

[Invited Comment]

www.whxb.pku.edu.cn

我国理论化学 2008 年研究进展简述

高飞雪¹ 杨俊林^{1,*} 刘亚军²¹国家自然科学基金委员会化学科学部, 北京 100085; ²北京师范大学化学学院, 北京 100875

摘要: 2008 年中国大陆理论化学工作者在多个领域的研究都取得了新进展. 这些领域包括密度泛函理论的方法和应用、化学动力学和反应势能面的构造、光化学反应动力学、生物分子及生命现象、立体化学等. 本文简述了 2008 年中国大陆理论化学方面的研究工作进展, 重点突出了几个引起国际同行广泛关注的亮点.

关键词: 理论化学; 2008 年; 进展
中图分类号: O641

Progress in Chinese Theoretical Chemistry in 2008

GAO Fei-Xue¹ YANG Jun-Lin^{1,*} LIU Ya-Jun²¹Department of Chemical Sciences, National Natural Science Foundation of China, Beijing 100085, P. R. China;²Department of Chemistry, Beijing Normal University 100875, P. R. China)

Abstract: Mainland China contributed to progress in several fields of theoretical chemistry in 2008. These fields include the method and application of density functional theory, chemical reaction dynamics and construction of potential energy surfaces, photochemistry, biological molecules and life phenomena, and stereochemistry. This progress has been reviewed in this paper and several important contributions are highlighted.

Key Words: Theoretical chemistry; 2008; Progress

理论化学是运用非实验的推算来解释或预测化学的各种现象, 其分支可粗略地概括为: (1) 量子化学, 即量子力学在化学中的应用; (2) 计算化学, 即计算机代码在化学中的应用. 理论化学的很大一部分可以被归类为计算化学, 虽然计算化学通常指的是理论化学的具体应用并涉及一些近似处理, 例如一些后哈特里-福克类型的方法、密度泛函理论、半经验方法或各种力场方法; (3) 分子模拟, 包括一些分子结构模型化的方法. 这些方法并不仅限于量子力学理论的范畴, 例如分子对接、蛋白质对接、药物设计和组合化学等; (4) 化学动力学, 研究化学反应过程的速率和反应机理, 它的研究对象是物质性质随时间变化的非平衡的动态体系; (5) 分子力学, 以各种相互作用力的加和来模拟分子内及分子间相互

作用的势能; (6) 数学化学, 使用各种数学方法(而不必诉诸量子力学)来讨论及预测分子结构, 例如拓扑学原理在研究电子结构方面的可能应用. 在解决预测化合物的反应活性的问题时, 这几个方面都可能不同程度地发挥作用.

我国理论化学有较好的基础. 近年来, 在国家自然科学基金委等的大力支持下, 无论从方法开发还是实际应用方面都取得了长足的进展. 这从 2008 年出版的《理论化学原理与应用》^[1]一书中可见一斑. 我们曾综述过我国 2006 年理论化学的进展^[2], 这篇综述受到不少理论化学工作者的关注. 2008 年, 在方法开发方面, 工作开展得不很多, 虽然个别工作也引起了国际同行的关注. 相比之下, 在应用方面, 发表的文章给人留下了深刻的印象. 特别是在化学动

Received: April 10, 2009; Revised: April 14, 2009; Published on Web: April 29, 2009.

*Corresponding author. Email: yangjl@mail.nsf.gov.cn; Tel: +8610-62327172

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

力学方面的几项研究使人们更加关注. 下面我们从密度泛函理论的方法和应用、化学动力学和反应势能面的构造、光化学反应动力学、生物分子及生命现象、立体化学等几个方面重点突出引起同行广泛关注的几个亮点. 值得指出的是, 此综述仅局限于第一作者为中国大陆的贡献; 另外, 由于 2008 年发表的文章或出版的书籍过于浩瀚, 此综述难免挂一漏万, 请同行多多指正.

