

[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

CH₃CHF 自由基与 HNCO 的反应机理

刘俊伶¹ 尚 静¹ 王佩怡¹ 李来才^{1*} 田安民²¹ 四川师范大学化学学院, 成都 610066; ² 四川大学化学学院, 成都 610064

摘要 采用密度泛函理论的 B3LYP 方法, 在 6-311++G(*d, p*) 基组水平上研究了 CH₃CHF 自由基与 HNCO 的微观反应机理, 优化了反应过程中的反应物、中间体、过渡态和产物, 在 QCISD(T)/6-311++G(*d, p*) 水平上计算体系在反应通道各驻点的能量. 振动分析结果和 IRC 分析结果证实了中间体和过渡态的真实性, 计算所得的成键临界点电荷密度变化也确认了该反应过程, 并找到了七条反应通道. 其中生成氟代烷基酰亚胺稳定分子的通道活化能垒最低, 在该反应体系中是与氢迁移平行竞争较易发生的一条反应通道.

关键词: CH₃CHF 自由基, HNCO, 反应机理, 活化能垒

中图分类号: O641

The Reaction Mechanism for CH₃CHF Radical and HNCO

LIU, Jun-Ling¹ SHANG, Jing¹ WANG, Pei-Yi¹ LI, Lai-Cai^{1*} TIAN, An-Min²¹Department of Chemistry, Sichuan Normal University, Chengdu 610066, P. R. China;²Department of Chemistry, Sichuan University, Chengdu 610064, P. R. China)

Abstract The reaction mechanism of CH₃CHF radical reacting with HNCO had been investigated by density functional theory (DFT). The geometries and frequencies of reactants, intermediates, transition states and products had been calculated at the B3LYP/6-311++G (*d, p*) level. To obtain more accurate energy result, single point energies were calculated at the QCISD(T)/6-311++G(*d, p*) level. The vibration analysis and the IRC analysis approved the authenticity of intermediates and transition states, and the reaction processes were confirmed by the changes of charge density at bond-forming critical points. Seven feasible reaction pathways of this reaction had been found and studied. The results indicated that the pathway which produced the stable molecule fluoroalkyl imide had the lowest activation barrier and it was a competitive pathway that took place easier than the hydrogen transfer process.

Keywords: CH₃CHF radical, HNCO, Reaction mechanism, Activation barrier

异氰酸(HNCO)在大气和燃烧化学中起着重要作用. 在燃烧过程中, HNCO 是消除有毒化合物 NO_x 的重要物质之一^[1-3], 能迅速除去燃烧废气中的 NO_x^[4], 减少了燃烧产物对大气的环境污染, 近年来, 人们围绕异氰酸的反应进行了大量的实验和理论研究工作^[5-15], 重点探讨了碳氢和氮氢自由基系列与异氰酸相关反应特征.

氟代烷烃光离解过程可能会产生 CH₂F, CH₂CF, CH₃CHF 等自由基, 探讨氟代烷基自由基与

HNCO 之间的反应特征是有实践和理论意义的. 我们^[15]曾报道过 HNCO 与氟代乙烯自由基的反应机理, 为进一步深入的研究, 本文采用密度泛函理论的 B3LYP 方法, 对氟代乙烷自由基 CH₃CHF 与 HNCO 的微观反应机理进行了探讨, 以求了解氟代烷基自由基系列与 HNCO 之间的反应特征.

1 计算方法

采用 B3LYP 方法, 在 6-311++G(*d, p*) 基组水平

Received: December 5, 2005; Revised: January 19, 2006. *Correspondent, E-mail: lilcmail@163.com; Tel: 010-64888064.

四川省自然科学基金(05JY029-038-2)和四川省青年科学基金(04ZQ026-043)资助项目

上优化了反应过程中各反应物、中间体、过渡态和产物的几何构型,用振动分析的结果对中间体和过渡态的真实性进行了证实,从各过渡态出发在相同基组水平上进行了内禀反应坐标(IRC)计算.为了得到更精确的能量信息,在 QCISD(T)/6-311++G(*d, p*)水平上计算体系反应通道各驻点的能量,并以此能量对各通道的控制步骤活化能和相对能量进行了计算.所有计算采用 Gaussian 98 程序^[10]完成.反应过程中间体和过渡态的部分成键临界点电荷密度采用 AIM2000 程序^[17]完成.

