

芳基与烷基亚砷钯(II)配合物 π 反馈效应的 DFT 研究

徐志广^{1,2} 古国榜^{*,1} 刘海洋^{*,1}

(¹ 华南理工大学化学科学学院, 广州 510640)

(² 华南师范大学化学与环境学院, 广州 510631)

摘要: 应用 DFT 方法对二苯基亚砷(DPSO)和二己基亚砷(DHSO)的钯(II)配合物进行了理论计算。结果表明中心金属钯与亚砷之间存在 $d-\pi^*$ 反馈键, 而且二苯基亚砷钯(II)配合物中的 π 反馈键比二己基亚砷钯(II)配合物强, 即亚砷的取代基对其钯(II)配合物的 π 反馈键有显著的影响。以 BHandH/6-31+G** (Pd, 3-21G*)/BHandH/6-31G* (Pd, 3-21G*) 方法对相应的亚砷钯(II)配合物进行单点计算时, 配合物 $trans\text{-PdCl}_2(\text{DPSO})_2$ 的 π 反馈键轨道能为 -10.695 eV, 而 $trans\text{-PdCl}_2(\text{DHSO})_2$ 的 π 反馈键轨道能量为 -10.320 eV。利用电子给体 NH_3 或电子受体 CO 配位体置换亚砷钯(II)配合物里的一个亚砷配体后, Pd(II)-DHSO 配合物的 Pd-S 配位键长的变化明显小于 Pd(II)-DPSO 配合物的 Pd-S 配位键长变化值, 进一步说明在 Pd-DPSO 配合物中的 π 反馈效应强于相应的 Pd-DHSO 配合物。

关键词: 亚砷; 钯(II)配合物; π 反馈效应; DFT

中图分类号: O614.82+3

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2007)05-0785-06

DFT Study on π Back-donation Effects of Aromatic and Alkyl Sulfoxide-palladium(II) Complexes

XU Zhi-Guang^{1,2} GU Guo-Bang^{*,1} LIU Hai-Yang^{*,1}

(¹ College of Chemistry, South China University of Technology, Guangzhou 510640)

(² School of Chemistry and Environment, South China Normal University, Guangzhou 510631)

Abstract: Theoretical calculations on di-phenyl sulfoxide (DPSO) and di-*n*-hexyl sulfoxide (DHSO) Pd(II) complexes had been carried out by DFT method. $d-\pi^*$ back-donation bond could be found in these sulfoxide Pd(II) complexes, and π back-donation bond in DPSO-Pd(II) complex is stronger than that in DHSO-Pd(II) complex, indicating the substituent of sulfoxide ligand can influence Pd-sulfoxide $d-\pi^*$ back-donation interaction significantly. By BHandH/6-31+G** (Pd, 3-21G*)/BHandH/6-31G* (Pd, 3-21G*) method, the calculated $d-\pi^*$ back-binding orbital energy of $trans\text{-PdCl}_2(\text{DPSO})_2$ is -10.695 eV, which is slightly lower than that of $trans\text{-PdCl}_2(\text{DHSO})_2$ (-10.320 eV). The π back-donation effect on the Pd(II)-S bond lengths were further examined by calculations on model complexes [$trans\text{-PdCl}_2(\text{CO})\text{DHSO}$], [$trans\text{-PdCl}_2(\text{NH}_3)\text{DHSO}$], [$trans\text{-PdCl}_2(\text{CO})\text{DPSO}$] and [$trans\text{-PdCl}_2(\text{NH}_3)\text{DPSO}$] which contains σ -donor(NH_3) or π -acceptor(CO) ligands. The change of Pd-S bond lengths in DHSO-Pd(II) complexes is obviously less than that in DPSO-Pd(II) complexes after the ligand substitution, suggesting DPSO-Pd(II) complex has a stronger π back-donation interaction than DHSO-Pd(II) complex.

