

HNO 自由基与 O₂ 反应机理的理论研究

胡 威¹ 陈淑勇² 刘伯潭^{*3}

(¹ 天津大学化工学院, 天津 300072)

(² 蚌埠玻璃工业设计研究院, 浮法玻璃新技术国家重点实验室, 蚌埠 233000)

(³ 天津科技大学化工与材料科学学院, 天津 300457)

摘要: 采用密度泛函理论(DFT)和从头算方法, 在 B3LYP/6-311++G(d, p)水平上对反应 HNO+O₂ 做了理论计算研究。优化得到了反应物、中间体、过渡态和产物的几何构型以及相应的能量值、振动频率。通过分析反应路径的能量差异, 以及异构化难易程度, 发现 HNO+O₂ 反应有 2 种产物通道: HOONO 和 HNO₃。其中过氧亚硝酸 HOONO 是主要产物, 有 3 种稳定的构象。

关键词: 密度泛函理论计算; 反应机理; 亚硝酸酐; 氧气

中图分类号: O641 **文献标识码:** A **文章编号:** 4861(2016)10-1757-06

DOI: 10.11862/CJIC.2016.236

Theoretical Mechanism Study of the HNO+O₂ Reaction

HU Wei CHEN Shu-Yong LIU Bo-Tan

(¹School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

(²State Key Laboratory for Advanced Technology of Float Glass, Bengbu Design & Research Institute for Glass Industry, Bengbu, Anhui 233000, China)

(³College of Chemical Engineering & Material Science, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China)

Abstract: In order to figure out the reaction mechanisms of HNO radical with O₂, a detailed theoretical study was performed. Reveal the microscopic reaction mechanism and provide theoretical support for the protection of the air. The geometry configurations of reactants, intermediates, transition states and products were optimized so that their harmonic vibration frequencies and energies were obtained at the B3LYP/6-311++G (d, p) level. Intrinsic reaction coordinate calculations at the same level were computed to ensure the connections between transition states and intermediates. The energies were confirmed by single-point calculated at the QCISD/6-311++G (d, p), and all the total energies were corrected by the zero-point energy. Through analyzing the energy and isomerization of the reaction paths, it is found that HNO+O₂ possesses two products: HOONO and HNO₃. HOONO is the main product, and it has three isomers.

Keywords: density functional calculations; reaction mechanisms; HNO; O₂

氧气是与人类生活相关的重要物质之一, 其与活泼自由基的反应一直是关注的热点^[1-16]。据文献报道, HNO 自由基是含氮化合物在氧气存在的条件下光解的重要中间体之一^[16-17]。HNO 自由基是一种活

泼的自由基, 人们对它作了大量的研究^[16,18-43], 如红外光谱和紫外光谱、发射光谱等检测^[18-32], 结构的确定^[33]及与一些自由基、小分子(臭氧、一氧化氮、氧原子和氢原子等) 反应的动力学和机理考察等^[16,34-42]。

收稿日期: 2016-03-30。收修改稿日期: 2016-09-06。

低成本低能耗 CO₂ 捕集技术开发与示范(No.2015BAC04B01)教育部资助项目。

*通信联系人。E-mail: liubotan@tju.edu.cn

Bryukov 等^[16]测定了 HNO 和 O₂ 的反应速率,而自由基反应的反应机理难以用实验方法确定。目前对 HNO 与 O₂ 的反应机理和动力学研究还很少。对该反应的反应动力学进行研究,提出其化学反应微观机理,有利于从反应本质上揭示其相互作用的反应机理,对该反应的研究工作具有很重要的意义。

量子化学是目前计算分子的能量和几何结构最精确的理论方法之一^[43],该方法是在量子力学的理论条件下用计算机模拟化学反应的过程。其对于化学反应研究、过渡态的探索等非常重要,对化学反应机理的研究有重要的指导意义。本文的理论研究工作可以弥补实验研究的不足,采用量子化学计算的方法对 HNO 自由基和 O₂ 的反应路径和产物通道进行了详细研究,得到了反应物分子进攻的方式和加成物异构化分解生成产物的过程,为该反应的研究工作提供了理论依据。

