

• 研究论文 •

杂双核 Rh(I)-Cr 配合物催化乙炔氢甲酰化反应机理的密度泛函研究

唐典勇^{*,a} 胡常伟^b

(^a 乐山师范学院化学与生命科学学院 乐山 614000)

(^b 四川大学化学学院 成都 610064)

摘要 用密度泛函 B3LYP 方法对杂双核 $(\text{CO})_4\text{Cr}(\mu\text{-PH}_2)_2\text{RhH}(\text{CO})(\text{PH}_3)$ 配合物催化乙炔氢甲酰化反应机理进行了详细研究. 对结合和解离机理所涉及中间体和过渡态的结构进行详细分析, 在此基础上阐明了金属铬的协同性. 计算结果表明解离机理占主导地位. 乙炔氢甲酰化反应的决速步骤为炔烃插入步骤, 在 298.15 K 和 101.325 kPa 下的活化自由能为 73.72 kJ/mol. 乙炔插入和醛还原消除步骤均在热力学上不可逆. $\text{Cr}(\text{CO})_4$ 部分的引入并没有改变乙炔氢甲酰化反应机理. Rh 与 Cr 间的 d 轨道相互作用在反应过程起重要作用.

关键词 杂双核 Rh(I)-Cr 配合物; 乙炔; 氢甲酰化反应; 反应机理; 密度泛函理论

DFT Study on Mechanism of Acetylene Hydroformylation Catalyzed by Heterobinuclear Rh(I)-Cr Complex

Tang, Dianyong^{*,a} Hu, Changwei^b

(^a College of Chemistry and Life Science, Leshan Teacher's College, Leshan 614000)

(^b College of Chemistry, Sichuan University, Chengdu 610064)

Abstract Theoretical study on the mechanism of acetylene hydroformylation catalyzed by a heterobinuclear $(\text{CO})_4\text{Cr}(\mu\text{-PH}_2)_2\text{RhH}(\text{CO})(\text{PH}_3)$ complex has been carried out in the framework of density functional theory. Structural features of intermediates and transition states of the associative and dissociative mechanisms and the cooperativity of chromium with rhodium were evaluated. It was found that the dissociative mechanism was predominant. The rate-limiting step is the acetylene insertion step with a free energy barrier of 73.72 kJ/mol at 298.15 K and 101.325 kPa. The acetylene insertion and aldehyde elimination steps are irreversible thermodynamically. The introduction of $\text{Cr}(\text{CO})_4$ moiety does not alter the mechanism of acetylene hydroformylation. The orbital interaction between Rh and Cr atoms plays an important role in the whole reaction process.

Keywords heterobinuclear Rh(I)-Cr complex; acetylene; hydroformylation; mechanism; density functional theory

氢甲酰化反应为世界上最大的工业化均相催化过程之一, 每年生产多达六百万吨醛^[1]. 实验和理论方面均对烯烃的氢甲酰化反应做过详细研究, 而关于炔烃的氢甲酰化反应则比较少. 很多文献中也对炔烃氢甲酰化反应做过尝试, 但是直到近几十年才在炔烃氢甲酰化形

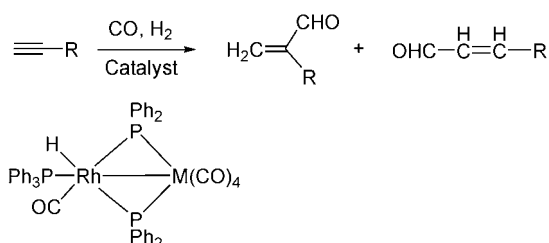
成 α,β -不饱和醛(图式 1)方面取得进展^[2-7]. 早期研究的结果主要是不饱和醛的产率较低. 近十年来, 炔烃氢甲酰化反应形成 α,β -不饱和醛取得新的进展^[5-7]. 杂双核金属催化剂则可以通过协同金属作用以提高催化剂活性和产物选择性^[8-12]. $(\text{CO})_4\text{M}(\mu\text{-PPh}_2)_2\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)$

* E-mail: Tangdy2008@163.com or tangdianyong@lsc.edu.cn

Received October 7, 2008; revised December 15, 2008; accepted February 4, 2009.

四川省自然科学基金(No. 2008JY0119)和四川教育厅(No. 07ZA158)资助项目.

(M=Cr, Mo and W) (图式 1)作为炔烃氢甲酰化反应催化剂可以获得高达 100%选择性, 但是反应较慢^[8]. 为了阐明催化剂的协同金属所担当作用, 为设计新型催化剂提供信息, 因此我们对这类金属催化剂催化炔烃氢甲酰化反应机理感兴趣.



图式 1 炔烃氢甲酰化反应及杂双核 Rh(I)-M (M=Cr, Mo, W) 催化剂

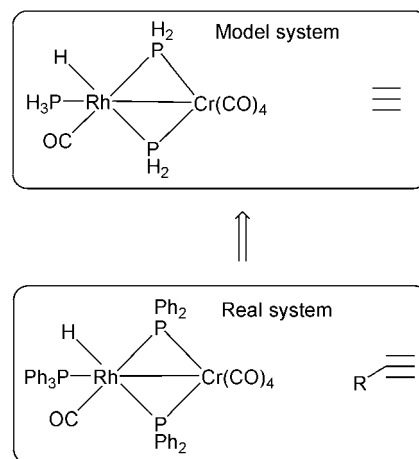
Scheme 1 The hydroformylation of acetylene and the Rh(I)-M (M=Cr, Mo, and W) heterobimetallic catalyst

