2007 年第 65 卷
第 10 期, 943～949

化 学 学 报
ACTA CHIMICA SINICA

Vol. 65, 2007
No. 10, 943～949

• 研究论文 •

$CpRu(PPh_3)_2SSi^iPr_3$ 与 SCNR (R＝Ph, 1-Naphthyl)反应的结构、成键与机理的理论研究

丁养军　　张振伟　　朱树芬　　毕思玮*

(曲阜师范大学化学科学学院　曲阜 273165)

摘要　应用密度泛函理论(DFT), 通过 $CpRu(PH_3)_2SSi^iPr_3$ (Cp＝环戊二烯负离子; ^iPr＝异丙基)与 SCNH 模型化反应, 探讨了 $CpRu(PPh_3)_2SSi^iPr_3$ 与 SCNR (R＝苯基, 萘基)的反应机理, 分析了反应所涉及的各相关化合物的结构与成键特征. 反应中首先失去一个膦配体, 生成一个中间体. 该中间体中, 硫原子采取 sp^2 杂化, 硫原子剩余的一个 p 轨道与金属中心上的 d 轨道具有相同的对称性, 因而该 p 轨道上的孤电子对可与金属中心上的 d 轨道形成 π 键, 导致 Cp 环中心, Ru, S1, P 和 Si 原子在同一平面内, 而不是 S1, P 和 Si 原子偏离该平面. 计算结果预测, S＝C 双键中的π键打开, 生成含金属中心的四元环螯合物一步为反应的决速步骤. 空间位阻的减小、π共轭体系的生成以及螯合环的存在, 是导致该反应热力学有利的重要原因.

关键词　密度泛函理论; 反应机理; 钌配合物; 硅烷基转移

Theoretical Study of Structures, Bonding and Mechanism on Reaction of $CpRu(PPh_3)_2SSi^iPr_3$ with SCNR (R＝Ph, 1-Naphthyl)

DING, Yang-Jun　　ZHANG, Zhen-Wei　　ZHU, Shu-Fen　　BI, Si-Wei*

(*College of Chemistry Science, Qufu Normal University, Qufu 273165*)

Abstract　The model reaction mechanism of $CpRu(PH_3)_2SSi^iPr_3$ with SCNH, derived from $CpRu(PPh_3)_2$-SSi^iPr_3 with SCNR (R＝Ph, 1-naphthyl), was investigated by using density functional theory (DFT). The structures and bonding involved in the reaction mechanism were analyzed. The phosphine ligand is first dissociated from the reactant to afford an intermediate in the reaction. The sulphur atom in the intermediate has sp^2 hybridization, and the remaining p orbital is symmetrical to the d orbital of the metal center. Thus, the lone pair on the p orbital can have interaction with the d orbital to form a π bond, which leads to the coplanarity of the center of Cp ring, Ru, P, S and Si atoms, rather than the deviation of P, S and Si atoms from the plane. Our results of calculations predict that formation of a four-membered ring containing metal center is the rate-determining step. Decrease of steric hindrance, formation of π conjugation and occurrence of chelation are responsible for the favorable thermodynamics of the reaction.

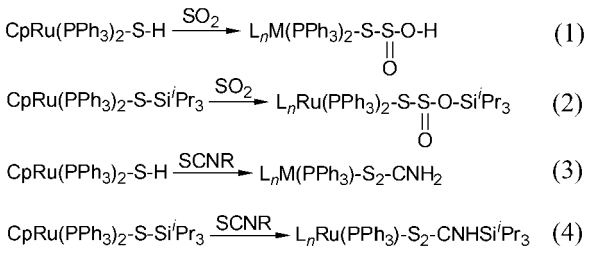
Keywords　density functional theory; reaction mechanism; ruthenium complex; silyl migration

含巯基的过渡金属配合物 $CpML_2SR$ (L 为配体)具有特殊的化学反应性. 实验证实, 在均相催化 Claus 反应[1]和 SO_2 氢化反应过程中[2,3], SO_2 可以插入到 S—H 键中, 生成 MSS(O)H 型化合物[如反应(1)], 该步反应被认为是可能的关键步骤. 之后, 人们又发现 SO_2 也可以插入到 $CpRu(PPh_3)_2SSi^iPr_3$ 中的 S—Si 键中, 生成化合物 $CpM(PPh_3)_2SS(O)Si^iPr_3$ [如反应(2)][4]. 为了进一步探讨该类反应的反应机理, 人们又相继做了 $CpM(PPh_3)_2SR$

* E-mail: siweibi@126.com

Received June 22, 2006; revised and accepted January 11, 2007.
国家自然科学基金(No. 20473047)资助项目.

与 SCNR (R＝Ph, 1-Naphth)的反应[5], 如反应(3)和反应(4)所示.



