

异腈化合物插入到配合物 $\text{CpW}(\text{NO})(n\text{-C}_5\text{H}_{11})(\eta^3\text{-CH}_2\text{CHCHMe})$ 金属-碳键的反应机理

刘凌君 毕思玮* 袁相爱 凌宝萍 孙海涛 李 平

(曲阜师范大学化学与化工学院, 曲阜 273165)

摘要: 本文利用密度泛函理论研究了异腈化合物中 CN 基团插入到 $\text{CpW}(\text{NO})(\text{C}_5\text{H}_{11})(\eta^3\text{-CH}_2\text{CHCHMe})(\mathbf{A})$ 中 W-C 键中的反应机制。研究发现, 异腈插入到 W-C 键过程实际上是一个烷基迁移过程; 相对于烯丙基, 正戊基迁移到异腈碳原子上在热力学、动力学上更有利。提出了插入产物(**B**)与其环状异构体(**C**)之间的平衡转化机理, 同时发现 **C** 为 Fischer 型金属卡宾配合物, 金属中心具有 d^6 电子构型。

关键词: 密度泛函; 反应机理; 迁移插入; 异腈; 异构化

中图分类号: O641

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2012)03-0551-09

Reaction Mechanisms of Isocyanide Insertion into the W-alkyl Linkage of $\text{CpW}(\text{NO})(n\text{-C}_5\text{H}_{11})(\eta^3\text{-CH}_2\text{CHCHMe})$ Complex

LIU Ling-Jun BI Si-Wei* YUAN Xiang-Ai LING Bao-Ping SUN Hai-Tao LI Ping

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Qufu Normal University, Qufu, Shandong 273165, China)

Abstract: With the aid of density functional theory calculations, the mechanistic study on the insertion of CN of methylisonitrile into the M-C bond of $\text{CpW}(\text{NO})(\text{C}_5\text{H}_{11})(\eta^3\text{-CH}_2\text{CHCHMe})$ (**A**) has been performed. It is found that the methylisonitrile insertion into metal-alkyl linkage is in fact a process of the alkyl ($\text{-C}_5\text{H}_{11}$) migration into methylisonitrile. In comparison with the allyl group, the alkyl ($\text{-C}_5\text{H}_{11}$) migration into methylisonitrile is more favorable both kinetically and thermodynamically. The mechanism for the reversible transformation between the insertion product **B** and its cyclic isomer **C** has been proposed. **C** is found to be a Fischer carbene complex with the metal center having a d^6 configuration.

Key words: density functional theory; reaction mechanism; migratory insertion; isocyanide; isomerization

0 引 言

不饱和小分子如烯烃、炔烃、一氧化碳、异腈化合物等插入到金属-碳键是一类很重要的有机金属化学反应, 因而在有机合成及化学化工行业备受关注^[1-4]。异腈化合物因其带有可稳定存在的二价碳原子, 是一个不寻常的官能团。由于他是双价试剂, 既含有一个亲核中心 α 碳负离子, 又含有一个亲电中

心异腈碳原子^[5], 因而异腈化合物插入到金属-碳键的反应在有机合成方面占有独特的地位, 在过去的几十年中被广泛关注^[6-15]。前人的研究发现这种插入多发生在前过渡金属或者镧系、铜系金属-碳键之间生成新的 η^2 -亚氨基配体^[16-22]。Peter Legzdins 和他的工作小组最近几年合成并研究了 $\text{Cp}^*\text{M}(\text{NO})\text{R}_2$ ($\text{Cp}^*=\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$; $\text{M}=\text{Mo}$ or W ; $\text{R}=\text{alkyl}$ or aryl) 的化学^[15,23-24], 其中 $\text{Cp}^*\text{W}(\text{NO})(\text{R})(\eta^3\text{-CH}_2\text{CHCHMe})$ ($\text{R}=n$ -

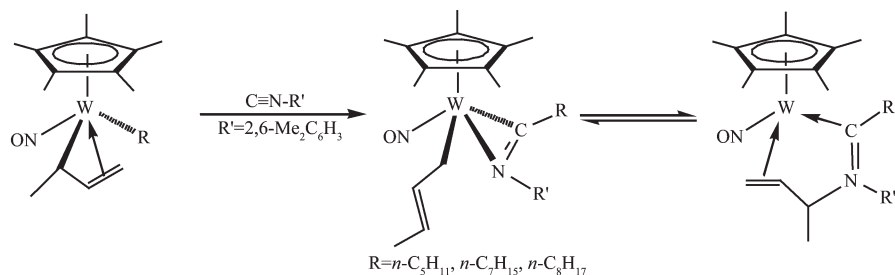
收稿日期: 2011-07-15。收修改稿日期: 2011-10-25。

国家自然科学基金(No.21173126), 国家自然科学基金青年基金(No.21003082)以及山东省自然科学基金(No.ZR2009BM037)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: siweibi@126.com, Tel: +86-13853746301

C_5H_{11} , $n-C_7H_{15}$, $n-C_8H_{17}$ 与异腈化合物反应时发现异腈化合物插入到 W-烷基碳中生成 η^2 -亚氨基配合物^[25], 此类 η^2 -亚氨基配合物接下来发生了分子内重排, 异构化生成新的 α -氨基碳烯化合物, 两种反应产物之间的分子内异构化在 24 h 内达成平衡 (Scheme 1)。在 Peter Legzdins 工作小组实验研究的基础上, 我们对该反应的机理进行了初步的假设, 本文将利用模型化合物从理论上探讨以下问题:

(1) 该反应的反应机理; (2) 反应机理中涉及到的反应物、中间体、过渡态、产物的能量关系如何以及各化合物的结构及成键有何特征; (3) 该反应在热力学上是否有利, 其决速步骤是什么。虽然该类反应的试验研究结果早有发表, 但对类似反应的理论研究尚未见诸报道, 希望我们的工作能对类似反应的实验研究提供有益的信息。

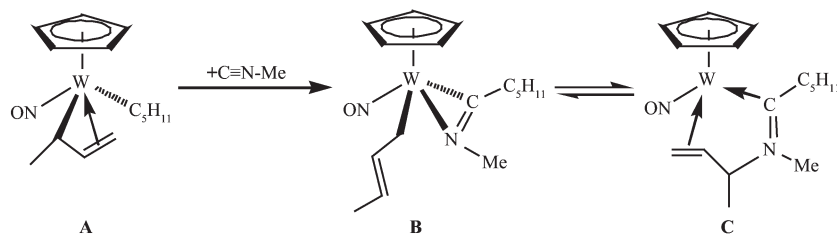


Scheme 1

1 计算方法

利用密度泛函理论(DFT)中的 B3LYP 方法^[26-27], 对反应势能面上所有可能的驻点进行全参数优化, 并进行频率分析以区分稳定态 (零虚频) 和过渡态 (单虚频), 在相同水平上对过渡态进行内禀反应坐标(IRC)跟踪计算^[28-29], 以确保在势能面上各过渡态能连接前后相应的结构。对金属原子 W 和第三周期非金属原子 P 使用双 ζ 价基组 (LanL2DZ)^[30], 对 C, N 和 H 原子使用 6-31g 基组。对 P 原子加极化函数 $P: \zeta(d)=0.34$, 对 N, C, H 分别加极化函数 $N: \zeta(d)=0.8$, $C: \zeta(d)=0.8$, $H: \zeta(d)=0.11$ ^[31]。所有计算结果都是用 Gaussian 03 程序计算得到^[32]。理论计算研究结果表明, 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, 该类方法曾被用来研究多种过渡金属有机体系, 均得出合理的结果^[33-39]。为了简化计算, 我们对 Scheme 1 中的反应模型化, Cp* 用 Cp 代替, 2,6-二甲苯基用甲基代替, 模型化反应如 Scheme 2 所示。以往类似的理论研究证明这种模型化方法是可行的^[40-42]。模型化合物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, 但这种偏差不会改变反应进行的途径。以模型化合物的反应产物 B、C 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。



Scheme 2

表 1 实验产物和模型化产物结构参数比较

Table 1 Comparison of bond lengths (nm) and angles ($^\circ$) between experimental and model products

Compd	Bond length or bond angle	Theoretical value	Experimental value
B	W-C6	0.210	0.210
	W-N2	0.218	0.217
	C6-N2	0.127	0.127

续表 1

C	W-C1	0.223	0.221
	W-N2-C6	69.3	69.7
	W-C6-N2	76.3	75.7
	W-C6	0.213	0.213
	C6-N2	0.133	0.132
	W-C1	0.220	0.218
	W-C2	0.219	0.216
	C3-N2	0.151	0.151
	C1-C1	0.144	0.144
	W-C6-N2	118.4	118.4
	C6-N2-C3	115.1	116.7

2 结果与讨论

2.1 模型化合物CpW(NO)(C₅H₁₁)(η^3 -CH₂CHCHMe)(A)与甲基异腈反应生成 η^2 -亚氨基化合物B

实验发现,在反应底物 Cp*W(NO)(R)(η^3 -CH₂CHCHMe)(Cp*= η^5 -C₅Me₅, R=n-C₅H₁₁)与 2,6-二甲苯基异腈化合物进行反应中,异腈化合物插入到 W-烷基碳键形成 η^2 -亚氨基化合物。该 η^2 -亚氨基化合物再经历分子内重排,形成 α -氨基碳烯化合物,这两种反应产物之间的分子内重排异构化存在一个动态平衡(Scheme 1)。

为了减少计算时间,研究过程中我们采用了模

型化合物(详见计算方法部分)。图 1 给出了模型化合物反应势能曲线,图 2 给出了相关化合物的空间结构和结构参数,由图 1 可知,该反应机理分三步:(1) 反应物 A 中的烯丙基配体经历一个 $\eta^3 \rightarrow \eta^1$ 的转化,得到 16 电子中间体 Int1;(2) 甲基异腈配位到中间体 Int1 上,得到一个相对稳定的 18 电子中间体 Int2;(3) 甲基异腈碳原子与 n-C₅H₁₁ 中 α -碳原子键合,形成产物 B。

反应物 A 中,Cp,W,NO, η^3 -烯丙基构成了三角钢琴凳骨架结构,该分子是 18 电子构型,烯丙基呈现 endo 构型。有研究表明,对于 CpML₂L₂(allyl)类型的配合物,烯丙基作为配体有两种不同的构型,一种是 endo 构型,另一种是 exo 构型。DFT 研究表明,