1 计算方法

本文采用密度泛函理论 (DFT),计算工作均在 B3LYP/6-311++G(d, p)水平上进行,优化得到了各反应路径上所有驻点的几何结构,包括反应物 R、过渡态 TS、中间体 IM 和产物 P,并在相同水平上采用内禀反应坐标(IRC)计算方法确认了中间体和过渡态之间的联系,得到了 HNO+O₂ 在单重态势能面上的能级示意图,见图 2。计算工作由 Gaussian 09 程序 A.02 版完成^[44]。

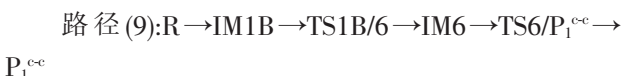
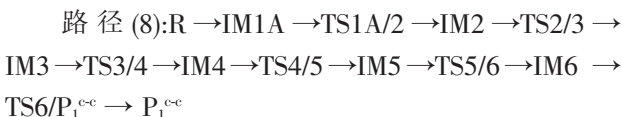
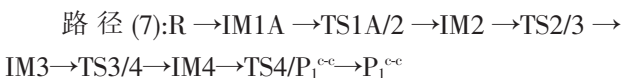
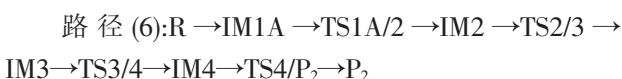
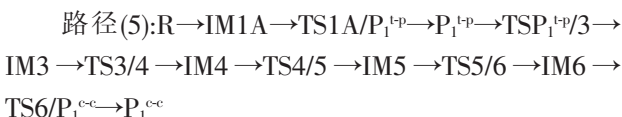
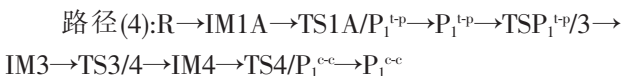
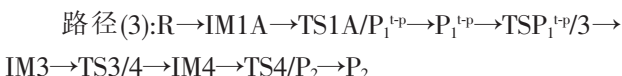
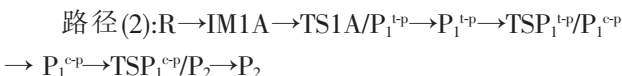
2 计算结果和讨论

图 1 为计算得到的各驻点的几何构型。图 2 为各反应路径在势能面上的能级示意图。符号 TSa/b 表示连接中间体 IMa 与 IMb 的过渡态。对计算结果的分析表明:反应物、中间体和产物的力学常数矩阵本征值都为正,而过渡态有且仅有一个虚频。表 1 为在 B3LYP/6-311++G(d,p)水平上计算所得的各驻点的总能量、零点振动能(ZPE)和相对能量,并且在 QCISD/6-311++G(d,p)水平上做了单点能计算,校正了总能量。其中相对能量是以反应物 HNO+O₂ 的能量为基准,包含零点能校正值的单点能。

2.1 反应路径的描述

从图 2 观察可以知道,反应物经过加成、配合物异构化和分解过程,最终得到 2 种产物,分别为 P₁ (HOONO) 和 P₂ (HNO₃),其中 P₁^{1p}、P₁^{1p}、P₁^{1c} 是 P₁ (HOONO) 的 3 种稳定构象。形成这些产物的路径如

下:



2.1.1 反应第一步

HNO 自由基由 N 原子进攻氧气分子的一个氧原子,生成具有平面结构的 IM1A(*cis*-ON(H)OO)或 IM1B(*trans*-ON(H)OO)。为了便于后文介绍,当 H 和 O3 原子处于 N-O2 键的同侧时,即中间体 IM1A,称其顺式异构体,当 H 和 O3 原子处于 N-O2 键的异侧时,即中间体 IM1B,称其反式异构体。H-N-O1 夹角由 HNO 自由基中的 108.9°增大到了 IM1A 的 126.3°(IM1B 中为 125.6°),O2-O3 键由 O₂ 分子中的 0.120 5 nm 增大到了 IM1A 的 0.1348 nm(IM1B 中为 0.131 4 nm);N 原子带电量由 HNO 中的 -0.144 变为到了 IM1A 中的 -0.177 (IM1B 中为 -0.231),IM1A 中 O2 原子带电量为 0.293 (IM1B 中为 0.264)。在 B3LYP/6-311++G(d, p)水平上对该 IM1A 的 N-O2 键进行了势能面扫描,未发现相应过渡态的存在,所以认为该过程是无势能配位,反应物加成得到 IM1A 放出热量 12.2 kJ·mol⁻¹,生成 IM1B 放出热量 9.2 kJ·mol⁻¹。

