

[Au(PH₃)]⁺修饰下苯的激发态性质的理论研究

矫玉秋¹, 潘清江^{1,2}, 张红星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 130021;
2. 黑龙江大学化学化工与材料学院, 哈尔滨 150080)

摘要 用 MP2 和 CIS 方法分别优化了 H₃PAuPh(**a**)、对位(H₃PAu)₂C₆H₄(**b**)和间位(H₃PAu)₃C₆H₃(**c**)的基态和激发态结构. 计算结果表明, [Au(PH₃)]⁺的引入使 Au(I)配合物的苯环上的电子云密度降低, 削弱了苯基内 C—C 键的成键作用. 计算得到配合物 **a**~**c** 的最低能量磷光发射分别为 443, 461 和 429 nm, 均属于苯基为 π*→π 跃迁本质, 并伴有 Au(6p)→π(Ph)和 Au(6p)→Au(5d)电荷转移性质. 与苯的最低能量磷光发射(413 nm)相比揭示了配合物 **a**~**c** 的发光过程是 [Au(PH₃)]⁺ 修饰的 π*→π 发光机制.

关键词 激发态; 磷光; 从头计算; Au(I)配合物

中图分类号 O641 **文献标识码** A **文章编号** 0251-0790(2008)02-0389-07

由于 Au(I)配合物具有独特的光谱性质, 近年已引起了广大科研工作者的广泛关注^[1~21]. [Au(PH₃)]⁺离子具有与 H⁺相似的外层电子结构, 能够发生 H⁺参与的各种反应, 例如与炔基、芳香基结合生成 H₃PAuPh 和 H₃PAuC≡CAuPH₃ 等 Au(I)的配合物^[10~21]. 众所周知, 炔基和芳香基具有最低能量的 ³(ππ*)激发态. 为了解当 [Au(PH₃)]⁺引入时, 是部分改变或少量参与 Au(I)配合物 π→π* 跃迁(起修饰作用)还是完全改变 ³(ππ*)激发态的本质(起主导作用), 我们对 H₃PAuPh(**a**)、对位(H₃PAu)₂C₆H₄(**b**)和间位(AuPH₃)₃C₆H₃(**c**)进行了理论研究. 结果表明, 尽管随着 [Au(PH₃)]⁺数目的增多增加了 Au 的参与, 但是却不改变苯的 ³(ππ*)激发态本质, 即 [Au(PH₃)]⁺对配合物发光仅起修饰作用.

1 计算方法

采用 MP2 和 CIS 方法分别计算了配合物 **a**~**c** 的基态和激发态的结构, 计算得到了它们的磷光发射光谱. 计算中采用 LANL2DZ 基组, Au 和 P 采用 Hay 和 Wadt 等^[22,23]的准相对论赝势, 对 Au 和 P 原子分别使用 19 个和 5 个价电子. 为提高准确度, 对 Au 和 P 分别加入一个 *f* 函数(α_{*f*}=0.2)和一个 *d* 函数(α_{*d*}=0.34)^[24~31]. 计算中, 对配合物 **a**~**c** 分别采用 C_s, C_{2v}和 C_{3v}对称性. Häberlen 和 Rösch^[32]证明在 Au(I)配合物中 PH₃ 可以代替 PMe₃ 和 PPh₃ 等基团, 能够得到令人满意的结果; Bruce 等^[33~35]在研究 Au(I)配合物中也成功地使用了这种模型. 相应的, 本文用 H 原子代替 P 配体上的 Ph 和 ^tBu 等大取代基进行了理论研究. 计算使用的基组为 Au(8s6p3d1f/3s3p2d1f), P(3s2p1d/2s2p1d), C(10s5p/3s2p)和 H(4s/2s). 所有的计算均采用 Gaussian 98 程序^[36], 在 Origin 3800 服务器上完成.

2 结果和讨论

2.1 基态与激发态的几何构型

使用 MP2 方法优化了 3 种配合物 **a**~**c** 和苯分子的基态几何结构. 计算结果表明, 配合物 **a**~**c** 的基态分别具有 ¹A', ¹A_g, ¹A₁对称性, 其构型见图 1.

收稿日期: 2005-06-02. 作者修回日期: 2007-07-31.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 20573042, 20333050, 20173021)、黑龙江省自然科学基金(批准号: B200601)和黑龙江大学杰出青年基金(批准号: JC2006L2)资助.