对于反应(4), 在室温条件下 THF 溶液中, $CpRu(PPh_3)_2SSi^iPr_3$ 与 SCNR (R＝Ph, 1-Naphth)生成 $CpRu(PPh_3)S_2CN(Si^iPr_3)R$, 得到橙色的晶体. 经 X 射线衍射单晶分析, 得到了它们的空间构型[5]. 在反应溶液中, 有大量的游离 PPh_3, 产物和 PPh_3 的物质的量的比例为 1∶1.

但是当反应物为 $CpRu(dppe)Si^iPr_3$[dppe＝1,2-双(二苯基膦)-乙烷]时, 在相同的实验条件下放置 1 周, 溶液没有任何变化, 仍旧是反应物. 这是由于配位螯合环的形成, 增加了配位磷原子的配位能力, 使得磷原子难以从金属中心上解离, 从而造成 SCNR 难以与金属配位. 由此可以预测, 在该类反应中首先失去一个膦配体是重要的一步. 基于实验事实, 我们初步对该类反应设计了反应机理(图 1): 首先, 18e 型反应物 **A** 脱去一个 PPh_3 配体生成一个 16e 中间体 **B**; 然后, SCNR 中的 S＝C π 键配位到金属中心上生成中间体 **C**, **C** 经过一个过渡态 **TSa**, 打开 S＝C 中的 π 键分别与钌原子、—SSi^iPr_3 中的硫原子键合, 生成一个含四元环结构的螯合物 **D**. 最后, **D** 经过过渡态 **TSb**, $^iPr_3Si$—基团从硫原子迁移到氮原子上, 生成产物 **E**. 本文将利用模型化合物从理论上研究下列问题: (1) 上面设计的反应机理是否切实可行; (2) 反应机理中, 反应物、中间体、过渡态以及产物之间的能量关系如何; (3) 各化合物的结构及成键有何特征? (4) 该类反应在热力学上是否有利, 可能的决速步骤是什么. 我们期望通过对这一代表性反应的理论研究, 能够对该类反应的反应机理的实验研究以及进一步的理论研究提供有益的信息和帮助.

1 计算方法

本文利用密度泛函理论中的 B3LYP 方法[6], 对相关化合物进行了结构优化和频率计算. 频率计算用于验证所有驻点: 哪些点是稳定态(零虚频), 哪些点是过渡态(单虚频). 用 Hay, Wad 的具有双 ξ 价基组(LanL2DZ[7~9])的高效核势能函数来描述金属 Ru, P, S 和 Si 原子, 用 6-31g 基组描述了 $CpRu(PH_3)_2SSi^iPr_3$ 和 SCNR 的 H, N, C 原子. 分别对 P, S 和 Si 原子加极化函数[10] [P: ξ(d)＝0.34; S: ξ(d)＝0.42; Si: ξ(d)＝0.26]. 为了减少计算时间, 仅对 SCNR 的 H, N, C 原子加极化函数[H: ξ(p)＝0.11; N: ξ(d)＝0.8; C: ξ(d)＝0.8][11]. 大量计算结果表明, 用密度泛函方法研究较大的过渡金属体系是切实可行的方法[12]. 我们用该类方法研究过多种过渡金属有机体系, 均得出合理的结果[13~18]. 所有过渡态均用 IRC[19]方法检验, 以确保在势能面上能连接相应的结构. 所有计算结果都是用 Gaussian 98[20]程序计算得到.

2 结果和讨论

对于反应(4), 反应物 $CpRu(PPh_3)_2SSi^iPr_3$ 中含有三个苯基, SCNR 中 R 为苯基或萘基, 这使得体系过大, 理论计算变得困难. 在本文中, 我们采用模型化合物以简化体系[21~23]. PPh_3 中的苯基以及 SCNR 中的 R 基团用氢原子代替, 模型化合物的反应见反应式(5).

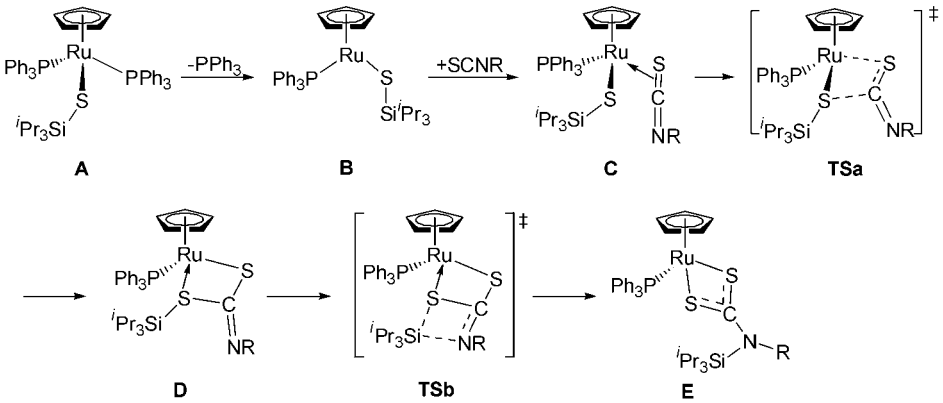
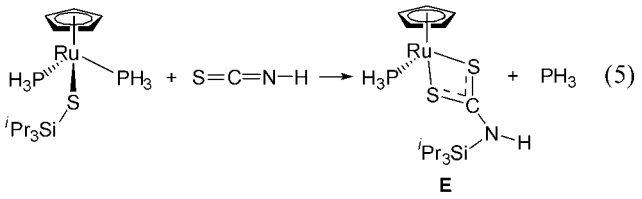


