

• 研究论文 •

类硅烯 $\text{H}_2\text{C}=\text{SiLiBr}$ 与 RH ($\text{R}=\text{F}, \text{OH}, \text{NH}_2$) 的插入反应

李文佐^{*,a} 程建波^{*,a} 官宝安^a 于健康^{a,b} 孙家钟^{a,b}

(^a 烟台大学化学生物理工学院 烟台 264005)

(^b 吉林大学理论化学计算国家重点实验室 长春 130012)

摘要 采用 DFT B3LYP 和 QCISD 方法研究了类硅烯 $\text{H}_2\text{C}=\text{SiLiBr}$ 与 RH ($\text{R}=\text{F}, \text{OH}, \text{NH}_2$) 的插入反应. 在 B3LYP/6-311+G(d,p) 水平上优化了反应势能面上的驻点构型. 结果表明, $\text{H}_2\text{C}=\text{SiLiBr}$ 与 HF , H_2O 或 NH_3 发生插入反应的机理相同. QCISD/6-311++G(d,p)//B3LYP/6-311+G(d,p) 计算的三个反应的势垒分别为 148.62, 164.42 和 165.07 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 反应热分别为 -69.63, -43.02 和 -28.27 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. 相同条件下发生插入反应时, 反应活性都是 $\text{H}-\text{F} > \text{H}-\text{OH} > \text{H}-\text{NH}_2$.

关键词 类硅烯 $\text{H}_2\text{C}=\text{SiLiBr}$; RH ($\text{R}=\text{F}, \text{OH}, \text{NH}_2$); 插入反应; DFT; QCISD

Insertion Reactions of the Silylenoid $\text{H}_2\text{C}=\text{SiLiBr}$ to RH ($\text{R}=\text{F}, \text{OH}, \text{NH}_2$)

Li, Wenzuo^{*,a} Cheng, Jianbo^{*,a} Gong, Baoan^a Yu, Jiankang^{a,b} Sun, Jiazhong^{a,b}

(^a Science and Engineering College of Chemistry and Biology, Yantai University, Yantai 264005)

(^b State Key Laboratory of Theoretical and Computational Chemistry, Jilin University, Changchun 130021)

Abstract The insertion reactions of the silylenoid $\text{H}_2\text{C}=\text{SiLiBr}$ to RH ($\text{R}=\text{F}, \text{OH}, \text{NH}_2$) were studied by using the DFT B3LYP and QCISD methods. The geometries of the stationary points on the potential energy surfaces of the reactions were optimized at the B3LYP/6-311+G(d,p) level of theory. The calculated results indicate that the mechanisms of the insertion reactions of $\text{H}_2\text{C}=\text{SiLiBr}$ to HF , H_2O , and NH_3 are identical to each other. The QCISD/6-311++G(d,p)//B3LYP/6-311+G(d,p) calculated potential energy barriers of the three reactions are 148.62, 164.42, and 165.07 kJ/mol, and the reaction energies for the three reactions are -69.63, -43.02, and -28.27 kJ/mol, respectively. Under the same situation, the insertion reactions should occur easily in the following order $\text{H}-\text{F} > \text{H}-\text{OH} > \text{H}-\text{NH}_2$.

Keywords silylenoid $\text{H}_2\text{C}=\text{SiLiBr}$; RH ($\text{R}=\text{F}, \text{OH}, \text{NH}_2$); insertion reaction; DFT; QCISD

类硅烯(Silylenoid)是类卡宾(Carbenoid)的类似物, 可以用通式 $\text{R}^1\text{R}^2\text{SiMX}$ (X 通常为卤素, M 通常为碱金属)来表示. 实验工作^[1~10]证实类硅烯化合物是一种重要的有机硅反应中间体, 在有机硅化合物的合成中发挥着重要作用. 因而类硅烯的结构、性质与反应性日益受到人们的重视. 由于仅靠实验工作尚不能全面理解类硅烯的结构与反应机理, 因此对类硅烯进行深入的理论研

究很有必要. 自从1980年 Clark 等^[11]通过对最简单的类硅烯 H_2SiLiF 的理论计算预言了类硅烯的存在, 现已较系统地研究了类硅烯 H_2SiMX ($\text{M}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}; \text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$), R_2SiLiF ($\text{R}=\text{CH}_3, \text{CH}_2\text{CH}_3$)以及 $\text{H}_2\text{C}=\text{SiMX}$ ($\text{M}=\text{Li}, \text{Na}; \text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$)各种可能的异构体构型、稳定性以及各异构体之间的异构化反应^[12~24]. 这些工作对深入理解类硅烯的结构、性质及反应性提供了重要的理论依

* E-mail: liwenzuo2004@126.com; chengjb@126.com

Received January 23, 2008; revised October 10, 2008; accepted December 24, 2008.

