

配合物 $[\text{Fe}(\text{CO})_x(\text{Ph}_2\text{Ppy})_y(\text{HgCl}_2)_z]$ ($x=3, 4; y=1, 2; z=0, 1, 2$)的Fe—Hg 相互作用及 ^{31}P 化学位移的理论研究

谢梅香, 许旋

(华南师范大学化学与环境学院, 广东高校电化学储能与发电技术重点实验室, 广州 510631)

摘要 用密度泛函理论 PBE0 法计算配合物 $[\text{Fe}(\text{CO})_x(\text{Ph}_2\text{Ppy})_y(\text{HgCl}_2)_z]$ (**1**: $x=4, y=1, z=0$; **2**: $x=3, y=2, z=0$; **3**: $x=4, y=1, z=1$; **4**: $x=3, y=2, z=1$; **5**: $x=4, y=1, z=2$; **6**: $x=3, y=2, z=2$)的几何构型, 用 PBE0-GIAO 法计算配合物 **1**~**6** 的 ^{31}P 化学位移. 计算结果表明, 含 2 个 Ph_2Ppy 的配合物 **5** 和 **6** 的 Fe—Hg 相互作用略大于含单个 Ph_2Ppy 的配合物 **3** 和 **4**. 含 2 个 HgCl_2 的配合物 **4** 和 **6** 存在 Fe—Hg σ 键, 比含单个 HgCl_2 的配合物 **3** 和 **5** 的 Fe—Hg 相互作用强, 配合物 **3** 和 **5** 的 Fe—Hg 相互作用以 Fe→Hg 和 Fe←Hg 离域为主. 配合物 **3** 中 Fe 的负电荷比 **5** 的小, 故配合物 **5** 的 Fe—Hg 相互作用比配合物 **3** 的强且 Fe→Hg 离域比较显著, 而配合物 **3** 的 Fe←Hg 离域更显著. Fe—Hg 相互作用增大了双核配合物中 P 核周围的电子密度, 其 ^{31}P 化学位移比相应的单核配合物小, 且含 2 个 HgCl_2 的双核配合物的 ^{31}P 化学位移更小. 含单个 Ph_2Ppy 的配合物的 ^{31}P 化学位移小于含 2 个 Ph_2Ppy 的配合物.

关键词 密度泛函理论; 自然键轨道; Fe—Hg 相互作用; ^{31}P 核磁共振

中图分类号 O641 文献标识码 A 文章编号 0251-0790(2009)09-1861-04

含金属-金属键的配合物在发光和催化等领域具有广泛的应用前景, 含 P 或 N 给电子原子的配体如二苯基吡啶磷 Ph_2Ppy 已引起广泛关注^[1]. 对于含 Ph_2Ppy 的双核配合物, 以含 2 个 Ph_2Ppy 的配合物的实验研究最多. Zhang 等^[2]合成了一系列含 2 个 Ph_2Ppy 的 $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{Ph}_2\text{Ppy})_2(\text{MX}_2)$ ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mo}, \text{Sn}, \text{Rh}, \text{Ag}, \text{Cu}; \text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-, \text{SCN}^-$). Balch 等^[3]合成了 $\text{Rh}_2(\text{Ph}_2\text{Ppy})_2 \cdot (\mu\text{-CO})\text{Cl}_2$ 和 $\text{RhPd}(\text{Ph}_2\text{Ppy})_2(\text{CO})\text{Cl}_3$. Faraone 等^[4]研究了单个 Ph_2Ppy 的配合物 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CNBut})\text{Rh}(\mu\text{-Ph}_2\text{Ppy})\text{Pd}(\text{CNBut})]\text{PF}_6$. Zhang 等^[5]也合成了含单个 Ph_2Ppy 的 $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{Ph}_2\text{Ppy})(\text{HgX}_2)_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{I}$), 并测定了 $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{Ph}_2\text{Ppy})(\text{HgCl}_2)_2$ 的晶体结构.

