

[Cp*Rh(CO)₂Me]BF₄ 和二环庚二烯的反应机理研究

毕思玮* 王 宾 高一箴
(曲阜师范大学化学科学学院, 曲阜 273165)

摘要: [Cp*Rh(CO)₂Me]BF₄ 与二环庚二烯反应生成的含五元环产物可以作为烯炔/羰基共聚的潜在催化剂。本文采用密度泛函(DFT)方法对该类反应的机理进行了研究。研究表明, 甲基转移是整个反应的决速步骤。计算得到, 该步反应的活化焓变为 71.67 kJ·mol⁻¹, 跟实验中得到的相应的焓变值(72 ± 2 kJ·mol⁻¹)吻合得很好。计算结果同时证实, 该反应在热力学上非常有利。结构分析表明, 二环庚二烯和金属中心配位后, 二环庚二烯内的环张力得以释放以及螯合环的生成是导致热力学有利的主要原因。

关键词: 共聚; 催化剂; 铑; 二环庚二烯; 环张力; 机理

中图分类号: O614.82*2 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2006)01-0013-07

Mechanistic Study on Reaction of [Cp*Rh(CO)₂Me]BF₄ with nbd

BI Si-Wei* WANG Bin GAO Yi-Zhen
(College of Chemistry Science, Qufu Normal University, Qufu, Shandong 273165)

Abstract: The product of the reaction of [Cp*Rh(CO)₂Me]BF₄ with nbd is a potential catalyst for the catalytic alternating copolymerization of CO and alkenes. The mechanism for the reaction has been completely studied by using density functional theory (DFT). The energetics and structures involved in this reaction have been fully discussed. Our results of calculations reveal that the methyl migration is the rate-determining step with the calculated activation enthalpy being $\Delta H^\ddagger = 71.67 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, well in agreement with the experimental observations ($\Delta H^\ddagger = 72 \pm 2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). The relief of ring strain in nbd after coordinating to the metal center and the chelation effect involved in the product play a crucial role for the stabilization of product, which makes the reaction much favorable thermodynamically.

Key words: copolymerization; catalyst; Rh; nbd; ring strain; mechanism

0 引 言

在过去的几十年中, 烯炔和羰基的交替聚合反应, 无论是在学术界还是在工业界都引起了广泛的兴趣^[1,2]。因该类反应原料易得, 其产物(聚酮)有极好的工业塑料性能 (以高密度的杂原子官能团为典型特征)而被普遍关注。该类反应还能衍生出许多前景极好的新材料^[3]。从首次发现金属催化的烯炔和羰基共聚反应到为该共聚反应找到一系列高效、高产

率的钯催化剂, 这之间进行了将近 40 年的研究。钯催化剂的应用, 在聚酮的合成流程中取得了关键技术的突破, 进而将产品转变成为商品^[4]。在这之前, 人们一般用含有二齿配体 P,P 或 N,N 的 Pd²⁺配合物制备聚酮^[5]。一些较典型的 d⁸ 电子型的金属, 如 Ni²⁺, Rh⁺, 都被尝试着做这种反应的催化剂^[6,7]。

最近, 英国的以 Anthony Haynes 为首的课题组通过实验对 d⁶ 型金属配合物的合成及反应性能进行了实验研究^[8]。如 Scheme 1 所示, [Cp*RhMe(CO)₂]⁺

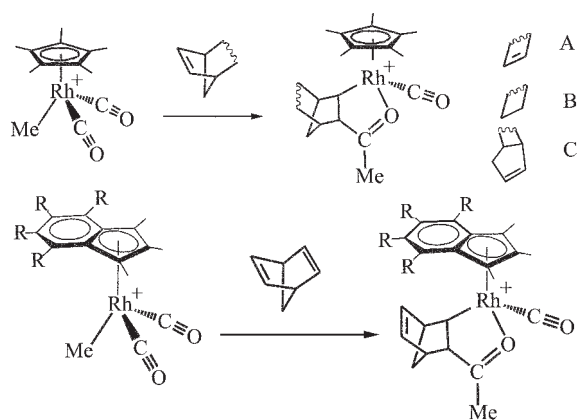
收稿日期: 2005-05-30。收修改稿日期: 2005-09-12。

山东省自然科学基金资助项目(No.Y2002B02)。

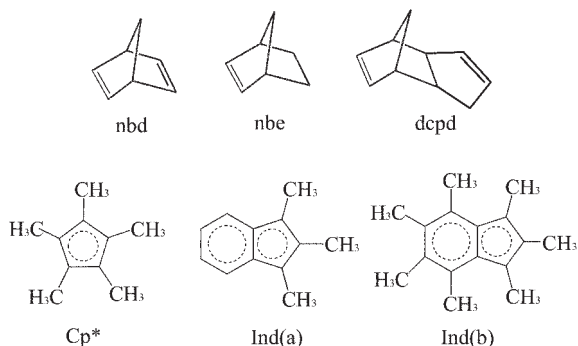
*通讯联系人。E-mail: siweibi@126.com; Tel: +86-537-4456301

