

CBr₂ 与 CH₂O 插入反应机理的密度泛函理论研究

李志锋 吕玲玲 康敬万 卢小泉

(天水师范学院生命科学与化学学院, 天水 741001; 西北师范大学化学化工学院, 甘肃省高分子材料重点实验室, 兰州 730070. E-mail: sciresli@163.com)

摘要 用密度泛函 B3LYP/6-311G*和高级电子相关耦合簇[CCSD(T)/6-311G*]方法计算研究了 CBr₂ 与 CH₂O 的插入反应机理, 全参数优化了反应势能面各驻点的几何构型, 用内禀反应坐标 (IRC)和频率分析方法, 对过渡态进行了验证. 研究结果表明: 反应(1)是单重态二溴卡宾与甲醛插入反应的主反应通道. 该反应由两步组成: () 两反应物首先经一无能垒的放热反应, 放出 8.62 kJ·mol⁻¹的热量, 生成中间体 IM1; () IM1 经过渡态 TS1, 发生 H 的转移, 生成产物 P1, 其能垒为 44.53 kJ·mol⁻¹. 用经 Wigner 校正的 Eyring 过渡态理论研究了不同温度下该反应的热力学和动力学性质. 从热力学和动力学的角度综合分析, 在 1 atm (101325 Pa)下, 该反应在温度为 200 ~ 1900 K 时进行既有较大的自发趋势和平衡常数, 又具有较快的反应速率.

关键词 CBr₂ CH₂O 插入反应 密度泛函理论 热力学与动力学性质

卡宾是有机合成中的一种重要试剂, 它不仅在合成药物及张力小环方面有重要的价值, 而且由于卡宾的引入, 使得许多有机合成方便且迅速, 因而受到许多科学家的重视^[1~3]. 有关卡宾与 >C=C< , >C=N- 及 >C=S 等多重键的反应以及卡宾的插入反应等已有了一些系统的报道^[4~6], 关于二卤卡宾与羰基化合物的加成反应研究也在逐步深入^[7~9]. 量子化学计算方法是研究化学反应机理的一种有效手段^[10~12]. 人们利用量子化学计算方法对卡宾与甲醛及其他有机化合物的环加成反应机理进行了深入的研究和探讨^[13,14]. 有关卡宾与有机化合物的插入反应也有报道^[15,16]. 最近, 林启君等^[17~19]对卡宾与醚类有机化合物的插入反应进行了系统的理论研究. 迄今为止, 未见卡宾与甲醛插入反应的有关报道. 本文选取单重态二溴卡宾 CBr₂ 与甲醛 CH₂O 的插入反应为理论模型, 在 B3LYP/6-311G*水平上探讨了其可能的反应途径, 研究了其反应机理及热力学与动力学性质, 并做了理论分析和说明, 以弥补人们在实验及理论上对其插入反应研究的不足.

1 计算方法

利用 Gaussian 03 程序, 采用密度泛函理论(DFT), 在 B3LYP/6-311G*水平上对反应势能面上各驻点的构型进行了全参数优化, 计算了 CCSD(T)/6-311G*水平的各物种的单点能量, 同时用内禀反应坐标(IRC)

和频率分析方法对过渡态进行了确认. 另外, 分别在 MP2/6-311G*水平及 G2MP2 方法下对主反应通道构型进行了优化及能量计算, 所得结果分别与 B3LYP/6-311G*水平下构型及 CCSD(T)/6-311G*方法下能量变化一致, 进一步证实了 B3LYP/6-311G*及 CCSD(T)/6-311G*方法在本研究中的可靠性. 反应速率常数的准确理论是目前活跃的研究领域之一. 最近, 居冠之^[20~22]和卢秀慧等^[13]将经 Wigner 校正的 Eyring 理论用于反应热力学与动力学性质的研究, 并得到了研究体系反应进行的适宜温度范围, 所得结果对实验具有指导意义. 本文根据统计热力学方法和用 Wigner 校正的 Eyring 过渡态理论, 利用自编程序, 计算反应的热力学函数的变化和反应速率常数 $k(T)$.

$$k(T) = g(k_b T/h) \exp(\Delta_r^\ddagger S_m^\ominus / R - \Delta_r^\ddagger H_m^\ominus / RT),$$

$$g = 1 + (h\nu^\ddagger / k_b T)^2 / 24,$$

$$A = g(k_b T/h) \exp(\Delta_r^\ddagger S_m^\ominus / R),$$

g 为 Wigner 校正因子, A 为频率因子, k_b 为玻尔兹曼常数, $\Delta_r^\ddagger H_m^\ominus$ 和 $\Delta_r^\ddagger S_m^\ominus$ 分别为反应体系的标准摩尔活化焓和活化熵.