我们曾计算了含 2 个 Ph_2Ppy 的 $[\text{Ru}(\text{CO})_3(\text{Ph}_2\text{Ppy})_2(\text{MCl}_2)]$ ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}$) 体系, 分析了 Ru—M 相互作用的实质^[6]. 但尚未见关于含 1~2 个 Ph_2Ppy 和 HgCl_2 配体配合物的稳定性及 Fe—Hg 相互作用的研究报道. 因此, 本文对 $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{Ph}_2\text{Ppy})(\mathbf{1})$, $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{Ph}_2\text{Ppy})_2(\mathbf{2})$, $\text{Fe}(\text{CO})_4 \cdot (\text{Ph}_2\text{Ppy})(\text{HgCl}_2)(\mathbf{3})$, $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{Ph}_2\text{Ppy})(\text{HgCl}_2)_2(\mathbf{4})$, $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{Ph}_2\text{Ppy})_2(\text{HgCl}_2)(\mathbf{5})$ 和 $\text{Fe}(\text{CO})_3 \cdot (\text{Ph}_2\text{Ppy})_2(\text{HgCl}_2)_2(\mathbf{6})$ 进行理论计算. 这对阐明 Fe—Hg 相互作用的实质, 解释 Ph_2Ppy 和 HgCl_2 对 Fe—Hg 相互作用和 ^{31}P 化学位移的影响具有理论意义.

1 计算方法

采用 DFT 的 PBE0 方法, 金属用 SDD 基组; H, C, O 和 N 用 6-31G* 基组; P 和 Cl 采用 6-311G* 基组对配合物进行优化和 NBO 分析, 用 Counterpoise 进行 BSSE 完全均衡校正^[7]计算结合能, 用 PBE0-GIAO^[8]方法计算 ^{31}P 的 NMR 化学位移. 计算均使用 Gaussian 03 程序包^[9]完成.

收稿日期: 2008-07-04.

基金项目: 广东省自然科学基金(批准号: 5005938)和广东省教育部产学研合作专项基金(批准号: 2007A090302046)资助.

联系人简介: 许旋, 女, 博士, 教授, 主要从事量子化学研究. E-mail: xuxuan@senu.edu.cn

2 结果与讨论

2.1 几何构型

表 1 中配合物 **2** 和 **4** 的几何参数与实验值^[2,5]较接近. 由图 1 可见, P—Fe—P 或 P—Fe—C4 基本

Table 1 Optimized geometrical parameters of complexes 1—6

Species	1 Opt.	2 Opt.	3 Expt. [2]	4 Opt.	5 Opt.	6 Opt.
$d(\text{Hg1—N})/\text{nm}$				0.2568	0.2533	0.2483
$d(\text{Hg1—Fe})/\text{nm}$				0.2739	0.2647	0.2570
$d(\text{Fe—P})/\text{nm}$	0.2248	0.2207	0.2202	0.2297	0.2310	0.2285
$\angle \text{P1FeP2}/(^{\circ})$		178.7	177.1			176.0
$\angle \text{P1FeC4}/(^{\circ})$	179.1			169.5	170.6	
$\angle \text{C1FeC2}/(^{\circ})$	117.0	117.2	117.9	156.3	157.3	151.5

为一直线, 3 个 CO, Fe 或 Hg 基本处于赤道平面. 配合物 **1** 和 **2** 中 Fe 的构型为三角双锥, 形成双核配合物后, Fe—Hg 相互作用改变了 Fe 的杂化方式, 即变为八面体. 2 个羰基的夹角 C1—Fe—C2 由配合物 **1** 和 **2** 的 117.0° 和 117.2° 增大至 151.5° ~ 157.3°, 表明 Fe—Hg 相互作用的形成.

由表 1 可见, 含单个 Ph₂Ppy 的配合物 **3** 和 **4** 的 Fe—Hg 距离稍大于含 2 个 Ph₂Ppy 的配合物 **5** 和 **6**, 说明含单个 Ph₂Ppy 比含 2 个 Ph₂Ppy 的配合物的

Fe—Hg 相互作用稍弱, 且配合物的 Fe—Hg 键长存在配合物 **4** < **3**, **6** < **5** 的关系, 表明含 2 个 HgCl₂ 比含单个 HgCl₂ 的配合物的 Fe—Hg 相互作用强. 含单个 Ph₂Ppy 的配合物的 P—Fe 键长均大于其相应的含 2 个 Ph₂Ppy 的配合物, 表明含单个 Ph₂Ppy 比相应的含 2 个 Ph₂Ppy 的配合物的 P—Fe 键弱.