联系人简介: 张红星, 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事理论化学研究. E-mail: zhanghx@mail.jlu.edu.cn

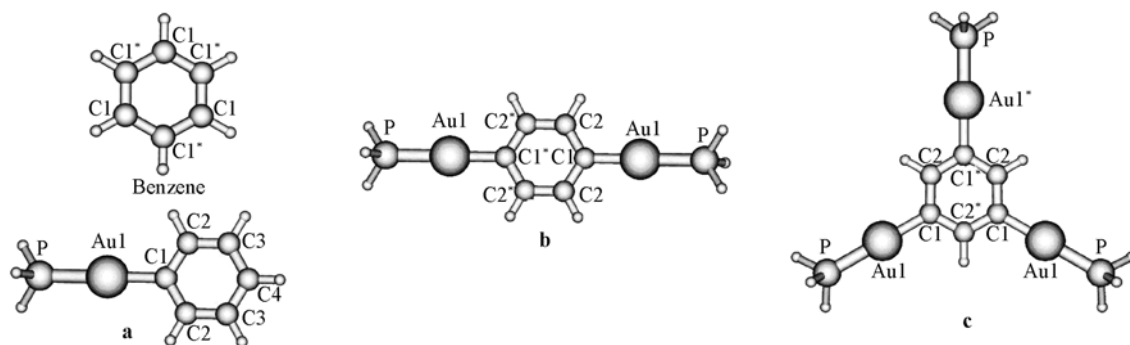


Fig. 1 Optimized structures in the ground states using MP2 method for benzene and complexes a—c

表 1 给出优化得到的基态主要键长参数. 计算得出各分子的 Au 原子与苯基均在一个平面内, P—Au—C 键角为 180.0° , 这与 $(\text{Ph}_3\text{P})\text{AuPh}$ 的实验值 175.5° ^[10]、 $(^t\text{Bu}_3\text{P})\text{AuPh}$ 的实验值 177.7° ^[11] 以及 $(\text{Ph}_3\text{P})\text{Au}[\text{C}_6\text{H}_3(2,6-\{\text{CH}_2\text{NMe}_2\}_2)]$ 的实验值 178.6° ^[12] 非常接近. 文献 [13] 的结果表明, $[\text{Au}(\text{C}_6\text{H}_3\{\text{CH}_2\text{NMe}_3\}_2-2,6)\text{I}]\text{I}$ 的键角 I—Au—C_{aryl} 和 $[(\text{Ar})\text{Au}(\text{C}\equiv\text{C})\text{H}][\text{Ar}=\text{C}_6\text{F}_5, \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3-2,4,6]$ ^[14] 的键角 C_{alkynyl}—Au—C_{aryl} 也都接近 180° . 与计算得到的苯分子的 C—C 距离相比, 配合物 a~c 的 C—C 键略有增长(表 1).

Table 1 Optimized geometry parameters (bond length, nm) in the ground states using the MP2 method and the excited states using the CIS method for complexes a—c

Bond	¹ A'	a		³ A'	b		c	
		Experiment			¹ A _g	³ B _u	¹ A ₁	³ A ₁
		(Ph ₃ P)AuC ₆ H ₅	(^t Bu) ₃ PAuPh					
Au—C	0.2052	0.2055	0.2045	0.2067	0.2051	0.2065	0.2051	0.2070
Au—P	0.2369	0.2305	0.2296	0.2412	0.2370	0.2412	0.2371	0.2417
C1—C2	0.1437			0.1474	0.1437	0.1471	0.1436	0.1443
C2—C2*					0.1427	0.1378		
C2—C3	0.1427			0.1384				
C3—C4	0.1426			0.1451				
P—H	0.1419			0.1406	0.1420	0.1407	0.1420	0.1407

众所周知, 苯的最高能量占据轨道(HOMO)与最低能量空轨道(LUMO)分别为 π 和 π^* 轨道. 由于 $[\text{Au}(\text{PH}_3)]^+$ 的引入, 使得 LUMO 轨道中有 Au 的 6s 和 6p 轨道成分. Au 的强相对论效应使得 6s 和 6p 轨道收缩, 有较强的电子亲和力, 富电子基团苯基上的电子部分地转移到了 Au 的 6s 和 6p 轨道上, 因此在配合物 a~c 中 C—C 的键长相对于苯分子变弱. 计算所得配合物 a~c 的 Au—C 的键长分别为 0.2052, 0.2051 和 0.2051 nm, 实验测得 $(\text{Ph}_3\text{P})\text{AuPh}$, $(\text{Ph}_3\text{P})\text{Au}[\text{C}_6\text{H}_3(2,6-\{\text{CH}_2\text{NMe}_2\}_2)]$ 与 $(^t\text{Bu})_3\text{PAuPh}$ 的 Au—C 键长则分别为 0.2045^[10], 0.2055^[11] 和 0.2055 nm^[12], 理论计算结果与实验值符合得很好. 计算得到配合物 a~c 的 Au—P 键长分别为 0.2369, 0.2370 和 0.2371 nm, 这与实验测量值 0.2296 nm [$(\text{Ph}_3\text{P})\text{AuPh}$]^[10], 0.2305 nm [$(^t\text{Bu})_3\text{PAuPh}$]^[11], 0.2282 nm [$(\text{Ph}_3\text{P})\text{Au}[\text{C}_6\text{H}_3(2,6-\{\text{CH}_2\text{NMe}_2\}_2)]$]^[12] 接近.

