

[M(Im)₂X₂]型配合物的 Far-IR 和 Raman 光谱的理论研究

赵春梅 杨高升 缪 韧 洪 瑾 朱龙根*

(南京大学配位化学国家重点实验室, 南京 210093)

摘要: 本文用从头计算 RHF 和密度泛函 B3LYP 方法以及 LanL2DZ, SDD 和 6-31G(d) 基组计算了配合物 M(Im)₂X₂ (Im=imidazole; M=Zn(II), Pd(II), Pt(II); X=F, Cl, Br, I) 的几何构型以及 Far-IR 和 Raman 振动频率。计算结果表明, 对 Zn(II) 配合物而言, B3LYP/6-31G(d) 方法得到的几何参数与实验值吻合得最好, B3LYP/SDD 次之。在计算 Far-IR 和 Raman 振动频率时, 发现采用 6-31G(d) 基组, 两种方法计算的结果差别不大。对 LanL2DZ 和 SDD 基组而言, 对计算结果影响较大的是理论方法, 基组影响甚微, 个别的振动频率基组影响较大, 相比较而言, SDD 基组得到的结果更好一些。本文所使用的两种计算方法都能得到与实验值比较吻合的结果, 而用从头计算 RHF 方法计算的结果与实验值更接近一些。在此基础上, 预测了 Pd(II) 和 Pt(II) 配合物的 Far-IR 和 Raman 振动频率。

关键词: *ab initio* RHF; B3LYP; Far-IR 光谱; Raman 光谱; 二卤素二咪唑金属配合物

中图分类号: O614.24*1; O614.24*2; O614.82*6

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2005)02-0151-14

Theoretical Study on Far-IR and Raman Spectra of [M(Im)₂X₂] Type of Metal Complexes

ZHAO Chun-Mei YANG Gao-Sheng MIAO Ren HONG Jin ZHU Long-Gen*

(State Key Laboratory of Coordination Chemistry, Coordination Chemistry Institute, Nanjing University, Nanjing 210093)

Abstract: The geometries and vibrational frequencies of M(Im)₂X₂ type of complexes (Im=imidazole; M=Zn, Pt, Pd; X=F, Cl, Br, I) have been theoretically calculated using *ab initio* RHF and density functional B3LYP methods with LanL2DZ, SDD and 6-31G(d) basis sets. The results obtained for Zn(Im)₂X₂ revealed that the geometries calculated at B3LYP/6-31G(d) level are in the best agreement with the experimental ones, and the values obtained at B3LYP/SDD level are the better. In calculating Far-IR and Raman vibrational frequencies, the results calculated by RHF method and B3LYP method are similar each other with 6-31G(d) basis set. But for LanL2DZ and SDD basis sets, the theoretical methods mainly effect on the vibrational frequencies and the basis sets have neglect effect on these vibrational frequencies except for some exceptions. In comparison of calculated vibrational frequencies with experimental ones, in the far-infrared frequency region, both B3LYP and RHF methods can achieve good results, though the better results are obtained by the RHF method. The Far-IR and Raman vibrational frequencies for the Pd(II) and Pt(II) complexes are predicted.

Key words: *ab initio* RHF; B3LYP; Far-infrared spectra; Raman spectra; dihalidediimidazole metal complexes

0 引 言

最近十几年内,量子化学有了惊人的发展,它的应用甚至推广到了对较为复杂的金属配合物及其性

质进行从头计算(*ab initio*)和密度泛函(DFT)理论的研究。对于包含重金属的配合物体系,这主要得益于发展起来的基函数。这些基函数,不仅适用于周期表中的绝大多数元素,而且还包含了重金属原子的部

收稿日期:2004-09-01。收修改稿日期:2004-10-21。

国家自然科学基金资助项目(No.20271027,20231010)。

*通讯联系人。E-mail:Zhulg@public1.ptt.js.cn

第一作者:赵春梅,女,25岁,硕士生;研究方向:生物无机化学。

分电子相关效应,这大大提高了对重金属配合物的计算精度。因此,金属配合物的 *ab initio* 和 DFT 计算得到了迅速的发展。许多过渡金属配合物振动光谱的 *ab initio* 和 DFT 理论研究已见文献报道。例如,过渡金属的羰基配合物^[1-7];乙烯基配合物 $M(C_2H_4)$ ($M=Cu, Ag, Au$)^[8]和 $[PdCl_3(C_2H_4)]$ ^[9];金属簇合物 $Ag_x(NO)_y$ ^[10]和 MAg_s^n ($M=V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Tc$ 和 Re)^[11]; $Pd(II)$ 和 $Pt(II)$ 配合物^[12-16];金属氰化物^[17]。现在,有关金属配合物振动光谱的理论研究已成为量子化学计算中的重要领域之一。

在金属蛋白中,由于组氨酸残基上的咪唑氮原子可以和金属配位,所以咪唑是一种非常重要的生物配体。在生物体系中, $M-N(Im)$ 的振动可以提供金属蛋白和金属多肽的活性位点的结构信息^[18,19]。我们对铟、钨和铂咪唑配合物的兴趣来源于蛋白和多肽中组氨酸残基上的咪唑基是这些金属的潜在配位位点,而金属离子和组氨酸上咪唑的配位对于蛋白和多肽的生物活性起着关键的作用^[20-25]。在本文中,我们计算了配合物 $M(Im)_2X_2$ ($Im=imidazole; M=Zn, Pd, Pt; X=F, Cl, Br, I$) 的 IR 和 Raman 光谱,由于 600 cm^{-1} 以上的振动频率属于咪唑环的振动模式,故而我们只考虑这些配合物的远红外光谱。配合物 $Zn(Im)_2X_2$ ($X=Cl, Br, I$) 的振动光谱已有比较详细的实验数据^[26],因此,我们可以用不同的基组和不同的理论方法对它们的振动光谱进行系统的计算,并和实验值进行比较。本工作的目的是研究不同的理论方法和不同的基组对计算铟、钨和铂二咪唑二卤素金属配合物的结构参数和振动光谱的影响,并且对那些振动光谱还未测定的配合物进行预测。这些计算的振动频率可能有助于对包含这些金属离子的生物体系中 $M-N(Im)$ 振动频率的指认。

1 计算方法

几何结构的优化是振动光谱理论计算中重要的一步。采用不同的理论方法和不同的基组会得到不同的几何参数,从而直接影响到计算值的精度。在我们的工作中,首先用 GaussView2.1 程序包建立初始构型,然后在 Gaussian 98w^[27]程序包中,用 *ab initio* RHF 和 B3LYP 方法以及 LanL2DZ (Los Alamos ECP plus double-zeta)^[28]和 SDD (Stuttgart/Dresden effective core potential)^[29]基组进行结构优化。对于 $Zn(Im)_2X_2$ ($X=F, Cl, Br$) 配合物,不仅使用了 LanL2DZ 和 SDD 基组,还采用了 6-31G(d)基组。在 10^{-8} a.u. 收敛条件下,所有的几何构型都得到了很好的收敛。在优化几何构型的相同计算水平上计算了配合物的振动频率。

2 结果与讨论

2.1 构型优化

配合物 $Zn(Im)_2X_2$, $trans-Pd(Im)_2X_2$, $cis-Pd(Im)_2X_2$, $trans-Pt(Im)_2X_2$ 和 $cis-Pt(Im)_2X_2$ 优化的几何构型如图 1 所示。优化结构的部分几何参数列于表 1~4 中。配合物 $Zn(Im)_2X_2$ 属于近似的四面体构型,而配合物 $trans-Pd(Im)_2X_2$, $cis-Pd(Im)_2X_2$, $trans-Pt(Im)_2X_2$ 和 $cis-Pt(Im)_2X_2$ 则为近似的平面四方构型。由于没有 $Zn(Im)_2Cl_2$, $Zn(Im)_2Br_2$, $trans-Pt(Im)_2Cl_2$ 和 $cis-Pt(Im)_2Cl_2$ 配合物的晶体结构数据,我们采用相应的 $ZnCl_2(IOB)_2$ ($IOB=[3-(imidazole-1-yl)-1-oxopropyl]benzene$), $ZnBr_2(BIE)$ ($BIE=1,2-bis(2-imidazoline-2-yl)ethane$), $trans-PtL_2Cl_2$ 和 $cis-PtL_2Cl_2$ ($L=[1-(2'-hydroxy-3'-methoxypropyl)-2-nitroimidazole(misonidazole)]$) 的部分键长和键角数据与计算值作了比较^[30-31],计算值与实验值的误差列在表 1 和表 4 中。对于配合物

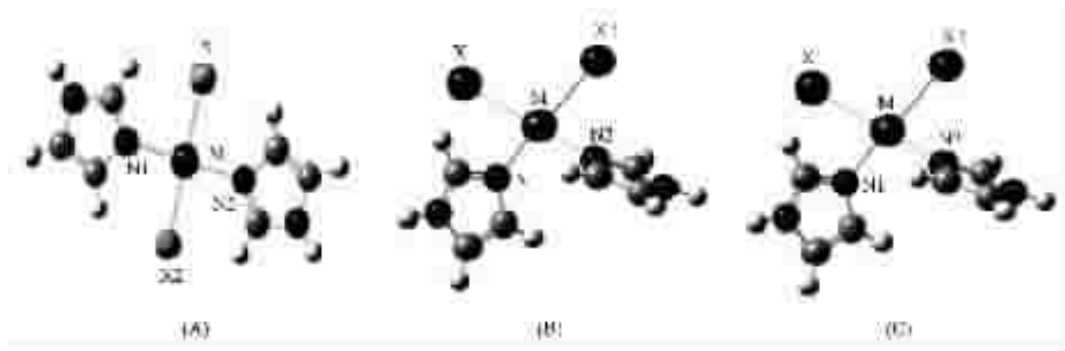


图 1 目标配合物优化的几何构型

Fig.1 (A) Optimized geometry of $trans-M(Im)_2X_2$, (B) Optimized geometry of $cis-M(Im)_2X_2$ ($M=Pd$ and Pt , $Im=imidazole$; $X=F, Cl, Br$, and I), (C) Optimized geometry of $Zn(Im)_2X_2$ ($X=F, Cl, Br$, and I)

