

1003-7713/2005/02-167-7

(4-溴甲基双环[4.4.1]-1,3,5,7,9-十一碳五烯基-3-) 甲醇环氧化反应机理的理论研究*

张敬畅, 张森, 杨作银, 曹维良**

(北京化工大学现代催化研究所, 可控化学反应科学与技术基础教育部重点实验室, 北京 100029)

摘要: 采用量子化学的密度泛函理论(DFT), 在 B3LYP/6-31G* 水平上研究了(4-溴甲基双环[4.4.1]-1,3,5,7,9-十一碳五烯基-3-) 甲醇环氧化反应机理, 在对反应物和产物几何结构优化的基础上, 搜索优化了反应的过渡态结构, 通过振动分析和内禀反应坐标(IRC)跟踪方法对过渡态及其所处的反应路径进行了确认, 并用电荷密度拓扑分析方法考察了反应过程中旧键断裂和新键形成的细节. 计算结果表明, 该反应中的消除反应和成环反应是协同进行的, 溴化氢消除反应中的氢来自与 O(22) 相连的羟基氢, 反应的活化势垒为 139.2 kJ/mol, 反应放热 25.1 kJ/mol.

关键词: (4-溴甲基双环[4.4.1]-1,3,5,7,9-十一碳五烯基-3-) 甲醇; 密度泛函理论; 环氧化反应; 反应机理; 电荷密度拓扑分析

中图分类号: O621.13 文献标识码: A

A Theoretical Study on the Reaction Mechanism of Epoxidation Reaction of the [4-(bromomethyl) bicyclo [4.4.1] undeca-1,3,5,7,9-pentaen-3-yl] methanol*

Zhang Jingchang, Zhang Sen, Yang Zuoyin, Cao Weiliang**

(Research Institute of Modern Catalysis, the Key Laboratory of Science and Technology of Controllable Chemical Reactions Ministry of Education, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029)

Abstract A reaction mechanism of epoxidation reaction of the [4-(bromomethyl) bicyclo[4.4.1] undeca-1,3,5,7,9-pentaen-3-yl] methanol has been studied by using the density functional theory(DFT) method at B3LYP level with 6-31G* basis set. The geometric structures of reactant, product and transition state have been optimized. The transition state is found by the QST2 method and characterized by the vibration frequency analysis. The intrinsic reaction coordinate(IRC) for this reaction is traced and confirms the reaction mechanism. The changes and the nature of related chemical bonds along the IRC path have been analyzed by the theory of electronic charge density. The result shows that the elimination reaction and ring closing reaction are synergistic, and the hydrogen in the elimination reaction derives from hydroxyl. In addition, the activation energy of the reaction is 139.2 kJ/mol.

Keywords [4-(bromomethyl) bicyclo[4.4.1] undeca-1,3,5,7,9-pentaen-3-yl] methanol, Epoxidation reaction, DFT, Reaction mechanism, Topological analysis of charge density

* Project supported by the Reseach Fund for the Doctoral Program of Higher Education (20040010008).

** Corresponding author, Email: caowl@mail.buct.edu.cn Received 26 January 2004; in final form 14 June 2004.

1 引言

1964年, Vogel最先合成出1,6-亚甲基[10]轮烯,此后以该化合物为母体的轮烯衍生物就成为许多研究的热点,并推动着一系列相关的理论问题和生物学问题的解决,从而发现这些轮烯衍生物的新性质和新结构^[1]. 2001年,黑田重靖教授首次在实验室中合成出5-氧杂三环[7.4.1.0^{3,7}]-1,3(7),8,10,12-十四碳五烯^[2],这种新的合成物质是1,6-亚甲基[10]轮烯的衍生物,其结构特点是具有三环的共轭体系,并经核磁共振分析得以确认,它具有芳香性,有着广阔的应用前景.

本工作选择了合成过程中(4-溴甲基双环[4.4.1]-1,3,5,7,9-十一碳五烯基-3-)甲醇环氧化反应生成5-氧杂三环[7.4.1.0^{3,7}]-1,3(7),8,10,12-十四碳五烯这样一个重要反应进行研究. 该反应中同时进行着消除反应和成环反应,完成了从二环共轭结构到三环共轭结构的转变,是整个合成过程中最关键的反应控制步骤. 特别是在实验上无法确定溴化氢消除反应中的氢来自何处,文献[2]中只对氢的来源作了初步的推测. 本工作采用密度泛函理论(DFT)方法对该反应机理进行了研究,包括确定反应的途径、过渡态结构及活化能,旨在揭示该反应的内在机理,为进一步认识整个合成过程提供理论参考. 迄今为止,尚未见对该合成反应的理论研究.