采用 CIS 方法优化了配合物 a~c 和苯分子的激发态的几何结构, 结果显示, 配合物 a~c 的激发态分别具有 ³A', ³B_u 和 ³A₁ 对称性, 键角变化微小, 分子仍保持平面构型, 其主要几何参数列于表 1 中. 计算结果表明, 在激发态中苯分子的 C—C 键长(0.1431 nm)比基态(0.1426 nm)有所增长, 这与电子从 π 成键轨道跃迁到 π^* 反键轨道相一致. 相对于配合物 a~c 的基态, Au—C 键长变化很小, 约增长了 0.0015~0.0020 nm, 而 Au—P 键长变化较大, 约增长了 0.0045 nm. 对于配合物 a~c 的激发态, 电子离域在整个分子上, 即可能有大的共轭 π 键生成.

2.2 $[\text{Au}(\text{PH}_3)]^+$ 修饰下苯的吸收光谱

采用 CIS 方法计算配合物 a~c 和苯分子的吸收光谱. 计算得到苯的最低能量吸收光谱为 205.4 nm; 配合物 a 的最低能量吸收光谱为 221.6 nm, 与实验测量值 275 nm^[10] 相对应; 配合物 b 和 c 的最

低能量吸收光谱分别为 232.9 和 239.6 nm. 说明由于 Au 的修饰作用, 分子的最低能量吸收光谱的波长有所增大, 而且分子的最低能量吸收波长随着引入的 [Au(PH₃)]⁺ 数目的增多而增大.

在苯分子的基态中, C 原子的 *s* 轨道布居为 1.304, *p* 轨道布居为 2.901; 在苯分子的激发态中, C 原子的 *s* 轨道布居为 1.285, *p* 轨道布居为 2.924. 这说明在苯的光谱吸收过程中, 电荷从 C 原子的 *s* 轨道向 C 原子的 *p* 轨道转移.

配合物 **a**~**c** 的激发态和相应基态的各原子价轨道布居列于表 2. 计算结果表明, 在 Au(I) 配合物的吸收过程中, C 原子的 *s* 轨道布居几乎不变. 这表明, 在 Au(I) 配合物的光谱吸收过程中, 每个 Au 原子的 *p* 轨道都接受电子, 布居变化差值随着引入 [Au(PH₃)]⁺ 数目的增多而减少, 而每个 Au 原子的 *d* 轨道都失去电子, 布居变化差值随着引入 [Au(PH₃)]⁺ 数目的增多而减少; 每个 C 原子的 *p* 轨道都失去电子, 其中在对称面内与 Au1 原子在同一直线上的 C 原子 *p* 轨道的布居变化差值大于其它 C 原子 *p* 轨道的布居变化差值. 波函数分析表明, 配合物 **a**~**c** 的最低能吸收具有苯基的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁性质, C(*p*) \rightarrow Au(*p*) 具有电荷转移的性质 (LMCT), 并伴有 Au(*d*) \rightarrow Au(*p*) 金属中心电荷转移属性 (MCCT). 可见 [Au(PH₃)]⁺ 在 Au(I) 配合物中的电子吸收跃迁中仅有少量的参与, 跃迁过程属于 [Au(PH₃)]⁺ 修饰的配体跃迁机制.

Table 2 Gross orbital populations of the ground states and excited states for complexes **a**—**c**

Atom (orbital)	a		b		c		Atom (orbital)	a		b		c	
	X ¹ A'	A ¹ A'	X ¹ A _g	A ¹ B _u	X ¹ A ₁	A ¹ A ₁		X ¹ A'	A ¹ A'	X ¹ A _g	A ¹ B _u	X ¹ A ₁	A ¹ A ₁
Au(<i>s</i>)	0.798	0.800	0.837	0.839	0.840	0.838	Au*(<i>d</i>)					9.681	9.675
Au(<i>p</i>)	0.513	0.896	0.546	0.863	0.518	0.645	C1(<i>p</i>)	2.901	2.771	2.942	2.760	2.878	2.814
Au(<i>d</i>)	9.677	9.620	9.662	9.617	9.681	9.675	C2(<i>p</i>)	2.936	2.872	2.939	2.879		
Au*(<i>s</i>)					0.840	0.838	C3(<i>p</i>)	2.898	2.886				
Au*(<i>p</i>)					0.518	0.645	C4(<i>p</i>)	2.913	2.832				

2.3 [Au(PH₃)]⁺修饰下苯的磷光发射光谱

采用 CIS 方法计算配合物 **a**~**c** 和苯分子, 并得到了它们的磷光发射光谱. 在激发态几何构型下, 配合物 **a**~**c** 的激发态和相应基态的各原子价轨道布居列于表 3; 配合物 **a**~**c** 在磷光发射过程中发生轨道跃迁的部分分子轨道组成成分列于表 4.

