

## 取代基电性效应对碳硅还原消除区域选择性调控的理论研究

彭 菊<sup>†,a</sup> 何晓倩<sup>†,a</sup> 廖黎丽<sup>\*,a</sup> 白若鹏<sup>\*,a</sup> 蓝 宇<sup>\*,a,b</sup><sup>(a)</sup> 重庆大学化学化工学院 理论与计算化学重庆市重点实验室 重庆 401331<sup>(b)</sup> 郑州大学化学学院 绿色催化中心 郑州 450001

**摘要** 有机反应区域选择性的调控是有机化学的重要研究内容之一,而电性效应则是其重要调控因素。运用密度泛函理论计算,以钯催化 2-碘联苯化合物与硅杂环丁烷的环化反应为模板,研究了取代基电性效应在还原消除过程中对区域选择性的影响,并给出了该反应的详细反应机理。计算结果表明,该反应经历了 Pd—I 键氧化加成、协同金属去质子、Pd—Si 键氧化加成、还原消除过程得到硅杂八元环产物,且 C—Si 键还原消除是反应的速率决定步骤。对 Pd(IV)还原消除过渡态中电子效应的研究证明,当使用不对称 2-碘联苯作为反应底物时,芳环电子密度是区域选择性的主要控制因素,电子密度更高的基团更容易发生还原消除,与该基元反应电子流向一致。

**关键词** 电性效应; 区域选择性; 还原消除; 密度泛函理论

## Theoretical Study of How Electronic Effect of Substituent Affects Regioselectivity of C—Si Reductive Elimination

Peng, Ju<sup>†,a</sup> He, Xiaoqian<sup>†,a</sup> Liao, Li-Li<sup>\*,a</sup> Bai, Ruopeng<sup>\*,a</sup> Lan, Yu<sup>\*,a,b</sup><sup>(a)</sup> School of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing Key Laboratory of Theoretical and Computational Chemistry, Chongqing University, Chongqing 401331<sup>(b)</sup> Green Catalysis Center, College of Chemistry, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001

**Abstract** Regioselectivity adjustment is one of the key research fields in organic chemistry, and electronic effect is the key factor for adjustment. In this work, density functional theory (DFT) calculation was carried out to investigate how electronic effect of substituent affects regioselectivity in the reductive elimination step. Palladium-catalyzed annulation of silacyclobutanes and 2-iodobiarenes was selected as model reaction, and detailed reaction mechanism is illustrated. The results shows that the reaction undergoes Pd—I bond oxidative addition, concerted metalation deprotonation (CMD), Pd—Si bond oxidative addition, and reductive elimination process to synthesize eight-membered silacycles, and C—Si bond reductive elimination is the rate determining step. Study of electronic effect in Pd(IV) reductive elimination transition state shows that when asymmetrically substituted 2-iodobiphenyl is used as substrate, electron density of aromatic ring is the main factor to control regioselectivity. Groups with higher electron density have higher priority for reductive elimination, and this is in accordance with electron flow in this elementary reaction.

**Keywords** electronic effect; regioselectivity; reductive elimination; density functional theory

在有机化学反应中,当底物有多个反应位点时,由于反应机理或反应条件的不同,反应会选择性地发生在特定位点上,此时该反应具有区域选择性。由于通过调控反应的区域选择性可以得到不同的反应产物,从而提高反应效率,丰富反应的应用范围,因此有机化学中区域选择性的调控受到化学家格外重视。通常,影响区域

选择性调控有多种不同因素,例如由取代基之间位阻作用而导致的空间效应<sup>[1]</sup>,由基团电性作用而导致的电子效应<sup>[2]</sup>,以及由  $\pi$ - $\pi$  相互作用、氢键作用、场效应等引起的非键相互作用等。空间效应是目前研究较多以及发展较成熟的调控策略,通过改变底物取代基团<sup>[3]</sup>或者配体的体积大小<sup>[4]</sup>等手段来实现区域选择性的调控。这些

\* Corresponding authors. E-mail: liaoll@cqu.edu.cn; ruopeng@cqu.edu.cn; lanyu@cqu.edu.cn

Received August 11, 2023; revised August 29, 2023; published online August 31, 2023.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 22003006, 22201027, 22271034) and the China Postdoctoral Science Foundation (No. 2021M700578).

国家自然科学基金(Nos. 22003006, 22201027, 22271034)和中国博士后科学基金(No. 2021M700578)资助项目。

<sup>†</sup> 共同第一作者(These authors contributed equally to this work)

模型为预测底物的区域选择性提供了有效的信息. 除此之外, 电子效应同样也是重要手段, 这种模型通过不同官能团电性差异来实现区域选择性调控. 这些方式都可以有效地实现一系列反应的高区域选择调控来获取高附加值产物.