2 计算方法

密度泛函理论(DFT)方法考虑了电子相关效应在几何优化和过渡态计算中是非常可靠的^[3-5]. 我们采用杂化的HF-DFT(B3LYP^[6])方法,首先在6-31G*水平下用Berny能量梯度法优化了反应物和产物的几何构型,用优化过渡态方法(QST2)在反应物与产物之间找到了反应势能面上的过渡态,并借助振动分析对过渡态与稳定构型予以确认. 然后从过渡态的唯一虚振动模式的正反两个方向出发,在同样的理论水平做了内禀反应坐标(IRC)^[7]计算. 计算从过渡态开始,以0.05 amu^{1/2}bohr为步长,沿最小能量途径向前向后各优化100个点,得到反应途径的势能剖面,以判断能量随反应坐标的变化情况,也进一步确认了过渡态在反应过程中的前后连接关系. 最后对反应各驻点进行了零点振动能校正,计算了反应的活化势垒. 为了更深入地探讨该反应的微观过程,用电子密度拓扑分析方法研究了反应

过程中一些主要化学键的变化,为探讨反应机理提供更直观的物理图像. 所有的计算工作使用GAUSSIAN98^[8]量子化学计算程序,电荷密度拓扑分析采用AIM2000程序^[9],全部计算在PIV计算机上完成.

3 结果与讨论

3.1 反应的微观途径

从优化所得反应物(R)、过渡态(TS)和产物(P)的几何结构及势能剖面,得到反应途径为:反应物(R)的Br(27)-C(19)键逐渐断裂形成过渡态;过渡态的H(28)-O(22)键断裂,同时H(28)-Br(27)之间成键,O(22)-C(19)之间的键完成消除反应和成环反应得到环状产物,这个过程示意于图1.

3.2 反应物、过渡态及产物的几何构型

我们对反应物、过渡态及产物在B3LYP/6-31G*水平上进行优化,所得的几何构型参数列于表1. 考察反应物、过渡态和产物几何构型的变化发现,C(1)、C(2)、C(3)、C(5)、C(6)、C(10)、C(11)、C(14)、C(13)、C(18)等10个碳原子在整个反应过程中基本上处在同一平面上,形成了环状共轭体系,这种环状体系由于 π 电子的离域作用,碳原子之间键长趋于平均化,一般都在142.0 pm左右,比一般的碳-碳单键(154.0 pm)要短,比正常的碳-碳双键(133.0 pm)要长. 且在由这10个碳原子组成的碳环上,碳原子间的键长、键角变化都很小.

键长变化最大的发生在Br(27)-C(19)、H(28)-O(22)和O(22)-C(19)之间,现分别讨论. Br(27)-C(19)的键长由反应物的203.1 pm逐渐拉长至过渡态的304.2 pm,表明该键已近断裂,随着反应进程,它们之间的距离在不断增大,到产物时两原子的间距为355.2 pm; H(28)-O(22)键长由反应物的97.2 pm逐渐拉长至过渡态时的101.3 pm,随着反应进程逐渐拉长直至断裂. 另外,从反应物到产物,键角H(28)-O(22)-C(21)的变化不大,说明H(28)-O(22)是沿着其伸缩振动方向断裂. 与此同时,H(28)和Br(27)原子不断靠近,最终以键长为149.0 pm完成HBr消除反应,由此可见,HBr消除反应中的H来自与O(22)相连的羟基氢H(28); O(22)与C(19)的核间距由反应物的280.2 pm逐渐缩短至过渡态的217.7 pm,形成产物时O(22)-C(19)的键长为144.2 pm,它们之间逐渐成键完成成环反应,使C(13)、C(18)、C(19)、C(21)、O(22)

