

1003 - 7713/2000/05 - 0551 - 06

$\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 配合物及 bpy 上 双取代基效应的 DFT 法研究*

郑康成**，匡代彬，王菊平，沈勇

(中山大学化学与化学工程学院, 广州 510275)

摘要: 报道 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 配合物取代基效应的量子化学密度泛函(DFT)法研究的结果。探讨 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 的三个配体 bpy(2,2'-联吡啶)被取代基(-NH₂, -OH, -NO₂)对位双取代后对配合物电子结构及相关性质,如配位键长、光谱性质等的影响规律,为该类配合物的合成及性质分析提供理论参考。

关键词: 2,2'-联吡啶;钌(II)联吡啶配合物;光化学;电化学;密度泛函法

中图分类号: O641.121 文献标识码: A

1 引言

八面体多吡啶钌(II)配合物 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ (bpy 为 2,2'-联吡啶)及其衍生物是近年来在无机化学、生物化学、物理化学、光物理和光催化中十分活跃的学科交叉研究领域,这是由于该类配合物具有独特的 DNA 的键合能力、良好的电化学发光、氧化还原及激发态活性等性能,可应用于 DNA 结构识别、太阳能电池材料、电化学发光探针及光催化等^[1-5]。目前已合成出几百种该类配合物或其配体^[1],其良好的功能来源于独特的结构特征。三个 2,2'-联吡啶(或衍生物)分子通过双氮与中心原子 Ru 形成八面体双齿配合物,而这些配体分子是一个大的共轭体系,随着多吡啶配体取代基的不同可设计出众多的配合物。因此,对 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 配合物进行取代基效应的研究,深入探讨不同类型的取代基对配合物的电子结构及相关性质的影响,对这类配合物的功能分子设计及性质分析等是一个很有意义的理论研究工作。

本文报道 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 配合物的一些取代基效应的量子化学密度泛函(DFT)法研究的结果。探讨当 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 的三个配体 bpy(2,2'-联吡啶)被取代基(-NH₂, -OH, -NO₂)4,4'位取代后对配合物电子结构及相关性质,如配位键长、光谱性质等的影响规律,为该类配合物的合成及性质分析提供理论参考。

2 计算模型与方法

过渡金属原子 Ru 与三个 2,2'-联吡啶(bpy)分子通过双氮配位形成八面体双齿配合物 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$,具有 D₃ 对称性。当三个配体 bpy 中的 4,4'位都被取代基(-NH₂, -OH, -NO₂)取代后,配合物仍具有 D₃ 对称性。计算中母体 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 的主要几

* 国家自然科学基金资助项目。

** 通讯联系人, E-mail: ceszkc@zsu.edu.cn

收稿日期: 1999-12-02; 修回日期: 2000-05-08。

何参数(配位键长与键角)取自实验测定数据(见表 1)^[6],同时,为了简化计算及便于作规律性研究,作模型近似:①配合物中的苯环骨架取实验的平均键长和键角,而 H-C 键及 H-C-C 等键角取标准几何数据^[7];②对配合物的取代衍生物计算以母体 $Ru(bpy)_3^{2+}$ 的几何参数为基础,但对配位键长作几何优化(局部优化)计算,并用优化得到的电子结构数据进行有关性质的分析。

表 1 母体 $Ru(bpy)_3^{2+}$ 的主要实验键长(nm)和键角($^{\circ}$)

Table 1 Main bond lengths(nm) and bond angles($^{\circ}$) of parent $Ru(bpy)_3^{2+}$ from experiments

Ru - N	C - C*	C - N*	N-Ru-N	Ru - N - C
0.2056	0.1360	0.1360	78.7	115.9

* The average experimental bond lengths are used for 2,2'-bipyridine(bpy) in the complexes.

