

CH₂CO + NCO 多通道反应的理论研究

陈晓霞, 侯汝涛

(四川理工学院化学与制药工程学院, 四川 自贡 643000)

摘要: 用密度泛函 B3LYP/6-311G** 方法和 CCSD(T) 理论研究了 CH₂CO 与 NCO 自由基反应的微观机理, 揭示了该反应存在的加成-消除机理和直接吸氢机理。研究结果表明生成 CO 的反应是主反应通道。理论计算研究结果较好地解释了实验观察到的主要产物和副产物并存的现象。

关键词: 乙烯酮; NCO 自由基; 加成-消除机理; 直接吸氢机理

中图分类号: O641.12

文献标识码: A

引言

气相燃烧反应经常会形成一些自由基, 这些自由基决定着许多燃烧反应的产物, 由于自由基的反应通常速度较快, 反应机理复杂, 对它们进行结构和动力学的实验研究一般具有相当大的难度。因此对这些反应的理论研究近年来备受关注。许多这些自由基参与的反应是造成二次污染的重要原因, 如何通过控制反应过程来消除其对环境的污染, 成了大气化学和燃烧化学中一个很重要的课题。但是如果要有有效的控制这些污染, 就必须了解反应过程中各种反应的机理。由于每个反应中可能的反应途径较多, 从而使多通道反应的反应机理十分复杂。

在大气中和燃烧过程中存在着许多重要的自由基, 如 H、O、F、Cl、OH 等。这些自由基都是化学不稳定的, 一般寿命比较短, 而且具有较强的成键能力和较高的反应活性, 很容易与其它分子结合。自由基 NCO 是一种在含氮燃料燃烧过程中产生的重要中间体^[1], 因此对于含有 NCO 自由基的反应引起了实验研究和理论研究的普遍关注。

本课题中涉及的乙烯酮 CH₂CO (Ethenone) 是一种无色, 有刺激性气味, 有毒的气体, 主要用于乙酰化试剂^[2]。乙烯酮具有直接相连的碳碳双键和碳氧双键, 它与某些原子, 自由基的反应在星际化学^[3]、大气化学^[4]以及碳氢化合物的燃烧过程^[5,6]中都有很重要的意义, 并且对燃油锅炉, 汽车尾气等污染物的排放有重要影响。此外, 它还是重要的酰化剂, 在许多有机反应中都

是重要的中间体。CH₂CO 与原子和自由基的反应, 一直是实验和理论化学家都非常感兴趣的研究领域。在实验方面, 只有为数不多的几个研究小组对 CH₂CO 与 H、O(³P)、F、Cl、OH、CN 和 NCO 的反应^[7-13]进行过研究, 但不同的研究小组所得结果并不一致。在理论方面, 有文献已报道过 CH₂CO 与 H^[14]、F^[15-16]、Cl^[17-18]、OH^[19-20]和 CN^[21]的反应主要是通过加成-消除机理产生 CH₃、CH₂F、CH₂Cl、CH₂OH 和 CO。而对于 CH₂CO 与 NCO 自由基的反应, Edwards^[13]已通过实验观察到几种可能的反应通道, 但迄今未经理论研究给予证明和解释。本文运用量子化学中密度泛函 (DFT) 方法试图找出 CH₂CO 与 NCO 自由基反应的可能通道, 阐明每个反应途径的微观机理, 并指出最有利的反应路径。

1 计算方法

利用 UB3LYP 方法在 6-311G** 水平上对反应物、产物、中间体和过渡态的构型进行了全几何构型优化。并对每个反应驻点进行了频率分析, 以有无唯一虚频来确认反应中间体和反应鞍点。每一鞍点均通过内禀反应坐标 (IRC) 计算证实了反应坐标分别走向产物和反应物。采用 CCSD(T) 理论对反应势能面上每一个驻点进行了单点能量校准。全部工作采用 Gaussian 03 程序完成。

