

# HNC→HCN 反应机理的密度泛函理论研究\*

张会琴<sup>1</sup>, 梁国明<sup>2</sup>

(1. 重庆大学 化学化工学院, 重庆 400044; 2. 重庆师范大学 化学学院, 重庆 400047)

**摘要:**采用电子结构理论中的 B3LYP 密度泛函方法(DFT)研究了 HNC→HCN 的异构化反应机理。HNC 转化为 HCN 可能存在两种方式:一种方式是 HNC 自身通过分子内氢键,构成一个三元环结构进行转化;另一种方式是两分子 HNC 先通过分子间氢键发生缔合,形成氢键络合物,再构成一个六元环结构进行转化。计算结果发现,六元环结构的机理使异构化反应的活化能大大降低。

**关键词:**HNC; 异构化; 密度泛函研究

中图分类号:O6-04

文献标识码:A

文章编号:1672-6693(2005)03-0098-03

## A Density Functional Theory Study of the Isomerization Reaction HNC→HCN

ZHANG Hui-qin<sup>1</sup>, LIANG Guo-ming<sup>2</sup>

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044;

2. College of Chemistry, Chongqing Normal University, Chongqing 400047, China)

**Abstract:**The reaction mechanism of the isomerization;HNC→HCN has been studied by means of density functional theory (DFT) at the level of B3LYP/6-31G\*. There may exist two types; one is that the HNC molecule itself proceeds via a three-centred transition states to transform by its interior hydrogen-bonded; the other is that two HNC molecules associate at first and then proceed via a six-centred transition states to transform by its exterior hydrogen-bonded. The results show that: the mechanism of the six-centred construction makes the activation energy of the isomerizing reaction reduce dramatically.

**Key words:**HNC; isomerization; density function theory

氢氰酸的沸点低(26.5℃),常温下呈气态,有较高的蒸气压。气态氢氰酸一般不发生聚合。而且氢氰酸是各种有机合成产品的原材料<sup>[1]</sup>。由它可以合成一系列精细化学品,这些化学品有着广泛的用途,如用作医药、农药、染料、食品和饲料添加剂以及合成材料助剂等<sup>[2]</sup>,了解它的性质具有重要的意义。

用量子化学的理论研究化学反应机理,从理论上考察化学反应的可能性,研究化学反应的途径和机理,一直是理论化学家极为关心的问题<sup>[3]</sup>。而质子迁移的化学反应是生物和化学体系中最重要反应体系之一<sup>[4]</sup>。目前已经有大量的理论和实验研究,所涉及的体系包括羧酸及类似的二聚体,以及水溶液中的 DNA 碱基的质子互变异构反应等。以往的研究已经发现这些双质子迁移反应在气相或在溶液中可以一步完成,也可以分步进行。

采用 DFT 方法<sup>[5]</sup>研究了 HNC→HCN 这个异构

化<sup>[6]</sup>反应机理,HNC 转化为 HCN 可能存在两种方式:一种是 HNC 自身通过分子内氢键<sup>[7,8]</sup>,构成一个三元环进行转化;另一种方式是两分子 HNC 通过分子间氢键缔合,形成氢键络合物<sup>[9]</sup>,再构成一个六元环进行转化,而且在优化全过程中始终保持 C<sub>2h</sub>的对称性。对于反应过程中电子转移以及键的断裂和生成的具体过程,给出了一个清晰的图象。其研究结果,对于化学反应机理的确定,反应规律及热效应的研究等都有着重要的意义<sup>[10]</sup>。

HCN 的晶体结构测定和气相 IR 光谱及介电常数测定等表明,HCN 分子间能够形成直线型长链,较强的分子间 C-H...N(3.18×10<sup>-10</sup>m)氢键<sup>[11]</sup>。但对双分子 HNC 通过分子间的氢键,进行六元环异构化反应的反应机理未见有研究报道。通过计算,发现六元环结构中的中间体 1 和中间体 2 中 C-H...N 键长分别为 0.328 2nm、0.326 9nm,与实验结果

\* 收稿日期:2004-12-13 修回日期:2005-04-18

作者简介:张会琴(1978-),女,河南新乡人,硕士研究生,研究方向:理论化学。

测得的 HCN 分子间形成直线型长链时的 C-H...N 氢键键长相当符合,所以研究两分子 HNC 首尾以氢键缔合,进行六元环异构化也是完全有可能的。

## 1 计算方法

大量理论研究表明,密度泛函理论是研究质子迁移的常用方法。本文在对 HNC→HCN 异构化反应的量子化学研究中,采用 B3LYP 的计算方法。过渡态是以反应物和产物为初始构型,在 6-31G\* 基组下全优化得到反应的。

