

学校编码: 10384

分类号: _____ 密级: _____

学 号: 20520101151599

UDC _____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

重 金 属 羰 基 化 合 物 结 构 的 理 论 研 究

Theoretical Study on Heavy Metal Carbonyls

刘 荣 福

指导教师姓名: 吕 鑫 教 授

专 业 名 称: 物 理 化 学

论文提交日期: 2013 年 09 月

论文答辩时间: 2013 年 09 月

学位授予日期: 2013 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2013 年 9 月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（ ） 1.经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

（ ） 2.不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

目录

目录.....	
摘要.....	I
Abstract.....	
第一章 绪论.....	1
1.1 金属羰基化合物概述.....	1
1.2 金属羰基化合物的结构和成键.....	1
1.3 金属羰基化合物的性质.....	3
1.3.1 理化性质.....	3
1.3.2 红外光谱.....	3
1.4 过渡金属羰基化合物的有效原子序数规则 (EAN 规则).....	4
1.5 含有相对论效应金属的羰基化合物.....	5
1.5.1 金及其羰基配位化合物.....	5
1.5.2 铜系和镧系金属及其羰基配位化合物.....	6
1.6 本文工作.....	7
参考文献.....	8
第二章 前期铜系和镧系金属八配位羰基化合物的稳定性及电子结构研究.....	15
2.1 研究背景.....	15
2.2 计算方法.....	16
2.3 MPW1PW91/SDD(U)∪6-31+G(d)(X) 计算水平的性能测试.....	17
2.4 八羰基铀阳离子的结构.....	18
2.5 八羰基铜系金属羰基化合物 $M(CO)_8^{0/+}$ 的结构.....	22
2.5.1 八羰基铜系金属羰基化合物 $M(CO)_8$ (M=U, Th 和 Pa) 的结构.....	22
2.5.2 八羰基铜系金属羰基化合物 $M(CO)_8^+$ (M=Th 和 Pa) 的结构.....	25
2.6 八羰基镧系金属羰基化合物 $M(CO)_8^{0/+}$ 结构.....	28
2.6.1 八羰基镧系金属羰基化合物 $M(CO)_8$ (M=Ce, Pr 和 Nd) 结构.....	28
2.6.2 八羰基镧系金属羰基化合物 $M(CO)_8^+$ (M=Ce, Pr 和 Nd) 结构.....	31
2.7 本章小结.....	33
参考文献.....	33
第三章 羰基配位的金与氢的等瓣相似性研究.....	45
3.1 研究背景.....	45
3.2 计算方法.....	46
3.3 $[Au(CO)_2]^+$ 、 $[Au_2(CO)_3C]^+$ 和 $[Au_3(CO)_4C]^+$ 的各种异构体.....	47
3.4 $[Au(CO)_2]^+$ 、 $[Au_2(CO)_3C]^+$ 和 $[Au_3(CO)_4C]^+$ 的基态结构.....	49
3.5 金/碳/氧三元团簇中 Au-CO 键的本质.....	51
3.6 羰基配位的金与氢相似性.....	53
3.7 本章小结.....	55
参考文献.....	56
论文发表情况.....	62
致谢.....	63

摘要

金属羰基化合物不仅是一类独特的无机化合物,也在有机化学中有多种重要用途,例如作为均相有机合成中的催化剂或是催化剂前驱体,也可以是合成其它金属有机化合物的前驱物,因而自问世起一直备受关注。然而,对含重金属特别是钢系和镧系金属羰基化合物的关注度却极低。本论文中,我们采用密度泛函理论方法对一系列八配位前钢系和镧系金属羰基化合物以及金羰基化合物进行理论研究,结果归纳如下:

1. 八配位钢系和镧系金属羰基化合物 $M(\text{CO})_8^q$ ($q=0,+1$; $M=\text{U, Pa, Th, Nd, Pr, Ce}$) 的基态均为立方或准立方结构,其中心金属原子取 fd^3sp^3 杂化且因配位而发生从最外围的 ns 到次内层的 $(n-1)d$ 或 $(n-2)f$ 层的价层电子重排,因而其中心金属的导出电子组态分别为: $\text{U}(\text{CO})_8^q$ 和 $\text{Nd}(\text{CO})_8^q \sim 5f^36d^{3-q}$ 、 $\text{Pa}(\text{CO})_8^q \sim 5f^36d^{2-q}$ 、 $\text{Th}(\text{CO})_8^q \sim 5f^06d^{4-q}$ 、 $\text{Pr}(\text{CO})_8^q \sim 4f^25d^{3-q}$ 、 $\text{Ce}(\text{CO})_8^q \sim 4f^15d^{3-q}$; 计算所得的 $M-\text{CO}$ 键级和键解离能表明该类 $M(\text{CO})_8$ 可在气相中稳定存在。我们还计算了 $M(\text{CO})_8$ 的红外光谱和电离势。