2 结果与讨论

部分物种的优化构型及参数如图 1 所示. 图中斜体参数为用 P2/6-311G*方法计算的结果. 部分构型的能量及过渡态的唯一虚频率列于表 1. 反应的势能面示于图 2.

2006-10-17 收稿, 2007-02-13 接受

天水师范学院科研基金资助项目(批准号: TSA0604)

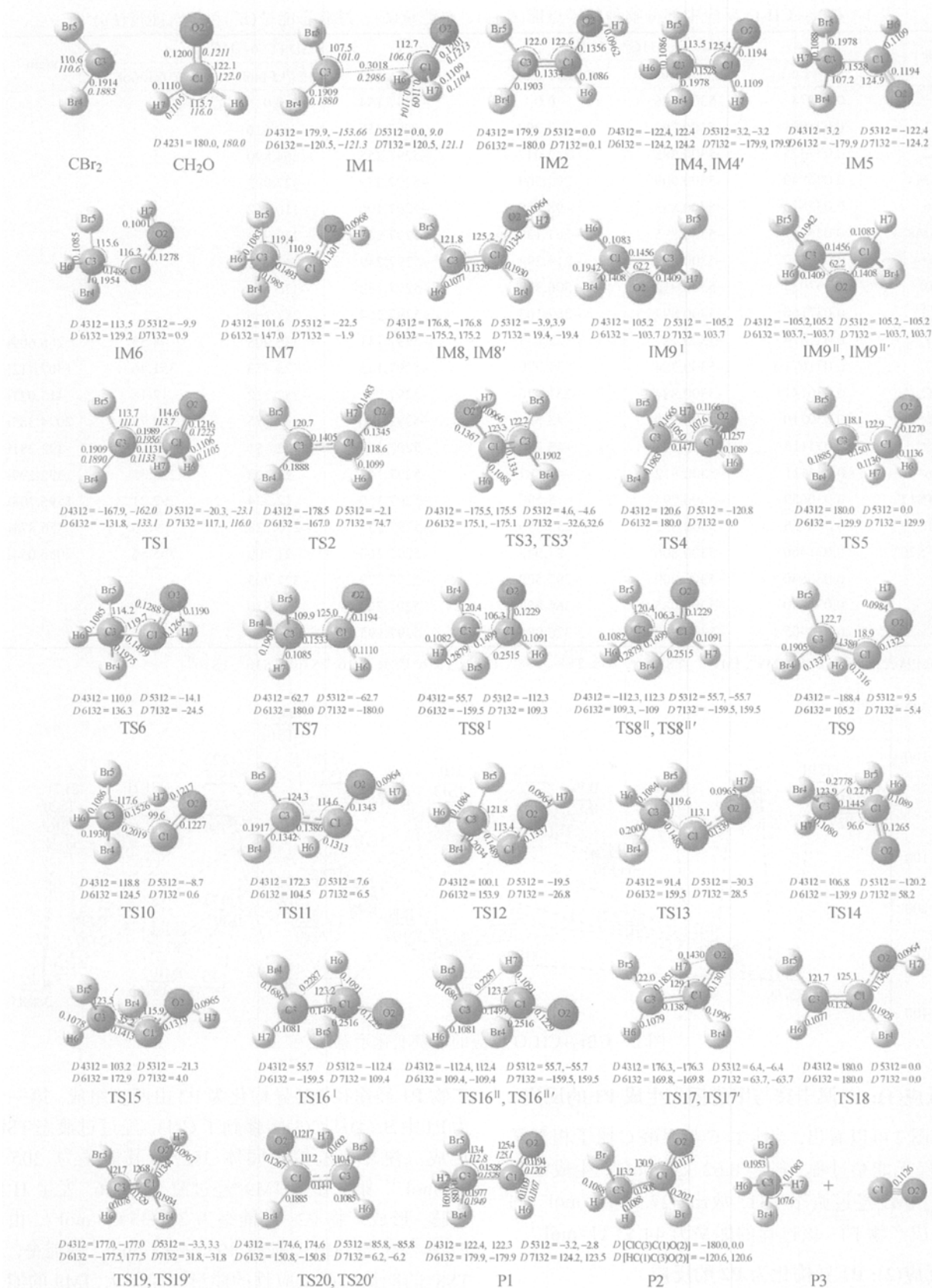
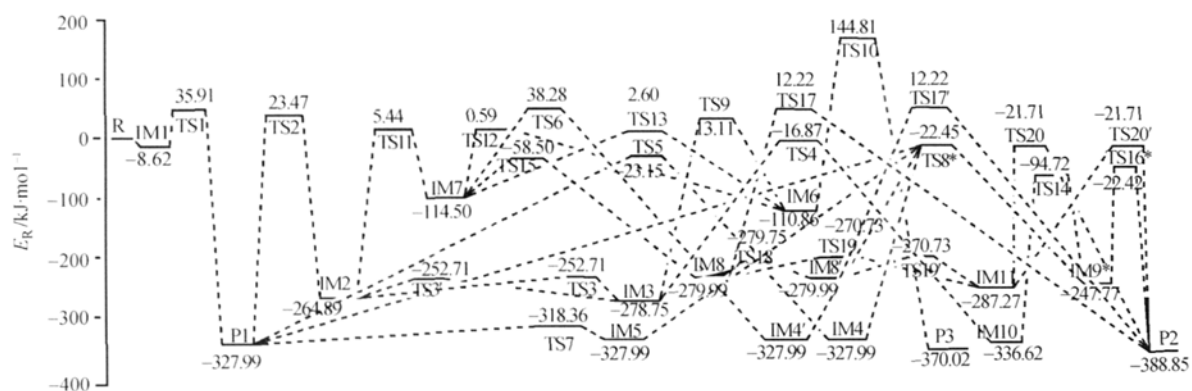


