

CH₃CCl₂ 与 NO₂ 反应机理的理论研究

张敬来, 汪欣, 李亚

(河南大学 化学化工学院; 分析和环境科学研究所, 河南 开封 475004)

摘要:运用密度泛函方法 BMK/6-311+G(d,p) 和组合能量算法 BMC-CCSD, 研究了 CH₃CCl₂ 与 NO₂ 的反应机理, 得到了体系的势能面信息和详细的反应机理. 反应物发生碰撞后, 其中 NO₂ 中的 N 原子和 O 原子可以分别进攻 CH₃CCl₂ 中 -CCl₂ 基团上的 C 原子而首先形成络合物, 然后从络合物开始经历一个或者多个过渡态生成产物或者直接分解成产物. 共找到了 11 条反应通道, 计算结果表明 CH₃CClO 和 CH₃CCl₂O 是反应的主要产物.

关键词: CH₃CCl₂; NO₂; 反应机理; 理论研究

中图分类号: O641.3

文献标志码: A

含氯的烷烃自由基不仅是常见的燃烧中间产物, 还普遍存在于焚烧有毒废弃物、工业生产及有机物的氯化反应过程中, 并且能破坏臭氧层^[1-3]. 所以, 其在大气中的反应机理和动力学研究引起了广泛的关注. 二氧化氮是机动车尾气排放及燃烧过程中最常见的污染物, 同时也是大气的成分之一, 它是一种有毒物质, 能够损害生物的呼吸器官. 二氧化氮动力学和反应活性的相关信息是模拟其燃烧过程的不可或缺的重要数据, 因为它们不仅出现在几乎所有的燃烧过程中, 并且密切的参与其中. 在高温中, 含氯自由基与氧气的反应相当缓慢, 而与二氧化氮的反应变得较为重要. 因此, 含氯的烷烃自由基与二氧化氮的反应在其氧化过程中扮演着重要的角色. 另外, 这一反应也能减少二氧化氮在大气中的含量, 以此减少二氧化氮的负面影响. 鉴于以上两点, 含氯的烷烃自由基与二氧化氮的反应成为了实验和理论研究普遍关注的对象^[4]. 由于自由基反应的速度快、过程复杂, 因此采用实验手段探测反应的中间体从而获得反应的机理较为困难. 理论研究已经成为获得这类反应势能面和动力学信息的重要手段. 张连华等人^[5]从理论上计算了 CH₃CH₂, CH₃CHCl, CH₃Cl₂ 与 NO₂ 三个反应在 298 K 和 700 K 温度下反应的速率常数及反应机理, 但是他们仅研究了产物为 CH₃CClO 的一个反应通道, 而并没有研究其他的反应通道. Wang 等人^[6]采用 UB3LYP/6-311G(d,p) 和 UMP2/6-311G(d,p) 方法研究了 CH₃CHCl 与 NO₂ 反应的各个反应通道, 并确定了产物 CH₃CClO 和 CH₃CCl₂O 是最可几的产物. 到目前为止, CH₃CCl₂ 与 NO₂ 反应的详细机理还不清楚. 本文中运用量子化学的密度泛函方法(BMK/6-311+G(d,p))和组合计算方法(BMC-CCSD)研究了 CH₃CCl₂ 与 NO₂ 的反应机理, 目的是从分子层次上揭示此类反应的微观过程, 为进一步在实验上探测反应的产物提供理论佐证.

1 计算方法

首先, 采用 BMK(Boese-Martin for Kinetics)^[7] 方法以 6-311+G(d,p) 为基组优化了所有反应物、产物、中间体和过渡态的几何构型, 并在同一水平下进行了振动频率分析, 以此来区分稳定点和过渡态. 稳定点的频率都是实频, 而过渡态有且只有一个虚频. 而且通过振动频率分析还得到了各驻点的零点能. 为了得到更可靠的能量, 在 BMK 优化的几何构型基础上, 采用 BMC-CCSD(Balanced Multi-coefficient Correlation-coupled Cluster Theory with Single and Double excitations)^[8] 方法对各驻点进行了能量校正. 从每一个过渡态出发, 采用内禀反应坐标理论确定了反应的最小能量途径^[9].

收稿日期: 2015-09-11; 修回日期: 2015-11-09.

基金项目: 国家自然科学基金(21376063; 21476061)

第1作者简介(通信作者): 张敬来(1964-), 男, 河南开封人, 河南大学教授, 博士, 研究方向: 量子化学计算; E-mail: zhangjinglai@henu.edu.cn.

