

$[\text{Pt}_2(\text{P}_2\text{O}_5\text{H}_2)_4]^{4-}$ 和 $[\text{Pt}_2(\text{P}_2\text{O}_4\text{CH}_4)_4]^{4-}$ 基态和激发态性质的理论研究

郭元茹¹ 潘清江² 方桂珍^{*,1} 刘志明¹

(¹ 东北林业大学材料科学与工程学院, 哈尔滨 150040)

(² 黑龙江大学化学化工与材料学院, 哈尔滨 150080)

摘要: 采用从头计算 MP2 和 CIS 方法分别优化等电子双核 d^8 配合物 $[\text{Pt}_2(\text{P}_2\text{O}_5\text{H}_2)_4]^{4-}$ 和 $[\text{Pt}_2(\text{P}_2\text{O}_4\text{CH}_4)_4]^{4-}$ 的基态和激发态结构。结果表明基态 Pt-Pt 距离分别为 0.290 5 和 0.298 7 nm, 与实验的 0.292 5 和 0.298 0 nm 符合。NBO 计算的 Pt-Pt 键级以及 Pt 原子间伸缩振动说明 Pt-Pt 相互作用具有吸引本质。CIS 计算揭示电子激发到 Pt-Pt 的 $\sigma(p_z)$ 成键轨道使得相互作用增强。保持激发态几何, 含时密度泛函理论(TD-DFT)计算的溶液发射分别为 449 和 475 nm, 与实验值 512 和 510 nm 接近。

关键词: 双核 d^8 配合物; 激发态; 从头计算; 含时密度泛函理论

中图分类号: O614.82*6

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2007)03-0397-04

Ground- and Excited-State Properties of $[\text{Pt}_2(\text{P}_2\text{O}_5\text{H}_2)_4]^{4-}$ and $[\text{Pt}_2(\text{P}_2\text{O}_4\text{CH}_4)_4]^{4-}$: A Theoretical Study

GUO Yuan-Ru¹ PAN Qing-Jiang² FANG Gui-Zhen^{*,1} LIU Zhi-Ming¹

(¹ College of Material Science and Engineering, Northeast Forestry University, Harbin 150040)

(² School of Chemistry and Materials Science, Heilongjiang University, Harbin 150080)

Abstract: *Ab initio* MP2 and CIS methods were employed to optimize the ground- and excited-state structures of $[\text{Pt}_2(\text{P}_2\text{O}_5\text{H}_2)_4]^{4-}$ and $[\text{Pt}_2(\text{P}_2\text{O}_4\text{CH}_4)_4]^{4-}$, respectively, where the two structurally analogous complexes have an oxygen atom and a methylenic group in the ligand bridge. The Pt-Pt distances calculated in the ground state are 0.290 5 and 0.298 7 nm, which are in accordance with experimental values of 0.292 5 and 0.298 0 nm, respectively. The stretching vibration and bond order between the two Pt atoms indicate that the Pt-Pt interaction is attractive in nature. Upon excitation the Pt-Pt contraction trend is well reproduced in the CIS calculations. On the basis of the excited-state structures, TD-DFT achieved the result of the solution emissions at 449 and 475 nm, agreeing with experimental values of 512 and 510 nm, respectively.

Key words: binuclear d^8 complexes; excited state; *ab initio* calculations; TD-DFT

0 引言

近年, 双核 Pt(II)配合物, $[\text{Pt}_2(\text{P}_2\text{O}_5\text{H}_2)_4]^{4-}$ (**pop**), 的光谱和光化学性质引起科研工作者的极大兴趣^[1-5]。研究表明 **pop** 在室温溶液中拥有高强度的绿色磷光发射^[2,3], 其长的发光寿命(9.5 μs)和高量子产率(> 0.5)使得三重激发态(**pop**^{*})具有许多独特的光化

学性质, 因而应用于许多科学领域^[2-5]。例如: **pop**^{*} 作单电子还原剂被硝酸淬灭产生 HNO_3^- 和 **pop**⁺^[4] 以及作单电子氧化剂被 $\text{OsCl}(\text{NH}_3)_5^{2+}$ 淬灭^[2]等; 它可以从卤代烃提取卤原子和从具有 $\alpha\text{-H}$ 的醇中提氢^[3]; **pop**^{*} 还可以氧化断裂 DNA 上特定位置的氢, 以合成限制性内切酶和应用于药物设计^[5]。对 **pop** 研究取得的成功极大地激发了对其他双核 d^8 的探索^[6-8]。其中

