

[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

## 氧负离子自由基与苯的反应机理研究

赵英国 周晓国\* 于锋 戴静华 刘世林

(合肥微尺度物质科学国家实验室(筹), 中国科技大学化学物理系, 合肥 230026)

**摘要** 采用密度泛函理论研究了氧负离子自由基与苯分子的反应. 针对可能存在的抽氢反应、置换氢反应、生成水反应及羟基化反应通道, 在 B3LYP/6-31+G(d, p)的水平上得到了反应物、产物、中间体复合物和过渡态的优化构型、振动频率以及能量, 证实了这个反应的多产物通道性质, 较完整地描述了反应的机理和产物生成途径. 并且利用 G2MP2 能量计算结果, 从反应途径的能垒高度定性说明了实验观测结果的合理性, 同时也解释了以往实验的矛盾结果.

**关键词:** 氧负离子自由基, 苯, 反应机理

中图分类号: O641

## Investigation of the Mechanism of the Reaction between Atomic Oxygen Radical Anion and Benzene

ZHAO, Ying-Guo ZHOU, Xiao-Guo\* YU, Feng DAI, Jing-Hua LIU, Shi-Lin

(Hefei National Laboratory for Physical Sciences at the Microscale, Department of Chemical Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, P. R. China)

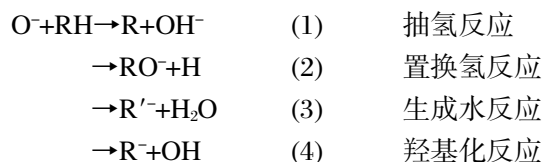
**Abstract** The reaction mechanism between atomic oxygen radical anion and benzene has been investigated using the density functional theory (DFT). Geometries of the reactants, products, complexes and transition states involved have been optimized at the B3LYP/6-31+G(d, p) level, and their vibrational frequencies and zero-point energies (ZPEs) have been calculated subsequently at the same level. The multichannel pathways, e.g. the H-atom abstraction, oxidation formation, H<sub>2</sub> transfer, and proton transfer, are confirmed by calculated potential energy surface of this reaction described in this study. Based on the G2MP2 energies, a reasonable description has been proposed qualitatively to explain the inconsistency of previous experimental conclusions.

**Keywords:** Atomic oxygen radical anion, Benzene, Reaction Mechanism

含氧负离子是最为活跃的负离子种类之一, 在电离层大气化学、液相化学反应等过程中有着重要作用<sup>[1-4]</sup>. 而氧负离子自由基(O<sup>-</sup>)参与的化学反应是含氧负离子的最直接来源, 在有机、生物、催化等诸多化学领域都大量涉及<sup>[5]</sup>, 如 O<sup>-</sup>与卤代烷烃(氟利昂 HFCs)的反应对于大气层中氟利昂污染物的浓度有重要的影响<sup>[6-7]</sup>. 因此, 深入了解这些化学反应对研究大气化学、辐射化学和环境污染是十分必需的, 而

且也将为瞬态有机中间体的合成和液相化学的机理研究提供重要的线索.

化学热力学表明, 氧负离子自由基 O<sup>-</sup>与有机分子反应可能的产物通道有



自从 Depuy<sup>[8-9]</sup>发展了 SIFT (selected ion flow tube) 方法以来, 人们对于氧负离子自由基与中性分子的反应进行了大量研究, 如在 O<sup>-</sup>与卤代烷烃的反应研究<sup>[10-15]</sup>中, 通过测量各种离子产物及通道分支比, 证实了以上四种产物通道在该类化学反应中同时存在. Yamamoto 等<sup>[16]</sup>用密度泛函理论计算了 O<sup>-</sup>与卤代甲烷的反应, 得到了反应的绝热势能面信息, 由此推断出反应机理, 认为反应速率主要决定于卤代甲烷自身的偶极矩的大小, 结论与实验结果相符.

