

[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

## CH<sub>2</sub>NH 与 O(<sup>3</sup>P)反应的量子化学及电子密度拓扑研究

杨丽娟<sup>1</sup> 孟令鹏<sup>2</sup> 曾艳丽<sup>2</sup> 郑世钧<sup>2,\*</sup><sup>1</sup>华北电力大学, 河北 保定 071003; <sup>2</sup>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(<sup>3</sup>P)原子与 CH<sub>2</sub>NH(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要点进行了电子密度拓扑分析研究. 研究表明, O(<sup>3</sup>P)原子进攻 CH<sub>2</sub>NH(s)中的 N2 原子和 C1 原子生成 CH<sub>2</sub>NHO(t)和 OCH<sub>2</sub>NH(t), CH<sub>2</sub>NHO(t)中 N2 上的 H5 可迁移到 C1 上异构化为 CH<sub>3</sub>NO(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  
中图分类号: O641

## Quantum Chemistry and Electron Density Topological Study on the Reaction of CH<sub>2</sub>NH(s) with O(<sup>3</sup>P) Atom

YANG Li-Juan<sup>1</sup> MENG Ling-Peng<sup>2</sup> ZENG Yan-Li<sup>2</sup> ZHENG Shi-Jun<sup>2,\*</sup><sup>1</sup>North China Electric Power University, Baoding 071003, Hebei Province, P. R. China;<sup>2</sup>Institute of Quantum Chemistry, Hebei Normal University, Shijiazhuang 050016, P. R. China)

**Abstract:** The reactions of O(<sup>3</sup>P) with ground state CH<sub>2</sub>NH(s) were investigated using B3LYP, MP2 (full), and QCISD methods using 6-311G (*d, p*) and aug-cc-pVDZ basis sets. Geometries of stationary points on reaction potential surfaces were optimized using B3LYP and MP2 (full) methods. The characterizations of the transition states were confirmed by vibration analysis. The reaction barriers are obtained using above-mentioned methods. The intrinsic reaction coordinates (IRC) were traced according to Fukui's theory and the connecting relationship of the transition states with the reactants and products was confirmed. The calculated results showed that O(<sup>3</sup>P) atom attacked N2 and C1 atoms in CH<sub>2</sub>NH(s) producing CH<sub>2</sub>NHO(t) and OCH<sub>2</sub>NH(t) respectively, CH<sub>2</sub>NHO(t) rearranged to CH<sub>3</sub>NO(t) through a ring structure transition state when H5 shifted from N to C1.

**Key Words:** Reaction mechanism; Structure transition state; Reaction barrier; Electron density topological analysis

含氮化合物与对流层的光化学现象有密切关系, 尤其是 CH<sub>3</sub>N(t)和 CH<sub>2</sub>NH(s)的特殊性质和重要作用受到越来越多科学家的关注. 目前, 实验上已经得到了 CH<sub>3</sub>N(t)的荧光光谱(laser induced dispersed fluorescence spectra)<sup>[1]</sup>、激光光谱<sup>[2]</sup>以及 CH<sub>3</sub>N<sup>-</sup>和 CH<sub>2</sub>NH(s)的电子光谱<sup>[3,4]</sup>. 在 10 K 和固态氮条件下捕捉到了 CH<sub>3</sub>N(t)<sup>[4]</sup>, CH<sub>3</sub>N 的基态为三线态, 具有 C<sub>3v</sub> 对

称性<sup>[3]</sup>, 其存在的寿命很短, 仅有 415 ns<sup>[1]</sup>, 在自然条件下不能存在. CH<sub>3</sub>N(t)是和 CH<sub>2</sub> 类似的双电子自由基, 主要来自于烷基叠氮化合物的分解. Zhao 等<sup>[5]</sup>的实验研究发现 CH<sub>3</sub>N<sub>3</sub> 光解中的确存在产生 CH<sub>3</sub>N 自由基的光解通道, 但主要通道为协同的质子转移反应直接产生 CH<sub>2</sub>NH. 理论研究表明<sup>[6,7]</sup>CH<sub>3</sub>N(t)异构化为 CH<sub>2</sub>NH(t)的反应是吸热反应, 且反应势垒较高

Received: July 28, 2006; Revised: October 4, 2006.

\*Corresponding author. Email: sjzheng@mail.hebtu.edu.cn; Tel: +86311-86268143.

