“受阻路易斯酸碱对”催化的 2,3-二取代 2*H*-1,4-苯并噁嗪氢化反应机理研究

魏思敏^a 王英辉^{*,b} 赵红梅^{*,b}^(a) 陕西中医药大学 陕西省中药资源产业化协同创新中心 咸阳 712083)^(b) 中国科学院化学研究所 北京分子科学国家实验室 北京 100190)

摘要 在受阻路易斯酸碱对(FLPs)催化的 2,3-二取代 2*H*-1,4-苯并噁嗪氢化反应中, 3 号位取代基不同会导致反应效率极大改变, 因此我们选取反应活性具有较大差别的三种底物作为模型化合物对其反应机理进行了研究, 建立了氢化反应势能面. 发现当 B(C₆F₅)₃ 与 2,3-二苯基 2*H*-1,4-苯并噁嗪或 2-甲基-3-苯基 2*H*-1,4-苯并噁嗪混合后, 会形成 FLPs 与路易斯酸碱加合物的混合物. 而将 B(C₆F₅)₃ 与 2,3-二甲基 2*H*-1,4-苯并噁嗪混合后主要形成没有催化活性的路易斯酸碱加合物, 因其能量低于 FLPs, 在催化体系中不容易转化为 FLPs, 这导致三种模型化合物在 FLPs 催化的氢化反应中效率不同. 进一步的取代基电子效应及位阻效应计算表明: B(C₆F₅)₃ 与 2-甲基-3-取代 2*H*-1,4-苯并噁嗪混合后形成的路易斯酸碱加合物和 FLPs 化合物之间稳定性差别源于 3 位取代基空间位阻不同.

关键词 受阻路易斯酸碱对; 路易斯酸碱加合物; 氢化反应; 势能面

Study on the Mechanism of Frustrated Lewis Pairs Catalysed Hydrogenation of 2,3-Disubstituted 2*H*-1,4-Benzoxazine

Wei, Simin^a Wang, Yinghui^{*,b} Zhao, Hongmei^{*,b}^(a) Shaanxi Collaborative Innovation Center of Chinese Medicinal Resources Industrialization, Shaanxi University of Chinese Medicine, Xianyang 712083)^(b) Beijing National Laboratory for Molecular Science (BNLMS), Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190)

Abstract Due to the different reactivity of hydrogenation reaction by metal-free FLPs catalyst for 2,3-disubstituted 2*H*-1,4-benzoxazine, we explored the reaction mechanism by density functional theory calculations. We have chosen three kinds of substrates with different hydrogenation reactivity as the prototype substrates and toluene as the solvent to calculate the potential energy profile for the FLPs-catalysed hydrogenation reaction at M06-2X/6-311++G(d,p) level with polarized continuum model (PCM) to simulate the solvent effect. From the potential energy profile, we found that when B(C₆F₅)₃ encounters with 2,3-diphenyl 2*H*-1,4-benzoxazine (**1o**) or 2-methyl-3-phenyl 2*H*-1,4-benzoxazine (**1p**) in toluene, it mainly generates the mixture of Lewis acid-base adducts and Frustrated Lewis Pairs, which has almost similar stability suggesting the transformation of each other by intermolecular rearrangement. However, it reveals big difference when the B(C₆F₅)₃ encounters with 2,3-dimethyl 2*H*-1,4-benzoxazine (**1q**), where the Lewis acid-base adducts is the preference rather than the mixture of Lewis acid-base adducts and Frustrated Lewis Pairs or Frustrated Lewis Pairs since the lower stability energy. Due to the big energy gap (10.9 kcal/mol) between Lewis acid-base adducts and Frustrated Lewis Pairs, the generated Lewis acid-base adducts could not transform into Frustrated Lewis Pairs in the FLPs-catalysed hydrogenation of **1q** at 298 K. That is the main reason why **1q** is an inert substrate for the hydrogenation catalysed by FLPs. Natural Bond Orbital, Mulliken charge analysis and the proton affinity energy of N4 site was carried out to assess the electric effect of substituent at C3 on N4 site. It reveals negligible effect of substituent at C3 on N4 charge (basicity) and thus proposes that steric hindrance effect is the major factor affecting the stability energy of Lewis acid-base adducts and Frustrated Lewis Pairs. This is confirmed further by calculative investigation about the substituent effect (-CH₂CH₃, -CH(CH₃)₂ and C(CH₃)₃) on the stability of Lewis acid-base adducts and Frustrated Lewis Pairs in 2-methyl-3-substituted 2*H*-1,4-benzoxazine, where with the increased steric hindrance effect, Lewis acid-base adducts tend to have similar stability with Frustrated Lewis Pairs even though less stability. These results clearly illustrate the elusive phenomenon in our previous experiment and may provide new insight for the design of another novel FLPs-catalysed hydrogenation reaction.

Keywords Frustrated Lewis Pairs; Lewis acid-base adducts; hydrogenation reaction; potential energy profile

* E-mail: wangyinghui@iccas.ac.cn; hmzhao@iccas.ac.cn

Received November 13, 2018; published January 31, 2019.

Supporting information for this article is available free of charge via the Internet at <http://sioc-journal.cn>.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 21705029, 21701131).

项目受国家自然科学基金(Nos. 21705029, 21701131)资助.

1 引言

不饱和有机化合物的催化氢化反应以氢气作为反应物,具有原子经济性高、绿色清洁等特点,是一类高效的反应,因而一直备受科学家们的关注^[1~8].长期以来,各国的科研工作者致力于开发不同种类的催化氢化反应体系,而过渡金属催化剂在该领域一直占主导地位,并且已经取得了很多辉煌的成就^[9~20],但是这类催化剂一般是钌、铑、铱、钯等贵金属,价格昂贵,在工业应用中存在金属残留等问题;此外这类催化剂还可能被反应体系毒化导致失活,使反应成本增加,这些因素制约了以过渡金属为基础的催化剂在催化氢化不饱和化合物领域的发展.因而,发展新型的氢化反应催化剂具有重要的意义.2006年,Stephan课题组^[21]首次发现“受阻路易斯酸碱对”(Frustrated Lewis Pairs, 简称为 FLPs) $\text{Mes}_2\text{P}(p\text{-C}_6\text{F}_4)\text{-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ (Mes 代表 2,4,6- $\text{Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$)可以在 25 °C 下使氢气发生异裂,并且其还原形式($\text{Mes}_2\text{HP}(p\text{-C}_6\text{F}_4)\text{-BH}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$)可以在 100 °C 时释放氢气,首次实现了非金属催化剂对氢气的可逆活化,这一研究为长期以来由金属主导的催化氢化领域开辟了全新的途径,引起各国科研工作者极大的研究兴趣^[22~25].截止目前,以 FLPs 作为催化剂已成功实现了亚胺、烯胺、酮、烯烃和炔烃等不饱和化合物的氢化^[22,26~35],但是相对于快速发展的 FLPs 催化反应而言,这类反应的机理研究相对滞后,这在一定程度上限制了这一领域的发展.

