

doi: 10.3969/j.issn.0490-6756.2019.06.020

Cu(I)催化苯甲醛和2-氨基吡啶反应的理论研究

张福兰¹, 刘艳¹, 赵小辉², 何树华¹, 郭晓刚¹

(1. 长江师范学院化学化工学院, 重庆 408100; 2. 长江师范学院绿色智慧环境学院, 重庆 408100)

摘要: 本文采用密度泛函理论研究了苯甲醛和2-氨基吡啶在Cu(I)催化下反应生成N-(吡啶-2-基)苯甲酰胺的微观机理。在PW91/DNP基组水平上优化了反应物、过渡态、中间体及产物的几何构型, 通过振动分析确认了过渡态的结构。报道了四条可能的反应路径。结果表明: 两种Cu(I)催化剂中, CuI的催化效果优于Cu₂O。通过四条路径速控步骤活化能比较得出路径Re→IMA1→TSA1→IMA2→TSA2→IMA3→TSA3→IMA4→IM6→TS4→P具有相对较低的活化能, 是反应的主要通道, 其速控步骤IM6→TS4→P的活化能是260.12 kJ·mol⁻¹, 反应热为93.01 kJ·mol⁻¹。理论预测的主要产物与实验结果吻合。

关键词: 苯甲醛; 2-氨基吡啶; N-(吡啶-2-基)苯甲酰胺; 密度泛函; 反应机理

中图分类号: O641 **文献标识码:** A **文章编号:** 0490-6756(2019)06-1118-08

Theoretical study on the reaction of benzaldehyde and 2-aminopyridine with Cu(I)-catalyzed

ZHANG Fu-Lan¹, LIU Yan¹, ZHAO Xiao-Hui², HE Shu-Hua¹, GUO Xiao-Gang¹

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Yangtze Normal University, Chongqing 408100, China;
2. Colledge of Green Intelligence Environmental, Yangtze Normal University, Chongqing 408100, China)

Abstract: The reaction mechanism of benzaldehyde and 2-aminopyridine Cu(I)-catalyzed to form N-(pyridin-2-yl)benzamide was studied by density functional theory. The geometries of the reactants, transition states, intermediates and products were optimized at the PW91/DNP level. Vibration analysis was carried out to confirm the transition state structure. Four possible reaction pathways were investigated in this study. The result indicates that the CuI is better suitable catalyst for producing N-(pyridin-2-yl)benzamide through CuI and Cu₂O of Cu(I)-catalyzed. By comparison, the reaction Re→IMA1→TSA1→IMA2→TSA2→IMA3→TSA3→IMA4→IM6→TS4→P is the main pathway, its activation energy is the lowest. IM6→TS4→P is the rate-limiting step, with the activation energy being 260.12 kJ·mol⁻¹ and the reaction heat being 93.01 kJ·mol⁻¹. The dominant product predicted theoretically is in agreement with the experimental results.

Keywords: Benzaldehyde; 2-aminopyridine; N-(pyridin-2-yl) benzamide; Density functional; Reaction mechanism

收稿日期: 2018-06-14

基金项目: 教育部“春晖计划”资助项目(Z2016177); 重庆市教委科学技术资助项目(KJ1601215)

作者简介: 张福兰(1976-), 女, 重庆垫江人, 硕士, 副教授, 主要从事应用量子化学研究。E-mail: cjsy0606@163.com

1 引言

酰胺类化合物广泛存在于现代药物和生物活性物质中, 此类化合物酰胺键的形成是有机化学中最重要的反应之一^[1]. 而酰胺化反应又是合成含有酰胺键的天然产物、材料以及药物分子中一类非常重要的化学反应^[2], 由此发展环境友好的新型酰胺键的合成方法就备受人们关注^[3]. 在含氮化合物基础上, 构建新的 C-N 键对这类化合物的合成尤为重要, 其中, C-N 键偶联反应研究一直是这一领域研究的热点^[4]. 目前, 过渡金属催化的偶联反应, 因原料来源简单、反应条件较温和、收率高等优点受到了广泛关注^[5]. 近年来, 对于过渡金属催化酰胺化反应已经有不少的实验报道^[6-8]. 与其他金属相比, Cu 因价格低廉、毒性较低而成为一种很好的 C-N 偶联反应催化剂^[9-15]. 其中 Hareesh 等^[15]采用浸渍法制备了多壁碳纳米管(MWCNT)负载的 Cu_2O 和 CuI 催化剂, 并将催化剂用于催化苯甲醛和 2-氨基吡啶氧化酰胺化反应合成了 *N*-(吡啶-2-基)苯甲酰胺类化合物. 在 Hareesh 等人^[15]的研究中只是从实验方面比较了 Cu_2O 和 CuI 两种催化剂的催化作用, 并没有报道苯甲醛和 2-氨基吡啶在 Cu(I)催化剂作用下的反应机理. 为了合成种类更多、产率更高、所需合成条件更易达到的酰胺类化合物, 就必须搞清楚这类化合物的合成机理和反应条件. 目前, 已有使用密度泛函理论方法研究合成有机化合物的反应机理的报道^[16]. 鉴于此, 本文在已有的实验基础之上, 采

