

文章编号:1673-5005(2006)02-0093-04

$C_3H_7/NH_2/Fe^+$ 体系反应活性的密度泛函研究

姚海田, 袁 涛, 赵联明, 郭文跃

(中国石油大学 物理科学与技术学院, 山东 东营 257061)

摘要:采用 B3LYP 密度泛函理论对 $C_3H_7/NH_2/Fe^+$ 体系生成乙烯和丙烯的反应路径进行了研究。在 B3LYP/6-31 + G * * 水平上,优化了 4 重态势能面上的极小值和过渡态的几何构型,计算了它们的能量和频率等参数,得到了该反应的势能面以及反应基元过程的详细信息。

关键词:密度泛函理论; 过渡金属离子; 齐格勒-纳塔催化; 反应机理

中图分类号:O 621.13 **文献标识码:**A

Density functional theory study of reactivity of $C_3H_7/NH_2/Fe^+$ system

YAO Hai-tian, YUAN Tao, ZHAO Lian-ming, GUO Wen-yue

(College of Physics Science and Technology in China University of Petroleum, Dongying 257061, Shandong Province, China)

Abstract: The mechanism of $C_3H_7/NH_2/Fe^+$ reaction system producing ethylene and propylene was studied using B3LYP density functional theory (DFT) in conjunction with the 6-31 + G * * basis set. The geometry, energy, and frequency of the reactants, intermediates, products, and transition states relevant to the reaction were located on the quartet potential energy surface of $[Fe, C_3, N, H_9]^+$. The data of the quartet potential energy surface of $[Fe, C_3, N, H_9]^+$ and element steps of this reaction were obtained.

Key words: density functional theory; transition-metal ion; Ziegler-Natta catalysis; reaction mechanism

过渡金属离子与有机分子的反应中 C—C, C—N 和 C—H 键的激发在石油化学和催化化学等领域有着非常重要的应用。 $C_3H_7/NH_2/Fe^+$ 体系是 Ziegler-Natta 催化反应中有机团簇 C—C 键激发的一个典型例子,具有相当重要的理论价值^[1-3]。Karrass 等人对 $C_3H_7/NH_2/Fe^+$ 体系做了大量的实验研究^[1]。对于含过渡金属的体系,密度泛函理论(DFT)能可靠地给出电子结构、几何构型和能量等有关信息^[3-6]。笔者利用密度泛函理论研究 $[Fe, C_3, N, H_9]^+$ 四重态势能面上的反应机理,探索过渡金属离子与胺类的反应机理。

1 计算方法

$C_3H_7/NH_2/Fe^+$ 体系反应所涉及的反应物、中间产物、最终产物及过渡态的几何构型优化以及相

应能量的计算采用 B3LYP/6-31 + G * *^[4] 理论方法。此方法已被广泛应用于过渡金属与有机分子反应的开壳层体系的电子结构计算,并被证明为既有合理的计算效率又有足够的精度^[3-6]。在相同条件下计算振动频率,得到零点能修正(ZPE),并判定所优化的结构是极小值还是过渡态(极小值无虚频,过渡态 1 个虚频)。过渡态与所连接的两个极小值的关系由过渡态的虚频矢量的方向判断。所有计算均采用 GAUSSIAN 03 软件包^[7]进行。

