

氢转移反应的从头算及动力学研究*

张欣庄, 徐振峰, 冀永强, 冯文林**, 雷鸣

(北京化工大学理学院, 北京 100029)

摘要: 在 UMP2(Full)/6-311G(d,p) 计算水平上, 优化了标题反应的反应物、过渡态、产物的几何结构, 沿最小能量途径讨论了异氰酸(HNCO)和甲酰自由基(HCO)发生氢转移反应位能面上驻点的结构以及相互作用分子结构变化. 指出该反应是一个 N-H 键断裂和 C-H 键生成的协同反应. 进一步采用 UQCISD(T,Full) 方法对反应途径上的驻点进行了单点能量校正, 得出该反应的计算位垒是 91.47 kJ/mol, 与实验值 108.92 kJ/mol 接近. 在 500~2500 K 实验温度范围内, 运用变分过渡态理论(CVT)计算得到的速率常数与实验观测值进行了比较.

关键词: 异氰酸; 氢转移反应; *ab initio*; 甲酰基自由基; 速率常数

中图分类号: O64

文献标识码: A

Kinetics and *ab initio* Studies of Hydrogen Abstraction

Reaction " $\text{HNCO} + \text{HCO} \rightarrow \text{NCO} + \text{CH}_2\text{O}$ " *

Zhang Xinzhuang, Xu Zhenfeng, Ji Yongqiang, Feng Wenlin**, Lei Ming

(Faculty of Science, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029)

Abstract Using the MP2 method at the 6-311G(d,p) level, the geometries of the reactants, transition state and products of the hydrogen abstraction reaction of isocyanic acid(HNCO) with formyl radical(HCO) have been optimized. Changes of bond lengths of interacting molecules and the stationary point structures were discussed along the minimum energy paths(MEP). It shows that the process of the N-H bond breaking and the C-H bond forming is a concerted reaction. The stationary point energies are corrected by QCISD(T,full) and the potential barrier calculated 91.47 kJ/mol is close to the experimental barrier 108.9 kJ/mol. The rate constants calculated by the CVT method have been carefully compared with the experimental data over the range of temperature 500~2500 K.

Key words Isocyanic acid, Hydrogen abstraction reaction, *ab initio*, Formyl radical, Rate constant

1 引言

异氰酸(HNCO)在燃烧和大气化学中起着重要的作用, 它可以从燃烧的废气中快速除去有害的 NO_x 化合物(RAPRENO_x)^[1-4]. 近年来, 关于 HNCO

和小分子自由基的反应的实验研究^[5-7]较多, 而理论研究相对要少一些. 主要是研究 HNCO 和 NH_x 、H、O 等自由基的反应, 从微观动态学上对这些反应进行了分析, 使人们对这些反应的本质有了更深的了解. HNCO 和 HCO 的反应是消除 HCO 的一个重

* 国家教育部博士点基金资助项目(1999002715). ** 通讯联系人, E-mail: gezi319@163.com

收稿日期: 2002-03-27; 修回日期: 2002-06-03.

要反应, 获得该反应的位垒及速率常数非常重要. 但由于副反应的存在, 使该反应的速率常数实验测定存在较大的不确定因素^[8]. 因此, 通过理论计算方法对该反应进行研究很有意义.

2 研究方法

在 6-311G(d,p) 基组水平上, 采用 UMP2(Full) 方法优化了标题反应过渡态的几何构型, 并通过频率分析, 确认所得的过渡态具有唯一的虚振动频率和负本征值; 并采用 QCISD(T) 方法对位能剖面上各驻点进行相关能修正, 然后, 依据反应途径的内禀反应坐标(IRC)^[9-11], 进行了相应的最小能量途径(MEP) 计算, 得出反应的位垒. 在此基础上, 用变分过渡态理论(CVT)^[12,13], 计算出该反应的速率常数, 并和实验结果对比.

计算采用 GAUSSIAN-98 量子化学计算程序, 速率常数的计算采用 POLYRATE^[14] 程序, 所有的工作在 PC-III 800 上完成计算.

