

RRKM理论研究 $N(^4S) + CH_2X$ ($X = F, Cl$) 的反应通道^{*}

李江, 周晓国, 裴林森, 陈从香, 俞书勤^{**}, 马兴孝

(中国科学院选键化学实验室, 中国科学技术大学化学物理系, 合肥 230026)

摘要: 采用 RRKM 理论和疏松过渡态模型计算了 $N(^4S) + CH_2X$ ($X = F, Cl$) 反应的微正则速率常数和通道分支比. 计算结果表明, 在较低的内能下 ($E = 280.29$ kJ/mol), $N(^4S) + CH_2F$ 的主要产物为 $NCHF + H$, 占总产物的 59.2%, 次要产物为 $H_2CN + F$, 占 37.4%. 而 $N(^4S) + CH_2Cl$ 反应在 $E = 267.78$ kJ/mol 时, 主要产物是 $H_2CN + Cl$, 占 90.3%, $NCHCl + H$ 只占 9.0%. 在内能较高的时候 (取 $E = 500.00$ kJ/mol), $N(^4S) + CH_2F$ 的主要通道并未变化, 而 $N(^4S) + CH_2Cl$ 的主要通道变为 $NCHCl + H$, 比例为 51.5%, $H_2CN + Cl$ 的比例降到 40.4%.

关键词: RRKM 理论; 氮原子; 卤代甲基; 微正则速率常数

中图分类号: O641.121 文献标识码: A

1 前言

以氟、氯部分取代的烷烃作为制冷剂和阻燃剂, 目前正在工业上得到了广泛的应用. 这些部分取代的卤代烷烃在对流层中会与 OH 自由基发生反应而生成卤代烷基自由基, 卤代烷基自由基会与 O 、 O_2 、OH 等自由基反应进一步氧化成为烷氧基自由基而降解^[1]. 关于 $O(^3P)$ 与卤代烷基的反应已经有了较多的工作. Seetula 等人用热管炉结合光电离质谱的方法研究了 $O(^3P)$ 与 CH_2Cl 反应^[2], 得到了该反应的速率常数, 并且检测到反应的主要产物是 $OCHCl$, 次要产物是 H_2CO . 王宝山等利用从头算的方法和 RRKM 理论研究了 $O(^3P)$ 与 CH_2X ($X = F, Cl$) 反应^[3,4], 给出了通道分支比, 他们得到的主要产物为 $OCHX + H$. 与之相似的反应还有 $N(^4S)$ 与 CH_3 的反应, Marston 等人对该体系的动力学性质进行了研究^[5,6], 得到了与温度相关的速率常数, 并且主要产物 $H_2CN + H$ 的通道分支比约为 90%. Gonzalez 等用从头算的方法研究了这一体系^[7], 给出了可能的反应机理, 计算结果表明在三重态的势能面上, 最可几的通道是 $N(^4S)$ 与 CH_3 结合生成的中间物经过一个 164.01 kJ/mol 的势垒生成 $H_2CN + H$. 但是, $N(^4S)$ 与 CH_2X 的反应却未见有实验和理论上的报

道. 最近, 我们用从头算方法研究了这两个反应, 给出了可能的反应机理. 本工作利用 RRKM 理论对该体系进行了处理, 得到了反应各通道的分支比, 并与前人的工作进行了比较和讨论.

2 计算方法

RRKM 理论^[8] 是一个比较可靠的计算微正则速率常数的方法. 对于一指定的能量 E , 微正则速率常数可表示为:

$$k(E) = \left(\frac{I_a^\ddagger I_b^\ddagger I_c^\ddagger}{I_a I_b I_c} \right)^{1/2} \frac{lg(G(E - E^\ddagger))}{hN(E)}$$

其中, l 为反应通道的多重度; h 为 Plank 常数; $(I_a^\ddagger I_b^\ddagger I_c^\ddagger)$ 和 $(I_a I_b I_c)$ 分别为过渡态和反应物的三个主转动惯量的乘积; $G(E - E^\ddagger)$ 为过渡态在能量为 $E - E^\ddagger$ 时的态数, 采用的是直接记数法^[9]; $N(E)$ 为反应物在内能 E 时的振动态密度, 由最速下降法得到^[10].

