

手性氮磷配体与钌的配位过程的研究  
—原位变温  $^{31}\text{P}$  核磁及分子模拟计算周丹红<sup>\*1,2</sup> 李琛<sup>2</sup> 刘秀梅<sup>2</sup> 韩秀文<sup>2</sup> 包信和<sup>2</sup><sup>(1)</sup> 辽宁师范大学化学系, 大连 116029)<sup>(2)</sup> 中国科学院大连化学物理研究所, 催化基础国家重点实验室, 大连 116023)

用原位变温  $^{31}\text{P}$  NMR 和分子模拟研究了手性氮磷配体与金属钌的配位过程。首先确定了配体及其与金属的配合物的化学位移信号分别在  $\delta = -13.0\text{ppm}$  和  $\delta = 48.2\text{ppm}$ 。配位过程在 293 ~ 343K 温度范围内, 相继生成四配位和五配位中间体。四配位体在  $^{31}\text{P}$  NMR 上对应于 30.8ppm 和 -15.0ppm 的两个信号; 五配位中间体对应于 35.1ppm 和 -16.5ppm 的两个信号; 最后在 343K, 产物中只有六配位的配合物存在, 其信号出现在 48.2ppm。为了得到各种中间体的结构, 用分子模拟方法进行了结构优化计算, 并比较了它们的构象能。计算结果表明, 四配位中间体有两种构象, 能量相差  $9\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 它们可能同时存在于平衡状态。而五配位中间体只有一种绝对优势构象, 尚有一个磷原子未参与配位。六配位的钌金属配合物的结构优化结果显示, 两个氯原子分别位于 PNP 原子所构成平面的两侧。其构象能为  $162.0\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 其中键角能的贡献是  $112.5\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 而非键静电作用是  $-41.4\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 这表明分子内的静电吸引力对于形成完全配位产物是十分有利的, 但是收敛的配体分子却承受了较大的键角张力。

关键词: 手性氮磷配体 钌 原位变温核磁 分子模拟  
分类号: O613.5 O614.82+1

手性氮磷配体是一类新型的多齿类配体。这类配体有很多反应特点, 它们可以控制目的产物的配位数及立体化学结构, 表现出丰富的配位化学性质。根据反应条件的不同, 它们可以表现为桥状、二齿、三齿及四齿型的配体。此外, 此类配体在不对称催化领域的应用也取得了很好的结果。近年来, 手性氮磷配体的合成、配位化学及其催化性质的研究逐渐引起了人们的兴趣<sup>[1-5]</sup>。我们合成了手性氮磷配体 1R, 2R-cyclohexyl- $\text{P}_2\text{N}_2$  (以下简称 L1) 及其钌 (Ru) 的配合物 (简称 M1, 结构式参见图 1) 并发现它对不对称环丙烷化反应有很好的选择性<sup>[6]</sup>。本文通

过研究该类配体与钌的配位过程, 可以更好地理解其配位化学性质。

原位变温 NMR 方法是研究反应中间体的一个很好的手段<sup>[7,8]</sup>。本文利用原位变温  $^{31}\text{P}$  NMR 研究了手性氮磷配体与钌的配位过程, 并探讨了可能的反应机理。

为了进一步阐明配位过程, 我们还利用分子模拟计算, 用分子力学和分子动力学方法对不同温度下可能出现的中间体进行了结构优化计算, 并比较它们的构象能, 理论计算结果可以使我们更好的理解配位反应过程, 预测反应机理。

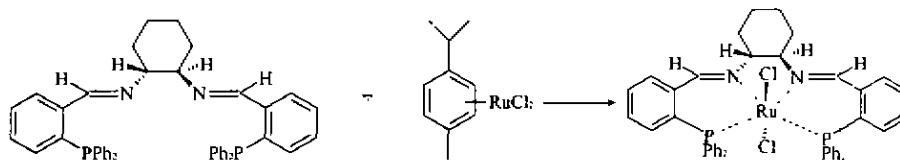
图 1 配体 L1 与  $\text{RuCl}_2$  反应生成配合物 M1 的反应式