在生物医药领域,3,4-二氢-2H-1,4-苯并噁嗪是一类重要的活性化合物,比如在隐脉白坚木定(*obscurinervidine*),尼布林宁(*nibline*)和左氧氟沙星(*levofloxacin*)等中^[36~39].直接的氢化 2H-1,4-苯并噁嗪是化学合成 3,4-二氢-2H-1,4-苯并噁嗪最简单和直接的方法.因此我们课题组在之前的研究中利用 2.5%的全氟苯基硼($\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ 简称为 BCF)与底物原位形成 FLPs 顺利实现了 3-取代 2H-1,4-苯并噁嗪的氢化反应^[40].底物拓展中我们发现当 3 号位被苯基或者取代的苯基甚至是噻吩取代时,都能取得较好的转化;然而,当底物为 2,3-二取代 2H-1,4-苯并噁嗪时,在相同的反应条件下,底物 2 号位和 3 号位被不同类型的取代基取代后会导致反应活性的巨大差异.具体来说,当底物 3 号位为苯基取代,2 号位为苯基(**1o**)或者甲基(**1p**)取代时能得到接近完全转化的顺式产物;然而当 3 号位变为甲基取代后(2 号位为甲基取代, **1q**),氢化反应完全不能发生,如图 1 所示.很明显,在 FLPs 催化的 2,3-二取代 2H-1,4-苯并噁嗪氢化反应中,3 号位取代基会对氢化反应产生巨大的影响.那么,2,3-二取代 2H-1,4-苯并噁嗪中 3 号位取代基是怎样影响氢化反应的,我们对氢化反应机理进行了进一步的研究.

在本工作中,我们使用密度泛函理论,在 PCM/M06-2X/6-311++G(d,p)理论水平上对 FLPs 催化的 2,3-

图 1 FLPs 催化的 2,3-二取代 2H-1,4-苯并噁嗪氢化反应

Figure 1 Hydrogenation of 2,3-disubstituted 2H-1,4-benzoxazines by FLPs

二取代 2H-1,4-苯并噁嗪氢化反应机理进行了研究.我们以化合物 **1o**、**1p** 和 **1q** 为模型化合物建立了氢化反应势能面,通过比较(1)受阻路易斯酸碱对以及经典路易斯酸碱加合物的稳定性;(2)氢气裂解;(3)氢负离子(H^-)转移等过程解释了 2,3-二取代-2H-1,4-苯并噁嗪氢化反应中 3 号位取代基对反应活性的影响.我们发现:在氢化反应中,化合物 **1o** 和 **1p** 与 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ 形成的 FLPs 以及路易斯酸碱加合物的稳定性相当,在催化体系中路易斯酸碱加合物容易转变为具有催化活性的 FLPs;并且其后的氢气裂解以及氢负离子(H^-)转移等过程也很容易发生,因而氢化反应在室温条件下就很容易发生.然而,化合物 **1q** 与 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ 容易形成更加稳定的路易斯酸碱加合物,其不具备催化活性,不能裂解氢气;并且因为其 FLPs 稳定性相差较大,在我们的催化体系中并不容易转化为具有催化活性的 FLPs 化合物,因而在实验中并没有观察到氢气加成产物.进一步的自然键轨道(Natural Bond Orbital, 简称为 NBO)以及 Mulliken 电荷分析化合物 **1o**、**1p** 和 **1q** 中 N4 位点所带电荷和直接的计算化合物 **1o**、**1p** 和 **1q** 对质子的亲合能表明:3 号位苯基及甲基取代对 N4 位的电子效应几乎可以忽略,从而推测造成化合物 **1q** 与 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ 形成的路易斯酸碱加合物和 FLPs 稳定性差别较大的原因是化合物 **1q** 中 3 号位甲基位阻太小.随后,通过计算 3 号位不同位阻基团取代后形成的 FLPs 和加合物的稳定性进一步确认位阻效应在氢化反应中起主要作用.这些结果不仅对我们之前的实验结果给出了清晰合理的解释,而且还可能会为设计新的 FLPs 催化反应体系提供思路.

2 结果与讨论

2.1 化学计量比(Stoichiometric reaction)

在建立 2,3-二取代 2H-1,4-苯并噁嗪被 FLPs 催化的氢化反应势能面揭示反应机理之前,我们首先对该反应的反应物与产物的化学计量数进行了研究.根据我们之前的实验研究,室温条件下,在甲苯溶液中充入 20 bar 的氢气,当 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (5%)存在时,2,3-二取代 2H-1,4-苯并

噁嗪就可以被 H_2 还原为顺式的 3,4-二氢-2*H*-1,4-苯并噁嗪^[40], 如图 1 可以所示. 在本文中, 我们选择反应活性具有较大差别的三种化合物: **1o**, **1p** 和 **1q** 作为模型化合物, 甲苯作为溶剂. 具体结构如图 1 所示, 优化得到的结构见下文.

2.2 “受阻路易斯酸碱对”催化的 2,3-二苯基-2*H*-1,4-苯并噁嗪(**1o**)和 2-甲基-3-苯基-2*H*-1,4-苯并噁嗪(**1p**)氢化反应机理

为了揭示 FLPs 催化的 2,3-二取代 2*H*-1,4-苯并噁嗪氢化反应机理我们选用密度泛函 M06-2X 方法^[41]在 6-311G(d,p)基组水平上对该反应势能面中各物种的构型进行优化. 之所以选用 M06-2X 泛函首先是因为其在处理有弱相互作用的体系时能取得较好的结果^[42,43]; 其次, 这一方法已经被应用于建立 FLPs 催化的氢化反应体系势能面, 并且取得了与实验事实相符的结果^[44~48]. 为了得到更精确的能量, 我们使用带有弥散的基组 6-311++G(d,p)对势能面中包含的各化合物进行了单点能校正; 最后考虑到该反应在甲苯溶液中反应效果最佳, 我们在计算构型以及能量校正过程中也充分考虑了甲苯的溶剂化效应, 使用经典的极化连续介质模型(PCM)进行模拟. 为了验证所使用泛函的合理性, 我们在相同的基组水平上使用 WB97XD 泛函对化合物 **1o** 和 **1q** 的势能面进行了计算, 得到的势能面与 M06-2X 泛函的结果类似(图 S1). 因此本文我们只讨论 M06-2X 密度泛函在 6-311++G(d,p)基组水平上计算的结果, 其中溶剂化效应应用 PCM 模型模拟.