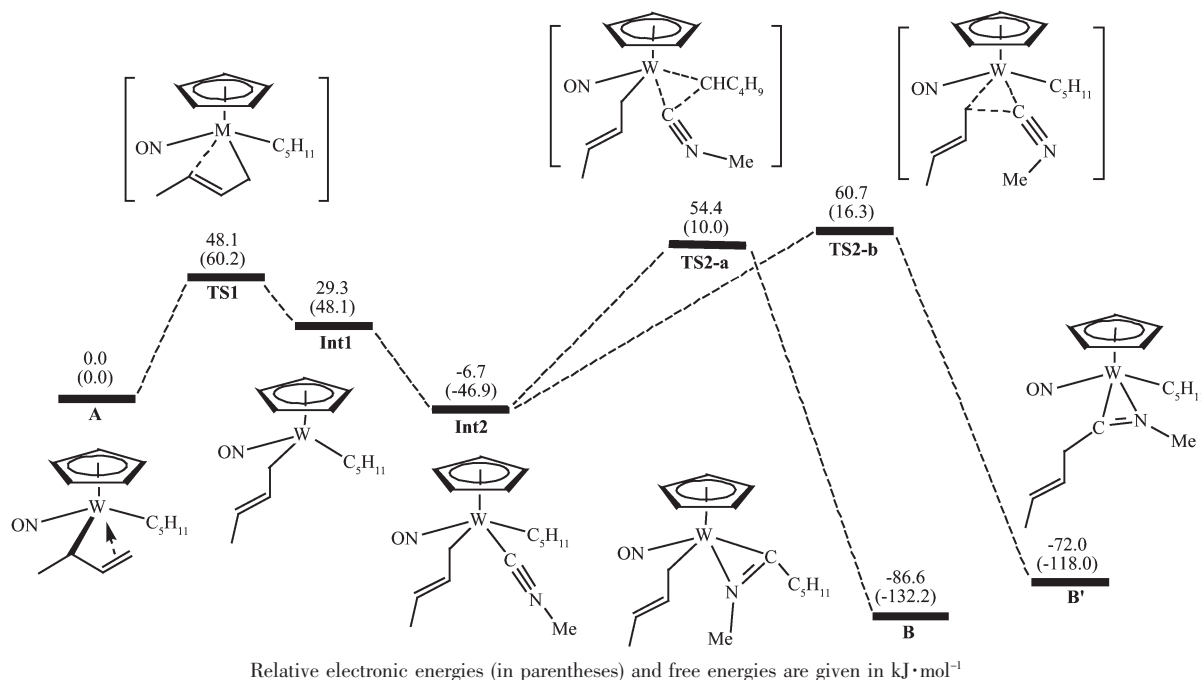
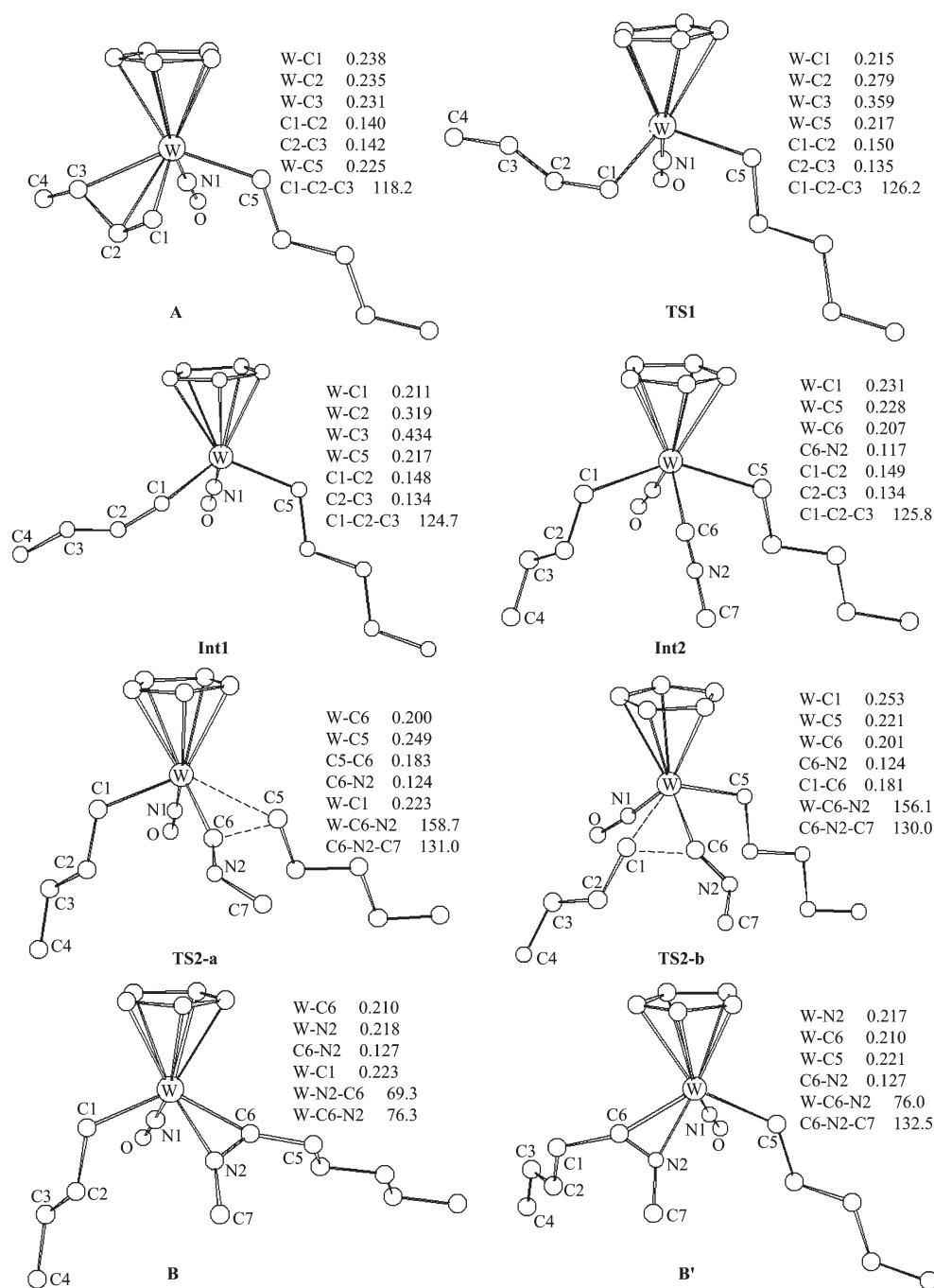


