

氢氰酸与水的异构化反应密度泛函理论研究*

梁国明¹, 张会琴²

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

摘要:采用电子结构理论中的 B3LYP 密度泛函方法(DFT),在 B3LYP/6-311 + + G(3df,2pd)水平上,在气相和水相中分别研究了异氰酸与水通过分子间氢键首尾相连,形成五元环过渡态,再转换成氢氰酸的异构化反应。计算结果表明,在水相中异构化过程的活化能比在气相中低,无论在气相还是在水相中异氢氰酸通过水氢键转化成氢氰酸容易些,而氢氰酸由水氢键转化成异氢氰酸相对要困难些,分子间氢键和溶剂化效应在异构化反应过程中起到重要的作用。

关键词:HCN;异构化;溶剂化效应;密度泛函

中图分类号:O117;O641.4

文献标识码:A

文章编号:1672-6693(2005)03-0042-04

DFT Study on the Isomerization Reaction of Hydrocyanic Acid and Water

LIANG Guo-ming, ZHANG Hui-qin

(1. College of Chemistry, Chongqing Normal University, Chongqing 400047;

2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China)

Abstract:The reaction mechanism of the isomerization:HCN→HNC has been studied by means of density functional theory (DFT) at the level of B3LYP/6-311 + + G(3df,2pd). Hydrocyanic acid and water proceed via a five-centred transition states then transformed by its exterior hydrogen-bond; The results show that the activation energy of the isomerizing reaction in the aqueous phase is lower than that in the gas phase. It is likely that the hydrogen bonds formed in the complexes and the solvent effect play an important role.

Key words:HCN;isomerization;solvent effect;DFT

目前,关于氢键^[1]的理论主要是静电相互作用理论和分子轨道理论。静电相互作用理论是一种传统的理论,主要是说氢键是两个原子由 H 原子生成的键;只有电负性很强的原子才能生成氢键,而且两个成键原子的电负性越大,氢键的强度也应该越大^[2]。分子轨道理论认为氢键是一种弱化学键,分子间的相互作用使得体系能量降低,以生成较稳定的体系^[3]。氢氰酸与水中的 N、O 的电负性都比较大,所以它们能够形成氢键。

气态 HCN 一般不发生聚合,但与水凝聚时,会发生聚合反应^[4],HCN 还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^[5],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,从理论上考察化学发应的可能性,

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^[6]。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^[7]。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是一步完成的,也可以是分步进行。反应介质,特别是极性溶剂可能对这种双质子转移反应的机理产生重要影响。

本文拟采用量子化学中的密度泛函理论 B3LYP 方法,在 6-311 + + G(3df,2pd)水平上,在水相中应用 Tomasi 等提出的极化介质模型(PCM)^[8],水的介电常数取自 Gaussian03W。在气相和水相中分别优化了反应物、中间体、五元环过渡态及产物的几何结构。对于反应过程中电子转移以及键的断裂

* 收稿日期:2005-07-20

作者简介:梁国明(1954-),男,成都人,教授,博士,硕士生导师,主要从事量子化学研究。

和生成的具体过程,给出了一个清晰的说明。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^[9]。

1 计算模型与计算方法

近年来,基于第一性原理的密度泛函方法越来越多地被应用于化学研究,采用这一方法计算的分子几何构型,分子总能量和振动频率与量子化学从头计算方法的 MP4, QCISD(T) 水平相当,但对计算机内存和 CPU 时间的要求相对较低^[10,11]。所以本文采用密度泛函理论中的 B3LYP 方法,对标题物的构型进行全参数优化,计算出其平衡构型及平衡构型间异构化反应的过渡态,并进行了零点振动能(ZPVE)的校正,分子振动频率分析和内禀反应坐标(IRC)的计算,对平衡构型和过渡态构型进行了确证^[12]。

