

Au(I)炔基配合物激发态性质的理论研究

矫玉秋¹ 孙 强² 范 镭^{2*}(¹ 中国石油大学(北京)数理系, 北京 102249; ² 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所, 长春 130022)

摘要 用 MP2 方法和 CIS 方法分别优化了 Au(I)炔基配合物及相应炔烃的基态和激发态的结构. 计算结果表明, 在基态, 分子有向中间收缩的趋势, Au(I)的修饰作用减弱了配体内部原子间的成键作用. 随着分子链增长, Au(I)与配体间的相互作用减弱; 激发态的电子跃迁减弱了, Au(I)与配体间的相互作用, 并且这种影响随着分子链增长而更加明显. 计算得出 Au(I)炔基配合物体系的荧光发射光谱并发现其独特的发光性质, 说明取代 H 原子的一AuPH₃比—H 更具有离子性.

关键词: [Au(PH₃)]⁺, 激发态, 理论研究, 荧光

中图分类号: O641

Theoretical Study of Excited States Properties of Au(I) Complexes with Alkynyl

JIAO, Yu-Qiu¹ SUN, Qiang² FAN, Di^{2*}(¹ Department of Mathematics and Physics, China University of Petroleum(Beijing), Beijing 102249, P. R. China;² Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, P. R. China)

Abstract The structures of the Au (I) complexes were fully optimized by using the MP2 method for the ground states and the CIS method for the excited states. In the ground states, it is clear that the molecule distances show a tendency of shortening towards middle; the modification effect of Au (I) weakens the bonding inside the ligand; with the lengthening of molecules, the bonding between the metal and ligand is weakened. In the excited states, the bonding effect between metal and ligand is weakened because of the electron transitions, which becomes clear with the lengthening of molecules. The results showed that the fluorescences of the Au(I) complexes have an inimitable nature, and the—AuPH₃ has more ionic nature than —H.

Keywords: [Au(PH₃)]⁺, Excited state, Theoretical study, Fluorescence

近年来, Au(I)配合物受到了广泛的关注^[1-9]. 由于Au的相对论效应^[1-2], Au(I)配合物具有独特的发光性质. 研究表明, 三苯基磷等电子给予体与Au相配合形成的LAu(L= PMe₃, PPh₃等)具有高反应性, 这使Au配合物化学性质丰富多彩, 而且炔基、芳香基作为常见的配体广泛地应用在Au(I)的配合物^[3-9]中. 在实验上, Che等人^[8-9]已经选取[Au(PCy₃)]⁺与炔基合成

了发光材料. 为了从理论上揭示Au(I)配合物的发光性质, 本文用[Au(PH₃)]⁺模型代替[Au(PCy₃)]⁺, 对分子进行模拟计算研究.

1 计算方法

采用 MP2 和 CIS 方法分别计算了各体系分子的基态和激发态的结构, 得到各体系分子的发光光

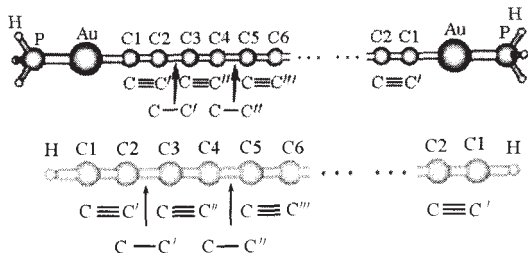


图1 $\text{H}_3\text{PAu}(\text{C}\equiv\text{C})_n\text{AuPH}_3$ 与 $\text{H}(\text{C}\equiv\text{C})_n\text{H}$ 的几何构型
Fig.1 The geometries of $\text{H}_3\text{PAu}(\text{C}\equiv\text{C})_n\text{AuPH}_3$ and $\text{H}(\text{C}\equiv\text{C})_n\text{H}$

P—Au 键、Au—C 键与碳单键、碳叁键的键长, 分别与类似的其它三苯基膦 Au(I) 配合物^[22-25]中的 P—Au 键长值和相关报告中其它 Au(I) 配合物^[56,26-28]的 Au—C 键长、碳单键、碳叁键的键长值相符. 我们认为分子键长的计算值与实验测量值的细微差别是因为在理论上用 H 原子替代了实际的 Cy. Bruce 等^[14]在 $[\text{Au}_2\text{X}_2\text{CH}_2(\text{PPh}_2)_2]$ (X=Cl, Br, I) 发光性质的理论研究中采用了相似的取代, 其计算结果与实验相一致, 并揭示了真实的 $[\text{Au}_2\text{X}_2\text{CH}_2(\text{PPh}_2)_2]$ 配合物的激发态本质.

