

CH₃NO₂ 和 CH₃ 自由基吸氢反应途径和变分速率常数计算

冀永强 冯文林 郝茂荣 李会英

(北京化工大学理学院, 北京 100029)

摘要 采用 MP2(full)/6-311G(d, p) 从头算方法, 优化了硝基甲烷和甲基自由基吸氢反应的过渡态结构, 经 QCISD(T) 方法进行能量校正, 得出该反应的正逆向反应的活化位垒分别是 58.21 kJ·mol⁻¹ 和 67.17 kJ·mol⁻¹. 沿 IRC 分析指出该反应是氢转移协同反应, 而且在反应途径上存在一个引导反应进行的振动模式, 这一反应模式引导反应进行的区间在反应坐标 *S* 的 -0.9 ~ 1.0 (amu)^{1/2}bohr 之间; 在温度为 800 ~ 2600 K 范围内, 运用改进的变分过渡态理论(ICVT), 计算了该反应的速率常数, 并与实验类比所得的速率常数随温度的变化趋势进行了比较.

关键词: 硝基甲烷, 速率常数, 从头算, 变分过渡态理论

中图分类号: O641

硝基烃是一类能量物质. 其在高温条件下分解时, 不仅释放能量, 同时也产生有害氮氧化物, 因此这类物质一直是大气环境化学、燃烧化学所研究的重要对象. 在硝基烃反应动力学领域, 关于 CH₃NO₂ 反应动力学理论研究已有一些报导, 如对 CH₃NO₂ 的异构化和该分子中 C-N 键直接裂解的位能面的研究^[1-3]. 实验指出^[4-6], CH₃NO₂ 直接分解成 CH₃ 和 NO₂ 反应的同时, CH₃NO₂ 分子与 H、O、OH、CH₃ 等自由基的吸氢双分子反应并存, 这些反应和 CH₃NO₂ 直接分解反应竞争. 由于反应的复杂性, 对这些自由基反应进行直接的动力学测定非常困难. 目前, 实验上是采用低温下的 H、OH、CH₃ 自由基同 C₂H₆ 的反应的实验数据, 再通过改变温度因子, 进行类比和外推的方式来获得这些自由基反应的动力学数据^[6]. 但这种外推的可靠性有待研究. 因此, 从理论计算方面直接对 CH₃NO₂ 和 H、OH、CH₃ 的反应速率常数进行研究就很有意义.

本文选择 CH₃NO₂ 和 CH₃ 的吸氢反应作为研究对象, 应用量子化学计算方法对这一反应的过渡态结构和该反应的极小能量途径进行计算研究, 然后依据变分过渡态理论计算反应的速率常数, 并结

合相关实验进行对比.

1 研究方法

采用 MP2^[7] 从头算方法, 在 6-311G(d, p) 基组水平上优化了反应物、过渡态、产物的几何结构, 并通过振动分析, 对过渡态结构进行了确认. 在此基础上, 应用内禀反应坐标(IRC)理论^[8-10]分析了最小能量途径(MEP)上相互作用分子之间化学键的变化、原子自旋密度变化以及沿 IRC 的分子振动模式变化. 采用 QCISD(T, FULL)/6-311G(d, p) 方法, 对反应剖面上的各个驻点进行了能量校正. 在此基础上, 采用改进的变分过渡态理论(ICVT)^[11-12]计算了该反应的速率常数. 全部计算采用了 GAUSSIAN-98 程序^[13]和 POLYRATE 程序^[14].

2 计算结果和讨论

2.1 驻点结构

采用 MP2 方法优化得出的标题反应的反应物、过渡态和产物的几何结构示于图 1 中. 为便于比较, CH₃ 和 C₂H₆ 吸氢的过渡态结构也同时给出. 对于反应物 CH₃NO₂ 的几何结构, MP2 优化结果和实

