

• 研究论文 •

2-(2-巯苯基)苯并噁唑分子内质子转移的理论研究

易平贵^{*a} 彭洪亮^a 于贤勇^{a,b} 汪朝旭^a 唐臻强^a 王涛^a^(a) 湖南科技大学化学化工学院 分子构效关系湖南省普通高等学校重点实验室 湘潭 411201^(b) 厦门大学物理系 固体表面物理化学国家重点实验室 厦门 361005

摘要 在B3LYP/6-31G(d,p)水平上研究了2-(2-巯苯基)苯并噁唑气态中五种异构体(E1, E2, E3, E4和K)在气态中的稳定性及其在基态下的质子转移, 同时结合极化连续介质模型(PCM)研究了水、二甲亚砜、乙腈、乙醇、苯胺和环己烷等对2-(2-巯苯基)苯并噁唑溶剂化作用的影响. 研究表明, 醇式异构体E1为2-(2-巯苯基)苯并噁唑的优势构型; 在E1向K(酮式异构体)转变过程中, 存在一个较小的能垒; 当考虑零点振动能(ZPVE)后, 逆向能垒消失. 在溶液中, 随着溶剂极性的增强, 醇式异构体E1与K之间的反应平衡向K方向移动, 在非极性溶剂环己烷中, E1为优势构型, 而在强极性水溶液中, K为优势构型.

关键词 2-(2-巯苯基)苯并噁唑; 分子内质子转移; 密度泛函理论; 极化连续介质模型

Theoretical Study on Intramolecular Proton Transfer Reaction in
2-(2-Mercaptophenyl)benzoxazoleYi, Pinggui^{*a} Peng, Hongliang^a Yu, Xianyong^{a,b}Wang, Zhaoxu^a Tang, Zhenqiang^a Wang, Tao^a^(a) Hunan Province College Key Laboratory of QSAR/QSPR, School of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan 411201^(b) State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surface, Department of Physics, Xiamen University, Xiamen 361005

Abstract The tautomers (E1, E2, E3, E4, and K) and the ground state intramolecular proton transfer reaction of 2-(2-mercaptophenyl)benzoxazole were studied at the B3LYP/6-31G(d,p) level. The effect of solvent (water, dimethylsulfoxide, acetonitrile, ethanol, aniline, and cyclohexane) was studied at the B3LYP/6-31G(d,p) level, using the polarizable continuum model. The results of density functional calculations indicate that the enol form E1 is the most stable tautomer at the ground state. In these solvents there is an equilibrium for 2-(2-mercaptophenyl)benzoxazole in the ground state between E1 and K, and the equilibrium shifts toward the tautomer K as the polarity of the solvent increases. E1 is the preferential conformation in cyclohexane, but K is the more stable tautomer in water.

Keywords 2-(2-mercaptophenyl)benzoxazole; intramolecular proton transfer; density functional theory; polarizable continuum model

质子转移及其引起的互变异构现象是最基本和最重要的生物和化学过程之一, 如: 生物体中能量的转换, 蛋白质、酶及受体对底物活性中间体的识别和相互作用,

生物的进化及基因的突变等过程^[1~4]. 为了研究质子转移及其相关光化学性质, 近年来化学家们提出了大量而有效的理论模型: Dogonadze 等^[5~7]提出了 Dogonadze-

* E-mail: yipinggui@sohu.com

Received June 23, 2008; revised August 4, 2008; accepted October 12, 2008.

国家自然科学基金(Nos. 20772027, 20803020), 973 子课题(No. 2003CB716005), 中国博士后科学基金(No. 20070410805)资助项目.

Kuznetsov-Levich (DKL)模型, 该模型充分考虑了质子传递中完整的量子性质, 并将溶剂化效应、隧道效应引入其中. Borgis等^[8]在其基础上, 提出了非绝热的质子转移 Borgis-Hynes (BH)模型, 强调了低频振动在质子转移隧道效应中的重要作用. Lee等^[9]将动力学理论扩充到 BH 模型中, 提出了激发下的振动对质子转移贡献的观点并建立 Lee-Hynes (LH)模型. 这些理论极大地丰富和扩展了经典的质子转移理论, 对有机化学和生物化学反应的动力学理论方面产生深远的影响, 对研究质子转移的机理和本质具有重要意义. 但是, 由于分子内或分子间质子转移本质的复杂性和迅速性, 在很多具体情况下质子及电子转移的详细机理仍然无法完全了解, 尚有待进一步探索^[10~12].

