

研究论文

CH₂NH与O(³P)反应的量子化学及电子密度拓扑研究

杨丽娟; 孟令鹏; 曾艳丽; 郑世钧

华北电力大学, 河北 保定 071003; 河北师范大学计算量子化学研究所, 石家庄 050016

摘要:

采用B3LYP、MP2(full)和QCISD三种方法在6-311G(d, p)和aug-cc-pVDZ基组水平上对三线态O(³P)原子与CH₂NH(s)的反应进行了详细的理论研究. 采用B3LYP和MP2(full)方法对反应势能面上的各驻点进行了几何构型优化, 通过振动频率分析证实了过渡态的真实性, 内禀反应坐标(IRC)跟踪验证了过渡态与反应物和产物的连接关系, 用上述三种方法计算得到了各反应通道的反应势垒. 对反应过程中的一些重点进行了电子密度拓扑分析研究. 研究结果表明, O(³P)原子进攻CH₂NH(s)中的N2原子和C1原子生成CH₂NHO(t)和OCH₂NH(t), CH₂NHO(t)中N2上的H5可迁移到C1上异构化为CH₃NO(t).

关键词: 反应机理 结构过渡态 反应势垒 电子密度拓扑分析

收稿日期 2006-07-28 修回日期 2006-10-04 网络版发布日期 2007-03-07

通讯作者: 郑世钧 Email: sjzheng@mail.hebtu.edu.cn

本刊中的类似文章

1. 朱志昂; 黄小群; 陈荣梯. 铜(II)与四(间甲基)苯基卟啉(II)取代反应动力学[J]. 物理化学学报, 1993, 9(05): 635-641
2. 王岩; 曾小兰; 汪玲. 硅杂苯与亲二烯体的Diels-Alder反应[J]. 物理化学学报, 2009, 25(02): 371-376
3. 朱志昂, 延玺, 张智慧, 马刚, 林华宽, 陈荣梯. 钴(II)卟啉与咪唑类配体配位反应热力学、动力学[J]. 物理化学学报, 1996, 12(04): 372-376
4. 石怀彬; 邵春林; 余增亮. 低能氮离子诱发丙酮与重水溶液的反应机理 [J]. 物理化学学报, 2001, 17(11): 986-990
5. 陈迪钊; 梁逸曾; 徐承建. 动力学体系二维数据的秩分析及其应用[J]. 物理化学学报, 2002, 18(10): 924-929
6. 黄明强; 郝立庆; 周留柱; 顾学军; 王振亚; 方黎; 张为俊. 乙苯光氧化产生二次有机气溶胶的化学成分及反应机理分析[J]. 物理化学学报, 2006, 22(05): 596-601
7. 王周成; 黄龙门; 唐毅; 倪永金; 林昌健. 电化学方法在钛表面制备Co-YSZ/HAp纳米复合涂层[J]. 物理化学学报, 2006, 22(05): 590-595
8. 阮文娟; 朱志昂; 林华宽; 陈正华; 陈红卫; 杨秀嫫; 邵迎; 陈荣梯. 锌、镉及汞卟啉生成反应动力学研究[J]. 物理化学学报, 1997, 13(04): 335-343
9. 刘够生; 宋兴福; 于建国; 钱旭红. 气相中H₂O₂与N₂O反应机理的探讨[J]. 物理化学学报, 2001, 17(06): 491-495
10. 王遵尧; 肖鹤鸣; 李金山. F+Cl₂->ClF+Cl和Cl'+F+Cl->Cl'+ClF的反应机理[J]. 物理化学学报, 2001, 17(02): 107-110
11. 李小平; 刘志宏; 高世扬; 胡满成; 夏树屏. 氯柱硼镁石在87 °C水中的溶解及相转化动力学[J]. 物理化学学报, 2003, 19(02): 181-184
12. 丁万见; 方维海; 刘若庄. 基态丙酮酸单分子反应的机理[J]. 物理化学学报, 2004, 20(08S): 911-916
13. 徐四川; 赵新生. 在冰表面上硝酸氯和氯化氢反应的机理[J]. 物理化学学报, 1998, 14(01): 5-7
14. 阮文娟; 朱志昂; 黄小群; 陈荣梯; 江冬青. 铁(III)卟啉催化β-胡萝卜素分解动力学研究[J]. 物理化学学报, 1994, 10(04): 312-318
15. 应立明; 韩德刚; 杨惠星. 异丁烷高温热解反应动力学和机理[J]. 物理化学学报, 1994, 10(03): 223-229
16. 袁丽霞; 杨郭英; 孙德升; 王遵尧; 池清清. Br₂+Cl₂=2BrCl反应机理的理论和实验研究[J]. 物理化学学报, 2006, 22(10): 1191-1195
17. 刘红艳; 王遵尧; 刘树深. Cl₂+2HI=2HCl+I₂反应机理的理论研究[J]. 物理化学学报, 2005, 21(09): 961-966
18. 宋维平; 傅孝愿; 何绍仁. 氯代酸气相热消除反应的理论研究[J]. 物理化学学报, 1997, 13(10): 908-915
19. 钱英; 王艳; 冯文林; 刘若庄. 环己二烯与丙烯加成反应的正则速率常数[J]. 物理化学学报, 1997, 13(12): 1084-