第一作者: 思毕玮, 男, 42 岁, 教授; 研究方向: 金属有机化学。

和一些具有环张力的环烯类化合物,如降冰片(nbe)、二环庚二烯(nbd),双环戊二烯(dcpd)发生反应,分别生成具有环状结构的铑金属有机化合物(A, B和C)。另外, $[\text{Ind(a)RhMe}(\text{CO})_2]^+$ 、 $[\text{Ind(b)RhMe}(\text{CO})_2]^+$ 和 nbd 反应分别生成含 Ind (a) 和 Ind (b)的铑配合物。反应物 nbd, nbe, dcpd 以及配体 Cp^* , Ind(a), Ind(b)的结构如 Scheme 2 所示。实验研究初步表明, d^6 过渡金属作为烯烃和羰基共聚反应的催化剂也是可行的, 这为进一步探究 d^6 过渡金属作为烯烃和羰基共聚催化剂提供了依据。目前, 这方面的实验研究刚刚开始, 理论研究工作尚未开始。为了更深入地探讨该类具有潜在应用价值的 d^6 过渡金属体系的特性, 本文在 Anthony Haynes 等人实验工作的基础上, 首先从热力学和动力学两个方面对该类反应的生成机制进行了理论研究, 以期对该类 d^6 过渡金属催化剂的制备有一个更深刻的理解, 为实验工作者提供理论上的指导, 同时也为设计新型 d^6 过渡金属催化剂提供帮助。本工作所要解决的问题是: (1) 反应过程中所经历的各种结构的结构是怎样变化的? (2) 在该类反应中主要存在两步, 一步是甲基的转移, 另一步是五元环产物的生成, 两者都要经历一个反应势垒。在整个反应途径中, 决速步骤是哪一步, 原因是什么? (3)



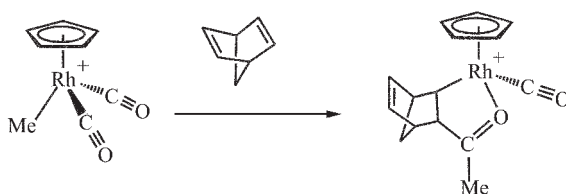
Scheme 1



Scheme 2

反应过程中各物种之间的能量关系如何, 该反应在热力学上是否有利, 为什么?

本文选了一个代表性的反应, 即 $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Me}]^+$ 与 nbd 的反应, 借以研究该类反应的热力学和动力学性质。由于体系过大, 计算耗时过长, 为了节省计算时间, 我们对该反应模型化, 即将 Cp^* (五甲基环戊二烯) 替换为 Cp (环戊二烯)。由于环戊二烯五元环上的五个甲基对于该反应热力学、动力学的规律性变化影响不大, 这种模型化是合理的。其合理性在结果与讨论中做了进一步阐述。模型化反应如 Scheme 3 所示:

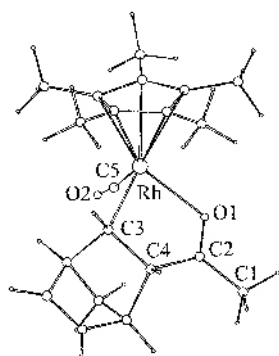


Scheme 3

1 计算方法

我们利用密度泛函理论中的 B3LYP^[9]方法, 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的驻点: 哪些是稳定态(零虚频), 哪些点是过渡态(单虚频), 以及计算化合物的热力学函数, 如焓变等。所得到的过渡态均用 IRC 方法进行验证。用 Hay, Wad 的具有双 ζ 价基组(LanL2DZ)^[10]的高效核势能函数来描述金属 Rh; 用 6-31G^[11]基组描述除 Rh 以外的所有原子; 对碳、氧原子加以极化函数描述: C ($\zeta d=0.8$), O ($\zeta d=0.8$)^[12]。所有计算均用 Gaussian 98 程序^[13]完成。

