

[Note]

www.whxb.pku.edu.cn

类锗烯 $\text{H}_2\text{C}=\text{GeLiCl}$ 与 $\text{RH}(\text{R}=\text{F}, \text{OH}, \text{NH}_2)$ 的插入反应李文佐^{1*} 肖翠平¹ 宫宝安¹ 程建波^{1,2}(¹ 烟台大学化学生物理工学院, 山东 烟台 264005; ² 吉林大学超分子结构与材料教育部重点实验室, 长春 130012)

摘要: 采用 DFT B3LYP 和 QCISD 方法研究了不饱和类锗烯 $\text{H}_2\text{C}=\text{GeLiCl}$ 与 $\text{RH}(\text{R}=\text{F}, \text{OH}, \text{NH}_2)$ 的插入反应. 在 B3LYP/6-311+G(*d,p*) 水平上优化了反应势能面上的驻点构型. 结果表明, $\text{H}_2\text{C}=\text{GeLiCl}$ 与 HF、 H_2O 或 NH_3 发生插入反应的机理相同. QCISD/6-311++G(*d,p*)/B3LYP/6-311+G(*d,p*) 计算的三个反应的势垒分别为 173.53、194.48 和 209.05 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 反应热分别为 60.18、72.93 和 75.34 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. 相同条件下发生插入反应时, 反应活性顺序都是 $\text{H}-\text{F} > \text{H}-\text{OH} > \text{H}-\text{NH}_2$.

关键词: 类锗烯 $\text{H}_2\text{C}=\text{GeLiCl}$; $\text{RH}(\text{R}=\text{F}, \text{OH}, \text{NH}_2)$; 插入反应; DFT; QCISD

中图分类号: O641

Insertion Reactions of the Germylenoid $\text{H}_2\text{C}=\text{GeLiCl}$ with $\text{RH}(\text{R}=\text{F}, \text{OH}, \text{NH}_2)$ LI Wen-Zuo^{1*} XIAO Cui-Ping¹ GONG Bao-An¹ CHENG Jian-Bo^{1,2}(¹ Science and Engineering College of Chemistry and Biology, Yantai University, Yantai 264005, Shandong Province, P. R. China;² Key Laboratory for Supramolecular Structure and Materials of the Ministry of Education, Jilin University, Changchun 130012, P. R. China)

Abstract: The insertion reactions of the germylenoid $\text{H}_2\text{C}=\text{GeLiCl}$ with $\text{RH}(\text{R}=\text{F}, \text{OH}, \text{NH}_2)$ were studied using the DFT B3LYP and QCISD methods. The geometries of the stationary points on the potential energy surfaces of the reactions were optimized at the B3LYP/6-311+G(*d,p*) level. The calculated results indicated that the mechanisms of the insertion reactions of $\text{H}_2\text{C}=\text{GeLiCl}$ with HF, H_2O , and NH_3 were identical to each other. The QCISD/6-311++G(*d,p*)/B3LYP/6-311+G(*d,p*) calculated potential energy barriers of the three reactions were 173.53, 194.48, and 209.05 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, and the reaction energies for the three reactions were 60.18, 72.93, and 75.34 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, respectively. Under the same situation, the insertion reactions should occur easily in the following order: $\text{H}-\text{F} > \text{H}-\text{OH} > \text{H}-\text{NH}_2$.

Key Words: Germylenoid $\text{H}_2\text{C}=\text{GeLiCl}$; $\text{RH}(\text{R}=\text{F}, \text{OH}, \text{NH}_2)$; Insertion reaction; DFT; QCISD

类锗烯(germylenoid, $\text{R}_1\text{R}_2\text{GeMX}$)是类卡宾与类硅烯的类似物,是一种重要的有机反应活性中间体^[1-4]. 1991年, Gaspar等^[1]首次提出类锗烯是某些化学反应的中间体,这一说法得到后来一系列实验研究的认同^[2-4]. 但直到现在,实验上尚未成功合成稳定的类锗烯. 对类锗烯进行理论研究对理解它们的结构、性质及反应很有必要. 1999年, Qiu等^[5]首次

对最简单的类锗烯 H_2GeLiF 进行了 *ab initio* 计算; 2006年, Tan等^[6,7]研究了 $\text{H}_2\text{GeMF}(\text{M}=\text{Li}, \text{Na})$ 的结构与反应性; 2007年, Ma等对 H_2GeLiF ^[8]和 H_2GeLiCl ^[9] 的结构与异构化反应进行了理论研究,并探讨了溶剂化效应对结构的影响. 我们^[10]曾采用密度泛函理论(DFT)方法对不饱和类锗烯 $\text{H}_2\text{C}=\text{GeLiCl}$ 进行过计算,研究了其可能的构型及异构化反应. 对不饱和

Received: October 11, 2007; Revised: January 10, 2008; Published on Web: February 27, 2008.

