• 研究论文 •

Fe²⁺ 活化 CH₃X (X=H, Cl) 中 C—H, C—Cl 键的理论研究

孙小丽 李吉来* 黄旭日* 孙家锺

(吉林大学理论化学研究所 理论化学国家重点实验室 长春 130023)

摘要 采用密度泛函理论(DFT)详尽地研究了 Fe²⁺ 与 CH₃X (X=H, Cl) 的反应机理. 结果表明在所有通道中, 反应 4 的 H 提取能垒最低($\Delta G_a=0.23$ kcal/mol), 氧化插入机制和 S_N2 取代机制没有竞争性. 详尽的电子结构分析表明由于金属 3d 与底物的 σ_{C-X}^* 可以最好的重叠, 从而 Fe²⁺ 从前端进攻 C—X 键有利于反应. 该研究揭示了其微观本质, 为 Fe²⁺ 活化 C—X 键等相关研究提供理论线索和依据.

关键词 S_N2; 插入; 抽提; 反应机制; 活化能; 电子结构

A Theoretical Study on Activation of C—H and C—Cl Bonds in CH₃X (X=H, Cl) by Fe²⁺

Sun, Xiaoli Li, Jilai* Huang, Xuri* Sun, Chiachung

(State Key Laboratory of Theoretical and Computational Chemistry, Institute of Theoretical Chemistry, Jilin University, Changchun 130023)

Abstract The reactions of Fe²⁺ with CH₃X (X=H, Cl) have been studied by density functional theory method detailedly. The results demonstrated that the H abstraction in Eq. 4 can proceed via the lowest activation barrier ($\Delta G_a=0.23$ kcal/mol) in all feasible pathways. However, the mechanisms of oxidative insertion and the S_N2 substitution are not competitive because of thermodynamic factors. The electronic structure analysis suggests that the overlap between metal 3d orbital and substrate σ_{C-X}^* results in the preference of Fe²⁺ front side attack on the C—X bond. This study is expected to shed light on the nature of the title reactions and provide theoretical clues and foundation for future research.

Keywords S_N2; insertion; abstraction; reaction mechanism; activation barrier; electronic structure

一直以来, C—H 键活化是人们广泛关注的研究领域^[1-3]. 如何实现高效、有选择性的烷烃 C—H 键活化是化学领域的一个重要挑战^[4,5]. 铁是地球上含量最多的金属之一, 也是最廉价和环境友好金属^[6]. 20 世纪 80 年代后期, Jones 等^[7]首次报道了铁催化不活泼 C—H 键的可行性. 由于 C—Cl 键能小于 C—H 键能, 金属活化前者的能垒低于后者, 所以 C—X (X=F, Cl, Br, I) 键活化

常在 C—C 耦联反应中作为决速起步反应. 并且, 二价铁盐催化 C—C 耦联反应最近也得到广泛的关注^[8], 其初始反应步骤也是 C—X 键活化. 然而相比 Pd, Rh 等贵金属, 有关铁催化 C—H/X 键活化的报道却很少^[9,10].

C—H 活化的途径可分为: (1) 金属氧络/氮络催化活化 C—H 键. 前人从实验和理论上对 C—H 活化的“回弹机制”进行了广泛的研究, 反应的基本特征和要素也

* E-mail: jilai@jlu.edu.cn

Received January 13, 2012; revised February 28, 2012; accepted March 29, 2012.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 21103064, 21073075, 21173097), Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education of China (No. 20100061110046), the Special Funding of State Key Laboratory of Theoretical and Computational Chemistry, Jilin University and Basic Research Fund of Jilin University (Nos. 421010061439, 450060445067).

国家自然科学基金(Nos. 21103064, 21073075 和 21173097)、教育部博士点基金(No. 20100061110046)、吉林大学理论化学国家重点实验室专项基金和吉林大学基本科研业务费(Nos. 421010061439, 450060445067).

基本明确^[11~13]; (2)金属原子插入C—H键^[14,15]; (3) C—H键的直接活化. 在金属原子插入C—H键中, 金属直接参与C—H键断裂且是反应中决速步骤; 而在C—H键的直接活化中, 需要预先产生自由基或者碳正离子进攻C—H键实现其活化, C—H键活化在整个反应中不是决速步. 由于其在工业催化和有机合成等方面的重要应用价值, 近几年来得到广泛关注^[16~18]. 另一方面, C—Cl活化的机制可分为氧化插入、S_N2和Cl[−]提取机制(即单电子转移机制)^[19].