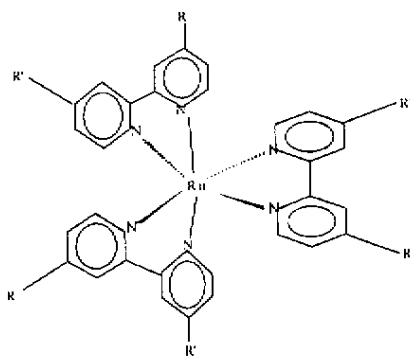


图 1 配合物 $Ru(bpy)_3^{2+}$ 及其取代衍生物的计算模型
(R, R' :-NH₂, -OH, -H, -NO₂)

Fig. 1 The calculation model of $Ru(bpy)_3^{2+}$ complex and its substitution derivatives

优化等原因。当三个配体 bpy 在 4,4' 位上的 H 被性质不同的取代基(-NH₂、-OH 和 -NO₂) 双取代后,配位键长呈现出有规律的变化:拉电子基团(-NO₂)取代后,使配合物的配位键长略有缩短,推电子基团(-NH₂、-OH)使键长略有增大。其键长的变化按 -NH₂、-OH、-H、-NO₂ 的次序而变短。配位键长的大小反映了配位键的相对强弱。

表 2 计算得到 $Ru(bpy)_3^{2+}$ 及其取代衍生物的配位键长(R_{Ru-N})

Table 2 Coordination bond lengths(R_{Ru-N}) of $Ru(bpy)_3^{2+}$ and its substitution derivatives from calculations

Complexes	$Ru(bpy-NH_2)_3^{2+}$	$Ru(bpy-OH)_3^{2+}$	$Ru(bpy)_3^{2+}$	$Ru(bpy-NO_2)_3^{2+}$
	I	II	III	IV
R_{Ru-N}/nm	0.20813	0.20810	0.2079	0.2078

上述的键长规律表明,当 $Ru(bpy)_3^{2+}$ 的三个配体 bpy 在 4,4' 位上的 H 被强的拉电子基团 -NO₂ 取代后,该配体与中心离子的配位键将略有增强,相反,当 $Ru(bpy)_3^{2+}$ 的一个配体 bpy 上的 H

计算在密度泛函(DFT)B3LYP/LanL2DZ 基组^[8,9]的水平上进行。配合物属低自旋配合物,因此按单重态计算^[1]。配合物 $Ru(bpy)_3^{2+}$ 及其取代衍生物的计算涉及原子数为 6173 个,全部计算都在 Pentium III 微机上 进行。计算模型见图 1。

3 结果与讨论

3.1 配位键长的变化规律

计算得到的 $Ru(bpy)_3^{2+}$ 及其取代衍生物的配位键长如表 2 所示。由表可见,计算得到的 $Ru(bpy)_3^{2+}$ 的配位键长 R_{Ru-N} (0.2079 nm)比实验键长(0.2056 nm)略大,因采用了上述的模型近似及只作局部几何

被强的推电子基团(- NH₂ , - OH)取代后 , 该配体与中心离子的配位键将略有削弱。该系列性质不同的取代基对配合物配位键长(或键强)的影响可从极性交替规律及诱导极性叠加原理^[10-13]得到定性解释。如图 2 所示 对于拉电子基团(- NO₂),在配体中的直接键上是“引电子”,在 α 位的键上是“驱电子”,在 β 位键上又是“引电子”,如此交替,传递到配位点 N 原子时,使 N 原子成为负电荷的活泼部位,有利于配体对中心离子的配位,因此拉电子基团取代后有利于配位键的加强。反之,推电子基团,使配位原子 N 成为负电荷的不活泼部位而不利于配位,从而使配位键削弱,故呈现出上述键长(或键强)的规律。

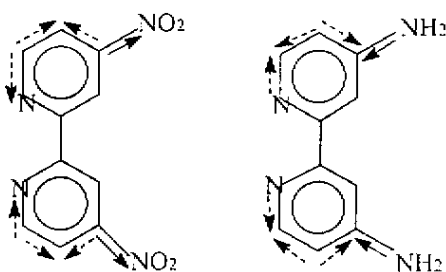


图 2 Ru(bpy)₃²⁺ 的 4,4'-双取代衍生物中取代基产生的诱导极性交替效应示意图

Fig.2 Sketches of inductive alternating-polarity effects from substituents in 4,4'-di-substitution derivatives of Ru(bpy)₃²⁺

3.2 取代基对配合物前沿分子轨道能量及相应光谱的影响

占据的前沿分子轨道能量与光电子能谱相联系,而前沿分子轨道的能量差与可见紫外光谱相联系。计算得到的一些前沿分子轨道能量及有关的能量差如表 3 所示。为了简明地进行比较,作出与光谱关系最密切的 NHOMO、HOMO、LUMO 和 NLUMO 的能量图,如图 3 所示。