用密度泛函理论方法从理论方面研究了在 Cu(I)催化剂存在下 *N*-(吡啶-2-基)苯甲酰胺合成步骤(图 1)的微观反应机理, 希望此研究能为实验上找寻良好的金属催化剂和高效合成 *N*-(吡啶-2-基)苯甲酰胺衍生物提供一定的理论依据.

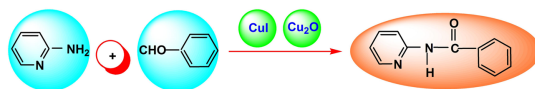


图 1 *N*-(吡啶-2-基)苯甲酰胺的合成
Fig. 1 Synthesis of *N*-(pyridin-2-yl)benzamide

2 计算方法

全部计算工作在 Materials Studio 5.0 软件中以密度泛函理论(DFT)为基础的 Dmol³ 程序包^[17-18]进行. 计算过程中采用广义梯度近似(GGA)中的 PW91 函数^[19]; 采用 DNP 基组; 原子序数小于 21 的原子中全部电子参与计算, 即采用全电子基组(all electron), Cu 和 I 原子采用 effective core potentials(ECPs)赝势, 优化收敛精度取程序内定值; 优化时选用自旋非限制方法, 过渡态计算使用完全线性同步和二次同步变换(complete LST/QST)^[20]方法.

3 结果和讨论

分别研究了苯甲醛和 2-氨基吡啶在 Cu(I)催化剂中的 CuI 和 Cu_2O 催化下的反应机理, 反应历程如图 2 所示.

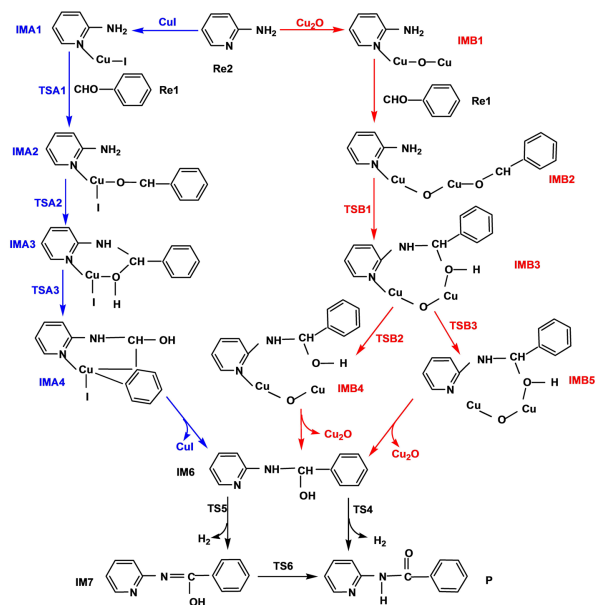


图 2 *N*-(吡啶-2-基)苯甲酰胺的反应历程
Fig. 2 Processes for synthesis of *N*-(pyridin-2-yl)benzamide

表 1 CuI 催化酰胺化反应通道上各驻点的总能量 E , 相对能量 E_{rel} 和振动频率 ν

Tab. 1 Total energies E , relative energies E_{rel} and frequencies ν of the stationary points on the reaction paths of CuI catalytic amidation

Species	$-E/\text{a. u.}$	$E_{\text{rel}}/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	ν/cm^{-1}
Re1 + Re2 + CuI	858.027 117	0	—
Re1 + IMA1	858.091 949	-170.15	—
TSA1	858.087 520	-158.52	71.90i
IMA2	858.279 867	-663.34	—
TSA2	858.252 990	-592.81	690.96i
IMA3	858.264 440	-622.85	—
TSA3	858.262 910	-618.83	83.73i
IMA4	858.269 540	-636.24	—
IM6 + CuI	858.007 809	50.67	—