图 1 $CpRu(PPh_3)_2SSi^iPr_3$ 与 SCNR (R＝Ph, 1-naphthyl)初步的反应机理预测

Figure 1 Preliminary predication on reaction mechanism of $CpRu(PPh_3)_2SSi^iPr_3$ with SCNR (R＝Ph, 1-Naphthyl)



(5)

这种模型化，由于分子内空间位阻的变化会导致计算结果与实验值有所偏差，但不会改变反应进行的途径. 以反应产物 **Ea** 为例，表 1 给出了分子中主要的键角和键长的实验结果和理论结果. 理论计算结果证明，尽管对实验化合物进行了模型化，但是模型化合物的结构参数与实验化合物的晶体结构参数仍然能够很好地吻合. 本工作的主要目的不是研究计算结果与实验结果相比是如何精确，而是探讨反应过程中各步反应是如何进行的，其结构、成键有什么特点，能量的相对大小等，研究反应中各步的变化趋势.

图 2 给出了 $CpRu(PH_3)_2SSi^iPr_3$ 和 SCNH 的反应势能曲线，图 3 给出了相关化合物的空间结构和结构参数. 该反应机理分四步. (1) 反应物 **1** 首先解离出一个 PH_3 配体，得到中间体 **2**. (2) **2** 与 SCNH 作用得到一个稳定的 18e 中间体 **3**. (3) **3** 经过一个四元环过渡态 **TS2**，转变为中间体 **4**. (4) S(1)原子上的—Si^iPr_3 基团转移到 N 原子上，得到产物 **5**，中间经过一个过渡态 **TS3**.

反应物分子 **1** 中，Cp, Ru, P, P, S(1)原子构成了一个三角钢琴凳骨架结构. 该分子为 18e 电子构型，S(1)原子应采取 sp^3 杂化方式，但是 Ru—S(1)—Si 键角为 122°，这主要是因为—Si^iPr_3 基团大，导致—^{i}Pr 基团与 Cp 环、PH_3 有较大的空间位阻，阻止了 Ru—S(1)—Si 键角的进一步减小. 值得研究的是中间体 **2** 的几何构型. 若只考虑 σ 配位的话，**2** 应是 16e 型化合物. 该化合物的特点

表 1　实验产物和模型化产物的结构参数比较

Table 1　Comparison of structural parameters between experimental and model products (bond angle: deg., bond length: nm)

Ea	Theoretical value	Experimental value
Ru—S(2)—C(1)	88.2	88.8
Ru—S(1)—C(1)	88.3	88.1
S(2)—C(1)—S(1)	112	111
S(2)—Ru—S(1)	71.3	71.7
Ru—P(1)	0.230	0.227
Ru—S(1)	0.247	0.239
Ru—S(2)	0.247	0.239
C(1)—S(1)	0.173	0.171
C(1)—S(2)	0.174	0.169
C(1)—N(1)	0.135	0.138
N(1)—Si(1)	0.181	0.182