3 计算结果和讨论

3.1 驻点结构

图 1 是采用 Hartree Fock 和 MP2 方法优化得出的反应物、过渡态、产物的几何结构图(括号中的是 Hartree Fock 优化的结果), 比较 HNCO 的理论计算值和实验值^[15], 可知 MP2 方法优化的结果比 Hartree Fock 方法的要准确. 过渡态中 N₁-H₃ 键长、C₅-H₃ 键长较反应物变化较大, N₁-H₃ 键长较反应物中的键长伸长了 0.0559 nm, 而 C₅-H₃ 键长已接近正常的 C-H 键长, 说明该反应的过渡态结构是一个类产物的过渡态结构. 整个过渡态的结构保持一个平面, 整个反应过程保持 C_s 对称性.

3.2 沿 IRC 的反应性质变化

3.2.1 构型变化 HNCO 分子中的 H 原子沿反应坐标向 HCO 自由基转移时, 原子间距变化规律如图 2 中所示. 键长变化最大的是 N₁-H₃ 和 C₅-H₃ 键, 其它的键长在反应前后变化不明显. 可以看出, 当 HCO 和 HNCO 分子发生反应时, 在过渡态之前, 主要是甲酰基自由基上的 C 原子向 HNCO 分子上的 H 靠近, 过渡态后, C 和 H 之间的键基本形成, 故变化趋势趋缓, 此时的键长的变化主要则以 N₁-H₃ 键的拉伸为主, 直到断裂, 形成产物 NCO 和 CH₂O. 总之, 沿反应坐标, 标题反应是以 N₁-H₃ 键断裂的同时形成新的 C₅-H₃ 键的协同方式进行.

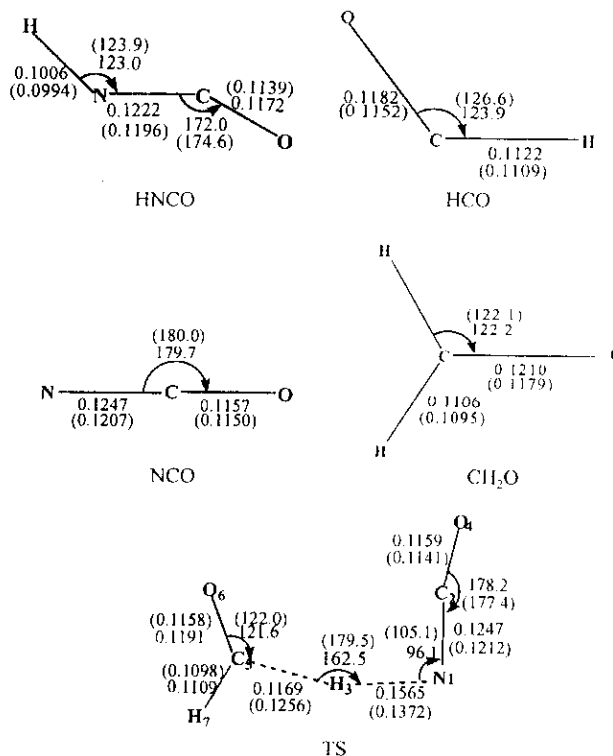


图 1 反应物、产物、过渡态的几何结构(长为 nm, 角为 °)

Fig. 1 Optimized geometric parameters (lengths in nm, angles in degree) of the reactants, transition state and products

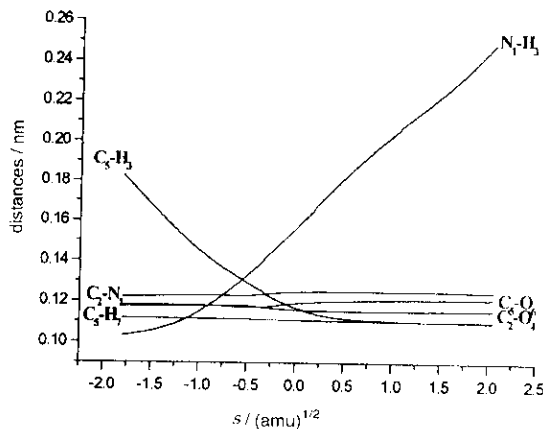


图 2 沿反应途径 HNCO + CHO 氢转移反应分子间原子间距变化

Fig. 2 Changes of the main interatomic distances along the IRC

3.2.2 电子自旋密度的变化 在反应的过程中, 原子的总自旋密度的变化如图 3 所示. 由于 C₅=O₆ 的共轭作用, 沿反应坐标甲酰基(HCO) 自由基上的 C₅ 原子的总自旋密度从 0.5 变化到产物方向的 0, 即从 HCO 自由基变成 CH₂O 分子; 而 N₁ 原子的总自旋密度则从 0 逐渐变化到 1.0, 即从 HNCO 分子变成 NCO 自由基, 说明该反应是一个自由基反应.