2 结果与讨论

研究 CH_3CHF 与 HNCO 的微观反应机理时,找到了七条可行的反应通道,分别如下:

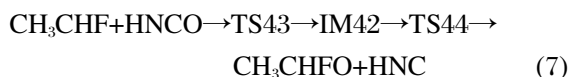
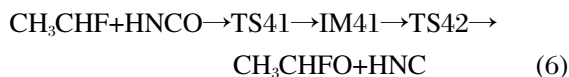
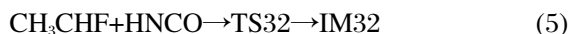
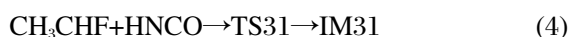
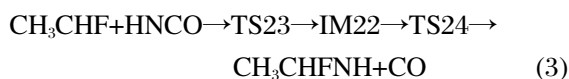
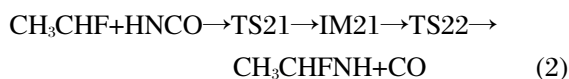
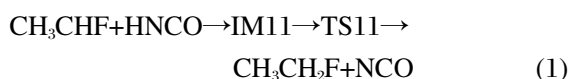


图 1~4 列出了 CH_3CHF 自由基与 HNCO 反应过程中的反应物、产物、中间体和过渡态的优化分子构型以及部分成键临界点电荷密度(括号内).表 1 列出了在 B3LYP/6-311++G(*d, p*)和 QCISD(*T*)水平上计算所得的零点能和总能量,过渡态的虚振动频

率,以及在 QCISD(*T*)水平计算所得的相对能 E_{rel} .根据相对能 E_{rel} 变化所作的反应能级示意图见图 5.

反应通道(1)是反应物 CH_3CHF 自由基的 C2 去进攻 HNCO 的 H 原子(图 1),经过一个无势垒的过程直接形成氢键复合物 IM11,其稳定化能为 $-11.73 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.随后 IM11 又经过过渡态 TS11 而生成产物 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{F}$ 和 NCO ,其活化能为 $71.03 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.在 IM11, TS11 中 C2—H8 键的键长分别是 0.2313、0.1218 nm,其成键临界点电荷密度分别是 0.0143、0.2012,键长缩短,成键临界点电荷密度增大;N9—H8 键的键长分别是 0.1015、0.1422 nm,其成键临界点电荷密度分别是 0.3195、0.1070,键长增长,成键临界点电荷密度减小,可见, C2—H8 键逐渐生成, N9—H8 键逐渐断裂,反应朝着产物方向进行.

通道(2)和通道(3)是反应物 CH_3CHF 自由基的 C2 去进攻 HNCO 的 N 原子,如图 2 所示.在通道(2)中,反应物经过过渡态 TS21 形成中间体 IM21,该步的活化能为 $60.47 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.随后 IM21 经过过渡态 TS22 断裂 N9—C10 键而生成产物 $\text{CH}_3\text{CHF} + \text{NH}$ 和 CO ,该步活化能为 $96.26 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.在 TS21、IM21、TS22 中, C2—N9 键的键长分别是 0.2018、0.1444、0.1423 nm,其临界点电荷密度分别是 0.0802、0.2725、0.2959;N9—C10 的键长分别为 0.1251、0.1352、0.2037 nm,其相应的临界点电荷密度分别为 0.3839、0.3170、0.0703,可见,反应朝着生成物方向进行.

通道(3)是经 TS23 形成中间体 IM22,该步反应活化能为 $97.12 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,IM22 再经过过渡态 TS24 断裂 N9—C10 键生成产物,该步反应活化能为 $96.02 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.在 TS23、IM22、TS24 中, C2—N9 键的键长分别是 0.1810、0.1430、0.1423 nm,其相应临界点

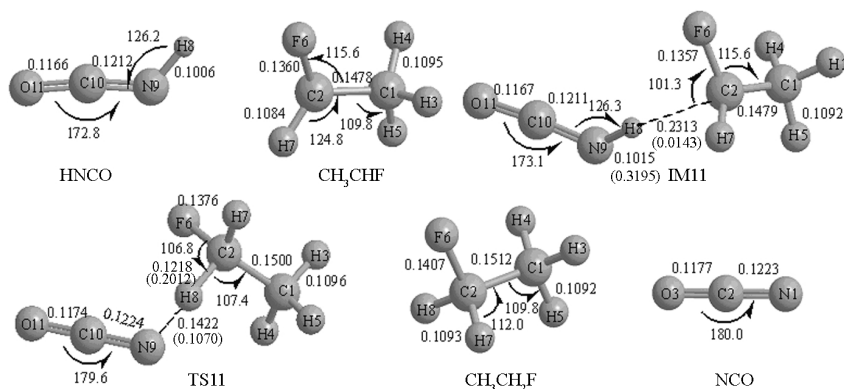


图 1 反应通道(1)上化合物的构型参数

Fig.1 Geometric parameters of the complexes in reaction pathway (1)
bond length in nm, bond angle in degree

