

# 气相中 $\text{VO}_2^+ + \text{CH}_4$ 反应的理论研究

陈晓霞

(四川理工学院化学与制药工程学院, 四川 自贡 643000)

**摘要:**运用密度泛函 B3LYP/6-311++G(3df,3pd)//6-311G(2d,p)法研究了  $\text{VO}_2^+ (^1A_1/^3A')$  +  $\text{CH}_4$  生成  $\text{P1}[\text{V}(\text{OCH}_2)^+ + \text{H}_2\text{O}]$  和  $\text{P2}[(\text{OCH}_2)^+ + \text{H}_2]$  的气相反应,揭示了  $\text{VO}_2^+$  活化甲烷的微观机理,研究表明生成 P2 的反应是主反应通道,并对影响反应机理和反应速率的势能面交叉现象进行了讨论。

**关键词:**密度泛函;甲烷活化;势能面交叉现象

**中图分类号:**0641.12

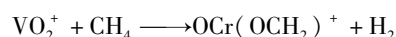
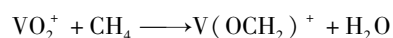
**文献标志码:**A

## 引言

甲烷是最稳定的有机分子之一,它的空间结构为正四面体,属于高度对称的  $T_d$  四面体群,其 4 个 C-H 键的平均键能为  $414 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,第一个 C-H 键的解离能高达  $435 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,是一种非常稳定的烃<sup>[1]</sup>。

甲烷是煤层气和天然气的主要成分,随着石油资源的日益枯竭,储量丰富的天然气资源将成为未来最具有希望的替代能源和化工原料之一。专家预测<sup>[2]</sup>,到 21 世纪 20 年代,世界能源结构中天然气的占有率将从目前的 25% 增长到 40%,从而代替石油成为全球最主要的能源。勘探表明,我国天然气远景储量达 43 万亿立方米,占世界天然气储量的 10%。然而,甲烷作为一种重要的碳源主要用于化工原料的生产,将甲烷转化为更有用的化学物质的技术需要进一步的发展<sup>[3]</sup>。另一方面,目前人们期望氢气作为一种清洁燃料,由于甲烷中氢/碳比高于其它的烃,甲烷可以作为良好的氢气的原材料而被关注。而且,因其比二氧化碳的暖化能力大,甲烷被认为是一种温室气体。以 100 年计,甲烷让地球提高的温度是二氧化碳的 25 倍<sup>[4]</sup>。以上事实使得甲烷高效活化和选择转化成为了催化乃至化学领域的

一大难题<sup>[5]</sup>,长期以来一直受到科研工作者的广泛关注和重视,这将会带来极大的经济效益和社会效益。2006 年,王永成研究小组<sup>[6]</sup>运用量子化学 DFT 方法对中间过渡金属氧化物离子  $\text{CrO}_2^+$  活化甲烷这一体系进行了研究,较全面系统地探讨了  $\text{CrO}_2^+$  活化甲烷 C-H 键的微观机理。而本文则探究了前过渡金属氧化物离子  $\text{VO}_2^+$  在单重态和三重态两个势能面上活化甲烷的三条反应路径:



并且对反应过程中发生的势能面交叉现象进行了讨论,深刻揭示了  $\text{VO}_2^+$  活化甲烷 C-H 键的微观机理。

## 1 计算方法

与以往的研究方法<sup>[6,9]</sup>一样,采用 B3LYP 方法在 6-311G(2d,p)水平上,对单重态和三重态两个反应势能面上的反应物、中间体、过渡态和产物的构型进行了全参数优化,并通过频率分析,证实了各反应物、中间体和产物的能量是局部极小,各过渡态构型有唯一虚频。并且在 B3LYP/6-311++G(3df,3pd)水平上计算了各驻点的总能量。两个势能面上的反应物、中间体、过渡态

收稿日期:2013-04-11

基金项目:四川省教育厅项目(12ZB287)

