

理论与计算化学在傅-克烷基化反应教学中的应用

赵雪霏^{1,*}, 胡绪红¹, 贾振华^{2,*}

¹南京工业大学化学与分子工程学院, 南京 211800

²复旦大学化学系, 上海 200433

摘要: 傅-克烷基化反应是有机化学课程中芳香亲电取代反应中最具代表性的教学内容。然而, 传统教材往往缺乏对反应机制的定量描述和直观展示, 导致学生难以深入掌握其内在机理。基于此, 本文利用量子化学计算手段设计了一个实践性的教学方案, 该方案引导学生通过理论化学方法获得定量的数据和直观的结构图形, 解析反应的热力学和动力学信息, 从而深入理解傅-克烷基化反应的机理。本文将量子化学计算与有机化学教学内容紧密结合, 旨在加深学生对化学基础概念和理论的理解, 同时拓宽他们的知识视野, 激发创新思维, 领悟用计算化学的手段来解决复杂有机化学问题的方法。

关键词: 傅-克烷基化反应; 芳香亲电取代; 苯; 量子化学计算

中图分类号: G64; O6

Application of Theoretical and Computational Chemistry in Teaching of Friedel-Crafts Alkylation

Xuefei Zhao^{1,*}, Xuhong Hu¹, Zhenhua Jia^{2,*}

¹ School of Chemistry and Molecular Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 211800, China.

² Department of Chemistry, Fudan University, Shanghai 200433, China.

Abstract: The Friedel-Crafts alkylation is one of the most representative reaction in organic chemistry courses focusing on the aromatic electrophilic substitution. However, the descriptions of the Friedel-Crafts alkylation often lack quantitative and visual information in traditional textbooks, making it challenging for students to deeply understand the reaction mechanism. On the basis of this, we have designed a practical teaching scheme in the use of quantum chemical calculations. The students will gain the quantitative data and intuitive structure pictures and analyze the thermodynamic and kinetic of the reaction by carrying out the theoretical calculations. The close collaboration of computational chemistry and organic chemistry will not only deepen students' understanding of basic concepts and theories in organic chemistry, but also broaden their knowledge and promote their innovations. Furthermore, they will understand the methods of solving complex organic chemistry problems using computational chemistry.

Key Words: Friedel-Crafts alkylation; Electrophilic aromatic substitution; Benzene; Quantum chemical calculations

在有机化学领域, 碳-碳键的构筑始终是研究的核心。追溯至1877年, 法国化学家C. Friedel和美国化学家J. M. Crafts发现在无水三氯化铝等路易斯酸的作用下, 卤代烷烃可以取代芳烃上的氢原子

收稿: 2024-10-08; 录用: 2025-01-15; 网络发表: 2025-03-26

*通讯作者, Emails: xfzhao@njtech.edu.cn (赵雪霏); zhenhua_jia@fudan.edu.cn (贾振华)

基金资助: 南京工业大学教改项目(20230112); 江苏省高等学校自然科学研究面上项目(20KJB150026); 南京工业大学高层次人才引进科研启动费(3827401741)

生成烷基芳烃^[1]。这一反应被称为傅列德尔-克拉夫茨烷基化反应(Friedel-Crafts alkylation, 简称傅-克烷基化反应), 是最典型的亲电芳香取代反应, 可用于合成橡胶、农药、有机功能材料和药物分子等, 在有机合成、化工及制药业中应用十分广泛^[2,3]。鉴于其重要性, 傅-克烷基化反应是大学有机化学教学中的重要内容, 是学生必须掌握的关键知识点。通过深入理解傅-克烷基化反应的机理和应用, 学生能够领悟有机化学中分子结构与反应性之间的内在联系, 培养学生辩证唯物主义的世界观。

有机化学课程内容涉及的理论和概念抽象难懂, 反应机理复杂繁多, 理解这些内容需要较高的空间想象能力和逻辑推理能力。然而, 传统教学模式, 主要依赖于课件和黑板, 往往导致学生采取被动记忆的方式, 这不仅抑制了学生的学习积极性, 也限制了教学效果的提升。近年来, 随着计算机技术的迅猛发展和理论化学方法的持续完善, 计算化学已成为推动大学有机化学教学创新的重要驱动力^[4-6]。计算化学借助计算机和专业软件, 以三维立体的方式呈现有机分子的结构、分子轨道和反应机理, 为学生提供了一种直观的模型化演示。这种方法不仅加深了学生对有机化学概念、机理与理论的理解, 而且减轻了学习的认知负担, 显著丰富了教学手段和学生的学习体验, 有效提升了学生的学习兴趣。此外, 计算化学辅助的有机化学课堂教学, 为学生创造了一个更加直观和互动的学习环境, 突破了传统教学的时间和空间限制。通过云计算和个人终端的结合, 学生能够实现课内课外的自主学习, 这不仅是现代化信息技术与高等教育的有效融合, 也是教育现代化的重要体现。