迄今为止, 仅仅单金属 Rh 和 Co 配合物催化炔烃氢甲酰化反应机理被详细研究过^[13-16]. 前文中我们采用 B3LYP 泛函研究了杂双核 Rh-Cr 金属复合物催化膦丁烯和乙烯氢甲酰化反应机理^[17,18]. 虽然炔烃和烯炔氢甲酰化反应比较相似, 但是由于烯炔和炔烃中双键和三键的不同性质, 两者间肯定存在很多不同点. 如, 杂双核 Rh-Cr 配合物催化乙炔氢甲酰化反应是结合机理还是解离机理? 稳定炔烃配合物是五配位还是六配位? 乙炔插入过程可逆还是不可逆? 炔烃氢甲酰化反应的决速步骤是哪一步? 因此, 杂双核 Rh-Cr 配合物催化炔烃氢甲酰化反应的详细机理需要被阐明. 本文用密度泛函 B3LYP 方法对乙炔氢甲酰化反应机理进行详细研究.

1 计算模型和方法

本文计算基于杂双核 Rh(I)-Cr 配合物 $(\text{CO})_4\text{Cr}(\mu\text{-PPh}_2)_2\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)$ 催化炔烃氢甲酰化反应^[8]. 采用 $(\text{CO})_4\text{Cr}(\mu\text{-PH}_2)_2\text{RhH}(\text{CO})(\text{PH}_3)$ 和乙炔来模拟真实催化剂和反应物(图式 2).

本文所有计算采用 Gaussian 03 程序完成^[19]. 前文中我们已经证明 B3LYP 泛函能精确描述该类体系^[17-18], 因此所有结构采用 B3LYP 泛函优化. Rh 和 Cr 采用 Hall 等^[20]优化过的 LANL2DZ 基组并各加一组 f 型极化函数^[21] (341/341/41/1). 其他原子采用 6-311G**基组. 采用振动分析以确证过渡态和获得零点能以及 298.15 K, 101.325 kPa 下的热力学校正. 对所有过渡态均进行了内禀坐标 IRC 计算, 步长为 $0.2 \text{ amu}^{1/2}\cdot\text{Bohr}$. 电荷分解分析(charge decomposition analysis, CDA)采用 AOMix 和 AOMix-CDA 程序^[22]计算.



图式 2 计算模型

Scheme 2 The computational model

2 结果与讨论

根据 Coutinho 等^[9]提出的 Rh(I)-Cr 双金属催化烯炔氢甲酰化反应机理, 研究了乙炔氢甲酰化反应的结合机理和解离机理. 在下面几部分中, 首先分别阐明结合和解离机理, 然后对两种机理进行比较, 最后对乙炔和乙炔氢甲酰化反应进行比较.

2.1 结合机理

杂双核 Rh(I)-Cr 配合物催化乙炔氢甲酰化反应的结合机理包含乙炔加成, 乙炔插入, 羰基插入, H_2 氧化加成和醛的还原消除. 图 1 为 298.15 K 和 101.325 kPa 下结合机理的自由能曲线. 势能曲线上相关驻点的优化结构和参数见图 2.

2.1.1 乙炔加成和插入

乙炔氢甲酰化反应机理的开始两步为乙炔加成和插入, 相关优化结构和参数见图 2. η^2 -乙炔配合物 **2** 有两个异构体 **2a** 和 **2b**, 乙炔加成步骤吸热约 60 kJ/mol. 复合物 **2a** 中乙炔部分向 $\text{HRh}(\text{CO})(\text{PH}_3)(\mu\text{-PH}_2)_2\text{Cr}(\text{CO})_4$ 部分给予 $0.36e$ 电荷, 而 $\text{HRh}(\text{CO})(\text{PH}_3)(\mu\text{-PH}_2)_2\text{Cr}(\text{CO})_4$ 部分对乙炔部分的反馈电荷转移仅为 $0.04e$, 表明乙炔与铑中心间相互作用主要为 σ 配键. 然后, **2a** 和 **2b** 中乙炔部分的碳碳三键插入 Rh—H 键形成五配位 Rh-乙炔基物种 **3a**, 过渡态分别为 **ts(2/3a)** 和 **ts(2/3b)**. 乙炔插入的活化自由能分别为 35.91 (**2a**→**3a**) 和 45.82 (**2b**→**3a**) kJ/mol. 整个反应放热约 110 kJ/mol, 说明乙炔插入步骤在热力学上是不可逆的. 杂双核 Rh(I)-Cr 金属配合物催化乙炔插入 Rh—H 键的不可逆性与杂双核 Rh(I)-Cr 金属配合物催化烯炔插入 Rh—H 键截然不同, 因为以前研究表明, 烯炔插入 Rh—H 键过程在热力学上可逆^[17,18]. 如图 2 所示, 乙炔插入过程中 Rh—Cr 键长先