2.1.2 反应物到产物 P₁(HOONO)

从反应物到产物 P₁(HOONO)共有 6 条路径,分别为路径(1)、(4)、(5)、(7)、(8)、(9),下面对各路径进行详细描述。

路径(1): 前文对 IM1A 的形成进行了详细描述,

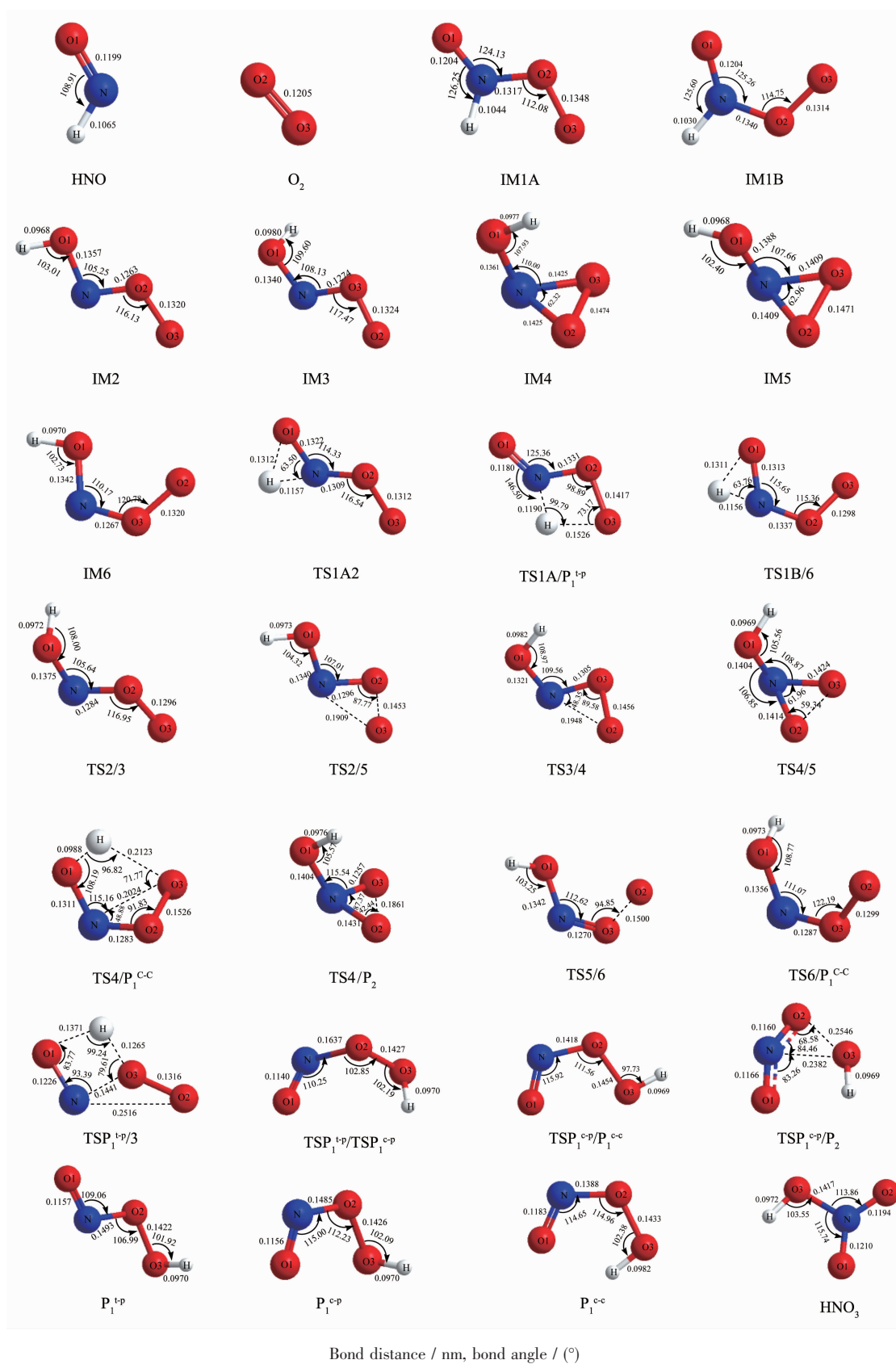


图 1 各驻点的几何构型

Fig.1 Geometric structures of stationary points

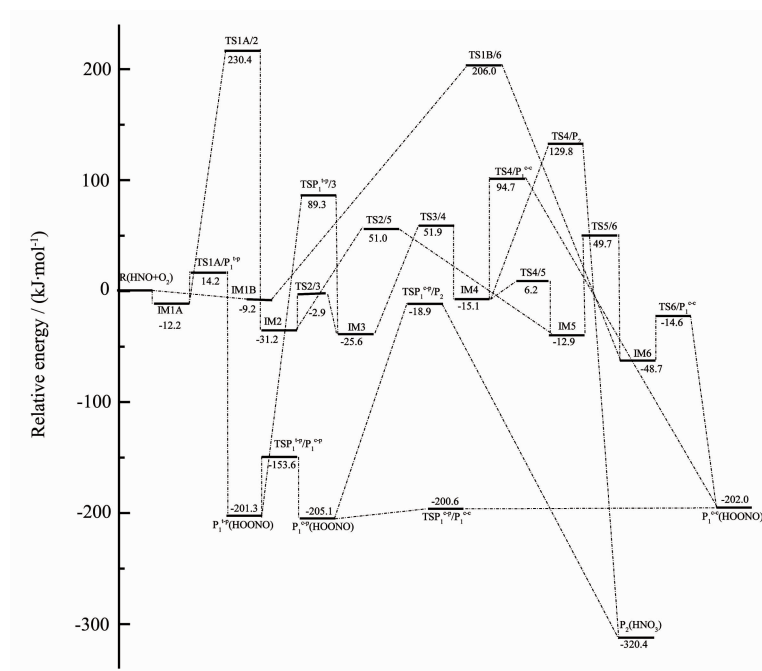


图 2 单重态势能面上的能级示意图

Fig.2 Schematic energy surface at singlet state

表 1 各驻点的能量值

Table 1 Energies of stationary points

Species	B3LYP / hartree	ZPE / hartree	QCISD / hartree	Relative energy / (kJ·mol ⁻¹)
R(HNO+O ₂)	-280.824 512 8	0.017 580	-280.190 246 9	0
IM1A	-280.859 957 7	0.023 673	-280.200 973 3	-12.16
IM1B	-280.862 541 4	0.024 205	-280.200 357 4	-9.15
IM2	-280.862 154 6	0.023 662	-280.208 228 2	-31.24
IM3	-280.859 255 6	0.023 314	-280.205 737 1	-25.61
IM4	-280.850 746 7	0.023 200	-280.201 610 3	-15.08
IM5	-280.849 436 7	0.023 170	-280.200 763 4	-12.93
IM6	-280.871 265 7	0.024 571	-280.215 798 8	-48.73