图 1 $\text{CH}_2\text{O} + \text{CBr}_2$ 反应中部分物种的构型示意图 (键长: nm, 键角: (°))

表1 CBr₂+CH₂O 反应中部分物种的零点能(E_{ZPE})、总能量(E)、过渡态能垒($E^\ddagger$)和相对能量(E_R)^{a)}

物种	B3LYP/6-311G*			CCSD (T)/6-311G*			ν/cm^{-1}
	E_{ZPE} (a.u.)	E_{HF+ZPE} (a.u.)	$E_R/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	E (a.u.)	$E_R/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$E^\ddagger/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	
R	0.02978	-5300.796	0.0	-5297.154	0.0		
IM1	0.031001	-5300.797	-3.298	-5297.158	-8.616		
IM2	0.037375	-5300.888	-242.047	-5297.255	-264.890		
IM4, IM4'	0.036840	-5300.909	-297.509	-5297.279	-327.993		
IM6	0.035826	-5300.833	-98.270	-5297.196	-110.862		
IM8, IM8'	0.036961	-5300.895	-261.137	-5297.261	-279.993		
IM9*	0.037712	-5300.879	-219.292	-5297.249	-247.768		
IM10	0.037053	-5300.912	-306.309	-5297.282	-336.618		
IM11	0.037160	-5300.897	-267.103	-5297.264	-287.266		
TS1	0.031874	-5300.787	22.235	-5297.141	35.908	44.53	266.609i
TS2	0.031671	-5300.784	31.320	-5297.145	23.473	351.46	1307.412i
TS3, TS3'	0.036141	-5300.884	-231.876	-5297.251	-252.712	12.18	415.027i
TS6	0.030710	-5300.779	43.394	-5297.140	38.275	152.78	2074.385i
TS8*	0.034113	-5300.812	-43.281	-5297.163	-22.451	305.54	392.281i
TS16*	0.034111	-5300.812	-43.287	-5297.163	-22.422	225.35	392.299i
TS17, TS17'	0.030659	-5300.794	5.590	-5297.150	12.224	292.21	1595.708i
TS19, TS19'	0.036166	-5300.892	-253.550	-5297.257	-270.728	9.26	356.874i
TS20, TS20'	0.031466	-5300.806	-27.948	-5297.163	-21.709	265.56	2086.054i
P1	0.036840	-5300.909	-297.509	-5297.279	-327.993		
P2	0.037490	-5300.935	-366.635	-5297.302	-388.850		
P3	0.033905	-5300.920	-326.988	-5297.295	-370.016		

a) IM9*表示 IM9, IM9^I, IM9^{II}, IM9^{III}; TS8*表示 TS8, TS8^I, TS8^{II}, TS8^{III}; TS16*表示 TS16, TS16^I, TS16^{II}, TS16^{III}图2 CBr₂+CH₂O 反应的能量变化示意图

