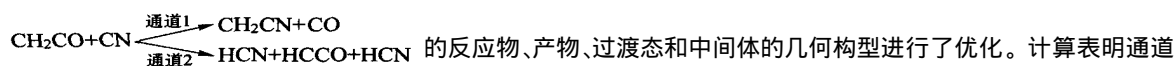


CH₂CO + CN 反应的 DFT 研究

糜 骏 冯文林 李会英 刘坤辉 蒲 敏*

(北京化工大学可控化学反应科学与技术基础教育部重点实验室, 北京 100029)

摘 要: 采用密度泛函理论(DFT)方法在 B3LYP/6-311G(d, p) 计算水平上, 对 CH₂CO 与 CN 反应的两个通道



(1) 是加成-消除机理, 而通道(2) 则是吸氢反应机理。应用 CCSD(T) 方法计算反应中各物种的单点能量, 得出通道(1) 和通道(2) 的活化位垒分别是 30.37 kJ/mol 和 86.49 kJ/mol, 两条通道都是放热反应。计算结果表明反应(1) 是主反应通道, 与实验结果一致。

关键词: 乙烯酮; 氰基; 密度泛函方法

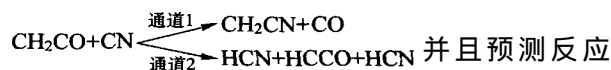
中图分类号: O641

引 言

乙烯酮(CH₂CO) 具有直接相连的碳碳双键和碳氧双键, 它与某些原子、自由基的反应在星际化学^[1]、大气化学^[2] 以及碳氢化合物的燃烧过程^[3-4] 中都有很重要的意义, 此外, 它还是重要的酰化剂^[5], 在许多有机反应中都是重要的中间体。CH₂CO 与自由基的反应, 一直是实验和理论化学家非常感兴趣的研究领域, 文献曾报导过 CH₂CO 与 H, F, Cl, OH, NCO 和 CN^[6-12] 等的实验研究。然而, 由于自由基反应的复杂性, 目前在实验上还难以得到完全相关动力学信息。在有关 CH₂CO 与自由基反应的理论研究方面, 顾月姝^[13] 等用 G3 方法讨论了氟原子和乙烯酮的机理, 周正宇等^[14] 用 DFT 方法对乙烯酮与氯原子的反应机理进行了研究; 而 CH₂CO 与其它原子或自由基反应的理论研究尚属空白, 有待于进一步拓展和深入。

CN 自由基与乙烯酮的反应是一个典型的双分子自由基反应, J. F. Hershberger^[12] 等对该反应进行

了详细的实验研究, 认为反应存在着两条反应通道



中通道(1) 是主反应通道。然而对本反应, 迄今尚未见到理论方面的报道, 并且目前实验也不能详细给出其两个反应通道的微观信息。本文采用密度泛函方法, 对该反应的两个反应通道进行了位能剖面的详细计算, 以揭示其反应机理, 为进一步实验和理论研究提供有益的参考。

1 研究方法

对该反应体系, 在 UB3LYP/6-311G(d, p) 计算水平上优化了所有反应物、产物、过渡态和中间体的几何结构, 并通过振动分析, 确认了所得的过渡态有且仅有一个虚振动模式。应用内禀反应坐标(IRC) 理论分析了极小能量途径(MEP) 上相互作用的分子之间构型的变化。根据 B3LYP 优化所得构型, 进一步用 CCSD(T) 方法计算了反应中各物种的能量。结构优化及相应的计算采用 Gaussian 03 程序。全部计算工作在 PC-P4 计算机上完成。

2 计算结果及讨论

2.1 反应物、过渡态、中间体和产物的几何构型

该反应有两个反应通道, 在 B3LYP/6-311G(d, p) 水平上计算结果表明, 两条通道分别可以表述为

收稿日期: 2003-11-19

基金项目: 国家教育部博士点基金(1999002715); 北京化工大学青年教师基金(QN0308)