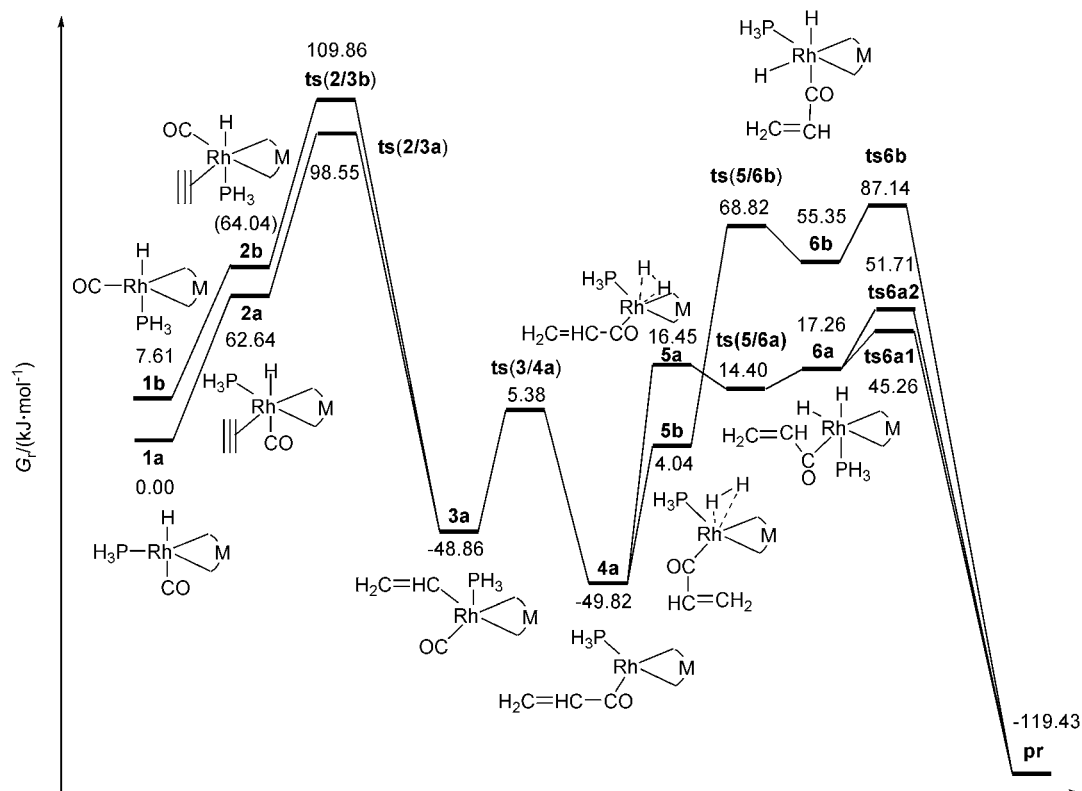


图 1 乙炔氢甲酰化反应结合机理在 298.15 K 和 101.325 kPa 下的相对自由能曲线

Figure 1 The relative free energy profiles of the associative mechanism at 298.15 K and 101.325 kPa

伸长然后缩短。

2.1.2 羰基插入

接下来, **3a** 中羰基插入 Rh—C_{vinyl} 键形成铑羰基复合物 **4a**, 过渡态为 **ts(3/4a)**。这一基元反应的活化自由能为 54.24 kJ/mol。分析图 2 中结构表明, 羰基插入过程实际上为乙烯基迁移到平伏位羰基的碳原子上。过渡态 **ts(3/4a)** 中, 即将形成的 C—C 键长为 0.1831 nm, 而 Rh—C_{vinyl} 已经伸长到 0.2227 nm。根据电荷密度和重叠布居数分析, 反应过程中铑原子的电子, 通过 d-π* 反馈给羰基配体, 使 Rh—CO 键增强, 而羰基碳氧双键减弱。由于反应过程涉及五配位铑配合物转变为四配位铑复合物, 因此 Rh—Cr 键长逐渐缩短。

2.1.3 氢分子氧化加成

形成铑羰基复合物 **4a** 后, 气相中氢分子配位到 **4a** 的铑中心上形成 η²-H₂ 复合物 **5a** 和 **5b**。两条 H₂ 加成反应通道分别吸热 53.86 (**4a**→**5a**) 和 66.27 (**4a**→**5b**) kJ/mol。η²-H₂ 复合物 **5a** 和 **5b** 中 H—H 键长分别为 0.0796 和 0.0778 nm, 这表明 H₂ 分子配位过程导致了 H—H 键的活化。电荷分解分析表明, **5a** 和 **5b** 中 H₂ 与 (CH₂=CHCO)Rh(PH₃)(μ-PH₂)₂Cr(CO)₄ 片段间相互作用可以用 Dewar-Chatt-Duncanson 模型的受体-供体相互作用描述^[23], 这是因为电荷分解分析中剩余项等于零。**5a** (**5b**)

中 H₂ 到 (CH₂=CHCO)Rh(PH₃)(μ-PH₂)₂Cr(CO)₄ 片段的给予和反馈作用分别为 0.42e (0.36e) 和 0.10e (0.05e), 因此 **5a** 和 **5b** 中 H₂ 与 (CH₂=CHCO)Rh(PH₃)(μ-PH₂)₂Cr(CO)₄ 片段间相互作用以 σ 配位键为主。下一步, **5a** 和 **5b** 中的 H—H 键进一步拉长, Rh—H 键缩短, 形成双氢复合物 **6a** 和 **6b**, 过渡态分别为 **ts(5/6a)** 和 **ts(5/6b)**。第一条反应通道的活化自由能非常低(由于势阱太浅, 图 1 中 **ts(5/6a)** 的相对能量比 **5a** 和 **6a** 都低, 不考虑零点能和自由能校正时, **ts(5/6a)** 能量要比两者稍高, IRC 计算确证过渡态与反应物和产物相连), 而第二条反应通道的活化自由能高达 67.48 kJ/mol。第一条反应通道占优势。两条氢分子氧化加成反应通道的总自由能垒分别为 64.22 (**4a**→**6a**) 和 118.64 (**4a**→**6b**) kJ/mol。氢分子氧化加成过程中, 第一条反应途径中 Rh—Cr 键长逐渐缩短, 而第二条反应途径中则先伸长后缩短(图 2)。

