

• 研究论文 •

## CH<sub>3</sub> 与 NO 反应机理的理论研究

戴国梁 王永成\* 吕玲玲 王冬梅 耿志远

(西北师范大学化学化工学院 兰州 730070)

**摘要** 采用密度泛函 B3LYP/6-311G\*\*和高级电子相关耦合簇 CCSD(T)/6-311G\*\*方法计算研究了 CH<sub>3</sub>与 NO 反应机理, 全参数优化了反应势能面上各驻点的几何构型, 用内禀反应坐标(IRC)计算和频率分析方法, 对过渡态进行了验证. 研究表明: CH<sub>3</sub>与 NO 是一多通道多步骤的复杂反应, 可以分别在单重态和三重态势能面上进行. 经过缔合, 氢转移和离解等复杂过程, 最终得到 8 种产物(P1~P8).

**关键词** 反应机理; CH<sub>3</sub>; NO; 密度泛函

## Theoretical Study on the Reaction of CH<sub>3</sub> with NO

DAI, Guo-Liang WANG, Yong-Cheng\* LÜ, Ling-Ling

WANG, Dong-Mei GENG, Zhi-Yuan

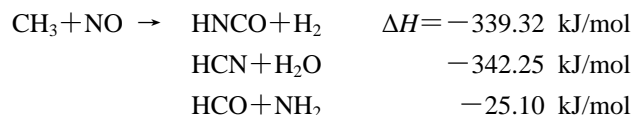
(Department of Chemistry, Northwest Normal University, Lanzhou 730070)

**Abstract** The reaction between methyl radicals and nitric oxide has been studied by using the B3LYP/6-311G\*\* and the high-level electron-correlation CCSD(T)/6-311G\*\* levels. The geometries of reactants, the transition states and the products were completely optimized. All the transition states are verified by the vibrational analysis and the internal reaction coordinate (IRC) calculations. The results show that the reaction is of multi-channel and multi-step. It may proceed on singlet and triplet potential energy surface (PES). Eight products, P1~P8, are obtained via the complex reaction channels, *i.e.* association, H-shift and dissociation.

**Keywords** reaction mechanism; methyl radical; nitric oxide; density functional theory

一氧化氮是大气中的主要污染物之一, 它能严重破坏臭氧层并能形成酸雨<sup>[1~3]</sup>. 在烃类的燃烧过程中形成的烃类自由基一方面能严重破坏臭氧层<sup>[4~6]</sup>, 另一方面能同 NO 反应, 从而可有效地缓解烃类自由基和 NO 对环境的危害<sup>[7]</sup>. 故而利用烃类化合物中的重燃减少含烃类自由基和氮氧化合物的废气的排放受到了广泛的关注<sup>[8,9]</sup>, CH<sub>3</sub>与 NO 的反应就是其中之一. 近年来, 关于该反应体系的实验研究较多<sup>[10~12]</sup>. 理论上, Nguyen 等<sup>[7]</sup>采用 *ab initio* 方法计算了反应 CH<sub>3</sub>+NO→HCN+H<sub>2</sub>O 的势能面. 最近, 王惠等<sup>[13]</sup>利用时间变换红外发射光谱(TR-FTIR)再次对该反应体系作了研究, 实验过程中检

测到了 HNCO, H<sub>2</sub>, NH<sub>2</sub>, HCO, HCN, H<sub>2</sub>O 等物种, 并提出了以下三条可能存在的反应通道:



但关于 CH<sub>3</sub>+NO 反应的微观机理研究工作至今还做得不够详细, 本文用量子化学方法计算研究了 CH<sub>3</sub>+NO 的反应机理, 给出了反应势能面的较为详细的信息, 对深入了解 CH<sub>3</sub>+NO 在燃烧和大气化学中的化学特性有一定意义.