表 1 Zn(Im)₂X₂ 配合物的部分键长和键角与实验值的比较Table 1 Selected bond lengths (nm) and bond angles (°) optimized for Zn(Im)₂X₂ and comparison with the experimental values

		EXP	R/LanL2DZ	R/SDD	B/LanL2DZ	B/SDD	R/6-31G(d)	B/6-31G(d)
Zn(Im) ₂ F ₂	Zn-F ₁		0.188	0.187	0.190	0.188	0.182	0.183
	Zn-F ₂		0.188	0.187	0.190	0.188	0.182	0.183
	Zn-N ₁		0.210	0.207	0.211	0.207	0.213	0.208
	Zn-N ₂		0.210	0.207	0.211	0.207	0.213	0.208
	F ₁ ZnF ₂		137.4	139.1	134.2	138.8	130.3	127.1
	F ₁ ZnN ₁		92.2	93.3	91.9	93.6	93.1	93.9
	F ₁ ZnN ₂		110.5	108.1	113.6	108.3	115.6	116.5
	F ₂ ZnN ₁		110.5	108.1	113.6	108.3	115.6	116.5
	F ₂ ZnN ₂		92.2	93.3	91.9	93.6	93.1	93.9
	N ₁ ZnN ₂		115.2	116.3	112.2	115.5	109.4	109.5
Zn(Im) ₂ Cl ₂	Zn-Cl ₁	0.223	0.231(0.008)	0.229(0.006)	0.234(0.011)	0.229(0.006)	0.228(0.005)	0.226(0.003)
	Zn-Cl ₂	0.224	0.236(0.012)	0.232(0.008)	0.234(0.01)	0.229(0.005)	0.228(0.004)	0.226(0.002)
	Zn-N ₁	0.203	0.208(0.005)	0.207(0.004)	0.210(0.007)	0.206(0.003)	0.210(0.007)	0.205(0.002)
	Zn-N ₂	0.201	0.208(0.007)	0.207(0.006)	0.210(0.009)	0.206(0.005)	0.210(0.009)	0.205(0.004)
	Cl ₁ ZnCl ₂	112.0	137.4(25.4)	135.5(23.5)	139.1(27.1)	135.8(23.8)	134.0(22.0)	133.4(21.4)
	Cl ₁ ZnN ₁	110.6	103.8(-6.8)	100.4(-10.2)	103.1(-7.5)	103.7(-6.9)	104.4(-6.2)	103.4(-7.2)
	Cl ₁ ZnN ₂	104.0	103.8(-0.2)	100.3(-3.7)	99.4(-4.6)	100.8(-3.2)	101.0(-3.0)	101.1(-2.9)
	Cl ₂ ZnN ₁	107.7	99.3(-8.4)	104.1(-3.6)	99.4(-8.3)	100.8(-6.9)	101.0(-6.7)	101.1(-6.6)
	Cl ₂ ZnN ₂	107.9	99.3(-8.6)	104.2(-3.7)	103.1(-4.8)	103.8(-4.1)	104.4(-3.5)	103.4(-4.5)
	N ₁ ZnN ₂	114.2	112.7(-1.5)	111.6(-2.6)	112.2(-2.0)	111.1(-3.1)	111.6(-2.6)	115.1(0.9)
Zn(Im) ₂ Br ₂	Zn-Br ₁	0.238	0.248(0.01)	0.242(0.004)	0.251(0.013)	0.243(0.005)	0.238(0)	0.235(-0.003)
	Zn-Br ₂	0.240	0.252(0.012)	0.246(0.006)	0.251(0.011)	0.243(0.003)	0.238(-0.002)	0.235(-0.005)
	Zn-N ₁	0.197	0.209(0.012)	0.207(0.01)	0.210(0.003)	0.206(0.009)	0.211(0.014)	0.207(0.010)
	Zn-N ₂	0.201	0.209(0.008)	0.207(0.006)	0.210(0.009)	0.206(0.005)	0.211(0.010)	0.207(0.006)
	Br ₁ ZnBr ₂	116.0	134.6(18.6)	131.6(15.6)	137.5(21.5)	132.2(16.2)	133.6(17.6)	134.2(18.2)
	Br ₁ ZnN ₁	113.9	104.7(-9.2)	105.2(-8.7)	100.7(-13.2)	102.7(-11.2)	101.8(-12.1)	101.8(-12.1)
	Br ₁ ZnN ₂	107.7	104.6(-3.1)	105.1(-2.6)	103.3(-4.4)	104.5(-3.2)	106.7(-1.0)	105.1(-2.6)
	Br ₂ ZnN ₁	107.4	100.9(-6.5)	102.3(-5.1)	103.3(-4.1)	104.5(-2.9)	106.7(-0.7)	105.1(-2.3)
	Br ₂ ZnN ₂	107.6	100.9(-6.7)	102.3(-5.3)	100.7(-6.9)	102.7(-4.9)	101.8(-5.8)	101.8(-5.8)
	N ₁ ZnN ₂	103.4	109.9(6.5)	109.2(5.8)	110.1(6.7)	109.1(5.7)	102.7(-0.7)	106.8(3.4)
Zn(Im) ₂ I ₂	Zn-I ₁		0.270	0.267	0.268	0.262		
	Zn-I ₂		0.270	0.263	0.273	0.262		
	Zn-N ₁		0.209	0.208	0.211	0.207		
	Zn-N ₂		0.209	0.208	0.211	0.207		
	I ₁ ZnI ₂		129.9	128.1	134.0	129.3		
	I ₁ ZnN ₁		106.1	104.0	104.7	105.5		
	I ₁ ZnN ₂		103.3	104.0	104.7	104.2		
	I ₂ ZnN ₁		106.3	106.4	102.1	105.5		
	I ₂ ZnN ₂		106.1	106.4	102.1	105.5		
	N ₁ ZnN ₂		103.3	106.4	107.2	106.4		

B and R represent B3LYP and RHF, respectively. The numbers in parentheses are deviation between experimental and calculated values.

Zn(Im)₂X₂, 采用两种计算方法在三种基组下都能得到与实验值相吻合的结果。两种计算方法计算的键长都比实验值稍长一些。对于同一种方法, 6-31G(d)

基组计算的结果与实验值最为接近, SDD 基组次之。对于配合物 *trans*-Pt(Im)₂Cl₂ 和 *cis*-Pt(Im)₂Cl₂, 计算值和实验值比较的结果也得到同样的结论,

表 2 *cis*-M(Im)X₂ 配合物的部分键长和键角

Table 2 Selected bond lengths (nm) and bond angles (°) optimized for *cis*-M(Im)X₂ (M=Pd and Pt)

		Pd				Pt			
		F	Cl	Br	I	F	Cl	Br	I
B/LanL2DZ	M-X ₁	0.198	0.239	0.252	0.269	0.201	0.241	0.255	0.270
	M-X ₂	0.200	0.239	0.252	0.269	0.200	0.241	0.255	0.270
	M-N ₁	0.206	0.208	0.209	0.211	0.203	0.205	0.206	0.207
	M-N ₂	0.205	0.208	0.209	0.211	0.203	0.205	0.206	0.207
	X ₁ MX ₂	93.9	91.6	90.6	90.2	93.6	91.9	91.3	91.3
	X ₁ MN ₂	84.2	88.1	89.2	90.4	83.3	87.6	88.7	89.5
	X ₂ MN ₁	83.6	88.1	89.2	89.8	83.9	87.6	88.7	89.5
	N ₁ MN ₂	98.4	91.3	91.1	89.6	99.3	92.9	91.4	89.7
B/SDD	M-X ₁	0.197	0.237	0.249	0.267	0.200	0.240	0.252	0.269
	M-X ₂	0.198	0.237	0.249	0.267	0.200	0.240	0.252	0.269
	M-N ₁	0.205	0.207	0.208	0.210	0.203	0.205	0.206	0.208
	M-N ₂	0.204	0.207	0.208	0.210	0.203	0.205	0.206	0.208
	X ₁ MX ₂	93.4	91.5	90.9	91.0	93.1	91.7	91.3	91.7
	X ₁ MN ₂	84.8	88.3	89.2	89.8	84.0	87.9	88.8	89.4
	X ₂ MN ₁	84.3	88.3	89.2	89.8	84.5	87.9	88.8	89.4
	N ₁ MN ₂	97.6	92.1	90.7	89.3	98.5	92.5	91.0	89.5
R/LanL2DZ	M-X ₁	0.197	0.240	0.254	0.271	0.200	0.243	0.257	0.272
	M-X ₂	0.198	0.240	0.254	0.271	0.199	0.243	0.257	0.272
	M-N ₁	0.211	0.211	0.212	0.213	0.207	0.207	0.208	0.209
	M-N ₂	0.210	0.211	0.212	0.214	0.207	0.207	0.208	0.209
	X ₁ MX ₂	95.9	93.9	93.0	92.4	95.3	93.6	93.0	92.6
	X ₁ MN ₂	84.2	87.9	89.0	89.9	82.8	87.5	88.6	89.7
	X ₂ MN ₁	83.2	87.9	89.0	89.9	83.7	87.5	88.6	89.7
	N ₁ MN ₂	96.8	90.5	89.2	87.8	98.3	91.5	89.9	88.2
R/SDD	M-X ₁	0.197	0.240	0.252	0.270	0.201	0.241	0.253	0.271
	M-X ₂	0.198	0.240	0.252	0.270	0.199	0.241	0.253	0.271
	M-N ₁	0.210	0.210	0.210	0.211	0.207	0.208	0.208	0.210
	M-N ₂	0.209	0.210	0.210	0.211	0.207	0.207	0.208	0.210
	X ₁ MX ₂	95.5	93.5	92.7	92.6	94.9	93.2	92.5	92.8
	X ₁ MN ₂	84.5	88.0	89.1	89.8	83.3	87.8	88.8	89.5
	X ₂ MN ₁	83.6	88.0	89.1	89.8	84.0	87.8	88.8	89.5
	N ₁ MN ₂	96.5	90.5	89.2	87.9	97.9	91.3	89.8	88.2

B and R represent B3LYP and RHF, respectively.