扩展功能

本文信息

PDF(584KB)

服务与反馈

把本文推荐给朋友

加入我的书架

加入引用管理器

引用本文

Email Alert

文章反馈

浏览反馈信息

本文关键词相关文章

▶ 反应机理

▶ 结构过渡态

▶ 反应势垒

▶ 电子密度拓扑分析

本文作者相关文章

▶ 杨丽娟

▶ 孟令鹏

▶ 曾艳丽

▶ 郑世钧

20. 吕玲玲;王永成. $\text{Au}^+(^1S, ^3D)$ 与 $\text{N}_2\text{O}(^1\Sigma^+)$ 反应机理的理论研究[J]. 物理化学学报, 2006,22(03): 265-269
21. 高立国;王永成;耿志远;陈晓霞;吕玲玲;戴国梁;王冬梅. 气相中 Sc^+ 和 Ti^+ 与 CS_2 反应的计算研究[J]. 物理化学学报, 2005,21(10): 1102-1107
22. 汪志祥;刘若庄;黄明宝. CH 自由基与 O_2 反应得从头算研究[J]. 物理化学学报, 1997,13(05): 385-388
23. 常杰;滕波涛;相宏伟;李永旺;孙予罕. 用UBI-QEP方法分析钴系Fischer-Tropsch合成催化反应机理[J]. 物理化学学报, 2005,21(11): 1223-1228
24. 赵新生. 大气臭氧层破坏中冰晶表面反应的机理[J]. 物理化学学报, 2004,20(08S): 936-938
25. 王永成;戴国梁;耿志远;吕玲玲;王冬梅. 乙烯自由基与臭氧反应的DFT计算研究[J]. 物理化学学报, 2004,20(09): 1071-1077
26. 薛可轶;高庆宇;刘兵;徐良芹. H_2O_2 - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 反应对pH和反应物起始浓度比的依赖性[J]. 物理化学学报, 2004,20(07): 772-775
27. 周俊红;曾艳丽;孟令鹏;郑世钧. ClO 与 ClO 自由基反应机理及电子密度拓扑分析[J]. 物理化学学报, 2005,21(02): 166-172
28. 钟起玲;张小红;栗晓琼;章磊;刘跃龙;任斌;田中群. 异黄樟油素在铂电极上电氧化及原位拉曼光谱[J]. 物理化学学报, 2004,20(01): 94-97
29. 李永红;陈丽萍;徐文媛;洪三国. 2-溴丙酸气相热消除反应的机理[J]. 物理化学学报, 2003,19(05): 389-392
30. 廖川平;顾明元. 苯胺聚合反应中重铬酸盐的还原机理[J]. 物理化学学报, 2003,19(07): 580-583
31. 苏育志;郭仕恒;萧翼之;肖敏;杨绮琴. 2,2'-二氨基苯氧基二硫化物的电极过程动力学研究[J]. 物理化学学报, 2004,20(05): 518-523
32. 云虹;张慧;陈建华;陈鸿博;林昌健. CuO-ZnO-ZrO_2 催化甲醇水蒸汽重整反应机理和中间态[J]. 物理化学学报, 2004,20(05): 524-528
33. 韩世同;刁海玲;付贤智;王绪绪;丁正新;林志聪;苏文悦. 芥子气模拟剂2-氯乙基乙基硫醚的光催化降解[J]. 物理化学学报, 2004,20(03): 296-301
