

典型频哪醇重排反应的机理及基团迁移规律的研究 ——一个研究型计算化学实验

赵容浩, 梁一钊, 史梦瑶, 朱荣秀*, 张冬菊

山东大学化学与化工学院, 济南 250100

摘要: 频哪醇重排是本科有机化学课程的重要内容, 但学生对重排机理、区域选择性和基团迁移规律不能很好地理解掌握。为了加强学生对频哪醇重排反应的理解, 我们设计了一个利用计算化学方法解决有机化学问题的实验。通过直观的图像和具体的数据清楚地展现出: 能形成稳定碳正离子中间体的底物主要以分步重排机理进行, 而不能形成稳定中间体的底物则按协同重排机理进行。计算结果验证了反应的区域选择性取决于邻二醇质子化羟基的位置以及基团的迁移能力, 明确了基团迁移能力的顺序为氢>芳基>烷基, 并从微观角度对其进行了合理解释。

关键词: 频哪醇重排; 反应机理; 迁移能力; 密度泛函理论计算

中图分类号: G64; O6

Investigation into the Mechanism and Migratory Aptitude of Typical Pinacol Rearrangement Reactions: A Research-Oriented Computational Chemistry Experiment

Ronghao Zhao, Yifan Liang, Mengyao Shi, Rongxiu Zhu*, Dongju Zhang

School of Chemistry and Chemical Engineering, Shandong University, Jinan 250100, China.

Abstract: Pinacol rearrangement is an important topic in undergraduate organic chemistry courses, but students often struggle to fully understand and grasp the rearrangement mechanism, regioselectivity and group migration aptitude. In order to enhance students' comprehension of pinacol rearrangement reactions, we design an experiment that utilizes computational chemistry methods to address organic chemistry problems. Through intuitive visuals and specific data, the experiment clearly demonstrates that substrates capable of forming stable carbocation intermediates primarily undergo stepwise rearrangement mechanisms, while those unable to form stable intermediates undergo concerted rearrangement mechanisms. The computational results validate that the regioselectivity of the reaction depends on the protonation site of the neighboring diol hydroxyl group and the group migration ability, and it unequivocally establishes the order of group migration ability as hydrogen > aromatic > alkyl. Furthermore, a rational explanation for this order is provided from a microscopic perspective.

Key Words: Pinacol rearrangement; Reaction mechanism; Migratory aptitude; DFT calculations

1 引言

在酸性条件下, 邻二醇发生分子内脱水并重排生成酮(或醛)的反应称为频哪醇重排, 如式(1)所示。频哪醇重排是有机化学中的一类重要反应, 在有机合成中有广泛应用。

收稿: 2023-09-28; 录用: 2023-10-30; 网络发表: 2023-11-23

*通讯作者, Email: rxzhu@sdu.edu.cn

基金资助: 山东省本科教学改革研究项目(计算化学在大学基础化学教学中的应用); 山东大学教学改革项目(2023Y061, 2022Y072)



频哪醇重排的三个关键问题是反应机理、区域选择性和基团迁移能力。有机化学教材^[1-4]中,频哪醇重排机理通常有两种观点:(1)分步机理,即质子化邻二醇首先脱水形成稳定的碳正离子,继而经历基团1,2-迁移形成重排产物^[1-3];(2)协同机理,即基团1,2-迁移和质子化羟基脱水协同进行^[4]。文献报道频哪醇重排反应机理与底物结构和反应条件有关^[5-11],芳香族二醇多以分步机理进行^[5-7],而脂肪族二醇通常是协同机理与分步机理同时共存^[8-11]。对于频哪醇重排的区域选择性问题,不同羟基质子化脱水和不同基团迁移将得到不同的重排产物。关于基团迁移,频哪醇重排主要涉及氢、芳基、烷基等三类基团的迁移顺序,教材^[1]和文献资料^[12-14]中有三种完全不同的观点:有的认为氢迁移能力最强^[1],有的认为氢迁移能力最弱^[12],还有的认为氢迁移能力介于芳基和烷基之间^[13,14]。现有教材中关于频哪醇重排区域选择性和基团迁移规律的解释一般是根据碳正离子中间体的相对稳定性及基团迁移活性进行定性解释,缺少定量数据。

上述的问题,给频哪醇重排反应的教学带来一定困扰。计算化学快速发展,使它成为科学研究的重要工具。在基础化学实验教学中引入计算化学模块已成为必然趋势,国内关于计算化学的实验已有诸多报道^[15-18]。为加深对频哪醇重排反应的认识和理解,我们设计了该计算化学实验,期望通过计算化学方法系统研究几例典型频哪醇重排反应,给出分子水平上的微观机理、区域选择性及基团迁移规律,澄清模糊认识,获得反应的热力学和动力学定量信息。