B3LYP/SDD 方法得到的结果最好。这表明在计算这类配合物的键长和键角时基组越大越能得到较好的结果。对于键角 Cl₁ZnCl₂ 和 Br₁ZnBr₂, 理论值与实验值的误差分别是 21~27 和 16~19 度, 这是由于实测和计算分子结构中咪唑取代基不同所引起的。一般

来说, 键长增长将得到较低的振动频率和较高的振动强度, 然而, 如下文所述, 振动频率的计算结果不仅与优化的几何参数有关, 而且与使用的计算方法有关。

表 3 *trans*-M(Im)₂X₂ 配合物的部分键长和键角Table 3 Selected bond lengths (nm) and bond angles (°) optimized for *trans*-M(Im)₂X₂

		Pd				Pt			
		F	Cl	Br	I	F	Cl	Br	I
B/LanL2DZ	M-X ₁	0.201	0.244	0.258	0.274	0.203	0.245	0.259	0.273
	M-X ₂	0.201	0.244	0.258	0.274	0.203	0.245	0.259	0.273
	M-N ₁	0.202	0.206	0.205	0.205	0.201	0.204	0.203	0.204
	M-N ₂	0.202	0.206	0.205	0.205	0.201	0.204	0.203	0.204
	X ₁ MX ₂	89.3	89.7	89.8	89.9	90.8	90.3	90.3	90.3
	X ₁ MN ₂	90.7	90.3	90.2	90.1	89.2	89.5	89.7	89.7
	X ₂ MN ₁	90.7	90.3	90.2	90.1	89.2	89.7	89.7	89.8
	N ₁ MN ₂	89.3	89.7	89.8	90.0	90.8	90.5	90.3	90.2
B/SDD	M-X ₁	0.200	0.241	0.254	0.272	0.203	0.243	0.256	0.273
	M-X ₂	0.200	0.241	0.254	0.272	0.203	0.243	0.256	0.273
	M-N ₁	0.202	0.206	0.204	0.204	0.202	0.204	0.204	0.204
	M-N ₂	0.202	0.206	0.204	0.204	0.202	0.204	0.204	0.204
	X ₁ MX ₂	89.4	89.7	89.8	90.0	90.8	90.4	90.3	90.2
	X ₁ MN ₂	90.6	90.3	90.2	90.0	89.2	89.6	89.7	89.8
	X ₂ MN ₁	90.6	90.3	90.2	90.0	89.2	89.6	89.7	89.8
	N ₁ MN ₂	89.4	89.7	89.8	90.0	90.8	90.4	90.3	90.2
R/LanL2DZ	M-X ₁	0.200	0.246	0.261	0.277	0.204	0.246	0.260	0.276
	M-X ₂	0.200	0.246	0.261	0.277	0.204	0.246	0.260	0.276
	M-N ₁	0.206	0.209	0.208	0.207	0.201	0.207	0.206	0.206
	M-N ₂	0.206	0.209	0.208	0.207	0.201	0.207	0.206	0.206
	X ₁ MX ₂	88.4	89.5	89.6	90.0	91.6	90.5	90.4	90.2
	X ₁ MN ₂	91.6	90.5	90.4	90.0	88.4	89.5	89.6	89.8
	X ₂ MN ₁	91.6	90.5	90.4	90.0	88.4	89.5	89.6	89.8
	N ₁ MN ₂	88.4	89.5	89.6	90.0	91.6	90.5	90.4	90.2
R/SDD	M-X ₁	0.199	0.244	0.257	0.277	0.205	0.245	0.257	0.274
	M-X ₂	0.199	0.244	0.257	0.277	0.205	0.245	0.257	0.274
	M-N ₁	0.206	0.208	0.207	0.206	0.201	0.207	0.207	0.206
	M-N ₂	0.206	0.208	0.207	0.206	0.201	0.207	0.207	0.206
	X ₁ MX ₂	88.6	89.6	89.7	90.1	91.5	90.5	90.3	90.2
	X ₁ MN ₂	91.4	90.4	90.3	90.0	88.5	89.5	89.7	89.8
	X ₂ MN ₁	91.4	90.4	90.3	90.0	88.5	89.5	89.7	89.8
	N ₁ MN ₂	88.6	89.6	89.7	90.1	91.5	90.5	90.3	90.2

B and R represent B3LYP and RHF, respectively.

表 4 *trans*-Pt(Im)₂Cl₂ 和 *cis*-Pt(Im)₂Cl₂ 配合物键长和键角计算值与实验值的比较Table 4 Comparison of the selected experimental bond lengths (nm) and bond angles (°) with the corresponding parameters calculated for *trans*-Pt(Im)₂Cl₂ and *cis*-Pt(Im)₂Cl₂ complexes

	Parameter	EXP	B/LanL2DZ	B/SDD	R/LanL2DZ	R/SDD
<i>trans</i> -Pt(Im) ₂ Cl ₂	Pt-Cl ₁		0.245	0.243	0.246	0.245
	Pt-Cl ₂	0.229	0.245(0.016)	0.243(0.014)	0.246(0.017)	0.245(0.016)
	Pt-N ₁	0.200	0.204(0.004)	0.204(0.004)	0.207(0.007)	0.207(0.007)
	Pt-N ₂		0.204	0.204	0.207	0.207
	Cl ₁ PtN ₁	90.9	90.3(-0.6)	90.4(-0.5)	90.5(-0.4)	90.5(-0.4)
	Cl ₁ PtN ₂	89.1	89.5(0.4)	89.6(0.5)	89.5(0.4)	89.5(0.4)
	Cl ₂ PtN ₁		89.7	89.6	89.5	89.5
	Cl ₂ PtN ₂		90.5	90.4	90.5	90.5
<i>cis</i> -Pt(Im) ₂ Cl ₂	Pt-Cl ₁		0.241	0.240	0.243	0.241
	Pt-Cl ₂	0.229	0.241(0.012)	0.240(0.011)	0.243(0.014)	0.241(0.012)
	Pt-N ₁	0.202	0.205(0.003)	0.205(0.003)	0.207(0.005)	0.208(0.006)
	Pt-N ₂		0.205	0.205	0.207	0.207
	Cl ₁ PtCl ₂	91.0	91.9(0.9)	91.7(0.7)	93.6(2.6)	93.2(2.2)
	Cl ₁ PtN ₂	89.7	87.6(-2.1)	87.9(-1.8)	87.5(-2.2)	87.8(-1.9)
	Cl ₂ PtN ₁	88.9	87.6	87.9	87.5	87.8
	N ₁ PtN ₂	90.3	92.9	92.5	91.5	91.3

B and R represent B3LYP and RHF, respectively. The numbers in parentheses are deviation between experimental and calculated values.

2.2 振动频率

如果假定咪唑环是一个质点,那么具有近似四面体构型的配合物 $\text{Zn}(\text{Im})_2\text{X}_2$ 和具有近似平面四方构型的配合物 *cis*-Pd(Im)₂X₂ 以及 *cis*-Pt(Im)₂X₂ 都属于 C_{2v} 点群,该点群的基本振动模式为: $\Gamma_{\text{vib}}=4A_1+A_2+B_1+3B_2$, 其中 A_1, B_1 和 B_2 振动模式是红外活性的,而所有的振动模式都是 Raman 活性的。 $2(A_1+B_1)$ 是 M-X 和 M-N 的伸缩振动模式, $2A_1+B_1$ 是面内弯曲振动模式, B_2 则是属于面外弯曲振动模式。而配合物 *trans*-Pd(Im)₂X₂ 和 *trans*-Pt(Im)₂X₂ 属于 D_{2h} 点群,这个点群的基本振动模式为: $\Gamma_{\text{vib}}=2A_{1g}+B_{1g}+2B_{1u}+2B_{2u}+2B_{3u}$, 其中所有的 u 频率都只有红外活性,而所有的 g 频率都只有 Raman 活性。 B_{2u} 是 M-X 的伸缩振动模式, B_{3u} 是 M-N 的伸缩振动模式, $B_{2u}+B_{3u}$ 是面内弯曲振动, $2B_{1u}$ 是面外弯曲振动模式。由于咪唑环实际上并非是一个质点,因此,有些优化的分子对称性可能会比实验测定的晶体对称性高,从而使得计算得到的红外振动数目比实验测得的少。在优化的分子构型基础上计算的红外以及 Raman 振动频率和强度列于表 5~10 中,表中同时给出了已知的实验数据。振动模式的指认是在比较振动频率和强度的理论值与实验值的基础上参考计算的振动模式来完成的。

