

• 研究论文 •

## 一系列 $d^8$ 配合物 $^{1,3}[(d_{z^2})(p_z)]$ 激发态和金属间相互作用的理论研究

潘清江<sup>a</sup> 郭元茹<sup>b</sup> 付宏刚<sup>\*,a</sup> 张红星<sup>c</sup>

(<sup>a</sup> 黑龙江大学化学化工与材料学院 哈尔滨 150080)

(<sup>b</sup> 东北林业大学材料科学与工程学院 哈尔滨 150040)

(<sup>c</sup> 吉林大学理论化学研究所 理论化学计算国家重点实验室 长春 130023)

**摘要** 采用 MP2 和 CIS 方法分别优化  $trans-[M_2(CN)_4(PH_2CH_2PH_2)_2]$  [ $M=Pt$  (**1**),  $Pd$  (**2**) 和  $Ni$  (**3**)] 和  $trans-[M(CN)_2(PH_3)_2]$  [ $M=Pt$  (**4**),  $Pd$  (**5**) 和  $Ni$  (**6**)] 的基态和  $^{1,3}[(d_{z^2})(p_z)]$  激发态结构. CIS 计算显示 **1** 的激发态 Pt-Pt 距离相对基态变短, 而 **2** 和 **3** 的金属间距离却增长. TD-DFT 方法合理地预测了 **1**~**6** 发射能, 如: **1** 在  $CH_2Cl_2$  溶液中分别拥有 348 和 404 nm 的荧光和磷光发射, 与实验的 386 和 448 nm 相对应. 在 **1**~**3** 的激发态中,  $d^8$ - $d^8$  相互作用依次递减, 相应的发射跃迁能增加; 与单核配合物 **4**~**6** 相比, 金属间相互作用使得双核 Pt 配合物的发射波长红移, 而对双核 Pd 和 Ni 配合物影响很小.  
**关键词**  $d^8$  配合物; 金属间相互作用; 激发态; 含时密度泛函

## Theoretical Studies on $^{1,3}[(d_{z^2})(p_z)]$ Excited States and Metal-Metal Interaction of a Series of $d^8$ Complexes

PAN, Qing-Jiang<sup>a</sup> GUO, Yuan-Ru<sup>b</sup> FU, Hong-Gang<sup>\*,a</sup> ZHANG, Hong-Xing<sup>c</sup>

(<sup>a</sup> School of Chemistry and Materials Science, Heilongjiang University, Harbin 150080)

(<sup>b</sup> College of Material Science and Engineering, Northeast Forestry University, Harbin 150040)

(<sup>c</sup> State Key Laboratory of Theoretical and Computational Chemistry, Institute of Theoretical Chemistry, Jilin University, Changchun 130023)

**Abstract** The structures of  $trans-[M_2(CN)_4(PH_2CH_2PH_2)_2]$  [ $M=Pt$  (**1**),  $Pd$  (**2**) and  $Ni$  (**3**)] and  $trans-[M(CN)_2(PH_3)_2]$  [ $M=Pt$  (**4**),  $Pd$  (**5**) and  $Ni$  (**6**)] in the ground and  $^{1,3}[(d_{z^2})(p_z)]$  excited states were optimized by the MP2 and CIS methods, respectively. The CIS calculations revealed that upon excitation the Pt-Pt distance of **1** shortens but those of **2** and **3** lengthened. Experimental emissions were well reproduced by the TD-DFT calculations. For example, the fluorescent/phosphorescent emissions of **1** were predicted to take place at 356/417 nm in the solid state and at 348/404 nm in the  $CH_2Cl_2$  solution, agreeing with experimental 388/450 and 386/448 nm, respectively. It is shown that the metal-metal interaction decreases on going from **1** to **3** in their excited states, leading to the increase of the  $\sigma(p_z) \rightarrow \sigma^*(d_{z^2})$  emission energy along the series complexes. With respect to analogous mononuclear  $d^8$  complexes (**4**~**6**), the  $d^8$ - $d^8$  interaction results in a large red shift of emission wavelength for the binuclear Pt(II) complex but slightly affects those of the binuclear Pd(II) and Ni(II) complexes.