1 密度泛函理论的方法和应用

密度泛函理论(DFT)是一种研究多电子体系电子结构的量子力学方法, 其主要目标就是用电子密度取代波函数作为研究的基本量. 因为多电子波函数有 $3N$ 个变量(N 为电子数, 每个电子包含三个空间变量), 而电子密度仅是三个变量的函数, 无论在概念上还是实际上都更方便处理. 目前与密度泛函理论相关的研究主要有以下三方面的工作^[3]: (1) 密度泛函理论本身的研究; (2) 密度泛函计算方法的研究, 包括提出新算法和程序的优化; (3) 用以近似能量密度泛函为基础建立的方法研究各种化学和物理问题, 密度泛函方法由于其计算量比从头计算方法小得多, 可以用来考察大的复杂体系, 结果精度可以满足很多研究工作的要求, 因此目前已经广泛应用于化学、物理学、材料科学(纳米科学)、生命科学、药物化学等领域的研究. 2008 年, 我国大陆(香港和台湾的未计在内, 下同)以“density functional theory”为主题发表的文章多达 1525 篇, 其中 187 篇标题直接包含“density functional theory”.

徐昕课题组^[4]提出了 X1 方法, 该方法结合 DFT 理论和神经网络校正可准确快速计算生成焓和键能, 该方法已程序化并实现了在线计算^[6]. 他们还系统研究了核磁屏蔽常数的计算值对各种 DFT 方法优化所得几何构型的依赖性^[7], 结果表明无论采用优化构型还是实验构型, OPBE(Handy-Cohen optimized exchange plus perdue-Burke-Ernzerhof correlation functional)交换-相关泛函都表现良好. 该课题组多年从事 DFT 的理论研究, 曾开发 X3LYP(extended hybrid functional combined with Lee-Yang-Parr correlation functional)扩展泛函^[8], X3LYP 显著改善了 DFT 方法对氢键体系和范德华体系的计算, 同时使 DFT 对生成焓、电离能、电子亲和势、原子总能量等的计算更准确.

刘智攀等人^[9]提出了 LHDC(local hybrid divide-

and-conquer)方法, 该方法结合复杂的波函数理论(WFT)和低耗的 DFT 理论计算中等分子和大分子, 此方法首先将大的体系划分为多个小的子体系, 并根据准确的 WFT 方法计算获得的能量来优化杂化泛函中交换泛函的系数, 然后用杂化系数来估算整个体系的能量, 这个方法不仅能准确再现所选择的 WFT 的总能量, 还能提供整个体系的电子结构信息.

傅尧等人^[10]系统验证了 BMK(Boese-Martin for kinetics)泛函对解离能的计算, 发现该方法对某些化学键不适用. 他们结合了 G3 理论和 BMK 提出了 G3//BMK 从头算法, 该算法能准确预言各种有机分子的各种类型化学键的解离能, 准确度约为 $0.005 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

毕树平等^[11]用超分子 DFT 方法研究了水溶液中在具有 Keggin 结构的 $\text{Al}_{13}(\text{K-Al}_{13})$ 上的水交换反应的反应途径、溶剂效应和反应参数. 计算结果表明这个水交换反应采用了解离机理, 显示溶剂效应和主体溶剂效应对能垒都有明显的影响. 李前树等人^[12]用 DFT 方法计算了多个均配型金属羰基化合物的平衡构型、热化学性质和振动频率, 指出 Ti 和 CO 在惰性介质中反应所得产物为 $\text{Ti}(\text{CO})_7$, 而不是 30 年前实验指认的 $\text{Ti}(\text{CO})_6$.

2 化学动力学和反应势能面的构造

化学动力学是一门研究化学反应动态过程以及机理的学科. 化学动力学分为气相动力学、凝聚相动力学以及界面化学动力学. 气相动力学在宏观上主要研究化学反应的速率以及机理, 在微观上研究化学反应在原子分子水平上的动态过程以及反应机理; 凝聚相动力学的研究主要是研究化学反应在凝聚相的反应机理及反应速率^[13]. 化学动力学的研究已深入到化学学科的许多方面, 如大气化学、燃烧化学、材料科学及催化过程. 对气相生物分子的动力学研究是目前化学动力学研究的一个新的增长点, 目前分子动力学模拟已成为很多化学问题的重要研究手段. 2008 年, 我国以“molecular dynamics”为主题发表的文章多达 1377 篇, 其中 259 篇标题直接包含“molecular dynamics”.

