

[M(N)X₂]⁻ (M = Ru, Os; X = S₂C₆H₄, mnt) 的电子结构和光谱性质的理论研究

李明霞^{1,2}, 周欣¹, 张红星¹, 付宏刚², 孙家锺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. 黑龙江大学功能无机材料化学省部共建重点实验室, 哈尔滨 150080)

摘要 利用密度泛函理论(DFT)中的B3LYP方法优化了氮化钌和氮化锇配合物[M(N)X₂]⁻ [M = Ru, Os; X = S₂C₆H₄, mnt(maleonitriledithiolate)]的基态几何结构, 得到的几何参数与实验结果吻合得很好. 采用TD-DFT方法, 得到了配合物在CH₃CN溶液中的激发态电子结构和电子吸收光谱. 利用SCRF方法中的CPCM模型来模拟溶剂化效应. 研究表明, 配合物**1**~**4**在CH₃CN溶液中的吸收跃迁性质相似, 低能吸收均被指认为LMCT和LLCT的混合跃迁, 高能吸收均被指认为ILCT/LLCT跃迁.

关键词 氮化钌配合物; 氮化锇配合物; 吸收光谱; 密度泛函理论; 含时密度泛函理论

中图分类号 O641 **文献标识码** A **文章编号** 0251-0790(2009)11-2284-04

对过渡金属配合物的电子吸收和电子发射谱已进行了大量的研究, 以寻求具有良好发光性能的无机光学材料^[1~4]. 过渡金属多重键配合物的合成及光学性质引起广泛关注^[5]. 其中氮化钌和氮化锇是被广泛研究的高价钌化合物和高价锇化合物^[6]. 关于氮化钌和氮化锇配合物光谱性质的理论研究却很少. 本文用DFT/TDDFT方法计算了[M(N)X₂]⁻ [M = Ru, X = S₂C₆H₄ (**1**), mnt(maleonitriledithiolate) (**2**); M = Os, X = S₂C₆H₄ (**3**), mnt(**4**)]的几何结构、电子结构和吸收光谱性质, 以揭示其电荷转移的本质特征.

1 计算方法

采用DFT方法中的B3LYP泛函^[7]对配合物[M(N)X₂]⁻ [M = Ru, X = S₂C₆H₄ (**1**), mnt(**2**); M = Os, X = S₂C₆H₄ (**3**), mnt(**4**)]的几何结构进行优化. 以基态几何构型为基础, 采用TD-DFT^[8]方法, 利用SCRF方法中的CPCM^[9]模型模拟溶剂化效应, 得到了配合物在CH₃CN溶液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和Os原子使用Hay和Wadt等^[10]提出的准相对论赝势, Ru和Os原子均使用16个价电子, 并讨论了加入极化函数对配合物**1**和**3**基态结构的影响, 结果列于表1. 从表1可见, 同时加入*f*函数和*d*函数的计算结果更接近实验值^[11,12]. 因此, 在Ru和Os原

Table 1 Optimized geometry parameters of the ground states for complexes 1 and 3 using DFT(B3LYP) method^a

Species	LANL2DZ		LANL2DZ + 2 <i>f</i>		LANL2DZ + 2 <i>f</i> + 2 <i>d</i>		Expt. ^[11]	
	1	3	1	3	1	3	1	3
M1≡N2	0.1654	0.1678	0.1639	0.1660	0.1644	0.1667	0.1621	0.1661
M1—S3	0.2434	0.2435	0.2427	0.2426	0.2383	0.2371	0.2325	0.2319
N2—M1—S3	105.0	104.8	104.5	104.8	105.9	105.5	106.0	107.4
S3—M1—S4	86.5	86.4	86.7	86.6	85.8	85.9	85.6	85.2
S4—M1—S6	85.8	86.0	86.1	86.0	85.6	86.0	83.1	85.2

* Bond lengths are in nm, bond angles are in degree.

收稿日期: 2007-04-25.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 20173021, 20333050, 20573042)资助.

联系人简介: 张红星, 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事发光材料、精确小分子激发态和生物大分子模拟计算化学理论研究.