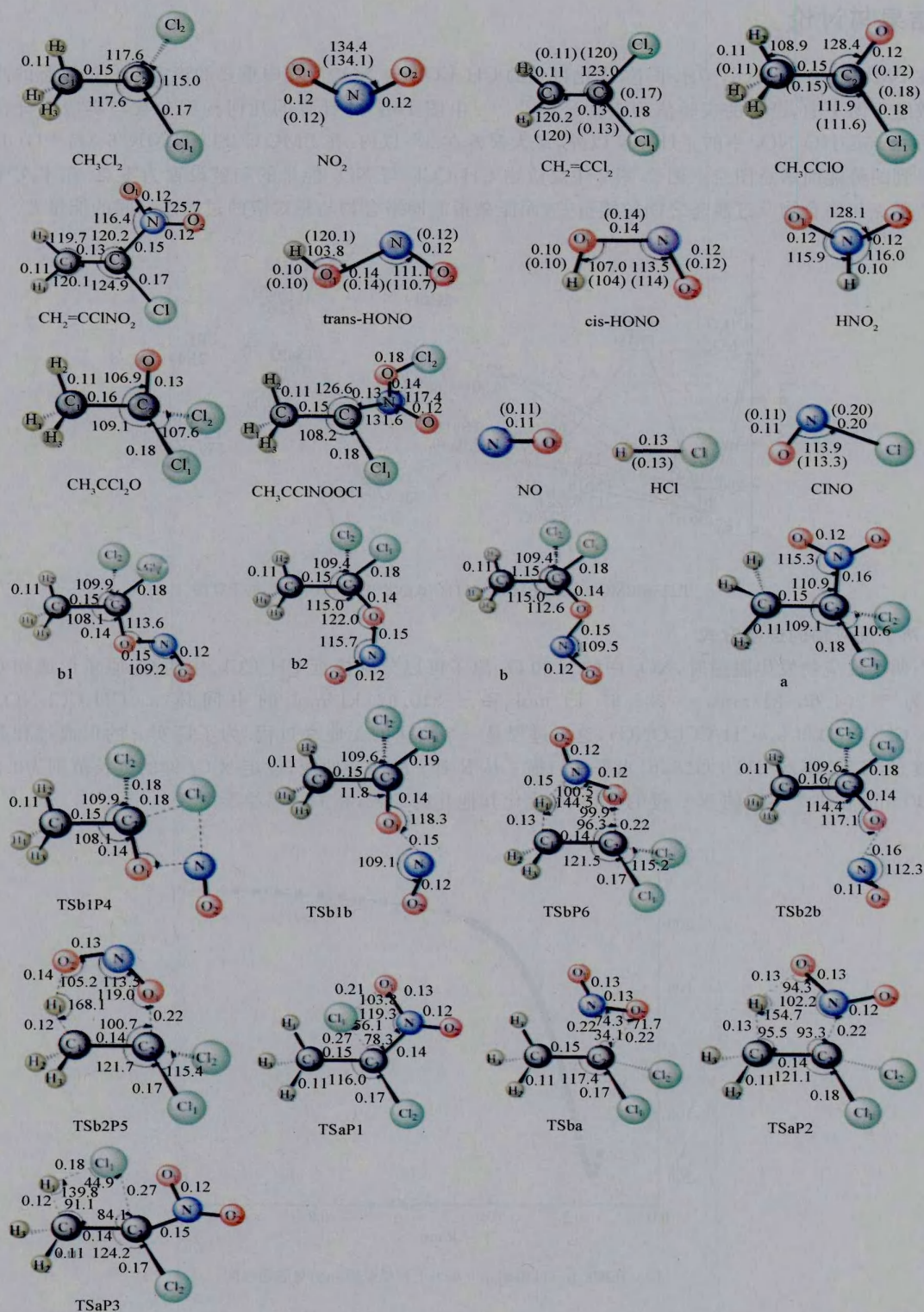


图 1 稳定点及过渡态的几何构型参数, 键长单位是纳米, 键角单位是度

2 结果与讨论

在 BMK/6-311+G(d,p) 水平下, 优化得到的 CH_3CCl_2 与 NO_2 反应中重要的稳定点和过渡态的几何构型参数绘于图 1 中, 已有的实验值列于括号内^[10-14]. 由图 1 可知, 计算的几何构型参数与实验值符合的很好, 除了 $\text{trans-HO}_1\text{NO}_2$ 中的 $\angle\text{HO}_1\text{N}$ 以外, 最大误差在 3% 以内. 在 BMC-CCSD//BMK/6-311+G(d,p) 水平下得到的势能面示意图绘于图 2. 图 2 中反应物 CH_3CCl_2 与 NO_2 能量的和被设置为零点. 在本文中相对能量指零点与络合物及过渡态之间的能量差, 而能垒指前期络合物与相对应的过渡态之间的能量差.

