

## 量子化学计算理解苯环上取代基的电子效应

郑雅琴<sup>†</sup>, 卓练<sup>†</sup>, 李萌, 荣春英<sup>\*</sup>

湖南师范大学化学化工学院, 长沙 410081

**摘要:** 苯环上取代基的电子效应是影响其定位效应的主要因素, 是基础有机化学的重要教学内容。本文首先总结了文献中关于取代基定位效应的分析与理论预测方法, 以此为基础, 利用量子化学计算研究了具有复杂电子效应的取代苯环的电荷分布和能量分析, 给出了从量子计算化学角度定量理解取代基电子效应的结论。研究过程有助于提高学生对于计算化学的兴趣, 培养学生多角度分析问题和解决问题的能力, 加深对取代基定位效应的理解。

**关键词:** 电子效应; 定位效应; 亲电取代; 拉电子效应; 吸电子效应; 区域选择性

**中图分类号:** G64; O6

## Enhancing Understanding of the Electronic Effect of Substituents on Benzene Rings Using Quantum Chemistry Calculations

Yaqin Zheng<sup>†</sup>, Lian Zhuo<sup>†</sup>, Meng Li, Chunying Rong<sup>\*</sup>

College of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan Normal University, Changsha 410081, China.

**Abstract:** The electronic effects of substituents on the benzene ring are the dominant factors influencing their directing effects, which are a key topic in fundamental organic chemistry. In this work, we first summarize the theoretical methods for analyzing predicting the substituent directing effects, as discussed in the literature. Quantum chemistry calculations are then employed to investigate the charge distribution and energetic profiles of several benzene derivatives, with complex electronic effects examined. The findings provide a quantitative understanding of the electronic effects of substituents from a quantum chemical perspective. This research aims to stimulate students' interest in computational chemistry and enhance their ability to approach problems from multiple angles, thereby deepening their understanding of the directing effects of substituents.

**Key Words:** Electronic effect; Directing effect; Electrophilic substitution; Electron-withdrawing effect; Electron-donating effect; Regioselectivity

### 1 前言

苯环上取代基的电子效应是指取代基对苯环上电子密度排布的影响, 它会影响到苯环上进一步亲电取代反应的位置、速率等。取代基对后进入基团位置的制约作用被称为取代基的定位效应 (Directing effect)。取代基的电子效应是影响其定位效应的主要因素。

取代基的电子效应有诱导效应、共轭效应、超共轭效应等<sup>[1,2]</sup>。诱导效应与原子的电负性有关, 当取代基团的电负性比碳原子大时, 具有吸电子诱导效应; 比碳原子小时, 具有给电子诱导效应。共轭效应是取代基上的  $p$  轨道或  $\pi$  轨道与苯环上的电子云相互重叠时引起的一种更大范围的离域效

收稿: 2024-06-27; 录用: 2024-09-02; 网络发表: 2025-02-21

<sup>†</sup>共同第一作者, 对本工作有同等贡献

<sup>\*</sup>通讯作者, rongchunying@aliyun.com

基金资助: 国家自然科学基金(22373034); 湖南省大学生创新创业项目(S202410542174); 湖南省教育厅教改重点项目(202401000516)

应, 取代基上有孤对电子的通常具有给电子共轭效应, 比如:  $-\text{NR}_2$ ,  $-\text{OR}$ ,  $-\text{X}$  (卤素原子)等; 取代基带有已被极化的双键或三键时具有吸电子共轭效应, 比如:  $-\text{COR}$ ,  $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{CN}$ ,  $-\text{SO}_2\text{R}$ 等; 取代基为碳碳双键或三键时, 由于其电负性与苯环上碳原子相同, 通常被认为具有给电子共轭效应。超共轭效应是取代基中的 $\sigma$ 电子与苯环的 $\pi$ 电子发生的 $\sigma-\pi$ 超共轭给电子作用, 比如烷基。取代基的电子效应是这些效应的综合结果。一般认为取代基的综合电子效应是给电子效应时, 可以增加苯环上的电子密度, 活化苯环使亲电取代反应能垒降低, 具有邻、对位定位效应; 相反, 取代基的综合电子效应是吸电子效应时, 则会减少苯环上的电子密度, 钝化苯环使亲电取代反应能垒升高, 强的吸电子基团具有间位定位效应, 弱的吸电子基团(比如:  $-\text{X}$  (卤素原子);  $-\text{CH}_2\text{Cl}$ ;  $-\text{CH}=\text{CHCO}_2\text{H}$ 等)具有邻、对位定位效应。