咪唑、噻唑、噁唑类化合物是许多药物、除草剂和杀虫剂的关键中间体, 具有抗菌、消炎、抗肿瘤等广泛的生物活性^[13~15]. 2-[2-羟苯基(吡啶基)]苯并咪唑^[16~20]、2-[2-羟苯基(吡啶基)]苯并噁唑^[16,21~24]、2-(2-羟苯基)苯并噁唑^[15,22,25~27]等苯并噁唑类衍生物质子转移的性质, 一直是广大学者关注的焦点, 溶剂对其质子转移的影响和溶剂中醇式和酮式的质子互变异构平衡现象是其中的一个热门课题. 我们曾对 5-羟基噁唑^[28]等体系进行过研究. 在 2-(2-巯苯基)苯并噁唑分子中, 质子转移净距离在 0.06~0.08 nm 之间, N—H…S 键接近低垒氢键范围^[3,4], 烯醇式和酮式质子互变异构体之间将有很强的耦合作用, 有可能产生快速耦合共振, 因此溶剂对该体系的作用可能十分明显, 因而 2-(2-巯苯基)苯并噁唑是研究质子转移特别是溶剂化效应的一类重要模型分子. 本文在系统地研究其质子转移和互变异构的基础上, 探讨了分子内质子转移的机理及溶剂对基态质子转移的影响.

1 计算方法

杂化的密度泛函方法 B3LYP^[29,30]能准确地预测分子的数据, 与实验值吻合得很好^[31], 是研究质子迁移的常用方法之一^[32,33]. 本文在 6-31G(d,p)水平上, 对 2-(2-巯苯基)苯并噁唑(缩写为 MBO, 见图 1)分子各异构体进行了全优化和势能面扫描, 应用振动频率分析表明其稳定性(异构体振动频率全为实频, 过渡态有且仅有一个虚频)并获得相应的零点振动能(ZPVE)和吉布斯自由能. 而 Boltzmann 分布按以下公式(1)计算:

$$N_i = N_0 e^{-\Delta E_i/RT} \quad (1)$$

式中 N_i 为给定某能级 i 上的粒子数, N_0 为最低能级上的粒子数; E_i 为某 i 能级中每摩尔分子的总能量, E_0 为最低

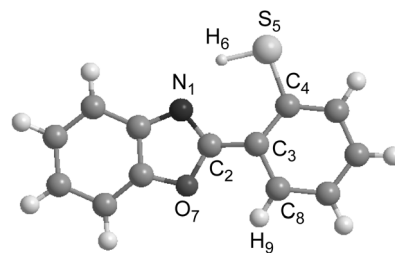


图 1 2-(2-巯苯基)苯并噁唑醇式分子结构

Figure 1 Enol tautomer structure of 2-(2-mercaptophenyl)benzoxazole

能级中每摩尔分子的总能量, $\Delta E_i = E_i - E_0$; R 为摩尔气体常数, T 为热力学温度.

基态质子转移势能面是在 B3LYP/6-31G(d,p)水平上对 $S_{\text{enol}}-\text{H}$ 键的键长在 0.126 nm 到 0.261 nm 的范围内进行平缓势能曲面扫描获得. 零点振动能通过对质子转移势能面上的点进行振动分析(没有虚频或唯一的虚频)获得.

研究溶剂化效应时, 采用 B3LYP/6-31G(d,p)方法结合 Tomasi等^[34~36]提出的极化连续介质模型(PCM)进行全优化, 并通过振动分析表明其稳定性(互变异构体振动频率全为实频, 过渡态有且仅有一个虚频), 并获得相应的零点能和吉布斯自由能. 全部计算在 Gaussian 03^[37]软件包上完成, 文中能量单位为 kJ/mol.

2-(2-巯苯基)苯并噁唑醇式互变异构体的几何结构及部分原子编号如图式 1 所示. 由于至今未曾见过有关该分子的相关报道, 本文先对其在气态中各异构体之间的稳定性和其相互转变过程进行分析, 确定其优势构型, 进而对其基态质子转移过程进行研究, 并考察溶剂化作用对质子转移的影响.