烟台大学博士科研基金(Nos. HY05B30, HY05B36)及吉林大学超分子结构与材料国家重点实验室开放课题(No. SKLSSM200713)资助项目.

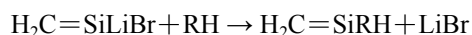
据. 关于类硅烯与其它物质的反应的研究尚不多见^[23(b)]. 而不饱和类硅烯 $\text{H}_2\text{C}=\text{SiMX}$ 与其它物质的反应至今尚未见文献报道. 最近, 我们采用 DFT B3LYP^[25-28]和 QCISD^[29,30]方法对 $\text{H}_2\text{C}=\text{SiLiBr}$ 与 RH ($\text{R}=\text{F}, \text{OH}, \text{NH}_2$) 的插入反应进行了研究, 可望提供不饱和和类硅烯反应方面的理论信息, 丰富类硅烯的研究内容, 加深对此类有机活性中间体的认识.

1 计算方法

采用 DFT B3LYP 方法对 $\text{H}_2\text{C}=\text{SiLiBr}$ 与 RH ($\text{R}=\text{F}, \text{OH}, \text{NH}_2$) 的插入反应势能面上所有可能的驻点进行全参数优化, 并进行振动频率分析及 IRC^[31,32] (intrinsic reaction coordinate) 计算以确证过渡态. 以上计算选择 6-311+G(d,p) 基组^[33]. 为进一步考虑相关能, 在优化构型上对各个物种进行了 QCISD/6-311++G(d,p) 单点能量计算. 如无特殊说明, 文中能量均指 QCISD/6-311++G(d,p)/B3LYP/6-311+G(d,p) 水平上计算所得的能量 (表示为 QCISD 能量), 并在 B3LYP/6-311+G(d,p) 水平上进行零点能校正. 计算采用 Gaussian 03^[34] 程序.

2 结果和讨论

类硅烯 $\text{H}_2\text{C}=\text{SiLiBr}$ 与 RH ($\text{R}=\text{F}, \text{OH}, \text{NH}_2$) 的插入反应按下式进行:



研究^[24]表明, 类硅烯 $\text{H}_2\text{C}=\text{SiLiBr}$ 有三种可能的平衡构型, 其中非平面的 p -配合物型构型能量最低, 是其存在的主要构型. 因此, 在研究类硅烯 $\text{H}_2\text{C}=\text{SiLiBr}$ 与 RH ($\text{R}=\text{F}, \text{OH}, \text{NH}_2$) 的插入反应时选取 p -配合物型构型作为反应物. 下文出现的 $\text{H}_2\text{C}=\text{SiLiBr}$ 均指 p -配合物型构型. 计算发现, 在发生插入反应时, 先经历一个前驱体复合物 [$\text{H}_2\text{C}=\text{SiLiBr}\cdots\text{RH}$] (Q), 然后经历一个过渡态 (TS) 和一个中间体 (IM) 到达产物 (P). B3LYP/6-311+G(d,p) 构型优化所得各个驻点的几何构型在图 1 给出. 各个驻点的相对能量在表 1 中给出. 从图 1 可以看出在 B3LYP/6-311+G(d,p) 水平上得到的 p -配合物型构型与文献^[24]报道的构型类似. $\text{H}_2\text{C}=\text{SiLiBr}$ 和 RH 形成复合物 [$\text{H}_2\text{C}=\text{SiLiBr}\cdots\text{RH}$] 时各部分结构变化不大.