34. 翟志才;柏云杉;王遵尧;王连生. $\text{Br}_2 + 2\text{HI} = 2\text{HBr} + \text{I}_2$ 反应机理的密度泛函理论[J]. 物理化学学报, 2004,20(04): 400-404
35. 田燕;何天敬;陈东明;刘凡镇. $\cdot\text{OH}$ 自由基与 CH_3CN 反应机理及动力学[J]. 物理化学学报, 2008,24(04): 587-594
36. 许保恩;李晓艳;曾艳丽;孟令鹏;张萍;刘占荣. CH_3SH 与 $\text{CN}\cdot$ 自由基的反应机理及电子密度拓扑分析[J]. 物理化学学报, 2008,24(07): 1245-1251
37. 王俊霞;于锋;刘静;刘世林;周晓国. 羟基负离子与苯分子的反应机理[J]. 物理化学学报, 2008,24(08): 1399-1399
38. 徐志瑾;严继民. $\text{He} + \text{C}_{60} \leftrightarrow (\text{He}@\text{C}_{60})$ 的反应势垒研究[J]. 物理化学学报, 1995,11(04): 346-350
39. 张临阳;张家穆;W. Fuss. 光引发 $\text{BrC}_2\text{F}_4\text{Br} + \text{C}_2\text{F}_4$ 调聚反应的光强影响[J]. 物理化学学报, 1995,11(04): 308-314
40. 李庆水;林玉琴;廖远琰. 甲醇催化脱氢反应的研究[J]. 物理化学学报, 1995,11(05): 442-446
41. 康庆华;钟顺和. 激光促进乙醇氧化偶联表面反应机理[J]. 物理化学学报, 1995,11(06): 498-503
42. 张国栋. Ni-P化学镀反应速率及机理研究[J]. 物理化学学报, 1998,14(05): 429-434
43. 李来才;田安民. $\text{CH}_3(^2A')$ 自由基与臭氧反应机理的量子化学研究[J]. 物理化学学报, 2003,19(07): 626-629
44. 王进;陈鸿博;云虹;林敬东;易军;张鸿斌;廖代伟. 合成甲醇的催化剂Rh-ZnO/MWNTs的研究[J]. 物理化学学报, 2003,19(01): 65-69
45. 徐四川;赵新生. 硝酸氯在冰表面上反应的研究[J]. 物理化学学报, 1998,14(11): 988-994
46. 王勇;李浩然;吴韬;王从敏;韩世钧. 烷基咪唑型卤盐类离子液体的合成机理研究[J]. 物理化学学报, 2005,21(05): 517-522
47. 刘俊伶;尚静;王佩怡;李来才;田安民. CH_3CHF 自由基与 HNCO 反应机理的理论[J]. 物理化学学报, 2006,22(08): 921-925
48. 庞先勇;冯文林;王艳;张绍文. CH_3 与 NO 在单、三态势能面上的反应机理[J]. 物理化学学报, 1996,12(05): 391-395
49. 倪哲明;毛江洪;潘国祥;胥倩;李小年. Pd催化甲醇裂解制氢的反应机理[J]. 物理化学学报, 2009,25(05): 876-882
50. 陈新;李瑛. 二氯乙烯锆烯与甲硫醚环加成的反应机理[J]. 物理化学学报, 2008,24(12): 2229-2235
51. 高立国;宋小利;陈晓霞;王永成. 气相中 Y^+ 活化 CS_2 中的C—S键[J]. 物理化学学报, 2008,24(11): 2083-2088

