

# NCO 自由基与 O 和 N 反应的理论研究

赵晓雷, 姬越蒙, 刘靖尧, 李泽生

(吉林大学理论化学研究所, 理论化学计算国家重点实验室, 长春 130023)

**摘要** 采用密度泛函和量子化学从头算方法, 对 NCO 自由基和 O, N 原子反应的势能面进行了理论研究, 讨论了主要的反应通道. 这两种自由基反应的机理比较类似, 初始都有两种进攻方式. NCO 与 O 的主反应通道是 O 原子从 N 端无垒垒加合, 经过一低垒过渡态, 得到稳定产物 PI (CO + NO), 而对 NCO 与 N 反应得到了一完整反应通道和无垒垒加合产物.

**关键词** NCO; 势能面; 反应机理; 自由基

**中图分类号** O641

**文献标识码** A

**文章编号** 0251-0790(2008)04-0809-03

NCO 自由基在含氮燃料的燃烧过程中起着重要的作用<sup>[1]</sup>. 详细研究 NCO 的反应机理, 在大气化学和燃烧化学中具有重要意义, 对于了解大气污染物的产生及消除过程有一定的指导意义. NCO 与 O 和 N 原子的反应受到了实验化学家的关注<sup>[2~5]</sup>. Gao 等<sup>[2]</sup> 在 292 K 下测得 NCO + O 的总反应速率常数为  $(2.1 \pm 0.76) \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , Becker 等<sup>[3]</sup> 和 Schacke 等<sup>[4]</sup> 也对该反应的速率常数进行了研究. Brownsword 等<sup>[5]</sup> 在室温下测得 NCO + N 的总反应速率常数为  $(5.5 \pm 0.8) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , 由此可见, 这两个反应的速率都是非常快的, 在相关化学过程中具有重要作用. 但到目前为止, 据我们所知还没有关于以上反应的详细的反应机理的理论研究. 因此有必要从理论方面对上述反应进行研究, 给出反应的势能面信息, 为寻求控制与大气污染有关的瞬变物种产生提供理论线索. 本文采用密度泛函和量子化学从头算方法, 研究了 NCO 自由基和 N, O 原子反应的势能面, 讨论了反应的主要通道.

## 1 计算方法

在 B3LYP/6-311G(*d*) 基组水平上, 对 NCO 自由基与 O 和 N 原子反应的势能面各驻点的几何构型进行全优化计算, 并经振动频率分析确定了过渡态和中间体(稳定的中间体几何结构没有虚频, 而过渡态有且只有一个虚频); 通过内禀反应坐标(IRC)计算, 得到了由反应物、中间体、过渡态到产物的反应通道. 为了得到更精确的能量, 在 CCSD(T)/6-311G(*d*) 水平上, 对各稳定点进行了单点能量计算, 并考虑了 B3LYP/6-311G(*d*) 水平下的零点能校正. 所有计算均采用 Gaussian 03 程序包<sup>[6]</sup> 完成.

## 2 结果与讨论

图 1 给出了在 B3LYP/6-311G(*d*) 水平上优化的 NCO + O 和 NCO + N 的反应物和产物以及中间体和过渡态的几何构型. 优化的几何构型与已有实验值比较, 符合得较好, 最大偏差与已有实验值相比不超过 5%. 为了更清楚的阐述反应机理, 在图 2 和图 3 中列出了由 CCSD(T)//B3LYP/6-311G(*d*) + ZPE 水平上计算的反应势能面的信息, 并将反应物 R 的能量作为能量零点.

### 2.1 NCO + O 反应

2.1.1 初始结合 NCO 和 O 的初始结合方式可能有三种: O—O 结合、O—C 结合和 O—N 结合. 对于 O—O 结合和 O—N 结合, 我们不能找到这两种结合方式的过渡态, 经过逐点扫描, 发现这两种结合

收稿日期: 2007-02-13.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 20333050, 20303007, 20673044 和 20073014)资助.

联系人简介: 李泽生, 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事理论化学研究. E-mail: zeshengli@mail.jlu.edu.cn