Table 3 Gross orbital populations of the ground states and excited states for complexes **a**—**c**

Atom (orbital)	a		b		c		Atom (orbital)	a		b		c	
	¹ A'	³ A'	¹ A _g	³ B _u	¹ A ₁	³ A ₁		¹ A'	³ A'	¹ A _g	³ B _u	¹ A ₁	³ A ₁
Au1(6 <i>s</i>)	0.793	0.793	0.819	0.819	0.842	0.841	Au1*(5 <i>d</i>)					9.697	9.694
Au1(6 <i>p</i>)	0.497	0.518	0.515	0.540	0.496	0.515	C1(2 <i>p</i>)	2.891	2.923	2.870	2.880	2.867	2.869
Au1(5 <i>d</i>)	9.690	9.685	9.689	9.684	9.697	9.694	C2(2 <i>p</i>)	2.953	2.929	2.936	2.918	2.960	2.939
Au1*(6 <i>s</i>)					0.842	0.841	C3(2 <i>p</i>)	2.901	2.905			2.867	2.869
Au1*(6 <i>p</i>)					0.496	0.515	C4(2 <i>p</i>)	2.930	2.918			2.960	2.939

Table 4 Partial molecular orbital composition (%) of the lowest energy excited states of complexes **a**—**c** under the CIS calculations

Complex	Orbital	Energy/eV	Contribution (%)			Au composition (%)			Composition of other orbitals
			C	Au	PH ₃	<i>s</i>	<i>p</i>	<i>d</i>	
a	50 <i>a</i> '	0.352	94.9	4.7		4.5			
	41 <i>a</i> '	0.159	29.0	7.4	63.6	2.9	2.4	2.0	
	40 <i>a</i> ''	0.158	99.8						
	38 <i>a</i> '	0.129	29.9	37.2	32.9	37.2			17.1% <i>p</i> (P), 15.6% <i>s</i> (H)
	36 <i>a</i> '	0.061	7.2	79.8	13.0	79.3			2.4% <i>p</i> (P), 10.2% <i>s</i> (H)
	34 <i>a</i> '(HOMO)	-0.278	93.2	6.6		5.9			
	33 <i>a</i> ''	-0.314	99.8						
	29 <i>a</i> '	-0.445	60.1	39.0		38.8			
	b	71 <i>a</i> _g	0.386	93.7	6.0		5.6		
67 <i>b</i> _u		0.290	21.9	52.4	25.5	51.2			13.2% <i>p</i> (P), 11.8% <i>s</i> (H)

Continued

Complex	Orbital	Energy/eV	Contribution(%)			Au composition(%)			Composition of other orbitals
			C	Au	PH ₃	s	p	d	
b	60b _u	0.184	29.0	3.6	67.4			2.4	31.4% p(P), 33.6% s(H)
	59a _u	0.184	99.6						
	54b _u	0.138	15.9	41.2	42.9	41.0			22.0% p(P), 20.6% s(H)
	48b _u (LUMO)	0.067	6.0	80.0	14.0	79.6			2.6% p(P), 11.0% s(H)
	47a _g (HOMO)	-0.241	88.2	11.4				9.8	
	46b _g	-0.289	99.7						
	40b _u	-0.409	56.0	42.2	1.7			41.1	
c	93a ₁	0.413	94.0	5.8		5.1			
	87e	0.304	15.9	59.3	24.8	58.6			13.3% p(P), 11.3% s(H)
	86e	0.304	15.9	59.3	24.8	58.6			13.3% p(P), 11.3% s(H)
	78e	0.202	40.9	5.0	54.1	4.8	1.8		27.0% p(P), 26.9% s(H)
	77e	0.202	40.9	5.0	54.1	2.8	1.1		27.0% p(P), 26.9% s(H)
	72e	0.159	7.2	35.2	57.7	34.7			29.7% p(P), 27.8% s(H)
	71e	0.159	7.2	35.2	57.7	34.8			29.7% p(P), 27.8% s(H)
	67e	0.086	5.3	81.4	13.2	80.8			2.8% p(P), 10.2% s(H)
	66e	0.086	5.3	81.4	13.2	80.8			2.8% p(P), 10.2% s(H)
	60e(HOMO)	-0.239	90.9	8.8		1.3	6.2		
	59e(HOMO)	-0.239	90.9	8.8		1.2	3.8		
	55a ₁	-0.379	56.7	42.4				27.8	

计算结果表明, 苯分子的最低能量磷光发射光谱为 413.0 nm, 其单电子跃迁图(图 2)直观地说明了苯分子的最低能量磷光发射光谱的 $\pi^* \rightarrow \pi$ 跃迁本质. 计算结果也表明, 基态苯分子的 C 原子的 2p 轨道布居皆为 2.910; 激发态中 C 原子轨道布居变化微小, 但 C1 与 C1* 的轨道布居有细微差别. 计算结果还表明, 在苯的发射跃迁过程中, C 原子的 s 轨道布居与 H 的轨道电子参与很少.