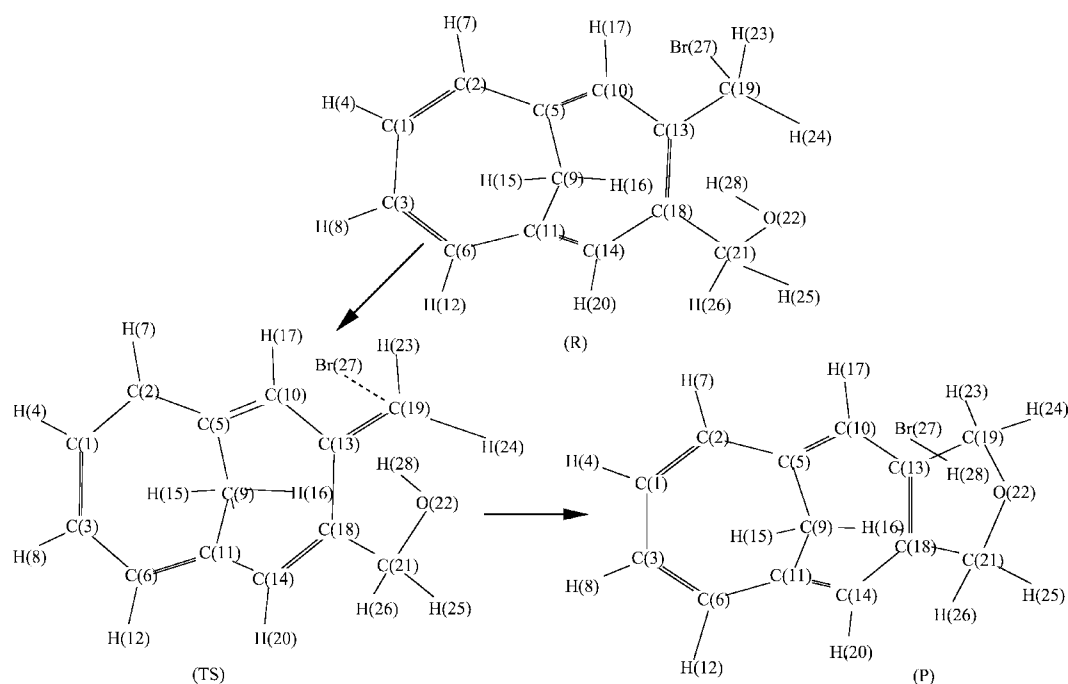


图1 反应途径示意图

Fig. 1 Diagram of reaction path channel

表1 反应物、过渡态和产物的主要几何构型参数

Table 1 Optimized geometries of R, TS and P

Geometries	R	TS	P
C(3)-C(1)	143.3	142.8	142.8
C(9)-C(5)	149.0	149.8	149.4
C(18)-C(13)	144.1	143.9	142.6
C(19)-C(13)	150.3	142.7	151.2
C(21)-C(18)	153.6	153.3	151.2
O(22)-C(19)	280.2	217.7	144.2
Br(27)-C(19)	203.1	304.2	355.2
H(28)-O(22)	97.2	101.3	164.0
O(22)-C(21)	141.6	142.0	144.3
H(28)-Br(27)	—	—	149.0
C(21)C(18)C(13)	122.74	113.39	107.62
O(22)C(19)C(13)	85.41	92.21	106.03
H(24)C(19)C(13)	114.80	121.10	112.21
H(28)O(22)C(21)	109.03	111.51	110.86
C(5)C(2)C(1)C(3)	-18.14	-19.26	-19.39
C(6)C(3)C(1)C(2)	0.13	0.45	0.47
C(11)C(6)C(3)C(1)	18.18	19.19	18.80
O(22)C(19)C(13)C(10)	-161.53	-148.17	-155.63
Br(27)C(19)C(13)C(10)	-81.77	-78.80	-92.84
H(28)O(22)C(21)C(18)	-52.94	-71.48	-92.31

Bond length in pm, bond angle in degree.

形成五员环结构. 有趣的是 C(19)-C(13) 键长, 它由反应物的 150.3 pm 缩短至过渡态的 142.7 pm, 然后又增大至产物的 151.2 pm. 这可能是由于 Br(27)-C(19) 键的断裂, 电负性较强的 Br(27) 对 C(19) 吸电子诱导效应减弱, 使得 C(19) 与 C(13) 之间的相互作用增强, 它们之间的键长变短; 随着反应的进行, C(19) 逐步向 O(22) 靠拢, 使 C(19)-C(13) 键长又增大为 151.2 pm, 这也是受 O(22) 与 C(19) 因成键形成五员环而产生张力的影响.