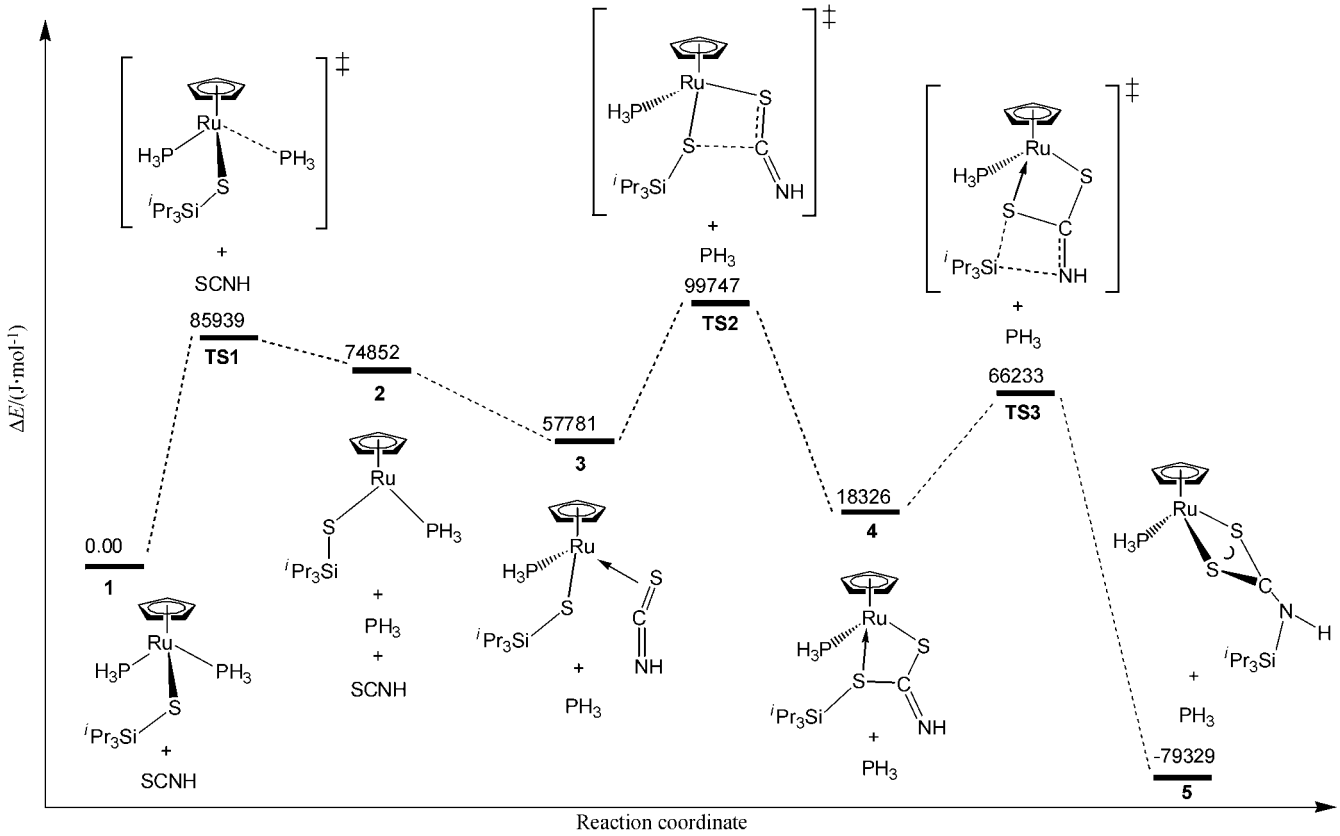


图 2　$CpRu(PH_3)_2SSi^iPr_3$ 和 SCNH 的反应势能曲线(能量单位为 J/mol)

Figure 2　Potential energy curves for reaction of $CpRu(PH_3)_2SSi^iPr_3$ with SCNH (*E*: J/mol)

