

ET 类分子导体 3d 轨道对晶体能带及导电性的影响

刘国群^a 雷虹^b 方奇^{*, a, c}

(^a 山东大学晶体材料国家重点实验室 ^b 信息科学与工程学院 ^c 化学与化工学院 济南 250100)

摘要 采用扩展休克尔-紧束缚方法(EHTB)研究了 ET 类分子导体[ET = bis-(ethylenedithio)-tetrathiafulvalene]的能带. 讨论了硫原子 3d 轨道对能带结构的影响, 添加 3d 轨道导致 ET 分子柱间的横向作用大为增强, 并与纵向作用处于同一数量级, 这一结论解释了晶体二维导电性的实验结果. 计算得到 (ET)₂C₃H₅SO₃·H₂O, (ET)₂HgCl₃·TCE 两个晶体的带隙分别为 0.579, 0.572 eV, 与实验得到的导电激活能 0.319, 0.308 eV 符合较好.

关键词 能带结构, ET 类分子导体, 导电性

Influence of 3d Orbital on the Energy Band and Electrical Conductivity in ET-type Molecular Conductor

LIU, Guo-Qun^a LEI, Hong^b FANG, Qi^{*, a, c}

(^a State Key Laboratory of Crystal Materials, ^b School of Information Science and Engineering,
^c School of Chemistry and Chemical Engineering, Shandong University, Jinan 250100)

Abstract Energy band of ET-type molecular conductors were calculated using the Extended Hückel-Tight Binding method (EHTB). The introducing of sulfur 3d orbitals to the EHTB calculation leads to a great enhancement of the transverse interactions between ET stacks. Consequently, the transverse and longitudinal interactions in the ET stacks have the same order of magnitude. The results could well explain the two-dimensional conductivity nature of this kind of molecular conductors. Calculated band gaps of the (ET)₂C₃H₅SO₃·H₂O and (ET)₂HgCl₃·TCE crystals are 0.579 and 0.572 eV respectively, which were in good agreement with the experimental conductive activation energy 0.319 and 0.308 eV.

Keywords energy band structure, ET-type molecular conductor, electrical conductivity

导电分子晶体(简称分子导体), 包括半导体、导体和超导体. 其导电性的发现跨越了金属与有机物的传统鸿沟, 极大地丰富和加深了人们对物质结构的认识. 与有机化合物的普通分子晶体不同, 分子导体中存在远大于 van der Waals 力的分子间强相互作用; 与原子作为导电组元的元素导体也不同, 分子导体的导电组元是分子, 由此决定了晶体能带与分子能级的脉承关系, 可以采用紧束缚方法计算分子导体的能带.

电子给体 TTF (tetrathiafulvalene, 四硫富瓦烯) 合成不久, 产生了第一个真正意义上的分子金属: 电荷转移复合物 TTF-TCNQ^[1]. TTF 的第二代衍生物 TMISF (tetramethyltetraselenafulvalene, 四甲基四硒富瓦烯) 导致了 10 余个 TMISF₂X

(X 为一价阴离子) 电荷转移盐型的超导体^[2]. 第三代 TTF 衍生物 ET [bis-(ethylenedithio)-tetrathiafulvalene, 双-(亚乙基二硫)-四硫富瓦烯, 见图式 1] 的电荷转移盐 ET₂X (X 为一价阴离子) 已形成分子导体及超导体中的最大家族. 自从 1983 年合成 (ET)₂ReO₄ 到现在, 结构获得表征的这类超导体共有 40 余个, 其中 (ET)₂Cu[N(CN)₂]Cl 在 0.03 GPa 下的超导转变温度达到 12.5 K^[3]. 理论上人们一直采用扩展休克尔-紧束缚方法(Extended Hückel-Tight Binding, EHTB)研究分子导体的能带结构, 寻找导电性与能带结构及晶体结构的关联^[4~9]. EHTB 是一种半经验的方法, 参数的选择对于计算结果显得极为重要. 长期以来, 是否选用硫原子 3d (或硒原子 4d) 轨道, 存在争议. Berlinsky 等^[4, 5]比较了包含与不包含

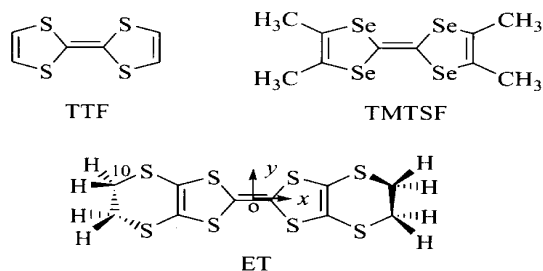
* E-mail: fangqi @icm.sdu.edu.cn

Received June 9, 2003; revised July 28, 2003; accepted August 20, 2003.