2 实验部分

2.1 实验原理

(1) 频哪醇重排反应机理。

频哪醇重排反应的分步机理和协同机理示于图1,其中分步机理经历碳正离子中间体和基团1,2-迁移两个独立过程完成重排,而在协同机理中,质子化的底物通过一步基元过程,同时实现水分子消除与基团迁移,完成重排。

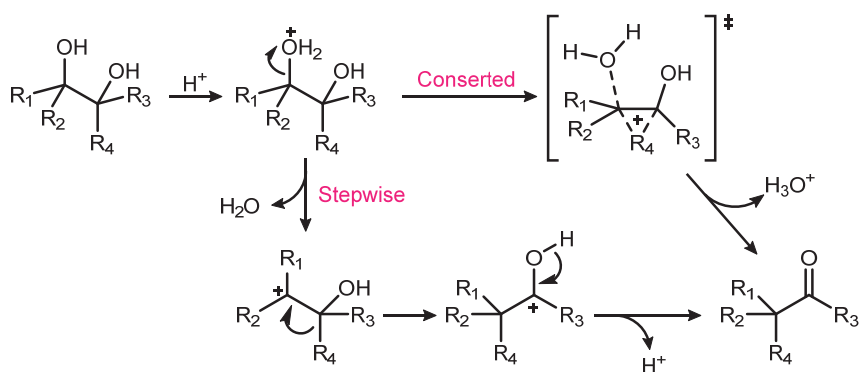


图1 频哪醇重排反应的分步机理和协同机理

(2) 频哪醇重排反应的区域选择性。

初始质子化位置不同,基团迁移能力不同,将产生不同的选择性。图2以分步机理为例,阐明了频哪醇重排反应的区域选择性:两个不同碳原子上的羟基质子化导致两个不同的碳正离子中间体I和II,由I和II上不同基团的迁移,得到四种可能的产物。碳正离子的稳定和基团迁移能力决定反应的区域选择性。

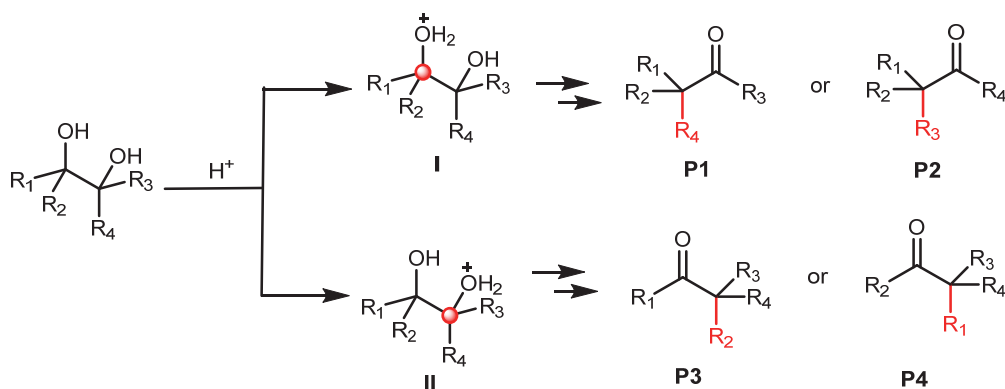


图2 频哪醇重排反应的区域选择性

(3) 频哪醇重排的基团迁移顺序。

频哪醇重排的基团迁移顺序比较复杂，往往受底物结构、迁移基团的性质、空间位阻效应等诸多因素的影响。通常认为供电子能力或者亲核性强的基团优先迁移。多数情况下迁移优先顺序为：氢>芳基>烷基。

2.2 软件和计算方法

(1) 服务器和软件。

小型服务器：Inter I5/AMD R5 CPU、32 G内存、50 G硬盘以上配置。

软件：Gaussian 09计算程序包^[19]、GaussView 6.0^[20]、CYLview 2.0^[21]、ChemOffice16和Origin 2022。

(2) 计算方法。

全部计算使用Gaussian 09程序完成。在B3LYP^[22]/6-31G(*d,p*)理论水平上对反应物、过渡态和产物的结构进行了构型优化、振动频率分析，对过渡态结构通过内禀反应坐标(Intrinsic Reaction Coordinate, IRC)^[23]计算，确认了过渡态所连接的反应物和产物。计算中采用PCM溶剂模型^[24]模拟反应溶剂(乙酸)对重排反应的影响。为获得较精确的相对能量，使用较大的6-311++G(*d,p*)基组对优化的结构进行了单点能计算。

2.3 实验步骤

2.3.1 模型的构建及输入文件的编写

最常用的构建模型的方法有三种。第一种对简单的分子模型，可以直接用GaussView构建^[15]。第二种是对复杂的分子模型，一般先用Chemdraw画出平面结构，将平面结构粘贴至Chem3D，依次点击“Calculations”-“MM2”-“Minimize Energy”-“Run”，运行完成后，点击“File”-“Save As”，选择输出文件的保存类型为*.mol2格式，然后在GaussView里打开保存过的mol2格式的文件，重新保存成*.gjf文件即可。第三种构建模型的方法则是从相关文献的支持信息中提取分子的原子坐标。

