DOI: 10. 3969/j. issn. 1003-0972. 2012. 03. 007

利用量子化学计算研究³¹P 化学位移

吕海婷*,余 晟,金春雪,袁 航

(信阳师范学院化学化工学院,河南信阳 464000)

摘 要:应用量子化学计算方法对6种磷化合物的³¹P进行了化学位移的计算,并与文献值进行比较.充分 考虑了基组对计算结果的影响,并且分析了电子相关效应对磷化学位移的影响.计算结果表明,对非氢类原子 添加两个以上d轨道可以大大提高计算结果的精确度.在 MP2/6-31++g(3df,2p)级别下,所有5个化合物的计 算化学位移值与文献值都非常吻合.

关键词:化学位移;基组;³¹P;电子相关效应;二级微扰法 中图分类号:0641 文献标志码: A 文章编号:1003-0972(2012)03-0305-04

Quantum Chemistry Calculation of ³¹P Chemical Shifts LU Hai-ting^{*}, YU Sheng, JIN Chun-xue, YUAN Hang

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Xinyang Normal University, Xinyang 464000, China) **Abstract**: Quantum chemistry calculations were performed on six phosphorus compounds to calculate the chemical shift of ³¹P. The results were compared with the experimental data of references. In order to analyze the influence factors, basis set and electron correlation effects were considered in the chemical shift calculations. The calculated results indicated that two or more d orbital functions are important for the non-hydrogen atoms. The calculated chemical shifts at MP2/6-31 ++ g(3df,2p) level coincide well with the corresponding experimental data of references.

Key words: Chemical shift; basis set; ³¹P; electron correlation effects; MP2

0 引言

核磁共振(nuclear magnetic resonance, NMR) 近年来得到了广泛应用,对于探索分子的电子和几 何构型来说是一个强有力的工具.具有磁距的原子 核在高强度磁场作用下,可吸收适宜频率的电磁辐 射,由低能态跃迁到高能态的现象,如¹H、³H、 ¹³C、¹⁵N、¹⁹F、³¹P等原子核.目前对核磁共振谱的研 究主要集中在¹H和¹³C两类原子核的图谱.NMR 化学位移 δ (直接与核磁屏蔽 σ 有关)依赖于所测 原子核的局域几何构型和电子环境,可以通过模拟 NMR 的化学位移预测某些未知体系的结构和成 分,但是它必须要求计算得到的结果每一部分的精 确度在百万分之一以内.近年来³¹P的核磁共振的 研究和应用也十分活跃,磷化合物 NMR 的研究不 仅有助于对其结构和性能的了解,而且对 NMR 本 身的理论探索也具有比较重要的意义.本文将应用 量子化学计算方法在较大基组水平上对几个简单 磷化合物³¹P的化学位移进行计算,并与文献值进 行比较,并由此分析电子相关效应对磷化学位移的 影响.

1 计算方法

规则不变的原子轨道方法(GIAO 方法)目前 是认为通过理论化学的方法计算化学位移的比较 可靠的方法,本文将 GIAO 方法应用在 6 个简单的 磷化合物(H₃PO₄、PX₃(H、F、Cl、Br、I))的计算中, 由于分子较小,这些化合物的结构都在 B3LYP^[1-3] 方法 6-31 ++g(3df,3pd)基组下进行的构型优化, 卤化磷的结构都采取了 C_{3v}的对称点群.并且对 B3LYP/6-31 ++g(3df,3pd)基组下优化的结构进 行了 NMR 计算,为了考察基组对化学位移计算的 影响,采用了 16 种不同基组对这 5 个磷化合物

收稿日期: 2012-01-08; 修订日期: 2012-02-21; * . 通讯联系人, E-mail: lhaiting@163.com 基金项目: 教育部科学技术研究重点项目(210129); 河南省教育厅自然科学研究计划项目(2011B180050) 作者简介: 吕海婷(1977-), 女, 山东淮坊人, 讲师, 博士, 主要从事计算化学和计算机分子模拟研究. (H₃PO₄、PX₃(H、F、Cl、Br)分别进行了化学位移计 算;同时为了考察电子相关效应对计算的影响,最 后还对所有分子进行了二级自由能微扰级别 (MP2)^[4-6]的NMR计算.所有的这些计算应用的 是 GaussianO3软件包^[7].高斯计算所提供的都是 绝对化学屏蔽数值,在该文中也转换成了相对化学 位移δ值(此处是以85%的磷酸作为化学位移的0 点).磷化合物的参数和绝对屏蔽数值列于表1和 表2中,在计算化学位移和实验上化学位移^[8-9]的 比较过程中没有考虑溶剂对化学位移的影响.表3 是对这些磷化合物计算结果和文献中实验数据的 对比.