2.1 反应(1): 二溴卡宾与甲醛插入生成 P1 的反应

由图2可以看出,当卡宾C与甲醛C原子相互靠近时,经无能垒过程,释能 $8.62 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,生成中间体 IM1, IM1 经过渡态 TS1, 放出 $327.99 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 的能量生成产物 P1, 该过程的能垒为 $44.53 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

2.2 反应(2): P1 异构化为 P2 的反应

从图2可以看出, P1 异构化为 P2 的途径有12条.

产物 P1 经途径 P2₁ 异构化为 P2 由两步组成, 第一步为 P1 中 Br(4) 从 C(3) 转移到了 C(1), 经过过渡态 TS8* 形成二溴环氧乙烷中间体 IM9*, 其能垒为 $305.54 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. 第二步为 IM9* 经过渡态 TS16, 发生 H 的转移, 形成产物 P2, 其能垒为 $225.35 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. 由于 P1 异构化为 IM9 需翻越 $305.54 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 的能垒, 且 TS8* 的能量与两反应物的能量相差不大, IM9 的能量比 P1 的高 $80.22 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 所以从热力学和动力学的

角度综合分析, P1 的异构化途径 $P2_1$ 将难以发生, 二溴卡宾与甲醛插入反应将终止于产物 P1.

途径 $P2_2$ 为 P1 经过过渡态 TS7, 翻跃一小的能垒 ($9.63 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) 经过二面角的变化, 沿路径 $P1 \rightarrow TS7 \rightarrow IM5 \rightarrow TS8^I \rightarrow IM9^I \rightarrow TS16^I \rightarrow P2$ 进行. 该途径类似于 $P2_1$, 所以 IM5 的异构化也难以发生. 可以看出, IM5 与 P1 的能量相同, 因 Br(4) 与 Br(5) 并无差别, 所以可以认为该途径插入反应将终止于产物 P1.

途径 $P2_3$ 为 P1 经 TS5, 发生 H 的转移形成 IM4, IM4 再经过 TS8^{II} 和 TS16^{II} 两个过渡态, 生成产物 P2. 该途径第一步翻越的能垒为 $304.84 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 且 TS5 的能量与两反应物的能量相差不大, IM4 与 P1 的能量相同, 所以该途径也难以发生, 反应将终止于产物 P1.

途径 $P2_4$ 与 $P2_5$ 为 P1 翻跃一 $351.46 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 的能垒, 经过过渡态 TS2 形成具平面结构的中间体 IM2, 随着二面角 D7132 的变化, 分别经过 TS3 及其对映异构体 TS3', 形成一平面中间体 IM3, IM3 再经过 H(7) 从 O(2) 到 C(3) 的转移, 形成 IM10, IM10 经过 TS14, 发生 Br(5) 的转移, 形成 IM9^I, 后续过程同 $P2_2$.

途径 $P2_6$ 与 $P2_7$ 是 IM2 发生 1,3-H 转移形成 IM7, 跨越 $270.33 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 的能垒, 经 TS15, 发生 Br(4) 的转移, 形成近乎平面的 IM8, IM8 经过 TS19, 形成平面中间体 IM11, IM11 分别经过 TS20 及其对映异构体 TS20', 生成产物 P2. 当 IM8 到 IM11 之间为一两步骤过程 ($IM8 \rightarrow TS18 \rightarrow IM8' \rightarrow TS19' \rightarrow IM11$) 时, 反应途径分别为 $P2_8$ 和 $P2_9$.

途径 $P2_{10}$ 为 IM7 经过 TS6 发生 2,1-H 的转移, 生成 IM4', IM4' 经过过渡态 TS8^{II} 的对映异构体 TS8^{III} 生成 IM9^{II} 的对映异构体 IM9^{III}, IM9^{III} 再经过 TS16^{II} 的对映异构体 TS16^{III}, 生成 P2.