2.1.4 醛的还原消除

整个氢甲酰化反应结合机理的最后一步为双氢复合物 **6a** 和 **6b** 中的一个氢配体迁移到酰基上形成产物丙烯醛(**pr**), 同时催化剂 **1a** 和 **1b** 被还原。由于 **6a** 中两个氢配体化学环境不同, 因此 **6a** 就有两种消除方式, 过渡态分别为 **ts6a1** 和 **ts6a2**; 而 **6b** 中的氢配体只有一个与酰基相邻, 仅有一个过渡态(**ts6b**)与 **6b** 相连。三条反应

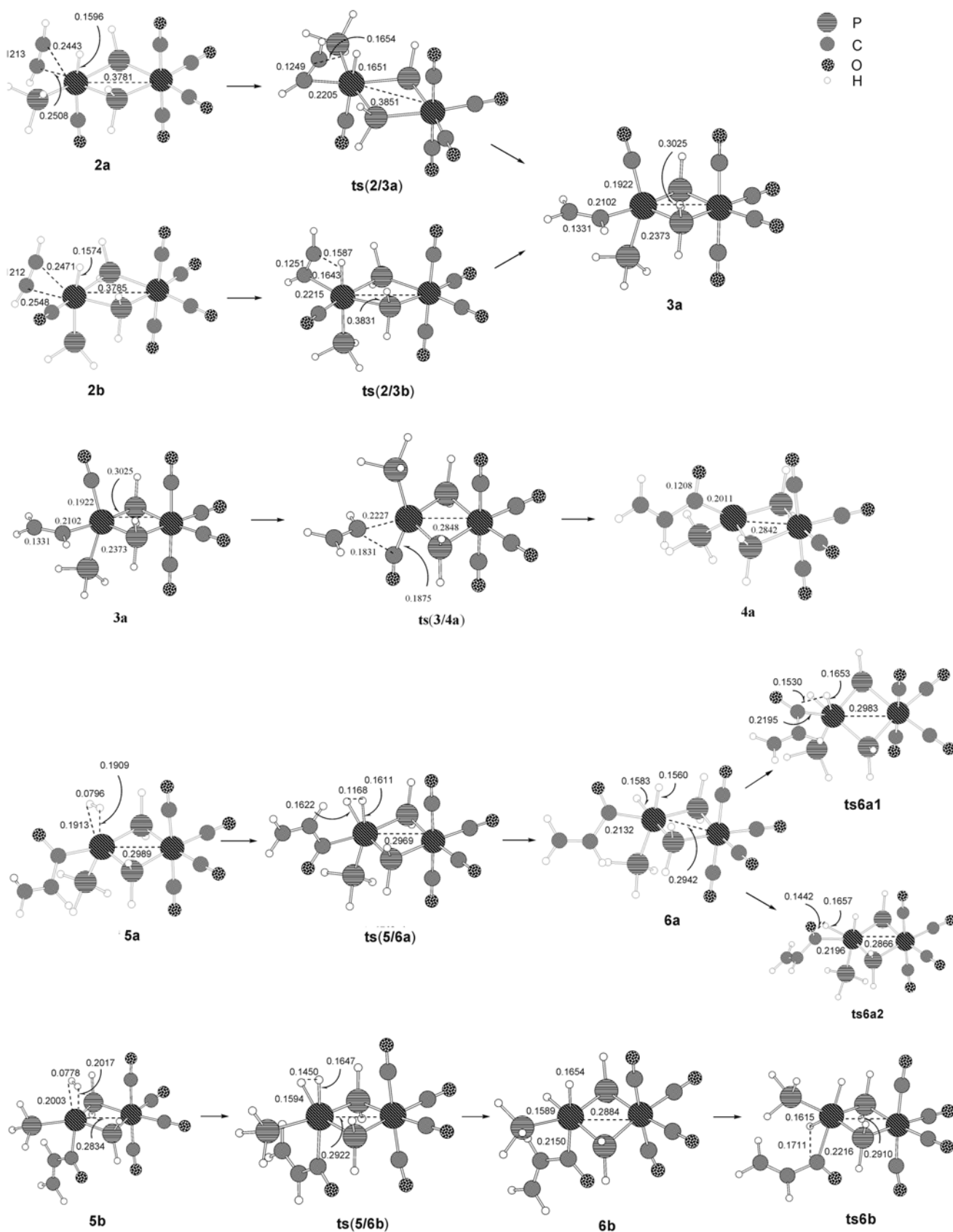


图2 结合机理中相关驻点的优化结构和相关参数(键长单位 nm)

Figure 2 The key structures involved in the associative mechanism and selected parameters. The bond lengths are in nm

通道的活化自由能分别为 28.01, 34.45 和 31.79 kJ/mol.

三条反应通道的逆反应活化自由能均远远高于正反应

的活化自由能, 从而三条反应通道均在热力学上不可逆.

综上所述, 杂双核 Rh-Cr 配合物催化乙炔氢甲酰化反应的最可能通道为 $1a \rightarrow 2a \rightarrow ts(2/3a) \rightarrow 3a \rightarrow ts(3/4a) \rightarrow 4a \rightarrow 5a \rightarrow ts(5/6a) \rightarrow 6a \rightarrow ts6a1 \rightarrow pr$. 炔烃插入过渡态为整个势能面的最高点, 活化自由能为 98.55 kJ/mol, 炔烃插入为整个反应的决速步骤. 乙炔插入和醛的还原消除步骤在热力学上均不可逆.

2.2 解离机理

单金属铑和钴配合物催化炔烃和烯炔氢甲酰化反应已被详细研究过^[13-16]. 解离机理包含活性催化剂产生, 炔烃配位, 炔烃插入, 羰基配位, 羰基插入, H₂氧化加成和醛的还原消除等步骤. 解离机理的自由能曲线见图 3, 势能曲线上相关驻点的结构和参数见图 4.

