

文章编号: 1000-582X(2012)07-083-06

# DFT/B3LYP 方法探索 $C_6H_5(CH_3)_2SiOH$ 的结构和化学键特性

张正富<sup>a,b</sup>, 余秋雁<sup>a</sup>, 伍 林<sup>a</sup>, 孙力军<sup>a</sup>, 彭金辉<sup>b</sup>

(昆明理工大学 a. 材料科学与工程学院; b. 非常规冶金教育部重点实验室, 昆明 650093)

**摘 要:** 二甲基苯基硅醇易通过蒸馏的方法进行分离提纯, 进而制备高纯硅, 但其化学键特性的实验数据较为缺乏, 笔者运用密度泛函理论 DFT/B3LYP 方法, 采用 6-311++G\*\* 基组进行计算, 首先对二甲基苯基硅醇的初始构型进行完全开放的几何构型全优化, 之后结合能量分析、电荷分析和自然键轨道分析(NBO)考察了二甲基苯基硅醇平衡构型的分子性质, 得出二甲基苯基硅醇分子的化学键特性: 1) 苯基和甲基对羟基上的 O-H 键影响甚微, 但使 Si-O 键有所增强; 2) Si 与苯环上 C 原子间的键强度较弱, Si-O 键相对较强, O-H 键最弱; 3) 苯环上 C 原子间电子离域化程度相对较高, O 的孤对电子流向 Si-C 反键轨道, 可略为削弱 Si-C 键强度。填补了其化学键特性方面的空白, 为涉及二甲基苯基硅醇的化学反应提供了理论基础。

**关键词:** 二甲基苯基硅醇; 密度泛函理论; 自然键轨道; 化学键; 分子结构

中图分类号: O641, O627.41

文献标志码: A

## The molecular structure and chemical bond properties of dimethylphenylsilanol studied by DFT/B3LYP

ZHANG Zhengfu<sup>a,b</sup>, YU Qiuyan<sup>a</sup>, WU Lin<sup>a</sup>, SUN Lijun<sup>a</sup>, PENG Jinhui<sup>b</sup>

(a, Faculty of Material Science and Engineering; b, Key Laboratory of Unconditional Metallurgy, Ministry of Education, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

**Abstract:** Dimethylphenylsilanol is easily refined into high pure silicon, but there is a lack of experimental data of its chemical bonding properties. The optimized molecular structure parameters of dimethylphenylsilanol are calculated through density functional theory (DFT) method with B3LYP/6-311++G\*\* basis sets. Then, the molecular chemical bonding properties are investigated with the natural atomic orbital analysis, the frontier orbital analysis and the overlap population analysis under the natural bond orbital (NBO) theory. It is showed that the O-H bond isn't affected when the phenyl and the methyl are joined into molecule, but the molecular energy and dipole moment are reduced, so as to make molecule more stable. The Si-C bond between silicon atom and the phenyl is weak. But the bond strength of Si-O is strengthened a little. The O-H bond is the weakest one in the molecular chemical bond. In addition, the electron on the carbon atom in the phenyl is prone to nonlocalizing primarily. The lone pair electron of oxygen atom transferring to the anti-bonding orbital between silicon and carbon atoms weakens Si-C bond to some sort. So the gap of the theoretical principle of chemical bonding properties of  $C_6H_5$

收稿日期: 2012-03-10

基金项目: 云南省自然科学基金资助项目(2006E0022M)

作者简介: 张正富(1967-), 男, 昆明理工大学教授, 博士, 主要从事材料化学研究, (E-mail) zhang\_zhengf@yahoo.com.cn.

$(\text{CH}_3)_2\text{SiOH}$  can be filled and the basic theory of chemical reaction of  $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_2\text{SiOH}$  is obtained.