**Keywords**  $d^8$  complex; metal-metal interaction; excited state; TD-DFT

\* E-mail: fuhg@vip.sina.com; Tel.: 0451-86608545.

Received July 28, 2006; revised November 21, 2006; accepted February 22, 2007.

国家自然科学基金(Nos. 20173021, 20431030, 20573042, 20671032)、黑龙江省自然科学基金(No. B200601)、黑龙江大学杰出青年基金(No. JC2006L2)及黑龙江省博士后基金(No. LBH-Z06143)资助项目.

为探索金属-金属相互作用在决定  $d^8$  配合物发光上所起的作用, 实验通常是设计合成具有已知 M-M 距离的 0 维分子配合物<sup>[1-4]</sup>. 如: Che 等<sup>[2-4]</sup>已经合成一系列双核  $d^8$  金属配合物,  $trans-[M_2(CN)_4(PR_2CH_2PR_2)_2]$  ( $M = Pt, Pd, Ni$ ;  $R = Me, Ph$  和  $Cy$ ). X-ray 晶体衍射说明该类配合物以 0 维分子形式结晶, 具有 0.29~0.33 nm 的分子内 M(II)-M(II)距离. 其中 Pt 配合物在室温下可见光区内有强烈的固态和溶液发射, 实验上把这一发光指认为  $\sigma(p) \rightarrow \sigma^*(d)$  的金属中心(Metal-centered, MC)跃迁, 然而, Pd 和 Ni 配合物在同样条件下不产生这种 MC 跃迁发射. 目前, 虽然实验已对  $d^8$  配合物进行了大量的研究, 但是有关该类配合物的理论报道却很少<sup>[5,6]</sup>. 本文使用理论方法研究  $trans-[M_2(CN)_4(PH_2CH_2PH_2)_2]$  [ $M = Pt(1), Pd(2)$  和  $Ni(3)$ ]和  $trans-[M(CN)_2(PH_3)_2]$  [ $M = Pt(4), Pd(5)$  和  $Ni(6)$ ]的激发态性质. 研究表明金属间弱相互作用能够改变配合物的发射能.

## 1 计算方法

使用  $trans-[M(CN)_2(PH_3)_2]$  和  $trans-[M_2(CN)_4(PH_2CH_2PH_2)_2]$  作为计算模型代表真实配合物<sup>[2-5]</sup>, 即用 H 代替 Me, Ph 以及 Cy 等大取代基. 在 Gaussian 03 程序<sup>[7]</sup>的 MP2/LANL2DZ 和 CIS/LANL2DZ 理论级别上分别优化 1~6 的基态和激发态结构(配合物为  $C_{2h}$  对称性). 由于  $trans-[M_2(CN)_4(PR_2CH_2PR_2)_2]$  ( $M = Pt, Pd, Ni$ ;  $R = Me, Ph$  和  $Cy$ )在晶体中以 0 维分子的形式存在, 没有分子间 M(II)-M(II)相互作用<sup>[2-4]</sup>, 所以对气态单分子模型的计算可以与真实配合物的固态行为相比较. 众所周知, CIS 能得到较准确的激发态结构和势能面<sup>[8]</sup>, 但是它趋于高估电子激发能. 因此, 通过 TD-DFT (B3LYP)<sup>[9,10]</sup>方法计算了 1~6 的固态发射光谱, 结合 PCM<sup>[7]</sup>模型预测了配合物在  $CH_2Cl_2$  溶液中的发射.