2. 对质谱实验所观测到的金/碳/氧三元幻数团簇的结构进行了详细的理论研究,发现 $[\text{Au}(\text{CO})_2]^+$ 、 $\text{OCC}(\text{AuCO})_2$ 和 $[\text{OCC}(\text{AuCO})_3]^+$ 等团簇在几何和电子结构两方面分别于氢/碳/氧化物 $[\text{HCO}]^+$ 、 OCCH_2 和 $[\text{OCCH}_3]^+$ 相似。这种相似性揭示了 $[\text{AuCO}]^+$ 与 H^+ 之间的等瓣相似性。这一发现提供了一类全新的配体辅助金-氢相似性类型,是对无机合成化学中所广泛使用的有机膦辅助的金-氢相似性的一个有力补充。

关键词: 金属羰基化合物 量子化学计算 钢系和镧系金属 八配位 等瓣相似性 金/碳/氧三元团簇

Abstract

Metal carbonyls, a unique class of inorganic that exhibits diverse applications in organic chemistry, e.g., either as catalysts or catalyst precursors in homogeneous catalysis or as precursors for the preparation of other organometallic complexes, have attracted continuous and extensive interest ever since their discovery. Yet, little attention has been paid to such heavy-metal carbonyls as lanthanide or actinide carbonyls. In the present work, a series of eight-coordinate homoleptic early-actinide and lanthanide carbonyls as well as gold carbonyls, which are subject to considerable relativistic effects, have been investigated computationally using density functional theory (DFT). The following remarks can be extracted from the computational results.

1. The ground states of eight-coordinate homoleptic early-actinide and lanthanide carbonyls $M(\text{CO})_8^q$ ($q=0, +1$; $M= \text{U, Pa, Th, Ce, Pr}$ and Nd) prefer cubic (O_h) or nearly cubic structures with their central metal atom adopting fd^3sp^3 hybridization and rearrangements of metal valence electrons from the outmost ns shell to the inner $(n-1)d$ shell or even to $(n-2)f$ shell (in the case of $\text{Pa}(\text{CO})_8$). Accordingly, the derived valence-shell electronic configuration (pattern of electron-occupation on the unhybridized valence AO 's) of metal atom in their ground states is $5f^36d^{3-q}$ for $\text{U}(\text{CO})_8^q$ and $\text{Nd}(\text{CO})_8^q$, $5f^36d^{2-q}$ for $\text{Pa}(\text{CO})_8^q$, $5f^06d^{4-q}$ for $\text{Th}(\text{CO})_8^q$, $4f^25d^{3-q}$ for $\text{Pr}(\text{CO})_8^q$, and $4f^15d^{3-q}$ for $\text{Ce}(\text{CO})_8^q$ ($q=0, +1$). For the neutral $M(\text{CO})_8$ complexes, the M-CO bond order and bond dissociation energies have been computed, indicating these compounds are viable. The IR spectra and ionization potentials of these compounds have also computed.

2. A series of magic-number Au/C/O ternary clusters disclosed by mass spectral experiments have been studied computationally. We found that the magic-number clusters, i.e., $[\text{Au}(\text{CO})_2]^+$, $\text{OCC}(\text{AuCO})_2$ and $[\text{OCC}(\text{AuCO})_3]^+$, are structurally and electronically analogous to $[\text{HCO}]^+$, OCCH_2 and $[\text{OCCH}_3]^+$. Such structural analogy implies the isolobal analogy between $[\text{AuCO}]^+$ and $[\text{H}]^+$. This finding provides an

new example of ligand-assisted gold-hydrogen analogy, in addition to PR_3 -assisted gold-hydrogen analogy that has been widely exploited in the synthesis of Au-containing inorganic complexes.