**Key words:** dimethylphenylsilanol; density functional theory (DFT); natural bond orbital; chemical bond; molecular structure

高纯硅是单晶硅太阳能电池制造的基础原料,国内外生产高纯硅的主要方法为西门子法,该方法存在生产成本低,工艺流程长等缺点,Pinov 等成功开发了采用有机硅化合物三乙氧基硅烷制造高纯硅的技术<sup>[1-3]</sup>,为高纯硅的生产开辟了一个新的途径,启发了人们对采用其他小分子有机硅化合物来制造高纯硅等方面的思考。经资料查阅得知,二甲基苯基硅醇的物理化学性质适用于制造高纯硅,但由于其化学键特性的实验数据较为缺乏,开展制备高纯硅的研究比较困难。故笔者将采用量子化学密度泛函理论方法(DFT)计算分析二甲基苯基硅醇的分子结构和化学键性质,以便为进一步分析它与还原剂的作用特性打下基础。研究结果也能为分析涉及二甲基苯基硅醇的其他反应提供一些理论基础。

笔者采用的量子化学密度泛函理论方法,已成功用于小分子体系的研究、有机化学反应、无机化学反应、催化等领域<sup>[4-15]</sup>。故密度泛函理论方法用于二甲基苯基硅醇这样的小分子的化学键特性研究也是适宜的。

## 1 计算方法

笔者采用量子化学 DFT/B3LYP 方法,并采用 6-311++G\*\* 基组,对二甲基苯基硅醇  $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_2\text{SiOH}$  的初始构型进行完全开放的几何构型全优化,其真实性通过频率分析确认。同时结合能量分析、电荷分析和自然键轨道分析(NBO)考察了二甲基苯基硅醇平衡构型的分子性质。全部计算工作采用量子化学软件 GAUSSIAN03. E01,在 PC Core2 2.4GHz 计算机上完成。作为对比,对甲

硅醇  $\text{SiH}_3\text{OH}$  分子也进行了同样的计算分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 二甲基苯基硅醇分子的平衡几何构型和稳定性分析

分子的平衡几何构型是研究其性质的基础,首先计算了二甲基苯基硅醇分子和甲硅醇分子的几何结构参数,并对分子结构进行了优化,计算结果见表 1,2,同时,在表 3 中给出了最简单的硅醇  $\text{SiH}_3\text{OH}$  分子几何结构参数的计算值,以便作为对比。图 1 给出了两种分子优化几何构型的球-棒模型示意图。

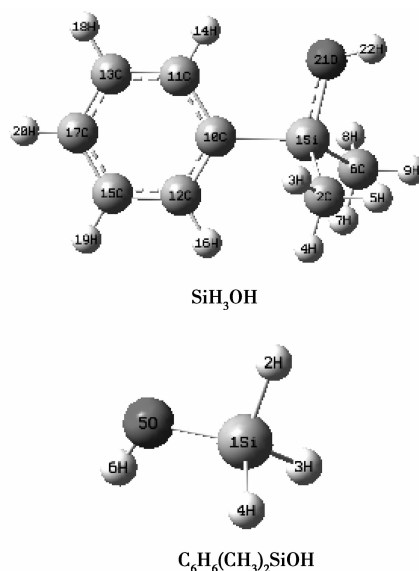


图 1 在 B3LYP/6-311G\*\* 水平下计算的二甲基苯基硅醇和甲硅醇的分子优化构型

表 1 二甲基苯基硅醇分子构型的主要键长

名称	键长										nm
	$R_{1\text{Si}-2\text{C}}$	$R_{2\text{C}-3\text{H}}$	$R_{2\text{C}-4\text{H}}$	$R_{1\text{Si}-6\text{C}}$	$R_{6\text{C}-7\text{H}}$	$R_{6\text{C}-9\text{H}}$	$R_{1\text{Si}-10\text{C}}$	$R_{10\text{C}-11\text{C}}$	$R_{11\text{C}-14\text{H}}$	$R_{11\text{C}-13\text{C}}$	
$\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_2\text{SiOH}$	0.1883	0.1093	0.1095	0.1883	0.1095	0.1095	0.1879	0.1404	0.1084	0.1394	
$\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_2\text{SiOH}$	0.1085	0.1393	0.1085	0.1404	0.1087	0.1393	0.1085	0.1394	0.1677	0.0959	