2 结果与讨论

在实验方面, Edwards^[13]等利用计时红外线二极管

的激光吸收和可见激光导致的荧光性分光作用对 CH_2CO 与 NCO 自由基的反应进行了研究, 通过对不同反应通道的速率大小和用激光检测到的产物种类、数量的分析, 对该反应的机理进行了推测, 推测结果同 CH_2CO 与 H 、 $\text{O}({}^3\text{P})$ 、 F 、 Cl 、 OH 和 CN 自由基的反应研究结果一致。所以我们认为 CH_2CO 与 NCO 自由基的反应同样存在两种反应机理, 一种是加成-消除机理, 一种是直接吸氢机理。

由于 NCO 自由基中 3 个原子排列方式不同而存在 2 种可能的构型, 一种是直线型, 另一种是三角型, 通过对可能存在的各种构型进行全几何优化, 得到 C 原子在中间, 两端分别连接 N 原子和 O 原子的直线构型为能量最低构型。本报道对 CH_2CO 与这两种构型的反应机理都做了详细的研究和分析。在 CH_2CO 中, 大量的电子密度集中在亚甲基碳上 (电荷密度为 -0.372 a.u.), 所以具有高电负性的 NCO 自由基首先进攻该碳原子而使反应发生。

1 CH_2CO 与直线型 NCO 的反应机理

反应物、产物、中间体和过渡态优化的构型参数见图 1 和图 3 图 2 和图 4 给出了各反应通道的每个驻点用 CCSD(T) 理论进行的单点能校准后的反应势能面图。

2. 1. 1 加成-消除机理

此机理又可分为 NCO 的 N 端和 O 端进攻亚甲基碳两种方式。当 N 端进攻亚甲基碳 C1 时, 生成中间体 N-M1 。当 O 端进攻亚甲基碳 C1 时, 生成中间体 O-M1 。从反应路径图 (图 1) 中可以看出, NCO 的 N 端和 O 端进攻亚甲基碳 C1 的反应途径大致相同。

当 N 端进攻亚甲基碳 C1 时的通道为 $\text{R}^{\rightarrow} \text{N-M1} \rightarrow \text{N-TS1} \rightarrow \text{N-M2} \rightarrow \text{N-P1}$ (图 2)。反应首先生成一个比较稳定的中间体 N-M1 , 经过一个具有 $174.07 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 能垒的过渡态 TS1 而使 M1 中各种键长发生变化, 其中 C2-O3 键从原来的 0.1175 nm 缩短到 0.1126 nm , C1-N 键从原来的 0.1435 nm 缩短到 0.1355 nm , 而 C1-C2 键从 N-M1 的 0.1531 nm 被拉长到 0.2085 nm , 最终导致其断裂, 生成产物 N-P1 。我们在研究中发现, 过渡态的虚频一般与将要形成的键或者将要断裂的键有关。此反应中 TS1 的唯一虚频 360.507 i/cm 对应的 C1-C2 的伸缩振动模式证实了 C1-C2 键的断裂。

此反应放出了 $179.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 的热量, 可见这是一个较强的放热反应。但是由于其中涉及的过渡态的能量高出 N-M1 $174.1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 所以估计此反应不易发生。

第二条反应通道为 $\text{R}^{\rightarrow} \text{O-M1} \rightarrow \text{O-TS1} \rightarrow \text{O-M2} \rightarrow \text{O-P1}$ (图 2)。反应依然首先生成中间体 O-M1 , 然后经过能垒 $50.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 的过渡态 O-TS1 使 C-C

