

Ru(II)和 Ru(III)配合物 $[\text{Ru}(\text{bpy})(\text{PH}_3)(-\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{NO}_2-p)\text{Cl}]^m(m=0,+1)$ 的光谱性质的密度泛函-含时密度泛函理论研究

李明霞^{1,2} 周 欣¹ 张红星^{*,1} 付宏刚² 孙家钟¹

(¹ 吉林大学理论化学研究所,理论化学计算国家重点实验室,长春 130023)

(² 黑龙江大学化学化工与材料学院,哈尔滨 150080)

摘要: 我们利用 DFT 中的 B3LYP 方法优化了 Ru(II)配合物和氧化的 Ru(III)配合物 $[\text{Ru}(\text{bpy})(\text{PH}_3)(-\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{NO}_2-p)\text{Cl}]^m$ [bpy=2,2'-bipyridine; $m=0$ (**1**), $+1$ (**1**⁺)]的基态几何结构,得到的几何参数与实验结果吻合的很好。采用 TDDFT 方法,得到了配合物 **1** 和 **1**⁺ 的激发态电子结构和电子吸收光谱。研究表明,配合物 **1** 和 **1**⁺ 随着氧化过程的发生,光谱性质也发生变化,Ru(II)配合物的低能吸收被认为 MLCT/LLCT 混合跃迁,而氧化的 Ru(III)配合物 **1**⁺ 的低能吸收具有 LMCT 跃迁性质。

关键词: 钌配合物; 电荷转移; 吸收光谱; 密度泛函; 含时密度泛函

中图分类号: O614.12+1; O614.82+1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2007)10-1695-05

DFT and TDDFT Investigations on the Spectroscopic Properties of Ru(II) and Ru(III) Complexes: $[\text{Ru}(\text{bpy})(\text{PH}_3)(-\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{NO}_2-p)\text{Cl}]^m$ ($m=0,+1$)

LI Ming-Xia^{1,2} ZHOU Xin¹ ZHANG Hong-Xing^{*,1} FU Hong-Gang² SUN Chia-Chung¹

(¹ State Key Laboratory of Theoretical and Computational Chemistry, Institute of Theoretical Chemistry, Jilin University, Changchun 130023)

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

Abstract: The ruthenium(II) and ruthenium(III) complexes $[\text{Ru}(\text{bpy})(\text{PH}_3)(-\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{NO}_2-p)\text{Cl}]^m$ [bpy=2,2'-bipyridine; $m=0$ (**1**), $+1$ (**1**⁺)] are investigated theoretically to explore their electronic structures and spectroscopic properties. The ground-state geometry structures of **1** and **1**⁺ are optimized by the DFT method (B3LYP). The calculated geometry parameters are in agreement with experimental values. Absorption spectra for complexes **1** and **1**⁺ are predicted at the TDDFT/B3LYP level. For complex **1**, the low-energy absorptions have a mixed MLCT/LLCT character, whereas that of **1**⁺ is LMCT nature.

Key words: ruthenium complexes; charge transfer; absorption spectra; DFT; TDDFT

近几十年,钌配合物的发光性质引起了科研工作者的极大兴趣^[1-3]。联吡啶钌配合物由于具有丰富的光物理和光化学性质而备受关注^[4,5]。光谱研究发现联吡啶钌配合物的发光性质极具多样化,它们一般具有金属到配体电荷转移 (Metal to ligand charge transfer, MLCT), 配体到配体电荷转移 (Ligand to

ligand charge transfer, LLCT), 和配体内电荷转移 (Intraligand charge transfer, ILCT) 等发光性质。最近, Adams 等人合成并表征了一系列二联吡啶钌(II), (III)乙炔配合物, 研究表明此类配合物具有氧化还原转换的光学性质^[6,7]。因此, 本文以此类 Ru(II) 和 Ru(III)配合物 $[\text{Ru}(\text{bpy})(\text{PH}_3)(-\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{NO}_2-p)\text{Cl}]^m$