根据文献报道, 在 FLPs 催化的不饱和亚胺氢化反应中, $B(C_6F_5)_3$ 首先会和路易斯碱形成 FLPs, 其可以活化氢气形成带有 H^+ 和 H^- 的正负离子对化合物, 该化合物中带 H^+ 的部分首先将 H^+ 转移到不饱和底物, 然后 $B(C_6F_5)_3$ 再将 H^- 转移到底物中 C^+ 中心, 从而使整个氢化反应完成^[44,48], 因此我们也对这些过程进行了研究.

根据我们之前的研究, 在 FLPs 催化的 2,3-二取代 2*H*-1,4-苯并噁嗪氢化反应中, $B(C_6F_5)_3$ 作为路易斯酸而 2,3-二取代 2*H*-1,4-苯并噁嗪作为路易斯碱首先形成 FLPs^[40], 这种底物充当路易斯碱的体系在之前的研究中已有报道^[49]. 分析化合物 **1o**、**1p** 和 **1q** 的结构发现: 化合物中的氮和氧位点都可以充当路易斯碱与 $B(C_6F_5)_3$ 形成 FLPs, 但是由于氢化反应发生在 $C3=N4$ 双键上, 因此我们只研究了 $B(C_6F_5)_3$ 与 $N4$ 位点形成 FLPs 后活化氢气并最终还原化合物 **1o**、**1p** 和 **1q** 的过程. FLPs 催化的化合物 **1o** 氢化反应势能面如图 2 所示, 势能面中涉及的反应物、中间体、过渡态和产物的优化结构如图 3 和图 4 所示. 势能面中以 $B(C_6F_5)_3$ 、氢气以及不饱和底物的能量和作为零点参照.

一般认为 FLPs 催化的氢化反应从 FLPs 活化氢气开始. 因此, 我们首先优化得到了 $B(C_6F_5)_3$ 与化合物 **1o** 中 $N4$ 位点形成的 FLPs 化合物(FLP-**1o**)构型. 在 FLP-**1o** 中

硼-氮键($B-N$)的键长为 3.95 Å, 和文献报道的 $B-N$ FLPs 键长一致^[44], 并且 $B-N$ 键的键长明显比 $B(C_6F_5)_3$ 和化合物 **1o** 形成的路易斯酸碱加合物(adduct-**1o**, 1.70 Å)要长; 同时, FLP-**1o** 中位于 $B(C_6F_5)_3$ 中心的 BC_3 保持近平面构型, 这表明在 FLP-**1o** 中 $B-N$ 键形成(dative bond). 这可以从计算得到的路易斯酸碱加合物(adduct-**1o**)结构得到验证, 从图 4 我们可以清楚地看到 adduct-**1o** 中位于 $B(C_6F_5)_3$ 中心的 BC_3 呈现明显的角度. 相对于 $B(C_6F_5)_3$ 化合物 **1o**, 形成 FLP-**1o** 后放热 16.0 kcal/mol, 而形成 adduct-**1o** 后也会释放 17.3 kcal/mol 的能量, 只比 FLP-**1o** 低 1.3 kcal/mol, 如图 2 所示. 不难看出 $B(C_6F_5)_3$ 和化合物 **1o** 形成的 FLP-**1o** 与 adduct-**1o** 在稳定性上相差不大, 这意味着在该体系中 FLP-**1o** 与 adduct-**1o** 都会存在; 但是在 FLPs 催化的化合物 **1o** 氢化反应中, 只有 FLP-**1o** 是具有催化活性的物质, 会对氢化反应产生促进作用, 因此我们推测在反应过程中 adduct-**1o** 可能通过分子内重排反应转化为 FLP-**1o**.

随后 H_2 分子被逐步异裂, 首先 H_2 分子会和 FLP-**1o** 中的 B 中心通过配位相互作用形成 INT1-**1o**; 然后 INT1-**1o** 会通过过渡态 H_2 -split-TS-**1o** 形成 $N4$ 被质子化的化合物 **1o** 和氢硼酸负离子(hydridoborate anion)两性离子对中间体 INT2-**1o**. 在 INT1-**1o** 中氢气分子与 $B(C_6F_5)_3$ 中的 B 原子以及化合物 **1o** 中 $N4$ 的距离分别为 1.53, 1.62 和 2.05 Å; 氢气分子中两个氢原子之间的距离(0.78 Å)与自由的氢气分子(0.74 Å)相比稍微变长, 这表明在初始形成的 INT1-**1o** 中, 氢气分子已经被 FLP-**1o** 活化. 在此基础上, 随后的氢气裂解过程很容易发生, 只需要经过 0.1 kcal/mol 的势垒就能发生, 并且伴随有 19.1 kcal/mol 的能量释放. 在过渡态 H_2 -split-TS-**1o** 中, 氢气分子中两个氢原子之间的距离进一步增加到 0.81 Å, 部分的 $B-H$ 键(1.43 Å)和 $N-H$ 键(1.81 Å)已经形成. 在形成的两性离子对中间体 INT2-**1o** 中, $B-H$ 键(1.22 Å)和 $N-H$ 键(1.02 Å)完全形成, 氢气被裂解后形成的 H^+ 和 H^- 之间的距离为 2.16 Å, 这表明在 INT2-**1o** 中 H_2 分子已被完全裂解. 整个氢气裂解过程需要克服的能垒为 6.9 kcal/mol.