*Corresponding author. Email: liwenzuo2004@126.com; Tel: +86535-6902063.

烟台大学博士科研基金(HY05B30)资助项目

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

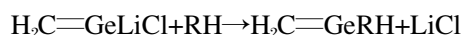
类锗烯与其它物质的反应至今尚未见文献报道. 本文用 DFT B3LYP^[11-14] 和 QCISD^[15,16] 方法对 $\text{H}_2\text{C}=\text{GeLiCl}$ 与 RH ($\text{R}=\text{F}, \text{OH}, \text{NH}_2$) 的插入反应进行了研究, 可望提供不饱和类锗烯反应方面的理论信息, 加深对此类有机活性中间体的认识.

1 计算方法

采用 DFT B3LYP 方法对 $\text{H}_2\text{C}=\text{GeLiCl}$ 与 RH ($\text{R}=\text{F}, \text{OH}, \text{NH}_2$) 的插入反应势能面上所有可能的驻点进行全参数优化, 并进行振动频率分析及 IRC (intrinsic reaction coordinate) 计算^[17,18] 以确证过渡态. 以上计算选择 6-311+G(*d,p*) 基组^[19]. 为进一步考虑相关能, 在优化构型上对各个物种进行了 QCISD/6-311++G(*d,p*) 单点能计算. 如无特殊说明, 文中能量均指 QCISD/6-311++G(*d,p*)/B3LYP/6-311+G(*d,p*) 水平上计算所得的能量(表示为 QCISD 能量), 并在 B3LYP/6-311+G(*d,p*) 水平上进行零点能校正. 计算采用 Gaussian 03^[20] 程序.

2 结果和讨论

不饱和类锗烯 $\text{H}_2\text{C}=\text{GeLiCl}$ 与 RH ($\text{R}=\text{F}, \text{OH}, \text{NH}_2$) 的插入反应按下式进行:



研究^[10]表明, 不饱和类锗烯 $\text{H}_2\text{C}=\text{GeLiCl}$ 有三种可能的平衡构型, 其中非平面的 *p*-配合物型构型能量最低, 是其存在的主要构型. 因此, 在研究 $\text{H}_2\text{C}=\text{GeLiCl}$ 与 RH ($\text{R}=\text{F}, \text{OH}, \text{NH}_2$) 的插入反应时选取 *p*-配合物型构型为反应物. 下文出现的 $\text{H}_2\text{C}=\text{GeLiCl}$ 均指 *p*-配合物型构型. 计算发现, 在发生插入反应时, 先经历一个前驱体复合物 [$\text{H}_2\text{C}=\text{GeLiCl} \cdots \text{RH}$] (Q), 然后经历一个过渡态 (TS) 和一个中间体 (IM) 到达产物 (P). B3LYP/6-311+G(*d,p*) 构型优化所得各个驻点的几何构型在图 1 给出. 各个驻点的相对能量在表 1 中给出. 从图 1 可以看出, 在 B3LYP/6-311+G(*d,p*) 水平上得到的 *p*-配合物型构型与文献 [10] 报道的构型类似. $\text{H}_2\text{C}=\text{GeLiCl}$ 和 RH 形成复合物 [$\text{H}_2\text{C}=\text{GeLiCl} \cdots \text{RH}$] 时各部分结构变化不大.