对于过渡金属催化偶联反应, 其区域选择性调控往往由关键基元反应, 如氧化加成<sup>[5]</sup>、还原消除、 $\beta$ -H 消除<sup>[6]</sup>等决定, 因而探究上述控制因素在基元反应中的控制作用, 进而揭示区域选择性成因, 并从理论上建立区域选择性反应模型指导反应设计, 就显得尤为重要. 例如, 对于电子效应, 在氧化加成过程中, 缺电子 C—C/C—X 键更容易接受低价金属电子进攻而表现出较高的反应活性; 而在还原消除过程中, 富电子片段则更容易发生还原消除构建新化学键<sup>[7]</sup>. 因此, 通过调控基团的电性调控区域选择性, 进而选择性构建目标产物是一种较为可行的合成策略.

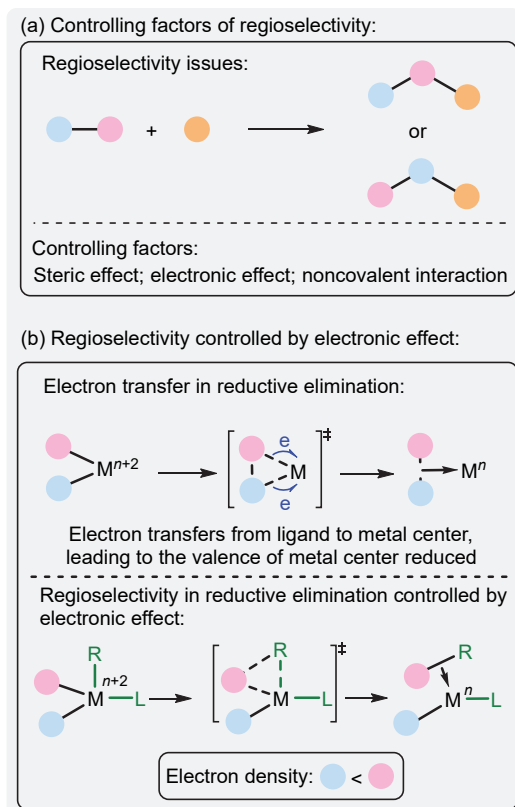


图1 电性调控的区域选择性还原消除

Figure 1 Electronic effect controlled regioselective reductive elimination

基于这一设想, 选择了取代 2-碘联苯这一常见的有机合成砌块作为研究对象, 探索基团电性对区域选择性的调控作用. 当过渡金属催化取代 2-碘联苯先后发生 C—I 键和 C—H 键活化后, 由于取代基不同, 得到两侧电子效应不一致的金属杂五元环中间体, 其后续的成键

过程将很可能受电子效应控制. 为此, 我们选择了刘文博课题组<sup>[8]</sup>在 2021 年报道的“Pd 催化 2-碘联苯化合物与硅杂环丁烷的环化反应”为模板反应, 进行了理论研究.

## 1 结果与讨论

选取 2-碘联苯 **1a** 与硅杂环丁烷 **2a** 作为底物的反应体系为模板反应进行理论计算(图 2a). 基于实验结果以及我们小组以往对 Pd 催化芳基卤化物和硅烷化合物反应的研究<sup>[9]</sup>, 提出了三种可能的反应机理(图 2b). 选定 Pd(0) 催化剂 **I** 作为催化循环的起点. 首先 2-碘联苯 **1a** 与 Pd(0) 催化剂 **I** 发生 C—I 键氧化加成生成联苯基 Pd(II) 物种 **II**. 随后中间体 **II** 通过协同金属去质子形成联苯基五元环 Pd(II) 物种 **III**. 一旦 Pd(II) 物种 **III** 生成, 伴随着两条可能的路径发生: 另一底物分子硅杂环丁烷 **2a** 可以将联苯基五元环 Pd(II) 氧化生成硅基 Pd(IV) 物种 **IV**. 之后中间体 **IV** 经历连续的 Pd—Si/Pd—C 键的还原消除释放最终产物 **3a**, 再生活性 Pd(0) 催化剂 **I**. 另外, 硅杂环丁烷 **2a** 可以与 Pd(II) 物种 **III** 直接复分解生成九元环 Pd(II) 物种 **V**, 随后发生 C—C 键还原消除构建最终