表 2 Cu_2O 催化酰胺化反应通道上各驻点的总能量 E , 相对能量 E_{rel} 和振动频率 ν

Tab. 2 Total energies E , relative energies E_{rel} and frequencies ν of the stationary points on the reaction paths of Cu_2O catalytic amidation

Species	$-E/\text{a. u.}$	$E_{\text{rel}}/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	ν/cm^{-1}
Re1 + Re2 + Cu_2O	1 119.427 220	0	—
Re1 + IMB1	1 119.495 560	-179.36	—
IMB2	1 119.538 583	-292.27	—
TSB1	1 119.432 200	-13.19	126.72i
IMB3	1 119.497 647	-184.84	—
TSB2	1 119.484 600	-150.51	204.50i
IMB4	1 119.495 866	-180.16	—
TSB3	1 119.464 100	-96.91	40.32i
IMB5	1 119.466 216	-102.35	—
IM6 + Cu_2O	1 119.418 500	22.89	—

表 3 脱氢反应通道上各驻点的总能量 E , 相对能量 E_{rel} 和振动频率 ν

Tab. 3 Total energies E , relative energies E_{rel} and frequencies ν of the stationary points on the dehydrogenation reaction paths

Species	$-E/\text{a. u.}$	$E_{\text{rel}}/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	ν/cm^{-1}
IM6	649.039 606	0	—
TS4	648.940 494	260.12	2 018.00i
TS5	648.910 097	339.90	1 990.60i
IM7 + H_2	649.013 988	67.23	—
TS6 + H_2	648.970 087	182.45	1 728.30i
P + H_2	649.004 165	93.01	—

图 3~图 5 列出了苯甲醛和 2-氨基吡啶反应过程中的反应物、过渡态、中间体和产物的优化分子构型的部分结构键参数及其原子编号. 表 1~表 3 列出了反应通道上各驻点的总能量 E 和相对能 E_{rel} 和过渡态的最小振动频率 ν .

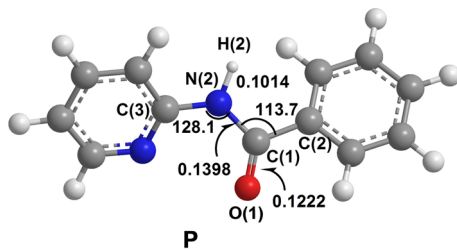
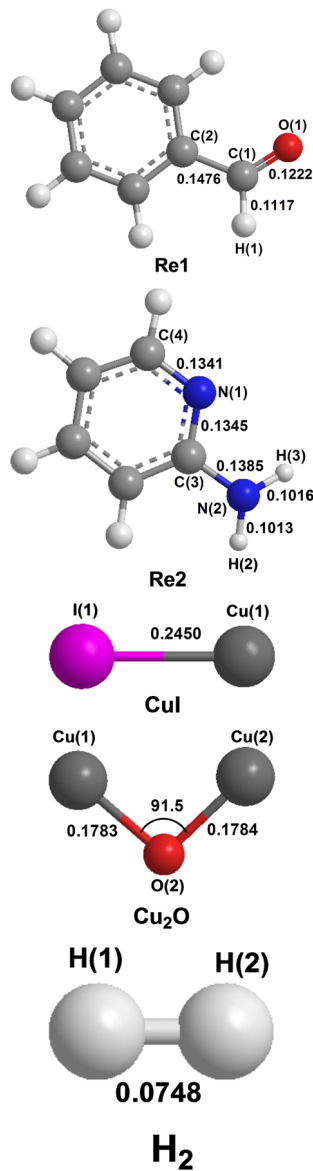


图 3 反应物和产物的构型参数
键长: nm, 键角: 度

Fig. 3 Geometric parameters of the reactants and products
Bond length in nm and bond angle in degree

3.1 反应机理分析

研究得到了 CuI 催化 2-氨基吡啶和苯甲醛酰胺化反应生成中间体 IM6 的反应路径 A、Cu₂O 催化 2-氨基吡啶和苯甲醛酰胺化反应生成中间体 IM6 的反应路径 B 和中间体 IM6 脱氢反应生成产物 P 的反应路径 C, 下面将对每条反应路径分段讨论。