2.2.1 炔烃配位和插入

解离机理的第一步为五配位 Rh-Cr 配合物 **1a** 和 **1b** 分别离解一个 PH₃ 配体形成活性催化剂四配位铑中心配合物 **1c**, 这一过程在前文中已经详细研究过^[19]. $1a \rightarrow 1c$ 过程吸热 5.91 kJ/mol, 而 $1b \rightarrow 1c$ 放热 1.70 kJ/mol. 过程

活性催化剂 **1c** 产生后, 炔烃配位到 **1c** 的铑中心形成五配位 η^2 -乙炔配合物 **2c**, 炔烃配位过程吸热 34.56 kJ/mol. 电荷分解分析表明, 乙炔与 HRh(CO)(μ -PH₂)₂Cr(CO)₄ 片段间存在较强反馈 π 键[**2c** 中乙炔到 HRh(CO)(μ -PH₂)₂-Cr(CO)₄ 片段的给予和反馈作用分别为 0.46 e 和 0.24 e]. 然后, **2c** 中乙炔的碳碳三键插入 Rh-H 键形成四配位乙烯基配合物 **3c**, 过渡态为 **ts(2/3c)**. 乙炔插入过程放热 102.31 kJ/mol, 活化自由能为 39.16 kJ/mol. 因此, 乙炔插入过程在热力学上不可逆, 这与以前单金属 Rh 和 Co 配合物催化乙炔插入反应的理论研究一致^[13-16]. 乙炔插入过程中 Rh-Cr 键长逐渐缩短.

2.2.2 羰基插入

形成 **3c** 后, 气相中 PH₃ 或 CO 分子配位到 **3c** 形成五配位复合物 **3a** 或 **4c**. 图 1 和 3 中势能曲线表明, CO 加成在热力学上优先于 PH₃. **3a** 通过羰基插入, H₂ 氧化加成和醛还原消除形成产物过程在结合机理中已经讨论过. 接下来, **4c** 通过三元环羰基插入过渡态 **ts(4/5c)** 产生四配位铑酰基配合物 **5c**. 羰基插入过程放热 7.79 kJ/mol, 活化自由能为 47.53 kJ/mol. 羰基插入过程中

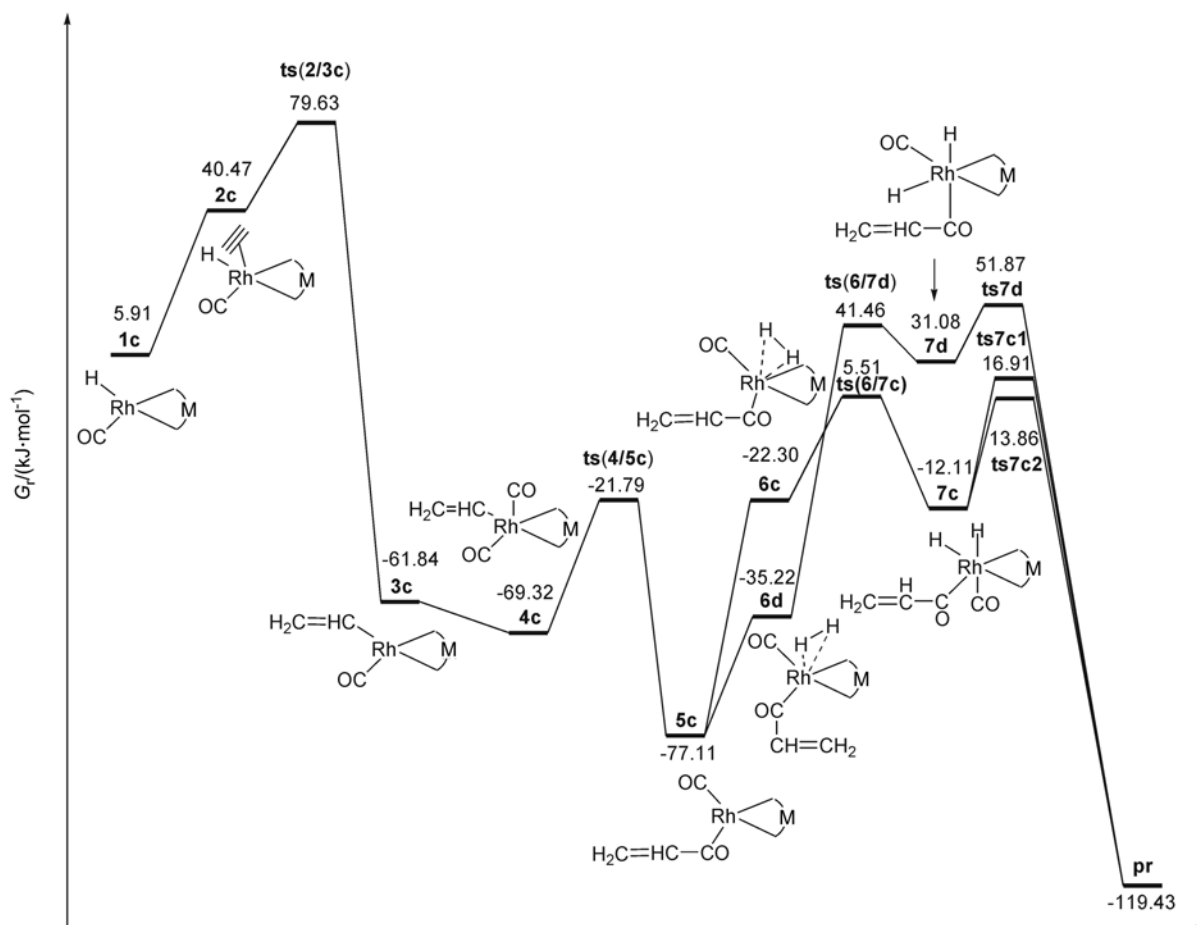


图 3 乙炔氢甲酰化反应解离机理在 298.15 K 和 101.325 kPa 下的相对自由能曲线

Figure 3 The relative free energy profiles of the dissociative mechanism at 298.15 K and 101.325 kPa

