



手性络合物 $[M(\text{bpy})_2(\text{phen})]^{2+}$ 和 $[M(\text{phen})_2(\text{bpy})]^{2+}$ ($M = \text{Ru}, \text{Os}$)圆二色谱的理论解析

高小丽^①, 王越奎^{①*}, 王炎^②, 贾杰^①, 苏晓玲^①

① 化学生物学与分子工程教育部重点实验室; 山西大学分子科学研究所, 太原 030006

② 吕梁学院化学化工系, 吕梁 033000

*通讯作者, E-mail: ykwang@sxu.edu.cn

收稿日期: 2011-01-31; 接受日期: 2011-03-15

doi: 10.1360/032011-83

摘要 应用密度泛函理论, 在 B3LYP/LanL2DZ 水平上对 C_2 对称性的混配络合物 $[M(\text{bpy})_2(\text{phen})]^{2+}$ 和 $[M(\text{phen})_2(\text{bpy})]^{2+}$ ($M = \text{Ru}, \text{Os}$; bpy = 2,2'-bipyridine; phen = 1,10-phenanthroline) 在水溶液中的几何构型进行了优化, 并用 TDDFT/B3LYP 方法和相同的基组计算了其激发能、旋转强度和振子强度, 绘制了相应的圆二色谱(CD). 在分析有关跃迁性质的基础上, 对实验圆二色谱的谱带进行了明确的解析和指认, 同时讨论了短波区激子裂分的规律性. 结果表明: 四种络合物在长波区($\lambda > 320 \text{ nm}$)的 CD 吸收带主要是由 $d-\pi^*$ 跃迁产生的荷移谱带; 短波区($\lambda < 320 \text{ nm}$)则是配体上平行于长轴的 $\pi-\pi^*$ 跃迁产生的激子耦合带, 且对于 Λ 构型表现为正的手性激子裂分. 其中, $[M(\text{bpy})_2(\text{phen})]^{2+}$ 只显示出正负两个激子带, 分属于联吡啶和邻菲咯啉配体; 而 $[M(\text{phen})_2(\text{bpy})]^{2+}$ 则有三个激子带, 其中左侧的两个(一负一正)属于邻菲咯啉配体, 右侧的正带则属于联吡啶配体. 此外, 尽管激子耦合属于远程相互作用, 但用 TDDFT 计算的激子裂分样式仍是正确的. 这些结论对于深入理解有关混配络合物的电子结构、关联络合物的绝对构型和探讨手性识别机理等具有重要的科学意义.

关键词

钌、铱的混配络合物
ECD 谱理论解析
TDDFT 计算
手征光学性质

1 引言

钌、铱与联吡啶和邻菲咯啉形成的手性络合物由于其特殊的电子结构而受到了人们的普遍关注. 实验方面, 该类络合物广泛应用于催化氧化^[1-3]、DNA 的结构识别^[4]、抗癌药物的研发^[5]、以及传感器等电子器件的制备^[6-7]. 理论方面, 有关其电子结构的计算已有许多^[8-12], 但在第一性原理的基础上用密度泛函理论分析其混配络合物的构性关系, 特别是关于手征光学性质的理论分析还未见报道, 而这对于深入理解其结构和功能之间的关系无疑是非常重要的.

要的.

在前文中^[13], 我们用密度泛函理论方法系统研究了 Fe(II)、Ru(II)、Os(II) 联吡啶络合物的电子结构和手征光学特性, 得出了一些新结果和新认识. 本文讨论其混配络合物 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{phen})]^{2+}$ 、 $[\text{Ru}(\text{phen})_2(\text{bpy})]^{2+}$ 、 $[\text{Os}(\text{bpy})_2(\text{phen})]^{2+}$ 、 $[\text{Os}(\text{phen})_2(\text{bpy})]^{2+}$ 的结构和手征光学特性. 与 D_3 对称性的均配络合物 $[M(\text{bpy})_3]^{2+}$ / $[M(\text{phen})_3]^{2+}$ 不同, 这些单核混配络合物由于配位界内存在两种配体且对称性较低(C_2 对称), 表现出了一些新特征. 因此关于其 CD 谱的理论解析对深入理解其电子结构和手性识别机理是十分必要的.

2 计算方法

两类混配络合物[M(bpy)₂(phen)]²⁺和[M(phen)₂(bpy)]²⁺的初始结构分别参照[M(bpy)₃]²⁺和[M(phen)₃]²⁺ (M = Ru、Os)的晶体结构搭建. 由于手性络合物中每对对映异构体的圆二色谱强度相等而符号相反, 故计算时只需考虑其中一种构型即可. 这里我们选择Λ-构型(见图1), 并在DFT/B3LYP/LanL2DZ水平上对其进行几何优化(经振动频率计算无虚频), 继而用TDDFT/B3LYP方法和相同的基组计算了其前180个低能激发态的性质, 包括激发能、旋转强度和振子强度等. 所有的计算均考虑了溶剂效应(PCM模型, 水为溶剂), 用Gaussian03^[14]程序包完成. 其中, 在TDDFT^[15]的计算中曾尝试了多种不同的基组和泛函, 但总的来看B3LYP/LanL2DZ的结果最好, 故下面主要讨论用这一基组和泛函计算的结果.

理论圆二色谱是根据计算得到的跃迁波长λ₀(nm)和旋转强度R(DBM)利用自编程序绘制的. 其中有关跃迁吸收带的带形采用了Gauss函数近似^[16]:

$$\Delta\varepsilon(\lambda) = \Delta\varepsilon_{\max} e^{-\frac{(\lambda-\lambda_0)^2}{\Gamma}} = 2.278398\lambda_0 R \Gamma^{-1} e^{-\frac{(\lambda-\lambda_0)^2}{\Gamma}}$$

式中Γ为谱带在Δε_{max}/e处的半宽度(nm).

3 结果与讨论

3.1 几何参数

由于络合物的实验CD谱是在水溶液中测定的, 故理论计算中首先对其在水溶液中的基态结构进行了优化. 优化后的主要几何参数见表1, 由此可以看出: Ru-N键长略大于Os-N键长, 且二者均与均配络合物中相应的键长接近; 两种配体形成的配位键的键角N-M-N相差不大, 平均值为78.98°; 二面角N-C-C-N均接近于0°, 表明溶液中的配体环均接近于一个平面.