本文以苯与叔丁基氯发生傅-克烷基化反应的机理为例, 设计了一个实践性的教学案例。该方案旨在引导学生初步掌握使用计算化学的方法研究化学反应机理, 学会从化学反应的热力学和动力学的角度对反应进行定性分析, 深化学生对芳香亲电取代反应类型的认识和理解。通过这种训练来锻炼学生用计算化学的方法分析和解决实际化学问题的能力, 促进其科学辩证思维和创新能力的发展。

1 模型和计算方法

本文研究的模型反应如图1所示, 苯与叔丁基氯在Lewis酸催化剂的作用下生成叔丁基苯与氯化氢。



图1 苯与叔丁基氯的傅-克烷基化反应

传统的有机化学教材中^[7], 傅-克烷基化反应的机理主要分为两步(图2): 第一步, 亲电加成。Lewis催化剂如 AlCl_3 和卤代烷烃形成配合物, 产生烷基碳正离子, 然后苯环上的 π 电子进攻碳正离子, 生成苯环正离子中间体, 也称为 σ 配合物或 σ 正离子中间体; 第二步, 失去质子, E1 消除。 σ 正离子中间体失去质子, 重新形成苯环。

基于此模型反应, 本文中全部计算使用Grimme的经验色散校正D3方法^[8]结合B3LYP泛函(B3LYP-D3)方法^[9-11], 用Gaussian 16程序^[12]完成。结构优化和振动频率分析使用6-31+G(d,p)基组^[13]。

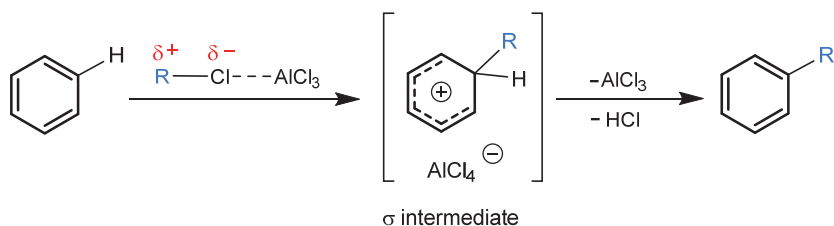


图2 苯与叔丁基氯的傅-克烷基化反应

众多研究表明,溶剂对有机化学反应具有重要的影响,某些溶剂甚至可以改变产物的立体选择性^[5,14]。鉴于此,我们选取了傅-克烷基化反应中广泛使用的试剂——二氯甲烷,并采用溶质全电子密度(SMD)溶剂化模型方法来考虑溶剂化效应^[15]。每个过渡态连接的反应物和产物均已通过内禀反应坐标(intrinsic reaction coordinate, IRC)分析^[16]进行了确认。

2 结果与讨论

2.1 反应物的结构分析

傅-克烷基化反应属于典型的芳香亲电取代反应,首先烷基卤化物在Lewis酸或是质子酸的作用下产生烷基碳正离子作为亲电试剂(图3)。



图3 烷基氯化物与三氯化铝形成烷基碳正离子复合物

图4展示了优化后的反应物叔丁基氯、三氯化铝、苯和叔丁基氯与三氯化铝形成的配合物IM1的3D结构与电荷分布。从IM1的几何结构可以看出,叔丁基氯(A)与三氯化铝(B)形成了[(CH₃)₃C]⁺[AlCl₄]⁻阴阳离子对配合物IM1,其中,叔碳原子与氯原子之间的键长由原来的1.89 Å (1 Å = 0.1 nm)变成了2.88 Å,氯原子与铝原子间的距离为2.19 Å。从电荷分布来看,IM1中叔丁基碳的电荷为+0.57e,说明IM1中间体的叔丁基可以作为有效的亲电试剂进一步被苯环进攻。以反应物叔丁基氯(A)和三氯化铝(B)的能量和为参照点,IM1的相对能量为-16.7 kcal·mol⁻¹ (1 kcal·mol⁻¹ = 4.184 kJ·mol⁻¹),说明生成IM1配合物是放出能量的过程。