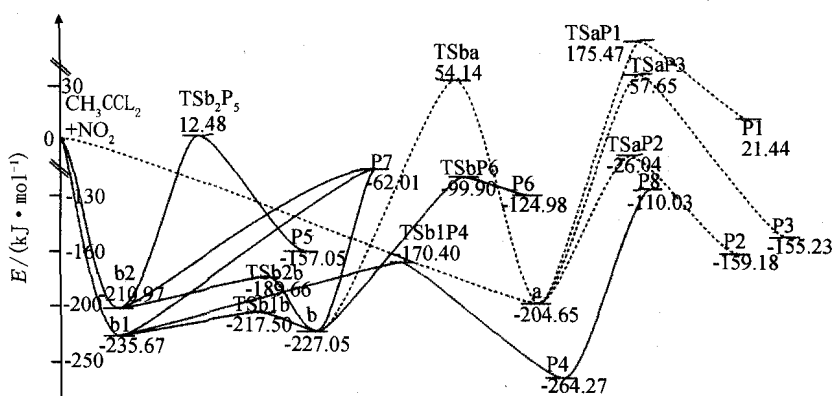


图2 在BMC-CCSD//BMK/6-311+G(d,p)水平下得到的势能面示意图

2.1 两个反应物的连接方式

当两个反应物发生碰撞时, NO_2 中的 N 和 O_1 原子可以分别接近 CH_3CCl_2 中的 C_2 原子形成相对能量分别为 -204.65 kJ/mol , -235.67 kJ/mol 和 -210.97 kJ/mol 的中间体 a ($\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{NO}_2$), b_1 ($\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{ONO}$) 和 b_2 ($\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{ONO}$), 这一过程是一个快速的无能垒过程. 为了证实 a 的形成过程是否存在过渡态, 在 BMK/6-311+G(d,p) 水平下扫描了从 R 到 a 的势能曲线, 设定 N- C_2 键的键长范围为 0.14 nm 到 1.00 nm , 在每个不同的 N-C 键的键长下, 优化其他几何参数, 相关结果绘于图 3.

