• 研究论文 •

烷基环己烷夺氢反应类的动力学研究

王苏川^a 李 军^a 朱 权^{*a} 李泽荣^b 李象远^a

(^a四川大学化工学院 成都 610065)

(^b四川大学化学学院 成都 610064)

摘要 应用反应类过渡态理论(RC-TST)研究了氢自由基抽取烷基环己烷氢的反应类, 给出了该类反应的动力学参数. 通过研究该反应类中的 14 个代表反应, 分析得到了 RC-TST 方法所需要的各种参数, 建立了该类反应的线性能量关系式(LER). 应用 RC-TST/LER 方法计算得到速率常数与 TST/Eckart 方法计算结果吻合很好, 分析表明 RC-TST/LER 方法对于准确预测夺氢反应类的速率常数十分有效, 可以节约大量计算成本.

关键词 环己烷; 氢提取; 反应类过渡态理论; 速率常数; 线性能量关系

Investigations on the Kinetics for the Reaction Class of Hydrogen Abstractions from Substituted Cyclohexane by Hydrogen Atom

Wang, Suchuan^a Li, Jun^a Zhu, Quan^{*a} Li, Zerong^b Li, Xiangyuan^a

(^a College of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065)

(^b College of Chemistry, Sichuan University, Chengdu 610064)

Abstract This work presents an application of the reaction class transition state theory (RC-TST) to predict kinetics parameters for hydrogen abstraction reactions of the substituted cyclohexane. All parameters for the RC-TST method of this reaction class were derived from the 14 representative reactions in this class. And the linear energy relationship (LER) was also established. The rate constants for selected reactions predicted by the RC-TST/LER are in good agreement with those calculated with TST/Eckart method. Compared with results from the TST/Eckart calculations, the RC-TST/LER method is found to be quite efficient and time-saving.

Keywords cyclohexane; hydrogen abstraction; reaction class transition state theory; rate constant; linear energy relationship

燃料燃烧或者裂解过程中伴随有大量复杂的基元反应, 如何能够快速准确的估计这些基元反应动力学参数是进行后续的动力学模拟的必要步骤. 但是由于实验条件限制, 只有很少一部分基元反应的速率常数可以通过实验测得^[1~4]. 随着量子化学和计算机技术的发展, 理论研究越来越被人们所关注和接受. 目前国内对这方面研究较少, 起步较晚. 国际上, Truong 等^[5~7]在研究有

效预测大量反应的动力学参数方面做了很多工作, 他们利用反应类过渡态理论(RC-TST)研究了大量氢原子, 甲基、羟基自由基抽取烷基氢的反应类速率常数, 推导出了反应类速率常数的计算公式, 并通过误差分析, 说明了得到的速率常数和实际速率常数吻合的很好^[5,7~9].

在燃烧反应中, 氢原子抽取烷烃氢的反应非常重要, 而环己烷的侧链氢抽取研究较少, 因此本文采用

* E-mail: qzhu@scu.edu.cn

Received June 10, 2011; revised October 10, 2011; accepted November 28, 2011.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Project Nos. 91016002, 20903067) and the Ministry of Education Returned Scientific Research Foundation (Project No. 20111139-10-10).

国家自然科学基金(Nos. 91016002, 20903067)和留学回国人员科研启动基金(No. 20111139-10-10)资助项目.

RC-TST 理论来研究氢原子抽取环己烷取代烷基氢的一类反应. 传统过渡态理论采用理论计算的方法, 由分子的振动频率、转动惯量、质量、核间距等基本参数, 可以计算反应的速率常数, 过渡态理论基于三种假定^[10]: 第一, 反应体系沿生成物方向越过势能面上的鞍点后就不会再返回; 第二, 反应体系中各物种的能量分布服从 Maxwell-Boltzmann 分布, 即可用平衡理论计算各物种的浓度; 第三, 过渡态越过势能面上鞍点的振动运动可与分子体系的其他运动相分离. RC-TST 理论认为在一类反应中, 所有的反应都有相似的反应中心, 沿着反应坐标有相似的反应势能面, 一类反应的速率常数表达式可以根据参考反应得到. 另外, 在反应类中, 反应活化能和反应热存在线性关系式(LER)^[7,8], 这样, 结合线性能量关系和 RC-TST 方法能够迅速准确地估计一类反应的速率常数. 因此 RC-TST/LER 方法是一个高效地估算一类反应速率常数的方法^[7,8,11].