\* E-mail: xiaodaishu79@tom.com

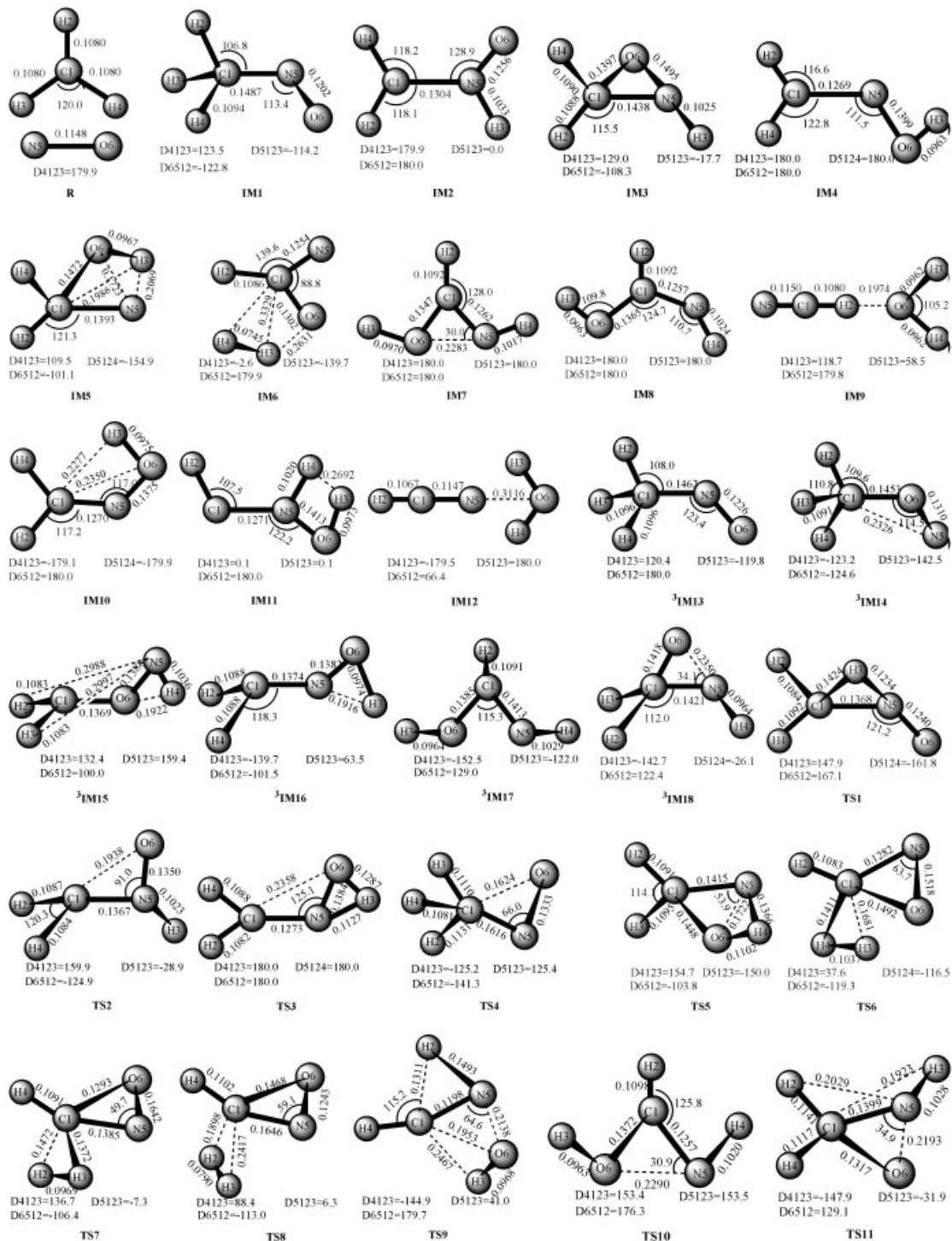
Received April 30, 2004; revised October 10, 2004; accepted January 1, 2005.

甘肃省教育厅基金(No. 021-22)资助项目.

## 1 计算方法

在密度泛函 B3LYP/6-311G\*\*水平上, 对 CH<sub>3</sub>与 NO 反应中各驻点的几何构型进行优化, 通过频率分析以确认中间体和过渡态. 从过渡态对应的唯一虚振动模式出发, 进行 IRC 计算, 以判断能量随坐标变化情况, 确认反应通道. 图 1 为各驻点的几何构型和结构参数, 图 2

为根据计算结果所作的反应路径示意图. 为得到更为可靠的相对能量值, 在 B3LYP/6-311G\*\*优化的几何构型基础上进一步用 CCSD(T)/6-311G\*\*耦合簇法进行单点能计算, 相应能量见表 1. 计算所得相对能量均以反应物作为能量零点并包含 B3LYP 零点能校正, 根据 CCSD(T)相对能量得到势能面, 如图 4 和图 5. 图 6 列出了部分反应的 IRC 势能  $V_0(S)$  曲线.



