

氮原子与卤代甲烷反应的直接氢抽提过程研究

周晓国 李江 俞书勤* 马兴孝

(中国科学院选键化学重点实验室 中国科学技术大学化学物理系 合肥 230026)

摘要 利用 B3LYP 理论研究了 $N(^4S) + CH_3X$ ($X = H, F, Cl$) 反应体系的直接氢抽提过程, 分别得到了各反应物、产物和过渡态的优化构型和谐振频率. 同时应用了 6-31G(d), 6-311 + G(d, p) 和 6-311 + + G(2d, 2p) 基组, 考察其大小对反应体系中各物种构型及能量的影响. 理论计算表明, 随着基组的增加, 反应势垒逐渐降低, 反应吸热减少. 对比取代甲烷的情形, 结果表明反应过程中卤素原子具有典型的诱导效应, 降低了抽提势垒.

关键词 氮原子, 卤代甲烷, 反应, 过渡态

Study on the Hydrogen Abstraction Reaction between $N(^4S)$ and CH_3X ($X = H, F, Cl$)

ZHOU, Xiao-Guo LI, Jiang YU, Shu-Qin* MA, Xing-Xiao

(Laboratory of Bond Selective Chemistry, Department of Chemical Physics,
University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

Abstract Hydrogen abstraction reaction between $N(^4S)$ and CH_3X ($X = H, F, Cl$) is explored using the B3LYP method. Optimized geometries and harmonic frequencies of reactants, products and transition states are obtained. The 6-31G(d), 6-311 + G(d, p) and 6-311 + + G(2d, 2p) basis sets are employed in present calculations, in order to investigate effects of the size of the basis sets. Results show that the activation barriers and reaction endothermic values are reduced with increasing of the basis sets. Additionally, compared with reactions involving CH_4 , CH_3F and CH_3Cl , the present results suggest that the inductive effect of halogen atom lowers the activation barrier for hydrogen abstraction.

Keywords nitrogen atom, halogenated methane, reaction, transition state

甲烷及其卤代衍生物不仅是最主要的大气化学和燃烧化学研究对象之一, 也是有机化学中最简单的取代饱和和碳氢化合物. 因此, 作为典型的原子与有机小分子反应, 它与氧原子、氮原子的化学反应具有重要的研究背景. 近十几年来, 基态和激发态氧原子和烷烃(包括其卤代衍生物)反应的实验^[1~8]和理论^[9~14]研究取得了很大的进展. 其中, 以甲烷的反应研究得最为广泛. 对于基态氧原子 $O(^3P)$ 与甲烷的反应, 研究证实主要的产物通道是具有较高势垒

的直接氢抽提过程^[1,12]. 而 $O(^1D) + CH_4$ 反应机理则更为复杂, Koda 等通过对反应入口势能面的分析推断插入、分步氢抽提和直接氢抽提机理可能同时存在^[9]. 其中, 插入过程由于具有最低的势垒成为最主要的产物途径.

然而, 氮原子和烷烃(包括卤代衍生物)反应的研究则远远不够, 甚至是刚刚开始. 八十年代初, 人们测量了激发态氮原子与若干碳氢小分子的反应速率常数^[15,16], 由此对该类反应有了最初的认识. 之

* E-mail: sqyu@ustc.edu.cn

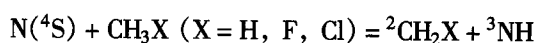
Received May 9, 2002; revised July 2, 2002; accepted August 11, 2002.

国家自然科学基金(No. 29873046)、国家重点基础研究基金(973 计划, No. G1999075304)和高等学校博士学科点专项科研基金(No. 1999035828)资助项目.

后对于这类反应的研究进展非常缓慢.直到1997年,日本的 Umemoto 小组利用了激光诱导荧光技术测量了激发态氮原子 $N(^2D)$ 与甲烷反应产物 $NH(X^3\Sigma)$ 自由基的振转布居^[17],成为有关该类反应初生产物的首篇报道.之后 Takayanagi 小组^[18]采用高级量化算法,得到了这一反应体系的典型插入机理,而且最重要的产物通道是 $CH_2NH + H$ 和 $CH_3 + ^3NH$.

