

N,N'-双(3-羧基水杨醛叉缩胺乙基)草酰胺均双核铜(II)的密度泛函研究

苗体方^{*,1} 陈建¹ 李双¹ 陶偌偲²

⁽¹⁾ 淮北煤炭师范学院化学系, 淮北 235000

⁽²⁾ 河南大学化学化工学院, 开封 475001

关键词: 均双核配合物; 密度泛函; 自旋布居; 分子磁性

中图分类号: O641.121; O641.12*1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2006)05-0511-04

DFT Study on Homobinuclear Cu(II) Complex of *N,N'*-Bis(3-Carboxyl Salicyl Amino Ethylene)Oxalamide

MIAO Ti-Fang^{*,1} CHEN Jian¹ LI Shuang¹ TAO Ru-Jie²

⁽¹⁾ Department of Chemistry Huaibei Coal Teachers College, Huaibei, Anhui 235000

⁽²⁾ Chemistry and Chemical Engineering College of Henan University, Kaifeng, Henan 475001

Abstract: A homobinuclear Cu(II) complex has been carried out with density functional theory(DFT) calculations at ROB3LYP/LanL2DZ level. The stabilities of the complex, the energies of the molecular orbitals, the atomic net charges, the regularities of spin populations of electrons and the composition characteristics of some frontier molecular orbitals have been investigated. Some results obtained may be useful as theoretical references for synthesis of the complex and the molecular assembly analysis.

Key words: homobinuclear complex; DFT; spin population; molecular magnetism

草酰胺及其衍生物过渡金属原子配合物是近年来在实验和理论上^[1-5]研究都十分活跃的领域,其原因是这些配合物具有良好的磁性质,对磁功能分子设计和磁性材料合成有着十分重要的意义。我们课题组合成了一种以 *N,N'*-双(3-羧基水杨醛叉缩胺乙基)草酰胺为配体的 Cu(II)-Cu(II)均双核配合物,由于该配合物的溶解性较差,难以培养出理想的单晶,因此一直未曾进行晶体结构解析。所以,该配合物分子的电子结构特征和几何构型,电子结构与配合物分子的稳定性及分子的磁性之间的构效关系等目前尚不清楚。因此,就该类磁功能配合物分子的上述问题进行理论研究,无疑对探讨该类配合物的合成及磁性质具有重要意义。

1 计算方法

由于这类体系较大,计算中所涉及的原子和电子数较多,对体系几何构型进行从头算全优化要受计算条件的限制,所以以往的计算大多采用模型分子,这样就不可避免地引入较大的误差。

本文在密度泛函理论框架下,并在 ROB3LYP/LanL2DZ 水平上,采用 C_1 对称性,对配合物在不做任何近似的情况下,对其进行几何构型的全优化,优化了该配合物的几何构型。用此构型,在相同的水平上,计算了该配合物的谐振动频率,以确定平衡几何构型。在此基础上讨论了化合物的磁性质,为这类配合物的合成以及探讨结构与性能间的关系提供了必

收稿日期:2005-07-25。收修改稿日期:2005-12-19。

安徽省高校优秀青年教师科研资助项目(No.2004jq181)。

*通讯联系人。E-mail: miaotifang@163.com

第一作者: 苗体方,男,36岁,讲师;研究方向:量子化学。

要的理论信息。计算采用标准 LanL2DZ 基组, 计算共涉及到 54 个原子, 386 个原子基函数, 1028 个初始高斯函数。本计算是用 G98w 量子化学程序包^[6], 在 Pentium 微机上完成的。

2 结果与讨论

2.1 配合物的平衡几何构型

图 1 给出了该配合物的分子结构示意图, 表 1 给出了优化得到的单、三重态的平衡几何构型的主要几何参数。由图 1 和表 1 的结果可以看到, Cu(15) 原子分别与乙二胺上的 2 个氮原子 N(17)、N(18) 及 2 个氧原子 O(12)、O(20) 配位, 其相对应的键长分别为 0.197 5 nm, 0.195 1 nm, 0.190 1 nm, 0.204 9 nm, 其中二面角 N(17)-N(18)-O(20)-O(12)=8.0°; Cu(27) 原子分别与 2 个氮原子 N(25)、N(33) 及 2 个氧原子 O(26)、O(34) 配位, 其相对应的键长分别为 0.195 3 nm,

表 1 在 ROB3LYP/LANL2DZ 水平上, 优化配合物得到的主要几何参数

Table 1 Equilibrium geometries for the complex optimized at ROB3LYP/LANL2DZ level (Bond lengths in nm, bond angles and dihedral angles in (°))