第一作者: 男, 1978 年生, 硕士生

* 通信联系人

E-mail: pumin@mail.buct.edu.cn



对两个反应通道上的各驻点采用 DFT 方法进行了

优化,优化得到的反应物、过渡态、中间体和产物的几何结构示于图 1,过渡态和中间体具体的构型参数则列于表 1 中。对两个过渡态振动分析的结果表

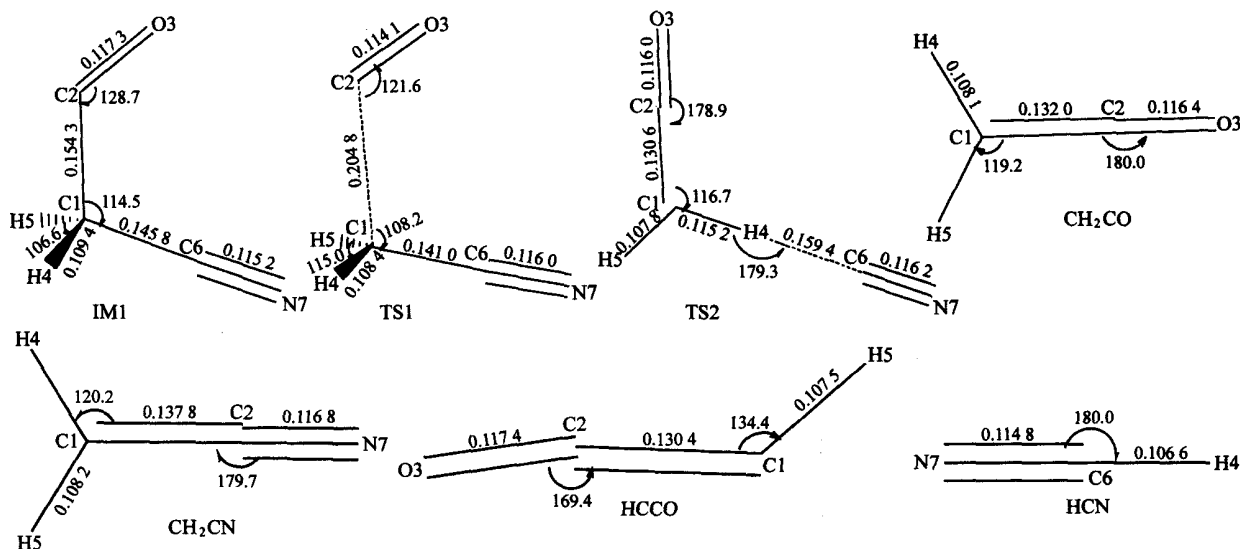


图 1 反应途径上反应物、过渡态、中间体和产物的几何结构示意图

Fig. 1 Geometric structures of reactants, transition states, intermediate and products

表 1 过渡态和中间体的几何结构参数

Table 1 Geometric parameters of transition states and intermediate

键长 (R) / nm					
R(1,2)	R(2,3)	R(1,4)	R(1,5)	R(1,6)	R(6,7)
IM1	0.15431	0.1173	0.10936	0.10936	0.14581
TS1	0.20483	0.1141	0.108403	0.108406	0.141004
TS2	0.13059	0.116	0.11524	0.10778	0.15942
键角 (A) / (°)					
A(3,2,1)	A(4,1,2)	A(5,1,4)	A(6,1,2)	A(7,6,1)	
IM1	128.6731	106.95	106.5586	114.5182	178.3021
TS1	121.5915	98	114.9659	108.1522	177.2216
TS2	178.9784	116.72	117.05	179.315	179.71
二面角 (B) / (°)					
B(4,1,2,3)	B(5,1,4,2)	B(6,1,2,3)	B(7,6,1,2)		
IM1	123.3636	-114	0.2503	0	
TS1	121.6513	-102.7	0.009038	1.26231	
TS2	6.3452	-180	-180 ^{&}	0 [#]	