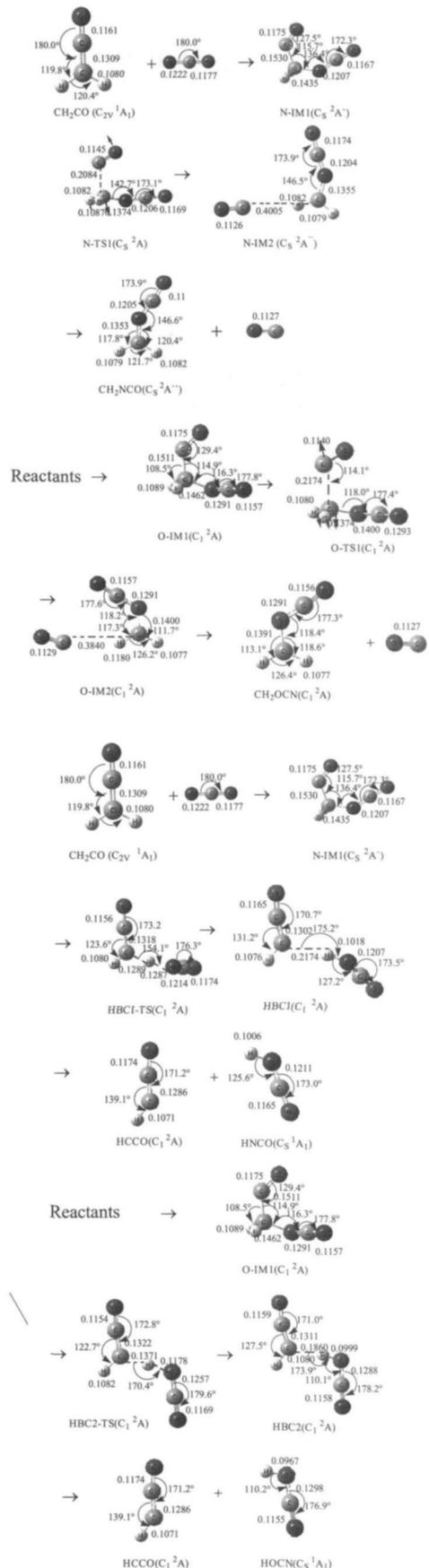


图 1 B3LYP/6-311G^{*} 水平上 CH_2CO 与直线型 NCO 反应中各驻点的几何构型 (键长单位: nm, 键角单位: $^\circ$)

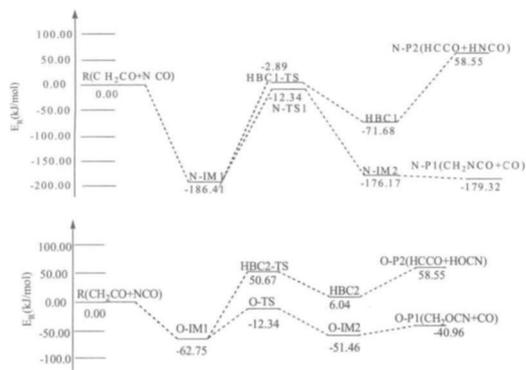


图 3 经 CCSD(T)能量校正后的 CH_2CO 与直线型 NCO 的多通道反应势能图

键断裂,最终解离为产物 $\text{O}-\text{P}1$ 。反应过程中 $\text{C}2-\text{O}3$ 键从 $\text{O}-\text{M}1$ 的 0.1175nm 缩短到 0.1129nm , $\text{C}1-\text{O}$ 键从 0.1462nm 缩短到 0.1400nm , 而 $\text{C}1-\text{C}2$ 键从 0.1511nm 被逐渐拉长到 0.2174nm , 最后断裂。同样从 TS1 的唯一虚频 $310.087\text{i}/\text{cm}$ 对应的 $\text{C}-\text{CH}_2$ 的伸缩振动模式证实了 $\text{C}1-\text{C}2$ 键的断裂。

通过计算发现该反应仅放出了 $41.0\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 的热量,但由于此反应通道涉及的过渡态 $\text{O}-\text{TS}1$ 能垒较小,只有 $50.4\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 所以认为该反应通道比较容易发生。