Fig. 1 Reaction of L1 with ruthenium to form M1

收稿日期: 2001-07-25。收修改稿日期: 2001-10-29。

\* 通讯联系人。E-mail: danzhz@online. ln. cn

第一作者: 周丹红, 女, 39 岁, 博士, 教授; 研究方向: 计算化学。

## 1 实验部分

所有的操作都在氩气保护下进行,采用传统的 SCHLENK 技术。溶剂用标准程序干燥、蒸馏,使用前要隔绝空气保存。

核磁共振(NMR)实验在 Bruker DRX-400 NMR 谱仪上进行, $^1\text{H}$ 和 $^{31}\text{P}$ 的共振频率分别为 400.1MHz 和 161.9MHz。它们的  $90^\circ$ 脉宽分别为  $10\mu\text{s}$  和  $20\mu\text{s}$ 。弛豫延迟分别为 2s 和 1s。 $^1\text{H}$  NMR 和  $^{31}\text{P}$  NMR 的化学位移分别以 TMS 和 85%的磷酸为参考。原位变温 NMR 的温度范围为 263K 到 343K。在低温时,以氘代氯仿锁定 NMR 磁场范围,高温时以氘代水锁定。原位变温 NMR 实验的结果见图 3。

### 1.1 1R, 2R-cyclohexyl- $\text{P}_2\text{N}_2$ (L1)及其钌配合物(M1)的制备

1R, 2R-cyclohexyl- $\text{P}_2\text{N}_2$ (L1)的制备参照文献方法<sup>[9]</sup>。然后把 0.3g(0.96mmol)二氯化钌的对甲基异丙苯的配合物  $[\text{RuCl}_2(p\text{-cymene})]_2$  和 0.6g(0.91mmol) L1 溶于 15mL 异丙醇溶液中,在  $70^\circ\text{C}$  反应 3h。真空抽干溶剂,得到的粗产物用二氯甲烷柱层析纯化后得到 0.54g(0.59mmol) 产物 M1(收率 65%)。

$^1\text{H}$  NMR(400.1MHz,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  1.41 ~ 1.48(m, 2H), 1.99 ~ 2.07(m, 4H), 2.70(d, 2H), 4.07(d, 2H), 6.80 ~ 7.68(m, 28H), 8.90(d, 2H)。

$^{31}\text{P}$  NMR(161.9MHz,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  48.2

### 1.2 原位变温 NMR 实验

在氩气保护下,把 3.1mg(4.7mmol) 化合物 L1 和 1.5mg(4.8mmol) 二氯化钌的对甲基异丙苯的配合物  $[\text{RuCl}_2(p\text{-cymene})]_2$  装入核磁管内,然后在 263K 加入 0.6mL 异丙醇,在氩气保护下封管后,快速转移到磁铁中进行原位  $^{31}\text{P}$  NMR 检测。

### 1.3 分子模拟计算

分子构型的优化是用分子力学(MM)和分子动力学(MD)的方法,程序采用 Cerius 2 软件包(version 4.0)中的 OFF 模块<sup>[10]</sup>。所有力场参数选自 Universal 1.02 力场<sup>[11]</sup>。各个原子的电荷用 Rappé and Goddard 的方法<sup>[12]</sup>进行快速的计算。该方法考虑了各个原子所处的几何结构和电负性。由于分子的几何构型不同,那些处于不同相对位置的原子,而不仅仅是化学键连接的原子之间的相互作用是不同的,直接影响电荷的计算,因此结构的优化和电荷的计算要交替

进行,直到构型和电荷都不再发生变化。MM 优化模式按照 "Smart Minimizer" 进行,它包括了 "Steepest Descent", 然后接续 ABNR 和 Quasi Newton 方法。最后以准确的 "Truncated Newton" 方法结束。非键相互作用力(范德华作用和库仑作用)的计算按照 Spline 方式计算。其中 Spline-On 和 Spline-Off 距离选择为 11Å 和 14Å。所有优化进行到 RMS 梯度小于  $0.1 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{Å}^{-1}$ 。MD 模拟采用 NVT 统计系综,用 Nose 运算法则控制温度。在模拟实验条件的温度下,即 303K、313K 和 343K 分别使相应的体系平衡 30ps, 模拟步长为 2fs, 并且每隔 100 步淬火处理一次。每计算 100 步保存一个研究体系的构象。具有最低总能量的体系被选择进行 MM 优化,得到稳定的平衡构象。计算过程中钌离子的对称性被固定为正八面体构型,所有计算都在 SGI O2 工作站上完成。

