

HNCS 与 C₂H(X²I)反应微观动力学的理论研究*刘朋军^{1,3} 杜奇石² 常鹰飞³ 王荣顺³¹海南师范大学化学系,海口 571158; ²天津师范大学化学系,天津 300074;³东北师范大学化学学院,功能材料化学研究所,长春 130024)

摘要 用量子化学密度泛函理论的UB3LYP/6-311+G**方法和高级电子相关的UQCISD(T)/6-311+G**方法研究了异硫氰酸(HNCS)与乙炔基自由基(C₂H(X²I))反应的微观机理. 采用双水平直接动力学方法 IVTST-M, 获取反应的势能面信息, 应用正则变分过渡态理论并考虑小曲率隧道效应, 计算了在 250~2500 K 温度范围内反应的速率常数. 研究表明, HNCS 与 C₂H(X²I)反应为多通道、多步骤的复杂反应, 共存在三个可能的反应通道, 主反应通道为通过分子间 H 原子迁移, 生成主要产物 NCS+C₂H₂. 反应速率常数随温度升高而增大, 表现为正温度效应. 速率常数计算中变分效果很小. 在低温区隧道效应对反应速率的贡献较大, 反应为放热反应.

关键词: 异硫氰酸, 乙炔基自由基, 直接动力学, 速率常数

中图分类号: O641

气相含N小分子化合物在燃烧过程中对大气污染物NO_x的生成和消除起着重要的作用, 其动力学研究引起了人们广泛的兴趣^[1-2]. 例如异氰酸在高温下可以作为NO_x的快速分解剂, 从燃烧的废气中迅速除去有毒的NO_x化合物(RAPRENO_x)^[3]. 异硫氰酸(isothiocyanic acid, HNCS)与异氰酸是等价电子体系, 两者的空间构型和电子结构几近相同, 由于自旋-轨道偶合作用其光谱较为复杂, 也被加入RAPRENO_x过程用作消除NO_x的物质, 同时NCS自由基亦是含硫燃料燃烧产生的重要物种^[4-6]. 乙炔基自由基(C₂H(X²I))是碳氢化合物燃烧过程中的一个重要中间体, 在大气化学和燃烧化学中起重要作用, 本身具有较强的反应活性, 它与异氰酸或异硫氰酸的反应是RAPRENO_x过程的重要反应之一, 研究这类反应具有重要的理论和实际意义^[7]. 但由于自由基燃烧反应的复杂性, 很难从实验上获取这类反应的微观动力学结果及相关信息, 目前也无进一步的理论研究报道. 本研究采用量子化学DFT的UB3LYP方法和高级电子相关的UQCISD(T)方法, 对异硫氰酸与乙炔基自由基反应的微观动力学进行了理论研究, 分析了可能存在的反应通道, 确定了最佳反应路径. 采用双水平直接动力学方法IVTST-M, 应用正则

变分过渡态理论并考虑小曲率隧道效应, 计算了该反应的速率常数及其随温度的变化关系, 从分子层次上揭示了其反应的微观机理及相关的动力学信息.

1 计算方法

考虑到体系的电子相关效应, 在 DFT(UB3LYP/6-311+G**)水平上用能量梯度优化算法^[8]全自由度优化了标题反应势能面上各驻点的几何构型, 并在同一水平下对其进行了振动频率分析, 确认了中间体和过渡态, 并得到各驻点的零点能($E_{0,0}$). 为了得到更可靠的能量值, 在 UB3LYP 优化的几何构形基础上, 又在高级电子相关的 UQCISD(T)/6-311+G**水平上计算了各驻点的单点能. 内禀反应坐标(IRC)计算确认了反应物、中间体、过渡态和产物的相关性, 并得到最小能量途径(MEP). 采用直接动力学方法 IVTST-M, 应用变分过渡态理论计算了在 250~2500 K 温度范围内主反应通道的速率常数并对不同速率常数加以比较. 动力学计算使用 Polyrate9.0 程序^[9]进行, 其它计算工作在 PIV1.5 GHz 计算机上用 G98W 程序^[10]完成.