2.1.2 直接吸氢机理

根据 Edwards^[13] 的设想,若 CH_2CO 在与 $\text{H}, \text{O}(^3\text{P}), \text{F}, \text{Cl}$ 等原子及与 $\text{OH}, \text{CN}, \text{NCO}$ 等自由基的反应中直接吸氢机理居主导地位,那么这类反应就会成为产生 HCCO 自由基的主要来源。通过计算发现 CH_2CO 与 NCO 自由基的反应也存在这样的机理(图 1),且 N 和 O 都可吸取 H。当 N 端吸氢时(图 1), $\text{N}-\text{M}1$ 可以通过能垒达 $183.5\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 的过渡态 $\text{HBC}1-\text{TS}$ 生成氢键复合物 $\text{HBC}1$, 其氢键长为 0.2174nm , 氢键键角 $\angle\text{C}1-\text{H}-\text{N}$ 为 175.2° 。最后解离为产物 $\text{N}-\text{P}2(\text{HCCO} + \text{HNCO})$, 此反应需吸收 $58.6\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 的热量才能发生,因此可以推测这是一条比较难发生的反应通道。

当 O 端吸氢时(图 1), $\text{O}-\text{M}1$ 通过能垒达 $113.42\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 的过渡态 $\text{HBC}2-\text{TS}$ 生成氢键复合物 $\text{HBC}2$ 其氢键长为 0.1860nm , 氢键键角 $\angle\text{C}1-\text{H}-\text{O}$ 为 173.9° 。最后解离为产物 $\text{O}-\text{P}2(\text{HCCO} + \text{HOCN})$, 此反应同样需要吸热 $58.6\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 因此也是一条比较难发生的反应通道。

从以上的分析可知, O 端吸氢反应涉及的能垒较 N 端吸氢反应小,这可能是由于 O 的电负性比 N 的电负性强的缘故。但由于它们都需要吸热才能发生,因此直接吸氢这条通道不易发生,这与 Edwards 等实验中观察到有少量 HCCO 产生的报道^[13] 相符。

CH₂CO 与三角型 NCO 的反应机理

2.2.1 加成-消除机理

三角型 NCO 中的 C, N, O 原子都可以进攻 CH_2CO 亚甲基碳 C1, 所以反应应该以三种方式进行。但是经过研究发现,当以 O 端进攻亚甲基碳时,反应模式与直线型 NCO 的一样,所以只考虑三角形 NCO 中的 C, N 原子进攻 CH_2CO 亚甲基碳 C1 的两种情况。当 C 端进攻亚甲基碳 C1 时,生成中间体 $\text{C}-\text{M}1$ 。当 N 端进攻亚甲基碳 C1 时,生成中间体 $\text{N}'-\text{M}1$ 。从反应路径图(图 3)中可以看出, NCO 的 C 端和 N 端进攻亚甲基碳 C1 的反应途径大致相同。

当 C 端进攻亚甲基碳 C1 时的通道为 $\text{R} \rightarrow \text{C}-\text{M}1 \rightarrow \text{C}-\text{TS}1 \rightarrow \text{C}-\text{M}2 \rightarrow \text{C}-\text{P}1$ (图 4)。反应首先生成一个比较稳定的中间体 $\text{C}-\text{M}1$, 经过一个具有 $93.5\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 能垒的过渡态 TS1 而使 M1 中各种键长发生变化,其中 $\text{C}2-\text{O}3$ 键从原来的 0.1173nm 缩短到 0.1127nm , $\text{C}1-\text{O}$ 键从原来的 0.1842nm 缩短到 0.1320nm , 而 $\text{C}1-\text{C}2$ 键从 $\text{N}-\text{M}1$ 的 0.1542nm 被拉长到 0.3890nm , 最终导致断裂,生成产物 $\text{N}-\text{P}1$ 。此反应中 TS1 的唯一虚频 $380.107\text{i}/\text{cm}$ 对应的 $\text{C}1-\text{C}2$ 的伸缩振动模式证实了 $\text{C}1-\text{C}2$ 键的断裂。