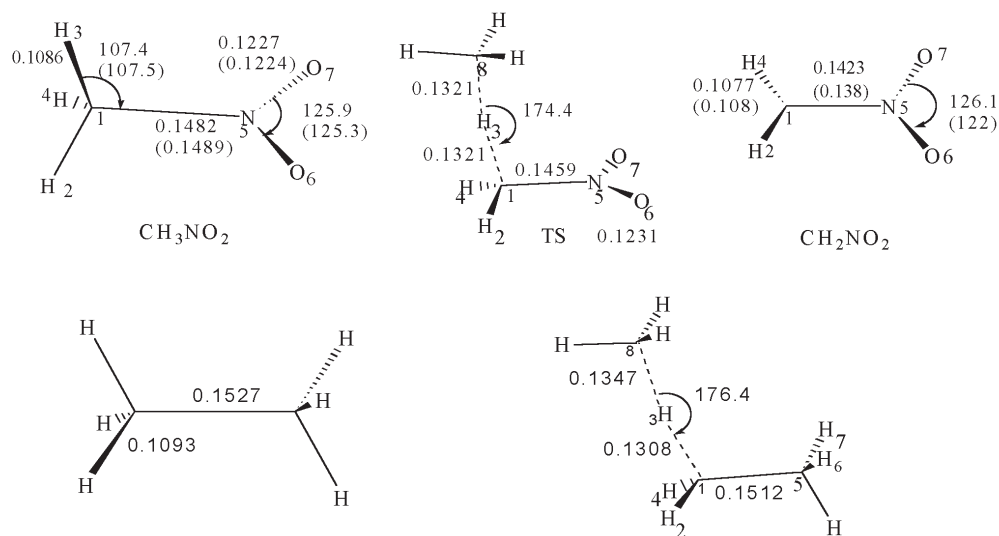


图1 CH_3 和 CH_3NO_2 及 C_2H_6 和 CH_3 的吸氢反应的反应物、过渡态、产物的几何结构

Fig. 1 Geometries of reactant, transition state and product of hydrogen transfer reaction of CH_3NO_2 with CH_3 and C_2H_6 with CH_3 (the data in bracket are experimental^[16])

验观测值基本相同, 给出比 MNDO 方法更接近实验观测的结果^[15]. 对于产物 CH_2NO_2 的结构, MP2 优化所得的 C-H 及 N-O 键长数据和实验观测^[16]基本一致, C-N 键长以及键角与实验观测有一定差别, 但这种差别不大. 总之, 应用 MP2 计算方法能成功地给出 CH_3NO_2 和 CH_2NO_2 的几何参数.

在标题反应的过渡态结构中, 将要断开的 H(3)-C(1) 键的键长和反应后将生成的 C(8)-H(3) 键的键长均是 0.1320 nm; 在采用相同计算方法优化得到的 CH_3 和 C_2H_6 吸氢的过渡态结构中, 相应的 H(3)-C(1) 和 C(8)-H(3) 键的键长分别是 0.1308 和 0.1347 nm, 比较结果是两个过渡态在反应位置上的键长相差不大, 且这两个反应的过渡态都具有 C_s 对称性. 因此, 在结构上, 标题反应的过渡态和 CH_3 和 C_2H_6 吸氢的过渡态是相似的.

2.2 沿反应坐标(IRC)各反应性质的变化

2.2.1 原子间距变化

图 2 是 C(8)-H(3), H(3)-C(1), C(1)-N(5), N(5)-O(6) 等化学键键长沿 IRC 的变化. 主要的变化发生在 C(8) 和 H(3) 及 H(3) 和 C(1) 之间. 由图可见, 反应坐标 S 在小于 -0.5 区间, C(1)-H(3) 的距离基本无变化, 其间, 主要表现为 C(8) 向 H(3) 进攻, C(8)-H(3) 距离变化大于 H(3)-C(1) 的变化; 当 S 大于 -0.5 后, C(8)-H(3) 键长变

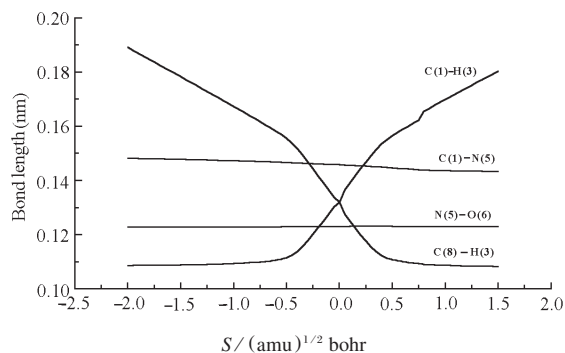


图2 反应过程中主要化学键键长随反应坐标的变化

Fig. 2 Change of main bond lengths (nm) as a function of S

化渐渐趋缓, 其间主要是 C(1)-H(3) 键的拉伸、断开. 整个反应过程以协同反应方式进行.