本文中所有结构的键长单位为 nm,键角的单位为(°)。相对能量(以反应物作为能量基点)采用 298 K 时的吉布斯自由能( $\Delta G_{298}$ )表示,单位为 kJ/mol。全部工作均采用 Gaussian98 量子化学程序包计算完成。

## 2 结果与讨论

### 2.1 反应途径上的中间体、过渡态的确定

过渡态是以反应物和产物为初始构型,先采用小基组粗略地计算出一个接近过渡态的结构,以此作为寻找过渡态的初始结构,之后再在 B3LYP/6-31G\* 水平上全优化得到反应的过渡态,并采用频率分析给予了确认。

HNC→HCN 异构化反应途径势能面上各驻点(反应物、中间体、过渡态和产物)的几何构型参数<sup>[12]</sup>三元环见表 1、六元环见表 2。

表 1 三元环结构反应物、过渡态和产物几何构型参数

参数	HNC	过渡态 1	HCN
$r_{H-C}$	0.214 1	0.194 0	0.105 1
$r_{C-N}$	0.116 2	0.119 2	0.114 0
$r_{H-N}$	0.097 9	0.138 2	0.219 1
$\angle HCN$	0.00	70.81	180.00
$\angle CNH$	180.00	54.67	0.00
$\angle NHC$	0.00	54.52	0.00

表 2 六元环结构的反应物、中间体、过渡态和产物的几何构型参数

参数	H1N2C3-H4N5C6	中间体 1	过渡态 2	中间体 2	H1C3N2-H4C6N5
$r_{H1-C6}(r_{H4-C3})$	-	0.328 2	0.142 4	0.107 3	0.105 1
$r_{C3-N2}(r_{C6-N5})$	0.116 2	0.1163	0.117 8	0.113 3	0.114 0
$r_{H1-N2}(r_{H4-N5})$	0.097 9	0.100 4	0.129 9	0.326 9	-
$\angle H4C3N2(\angle H1C6N5)$	90.00	92.71	123.88	176.63	180.00
$\angle C3N2H1(\angle C6N5H4)$	180.00	173.66	100.80	90.65	90.00
$\angle N2H1C6(\angle N5H4C3)$	90.00	93.63	135.32	92.72	90.00

\* 在反应物中的  $r_{H1-C6}(r_{H4-C3})$  和产物中的  $r_{H1-N2}(r_{H4-N5})$  键长只有达到  $10^{-10}$  m 以上时两分子 HNC 和 HCN 间的范德华力才能近似忽略。

### 2.2 反应机理分析

根据计算结果,HNC 和 HCN 异构化反应机理三元环的可以用图 1,六元环的可用图 2 所示历程表示。

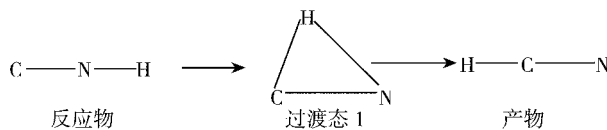


图 1 三元环反应机理图

图 1 中,反应物中的 HNC(直线型)中的 H 向 C 靠拢,H-N 间的距离拉长,N-C 间的距离也相应拉长,之后形成三元环过渡态 TS1,此时 H-N 由原来的 0.097 9nm 拉长为过渡态 TS1 的 0.138 2nm,而 N-C 则由 0.116 2nm 变为 0.119 2nm。H-C 间的距离缩短为 0.119 4nm,随后 H-N 间的距离继续拉长,N-C 则缩短,反应产物变为直线型的 HCN,此时 H-C 间的距离为 0.105 1nm,N-C 为 0.114 0nm,此反应机理需要经过一个张力很大的三元环结构,所以反应能量肯定会偏高。