表 5 给出了配合物 $\text{Zn}(\text{Im})_2\text{X}_2$ (X=F, Cl, Br, I) 计算的远红外振动频率和振动强度,以及相应的实验数据。对于配合物 $\text{Zn}(\text{Im})_2\text{X}_2$ (X=Cl, Br, I), 文献中^[32]给出的 Zn-N 和 Zn-X 的伸缩振动模式, 我们的计算结果与其吻合甚好, 只有个别的振动在振动强度上有些出入。除此之外, 我们还对它们的弯曲振动模式进行了指认。由于耦合作用的影响, 文献中并未对 $\text{Zn}(\text{Im})_2\text{Br}_2$ 的 Zn-N 和 Zn-X 的伸缩振动模式进行指认, 我们对其进行了指认。从表中我们可以得到以下的结论: (1) 对于 6-31G(d) 基组, 两种方法计算的结果差别不大。 $\text{Zn}(\text{Im})_2\text{F}_2$ 中 Zn-F 的不对称伸缩振动的误差稍微大一些, 为 20 cm^{-1} , RHF 与 B3LYP 计算的 $\text{Zn}(\text{Im})_2\text{Cl}_2$ 和 $\text{Zn}(\text{Im})_2\text{Br}_2$ 的误差范围分别为 $1\sim 9\text{ cm}^{-1}$ 和 $0\sim 8\text{ cm}^{-1}$ 。(2) LanL2DZ 和 SDD 基组不同, 对有些振动频率, 两种方法计算的结果差别较大, 例如, 在 LanL2DZ 和 SDD 基组下, 配合物 $\text{Zn}(\text{Im})_2\text{F}_2$ 中 Zn-N 的扭曲、面外摇摆和不对称伸缩以及 Zn-F 的不对称伸缩振动模式, 两种方法的计算误差分别为 21 cm^{-1} , 17 cm^{-1} , 16 cm^{-1} , 18 cm^{-1} 和 15 cm^{-1} , 17 cm^{-1} , 15 cm^{-1} , 6 cm^{-1} ; 配合物 $\text{Zn}(\text{Im})_2\text{Cl}_2$ 中 Zn-N 的面外摇摆振动频率在两种方法下的计算误差为 20 cm^{-1} 和 17 cm^{-1} ; 配合物 $\text{Zn}(\text{Im})_2\text{Br}_2$ 中 Zn-N 的扭曲振动和 M-X 的不对称伸缩振动在两种方法下的计算误差分别为

15 cm⁻¹, 14 cm⁻¹ 和 11 cm⁻¹, 10 cm⁻¹; 配合物 Zn(Im)₂Br₂ 中 Zn-N 的不对称伸缩振动在两种方法下的误差为 19 cm⁻¹ 和 5 cm⁻¹。从而可以看出, SDD 基组在两种方法下计算的结果比 LanL2DZ 基组计算的结果误差小一些。(3) 对 LanL2DZ 和 SDD 基组而言, 对计算结果影响较大的是理论方法, 基组的影响甚小。对配合物 Zn(Im)₂X₂, 从 F 到 I, RHF 方法下, 基组影响的误差范围分别为 0~11 cm⁻¹, 0~12 cm⁻¹, 0~9 cm⁻¹ 和 1~9 cm⁻¹; B3LYP 方法下的误差范围为 1~23 cm⁻¹, 1~15 cm⁻¹, 3~7 cm⁻¹ 和 2~8 cm⁻¹。(4) 与实验值

比较发现, 除个别误差较大外, 如 Zn(Im)₂Cl₂ 的 ρ_{M-N} 和 ν_{asM-X} 以及 6-31(G) 计算的 Zn(Im)₂Br₂ 的 ν_{asM-X} , 对绝大多数的计算值而言, 考虑到两种方法和三个基组计算的误差与非谐振效应以及晶体结构的影响处于同一水平, 因此, 可以认为, 这些计算值已很好地再现了实验值。在同样的基组下, 对绝大部分的振动频率, RHF 方法计算的结果比 B3LYP 方法计算的要好一些。对于配合物 Zn(Im)₂Cl₂, Zn(Im)₂Br₂ 和 Zn(Im)₂I₂, 在 RHF/SDD 计算水平上, 对于 Zn-N 的对称伸缩振动频率, 计算值与实验值的误差分别为:

表 5 Zn(Im)₂X₂ 配合物的远红外振动频率及强度Table 5 Selected Far-IR vibrational frequencies (cm⁻¹) and intensities (km·mol⁻¹) of Zn(Im)₂X₂

	EXP	R/LanL2DZ	R/SDD	B/LanL2DZ	B/SDD	B/6-31G(d)	R/6-31G(d)	Assign
Zn(Im) ₂ F ₂		108.7(2)	104.3(2)	104.7(1)	99.0(1)	111.8(1)	114.7(1)	τ_{M-X}
		121.5(7)	115.1(8)	118.2(5)	109.7(7)	124.0(5)	123.5(3)	ρ_{M-N}
		140.0(8)	134.9(7)	139.4(2)	131.8(4)	135.9(0.4)	140.2(0.4)	δ_{M-N}
		179.7(39)	175.4(36)	182.2(32)	170.2(30)	200.8(55)	196.9(31)	δ_{M-X}
		188.6(85)	188.2(80)	183.5(83)	182.6(73)	196.0(80)	196.7(65)	ω_{M-X}
		198.2(2)	199.7(3)	177.4(11)	184.5(5)	167.3(0.1)	178.8(0.8)	τ_{M-N}
		221.7(38)	218.9(34)	218.4(27)	201.6(22)	208.0(2)	213.2(44)	ν_{sM-N}
		233.0(20)	234.5(22)	215.9(8)	218.3(12)	207.8(4)	211.3(38)	ω_{M-N}
		262.2(54)	257.8(46)	245.9(46)	242.5(33)	229.6(32)	234.3(40)	ν_{asM-N}
		483.7(34)	492.0(32)	471.2(30)	483.6(25)	533.8(34)	545.8(40)	ν_{sM-X}
		552.0(101)	562.5(98)	533.7(79)	556.9(81)	585.6(83)	606.3(58)	ν_{asM-X}
Zn(Im) ₂ Cl ₂	102w	101.1(15)	99.2(12)	88.6(13)	89.5(10)	93.2(10)	95.5(11)	ρ_{M-X}
	124m	155.7(28)	156.3(24)	143.3(26)	148.2(22)	148.8(24)	149.6(27)	ρ_{M-N}
	160m	173.4(14)	172.5(13)	158.4(13)	163.2(11)	159.8(9)	159.1(11)	δ_{M-N}
	199ms	228.6(2)	231.0(3)	208.0(1)	214.2(5)	210.0(5)	217.5(7)	ω_{M-N}
	236w	223.5(22)	218.6(19)	214.4(15)	207.2(14)	215.1(15)	213.6(21)	ν_{sM-N}
	251s	259.0(42)	247.3(35)	244.7(34)	236.4(26)	245.3(28)	235.8(38)	ν_{asM-N}
	288vs	266.7(29)	277.6(28)	264.6(23)	279.6(21)	278.5(24)	282.2(31)	ν_{sM-X}
	300vs	331.3(77)	341.5(83)	328.4(63)	342.0(70)	331.5(75)	337.5(92)	ν_{asM-X}
Zn(Im) ₂ Br ₂	150m	149.4(13)	149.5(12)	136.2(12)	142.2(11)	132.1(11)	134.1(12)	ρ_{M-N}
	158m	168.0(2)	174.1(1)	157.5(4)	164.7(6)	151.4(6)	155.5(5)	δ_{M-N}
	190w	190.2(2)	191.3(2)	175.1(5)	180.3(8)	174.0(2)	182.1(3)	τ_{M-N}
	224s	225.6(35)	223.1(34)	216.4(25)	213.0(29)	221.9(26)	224.3(37)	$\nu_{sM-X} + \nu_{sM-N}$
	242s	253.4(35)	243.7(30)	238.5(31)	233.4(25)	227.6(22)	218.7(29)	ν_{asM-N}
	255s	266.6(69)	269.6(86)	260.0(57)	263.8(75)	300.3(54)	300.4(68)	ν_{asM-X}
Zn(Im) ₂ I ₂	148w	148.9(9)	147.2(8)	135.0(8)	140.4(7)			ρ_{M-N}
	169m	170.9(10)	176.1(9)	163.7(7)	166.3(6)			δ_{M-N}
	180m	171.8(6)	180.5(15)	166.0(8)	173.5(4)			ω_{M-N}
	210m	226.8(35)	220.5(34)	212.5(27)	210.1(27)			$\nu_{sM-X} + \nu_{sM-N}$
	232m	235.6(59)	236.7(25)	232.7(23)	225.0(28)			ν_{asM-N}
	251s	252.1(43)	245.4(78)	233.1(63)	238.8(67)			ν_{asM-X}

B and R represent B3LYP and RHF, respectively. The numbers in parentheses are Far-IR vibrational intensities (km·mol⁻¹) of Zn(Im)₂X₂.