为了采用 RC-TST/LER 方法研究烷基环己烷的夺氢反应, 我们选取了该类反应的 17 个代表反应, 如表 1.

表 1 17 个代表反应

Table 1 The seventeen representative reactions

	$C_6H_{11}R + H \rightarrow C_6H_{11}R' + H_2$	
	R	R'
R1	CH ₃	CH ₂
R2	CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₂
R3	CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₂ CH ₂
R4	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂
R5	CH ₂ CH ₂ CH(CH ₃)CH ₃	CH ₂ CH ₂ CH(CH ₃)CH ₂
R6	CH ₂ CH ₃	CHCH ₃
R7	CH ₂ CH ₂ CH ₃	CHCH ₂ CH ₃
R8	CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₂ CHCH ₃
R9	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	CHCH ₂ CH ₂ CH ₃
R10	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	CHCH(CH ₃) ₂
R11	CH(CH ₃)CH ₂ CH ₃	C(CH ₃)CH ₂ CH ₃
R12	CH ₂ CH(CH ₃)CH ₂ CH ₃	CH ₂ C(CH ₃)CH ₂ CH ₃
R13	CH(CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH ₃	C(CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH ₃
R14	CH ₂ CH ₂ CH(CH ₃) ₂	CH ₂ CH ₂ C(CH ₃) ₂
R15	(CH ₂) ₄ CH ₃	(CH ₂) ₄ CH ₂
R16	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₂ CHCH ₂ CH ₃
R17	CH ₂ CH(CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₂ C(CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH ₃

在这些反应中, R1~R5, R15 氢原子抽取的是伯碳上的氢, R6~R10, R16 氢原子抽取的是仲碳上的氢, R11~R14, R17 氢原子抽取的是叔碳上的氢, 黑体的字母 C 代表抽取产物中自由基的位置. 我们对 R1~R5 计算了反应经典势垒的过渡态结构, 发现在反应中心位置, 对于这五个反应键长的最大偏差小于 0.006 Å, 键角的最大偏差小于 1°, 因此, 这五个反应基本可以认为反应中心相同. 同样, 对于 R6~R10, R11~R14 过渡态

结构进行分析, 也可以得到相同结论. 其中 R1~R14 用来获得反应类过渡态的计算参数, R15~R17 用于误差分析.

1 方法

1.1 反应类过渡态理论 RC-TST

在传统的过渡态理论中, 基元反应速率常数可以表示为^[12]:

$$k(T) = \kappa(T) \sigma \frac{k_B T}{h} \frac{Q^\ddagger(T)}{\Phi^R(T)} \exp(-\Delta V^\ddagger/k_B T) \quad (1)$$

其中 κ 是隧穿系数, σ 是反应对称数, $Q^\ddagger$ 和 Φ^R 分别是单位体积内过渡态和反应物的总配分函数, $\Delta V^\ddagger$ 是经典势垒, T 代表温度, k_B 和 h 分别是 Boltzmann 和 Planck 常数. 对于某类反应中的任一反应, 活化势垒 $\Delta V^\ddagger$ 可以由该类反应线性关系式求得.