3.3 过渡态及振动分析

在反应途径上, 我们采用优化过渡态方法只确定了一个连接反应物(R)和产物(P)的过渡态(TS). 从整体而言, 过渡态结构较为接近反应物, 因此, 反应过渡态是一个类反应物的过渡态结构. 为了验证各驻点的正确性, 分别对它们作了振动分析, 结果表明, 优化所得反应物(R)和产物(P)均为势能面上的能量极小点, 无虚频, 即它们是稳定的; 对过渡态的振动分析, 得到仅有一个负值的一组力常数矩阵本征值(-0.0463 N/cm)和对应这个负本征值的唯一虚频率, 其数值为 $-398.1408 \text{ cm}^{-1}$, 说明这个过渡态是真实的. 这也可以通过虚振动模式分析加以确证. 过渡态的虚振动模式指向反应物和产物, 说明这些驻点均位于正确的反应途径上.

由过渡态振动分析得到的虚振动模式示意图

2. 由图2可以清楚地看到,上述碳原子形成的碳环共存于一个共轭体系中,再次证实了具有这种结构的反应物和产物都具有芳香性.我们还可以看到,当H(28)向远离O(22)、同时朝着Br(27)的方向振

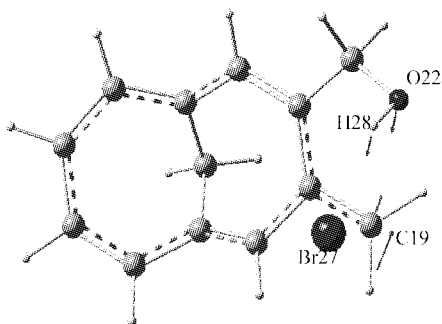


图2 过渡态的虚振动模式

Fig.2 The imaginary vibration model of transition state

动, O(22)和C(19)向相对的方向振动时,过渡态向产物方向发展;与此相反方向的振动,则使过渡态向反应物方向发展,再次证明了过渡态的真实性和合理性.从过渡态的结构和振动模式也可以看出, O(22)和C(19)向相对的方向振动是使过渡态向产物发展的关键.

3.4 反应的振动频谱

红外光的波长较长,它的频率和能量只能使分子发生振动及转动能级的变化,所以红外光谱主要反映了分子振动能级的变化.因为分子中极性基团的振动特别容易发生比较显著的红外吸收,于是我们根据振动分析得到的频率数据,绘出反应物和产物的振动频谱图(图3),并以此为基础进行红外谱图解析,从理论上验证相关驻点的结构.