CH₄, CH₃Cl是烷烃和卤代烷烃的最小结构单元, 研究其C—H键、C—Cl键活化的本质对复杂功能化合物的合成及修饰具有重要意义. 早在20世纪80年代, 铁等金属离子与CH₃X (X=H, Cl)的反应, 已有实验报道^[20,21]. 研究表明铁的形式电荷对接受或者失去电子的轨道能量有很大影响: 铁的形式电荷越高, 接受电子的轨道能量越低^[12]. 比如, Fe²⁺与Fe⁺, 前者有利于作为氧化剂接受电子的亲电反应, 而不利于作为还原剂的失去电子的亲核反应. 但据我们所知, 迄今为止其内在反应本质尚不明确. 因此, 本文对裸Fe²⁺活化C—H, C—Cl键的反应机制进行了详细的理论探索, 辅以电子结构分析, 以期揭示其反应本质. 我们希望本研究对今后理论和实验研究提供有价值的线索和理论依据.

1 计算方法

本文涉及的所有计算都采用ORCA程序包^[22]完成. 在B3LYP/TZVP基组水平上对反应过程中反应物、过渡态和产物的几何结构进行了优化^[23], 并在相同基组水平下进行了频率计算并得到热力学信息. 各过渡态都有唯一虚频, 并通过振动分析进一步确认了过渡态的真实性和势能面上前后点的准确连接. 为得到更为准确的相对能量, 在优化几何结构的基础上, 进一步采用B3LYP/def2-TZVPP基组进行了单点能计算^[24]. 对在最最小能量路径上选择特殊点进行准束缚分子轨道(QRO)分析.

2 结果与讨论

Fe²⁺催化CH₃—X (X=H, Cl)中C—X活化中, 我们考虑了三种机制: (1) H/Cl抽提机制(Scheme 1a); (2) Fe²⁺氧化插入机制(Scheme 1b); (3) S_N2取代机制(Scheme 1c). 图1给出Fe²⁺与CH₄反应的势能面, 图2给出Fe²⁺与CH₃Cl反应的势能面, 图3给出Fe²⁺, CH₄, CH₃Cl的几何构型和电子结构, 图4给出五重态的反应物、过渡态分子轨道示意图. 辅助材料给出复合物、过渡态和产物的几何结构、分子轨道图和电荷密度等信息. 从图1

和图2可以看出三重态的能量高出五重态, 所以我们主要讨论五重态的情况. 下面我们对其反应机制进行详细讨论.

图式1 标题反应的三种可能反应机制

Scheme 1 Three possible reaction mechanisms in the title reactions

2.1 几何构型和能量分析

2.1.1 Fe²⁺与CH₄的反应机制

图1为Fe²⁺与CH₄反应的势能面. 辅助材料图S1给出复合物、过渡态和产物的几何结构. 反应式(1)为计算得到的氢抽提机制的反应步骤. H抽提机制所需的活化能为25.41 kcal/mol, 且反应放出大量的热(81.30 kcal/mol). 从分离的反应物到复合物R1, C—H键长从1.09 Å拉长到1.12 Å, 放出热72.15 kcal/mol. Fe²⁺从甲烷正上方进攻H通过晚垒过渡态TS1生成产物P1. 在TS1中C—H键长拉长到2.42 Å, C—H键几乎完全断裂同时形成了Fe—H键(*d*_{Fe—H}=1.65 Å). 在产物P1中Fe—H键长缩短到1.58 Å.

反应式(2)为计算得到的插入机制的反应过程, 该机制所需的活化能为47.34 kcal/mol, 所以插入机制相比H抽提机制没有竞争性. 反应从复合物R1经过过渡态TS2生成产物P1. 在TS2中C—H键拉长到3.28 Å, 形成了Fe—H键(*d*_{Fe—H}=1.58 Å)且C—H完全断裂. 值得一提的是, 五重态中未形成经典的C—X键插入机制中的Fe—C键^[25,26], 但在三重态插入机制的过渡态中却有Fe—C和Fe—H键.