表 2 二甲基苯基硅醇分子构型的主要键角

名称	键角								(°)
	$\angle_{3\text{H}-2\text{C}-1\text{Si}}$	$\angle_{2\text{C}-1\text{Si}-6\text{C}}$	$\angle_{9\text{H}-6\text{C}-1\text{Si}}$	$\angle_{2\text{C}-1\text{Si}-21\text{O}}$	$\angle_{22\text{H}-21\text{O}-1\text{Si}}$	$\angle_{6\text{C}-1\text{Si}-10\text{C}}$	$\angle_{1\text{Si}-10\text{C}-11\text{C}}$	$\angle_{10\text{C}-11\text{C}-14\text{H}}$	
$\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_2\text{SiOH}$	110.9	109.4	111.7	110.8	118.6	111.0	121.0	119.2	

表 3  $SiH_3OH$  分子构型的主要键长和主要键角

名称	键长/nm						键角/(°)					
	$R_{1Si-2H}$	$R_{1Si-3H}$	$R_{1Si-4H}$	$R_{1Si-5O}$	$R_{5O-6H}$	$\angle_{3H-1Si-2H}$	$\angle_{2H-1Si-4H}$	$\angle_{3H-1Si-4H}$	$\angle_{3H-1Si-5O}$	$\angle_{4H-1Si-5O}$	$\angle_{2H-1Si-5O}$	$\angle_{1Si-5O-6H}$
$SiH_3OH$	0.147 90	0.148 90	0.148 90	0.166 20	0.095 9	109.5	109.5	107.2	112.3	112.3	105.8	118.9

在  $C_6H_5(CH_3)_2SiOH$  分子中,  $R_{1Si-10C}$  略小于  $R_{1Si-2C} = R_{1Si-6C}$ , 即 Si 与苯环间 C 原子的键长略小于 Si 与甲基中 C 原子间的键长, 苯环中的 C-H 键长略小于甲基中的 C-H 键长。与最简单的硅醇分子  $SiH_3OH$  相比,  $C_6H_5(CH_3)_2SiOH$  分子中 Si-O 键长略有伸长, O-H 键长则二者完全一致; H-O

-Si 键角仅比  $SiH_3OH$  小  $0.3^\circ$ 。总之, 苯环、甲基取代与 Si 键合的 H 原子后, 对羟基影响很小, 整个分子对称性仍然较差。表 4 是  $C_6H_5(CH_3)_2SiOH$  分子和  $SiH_3OH$  分子的能量和偶极矩, 可以看出, 前者能量要低得多, 极性略小, 可能更为稳定些。

表 4 分子总能量、相对能量及偶极矩

名称	$E_{total}/\text{hartree}$	$E_{rel}/\text{hartree}$	$E_{rel}/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\mu/\text{debye}$
$SiH_3OH$	-367.202 87	0	0	1.466 2
$C_6H_5(CH_3)_2SiOH$	-677.004 96	-309.802 09	-813 385.39	1.399 8

表 5  $C_6H_5(CH_3)_2SiOH$  分子的自然原子电荷分析

原子	1Si	2C	3H	4H	5H	6C	7H	8H	9H	10C	11C
自然原子电荷	1.84126	-1.08448	0.23	0.22345	0.21898	-1.08448	0.22345	0.23000	0.21898	-0.4814	-0.17973
Atom	12C	13C	14H	15C	16H	17C	18H	19H	20H	21O	22H
自然原子电荷	-0.18982	-0.20001	0.21488	-0.20203	0.19095	-0.19177	0.19919	0.19875	0.19868	-1.05762	0.48275