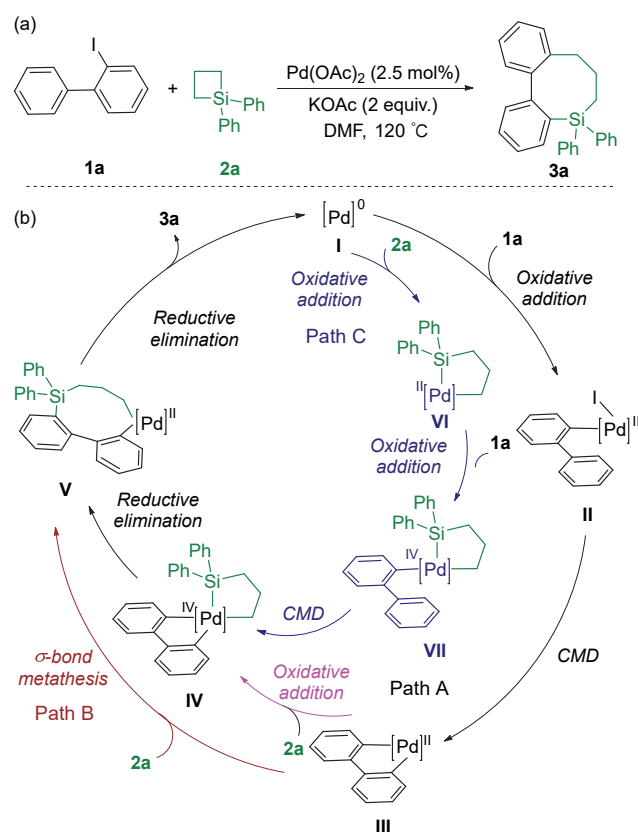


图2 (a) Pd 催化 2-碘联苯和硅杂环丁烷的环化反应; (b) 可能的反应机理

Figure 2 (a) Palladium-catalyzed annulation of silacyclobutanes and 2-iodobiphenyls; (b) proposed catalytic cycle

产物(路径 B). 根据以往研究<sup>[10]</sup>, 发现硅杂环丁烷因其具有较高 C—Si 键环张力的特性, 硅杂环丁烷也可与 Pd(0)氧化加成释放环张力. 提出该反应可能经历路径 C. Pd(0)催化剂 **1** 首先与硅杂环丁烷 **2a** 发生氧化加成生成硅杂五元 Pd(II)化合物 **VI**, 随后与 2-碘联苯 **1a** 再次氧化加成生成联苯基硅杂五元环 Pd(IV)物种 **VII**. 接着经历协同金属去质子和两次还原消除过程, 得到最终产物 **3a**, 并再生活性 Pd(0)催化物种 **I**.

通过理论计算模拟了以上推测反应机理中能量的变化趋势. 如图 3 所示, 选取活性催化物种 Pd(0)阴离子化合物 **1** 作为 Gibbs 自由能势面的相对零点(零点的选取详见辅助材料). 首先, Pd(0)阴离子化合物 **1** 与 2-碘联苯 **1a** 发生配体交换释放硅杂环丁烷 **2a**, 并生成 2-碘联苯配位到 Pd 中心的中间体 **1-a**, 这一步吸热 4.7 kcal/mol. 之后, **1-a** 经过过渡态 **4-ts** 氧化加成得到联苯基 Pd(II)中间体 **5**. 氧化加成过渡态 **4-ts** 的几何结构中, Pd—C1、C1—I 和 I—Pd 键长分别为 1.93、2.60 和 3.63 Å, 意味着这一步是 S<sub>N</sub>2 类型的氧化加成. C—I 键氧化加成的活化能为 11.5 kcal/mol. 联苯基 Pd(II)中间体 **5** 的相对自由能是 -20.9 kcal/mol, 比中间体 **1-a** 低 25.6 kcal/mol, 因此 C—I 键氧化加成是不可逆的过程. 接下来, 中间体 **5** 与醋酸根离子发生配体交换释放碘负离子, 同时生成新的联苯基 Pd(II)中间体 **6**, 吸热 1.7 kcal/mol, 随后经过过渡态 **7-ts** 的协同金属去质子化过程生成联苯基五元环 Pd(II)中间体 **8**, 该过程整体活化能为 17.4 kcal/mol.

五元环 Pd(II)中间体 **8** 一旦生成, 会通过两条可能的路径生成硅杂八元环产物(图 4). 路径 A 中(黑色实线所示), 硅杂环丁烷 **2a** 与联苯基五元环 Pd(II)中间体 **8** 经过活化能为 17.9 kcal/mol 的过渡态 **10-ts** 发生氧化加成, 生成非常不稳定的硅基 Pd(IV)中间体 **11**. 接着, Pd(IV)中间体 **11** 经历连续的 C—Si 键(**12-ts**, 23.2 kcal/mol)和 C—C 键(**14-ts**, 20.4 kcal/mol)还原消除, 生成目标产物的 Pd(0)中间体 **15** 并大量放热. 最后, 配体交换释放目标产物 **3a** 同时再生 Pd(0)阴离子化合物 **1**. 在这条路径中, 氧化加成过渡态 **10-ts** 和还原消除过渡态 **12-ts** 的几何结构如图 4 所示, 两个过渡态都是三元环结构, Pd—C、Pd—Si 和 C—Si 键长分别为 2.33、2.55、2.12 Å 和 2.23、2.35、2.32 Å. 计算结果表明, 通过 C—Si 键还原消除形成九元环 Pd(II)化合物 **13** 具有最高的活化自由能(23.0 kcal/mol), 这一步是反应的速率决定步骤. 而在路径 B 中(红色虚线所示), 五元环 Pd(II)中间体 **8** 还可以与硅杂环丁烷 **2a** 经过四元环过渡态 **9-ts** 发生 σ 键复分解, 得到相同的九元环 Pd(II)中间体 **13**. 过渡态 **9-ts** 的相对 Gibbs 自由能比路径 A 中经过的过渡态 **12-ts** 高了 42.3 kcal/mol, 表明该路径极其不利, 应该被排除. 在四元环过渡态 **9-ts**(图 4)的几何结构中, Pd—C3、C3—Si、Si—C2 和 C2—Pd 键长分别为 2.73、2.37、2.06 和 2.18 Å, 表明 Pd—C(3)、Si—C(2)的形成和 C(3)—Si、Pd—C2 键的断裂同时发生.