3.2.3 沿 IRC 反应的振动模式 本工作所研究的体系有 7 个原子,在反应区间内有 15 个振动模式,为研究反应过程中振动模式的变化对反应的影响,将频率大于 1000 cm^{-1} 的 6 种模式进行关联.图 4 是 6 种振动模式及相应的频率变化关系曲线图.图 5 是振动模式示意图.根据曲线的变化规律可将其分为两类,一类是振动频率沿反应坐标变化幅度很小的,包括 $L_1 \sim L_5$ 在内的五种振动模式,其中 L_1 的振动模式是 $C_5 - H_7$ 基团的伸缩振动, L_2 和 L_4 是 $N_1 = C_2 = O_4$ 基团在反应过程中的振动频率变化, L_3 是 $C_5 = O_6$ 基团伸缩振动的频率变化曲线, L_5 是 $-CH_2-$ 基团的剪式振动频率曲线,显然这类曲线

所代表的是反应分子在反应前后没有发生明显变化的基团的振动;另一类是 L_6 所代表的振动模式,该模式的振动频率在反应坐标区域内先陡然下降,后急剧上升,是沿 IRC 振动频率变化幅度最大的一个,这种变化趋势是分子间进行氢转移反应的典型特征.在 $S = -1.5 \sim 0.0$ 随着 $N_1 - H_3$ 键的拉长,原子间相互作用减弱,故振动逐渐减弱,当 $S > 0.0$ 时, $C_5 - H_3$ 的相互作用增强,振动逐渐加强,振动频率上升,到 $S > 0.5$ 已完全形成 $C_5 - H_3$ 键,此时表现为产物分子上的 $C - H$ 的伸缩振动.

由以上分析认为, L_6 关联的是一个反应振动模式,引导反应进行的 S 区间为 $-1.5 \sim 0.5\text{ amu}^{1/2}$.