## 2 结果和讨论

近年, 科学家已对具有共轭配体的 Pt(II)配合物的发光进行了详细研究. 如: 二联和三联吡啶的 Pt(II)配合物. 这些配合物的最低能发射一般具有配体内 ( $\pi^* \rightarrow \pi$ )电荷转移跃迁, 配体到金属的电荷转移跃迁或两者的混合跃迁性质<sup>[11,12]</sup>. 由于  $d^8$  配合物通过金属相互作用形成二聚体或多聚体, 这突出了金属在发光中的作用, 然而两个单体分子在互相靠近的同时共轭配体间  $\pi-\pi$  作用也得到加强, 因此, 这些客观因素都使得该类  $d^8$  配合物的发光性质变得更为复杂.

为清晰地研究金属间相互作用对  $d^8$  配合物发光的影响, 通常是合成烷基磷配位的配合物. 因为磷配体一

般在高能紫外光区发光, 这极大地减少了配体对发光的干扰, 简化了  $d^8$  配合物发光的复杂性. 最近, Che 等<sup>[2]</sup>观察到双核配合物  $trans-[Pt_2(CN)_4(PCy_2CH_2PCy_2)_2]$  在溶液中会强烈发光, 然而在同样条件下单核配合物  $trans-[Pt(CN)_2(PCy_3)_2]$  却不发光. 这说明双核配合物中的发光是由 Pt-Pt 相互作用引起的.

### 2.1 基态和激发态结构

保持  $C_{2h}$  对称性, 采用 MP2 方法优化 1~6 的基态结构, 主要几何参数列于表 1 和 2 中, 同时给出了配合物  $trans-[M_2(CN)_4(PCy_2CH_2PCy_2)_2]$  ( $M = Pt, Pd$  和  $Ni$ )和  $trans-[M(CN)_2(PCy_3)_2]$  ( $M = Pt$  和  $Ni$ )的 X-ray 晶体衍射数据<sup>[2,4]</sup>. 计算结果表明 1~3 的两个 M(II)原子和两个桥连磷配体形成八元环骨架, 每一个 M(II)原子连有两个氰根离子; 每个金属原子拥有平面四配位结构, 与两个氰根离子和两个磷原子反式相连. 与实验相比, 计算 1~3 的键长和键角最大偏差分别不超过 0.008 nm 和  $5^\circ$ . 其中, M(II)-M(II)距离在 0.302~0.307 nm 范围, 与实验符合很好(表 1). 这些金属间距离比 van der Waals 半径的 2 倍(0.32 nm)<sup>[13]</sup>短, 说明在 1~3 中有金属-金属弱相互作用. 对于单核配合物 4~6, 我们计算得到的几何参数与实验报道相一致<sup>[2]</sup>.

单激发组态相互作用计算得到每个配合物的  $^1[\sigma^*(d_{z^2})\sigma(p_z)]$ 激发态(表 1 和 2). 对于 1, 计算得到的  $^1A_u/{}^3A_u$  激发态 Pt-Pt 距离为 0.2991/0.2985 nm, 比基态短约 0.008 nm, 而 2 和 3 的金属间距离却增长了 0.039~0.113 nm. 在双核 Pt 配合物的激发态中, Pt-Pt 相互作用的增强使得  $\sigma(p_z)$ 性质的 LUMO 轨道稳定而使  $\sigma^*(d_{z^2})$  的 HOMO 轨道能升高, 进而减小跃迁能. 相反地, 在 2 和 3 的激发态中金属间作用减小了, 所以使得它们的跃迁性质趋于与单核配合物相似. Che 等<sup>[2]</sup>使用 Raman 共振光谱估计  $trans-[Pt_2(CN)_4(PCy_2CH_2PCy_2)_2]$  的激发态 Pt-Pt 距离缩短约 0.011 nm, 这肯定了对 1 的计算.