图 1 甲基异腈与反应物 A 反应生成 B 的反应势能曲线

Fig.1 Free energy profile for reaction of A with methylisonitrile to generate B



Bond distances are given in nm and the bond angles are given in ($^{\circ}$); hydrogen atoms are omitted for clarity

图 2 生成反应产物 **B** 过程中间体及过渡态的结构及其参数

Fig.2 B3LYP optimized structures of the selected species involved in Fig.1

烯丙基以 *endo* 构型配位时, 配合物的稳定性要比烯丙基以 *exo* 构型配位时高^[34,43]。第一步反应是反应物 **A** 的烯丙基配体经历一个 $\eta^3 \rightarrow \eta^1$ 的转换, 致使金属中心上留出一个空位。从 **A** 到 **Int1**, 经历一个包含金属 **W** 在内的四元环过渡态 **TS1**, 在反应物 **A** 和过渡态 **TS1** 中, W-C2 键长分别是 0.235 和 0.279

nm, W-C3 键长分别是 0.231 和 0.359 nm, 说明过渡态中, C2, C3 正在远离金属中心 **W**, 意味着 η^3 配位正在打开。W-C1 键长略有缩短, 说明 W-C1 键正向 σ 键过渡。该过程的反应势垒只有 48.1 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 说明动力学上是有利的。从 **A** 到 **Int1**, 反应的能量变化为 48.1 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 说明中间体 **Int1** 明显不如反应

物 **A** 稳定。显然,这是因为反应物 **A** 经历一个 $\eta^3 \rightarrow \eta^1$ 的转换,生成 16 电子中间体 **Int1** 所致。换言之,烯丙基以 η^1 方式与金属配位弱于以 η^3 方式与金属配位。

第二步是甲基异腈配位到金属中心上,给出相对稳定的中间体 **Int2**。图 3 给出了 **Int1** 的 LUMO 轨道。由图可知,该 LUMO 轨道在烷基和烯丙基之间有一个最大的波瓣且能量较低(-0.073 eV)。因此甲基异腈碳原子上的孤电子对可占据该空轨道,与金属中心形成配位键。该步反应在热力学上非常有利,从 **Int1** 到 **Int2** 能量变化为 -95.0 kJ·mol⁻¹,由甲基异腈与金属形成配位键所致。**Int2** 比 **A** 稳定,说明甲基异腈与金属的配位能力强于反应物 **A** 中双键的配位能力。

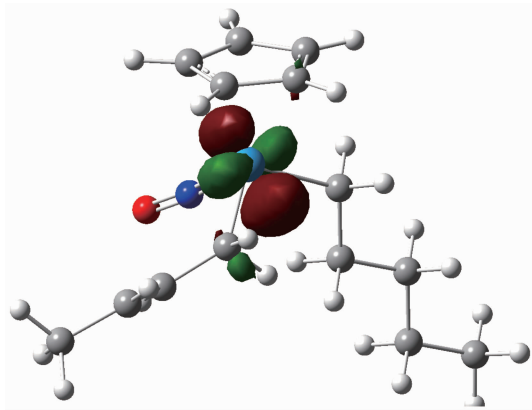


图3 **Int1** 的 LUMO 轨道

Fig.3 LUMO orbital of **Int1**

最后一步主要涉及碳-碳键生成。根据中间体 **Int2** 的几何结构,甲基异腈的插入有两种可能的形式。一种是甲基异腈与烷基碳原子键合得到产物 **B**,另一种是甲基异腈与烯丙基碳原子键合得到产物 **B'**。两种键合方式均经历一个三元环过渡态,分别是 **TS2-a** 和 **TS2-b**。由图 2 可知,与 **Int2** 中的 W-C6 键 (0.207 nm) 相比,**TS2-a** 和 **TS2-b** 中的 W-C6 键稍有缩短 (0.200, 0.201 nm),说明过渡态中该键没有被活化反而有所增强。与 **Int2** 相比,**TS2-a** 中的 W-C5 键明显拉长 (0.228 $\rightarrow$ 0.249 nm),**TS2-b** 中的 W-C1 键明显拉长 (0.228 $\rightarrow$ 0.253 nm),由此可确认这两种碳-碳键合方式的特点是 -C₅H₁₁ 和烯丙基的迁移过程,即由 **Int2** 到 **B**, -C₅H₁₁ 基团迁移到甲基异腈碳原子上;由 **Int2** 到 **B'**, 烯丙基迁移到甲基异腈碳原子上。其原因是,甲基异腈配体与金属中心的结合力强于 -C₅H₁₁、烯丙基与金属中心的结合力。另外,由 **TS2-a** 和 **TS2-b** 结构看出,当 -C₅H₁₁ 基团和烯

丙基分别向甲基异腈碳原子迁移时,甲基异腈碳原子不再采取 sp 杂化而是向 sp^2 杂化方式过渡,相应地甲基异腈氮原子也由 sp 杂化向 sp^2 杂化过渡,致使甲基异腈由直线型向折线型过渡。**TS2-a** 和 **TS2-b** 中甲基异腈键角 (C6-N2-C7) 分别是 131.0° 和 130.0°。

