

1,2-二甲基丁酮基自由基的异构化、氧化及分解反应的理论研究

李艳萍¹, 刘翔宇², 王昱官¹, 冀永强^{2*}

(1. 银川能源学院 石油化工学院, 银川 750105; 2. 宁夏大学 化学化工学院, 银川 750021)

摘 要:在 B3LYP/6-31G* 水平上研究了 1,2-二甲基丁酮基自由基的异构化、氧化及分解反应. 全参数优化了各反应驻点物种的几何构型, 并在相同水平上通过频率计算和内禀反应坐标(IRC)分析对过渡态结构及连接性进行了验证. 通过反应位垒的比较找出了主反应通道, 同时给出了其它的反应通道. 计算结果表明分解反应更容易发生, 生成乙醛是主要的产物, 理论计算与实验结果相一致.

关键词:异构化; 氧化; 分解; 理论计算

中图分类号: O643

文献标志码: A

近年来, 有关空气中的自由基反应尤其是与醛类反应是相关领域研究的热点^[1-5], 醛虽不是大气中的主要成分, 但对光化学烟雾的形成, 大气中过氧乙酰硝酸脂及甲酸形成有重要影响^[6-8]. NO 自由基是大气中普遍存在的一种重要自由基, 在导致城市光化学烟雾, 臭氧层破坏以及酸雨等大气污染中起着关键的作用^[9-10]. Atkinson, R. 等^[11]对 2,3-二甲基戊醛与大气中的 NO 自由基的系列反应运用光谱实验进行了研究, 依据实验数据推测出一系列循环反应, 但是这些反应还有待证实, 尤其是中间产物 1,2-二甲基丁酮基自由基的异构化、氧化及分解反应, 它是整个降解循环反应中关键的步骤.

笔者从理论计算角度对 1,2-二甲基丁酮基自由基的异构化、氧化及分解反应分别进行了研究, 找到了联系反应物和产物的中间体、过渡态, 进一步找到了多种反应路径, 通过反应位垒比较, 确定出主要的反应通道, 比较出 1,2-二甲基丁酮基自由基的异构化、氧化及分解反应进行的难易程度, 结果表明分解反应生成乙醛更容易发生, 这与 Atkinson, R. 等人的实验结论吻合, 乙醛是主要产物. 同时给出了其它反应通道, 从分子水平上认识实验研究的结果, 推动人们对此反应的更进一步认识并指导实验的研究, 在此基础上, 进一步拓宽研究领域, 为开展大气化学反应的相关实验研究提供借鉴和指导作用.

1 计算方法与内容

采用 DFT 方法 B3LYP 泛函, 在 6-31G* 基组水平上研究了 1,2-二甲基丁酮基自由基的异构化、氧化及分解反应. 全优化了各反应驻点物种的几何构型, 并通过频率计算和内禀反应坐标(IRC)分析对过渡态结构及连接性进行了验证, 通过反应位垒的比较找出了主反应通道, 同时给出了其它的反应通道, 与 Atkinson 等人实验结果进行比较和验证. 全部计算工作采用 Gaussian09^[12]程序完成.

2 计算结果与讨论

图 1 是 Atkinson, R. 等人通过实验推测出的 1,2-二甲基丁酮基自由基的异构化、氧化及分解反应的

收稿日期: 2013-06-22; 修回日期: 2014-12-22.

基金项目: 银川能源学院科研项目(2014-KY-Y-02)

作者简介: 李艳萍(1985-), 女, 宁夏银川人, 银川能源学院助教, 主要从事量子化学计算研究, E-mail: ping8125@163.com.

通信作者: 冀永强(1956-), 男, 宁夏大学教授, 主要从事量子化学计算研究, E-mail: jyq@nxu.edu.cn.