由于在 1 的激发态中 Pt-Pt 相互作用增强, 导致 P—Pt—P 和 C—Pt—C 角偏离原来的准直线结构. 我们注意到配合物 2 和 3 的激发态的 P—M—P 角也相对基态减小, 但是在这类配合物中却是两个金属互相远离, 这与 Pt 配合物中的情况截然不同. 在电子激发后, 配合物 1~6 的 M—P 和 M—C 距离增长. 这是由于电子从金属的  $d_{z^2}$  跃迁到  $p_z$  削弱了 P→M 配位键和 C—M 共价键的成键作用. 在单核配合物 4~6 中, 它们单重和三重激发态与基态的 M—P/C 键长差值分别为 0.0037/0.0012 和 0.0029/0.0009 nm, 0.0055/0.0011 和 0.0064/0.0010 nm, 0.0418/0.0129 和 0.0377/0.0138 nm. 这种逐渐增加的趋势与后周期金属具有较强相对论效应有关, 因为相对论效应使得  $nd$  和  $(n+1)p$  轨道混合, 有利于 M—P/C 成键

表 1 优化得到 **1~3** 的  $^1A_g$  基态和  $^1A_u/{}^3A_u$  激发态的几何参数以及实验值<sup>a</sup>Table 1 Optimized geometry parameters of **1~3** for the  $^1A_g$  ground state and  $^1A_u/{}^3A_u$  excited states, together with the experimental values<sup>a</sup>

Parameter	1				2				3			
	$^1A_g$	Exp.	$^1A_u$	${}^3A_u$	$^1A_g$	Exp.	$^1A_u$	${}^3A_u$	$^1A_g$	Exp.	$^1A_u$	${}^3A_u$
Bond length/nm												
M—M	0.3069	0.3057	0.2991	0.2985	0.3020	0.3043	0.3386	0.3578	0.3021	0.2957	0.3830	0.4155
M—P	0.2305	0.2329	0.2351	0.2349	0.2292	0.2345	0.2387	0.2405	0.2116	0.2236	0.2505	0.2521
M—C	0.2020	0.1994	0.2035	0.2032	0.2005	0.2001	0.2035	0.2042	0.1826	0.1864	0.1970	0.1962
C≡N	0.1221	0.1161	0.1160	0.1161	0.1222	0.1140	0.1173	0.1193	0.1223	0.1149	0.1165	0.1175
P···P	0.3065		0.3056	0.3058	0.3069		0.3119	0.3142	0.3069		0.3102	0.3122
Bond angle/(°)												
P—M—P	179.9	177.3	178.4	178.2	178.8	177.2	173.6	169.6	178.7	176.5	163.3	156.3
C—M—C	173.5	176.6	168.7	169.8	172.2	176.6	175.6	175.5	170.9	175.8	172.4	173.5
C—M—M	93.2	92.1	95.6	95.1	93.9	91.7	92.2	92.3	94.5	92.0	93.8	93.3

<sup>a</sup> *trans*-[M<sub>2</sub>(CN)<sub>4</sub>(PCy<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PCy<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] (M=Pt, Pd 和 Ni) 的实验值来自于文献[2,4].表 2 优化得到 **4~6** 的  $^1A_g$  基态和  $^1A_u/{}^3A_u$  激发态的几何参数以及实验值<sup>a</sup>Table 2 Optimized geometry parameters of **4~6** for the  $^1A_g$  ground state and  $^1A_u/{}^3A_u$  excited states, together with the experimental values<sup>a</sup>

Parameter	4				5			6			
	$^1A_g$	Exp.	$^1A_u$	${}^3A_u$	$^1A_g$	$^1A_u$	${}^3A_u$	$^1A_g$	Exp.	$^1A_u$	${}^3A_u$
Bond length/nm											
M—P	0.2320	0.2336	0.2357	0.2349	0.2310	0.2365	0.2374	0.2125	0.2243	0.2543	0.2502
M—C	0.2021	0.2021	0.2033	0.2030	0.2010	0.2021	0.2020	0.1824	0.1857	0.1953	0.1962
C≡N	0.1220	0.1106	0.1159	0.1158	0.1221	0.1161	0.1161	0.1220	0.1148	0.1188	0.1195
Bond angle/(°)											
C—M—P	88.5	89.2	88.8	88.5	88.1	88.3	88.1	88.0	89.0	88.3	88.8
C—M—P'	91.5	90.8	91.2	91.5	92.0	91.7	91.9	92.0	91.0	91.7	91.2

<sup>a</sup> *trans*-[M(CN)<sub>2</sub>(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (M=Pt 和 Ni) 的实验值来自文献[2].