2.2 配合物的稳定性

为研究配合物 **1** 和 **2** 与 HgCl₂ 或 (HgCl₂)₂ 形成双核配合物 **3** ~ **6** 的稳定性, 计算 Fe(CO)₄(Ph₂Ppy) 或 Fe(CO)₃(Ph₂Ppy)₂ 与 HgCl₂ 或 (HgCl₂)₂ 两分子片间的相互作用能 ΔE , 该计算方法已成功地用于解释配合物的稳定性^[10]. ΔE 包括 Fe—Hg 和 N—Hg 相互作用. 故用 H 代替 py 计算相互作用能 ΔE_{H} , ΔE_{H} 反映 Fe—Hg 相互作用. 为比较 Ph₂Ppy 和 CO 与 Fe 的配位能力, 将化合物 **1** 分为 C4O4 与 Fe(CO)₃(Ph₂Ppy) 两个分子片, 将化合物 **2** 分为 Fe(CO)₃(Ph₂Ppy) 与 Ph₂Ppy 两个分子片.

表 2 中 ΔE 和 ΔE_{H} 均为正值, 表明配合物 **3** ~ **6** 均稳定, 且 ΔE 和 ΔE_{H} 均有如下次序: **6** > **4**, **5** > **3**, 表明含单个 Ph₂Ppy 配合物的 Fe—Hg 相互作用和稳定性均较弱, 这与键长结论一致. 配合物 **4** > **3** 和 **6** > **5** 的 ΔE 和 ΔE_{H} 大小次序表明: 含单个 HgCl₂ 的配合物比含 2 个 HgCl₂ 的配合物的 Fe—Hg 相互作用和稳定性稍弱, 这与配合物 **4** 已被合成^[5]的事实一致. 配合物 **1** 的 ΔE 比 **2** 的大, 表明配合物 **1** 中 C4O4 与 Fe 的相互作用比配合物 **2** 中 Ph₂Ppy 与 Fe 的大. 这是由于配合物 **1** 中 CO 不仅提供 σ 电子与

Table 2 Interaction energies of complexes 1—6 with BSSE corrections

Interaction energy	1	2	3	4	5	6
$\Delta E/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	219.99 ^a	191.33 ^a	184.60 ^b	304.39 ^b	278.76 ^b	441.91 ^b
$\Delta E_{\text{H}}^c/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$			135.02	237.78	239.33	345.60

a. The interaction energies between Fe(CO)₃(Ph₂Ppy) and C4O4 or between Fe(CO)₃(Ph₂Ppy) and Ph₂Ppy; *b.* the interaction energies between Fe(CO)₄(Ph₂Ppy) or Fe(CO)₃(Ph₂Ppy)₂ and HgCl₂ or (HgCl₂)₂; *c.* the interaction energies like ΔE , in which H atoms are instead of the py groups.

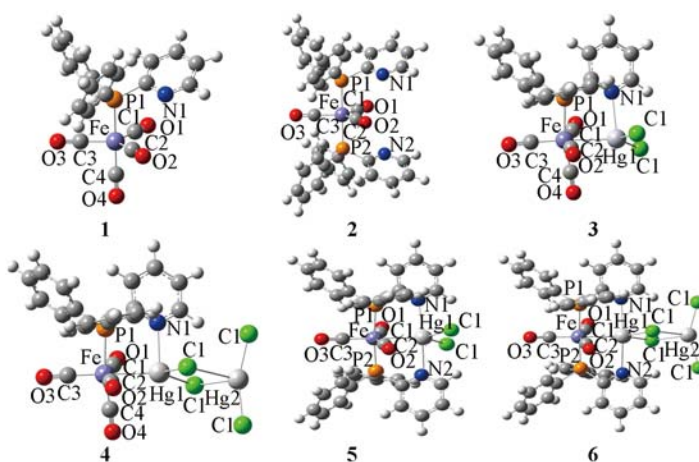


Fig. 1 Optimized structures of complexes 1—6

Fe 形成 σ 键, 且 Fe 的 d 轨道与 CO 的反键 π 轨道形成反馈 π 键; 而配合物 **2** 的 Ph_2Ppy 中仅 P 提供电子与 Fe 形成 σ 键, 故 Fe—C 键比 P—Fe 键较强, 且配合物 **2** 中 Fe 的负电荷(表 3)比 **1** 的大. 故配合物 **1** 中 CO 与 Fe 的相互作用能比配合物 **2** 中 Ph_2Ppy 与 Fe 的大. 配合物 **2** 中 Fe 的负电荷比 **1** 的大, 更易与 Hg^{2+} 结合, 故含 2 个 Ph_2Ppy 的配合物比含单个 Ph_2Ppy 的配合物的 Fe—Hg 相互作用更强.

