第 18 卷 第 6 期 化 学 物 理 学 报 Vol. 18, No. 6
2005 年 12 月 CHINESE JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS Dec. 2005

1003-7713/2005/06-918-7

分子内氮原子上亲核取代反应的理论研究*

曾 义, 任 译**
(四川大学化学学院, 成都 610064)

摘 要: 在 MP2(full)/6-31 + G(d,p) 理论水平上,以 $-CHR-(CH_2)_3-NFCH_3$ (R = H, CH_3, CH_2CF_3, CHO, $COCH_3$) 为计算模型,对分子内可能发生的两条反应路径—氮原子上的亲核取代反应及消去反应进行了理论研究. 结果表明,当进攻基团 -CHR 为碱性较强的基团,即 R = H、CH_3、CH_2CF_3 时,有利于发生消去反应而生成直链化合物 $R-CH_2-(CH_2)_3N=CH_2$;而当 R 为吸电子基团 -CHO、$-COCH_3$ 时,主要发生分子内氮原子上的亲核取代反应, 产物为含氮的五员杂环化合物. 这些理论预测与已有的实验结果吻合.

关键词: 分子内亲核取代;消去反应;理论计算
中图分类号: O641.12 + 1 **文献标识码:** A

Theoretical Study of Intramolecular Nucleophilic Substitution on Nitrogen*

Zeng Yi, Ren Yi**
(*College of Chemistry, Sichuan University, Chengdu* 610064)

Abstract Using the $-CHR-(CH_2)_3-NFCH_3$ (R = H, CH_3, CH_2CF_3, CHO, $COCH_3$) as the computational model, the two possible intramolecular reactions, nucleophilic substitution on nitrogen and elimination reaction, were studied at the theoretical level of MP2 (full)/6-31 + G (d, p). The results indicate that the elimination mechanism, when the -CHR radical is more basic (R = H, CH_3, CH_2CF_3) leading to linear products $R-CH_2-(CH_2)_3N=CH_2$ is preferred. In contrast, electro-withdrawing groups CHO and $COCH_3$ on the attacking site will favor the intramolecular nucleophilic substitution of nitrogen and form 5-membered heterocyclic compounds. These theoretical predictions agree with the available experiments.

Key words Intramolecular nucleophilic substitution, Elimination, Theoretical calculation

1 引 言

近 100 多年来,无论从实验上还是理论上,气相中碳原子上 S_N2 的反应机理都已经得到了广泛的深入研究[1-7]. 近 20 年来杂原子上的亲核取代反应由于其在生物有机及在人体代谢过程中所起的重要作用而逐渐引起人们的关注[8]. 氮原子上的 S_N2 反应是近年来的研究热点[9-11]. 但以往的研究对象大多是分子间的亲核取代反应. 分子内的亲核取代反应 (S_Ni) 是一种合成杂环化合物的新方法[12]. 通过氮原子上的 S_Ni 反应可以得到五员氮杂环化合物 - 吡咯烷衍生物(见图 1). 对于这一类 S_Ni 反应还从未有过理论报道. 我们将首次对一系列分子内氮原子上的亲核取代反应进行理论探讨. 选择的模型分子为 $^-CHR-(CH_2)_3-NFCH_3$,其中用 F 代替了实验中的离去基团 $O=POPh_2$,进攻中心碳上的一个取代基 COOEt 用 H 代替. 为了考察进攻基团的碱性对反应历程的影响,另一个取代基 R 分别设计为 H、

* Project supported by the Scientific Research Foudation for the Returned Chinese Scholars of State Education Ministry and Sichuan University.

** Corresponding author, Email: yiren57@sina.com. Received 10 December 2004; in final form 30 May 2005.

CH_3、CH_2CF_3、CHO、$COCH_3$. 希望通过对这一系列反应机理的研究考察进攻基团的碱性是如何影响反应历程以及过渡态结构与反应活化能之间的关联.