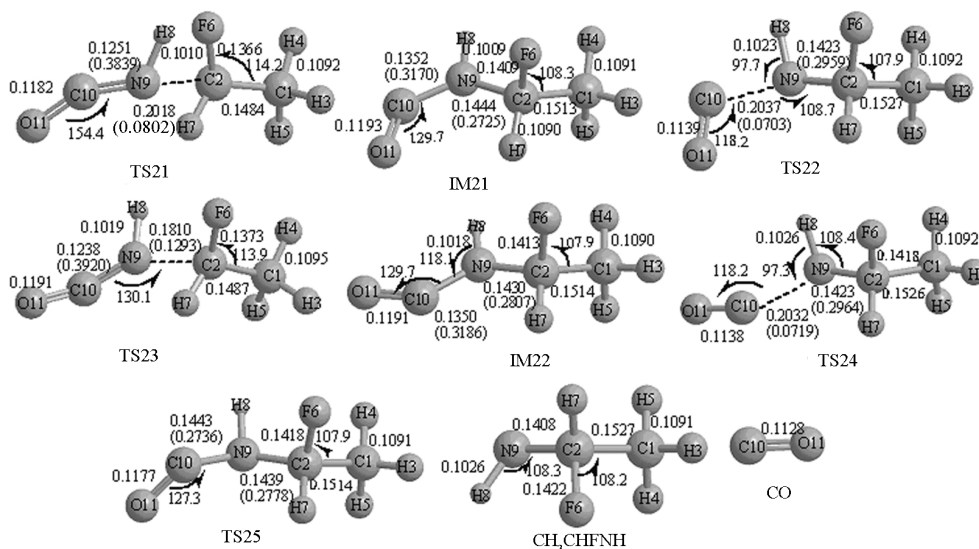


图2 反应通道(2),(3)上化合物的构型参数
Fig.2 Geometries parameters of the complexes in reaction pathways (2) and (3)

bond length in nm, bond angle in degree

电荷密度分别为 0.1293、0.2807、0.2964;N9—C10 键键长分别是 0.1238、0.1350、0.2032 nm, 其相应临界点电荷密度分别为 0.3920、0.3186、0.0719, 可见, 反应朝着生成物方向进行。

中间体 IM21 与 IM22 间可经过渡态 TS25 互变异构化, 其活化能为 52.91 kJ·mol⁻¹. 在 IM22, TS25, IM21 中, 主要是二面角 H8—N9—C10—O11 的变化, 分别是 176.1°、116.4°、6.8°。

通道(4)和通道(5)是反应物 CH₃CHF 自由基的 C2 去进攻 HNCO 的 C10 原子. 反应物经过渡态 TS31 或 TS32, 分别形成中间体 IM31 或中间体 IM32, 其活化能分别为 65.29 和 33.70 kJ·mol⁻¹. IM31 和 IM32 都是具有氟代烷基酰亚胺稳定结构的分子. 在 TS31 变化到 IM31 的过程中, 主要是 C2—C10 键的生成, 其键长由 0.1840 nm 逐渐缩短为 0.1520

nm, 相应成键临界点电荷密度由 0.1207 增大为 0.2605, C2—C10 键逐渐生成. 同样, 在 TS32 变化到 IM32 的过程中, C2—C10 键键长由 0.1842 缩短为 0.1536 nm, 成键临界点电荷密度由 0.1196 增大到 0.2513, C2—C10 键生成。

中间体 IM31 和 IM32 之间可以经过渡态 TS33 相互异构化, 其异构活化能为 71.28 kJ·mol⁻¹. 在 IM32、TS33、IM31 中, 主要是二面角 H8—N9—C10—O11 的变化, 分别是 172.1°、110.1°、36.4°。