在进行氢负离子转移之前, 两性离子对中间体 INT2-**1o** 会通过分子内重排反应形成更利于氢负离子转移的异构体 rINT2-**1o**, 该过程伴随有轻微的放热(0.9 kcal/mol). 在 rINT2-**1o** 中, $B-H$ 键会指向化合物 **1o** 中阳离子中心, 即 $HN-C^+$ 键中的 C^+ , $B-H$ 键中的 H^- 与 $HN-C^+$ 键中的 C^+ 之间的距离从 INT2-**1o** 中的 3.24 Å 缩短到 rINT2-**1o** 中的 2.35 Å. 随后, $B-H$ 键中的 H^- 就可以经过过渡态 H -transfer-TS-**1o** 转移到 $HN-C^+$ 键中的 C^+ 上形成中间体 INT3-**1o**, 这一步需要克服 5.9 kcal/mol 的能垒并伴随有 15.3 kcal/mol 能量的释放. 在过渡态 H -transfer-TS-**1o** 中, $B-H$ 键被拉长至 1.34 Å (在 rINT2-**1o** 中 $B-H$ 键长为 1.21 Å), 同时 $N=C$ 键中的 C

图2 在 M06-2X/6-311++G(d,p) 理论水平上计算得到的 FLPs 催化化合物 **1o** 氢化反应势能面图, 溶剂化效应用 PCM 模型模拟

Figure 2 Potential energy profile obtained at M06-2X/6-311++G(d,p) level for the hydrogenation of 2,3-diphenyl-2H-1,4-benzoxazines by FLPs; the solvent effect is simulated with PCM

图3 在 M06-2X/6-311G(d,p) 理论水平上优化得到的氢气(H₂)、全氟苯基硼(BCF)及化合物 **1o** 和 **2o** 的结构, 溶剂效应使用 PCM 模型模拟

Figure 3 Optimized structures at M06-2X/6-311G(d,p) level for hydrogen (H₂), B(C₆F₅)₃ (BCF), compound **1o** and **2o**; The solvent effect is simulated with PCM

原子和 B—H 中 H⁻ 的距离从 rINT2-**1o** 中的 2.35 Å 缩短到 1.56 Å, N=C 键长也从 1.30 Å 轻微拉长到 1.34 Å。经过过渡态 H-transfer-TS-**1o** 后, B—H 中的 H⁻ 完全转移到化合物 **1o** 中 N=C 键的 C 上形成中间体 INT3-**1o**。在中间体 INT3-**1o** 中, B 和 H⁻ 之间的距离增大到 2.70 Å, 相互作用已经很弱, 而 C 与 H 之间的距离缩短到 1.10 Å 形成 C—H 键, 同时 N=C 键再次被拉长至 1.46 Å, 以单键形式存在。

最后, 因为在中间体 INT3-**1o** 中 B(C₆F₅)₃ 与氢气加

成之后的化合物 **1o** 之间的相互作用已经很弱, 所以中间体 INT3-**1o** 会迅速解离形成产物 **2o**, 这个过程相对于 INT3-**1o** 需要吸热 16.5 kcal/mol。最终形成的产物优化结构如图 3 所示, 从图中可以看出氢气是从 C=N 键的同一面进攻并最终生成顺式产物, 和我们报道的晶体数据完全一致^[40], 这表明我们建立的势能面可以描述该反应过程。从势能面图上还可以看出: 在 298 K, FLPs 催化的化合物 **1o** 氢化反应放热 22.1 kcal/mol, 整个氢化反应很容易发生, 这和我们的实验结果完全一致。

图4 在 M06-2X/6-311G(d,p) 理论水平上优化得到的 FLPs 催化化合物 **1o** 氢化反应势能面中所包含的反应物、中间体、过渡态以及产物的构型, 溶剂化效应应用 PCM 模型模拟, 其中浅灰色、深灰色、蓝色以及粉色球分别代表氢原子、碳原子、氮原子以及硼原子

Figure 4 Optimized structures obtained at M06-2X/6-311G(d,p) level for the hydrogenation of **1o** by FLPs; the solvent effect is simulated with PCM. Hydrogen, carbon, nitrogen and boron atoms are denoted with lightgray (globule), dark gray (big ball), blue and pink balls, respectively

随后, 我们也对化合物 **1p** 被 FLPs 催化的氢化反应势能面进行了计算, 如图 S2 所示. 化合物 **1p** 和 **1o** 的反应过程基本类似. 化合物 **1p** 和 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ 混合后也会首先形成 FLP-**1p** 和 adduct-**1p** 的混合物, 之后氢气会与 FLP-**1p** 中的 B 原子中心通过配位相互作用形成中间体 INT1-**1p**, INT1-**1p** 经过过渡态 $\text{H}_2\text{-split-TS-1p}$ (势垒: 0.3 kcal/mol) 将 H_2 裂解形成中间体 INT2-**1p**, 整个 H_2 裂解过程的能垒为 6.2 kcal/mol. INT2-**1p** 随后会经过分子内的重排反应形成更容易发生 H^- 转移的中间体 rINT2-**1p**. 之后 rINT2-**1p** 经过过渡态 H-transfer-TS-1p 生成 INT3-**1p**, 氢负离子转移过程需要克服的势垒为 4.9 kcal/mol. 最后 INT3-**1p** 会迅速解离为最终的氢化产物 **2p**, 氢化反应放热 23.4 kcal/mol. 势能面中涉及的反应物、中间体、过渡态以及产物的优化结构如图 S3 和图 S4 所示.

2.3 “受阻路易斯酸碱对”催化的 2,3-二甲基-2H-1,4-苯并噁嗪(**1q**)氢化反应机理

化合物 **1q** 被 FLPs 催化的氢化反应势能面如图 5 所示. 与化合物 **1o** 和 **1p** 类似, 当 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ 和化合物 **1q** 混合形成 FLPs 后都会放热, 但是对于化合物 **1q** 放热只有 11.1 kcal/mol, 比化合物 **1o** 和 **1p** 分别小 4.9 和 5.0 kcal/mol; 这表明化合物 **1q** 与 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ 形成的 FLP-**1q** 没有 FLP-**1o** 和 FLP-**1p** 稳定. 更令我们惊讶的是, 当 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ 和化合物 **1q** 形成经典路易斯酸碱加合物后放热高达 22.0 kcal/mol, 这意味着当 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ 和化合物 **1q** 混合后更容易形成经典的路易斯酸碱加合物 adduct-**1q**; 并且 adduct-**1q** 比 adduct-**1o** 和 adduct-**1p** 更稳定. 由于

FLP-**1q** 与 adduct-**1q** 稳定性相差较大(10.9 kcal/mol), 导致 FLP-**1q** 和 adduct-**1q** 之间并不存在一个平衡, 体系中主要以 adduct-**1q** 形式存在, 其在室温下并不能通过分子内的重排转化为 FLP-**1q**. 然而在氢化反应中, 有催化活性的是 FLP-**1q**, 这极有可能是导致化合物 **1q** 在我们的催化体系中不能被氢化的主要原因.

