni2	04
S	0.4473	- 0. 6158	0. 4171	- 0. 1168	0. 5025	- 0. 6517	- 0. 5087	- 0. 7170	1.3030	0. 9985	- 0. 8761
T	0. 4618	- 0. 6138	0. 4165	- 0. 1153	0. 5029	- 0. 6518	- 0. 5074	- 0. 7327	1. 3406	1. 0007	- 0. 8817

表 5 配合物 Ni(obbz)Ni(H2O)4 三重态中的电子自旋布居

Table 5 Spin Populations of Electrons of Ni(obbz)Ni(H2O)4 in Triplet Configuration

(unit: e, H atoms not listed)

atoms	C1	N1	C2	C3	C4	03	02	01	Ni1	Ni2	04
pop.	0.0012	0.0002	0.0002	0	0	0	0	0.0140	1.956	0	0. 0027

表 4 和表 5 显示了三重态配合物 Ni(obbz) Ni(H2O)4 十分有趣的原子净电荷及电子自旋布 居规律:

(1) 处于八面体配位的 N i(1) 原子的正电荷比较大(1.34 | e|),它周围的配位原子 O1 和 O4 的负电荷的绝对值也比较大(原子净电荷分别为-0.73 | e|和-0.88 | e|),而中心原子 与配位原子之间的距离也比较大(0.20~0.2 lnm),表明中心原子与配体原子之间主要是弱的 晶体场作用(或电价作用),因此中心原子 Ni(1) 择型于高自旋构型。

(2) 处于四方形配位的 N i(2) 原子的正电荷比较小(1.00 | e | ), 它周围的配位原子 N 1 和 O 3 的负电荷的绝对值也比较小(原子净电荷分别为-0.61 | e | 和-0.65 | e | ), 而中心原子 与配位原子之间的距离也比较小(0.186~0.187nm), 表明中心原子与配位原子之间是一种强 的配位场作用, 中心原子与配体之间已有较强的共价键成份, 因此中心原子 N i(2) 择型于低自旋 构型。

(3) 电子自旋布居高度集中在 Ni(1) 中心上(1.956e),而 Ni(2) 中心的自旋布居为 0,此外, 只有少许电子自旋布居在草酰胺配体分子上,进一步说明处于八面体环境的 Ni(1) 中心是高自 旋配位,而处于四方形环境的 Ni(2) 中心是低自旋配位。

2.3 配合物的分子轨道特征及其与性质关系

为了进一步探讨配合物 Ni(obbz) Ni(H2O)4 的一些前沿分子轨道的结构特征及其与配合物 性质的关系,我们用参与组合的各类原子轨道的平方和来表示该类原子轨道在分子轨道中的贡 献或布居,经归一化后的结果如表 6 所示。

由表 6 可见, 处于两种不同配位环境的双中心配合物 N i(obbz) N i(H2O)4(T) 的分子轨道

的一些显著特征如下:

首先,在HOMO(43b2)和次HOMO(52a)轨道上,自旋电子(未配对电子)占绝大优势地布 居在Ni(1)中心上。其中,在HOMO上布居为90.5%,在次HOMO上布居为96.6%,而在Ni (2)中心上则自旋电子布居为0。这说明在草酰胺衍生物桥联双核镍配合物Ni(obbz)Ni(H2O)4 中,处于八面体配位环境的Ni(1)中心是高自旋的,而处于四方形配位环境的Ni(2)中心是低自 旋的,这与配位体场理论的定性分析的结果相同<sup>[6]</sup>。

表 6 配合物 Ni(obbz)Ni(H2O), 三重态的一些前沿分子轨道中的原子轨道布居 Table 6 Populations of Atomic Orbitals in Some Frontier Molecular Orbitals of Ni(obbz)Ni(H2O), (T)(%)

	Ni 1		201		404		Ni2			2N1		203		2C1		C(ben.)		2C4		202		H(all)	
	5	р	d	5	р	\$	р	\$	р	d	s	р	5	р	s	Р	\$	Р	5	р	s	Р	5
43b <sub>2</sub> *	-	-	90. :	51.0	3.6	1.3	1.8	-	~	-	0.1	0. 2	~	-	0.1	0.4	0.1	0.8	-	~	-	-	0.2
52a,	-	-	96. 6	i –	1.0	0. 2	0.4	-	~		0. 2	0.2	<b>.</b> _	-	0.6	0. 2	-	0.4	-		-	-	0.1
11a2		-	0.1	-	4.8	-	-	_	-	1.1	-	21.9		0.4	-	5.3	-	64.9	-	0. 2	-	1.4	-
16b		0.1	0. 1	-	5.9	0.1	-	-	0. I	1.7	-	5.9	-	5.5	-	3.6	-	53.4	-	1.2	-	22. 4	-
10a2	-	-	-	-	-	-	-	_	-	1.6	-	-	-	28.2	-	-	-	28.0	-	1.5	-	40. 7	-
15Եւ	-	-	-	-	2. I	-	-	-	0. 1	-	-	2.5	-	2.3	-	2.4	-	81.4	-	0.8	-	8.2	-