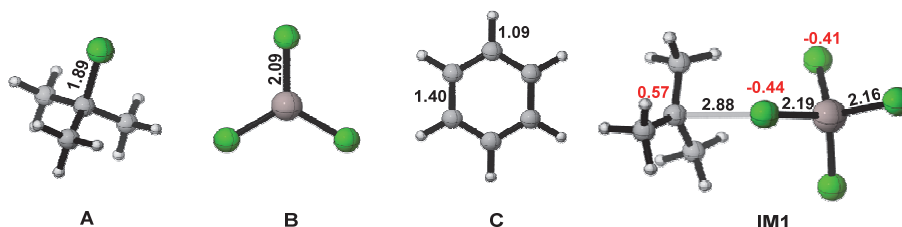


图4 优化的反应物结构

(A) 叔丁基氯; (B) 三氯化铝; (C) 苯; IM1: 叔丁基氯和三氯化铝形成的配合物
键长(黑色): Å; 电荷(红色): e; 原子颜色: C 灰色, H 白色, Cl 绿色, Al 粉色

2.2 亲电加成反应

图5给出了苯环与中间体IM1所形成的络合物IM2以及二者发生亲电加成反应所经历的过渡态(一级鞍点)TS1和所形成的σ配合物IM3的3D结构。从图5中IM2的结构参数可以看出,叔丁基碳正离子中甲基上的氢与苯环之间距离为2.62 Å,说明叔丁基碳正离子与苯环之间形成了弱的C-H···π相互作用。从电荷分布来看,叔丁基碳的电荷为+0.95e,与中间体IM1中叔丁基碳的电荷(+0.57e)相比,形成了较强的亲电试剂。与孤立的反应物叔丁基氯(A)和三氯化铝(B)的能量相比,生成络合物IM2的相对能量为-7.8 kcal·mol⁻¹,说明生成IM2络合物是放出能量的过程。

从优化后的络合物IM2出发,我们缩短苯环上C1原子与叔丁基C2原子之间的距离,增大C(1)-H键的键长,并使其朝向与叔丁基碳正离子相反的方向偏离苯环平面。对过渡态进行结构优化,我们得到了苯环进攻叔丁基碳正离子的过渡态TS1,如图5所示。计算结果表明,正在形成的C1-C2原子距离缩短到1.95 Å, C1-H键略微增大到1.09 Å, C1-H键与苯环平面的二面角为146.2°。值得注意的是,因为苯环对亲电试剂的进攻,破坏了整个苯环的共轭性,使苯环失去了芳香性。从图5中TS1

的结构参数可以看出,与未发生反应的苯环中C—C键长(1.40 Å)相比,苯环中C1—C3和C1—C7的键长被拉长(1.44 Å),C3—C4和C6—C7的键长则缩短(1.38 Å),介于C—C单、双键长之间,证实了苯环的芳香性遭到了破坏。通过频率计算发现,TS1有且只有一个振动虚频(-346.27cm⁻¹)。打开GaussView 6.0^[17]软件中,从“Results”菜单中选择“Vibrations”查看虚频对应的振动模式,以确定过渡态符合苯环进攻叔丁基碳正离子的反应历程。与络合物IM1相比,过渡态的相对能量为17.7 kcal·mol⁻¹。

从TS1的反应坐标出发,我们可以预期体系中C1—C2之间会生成σ键,也就是形成σ配合物。σ配合物也叫Wheland中间体或配合物。几何优化后的σ配合物IM3的结构如图5所示。σ配合物的结构包含两个部分:一部分是传统的σ配合物,即叔丁基环己烯阳离子[C₆H₆(CH₃)₃C]⁺;另一部分是抗衡阴离子[AlCl₄]⁻。经过计算发现,这两部分的电荷为±0.97 e,说明二者之间存在库仑相互作用。与络合物IM2的能量相比,生成σ配合物IM3的相对能量为7.4 kcal·mol⁻¹,说明生成此中间体能量较高,在热力学上是不稳定的。为了使亲电芳香取代反应进一步进行,必须从σ配合物IM3中间体中移除位于sp³杂化碳上的氢原子。值得注意的是,我们还发现了另一种阴阳离子对构型的σ配合物IM4(图5)。σ配合物IM4比IM3在势能面上稳定了1.2 kcal·mol⁻¹。在σ配合物IM4的结构中,sp³杂化碳C(1)上的氢原子朝向了[AlCl₄]⁻,C—H键的键长伸长为1.12 Å,与Cl原子之间的距离缩短(2.49 Å),Al原子与Cl原子之间的距离则伸长(2.18 Å),原子体系的键长变化有利于进一步失去质子,发生消除反应。