在化学类专业本科教学体系中, 苯环上取代基的电子效应以及相应的定位效应是经典教学内容之一。教材中通常只以实验产率为数据, 通过简单的结构推导来定性解释取代基的定位效应。然而, 取代基总的拉电子或吸电子效应如何定量理解? 与定位效应是否有一一对应的关系? 苯环的活化或钝化是否决定于取代基的给电子或吸电子效应? 苯环上亲电取代反应的能垒与苯环上的电子密度有定量关系吗? 有没有理论方法可以准确预测各种取代基的定位效应? 在计算化学飞速发展的当今, 这些深层次的定量问题可以借助量子化学计算结果来回答。

本文以各种取代苯环为例, 首先简要总结了文献中利用量子化学计算结果获得的关于取代基电子效应的各种结论, 然后计算了一些电子效应复杂的一元或二元取代苯环, 分析并总结了取代基的电子效应本质和起源。本文注重有机化学中各基本概念基本理论之间的内在关联, 启发学生开阔视野, 拓展思路, 了解计算量子化学在基础化学中的应用, 指导学生开展计算化学实验, 利用量子化学计算结果深入理解取代基电子效应的本质, 培养学生应用化学基本原理和计算化学手段去分析和解决实际化学问题的能力。

## 2 文献总结

人们通常认为取代基是通过诱导效应和共轭效应这两种相互关联的效应决定其总的电子效应。一般情况下, 总的效应是给电子效应时, 取代基是邻对位定位基团; 总的效应是强吸电子效应时, 取代基是间位定位基团。一些弱的吸电子效应的取代基(比如 $-\text{X}$  (卤素原子),  $-\text{CH}=\text{CHCO}_2\text{H}$ ,  $-\text{CH}=\text{CHNO}_2$ )是邻对位定位基团<sup>[1,2]</sup>。然而, 量子化学计算结果却并不完全支持这种传统化学理念。

文献<sup>[3]</sup>中研究了多种取代基定位效应与苯环上电荷分布及最高占据分子轨道(Highest Occupied Molecular Orbital, HOMO)能量之间的关系。文献<sup>[4,5]</sup>中计算了9种邻对位定位基和9种间位定位基分别在间位和对位发生亲电取代反应时的反应能垒, 并分析出反应能垒与HOMO能量、定位碳原子的Hirshfeld电荷<sup>[6]</sup>以及多种信息论物理量<sup>[7]</sup>之间的线性关系。文献<sup>[8,9]</sup>则对亲电亲核取代反应中活性位点的预测方法进行了全面的比较。这些文献中的数据笔者已经重复计算得到, 结论与文献一致, 总结如下:

(1) 一元取代苯环上亲电取代反应的区域选择性(Regioselectivity)主要由碳原子上的Hirshfeld电荷(其他类型电荷的结论基本一致)决定: 邻对位定位基使苯环上邻对位碳原子具有最大的电荷密度, 间位定位基使苯环上间位碳原子具有最大电荷密度<sup>[3]</sup>。这一观点符合传统化学理念: 亲电取代反应发生在苯环上电荷密度较大的地方。

(2) 通过对比取代苯环与苯分子上 $\text{C}_6\text{H}_5$ 总电荷差值( $\Delta Q_{\text{C}_6\text{H}_5}$ ), 发现除了负离子取代基以外, 其他中性取代基, 不论是邻对位还是间位定位基, 都使苯环上 $\text{C}_6\text{H}_5$ 的总电荷密度降低, 这说明苯环上中性取代基都是吸电子效应<sup>[3]</sup>。这一观点与传统化学理念相差甚远。