由于氧负离子自由基与苯的反应可能提供非常重要的有机中间体负离子 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sup>-</sup>和 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub><sup>-</sup>, 因此也吸引了许多实验工作的注意. Stockdale 等<sup>[17]</sup>早在 1970 年第一次研究了该反应的动力学, 通过解离电子贴附技术(dissociative electron attachment, DEA)产生 O<sup>-</sup>, 使之与 C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> 在气室中反应, 并用时间飞行质谱(TOF-MS)探测该反应的离子产物, 得到相应的产物通道分支比为 C<sub>6</sub>H<sub>4</sub><sup>-</sup>+H<sub>2</sub>O 57%; C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sup>-</sup>+H 43%; C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>+OH<sup>-</sup> < 1%. 随后, Futrell 等<sup>[18]</sup>利用类似的研究方法, 观测到的反应主要产物为 C<sub>6</sub>H<sub>4</sub><sup>-</sup> 42%、C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sup>-</sup> 25%、OH<sup>-</sup> 33%. 而 Bruins 等<sup>[19]</sup>的双聚焦质谱实验测量结果则表明, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sup>-</sup>的产物分支比大约是 C<sub>6</sub>H<sub>4</sub><sup>-</sup>的两倍. 之后的实验通道分支比测量结果也略有不同: C<sub>6</sub>H<sub>4</sub><sup>-</sup> 48%、C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sup>-</sup> 39%、OH<sup>-</sup> 13%<sup>[20]</sup>. 这样, 不同的实验方法和条件下得到的结果居然大相径庭. 因此, 利用高水平的理论计算来推测 O<sup>-</sup>与 C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> 的反应过程, 辅助实验分析就十分必要了. 遗憾的是, 迄今为止这样的工作尚未见报道.

本文试图用量子化学理论的方法, 对该反应的机理进行研究, 推断可能的反应途径, 从热力学的角度判断产物通道存在的可能性, 并确定各反应通道的势垒高度, 定性分析各产物通道的相对难易程度, 解释以往实验的矛盾结果, 为该反应的过程建立清晰的图象.

## 1 计算方法

由于该体系带电, 具有典型的开壳层电子结构特征, 自旋污染(spin contamination)将有可能比较严重. 为此改用密度泛函理论(DFT)中的 B3LYP 方法研究这个化学反应, 而过去的理论计算证明, B3LYP 方法能够较好地处理这类开壳层体系<sup>[16]</sup>.

反应物、产物、各种复合物中间体(用 CM 标记)和过渡态(用 TS 标记)的分子优化构型、振动频率与零点能(zero point energy, ZPE)均在 B3LYP 理论水

平上得到. 为考察弥散电子对研究体系的影响, 在标准基组 6-31G(d)的基础上增加了弥散函数和极化函数(即 6-31+G(d, p)基组), 比较扩展基组后的结果. 同时, 采用 IRC 计算确认各过渡态所连接的反应物和产物, 研究电子在反应最小能量途径中的传递机制. 我们过去的理论研究<sup>[21-23]</sup>证实 G2MP2 理论<sup>[24]</sup>对于开壳层体系的能量计算是非常合理和准确的. 因此, 在各物种优化构型的基础上, 采用标准的 G2MP2 方法计算单点能, 得到各产物通道的相对能量及反应焓, 与已有的实验数据比较. 其中, 为了减小自旋污染的影响, 标准 G2MP2 方法中的 MP2 能量改用投影后的能量 PMP2 代替; 而零点能和热能修正则采用 B3LYP 计算的振动频率. 以上所有的理论计算均采用 Gaussian-03 程序包完成<sup>[25]</sup>.

## 2 计算结果与讨论

苯分子中存在强的大  $\pi$  键作用, 导致负电荷分配在六元环上, 而外侧的氢原子带部分正电荷. 这样, 在电荷诱导作用下, 氧负离子自由基靠近苯分子时将最可能与氢原子成键, 形成初始复合物, 继而发生解离和异构等变化. 我们的理论计算也是基于这样的分析, 最终在 B3LYP 的水平上得到了各复合物、产物及过渡态的平衡构型; 而用不同基组 6-31G(d)和 6-31+G(d, p)得到的结构并无明显差异, 说明弥散电子在该反应体系的计算中作用不明显. 为简化描述, 图 1 中只将各复合物、产物及过渡态的 B3LYP/6-31+G(d, p)优化构型参数列出, 而各过渡态的虚频振动模式也一并标出. 同时, 各二重态物种的 B3LYP 计算中,  $\langle S^2 \rangle$  值在投影前处于 0.750~0.782 范围内, 与纯二重态的理论值 0.75 相差不大, 表明自旋污染程度较小. 最后, 反应物、产物、复合物及过渡态的 G2MP2 能量列于表 1, 体系的反应机理和相对能量示于图 2. 由表 1 可见, G2MP2 计算的各产物通道反应热  $\Delta_r H$  与实验数据<sup>[26-29]</sup>也非常接近, 误差小于 18 kJ·mol<sup>-1</sup>, 说明该方法对这个反应体系的计算的确是适用和准确的.