3.1.1 路径 A 的反应机理分析 在路径 A 酰胺化反应阶段, 我们找到了 4 个中间体和 3 个过渡态。首先由 2-氨基吡啶(Re2)中的 N(1) 与催化剂 CuI 中的 Cu(1) 发生配位反应而得到中间体 IMA1。在此过程没有过渡态, N(1) 和 Cu(1) 是直接形成配位键。由表 1 可知, 此步反应热为 $-170.15 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 为放热反应, 有利于后续反应的进行。随后, IMA1 中的 Cu(1) 继续与反应物苯甲醛(Re1)中的 O(1) 配位, 经过渡态 TSA1 形成中间体 IMA2。由表 1 可知, 此步反应的活化能为 $11.63 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 反应热为 $-493.19 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 唯一虚频的振动频率为 -71.90 cm^{-1} , 此过程活化能很低且放出大量的热, 更有利于后续反应的进行。

接下来是脱除催化剂 CuI 的过程。先由中间体 IMA2 中的 C(1) 与氨基 N(2) 结合, 同时氨基 H(1) 转移到 O(1) 上, 经一环状过渡态 TSA2 形成中间体 IMA3。接下来, 中间体 IMA3 发生异构化, Cu-O 配位键断裂, 同时 Cu 与苯环中的 C 配位, 经过渡态 TSA3 形成中间体 IMA4, 最后, 所有配位键断裂, 催化剂 CuI 脱去形成中间体 IM6, 从而完成整个 CuI 催化 2-氨基吡啶和苯甲醛的酰胺化反应过程。由表 1 可知, 形成中间体 IMA3 反应的活化能为 $70.53 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 反应热为 $40.49 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 唯一虚频的振动频率为 -690.96 cm^{-1} , 此过程活化能不高, 为吸热反应; 中间体 IMA4 异构化的活化能为 $4.02 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 反应热为 $-13.39 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 为放热反应, 唯一虚频的振动频率为 -83.73 cm^{-1} 。研究表明, 由中间体 IMA4 到中间体 IM6 没有过渡态, 但需要吸收 $-686.91 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 的热, 且脱除催化剂 CuI 过程所需能量可由前面配位反应放出的能量给予补偿, 反应不需额外提供能量而能正常往后进行。

3.1.2 路径 B 的反应机理分析 类似于路径 A, 在路径 B 酰胺化反应阶段, 研究找到了 5 个中间体和 3 个过渡态。首先由 2-氨基吡啶(Re2)中的 N(1) 与催化剂 Cu₂O 中的 Cu(1) 发生配位反应而得到中间体 IMB1, 接着, IMB1 中的 Cu(2) 继续与

反应物苯甲醛(Re1)中的 O(1) 配位, 形成中间体 IMB2。在此两过程都没有过渡态, N(1)、O(1) 分别和 Cu(1)、Cu(2) 直接形成配位键。由表 2 可知, 此两过程反应热分别为 -179.36 和 $-112.91 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 均为放热反应, 从而有利于后续反应的进行。

接着发生酰胺化反应, 中间体 IMB2 中的 C(1) 与氨基 N(2) 结合, 同时氨基 H(1) 转移到 O(1) 上, 经一环状过渡态 TSA1 形成中间体 IMB3。由表 2 可知, 此步反应的活化能为 $279.08 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 反应热为 $107.43 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 唯一虚频的振动频率为 -126.72 cm^{-1} , 此过程活化能很高, 且为吸热反应, 所以此步较为困难。