表 6  $SiH_3OH$  分子的自然原子电荷分析

原子	1Si	2H	3H	4H	5O	6H
自然原子电荷	1.173 2	-0.192 2	-0.214 7	-0.214 7	-1.034 2	0.482 6

表 5、表 6 分别为  $C_6H_5(CH_3)_2SiOH$  分子和  $SiH_3OH$  分子的自然原子电荷分布。前者分子中, 正电荷主要集中在 Si 原子上, 其次是羟基的 H 原子上; 负电荷主要集中在甲基的 C 原子和 O 原子上。Si 原子与甲基的 C 原子间正负电荷之差为  $2.925 74e$ , 与苯基上键合的 C 原子间的正负电荷差为  $2.322 66e$ , Si 与 O 原子间电荷差为  $2.898 88e$ ; 羟基上 O 原子与 H 原子间正负电荷差为  $1.540 37e$ 。同样,  $SiH_3OH$  分子的正电荷也集中在 Si 原子上, 负电荷主要集中在与 Si 键合的 O 原子上。Si 与 O 间正负电荷差为  $2.207 4e$ , 羟基 O 原子与 H 原子间正负电荷差为  $1.516 8e$ 。说明苯环和甲基取代  $SiH_3OH$  分子中与 Si 键合的 H 原子后, 对羟基中的 O-H 键影响甚微, 但使 Si-O 键有所加强。另外,  $C_6H_5(CH_3)_2SiOH$  分子中, Si 与甲基中 C 原子的键合强度大于 Si 与苯基中 C 原子键合强度。

## 2.2 二甲基苯基硅醇的自然键轨道分析

为了进一步探究二甲基苯基硅醇分子的性质, 合理地描述电子在分子中的分布, 对二甲基苯基硅醇的平衡分子构型在 B3LYP/6-311++G\*\* 基组下进行了 NBO 自然键轨道分析。通过 NBO 分析能够找到所计算分子的电子布居数, 以及各种分子轨道的成分和类型, 能较好地分析各原子间的成键情况和键-键相互作用<sup>[16]</sup>。作为对比, 同时分析了  $SiH_3OH$  分子。

### 2.2.1 前线轨道分析

根据前线轨道理论<sup>[17]</sup>, 前线分子轨道 (highest occupied molecular orbital, HOMO; lowest unoccupied molecular orbital, LUMO) 对化学反应活性影响最大。  $C_6H_5(CH_3)_2SiOH$  分子和  $SiH_3OH$  分子的前线轨道计算结果见表 7 和表 8。

表 7 两种硅醇分子的前线轨道能级

名称	$E_{\text{HO}}/\text{hartree}$	$E_{\text{LU}}/\text{hartree}$	$\Delta E/\text{hartree}$	$\Delta E/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
$\text{SiH}_3\text{OH}$	-0.380 03	-0.005 41	0.374 62	983.56
$\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_2\text{SiOH}$	-0.250 50	-0.016 34	0.234 16	614.79

表 8 两种硅醇的 HOMO 和 LUMO 中各原子所占比例

名称	原子	HOMO/%	原子	LUMO/%
$\text{SiH}_3\text{OH}$	1Si	8.31	1Si	55.75
	2H	0.0026	2H	15.29
	3H	18.18	3H	1.75
	4H	18.18	4H	1.75
	5O	55.24	5O	21.88
	6H	0.0955	6H	3.58
$\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_2\text{SiOH}$	1Si	1.367	1Si	3.295
	2C	6.045	2C	4.815
	3H	0.084	3H	0.057
	4H	0.020	4H	0.121
	5H	0.488	5H	1.057
	6C	6.046	6C	4.814
	7H	0.020	7H	0.121
	8H	0.084	8H	0.057
	9H	0.0488	9H	1.057
	10C	28.623	10C	26.262
	11C	9.413	11C	5.772
	12C	5.991	12C	12.269
	13C	4.882	13C	9.178
	14H	0.012	14H	0.005
	15C	8.430	15C	3.374
	16H	0.008	16H	0.013
	17C	27.926	17C	27.404
	18H	0.007	18H	0.009
	19H	0.012	19H	0.003
	20H	0.037	20H	0.030
	21O	0.019	21O	0.285
	22H	0.000	22H	0.001