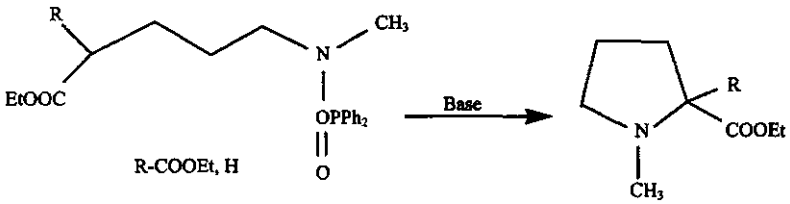


图 1　五员氮杂环化合物的成环步骤

Fig. 1　The cyclized step in the synthesis of 5-membered nitrogen heterocycles

2　计算方法

先在 HF/6-31 + G(d,p) 水平上,对反应物、产物及关键中间体和过渡态进行了全优化,并用频率分析对优化结构加以确认. 为了考虑电子相关效应对结构和能量的影响,在 HF 优化的基础上采用 MP2(full)/6-31 + G(d,p) 方法(以下简称 MP2(full))重新优化结构. 并且对全部过渡态均进行了内禀反应坐标(IRC)解析计算[13],以确证过渡态的正确性和找出关联这个过渡态的相应复合物. 所有绝对能量都包含了经标定的 HF/6-31 + G(d,p) 水平上的零点能(标定因子为 0.9). 相对能量以最稳定反应物作为能量基点,采用 298 K 时的吉布斯自由能变化($\triangle G_{298}$),单位为 kJ/mol. 所有优化结构及相应结构数据均在 MP2(full) 水平下得到,键长单位为 nm,键角单位为(°). 所有计算均采用 GAUSSIAN 98[14] 软件包完成.

3　结果与讨论

在有机反应中,亲核取代和消去常常是一对竞争反应. 所以本研究中每一个反应体系,都可能有两条不同的反应路径,分别对应两种不同的过渡态及产物. 如果反应物中的 $^-$CHR 作为亲核端直接进攻氮原子,同时与氮直接相连的 F 离子作为离去基团离去,则发生分子内氮原子上的亲核取代反应(S_Ni). 其中的过渡态为一个五员环结构,产物将是含氮的五员杂环化合物. 如果在反应中 $^-$CHR 作为碱与氮原子相连的甲基作用,CH_3基团上的一个 H 原子以质子的形式迁移至 $^-$CHR,即发生分子内质子转移,与此同时消去 F 离子. 这样的反应历程称为消去历程(Ei),相应的过渡态为一个七员环结构,得到的产物将是一个含 C = N 双键的直链分子 R – CH_2 – $(CH_2)_3$N = CH_2. 下面我们用 I(S_Ni) ~ V(S_Ni) 分别表示对应于五个不同反应物(1a ~ 1e)发生的亲核取代反应历程,相应的过渡态和产物分别为 3a ~ 3e 和 5a ~ 5e;I(Ei) ~ V(Ei) 则分别表示对应于五个不同反应物(1a ~ 1e)发生的消去反应历程,相应的过渡态和产物分别为 3a′ ~ 3e′和 5a′ ~ 5e′. 如图 2 所示.

3.1　反应物与过渡态结构的优势构型

所有反应物都可能存在多种构象异构体. 本计算模型中所选择的都是最稳定的构象. 特别是反应物(1c ~ 1e),即当 R = CH_2CF_3、CHO、$COCH_3$时,其稳定性由于分子内六员环氢键的作用得到了增强. 在 MP2(full) 理论计算水平上,它们的能量比各自的其它构象异构体低 6 ~ 8 kJ/mol. 几何构型见图 3.

当 R ≠ H 时,产物可能有顺式与反式之分. 所以对除 R = H 以外的过渡态结构,应考虑空间效应对体系能量的影响. 当 R = CH_3、CH_2CF_3时,由于取代基的空间位阻,反式构型过渡态比顺式构型稳定得多;而当 R = CHO、$COCH_3$时,尽管空间位阻依然存在,但由于羰基氧与次甲基氢之间的作用,顺式构型反而更加稳定. 以下我们均选择能量最低的过渡态(TS)结构加以讨论,图 4 是它们的结构示意图.

3.2　两条可能的反应历程

在生成过渡态(3a ~ 3e, 3a′ ~ 3e′)以前,反应需经过中间体结构 INT1(2a ~ 2e). 如图 2 所示,当反应物 1a ~ 1e 沿顺时针方向绕 C(7) – C(6) 键旋转大约 100°形成 INT1,其中的二面角 C(8) – C(7) – C(6) – C(5) 从 170.1° ~ 178.5°(1a ~ 1e) 减小到 63.4° ~ 74.9°(2a ~ 2e),从而使进攻中心碳负离子 C(8) 更靠近中心氮原子 N(3),两者的距离从 1a ~ 1e(约为 0.50 nm)缩短到 2a ~ 2e(约为 0.43 nm),这样有利于下一步过渡态的形成. 在形成过渡态以后,离去基团 F^- 逐渐远离氮原子,在脱离产物前形成另一个中间体INT2. 如果反应按亲核