-17 cm^{-1} , -1 cm^{-1} 和 10 cm^{-1} ; 对于它的不对称伸缩振动频率, 其误差为: -4 cm^{-1} , 2 cm^{-1} 和 5 cm^{-1} 。对于 Zn-X 的对称伸缩振动模式, 误差为: -10 cm^{-1} , -1 cm^{-1} 和 10 cm^{-1} ; 对于它的不对称伸缩振动, 其误差分别为: 42 cm^{-1} , 15 cm^{-1} 和 -6 cm^{-1} 。

表 6 给出了配合物 $\text{Zn}(\text{Im})_2\text{X}_2$ ($\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 的 Raman 光谱的计算结果和实验数据。结果发现, 基组和方法对 Raman 振动频率的影响与对红外的影响规律基本一致: (1) 6-31G(d) 基组下, 方法影响不

大。除了 $\text{Zn}(\text{Im})_2\text{F}_2$ 中 Zn-F 的不对称伸缩振动频率误差比较大为 20 cm^{-1} 外, 配合物 $\text{Zn}(\text{Im})_2\text{X}_2$, 从 F 到 Br, 误差都很小, 分别为 $0\sim 12\text{ cm}^{-1}$, -9 cm^{-1} 和 -8 cm^{-1} 。(2) 除个别频率, 如 $\text{Zn}(\text{Im})_2\text{Cl}_2$ 中 Zn-Cl 的不对称伸缩振动频率在 RHF/LanL2DZ 和 RHF/SDD 下, 计算值与实验值的误差较大, 为 35 cm^{-1} 和 46 cm^{-1} 外, RHF 方法基本上能再现实测值。对配合物 $\text{Zn}(\text{Im})_2\text{X}_2$ 的 Raman 振动频率, RHF/LanL2DZ 及 RHF/SDD 的计算值与实测值的误差范围分别为 $3\sim 19$

表 6 $\text{Zn}(\text{Im})_2\text{X}_2$ 配合物的 Raman 振动频率及强度Table 6 Selected Raman vibrational frequencies (cm^{-1}) and intensities ($\text{km}\cdot\text{mol}^{-1}$) of $\text{Zn}(\text{Im})_2\text{X}_2$

	EXP	R/LanL2DZ	R/SDD	B/LanL2DZ	B/SDD	B/6-31G(d)	R/6-31G(d)	Assign
$\text{Zn}(\text{Im})_2\text{F}_2$		108.7(0.3)	104.3(0.2)	104.7(0.3)	99.0(0.2)	111.8(0.6)	114.7(0.7)	$\tau_{\text{M-X}}$
		121.5(1.8)	115.1(1.9)	118.2(0.7)	109.7(1.4)	124.0(0.3)	123.5(0.8)	$\rho_{\text{M-N}}$
		140.0(3.8)	134.9(3.5)	139.4(4.6)	131.8(3.6)	135.9(5)	140.2(5)	$\delta_{\text{M-N}}$
		179.7(1.2)	175.4(1.1)	182.2(1.2)	170.2(0.9)	200.8(0.5)	196.9(0.3)	$\omega_{\text{M-X}}$
		188.6(0.4)	188.2(0.3)	183.5(0.4)	182.6(0.2)	196.0(0.3)	196.7(0.3)	$\omega_{\text{M-X}}$
		198.2(0.4)	199.7(0.4)	177.4(0.4)	184.5(0.8)	167.3(0.3)	178.8(0.2)	$\tau_{\text{M-N}}$
		221.7(0.8)	218.9(0.7)	218.4(0.8)	201.6(0.6)	208.0(0.3)	213.2(0.3)	$\nu_{\text{aM-N}}$
		233.0(0.1)	234.5(0.1)	215.9(0.3)	218.3(0.3)	207.8(0.3)	211.3(0.1)	$\omega_{\text{M-N}}$
		262.2(0)	257.8(0)	245.9(0.1)	242.5(0.1)	229.6(0)	234.3(0)	$\nu_{\text{aM-N}}$
		483.7(1.1)	492.0(1)	471.2(4.4)	483.6(3.5)	533.8(4)	545.8(1)	$\nu_{\text{aM-X}}$
$\text{Zn}(\text{Im})_2\text{Cl}_2$		552.0(0.2)	562.5(0.1)	533.7(0.5)	556.9(0.3)	585.6(0.4)	606.3(0.4)	$\nu_{\text{aM-X}}$
	105s	101.1(1)	99.2(1)	88.6(1.2)	89.5(1)	93.2(2)	95.5(1.5)	$\rho_{\text{M-X}}$
	159s	155.7(0.7)	156.3(0.4)	143.3(0.5)	148.2(0.2)	148.8(0.4)	149.6(0.5)	$\rho_{\text{M-N}}$
	177w	173.4(4)	172.5(4)	158.4(4)	163.2(4)	159.8(3)	159.1(4)	$\delta_{\text{M-N}}$
	198w	193.6(0.2)	194.2(0.1)	175.3(4)	179.3(0.5)	175.4(0.6)	184.1(0.1)	$\tau_{\text{M-N}}$
	216w	228.6(0.9)	231.0(0.5)	208.0(1.2)	214.2(0.9)	215.1(1.4)	213.6(1.5)	$\omega_{\text{M-N}}$
	239m	223.5(2)	218.6(1.8)	214.4(0.6)	207.2(1.8)	210.0(0.9)	217.5(0.5)	$\nu_{\text{aM-N}}$
	250mw	259.0(0)	247.3(0)	244.7(0)	236.4(0)	245.3(0)	235.8(0)	$\nu_{\text{aM-N}}$
	286vs	266.7(1.6)	277.6(1.4)	264.6(4.6)	279.6(4)	278.5(4)	282.2(2)	$\nu_{\text{aM-X}}$
	296vs	331.3(0.3)	341.5(0.4)	328.4(0.4)	342.0(0.7)	331.5(0.7)	337.5(0.3)	$\nu_{\text{aM-X}}$
$\text{Zn}(\text{Im})_2\text{Br}_2$	157w	149.4(0.6)	149.5(1)	136.2(0.4)	142.2(0.2)	132.1(0.1)	134.1(0.2)	$\rho_{\text{M-N}}$
		168.0(2.6)	174.1(3)	157.5(5)	164.7(5)	151.4(6)	155.5(6)	$\delta_{\text{M-N}}$
	189s	190.2(0.2)	191.3(0.7)	186.2(1.4)	180.3(4)	174.0(1)	182.1(0.5)	$\tau_{\text{M-N}}$
		225.6(1.9)	223.1(2)	216.4(2)	213.0(1.2)	221.9(1)	224.3(0.5)	$\nu_{\text{aM-X}} + \nu_{\text{aM-N}}$
		253.4(0.01)	243.7(0.01)	238.5(0.01)	233.40(0.02)	227.6(0)	218.7(0)	$\nu_{\text{aM-N}}$
		266.6(0.1)	269.6(0.1)	260.0(0)	263.8(0.5)	300.3(0.2)	300.4(0.1)	$\nu_{\text{aM-X}}$
$\text{Zn}(\text{Im})_2\text{I}_2$	145vs	148.9(0.3)	147.2(2)	135.0(0.2)	140.4(5)			$\rho_{\text{M-N}}$
	166m	170.9(1)	176.1(2.6)	163.7(5)	166.3(5)			$\delta_{\text{M-N}}$
	178w	194.8(0.9)	189.0(0.1)	171.0(0.6)	180.5(0.9)			$\tau_{\text{M-N}}$
		226.8(3.4)	220.5(2.3)	212.5(4)	210.1(2)			$\nu_{\text{aM-X}} + \nu_{\text{aM-N}}$
		235.6(0.2)	236.7(0.02)	232.7(0.2)	225.0(0.01)			$\nu_{\text{aM-N}}$
		252.1(0.1)	245.4(0.1)	233.1(0.2)	238.8(0.3)			$\nu_{\text{aM-X}}$

B and R represent B3LYP and RHF, respectively. The numbers in parentheses are Raman vibrational intensities ($\text{km}\cdot\text{mol}^{-1}$) of $\text{Zn}(\text{Im})_2\text{X}_2$.

cm⁻¹ 和 3~15 cm⁻¹。这表明在 RHF 方法下 LanL2DZ 和 SDD 基组影响甚微, SDD 基组下得到的计算结果稍微好一些。在 RHF/SDD 计算水平上, 配合物 Zn(Im)₂Cl₂ 中 Zn-N 的对称伸缩振动频率和不对称伸缩振动频率以及 Zn-Cl 的对称与不对称伸缩振动频率, 计算值与实验值的误差分别为: -17 cm⁻¹, -3 cm⁻¹, -8 cm⁻¹ 和 -46 cm⁻¹; 配合物 Zn(Im)₂Br₂ 中 Zn-N 的面内弯曲和面外弯曲振动频率的误差为 -8 cm⁻¹ 和 2 cm⁻¹; 配合物 Zn(Im)₂I₂ 中 Zn-N 的面内摇摆、剪式振动以及扭曲振动频率的误差分别为 2 cm⁻¹, 10 cm⁻¹ 和 3 cm⁻¹。

特别应该指出的是, 在计算值与实验值进行比较时, 我们没有用校正因子对计算的频率进行校正。因此, 对配合物 Zn(Im)₂X₂(X=Cl, Br, I) 的计算结果, 我们有理由相信, 采用 RHF 和 B3LYP 方法以及 LanL2DZ 和 SDD 基组能够预测配合物 *trans*-Pd(Im)₂X₂, *cis*-Pd(Im)₂X₂, *trans*-Pt(Im)₂X₂ 以及 *cis*-Pt(Im)₂X₂ 的远红外和 Raman 振动频率。

配合物 *trans*-M(Im)₂X₂(Im=imidazole; M=Pt, Pd; X=F, Cl, Br, I) 计算得到的振动频率如表 7 和 8 所示。数据分析得到与配合物 Zn(Im)₂X₂(X=F, Cl, Br, I) 相似的结论。(1) 同种计算方法, 两个基组计算的结

表 7 配合物 *trans*-Pt(Im)₂X₂ 的振动频率及强度Table 7 Selected Far-IR and Raman vibrational frequencies (cm⁻¹) and intensities (km·mol⁻¹) of *trans*-Pt(Im)₂X₂