2.1.2 Fe²⁺与CH₃Cl的反应机制

图2是Fe²⁺与CH₃Cl反应的势能面. 辅助材料图S2给出复合物、过渡态和产物的几何结构. 反应物Fe²⁺与CH₃Cl可以结合成两种反应复合物: Fe与Cl配位形成[CH₃Cl⋯Fe²⁺] (R2). R2是势能面上最稳定的复合物(Δ*G* = −104.93 kcal/mol), 其Fe—Cl键长为2.23 Å, ∠FeClC

图 1 在 B3LYP 水平下 $\text{Fe}^{2+} + \text{CH}_4$ 的反应势能面(单位: kcal/mol)

Figure 1 Gibbs free energy surface of the title reactions of $\text{Fe}^{2+} + \text{CH}_4$ at the B3LYP level of theory (unit, kcal/mol)

图 2 在 B3LYP 水平下 $\text{Fe}^{2+} + \text{CH}_3\text{Cl}$ 的反应势能面(单位: kcal/mol)

Figure 2 Gibbs free energy surface of the title reaction of $\text{Fe}^{2+} + \text{CH}_3\text{Cl}$ at the B3LYP level of theory (unit, kcal/mol)

为 124.1° , $\text{C}-\text{Cl}$ 键长从 $1.81 \text{ \AA}$ 拉长至 $2.04 \text{ \AA}$; 或者 Fe 从背后络合 C, 形成 $[\text{Fe}^{2+} \cdots \text{CH}_3\text{Cl}]$ (R4), 其 $\text{C}-\text{Cl}$ 键长从 $1.81 \text{ \AA}$ 缩短至 $1.74 \text{ \AA}$.

抽提机制

Cl 原子抽提过程是通过 Fe 进攻 Cl 驱使 CH_3 基团远离(反应式(3)). 从稳定复合物 R2 开始, $\text{Fe}-\text{Cl}$ 键逐渐缩短, 通过仅为 4.35 kcal/mol 能垒的过渡态 TS3 ($d_{\text{Fe}-\text{Cl}} = 2.14 \text{ \AA}$, $d_{\text{C}-\text{Cl}} = 2.88 \text{ \AA}$, $\angle \text{FeClC} = 163.8^\circ$) 到达产物 P3. $\text{Fe}-\text{Cl}$ 键长在产物中缩短至 $2.10 \text{ \AA}$, 放出大量的热 (118.80 kcal/mol). 实验上 Fe^+ 与 CH_3Cl 的反应中同样有类似产物^[21].

最近 Bohme 等^[26]从理论和实验上研究了 Pt^+ 可以在无垒情况下活化 CH_3Cl 中 $\text{C}-\text{H}$ 键. 本文对 Fe^{2+} 活化 CH_3Cl 中 $\text{C}-\text{H}$ 键进行研究(反应式(4)), 发现反应同样放出大量的热 (105.26 kcal/mol). Fe 从 $\text{C}-\text{H}$ 键顶端抽提 H, 从 R3 开始通过仅为 0.23 kcal/mol 能垒的过渡态 TS4 ($d_{\text{Fe}-\text{H}} = 1.73 \text{ \AA}$, $d_{\text{C}-\text{H}} = 1.56 \text{ \AA}$, $d_{\text{C}-\text{Cl}} = 1.66 \text{ \AA}$) 到达产物 P4 ($d_{\text{Fe}-\text{H}} = 1.59 \text{ \AA}$, $d_{\text{C}-\text{Cl}} = 1.61 \text{ \AA}$). $\text{C}-\text{Cl}$ 键长从反应物的 $1.73 \text{ \AA}$ 缩短至产物 P4 的 $1.61 \text{ \AA}$. 这可为今后设计非铂等贵金属催化反应提供理论线索.

插入机制

反应式(5)为计算得到的氧化插入机制的反应过程. 插入机制从反应复合物 R2 开始经过过渡态 TS5 生成产物 P5. 五重态的活化能为 55.93 kcal/mol , 放出能量相对于氯抽提机制少 53.37 kcal/mol , 说明插入机制热力学上不利于反应. 在过渡态 TS5 中 $\text{Fe}-\text{C}$ 键长为 $2.34 \text{ \AA}$, Fe 与 $\text{C}-\text{H}$ 存在较弱的相互作用使 $\text{C}-\text{H}$ 键拉长到 $1.10 \text{ \AA}$. 我们没得到三重态插入机制的过渡态.