在 RC-TST 理论中, 某类反应中的任一反应(定义为 R_a)的速率常数 $k_a(T)$ 与该类反应的参考反应(定义为 R_r)的速率常数 $k_r(T)$ 成比例关系, 这个比例系数是温度的函数^[7,13], 定义为 $f(T)$, 表示如下:

$$k_a(T) = f(T) k_r(T) \quad (2)$$

上式中 $k_r(T)$ 可以通过实验或者精确计算得到, $f(T)$ 由四部分组成:

$$f(T) = f_\sigma \times f_\kappa \times f_Q \times f_V \quad (3)$$

在这里 f_σ , f_κ , f_Q 和 f_V 分别是某类反应中任一反应和参考反应的对称数, 隧穿系数, 配分函数和经典势垒的比例因子. 这些比例因子可以表示为:

$$f_\sigma = \frac{\sigma_a}{\sigma_r} \quad (4)$$

$$f_\kappa(T) = \frac{\kappa_a(T)}{\kappa_r(T)} \quad (5)$$

$$f_Q(T) = \frac{\left(\frac{Q_a^\ddagger(T)}{\Phi_a^R(T)}\right)}{\left(\frac{Q_r^\ddagger(T)}{\Phi_r^R(T)}\right)} = \frac{\left(\frac{Q_a^\ddagger(T)}{Q_r^\ddagger(T)}\right)}{\left(\frac{\Phi_a^R(T)}{\Phi_r^R(T)}\right)} \quad (6)$$

$$f_V(T) = \exp\left[-\frac{(\Delta V_a^\ddagger - \Delta V_r^\ddagger)}{k_B T}\right] = \exp\left[-\frac{\Delta\Delta V^\ddagger}{k_B T}\right] \quad (7)$$

(7) 式中 $\Delta\Delta V^\ddagger$ 是任一反应与参考反应的经典势垒的差值. Truong 等研究表明隧穿系数、对称数、配分函数对一个反应的速率常数影响较小, 而经典势垒对速率常数影响很大, 所以要想精确计算反应速率常数需要准确地

计算经典势垒,但对于大体系来说,用高精度的方法和基组计算经典势垒目前是很困难的.而 RC-TST/LER 理论就可以解决这个问题^[5~7],由式(2)~(7)可得,采用此理论仅需要任一反应与参考反应四个影响因素的比值,中间很多误差可以对消,所以用较低水平的计算方法和基组就可以较准确地计算这些比值.

本文研究内容包括:(1)根据参考反应和 14 个代表反应建立 $f(T)$ 的具体表达式,即四种比例因子;(2)计算参考反应 $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{CH}_3 + \text{H} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{11}\text{CH}_2 + \text{H}_2$ 的速率常数;(3)对计算得到的代表反应的速率常数进行误差分析.

1.2 计算方法

大量的文献研究结果表明 BH&HLYP/cc-pVDZ 方法适合夺氢反应的研究^[7,13~17].因此本文中所有反应物、过渡态和产物的结构和能量均采用密度泛函方法在 BH&HLYP/cc-pVDZ 水平下计算得到,同时在相同的计算水平下完成频率分析,并计算配分函数比例因子 f_Q .所有的电子结构计算都是采用 Gaussian 03 软件包^[18]完成,对于参考反应和用于误差分析的反应,其速率常数都是采用 CSE-Online^[19]软件计算.

2 结果与讨论

2.1 线性能量关系

在同一反应类中,各反应的反应活性接近,经典势垒与反应热之间满足线性能量关系 LER^[20].而不同反应的 LER 误差可能比较大^[21].所以在同一反应类型中,可以引进 LER 方法简化计算.对反应类中任一反应,根据反应热 ΔE 就可以估计其活化能垒,可省去过渡态的结构优化,频率以及单点能计算等.表 2 给出了 14 个代表反应的反应热和经典势垒,图 1 给出了代表反应的活化能和反应热的线性关系.

采用最小二乘法方法拟合得到标题反应类型的 LER 表达式(单位: $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)

$$\Delta V^\ddagger = 0.58 \times \Delta E + 43.41 \quad (8)$$

Truong 认为对于氢原子抽取烷基氢的反应,可以把不同位置氢抽取反应的 ΔE 与 $\Delta V^\ddagger$ 拟合成一条直线,并对产生的误差进行分析,对于他们研究的体系,最大的绝对误差为 $3.77 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.最大的相对误差为 13.00% ^[13].