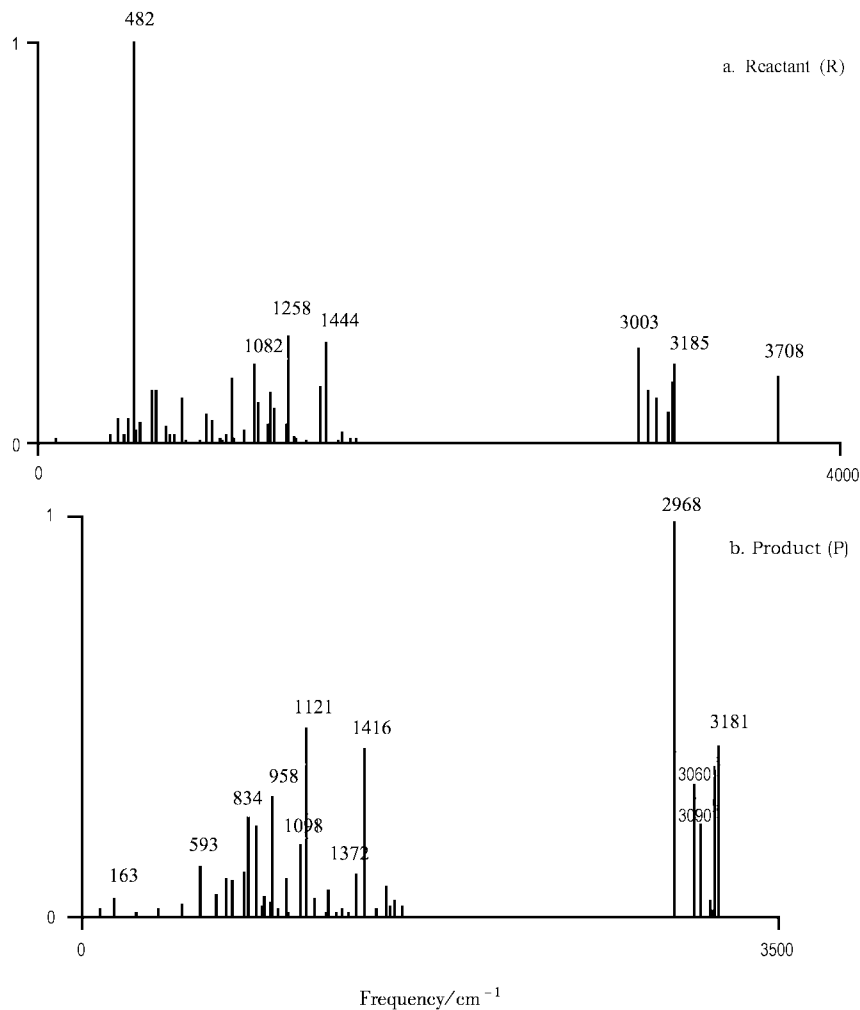


图3 反应物和产物的振动频谱

Fig.3 Vibration frequency

在图 3a 中,由于共轭作用的存在,环状结构与 C 发生的 P- π 共轭对 O 产生影响,使得 O-H 伸缩振动和弯曲振动的振动频率发生变化. 在 482 cm^{-1} 处出现的强吸收峰,主要是 O-H 键的弯曲振动引起,因为对于分子中的 O-H 键,处于分子端点的氢原子质量轻、体积小,所以振幅大. 3708 cm^{-1} 处是 O-H 键的伸缩振动,伯醇 O-H 键的伸缩振动一般在 3670 ~ 3610 cm^{-1} . 3003 cm^{-1} 处主要是亚甲基 (-CH₂-) 的伸缩振动引起,其弯曲振动在 1444 cm^{-1} 处,因直接与电负性强的氧原子相连使其强度显著增强. 由于邻接了电负性较强的溴原子,受诱导效应和 P- π 共轭效应的共同影响,末端 C(19)-H(23) 和 C(19)-H(24) 的弯曲振动在 1258 cm^{-1} 处谱带增强. 3185 cm^{-1} 处由环上烯氢的伸缩振动引起.

由图 3b 可知,因为受环张力效应影响,使得 CH₂-伸缩振动频率向高波数移动. 产物的振动频率为 2968 cm^{-1} 时形成了一个最强的吸收峰,表明在该振动频率下分子的振动模式具有较显著的红外活性,最容易发生红外吸收. 主要是紧邻氧原子的 -CH₂- 的伸缩振动引起,一般是弱峰,但由于电负性较大的氧原子连接到碳原子上而形成了最强峰. 另

一个较强的吸收峰在 3181 cm^{-1} 处,主要是由烯氢 =C-H 键的伸缩振动引起,烯烃 C-H 键比烷烃 C-H 键强,需要更多的能量才能激发伸缩振动,所以,烯烃的 C-H 键的吸收峰波数较高. 因环张力效应使得 C-O-C 键伸缩振动在 1121 cm^{-1} 处出现强谱带,不饱和的呋喃环 C-O-C 伸缩振动出现在 1190 ~ 980 cm^{-1} 处. 1416 cm^{-1} 处出现较强的吸收峰主要是 C-H 键的弯曲振动引起.

通过红外光谱分析基本上可以肯定理论分析的结果与其结构相吻合. 同时可知,复杂分子内某一基团或键的特征吸收谱带的频率不仅取决于原子的质量和力常数,还受分子内和分子间的相互作用力影响,因而相同的基团或键在不同分子中的特征吸收频率并不出现在同一位置. 当各键之间或原子之间的相互作用较强时,特征吸收频率会发生较大变化,甚至失去它们的“特征”意义.

3.5 反应过程的能量变化

在 B3LYP/6-31G* 水平上,我们计算了反应物、过渡态和产物的能量,以反应物能量为零,对各驻点进行了相对能量计算,将反应各驻点的能量、活化势垒及相应的零点振动能列于表 2.