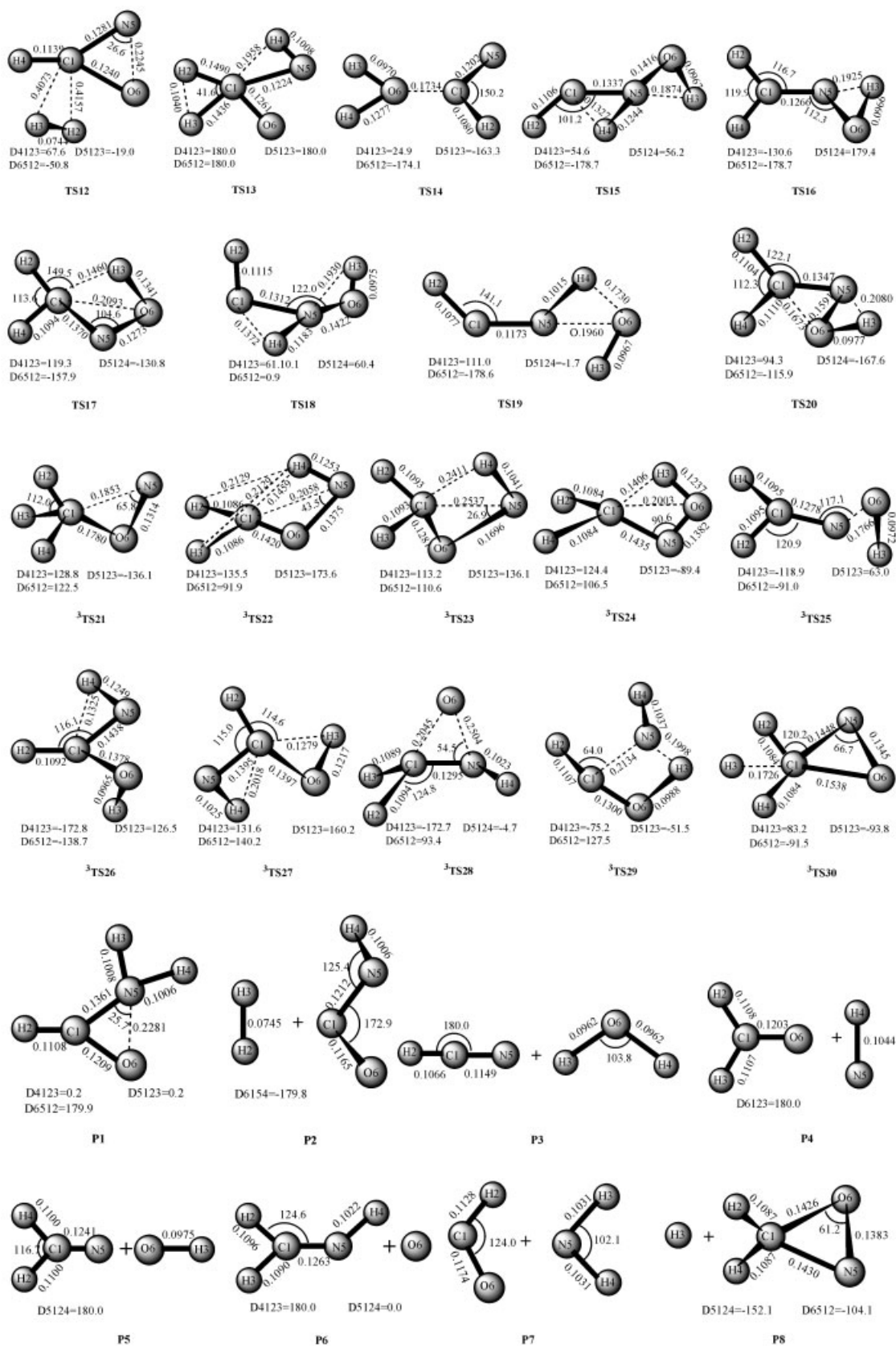


图1 反应过程各驻点的几何构型 [键长/nm, 键角/(°)]

Figure 1 Geometries at the critical points of the potential energy surface (bond length in nm, bond angles in degree)

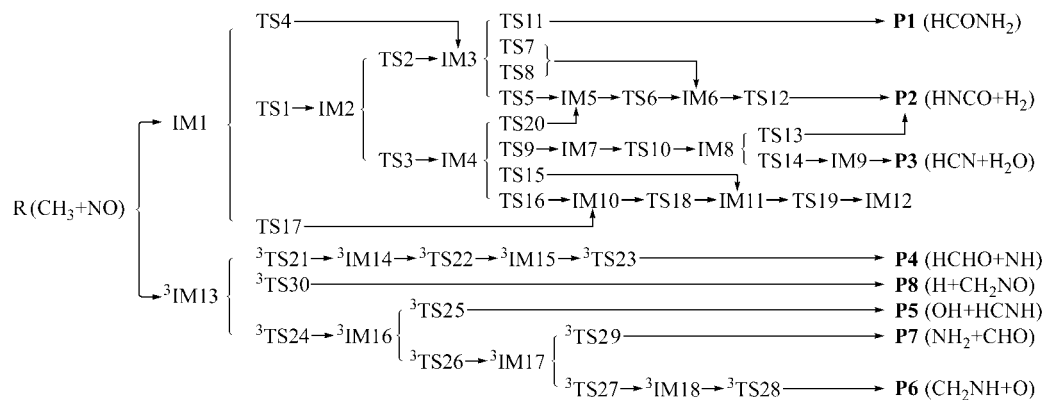


图2 反应路径示意图

Figure 2 Diagram of the reaction path channels

表1 反应过程中各驻点的能量参数 (总能量  $E_T$ , 相对能量  $E_R$ , 过渡态势垒  $E^\ddagger$ ) 及部分振动频率Table 1 Energy and vibrational frequencies of various compounds in the reaction (total energy  $E_T$ , relative energy  $E_R$ , activating energy for transition states  $E^\ddagger$ )