接着, 我们继续对 FLP-**1q** 催化的化合物 **1q** 氢化反应势能面进行了计算. 出乎我们的意料, H_2 分子并没有像化合物 **1o** 和 **1p** 中一样与 FLP-**1q** 中的 B 中心通过配位相互作用结合. INT1-**1q** 的结构如图 6 所示. 在 INT1-**1q** 中, H-H 键虽然也被轻微拉长(0.75 Å), 表明 FLP-**1q** 和 H_2 的相互作用很弱, 但是 $\text{B}\cdots\text{H}$ 及 $\text{N}\cdots\text{H}$ 的距离明显比 INT1-**1o** 和 INT1-**1p** 中更大, 分别为 2.66, 2.76, 2.54 Å, 造成这种差异的可能原因是 FLP-**1q** 活化氢气的方式与 FLP-**1o** 和 FLP-**1p** 不同. 在化合物 **1q** 中, 由于 N4 附近的空位阻较小, 使得 FLP-**1q** 可以与氢气分子充分接触而一步协同裂解氢气, 而在化合物 **1o** 和 **1p** 中, 由于 N4 附近有苯环的存在, 其大的空位阻会阻碍氢气分子接近 FLPs 中的 B 中心, 所以一般会分步裂解氢气. 这种空位阻效应改变 FLPs 活化氢气路径的推测在之前的研究中已被报道^[50]. 随后 INT1-**1q** 需要越过 9.3 kcal/mol 的势垒将氢气裂解形成中间体 INT2-**1q**, 该过程放热 15.1 kcal/mol. 在化合物 **1q** 中氢气裂解需要越过的能垒与化合物 **1o** 和 **1p** 近似. 之后, INT2-**1q** 也会经过分子内重排将 B-H 键指向化合物 **1q** 中 HN-C^+ 的 C^+ 中心形成 rINT2-**1q**, 但是和化合物 **1o** 和 **1p** 中(放热, 分别为 0.9 kcal/mol 和 1.1 kcal/mol)不同

图5 在 M06-2X/6-311++G(d,p) 水平下计算得到的 FLPs 催化化合物 **1q** 氢化反应势能面图, 溶剂化效应用 PCM 模型模拟

Figure 5 Potential energy profile obtained at the M06-2X/6-311++G(d,p) level for the hydrogenation of **1q** by FLPs; the solvent effect is simulated with PCM

图6 M06-2X/6-311G(d,p)理论水平上优化得到的 FLPs 催化化合物 **1q** 氢化反应势能面中所包含的反应物、中间体、过渡态以及产物的构型, 溶剂化效应使用 PCM 模型模拟, 其中浅灰色小球、深灰色大球、蓝色以及粉色球分别代表氢原子、碳原子、氮原子以及硼原子

Figure 6 Optimized structures obtained at M06-2X/6-311G(d,p) level for the hydrogenation of **1q** by FLPs; the solvent effect is simulated with PCM. Hydrogen, carbon, nitrogen and boron atoms are denoted with light gray (globule), dark gray (big ball), blue and pink balls, respectively

的是, 化合物 **1q** 中的 INT2-**1q** 重排需要吸热 2.1 kcal/mol. 形成的 rINT2-**1q** 只需越过 2.5 kcal/mol 的势垒就能将 B—H 键中的 H⁻ 转移到化合物 **1q** 中 HN—C⁺ 的 C⁺ 中心形成中间体 INT3-**1q**, 在化合物 **1q** 中氢负离子

转移过程放热高达 19.4 kcal/mol, 最后 INT3-**1q** 会迅速解离形成最终产物 **2q** (图 7), 整个反应放热 28.4 kcal/mol. 从势能面图上可以清楚地看出: 如果体系中一旦形成了 FLP-**1q**, 氢化反应还是很容易发生的.

图7 在 M06-2X/6311G(d,p)理论水平上优化得到的化合物 **1q** 和 **2q** 的结构, 溶剂化效应应用 PCM 模型模拟

Figure 7 Optimized structures at M06-2X/6-311G(d,p) level for complex **1q** and **2q**; The solvent effect is simulated with PCM

2.4 “受阻路易斯酸碱对”催化的 2,3-二取代 2H-1,4-苯并噁嗪氢化反应中形成的路易斯酸碱加合物和 FLPs 稳定性比较

根据我们的计算结果: 在 298 K 时, 对于化合物 **1o** 和 **1p**, 其与 $B(C_6F_5)_3$ 会形成 FLPs 与经典路易斯酸碱加合物的混合物, 氢气裂解以及 H^- 转移过程都是容易发生的, 氢化反应可以顺利进行, 这和我们之前的实验结果一致. 但是对于化合物 **1q**, 虽然氢气裂解以及 H^- 转移过程容易发生, 但是其与 $B(C_6F_5)_3$ 混合后会形成更加稳定的路易斯酸碱加合物 adduct-**1q**, 而其并不具备催化活性, 因而不能裂解氢气; 此外, 由于 adduct-**1q** 和 FLP-**1q** 之间能量相差较大, 导致 adduct-**1q** 在该反应体系中不能通过分子内重排反应生成具有催化活性的 FLP-**1q**. 因此, 我们在实验中并没有检测到化合物 **1q** 被氢化后的最终产物 **2q**. 那么是什么因素导致化合物 **1o** 和 **1p** 与化合物 **1q** 之间反应活性的巨大差别, 即: 是什么因素导致 2,3-二取代 2H-1,4-苯并噁嗪与 $B(C_6F_5)_3$ 形成的路易斯酸碱加合物和 FLPs 之间的稳定性不同?