对 Au(I) 配合物的计算结果显示, 总体上, 在同一分子中, 与 Au 原子较近的碳单键或碳叁键键长相应地大于与 Au 原子较远的碳单键或碳叁键键长, 这表明分子有向中间收缩的趋势. 表 1 的数据显示总体上分子各 C—C、C—C'、C—C'' 键随着 n 的增大而变长, 分子各 C—C、C—C'、C—C'' 键随着 n 的增大而变短, 这说明随着分子的变大, 分子内的碳叁键与碳单键逐渐接近, 共轭效应逐渐增强. P—Au、Au—C 键的键长总体上随着分子链长的增长而增大, 这说明随着分子链的增长, Au(I) 与配体间的相互作用减弱.

表 2 列出 $\text{H}(\text{C}\equiv\text{C})_n\text{H}$ (n=1~6) 的 MP2 优化结果, 与表 1 相比较发现 $\text{H}_3\text{PAu}(\text{C}\equiv\text{C})_n\text{AuPH}_3$ (n=1~6) 各分子基态的全部碳叁键与碳单键都明显比 $\text{H}(\text{C}\equiv\text{C})_n\text{H}$ (n=1~6) 分子内的相应的碳叁键与碳单键 (基态) 要长. 这说明 Au(I) 的修饰减弱了配体内部各原子间的成键作用.

用 CIS 方法优化 $\text{H}_3\text{PAu}(\text{C}\equiv\text{C})_n\text{AuPH}_3$ (n=1~10) 体系各分子的最低能量的三重激发态结构, 结果显示各分子的激发态都具有 3A_1 对称性. 其中的 $\text{H}_3\text{PAu}(\text{C}\equiv\text{C})_n\text{AuPH}_3$ (n=1~6) 各分子的几何参数列于表 1, 显然激发态的几何构型相对于基态有一定程度的改变. 各分子的 P—Au、Au—C 键相应地比基态都有所增长. 而且激发态中的 P—Au、Au—C 键的键长及其相对于基态的变化差值随着分子的增长而增大. 这说明激发态的电子跃迁减弱了 Au(I) 与配体间的相互作用, 并且这种影响随着分子增长而更加明显.

用 CIS 方法优化 $\text{H}(\text{C}\equiv\text{C})_n\text{H}$ (n=1~10) 各分子最低能量的三重激发态结构, 其中 $\text{H}(\text{C}\equiv\text{C})_n\text{H}$ (n=1~6) 的几何参数列于表 2. 对比 $\text{H}_3\text{PAu}(\text{C}\equiv\text{C})_n\text{AuPH}_3$ 与 $\text{H}(\text{C}\equiv\text{C})_n\text{H}$ (n=1~6) 的激发态, $\text{H}_3\text{PAu}(\text{C}\equiv\text{C})_n\text{AuPH}_3$ (n=1~6) 各分子的全部碳叁键与碳单键都比相应的 $\text{H}(\text{C}\equiv\text{C})_n\text{H}$ (n=1~6) 分子内的相对碳叁键与碳单键要长. 这说明, 在激发态, Au(I) 的修饰依然减弱了配体内部各原子间的成键作用.

以上以 n=1~6 为例说明了各体系的性质. 体系 (n=1~10) 的性质与以上的 n=1~6 体系的性质相同.