作用. 的确, 双核配合物的 M—P/C 键长差也满足这一规律.

## 2.2 发射光谱

以 CIS 优化的激发态几何为基础, 通过 TD-DFT (B3LYP) 计算得到配合物 **1~6** 的发射光谱, 对应于配合物的固态发射. 考虑溶剂分子对发光的影响, 计算中包括 PCM 模型则得到在 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 溶液中的发射光谱. 计算得到的发射列于表 3 中, 同时提供了实验观测值<sup>[2]</sup>. 对配合物 **1~6** 的固态发射计算表明, CIS 相对 TD-DFT 高估约 0.36~3.57 eV 发射能. 例如: 计算 **1** 的荧光和磷光发射分别为 237 和 283 nm, 比实验的固态发射 388 和 450 nm<sup>[2]</sup> 短很多. TD-DFT 计算得到的荧光和磷光发射分别为 356 和 417 nm, 非常接近实验观察值.

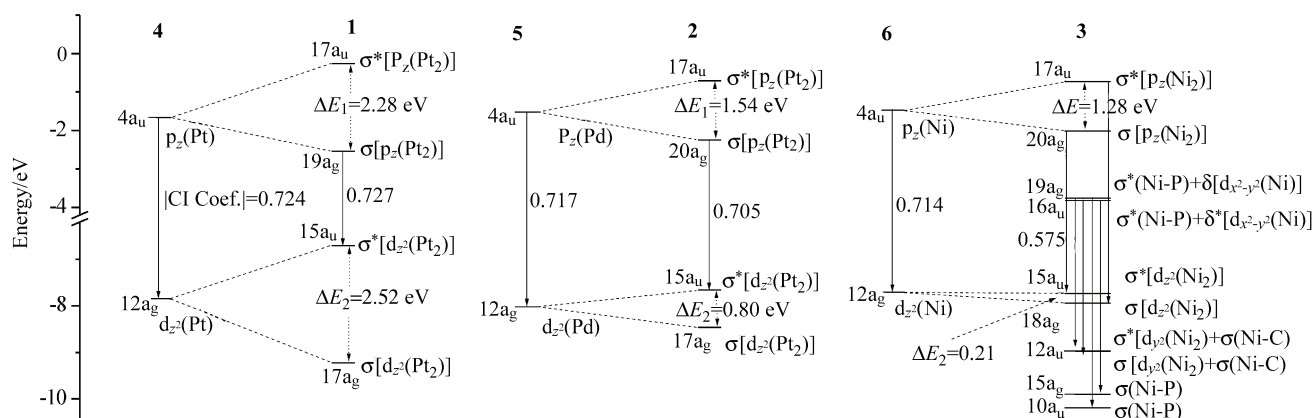
在 TD-DFT 级别上, 双核 Pt 配合物 **1** 给出了相对于双核 Pd (**2**) 和 Ni (**3**) 配合物更低能的 MC 发射. 这与它们