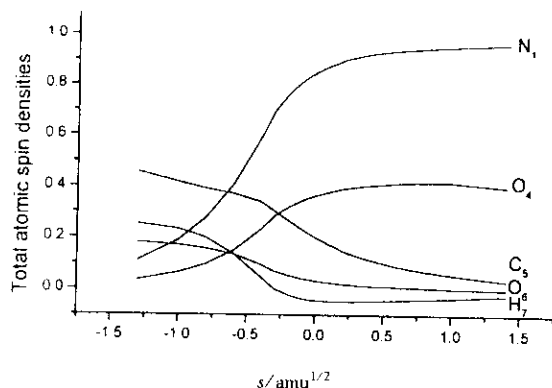


图3 HINCO + CHO 各个原子的自旋密度变化图

Fig. 3 Changes of total atomic spin densities

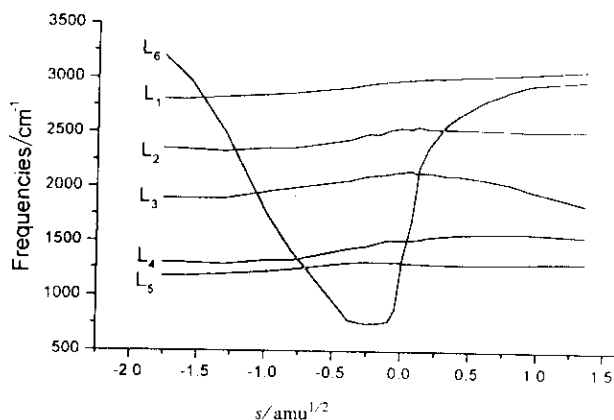


图4 反应沿 IRC 振动频率关联图

Fig. 4 Changes of the vibrational frequencies along the IRC

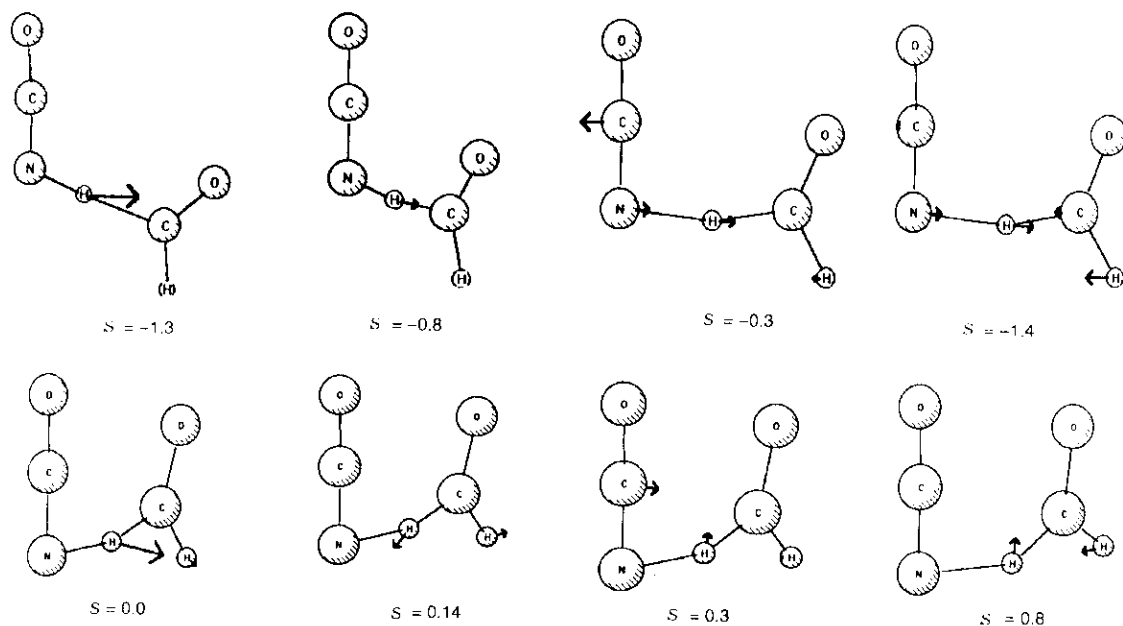


图5 振动模式示意图($s/\text{amu}^{1/2}$)

Fig. 5 Reactive vibrational normal-mode ($s/\text{amu}^{1/2}$)

3.3 反应的位垒与速率常数的计算

表 1 列出了计算得到的各驻点总能量和由此得出的反应位垒, MP2(Full)/6-311G(d, p) 计算标题反应的位垒为 134.70 kJ/mol, 考虑了零点能校准, 其位垒是 139.68 kJ/mol. 而用 QCISD(T)/6-311G(d, p) 加零点能修正得出的结果是 91.47 kJ/mol, 与实验值 108.92 kJ/mol^[8] 接近. 另外, 得出了逆反应

的位垒是 8.51 kJ/mol.

表 2 是采用过渡态理论计算的反应速率常数, 其中 k^{TST} 、 k^{CVT} 、 $k^{\text{CVT/SCT}}$ 则分别为传统过渡态、正则变分过渡态以及加上曲率和隧道效应校正后的速率常数. 比较传统过渡态速率常数 k^{TST} 和正则变分过渡态速率常数 k^{CVT} , 可以看出, 在 $T < 1500$ K 时, 两者相差不大, 而当 $T > 1500$ K 时, 这种差别变得明

表 1 反应物、过渡态、产物的能量表(Hartree)

Table 1 Total energies (Hartree) of reactants, transition state and products

	MP2/6-311G **	QCISD/6-311G **	$E(\text{MP2}) + ZPE$	$E(\text{QCISD}) + ZPE$
HCO	-113.6306	-113.6050	-113.6173	-113.6166
HNCO	-168.3607	-168.3071	-168.3394	-168.3286
TS	-281.9403	-281.8775	-281.9037	-281.9105
NCO	-167.6723	-167.6335	-167.6623	-167.6526
CH ₂ O	-114.2724	-114.2495	-114.2454	-114.2612
$E_a^+ / (\text{kJ/mol})$	134.70	91.17	139.68	91.47
$E_a^- / (\text{kJ/mol})$	11.65	14.6	10.57	8.51
$E(\text{expt}) / (\text{kJ/mol})$	-	-	-	108.92