2 结果与讨论

2.1 几何构型和能量

2-(2-巯苯基)苯并噁唑分子在气态下存在的醇式异构体(E1, E2, E3 和 E4)、酮式异构体(K)和过渡态(TS1, TS2, TS3, TS4 和 TS5), 其主要几何参数如图 1 所示. 与 E1 相比, 旋转异构体 E3 体系内发生了偏转, 二面角 $\angle N_1-C_2-C_3-C_4$ 为 -171.78° , 按文献[20]的方法, E3 中分子内氢键 $O_7 \cdots H_6-S_5$ 的氢键能为 1.86 kJ/mol(异构体 E3 和 E4 的能量差), E1 中分子内氢键 $N_1 \cdots H_6-S_5$ 的氢键能为 10.70 kJ/mol(异构体 E1 和 E2 的能量差), 异构体 E2, E4 与 E1 相比, E2, E4 无分子内氢键, E1 存在分子内氢键. 酮式异构体 K 与 E1 相比, 其 N_1-C_2 和 C_3-C_4 的键长分别长 0.0032 和 0.0025 nm, 相应的 C_2-C_3 和 C_4-S_5 的键长分别缩短了 0.0043 和 0.0045 nm, 而且 N_1-S_5 之间的距离也缩短了 0.0177 nm. 即: 在酮式异

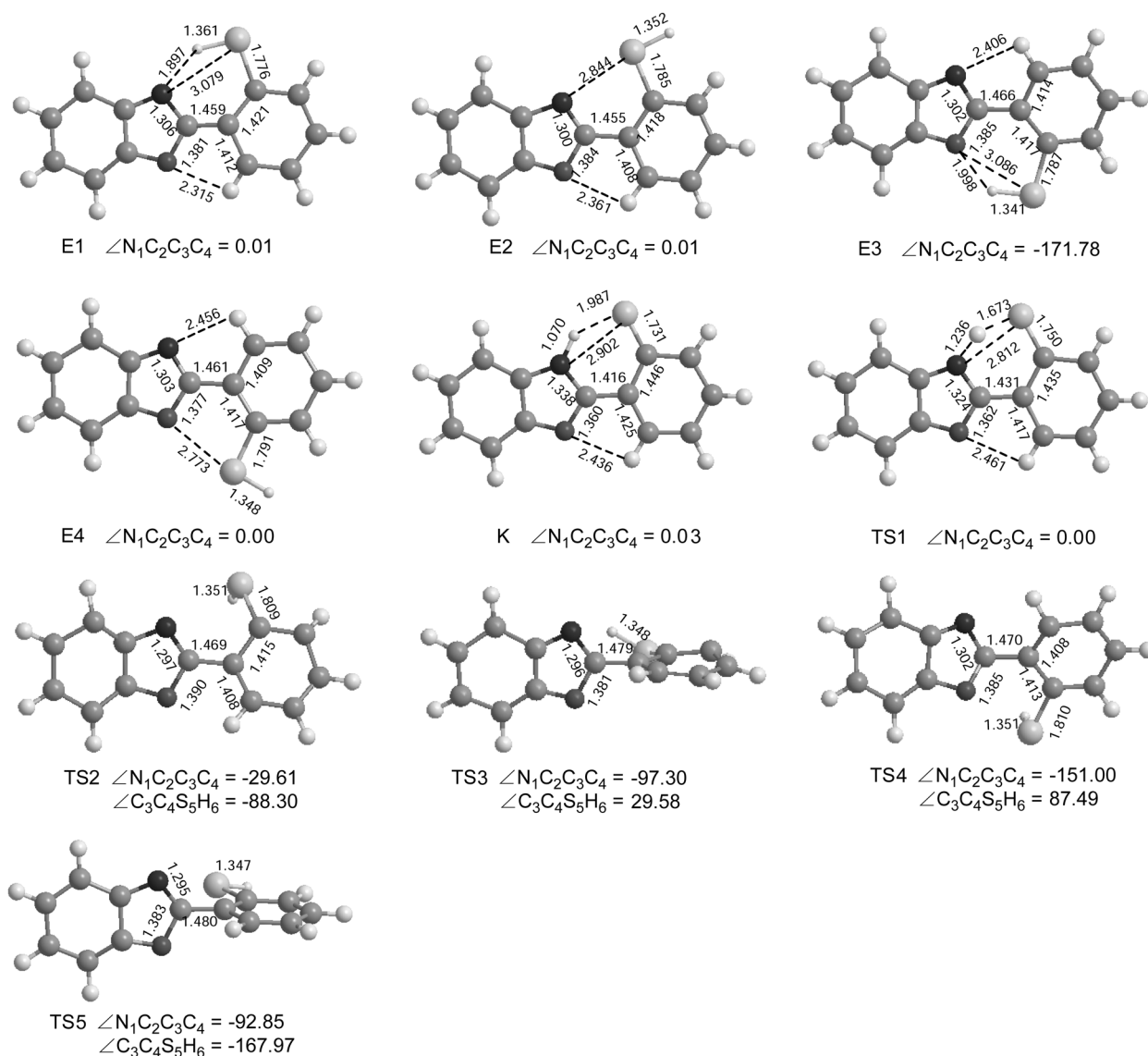


图1 B3LYP/6-31G(d,p)水平下 2-(2-巯苯基)苯并噁唑 5 种异构体及过渡态的部分结构参数和氢键参数

Figure 1 Optimized structural parameters of species and H-bond parameters of 2-(2-mercaptophenyl)benzoxazole at the B3LYP/6-31G(d,p) level (bond lengths/0.1 nm and angle/degree)