反应途径,本文分别对异构化(a),氧化(b)及分解反应(c)进行了理论计算,找到了 a 反应 6 条通道,b 反应 2 条通道,c 反应唯一的一条通道.通过比较 a 反应的 6 条反应通道,确定 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{O}\cdot)\text{CH}_3$ 经过渡态 aTS1 生成 $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ 为主反应通道,比较 b 反应的 2 条通道,表明 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{O}\cdot)\text{CH}_3$ 先脱去氢,然后脱去的氢自由基再与 $^1\text{O}_2$ 反应是主反应通道,最后比较了 a、b、c 三种反应位垒的大小,得出 c 反应为主反应通道,主产物是乙醛,这与 Atkinson 等人实验结果相一致.图 2 是整个反应过程中涉及的过渡态的几何构型.图 3 是 1,2-二甲基丁酮基自由基结构图.

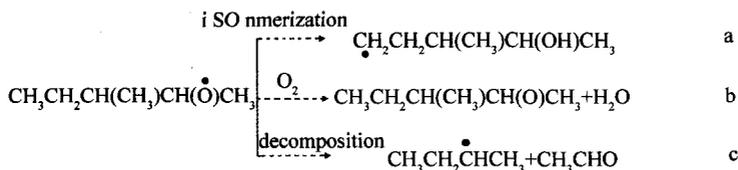


图 1 1,2-二甲基丁酮基自由基的异构化、氧化及分解反应的反应途径示意图

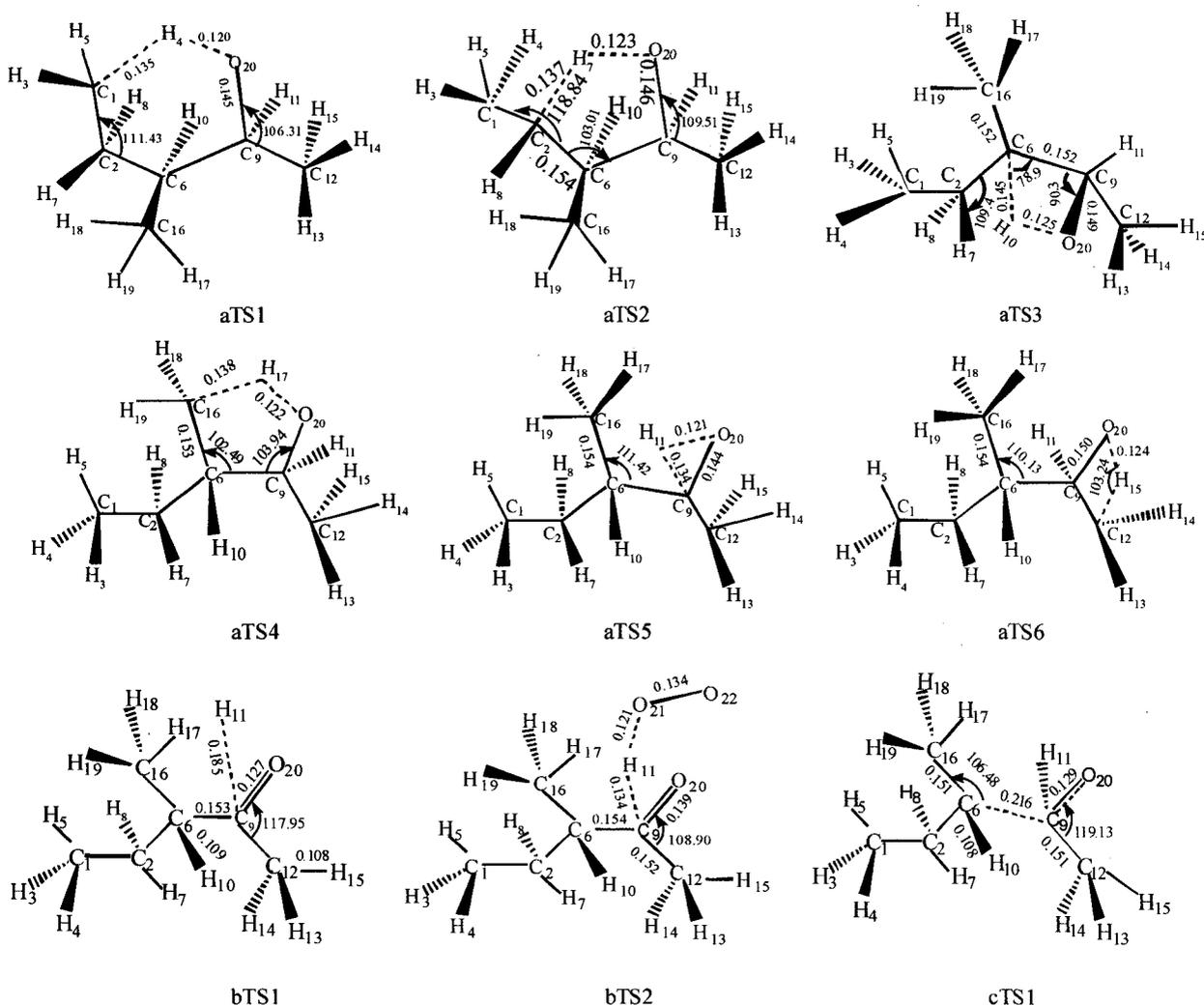


图 2 1,2-二甲基丁酮基自由基的异构化、氧化及分解反应过渡态的几何构型(键长/nm, 键角/(°))

2.1 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{O}\cdot)\text{CH}_3 \rightarrow \dot{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ 理论计算研究