Hodgson 等<sup>[30]</sup>的计算结果证实, 当中性氧原子接近苯分子时, 将越过较低的势垒直接粘附到苯环的碳原子上, 形成中间体自由基. 而 B3LYP 入口通道计算则显示 O<sup>-</sup>+C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> 的反应入口处具有完全不同的势能面形状. 在所有的进攻空间方位中, O<sup>-</sup>沿苯分子的 C—H 键方向贴附的能量最低, 即生成复合物 [C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>...O<sup>-</sup>] 是碰撞反应最可能的初始产物(记为 CM1).

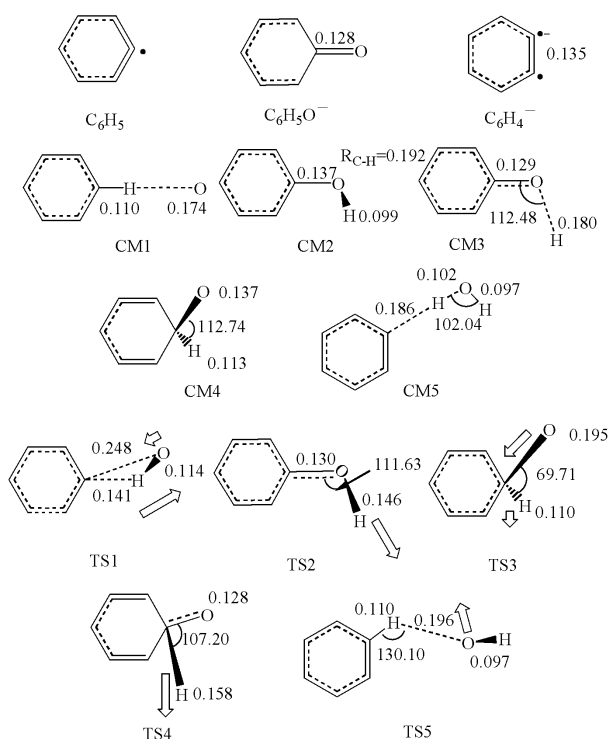


图1 反应中主要物种的 B3LYP/6-31+G(d, p)优化构型

Fig.1 The optimized structures of main species at the B3LYP/6-31+G(d, p) level

bond length in nm, bond angle in degree

表1 反应中各物种的总能量、相对能量、反应焓及零点振动能  
Table 1 Total energies, relative energies, reaction enthalpies, and ZPEs of main species

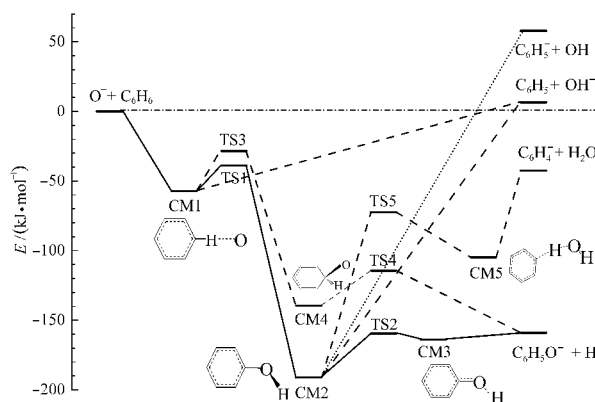
Species	$\nu_i^a/\text{cm}^{-1}$	ZPE(hartree) <sup>b</sup>	$-E_0[\text{G2MP2}]$ (hartree)	$\Delta E_{\text{rel}}^c$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )	$\Delta_r H_{298}^c$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> +O <sup>-</sup>		0.09541	306.80443	0.0	0.0
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sup>-</sup> +H		0.08588	306.86499	-159.0	-159.4, -142.3 <sup>c</sup>
C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> +H <sub>2</sub> O		0.08949	306.82054	-42.6	-39.1, -43.9 <sup>c</sup>
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> +OH <sup>-</sup>		0.09104	306.80193	6.6	9.5, 11.3 <sup>c</sup>
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> +OH		0.08895	306.78240	57.8	60.4, 77.4 <sup>c</sup>
CM1		0.09706	306.82627	-57.3	
CM2		0.09465	306.87716	-191.0	
CM3		0.08851	306.86686	-163.9	
CM4		0.09331	306.85757	-139.5	
CM5		0.09160	306.84436	-104.9	
TS1	1047i	0.08786	306.81921	-38.8	
TS2	808i	0.08811	306.86519	-159.5	
TS3	336i	0.09362	306.81527	-28.5	
TS4	940i	0.08785	306.84798	-114.3	
TS5	135i	0.09135	306.83199	-72.3	

a) calculated at the B3LYP/6-31+G(d, p) level; b) zero-point energy calculated with the calculated vibrational frequencies (scaled by 0.95<sup>[20]</sup>); c) experimental values from Ref.[29-31]