2 结果及其分析

2.1 反应物、产物和中间体

在四重态势能面上进行计算,反应物、中间体、产物几何构型以及结构参数如图 1 所示。所有反应物、中间体和产物的频率均为正值,表明它们都是势

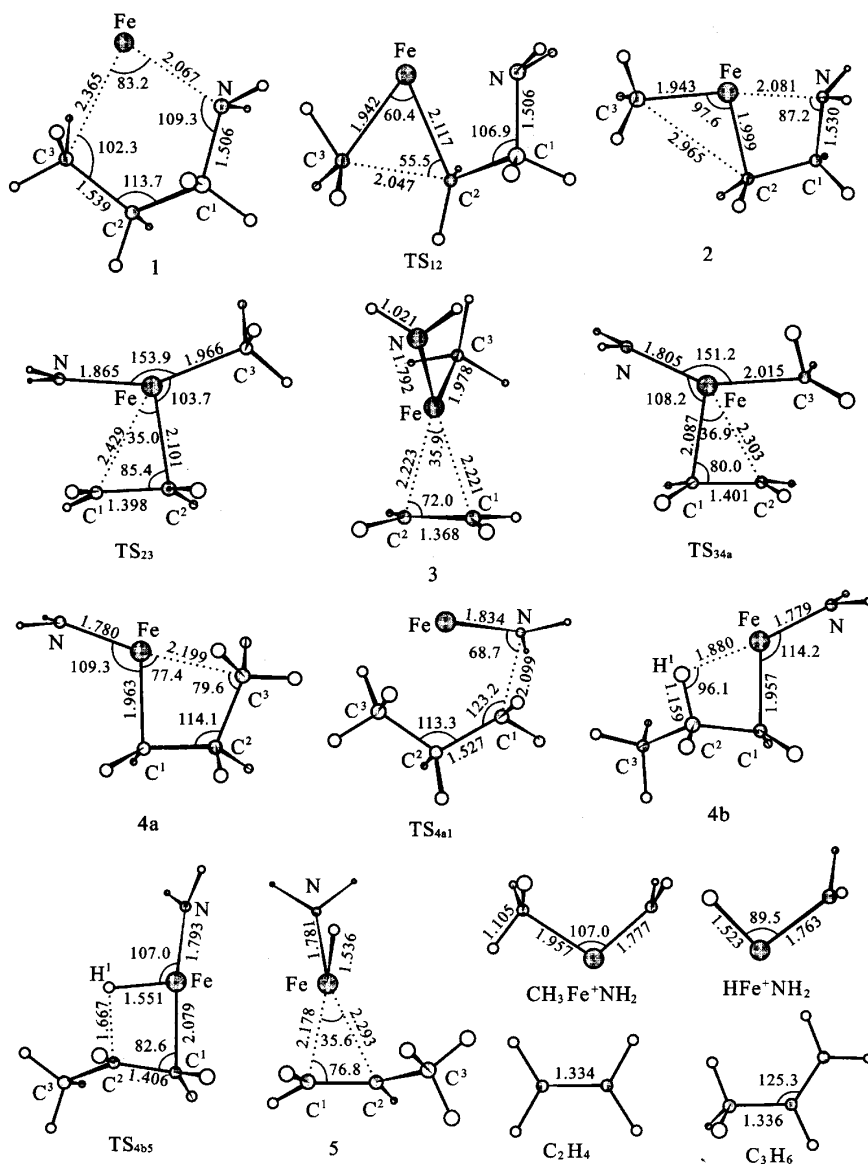
收稿日期:2005-10-03

基金项目:石油科技中青年创新基金;中国石油化工股份公司科学研究和技术开发项目

作者简介:姚海田(1971-),男(汉族),山东蓬莱人,讲师,硕士研究生,从事无线电物理等方面研究。

能面上的极小值,而所有过渡态都只有一个虚频,证明均是一阶鞍点(过渡态)。反应中所涉及的结构的

S^2 误差均小于 5%,表示自旋污染都比较小,可以忽略。



键长单位为 Å 角度单位为 ($^\circ$)

图 1 $C_3H_7/NH_2/Fe^+$ 体系反应物、中间体和产物的构型及其参数

图 1 中在四重态 $[Fe, N, C_3, H_9]^+$ 势能面上,共优化出 6 个极小值(1, 2, 3, 4a, 4b 和 5), 5 个过渡态(TS_{12} , TS_{23} , TS_{34a} , TS_{4a1} 和 TS_{4b5}), 以及 $C_2H_4 + CH_3Fe^+NH_2$ 和 $C_3H_6 + HFe^+NH_2$ 两组产物。初始反应物 Fe^+ 与 $C_3H_7NH_2$ 相结合形成结构 1。构型 1 具有 C^1 对称性, Fe 与 N, C^1, C^2 以及 C^3 组成一个五元环几何构型。 $Fe-N$ 和 $Fe-C^3$ 之间的距离分别

为 2.067 Å 和 2.365 Å。 $Fe^+ - C_3H_7NH_2$ 键的键能为 267.8 kJ/mol(图 2), 表明 Fe^+ 与 $C_3H_7NH_2$ 的结合能力相当强。 Fe^+ 插入 $C^2 - C^3$ 之间形成结构 2。相对于结构 1, 结构 2 中 $Fe-C^2$ 和 $Fe-C^3$ 键长分别减小为 1.999 Å 和 1.943 Å, 而 $C^2 - C^3$ 之间的距离增加到 2.965 Å。构型 2 的能量比构型 1 高 42.7 kJ/mol。结合物 1 和 2 之间的过渡态为 TS_{12} , 具有