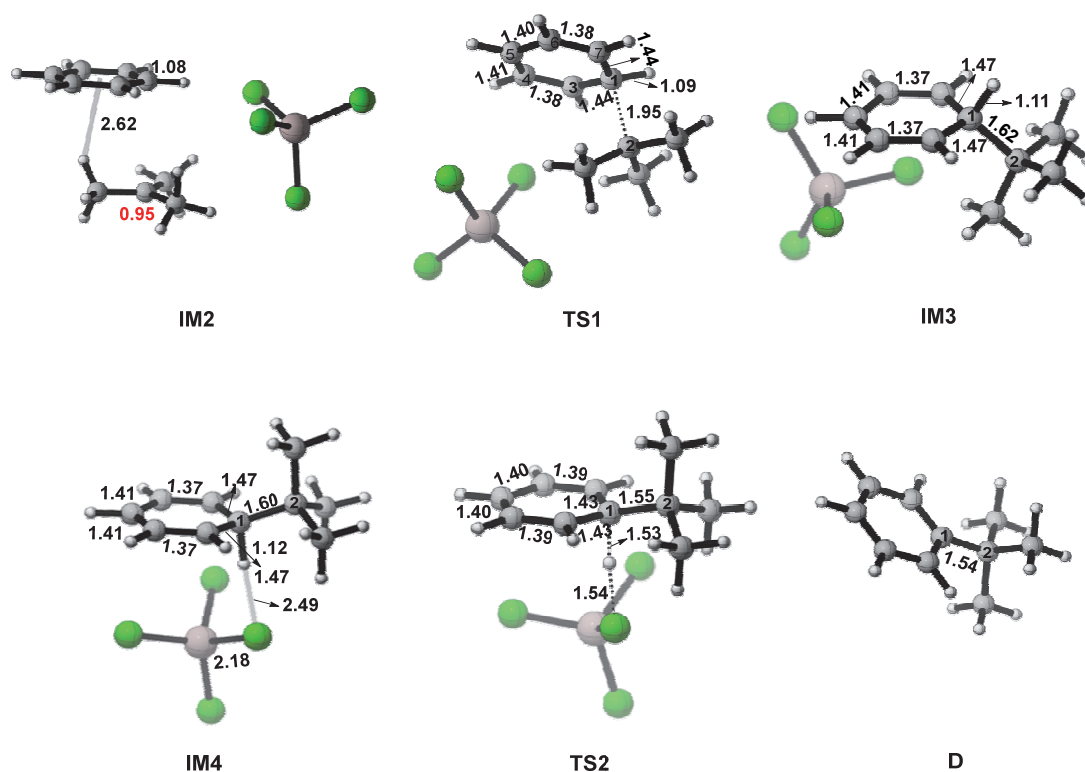


图5 配合物和过渡态的3D构型

键长(黑色): Å; 原子颜色: C 灰色, H 白色, Cl 绿色, Al 粉色

2.3 消除反应

σ配合物IM4形成以后,我们增大C(1)—H键的键长,缩短Cl原子与H原子的距离,合理设定过渡态的初始猜测构型,得到优化后的第二个过渡态TS2(图5)。从图5给出的结构参数可以看出,C(1)—H键的键长进一步被拉长(1.53 Å),Al—Cl键的键长也被拉长(2.30 Å),Cl—H键的键长则明显