## 2 结果和讨论

### 2.1 原位变温 $^{31}\text{P}$ NMR

配体 L1 与 Ru 的反应式列于图 1。化合物 L1 和 M1 的  $^{31}\text{P}$  NMR 谱分别列在图 2 中。从图中可以看出, L1 的  $^{31}\text{P}$  NMR 谱图中只有一个单峰,在  $\delta = -13.0\text{ppm}$  处,它是化合物 L1 的未配位  $^{31}\text{P}$  的共振信号。而完全配位后的化合物 M1 的信号出现在的  $\delta = 48.2\text{ppm}$ 。化学位移向低场位移了约 61ppm,这是配位后的典型标志。

L1 与 Ru 的配位过程的原位变温  $^{31}\text{P}$  NMR 谱见图 3。温度范围从 263K 到 343K。从图中可以观察

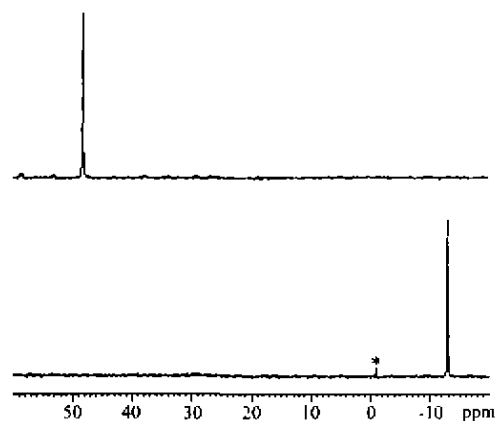
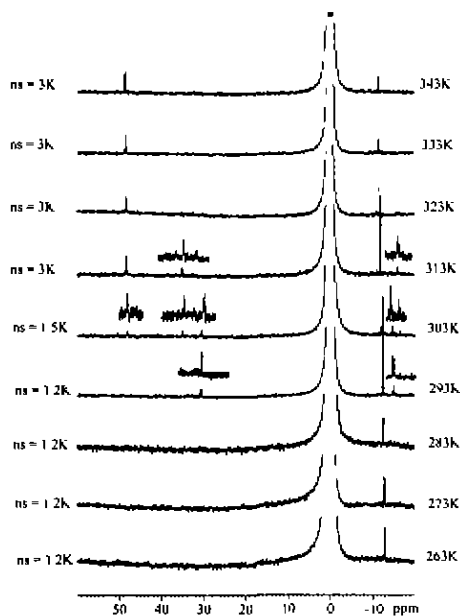


图2 配体 L1(下)和配合物 M1(上)的  $^{31}\text{P}$  NMR 谱图 (298K)

Fig. 2  $^{31}\text{P}$  NMR spectra of ligand L1 (down) and complex M1 (up) at 298K

$\text{CH}_2\text{Cl}_2$  as solvent; \*: Leak peak of the spectrometer.

图 3 配体 L1 与钌配位过程的原位变温  $^{31}\text{P}$  NMR 谱图Fig. 3 *In situ* variable temperature  $^{31}\text{P}$  NMR spectra of coordinate process of L1 with ruthenium