一虚频 $351i\text{ cm}^{-1}$ 。从构型上分析, TS_{12} 中 C^2-C^3 键长为 2.047 Å , 比构型 1 中 C^2-C^3 键长增加 0.508 Å ; 而 $Fe-C^2$ 和 $Fe-C^3$ 键长分别为 2.117 Å 和 1.942 Å , 相对于构型 1 减小了 0.967 Å 和 0.423 Å 。从能量的角度看, TS_{12} 的能量比结合物 1 和 C^2-C^3 插入构型 2 的能量分别高 100.9 kJ/mol 和 58.2 kJ/mol 。

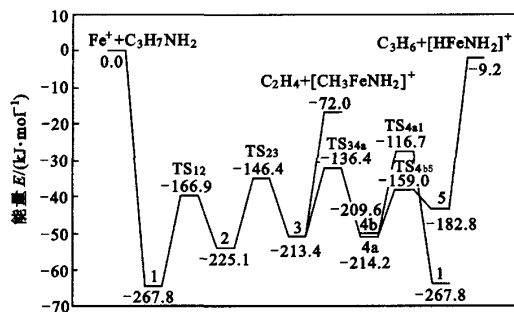


图2 $C_3H_7/NH_2/Fe^+$ 体系 4 重态
势能面的反应路径

构型 2 中 Fe^+ 吸引胺基 NH_2 形成中间体 3。中间体构型 3 ($[C_2H_4Fe(CH_2)(CH_3)]^+$) 是一个典型的过渡金属离子与有机分子反应的中间结构。在 Co^+ 和 Fe^+ 与乙烷的反应中均含有类似中间体 $[C_2H_4CoH_2]^+$ 和 $[C_2H_4FeH_2]^+$ 。构型 3 的能量比构型 1 高 54.4 kJ/mol 。 $Fe-N$ 和 $Fe-C_3$ 键长分别为 1.792 Å 和 1.978 Å , $N-Fe-C^3$ 面与 $C^1H_2C^2H_2$ 面及 C^1-C^2 线垂直, 可以减少 $(NH_2)Fe^+(CH_3)$ 与 C_2H_4 之间的排斥作用。 Fe^+ 与 CH_2CH_2 之间可能主要为静电作用和部分电荷转移作用。根据 Dewar-Chatt-Duncanson 模型^[8], CH_2CH_2 的 π 键贡献电子到 Fe^+ 的 $4s$ 空轨道, 同时 Fe^+ 的 $3d$ 轨道上的部分电子转移到 CH_2CH_2 的 π^* 反键轨道, 从而使 π 轨道上的电子减少, π^* 反键轨道上的电子增加, 促使 C^1-C^2 键强度降低。相对于自由 C_2H_4 分子, 结构 3 中 C^1-C^2 键的键长增加了 0.034 Å (图 1)。 Fe^+ 到 C^1 和 C^2 的距离几乎相等, 分别为 2.221 Å 和 2.223 Å 。中间体 2 和 3 之间的转换吸胺基的过渡态 TS_{23} 含一虚频 $183i\text{ cm}^{-1}$ 。在 TS_{23} 中 $Fe-N$ 和 $Fe-C^1$ 的键长分别为 1.865 Å 和 2.429 Å , 同时 C^1-N 的距离增加到 2.415 Å 。 TS_{23} 的能量分别比 2 和 3 的能量高 78.7 kJ/mol 和 67.0 kJ/mol 。

$C-N$ 键插入构型 4a 和 4b 为顺反异构体, 其能量差仅为 4.6 kJ/mol 。如图 1 所示, 4a 和 4b 之间的差别仅为乙基 CH_3CH_2 绕 C^1-C^2 轴的转动。在 4a

中 $Fe-C^1-C^2-C^3$ 形成一个 4 元环结构, $Fe-C^3$ 之间的距离为 2.199 Å 。 4b 中 $Fe-C^1-C^2-H^1$ 形成 4 元构型, $F-H^1$ 之间的距离为 1.880 Å 。 4a 和 4b 中 $Fe-N$ 键的键长分别为 1.780 Å 和 1.779 Å , $Fe-C^1$ 键的键长分别为 1.963 Å 和 1.957 Å 。