上述两个成键过程 **Int2** $\rightarrow$ **B** 和 **Int2** $\rightarrow$ **B'** 均涉及两个转化过程。第一个过程是 -C₅H₁₁ 基团或烯丙基迁移到甲基异腈碳上,形成一个 16 电子配合物。由于 -C₅H₁₁ 基团或烯丙基的迁移,在金属中心上留出一个空的轨道 (LUMO),因此接下来的过程是异腈中的 N 原子上的孤电子对与金属配位重新形成 18 电子配合物。虽然异腈中的 C=N π 电子也可以与金属配位,但考察 **B** 和 **B'** 的结构,**B** 中二面角 W-N2-C6-C5, W-N2-C6-C7 分别是 174.5 和 170.2,说明 W, N2, C5, C6, C7 几乎在一个平面上,**B'** 中 W, N2, C1, C6, C7 也几乎在一个平面上,说明异腈中的 C=N π 电子与金属中心的空轨道在取向上不匹配,不能够形成有效重叠,因此异腈中 π 电子不与金属成键。而 N 原子 sp^2 杂化轨道上的孤电子对取向与金属中心上空轨道匹配,因而与金属配位成键。计算表明,迁移和配位两过程一步完成。

反应产物 **B** 中, W-C6 和 W-N2 的键长分别是 0.210 nm 和 0.218 nm,说明他们形成的是 σ 单键^[44]。C6-N2 的键长是 0.127 nm,与自由亚胺化合物中的 C-N 键长相近^[45]。因此,产物 **B** 中含有亚氨基的配体我们可以描述为含有一个 W-C σ 键和一个 W $\leftarrow$ N 配位键,此配体总共提供 3 个电子使产物 **B** 达到 18 电子稳定结构。从 **Int2** 到 **B**, 反应势垒为 54.4 kJ·mol⁻¹,反应的能量变化为 -85.4 kJ·mol⁻¹,说明该步反应在动力学和热力学上均是非常有利的。造成 **B** 的稳定性远远大于 **Int2** 的原因主要是由于在 **B** 中 C-C 键的生成。从 **Int2** 到 **B'**, 反应势垒为 60.7 kJ·mol⁻¹,比起 -C₅H₁₁ 迁移到甲基异腈碳的反应势垒稍高,反应的能量变化为 -71.1 kJ·mol⁻¹,说明 **B'** 不如 **B** 稳定。综上所述,我们可以得出结论: -C₅H₁₁ 基团经由过渡态 **TS2-a** 迁移到甲基异腈碳原子上生成反应产物 **B** 无论在热力学上还是在动力学上都是有利的。烷基 -C₅H₁₁ 基团比烯丙基无论在热力学还是在动力学上都更易迁移到甲基异腈碳原子上。

2.2 **B** 与 **C** 的异构化

图 4 给出了 **B** 与 **C** 的异构化反应的势能曲线,

图 5 给出了相关化合物的空间结构和结构参数。

反应的第一步从 **B** 到 **Int3** 的成键实际上包含两个过程,首先是 W-N 键断裂形成一个 16 电子配

合物,为了保持配合物的稳定性,接下来烯丙基配体经历一个 $\eta^1 \rightarrow \eta^3$ 转换配位到金属中心上,使 **Int3** 成为一个新的 18 电子 η^3 -烯丙基配合物,这两