\*: 85% phosphoric acid as internal standard

到, 当温度介于 263K ~ 283K 之间时, 谱图并没有什么变化。说明当反应体系温度低时, 没有配位反应发生, 故在  $^{31}\text{P}$  NMR 谱图中只存在未配位的  $^{31}\text{P}$  信号。但是, 当温度升高到 293K 时,  $^{31}\text{P}$  NMR 谱图中同时出现了两个新峰, 一个在  $\delta = 30.8$ , 另一个在  $\delta = -15.0\text{ppm}$ 。且这两个峰的相对强度比接近 1:1。两个新峰的出现意味着反应体系中配位过程已经开始。在 293 至 303K 时, 这两个峰的强度随温度的升高逐渐降低, 到 313K 时, 这两个峰同时消失。因此, 我们推测这两个峰的信号应该是同一种反应中间体上不同  $^{31}\text{P}$  的信号, 其可能的结构式见图 4。 $\delta = 30.8$  的信号是与中心金属 Ru 配位的  $^{31}\text{P}$  的信号, 而  $\delta = -15.0\text{ppm}$  处的峰由于与原配体中磷的信号处在相近的位置, 可归属为未配位的  $^{31}\text{P}$  的信号, 只是它所处的化学环境与原配体中的磷所处的化学环境略有不同而已。但是从结构式上分析, 四配位的中间体可以有两种异构体 A 和 B(见图 4), 分别是相邻的氮、磷原子或处于对位的氮、磷原子参与配位的产物。但是从核磁谱图的化学位移上不能区分它们, 这可能是因为它们中的  $^{31}\text{P}$  处在相似的化学环境。

当温度继续升高到 303K 时, 在  $^{31}\text{P}$  NMR 谱中又同时出现另外三个新峰, 它们的化学位移分别为 48.2ppm, 35.1ppm 和 -16.5ppm, 且后两个峰的强

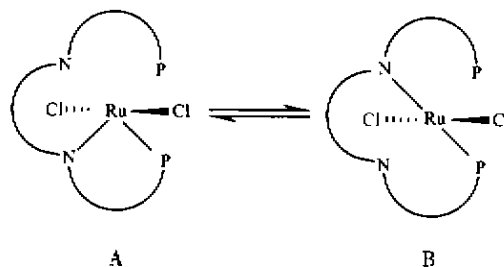


图 4 可能的四配位配合物的结构 A 和 B

Fig. 4 Possible structures of four-coordinated intermediate A and B

度比约为 1:1。其中  $\delta = 48.2\text{ppm}$  的峰属于完全六配位的配合物。这意味着在 303K 温度下完全六配位的配合物已经可以生成。而另外两个峰可能是另一种新配合物的共振信号。根据化学位移推测, 它可能是五配位, 其结构见图 5. C。其中与金属钌配位的磷的信号应出现在 35.1ppm, 而另一个尚未配位的磷原子的化学位移则在  $-16.5\text{ppm}$ <sup>[13]</sup>。

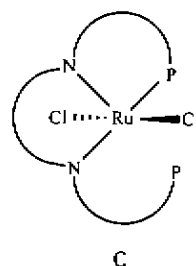


图 5 可能的五配位配和物的结构 C

Fig. 5 Possible structure of five-coordinated intermediate C

随着温度升至 313K, 化学位移在 30.8ppm 和  $-15.0\text{ppm}$  的峰消失, 说明四配位中间体在 313K 时是不稳定的, 它可以很快转化成五配位的中间体。后者的峰也显著增强。同时, 48.2ppm 的峰强度明显增大, 表明六配位产物也更多。这一结果显示五配位的中间体向产物 M1 的转化速度是很快的。当温度升至 323K 后, 在  $^{31}\text{P}$  NMR 谱图上只观察到 48.2ppm 和  $-13.0\text{ppm}$  处的两个峰, 分别为六配位的  $^{31}\text{P}$  信号和原料中未配位的  $^{31}\text{P}$  的信号。说明在此温度下, 反应速度很快, 反应中间体一旦生成就可以马上转化为产物, 再也观察不到中间体的共振峰了。唯一可以观察到的现象是  $\delta = -13.0\text{ppm}$  处的峰减弱, 而  $\delta = 48.2\text{ppm}$  处的峰增强。这一现象在升温到 343K 时也可以观察到。说明产物在逐渐增加而原料逐渐减少。