CIS 计算结果表明, 配合物 **a** 的最低能量磷光发射光谱出现在 442.7 nm 处, 来源于 ${}^3A' \rightarrow {}^1A'$ 跃迁. 该跃迁激发组态列于图 3 中.

表 4 列出了参与发射跃迁的分子轨道成分. 由表 4 可知, 442.7 nm 磷光发射主要是苯基内电荷转移跃迁贡献, 并有少量的 Au 的参与(36a' 和 38a' 轨道). 图 3 给出了该发射的电子云图. 在 29a', 36a' 和 34a'(HOMO) 轨道中, 电子云主要集中在苯环上, 具有 π 成键性质; 在 38a', 40a'' 和 50a' 轨道中, 电子云仍集中在苯环上, 但具有 π^* 反键性质. 另外还可以看到, 在 29a' 和 38a' 轨道中有少量的 Au 的 p 轨道和 d 轨道的参与, 因此把配合物 **a** 的 442.7 nm 磷光发射光谱指认为 $\pi^*(\text{Ph}) \rightarrow (\text{Ph})$ 跃迁, 而 Au \rightarrow Ph 的电荷转移起修饰作用. 从 38a' 轨道可以看出, Au 和 C 形成共扼大 π 键, 这解释了配合物 **a** 的激发态 Au—C 与 Au—P 距离相对于基态变长的原因. 表 3 中列出了配合物 **a** 的激发态和基态的轨道电荷布居支持了以上的指认.

配合物 **b** 的最低能量磷光发射光谱在 461.3 nm 处, 由 ${}^3B_u \rightarrow {}^1A_g$ 产生. 由表 4 数据可见, 苯基内电荷转移跃迁是 461.3 nm 磷光发射的主要贡献, 并伴有少量的 Au 的参与(40b_u, 48b_u, 54b_u 和 67b_u 轨道).

该发射的电子云图见图 4. 在 40b_u, 46b_g 和 47a_g(HOMO) 轨道中, 电子云主要集中在苯环上, 具有 π 成键性质; 在 48b_u(LUMO), 54b_u, 59a_u 和 71a_g 轨道中, 电子云仍集中在苯环上, 但具有 π^* 反键性质. 因此配合物 **b** 的 461.3 nm 磷光发射光谱实质为 $\pi^*(\text{Ph}) \rightarrow \pi(\text{Ph})$ 跃迁, 并伴有 Au \rightarrow Ph 电荷转移的修饰. 48b_u 与 54b_u 轨道显示 Au 和 C 之间形成共扼大 π 键, 这导致了配合物 **b** 的激发态 Au—C 与

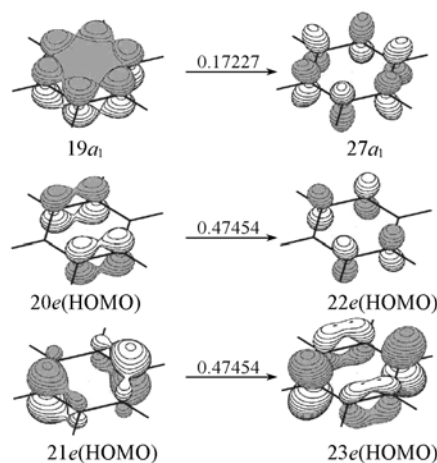


Fig. 2 Single electron transitions in the CIS calculations for 413.0 nm phosphorescence of benzene

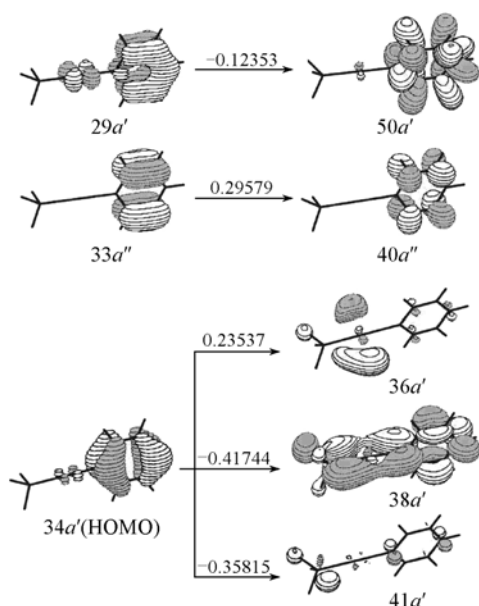


Fig. 3 Single electron transitions in the CIS calculations for 442.7 nm phosphorescence of complex a