2.2 $\text{H}_3\text{PAu}(\text{C}\equiv\text{C})_n\text{AuPH}_3$ 与 $\text{H}(\text{C}\equiv\text{C})_n\text{H}$ (n=1~10) 的磷光发射光谱

在 MP2 优化结果的基础上, 用 CIS 方法计算得出的 $\text{H}_3\text{PAu}(\text{C}\equiv\text{C})_n\text{AuPH}_3$ 与 $\text{H}(\text{C}\equiv\text{C})_n\text{H}$ (n=1~10) 各分子的最低能量磷光发射光谱并列于表 3. 计算出 $\text{H}_3\text{PAu}(\text{C}\equiv\text{C})_n\text{AuPH}_3$ 的最低能量磷光光谱的波长为 777.0 nm. 表 3 显示 $\text{H}_3\text{PAu}(\text{C}\equiv\text{C})_n\text{AuPH}_3$ 光谱波长值大于相应的 $\text{H}(\text{C}\equiv\text{C})_n\text{H}$ 分子的光谱波长值, 并随着 n 的增大, $\text{H}_3\text{PAu}(\text{C}\equiv\text{C})_n\text{AuPH}_3$ 与 $\text{H}(\text{C}\equiv\text{C})_n\text{H}$ 的光谱的波长逐渐接近.

2.3 $\text{H}_3\text{PAu}(\text{C}\equiv\text{C})_n\text{AuPH}_3$ 与 $\text{H}(\text{C}\equiv\text{C})_n\text{H}$ (n=1~10) 的荧光发射光谱

在基态几何构型基础上, 用 CIS 方法优化了各体系内每个分子的前 15 个单重激发态构型并得到各分子的荧光光谱. $\text{H}_3\text{PAu}(\text{C}\equiv\text{C})_n\text{AuPH}_3$ (n=1~10) 体系

表 3 $\text{H}_3\text{PAu}(\text{C}\equiv\text{C})_n\text{AuPH}_3$ 与 $\text{H}(\text{C}\equiv\text{C})_n\text{H}$ (n=1~10) 的最低能量磷光发射光谱
Table 3 The lowest-energy phosphorescences of $\text{H}_3\text{PAu}(\text{C}\equiv\text{C})_n\text{AuPH}_3$ and $\text{H}(\text{C}\equiv\text{C})_n\text{H}$ (n=1~10)

$\text{H}_3\text{PAu}(\text{C}\equiv\text{C})_n\text{AuPH}_3$	n	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	/nm	470.5	579.6	660.7	713.3	745.6	763.8	771.5	776.9	777.0	777.0
$\text{H}(\text{C}\equiv\text{C})_n\text{H}$	n	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	/nm	419.5	512.0	599.7	663.1	704.7	730.1	755.1	774.3	775.7	776.5

表 4 H₃PAu(C≡C)_nAuPH₃(n=1~6)的荧光发射光谱、振子强度与对应的激发态
Table 4 The fluorescences, oscillator strengths and corresponding excited states of H₃PAu(C≡C)_nAuPH₃(n=1~6)

Transition	/nm f(a.u.)		/nm f(a.u.)		/nm f(a.u.)		/nm f(a.u.)		/nm f(a.u.)		/nm f(a.u.)	
	n=1		n=2		n=3		n=4		n=5		n=6	
	212.0	1.2201	226.4	1.7223	225.0	2.9717	225.3	4.7067	227.3	6.9867	231.3	9.3555
Excited state	7		5		7		7		8		10	

f: oscillator strengths

表 5 H(C≡C)_nH(n=1~6)的荧光发射光谱、振子强度与对应的激发态
Table 5 The fluorescences, oscillator strengths and corresponding excited states of H(C≡C)_nH(n=1~6)

Transition	/nm f(a.u.)		/nm f(a.u.)		/nm f(a.u.)		/nm f(a.u.)		/nm f(a.u.)		/nm f(a.u.)	
	n=1		n=2		n=3		n=4		n=5		n=6	
	105.9	1.5970	127.9	3.7164	148.38	5.6228	166.9	7.2874	183.5	8.7496	197.93	10.0623
Excited state	6		7		10		10		10		11	

内每个分子的前 15 条荧光发射光谱中都仅有 1 条光谱的振子强度较大,其它光谱的振子强度都为 0 或接近于 0. 其中 n=1~6 的各分子的这条振子强度较大的光谱列于表 4,而且这种光谱的这条振子强度随着分子链的增长而变大. 表明了 Au(I)炔基配合物 H₃PAu(C≡C)_nAuPH₃ 不同于其它过渡金属配合物的独特的发光性质.