3.2 DFT能级和Kohn-Sham轨道

四种络合物的DFT能级分布如图2所示, 相应Kohn-Sham轨道的示例见图3. 总的来看, 占据轨道分为四组. 其中, 能量最高的一组占据轨道主要由中心金属离子的d轨道组成(如图3中的134~136号轨道); 中间两组占据轨道也包含了少量d轨道成分, 但主要是由配体的π轨道组成; 能量最低的一组占据轨道则是配体上的π和σ轨道, 以及金属离子和配位原子之间的配位成键轨道. 空轨道也可大致分为四组,

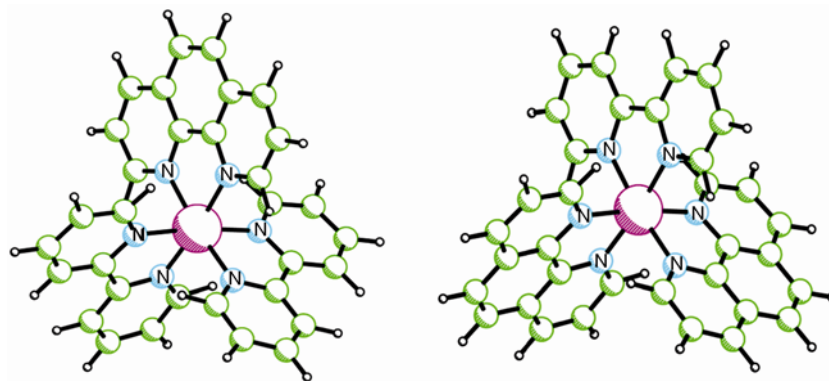


图1 Λ-[M(bpy)₂(phen)]²⁺(左)和Λ-[M(phen)₂(bpy)]²⁺(右)的结构示意

表1 络合物的主要优化几何参数(键长为平均值)

络合物		[Ru(bpy) ₂ (phen)] ²⁺	[Os(bpy) ₂ (phen)] ²⁺	[Ru(phen) ₂ (bpy)] ²⁺	[Os(phen) ₂ (bpy)] ²⁺
键长(Å)	M-N (bpy)	2.0892	2.0791	2.0923	2.0766
	M-N (phen)	2.1094	2.0899	2.1029	2.0893
键角(°)	N-M-N (bpy)	79.025	78.324	78.639	78.477
	N-M-N (phen)	79.282	79.220	79.712	79.180
二面角(°)	N-C-C-N (bpy)	-1.906	-1.874	-2.481	-2.051
	N-C-C-N (phen)	-1.623	-1.064	-1.055	-1.062

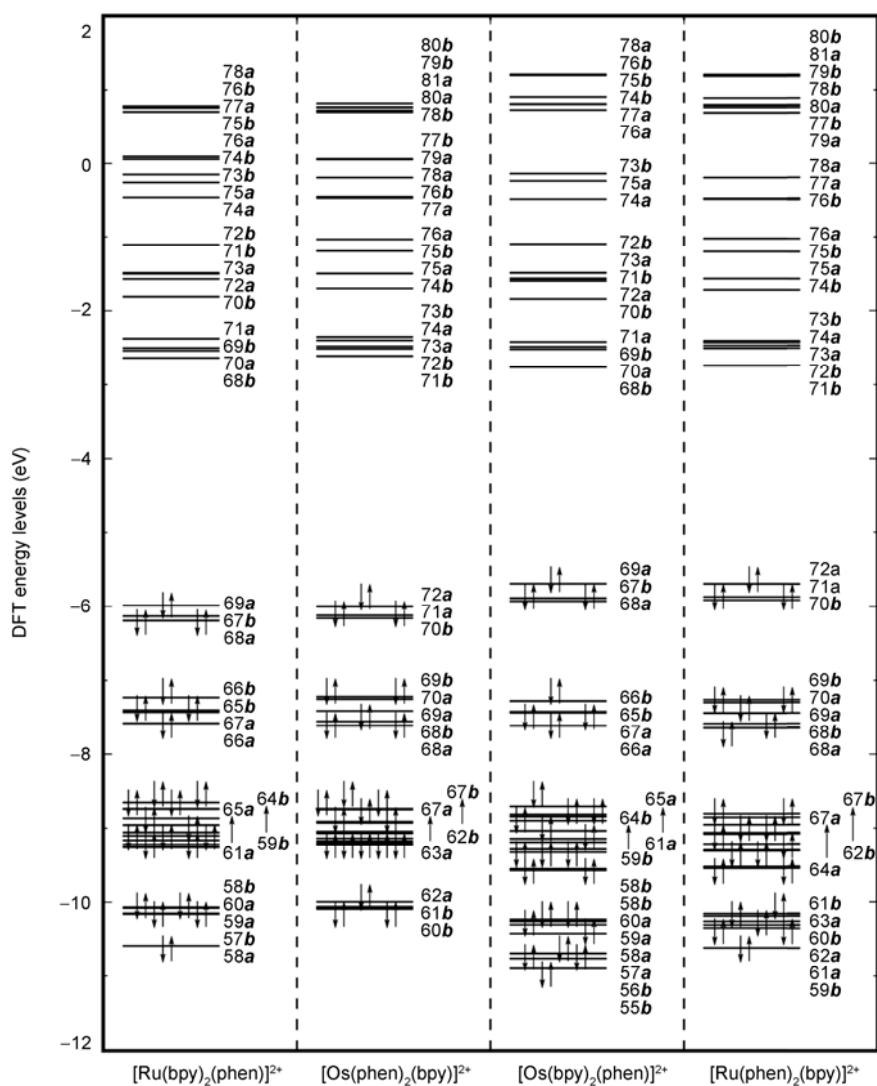


图 2 Λ -[M(bpy)₂(phen)]²⁺ 和 Λ -[M(phen)₂(bpy)]²⁺ 的 DFT 能级图

但不如占据轨道那么明显. 其中, 能量较低的两组空轨道主要是配体的 π^* 反键轨道(如图 3 中的 137 和 138 号轨道). 能量较高的第三组空轨道, 对于 Os 络合物而言仍是配体的 π^* 反键轨道, 但对于 Ru 络合物而言, 前三个是 π^* 反键轨道, 后两个是以金属 d 轨道为主的 $\sigma^*_{\text{Ru-N}}$ 反键轨道(如图 3 中的 149 和 150 号轨道). 能量最高的一组空轨道主要是具有明显 Rydberg 特征的 $\sigma^*_{\text{C-H}}$ 轨道(如图 3 中的 153 号轨道), 且对于 Os 络合物而言, 其中最后两个是以金属 d 轨道为主的 $\sigma^*_{\text{Os-N}}$ 反键轨道.

此外, HOMO 和 LUMO 附近 DFT 的能级分裂方式可用微扰理论解释. 即中心金属离子五重简并的 d

轨道首先在六个配位 N 原子形成的近似八面体场中分裂成一个三重简并的占据能级 t_2 和一个二重简并的空能级 e . 其次这些能级在配体中其它原子的间接微扰下, 占据能级 t_2 进一步分裂为 C_2 群的三个能级 a 、 b 、 a (图 3 中的 68a、67b、69a), 而原来的空能级 e 则分裂成两个非简并能级 a 和 b , 但由于与配体的反键作用被推到了高能区(图 3 中的 74b 和 76a).