Keywords : Metal carbonyl, Quantum chemical computation, Actinide and lanthanide metal, Eight coordination, Isolobal relationship, Au/C/O ternary clusters

厦门大学博硕士学位论文摘要库

第一章 绪论

1.1 金属羰基化合物概述

羰基配位化合物无论从结构还是实际应用方面都具有非常重要的作用。从 1890 年 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ ^[1] 和 1891 年 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ^[2] 问世以来，工业上利用 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 的挥发性，经热分解得到高纯镍。继而羰基配合物用于催化，目前已发展成一类羰基催化剂。羰基配合物中羰基能为各种取代基取代，所以许多金属配合物的合成中常以它为原料，羰基和难于生成稳定配合物的配体共存时 M-CO 键能增加配合物的稳定性。此外，羰基配位后引起 C-O 的伸缩振动频率在红外区发生变化，因而借助 CO 配体的红外伸缩振动频率变化的信息来探查配合物的电子结构和分子结构^[3,4]。因此，长期以来化学家们对羰基配合物以及衍生物进行了广泛的研究^[5,6]。

1.2 金属羰基化合物的结构和成键

在金属羰基簇合物中，羰基配位体与金属原子之间有多种键结模式^[7,8]，如图 1-1 所示。最常见的键结模式是 CO 的碳原子直线连接到中心金属原子，如图 1-1 terminal 所示，另一种常见的是桥式键结，即一个 CO 同时与两个或三个金属原子连接形成多核羰基化合物，如图 1-1 μ_2 和 μ_3 所示，CO 在其中起桥连作用。

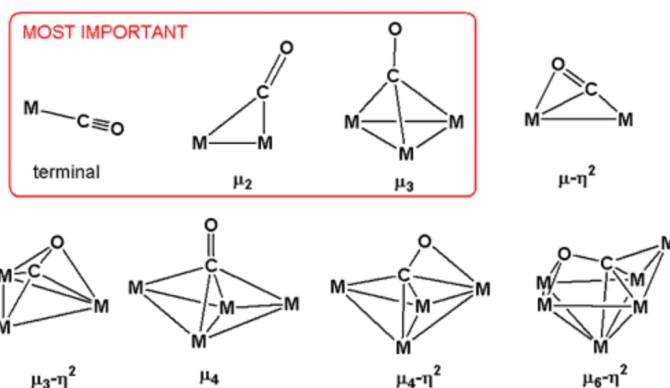


Figure 1-1. Different bridging modes between metal atoms and CO

金属羰基配合物中金属与 CO 的成键可以用 Dewar-Chatt-Duncanson 模型^[9-12]来解释。在金属羰基配合物中，CO 以碳原子和金属原子相连，M-C-O 在一条直线上。如图 1-2 中所示，一方面 CO 分子的最高占据轨道（HOMO） 5σ 轨道提供孤对电子给予中心金属原子的最高未占据轨道（LUMO） d_{z^2} 轨道形成 σ 配键，另一方面金属原子的 HOMO 轨道 d_{xy} 轨道与 CO 的 LUMO 轨道 $2\pi^*$ 轨道可以形成 π 键，这种 π 键由金属原子单方面提供电子，也称反馈 π 键。这两方面的键合称为 σ - π 配键。两方面的电子授受作用正好相互配合，相互促进，其结果使 M-C 间的键较共价单键强，而 C-O 间的键较 CO 分子中的键要弱一些，因此反馈轨道上有了一定数量的电子。

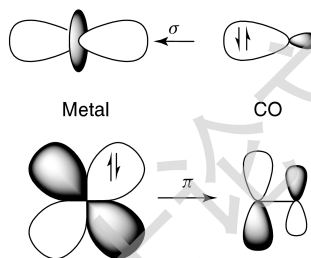


Figure 1-2. The schematic diagram showing how charge transfer in metal carbonyls occurs via σ donation and π back-bonding.