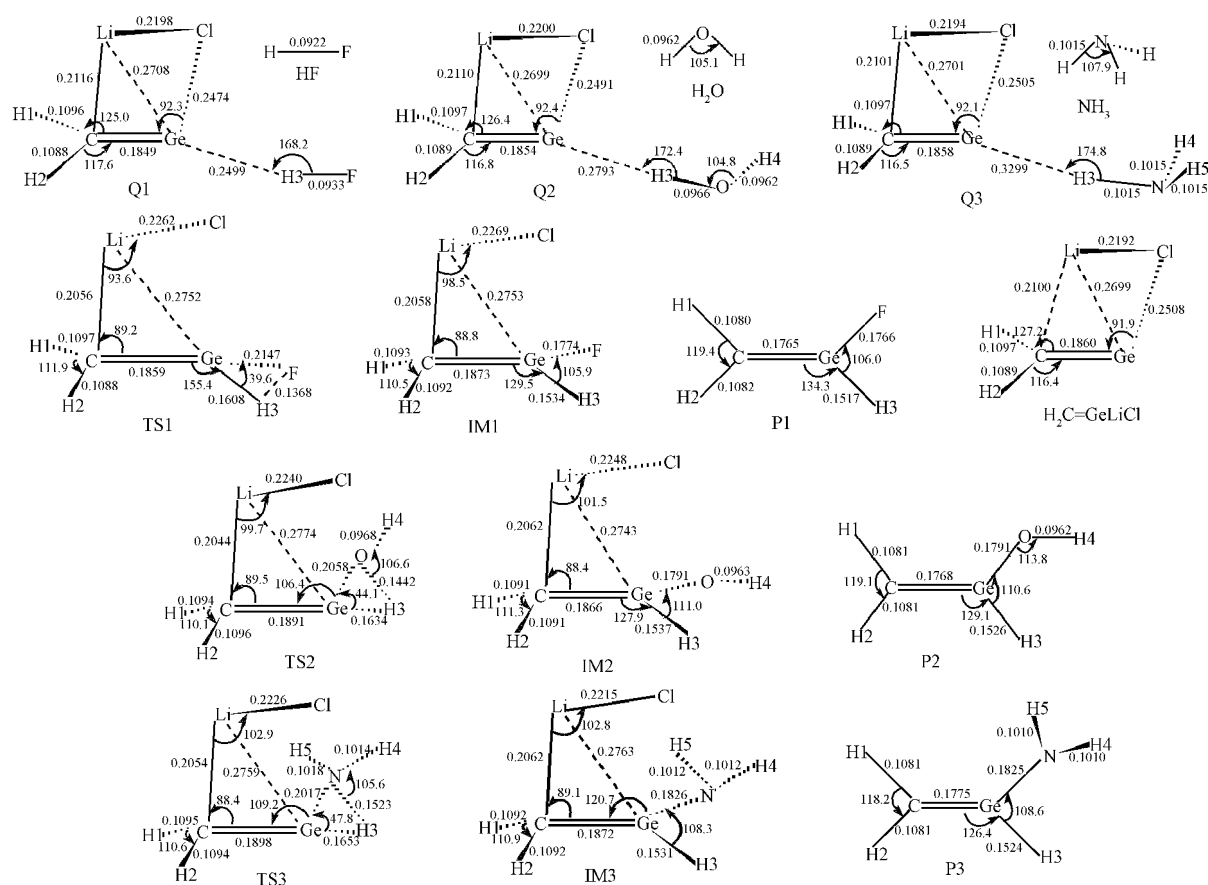


图 1 B3LYP/6-311+G(*d,p*) 优化的各驻点的构型

Fig.1 Geometries of the stationary points calculated at B3LYP/6-311+G(*d,p*) level

bond length in nm, bond angle in degree

表 1 反应物、过渡态、中间体和产物的相对能量($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)
Table 1 Relative energies ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) of reactants, transition states, intermediates, and products

Species	R=F	R=OH	R= NH_2
$\text{H}_2\text{C}=\text{GeLiCl}+\text{RH}$	7.09	5.78	3.20
Q	0.00	0.00	0.00
TS	173.53	194.48	209.05
IM	-69.54	-53.93	-45.33
$\text{H}_2\text{C}=\text{GeRH}+\text{LiCl}$	67.27	78.71	78.54

calculated at QCISD/6-311++G(*d,p*)/B3LYP/6-311+G(*d,p*) level and including vibrational zero-point energy (ZPE, without scale) corrections determined at B3LYP/6-311+G(*d,p*) level