3.3 旋转强度和跃迁矩

为了与实验谱比较, 理论计算中共考虑了 180 个低能激发态, 但其中许多跃迁的强度很小. 为了讨论方便, 表 2 至表 5 只列出了其中主要跃迁的计算结果,

包括跃迁波长 λ 、振子强度 f 、旋转强度 R_{vel} (速度表示)、电偶极跃迁距 μ 和磁偶极跃迁距 m 。从中可以

看出, 长波区($\lambda > 320$ nm)主要是以 $d-\pi^*$ 为主的荷移跃迁, 其中 $d-d$ 跃迁所占的比例很少, 而短波区的跃

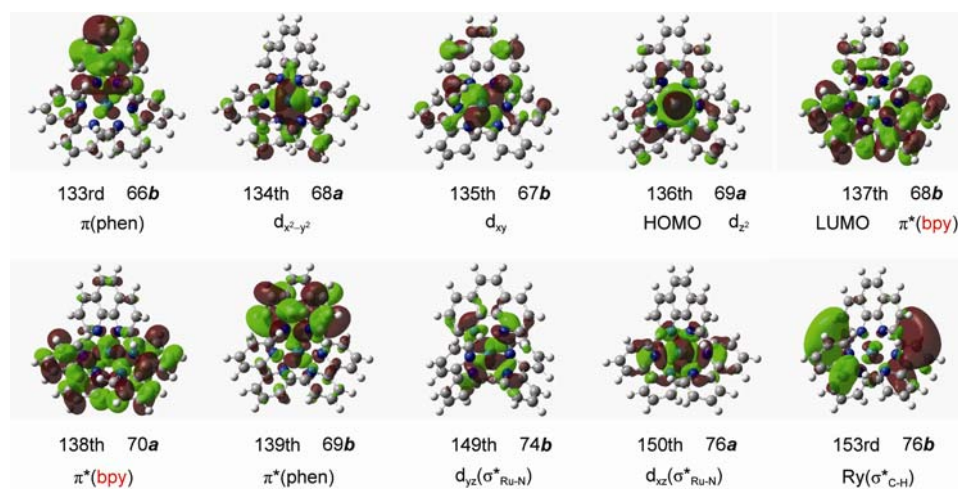


图 3 Λ -[Ru(bpy)₂(phen)]²⁺的部分 Kohn-Sham 轨道示意

表 2 Λ -[Ru(bpy)₂(phen)]²⁺中的主要跃迁

对称性	λ (nm)	f	R_{vel} (DBM)	μ (Debye)	m (BM)	跃迁归属
3A	460.67	0.0089	0.3725	-1.0190	z	$d_{xy} \rightarrow \pi^*(\text{bpy})$ (86.61%)
4B	444.34	0.0286	0.4922	1.0988	x	$d_{x^2-y^2} \rightarrow \pi^*(\text{bpy})$ (58.96%)
				-1.3990	y	$d_{x^2-y^2} \rightarrow \pi^*(\text{phen})$ (37.72%)
5B	435.48	0.1027	-0.7804	-2.1768	x	$d_{x^2-y^2} \rightarrow \pi^*(\text{phen})$ (47.05%)
				2.4622	y	$d_{xy} \rightarrow \pi^*(\text{bpy})$ (25.50%); $d_{x^2-y^2} \rightarrow \pi^*(\text{bpy})$ (22.20%)
20A	280.13	0.2498	6.8886	-4.1850	z	$\pi(\text{bpy}) \rightarrow \pi^*(\text{bpy})$ (65.78%)
				-1.9370	z	$d_{xy} \rightarrow \pi^*(\text{phen})$ (3.65%); $d_{x^2-y^2} \rightarrow \pi^*(\text{bpy})$ (2.65%)
22B	277.09	0.4310	-3.5062	-2.4320	x	$\pi(\text{bpy}) \rightarrow \pi^*(\text{bpy})$ (38.81%)
				-4.9313	y	$\pi(\text{phen}) \rightarrow \pi^*(\text{bpy})$ (19.36%); $\pi(\text{bpy}) \rightarrow \pi^*(\text{phen})$ (11.82%)
						$d_{x^2-y^2} \rightarrow \pi^*(\text{bpy})$ (3.97%)
25B	259.33	0.5513	-2.0212	-6.0138	x	$\pi(\text{phen}) \rightarrow \pi^*(\text{phen})$ (61.30%)
				-0.4456	y	$d_{xy} \rightarrow \pi^*(\text{phen})$ (6.95%)

表 3 Λ -[Ru(phen)₂(bpy)]²⁺中的主要跃迁

对称性	λ (nm)	f	R_{vel} (DBM)	M (Debye)	m (BM)	跃迁归属
4B	451.93	0.0149	0.34895	-0.1111	x	$d_{x^2-y^2} \rightarrow \pi^*(\text{bpy})$ (58.19%)
				1.2869	y	$d_{xy} \rightarrow \pi^*(\text{phen})$ (37.15%)
3A	448.22	0.0140	0.44078	1.2597	z	$d_{xy} \rightarrow \pi^*(\text{bpy})$ (89.45%)
5B	434.94	0.0691	-0.56267	0.3421	x	$d_{xy} \rightarrow \pi^*(\text{phen})$ (45.71%)
				-2.6495	y	$d_{x^2-y^2} \rightarrow \pi^*(\text{bpy})$ (34.09%)
5A	432.96	0.1037	-0.45632	-3.2990	z	$d_{xy} \rightarrow \pi^*(\text{bpy})$ (60.64%); $d_{z^2} \rightarrow \pi^*(\text{phen})$ (24.95%)
7B	404.77	0.0726	-0.47136	-0.6700	x	$d_{xy} \rightarrow \pi^*(\text{phen})$ (80.43%)
				2.6165	y	
				-0.2132	y	
23B	278.73	0.3272	2.93964	2.6500	x	$\pi(\text{bpy}) \rightarrow \pi^*(\text{bpy})$ (64.00%)
				4.0033	y	$d_{xy} \rightarrow \pi^*(\text{bpy})$ (4.19%); $d_{xy} \rightarrow \pi^*(\text{phen})$ (2.86%)
29A	260.11	0.2399	11.20978	3.9781	z	$\pi(\text{phen}) \rightarrow \pi^*(\text{phen})$ (61.10%); $d_{x^2-y^2} \rightarrow \pi^*(\text{phen})$ (4.50%)
31B	257.59	0.7002	-12.86823	-6.6475	x	$\pi(\text{phen}) \rightarrow \pi^*(\text{phen})$ (37.87%); $\pi(\text{phen}) \rightarrow \pi^*(\text{bpy})$ (9.89%)
				1.2978	y	$d_{x^2-y^2} \rightarrow \pi^*(\text{phen})$ (7.58%); $d_{xy} \rightarrow \pi^*(\text{phen})$ (5.27%)