Molecular	R/LanL2DZ	R/SDD	B/LanL2DZ	B/SDD	Assign
Pt(Im) ₂ F ₂	197.5(13)	199.1(12,)	185.1(5)	187.4(5)	ω_{M-X}
	224.6(43)	225.5(37)	219.8(29)	222.9(25)	δ_{M-X}
	251.6(0,0.3)	247.9(0,0.2)	260.5(0,0.3)	255.8(0,0.3)	ν_{asM-N}
	269.6(7,0.3)	263.6(7,0.2)	275.0(3,3)	270.2(3,3)	ω_{M-N}
	309.5(21,1)	301.7(26,1)	309.2(6)	302.6(5)	ν_{asM-N}
	318.5(10,)	312.5(5)	301.1(5,0.3)	295.9(5,0.3)	δ_{M-N}
	517.7(0,2)	521.8(0,2)	496.0(0,7)	502.7(0,8)	ν_{asM-X}
Pt(Im) ₂ Cl ₂	521.2(115,0)	523.4(122,0)	510.9(92,0)	515.8(101,0)	ν_{asM-X}
	189.9(24)	188.3(20)	178.9(14)	175.1(11)	δ_{M-X}
	250.9(0,0.3)	247.6(0,0.3)	256.6(0,0.5)	253.4(0,0.5)	ν_{asM-N}
	273.3(9,5)	267.5(4,4)	272.5(16,5)	270.1(3,3)	ω_{M-N}
	278.6(34,0.3)	279.4(31,0.3)	277.1(14,2)	277.1(22,3)	ν_{asM-X}
	285.7(0,6)	283.6(0,6)	284.6(0,20)	284.7(0,19)	ν_{asM-X}
	291.4(9,0.6)	282.5(15,0.6)	289.0(10,0.5)	284.3(2,0.5)	ν_{asM-N}
Pt(Im) ₂ Br ₂	351.0(28)	349.4(31)	344.2(23)	343.4(27)	δ_{M-N}
	125.2(8)	125.4(7)	118.8(5)	117.7(4)	δ_{M-X}
	175.7(0,6)	178.0(0,8)	173.6(0,16)	177.2(0,19)	ν_{asM-X}
	204.2(33,6)	206.3(40,8)	205.3(25,6)	208.9(31,19)	ν_{asM-X}
	256.5(0,1)	251.7(0,1.4)	257.6(0,1.3)	253.4(0,2)	ν_{asM-N}
	284.1(5,6)	276.8(5,4)	281.8(2,4)	276.4(1,3)	ω_{M-N}
	291.9(9)	281.6(7)	288.7(1,)	282.7(1)	ν_{asM-N}
Pt(Im) ₂ I ₂	330.2(5,1)	326.5(6,1)	319.7(2,2)	314.6(3,2)	δ_{M-N}
	94.2(4)	93.8(4)	90.5(3)	89.1(3)	δ_{M-N}
	130.5(0,9)	131.5(0,11)	127.5(0,18)	130.0(0,21)	ν_{asM-X}
	167.7(30,9)	168.8(33,11)	168.4(39,18)	171.8(22,21)	ν_{asM-X}
	253.2(0,0.8)	249.4(0,1.5)	254.2(0,1)	251.0(0,2)	ν_{asM-N}
	289.0(7)	279.7(6,)	284.9(1)	279.6(1)	ν_{asM-N}
	294.0(4,4)	287.4(3,3)	288.7(1,3)	284.0(1,3)	ω_{M-N}
	321.9(3,1)	318.2(4,1)	311.5(1,2)	306.7(1,1)	δ_{M-N}

B and R represent B3LYP and RHF, respectively. The numbers in parentheses are Far-IR (left) and Raman (right) vibrational intensities (km·mol⁻¹) of *trans*-Pt(Im)₂X₂.

果相当接近。对 *trans*-Pt(Im)₂X₂(X=F, Cl, Br, I), RHF 和 B3LYP 方法在两个基组下的计算误差分别为 0~10 cm⁻¹ 和 0~7 cm⁻¹; 对 *trans*-Pd(Im)₂F₂, RHF 和 B3LYP 方法在两个基组下的计算误差范围为 0~13 cm⁻¹ 和 0~18 cm⁻¹; 对 *trans*-Pd(Im)₂X₂(Cl, Br, I), 误差范围为 0~9 cm⁻¹ 和 0~7 cm⁻¹。(2) LanL2DZ 和 SDD 基组, 对有些振动频率, RHF 和 B3LYP 方法计算的

结果差别较大。例如, LanL2DZ 基组下, Pt(Im)₂F₂ 中 Pt-N 的剪式振动频率以及 Pt-X 的对称伸缩振动频率, 在 RHF 和 B3LYP 方法下的误差为 18 cm⁻¹ 和 22 cm⁻¹; 在 SDD 基组下, Pt(Im)₂F₂ 中 Pt-X 的对称伸缩振动频率的误差为 19 cm⁻¹。在 LanL2DZ 和 SDD 基组下, Pd(Im)₂F₂ 中 Pd-N 的面内摇摆和 Pd-X 的对称伸缩振动在 RHF 和 B3LYP 方法下的计算误差分

表 8 配合物 *trans*-Pd(Im)₂X₂ 的振动频率和强度Table 8 Selected Far-IR and Raman vibrational frequencies (cm⁻¹) and intensities (km·mol⁻¹) of *trans*-Pd(Im)₂X₂

Molecular	R/LanL2DZ	R/SDD	B/LanL2DZ	B/SDD	Assign
Pd(Im) ₂ F ₂	182.8(12,0)	185.2(9,0)	175.8(6,0)	186.4(5,0)	$\omega_{\text{M-X}}$
	213.8(43,0)	219.9(38,0.2)	215.2(25,0)	222.5(23,0)	$\rho_{\text{M-X}}$
	218.2(0,0.2)	217.8(0,0)	228.9(0,0.5)	229.4(0,0.4)	$\nu_{\text{asM-N}}$
	253.6(0,0.8)	254.5(0,0)	235.5(0,4)	237.0(0,3)	$\rho_{\text{M-N}}$
	254.3(22,0)	250.5(23,0.7)	255.3(8,0)	258.9(7,0)	$\omega_{\text{M-N}}$
	295.7(6,0)	295.3(6,0)	282.9(7,0)	284.0(6,0)	$\delta_{\text{M-N}}$
	342.4(64,0)	335.5(60,0)	340.9(27,0)	338.3(23,0)	$\nu_{\text{asM-N}}$
	482.0(0,3)	494.9(2,2)	464.5(0,10)	482.6(0,9)	$\nu_{\text{asM-X}}$
Pd(Im) ₂ Cl ₂	539.6(109,0)	549.6(119,0)	529.7(84,0)	546.0(96,0)	$\nu_{\text{asM-X}}$
	201.3(28,)	203.6(25,0)	197.7(17)	201.3(15)	$\rho_{\text{M-X}}$
	219.0(0)	218.0(0,0.02)	224.8(0,0.4)	226.6(0,0.4)	$\nu_{\text{asM-N}}$
	250.3(0,1)	251.5(0,0.6)	231.8(0,1)	234.1(0,1)	$\rho_{\text{M-N}}$
	257.8(10)	252.2(10,0)	251.7(5)	253.2(3)	$\omega_{\text{M-N}}$
	258.3(32)	258.2(30,0)	250.7(25)	253.1(24)	$\delta_{\text{M-N}}$
	263.7(0,5)	261.9(0,5)	262.1(0,22)	264.7(0,21)	$\nu_{\text{asM-X}}$
	306.2(33)	297.5(28,0)	301.4(11)	300.6(8)	$\nu_{\text{asM-N}}$
Pd(Im) ₂ Br ₂	369.0(44)	366.2(41,0)	361.9(28)	362.9(29)	$\nu_{\text{asM-X}}$
	138.0(11)	135.8(9)	129.5(6)	127.8(6)	$\rho_{\text{M-X}}$
	155.3(0,3)	154.8(0,4)	158.3(0,13)	161.4(0,18)	$\nu_{\text{asM-X}}$
	181.9(0,6)	178.3(0,4)	171.8(0,4)	172.8(0,3)	$\tau_{\text{M-N}}$
	199.8(32)	198.9(36)	202.2(22)	205.3(27,)	$\nu_{\text{asM-X}}$
	229.8(0,3)	229.7(0,3)	230.2(0,6)	231.3(0,2)	$\nu_{\text{asM-N}}$
	268.0(9)	265.4(9)	261.5(4)	264.8(3)	$\omega_{\text{M-N}}$
	306.1(30)	300.4(24)	303.6(9)	304.9(7)	$\nu_{\text{asM-N}}$
Pd(Im) ₂ I ₂	336.5(15)	333.7(17)	321.3(5)	321.2(8)	$\delta_{\text{M-N}}$
	105.3(5)	102.5(5,0.1)	99.1(3)	91.9(3,0.2)	$\rho_{\text{M-X}}$
	116.5(0,5)	114.7(0,7)	116.7(0,17)	119.40(0,21)	$\nu_{\text{asM-X}}$
	169.0(35,0.4)	166.5(36,0.4)	172.1(19,0.2)	178.9(15,)	$\nu_{\text{asM-X}}$
	185.2(1,2)	183.3(1,0.8)	176.3(3,1)	175.5(8,0.5)	$\tau_{\text{M-N}}$
	219.4(1)	217.3(1,0.3)	203.0(0)	205.1(0,0.1)	$\rho_{\text{M-N}}$
	225.5(0,5)	227.4(0,4)	224.8(0,6)	226.8(0,7)	$\nu_{\text{asM-N}}$
	285.7(2,3)	286.5(1,2)	272.4(0,4)	275.8(0,3)	$\omega_{\text{M-N}}$
	307.9(24)	303.4(19)	302.7(3,2)	305.7(4,0.7)	$\nu_{\text{asM-N}}$
	315.0(13,1)	312.2(14,0.7)	297.2(6,0.1)	298.0(3)	$\delta_{\text{M-N}}$

B and R represent B3LYP and RHF, respectively. The numbers in parentheses are Far-IR (left) and Raman (right) vibrational intensities (km·mol⁻¹) of *trans*-Pd(Im)₂X₂.