(3) 亲电取代反应过渡态的计算结果表明大多数的邻对位取代基使反应能垒低于苯分子上的亲电取代反应, 即活化了苯环, 其HOMO能量也相应升高, 有利于亲电取代反应的进行。而间位取代基的HOMO能量降低, 反应能垒较高, 即钝化了苯环<sup>[3-5]</sup>。这一观点与传统化学理念基本一致。但过

渡态计算结果表明卤素取代基的对位亲电取代反应的活化能略小于苯分子上的亲电取代反应,属于弱活化基团<sup>[4,5]</sup>。

(4) 苯环上亲电取代反应的能垒与相应碳原子上的Hirshfeld电荷值以及一些信息论物理量呈线性关系。反应能垒主要由静电相互作用能控制,空间效应和量子效应占据较小但不可忽视的地位。这一观点融合了最新的计算化学理论发展理念。信息论方法是密度泛函理论(Density Functional Theory, DFT)中描述化学活性的一种方法,其描述符是密度的函数或泛函。研究已表明信息论方法可以对多种化学活性进行描述<sup>[7]</sup>,而亲电亲核反应活性就是其信息守恒原理<sup>[10]</sup> (Information Conservation Principle)的一种典型应用。

(5) 描述电子局域软度的方法,比如福井函数(Fukui Function)<sup>[11,12]</sup>、双描述符(Dual Descriptor)<sup>[12,13]</sup>、HOMO能量等,更适合预测单个邻对位定位基的区域选择性。描述静电效应的方法,比如静电势(Electrostatic Potential)<sup>[14]</sup>、Hirshfeld/CHELPG/NPA (Natural Population Analysis)等多种电荷<sup>[6,15,16]</sup>,对含有单个间位定位基的区域选择性预测较好。总体来说,没有可以同时准确预测邻对位和间位定位基的可靠方法,但其中双描述符等值面表现得稍好。

### 3 计算方法

以一些复杂电子效应的取代苯环为例,比如同时存在吸电子和给电子效应的取代基(烯炔类衍生基团,炔炔类衍生基团,卤素基团等),以及双取代苯环,运用量子化学方法对分子结构、前线分子轨道、Hirshfeld电荷进行计算,并做了自然键轨道(Natural Bond Orbital, NBO)分析。同时对硝基正离子进攻一元取代苯环而形成的邻、间、对位正离子中间体进行了结构优化与能量的相关计算。文中具体案例的所有计算都进行了三种计算方法(MP2, B3LYP, M06-2X)与三种基组(6-311G(*d,p*), def-TZVP, aug-cc-pVDZ)的组合,计算结果没有明显的差异。为了与文献<sup>[3-5]</sup>保持一致,下文中数据是使用M06-2X泛函<sup>[17]</sup>和aug-cc-pVDZ基组<sup>[18]</sup>。所有计算在Gaussian 16程序包<sup>[19]</sup>中完成。

### 4 分析与讨论

通过文献总结可以看出,基于量子化学计算结果的结论与传统化学理念最大的差异在于:计算结果认为除了负离子取代基以外,其他取代基对于苯环都是吸电子效应,因为 $\Delta Q_{C_6H_5} > 0$ 。尽管不同定位效应的取代基都是吸电子的,但大多数邻对位定位取代基活化了苯环,其HOMO能量增大,反应能垒较小;间位取代基钝化了苯环,其HOMO能量降低,反应能垒较大,这一结论又与传统化学理念一致。而且反应能垒与苯环上碳原子的Hirshfeld电荷值线性相关。这就意味着与苯分子相比,定位碳原子上的Hirshfeld电荷会因为取代基活化或钝化苯环而增加或减少。这说明一元取代苯环上进一步的亲电取代反应的动力学能垒与苯环上的整体电荷密度没有关系,而只与苯环上碳原子的亲核性有关。