收稿日期: 2007-03-19。收修改稿日期: 2007-07-17。

国家自然科学基金资助项目(No.20173021, 20333050, 20573042)。

*通讯联系人。E-mail: zhanghx@mail.jlu.edu.cn

第一作者: 李明霞, 女, 31 岁, 讲师, 研究方向: 量子化学。

[bpy=2,2'-bipyridine; $m=0$ (**1**), +1 (**1**⁺)]为研究对象,使用 DFT/TD-DFT 方法计算了它们的几何结构,电子结构和吸收光谱,以揭示该类配合物电荷转移的本质特征。

1 计算方法

采用 DFT 方法中的 B3LYP^[8]泛函对 Ru(II)和 Ru(III)配合物 **1** 和 **1**⁺的几何结构进行优化。以基态几何结构为基础,按电子吸收过程的垂直跃迁机制,采用 TDDFT^[9]方法,计算得到了配合物在气态中的激发态电子结构和电子吸收光谱。计算中采用 LanL2DZ 基组,对 Ru, Cl, 和 P 原子使用 Hay 和 Wadt^[10]提出的准相对论赝势, Ru 原子使用 16 个价电子, Cl 原子使用 7 个价电子, P 原子使用 5 个价电子。计算中所使用的基组为: Ru(8s7p6d/6s5p3d), Cl(3s3p1d/2s2p1d), P(3s3p1d/2s2p1d), O(10s5p/3s2p), N(10s5p/3s2p), C(10s5p/3s2p)和 H(4s/2s)。所有计算均使用 Gaussian 03 程序^[11],在 Origin/3900 服务器上完成。

2 结果与讨论

2.1 配合物基态几何结构

用 B3LYP 方法优化了配合物 **1** 和 **1**⁺的基态稳定结构,计算得到的主要几何参数列于表 1 中,同时给出了配合物[Ru(Me₂bipy)(PPh₃)(C≡CBu⁺)Cl]和 [Ru(Me₂bipy)(PPh₃)(C≡CBu⁺)Cl][PF₆]⁻的晶体结构数

据^[6]。关于配合物 **1** 和 **1**⁺的基态几何结构的理论研究还未见报导,所以我们的计算可以对已有的实验结果给予有力的支持和必要的补充。配合物 **1** 和 **1**⁺的几何结构十分相似,因此在图 1 中只给出了配合物 **1** 的几何结构。在本文计算中,配合物 **1** 和 **1**⁺均采用 C_s 对称性,相应地,这 2 个配合物都具有 'A' 电子基态。由图 1 中可以看出,配合物 **1** 和 **1**⁺中,钌原子的配位几何是略微扭曲的八面体结构。如表 1 所示,计算得到的几何参数和实验数据吻合的很好。在配合物 **1** 和 **1**⁺中, Ru-N2 的键长都比 Ru-N1 的键长短。比较氧化前后配合物 **1** 和 **1**⁺的几何结构,与 Ru(II)配合物 **1** 相比,氧化的 Ru(III)配合物 **1**⁺的 Ru-Cl 键长和 Ru-C 键长分别减少了 0.008 5 nm 和

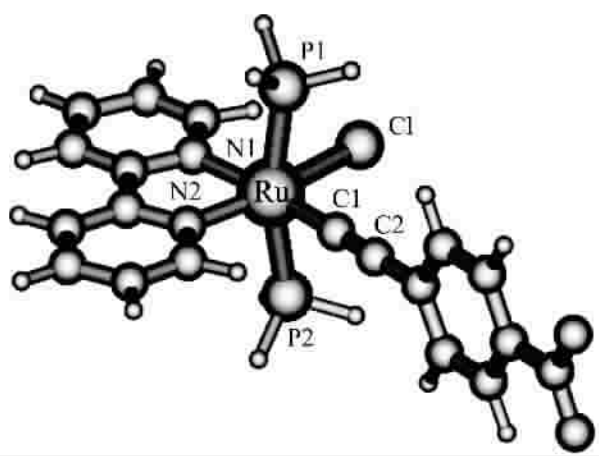


图 1 配合物 **1** 的基态几何结构图

Fig.1 Optimized ground-state structure of **1**

表 1 优化得到的配合物 **1** 和 **1**⁺的基态几何参数及实验值

Table 1 Partial optimized geometry parameters of the ground states for **1** and **1**⁺ using the DFT method, together with the experimental data

