

过渡金属离子与烷烃反应机理的理论研究 ——镍离子与丙烷反应中甲烷的还原消除机理

张冬菊 刘成卜*

(山东大学理论化学研究所 济南 250100)

摘要 用量子化学方法在 B3LYP/6-311++g(3df,3pd) 水平上研究了 Ni^+ 与 C_3H_8 的反应, 获得了 $[\text{Ni}, \text{C}_3, \text{H}_8]^+$ 基态(双重态)势能面上 CH_4 还原消除的详细机理. 结果表明, 该势能面上 CH_4 消除反应经历两个基元步骤: Ni^+ 首先通过 C—C 活化过渡态形成插入型中间体, 然后分别经过不同的 H—转移鞍点异构化为产物型中间体, 并继而解离生成 CH_4 . 这些结果与以前从实验推测的反应机理明显不同. 计算表明: 对于该势能面上的甲烷消除反应, 能量最有利的反应通道是 $\text{Ni}^+ + \text{C}_3\text{H}_8 \rightarrow \text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)^+ + \text{CH}_4$, 计算的反应热为 127.85 kJ/mol, 与实验结果(106.13 kJ/mol) 符合较好.

关键词 过渡金属离子, 烷烃, 反应机理, 密度泛函理论

Theoretical Studies of the Mechanism and Energetics for the Reaction of Transition Metal Ions with Alkanes ——Methane Elimination Mechanism in the Reaction of $\text{Ni}^+ (^2D)$ with Propane

ZHANG Dong-Ju LIU Cheng-Bu*

(Institute of Theoretical Chemistry, Shandong University, Jinan, 250100)

Abstract The reaction of Ni^+ with propane has been studied extensively using density functional theory. The detailed information regarding the mechanism and energetics of CH_4 elimination on the potential energy surface of $[\text{Ni}, \text{C}_3, \text{H}_8]^+$ has been obtained at B3LYP/6-311++g(3df,3pd) level of theory. The present study indicates that the CH_4 elimination in the reaction of Ni^+ with propane undergoes two elementary steps, namely, the initial C—C bond activation in propane mediated by Ni^+ and the subsequent isomerization of the inserted intermediate. Ni^+ inserting into the initial primary C—H bond cannot result in the elimination of CH_4 , which is in contrast to the early postulated mechanism. After the C—C inserted species are formed on the potential energy surface, three reaction channels are open, which result in the elimination of CH_4 . The relative energy of the energetically most favored transition state is found to be 9.18 kJ/mol above the entrance channel. The heat of reaction for $\text{Ni}^+ + \text{C}_3\text{H}_8 \rightarrow \text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)^+ + \text{CH}_4$ is calculated to be 127.85 kJ/mol. This result is in good agreement with the experimental finding, a value of 106.13 kJ/mol.

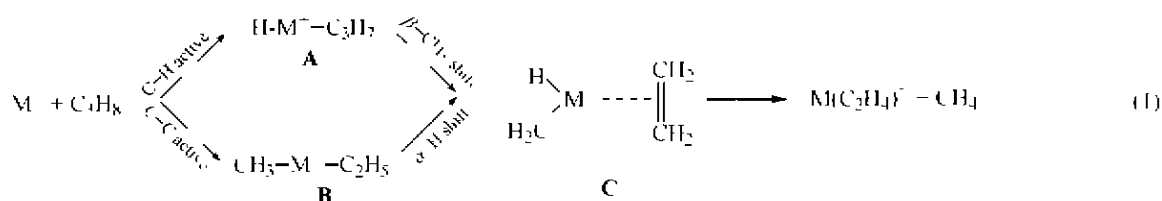
Keywords transition metal ion, alkanes, reaction mechanism, density functional theory

* E-mail: cblu@sdu.edu.cn

收稿日期: 2001-03-05, 修回日期: 2001-05-08, 定稿日期: 2001-06-11, 山东省自然科学基金(Z2000B02) 重大项目资助课题
(Received March 5, 2001. Revised May 8, 2001. Accepted June 11, 2001.)