Key words: sulfoxide; palladium(II) complex; π back-donation effects; DFT

收稿日期: 2006-08-02。收修改稿日期: 2007-03-01。

国家自然科学基金资助项目(No.20572027)。

*通讯联系人。E-mail: chgbgu@scut.edu.cn; chhyliu@scut.edu.cn

第一作者: 徐志广, 男, 30 岁, 讲师; 研究方向: 量子化学与理论无机化学方向。

0 引言

亚砷类化合物(如 DMSO)具有很好的配位性能,主要由于其官能团 $>\text{S}=\text{O}$ 具有“硬”的氧原子和“软”的硫原子,可以与各种类型金属原子配合。大量 IR、NMR 谱图和 X 射线衍射单晶结构表征表明,亚砷通常以 M-O 配位键形式与“硬”的金属结合,以 M-S 配位键与少数“软”金属结合。“软”金属主要为第 VIII 族的第二、三系列金属,例如 Ru(II)等^[1]。亚砷与“软”金属能形成 M-S 方式的配位作用,其原因被认为是两者间的 π 反馈效应相当强,并足以稳定 M-S 配位键^[1]。有学者认为 π 反馈效应在混合配体配合物 $[\text{Pd}(\text{bpy})(\text{L}-\text{asp})]$ 中起附加的稳定作用^[2]。 π 反馈键通常由富 d 电子的金属离子(如钯、铂和钌等)与带有空 π^* 反键轨道的基团(如 $>\text{S}=\text{O}$)相互作用而形成。DMSO 的理论计算表明其最低空轨道 LUMO 主要由亚砷官能团 $>\text{S}=\text{O}$ 的反键轨道组成^[3],DMSO 以 $>\text{S}=\text{O}$ 的 π^* 轨道为接受中心金属反馈 d 电子的轨道,与 Ru 金属离子等形成 π 反馈键^[1,4-6]。在钯与磷或碳原子配位所组成配合物中,较强的 π 反馈效应可导致分子中氢和碳核磁共振峰值的漂移^[7,8]和配合物结构的变化^[9],并对金属原子与配体间电子的相互作用有重要影响^[10]。

对 $[\text{cis}-\text{fac}-\text{Ru}(\text{NH}_3)_2\text{H}_3(\text{dms}-\text{S})]$ 和 $[\text{Ru}(\text{CO})_5(\text{dms}-\text{S})]^2+$ 配合物的理论研究发现,在亚砷的对位加入 σ 或 π 配体,可以导致 Ru(II) 中心金属离子的电荷密度增加或降低,从而增强或降低 π 反馈作用^[1]。亚砷上取代基的属性(如供电子和吸电子性质)对配合物中的 π 反馈效应是否有影响?目前尚未见有相关的报道。在萃取过程中已经发现二己基亚砷(DHSO)比二苯基亚砷(DPSO)对钯(II)有更强的萃取能力^[11],理论研究表明这是由于 DHSO 与钯(II)具有更强的结合能^[12]。本文以二己基亚砷(DHSO)与二苯基亚砷(DPSO)钯(II)配合物为模型化合物,采用 DFT 方法研究芳基亚砷与烷基亚砷取代基的属性对其 Pd(II)配合物 Pd-S π 反馈作用的影响。

1 研究方法

1.1 亚砷钯(II)模型配合物的构建

钯亚砷配合物中以 S 原子与钯配位。相关 Ru 和 Rh 的 DMSO 配合物的理论研究表明 S 配位的结构更稳定^[6]。Pd-DMSO 配合物的单晶结构^[13]显示其结构为反式形式的 $\text{trans-PdCl}_2(\text{DMSO})_2$ 。本文分别构

造 $\text{trans-PdCl}_2(\text{DHSO})_2$ 和 $\text{trans-PdCl}_2(\text{DPSO})_2$ (见图 1)。为研究 π 反馈键效应,在原来亚砷 Pd 的配合物分子结构中,去掉 1 个亚砷分子,分别加上 σ 供体(donor) NH_3 和 π 受体 CO(acceptor)(结构见图 2),得到 $\text{trans-PdCl}_2(\text{CO})\text{DHSO}$ 、 $\text{trans-PdCl}_2(\text{NH}_3)\text{DHSO}$ 、 $\text{trans-PdCl}_2(\text{CO})\text{DPSO}$ 和 $\text{trans-PdCl}_2(\text{NH}_3)\text{DPSO}$ 。