在GaussView里打开已保存的gjf文件，点击“Results”-“View/Edit File”，打开输入文件的文本格式，并修改。提醒学生注意输入文件中的空行！以乙二醇为例，修改后的优化及单点算的输入文件见补充信息。

2.3.2 反应机理

以乙二醇、2,3-丁二醇和2,3-二甲基-2,3-丁二醇(频哪醇，图3a)为例，研究乙酸溶剂中频哪醇重排的反应机理。建立并优化反应物及产物的结构，计算其相对能量，得到反应的吉布斯自由能变化。

(1) 根据图1所示的反应机制，参考文献^[13]构建分步和协同两种机理的过渡态模型，寻找反应的过渡态结构。

实验中，运用了两种寻找过渡态的方法。第一种方法采用opt=TS的命令。为了提高效率，该方

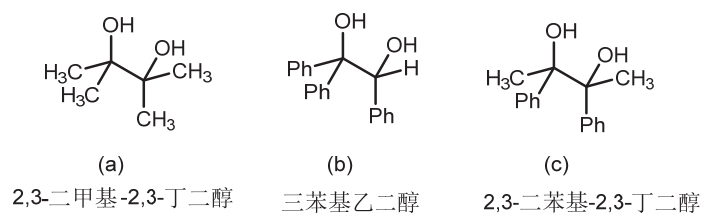


图3 计算使用的部分邻二醇底物结构

法往往分成两步完成：首先将初始猜测的成键和/或断键的键长固定，优化分子的其他部分，使其能量最小化输入的命令为opt=modredundant；然后将优化好的结构进行opt=TS的计算。第二种方法采用opt=QST3的命令，输入文件中包含有三个分子的坐标，它们依次是：反应物、产物和猜测的过渡态。以频哪醇一步重排的过渡态为例，以上两种方法的输入文件列于补充材料第1小节。

注意优化后的结构一定要做频率计算，以确认找到的结构是过渡态(一个负的频率值)还是平衡结构(无负的频率值)。

(2) 对优化的过渡态结构进行IRC计算，识别过渡态连接的反应物和产物，确认反应路径。

(3) 从计算结果中获取能量信息。具体的方法是首先读取B3LYP/6-31G(*d,p*)理论水平上的自由能校正，即，打开高斯输出文件*.log的文本文件，点击“Edit” - “Find” - “Thermal correction to Gibbs Free Energy”，读取右边的数据；然后读取B3LYP/6-311++G(*d,p*)水平的电子能，即，点击“Results” - “Summary”，读取E(RB3LYP)对应的数据，即为单点能。最终报道的能量信息是用单点能加上自由能校正得到。根据能量结果，画出反应的势能剖面图，比较协同和分步两种机理的相对能垒，确定频哪醇重排最可能的分子机制，找出决速步骤，分析取代基对反应机理的影响。

2.3.3 区域选择性

以不对称的三苯基乙二醇(图3b)为例，研究频哪醇重排反应的区域选择性。

(1) 参考实验步骤2.3.2中(1)、(2)和(3)的计算过程，获得三苯基乙二醇重排的协同和分步两种机理的相对能垒，判断三苯基乙二醇最可能的反应机理及苯基对反应性能的影响。

(2) 根据计算结果，分别得到苯基和氢迁移的能垒。

(3) 计算两个羟基质子化脱水的能垒，比较其形成的碳正离子的稳定性。

(4) 根据上述结果，分析频哪醇重排区域选择性的来源，确定氢和苯基迁移能力的大小。

2.3.4 基团迁移顺序

以2,3-二苯基-2,3-丁二醇(图3c)为例，研究烷基和苯基的迁移能力。

(1) 参考步骤2.3.3中的(1)和(2)，计算苯基和甲基迁移的能垒，确定苯基和甲基迁移能力的大小。

(2) 分析苯基优先迁移的原因。

(3) 总结氢、苯基和甲基在乙酸溶剂中的迁移顺序。

3 结果与讨论

3.1 反应机理

我们选择底物乙二醇、2,3-丁二醇和2,3-二甲基-2,3-丁二醇来研究频哪醇的重排机理。

三种底物的计算结果见表1。可以看出质子化的乙二醇和2,3-丁二醇只通过协同机制进行重排。这是由于二者脱水后形成的碳正离子中间体不稳定，无法发生分步机制。柔性扫描的结果(见补充材料第2小节)也表明，在水离去的过程中，H原子同时迁移，进一步证实了乙二醇和2,3-丁二醇的协同重排机制。对于质子化的2,3-二甲基-2,3-丁二醇，由于两个甲基对碳正离子中间体的稳定作用，两种重排机制都可发生，且分步机理比协同机理有利。下面以2,3-二甲基-2,3-丁二醇的重排反应为例，详细讨论频哪醇的重排机理。