## 2.2 分子模拟计算

由于几种配位中间体在常温下不稳定,无法获得结晶以得到准确的分子结构,因此有必要利用分子模拟技术,从理论上进行结构优化计算,为进一步阐明配位过程提供有利的帮助。我们用 MD 和 MM 方法对原料、产物以及中间体的优化构型进行了计算和比较。由于配体 L1 在 293K ~ 43K 温度范围内都存在,为了得到它在各个温度下的稳定构型,我们先用 MD 方法在 303K、313 K 和 343K 分别处理 30ps,然后筛选出优势构象。在 303K 和 313K,只得到一个稳定的构象 L1a,见图 6。但是在 343K 得到了两个可能的优势构象,其中一个与 L1a 完全相同,而另一个结构 L1b 见图 7。可以看出,构象 L1a 具有比较敞开的结构,而 L1b 则是比较收缩的结构。前者的构象能比后者高  $6.8\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,而且主要是由分子间非键相互作用力贡献的。在结构 L1b 中,互不相连的两个磷原子上连接的芳香环之间的分子间距离是如此接近,肯定存在较强的堆积作用力,结果

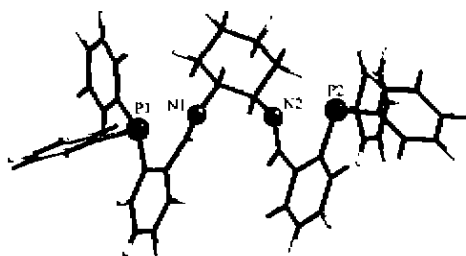


图 6 在 303、313K 和 343K 温度下优化计算得到的配体 L1 的优势构型

Fig. 6 Preferred conformation of ligand L1 calculated at 303, 313K and 343K

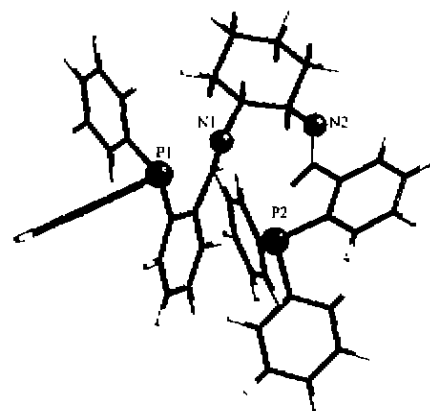


图 7 在 343K 温度下优化计算得到的配体 L1 的另一个优势构型

Fig. 7 Another preferred conformation of L1 optimized by molecular dynamics/mechanics at 343K

增加了范德华亲和力,使体系总能量降低。在 343K 时存在两个优势构象,主要原因是高温诱导下分子的动能增加,能够越过能量势垒而得到更稳定的结构。这一结果证明 L1 在高温下具有收缩的特性,这有利于氮磷原子与中心金属离子的配位。

六配位产物 M1 的优势构象如图 8 所示。可以看出,两个氯离子分别位于 PNNP 所构成的平面的两侧。该配合物的构型与  $\text{trans-RuCl}_2(\text{P}_2\text{N}_2\text{H}_4)$  的非常相似,它们结构上的差别主要是 M1 中的两个氮原子是连在环己烷上,并处于邻位,而后的两个氮原子是连在乙基上。后者的结构由 X-射线衍射<sup>[4]</sup>测得并得到确定。实验证明,两个氯离子也是处于“PNNP”平面的两侧。对 M1 进行结构优化计算所得

表 1 分子模拟计算得到的各种配位中间体及产物 M1 的结构参数

Table 1 Selected Geometry Parameters of Various Complexes

		four-coordinated		five-coordinated		six-coordinated	
		conformation A	conformation B	conformation C	conformation D	M1	ref. [4]*
bond length/Å	P1-Ru	2.523	2.512	2.503	2.543	2.538	2.295*
	N1-Ru	2.135	2.377	2.092	2.123	2.097	2.100*
	P2-Ru	5.831	4.330	3.937	2.580	2.570	2.288*
	N2-Ru	3.911	2.089	2.097	2.638	2.104	2.091*
	P1-N1	3.133	3.332	3.269	3.287	3.281	—
	P1-P2	8.233	6.313	5.687	3.784	3.747	—
	N1-N2	2.957	2.972	2.766	3.024	2.800	—
	N2-P2	2.980	3.601	3.515	3.916	3.389	—
	bond angle/(°)	P1-Ru-N1	84.1	85.9	90.2	89.1	89.6
N1-Ru-N2		48.3	83.2	82.7	78.0	83.6	80.9*
N2-Ru-P2		27.6	55.9	62.8	97.3	92.4	—
P1-Ru-P2		158.7	132.8	122.5	95.3	94.4	99.5*
Cl1-Ru-Cl2		176.5	176.6	177.2	176.8	175.8	171.8*
energy/(kcal · mol <sup>-1</sup> )			125.3	134.3	118.7	163.2	162.0

\*: complex  $\text{RuCl}_2(\text{P}_2\text{N}_2\text{H}_4)$ , data cited from ref. [4].