表 2 反应各驻点的能量、活化势垒及零点振动能

Table 2 The energies, activation barriers and ZPE of R, TS and P

The stationary points	Total energies/Hartree	Relative energies/Hartree	Activation barriers/(kJ/mol)	ZPE/(kJ/mol)
R	-3150.0639635	0	—	597.0101
TS	-3150.0083912	0.0555723	145.9	590.2745
P	-3150.0703542	-0.0063907	-16.8	588.6677

为了获得沿反应途径的势能变化曲线,在同样的水平上,我们从过渡态的唯一虚振动模式出发,进行了内禀反应坐标(IRC)计算. 计算结果表明,从过渡态出发,沿 IRC 向正、反两方向都分别达到反应物或产物,在此过程中,Br(27)-C(19) 键断裂, O(22)-C(19) 键和 H(28)-Br(27) 键逐渐生成,说明 TS 确是反应的过渡态,这也进一步表明计算所得的过渡态是合理的.

由于体系中的反应物、产物和过渡态的零点振动能(ZPE)比较大,须对其进行零点能校正,因此反应的势垒(理论计算活化能)可由下式求得:

$$\Delta E_a = \Delta E_a^0 + (E_v)_{\text{TS}} - (E_v)_{\text{R}}$$

其中, ΔE_a^0 为未经校正的势垒; $(E_v)_{\text{TS}}$ 和 $(E_v)_{\text{R}}$ 分别为过渡态和反应物的零点振动能.

由上述可知,该反应经零点能校正后的活化势垒为 139.2 kJ/mol,这说明从动力学角度来看,反应是能够进行的. 比较反应物和产物的相对能量可以看出,产物比反应物低 25.1 kJ/mol 的能量,由此说明反应为一放热反应,且产物比反应物稳定.

3.6 电荷密度拓扑分析

根据 Bader 等人提出的电荷密度拓扑理论^[10],分子电荷密度 $\rho(\mathbf{r})$ 的拓扑性质可以通过其临界点(Critical point)的数量和类型来描述. 电荷密度的临界点共有四种类型,它们分别与分子的某种特定的结构要素相联系. 其中键临界点存在于两个成键的原子之间,它是电荷密度的鞍点. 一般而言,键临界点处的电荷密度 $\rho_b(\mathbf{r})$ 越大,该化学键的强度越

强^[11];此外,键临界点处的 Laplacian 量 $\nabla^2\rho_b(\mathbf{r})$ 可以作为该化学键类型的判据,若 $\nabla^2\rho_b(\mathbf{r}) < 0$,标志两个成键原子间是共享 (share) 电子相互作用,例如共价键和极性键;若 $\nabla^2\rho_b(\mathbf{r}) > 0$,标志两个成键原子间为闭壳层 (closed-shell) 相互作用,如离子键、氢键、van del Waals 相互作用等^[12,13].

为了考察反应过程中旧键断裂和新键形成的细节以及化学键性质的变化,本工作用电荷密度拓扑分析方法,对反应中新形成和将断裂的化学键的电荷密度进行了分析.图4给出了键临界点处电荷密度的 Laplacian $\nabla^2\rho_b(\mathbf{r})$ 随反应坐标的变化曲线.

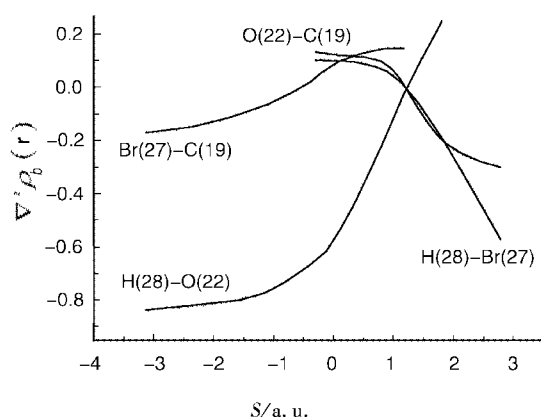


图4 键临界点处 $\nabla^2\rho_b(\mathbf{r})$ 随反应坐标的变化曲线

Fig.4 Laplacian of the electronic charge density at bond critical point along reaction coordinates