表 2 正逆反应速率常数($\text{cm}^3/\text{molecule s}$)

Table 2 The forward and reverse reaction rate constants ($\text{cm}^3/\text{molecule s}$)

T/K	The forward rate constants				The reverse rate constants	
	TST	CVT	$k^{\text{TST}}/k^{\text{CVT}}$	$k^{\text{CVT/SCT}}$	TST	CVT
300	2.30×10^{-30}	2.05×10^{-30}	1.12	4.64×10^{-30}	5.45×10^{-14}	4.85×10^{-14}
400	4.49×10^{-26}	3.62×10^{-26}	1.24	5.54×10^{-26}	1.33×10^{-13}	1.07×10^{-13}
500	1.85×10^{-23}	1.39×10^{-23}	1.32	1.76×10^{-23}	2.58×10^{-13}	1.94×10^{-13}
600	1.10×10^{-21}	7.87×10^{-22}	1.39	9.02×10^{-22}	4.41×10^{-13}	3.16×10^{-13}
700	2.15×10^{-20}	1.49×10^{-20}	1.44	1.61×10^{-20}	6.91×10^{-13}	4.80×10^{-13}
800	2.10×10^{-19}	1.42×10^{-19}	1.47	1.48×10^{-19}	1.02×10^{-12}	6.92×10^{-13}
900	1.28×10^{-18}	8.55×10^{-19}	1.49	8.71×10^{-19}	1.44×10^{-12}	9.60×10^{-13}
1000	5.62×10^{-18}	3.71×10^{-18}	1.51	3.72×10^{-18}	1.95×10^{-12}	1.29×10^{-12}
1100	1.94×10^{-17}	1.27×10^{-17}	1.53	1.26×10^{-17}	2.58×10^{-12}	1.69×10^{-12}
1200	5.57×10^{-17}	3.61×10^{-17}	1.54	3.56×10^{-17}	3.32×10^{-12}	2.15×10^{-12}
1500	6.24×10^{-16}	3.70×10^{-16}	1.68	2.67×10^{-17}	6.33×10^{-12}	3.76×10^{-12}
1800	3.47×10^{-15}	1.29×10^{-15}	2.69	1.25×10^{-16}	1.07×10^{-11}	3.97×10^{-12}
2100	1.28×10^{-14}	3.36×10^{-15}	3.79	4.15×10^{-16}	1.66×10^{-11}	4.37×10^{-12}
2400	3.58×10^{-14}	7.24×10^{-15}	4.93	1.09×10^{-15}	2.42×10^{-11}	4.90×10^{-12}
2700	8.33×10^{-14}	1.37×10^{-14}	6.07	2.43×10^{-15}	3.37×10^{-11}	5.54×10^{-12}
3000	1.70×10^{-13}	2.36×10^{-14}	7.19	4.80×10^{-15}	4.51×10^{-11}	6.27×10^{-12}
3200	2.57×10^{-13}	3.25×10^{-14}	7.91	7.17×10^{-15}	5.40×10^{-11}	6.82×10^{-12}

显起来,造成这种现象的原因是因为在低温下, ΔG (TS)的极大点偏离鞍点($S=0$)仅0.02个反应坐标单位,变分效应不明显,而当高温($T > 1500$ K)时,计算发现 ΔG (TS)的极大点位置偏离鞍点位置($S=0$)达到0.2个单位以上,变分效应增大,因此,在高温段 k^{TST} 与 k^{CVT} 产生较大差别.另外,在低温段曲率和隧道效应对变分速率常数的影响较小,而高温段隧道效应的影响有所增大.为了能直观地比较理论计算速率常数和实验值,绘制了计算速率常数和实验速率常数的 $\log(k) \sim 1000/T$ 图(见图6),其中 k^{Expt} 是实验值, $k(a)$ 、 $k(b)$ 是考虑到实验的不确定因素所得到的速率常数值的上限和下限^[16].从图6中可以看出,标题反应速率常数的计算值(k^{TST} 、 k^{CVT} 、 $k^{\text{CVT/SCT}}$)在实验值的上下界范围内,计算速率常数支持了已有的实验结果.表2还给出由计算结果得到的逆反应的速率常数.在同一温度下,对比正逆反应速率常数,逆反应速率常数比正反应大得多,从反应动力学方面考虑,逆反应比正反应更易进行.