尽管氮原子与卤代甲烷反应的重要性不言而喻,但相关实验或理论研究至今仍是空白.最近,我们用 G2MP2^[19]高级算法研究了 $N(^2D) + CH_3X$ ($X = F, Cl$) 反应体系^[20,21],分别讨论了可能存在的氢抽提过程和插入机理,其最主要的产物通道是 $CH_2X + ^1NH$ (氢抽提), $CH_2NX + H$ 和 $CH_3 + ^3NX$ (插入机理).需要特别说明的是,这里的氢抽提机理不同于传统的该过程,而是分步发生.随着氮原子逐步接近甲烷分子中心,首先生成一个不稳定的初生复合物 $CH_3X \cdots N$,然后通过氢迁移势垒,相邻的氢原子向 N 原子转移,最后产物 CH_2X 和 1NH 自由基依靠 $N-X$ 相互作用形成复合物 $CH_2X \cdots ^1NH$,继而解离成两个独立的自由基.

为了解氮原子激发状态对反应的影响,本文中我们考察了基态氮原子与卤代甲烷的反应过程.由基态氧原子的反应^[12]类比可知,当前的反应体系中将主要发生直接氢抽提过程,总包反应表示如下:



1 计算方法

在基态势能面的量化计算中,密度泛函理论(DFT)的结果通常是最令人满意的.因此,我们选择了 B3LYP 方法^[22-24]应用于本文的反应体系.在 6-31G(d), 6-311 + G(d,p) 和 6-311 + + G(2d,2p) 基组水平上分别得到反应物、产物和过渡态 TS 的优化构型和谐振频率.其中,频率分析用以确认稳定构型(没有虚频)或过渡态(有且仅有一个虚频),以及估算零点振动能(zero-point energy, ZPE).这样,在三种基组水平上分别得到了 $N(^4S) + CH_3X$ ($X = H, F, Cl$) 反应进程中的各相关物种的总能量及相对能量.当前的理论计算工作均是在 Gaussian 98 程序包^[25]上完成.

2 计算结果

考虑到基态 $N(^4S)$ 原子的反应活性远远小于 $N(^2D)$,那么在与卤代甲烷反应时,将很难发生插入过

程.我们的理论研究也证实了这点.通过入口反应势能面的分析,我们发现当前的反应体系产物途径将主要是直接的氢抽提过程,这与基态氧原子的情形^[12]十分相似.由于反应过程中总自旋量子数守恒的限制,当前的 $N(^4S) + CH_3X$ ($X = H, F, Cl$) 反应势能面必须保持为四重态.反应物、产物和过渡态 TS 优化构型如图 1 所示,它们的 B3LYP/6-31G(d) 谐振频率列于表 1 中.为了了解计算结果的精确性,已知的实验结果^[26-28]也分别列出.显然,除了 CH_2X 的面外弯曲振动(OPLA 模)频率的偏差较大外,当前的计算结果与实验值吻合得较好,这意味着我们当前的计算方法比较恰当,可以准确地描述该反应体系的特征.为了消除计算方法的系统误差,本文中采用校正后的谐振频率(校正因子为 0.9613^[29])估算零点能,计算结果见表 1.基于相应的优化构型,计算得到的各反应物、产物及过渡态的总能量(经零点能修正)和相对能量分别列于表 2 中.

2.1 直接氢抽提反应过程

CH_3X 分子为 C_{3v} 点群,三个甲基氢原子将等几率发生抽提反应.过去的理论研究表明直接氢抽提过程主要沿 C—H 键轴方向进行.事实上,当前反应体系的情形也的确如此.我们曾试图改变氮原子的进攻取向(与 C—H 键轴之间夹角),结果正如我们所设想的那样,仅当氮原子几乎沿 C—H 键轴进攻时,反应的势垒最低,这是最有利的反应进行方向.