由图4曲线可知,H(28)-O(22)键的 $\nabla^2\rho_b(\mathbf{r})$ 在反应初期是个较大的负值,表明该化学键具有共享电子的特点,是典型的共价键.随着反应的进行其 $\nabla^2\rho_b(\mathbf{r})$ 值逐渐变大,而且在过渡态前后变化速度更快,反应进行到 $s = 1.2$ 左右,其 $\nabla^2\rho_b(\mathbf{r}) = 0$,这时 H(28)-O(22) 间的共享电子相互作用解除,在以后的进程中它们之间的 $\nabla^2\rho_b(\mathbf{r}) > 0$,属于闭壳层相互作用,即 van del Waals 相互作用,而且越来越弱直至断裂.反应初始 O(22) 与 C(19) 之间不成键,当反应进行到过渡态附近 ($s = -0.3$),它们之间开始产生弱相互作用,此时 $\nabla^2\rho_b(\mathbf{r})$ 为很小的正值,至 $s = 1.2$ 时其 $\nabla^2\rho_b(\mathbf{r}) = 0$,到产物时其 $\nabla^2\rho_b(\mathbf{r})$ 值变为较大的负值,表明在 $s = 1.2$ 之前,O(22) 与 C(19) 之间只存在着弱的 van del Waals 相互作用, $s = 1.2$ 时它们之间才开始形成共价作用,并最终形成新的共价键并完成成环作用.在反应物中 H(28) 与 Br(27) 之间距离较远,它们之间不存在键临界

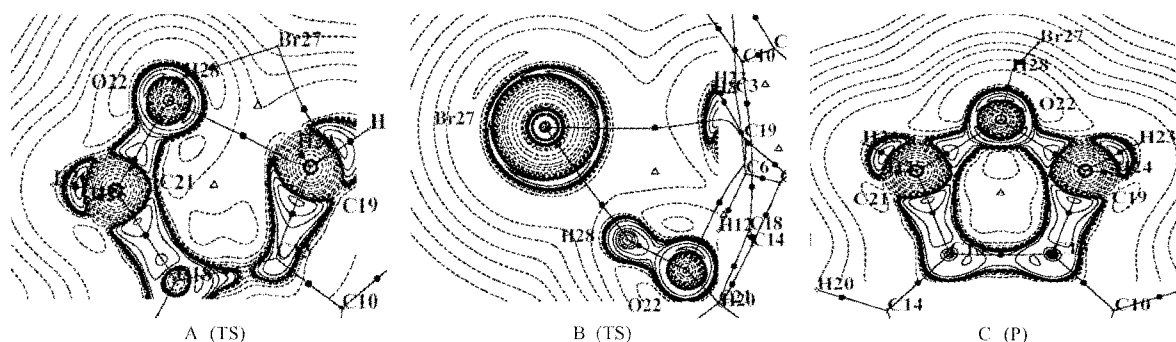
点,反应至过渡态附近它们之间开始出现键临界点,此时 $\nabla^2\rho_b(\mathbf{r})$ 为很小的正值,当 $s = 1.2$ 时,其 $\nabla^2\rho_b(\mathbf{r})$ 减小至零,意味着 H(28) 与 Br(27) 之间开始形成化学键,并最终形成 HBr 分子而完成消除反应.以上三个化学键的 $\nabla^2\rho_b(\mathbf{r})$ 随反应坐标变化过程中,在 $s = 1.2$ 处相交,此时它们的 $\nabla^2\rho_b(\mathbf{r})$ 同时等于零.说明旧键 H(28)-O(22) 的断裂、新键 O(22)-C(19) 的生成以及 HBr 的消除是协同发生的.此外,反应初期 Br(27)-C(19) 键的 $\nabla^2\rho_b(\mathbf{r})$ 为负值,随反应进行,其值逐渐变大,至过渡态附近变为零,并继续变为较大的正值.Br(27)-C(19) 键的 $\nabla^2\rho_b(\mathbf{r})$ 与 H(28)-Br(27) 键的 $\nabla^2\rho_b(\mathbf{r})$ 曲线在 $s = 0.1$ 处相交,此时它们的 $\nabla^2\rho_b(\mathbf{r})$ 为较小的正值,说明这时 Br(27)-C(19) 键开始断裂,但是 H(28)-Br(27) 键尚未形成,Br(27) 与 C(19) 及 Br(27) 与 H(28) 之间同时存在弱相互作用;当 $s = 1.2$ 时,Br(27) 与 C(19) 之间彻底断裂,Br(27) 与 H(28) 之间由弱相互作用转化为共享相互作用,并最终形成 HBr 分子而完成消除反应.