同时也考虑了 Pd(0)先与硅杂环丁烷发生氧化加成生成硅基 Pd(II)物种的情况. 如图 5 所示, 硅杂环丁烷

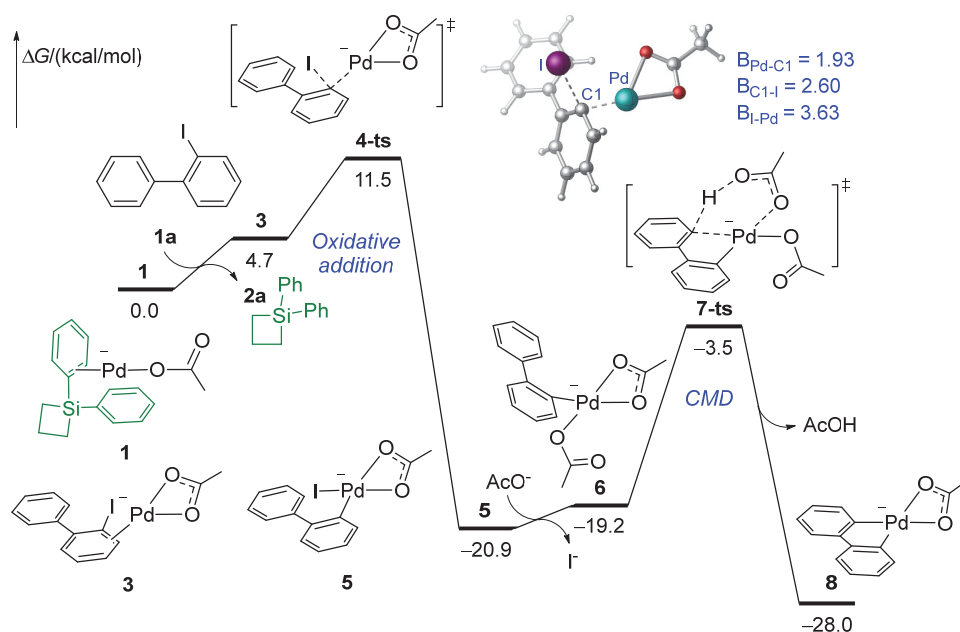


图 3 Pd(0)与 2-碘联苯氧化加成生成 Pd(II)物种的势能面

Figure 3 Free energy profiles of oxidative addition for Pd(0)-species and 2-iodobiphenyl generates Pd(II) complex

Calculations were performed using Gaussian 16 at the M06/def2-TZVP/SMD(DMF)//B3LYP-D3/def2-SVP/SMD(DMF) level of theory and bond lengths are shown in angstroms (Å).