在 H(C≡C)_nH(n=1~10)体系内每个分子的前 15 条荧光光谱中,也仅有 1 条振子强度很大的荧光光谱,其它荧光光谱的振子强度都为 0 或接近于 0,其中 n=1~6 的各分子的这条振子强度较大的光谱列于表 5 中,而且这种光谱的振子强度随着分子链的增长而变大. 可见, Au(I)炔基配合物 H₃PAu(C≡C)_nAuPH₃ (n=1~6)的发光性质保留一些炔烃 H(C≡C)_nH(n=1~6)的属性.

表 4 与表 5 显示, H₃PAu(C≡C)_nAuPH₃(n=1~6)体系中每个分子的这种光谱的振子强度都明显小于相应的 H(C≡C)_nH(n=1~6)体系中的分子的这种光谱的振子强度;同时 H₃PAu(C≡C)_nAuPH₃(n=1~6)体系中每个分子的这种光谱的波长值都大于相应的 H(C≡C)_nH(n=1~6)体系中的分子的这种光谱的波长值;而且 H(C≡C)_nH(n=1~6)体系中的各个分子的这种光谱的波长值有比较大的变化,但是 H₃PAu(C≡C)_nAuPH₃(n=1~6)体系中各个分子的这种光谱的波长值却相差很小. 这表明由于 Au(I)的作用, Au(I)炔基配合物具有了较为独特的发光性质.

以上以 n=1~6 为例说明了各体系的性质. n=1~10 体系的光谱性质与以上的 n=1~6 体系的性质相同.

2.4 —AuPH₃ 的离子属性

MP2 计算结果显示,基态 H(C≡C)_nH(n=1~10) 各分子中的 H 原子所带电荷分别为 0.26(n=1), 0.27(n=2), 0.28(n=3~10), 而基态 H₃PAu(C≡C)_nAuPH₃ (n=1~10) 各分子中每个—AuPH₃所带的电荷则分别为 0.41(n=1), 0.43(n=2), 0.46(n=3), 0.48(n=4)和 0.50(n=5~10), 这表明取代 H 原子的—AuPH₃比—H 更具有离子性. 作为比较, H₂O 分子中 H 的电荷数为 0.40, 小于 H₃PAu(C≡C)_nAuPH₃ 分子中 [Au(PH₃)⁺] 的电荷数.

3 结 论

用从头计算法研究了 Au(I)炔基配合物的基态和激发态的性质. 分析了 Au(I)对配体的影响,并得出 Au(I)配合物构型从基态到激发态的变化规律,同时阐述了 Au(I)配合物荧光光谱的发光特性及—AuPH₃ 的离子属性. 所得结果对有关 Au(I)配合物发光性质的研究具有一定的参考价值,同时为实验上相关 Au(I)配合物发光材料的研制提供了一定的理论依据.

References

1 Tang, S. S.; Chang, C. P.; Lin, I. J. B.; Liou, L. S.; Wang, J. C. Inorg. Chem., 1997, 36: 2294
2 Pyykko, P. Chem. Rev., 1988, 88: 563
3 Irwin, M. J.; Vittal, J. J.; Puddephatt, R. J. Organometallics, 1997, 16: 3541
4 Hsiu, Y. C.; Wei, L.; Yanqin, L.; Michael, C. W. C.; Che, C. M.; Cheung, K. K.; Zhu, N. Y. J. Am. Chem. Soc., 2002, 124: 14696
5 Irwin, M. J.; Jia, G.; Payne, N. G.; Puddephatt, R. J. Organometallics, 1996, 15: 51