E-mail: zhanghx@mail.jlu.edu.cn

子中加入 2 个 f 函数, 对于 Ru 原子, $\alpha_f = 0.095, 1.71$, 对于 Os 原子, $\alpha_f = 0.07, 0.87$; 对 S 和 N 原子加入 2 个 d 函数, 对于 S 原子, $\alpha_d = 0.12, 0.7$, 对于 N 原子, $\alpha_d = 0.1, 0.14$. 计算中所使用的基组: Ru($8s7p6d/6s5p3d$), S($3s3p1d/2s2p1d$), N($10s5p/3s2p$), C($10s5p/3s2p$) 和 H($4s/2s$). 所有计算均使用 Gaussian 03 程序^[13], 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**~**4** 的基态稳定结构, 计算得到的主要几何参数列于表 2, 同时给出了配合物 $[M(N)(S_2C_6H_4)_2](N^tBu_4)$ ($M = Ru, Os$) 和 $[OsN(mnt)_2](N^tBu_4)$ 的晶体结构数据^[11,14]. 图 1 为其几何结构图, 其中 $M \equiv N$ 位于 z 轴, 垂直于 xy 平面, S3—S4—S5—S6 平面和 xy 平面平行, x 轴位于 S5—M—S6 的角平分线上. 在本文计算中, 配合物 **1**~**4** 均采用 C_{2v} 对称性, 相应地, 这 4 个配合物都具有 1A_1 电子基态. 由图 1 可以看出, 配合物 **1**~**4** 都具有五配位的略微扭曲的四方锥形结构, 金属 M(VI) ($M = Ru, Os$) 原子位于中心, N 原子位于锥顶. 如表 2 所示, 计算得到的几何参数和实验数据吻合的很好, 最大的键长误差不超过 0.006 nm, 最大的键角误差不超过 3° , 说明本文采取的计算方法是可靠的. 由如图 1 和表 2 可见, 氮化钌配合物 **1** 和 **2** 的基态分别与它们的同构氮化锇配合物 **3** 和 **4** 的基态具有相似的几何构型和几何参数. 其中比较显著的不同是氮化锇配合物 **3** 和 **4** 的 $Os \equiv N$ 键长 (0.1667 nm) 比氮化钌配合物 **1** 和 **2** 的 $Ru \equiv N$ 键长 (0.1644 nm) 长了大约 0.0023 nm.

Table 2 Partial optimized geometry parameters of the ground states for complexes **1**—**4** using the DFT method*

Species	1 (1A_1)		2 (1A_1)		3 (1A_1)		4 (1A_1)	
	Calcd.	Expt. ^[11]	Calcd.	Calcd.	Expt. ^[11]	Calcd.	Expt. ^[14]	
M1≡N2	0.1644	0.1621	0.1644	0.1667	0.1661	0.1667	0.1639	
M1—S3	0.2383	0.2325	0.2382	0.2371	0.2319	0.2370	0.2328	
S3—C7	0.1773		0.1762	0.1775		0.1765	0.1740	
C7—C9	0.1411		0.1430	0.1411		0.1429	0.1423	
C9—N11			0.1183		0.1182	0.1143		
N2—M1—S3	105.9	106.0	105.7	105.5	107.4	105.2	107.2	
S3—M1—S4	85.8	85.6	86.3	85.9	85.2	86.3	86.4	
S4—M1—S6	85.6	83.1	85.3	86.0	85.2	85.9	84.9	

* Bond lengths are in nm, bond angles are degree.

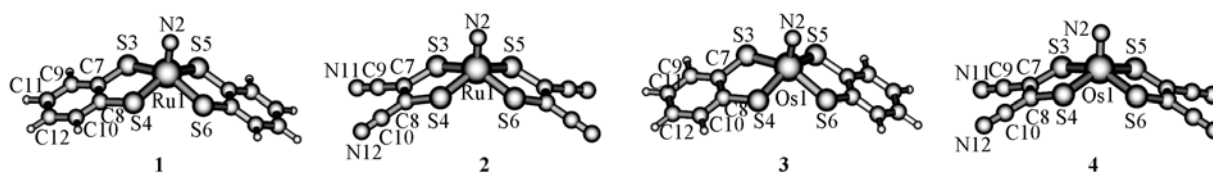


Fig. 1 Optimized ground-state structures of complexes **1**—**4** under the DFT (B3LYP) calculations

2.2 电子吸收光谱

保持基态的稳定几何不变, 利用 TD-DFT 方法计算得到了激发态对应配合物 **1**~**4** 的吸收. 以此为基准, 使用 SCRF 方法中 CPCM 模型考虑 CH_3CN 的溶剂化效应, 得到了配合物 **1**~**4** 在 CH_3CN 溶液中的电子吸收光谱. 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 3. 为了指认配合物在 CH_3CN 溶液中的吸收光谱, 在表 4 中列出了吸收跃迁所涉及的分子轨道的成分.