作者简介:陈晓霞(1981-),女,山西朔州人,讲师,硕士,主要从事化学动力学和量化计算方面的研究,(E-mail)cxx8051@163.com

及产物的主要结构参数如图 1 和图 2 所示。

## 2 结果与讨论

### 2.1 反应物优化结果

根据文献[10]提供的信息,反应物  $\text{VO}_2^+$  存在两种不同自旋多重度的基态(图 1):单重态和三重态。利用 B3LYP 方法在 6-311G(2d,p) 水平上优化得出这两种自旋多重度不同的反应物的结构,其中单重态属于  $C_{2v}$  点群,对称性较高,两个 V-O 键长相等为 0.1546 nm, O-V-O 键角为  $106.2^\circ$ ,能量较低;三重态属于  $C_s$  点群,对称性较低,键长不等,分别为 0.1763 nm 和 0.1529 nm,键角略大,为  $110.0^\circ$ ,能量较单重态高  $143.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。单重态的  $\text{VO}_2^+$  为其更稳定的基态。

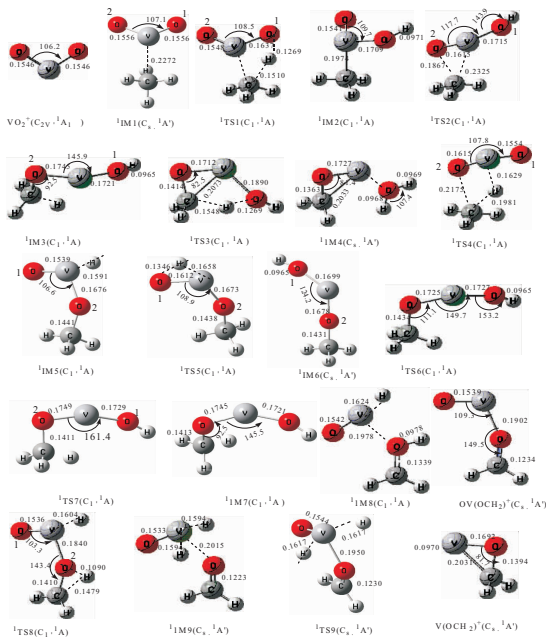


图 1 B3LYP/6-311G(2d,p) 水平上单重态势能面上各驻点的几何构型(键长单位: nm, 键角单位:  $^\circ$ )

### 2.2 反应机理

根据大量计算得出  $\text{VO}_2^+$  活化甲烷可以得到两种不同的产物且有三条不同的反应通道。由于反应物  $\text{VO}_2^+$  存在两种自旋多重度的基态,所以反应可以发生在两个不同的势能面上。经 B3LYP/6-311 + + G(3df, 3pd) 能量校正后的  $\text{VO}_2^+$  和  $\text{CH}_4$  在两个势能面上的三条反应路径示意图如图 3 所示。在第一条反应路径(图 3a)中:两个不同的反应势能面上的反应路径很相似。首先,反应物  $\text{VO}_2^+(C_{2v}, ^1A_1) / \text{VO}_2^+(C_s, ^3A'')$  和  $\text{CH}_4$  形成反应物复合物  $^1\text{IM}_1 / ^3\text{IM}_1$ ,接着  $^1\text{IM}_1 / ^3\text{IM}_1$  中与碳原子相连的一个 H 原子向其中一个 O 原子(1 号 O 原子)迁移而使 C-H 键断裂并形成 O-H 键,经过能垒为  $126.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} /$

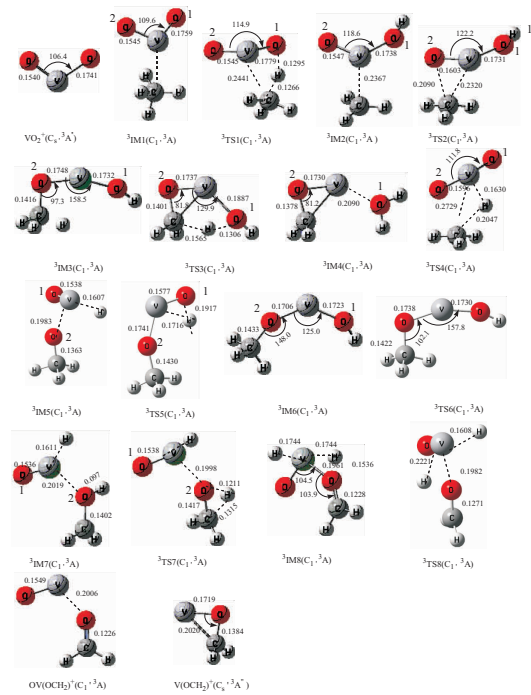


图 2 B3LYP/6-311G(2d,p) 水平上三重态势能面上各驻点的几何构型(键长单位: nm, 键角单位:  $^\circ$ )