杨学明等人多年致力于三原子基元反应的化学动力学研究, 特别是共振态的研究. 化学反应中的共振态是短暂束缚于反应过渡态区域的量子态, 由于共振态对所描述的化学反应势能面异常敏感, 它提供了一种从实验上直接探测反应势能面的手段. F+

$\text{H}_2 \rightarrow \text{HF} + \text{H}$ 是研究反应共振态的基准反应, 2008 年这项研究又有了新的进展. 该研究结合了先进的交叉分子束散射实验和精确的量子动力学计算, 使得人们对基元反应动力学的一些基本问题和概念(如反应共振及过渡态)有了更深刻的理解. 研究表明全维 FH_2 基态势能面不能准确定量描述 $\text{F} + \text{H} \rightarrow \text{HF} + \text{D}$ 反应的共振图像, 于是他们用 CCSD(T) 方法构造了一个全域势能面, 该势能面正确预言了共振峰的位置以及 $\text{F} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HF} + \text{H}$ 和 $\text{F} + \text{HD} \rightarrow \text{HF} + \text{D}$ 反应的动力学, 为这个基准体系提供了光谱精度的准确共振能, 这项成果在美国《国家科学院院刊》(PNAS) 以封面文章形式发表^[14]. 此外, 杨学明、张东辉、徐昕等人^[15] 又对 $\text{F} + \text{H}_2$ 反应体系中 $\text{HF}(v'=3)$ 前向散射的机理进行了详细研究, 发现 $\text{HF}(v'=3)$ 前向散射并不是由于这一体系的反应共振态所引起的, 而是由于反应体系通过离心势垒时放慢通过所造成的, 这项研究结果推翻了李远哲等人早先的推测: $\text{HF}(v'=3)$ 前向散射是由于反应共振态所引起. 鉴于他们对该领域的突出贡献, *Accounts of Chemical Research* 杂志邀请杨学明和张东辉撰写了题为“Dynamical resonances in the fluorine atom reaction with the hydrogen molecule”的综述^[16]. 随后, 他们又研究了另一个三原子体系的基元反应, $\text{Cl} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{H}$, 此项研究发表于 *Science*^[17], 根据 Born-Oppenheimer 近似(忽略了电子-原子核耦合)可预言在 Cl 原子和 H_2 分子反应时, 旋轨偶合激发态 Cl^* 不应该显著参与, 分子束实验表明 Cl^* 对该反应起的作用很小. 此结论和基于从头算势能面的全量子散射动力学研究符合得很好, 这项研究解决了以往实验和理论研究的分歧.

张东辉和谢代前等人^[18] 采用动力学精确量子波包方法和高斯权重准经典轨迹方法研究了另一个三原子反应, $\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{O}$ 的态-态动力学, 量子动力学和经典结果均为这个重要反应的非统计行为提供了强有力的证据.

以上各量子动力学计算均基于精确的反应势能面, 所以构造势能面是非常关键的一步. 2008 年, 张东辉和徐昕等人^[19] 提出了一种构造势能面的新方法. 这篇文章为准确从头算势能面提供了分等级构建策略. 因为当分子构型变化了, 不同的从头算方法所得的势能之差的变化比势能本身的变化要小得多, 随着计算准确度的提高, 从头算所需机时将快速增长. 如果用低准确势能面加上高准确和低准确势能面的能量差面, 来构造高准确势能面将大大节省机时.