激发态的 M-M 相互作用强度密切相关. 在 **1** 激发态中, Pt-Pt 距离相对基态变短; 相反地, **2** 和 **3** 的 M-M 距离变长. 与单体 **4~6** 相比, **1~3**  $^1A_u/{}^3A_u$  激发态的发射波长分别红移 121/150, 58/44 和 35/13 nm. 这种逐渐减小的趋势与从 Pt→Pd→Ni 的 M-M 相互作用减弱符合. 所以, **3** 的激发态性质更接近单核 **6** 的性质. 为直观地理解  $d^8$  配合物的激发态性质, 我们在图 1 中绘出了 **1~6** 的固态磷光发射电子跃迁能级图 ( $|CI \text{ coefficient}| > 0.1$ ). 可以看到双核配合物产生相对低能的发射. 因此, 在双核配合物中  $d^8$ - $d^8$  相互作用的出现可使发射波长从紫外光区向可见光区移动. 虽然单核配合物 **4~6** 有非常接近的发射能, 但是在双核配合物 **1~3** 中相对论效应导致后周期金属 Pt 配合物比 Pd 和 Ni 配合物拥有更大的轨道劈裂能. 对于 **1~3**,  $\sigma(d_{z^2})$  和  $\sigma^*(d_{z^2})$  轨道劈裂能从 2.52, 0.80 递减到 0.21 eV, 而  $\sigma(p_z)$  和  $\sigma^*(p_z)$  劈裂能则从 2.28,

表3 TD-DFT 计算得到的 1~6 的  $p_z \rightarrow d_{z^2}$  跃迁在固态和  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  溶液中的发射光谱(波长: nm)Table 3 Calculated  $p_z \rightarrow d_{z^2}$  emissions of 1~6 in the solid state and  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  solution at the TD-DFT level (wavelength: nm)

Complex	In the solid state			In the solution		
	$^1\text{A}_u$	$^3\text{A}_u$	Exp.(f/p) <sup>a</sup>	$^1\text{A}_u$	$^3\text{A}_u$	Exp.(f/p) <sup>a</sup>
1	356 (0.165) <sup>b</sup>	417	388/450	348 (0.222)	404	386/448
2	279 (0.136)	292		275 (0.183)	287	
3	278 (0.066)	274		272 (0.091)	272	
4	235 (0.045)	267		234 (0.077)	265	
5	221 (0.069)	248		221 (0.052)	245	
6	243 (0.032)	261		242 (0.038)	259	

<sup>a</sup> 实验观察到的  $\text{trans}[\text{Pt}_2(\text{CN})_4(\text{PCy}_2\text{CH}_2\text{PCy}_2)_2]$  的荧光(f)和磷光(p)发射数值, 来自文献[2]; <sup>b</sup> 括号内为振子强度.

图1 TD-DFT 计算双核 1~3 的  $\sigma(p_z) \rightarrow \sigma^*(d_{z^2})$  和单核 4~6 的  $p_z \rightarrow d_{z^2}$  的固态磷光发射的轨道能级图Figure 1 Diagrams of the single electron transitions under the TD-DFT (B3LYP) calculations for the  $\sigma(p_z) \rightarrow \sigma^*(d_{z^2})$  phosphorescent emissions of dimers 1~3 and the  $p_z \rightarrow d_{z^2}$  ones of monomers 4~6 in the solid state

1.54 减小到 1.28 eV. 既然在 2 和 3 的  $^3\text{A}_u$  激发态中金属间相互作用很弱, 分别为 0.3578 和 0.4155 nm, 所以它们的激发态性质则接近单体 5 和 6. 最近, 我们<sup>[14]</sup>对配合物  $[\text{M}_2(\text{PH}_2\text{CH}_2\text{PH}_2)_2]^{2+}$  ( $\text{M} = \text{Au}, \text{Ag}, \text{Cu}$ ) 的研究表明在 TD-DFT/LANL2DZ 理论级别上得到的  $\sigma(d_{x^2-y^2}, d_{y^2})$  和  $\sigma^*(d_{x^2-y^2}, d_{y^2})$  的轨道劈裂能依次为 3.23, 3.00, 1.55 eV, 而  $\sigma(\text{sp}_z)$  和  $\sigma^*(\text{sp}_z)$  的劈裂能为 1.55, 1.40, 2.03 eV. 这些结果揭示了金属间相互作用对  $d^{10}$  配合物的 MC 跃迁影响更大.