52. 毛江洪;倪哲明;潘国祥;胥倩.Cu催化水煤气的变换反应机理[J]. 物理化学学报, 2008,24(11): 2059-2064
53. 胡启山;刘俊伶;李来才;田安民.钴原子催化活化乙烷的反应机理[J]. 物理化学学报, 2007,23(06): 916-920
54. 黄可龙;刘人生;杨幼平;刘素琴;王丽平.形貌可控的四氧化三钴溶剂热合成及反应机理[J]. 物理化学学报, 2007,23(05): 655-658
55. 吴芄;何绍仁.乙烯亚胺与亚胺[2+2]环加成反应的理论研究[J]. 物理化学学报, 2000,16(03): 243-247
56. 席靖宇;王志飞;王卫平;吕功煊.Cu-Ni/Zn催化剂甲醇裂解机理原位XPS研究 [J]. 物理化学学报, 2002,18(01): 82-86
57. 刘赵穹;马骏;张昭良;杨锡尧.Sn_{0.5}Ti_{0.5}O₂催化剂上SO₂、NO和CO反应的机理[J]. 物理化学学报, 2002,18(03): 193-196
58. 刘治建;蔡遵生;宁宇;李艳妮;王贵昌;赵学庄.BrO₃⁻-SO₃²⁻-H⁺-KMnO₄系pH振荡反应[J]. 物理化学学报, 2001,17(08): 676-681
59. 王岩;方德彩;傅孝愿.硫代双烯酮二聚反应机理的理论研究[J]. 物理化学学报, 1999,15(01): 35-39
60. 冯海霞;朱志昂;王传忠;阮文娟;李瑛;陈荣梯.钴(II)酞菁与巯基乙醇轴向配位反应的动力学[J]. 物理化学学报, 1999,15(02): 167-172
61. 陈铜;李文钊;于春英.氧化镍与载体相互作用对乙烷氧化脱氢的影响[J]. 物理化学学报, 1999,15(07): 613-618
62. 陈波珍;黄明宝;苏红梅;孔繁敖.CH₂+O₂反应的反应机理[J]. 物理化学学报, 2000,16(10): 869-872
63. 蔡小萍;方德彩;傅孝愿.ClONO₂与O(³P)的反应机理[J]. 物理化学学报, 2000,16(08): 689-693
64. 赵振波;孙闻东;杨向光;叶兴凯;吴越.异丁烷-丁烯烷基化杂多酸-醋酸催化机理[J]. 物理化学学报, 2000,16(07): 613-620
65. 刘丹;陈光巨;刘若庄;傅孝愿.2-溴乙酸气相热消除反应的机理探讨[J]. 物理化学学报, 1999,15(10): 872-876
66. 邝平先;陈波珍;黄明宝.C(³P)与H₂S反应的反应机理[J]. 物理化学学报, 2000,16(05): 389-392
67. 孟令鹏;郑世钧;蔡新华.氧原子与二硫化碳反应的机理[J]. 物理化学学报, 1999,15(11): 990-996
68. 周志刚;戴乾圆.烯炔亲电加成反应机理的理论探讨[J]. 物理化学学报, 1999,15(06): 500-505
69. 石土金;李宗和;刘若庄.HNCO+OH->H₂O+NCO的反应机理[J]. 物理化学学报, 1999,15(03): 247-252
70. 胡海泉;刘成卜.双自由基CF₂与O₃的反应机理[J]. 物理化学学报, 1998,14(12): 1104-1107
71. 盛颖宏;方德彩;傅孝愿.亚甲基烯酮与5-亚甲基-1, 3-二噁烷-4, 6-二酮反应机理的研究[J]. 物理化学学报, 1996,12(06): 496-501
72. 蒋雄.钴(II)离子阴极还原的研究[J]. 物理化学学报, 1993,9(01): 129-133
73. 戴建波;白令君;张一宝;臧雅茹;江冬青;顾卓英;赵学庄.肾上腺素氧化反应的研究——氧化反应动力学和机理以及自由及中间体[J]. 物理化学学报, 1991,7(03): 260-269
74. 杨松青;蒋汉瀛.黄铁矿的电化学研究[J]. 物理化学学报, 1991,7(06): 735-739
75. 刘乐燕;耿志远;赵存元;王永成;李朝晖.气相中烯丙基负离子与N₂O反应机理[J]. 物理化学学报, 2007,23(02): 217-222
76. 赵英国;周晓国;于锋;戴静华;刘世林.氧负离子自由基与苯的反应机理研究[J]. 物理化学学报, 2006,22(09): 1095-1100
77. 魏青;许保恩;孙翠红;李晓艳;孟令鹏;任蕾.HNCS与Cl原子的反应机理及电子密度拓扑分析[J]. 物理化学学报, 2009,25(08): 1623-1628
78. 蔡皖飞;汪晓慧;李来才;田安民.N-(邻氯苯基)苯甲酰胺在CuX(X=I, Br)催化下的分子内O-芳基化反应机理[J]. 物理化学学报, 2009,25(10): 2101-2106
79. 王艳坤;张建民;兰梦.温度对ZnO薄膜电沉积的影响[J]. 物理化学学报, 2009,25(10): 1998-2004
80. 王欢;赵淑凤;兰阳春;刘晓;陆嘉星.肉桂腈电化学还原反应机理[J]. 物理化学学报, 0,(): 0-0