途径 $P2_{11}$ 和 $P2_{12}$ 为 IM8 和 IM8' 分别经过过渡态 TS17 及其对映异构体 TS17', 一步生成产物 P2, 该步骤需要跨越的能垒为 $292.21 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

可以看出, 途径 $P2_{4 \sim 12}$ 的异构化过程都要经过过渡态 TS2 生成 IM2, 该步骤要翻越 $351.46 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 的能垒, 且 TS2 的能量比两反应物的能量高 $23.47 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, IM2 的能量比 P1 的能量高 $63.10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 所以该 9 条反应途径比途径 $P2_{1 \sim 3}$ 更难以进行, 故 P1 的异构化反应将难以发生, 反应将终止于产物 P1.

2.3 反应(3): P1 异构化分解为 $P3(\text{CO} + \text{CH}_2\text{Br}_2)$ 的反应

途径 $P3_1$ 和 $P3_2$ 分别与 $P2_4$ 和 $P2_5$ 相似, 它们分别具有相同的起始反应路径及一共同的中间体 IM3, 随

后跨越 $291.86 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 的能垒, 生成中间体 IM6, 该步骤主要是 1,3-H 的转移和 C(1)—C(3) 键的拉长断裂过程, 经过 TS10, C—C 键断裂生成产物 P3.

途径 $P3_3$ 和 $P3_4$ 与 $P2_6$ 的起始反应路径相同, 生成同一中间体 IM7. 伴随着二面角的变化, 沿途径 $P3_3$ 与 $P3_4$, 分别经中间体 TS12 和 TS13, 生成了它们的共同中间体 IM6, 后续过程同于途径 $P3_1$ 和 $P3_2$.

可以看出, P1 异构化分解的 4 条反应途径均要经过过渡态 TS2 和中间体 IM2, 从 P1 的异构化反应讨论可知, 该步骤也难以进行.

综上可得, 二溴卡宾与甲醛生成 P1 的途径是发生插入反应的主要通道. 该反应的反应机理可借助于分子轨道图(图 3)和图 1 进行分析. 根据轨道对称性匹配条件, 当卡宾与甲醛相互靠近时, 卡宾 C 原子的 σ 孤对电子与甲醛的 C(1) 端的反键 π^* 空轨道初步形成了 $\sigma \rightarrow \pi^*$ 授受键, 从而生成了中间体 IM1, 但由于在 IM1 构型中, C—C 过长 (0.3018 nm), 初步形成的 $\sigma \rightarrow \pi^*$ 授受键太弱, IM1 中 C—C 键的键序值仅为 0.014821 , 故使得 IM1 处于较高的能量状态. 通过 H(7) 的转移及 C—C 键长的缩短, IM1 经过过渡态 TS1 生成了产物 P1, 系统降低了能量. 在 P1 构型中, C—C 键的键序值增大到了 0.115906 , 键长缩短到了 0.1528 nm , 由原来的不成键变为成键, 这是由于 C(3) 原子的 σ 孤对电子与 C(1) 端的反键 π^* 空轨道形成了较强的 $\sigma \rightarrow \pi^*$ 授受键而导致, 这也是 P1 构型稳定的主要原因.

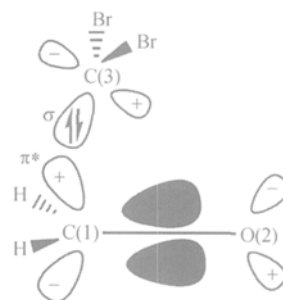


图 3 CBr_2 和 CH_2O 的轨道对称性匹配

2.4 反应(1)的热力学和动力学性质

由图 2 可知, 生成产物 P1 的速控步骤为反应 $IM1 \rightarrow TS1 \rightarrow P1$, 在 1 atm (101325 Pa) 和不同温度下, 根据统计热力学方法和用 Wigner 校正的 Eyring 的过渡态理论计算得到的反应 $R \rightarrow P1$ 的热力学函数改变值

和平衡常数 K 列于表 2; 速控步骤 $\text{IM1} \rightarrow \text{TS1} \rightarrow \text{P1}$ 的热力学函数改变值, $\Delta_r^\ddagger S_m^\ominus$, $\Delta_r^\ddagger H_m^\ominus$, A , g 和 k 列于表 3.

由表 2 可知, 在 100~1900 K 温度范围内, $\text{R} \rightarrow \text{P1}$ 是一个熵减少、放热的自发反应. 随着温度的降低, 平衡常数 $K(T)$ 升高了大约 148 个数量级. 在 100 K 温度下, $K(T)$ 达到了 4.533×10^{148} . 由此可见, 在低温条件下更有利于生成产物 P1. 因此, CBr_2 和 CH_2O 在所研究的温度范围内是放热的自发反应, 在低温下更

具有热力学优势.