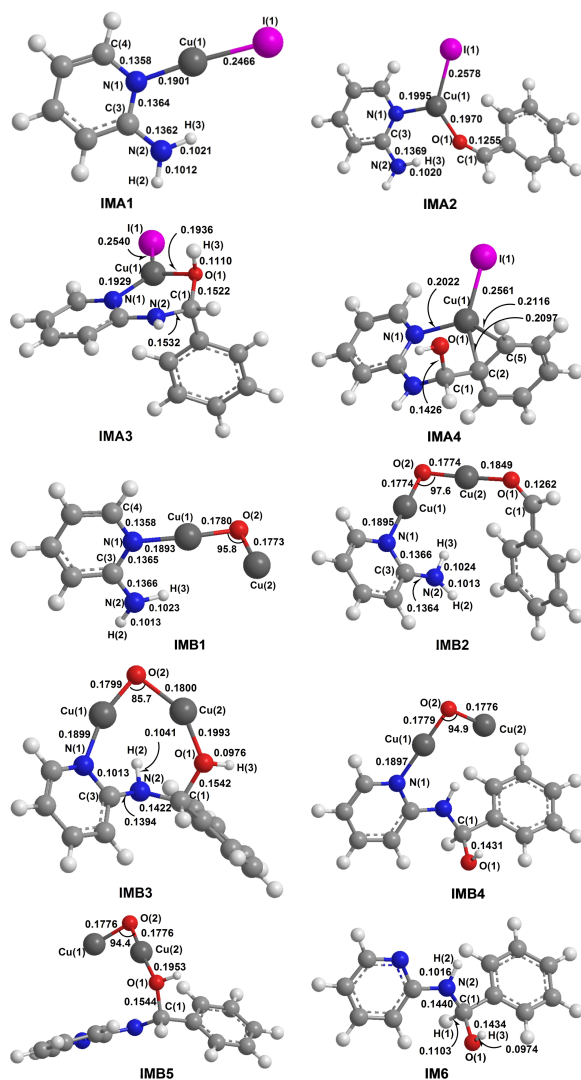


图 4 中间体的构型参数
键长: nm, 键角: 度

Fig. 4 Geometric parameters of the intermediates
Bond length in nm and bond angle in degree

随后, 中间体 IMB3 将脱掉催化剂 Cu₂O 形成中间体 IM6。研究发现, 在此过程有两种竞争情

况:一是先断 Cu(1)-N(1)键,经过渡态 TSB2 形成中间体 IMB4,再断 Cu(2)-O(1)键形成中间体 IM6;二是先断 Cu(2)-O(1)键,经过渡态 TSB3 形成中间体 IMB5,再断 Cu(1)-N(1)键形成中间体 IM6. 由表 2 可知,经过渡态 TSB2 的活化能为 $34.33 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,反应热为 $4.68 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,唯一虚频的振动频率为 -204.50 cm^{-1} ;经过过渡态 TSB3 的活化能为 $87.93 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,反应热为 $82.49 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,唯一虚频的振动频率为 -40.32 cm^{-1} . 两过程相比较而言,反应经过渡态 TSB3 更容易. 最后,中间体 IMB4、IMB5 均吸热脱掉催化剂 Cu_2O 形成中间体 IM6,从而完成 Cu_2O 催化 2-氨基吡啶和苯甲醛的酰胺化反应过程.

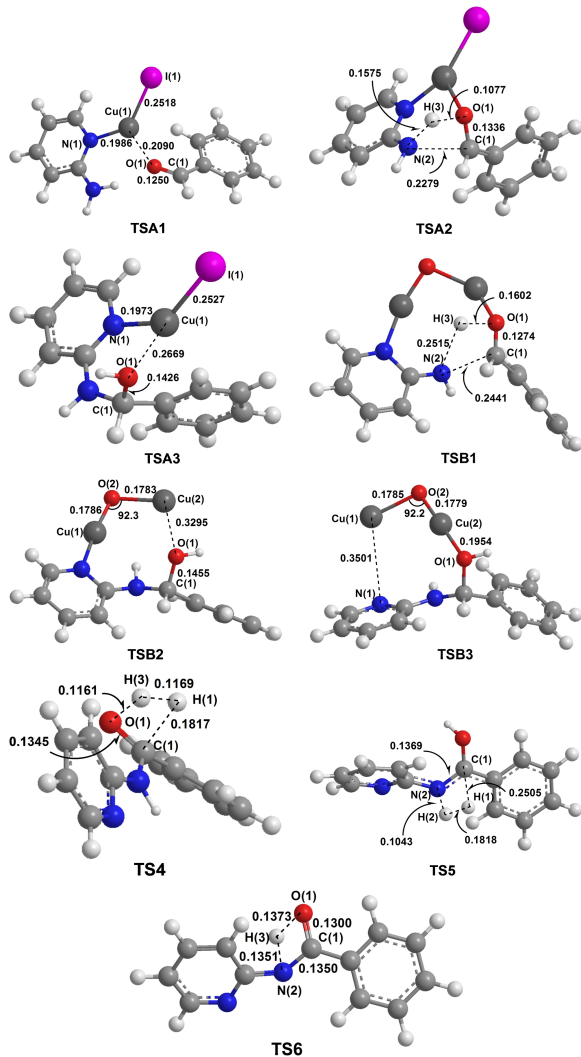


图 5 过渡态的构型参数
键长: nm, 键角: 度

Fig. 5 Geometric parameters of the transition states
Bond length in nm and bond angle in degree