4b 中的 H^1 被 Fe^+ 吸引形成构型 5, 形成了类似 3 的结构。构型 5 中 $Fe-N$ 和 $Fe-H^1$ 键的键长分别为 1.781 Å 和 1.536 Å 。 $(NH_2)Fe^+H$ 和 CH_2CHCH_3 之间的结合与构型 3 中 $(NH_2)Fe^+(CH_3)$ 和 CH_2CH_2 之间的作用类似, CH_2CHCH_3 中的部分 π 电子向 Fe 的 $4s$ 空轨道转移, 而 Fe^+ 上部分 $3d$ 电子反贡献给 $CH_2CH(CH_3)$ 中的 π^* 反键轨道。由于 $CH_2CH(CH_3)$ 中甲基的影响, Fe^+ 与 C^2 间距离较长 (2.293 Å), 而 Fe^+ 与 C^1 间距离较短 (2.178 Å)。从能量的角度看, 构型 5 比构型 3 能量高 30.6 kJ/mol , 比初始构型 1 高 85.0 kJ/mol 。

$N-C$ 插入结构 4a 中 Fe^+ 吸一个甲基形成结构 3, 而 4b 吸一个 H 形成结构 5, 其过渡态分别为 TS_{34a} 和 TS_{4b5} 。 TS_{34a} 和 TS_{4b5} 分别含有一个虚频 $257i\text{ cm}^{-1}$ 和 $708i\text{ cm}^{-1}$ 。 TS_{34a} 中 C^2-C^3 键长和 TS_{4b5} 中 C^2-H^1 键长相对于各自反应物分别增加到 2.304 Å 和 1.667 Å 。从能量上来分析, TS_{34a} 的能量比 3 和 4a 的能量分别高 77.0 kJ/mol 和 77.8 kJ/mol , TS_{4b5} 的能量比 4b 和 5 的能量分别高 50.6 kJ/mol 和 23.8 kJ/mol 。 4a 经过渡态 TS_{4a1} 也可返回初始构型 1。过渡态 TS_{4a1} 的虚频为 $399i\text{ cm}^{-1}$, 其能量比 4a 和 1 的能量分别高 97.5 kJ/mol 和 151.1 kJ/mol 。与构型 1 相比较, TS_{4a1} 中 $Fe-N$ 键的键长缩短 0.233 Å , 而 C^1-N 的距离增加 0.593 Å 。

2.2 反应路径

图 2 给出计算得到的 $C_3H_7/NH_2/Fe^+$ 体系四重态势能面。计算结果与实验结果基本一致 (图 3)。在这个反应中, 各个相邻构型是可以互相转化反应的。值得注意的是, 构型 4a 与构型 1 和构型 3 之间均有过渡态相联系, 但 4a 与 1 之间转化的势垒较高, 而构型 4b 与构型 1 或者构型 3 之间未发现过渡态; 另外, 构型 5 只能与构型 4b 之间相互转化, 与构型 4a 之间没有过渡态相联系。根据计算, 构型 4a 和构型 4b 是顺反异构体, 由于二者之间能量相差很小, 它们之间可以很容易地相互转化, 这一点是实验无法测定的。

由图 2 和图 3 可见, 生成乙烯的反应可分为 3 个步骤: (1) Fe^+ 对丙胺的 $\beta C-\gamma C$ 键激发 ($1 \rightarrow TS_{12} \rightarrow$

2); (2) 胺基(NH_2)与 CH_2CH_2 的分离($2 \rightarrow \text{TS}_{23} \rightarrow 3$); (3) $\text{CH}_3(\text{NH}_2)\text{Fe}^+ - \text{C}_2\text{H}_4$ 的直接离解。整个反应过程无高能垒的反应步骤,是个放热过程,反应放热为 72.0 kJ/mol。

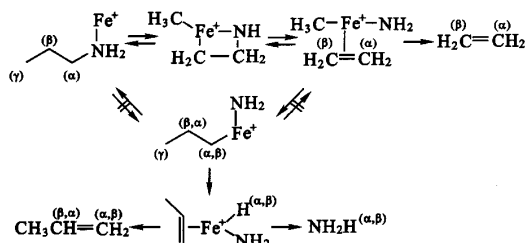


图 3 推测 $\text{C}_3\text{H}_7/\text{NH}_2/\text{Fe}^+$ 体系反应机理

对于生成丙烯的反应,可以分为 6 个步骤:(1)和(2)与生成乙烯的前两步相同;(3) C_2H_4 基团夺取 $\text{NH}_2\text{Fe}^+\text{CH}_3$ 中甲基($3 \rightarrow \text{TS}_{34a} \rightarrow 4a$); (4) 构型 4a 的异构化($4a \rightarrow 4b$); (5) Fe^+ 吸取丙基中 $\beta\text{-H}$ ($4b \rightarrow \text{TS}_{4b5} \rightarrow 5$); (6) $(\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2) - (\text{HFe}^+\text{NH}_2)$ 的直接离解。整个反应过程也无高能垒的反应步骤,为放热过程,放出热量 9.2 kJ/mol。