在四重态反应势能面的限制下,过渡态 TS 构型如图 1 所示.其中, C—H—N 之间的夹角接近 180.0° .即将断裂的 C—H 键长大约为 0.15 nm 左右,较反应物 CH_3X 中的 C—H 单键拉长了近 0.04 nm.而 CH_2X 部分则非常接近产物 CH_2X 单体构型,其伞状骨架张角增大,趋于平面结构,同时 C—X 键较反应物中缩短少许.这是由卤素原子诱导效应所致,即随着氢原子逐渐远离,卤素原子上的 p 电子对与断裂后碳原子的 p 电子相互作用逐渐增强,导致 TS 中 CH_2X 部分的构型相对反应物的 C—X 键长略短,而相对产物单体的 C—H 键略长.同时,TS 中的 N—H 键长接近 0.12 nm,与产物 3NH 自由基的单键键长 0.104 nm 非常相近.由此不难看出,氢抽提过程的过渡态 TS 是典型的晚期势垒.振动分析显示,TS 的唯一虚频对应振动模式主要是 H 原子沿 C—H—N 轴向平行移动.同时,如表 1 所示,卤代甲烷反应体系中的 TS 虚频值约为 1100 cm^{-1} ,远远大于甲烷的情形(563 cm^{-1}).这样,取代后氢抽提过程中的隧道效应可能比较明显.