注: * - R(4,6), \$ - A(6,4,1), & - B(6,4,1,2), # - B(7,6,4,1)。

明它们都是有且仅有一个虚振动频率 (-404.1953 和 $-245.9366 \text{ cm}^{-1}$),从而进一步肯定了过渡态真实性。两个过渡态的虚振动模式分别示于图 2 中。经计算发现,在通道(1)中 CN 首先进攻的是亚甲基碳原子,对比反应物 CH_2CO ,经过一个无位垒过程

生成的中间体 IM1 中分子片 CH_2CO 最大的变化就是角 ($\text{C1}-\text{C2}-\text{O3}$) 从 180.0° 变成了 128.7° ,此外键 ($\text{C1}-\text{C2}$) 也拉长了 0.0223 nm ,而其余的键长键角都与反应物无明显差别。在过渡态 TS1 的结构中, $\text{C1}-\text{C2}$ 核间距较 IM1 又拉长了 0.0505 nm ,达到了 0.2048 nm ,除此以外,其它的键长键角都与 IM1 相差不大。从 TS1 构型可以看到它的分子片 CH_2CN 和 CO 都和相应的产物分子很接近,而 $\text{C1}-\text{C2}$ 有断开的趋势,所以 TS1 是一个类产物结构的过渡态;在反应通道(2)中,由于 CN 自由基进攻的是 H4 原子,TS2 中角 ($\text{C1}-\text{C2}-\text{O3}$) 为 178.9° ,与反应物差别很小,这与 TS1 有明显的差别。而核间距 $\text{C1}-\text{H4}$ 稍有拉长,至于 $\text{H4}-\text{C6}$ 的核间距则为 0.1694 nm ,远比产物 HCN 中的 CN 键长很多。分析 TS2 的几

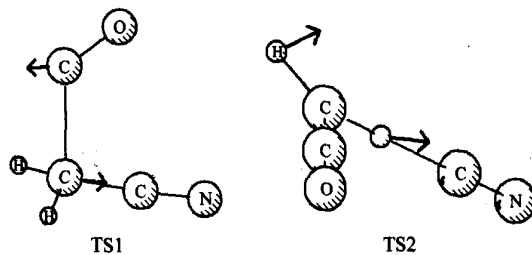


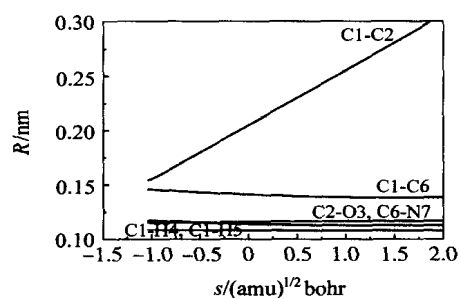
图 2 两个过渡态虚振动模式图

Fig. 2 Imaginary vibrational frequencies of the transition states

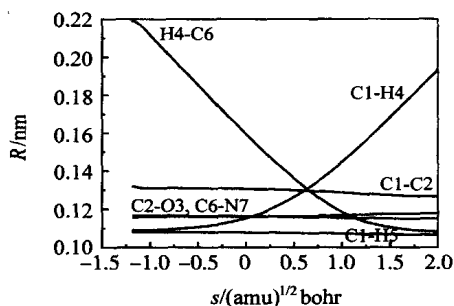
何构型,可以认为它是一个类反应物的过渡态构型。此外,可以注意到 TS2 中角(C6-H4-C1)的大小为 179.315° ,三个原子几乎就在一条直线上,这是吸氢反应过渡态的共同特征,预示本通道可能是一个吸氢反应,最终的计算结果证实了这一点。