TS1A/2	-280.767 434 9	0.017 388	-280.102 304 0	230.39
TS1A/P ₁ ^{t-p}	-280.846 265 5	0.019 306	-280.186 583 2	14.15
TS1B/6	-280.778 154 2	0.017 944	-280.112 166 3	205.96
TS2/3	-280.848 948 9	0.022 050	-280.195 821 0	-2.90
TS2/5	-280.823 907 7	0.022 596	-280.175 847 0	50.98
TS3/4	-280.822 393 9	0.022 190	-280.175 080 6	51.92
TS4/5	-280.840 892 4	0.022 176	-280.192 466 7	6.24
TS4/P ₁ ^{e-c}	-280.808 099 1	0.021 650	-280.158 244 8	94.70
TS4/P ₂	-280.806 422 2	0.020 908	-280.144 143 4	129.78
TS5/6	-280.802 462 6	0.021 679	-280.175 409 0	49.72
TS6/P ₁ ^{e-c}	-280.855 374 7	0.022 466	-280.200 699 2	-14.61
TSP ₁ ^{t-p} /3	-280.795 789 8	0.016 755	-280.155 418 4	89.28
TSP ₁ ^{t-p} /P ₁ ^{e-p}	-280.903 641 9	0.022 138	-280.253 301 8	-153.58
TSP ₁ ^{e-p} /P ₁ ^{e-c}	-280.924 461 8	0.022 401	-280.271 467 0	-200.59
TSP ₁ ^{e-p} /P ₂	-280.861 484 7	0.020 441	-280.200 315 0	-18.92