收稿日期: 2006-08-22。收修改稿日期: 2006-12-26。

黑龙江省自然科学基金项目(No.B200601); 黑龙江大学杰出青年基金项目(No.2007JC2006L2); 黑龙江省博士后项目(2006)资助。

*通讯联系人。E-mail: gyrrhit@yahoo.com.cn

第一作者: 郭元茹, 女, 31岁, 博士; 研究方向: 无机材料化学与结构性能研究。

$[\text{Pt}_2(\text{P}_2\text{O}_4\text{CH}_3)_4]^{4+}$ (pcp)是与 pop 结构相似、等电子的配合物^[9],其差别在于 pop 拥有 O 桥连配体(HO)OP-O-PO(OH),而 pcp 的配体为 CH_2 桥连。虽然两个配合物具有相似的光谱性质,但是 pcp* 的寿命仅为 55 ns,比 pop* 短很多。

到目前为止,已合成了大量 d^8 配合物,并对其晶体结构、光化学和光物理等性质进行了系统的研究^[1-3,6-8]。这些准确的实验数据为理论的发展提供了可靠的参考依据。本文中,使用从头计算方法探索了 pop 和 pcp 基态和激发态的电子结构,并运用含时密度泛函(TD-DFT)方法计算发射光谱。

1 计算方法

配合物 pop 和 pcp 的基态和激发态结构分别使用 MP2 和 CIS 方法优化,计算中配合物保持 C_{2v} 对称性。对大量分子激发态性质的研究表明虽然 CIS 能够较准确地描述激发态势能面,但往往高估电子激发能^[9],所以,采用准确性可以与高级组态相互作用方法相媲美的 TD-DFT 方法计算激发能^[10,11]可以得到更准确的电子激发能。由于对单分子计算仅对应配合物的气态行为,所以利用连续介质模型(PCM)^[12]模拟溶剂化效应,考虑溶剂水对发射能的影响。本文以 pop 为例考察不同方法(MP2 和 B3LYP)和基组(LANL2DZ 和 SDD)对分子结构的影响。通过与实验对比,选择合理方法和基组用于所有计算。另外,对 Pt 和 P 原子分别加入一个 f 极化函数($\alpha_f=0.18$)和一个 d 函数($\alpha_d=0.34$)^[9,13],以更好地描述 Pt-Pt 相互作用和得到准确的激发态势能面。所有计算都使用 Gaussian 98 程序完成^[12]。

2 结果与讨论

2.1 结构优化

表 1 列出了 MP2 和 B3LYP 方法结合 LANL2DZ 和 SDD 基组优化 pop 得到的基态几何参数。为便于比较,同时给出 $\text{K}_4[\text{Pt}_2(\text{P}_2\text{O}_5\text{H}_2)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的晶体结构数据^[1]。从表中可以看出,计算得到的大部分几何参数与实验值相近,最大键长(除 Pt-Pt 距离外)和键角偏差分别小于 0.009 nm 和 7°。由于方法的选择对几何参数影响较大,特别是对 Pt-Pt 距离影响较大,因此 B3LYP 计算得到的 Pt-Pt 距离比实验值约长 0.012 nm,与 Coppens 等人的计算结果相一致^[14]。这种对 Pt-Pt 距离的高估与 DFT 方法不能准确描述金属间弱相互作用有关。对于 MP2 计算,Pt-Pt 距离与实验值偏差小于 0.004 nm,这说明 MP2 方法能够较合理的描述金属间弱相互作用,因此同样使用 MP2 方法计算 pcp 的基态结构。另外,表 1 中的计算结果显示不同基组在同种方法下对分子结构影响很小,而 SDD 基组计算中包括 486 个基函数和 328 个电子,远多于 LANL2DZ 的 358 和 248,所以为节省计算资源,以下计算都使用 LANL2DZ 基组。