2.1 过渡态的构型与能量

从图 1 可以看出, $\text{H}_2\text{C}=\text{GeLiCl}$ 与 RH ($\text{R}=\text{F}, \text{OH}, \text{NH}_2$)的插入反应有着结构相似的过渡态. 三个过渡态(TS1、TS2 和 TS3)构型中, $[\text{H}_2\text{C}\cdots\text{LiCl}]$ 部分结构类似. RH 攻击 Ge 原子, 使得过渡态中存在一个三元环($\text{X}-\text{Ge}-\text{H}$, $\text{X}=\text{F}, \text{O}, \text{N}$)结构部分(见图 1). 三个过渡态中的 $\text{R}-\text{H}$ 键键长均比反应物 RH 中的 $\text{R}-\text{H}$ 键长长: TS1 中, $\text{F}-\text{H}$ 键(0.1368 nm)比 HF 中 $\text{F}-\text{H}$ 键(0.0922 nm)长 0.0446 nm; TS2 中, $\text{O}-\text{H}_3$ 键(0.1442 nm)比 H_2O 中 $\text{O}-\text{H}$ 键(0.0962 nm)长 0.0480 nm; TS3 中, $\text{N}-\text{H}_3$ 键(0.1523 nm)比 NH_3 中 $\text{N}-\text{H}$ 键(0.1015 nm)长 0.0508 nm. $\text{R}-\text{H}$ 键的键长明显增大意味着该键将要断裂, 同时 $\text{Ge}-\text{H}$ 键和 $\text{Ge}-\text{X}$ 键将要形成.

频率分析计算表明, 三个过渡态均存在唯一的虚频. 在 B3LYP/6-311+G(*d,p*)水平上, TS1、TS2 和 TS3 的虚频分别为 1319.8i、1387.2i 和 1449.1i cm^{-1} . IRC 计算表明, 过渡态连接反应物与中间体. 过渡态 TS1、TS2 和 TS3 相对于各自前驱体复合物(Q)的相对能量分别为 173.53、194.48 和 209.05 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (见表 1).

2.2 中间体和产物的构型与能量

IM1, IM2 和 IM3 分别是三个插入反应的中间体(见图 1). 从图 1 可以看出, 三个中间体中 $[\text{H}_2\text{C}\cdots\text{LiCl}]$ 部分结构相似, 而且与相应过渡态中的 $[\text{H}_2\text{C}\cdots\text{LiCl}]$ 部分相比变化不大. 比较中间体与对应过渡态的结构, 可以看出, 中间体的 XGeH ($\text{X}=\text{F}, \text{O}, \text{N}$)键角明显大于过渡态的 XGeH 键角: IM1 的角 FGeH (105.9°)比 TS1 的角 FGeH (39.6°)大 66.3°; IM2 的角 OGeH (111.0°)比 TS2 的角 OGeH (44.1°)大 66.9°; IM3 的角 NGeH (108.3°)比 TS3 的角 NGeH (47.8°)大 60.5°. 中间体构型中, $\text{R}-\text{H}$ 键已完全断裂. 三个中间体中的 $\text{Ge}-\text{H}$ 键和 $\text{Ge}-\text{X}$ ($\text{X}=\text{F}, \text{O}, \text{N}$)键均比各

自对应的过渡态中的 $\text{Ge}-\text{H}$ 和 $\text{Ge}-\text{X}$ 键短: IM1 中 $\text{Ge}-\text{H}$ 键(0.1534 nm)比 TS1 中 $\text{Ge}-\text{H}$ 键(0.1608 nm)短 0.0074 nm, $\text{Ge}-\text{F}$ 键(0.1774 nm)比 TS1 中 $\text{Ge}-\text{F}$ 键(0.2147 nm)短 0.0373 nm; IM2 中 $\text{Ge}-\text{H}$ 键(0.1537 nm)比 TS2 中 $\text{Ge}-\text{H}$ 键(0.1634 nm)短 0.0097 nm, $\text{Ge}-\text{O}$ 键(0.1791 nm)比 TS2 中 $\text{Ge}-\text{O}$ 键(0.2058 nm)短 0.0267 nm; IM3 中 $\text{Ge}-\text{H}$ 键(0.1531 nm)比 TS3 中 $\text{Ge}-\text{H}$ 键(0.1653 nm)短 0.0122 nm, $\text{Ge}-\text{N}$ 键(0.1826 nm)比 TS3 中 $\text{Ge}-\text{N}$ 键(0.2017 nm)短 0.0191 nm. 说明 $\text{Ge}-\text{H}$ 和 $\text{Ge}-\text{X}$ 键已经基本形成. IM1, IM2 和 IM3 相对于各自前驱体复合物(Q)的相对能量分别为 -69.54, -53.93 和 -45.33 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (见表 1).

