

钌联吡啶单配体双取代基效应*

郑康成 匡代彬 沈 勇 王菊平

(中山大学化学与化学工程学院, 广州 510275)

摘要 对钌联吡啶配合物 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^+$ 及其单配体的 4, 4'- 双取代衍生物, 用量子化学密度泛函 (DFT) 方法在 B3LYP/LanL2DZ 水平上进行计算. 探讨一些强的推电子基团 (如 $-\text{OCH}_3$) 和强的拉电子基团 (如 $-\text{NO}_2$) 的取代基效应对配合物的电子结构与相关性质, 如配位键长、光谱性质等的影响规律, 为该类配合物的合成、光、电、催化和生化作用机理分析提供理论参考.

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

八面体钌 (II) 联吡啶配合物 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^+$ (bpy = 2, 2'- 联吡啶) 及其衍生物由于具有独特的 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、电化学发光探针、太阳能电池材料及光催化等. 目前已合成出几百种该类配合物或其配体^[1], 在无机化学、有机化学、分析化学、物理化学、生物化学及光物理等学科中引起了越来越大的关注, 成为近年来十分热门的学科交叉研究领域^[1-5].

在报导 $\text{M}(\text{bpy})_3^+$ (M: Fe, Ru, Os) 配合物的电子结构与相关性质^[6] 之后, 本文进一步对钌 (II) 联吡啶配合物 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^+$ 单配体的一些取代基 (如强推电子基团 $-\text{OCH}_3$ 和强拉电子基团 $-\text{NO}_2$) 的 4, 4'- 双取代衍生物, 在密度泛函 (DFT) B3LYP/LanL2DZ 的水平上进行计算. 探讨当配合物中一个联吡啶配体的 4, 4' 位上的 H 被取代基双取代时, 对配合物电子结构及相关性质, 如配位键长、能谱与光谱等性质的影响规律. 可为该类配合物的功能分子设计及光、电、催化和生化作用机理分析提供理论参考.

1 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 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^+$, 具有 D_3 对称性. 当其中一个联吡啶配体的 4, 4' 位上的 H 被两个相同基团取代时, 配合物由 D_3 对称性转变为 C_2 对称性. 由于体系较大, 为了简化计算并使工作能在微机上完成及抓住主要问题进行规律性研究, 本文作了以下模型近似: 配合物中的配位键角及苯环骨架的键长键角取实验的平均值^[7], 如表 1 所示; 而 H-C 键长及 H-C-C 等键角取标准几何数据^[8]. 在该模型近似条件下, 对母体及其衍生物的配位键长作几何优化计算, 其中, 母体只有一个优化参数 $r_{\text{Ru-N}}$, 而其衍生物有两个优化参数, 即联吡啶配体上无取代基的 $r_{\text{Ru-N}}$ 和有取代基的 $r'_{\text{Ru-N}}$. 用此优化得到的电子结构数据进行有关性质分析.

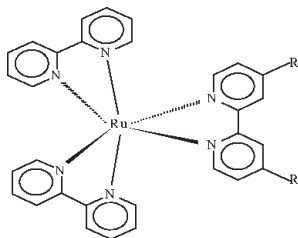
计算在密度泛函 (DFT) B3LYP/LanL2DZ 基组^[9] 的水平上进行. 配合物属低自旋配合物, 因此

表 1 母体 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^+$ 的主要实验键长 (nm) 和键角 ($^\circ$)^[7]

Table 1 Main bond lengths and bond angles of the parent $\text{Ru}(\text{bpy})_3^+$ taken from experiments^[7]

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

* The average bond lengths in the ligands (bpy) were used from experiments.

图1 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ 及其取代衍生物的计算模型Fig. 1 The calculation model of $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ and its substitution derivatives (R: $-\text{OCH}_3$, $-\text{H}$, $-\text{NO}_2$)

按单重态计算^[1]. $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 及其衍生物的计算涉及原子数为61-69个,全部计算都在Pentium III微机上进行.

2 结果与讨论

2.1 配位键长的变化规律

计算得到 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ 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 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ 的配位键长 $r_{\text{Ru}-\text{N}}$ (0.2079 nm)比实验键长(0.2056 nm)略大,在于采用上述模型近似等原因.当一个联吡啶配体4,4'位上的H被性质不同的取代基(如 $-\text{OCH}_3$ 和 $-\text{NO}_2$)取代后,配位键长呈现出下述变化规律.(1)有取代基的配体(主配体)上的N与中心原子的配位键长 $r'_{\text{Ru}-\text{N}}$ 随取代基拉(或推)电子性质的不同而不同.对于拉电子基团 $-\text{NO}_2$ 的取代衍生物,该键长缩短,由母体配合物的0.2079 nm缩短为0.2074 nm.对于推电子基团 $-\text{OCH}_3$ 的取代衍生物,该键长增长至0.2082 nm.(2)无取代基的配体(辅助配体)上的N与中心原子的配位键长 $r_{\text{Ru}-\text{N}}$ 受到影响,并呈现出相反的变化结果.对于拉电子基团 $-\text{NO}_2$ 的取代衍生物,该键长略有增长,为0.2081 nm.对于推电子基团 $-\text{OCH}_3$ 的取代衍生物,该键长略有缩短,为0.2078 nm.