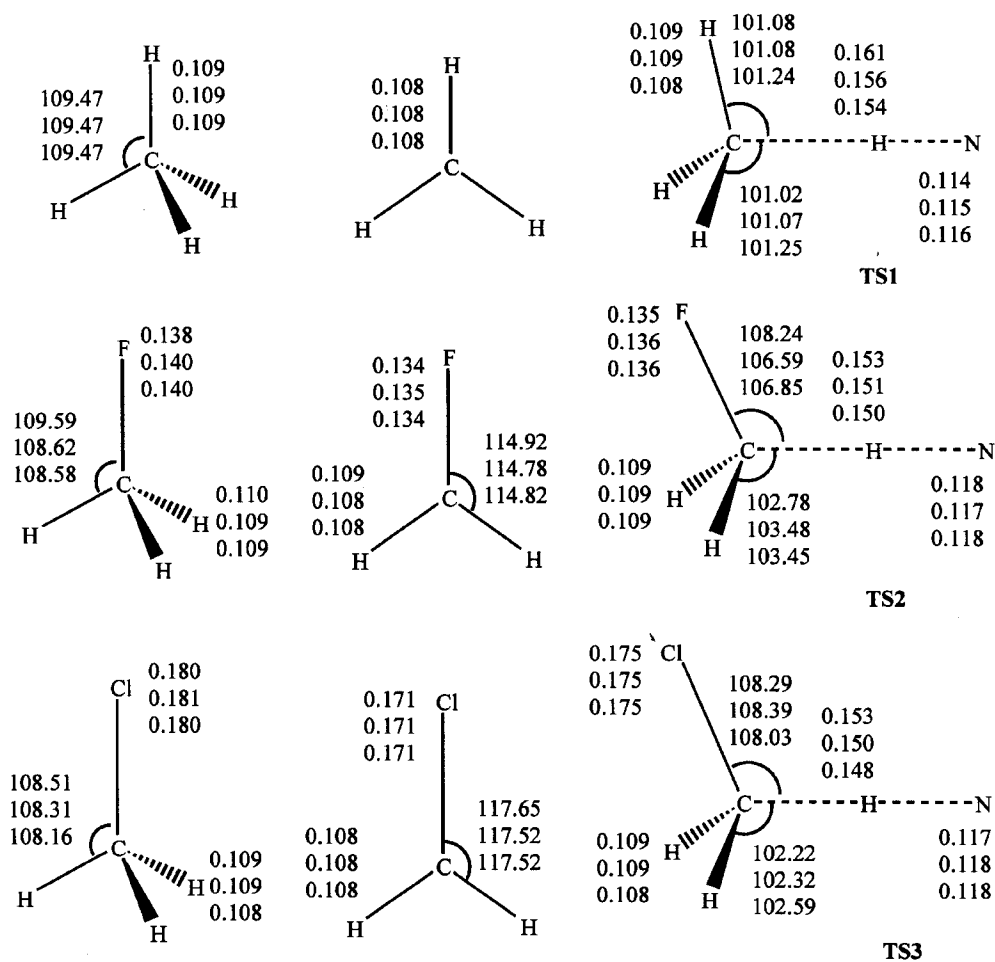


图1 B3LYP方法计算的优化构型

由上到下,依次为 6-31G(d), 6-311 + G(d,p)和 6-311 + + G(2d,2p) 基组下的构型参数

Figure 1 The B3LYP optimized geometries

The values from top to bottom are calculated with 6-31G(d), 6-311 + G(d,p) and 6-311 + + G(2d,2p) basis sets, respectively

表1 反应中主要反应物、产物和过渡态的 B3LYP/6-31G(d) 谐振频率和零点能

Table 1 B3LYP/6-31G(d) Harmonic frequencies and ZPE of various species in the title reaction system

	Frequency/cm ⁻¹	ZPE ^a
CH ₄	1373, 1373, 1373, 1593, 1593, 3052, 3162 ^b , 3162, 3162	114.10
Exp ^e	1306, 1306, 1306, 1534, 1534, 2917, 3020 ^b , 3020, 3020	
CH ₃ F	1205, 1205, 1533, 1523, 1523, 3038, 1092 ^b , 3112, 3112	99.70
CH ₃ Cl	1045, 1045, 1414, 1510, 1510, 3096, 721 ^b , 3196, 3196	96.19
Exp ^e	1018, 1018, 1355, 1488, 1488, 2968, 733 ^b , 3044, 3044	
TS1	563 ^c , 358, 358, 774 ^d , 920, 920, 1445 ^b , 1445, 1454, 3110, 3265, 3265	99.54
CH ₃	454 ^d , 1431 ^b , 1431, 3143, 3318, 3318	75.31
Exp ^f	606 ^d , 1396 ^b , 1396, 3005, 3161, 3161	
TS2	1120 ⁱ , 124, 359, 613 ^d , 956, 1025, 1157 ^b , 1215, 1233, 1506, 3085, 3199	83.22
CH ₂ F	608 ^d , 1204 ^b , 1183, 1507, 3146, 3292	62.93
Exp ^f	300 ^d , 1170 ^b	
TS3	1002 ⁱ , 110, 364, 597 ^d , 959, 985, 831 ^b , 1085, 1202, 1447, 3135, 3252	80.29
CH ₂ Cl	135 ^d , 837 ^b , 1013, 1438, 3203, 3351	57.36
Exp ^f	402 ^d , 827 ^b , 1391	

^a校正后的零点能(校正因子为 0.9613, 单位: kJ/mol); ^b C-X 伸缩振动频率; ^c *i* 代表虚频值; ^d OPLA 振动频率; ^e 文献[28]的实验值; ^f 文献[26,27]的实验值.

如表 2 所示,当前的反应过程为吸热反应.在 B3LYP/6-311++G(2d,2p)水平上,势垒高度分别是 89.29, 76.36 和 75.48 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,而总反应过程吸热为 77.45, 61.00 和 53.43 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

2.2 过渡态的 IRC 分析

为了进一步检测反应过渡态 TS 的性质,确认其连接的反应物和产物状态,我们在 B3LYP/6-31G(d)水平上进行了内禀反应坐标(IRC)计算.图 2 示出了反应的最小能量途径(minimum-energy path, MEP)及

主要键长随反应进程的变化.遗憾的是,当前的计算中,我们无法顺利完成完整的 IRC 计算,即 MEP 曲线不能收敛至两端的极小值(分别对应反应物和产物).这可能是由于在较大的反应坐标处,该势能曲面与其它解离势能曲面交叉所致.同时计算中,我们也发现在较大的反应坐标时,体系点群发生变化(在 C_s 和 C_{3v} 之间跳变).因此,我们仅在 TS 附近做了小范围反应坐标的 IRC 分析,相信这样的结果用于考察 TS 性质和确认连接的反应物和产物已是足够的.