Species	B3LYP/6-311G**			CCSD(T)/6-311G**			$E_{\text{exp}}/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\nu/\text{cm}^{-1}$
	$E_{\text{ZPE}}/\text{a.u.}$	$E_T/\text{a.u.}$	$E_R/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$E_T/\text{a.u.}$	$E_R/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$E^\ddagger/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$		
R	0.0341	-169.7464	0	-169.3383	0			
IM1	0.0430	-169.8010	-143.34	-169.3910	-138.30			
IM2	0.0451	-169.8028	-147.98	-169.3822	-115.30			
IM3	0.0455	-169.7828	-95.72	-169.3718	-87.88			
IM4	0.0445	-169.8197	-192.47	-169.4059	177.65			
IM5	0.0431	-169.7083	99.80	-169.2946	114.65			
IM6	0.0319	-169.7341	32.31	-169.3281	26.64			
IM7	0.0462	-169.8796	-349.70	-169.4502	-293.98			
IM8	0.0456	-169.8739	-334.92	-169.4600	-319.48			
IM9	0.0401	-169.8716	-328.80	-169.4667	-337.16			
IM10	0.0439	-169.8196	-172.24	-169.3980	-156.74			
IM11	0.0440	-169.7592	-33.83	-169.3425	-11.05			
IM12	0.0397	-169.8664	-315.08	-169.4627	-326.78			
TS1	0.0386	-169.7234	60.34	-169.3036	90.96	229.26		1735.0i
TS2	0.0423	-169.7149	82.60	-169.3027	93.41	208.71		915.7i
TS3	0.0385	-169.7351	29.44	-169.3153	60.23	175.53		1960.5i
TS4	0.0386	-169.6423	273.09	-169.2284	288.37	426.67		982.1i
TS5	0.0398	-169.7009	119.36	-169.2903	125.96	213.84		1320.9i
TS6	0.0334	-169.6499	253.23	-169.2346	272.12	157.47		1754.6i
TS7	0.0341	-169.6304	304.43	-169.2127	329.81	417.69		1978.9i
TS8	0.0323	-169.5979	389.88	-169.1919	384.25	472.13		632.2i
TS9	0.0339	-169.6788	177.45	-169.2583	209.91	387.56		1040.1i
TS10	0.0444	-169.8626	-305.13	-169.4498	-292.91	1.07		534.8i
TS11	0.0392	-169.7111	92.68	-169.3332	13.23	101.11		1042.1i
TS12	0.0275	-169.710	92.76	-169.2950	113.67	87.03		1297.3i
TS13	0.0342	-169.7615	-39.82	-169.3391	-2.04	317.44		2334.9i
TS14	0.0375	-169.7810	-90.94	-169.3661	-73.10	246.38		1975.7i

续表

Species	B3LYP/6-311G**			CCSD(T)/6-311G**			$E_{\text{exp}}/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\nu/\text{cm}^{-1}$
	$E_{\text{ZPE}}/\text{a.u.}$	$E_{\text{T}}/\text{a.u.}$	$E_{\text{R}}/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$E_{\text{T}}/\text{a.u.}$	$E_{\text{R}}/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$E^{\ddagger}/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$		
TS15	0.0387	-169.6842	163.27	-169.2690	181.86	359.51		1283.8i
TS16	0.0430	-169.8061	-156.82	-169.3935	-145.00	32.65		458.4i
TS17	0.0376	-169.7094	97.05	-169.2938	116.81	255.11		2243.5i
TS18	0.0373	-169.6963	131.47	-169.2795	154.22	310.96		1583.5i
TS19	0.0374	-169.7249	56.46	-169.3012	97.43	108.48		1016.5i
TS20	0.0412	-169.6995	123.02	-169.235	143.76	321.41		789.6i
P1	0.0453	-169.9009	-405.84	-169.4828	-379.36			
P2	0.0314	-169.8811	-353.84	-169.4636	-329.16		-339.32	
P3	0.0276	-169.8635	-307.51	-169.4684	-341.77		-342.25	
<sup>3</sup> IM13	0.0431	-169.7778	-82.57	-169.3565	-47.71			
<sup>3</sup> IM14	0.0428	-169.7510	-12.21	-169.3361	5.69			
<sup>3</sup> IM15	0.0388	-169.7110	92.86	-169.2912	123.56			
<sup>3</sup> IM16	0.0404	-169.7279	48.44	-169.3066	83.07			
<sup>3</sup> IM17	0.0415	-169.7544	-21.11	-169.3353	7.91			
<sup>3</sup> IM18	0.0401	-169.7486	-5.81	-169.3273	28.80			
<sup>3</sup> TS21	0.0402	-169.6826	167.37	-169.2649	192.53	186.84		1242.5i
<sup>3</sup> TS22	0.0369	-169.6836	164.68	-169.2655	190.97	185.28		1943.9i
<sup>3</sup> TS23	0.0368	-169.6992	123.92	-169.2787	156.44	32.88		767.6i
<sup>3</sup> TS24	0.0362	-169.6881	152.96	-169.2675	185.89	233.6		2085.6i
<sup>3</sup> TS25	0.0376	-169.7156	80.69	-169.2922	120.86	37.79		475.8i
<sup>3</sup> TS26	0.0370	-169.7033	112.96	-169.2864	136.28	53.21		2032.0i
<sup>3</sup> TS27	0.0361	-169.6994	123.42	-169.2780	158.17	150.26		1945.4i
<sup>3</sup> TS28	0.0405	-169.7035	112.65	-169.2841	142.28	113.48		303.8i
<sup>3</sup> TS29	0.0351	-169.6411	276.41	-169.2195	311.80	303.89		1078.8i
<sup>3</sup> TS30	0.0338	-169.6520	247.83	-169.2353	270.43	318.14		1067.3i
P4	0.0362	-169.7431	8.62	-169.3334	12.88			
P5	0.0335	-169.7303	42.07	-169.3199	48.20			
P6	0.0408	-169.7102	94.92	-169.3016	96.26			
P7	0.0345	-169.7528	-16.88	-169.3409	-6.89		-25.10	
P8	0.0324	-169.6644	215.16	-169.2551	218.35			