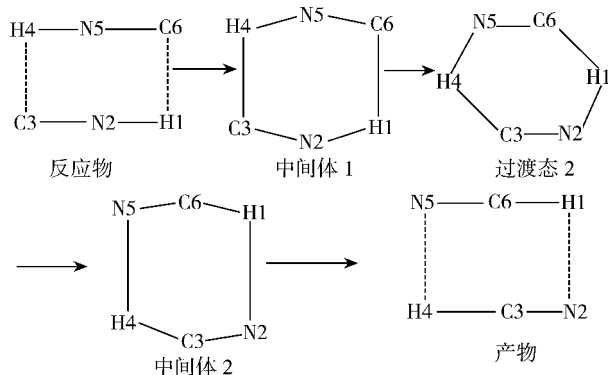


图 2 六元环反应机理图

图 2 中,反应物体系中的两分子 HNC 首先发生缔合,H1 向 C6 靠拢,而 H4 向 C3 靠拢,两分子间的距离也在缩短,很快形成了中间体 1,此时通过计算能量达到一个极小点,为  $-186.794 5a. u.$ ,之后 H1 继续向 C6,H4 继续向 C3 靠拢,形成六元环过渡态 TS2,能量是  $-186.706 0a. u.$ 。 $\angle H4C3C2(\angle H1C6N5)$  也相应的有中间体 1 的  $92.71^\circ$  变为过渡态 TS2 的  $123.88^\circ$ ,相应的 H1-N2(H4-N5) 间的距离由中间体的 0.100 4nm 拉长为 0.129 9nm,N2-N3(N5-N6) 间的距离由中间体 1 的 0.116 3nm 缩为过渡态 TS2 的 0.117 8nm,而 H1-C6(H4-N3) 则由中间体 1 的 0.328 2nm 缩为过渡态 TS2 的 0.142 4nm,随后 H1-C6(H4-C3) 间的距离继续缩短变为 0.107 3nm,N2-C3(N5-C6) 缩为 0.113 3nm,而 H1-N2(H4-N5)

则拉长为 0.326 9nm,  $\angle H4C3C2$  ( $\angle H1C6N5$ ) 又增大为 176.63°, 这时形成了中间体 2, 又一个能量极小点, 为 -186.846 0a. u.。再进一步就形成了产物, 此时  $N2 - C3(N5 - C6)$  又缩短一点变为 0.114 0nm,  $H1 - C6$  ( $H4 - C3$ ) 缩为 0.105 1nm,  $\angle H4C3C2$  ( $\angle H1C6N5$ ) 变为 180.00°。两分子 HNC 通过以六元环的方式互传质子形成两分子的直线型的氢氰酸。

2.3 反应路径的能量变化

为了获得沿反应路径的能量变化曲线, 在 B3LYP/6-31G\* 水平上分别从过渡态 TS1、TS2 开始, 以 HCN 键角为变量  $\beta$ , 取步长为 1.00°, 对其他键长和键角进行全优化计算, 得到不同键角下反应驻点的总能量, HNC→HCN 体系的 TS1、TS2 的曲线如图 3、图 4 所示, 图 5、图 6 分别以不同方式给出了以反应物为参比, HNC 和 HCN 反应的各驻点沿反应路径的能量变化, 为便于比较, 三元环的能量扩大为原来能量的 2 倍, 即都是两个分子相互作用, 这样在同一标准下可以比较直观地反映出 HNC 和 HCN 的异构化反应。从曲线可以看出, 三元环结构中反应物到 TS1, 能垒  $\Delta E_{TS1} = 274.716 4\text{ kJ/mol}$ , 六元环结构中反应物到中间体 1 能量降了 10.728 6kJ/mol, 反应物到过渡态 TS2 的能垒  $\Delta E_{TS2} = 221.823 1\text{ kJ/mol}$ 。两者的活化能差值  $\Delta E_{TS} = 52.993 3\text{ kJ/mol}$ 。