实验得到了 $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Me}]\text{BF}_4$ 和二环庚二烯(nbd)反应所得产物(A)的 X 射线晶体衍射数据。为了检验利用密度泛函理论中的 B3LYP 方法对相关化合物做理论计算的可靠性, 对于产物 A, 我们把理论计算出来的结构数据和用 X 射线测得的结构数据进行了比较。图 1 中列出了部分理论计算和实验(在括号内)得出的键长、键角的有关数据。结果表明, 尽管我们没有考虑产物分子之间的相互作用, 理论计算所得结构参数仍然与 X 射线晶体衍射数据很好地吻合。因此, 本文计算方法, 即密度泛函理论中 B3LYP 方法及所用的基组是可靠的。事实上, 我们用该类方法研究了许多金属有机体系, 讨论了它们的结构、成键及反应机理, 都得到了良好的结果^[14-18]。



Rh - O1 = 0.224 (0.213)
 Rh - C3 = 0.214 (0.211)
 C3 - C4 = 0.157 (0.157)
 C2 - C4 = 0.150 (0.147)
 C2 - O1 = 0.124 (0.122)
 C5 - Rh - C3 = 92.6 (90.7)
 O1 - Rh - C3 = 79.8 (79.5)
 Rh - C5 - O2 = 173.8 (170.9)

A

Geometrical parameters for X-ray structure analyses are in brackets. The bond lengths are given in nm, and the bond angles are given in degree.

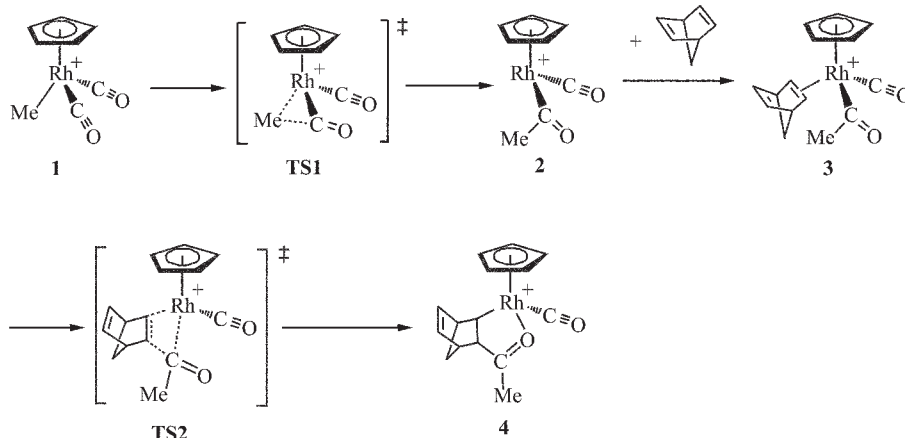
图 1 产物 A 的理论及 X-衍射测定结构的几何参数(括号内为 X-衍射结构的几何参数)

Fig.1 Geometrical parameters of theoretical and X-ray structures for product A

2 结果与讨论

实验上, $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Me}]\text{BF}_4$ 与 nbd (二环庚二烯) 在室温下反应生成稳定的产物 A。模型化合物中, 环戊二烯环上的 5 个甲基被 5 个氢原子取代。为了进一步说明这种模型化的合理性, 我们优化了原始化合物 $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Me}]^+$ 的结构, 其主要键长 Rh-CH₃ 为 0.216, 2 个 Rh-CO 键长均为 0.195, 与模型化合物 1 的相应数据非常相近(参见图 3)。另外, 金属 Rh 原子上的电荷也很相近(原始化合物: -0.089; 模型化合物 1: -0.088)。从结构和电荷两个角度都说明了该模型化的合理性。我们设计了该反应的机理, 如 Scheme 4 所示。

整个反应可分为 3 步: 第 1 步为甲基的转移(1 到 2), 即经过 1 个过渡态 TS1, 反应物 1 中的甲基从金属中心转移到羰基的碳原子上, 生成中间体 2。该步的特点是, 从 1 个 18 电子的化合物转化为 1 个



