

# [Au(PH<sub>3</sub>)]<sup>+</sup>修饰下苯的激发态性质的理论研究

矫玉秋<sup>1</sup>, 潘清江<sup>1,2</sup>, 张红星<sup>1</sup>

(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 H<sub>3</sub>PAuPh(**a**)、对位(H<sub>3</sub>PAu)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(**b**)和间位(H<sub>3</sub>PAu)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(**c**)的基态和激发态结构. 计算结果表明, [Au(PH<sub>3</sub>)]<sup>+</sup>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(PH<sub>3</sub>)]<sup>+</sup> 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<sup>[1~21]</sup>. [Au(PH<sub>3</sub>)]<sup>+</sup>离子具有与 H<sup>+</sup>相似的外层电子结构, 能够发生 H<sup>+</sup>参与的各种反应, 例如与炔基、芳香基结合生成 H<sub>3</sub>PAuPh 和 H<sub>3</sub>PAuC≡CAuPH<sub>3</sub> 等 Au(I)的配合物<sup>[10~21]</sup>. 众所周知, 炔基和芳香基具有最低能量的 <sup>3</sup>(ππ\*)激发态. 为了解当 [Au(PH<sub>3</sub>)]<sup>+</sup>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 <sup>3</sup>(ππ\*)激发态的本质(起主导作用), 我们对 H<sub>3</sub>PAuPh(**a**)、对位(H<sub>3</sub>PAu)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(**b**)和间位(AuPH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(**c**)进行了理论研究. 结果表明, 尽管随着 [Au(PH<sub>3</sub>)]<sup>+</sup>数目的增多增加了 Au 的参与, 但是却不改变苯的 <sup>3</sup>(ππ\*)激发态本质, 即 [Au(PH<sub>3</sub>)]<sup>+</sup>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<sup>[22,23]</sup>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<sub>*f*</sub>=0.2)和一个 *d* 函数(α<sub>*d*</sub>=0.34)<sup>[24~31]</sup>. 计算中, 对配合物 **a**~**c** 分别采用 C<sub>s</sub>, C<sub>2v</sub>和 C<sub>3v</sub>对称性. Häberlen 和 Rösch<sup>[32]</sup>证明在 Au(I)配合物中 PH<sub>3</sub> 可以代替 PMe<sub>3</sub> 和 PPh<sub>3</sub> 等基团, 能够得到令人满意的结果; Bruce 等<sup>[33~35]</sup>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 <sup>t</sup>Bu 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<sup>[36]</sup>, 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 <sup>1</sup>A', <sup>1</sup>A<sub>g</sub>, <sup>1</sup>A<sub>1</sub>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

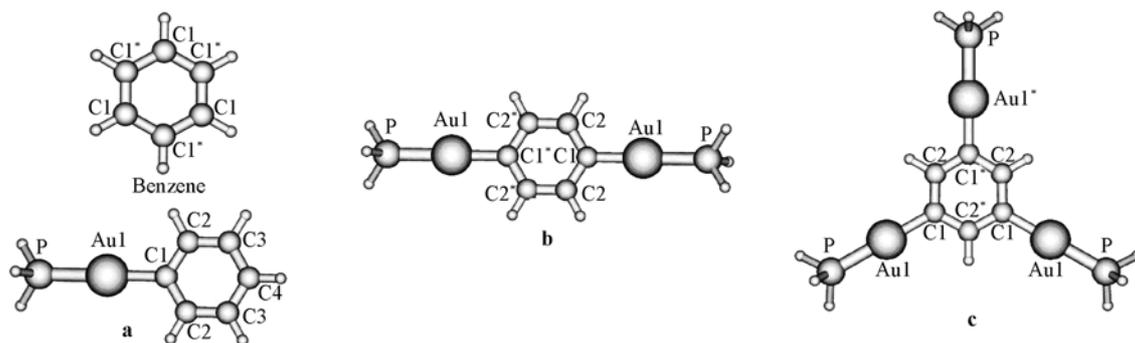


Fig. 1 Optimized structures in the ground states using MP2 method for benzene and complexes a—c