另外有两项与势能面和化学动力学有关的工作也值得一提. 李前树等人^[20] 用 CCSD 方法研究了 P_3H_6 和 P_3Me_6 阳离子的势能面. 从理论上找出了它们势能面上各种全反式构象, 并指出它们的势能面与已被很好研究的四氢呋喃势能面有质的不同. 李泽生等人^[21] 采用双水平直接动力学方法并结合 DFT 和 QCISD(T) 方法研究了 OH 与 $\text{CHF}_2\text{CHFOCF}_3$ 和 $\text{CHF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_3\text{HCCO}$ 反应的机理和动力学. 用正则变分过渡态理论研究了两个反应在 250–1200 K 温度范围内反应的速率常数, 结果表明隧道效应校正低温范围的速率常数计算中起重要作用.

蒙特卡罗模拟也是研究动力学的一个重要手段, 该方法不同于分子动力学, 它是建立在统计力学的基础上, 因此在数学上称为“随机模拟”, 它使用真实分子模型, 用真实分子的键长、键角, 根据实验的各种外部、内部条件, 以及化学反应、物质变化的各种物理-化学定律, 来考察、计算模型体系的各种统计性质的变化及对所研究的问题给出统计参数. 鄢国森等人^[22] 结合 DFT 计算和蒙特卡罗模拟研究了一系列取代甲酸甲酯在气相和乙腈中的氨解反应, 并详细探讨了各反应的协同通道和分步通道的优势.

3 光化学反应动力学

光化学主要研究可见或紫外光作用下发生的化学变化和相关的光物理过程. 光化学反应的研究和应用范围随着基础理论研究的深入而不断扩大. 光化学反应总要涉及到激发态的结构和性质, 所以光化学属于电子激发态化学. 现代光化学对电子激发态的研究所建立的新概念、新理论和新方法大大开拓了人们对物质认识的深度和广度, 对了解自然界的光合作用和生命过程、对太阳能的利用、环境的保护、开创新的反应途径、寻求新的材料等提供了重要基础, 在新能源、新材料和信息处理新技术等高新技术领域中发挥着越来越重要的作用. 2008 年, 我国以“photochemistry”或“photodissociation”或“photolysis”为主题发表的文章为 521 篇, 其中 71 篇标题直接包含“photochemistry”或“photodissociation”或“photolysis”.

水分子的真空紫外光解在星际化学研究中非常重要. 杨学明等人^[23] 详细研究了水分子非绝热解离通过转动和非转动两个通道的竞争, 该项研究采用可调真空紫外光解光源在近 124 nm 来激发转动结构 $\tilde{\text{C}}$ 态的不同能级. 实验结果显示不同共振态的 OH 产物

态分布和立体动力学明显不同. $\text{H}_2\text{O}(\tilde{C})$ 的 $k_a'=0$ 的转动态只通过新发现的与 \tilde{A} 态的 homogeneous 耦合而实现光解离. 解离生成热振动(v 达到 13)冷转动的 OH 产物. 相反, $k_a'>0$ 的转动激发态的 H_2O 还有另一个通道解离, 即通过与 \tilde{B} 态位能面 Coriolis 类型的耦合解离. 通过两个不同的机理, 此解离生成热转动冷振动的基态 OH(X) 和激发态的 OH(A) 产物. 对通过 $1_{10}\leftarrow 0_{00}$ 跃迁的激发, 这两个解离途径的 H 原子从两个完全不同的方向离去. 同时构造的 \tilde{C} 态光解离的量子动力学模型也很好地支持了实验结论.

韩克利小组多年从事小分子的光解和反应动力学的研究, 有众多系列性的研究成果. 为此, 在 2007 年, *Journal of Photochemistry and Photobiology C-Photochemistry Reviews* 曾邀请他们写了题为“Photochemistry of aryl halides: Photodissociation dynamics”的综述^[24]. 2008 年, 该小组又做了很多杰出的工作, 他们将实验与理论相结合, 研究了噻吩- π -共轭给体-受体体系的光诱导分子内的电荷转移和 S_2 态的荧光^[25], 结果发现这些体系的分子内电荷转移对噻吩基 2 位上的拉电子取代有很强的依赖性. 另外, 从理论上预见了对氰甲基膦酸二乙酯取代噻吩- π -共轭复合物的非线性光学行为. 方维海在羰基化合物光解离领域做了大量系统的工作并发展了激发态直接从头算动力学方法. 为此, 2008 年他被 *Accounts of Chemical Research* 刊物邀请写了题为“Ab initio determination of dark structures in radiationless transitions for aromatic carbonyl compounds”的综述^[26].