这一模型被化学家广泛地用于分析和解释成键性质并用于指导合成越来越多的复杂化合物。但是，这一非常有用的模型是对真实的物理体系的简化，暗示着金属原子与配体之间存在着复杂的相互作用。与其他模型一样，这种 σ - π 配键模型是基于假设建立的，需要理论的验证及准确的量子化学计算的证实。1931年，Hückel^[13]利用分子轨道理论发现量子化学方法可以对芳香化合物的稳定性及化学性质作出解释。1960年，Pauling 通过价键轨道理论阐释杂化量子化学概念，从而对化合物的结构以及键能给予合理解释^[14]。在过渡金属羰基化合物中， σ 配键和反馈 π 键之间的平衡是金属原子（前三周期的过渡金属）本质、相互作用金属（多核化合物）的数目、分子（正负离子）的电荷以及化合物的饱和度一个重要的指标。随着多种能量分区技术以及 DFT 和从头计算的发展，现在我们可以计算 σ 配键和反馈 π 键的分布以及过渡金属与羰基之间的键能。在大多数情况下，从中心金属到 CO 的反馈 π 键在它们的键能中占主要贡献。

1.3 金属羰基化合物的性质

1.3.1 理化性质

羰基化合物有一定的毒性，尤其 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 被认为是最毒的一种金属羰基。羰基化合物可以被中性配体如 ROH、烯烃、炔烃、苯、磷、胂等分别置换，而得到各种金属有机物。所以羰基金属往往是合成金属有机化合物的材料。CO 配体是一种强 π 酸，它可从金属原子上移走过剩的电荷，因而能稳定络负离子。事实正是这样，带有一个、两个甚至多个负电荷的单核络离子都能稳定存在。另一方面也正由于 CO 是一种强 π 酸，则带正电荷的单核羰基金属络离子远比络负离子稀少。而 $[\text{Re}(\text{CO})_6]^+$ 只是少数例子中的一个。

1.3.2 红外光谱

羰基的伸缩振动频率是金属配体键的重要指标，它可以为电子结构以及几何结构的判断提供重要信息^[3, 9-12, 15-17]。C-O 伸缩振动发生在远离其他大部分分子振动的区域（自由一氧化碳的振动峰为 2143cm^{-1} ）^[18]，并且振动频率的移动暗示着羰基与金属之间的相互作用情况。现已有大量测定羰基金属化合物如 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 和 $\text{Cr}(\text{CO})_6$ 等的红外谱图信息^[9-12, 16-19]。在金属羰基化合物中 CO 伸缩振动频率的位移与电子结构以及成键有关，且已有大量理论方面的研究^[9, 20-30]。

羰基振动频率位移的方向和大小通常可以用上面提到的 Dewar-Chatt-Duncanson 模型来解释^[9-12, 16, 17, 19, 24, 25, 28-31]。人们已通过计算化学对金属与羰基的相互作用机制作过广泛的研究^[11, 12, 24-30]。羰基的伸缩振动频率的位移主要是由反馈 π 键所占的比例决定的。能给出 d 电子越多的金属一般会使羰基红移的程度越大。这一效应在等电子体金属羰基化合物系列 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 、 $\text{Co}(\text{CO})_4^-$ 和 $\text{Fe}(\text{CO})_4^{2-}$ （羰基的伸缩振动频率分别为 2094cm^{-1} ， 1946cm^{-1} 和 1799cm^{-1} ）得到了很好地体现^[32, 33]。但是现在人们认为 σ 配键存在着与反馈 π 键相反但相对较小的效应，造成了羰基伸缩振动的蓝移。这是由于 CO 的 $p\sigma$ 分子轨道已经有了部分的反键轨道的性质，因此移除了电子密度的轨道反而增强了 C-O 键。与这一模型一致，相对于中性的 CO 的伸缩振动频率（ 2143cm^{-1} ）分离的 CO^+ 有着更高的振动频率（ 2184cm^{-1} ）^[18]。Bauschlicher 等人利用计算方法对一些中性金属羰基

化合物及其对应阳离子的上述效应进行了研究^[28-30]。Bauschlicher 提出了一些 σ 配键对抗静电极化效应和其在不同体系中变化程度的机制^[9]。近年来 Krogh-Jespersen^[26]和 Frenking^[24, 25]及其合作者也强调了静电效应比 σ 配键起到了更重要的作用。

20 世纪 70 年代, 随着 $\text{Cu}(\text{CO})_n^+$ ($n=1$ 和 2) 首次被合成出来, 上面这一模型首次受到置疑^[34]。后来又发现了其他类似的贵金属羰基化合物, 如 $\text{Ag}(\text{CO})_n^+$ ($n=1$ 和 2)、 $\text{Au}(\text{CO})_2^+$ 等也具有相同的性质。它们的共同特点是羰基伸缩振动的频率比自由一氧化碳分子的振动频率 (2143cm^{-1}) 要高, 即发生蓝移, 所以 Strauss 等人^[35]将这类物质称为非典型金属羰基化合物 (此类物质的 d 轨道通常都被填满)。这一效应的产生是由于反馈 π 键的缺失及 σ 配键的增强, 使得 C-O 键长更短并具有更大的力常数。从量子化学计算的工作来看, 金属羰基键的作用涉及到 σ 配键、反馈 π 键和静电作用三者的协同作用。