3 结 论

(1) $\text{C}_3\text{H}_7/\text{NH}_2/\text{Fe}^+$ 体系生成乙烯和丙烯的反应均从 $\text{C}^{\beta}-\text{C}$ 键激发和胺基转移开始的。紧接着的非反应离解即可生成乙烯;而产物丙烯需要经过甲基转移、顺反异构化、氢转移以及非反应离解等步骤才能完成。

(2) $\text{C}_3\text{H}_7/\text{NH}_2/\text{Fe}^+$ 体系的反应中 4 个极小值(1, 2, 3 和 4a)以及 4 个过渡态(TS_{12} , TS_{23} , TS_{34a} 和 TS_{4a1})组成一个反应回路。

(3) 整个反应路径中没有势垒高点,所有极小值的能量都在 $-267.8 \sim -182.8$ kJ/mol,所有过渡态的能量也在 $-166.9 \sim -116.7$ kJ/mol,都低于反

应物的能量。反应均为放热反应。

参考文献:

- [1] KARRASS S, STÖCKIGT D, SCHRÖDER D, et al. Migratory insertion of ethylene into the iron-carbon bond of $\text{Fe}(\text{NH}_2)\text{CH}_3^+$ and further characterization of a reaction intermediate central to the Fe^+ -mediated dissociation of *n*-Propylamine in the gas phase[J]. Organometallics, 1993, 12: 1449-1452.
- [2] CORRADINI P, GUERRA G, CAVALLO L. Do new century catalysts unravel the mechanism of stereocontrol of old Ziegler-Natta catalysts[J]? Acc Chem Res, 2004, 37: 231-241.
- [3] HOLTHAUSEN M C, FIEDLER A, SCHWARZ H, et al. How does Fe^+ activate C—C and C—H bonds in ethane: a theoretical investigation using density functional theory[J]. J Phys Chem, 1996, 100: 6236-6242.
- [4] ZHAO Lian-ming, ZHANG Rong-rong, GUO Wen-yue, et al. Does the Co^+ -assisted decarbonylation of acetaldehyde occur via C—C or C—H activation: a theoretical investigation using density functional theory[J]. Chem Phys Lett, 2005, 414: 28-33.
- [5] ZHANG Q, BOWERS M T. Activation of methane by MH^+ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{and Ni}$): a combined mass spectrometric and DFT study[J]. J Phys Chem (A), 2004, 108: 9755-9761.
- [6] HOLTHAUSEN M C, KOCH W. A theoretical view on Co^+ -mediated C—C and C—H bond activations in ethane[J]. J Am Chem Soc, 1996, 118: 9932-9940.
- [7] FRISCH E, FRISCH M J, TRUCKS G W. Gaussian 03 user's reference[M]. Pittsburgh PA: Gaussian Inc, 2003: 68-69.
- [8] GERLOCH M, CONSTABLE E C. Transition metal chemistry[M]. New York: VCH, 1994.

(编辑 刘为清)

(上接第 92 页)

- [3] VERNON L Biggs. How to obtain optimum pipeline design[J]. Pipeline Industry, 1981, 62(1): 47-49.
- [4] 刘伟. 成品油管道工艺设计软件包的研制[D]. 北京: 石油大学石油天然气工程学院, 1998.
- [5] 文继军. 热油管道工艺设计方案优化[D]. 北京: 石油大学石油天然气工程学院, 1998.
- [6] 梁永图, 宫敬, 康正凌, 等. 成品油管道优化运行研究

- [J]. 石油大学学报: 自然科学版, 2004, 28(4): 97-101.
- LIANG Yong-tu, GONG Jing, KANG Zheng-ling, et al. Optimal operation of multi products pipeline[J]. Journal of the University of Petroleum, China (Edition of Natural Science), 2004, 28(4): 97-101.
- [8] 运筹学教材编写组. 运筹学[M]. 北京: 清华大学出版社, 1999.

(编辑 沈玉英)