如表 3 所示, 配合物 **1** 和 **3** 具有相似电子吸收. 在 CH_3CN 溶液中计算得到的配合物 **1** 和 **3** 的最低能吸收分别为 453 和 347 nm, 均具有 $X^1A_1 \rightarrow A^1B_1$ 跃迁本质. 在配合物 **1** 和 **3** 的 A^1B_1 激发态中, 均是由 $12a_2 \rightarrow 15b_2$ 激发组态决定该吸收的跃迁性质. 由表 4 可见, 配合物 **1** 和 **3** 的 $12a_2$ 轨道 (HOMO-2) 都含 99.6% $S_2C_6H_4$ 配体成分, 主要由 $\pi(Ph)$ 和 $p_x, p_z(S)$ 轨道贡献. 配合物 **1** 的 $15b_2$ 轨道 (LUMO) 含有 40% 的 $d_{yz}(Ru)$ 轨道成分和 35% $p_y(N)$ 轨道贡献, 而配合物 **3** 的 $15b_2$ 轨道 (LUMO) 含有 33% 的 $d_{yz}(Os)$ 轨道成分和 32% $p_y(N)$ 轨道贡献, 它们都具有 $M \equiv N$ 的 π^* 反键性质. 因此, 配合物 **1** 和 **3** 的 453 和 347 nm 的吸收跃迁被指认为 $[\pi(Ph) + p_x, p_z(S)] \rightarrow [\pi^*(M \equiv N)]$ 电荷转移 [Ligand to metal

Table 3 Calculated absorptions of complexes 1—4 in CH₃CN solution at TD-DFT(B3LYP) level

Complex	State	Config. (CI coef.)	λ /nm (E/eV)	Oscillator strength	Assignment
1	A^1B_1	$12a_2 \rightarrow 15b_2$ (0.69)	453 (2.74)	0.0194	LMCT / LLCT
	B^1B_1	$17b_1 \rightarrow 23a_1$ (0.67)	317 (3.91)	0.1504	ILCT
2	A^1B_1	$12a_2 \rightarrow 15b_2$ (0.68)	362 (3.43)	0.0414	LMCT / LLCT
	B^1B_1	$13b_2 \rightarrow 14a_2$ (0.55), $14b_2 \rightarrow 14a_2$ (0.33)	249 (4.96)	0.1225	ILCT
3	A^1B_1	$12a_2 \rightarrow 15b_2$ (0.60)	347 (3.57)	0.1582	LMCT / LLCT
	B^1B_1	$17b_1 \rightarrow 23a_1$ (0.66)	314 (3.95)	0.1615	ILCT
4	A^1B_1	$12a_2 \rightarrow 15b_2$ (0.66)	308 (4.03)	0.1576	LMCT / LLCT
	B^1B_1	$13b_2 \rightarrow 13a_2$ (0.39), $14b_2 \rightarrow 13a_2$ (0.54)	264 (4.70)	0.2030	ILCT

Table 4 Partial molecular orbital compositions(%) of 1—4 in CH₃CN solution under the TD-DFT calculations

Complex	MO	Energy/eV	Compositions(%)			Assignment of orbital
			Ru	N	X	
1	$23a_1$	0.3646	4.7	0.1	95.2	π^* (Ph)
	$15b_2$ (LUMO)	-1.3954	40.5	35.0	24.4	d_{yz} (Ru) + p_y (N)
	$17b_1$ (HOMO)	-4.1204	1.6	10.2	88.2	π (Ph) + p_z (S) + p_x (N)
	$12a_2$	-4.9441	0.3	0.0	99.6	π (Ph) + p_x , p_z (S)
2	$14a_2$	-1.7903	3.3	0.0	96.6	p_z (C7) + p_z (C9) + p_z (N11) + p_z (S)
	$15b_2$ (LUMO)	-2.7786	36.0	37.3	26.7	d_{yz} (Ru) + p_y (N2)
	$16b_1$ (HOMO)	-5.3479	1.7	10.6	87.8	p_x (N2) + p_z (S) + p_z (C7) + p_z (C8)
	$12a_2$	-7.0647	0.5	0.0	99.5	p_z (S) + p_z (C7)
	$14b_2$	-7.2296	6.6	1.0	92.4	p_y , p_z (S)
3	$13b_2$	-7.3537	4.7	22.3	73.1	p_y (N2) + p_x , p_y , p_z (S)
	$23a_1$	0.3508	6.0	1.7	92.3	π^* (Ph)
	$15b_2$ (LUMO)	-0.6963	36.7	31.5	31.9	d_{yz} (Os) + p_y (N)
	$17b_1$ (HOMO)	-4.1797	1.5	11.9	86.7	π (Ph) + p_z (S) + p_x (N)
4	$12a_2$	-5.0184	0.4	0.0	99.6	π (Ph) + p_x , p_z (S)
	$13a_2$	-1.9173	4.0	0.4	95.6	p_z (C7) + p_z (C9) + p_z (N11) + p_x , p_z (S)
	$15b_2$ (LUMO)	-2.4036	16.7	23.0	60.2	d_{yz} (Os) + p_y (N) + p_z (C7) + p_z (C9) + p_z (N11)
	$16b_1$ (HOMO)	-5.4173	1.5	11.9	86.6	p_x (N2) + p_z (S) + p_z (C7) + p_z (C8)
	$12a_2$	-7.1398	0.8	0.3	98.9	p_z (S) + p_z (C7)
	$14b_2$	-7.2835	3.4	7.5	89.1	p_z (S)
$13b_2$	-7.4299	4.4	13.6	81.9	p_y (N2) + p_x , p_y (S)	