2.2 几何结构沿 IRC 的变化

对于 CN 自由基与 CH_2CO 的反应,在 6-311 G(*d*, *p*) 基组水平上,沿反应极小能量途径(MEP),分别计算了两条通道分子相互作用时各个原子的间距变化。图 3(a)是在 B3LYP/6-311 G(*d*, *p*) 计算水平上,反应通道(1)生成中间体 IM1 后,继续反应



(a) IM1 TS1 $\text{CO} + \text{CH}_2\text{CN}$



(b) Re TS2 $\text{HCCO} + \text{HCN}$

图 3 两条通道主要原子间距沿反应坐标(IRC)的变化

Fig. 3 Changes of the interatomic distances along IRC of two channels

时原子间距沿 IRC 的变化。结果表明,键长变化主要发生在 C1—C2 之间,该过程是一个 C—C 键不断拉长,最终断裂而其余键长基本维持不变的简单解离过程;而图 3(b)则表示的是通道(2)反应过程中,相应原子间距沿反应坐标的变化。从图中可以看到当反应坐标 *s* 在 $-1.5 \sim 0.7$ 区间, H4—C6 间距缩短的斜率明显要大于 C1—H4 变化的斜率,可见在过渡态以前,主要是以 C6 向 H4 原子进攻为特征;过渡态后, H4—C6 间距的变化趋势变缓,原子间距的变化则以 C1—H4 的拉伸为主,直到产物生成。整个反应过程以 C1—H4 键的断裂,同时 H4—C6 键生成的协同方式进行,该通道是一个典型的氢迁移反应。另外,两条反应通道在整个反应过程中,其它原子间的键长变化都很小。

综上所述可知,在通道(1)中 CN 自由基先进攻亚甲基碳原子,经过一个无位垒过程加成到乙烯酮上生成中间体 IM1,然后中间体的 C1—C2 键逐渐拉伸直到断裂,这是一个典型的加成-消除反应;通道(2)中 CN 自由基进攻的则是亚甲基的氢原子,反应通过过渡态 TS2 最终生成 HCN 和 HCCO,该通道是一个吸氢反应。计算结果很好地支持了实验研究。

2.3 反应位垒的计算

为了能从理论上精确获得 CH_2CO 和 CN 自由基反应的位垒,依据 B3LYP 的优化构型,进一步采用 CCSD(T) 方法对反应途径上的所有驻点进行了单点能量的计算。表 2 列出了由理论计算得到的反应物、过渡态、中间体和产物的总能量,据此数据计算出两个反应通道的位垒。图 4 为两个反应通道的位能剖面示意图,从图 4 中可以看到,通道(1)产物能量 (-258.76 kJ/mol) 比通道(2)的产物能量 (-87.86 kJ/mol) 要低,从热力学角度来说,通道

表 2 反应物、产物中间体和过渡态的哈特里能量

Table 2 Hartree energies of reactants, transition states, intermediate and products

	$E_h \times 10^{-4} / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$			
	B3LYP	B3LYP + ZPE	CCSD(T)	CCSD(T) + ZPE
CH_2CO	-40.044485	-40.0362013	-39.9434	-39.9351
CN	-24.327905	-24.3266193	-24.2699	-24.2686
CO	-29.734415	-29.7330882	-29.6679	-29.6666
CH_2CN	-34.662514	-34.6543849	-34.5711	-34.563
HCCO	-39.866796	-39.861876	-39.7666	-39.7617
HCN	-24.515513	-24.5116612	-24.4546	-24.4508
IM1	-64.397125	-64.3859725	-64.238	-64.2268
TS1	-64.393415	-64.3831378	-64.234	-64.2237
TS2	-64.371429	-64.3620677	-64.2044	-64.195