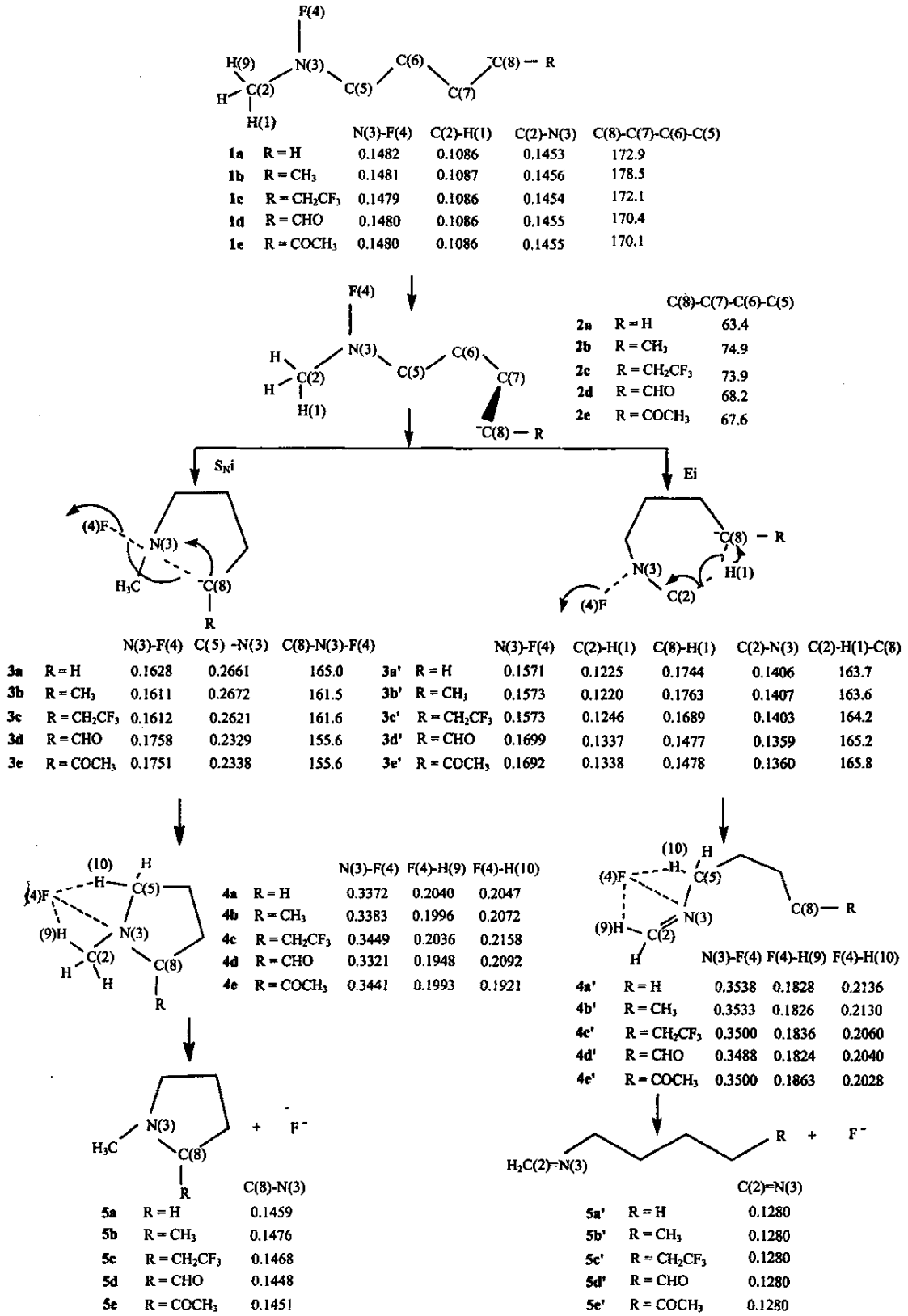
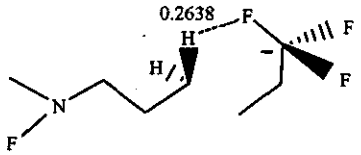
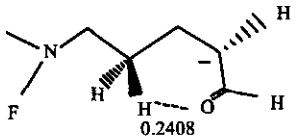