构体 K 中, 其键长趋向平均化, 单键和双键的性质不太明显, 电子在 $N_1-C_2-C_3-C_4-S_5$ 之间有效的离域, 质子 H_6 上所带部分正电荷增加, 有利于质子的离域(后文有分析, 在此不再赘述)。且质子转移净距离在 E1 向 K 转变时为 0.0837 nm, 而在 K 向 E1 转变时则为 0.0626 nm, 同时酮式异构体 K 有强的分子内氢键, $C_4=S_5$ 上的硫有很强的接受质子能力, 这一切导致了 K 的不稳定。

在酮式异构体 K 中我们发现, 氢键 $N_1-H_6 \cdots S_5(N_1 \cdots S_5)$ 的接触距离为 0.1987 nm (0.2902 nm), 这较短的距离和低垒氢键很相似^[2,3], 根据低垒氢键的特征, 我们推测 $N \cdots S$ 在上述接触距离内, 可能存在低垒氢键, 因而可以预测, K 向 E1 转变时, 考虑零点振动能时, 能垒不会很高, 甚至有可能消失^[38]。

根据各种异构体的相对能量同时结合 Boltzmann 分布规律, 可以求出五种异构体在 298.15 K 时的平衡分布(如表 1 所示), 由此可见 E1 在气态中的分布比例占绝对优势。各异构体相互之间的互变反应关系如图 2 所示。值得注意的是 $E1 \rightleftharpoons TS1 \rightleftharpoons K$, TS1 的自由能低于 K。在分子内质子转移过程中, 过渡态在考虑零点振动能后, 有可能在两个方向的能垒均消失^[2], 或在单向的能垒消失^[38], 根据经典的质子转移理论和 DKL 理论模型, 这是由于在过渡态中氢键的断裂, 使与之相关振动的力常数减小, 因而过渡态的零点振动能要低于反应物和产物的零点振动能。随着质子转移净距离的进一步减小, 会导致质子转移能垒低于质子转移中零点振动能的减小的幅度, 从而出现以上现象。由于 TS1 和 K 的自由

表 1 2-(2-巯苯基)苯并噁唑各异构体的总能量 E , 零点能 E_{ZP} , 相对能 ΔE , 相对吉布斯自由能 ΔG 和波兹曼分布Table 1 Total energies E , zero-point energies E_{ZP} , relative energies ΔE , relative Gibbs free energies ΔG and the Boltzmann distribution for the tautomers of 2-(2-mercaptophenyl)benzoxazole

	$E/\text{Hartree}$	$E_{ZP}/\text{Hartree}$	$\Delta E/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta G/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	Boltzmann distribution/%
E1	-1028.99270	0.18620	0.00	0.00	97.17
E2	-1028.98873	0.18630	10.70	9.93	1.78
E3	-1028.98546	0.18559	17.42	12.34	0.67
E4	-1028.98668	0.18610	15.56	13.78	0.38
K	-1028.98415	0.18769	26.35	28.03	0.0012
TS1	-1028.98240	0.18357	20.16	22.46	—
TS2	-1028.97811	0.18503	35.23	33.85	—
TS3	-1028.97944	0.18543	32.80	34.66	—
TS4	-1028.97985	0.18509	30.83	29.26	—
TS5	-1028.97813	0.18525	35.76	37.01	—