通过计算找到了 6 条 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{O}\cdot)\text{CH}_3$ 异构化反应通道,如图 4,对优化后的过渡态进

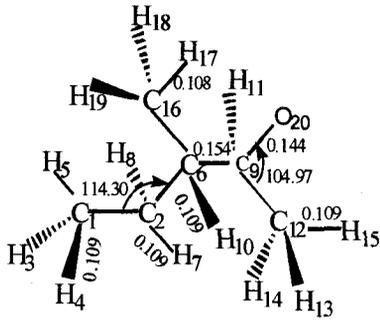


图3 1, 2-二甲基丁酮基自由基结构图

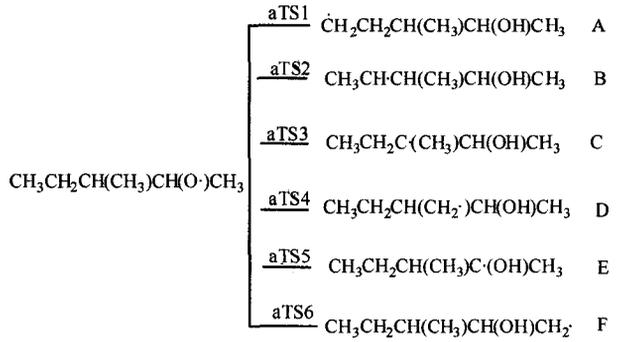


图4 CH₃CH₂CH(CH₃)CH(O·)CH₃异构化6条反应途径

行频率分析,结果表明每个过渡态有且只有一个虚频,B3LYP/6-31G* 所得结果如下:aTS1(-1 515.45 cm⁻¹), aTS2(-3 110.33 cm⁻¹), aTS3(-2 748.52 cm⁻¹), aTS4(-3 152.68 cm⁻¹), aTS5(-2 535.31 cm⁻¹), aTS6(-2 747.05 cm⁻¹),产物与反应物已通过 IRC 进行了验证.反应位垒图如图 5 所示.

由图 5 得,CH₃CH₂CH(CH₃)CH(O·)CH₃ 可能的异构化反应都是经吸热到放热的过程.但总反应是吸热反应,不可以自发进行;异构化反应找出了 6 条反应通道,最终都生成稳定的中间体,经过渡态 aTS5 生成 CH₃CH₂CH(CH₃)C·(OH)CH₃ 的位垒最高,为 228.9 kJ/mol,经过渡态 aTS1 生成 CH₂CH₂CH(CH₃)CH(OH)CH₃ 的位垒最低为 131.6 kJ/mol,所以 CH₃CH₂CH(CH₃)CH(O·)CH₃ 异构化经过渡态 aTS1 生成 CH₂CH₂CH(CH₃)CH(OH)CH₃ 反应更容易发生.