在应用 RRKM 理论时, 需要用到过渡态的构型及频率、能量等参数. 但是对于一些单分子解离反应是不存在过渡态的. Bunker 等认为单分子解离反应在碎片间距加大时^[11], 对一固定能量, 态密度会出现极小值, 对应的构型就是疏松过渡态的构型. 我们利用这一理论对所研究的无垒过程进行了处理.

所有的从头算工作都是在 Gaussian 98 程序

* 祝贺楼南泉院士 80 华诞. 国家重点基础研究基金(G1999075304)和高等学校博士学科点专项科研基金(1999035828)资助项目. ** 通讯联系人, E-mail: sqyu@ustc.edu.cn

包^[12]上完成的.首先采用 MP2/6-31G(d,p)方法对各物种进行优化,得到构型与频率,在此构型基础上用 QCISD(T)/6-311++G(3df,2p)计算单点能,由于 Gaussian 程序采用谐振子模型,计算得到的振动频率一般偏高,因此,将 MP2/6-31G(d,p)方法得到的频率和零点能乘以 0.95,以消除系统误差.

3 计算结果

我们计算的 N(⁴S)与 CH₂F、CH₂Cl 反应的势能曲线如图 1 所示.可以看到,主要的反应机理是 N(⁴S)与 CH₂X(X = Cl, F)首先直接键合成一富能中间物 IM1X(NCH₂X),然后 IM1X 发生一系列的解离异构,最终得到反应产物.

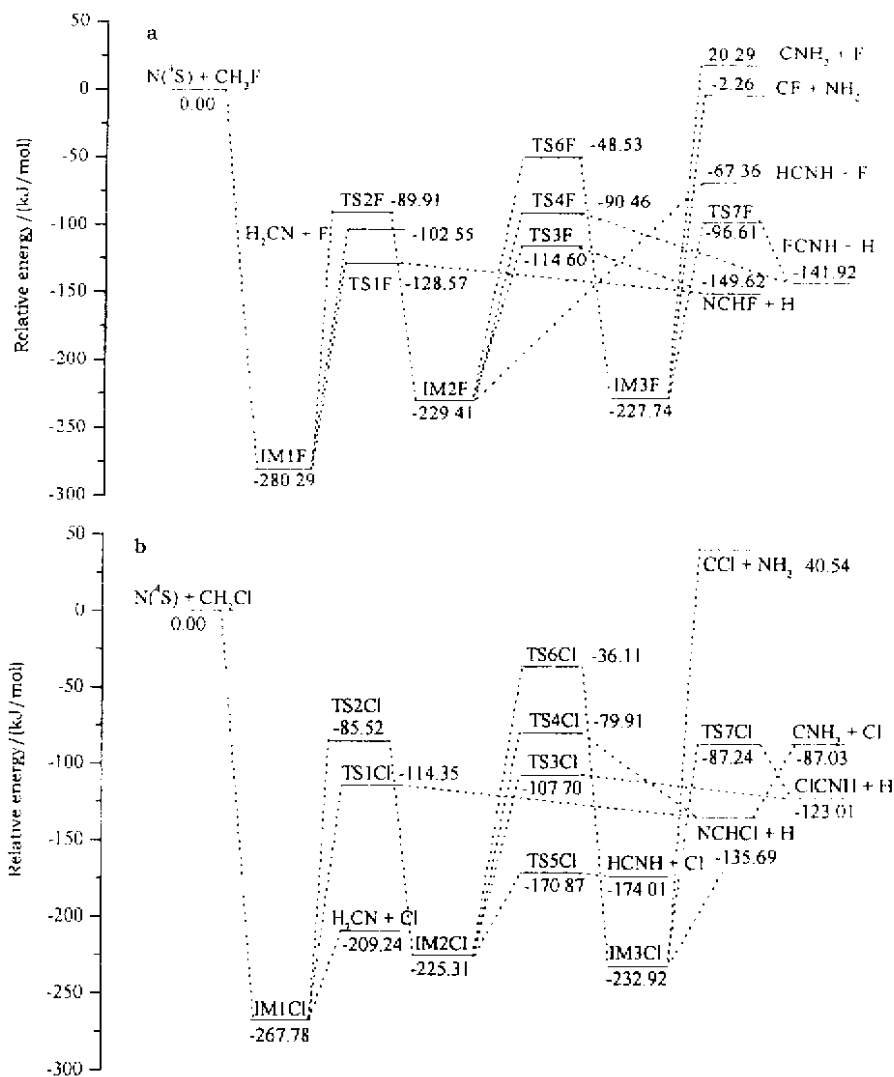
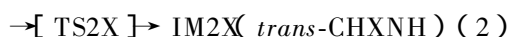