由表 3 可见, 在低温时反应 $\text{IM1} \rightarrow \text{TS1} \rightarrow \text{P1}$ 的 Wigner 因子 g 较大, 从而校正了 Eyring 过渡态理论中未考虑到钻穿效应而导致低温时计算结果偏低的缺陷. 在 100~1900 K 温度范围内, $\text{IM1} \rightarrow \text{TS1} \rightarrow \text{P1}$ 反应也是一个熵减少、放热的自发反应. 随着温度的升高反应的自发趋势和反应限度逐渐变小, 反应速率明显增大. 从动力学角度分析, 在高温下反应 $\text{IM1} \rightarrow \text{TS1} \rightarrow \text{P1}$

表 2 反应 $\text{R} \rightarrow \text{P1}$ 的热力学性质

T/K	$\Delta S^\ominus / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta H^\ominus / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta G^\ominus / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	K	T/K	$\Delta S^\ominus / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta H^\ominus / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta G^\ominus / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	K
100	-155.745	-300.158	-284.583	4.533×10^{148}	1200	-155.051	-292.683	-106.622	4.378×10^4
200	-164.855	-301.439	-268.468	1.316×10^{70}	1300	-153.874	-291.213	-91.176	4.609×10^3
300	-166.903	-301.927	-251.856	7.139×10^{43}	1400	-152.800	-289.755	-75.835	6.754×10^2
400	-166.575	-301.793	-235.163	5.132×10^{30}	1500	-151.759	-288.262	-60.623	1.292×10^2
500	-165.333	-301.229	-218.562	6.821×10^{22}	1600	-150.776	-286.726	-45.484	30.546
600	-163.744	-300.352	-202.106	3.94×10^{17}	1700	-149.854	-285.219	-30.466	8.633
700	-162.106	-299.286	-185.812	7.344×10^{13}	1800	-148.978	-283.683	-15.522	2.821
800	-160.526	-298.102	-169.681	1.201×10^{11}	1900	-148.142	-282.123	-0.654	1.042
900	-159.021	-296.829	-153.710	8.345×10^8	2000	-147.334	-280.558	14.109	0.428
1000	-157.604	-295.479	-137.876	1.593×10^7	2100	-146.575	-278.996	28.812	0.192
1100	-156.329	-293.329	-127.967	1.194×10^6	2200	-145.836	-277.418	43.421	0.093