本文中所有结构的键长单位为 nm,键角的单位为(°)。能量单位为 kJ/mol,全部计算工作均使用量子化学的 Gaussian03W 软件包计算完成。

表 1 在 B3LYP/6-311 + + G(3df,2pd) 水平上计算所得气相和水相中的反应物、中间体、过渡态和产物的几何构型参数

参数	相	HNC/H ₂ O	中间物 1	TS	中间物 2	HCN/H ₂ O
$r_{\text{HN}}(r_{\text{HC}})^{1)}/\text{nm}$	气相	0.099 7	0.099 8	0.173 4	0.106 6	0.106 6
	水相	0.102 5	0.102 5	0.215 7	0.108 0	0.108 0
$r_{\text{NC}}(r_{\text{CN}})/\text{nm}$	气相	0.116 4	0.116 1	0.116 9	0.114 4	0.114 6
	水相	0.115 9	0.115 7	0.116 8	0.114 5	0.114 6
$r_{\text{CH}}(r_{\text{HN}})/\text{nm}$	气相	- ²⁾	0.220 9	0.173 0	0.212 0	-
	水相	-	0.211 4	0.211 6	0.203 5	-
r_{HO}/nm	气相	0.096 1	0.096 8	0.105 3	0.096 6	0.096 1
	水相	0.097 0	0.097 2	0.099 7	0.096 9	0.097 0
r_{OH}/nm	气相	0.096 1	0.096 0	0.097 1	0.096 0	0.096 1
	水相	0.097 0	0.097 0	0.099 2	0.097 0	0.097 0
$\angle \text{HNC}(\angle \text{HCN})/^{\circ}$	气相	180.00	180.00	87.90	180.00	180.00
	水相	180.00	180.00	93.43	180.00	180.00
$\angle \text{NCH}(\angle \text{CNH})/^{\circ}$	气相	-	173.10	101.98	171.80	-
	水相	-	179.55	97.24	179.51	-
$\angle \text{CHO}/^{\circ}$	气相	-	183.95	124.67	179.99	-
	水相	-	183.59	122.07	184.19	-
$\angle \text{HOH}/^{\circ}$	气相	105.11	105.14	109.25	105.18	105.11
	水相	104.42	104.96	110.71	104.95	104.42

说明:1) 括号外面的符号表示在气相和水相中反应物、中间物 1 和过渡态 TS 所对应的参数值,括号里面的符号代表的是在气相和水相中中间物 2 和产物所对应的参数值,后面的表 2 相同;2) 在反应物和产物中的 $r_{\text{CH}}(r_{\text{NH}})$ 键长只有达到 10^{-10}m 以上时,范德华力才能近似忽略,反应物和产物中的 $\angle \text{NCH}(\angle \text{CNH})$ 和 $\angle \text{CHO}(\angle \text{NHO})$ 键角因为在分子中的元素不相邻,这里不考虑。

2 结果与讨论

2.1 反应途径上的中间体、过渡态的确定和几何结构分析

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/6-311 + + G(3df,2pd) 水平上全优化得到反应的过渡态,它们在气相和水相中都存在唯一的一个虚频,分别为 $-679.488\ 5\text{cm}^{-1}$ 、 $-452.234\ 2\text{cm}^{-1}$ 。

表 1 列出经 B3LYP/6-311 + + G(3df,2pd) 计算所得气相和水相中各个物种的优化几何数据。将气相和水相中的各物种同一键的键长数据相减,然后进行统计分析,结果表明,当介质从真空到水溶液时,它们的键长改变幅度在 $-0.042\ 3\sim 0.009\ 5\text{nm}$ 之间。以同样方法来处理键角,发现键角的改变幅度在 $-7.71^{\circ}\sim 4.74^{\circ}$ 。由此发现在气相到水相中,由于溶剂化效应和氢键的影响,其几何结构发生了改变,尤其是在过渡态时改变较大。