表1列出了一些有复杂电子效应的烯炔类衍生基团,炔炔类衍生基团以及卤素基团的取代苯环的计算结果。所有的 $\Delta Q_{C_6H_5}$ 值仍都为正,说明取代基使得苯环上的电荷总密度减少,总体都是拉电子基团,这与其他中性取代基的表现一致。

人们一般认为与苯环相连的碳碳双键或三键具有给电子共轭效应,有些教材把碳碳双键取代基作为弱的邻对位定位基<sup>[1,2]</sup>。从表1数据中的Hirshfeld电荷分布可以看出,当乙烯基本身作为定位基时,对位碳上的电荷密度最大,其数值-0.0425与苯分子上的电荷值-0.0428非常接近;当乙烯基上带有甲基(给电子基团)时,对位的电荷值小于-0.0428;当乙烯基上带有羰基或硝基(吸电子基团)时,间位的电荷密度最大,但数值大于-0.0428。对于乙炔基本身和带有羧基的乙炔基,其间位电荷密度相对最大,带有甲基的乙炔基,其对位电荷密度相对最大,且数值大于-0.0428。根据已有的结论,亲电取代反应活性与Hirshfeld电荷密度成正比,电荷密度越大,反应越容易发生。

表1 一元取代苯环上邻、间、对位碳的Hirshfeld电荷值, 取代苯环与苯分子上C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>总电荷差值( $\Delta Q_{C_6H_5}$ ), 取代苯环与苯分子上除键连碳原子以外的C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>总电荷差值( $\Delta Q_{C_5H_5}$ )以及分子的HOMO能量。  
最后两列是苯环对取代基(苯环→取代基)以及取代基对苯环(取代基→苯环)的二阶微扰能分析结果(单位: kcal·mol<sup>-1</sup>)

-R	Hirshfeld 电荷(a. u.)			$\Delta Q_{C_5H_5}$	$\Delta Q_{C_6H_5}$	HOMO (a.u.)	苯环→取代基	取代基→苯环
	Ortho	Meta	Para					
-H	-0.0428	-0.0428	-0.0428	0.0000	0.0000	-0.3080	0.00	0.00
-CH=CH <sub>2</sub>	-0.0398	-0.0417	<u>-0.0425</u>	0.0092	0.0461	-0.2805	16.04	< 25.51
-CH=CHCH <sub>3</sub>	-0.0428	-0.0429	<u>-0.0457</u>	<b>-0.0095</b>	0.0276	-0.2702	15.26	< 24.22
-CCH <sub>3</sub> =CHCH <sub>3</sub>	-0.0443	-0.0441	<u>-0.0472</u>	<b>-0.0211</b>	0.0184	-0.2702	10.42	< 10.76
-CH=CHCO <sub>2</sub> H	-0.0323	<u>-0.0375</u>	-0.0335	0.0623	0.0996	-0.2968	18.67	> 17.58
-CH=CHNO <sub>2</sub>	-0.0289	<u>-0.0341</u>	-0.0279	0.0950	0.1336	<b>-0.3123</b>	20.58	> 16.46
-C≡CH	-0.0305	<u>-0.0384</u>	-0.0367	0.0636	0.0188	-0.2921	27.77	> 20.43
-C≡CCH <sub>3</sub>	-0.0346	-0.0408	<u>-0.0410</u>	0.0347	0.0825	-0.2786	28.61	> 22.83
-C≡CCOOH	-0.0233	<u>-0.0347</u>	-0.0286	0.1130	0.1619	-0.3070	29.97	> 19.49
-Cl	<u>-0.0455</u>	-0.0345	-0.0375	0.0429	0.1087	-0.3039	6.14	< 14.91
-F	<u>-0.0537</u>	-0.0347	-0.0373	0.0247	0.1604	-0.3069	5.60	< 37.30