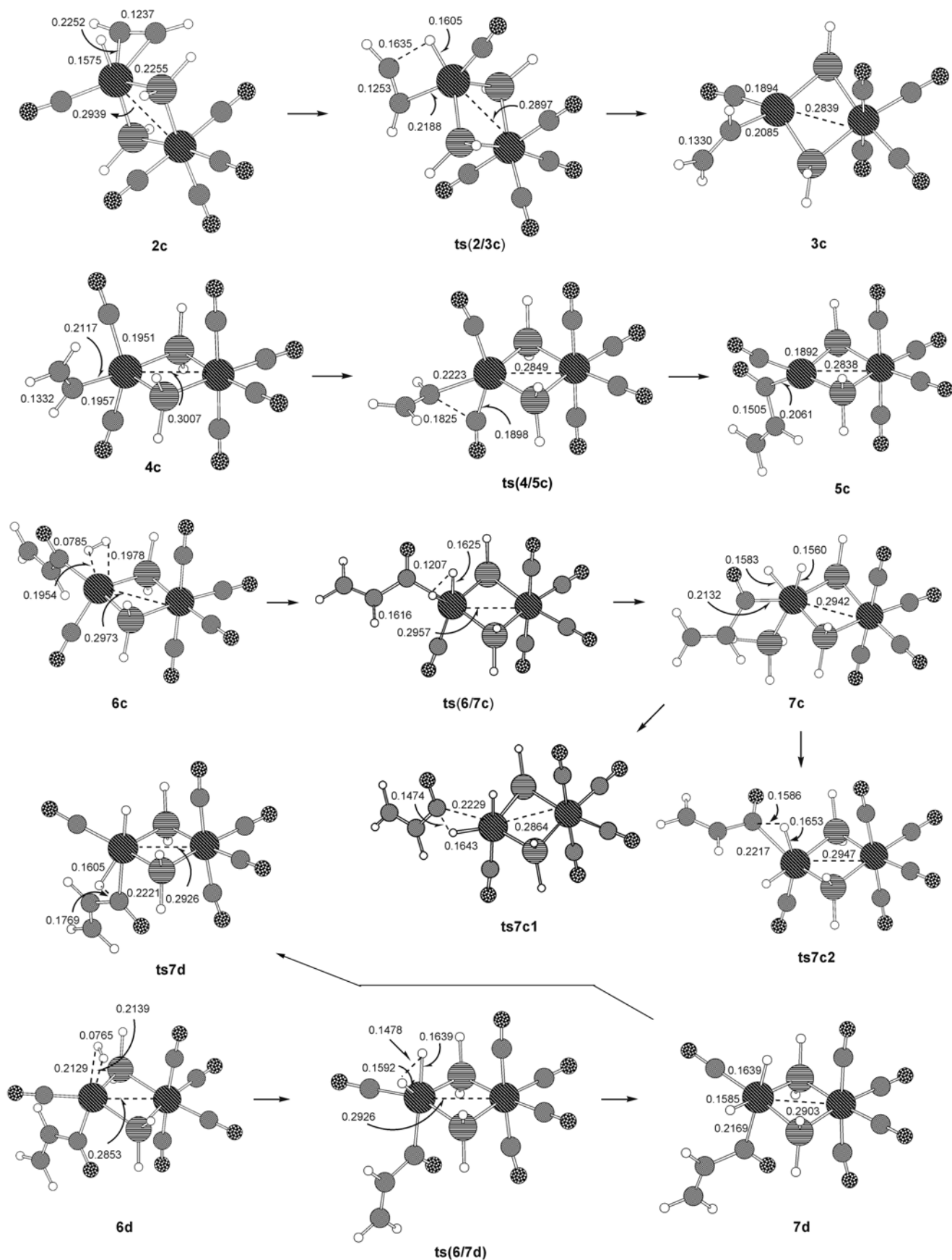


图4 解离机理中相关驻点的优化结构和相关参数(键长单位 nm)

Figure 4 The key structures involved in the dissociative mechanism and selected parameters. The bond lengths are in nm

(**4c**→**ts(4/5c)**→**5c**) Rh—Cr 键长逐渐缩短. 图 5 中分子轨道表明 Cr 的 d 轨道在羰基插入过程参与相关轨道相互作用.

2.2.3 H₂ 氧化加成

接下来, 氢分子的 H—H 键分别平行于 PH₂-Rh-CO 和 PH₂-Rh-acyl 配合到铑酰基配合物 **5c** 的铑中心上形成 η²-氢分子复合物 **6c** 和 **6d**. 氢分子配位过程分别吸热 54.81 (**5c**→**6c**)和 41.89 (**5c**→**6d**) kJ/mol. 形成氢分子复合物后, **6c** 和 **6d** 中 H—H 断裂, 分别通过三元环过渡态 **ts(6/7c)**和 **ts(6/7d)**生成双氢配合物 **7c** 和 **7d**. 两条反应途径的活化自由能分别为 27.81 和 76.68 kJ/mol; 两条氢分子氧化加成反应通道的总活化自由能分别为 82.61 (**5c**→**7c**)和 118.57 (**5c**→**7d**) kJ/mol. 前一条反应通道在热力学和动力学上均占优势.