图 2 两种反应路径及反应物、中间体、过渡态和产物的主要几何参数

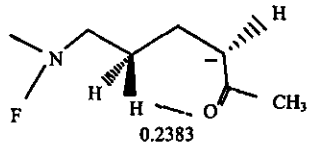
Fig. 2 Two reaction pathways and the main geometrical parameters of the reactants, intermediates, TSs and products



1c　R = CH_2CF_3



1d　R = CHO



1e　R = $COCH_3$

图 3　反应物 1c、1d、1e 的最稳定构象

Fig 3　The most stable conformers of reactants 1c, 1d, 1e

取代历程进行，INT2 为环状结构与 F^- 之间生成的复合物(4a ~ 4e)，其中离去基团 F^- 与 C(2) 上的 H(9)，C(5) 上的 H (10) 的距离大约为 0.2 nm；而在消去历程中，INT2 是由离去基团 F^- 与开链结构生成的复合物 (4a′ ~ 4e′)，F^- 与 H(9) 和 H (10) 的距离分别约为 0.18 和 0.2 nm. INT2 的能量在两种反应历程中都是最低的，低于初始反应物 193.14 ~ 437.30 kJ/mol. INT2 经离解后分别生成环状的取代产物 (5a ~ 5e) 和开链的消去产物 (5a′ ~ 5e′).

从表 1 中的数据可知，INT1 的能量与反应物非常接近，除 2d 略微高出 1d 0.33 kJ/mol 外，其余的都稍低于相应的反应物. 在我们先前的研究工作中[10, 11]也解释了反应路径的选择主要由过渡态与反应物的能量差来决定，所以本研究中活化自由能 $\triangle G^{\neq}$ 是计算过渡态与反应物之间的相对吉布斯自由能，$\triangle G^0$ 则为反应的吉布斯自由能变化，即产物相对于反应物的相对吉布斯自由能. 下面我们将对两种反应历程作详细深入的讨论.

3.2.1　亲核取代历程(S_Ni). 如图 4 所示，S_Ni 历程的过渡态为五员环结构. 与反应物 1a ~ 1e 相比，过渡态3a ~ 3e中的N – F键显著伸长，且以R为吸电子

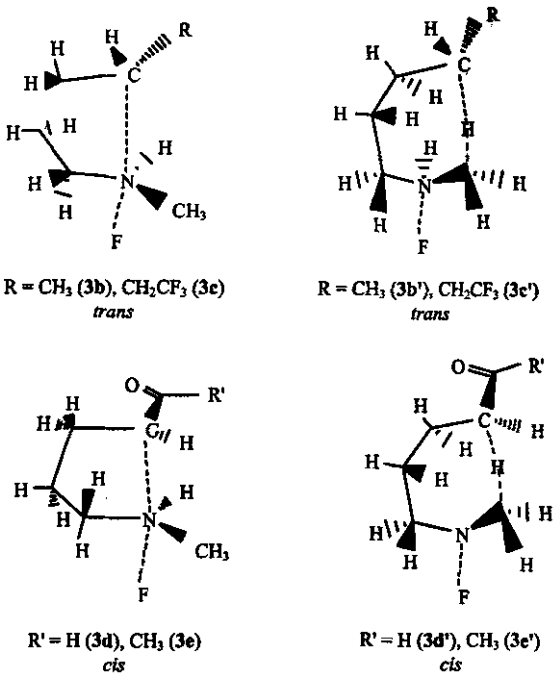


图 4　能量最低的过渡态结构

Fig 4　The TS structures with lowest energies

表 1　反应 Ⅰ ~ Ⅴ 中反应物、中间体、过渡态和产物的相对吉布斯自由能

Table 1　The relative Gibbs free energies of reactants, intermediates, TSs and products with respect to the reactants in reactions Ⅰ ~ Ⅴ

Reaction	R = R	Reactant	INT1	$\triangle G^{\neq}$ (TS)/(kJ/mol)	INT2	$\triangle G^0$ (Prod)
Ⅰ (S_Ni)	H	0.00	−11.04	32.34	−416.37	−345.38
Ⅰ (Ei)		0.00	−11.04	9.59	−413.60	−389.31
Ⅱ (S_Ni)	CH_3	0.00	−10.81	20.06	−437.30	−392.53
Ⅱ (Ei)		0.00	−10.81	2.37	−417.84	−362.08
Ⅲ (S_Ni)	CH_2CF_3	0.00	−1.31	26.29	−388.80	−342.18
Ⅲ (Ei)		0.00	−1.31	14.48	−368.21	−309.00
Ⅳ (S_Ni)	CHO	0.00	0.33	51.59	−193.14	−166.07
Ⅳ (Ei)		0.00	0.33	76.59	−204.74	−143.37
Ⅴ (S_Ni)	$COCH_3$	0.00	−0.34	45.32	−216.40	−179.47
Ⅴ (Ei)		0.00	−0.34	69.72	−200.44	−156.17