国家自然科学基金(20573032)、河北省自然科学基金(B2006000137)资助项目

(约 $200 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ).  $\text{CH}_3\text{N}(\text{s})$ 不稳定, 会迅速无势垒异构化为 $\text{CH}_2\text{NH}(\text{s})$ , 并放出大量的热(约 $355 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ). Schaefer 等<sup>[6]</sup>从理论上推测  $\text{CH}_3\text{N}(\text{t})$ 可以通过旋-轨耦合作用或其它作用发生态交叉而生成 $\text{CH}_2\text{NH}(\text{s})$ .  $\text{CH}_2\text{NH}(\text{s})$ 也是重要的有机合成中间体, 并且在星际空间的尘埃云中也探测到 $\text{CH}_2\text{NH}(\text{s})$ 的存在,  $\text{CH}_2\text{NH}(\text{s})$ 成为天体物理学中新发现的物种之一<sup>[8,9]</sup>. 而大气中含有丰富的 $\text{O}(\text{^3P})$ (由臭氧分解生成), 所以  $\text{CH}_2\text{NH}(\text{s})$ 与  $\text{O}(\text{^3P})$ 反应很可能是消除  $\text{CH}_2\text{NH}(\text{s})$ 的途径之一, 臭氧损耗的原因之一和含氮氧化合物的来源之一, 所以从理论上对其进行详细的研究具有重要的现实意义和理论价值. 本文利用量子化学计算方法, 探讨了本文反应的微观机理, 对反应途径上的一些重要点进行了电子密度拓扑研究, 并讨论了反应过程中化学键的特性和变化情况以及结构过渡态的特性, 以期对标题反应有更深入的了解, 并对深入研究臭氧损耗以及  $\text{CH}_2\text{NH}(\text{s})$ 自由基的消除提供理论参考.

## 1 计算方法

本工作在  $6\text{-}311\text{G}(\text{d}, \text{p})$ 和  $\text{aug-cc-pVDZ}$ 水平上, 分别采用  $\text{B3LYP}$ 和  $\text{MP2}(\text{Full})$ 方法对所有反应物、产物和过渡态进行几何构型全优化, 并通过振动频率分析, 确认了过渡态的真实性. 通过内禀反应坐标

(IRC)跟踪, 验证了反应势能面上的过渡态与反应物和产物之间的连接关系. 由于采用一般量子化学方法计算自由基反应的反应势垒时, 相关能和波函数的自旋污染影响势垒的准确性, 而  $\text{MP2}$ 和  $\text{QCISD}$ 方法能够较好地处理相关能问题, 并有效地降低自旋污染<sup>[10]</sup>.  $6\text{-}311\text{G}(\text{d}, \text{p})$ 和  $\text{aug-cc-pVDZ}$ 两基组水平下的几何构型只是略有差别, 各能级顺序也一致. 因此, 本文以  $\text{MP2}(\text{Full})$ 方法在  $\text{aug-cc-pVDZ}$ 水平下的数据为例给出了各反应通道的势垒, 各反应物、产物和过渡态的构型, 并用  $\text{QCISD}$ 方法进行单点能量计算. 计算采用  $\text{Gaussian 98}$ 程序包<sup>[11]</sup>完成, 拓扑研究使用  $\text{AIM2000}$ <sup>[12]</sup>程序和我们自行编写的电子密度拓扑分析程序  $\text{GTA2000}$ <sup>[13]</sup>完成.

## 2 结果与讨论

### 2.1 几何构型和能量

图 1 给出了各反应物、过渡态和产物的几何构型参数, 表 1 给出了反应物、过渡态和产物的总能量和相对能量, 图 2 为各反应的反应势垒示意图. 文中各物种名称后面的(s)表示单线态, (t)表示三线态.

从图1可以看出,  $\text{CH}_2\text{NH}(\text{s})$ 、 $\text{CH}_3\text{NO}(\text{t})$ 和 $\text{OCH}_2\text{NH}(\text{t})$ 具有  $\text{C}_s$ 对称性, 其它物种均为  $\text{C}_1$ 对称性. 从能量角度来看, 三种方法计算的能量和势垒只是相对有些差异, 并没有导致能级的交叉,  $\text{MP2}(\text{full})$ 能够给出和