charge transfer (LMCT) 和 ligand to ligand charge transfer (LLCT)] 跃迁. 对于配合物 **1** 的 B^1B_1 激发态, 在 317 nm 处产生一条具有振子强度为 0.1504 的吸收. 该跃迁主要由 $17b_1 \rightarrow 23a_1$ 激发组态贡献, 它的 |CI| 组合系数大约为 0.67. 由表 3 和表 4 可知, 来自于 $X^1A_1 \rightarrow B^1B_1$ 跃迁的 317 nm 吸收具有 $S_2C_6H_4$ 配体内电荷转移 (Intraligand charge transfer, ILCT) 性质, 同时伴有很少的 LLCT 跃迁. 在 $17b_1$ 轨道 (HOMO) 中, 电子云主要集中在 $S_2C_6H_4$ 配体上, 具有苯环的 π 成键性质. 而在 $23a_1$ 轨道中, 电子云仍然分布在 $S_2C_6H_4$ 配体上, 但具有苯环的 π^* 反键轨道性质. 进一步指认 317 nm 吸收为定域在苯环上的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁, 并具有少量的 [p_z (S) + p_x (N) $\rightarrow \pi^*$ (Ph)] 跃迁. 配合物 **3** 的 313 nm 吸收具有相似的跃迁性质, 根据表 3 和表 4, 我们把这一吸收归属为 [π (Ph) + p_z (S) + p_x (N) $\rightarrow \pi^*$ (Ph)] 电荷转移 (ILCT/LLCT) 跃迁.

配合物 **2** 在 CH₃CN 溶液中的最低能吸收为 362 nm, 来源于 $X^1A_1 \rightarrow B^1B_1$ 电子跃迁. 在电子激发中, 拥有最大 |CI| 组合系数 (0.68) 的 $12a_2 \rightarrow 15b_2$ 组态决定该吸收跃迁的性质. $12a_2$ 轨道 (HOMO - 2) 含有 99.5% mnt 配体成分, 主要由 p_z (S) 和 p_z (C) 贡献, 而金属 Ru (36%) 和 N 配体 (37%) 在 $15b_2$ 轨道 (LUMO) 中起主导作用, 并形成了 π^* (Ru \equiv N) 反键轨道. 因此我们把配合物 **2** 的 362 nm 吸收指认为 [p_z (S) + p_z (C)] \rightarrow [π^* (Ru \equiv N)] 电荷转移 (LMCT/LLCT) 跃迁. 配合物 **2** 的同构氮化钌配合物 **4** 的最低能吸收 308 nm 同样被指认为 [p_z (S) + p_z (C)] \rightarrow [π^* (Os \equiv N)] 电荷转移 (LMCT/LLCT) 跃迁. 然而与氮化钌配合物 **2** 相比, 在氮化钌配合物 **4** 的 LUMO 轨道中, π^* (Os \equiv N) (40%) 轨道贡献要比相应的 π^* (Ru \equiv N) (73%) 轨道贡献小的多. 由表 3 和表 4 可知, 配合物 **2** 和 **4** 分别在 249 和 264 nm 处的吸