基 $-CHO$、$-COCH_3$(**3d ~ 3e**)时尤为明显. 为了比较过渡态中的这种构型变化,我们用式(1)来表示 N-F 键的伸长度:

$$\%N\text{-}F^{\neq} = 100(r^{\neq}_{N-F} - r^{reac}_{N-F}) / r^{reac}_{N-F} \quad (1)$$

其中, $r^{\neq}_{N-F}$为过渡态(**3a ~ 3e**)中的 N-F 键长, r^{reac}_{N-F}为反应物(**1a ~ 1e**)的 N-F 键长(相应结构数据见图2). 可以看出, **3d ~ 3e** 的 %N-F$^{\neq}$值(约18%)远远大于3a ~ 3c 的 %N-F$^{\neq}$值(9% ~ 10%). 一般来讲, 如果固定亲核取代反应的离去基团 X, 较大的 %N-X$^{\neq}$值将对应较高的活化能. 从进攻基团的亲核能力来看, 由于在反应物(**1d ~ 1e**)中碳负离子与羰基形成的 p-π 共轭体系使得进攻离子上的负电荷更为分散,从而降低了进攻基团的亲核性,使反应位垒升高. 而反应物(**1a ~ 1c**)中碳负离子的负电荷相对比较集中,亲核性比较强,反应的位垒将降低. 从表1计算得到的活化自由能数据可以看出,反应 I(S_Ni) ~ III(S_Ni)的活化自由能($\Delta G^{\neq}$ = 20.06 ~ 32.34 kJ/mol)低于 IV(S_Ni) ~ V(S_Ni)($\Delta G^{\neq}$ = 51.59 和45.32 kJ/mol),而且反应 I(S_Ni) ~ III(S_Ni)的放热性也更为明显. 表明无论从动力学还是热力学考虑,反应 I(S_Ni) ~ III(S_Ni)都比 IV(S_Ni)和 V(S_Ni)更为容易. 除此之外,**3a ~ 3e** 中键角 C(5)N(3)F(4)变化在 155.6° ~ 165.0°,显示了分子内 S_Ni 反应的背面进攻特点.

3.2.2 消去历程(Ei). 如果反应按 Ei 进行,反应过渡态则为七员环结构. 在过渡态 **3a′ ~ 3e′** 中,由于 H(1)向 ^-CHR 转移,同时 F 离子将消去, 所以 N-F 和 C(2)-H(1)键同时伸长. 与式(1)类似,我们定义下面两式来综合描述这两个键长的变化情况:

$$\%L^{\neq} = \%N\text{-}F^{\neq} + \%C\text{-}H^{\neq} \quad (2)$$

$$\%C\text{-}H^{\neq} = 100(r^{\neq}_{C-H} - r^{reac}_{C-H}) / r^{reac}_{C-H} \quad (3)$$

其中 %N-F$^{\neq}$的定义类同亲核取代历程(见式(1));$r^{\neq}_{C-H}$和 r^{reac}_{C-H}分别为过渡态(**3a′ ~ 3e′**)和对应反应物(**1a ~ 1e**)中的 C(2)-H(1)键长. 从表2中的 %L$^{\neq}$值可以看出,消去历程的变化趋势与亲核取代类同. 由于反应物(**1d ~ 1e**)中碳负离子上负电荷受相邻羰基的影响而减少,使得 H(1)的转移更为困难. 在过渡态 **3d′ ~ 3e′** 中 C(2)-H(1)键更加伸长,结果导致 **3d′ ~ 3e′** 的 %L$^{\neq}$值(37.8% 和 37.4%)明显大于 **3a′ ~ 3c′**(18.0% ~ 21.1%),反应 IV(Ei)和 V(Ei)的活化自由能(76.59 和 69.72 kJ/mol)高于I(Ei) ~ III(Ei)(2.37 ~ 14.48 kJ/mol),放热也比较少(-143.37 和 -156.17 kJ/mol). 另外在 **3a′ ~ 3e′** 中, 键角 C(2)H(1)C(5)大约为165°,也有利于分子内的质子转移.