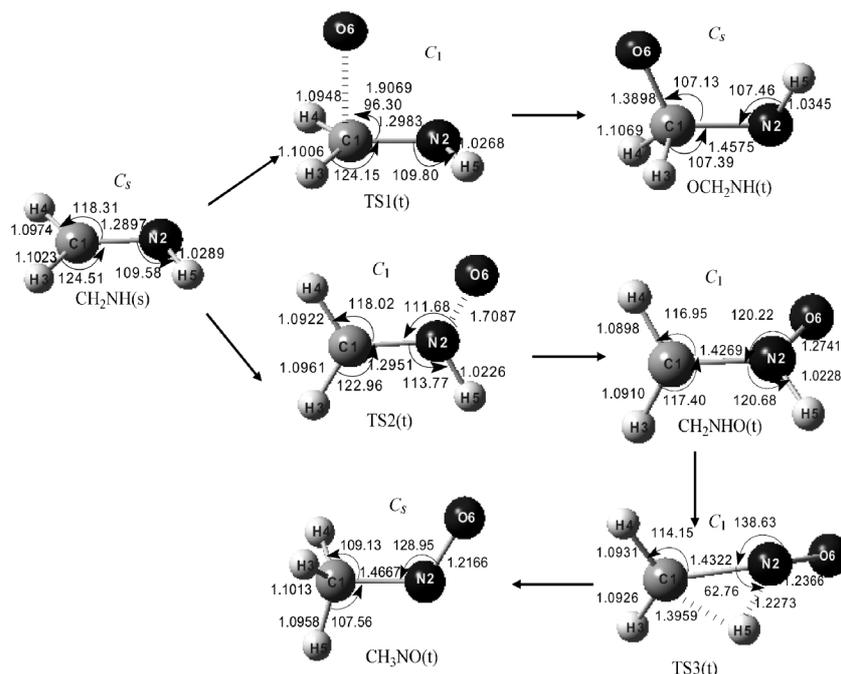


图 1 反应物、过渡态和产物的构型参数

Fig.1 Geometries of reactants, TS, and products  
bond length in 0.1 nm and bond angle in degree

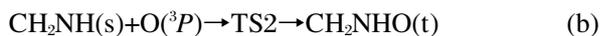
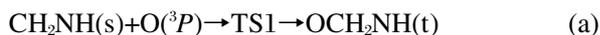
表 1 ZPE 校正后各物种的总能量和相对能量  
Table 1 Total energies and relative energy including ZPE of all species

Species	Total energy(Hartree)			Relative energy(kJ·mol <sup>-1</sup> )		
	B3LYP	MP2(full)	QCISD	B3LYP	MP2(full)	QCISD
CH <sub>2</sub> NH(s)+O	-169.6831	-169.2300	-169.3097	0.00	0.00	0.00
OCH <sub>2</sub> NH(t)	-169.7284	-169.2502	-169.3386	-119.20	-53.04	-75.87
CH <sub>2</sub> NHO(t)	-169.7189	-169.2455	-169.3226	-94.25	-40.69	-33.88
CH <sub>3</sub> NO(t)	-169.7569	-169.2864	-169.3630	-194.02	-148.08	-139.94
TS1(t)	-169.6833	-169.2017	-169.2837	-0.53	74.30	68.26
TS2(t)	-169.6824	-169.1915	-169.2735	1.80	101.08	95.04
TS3(t)	-169.6542	-169.1706	-169.2566	75.88	155.95	139.41

QCISD 方法很接近的值, B3LYP 方法与 MP2(full) 和 QCISD 两种方法计算的能量值相差较大, 支持了 Arenas 关于 DFT 方法计算含有自由基体系的能量具有缺陷的论点<sup>[4]</sup>. 从图 2 可以看出, 三个反应都为放热反应, CH<sub>2</sub>NH(s)和 O(<sup>3</sup>P)反应的两条通道的势垒都较低, 且生成 CH<sub>2</sub>NHO(t)和 OCH<sub>2</sub>NH(t)分别放热 53.04 kJ·mol<sup>-1</sup>和 40.69 kJ·mol<sup>-1</sup>, 都是在自然条件下容易发生的反应, CH<sub>2</sub>NHO(t)→CH<sub>3</sub>NO(t)的势垒略高, 为较强的放热过程. 所以 OCH<sub>2</sub>NH(t)、CH<sub>2</sub>NHO(t)和 CH<sub>3</sub>NO(t)都是可得到的产物.

## 2.2 反应机理

O(<sup>3</sup>P)原子进攻CH<sub>2</sub>NH(s)中C1和N2原子, 经过 TS1生成产物OCH<sub>2</sub>NH(t), 经过TS2生成CH<sub>2</sub>NHO(t). CH<sub>2</sub>NHO(t)通过TS3异构化为CH<sub>3</sub>NO(t).