1.4 过渡金属羰基化合物的有效原子序数规则 (EAN 规则)

金属配合物特别是金属羰基配合物一般都符合 EAN 规则^[36]。EAN 规则是说金属的 d 电子加上配体所提供的 σ 电子数之和等于 18 或者等于最临近的下一个稀有气体原子的价电子数, 或中心金属的总电子数等于下一个稀有气体原子的有效原子序数。EAN 亦称为 18 电子规则, 这个规则实际上是金属原子与配体成键时倾向于尽可能完全填满它的九条价轨道, 即形成 $(ns)^2(np)^6((n-1)d)^{10}$ 的电子态^[37], 这一经验关系也被称为稀有气体规则^[38]。

1921 年, Langmuir 以 $\text{Mo}(\text{CO})_6$ 、 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 和 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 为例, 提出特定的过渡金属化合物的稳定性是由于 18 电子规则^[39]。在金属羰基化合物中, 金属原子的价电子层空轨道全部被羰基的孤对电子所填满, 构成具有 18 个电子的惰性气体结构。若金属原子的价电子数 N 为偶数, 则单电子和羰基化合物数目 $n=9-N/2$; 若 N 为奇数, 则有一未成对电子, 此时往往聚合成双核或多核羰基化合物。

需要指出的是, 有些时候 16 个电子时也是可以稳定存在的。这是因为 18 电子意味着全部 s 、 p 和 d 轨道都被利用, 当金属外面电子过多, 意味着负电荷累积, 此时假定能以反馈键 $\text{M} \rightarrow \text{L}$ 形式将负电荷转移至配体, 则 18 电子结构配

合物稳定性较强。如果配体生成反馈键的能力较弱，不能从金属原子上移去很多的电子云密度时，则此时形成 16 电子结构配合物。

1.5 含有相对论效应金属的羰基化合物

前面我们讨论的金属羰基化合物中的金属一般是指过渡金属，但是之前的研究发现相对论效应以及镧系收缩都会对 M-CO 键有影响^[35]，因此非常有必要研究此类重金属羰基化合物。图 1-3^[40]中反映了原子序数从 55-100 的元素中，金以及后面的元素的相对论效应的作用最为明显。因此我们的研究对象主要为金和铜系镧系金属羰基化合物。

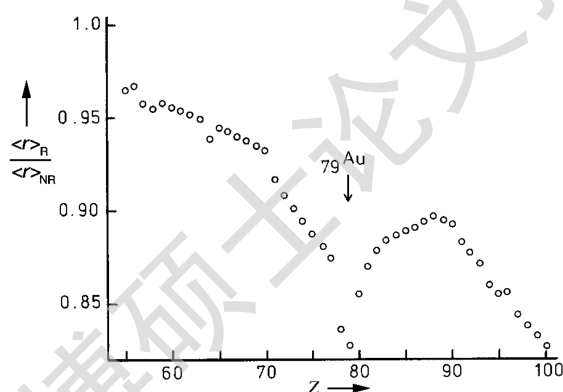


Figure 1-3. The ratio of relativistic ($\langle r \rangle_R$) and nonrelativistic ($\langle r \rangle_{NR}$) 6s-shell radii in the atomic ground states of the elements 55-100(Extracted from reference ^[40])

1.5.1 金及其羰基配位化合物

金本身而言是一类特别稳定的金属，但是纳米级别的金及其化合物却有着异常活跃的催化性质，在材料科学、表面、催化及表面合成等方面有着广泛的应用前景。2008 年，Chem. Soc. Rev. 的第九期^[41-63]专门综述了金化学在催化化学、合成化学、生物体系、纳米团簇等方面应用、发展以及未来的机遇和挑战。