国家自然科学基金(No. 20172034)和教育部高等学校骨干教师基金资助项目.

3d 轨道两种情况下 TTF 的前沿分子轨道及其重叠积分,认为 d 轨道对重叠积分的影响不大,因而在考虑 $(\text{TTF})_2$ 的二聚能时舍弃了 d 轨道. Whangbo 等^[6]计算 $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ 的能带结构时认为,加入硒原子 4d 轨道可以增强柱间(interstack) Se...Se 间的相互作用.然而他在研究 ET 类分子导体时则没有考虑硫原子 3d 轨道^[7],为了描述柱间 S...S 相互作用,对碳、硫的 s 和 p 轨道使用了双-Slater 型轨道. Mori 计算 ET 类分子导体的能带时一直使用包含硫原子 3d 轨道的参数^[8],认为这对解释相 ET 盐的导电性是必要的,但在估算其它相的各向异性和带宽时,则建议省掉 3d 轨道^[9].

采用何种基进行理论计算不是取决于研究者的喜好,而是取决于实验背景.业已确认大部分 ET 类分子导体具有二维导电性,计算结果应当解释分子导体的这一实验结果.为考察硫原子 3d 轨道对分子导体能带结构的影响和解释其二维导电性,本文选用两组典型的轨道参数(不含 d 轨道的参数和含 d 轨道的参数)对分子导体 $(\text{ET})_2\text{C}_3\text{H}_5\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 进行 EHTB 能带计算,并与实验结果比较,论证了引入 d 轨道的合理性;并采用这一组参数计算了另外一个分子导体 $(\text{ET})_2\text{H}_2\text{Cl}_3 \cdot \text{TCE}$ 的能带结构,讨论了该类分子导体的导电性与结构的关系.



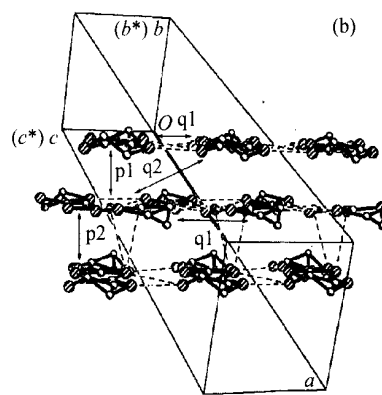
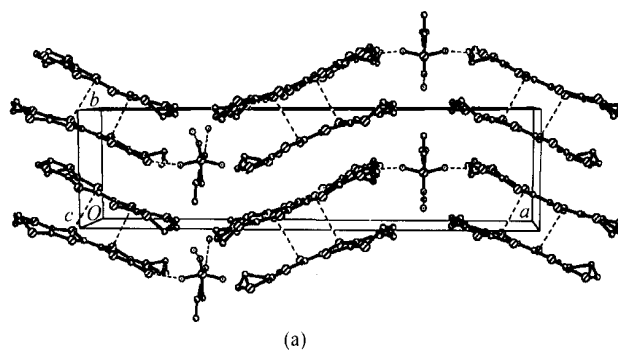
图式 1 TTF, TMTSF 以及 ET 的分子结构

Scheme 1 Molecular structures of TTF, TMTSF and ET

1 $(\text{ET})_2\text{C}_3\text{H}_5\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 晶体的能带结构