4 生物分子及生命现象

对生物分子及生命现象的理论计算无疑是近几年以及以后很长时间内理论化学的热点. 生命科学也是国家自然科学基金委资助的重要领域之一. 国内理论化学家已积极投入到该领域的研究, 在该领域发表的文章也越来越多.

2008 年, 刘海燕等^[27]提出了一种 Hamiltonian 副本交换(Hamiltonian replica exchange)方法, 并应用这种方法研究了各种因素对肽骨架构象平衡的影响. 韩克利、张增辉等人^[28]用分子动力学手段研究了凝血酶和胰岛素的中性和弱碱性 P1 基团抑制剂(I77 and CDA)的选择性. 研究表明两种抑制剂选择性的主要因素是范德华能. 孙汉董和朱华结等人^[29]报道了从红花五味子(*Schisandra rubriflora*)中分离得到一个新奇的具有生物活性的降三萜红花五味子

二内酯 C 以及四个其他的降三萜化合物. 他们借助 DFT 理论计算阐明了小花五味子二内酯 D 和红花五味子二内酯 C 关键的生源步骤, 并根据该新的生源机制, 对其他可能形成的产物进行了预测. 王任小等人^[30]通过平均力势(PMF)分析得到了蛋白-配体结合界面的各种类型氢键的几何参数, 并将结果与 MP2 计算的结果相比较, PMF 分析和量子化学计算都表明 C—H \cdots O 氢键比普通的在 N 和 O 原子之间形成的氢键要弱. 蛋白-配体结合的 CR—H \cdots O 氢键经常伴随着 N—H \cdots O 氢键, 因此, 这时的 CR—H \cdots O 氢键最好被解释为二级相互作用.

5 立体化学

侯雪龙、吴云东等合成了一系列苯基取代的 *P*, *N*-配体, 这些配体的 Pd 复合物在催化不对称 Heck 反应时呈现出高的催化活性和对映选择性. 他们使用 X 射线分析和 DFT 理论计算合理地解释了所观察到的现象^[31], 他们还结合 DFT 理论计算, 通过对配体的电子调节成功地控制氨基乙酸酯和 *N*-甲基磺酰基亚胺的 Mannich 反应的非对映选择性^[32]. 李亚红等^[33]通过 DFT 理论计算和实验验证研究了金催化的溴代联二烯酮成环异构化反应的机理, 揭示了反应过程中的区域选择性问题, 指出该反应过程的区域选择性是由配体控制的, 而不是先前普遍接受的由氧化态控制. 冯小明和胡常伟等人^[34]研究了基于双环哌啶的胺有机催化剂催化官能化酮的不对称直接 Aldol 反应, 获得了高产率高立体选择性的手性叔醇产物, 对过渡态结构的量子化学理论计算表明质子化的哌啶对这个反应的反应活性和立体选择性至关重要.

另外, 2008 年理论化学还有四项值得提及的理论应用工作, 李思殿等人^[35]合成并研究了一种氧化硼的簇合物 $\text{B}_2(\text{BO})_2$, 通过光电子谱和 DFT 计算确认中性的 $\text{B}_2(\text{BO})_2$ 和其阴离子 $\text{B}_2(\text{BO})_2^-$ 都为具有三重硼硼键的线性分子($\text{O}\equiv\text{B}-\text{B}=\text{B}-\text{B}\equiv\text{O}$). 武海顺和焦海军等人^[36]用 DFT 方法计算了一系列 $\text{C}_{60}\text{F}_{60}$ 的异构体, 发现最稳定的异构体具有管式结构, 在管的末端为 4 个内 C—F 键和结合在一起的五元环, 而以往报道的最稳定的构型是具有 8 个内 C—F 键的笼状结构. 朱小晴等人^[37]研究了在乙腈中各种五元杂环有机氢化物 and 它们反应的中间体的氢离子、氢原子、质子和电子转移的驱动力. 他们用量热滴定法、热力学循环结合 DFT 理论计算研究了 47 个五