表2 各反应途径中过渡态几何构型的变化参数

Table 2 The geometric looseness index of the TSs in all the reaction pathways

Reaction	R	%N-F$^{\neq}$		%C-H$^{\neq}$	%L$^{\neq}$
		S_Ni	Ei	Ei	Ei
Ⅰ	H	9.9	6.0	12.8	18.8
Ⅱ	CH_3	8.8	6.1	12.3	18.4
Ⅲ	CH_2CF_3	9.0	6.4	14.7	21.1
Ⅳ	CHO	18.7	14.8	23.0	37.8
Ⅴ	$COCH_3$	18.3	14.3	23.1	37.4

3.2.3 过渡态结构和反应活化能的关联. 以往的大量研究已经表明,过渡态几何构型的变化和反应活化能有着密切的关系. 在过渡态结构中,几何构型变化越大,相应的过渡态能量就越高,反应的活化能垒也就越高. 在我们的研究体系中,活化自由能 $\Delta G^{\neq}$ 分别与过渡态几何结构的主要变化参数(%N-F$^{\neq}$ 和 %L$^{\neq}$)之间存在较好的线性关系,其中亲核取代历程的相关系数为 R^2 = 0.913(图5), 消去历程为 R^2 = 0.9937(图6).

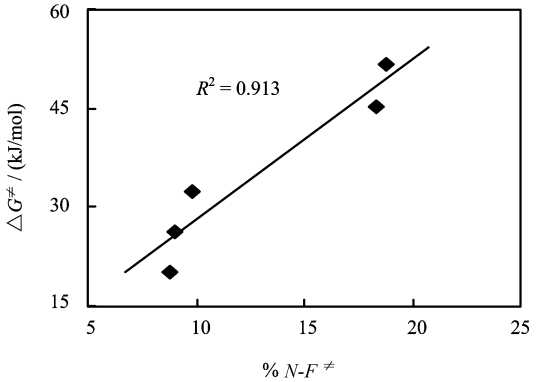


图5 SNi 历程 $\Delta G^{\neq}$ 与%N-F$^{\neq}$之间的线性关系

Fig. 5 Plot of $\Delta G^{\neq}$ in SNi paths *vs.* %N-F$^{\neq}$ of TSs

3.3 两种竞争历程比较及与进攻基团碱性的关联

分析表1中的能量数据可以将五个模型反应体系分成两类. 当碳负离子上的电荷受羰基的吸引向羰基转移时, 反应更加有利于亲核取代反应历程的进行,其反应活化自由能比消去历程要低25 kJ/mol 左右. 而当碳负离子上的负电荷比较集中时,即 ^-CHR 为 $^-CH_2$、$^-CHCH_3$、$^-CHCH_2CF_3$,它更容易

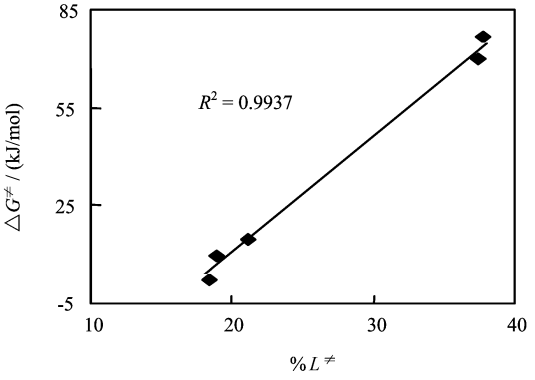


图 6　Ei 历程 $\Delta G^{\neq}$ 与 $\%L^{\neq}$ 之间的线性关系

Fig. 6　Plot of $\Delta G^{\neq}$ in Ei paths *vs*. $\%L^{\neq}$ of TSs

夺取质子而发生消去反应，反应活化自由能比亲核取代历程大约低 12 ~ 23 kJ/mol. 说明当取代基 R 中包含有吸电子的羰基时，反应的选择性较好，且主要生成含氮的五员杂环化合物. 这些结论与实验是吻合的. 实际上在实验中，碳负离子上已经固定了一个酯基 COOEt，当 R = COOEt 时，杂环化合物的产率为 95%，而当 R = H 时，进攻中心碱性增加，产率降低为 75%[12]. 说明在实验中常常选择一个或两个酯基与碳负离子相连，通过降低进攻基团上的碱性来提高杂环化合物的产率.