收均被指认为 mnt 配体内电荷转移跃迁(ILCT)并混有少量的 LLCT 性质. 通过分析配合物 **2** 的 249 nm 吸收, 可以揭示此类电荷跃迁的本质. 配合物 **2** 的 249 nm 吸收具有 $X^1A_1 \rightarrow B^1B_1$ 电子跃迁. 在 B^1B_1 激发态中, 分别拥有 0.55 和 0.33 的 $|C|$ 组合系数的 $13b_2 \rightarrow 14a_2$ 和 $14b_2 \rightarrow 14a_2$ 激发组态贡献该跃迁. 由表 3 和表 4 可知, 在 $13b_2$ 轨道(HOMO - 4) 和 $14b_2$ 轨道(HOMO - 3) 中, 电子云主要集中在 mnt 配体上, 主要有 $p(S)$ 轨道贡献(分别为 59% 和 79%). 而在 $14a_2$ 轨道(LUMO + 4) 中, 电子云仍然分布在 mnt 配体上, 但却主要集中在 $\pi^*(CCN)$ 轨道上(78%). 所以我们进一步指认 249 nm 吸收为定域在 mnt 配体上的 $[p_{x,y,z}(S) \rightarrow \pi^*(CCN)]$ 电荷转移(ILCT)跃迁, 同时伴有少量的 $[p_y(N_2) \rightarrow \pi^*(CCN)]$ 电荷转移(LLCT)跃迁.

参 考 文 献

- [1] Balzani V. , Juris A. , Venturi M. , *et al.* . Chem. Rev. [J] , 1996 , **96** : 759—834
- [2] Vlcek A. Jr. . Coord. Chem. Rev. [J] , 1998 , **177** : 219—256
- [3] Demadis K. D. , Harlshorn C. M. , Meyer T. J. . Chem. Rev. [J] , 2001 , **101** : 2655—2686
- [4] Demas J. N. , DeGraff B. A. . Coord. Chem. Rev. [J] , 2001 , **211** : 317—351
- [5] Che C. M. , Chung W. C. , Lai T. F. . Inorg. Chem. [J] , 1988 , **27** : 2801—2804
- [6] Fang G. S. , Huang J. Sh. , Zhu N. , *et al.* . Eur. J. Inorg. Chem. [J] , 2004 : 1341—1348
- [7] Miehllich B. , Savin A. , Preuss H. . Chem. Phys. Lett. [J] , 1989 , **157** : 200—206
- [8] Barone V. , Cossi M. . J. Chem. Phys. [J] , 1997 , **107** : 3210—3221
- [9] Barone V. , Cossi M. . J. Phys. Chem. A [J] , 1998 , **102** : 1995—2001
- [10] Hay P. J. , Wadt W. R. . J. Chem. Phys. [J] , 1985 , **82** : 299—310
- [11] Sellmann D. , Wemple M. W. , Donaubauer W. , *et al.* . Inorg. Chem. [J] , 1997 , **36** : 1397—1402
- [12] ZHANG Yu-Hua(张玉华) , XIA Bao-Hui(夏宝辉) , ZHANG Hong-Xing(张红星) . Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报) [J] , 2007 , **28**(4) : 764—767
- [13] Frisch M. J. , Trucks G. W. , Schlegel H. B. , *et al.* . Gaussian 03, Revision A.9[CP] , Pittsburgh PA : Gaussian Inc. , 1998
- [14] Leung W. H. , Wu M. C. , Che C. M. , *et al.* . J. Chem. Soc. , Dalton Trans. [J] , 1994 : 2519—2521

Theoretical Studies of Electronic Structures and Spectroscopic Properties of $[M(N)X_2]^-$ ($M = Ru, Os; X = S_2C_6H_4, mnt$)

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, China;

2. Key Laboratory of Functional Inorganic Material Chemistry, Ministry of Education of the People's Republic of China,
Heilongjiang University, Harbin 150080, China)

Abstract Ruthenium(VI) nitrido complexes and osmium(VI) nitride complexes $[M(N)X_2]^-$ ($M = Ru, Os; X = S_2C_6H_4, mnt$) were investigated theoretically to explore their electronic structures and spectroscopic properties. The ground-state geometry structures of complexes **1—4** were optimized by the DFT method (B3LYP). The calculated geometry parameters are in agreement with experimental values. Absorption spectra for complexes **1—4** in CH_3CN solution are predicted at the TD-DFT/B3LYP level. The solvent effects are seriously considered using the conductor-like polarizable continuum model (CPCM). For complexes **1—4**, in CH_3CN solution, the low-energy absorptions have a mixed LMCT/LLCT character, while the high-energy absorptions are attributed to the ILCT/LLCT.

Keywords Ru(VI) nitride complex; Os(VI) nitride complex; Absorption spectrum; Density functional theory; Time-dependent density functional theory

(Ed. : Y, I)