Table 3 Selective natural charges in complexes 1—6

Atom or molecule	1	2	3	4	5	6	Atom or molecule	1	2	3	4	5	6
Fe	-0.539	-0.589	-0.647	-0.659	-0.738	-0.690	Ph ₁	-0.266	-0.283	-0.253	-0.246	-0.254	-0.262
P	1.185	1.205	1.179	1.170	1.191	1.190	Ph ₂	-0.253	-0.272	-0.238	-0.229	-0.228	-0.250
N	-0.453	-0.453	-0.526	-0.544	-0.496	-0.517	Cl101	-0.010	-0.032	0.097	0.109	0.046	0.060
Hg			1.171	1.146	1.242	1.155	C202	0.031	-0.032	0.117	0.130	0.046	0.048
HgCl ₂			-0.273	-0.312	-0.296	-0.251	C303	-0.016	-0.091	0.080	0.107	0.042	0.068
py	-0.260	-0.272	-0.213	-0.198	-0.254	-0.201	C404	0.128		0.160	0.181		

2.3 Fe—Hg 和 N—Hg 相互作用的 NBO 分析

配合物 **4** 和 **6** 中, Hg 以 $6s$ 轨道与 Fe 的 $4s$ 和 $3d$ 组成的杂化轨道结合为 σ 键. 配合物 **4** 和 **6** 的 Fe—Hg 成键轨道组成分别为 $0.8822sd^{3.14}\text{Fe} + 0.4708sd^{0.01}\text{Hg}$ 和 $0.8755sd^{2.87}\text{Fe} + 0.4832sd^{0.01}\text{Hg}$, 电子占据数分别为 1.54 和 1.52, 表明配合物 **6** 中 Fe—Hg 键的极性比配合物 **4** 的小, 共价性更大. 配合物 **6** 中 Fe 的负电荷和 Hg 的正电荷均比配合物 **4** 的大, 其静电作用较强, 因而 Fe—Hg 键更强.

Table 4 Second order perturbation stabilization energies of complexes 3 and 5

Complex	Donor NBOs	Acceptor NBOs	$E_2 / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	Complex	Donor NBOs	Acceptor NBOs	$E_2 / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
3	$n(5d, \text{Hg})$	$\sigma_{\text{Fe}-\text{C}2}^*$	6.49	5	$\sigma_{\text{P}-\text{Fe}}$	$n(6s, \text{Hg})$	67.17
	$n(6s, \text{Hg})$	$\sigma_{\text{Fe}-\text{C}2}^*$	406.14		$\sigma_{\text{C}2-\text{Fe}}$	$n(6s, \text{Hg})$	346.35
	$n(6s, \text{Hg})$	$\sigma_{\text{Fe}-\text{C}3}^*$	77.49		$n(5d, \text{Hg})$	$\sigma_{\text{C}2-\text{Fe}}$	5.90
	$n(6s, \text{Hg})$	$\sigma_{\text{Fe}-\text{C}1}^*$	83.72		$n(3d, \text{Fe})$	$n(6s, \text{Hg})$	3.24
	$\sigma_{\text{Fe}-\text{Cl}1, \text{Cl}2, \text{Cl}3}$	$n(6s, \text{Hg})$	91.46		$n(sp^{3.00}, \text{N}, 1)$	$n(6s, \text{Hg})$	58.95
	$n(3d, \text{Fe})$	$n(6s, \text{Hg})$	9.08		$n(sp^{3.00}, \text{N}, 2)$	$n(6s, \text{Hg})$	58.95
	$n(sp^{3.04}, \text{N})$	$n(6s, \text{Hg})$	57.70				