在反应过程中, H(3)-C(1) 键的变化对 C(1)-N(5) 及 N(5)-O(6) 的键长产生的影响甚微, 其原因可根据图 3 各个原子上原子总自旋密度沿 IRC 变化来说明. 过渡态前, 向 H(3) 进攻的 C(8) 原子的总自旋密度在 1 左右, 而 C(1) 的原子总自旋密度接近于零. 过渡态后, 尤其接近产物之后, H(3) 与 C(8) 电子自旋配对, C(8) 的自旋密度趋于零, 而 C(1) 的原子自旋总密度在 1 左右. 即 H(3)-C(1) 键发生均裂后, C(1) 上的未成对电子并没有参与分子上的 -NO₂ 部分共轭, 而仍以未成对电子的方式

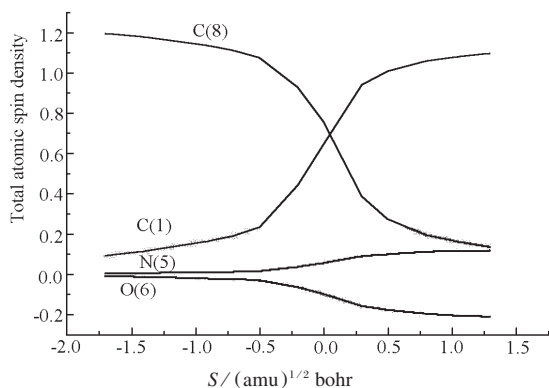


图3 反应过程中原子自旋密度随反应坐标的变化

Fig. 3 Change of total atomic spin density as a function of S

存在于 C(1) 位上(这已为电子自旋共振实验所证实^[17-18])因此, 反应过程对 N(5) - C(1) 及 N(5) - O(6) 的键长影响很小.

2.2.2 沿 IRC 反应振动模式

本文所研究的体系有 11 个原子, 在反应区间内有 27 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, 对频率大于 1000 cm^{-1} 的 12 种模式进行了关联, 图 4 是 12 种振动模式相应的频率随着反应坐标变化的关系曲线. 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 1~4, 6~12 在内的十一种振动模式. 通过观察, 其中一些振动模式是反应过程中不发生大的改变的化学键以及基团的振动模式, 包括 C-H 键的拉伸及弯曲, CH_2 的摇摆、剪切, NO_2 基团的对称、不对称伸缩等振动形式. 另一类是由曲线 5 所代表的模式, 该模式的振动频率

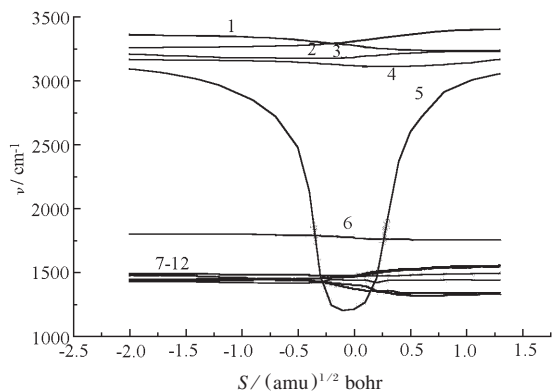


图4 反应过程中部分振动模式的频率随反应坐标的变化

Fig. 4 Changes of the generalized normal-mode vibrational frequencies (ν) for the $\text{CH}_3\text{NO}_2 + \text{CH}_3 = \text{CH}_2\text{NO}_2 + \text{CH}_4$ reaction as a function of $S(\text{amu})^{1/2} \text{ bohr}$

