

HONO 与 HCl 反应的量子化学研究*

谢兵, 申伟, 胡武洪
(涪陵师范学院 化学系, 重庆 涪陵 408003)

摘要:用量子化学密度泛函理论(DFT)和四次组态相互作用(QCISD(T)),对 HONO 与 HCl 的反应进行了研究。在 B3LYP/6-311G** 计算水平上,优化了反应势能面上各驻点的几何结构。在 QCISD(T)/6-311G** 水平上计算了单点能量。确定了反应机理,HONO 与 HCl 反应主要生成产物为 ClNO + H₂O。

关键词:亚硝酸;HCl;DFT;QCISD;反应机理

中图分类号:O641.12

文献标识码:A

文章编号:1672-6693(2005)03-0101-04

Theoretical Study of Reaction Between HONO and HCl

XIE Bing, SHEN Wei, HU Wu-hong

(Dept. of Chemistry, Fuling Normal College, Chongqing 408003, China)

Abstract: By means of the density functional theory (DFT) and QCISD(T) method, the reaction between HONO and HCl is studied. The geometries of the reactants, the transition states, and the products are completely optimized at the B3LYP/6-311G** computational levels. The reliable energies are also computed by employing the quadratic CI calculation at the QCISD(T)/6-311G** level. In view of energies, the channel of forming the products ClNO + H₂O is more favorable. The mechanism of the reaction is confirmed.

Key words: HONO;HCl;DFT;QCISD;mechanism of reaction

亚硝酸(HONO)是燃烧过程和含硝基炸药爆炸过程中的重要中间体,在大气层中它可以通过光解反应生成氢氧自由基和氮氧化物^[1,2]。由于它在燃烧化学和大气化学中的重要作用,人们对亚硝酸给予了相当的关注^[3,4]。在理论研究上,人们主要研究了亚硝酸本身的性质和分子间的相互作用^[5]以及与NO、NO₂、O₃等分子的反应^[6,7]。HCl是大气层中Cl原子的两个重要储备库之一,而Cl原子是大气层中臭氧耗损的主要物质,它与HONO的反应对于大气中Cl原子的存在具有重要意义。在实验上,Wingen L M等人曾对HONO + Cl反应进行动力学方面的研究^[8],认为可能生成ClNO + H₂O和HNO₂ + HCl这两种产物。在本文中,用量子化学计算方法详细讨论了HONO + HCl的反应机理。

1 计算方法

采用密度泛函理论(DFT)^[9,10]在B3LYP/6-

311G**水平上对所有反应物、中间体、过渡态和产物进行了全优化。在相同水平计算了反应过程中所有物质的振动频率,经频率分析,所有过渡态都具有唯一虚频,所有中间体、反应物和产物的频率都为正值。为了得到更精确的能量,还在QCISD(T)/6-311G**水平上^[11]计算了各物质的单点能量。

2 结果及讨论

在B3LYP/6-311G**水平上优化得到的反应过程各驻点的平衡结构见图1。表1列出了各种计算水平下得到的各种结构的相对能量和经零点能校正后的相对能量,以及在势能面上各驻点的部分振动频率。

2.1 反应过程中的结构变化

反应物有顺(cis-)和反(tran-)两种不同构型。根据计算结果,cis-构型的能量比tran-构型的能量要

* 收稿日期:2005-01-17 修回日期:2005-06-02

资助项目:重庆市教委应用基础研究项目(031303)

作者简介:谢兵(1964-),男,重庆涪陵人,讲师,主要研究方向为计算化学与化学教育。

低一些(见表 1),这是由于 *cis*-构型中氢原子与氧原子有较弱的内氢键,所以其 *cis*-构型的能量反而要低。

反应首先是 HCl 分子中的 H 原子与 *trans*-HONO 中的 O(1)原子形成氢键络合物 IM1,然后经过过渡态 TS1 得到中间体 IM2。从 IM1--TS1, H-O(1)的键长变化为 0.198 5 ~ 0.124 1 nm,键角 O(1)-H-Cl 也 逐渐减小 173.8 ~ 160.9°, Cl 原子与 N 原子逐渐接近。在 IM2 中, Cl 原子与 N 原子已经成键,而 O(1)-N 键的键长比 TS1 中增长了 0.066 nm,两个氢原子与 O(1)原子也已成键。最后, O(1)-N 键断裂得到产物 P1 (ClNO + H₂O)。