从表 2 可以清楚地看出由式(8)计算出来的各反应的经典势垒(表 2 第四列)和高斯程序直接计算出来的(表 2 第三列)比较吻合.对于伯碳(R1~R5)上的氢抽取,其相对误差的平均值是三类碳中最小的,最大的绝对误差是 R2 的 $-1.09 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,最大的相对误差也是 R2 的

表 2 代表反应的反应热,经典势垒及与 LER 所得结果的比较(单位: $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)

Table 2 The reaction energies and classical barrier heights of the representative reactions and comparisons with results from LER (Unit: $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)

Reaction	ΔE^a	$\Delta V^\ddagger^b$	$\Delta V^\ddagger^c$	$\Delta V^\ddagger - \Delta V^\ddagger^c$	Deviation/%
R1	-2.80	42.22	41.80	0.42	0.95
R2	-2.59	41.88	41.92	-0.04	-0.10
R3	-2.43	40.92	42.01	-1.09	-2.66
R4	-2.51	41.80	41.97	-0.17	-0.41
R5	-2.85	42.30	41.76	0.54	1.28
R6	-18.87	32.51	32.51	0	0
R7	-18.28	32.76	32.84	-0.08	-0.24
R8	-20.79	32.80	31.38	1.42	4.33
R9	-18.28	32.80	32.84	-0.04	-0.12
R10	-26.82	32.47	27.91	4.56	14.04
R11	-34.35	20.75	23.56	-2.81	-13.54
R12	-40.50	23.35	20.00	3.35	14.35
R13	-34.52	20.92	23.47	-2.55	-12.19
R14	-28.37	23.51	27.03	-3.52	-14.97
MAD ^d			1.46		5.66

^a Reaction energies calculated at the level of BH&HLYP/cc-pVDZ; ^b Classical barrier heights calculated at BH&HLYP/cc-pVDZ; ^c Calculated from LER using reaction energies (see Eq. 8); ^d Mean absolute deviations (MAD) for all reactions R1~R14.

图 1 BH&HLYP/cc-pVDZ 水平下代表反应的经典势垒($\Delta V^\ddagger$)和反应热(ΔE)的线性能量关系

Figure 1 LER of the classical barrier heights ($\Delta V^\ddagger$) and reaction energies (ΔE) for representative reactions at the BH&HLYP/cc-pVDZ level

-2.66% .对于仲碳(R6~R10)上的氢抽取,其绝对误差和相对误差也很小,只有 R10 表现出较大的误差,R10 的绝对误差是 $4.56 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,是这三类碳中最大的,相对误差是 14.04% .对于叔碳(R10~R14)上的氢抽取,其平均误差是三者当中最大的,其中绝对误差和相对误差最大的都是反应 R14,但从后面的误差分析来看,这些误差对速率常数产生的影响不是很大,由公式拟合出的

三种碳的速率常数和精确计算出的速率常数吻合的很好. 从表中可以看出这三种碳的经典势垒的平均绝对误差是 $1.46 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 平均相对误差是 5.66% . RC-TST/ LER 理论认为可以根据在较低基组水平下计算的反应热, 利用 LER 关系计算经典势垒, 这样节省了计算过渡态结构、能量还有频率的时间.

2.2 反应对称数比例因子(f_o)

根据式 4, 反应对称数(f_o)需要任意反应 R_a 的对称数和参考反应 R_r 的对称数. 根据反应物和过渡态所属点群可以得到物种的对称数, 进而得到反应对称数^[10]. 在标题反应类型中, 反应物、产物和过渡态的点群仅有 C_1 和 C_s 点群, 因此这类反应的对称数都是 1, f_o 也都是 1.