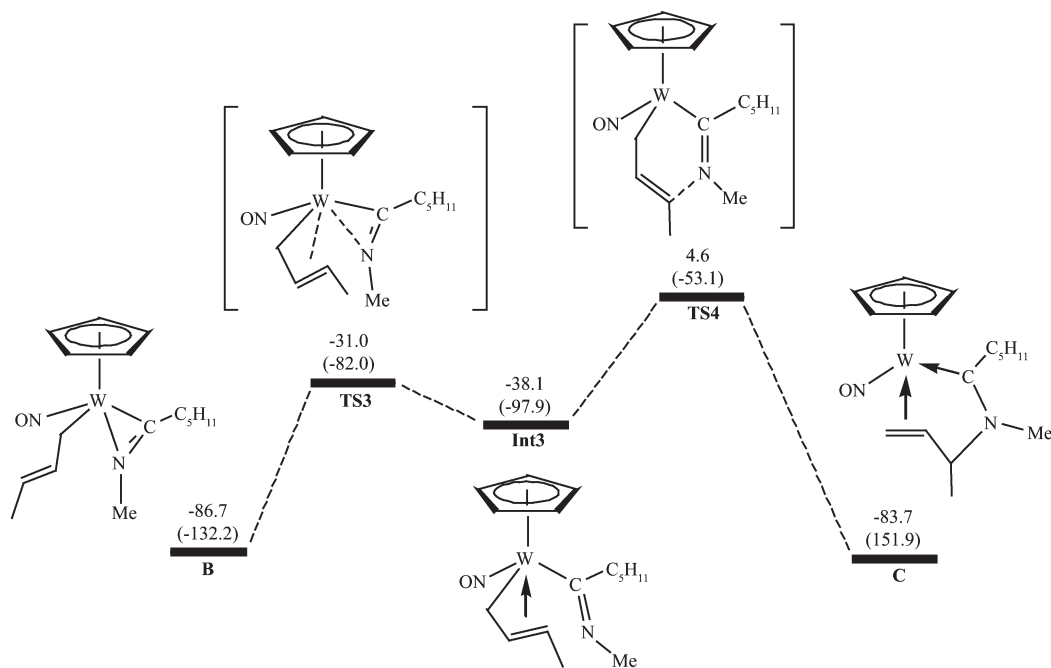


图 4 **B** 与 **C** 异构化的反应势能曲线

Fig.4 Free energy profile for reaction of isomerization

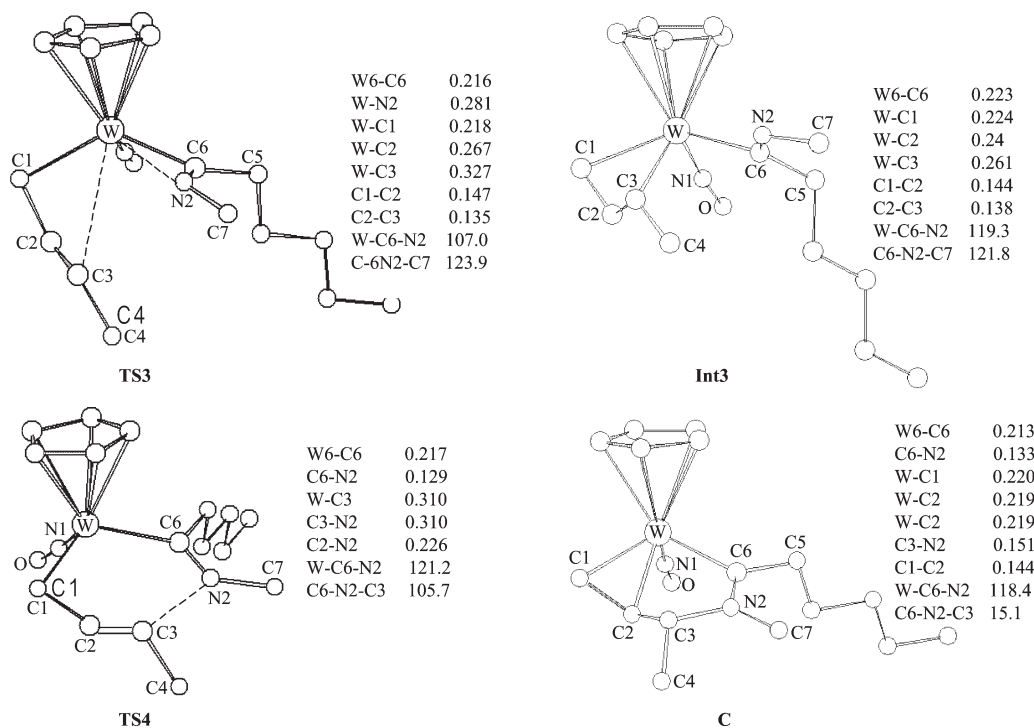


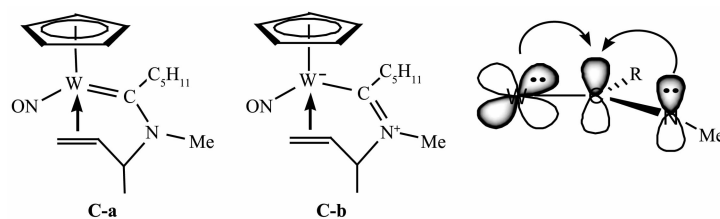
图 5 **B** 与 **C** 异构化过程中间体及过渡态的结构及其参数

Fig.5 B3LYP optimized structures of the selected species involved in Fig.3

步是协同作用,同时完成的。在 **TS3** 中, W-N2 键长是 0.281 nm, 明显长于 **B** 中 W-N2 键长, 说明 N2 在 **TS3** 中正远离金属中心。与此同时, C3 则向金属中心靠近。在 **Int3** 中, C1-C2 键长是 0.144 nm, 比 **B** 中相应的键长 0.149 nm 略短, C2-C3 键长是 0.138 nm, 比 **B** 中相应的键长 0.134 nm 略长, 其键长范围均处于碳碳单键和碳碳双键之间, 说明 C1, C2, C3 之间的离域 π 键正在形成。**Int3** 的能量比 **B** 高 34.3 kJ·mol⁻¹, 原因是氮原子与金属的配位强于烯丙基中 C2-C3 双键与金属的成键作用。反应的第二步(**Int3** 到 **C**), 是 N2 进攻烯丙基上的 C3, 经历一个包含 W 在内的六元环过渡态 **TS4** 得到 **C**。当 N2 向 C3 靠近, C6-N2 键和 C2-C3 键开始拉长, 相应的 C2, C3 开始远离金属中心。W 和 C3 原子间距离是 0.310 nm, 明显的比 **Int3** 中 W 和 C3 原子间距离 0.261 nm 长, 说明烯丙基的 η^3 结构已经被破坏。在产物 **C** 中, 二面角 W-C6-C5-N2, C6-N2-C3-C7 分别是 178.6° 和 176.1°, 说明 W, C6, C5, N2, C3 及 C7 几乎在同一平面, C6, N2 均采取 sp^2 杂化。**C** 中 W-C6 的键长是 0.213 nm, 比 **Int3** 中相应的键长 (0.223 nm) 稍短, 这是因为在 **Int3** 中, W-C6 是正常的 σ 单键, 而在 **C** 中转变成为 W $\leftarrow$ C σ 配键。与 **Int3** 相比