表1 乙酸溶剂中所列三种邻二醇重排反应关键结构的相对自由能(kJ·mol⁻¹)

关键结构	乙二醇		2,3-丁二醇		2,3-二甲基-2,3-丁二醇(a)		三苯基乙二醇(b)		2,3-二苯基-2,3-丁二醇(c)	
	氢	氢	甲基	甲基	氢	苯基	氢	苯基	甲基	苯基
R	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
IM1	-	-	-	24.1	-31.7	-41.8	-2.1	7.0	-	-
IM2	-	-	-	15.8	-50.6	-57.9	-19.3	-13.1	-	-
TS2	-	-	-	38.3	-17.5	-11.2	32.4	2.0	-	-
TS3	93.1	65.0	85.1	44.0	13.0	-	56.9	19.2	-	-

图4展示了2,3-二甲基-2,3-丁二醇重排反应的势能剖面图，其中黑色和红色路径分别表示分步机理和协同机理。质子化的邻二醇为反应物，表示为R_a，将其设为能量的相对零点；对应的频哪醇重排产物表示为P_a，是质子化羰基化合物与H₂O分子的络合物，其相对吉布斯自由能为-82.3 kJ·mol⁻¹，表明频哪醇重排为热力学上有利的放热反应。对于分步机理，反应经历碳正离子中间体的形成和甲基1,2-迁移两个基元过程，对应的过渡态分别表示为TS1_a和TS2_a。图中IM1_a和IM2_a是碳正离子与H₂O分子形成的两个络合物，分别对应TS1_a的后中间体和TS2_a的前中间体，两个结构的主要区别是H₂O分子的相对位置不同，IM2_a中，羟基与H₂O分子之间的氢键使其更为稳定。计算表明，碳正离子的形成和甲基迁移两个基元过程的能垒分别为30.1和38.3 kJ·mol⁻¹，后者为反应的决速步。对于协同机制，H₂O分子消除与甲基迁移同时发生，所经历的过渡态为TS3_a，反应能垒为44.0 kJ·mol⁻¹，比分步机理的能垒高5.7 kJ·mol⁻¹。上述结果表明，分步机理比协同机理有利，2,3-二甲基-2,3-丁二醇的频哪醇重排主要通过分步机理进行。