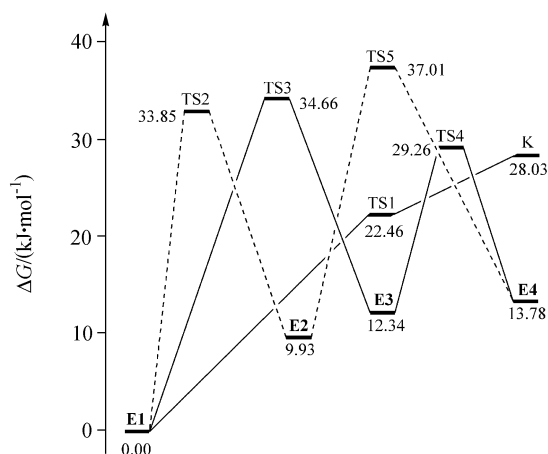


图 2 各异构体相对 E1 的稳定性及转化能垒

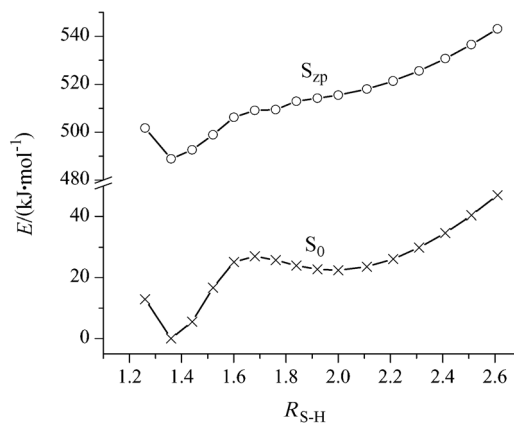
Figure 2 Schematic stabilization for the tautomers relative to E1 and the barriers to each other

能低于任何其他异构体互变过程中过渡态的能量, 且本身也较低, E1 容易通过一个非绝热过程的质子转移变为 K, 同时 K 可在绝热方式下, 发生质子转移变为异构体 E1.

2.2 基态质子转移过程

上述 $E1 \rightleftharpoons TS1 \rightleftharpoons K$ 质子转移过程是个十分有趣的现象, 本节对此进行详细研究. 2-(2-巯苯基)苯并噁唑的 E1 与 K 互变异构体在气态中质子转移的基态的势能面如图 3, 在基态势能面 S_0 [未考虑零点振动能(ZPVE)]上, 酮式异构体 K 比醇式异构体 E1 高出约 22.44 kJ/mol, 而且, 很容易经过一个 4.61 kJ/mol 的能垒变为醇式异构体.

当考虑 2-(2-巯苯基)苯并噁唑的零点振动能时, 构建的质子转移势能面如图 3 中 S_{ZP} 所示, 其逆向活化能垒完全消失, 但正向仍有一个 20.16 kJ/mol 的能垒 ($\Delta G=22.46$ kJ/mol), K 比 E1 能量只高 26.35 kJ/mol ($\Delta G=28.03$ kJ/mol), 质子只需较小的能量, 便可在授-

图 3 在 B3LYP/6-31G(d,p)水平上构建的基态分子内质子转移势能面[S_0 (-o-)和 S_{ZP} (-x-)]Figure 3 The ground state intramolecular proton transfer potential energy surface S_0 (-o-) & S_{ZP} (-x-) obtained from B3LYP/6-31G(d,p) optimized structures

Bond length in 0.1 nm

受体之间自由移动, 表现出高度的离域性. 为了进一步研究其本质, 我们在 B3LYP/6-311++G(d,p)水平上对 E1, TS1, K 进行全优化, 使用 GIAO 方法计算其化学位移(以 TMS 为参考物), 并进行自然键轨道(NBO)分析[见表 2, 表中 $E(2)$ 为稳定化能]. 质子 H_6 的化学位移在 E1, TS1, K 中分别为 δ 10.41, δ 24.58, δ 19.86, 表明质子 H_6 在过渡态 TS 和酮式异构体 K 中, 具有很高的去屏蔽性. 进行 NBO 电荷分析及 Wiberg 键级表明 H_6 与 N_1 , S_5 在 TS1 和 K 异构体中均以共价键结合, 质子 H_6 带有较高的正电荷, 表现出高度的离域性. 我们对 TS 进行 NBO 分析发现, N_1 上的孤对电子向 H_6 上转移可以得到 1071.5 kJ/mol 的稳定化能量, S_5 上的孤对电子向 H_6 上转移可以得到 1232.1 kJ/mol 的稳定化能量, 由此可见, 醇式异构体 E1 较酮式异构体 K 更为稳定. 综上所述, 2-(2-巯苯基)苯并噁唑表现出和低垒氢键有相似之处, 即:

表 2 B3LYP/6-311++G(d,p)水平下计算的互变异构体 E1, K 和过渡态 TS1 的部分化学位移和 NBO 分析参数

Table 2 Selected chemical shifts and NBO analysis parameters of tautomers E1, K and transition state TS1 at B3LYP/6-311++G(d,p) level