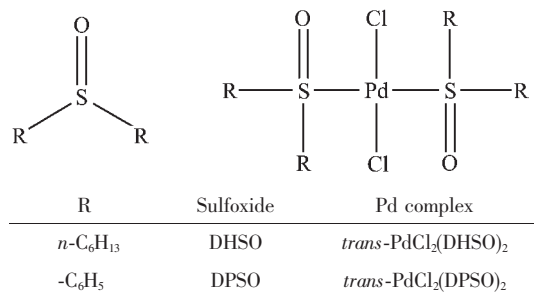


图 1 钯亚砷配合物的结构模型

Fig.1 Model Pd(II) sulfoxide complexes

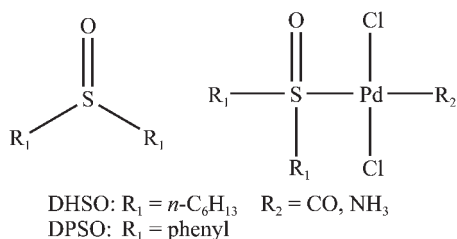


图 2 $\text{Trans-PdCl}_2\text{L1L2}$ ($\text{L1}=\text{CO}, \text{NH}_3$; $\text{L2}=\text{DHSO}, \text{DPSO}$) 的结构

Fig.2 Structure of $\text{trans-PdCl}_2\text{L1L2}$ ($\text{L1}=\text{CO}, \text{NH}_3$; $\text{L2}=\text{DHSO}, \text{DPSO}$)

1.2 计算方法

RHF 方法虽然可以很好计算亚砷配体,但由于缺乏电子相关计算,RHF 方法显然不适合于含过渡金属体系的计算。而 DFT 中的 B3LYP 法所得 $\text{S}=\text{O}$ 键长与实际的偏差较大^[6,14]。这里采用 B3LYP^[15]和 BHandH^[16]两种方法进行几何优化并作比较,BHandH 方法采用以下函数:

$$\text{BHandH}: 0.5E_{\text{X}}^{\text{HF}} + 0.5E_{\text{X}}^{\text{LSDA}} + E_{\text{C}}^{\text{LYP}}$$

上式中 E_{X} 为交换函数, E_{C} 为相关函数。

在最近对相同体系的优化方法的比较研究中,发现在 6-31G*(Pd,3-21G*)水平上 BHandH 方法取得的结果最佳^[12]。这里对于钯原子分别采用 3-21G* 基组和考虑相对论效应的 LanL2DZ 赝势基组进行计算,而其他原子采用双- ζ 的 6-31G* 基组,并在同级水平上完成对几何构型谐振频率的验证,虚频数为 0,表明所得到构型是稳定的。为得到更准确的轨道布居以及能量情况,对除钯原子以外的原子采用

更高基组 6-31+G** 对上述分子进行单点计算。参考 Pd(II)-DMSO 配合物的单晶结构, 钯二亚砷配合物采用 C_i 点群^[13]。上述计算应用 Gaussian03 软件^[17] 完成。

2 结果与讨论

2.1 几何结构

Pd(II)的电子组态为 d^8 , 其配合物的稳定构型为平面正方形。研究表明在钯亚砷配合物中 S 原子与 Pd(II)配位, 并以配体与钯 2:1 比例形式组成^[13,18,19], 其构型为反式平面正方形^[13]。钯二亚砷配合物的结构模型见图 1。计算中, 以 Pd 为坐标原点, Pd-Cl 键定义为 x 轴, Pd-S 键为 y 轴(见图 3)。DHSO 和 DPSO 的 Pd(II)配合物的部分几何结构参数列于表 1。

在 BHandH (Pd(II), 3-21G*) 计算中, Pd(II)-DHSO 配合物的 S=O, C-S 和 Pd-S 键与 Pd(II)-DMSO 配合物的实验结构非常吻合, 其配位键 Pd-S 键长为 0.2310 nm, 与参考的钯二甲基亚砷配位键实验值^[13] 只相差 0.001 2 nm。对 Pd(II)采用 LanL2DZ 计算后, 配位 Pd-S 键为 0.230 3 nm, 更接近参考的钯二甲基亚砷配位键实验值 0.229 8 nm。这说明 BHandH 计算所得结构与 Pd(II)-DMSO 配合物较接近, 取得很好的几何优化构型。

对于 B3LYP(Pd(II), LanL2DZ)的计算结果, 各结构数据与钯二甲基亚砷配合物结构偏差较大。表明以 B3LYP 进行计算时即使采用 LanL2DZ 仍然不能