反应通道(a)中, 反应物 CH<sub>2</sub>NH(s)为平面构型, O6 原子在 C1 的上方从几乎垂直于 CH<sub>2</sub>NH(s)分子平面的角度进攻 C1 原子, 当 O6 接近 C1 原子到

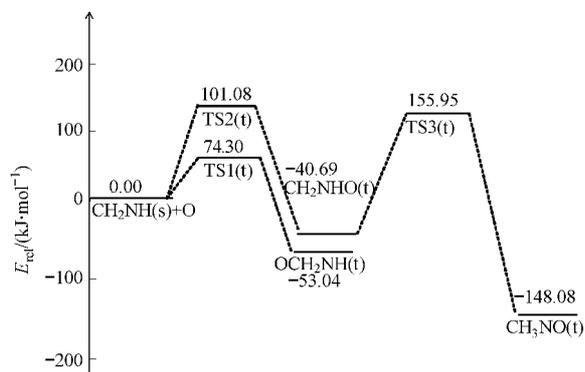


图 2 各反应通道的势垒示意图

Fig.2 The reaction barrier map of all channels

0.19069 nm 时, H5 偏离分子平面-13.05°, 形成了过渡态 TS1. 随着 O6 向 C1 的继续靠近, 键角 H3C1N2 逐渐变小, H3、H4 偏离原来的分子平面, H3H4O6C1 逐渐形成锥形结构. 同时, H5 绕 C1—N2 键轴旋转, H5N2C1O6 二面角从接近 90°逐步减小到 0°, 形成具有 C<sub>s</sub> 对称性的产物 OCH<sub>2</sub>NH(t).

反应通道(b), O(<sup>3</sup>P)原子进攻 CH<sub>2</sub>NH(s)分子中的 N2 原子, 当到达过渡态时, N2—O6 键已经形成, CH<sub>2</sub>NH 部分的构型只是稍微偏离原来的平面构型 (H5, N2, C1 和 H3 所成的二面角为-1.80°), 随着反应的进行 N2—O6 键逐渐变强, 直到最后形成产物 CH<sub>2</sub>NHO(t).

反应通道(c), CH<sub>2</sub>NHO(t)中的 H5 迁移到 C1 上形成 CH<sub>3</sub>NO(t), 当 N2—H5 键变长到 0.12273 nm, 此时 C1 与 H5 的核间距为 0.13959 nm, 就到达了过渡态 TS3, 但 TS3 并非环状结构. 关于过渡态的结构将在电子密度拓扑分析部分给出详细的讨论.

在形成 OCH<sub>2</sub>NH(t) 和 CH<sub>2</sub>NHO(t)的过程中, O(<sup>3</sup>P)原子中的电子自旋状态和 CH<sub>2</sub>NH(s)部分的电子自旋状态发生重新组合. 对反应途径上各原子的自旋电子密度随反应坐标(IRC)的变化进行跟踪, 结果列于表 2.

表 2 中通道(a)的数据表明, 从反应物到达产物, O6 原子上的自旋电子密度从 2.00 逐渐减小到 0.7700, C1 原子的自旋电子密度从 0 逐渐增大到 0.9240, 而 N2 的自旋电子密度也是逐渐增大, 但增大的幅度比 C1 小得多, 从反应物的 0 增加到 0.3134. 因此, 对反应通道(a), O(<sup>3</sup>P)原子上的自旋电子密度主要是转移

表 2 反应通道(a)和(b) IRC 途径上某些点上 C1、N2 和 O6 原子的自旋电子密度

Table 2 Spin densities on atoms C1, N2, and O6 on IRC pathways for channel (a) and (b)

S(a)	Spin density			S(b)	Spin density		
	C1	N2	O6		C1	N2	O6
CH <sub>2</sub> NH(s)	0.00	0.00	2.00	CH <sub>2</sub> NH(s)	0.00	0.00	2.00
-2.40	0.0702	0.1094	1.8059	-2.00	-0.0325	0.1506	1.8469
-1.60	0.1192	0.1258	1.7369	-1.00	-0.0528	0.2607	1.7810
-0.80	0.2174	0.1364	1.6236	0.00	-0.3951	0.6481	1.7299
0.00	0.4354	0.1451	1.3919	+1.00	-0.2747	0.8844	1.3695
+0.80	0.6927	0.2323	1.0430	+2.00	-0.1023	0.9758	1.0777
+1.60	0.8211	0.3419	0.8024	+3.00	-0.0800	0.9914	0.9787
OCH <sub>2</sub> NH	0.9240	0.3134	0.7700	CH <sub>2</sub> NHO	-0.0990	1.0784	0.9713

S(a) and S(b) denote reaction coordinates of channel (a) and channel (b), respectively. "+" denotes forward direction of the reaction and "-" denotes back direction of the reaction.

到它所进攻的 C1 原子上了. 产物  $\text{OCH}_2\text{NH}$  具有双自由基的特征(C1 的自旋密度为 0.9240, O6 的自旋密度为 0.7700).