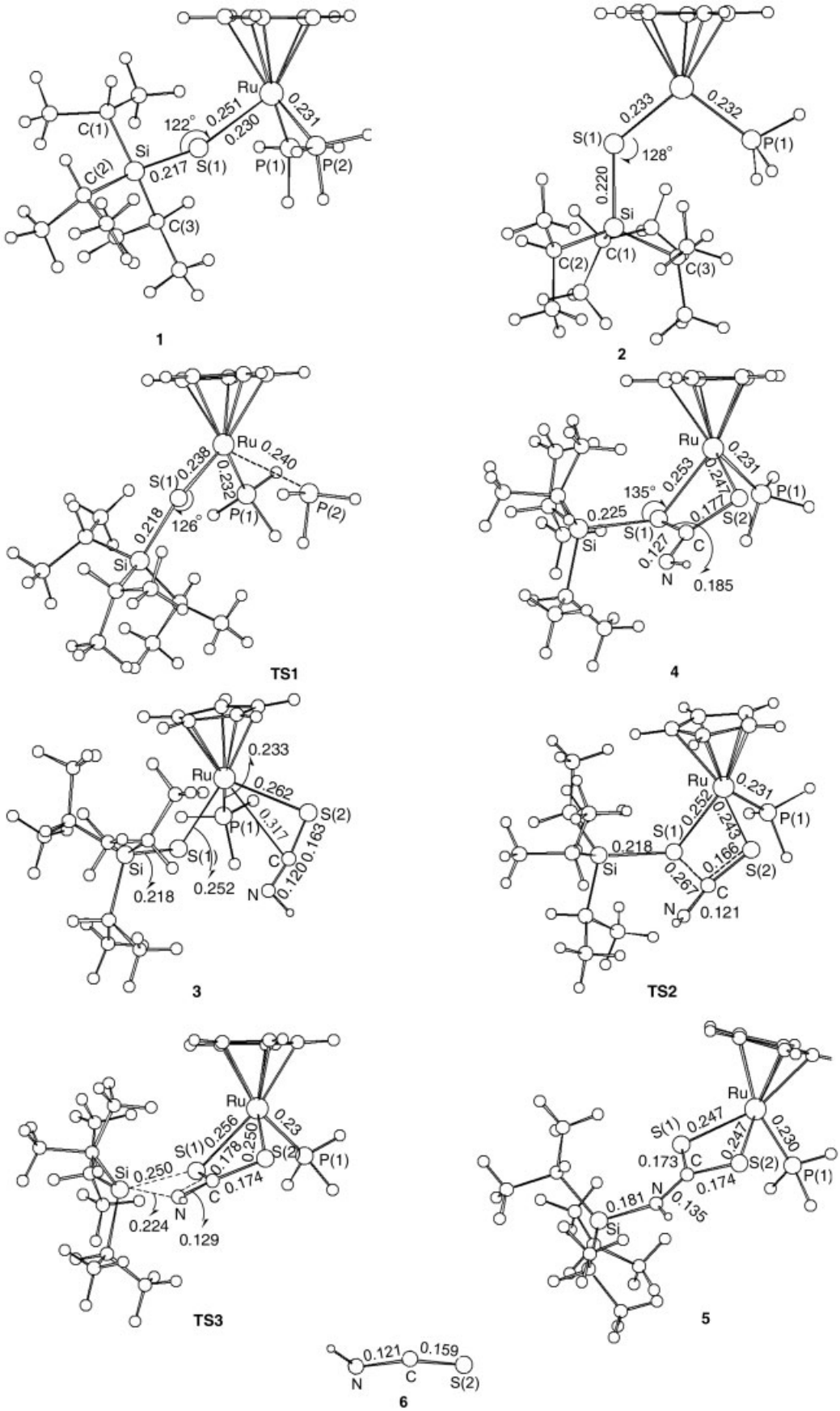


图 3 B3LYP 优化的 **1**～**6** 和 **TS1**～**TS3** 的部分结构参数(键长: nm, 角度: °)

Figure 3 A part of structural parameters of B3LYP optimized species **1**～**6** and **TS1**～**TS3** (bond length: nm, bond angle: °)

是，Cp 环中心—Si—S(1)—Ru—P(1)在一个平面上，具有很好的对称性. 然而，通常情况下，18e $CpML_2$ 才具有这样的对称结构，该类化合物的分子轨道作用图如图 4 所示[24]. 由图可知，M—L—L 组成的平面垂直于 Cp 环平面. 分子的 HOMO 轨道为 5a'. 其特点是: (a)主要成分为金属 d 轨道; (b)由于金属中心 p 轨道的微扰，致使 d 轨道的四个花瓣不再等同，而是下面的两个花瓣大于上面的两个花瓣; (c)该 HOMO 中的 d 轨道平面垂直于 M—L—L 平面. 显然，这是合理的，因为只有这样 HOMO 中的 d 轨道上的电子对与 M—L 成键电子对间的斥力才最小. 同样，通常情况下，16e 型 $CpML_2$ 配合物几何结构如图 5 所示[24]，即 Cp 环中心—M—L—L 不再是一个平面，而是两个配体 L 偏离原来的平面. 由此可知，对于同种类型的配合物，总的价电子数目不同时可以导致具有不同的空间结构.

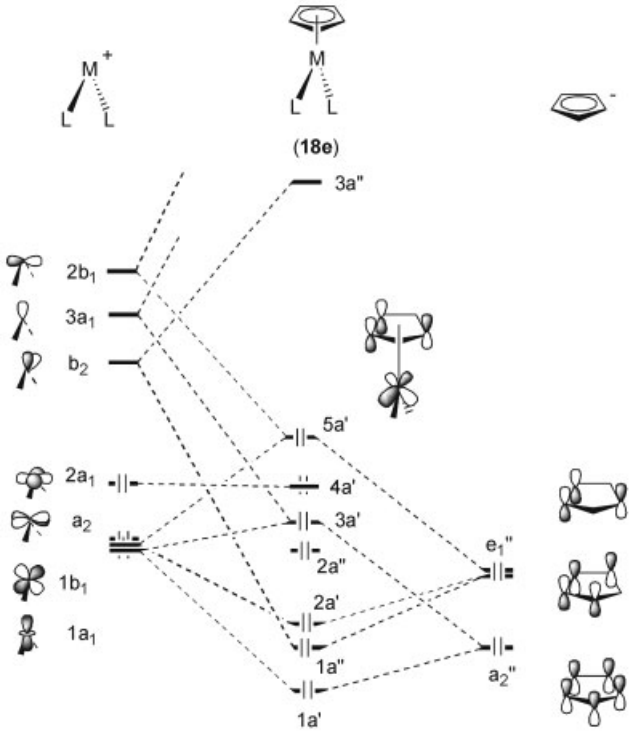


图 4　18e 型 $CpML_2$ 配合物的分子轨道相互作用图

Figure 4　Geometrical structure and molecular orbital interaction diagram for a 18e $CpML_2$ complex