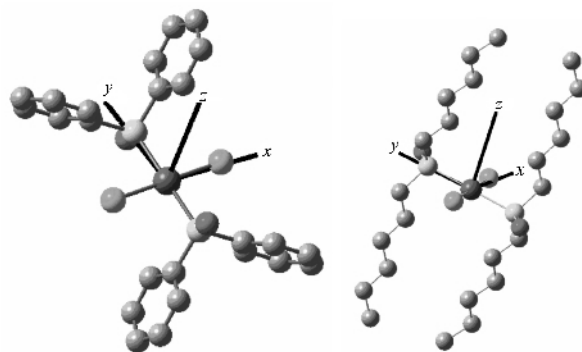


图3 BHandH/6-31G* 方法优化 DHSO 和 DPSO 与 Pd(II)配合物的构型

Fig.3 BHandH /6-31G* geometries of DHSO and DPSO Pd(II) complexes (for Pd²⁺, 3-21G* basis set is used)

改善优化结果。另外 B3LYP(Pd(II), 3-21G*)几何优化的结果也有较大的偏差^[12]。

在 Pd(II)-DHSO 配合物的 BHandH(Pd(II), 3-21G*) 计算结果数据中 S=O(0.146 8 nm)和 S-C(0.177 3 nm)明显短于二甲基亚砷的 S=O (0.148 5 nm) 和 S-C (0.179 9 nm)的实验值^[20], 这说明当亚砷中 S 原子与钯配位后, S=O 和 S-C 键得到加强。*trans*-PdCl₂ (DHSO)₂ 中的 Pd-S 键为 0.231 0 nm, 短于 *trans*-PdCl₂ (DPSO)₂ 的 0.232 2 nm, 说明 *trans*-PdCl₂ (DHSO)₂ 的 Pd-S 键强于 *trans*-PdCl₂ (DPSO)₂ 的 Pd-S 键, 二甲基亚砷比二苯基亚砷更容易与钯形成配位。这得到亚砷萃取钯的实验证明^[11,21]。

表 1 DHSO 和 DPSO 与 Pd(II)配合物在 6-31G* 水平上(Pd(II)的基组, 见表中说明)优化构型的几何参数

Table 1 Experimental and Calculated Geometrical Parameters of DHSO and DPSO Pd(II) complexes by BHandH and B3LYP methods at 6-31G* level

Molecule	Method	$d(\text{O}=\text{S}) / \text{nm}$	$d(\text{C}-\text{S}) / \text{nm}$	$d(\text{Pd}-\text{S}) / \text{nm}$	$d(\text{Pd}-\text{Cl}) / \text{nm}$
<i>trans</i> -PdCl ₂ (DMSO) ₂	Experiment ^a	0.147 5	0.177 8	0.229 8	0.228 7
<i>trans</i> -PdCl ₂ (DHSO) ₂	BHandH (Pd(II), 3-21G*) ^b	0.146 8	0.177 3	0.231 0	0.230 7
	BHandH (Pd(II), LanL2DZ)	0.146 6	0.177 4	0.230 3	0.229 5
	B3LYP (Pd(II), LanL2DZ)	0.149 6	0.183 4	0.240 0	0.236 6
<i>trans</i> -PdCl ₂ (DPSO) ₂	BHandH (Pd(II), 3-21G*)	0.147 0	0.176 6	0.232 2	0.230 0
	BHandH (Pd(II), LanL2DZ)	0.146 8	0.176 1	0.230 8	0.229 0
	B3LYP (Pd(II), LanL2DZ)	0.149 7	0.181 9	0.240 0	0.235 9

^a From ref.[13]; ^b The basis set of Pd(II) is 3-21G*.

2.2 $d-\pi$ 反馈键轨道

尽管上述几何结构中 BHandH(Pd(II), LanL2DZ) 的数据稍优于 BHandH(Pd(II), 3-21G*)的结果, 但是 BHandH (Pd(II), LanL2DZ)计算采用了赝势基组, 由 Pd(II)构成的分子轨道发生严重变形, 难以分辨出各

成键分子轨道及其类型。与此相比, BHandH(Pd(II), 3-21G*)的结果中, 可以很好的找到相应的成键分子轨道并判断其成键类型。这里以 BHandH(Pd(II), 3-21G*)所得分子轨道进行讨论。