Scheme 4

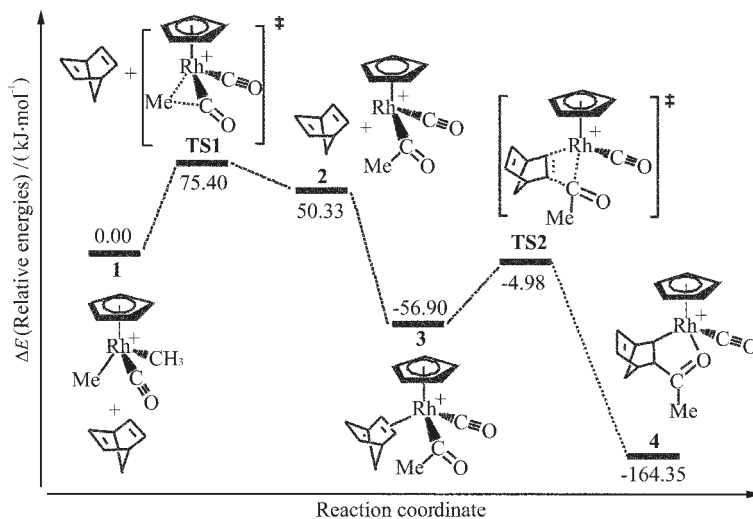


图 2 $[\text{CpRh}(\text{CO})_2\text{Me}]^+$ 和二环庚二烯反应的势能曲线

Fig.2 Potential energy curve for reaction of $[\text{CpRh}(\text{CO})_2\text{Me}]^+$ with nbd

16电子的化合物。第2步为二环庚二烯(nbd)配位到金属中心上(2到3)。即配体 nbd 配位到中间体 2 中的金属铑原子上,生成另 1 个中间体 3。该步的特点是,从 1 个 16 电子的化合物又转化为 1 个 18 电子的化合物。第 3 步是异构化成环反应(3到 4)。该步的特点是,由 π 配位成键转化为 σ 成键,并有整合

环生成。

用密度泛函理论中的 B3LYP 方法,对上述化合物进行了结构优化和频率计算。图 2 给出了该反应的势能曲线,所有化合物的能量用电子的相对能量表示。图 3 给出了各个化合物的结构及相关的结构参数,如键长、键角等。