此反应放出了 $330.0\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 的热量,可见这是一个较强的放热反应。但是由于其中涉及的过渡态的能量高出 $\text{N}-\text{M}1$ $93.5\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 所以估计此反应较易发生。

第二条反应通道为 $\text{R} \rightarrow \text{N}'-\text{M}1 \rightarrow \text{N}'-\text{TS}1 \rightarrow \text{N}'-\text{M}2 \rightarrow \text{N}'-\text{P}1$ (图 4)。反应依然首先生成中间体 $\text{N}'-\text{M}1$, 然后经过能垒 $108.4\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 的过渡态 $\text{N}'-\text{TS}1$, 使 $\text{C}-\text{C}$ 键断裂,最终解离为产物 $\text{N}'-\text{P}1$ 。反应过程中 $\text{C}2-\text{O}3$ 键从 $\text{N}'-\text{M}1$ 的 0.1176nm 缩短到 0.1127nm , $\text{C}1-\text{N}$ 键从 0.1470nm 缩短到 0.1303nm , 而 $\text{C}1-\text{C}2$ 键从 0.1525nm 被逐渐拉长到 0.3705nm , 最后断裂。同样从 TS1 的唯一虚频 $310.087\text{i}/\text{cm}$ 对应的 $\text{C}-\text{CH}_2$ 的伸缩振动模式证实了 $\text{C}1-\text{C}2$ 键的断裂。

通过计算发现该反应放出了 $129.4\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 的热量,但由于此反应通道涉及的过渡态 $\text{O}-\text{TS}1$ 能垒为 $108.4\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 所以认为该反应通道较易发生。

2.2.2 直接吸氢机理

从图 3 中可以看出,三角形 NCO 的 C 端吸氢反应方式和其他吸氢反应略有不同。该反应中反应物直接经过过渡态 $\text{HBC}3-\text{TS}$ 生成氢键复合物 $\text{HBC}3$ 其氢键长为 0.2484nm , 氢键键角 $\angle\text{C}1-\text{H}-\text{N}$ 为 169.7° 。最后解离为产物 $\text{C}-\text{P}2(\text{HCCO} + \text{HCNO})$, 此反应放热 $115.3\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