然而,表1中HOMO能量数据并不完全支持Hirshfeld电荷所表达的进一步亲电取代反应的活化或钝化趋势。只有一CH=CHNO<sub>2</sub>取代苯环的HOMO能量-0.3123 a.u.小于苯分子的HOMO能量-0.3080 a.u.,不利于亲电反应进行。其他取代苯环的HOMO能量均大于-0.3080 a.u.,有利于亲电反应进行。苯环上的亲电取代活性是局域性质,主要与苯环上活性碳原子的电子密度有关。而HOMO能量是分子的全局性质,只能一定范围内定性表达分子活性。表1中的取代基既有给电子共轭效应,又有吸电子诱导效应,其综合电子效应复杂。因此,这些分子的HOMO能量并不能直接表达活性位点的活化或钝化。

我们发现苯环上与取代基直接键连的碳原子的电荷密度总是降低的,且与取代基直接键连苯环的原子的电负性有关,电负性越大,苯环上键连碳原子的电荷密度降低越多,而其他邻、间、对位上的碳原子电荷密度不一定是减少的。表1中统计了除直接键连碳原子以外的电荷密度差值 $\Delta Q_{C_5H_5}$ ,可以看出,带有甲基(给电子基团)的乙烯基取代苯环, $\Delta Q_{C_5H_5} < 0$ ,说明带甲基的乙烯基对除直接键连碳原子以外的苯环原子是有给电子效应的。其他乙烯基或乙炔基取代苯环的 $\Delta Q_{C_5H_5} > 0$ ,具有明显的拉电子效应。

基于此,我们对文献中更多的邻/对位定位基和间位定位基取代苯环做了 $\Delta Q_{C_5H_5}$ 的统计,发现除了带负电荷的间位定位基(-COO<sup>-</sup>, -SO<sub>3</sub>)以外,其他间位定位基的 $\Delta Q_{C_5H_5}$ 都大于0,具有拉电子效应。而邻对位定位基的 $\Delta Q_{C_5H_5}$ 值没有统一规律,稍微复杂:对于烷基、烷氧基、氨基等, $\Delta Q_{C_5H_5} < 0$ ,其对苯环上邻/间/对位有给电子效应;当氨基或氧基上连有羰基衍生取代基(-CHO, -CFO, -CRO等)时, $\Delta Q_{C_5H_5} > 0$ ,其对苯环上邻/间/对位有拉电子效应;卤素取代基的 $\Delta Q_{C_5H_5} > 0$ ,具有拉电子效应(已列于表1)。

表1最后还列出取代苯环分子的自然键轨道(NBO)理论下的二阶微扰理论分析(Second Order Perturbation Theory Analysis)结果<sup>[16]</sup>。这里我们只考虑了二阶微扰能 $E_2 > 5 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ 的相互作用。 $E_2$ 是Lewis型NBO轨道(电子给体)与non-Lewis型NBO轨道(电子受体)之间的超共轭作用能,即电子离域能,可以较好地表达电子在分子轨道之间的转移作用。然而从整体数据看来,苯环对取代基和取代基对苯环的 $E_2$ 值相对大小与 $\Delta Q_{C_5H_5}$ 所表达的结果并不完全一致。乙烯基和卤素原子为定位取代基时,

取代基对苯环的电子转移作用更大, 与 $\Delta Q_{C_5H_5} > 0$ 为拉电子取代基的结果不一致。

从表1分析可知, 取代基的电子效应是复杂的, 不仅跟直接键连的取代基团有关, 也跟取代基上其他基团的性质有关, 其定位效应很难从单一的计算结果准确预测, 总体来说Hirshfeld电荷的预测结果准确性普遍更好。取代基对苯环是吸电子效应还是给电子效应也没有单一的判断标准, 与是否活化苯环没有直接关系。

我们对一些电子效应更复杂的双取代苯环(如图1所示分子)进行了类似电荷计算, 结果列于表2中。D1-D4分子有两个典型供电子效应的邻对位定位基, 其中D1和D3定位效应冲突, D2和D4定位效应协同。D5的两个氯原子定位效应协同, D6的两个取代基定位效应不一样且相互冲突。