别为 18 cm⁻¹, 18 cm⁻¹ 和 17 cm⁻¹, 12 cm⁻¹; Pd(Im)₂Cl₂ 中 Pd-N 的面内摇摆两个方法下的误差为 18 cm⁻¹ 和 18 cm⁻¹; Pd(Im)₂I₂ 中 Pd-N 的剪式振动频率在两个方法下的误差为 17 cm⁻¹ 和 14 cm⁻¹。(3) 不论是 Pd 还是 Pt 的反式配合物, 卤素原子 Cl, Br, I 对 M-N

的对称及不对称伸缩振动频率几乎无影响。(4) 由于卤素原子的质量效应, 计算的 M-X 振动频率有以下次序: Zn-F > Zn-Cl > Zn-Br > Zn-I。

表 9 和 10 给出了配合物 *cis*-M(Im)₂X₂ (Im=imidazole; M= Pt, Pd; X=F, Cl, Br, I) 计算得到的振动频

表 9 配合物 *cis*-Pt(Im)₂X₂ 的振动频率和强度

Table 9 Selected Far-IR and Raman vibrational frequencies (cm⁻¹) and intensities (km·mol⁻¹) of *cis*-Pt(Im)₂X₂

Molecular	EXP	R/LanL2DZ	R/SDD	B/LanL2DZ	B/SDD	Assign
Pt(Im) ₂ F ₂		180.3(7,0.1)	174.9(7,0.2)	177.8(6,0.4)	167.0(5,0.3)	ρ_{M-X}
		228.6(2,5)	224.4(2,5)	233.4(0,3)	229.5(0,3)	τ_{M-N}
		244.7(10,1)	243.0(10,1)	228.9(5,3)	225.1(5,3)	δ_{M-X}
		253.6(3,0.3)	250.0(2,0.3)	257.9(2,1)	257.4(3,0.4)	ν_{asM-N}
		259.9(5,1)	256.5(5,1)	260.3(2,1)	253.2(2,1)	ν_{sM-N}
		267.6(10,1)	263.1(10,1)	269.0(8,1)	264.0(7,1)	ω_{M-N}
		301.2(4,0.4)	299.1(3,1)	296.5(0, 1)	295.4(0.3,1)	δ_{M-N}
		309.4(4,0.1)	305.6(3,0.4)	303.8(0,1)	300.1(0,1)	ρ_{M-N}
		519.9(106,1)	520.8(107,1)	512.4(84,5)	521.1(85,4)	ν_{asM-X}
		547.3(99,3)	547.9(101,3)	530.7(72,8)	539.8(76,7)	ν_{sM-X}
Pt(Im) ₂ Cl ₂		139.2(3,0.2)	136.6(3,0.2)	132.0(2,0.3)	128.7(1,0.3)	ρ_{M-X}
		161.9(4,4)	162.9(3,3)	154.1(2,5)	155.7(1,4)	δ_{M-X}
		219.2(0,5)	217.5(0,4)	213.5(0,4)	212.4(0,3)	τ_{M-N}
		236.6(1,1)	234.1(0,0.5)	236.0(0,2)	235.7(0,1)	ν_{asM-N}
		238.6(6,3)	236.7(6,2)	234.3(2,1)	232.8(2,0.5)	ω_{M-N}
		258.0(0,2)	255.2(0,2)	249.3(4,2)	248.4(0,2)	ν_{sM-N}
		277.4(3,1)	275.0(3,1)	271.7(4,1)	270.1(4,1)	ρ_{M-N}
		282.7(1,1)	282.3(1,1)	274.4(0,2)	275.0(0,2)	δ_{M-N}
	290~305	323.9(43,1)	326.5(48,1)	324.1(25,9)	328.5(27,7)	ν_{asM-X}
	335~340	326.3(45,3)	331.1(48,3)	328.5(28,11)	333.4(29,10)	ν_{sM-X}
Pt(Im) ₂ Br ₂		109.1(1,3)	112.5(1,3)	105.1(1,5)	108.5(0,3)	δ_{M-X}
		196.0(11,3)	199.5(13,3)	195.1(8,7)	199.2(10,7)	ν_{asM-X}
		203.5(11,3)	209.0(8,4)	201.1(4,5)	203.6(2,4)	ν_{sM-X}
		217.0(3,5)	219.4(7,5)	211.6(4,8)	215.6(7,10)	τ_{M-N}
		226.5(2,2)	226.7(1,2)	221.6(1,2)	222.2(1,2)	ρ_{M-N}
		233.7(8,1)	235.7(10,1)	228.7(3,0)	230.9(4,0.2)	ω_{M-N}
		252.9(1,2)	251.5(2,1)	243.2(0,2)	244.2(0,2)	ν_{sM-N}
		285.7(10,0)	284.2(12,0)	276.6(3,1)	277.0(4,2)	ν_{asM-N}
		291.0(11,1)	291.4(13,1)	277.6(5,1)	279.9(7,2)	δ_{M-N}
		155.3(9,4)	158.2(10,5)	155.2(4,8)	158.2(5,8)	ν_{asM-X}
Pt(Im) ₂ I ₂		163.4(9,3)	168.1(9,5)	163.8(4,7)	167.7(5,9)	ν_{sM-X}
		210.2(0,4)	210.2(0,4)	200.2(0,4)	201.0(0,5)	τ_{M-N}
		218.7(1,2)	217.8(1,2)	212.7(1,2)	213.0(1,1)	ρ_{M-N}
		227.8(7,1)	228.9(7,1)	220.6(3,0.2)	222.1(3,0.1)	ω_{M-N}
		245.6(3,3)	244.6(3,2)	236.6(1,3)	237.6(0,2)	ν_{sM-N}
		271.0(8,0)	269.5(8,0.1)	260.3(2,1)	260.8(3,2)	ν_{asM-N}
		282.5(10,2)	282.8(11,2)	265.0(5,1)	267.4(5,1)	δ_{M-N}

B and R represent B3LYP and RHF, respectively. The numbers in parentheses are Far-IR (left) and Raman (right) vibrational intensities (km·mol⁻¹) of *cis*-Pt(Im)₂X₂.

率和振动强度。对于配合物 *cis*-Pt(Im)₂Cl₂, 计算的 Pt-Cl 的伸缩振动的频率在 324~328 cm⁻¹ 和 329~333 cm⁻¹ 范围内, 这与报道的顺式的 Pt-Cl 的伸缩振动频率范围 290~305 cm⁻¹ 和 335~340 cm⁻¹ 很接近^[33]。由于顺式的对称性比反式的稍差, 其得到的振动频

率也就相应的复杂一些。对其结果分析发现, 方法和基组的影响与反式的相同: (1) 同一方法不同基组计算结果相当接近。对于 *cis*-Pt(Im)₂X₂(X=F, Cl, Br, I), RHF 和 B3LYP 方法在两个基组下的计算误差分别为 0~8 cm⁻¹ 和 0~11 cm⁻¹; 对于 *cis*-Pd(Im)₂X₂(X=F,

表 10 配合物 *cis*-Pd(Im)₂X₂ 的振动频率和强度Table 10 Selected Far-IR and Raman vibrational frequencies (cm⁻¹) and intensities (km·mol⁻¹) of *cis*-Pd(Im)₂X₂

Molecular	R/LanL2DZ	R/SDD	B/LanLDZ	B/SDD	Assign
Pd(Im) ₄ F ₂	177.5(6,0.1)	174.5(6,0.1)	171.3(7,0.5)	165.2(6,0.4)	ρ_{M-X}
	197.0(1,6)	195.0(1,5)	203.7(1,5)	202.4(1,4.7)	τ_{M-N}
	226.6(6,0.1)	226.1(4,0.1)	233.2(5,0.1)	233.7(3,0.2)	ν_{asM-N}
	237.0(2,0.6)	238.6(1,0.4)	244.7(6,1.6)	242.5(5,0.7)	ν_{sM-N}
	252.5(24,1)	250.7(23,1)	255.3(11,1.6)	252.1(10,1.3)	ω_{M-N}
	260.5(13,1)	258.7(14,1)	226.4(1,2.6)	228.6(2,2.4)	δ_{M-X}
	293.5(9,0.5)	294.0(7,0.4)	285.8(1,0.4)	290.1(0,0.5)	δ_{M-N}
	300.4(4,0.1)	301.2(4,0.1)	296.1(0,0.2)	298.2(0,0.2)	ρ_{M-N}
	503.2(118,0.1)	511.0(118,0.1)	499.0(87,4)	517.6(88,4)	ν_{asM-X}
	547.4(102,3)	551.2(103,2.5)	529.3(63,17)	542.0(68,13)	ν_{sM-X}
Pd(Im) ₄ Cl ₂	143.7(4,0.3)	142.0(3,0.2)	136.1(2,0.5)	133.1(1.5,0.3)	ρ_{M-X}
	164.8(3,5)	165.4(3,4)	155.8(1,8)	158.3(0.8,6)	δ_{M-X}
	194.6(0,4)	196.0(0,3)	187.9(0,3)	190.4(0,3)	τ_{M-N}
	204.1(0,0.1)	204.8(1,0.2)	205.4(0,0.3)	210.0(0.2,0.4)	ν_{asM-N}
	226.2(11,3)	227.3(9,2)	219.6(4,3)	222.5(3,2)	ω_{M-N}
	236.8(0,3)	239.2(0,2)	226.3(0.2,3)	229.5(0.4,3)	δ_{M-N}
	254.4(6,0.4)	255.1(7,0.2)	248.6(5,2)	251.8(6,1)	ρ_{M-N}
	264.3(1,2)	268.2(1,1)	254.4(0,6)	260.5(0.7,5)	ν_{sM-N}
	341.8(62,3)	341.9(59,2)	340.7(31,15)	345.9(31,13)	ν_{sM-X}
	345.2(64,1)	341.7(61,0.4)	342.2(31,9)	345.5(30,8)	ν_{asM-X}
Pd(Im) ₄ Br ₂	114.2(1,0.3)	114.1(0.57,3)	107.7(0.1,0.4)	108.8(0.2,5)	ρ_{M-X}
	177.6(5,1)	175.9(9,2)	178.4(4,4)	181.0(6,5)	ν_{asM-X}
	201.3(4,1)	206.8(4,1)	194.9(2,2)	201.9(2,2)	ρ_{M-N}
	203.1(5,5)	206.9(7,5)	196.8(2,11)	202.47(,12)	ν_{sM-X}
	222.5(12,2)	228.7(1,1)	212.7(5,1)	219.58(1,1)	ω_{M-N}
	234.9(2,2)	239.2(2,1)	221.5(0.2,3)	227.0.37(0,3)	δ_{M-N}
	296.1(33,2)	301.7(33,1)	285.7(16,4)	292.9(16,5)	ν_{sM-N}
	301.2(33,1)	301.1(31,2)	291.9(11,5)	295.5(12,6)	ν_{asM-N}
	147.7(6,3)	144.8(8,3)	146.3(3,6)	148.4(4,7)	ν_{asM-X}
	162.4(5,6)	164.0(7,6)	157.8(1.4,9)	161.9(2,10)	ν_{sM-X}
Pd(Im) ₄ I ₂	184.7(0,4)	190.2(0.5,4)	173.4(0.3,5)	179.3(0.5,6)	τ_{M-N}
	190.6(3,1)	196.5(3,1)	184.9(2,2)	191.5(2,1)	ρ_{M-N}
	214.5(9,2)	221.7(8,1)	204.2(4,1)	210.6(3,1)	ω_{M-N}
	225.5(4,6)	232.0(0.3,3)	214.2(0.3,5)	220.9(0.3,3)	δ_{M-N}
	279.1(31,4)	287.3(29,1)	264.3(14,4)	273.2(13,4)	ν_{sM-N}
	279.9(25,1)	281.3(22,3)	268.7(7,5)	273.4(7,6)	ν_{asM-N}