表 2 是在 MP2/LANL2DZ 级别上优化的 pop 和 pcp 基态几何参数^[13],其结构图绘于图 1。由表 2 可以看出计算的 2 个配合物的键长和键角与实验符合很好,如:计算得 Pt-Pt 距离分别为 0.290 5 和 0.298 7 nm,与实验的 0.292 5 和 0.298 0 nm^[1,6]接近。这些金属间距离比 van der Waals 半径 2 倍(0.32 nm)^[15]短,说明在配合物中有金属-金属弱相互作用。对于环状配合物中,配体的桥连作用使得金属间相互作用可能具有被迫的成分。所以,为考察 pop 和

表 1 优化的 $[\text{Pt}_2(\text{P}_2\text{O}_5\text{H}_2)_4]^{4+}$ (pop)的基态几何参数

Table 1 Optimized geometry parameters of $[\text{Pt}_2(\text{P}_2\text{O}_5\text{H}_2)_4]^{4+}$ (pop) in the ground state

Methods	MP2		B3LYP		Exp.
Basis sets	LANL2DZ	SDD	LANL2DZ	SDD	
Bond length / nm					
Pt-Pt	0.290 5	0.288 4	0.305 6	0.303 8	0.292 5
Pt-P	0.237 3	0.236 1	0.239 7	0.239 5	0.232 0
P-OH	0.166 2	0.165 7	0.164 0	0.164	0.157 9
P=O	0.157 6	0.157 4	0.157 5	0.157 4	0.151 9
P-Ob	0.171 2	0.170 8	0.169 5	0.169 6	0.162 3
Bond angle / (°)					
P-Pt-P	176.2	175.8	178.2	177.9	
P-Pt-Pt	91.9	89.9	90.0	90.0	90.7
P-Ob-P	127.0	127.0	135.0	134.3	133.3

表 2 优化的 $[\text{Pt}_2(\text{P}_2\text{O}_5\text{H}_2)_4]^{4+}$ (**pop**) 和 $[\text{Pt}_2(\text{P}_2\text{O}_4\text{CH}_4)_4]^{4+}$ (**pcp**) 基态和三重激发态几何参数Table 2 Optimized geometry parameters of $[\text{Pt}_2(\text{P}_2\text{O}_5\text{H}_2)_4]^{4+}$ (**pop**) and $[\text{Pt}_2(\text{P}_2\text{O}_4\text{CH}_4)_4]^{4+}$ (**pcp**) using the MP2 method for the $^1\text{A}_g$ ground state and the CIS method for the $^3\text{A}_u$ excited state

Parameters	pop			pcp		
	$^1\text{A}_g$	Exp.	$^3\text{A}_u$	$^1\text{A}_g$	Exp.	$^3\text{A}_u$
Bond length / nm						
Pt-Pt	0.290 5	0.292 5	0.288 1	0.298 7	0.298 0	0.295 7
Pt-P	0.237 3	0.232 0	0.240 5	0.236 8	0.232 8	0.240 6
P-OH	0.166 2	0.157 9	0.161 6	0.169 6	0.160 8	0.164 8
P=O	0.157 6	0.151 9	0.153 5	0.159 4	0.153 0	0.155 1
P-O _b /C	0.171 2	0.162 3	0.165 1	0.186 9		0.184 8
P...P	0.306 3	0.298 0	0.303 4	0.318 9		0.316 2
Bond angle / (°)						
P-Pt-P	176.2		176.4	175.1		175.1
P-Pt-Pt	91.9	90.7	91.8	92.5	91.8	92.4
P-O _b /C-P	127.0	133.3	133.6	117.2	117.1	117.6

pcp 中 Pt-Pt 相互作用是吸引本质还是被迫的, 又对该配合物进行了 NBO 和频率计算。由于 d^8-d^8 配合物的 $(d\sigma)^2(d\sigma^*)^2$ 电子组态使得其键级为零, 应该无吸引作用, 所以可以通过 NBO 方法计算 Pt 原子间的键级验证其相互作用本质。计算结果表明 Pt-Pt 键级分别为 0.024 和 0.020, 这为配合物中 Pt-Pt 之间具有相互吸引作用提供了证据。同时, 在 MP2/LANL2DZ 级别上, 对配合物进行频率计算, 没有得到虚频, 这说明该几何位于势能面的能量极小值点, 其中 133 cm^{-1} (**pop**) 和 114 cm^{-1} (**pcp**) 的振动频率被指认为 Pt-Pt 伸缩振动, 进一步证明了 Pt-Pt 的吸引作用。而共振 Raman 光谱研究发现 **pop** 和 **pcp** 分别在 118 和 113 cm^{-1} 拥有 Pt-Pt 伸缩振动^[26], 这与本文的计算结果相对应。目前, 大量的文献对双核 d^8 配合物进行了理论研究, 如: Novoa 等人^[16] 对开环配合物 $\text{cis-}[\text{PtCl}_2(\text{CO})_2]_2$ 、 $[\text{PtCl}_2(\text{HNCH}(\text{OH})_2)_2]$ 和 $[\text{RhCl}(\text{CO})_3]_2$ 的研究结果表明金属间存在相互吸引作用, 相互作用