自从 1979 年观察到原子态的过渡金属离子可以活化链烷烃的 C—C 和 C—H 键以来^[1], 碳氢化合物的 C—C 和 C—H 键活化在有机化学、生物化学、化学催化等领域受到广泛关注^[2~4]. 人们使用质谱技术研究了一些原子态的过渡金属离子 M^+ (如

Fe^+ , Co^+ 和 Ni^+ 等) 与一些小烷烃分子的反应, 预测了其反应机理, 并获得了有关的热力学和动力学性质. 对于 M^+ 与 C_3H_8 的反应, 实验观察到 CH_4 是其主要产物之一, 并推测可能有如下的反应机理^[2~5]:



即过渡金属离子 M^+ 首先插入 C—H 键或 C—C 键分别形成中间体 **A** 或 **B**, 然后分别通过 β -CH₃ 或 α -H 转移生成另一中间体 **C**, 继而解离生成 CH_4 . 在理论研究方面, 由于开壳层过渡金属离子的复杂性以及计算机资源的局限, 人们尚不能用从头算方法精确地给出这类反应的机理. 近年来, 密度泛函理论 (DFT)^[6,7] 被广泛应用于化学问题的理论研究, 它兼有 Hartree-Fock 方法和各种电子相关方法的优点, 能处理较大的分子体系. 研究表明, 对于涉及过渡金属离子体系的电子结构计算, DFT 方法是一个强有力的工具, 能可靠地给出体系的电子结构、几何构型和能量等有关信息^[6]. 本文选取镍离子与丙烷的反应作为标题反应的一个范例体系, 用密度泛函理论研究了 $[Ni, C_3, H_8]^+$ 基态 (双重态) 势能面上各驻点的结构和性质, 给出了 CH_4 还原消除的详细机理, 并计算了反应的热力学性质, 结果与实验吻合较好.

1 计算方法

为获得 $[Ni, C_3, H_8]^+$ 基态势能面上各驻点的结构和能量信息, 我们使用 DFT 的 UB3LYP 方法和自定义基组对反应物、产物以及各种可能的中间体和过渡态进行了全参数优化 (未加对称性限制). 对于 Ni, 使用 Raghavachari 和 Trucks^[8] 标度的 Wachters-Hay 全电子基组^[9,10] (包括一个极化函数和弥散函数), 对于 C 和 H, 使用 6-31* 标准基组. 为测定这些稳定点的性质, 在同一理论水平上对势能面上的全部驻点进行了振动频率分析. 然后, 使用此构型在 UB3LYP/6-311++G(3df,3pd) 水平上计算了各驻点的总能量. 全部计算使用 Gaussian 98^[11] 程序包, 在 SGI Origin 2000 服务器上完成.

2 结果和讨论

2.1 反应物、产物和中间体

为探索反应机理, 参照式 (1) 提供的线索, 我们首先优化了基态 (双重态) 势能面 $[Ni, C_3, H_8]^+$ 上反应物和各种可能的产物结构, 主要的构型参数如图 1 所示, 有关的能量列于表 1. 在此基础上设计了各种可能的中间产物, 结果除得到实验预测到的中间体 **A** 和 **B** (以下分别标记为 **2** 和 **3**) 外, 还发现另外四种稳定的中间体 (**1**, **4**, **5**, **6**), 但没有发现实验预测的中间体 **C**. 我们将 **C** 设计为初始构型, 试图寻找其稳定结构, 但多次优化最终总是得到 **3** 或 **4**. 为验证计算结果的可靠性, 我们又采用 MP2/6-311+g* 方法重新优化其构型, 结果仍不能获得 **C** 的稳定结构. 由此认为以前预测的中间体 **C** 并不是 $[Ni, C_3, H_8]^+$ 势能面上的一个极小点, 不能稳定存在. 经振动分析验证, 我们获得的六个中间体均不存在振动虚频, 表明这些中间体均是该势能面上的局域极小点. 它们的主要结构参数示于图 2.

中间体 **1** 是由 Ni^+ 和 C_3H_8 通过静电相互作用形成的一种加合物 (遭遇配合物), 具有 C_{2v} 对称性, 其中 C_3H_8 两端 C 原子上的 2 个 H 原子与 Ni^+ 离子的距离较近, 为 0.1854 nm, 而相应的 C—H 被拉长到 0.1136 nm, 与孤立的 C_3H_8 分子相比, 增加 0.0039 nm. 在 B3LYP/6-311++g(3df,3pd) 水平上 **1** 的能量低于进入通道 ($Ni^+ + C_3H_8$) 153.67 kJ/mol. **2** 和 **3** 分别是 Ni^+ 插入 C—H 和 C—C 键后形成的两种中间体, 具有 C_1 和 C_s 对称性, 其能量分别低于进入通道 43.74 和 86.14 kJ/mol. **4**, **5**, **6** 是反应途径上另外三种可能的中间体, 分别具有 C_{2v} , C_1 和 C_2 对称性, 其能量分别低于反应物 219.25, 75.26 和 11.54 kJ/mol.