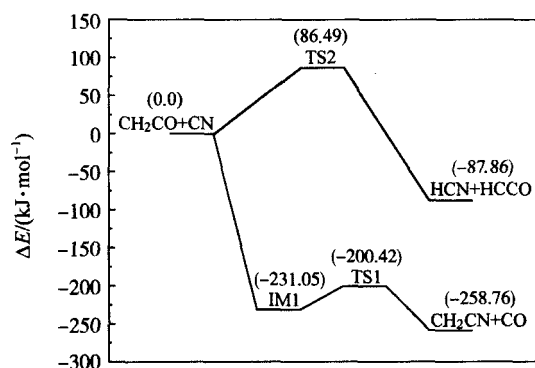


图 4 两个反应通道的位能剖面示意图

Fig. 4 Energetic profile for the two reactions

(1) 比较有利;另外,反应(1)开始阶段首先经过一个无位垒过程形成能量更低的中间体 IM1,然后,IM1 只需要克服 30.37 kJ/mol 的活化位垒就可以生成产物 $\text{CH}_2\text{CN} + \text{CO}$,使得反应(1)在能量上占据十分有利的地位;通道(2)则不同,反应物首先需要翻过 86.49 kJ/mol 的位垒才能进行下去,这个位垒比起(1)来说要高出不少,相对不容易进行。

3 结论

在 UB3LYP/6-311G(d, p) 计算水平上,通过研究得出以下结论:

1) 反应存在着两条反应通道。通道(1)中 CN 进攻的是 CH_2CO 的亚甲基碳原子生成中间体 IM1,然后 C—C 键断裂生成产物 CH_2CN 和 CO,这是一个加成-消除反应过程;而通道(2)则是 CN 先进攻亚甲基的氢原子,然后发生亚甲基碳和氢原子键的断裂生成产物,这是一个典型的吸氢反应,两条通道机理不同是由于 CN 自由基进攻 CH_2CO 位置不同所造成的。

2) 应用 CCSD(T) 方法对反应涉及的所有驻点进行能量计算发现两个通道都是放热反应,通道(1)的活化位垒比较低,为 30.37 kJ/mol,总焓变为 258.76 kJ/mol。计算结果表明通道(1)是主反应通道,和实验结果一致。

参 考 文 献

[1] Moore C, Smith W M. State-resolved studies of reactions in the gas phase[J]. J Phys Chem, 1996, 100 (31): 12848 - 12865

[2] Costen M L, Katayanagi H, Hall G E. State correlations in the unimolecular dissociation of ketene [J]. J Phys Chem A, 2000, 104(45): 10247 - 10258

[3] Marinov N M, Pitz W J, Westbrook C K. Modeling of aromatic and polycyclic aromatic hydrocarbon formation in premixed methane and ethane flames[J]. Combust Sci and Tech, 1996, 116 - 117: 211 - 287

[4] Vestal C, Devore T. Reaction between bis(2,4-pentanedionato) copper and water vapor[C]. International Symposium on High Temperature Corrosion and Materials Chemistry, Washington DC: Electrochemical Society, 2001, 285 - 292

[5] 施 嵘, 沈利英. 乙烯酮的生产和下游产品的开发[J]. 河南化工, 2001(8): 4 - 6

[6] Michael J V, Nava D F, Payne W A, et al. Absolute rate constants for the reaction of atomic hydrogen with ketene from 298 to 500 K[J]. J Chem Phys, 1979, 70 (11): 5222 - 5227

[7] Vashida N, Hatakeyama S, Takagi H, et al. Reaction of ketenes with atomic oxygen[J]. J Chem Phys, 1983, 78(7): 4533 - 4540

[8] Gaffney J S, Atkinson R. Relative rate constants for the reaction of oxygen (3P) atoms with selected olefins, monoterpenes, and unsaturated aldehydes [J]. J Am Chem Soc, 1975, 97(18): 5049 - 5051

[9] Wallington T J, Ball J C, Straccia A M, et al. Kinetics and mechanism of the reaction of Cl atoms with CH_2CO (Ketene) [J]. Int J Chem Kinet, 1996, 28(8): 627 - 635