$(\text{ET})_2\text{C}_3\text{H}_5\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{C}_3\text{H}_5\text{SO}_3 =$ 烯丙基磺酸根)晶体属于正交晶系, $Pma2$ 空间群, $a = 3.2772(3) \text{ nm}$, $b = 0.7960(1) \text{ nm}$, $c = 0.6687(1) \text{ nm}$ ^[10]. 由图 1 可见,晶体中导电组元 ET 沿 b 方向柱状排列,形成所谓分子柱(molecular stacks),沿 c 方向肩并肩排列形成平行于 bc 面的二维层状结构. 晶体结构测定表明,在二维 ET 分子层中,不论是 ET 分子面对面所形成的分子柱的纵向,还是 ET 分子肩并肩的横向,都存在许多短于 van der Waals 距离的 S...S 分子间相互作用,从晶体学的角度,横向作用甚至大于纵向作用. ET 阳离子层和 $\text{C}_3\text{H}_5\text{SO}_3^-$ 阴离子层沿 a 方向交替排列形成三明治型夹心结构. 各向异性的电导测定结果表明^[7,11],类似结构的电荷转移盐 ET_2X 都是二维分子导体,因而可以认为 $(\text{ET})_2\text{C}_3\text{H}_5\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 也具有二维导电性. 我们采用表 1 给出的两组不同的轨

道参数先对单个 ET 分子进行分子轨道计算,进而考虑相邻 ET 分子轨道间的相互作用,然后对晶体进行能带计算.



方向	$S \times 10^3$	
	不加 d 轨道	添加 d 轨道
p1	5.7	6.1
p2	13.7	12.2
q1	2.2	8.9
q2	0.78	2.0

图 1 (a) $(\text{ET})_2\text{C}_3\text{H}_5\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 晶体沿 c 轴的投影;(b)沿 ET 分子长轴的投影

为清楚起见,略去氢原子.分子间的重叠积分(S)也列于(b)中

Figure 1 (a) Projection of the unit cell of $(\text{ET})_2\text{C}_3\text{H}_5\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ along the c axis and (b) along the long axis of ET molecule plane respectively. For clarity hydrogen atoms were omitted. The intermolecular overlap integrals (S) are also listed in (b)

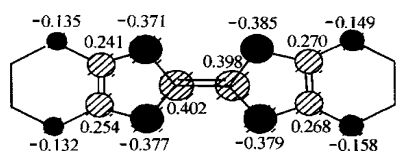
1.1 两组不同参数下的分子轨道

建立分子坐标系如图式 1 所示,其中 z 轴按右手坐标系定义.需要指出的是,Berlinsky 和 Mori 等在计算时把 TTF 和 ET 看成是 D_{2h} 构型,实际晶体中的 ET 分子离 D_{2h} 点群有一定偏差.对于 $(\text{ET})_2\text{C}_3\text{H}_5\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$,根据 X 射线衍射实验结果^[10],对无序碳、氢原子的位置坐标考虑占有率加权平均之后,ET 分子平面实际上略弯为弓形(图式 1,图 1).分别选取表 1 所列的两组参数(C, H 原子轨道参数为标准参数^[12,13]),前沿轨道计算结果如图 2,3 所示.

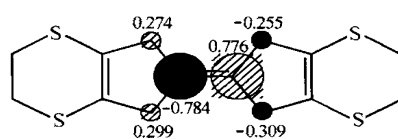
表 1 EHMO 及 EHTB 计算中使用的轨道参数^[12,13]

Table 1 Orbital parameters used in EHMO and EHTB calculations

原子	轨道	E/eV
S(第一组, 不含 3d 轨道) ^[12]	3s	1.817
	3p	1.817
	3s	2.122
S(第二组, 含 3d 轨道) ^[13]	3p	1.827
	3d	1.5
	3d	-5.44



(a) HOMO



(b) LUMO

图 2 不含 3d 轨道时 ET 分子的 HOMO, LUMO 轨道示意图
圆圈表示 p_z 轨道在 xy 平面的投影, 其大小表示原子轨道系数的相对大小, 实黑圆圈与阴影圆圈分别表示轨道系数的负、正

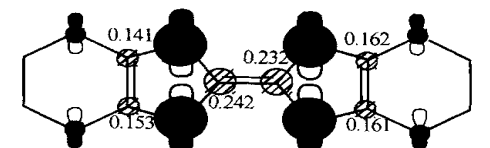
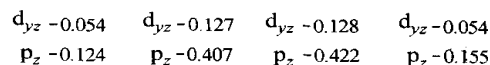
Figure 2 Schematic representation of HOMO and LUMO composition in ET molecule with no d orbital included