	Triplet	Singlet
Cu(15)-N(17)	0.197 5	0.197 4
Cu(15)-N(18)	0.195 1	0.195 9
Cu(15)-O(12)	0.190 1	0.191 4
Cu(15)-O(20)	0.204 9	0.505 1
C(6)-O(12)	0.132 0	0.131 8
C(14)-N(17)	0.131 0	0.130 9
C(24)-C(19)	0.153 4	0.153 1
Cu(27)-N(25)	0.195 3	0.196 3
Cu(27)-N(33)	0.197 4	0.197 4
Cu(27)-O(26)	0.204 1	0.204 5
Cu(27)-O(34)	0.190 4	0.191 7
O(12)-Cu(15)-N(17)	93.3	93.9
O(26)-Cu(27)-N(25)	83.0	82.6
O(20)-Cu(15)-N(17)	165.0	164.9
O(26)-Cu(27)-N(33)	165.3	165.2
O(34)-Cu(27)-N(25)	173.5	174.0
O(12)-Cu(15)-N(18)	173.7	174.3
N(17)-N(18)-O(20)-O(12)	8.0	7.3
N(25)-N(33)-O(26)-O(34)	6.9	6.4
N(18)-C(24)-C(19)-N(25)	-179.0	-178.6
O(26)-C(24)-C(19)-O(20)	-177.4	-176.2
Cu(15)-O(12)-C(6)-C(2)	173.9	173.7

0.197 4 nm, 0.204 1 nm, 0.190 4 nm, 其中二面角 N(25)-N(33)-O(26)-O(34)=6.9°; 因此可以看出: Cu(15) 和 Cu(27) 原子的配位环境相似, 都为不规则平面四方构型。

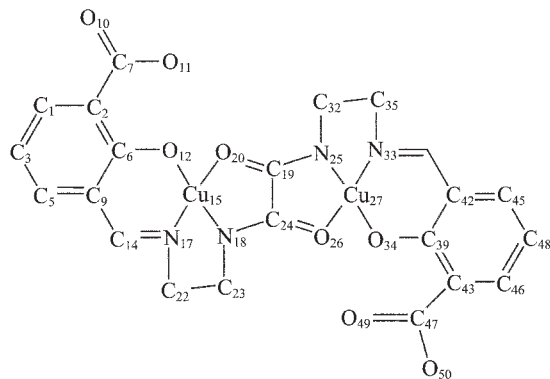


图 1 配合物的分子结构和原子编号(不显示原子 H)

Fig.1 Structure and atomic number of the complex (H atoms not showed)

对于单重态, 由二面角 N(17)-N(18)-O(20)-O(12)=7.3° 和 N(25)-N(33)-O(26)-O(34)=6.4° 可以看出, 与三重态的几何构型相比, Cu(15) 和 Cu(27) 原子的配位环境没有多大变化, 其配位原子趋向平面。

2.2 配合物的稳定性

优化得到的配合物分子的单、三重态的总能量和前线分子轨道能量列于表 2 中。由表 2 可见, 无论是单重态还是三重态, 其占据分子轨道的能量都是负值, 表明配合物的电子状态是稳定的。从总能量来分析, 在 ROB3LYP/LanL2DZ 水平上, 三重态的总能量(-56 092.42 eV) 比单重态的总能量(-56 091.21 eV) 低 1.21 eV。可见, 配合物应择型于三重态而不择型于单重态, 应为高自旋。择型于三重态时, 其最高占据轨道(HOMO)和次高占据轨道(SOMO)应该是单电子占据, 能量分别为-5.99 eV 和-6.07 eV, 它们基本处于简并状态, 这符合多重态的一般规律。体系处于单重态时, 其 HOMO 是双电子占据, 其能量为-5.18 eV, 最低未占轨道(LUMO)的能量为-4.07 eV, 其能隙为 1.11 eV, 比三重态的能隙(2.89 eV) 小, 这进一步说明该配合物三重态比单重态稳定。在 ROB3LYP/LanL2MB 水平上, 对稳定构型作振动分析, 其中双键 C(24)=O(26) 和 C(19)=O(20) 的谐振动频率都为 1 657.5 cm⁻¹ (实验值为 1 647 cm⁻¹ [7]), 双键 C(7)=O(10) 和 C(47)=O(49) 的谐振动频率分别为 1 882.2 cm⁻¹ 和 1 785.7 cm⁻¹ (实验值为 1 701 cm⁻¹ [7]), 它们的谐振动频率的值都是正值, 没有虚频存在, 说

表2 在 ROB3LYP/LanL2DZ 水平上,计算得到的配合物的单、三重态的总能量及其前线轨道能量
Table 2 Total energies and some frontier orbital energies for the complex in singlet and triplet configuration at ROB3LY/LanL2DZ level (eV)