2.1 过渡态的构型与能量

从图 1 可以看出, $\text{H}_2\text{C}=\text{SiLiBr}$ 与 RH ($\text{R}=\text{F}, \text{OH}, \text{NH}_2$) 的插入反应有着结构相似的过渡态. 三个过渡态 (TS1, TS2 和 TS3) 构型中, [$\text{H}_2\text{C}\cdots\text{LiBr}$] 部分结构类似. RH 攻击 Si 原子, 使得过渡态中存在一个三元环

($\text{X}-\text{Si}-\text{H}$, $\text{X}=\text{F}, \text{O}, \text{N}$) 结构部分 (见图 1). 三个过渡态中的 $\text{R}-\text{H}$ 键键长均比反应物 RH 中的 $\text{R}-\text{H}$ 键长长: TS1 中, $\text{F}-\text{H}$ 键 (0.1267 nm) 比 HF 中 $\text{F}-\text{H}$ 键 (0.0922 nm) 长 0.0345 nm; TS2 中, $\text{O}-\text{H}$ (3) 键 (0.1300 nm) 比 H_2O 中 $\text{O}-\text{H}$ 键 (0.0962 nm) 长 0.0338 nm; TS3 中, $\text{N}-\text{H}$ (3) 键 (0.1414 nm) 比 NH_3 中 $\text{N}-\text{H}$ 键 (0.1015 nm) 长 0.0399 nm. $\text{R}-\text{H}$ 键的键长明显增大意味着该键将要断裂, 同时 $\text{Si}-\text{H}$ 键和 $\text{Si}-\text{X}$ 键将要形成.

频率分析计算表明, 三个过渡态均存在唯一的虚频. 在 B3LYP/6-311+G(d,p) 水平上, TS1, TS2 和 TS3 的虚频分别为 1368.7i, 1532.4i 和 1553.1i cm^{-1} . IRC 计算表明, 过渡态连接反应物与中间体. 过渡态 TS1, TS2 和 TS3 相对于各自前驱体复合物 (Q) 的相对能量分别为 148.62, 164.42 和 165.07 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (见表 1).

表 1 反应物、前驱体、过渡态、中间体和产物的相对能量 ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)^a

Table 1 The relative energies ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) of reactants, precursor complexes (Q), transition states (TS), intermediates (IM), and products^a

Species	R=F	R=OH	R=NH ₂
$\text{H}_2\text{C}=\text{SiLiBr} + \text{RH}$	12.67	7.29	3.16
Q	0.00	0.00	0.00
TS	148.62	164.42	165.07
IM	-191.05	-165.86	-143.01
$\text{H}_2\text{C}=\text{SiRH} + \text{LiBr}$	-56.96	-35.73	-25.11

^a at the QCISD/6-311++G(d,p)/B3LYP/6-311+G(d,p) level and including vibrational zero-point energy (ZPE, without scale) corrections determined at B3LYP/6-311+G(d,p) level.

2.2 中间体和产物的构型与能量

IM1, IM2 和 IM3 分别是三个插入反应的中间体 (见图 1). 从图 1 可以看出, 三个中间体中 [$\text{H}_2\text{C}\cdots\text{LiBr}$] 部分结构相似, 而且与相应过渡态中的 [$\text{H}_2\text{C}\cdots\text{LiBr}$] 部分相比变化不大. 比较中间体与对应过渡态的结构, 可以看出, 中间体的 XSiH ($\text{X}=\text{F}, \text{O}, \text{N}$) 键角明显大于过渡态的 XSiH 键角: IM1 的角 FSiH (107.7°) 比 TS1 的角 FSiH (36.4°) 大 71.3° ; IM2 的角 OSiH (112.9°) 比 TS2 的角 OSiH (42.0°) 大 70.9° ; IM3 的角 NSiH (110.4°) 比 TS3 的角 NSiH (46.8°) 大 63.6° . 中间体构型中, $\text{R}-\text{H}$ (3) 键已完全断裂. 三个中间体中的 $\text{Si}-\text{H}$ 键和 $\text{Si}-\text{X}$ ($\text{X}=\text{F}, \text{O}, \text{N}$) 键均比各自对应的过渡态中的 $\text{Si}-\text{H}$ 和 $\text{Si}-\text{X}$ 键短: IM1 中 $\text{Si}-\text{H}$ 键 (0.1475 nm) 比 TS1 中 $\text{Si}-\text{H}$ 键 (0.1603 nm) 短 0.0128 nm, $\text{Si}-\text{F}$ 键 (0.1629 nm) 比 TS1 中 $\text{Si}-\text{F}$ 键 (0.2128 nm) 短 0.0499 nm; IM2 中 $\text{Si}-\text{H}$ 键 (0.1479 nm) 比 TS2 中 $\text{Si}-\text{H}$ 键 (0.1641 nm) 短 0.0162 nm, $\text{Si}-\text{O}$ 键 (0.1655 nm) 比 TS2 中 $\text{Si}-\text{O}$ 键 (0.1917 nm) 短 0.0262 nm; IM3 中 $\text{Si}-\text{H}$ 键 (0.1475 nm) 比 TS3 中 $\text{Si}-\text{H}$ 键