图 1 基态氮原子与卤代甲基的反应过程示意图

Fig. 1 Energetically profile for the reaction of nitrogen atom and halogenated methyl radical

3.1 IM1X 解离、异构的微正则速率常数



IM1X 共有三个反应通道,其中通道(3)是一个无垒过程,为此采用变分过渡态理论处理.我们用局部优化的方法计算了体系总能量随碳卤键键长变化的趋势,这是一个单调递增的过程,最终能量趋近于

解离产物的能量.我们发现,对于 IM1F,在能量为 280.29 kJ/mol 时,态密度极小值对应的 C-F 键键长为 2.05 Å;在 267.78 kJ/mol 的能量下,IM2Cl 的态密度极值点对应的 C-Cl 键键长为 2.18 Å.改变能量的取值就可以得到一系列的键长,由这些键长对应的构型与能量、频率等参数,就可以计算出反应的微正则速率常数.计算结果如图 2、表 1a 所示.

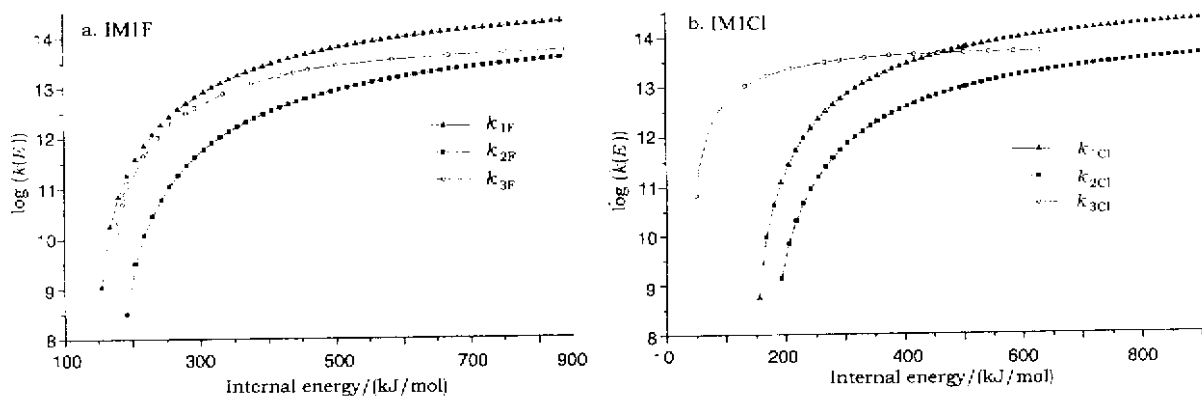


图 2 IM1X 解离的微正则速率常数与内能的关系曲线

Fig.2 Dependence of the microscopic rate constants on internal energy for the unimolecular dissociation of IM1X

表 1 各产物通道的 RRKM 微正则速率常数及其分支比(括号内数据为分支比)