	<i>E</i>	SOMO	HOMO	LUMO	SUMO	ε
Singlet	-5 6091.21	-5.96	-5.18	-4.07	-2.23	1.11
Triplet	-5 6092.42	-6.07	-5.99	-3.10	-2.57	2.89

明它们都是能量超势能面上的极小点,表明配合物分子是稳定的。另外,在 ROB3LYP/LanL2DZ 水平上,对稳定构型作振动分析,其中双键 C(24)=O(26)和 C(19)=O(20)的谐振动频率都为 $1\,479.1\text{ cm}^{-1}$,双键 C(7)=O(10)和 C(47)=O(49)的谐振动频率分别为 $1\,612.1\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,586.7\text{ cm}^{-1}$,与实验值相比差别较大,可见,对这类分子的谐振动频率的计算,采用 LanL2MB 基组,计算结果和实验值符合的较好。

2.3 配合物中原子净电荷、电子自旋布居及磁性质

表3列出了配合物单、三重态的原子净电荷和三重态的自旋布居的结果。对单重态,Cu(15)原子和它的配位原子 N(17),N(18),O(12),O(20)的净电荷分别为 0.59, -0.26, -0.30, -0.43, -0.36; Cu(27)原子和它的配位原子 O(26),O(34),N(25),N(33)的净电荷分别为 0.59, -0.36, -0.42, -0.30, -0.26。由此可见,两中心 Cu 原子的净电荷布居均匀。对三重态,Cu(15)原子和它的配位原子 N(17),N(18),O(12),O(20)的净电荷分别为 0.68, -0.27, -0.34, -0.46, -0.41,自旋布居分别为 0.573 9, 0.140 4, 0.125 6, 0.097 6, 0.069 0; Cu(27)原子和它的配位原子 O(26),O(34),N(25),N(33)的净电荷分别为 0.68, -0.40, -0.44, -0.34, -0.27,自旋布居分别为 0.573 4, 0.070 6, 0.097 8, 0.125 8, 0.138 2。由以上结果可以看出,对三重态,自旋布居主要存在两中心 Cu 原子上,大小几乎相等,符号相同,这说明两中心 Cu 原子是高自旋配位。配体原子上有部分电子自旋布居,且与 Cu 原子的自旋布居具有相同符号,说明在该体系中存在较强的自旋离域效应。体系中的自旋分布是自旋离域和自旋极化相互作用的结果。由分子轨道理论^[8,9]可知,自旋离域可解释为未成对电子由磁中心向配体原子转移,而自旋极化产生于电子交换作用和库仑作用,并在相继连接的配体原子上诱导出交替符号的自旋分布。自旋离域效应有利于体系的反铁磁耦合,自旋极化则有利于铁磁耦合^[10]。由以上分析结果可以看出,在该体系中,两中心 Cu 原子是高自旋配位,同时也存在较强的自旋离域效应,说明在该配合物中有一定的反铁磁性自旋耦合作用。

表3 在 ROB3LYP/LANL2DZ 水平上,计算得到的配合物三重态的部分原子自旋布居和单、三重态的原子净电荷

Table 3 Spin populations of electrons in triplet configurations; Atomic net charges in singlet and triplet configurations for the complex at ROB3LYP/LANL2DZ level

	Spin population	Atomic charge	
	Triplet	Singlet	Triple
Cu(15)	0.573 9	0.59	0.68
N(17)	0.140 4	-0.26	-0.27
N(18)	0.125 6	-0.30	-0.34
O(12)	0.097 6	-0.43	-0.46
O(20)	0.069 0	-0.36	-0.41
Cu(27)	0.573 4	0.59	0.68
N(25)	0.125 8	-0.30	-0.34
N(33)	0.138 2	-0.26	-0.27
O(26)	0.070 6	-0.36	-0.40
O(34)	0.097 8	-0.42	-0.44
C(24)	-0.007 6	0.26	0.27
C(19)	-0.007 6	0.26	0.27

2.4 配合物的分子轨道特征

前线分子轨道对探讨分子的结构与性质的关系具有重要作用,因此有必要对配合物的前线分子轨道的组成和特征进行进一步的分析和讨论。表4给出了配合物三重态的前线分子轨道组成和组合系数。配合物三重态的 HOMO 和 SOMO 为单占据分子轨道,由表4可以看出,HOMO 和 SOMO 轨道主要由两中心 Cu 原子的 *d* 轨道、配体 N(17)、N(33)、O(12)、O(34)原子及两苯环上部分碳原子的 *p* 轨道组成,而 C(24)、C(19)、N(18)、N(25)、O(20)及 O(26)原子对前线轨道几乎没有贡献。在这些前线轨道中,两中心 Cu 原子及部分配体原子对占据轨道贡献较大,处于分子轨道的高能区,因此,两中心 Cu 原子和周围部分配体原子形成的配位体系较不稳定,说明两中心原子是高自旋的;C(24)、C(19)、N(18)、N(25)、O(20)及 O(26)原子对前线分子轨道几乎没有贡献,说明 C(24)、C(19)、N(18)、N(25)、O(20)及 O(26)原子主