元杂环有机氢化物的焓变,用循环伏安法和 Osteryoung 方波伏安法测定了这 47 个五元杂环有机氢化物的标准氧化还原电势,所得的大量信息不仅提供了化学热力学中五元杂环化合物作为有机氢给体的数据,而且有利于五元杂环有机氢化物化学及应用的快速发展.黎学华等人^[38]实验结合理论计算报道了在有限的温度范围内(5–50 °C)精确可逆地控制配体的配位模式和配位组装.

6 展望

本文简要地总结了 2008 年中国大陆理论化学方面的研究工作进展,重点突出了引起国际同行广泛关注的几个方面.随着科学研究基金投入的不断增加及理论化学领域获得的有力资助,特别是更多具有创新意识的青年理论化学工作者的加入,我们有理由相信未来的中国理论化学界会取得更突出的成绩.

References

- 1 Shuai, Z. G.; Shao, J. S. Principle and application of theoretical chemistry. Beijing: Science Press, 2008 [帅志刚, 邵久书, 理论化学原理与应用. 北京: 科学出版社, 2008]
- 2 Liu, Y. J.; Gao, F. X.; Yang, J. L. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2007**, **23**: 790 [刘亚军, 高飞雪, 杨俊林. 物理化学学报, **2007**, **23**: 790]
- 3 Li, L. M.; Liu, J. W.; Jin, B. H. *China Basic Science*, **2005**, **7**: 27 [黎乐民, 刘俊婉, 金碧辉. 中国基础科学, **2005**, **7**: 27]
- 4 Wu, J.; Xu, X. *J. Chem. Phys.*, **2007**, **127**: 214105
- 5 Wu, J.; Xu, X. *J. Chem. Phys.*, **2008**, **129**: 164103
- 6 Xu, X. http://pcss.xmu.edu.cn/about_us/1_4_24.html/X1.php
- 7 Zhang, Y.; Xu, X.; Yan, Y. *J. Comput. Chem.*, **2008**, **29**: 1798
- 8 Xu, X.; Goddard, W. A. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **2004**, **101**: 2673
- 9 Song, G. L.; Li, Z. H.; Liu, Z. P.; Cao, X. M.; Wang, W. N.; Fan, K. N.; Xie, Y. M.; Schaefer, H. F. *J. Chem. Theory Comput.*, **2008**, **4**: 2049
- 10 Zheng, W. R.; Fu, Y.; Guo, Q. X. *J. Chem. Theory Comput.*, **2008**, **4**: 1324
- 11 Qian, Z. S.; Feng, H.; Yang, W. J.; Bi, S. P. *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, **130**: 14402
- 12 Luo, Q.; Li, Q. S.; Yu, Z. H.; Xie, Y. M.; King, R. B.; Schaefer, H. F. *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, **130**: 7756
- 13 Yang, X. M.; Yang, L. Y.; Jin, B. H. *China Basic Science*, **2005**, **7**: 24 [杨学明, 杨立英, 金碧辉. 中国基础科学, **2005**, **7**: 24]
- 14 Ren, Z. F.; Che, L.; Qiu, M. H.; Wang, X. A.; Dong, W. R.; Dai, D. X.; Wang, X. Y.; Yang, X. M.; Sun, Z. G.; Fu, B.; Lee, S. Y.; Xu, X.; Zhang, D. H. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **2008**, **105**: 12662
- 15 Wang, X. G.; Dong, W. R.; Qiu, M. H.; Ren, Z. F.; Che, L.; Dai, D. X.; Wang, X. Y.; Yang, X. M.; Sun, Z. G.; Fu, B. N.; Lee, S. Y.; Xu, X.; Zhang, D. H. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **2008**, **105**: 6227
- 16 Yang, X. M.; Zhang, D. H. *Acc. Chem. Res.*, **2008**, **41**: 981
- 17 Wang, X. G.; Dong, W. R.; Xiao, C. L.; Che, L.; Ren, Z. F.; Dai, D. X.; Wang, X. Y.; Casavecchia, P.; Yang, X. M.; Jiang, B.; Xie, D. Q.; Sun, Z. G.; Lee, S. Y.; Zhang, D. H.; Werner, H. J.; Alexander, M. H. *Science*, **2008**, **322**: 573