反应的另一条途径也是从形成氢键开始, *cis*-HONO 中的 O(1)原子与 HCl 中的 H 原子形成中间

体 IM3,然后经过过渡态 TS2 也得到中间体 IM2。同样, H-O(1)从 IM3 的 0.201 5 nm 缩短为 TS2 的 0.123 5 nm,而键角 O(1)-H-Cl 变化为 174.8 ~ 84.7°。最后 IM2 中分离出 H₂O 得到产物 P1。

第三条反应途径为, HCl 中的 H 原子与 HONO 分子中的 N 原子形成氢键生成中间体 IM4,经过过渡态 TS3 得到中间体 IM5。在中间体 IM4 中 H-N 键的键长为 0.214 1nm, H-Cl 键的键长为 0.129 8nm,而在过渡态 TS3 中 H-N 键缩短为 0.114 4nm, H-Cl 键增长为 0.183 6nm。通过振动分析,过渡态 TS3 中 Cl 原子与另一个氢原子已有成键趋势,其键长为 0.177 0nm。在中间体 IM5 中 Cl 原子与另一个氢原子已经成键,其键长为 0.130 3nm,而 N-H 键缩短为 0.104 5nm。最后 HCl 离去生成产物 P2(HNO₂ + HCl)。

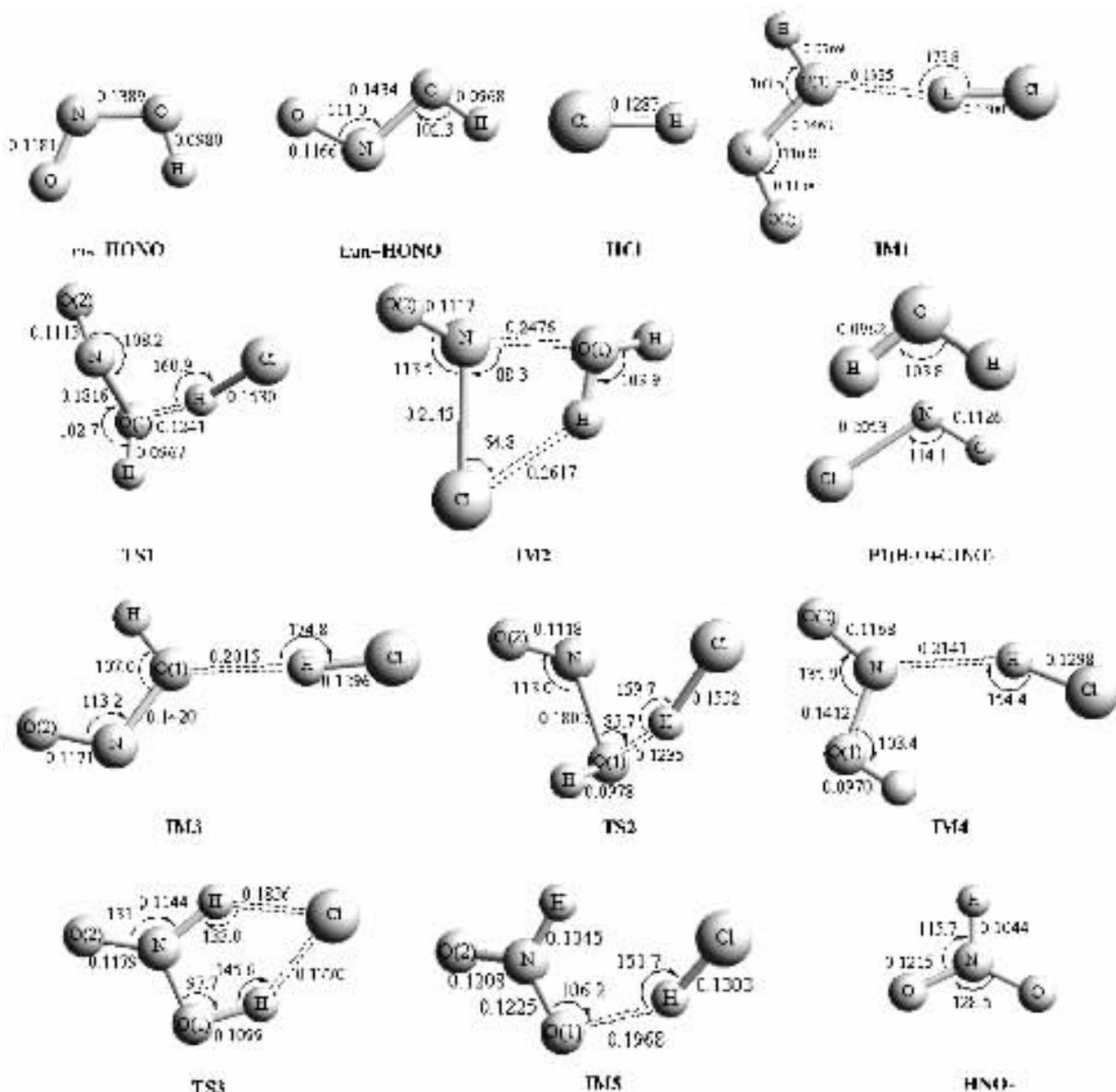


图 1 反应势能面上各驻点的几何构型及参数

表1 反应势能面上各驻点的总能量 E 和相对能 ΔE 以及部分振动频率

名称	$(E_{\text{B3LYP/6-311G}^{**}} + \text{ZPE}) / (\text{a. u.})$	$E_{\text{QCISD(T)/6-311G}^{**}} / (\text{a. u.})$	$\Delta E_{\text{QCISD(T)/6-311G}^{**}} / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	频率 ν / cm^{-1}
Re (cis-HONO + HCl)	-666.568 7	-665.566 9	0	
Re (tran-HONO + HCl)	-666.568 3	-665.566 5	1.06	
IM1	-666.574 4	-665.573 6	-17.37	35.6 43.3 129.8 393.5 396.8 546.4 605.3 783.8 1269.0 1823.6 2781.8 3771.7