Circles represent the projections of p_z orbital onto the xy plane. And the size of the circles shows the relative magnitude of the orbital coefficients. Solid black circles and shadow circles show the negative and positive orbital coefficients respectively

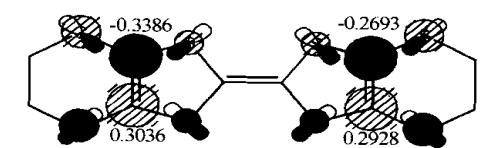
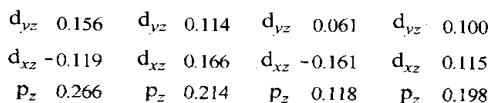
由图 2(a), (b) 可见, 不加硫原子 3d 轨道时, HOMO 轨道主要由两个 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 单元以外的其它原子的 p_z 轨道组成, LUMO 轨道主要由中心 $\text{S}_2\text{C}=\text{CS}_2$ 基团各原子的 p_z 轨道组成, 轨道系数大部分集中在中心两个碳的 p_z 轨道上. 显然, 这种分子轨道模式对分子间面对面纵向相互作用比较有利. 添加 3d 轨道后, HOMO 轨道的变化虽然不大 [比较图 2(a) 和图 3(a)], 然而五元环的 S 原子上显著增加的 d_{yz} 轨道系数对横向分子间的 HOMO-HOMO 重叠积分产生重要影响. d 轨道的加入对 LUMO 轨道的影响是巨大的, 此时中心的 2 个碳原子的 p_z 轨道几乎没有贡献, 而硫原子的 $3d_{yz}$ 和 $3d_{xz}$ 轨道的贡献与其 $3p_z$ 轨道的贡献基本持平, 并与碳原子的 $2p_z$ 轨道的贡献可以比较. 因此, 硫原子 3d 轨道的加入使得 ET 的分子轨道 (尤其是 LUMO) 在横向方面有很大的扩展. 这种扩展对肩并肩型分子间相互作用, 对分子导体的二维导电性具有重要意义.

1.2 两组不同参数下的 HOMO 重叠积分

晶体相邻分子的 HOMO-HOMO 间的重叠积分描述分子间相互作用的强弱和各向异性^[4,13,14], 我们进一步计算了不加 d 轨道和添加 d 轨道两种情况下, 晶体二维导电层中相邻



(a) HOMO



(b) LUMO

图 3 添加 d 轨道后 ET 分子 HOMO, LUMO 的轨道示意图

(符号“8”代表 d 轨道在 xy 平面的投影, 其它说明与图 2 一致)

Figure 3 Schematic representation of HOMO and LUMO composition in ET molecule with d orbital included

The symbol “8” represents the projection of d orbital onto the xy plane. Others are in accord with those of Fig. 2

ET 分子之间的 HOMO-HOMO 重叠积分, 结果列于图 1(b).

由图 1(b) 可以看出, 未加 d 轨道时, 分子间纵向 (p_1 , p_2) 相互作用比横向 (q_1 , q_2) 相互作用大一个数量级; 增加 d 轨道后, 横向 (q_1 , q_2) 的重叠积分显著增强, 与纵向 (p_1 , p_2) 重叠积分几乎平分秋色. 仔细观察图 1(a) 和 (b) 可以看出, p_2 联系的两个 ET 分子之间有 S...S 短距离对, 而 p_1 联系的两个 ET 之间没有这种短距离对, 体现在重叠积分上 p_2 的值是 p_1 值的 2 倍. 这就定量说明了实验上测得的相邻 ET S...S 之间的距离表征了分子间作用力的大小.

1.3 两组不同参数下的晶体能带

图 4 和表 2 给出两组参数下 $(\text{ET})_2\text{C}_3\text{H}_5\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 晶体的能带计算结果. 3d 轨道的加入对晶体的能带至少有两方面的影响:

(1) d 轨道对 LUMO 带位置的影响很大. 未加 d 轨道时, LUMO 带在 -6.42 eV 左右, HOMO 带在 -9.6 eV 左右; 添加 d 轨道后, LUMO 带降低为 -8.45 eV 左右, 而 HOMO 带位于 -9.2 eV 左右. LUMO 带的大幅降低和 HOMO 带的适度升高使得能隙显著变窄. 造成能隙急剧变窄的另一个重要原因是 LUMO 带和 HOMO 带的成倍加宽 (见表 2). Williams 等^[15,16]对四氢四硫富瓦烯的计算表明: 不含 d 轨道计算的第一跃迁能是实测值的 3 倍. Berlinsky 等^[4]对 TTF 的计算则表明, 是否采用 d 轨道对 HOMO 的轨道能影响不显著.