对于反应通道(b), 反应物中的三线态 O6 原子, 其自旋电子密度从 2.00 减小到产物中的 0.9713, N2 上的自旋电子密度从 0 逐渐增大 1.0784. 而 C1 的自旋电子密度计算值为负值, 但总体看其数值都比较小, 到产物时 C1 上自旋密度只有 -0.0990. 因此可以认为对反应通道(b),  $\text{O}(^3\text{P})$  原子上的自旋电子密度主要是转移到它所进攻的 N2 原子上了. 产物  $\text{CH}_2\text{NHO}(\text{t})$  也具有双自由基的特征 (N2 的自旋电子密度为 1.0784, O6 的自旋电子密度为 0.9713).

### 2.3 反应途径上某些点的电子密度拓扑研究

为了更深入地了解生成  $\text{OCH}_2\text{NH}(\text{t})$ 、 $\text{CH}_2\text{NHO}(\text{t})$  和  $\text{CH}_3\text{NO}(\text{t})$  三个反应的微观机理, 对比研究了通道 (a) 和 (b) 各反应物种在 IRC 反应途径上化学键的性质及变化. 图 3 给出了主要化学键的电子密度拓扑性质随反应坐标  $S$  的变化曲线. 由于通道 (c) 可能出现三元环结构, 跟踪研究了通道 (c) 中物种随反应坐标  $S$  的变化及过渡态的特性, 表 3 和图 4 分别给出了通道 (c) 中物种的拓扑性质和梯度径曲线图.

根据 Bader 等的 AIM 理论<sup>[5]</sup>, 一个分子的电子密度分布的拓扑性质取决于电荷密度的梯度矢量场  $\nabla\rho(r_c)$  和 Laplacian 量  $\nabla^2\rho(r_c)$ , 这里  $r_c$  表示电子密度面上的关键点.  $\rho(r_c)$  表示键鞍点 (BCP) 处的电子密度, 用来描述化学键的强弱,  $\rho(r_c)$  越大, 该化学键越强, 反之, 化学键越弱.  $\nabla^2\rho(r_c)$  是  $\rho(r_c)$  的二阶导数,  $\nabla^2\rho(r_c) < 0$  的区域是电荷浓集区, 且该值的绝对值越大, 化学键的共价性越强;  $\nabla^2\rho(r_c) > 0$  的区域是电荷发散区, 且该值越大, 化学键的离子性越强. 椭圆度 ( $\varepsilon = \lambda_1/\lambda_2 - 1$ ) 用来描述化学键的  $\pi$  特性,  $\varepsilon$  越大说明化学键的  $\pi$  性越强,  $\varepsilon \rightarrow 0$  说明化学键是典型的  $\sigma$  键.

从图 3 可以看出, 对反应通道 (a), O6 进攻 C1 原子,

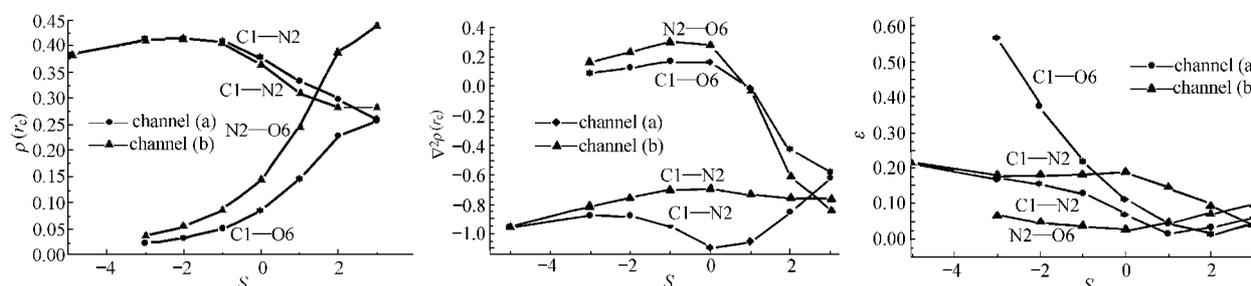


图 3 键鞍点处电子密度( $\rho$ ), Laplacian 量( $\nabla^2\rho(r_c)$ )和椭圆度( $\varepsilon$ )随反应坐标  $S$  的变化曲线

Fig.3 Electron density ( $\rho$ ), Laplacian value ( $\nabla^2\rho(r_c)$ ) and ellipticity ( $\varepsilon$ ) vs reaction coordinate ( $S$ )

表 3 反应通道(c) IRC 途径上 C1—H5、N2—H5 和 RCP 的拓扑性质

Table 3 Topological properties of C1—N2, C1—O6 and RCP of channel (c)