P1, P2 和 P3 分别是三个中间体 IM1, IM2 和 IM3 解离掉 LiCl 后的产物. 计算结果表明, 解离过程为能量单调升高的无势垒过程. P1 为平面构型, 属于 C_s 点群. P1 中 $\text{Ge}-\text{H}$ 键(0.1517 nm)比 IM1 中 $\text{Ge}-\text{H}$ 键(0.1534 nm)短 0.0017 nm; $\text{Ge}-\text{F}$ 键(0.1766 nm)比 IM1 中 $\text{Ge}-\text{F}$ 键(0.1774 nm)短 0.0008 nm, $\text{Ge}-\text{C}$ 键(0.1765 nm)比 IM1 中 $\text{Ge}-\text{C}$ 键(0.1873 nm)短 0.0108 nm. P2 也为平面构型, 其中 H_3 与 H_4 原子在 $\text{O}-\text{Ge}$ 键的同侧. P2 中 $\text{Ge}-\text{O}$ 键与 IM2 中 $\text{Ge}-\text{O}$ 键键长基本相等, $\text{Ge}-\text{H}$ 键(0.1526 nm)比 IM2 中 $\text{Ge}-\text{H}$ 键(0.1537 nm)短 0.0011 nm, $\text{Ge}-\text{C}$ 键(0.1768 nm)比 IM2 中 $\text{Ge}-\text{C}$ 键(0.1866 nm)短 0.0098 nm. P2 可以发生异构化反应, 得到 H_3 与 H_4 原子在 $\text{O}-\text{Ge}$ 键异侧的产物(表示为 $\text{P}2'$, 见图 2). 异构化反应经过一个非平面的过渡态(TSPP, 见图 2, 唯一虚频 279.9i cm^{-1}). $\text{P}2'$ 的能量比 P2 的能量低 4.43 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. P3 为非平面结构. P3 中 $\text{Ge}-\text{N}$ 键比 IM3 中 $\text{Ge}-\text{N}$ 键略短, $\text{Ge}-\text{H}$ 键(0.1524 nm)比 IM3 中 $\text{Ge}-\text{H}$ 键(0.1531 nm)短 0.0007 nm, $\text{Ge}-\text{C}$ 键(0.1775 nm)比 IM3 中 $\text{Ge}-\text{C}$ 键(0.1872 nm)短 0.0097 nm. 从表 1 可以看出, 三个插入反应的产物 ($\text{H}_2\text{C}=\text{GeRH}+\text{LiCl}$)能量均比前驱体复合物(Q)能量高: $\text{R}=\text{F}$ 时, 产物能量比复合物能量高 67.27 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; $\text{R}=\text{OH}$ 时, 产物能量比复合物能量高 78.71 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; $\text{R}=\text{NH}_2$ 时, 产物能量比复合物能量高 78.54 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

2.3 插入反应的 Mulliken 电荷分析

反应过程各个驻点的原子上的电荷变化可以反映反应机理. 在 B3LYP/6-311+G(*d,p*)水平上计算了各个前驱体复合物, 过渡态, 中间体和产物的 Mulliken 电荷. 结果发现, 过渡态中的 X ($\text{X}=\text{F}, \text{O}, \text{N}$)

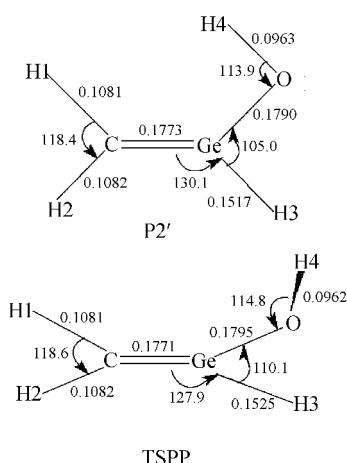


图2 P2 异构化反应的产物(P2')与过渡态(TSPP)
Fig.2 The product (P2') and transition state (TSPP)
for isomerization reaction of P2