图 5　16e 型 $CpML_2$ 配合物的几何结构

Figure 5　Geometrical structure for a 16e $CpML_2$ complex

中间体 **2** 与一般的 16e 型的 $CpML_2$ [如 $CpMn(PPh_3)_2$ 等]不同之处在于中间体 **2** 中有一个硫原子，硫原子上有孤对电子. 如图 6 所示，硫原子上的 p 轨道与金属的 d 轨道有相同的对称性，因而金属的 d 轨道可与 S 原子上的 p 轨道产生 π 相互作用. 也就是说，p 轨道上的孤电子对可以输送到配合物中金属空的 d 轨道上，形成 π 键. 由于 S 原子拿出一个 p 轨道与金属中心形成 π 键，S 原子采取的杂化方式不再是 sp^3，而是 sp^2. 所以预测 Ru—S1—Si 的键角不可能在 109°左右，而应在 120°左右. 理论计算值为 128°，与我们的分析是一致的. 另外，由于 Ru—S 之间 π 键的形成，Ru—S 之间的相互作用增强，Ru—S 键长应缩短. 计算结果表明，Ru—S 键长在反应物 **1** 中为 0.251 nm，而在中间体 **2** 中为 0.233 nm，键长明显变短. 综上所述，由于 S 原子 p 轨道与金属中心 d 轨道的 π 相互作用的存在，配合物 **2** 的结构必须采取图 4，而不是图 5 所示的结构，因为后者的结构破坏了金属 d 轨道与硫原子 p 轨道之间的对称性，从而破坏了金属中心与硫原子之间的 π 相互作用. 从另外一个角度考虑，如果把硫原子上参与相互作用的 p 轨道上的孤电子对算在配合物总的价电子数目内，**2** 应是 18e 构型化合物. 那么，**2** 理所当然应采取图 4 所示的结构. 由于 S(1)原子 p 轨道上的孤对电子对用于和金属中心空的 d 轨道成键，S(1)原子上的电子密度减小，削弱了 S(1)原子和 Si 原子间的相互作用，导致 S(1)—Si 键长变长(**1** 中为 0.217 nm; **2** 中为 0.220 nm). **TS1** 中，Ru—P(2)键长为 0.240 nm (**1** 中为 0.231 nm)，表明 Ru—P(2)正在断开，PH_3 正在从金属中心解离. 这时，S(1)原子的杂化方式正在由 sp^3 向 sp^2 转化，Ru—S(1)—Si 键角(126°)介于 **1** 和 **2** 之间. P(1), Ru, S(1), Si 正在向一个平面趋近，Si—S(1)—Ru—P(1)二面角为－26°. 由于 S(1)原子上的孤对电子正在向金属空的 d 轨道上填充，所以 Ru—S(1)键长(0.238 nm)介于 **1** 和 **2** 之间，正在变短. 由于 S(1)原子上的电子密度正在变小，所以 S(1)—Si 键(0.218 nm)介于 **1** 和 **2** 之间，正在变长.

图 6　16e 型 $CpML_2$ 配合物中的 π 相互作用

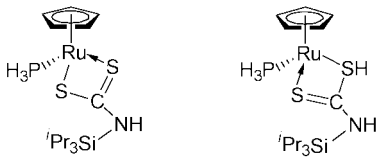
Figure 6　π interaction involved in a 16e $CpML_2$ complex

从 **1** 到 **2**，反应活化能为 85939 J/mol，反应的能量变化为 74852 J/mol，说明该步反应在热力学上是不利的. 这主要是因为反应物 **1** 失去一个 PH_3 配体生成中间体 **2** 后，**2** 不再是一个完整的 18e 电子构型的稳定化合物，致使 **2** 的稳定性不如 **1**. 尽管在 **2** 中有 Ru—S π 键的生成，由此而引起的能量降低也只能起一个缩小 **1** 和 **2** 之间能量差的作用. 从 **2** 到 **3**, SCNH 没有配位时，S＝C 双键键长为 0.159 nm. 当 SCNH 与中间体 **2** 作用生成中

间体 **3** 后, S＝C 双键键长增长为 0.163 nm, 这说明 SCNH 配体中 S＝C 双键上的一对 π 电子参与了配位. Ru—S(1)在 **2** 中键长为 0.233 nm, 在 **3** 中为 0.252 nm, 说明从 **2** 到 **3** Ru—S(1)键明显削弱. 这主要是因为在 **3** 中硫原子与金属原子 d 轨道强的 π 相互作用得到了严重削弱. 即使将 SCNH 配体拉至离金属原子大于 0.4 nm, 优化时 SCNH 仍逐渐向金属靠近, 直接得到 **3**, 这说明从 **2** 到 **3** 是一个无势垒的过程. 该步反应的能量差为－17071 J/mol, 表明在热力学上是有利的. 这主要是因为该步是一个从 16e 到 18e 过渡的过程.