表4 Λ -[Os(bpy)₂(phen)]²⁺中的主要跃迁

对称性	λ (nm)	f	R_{vel} (DBM)	μ (Debye)	m (BM)	跃迁归属
1B	590.72	0.0022	0.28740	-0.5849 x -0.4385 y	-0.5672 x -0.5153 y	$d_z^2 \rightarrow \pi^*(\text{bpy})$ (96.98%)
3A	519.92	0.0317	0.65355	-2.0250 z	0.3779 z	$d_{xy} \rightarrow \pi^*(\text{bpy})$ (87.01%)
3B	512.69	0.0202	0.44346	1.1016 x -1.1761 y	0.2284 x -0.2318 y	$d_{x^2-y^2} \rightarrow \pi^*(\text{bpy})$ (65.55%) $d_{xy} \rightarrow \pi^*(\text{bpy})$ (30.31%)
4B	500.34	0.0202	0.28223	0.8289 x -1.3700 y	0.1120 x -0.1774 y	$d_{x^2-y^2} \rightarrow \pi^*(\text{phen})$ (42.27%); $d_{xy} \rightarrow \pi^*(\text{bpy})$ (31.00%) $d_{x^2-y^2} \rightarrow \pi^*(\text{bpy})$ (20.38%)
5B	464.25	0.1195	-0.85056	-2.3898 x 2.8234 y	0.1212 x -0.2467 y	$d_{x^2-y^2} \rightarrow \pi^*(\text{phen})$ (51.82%) $d_{xy} \rightarrow \pi^*(\text{bpy})$ (32.44%)
5A	462.52	0.1368	-0.60319	3.9634 z	-0.1776 z	$d_{x^2-y^2} \rightarrow \pi^*(\text{bpy})$ (47.70%); $d_{xy} \rightarrow \pi^*(\text{phen})$ (23.73%)
19A	278.57	0.2154	5.65865	3.8800 z	1.7207 z	$\pi(\text{bpy}) \rightarrow \pi^*(\text{bpy})$ (56.37%); $\pi(\text{bpy}) \rightarrow \pi^*(\text{phen})$ (20.11%)
21B	275.63	0.4136	-3.73007	-2.5059 x -4.7562 y	1.6844 x -0.0531 y	$\pi(\text{bpy}) \rightarrow \pi^*(\text{phen})$ (45.88%) $\pi(\text{bpy}) \rightarrow \pi^*(\text{bpy})$ (26.39%)
24B	258.08	0.5806	-2.49003	-6.1325 x 0.7712 y	0.1847 x -2.4350 y	$\pi(\text{phen}) \rightarrow \pi^*(\text{phen})$ (57.60%) $d_{xy} \rightarrow \pi^*(\text{phen})$ (7.72%)

表5 Λ -[Os(phen)₂(bpy)]²⁺中的主要跃迁

对称性	λ (nm)	f	R_{vel} (DBM)	μ (Debye)	m (BM)	跃迁归属
1B	585.62	0.0021	0.27601	-0.6975 x -0.0076 y	-0.7616 x -0.1100 y	$d_z^2 \rightarrow \pi^*(\text{bpy})$ (95.47%)
3B	521.45	0.0247	0.55057	-0.2557 x 1.7708 y	-0.0618 x 0.3546 y	$d_{x^2-y^2} \rightarrow \pi^*(\text{bpy})$ (94.46%)
3A	508.05	0.0357	0.65828	2.1330 z	0.3636 z	$d_{xy} \rightarrow \pi^*(\text{bpy})$ (91.79%)
5A	463.39	0.0097	-0.77773	-3.7161 z	0.2426 z	$d_{xy} \rightarrow \pi^*(\text{bpy})$ (56.15%); $d_{x^2-y^2} \rightarrow \pi^*(\text{phen})$ (29.91%)
7B	439.09	0.1326	-0.81960	0.5788 x 3.7740 y	-0.0214 x -0.2590 y	$d_{xy} \rightarrow \pi^*(\text{phen})$ (65.47%)
23B	275.62	0.2543	0.88391	-2.2678 x -3.5849 y	-0.9098 x -0.8992 y	$\pi(\text{bpy}) \rightarrow \pi^*(\text{bpy})$ (33.05%) $d_z^2 \rightarrow \pi^*(\text{phen})$ (46.58%)
29A	258.93	0.2277	6.39407	-3.8754 z	-1.9761 z	$\pi(\text{phen}) \rightarrow \pi^*(\text{phen})$ (42.78%)
30B	256.36	0.5343	-8.55585	-5.7978 x 1.1326 y	1.8727 x 0.5288 y	$d_{xy} \rightarrow \pi^*(\text{phen})$ (4.03%); $d_z^2 \rightarrow \pi^*(\text{bpy})$ (3.97%) $\pi(\text{phen}) \rightarrow \pi^*(\text{phen})$ (26.18%) $d_{xy} \rightarrow \pi^*(\text{phen})$ (3.68%); $d_z^2 \rightarrow \pi^*(\text{phen})$ (3.62%)

迁以 π - π^* 为主. 仔细观察还可以发现, 在 Λ -[M(bpy)₂(phen)]²⁺型络合物中, 280 nm 附近的两个 π - π^* 激子跃迁主要属于联吡啶配体, 259 nm 附近的 π - π^* 跃迁则属于邻菲咯啉; 而对于 Λ -[M(phen)₂(bpy)]²⁺型络合物, 278 nm 附近的一个 π - π^* 激子跃迁属于联吡啶, 259 nm 处的两个 π - π^* 跃迁则属于邻菲咯啉.

3.4 计算 CD 谱与实验谱比较

根据上面计算的跃迁波长和旋转强度, 采用 Gauss 线型叠加方法绘制了四种络合物的 CD 光谱, 如图 4 至图 7 的左侧所示(图中右侧为对应的实验 CD 谱^[17-18]). 绘制 CD 谱时所用的半带宽参数 Γ 如下: 长波区($\lambda > 320$ nm) Ru 络合物为 28 nm 而 Os 络合物为 40 nm; 短波区($\lambda < 320$ nm)主要是激子跃迁, 由于

激子跃迁与络合物的混配类型有关, 故对于[M(bpy)₂(phen)]²⁺为 11 nm, 而对于[M(phen)₂(bpy)]²⁺则为 8 nm. 图中绿色的竖线表示跃迁的位置和相对强度, 吸收带附近的一对数字分别表示其波长和最大摩尔消光系数. 此外因为短波区和长波区 CD 谱带的强度差别很大, 故分段画出, 并用符号 $|\leftarrow \Delta\epsilon \times 5 \rightarrow|$ 和 $|\leftarrow \Delta\epsilon / 5 \rightarrow|$ 表示放大和缩小的倍数. 将计算谱和实验谱比较可以发现, 尽管计算谱的谱带在长波区有所红移而短波区有所蓝移, 但整体的带形和符号与实验谱吻合得很好.

基于计算谱和实验谱的这种一致性, 可以对实验谱带归属如下. 对于[Ru(bpy)₂(phen)]²⁺, 长波区 466 nm 处的正带主要是由 1¹A_g→3¹A_g和 1¹A_g→4¹B_g的 d- π^* 跃迁产生的, 408 nm 附近的负带则由 1¹A_g→5¹B_g

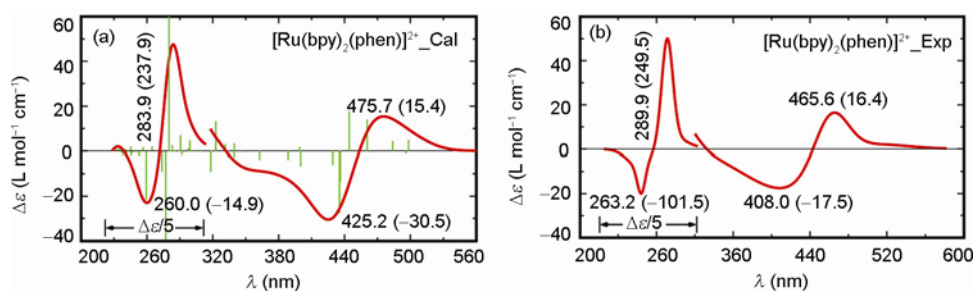


图 4 Λ - $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{phen})]^{2+}$ 的计算 CD 光谱(a)和实验谱(b)