较, **C** 中 C2-C3 键长明显拉长了 0.013 nm, **C** 中 C2-C3 键长为 0.151 nm, 与典型的 C-C 单键的键长相一致^[46]。说明 C3 已经转变成 sp^3 杂化, 相应的 C2-C3 也转变成完整的 σ 单键, 因此其键长要比 **Int3** 中稍长。根据以上的讨论, 我们可以这样来理解 **C** 的结构, 除了 NO 和 Cp, **C** 中还拥有一个 4 电子螯合配体, 其中 C6 通过 W $\leftarrow$ C σ 配键提供一对电子, C1 和 C2 通过 η^2 -(C=C)-W 配键提供一对电子, 使 **C** 保持 18 电子稳定结构。

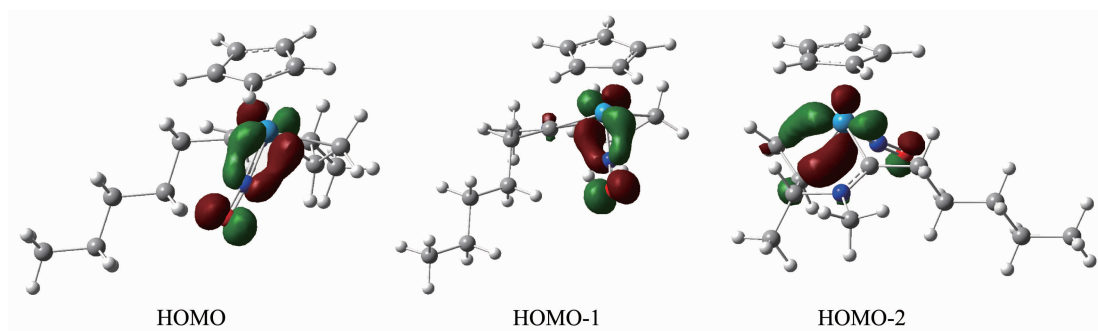
产物 **C** 的结构可以用两种形式表示(如 Scheme 3), 当 C6 以 sp^2 杂化轨道上的一对电子与金属成键以后, 由于存在一个垂直于该平面的空的 p 轨道, N2 利用 p 轨道上的一对电子可以与其形成 π 相互作用, 同时, 金属 W 也可以利用 d 轨道上的一对电子与其形成 π 相互作用, 并且这两种 π 相互作用是互相竞争的。因此, **C** 的结构应该是处于 **C-a**, **C-b** 两者之间的一种结构。换言之, 在 W-C6-N2 三原子之间应该存在的是一个三中心四电子的离域 π 键。产物 **C** 的结构参数支持了这一推论: 与 **Int3** 相比, **C** 中 W-C6 键长变短 (0.223 $\rightarrow$ 0.213 nm), C6-N2 键长变长 (0.128 $\rightarrow$ 0.133 nm), 其键长均处于单键与双键之间, 证明离域 π 键的存在。



Scheme 3

我们还可以从另一个角度来讨论 **C** 的结构及成键情况。在 **C** 中, C6 通过 σ 配键提供一对电子与金属成键, C1 和 C2 通过 η^2 -(C=C)-W 配键提供一对电子与金属成键, 则配合物中金属中心为 d^6 构型,

这 6 个 d 电子应该占据能量相对较高的 3 个 HOMO。分子轨道剖面图证实了这一点 (如图 6), 3 个最高占据轨道的主要成分是 d 轨道, 其中两对 d 电子与 NO 配体上的两个反键轨道形成反馈 π 键

图6 产物 **C** 的前沿分子轨道轨道Fig.6 Schematic diagram of frontier MOs of product **C**

(HOMO, HOMO-1), 另一对 d 电子则与 C1-C2 的反键 π 轨道形成反馈 π 键(HOMO-2), 这三对 d 电子的存在证明了产物 **C** 应该是 d^6 结构的配合物, 以上分析说明产物 **C** 是具有 d^6 电子结构的 fischer 卡宾金属配合物。

从反应机理的势能面可以看出, 从 **B** 到 **C** 的异构化反应, 总的反应势垒为 $91.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 在动力学上是允许的。产物 **C** 较产物 **B** 稍显稳定, 可能是由于 **C** 中 C-N 键的形成以及螯合效应的存在增加了分子的稳定性。**B** 和 **C** 能否达成平衡, 取决于 **B** $\rightarrow$ **C** 和 **C** $\rightarrow$ **B** 两个过程的反应势垒以及 **B** 和 **C** 的相对能量。计算结果表明, **C** $\rightarrow$ **B** 异构化反应的势垒是 $88.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 说明 **C** $\rightarrow$ **B** 异构化反应在动力学上也是允许的, 且由于 **B** 和 **C** 的能量相差仅 $19.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 因而在 **B** 和 **C** 之间可以建立起一个动态平衡。

3 结 论

本文利用密度泛函理论(DFT)研究了异腈化合物中 CN 基团插入到 $\text{CpW(NO)}(\text{C}_5\text{H}_{11})(\eta^3\text{-CH}_2\text{CHCH Me})$ (**A**) 中 W-C 键的反应机制, 探讨了反应所涉及到的各个化合物的结构及成键特征。研究表明, 氰基插入到烷基($-\text{C}_5\text{H}_{11}$)比插入到烯丙基($-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3$)在热力学、动力学上更有利。产物 **B** 的分子内重排分两步完成, 第一步是 N 原子与金属的配位打开, 然后烯丙基以 η^3 方式配位到金属中心; 第二步则是 N 原子进攻烯丙基碳, 得到 α -氨基碳烯异构体 **C**。对 **C** 的结构分析发现, **C** 为 Fischer 型金属卡宾配合物, 金属中心具有 d^6 电子构型。计算结果证实该分子内重排过程在动力学上可行, 插入产物 **B** 和异构化产物 **C** 具有相似的稳定性。