表 4 在 ROB3IYP/LANL2DZ 水平上,计算得到配合物三重态的部分前线轨道的组合系数
Table 4 Some coefficient of frontier molecular orbits of the complex in triplet configuration at ROB3IYP/LANL2DZ level

FMO	AOs and coefficients*			
SOMO	-0.113 61C(2)2P _z	0.133 5C(3)2P _z	-0.104 57C(9)2P _z	0.147 7O(12)2P _z
	0.112 3Cu(27)3D+1	0.178 58N(33)2P _z	0.349 07O(34)2P _z	-0.179 29C(39)2P _z
	-0.256 80C(42)2P _z	-0.258 28C(43)2P _z	0.119 40C(45)2P _z	0.311 33C(48)2P _z
	0.118 66O(49)2P _z			
HOMO	-0.258 44C(2)2P _z	0.308 37C(3)2P _z	0.122 37C(5)2P _z	-0.180 34C(6)2P _z
	-0.252 35C(9)2P _z	0.112 19O(10)2P _z	0.354 21O(12)2P _z	-0.125 9Cu(15)3D+1
	0.177 73N(17)2P _z	-0.147 46O(34)2P _z	0.107 69C(42)2P _z	0.103 15C(43)2P _z
	-0.126 16C(48)2P _z			

* The present AOs with coefficient greater than 0.1.

要参与的分子轨道都处于低能区,C(24)和 C(19)与周围的原子形成稳定的共价体系,把具有较高自旋两中心 Cu 原子分隔在两边,两中心 Cu 原子不能通过配体及 C(24)和 C(19)原子发生分子内电子转移,从而使两中心 Cu 原子不能通过配体原子进行耦合,因此可以看出,两中心 Cu 原子间的一些原子是影响两磁性中心耦合的关键因素。

综上所述,从总能量来分析,配合物应择型于三重态,为高自旋;从几何构型上分析,三重态构型和单重态构型变化不大,配体原子趋向共平面有利于形成单重态构型;从自旋布居分析,自旋布居主要集中在两中心 Cu 原子上,该二原子是高自旋配位,二者自旋布居大小几乎相等,符号相同,说明两中心 Cu 原子存在一定程度的铁磁性耦合;从自旋离域效应来分析,该体系存在一定程度的反铁磁耦合;从前线分子轨道组成可以看出,两磁性中心不能通过桥配体原子发生电子转移,从而不利于两磁性中心进行铁磁性耦合。通过以上分析,从理论上预测该配合物是铁磁性的,其磁性并不很强(实验测得室温磁距为 1.22B.M.^[7]),预测结果与实验值符合得较好。

参考文献:

- [1] Lloret F, Julve M, Real J A, et al. *Inorg. Chem.*, **1992**,**31**(13): 2956~2961
- [2] Chen Z N, Liu S X, Qin J, et al. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1994**:2989~2993
- [3] Chen Z N, Zhang H X, Yu K B, et al. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1998**:1133~1136
- [4] Zang S Q, Tao R J, Wang Q L, et al. *Inorg. Chem.*, **2003**,**42**(3):761~776
- [5] ZHENG Kang-Cheng(郑康成), MAO Shu-Cai(毛淑才), HUANG Jia-Duo(黄加多), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chense J. Inorg. Chem.)*, **2000**,**16**(1):68~72
- [6] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. *Gaussian 98*, Revision A.9, Gaussian Inc. Pittsburgh, PA, **1998**.
- [7] TAO Ruo-Jie(陶偌偈), LOU Ben-Yong(娄本勇), LI Qian(李谦), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2001**,**17**(1):129~133
- [8] Kahn O. *Molecular Magnetism*, VCH, New York, **1993**.
- [9] Cano J, Ruiz E, Alvarez S, et al. *Comments Inorg. Chem.*, **1998**,**20**(1):27~56
- [10] HU Hai-Quan(胡海泉), LIU Cheng-Bu(刘成卜), LIU Yong-Jun(刘永军), et al. *Huaxue Xuebao(Acta Chimica Sinica)*, **2001**,**59**(7):1054~1058