表 7、表 8 分别是  $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_2\text{SiOH}$  分子和  $\text{SiH}_3\text{OH}$  分子前线轨道能级和轨道中各原子所占比例,  $E_{\text{HO}}$  和  $E_{\text{LU}}$  表示分子的最高占据轨道 (HOMO) 能级和最低空轨道 (LUMO) 能级。由表 7 可见,

$\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_2\text{SiOH}$  分子的能隙  $\Delta E$  比  $\text{SiH}_3\text{OH}$  稍小, 它更易被激发。表 8 中用参与组合的各类原子轨道系数的平方和来表示该部分在分子轨道中的贡献, 并进行归一化。由表 8 可见:

1)  $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_2\text{SiOH}$  中, 对 HOMO 轨道的贡献依次为苯环上的 10 号 C 原子、17 号 C 原子、11 号 C 原子、15 号 C 原子; Si 原子、O 原子和羟基上的 H 原子对 HOMO 贡献很小。而对 LUMO 的贡献依次为苯环上的 17 号 C 原子、10 号 C 原子、12 号 C 原子、13 号 C 原子; 同样, Si、O、羟基上的 H 对 LUMO 贡献都较小。原因是苯环的大  $\pi$  键形成了较强的键, 电子云密度高。

2)  $\text{SiH}_3\text{OH}$  中, 对 HOMO 轨道的贡献依次为 O 原子、3 号和 4 号氢原子、Si 原子, 其供电子能力按此次序减弱; 对 LUMO 轨道的贡献次序依次为 Si 原子、O 原子、2 号氢原子, 其亲电子能力按此次序逐渐减弱。

### 2.2.2 重叠集居数分析

重叠集居数 (Milliken 键级) 用来确定两个原子轨道间电子的重叠程度, 是用来判断共价键强弱的一个重要依据。原子间的重叠集居数越大, 则说明原子电荷重叠数越大, 相应的原子间的共价键作用越大。表 9 中列出了  $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_2\text{SiOH}$  分子和  $\text{SiH}_3\text{OH}$  分子由 NBO 分析得到的重叠集居数。

表 9 由 NBO 分析得到的重叠集居数

化学键	$\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_2\text{SiOH}$	化学键	$\text{SiH}_3\text{OH}$
1Si-2C	0.330 223	1Si-2H	0.382 504
2C-3H	0.393 787	1Si-3H	0.339 539
2C-4H	0.376 267	1Si-4H	0.339 539
2C-5H	0.384 494	1Si-5O	0.358 508
1Si-6C	0.330 220	5O-6H	0.321 333
6C-7H	0.376 267	—	—
6C-8H	0.393 788	—	—
6C-9H	0.384 495	—	—
1Si-10C	0.323 597	—	—

续表

化学键	$C_6H_5(CH_3)_2SiOH$	化学键	$SiH_3OH$
10C-11C	0.483 709	—	—
10C-12C	0.459 865	—	—
11C-13C	0.518 037	—	—
12C-15C	0.536 751	—	—
13C-17C	0.512 959	—	—
17C-15C	0.518 164	—	—
11C-14H	0.425 344	—	—
12C-16H	0.420 913	—	—
13C-18H	0.415 502	—	—
15C-19H	0.414 871	—	—
17C-20H	0.415 244	—	—
1Si-21O	0.383 527	—	—
21O-22H	0.320 590	—	—

$C_6H_5(CH_3)_2SiOH$  分子中,重叠集居数最大的是苯环上 12C 和 15C 间,苯环上的 C 原子间平均重叠集居数为 0.504 914,苯环上;C 原子与 H 原子间的平均重叠集居数为 0.418 375;Si 与苯环上 C 原子间重叠集居数仅为 0.323 597;Si 与甲基上 C 原子间平均重叠集居数为 0.330 221;Si 与 O 间重叠集居数为 0.383 527;羟基上 O 与 H 间重叠集居数为最小 0.320 590。在  $SiH_3OH$  分子中,2 号 H 原子与 Si 原子间重叠集居数最大,为 0.382 504;其次为 Si 原子与 O 原子间;再次为 3 号氢原子和 4 号氢原子与 Si 原子间;O 原子与 H 原子间最小。