Continued Table 1

P ₁ ^{tp} (HOONO)	-280.923 085 5	0.022 973	-280.272 324 7	-201.34
P ₁ ^{cp} (HOONO)	-280.925 698 6	0.022 785	-280.273 575 6	-205.11
P ₁ ^{cc} (HOONO)	-280.926 429 4	0.023 229	-280.272 835 3	-202.00
P ₂ (HNO ₃)	-280.978 604 9	0.026 241	-280.320 943 4	-320.40

所以此处不再重复。接下来, IM1A 的 H 原子从 N 原子迁移到 O3 原子得到产物过氧亚硝酸 P₁^{tp}(HOONO), 如图 1, 其 N-O2 键旋转 180° 得到 P₁^{cp}; P₁^{cp} 的 O2-O3 键旋转可以得到具有平面结构的 P₁^{cc}, 该过程需要克服 4.5 kJ·mol⁻¹ 的能垒。P₁^{tp}、P₁^{cp} 和 P₁^{cc} 是 HOONO 的 3 种稳定构象, 可以看成是 OH 自由基与 NO₂ 的弱键加合物^[46-48]。

路径(4): P₁^{tp} 的 N-O2 键断裂, O3 原子与 N 原子靠近成键, 并且 H 原子由 O3 原子迁移到 O1 原子, 形成具有平面结构的 IM3。接下来中间体 IM3 的 O2 原子向 N 原子靠近, 形成具有 N-O2-O3 三元环结构的 IM4(C_s 对称, 对称面为 H-O1-N 所在平面)。然后 IM4 的 N-O3 键断裂, 并且 H 原子由 O1 原子迁移到 O3 原子生成 P₁^{cc}(HOONO)。

路径(5): IM4 的 N-O1 键旋转 180° 得到 IM5, 然后 N-O2 键断裂生成具有平面结构的 IM6, 然后 H 原子由 O1 原子迁移到 O2 原子得到 P₁^{cc}(HOONO), 其中 O2、O3 原子的位置与路径(1)、(4)中得到的 P₁^{cc} 不同, 为方便叙述, 图例中标号不做变更。

路径(7)、路径(8)中 IM1A 的 H 原子从 N 原子迁移到 O1 原子, 得到平面结构的中间体 IM2, 然后 N-O1 键旋转 180° 得到 IM3。两条路径的后续异构化过程分别与路径(4)、路径(5)相同。

路径(9): IM1B 的 H 原子由 N 原子迁移到 O1 原子得到 IM6, 接下来异构化过程和路径(5)相同。

2.1.3 反应物到产物 P₂(HNO₃)

从反应物到产物 P₂(HNO₃) 共有 3 条路径, 分别为路径(2)、(3)、(6)。

路径(2): P₁^{cp}(HOONO) 的 O3 原子由 O2 原子迁移至 N 原子, 生成平面结构的硝酸 P₂(HNO₃), 此过程需要克服 186.2 kJ·mol⁻¹ 的能垒, 放出 115.3 kJ·mol⁻¹。

路径(3): IM4 的 O2-O3 键断裂, 并且 N-O1 键旋转得到 P₂(HNO₃), 此过程需要克服 144.9 kJ·mol⁻¹ 的能垒, 放出 305.3 kJ·mol⁻¹ 的热量。