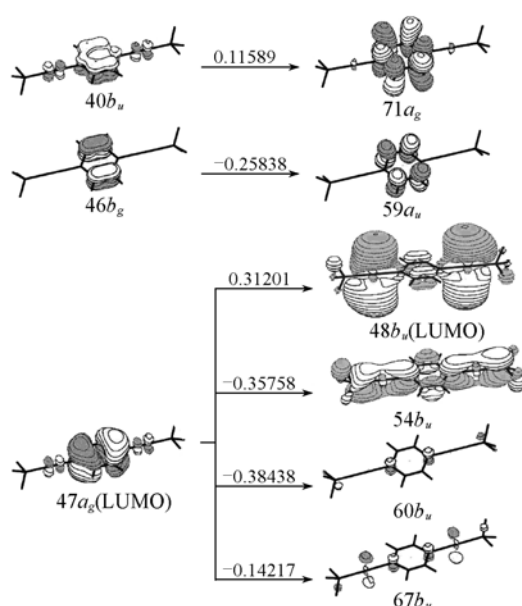


Fig. 4 Single electron transitions in the CIS calculations for 461.3 nm phosphorescence of complex b

Au—P 距离相对于基态变长. 表 3 中列出了配合物 **b** 的激发态和基态的轨道电荷布居与以上的指认一致.

计算结果表明, 配合物 **c** 的最低能量磷光发射光谱在 428.9 nm 处, 具有 $^3A_1 \rightarrow ^1A_1$ 跃迁本质. 从表 4 可以看出, 该磷光发射具有苯基内电荷转移跃迁的贡献, 并伴有 Au 的参与. 图 5 给出了该发射的电子

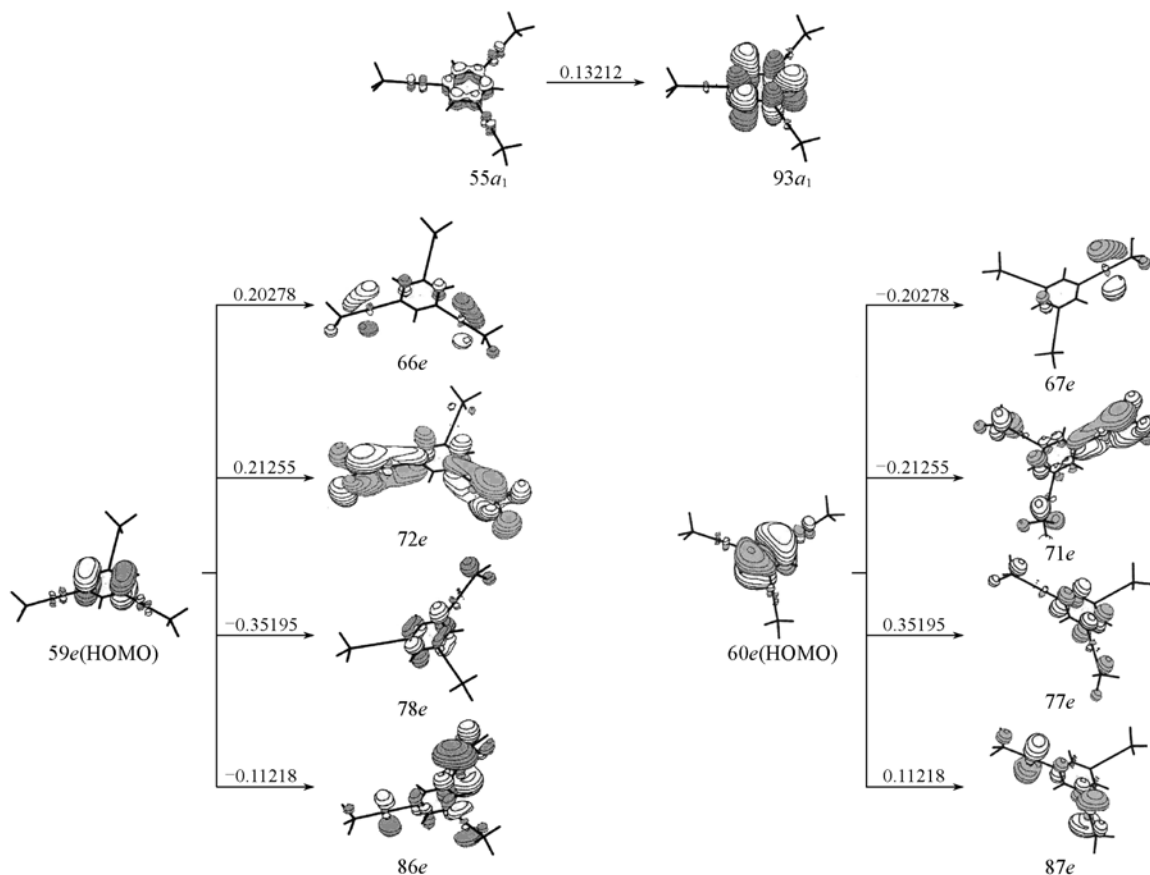


Fig. 5 Single electron transitions in the CIS calculations for 428.9 nm phosphorescence of complex c