$\text{S}_{\text{N}}2$ 机制

复合物 R4 有相对较高的能量 ($\Delta G = -62.26 \text{ kcal/mol}$), 它可以通过反应物结合也可以通过较稳定的复合物 R2 重排得到, 即 Fe^{2+} 从 Cl 一侧移至 $\text{Cl}-\text{CH}_3$ 的背面. R2 通过能垒为 41.74 kcal/mol 的过渡态 TS_ra 到达 R4, Fe 与 Cl 和 H 有较弱相互作用(辅助材料图 S2: $d_{\text{Fe}-\text{Cl}} = 3.59 \text{ \AA}$, $d_{\text{Fe}-\text{C}} = 2.98 \text{ \AA}$, $d_{\text{Fe}-\text{H}} = 1.85 \text{ \AA}$). 类似的是, 在 Fe^+ 与 CH_3Cl 的反应中此通道的产物也较高^[21]. 在复合物 R4 中, Fe 在 $\text{Cl}-\text{CH}_3$ 背后也与 H 存在相互作用 ($d_{\text{Fe}-\text{C}} = 2.41 \text{ \AA}$, $d_{\text{Fe}-\text{H}} = 1.93 \text{ \AA}$, $d_{\text{C}-\text{H}} = 1.17 \text{ \AA}$). 反应式(6)为直接 $\text{S}_{\text{N}}2$ 取代过程. Fe 进攻 C 驱使 Cl 远离 CH_3 基团. 过渡态 TS6 中 $\text{Fe}-\text{C}$ 键长是 $2.07 \text{ \AA}$, 产物 P6 中 $\text{Fe}-\text{C}$ 键几乎没有变化, Cl 完全远离 C. 由于在产物 P6 中 Cl^+ 较不稳定, $\text{S}_{\text{N}}2$ 取代仅放出 27.66 kcal/mol 的热量, 活化能为 35.44 kcal/mol . 而反应的逆向过程, Cl^+ 进攻 FeCH_3^+ 几乎是无垒的.

2.1.3 两者机制的比较

从势能面上可以看出: (1) Fe^{2+} 与 CH_4 反应中, H 抽提机制最有竞争性; (2) Fe^{2+} 与 CH_3Cl 反应中 H 的抽提机

制的能垒最低, 其次是 Cl 抽提机制, 然后是 S_N2 机制, 插入机制的能垒最高. 抽提机制的产物 $FeCl^+ + CH_3^+$ 能量最低. (3)形式电荷的影响, 亲电子的抽提机制的能垒 Fe^{2+} 低于 Fe^+ , 亲核的 S_N2 和插入机制的能垒 Fe^{2+} 高于 Fe^+ [12].

2.2 电子结构

下面我们分析 Fe^{2+} 与 CH_3X ($X=H, Cl$) 反应电子结构, 包括 Fe^{2+} 与 CH_4 , CH_3Cl 结合成复合物 $[CH_3-X \cdots Fe^{2+}]$ 和 $[Fe^{2+} \cdots CH_3-X]$, 过渡态及产物. Scheme 2 给出 Fe^{2+} 进攻的两种方式, 即从前面进攻(front-attack)和从背后进攻(back-attack).

反应物

图 3 中给出了反应物的几何结构和电子结构: Fe^{2+} 的一个双占据轨道 $d_{x^2-y^2}$ 和四个单占据轨道 d_{z^2} , d_{xy} , d_{xz} 和 d_{yz} ; CH_4 , CH_3Cl 的 σ_{C-H} , σ_{C-H}^* , σ_{C-Cl} , σ_{C-Cl}^* 轨道及 Cl 的成对电子轨道. σ_{C-Cl}^* 轨道在 S_N2 机制中对亲核试剂与底物的供体/受体相互作用起着重要的作用. σ_{C-X}^* 圆形突出部在 CH_3X ($X=H, Cl$) 背后一侧比 X 侧的小, 所以从轨道最大重叠角度来说, 进攻 X 侧有利于轨道最佳重叠[19].

图 3 Fe^{2+} , CH_4 和 CH_3Cl 的几何构型和电子结构

Figure 3 The geometries and electronic structures of Fe^{2+} , CH_4 , and CH_3Cl

复合物

从背后进攻的 $[Fe \cdots CH_4]$, $[Fe \cdots CH_3Cl]$, 由于较弱的轨道重叠而使从反应物到复合物的结合过程释放的能量较少. Fe 进攻 CH_4 主要由 $3d_{z^2}$ 与 σ_{C-H}^* , σ_{C-H} 轨道相互作用组成. Fe 进攻 CH_3Cl 的轨道之间不仅存在 $3d_{z^2}$ 与 σ_{C-Cl}^* , σ_{C-Cl} 相互作用而且存在 d 轨道与 Cl 的成对电子轨道之间的作用. 这也可以通过自旋密度体现出来 ($\rho(Fe)=3.61$, $\rho(C)=0$, $\rho(Cl)=0.34$ e).