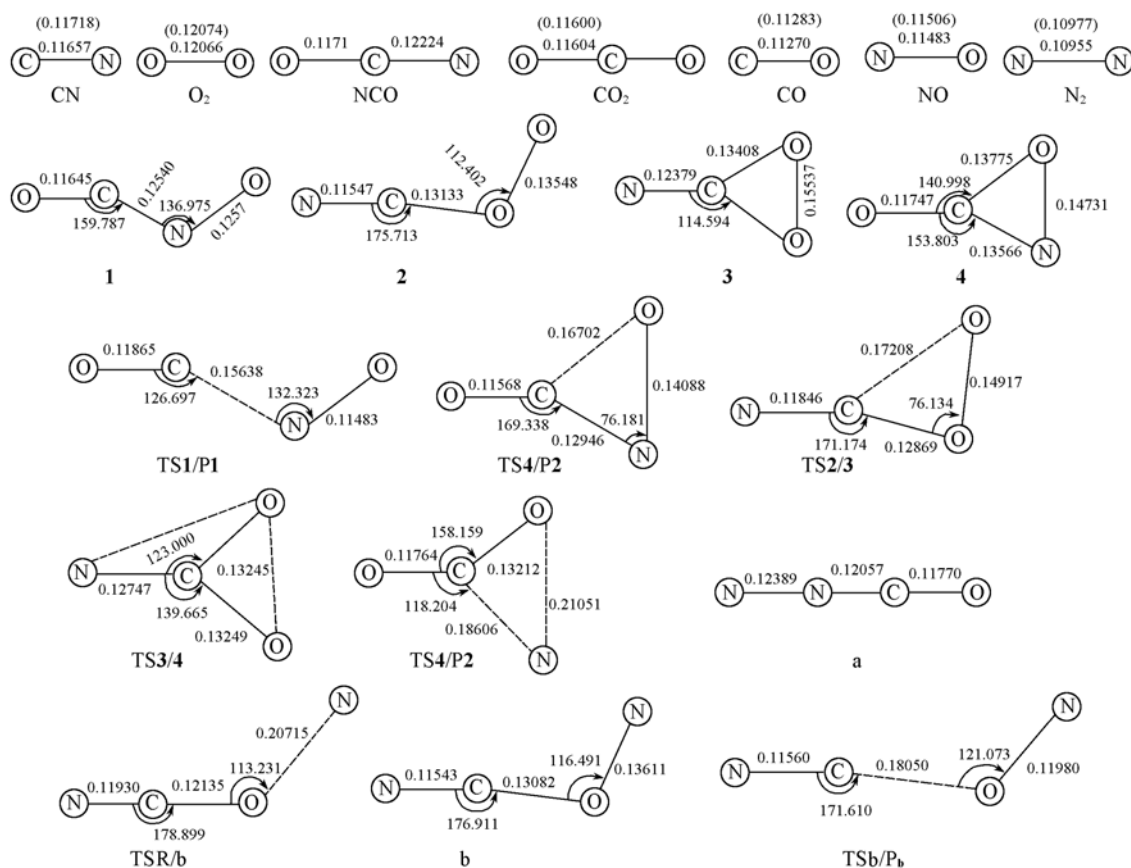


Fig. 1 B3LYP/6-311G(*d*) optimized geometries of reactants, products, isomers and transition states for NCO + O/N reaction

Bond distances are in nm and bond angles are in degree. The experiments values(ref. [7]) are also given in parenthesis.

方式都是无势垒的过程。而对于 O—C 结合, 虽经多次尝试, 既不能找到过渡态, 也不能找到相关异构体, 因此这种初始结合方式是不可行的。

2.1.2 异构化、分解过程及机理分析 从图 2 的反应势能面可知, O 从 N 端接近 NCO 自由基, 形成链状的异构体 **1**(ONCO), 异构体 **1**(ONCO) 经过一个 C—N 键伸长的过渡态 TS1/P1 直接分解成产物 P1(CO + NO)。这个过渡态的能垒很低, 只有 3.7 kJ/mol, 生成的产物 P1 具有很高的热力学稳定性, 相对能量为 -387.8 kJ/mol。因此, 这一通道为主要通道, 而且该通道能垒很低, 因此反应应该很快。异构体 **1**(ONCO) 也可以经过一个过渡态 TS1/4 形成一个具有三元环状的异构体 **4**(O<sub>c</sub>CNO), 然后再经历一个过渡态 TS4/P2 分解为产物 P2(N + CO<sub>2</sub>)。P2 也具有较高的热力学稳定性, 相对能量为 -310.0 kJ/mol, 但是这个反应通道需要克服较高的能垒(144.2 kJ/mol), 因此, 没有通道 1 可行。O 端进攻的直接加成产物 **2**(NCOO) 可以直接分解为产物 P3(CN + O<sub>2</sub>), 虽然不需要经过过渡态, 但是产物的能量比反应物 R 高出 209.7 kJ/mol, 因此, 这个通道从热力学上不容易发生。异构体 **2**(NCOO) 也可以经过一系列的过渡态, 转换到异构体 **4**(O<sub>c</sub>CNO), 而后并入通道 1 和 2 所在的反应中, 但是这个过程也需要克服较高能的垒, 其中的过渡态 TS2/3 的相对能量高出反应物 100.1 kJ/mol, 这一通道应为次要通道。

## 2.2 NCO + N 反应

2.2.1 初始结合 NCO 和 N 的反应与上一反应具有类似性, 同样有三种可能的初始结合方式, 但是计算表明只有两种是可行的。O—N 的结合经历了一个过渡态, 而 N—N 的结合是无势垒的过程。

2.2.2 异构化、分解过程及机理分析 由图 3 可见, N 原子进攻 NCO 中的氧原子, 经历了一个过渡态 TSR/b(能垒为 39.0 kJ/mol), 形成加合产物 b(NCON), b 经历一个过渡态 TSb/P<sub>b</sub>(能垒为 125.8 kJ/mol) 分解得到产物 P<sub>b</sub>(CN + ON)(相对能量 -34.7 kJ/mol)。N 原子进攻 NCO 中的 N 原子, 形成无势