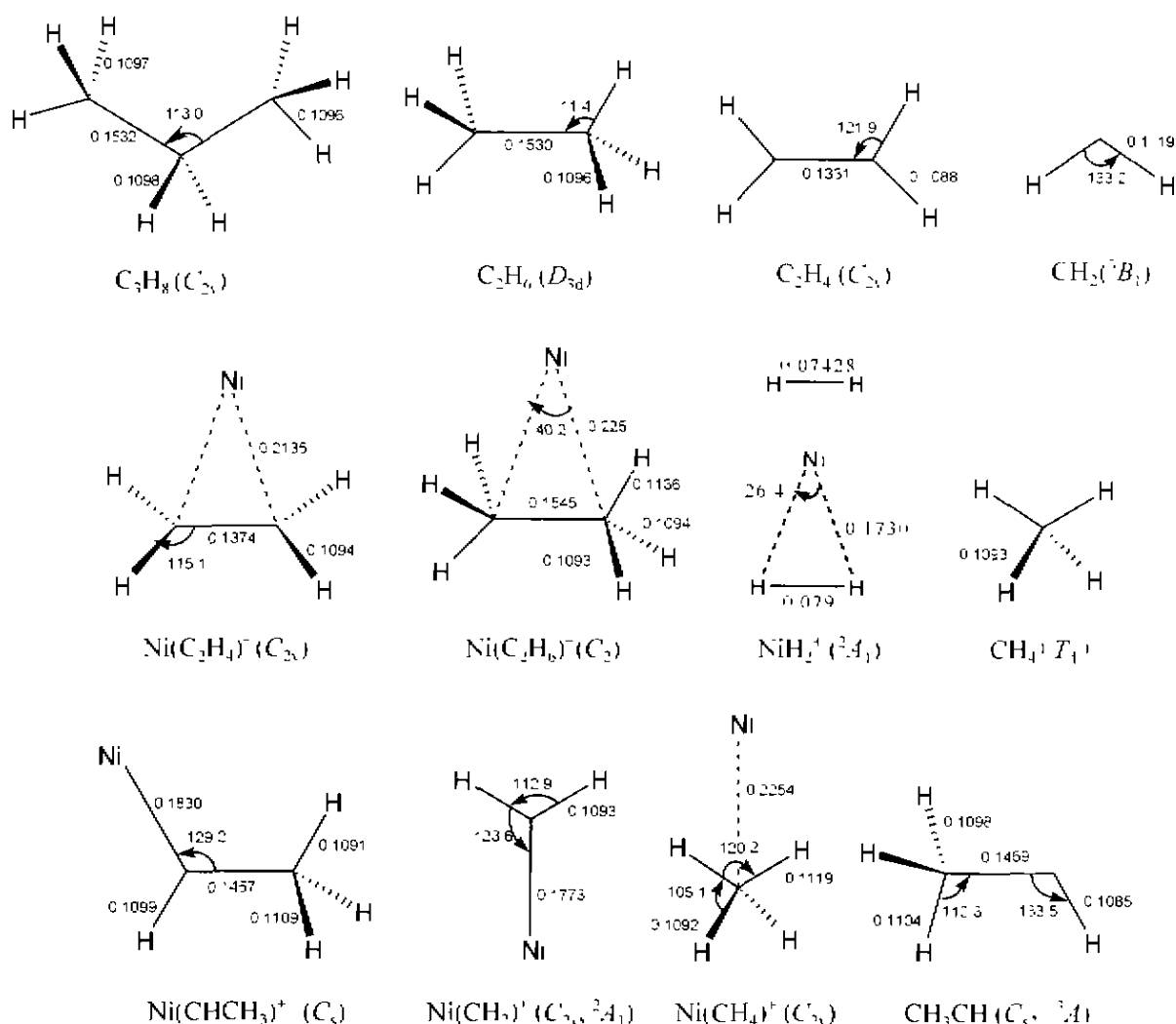


图 1 优化的反应物和产物构型[键长: nm, 键角: ($^\circ$)]

Fig. 1 Optimized geometries of the reactant and products on the potential energy surface of $[\text{Ni}, \text{C}_3, \text{H}_8]^+$

2.2 过渡态和反应机理

为寻找 $[\text{Ni}, \text{C}_3, \text{H}_8]^+$ 势能面上与消除 CH_4 有关的一级鞍点, 我们设计了连接各能量极小点的各种可能的过渡态结构, 最终优化得到了图 3 所示的六个鞍点. 经频率分析验证这六种过渡态结构都仅有唯一的虚振动频率, 是 $[\text{Ni}, \text{C}_3, \text{H}_8]^+$ 势能面上真正的一级鞍点, 有关的能量列于表 1.