通过分析钯亚砷配合物中的 π 反馈键轨道, 可

较直接讨论两配合物中 π 反馈效应的差异。众所周知,CO 的 π^* 反键与金属离子的 d_{xy} 和 d_{yz} 形成 π 反馈键,图 4 显示 CO π^* 反键可与金属离子 d_{xy} 形成 π 反馈键示意图。与经典的 CO 配体相比,由于立体结构的影响,DHSO 和 DPSO 的官能团 $>S=O$ 与金属离子不在同一直线上,致使 Pd 上满电子的 d_{xy} 和 d_{yz} 难以与 $>S=O$ 的 π^* 形成有效的轨道重叠。在配合物的分子轨道中,找到由 Pd 上的 d 轨道与 $>S=O$ 基团的 π^* 轨道组成的反馈键轨道(图 5)。该轨道中,亚砷基团上存在 π^* 键,其一翼与 Pd 上 d 轨道形成 π 反馈键。对比 DHSO 和 DPSO Pd(II)配合物的轨道分布,发现 $trans\text{-PdCl}_2(\text{DHSO})_2$ 的 π 反馈键轨道在烷基上也有分布,但 $trans\text{-PdCl}_2(\text{DPSO})_2$ 的却集中在 Pd 与 $>S=O$ 基团上。 $trans\text{-PdCl}_2(\text{DPSO})_2$ π 反馈键轨道能为 -10.695 eV , 低于 $trans\text{-PdCl}_2(\text{DHSO})_2$ 的 -10.320 eV , 表明 DPSO 能与钯形成略强的 π 反馈键。另外轨道分析发现 $trans\text{-PdCl}_2(\text{DHSO})_2$ 的 σ 配位成键轨道分别为 $81a_g$, $64a_g$ 和 $60a_g$, 而 $trans\text{-PdCl}_2(\text{DPSO})_2$ σ 配位成键轨道分别为 $71a_g$ 和 $66a_g$, 前者的轨道能分别低于后者的轨道能, 轨道组成和能量见图 6。

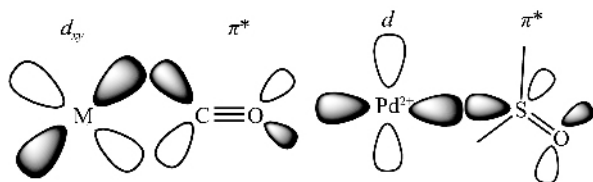


图 4 CO 与金属形成 π 反馈键(左)和亚砷与钯形成 π 反馈键(右)示意图

Fig.4 Sketch map of π Back-Bonding of CO-Metal (left) and Sulfoxide-Pd(II) (right)

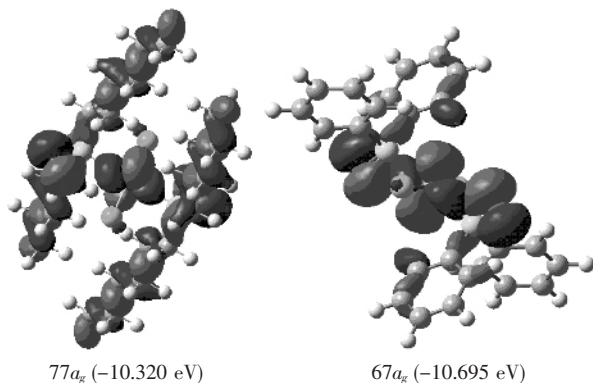


图 5 $Trans\text{-PdCl}_2(\text{DHSO})_2$ 和 $trans\text{-PdCl}_2(\text{DPSO})_2$ 的 π 反馈键轨道

Fig.5 MO of π Back-Bonding of DHSO (left) and DPSO (right) Pd(II) complexes

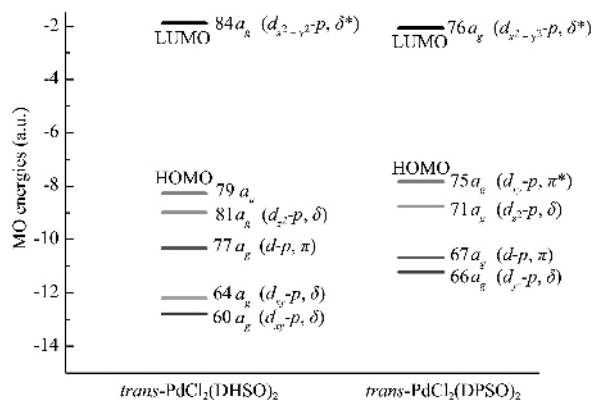


图 6 $Trans\text{-PdCl}_2(\text{DHSO})_2$ 和 $trans\text{-PdCl}_2(\text{DPSO})_2$ 的轨道能级图