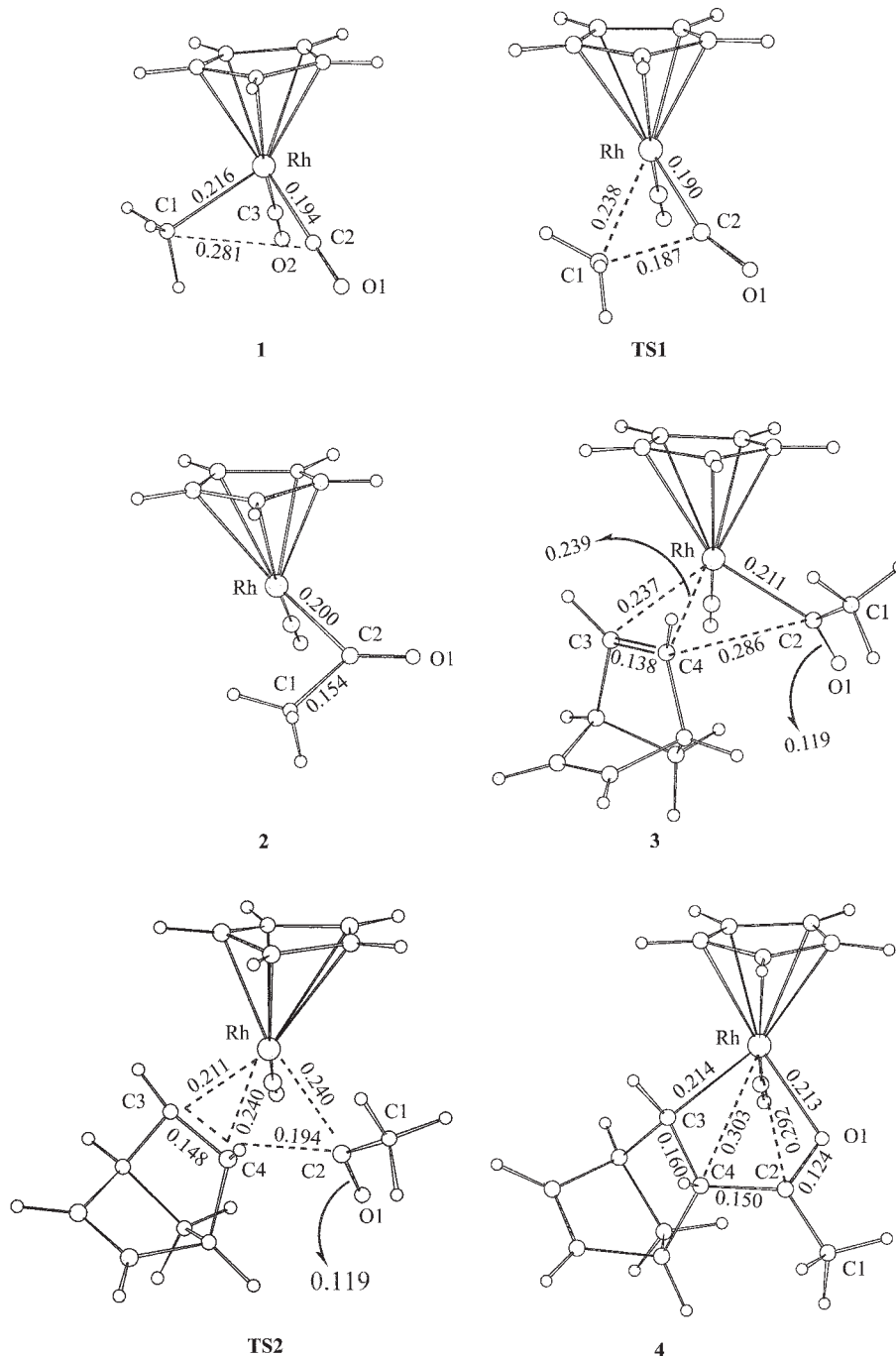


图 3 B3LYP 优化的结构并附有部分键长

Fig.3 B3LYP optimized structures with selected bond distances (nm)

反应物 1 的结构中,Rh 原子和 2 个 CO 配体及 1 个甲基构成 1 个三角锥结构,位于 Cp 环的下方。

金属和羰基碳原子之间的距离(Rh-C2, Rh-C3)均为 0.194,金属和甲基碳原子之间的距离 (Rh-C1)为

0.216, 甲基碳原子和羰基碳原子之间的距离(C1-C2)为 0.281。从 **1** 的结构中(图 3)可以看出, Rh-C2 的键长(0.194)明显小于 Rh-C1 的键长(0.216), 这是由于金属铑原子与 CO 间的相互作用除了 σ 键外, 还有 π 键相互作用, 即金属铑原子上的 d 轨道与 CO 分子的反键 π 轨道具有相同对称性, 金属原子上的 d 电子可反馈到 CO 分子的反键 π 轨道上去, 形成反馈 π 键。而 Rh-C1 键只有 σ 相互作用, 因而 Rh-C1 键相互作用明显比 Rh-C2 键弱。对于中间体 **2**, 甲基已经转移到羰基碳原子上。Rh-C2 的距离为 0.200, 与 **1** 中的 Rh-C2 距离相比略有增长。C1-C2 的距离为 0.154, 属于 σ 键的键长, 与 **1** 中 C1-C2 距离(0.281)相比明显缩短, 证明 C1 与 C2 原子间已经形成了 σ 键。考察连接反应物 **1** 和中间体 **2** 的过渡态 **TS1** 的结构可以看出, 与 **1** 的结构相比, Rh-C1 的键长增长为 0.238, 而 C1-C2 的键长缩短为 0.187, 说明 Rh-C1 的 σ 键正在断裂, C1-C2 的 σ 键正在生成, 甲基正在从金属中心向羰基碳原子转移。从图 2 可以看到, 从反应物 **1** 到中间体 **2**, 该步反应的活化能为 75.40 kJ·mol⁻¹, 是 Rh-CH₃ σ 键断开所需越过的最低势垒。**2** 不如 **1** 稳定, **2** 的相对能量比 **1** 的高 50.33 kJ·mol⁻¹。显然, 这是由于金属中心由 d^8 电子构型变成了 d^6 电子构型, 从 1 个稳定的 18 电子体系转变为 1 个稳定性相对较差的 16 电子体系。