$S(\text{c})$ (amu) <sup>1/2</sup> bohr	$\rho(r_c)$			Eigen. of the Hess. Matrix			$\nabla^2\rho(r_c)$
	BCP (C1—H5)	BCP (N2—H5)	RCP	$\lambda_1$	$\lambda_2$	$\lambda_3$	
+0.16	0.1527	0.1624	0.1527	-0.3073	0.0496	0.2889	0.0313
+0.22	0.1545	0.1607	0.1536	-0.3102	0.0875	0.2808	0.0581
+0.26(STS)	0.1566	0.1592	0.1544	-0.3133	0.1004	0.2857	0.0728
+0.28	0.1608	0.1565	0.1553	-0.3200	0.0794	0.3286	0.0881
+0.30	0.1670	0.1600	0.1600	-0.3398	0.0268	0.3997	0.0867

+ denotes forward direction of the reaction.

逐步形成新的 C1—O6 键. 在反应开始时, C1—O6 键鞍点处的  $\rho(r_c)$  变化较缓慢, 在  $S=0$  时, C1—O6 键的  $\rho(r_c)$  曲线开始变陡, 最后又趋于平缓. 说明反应开始 C1 与 O6 间的相互作用还较弱, 随着 O6 原子进一步靠近 C1 原子, 在过渡态附近其  $\rho(r_c)$  增大变快, 并在过渡态时增强到一定程度 ( $\rho(r_c)=0.0846$ ), 形成了 C1—O6 键, 表明 TS1 附近是 C1、O6 由弱相互作用向 C1—O6 化学键形成转变的转折点. 而后继续增强, 直至形成正常的 C1—O6 键. C1—N2 的  $\rho(r_c)$  值先基本保持不变, 后逐渐减小, 说明刚刚形成的 C1—O6 键还很弱, 不足以影响到 C1—N2 键, 随着 C1—O6 键的逐渐变强, C1 上与 N2 成键的一部分电子和 O6 形成了 C1—O6 键, 从而使得 C1—N2 键的  $\rho(r_c)$  值迅速变小, 键强度迅速变弱, 键长迅速变长.

C1—O6 的拉普拉斯量  $\nabla^2\rho(r_c)$  值在反应开始时变化不明显, 通过过渡态  $S=0$  后迅速减小, 在过了  $S=3.0$  时  $\nabla^2\rho(r_c)$  接近 -0.600, 说明开始 C1—O6 键形成之初主要是两原子之间的静电吸引作用. 在过渡态附近 C1 和 O6 之间的轨道重叠的成键作用逐渐变得更明显, 所以逐渐从离子键变为共价性. C1—N2 键鞍点处的  $\nabla^2\rho(r_c)$  始终为负值, 其绝对值有一个

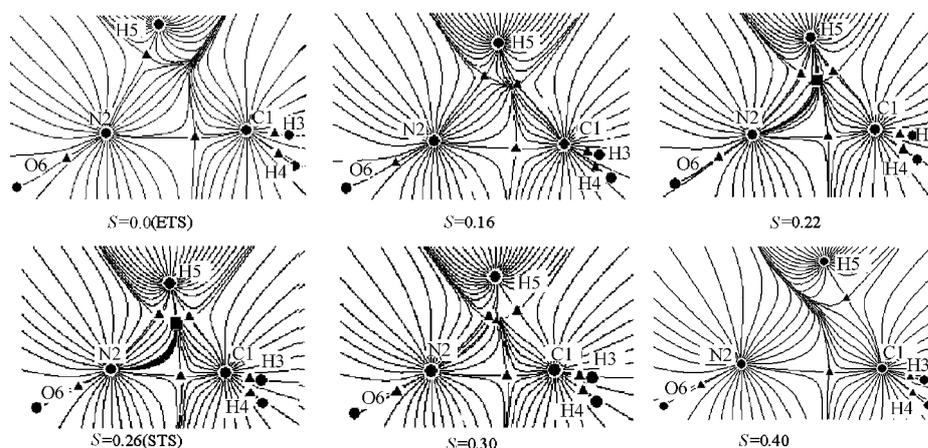


图4 通道(c)IRC途径上电子密度梯度径图

Fig.4 Gradient paths of the electronic density on the IRC path of channel (c)

Circle denotes nuclei, triangle denotes BCP, and rectangle denotes RCP.