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  $180.0^\circ$ , 这与  $(\text{Ph}_3\text{P})\text{AuPh}$  的实验值  $175.5^\circ$ <sup>[10]</sup>、 $(^t\text{Bu}_3\text{P})\text{AuPh}$  的实验值  $177.7^\circ$ <sup>[11]</sup> 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  $178.6^\circ$ <sup>[12]</sup> 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<sub>aryl</sub> 和  $[(\text{Ar})\text{Au}(\text{C}\equiv\text{C})\text{H}][\text{Ar}=\text{C}_6\text{F}_5, \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3-2,4,6]$ <sup>[14]</sup> 的键角 C<sub>alkynyl</sub>—Au—C<sub>aryl</sub> 也都接近  $180^\circ$ . 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	<sup>1</sup> A'	a		<sup>3</sup> A'	b		c	
		Experiment			<sup>1</sup> A <sub>g</sub>	<sup>3</sup> B <sub>u</sub>	<sup>1</sup> A <sub>1</sub>	<sup>3</sup> A <sub>1</sub>
		(Ph <sub>3</sub> P)AuC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	( <sup>t</sup> Bu) <sub>3</sub> 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  $\pi$  和  $\pi^*$  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<sup>[10]</sup>, 0.2055<sup>[11]</sup> 和 0.2055 nm<sup>[12]</sup>, 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 [ $(\text{Ph}_3\text{P})\text{AuPh}$ ]<sup>[10]</sup>, 0.2305 nm [ $(^t\text{Bu})_3\text{PAuPh}$ ]<sup>[11]</sup>, 0.2282 nm [ $(\text{Ph}_3\text{P})\text{Au}[\text{C}_6\text{H}_3(2,6-\{\text{CH}_2\text{NMe}_2\}_2)]$ ]<sup>[12]</sup> 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 <sup>3</sup>A', <sup>3</sup>B<sub>u</sub> 和 <sup>3</sup>A<sub>1</sub> 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  $\pi$  成键轨道跃迁到  $\pi^*$  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  $\pi$  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<sup>[10]</sup> 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(PH<sub>3</sub>)]<sup>+</sup> 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(PH<sub>3</sub>)]<sup>+</sup> 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(PH<sub>3</sub>)]<sup>+</sup> 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(PH<sub>3</sub>)]<sup>+</sup> 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(PH<sub>3</sub>)]<sup>+</sup> 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)	<b>a</b>		<b>b</b>		<b>c</b>		Atom (orbital)	<b>a</b>		<b>b</b>		<b>c</b>	
	X <sup>1</sup> A'	A <sup>1</sup> A'	X <sup>1</sup> A <sub>g</sub>	A <sup>1</sup> B <sub>u</sub>	X <sup>1</sup> A <sub>1</sub>	A <sup>1</sup> A <sub>1</sub>		X <sup>1</sup> A'	A <sup>1</sup> A'	X <sup>1</sup> A <sub>g</sub>	A <sup>1</sup> B <sub>u</sub>	X <sup>1</sup> A <sub>1</sub>	A <sup>1</sup> A <sub>1</sub>
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(PH<sub>3</sub>)]<sup>+</sup>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)	<b>a</b>		<b>b</b>		<b>c</b>		Atom (orbital)	<b>a</b>		<b>b</b>		<b>c</b>	
	<sup>1</sup> A'	<sup>3</sup> A'	<sup>1</sup> A <sub>g</sub>	<sup>3</sup> B <sub>u</sub>	<sup>1</sup> A <sub>1</sub>	<sup>3</sup> A <sub>1</sub>		<sup>1</sup> A'	<sup>3</sup> A'	<sup>1</sup> A <sub>g</sub>	<sup>3</sup> B <sub>u</sub>	<sup>1</sup> A <sub>1</sub>	<sup>3</sup> A <sub>1</sub>
Au1(6s)	0.793	0.793	0.819	0.819	0.842	0.841	Au1*(5d)					9.697	9.694
Au1(6p)	0.497	0.518	0.515	0.540	0.496	0.515	C1(2p)	2.891	2.923	2.870	2.880	2.867	2.869
Au1(5d)	9.690	9.685	9.689	9.684	9.697	9.694	C2(2p)	2.953	2.929	2.936	2.918	2.960	2.939
Au1*(6s)					0.842	0.841	C3(2p)	2.901	2.905			2.867	2.869
Au1*(6p)					0.496	0.515	C4(2p)	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 <sub>3</sub>	<i>s</i>	<i>p</i>	<i>d</i>	
<b>a</b>	50a'	0.352	94.9	4.7		4.5			
	41a'	0.159	29.0	7.4	63.6	2.9	2.4	2.0	
	40a''	0.158	99.8						
	38a'	0.129	29.9	37.2	32.9	37.2			17.1% <i>p</i> (P), 15.6% <i>s</i> (H)
	36a'	0.061	7.2	79.8	13.0	79.3			2.4% <i>p</i> (P), 10.2% <i>s</i> (H)
	34a'(HOMO)	-0.278	93.2	6.6		5.9			
	33a''	-0.314	99.8						
	29a'	-0.445	60.1	39.0		38.8			
	<b>b</b>	71a <sub>g</sub>	0.386	93.7	6.0		5.6		
67b <sub>u</sub>		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 <sub>3</sub>	s	p	d	
<b>b</b>	60b <sub>u</sub>	0.184	29.0	3.6	67.4			2.4	31.4% p(P), 33.6% s(H)
	59a <sub>u</sub>	0.184	99.6						
	54b <sub>u</sub>	0.138	15.9	41.2	42.9	41.0			22.0% p(P), 20.6% s(H)
	48b <sub>u</sub> (LUMO)	0.067	6.0	80.0	14.0	79.6			2.6% p(P), 11.0% s(H)
	47a <sub>g</sub> (HOMO)	-0.241	88.2	11.4				9.8	
	46b <sub>g</sub>	-0.289	99.7						
	40b <sub>u</sub>	-0.409	56.0	42.2	1.7			41.1	
<b>c</b>	93a <sub>1</sub>	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 <sub>1</sub>	-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  $\pi$  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  $\pi^*$  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  $\pi$  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<sub>u</sub>, 48b<sub>u</sub>, 54b<sub>u</sub> 和 67b<sub>u</sub> 轨道).