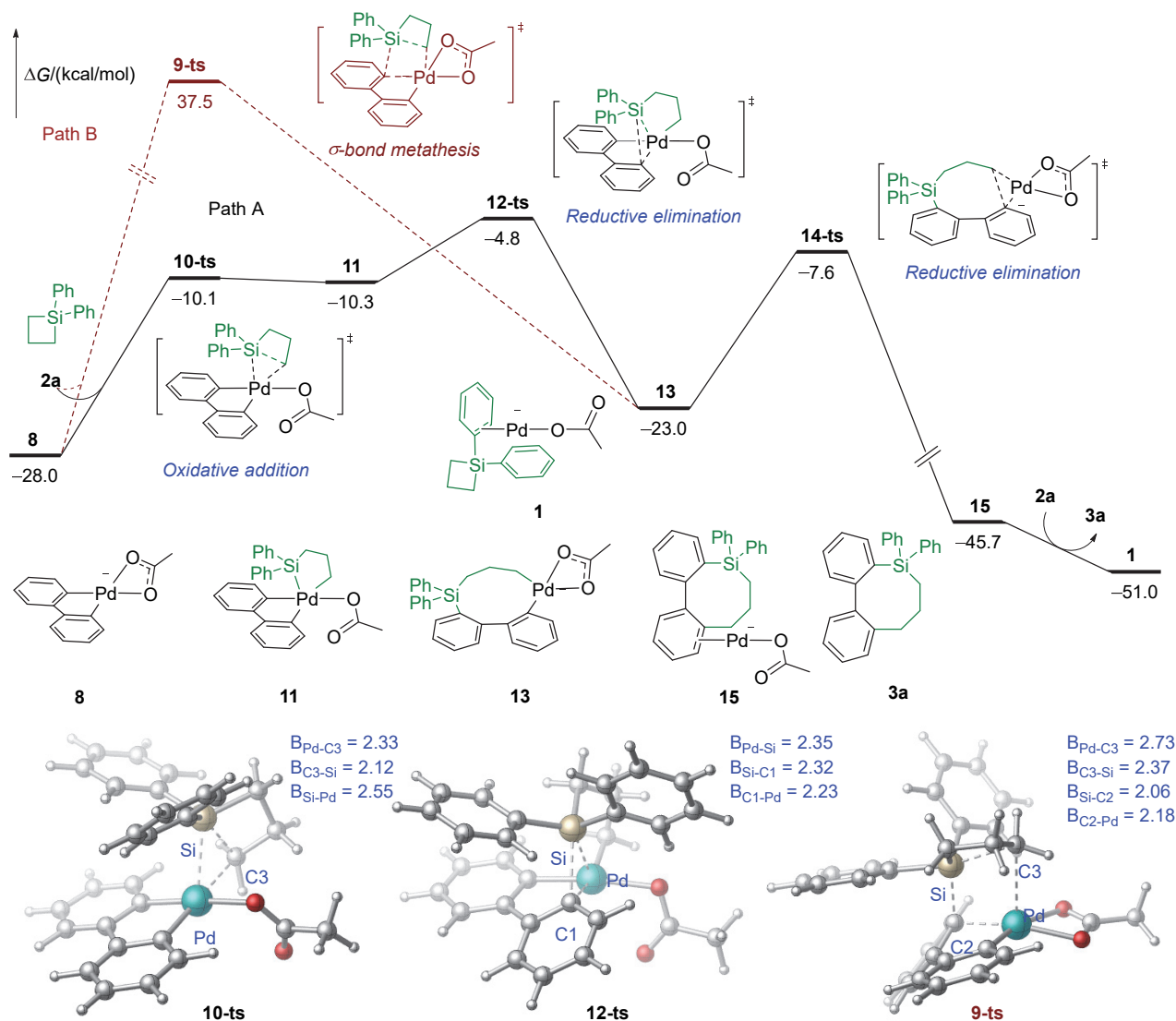


图4 五元环 Pd(II)中间体参与的两路径的势能面

Figure 4 Free energy profiles of five-membered palladacycle intermediate for path A and path B

Calculations were performed using Gaussian 16 at the M06/def2-TZVP/SMD(DMF)/B3LYP-D3/def2-SVP/ SMD(DMF) level of theory and bond lengths are shown in angstroms (Å).

2a 与 Pd(0) 经过过渡态 16-ts 发生氧化加成, 得到五元环 Pd(II) 中间体 17. 这一过程所需要的总能量为 10.3 kcal/mol, 比路径 A 中 2-碘联苯 1a 与 Pd(0) 氧化加成过程的能垒低了 1.2 kcal/mol. 接下来, 经过三元环过渡态 18-ts 发生 2-碘联苯中的 C—I 键对二价 Pd 的氧化加成, 形成五配位的 Pd(IV) 中间体 19. 在过渡态 18-ts (图 5) 的几何结构中, Pd—I、Pd—C1 和 C1—I 键的键长分别为 2.73、2.03 和 2.71 Å. 这些数据表明, C1—I 键断裂的同时 Pd—I 与 Pd—C1 键生成. 此过程的活化自由能达到 25.3 kcal/mol. 过渡态 18-ts 的相对自由能比路径 A 中经过的过渡态 12-ts 高 2.1 kcal/mol, 说明路径 C 在热力学上是不利的.

除此之外, 还发现当在实验中使用不对称 2-碘联苯时会产生两种区域异构体. 基于上述理论研究, 我们认

为, 当使用不对称 2-碘联苯时, 区域选择性产生的硅基 Pd(IV) 中间体发生 C—Si 还原消除生成九元环 Pd(II) 化合物. 为了进一步观察不对称联苯基团的电性差异对区域选择性的影响, 选取了 Pd(IV) 中间体发生还原消除形成的过渡态, 进行取代基效应研究. 如图 6 所示, 计算结果表明, 当芳环上连有给电子基团甲氧基、甲基、异丙基时 (蓝色表示), C2—Si 键还原消除能垒比 C1—Si 键分别低 1.2、0.9、0.7 kcal/mol, 说明此时还原消除更容易发生在与其相连的芳环上. 反之, 当芳环上连有吸电子基团氰基、酯基、三氟甲氧基 (红色表示) 时, C2—Si 键还原消除能垒比 C1—Si 键分别高 2.5、1.4、0.8 kcal/mol, 说明还原消除在未取代芳环上更有利. 上述结果表明, 电子密度更高的芳环更容易发生还原消除. 这与还原消除过程的电子流向一致.