## 2 结果与讨论

### 2.1 CH<sub>3</sub>+NO的初始化连接

反应物NO能以两种方式进攻CH<sub>3</sub>,其中O进攻能量较高,甚至高于反应物的能量,而N进攻为一垒的放热过程,直接得到低于反应物能量的中间体.对这一现象可借助图3加以分析.CH<sub>3</sub>和NO的最高占据轨道分别是一单占的p轨道和一单占的 $\pi^*$ 反键轨道,且能量较为接近.对于NO,单占的 $\pi^*$ 在N一侧伸展较大,根据最大重叠原则,N进攻要比O进攻容易.又根据对称性匹配的原则,NO并不以垂直CH<sub>3</sub>平面的方向进攻,而以

一定的角度靠拢.另外,从反应物的电荷密度也可看出,O原子一端电子云较密集,而C原子的p轨道上含有一个单电子,周围电子云密度也较大,使C原子与O原子间的排斥较强,因此N进攻更占优势,故本文重点讨论N进攻的情况.

CH<sub>3</sub>与NO反应有单重态和三重态两种自旋耦合情况,所以必须分别在其势能面上进行研究.

### 2.2 单重态势能面

CH<sub>3</sub>和NO结合,形成单重态的初始中间体IM1,该过程放出138.3 kJ/mol的热量.

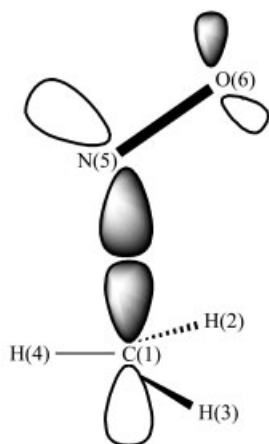


图3 IM1形成的前线轨道示意图

Figure 3 Diagram of the frontier molecular orbital of reaction leading to IM1

从图2和图4可知,产物P1的生成路径有两条:(1)IM1经TS1, H(4)发生迁移,在H(4)—C(1)键断裂的同时, H(4)与N(5)成键,从而形成中间体IM2. IM2经TS2, O(6)逐渐与C(1)成键从而异构为IM3. IM3再经TS11, H(3)向N(5)迁移而生成产物P1(HCONH<sub>2</sub>). P1中六个原子基本处在同一平面, P1的相对能仅为-379.36 kJ/mol,它是整个反应过程中能量最低的物种,可作为标题反应的主要加成产物.(2)IM1也可经TS4,在H迁移的同时, O原子向C原子靠拢,生成中间体IM3,但这一过程需跨越高达426.67 kJ/mol的势垒,反应非常困难.余下反应同路径(1).比较这两条反应路径后不难发现,路径(1)应该是最可行的.

如图2和图4所示,产物P2(HNCO+H<sub>2</sub>)可经多条反应路径得到,但较为可行的应是沿R→IM1→TS1→IM2→TS2→IM3→TS5→IM5→TS6→IM6→TS12→P2的路径进行.该路径中的IM1→TS1→IM2过程,即H(4)原子的迁移过程,所需跨越的势垒最高,达229.26 kJ/mol,应为该路径上的速控步骤.产物P2(HNCO+H<sub>2</sub>)的相对能为-329.16 kJ/mol,接近实验值-339.32 kJ/mol.