原子和 H3 原子上的电荷都比它们在复合物中更负, Ge 原子上的电荷则比在复合物中更正. 中间体中的 X($\text{X}=\text{F}, \text{O}, \text{N}$)原子和 H3 原子上的电荷都比它们在过渡态中更负. 这说明反应过程中 X—H 键的断裂和 Ge—H 与 Ge—X 键的生成. 以 $\text{H}_2\text{C}=\text{GeLiCl}$ 与 HF 反应为例(见表 2): TS1 中, H3 原子上的正电荷 ($0.152e$) 小于 Q1 中 H 原子上的正电荷 ($0.201e$), F 原子上的负电荷 ($-0.345e$) 比 Q1 中 F 原子上的负电荷 ($-0.249e$) 多, Ge 原子上的正电荷 ($0.482e$) 比 Q1 中 Ge 原子上的正电荷 ($0.413e$) 大, 电荷的变化意味着 H—F 键即将断裂而 Ge—H 与 Ge—F 键即将形成. IM1 中 H3 原子上的电荷已经变为负值 ($-0.049e$), F 原子带的负电荷 ($-0.405e$) 比 TS1 多, Ge 原子上的正电荷 ($0.838e$) 进一步增多. 这些都可以说明, H—F 键已完全断裂, 而 Ge—H 键和 Ge—F 键已经形成. 在 $\text{H}_2\text{C}=\text{GeLiCl}$ 与 H_2O 和 NH_3 的插入反应中, 也表现出相同的特点.

2.4 三个插入反应的比较

图 3 给出了三个插入反应的势能面示意图. 从图 3 可以看出, $\text{H}_2\text{C}=\text{GeLiCl}$ 与 RH ($\text{R}=\text{F}, \text{OH}, \text{NH}_2$)

表 2 $\text{H}_2\text{C}=\text{GeLiCl}$ 与 HF 反应历程中各驻点的 Mulliken 电荷(e)

Table 2 Mulliken charges (e) for some selected atoms of the stationary points in the reaction of $\text{H}_2\text{C}=\text{GeLiCl}$ with HF

Species	Q1	TS1	IM1	P1
Ge	0.413	0.482	0.838	0.791
F	-0.249	-0.345	-0.405	-0.390
H3	0.201	0.152	-0.049	-0.027

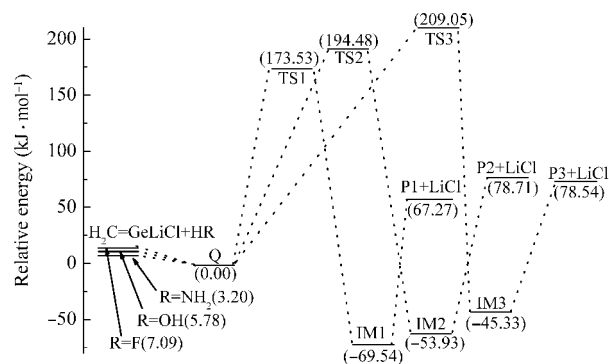


图3 $\text{H}_2\text{C}=\text{GeLiCl}$ 与 RH ($\text{R}=\text{F}, \text{OH}, \text{NH}_2$) 插入反应
势能面示意图

Fig.3 Schematic pathways for the insertion reactions of $\text{H}_2\text{C}=\text{GeLiCl}$ and RH ($\text{R}=\text{F}, \text{OH}, \text{NH}_2$)

发生插入反应的机理相同, 但反应的难易程度不同. QCISD/6-311++G(d,p)/B3LYP/6-311+G(d,p) 计算的 $\text{H}_2\text{C}=\text{GeLiCl}$ 与 HF、 H_2O 和 NH_3 插入反应的势垒分别为 173.53、194.48 和 209.05 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 反应热分别为 60.18、72.93 和 75.34 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. 因此, 不管是从热力学角度还是从动力学角度看, 在相同条件下发生插入反应时, 反应活性顺序都是 $\text{H}-\text{F} > \text{H}-\text{OH} > \text{H}-\text{NH}_2$, 即相同条件下, HF 最容易与 $\text{H}_2\text{C}=\text{GeLiCl}$ 发生插入反应, H_2O 次之, NH_3 则最难. 这与 RH 中 H 原子上的电荷分布情况相一致, 即 B3LYP/6-311+G(d,p) 计算的 HF、 H_2O 和 NH_3 的 H 原子上的 Mulliken 电荷分别为 $0.286e$ 、 $0.253e$ 和 $0.227e$, 当发生类似的亲核反应时, 反应活性顺序应该是 $\text{H}-\text{F} > \text{H}-\text{OH} > \text{H}-\text{NH}_2$. $\text{H}_2\text{C}=\text{GeLiCl}$ 与 RH ($\text{R}=\text{F}, \text{OH}, \text{NH}_2$) 发生插入反应的势垒都较高, 反应似乎较难进行. 但考虑到过渡态的虚频很大(见 2.1 节), 由于隧道效应^[20]等因素的影响, 加之中间体能量很低, 使得反应容易进行. 中间体向产物转化过程由于能量相差较大, 相对困难一些.