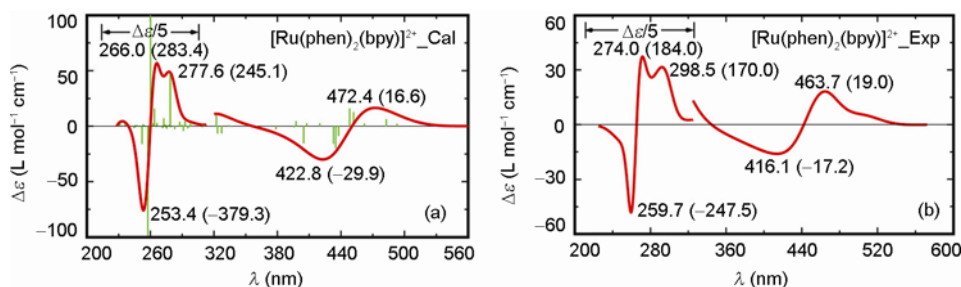


图 5 Λ - $[\text{Ru}(\text{phen})_2(\text{bpy})]^{2+}$ 的计算 CD 光谱(a)和实验谱(b)

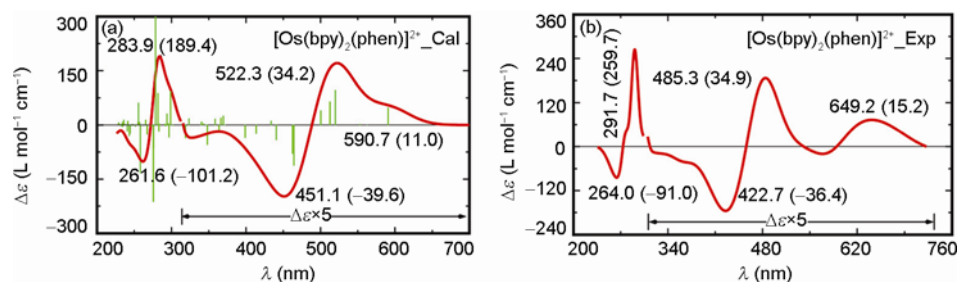


图 6 Λ - $[\text{Os}(\text{bpy})_2(\text{phen})]^{2+}$ 的计算 CD 光谱(a)和实验谱(b)

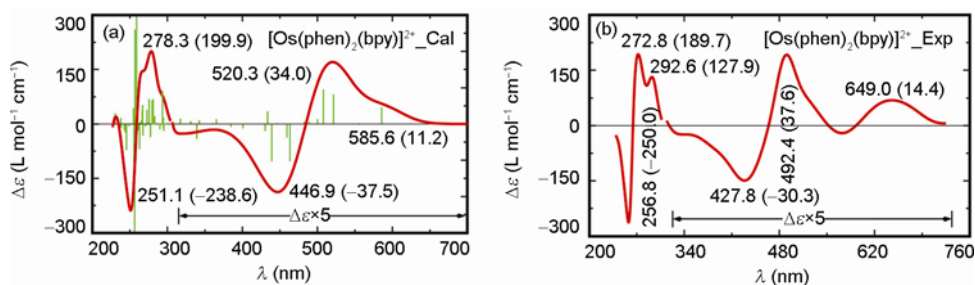


图 7 Λ - $[\text{Os}(\text{phen})_2(\text{bpy})]^{2+}$ 的计算 CD 光谱(a)和实验谱(b)

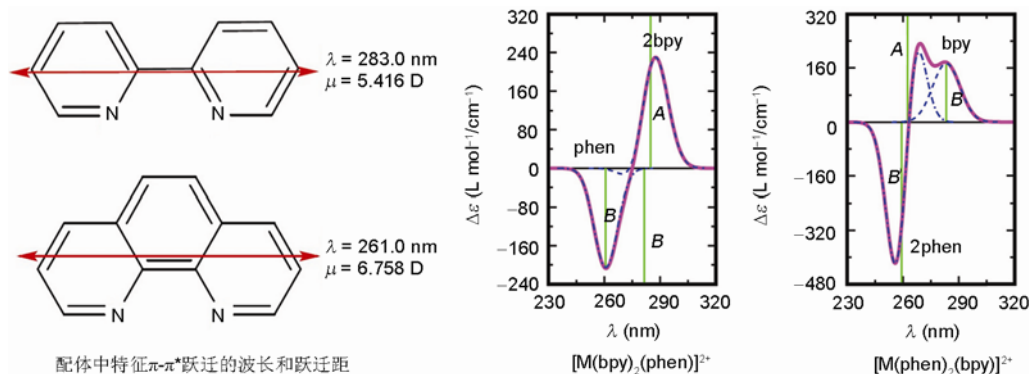
的 $d-\pi^*$ 跃迁产生. 短波区 290 nm 处的强正带是由 $1^1A \rightarrow 20^1A$ 的 $\pi(\text{bpy})-\pi^*(\text{bpy})$ 产生的, 263 nm 处的负带则主要是由 $1^1A \rightarrow 22^1B$ 的 $\pi(\text{bpy})-\pi^*(\text{bpy})$ 和 $1^1A \rightarrow 25^1B$ 的 $\pi(\text{phen})-\pi^*(\text{phen})$ 迭加引起的. $[\text{Ru}(\text{phen})_2(\text{bpy})]^{2+}$ 在长波区 464 nm 的第一个正带是由 $1^1A \rightarrow 4^1B$ 和 $1^1A \rightarrow 3^1A$ 的 $d-\pi^*$ 跃迁产生, 第二个负带(416 nm)

是由 $1^1A \rightarrow 5^1B$ 、 $1^1A \rightarrow 5^1A$ 和 $1^1A \rightarrow 7^1B$ 的 $d-\pi^*$ 跃迁产生的. 短波区共有三个吸收带, 其中 298 nm 处的正带主要是由 $1^1A \rightarrow 23^1B$ 的 $\pi(\text{bpy})-\pi^*(\text{bpy})$ 产生, 270 nm 附近的正负两个带则是由邻菲咯啉配体的 $\pi-\pi^*$ 跃迁耦合引起的, 对应的激子跃迁分别为 $1^1A \rightarrow 29^1A$ 和 $1^1A \rightarrow 31^1B$. $[\text{Os}(\text{bpy})_2(\text{phen})]^{2+}$ 在长波区有两个正