金与同族的银和铜有着很大的差异，这是因为金的强相对论效应^[40, 64]使得 6s 与 5d 的能隙减小，使得 Au 易发生 sd 杂化。而且金与氢的电负性相近，因此产生了金-氢相似性的概念^[65]。金-氢的相似性最早被 Mingos 在研究三苯基磷配位金化合物时发现的^[66]，后来又发现氮杂环卡宾作为配体的金-氢相似性^[67]以及

我们课题组之前发现的氮分子配位的金-氢相似性^[68]。因为一氧化碳与氮气是等电子体并且一氧化碳的配位能力更强^[65], 因此羰基配位的金也极有可能与氢有等瓣相似性。

1.5.2 锕系和镧系金属及其羰基配位化合物

由于毒性、放射性以及一些核素寿命短方面的因素, 锕系元素的实验研究一直未能深入展开^[69]。而理论研究也遇到了相对论效应和大量的电子相关方面的挑战。在此类体系中, 离散的 5f 轨道使得成键模式更加复杂, 而有关电子相关的计算也因大量电子的存在带来相当大的计算量和更高的技术要求。一般而言, 锕系元素的理论计算方面研究的重要性体现在基础研究的需要以及锕系元素在核能和金属有机化学中的应用两方面。

锕系金属配位化合物中研究最多的是配体为水、二甲基亚砷的化合物, 此类化合物已经在实验上和理论计算上得到了广泛的研究^[70, 71]。有关锕系金属羰基化合物的研究主要集中于羰基配位较少的化合物, 并且在实验和理论计算上都有了一些报道^[72, 73]。但是有关多羰基配位化合物报道较少, 之前曾理论预测过 $U(CO)_6$ 存在的可能性^[74], 但是一直未能成功合成出来。而最近 Duncan 课题组^[75]在实验中发现了第一个八羰基铀正离子, 并且利用理论计算预测其结构为 D_{4d} 对称性构型。但是在考虑可能存在结构时, 他们仅考虑了 D_{4d} 对称性的构型, 却忽略了如 O_h 等对称性的构型, 其正确的构型将在第二章中叙述。其他锕系金属也有可能存在类似的八羰基化合物, 因此有必要做系统研究。为了更系统的研究这类有 f 电子参与成键的羰基化合物, 以及研究 4f 与 5f 电子对成键影响的区别, 我们还研究了八羰基镧系金属羰基化合物基态结构及电子结构。

1.6 本文工作

金属羰基化合物无论在结构还是实际应用方面都具有非常重要的作用。羰基是研究这类化合物中配体成键作用的典型例子,并且其红外谱图对于这一体系的电子结构及构型可以做出明确的指示。因此利用理论计算研究重金属羰基化合物,特别是具有放射性的锕系金属羰基化合物有着更为重要的作用。本论文的工作具体包括以下两部分:

1) 前期锕系和镧系金属八配位羰基化合物的稳定性及电子结构研究

首先我们重新计算验证了 Duncan 课题组八羰基铀正离子的基态结构,同时系统地研究了前期锕系金属八配位羰基化合物 $M(\text{CO})_8^{0+}$ ($M=\text{U}$ 、 Pa 和 Th) 的基态结构及电子结构性质。为了对比研究 4f 轨道与 5f 轨道对于配体成键的影响,我们还系统地研究了前期锕系金属八配位羰基化合物 $M(\text{CO})_8^{0+}$ ($M=\text{Ce}$ 、 Pr 和 Nd) 的基态结构及电子结构性质。

2) 羰基配位的金与氢的等瓣相似性研究

我们与中科院大连化学物理研究所唐紫超教授合作研究了金碳氧三元团簇的结构与性质,在本文中仅就理论计算部分作详细叙述。我们通过搜索幻数峰可能的结构找到各自对应的基态结构,并且计算了其热力学和动力学方面的稳定性。通过对比这些基态结构与对应氢化物的分子轨道、能量以及构型,我们发现羰基配位的金与氢具有等瓣相似性。