B and R represent B3LYP and RHF, respectively. The numbers in parentheses are Far-IR (left) and Raman (right) vibrational intensities (km·mol⁻¹) of *cis*-Pd(Im)₂X₂.

Cl, Br, I), 除 Pd(Im)₂F₂ 中 Pd-F 的对称伸缩与不对称伸缩振动频率在 RHF 和 B3LYP 方法下的误差为 13 cm⁻¹ 和 19 cm⁻¹ 外, 其他的振动模式在这两个方法下的误差范围都很小, 0~8 cm⁻¹ 和 2~9 cm⁻¹。(2) 同一基组, 方法不同, 对个别振动频率影响较大。例如, 对于 *cis*-Pt(Im)₂X₂(X=F, Cl, Br, I), 在 LanL2DZ 和 SDD 基组下, Pt(Im)₂F₂ 中 Pt-F 的剪式振动频率和 Pt-F 的对称伸缩振动在 RHF 和 B3LYP 方法下的误差分别为 16 cm⁻¹, 18 cm⁻¹ 和 16 cm⁻¹, 9 cm⁻¹; Pt(Im)₂I₂ 中 Pt-N 的剪式振动频率在两个方法下的误差为 18 cm⁻¹ 和 16 cm⁻¹。对于 *cis*-Pd(Im)₂X₂(X=F, Cl, Br, I), 在 LanL2DZ 和 SDD 基组下, Pd(Im)₂F₂ 中 Pd-F 的剪式振动和对称伸缩振动在 RHF 和 B3LYP 方法下的误差分别为 35 cm⁻¹, 32 cm⁻¹ 和 18 cm⁻¹, 9 cm⁻¹; Pd(Im)₂Br₂ 的 Pd-N 剪式振动频率在两个方法下的误差为 13 cm⁻¹ 和 12 cm⁻¹; Pd(Im)₂I₂ 的 Pd-N 不对称伸缩振动频率在两个方法下的误差为 15 cm⁻¹ 和 14 cm⁻¹。除此之外的其他振动频率, LanL2DZ 和 SDD 基组下, RHF 和 B3LYP 方法计算的误差很小, 在 0~11 cm⁻¹ 和 1~11 cm⁻¹ 范围内。与反式不同的是, 顺式配合物中卤素原子对 M-N 的对称伸缩振动和不对称伸缩振动均有影响。

对配合物 *trans*-M(Im)₂X₂ 和 *cis*-M(Im)₂X₂ (Im=imidazole; M=Pt, Pd; X=F, Cl, Br, I) 的振动频率, 各种计算方法进行比较的结果发现, 基组对计算结果的影响不大, 对个别的振动频率, 方法的影响较大, 这与配合物 Zn(Im)₂X₂(X=F, Cl, Br, I) 的讨论结果是一致的。

3 结 论

研究表明, *ab initio* RHF 和 B3LYP 方法以及 LanL2DZ, SDD 和 6-31G(d) 基组都适合计算 M(Im)₂X₂ 型配合物 (Im=imidazole; M=Zn, Pt, Pd; X=F, Cl, Br, I) 的 Far-IR 和 Raman 光谱, 都能得到与实验值比较吻合的结果。各种计算方法计算的键长比实验值都有不同程度的偏长, 导致计算的振动频率偏低, 因而, 虽然 B3LYP 方法能给出比 RHF 方法更精确的构型优化结果, 但由于 RHF 方法对电子相关效应的忽略, 会使计算的振动频率升高, 因而部分地补偿了键长因素造成的误差, 所以, 比较而言 RHF 方法给出的振动频率与实验值吻合得更好一些。虽然基组的影响不大, 但两种计算方法中, SDD 基组得到的结果稍微好些。本研究再次证明了理论计算对于那些

难测定的金属配合物振动光谱的预测以及振动模式的指认都是非常有用的。

参考文献:

- [1] Jonas V, Thiel W. *J. Chem. Phys.*, **1995**, **102**:8474~8484
- [2] Jonas V, Thiel W. *J. Chem. Phys.*, **1996**, **105**:3636~3648
- [3] Jonas V, Thiel W. *Organometallics*, **1998**, **17**:353~360
- [4] Zhou M, Andrews L. *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, **122**:1531~1539
- [5] Hu Z, Boyd R J. *J. Chem. Phys.*, **2000**, **113**:9393~9401
- [6] Wang X, Zhou M, Andrews L. *J. Phys. Chem. A*, **2000**, **104**:7964~7973
- [7] Zhou M, Andrews L. *J. Chem. Phys.*, **1999**, **111**:4548~4557
- [8] Schroeder D, Wesendrup R, Hertwig R H, et al. *Organometallics*, **2000**, **19**:2608~2615
- [9] Bemcz E, Papai I, Mink J, et al. *J. Organomet. Chem.*, **1999**, **584**:118~121
- [10] Citra A, Andrews L. *J. Phys. Chem. A*, **2001**, **105**:3042~3051
- [11] Li J, Wu K. *Inorg. Chem.*, **2000**, **39**:1538~1544
- [12] Zhang L, Wei H, Zhang Y, et al. *J. Phys. Chem. A*, **2002**, **106**:3819~3822
- [13] Zhang L, Wei H, Zhang Y, et al. *Spectrochimica Acta Part A*, **2002**, **58**:217~223
- [14] Zhang L, Zhang Y, Tao H B, et al. *J. Mol. Struct: Theochem*, **2002**, **617**:87~97
- [15] TAO Han-Bin(陶寒冰), ZHANG Yu(张宇), ZHANG Lin(张琳), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese Journal of Inorganic Chemistry)*, **2002**, **18**(7):671~677
- [16] Zhang Y, Zhang L, Tao H B, et al. *Spectrochimica Acta Part A*, **2003**, **59**:493~509
- [17] Zhao J Y, Zhang Y, Zhu L G. *J. Mol. Struct: Theochem*, **2004**, **671**:179~187
- [18] Zhao X, Wang D, Spiro T G. *Inorg. Chem.*, **1998**, **37**:5414~5415
- [19] Hasegawa K, Ono T, Noguchi T. *J. Phys. Chem. A*, **2002**, **106**:3377~3390
- [20] Sundberg R J, Martin R B. *Chem. Rev.*, **1974**, **74**:471~517
- [21] Regan L. *Annu. Rev. Biophys. Biomol. Struct.*, **1993**, **22**:257~287
- [22] Kurzepa M, Dobrowolski J C, Mazurek A P. *J. Mol. Struct.*, **2001**, **565**~**566**:107~113
- [23] Wong E, Giandomenico C M. *Chem. Rev.*, **1999**, **99**:2451~2466
- [24] Parac T N, Kostiç N M. *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, **118**:51~58
- [25] Zhu L G, Bakhtiar R, Kostiç N M. *J. Biol. Inorg. Chem.*,

1998,3:383~391

[26]Goodgame D M L, Goodgame M, Hayward P J, et al. *Inorg. Chem.*, **1968,7:2447~2451**

[27]Frisch M J, et al. *Gaussian 98. Revision A. 6*, Gaussian Inc, Pittsburgh, PA.

[28]Zhanpeisov N U, Matsuoka M, Yamashita H, et al. *J. Phys. Chem. B*, **1998,102:6915~6920**

[29]Nicklass A, Dolg M, Stoll H, et al. *J. Chem. Phys.*, **1995,**

102:8942~8952

[30]Hay P J, Wadt W R. *J. Chem. Phys.*, **1985,82:270~283**

[31]Bremer J, Uhlenbrock S, Pinkerton A, et al. *Anorg. Allg. Chem.*, **1993,619:1183~1195**

[32]Bales J R, Mazid M A, Sadler P J. *J. Chem. Soc: Dalton Trans.*, **1985:795~802**

[33]Pal S, Das D, Chattopadhyay P, et al. *Polyhedron*, **2000,19:1263~1270**