能在 $12\text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ 左右, 相当于氢键键能。

CIS/LANL2DZ 计算揭示配合物 **pop** 和 **pcp** 具有 $^3\text{A}_u$ 电子激发态。计算得到的激发态 Pt-Pt 距离为 0.2881 和 0.2957 nm , 比基态短约 0.003 nm , 而 Pt-P 键长却增长了 0.003 nm 。由于双核 Pt 配合物拥有 $\sigma(p_z)$ 性质的 LUMO 轨道和 $\sigma^*(d_z^2)$ 的 HOMO 轨道, 电子激发进入 $\sigma(p_z)$ 成键轨道使得激发态 Pt-Pt 相互作用的增强。相应地, 电子从金属的 d_z^2 跃迁到 p_z 削弱了 P → Pt 配位键作用。目前, Franck-Condon 分析^[17]、共振 Raman 光谱^[2] 和时间分辨 X-ray 衍射^[14] 等方法已经证明配合物 **pop** 的激发态 Pt-Pt 相互作用相对基态增强, 这肯定了我们计算结果的正确。

2.2 发射光谱

以 CIS 优化的激发态几何为基础, 通过 TD-DFT (B3LYP) 计算得到配合物 **pop** 和 **pcp** 的发射光谱, 对应于配合物的气态发射。由于溶剂分子对发光的有影响, 因此计算中包括 PCM 模型, 得到的是在水溶液中的发射光谱。发射光谱值列于表 3 中, 同时提供了实验观测值^[26]。配合物的气态发射计算表明, 相对 TD-DFT, CIS 高估发射能约 1.0 eV 。例如: CIS 计算 **pop** 的磷光发射为 $329\text{ nm} / 3.76\text{ eV}$, 比 TD-DFT 的发射 $444\text{ nm} / 2.79\text{ eV}$ 高很多。

在 TD-DFT 级别上, **pop** 和 **pcp** 分别在 444 和 465 nm 处具有磷光发射。计算表明该发射是 HOMO → LUMO 激发组态贡献, 该组态决定发射的跃迁性质。如: **pcp** 的 HOMO 具有 σ^* 反键性质, 主要由 61.2% d_z^2 成分构成, 而 LUMO 轨道为 61% p_z 和

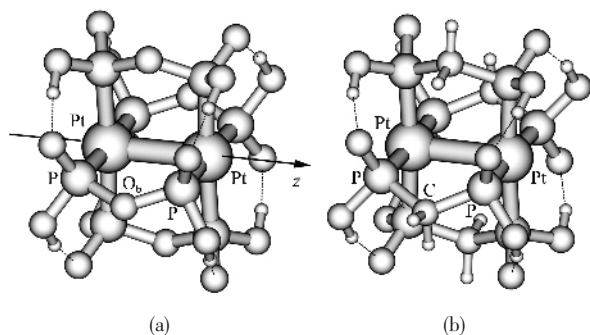
图 1 **pop**(a) 和 **pcp**(b) 的几何结构Fig.1 Structures of **pop** (a) and **pcp** (b)

表 3 计算得到 **pop** 和 **pcp** 在气态和溶液中的发射光谱Table 3 Calculated emissions (nm / eV) of **pop** and **pcp** in the gas phase and aqueous solution

	pop		pcp	
	Gas	Solution	Gas	Solution
CIS	329 / 3.76		331 / 3.74	
TD-DFT	444 / 2.79	449 / 2.76	465 / 2.66	475 / 2.61
Exp.		512 / 2.40		510 / 2.43