在反应坐标 $-0.9 < S < 0.75$ 区域内先陡然下降, 后又急剧上升, 这种变化趋势是分子间进行氢转移反应的典型特征. 由图 5 可见, 在 $-2.0 < S < -0.9$ 区间, 主要是反应分子 CH_3NO_2 中 CH_3 基团上各原子的振动变化. 在 $-0.9 < S < 1.0$ 区间, 明显的振动位移出现在向甲基自由基转移的氢原子上, $S > 1.0$ 后, 产物已经基本生成. 由以上分析可得, 模式 5 是一个反应振动模式. 这一反应模式引导反应进行的 S 区间在 $-0.9 \sim 1.0 (\text{amu})^{1/2} \text{ bohr}$ 之间. 因此, 该反应的进行不仅与能量途径有关, 而且也与参加反应的分子的振动模式有关.

2.3 反应位垒和速率常数的计算

各驻点总能量以及计算和实验反应位垒列在表 1. 位垒的 MP2 计算结果是 $63.99 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. 经

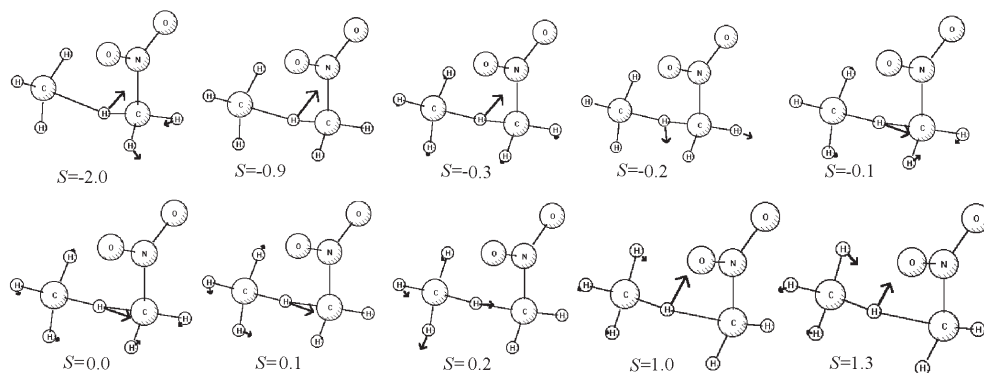


图5 反应振动模式随反应坐标振动方式变化示意图

Fig. 5 Changes of vibration normal-mode of reaction CH_3NO_2 and CH_3

表 1 反应物、过渡态、产物的总能量(Hartree)和反应位垒

Table 1 The calculated total energies E_t (Hartree) of reactants, transition state and products and reaction barrier E_a ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)

	MP2(FULL)	MP2(FULL) + ZEP	QCISD(FULL, T)	QCISD(FULL, T) + ZEP
$E_t(\text{CH}_3\text{NO}_2)$	-244.539449	244.488484	-244.581257	-244.530291
$E_t(\text{CH}_3)$	-39.725672	-39.695492	-39.751539	-39.721359
$E_t(\text{TS})$	-284.240726	-284.160359	-284.309826	-284.229459
$E_t(\text{CH}_2\text{NO}_2)$	-243.869226	-243.832886	-243.911354	-243.875034
$E_t(\text{CH}_1)$	-40.398042	-40.352499	-40.425575	-40.380032
E_{a+}	63.99	61.96	60.26	58.21
E_{a-}	69.63	65.65	71.10	67.17
Expt.	34.41 ^[41]			

过零点能校正后,位垒是 $61.96 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; 采用 QCISD(T)方法进行单点校正并考虑零点能后,位垒是 $58.21 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,与 MP2 方法获得的结果相比,位垒值变化并不大.因此,针对本文所研究的体系,在计算相对能量方面,MP2 方法得出的结果和 QCISD 结果相当.计算位垒和实验位垒估计值相比,前者大一些.但标题反应的计算位垒和实验位垒估计值比 CH_3NO_2 分子 C-N 键直接裂解的位垒计算值 ($224.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)^[3]和实验值 (244.5

$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)^[41]要低得多.这就从理论和实验两个方面为 CH_3NO_2 热解过程中存在 CH_3 自由基竞争反应的推断提供了依据.