2 结果与讨论

B3LYP/6-31 ++ g(3df,3pd) 所优化的 6 个磷 化合物中 P-X 健的键长、³¹P 的电荷以及各个级 别下所计算的绝对化学位移的参数都列于表1和表2中,其中PI。的优化过程中,我们对磷原子采取了6-31++g(3df,3pd)基组,碘原子采用了自定义基组.

表 1 优化后 6 个磷化合物的 P-X 键和³¹P 电荷

Tab 1. The bond length of P-X and the

charge of ³¹P of the optimized

six phosphorus compounds								
化合物	P—X 键长/Å	电荷						
H_3PO_4	1.972	1.596						
PH_3	0.390	1.408						
PF_3	1.590	1.669						
PCl ₃	2.063	0.178						
PBr ₃	2.243	0.690						
PI_3	2.491	-0.142						

a. The bend length of P - X in $H_3 PO_4$ is P = O.

表 2 计算的绝对化学位移参数 Tab 2 The absolute calculated chemical shifts

Method	H_3PO_4	PH_3	PF_3	PCl ₃	PBr ₃	$\mathrm{PI}_3^{\mathrm{c}}$		
B3LYP/sto-3g ^a	555.2	703.8	358.0	253.8	210.6	N/A		
B3LYP/sto-3g [*] ^a	548.0	669.3	317.6	260.1	193.9	N/A		
B3LYP/3-21g ^a	427.8	640.3	267.5	50.3	27.6	N/A		
B3LYP/3-21g [*] ^a	434.2	613.6	277.0	98.8	71.8	N/A		
B3LYP/6-31g ^a	363.5	624.2	217.1	29.3	- 32.3	N/A		
B3LYP/6-31g [*] ^a	376.4	593.3	244.5	70.1	27.3	N/A		
B3LYP/6-31g(2d) ^a	334.5	595.4	226.1	95.1	37.5	N/A		
B3LYP/6-31g(3d) ^a	336.9	593.1	225.1	95.9	16.2	N/A		
B3LYP/6-31 + g [*] ^a	367.4	593.0	250.1	91.3	20.6	N/A		
B3LYP/6-31 ++ g ^{* a}	367.4	596.0	250.1	91.3	20.6	N/A		
B3LYP/6-31 + g(d, p) ^b	366.4	599.2	250.1	91.3	20.6	N/A		
B3LYP/6-31 ++ g(d,p) ^a	366.4	601.7	250.1	91.3	20.6	N/A		
B3LYP/6-31 ++ g(2d, p) ^a	326.4	599.4	228.3	102.6	24.2	N/A		
B3LYP/6-31 ++ g(2d,2p) ^a	326.7	599.6	228.3	102.6	24.2	N/A		
B3LYP/6-31 ++ g(3d,2p) ^a	331.3	597.2	230.4	94.4	2.8	N/A		
B3LYP/6-31 ++ g $(3df, 2p)^{a}$	334.9	601.0	231.2	96.8	15.7	-0.5		
MP2/6-31 ++ g(3df,2p) ^a	372.5	645.9	279.4	164.8	118.2	170.8		

a. The absolute calculated chemical shifts at different methods and basis sets.

b. The chemical shift of PI3 was calculated at B3LYP/6-31 ++ g(3df,2p) and MP2/6-31 ++ g(3df,2p) levels for the basis set limitation of iodine element. 6-31 ++ g(3df,2p) basis set was used at phosphorus element, self-definition basis set was added at iodine element.

由表1可以看出,³¹P原子由于受到外界键连 原子的影响电荷变化比较大,电荷最大的是同电负 性最强的氟原子结合的磷,电荷为1.669,电荷最小 的是同电负性最差的碘原子结合的磷,电荷为 -0.142.从表2中16个不同基组计算的绝对化学 位移值来看,基组对所计算的化学位移影响还是很 大,我们可以注意到随着基组的增大,计算的绝对 化学位移值慢慢趋于收敛.为了更好地同实验化学 位移进行比较,我们以磷酸的计算化学位移值为零 点($\delta = \sigma_{H_3PO_4} - \sigma_{PX3}$),计算了其他 5 个磷化合物的 相对化学位移值,该计算化学位移与实验化学位移 的比较均列于表 3 中,所有这些磷化合物的化学位 移覆盖了大约 700 的范围.