2.2 反应机理分析

计算所得结果,包含两个反应物、两个中间体、一个过渡态和两个产物,在气相和水相中具有类似的双质子迁移过程。反应物 HNC 是直线型分子,另一反应物是水,首先通过分子间氢键 H_2O 分子中 H 向 HNC 分子中的 C 靠拢,两分子间的距离在缩短,很快形成了中间体 1(IM1),此时通过计算能量达到一个极小点。然后,O 继续向 HNC 分子中的 H 靠拢,HNC 分子已经不再是直线,因为分子间氢键的相互作用,发生弯曲最终形成了一个五元环的过渡态(TS),这时的键长和键角的变化就比较明显了。随后,HO 逐渐拉长最终断裂, H_2O 中的 H 与 HNC 中的 N、C 形成的 HCN 的键角也在逐渐扩大,很快就形成了中间体 2(IM2),此时 HCN 变成了直线。最后,NH 继续远离,最终断裂,很快就形成了产物 HCN 和 H_2O ,HCN 也是直线型分子。

通过分析反应机理(见图 1)可知,HNC 和 HCN 作为电子施予体, H_2O 作为质子施予体,它们通过分子间氢键形成中间体时,氢键 $\text{N}\cdots\text{H}-\text{O}$ 和 $\text{C}\cdots\text{H}-\text{O}$ 都有偏离直线的现象,偏离角度在 $0\sim 5^\circ$ 之间,在中间体中,形成氢键时,分子的键长、键角与反应物和产物相比变化不大。异构化反应是双质子迁移反应,但两个质子各自的迁移程度是不同的。这也可以用氢键理论给予解释,水中的 H 先与 HNC 中的 C 结合形成中间体 1,之后水中的 O 才与 HNC 中的 H 连接形成过渡态,随后是 O 先与 H 断裂,形成中间体 2,最后 N 与 H 断裂形成产物,反之亦然。N、C 和 O 接受质子的能力是不同的,从而造成两个质子发生的不是同步迁移。

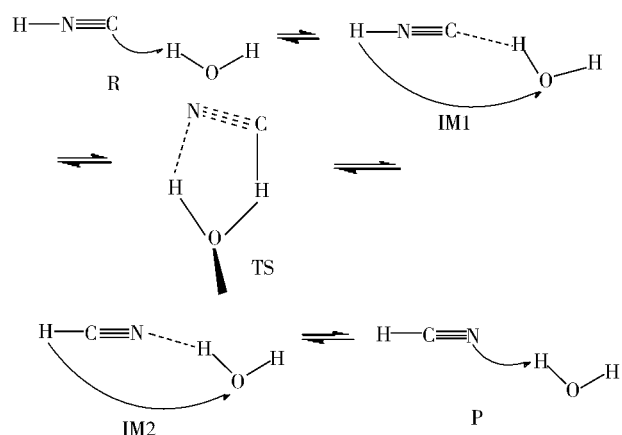


图 1 五元环反应机理图

2.3 电荷分布及偶极矩

在气相和水相中相邻键的电荷密度、部分原子净电荷和分子偶极矩 μ (单位 Debye) 的计算值列于

表 2,从表 2 可见,当介质从真空变为水溶液时,各物种上主要原子所带电荷的电性未发生变化,但数值却发生了改变,其 N、C 在反应物、中间体 1、过渡态、中间体 2 和产物的改变值为 0.033 2、0.031 4、0.0780、0.064 3、0.066 7;0.048 5、0.057 1、-0.190 0、0.183 5、-0.007 1。从表 2 还可以看出,当介质从真空变为水溶剂时,偶极矩均有增大,增大幅度在 21%~83% 之间。实际上,偶极矩在介电常数大的介质中更大,这主要是由于分子中大部分原子电荷的再分配及电荷离散过程中的原子间距离变化的结果。