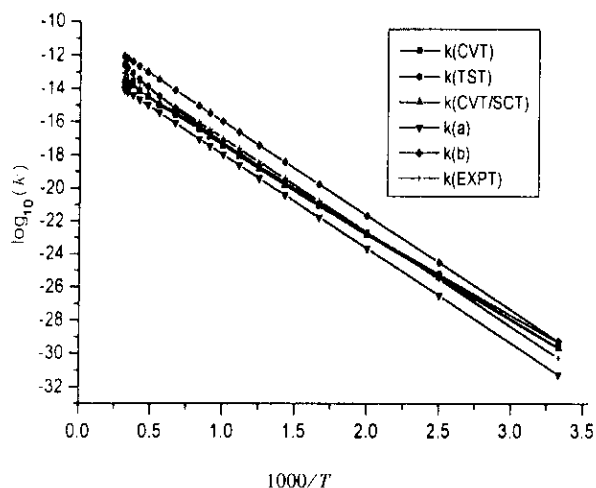


图6 理论计算速率常数和实验速率常数随温度变化图

Fig. 6 Plot of the calculated rate constant $-\log(k)$ versus $1000/T$ and experimental data for the reaction

4 结 论

在QCISD(T)//MP2(Full)/6-311G(d,p)计算水平上,通过对标题反应的计算得到以下结论:

1. 标题反应是一个协同反应,反应物异氰酸分

子上的氮原子脱去氢的同时,另外的一个反应物甲酰基自由基的碳原子吸取脱下来的氢,生成甲醛.

2. 在反应过程中,沿反应的IRC存在一个反应关键振动模式,这一反应模式引导反应进行的区间是 $-1.5 \sim 0.5 \text{ amu}^{1/2}$.

3. 该标题反应是吸热反应,其正反应位垒为 91.47 kJ/mol ,接近实验值 108.92 kJ/mol .

4. 本工作的计算速率常数介于实验估计值的上下限之间,对实验结果提供了支持.

参 考 文 献

- [1] Brown S S, Berghout H L, Crim F F. *J. Phys. Chem.*, 1996, **100**: 7948
- [2] Perry R A, Siebers D L. *Nature*, 1986, **324**: 657
- [3] Miller J A, Bowman C T, Pro Enery. *Combust. Sci.*, 1989, **15**: 287
- [4] Zyrianov M, Droz-Georget Th, Reisler H. *J. Chem. Phys.*, 1996, **105**: 8111
- [5] Mertens J D, Kohse-Honghans K, Bowman C T. *Int. J. Kinnet*, 1991, **23**: 655
- [6] Zhenfen Xu, Chiachun Sun. *J. Phys. Chem. A*, 1998, **102**: 1194
- [7] Ma Siyu (马思渝), Ji Yongqiang (冀永强), Liu Ruozhuang (刘若庄). *Acta Chinica Sinica* (化学学报), 1997, **55**: 110
- [8] Tsang W. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1992, **21**: 753
- [9] Hochgerbe S, Dryer F L. *Combust. Flame*, 1992, **91**: 257
- [10] Choudhury T K, Lin M C. *Combust. Sci. Technol.*, 1989, **64**: 19
- [11] Erwin A I, John H K, Lawrence B H, Albert W. *Inter. J. Chem. Kin.*, 1993, **25**: 285
- [12] Garrett B C, Truhlar D G. *J. Chem. Phys.*, 1979, **70**: 1593
- [13] Truhlar D G, Isaacson A D. In *Theory of a Chemical Reaction Dynamics*. Ed Bear M. Boca Raton, FL CRC Press, 1985. 65
- [14] Steckler R, Chuang X Y, Fast P L, Coitino E L, Corchado J C, et al. University of Minnesota, MN: 1997.
- [15] Harmony M D, Laurie V W, Kuczkowski R L, et al. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1979, **8**: 619
- [16] John D Mertens, Albert Y Chang, Ronald K Hanson, Craig T Bowman. *Inter. J. Chem. Kin.*, 1992, **24**: 279