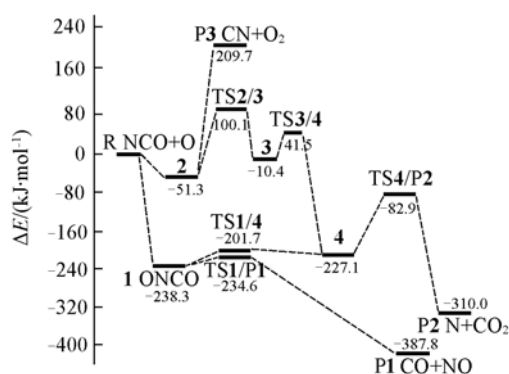


Fig. 2 Schematic potential energy surface of the reaction channels for the NCO + O reaction at the CCSD(T)//B3LYP/6-311G(d) + ZPE level

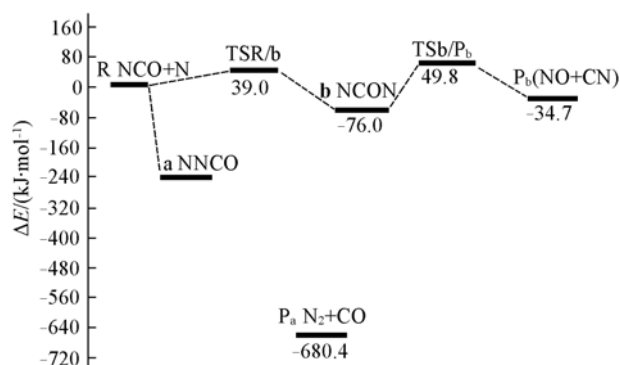


Fig. 3 Schematic potential energy surface of the reaction channels for the NCO + N reaction at the CCSD(T)//B3LYP/6-311G(d) + ZPE level

垒加合产物 a, a 是一个直线型的分子. 该反应实验观测到的产物之一  $P_a(N_2 + CO)$  具有很低的能量 (相对能量为  $-680.4 \text{ kJ/mol}$ ), 因而具有较高的热力学稳定性. 但是经过多次尝试, 没有找到由加合产物到产物  $P_a$  的反应通道. 从理论上来看, 由加合产物到产物  $P_a$  应有相应的过渡态使加合产物裂解生成  $P_a$ , 这一点需进一步采用更高级的计算方法进行研究.

需要指出的是对 NCO 与 O 反应, 尽管实验上在 292K 下测得了总的反应速率常数<sup>[2]</sup>, 但未给出产物分布情况. 从各产物所经过的最高位垒 (见图 2) 可知, 生成产物 P1 的反应通道为主反应通道, 生成产物 P2 和 P3 的反应通道为次反应通道, 其中产物 P3 在常温反应条件下有可能观测不到. 这一结果可为该反应的进一步实验研究提供理论线索.

### 参 考 文 献

- [1] Miller J. A., Bowman C. T. Prog. Energy Combust. Sci. [J], 1989, **15**: 287—338
- [2] Gao Y. D., Macdonald R. G., J. Phys. Chem. A [J], 2003, **107**: 4625—4635
- [3] Becker K. H., Kurtenbach R., Schmidt F., et al. Combustion Flame [J], 2000, **120**: 570—577
- [4] Schacke H., Schmatjko K., Wolfrum J. Archivum Processow Spalania [J], 1974, **5**: 363—370
- [5] Brownsword R. A., Hancock G., Heard D. E. J. Chem. Soc., Faraday Trans. [J], 1997, **93**(15): 2473—2475
- [6] Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., et al. Gaussian 03, Revision C.02 [CP], Wallingford C. T.: Gaussian Inc., 2004
- [7] Lide D. R. CRC Handbook of Chemistry and Physics, 84th Ed. [M], Boca Raton: CRC Press, 2003

## Theoretical Study of the Reaction of NCO Radical with O, N atoms

ZHAO Xiao-Lei, JI Yue-Meng, LIU Jing-Yao, LI Ze-Sheng\*

(State Key Laboratory of Theoretical and Computational Chemistry, Institute of Theoretical Chemistry, Jilin University, Changchun 130023, China)

**Abstract** The potential energy surface of radical-radical reactions between NCO and O, N were investigated theoretically with the density function theory and *ab initio* method at CCSD(T)/6-311G(d)//B3LYP/6-311G(d) level. The main reaction paths were discussed. The mechanisms of the two reactions are similar, and both have two initial association ways. For the reaction NCO + O, the reaction path through which O atom was initially associated with N atom of NCO and then the adduct passed a low barrier to yield product P1 (CO + NO) is the most favorable path. For the reaction NCO + N, one reaction path was found and the initial intermediate complex was obtained by a barrierless process for N—N association.

**Keywords** NCO; Potential energy surface; Reaction mechanism; Radical

(Ed.: Y, I)