带和一个负带, 其中 649 nm 处的正带由 $1^1A \rightarrow 1^1B$ 的 $d-\pi^*$ 跃迁产生, 486 nm 处的正带来自 $1^1A \rightarrow 3^1A$ 、 $1^1A \rightarrow 3^1B$ 和 $1^1A \rightarrow 4^1B$ 的 $d-\pi^*$ 跃迁, 423 nm 处的负带则是由 $1^1A \rightarrow 5^1B$ 和 $1^1A \rightarrow 5^1A$ 的 $d-\pi^*$ 跃迁引起的. 在短波区, 292 nm 处的强正带是由 $1^1A \rightarrow 19^1A$ 的 $\pi(\text{bpy})-\pi^*(\text{bpy})$ 跃迁产生, 264 nm 处的负带则是由 $1^1A \rightarrow 21^1B$ 的 $\pi(\text{bpy})-\pi^*(\text{bpy})$ 和 $1^1A \rightarrow 24^1B$ 的 $\pi(\text{phen})-\pi^*(\text{phen})$ 迭加产生的. $[\text{Os}(\text{phen})_2(\text{bpy})]^{2+}$ 在长波区 649 nm 处的第一个正带由 $1^1A \rightarrow 1^1B$ 的 $d-\pi^*$ 跃迁产生, 492 nm 处的第二个正带来自 $1^1A \rightarrow 3^1B$ 和 $1^1A \rightarrow 3^1A$ 的 $d-\pi^*$ 跃迁, 428 nm 处的负带则是由 $1^1A \rightarrow 5^1A$ 和 $1^1A \rightarrow 7^1B$ 的 $d-\pi^*$ 跃迁引起. 短波区 293 nm 处的正带由 $1^1A \rightarrow 23^1B$ 的 $\pi(\text{bpy})-\pi^*(\text{bpy})$ 跃迁产生, 270 nm 附近的正负两个带则是由邻菲咯啉配体 $\pi-\pi^*$ 跃迁耦合产生的, 对应的激子跃迁分别为 $1^1A \rightarrow 29^1A$ (正带) 和 $1^1A \rightarrow 30^1B$ (负带).

总的来说, 四种络合物在长波区的吸收带主要是由金属到配体的荷移跃迁引起, $d-d$ 跃迁所占的成分很少. 在短波区则主要是配体上 $\pi-\pi^*$ 产生的激子耦合带, 但都包含了一定比例的 $d-\pi^*$ 荷移跃迁的贡献(见表 2 至表 5).

为了更直观的理解两类混配络合物中激子裂分



配体中特征 $\pi-\pi^*$ 跃迁的波长和跃迁距

图 8 激子手性方法计算的激子裂分

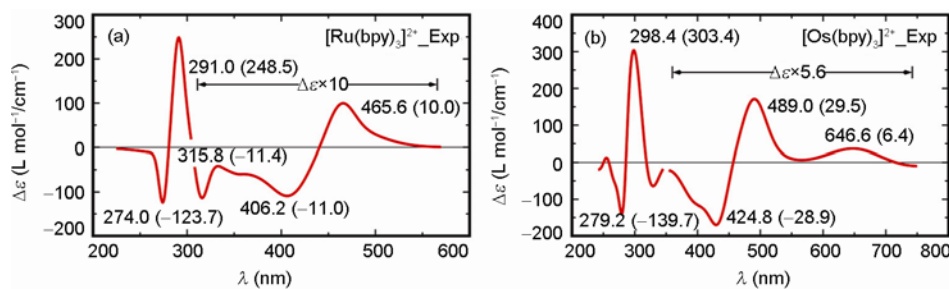


图 9 Λ - $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (a) 和 Λ - $[\text{Os}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (b) 的实验谱

的样式, 我们又在 DFT/B3LYP/6-31G* 水平上对联吡啶和邻菲咯啉配体进行了计算. 结果表明两种配体的特征 $\pi-\pi^*$ 跃迁均是长轴偏振的, 相应的波长和电偶极跃迁矩如图 8 左侧所示. 据此, 用激子手性方法^[19-21]按点偶极作用模型计算了两类混配络合物的激子裂分样式, 结果如图 8 右侧所示. 其中, 兰色虚线表示联吡啶对 CD 谱的贡献, 点划线表示邻菲咯啉的贡献, 粉红色实线则为总的 CD 谱带. 由该图可以明显地看出, 两种配体上的 $\pi-\pi^*$ 跃迁耦合产生三个激子态, 对称性分别为 A、B 和 B. 在 $[\text{M}(\text{bpy})_2(\text{phen})]^{2+}$ 中, 三个激子跃迁只给出两个吸收带, 其中正带起源于联吡啶配体, 负带则主要归属于邻菲咯啉(联吡啶的贡献可以忽略不计). 而在 $[\text{M}(\text{phen})_2(\text{bpy})]^{2+}$ 中, 激子跃迁产生了三个吸收带, 其中左侧的正负两个带起源于邻菲咯啉, 右侧的正肩峰则属于联吡啶.

3.5 混配络合物和均配络合物 CD 谱的比较

比较混配络合物 $[\text{M}(\text{bpy})_2(\text{phen})]^{2+}$ 、 $[\text{M}(\text{phen})_2(\text{bpy})]^{2+}$ 与均配络合物 $[\text{M}(\text{bpy})_3]^{2+}$ 、 $[\text{M}(\text{phen})_3]^{2+}$ ($M = \text{Ru}$ 、 Os) 的实验 CD 谱(图 9、10)^[22], 可以看出长波区 ($\lambda > 320 \text{ nm}$) 的带型基本相同, 均以 $d-\pi^*$ 的荷移跃迁为主; 短波区则是 $\pi-\pi^*$ 耦合产生的激子带, 但样式和

归属不同. 均配络合物中由于对称性简并只表现出两个激子吸收带. 混配络合物[M(phen)₂(bpy)]²⁺中则有三个明显的激子吸收带, [M(bpy)₂(phen)]²⁺虽然也只有两个激子带, 但不是由于对称性原因, 而是因为邻菲咯啉对负带的贡献掩盖了联吡啶的贡献所致.

3.6 讨论

由图 6 和图 7 可以看出, 用 B3LYP 计算的钌络合物的 CD 谱中, 长波区两个正吸收峰十分靠近, 以致右边一个正峰以不明显的肩峰形式出现, 而实验谱中则可观察到两个明显的吸收峰. 为了改进计算结果, 曾尝试了多种不同的泛函和基组, 结果发现, 在 TDDFT/O3LYP/LanL2DZ 水平上计算的 CD 谱中, 长波区的两个吸收峰明显地分开了(图 11).

B3LYP 是 Becke 于 1993 年提出的一种三参数杂化泛函^[23], Gaussian03 中其具体形式为

$$\text{B3LYP} = 0.2\text{X}^{\text{HF}} + 0.8\text{X}^{\text{S}} + 0.72\text{X}^{\text{B88}} + 0.19\text{VWN} + 0.81\text{LYP}$$

其中 X^{HF} 是精确的 Hartree-Fock 交换项, X^S 是 Dirac-Slater 交换项^[24], X^{B88} 是 Becke 1988 非局域交换项^[25], VWN 是 Vosko、Wilk 和 Nusair 的局域相关泛函^[26], 而 LYP 则是 Lee、Yang 和 Parr 的非局域相关泛函^[27]. 与 B3LYP 类似, O3LYP 是由 Cohen 于 2001 年提出的^[28]

$$\text{O3LYP} = 0.1161\text{X}^{\text{HF}} + 0.9262\text{X}^{\text{S}} + 0.8133\text{OPTX} + 0.19\text{VWN5} + 0.81\text{LYP}$$

它把 B3LYP 中的 X^{B88} 换成了 OPTX 交换项^[29] (相应的系数由 0.72 变成 0.8133), 并把第三版的 VWN 相关泛函换成了第五版^[26]的 VWN5. 特别值得注意的是, 其中精确的 Hartree-Fock 交换项 X^{HF} 的系数由 0.2 变成了 0.1161, 减少了约 8%. 我们认为, 这一项的减少不仅导致计算的谱带位置发生红移, 同时也是导致长波区谱峰拉开的主要原因.