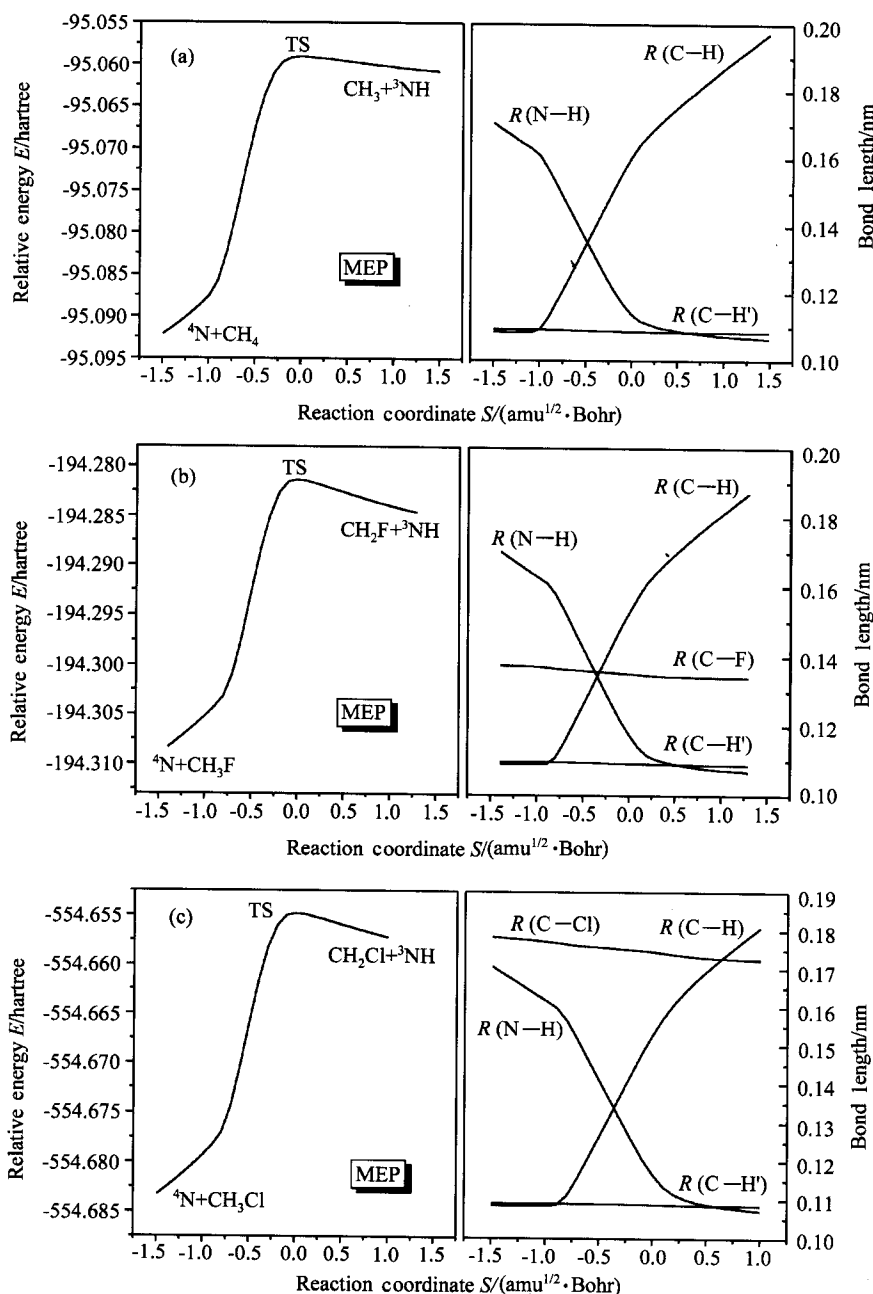


图 2 反应的最小能量途径

体系总能量和主要键长随反应坐标的变化

Figure 2 Minimum-energy path (MEP) for the title reactions

Total energies and major bond lengths along the reaction coordinate are also shown