表 3 $\text{IM1} \rightarrow \text{TS1} \rightarrow \text{P1}$ 的热力学和动力学性质

T/K	g	$\Delta S^\ominus / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta H^\ominus / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta G^\ominus / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	K	$\Delta_r^\ddagger H_m^\ominus / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	A	$\Delta_r^\ddagger S_m^\ominus / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	k/s^{-1}
100	1.61395	-57.708	-296.427	-290.656	6.739×10^{151}	23.590	6.555×10^9	-51.880	0.003
200	1.15349	-74.669	-298.853	-283.919	1.428×10^{74}	21.647	1.825×10^9	-65.480	4.057×10^3
300	1.06822	-82.607	-300.790	-276.008	1.146×10^{48}	20.035	1.149×10^9	-72.061	3.734×10^5
400	1.03837	-86.747	-302.219	-267.52	8.626×10^{34}	18.717	9.420×10^8	-75.870	3.389×10^6
500	1.02456	-89.057	-303.248	-258.719	1.07×10^{27}	17.607	8.617×10^8	-78.355	1.248×10^7
600	1.01705	-90.44	-304.001	-249.738	5.525×10^{21}	16.633	8.287×10^8	-80.135	2.955×10^7
700	1.01253	-91.33	-304.579	-240.648	9.079×10^{17}	15.740	8.157×10^8	-81.511	5.459×10^7
800	1.00959	-91.942	-305.036	-231.482	1.303×10^{15}	14.897	8.117×10^8	-82.638	8.646×10^7
900	1.00758	-92.38	-305.409	-222.267	7.953×10^{12}	14.091	8.133×10^8	-83.584	1.237×10^8
1000	1.00614	-92.712	-305.721	-213.009	1.339×10^{11}	13.301	8.161×10^8	-84.420	1.648×10^8
1100	1.00507	-93.697	-310.933	-207.866	7.432×10^9	12.518	8.200×10^8	-85.164	2.086×10^8
1200	1.00426	-93.17	-306.223	-194.418	2.905×10^8	11.744	8.242×10^8	-85.839	2.540×10^8
1300	1.00363	-93.335	-306.427	-185.092	2.738×10^7	10.972	8.285×10^8	-86.456	3.002×10^8
1400	1.00313	-93.468	-306.609	-175.754	3.611×10^6	10.197	8.323×10^8	-87.030	3.466×10^8
1500	1.00273	-93.582	-306.771	-166.399	6.234×10^5	9.423	8.357×10^8	-87.566	3.926×10^8
1600	1.0024	-93.675	-306.916	-157.036	1.339×10^5	8.646	8.391×10^8	-88.066	4.381×10^8
1700	1.00212	-93.755	-307.05	-147.666	3.447×10^4	7.863	8.420×10^8	-88.540	4.827×10^8
1800	1.00189	-93.825	-307.17	-138.285	1.031×10^4	7.081	8.445×10^8	-88.988	5.261×10^8
1900	1.0017	-93.884	-307.281	-128.902	3.498×10^3	6.296	8.469×10^8	-89.412	5.685×10^8
2000	1.00153	-93.935	-307.38	-119.510	1.322×10^3	5.508	8.490×10^8	-89.817	6.096×10^8
2100	1.00139	-93.98	-307.472	-110.113	5.483×10^2	4.718	8.510×10^8	-90.202	6.495×10^8
2200	1.00127	-94.019	-307.556	-100.714	2.462×10^2	3.925	8.528×10^8	-90.570	6.881×10^8

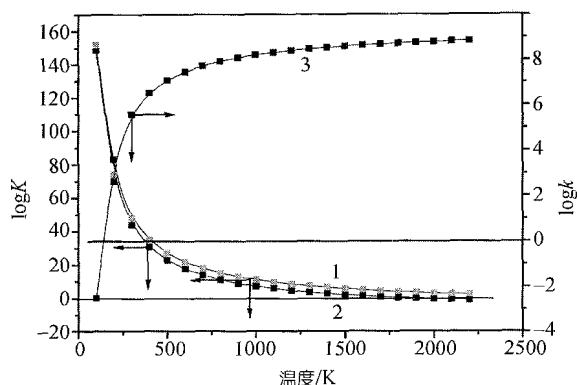


图 4 反应平衡常数 K 及速率常数 k 随反应温度 T 的变化曲线

曲线 1, $R \rightarrow P1$; 曲线 2, $IM1 \rightarrow TS1 \rightarrow P1$; 曲线 3, $IM1 \rightarrow TS1 \rightarrow P1$

更具有动力学优势. 在研究温度范围内 $\Delta_r^\ddagger S_m^\ominus$ 为负值, 这是由于过渡态 $TS1$ 比中间体 $IM1$ 的结构更加紧凑所致; 而在研究温度范围内, 频率因子 A 变化不大, 可以认为 A 是不随温度变化的常数, 因此该反应属于 Arrhenius 类型反应.

图 4 为 K 及 k 的对数值随温度 T 的变化曲线. 从图可以看出, 当温度高于 1900 K 时, 反应 $R \rightarrow P1$ 的 K 值很小, 而当温度低于 200 K 时, $IM1 \rightarrow TS1 \rightarrow P1$ 的 k 值很小. 结合表 2 和表 3, 从热力学和动力学角度综合分析, 在 1 atm 下, 单重态 CBr_2 与 CH_2O 的插入反应在 200~1900 K 温度下进行为宜, 如此, 既具有较大的自发趋势和平衡常数, 又具有较快的反应速率.