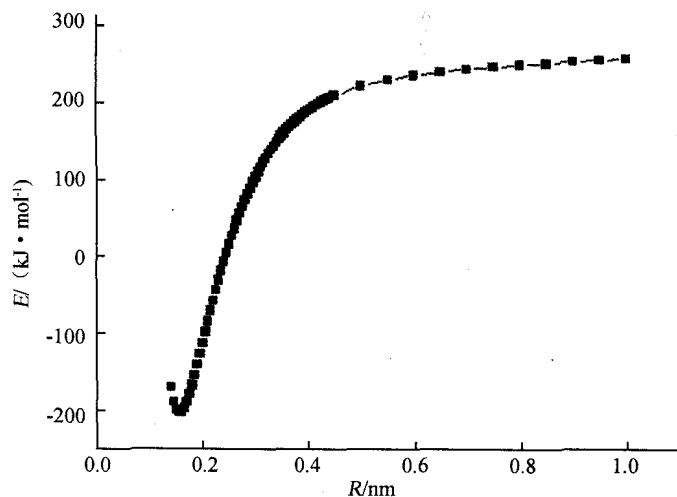


图3 在BMK/6-311+G(d,p)水平下扫描从R到a的势能曲线图

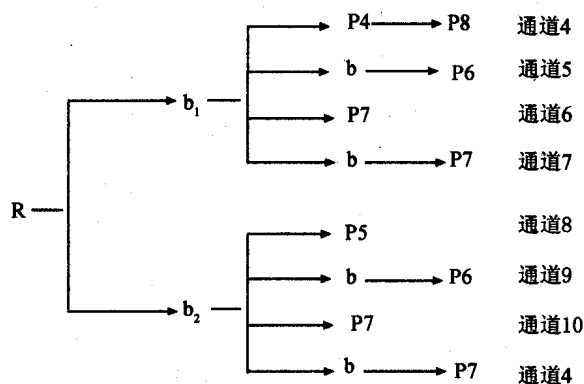
从图 3 中可以看出, 在 BMK/6-311+G(d,p) 水平下, 当 N- C_2 键的键长为 0.16 nm 时, 能量是最低的, 与此水平下的中间体 a 中 N- C_2 键的键长相对应. 同理, 形成中间体 b_1 和 b_2 的过程也是一个无能垒的过程. b_1 和 b_2 是一对通过 N- O_1 键的旋转而得到的异构体. 自由基与自由基的反应除了存在单态势能面以外, 还存在三态的势能面. 三态络合物 ${}^3\text{a}$, ${}^3\text{b}_1$ 和 ${}^3\text{b}_2$ 相对于三态反应物的能量分别为 62.51 , -1.88 和 6.07 kJ/

mol,明显高于单态络合物的相对能量.而且,形成中间体³a,³b₁和³b₂分别需要克服120.04,66.32和66.65 kJ/mol的能垒,因此三态势能面对反应的贡献较少.所以在下述讨论中没有考虑三态势能面的情况.

2.2 反应通道

从络合物 a 开始共有 3 条反应通道: R→a→P1(通道 1),R→a→P2(通道 2)和 R→a→P3(通道 3).其中通道 1 是 O₁ 原子进攻与 C₂ 原子相连的 Cl₁ 原子,经历一个四元环过渡态 TSaP1(175.47 kJ/mol)后,C₂-Cl₁ 键断裂,同时 Cl₁-O₁ 键形成,生成相对能量为 21.44 kJ/mol 的产物 P1(CH₃CCINOCl);通道 2 是 O₁ 原子进攻与 C₁ 原子相连的 H₁ 原子,经历一个五元环过渡态 TSaP2(-26.04 kJ/mol)促成了 C₁-H₁ 键和 C₂-N 键断裂,同时,O₁-H₁ 键形成而生成相对能量为 -159.18 kJ/mol 的产物 P2(CH₂CCl₂+trans-HO₁NO₂).由于五元环的稳定性高于四元环的稳定性,因此,TSaP2 的能垒要低于 TSaP1 的能垒.通道 3 是与 C₂ 原子相连的 Cl₁ 原子进攻与 C₁ 原子相连的 H₁ 原子生成相对能量为 -155.25 kJ/mol 的产物 P3(CH₂CCINO₂+HCl).从络合物 a 开始的 3 条反应通道能垒都较高,而且与 b₁ 和 b₂ 相比,络合物 a 的相对能量较高,因此这 3 个通道发生的可能性较小.

从中间体 b₁ 或者 b₂ 开始的反应通道一共有 8 条.



它们被分为 4 类,(1)从 b₁ 开始的通道 4,N 原子进攻与 C₂ 原子相连的 Cl₁ 原子;(2)从 b₂ 开始的通道 8,O₂ 原子进攻与 C₁ 原子相连的 H₁ 原子;(3)直接分解通道;(4)络合物首先变换为另一个络合物 b,然后从 b 开始进行其他反应过程.下面对这 4 类反应分别进行讨论:(1)从络合物 b₁ 开始,N 原子进攻与 C₂ 原子相连的 Cl₁ 原子,克服 65.27 kJ/mol 的能垒后生成产物 P4(CH₃CClO+ClNO),此后产物 P4 进一步分解为产物 P8(CH₃CClO+Cl+NO).这个通道的反应能垒最低,而且络合物 b₁ 是最稳定的络合物,因此这个通道是这个反应中的最可几通道.(2)从络合物 b₂ 开始的通道 8 的能垒高达 223.45 kJ/mol,因此经历这个通道生成产物的可能性较小.(3)络合物 b₁ 和 b₂ 可以不经任何过渡态直接分解为相对能量为 -62.01 kJ/mol 的产物 P7(CH₃CCl₂O+NO).(4)或者 b₁ 和 b₂ 分别通过能垒为 18.17 和 21.31 kJ/mol 的过渡态 tsb₁b 和 tsb₂b 形成相对能量为 -227.05 kJ/mol 的络合物 b,然后从 b 开始有 2 种反应历程,一种是直接分解为产物 P7(CH₃CCl₂O),另外一种 b 经历一个过渡态 TSba 转变成络合物 a,从 a 开始的反应通道在上面已经讨论过了.由于从 b 转换成 a 的过渡态能垒高达 281.19 kJ/mol,因此这种情况几乎不可能发生.