缩短(1.54 Å), 这些参数表明C(1)–H键和Al–Cl键正在断裂, Cl–H键正在生成, 体现了化学键“将成未成, 将断未断”的特点, 这也是过渡态的结构特征。通过频率计算发现, **TS2**有且只有一个振动虚频(-591.36 cm^{-1}), 查看虚频对应的振动模式对应于质子H的消除和HCl的生成, 是期望的一级鞍点。与络合物**IM4**的能量相比, 过渡态的相对能量为 $5.4\text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, 此过程的能垒比亲电加成反应过渡态**TS1**的能垒($17.7\text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$)要低 $12.3\text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, 说明质子H的消除反应比苯环与叔丁基碳正离子之间的亲电加成反应要容易, 并且失去质子的能量被重新生成的苯环的芳香性和HCl所补偿。

2.4 内禀反应路径分析

对于复杂的反应, 除了用唯一虚频, 以及直观地查看虚频对应的振动模式来确定过渡态的正确性以外, 还要求出反应的内禀反应坐标(intrinsic reactive coordinates, IRC), 以确定过渡态连接了研究反应的反应物和产物。IRC是从反应的过渡态出发分别向反应物和生成物的方向以无穷小的速度, 如同经典粒子一样向下滑动的轨迹。如果由过渡态出发的IRC无法连接到期望的反应物和产物, 则该过渡态就不是我们所期望的。

为进一步验证过渡态**TS1**和**TS2**的正确性, 我们进行了IRC计算。图6和图7分别给出了**TS1**和**TS2**进行IRC计算的结果, 横坐标表示反应路径, 左侧纵坐标表示能量变化, 右侧纵坐标表示键长变化。图6中绿色的曲线表示体系能量变化, 随着反应路径的变化, 体系的能量先逐渐升高, 达到能量的最高点(过渡态)之后又逐渐降低。图6中黑色的曲线表示C(1)–C(2)原子间的距离沿反应坐标的变化, 可以看出C(1)和C(2)之间的距离由最初的 2.84 Å , 逐渐减小到 1.65 Å , 表明化学键逐渐形成, 对应于反应路径中形成的 σ 配合物**IM3**。图7中给出了过渡态**TS2**主要涉及的3个化学键沿着反应坐标的变化。可以看出, 反应过程中C–H和Al–Cl之间的距离逐渐增大, 同时, Cl–H原子之间的距离逐渐减小, 对应于 σ 配合物**IM4**消除H原子, 生成HCl和AlCl₃的过程。通过观察键长的变化, 学生可以更好地理解反应中化学键的断裂和生成过程, 进一步明确傅-克烷基化反应经历了**TS1**和**TS2**两步过渡态, 通过亲电加成和消除反应两步机理完成。

2.5 反应的势能剖面图

从上述计算结果出发, 我们得到了傅-克烷基化反应的势能面剖面图(图8)。如图所示, 苯环发生亲电加成反应的过渡态能垒(**TS1**)为 $17.7\text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, σ 配合物发生消除反应的过渡态能垒(**TS2**)则为 $5.4\text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, 所以傅-克烷基化反应在动力学上由第一步决定, 这一步也称为反应速率的控制步骤, 简称为速控步(rate controlling step)或决速步(rate determining step)。第二步脱去质子H的速率则要比第一步亲电进攻快。从**TS2**出发, 反应放出了 $1.3\text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ 的热量, 热力学驱动反应进行, 形成最终的产物。