该发射的电子云图见图 4. 在 40b<sub>u</sub>, 46b<sub>g</sub> 和 47a<sub>g</sub>(HOMO) 轨道中, 电子云主要集中在苯环上, 具有  $\pi$  成键性质; 在 48b<sub>u</sub>(LUMO), 54b<sub>u</sub>, 59a<sub>u</sub> 和 71a<sub>g</sub> 轨道中, 电子云仍集中在苯环上, 但具有  $\pi^*$  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<sub>u</sub> 与 54b<sub>u</sub> 轨道显示 Au 和 C 之间形成共扼大  $\pi$  键, 这导致了配合物 **b** 的激发态 Au—C 与

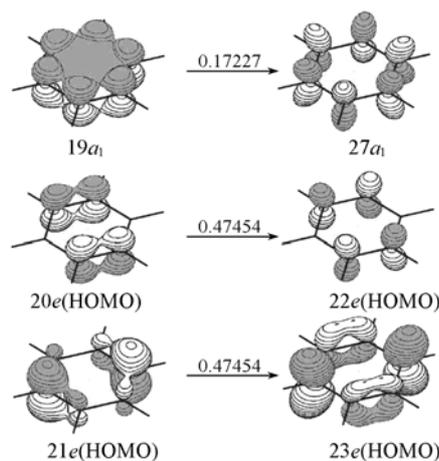


Fig. 2 Single electron transitions in the CIS calculations for 413.0 nm phosphorescence of benzene

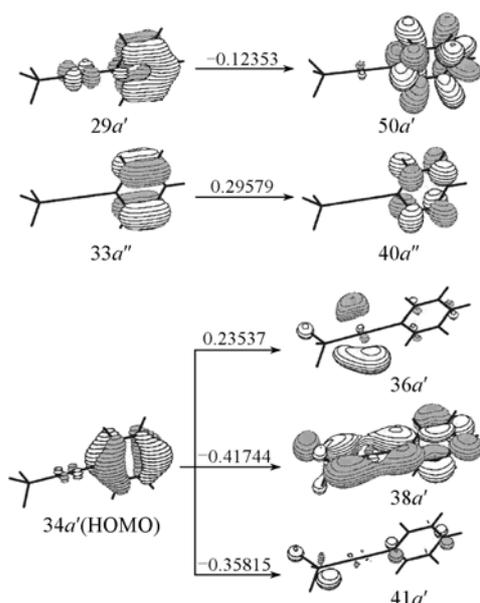


Fig. 3 Single electron transitions in the CIS calculations for 442.7 nm phosphorescence of complex a

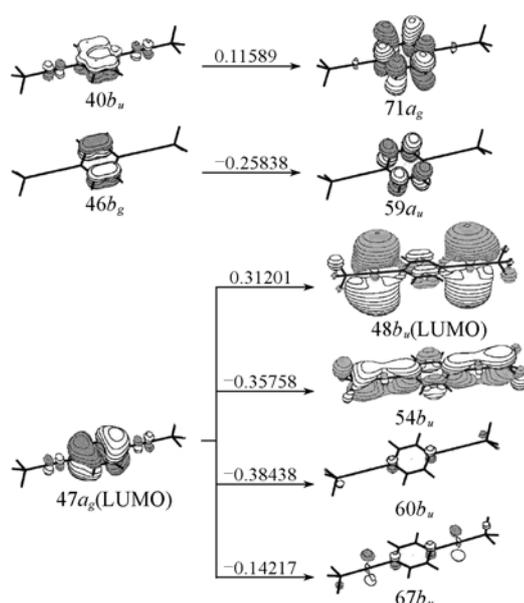


Fig. 4 Single electron transitions in the CIS calculations for 461.3 nm phosphorescence of complex b