配位键长的相对大小反映了配位键的相对强弱.上述的键长规律表明,当 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ 的一个配

表2 计算得到的 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ 及其取代衍生物的配位键长($r_{\text{Ru}-\text{N}}$)

Table 2 The calculated coordination bond lengths ($r_{\text{Ru}-\text{N}}$) of $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ and its substitution derivatives

	I (R = $-\text{OCH}_3$)	II (R = $-\text{H}$)	III (R = $-\text{NO}_2$)
$r'_{\text{Ru}-\text{N}}/\text{nm}$	0.208 2	0.207 9	0.207 4
$r_{\text{Ru}-\text{N}}/\text{nm}$	0.207 8	0.207 9	0.208 1

体bpy上的H被强的拉电子基团 $-\text{NO}_2$ 取代时,该配体的配位键将有所增强,而另外两个配体的配位键将有所削弱.相反,当 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ 的一个配体bpy上的H被强的推电子基团 $-\text{OCH}_3$ 取代时,该配体的配位键将有所削弱,而另外两个配体的配位键将有所增强.

2.2 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.为了简明比较,作出与光谱关系最密切的NHOMO, HOMO, LUMO和NLUMO的能级图,如图2所示.

表3和图2表明, $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ 的HOMO及NHOMO轨道分别为 $2a_1$ 和 $2e(e')$.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(见表4).而LUMO和NLUMO轨道分别为 $1a_2$ 和 $3e(e')$ 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的原子轨道.配合物的基态电子层结构为 $(2e)^4(2a_1)^2$.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),与文献报导^[1,10]相符.不过作者考察文献的电子吸收光谱图^[1,10]时,发现在基谱带[~450 nm,对应于HOMO($2a_1$)到LUMO($1a_2$)的单电子跃迁]附近还有一个明显的吸收峰(~420 nm),尚未发现文献对它有所指定.根据本文的计算结果,

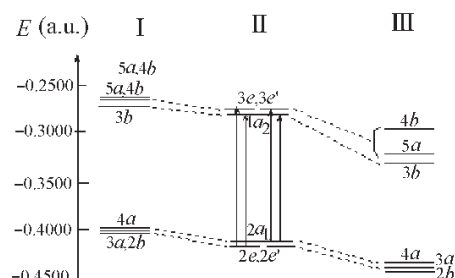


图2 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ 及其取代衍生物的前沿分子轨道能量及相应光谱示意图

Fig. 2 Schematic representation of energies of some frontier MO in $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ and its substitution derivatives, and the corresponding electronic spectrum (I, II, III same as Table 2)

表 3 Ru(bpy)₃⁺ 及其取代衍生物的一些前沿分子轨道能量 ($\epsilon_i/a.u.$)

Comp.	O	O	O	O	NHOMO	HOMO	LUMO	NLUMO	(N+1)LUMO	$\Delta\epsilon_{L-H}$	$\Delta\epsilon_{L-NH}$
I (R = -OCH ₃)	1a	1b	2a	3a	2b	4a	3b	5a	4b	0.1258	0.1279
II (R = -H)	1a ₁	1e	1e'	2e	2e'	2a ₁	1a ₂	3e	3e'	0.1288	0.1325
III (R = -NO ₂)	1a	2a	1b	2b	3a	4a	3b	5a	4b	0.1078	0.1105

Note: O expresses the occupied molecular orbital.

按 $\Delta\epsilon$ 相对大小及 Ru(bpy)₃⁺ 基谱带的实验波长 (~450 nm) 可估算 NHOMO 与 NLUMO 之间的跃迁, 即 $2e(e') \rightarrow 3e(e')$ 的波长为 ~420 nm. 因此, 该峰可指定为 $2e(e') \rightarrow 3e(e')$ 单电子跃迁峰, 其性质仍是中心原子向配体的电荷转移光谱 (见表 4). 另外, 在这两条谱带之间, 还应存在着 $2a_1 \rightarrow 3e(e')$ 和 $2e(e') \rightarrow 1a_2$ 跃迁相应的谱带, 但因波长太接近基谱带而不能区分出来. 这种细致的指定还有待于进一步确证.