在 HNC 和 H_2O 分子间氢迁移过程中,N 原子在所有结构中均带有较大量的负电荷,这与其电负性大于 C 原子和 O 原子的事实相吻合。而氢原子在反应物和产物中带的正电荷相对较少,而且变化不太大,反应物和产物中各个相连键的电荷密度都较大,说明它们之间的化学键比较牢固,不会轻易发生断裂。在中间体中,氢键的形成诱导了电荷的重新分布,在 HCNH_2O 中, $\text{N}\cdots\text{H}-\text{O}$ 氢键中,N、O 普遍多带了负电荷;C 少带了正电荷;H 的正电荷大部分有所增加,只是 H_2O 和 HNC 相连的那个 H 的电荷增加得比较多,达到了 +0.396 3,而另一个 H 则有所降低,是 +0.236 0。但 HNCH_2O 中, $\text{C}\cdots\text{H}-\text{O}$ 氢键中,N、O 也多带了负电荷,C 少带了正电荷。这样的重新分布有利于静电相互作用的加强。与 C、N 和 O 相连的那个 H 所带正电荷明显增多,通过分析它们的电荷密度也说明它们形成的键比较牢固,说明生成的中间体也是比较稳定的。在过渡态结构中 N 原子所带的负电荷比较多,3 个 H 原子所带的正电荷有点类似,而且 3 个 H 原子和 O 原子之间的电荷密度也是比较类似的。但由图中还是可以看出,NH 键相连的那个 H 与 O 形成的电荷密度偏小些,这主要是负电荷 N 的吸引比 O 强得多的缘故,加上 N 离 H 的距离近些。这说明与 N、C 相连的 HO 键很容易断裂,由于 N 所带的负电荷很多,NH 之间相互作用要强些,所以更倾向于与 C 相连的 HO 键的断裂,这也证明了构造异构化反应路线的合理性与正确性。

2.4 反应路径的能量变化

表 3 给出了反应过程中各物种的总能量、零点振动能、相对能量和能量的差值。计算结果表明,无论在气相和水相中,氢氰酸都比异氢氰酸稳定,经过 ZPVE 校正后的能量差值分别为 56.53kJ/mol、42.50kJ/mol。中间产物 1 与反应物的能量差值分

别为 9.85kJ/mol、2.58kJ/mol,而中间产物 2 和产物的能量差分别是 9.16kJ/mol、5.02kJ/mol。计算得到的分子间的原子转移(在水的参与下由 HNC 到 HCN)所需要的活化能分别为 138.68kJ/mol、114.54kJ/mol,笔者也计算了氢氰酸自身通过三元环结构的单质子迁移和两分子氢氰酸分子间通过六元环结构的双质子迁移,它们的能垒差值分别是:183.24kJ/mol、165.09kJ/mol。而由 HCN 到 HNC 则需要越过的势垒高达 195.21kJ/mol、157.04kJ/mol。

说明无论在气相还是在水相中,HNC 转化成 HCN 较容易些,反之则很困难。由计算结果可知,水相比气相的能垒低 24.14/38.17kJ/mol,但氢氰酸通过催化剂水进行异构化反应,要比氢氰酸分子内的迁移反应和两分子氢氰酸自催化异构化降低了约 68.70kJ/mol、50.55kJ/mol。可见由于分子间的氢键的作用和水的溶剂化效应使得异构化的能量明显降低了。换句话说,在溶剂化效应和氢键的影响下,HNC 转化成 HCN 的几率还是大些的。

表 2 在 B3LYP/6-311++G(3df,2pd)水平上计算所得气相和水相中各物种相邻键的 Mulliken 布居、部分原子的净电荷及偶极矩 μ

参数	相	HNC	中间物 1	TS	中间物 2	HCN
$r_{\text{HN}}(r_{\text{HC}})/e$	气相	0.418 1	0.418 0	0.102 0	0.376 9	0.361 4
	水相	0.409 3	0.419 5	0.009 1	0.384 7	0.379 8
$r_{\text{NC}}(r_{\text{CN}})/e$	气相	0.066 3	-0.022 7	0.084 8	0.231 5	0.219 6
	水相	0.182 4	0.054 6	0.191 0	0.256 4	0.258 9
$r_{\text{CH}}(r_{\text{HN}})/e$	气相	-	-0.094 1	0.182 2	-0.040 9	-
	水相	-	-0.102 9	0.026 0	-0.059 5	-
r_{HO}/e	气相	0.151 6	0.179 3	0.203 3	0.168 0	0.151 6
	水相	0.194 9	0.187 7	0.272 6	0.167 6	0.194 9
r_{OH}/e	气相	0.151 6	0.139 3	0.217 3	0.145 3	0.151 6
	水相	0.194 9	0.195 5	0.279 9	0.196 1	0.194 9
N/e	气相	-0.367 6	-0.424 3	-0.708 8	-0.727 1	-0.704 9
	水相	-0.400 8	-0.455 7	-0.786 8	-0.791 4	-0.771 6
C/e	气相	0.197 3	0.203 5	0.021 6	0.698 8	0.531 7
	水相	0.148 8	0.146 4	0.211 6	0.515 3	0.538 8
μ/D	气相	3.066 7	4.911 8	5.957 4	4.933 6	3.039 9
	水相	4.128 1	6.219 0	10.909 8	5.978 1	3.934 6