通道(6)和通道(7)是反应物 CH₃CHF 自由基的 C2 去进攻 HNCO 的 O 原子. 在通道(6)中, 反应物经过渡态 TS41 生成中间体 IM41, 该步反应活化能为 147.61 kJ·mol⁻¹, IM41 再经过渡态 TS42 断裂 O11—C10 键生成产物 CH₃CHFO 和 HNC, 该步反应活化能为 121.87 kJ·mol⁻¹, 在 TS41、IM41、TS42

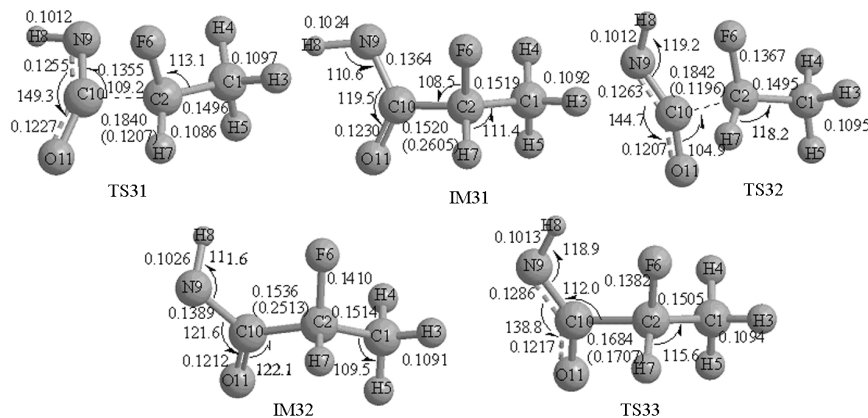


图3 反应通道(4),(5)上化合物的构型参数
Fig.3 Geometric parameters of the complexes in reaction pathways (4) and (5)

bond length in nm, bond angle in degree

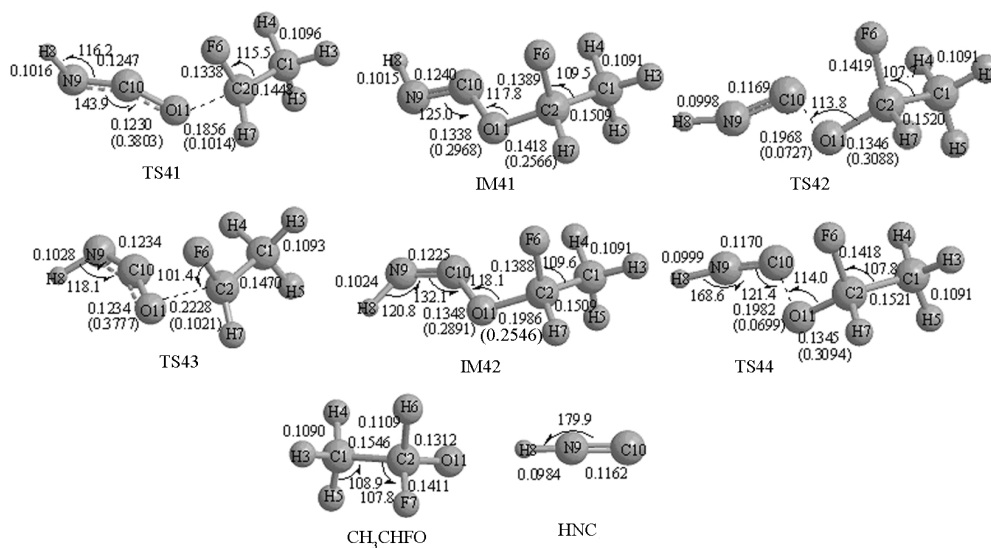


图4 反应通道(6)、(7)上化合物的构型参数

Fig.4 Geometric parameters of the complexes in reaction pathways (6) and (7)

bond length in nm, bond angle in degree

中, C2—O11 键键长分别为 0.1856、0.1418、0.1346 nm, 其相应成键临界点电荷密度分别为 0.1014、0.2566、0.3088; O11—C10 键键长分别为 0.1230、0.1338、0.1968 nm, 其相应成键临界点电荷密度分