(2) d 轨道对纵向(longitudinal)和横向(transverse)分子间作用^[13]的影响. 参见图 1, b^* 方向是 ET 分子成柱状排列的纵方向, 对应于晶体第一布里渊区的 Y 方向(图 4), c^* 方向是 ET 分子成肩并肩排列的横方向^[10], 对应于晶体第一布里渊区的 Z 方向. 综合图 4(a), (b) 及表 2 可以看到, 加入 d 轨道后, 由于分子轨道横向(对应于分子坐标系的 y 轴, 晶体坐标系的 c 轴和 c^* 轴)的扩展, HOMO 在横向(Z 方向)的带宽是未加 d 轨道时的 2.8 倍. 而 LUMO 轨道带宽则增加了 10.7 倍, 这种大幅度变化不仅是 d 轨道对 LUMO 轨道扩展的结果, 更主要是由于 d 轨道的引入使得 LUMO 的电子云由中心碳原子迁移到周边的碳原子和硫原子, 加强了 LUMO 轨道间相互作用, 从而使 LUMO 轨道的带宽沿横向大大增加. 总之, d 轨道对 LUMO 带的 Z 带宽的影响约是对其 Y 带宽影响的 20 倍左右, 因此硫原子 3d 轨道的加入大大增强了 ET 分子间肩并肩的作用, 即横向作用.

由表 1 可见, 计算所采用的两组参数的不同, 不仅在于第二组参数比第一组参数增加了硫原子 3d 轨道, 还在于硫原子 3s, 3p 轨道参数略有不同. 这就产生一个问题: 能带结构的变化是由于加入了 3d 轨道, 还是由于 3s, 3p 轨道参数变化所致? 为此我们采用第二组参数但不含硫原子 3d 轨道再次进行了能带计算, 得 $E_l = 0.034$ eV, $E_h = 0.185$ eV, $E_g = 2.298$ eV, 与采用第一组参数所得的结果没有本质的差别. 可见能带结构的变化主要是 d 轨道所致.

晶体的变温电阻测试表明该晶体具有典型的半导体导电性, 导电激活能为 0.319 eV^[10], 这与含 3d 轨道的第二组参

数计算的能隙(0.579 eV)符合较好, 而不含 3d 轨道参数计算的能隙为 3.053 eV, 与实验结果失去可比性.

ET 类分子导体的 ET 间具有很强的、二维的分子间相互作用. 首先, 大量晶体结构测定表明, 任一 ET 分子与其纵向面对面紧邻之间及横向肩并肩紧邻之间都存在短于 van der Waals 距离的 S...S 分子间相互作用; 其次, 已报道的 ET 类晶体各向异性电导数据也证明 ET 分子层的二维导电性, 横向的导电性甚至优于纵向的导电性. 例如, 与 $(\text{ET})_2\text{C}_3\text{H}_5\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 类似的 $-(\text{ET})_2\text{PF}_6$ 在分子柱方向与肩并肩方向(横向)的室温电导率之比为 $1:50$ ^[11]. 因此, 尽管在分子轨道及能带计算中引入 3d 轨道在理论上可能存在争议, 但这样处理的实验意义是明显的, 可以恰当地解释分子间相互作用的特点和导电性的特点.

2 $(\text{ET})_2\text{HgCl}_3 \cdot \text{TCE}$ 晶体的能带结构

采用表 1 中给出的 3d 轨道的第二组参数, 我们又计算了另一分子导体 $(\text{ET})_2\text{HgCl}_3 \cdot \text{TCE}$ ($\text{TCE} = 1, 1, 2$ -三氯乙烷)的能带结构.