### 2.2.3 电子供体与受体间相互作用分析

表 10 给出了两种硅醇分子稳定构型中电子供体(Donor)轨道  $i$ 、电子受体(Acceptor)轨道  $j$  以及相应的二阶稳定化能  $\Delta E_{ij}$ (表中为  $E^{(2)}$ )。二阶稳定化能  $\Delta E_{ij}$  越大,表明  $i$  与  $j$  的相互作用越强,即  $i$  提供电子给  $j$  的倾向越大,电子的离域化程度越大<sup>[17]</sup>。

表 10 电子供体轨道  $i$ 、电子受体轨道  $j$  和相应的二阶稳定化能  $\Delta E_{ij}(E^{(2)})$

名称	电子供体轨道 ( $i$ )	电子受体轨道 ( $j$ )	$E^{(2)}$ (kcal · mol <sup>-1</sup> )	$E_{(j)} - E_{(i)}$ /hartree	$F_{(i,j)}$ /hartree
$H_3SiOH$	BD 1Si- 2H	BD * 1Si - 5O	2.85	0.62	0.038
	BD 1Si- 3H	BD * 1Si - 5O	5.32	0.62	0.051
	BD 1Si- 4H	BD * 1Si - 5O	5.32	0.62	0.051
	LP 5O	BD * 1Si - 3H	6.90	0.52	0.054
	LP 5O	BD * 1Si - 4H	6.90	0.52	0.054
$C_6H_5(CH_3)_2SiOH$	BD 1Si - 2C	BD * 1Si- 6C	2.11	0.77	0.036
	BD 10C - 11C	BD * 12C-15C	21.34	0.28	0.069
	BD 12C - 15C	BD * 13C-17C	20.73	0.28	0.069
	BD 13C - 17C	BD * 10C-11C	21.71	0.29	0.070
	LP 21O	BD * 1Si- 2C	6.57	0.58	0.055
	LP 21O	BD * 1Si- 6C	6.57	0.58	0.055
	LP 21O	BD * 1Si- 10C	4.34	0.84	0.054

$C_6H_5(CH_3)_2SiOH$  分子中,苯环上 C 原子成键轨道(BD)与 C 原子反键轨道(BD\*)间具有最大的二阶稳定化能,它们之间电子离域化程度相对较高,C-C 成键轨道(BD)向相邻的 C-C 反键轨道(BD\*)供电子的倾向较大,致使苯环中 C 原子的价电子可能为环上所有 C 原子共有。而 O 的孤对电子(LP21O)流向 Si-C 反键轨道也有一定趋势,这会在一定程度上削弱 Si-C 键间的结合强度。在

$H_3SiOH$  中,O 孤对电子流向 Si-H 反键轨道的趋势最大,会使 Si-H 键有所减弱。

## 3 结 论

通过密度泛函理论方法,采用 B3LYP/6-311++G\*\* 基组计算了  $C_6H_5(CH_3)_2SiOH$  分子的能量、键参数、前线轨道,并结合轨道中原子贡献分析、自然原子电荷分析、重叠集居数分析等,得出了

以下结论:

1)  $C_6H_5(CH_3)_2SiOH$  分子对称性较差, 苯基和甲基对羟基的 O—H 键影响甚微, 但使 Si—O 键有所加强。

2)  $C_6H_5(CH_3)_2SiOH$  分子中, 对 HOMO 和 LUMO 贡献最大的原子都集中在苯环的 C 原子上, 导致苯环电子云密集。而 Si 与苯环上 C 原子间的键较弱, Si 与 O 间的键强度较大, 分子中 O—H 键是最弱的键。

3)  $C_6H_5(CH_3)_2SiOH$  分子的苯环上 C 原子间电子离域化程度相对较高, 使苯环上 C 原子的价电子可能为环中所有 C 原子共有; O 的孤对电子流向 Si—C 反键轨道, 可略为削弱 Si—C 键强度。