别为 0.3803、0.2968、0.0727, 可见, 反应朝着生成物方向进行。

在通道(7)中, 反应物经过渡态 TS43 生成 IM41 的异构体 IM42, 该步反应活化能为 171.48 kJ·mol⁻¹,

表 1 反应各驻点能量和相对能量及振动频率

Table 1 Energies and relative energies and frequencies of the reaction

	ZPE	$-E_{\text{B3LYP}}$ (a.u.)	$-E_{\text{Qiskit7}}$ (a.u.)	E_{rel} (kJ·mol ⁻¹)	ν/cm^{-1}
HNCO+CH ₃ CHF	0.074426	347.120324	346.365282	0	
IM11	0.075888	347.122352	346.369749	-11.73	
TS11	0.073657	347.101681	346.342695	59.30	622.li
CH ₃ CH ₂ F+NCO	0.076258	347.101895	346.354431	28.49	-
IM21	0.082577	347.134369	346.396183	-81.13	
IM22	0.082196	347.135243	346.396183	-80.95	
TS21	0.077147	347.096525	346.342252	60.47	548.6i
TS22	0.077842	347.095326	346.359521	15.13	323.0i
TS23	0.076751	347.084844	346.328291	97.12	575.1i
TS24	0.077694	347.095774	346.359543	15.07	310.4i
TS25	0.080928	347.111779	346.375963	-28.04	304.9i
CH ₃ CHF+NH+CO	0.074964	347.105864	346.371306	-15.82	-
IM31	0.08001	347.109739	346.370342	-13.28	
IM32	0.079059	347.108398	346.368993	-9.74	
TS31	0.078063	347.089180	346.340414	65.29	358.0i
TS32	0.078185	347.101238	346.352448	33.70	245.2i
TS33	0.078166	347.101173	346.341842	61.54	357.8i
IM41	0.081038	347.096154	346.357013	21.71	
IM42	0.080192	347.088385	346.347567	46.51	
TS41	0.077390	347.064265	346.309062	147.61	801.9i
TS42	0.075849	347.057522	346.310596	143.58	267.1i
TS43	0.076510	347.056965	346.299968	171.48	807.9i
TS44	0.075872	347.057721	346.310880	142.83	277.8i
CH ₃ CHFO+HNC	0.072596	347.065122	346.317897	124.41	-

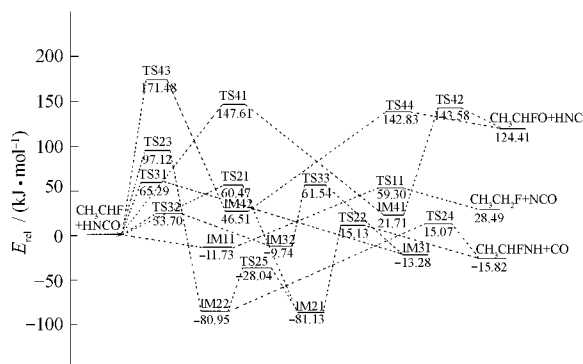


图5 反应能级示意图

Fig.5 Schematic map of energy levels of the CH₃CHF+HNCO reaction

IM42 再经过渡态 TS44 断裂 O11—C10 键生成产物, 该步反应活化能为 96.32 kJ·mol⁻¹. 在 TS43、IM42、TS44 中, C2—O11 键键长分别为 0.2228、0.1986、0.1345 nm, 其相应成键临界点电荷密度分别为 0.1021、0.2546、0.3094; O11—C10 键键长分别为 0.1234、0.1348、0.1982 nm, 其相应成键临界点电荷密度分别为 0.3777、0.2891、0.0699, 可见, 反应朝着生成物方向进行.

反应物、产物和中间体的振动分析结果是力常数矩阵本征值全为正, 说明它们为势能面上的稳定点. 而各过渡态都仅有唯一的虚频率, 根据过渡态判据理论, 它们是真实过渡态. 所有过渡态内禀反应坐标(IRC)计算结果显示, 其振动分别指向各自的反应物和产物, 进一步表明所得的过渡态都分别位于各自的势能面上.

表 1 中的能量数据表明, 通道 (1) 为吸热反应, 反应速控步为 IM11→TS11, 其反应活化能为 71.03 kJ·mol⁻¹; 通道(2)(3)(4)(5)均为放热反应, 反应速控步分别为 IM21→TS22; CH₃CHF+HNCO→TS23; CH₃CHF+HNCO→TS31; CH₃CHF+HNCO→TS32, 反应速控步骤活化能分别为 96.26、97.12、65.29、33.70 kJ·mol⁻¹; 通道(6)和(7)为吸热反应, 速控步分别为 CH₃CHF+HNCO→TS41 和 CH₃CHF+HNCO→TS43, 其活化能分别为 147.61、和 171.48 kJ·mol⁻¹.