	1('A')		1 ⁺ ('A')	
	Cal.	Exp. ^a	Cal.	Exp. ^a
Bond length / nm				
Ru-N1	0.213 4	0.212 0	0.218 2	0.215 2
Ru-N2	0.206 7	0.205 1	0.211 2	0.209 1
Ru-Cl	0.251 5	0.246 4	0.243 0	0.234 5
Ru-P1	0.241 6	0.234 7	0.244 7	0.238 5
Ru-P2	0.241 6	0.237 0	0.244 7	0.239 8
Ru-C1	0.200 8	0.205 3	0.195 8	0.197 4
Bond angle / (°)				
P1-Ru-P2	165.8	172.0	169.9	174.7
N1-Ru-Cl	173.7	171.2	172.2	169.0
N2-Ru-Cl	170.8	169.2	168.5	169.0
Ru-Cl-C2	177.6	173.6	179.9	177.2

^a from ref. 6.

0.005 0 nm。这种变化是由于在氧化过程中, $d(\text{Ru})$ 轨道失去了一个电子, 而 $d(\text{Ru})$ 轨道与 Cl 和乙炔配体的轨道形成反键; 由于反键轨道的电子减少了, 所以 Ru-Cl 键长和 Ru-C 键长变短。此外, 我们还注意到, 与 Ru(II) 配合物相比, Ru(III) 配合物 Ru-P 键长和 Ru-N 键长变长了。以上这些变化趋势与实验上观察到的结果一致。

2.2 电子吸收光谱

保持基态的稳定几何不变, 利用 TDDFT 方法计算得到了激发态对应配合物 **1** 和 **1**⁺ 的电子吸收。计算得到的激发态, 吸收波长和相应的振子强度, 以及对每个跃迁的指认列于表 2 中。为了指认配合物在气态中的吸收光谱, 本文在表 3 中列出了吸收跃迁所涉及的分子轨道的成分。并在图 2 和图 3 中分别给出了配合物 **1** 和 **1**⁺ 的电子吸收跃迁所涉及的分子轨道的电子云图。

如表 2 所示, 计算得到的 Ru(II) 配合物 **1** 的最低能吸收为 537 nm, 具有 X¹A' → A¹A' 跃迁本质, 吸收振子强度为 0.247 9。在 A¹A' 激发态中, 分别具有 0.59 和 0.28 的 |C|I| 组合系数的 27a'' → 29a'' 和 70a' → 71a' 激发组态贡献 537 nm 吸收。由表 3 和图 2 可以看出, 27a'' 轨道 (HOMO-2) 含有 47% 的 $d_{xz}(\text{Ru})$ 的轨道成分和 23% 的 $p_z(\text{Cl})$ 轨道贡献, 70a' 轨道 (HOMO) 主要有 49% $d_{xy}(\text{Ru})$ 轨道成分和 35% 的 C≡CC₆H₄NO₂ 配体成分组成。而 29a'' 轨道 (LUMO) 和 71a' 轨道 (LUMO+1) 分别集中在二联吡啶配体 (91%) 和 C≡CC₆H₄NO₂ 配体 (97%) 上。因此, Ru(II) 配合物 **1** 的 537 nm 的吸收跃迁被指认为 [$d_{xz}(\text{Ru}) + p_z(\text{Cl})$] → [$\pi^*(\text{bpy})$] (MLCT/LLCT) 和 [$d_{xy}(\text{Ru})$] → [C≡CC₆H₄NO₂] 电荷转移 (MLCT) 跃迁。对于 Ru(II) 配合物 **1** 的 B¹A' 激发态, 在 368 nm 处产生一条具有振子强度为 0.214 7 的吸收。该跃迁主要由 26a'' → 29a'' 和 69a' →