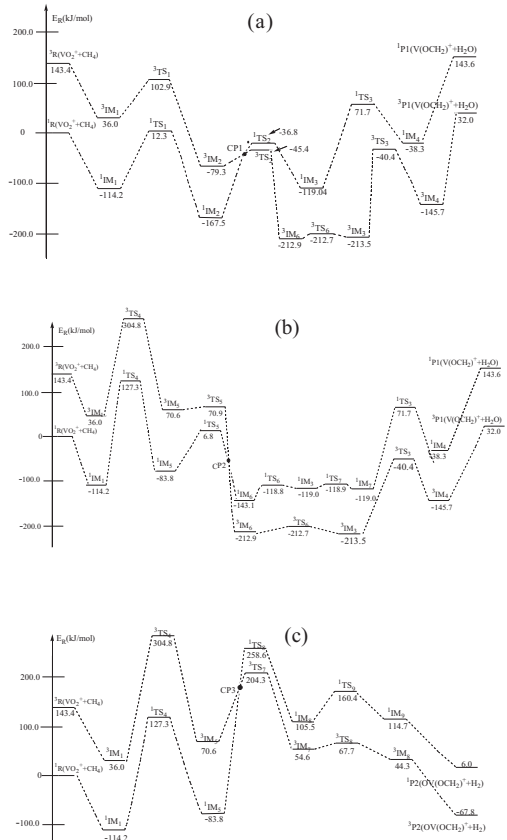


图 3 经 B3LYP/6-311 + + G(3df, 3pd) 能量校正后的  $\text{VO}_2^+$  和  $\text{CH}_4$  在两个势能面上的三条反应路径示意图  $66.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  的过渡态  $^1\text{TS}_1 / ^3\text{TS}_1$  形成了中间体  $^1\text{IM}_2 / ^3\text{IM}_2$ 。然后,随着 O-V-O 键角逐渐增大, V 原子

向另一个 O 原子(2 号 O 原子)不断靠近而成键,经过过渡态 ${}^1\text{TS}_2/{}^3\text{TS}_2$ 而形成中间体 ${}^1\text{IM}_3/{}^3\text{IM}_3$ 。随着反应的进行,与碳原子相连的另一个 H 原子向 1 号 O 原子迁移而使第二个 C-H 键断裂,经过能垒为  $190.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ / $173.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  的过渡态 ${}^1\text{TS}_3/{}^3\text{TS}_3$ , V-O<sub>1</sub> 键逐渐地被拉长而断裂形成产物复合物 ${}^1\text{IM}_4/{}^3\text{IM}_4$ ,最终生成产物  $\text{P1}[\text{V}(\text{OCH}_2)^+ + \text{H}_2\text{O}]$ 。

相比于第一条反应路径,第二条反应路径(图 3b)与其产物相同,但具体的反应历程却不同。生成 ${}^1\text{IM}_1/{}^3\text{IM}_1$ 后,反应首先经历了 ${}^1\text{TS}_4/{}^3\text{TS}_4$ 这一过渡态,使得与碳原子相连的一个 H 原子向 V 原子方向迁移而使 C-H 键断裂,同时 C 原子与 2 号 O 原子逐渐形成 C-O 键而生成 ${}^1\text{IM}_5/{}^3\text{IM}_5$ 。接着,这个 H 原子继续向 1 号 O 原子迁移并形成 O-H 键而生成 ${}^1\text{IM}_6/{}^3\text{IM}_6$ 。当经过 C-O-V 键角弯曲振动的过渡态 ${}^1\text{TS}_6/{}^3\text{TS}_6$ , C-O-V 键角发生较大弯曲变为几乎  $90^\circ$  而形成中间体 ${}^1\text{IM}_5/{}^3\text{IM}_5$ 。不过在单重态势能面上, ${}^1\text{IM}_6$  经过 ${}^1\text{TS}_6$  直接生成的是 ${}^1\text{IM}_7$ ,它和 ${}^1\text{IM}_3$  是一一对映异构体。后面的历程和第一条路径是相同的,经过  $\text{TS}_3$  到达  $\text{IM}_4$  再生成产物 P1。在这条反应路径中虽然  $\text{IM}_5$  容易生成  $\text{IM}_6$ ,之后反应经历的过渡态能垒也不是很高,但是  $\text{IM}_1$  生成  $\text{IM}_5$  经过的过渡态 ${}^1\text{TS}_4/{}^3\text{TS}_4$  的能垒却高达  $241.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ / $268.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,所以这条反应路径也不易发生。