间体 IM6 脱氢生成产物 P 过程存在两条竞争反应路径:路径 I_{C1} 为直接脱掉醇羟基 H 而形成 C=O 键;路径 I_{C2} 先脱氢气形成 C=C 键,再进行质子转移形成 C=O 键.

在路径 I_{C1} 中,由 IM6 中的 C(1) 上的 H(1) 和羟基 O(1) 上的 H(3) 结合,经环状过渡态 TS4 形成一个 C=O 键,同时脱掉一分子 H_2 得到产物 P. 由表 3 可知,此步反应的活化能为 $260.12 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,反应热为 $93.01 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,为吸热反应,过渡态唯一虚频的振动频率为 -2018 cm^{-1} .

在路径 I_{C2} 中,首先由 IM6 中的 C(1) 上的 H(1) 和亚氨基 N(2) 上 H(2) 结合,经环状过渡态 TS5 形成一个 C=N 键,同时脱掉一分子 H_2 形成中间体 IM7. 由表 3 可知,此步反应的活化能为 $339.90 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,反应热为 $67.23 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,为吸热反应,过渡态唯一虚频的振动频率为 -1990.60 cm^{-1} . 然后 IM7 再异构化,羟基 O(1) 上的 H(3) 转移到 N(2),经过渡态 TS6 得到目标产物 P,此步的活化能为 $115.22 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,同时还要吸收 $25.88 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 的热量,过渡态唯一虚频的振动频率为 -1728.30 cm^{-1} .

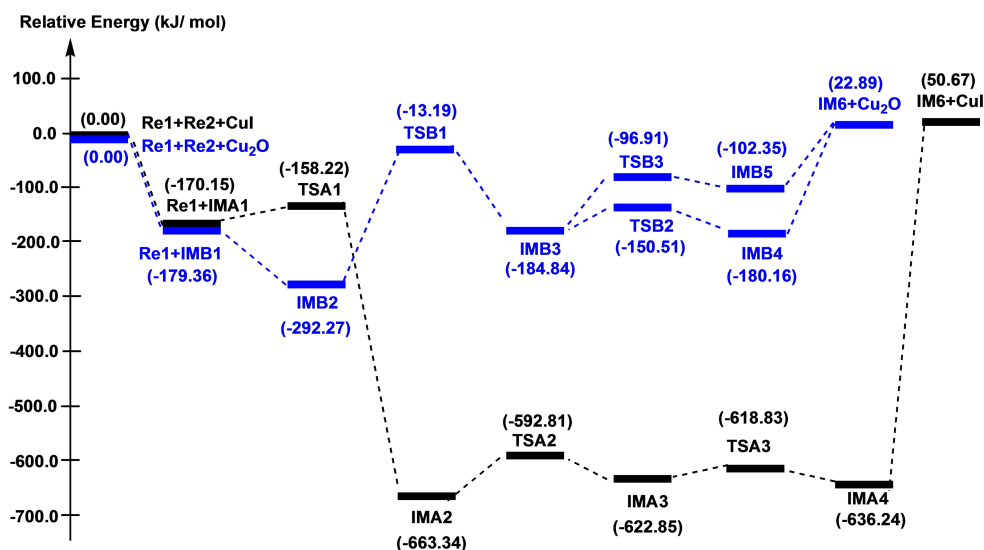
反应过程的所有键参数见图 3~图 5 所示,由于篇幅关系,此处不再详细描述.