也可以根据 ^-CHR 的碱性来做进一步的讨论. 为了定量描述进攻基团的碱性，我们分别用 $^-CH_3$、$^-CH_2CH_3$、$^-CH_2CH_2CF_3$、$^-CH_2CHO$、$^-CH_2COCH_3$ 来模拟反应物，即用 $^-CH_2R$ 代替 $^-CHR-(CH_2)_3-NFCH_3$ 来考察进攻基团的碱性大小. 表 3 列出了反映共轭酸酸性的 ΔH_{acid} 和 ΔG_{acid} 实验值[15]，这两个值越大，说明共轭酸越难以离解出质子，而对应的共轭碱就越容易结合质子，即该共轭碱的碱性也就越强. 从表 3 中的数据可以看出，碱性的大小按 $CH_3CH_2^- > CH_3^- > CF_3CH_2CH_2^- > CH_3COCH_2^- > CHOCH_2^-$ 依次减弱. 当 R = CHO 和 $COCH_3$ 时，由于碳负离子与羰基形成了较强的 p − π 共轭，从而降低了进攻基团的碱性，使得分子内的质子转移难于进行，具体表现为消去历程的位垒明显高于取代历程，从而使亲核取代成为主导反应. 而当 R = H、CH_3、CH_2CF_3 时，碳负离子的碱性明显比较强，容易吸引 H(1) 而发生分子内质子转移. 当 CH_2 中的一个氢原子被给电子基 CH_3 取代时，进攻基团的碱性进一步增强，使得消去反应更加容易进行，$\Delta G^{\neq}$ 从 9.59 kJ/mol 下降到 2.37 kJ/mol. 而当 CH_2 中的一个氢原子被 CH_2CF_3 取代时，尽管中间有一个亚甲基，但 CF_3 强烈的吸电子诱导效应还是使碳负离子上的电荷有所减小，进而削弱进攻基团的碱性，使得消去反应的反应能垒为 14.48 kJ/mol，比 R = H 高出大约 5 kJ/mol. 但与 CHO、$COCH_3$ 相比，CH_2CF_3 的吸电子能力明显较弱，所以当 R = CH_2CF_3 时，消去反应依然占据主导地位.

表 3　模拟进攻基团的酸性

Table 3　Acidities of mimic attacking sites

	ΔH_{acid}/(kJ/mol)	ΔG_{acid}/(kJ/mol)
$CH_4 \rightarrow CH_3^- + H^+$	1757.7	1715.0
$CH_3CH_3 \rightarrow CH_3CH_2^- + H^+$	1748.9	1722.6
$CH_3CH_2CF_3 \rightarrow CF_3CH_2CH_2^- + H^+$	1698.7	1667.3
$CH_3CHO \rightarrow CHOCH_2^- + H^+$	1538.0	1514.2
$CH_3COCH_3 \rightarrow CH_3COCH_2^- + H^+$	1530.5	1502.1

The experimental data from Ref.[15]

如果我们将进攻基团的碱性与反应的活化能相关联，可以发现，无论是按亲核取代历程，还是按消去历程进行，反应的活化能基本上随着碱性的增强而降低，但降低的幅度对于消去历程更为明显. 这说明进攻基团的碱性越强，对两种反应历程都是有利的. 但随着碱性的变化，优势反应和主要产物会有所变化. 从图 7 可以看出，两条曲线大约在 ΔH_{acid} = 1650 kJ/mol 时有一交点. 表明当进攻基团的 ΔH_{acid} 值小于 1650 kJ/mol 时，主要产物是亲核取代产物—五员杂环化合物；而当 ΔH_{acid} 值大于 1650 kJ/mol 时，反应将主要按消去历程进行. 这些理论预测将为实验工作者提供有价值的信息.