为了证明这一点, 我们也曾用杂化泛函 B3PW91^[23, 30]、B3P86^[23, 31]和纯密度泛函如 BP86^[25, 31]等进行了计算, 发现前两者的结果与 B3LYP 类似 (没有改进), 后者的结果正如所期望的那样, 谱带红移更明显, 且长波区的两个峰完全拉开了. 但用 O3LYP 和 BP86 等泛函对钌络合物的计算结果却不如 B3LYP 的. 此外, 在钌络合物的实验谱中, 570 nm 附近的吸收曲线落到了负的 CD 谱区, 但用不同泛函和基组计算均未发现该处存在明显的负 CD 跃迁. 因此该处弱的负吸收是属于实验误差还是理论计算问题, 有待于进一步探讨.

4 结论

根据以上对混配络合物 CD 谱的计算和分析,

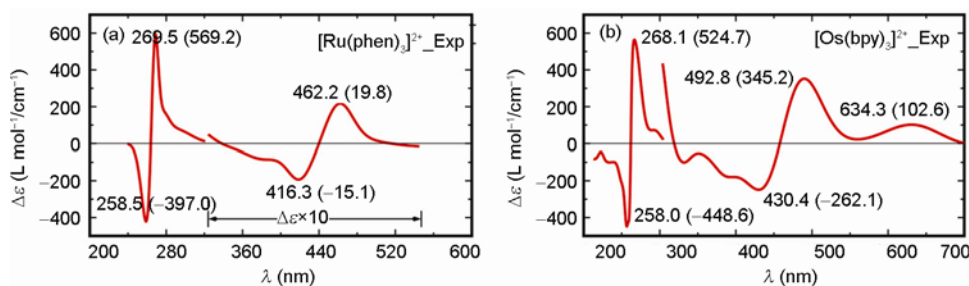


图 10 Λ -[Ru(phen)₃]²⁺(a)和 Λ -[Os(phen)₃]²⁺(b)的实验谱

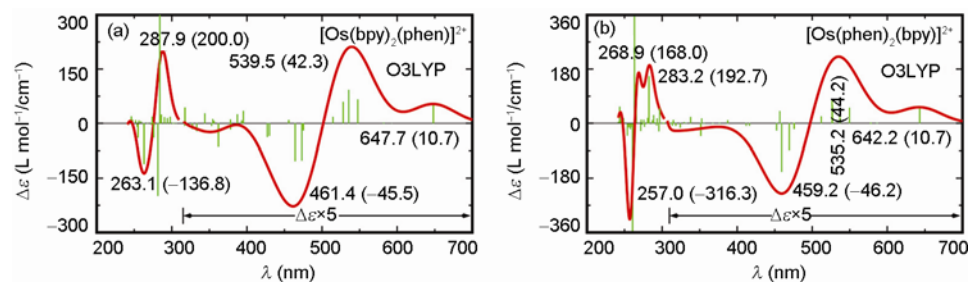


图 11 Λ -[Os(bpy)₂(phen)]²⁺(a)和 Λ -[Os(phen)₂(bpy)]²⁺(b)的计算 CD 谱

可以得出如下结论: 用密度泛函理论计算混配络合物的圆二色谱是合理的. 尽管激子耦合属于远程相互作用, 但用 TDDFT 计算的激子裂分样式仍是正确的. 在四种络合物中, 长波区($\lambda > 320$ nm)的 CD 谱带均是以 $d-\pi^*$ 荷移跃迁为主的; 短波区则是配体上平行于长轴的 $\pi-\pi^*$ 跃迁产生的激子耦合带, 且对于 Λ 构型表现为正的手性激子裂分. 其中, $[M(\text{bpy})_2-$

$(\text{phen})]^{2+}$ 有正负两个激子带, 从形状上看与均配络合物相似, 但它们分属于联吡啶和邻菲咯啉配体; 而 $[M(\text{phen})_2(\text{bpy})]^{2+}$ 则有三个激子带, 明显与均配络合物不同. 其中左侧的两个(一负一正)属于邻菲咯啉配体, 右侧的正带属于联吡啶配体. 这些结论对于深入理解有关混配络合物的手征光学性质和手性识别具有重要的科学意义.

致谢 本工作得到国家自然科学基金(20673069)和山西省自然科学基金(2007011021)资助, 特此一并致谢.

参考文献

- 1 Lei ZQ, Kang QX, Bai XZ. Oxidation of alcohols catalyzed by ruthenium complexes with iodosylbenzene as oxidant. *Chin Chem Lett*, 2005, 16(6): 846–848
- 2 Chavarot M, Menage S, Hamelin O, Charnay F, Pecaut J, Fontecave M. Chiral-at-metal octahedral ruthenium(II) complexes with achiral ligands: A new type of enantioselective catalyst. *Inorg Chem*, 2003, 42(16): 4810–4816
- 3 Hamelin O, Rimboud M, Pecaut J, Fontecave M. Chiral-at-metal ruthenium complex as a metalloligand for asymmetric catalysis. *Inorg Chem*, 2007, 46(13): 5354–5360
- 4 Sun Y, Joyce LE, Dickson NM, Turro C. Efficient DNA photocleavage by $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{dppn})]^{2+}$ with visible light. *Chem Commun*, 2010, 46: 2426–2428
- 5 Holder AA, Zigler DF, Tarrago-Trani MT, Storrie B, Brewer KJ. Photobiological impact of $\{[(\text{bpy})_2\text{Ru}(\text{dpp})]_2\text{RhCl}_2\}\text{Cl}_5$ and $\{[(\text{bpy})_2\text{Os}(\text{dpp})]_2\text{RhCl}_2\}\text{Cl}_5$ [bpy = 2,2'-bipyridine; dpp = 2,3-bis(2-pyridyl)pyrazine] on vero cells. *Inorg Chem*, 2007, 46: 4760–4762
- 6 Li D, Wang ZY, Ma D. Electrically-controlled near-infrared chiroptical switching of enantiomeric dinuclear ruthenium complexes. *Chem Commun*, 2009, 1529–1531
- 7 Balzani V, Marchi E, Semeraro M. From the periodic table to photochemical molecular devices and machines. *Rend Fis Acc Lincei*, 2010, 21: 91–109
- 8 Bray RG, Ferguson J, Hawkins CJ. Ultraviolet absorption spectra and circular dichroism of divalent metal complexes containing 1,10-phenanthroline and 2,2'-bipyridine. *Aust J Chem*, 1969, 22: 2091–2103
- 9 Ferguson J, Hawkins CJ, Kane-Maguire NAP, LIP H. Absolute configurations of 1,10-phenanthroline and 2,2'-bipyridine metal complexes. *Inorg Chem*, 1968, 4(8): 771–779
- 10 Guennic BL, Heringer W, Göring A, Autschbach J. Density functional calculation of the electronic circular dichroism spectra of the transition metal complexes $[M(\text{phen})_3]^{2+}$ (M = Fe, Ru, Os). *J Phys Chem A*, 2005, 109(21): 4836–4846
- 11 Wang Y, Wang YK, Wang JM, Liu Y, Yang YT. Theoretical analysis of the individual contributions of chiral arrays to the chiroptical properties of tris-diamine Ruthenium chelates. *J Am Chem Soc*, 2009, 131(25): 8839–8847
- 12 Fan J, Autschbach J, Ziegler T. Electronic structure and circular dichroism of Tris(bipyridyl) metal complexes within density functional. *Theory Inorg Chem*, 2010, 49(4): 1355–1362
- 13 杨翊韬, 王越奎, 王炎, 贾杰, 苏晓玲, 高小丽. 手性配合物 $[M(\text{bipy})_3]^{2+}$ (M = Fe, Ru, Os) 圆二色谱的理论解析. *中国科学: 化学*, 2010, 40(8): 1091–1098
- 14 Gaussian 03. Revision E.01. Frisch MJ, Trucks GW, Schlegel HB, Scuseria GE, Robb MA, Cheeseman JR, Montgomery JA, Vreven Jr T, Kudin KN, Burant JC, Millam JM, Iuengar SS, Tomasi J, Barone V, Mennucci B, Cossi M, Scalmani G, Rega N, Pertersson GA, Nakatsuji H, Hada M, Ehara M, Toyota K, Fukuda R, Hasegawa J, Ishida M, Naksjima T, Honda Y, Kitao O, Nakai H, Klene M, Li X, Knox JE, Hratchian HP, Cross JB, Bakken V, Adamo C, Jaramillo J, Gomperts R, Stratmann RE, Yazyev O, Austin AJ, Cammi R, Pomelli C, Ochterski JW, Ayala PY, Morokuma K, Voth GA, Salvador P, Dannenberg JJ, Zakrzewski VG, Dapprich S, Daniels AD, Strain MC, Farkas O, Malick DK, Rabuck AD, Raghavachari K, Foresman JB, Ortiz JV, Cui Q, Baboul AG, Clifford S, Cioslowski J, Stefanov BB, Liu G, Liashenko A, Piskorz P, Komaromi I, Martin RL, Fox DJ, Keith T, Al-Laham MA, Peng CY, Nanayakkara A, Challacombe M, Gill PMW, Johnson B, Chen W, Wong MW, Gonzalez C, Pople JA: Gaussian, Inc., Wallingford CT. 2004
- 15 Marques MAL, Gross EKV. Time-dependent density functional theory. *Annu Rev Phys Chem*, 2004, 55: 427–455