配合物 **3** 和 **5** 中 Fe—Hg 相互作用较弱, 可用 NBO 的二级微扰稳定化能 E_2 解释^[11](表 4). 配合物 **3** 和 **5** 的 Fe—Hg 相互作用有 $3d_{\text{Fe}} \rightarrow 6s_{\text{Hg}}$ 直接作用和间接作用, 以间接作用为主. 间接作用有 $\text{Fe} \rightarrow \text{Hg}$ 和 $\text{Fe} \leftarrow \text{Hg}$ 两种形式. 配合物 **3** 中 $\text{Fe} \rightarrow \text{Hg}$ 相互作用较弱, 同一平面的 3 个 Fe—C 的 σ 键向 Hg 的 $6s$ 轨道离域($\sigma_{\text{Fe}-\text{C}} \rightarrow n_{\text{Hg}}$)的 E_2 共 91.46 kJ/mol; 而 $\text{Fe} \leftarrow \text{Hg}$ 离域较强, 主要表现为 $6s_{\text{Hg}} \rightarrow \sigma_{\text{Fe}-\text{C}}^*$ 离域, 仅 $6s_{\text{Hg}} \rightarrow \sigma_{\text{Fe}-\text{C}2}^*$ 就高达 406.14 kJ/mol. 配合物 **5** 中 $\text{Fe} \rightarrow \text{Hg}$ 比 $\text{Fe} \leftarrow \text{Hg}$ 的间接作用显著, $\text{Fe} \rightarrow \text{Hg}$ 相互作用最显著的是 $\sigma_{\text{Fe}-\text{C}} \rightarrow 6s_{\text{Hg}}$. 分析配合物 **3** 和 **5** 中 Fe—Hg 相互作用差异的原因: 配合物 **5** 比 **3** 多一个 Ph_2Ppy 与 Fe 配位, 配合物 **3** 则多一个 CO. 配合物 **3** 中除 $\text{C} \rightarrow \text{Fe}$ 的 σ 键外, 还有 $\text{Fe} \rightarrow \text{CO}$ 的反馈效应, 使 Fe 的负电荷比配合物 **5** 的小. 因此, 配合物 **5** 的 $\text{Fe} \rightarrow \text{Hg}$ 离域较显著, 而配合物 **3** 的 $\text{Fe} \leftarrow \text{Hg}$ 离域更显著. 配合物 **3** 和 **5** 的 N—Hg 相互作用表现为 $n_{\text{N}} \rightarrow 6s_{\text{Hg}}$ 离域, 但是 N—Hg 相互作用远小于 Fe—Hg 相互作用, 因此, Fe—Hg 相互作用对配合物稳定性的影响更为重要.

2.4 ^{31}P 的化学位移

应用 DFT-PBE0 理论 GIAO 方法^[8] 计算配合物和 H_3PO_4 参照物的 ^{31}P NMR 屏蔽常数, ^{31}P 的化学位移(表 5)按公式 $\delta = \sigma_{\text{H}_3\text{PO}_4} - \sigma_{\text{complex}}$ 计算, 计算值与实验值较接近. 双核配合物的 Fe—Hg 相互作用影响相邻 P 原子的 ^{31}P 的 NMR 化学位移. P 核周围的电子密度小, 则 P 核的屏蔽效应小, 化学位移大. 由表 3 可见, HgCl_2 的电荷均为负值, 表明 $\text{Fe} \rightarrow \text{Hg}$ 离域作用拉动电子由 Ph 和 py 向 P, Fe 和 HgCl_2 方向移动或由 CO 向 Fe 和 HgCl_2 移动, Ph 和 py 和 CO 负电荷减少, P 正电荷减少, Fe 和 HgCl_2 负电荷增大. 含 2 个 HgCl_2 的配合物的 $\text{Fe} \rightarrow \text{Hg}$ 相互作用更大, 电荷转移更显著, 使 P, Fe, HgCl_2 负电荷增大更明显. 故由表 5 可见, 双核配合物的化学位移都比相应的单核配合物的小, 且含 2 个 HgCl_2 的双核配合物的化学位移更小. 含单个 Ph_2Ppy 的配合物比相应含 2 个 Ph_2Ppy 的配合物的化学位移小. 这是由于含单个 Ph_2Ppy 的配合物中多了一个 CO, Fe 与 CO 的 σ - π 效应使 Fe—C 键增强, 相反 P—Fe 键减弱, P \rightarrow Fe

Table 5 ^{31}P NMR chemical shifts(δ) for complexes 1—6

Complex	1	2	3	4	5	6
δ_{calcd}	70.98(73.50 ^[5])	90.72(87.50 ^[2])	68.81	65.08(66.67 ^[5])	83.76	77.34(70.94 ^[2])

配位键减弱使 P 向 Fe 的供电子效应减弱, 因此 P 的负电荷密度较大. 从表 3 可见, P 的电荷密度规律为配合物 **1** < **2**, **3** < **5**, **4** < **6**, 即 P 的负电荷密度规律为配合物 **1** > **2**, **3** > **5**, **4** > **6**, 即含单个 Ph_2Ppy 的配合物中 P 核周围的电子密度较相应含 2 个 Ph_2Ppy 的大, 其 P 核的屏蔽效应较大, 因此, 含单个 Ph_2Ppy 的配合物的化学位移都比含 2 个 Ph_2Ppy 的配合物的小.