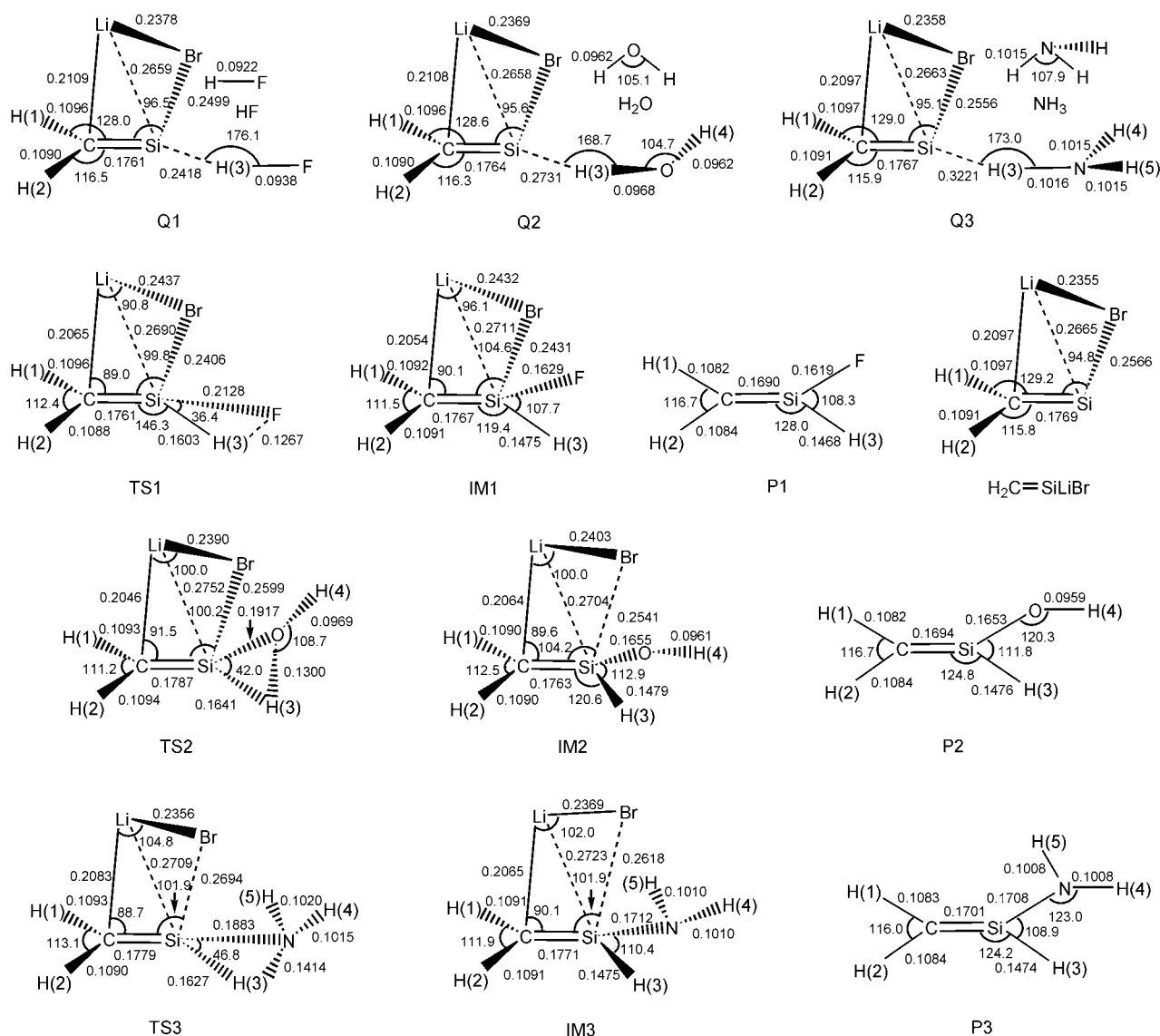


图 1 B3LYP/6-311+G(d,p)优化的各驻点的构型

Figure 1 The geometries of the stationary points calculated at B3LYP/6-311+G(d,p) level (bond lengths in nm, bond angles in degree)

(0.1627 nm)短 0.0152 nm, Si—N 键(0.1712 nm) 比 TS3 中 Si—N 键(0.1883 nm) 短 0.0171 nm. 说明 Si—H 和 Si—X 键已经基本形成. IM1, IM2 和 IM3 相对于各自前驱体复合物(Q)的相对能量分别为 -191.05 , -165.86 和 $-143.01 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (见表 1).

P1, P2 和 P3 分别是三个中间体 IM1, IM2 和 IM3 解离掉 LiBr 后的产物. 计算表明, 解离过程为能量单调升高的无势垒过程. P1 为平面构型, 属于 C_s 点群. P1 中 Si—H 键(0.1468 nm)比 IM1 中 Si—H 键(0.1475 nm)短 0.0007 nm, Si—F 键(0.1619 nm)比 IM1 中 Si—F 键(0.1629 nm)短 0.0010 nm, Si—C 键(0.1690 nm)比 IM1 中 Si—C 键(0.1767 nm)短 0.0077 nm. P2 也为平面构型, 其中 H(3)与 H(4)原子在 O—Si 键的同侧. P2 中 Si—O 键与 IM2 中 Si—O 键基本相等, Si—H 键(0.1476 nm)比 IM2