2.3 隧穿系数比例因子(f_k)

隧穿系数比例因子(f_k)是任一反应 R_a 的隧穿系数与参考反应 R_r 的隧穿系数的比值. Truong 等发现隧穿系数比例因子可以由一维 Eckart^[9]方法合理地估计, 其采用零曲率方法, 这种方法不需要做除了反应物, 产物和鞍点之外的其它点的计算. 并且发现抽氢反应中隧穿比例因子(f_k)在相同的抽取位置—伯碳、仲碳和叔碳—是极其相似的^[7,13,22], 在表 3 的第二列中, 可以看出采用 Eckart 方法计算的隧穿效应比例因子在 300 K 时可以按伯碳、仲碳、叔碳归为三类, 每升高 100 K 的计算结果显示了同样的规律. 我们将 300~3000 K 的数据拟合为图 2 所示的曲线, 因此夺氢反应中伯碳、仲碳、叔碳的隧穿系数比例因子可以拟合为以下公式:

$$\text{伯碳: } f_k = 1.0009 + 0.0350 \exp(-T/254.1638) \quad (9)$$

$$\text{仲碳: } f_k = 1.0003 - 5.4756 \exp(-T/80.8714) \quad (10)$$

$$\text{叔碳: } f_k = 0.9892 - 3.5809 \exp(-T/141.0225) \quad (11)$$

图 2 给出了伯、仲、叔碳原子情况下隧穿系数比例因子随温度的变化关系.

我们的拟合公式和图形与 Truong 等研究结果是很相似的, 对于他们的氢原子抽取饱和烷基烃体系来说, 公式误差最大为 13.00% , 平均相对误差在 10.00% 以内^[13]. 对于我们的体系来说, 随着温度的增加, 隧穿系数比例因子的拟合值与计算值越来越接近. 温度增加隧穿系数会下降, 但是从图 2 中可以看出只有伯碳的隧穿系数比例因子会随着温度的增加而下降, 仲碳和叔碳的隧穿系数比例因子都是随着温度增加而增加. 考虑到在高温时, 隧穿系数对速率的贡献降低, 所以拟合值和计算值之间的误差也会下降. 在任意温度下, 伯碳的绝对误差与相对误差是三者之间最小的, 在 300 K 时, 由表 3 可以看出, 拟合值与计算值非常接近, 最大的绝对误差

图 2 伯碳、仲碳、叔碳位氢被夺取反应的隧穿系数比例因子与温度的依赖关系

Figure 2 Plots of the tunneling factors as functions of the temperature for hydrogen abstractions from primary, secondary and tertiary carbon atoms

表 3 300 K 下, 各反应隧穿系数比例因子的计算值

Table 3 Calculated tunneling factors at 300 K

Reaction	Eckart ^a	Fitting ^b	Absolute deviation ^c	Percentage deviation ^d /%
R2	1.0025	1.0116	0.0091	0.91
R3	1.0028	1.0116	0.0088	0.88
R4	1.0020	1.0116	0.0096	0.96
R5	1.0308	1.0116	-0.0192	-1.86
R6	0.8590	0.8662	0.0072	0.84
R7	0.8978	0.8662	-0.0316	-3.52
R8	0.8522	0.8662	0.0140	1.64
R9	0.8210	0.8662	0.0452	5.51
R10	0.9015	0.8662	-0.0353	-3.92
R11	0.5415	0.5625	0.0210	3.88
R12	0.5402	0.5625	0.0223	4.13
R13	0.5364	0.5625	0.0261	4.87
R14	0.5922	0.5625	-0.0297	-5.02
MD ^d			0.0208	2.92

^a Calculated directly using the Eckart method with BH&HLYP/cc-pVDZ reaction barrier heights and energies; ^b Calculated by using a fitting expression (see Eqs. 9~11); ^c Absolute deviations between the fitting and directly calculated values; ^d Mean deviations (MD) between the fitting and calculated values.

是 R9 的 0.0452, 最大的相对误差也是 R9 的 5.51%, 由计算可以得到, 在高温时最大的相对误差也不会超过 10.00% . 从图 2 看到, 在高温时伯碳、仲碳和叔碳的隧穿系数比例因子都趋于 1, 这是由于在高温时, 三种碳的隧穿系数趋于 1 造成的.