	NMR/ δ		NBO 电荷转移		NBO 电荷布局			Wiberg 键级	
	H ₆	Donor NBO	Acceptor NBO	$E(2)/(kJ\cdot mol^{-1})$	N ₁	H ₆	S ₅	N ₁ -H ₆	S ₅ -H ₆
E1	10.41	N ₁ 孤对电子	S ₅ -H ₆ 反键	52.8	-0.526	0.185	0.041	0.049	0.905
TS1	24.58	N ₁ 孤对电子	H ₆ 孤对电子反键	1071.5	-0.562	0.331	-0.150	0.390	0.475
		S ₅ 孤对电子	H ₆ 孤对电子反键	1232.1					
K	19.86	S ₅ 孤对电子	N ₁ -H ₆ 反键	196.4	-0.561	0.426	-0.238	0.574	0.217

质子与其授-受体之间同时以共价键结合, 因而使得质子具有高的去屏蔽性, 在核磁信号上, 其化学位移处于低场(δ 18~20). 但是在低垒氢键中, 质子在其授-受体之间无垒转移, 在考虑 ZPVE 校正前后, 质子转移势能曲线分别表现为双势阱和单势阱^[2,3,38], 而此处只有逆向能垒消失, 这与低垒氢键存在明显的区别, 因而应作为一种低垒氢键的质子转移体系, 2-(2-巯苯基)苯并噁唑能在绝热和非绝热过程中提供 28.03 kJ/mol 的能量, 这对温和的酶催化过程有着一定的意义. 上述结果也表明了醇式结构 E1 在气态中占绝对优势.

2.3 溶剂化作用对质子转移的影响

溶剂在质子转移的动力学过程中起着重要的作用, 质子转移体在溶剂中的分子结构参数及反应性质, 均与气态中不尽相同. 已有的研究表明, B3LYP 结合 PCM 模型对 2-巯苯基苯并咪唑系列的研究取得了良好效果^[39]. 我们也采用同样的方法考察质子溶剂(水, 乙醇和苯胺)和非质子溶剂(二甲亚砜, 乙腈和环己烷)对 2-(2-巯苯基)苯并噁唑基态质子转移的影响如图 4 所示.

此外, 相关参数及物理性质, 见表 3 所示(ϵ 为溶剂介电常数, G 为考虑了溶剂化作用后的吉布斯自由能, μ 为溶液中的偶极矩). 可以看出, 基态时 2-(2-巯苯基)苯并噁唑的互变异构体 E1 与 K 在溶液中平衡, 随着溶剂介电常数的增大, 平衡向 K 移动, 同时 E1 和 K 在溶剂中的偶极矩也在增大, 且两者的差值亦在增大, 即: $(\mu_K - \mu_{E1})$ 也随溶剂的介电常数增大而增大, 这与溶剂是否为质子性溶剂并无关系. 在气态和非极性溶剂环己烷中, 逆向能垒消失, 醇式异构体 E1 为绝对优势构型, 随着溶液的极性增强, 平衡向 K 移动, 在 E1 \rightleftharpoons K 转变过程中出现了低垒活化能, 在强极性溶剂水中, K 已成为优势的构型. 这可能是由于异构体 K 的偶极矩大于异构体 E1 的偶极矩, 因而在极性溶剂中更容易极化, 同时, 介电常数的增大, 溶剂将相反电荷分开的能力亦增强, 对 K 的稳定有促进作用. 这使得 K 总能量相对于 E1 而言, 降低较大, 推动平衡向 K 移动, E1 与 K 总吉布斯自由能的差值 ΔG (图 4)与偶极矩差值 $\Delta\mu$: $(\mu_K - \mu_{E1})$

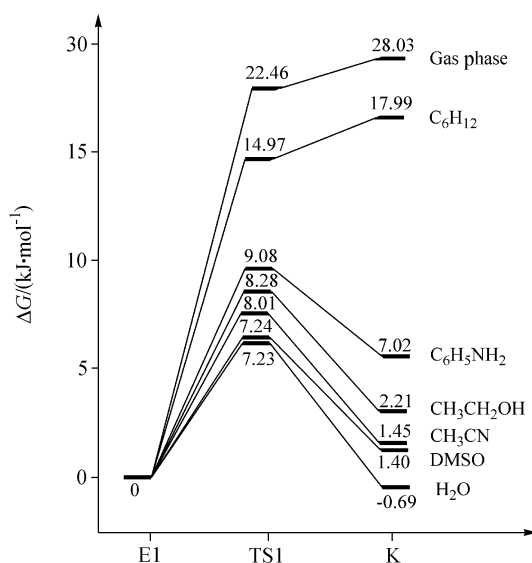


图 4 2-(2-巯苯基)苯并噁唑的质子互变异构体在气态和 6 种不同溶剂(环己烷、苯胺、乙醇、乙腈、二甲亚砜和水)以 E1 为基准的相对吉布斯自由能变化

Figure 4 Schematic diagram of energies difference for the tautomers of 2-(2-mercaptophenyl)benzoxazole in gas phase and different solvents (cyclohexane, aniline, ethanol, acetonitrile, dimethylsulfoxide, and water)

The Gibbs free energy of E1 was taken as zero.