反应过程电子结构

图 4 给出了五重态的反应物、过渡态分子轨道示意图, 详细的电子结构在辅助材料中. 反应的电子转移取决于 Fe 的 d_{z^2} 轨道与 C—X 的成键与反键轨道的相互作用. 随着 Fe^{2+} 进攻 C—X 键, 轨道之间相互作用增强, Fe 的 4s 轨道也接受一部分电子. 在抽提机制中, TS1 的电子主要集中在 H 上, C 失去了电子, Fe 的电荷没有发生变化 ($Q(Fe)=1.23$, $Q(C)=0.06$, $Q(H)=-0.09$ e). 对于活化 C—Cl 键, 在过渡态 TS3 中电子集中在 Cl 上而 Fe 接受了少量电子, Fe 的密立根电荷从 1.29 e 变成 1.22 e, 在 C—Cl 键断裂过程中 C 失去电子, Cl 得到电子呈现 -1 价与 Fe 配位 ($Q(C)=0.10$, $Q(Cl)=-0.12$ e). 产物 P3 与过渡态的电子结构相同. C—Cl 键的 Cl 抽提机制与插入机制同样生成 Cl^- 离子, 而 Fe 的电子没有变化, 这和 Pd 活化 C—Cl 键中的 Cl^- 提取机制(单电子转移)类似[19]. 在 TS5 中, 在 C—H 键的断裂过程中 C 失去电子提供空 p 轨道与 Cl 的成对 p 轨道形成 π 键, 与原来 σ_{C-Cl} 键呈现 C=Cl 双键; H 在 Fe 的 d_{z^2} 轨道进攻过程中带着一对电子与 Fe 生成 Fe—H 键.

在 CH_4 的 C—H 键插入机制中, 相对于复合物 R1, 在过渡态 TS2 中 Fe 得到电子 ($Q(Fe)=1.06$, $Q(C)=-0.04$, $Q(H)=0.17$ e), 而 C 则在 C—H 键的断裂过程中失去电

图 4 五重态的反应物、过渡态分子轨道示意图

Figure 4 Schematic MO diagram of the quintet state for the reactant and transition state

子, H 的电荷和自旋密度没有变化. 在 CH_3Cl 的 $\text{C}-\text{Cl}$ 键插入中, Fe 失去了 1 个电子呈现 +3 价, Cl 得到一个电子呈现 -1 价. 从电荷分析看, 在 $\text{C}-\text{Cl}$ 键断裂的过程中 Fe 得到了 C 失去的一小部分电子, Cl 得到了大部分电子. 过渡态 TS5 中 Fe, C 和 Cl 的密立根电荷分别为 0.96, -0.08 和 0.35 e.

在 $\text{S}_{\text{N}}2$ 取代机制中, 正如前面提到 $\text{C}-\text{H}/\text{C}-\text{Cl}$ 的背后圆形突出部较小, 不利于轨道重叠. 从复合物 $[\text{Fe}\cdots\text{CH}_3\text{Cl}]$ 经过过渡态 TS6 生成产物 $\text{FeCH}_3^+ + \text{Cl}^-$. 在 Fe 进攻 C 使 Cl 远离的过程中, Cl 失去了一个电子, Fe, C 成键共“享”原来 $\text{C}-\text{Cl}$ 键的一对电子, 表面上看 Fe 的电子数未变, C 得到电子. 过渡态 TS6 中的 Fe, C 和 Cl 的密立根电荷分别为 1.19, -0.34 和 0.47 e.