Table 1 The microscopic rate constants and the corresponding product branching ratios in parentheses

a. IM1X	$E/(kJ/mol)$	k_{1X}/s^{-1}	k_{2X}/s^{-1}	k_{3X}/s^{-1}		
IM1F	280.29	$4.946E+1X(0.592)$	$2.819E+11(0.034)$	$3.131E+1X(0.374)$		
	500.00	$6.290E+1X(0.630)$	$8.850E+1X(0.089)$	$2.813E+1X(0.281)$		
IM1Cl	267.78	$3.133E+1X(0.090)$	$2.476E+11(0.007)$	$3.125E+1X(0.903)$		
	500.00	$6.063E+1X(0.515)$	$9.555E+1X(0.081)$	$4.756E+1X(0.404)$		
b. IM2X	$E/(kJ/mol)$	k_{4X}/s^{-1}	k_{5X}/s^{-1}	k_{6X}/s^{-1}	k_{7X}/s^{-1}	k_{8X}/s^{-1}
IM2F	229.41	$1.777E+1X(0.613)$	$5.164E+11(0.178)$	$3.662E+11(0.126)$	$1.720E+10(0.006)$	$2.217E+11(0.077)$
	500.00	$2.376E+1X(0.406)$	$1.622E+1X(0.277)$	$1.027E+1X(0.175)$	$3.009E+1X(0.051)$	$5.347E+1X(0.091)$
IM2Cl	225.31	$1.464E+1X(0.109)$	$2.974E+11(0.022)$	$1.171E+1X(0.868)$	$4.960E+09(<0.001)$	$8.153E+09(<0.001)$
	500.00	$2.533E+1X(0.336)$	$1.568E+1X(0.208)$	$2.986E+1X(0.397)$	$2.266E+1X(0.030)$	$2.173E+1X(0.029)$

对于 IM1F 的三个解离异构通道, 可以看到在 $E = 280.29$ kJ/mol 的能量下, $k_{1F} : k_{2F} : k_{3F} = 59.23 : 4.37 : 4$. 可以用微正则速率常数的比值来近似确定通道比, 因此, $N(^4S) + CH_2F$ 的主要产物是 $NCHF + H$, 次要产物是 $H_2CN + F$, 至于 IM1F 的异构只占有很小的比例. 而对 IM1Cl, 在 $E = 267.78$ kJ/mol 时, $k_{1Cl} : k_{2Cl} : k_{3Cl} = 9.00 : 790 : 3$, 即在 $N(^4S) + CH_2Cl$ 的产物中, $H_2CN + Cl$ 超过了 90%, $NCHCl + H$ 只占不到 10%.

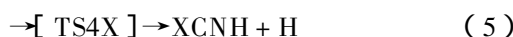
由表 1a 中内能为 500 kJ/mol 时各通道的微正则速率常数及其比值可见, 对于 IM1F 速率常数的比率变化并不明显, 只是生成 IM2F 的比例有了明显的增加, 而对于 IM1Cl, $k_{1Cl} : k_{2Cl} : k_{3Cl} = 51.58 : 1 : 40.4$. 除了 IM2Cl 的产率有明显的增加以外, 最可几通道也发生了变化, 产物 $NCHCl + H$ 开始占据主导地位.

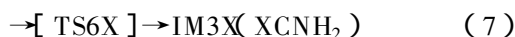
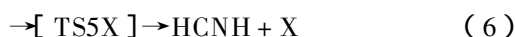
从图 2 中可以发现, k_{3X} 与 k_{1X} 、 k_{2X} 的变化趋势很不相同, 前者在较低能量下就几乎达到最大值, 此

后能量增加引起的微正则速率的增大微乎其微, 后者则一直都可以看出明显的增加. 对于 k_{3X} , 在内能增大的时候, 态密度极小值点所对应构型的碳卤键键长缩短, 部分振动频率变大, 所对应疏松过渡态的态数增加很少, 同时疏松过渡态转动惯量积变小, 于是微正则速率常数在能量超过一定数值后就几乎没有什么增加. 因此, 在图 2b 中可以看到当能量超过 460.24 kJ/mol 后, k_{1Cl} 超过 k_{3Cl} , 也就是说在高温下当体系拥有较多的可资用能的时候, $NCHCl + H$ 将成为反应的主要产物.