从 **3** 到 **4** 是整个反应的关键一步. 在中间体 **3** 和过渡态 **TS2** 中, S(2)—C 键长分别为 0.163 和 0.166 nm, 说明 S(2)＝C 中的 π 键正在逐渐打开. C 和 S(1)原子间的距离分别为 0.324 和 0.267 nm, 说明 C 原子正与 S(1)原子键合. **TS2** 中, S(2)—Ru 键长为 0.243 nm. 该过渡态的振动模式显示, S(2)原子保持不动, 说明 S(2)原子已与金属原子基本形成了 σ 键. 计算结果表明, 该步反应的活化能为 41966 J/mol. 在中间体 **4** 中, C 和 S(1)原子间已形成 σ 键(0.185 nm). S(2)—C 键长由 **3** 中的 0.163 nm 变为 0.177 nm, 表明 S(2)＝C 双键已转变为 S(2)—C 单键, Ru, S(2), C 和 S(1)原子形成了一个四元环. 值得注意的是, Ru—S(1)键长从 **3** 到 **TS2** 到 **4** 依次增大, 这可能由以下原因造成. (1) Ru—S(1)键由 σ 共价键向 σ 配键过渡, Ru—S(1)键合力受到削弱所致; (2) 由于四元环产生的张力所致. Ru—S(2)键长稍有增长(0.247 nm), 这可能也是由四元环产生的张力所致. 该步反应的能量差为－39455 J/mol, 证明在热力学上是有利的. 造成能量降低的原因有两点: (i) S(2)＝C 上的 π 键打开形成了σ键; (ii) 螯合效应的存在增加了分子的稳定性.

最后一步(**4** 到 **5**)是一个硅烷基转移过程. —Si^{i}Pr$_3$ 基团经过 **TS3** 从 S(1)原子上转移到了 N 原子上. 在 **TS3** 中, S(1)—Si 和 C＝N 键长分别为 0.250 和 0.129 nm, 分别比 **4** 中相应的键长长, 表明 S(1)—Si 键以及 C＝N 键中的 π 键正在断开. N—Si 键长在 **3** 中为 0.333 nm, 在 **TS3** 中为 0.224 nm, 表明 N—Si 键正在形成, 即—Si^{i}Pr$_3$ 正在从 S(1)原子向 N 原子上转移. 在产物 **5** 中, 二面角 Ru—S(1)—S(2)—C, S(2)—C—N—H, S(2)—C—N—Si 分别为 177.04°, －0.19° 和 175.45°, 说明 Ru, S(1), S(2), C, N, H 及 Si 原子几乎在同一平面内, C 原子和 N 原子采取 sp^2 杂化. 同时, 在 S(1), S(2)和 N 原子上各有一个 p 轨道垂直于 S(1), S(2), C, N, H 和 Si 原子组成的平面, 或者说这些 p 轨道互相平行, 每一个 p 轨道由一孤电子对占据. 由此可推断, S(1), S(2), C, N 原子形成了共轭体系, 即四中心六电子大 π 键: Π_4^6, 大 π 键的生成促进了分子的稳定性. 由于共轭体系的存在, 导致如下结果: (a) Ru—S(2)键和 Ru—S(1)键长趋于相似(键长均为 0.247 nm); (b) S(1)—C 键和 S(2)—C 键趋于相似(键长非常相近, 分别为 0.173, 0.174 nm); (c) C＝N 键增长(**4** 中为 0.127, **5** 中为 0.135 nm). 上述共轭体系也可从共振论的角度理解[如方程式(6)所示]. 由 **4** 到 **5**, 反应的活化能为 47907 J/mol. 反应的能量变化为－97655 J/mol, 说明该步反应热力学上是非常有利的. 造成 **5** 比 **4** 更稳定的原因: (1) 由于共轭体系的产生, (2) 由于硅烷基的迁移导致空间位阻的减小. 硅烷基迁移到 N 原子上后, 显著减小了硅烷基与 Cp 环以及与 PH_3 的空间位阻.



(6)

纵观整个反应机理, 根据我们的计算结果从理论上预测, 反应的第三步即四元螯合环的生成具有最高活化能(99747 J/mol), 应为反应的决速步骤. 这主要是因为该步反应中需要打开 S(2)＝C π 键, 所需能量相对较高. 整个反应能量变化为－79329 J/mol, 说明反应在热力学上是很有利的. 产物 **5** 比反应物 **1** 稳定主要原因如下: (a)反应物 **1** 中存在有较大的空间位阻, 产物 **5** 中大的 ^{i}Pr$_3$Si—基团转移到 N 原子上后, 远离了 Cp 环和 PH_3, 空间位阻减小. 空间位阻的减小使得金属中心与 S 原子的相互作用增强(**1**: Ru—S 键长为 0.251 nm; **5**: Ru—S 键长为 0.247 nm). (b)产物 **5** 中共轭体系的产生增加了分子的稳定性. (c)产物 **5** 中螯合环的产生有利于反应的转化.