根据我们之前的报道, 当 2,3-二取代 2H-1,4-苯并噁嗪中的 3 号位被苯环或者其衍生物以及噻吩取代时, 氢化反应能顺利进行, 但是将 2,3-二取代 2H-1,4-苯并噁嗪中的 3 号位用甲基取代后, 反应完全不发生. 很明显, 3 号位取代基的变化导致了氢化反应活性的巨大差别. 一般的, 取代基会通过电子效应以及位阻效应对反应产生影响. 因为在 FLPs 催化的 2,3-二取代 2H-1,4-苯并噁嗪氢化反应中, 化合物 **1o**, **1p** 及 **1q** 中的 N4 位点作为路易斯碱中心与 $B(C_6F_5)_3$ 形成 FLPs, N4 位点碱性(负电荷)的不同将会导致其与 $B(C_6F_5)_3$ 形成加合物的能力不同. 为了考察 3 号位取代基对 N4 位点供电子能力的影响, 我们对化合物 **1o**, **1p** 及 **1q** 进行了自然键轨道(NBO)计算, 分析了 C3 和 N4 位点所带电荷. 如表 1 所示, 在化合物 **1o**, **1p** 及 **1q** 中, C3 位点所带电荷为 0.292 |e|, 0.290 |e|, 0.319 |e|, 而 N4 位点所带电荷分别为 -0.473 |e|, -0.477 |e|, -0.489 |e|. 可以看出 3 号位不同取代基对 C3 位点电荷分布的影响相对于 N4 稍大, 但是整体变化并不明显, 特别是 N4 位点的变化更小. 而 Mulliken 电荷分析 N4 位点(-0.371 |e|, -0.391 |e|, -0.354 |e|)也显示了类似的结果.

表 1 化合物 **1o**, **1p**, **1q** 以及 3 号位乙基、异丙基和叔丁基取代的 2-甲基-3-取代 2H-1,4-苯并噁嗪中 C3 和 N4 位点的电荷分布(|e|)

Table 1 Charge distribution (|e|) of C3 and N4 site of compound **1o**, **1p** and **1q** as well as 2-methyl-3-substituted 2H-1,4-benzoxazine

	NBO charge		Mulliken charge	
	C3	N4	C3	N4
1o	0.292	-0.473	0.146	-0.371
1p	0.290	-0.477	0.194	-0.391
1q	0.319	-0.489	0.110	-0.354
-CH ₂ CH ₃	0.324	-0.492	0.120	-0.349
-CH(CH ₃) ₂	0.326	-0.491	0.167	-0.348
-C(CH ₃) ₃	0.326	-0.498	0.227	-0.360

此外, 我们也直接计算了化合物 **1o**, **1p** 和 **1q** 对 H^+ 的亲和能力以评价 N4 位点碱性的强弱, 我们以 H^+ 为能量零点, 分别计算了化合物 **1o**, **1p** 和 **1q** 的中性形式以及 N4 位点被质子化后阳离子形式的自由能, 得到了质子亲和能(PA). 如表 2 所示, 化合物 **1o**, **1p** 和 **1q** 对于 H^+ 的亲和能力分别为 254.6, 255.0 和 255.1 kcal/mol, 几乎相同, 表明这 3 种化合物中 N4 位的碱性基本相同, 这和我们通过 NBO 计算及 Mulliken 电荷分析得到的 N4 位点电荷分布结果一致. 因此可以推测在 FLPs 催化的 2,3-二取代 2H-1,4-苯并噁嗪氢化反应中 3 号位取代基的位阻效应对反应起主要作用, 而电子效应几乎可以忽略.

表 2 M06-2X/6-311++G(d,p)计算水平下得到的化合物 **1o**, **1p** 和 **1q** 中性和质子化形式的能量以及对 H^+ 的亲合力, 其中以 H^+ 作为能量零点

Table 2 Computed energy of compound **1o**, **1p** and **1q** in both neutral and protonated form as well as the proton affinities (PA) for **1o**, **1p** and **1q**, respectively, at M06-2X/6-311++G(d,p) level with the energy for proton being taken as zero

	Neutral form	Protonated form	PA (kcal/mol)
	(Hartree)	(Hartree)	
1o	-900.9	-901.4	254.6
1p	-709.2	-709.6	255.0
1q	-517.5	-517.9	255.1

为了验证我们的猜想, 我们进行了进一步的计算研究. 我们将 2-甲基-3-取代 2H-1,4-苯并噁嗪中的 3 号位分别用乙基、异丙基以及叔丁基取代(取代基位阻逐渐增大), 评价 3 号位取代基位阻效应对 FLPs 及路易斯酸碱加合物稳定性的影响. NBO 计算及 Mulliken 电荷分析结果表明: 3 位乙基、异丙基以及叔丁基取代对 N4 位点供电子能力影响不大(表 1), 从而排除电子效应对反应的影响. 从表 3 中可以清楚地看到随着 3 号位取代基位阻逐渐增大, $B(C_6F_5)_3$ 与 2,3-二取代 2H-1,4-苯并噁嗪形成的加合物与 FLPs 之间的能量差越来越小, 当位阻足够大时, 形成的 FLPs 甚至会比配位化合物更稳定, 这

意味着增大 3 号位取代基位阻可以促进 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ 与 2,3-二取代 2H-1,4-苯并噁嗪形成的路易斯酸碱加合物与 FLPs 平衡的形成或者形成更稳定的 FLPs.

表 3 2-甲基-3-取代 2H-1,4-苯并噁嗪 3 号位不同取代基取代时的吉布斯自由能以及 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ 形成的路易斯酸碱加合物和受阻路易斯酸碱对化合物吉布斯自由能及差值, 其中以 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ 与各化合物的能量和作为能量零点, 单位为 kcal/mol

Table 3 The Gibbs free energies (kcal/mol) of 2-methyl-3-substituted 2H-1,4-benzoxazine, The free energy is relative to that of the $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ + 2-methyl-3-substituted 2H-1,4-benzoxazine

	Gibbs free energy, G		ΔG ($G_{\text{adduct}} - G_{\text{FLP}}$)
	adduct	FLP	
1q	-23.5	-12.7	-10.8
-CH ₂ CH ₃	-23.1	-12.8	-10.3
-CH(CH ₃) ₂	-14.3	-15.1	0.8
-C(CH ₃) ₃	-7.5	-12.3	5.1
1p	-19.7	-18.6	-1.1

此外, 我们计算得到的化合物 **1o**, **1p** 和 **1q** 的质子亲和能也能反映 N4 位点被质子化后形成的阳离子化合物的稳定性, 其在一定程度上会影响 H_2 -split-TS 的稳定性继而影响氢气裂解的势垒. 根据文献报道, 路易斯碱对 H^+ 的亲能(PA)与路易斯酸对 H^- 的亲能(HA)的差值越大越有利于氢气裂解^[51]. 在本文中, 因为体系中的路易斯酸都是 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$, 其 HA 应该相同, 因此可以直接通过 PA 的大小判断化合物 **1o**, **1p** 和 **1q** 对氢气裂解能力的大小. 根据上文得到的 PA, 化合物 **1o**, **1p** 和 **1q** 近似相同, 表明其裂解氢气的的能力近似相同, 这和我们从势能面中得到的氢气裂解势垒近似相同的结论一致. 这些结果进一步表明化合物 **1q** 与 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ 容易形成更稳定的路易斯酸碱加合物是导致其没有反应活性的主要原因.