增大又变小的过程,说明在整个反应过程中 C1—N2 键的共价性先增强后减弱,但在整个反应过程中 C1—N2 键都保持共价键的特征。

C1—O6 键鞍点处的椭圆度  $\varepsilon$  从 0.563 逐渐减小到接近零,说明 C1—O6 键在形成之初具有一定的  $\pi$  键特征,随着 C1 和 O6 原子的靠近, C1—O6 键的  $\pi$  性逐渐减弱,直到变成典型的  $\sigma$  共价键。C1—N2 键鞍点处的  $\varepsilon$  值从 0.200 左右逐渐减小到接近零,说明  $\text{CH}_2\text{NH}(\text{s})$  中的 C1—N2 键具有一定的  $\pi$  键特征,随着反应的进行, C1—N2 的  $\pi$  键特性逐渐变弱,直至最后变成具有典型的  $\sigma$  键。

从图 3 可以看出通道(b)中各化学键的电子密度拓扑性质变化与通道(a)中类似。反应通道(b)主要是 N2—O6 新键的形成,在  $S=0.0$  附近 N2—O6 和 C1—N2 曲线变得更陡,表明在过渡态附近 N2—O6 的  $\rho(r_c)$  值增加较快,键强度增强。C1—N2 键的  $\rho(r_c)$  值迅速变小,键强度变弱。说明 TS2 是 N2、O6 间的弱相互作用向 N2—O6 化学键转变的转折点。

N2—O6 的  $\nabla^2\rho(r_c)$  值变化曲线与通道(a)中 C1—O6 键的类似,说明 N2—O6 键也是从离子键逐渐变为共价键,且在过渡态附近轨道重叠的成键作用增强加快,直到最后形成典型的 N2—O6 共价键。C1—N2 键鞍点处的  $\nabla^2\rho(r_c)$  始终为负值且变化不大,但在整个反应过程中 C1—N2 键都保持共价键的特征。

与反应通道(a)中 C1—O6 不同的是 N2—O6 键鞍点处的  $\varepsilon$  值一直都很小 ( $\varepsilon < 0.100$ ),说明形成的 N2—O6 键始终是  $\sigma$  键特征, C1—N2 键鞍点处的  $\varepsilon$  值先略有增大后逐渐减小,直到减小到 0.0 附近到达产物,

说明随着 O6 不断地靠近 N2, C1—N2 键的  $\pi$  特征略有增强,到过渡态附近之后  $\sigma$  特性开始增强直到形成典型的  $\sigma$  共价键。

在旧键断裂和新键生成过程中会出现“结构过渡区”<sup>[16]</sup>,有以下两种情况:第一种情况,在 IRC 途径上出现一条由键鞍点连接到一个原子核的梯度径的结构时,“结构过渡区”为 IRC 途径上的一点,该点称为“T形过渡态”。第二种情况,在 IRC 途径上出现一个由原子间的键径形成的环形结构,在 IRC 途径上该环形结构的出现到消失的区域称为“结构过渡区”。处于同一个平面的三元环,从环的出现到消失,环鞍点(RCP)的 Hessian 矩阵的本征值  $\lambda_2$  (垂直于 RCP 的移动方向的本征向量的本征值),具有从零(或者接近零)到大再到零(或者接近零)的变化趋势。对于结构过渡区,具有为环状结构过渡区域的结构突变点,定义最大  $\lambda_2$  本征值的这一点为环状结构过渡区内的“结构过渡态(STS)”。为便于比较,把传统意义上的过渡态称为“能量过渡态(ETS)”。

我们对  $\text{CH}_2\text{NHO}(\text{t})$  异构化为  $\text{CH}_3\text{NO}(\text{t})$  的反应过程,即反应通道(c)进行了较为详细的电子密度拓扑分析。从图 4 可以清楚地看到,在  $S=0.0$  即形成能量过渡态(ETS)时, C1 与 H5 之间还没有出现键径,即还没有形成 C1—H5 键,所以 TS3 并不是环状结构。当  $S=0.16$  时出现了两条从键鞍点出发分别连接 C1 和 H5 的键径,标志着 C1—H5 键的形成,同时也出现了环鞍点,标志着环结构的形成,此处的 RCP 几乎与 C—H 的 BCP 重合。随着反应的进行, C1—H5 键的键径逐渐变直, RCP 也逐渐向 N—H 的键鞍

点靠近, 在  $S=0.30$  处 RCP 几乎与 N2—H5 的 BCP 重合,  $S=0.30$  之后 N2—H5 键断裂, 同时环状结构消失. C1—H5—N2 三元环过渡结构的形成和消失, 都伴随着 RCP 和相应的 BCP 处电子密度值相同的情况, 即环鞍点出现时几乎与新化学键的键鞍点重合, 消失的时候几乎与要断裂的旧化学键的键鞍点重合.