$(\text{ET})_2\text{HgCl}_3 \cdot \text{TCE}$ 也是本研究组得到的一个晶体^[17], 属于单斜晶系, C_2 空间群, $a = 3.9236(5)$ nm, $b = 0.6676(1)$ nm, $c = 1.4881(3)$ nm, $\beta = 95.58^\circ$. 参见图 5, 由于晶体坐标系的定义不同, 面对面分子柱的方向(纵向)为 c , 肩并肩分子链的方向(横向)为 b , 沿 c 方向晶体的重复单元含 4 个 ET 分子, 计算中也就包括了 4 个 ET 分子. 计算得到的能带参数

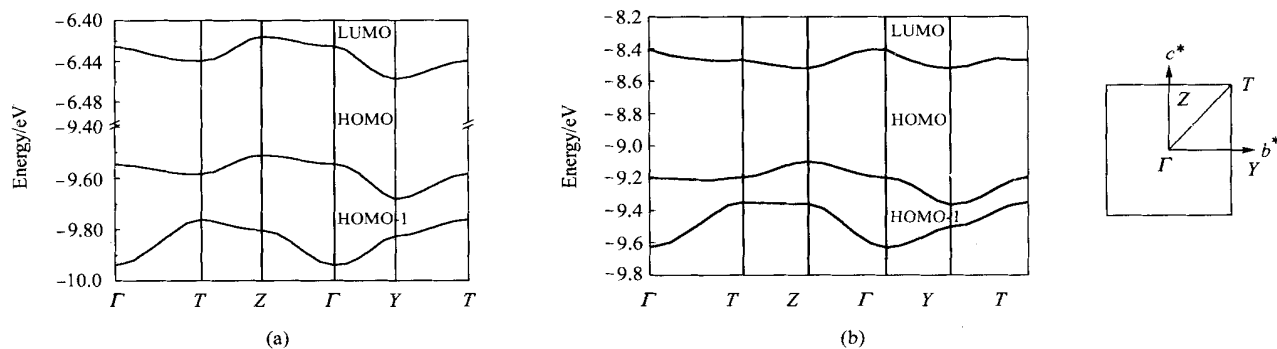


图 4 $(\text{ET})_2\text{C}_3\text{H}_5\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的能带和第一布里渊区

(a) 基于不含 3d 轨道的第一组参数的能带; (b) 基于含 3d 轨道的第二组参数的能带

Figure 4 Band structures and the first Brillouin zone of $(\text{ET})_2\text{C}_3\text{H}_5\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

(a) Bands of no d orbital included; (b) those of with d orbital included

表 2 $(\text{ET})_2\text{C}_3\text{H}_5\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 晶体在两组参数下的能带计算结果^a

Table 2 Band calculation results of $(\text{ET})_2\text{C}_3\text{H}_5\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ crystal in the two sets of parameters

	E_l	E_h	E_g	E_{lY}	E_{lZ}	E_{hY}	E_{hZ}
不含 3d 轨道	0.042	0.170	3.053	0.032	0.01	0.135	0.035
含 3d 轨道	0.117	0.267	0.579	0.046	0.117	0.122	0.098

^a (1) All the listed data in Table 2 are in unit of eV; (2) E_l , E_h and E_g represent band widths of LUMO, HOMO and band gap, respectively; E_{lY} , E_{lZ} represent band width of LUMO along Y , Z respectively; E_{hY} , E_{hZ} are that of HOMO in the Y , Z direction respectively.