Fig.6 Orbital energy of $trans\text{-PdCl}_2(\text{DHSO})_2$ and $trans\text{-PdCl}_2(\text{DPSO})_2$

2.3 σ 供体 NH_3 和 π 受体 CO 对 π 反馈键的影响

亚砷作为一个中等的 π 受体配体,硫原子在与软金属原子配位的过程中,把 σ 供体配体加在亚砷的对位,将加强 Pd-S 的 π 反馈作用;若加入 π 受体配体,则降低 Pd-S 的 π 反馈效应的作用^[1]。本文在两钯亚砷配合物中引入 σ 供体 NH_3 和 π 受体 CO (结构见图 2),置换其中一个亚砷,分析配合键结构的变化。变化越大, π 反馈效应越强。这可以从另一个角度研究两种取代基对 π 反馈效应的影响。

分别采用 σ 供体 NH_3 配体和 π 受体 CO 配体通过以下配合物分子模型: $trans\text{-PdCl}_2(\text{CO})(\text{DHSO})$, $trans\text{-PdCl}_2(\text{NH}_3)(\text{DHSO})$, $trans\text{-PdCl}_2(\text{CO})(\text{DPSO})$ 和 $trans\text{-PdCl}_2(\text{NH}_3)(\text{DPSO})$, 分析 Pd(II)-S, 和 S-O 键长的变化, 研究 π 反馈键效应 (优化构型见图 7)。BHandH (Pd(II),3-21G*)几何优化结果发现, π 受体 CO 配体的 $trans\text{-PdCl}_2(\text{CO})(\text{DHSO})$ 结构中, Pd(II)-S 和 S-O 的键长分别为 0.23031 和 0.14646 nm , 大于采用 σ 供体 NH_3 配体的 $Trans\text{-PdCl}_2(\text{NH}_3)(\text{DHSO})$, 后者 Pd(II)-S 和 S-O 的键长分别为 0.22741 和 0.1460 nm 。类似结果出现在二苯基钯亚砷配合物中(见表 2)。BHandH (Pd(II),LanL2DZ)的结果与 BHandH(Pd(II),3-21G*)类似。结果很好地验证了上述在反位存在 σ 供体配体就会加强配位键;加入 π 受体配体则削弱配位键的观点^[1]。

钯与亚砷形成的 π 反馈键的大小可以反映在加 NH_3 与 CO 配体后 Pd-S, S-C 和 $>S=O$ 键长的变化值上(表 3)。表 3 的 BHandH(Pd(II),3-21G*)数据中,观察 DHSO 的 Pd 配合物与 DPSO 的 Pd 配合物的结构变化情况,其 O=S 键长的变化值大概一致,可是