9% *s* 混合形成的 σ 成键轨道。所以 **pcp** 的 465 nm 发射被指认为 $\sigma^*(d_z^2) \rightarrow \sigma(p_z)$ (Metal-centered, MC) 跃迁。为直观地理解 **pcp** 的 MC 跃迁发光, 图 2 绘出了这一发射的分子轨道电子云图 (ICI 波函数组合系数 > 0.1)。对比 HOMO 和 LUMO 轨道, 跃迁前后集中在 P 和 O 原子周围的电子云几乎没有变化, 而 Pt 的轨道性质发生了明显变化, 这表明电子跃迁主要发生在金属中心部分。由图可知基态时 HOMO 轨道中电子云集中在 Pt 周围, 具有明显 $\sigma^*(d_z^2)$ 轨道性质, 而在激发态时电子跃迁到了具有 $\sigma(p_z)$ 成键性质 LUMO 轨道上, 这使得 Pt-Pt 之间几乎形成 σ 键。电子云图为我们对 **pcp** 发射态的指认提供了更为直观的证据。类似地, **pop** 的发射也具有 MC 跃迁属性。

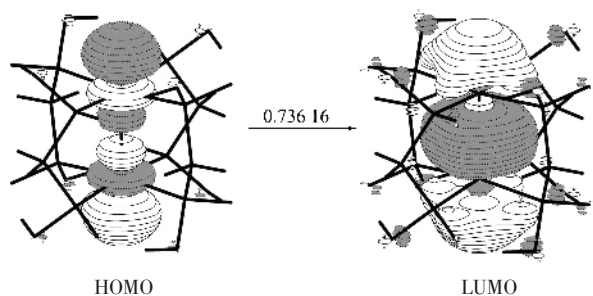


图 2 TD-DFT 计算的 **pcp** 的 465 nm 磷光发射 (ICI coefficient > 0.1) 的单电子跃迁图

Fig.2 Single electron transitions with ICI coefficient > 0.1 in the TD-DFT calculations for the 465 nm phosphorescent emission of **pcp**

TD-DFT/PCM 计算得到了配合物 **pop** 和 **pcp** 在水溶液中的发射, 分别为 449 和 475 nm, 与实验值 512 和 510 nm 相对应^[26]。激发态波函数分析显示溶液发射同样具有 $\sigma^*(d_z^2) \rightarrow \sigma(p_z)$ 跃迁性质。另外, 计算得到的气态和溶液二者的发射波长很接近, 这说明了配合物与溶剂之间相互作用很弱。

参考文献:

- [1] Filomena dos Remedios Pinto M A, Sadler P J, Neidle S, et al. *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, **1980**:13~15
- [2] Fordyce W A, Brummer J G, Grosby G A. *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, **103**:7061~7064
- [3] Roundhill D M, Gray H B, Che C M. *Acc. Chem. Res.*, **1989**, **22**:55~61
- [4] Hurst J K, Thompson D H P, Connolly J S. *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, **109**:507~515
- [5] Kalsbeck W A, Grover N, Thorp H H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1991**, **30**:1517~1518
- [6] King C, Auerbach R A, Fronczek F R, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, **108**:5626~5627
- [7] Xia B H, Che C M, Phillips D L, et al. *Inorg. Chem.*, **2002**, **41**:3866~3875
- [8] Kobayashi A, Kojima T, Ikeda R, et al. *Inorg. Chem.*, **2006**, **45**:322~327
- [9] Foresman J B, Head-Gordon M, Pople J A, et al. *J. Phys. Chem.*, **1992**, **96**:135~149
- [10] Casida M E, Jamorski C, Casida K C, et al. *J. Chem. Phys.*, **1998**, **108**:4439~4449
- [11] Guo Y R, Pan Q J, Fang G Z, et al. *Chem. Phys. Lett.*, **2005**, **413**:59~64
- [12] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. *Gaussian 98, Revision A.11*, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **1998**.
- [13] Pan Q J, Fu H G, Yu H T, et al. *Inorg. Chem.*, **2006**, **45**:8729~8735
- [14] Novozhilova I V, Volkov A V, Coppens P. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, **125**:1079~1087
- [15] Bondi A. *J. Phys. Chem.*, **1964**, **68**:441~451
- [16] Novoa J J, Aullón G, Alemany P, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, **117**:7169~7171
- [17] Brummer J G, Crosby G A. *Chem. Phys. Lett.*, **1984**, **112**:15~19