第三条路径(图 3c)中反应开始的方式与第二条路径的开始阶段相同。反应生成 ${}^1\text{IM}_3/{}^3\text{IM}_3$ 后,经历了 ${}^1\text{TS}_8/{}^3\text{TS}_7$ 这一过渡态,与碳原子相连的另一个 H 原子向 2 号 O 原子迁移而使第二个 C-H 键断裂并形成 O-H 键,生成 ${}^1\text{IM}_8/{}^3\text{IM}_7$ ,此后的反应路径就较为平坦,这个被解离出来的 H 原子继续向 V 原子方向迁移而形成 ${}^1\text{IM}_9/{}^3\text{IM}_8$ 。接着分别处于 V 原子两边的两个 H 原子不断远离 V 原子并成键,最终生成产物  $\text{P2}[\text{OV}(\text{OCH}_2)^+ + \text{H}_2]$ 。第三条反应路径与前两条相比很明显是一条放热的( $-67.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )反应路径,产物比较容易生成,但反应经历的过渡态  $\text{TS}_4$  的能垒较高,因此整条通道发生起来具有一定的困难。

### 2.3 势能面交叉现象

运用 B3LYP/6-311 + + G(3df,3pd)方法计算可知,三重态  $\text{VO}_2^+(\text{Cs}, 3\text{A}'')$  的能量比单重态  $\text{VO}_2^+(\text{C}_{2v}, {}^1\text{A}_1)$  的能量高,在路径一中 ${}^3\text{IM}_2$  和 ${}^1\text{IM}_2$  的能量分别为  $-79.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  和  $-167.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , ${}^3\text{IM}_2$  的能量高于 ${}^1\text{IM}_2$  的,但是 ${}^3\text{IM}_3$  的能量为  $-215.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  却低于 ${}^1\text{IM}_3$  的  $-119.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。根据 Hammond<sup>[11]</sup> 假设,推断出在

反应过程中发生了势能面交叉现象,属于 Hammond 假设的第三种情况,即交叉现象出现在过渡态之前,且是一个典型的两态反应<sup>[11]</sup>。大致的势能面交叉位置在  $\text{IM}_2 \rightarrow \text{TS}_2$  过程中 CP1 附近。运用同样的方法,找到路径二中发生势能面交叉现象大致的位置在  $\text{TS}_5 \rightarrow \text{IM}_6$  过程中 CP2 附近,属于 Hammond 假设的第二种情况,即交叉现象出现在过渡态之后。路径三中发生势能面交叉现象大致的位置在  $\text{IM}_5 \rightarrow \text{TS}_7$  过程中 CP3 附近,属于 Hammond 假设的第三种情况,即交叉现象出现在过渡态之前。总观三条反应路径,当  $\text{VO}_2^+$  在单重态势能面上插入到  $\text{CH}_4$  的 C-H 键生成稳定的中间体( $\text{IM}_2$ 、 $\text{IM}_5$ )后,第一个 C-H 键被活化,随着反应体系通过“系间窜越”转到能量较低的三重态势能面上进行,第二个 C-H 键的活化发生在更为平坦的三重态势能面上,由于 CP1、CP2 和 CP3 都出现在反应较前面的阶段,所以势能面交叉附近的自旋翻转成为了控制整个反应速率的因素之一。