表 2 TDDFT 计算得到的配合物 **1** 和 **1**⁺ 的电子吸收光谱及实验值

Table 2 Calculated absorptions of **1** and **1**⁺ using the TDDFT method, together with the experimental values

	States	Config (C I coef.)	$E / \text{nm (eV)}$	Oscillator Strength	Assignment	Exp. / nm ^a
1	A ¹ A'	27a'' → 29a'' (0.59)	537(2.31)	0.247 9	MLCT / LLCT	490~500
		70a' → 71a' (0.28)			MLCT	
	B ¹ A'	26a'' → 29a'' (0.43)	368(3.37)	0.214 7	MLCT / LLCT	330~350
		69a' → 71a' (0.33)			LLCT	
	C ¹ A'	21a'' → 29a'' (0.57)	273(4.53)	0.176 9	ILCT	280
1 ⁺	A ¹ A'	69a' → 70a' (0.93)	721(1.72)	0.191 7	LMCT	678

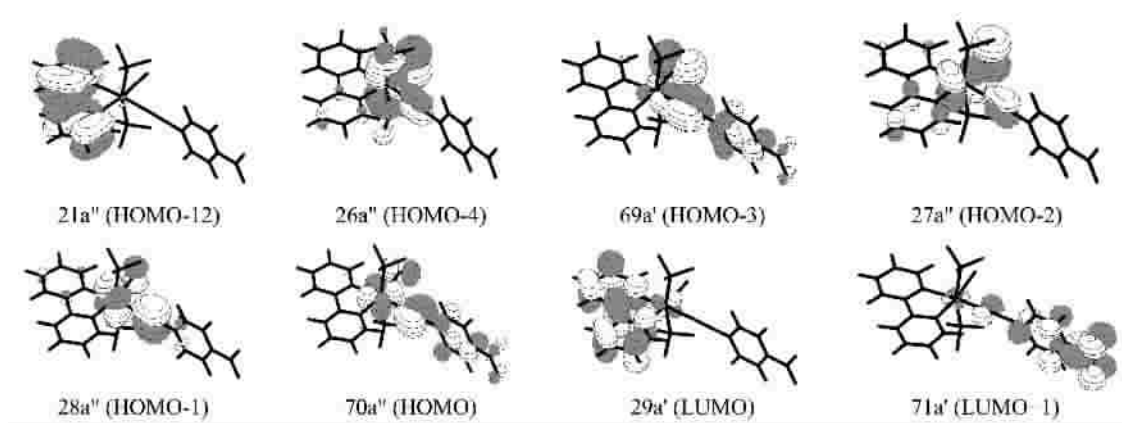
^a from ref. 6, 7.

表 3 配合物 **1** 和 **1**⁺ 电子吸收跃迁所涉及的分子轨道的成分

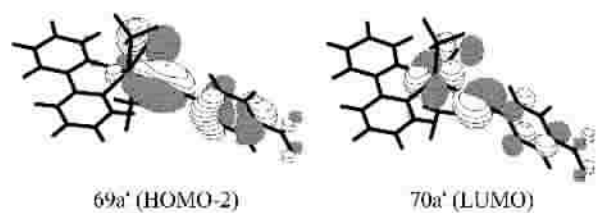
Table 3 Partial molecular orbital compositions (%) relevant to the absorptions of **1** and **1**⁺