2.4 配分函数比例因子(f_Q)

图 3 给出了代表反应的配分函数比例因子随温度的变化关系. 配分函数比例因子与温度有关, 但是从图 3 可以看出, 温度只在低温范围内对配分函数比例因子的影响较大, 在高温段影响很小. 随着温度的增加, 配分

图3 R2~R14 反应的配分函数比例因子与温度的依赖关系
Figure 3 Plot of the partition function factors as a function of temperature for reactions R2~R14

函数比例因子接近一个常数. Truong 等^[7,13,22]在他们的研究中把配分函数近似成一个常数比较简单, 而且效果很好, 所以这里采用他们的方案, 即把配分函数比例因子当成常数处理. 在 Truong 等的体系中把伯碳、仲碳、叔碳归为一类, 统一定为 1.00, 这样可以减少计算量, 但是会引入误差^[13]. 由图 3 知, 所有配分函数比例因子可以分为三个区间, 所以把配分函数比例因子定为三个常数. 伯碳的定为 1.30, 仲碳的定为 1.00, 叔碳的定为 0.80.

2.5 参考反应($\text{C}_6\text{H}_{11}\text{CH}_3 + \text{H} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{11}\text{CH}_2 + \text{H}_2$)的速率常数

据我们所知, 文献中尚未报道该反应体系的动力学研究. 因此, 参考反应和其它代表反应的速率常数只能计算得到, 我们根据 TST/Eckart 方法来计算所有反应的速率常数, 采用的软件是 CSE-Online. 反应类过渡态理论需要精确的参考反应的速率常数, 同类反应的其它反应的速率常数可以结合前面确定的因子, 根据式 2 得到. 对于 R1 反应, 采用 PMP4/cc-pVTZ 方法计算来修正能量, 这样得到的结果是比较精确的^[7,13]. 为了方便运用 RC-TST 理论, 先计算得到的 $k_r(T)$ 为:

$$k_r(T) = 8.8120 \times 10^{-19} T^{2.3670} \exp(-2709.5400/T) \quad (\text{cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$$

所有计算结果见表 4.

3 误差分析

我们从伯碳、仲碳、叔碳中各取一个反应来检验所推导的公式的准确度. 对于伯碳, 以 R15 为例; 对于仲

表 4 代表反应类的 RC-TST/LER 所需要的参数和表达式

Table 4 Parameters and formulations of the RC-TST/LER method for the representative reaction class

$k_a(T) = f_\sigma \times f_\kappa \times f_Q \times f_r \times k_r(T)$			
$f_v(T) = \exp[-(\Delta V_a^\ddagger - \Delta V_r^\ddagger)/k_B T] = \exp(-\Delta \Delta V^\ddagger/k_B T)$			
f_σ	1		
$f_\kappa(T)$	伯碳	1.0009 + 0.0350exp(-T/254.1638)	
	仲碳	1.0003 - 5.4756exp(-T/80.8714)	
	叔碳	0.9892 - 3.5809exp(-T/141.0225)	
$f_Q(T)$	伯碳	1.30	
	仲碳	1.00	
	叔碳	0.80	
$\Delta V^\ddagger (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta V^\ddagger = 0.58 \times \Delta E + 43.41$		
$\Delta V_r^\ddagger (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	42.22		
$k_r(T)$	$8.8120 \times 10^{-19} T^{2.3670} \exp(-2709.5400/T)$		
	$(\text{cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$		

碳, 以 R16 为例; 对于叔碳, 以 R17 为例研究前面得到的 RC-TST/LER 参数的精度.

从图 4 可以看出温度在 300~3000 K 范围内, 对于 R15~R17 这 3 个反应, 用 RC-TST/LER 公式计算出来的速率常数和采用 TST/Eckart 方法直接计算出来的速率常数非常接近, 特别是 R17 这个反应, 两条曲线几乎完全重合, 对于 R17 反应来说, 在 300~3000 K 的范围内, 速率的拟合值和计算值之间的相对误差最大分别为 6.00%, 这个误差对于反应速率而言很小. 对于 R15, R16 两个反应来说, 在 300~3000 K 的范围内, 速率的拟合值和计算值之间的相对误差最大分别为 9.09%、12.82%, 这些都在误差允许范围内. 由此可以推断出, 我们得到的拟合公式对于带取代基环己烷的氢提取反应误差很小, 可从拟合公式得到较精确的速率常数.