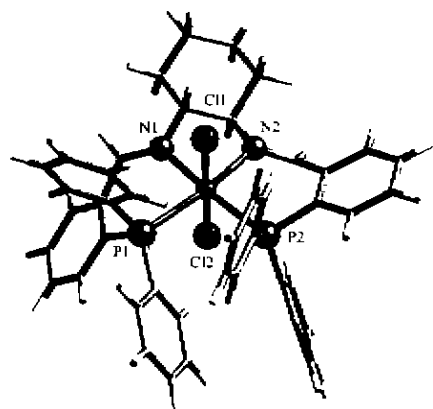


图 8 在 343 K 温度下优化计算得到的配合物 MI 的优势构型

Fig. 8 Preferred conformation of complex MI calculated at 343K 的几何参数及构象能数据列于表 1。为了便于对比, 在表中最后一列给出实验测定的 *trans*-RuCl<sub>2</sub> (P<sub>2</sub>N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) 的结构参数。对比两组数据显示, N-Ru 的距离几乎完全一致, 而 P-Ru 的距离略有差异, 在 M1 中, 磷原子与中心离子钌的距离略微长些。但是比较配位原子与中心离子之间的角度可以看出, 实验值与计算值非常接近。这也间接证明, 我们的计算无论在力场的选择、计算方法还是结果都是可靠的。

图 9 所示是四配位中间体的两个可能的优势构象的分子结构。在构象 A 中, 处于邻位的 P1 和 N1

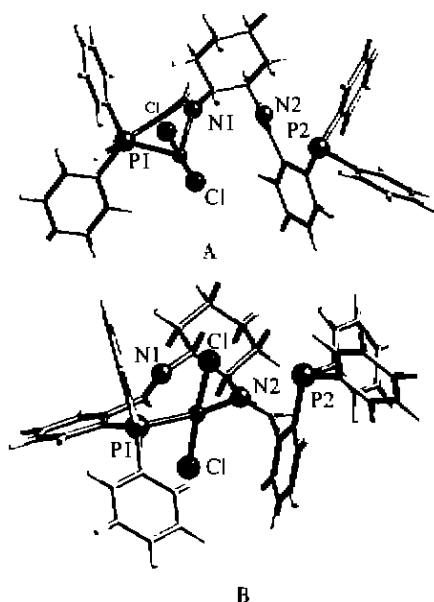


图 9 在 313K 温度下优化计算得到的四配位中间体的优势构型 A 和 B

Fig. 9 Preferred conformations A and B of four-coordinated intermediate calculated at 313K

原子与 Ru 配位, 而在 B 中, 处于对位的 P1 和 N2 原子与 Ru 配位。通过比较它们的构象能可以发现, 尽管它们在构象上有很大差异, 但是却具有相近的构象能。这意味着它们有可能同时生成, 并处于热力学平衡状态。由表 1 可以看到, 在构象 A 中, 未配位的磷原子 P2 与 Ru 离子之间的距离是 5.831Å, 未配位的氮原子 N2 与 Ru 离子的距离是 3.911Å。而在构象 B 中, 未配位的磷原子 P2 和氮原子 N1 与 Ru 离子的距离分别为 4.330Å 和 2.377Å。因此, 未配位的氮原子与 Ru 离子的相互作用要比磷原子与 Ru 离子之间的作用强。这意味着, 随着温度的升高, 氮原子更容易先与钌离子结合, 形成含一个未配位 P 原子的五配位中间体。这个假设是与实验结果相符合的。