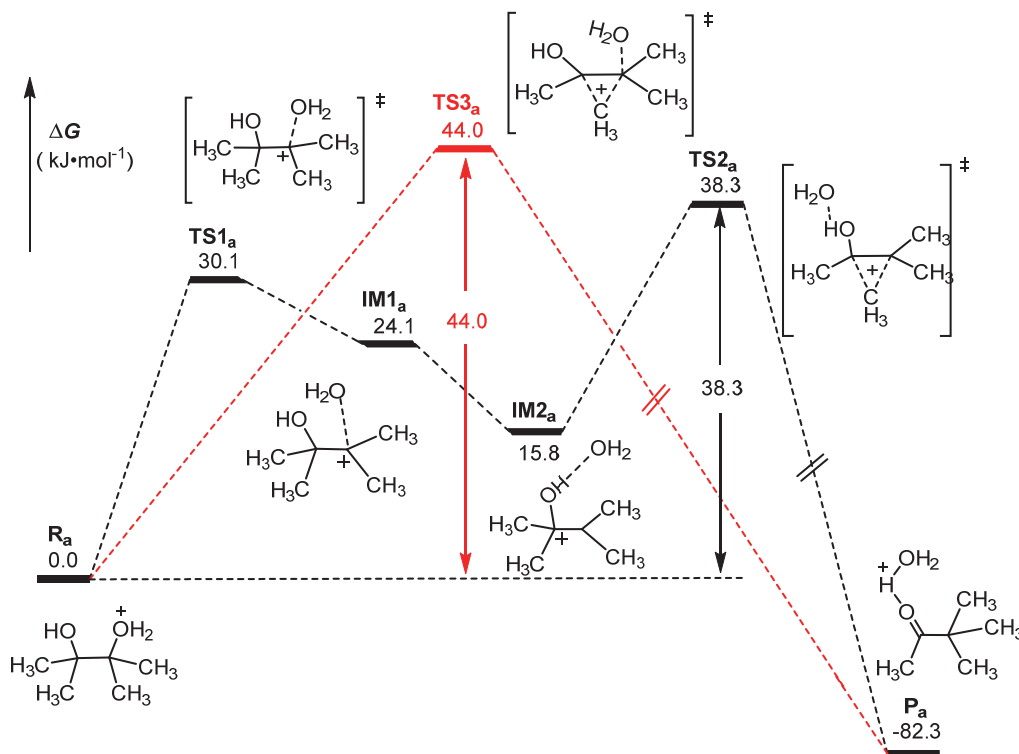


图4 2,3-二甲基-2,3-丁二醇的频哪醇重排反应

黑色：分步机理；红色：协同机理

电子版为彩图，后同

优化的过渡态3D结构示于图5a, 对应的IRC路径示于图5b–d, 这些结果对上述两种反应机理提供进一步的支持。IRC路径中也同时给出了沿反应坐标体系吉布斯自由能的变化, 如图中黑色曲线所示, 过渡态时体系能量最高, 过渡态左右两边分别对应反应物和产物方向。TS1_a对应的IRC路径(图5b)显示, 沿反应坐标, 最显著的变化是C1–O1距离逐渐变长, 指示H₂O分子消除、碳正离子的形成。TS2_a对应的反应路径(图5c)表明, C1–C3距离逐渐增大, 同时C2–C3距离在逐渐减小, 表明甲基正在从C2迁移到C1。对于协同机理的过渡态TS3_a, 计算的IRC路径(图5d)提示, 虽然H₂O分子消除与甲基迁移协同进行, 但二者并不同步。在反应的初始阶段, C1–O1距离变化明显, 而C1–C3、C2–C3距离变化很小; 在过渡态附近, C1–O1距离变化趋于平缓, C1–C3距离显著减小、C2–C3距离明显增大。这些结构参数变化的特征表明, H₂O分子消除在先、甲基迁移在后, 是一个明显的不同步协同过程。

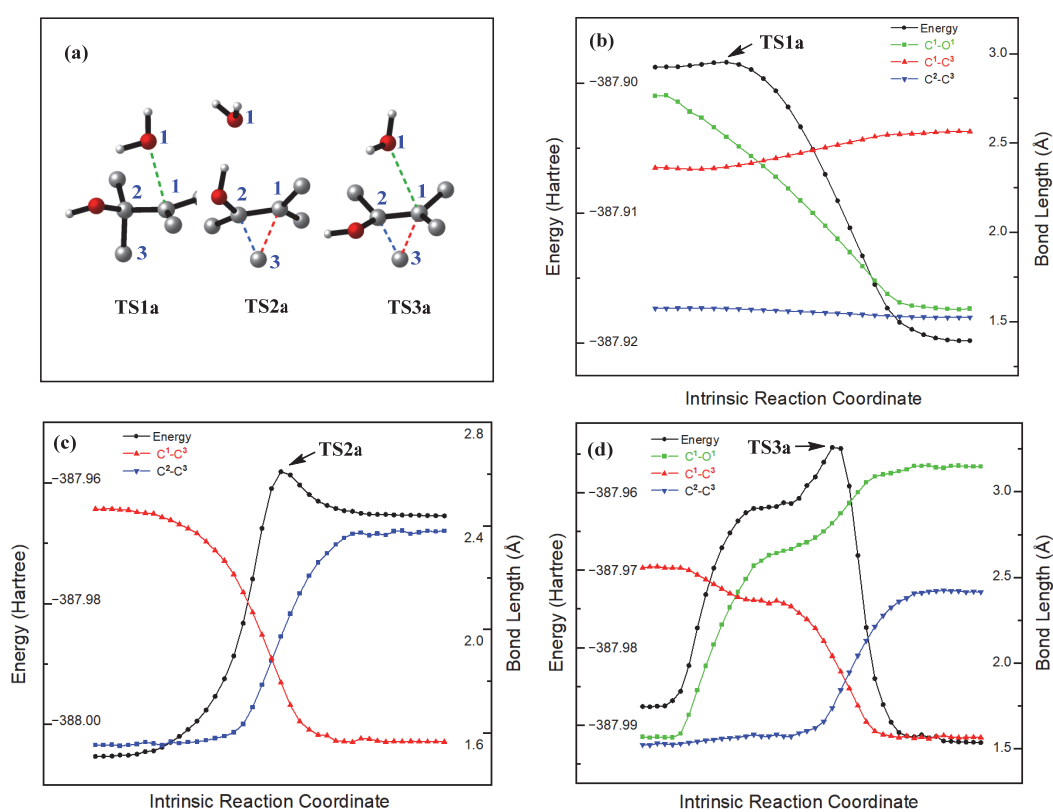


图5 (a) 过渡态的3D构型(未显示C上的H原子; 键长: nm);
(b)–(d) 分别为TS_{1a} (b)、TS_{2a} (c)和TS_{3a} (d)的IRC计算结果