第 2 步是二环庚二烯(nbd)配位到中间体 **2** 的金属中心上。计算结果表明该步反应是无势垒的, 反应直接生成另 1 个中间体 **3**。配体 nbd 配位前, 连接在 2 个双键碳原子上的 2 个氢原子和 2 个碳原子处在同一平面内。当 nbd 和金属配位后, 它们不再在同一平面上。考察中间体 **3** 的几何结构可知, 双键碳原子和其相连的氢原子组成的平面, 与双键碳原子和其相连的碳原子组成的平面之间的二面角为 151.4°, 说明配位后双键碳原子不再是纯粹的 sp^2 杂化, 而是 p 轨道的成分有所增加, 参与了杂化。由于 **2** 的结构没有对称性, 当 nbd 配位到金属上后, 2 个双键碳原子与金属间的距离也不一致, 分别是 0.237 (Rh-C3)和 0.239(Rh-C4)。靠近羰基上甲基的双键碳原子(C4)比另 1 个双键碳原子(C3)离金属稍远, 这可能是 C4 原子与羰基上的甲基有较大的空间效应造成的。nbd 配位前, 双键键长为 0.134, 配位后变为 0.138, 碳碳双键有所增长。这主要是组成 π 键的 p 轨道中有一部分参与了杂化, 致使组成 π 键的 p 轨道成分减少, 降低了 π 键的强度, 碳碳双键增长。计

算结果表明, nbd 配位到金属上生成中间体 **3** 后, 能量显著降低, **3** 的能量比 **2** 和 nbd 的能量之和降低了 107.23 kJ·mol⁻¹。能量的降低主要来自 2 个方面: 一是 nbd 配位到金属上后, 金属中心由 d^8 构型变为 d^6 构型, 由 16 电子体系的中间体 **2** 变为了 18 电子体系的中间体 **3**。显然, 在该类体系中, 18 电子体系比 16 电子体系稳定。二是 nbd 配位到金属上后, nbd 分子内的环的张力得到了释放^[9]。一般来讲, 具有环张力的化合物与金属配位后, 由于张力的释放而变得更加稳定。

第 3 步是具有 π 配位的中间体 **3**, 经过过渡态 **TS2**, 异构化成环生成了反应产物 **4**。考察产物 **4** 的结构可知, Rh-C3 的距离为 0.214, 比在 **3** 中相应的距离(0.237)明显缩短, 证明 Rh 原子与 C3 之间生成了 σ 键。Rh-C4 的距离为 0.303, 比在 **3** 中相应的距离(0.239)显著增长, 证明 Rh 原子与 C4 之间的相互作用已基本消失。C3-C4 的距离为 0.160, 比在 **3** 中相应的距离(0.138)明显增长, 证明 C3-C4 间已由原来的双键变成了单键。在 **3** 的结构中, C2-C4 的距离为 0.286, 在 **4** 的结构中变为了 0.150, 说明产物 **4** 中 C2 和 C4 原子之间形成了 σ 键。在 **3** 中, Rh-O1 的距离是 0.290, O1 原子远离 Rh 原子, 而在 **4** 中, Rh-O1 的距离是 0.213, 说明 O1 原子已经配位到 Rh 原子上形成了配位键。另外, **3** 中 C2-O1 键长为 0.119, 而在 **4** 中增长为 0.124。C2-O1 键长的增大也支持了 O1 原子对金属中心的配位。综上所述, 中间体 **3** 经过异构化, 生成了具有五元环结构的产物 **4**。**TS2** 为从 **3** 到 **4** 的过渡态。从 **3** 经过 **TS2** 到 **4**, 相关结构参数变化如下: C3-C4(0.138-0.148-0.160), C2-C4(0.286-0.194-0.150), Rh-C2(0.211-0.240-0.292), 说明在 **TS2** 结构中, C3-C4 正在由双键向单键过渡, C2-C4 正在形成 σ 单键, Rh-C2 σ 单键正在断裂。值得注意的是, **TS2** 中羰基氧原子(O1)并没有向金属中心靠近, C2-O1 的键长也没有发生变化。由图 4 中过渡态 **TS2** 结构中各主要原子的虚频振动模式可看出, 该过渡态的特征是 Rh-C4 σ 键的逐渐断裂和 C2-C4 σ 键的逐渐生成, O1 原子向金属中心靠近的趋势不明显。但 IRC 计算表明, 在由过渡态 **TS2** 向五元环产物 **4** 的转变过程中, 的确 O1 原子逐渐向金属中心靠近, 最后与 Rh 原子形成 σ 键。我们试图寻找到 1 个 16 电子型的 O1 原子没有配位的中间体, 但是该中间体不存在, 优化过程中总是自动转化为产物 **4**, 进一步证实该过渡态与产物直接相连。计算结果得