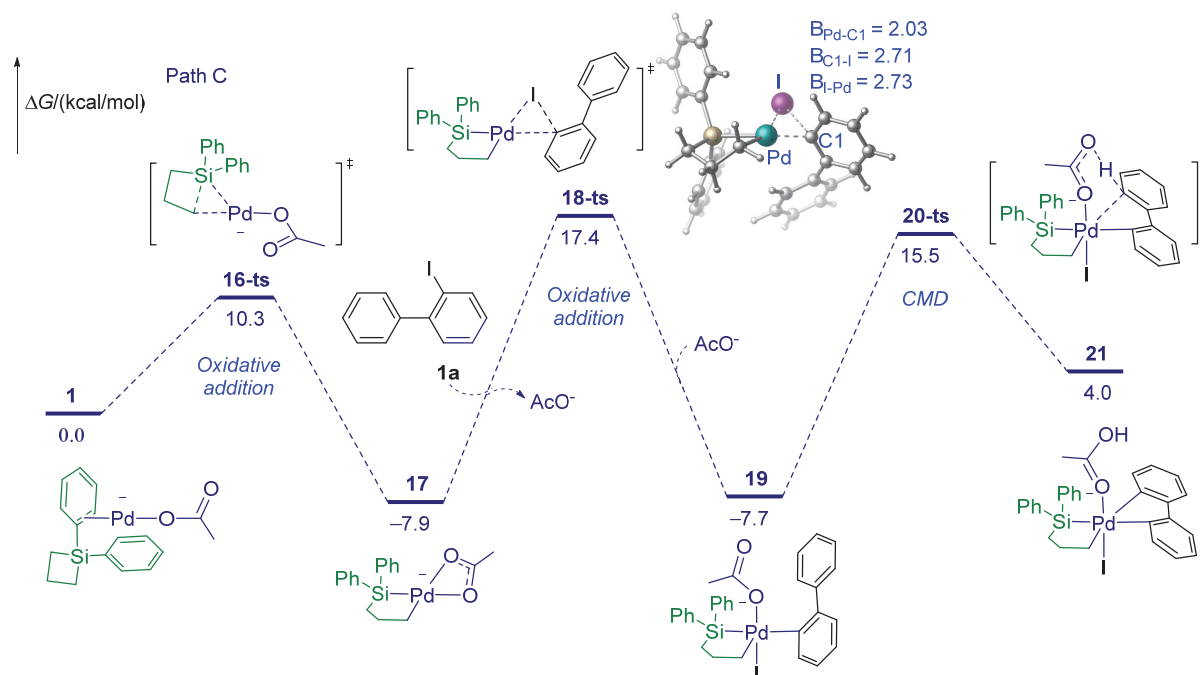


图5 Pd(0)与硅杂环丁烷氧化加成生成 Pd(II)物种的势能面

**Figure 5** Free energy profiles of oxidative addition for Pd(0)-species and silacyclobutanes generates Pd(II) complex. Calculations were performed using Gaussian 16 at the M06/def2-TZVP/SMD(DMF)//B3LYP-D3/def2-SVP/SMD(DMF) level of theory and bond lengths are shown in angstroms (Å).

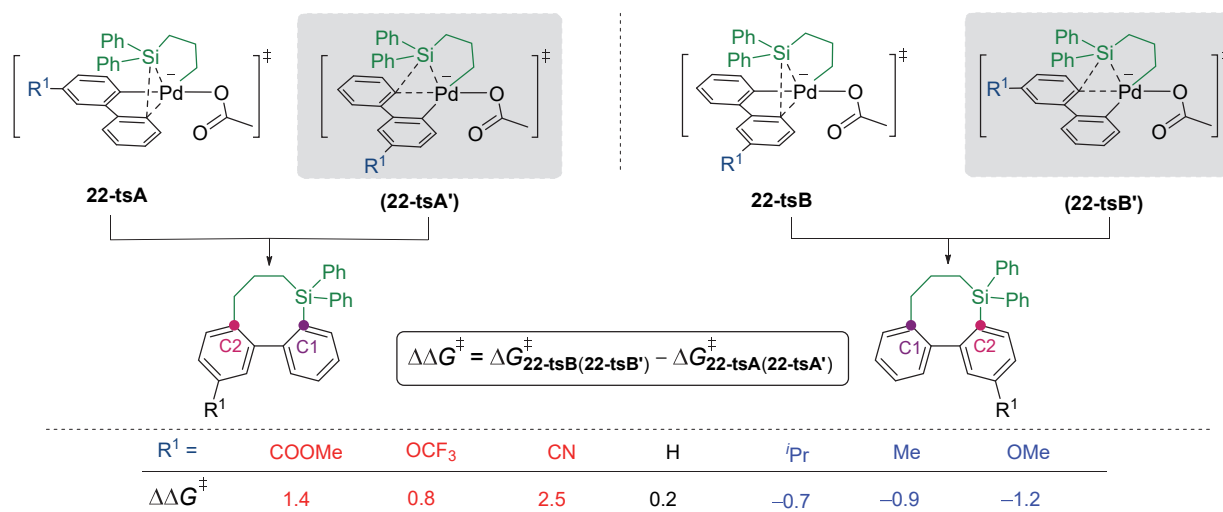


图6 还原消除过渡态的区域选择性研究

**Figure 6** Study on the regioselectivities of the reductive elimination transition states

Calculations were performed using Gaussian 16 at the M06/def2-TZVP/SMD(DMF)//B3LYP-D3/def2-SVP/SMD(DMF) level of theory and values are shown in kcal/mol.