路径(6): 路径(3)与路径(8)的重叠部分即组成路径(6), 所以不再重复描述。

2.2 能量分析

下面通过对势能面图的能量进行比较, 确定最主要的产物通道。

首先, 通过比较产物各路径中处于最高位的过渡态能量和异构化的复杂程度, 找出生成 P₁(HOONO) 和 P₂(HNO₃) 的最具竞争力的路径。产物 P₁(HOONO) 可由路径(1)、(4)、(5)、(7)、(8)、(9) 生成。观察势能面图可以发现路径(1)相对于其他路径更容易发生, 因为路径(1)的最高位过渡态能量比其他路径低很多, 且异构化步骤简单。产物 P₂(HNO₃) 的生成路径为(2)、(3)、(6), 通过同样的分析可以得出路径(2)是产物 P₂(HNO₃) 的最可行路径。

接下来对比各产物最优路径找出该反应的主要产物。由上述可知路径(1)是产物 P₁(HOONO) 形成的最具竞争力的路径, 产物 P₂(HNO₃) 的最可行路径是通道(2)。因为路径(1)从反应物到 P₁^{tp} 均包含在路径(2)中, 并且路径(2)的最后一步异构化(P₁^{cp}→TSP₁^{cp}/P₂→P₂)需要克服较高能垒 (186.2 kJ·mol⁻¹), 所以路径(1)比路径(2)容易发生。综合上述讨论, P₁(HOONO) 是 HNO+O₂ 反应的主要产物。

3 结 论

通过 B3LYP/6-311++G(d, p) 水平的量子化学计算发现: HNO+O₂ 反应的第一步是 HNO 的 N 原子进攻氧气的 O 原子, 经过加成、异构化和分解等过程形成了一系列的中间体、过渡态和产物, 其几何构型见图 1, 同时得到了该反应在单重态势能面上的势能图(图 2)。

通过分析反应路径的能量差异, 以及异构化难易程度, 发现反应有 2 种产物: P₁(HOONO) 和 P₂(HNO₃), 其中过氧亚硝酸 HOONO 是主要产物, 有 3 种稳定的构象: P₁^{tp}、P₁^{cp}、P₁^{cc}^[46](图 1), 硝酸 HNO₃ 在动力学上为次要产物。

参考文献:

- [1] Chowdhury P K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1993**, **66**(12):3571-