成良好的线性关系, 见式(2):

$$\Delta G = 59.4231 - 8.6665\Delta\mu \quad (2)$$

式(2)中: $R^2 = 0.9975$, $S = 0.5946$, $N = 7$, $F = 1966.6809$.

以上分析表明, 溶剂的极性和介电能力对溶液中质子转移反应有较大的影响, 这与 Penedo 等^[19]所发现的在溶剂水、乙腈、乙醇中, 随着溶剂的极性增强, 2-(6-羟基-2-吡啶基)苯并咪唑在溶液中的平衡向酮式异构体方向移动的情况一致. 因此, 在一定条件下可通过选择合适的溶剂, 来控制 2-(2-巯苯基)苯并噁唑在溶剂中基态质子转移的过程.

3 结论

通过以上研究表明, 2-(2-巯苯基)苯并噁唑在气态

表 3 B3LYP/6-31G(d,p)水平上 2-(2-巯苯基)苯并噁唑的质子互变异构体在不同溶剂下计算的物理性质
Table 3 Calculated physical property for the tautomers of MBO in different solvents at B3LYP/6-31G(d,p) level

	ϵ	$G_E/\text{Hartree}$	$G_{TS}/\text{Hartree}$	$G_K/\text{Hartree}$	Boltzmann (E1 : K)	μ_E/D	μ_{TS}/D	μ_K/D
水(H ₂ O)	78.39	-1028.84559	-1028.84284	-1028.84586	0.758	3.59	6.68	10.47
二甲亚砜(DMSO)	46.7	-1028.84907	-1028.84631	-1028.84854	1.758	3.58	6.67	10.31
乙腈(CH ₃ CN)	36.64	-1028.84287	-1028.83982	-1028.84232	1.796	3.57	6.65	10.30
乙醇(CH ₃ CH ₂ OH)	32.63	-1028.85359	-1028.85044	-1028.85275	2.433	3.54	6.62	10.18
苯胺(C ₆ H ₅ NH ₂)	6.89	-1028.83353	-1028.83007	-1028.83086	16.907	3.35	6.38	9.35
环己烷(C ₆ H ₁₂)	2.023	-1028.84717	-1028.84147	-1028.84032	1407.697	2.88	5.48	7.57
气相(Gas Phase)	1	-1028.84555	-1028.83699	-1028.83487	80277.911	2.28	4.79	5.97

中存在五种异构体, 其中醇式异构体 E1 为优势异构体 (占 97.17%), 质子转移的基态势能面表明有类低垒氢键的存在, 考虑零点振动能(ZPVE)后, 逆向能垒消失, 质子只需较小的能量(28.03 kJ/mol), 便可在授-受体之间自由移动, 表现出较高的离域度. 计算表明, 在气态及非极性溶剂中, 酮式异构体是不稳定的, 容易转化为醇式异构体. 但是, 随着溶剂的极性增强, 酮式和醇式异构体之间的反应平衡向酮式异构体方向移动, 在强极性溶剂水中, 酮式异构体已成为优势构型.