表 3 和图 3 表明, Ru(bpy)₃²⁺ 的 HOMO 及 NHOMO 轨道分别为 2a₁ 和 2e,前者为非简并轨道,后者为双重简并轨道,它们的主要成份都是中心原子 Ru 的 d 轨道(见 3.3);而 LUMO 和 NLUMO 轨道分别为 1a₂ 和 3e 轨道,也是前者为非简并轨道,后者为双重简并轨道,但它们的主要成份是配体原子的 p 轨道。配合物的基态电子层结构为(2e)(2a₁)²,其基态向较低激发态的跃迁与金属向配体的电荷转移吸收光谱(MLCT)相对应(图 3),与文献报道^[1,44]相符。表 3 和图 3 显示了不同性质的取代基对配合物分子轨道能量影响的一些有趣规律:

表 3 Ru(bpy)₃²⁺ 及其取代衍生物的一些前沿分子轨道能量 ε(e. a. u.)

Table 3 Some frontier molecular orbital energies ε(e. a. u.) of Ru(bpy)₃²⁺ and its substitution derivatives

comp.	Orbitals	Orbitals	Orbitals	Orbitals	ε _{NHOMO}	ε _{HOMO}	ε _{LUMO}	ε _{NLUMO}	Δε _{L-H}	Δε _{L-NH}
I	1a ₂	1e	1e'	2e	2e'	1a ₁	2a ₂	3e(3e')	0.1156	0.1162
	-0.4060	-0.4032	-0.4032	-0.3522	-0.3522	-0.3516	-0.2360	-0.2300		
II	1a ₁	1e	1e'	2e	2e'	2a ₁	1a ₂	3e(3e')	0.1215	0.1237
	-0.4702	-0.4653	-0.4653	-0.3984	-0.3984	-0.3962	-0.2747	-0.2691		
III	1a ₁	1e	1e'	2e	2e'	2a ₁	1a ₂	3e(3e')	0.1288	0.1325
	-0.4723	-0.4693	-0.4693	-0.4113	-0.4113	-0.4076	-0.2788	-0.2731		
IV	1a ₂	1e	1e'	2e	2e'	1a ₁	2a ₂	3e(3e')	0.1186	0.1216
	-0.4951	-0.4951	-0.4951	-0.4848	-0.4848	-0.4818	-0.3632	-0.3565		

* A pair of e (e.g., 1e and 1e') express a pair of degenerate orbitals.

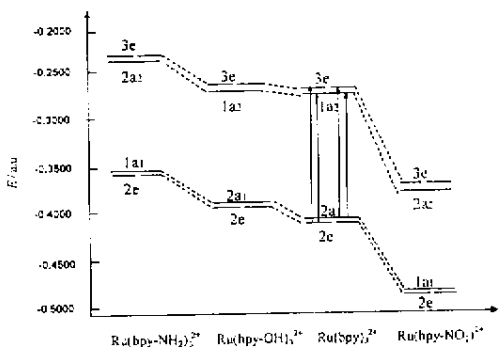


图 3 $Ru(bpy)_3^{2+}$ 及其取代衍生物的前沿分子轨道能量及相应光谱示意图

Fig.3 Schematic representation of energies of some frontier MO in $Ru(bpy)_3^{2+}$ and its substitution derivatives, with related electronic spectrum

① 随着取代基拉电子性质的增大(从 $-NH_2$ 到 $-NO_2$),配合物相应的前沿分子轨道能量都减少。尤其强拉电子基团($-NO_2$)对相应分子轨道能量影响较大,其降低的幅度较大。

② 与可见紫外光谱相联系的能量差 $\Delta\epsilon_{L-H}$ 和 $\Delta\epsilon_{L-NH}$ 都是 $I < II < III > IV$ 。表明无论是推电子基团($-NH_2$ 、 $-OH$)还是拉电子基团($-NO_2$),对母体配合物基带和次基带(电子谱带)的影响都是红移的。

上述规律可简单解释如下:中心原子 Ru 与多吡啶配体形成的双齿配合物 $Ru(bpy)_3^{2+}$ 是一个遍及分子整体的大共轭 π 键体系^[15,16] 其前沿分子轨道的主要成份是 π 电