表 2 不同基组条件下, 主要反应物、产物和过渡态的总能量和相对能量

Table 2 B3LYP Energies and relative energies of various species in the title reaction system with different basis sets^a

	6-31G(d)	6-311 + G(d, p)	6-311 + + G(2d, 2p)
N + CH ₄	-95.05941 ^a (0.00) ^b	-95.09119 (0.00)	-95.09396 (0.00)
TS1	-95.02115 (100.46)	-95.05668 (90.63)	-95.05995 (89.29)
CH ₃ + ³ NH	-95.02196 (98.32)	-95.06045 (80.71)	-95.06446 (77.45)
N + CH ₃ F	-194.28042 (0.00)	-194.35407 (0.00)	-194.35848 (0.00)
TS2	-194.24966 (80.75)	-194.32447 (77.70)	-194.32939 (76.36)
CH ₂ F + ³ NH	-194.25265 (72.93)	-194.32954 (64.39)	-194.33525 (61.00)
N + CH ₃ Cl	-554.65638 (0.00)	-554.71582 (0.00)	-554.7202 (0.00)
TS3	-554.62425 (84.35)	-554.68667 (76.53)	-554.69145 (75.48)
CH ₂ Cl + ³ NH	-554.62883 (72.34)	-554.69387 (57.61)	-554.69985 (53.43)

^a考虑零点能修正后的总能量, 单位: Hartree; ^b括号内的数据为相对能量, 单位: kJ/mol.

如图 2 所示, MEP 曲线证实了 TS 的确是典型的晚期势垒. 同时, 主要键长随反应坐标的变化趋势也证明其为直接氢抽提过程的势垒. 在 $S = -1.0$ 以前, 氮原子逐渐接近氢原子, 反应体系能量缓慢上升, 但是取代甲烷并未受到严重影响, 构型几乎保持原来的状态. 当 S 从 -1.0 增加至 0.3 时, 氮氢原子间距迅速缩短, 逐步接近 N—H 单键键长, 同时 C—H 键快速拉长直至解离. 这样, 在 $S = 0.4$ 时, 产物碎片已基本形成. 随着反应坐标的进一步增加, 两碎片分离.

3 讨论

3.1 基组大小对反应过程的影响

由表 2 可知, 氢抽提反应势垒和吸热均随着基组的增大而略有减小. 在 ${}^4\text{N} + \text{CH}_4$ 反应中, 随着基组由 6-31G(d) 逐渐扩展至 6-311 + + G(2d, 2p), 势垒高度由 $100.46 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 逐步减小到 $89.29 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. 同时, 反应吸热由 $98.32 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 缩小至 $77.45 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. 氟代甲烷和氯代甲烷的反应情形也完全类似. 对比三个基组条件下得到的分子构型(见图 1)和表 2 中的能量大小, 很明显 6-311 + G(d, p) 和 6-311 + + G(2d, 2p) 的结果已经非常接近. 这意味着 6-311 + + G(2d, 2p) 基组对于当前的反应计算接近饱和, 结果已经足够精确, 再进一步扩展基组对当前的反应计算已没有实际意义.