4 结论

本文利用 RC-TST/LER 方法研究了对氢自由基抽取环己烷取代烷基氢一类反应的速率常数. 通过该方法, 对于一类反应中的任一反应的速率常数都可以只用反应热(ΔE)来计算, 而 ΔE 可以采用较低基组的 BH&HLYP 计算得到, 从而节约计算时间. 而对于确定代表反应速率常数的四个比例因子的研究表明, 氢夺取反应基本上按照抽取位的伯碳、仲碳、叔碳分为三类. 对于每类反应我们各选取了 5 个参考反应来获得精确的 $f(T)$, 同时对每类反应分别选取 1 个取代基比较大的反应进行误差分析. 分析结果表明我们得到的拟合公式是比较精确的, 能够在较低计算成本条件下用一些小的 R 基团的计算结果, 很好的预测大 R 基团的值.

图4 300~3000 K 温度范围内反应 R15~R17 的速率常数的直接计算值(TST/Eckart)和拟合值(RC-TST/LER)比较

Figure 4 Comparisons between the direct calculation method (TST/Eckart) and the fitted method for rate constants of reactions R15~R17 in the temperature range of 300~3000 K

References

- Bryukov, M. J.; Slagle, I. R.; Knyazev, V. D. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 6900.
- Azatyan, V. V.; Gazaryan, K. G.; Garibyan, T. A. *Kinet. Katal.* **1988**, *29*, 38.
- Gutman, D.; Nelson, H. H. *J. Phys. Chem.* **1983**, *87*, 3902.
- Sutherland, J. W.; Su, M. C.; Michael, J. V. *Int. J. Chem. Kinet.* **2001**, *33*, 669.
- Truong, T. N. *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 4957.
- Zhang, S.; Truong, T. N. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 1138.
- Lam, K. H.; Artur, R.; Truong, T. N. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 473.
- Krasnoperov, L. N.; Michael, J. V. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 5643.
- Miller, W. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 6810.
- Wendell, T. D.; Robert, L. B.; Truong, T. N. *J. Comp. Chem.* **1998**, *19*, 1039.
- Wang, Y. X.; Duan, X. M.; Wang, Q.; Liu, J. Y. *Acta Phys.-Chim. Sinica* **2010**, *26*, 183 (in Chinese).
(王永霞, 段雪梅, 王钦, 刘靖尧, 物理化学学报, **2010**, *26*, 183.)
- Truhlar, D. G.; Garrett, B. C.; Klippenstein, S. J. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 12771.
- Zhang, S. W.; Truong, T. N. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 1138.
- Woon, D. E.; Dunning, T. H. *J. Phys. Chem.* **1993**, *98*, 1358.
- Lynch, B. J.; Fast, P. L.; Harris, M.; Truhlar, D. G. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 4811.
- Zhang, Q.; Bell, R.; Truong, T. N. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 592.
- Andzelm, J.; Sosa, C.; Robert, A. E. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 4664.
- Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, J. A., Jr.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, A. C. Y.; Nanayakkara, Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A., *GAUSSIAN 03*, Revision A.01, Pittsburgh, PA, Gaussian Inc., **2003**.
- Truong, T. N.; Nayak, M.; Huynh, H. H.; Cook, T.; Mahajan, P.; Tran, L. T.; Bharath, J.; Jain, S.; Pham, H. B.; Boonyasirawat, C.; Nguyen, N.; Andersen, E.; Kim, Y.; Choe, S.; Choi, J.; Cheatham, T. E.; Facelli, J. C. *J. Chem. Inf. Model.* **2006**, *46*, 971.
- Polanyi, J. C. *Acc. Chem. Res.* **1972**, *5*, 161.
- Blowers, P.; Masel, R. *AIChE J.* **2000**, *46*, 2041.
- Nawee, K.; Truong, T. N. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 7742.

(A1106104 Zhao, X.)