TS1 是势能面 $[\text{Ni}, \text{C}_3, \text{H}_8]^+$ 上 Ni^+ 插入一级 $\text{C}-\text{H}$ 键时所形成的一级鞍点, 虚振动频率是 $572i \text{ cm}^{-1}$, 其本征向量对应 $\text{C}-\text{H}$ 键的断裂和 $\text{Ni}-\text{H}$ 键的生成, 相应的键长分别为 0.1892 和 0.1474 nm. 该鞍点的能量比 **1** 高 112.93 kJ/mol, 但比反应物低 40.74 kJ/mol. 它的结构和能量已经非常相似于中间体 **2**, 仅比 **2** 高 3.0 kJ/mol, 显然它是该势能面上连

接 **1** 和 **2** 的一个晚期鞍点. 参考式(1)建议的反应机理, 我们尝试寻找 Ni^+ 插入 $\text{C}-\text{H}$ 键之后相应于 $\beta-\text{CH}_3$ 转移的过渡态, 反复寻找仅能获得一个构型上类似的鞍点 TS2, 但振动分析表明其本征向量对应 $\text{Ni}-\text{H}$ 键上的 H 向甲基迁移, 而不是 $\beta-\text{CH}_3$ 的转移, 它的振动虚频是 $630i \text{ cm}^{-1}$. 为进一步确认它所连接的反应物和产物, 我们对其进行了内禀反坐标 (IRC) 计算, 采用程序默认的步长分别向前、后两个方向各走 40 步, 结果分别到达中间体 **3** 和 **4**. 由此我们认为 Ni^+ 插入一级 $\text{C}-\text{H}$ 键后不能通过 $\beta-\text{CH}_3$ 转移导致 CH_4 的还原消除, 这与以前推测的反应机理明显不同. 我们也注意到 TS2 的构型类似于式(1)中的 **C**, 但它是该势能面上的一个鞍点而不是一个极小.