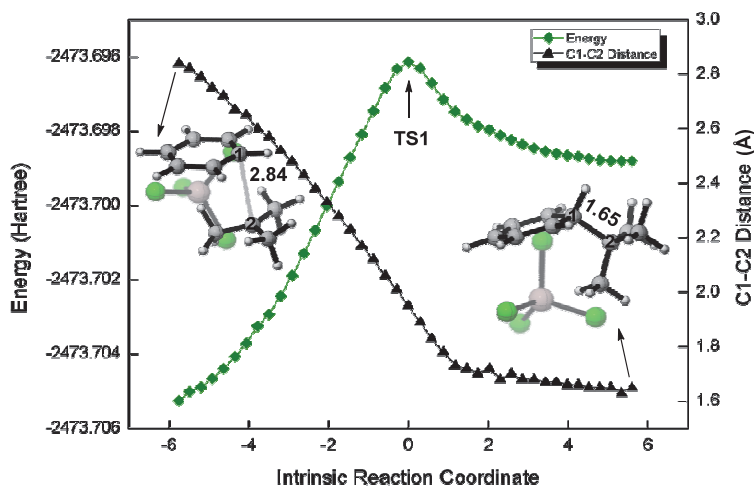


图6 **TS1**内禀反应坐标(IRC)计算结果

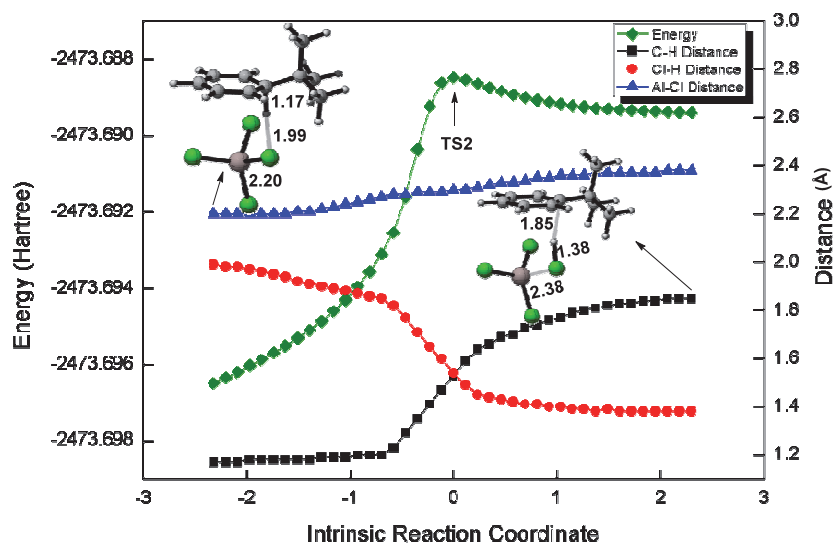


图7 TS2内禀反应坐标(IRC)

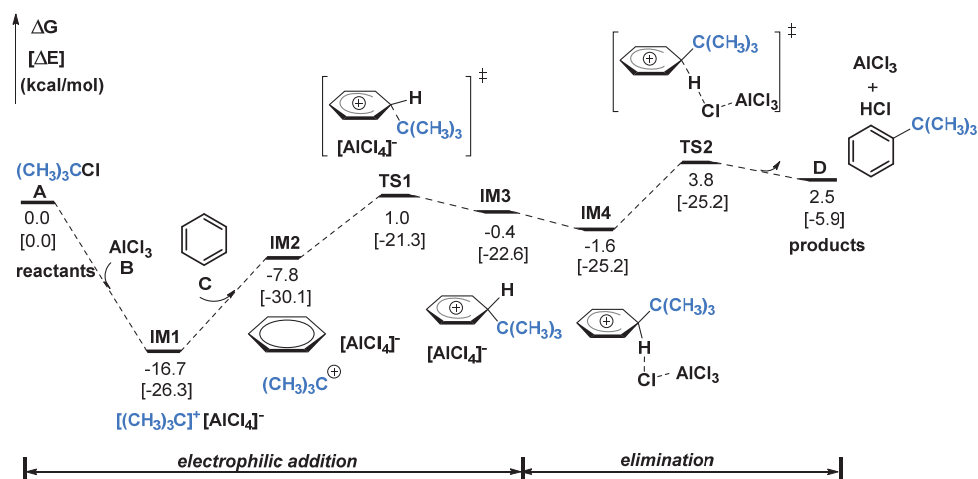


图8 傅-克烷基化反应的势能面剖图

3 教学设计

3.1 教学准备

在本文中苯与叔丁基氯发生傅-克烷基化反应的教学方案中，量子化学计算部分采用Gaussian 16、Revision A. 03版本软件和可视化软件GaussView进行。课前，教师通过超星学习通线上学习平台发布计算化学入门预习资料，学生线下预习相关内容，找到自身的认知难点，反馈给老师。课中，教师首先通过传统的PPT讲授，为学生讲解苯的结构、芳烃的物理性质与化学性质、芳香亲电取代反应的定义和机理等基础知识，为学生构建芳香亲电取代反应的知识体系，并引导学生思考在反应过程中分子结构变化与反应性的关系，激发学生运用计算化学进行学习的热情。本次教学内容学时分配为：理论知识讲授1学时、几何构型优化1学时、过渡态搜索1时以及内禀反应坐标计算1学时。

3.2 教学过程

理论知识讲解完毕后，教师首先向学生们介绍软件的操作步骤和基本原理。随后，教师将学生分成3-4人的小组，鼓励小组成员之间进行分工合作。在教师的指导下，学生将随堂完成以下三个部分的计算化学实验操作与分析。