- 3575
- [2] Dombrowsky C, Hwang S M, Röhrig M, et al. *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.*, **1992**,**96**(2):194-198
- [3] Carl S A, Sun Q, Peeters J. *J. Chem. Phys.*, **2001**,**114**(23): 10332-10341
- [4] Suma K, Sumiyoshi Y, Endo Y, et al. *J. Phys. Chem. A*, **2004**, **108**(39):8096-8099
- [5] Bose D, Candler G V. *J. Chem. Phys.*, **1997**,**107**(16):6136-6145
- [6] Campuzano Jost P, Croce A E, Hippler H, et al. *J. Chem. Phys.*, **1994**,**102**(13):5317-5326
- [7] Ellermann T, Sehested J, Nielsen O J, et al. *Int. J. Chem. Kinet.*, **1994**,**218**(4):287-294
- [8] Hack W, Horie O, Wagner H G. *J. Chem. Phys.*, **1982**,**86**(5):765-771
- [9] Leforestier C, Miller W H. *J. Chem. Phys.*, **1994**,**100**:733-735
- [10] Xiang T, Liu K, Shi C, et al. *Chem. Phys. Lett.*, **2007**,**437**(1):8-13
- [11] Meryem T, Picard S D L, André C, et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2010**,**12**(39):12702-12710
- [12] Huang M B, Chen B Z, Wang Z X. *J. Phys. Chem.*, **2002**, **106**(22):5490-5497
- [13] Alexander S, Masanori U, Nozomu K, et al. *J. Phys. Chem. A*, **2007**,**111**(29):6622-6627
- [14] Kaiser E W, Wallington T J, Hurley M D. *Int. J. Chem. Kinet.*, **1995**,**27**(27):205-218
- [15] Stickel R E, Chin M, Daykin E P, et al. *J. Phys. Chem.*, **1993**,**97**(51):13653-13661
- [16] Bryukov M G, Kachanov A A, Timonnen R, et al. *Chem. Phys. Lett.*, **1993**,**208**(5/6):392-398
- [17] Cheskis S G, Sarkisov O M. *Chem. Phys. Lett.*, **1979**,**62**(1): 72-76
- [18] Callear A B, Wood P M. *Trans. Faraday Soc.*, **1971**,**67**:3399-3406
- [19] Bancroft J L, Hollas J M, Ramsay D A. *Can. J. Phys.*, **2011**, **40**(3):322
- [20] Dixon R N, Jones K B, Noble M, et al. *Mol. Phys.*, **1981**,**42**(2):455-473
- [21] Dixon R N, Rosser C A. *J. Mol. Spectrosc.*, **1985**,**110**(2): 262-276
- [22] Pearson J, Orr-Ewing A J, Ashfold M N R, et al. *J. Chem. Phys.*, **1997**,**106**(14):5850-5873
- [23] Robinson G W, Mccarty M. *J. Chem. Phys.*, **1958**,**28**(2):350-350
- [24] Ellis H B, Ellison G B. *J. Chem. Phys.*, **1983**,**78**(11):6541-6558
- [25] Clough P N, Thrush B A, Ramsay D A, et al. *Chem. Phys. Lett.*, **1973**,**23**(2):155-156
- [26] Johns J W C, Mckellar A R W, Weinberger E. *Can. J. Phys.*, **1983**,**61**(61):1106-1119
- [27] Petersen J C, Vervloet M. *Chem. Phys. Lett.*, **1987**,**141**(6): 499-502
- [28] Johns J W C, Mckellar A R W. *J. Chem. Phys.*, **1977**,**66**(3): 1217-1224
- [29] Dixon R N, Noble M, Taylor C A, et al. *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **1981**,**71**:125-142
- [30] Obi K, Matsumi Y, Takeda Y, et al. *Chem. Phys. Lett.*, **1983**,**95**(6):520-524
- [31] Petersen J C, Amano T, Ramsay D A. *Can. J. Phys.*, **2011**, **62**(12):5449-5452
- [32] Sastry K, Helminger P, Plummer G M, et al. *Astrophys. J. Suppl. Ser.*, **1984**,**55**(4):563-570
- [33] Dalby F W. *Can. J. Phys.*, **1958**,**36**(10):1336-1339
- [34] Inomata S, Washida N. *J. Phys. Chem. A*, **1999**,**103**(26): 5023-5031
- [35] Xu S C, Lin M C. *Int. J. Chem. Kinet.*, **2009**,**41**(11):667-677
- [36] Nguyen H M T, Zhang S, Peeters J, et al. *Chem. Phys. Lett.*, **2004**,**388**(1):94-99
- [37] Tsang W, Herron J T. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **1991**,**20**(4): 609-663
- [38] Diau E W, Halbgewachs M J, Smith A R, et al. *Int. J. Chem. Kinet.*, **1995**,**27**(9):867-881
- [39] Xu Z F, Lin M C. *Chem. Phys. Lett.*, **2007**,**440**(1/2/3):12-18
- [40] Choi Y M, Lin M C. *Int. J. Chem. Kinet.*, **2005**,**37**(5):261-274
- [41] Du B, Zhang W, Feng C, et al. *J. Mol. Struct.: Theochem*, **2004**,**712**(1/2/3):101-107
- [42] Takagi K, Saito S, Kakimoto M, et al. *J. Chem. Phys.*, **1980**,**73**(6):2570-2574
- [43] LIU Jing(刘晶), ZHENG Chu-Guang(郑楚光), XU Ming-Hou(徐明厚), et al. *J. Combust. Sci. Technol.*(燃烧科学与技术), **2005**,**11**(2):155-158
- [44] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. *Gaussian 09, Revision A.02*. Gaussian, Inc, Pittsburgh, PA, **2009**.
- [45] In *NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference database* Number 69, March **2008** Release (vibrational frequency data compiled by Jacox M E)
- [46] PEI Ke-Mei(裴克梅), LI Yi-Min(李益民), KAN Rui-Feng(阚瑞峰), et al. *Acta Phys.-Chim. Sinica*(物理化学学报), **2003**,**19**(1):55-59
- [47] Bing M C, Lee L W, Yuan P L. *J. Phys. Chem.*, **1991**,**95**(7): 2814-2817
- [48] Mcgrath M P, Rowland F S. *J. Phys. Chem.*, **1994**,**98**(4): 1061-1067