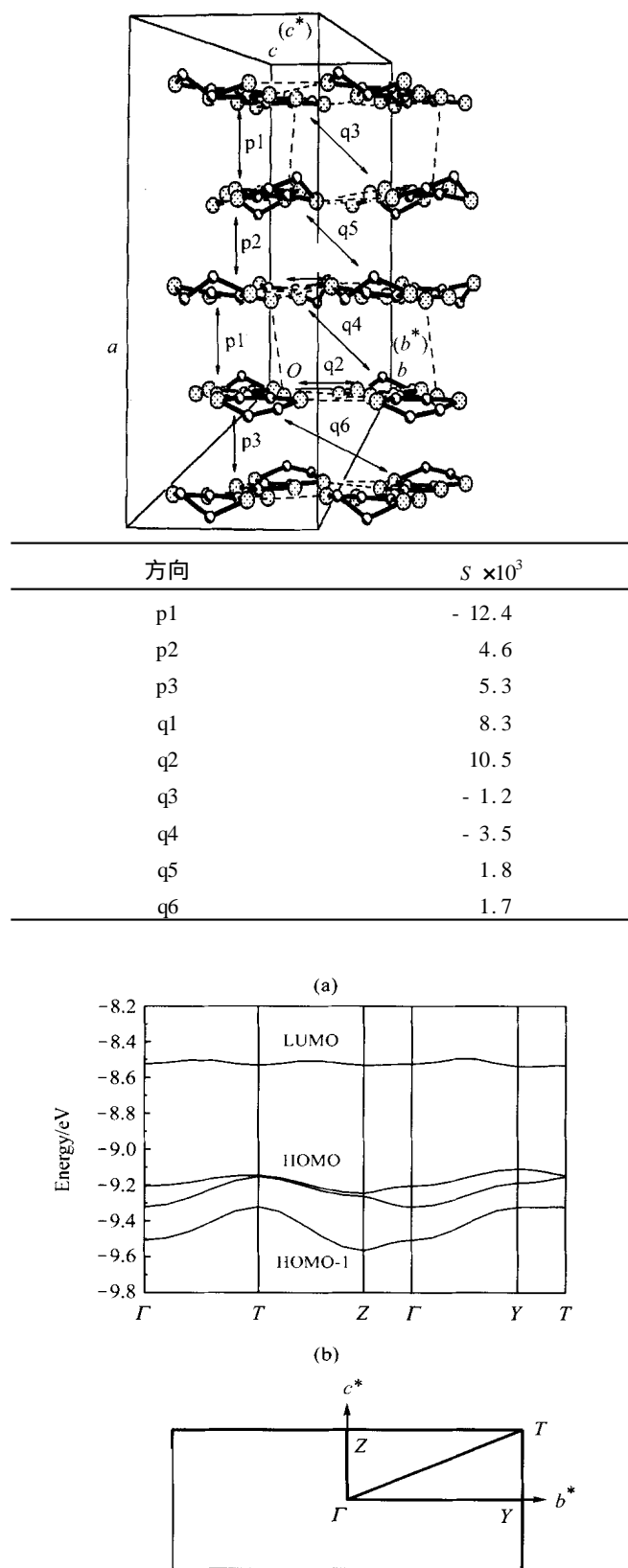


图5 $(\text{ET})_2\text{HgCl}_3 \cdot \text{TCE}$ 晶体的结构和重叠积分(a)以及能带和第一布里渊区(b)

Figure 5 Crystal structure and overlap integrals (a) as well as band structure and the first Brillouin zone (b) of $(\text{ET})_2\text{HgCl}_3 \cdot \text{TCE}$

如下: HOMO与LUMO的带隙为0.572 eV;与实测的导电活化能(0.308 eV)符合较好. HOMO总带宽为0.176 eV. 另一方面, HOMO-1, HOMO, LUMO带在Y(横向)方向的带宽分别是0.183, 0.212以及0.042 eV,而在Z(纵向)方向的带宽分别是0.057, 0.116以及0.008 eV. 横向带宽比纵向带宽大,这充分说明了横向的分子间的作用力比较强. 各方向相邻分子间HOMO-HOMO重叠积分也表明[见图5(a)],横向相互作用并不弱于纵向相互作用. 计算结果与晶体结构^[17]中描述的“每一ET自由基与其左右两个ET自由基形成8对S...S间分子作用”以及“这种沿b轴方向的准化学键作用确实比较强”非常吻合,说明了分子间S...S距离大小和S...S原子对的多寡直观表征了分子间相互作用. 我们的计算表明能带宽与晶体学给出的几何参数(S...S距离)一样,也可以作为分子间相互作用的一种表征. 由晶体结构数据和能带结构数据推断,该晶体在b方向(横向)的导电性应该比c方向(纵向)好. 其电导率的各向异性特征应该与 $-(\text{ET})_2\text{PF}_6$ 类似^[11].

3 结论

ET类分子导体能带结构的EHTB计算中,若采用单Slater型轨道,则硫原子3d轨道的选取与否对计算结果有着极为重要的影响. 加入3d轨道后的主要效应如下:

(1) 导致LUMO轨道的电子云由分子中心迁移到外围, LUMO能带的显著加宽.