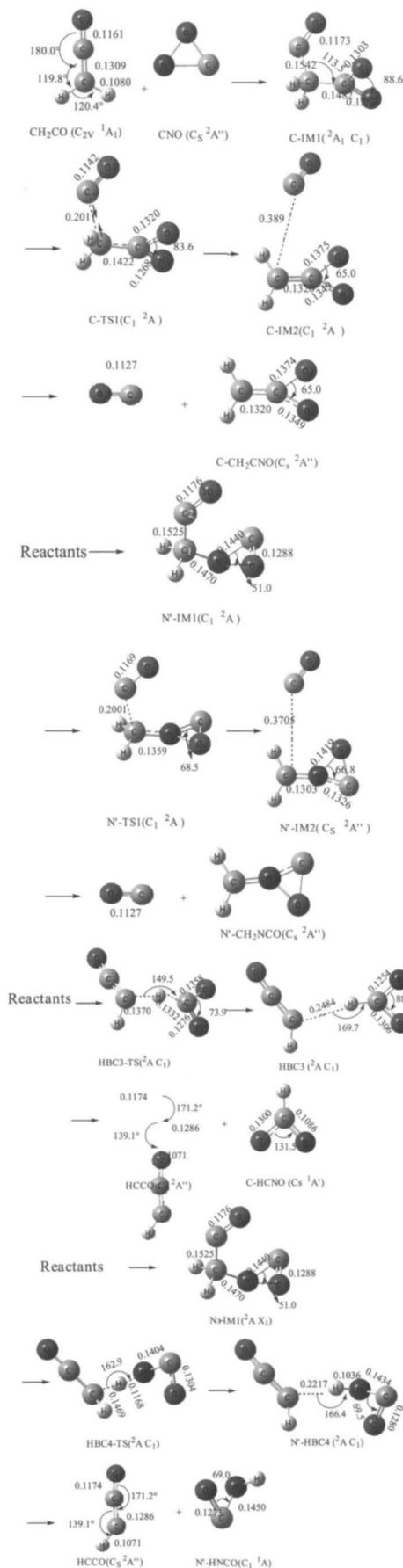


图 3 B3LYP/6-311G⁺ 水平上 CH_2CO 与三角形 NCO 反应中各驻点的几何构型 (键长单位: nm, 键角单位: $^\circ$)

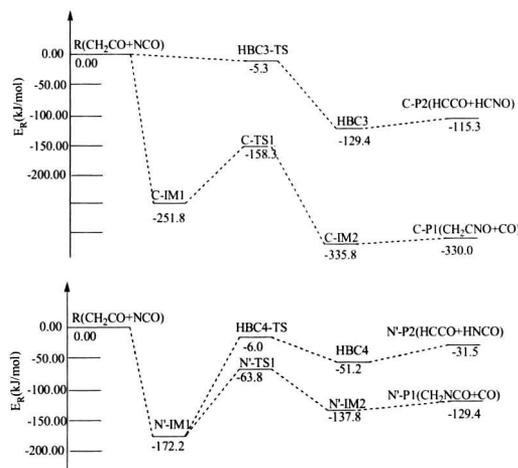


图 4 经 CCSD(T) 能量校正后的 CH_2CO 与三角形 NCO 的多通道反应势能图

当三角形 NCO 中的 N 端吸氢时 (图 3), 首先生成的中间体 $\text{N}'\text{-M1}$ 通过能垒达 $108.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 的过渡态 HBC4-TS 生成氢键复合物 HBC4 , 其氢键长为 0.2217 nm , 氢键键角 $\angle \text{C1-H-O}$ 为 166.4° 。最后解离为产物 $\text{O-P2}(\text{HCCO} + \text{HCNO})$, 此反应放热 $31.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

3 结论

理论计算 CH_2CO 与 NCO 自由基的反应是个多通道自由基反应, 从能量角度讲, 无论 NCO 自由基是直线型结构还是三角形的, 也无论是 NCO 自由基的 N 端、 O 端还是 C 端进攻亚甲基碳, 使 C1-C2 键断裂, 即放出 CO 的反应所涉及过渡态能垒较小, 且都是放热反应, 因此可以认定是主反应通道, 其主要机理是加成-消除机理, 这与文献 [13] 报道的相符。而直接吸氢机理居次要地位, 直线型 NCO 中虽然 O 吸氢反应较 N 吸氢反应容易进行, 但其反应需要加热, 因此不易发生。

参考文献:

- [1] Louge M Y, Hanson R K. *Combust Flame* [M]. 1984, 58: 291-302
- [2] 施嵘, 沈利英. 乙烯酮的生产和下游产品的开发 [J]. 河南化工. 2001(8): 4-6
- [3] Moore C, Smith W M. State-resolved studies of reactions in the gas phase [J]. *J Phys Chem.*, 1996, 100(31): 12848-12854.
- [4] Costen M L, Katayanagi H, Hall G E. State correlations in the unimolecular dissociation of ketene [J]. *J Phys Chem. A*, 2000, 104(45): 10247-10256
- [5] Marinov N M, Pittz W J, Westbrook C K. Modeling of aromatic and polycyclic aromatic hydrocarbon formation