从以上的能量比较可以看到, 通道(5)的速控步反应活化能最低, 仅为 33.70 kJ·mol⁻¹, 生成具有氟代烷基酰亚胺稳定结构的分子, 氢迁移的反应通道(1)速控步反应活化能为 71.03 kJ·mol⁻¹.

3 结论

通过对 CH₃CHF 自由基与 HNCO 反应机理的理

论研究, 发现七条反应通道. CH₃CHF 与 HNCO 反应过程中, 自由基可分别进攻 HNCO 的四个原子, 存在多个反应通道, 并不只是单纯的氢迁移反应, 其反应机理较为复杂. 反应通道(5)的速控步反应活化能最低, 仅为 33.70 kJ·mol⁻¹, 而氢迁移的反应通道(1)其活化能为 71.03 kJ·mol⁻¹. 这说明在 CH₃CHF 自由基与 HNCO 反应过程存在一条与氢迁移反应平行竞争较易发生的反应通道, 这与以前研究的 HNCO 和 CH₂CF 自由基反应^[15]有所不同, 在 HNCO 和 CH₂CF 自由基反应过程中, 氢迁移反应通道活化能为 52.6 kJ·mol⁻¹, 是反应体系中活化能最低的反应通道.

References

- Perry, R. A.; Siebers, D. L. *Nature*, **1986**, *324*: 657
- Miller, J. A.; Bowman, C. T. *Prog. Engy. Comb. Sci.*, **1989**, *15*: 287
- Miller, J. A.; Bowman, C. T. *Int. J. Chem. Kinet.*, **1991**, *23*: 289
- Brown, S. S.; Berghout, H. L.; Crim, F. F. *J. Phys. Chem.*, **1996**, *100*: 7948
- Steven, J. E.; Cui, Q.; Morokuma, K. *J. Chem. Phys.*, **1998**, *108*: 1452
- Klossica, J. J.; Lothmann, H. F.; Yamashita, K. *Chem. Phys. Lett.*, **1997**, *276*: 325
- Zyrianov, M. D. G.; Reisler, H. J. *Chem. Phys.*, **1999**, *110*: 2059
- Zyrianov, M. D. G.; Sanov, A.; Reisler, H. J. *Chem. Phys.*, **1996**, *105*: 8111
- Mertens, J. D.; Kohse, H. K.; Bowman, C. T. *Int. J. Kinet.*, **1991**, *23*: 655
- Xu, Z. F.; Sun, C. C. *J. Mol. Struct.(Theochem)*, **1999**, *459*: 37
- Ma, S. Y.; Liu, R. Z.; Ji, Y. Q. *Acta Chim. Sin.*, **1997**, *55*: 110 [马思渝, 刘若庄, 冀永强. 化学学报(*Huaxue Xuebao*), **1997**, *55*: 110]
- Liu, P. J.; Pan, X. M.; Zhao, M. *Acta Chim. Sin.*, **2002**, *60*: 1941 [刘朋军, 潘秀梅, 赵 岷. 化学学报(*Huaxue Xuebao*), **2002**, *60*: 1941]
- Ji, Y. Q.; Feng, W. L.; Xu, Z. F. *Acta Chim. Sin.*, **2002**, *60*: 167 [冀永强, 冯文林, 徐振峰. 化学学报(*Huaxue Xuebao*), **2002**, *60*: 1167]
- Li, L. C.; Qian, Y. M.; Zhu, Y. Q. *Acta Phys. -Chem. Sin.*, **2004**, *20*: 228 [李来才, 钱一鸣, 朱元强. 物理化学学报(*Wuli Huaxue Xuebao*), **2004**, *20*: 228]
- Zha, D.; Li, L. C.; Zhu, Y. Q.; Tian, A. M. *Acta Chim. Sin.*, **2005**, *63*, 1782 [查 东, 李来才, 朱元强, 田安民. 化学学报(*Huaxue Xuebao*), **2005**, *63*: 1782]
- Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B. *et al.* Gaussian 98. Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998
- Biegler, K. F.; Schonbohm, J.; Derdan, R.; Bayles, D.; Bader, R. F. W. AIM 2000. Vers.2.0, McMaster Univ., Ontario, Canada, 2002