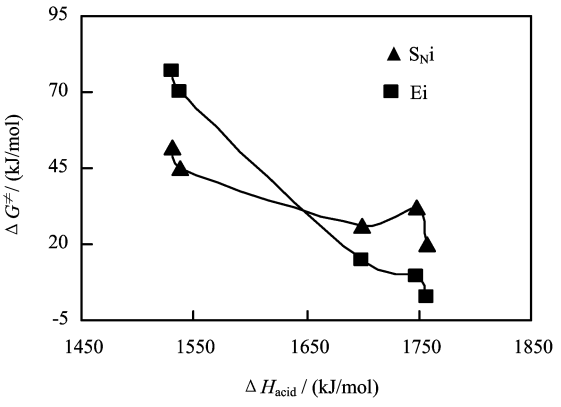


图 7　$\Delta G^{\neq}$ 与进攻基团碱性 (ΔH_{acid})之间的关系

Fig. 7　Plot of $\Delta G^{\neq}$ *vs*. ΔH_{acid} of attacking sites

3.4 动力学与热力学的一致性

表 1 中的反应热数据表明，无论是按亲核取代历程进行，还是按消去历程进行，所有反应都是放热的. 反应的放热性随着反应活化能的升高而降低，并且两者有比较好的线性关系(见图 8). 这些结果说明动力学与热力学结果在我们的研究体系中是一致的.

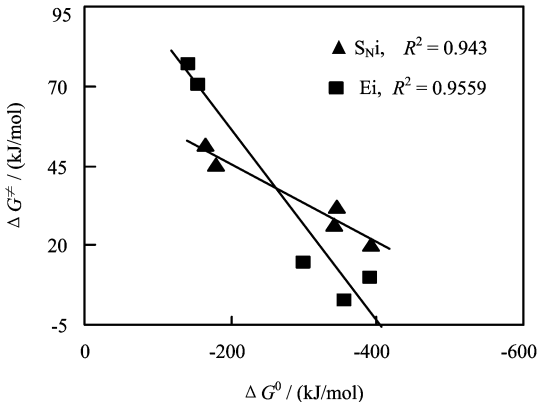


图 8 $\Delta G^{\neq}$ 与 ΔG^0 之间的线性关系

Fig. 8 Plot of $\Delta G^{\neq}$ *vs.* ΔG^0

4 结 论

在 MP2(full)/6-31 + G(d, p) 理论水平上对 $^{-}CHR-(CH_2)_3-NFCH_3$(R = H、CH_3、CH_2CF_3、CHO、$COCH_3$) 分子内可能发生的两种反应机理进行了计算研究，得出如下结论：

对每一个研究体系，都可能有两条不同的反应途径 – 亲核取代和消去，分别得到不同的产物. 进攻基团的碱性将对实际反应途径产生重要影响. 当取代基 R = H、CH_3、CH_2CF_3 时，进攻基团碱性较强，容易夺取质子而发生消去反应. 而当 R = CHO、$COCH_3$ 时，进攻基团碱性相对较弱，这时主要发生分子内氮原子上的亲核取代反应. 两种过渡态的几何结构变化参数与各自的反应活化自由能之间存在良好的线性关系(R^2 = 0.913 和 0.9937). 反应的热力学结果与动力学结果也是一致的. 我们的研究与已有的实验结果相吻合.

参 考 文 献

[1] Ingold C K. Structure and Mechanism in Organic Chemistry, 2nd Ed. Ithaca: Cornell University Press, 1969.

[2] Gao J. *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, **113**: 7769

[3] Shaik S S, Schlegel H B, Wolfe S. Theoretical Aspects of Physical Organic Chemistry, The S_N2 Mechanism. New York: Wiley, 1992.

[4] Parthiban S, de Oliveira G, Martin J M l. *J. Phys. Chem. A*, 2001, **105**: 895

[5] Sun L, Song K, Hase W L. *Science.*, 2002, **296**: 875

[6] Laerdahl J K, Uggerud E. *Int. J. Mass. Spectrom.*, 2002, **214**: 277 and references cited therein

[7] Ren Y, Chu S Y. *J. Comput. Chem.*, 2004, **25**: 461

[8] Williams A. Concerted Organic and Bio-Organic Mechanisms, CRC Press LLC: Boca Raton, FL, 2000. Chapter 6, 159

[9] Gareyev R, Kato S, Bierbaum V M. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, 2001, **12**: 139

[10] Ren Y, Wolk J L, Hoz S. *Int. J. Mass. Spectrom.*, 2002, **221**: 59

[11] Ren Y, Chu S Y. *Chem. Phys. Lett.*, 2003, **376**: 524

[12] Sheradsky T, Yusupova L. *Tetrahedron Lett.*, 1995, **36**: 7701

[13] Gorb L G, Leszczynski J. *Int. J. Quantum. Chem.*, 1998, **70**: 855

[14] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, *et al.* GAUSSIAN 98, Revision A. 9. Gaussian, Inc.: Pittsburgh PA, 1998.

[15] NIST Standard Reference Database 69-March 2003 Release: NIST Chemistry WebBook