参 考 文 献

- [1] Mendez L. A., Jimenez J., Cerrada E., *et al.*. J. Am. Chem. Soc. [J], 2005, **127**(3): 852—853
 [2] Zhang Z. Z., Cheng H., Huang S. M., *et al.*. J. Organomet. Chem. [J], 1996, **516**: 1—10
 [3] Farr J. P., Olmstead M. M., Balch A. L. J. Am. Chem. Soc. [J], 1980, **102**: 6654—6656
 [4] Schiavo S. L., Rotondo E., Faraone F., *et al.*. Organometallics [J], 1991, **10**(5): 1613—1620
 [5] Kuang S. M., Mak T. C. W., Zhang Z. Z., *et al.*. Polyhedron [J], 1996, **15**(19): 3417—3426
 [6] Xu X., Fang L., Chen Z. X., *et al.*. J. Organomet. Chem. [J], 2006, **691**: 1927—1933
 [7] Stützer A., Bissinger P., Schmidbaur H., *et al.*. Chem. Ber. [J], 1992, **125**: 367—372
 [8] Ditchfield R. Mol. Phys. [J], 1974, **27**: 789—807
 [9] Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., *et al.*. Gaussian 03, Revision C.02[CP], Pittsburgh PA: Gaussian Inc., 2003
 [10] CHEN Zhao-Xing(陈兆星), LI Qin-Yu(李勤瑜), XU Xuan(许旋), *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报) [J], 2007, **28**(2): 338—341
 [11] Carpenter J. E., Weinhold F. J. Mol. Struct. (Theochem.) [J], 1988, **169**: 41—46

Theoretical Studies on the Fe—Hg Interactions and the ^{31}P NMR in $[\text{Fe}(\text{CO})_x(\text{Ph}_2\text{Ppy})_y(\text{HgCl}_2)_z]$ ($x = 3, 4$; $y = 1, 2$; $z = 0, 1, 2$)

XIE Mei-Xiang, XU Xuan*

(School of Chemistry and Environment, Key Lab of Technology on Electrochemical Energy Storage and Power Generation in Guangdong Universities, South China Normal University, Guangzhou 510006, China)

Abstract To study the Fe—Hg interactions and their effects on ^{31}P NMR, $[\text{Fe}(\text{CO})_x(\text{Ph}_2\text{Ppy})_y(\text{HgCl}_2)_z]$ (**1**: $x = 4, y = 1, z = 0$; **2**: $x = 3, y = 2, z = 0$; **3**: $x = 4, y = 1, z = 1$; **4**: $x = 3, y = 2, z = 1$; **5**: $x = 4, y = 1, z = 2$; **6**: $x = 3, y = 2, z = 2$) were calculated by DFT PBE0 method. PBE0-GIAO method was employed to calculate the ^{31}P chemical shifts. The conclusions can be drawn: (1) The Fe—Hg interactions in complexes with two Ph_2Ppy are slightly stronger than those with one Ph_2Ppy , and which in complexes with two HgCl_2 are stronger than those with one HgCl_2 . (2) There is a Fe—Hg σ bond in complexes with two HgCl_2 . Fe—Hg interactions mainly exhibit the Fe→Hg and Fe←Hg indirect charge-transfer. Contrasted to complex **5**, the CO→Fe σ -donation and CO←Fe π -back donation in complex **3** decrease the electron density of Fe. So the Fe—Hg interaction in complex **5** is stronger and acts as Fe→Hg charge-transfer, while that in complex **3** mainly acts as Fe←Hg. (3) Through Fe—Hg interaction, the charge-transfer from Ph and py towards the P, Fe and Hg atoms increases the electron density on P nucleus. So, compared with mononuclear complexes, the ^{31}P chemical shifts in binuclear complexes show some reduction. The ^{31}P chemical shifts in complexes with two HgCl_2 or one Ph_2Ppy are less than those with one HgCl_2 or two Ph_2Ppy .

Keywords Density functional theory; Natural bond orbital; Fe—Hg Interaction; ^{31}P NMR

(Ed.: Y, I)