产物P3(HCN+H<sub>2</sub>O)也可经多条反应路径得到,但较为可行的有以下两条:

R→IM1→TS1→IM2→TS3→IM4→TS16→IM10→TS18→IM11→TS19→IM12→P3 (a)

R→IM1→TS17→IM10→TS18→IM11→TS19→IM12→P3 (b)

(a) IM2发生5,6-H转移形成IM4,经TS16后形成IM10, IM10若能跨越310.96 kJ/mol的势垒, H(3)便可转移到N(5)上,形成IM11,经TS19, H(3)继续向O(6)迁移形成IM12, IM12是HCN和H<sub>2</sub>O形成的络合物,该络合物可很容易地离解为产物HCN和H<sub>2</sub>O. (b) 中间体IM1

也可经TS17,直接发生1,6-H转移形成IM10,余下反应同路径(a).产物P3(HCN+H<sub>2</sub>O)的相对能为-341.77 kJ/mol,与实验值-342.25 kJ/mol非常接近.

比较单重态下生成产物P1~P3的不同反应路径所需跨越的势垒及各产物的能量可以看出, P1可以作为标题反应的主要加成产物. P2, P3的相对能均远低于反应物R,相对比较稳定,且它们在实验中均已被检测到.

### 2.3 三重态势能面

CH<sub>3</sub>和NO结合,也可形成三重态的初始中间体<sup>3</sup>IM13,该过程放出47.71 kJ/mol的热量,低于形成单重态初始中间体IM1时所放出的热量(138.3 kJ/mol),故不如形成单重态的IM1容易.

如图2和图4所示,生成产物P4(HCHO+NH)的路径只有一条.<sup>3</sup>IM13经过渡态TS21, O(6)与C(1)逐渐成键,并伴随N(5)—C(1)键协同断裂,得到IM14,接着IM14中的H(4)经TS22迁移到N(5)上,形成IM15,最后IM15跨越32.88 kJ/mol的势垒, N(5)—O(6)键裂解而生成HCHO和NH自由基.

产物P5由OH和HCNH所组成,从<sup>3</sup>IM13出发,经两步反应得到.首些,<sup>3</sup>IM13中的H(3)经TS24迁移到O(6)上形成<sup>3</sup>IM16,接着, N(5)—O(6)键裂解得到自由基OH和HCNH. HCNH是一平面构型, N(5)—C(1)键的长度仅为0.1241 nm,说明C(1)与N(5)之间形成了双键.该路径上的速控势垒为233.6 kJ/mol.

产物P6是反应物R沿R→<sup>3</sup>IM13→<sup>3</sup>TS24→<sup>3</sup>IM16→<sup>3</sup>TS26→<sup>3</sup>IM17→<sup>3</sup>TS27→<sup>3</sup>IM18→<sup>3</sup>TS28→P6的路径进行的. P6中N(5)—C(1)键的长度仅为0.1263 nm,说明已经形成双键,产物P6是由分子H<sub>2</sub>C=NH和一个游离的O原子组成.生成P6的速控步骤势垒也是233.6 kJ/mol,但P6的相对能较高,比反应物高96.26 kJ/mol,故而P6并不稳定.

从图2和图4可知,中间体<sup>3</sup>IM17若经过渡态<sup>3</sup>TS29, H(3)向N(5)迁移,并伴随N(5)—C(1)键的协同断裂,则可生成P7(HCO+NH<sub>2</sub>).生成P7的速控步骤势垒高达303.89 kJ/mol,故P7的产率不会太高,但P7的能量要低于反应物25.10 kJ/mol,相对比较稳定.

初始中间体<sup>3</sup>IM13可经<sup>3</sup>TS30, O(6)与C(1)逐渐成键, H(3)—C(1)键协同断裂,最终生成P8. P8在脱去一个H原子后,剩余部分H<sub>2</sub>CNO中, C(1), N(5)和O(6)形成了一个三元环.生成P8路径中需跨越的势垒很高,达318.14 kJ/mol,且P8的相对能非常高,达218.35 kJ/mol,所以很不稳定.可以推断, P8的生成几率不高.

比较三重态下生成产物P4~P8的不同反应路径所需跨越的势垒可以看出, P4~P6应比P7容易生成,但从它们的相对能来看, P4~P6,以及P8的相对能比较

高,且都是由一些活泼的自由基组成,故它们可能会进一步发生反应,如P4中的NH自由基同P8中的H原子反应生成NH<sub>2</sub>,P5中的OH自由基同P8中的H原子反

应生成H<sub>2</sub>O等.我们推测,这些次级的自由基反应对生成在实验中被检测到的产物如H<sub>2</sub>O, NH<sub>2</sub>等也有一定贡献.