3.2.1 几何构型优化

由于分子几何构型的差异而产生的能量变化可以用势能面来表示。几何构型优化是寻找势能面上极小值点(locating minima), 极小值点对应的几何构型就是分子的稳定几何构型。为获得化合物的结构能量, 首先需要构建化合物的结构。在已安装好的GaussView软件中, 教师指导学生构建化合物的3D立体结构。学生在此过程中练习GaussView的基本操作, 掌握构建分子构型的方法。构建好分子结构之后, 学生在菜单栏中选择Calculate → Gaussian Calculation Setup, 设置计算任务(Job Type)Opt+Freq; 然后将计算方法(method)设置为DFT → B3LYP, 基组(Basis Set)设置为6-31+G(d,p); 溶剂化效应Solvation设置Model → SMD, Solvent → dichloro-methane, 表示结构优化在溶剂二氯甲烷中进行; Additional Keywords设置empiricaldispersion=gd3, 表示考虑色散相互作用; 然后点击Edit → Save, 保存输入文件。之后, 上传输入文件, 在Gaussian16软件中执行结构优化与频率计算。计算任务正常结束后, 用GaussView软件打开分子的输出文件(.log), 检查频率数值以确保没有负值, 从而验证几何优化计算得到分子的极小值点结构。优化后的叔丁基氯(A)、三氯化铝(B)、苯(C)、叔丁基苯(D)以及叔丁基氯与三氯化铝形成的配合物IM1的结构如图4和图5所示。

3.2.2 过渡态搜索

过渡态的结构和能量是研究化学反应机理最关键的内容。过渡态位于势能面上的一级鞍点, 从反应物经过过渡态到产物的能量途径通常被称作“最低能量反应途径”。在GaussView软件中, 教师指导学生构建过渡态的合理初始猜测构型, 并设置关键词为“opt=(calcfc,ts,noeigen) freq b3lyp/6-31+g(d,p) scrf=(smd,solvent=Dichloromethane) empiricaldispersion=gd3”, 然后将计算任务提交至Gaussian16软件中进行过渡态搜索计算。与优化几何构型不同, 在计算任务(Opt+Freq)下, Optimize 设置为TS(Berny), 对应关键词为“opt=ts”, 表示对过渡态结构进行优化; Force constants 设置calculate at first point, 即“opt=calcfc”, 表示精确计算初始结构下的Hessian矩阵与受力, 对于过渡态的优化通常是有益的。此外, Additional keywords中设置“opt=noeigen”, 表示优化过程中不对每一步进行Hessian矩阵本征值的检测。计算任务完成后, 使用GaussView打开分子的输出文件(.log), 在菜单栏Results → Vibrations下, 检查是否有且仅有一个虚频(负频率值)。选中虚频值, 并单击Start Animation, 即可以观察到虚频对应的振动模式。如果这个虚频连接了过渡态对应的反应物和产物, 那么可以大致确认已经找到了所需的过渡态结构。学生在此过程中, 掌握寻找过渡态的理论方法, 优化过渡态的结构, 通过过渡态的键长、键角以及二面角的参数在反应过程中的变化, 认识过渡态的结构, 了解过渡态的特点。经过计算获得了过渡态TS1和TS2的结构, 如图5所示。

3.2.3 内禀反应坐标计算

基于过渡态TS1和TS2的结构, 在GaussView软件中设置关键词为“irc=(calcfc,lqa,maxpoints=20) b3lyp/6-31+g(d,p) scrf=(smd,solvent=Dichloromethane) empiricaldispersion=gd3”, 然后将计算任务提交至Gaussian16软件中进行内禀反应坐标计算。此处, 计算任务(Job Type)设置为IRC; Force constants 设置calculate once, 即“opt=calcfc”, 与过渡态优化相同; Computer more points 设置N=20, 即“irc=maxpoints=20”, 表示从过渡态开始, 在正向和逆向两个方向上各进行20步计算。此外, Additional keywords中设置“irc=lqa”, 表示计算中使用LQA (Local quadratic approximation, 局部二次近似)算法。计算任务完成后, 使用GaussView打开分子的输出文件(.log), 在菜单栏Results → IRC/Path下, 就可以得到反应体系能量随内禀反应坐标(IRC)变化的曲线图。观察IRC曲线最左端和最右端的结构, 如果分别对应于反应物和产物, 则可确认得到了准确的过渡态。随后将IRC曲线最左端和最右端的结构保存为输入文件, 继续进行结构优化, 得到相应的中间体IM2、IM3、IM4, 如图5所示。