原位变温 <sup>31</sup>P NMR 数据表明, 五配位中间体中含有一个尚未配位的磷原子, 经优化计算得到的构象 C, 见图 10。但是, 理论上假设还可能有另一种情况, 就是含一个未配位的氮原子, 结构式见图 11。为了得到准确的结论, 我们也对它进行了结构优化计

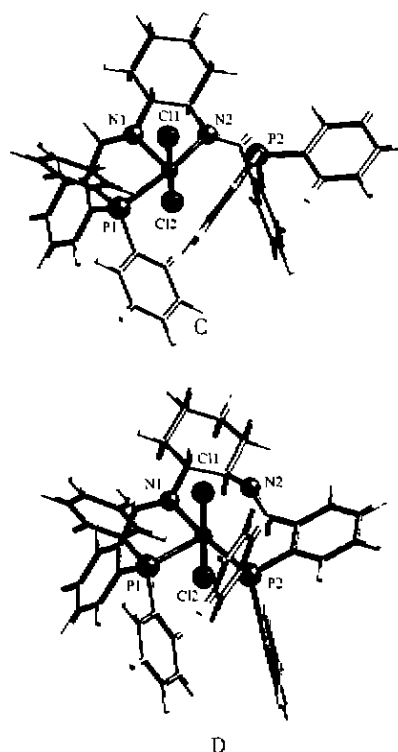


图 10 在 343K 温度下优化计算得到的五配位中间体的优势构型 C 和 D

Fig. 10 Preferred conformations C and D of five-coordinated intermediate optimized by molecular dynamics/mechanics

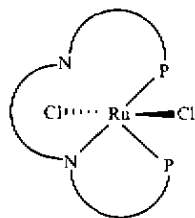


图 11 五配位中间体的另一个可能的结构

Fig. 11 Another possible structure of five-coordinated intermediate

算, 见图 10, 构象 D。从表 1 可知, C 和 D 的构象能量分别为  $118.7\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  和  $163.2\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 后者的能量比前者高  $45\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 而且几乎与六配位产物的能量相近。所有结构参数和能量都表明, 构象 D 与配合物 M1 在结构上是非常接近的。因此五配位的结构 D 的存在几乎是不可能的, 换句话说, 构象 C 是最有可能的五配位中间体的结构, 这与 NMR 的实验结果也是吻合的。

关于六配位配合物, 模拟计算结果表明, 在 303K 至 343K 温度范围内, 只有一个稳定结构, 其构象能是  $162.0\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。能量分解表明, 其键能中的键角的贡献是  $112.5\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 而非键能中静电力是  $-41.4\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 这表明分子内的静电吸引力对于形成完全配位产物是十分有利的, 但是收敛的配体分子却承受了较大的键角张力。

综上所述, 我们提出了手性氮磷配体与钌的配

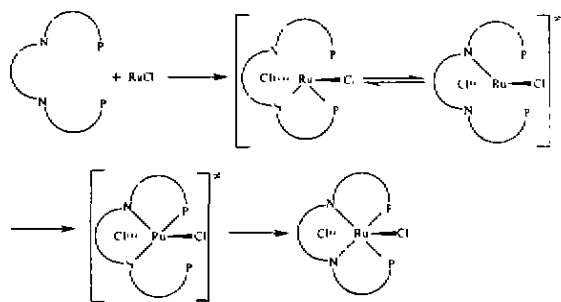


图 12 手性二亚胺氮磷配体与钌配位过程的机理

Fig. 12 Mechanism of the coordinate process of chiral diiminodiphosphine ligand with ruthenium

位过程的机理, 如图 12 所示。首先, 配体 L1 与 Ru 离子配位形成四配位配合物 A 或 B。A 和 B 存在于可逆的平衡过程。随着温度的升高, 四配位的配合物进一步转化为五配位的配合物, 并且只有一种可能的结构 C。最后温度继续升高达到 323K 时, 四配位和五配位配合物迅速转化, 直到完全生成稳定的六配位的产物 M1。