2 结果与讨论

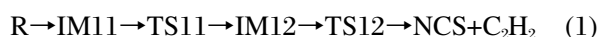
2005-05-13 收到初稿, 2005-06-18 收到修改稿. 联系人: 刘朋军(E-mail: liupj12@126.com; Tel: 0898-65888762). *海南省自然科学基金(60505)及海南师范大学博士研究基金资助项目

2.1 反应路径上的中间体、过渡态的确认

通过对标题反应势能面的分析,得到了4种反应中间体和4种过渡态.反应势能面上所有驻点的几何构型及结构参数见图1.过渡态振动频率分析结果表明,每个过渡态都有12种振动模式,其中均有且只有一个振动模式对应的频率为虚频率,说明过渡态是真实的.各过渡态的虚频及所对应的振动模式见表1.中间体的振动频率则均为正值,说明其确为反应势能面上的稳定点.从过渡态分别向左右两边进行的内禀反应坐标(IRC)计算确认了反应物、中间体、过渡态和产物的相关性,说明中间体和过渡态均位于正确的反应途径上,并得到了极小能量途径(MEP).

2.2 反应机理分析

计算研究表明,HNCS与 $C_2H(X^2II)$ 反应是多通道多步骤的复杂反应,共存在三个反应通道.如下式所示:



此反应体系的主要产物是 $C_2H(X^2II)$ 从HNCS夺取氢原子生成的乙炔和NCS自由基,是分子间氢转移反应.但计算结果显示此氢转移反应过程并非是乙炔基自由基的端碳原子与氢原子直接结合夺氢,而是经历了若干中间步骤.根据化学键理论和化学反应的随机性,考虑除C、H直接结合的反应方式外,HNCS与 $C_2H(X^2II)$ 的初始反应应有两种可行且相互竞争的结合方式,C—N进攻和C—S进攻.在此反应体系中,两种结合方式分别生成了三种初始中间体IM11(C—S进攻)、IM21和IM31(C—N进攻),都是无能垒的强释能过程,放出的能量对生成的中间体将产生较大的活化作用,使其后续反应能

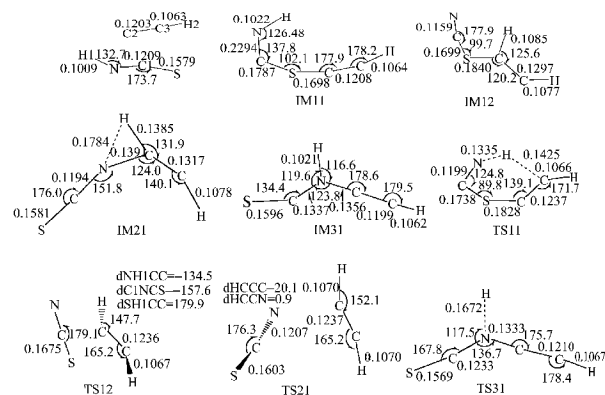


图1 反应物、中间体、过渡态及产物的几何构型

Fig.1 Optimized geometries of reactants, intermediates, transition states and products
bond length: nm, bond angle: degree

继续进行.

反应通道1和2均为通过分子间氢转移生成 $NCS + C_2H_2$ 的过程.通道1首先是 $C_2H(X^2II)$ 的端C原子向HNCS中的S原子靠近并形成C—S结合,生成半环形初始中间体IM11,为无能垒过程,体系能量降低 $137.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.IM11接近平面构型,S—C间距离 0.1698 nm ,为正常S—C双键范围,说明已形成化学键.体系释放的能量可将IM11活化,随后使IM11中N—H键拉长,H原子向原乙炔基自由基的端C靠近,体系能量升高形成过渡态TS11,能垒为 $147.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.接着H原子迁移到C上形成IM12,IM12的能量比TS11降低了 $219.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,显示为一富能中间体,结构参数表明IM12的空间构型近于平面,体系中各原子间距离均在正常化学键范围之内.随后体系中刚刚形成的C—S键再拉长,能量升高 $39.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 形成TS12,其结构中C—S距离为 0.2247 nm .TS12再进一步分解,其两部分NCS和 C_2H_2 分开生成产物.上述历程的反应

表1 过渡态的虚频及所对应的振动模式

Table 1 The imaginary frequencies(cm^{-1}) and their corresponding vibrational modes at the transition states

	TS11			TS12			TS21			TS31		
	2084.94i			370.66i			480.56i			1023.23i		
	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z
H1	-0.10	0.24	0.00	-0.07	0.06	0.18	-0.16	0.14	-0.04	0.10	0.99	0.00
N	-0.06	-0.04	0.00	0.02	-0.02	0.01	-0.35	0.30	0.20	-0.01	0.06	0.00
C1	0.07	0.02	0.00	-0.04	0.07	-0.04	-0.11	0.10	0.07	-0.01	-0.12	0.00
S	-0.01	0.00	0.00	-0.24	0.16	-0.08	-0.06	-0.05	-0.02	0.00	0.00	0.00
C2	-0.06	0.51	0.00	0.65	-0.47	0.32	0.68	-0.24	-0.27	0.00	0.01	0.00
C3	0.06	-0.43	0.00	0.00	0.01	-0.09	0.00	-0.07	0.04	0.00	0.00	0.00
H2	0.11	-0.68	0.00	0.22	-0.21	0.05	0.21	-0.12	-0.06	0.01	0.01	0.00