云图. 在 $55a_1$, $59e$ (HOMO) 和 $60e$ (HOMO) 轨道中, 电子云主要集中在苯环上, 具有 π 成键性质; 在激发态分子轨道中, 集中在苯环上的电子云具有 π^* 反键性质. 另外, 还可以看到, 在 $55a_1$ 和激发态分子轨道中有 Au 的 p 轨道和 d 轨道的参与. 因此配合物 **c** 的 428.9 nm 磷光发射光谱具有 Au \rightarrow Ph 电荷转移修饰下的 $\pi^*(\text{Ph})\rightarrow\pi(\text{Ph})$ 跃迁本质. 在 $71e$ 与 $72e$ 轨道中, Au 和 C 之间形成共扼大 π 键, 因此激发态 Au—C 与 Au—P 的距离相对于基态有所增长. 列于表 3 的配合物 **c** 的激发态和基态的轨道电荷布居支持了以上的指认.

3 结 论

(1) 计算得到的配合物 **a** ~ **c** 的基态和激发态中苯基的 C—C 键都相对于苯分子的基态和激发态变长, 这与 $[\text{Au}(\text{PH}_3)]^+$ 参与原来苯的 π^* (非占据轨道) 有关. 由于 Au 的强相对论效应, $6s$ 和 $6p$ 轨道容易接纳电子, 使得苯基上的电子转移到 Au 的 $6s$ 和 $6p$ 轨道上, 进而削弱了苯上 C—C 键的成键作用.

(2) 对于配合物 **a** ~ **c** 分子, 激发态中 Au—C 和 Au—P 距离都比基态增长. 这是因为在激发态时电子离域到 P, Au 和 C 原子上形成共扼大 π 键, 如图 3 ~ 5 所示.

(3) 配合物 **a** ~ **c** 的最低能量磷光发光性质是苯环内 $\pi^*\rightarrow\pi$ 跃迁为主, 而 Au \rightarrow Ph 和 Au($6p$) \rightarrow Au($5d$) 跃迁仅起参与作用, 是金属修饰的有机配体内电荷转移跃迁机制.

有机苯分子有较好的荧光性质, 由于重金属 Au 的引入, 在旋-轨耦合的作用下, 使得苯的电子的荧光性质改变为配合物 **a** ~ **c** 的电子的磷光发光. 因此, 本文的研究为设计 Au(I) 磷光发光材料提供了充分的理论依据.

参 考 文 献

- [1] Seiji Watase, Masami Nakamoto, Takayuki Kitamura, *et al.*. J. Chem. Soc. Dalton Trans. [J], 2000: 3585—3590
- [2] Zhang H. X., Che C. M.. Chem. Eur. J. [J], 2001, **7**: 4887—4893
- [3] Forward M. J., Bohmann D., Fackler P. J., *et al.*. Inorg. Chem. [J], 1995, **34**: 6330—6336
- [4] Hunks J. W., MacDonald M. A., Jennings C. M., *et al.*. Organometallics [J], 2000, **19**: 5063—5070
- [5] PAN Qing-Jiang(潘清江), ZHANG Hong-Xing(张红星). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报) [J], 2003, **24**(2): 310—314
- [6] Eiichiro Mizushima, Teruyuki Hayashi, Masato Tanaka. Org. Lett. [J], 2003, **5**: 3349—3352
- [7] Pan Q. J., Zhang H. X.. J. Phys. Chem. A [J], 2004, **108**: 3650—3661
- [8] Irwin J. M., Jia G. C., Payne C. N., *et al.*. Organometallics [J], 1996, **15**: 51—57
- [9] Pablo Espinet, Susana Marty'n-Barrios, Fernando Villafane. Organometallics [J], 2000, **19**: 290—295
- [10] Hong X., Cheung K. K., Guo C. X., *et al.*. J. Chem. Soc., Dalton Trans. [J], 1994: 1867—1871
- [11] Alexander Sladek, Stefan Hofreiter, Martin Paul, *et al.*. J. Organometallic Chem. [J], 1995, **501**: 47—51
- [12] Contel M., Stol M., Casado A. M., *et al.*. Organometallics [J], 2002, **21**: 4556—4559
- [13] Mary'a Contel, Dominique Nobel, Anthony L. Spek, *et al.*. Organometallics [J], 2000, **19**: 3288—3295
- [14] Jose' Vicente, Mary'a-Teresa Chicote, Mary'a-Dolores Abrisqueta. Organometallics [J], 2000, **19**: 2629—2632
- [15] Chao Hsiu-yi, Lu Wei, Li Yan-qin, *et al.*. J. Am. Chem. Soc. [J], 2002, **124**: 14696—14706
- [16] Lin Yong-yue, Lai Siu-wai, Che Chi-ming, *et al.*. Organometallics [J], 2002, **21**: 2275—2282
- [17] Li D., Xiao H., Che C. M., *et al.*. J. Chem. Soc., Dalton Trans. [J], 1993: 2929—2932
- [18] Yam V. W. W., Choi S. W. K.. J. Chem. Soc., Dalton Trans. [J], 1996: 4227—4232
- [19] Irwin J. M., Vittal J. J., Puddephatt J. R.. Organometallics [J], 1997, **16**: 3541—3547
- [20] Lu Wei, Xiang Hai-feng, Zhu Nian-yong, *et al.*. Organometallics [J], 2002, **21**: 2343—2346
- [21] Che Chi-ming, Chao Hsiu-yi, Vincent M. Miskowski, *et al.*. J. Am. Chem. Soc. [J], 2001, **123**: 4985—4991
- [22] Wadt W. R., Hay P. J.. J. Chem. Phys. [J], 1985, **82**: 284—298
- [23] Hay P. J., Wadt W. R.. J. Chem. Phys. [J], 1985, **82**: 299—310
- [24] Pyykkö P., Runeberg N., Mendizabal F.. Chem. Eur. J. [J], 1997, **3**: 1451—1457
- [25] Pyykkö P., Mendizabal F.. Chem. Eur. J. [J], 1997, **3**: 1458—1465
- [26] Pyykkö P., Mendizabal F.. Inorg. Chem. [J], 1998, **37**: 3018—3025