\* номо

其次,在 HOMO 和次 HOMO 轨道上还有少许自旋电子布居在八面体配体的 O1 和 O4 原子上,特别是在 O1 原子,该原子的电子自旋布居分别为 4.6% 和 1.0%,并通过它们,进入 草酰胺配体骨架且传递到苯环上(分别为 0.9% 和 0.4%),这表明形成配合物后,自旋电子并 不完全局域于 Ni(1)上,而是部份扩展到配合物的整个分子体系,只是在各原子上的布居不 同罢了。

再次,除了HOMO和次HOMO轨道外,在11a2以下至15b1之间的四个占据的前沿分子 轨道中,电子云主要布居在苯环中C的 轨道及酸根中O原子的 轨道上,这些都是草酰胺衍 生物配体共轭体系上的 轨道。有趣的是,在这些前沿分子轨道中,Ni(2)中心的 轨道都没有 可观的贡献,表明由Ni(2)中心主要参与的分子轨道都处于低能区,Ni(2)中心的这种配位特征, 使它与配体形成相当稳定的共价配位体系,这与实验得到的键长数据<sup>[6]</sup>完全一致。

综上所述, 在 N, N<sup>'</sup>- 双(2 苯甲酸根) 草酰胺桥联双核镍配合物 Ni(obbz) Ni(H2O)4 中, 计 算表明三重态(电子组态) 比单重态稳定, 因此, 该配合物择型于顺磁电子组态。同时自旋电子主 要布居于八面体环境的 Ni(1) 中心上, 处于四方配位环境的 Ni(2) 中心没有发现电子自旋布居, 而草酰胺配体上则有少量电子自旋布居。 Ni(2) 中心主要参与的分子轨道都处于低能区, Ni(2) 中心的配位是相当稳定的, 这与实验事实相符。这种有趣的配合物的电子结构特征可为磁功能 分子设计及催化、生化作用机理分析提供理论参考。

#### 参考文献

[1] Ojima H., Nonogama K. , **1988, 92**, 85.

[2] Lloret F, Julve M., Real J. A. et al[3] Chen Z. N., Liu S. X., Qin J. et al

, **1992**, **31**, 2956.

[4] Chen Z. N., Zhang H. X., Yu K. B. et al

, **1998**, 1133.

**, 1994**, 2989.

[5] ZHENG Kang-Cheng(郑康成), CHEN Zhong-Ning(陈忠宁), HU ANG Jiar Duo(黄加多) et al

! "# ), 1999, 15(3), 204. [6] Chen Z.N., Tang W.X., Chen J. et al " # , **1994**, **13**(6~7), 873. [7] Frisch M. J., Frisch A., Foresman J. B. \$ %&' ( ) Gaussian, Inc.: U.S.A. 1996. " # .. 1985, 82, 284. [8] Wadt W. R., Hay P. J. " # ., 1985, 82, 299. [9] Hav P.J., Wadt W.R. [10]LIAO Mu-Zhen(廖沐真), WU Guo-Shi(吴国是), LIU Hong-Lin(刘洪霖)! ) + #(量子化学从头计算方法),Beijing:Tsinghua U niversity Press, **1984**, p176.

### Ab Initio Study on Oxamide Derivative Bridged Binuclear Nickel(II) Complex

 ZHENG Kang Cheng MAO Shu-Cai HUANG Jia Duo SHEN Yong

 ( ) # , - ' # \$ . 510275)

The investigation of the oxamide derivative bridged binuclear nickel(II) complex Ni(obbz) Ni  $(H_2O)_4$  has been carried out with ab initio calculation and LanL 2DZ basis set . The stabilities in singlet and triplet configurations of the complex, the characteristics of its electronic structure and the regularities of spin populations of electrons were discussed. It is indicated from the calculations that the triplet electronic configuration of the complex is more stable than the singlet one, and then the complex prefers to take the triplet configuration, e. g., the paramagnetic configuration. The spin populations of electrons are predominantly located on the Ni(1) center in octahedron coordination and no any population is found on the Ni(2) center in tetragonal coordination. In addition, the molecular orbitals participated from the atomic orbitals of Ni(2) with a rather amount locate on the lower energy area, and then the coordination structure of Ni(2) centre is rather stable. It is argreeing with experimental regularities satisfactorily.

Keywords: nickel(II) complex ox amide derivative *ab initio* spin population molecul ar magnetism

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnk