

## 钒、铬、锰磷桥络合物中 $^{31}\text{P}$ NMR 化学位移的研究\*

叶学其<sup>1</sup> 王德民<sup>2</sup> 杨清传<sup>3</sup> 刘桂兰<sup>4</sup> 章宏凯<sup>2</sup>

(<sup>1</sup> 中国科学院研究生院, 北京 100039; <sup>2</sup> 北京大学技术物理系, 北京 100871; <sup>3</sup> 北京大学化学和分子工程学院, 北京 100871; <sup>4</sup> 北京大学图书馆自动化部, 北京 100871)

关键词: 化学位移, 络合物, 过渡金属

Issleib 和 Wenschuh<sup>[1]</sup> 于 1960 年首次用  $\text{PdCl}_2$  和二苯基膦合成出黄色的二聚络合物, 后被 Hayter<sup>[2]</sup> 确认为具有  $\text{PR}_2$  的桥式结构. 此后一系列该类结构的化合物被合成并引起了广泛的兴趣. 磷可以和两个甚至多个金属原子络合构成多核金属络合物, 在催化反应中有重要应用. 磷原子存在多种电子态, 其  $3d$  空轨道也能参与成键.  $\text{P-31}$  的 NMR 谱是研究含磷化合物立体结构的有力工具.  $\text{P-31}$  与其它核素之间的耦合常数以及  $\text{P-31}$  的化学位移对阐明化合物的立体构象以及电子结构具有重要作用. 近年来, West<sup>[3]</sup> 用计算机神经网络技术预测  $\text{P-31}$  的化学位移, 但仅限于一些结构较简单的分子. Carty 等<sup>[4]</sup> 曾对磷桥类过渡金属络合物的立体化学和  $\text{P-31}$  NMR 化学位移的实验结果进行了综述. 文章总结了一些经验规律, 例如, 一般认为, 按照 18 电子规则存在金属-金属键的磷桥上的  $\text{P-31}$  化学位移比不存在金属-金属键的化学位移更趋向低场, 并以此作为经验规则来判断是否存在金属键的依据<sup>[5]</sup>. 但是, 实际情况往往并非都是如此, 如羰基络合物  $[(\text{CO})_4\text{M}(\mu\text{-PMe}_2)]_2$  ( $\text{M}=\text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}$ ) 中的化学位移恰相反. 按照 18 电子规则, 对于钒, 在金属-金属之间存在双键, 而锰-锰之间不存金属键. 可是锰络合物中  $\text{P-31}$  的化学位移比钒络合物中  $\text{P-31}$  的化学位移更趋向低场.

一般认为<sup>[4]</sup>, HOMO-LOMO 能隙变小化学位移趋向低场. 但  $\text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}$  该类络合物的结果却相反.

本文从量子力学基本原理出发, 分析该系列化合物的化学位移与上述经验规律不符的原因. 此外, 根据本文计算结果, 我们提出计算化学位移的“磁性核分子轨道群近似方法”.

### 1 计算方法

分子中磁性核受到的屏蔽主要可以分成以下几部分:  $\sigma_d$  (抗磁部分),  $\sigma_p$  (顺磁部分),  $\sigma_x$  (溶剂效应及温度效应等外部因素). 即

$$\sigma = \sigma_d + \sigma_p + \sigma_x \quad (1)$$

在相同的实验条件下, 对化学位移作相对研究来说,  $\sigma_x$  可以不考虑.

根据 Ramsey 和 Pople<sup>[6]</sup> 应用微扰理论在 LCAO 近似基础上得到的化学位移表示式为

$$\sigma_d = \frac{2e^2}{3mc^2} \sum_{j=1}^N \langle \phi_j | \frac{L_n}{r} | \phi_j \rangle \quad (2)$$

1996-08-20 收到初稿, 1996-10-07 收到修改稿. 联系人: 王德民. \* 国家自然科学基金资助项目

$$\sigma_p^n = -\frac{2e^2}{3m^2c^2} \sum_{j=1}^N \sum_{k=N+1}^{\infty} \langle \Phi_j | \frac{L_n}{r^3} | \Phi_k \rangle \langle \Phi_k | L_n | \Phi_j \rangle / \Delta E(j \rightarrow k) \quad (3)$$

式中  $\sigma_p^n$  ( $n = x, y, z$ ) 表示  $\sigma_p$  的各分量;  $L_n$  ( $n = x, y, z$ ) 表示角动量分量;  $j$  和  $k$  分别表示占据轨道和非占据轨道的指标;  $\Phi$  表示分子轨道,  $r$  是电子与所研究磁性核之间的距离.

抗磁部分  $\sigma_d$  是一正值, 与磁性核周围电荷密度有关, 决定于分子基态的电荷分布. 顺磁部分  $\sigma_p$  是一负值, 与分子的激发态以及轨道角动量的耦合有关. 严格计算表明, 这两部分具有相同数量级, 符号相反. 一般认为<sup>[7]</sup> 重原子化学位移的变化主要来自  $\sigma_p$ .

若化学位移

$$\delta = [\sigma_d(\text{标}) - \sigma_d(\text{样})] + [\sigma_p(\text{标}) - \sigma_p(\text{样})] \quad (4)$$

近似地认为  $\sigma_d$  在各化合物中变化不大<sup>[8]</sup>, 看作常数, 则实验值  $\delta$  正比于  $-\sigma_p$ , 即

$$\delta \propto -\sigma_p \quad (5)$$

$\sigma_p$  由计算得到.

分子轨道  $\Phi$ , 用 Fenske-Hall 方法计算<sup>[9]</sup>, 原子基函数采用 Clementi 的自由原子 Hartree-Fock-Slater 型轨道. 碳、氧原子的  $1s$ 、 $2s$  采用单  $\zeta$  函数.  $2p$  用双  $\zeta$  函数. 磷的价轨道中加入  $3d$  原子轨道. 过渡金属原子基函数采用 Bursten<sup>[10]</sup> 方法拟合  $X_\alpha$ -SW 原子波函数.

## 2 计算结果和讨论

### 2.1 三种分子的能级结构比较

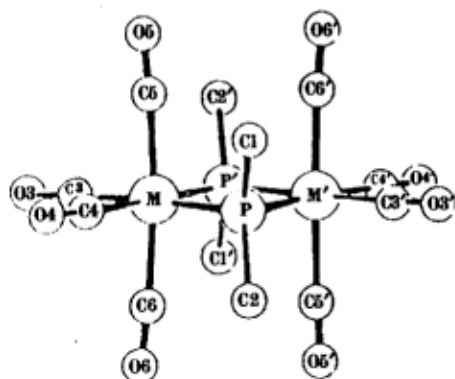


图 1 Mn、Cr、V 双核磷桥八羧基化合物的结构

Fig.1 Molecular structure of Mn, Cr and V complexes

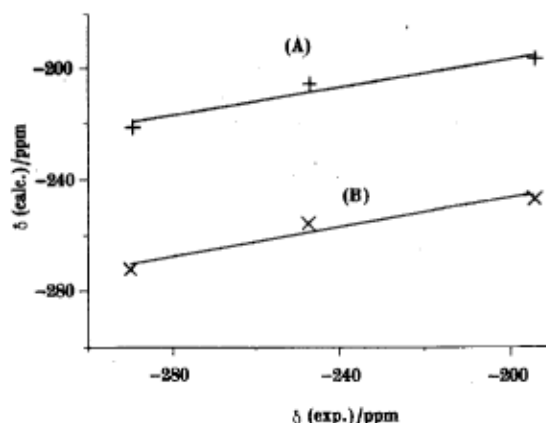


图 2  $^{31}\text{P}$  化学位移的计算值和实验值的比较

Fig.2 Correlation of chemical shift  $\delta(\text{calc.})$  and  $\delta(\text{exp.})$  for  $^{31}\text{P}$

Mn、Cr、V 双核磷桥八羧基化合物的结构如图 1 所示, 由晶体结构数据<sup>[11]</sup> 得到两金属原子的间距相应地是 Mn-Mn(367.5 pm), Cr-Cr(290.5 pm), V-V(273.3 pm). 由于三种络合物的空间结构和电子结构相似, 故它们的能级结构也相似. 但从分子轨道计算结果的分析表明, 由于核间距的差异, 金属原子  $d-d$  轨道的作用强弱不同, 在 HOMO-LOMO 能隙附近, 这三种分子的能级结构有所差别 (见表 1). 从中可以看出: 对于 Mn 络合物, 由主要成分是金属原子

$d-d$  轨道组成的 5 对成键 - 反键轨道, 靠得很近, 即从 No.57 到 No.66 共十个分子轨道, 全部是占据轨道. 没有其它轨道插入, Mn-Mn 之间的键级为零.

对于 Cr 络合物, 5 对成键 - 反键轨道分布在 No.54-No.66 范围内, 有三个其它分子轨道 (No.56, 57, 59) 插入, 有 1 个 No.66 ( $d_{x^2-y^2}-d_{x^2-y^2}$ )\* 反键轨道未被占据, 故 Cr-Cr 之间的键级为 1.

表 1 V、Cr、Mn 三种络合物金属原子  $d-d$  轨道的能级 (eV)  
Table 1 The energy levels of  $d-d$  orbitals in V、Cr、Mn complexes

V		Cr		Mn	
No.55	-16.01( $d_{x^2}-d_{x^2}$ )	No.54	-16.50( $d_{x^2}-d_{x^2}$ )	No.57	-14.61( $d_{x^2}-d_{x^2}$ )
No.56	-15.91( $d_{x^2}-d_{x^2}$ )*	No.55	-16.49( $d_{x^2}-d_{x^2}$ )*	No.58	-11.91( $d_{x^2}-d_{x^2}$ )*
No.57	-14.04( $d_{xy}-d_{xy}$ )	No.58	-13.96( $d_{xy}-d_{xy}$ )	No.59	-11.32( $d_{xy}-d_{xy}$ )
No.60	-9.81( $d_{xy}-d_{xy}$ )*	No.60	-10.96( $d_{xy}-d_{xy}$ )*	No.60	-11.00( $d_{xy}-d_{xy}$ )*
No.61	-8.53( $d_{yz}-d_{yz}$ )	No.61	-9.00( $d_{yz}-d_{yz}$ )	No.61	-8.67( $d_{yz}-d_{yz}$ )
No.62	-8.05( $d_{x^2-y^2}-d_{x^2-y^2}$ )	No.62	-8.88( $d_{xz}-d_{xz}$ )	No.62	-8.25( $d_{x^2-y^2}-d_{x^2-y^2}$ )
No.63	-8.04( $d_{xz}-d_{xz}$ )	No.63	-8.73( $d_{x^2-y^2}-d_{x^2-y^2}$ )	No.63	-8.14( $d_{xz}-d_{xz}$ )
No.64	-7.47( $d_{yz}-d_{yz}$ )*	No.64	-8.32( $d_{yz}-d_{yz}$ )*	No.64	-8.01( $d_{yz}-d_{yz}$ )*
No.65	-6.01( $d_{xz}-d_{xz}$ )*	No.65	-7.65( $d_{xz}-d_{xz}$ )*	No.65	-7.82( $d_{xz}-d_{xz}$ )*
No.70	-0.06( $d_{x^2-y^2}-d_{x^2-y^2}$ )*	No.66	-4.66( $d_{x^2-y^2}-d_{x^2-y^2}$ )*	No.66	-7.37( $d_{x^2-y^2}-d_{x^2-y^2}$ )*

而对于 V 络合物, 5 对成键 - 反键轨道分布在 No.55-No.70 较宽范围内, 有六个其它分子轨道 (No. 58, 59, 66, 67, 68, 69) 插入. No.65( $d_{xz}-d_{xz}$ )\* 和 No.70 ( $d_{x^2-y^2}-d_{x^2-y^2}$ )\* 两个反键轨道处于非占据空轨道位置, 因而 V-V 之间的键级为 2.

对三者进行比较可知, Mn、Cr、V 三种分子的金属 - 金属相互作用随核间距依次缩小而加强, 能隙依次变小.

上述由分子轨道计算的键级和 18 电子规则是一致的.

## 2.2 影响化学位移因素的分析

### 2.2.1 磷原子轨道间的耦合作用

化学位移的计算结果见图 2, 与实验结果的趋势基本一致. 按 V、Cr、Mn 的次序, 绝对值增加, 由式 (3) 可知,  $\sigma_p$  随  $\Delta E$  减小而数值增大. 但三种分子的 HOMO-LUMO 能隙宽度却按 V、Cr、Mn 依次增加. 如按文献 [4] 的观点, 能隙越大, 位移越小. 这就不能说明位移随 V、Cr、Mn 增加的事实. 我们认为, HOMO-LUMO 能隙宽度仅仅是  $\Delta E$  中的一部分. 除了  $\Delta E$  外, 还应当考虑与此相应的那一对  $j$ (占据)- $k$ (非占据) 轨道之间角动量耦合产生的  $G$  和  $H$  值的贡献大小.

$$G = C_j C_k \langle \Phi_j | L_z | \Phi_k \rangle, \quad H = C_j C_k \langle \Phi_j | L_z / r^3 | \Phi_k \rangle \quad (6)$$

下面以钒化物为例, 在  $\sigma_p^2$  的数据中,  $j$ (No.60 占据轨道) $k$ (No.66 非占据轨道) 耦合的贡献较为突出, 现对它们的分子轨道系数及  $G$ 、 $H$  二项数据作一详细分析.

表 2 列出了 No.60, 和 No.66 分子轨道中前 14 个系数较大的原子轨道.

表 3 列出了  $j$ (No.60) 与  $k$ (No.66) 两分子轨道间耦合较大的  $G$ 、 $H$  值. 由表 3 可知,  $H$ 、 $G$  值的贡献主要来自于磁性核本身的  $p$  轨道之间和  $d$  轨道之间以及二者之间的耦合. V 的  $d_{xy}$  轨道虽然在 No.60 分子轨道中占有最大成分 (见表 2), 但与 P 原子的轨道耦合很小. 羰基中的 C11, O12, C13, O14 等原子在分子轨道中占有一定成分, 但对  $H$ 、 $G$  的贡献不大, 尤其是  $G$  值. 可见, 简单地把化学位移与 HOMO-LUMO 能隙联系起来是片面的, 还必须考虑到磁性核的原子轨道间的耦合等因素.

表 2 V 络合物的 No.60, No.66 分子轨道的主要组分  
Table 2 The component of MO No.60 and No.66 in V complex

No.60			No.66		
Atomic orbital	Atom(position)	Coefficient	Atomic orbital	Atom(position)	Coefficient
$d_{xy}$	V(1)	0.4232	$d_{x^2-y^2}$	P(2)	-0.3217
$d_{xy}$	V(9)	0.4231	$d_{x^2-y^2}$	P(20)	0.3217
$p_x$	P(2)	0.3990	$d_{z^2}$	P(2)	0.2439
$p_x$	P(20)	-0.3992	$d_{z^2}$	P(20)	-0.2439
$d_{xy}$	P(2)	0.1421	$p_x$	C(13)	-0.2286
$d_{xy}$	P(20)	0.1422	$p_x$	C(31)	-0.2281
$p_y$	V(1)	0.1057	$p_x$	O(14)	0.2384
$p_y$	V(19)	-0.1056	$p_x$	O(32)	0.2379
$p_x$	O(14)	0.1258	$p_y$	C(11)	0.1936
$p_x$	O(32)	-0.1259	$p_y$	C(29)	0.1933
$p_y$	O(14)	-0.1221	$p_y$	C(13)	0.1846
$p_y$	O(32)	0.1221	$p_y$	C(31)	0.1841
$p_y$	O(12)	-0.1122	$p_y$	P(2)	0.1722
$p_y$	O(30)	0.1120	$p_y$	P(20)	0.172

表 3 V 络合物的  $\Phi_j$ (No.60) 和  $\Phi_k$ (No.66) 分子轨道之间耦合的主要数据  
Table 3 The values of  $H$  and  $G$  coupling in No.60 and No.66 in V complex

$\Phi_j$	$\Phi_k$	$H$	$G$
$d_{xy}(V1)$	$d_{x^2-y^2}(V1)$	0.02406	—
$d_{xy}(V1)$	$d_{x^2-y^2}(P2)$	0.01894	0.00238
$d_{xy}(P2)$	$d_{x^2-y^2}(P2)$	0.11459	0.01678
$p_x(P2)$	$p_y(P2)$	0.05938	0.1166
$p_x(P20)$	$d_{z^2}(P20)$	0.1946	0.00043
$p_x(P20)$	$d_{x^2-y^2}(P20)$	0.4144	0.00103
$d_{xy}(P20)$	$d_{x^2-y^2}(P20)$	0.1147	—
$p_y(C11)$	$p_x(C11)$	0.01703	—
$p_x(O12)$	$p_x(C11)$	0.03324	—

Note: — shows that values  $< 10^{-5}$  in this Table

### 2.2.2 金属-金属作用的影响

Mn、Cr、V 双核磷桥羰基化合物具有相似的分子轨道结构与晶体结构。但由于金属原子与金属原子作用的不同，因而在能级间隔和次序上反映出它们的差别。以  $d_{xy}(M1)-d_{xy}(M2)$  为例，表 4 列出这一对成键-反键轨道的能级和组成。由表 4 可知，磁性核磷的  $p_y$  轨道以成键方式与  $(d_{xy}(M1)-d_{xy}(M2))$  成键轨道组合，而  $p_x$  轨道以成键方式与  $(d_{xy}(M1)-d_{xy}(M2))^*$  反键轨道组合。由于随 Mn、Cr、V 金属原子间距依次缩短，作用加强，成键-反键能级裂距变大，主要影响化学位移大小的磷的  $p_x, p_y$  轨道所处位置也相应有了变化，统计地看，分布于占-空两边的耦合轨道的  $\Delta E$  随能级裂距增加而变大，因而对  $\sigma_p$  的贡献变小。

### 2.2.3 磁性核间距离的影响

两个磁性核 P(2), P(20) 处于对称位置。在分子轨道中，它们的原子轨道成份是相同的。表 2 的 No.60 中含有较大的  $p_x$  成分，在 No.66 中含有较大的  $d_{z^2}$  成分， $p_x$  和  $d_{z^2}$  的耦合在单中心积分中为零，但在双中心积分中，有较大的  $H$  值，但  $G$  值较小。这与 P(2)-P(20) 的核间距有关。随 Mn、Cr、V 的变化，P(2)-P(20) 核间距由 291 pm 增加到 384 pm，因而在同样情况下，使 V 的  $\sigma_p$  值变小。

### 2.2.4 磷的 $d$ 轨道的影响

自由原子磷的  $d$  轨道, 能级较高, 处于空轨道位置. 在分子中, 由于  $d-p$  轨道的杂化, 能级降低, 由原来的对角矩阵元为 1.8-1.9eV, 降低到  $-5 \sim -6$ eV. 与金属原子  $d$  轨道的对角元  $-9 \sim -10$  eV 靠近, 因而加强了与金属原子的作用. 在靠近前线轨道的以金属原子轨道为主的分子轨道中, 含有较多的磁性核磷的  $p$  和  $d$  轨道成分, 从而加强了对  $\sigma_p$  的贡献, 同时也加大了 V、Cr、Mn 之间的差别.

表 4  $d_{xy}-d_{xy}$  的能级 (eV) 和组成  
Table 4 The component and energy levels(eV) of  $d_{xy}-d_{xy}$

	Orbital	Energy	$d_{xy}(M1)$	$d_{xy}(M2)$	$p_y(P2)$	$p_y(P20)$	$p_x(P2)$	$p_x(P20)$
Mn	No.59	-10.98	-0.3823	0.3523	0.3125	0.3128		
	No.60	-10.64	-0.4344	-0.4344			0.4002	-0.4002
Cr	No.55	-13.96	-0.3251	0.3251	0.3575	0.3575		
	No.60	-10.96	-0.4377	-0.4377			0.3573	-0.3573
V	No.57	-14.05	-0.2998	0.2998	0.3913	0.3904		
	No.60	-9.81	-0.4232	-0.4231			0.3990	-0.3993