CM1). 如图1所示的CM1优化构型中,活性位的C—H键长为0.110 nm,非常接近苯中C—H键长0.109 nm;而相互靠近的H与O的间距为0.174 nm,较通常的氢键键长(~0.2 nm)略短;同时, Mulliken 电荷布居分析证实,负电荷仍然集中在O原子上.由此可见,CM1中O与苯的相互作用由于电荷吸引的影响而得到加强,导致生成的复合物CM1富能,相对初始反应物的可资用能为57.3 kJ·mol<sup>-1</sup>,很容易发生进一步的解离或异构化反应.值得注意的是,这一复合过程中,各原子处于同一平面内,生成物CM1为C<sub>s</sub>点群,相应的电子态为<sup>2</sup>A'.当CM1进一步解离或异构时,将有可能打破平面对称性限制,为C<sub>1</sub>点群分子结构,从而出现热力学预测的四种可能产物通道,即抽氢反应(1),置换氢反应(2),生成水反应(3)和羟基化反应(4).以下分别予以分析和讨论.

## 2.1 抽氢反应通道(1)

如图2所示,CM1中的O<sup>-</sup>离子端可以直接吸引相邻的氢原子,生成OH<sup>-</sup>离子,过程强烈吸热63.9 kJ·mol<sup>-1</sup>.总反应通道相对反应物吸热6.6 kJ·mol<sup>-1</sup>,为热力学难以发生的反应途径.为详细描述抽提过程,采用部分优化的方式扫描了过程中体系的结构和能量变化,在B3LYP/6-31+G(d, p)水平上未观测到明显的势垒.随着C—H间距增大断键,O—H间距减小直至成键,体系能量持续升高,接近C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>+OH<sup>-</sup>的产物通道能量.当O—H间距为0.099 nm,接近OH<sup>-</sup>的平衡键长时,氧原子上的负电荷 Mulliken 布居密度为-0.64.因此,CM1中氧负离子直接抽提氢原子的产物必然为OH<sup>-</sup>离子,而不是中性的OH自由基.与O<sup>-</sup>+CH<sub>3</sub>F反应体系中的抽氢反应通道<sup>[16]</sup>不同的是,在B3LYP/6-31+G(d, p)水平上未观测到

图2 O<sup>-</sup>+C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>反应途径的相对能量图Fig.2 The scheme of relative energies for the O<sup>-</sup>+C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> reaction

通道出口处存在产物  $\text{OH}^-$  与  $\text{C}_6\text{H}_5$  形成的负离子复合物。

另一方面,  $\text{CM1}$  还可以通过异构成苯酚负离子后解离生成  $\text{OH}^-$  离子. 首先,  $\text{CM1}$  中的氧负离子基团可以经势垒  $\text{TS1}$ , 由面外向活性碳原子靠近, 同时将原有的  $\text{C}-\text{H}$  键破坏, 重新生成  $\text{C}-\text{O}$  和  $\text{O}-\text{H}$  键, 形成新的复合物  $\text{CM2}$ . 这一过程非常接近典型的插入反应途径<sup>[21-22]</sup>, 过渡态  $\text{TS1}$  具有疏松的三元环结构:  $\text{C}-\text{H}$  间距增加到 0.141 nm,  $\text{O}-\text{H}$  间距缩短至 0.114 nm, 接近  $\text{O}-\text{H}$  平衡键长, 同时  $\text{O}$  原子由面外靠近  $\text{C}$  原子至 0.248 nm (见图1). 由 Mulliken 电荷布居分析知,  $\text{CM1}$  中活性碳原子带负电荷 -0.28, 氧原子也带负电 -0.84. 因此, 当  $\text{O}$  原子靠近活性碳原子时, 电荷间的弱排斥作用导致势垒升高,  $\text{TS1}$  相对  $\text{CM1}$  能量略高 18.5  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 但仍然低于初始反应物能量. 与氢键复合物  $\text{CM1}$  不同,  $\text{CM2}$  是稳定的负离子中间体(即苯酚负离子), 成键均为稳定化学键, 相对初始总反应物能量降低 191.0  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 可资用能丰富, 可以继续发生异构或解离反应. 值得注意的是,  $\text{CM2}$  中羟基的氧原子上电荷布居仅为 -0.184, 远远小于  $\text{CM1}$  中的电荷密度, 这意味着  $\text{TS1}$  的异构过程中伴随着电荷的转移. 事实上, 氧原子的  $p$  轨道与苯环的大  $\pi$  键共轭作用, 有利于负电荷的转移. 基于最小能量途径 MEP 的 Mulliken 布居分析也证实了负电荷由氧原子向苯环的传递, 如图 3 所示.