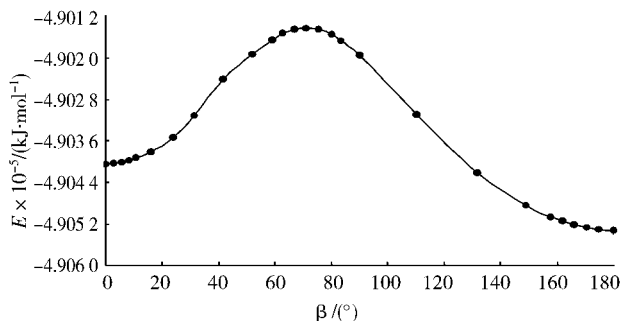


图 3 三元环结构能量随角度 ( $\angle HCN$ )  $\beta$  变化的反应进程曲线图

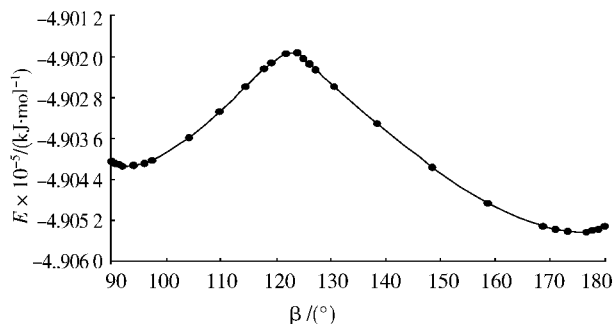


图 4 六元环结构能量随角度 ( $\angle HCN$ )  $\beta$  变化的反应进程曲线图

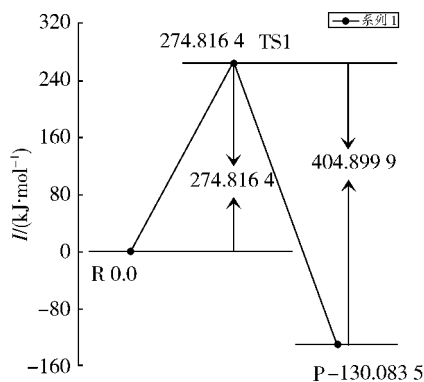


图 5 三元环结构能量反应进程折线图

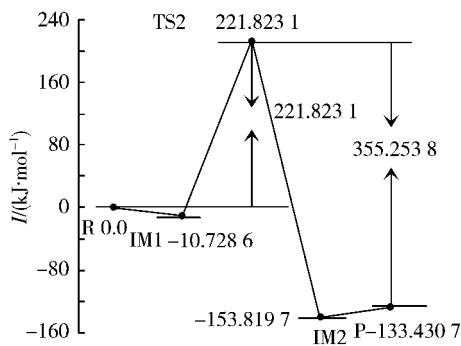


图 6 六元环结构能量反应进程折线图

3 结论

(1) 采用密度泛函理论, 在 B3LYP/6-31G\* 水平上对气相中氢氰酸, 和异氢氰酸质子迁转移反应进行了探讨, 计算所得六元环结构分子间的氢键, 与实验所测得的 HCN 分子间形成的直线型长链, 所测得的分子间的氢键的数值达到很好的吻合。计算数据很好地验证了已知的实验结果。

(2) 计算结果表明: 双分子异氢氰酸通过分子间氢键以六元环的方式互相传递质子生成异构物的质子迁转移, 构成六元环结构的反应机理更为合理。

(3) 三元环结构异构化时过渡态的活化能值偏高。这也验证了以往经验, 即六元环结构要比三元环结构稳定得多, 因为三元环结构张力很大, 能量自然就会偏高一些。

参考文献:

[1] 赵宏升. 氢氰酸及其应用开拓[J]. 化工商品科技情报, 1994(4): 12-16.  
 [2] 汪瑜, 林顺义. 氢氰酸合成精细化学品[J]. 天然气化工, 1989(4): 14-21.

- [3] 杨捷,田安民,梁国明,等. CNF $\rightarrow$ FCN 异构化反应的 LMO 研究[J]. 高等学校化学学报, 1994, 15(2): 249-252.
- [4] 卞江,陈志达,吴瑾光. 氢键和质子传递研究进展[J]. 化学通报, 1997(4): 12-18.
- [5] MINEVA T, SICILIA E, RUSSO N. Density-Functional Approach to Hardness Evaluation and Its Use in the Study of the Maximum Hardness Principle[J]. J Am Chem Soc, 1998, 120: 9053.
- [6] 杨捷,梁国明. H<sub>3</sub>PO $\rightarrow$ H<sub>2</sub>POH 异构化反应的 LMO 研究[J]. 物理化学学报, 1994, 10(4): 367-370.
- [7] 洪全,梁国明,刘光炳. 丙酮酸消除反应机理的新假定[J]. 重庆师范学院学报(自然科学版), 1995, 12(3): 40-45.
- [8] HONG San-guo, FU Xiao-yuan. A Quantum Chemical Study On The Reaction of Elimination of Pyruvic Acid[J]. Chinese Journal of Chemical Physics, 1990, 3(3): 196-200.
- [9] 陈丽涛,陈光巨. HCN 与 CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>CO 形成氢键的从头算研究[J]. 北京师范大学学报(自然科学版), 1993, 29(3): 390-393.
- [10] 刘朋军,潘秀梅,赵岷,等. HNCO 与 CX(X = F, Cl, Br) 自由基反应机理的密度泛函理论研究[J]. 化学学报, 2002, 60(11): 1941-1945.
- [11] 王屹,苏忠民. HCN 分子间及 HCN 与 HCCH、HCOH 分子间氢键问题的量子化学讨论[J]. 东北师范大学学报(自然科学版), 1993(3): 138-142.
- [12] 王曙光,潘道皓. 氢氰酸、异氰酸与水氢键的量子化学研究[J]. 物理化学学报, 1989, 5(4): 438-445.

(责任编辑 许文昌)