## 参 考 文 献

- [1] Trost B. M., Vranken D. L. V., Bingel C. *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 9327.
- [2] Trost B. M., Tammoni S., Dunn P. T. *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 2735.
- [3] Gao J. X., Wan H. L., Wong W. K., Tse M. C., Wong W. T. *Polyhedron*, **1996**, *15*, 1241.
- [4] Gao J. X., Ikariya T., Noyori R. *Organometallics*, **1996**, *15*, 1087.
- [5] Lee S. G., Lim C. W., Song C. E., Kim I. O. *Tetrahedron, Asymmetry*, **1997**, *24*, 4027.
- [6] LI Chen (李琛), ZHOU Dan-Hong (周丹红), ZHANG Wei-Ping (张卫平), LIU Xiu-Mei (刘秀梅), LU Shi-Wei (陆世维), HAN Xiu-Wen (韩秀文) *Wuji Huaxue Xuebao (Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2001**, *17*(4), 507.
- [7] Zhao J. K., Bao X. H., Liu X. M., Wan B. S., Han X. W., Yang C. G., Hang J. F., Fang Y., Jiang B. *Tetrahedron, Asymmetry*, **2000**, *27*, 3351.
- [8] Zhao J. K., Liu X. M., Wan B. S., Han X. W., Bao X. H., Hang J. F., Jiang B. *International Laboratory*, **2000**, *30*, 10.
- [9] Wong W. K., Chik T. W., Hui K. N., Williams I., Feng X., Mak T. C. W., Che C. M. *Polyhedron*, **1996**, *15*, 4447.
- [10] Cerius 2, Version 4.0, Forcefield-Based Simulations/April, **1997**.
- [11] Rappé A. K., Colwell K. S. *Inorg. Chem.*, **1993**, *32*, 3438.
- [12] Rappé A. K., Goddard W. A. *J. Phys. Chem.*, **1991**, *95*, 3358.
- [13] Wong W. K., Chen Y., Wong W. T. *Polyhedron*, **1997**, *16*, 433.

## The Study of Coordinate Process of Chiral Diiminodiphosphine Ligand with Ruthenium by *in situ* Variable Temperature $^{31}\text{P}$ NMR and Computer Modeling

ZHOU Dan-Dong<sup>\*-1,2</sup> LI Chen<sup>2</sup> LIU Xiu-Mei<sup>2</sup> HAN Xiu-Wen<sup>2</sup> BAO Xin-He<sup>2</sup>

(<sup>1</sup> Department of Chemistry, Liaoning Normal University, Dalian 116029)

(<sup>2</sup> State Key Laboratory of Catalysis, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023)

The coordinate process of Chiral Diiminodiphosphine Ligand with Ruthenium is investigated with *in situ* variable temperature  $^{31}\text{P}$  NMR and computer modeling. At first the chemical shifts of ligand and the six-coordinated complex are determined at  $-13.0\text{ppm}$  and  $48.2\text{ppm}$ , respectively. During the coordinate process at the temperature between  $293\text{K}$  and  $313\text{K}$ , the four- and five-coordinated intermediates are produced one after the other. The four-coordinated intermediate has two signals at  $30.8\text{ppm}$  and  $-15.0\text{ppm}$ , and the five-coordinated intermediate has two peaks at  $35.1\text{ppm}$  and  $-16.5\text{ppm}$ . At  $343\text{K}$  only the six-coordinated complex is found in the product, its signal appears at  $48.2\text{ppm}$ . Molecular modeling is used to show their conformations. All coordinated complexes are constructed and optimized with molecular mechanics and molecular dynamics. The calculation results show that the four-coordinated complex has two conformers with an energy difference of  $9\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ , which are in equilibrium. The five-coordinated intermediate has only one preferred conformation with a single uncoordinated P atom. The calculated construction of six-coordinated complex reveals that two chloride atoms located on both sides perpendicular to the planar consisted from PNNP atoms. The conformation energy is  $162.0\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ , to which the bond angle energies contribute  $112.5\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ , and the electrostatic energy is  $-41.4\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ . This means that the electrostatic interactions are benefit to producing completely coordinate product. At the same time the convergent ligand molecule bears larger bond angle torsions.

**Keywords:** chiral diiminodiphosphine ligand ruthenium *in situ* variable temperature NMR  
computer modeling