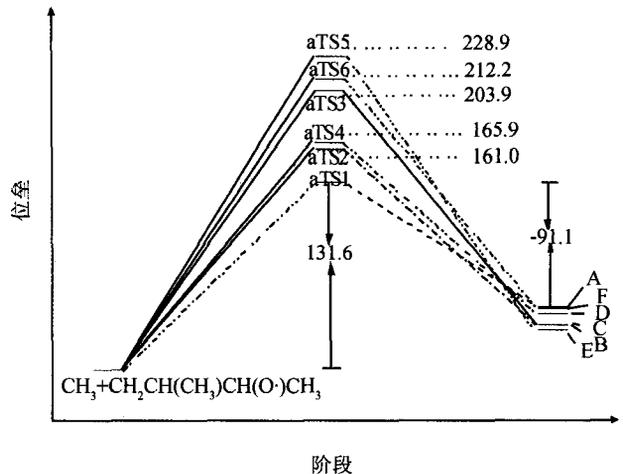


图5 反应位垒示意图.图中数值单位kJ/mol

2.2 CH₃CH₂CH(CH₃)CH(O·)CH₃ + O₂ → CH₃CH₂CH(CH₃)C(O)CH₃ + HO₂ 理论计算研究

通过计算找到了 2 条 CH₃CH₂CH(CH₃)CH(O·)CH₃ 的氧化反应通道,如图 6 所示:一条是 CH₃CH₂CH(CH₃)CH(O·)CH₃ 先经过渡态 bTS1 生成稳定中间体 CH₃CH₂CH(CH₃)C(O)CH₃,同时脱去氢自由基,然后氢自由基与¹O₂ 反应经过渡态 bTS1' 生成 HO₂,另一条为 CH₃CH₂CH(CH₃)CH(O·)CH₃ 和¹O₂ 反应经过渡态 bTS2 生成 CH₃CH₂CH(CH₃)C(O)CH₃ 和 HO₂.

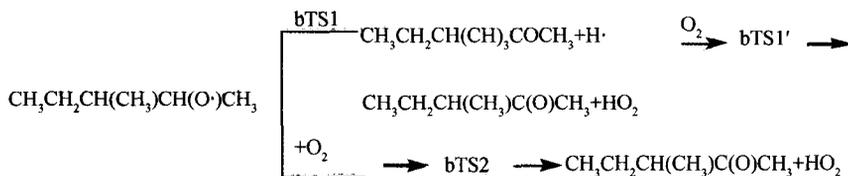


图6 CH₃CH₂CH(CH₃)CH(O·)CH₃氧化2条反应途径

对优化后的过渡态进行频率分析,结果表明每个过渡态有且只有一个虚频,B3LYP/6-31G* 所得结果如下:bTS1(-935.52 cm⁻¹), bTS2(-2974.01 cm⁻¹), bTS1'(-1208.72 cm⁻¹),产物与反应物已通过 IRC 进行了验证.反应位垒图如图 7 所示.

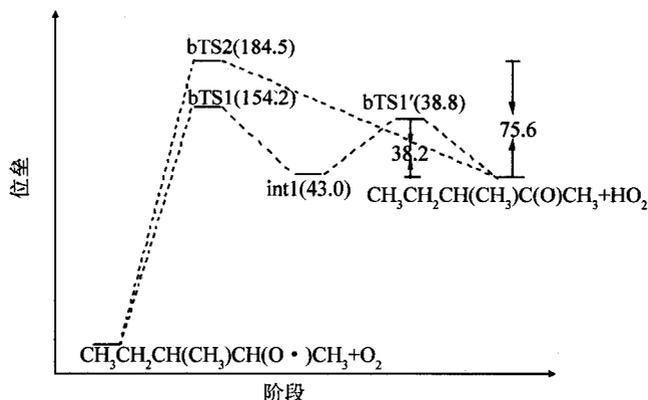


图7 反应位垒示意图. 图中数值单位kJ/mol

从图 7 可以很清楚的看出 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{O}\cdot)\text{CH}_3$ 氧化有两条通道到达产物 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ 和 HO_2 , 第一条通道是 C9-H11 键逐渐断裂, 经过渡态 bTS1 生成稳定中间体 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ 和氢自由基, 反应位垒为 154.22 kJ/mol, 自由基极不稳定, 在氧分子的存在下, 继续参与反应, 又经过渡态 bTS1' 最终到达产物, 反应位垒为 38.8 kJ/mol; 第二条通道为氧分子直接去进攻 H11, 随着氧分子的接近, C9-H11 键逐渐断裂, H11-O21 键逐渐缩短成键, 经过渡态 bTS2 最终生成稳定化合物 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ 和 HO_2 , 反应位垒为 184.5 kJ/mol, 比较两条通道反应位垒的大小, 表明 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{O}\cdot)\text{CH}_3$ 经过渡态 bTS1 是主要的反应通道.