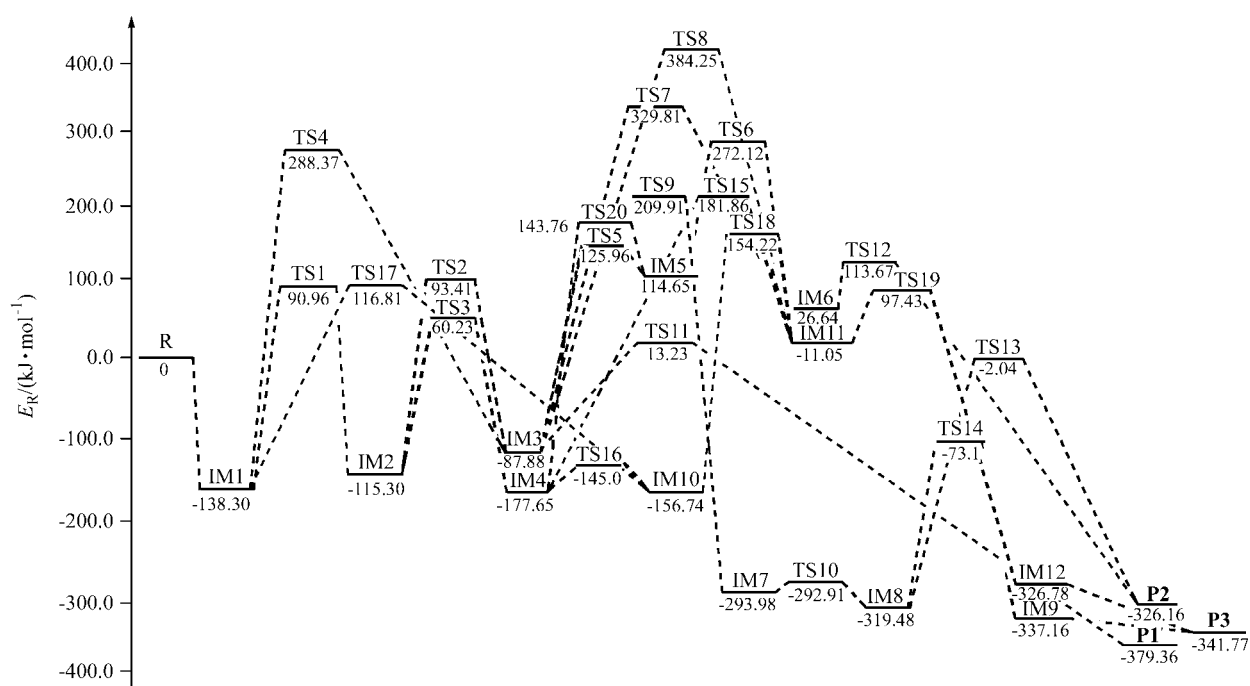


图4 生成产物P1~P3反应过程的能量关系

Figure 4 Energy relation for the reaction leading to the products from P1 to P3

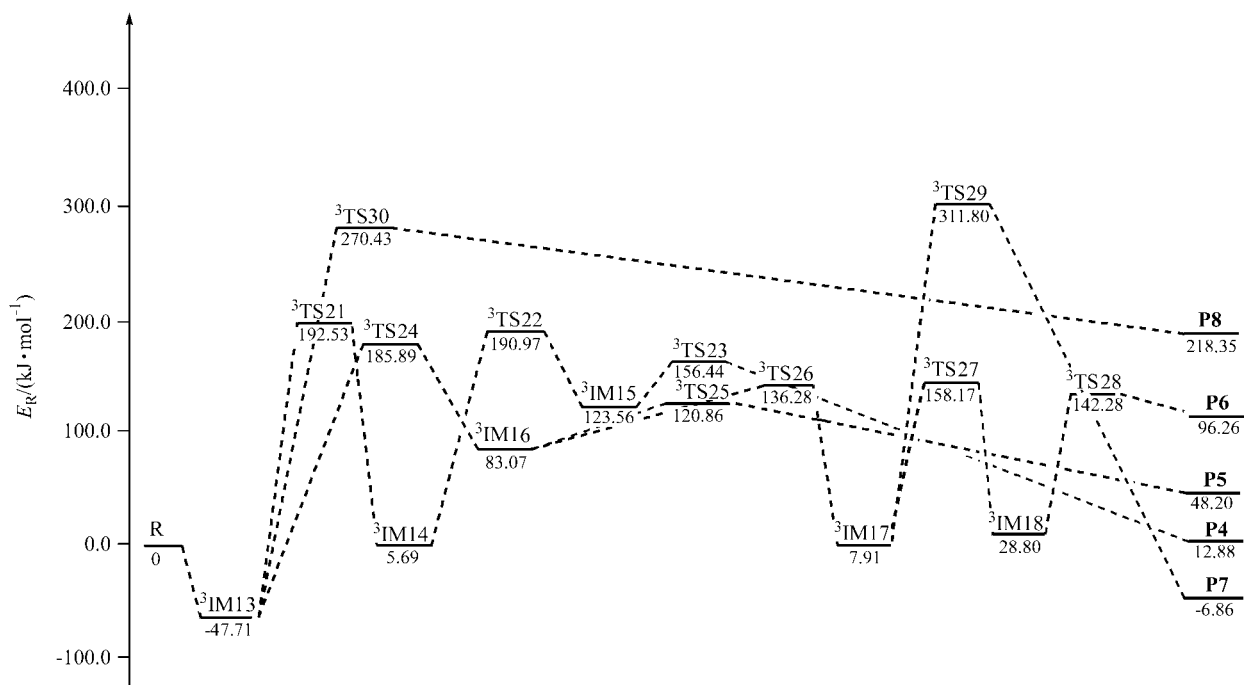


图5 生成产物P4~P8反应过程的能量关系

Figure 5 Energy relation for the reaction leading to the products from P4 to P8

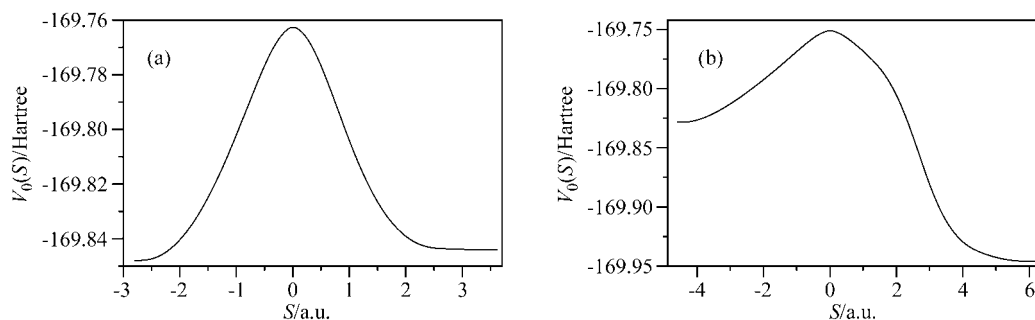


图 6 反应势能随反应坐标变化曲线

Figure 6 Potential energy profiles along the reaction coordinate

(a) TS1, (b) TS11

### 3 结论

(1)  $\text{CH}_3$  与  $\text{NO}$  能分别在单重态和三重态势能面上进行反应, 反应机理极为复杂.

(2) 通过计算, 我们确定了在实验中已被检测到的产物  $\text{HNCO}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{NH}_2$ ,  $\text{HCO}$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  的生成路径.

(3) 在烃类的燃烧过程中形成的  $\text{CH}_3$  自由基与大气中的  $\text{NO}$  之间有较强的反应活性, 从而能有效地缓解烃类自由基和一氧化氮对环境造成的危害.

### References

- Julio, P. G.; Ignalio, N. G. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 10302.
- Zhao, M.; Pan, X.-M.; Liu, P.-J.; Sun, H.; Su, Z.-M.; Wang, R.-S. *Chem. J. Chin. Univ.* **2003**, *24*, 1648 (in Chinese).  
(赵岷, 潘秀梅, 刘朋军, 孙昊, 苏钟民, 王荣顺, 高等学校化学学报, **2003**, *24*, 1648.)
- Fu, Q.; Chen, L.-L.; Pan, X.-M.; Li, Z.-S.; Sun, J.-Z. *Chem. J. Chin. Univ.* **2003**, *24*, 1059 (in Chinese).  
(傅强, 陈丽莉, 潘秀梅, 李泽生, 孙家钟, 高等学校化学学报, **2003**, *24*, 1059.)