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

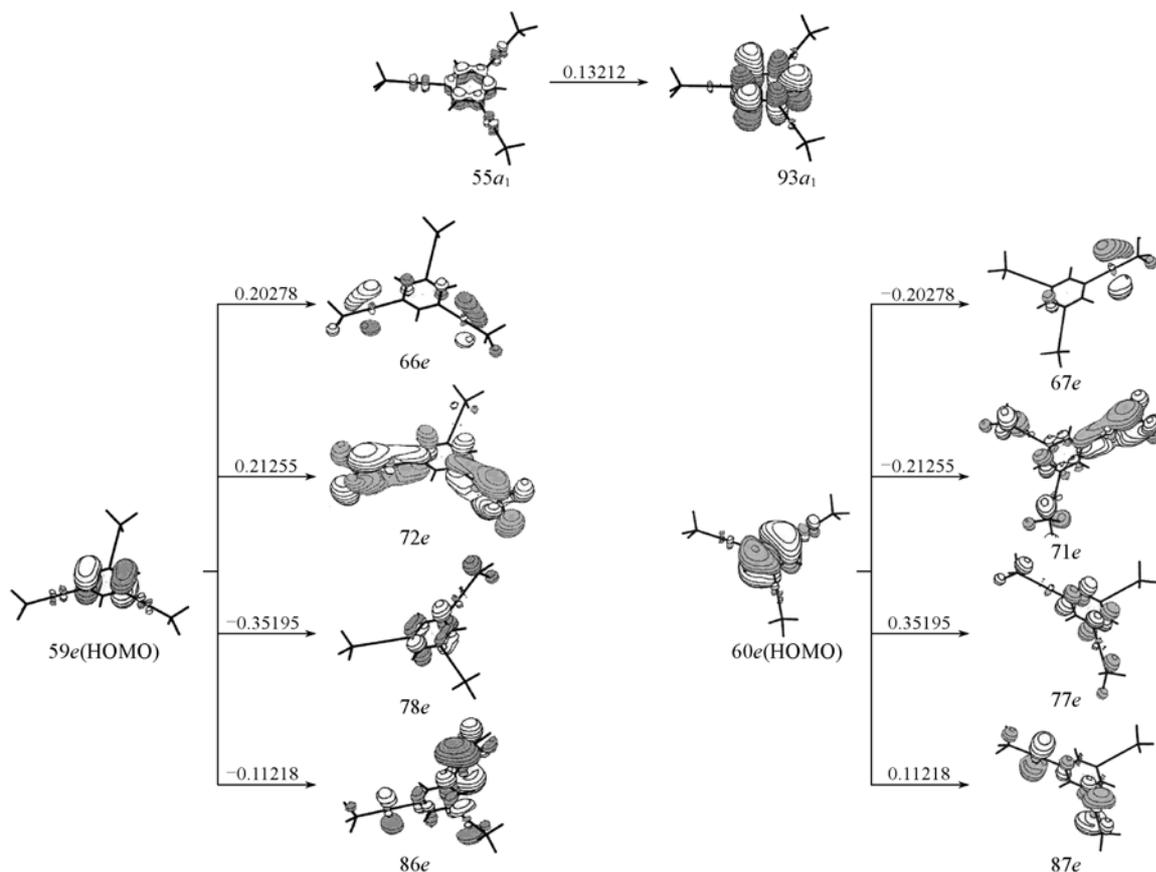


Fig. 5 Single electron transitions in the CIS calculations for 428.9 nm phosphorescence of complex c

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  $\pi$  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  $\pi^*$  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  $\pi$  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  $\pi^*$  (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  $\pi$  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-Qiu<sup>1</sup>, PAN Qing-Jiang<sup>1,2</sup>, ZHANG Hong-Xing<sup>1\*</sup>

(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( $\text{AuPH}_3$ )- $\text{C}_6\text{H}_4$  (**b**) and 1,3,5-ter( $\text{AuPH}_3$ )- $\text{C}_6\text{H}_3$  (**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)