- in premixed methane and ethane flames [J]. Combust Sci and Tech, 1996, 116-117: 211.
- [6] Vestal C, Devore T. Reaction between bis-(2,4-pentanedionato) copper and water vapor [C]. International symposium on high temperature corrosion and materials chemistry III Washington, DC: Electrochemical Society, 2001, 285.
- [7] Michael J V, Nava D F, Payne W A, et al Absolute rate constants for the reaction of atomic hydrogen with ketene from 298 to 500K [J]. J Chem. Phys., 1979, 70(11): 5222-55030.
- [8] Washida N, Hatakeyama S, Takagi H, et al reaction of ketenes with atomic oxygen [J]. J Chem. Phys., 1983, 78(7): 4553-4564.
- [9] Gaffney J S, Atkins R. Relative rate constants for the reaction of oxygen (3p) atoms with selected olefins, monoterpenes and unsaturated aldehydes [J]. J Am. Chem. Soc. 1975, 97(18): 5049-5058.
- [10] Wallington T J, Ball J C, Straccia A M, et al Kinetics and mechanism of the reaction of the Cl atoms with CH_2CO (Ketene) [J]. Int J Chem. Kinet, 1996, 28(8): 627-639.
- [11] Marico M M, Ball J C, Straccia A M. A diode laser study of the $Cl + CH_2CO$ reaction [J]. Int J Chem. Kinet, 1997, 29(6): 421-433.
- [12] Carr R W Jr, Gay I D. Reaction of ketene with atomic hydrogen and oxygen [J]. J Chem. Phys., 1968, 49(2): 846-848.
- [13] Edwards M A, Hershberger J F. $CN + CH_2CO$ and $NCO + CH_2CO$ reactions [J]. Chem. Phys., 1998, 234: 231-237.
- [14] 糜 骏, 冯文林, 李会英, 等. $H + CH_2CO$ 反应机理的 G2 计算 [J]. 物理化学学报, 2004, 20(5): 483-486.
- [15] 候 华, 王少坤, 王宝山, 等. $F + CH_2CO$ 的反应机理和动力学研究 [J]. 山东大学化学与化工学院: 高等学校化学学报, 2002(6): 1131-1134.
- [16] Cheng X L. Reaction mechanism for the $F + CH_2CO$ reaction system based on density functional theory and vibrational mode analysis [J]. J Mole. Struc. (Theochem), 2003, 638: 27-35.
- [17] Zhou Z Y. Mechanistic investigation on the multichannel reaction of $Cl + CH_2CO$ [J]. J Mole. Struc. (Theochem), 2003, 620: 207-214.
- [18] Hou H. Ab initio mechanism and multichannel PRKM-TST rate constant for the reaction of $Cl(^2P)$ with CH_2CO (ketene) [J]. J Phys Chem., 2000, A104: 320-325.
- [19] Hou H. Mechanism of the $OH + CH_2CO$ reaction [J]. Phys Chem. chem. Phys., 2000, 2: 2329-2334.
- [20] 陈晓霞, 王永成, 耿志远, 等. $CH_2CO + OH$ 的多通道反应的理论研究 [J]. 甘肃联合大学学报, 2006, 20(2): 55-59.
- [21] 王永成, 陈晓霞, 耿志远, 等. $CH_2CO + CN$ 的多通道反应的理论研究 [J]. 宁夏大学学报, 2005, 26(4): 360-364.

Theoretical Study on the Multi-channel Reaction Mechanism of H_2O with NCO

CHEN Xiao-xia, HOU Ru-tao

(School of Chemical and Pharmaceutical Engineering, Sichuan University of Science & Engineering, Zigong 643000, China)

Abstract The reaction mechanism of CH_2CO with NCO has been studied using the B3LYP/6-311G** and CCSD(T) theory. The calculations reveal a typical addition-elimination mechanism for the title reaction, and the hydrogen abstraction to form the ketylenyl radical ($HCCO$) is verified to be a minor reaction channel. The computational results manifest that the reaction channel of forming CO is the dominant one. At the same time, the results can qualitatively explain the experimental coexistence phenomena of the primary products and the other minor products.

Key words ketene; NCO ; addition-elimination mechanism; hydrogen abstraction