中 Si—H 键(0.1479 nm)短 0.0003 nm, Si—C 键(0.1694 nm)比 IM2 中 Si—C 键(0.1763 nm)短 0.0069 nm. P3 也是平面结构. P3 中 Si—H 键比 IM3 中 Si—H 键略短, Si—N 键(0.1708 nm)比 IM3 中 Si—N 键(0.1712 nm)短 0.0004 nm, Si—C 键(0.1701 nm)比 IM3 中 Si—C 键(0.1771 nm)短 0.0070 nm. 从表 1 可以看出, 三个插入反应的产物 ($\text{H}_2\text{C}=\text{SiRH} + \text{LiBr}$)能量均比前驱体复合物(Q)能量低: 相对于各自前驱体复合物(Q)的相对能量分别为 -56.96 , -35.73 和 $-25.11 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (见表 1).

2.3 插入反应的机理分析

以 $\text{H}_2\text{C}=\text{SiLiBr}$ 与 HF 反应为例. 以计算的 TS1 为起始点, 在 B3LYP/6-311+G(d,p)水平上沿着反应途径分别向前和向后进行了 30 个点的 IRC 计算, 所用步长为 0.15 a.u. 图 2 给出了 IRC 计算所得的能量及键长随

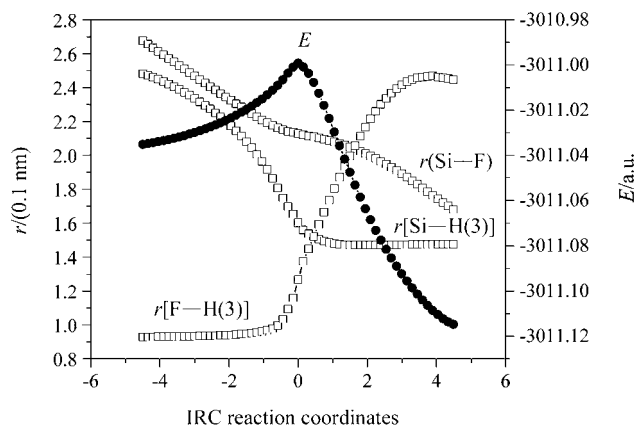


图2 $\text{H}_2\text{C}=\text{SiLiBr}$ 与 HF 反应的能量和键长随反应坐标的变化曲线

Figure 2 Potential energy and bond distances profile along the reaction coordinates for the reaction of $\text{H}_2\text{C}=\text{SiLiBr}$ and HF