到,该步反应的活化能为 $51.92 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。对于整个反应而言,TS2 的相对能量只有 $-4.98 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,说明该步反应在动力学上是容易进行的。从 3 到 4 反应的能量变化为 $-107.45 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,说明该步反应在热力学上也是非常有利的。从 3 到 4 能量的显著降低主要来自两个方面,一个是从 3 到 4 是一个有碳碳 π 键转变为 σ 键的过程。这种转变在热力学上是有利的,因为 σ 键比 π 键更稳定。同时,nbd 内环的张力由于碳原子由 sp^2 转变为 sp^3 杂化而得到进一步的释放。另一个是由于五元螯合环的生成,环状结构的生成增加了产物 4 的稳定性。

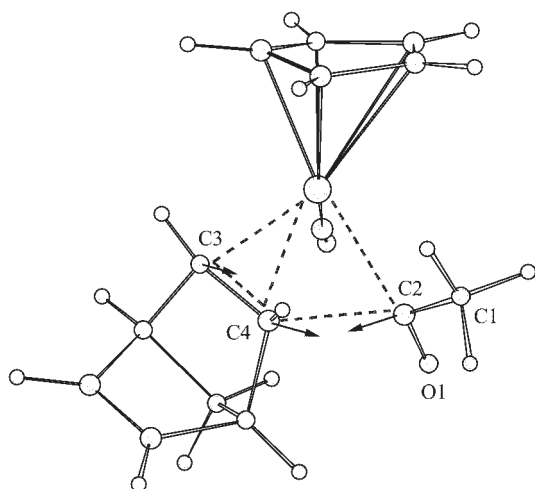


图 4 过渡态 TS2 结构中各主要原子的虚频振动模式

Fig.4 Vibration modes of major atoms related to the virtual frequency in TS2

从图 2 可以看出,整个反应经过 2 个过渡态,TS1 和 TS2。根据计算结果得出,甲基转移是整个反应的决速步骤,而第 3 步异构化成环反应则容易进行。为什么第 3 步异构化成环反应不是决速步骤?主要的原因是反应物 1 甲基转移后,与 nbd 生成了一个更为稳定的中间体 3,中间体 3 的能量比反应物 1 的能量低了 $56.90 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。由于中间体 3 的能量的显著降低,致使连接该中间体 3 和产物 4 的过渡态 TS2 的能量显著降低($-4.98 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$),比甲基转移过渡态的能量($75.40 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)低得多。导致 3 的能量降低的原因是,nbd 配位到过渡金属 Rh 原子上后,nbd 环内的张力得到释放。因此,nbd 环张力的释放是导致 TS2 能量降低的重要原因。当然,第 3 步异构化成环反应的活化能($51.92 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)比甲基转移的活化能($75.40 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)低也是一个原因。实验测得,该反应的活化焓变,即甲基转移的活化焓变为 $72 \pm 2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。为了与实验数据比较,我们也计算出了该

步反应的活化焓变理论值为 $71.67 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,与实验值吻合得很好,尽管我们将环戊二烯环上的 5 个甲基用氢原子代替,而且没有考虑分子之间的相互作用。

从热力学的角度分析,该反应是非常有利的,整个反应的能量变化为 $-164.35 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。比较反应物 1 和产物 4 的结构可得知,为什么从反应物到产物有显著的能量降低。一方面是 nbd 配位到金属中心后,双键碳原子由 sp^2 转变为 sp^3 杂化,环的张力得到了释放,使反应在热力学上变得有利。另一方面是由于产物结构中生成了五元环,螯合效应的产生也使得反应在热力学上变得有利。

4 结 论

过去人们一般用 d^8 型过渡金属有机体系作为羰基/烯烃共聚催化剂。2004 年 9 月以 Anthony Haynes 为首的课题组对 d^6 型金属体系的合成及其反应性能进行了实验研究,指出该类体系具有作为羰基/烯烃共聚催化剂的潜力。为此,我们从理论上对该类体系的制备机理及反应的特性进行了分析和探讨。设计了反应的反应机理,计算得到了反应的势能曲线,对相关化合物的结构进行了分析,并解释了各物种能量的相对高低。计算结果证实甲基转移是整个反应的决速步骤,反应的活化焓变为 $71.67 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,与实验结果($72 \pm 2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)很好地吻合。第 3 步(中间体 3 经过 TS2 异构化成环生成产物 4)之所以容易进行,nbd 配位后环张力的释放使得 3 的能量比 1 的能量显著降低是主要原因。计算结果同时表明,整个反应在热力学上是非常有利的。主要推动力来自于 nbd 环张力的释放以及螯合效应的产生。 d^6 型金属体系作为羰基/烯烃共聚催化剂的研究刚刚开始,不管是实验方面,还是理论方面的工作都将会引起人们的兴趣。本文通过摸清该类催化剂合成的机制,找到反应的特点,希望能对进一步从理论上研究更复杂的 d^6 型金属体系催化剂,对实验工作者设计新型 d^6 型金属体系催化剂提供帮助和指导。