2.3 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{O}\cdot)\text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}\cdot\text{HCH}_3 + \text{CH}_3\text{CHO}$ 理论计算研究

根据自然键轨道理论(NBO)在 B3LYP/6-31G* 水平下对 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{O}\cdot)\text{CH}_3$ 进行 NBO 计算, 对计算结果进行分析, 比较主要化学键的 Wiberg 键级 如表 1 数据 C6-C9 Wiberg bond 数值最小, 键最弱, 所以最容易断裂, 这也为 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{O}\cdot)\text{CH}_3$ 的分解反应提供了理论支持.

表 1 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{O}\cdot)\text{CH}_3$ Wiberg 键级

化学键位	C1-C2	C2-C6	C6-C9	C6-C16	C9-C12
Wiberg bond index	1.019 9	0.996 0	0.984 2	1.006 4	1.007 0

对优化后的过渡态进行频率分析, 结果表明过渡态有且只有一个虚频, B3LYP/6-31G* 所得结果如下: cTS1 (-508.56 cm^{-1}), 产物与反应物已通过 IRC 进行了验证. 反应位垒图如图 8 所示, 反应位垒为 104.5 kJ/mol.

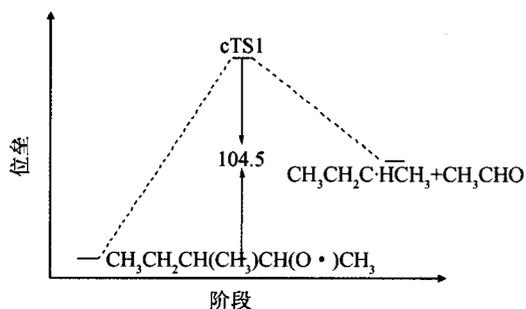


图8 反应位垒示意图. 图中数值单位kJ/mol

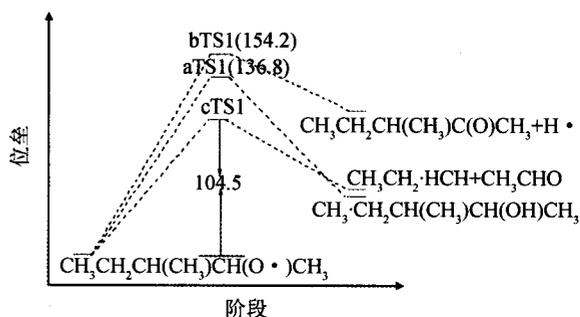


图9 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{O}\cdot)\text{CH}_3$ 3种反应位垒示意图. 图中数值单位kJ/mol

2.4 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{O}\cdot)\text{CH}_3$ 异构化, 氧化及分解反应难易比较

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{O}\cdot)\text{CH}_3$ 异构化, 氧化及分解反应主反应位垒如图 9, 比较位垒的大小, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{O}\cdot)\text{CH}_3$ 氧化反应位垒最高为 154.2 kJ/mol, 分解反应位垒最低为 104.5 kJ/mol, 所以分解反应更容易发生, 产物为乙醛和 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}\cdot\text{HCH}_3$ 自由基, 这与 Atkinson 等人实验结果相一致.