3.2 取代基对氢抽提过程的影响

为了研究取代基对相邻氢原子抽提过程的影响, 我们分别考察了氟代和氯代甲烷参与的反应. 为方便对比, 我们也计算了甲烷的情形. 如图 1, 随着取代基大小逐渐增加 ($\text{H} < \text{F} < \text{Cl}$), 解离的 C—H 键长略微缩短, CH_2X 部分的伞状骨架张角减小, 这暗示

着势垒向反应物方向靠近, 即晚期势垒的特征减弱. 同时, 各反应势垒也随着取代基大小的增加而逐步下降(见表 2). 如在 6-311 + + G(2d, 2p) 基组条件下, 势垒分别是 $89.29 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (CH_4), $76.36 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (CH_3F) 和 $75.48 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (CH_3Cl). 以上的结果与取代基的诱导效应密切相关, 随着氟原子和氯原子取代原有的氢原子, 卤素的外层孤对 p 电子作用导致碳原子上的负电荷减少, C—H 键减弱. 这样, 进攻的氮原子抽提氢原子时需要克服的能垒相应降低.

另一方面, 反应吸热也随着取代基增大而减少(见表 2). 从热力学角度来说, 总反应吸热可以表示为 $\Delta H = \Delta H(\text{C—H}) - \Delta H(\text{N—H})$, 其中 ΔH 表示焓变, $\Delta H(\text{N—H})$ 和 $\Delta H(\text{C—H})$ 分别是产物 N—H 和反应物中 C—H 单键的键能. 对比取代前后的情形, 产物 ${}^3\text{NH}$ 完全相同, 唯一的差别是反应物中 C—H 键能不同. 正如前面所言, 随着取代基增大, 甲烷中的 C—H 键能降低, 因此总反应吸热减小.

3.3 与 $\text{N}({}^2\text{D}) + \text{CH}_3\text{X}$ 反应机理的比较

当前的反应机理与 $\text{N}({}^2\text{D}) + \text{CH}_3\text{X}$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$) 反应体系中发生的分步氢抽提机制不同, 而且产物也有所差别. 首先, 当前的计算表明其为直接过程, 没有明显的阶段性, 反应入口附近不存在势能面极小值(即初生复合物 $\text{CH}_3\text{X}\cdots\text{N}$). 其次, 如前所言, 发生直接的氢抽提反应最有效的进攻取向是氮原子沿 C—H 键轴向靠近, 而 $\text{N}({}^2\text{D})$ 只有从侧面进攻 CH_3X 分子, 才更容易发生分步抽提反应. 最后, 基态氮原子参与的反应产物是 $\text{CH}_2\text{X} + {}^3\text{NH}$, 而 $\text{N}({}^2\text{D}) + \text{CH}_3\text{X}$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$) 反应的分步氢抽提产物是 $\text{CH}_2\text{X} + {}^1\text{NH}$.

另外, $\text{N}({}^2\text{D})$ 与 CH_3X ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$) 之间还有可能发生插入反应^[20,21], 对应产物是高富能的中间物. 由于该中间物在势能面上表现为深势阱, 那么它就可

能会与本文中涉及的四重态势能面相互交叉,导致后续的单分子解离步骤更为复杂,无法确定最终的反应产物.

4 结论

利用 DFT 方法研究了 $N(^4S) + CH_3X$ ($X = H, F, Cl$) 反应体系的直接氢抽提过程. 在 B3LYP 理论水平上分别应用了 6-31G(d), 6-311 + G(d,p) 和 6-311 + G(2d,2p) 基组优化得到各反应物、产物和过渡态的几何构型, 谐振频率及总能量. 其中, 过渡态的虚频振动模式分析和 IRC 计算都验证了直接氢抽提反应机理, 而且证实反应产物分别是 CH_2X 和 3NH 自由基.

事实上, 当前的反应过程为吸热反应. 在 B3LYP/6-311 + G(2d,2p) 水平上, 势垒高度分别是 89.29, 76.36 和 75.48 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 而总反应过程吸热为 77.45, 61.00 和 53.43 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (各数据依次对应 CH_4 , CH_3F 和 CH_3Cl).

同时, 我们研究了基组的大小对反应进程的影响. 结果表明: 势垒和吸热均随基组的增大而略有减小, 并且在 6-311 + G(2d,2p) 基组水平上接近饱和. 除此之外, 我们还比较了取代基对相邻氢原子抽提过程的影响, 发现卤素原子对该过程存在典型的诱导效应, 使势垒高度和总包反应吸热有所降低.