References

- Frey, P. A. *Science* **1995**, *269*, 104.
- Frey, P. A.; Whitt, S. A.; Tobin, J. B. *Science* **1994**, *264*, 1927.
- Cleland, W. W.; Krreevov, M. M. *Science* **1994**, *264*, 1887.
- Hollfelder, F.; Kirby, A. J.; Tawfik, D. S.; Kikuchi, K.; Hilvert, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1022.
- Kuznetsov, A. M.; Ulstrup, J. *Can. J. Chem.* **1999**, *77*, 1085.
- German, E. D.; Kuznetsov, A. M.; Dogonadze, R. R. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* **1980**, *76*, 1128.
- German, E. D.; Kuznetsov, A. M. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* **1981**, *77*, 397.
- Borgis, D. C.; Lee, S.; Hynes, J. T. *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *162*, 19.
- Lee, S.; Hynes, J. T. *J. Chim. Phys.* **1996**, *93*, 1783.
- Faxen, K.; Gilderson, G.; Adelroth, P.; Brzezinski, P. *Nature* **2005**, *437*, 286.
- Catalán, J.; Valle, J. C. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4321.
- Lu, C.; Hsieh, R. M. R.; Lee, I. R.; Cheng, P. Y. *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *310*, 103.
- Sondhi, S. M.; Singh, N.; Kumar, A.; Lozachc, O.; Meijerc, L. *Bioorg. Med. Chem.* **2006**, *11*, 3758.
- Zhang, C.-R.; Wang, L.; Ge, Y.-L.; Ju, X.-L. *Chin. J. Org. Chem.* **2007**, *27*, 1432 (in Chinese).
(张成仁, 王柳, 葛燕丽, 巨修练, 有机化学, **2007**, *27*, 1432.)
- Guo, C.-B.; Guo, Y.-S.; Guo, Z.-R.; Xiao, J.-F.; Chu, F.-M. Cheng, G.-F. *Acta Chim. Sinica* **2006**, *64*, 1559 (in Chinese).
(郭长彬, 郭彦伸, 郭宗儒, 肖景发, 褚凤鸣, 程桂芳, 化学学报, **2006**, *64*, 1559.)
- Williams, D. L.; Heller, A. *J. Phys. Chem.* **1970**, *74*, 4473.
- Sinha, H. K.; Dogra, S. K. *Chem. Phys.* **1986**, *102*, 337.
- Mukherjee, T. K.; Datta, A. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 2611.
- Penedo, J. C.; Lustres, J. L. P.; Lema, I. G.; Rodriguez, M. C. R.; Mosquera, M.; Rodriguez-Prieto, F. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 6117.
- Xu, W.-G.; Feng, J.-K.; Sun, J.-Z. *Chem. J. Chin. Univ.* **1993**, *14*, 1700 (in Chinese).
(徐文国, 封继康, 孙家钟, 高等学校化学学报, **1993**, *14*, 1700.)
- Dupradeau, F. Y.; Case, D. A.; Yu, C.; Jimenez, R.; Romesberg, F. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 15612.
- Lochbrunner, S.; Stock, K.; Riedle, E. *J. Mol. Struct.* **2004**, *700*, 13.
- Vazquez, S. R.; Rodriguez, M. C.; Mosquera, M.; Rodriguez-Prieto, F. *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 1814.
- Wang, H.; Zhang, H.; Abou-Zied, O. K.; Yu, C.; Romesberg, F. E.; Glasbeek, M. *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *367*, 599.
- Chou, P. T.; Studer, S. L.; Martinez, M. L. *Chem. Phys. Lett.* **1991**, *178*, 393.
- Lochbrunner, S.; Vurzer, A. J.; Riedle, E. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 10580.
- Qian, Y.; Li, S.; Zhang, G.; Wang, Q.; Wang, S.; Xu, H.; Li, C.; Li, Y.; Yang, G. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 5861.
- Yi, P.-G.; Liang, Y.-H.; Tang, Z.-Q. *Chem. Phys.* **2005**, *322*, 387.
- Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785.
- Hariharan, P. C.; Pople, J. A. *Chem. Phys. Lett.* **1972**, *16*, 217.
- Wang, W.-L.; Ren, H.-J.; Wang, W.-N. *Acta Chim. Sinica* **2007**, *65*, 207 (in Chinese).
(王文亮, 任宏江, 王渭娜, 化学学报, **2007**, *65*, 207.)
- Zhou, Z.-Y.; Wu, X.; Su, Z.-M.; Xie, Y.-Z.; Pan, X.-M.; Ding, W.-B. *Acta Chim. Sinica* **2004**, *62*, 2244 (in Chinese).
(周子彦, 吴学, 苏忠民, 谢玉忠, 潘秀梅, 丁文兵, 化学

- 学报, **2004**, 62, 2244.)
- 34 Cancès, M. T.; Mennucci, B.; Tomasi, J. *J. Chem. Phys.* **1997**, 107, 3032.
- 35 Cossi, M.; Barone, V.; Mennucci, B.; Tomasi, J. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, 286, 253.
- 36 Mennucci, B.; Tomasi, J. *J. Chem. Phys.* **1997**, 106, 5151.
- 37 Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, Jr., J. A.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A. *Gaussian 03*, Revision B.03, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **2003**.
- 38 Li, P. *Ph.D. Dissertation*, Shandong University, Jinan, **2006** (in Chinese).
(李平, 博士论文, 山东大学, 济南, **2006**.)
- 39 Guo, Y.-M.; Li, B.-Z. *Acta Chim. Sinica* **2007**, 65, 1561 (in Chinese).
(国永敏, 李宝宗, 化学学报, **2007**, 65, 1561.)

(A0806231 Zhao, X.; Dong, H.)