- Li, L.-C.; Tian, A.-M. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2003**, *19*, 626 (in Chinese).  
(李来才, 田安民, 物理化学学报, **2003**, *19*, 626.)
- Li, L.-C.; Zhou, Q.; Tian, A.-M. *Acta Chim. Sinica* **2003**, *61*, 1524 (in Chinese).  
(李来才, 邹勤, 田安民, 化学学报, **2003**, *61*, 1524.)
- Li, L.-C.; Tian, A.-M.; Xu, M.-H. *Acta Chim. Sinica* **2003**, *61*, 1256 (in Chinese).  
(李来才, 田安民, 徐明厚, 化学学报, **2003**, *61*, 1256.)
- Nguyen, M. T.; Sengupta, D.; Vanquickenborne, L. G. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 10956.
- Liu, J.-J.; Feng, J.-K.; Fu, W.; Ren, A.-M.; Liu, G.-X. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2001**, *17*, 586 (in Chinese).  
(刘建军, 封继康, 付伟, 任爱民, 刘桂霞, 物理化学学报, **2001**, *17*, 586.)
- Su, H.-M.; Yang, J.-X.; Ding, Y.-H.; Feng, W.-H.; Kong, F.-A. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *11*, 73.
- Lifshitz, A.; Tamburu, C.; Frank, P.; Just, T. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 4085.
- Davies, J. W.; Green, N. J. B.; Pilling, M. J. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1991**, *87*, 2317.
- Kaiser, E. W. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 11681.
- Wang, H.; Lu, Z.; Kong, F.-A. *Chin. Chem. Lett.* **2001**, *12*, 971.

(A0404309 ZHAO, X. J.; ZHENG, G. C.)