表 3 各物种的总能量、零点振动能、相对能量和能量差 ΔE

物种	相	$E_{\text{total}}/(kJ/mol)$	$ZPVE/(kJ/mol)$	$E_{\text{rel}}/(kJ/mol)$	$\Delta E/(kJ/mol)$
反应物	气相	-245 322.44/ -200 756.74	40.92/56.09	56.53	0
	水相	-245 347.04/ -200 780.24	38.75/53.15	42.50	0
IM1	气相	-446 095.23	103.21	46.68	9.85
	水相	-446 131.81	99.01	45.08	2.58
TS	气相	-445 944.75	101.26	195.21	138.68/195.21
	水相	-446 022.74	101.90	157.04	114.54/157.04
IM2	气相	-446 152.48	104.62	9.16	9.16
	水相	-446 175.13	102.27	5.02	5.02
产物	气相	-245 380.83/ -200 756.74	42.78/56.09	0	0
	水相	-245 392.63/ -200 780.24	41.84/53.15	0	0

3 结论

采用 DFT 方法,在 B3LYP/6-311 + + G(3df, 2pd)水平上对气相和水相中异氢氰酸通过分子间氢键和水的双质子迁移反应进行了理论研究,得出以下的结论。

(1)在气相和水相中,氢氰酸和水的双质子迁移反应不是一步完成的,都是先通过分子间氢键形成中间体,之后再形成过渡态进行的异构化反应,而且两个质子迁移不是同步的。

(2)无论是在气相还是在水相中,通过异氢氰酸与水的双质子迁移都可得到氢氰酸。水作为催化剂,都使得能垒降低,但在水相中,水又是极性介质,所以水相中的异构化反应的能垒比气相中低 24.14/38.17kJ/mol,比气相中异氢氰酸的分子内的质子迁移反应以及异氢氰酸二聚体的自催化异构化低了约 68.70kJ/mol、50.55kJ/mol。

参考文献:

- [1] 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.
- [2] PAULING L. The Nature of the Chemical Bond[M]. Third Edition. New York;Cornell University, 1960.
- [3] SPEAKMAN J C. The Hydrogen Bond and Other Intermolecular Force[M]. London;Burlington House, 1975.

- [4] 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.
- [5] 汪瑜,林顺义. 氢氰酸合成精细化学品[J]. 天然气化工, 1989(4):438.
- [6] 杨捷,田安民,梁国明,等. CNF→FCN 异构化反应的 LMO 研究[J]. 高等学校化学学报,1994,15(2):249-252.
- [7] 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.
- [8] WEAST R C. Handbook of Chemistry and Physics[M]. 66th ed. Ohio;CRC Press, Inc,1985-1986.
- [9] 刘朋军,潘秀梅,赵岷,等. HNC0 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.
- [10] POPLA J A, GILL P M, JOHNSON J A. Kohn-Sham Density-Functional Theory Within a Finite Basis Set[J]. Chem Phys Lett, 1992,199:557.
- [11] PETERSSON G A, TENSFELDT T G, MONTGOMERY Jr. A Complete Basis Set Model Chemistry III. the Complete Basis Set-Quadratic Configuration Interaction Family of Methods[J]. J Chem Phys,1991, 94:6091.
- [12] 陈文凯,杨迎春,章永凡,等. H₂S₂ 的构型及其异构化反应的密度泛函理论研究[J]. 化学物理学报,2004,17(4):421-425.

(责任编辑 游中胜)