- 16 Wang YK. *Application of the Time-Dependent Density Functional Theory to the Study of Chiroptical Properties of Organic and Inorganic Compounds*. Aachen: Shaker Verlag, 2003, 129–130
- 17 Bosnich BB, The exciton circular dichroism and the absolute configurations of molecules containing nonidentical chromophores. The cases of the bis(*o*-phenanthroline)-2,2'-bipyridylruthenium(II) and Bis(2,2'-bipyridyl)-*o*-phenanthroline-ruthenium(II) ions. *Molecules Containing Nonidentical Chromophores*. 1968, 7(11): 2370–2386
- 18 Mason SF, Norman BJ. Optical rotatory power of co-ordination compounds. Part XIII. Circular dichroism of hetero-trischelated metal complexes of bipyridyl and phenanthroline. *J Chem Soc A*, 1969, 1442–1447
- 19 章慧. 配位化学——原理与应用. 北京: 化学工业出版社, 2009, 284–289
- 20 Bosnich B. The application of exciton theory to the determination of the absolute configurations of inorganic complexes. *Acc Chem Res*, 1969, 2(9): 266–273
- 21 Ziegler M, Zelewsky A. Charge-transfer excited state properties of chiral transition metal coordination compound studied by chiroptical spectroscopy. *Coord Chem Rev*, 1998, 177(1): 257–300
- 22 McCaffery AJ, Mason SF, Norman BJ. Optical rotatory power of co-ordination compounds. XII. Spectroscopic and configurational assignments for the tris-bipyridyl and phenanthroline complexes of the di- and tri-valent iron-group metal ions. *J Chem Soc A*, 1969, 1428–1441
- 23 Becke AD. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *J Chem Phys*, 1993, 98: 5648–5652
- 24 Slater JC. *Quantum Theory of Molecules and Solids: The Self-Consistent Field for Molecules and Solids*. Vol 4. New York: McGraw-Hill, 1974
- 25 Becke AD. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic-behavior. *Phys Rev A*, 1988, 38: 3098–3100
- 26 Vosko SH, Wilk L, Nusair M. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: A critical analysis. *Can J Phys*, 1980, 58: 1200–1211
- 27 Lee C, Yang W, Parr RG. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys Rev B*, 1988, 37: 785–789
- 28 Cohen AJ, Handy NC. Dynamic correlation. *Mol Phys*, 2001, 99: 607–615
- 29 Hoe WM, Cohen AJ, Handy NC. Assessment of a new local exchange functional OPTX. *Chem Phys Lett*, 2001, 341: 319–328
- 30 Perdew JP, Wang Y. Accurate and simple analytic representation of the electron gas correlation energy. *Phys Rev B*, 1992, 45: 13244–13249
- 31 Perdew JP. Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas. *Phys Rev B*, 1986, 33: 8822–8824

Theoretical analysis of the CD spectra and chiroptical properties of $[M(\text{bpy})_2(\text{phen})]^{2+}$ and $[M(\text{phen})_2(\text{bpy})]^{2+}$ ($M = \text{Ru}, \text{Os}$) chelates

GAO XiaoLi¹, WANG YueKui¹, WANG Yan², JIA Jie¹ & SU XiaoLing¹

¹ Key Laboratory of Chemical Biology and Molecular Engineering, Ministry of Education; Institute of Molecular Science, Shanxi University, Taiyuan 030006, China

² Department of Chemistry and Chemical Engineering, LvLiang University, Lvliang 033000, China

Abstract: Calculations of the excitation energies, oscillator and rotational strengths, and the CD spectra of the chelates $[M(\text{bpy})_2(\text{phen})]^{2+}$ and $[M(\text{phen})_2(\text{bpy})]^{2+}$ ($M = \text{Ru}, \text{Os}$; bpy = 2,2'-bipyridine; phen = 1,10-phenanthroline) have been performed at the TDDFT/B3LYP/LanL2DZ//DFT/B3LYP/LanL2DZ level including solvent effects. The calculated CD spectra are in good agreement with the observed ones. Detailed analysis for the dominant transitions reveals that the CD bands in the long wavelength region (320–700 nm) are dominated by the charge transfer transitions d- π^* , while in the short wavelength region (200–320 nm), the stronger CD bands are mainly from the exciton coupling of the long-axis-polarized π - π^* transitions on the ligands. The chelate $[M(\text{bpy})_2(\text{phen})]^{2+}$ shows only two exciton absorption bands, in which the negative one can be assigned to the π - π^* transition of the phenanthroline, and the positive one to those of bipyridine ligands. However, the chelate $[M(\text{phen})_2(\text{bpy})]^{2+}$ has three excitation bands, in which the left two with opposite signs can be assigned to the π - π^* transitions of phenanthroline ligands, and the right positive one to that of the bipyridine. These findings provide a deep insight into both the electronic structures and chiroptical properties of the chelates with different ligands.

Keywords: Ru(II)/Os(II) chelates with different ligands, theoretical analysis of ECD, TDDFT calculation, chiroptical properties