- 18 Sun, Z. G.; Zhang, D. H.; Xu, C. X.; Zhou, S. L.; Xie, D. Q.; Lendvay, G.; Lee, S. Y.; Lin, Y.; Guo, H. *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, **130**: 14962
- 19 Fu, B.; Xu, X.; Zhang, D. H. *J. Chem. Phys.*, **2008**, **129**: 011103
- 20 Li, Q. S.; Pu, Z. F.; Xie, Y. M.; Schleyer, P. V.; Schaefer, H. F. *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, **130**: 9380
- 21 Yang, L.; Liu, J. Y.; Li, Z. S. *J. Chem. Theory Comput.*, **2008**, **4**: 1073
- 22 Xia, X. F.; Zhang, C. H.; Xue, Y.; Kim, C. K.; Yan, G. S. *J. Chem. Theory Comput.*, **2008**, **4**: 1643
- 23 Yuan, K. J.; Cheng, Y.; Cheng, L.; Guo, Q.; Dai, D. X.; Wang, X. Y.; Yang, X. M.; Dixon, R. N. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **2008**, **105**: 19148
- 24 Han, K. L.; He, G. Z. *J. Photochem. Photobiol., C*, **2007**, **8**: 55
- 25 Zhao, G. J.; Chen, R. K.; Sun, M. T.; Liu, J. Y.; Li, G. Y.; Gao, Y. L.; Han, K. L.; Yang, X. C.; Sun, L. *Chem. Eur. J.*, **2008**, **14**: 6935
- 26 Fang, W. H. *Acc. Chem. Res.*, **2008**, **41**: 452
- 27 Xu, C.; Wang, J.; Liu, H. Y. *J. Chem. Theory Comput.*, **2008**, **4**: 1348
- 28 Wu, E. L.; Han, K. L.; Zhang, J. Z. H. *Chem. Eur. J.*, **2008**, **14**: 8704
- 29 Xiao, W. L.; Lei, C.; Ren, J.; Liao, T. G.; Pu, J. X.; Pittman, C. U.; Lu, Y.; Zheng, Y. T.; Zhu, H. J.; Sun, H. D. *Chem. Eur. J.*, **2008**, **14**: 11584
- 30 Liu, Z. G.; Wang, G. T.; Li, Z. T.; Wang, R. X. *J. Chem. Theory Comput.*, **2008**, **4**: 1959
- 31 Wu, W. Q.; Peng, Q.; Dong, D. X.; Hou, X. L.; Wu, Y. D. *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, **130**: 9717
- 32 Yan, X. X.; Peng, Q.; Li, Q.; Zhang, K.; Yao, J.; Hou, X. L.; Wu, Y. D. *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, **130**: 14362
- 33 Xia, Y. Z.; Dudnik, A. S.; Gevorgyan, V.; Li, Y. H. *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, **130**: 6940
- 34 Liu, J.; Yang, Z. G.; Wang, Z.; Wang, F.; Chen, X. H.; Liu, X. H.; Feng, X. M.; Su, Z. S.; Hu, C. W. *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, **130**: 5654
- 35 Li, S. D.; Zhai, H. J.; Wang, L. S. *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, **130**: 2573
- 36 Jia, J. F.; Wu, H. S.; Xu, X. H.; Zhang, X. M.; Jiao, H. J. *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, **130**: 3985
- 37 Zhu, X. Q.; Zhang, M. T.; Yu, A.; Wang, C. H.; Cheng, J. P. *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, **130**: 2501
- 38 Zheng, B.; Dong, H.; Bai, J. F.; Li, Y. Z.; Li, S. H.; Scheer, M. *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, **130**: 7778