3 结论

应用 DFT B3LYP 和 QCISD 方法研究了不饱和和类锗烯 $\text{H}_2\text{C}=\text{GeLiCl}$ 与 RH ($\text{R}=\text{F}, \text{OH}, \text{NH}_2$) 的插入反应. 结果表明, $\text{H}_2\text{C}=\text{GeLiCl}$ 与 HF、 H_2O 或 NH_3 发生插入反应的机理相同, 即反应历程均经过一个带有三元环结构部分的过渡态和一个中间体到达产物. 相同条件下, HF 最容易与 $\text{H}_2\text{C}=\text{GeLiCl}$ 发生插入反应, H_2O 次之, NH_3 则最难. 本文对深入理解类锗烯的反应性提供了有用信息.

References

- 1 Lei, D. Q.; Gaspar, P. P. *Polyhedron*, **1991**, **10**: 1221
- 2 Sekiguchi, A.; Lee, V. Y. *Chem. Rev.*, **2003**, **103**: 1429
- 3 Tajima, T.; Sasamori, T.; Takeda, N.; Tokitoh, N.; Yoshida, K.; Nakahara, M. *Organometallics*, **2006**, **25**: 230
- 4 Sasamori, T.; Tokitoh, N. *Organometallics*, **2006**, **25**: 3522
- 5 Qiu, H. Y.; Ma, W. Y.; Li, G. B.; Deng, C. H. *Chin. Chem. Lett.*, **1999**, **10**: 511
- 6 Tan, X.; Li, P.; Wang, D.; Yang, X. *J. Mol. Struct. -Theochem*, **2006**, **761**: 27
- 7 Tan, X.; Li, P.; Yang, X.; Wang, D. *Int. J. Quan. Chem.*, **2006**, **106**: 1902
- 8 Ma, W. Y.; Zhu, Y. F.; Zhou, J. H.; Fang, Y. Z. *J. Mol. Struct. -Theochem*, **2007**, **817**: 77
- 9 Zhu, Y. F.; Fang, Y. Z.; Zhou, J. H.; Ma, W. Y. *Chin. J. Struct. Chem.*, **2007**, **26**: 395
- 10 Li, W. Z.; Tan, H. N.; Xiao, C. P.; Gong, B. A.; Cheng, J. B. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2007**, **23**(11): 1811 [李文佐, 谭海娜, 肖翠平, 宫宝安, 程建波. 物理化学学报, **2007**, **23**(11): 1811]
- 11 Hohenberg, P.; Kohn, W. *Phys. Rev.*, **1964**, **136**: B864
- 12 Feller, D. *J. Chem. Phys.*, **1990**, **93**: 579
- 13 Becke, A. D. *J. Chem. Phys.*, **1993**, **98**: 5648
- 14 Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B*, **1988**, **37**: 785
- 15 Gauss, J.; Cremer, C. *Chem. Phys. Lett.*, **1988**, **150**: 280
- 16 Salter, E. A.; Trucks, G. W.; Bartlett, R. J. *J. Chem. Phys.*, **1989**, **90**: 1752
- 17 Gonzalez, C.; Schlegel, H. B. *J. Chem. Phys.*, **1989**, **90**: 2154
- 18 Gonzalez, C.; Schlegel, H. B. *J. Phys. Chem.*, **1990**, **94**: 5523
- 19 Hehre, W. J.; Radom, L.; Schleyer, P. v. R.; Pople, J. A. *Ab initio molecular orbital theory*. New York: Wiley, 1986
- 20 Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; *et al.* Gaussian 03. Revision B.03. Pittsburgh, PA: Gaussian Inc., 2003
- 21 Zhang, Q. Z.; Zhang, M.; Wang, C. S.; Wang, S. K.; Gu, Y. S. *Acta Chim. Sin.*, **2001**, **59**: 1246 [张庆竹, 张 苗, 王春省, 王少坤, 顾月姝. 化学学报, **2001**, **59**: 1246]