参考文献:

- [1] Vicente J, Abad J A, Bergs R, et al. *Organometallics*, **2000**, **19**:5597-5607
- [2] Vicente J, Saura-Llamas I, Turpín J, et al. *Organometallics*, **1999**, **18**:2683-2693
- [3] Sen A. *Acc. Chem. Res.*, **1993**, **26**:303-310
- [4] Beletskaya I P, Cheprakov A V. *Chem. Rev.*, **2000**, **100**:3009-3066
- [5] Domling A, Ugi I. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2000**, **39**:3168-3210
- [6] Durfee L D, Rothwell I P. *Chem. Rev.*, **1988**, **88**:1059-1079
- [7] Semproni S P, Graham P M, Buschhaus M S A, et al. *Organometallics*, **2009**, **28**:4480-4490
- [8] Vicente J, Abad J A, Förtsch W, et al. *Organometallics*, **2001**, **20**:2704-2715
- [9] Vicente J, Abad J A, Förtsch W, et al. *Organometallics*, **2004**, **23**:4414-4429
- [10] Elon A I, Carlos O O, Khalil A, et al. *Organometallics*, **2005**, **24**:6310-6318
- [11] Vicente J, Abad J A, López-Sáez M J, et al. *Organometallics*, **2010**, **29**:409-416
- [12] Semproni S P, McNeil W S, Baillie R A, et al. *Organometallics*, **2010**, **29**:867-875
- [13] Strauch H C, Wibbeling B, Fröhlich R, et al. *Organometallics*, **1999**, **18**:3802-3812
- [14] Vicente J, Saura-Llamas I, Grünwald C, et al. *Organometallics*, **2002**, **21**:3587-3595
- [15] Semproni S P, Graham P M, Buschhaus M S A, et al. *Organometallics*, **2009**, **28**:4480-4490
- [16] Dormond A, Dachour A. *J. Organomet. Chem.*, **1980**, **193**:321-327
- [17] Lappert M F, Luong-Thi N T, Milne C R C. *J. Organomet. Chem.*, **1979**, **174**:C35-C37
- [18] Van Bolhuis F, DeBoer E J M, Teuben J H. *J. Organomet. Chem.*, **1979**, **170**:299-308
- [19] Klei E, Teuben J H, De Leifde Meijer H J, et al. *J. Organomet. Chem.*, **1982**, **224**:327-339
- [20] Zanella P, Paolucci G, Rossetto G, et al. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1985**, **2**:96-98
- [21] Dormond A, Elbouadili A A, Moïse C. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1984**, **12**:749-751
- [22] Moloy K G, Fagan P J, Manriquez J M, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, **108**:56-67
- [23] Pamplin C B, Legzdins P. *Acc. Chem. Res.*, **2003**, **36**:223-233
- [24] Tsang J Y K, A. Buschhaus M S, Fujita-Takayama C, et al. *Organometallics*, **2008**, **27**:1634-1644
- [25] Semproni S P, Legzdins P. *Organometallics*, **2009**, **28**:6139-6141
- [26] Lee C, Yang W, Parr G. *Phys. Rev. B*, **1988**, **37**:785-789
- [27] Miehlisch B, Savin A, Stoll H, et al. *Chem. Phys. Lett.*, **1989**, **157**:200-206
- [28] Fukui K. *J. Phys. Chem.*, **1970**, **74**:4161-4163
- [29] Fukui K. *Acc. Chem. Res.*, **1981**, **14**:363-368
- [30] Hay P J, Wadt W R. *J. Chem. Phys.*, **1985**, **82**:299-310
- [31] Andzelm J, Huzinaga S. *Gaussian Basis Sets for Molecular Calculations*. New York: Elsevier Science, **1984**.
- [32] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. *Gaussian 03*, Revision B05; Gaussian, Inc.: Pittsburgh, PA, **2003**.

- [33]Bi S W, Lin Z Y, Jordan R F. *Organometallics*, **2004**,**23**: 4882-4890
- [34]Bi S W, Ariafard A, Jia G C, et al. *Organometallics*, **2005**, **24**:680-686
- [35]Ariafard A, Bi S W, Lin Z Y. *Organometallics*, **2005**,**24**: 2241-2244
- [36]Ariafard A, Lin Z Y. *Organometallics*, **2005**,**24**:3800-3806
- [37]Bi S W, Zhu S F, Zhang Z, et al. *J. Organomet. Chem.*, **2007**,**692**:3454-3468
- [38]Bi S W, Zhu S F, Zhang Z. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2007**,**14**: 2046-2054
- [39]Bi S W, Zhang Z, Zhu S F. *Chem. Phys. Lett.*, **2006**,**431**: 385-389
- [40]Bi S W, Xie Q M, Zhao X R, et al. *J. Organomet. Chem.*, **2008**,**693**:633-638
- [41]Yuan X A, Bi S W, Ding Y J, et al. *J. Organomet. Chem.*, **2010**,**695**:552-557
- [42]DING Yang-Jun(丁养军), ZHANG Zhen-Wei(张振伟), ZHU Shu-Fen(朱淑芬), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2007**,**65**:943-949
- [43]Schilling B E R, Hoffmann R, Faller J W. *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**,**101**:592-598
- [44]Arndt S, Schrock R R, Müller P. *Organometallics*, **2007**,**26**: 1279-1290
- [45]Shah F U, Akhter Z, Siddiqi H M A. *Appl. Organomet. Chem.*, **2007**,**21**:758-762
- [46]Allen F H, Kennard O, Watson D G, et al. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2.*, **1987**:S1-S19