表 3 和图 2 还显示出取代基对配合物 Ru(bpy)₃⁺ 的能谱和光谱影响的一些有趣的规律: (1) 上述三种配合物的一些前沿分子轨道 (包括占据轨道与空轨道) 的能量都是随着推电子基团到拉电子基团而依次降低; (2) 在 Ru(bpy)₃⁺ 中 NHOMO 和 NLUMO 轨道都是简并的轨道, 前者简并性受取代基影响不大, 只是转变为能量靠得很近的非简并轨道, 而后者却不同, 取代基的性质对简并性的影响较大, 随

取代基拉电子性质的增大而能级分裂越大; (3) 与可见紫外光谱相联系的能级差 $\Delta\epsilon_{L-H}$ 和 $\Delta\epsilon_{L-NH}$ 都是 **II** > **I** > **III**, 表明无论是推电子基团的 -

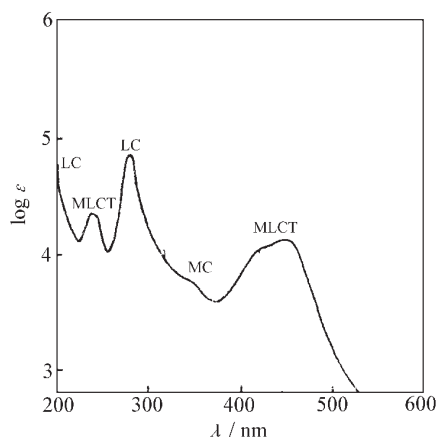


图 3 Ru(bpy)₃⁺ 的吸收光谱指定 (摘自文献^[1])
Fig. 3 Assignment of the absorption spectrum of Ru(bpy)₃⁺ (taken from ref. [1])

表 4 Ru(bpy)₃⁺ 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 (%)

Comp.	Orbital	Ru			N		C		R		H
		s	p	d	s	p	s	p	s	p	
I (-OCH ₃)	NHOMO	0.0	0.0	71.7	0.2	2.9	3.3	19.5	0.0	2.1	0.3
	HOMO	0.1	0.0	70.1	0.0	12.0	2.9	13.8	0.0	0.9	0.2
	LUMO	0.0	0.2	0.4	0.3	28.2	0.8	70.0	0.0	0.0	0.1
	NLUMO	0.0	0.1	7.2	0.6	29.7	0.5	61.8	0.0	0.0	0.1
II (-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
III (-NO ₂)	NHOMO	0.0	0.2	73.1	0.2	2.6	2.5	21.0	0.0	0.3	0.1
	HOMO	0.1	0.0	76.3	0.0	3.9	4.0	15.2	0.0	0.4	0.1
	LUMO	0.0	0.1	7.3	0.0	32.1	0.5	49.8	0.0	9.6	0.1
	NLUMO	0.1	0.0	2.0	0.0	25.0	0.5	55.1	0.0	17.2	0.0

Note: I, II, III same as Table 2.

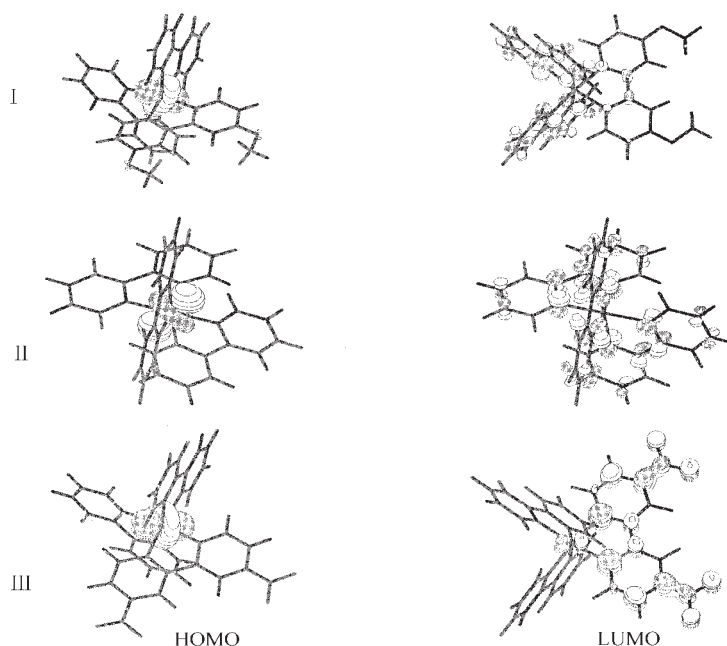


图 4 配合物(I, II, III)前线轨道(HOMO 和 LUMO)的立体图

Fig. 4 The stereographs of the frontier molecular orbitals of complexes(I, II, III)

OCH_3 还是拉电子基团的 $-\text{NO}_2$, 对基带和次基带(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 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^+$ 是一个遍及分子整体的大共轭 π 键体系^[11], 其前沿分子轨道的主要成份是 d 或 π 电子; 当配体 bpy 中的 H 被推电子基团 $-\text{OCH}_3$ 取代时, 配合物中的 π 成份增加, 致使前沿占据的分子轨道能量升高; 反之, 当配体 bpy 中的 H 被拉电子基团 $-\text{NO}_2$ 取代时, 配合物中的 π 成份减少, 致使前沿占据的分子轨道能量降低; $\text{Ru}(\text{bpy})_3^+$ 的一个配体中的 H 被取代后, 对称性由 D_3 降解为 C_2 , 致使能级简并性消失, 能级间隔也就变得复杂, 不呈现出简单的线性规律.