3.2 IM2X、IM3X 解离异构的微正则速率常数

虽然 IM1X 异构化为 IM2X 的比率很低, 但是 TS1X、TS2X 的势垒高度相差不大, 当体系内能增加时, IM2X 的生成也占据了相当的比例, 将近 10%, 因此讨论 IM2X 的解离、异构也是有一定实际意义的. 它们的反应通道如下所示:





IM2F 与 IM2Cl 的解离异构有一定的区别,主

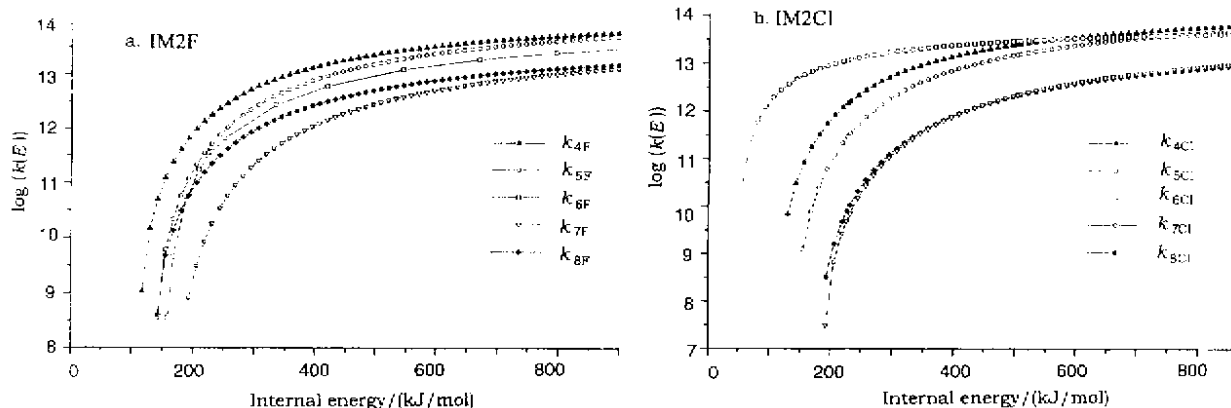


图3 IM2X 解离的微正则速率常数与内能的关系曲线

Fig.3 Dependence of the microscopic rate constants on internal energy for the unimolecular dissociation of IM2X

由图 3a 中可以看到 IM2F 的五个反应通道的微正则速率常数与内能的关系. k_{4F} 的值一直最大, 这说明它所对应的 $\text{NCHF} + \text{H}$ 始终是反应的主要产物, 而 k_{7F} 的值则比其他所有速率常数都要小, 即 IM2F 异构生成 IM3F 的反应是很难发生的. 由表 1b 中的各个通道的微正则速率常数及其比值可见, 在 229.41 kJ/mol 时, $\text{NCHF} + \text{H}$ 占了产物的 61.3%, $\text{FCNH} + \text{H}$ 和 $\text{HCNH} + \text{F}$ 的比例分别占了 17.8% 和 12.6%. 当内能升至 500.00 kJ/mol 时, $\text{NCHF} + \text{H}$ 的比例下降到 40.6%, 但仍为主要产物. 通过比较可见, 氢消除反应是最容易进行的通道. 随内能的变化不是很明显. 可以预言, 对于 IM2F 的解离异构反应, 不同温度下的主要产物均为 $\text{NCHF} + \text{H}$, 次要产物为 $\text{FCNH} + \text{H}$.