物和产物分别由 TS11 和 TS12 经 IRC 得到, 整个过程经历 C—S 键生成、N—H 键断裂、C—H 键生成、C—S 键断裂, 伴随着键长键角等结构参数的变化协同完成。

通道 2 的氢转移过程比通道 1 简单, 首先是 $C_2H(X^2I)$ 的端 C 原子向 HNCS 中与 H 相连的 N 原子进攻, 同时 N 上的 H 原子直接迁移到 C 上, 形成初始中间体 IM21, 为无能垒过程, 体系能量降低了 $219.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。能量计算显示 IM21 是此反应体系中最稳定的中间体, 其中 N—C 间距离 0.1391 nm , 已形成 C—N 化学键。随后 IM21 受体系释放的能量活化, 刚刚形成的 N—C 键拉长分解成 NCS + C_2H_2 两部分, 形成过渡态 TS21, 能垒为 $95 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 此步骤为此反应体系的决速步骤。TS21 再进一步分解成产物 NCS + C_2H_2 。

比较反应通道 1 和 2, 两者均是 $C_2H(X^2I)$ 的端 C 原子与 HNCS 中 S 或 N 原子成键再断裂, 前者通过半环形初始中间体和两个过渡态完成了氢转移过程, 后者则只经一步反应氢原子就直接迁移到 C 上, 且能垒更低。

通道 3 也是 $C_2H(X^2I)$ 的端 C 原子先从另一方位向 HNCS 中的 N 原子进攻, 通过无能垒过程形成 C—N 键得到另一构型的初始中间体 IM31, 体系能量降低了 $173.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。IM31 中 N—C 间距离 0.1356 nm 。随后 IM31 中 N—H 键拉长形成过渡态 TS31, 能垒为 $163.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。TS31 再经 N—H 键断裂进一步分解成产物 $HC_2NCS + H$ 。通道 3 的能垒比通道 2 和 1 都高, 产物亦最不稳定。

作者曾研究报道了 HNCS 与 CX (X=H, F, Cl) 反应体系^[7], 本反应与之相比在反应机理和产物上均不

表 2 UQCISD(T)/6-311+G**//UB3LYP/6-311+G**水平下反应体系势能面上各驻点的总能量和相对能量

Table 2 Total and relative energies (UQCISD(T)) of all stationary points on the potential energy surface at UQCISD(T)/6-311+G**//UB3LYP/6-311+G** level

	E_{ZP} (a.u.)	E_{UB3LYP} (a.u.)	$E_{UQCISD(T)}$ (a.u.)	$E_{rel}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
HNCS	0.018579	-491.676129	-490.913639	
C_2H	0.013375	-76.617570	-76.426527	
R	0.025102	-568.293699	-567.340202	0.0
IM11	0.036839	-568.339501	-567.392659	-137.7
TS11	0.031933	-568.288095	-567.336637	9.4
IM12	0.037480	-568.360184	-567.420554	-210.9
TS12	0.035447	-568.353401	-567.405568	-171.6
IM21	0.039366	-568.376606	-567.423778	-219.4
TS21	0.035858	-568.309691	-567.387652	-124.6
NCS	0.007045	-491.031796	-490.272789	
C_2H_2	0.025227	-77.331427	-77.141054	
P12	0.020991	-568.363403	-567.413843	-193.3
IM31	0.040245	-568.355399	-567.406207	-173.3
TS31	0.030845	-568.236964	-567.344203	-10.5
P3	0.029302	-568.319950	-567.370582	-79.7

相同, 前者反应过程复杂, 不是本反应这样的自由基夺氢机理。而将本反应与 HNCO 和某些自由基的反应^[11-15]相比较, 发现两者的反应情况非常相近, 多数都是自由基夺取 HNCS 或 HNCO 的氢生成新的 NCS 或 NCO 自由基, HNCO 与 H、F 反应还有进一步的产物生成。可以看出 HNCS 与 HNCO 有相近的反应性。