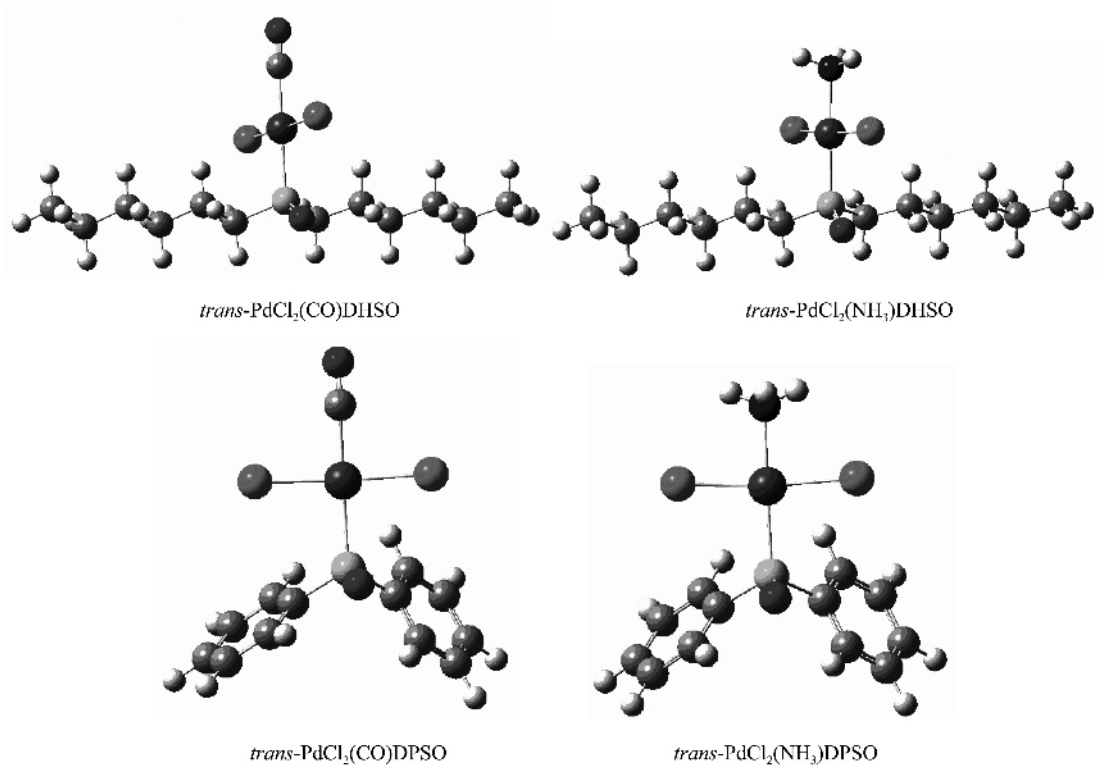


图 7 *Trans*-PdCl₂L1L2(L1=CO,NH₃;L2=DHSO,DPSO)的 BHandH/6-31G* 优化构型

Fig.7 BHandH /6-31G* geometries of *trans*-PdCl₂L1L2 (L1=CO, NH₃; L2=DHSO, DPSO)

表 2 *Trans*-PdCl₂L1L2(L1=CO,NH₃;L2=DHSO,DPSO) BHandH/6-31G* 优化结构参数

Table 2 Calculated Geometrical Parameters for *trans*-PdCl₂L1L2 (L1=CO,NH₃; L2=DHSO,DPSO) at BHandH/6-31G* level

Basis set of Pd(II)	Molecule	$d(\text{Pd-S}) / \text{nm}$	$d(\text{S-C}) / \text{nm}$	$d(\text{O=S}) / \text{nm}$	Dipole moment / Ddebye
3-21G*	<i>trans</i> -PdCl ₂ (CO)(DHSO)	0.230 31	0.177 00	0.146 46	4.300 2
3-21G*	<i>trans</i> -PdCl ₂ (NH ₃)(DHSO)	0.227 41	0.177 00	0.146 60	3.975 7
3-21G*	<i>trans</i> -PdCl ₂ (CO)(DPSO)	0.231 87	0.176 07	0.146 79	5.968 7
3-21G*	<i>trans</i> -PdCl ₂ (NH ₃)(DPSO)	0.228 51	0.176 26	0.146 94	4.341 2
LanL2DZ	<i>trans</i> -PdCl ₂ (CO)(DHSO)	0.230 79	0.177 08	0.146 36	4.232 1
LanL2DZ	<i>trans</i> -PdCl ₂ (NH ₃)(DHSO)	0.227 11	0.177 17	0.146 46	3.916 0
LanL2DZ	<i>trans</i> -PdCl ₂ (CO)(DPSO)	0.231 79	0.175 93	0.146 64	6.184 5
LanL2DZ	<i>trans</i> -PdCl ₂ (NH ₃)(DPSO)	0.227 58	0.176 27	0.146 76	4.412 9

表 3 *Trans*-PdCl₂(CO)L2 和 *trans*-PdCl₂(NH₃)L2(L2=DHSO,DPSO)的 BHandH/6-31G* 优化结构差异

Table 3 Differences between Geometrical Parameters for *trans*-PdCl₂(CO)L2 and *trans*-PdCl₂(NH₃)L2 (L2=DHSO,DPSO) at BHandH/6-31G* level

Basis set of Pd(II)	Molecule	$d(\text{Pd-S}) / \text{nm}$	$d(\text{S-C}) / \text{nm}$	$d(\text{O=S}) / \text{nm}$
3-21G*	DHSO Pd(II) complexes	0.002 90	0.000 00	-0.000 14
3-21G*	DPSO Pd(II) complexes	0.003 35	-0.000 19	-0.000 15
LanL2DZ	DHSO Pd(II) complexes	0.003 68	-0.000 09	-0.000 10
LanL2DZ	DPSO Pd(II) complexes	0.004 21	-0.000 34	-0.000 13