	MO	Energy / eV	Compositions / %					Assignment
			Ru	Cl	PH ₃	bpy	X ^a	
1	71a'	-2.42 65	1.8	0.1	0.0	1.1	97.0	C≡CC ₆ H ₄ NO ₂
	29a'' (LUMO)	-2.854 8	5.8	0.3	2.3	91.2	0.5	$\pi^*(\text{bpy})$
	70a' (HOMO)	-5.036 3	49.7	7.5	0.1	7.9	34.7	$d_{xy}(\text{Ru}) + \text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$
	28a''	-5.507 6	56.3	6.3	1.4	4.6	31.4	$d_{xz}(\text{Ru}) + \text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$
	27a''	-5.771 6	55.6	23.1	2.3	11.8	7.2	$d_{xz}(\text{Ru}) + p_z(\text{Cl})$
	69a'	-6.126 7	9.5	40.7	0.2	10.4	39.1	$p_y(\text{Cl}) + \text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$
	26a''	-6.746 8	24.1	29.6	30.1	6.9	9.2	$d_{xz}(\text{Ru}) + p_z(\text{Cl}) + \text{PH}_3$
	21a''	-7.756 9	1.2	0.0	0.1	98.5	0.1	$\pi(\text{bpy})$
1 ⁺	29a''	-5.870 1	3.6	0.1	1.9	94.1	0.3	$\pi^*(\text{bpy})$
	70a' (LUMO)	-7.101 1	55.1	7.3	0.1	6.6	30.9	$d_{xy}(\text{Ru}) + \text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$
	28a'' (HOMO)	-9.288 1	53.0	6.7	0.9	3.5	35.9	$d_{xz}(\text{Ru}) + \text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$
	27a''	-9.476 7	52.3	29.9	3.2	6.6	7.9	$d_{xz}(\text{Ru}) + p_z(\text{Cl})$
	69a'	-9.516 7	10.1	26.5	0.1	8.2	55.1	$p_y(\text{Cl}) + \text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$

^a X: C≡CC₆H₄NO₂.

图 2 配合物 **1** 的电子吸收跃迁所涉及的分子轨道的电子云图Fig.2 Electron density diagrams of the frontier molecular orbitals relevant to the absorptions of **1**

$\rightarrow 71a'$ 激发组态贡献, 它们相应的 ICI 组合系数分别为 0.43 和 0.33。其中, $26a''$ 轨道含有 17% $d_{xz}(\text{Ru})$, 30% $p_z(\text{Cl})$ 和 30% PH_3 配体成分, 而 $69a'$ 轨道含有 41% $p_y(\text{Cl})$ 轨道成分和 40% $\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ 配体成分。因此, 我们把 368 nm 吸收指认为 $[d_{xz}(\text{Ru}) + p_z(\text{Cl}) + \text{PH}_3] \rightarrow [\pi^*(\text{bpy})]$ (MLCT/LLCT) 和 $[p_y(\text{Cl})] \rightarrow [\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{NO}_2]$ (LLCT) 跃迁。由表 2 和表 3 可知, 来自于 $X^1A' \rightarrow C^1A'$ 跃迁的 273 nm 吸收具有二联吡啶配体内电荷转移 ILCT 性质。从图 2 中, 我们可以直观的看到, $21a''$ 轨道拥有二联吡啶的 π 成键性质, 而在 $29a'$ 轨道中二联吡啶的原子间形成 π^* 反键。所以, 我们指认 273 nm 吸收为定域在二联吡啶配体内的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁。

图 3 配合物 **1**⁺ 的电子吸收跃迁所涉及的分子轨道的电子云图Fig.3 Electron density diagrams of the frontier molecular orbitals relevant to the absorptions of **1**⁺

Adams 等人^[6,7] 研究了一系列配合物 $[\text{Ru}(\text{Me}_2\text{bipy})(\text{PPh}_3)\text{Cl}(\text{C}\equiv\text{C}-\text{R})]$ ($\text{R}=\text{Bu}^t, \text{Ph}, p\text{-C}_6\text{H}_4\text{-Me}, p\text{-C}_6\text{H}_4\text{-NO}_2$) 在室温 CH_2Cl_2 溶液中的电子吸收光谱。实验观察到这类配合物的最低能电子吸收在 490~500 nm 之间, 并指认为 $\text{Ru} \rightarrow \text{bpy}$ (MLCT) 电荷转移跃迁; 并把 330~350 nm 范围内的吸收同样归属为 MLCT 跃迁; 实验研究在大约 280 nm 处观察到具有 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁性质的电子吸收。我们计算的配合物