3 结论

本文中, 我们通过选择反应活性具有较大差别的模型化合物 2,3-二苯基-2H-1,4-苯并噁嗪(**1o**)、2-甲基-3-苯基-2H-1,4-苯并噁嗪(**1p**)和 2,3-二甲基-2H-1,4-苯并噁嗪(**1q**)对 FLPs 催化的 2,3-二取代 2H-1,4-苯并噁嗪氢化反应机理进行了研究. 我们发现: (1)当 3 号位为苯基取代时(化合物 **1o** 和 **1p**), 其与 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ 混合后会形成路易斯酸碱加合物与 FLPs 的混合物, 这两种物质稳定性相差较小容易相互转化; 而当 3 号位为甲基取代时(化合物 **1q**), 其与 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ 混合后会形成更加稳定的路易斯酸碱加合物, 其比 FLPs 稳定 10.9 kcal/mol, 这可能是导致化合物 **1o** 和 **1p** 与 **1q** 氢化反应活性有巨大差别的主要原因; (2)随后的势能面计算发现, 无论是没有反应活性的化合物 **1q** 还是接近完全转化的化合物 **1o** 和 **1p**, 当其与 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ 形成 FLPs 之后, 氢气裂解以及 H^- 转移过程都很容易发生, 从而确认了化合物 **1q** 与化合物 **1o** 和 **1p** 氢化反应活性剧烈变化的主要原因就是化合物 **1q** 与 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ 混合后会形成更加稳定的路易斯酸碱加合物,

导致体系中缺少具有催化活性的 FLPs 物种; (3)进一步的 NBO 计算, Mulliken 电荷分析以及质子亲和能计算表明: 3 号位取代基的电子效应对氢化反应的影响可以忽略, 从而推测影响氢化反应活性的因素主要来自于位阻效应; 接着, 通过改变 2-甲基-3-取代 2H-1,4-苯并噁嗪中 3 号位取代基的位阻, 发现随着 3 号位取代基位阻增大, 底物与 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ 形成的路易斯酸碱加合物与 FLPs 稳定性趋于相同, 并且当位阻足够大时, 形成的 FLPs 甚至比路易斯加合物更稳定; 从而确认了在 FLPs 催化的 2,3-二取代 2H-1,4-苯并噁嗪氢化反应中, 3 号位取代基的位阻效应影响路易斯酸碱加合物与 FLPs 的稳定性, 并最终影响氢化反应活性. 我们的理论研究很好地解释了之前实验研究的结果, 并有望为以后设计新的 FLPs 催化反应体系提供理论基础.

4 理论计算方法

本文中涉及的所有化合物, 包括反应物、中间体、过渡态以及最终形成的产物构型均在 M06-2X/6-311G(d,p)理论水平上获得. 通过振动频率分析确认反应物、中间体以及产物没有虚频, 而过渡态有且仅有一个虚频. 在此基础上, 我们依据反应途径内禀坐标理论(IRC)对优化得到的过渡态进行了极小能量途径计算, 以正确关联反应物和产物. 计算中甲苯的溶剂化效应采用经典的极化连续介质模型(PCM)模拟. 为了获得更加精确的能量, 我们对所有物种使用带有弥散的基组 6-311++G(d,p)进行了单点能校正, 势能面中所示的能量都经过零点能校正. 所有计算都通过 Gaussian 09 程序包进行^[52].

References

- [1] Hey, D. A.; Reich, R. M.; Baratta, W.; Kuhn, F. E. *Coord. Chem. Rev.* **2018**, 374, 114.
- [2] Lux, S.; Baldauf-Sommerbauer, G.; Siebenhofer, M. *ChemSusChem* **2018**, 11, 3357.
- [3] Liu, W. P.; Sahoo, B.; Junge, K.; Beller, M. *Acc. Chem. Res.* **2018**, 51, 1858.
- [4] Ye, R. P.; Lin, L.; Li, Q. H.; Zhou, Z. F.; Wang, T. T.; Russell, C. K.; Adidharma, H.; Xu, Z. H.; Yao, Y. G.; Fan, M. H. *Catal. Sci. Technol.* **2018**, 8, 3428.
- [5] Song, J. J.; Huang, Z. F.; Pan, L.; Li, K.; Zhang, X. W.; Wang, L.; Zou, J. J. *Appl. Catal. B-Environ.* **2018**, 227, 386.
- [6] Rayhan, U.; Kowser, Z.; Islam, M. N.; Redshaw, C.; Yamato, T. *Top. Catal.* **2018**, 61, 560.
- [7] Orlandi, M.; Brenna, D.; Harms, R.; Jost, S.; Benaglia, M. *Org. Process Res. Dev.* **2018**, 22, 430.
- [8] Filonenko, G. A.; van Putten, R.; Hensen, E. J. M.; Pidko, E. A. *Chem. Soc. Rev.* **2018**, 47, 1459.
- [9] Meemken, F.; Baiker, A. *Chem. Rev.* **2017**, 117, 11522.
- [10] Schauermaun, S. J. *Phys. Chem. Lett.* **2018**, 9, 5555.
- [11] Meemken, F.; Rodriguez-Garcia, L. J. *Phys. Chem. Lett.* **2018**, 9, 996.
- [12] Xie, J. H.; Zhou, Q. L. *Acta Chim. Sinica* **2012**, 70, 1427. (谢建华, 周其林, 化学学报, **2012**, 70, 1427.)
- [13] Yamaguchi, R.; Ikeda, C.; Takahashi, Y.; Fujita, K.-i. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 8410.
- [14] Monfette, S.; Turner, Z. R.; Semproni, S. P.; Chirik, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 4561.
- [15] Hu, S. B.; Chen, M. W.; Zhai, X. Y.; Zhou, Y. G. *Acta Chim. Sinica*