应用从头算的结果,并结合反应速率理论计算反应的速率常数是化学动力学研究的重要方法,近年来已取得一些重要成果.表 2 是采用传统过渡态理论(TST)、变分过渡态理论(CVT)以及改进的变化过渡态理论(ICVT)计算出的标题反应的速率常数.其中 ZCT 和 SCT 分别表示对速率常数进行

表 2 800 ~ 2400 K 温度范围内正反应速率常数

Table 2 Forward rate constants $k(\text{cm}^3 \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$ at the temperature range 800 ~ 2400 K

T/K	$10^{15} k(\text{TST})$	$10^{16} k(\text{CVT})$	$10^{16} k(\text{ICVT})$	$10^{16} k(\text{CVT}/\text{ZCT})$	$10^{15} k(\text{ICVT}/\text{ZCT})$	$10^{15} k(\text{CVT}/\text{SCT})$	$10^{15} k(\text{ICVT}/\text{SCT})$
800	0.0122	0.0857	0.0857	0.0947	0.0113	0.0160	0.0191
900	0.0415	0.285	0.285	0.297	0.0357	0.0409	0.0491
1000	0.115	0.775	0.775	0.774	0.0929	0.0960	0.115
1100	0.274	1.81	1.81	1.75	0.210	0.205	0.246
1200	0.578	3.75	3.75	3.56	0.426	0.402	0.480
1300	1.11	7.10	7.10	6.65	0.792	0.732	0.872
1400	1.99	12.5	12.5	11.6	1.37	1.25	1.49
1500	3.34	20.7	20.7	19.0	2.25	2.03	2.41
1600	5.33	32.7	32.7	29.9	3.52	3.16	3.73
1700	8.16	49.5	49.5	45.2	5.28	4.74	5.55
1800	12.0	72.4	72.4	66.1	7.67	6.90	8.01
1900	17.2	103	103	93.8	10.8	9.75	11.2
2000	24.0	142	142	130	14.9	13.4	15.4
2100	32.6	192	192	176	20.0	18.1	20.6
2200	43.4	253	253	233	26.3	23.9	27.1
2300	56.7	329	329	303	34.1	31.1	35.0
2400	73.0	421	421	388	43.5	39.7	44.5

零曲率和小曲率隧道效应校正. 分析表 2 中数据可得出, 相同温度下, TST 计算出的速率常数比 CVT 计算出的速率常数要大; ICVT 和 CVT 计算出的速率常数基本相同. 从表 2 中得出的另一个结果是, $k(\text{ICVT}/\text{ZCT})$ 与 $k(\text{ICVT}/\text{SCT})$ 相差不大, 说明曲率校正的两种方法对速率常数的计算结果影响不大.

图 6 中的 $k(\text{expt.})$ 曲线是类比甲基自由基和乙烷发生吸氢反应并外推得出的硝基甲烷同甲基自由基反应速率常数和温度的变化关系^[4, 6]. 此速率常数随温度变化的趋势和理论计算结果 $k(\text{ICVT}/\text{SCT})$ 有平行关系, 这从理论计算方面说明了采用类比方法研究标题反应的速率常数具有一定的合理性. 但本文得出的速率常数计算值, 尚需实验上直接测定该反应的动力学性质来进行验证.

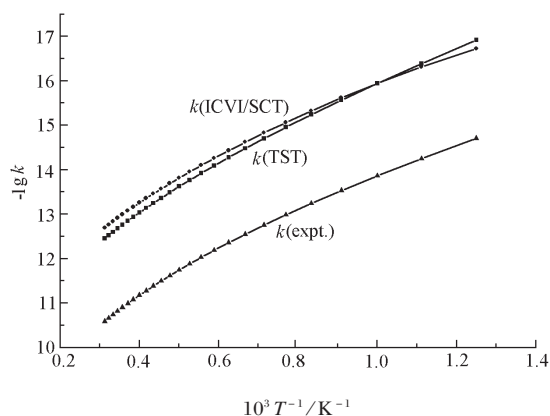


图 6 理论计算速率常数 $k(\text{ICVT}/\text{SCT})$ 和实验类速率常数 $k(\text{expt.})$ 随温度的变化

Fig. 6 Plot of the calculated rate constant $\lg k$ and experimental data for the reaction vs T^{-1}

3 结论

在 MP2(FULL)/6-311G(d, p) 和 QCISD(T, FULL) 计算水平上, 通过对标题反应的计算, 可得出以下结论:

(1) MP2 方法应用于 $\text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{NO}_2 \rightarrow \text{CH}_4 +$

CH_2NO_2 反应时, 能给出和实验观测值基本一致的反应物、产物的几何结构.