2.3 反应路径的能量变化和速率常数的计算

表2列出了 HNCS + $C_2H(X^2I)$ 反应势能面上各驻点 UB3LYP 能量 E_{ZP} , $E_{UQCISD(T)}$ 和以反应物的 $E_{UQCISD(T)}$ 为参比的各驻点相对能量 E_{rel} 值。为了获得沿反应路径的能量变化曲线, 在 UB3LYP/6-311+G** 水平上

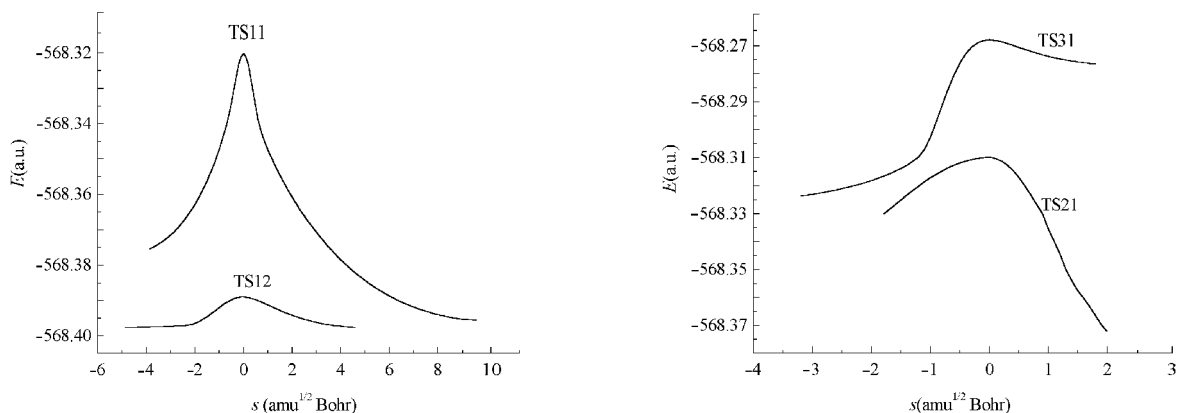


图 2 HNCS + $C_2H(X^2I)$ 体系过渡态的 IRC 曲线

Fig.2 The IRC curve of transition states of HNCS + $C_2H(X^2I)$ reaction

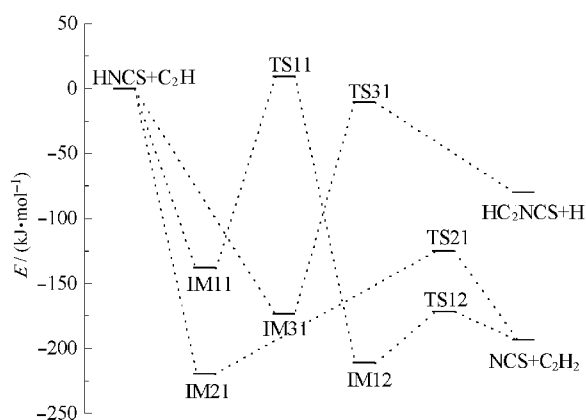


图3 HNCS+C₂H(X²I₁)反应体系的相对能量(kJ·mol⁻¹)随反应进程的变化

Fig.3 Relative energies(kJ·mol⁻¹) on the potential energy surface of HNCS+C₂H(X²I₁) reaction

进行了内禀反应坐标(IRC)计算. 计算分别从各过渡态开始, 采用 0.1 amu^{1/2}Bohr 步长, 沿最小能量路径向前后各扫描 150 点. 图 2 所示为 HNCS+C₂H(X²I₁) 反应体系各过渡态的 IRC 曲线. 图 3 给出了反应体系各驻点沿反应路径的相对能量 E_{rel} 示意图, 直观地反映了反应过程中的能量变化情况. 从表 2 和图 3 可以看出, 通道 2 反应步骤最为简单, 能垒亦最低, 应是本反应体系的最佳反应通道, 主要产物为 NCS+C₂H₂, 反应为放热反应. 速率常数的计算是选择主反应通道 2 的初始中间体 IM21 到过渡态