3 结论

本文利用密度泛函理论(DFT)研究了模型化反应 CpRu(PH$_3$)$_2$SSi^{i}Pr$_3$ 与 SCNH [来自实验 CpRu(PPh$_3$)$_2$-SSi^{i}Pr$_3$ 与 SCNR 的反应]的反应机理, 探讨了反应所涉及的各化合物的结构与成键特征. 计算结果表明, 反应物首先失去一个膦配体生成中间体 **2**, 然后 SCNH 中的 S＝C π 键与金属中心配位生成一个 18e 的中间体 **3**. **3** 经过分子内异构化生成含四元环的中间体 **4**. 最后一步硅烷基从硫原子转移到氮原子上生成产物. 结构分析得知, 中间体 **2** 中 Ru—S(1)间有 π 键形成, 这直接导致其 Cp 环中心, Ru, S(1), P 和 Si 原子在同一平面内, 而不是 S(1), P 和 Si 原子偏离该平面. 从理论上预测, 中间体 **3** 中的 S＝C π键打开生成四元环螯合物为反应的决速步骤. 该反应能量差为－79329 J/mol, 热力学上非常有利. 产物比反应物稳定的原因主要来自空间位阻的减小、π 共轭体系的生成以及螯合环的存在.

References

1 Shaver, A.; El-khateeb, M.; Lebuis, A. M. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl*. **1996**, *35*, 2362.

2 Kubas, G. J.; Ryan, R. R. *J. Am. Chem. Soc*. **1985**, *107*, 6138.

3 Kubas, G. J.; Ryan, R. R. *Polyhedron* **1986**, *5*, 473.

4 Kovacs, I.; Shaver, A. *J. Organomet. Chem*. **2000**, *596*, 193.

5 Kovács, I.; Lebuis, A.-M.; Shaver, A. *Organometallics* **2001**, *20*, 35.

6 Cramer, C. S. *Essentials of Computational Chemistry Theories and Models*, Wiley, New York, **2002**.

7 Hay, P. J.; Wadt,W. R. *J. Chem .Phys.* **1985**, *82*, 270.

8 Wadt, W. R.; Hay, P. J. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 284.

9 Hay, P. J.; Wadt, W. R. *J. Chem. Phys*. **1985**, *82*, 299.

10 Huzinaga, S. *Gaussian Basis Sets for Molecular Calculations*, Elsevier Science, Amsterdam, **1984**.

11 Hehre, W.; Radom, J. L.; Schleyer, P. R.; Pople, J. A. *Ab initio Molecular Orbital Theory*, Wiley, New York, **1986**.

12 Davidson, E. R. *Chem. Rev*. **2000**, *100*, 351.

13 Bi, S. W.; Lin, Z. Y.; Jordan, R. F. *Organometallics* **2004**, *23*, 4882.

14 Bi, S. W.; Ariafard, A.; Jia, G. C.; Lin, Z. Y. *Organometallics* **2005**, *24*, 680.

15 Xue, P.; Bi, S. W.; Sung, H. Y.; Williams, I. D.; Lin, Z. Y.; Jia, G. C. *Organometallics* **2004**, *23*, 4735.

16 Ariafard, A.; Bi, S. W.; Lin, Z. Y. *Organometallics* **2005**, *24*, 2241.

17 Zhu, X. F.; Zhao, B.; Wang, B.; Zhao, Y.; Bi, S. W. *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *422*, 6.

18 Bi, S.-W.; Wang, B.; Gao, Y. Z. *Chin. J. Inorg. Chem.* **2006**, *22*, 13 (in Chinese).
(毕思玮, 王宾, 高一箴, 无机化学学报, **2006**, *22*, 13.)

19 Gonzalez, C.; Schlegel, H. B. *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 2154.

20 Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Zakrzewski, V. G.; Montgomery, J. A. J.; Stratmann, R. E.; Burant, J. C.; Dapprich, S.; Millam, J. M.; Daniels, A. D.; Kudin, K. N.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Tomasi, J.; Barone, V.; Cossi, M.; Cammi, R.; Mennucci, B.; Pomelli, C.; Adamo, C.; Clifford, S.; Ochterski, J.; Petersson, G. A.; Ayala, P. Y.; Cui, Q.; Morokuma, K.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Cioslowski, J.; Ortiz, J. V.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Gomperts, R.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Gonzalez, C.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B. G.; Chen, W.; Wong, M. W.; Andres, J. L.; Head-Gordon, M.; Replogle, E. S.; Pople, J. A. *Gaussian 98*, Revision A.9, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, **1998**.

21 King, C. L.; Lin, Z. Y. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, *22*, 3466.

22 Wai, K. F.; Huang, X.; Man, L. M.; Siu, M. N.; Huang, M. Y.; Lin, Z. Y.; Chak, P. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11541.

23 King, C. L.; Lin, Z. Y. *Organometallics* **2003**, *22*, 3466.

24 Albright, T. A.; Burdett, J. K.; Whangbo, M.-H. *Orbital Interactions in Chemistry*, John Wiley & Sons, New York, **1985**, pp. 369～372.

(A0606222 SONG, J. P.)