参考文献:

- [1] (a) Sen A. *Adv. Polym. Sci.*, **1986**, *73/74*:125~128;
(b) Sen A. *Chemtech*, **1986**, *48*
(c) Sen A. *Acc. Chem. Res.*, **1993**, *26*:303~310
- [2] (a) Brubaker M M. *U.S. Pat.*, **1950**, *2*:495~501

- (b)Brubaker M M. *Chem. Abstr.*, **1950**,**44**:4285~4289
- (c)Brubaker M M, Coffman D D, Hoehn H H. *J. Am. Chem. Soc.*, **1952**,**74**:1509~1515
- (d)Colombo P, Kukacka L E, Fontana J, et al. *J. Pol. Sci. A-1*, **1966**,**4**:28~32
- (e)Steinberg M. *Polym. Eng. Sci.*, **1977**,**17**:335~339
- [3] Drent E, Budzelaar P H. *Chem. Rev.*, **1996**,**96**:663~681
- [4] Ash C E. *J. Mater. Educ.*, **1994**,**16**:1~6
- [5] (a)Sen A, Ta W L. *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**,**104**:3520~3522
- (b)Sen A, Ta W L. *Organometallics.*, **1984**,**3**:866~870
- [6] (a)Klabunde U, Ittel S D. *J. Mol. Catal.*, **1987**,**41**:123~127
- (b)Klabunde U, Tulip T H, Roe D C, et al. *J. Organomet. Chem.*, **1987**,**334**:141~156
- [7] (a)Iwashita Y, Sakuraba M. *Tetrahedron Lett.*, **1971**,**12**:2409~2412
- (b)Sen A, Brumbaugh J S. *J. Organomet. Chem.*, **1985**,**50**:279~281
- (c)Sen A, Brumbaugh J S, Lin M R. *J. Mol. Catal.*, **1992**,**73**:297~302
- (d)Robertson R A M, Poole A D, Payne M J, et al. *J. Dalton.*, **2000**,**12**:1817~1821
- (e)Robertson R A M, Poole A D, Payne M J, et al. *Chem. Commun.*, **2001**,**1**:47~49
- (f)Robertson R A M, Cole-Hamilton D J. *Coord. Chem. Rev.*, **2002**,**225**:677~726
- [8] Haynes A, Claire E, Kevin J, et al. *Organometallics.*, **2004**, **23**:5907~5909
- [9] (a)Becke A D. *Phys. Rev. A.*, **1988**,**38**:3098~3100
- (b)Miehlich B, Savin A, Stoll H, et al. *Chem. Phys. Lett.*, **1989**,**157**:200~204
- (c)Lee C, Yang W, Parr G. *Phys. Rev. B.*, **1988**,**37**:785~789
- [10]Hay P J, Wadt W R. *J. Chem. Phys.*, **1995**,**82**:299~310
- [11](a)Gordon M S. *Chem. Phys. Lett.*, **1980**,**76**:163~168
- (b)Hariharan P C, Pople J A. *Theor. Chim. Acta.*, **1973**,**28**:213~222
- (c)Binning R C Jr, Curtiss L A. *J. Comput. Chem.*, **1990**, **11**:1206~1216
- [12]Andzelm J, Huzinaga S. *Gaussian Basis Sets for Molecular Calculations*. New York: Elsevier, **1984**.
- [13]Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. *Gaussian 98*, revision A.9, Pittsburgh, PA: Gaussian, Inc., **1998**.
- [14]Bi S, Lin Z. *Organometallics*, **2004**,**23**:4882~4890
- [15]Bi S, Lin Z. *Organometallics*, **2005**,**24**:680~686
- [16]Xue P, Bi S, Sung H H Y, et al. *Organometallics*, **2004**,**23**:4735~4743
- [17]Yu X, Bi S, Guzei I A, et al. *Inorg. Chem.*, **2004**,**43**:7111~7119
- [18]Ariafard A, Bi S, Lin Z. *Organometallics*, **2005**,**24**:2241~2244
- [19]Crabtree R H. *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals. 3rd Edition*. New York: John Wiley & Sons, **2001**.117