3 结 论

在 B3LYP/6-31G* 水平上,依据 Atkinson 等人实验结果^[7],对 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{O}\cdot)\text{CH}_3$ 异构化,氧化及分解反应进行量子化学计算,可以得出下面结论。

①找到了 6 条异构化反应通道,通过比较反应位垒大小,得出反应经过渡态 aTS1 生成 $\text{CH}\cdot_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ 更容易发生。

② $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{O}\cdot)\text{CH}_3$ 氧化通道有两条,比较反应位垒的大小,表明 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{O}\cdot)\text{CH}_3$ 经过渡态 bTS1 是主要的反应通道。

③找到了分解反应的过渡态 cTS1 及产物,并对驻点进行了优化及振动分析,做出反应位垒图,反应位垒为 104.5 kJ/mol。

④比较异构化,氧化及分解反应的反应位垒能的大小,结果表明分解反应位垒最低,更容易发生,生成乙醛,这是主产物,这与 Atkinson 等人实验结果^[7]一致,次产物为 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ 、 HO_2 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}\cdot\text{HCH}_3$ 和 $\text{CH}\cdot_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ 自由基,而这些中间体及自由基又继续与 $^1\text{O}_2$ 和 NO 自由基进行循环降解反应。

参 考 文 献

- [1] 孙建,张延安. 自由基反应与理论研究[J]. 环境科学与管理, 2010, 35(5): 25-29.
- [2] 辛景凡,王文亮,王渭娜,等. CH_2SH 与 NO_2 双自由基反应机理的理论研究[J]. 化学学报, 2009, 67(17): 1987-1994.
- [3] 冀永强,宁玉玺,吉文欣,等. 过氧仲丁基自由基内氢转移及解离机理的理论计算研究[J]. 化学学报, 2009, 67(19): 2165-2170.
- [4] Fuxiang Wu, Robert W. Carr. Ab Initio Molecular Orbital and RRKM Calculations of the Thermal Unimolecular Dissociation of the CH_2ClO Radical[J]. J Phys Chem, 2002, 106: 832-840.
- [5] Cameron M, Sivakumaran V, Dillon T J, Crowley J N. Reaction between OH and CH_3CHO [J]. Phys Chem Chem Phys, 2002, 4: 3628-3638.
- [6] 张学进. 国外大气醛污染概况[J]. 环境科学与管理, 1985, 4(11): 48-54.
- [7] Atkinson R, Arey J. Atmospheric Degradation of Volatile Organic Compounds[J]. Chem Rev, 2003, 103: 4605-4638.
- [8] 姚立,葛茂发. 挥发性有机物对流层大气化学过程研究进展[J]. 化学通报, 2006.
- [9] 谢鹏涛,曾艳丽,郑世均,等. CH_2ClO 与 NO 反应机理的理论研究[J]. 化学学报, 2007, 65(13): 1217-1222.
- [10] 戴国梁,王永成,吕玲玲,等. CH_3 与 NO 反应机理的理论研究[J]. 化学学报, 2005, 63(8): 403-710.
- [11] Tuazon E C, Aschmann Sara M, Nguyen M V, Atkinson R. H-Atom abstraction from Selected C-H bond in 2, 3-Dimethylpentanal, 1, 4-Cyclohexadiene, and 1, 3, 5-Cyclohexadiene[J]. Int J Chem Kinet, 2003, 35: 415-426.
- [12] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. Gaussian09[M]. WallingfordCT: RevisionA 02, Gaussian Inc, 2009.

Theoretical Study on the Isomerization, Oxidation and Decomposition Reaction of 1,2-dimethyl Butyl Ketone Group Radical

LI Yanping¹, LIU Xiangyu², WANG Yuguan¹, JI Yongqiang²

(1. College of Petrochemical Engineering, Yinchuan Energy Institute, Yinchuan 750105, China;

2. College of Chemistry and Chemical Technology, Ningxia University, Yinchuan 750021, China)

Abstract: The isomerization, oxidation and decomposition reaction of 1,2-dimethyl Butyl ketone group radicals were systematically studied at the level of B3LYP/6-31g(d). The geometries of reactants, the transition states and the products were completely optimized. All the transition states and connectivity were verified by the vibrational analysis and the internal reaction coordinate (IRC) calculations. By the comparison of reaction barriers, the main channel and other channel of reaction had been found. The results showed that decomposition reaction were easier produced and the main reaction product was acetaldehyde, which had consisted with the experimental results.

Keywords: isomerization; oxidation; decomposition; theoretical study