子,当配体 bpy 中的 H 被推电子基团($-NH_2$, $-OH$)取代时,配合物中的 π 成份增加,致使前沿分子轨道的能量升高。反之,当配体 bpy 中的 H 被拉电子基团 $-NO_2$ 取代时,配合物中的 π 成份减少,致使前沿分子轨道的能量降低。 $-NO_2$ 是一个强的拉电子基团,使配合物中的 π 成份减少量较多,故使前沿分子轨道的能量降低的幅度较大。取代基对母体配合物基带和次基带(电子谱带)的影响都是使能量差 $\Delta\epsilon_{L-H}$ 和 $\Delta\epsilon_{L-NH}$ 减少,使电子基谱带和次基谱带产生红移。该现象也许与前沿分子轨道的组成有关,能量间隔与取代基性质不是简单的线性关系。

3.3 取代基对配合物一些前沿分子轨道组成的影响

用参与组合的各类原子轨道系数的平方和来表示该类原子轨道在配合物的 NHOMO、HOMO、LUMO 和 NLUMO 中的贡献或原子轨道布居,并经归一化后得到的结果如表 4 所示。

从表 4 可以发现,配合物 $Ru(bpy)_3^{2+}$ 及取代衍生物前沿分子轨道布居的一些规律 (1) $Ru(bpy)_3^{2+}$ 配合物的 HOMO 和 NHOMO 的组成主要来自中心原子 d 轨道的贡献,即以金属原子的 d 轨道为特征,而 LUMO 和 NLUMO 却主要来自配体 N 和 C 原子 p 轨道的贡献,即以配体 p 轨道为特征。这与实验得到的光谱性质相一致,即电子光谱的基谱带和次基谱带都是中心原子向配体电荷转移的谱带(即¹MLCT 带)^[1,14]。而配体 bpy 的 4 A' 双取代效应基本上没有改变这种组成特征,因此尽管光谱的频率发生变化,但光谱的性质没有改变,仍然是中心原子向配体的电荷转移光谱。(2) 在 HOMO 和 NHOMO 中,中心原子的 d 轨道的布居呈现出随取代基拉电子性质的增大而增大的趋势(除 III 和 IV 相近或变化不明显的原因待继续探讨外),而不是减少的趋势,这与上面介绍的极性交替规律有关,因极性交替规律导致了配体中 N 原子成为负电荷的活泼部位,因而它们提供给中心原子(离子) d 轨道上的负电荷也增加。(3) 在 LUMO 和 NLUMO 轨道上, N 原子 p 轨道的布居随取代基拉电子的性质的增大而增大,而 C 原子上的 p 轨道的布居随取代基拉电子的性质的增大而减少。由于配合物的结构复杂,更深入的轨道布居规律的探讨还有待于理论方法及计算水平的提高。

表4 Ru(bpy)₃²⁺及其取代衍生物中一些前沿分子轨道的主要原子轨道布居(%)Table 4 Main atomic orbital populations(%) of some frontier molecular orbitals in Ru(bpy)₃²⁺ and its substitution derivatives

Comp.	Atom orbitals	Ru			N		C		O		H
		s	p	d	s	p	s	p	s	p	s
I (-NH ₂)	NHOMO	0.0	0.2	62.9	0.2	14.4	2.9	19.4	0.0	0.0	0.0
	HOMO	0.1	0.0	69.1	0.0	11.9	4.7	14.2	0.0	0.0	0.0
	LUMO	0.0	0.0	0.0	0.1	14.3	5.5	80.1	0.0	0.0	0.1
	NLUMO	0.0	0.0	0.0	0.3	20.8	0.3	78.5	0.0	0.0	0.1
II (-OH)	NHOMO	0.0	0.2	67.5	0.2	3.0	2.7	20.6	0.0	5.6	0.1
	HOMO	0.0	0.0	72.9	0.0	4.6	4.6	14.4	0.0	3.3	0.1
	LUMO	0.0	0.1	0.0	0.2	18.1	0.7	78.6	0.0	2.2	0.1
	NLUMO	0.0	0.0	4.7	0.4	21.5	0.4	70.7	0.0	2.3	0.1
III (-H)	NHOMO	0.0	0.3	71.8	0.2	2.4	2.8	22.3	0.0	0.0	0.1
	HOMO	0.1	0.0	77.0	0.0	3.6	4.4	14.8	0.0	0.0	0.1
	LUMO	0.0	0.2	0.0	0.4	29.8	0.7	68.8	0.0	0.0	0.1
	NLUMO	0.0	0.1	7.0	0.7	30.0	0.3	62.0	0.0	0.0	0.0
IV (-NO ₂)	NHOMO	0.0	0.2	70.2	0.2	2.5	1.5	21.9	0.0	3.4	0.1
	HOMO	0.1	0.0	75.5	0.0	3.6	2.9	15.6	0.0	2.2	0.1
	LUMO	0.0	0.0	0.0	0.4	31.3	4.1	49.7	0.0	14.8	0.1
	NLUMO	0.0	0.0	7.9	0.5	30.8	0.4	45.6	0.0	14.7	0.1