TS1	-666.553 6	-665.542 9	62.98	941.7i 131.7 216.4 432.7 470.6 539.9 678.1 922.2 1195.7 1351.4 2046.9 3763.9
IM2	-666.579 2	-665.576 1	-24.02	108.9 137.4 108.9 137.4 167.2 216.2 293.6 353.2 442.9 554.2 1645.6 2013.9 3769.3 3873.4
P1 (ClNO + H ₂ O)	-666.572 05	-665.568 9	-5.07	
IM3	-666.573 2	-665.572 5	-14.53	19.3 44.1 109.1 348.2 407.1 575.1 658.5 851.2 1304.2 1758.8 2813.0 3609.4
TS2	-666.550 5	-665.538 9	73.69	989.0i 121.2 241.4 403.3 480.1 519.0 680.4 947.4 1206.9 1336.9 2012.2 3731.9
IM4	-666.570 6	-665.570 2	-8.57	16.34 99.12
TS3	-666.541 9	-665.530 8	94.83	635.9i 272.7 354.8 476.9 917.3 1029.6 1125.7 1291.2 1478.4 1699.9 1989.1 2221.6
IM5	-666.562 0	-665.558 4	22.35	51.1 106.9 153.7 415.9 480.2 804.8 1075.3 1401.4 1546.0 1675.5 2719.1 3153.6
P2 (HNO ₂ + HCl)	-666.556 8	-665.551 7	39.92	

2.2 反应机理

图2给出了反应过程的能量关系。从图2可以看出,在前两条反应途径中,HCl的H原子分别与cis-HONO和tran-HONO中的O(1)原子形成IM1和IM3,其能量分别比反应物低-18.43 kJ/mol和-14.53 kJ/mol。然后分别形成过渡态TS1和TS2,两个过渡的活化能分别为80.35 kJ/mol和88.22 kJ/mol。这两条反应途径经过两个过渡态后得到同一中间体IM2,其相对能量为-24.02 kJ/mol,最后生成产物P1(ClNO + H₂O)。两条反应通道热效应分别为-6.13 kJ/mol和-5.07 kJ/mol。