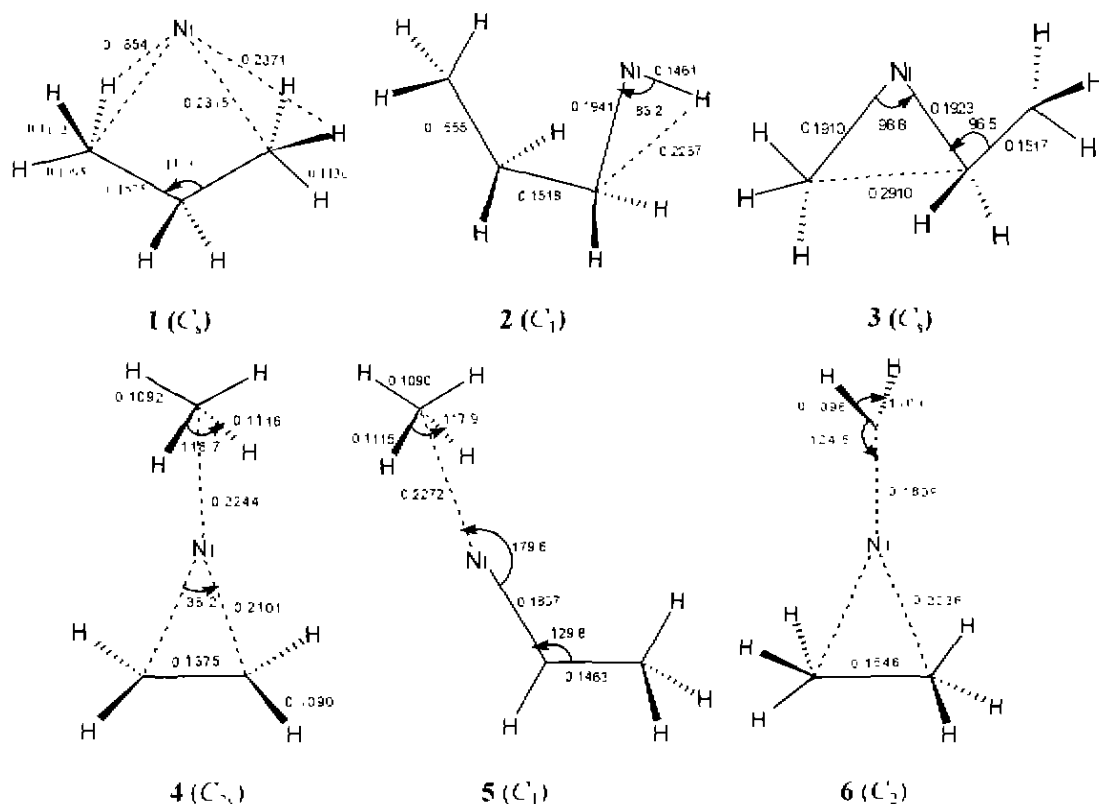


图2 $[\text{Ni}, \text{C}_3, \text{H}_8]^+$ 势能面上各中间体的构型[键长: nm, 键角: ($^\circ$)]

Fig.2 Optimized geometries of various intermediates on the potential energy surface of $[\text{Ni}, \text{C}_3, \text{H}_8]^+$

TS3 是一个 C—C 键活化过渡态, C—C 的距离被拉长到 0.2189 nm, 它连接初始配合物 **1** 和插入中间体 **3**, 该过渡态的振动虚频是 241 i cm^{-1} , 其能量分别比 **1** 和 **3** 的能量高 102.70 和 35.17 kJ/mol. 与 C—H 键活化过渡态 TS1 相比, 它的能量低 10.23 kJ/mol. 因此在该势能面上 C—C 键活化是一个能量上稍有利的过程. 这情形与我们最近报道的 $\text{Ni}^+ + \text{C}_2\text{H}_6$ 反应类似^[12].

TS4, TS5 和 TS6 是三个典型的氢转移过渡态. 其中 TS4 和 TS5 是两个相似的三中心过渡态结构, 均对应 1,2-H 转移. TS4 是该势能面上能量最高的一个鞍点, 比进入通道的能量高 99.72 kJ/mol. 虚振动模式表明, 该过渡态对应二级 C 原子上的 H 向一级 C 上转移, 欲形成和欲断裂的 C—H 键长分别为 0.1489 和 0.1451 nm, 振动虚频是 1457 i cm^{-1} , 显然

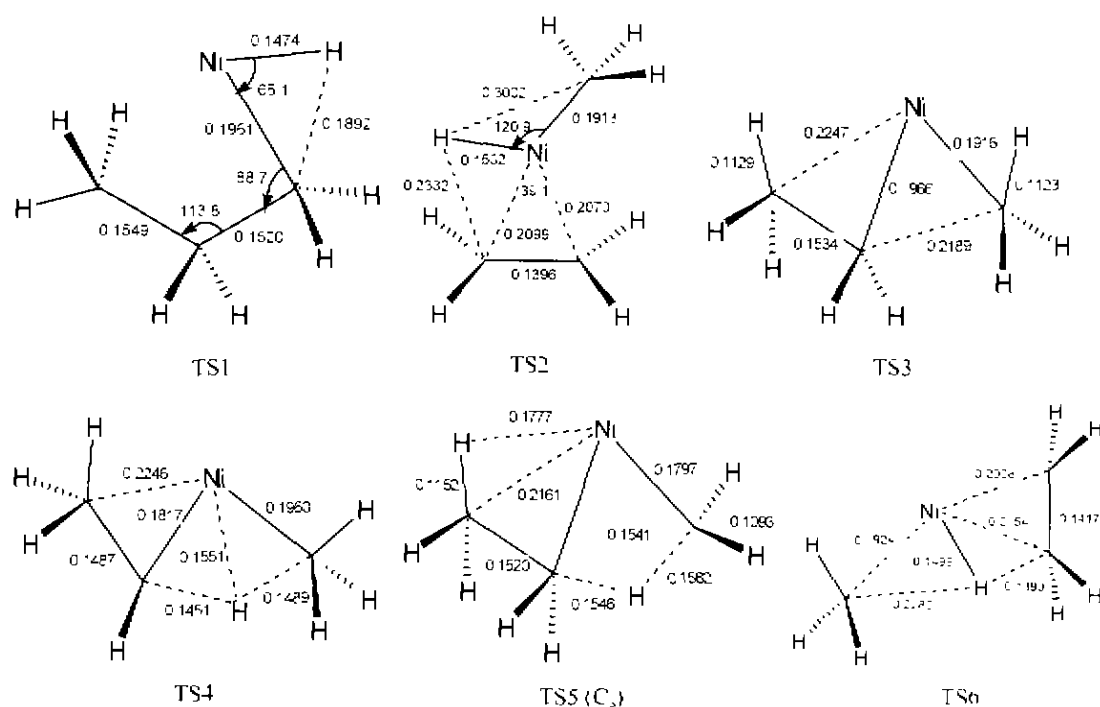
它连接中间体 **3** 和 **5**, 正、逆方向的活化能分别为 185.86, 174.98 kJ/mol. TS5 具有 C_s 对称性, 它的虚振动频率是 1251 i cm^{-1} . 是一级 C 上的 H 向二级 C 迁移, 它连接中间体 **3** 和 **6**, 其能量比 TS4 低 27.67 kJ/mol. 在 TS5 中, 即将断裂的 C—H 键被拉长到 1.582 nm, 新生成的 C—H 键长是 0.1546 nm. **6** 的进一步解离将导致 C_2H_6 的生成. 因此可以预测, 在 $\text{Ni}^+ + \text{C}_2\text{H}_6$ 反应中, C_2H_6 也是伴随 CH_4 的可能产物之一. TS6 是继 Ni^+ 插入 C—C 键后势能面上出现的一个 1,3-H 转移过渡态, 其中预断裂和预形成的 C—H 键长分别为 0.1395 和 0.2283 nm, 显然它连接中间体 **3** 和 **4**. 与 TS4 和 TS5 相比, TS6 是 1,3-H 转移的早期鞍点, 也是 Ni^+ 插入 C—C 和 C—H 键后反应途径上能量最低的鞍点.