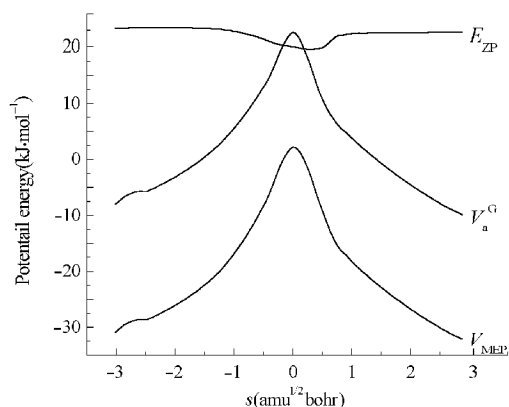


图 4 反应 HNCS+C₂H(X²I₁)的经典势能(V_{MEP})、振动绝热势能($V_a^G(s)$)和零点能($E_{\text{ZP}}(s)$)随反应坐标的变化关系

Fig.4 Classical potential energy (V_{MEP}), ground vibrationally adiabatic energy curve V_a^G , zero-point energy curve(E_{ZP}) for HNCS+C₂H(X²I₁) reaction at the UQCISD(T)/6-311+G^{**}//UB3LYP/6-311+G^{**} level

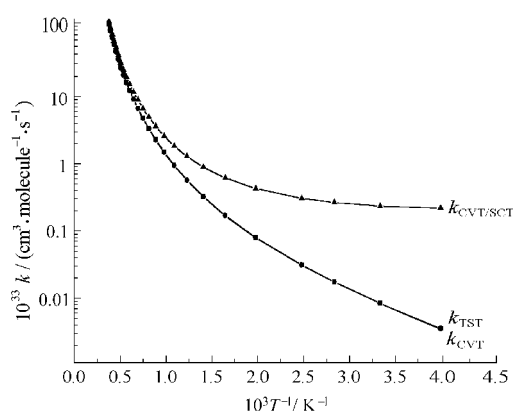


图 5 反应 HNCS+C₂H(X²I₁)在 250~2500 K 温度范围内反应速率常数 k_{TST} 、 k_{CVT} 、 $k_{\text{CVT/SCT}}$ 随反应温度倒数的变化

Fig.5 Rate constants for HNCS+C₂H(X²I₁) reaction as functions of the reciprocal of temperature over the range of 250~2500 K

TS21 为决速步骤, 在最小能量途径上选取了 22 个靠近过渡态 TS21 的非稳定点——在反应物区和产物区各选 11 个点, 采用 UB3LYP/6-311+G^{**}方法计算了各点的能量梯度及力常数, 并对各点及鞍点的能量都用 UQCISD(T)/6-311+G^{**}方法进行单点能量校正. 反应的经典势能($V_{\text{MEP}}(s)$)、振动绝热势能($V_a^G(s)$)和零点能($E_{\text{ZP}}(s)$)随反应坐标的变化关系示于图 4, 其中振动绝热势能定义为 $V_a^G(s) = V_{\text{MEP}}(s) + E_{\text{ZP}}(s)$. 从图 4 可见, $V_{\text{MEP}}(s)$ 和 V_a^G 曲线在形状上非常相近, 最高点所对应的 s 值亦基本相同, 说明该体系的变分效果甚小. 应用变分过渡态理论计算了在 250~2500 K 温度范围内反应的经典过渡态理论速率常数 k_{TST} 、正则变分过渡态理论速率常数 k_{CVT} 和对 k_{CVT} 值采用 CD-SCSAG(小曲率半经典绝热基态)隧道效应校正的速率常数 $k_{\text{CVT/SCT}}$. 在 250~2500 K 温度范围内反应的速率常数 k_{TST} 、 k_{CVT} 、 $k_{\text{CVT/SCT}}$ 随反应温度倒数的变化见图 5, 从图 5 可以看出, 反应速率常数随温度升高而增大, 表现为正温度效应. k_{TST} 与 k_{CVT} 速率常数在全温度区间内均几乎相同, 说明该反应体系变分效应甚小. 在低温时反应的 k_{CVT} 与相应的 $k_{\text{CVT/SCT}}$ 差别较大, 而在较高温区两者又接近相等, 说明此反应体系在低温区隧道效应对反应速率的贡献较大, 而在高温区经典反应途径对反应速率的贡献大.

3 结论

通过以上理论计算研究, 得出如下结论:

(1) HNCS 与 C₂H(X²I₁)反应机理较为复杂, 是多

步骤多通道的反应体系, 共存在三条可能的反应通道. 从动力学的角度考虑, 反应通道 2 步骤简单, 能垒最低, 是主反应通道, NCS+C₂H₂ 应是此反应体系的主要产物. 反应为放热反应.