(2) 导致横向的HOMO-HOMO重叠积分接近甚至超过纵向的HOMO-HOMO重叠积分.

(3) 导致前沿能带的加宽,特别是横向能带的带宽.

(4) 导致带隙与实测导电活化能趋于一致. 总之,上述分子轨道的特点和能带的特点很好地解释了晶体的二维导电性. 计算得到的能带结构中所蕴含的分子间相互作用的信息与晶体结构中直接给出的信息一致.

References

- 1 Ferraris, J.; Cowan, D. O.; Walatka, V., Jr.; Perlstein, J. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 948.
- 2 Wang, H.-H.; Carlson, K. D.; Geiser, U.; Kini, A. M.; Schultz, A. J.; Williams, J. M.; Welp, U.; Darula, K. E.; Hitsman, V. M.; Lathrop, M. W.; Megna, L. A.; Mabley, P. R.; Yaconi, G. A.; Schirber, J. E.; Overmyer, D. L. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **1992**, 247, 471.
- 3 Williams, J. M.; Kini, A. M.; Wang, H.-H.; Carlson, K. D.; Geiser, U.; Montgomery, L. K.; Pyrka, G. J.; Watkins, D. M.; Komers, J. M.; Boryschuk, S. J.; Strieby Crouch, A. V.; Kwok, W. K.; Schirber, J. E.; Overmyer, D. L.; Jung, D.; Whangbo, M.-H. *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 3272.
- 4 Berlinsky, A. J.; Carolan, J. F.; Weiler, L. *Solid State Commun.* **1974**, 15, 795.

- 5 Berlinsky, A. J. ; Carolan, J. F. ; Weiler, L. *Solid State Commun.* **1976**, 19, 1165.
 - 6 Whangbo, M.-H. ; Walsh, W. M. , Jr. ; Haddon, R. C. ; Wudl, F. *Solid State Commun.* **1982**, 43, 637.
 - 7 Whangbo, M.-H. ; Williams, J. M. ; Leung, P. C. W. ; Beno, M. A. ; Emge, T. J. ; Wang, H.-H. ; Carlson, K. D. ; Crabtree, G. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 5815.
 - 8 Mori, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1998**, 71, 2509.
 - 9 Mori, T. ; Mori, H. ; Tanaka, S. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1999**, 72, 179.
 - 10 Liu, Z. ; Fang, Q. ; Yu, W.-T. ; Jiang, M.-H. ; Zhang, D.-Q. ; Zhu, D.-B. *Chin. Chem. Lett.* **2003**, 14, 433.
 - 11 Kobayashi, H. ; Mori, T. ; Kato, R. ; Kobayashi, A. ; Sasaki, Y. ; Saito, G. ; Inokuchi, H. *Chem. Lett.* **1983**, 581.
 - 12 Underwood, D. J. ; Hoffmann, R. ; Tatsumi, K. ; Nakamura, A. ; Yamamoto, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 5968.
 - 13 Mori, T. ; Kobayashi, A. ; Sasaki, Y. ; Kobayashi, H. ; Saito, G. ; Inokuchi, H. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1984**, 57, 627.
 - 14 Mori, T. ; Kobayashi, A. ; Sasaki, Y. ; Kobayashi, H. ; Saito, G. ; Inokuchi, H. *Chem. Lett.* **1984**, 957.
 - 15 Coffen, D. L. ; Chambers, J. Q. ; Williams, D. R. ; Garrett, P. E. ; Canfield, N. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 2258.
 - 16 Williams, D. R. ; Kontnik, L. T. *J. Chem. Soc. B* **1971**, 312.
 - 17 Liu, Z. ; Fang, Q. ; Yu, W.-T. ; Liu, Z.-Q. ; Ren, Y. ; Jiang, M.-H. ; Zhang, B. ; Zhang, J.-B. ; Zhu, D.-B. *Acta Chim. Sinica* **2000**, 58, 1567.
- (刘陟, 方奇, 于文涛, 刘志强, 任燕, 蒋民华, 张斌, 张金彪, 朱道本, 化学学报, **2000**, 58, 1567.)

(A0306091 SHEN, H. ; FAN, Y. Y.)