3.2 能量分析

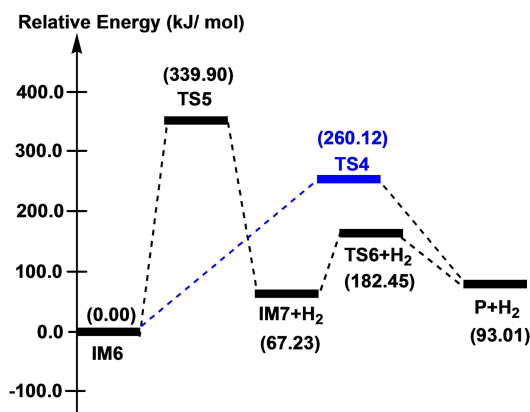
根据表 1~3 相对能变化所作的反应能级示意图见图 6,其中(a)是有 Cu(I) 催化剂参与的能级示意图,(b)是脱氢反应形成目标产物的能级示意图. 由图 6(a)可以看出,当采用 CuI 作催化剂时,反应路径的速控步骤是 $\text{IMA2} \rightarrow \text{TSA2} \rightarrow \text{IMA3}$,其转化过程的活化能为 $70.53 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;而采用 Cu_2O 作催化剂时,反应路径的速控步骤是 $\text{IMB2} \rightarrow \text{TSB1} \rightarrow \text{IMB3}$,其转化过程的活化能为 $279.08 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. 比较两种催化剂的速控步骤活化能, $\text{IMA2} \rightarrow \text{TSA2} \rightarrow \text{IMA3}$ 的活化能相对较低,故 CuI 的催化效果优于 Cu_2O , $\text{Re} \rightarrow \text{IMA1} \rightarrow \text{TSA1} \rightarrow \text{IMA2} \rightarrow \text{TSA2} \rightarrow \text{IMA3} \rightarrow \text{TSA3} \rightarrow \text{IMA4} \rightarrow \text{IM6}$ 为较优通道,这与实验上^[19]使用 CuI 催化时的产率高于使用 Cu_2O 催化时的产率结论一致. 又由图 6(b)可以看出,从中间体 IM6 生成产物 P 有两条不同的通道,其中 I_{C1} 的速控步骤是 $\text{IM6} \rightarrow \text{TS4} \rightarrow \text{P}$, I_{C2} 的速控步骤是 $\text{IM6} \rightarrow \text{TS5} \rightarrow \text{IM7}$,其转化过程的活化能分别为 260.12 和 $339.90 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,相比较而言,在两条竞争通道中 I_{C1} 的速控步骤 $\text{IM6} \rightarrow \text{TS4} \rightarrow \text{P}$ 的活化能相对较低,此为较优通道. 综前所述,苯

甲醛和 2-氨基吡啶在 CuI 和 Cu₂O 催化下反应时, 催化剂 CuI 参与的通道 Re→IMA1→TSA1→IMA2→TSA2→IMA3→TSA3→IMA4→IM6→

TS4→P 具有相对较低的活化能, 是反应的主要通道, 生成的主产物是 *N*-(吡啶-2-基)苯甲酰胺, 这与文献[15]报道的实验结果是一致的。



(a)



(b)

图 6 反应过程各驻点能级变化示意图

Fig. 6 The diagrams of relative energies along the channels of the reactions

4 结论

本文采用密度泛函理论研究了苯甲醛和 2-氨基吡啶在 Cu(I) 催化剂中 CuI、Cu₂O 催化下酰胺化反应生成 *N*-(吡啶-2-基)苯甲酰胺的微观机理, 报道了四条可能的反应路径. 结果表明: 两种 Cu(I) 催化剂中, CuI 的催化效果优于 Cu₂O. 通过四条路径速控步骤活化能比较得到该反应的主反应通道为: Re→IMA1→TSA1→IMA2→TSA2→IMA3→TSA3→IMA4→IM6→TS4→P, 其具有相对较低的活化能. 其中, 该主通道的 CuI 催化下酰胺化阶段速控步骤 IMA2→TSA2→IMA3 转化过程的活化能为 70.53 kJ·mol⁻¹, 生成热为 40.49

kJ·mol⁻¹; 脱氢阶段速控步骤 IM6→TS4→P 转化过程的活化能为 260.12 kJ·mol⁻¹, 生成热为 93.01 kJ·mol⁻¹. 此两步均为吸热反应, 理论计算出的脱氢反应活化能较高, 预测该反应产率不高, 需一定的反应条件, 这与实验上^[15]需在 80 °C 条件下回流一致. 理论推测的主要产物是 *N*-(吡啶-2-基)苯甲酰胺, 与实验结果吻合.

参考文献:

- [1] 董浩, 侯梅芳. 酰胺类化合物合成的最新研究进展[J]. 有机化学, 2017, 37: 267.
- [2] 李龙, 周波, 叶龙武. 金催化分子间氧化炔酰胺合成 α -氨基酰胺[J]. 有机化学, 2015, 35: 655.