### 3 结束语

采用密度泛函 B3LYP/6-311 + + G(3df, 3pd)//6-311G(2d, p)研究了气相中  $\text{VO}_2^+(\text{A}_1/{}^3\text{A}')$  活化甲烷生成  $\text{P1}[\text{V}(\text{OCH}_2)^+ + \text{H}_2\text{O}]$  和  $\text{P2}[(\text{OCH}_2)^+ + \text{H}_2]$  的反应。探索了三条反应路径,其中生成 P1 产物有两条反应通道。相比而言,生成 P2 产物,即第三条路径为较有利反应通道。其结果与前过渡金属离子  $\text{CrO}_2^+ + \text{CH}_4$  体系<sup>[6]</sup> 的反应机理极其相似,且反应过程中都发生了势能面交叉现象,甲烷的 C-H 键的活化过程同样涉及自旋多重度的改变,且是一个典型的 TSR 反应。研究结果既可深刻理解该反应的反应机理,为以后的实验研究提供有用的理论依据,同时也可以为  $\text{VO}_2^+$  与其它饱和烃和不饱和烃反应的实验研究提供帮助。

### 参考文献:

- [1] Golden D M, Denson S W. Free-radical and molecule thermochemistry from studies of gas-phase iodine-atom reactions[J]. Chem. Rev., 1969, 69: 125-137.
- [2] 李文钊. 天然气催化转化新进展[J]. 石油与天然气化工, 1998(1): 65-69.
- [3] Leny Y, Hisao Y. Photocatalytic conversion of methane [J]. Chem. Soc. Rev., 2008, 37: 1592-1602.
- [4] Forster P, Ramaswamy V, Artaxo P, et al. in Climate Change 2007: The Physical Science Basis[M]. Cambridge: Cambridge University Press, 2007.

- [5] Crabtree R H. Aspects of Methane Chemistry[J]. Chem Rev.,1995,95:987-998.
- [6] 陈晓霞,王永成,耿志远,等.气相中  $\text{CrO}_2^+$  活化甲烷 C-H 键的理论研究[J].化学学报,2006,64(7):636-647.
- [7] Chen X X,Feng X S,Gao L G,et al.A Theoretical study of C-C bond activation of  $\text{C}_2\text{H}_4$  in gas phase[J].Journal of Molecular Structure:Theochem,2009,906:31-34.
- [8] Chen X X.Theoretical study on the mechanism of the  $\text{VO}_2^+ + \text{H}_2$  reaction in gas phase[J]. Chinese J. Struct. Chem,2012,31(2):161-166.
- [9] Chen X X.A theoretical study of H-H  $\sigma$  bond activation catalyzed by  $\text{VO}_2^+$  in gas phase[J].International Journal of Quantum Chemistry,2012,112:359-366.
- [10] Gracia A,Sambrano J R,Safont V S,et al.Theoretical Study on the Molecular Mechanism for the Reaction of  $\text{VO}_2^+$  with  $\text{C}_2\text{H}_4$ [J].J.Phys. Chem.A.,2003,107:3107-3120.
- [11] Schröder D,Shaik S,Schwarz H. Two-State Reactivity as a New Concept in Organometallic Chemistry[J]. Acc.Chem.Res.,2000,33:139-145.

## Theoretical Study of the Reaction of $\text{VO}_2^+ + \text{CH}_4$ in the Gas Phase

CHEN Xiao-xia

(School of Chemical and Pharmaceutical Engineering, Sichuan University of Science & Engineering, Zigong 643000, China)

**Abstract:** The gas-phase reaction of  $\text{VO}_2^+ (^1\text{A}_1 / ^3\text{A}') + \text{CH}_4$  generated P1 [ $\text{V}(\text{OCH}_2)^+ + \text{H}_2\text{O}$ ] and P2 [ $(\text{OCH}_2)^+ + \text{H}_2$ ] has been studied by using density functional theory (DFT) at the B3LYP/6-311++G(3df,3pd)//6-311G(2d,p) level, which reveals the reaction mechanism of activation of C-H bond of  $\text{CH}_4$  by  $\text{VO}_2^+$ . The research results show that the reaction channel of forming P2 is the dominant one. The potential energy surface-crossing phenomenon is also discussed which dramatically affects reaction mechanism and reaction rate.

**Key words:** DFT; methane activation; potential energy surface-crossing phenomenon