反应坐标变化的曲线图. 从图 2 可以很直观地看出, 随着插入反应的进行, $\text{F}-\text{H}(3)$ 键逐渐拉长乃至断裂. $\text{Si}-\text{F}$ 键和 $\text{Si}-\text{H}(3)$ 键逐渐缩短.

反应过程各个驻点的原子上的电荷变化可以反映反应机理. 在 $\text{B3LYP}/6-311+\text{G}(\text{d},\text{p})$ 水平上计算了各个前驱体复合物、过渡态、中间体和产物的 Mulliken 电荷. 结果发现, 过渡态中的 X ($\text{X}=\text{F}, \text{O}, \text{N}$) 原子和 $\text{H}(3)$ 原子上的电荷都比它们在复合物中更负, Si 原子上的电荷则比在复合物中更正. 中间体中的 X ($\text{X}=\text{F}, \text{O}, \text{N}$) 原子和 $\text{H}(3)$ 原子上的电荷都比它们在过渡态中更负. 这同样可以反映出反应过程中 $\text{X}-\text{H}$ 键的断裂和 $\text{Si}-\text{H}$ 与 $\text{Si}-\text{X}$ 键的生成.

2.4 三个插入反应的比较

图 3 给出了三个插入反应的势能面示意图. 从图 3 可以看出, $\text{H}_2\text{C}=\text{SiLiBr}$ 与 RH ($\text{R}=\text{F}, \text{OH}, \text{NH}_2$) 发生插入反应的机理相同, 但反应的难易程度不同. $\text{QCISD}/6-311+\text{G}(\text{d},\text{p})/\text{B3LYP}/6-311+\text{G}(\text{d},\text{p})$ 计算的 $\text{H}_2\text{C}=\text{SiLiBr}$ 与 HF , H_2O 和 NH_3 插入反应的势垒分别为 148.62, 164.42 和 165.07 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 反应热分别为 -69.63, -43.02 和 -28.27 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. 因此, 不管是从热力学角度还是从动力学角度看, 在相同条件下发生插入反应时, 反应活性都是 $\text{H}-\text{F} > \text{H}-\text{OH} > \text{H}-\text{NH}_2$, 即相同条件下, HF 最容易与 $\text{H}_2\text{C}=\text{SiLiBr}$ 发生插入反应, H_2O 次之, NH_3 则最难. 这与 RH 中 H 原子上的电荷分布情况相一致: $\text{B3LYP}/6-311+\text{G}(\text{d},\text{p})$ 计算的 HF , H_2O 和 NH_3 的 H 原子上的 Mulliken 电荷分别为 0.286e, 0.253e 和 0.227e, 当发生类似的亲核反应时, 反应活性应该是 $\text{H}-\text{F} > \text{H}-\text{OH} > \text{H}-\text{NH}_2$.

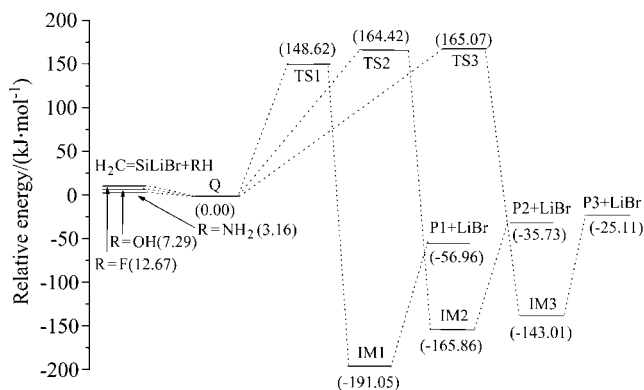


图3 $\text{H}_2\text{C}=\text{SiLiBr}$ 与 RH ($\text{R}=\text{F}, \text{OH}, \text{NH}_2$) 插入反应势能面示意图