2.2.4 醛的还原消除

解离机理的最后一步为醛从双氢复合物 **7c** 和 **7d** 上消除, 同时催化剂 **1a** 和 **1b** 被还原. 与结合机理中醛还原消除步骤类似, 解离机理的醛还原消除步骤也有三条反应通道. 三条反应通道的活化自由能分别为 25.97 (**7c**→**ts7c1**), 29.02 (**7c**→**ts7c2**)和 20.79 (**7d**→**ts7d**) kJ/mol. 图 3 中醛还原消除步骤的自由能曲线表明醛的还原消除步骤在热力学上是不可逆的, 这与以前的理论研究结果是一致的^[13-16].

总结解离机理的各个步骤发现, 解离机理的最优反应途径为 **1c**→**2c**→**ts(2/3c)**→**3c**→**4c**→**ts(4/5c)**→**5c**→**6c**→**ts(6/7c)**→**7c**→**ts7c1**. 整个反应循环的势能面最高点为炔烃插入过渡态, 在常温常压下活化自由能为 73.72 kJ/mol, 因此炔烃插入为整个反应的决速步骤. 乙炔插入和醛的还原消除步骤在热力学上均不可逆.

2.3 两种反应机理的比较和铑的协同性

比较图 1 和 3 中两个反应机理的自由能曲线可以得出以下结论: 由于解离机理自由能曲线上各个驻点的相对自由能比结合机理上相应点的要低, 因此解离机理在热力学上占绝对优势, 这是因为结合机理中的炔烃复合物中铑中心上有 20e 电子, 不符合 18e 电子构型, 能量较高. 同时, PH₃ 配体在热力学和动力学上也不利于羰基插入, 氢分子氧化加成和醛的还原消除步骤. 由于解离机理在热力学上和动力学上均占优势, 因此 Cr(CO)₄ 部分的引入并没有改变简单炔烃氢甲酰化反应的机理. 整个反应的决速步骤为炔烃插入, 在室温下活化自由能为 73.72 kJ/mol. 炔烃插入和醛的还原消除步骤在热力学上不可逆.

为了考查整个过程中 Cr(CO)₄ 部分的协同性, 图 5 中列出相关中间体和过渡态中包含 Rh—Cr 间 d 轨道相互作用的正则分子轨道. 图 5 分子轨道和图 4 中相关中间体和过渡态的 Rh—Cr 键长表明整个反应过程中均存

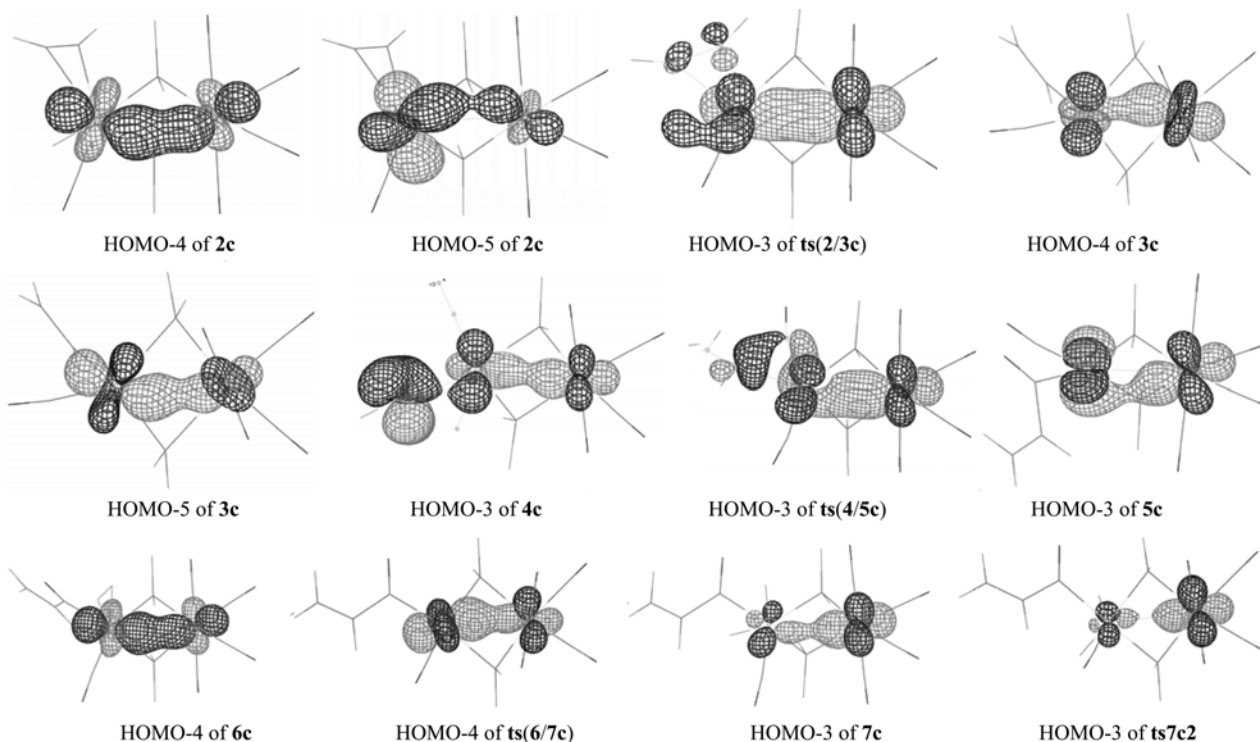


图 5 涉及相关轨道相互作用的分子轨道(Cutoff=0.05, 图中只显示了相关原子的轨道)

Figure 5 The molecular orbitals containing the key orbital interactions (Cutoff=0.05, only the atomic orbitals of the related atoms are depicted)

在 Rh, Cr 间轨道相互作用. 在羰基插入过渡态 **ts(4/5c)** 中, 涉及羰基插入轨道相互作用的分子轨道[**ts(4/5c)**的 HOMO-3 分子轨道]中存在 Cr 与 Rh 间 d 轨道相互作用.