参考文献

- [1] Mond L, Langer C, Quincke F. Action of carbon monoxide on nickel [J]. *J. Chem. Soc.*, **1890**, 27: 749-53.
- [2] Mond L, Quincke F. Note on a volatile compound of iron with carbonic oxide [J]. *J. Chem. Soc.*, **1891**, 604-7.
- [3] Nakamoto K. Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds. Part A, Theory and applications in inorganic chemistry [M]. New York: Wiley, 1997.
- [4] Huheey J E, Keiter E A, Keiter R L. Inorganic Chemistry Principles of Structure and Reactivity [M]. Prentice Hall 1993.
- [5] Otera J. Modern Carbonyl Chemistry [M]. New York: Wiley, 2008.
- [6] Lupinetti A J, Strauss S H, Frenking G. Nonclassical Metal Carbonyls [M]. John Wiley & Sons, Inc., 2007.
- [7] Elschenbroich C. Organometallics [M]. Weinheim: Wiley-VCH, 2006.
- [8] Dyson P J, McIndoe J S. Transition Metal Carbonyl Cluster Chemistry [M]. Amsterdam: Gordon & Breach, 2000.
- [9] Zhou M, Andrews L, Bauschlicher C W. Spectroscopic and Theoretical Investigations of Vibrational Frequencies in Binary Unsaturated Transition-Metal Carbonyl Cations, Neutrals, and Anions [J]. *Chem. Rev.*, **2001**, 101(7): 1931-62.
- [10] Wrighton M. Photochemistry of metal carbonyls [J]. *Chem. Rev.*, **1974**, 74(4): 401-30.
- [11] Frenking G, Fröhlich N. The Nature of the Bonding in Transition-Metal Compounds [J]. *Chem. Rev.*, **2000**, 100(2): 717-74.
- [12] Aubke F, Wang C. Carbon monoxide as a σ -donor ligand in coordination chemistry [J]. *Coord. Chem. Rev.*, **1994**, 137: 483-524.
- [13] Hückel E. Quantum-theoretical contributions to the benzene problem. I. The electron configuration of benzene and related compounds [J]. *Z. Physik*, **1931**, 70(3): 204-86.

- [14] Pauling L. The Nature of the Chemical Bond, 3rd Edition [M]. Ithaca: Cornell University Press, 1960.
- [15] Somorjai G A, Li Y. Introduction to surface chemistry and catalysis [M]. New York: Wiley, 2010.
- [16] Straub B F. Organotransition Metal Chemistry. From Bonding to Catalysis. Edited by John F. Hartwig [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, 49(42): 7622.
- [17] Huheey J E, Keiter E A, Keiter R L. Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity, 4th Edition [M]. New York Harper Collins, 1993.
- [18] Huber K P, Herzberg G. Molecular Spectra and Molecular Structure IV. Constants of Diatomic Molecules [M]. New York: Van Nostrand Reinhold Co., 1979.
- [19] Kauffman G. Advanced Inorganic Chemistry, Sixth Edition. [M]. New York: John Wiley & Sons, 1999.
- [20] Andrews L, Zhou M, Wang X, et al. Matrix Infrared Spectra and Density Functional Calculations of Manganese and Rhenium Carbonyl Neutral and Anion Complexes [J]. *J. Phys. Chem. A*, **2000**, 104(39): 8887-97.
- [21] Liang B, Andrews L. Reactions of Laser-Ablated Ag and Au Atoms with Carbon Monoxide: Matrix Infrared Spectra and Density Functional Calculations on $\text{Ag}(\text{CO})_n$ ($n = 2, 3$), $\text{Au}(\text{CO})_n$ ($n = 1, 2$) and $\text{M}(\text{CO})_n^+$ ($n = 1-4$; $\text{M} = \text{Ag}, \text{Au}$) [J]. *J. Phys. Chem. A*, **2000**, 104(40): 9156-64.
- [22] Zhou M, Andrews L. Infrared Spectra of RhCO^+ , RhCO , and RhCO^- in Solid Neon: A Scale for Charge in Supported $\text{Rh}(\text{CO})$ Catalyst Systems [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121(39): 9171-5.
- [23] Huo C-F, Li Y-W, Wu G-S, et al. Structures and Energies of $[\text{Co}(\text{CO})_n]^m$ ($m = 0, 1^+, 1^-$) and $\text{HCo}(\text{CO})_n$: Density Functional Studies [J]. *J. Phys. Chem. A*, **2002**, 106(50): 12161-9.
- [24] Lupinetti A J, Strauss S H, Frenking G. Nonclassical Metal Carbonyls [M]. Progress in Inorganic Chemistry. John Wiley & Sons, Inc. 2007: 1-112.
- [25] Lupinetti A J, Frenking G, Strauss S H. Nonclassical Metal Carbonyls: Appropriate Definitions with a Theoretical Justification [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, 37(15): 2113-6.

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库