- [27] Pyykkö P. . Chem. Rev. [J], 1997, **97**: 597—636
- [28] Pyykkö P. , Zhao Y. F. . Angew. Chem. [J], 1991, **103**: 622—623
- [29] Pyykkö P. , Zhao Y. F. . Angew. Chem. Int. Ed. Engl. [J], 1991, **30**: 604—605
- [30] Li J. , Pyykkö P. . Chem. Phys. Lett. [J], 1992, **197**: 586—590
- [31] Li J. , Pyykkö P. . Inorg. Chem. [J], 1993, **32**: 2630—2634
- [32] Höberlen O. D. , Rösch N. . J. Phys. Chem. [J], 1993, **97**: 4970—4973
- [33] Schwerdtfeger P. , Bruce A. E. , Bruce M. R. M. . J. Am. Chem. Soc. [J], 1998, **120**: 6587—6597
- [34] King C. , Wang J. C. , Khan M. R. I. , *et al.* . J. Inorg. Chem. [J], 1989, **28**: 2145—2149
- [35] Fernández E. J. , Gimeno M. C. , Jones P. G. , *et al.* . Chem. Ber. [J], 1995, **128**: 121—124
- [36] Frisch M. J. , Trucks G. W. , Schlegel H. B. , *et al.* . Gaussian 98, Revision A.9[CP], Gaussian Inc. : Pittsburgh PA, 1998

Theoretical Study of Excited States Properties of Phenyl Modified $[\text{Au}(\text{PH}_3)]^+$

JIAO Yu-Qiu¹, PAN Qing-Jiang^{1,2}, ZHANG Hong-Xing^{1*}

(1. State Key Laboratory of Theoretical and Computational Chemistry, Institute of Theoretical Chemistry,
Jilin University, Changchun 130021, China;

2. School of Chemistry and Materials Science, Heilongjiang University, Harbin 150080, China)

Abstract The structures in ground and lowest-energy triplet excited states for $[\text{Au}(\text{PH}_3)]\text{C}_6\text{H}_5$ (**a**), 1,4-bi(AuPH_3)- C_6H_4 (**b**) and 1,3,5-ter(AuPH_3)- C_6H_3 (**c**) were optimized by the MP2 and CIS methods, respectively. It was shown that the introduction of $[\text{Au}(\text{PH}_3)]^+$ decreases the electron density around phenyl ring, which weakens the C—C bonding in the ring. The lowest-energy phosphorescences of **a—c** were predicted at 442.7, 461.3 and 428.9 nm by the CIS method, respectively. Comparison with that of benzene shows that the phosphorescent emissions of **a—c** exhibit the $\pi^* \rightarrow \pi$ transition involved in the phenyl ring, accompanied by $\text{Au}(6p) \rightarrow \text{Ph}$ and $\text{Au}(6p) \rightarrow \text{Au}(5d)$ charge transfer transitions.

Keywords Excited state; Phosphorescence; *Ab initio*; $\text{Au}(\text{I})$ complex

(Ed. : V, I)