## 2 结论

本文运用密度泛函理论计算,以钯催化取代 2-碘联苯与硅杂环丁烷的环化反应为模板,研究了取代基电性效应在还原消除过程中对区域选择性的影响,并给出了该反应的详细反应机理。计算结果表明,该反应以活性催化物种零价 Pd 阴离子化合物作为起点,首先 2-碘联苯将 Pd(0)氧化生成联苯基 Pd(II)物种,随后通过协同金

属去质子形成五元环 Pd(II)化合物。接下来,另一底物分子硅杂环丁烷与 Pd(II)物种发生氧化加成生成硅基 Pd(IV)化合物。最后 Pd(IV)物种经历连续的 Pd—Si/Pd—C 键的还原消除,释放硅杂八元环产物。对于该反应路径,硅基 Pd(IV)化合物通过 C—Si 键还原消除的活化自由能为 23.2 kcal/mol,是反应的速率决定步骤。通过对 Pd(IV)还原消除过渡态中电子效应对区域选择性的研

究, 证明当使用不对称 2-碘联苯作为反应底物时, 芳环电子密度是区域选择性的主要控制因素, 电子密度更高的基团更容易发生还原消除. 我们希望这一结论能为后续过渡金属催化的有机硅合成子的区域选择性活化和转化反应的设计和应用提供指导.

### 3 计算细节

本文中的计算均采用 GAUSSIAN 16 量子化学计算程序包完成<sup>[11]</sup>. 理论计算中涉及的反应物、过渡态、中间体及产物均采用色散校正的密度泛函方法 B3LYP-D3<sup>[12]</sup>和全电子基组 def2-SVP<sup>[13]</sup>在 *N,N*-二甲基甲酰胺溶剂中进行几何优化. 简谐频率振动计算用来确认每一个驻点是稳定的中间体或者过渡态, 同时也用来得到每一个驻点焓和 Gibbs 自由能的校正值. 另外, 基于优化后的几何结构, 对所有驻点的能量在 M06<sup>[14]</sup>泛函下, 所有原子均采用 def2-TZVP<sup>[15]</sup>基组进行单点校正. 本文中所报道的能量是采用 M06 方法, 在 *N,N*-二甲基甲酰胺中获得的 Gibbs 自由能. 溶剂化计算时采用连续可极化溶剂化模型 SMD<sup>[16]</sup>. 文中关键反应中间体和过渡态的几何结构由 CYLview 1.0 软件绘制<sup>[17]</sup>.