[10] Marico M M, Ball J C, Straccia A M. A diode laser study of the Cl + CH_3CO reaction [J]. Int J Chem Kinet, 1997, 29(6): 421 - 429

[11] Carr R W Jr, Gay I D. Reaction of ketene with atomic hydrogen and oxygen[J]. J Chem Phys, 1968, 49(2): 846 - 852

[12] Edwards M A, Hershberger J F. CN + CH_2CO and NCO + CH_2CO reactions[J]. Chem Phys, 1998, 234: 231 - 237

[13] 侯 华, 顾月姝, 王少坤. F + CH_2CO 的反应机理和动力学研究[J]. 高等学校化学学报, 2002, 23(6): 1131 - 1134

[14] Zhou Z Y, Fu H, Zhou X M, et al. Mechanistic investigation on the multi-channel reaction of Cl + CH_2CO [J]. J Mole Stru(Theochem), 2003, 620: 207 - 214

参 考 文 献

- [1] 方崇智, 萧得云. 过程辨识[M]. 北京: 清华大学出版社, 1988, 160 - 180
- [2] 王永骥, 涂 健. 神经网络控制[M]. 北京: 机械工业出版社, 1997, 68 - 86
- [3] Chen S, Billing S A, Cowan C F N. Practical identification of NARMAX models using radial basis functions[J]. INT J Control, 1990, 52(6): 1327 - 1350
- [4] Chen S, Cowan C F N, Grant P M. Orthogonal least squares learning algorithm for radial basis function networks[J]. IEEE Transactions on Neural Networks, 1991, 2(2): 302 - 309
- [5] 俞金寿, 刘爱伦, 张克进. 软测量技术及其在石油化工中的应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000
- [6] 李海青. 软测量技术原理及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000

Development of RBF neural network with double model structure and its application to atmospheric and vacuum distillation units

Wang Wen-xin¹ Pan Li-deng¹ Li Rong² Xu Yong-xin² Wen Guang-hui¹

(1. College of Information Science and Technology, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China;

2. Karamay Petrochemical Complex, Xinjiang Karamay 834003, China)

Abstract: A RBF neural network with a double model structure was proposed. Combining the mechanism of a process with a correlation analysis, the important variables were selected. The defect and the high-level noise in signals of the field site were eliminated by using the wavelet analysis method. The time difference of the various multiple input-variables acting on the software instrument were considered and the difference delay time was used. Through applying the RBF neural networks to the atmospheric and vacuum distillation units, a good estimation of the production quality was showed in this paper.

Key words: RBF neural network; software instrument; atmospheric and vacuum distillation; double model structure; delay time

(责任编辑 刘同帅)

(上接第 73 页)

A DFT study of the reaction $\text{CH}_2\text{CO} + \text{CN}$

Mi Jun Feng Wen-lin Li Hui-ying Liu Kun-hui Pu Min

(The Key Laboratory of Science and Technology of Controllable Chemical Reactions, Ministry of Education, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: The geometry of all the reactants, products, transition states and intermediate were optimized using Density Function Theory (DFT) method at the level of B3LYP/6-311G(d, p). The results show that the re-

action has two product channels $\text{CH}_2\text{CO} + \text{CN} \begin{cases} \text{Channel 1} \rightarrow \text{CH}_2\text{CN} + \text{CO} \\ \text{Channel 2} \rightarrow \text{HCN} + \text{HCCO} + \text{HCN} \end{cases}$. Reaction (1) is an addition-elimination mechanism and (2) is a classical hydrogen abstraction. Using CCSD(T) single-energy correction, the calculated energy barriers are 30.63 kJ/mol and 86.49 kJ/mol respectively. Theoretical calculations suggest that both reactions are exothermic and the reaction (1) is the dominant reaction channel. The calculated values of the reactions are consistent with the experimental results.

Key words: ketene; cyanogen radical; Density Function Theory method

(责任编辑 曾宪玉)