2.4 与乙烯氢甲酰化反应的比较

杂双核 Rh(I)-Cr 催化乙炔氢甲酰化反应机理与乙烯氢甲酰化反应相比较有以下相同点: 两个反应均通过解离机理完成; 醛的还原消除步骤均在热力学上不可逆. 不同点有:

(1) 乙炔氢甲酰化反应的炔烃插入步骤在热力学上不可逆, 为整个反应的决速步骤, 且需要克服 79.63 kJ/mol 能垒; 而乙烯氢甲酰化反应的烯烃插入步骤正逆反应活化能相差不大, 只需克服 69.89 kJ/mol 的能垒. 乙炔氢甲酰化反应越过能垒较高的乙炔插入和氢分子氧化加成步骤受浓度和压力条件影响较大; 但是乙烯氢甲酰化反应总能垒最高步骤为羰基插入, 受浓度和压力条件影响小. 因而在实际反应中乙炔氢甲酰化反应较慢.

(2) 乙炔氢甲酰化反应的羰基插入, 氢分子氧化加成和醛的还原消除步骤在热力学上均容易进行, 且活化自由能也较低. 而乙烯氢甲酰化反应的势能面最高点为羰基插入过渡态.

3 结论

用密度泛函 B3LYP 方法研究了杂双核 $\text{HRh}(\text{CO})\text{-(PH}_3\text{)}_2\text{-(}\mu\text{-PH}_2\text{)}_2\text{Cr}(\text{CO})_4$ 配合物催化乙炔氢甲酰化反应的结合机理和解离机理. 计算结果表明解离机理占主导地位. $\text{Cr}(\text{CO})_4$ 部分的引入并没有改变反应机理. 本文所确定的杂双核 $\text{HRh}(\text{CO})\text{-(PH}_3\text{)}_2\text{-(}\mu\text{-PH}_2\text{)}_2\text{Cr}(\text{CO})_4$ 配合物催化乙炔氢甲酰化反应机理能够很好地解释部分实验结果, 可指导新炔烃氢甲酰化反应催化剂的设计, 以提高催化剂对炔烃氢甲酰化反应的活性. 乙炔氢甲酰化反应机理提示, 要提高整个反应的速率, 首先要降低炔烃插入过程的活化能, 其次为降低氢分子氧化加成的活化能.

References

- Haumann, M.; Riisager, A. *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 1474.
- Ungváry, F. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 2072.
- Ungváry, F. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 2087.
- Klosin, J.; Landis, C. R. *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 1251.
- Yoshikai, N.; Yamanaka, M.; Ojima, I.; Morokuma, K.; Nakamura, E. *Organometallics* **2006**, *25*, 3867.
- Dubs, C.; Yamamoto, T.; Inagaki, A.; Akita, M. *Organometallics* **2006**, *25*, 1359.
- Goettmann, F.; Le Floch, P.; Sanchez, C. *Chem. Commun.* **2006**, 180.
- Dickson, R. S.; Simone, T. D.; Campi, E. M.; Jackson, W. R. *Inorg. Chim. Acta* **1994**, *220*, 187.
- Coutinho, K. J.; Dickson, R. S.; Fallon, G. D.; Jackson, W. R.; Simone, T. D.; Skelton, B. W.; White, A. H. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 3193.
- Rida, M. A.; Smith, A. K. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2003**, *202*, 87.
- Baricelli, P. J.; López-Linares, F.; Bruss, A.; Santos, R.; Lujano, E.; Sánchez-Delgado, R. A. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2005**, *239*, 130.
- Ungváry, F. *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 2946.
- Huo, C.-F.; Li, Y.-W.; Beller, M.; Jiao, H. *Organometallics* **2004**, *23*, 765.
- Huo, C.-F.; Li, Y.-W.; Beller, M.; Jiao, H. *Chem. Eur. J.* **2004**, *11*, 889.
- Luo, X. L.; Tang, D. Y.; Li, M. *J. Mol. Struct. (Theochem)* **2005**, *714*, 179.
- Luo, X. L.; Tang, D. Y.; Li, M. *J. Mol. Struct. (Theochem)* **2006**, *763*, 75.
- Tang, D. Y.; Qin, S.; Su, Z. S.; Hu, C. W. *Organometallics* **2007**, *26*, 33.
- Tang, D. Y.; Zhang, Y. Q.; Hu, C. W. *Chin. J. Chem.* **2009**, *27*, 81.
- Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, J. A.; Vreven, Jr. T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A. *Gaussian 03*, Revision E. 01, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **2004**.
- Couty, M.; Hall, M. B. *J. Comput. Chem.* **1996**, *17*, 1359.
- Ehlers, A. W.; Dapprich, B. S.; Gobbi, A.; Hollwarth, A.; Jonas, V.; Kohler, K. F.; Stegmann, R.; Veldkamp, A.; Frenking, G. *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *208*, 111.
- Gorelsky, S. I. *AOMix*, Rev. 6.36, Universit of Ottawa, **2008**, <http://www.sg-chem.net/>
- Chatt, J.; Duncanson, L. A. *J. Chem. Soc.* **1953**, 2939.