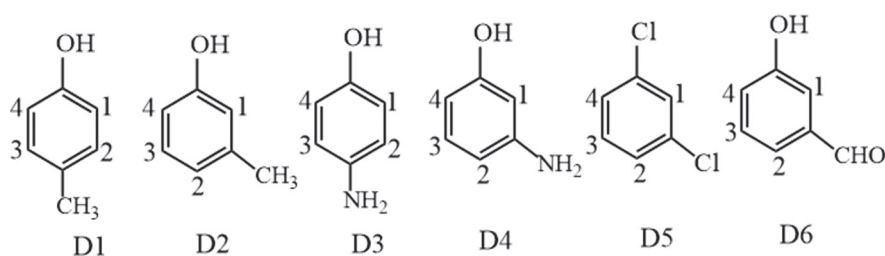


图1 双取代苯环的测试集

从表2数据可以看出, Hirshfeld电荷值可以正确预测这些双取代苯环上亲电反应的空间选择性, 活性位点上的电荷值都比苯环上碳原子电荷值小, 反应活性较大。所有的 $\Delta Q_{C_6H_5} > 0$ , 整体上对苯环造成拉电子效应, 与单取代苯环的结论一致。D1-D4分子的 $\Delta Q_{C_4H_4} < 0$ , 对苯环上非键连碳原子有明显的给电子效应; D5和D6分子的 $\Delta Q_{C_4H_4} > 0$ , 对苯环上非键连碳原子仍然是拉电子效应。双取代苯环的HOMO能量只有D5分子比苯环稍低, 不利于亲电反应, 但D5分子的1号或2、4号活性位点的Hirshfeld电荷值并不比苯环上的电荷值 $-0.0428$  a.u. (列于表1)大, 反而较小。D1与D3分子最高电荷密度4号位点的Hirshfeld电荷值差不多, 但它们的HOMO能量相差较大。这说明文献<sup>[3-5]</sup>中Hirshfeld电荷与HOMO能量同时能预测动力学反应能垒的结果并不能推广到其他体系。

表2 二元取代苯环上Hirshfeld电荷值, 取代苯环与苯分子上 $C_6H_4$ 总电荷差值( $\Delta Q_{C_6H_4}$ ), 取代苯环与苯分子上除键连碳原子以外的 $C_4H_4$ 总电荷差值( $\Delta Q_{C_4H_4}$ )以及分子的HOMO能量

分子	Hirshfeld电荷 (a. u.)				$\Delta Q_{C_4H_4}$	$\Delta Q_{C_6H_4}$	HOMO (a. u.)
	1	2	3	4			
D1	-0.05925	-0.0435	-0.0448	<u>-0.0692</u>	-0.0459	0.0947	-0.2715
D2	-0.06433	-0.0643	-0.0413	<u>-0.0747</u>	-0.0792	0.0835	-0.2780
D3	-0.05582	-0.0595	-0.0631	<u>-0.0675</u>	-0.0754	0.0922	-0.2452
D4	<u>-0.09407</u>	-0.0833	-0.0384	-0.0797	-0.1357	0.0639	-0.2571
D5	<u>-0.04992</u>	-0.0457	-0.0271	-0.0457	<b>0.0486</b>	0.1906	<b>-0.3099</b>
D6	-0.03974	-0.0467	-0.0356	<u>-0.0537</u>	<b>0.0212</b>	0.1662	-0.2984

关于定位效应的空间选择性, 教材上还主要从中间体的稳定性来说明问题, 认为正离子中间体在优势位置上能量稳定有利的。以硝基正离子( $NO_2^+$ )进攻一元取代苯环后形成的正离子中间体为例, 我们计算并对比了一系列有不同定位效应的硝基正离子中间体的能量(包括单点能和热力学能量), 但结果不支持间位定位效应的能量稳定趋势。无论取代基定位效应如何, 大部分一元取代苯环的硝基正离子中间体在对位上最稳定, 间位次之。这说明从量子化学计算角度来看, 亲电取代反应