- 2018, 76, 103. (胡书博, 陈木旺, 翟小勇, 周永贵, 化学学报, 2018, 76, 103.)
- [16] Zhang, Q.; Liu, A.; Yu, H. Z.; Fu, Y. *Acta Chim. Sinica* **2018**, 76, 113. (张琪, 刘奥, 于海珠, 傅尧, 化学学报, 2018, 76, 113.)
- [17] Liu, X.; Han, Z. B.; Wang, Z.; Ding, K. L. *Acta Chim. Sinica* **2014**, 72, 849. (刘旭, 韩召斌, 王正, 丁奎岭, 化学学报, 2014, 72, 849.)
- [18] Jiang, W.; Zhao, Q.; Tang, W. *Chin. J. Chem.* **2018**, 36, 153.
- [19] Xia, J. Z.; Nie, Y.; Yang, G. Q.; Liu, Y. G.; Gridnev, I. D.; Zhang, W. B. *Chin. J. Chem.* **2018**, 36, 612.
- [20] Zhang, Y. W.; Chen, Y. L.; Fang, X. L.; Yuan, Y. Z.; Zhu, H. P. *Chin. J. Org. Chem.* **2017**, 37, 2275. (张亦伟, 陈艺林, 方霄龙, 袁友珠, 朱红平, 有机化学, 2017, 37, 2275.)
- [21] Welch, G. C.; Juan, R. R. S.; Masuda, J. D.; Stephan, D. W. *Science* **2006**, 314, 1124.
- [22] Stephan, D. W. *Acc. Chem. Res.* **2015**, 48, 306.
- [23] Liu, Y. B.; Du, H. F. *Acta Chim. Sinica* **2014**, 72, 771. (刘勇兵, 杜海峰, 化学学报, 2014, 72, 771.)
- [24] Meng, W.; Feng, X. Q.; Du, H. F. *Acc. Chem. Res.* **2018**, 51, 191.
- [25] Wang, H.; Zheng, Y.; Pan, Z. T.; Fu, H. L.; Ling, F.; Zhong, W. H. *Chin. J. Org. Chem.* **2017**, 37, 301. (王辉, 郑亿, 潘振涛, 傅鸿樑, 凌飞, 钟为慧, 有机化学, 2017, 37, 301.)
- [26] Mömmling, C. M.; Frömel, S.; Kehr, G.; Fröhlich, R.; Grimme, S.; Erker, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 12280.
- [27] Mahdi, T.; Heiden, Z. M.; Grimme, S.; Stephan, D. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 4088.
- [28] Zhang, Z.; Du, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 623.
- [29] Liu, Y. B.; Du, H. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 6810.
- [30] Liu, Y. B.; Du, H. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 12968.
- [31] Wei, S. M.; Du, H. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 12261.
- [32] Ren, X. Y.; Du, H. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 810.
- [33] Fasano, V.; Curless, L. D.; Radcliffe, J. E.; Ingleson, M. J. *Angew. Chem.-Int. Ed.* **2017**, 56, 9202.
- [34] Mahdi, T.; Stephan, D. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 15809.
- [35] Scott, D. J.; Fuchter, M. J.; Ashley, A. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 15813.
- [36] Brown, K. S.; Djerassi, C. *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 2451.
- [37] McAllister, S. D.; Rizvi, G.; Anavi-Goffer, S.; Hurst, D. P.; Barnett-Norris, J.; Lynch, D. L.; Reggio, P. H.; Abood, M. E. *J. Med. Chem.* **2003**, 46, 5139.
- [38] Wang, A. H.; Prouty, C. P.; Pelton, P. D.; Yong, M.; Demarest, K. T.; Murray, W. V.; Kuo, G. H. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2010**, 20, 1432.
- [39] Shim, J. Y.; Collantes, E. R.; Welsh, W. J.; Subramaniam, B.; Howlett, A. C.; Eissenstat, M. A.; Ward, S. J. *J. Med. Chem.* **1998**, 41, 4521.
- [40] Wei, S. M.; Feng, X. Q.; Du, H. F. *Org. Biomol. Chem.* **2016**, 14, 8026.
- [41] Zhao, Y.; Truhlar, D. G. *Theor. Chem. Acc.* **2008**, 120, 215.
- [42] Wang, Y. H.; Jie, J. L.; Zhao, H. M.; Bai, Y.; Qin, P. X.; Song, D. *Acta Chim. Sinica* **2018**, 76, 475. (王英辉, 节家龙, 赵红梅, 白羽, 秦佩萱, 宋迪, 化学学报, 2018, 76, 475.)
- [43] Huang, F.; Jiang, J. L.; Wen, M. W.; Wang, Z. X. *J. Theor. Comput. Chem.* **2014**, 13, 1350074.
- [44] Zhao, J. Y.; Wang, G. Q.; Li, S. H. *Dalton Trans.* **2015**, 44, 9200.
- [45] Rokob, T. A.; Hamza, A.; Papai, I. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 10701.
- [46] Antinolo, A.; Carrillo-Hermosilla, F.; Fernandez-Galan, R.; Martinez-Ferrer, J.; Alonso-Moreno, C.; Bravo, I.; Moreno-Blazquez, S.; Salgado, M.; Villasenor, E.; Albaladejo, J. *Dalton Trans.* **2016**, 45, 10717.
- [47] Zhao, L.; Li, H.; Lu, G.; Huang, F.; Zhang, C.; Wang, Z.-X. *Dalton Trans.* **2011**, 40, 1929.
- [48] Rokob, T. A.; Hamza, A.; Stirling, A.; Pápai, I. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 2029.
- [49] Das, S.; Pati, S. K. *Chem.-Eur. J.* **2017**, 23, 1078.
- [50] Lu, Z. P.; Cheng, Z. H.; Chen, Z. X.; Weng, L. H.; Li, Z. H.; Wang, H. D. *Angew. Chem.-Int. Ed.* **2011**, 50, 12227.
- [51] Gao, S. L.; Wu, W.; Mo, Y. R. *Int. J. Quantum Chem.* **2011**, 111, 3761.
- [52] Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, J. A.; Vreven, 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.; Ha-segawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Bakken, V.; 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 09*, Revision A. 01, Gaussian, Inc, Wallingford, CT, **2009**.

(Cheng, B.; Fan, Y.)