在第三条反应通道中,tran-HONO中的N原子与H原子结合得到中间体IM4,相对能量为-9.63 kJ/mol。然后形成过渡态TS3,其活化能为103.4 kJ/mol,得到中间体IM5,其相对能量为1.06 kJ/mol。最后生成产物P2(HNO₂ + HCl),整个反应吸热38.86 kJ/mol。

从这三条反应途径的能量比较可以看出,经过过渡态TS1的反应途径具有最低的活化能80.35 kJ/mol,最容易发生。

3 结论

从以上讨论可知,反应物HONO有顺cis-和反tran-两种构型。在整个反应中,通过顺式构型的氧原子与HCl分子中的氢原子形成氢键的这条反应途径具有最低活化能,最容易发生。整个反应的主要产物为ClNO + H₂O。

参考文献:

- [1] ADAMS G F, SHAW R W. Chemical Reactions in Energetic Materials[J]. Annu Rev Phys Chem, 1992, 43: 311.
- [2] MEBEL A M, LIN M C, MOROKUMA K, et al. Theoretical Study of the Gas-Phase Structure, Thermochemistry, and Decomposition Mechanisms of NH₄NO₂ and NH₄N(NO₂)₂ [J]. J Phys Chem, 1995, 99(18): 6842-6848.

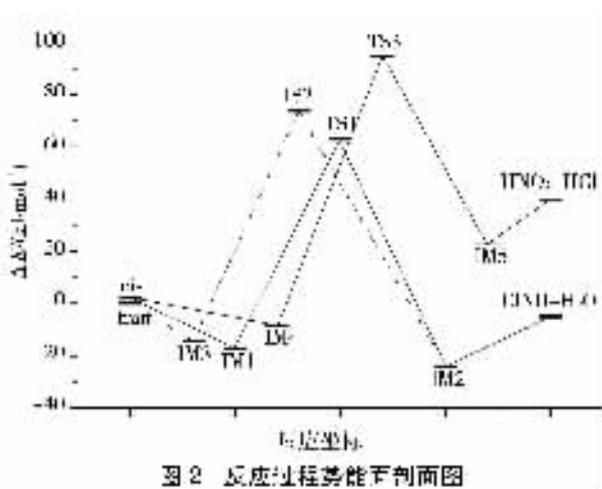


图2 反应过程势能面判例面图

- [3] MIELKE Z, TOKHADZE K G, LATAJKA Z, et al. Spectroscopic and Theoretical Studies of the Complexes between Nitrous Acid and Ammonia[J]. *J Phys Chem*, 1996, 100: 539-545.
- [4] JURSIĆ B S. Density Functional Theory Exploring the HO-NO Potential Energy Surface[J]. *Chem Phys Lett*, 1999, 299: 334.
- [5] WIECZOREK R, LATAJKA Z, LUNDELL J. Quantum Chemical Study of the Bimolecular Complex of HONO[J]. *J Phys Chem A*, 1999, 103: 6234.
- [6] MEBEL A M, LIN M C, MOROKUMA K. Ab Initio MO and TST Calculations for the Rateconstant of the $\text{HNO} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{HONO} + \text{NO}$ Reaction[J]. *Int J Chem Kinet*, 1998, 30: 729.
- [7] LU X, MUSIN R N, LIN M C. Gas-Phase Reactions of HO-NO with HNO and NH_3 : an Ab Initio MO/TST Study[J]. *J Phys Chem A*, 2000, 104: 5141.
- [8] WINGEN L M, BARNEY W S, LAKIN M J, et al. A Unique Method for Laboratory Quantification of Gaseous Nitrous Acid (HONO) Using the Reaction $\text{HONO} + \text{HCl} \rightarrow \text{ClNO} + \text{H}_2\text{O}$ [J]. *J Phys Chem A*, 2000, 104: 329.
- [9] BECKE A D. Density-functional Thermochemistry III. The Role of Exact Exchange[J]. *J Chem Phys*, 1993, 98: 5648.
- [10] 喻典, 梁国明. 元素电子亲和势的密度泛函理论计算[J]. *重庆师范大学学报(自然科学版)*, 2005, 22(1): 39-42.
- [11] POPLÉ J A, GORDON M H, RAGHAVACHARI K. Quadratic Configuration Interaction. A General Technique for Determining Electron Correlation Energies[J]. *J Chem Phys*, 1987, 87: 5968.

(责任编辑 李若溪)