- [3] 李远明, 贾凡, 马丽娜, 等. 氯化亚铁催化的醛与伯胺和仲胺的氧化酰胺化反应[J]. 化学学报, 2015, 73: 1311.
- [4] Bringmann G, Gunther C, Ochse M, *et al.* Biaryls in nature: a multi-facetted class of stereochemically, biosynthetically, and pharmacologically intriguing secondary metabolites [C]// Herz W, Falk H, Kirby G W, *et al.* Progress in the chemistry of organic natural products. New York: Springer, 2001.
- [5] Evano G, Blanchard N, Toumi M. Copper-mediated coupling reactions and their applications in natural products and designed biomolecules synthesis [J]. Chem Rev, 2008, 108: 3054.
- [6] Dai W, Liu Y, Tong T, *et al.* Rh(III)-catalyzed oxidative amidation of aldehydes: an efficient route to *N*-pyridinamides and imides[J]. Chin J Catal, 2014, 35: 1012.
- [7] Ghosh S C, Ngiam J S Y, Seayad A M, *et al.* Copper-catalyzed oxidative amidation of aldehydes with amine salts: synthesis of primary, secondary, and tertiary amides [J]. J Org Chem, 2012, 77: 8007.
- [8] Suresh Kumar A, Thulasiram B, Bala Laxmi S, *et al.* Magnetic CuFe₂O₄ nanoparticles: a retrievable catalyst for oxidative amidation of aldehydes with amine hydrochloride salts [J]. Tetrahedron, 2014, 70: 6059.
- [9] 刘定华, 徐明, 陈振松, 等. 铜盐催化乙醇氧化羰基化反应性能的研究[J]. 高校化学工程学报, 2013, 27: 425.
- [10] Sambigiagio C, Marsden S P, Blacker A J, *et al.* Copper catalysed Ullmann type chemistry: from mechanistic aspects to modern development [J]. Chem Soc Rev, 2014, 43: 3525.
- [11] 陈雯, 刘学民, 葛新, 等. 铜促 Ullmann C-N 偶联反应的研究进展[J]. 高校化学工程学报, 2018, 32: 243.
- [12] 张青扬, 汪小润, 肖琼, 等. CuI 催化无溶剂一锅法合成苯二氮草酮类化合物[J]. 有机化学, 2017, 37: 954.
- [13] 佟林. CuI 催化酰胺与卤代烃偶联反应的研究[J]. 应用技术, 2016, 275: 119.
- [14] 蔡忠建, 陆新谋, 汪顺义, 等. 铜(I)催化条件下酮肟衍生物与苯烯丙二腈的环化反应构建 2-氨基吡啶[J]. 化学学报, 2014, 72: 914.
- [15] Hareesh H N, Minchitha K Y, Nagaraju N, *et al.* Catalytic role of Cu(I) species in Cu₂O/CuI supported on MWCNTs in the oxidative amidation of aryl aldehydes with 2-aminopyridines [J]. Chin J Catal, 2015, 36: 1825.
- [16] 张福兰. 2-丙醇和 1,1,1-三氟-2-丙醇在 Ni(100)表面的裂解机理[J]. 原子与分子物理学报, 2016, 33: 20.
- [17] Delley B. An all-electron numerical method for solving the local density functional for polyatomic molecules [J]. J Chem Phys, 1990, 92: 508.
- [18] Delley B. From molecules to solids with the DMol³ approach [J]. J Chem Phys, 2000, 113: 7756.
- [19] Perdew J P, Wang Y. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy [J]. Phys Rev B, 1992, 45: 13244.
- [20] Halgren T A, Lipscomb W N. The synchronous-transit method for determining reaction pathways and locating molecular transition states [J]. Chem Phys Lett, 1977, 49: 225.

引用本文格式:

中文: 中文: 张福兰, 刘艳, 赵小辉, 等. Cu(I)催化苯甲醛和 2-氨基吡啶反应的理论研究[J]. 四川大学学报: 自然科学版, 2019, 56: 1118.

英文: Zhang F L, Liu Y, Zhao X H, *et al.* Theoretical study on the reaction of benzaldehyde and 2-aminopyridine with Cu(I)-catalyzed [J]. J Sichuan Univ: Nat Sci Ed, 2019, 56: 1118.