3.2 区域选择性

以三苯基乙二醇为例, 讨论其频哪醇重排的区域选择性, 计算结果示于图6。研究表明, 由于空间位阻的影响, 羟基质子化脱水和苯基迁移一步基元过程不可能发生, 而脱水和氢迁移协同发生所需总的能垒^[20]比其分步进行的能垒高14.8 kJ·mol⁻¹, 表明该底物的频哪醇重排反应遵循分步机理。我们计算了不同碳原子上羟基质子化脱水过程, 发现叔碳的羟基质子化脱水是一个无势垒过程, 而仲碳上的羟基质子化脱水需克服的能垒为12.4 kJ·mol⁻¹, 因此, 叔碳上的羟基更易质子化脱水。这是由于两方面的原因: 一是叔碳上有更大的空间位阻, 羟基质子化脱水后, 碳原子由 sp^3 杂化变成空间位阻小的 sp^2 杂化; 二是叔碳上的羟基质子化脱水形成的叔正碳离子比仲碳上的羟基质子化脱水形成的仲正碳离子稳定。

叔碳羟基质子化脱水形成碳正离子后，可通过H迁移或苯基迁移，分别经过渡态TS2b''和TS2b'完成频哪醇重排。氢迁移和苯基迁移的能垒分别是56.0和46.7 kJ·mol⁻¹，表明苯基的迁移能力比氢的迁移能力强；但考虑到反应介质为乙酸质子溶剂，可辅助氢迁移。我们的计算表明，乙酸辅助氢迁移的过程，其能垒降低到40.4 kJ·mol⁻¹，质子性溶剂分子的参与使H迁移能力强于苯基。因此，在乙酸溶剂中，三苯基乙二醇经叔碳羟基的质子化脱水和乙酸辅助氢的迁移，最终得到优势产物三苯基乙醛。