本反应的结构过渡区为  $S=+0.16 \rightarrow +0.30$ , 其区间范围较窄, 即在 IRC 途径上 C1—H5—N2 三元环状结构过渡区存在的时间较短. C1—H5—N2 三元环状结构始终在同一个平面上, 在  $S=0.26$  处,  $\lambda_2$  的值达到最大(0.1004), 所以  $S=0.26$  处对应的结构为 STS<sup>[6]</sup>, 且 STS 出现在 ETS 之后.

### 3 结 论

采用 B3LYP、MP2 和 QCISD 三种方法对标题反应进行理论研究, 并对反应过程中化学键的变化进行电子密度拓扑研究, 得到如下结论:

(1) 能量计算表明, MP2 与 QCISD 方法计算的能量值十分接近, B3LYP 计算的能量值与 MP2 和 QCISD 方法计算的能量值有较大差异. 但由于 QCISD 很难进行 IRC 计算, 所以 MP2 是研究该类自由基反应的适宜方法.

(2) 理论研究表明, O(<sup>3</sup>P)原子进攻进攻 CH<sub>2</sub>NH(s) 中的 C1 和 N2 原子, 分别生成 OCH<sub>2</sub>NH(t) 和 CH<sub>2</sub>NHO(t) 的反应都是自然条件可以发生的放热反应. CH<sub>2</sub>NHO(t) 可以异构化生成 CH<sub>3</sub>NO(t).

(3) 从能量角度看, CH<sub>2</sub>NHO(t)、CH<sub>2</sub>NHO(t) 和 CH<sub>3</sub>NO(t) 都是稳定的物种, 因此我们推测 CH<sub>2</sub>NH(s) 是臭氧损耗的原因之一, 与氧反应是消除 CH<sub>2</sub>NH(s) 的途径之一.

(4) 通道(c)的能量过渡态为非环状结构, 在能量过渡态之后出现了环状结构过渡区, 其结构过渡态为  $S=0.26$  所对应的结构. 环状结构过渡区内化学键的变化特点与我们以前的研究结论<sup>[6]</sup>一致.

### References

- 1 Shang, H. R.; Gao, R. M.; Ying, L. M.; Zhao, X. S.; Tang, Y. Q. *Chem. Phys. Lett.*, **1997**, **267**: 345
- 2 Shang, H. R.; Yu, C.; Ying, L. M.; Zhao, X. S. *J. Chem. Phys.*, **1995**, **103**: 4418
- 3 Travers, M. J.; Cowles, D. C.; Clifford, E. P.; Ellison, B. J. *Chem. Phys.*, **1999**, **111**: 5349
- 4 Teslja, A.; Nizamov, B.; Dagdigian, P. J. *J. Phys. Chem. A*, **2004**, **108**: 4433
- 5 Ying, L. M.; Xia, Y.; Shang, H. R.; Zhao, X. S.; Tang, Y. Q. *J. Chem. Phys.*, **1996**, **105**: 5798
- 6 Demuynck, J.; Fox, D. J.; Douglas, J. F.; Yamaguchi, Y.; Schaefer, H. F. *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, **102**: 6204
- 7 Richards, Jr. C.; Meredith, C.; Kim, S. J.; Quelch, G. E.; Schaefer III, H. F. *J. Chem. Phys.*, **1994**, **100**: 481
- 8 Dickens, J. E.; Irvine, W. M.; DeVries, C. H.; Ohishi, M. *Astrophys. J.*, **1997**, **479**: 307
- 9 Godfrey, P. D.; Brown, R. D.; Robinson, B. J. *Astrophys. J.*, **1973**, **13**: 119
- 10 Chuang, Y. Y.; Coitino, E. L.; Truhlar, D. G. *J. Phys. Chem. A*, **2000**, **104**: 446
- 11 Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; *et al.* Gaussian 98, revision A.3. Pittsburgh, PA: Gaussian Inc., 1998
- 12 Bader, R. F. W. *Chem. Rev.*, **1991**, **91**: 893
- 13 Zheng, S. J.; Cai, X. H.; Meng, L. P. *QCPE Bull.*, **1995**, **15**: 25
- 14 Arenas, J. F.; Centeno, S. P.; López-Tocón, I.; Peláez, D.; Soto, J. *J. Mol. Struct. -Theochem*, **2003**, **630**: 17
- 15 Bader, R. F. W. *Atoms in molecules: a quantum theory*. Oxford: Oxford University Press, 1990
- 16 Zeng, Y. L.; Zheng, S. J.; Meng, L. P. *J. Phys. Chem. A*, **2004**, **108**: 10527