Pd-S 配位键长的变化值 (0.002 90 nm) 明显小于 DPSO 配合物的变化值 (0.003 35 nm)。偶极矩值表明, DHSO 的 Pd 配合物的偶极矩变化值为 0.324 5 Debye, 远小于 DPSO 的 Pd(II)配合物的偶极矩变化值为 1.627 5 Debye。可见 DPSO 的 Pd(II)配合物的电子云分布更易受 σ 供体 NH_3 配体和 π 受体 CO 配体的影响。由此可以推断 DHSO 的 Pd(II)配合物产生的 π 反馈键效应明显弱于 DPSO 的 Pd 配合物的 π 反馈键效应。BHandH (Pd(II), LanL2DZ) 的数据变化情况, 与 BHandH(Pd(II), 3-21G*) 结果类似, 且更加明显。

作为包含未饱和碳原子的苯基, 其吸电子性要大于正己基, 这造成 DPSO 中 $>\text{S}=\text{O}$ 的缺电子状态比 DHSO 严重。同时苯环中的 C 为 sp^2 杂化, 所以趋于得到电子, 导致与 Pd 的 d 电子形成比较强的 π 反馈键。

综上所述, 尽管钯二苯基亚砷配合物中 Pd-S 配位键的成键能力不如钯二己基亚砷配合物, 但是在钯的配合物中 DPSO 的 π 反馈效应明显强于 DHSO, 即吸电子属性的苯基将增强 Pd-S 的 π 反馈效应。

参考文献:

- [1] Stener M, Calligaris M. *J. Mol. Struct. (Theochem.)*, **2000**, **497**: 91~104
- [2] GAO En-Jun(高恩君), ZHANG Dan(张 丹), LIU Qi-Tao(刘祁涛). *Huaxue Xuebao(Acta Chimica Sinica)*, **2003**, **61**(11): 1834~1838
- [3] Sze K H, Brion C E, Tronc M, et al. *Chem. Phys.*, **1988**, **121**: 279~297
- [4] Calligaris M, Carugo O. *Coord. Chem. Rev.*, **1996**, **153**: 83~154
- [5] Calligaris M. *Coord. Chem. Rev.*, **2004**, **248**(3~4): 351~375
- [6] Panina N S, Calligaris M. *Inorg. Chim. Acta*, **2002**, **334**: 165~171
- [7] Mizutani M, Miwa S, Fukushima N, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **2002**, **339**: 543~550
- [8] Martinez-viviente E, Pregosin P S, Tschoerner M. *Magn. Reson. Chem.*, **2000**, **38**: 23~28
- [9] Oberhauser W, Bachmann C, Stampfl T, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **1997**, **256**: 223~234
- [10] Yip J H K, Wu J, Wong K Y, et al. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2004**: 1056~1062
- [11] Preston J S, Anna C P. *Solvent Extr. Ion Exch.*, **2002**, **20**(3): 359~374
- [12] XU Zhi-Guang(徐志广), GU Guo-Bang(古国榜), LIU Hai-Yang(刘海洋), et al. *Jiegou Huaxue (Chinese J. Struct. Chem.)*, **2006**, **25**(12): 1524~1530
- [13] Bennett M J, Cotton F A, Weaver D L, et al. *Acta Crystallogr.*, **1967**, **23**: 788~796
- [14] XU Zhi-Guang(徐志广), GU Guo-Bang(古国榜), WU Song-Ping(吴松平), et al. *Jiegou Huaxue (Chinese J. Struct. Chem.)*, **2004**, **23**(10): 1183~1187
- [15] Becke A D. *J. Chem. Phys.*, **1993**, **98**: 5648~5651
- [16] Frisch H, Frisch M J, Trucks G W. *Gaussian 03 User Reference*, **2003**. 77
- [17] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. *Gaussian 03, Revision C02*, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, **2003**.
- [18] Cotton F A, Francis R, Horrocks W D. *J. Phys. Chem.*, **1960**, **64**(10): 1534~1536
- [19] Kitching W, Moore C J, Doddrell D. *Inorg. Chem.*, **1970**, **9**(3): 541~549
- [20] Jenks W S, Matsunaga N, Gordon M. *J. Org. Chem.*, **1996**, **61**(4): 1275~1283
- [21] Lewis P A, Morris D F C, Short E L, et al. *J. Less-Common Metals*, **1976**, **45**: 193~214