

CH₃(²A')自由基与臭氧反应机理的量子化学研究

李来才; 田安民

四川师范大学化学系, 成都 610066; 1四川大学化学系, 成都 610065

摘要:

用量子化学UMP2方法, 在6-311++G**基组水平上研究了CH₃(²A')自由基与臭氧反应机理, 全参数优化了反应过程中反应物、中间体、过渡态和产物的几何构型, 在UQCISD(T)/6-311++G**水平上计算了它们的能量; 并对它们进行了振动分析, 以确定中间体和过渡态的真实性; 同时应用经典过渡态理论计算了反应的速率常数, 并与实验值进行了比较, CH₃自由基与臭氧反应速率常数的理论计算结果为: 4.73×10⁻¹⁴ cm³·molecule⁻¹·s⁻¹, 与实验报导的结果(k=2.52×10⁻¹⁴ cm³·molecule⁻¹·s⁻¹)很接近, 同时发现CH₃(²A')自由基与O₃的反应是强放热反应.

关键词: 反应机理 过渡态 反应通道 从头算

收稿日期 2002-12-16 修回日期 2003-02-21 网络版发布日期 2003-07-15

通讯作者: 李来才 Email: liline33@sohu.com

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; 杨秀樟; 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): 1084-1089
20. 吕玲玲; 王永成. Au⁺(¹S, ³D)与N₂O(¹Σ⁺)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CS₂反应的计算研究[J]. 物理化学学报, 2005, 21(10): 1102-1107

扩展功能

本文信息

PDF(1120KB)

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

▶ 过渡态

▶ 反应通道

▶ 从头算

本文作者相关文章

▶ 李来才

▶ 田安民

- 汪志祥; 刘若庄; 黄明宝. CH自由基与O₂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. H₂O₂-Na₂S₂O₃ 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; 粟晓琼; 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-ZrO₂ 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; 习海玲; 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. Br₂+2HI=2HBr+I₂ 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. ·OH自由基与CH₃CN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. CH₃SH与CN· 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. He+C₆₀↔(He@C₆₀) 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BrC₂F₄Br+C₂F₄ 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. 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
44. 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
45. 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
46. 刘俊伶; 尚静; 王佩怡; 李来才; 田安民. CH₃CHF自由基与HNCO反应机理的理论[J]. 物理化学学报, 2006, 22(08): 921-925
47. 庞先勇; 冯文林; 王艳; 张绍文. CH₃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
48. 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
49. 陈新; 李瑛. 二氯乙烯铬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
50. 高立国; 宋小利; 陈晓霞; 王永成. 气相中Y⁺活化CS₂中的C—S键[J]. 物理化学学报, 2008, 24(11): 2083-2088
51. 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
52. 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
53. 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
54. 吴芑; 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
55. 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
56. 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
57. 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

58. 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
59. 冯海霞;朱志昂;王传忠;阮文娟;李瑛;陈荣悌.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
60. 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
61. 陈波珍;黄明宝;苏红梅;孔繁敖. $\text{CH}_2 + \text{O}_2$ 反应的反应机理[J]. 物理化学学报, 2000,16(10): 869-872
62. 蔡小萍;方德彩;傅孝愿. ClONO_2 与 $\text{O}(^3P)$ 的反应机理[J]. 物理化学学报, 2000,16(08): 689-693
63. 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
64. 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
65. 邝平先;陈波珍;黄明宝. $\text{C}(^3P)$ 与 H_2S 反应的反应机理[J]. 物理化学学报, 2000,16(05): 389-392
66. 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
67. 周志刚;戴乾圆.烯烃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
68. 石土金;李宗和;刘若庄. $\text{HNCO} + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{NCO}$ 的反应机理[J]. 物理化学学报, 1999,15(03): 247-252
69. 胡海泉;刘成卜.双自由基 CF_2 与 O_3 的反应机理[J]. 物理化学学报, 1998,14(12): 1104-1107
70. 杨丽娟;孟令鹏;曾艳丽;郑世钧. CH_2NH 与 $\text{O}(^3P)$ 反应的量子化学及电子密度拓扑研究[J]. 物理化学学报, 2007,23(03): 311-316
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 N_2O 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, 0,(): 0-0