图式 2 标题反应的反应物两种可能进攻方式

Scheme 2 Two possible attack modes in the title reactions

3 结论

本文对 Fe^{2+} 活化 CH_4 和 CH_3Cl 的 $\text{C}-\text{H}/\text{Cl}$ 键进行了详尽的理论研究, 给出了详细的几何构型、能量和电子结构分析. 反应存在三种可能机制: H/Cl 抽提机制、 Fe^{2+} 插入机制和 $\text{S}_{\text{N}}2$ 取代机制. 结果表明 Fe^{2+} 从前端抽提 H/Cl 的能垒最低, 而插入机制和 $\text{S}_{\text{N}}2$ 机制没有竞争性. $\text{C}-\text{Cl}$ 键的 Cl 抽提机制与插入机制同样生成 Cl^- 离子, 而 Fe 的电子没有变化, 类似 Pd 活化 $\text{C}-\text{Cl}$ 键中的 Cl^- 提取机制(单电子转移)^[19]. 在抽提机制中, 由于电荷的分离生成的反应物相对稳定而放出的热量最多, 这与 Fe^+ 与 CH_3Cl 的实验结果类似^[21]. 无论从动力学还是热力学上来看活化 CH_4 中的 $\text{C}-\text{H}$ 键要比活化 CH_3Cl 中的 $\text{C}-\text{Cl}$ 键难. 从以前的研究和本文的讨论中可以看出 $\sigma_{\text{C-X}}^*$ 在反应过程中起着接收/提供电子重要的桥梁作用. 金属的 3d 轨道更适合从前端进攻底物进而与 $\sigma_{\text{C-Cl}}^*$ 或 $\sigma_{\text{C-H}}^*$ 发生最大轨道重叠. 由于反应中决定反应活性的两个相互作用轨道能量差较大, 所以在实际的反应中需要一些配体的参与. 加入配体会使金属的 d 轨道的能量升高, 降低两个轨道的能量差, 进而降低反应的活化能垒. 因此选择何种配体来设计金属催化 $\text{C}-\text{H}$ 直接活化起着关键作用. 我们希望对裸 Fe^{2+} 活化 $\text{C}-\text{X}$ 键的理论研究尤其电子结构的分析对今后设计非铂等贵金属催化 $\text{C}-\text{H}/\text{Cl}$ 反应以及由此合成复杂的功能化合物等相关

研究提供有益的帮助和线索.

References

- Crabtree, R. H. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 575.
- Schröder, D. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 850.
- Li, J. L.; Geng, C. Y.; Huang, X. R.; Zhang, X.; Sun, C. C. *Organometallics* **2007**, *26*, 2203.
- Godula, K.; Sames, D. *Science* **2006**, *312*, 67.
- Schröder, D.; Schwarz, H. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2008**, *105*, 18114.
- Li, C. J.; Trost, B. M. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2008**, *105*, 13197.
- Jones, W. D.; Feher, F. J. *Acc. Chem. Res.* **1989**, *22*, 91.
- Vallee, F.; Mousseau, J. J.; Charette, A. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1514.
- Li, J.; Wang, C.; Shi, J.; Guo, Q. *Acta Chim. Sinica* **2010**, *68*, 1635 (in Chinese).
(李娟, 王晨, 石景, 郭庆祥, 化学学报, **2010**, *68*, 1635.)
- Geng, C. Y.; Li, J. L.; Huang, X. R.; Liu, H. L.; Li, Z.; Sun, C. C. *J. Comput. Chem.* **2008**, *29*, 686.
- Li, J. L.; Zhang, X.; Huang, X. R. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 246.
- Sun, X. L.; Huang, X. R.; Li, J. L.; Huo, R. P.; Sun, C. C. *J. Phys. Chem. A* **2012**, *116*, 1475.
- Geng, C. Y.; Ye, S.; Neese, F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 5717.
- Holthausen, M. C.; Fiedler, A.; Schwarz, H.; Koch, W. J. *Phys. Chem.* **1996**, *100*, 6236.
- Byrd, G. D.; Burnier, R. C.; Freiser, B. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 3565.
- Sun, X. L.; Li, J. L.; Huang, X. R.; Sun, C. C. *Curr. Inorg. Chem.* **2012**, *2*, 64.
- Sun, C. L.; Li, B. J.; Shi, Z. J. *Chem. Rev.* **2010**, *111*, 1293.
- Ackermann, L.; Vicente, R.; Kapdi, A. R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 9792.
- Bickelhaupt, F. M.; Ziegler, T. *Organometallics* **1995**, *14*, 2288.
- Fisher, E. R.; Sunderlin, L. S.; Armentrout, P. B. *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 7375.
- Fisher, E. R.; Schwarz, H.; Armentrout, P. B. *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 7382.
- Neese, F. *ORCA -an ab initio, Density Functional and Semiempirical Program Package 2010*, Version 2.8, Bonn University, Germany, **2010**.
- Chen, H.; Lai, W.; Shaik, S. J. *Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 1533.
- Weigend, F.; Ahlrichs, R. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297.
- Diefenbach, A.; Bickelhaupt, F. M. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 8460.
- Zhao, X.; Hopkinson, A. C.; Bohme, D. K. *ChemPhysChem* **2008**, *9*, 873.