从表3中的相对化学位移和实验值的比较更

• 306 •

能表现出计算的不同基组和方法对结果的影响,首 先观察不同基组对几个磷化合物的计算化学位移 的影响.从 PH₃, PF₃, PCl₃和 PBr₃的计算化学位移 和实验值的差值可以明显地看出弥散函数的添加 对结果的影响不明显,而极化函数影响却是显著 的,尤其是当对非氢原子添加 2 个以上 d 轨道的时 候,计算结果发生明显变化,而非氢原子添加 2 个 或 3 个 d 轨道影响又不明显.我们以 PH₃ 位列进行 说明,在 B3LYP/6-31g^{*}级别下化学位移的计算值 和实验值相差大约 49.1,而在 B3LYP/6-31g(2d) 级别下化学位移的计算值和实验值仅仅只有大约 5.1 的差值;而在 B3LYP/6-31g(2d)和 B3LYP/6-31g(3d)两个级别下化学位移的计算值和实验值分 别相差大约5.1 和10,可见两个基组影响并不大. 在 B3LYP/6-31 ++g(d,p)级别下化学位移的计算 值和实验值相差大约 30.7,而 B3LYP/6-31 ++g (2d,p)级别下化学位移的计算值和实验值仅仅只 有大约-7 的差值.不同基组对化合物 PF₃,PCl₃和 PBr₃的计算也具有相同的规律.由此可以肯定的说 在计算这类化合物的化学位移的过程中,添加两个 以上 d 轨道是必须并且非常重要的.

表 3 ³¹ P 的相对计算化学位移和文献中实验值的比较($\delta = \sigma_{H_3PO_4} - \sigma_{PX_3}$)

Tab. 3 The comparison between the relative calculated chemical shifts an	nd the experimental data	$(\delta = \sigma_{\mathbf{H}_3 \mathbf{PO}_4} - \sigma_{\mathbf{PX}_3})$
--	--------------------------	---

Method	$\delta({\rm ~H_3PO_4})$	$\delta(\mathrm{PH}_3)^{\mathrm{a}}$	$\delta(PF_3)^{a}$	δ (PCl ₃) ^a	$\delta(\ \mathrm{PBr}_3) \ ^\mathrm{b}$	$\delta(\operatorname{PI}_3)^{\operatorname{b}}$	$\Delta\!\delta\!(\mathrm{PH}_3)^{\mathrm{c}}$	$\Delta\!\delta(\mathrm{PF}_3)^{\mathrm{c}}$	$\Delta\!\delta\!({\rm PCl}_3) {}^{\rm c}$	$\Delta\!$	$\Delta\!\delta\!(\mathrm{PI}_3)^{\mathrm{c}}$
B3LYP/sto-3g	0	- 148.6	197.2	301.4	344.6	N/A	117.4	91.2	84.4	118.6	N/A
B3LYP/sto-3g*	0	-121.3	230.5	288.0	354.1	N/A	144.7	124.5	71.0	128.1	N/A
B3LYP/3-21g	0	-212.5	160.3	377.6	400.3	N/A	53.5	54.3	160.6	174.3	N/A
B3LYP/3-21g*	0	- 179.4	157.2	335.4	362.4	N/A	86.6	51.2	118.4	136.4	N/A
B3LYP/6-31g	0	-260.7	146.4	334.1	395.8	N/A	5.3	40.4	117.1	169.8	N/A
B3LYP/6-31g*	0	-216.9	131.8	306.3	349.1	N/A	49.1	25.8	89.3	123.1	N/A
B3LYP/6-31g(2d)	0	-260.9	108.4	239.4	297.0	N/A	5.1	2.4	22.4	71.0	N/A
B3LYP/6-31g(3d)	0	- 256.1	111.8	241.0	320.7	N/A	9.9	5.8	24.0	94.7	N/A
B3LYP/6-31 + g*	0	-225.6	117.3	276.1	346.8	N/A	40.4	11.3	59.1	120.8	N/A
B3LYP/6-31 ++ g*	0	-228.6	117.3	276.1	346.8	N/A	37.4	11.3	59.1	120.8	N/A
B3LYP/6-31 + g(d, p)	0	-232.8	116.3	275.1	345.8	N/A	33.2	10.3	58.1	119.8	N/A
B3LYP/6-31 ++ g(d, p)	0	-235.3	116.3	275.1	345.8	N/A	30.7	10.3	58.1	119.8	N/A
B3LYP/6-31 ++ g(2d, p)	0	-273.0	98.1	223.8	302.2	N/A	-7.0	-7.9	6.8	76.2	N/A
B3LYP/6-31 ++ g(2d,2p)	0	-273.0	98.3	224.1	302.4	N/A	-7.0	-7.7	7.1	76.4	N/A
B3LYP/6-31 ++ g(3d,2p)	0	-265.9	100.9	236.8	328.4	N/A	0.1	- 5.1	19.8	102.4	N/A
B3LYP/6-31 ++ g(3df,2p)	0	-266.1	103.6	238.1	319.1	335.4	-0.1	-2.4	21.1	93.1	159.4
MP2/6-31 ++ g(3df,2p)	0	-273.4	93.1	207.7	254.3	201.7	-7.4	-12.9	-9.3	28.3	25.7

a. Experimental data: $\delta(PH_3) = -266$, $\delta(PF_3) = 106$, $\delta(PCl_3) = 217$ from ref. 8.