(2) 反应速率常数随温度升高而增大, 表现为正温度效应. 速率常数计算中变分效果甚小. 在低温区隧道效应对反应速率的贡献较大, 而在高温区, 经典反应途径对反应速率的贡献大.

References

- Perry, R. A.; Siebers, D. L. *Nature*, **1986**, **324**: 657
- Miller, J. A.; Bowman, C. T. *Prog. Energy Combust. Sci.*, **1989**, **15**: 287
- Miller, J. A.; Bowman, C. T. *Int. J. Chem. Kinet.*, **1991**, **23**: 289
- Baren, R. E.; Hershberger, J. F. *J. Phys. Chem. A*, **1999**, **103**: 11340
- Northrup, F. J.; Sears, T. J. *Chem. Phys. Lett.*, **1985**, **159**: 421
- Northrup, F. J.; Sears, T. J. *J. Mol. Phys.*, **1990**, **71**: 45
- Liu, P. J.; Pan, X. M.; Su, Z. M.; Wang, R. S. *Acta Chimica Sinica*, **2004**, **62**(13): 1191 [刘朋军, 潘秀梅, 苏忠民, 王荣顺. 化学学报(*Huaxue Xuebao*), **2004**, **62**(13): 1191]
- Schlogel, H. B. *J. Comput. Chem.*, **1982**, **3**: 214
- Corchado, J. C.; Chuang, Y. Y.; Fast, P. L.; *et al.* Department of Chemistry and Supercomputer Institute, University of Minnesota, Minneapolis, Minnesota, POLYRATE version 9.0, May, 2002
- Fisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B. *et al.* Gaussian 98, Revision A.9, Pittsburgh PA: Gaussian, Inc., 1998
- Xu, Z. F.; Sun, J. Z. *J. Phys. Chem. A*, **1998**, **102**: 1194
- Nguyen, M. T.; Sengupta, D.; Vereecken, L.; Vanquickenborne, L. G. *J. Phys. Chem.*, **1996**, **100**: 1615
- Wategaonkar, S.; Setser, D. W. *J. Phys. Chem.*, **1993**, **97**: 10028
- Zhang, X. Z.; Xu, Z. F.; Ji, Y. Q.; Feng, W. L.; Lei, M. *Chinese Journal of Chemical Physics*, **2003**, **16**(2): 94 [张欣庄, 徐振峰, 冀永强, 冯文林, 雷鸣. 化学物理学报(*Huaxue Wuli Xuebao*), **2003**, **16**(2): 94]
- Li, L. C.; Qian, Y. M.; Zhu, Y. Q.; Tian, A. M. *Acta Phys.-Chim. Sin.*, **2004**, **20**(3): 228 [李来才, 钱一鸣, 朱元强, 田安民. 物理化学学报(*Wuli Huaxue Xuebao*), **2004**, **20**(3): 228]

Theoretical Study on the Mechanism and Dynamics for the Reaction of HNCS with C₂H(X²I) Radical *

LIU, Peng-Jun^{1,3} DU, Qi-Shi² CHANG, Ying-Fei³ WANG, Rong-Shun³

(¹Department of Chemistry, Hainan Normal University, Haikou 571158; ²Department of Chemistry, Tianjin Normal University, Tianjin 300074; ³Institute of Functional Material Chemistry, Faculty of Chemistry, Northeast Normal University, Changchun 130024)

Abstract The reaction mechanism of HNCS (isothiocyanic acid) and C₂H(X²I) radical has been investigated by using the density functional theory(DFT) at the B3LYP/6-311+G** level. The single point energies along the minimum energy path have been further refined at the UQCISD(T)/6-311+G** level. The dual-level direct dynamics method was employed to gain the information of potential energy surface for the reaction of HNCS with C₂H(X²I) radical. The rate constants were calculated over the temperature range of 250~2500 K by using variational transition state theory, and the small-curvature tunneling is included. The results show that the reaction mechanism of HNCS and C₂H(X²I) radical involves three path and NCS+C₂H₂ are main products. It is found that the rate constants of the reaction are positively dependent on temperature. The variational effect for the rate constant calculation is very small in whole temperature range and the small-curvature tunnelling effect is only important in the lower temperature range. The reaction is exothermic.

Keywords: HNCS, C₂H(X²I) radical, Direct dynamics, Rate constant

Received: May 13, 2005; Revised: June 18, 2005. Correspondent: LIU, Peng-Jun(E-mail: liupj12@126.com; Tel: 0898-65888762).

*The Project Supported by NSF of Hainan Province (60505) and the Doctoral Research Fund of Hainan Normal University