1 的 537, 368 和 273 nm 吸收分别与实验观察到的 490~500 nm, 330~350 nm 和 280 nm 吸收相对应。很明显, 对配合物 **1** 的电子吸收的计算反映了实验观察, 并提供了更为详细的有关吸收跃迁性质的信息。

在氧化后的 $\text{Ru}(\text{III})$ 配合物 **1**⁺ 的电子吸收光谱中, 在 300~550 nm 范围内, 没有发现 MLCT 吸收谱, 而是在 721 nm 处产生一条具有振子强度为 0.1917 的吸收, 具有 $X^1A' \rightarrow A^1A'$ 跃迁本质。在 A^1A' 激发态中, $69a' \rightarrow 70a'$ 组态具有最大的 ICI 波函数组合系数 (0.93), 它决定该吸收的跃迁性质。由表 3 和图 3 可以看到, $69a'$ 轨道 (HOMO-2) 含有 55% $\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ 配体成分和 27% $p_y(\text{Cl})$ 轨道成分, $70a'$ 轨道 (LUMO) 主要由 55% $d_{xy}(\text{Ru})$ 轨道贡献和 31% $\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ 配体成分组成。因此 $\text{Ru}(\text{III})$ 配合物 **1**⁺ 的 721 nm 吸收被指认为 $[\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{NO}_2 + p_y(\text{Cl})] \rightarrow [d_{xy}(\text{Ru})]$ 电荷转移 (Ligand to metal charge transfer, LMCT) 跃迁。

3 结 论

利用 DFT(B3LYP) 方法计算得到的配合物 **1** 和 **1**⁺ 的几何参数和实验数据吻合的很好。采用 TDDFT 方法, 得到了配合物 **1** 和 **1**⁺ 的激发态电子结构和电子吸收光谱。研究表明, 配合物 **1** 和 **1**⁺ 随着氧化过程的发生, 光谱性质也发生变化, $\text{Ru}(\text{II})$ 配合物的 537 和 368 nm 吸收被指认为 MLCT/LLCT 混合跃迁, 273 nm 吸收被指认为定域在二联吡啶配体内的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁; 而氧化的 $\text{Ru}(\text{III})$ 配合物 **1**⁺ 的最低能吸收被指认为 LMCT 跃迁。

参考文献:

- [1] Endicott J F, Chen Y J, Xie P. *Coor. Chem. Rev.*, **2005**,**249**: 343~373
- [2] Nazeeruddin M K, Péchy P, Renouard T, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**,**123**:1613~1624
- [3] Madhu V, Das S K. *Inorg. Chem.*, **2006**,**45**:10037~10039
- [4] Barolo C, Nazeeruddin M K, Fantacci S, et al. *Inorg. Chem.*, **2006**,**45**:4642~4653
- [5] Nazeeruddin M K, Angelis F D, Fantacci S, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**,**127**:16835~16847
- [6] Adams C J, Pope S J A. *Inorg. Chem.*, **2004**,**43**:3492~3499
- [7] Adams C J, Bowen L E, Humphrey M G, et al. *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.*, **2004**:4130~4138
- [8] Miehlich B, Savin A, Preuss H. *Chem. Phys. Lett.*, **1989**, **157**:200~206
- [9] Barone V, Cossi M. *J. Chem. Phys.*, **1997**,**107**:3210~3221
- [10] Hay P J, Wadt W R. *J. Chem. Phys.*, **1985**,**82**:299~310
- [11] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. *Gaussian 03, Revision A.9*, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **2003**.