TD-DFT/PCM 计算得到了 1~6 在  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  溶液中的发射. 例如, 得到 1 的  $^1\text{A}_u/{}^3\text{A}_u$  激发态的 348/404 nm 发射与  $\text{trans}[\text{Pt}_2(\text{CN})_4(\text{PCy}_2\text{CH}_2\text{PCy}_2)_2]$  在  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  溶液中的 386/448 nm 符合很好. 计算得到的 1 在固态和溶液中的发射很接近, 这说明了配合物与溶剂之间相互作用很弱. 类似地, 我们通过单核和双核配合物在固态和溶液中的磷光发射电子跃迁能级比较可揭示溶剂化效应对  $d^8$  配合物的发射影响很小.

### 3 结论

采用从头算的 MP2 和 CIS 方法研究 1~6 的结构和光谱性质. 单激发组态相互作用计算揭示 1 的激发态 Pt-Pt 距离相对基态变短, 而 2 和 3 的金属间距离却增长. 在 TD-DFT 理论级别上预测了 1~6 的  $d_{z^2} \rightarrow p_z$  跃迁发射能, 如: 1 在  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  溶液中分别拥有 348 和 404 nm 的荧光和磷光发射, 与实验的 386 和 448 nm 相对应. 在 1~3 的激发态中,  $d^8$ - $d^8$  相互作用依次递减, 相应的发射跃迁能增加; 与单核配合物 4~6 相比, 金属间相互作用使得双核 Pt 配合物的发射波长红移, 而对双核 Pd 和 Ni 配合物影响很小.

### References

- Wong, K. M.-C.; Hui, C.-K.; Yu, K.-L.; Yam, V. W.-W. *Coord. Chem. Rev.* **2002**, 229, 123.
- Xia, B.-H.; Che, C.-M.; Phillips, D. L.; Leung, K.-H.; Cheung, K.-K. *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 3866.

- 3 Che, C.-M.; Yam, V. W.-W.; Wong, W.-T.; Lai, T.-F. *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 2908.
- 4 Xia, B.-H.; Che, C.-M.; Zhou, Z.-Y. *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 3055.
- 5 Novozhilova, I. V.; Volkov, A. V.; Coppens, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 1079.
- 6 Pan, Q.-J.; Zhang, H.-X.; Zhou, X.; Fu, H.-G.; Yu, H.-T. *J. Phys. Chem. A* **2007**, 111, 287.
- 7 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 B. 03, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **2003**.
- 8 Foresman, J. B.; Head-Gordon, M.; Pople, J. A.; Frisch, M. J. *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 135.
- 9 Jamorski, C.; Casida, M. E.; Salahub, D. R. *J. Chem. Phys.* **1996**, 104, 5134.
- 10 Kan, Y. H.; Zhu, Y. L.; Hou, L. M.; Su, Z. M. *Acta Chim. Sinica* **2005**, 63, 1263 (in Chinese).  
(阚玉和, 朱玉兰, 侯丽梅, 苏忠民, 化学学报, **2005**, 63, 1263.)
- 11 Hissler, M.; McGarrah, J. E.; Connick, W. B.; Geiger, D. K.; Cummings, S. D.; Eisenberg, R. *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 208, 115.
- 12 Castellano, F. N.; Pomestchenko, I. E.; Shikhova, E.; Hua, F.; Muro, M. L.; Rajapakse, N. *Coord. Chem. Rev.* **2006**, 250, 1819.
- 13 Bondi, A. *J. Phys. Chem.* **1964**, 68, 441.
- 14 Pan, Q.-J.; Zhang, H.-X.; Fu, H.-G.; Yu, H.-T. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 1050.

(A0607286 YANG, X.; LING, J.)