3 结论

- 1) CH₃CCl₂ 与 NO₂ 的反应首先形成一个能量较低的络合物,然后从络合物开始经历过渡态然后生成产物,或者从络合物开始不经历过渡态直接分解为产物.
- 2) 反应过程主要发生了 C-H 键,C-Cl 键和 N-O 键断裂.
- 3) 当 CH₃CCl₂ 和 NO₂ 反应时,最主要的产物是 CH₃CClO 和 CH₃CCl₂O.

参 考 文 献

- [1] Eskola A J, Golonka I, Rissanen M P, et al. Kinetics of the CCl₂+Br₂ and CCl₂+NO₂ reactions in the temperature range 266-365 K and

- reactivity of the CCl_2 biradical[J]. *Chem Phys Lett*, 2008, 460(4/5/6): 401-405.
- [2] Wayne R P. *Chemistry Of atmospheres*[M]. New York, Oxford University Press, Inc, 2000.
- [3] 刘颖, 裴克梅, 李海洋. HFSiS 构型及其稳定性的理论研究[J]. *化学物理学报*, 2004, 17(6): 670-675.
- [4] Rissanen M P, Eskola A J, Savina E, et al. Kinetics of the Reactions of CH_3CH_2 , CH_3CHCl , and CH_3CCl_2 Radicals with NO_2 in the Temperature Range 221-363K[J]. *J Phys Chem A*, 2009, 113(9): 1753-1759.
- [5] 张连华, 韩立志, 谷艳, 等. CH_3CH_2 , CH_3CHCl , CH_3CCl_2 与 NO_2 反应微观动力学理论研究[J]. *分子科学学报*, 2011, 27(2): 103-106.
- [6] Wang J, Ren H, Jia X, et al. Theoretical study on the reaction of $\text{CH}_3\text{CHCl} + \text{NO}_2$ [J]. *Mol Phys*, 2011, 109(21): 2525-2532.
- [7] Boese A D, Martin J M L. Development of density functionals for thermochemical kinetics[J]. *J Chem Phys*, 2004, 121(8): 3405-3416.
- [8] Lynch B J, Zhao Y, Truhlar D G. The 6-31B(d) basis set and the BMC-QCISD and BMC-CCSD multicoefficient correlation methods[J]. *J Phys Chem A*, 2005, 109(8): 1643-1649.
- [9] Fukui K. Formulation of the reaction coordinate[J]. *J Phys Chem*, 1970, 74(23): 4161-4163.
- [10] Herzberg G. *Electronic spectra and electronic structure of polyatomic molecules*[M]. New York, Van Nostrand, 1966.
- [11] Sverdlov L M, Kovner M A, Krainov E P. *Vibrational Spectra of Polyatomic Molecules*[M]. New York, Wiley, 1974.
- [12] Kuchitsu K. *Structure of Free Polyatomic Molecules-Basic Data*[M]. Berlin, Springer, 1998.
- [13] Finnigan D J, Cox A P, Brittain A H, et al. Centrifugal distortion in the microwave spectra of cis- and trans-nitrous acids. Determination of the quadratic potential functions and average structures[J]. *J Chem Soc, Faraday Trans 2*, 1972, 68: 548-565.
- [14] Hellwege K H, Hellwege A M. *Landolt-Bornstein: Group II, atomic and molecular physics volume 7, structure data of free polyatomic molecules*[M]. Berlin, Springer, 1976.

Theoretical Study on the Mechanism of CH_3CCl_2 and NO_2 Reaction

ZHANG Jinglai, WANG Xin, LI Ya

(Institute of Environmental and Analytical Sciences, College of Chemistry and Chemical Engineering, Henan University, Kaifeng 475004, China)

Abstract: A detailed theoretical study has been performed for the mechanism of the $\text{CH}_3\text{CCl}_2 + \text{NO}_2$ reaction by the BMK/6-311+G(d,p) and BMC-CCSD method. The potential energy information has been confirmed. Moreover the detailed reaction mechanism is elucidated. Firstly, the N atom or O atom NO_2 would attack the C atom in the $-\text{CCl}_2$ of CH_3CCl_2 to form a complex. Next, the complex would dissociate into the various products via the transition states. Alternatively, the product would generated without any transition state. The theoretical result presents that CH_3CClO and $\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{O}$ are the most favorable products.

Keywords: CH_3CCl_2 ; NO_2 ; mechanism; theoretical study