Figure 3 The schematic pathways for the insertion reactions of $\text{H}_2\text{C}=\text{SiLiBr}$ and RH ($\text{R}=\text{F}, \text{OH}, \text{NH}_2$)

3 结论

应用 DFT B3LYP 和 QCISD 方法研究了不饱和类硅烯 $\text{H}_2\text{C}=\text{SiLiBr}$ 与 RH ($\text{R}=\text{F}, \text{OH}, \text{NH}_2$) 的插入反应. 结果表明, $\text{H}_2\text{C}=\text{SiLiBr}$ 与 HF , H_2O 或 NH_3 发生插入反应的机理相同: 反应历程均经过一个带有三元环结构部分的过渡态和一个中间体到达产物. 相同条件下, HF 最容易与 $\text{H}_2\text{C}=\text{SiLiBr}$ 发生插入反应, H_2O 次之, NH_3 则最难. 本文对深入理解类硅烯的反应性提供了有用信息.

References

- Boudjouk, P.; Samaraweera, U. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1355.
- Miller, R. D.; Michl, J. *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1359, and references therein.
- (a) Tamao, K.; Kawachi, A. *Organometallics* **1995**, *14*, 3108.
(b) Tamao, K.; Kawachi, A. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 818.
(c) Kawachi, A.; Doi, N.; Tamao, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 233.
(d) Tamao, K.; Kawachi, A.; Asahara, M.; Toshimitsu, A. *Pure Appl. Chem.* **1999**, *71*, 393.
(e) Tamao, K.; Asahara, M.; Saeki, T.; Toshimitsu, A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, *38*, 3316.
(f) Tamao, K.; Asahara, M.; Saeki, T.; Toshimitsu, A. *J. Organomet. Chem.* **2000**, *600*, 118.
(g) Kawachi, A.; Oishi, Y.; Kataoka, T.; Tamao, K. *Organometallics* **2004**, *23*, 2949.
- (a) Tokitoh, N.; Hatano, K.; Sadahiro, T.; Okazaki, R. *Chem. Lett.* **1999**, 931.
(b) Hatano, K.; Tokitoh, N.; Takagi, N.; Nagase, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4829.
(c) Tajima, T.; Hatano, K.; Sasaki, T.; Sasamori, T.; Takeda, T.; Tokitoh, N.; Takagi, N.; Nagase, S. *J. Organomet. Chem.* **2003**, *686*, 118.