(2) 正逆向反应的位垒分别是 58.21 和 67.17 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. 正反应的位垒低于 C-N 热解的理论和实验结果, 因此在高温下, 标题反应对 CH_3NO_2 分子 C-N 键直接解离的反应是一个竞争反应.

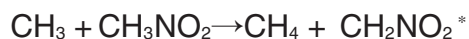
(3) 沿反应的 IRC 存在一个引导反应进行的振动模式即反应性振动模式, 这一反应模式引导反应进行的反应坐标区间在 $-0.9 \sim 1.0(\text{amu})^{1/2} \text{ bohr}$ 之间.

(4) 曲率和隧道效应对速率常数的影响很小. 类比得出的反应速率常数和理论计算值之间存在差别, 但二者随温度变化具有平行关系, 变化的趋势相同.

References

- 1 Michale L M. *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, **108**: 5784
- 2 Dewar M J S, Ritchie J P. *J. Org. Chem.*, **1985**, **50**: 1031
- 3 Riad M M, Laurence E. *J. Phys. Chem.*, **1998**, **102**(A): 9884
- 4 Glarborg P, Bendtsen A B. *Int. J. Chem. Kint.*, **1999**, **31**: 591
- 5 Zhang Y X, Bauer S H. *J. Phys. Chem.*, **1997**, **101**(B): 8717
- 6 Taeho Ko, Flasherty W F. *J. Phys. Chem.*, **1991**, **95**: 6967
- 7 Head-Gordon M, Pople J A, Frisch M. *J. Chem. Phys. Lett.*, **1988**, **153**: 503
- 8 Fukui K. *J. Phys. Chem.*, **1970**, **74**: 4161
- 9 Gonzalez C, Schlegel H B. *J. Phys. Chem.*, **1989**, **93**: 2154
- 10 Gonzalez C, Schlegel H B. *J. Phys. Chem.*, **1990**, **94**: 5523
- 11 Garrett B C, Truhlar D G. *J. Chem. Phys.*, **1979**, **70**: 1593
- 12 Truhlar D G, Isaason. In *Theory of Chemical Reaction Dynamics*. CRC Press, 1985: 65
- 13 Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, *et al.* Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 1998
- 14 Steckler R, Chuang X Y, Fast P L, Coiti ño E L, Corchado J C, Hu W-P, Liu Y-P, Lynch G C, Nguyen K A, Jackels C F, Gu M Z, Rossi I, Clayton S, Melissas V S, Garrett B C, Isaacson A D, Truhlar D G, Polyrate-version 7. 4. MN: University of Minnesota, 1997
- 15 Michale L M. *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, **107**: 1900
- 16 Marilyn E J. *J. Phys. Chem.*, **1987**, **91**: 5038
- 17 Chachaty C. *J. Chim. Phys. Phys. Chim. Biol.*, **1965**, **62**: 728
- 18 Chachaty C, Rosilio C. *J. Chim. Phys. Phys. Chim. Biol.* **1967**, **64**: 777

The Reaction Path and Variational Rate Constant of the Reaction



Ji Yong-Qiang Feng Wen-Lin Hao Mao-Rong Li Hui-Ying

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

Abstract The geometries of the reactants, transition state, and products of hydrogen transfer reaction $\text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{NO}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CH}_2\text{NO}_2$ have been optimized at the UMP2(full)/6-311G(d, p) level. The forward and reverse reaction potential barriers are $58.21 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ and $67.17 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ respectively. Along the IRC, the reaction is a coordinative process and there is a reactivity normal-mode which lead reaction from reactants to product. The variation of forward reaction rate constant *versus* temperature, obtained by using the variational transition-state theory (CVT) and ICVT, have identical tendency with experimental values.

Keywords: Nitromethane, Rate constant, *Ab initio*, Variation transition-state theory