表 1 各组分的总能量(Hartree)和相对能量(kJ/mol)

Table 1 Total and relative energies for the optimized species^a

Species	$\langle S^2 \rangle$, hart		Total energies	Relative energies	ZPE	
$\text{Ni}({}^2\text{D}) + \text{C}_2\text{H}_6$	0.7516	0.0	-1627.0463597	0.0	273.38	
1	0.7543		-1627.1048886	-153.67	271.68	
2	0.7763		-1627.0615305	-43.74	261.62	
3	0.7815		-1627.0791700	-86.14	262.31	
4	0.7566		-1627.1298666	-219.25	262.75	
5	0.7939		-1627.0750265	-75.26	261.97	
6	0.9433		-1627.0507558	-11.54	260.38	
TS1	0.7630		-1627.0618756	-40.74	258.85	
TS2	0.8815		-1627.0202904	68.44	247.19	
TS3	0.7546		-1627.0657744	-50.97	263.40	
TS4	0.7795		-1627.0083041	99.92	245.38	
TS5	0.7821		-1627.0189178	72.05	249.77	
TS6	0.7584		-1627.0428632	9.18	248.30	
$\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)^+ + \text{CH}_4$	0.7542	0.0	-1627.0449490	-127.57	140.54	118.80
$\text{Ni}(\text{CH}_3)^+ + \text{C}_2\text{H}_4$	0.7536	0.0	-1627.0562623	-26.00	119.69	134.50
$\text{NiCH}_2({}^1\text{A}_1) + \text{C}_2\text{H}_6$	0.8771	0.0	-1627.0139320	85.14	59.14	197.56
$\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_6)^+ + \text{CH}_2({}^3\text{B}_1)$	0.7548	2.005	-1626.9463361	262.61	197.21	45.74
$\text{Ni}(\text{CHCH}_3)^+({}^2\text{A}_1) + \text{CH}_4$	0.7855	0.0	-1627.0493575	-7.87	133.40	118.80
$\text{Ni}(\text{CH}_3)^+ + \text{CHCH}_2({}^3\text{A})$	0.7536	2.006	-1626.9455491	264.68	119.69	134.76

^a 包括零点能, ^b 消除污染前的 $\langle S^2 \rangle$ 期望值, ^c 该栏中的两个值分别对应两个反应物或产物。

图 3 $[\text{Ni}, \text{C}_2, \text{H}_8]^+$ 势能面上各过渡态的构型[键长: nm, 键角: (°)]Fig. 3 The optimized geometries of various saddle points on the potential energy surface of $[\text{Ni}, \text{C}_2, \text{H}_8]^+$

根据以上获得的各中间体和过渡态的结构特点,我们将 $[\text{Ni}, \text{C}_3, \text{H}_8]^+$ 势能面上 CH_4 还原消除的机理见图 4 所示的势能剖面图中.由此看出, $[\text{Ni}, \text{C}_3, \text{H}_8]^+$ 势能面上 CH_4 消除反应经历两个基元步骤: Ni^+ 首先活化 $\text{C}-\text{C}$ 键形成插入中间体,然后通过 $\text{H}-$ 转移过渡态异构化为产物型中间体并继而解离生成 CH_4 .