致谢:

感谢云南省自然科学基金(2006E0022M)对研究给予的资助; 感谢昆明理工大学冶金与能源工程学院田国才副教授对于研究工作提出的建设性意见。

参考文献:

- [1] Zadne V V, Pinov A B, Strebkov D S, et al. New method of solar grade silicon production; USA, BK-520-32717 [P]. 2002-08-01.
- [2] Tsuo Y S, Belov E P, Gerlivanov V G, et al. Method of high purity silane preparation; USA, US 006103942A [P]. 2000-08-15.
- [3] Strebkov D S, Pinov A P, Zadne V V, et al. Chlorine free technology for solar-grade silicon manufacturing; USA, CP-520-36750 [P]. 2004-08-01.
- [4] Verbockhaven G, Sanz C, Groenenboom G C, et al. Ab initio potential-energy surface for the reaction  $Ca + HCl \rightarrow CaCl + H$  [J]. The Journal of Chemical Physics, 2005, 122(20): 1-12.
- [5] Schwartz M, Berry R J. Ab initio investigation of substituent effects on bond dissociation enthalpies in siloxanes and silanols [J]. Journal of Molecular Structure: THEOCHEM, 2001, 538(1/2/3): 9-17.
- [6] Murashov V. Ab initio cluster calculations of silica surface sites [J]. Journal of Molecular Structure, 2003, 650(1/2/3): 141-157.
- [7] Tielens F, De proft F, Geerlings P. Density functional theory study of the conformation and energetics of silanol and disiloxane [J]. Journal of Molecular Structure: THEOCHEM, 2001, 542(1/3): 227-237.
- [8] Costa D, Lomenech C, Meng M, et al. Microsolvation of glycine by silanol ligands: a DFT study [J]. Journal of Molecular Structure: THEOCHEM, 2007, 806(1/3): 253-259.
- [9] Igawa K, Takada J, Shimono T, et al. Enantioselective synthesis of silanol [J]. Journal of the American Chemical Society, 2008, 130(48): 16132-16133.
- [10] Remsungnen T, Kormilets V, Loisuangsin A, et al. Optimal binding site of a methane molecule on the silanol covered (010) surface of silicalite-1: ONIOM calculations [J]. The Journal of Physical Chemistry: B, 2006, 110(24): 11932-11935.
- [11] Montejo M, Partal ureña F, Márquez F, et al. Triethylsilanol: molecular conformations and role of the hydrogen-bonding oligomerization in its vibrational spectra [J]. The Journal of Physical Chemistry: A, 2008, 112(7): 1545-1551.
- [12] Cypryk M, Apeloig Y. Mechanism of the acid-catalyzed Si-O bond cleavage in siloxanes and siloxanols: a theoretical study [J]. Organometallics, 2002 (21): 2165-2175.
- [13] Soscún H, Castellano O, Hernández J. The topology of the charge distribution of the silanol-thiophene van der waals complex: ab initio and DFT study [J]. Journal of Molecular Structure: THEOCHEM, 2000, 531(1/3): 315-321.
- [14] Luntz A C. The dynamics of dissociative adsorption on metal surfaces: "first principles" theory - experiment confrontations [J]. Surface Science, 2009, 603(10/11/12): 1557-1563.
- [15] Moses P G, Hinnemann B, Topsøe H, et al. The effect of Co-promotion on  $MoS_2$  catalysts for hydrodesulfurization of thiophene: a density functional study [J]. Journal of Catalysis, 2009, 268 (2): 201-208.
- [16] Thakur T S, Desiraju G R. Theoretical investigation of C-H...M interactions in organometallic complexes: a natural bond orbital (NBO) study [J]. Journal of Molecular Structure: THEOCHEM, 2007, 810 (1/2/3): 141-154.
- [17] 朱永, 韩世刚, 朱平仇. 量子有机化学: 上册 [M]. 上海: 上海科学出版社, 1983.

(编辑 王维朗)