同时为了更直观地说明上述情况,图5给出了部分相关驻点电荷密度的 $\nabla^2\rho_b(\mathbf{r})$ 等值线图,其中 A 和 C 分别为过渡态 (TS) 和产物 (P) 时,通过 O(22)、C(21)、C(19) 三个原子所在平面上的 $\nabla^2\rho_b(\mathbf{r})$ 等值线图,由图5A可见,过渡态时 C(19) 和 O(22) 之间还没有成键,到产物时(图5C),O(22) 与 C(19) 成键,同时形成五员环结构.图5B为过渡态 (TS) 时,通过 Br(27)、H(28) 和 O(22) 平面的 $\nabla^2\rho_b(\mathbf{r})$ 等值线图,其中 Br(27) 与 C(19) 已经完全断开,O(22) 与 C(19) 之间、H(28) 与 Br(27) 之间尚未成键.

4 结论

用密度泛函理论 (DFT) 方法对该反应进行理论计算,采用优化过渡态方法 QST2 找出反应势能面上的过渡态和活化能,优化了反应物 (R)、过渡态 (TS) 和产物 (P) 的几何构型,并用振动分析和 IRC 方法验证了过渡态的可靠性及其在反应过程中的前后连接关系,通过对反应能量和电荷密度的分析,得出以下结论:

1. (4-溴甲基双环[4.4.1]-1,3,5,7,9-十一碳五烯基-3-) 甲醇环氧化反应生成 5-氧杂三环[7.4.1.0^{3,7}]-1,3(7),8,10,12-十四碳五烯,在从二环共轭结构到三环共轭结构的转变中,存在 HBr 消除反

图5 电荷密度的 $\nabla^2\rho_i(\mathbf{r})$ 沿键径的等值线图

A. (TS), O(22)C(21)C(19)平面; B. (TS), H(28)Br(27)C(19)平面; C. (P), O(22)C(21)C(19)平面.

Fig. 5 Contour plot of Laplacian of electronic charge density

A. (TS) in O(22)C(21)C(19) plane, B. (TS) in H(28)Br(27)C(19) plane, C. (P) in O(22)C(21)C(19) plane.

应和成环反应,二者是协同进行的。

2. 溴化氢消除反应中的氢来自与 O(22) 相连的羟基氢, H(28)。

3. 该反应只存在一个过渡态,在过渡态中 O(22) 和 C(19) 向相对的方向振动是使过渡态向产物发展的关键,最终 H(28)-O(22) 键断裂、H(28)-Br(27) 键和 O(22)-C(19) 键生成,完成消除反应和成环反应。

4. 在 B3LYP/6-31G* 水平下对反应各驻点进行零点能校正,并计算得到整个反应的活化势垒为 139.2 kJ/mol,该反应为一个放热反应,放热量为 25.1 kJ/mol。

参 考 文 献

- [1] James H Rigby, Anjan Saha, Mary Jane Heeg. *J. Org. Chem.*, 1997, **62**: 6448
- [2] Shigeyasu Kuroda, Mitsunori Oda, Shengli Zuo, *et al. Tetrahedron Letters*, 2001, **42**: 6345
- [3] Su M D, Chu S Y. *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, **121**: 4229
- [4] Geng Z Y(耿志远), Wang Y C(王永成), Zhao C Y(赵存元). *Acta Chim. Sinica*(化学学报), 2001, **59**: 2050
- [5] Zhang C(张翀), Bu Y X(步宇翔). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2001, **14**: 75
- [6] Becke A D. *J. Chem. Phys.*, 1993, **98**: 5648
- [7] Fukui K. *J. Phys. Chem.*, 1970, **74**: 4161
- [8] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, *et al. Gaussian 98*, Revision A.9, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998.
- [9] AIM2000 homepage and software to download: <http://gauss.fh-bielefeld.de/aim2000>
- [10] Bader R F W, Hssen H. *J. Chem. Phys.*, 1984, **80**: 1943
- [11] Zeng Y L(曾艳丽), Zheng S J(郑世钧), Meng L P(孟令鹏). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2001, **14**: 57
- [12] Cao W L(曹维良), Zhang J C(张敬畅), Guo H Y(郭洪猷). *Chin. Chem. Bull.* (化学通报), 1991, (1): 30
- [13] Cao W L(曹维良), Zhang J C(张敬畅), Guo H Y(郭洪猷). *Chin. Chem. Bull.* (化学通报), 1992, (3): 55