中不同位置的正离子中间体稳定性与取代基定位效应没有明确关系。

综上：苯环上取代基的电子效应定量描述非常复杂，其吸电子或给电子性质与其定位效应没有直接关系，亲电取代反应过程中碳正离子中间体的稳定性与定位效应也没有直接关系。理论上难以找到统一的方法来同时准确预测邻对位定位效应和间位定位效应。取代基电子效应的本质应该是取代基进入苯环以后的电荷重新分布，进一步的亲电取代反应的区域选择性与苯环上重新分布的电荷密度，即苯环上的亲核性密切相关。

## 5 结语

以总结文献中关于苯环上取代基定位效应的相关结论为基础，设计了一些具有复杂电子效应的取代苯环的计算化学实验。通过量子化学计算出取代苯环的电荷性质、轨道信息以及NBO分析等数据，结合文献结论和教材内容，分析并解释了取代基复杂的电子效应对其定位效应的影响。但取代基的定位效应不仅与其电子效应有关，还与反应温度、溶剂、催化剂、新进入取代基的极性和体积等众多因素有关，应综合考虑各种因素。研究过程有助于培养学生多角度分析问题和解决问题的思辨能力，研究手段有助于加深学生对计算化学的理解，研究结果有助于学生加深对取代基定位效应的理解。

## 参 考 文 献

- [1] 邢其毅, 裴伟伟, 徐瑞秋, 裴坚. 基础有机化学. 第4版. 北京: 北京大学出版社, 2017: 753–782.
- [2] 王积涛, 王永梅, 张宝申, 胡青眉. 有机化学. 第2版. 天津: 南开大学出版社, 1993: 149–169.
- [3] Liu, S. B. *J. Chem. Phys.* **2014**, *141*, 194109.
- [4] Liu, S. B. *J. Phys. Chem. A* **2015**, *119*, 3107.
- [5] Wu, W.; Wu, Z.; Lu, T.; Huang, Y. *J. Phys. Chem. A* **2015**, *119*, 8216.
- [6] Hirshfeld, F. L. *Theor. Chem. Acc.* **1977**, *44*, 129.
- [7] Rong, C. Y.; Yu, D. H.; Liu, S. B. Information-Theoretic Approach. In *Conceptual Density Functional Theory*; Liu, S. B. Ed.; Wiley-VCH: Croydon, UK, 2022; Vol. 1, pp. 281–301.
- [8] 付蓉, 卢天, 陈飞武. 物理化学学报, **2014**, *30* (4), 628.
- [9] Cao, J.; Ren, Q.; Chen, F. W. *Sci. China Chem.* **2015**, *58* (12), 1845.
- [10] Liu, S. B.; Rong, C. Y.; Lu, T. *J. Phys. Chem. A* **2014**, *118* (20), 3698.
- [11] Parr, R. G.; Yang, W. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 4049.
- [12] 刘述斌. 物理化学学报, **2009**, *25*, 590.
- [13] Morell, C.; Grand, A.; Toro-Labbé, A. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *109*, 205.
- [14] Politzer, P.; Murray, J. S. Molecular Electrostatic Potentials and Chemical Reactivity. In *Reviews in Computational Chemistry*; Lipkowitz, K. B., Boyd, D. B. Eds.; John Wiley & Sons: New York, NY, USA, 1991; Vol. 2, pp. 273–312.
- [15] Breneman, C. M.; Wiberg, K. B. *J. Comput. Chem.* **1990**, *11*, 361.
- [16] Weinhold, F. Natural Bond Orbital Methods. In *Encyclopedia of Computational Chemistry*; Schleyer, P. v. R. Ed.; John Wiley & Sons: West Sussex, England, UK, 1998; Vol. 2, pp. 1792–1811.
- [17] Zhao, Y.; Truhlar, D. G. *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 157.
- [18] Dunning, T. H. Jr. *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 1007.
- [19] Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; et al. *Gaussian 16*, Revision A. 03; Gaussian Inc.: Wallingford, CT, USA, 2016.