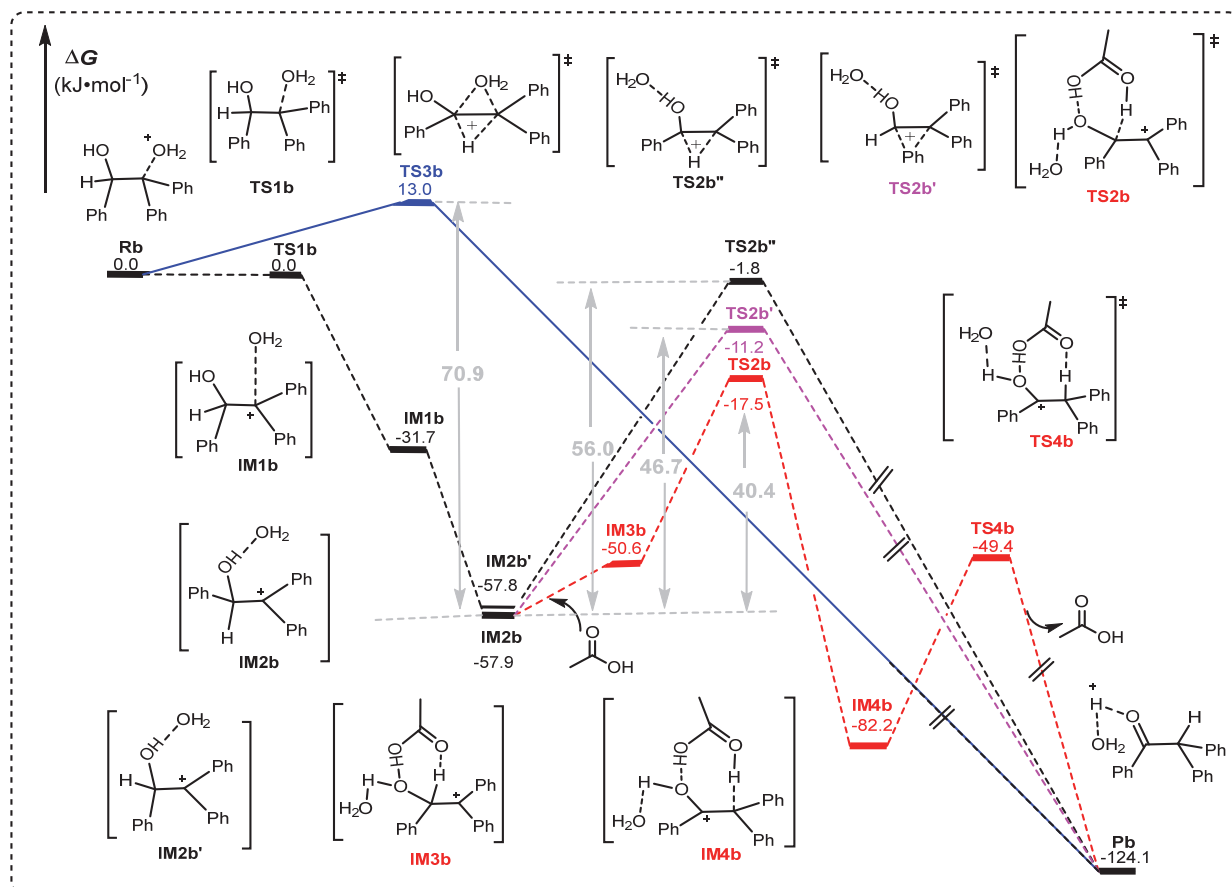


图6 三苯基乙二醇发生频哪醇重排的区域选择性

实线为协同机理；虚线为分步机理，其中黑色、玫红和红色分别代表氢迁移、苯基迁移和辅助氢迁移过程

3.3 基团迁移规律

以2,3-二苯基-2,3-丁二醇为模型，探究烷基和苯基的迁移能力。计算结果表明，与三苯基乙二醇的计算结果一致，2,3-二苯基-2,3-丁二醇以分步机理进行重排反应。苯基和甲基迁移所需克服的能垒分别是12.4和34.5 kJ·mol⁻¹，苯基迁移更加有利。

如图7a所示，甲基和苯基的迁移都涉及一个三元环过渡态，含有一个三中心两电子的结构，但在苯基迁移的过渡态中还存在C1原子的p-轨道与苯环C4原子p-轨道之间的p-p共轭效应，前线轨道分析证明了这一共轭效应的存在(图7b)。

结合三苯基乙二醇中氢和苯基的迁移能力，我们得出氢、苯基和甲基三种基团的迁移顺序为：氢>苯基>甲基。

3.4 取代基对反应机理的影响

表1概括了上述四种邻二醇重排反应的主要计算结果。R为质子化二醇，TS2和TS3分别表示分步

机制中决速步的过渡态和协同过程的过渡态, IM1和IM2为分步机制的两个碳正离子中间体, 其中氢迁移过程的TS2和IM2为乙酸抽提H的过渡态及其对应的能量最低的前驱物。表中数据表明, 由于 p - π 共轭效应, 苯基稳定了碳正离子中间体, 使得含苯基的两个碳正离子中间体(IM1和IM2)相对比较稳定, 且分步机制的势垒比协同机制能垒低, 说明分步机理占优势; 对于烷基取代的邻二醇协同和分步两种机制的能垒相差不大(小于 $10 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), 表明二者共存, 分步机理稍微有利。

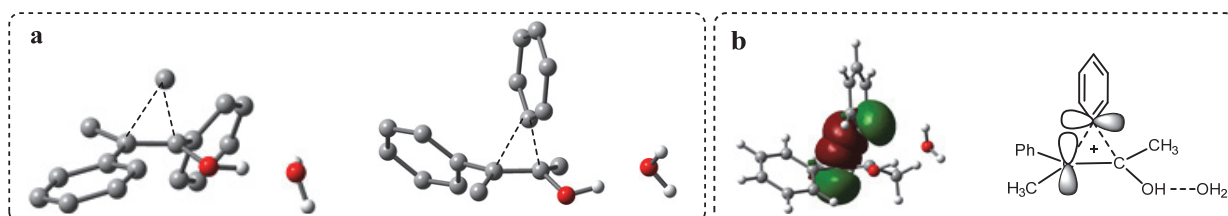


图7 (a) 甲基和苯基迁移的过渡态结构(C原子上所有的H被省略); (b) 苯基迁移过渡态中的 p - π 共轭效应

4 结语

针对学习中遇到的问题, 运用计算化学方法研究了几个典型邻二醇在乙酸溶剂中的频哪醇重排反应。沿反应坐标, 优化了反应的中间体和过渡态结构, 识别了反应的分子机理, 获得了反应的热力学和动力学定量信息, 给出了描述频哪醇重排反应的直观物理图像。结果表明, 在乙酸溶剂中, 烷基邻二醇的协同和分步两种机理都可能发生, 分步机理稍微有利, 苯基邻二醇则主要以分步机理进行; 重排反应的区域选择性取决于碳正离子中间体的相对稳定性和基团迁移能力; 氢、苯基和甲基三种基团的迁移顺序为: 氢>苯基>甲基。另外, 频哪醇重排机理、选择性及基团迁移规律受底物和反应条件的影响。因此在课堂上不能简单地说频哪醇重排是协同或分步机理, 或者说频哪醇重排的基团迁移顺序如何, 而要明确在一定的条件下, 对哪一类底物而言。

为了评估学生对该实验的反应, 我们进行了一项问卷调查。调查结果显示, 几乎所有学生对该实验表现出浓厚的兴趣, 并认为研究型计算化学实验有助于激发研究兴趣和培养创新能力。通过这个实验, 学生们充分意识到量子化学计算在研究化学反应中的重要性。

5 实验组织和建议

(1) 该研究型计算化学实验旨在通过量子化学方法解决有机化学问题, 可面向高年级具有一定计算基础的本科生开设。在进行此实验之前, 要求学生复习有关频哪醇重排的机理、选择性和基团迁移规律。