而 IM2Cl 的五个反应通道的微正则速率常数与内能关系的曲线与 IM2F 的有相当大的区别. k_{7Cl} 和 k_{8Cl} 对应的两条曲线靠得非常近并且比其余三条曲线要低许多, 这说明 IM3Cl 的两个异构通道几乎不会发生. 在较低的内能下, k_{6Cl} 远大于 k_{4Cl} 和 k_{5Cl} , 但是当内能增加后, k_{4Cl} 和 k_{5Cl} 先后超过了 k_{6Cl} . 表 1b 中同样给出了两组能量下的微正则速率常数及其比值. 在 225.31 kJ/mol 时, $\text{HCNH} + \text{Cl}$ 占据绝对主导地位, 比例高达 86.8%, 次要产物 $\text{ClCNH} + \text{H}$ 只占 10.9%. 在 500.00 kJ/mol 时, 主要产物 $\text{HCNH} + \text{H}$ 的比例锐减至 39.7%, 而 $\text{NCHCl} + \text{H}$ 的比例增至 33.6%.

在整个反应中 IM3X 的生成量是非常少的, 因

要 IM2F 直接解离成 $\text{HCNH} + \text{F}$, 并没有像 IM2Cl 那样经过 TS5Cl 再解离成 $\text{HCNH} + \text{Cl}$. 计算得到的微正则速率常数与能量的关系如图 3 所示.

此, 它解离生成的产物几乎可以忽略不计.

4 讨论

我们的计算结果表明, 在较低的能量下, $\text{N}(^4\text{S}) + \text{CH}_2\text{F}$ 的主要产物是 $\text{NCHF} + \text{H}$, 而 $\text{N}(^4\text{S}) + \text{CH}_2\text{Cl}$ 的主要产物是 $\text{H}_2\text{CN} + \text{Cl}$. 当能量升高后, $\text{N}(^4\text{S}) + \text{CH}_2\text{F}$ 的主要通道并未发生变化, $\text{N}(^4\text{S}) + \text{CH}_2\text{Cl}$ 的主要通道则变为 $\text{NCHCl} + \text{H}$. 即对 $\text{N}(^4\text{S}) + \text{CH}_2\text{F}$, 主要通道是脱氢反应, 而对 $\text{N}(^4\text{S}) + \text{CH}_2\text{Cl}$, 在较低的内能下, 主要发生氯消除反应, 在内能很高的情况下, 则以脱氢反应为主要通道. 从我们的计算结果可以看到, 这一规律可以推广到反应中所有的中间物. 这是由于碳氟键的键能较大, 氟消除的势垒比较高, 因此氟消除不如脱氢反应易于进行. 而碳氯键的键能就要小得多, 其断开的势垒很低, 在低内能下, 氯消除比氢消除反应容易发生.

$\text{N}(^4\text{S}) + \text{CH}_2\text{F}$ 的反应与 $\text{O}(^3\text{P}) + \text{CH}_2\text{F}$ 反应^[31] 的主要产物是类似的, 均为碳上的氢消除反应. 但是 $\text{N}(^4\text{S}) + \text{CH}_2\text{Cl}$ 反应的主要通道和 $\text{O}(^3\text{P}) + \text{CH}_2\text{Cl}$ 反应^[41] 有一定的区别, 前者的主要产物通道是 $\text{H}_2\text{CN} + \text{Cl}$, 而后者主要生成 $\text{OCHCl} + \text{H}$. 考虑到 $\text{O}(^3\text{P})$ 与 CH_2Cl 键合生成 OCH_2Cl 时放出了 383.88 kJ/mol 的能量, 即 OCH_2Cl 的可资用内能比 NCH_2Cl 要多了近 120 kJ/mol. 即这一反应相当于是在高能下发生的, 它的主要产物与 $\text{N}(^4\text{S}) + \text{CH}_2\text{Cl}$ 反应在 500 kJ/mol 的能量下所讨论的主要产物是

一致的.文献[4]中所得到的微正则速率常数与内能的关系曲线中也可以看到在低内能情况下,氯消除反应的速率常数比其他所有速率常数都要大,这和我们得到的结果是相符合的.