- 6 Jia, G.; Puddephatt, R. J.; Scott, J. D.; Vittal, J. J. *Organometallics*, 1993, 12: 3565
- 7 Yam, V. W. W.; Choi, S. W.; Cheung, K. K. *Organometallics*, 1996, 15: 1734
- 8 Che, C. M.; Chao, H. Y.; Vincent, M. M.; Li, Y. Q.; Cheung, K. K. *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, 123: 4985
- 9 Lu, W.; Xiang, H. F.; Zhu, N.; Che, C. M. *Organometallics*, 2002, 21: 2343
- 10 Wadt, W. R.; Hay, P. J. *J. Chem. Phys.*, 1985, 82: 284
- 11 Hay, P. J.; Wadt, W. R. *J. Chem. Phys.*, 1985, 82: 299
- 12 (a) Pyykkö, P.; Runeberg, N.; Mendizabal, F. *Chem. Eur.*, 1997, 3: 1451
(b) Pyykkö, P.; Mendizabal, F. *Chem. Eur.*, 1997, 3: 1458
(c) Pyykkö, P.; Mendizabal, F. *Inorg. Chem.*, 1998, 37: 3018
(d) Pyykkö, P. *Chem. Rev.*, 1997, 97: 597
(e) Pyykkö, P.; Zhao, Y. F. *Angew. Chem.*, 1991, 103: 622
(f) Li, J.; Pyykkö, P. *Chem. Phys. Lett.*, 1992, 197: 586
(g) Li, J.; Pyykkö, P. *Inorg. Chem.*, 1993, 32: 2630
- 13 Häberlen, O. D.; Rösch, N. *J. Phys. Chem.*, 1993, 97: 4970
- 14 Schwerdtfeger, P.; Bruce, A. E.; Bruce, M. R. *M. J. Am. Chem. Soc.*, 1998, 120: 6587
- 15 King, C.; Wang, J. C.; Khan, M. N. I.; Fackler, J. P. *Inorg. Chem.*, 1989, 28: 2145
- 16 Fernández, E. J.; Gimeno, M. C.; Jones, P. G.; Laguna, A.; Laguna, M.; López-de-Luzuriaga, J. M.; Rodríguez, M. A. *Chem. Ber.*, 1995, 128: 121
- 17 Dunlap, B. I.; Rösch, N. *Adv. Quantum Chem.*, 1990, 21: 317
- 18 Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; et al. *Gaussian 98, Revision A. 9*. Pittsburgh PA: Gaussian Inc., 1998
- 19 Chao, H. Y.; Wei, L.; Li, Y. Q.; Michael, C. W. C.; Che, C. M.; Cheung, K. K.; Zhu, N. Y. *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, 124: 14696
- 20 Brue, M. I.; Ellrs, B. G.; Low, P. J.; Skelton, B. W.; White, A. H. *Organometallics*, 2003, 22: 3184
- 21 (a) Peters, T. B.; Bohling, J. C.; Arif, A. M.; Gladysz, J. A. *Organometallics*, 1999, 18: 3261
(b) Mohr, W.; Stahl, J.; Hampel, F.; Gladysz, J. A. *Inorg. Chem.*, 2001, 40: 3263
- 22 (a) Whittall, I. R.; Humphrey, M. G.; Houbrechts, S.; Persoons, A. H.; Hockless, D. C. R. *Organometallics*, 1996, 15: 5738
(b) Naulty, R. H.; Cifuentes, M. P.; Humphrey, M. G.; Houbrechts, S.; Boutton, C.; Ersoons, A.; Heath, G. A.; Hockless, D. C. R.; Luther-Davies, B.; Samoc, M. J. *Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1997: 4167
- 23 (a) Bruce, M. I.; Horn, E.; Matison, J. G.; Snow, M. R. *Aust. J. Chem.*, 1984, 37: 1163
(b) Irwin, M. J.; Rendina, L. M.; Vittal, J. J.; Puddephatt, R. J. *Chem. Commun.*, 1996: 1281
- 24 Muir, J. A.; Muir, M. M.; Pulgar, L. B.; Jones, P. G.; Sheldrick, G. M. *Acta Crystallogr.*, 1985, 41: 1174
- 25 Jennifer, M. F.; David, B.; John, P. F.; Richard, J. S. *Inorg. Chem.*, 1995, 34: 6330
- 26 Hunk, W. J.; MacDonald, M. A.; Puddephatt, R. J. *Organometallics*, 2000, 19: 5063
- 27 Irwin, M. J.; Vittal, J. J.; Puddephatt, R. J. *Organometallics*, 1997, 16: 3541
- 28 MacDonald, M. A.; Puddephatt, R. J. *Organometallics*, 2000, 19: 2194