References

- Sweeney, G. M.; Watson, A.; Mckendrick, K. G. *J. Chem. Phys.* **1997**, *106*, 9172.
- Park, C.; Wiesenfeld, J. *Chem. Phys. Lett.* **1991**, *186*, 170.
- Baulch, D. L.; Cox, R. A.; Hampson, Jr. R. F.; Kerr, J. A.; Troe, J.; Watson, R. T. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1984**, *13*, 1259.
- Satyapal, S.; Park, J.; Bersohn, R. *J. Chem. Phys.* **1989**, *91*, 6873.
- Suzuki, T.; Hirota, E. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 2387.
- Luntz, A. C. *J. Chem. Phys.* **1980**, *73*, 1143.
- Cheskis, S. G.; Ioganson, A. A.; Kirakov, P. V.; Razuvaov, I. Y.; Sarkisov, O. M.; Titov, A. A. *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *155*, 37.
- Park, C. R.; Wiesenfeld, J. R. *J. Chem. Phys.* **1991**, *95*, 8166.
- Arai, H.; Kato, S.; Koda, S. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 12.
- Walch, S. P.; Dunning, Jr. T. H. *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 3221.
- Gonzalez, C.; McDouall, J. J. W.; Schlegel, H. B. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 7467.
- Gonzalez, M.; Hernando, J.; Millan, J.; Sayos, R. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 7326.
- Gonzalez, M.; Hernando, J.; Banos, I.; Sayos, R. *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 8913.
- Gonzalez, M.; Hernando, J.; Puyuelo, M. P.; Sayos, R. *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 6748.
- Schofield, K. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1979**, *8*, 723.
- Fell, B.; Rivas, I. V.; McFadden, D. L. *J. Phys. Chem.* **1981**, *85*, 224.
- Umamoto, H.; Kimura, Y.; Asai, T. *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *264*, 215.
- Kurosaki, Y.; Takayanagi, T.; Sato, K.; Tsunashima, S. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 254.
- Curtiss, L. A.; Raghavachari, K.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1293.
- Zhou, X.-G.; Yu, S.-Q.; Li, J.; Sheng, Z.-Y.; Zhang, L.-M.; Ma, X.-X. *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *339*, 117.
- Zhou, X.-G.; Pei, L.-S.; Zhang, L.-M.; Dai, J.-H.; Chen, Y.; Yu, S.-Q.; Ma, X.-X. *Chem. Phys.* **2002**, *279*, 15.
- Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785.
- Miehlich, B.; Savin, A.; Stoll, H.; Preuss, H. *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *157*, 200.
- Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Zakrzewski, V. G.; Montgomery, Jr. J. A.; Stratmann, R. E.; Burant, J. C.; Dapprich, S.; Millam, J. M.; Daniels, A. D.; Kudin, K. N.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Tomasi, J.; Barone, V.; Cossi, M.; Cammi, R.; Mennucci, B.; Pomelli, C.; Adamo, C.; Clifford, S.; Ochterski, J.; Petersson, G. A.; Ayala, P. Y.; Cui, Q.; Morokuma, K.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Cioslowski, J.; Ortiz, J. V.; Baboul, A. G.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Gomperts, R.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Gonzalez, C.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Andres, J. L.; Gonzalez, C.; Head-Gordon, M.; Replogle, E. S.; Pople, J. A. *Gaussian 98, Revision A.7*, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **1998**.
- Jacox, M. F. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1988**, *17*, 269.
- Jacox, M. F. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1990**, *19*, 1387.
- Herzberg, G. In *Molecular Spectra and Molecular Structure*, Vol. 4, Eds.: Huber, K. P.; Herzberg, G., Van Nostrand Reinhold Company, New York, **1979**, p. 152.
- Frisch, A. E.; Frisch, M. J. *Gaussian 98 User's Reference*, Gaussian Inc., Pittsburgh, **1998**.