2.3 取代基对配合物前沿分子轨道组成的影响

为了进一步探讨取代基对配合物的一些前沿分子轨道组成的影响及对光谱性质的分析, 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 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. 图 4 还进一步显示出三种配合物的 HOMO 和 LUMO 的轨道立体图^[12].

从表 4 和图 4 可以发现, 配合物 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^+$ 及

单配体 bpy 双取代衍生物前沿分子轨道布居的如下述的一些规律. (1) $\text{Ru}(\text{bpy})_3^+$ 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(电子光谱的基谱带和次基谱带是中心原子向配体电荷转移的谱带, 即 $^1\text{MLCT}$ 带)^[1, 10]. 而配合物单配体 bpy 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) 有趣的是虽然三种配合物的 HOMO 的主要成份都是来自中心原子的非键轨道(d_z^2), 但 LUMO 中, 三种配合物的电子云分布却完全不同, 对于母体 **II**, 电子云在三个配体中的分布都是均匀的. 而对于配合物 **I**, 电子云主要分布在两个辅助配体上; 对于配合物 **III** 电子云却主要分布在主配体上. 也就是说, 取代基效应对于配合物激发态的性质影响较大, 拉电子基团的取代有利于激发活化主配体, 而推电子基团的取代有利于激发钝化主配体, 这种规律可作为钌联吡啶配合物及其取代衍生物反应机理或性质分析的理论参考.

References

- 1 Juris A, Balzani V, Barigelletti F, *et al.* *Coordin. Chem. Rev.*, **1988**, **84**: 85
- 2 Brandt P, Norrby T, Akermark B, *et al.* *Inorg. Chem.*, **1998**, **17**(37): 4120
- 3 Allen G H, White R P, Rillema D P, *et al.* *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, **106**(9): 2613
- 4 Liu JG, Ye BH, Ji LN, *et al.* *Chemical Journal of Chinese Universities*, **1999**, **20**(4): 523
[刘劲刚, 叶保辉, 计亮年等. 高等学校化学学报 (*Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*), **1999**, **20**(4): 523]
- 5 Balzani V, Juris A, Venturi M, *et al.* *Chem. Rev.*, **1996**, **96**(2): 759
- 6 Zheng KC, Kuang DB, Wang JP, *et al.* *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2000**, **16**(7): 608
[郑康成, 匡代彬, 王菊平等. 物理化学学报 (*Wuli Huaxue Xuebao*), **2000**, **16**(7): 608]
- 7 Rillema D P, Jones D S, Levy H A. *J. C. S. Chem. Comm.*, **1979**: 849
- 8 Liao MZ, Wu GS, Liu HL. *Ab initio Method for Quantum Chemistry*. Beijing: Tsinghua University Press, 1984, 176
[廖沐真, 吴国是, 刘洪霖. 量子化学从头计算方法. 北京: 清华大学出版社, 1984, 176]
- 9 Frisch M J, Frisch A, Foresman J B. *Gaussian 94 User's Reference*. USA: Gaussian Inc, 1996
- 10 Watts R J. *J. Chem. Educ.*, **1983**, **60**(10): 834
- 11 Zheng KC, Rao HY, He F, *et al.* *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **1998**, **14**(4): 299
[郑康成, 饶火瑜, 何峰等. 物理化学学报 (*Wuli Huaxue Xuebao*), **1998**, **14**(4): 299]
- 12 Schaftenaar G, Molden v3.2 program, CAOS/CAMM Center Nijmegen, Toerooiveld, Nijmegen, The Netherlands 1991

Ru (bpy)₃⁺ and its Di-substituted Effects of the One bpy*

Zheng Kang-Cheng Kuang Dai-Bin Shen Yong Wang Ju-Ping

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

Abstract Studies on the complex Ru (bpy)₃⁺ and its 4, 4'-di-substituted derivatives on one bpy are carried out by using DFT method at B3LYP/LanL2DZ level. The regularities of the substituent effects of stronger electron-pushing group (–OCH₃) and stronger electron-drawing group (–NO₂) 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, catalysis-chemistry and biochemistry of the complexes, *etc.*

Keywords: 2, 2'-bipyridine (bpy), Ru(II) bipyridine complex, Photochemistry, Electrochemistry, DFT method