(2) 我们用小型服务器单机进行了测试计算。每个结构优化的时长与分子的大小及初始猜测密切相关。一般情况下, 一个过渡态从固定优化、过渡态寻找, 到单点算, 历时30分钟左右。三位同学, 分组计算, 在24小时之内能完成全部计算。鉴于初始结构的猜测对计算机时影响较大, 我们提供了预先优化的初始结构, 这些结构可以在补充材料第3小节中找到。

(3) 每个实验班12人, 分成4个小组。实验项目的总学时约12学时, 4学时/天, 历时3天。第一天计算五个底物重排的机理, 其中第一小组计算乙二醇、2,3-丁二醇, 第二小组计算2,3-二甲基-2,3-丁二醇, 第三组计算三苯基乙二醇重排反应势能面上的驻点, 第四组计算2,3-二苯基-2,3-丁二醇反应势能面上的驻点。具体做法是根据辅助信息里提供的结构, 建出反应路径所涉及的稳定点的结构并提交作业运行计算。第二天, 检查计算结果。没有正常结束的作业文件查找原因, 调整结构再运行计算; 正常结束的作业整理出需要的信息, 过渡态做IRC计算, 关键过渡态进行前线轨道分析。第三天, 将四组的计算结果综合, 总结出重排的反应机理, 区域选择性和基团迁移规律。

(4) 实验报告的内容。

- I. 用Chemdraw画出频哪醇重排的所有可能机理。
- II. 根据计算结果, 画出频哪醇重排反应的势能剖面图, 并给出关键点的3D结构。
- III. 根据计算结果找出最佳路径; 判断不同路径能否同时存在? 依据是什么?
- IV. 根据各底物发生重排的反应物、中间体和过渡态等的相对能量, 得出基团迁移规律。
- V. 用前线轨道分析解释甲基和苯基迁移能力的大小。
- VI. 通过这次实验你有哪些收获或感想?

补充材料: 可通过链接<https://www.dxxh.pku.edu.cn>免费下载。

参 考 文 献

- [1] 邢其毅, 裴伟伟, 徐瑞秋, 裴坚. 基础有机化学(上册). 第4版. 北京: 北京大学出版社, 2016: 301–303.
- [2] 李艳梅, 赵圣印, 王兰英. 有机化学. 第2版. 北京: 科学出版社, 2014: 194–195.
- [3] 王积涛, 王永梅, 张宝申. 有机化学(上册). 第3版. 天津: 南开大学出版社, 2009: 301–302.
- [4] Clayden, J.; Greeves, N.; Warren, S. G. *Organic Chemistry*, 2nd ed.; Oxford University Press: Oxford, UK, 2012, pp. 945–949.
- [5] Wadie, T.; Alfay, B. S.; Sami, B. A.; Abdul, A. H. *Helv. Chim. Acta* **1972**, *55* (8), 2802.
- [6] Eric, L.; Chen, G. P.; He, T.; Kapa, P.; Oljan, R. *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43* (12), 2161.
- [7] Ben, M. B.; Clair, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78* (17), 4329.
- [8] William, B. S. *Tetrahedron* **2002**, *58* (11), 2091.
- [9] Kensuke, N.; Yoshihiro, O. *J. Phys. Org. Chem.* **1990**, *3* (11), 737.
- [10] Duncan, J. F.; Lynn, K. R. *J. Chem. Soc.* **1956**, 3519.
- [11] Herlihy, K. P. *Aust. J. Chem.* **1981**, *34*, 107.
- [12] Li, J. 有机人名反应——机理及合成应用. 原书第4版. 荣国斌, 译. 北京: 科学出版社, 2019: 436–437.
- [13] Kensuke, N.; Yoshihiro, O. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115* (20), 9112.
- [14] Itoh, S.; Yamataka, H. *J. Phys. Org. Chem.* **2010**, *23* (8), 789.
- [15] 杨松, 汤义涵, 徐嘉伟, 刘偲曦, 薛冰, 张致慧. 大学化学, **2021**, *36* (8), 2010036.
- [16] 程学礼, 赵燕云, 左健, 嵇林海, 孙媛媛. 大学化学, **2023**, *38* (8), 318.
- [17] 张恒, 宋其圣, 贾春江, 苑世领. 大学化学, **2023**, *38* (5), 172.
- [18] 许文华, 李安阳, 岳可芬. 大学化学, **2022**, *37* (2), 2108101.
- [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 09*, Revision D. 01; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, USA, 2013.
- [20] Dennington, R.; Keith, T.; Millam, J. *GaussView*, Version 6.; Semichem Inc.: Shawnee, KS, USA, 2016.
- [21] Legault, C. Y. *CYLVview*, 1.0b; Université de Sherbrooke: Sherbrooke, Canada, 2009.
- [22] Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- [23] Fukui, K. *Acc. Chem. Res.* **1981**, *14* (12), 363.
- [24] Tomasi, J.; Mennucci, B.; Cammi, R. *Chem. Rev.* **2005**, *105* (8), 2999.