2.3 活化能和反应热

图 4 给出了镍离子与丙烷反应中甲烷还原消除的三个反应通道.初始配合物 **1** 首先分别通过 $\text{C}-\text{H}$ 和 $\text{C}-\text{C}$ 键活化形成中间体 **2** 和 **3**,其活化能分别为 112.93 和 102.70 kJ/mol,是能量上相互竞争的两个过程.从 **3** 分别经过四个不同的异构化过渡态,形成中间体 **4**, **5** 和 **6**,其活化能分别为 95.32, 185.86 和 158.19 kJ/mol,四个过渡态的能量均高于反应物能量,显然与第一步 $\text{C}-\text{C}$ 键活化相比,第二步反应即

中间体 **3** 的异构化过程是能量的瓶颈步骤.这与 Ni^+ 与 C_2H_6 的反应非常相似,可能是这类反应的一般规律性.从图 4 容易看出,在 Ni^+ 与 C_3H_8 反应中 CH_4 消除的最有利通道是: $\text{Ni}^+ + \text{C}_3\text{H}_8 \rightarrow \mathbf{1} \rightarrow \text{TS3} \rightarrow \mathbf{3} \rightarrow \text{TS6} \rightarrow \mathbf{4} \rightarrow \text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)^+ + \text{CH}_4$, 反应放热为 127.57 kJ/mol,与实验测定值 106.13 kJ/mol 符合较好.**4** 的另一退出通道是解离生成 NiC_2H_4^+ 与 CH_4 , 放热 26.00 kJ.**5** 的进一步解离也可得到 CH_4 , 放热 7.81 kJ/mol.从 **6** 可以得到 $\text{Ni}^+ - \text{CH}_2(^2\text{A}_1)$ 和 C_2H_6 , 该过程吸热 85.14 kJ/mol. **5**, **6** 也可分别从另外一个通道退出,如图 4 所示,不过这些通道在能量上是非常不利的.另外,中间体 **2**, **3** 也可通过直接断裂 $\text{Ni}-\text{C}$ 或 $\text{Ni}-\text{H}$ 键形成碎片离子和自由基作为退出通道,即 $\mathbf{2} \rightarrow \text{NiH}^+ + \text{C}_3\text{H}_7$ 或 $\mathbf{2} \rightarrow \text{NiC}_3\text{H}_7^+ + \text{H}$; $\mathbf{3} \rightarrow \text{NiCH}_3^+ + \text{C}_2\text{H}_5$ 或 $\mathbf{3} \rightarrow \text{CH}_3^+ + \text{NiC}_2\text{H}_5^+$. 计算表明这些过程吸热较多,在能量上也是不利的.

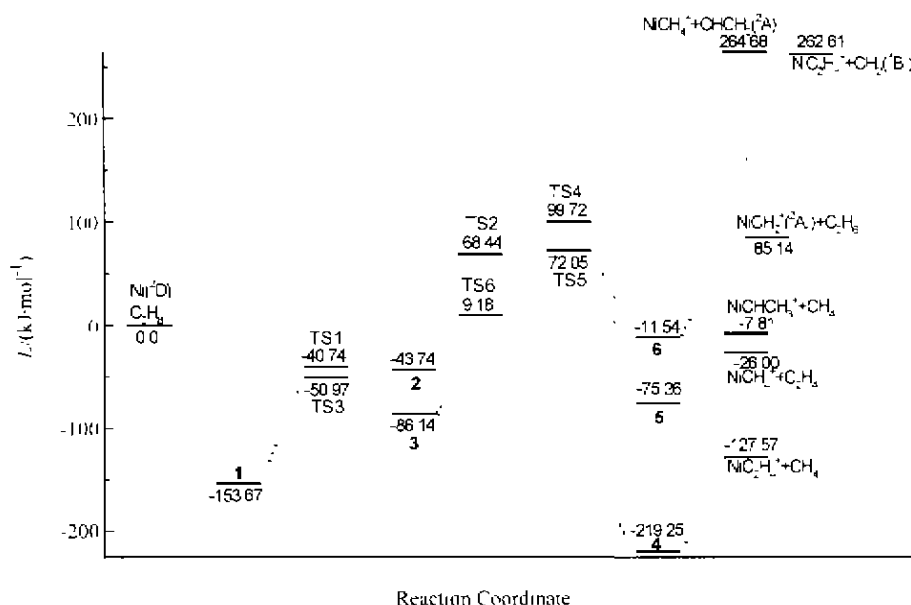


图 4 $[\text{Ni}, \text{C}_3, \text{H}_8]^+$ 势能面上 CH_4 消除机理的势能剖面图(含零点能校正)