b. Experimental data: $\delta(PBr_3) = -226$, $\delta(PI_3) = 176$ from ref. 9.

c. The chemical shift difference between calculated values and experimental data.

在 B3LYP/6-31 ++g(3df,2p)级别下 PH₃,PF₃ 和 PCl₃ 三个化合物的计算化学位移值和实验值已 经非常吻合,但 PBr₃ 和 PI₃的计算化学位移和实验 值之间具有很大的偏离,它们的计算值和实验值之 间分别大约有 93.1 和 159.4 的差距,由于溴和碘 原子的原子半径较大,外围电子数目较多,所以对 溴原子和碘原子来说电子相关效应的考虑就不能 忽略.尽管 DFT 方法通过泛函来计算电子相关,但 由于其自身的局限性,在需要充分考虑电子相关效 应的体系中仍然不够.因此对这 6 个磷化合物我们 又采用了二级微扰的方法(MP2 方法)进行了化学 位移的计算,计算的基组为 6-31 ++ g(3df,2p),其 计算结果也都列于表 2 和表 3 中. 从表 3 中我们可 以清楚的看到,PBr₃ 和 PI₃的计算化学位移值得到 了明显的改善,在 MP2/6-31 ++ g(3df,2p)级别下, PBr₃ 和 PI₃的计算化学位移值和实验值之间分别 只有大约 28.3 和 25.7 的差距,其计算结果已经非 常接近实验值,比在 B3LYP/6-31 ++ g(3df,2p)级 别下的计算的化学位移最多有 130 的提高. 由此可 以见,对 PBr₃ 和 PI₃来说,采用二级微扰理论的计 算方法就显得格外重要.





为了更直观地显示计算值和实验值的吻合程 度,我们对表3中 MP2/6-31++g(3df,2p)和 B3LYP/6-31++g(3df,2p)两个级别下的计算化学 位移值和实验值进行作图,如图1所示.从图1我 们更能清晰地看出在 MP2/6-31++g(3df,2p)级别 下的计算化学位移和实验值吻合的非常好,这说明 在 MP2/6-31++g(3df,2p)级别下计算该类化合物 的化学位移已经足够.

3 结论

本文用量子化学计算方法对几个简单磷化合物中³¹P的化学位移进行了计算,并与文献值进行 比较.在 MP2/6-31 ++ g(3df,2p)级别下,所有5个 化合物的计算化学位移值和文献中的实验值非常 吻合.由此可见,在对该类化合物进行化学位移的 计算过程中,采用二级微扰理论的计算方法就显得 格外重要,这对我们将来对相似磷化合物的化学位 移计算中具有非常重要的意义.

参考文献:

- [1] Lee C, Yang W, Parr R G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density [J]. Phys Rev B, 1988, 37: 785-789.
- [2] Becke A D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange [J]. J Chem Phys, 1993, 98: 5648-5652.
- [3] Stephens P J, Devlin F J, Chabalowski C F, et al. *Ab initio calculation of vibrational absorption and circular dichroism spectra using density functional force fields* [J]. J Phys Chem, 1994, 98: 11623-11627.
- [4] Saebo S, Almlof J. Avoiding the integral storage bottleneck in LCAO calculations of electron correlation [J]. Chem Phys Lett, 1989, 154: 83-89.
- [5] Frisch M J, Head-Gordon M, Pople J A. A direct MP2 gradient-method [J]. Chem Phys Lett, 1990, 166: 275-280.
- [6] Head-Gordon M, Head-Gordon T. Analytic MP2 Frequencies without fifth order bonds in the water hexamer [J]. Chem Phys Lett, 1994, 220: 122–128.
- [7] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. Gaussian 03, revision A. 1 [K]. Gaussian, Inc: Pittsburgh, PA, 2003.
- [8] Jameson C J, de Dios A C, Jameson A K. P-31 shielding in phosphine [J]. Chem Phys Lett, 1991, 95: 9042-9053.
- [9] Tattershall B W, Kendall N L. Cheminform abstract: NMR evidence for new phosphorus halides [J]. Polyhedron, 1994, 13: 1517-1521.

责任编辑:张建合