参 考 文 献

- Houk K N, Rondan N G, Cielo S, et al. Theoretical studies of the structures and reactions of substituted carbonyl ylides. *J Am Chem Soc*, 1980, 102(5): 1504—1512
- Gill H S, Landgrebe J A. Selective formation and trapping of dihalocarbonyl ylides derived from dihalocarbenes and substituted benzaldehydes. *J Org Chem*, 1983, 48(7): 1051—1055
- 胡应模, 平进克幸, 福冈秀雄. 二(2,6-二甲基-4-甲氧基)苯基卡宾的产生和反应. *化学学报*, 2002, 60(11): 2056—2063
- Seyferth D, Burlitch J M, Minas R J, et al. Halomethyl-metal compounds. . The preparation of gem-dihalocyclopropanes by the reaction of phenyl(trihalomethyl)mercury compounds with olefins. *J Am Chem Soc*, 1965, 87(19): 4259—4270
- Seyferth D, Tronich W. Reactions of phenyl(bromodichloromethyl)mercury. Preparation of perchlorothiirane. *J Am Chem Soc*, 1969, 91(8): 2138—2139
- Seyferth D, Darragh K V. Halomethyl-metal compounds. . Phenyl(fluorodichloromethyl)mercury. A useful source of fluoro-chlorocarbene. *J Org Chem*, 1970, 35(5): 1297—1302
- Houk K N, Rondan N G. Theoretical studies of halocarbene cycloaddition selectivities: A new interpretation of negative activation energies and entropy control of selectivity. *Tetrahedron*, 1985, 41(8): 1555—1563
- Keating A E, Mrrigan S R, Singleton D A, et al. Experimental proof of the non-least-motion cycloadditions of dichlorocarbene to alkenes: kinetic isotope effects and quantum mechanical transition states. *J Am Chem Soc*, 1999, 121(16): 3933—3938
- 王洪星, 还振威, 张高举, 等. 二卤卡宾与羰基化合物反应的研究进展. *高等学校化学学报*, 1996, 17(2): 241—248
- Gracia L, Sambrano J R, Safont V S, et al. Theoretical study on the molecular mechanism for reaction of VO_2^+ with C_2H_4 . *J Phys Chem A*, 2003, 107(17): 3107—3120
- 李明, 郑文旭, 田安民. 噻唑硼烷催化前手性酮胺不对称还原反应的密度泛函研究. *中国科学 B 辑: 化学*, 2006, 36(2): 119—129
- Lu X H, Yu H B, Xü Y H, et al. Theoretical study on the mechanism of the cycloaddition reaction between methylenesilene and ethylene. *Chin J Chem*, 2006, 24(3): 307—310
- 卢秀慧, 武卫荣, 于海彬, 等. 二甲基亚烷基卡宾与丙酮环加成反应机理的理论研究. *科学通报*, 2005, 50(16): 1693—1699
- Peng L, Li Q S, Fang W H, et al. Theoretical study on cycloaddition of singlet dichlorocarbene with formaldehyde, acetaldehyde and benzaldehyde and subsequent rearrangement reactions. *Chem Phys Lett*, 2003, 382(1): 126—132
- Takashi H, Tomoki K, Tomomasa K, et al. Carbene insertion into oxygen-hydrogen bonds by metalloporphyrin catalysts. *J Organomet Chem*, 1994, 473(1): 323—327
- Ramalingam M, Ramasami K, Venuvanalingam P, et al. C-H functionalisation through carbene and fluorocarbene insertion—*ab initio* and DFT investigations. *J Mol Struc-Theochem*, 2005, 755(1): 169—178
- 林启君, 冯大诚, 马万勇, 等. 卡宾与醚 C-H 键插入反应的理论研究() —— 二氯卡宾和二氯卡宾与二甲醚的插入反应. *高等学校化学学报*, 2000, 21(9): 1427—1431
- 冯大诚, 林启君, 马万勇, 等. 卡宾与醚 C-H 键插入反应的理论研究() —— CX_2 ($X=H, F, Cl$) 与甲乙醚 C-H 键插入反应. *高等学校化学学报*, 2000, 21(11): 1708—1712
- 林启君, 冯大诚, 戚传松. 卡宾与醚 C-H 键插入反应的理论研究() —— CX_2 ($X=H, F, Cl$) 与甲基苯基醚 C-H 键插入反应. *高等学校化学学报*, 2000, 21(12): 1922—1924
- Chen X Y, Zhao C X, Ping Y, et al. Theoretical study of reactions between MH ($M=B, Al$) and the H_2S molecule. *Int J Quant Chem*, 2001, 85(3): 127—135
- 司维江, 居冠之. 次甲基硅 SiH 与 HF 反应的热力学及动力学性质研究. *无机化学学报*, 2002, 18(8): 782—786
- 司维江, 褚淑萍, 居冠之. $NH+O_3 \rightarrow ONH+O_2$ 反应热力学和动力学研究. *物理化学学报*, 2003, 19(10): 974—977