- 5 Sekiguchi, A.; Lee, V. Y.; Nanjo, M. *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *210*, 11.
- 6 (a) Wiberg, N.; Niedermayer, W. *J. Organomet. Chem.* **2001**, *628*, 57.
(b) Wiberg, N.; Niedermayer, W.; Fischer, G.; Noth, H.; Suter, M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 1066.
- 7 Driver, T. G.; Franz, A. K.; Woerpel, K. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6524.
- 8 (a) Weidenbruch, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 4241.
(b) Weidenbruch, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 4539.
- 9 (a) Lee, M. E.; Cho, H. M.; Ryu, M. S.; Kim, C. H.; Ando, W. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7732.
(b) Lee, M. E.; Cho, H. M.; Lim, Y. M.; Choi, J. K.; Park, C. H.; Jeong, S. E.; Lee, U. *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 377.
(c) Lim, Y. M.; Cho, H. M.; Lee, M. E.; Baeck, K. K. *Organometallics* **2006**, *25*, 4960, and references therein.
- 10 Molev, G.; Bravo-Zhivotovskii, D.; Karni, M.; Tumanskii, B.; Botoshansky, M.; Apeloig, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 2784.
- 11 Clark, T.; Schleyer, P. J. *Organomet. Chem.* **1980**, *191*, 347.
- 12 (a) Feng, S.-Y.; Ju, G.-Z.; Deng, C.-H. *Chin. J. Chem.* **1991**, *9*, 16.
(b) Feng, S.-Y.; Feng, D.-C.; Deng, C.-H. *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *214*, 97.
(c) Feng, D.-C.; Feng, S.-Y.; Deng, C.-H. *Chin. J. Chem.* **1995**, *13*, 481.
(d) Feng, S.; Feng, D.; Li, J. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *316*, 146.
(e) Feng, S.-Y.; Feng, D.-C.; Li, M.-J.; Bu, Y.-X. *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *339*, 103.
(f) Feng, S.; Feng, D. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **2001**, *541*, 171.
(g) Feng, S.-Y.; Feng, D.-C.; Li, M.-J.; Zhou, Y.-F. *Int. J. Quantum Chem.* **2002**, *87*, 360.
(h) Feng, S.; Zhou, Y.; Feng, D. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 4116.
- 13 Feng, S.-Y.; Ju, G.-Z.; Deng, C.-H. *Sci. China, B* **1992**, *35*(5), 523.
- 14 Feng, D.; Xie, J.; Feng, S. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *396*, 245.
- 15 Feng, S.-Y.; Deng, C.-H. *Acta Chim. Sinica* **1993**, *51*, 138 (in Chinese).
(冯圣玉, 邓从豪, 化学学报, **1993**, *51*, 138.)
- 16 Feng, D.-C.; Feng, S.-Y.; Deng, C.-H. *Chem. J. Chin. Univ.* **1996**, *17*, 1108 (in Chinese).
(冯大诚, 冯圣玉, 邓从豪, 高等学校化学学报, **1996**, *17*, 1108.)
- 17 Feng, D.-C.; Feng, S.-Y.; Deng, C.-H. *Chem. J. Chin. Univ.* **1998**, *19*, 451 (in Chinese).
(冯大诚, 冯圣玉, 邓从豪, 高等学校化学学报, **1998**, *19*, 451.)
- 18 Tanaka, Y.; Hada, M.; Kawachi, A.; Tamao, K.; Nakatsuji, H. *Organometallics* **1998**, *17*, 4573.
- 19 Flock, M.; Dransfeld, A. *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 3320.
- 20 Wang, H.-J.; Xie, J.; Feng, D.-C.; Feng, S.-Y. *Chem. J. Chin. Univ.* **2004**, *25*, 2070 (in Chinese).
(王焕杰, 解菊, 冯大诚, 冯圣玉, 高等学校化学学报, **2004**, *25*, 2070.)
- 21 Flock, M.; Marschner, C. *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 4635.
- 22 Li, W.-Z.; Gong, B.-A.; Cheng, J.-B. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2006**, *22*(6), 653 (in Chinese).
(李文佐, 宫宝安, 程建波, 物理化学学报, **2006**, *22*(6), 653.)
- 23 (a) Xie, J.; Feng, D.; Feng, S.; Zhang, J. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **2005**, *755*, 55.
(b) Xie, J.; Feng, D.; Feng, S. *Struct. Chem.* **2006**, *17*, 63.
(c) Xie, J.; Feng, D.; Feng, S. *J. Comput. Chem.* **2006**, *27*, 933.
(d) Xie, J.; Feng, D.; Feng, S.; Ding, Y. *Struct. Chem.* **2007**, *18*, 65.
- 24 Li, W.-Z.; Gong, B.-A.; Cheng, J.-B.; Xiao, C.-P. *Acta Chim. Sinica* **2007**, *65*, 1573 (in Chinese).
(李文佐, 宫宝安, 程建波, 肖翠平, 化学学报, **2007**, *65*, 1573.)
- 25 Hohenberg, P.; Kohn, W. *Phys. Rev.* **1964**, *136*, B864.
- 26 Feller, D. *J. Chem. Phys.* **1990**, *93*, 579.
- 27 Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- 28 Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev.* **1988**, *B37*, 785.
- 29 Gauss, J.; Cremer, C. *Chem. Phys. Lett.* **1988**, *150*, 280.
- 30 Salter, E. A.; Trucks, G. W.; Bartlett, R. J. *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 1752.
- 31 Gonzalez, C.; Schlegel, H. B. *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 2154.
- 32 Gonzalez, C.; Schlegel, H. B. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 5523.
- 33 Hehre, W. J.; Radom, L.; Schleyer, P. V. R.; Pople, J. A. *Ab Initio Molecular Orbital Theory*, Wiley, New York, **1986**.
- 34 Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, J. A.; Vreven, T. Jr.; 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**.