4 教学效果与学生反馈

采用上述教学方案对多个班级进行了傅-克烷基化反应机理的教学。根据调研和学生反馈, 学生普遍认为该方案加深了他们对化合物的微观结构和反应机理的理解。特别是, 过渡态结构的模拟动

画被认为可以有效提升课堂的专注度。尽管有些学生表示在计算机操作上存在一定的困难,对掌握相关教学内容感到有挑战性,但他们仍然对这一教学方案表示认可。将计算化学融入有机化学课堂,通过实践操作,实现了“教师为主导,学生为主体”的教学理念,有效地补充了传统教学的不足,并在一定程度上提高了教学效果。

5 结语

综上所述,本文以苯与叔丁基氯的傅-克烷基化反应为案例,采用量子化学计算方法,设计了一个理论实践性的教学案例。通过本案例,学生将掌握反应物结构优化、过渡态搜索、反应能垒的计算以及IRC(内禀反应坐标)路径分析等基本的计算化学操作。这些实践操作不仅有助于学生从分子层面深入理解反应机理,而且有助于培养他们综合运用有机化学、计算化学和物理化学等多学科知识解决化学问题的综合能力。在教学过程中,教师还适当引入当前芳香亲电取代反应领域的前沿科学问题^[18,19],使学生意识到基础理论对于科学前沿探索的重要性,从而激发他们的学习兴趣。课后学生可以将本内容拓展到双取代苯芳香亲电取代反应的区域选择性的研究^[20]中,结合大学生创新创业训练项目,进行初步的科研训练。

致谢: 本文感谢南京工业大学高性能计算中心提供计算支持。

参 考 文 献

- [1] Friedel, C.; Crafts, J.-M. *Compt. Rend.* **1877**, *84*, 1392.
- [2] Ashdown, A. A. *Ind. Eng. Chem.* **1927**, *19*, 1063.
- [3] Smith, M. B.; March, J. *Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms, and Structure*, 6th ed.; Wiley-Interscience: Hoboken, NJ, USA, 2007; pp. 657–681.
- [4] 赵容浩, 黄职钱, 杨一莹, 朱荣秀, 张冬菊. *大学化学*, **2023**, *38* (8), 299.
- [5] 朱荣秀, 王小莫, 郭今心, 张冬菊. *大学化学*, **2023**, *38* (2), 271.
- [6] 杨一莹, 张冬菊. *大学化学*, **2024**, *39* (3), 327.
- [7] 邢其毅, 裴伟伟, 徐瑞秋, 裴坚. *基础有机化学(下册)*. 第4版. 北京: 北京大学出版社, 2017: 754–755.
- [8] Grimme, S.; Antony, J.; Ehrlich, S.; Krieg, H. *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104.
- [9] Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- [10] Lee, C. T.; Yang, W. T.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B: Condens. Matter. Mater. Phys.* **1988**, *37*, 785.
- [11] Miehlisch, B.; Savin, A.; Stoll, H.; Preuss, H. *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *157*, 200.
- [12] 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.
- [13] Petersson, G. A.; Bennett, A.; Tensfeldt, T. G.; Allaham, M. A.; Shirley, W. A.; Mantzaris, J. *J. Chem. Phys.* **1988**, *89*, 2193.
- [14] Byrne, P. A.; Giheany, D. G. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 6670.
- [15] Marenich, A. V.; Cramer, C. J.; Truhlar, D. G. *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 6378.
- [16] Fukui, K. *Acc. Chem. Res.* **1981**, *14*, 363.
- [17] Dennington, R.; Keith, T. A.; Millam, J. M. *Gaussview*, Version 6.; Semichem Inc.: Shawnee Mission, KS, USA, 2016.
- [18] Wilson, A. S. S.; Hill, M. S.; Mahon, M. F.; Dinioi, C.; Maron, L. *Science* **2017**, *358*, 1168.
- [19] Zhang, Z.; Lv, Y.; Ong, W. Q. R.; Zhao, X.; Jia, Z.; Loh, T. P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2024**, *63*, e202408509.
- [20] 王佳怡, 许家喜. *大学化学*, **2021**, *36* (6), 2007019.