### 3 磁性核轨道群近似方法

从理论推导得到的纯数学形式看, 应该包含全部占有轨道和全部空轨道之间的耦合. 我们考察了全部占有轨道和全部空轨道间的耦合对化学位移的贡献, 发现  $\sigma_p$  的 80% 来自以磁性核磷原子轨道为主的占有轨道和和空轨道群 (各约十几个). 图 2 中 (A) 直线是包括全部占据轨道和全部空轨道计算结果; (B) 直线是仅包含 HOMO 和 LUMO 邻近各十几个占有轨道和空轨道的位移结果. (A) 与 (B) 趋势十分一致. 这一点, 我们在其它一些化合物分子的化学位移计算中也有充分的表现, 将另文详述. 其原因是在过渡金属磷桥化合物中磷原子往往处于活泼位置, 以磷原子轨道为主要成分的分子轨道处于前线轨道附近. 为此, 我们提出计算化学位移的简单的近似方法. 如果作相对的位移研究, 只需包含以磁性核原子轨道为主的分子轨道群对位移的贡献. 从而使计算量大为减少. 这从物理意义看也是合理的, 因为磁性核原子轨道角动量间的耦合是主要的, 而较深的占有轨道与较高的激发空轨道之间的耦合的几率是很小的.

致谢: 本文得到北京大学图书馆自动化部及韩少荣同志的帮助, 在此谨表感谢.

### 参 考 文 献

- 1 Issleib K, Wenschuh E Z. *Anorg. Allg. Chem.*, 1960, 305:15
- 2 Hayter K G. *Nature*, 1962, 193:872
- 3 West G M J. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, 1995, 35:806; 1995, 35:21; 1993, 35:577
- 4 Carty A J, MacLaughlin S A, Nucciarone D. In "Phosphorus P-31 NMR Spectrochemical Analysis" Verkade J G, Quin L D Ed., Dearfield Beach, Florida: VCH, Inc., 1987
- 5 Hartstock F, Taylor N. *J. Inorg. Chem.*, 1982, 21:1349
- 6 Pople J A. *J. Chem. Phys.*, 1963, 37:53; 1963, 37:60
- 7 Kidd R G. In "Annual Reports on NMR Spectroscopy", Ed. Vol.10, A1. Webb G A, London: Academic Press, 1980
- 8 Mahnke H, Sheline R K, Spiess H W. *J. Chem. Phys.*, 1974, 61:55

- Karplus M, Pople J A. *J. Chem. Phys.*, **1963**, **38**:2803  
9 Hall M B, Fenske R F. *Inorg.Chem.*, **1972**, **11**:768  
10 Bursten B E, Fenske R F. *J. Chem. Phys.*, **1977**, **67**:3138  
Bursten B E, Jensen J R, Fenske R F. *J. Chem. Phys.*, **1978**, **68**:3320  
11 Vahrenkamp K. *Chem. Ber.*, **1978**, **111**:3472

**Studies on  $^{31}\text{P}$  NMR Chemical Shift of the Series of Compound  $[(\text{CO})_4\text{M}(\mu\text{-PMe}_2)]_2$ ,  $\text{M}=\text{V}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Mn}$**

Ye Xueqi<sup>1</sup> Wang Demin<sup>2</sup> Yang Qingchuan<sup>3</sup> Liu Guilan<sup>4</sup> Zhang Hongkai<sup>2</sup>  
(<sup>1</sup>Graduate School, Academia Sinica, Beijing 100039; <sup>2</sup>Department of Technical Physics, Peking University, Beijing 100871; <sup>3</sup>Department of Chemistry, Peking University, Beijing 100871; <sup>4</sup>Library, Peking University, Beijing 100871)

**Abstract** The transition metal complexes with phosphido bridge have been widely used in synthesis of organometallic compounds. The NMR  $^{31}\text{P}$  chemical shift is useful in structure elucidation. The value of  $^{31}\text{P}$  shift often used as a structural probe for the presence or absence of metal-metal bond. In this paper, the  $^{31}\text{P}$  shift of the series of compound  $[(\text{CO})_4\text{M}(\mu\text{-PMe}_2)]_2$ ,  $\text{M}=\text{V}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Mn}$  have been calculated. The correlation of  $^{31}\text{P}$  shift with metal-metal bond has been studied.

In this paper "Magnetic nuclei molecular orbit group approximation for calculation of NMR chemical shift" has been proposed.

**Keywords:** NMR chemical shift, Complex, Transition metal