参 考 文 献

- [1] Fang T D , Taylor P H , Dellinger B , Ehlers C J , Bery R. *J. J. Phys. Chem. A* , 1997 , **101** : 5758
- [2] Seetula J A , Slagle I R. *Chem. Phys. Lett.* 1997 , **277** : 381
- [3] Wang Baoshan , Hou Hua , Gu Yueshu. *Chem. Phys. Lett.* , 1999 , **304** : 278
- [4] Wang Baoshan , Hou Hua , Gu Yueshu. *J. Phys. Chem. A* , 1999 , **103** : 2060

- [5] Marston G , Nesbitt F L , Nava D F , Payne W A , Stief L. *J. J. Phys. Chem.* , 1989 , **93** : 5769
- [6] Marston G , Nesbitt F L , Stief L J. *J. Chem. Phys.* , 1989 , **91** : 3483
- [7] Gonzalez C , Schlegel H B. *J. Am. Chem. Soc.* , 1992 , **114** : 9118
- [8] Marcus R A , Rice O K. *J. Chem. Phys.* , 1952 , **20** : 359
- [9] Stein S E , Rabinovitch B S. *J. Chem. Phys.* , 1973 , **58** : 2438
- [10] Forst W. *Theory of Unimolecular Reactions* , Academic Press , NY , 1973.
- [11] Bunker D L , Pattergill M. *J. Chem. Phys.* , 1968 , **48** : 772
- [12] Frisch M J , Trucks G W , Schlegel H B , *et al.* Gaussian 98 , Revision A.7 , Gaussian , Inc. , Pittsburgh PA , 1998.

RRKM Calculations on the Reaction Channels of $\text{N}(^4\text{S}) + \text{CH}_2\text{X}$ (X = F , Cl)*

Li Jiang , Zhou Xiaoguo , Pei Linsen , Chen Congxiang , Yu Shuqin** , Ma Xingxiao
(Laboratory of Bond-selective Chemistry , Chinese Academy of Science , Department of
Chemical Physics , University of Science and Technology of China , Hefei 230026)

Abstract The microscopic rate constants of $\text{N}(^4\text{S}) + \text{CH}_2\text{X}$ (X = F , Cl) reaction have been calculated by RRKM theory. The barrierless dissociation was handled with the loosing transition state model. The results reveal that when activated internal energy is low (280.29 kJ/mol) , the major products of $\text{N}(^4\text{S}) + \text{CH}_2\text{F}$ reaction are $\text{NCHF} + \text{H}$ and $\text{H}_2\text{CN} + \text{F}$, with corresponding branching fraction of 59.2% and 37.4% , respectively. On the other hand , when internal energy is 267.78 kJ/mol , the major products $\text{H}_2\text{CN} + \text{Cl}$ give a 90.3% yield of the $\text{N}(^4\text{S}) + \text{CH}_2\text{Cl}$ reaction. When the internal energy is ultra high (500.00 kJ/mol) , the main reaction channel is still $\text{NCHF} + \text{H}$ pathway for the $\text{N}(^4\text{S}) + \text{CH}_2\text{F}$ reaction , while it changes into $\text{NCHCl} + \text{H}$ for the reaction of $\text{N}(^4\text{S}) + \text{CH}_2\text{Cl}$, which gives a 51.5% yield , the proportion of $\text{H}_2\text{CN} + \text{Cl}$ is reduced to 40.4% .

Key word RRKM theory , Nitrogen atom , Halogenated methyl radical , Microscopic rate constant

* Dedicated to member of Chinese Academy of Sciences Nan-Quan Lou in celebration of his 80th birthday. Project supported by the National Key Basic Research Special Foundation(G1999075304) and the Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education(1999035828)

** To whom correspondence should be addressed , E-mail : sqyu@ustc.edu.cn