Fig. 4 The overall profile of the potential energy surface for the CH_4 elimination mechanism in the reaction of $\text{Ni}^+ (^2\text{D})$ with propane (zero-point-energy corrections have been taken into account)

另外,为说明本文计算方法的可靠性,我们有必要讨论一下自旋态污染问题.非限制性的单参考态波函数的主要缺陷是会造成自旋态污染,严重的污染会使计算的势垒有很大的偏差.为此我们检查了反应中所涉及各物种的 S^2 期望值.在消除自旋污染以前,除 **6**, TS2 和 $\text{NiCH}_2^+ (^2\text{A}_1)$ 三个组分偏离它们纯二重态的准确值(0.75)稍大以外(见表 1),其余都非常接近它们纯自旋态的 S^2 期望值.消除污染

后,所有物种的 S^2 投影值都与它们相应纯自旋态的值一致(双重态为 0.75,三重态为 2.00),说明波函数被高自旋态污染的程度很小.因此我们用 UB3LYP 方法研究此反应是合理的,给出的各组分结构和能量是可靠的.

3 结论

本文以 Ni^+ 和 C_3H_8 反应为例研究了过渡金属离子与烷烃的反应机理. 用密度泛函 UB3LYP 方法预测了 $[\text{Ni}, \text{C}_3, \text{H}_8]^+$ 基态势能面上各种可能的中间体、过渡态和产物的结构, 给出了 Ni^+ 与 C_3H_8 反应中 CH_4 消除机理的详情.

1. Ni^+ 与 C_3H_8 的反应是一个典型的加成-消除反应, 每条通道均由两个基元步骤组成, 即 Ni^+ 首先活化 C—C 键形成插入中间体, 然后异构化重排为产物中间体, 继而解离生成 CH_4 . 后者是反应途径上的瓶颈步骤.

2. 能量最有利的加成-消除通道是: $\text{Ni}^+ + \text{C}_3\text{H}_8 \rightarrow \text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)^+ + \text{CH}_4$, 计算的反应热为 127.85 kJ/mol. 该通道经历的两个基元步骤的活化能分别为 102.7 和 95.32 kJ/mol.

3. 文献中推测的中间体 C 并不是 $[\text{Ni}, \text{C}_3, \text{H}_8]^+$ 势能面上的一个极小点, 不能稳定存在.

4. 与以前假定的机理不同, 本文的研究结果表明: Ni^+ 插入一级 C—H 键不能导致 CH_4 的还原消

除.

References

- 1 Allison, J.; Freas, R. B.; Ridge, D. P. *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, *101*, 1332
- 2 Martins Simoes, J. A.; Beauchamp, J. L. *Chem. Rev.*, **1990**, *90*, 629.
- 3 Eller, K.; Schwarz, H. *Chem. Rev.*, **1991**, *91*, 1121
- 4 Haggan, J. *Chem. Eng. News*, **1993**, *71*, 27
- 5 Freiser, B. C. *Acc. Chem. Res.*, **1994**, *27*, 353
- 6 Ziegler, F. *Chem. Rev.*, **1991**, *91*, 651
- 7 Labanowski, J. K.; Andzelm, J. W. *Density Functional Methods in Chemistry*, Springer-Verlag, New York, **1991**.
- 8 Raghavachari, K.; Trucks, G. W. *J. Chem. Phys.*, **1989**, *91*, 1062
- 9 Wachters, A. J. H. *J. Chem. Phys.*, **1970**, *52*, 1033.
- 10 Hay, P. J. *J. Chem. Phys.*, **1977**, *66*, 4377.
- 11 *Gaussian 98*, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, **1998**
- 12 Zhang, D. - J.; Liu G. - B.; Hu, H. - Q.; Liu, Y. - J. *J. Mol. Struct.*, to be published.

(Ed. SHEN Hong)

(DONG Hua - Zhen)