**辅助材料(Supporting Information)** 所有结构的能量值和原子坐标. 这些材料可以免费从本刊网站(<http://sioc-journal.cn/>)上下载.

### References

- [1] (a) Liu, P.; Montgomery, J.; Houk, K. N. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 6956.  
(b) Bronner, S. M.; Mackey, J. L.; Houk, K. N.; Garg, N. K. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 13966.  
(c) Wright, J. S.; Scott, P. J. H.; Steel, P. G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 2796.
- [2] (a) Kakiuchi, F.; Kochi, T.; Mutsutani, H.; Kobayashi, N.; Urano, S.; Sato, M.; Nishiyama, S.; Tanabe, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 11310.  
(b) Liu, P.; Sirois, L. E.; Cheong, P. H. Y.; Yu, Z. X.; Hartung, I. V.; Rieck, H.; Wender, P. A.; Houk, K. N. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 10127.  
(c) Medina, J. M.; Mackey, J. L.; Garg, N. K.; Houk, K. N. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 15798.  
(d) Tomioka, K.; Shioya, Y.; Nagaoka, Y.; Yamada, K. *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 7051.  
(e) Baral, R. N.; Thomas, S. W. *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 11086.  
(f) Moore, L. P.; Hagedorn, Z. J.; Barnes, M. E.; Dye, M. L. N.; Whitt, L. M.; Wilger, D. J. *Organometallics* **2023**, *42*, 357.  
(g) Karmakar, R.; Yun, S. Y.; Wang, K. P.; Lee, D. *Org. Lett.* **2014**, *16*, 6.
- [3] Liu, S. H.; Zhang, T.; Zhu, L.; Liu, F. R.; Bai, R. P.; Lan, Y. *Org. Lett.* **2020**, *22*, 2124.
- [4] Huo, J. F.; Zhong, K. B.; Xue, Y. Z.; Lyu, M. M.; Ping, Y. F.; Ouyang, W. B.; Liu, Z. X.; Lan, Y.; Wang, J. B. *Chem.-Eur. J.* **2022**, *28*, e202200191.
- [5] (a) Lai, W.; Zhong, K. B.; Liu, S.; Liu, S. H.; Chen, H. H.; Ni, H.; Zeng, Z.; Zhao, Z.; Lan, Y.; Bai, R. P. *J. Phys. Chem. Lett.* **2022**, *13*, 7694.  
(b) Chen, S. W.; He, X. Q.; Jin, C. Y.; Zhang, W. L.; Yang, Y. X.; Liu, S. S.; Lan, Y.; Houk, K. N.; Shen, X. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202213431.  
(c) Hirano, K.; Yorimitsu, H.; Oshima, K. *Org. Lett.* **2006**, *8*, 483.
- [6] (a) Zhang, Y.; Ma, J. W.; Chen, J.; Meng, L. P.; Liang, Y.; Zhu, S. L. *Chem.* **2021**, *7*, 3171.  
(b) Zhang, Y. L.; He, J.; Song, P. H.; Wang, Y.; Zhu, S. L. *CCS Chem.* **2020**, *2*, 2259.  
(c) He, Y. L.; Han, B.; Zhu, S. L. *Organometallics* **2021**, *40*, 2253.
- [7] (a) Zhao, W. T.; Gao, F.; Zhao, D. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, *57*, 6329.  
(b) Ishida, N.; Ikemoto, W.; Murakami, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 5912.  
(c) Okumura, S.; Sun, F.; Ishida, N.; Murakami, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 12414.
- [8] Zhu, M. H.; Zhang, X. W.; Usman, M.; Cong, H. J.; Liu, W. B. *ACS Catal.* **2021**, *11*, 5703.
- [9] Zhang, J.; Zhang, T.; Liu, T.; Lan, Y. *Dalton Trans.* **2021**, *50*, 7656.
- [10] (a) Chen, H.; Peng, J.; Pang, Q. J.; Du, H. M.; Huang, L. Y.; Lu Gao, Lan, Y.; Yang, C.; Song, Z. L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, e202212889.  
(b) Li, L. J.; Zhang, Y. B.; Gao, L.; Song, Z. L. *Tetrahedron Lett.* **2015**, *56*, 1466.
- [11] Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Li, X.; Caricato, M.; Marenich, A. V.; Bloino, J.; Janesko, B. G.; Gomperts, R.; Mennucci, B.; Hratchian, H. P.; Ortiz, J. V.; Izmaylov, A. F.; Sonnenberg, J. L.; Williams-Young, D.; Ding, F.; Lipparini, F.; Egidi, F.; Goings, J.; Peng, B.; Petrone, A.; Henderson, T.; Ranasinghe, D.; Zakrzewski, V. G.; Gao, J.; Rega, N.; Zheng, G.; Liang, W.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Throssell, K.; Montgomery, J. A., Jr.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M. J.; Heyd, J. J.; Brothers, E. N.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Keith, T. A.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A. P.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Millam, J. M.; Klene, M.; Adamo, C.; Cammi, R.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Farkas, O.; Foresman, J. B.; Fox, D. J. *Gaussian 16, Revision A.03*, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2016**.
- [12] (a) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.  
(b) Stephens, P. J.; Devlin, F. J.; Chabalowski, C. F.; Frisch, M. J. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 11623.  
(c) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1988**, *37*, 785.
- [13] Cancès, E.; Mennucci, B.; Tomasi, J. *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 3032.
- [14] (a) Zhao, Y.; Truhlar, D. *Theor. Chem. Acc.* **2008**, *120*, 215.  
(b) Qi, X.; Zhang, H.; Shao, A.; Zhu, L.; Xu, T.; Gao, M.; Liu, C.; Lan, Y. *ACS Catal.* **2015**, *5*, 6640.  
(c) Zhao, Y.; Truhlar, D. G. *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 194101.
- [15] Weigend, F.; Ahlrichs, R. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297.
- [16] (a) Li, Y.; Liu, S.; Qi, Z.; Qi, X.; Li, X.; Lan, Y. *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 10131.  
(b) Qi, X.; Li, Y.; Zhang, G.; Li, Y.; Lei, A.; Liu, C.; Lan, Y. *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 11165.  
(c) Marenich, A. V.; Cramer, C. J.; Truhlar, D. G. *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 6378.  
(d) Marenich, A. V.; Cramer, C. J.; Truhlar, D. G. *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 4538.  
(e) Yu, Z.; Qi, X.; Li, Y.; Liu, S.; Lan, Y. *Org. Chem. Front.* **2016**, *3*, 209.
- [17] Legault, C. Y. *CYLview 1.0b*, Université de Sherbrooke, Canada, **2009**, <http://www.cylview.org>.

(Li, L.)