参 考 文 献

- [1] Juris A, Balzani V, Barigelletti F. *et al.*. *Coordin. Chem. Rev.*, 1988, **84**: 85
- [2] Liu Jingang(刘劲刚), Ye Baohu(叶保辉), Ji Liangnian(计亮年). *Chem. J. Chin Univ.*(高等学校化学学报), 1999, **20**: 523
- [3] Brandt P, Norrby T, Akermark B. *et al.*. *Inorg. Chem.*, 1998, **17**: 4120
- [4] Wang Peng(王鹏), Zhang Wenyar(张文艳), Zhou Hong(周弘). *et al.*. *Chin. Sci. Bull.*(科学通报), 1998, **43**: 2241
- [5] Balzani V, Juns A, Venturi M. *et al.*. *Chem. Rev.*, 1996, **96**: 759
- [6] Rillema D P, Jones D S, Levy H A. *J. C. S. Chem. Comm.*, 1979: 850
- [7] Liao Muzher(廖沐真), Wu Guoshi(吴国是), Liu Honglir(刘洪霖). *Ab initio Method for Quantum Chemistry (量子化学从头计算方法)*, Tsinghua University Press(清华大学出版社), Beijing(北京), 1984: 176
- [8] Frisch M J, Frisch A, Foresman J B. *Gaussian 94 User's Reference*. Second, Gaussian, Inc., USA., 1996
- [9] Foresman J B, Frisch A. *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*, Second Edition, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, USA, 1996: 104
- [10] Pople J A, Gordon M. *J. Am. Chem. Soc.*, 1967, **89**: 4253
- [11] Fliszar S. *J. Am. Chem. Soc.*, 1972, **94**: 1068
- [12] Chen Zhixing(陈志行). *Organic Molecular Orbital Theory (有机分子轨道理论)*, Shandong Science and Technology Press(山东科学技术出版社), Shandong(山东), 1991: 94

- [13] Zheng Kangcheng(郑康成), He Feng(何峰), Xu Zhita(许植涛). *et al.*. *Wuli Huaxue Xuebao*(物理化学学报), 1999 , **15** : 698
- [14] Watts R J. *J. Chem. Educ.* , 1983 , **60** : 834
- [15] Yamanouchi K , Enemark J H. *Inorg. Chem.* , 1978 , **17** , 2911
- [16] Zheng Kangcheng(郑康成), Yao Huoyu(饶火瑜), He Feng(何峰). *et al.*. *Wuli Huaxue Xuebao*(物理化学学报), 1998 , **14** : 299

Studies on $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ and Its di - Substituent Effects on the Three bpy with DFT Method *

Zheng Kangcheng* * , Kuang Daibin , Wang Juping , Shen Yong

(*School of Chemistry and Chemical Engineering , Zhongshan University , Guangzhou 510275*)

Abstract The studies on the complex $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ and its 4 A' - di - substitution derivatives on three bpy are carried out with DFT method at B3LYP/LanL2DZ level. The regularities of the substituent (- NH_2 , - OH , - NO_2) effects on affecting the electronic structure and its related properties , e. g. , the coordination bond lengths and the spectroscopy properties , etc. , have been investigated. The results obtained may be useful as references for the synthesis of the complexes , the mechanism analysis on photochemistry , electrochemistry and catalysis - chemistry of the complexes , etc.

Key words 2,2' - bipyridine(bpy) , $\text{Ru}(\text{II})$ bipyridine complex , Photochemistry , Electrochemistry , DFT method

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China.

* * To whom correspondence should be addressed.