类似地, 富能的苯酚负离子  $\text{CM2}$  可以进一步断裂  $\text{C}-\text{O}$  键, 生成  $\text{C}_6\text{H}_5$  和  $\text{OH}^-$  抽氢产物. 作为简单的断键过程, B3LYP 计算显示无明显的势垒存在, 体系能量随  $\text{C}-\text{O}$  间距的增大而单调增加. 尽管

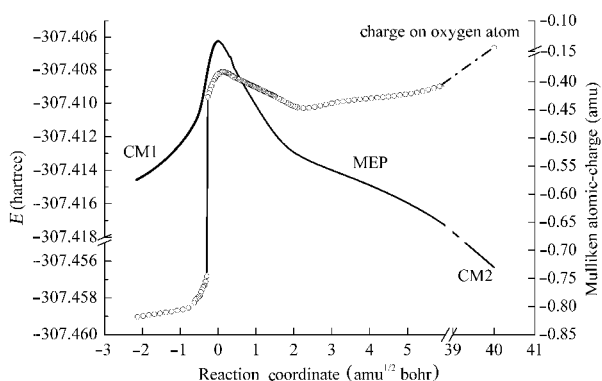


图3  $\text{CM1}$  异构至  $\text{CM2}$  的最小能量途径 MEP 及 Mulliken 电荷布居分析

Fig.3 The MEP and Mulliken atomic-charge analysis for the  $\text{CM1}$  to  $\text{CM2}$  isomerization

$\text{CM2}$  离子的负电荷主要分布在苯环共轭  $\pi$  键上, 氧原子的电荷密度仅为 -0.184, 但是随着解离的进行, 负电荷在氧原子的  $p$  电子云吸引下重新分布, 集中在即将生成的  $\text{OH}^-$  基团上. 最终, Mulliken 电荷布居分析证实  $\text{CM2}$  的  $\text{C}-\text{O}$  键解离产物是  $\text{C}_6\text{H}_5$  和  $\text{OH}^-$  离子, 而不是  $\text{C}_6\text{H}_5$  和  $\text{OH}$  基团. 由于  $\text{C}-\text{O}$  键较强, 且  $\text{O}$  原子的  $p$  电子与苯环的  $\pi$  键还存在共轭作用, 因此该解离通道强烈吸热, 为 197.5  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

## 2.2 置换氢反应通道(2)

由  $\text{CM1}$  出发最终得到  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$  和  $\text{H}$  原子的产物, 必须经历异构过程. 如图 2 所示, 我们的计算显示了两种可能的途径.

如前所述,  $\text{CM1}$  可以异构为更加稳定的苯酚负离子  $\text{CM2}$ . 与中性苯酚分子的平面结构不同,  $\text{CM2}$  中氢原子受共轭电子云排斥作用, 偏离苯环平面. 这样,  $\text{CM2}$  中的羟基强度减弱, 易于断裂, 经势垒  $\text{TS2}$  解离产生  $\text{H}$  原子. 相应势垒高度为 31.4  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 非常接近产物能量. 因此,  $\text{TS2}$  为典型的晚期势垒, 其分子结构中  $\text{O}-\text{H}$  间距已经增大到 0.146 nm, 而  $\text{C}-\text{O}$  键长缩短至 0.130 nm, 接近最终产物  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$  中的  $\text{C}-\text{O}$  双键键长 0.128 nm. 细致的 B3LYP 计算显示该断键通道出口处存在一弱的氢键复合物  $\text{CM3}$ ,  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^- \cdots \text{H}]$ , 其中氢氧原子间距为 0.180 nm, 为典型的氢键作用.

其次,  $\text{CM1}$  还可以经势垒  $\text{TS3}$  异构为  $\text{CM4}$ . 氧原子同样由面外向碳原子靠近, 受氧原子的电子云排斥作用, 原来面内的  $\text{H}$  原子被迫移出平面, 活性碳原子与氧原子成键. 由于需要破坏较强的共轭  $\pi$  键, 相应的势垒  $\text{TS3}$  较高, 需吸热 28.9  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 但是仍然低于初始反应物能量, 为热力学允许的途径. 异构产物  $\text{CM4}$  的  $\text{C}-\text{O}$  键由  $\text{TS3}$  中的 0.195 nm 迅速减小到 0.137 nm,  $\angle \text{OCH}$  由于空间位阻的作用而从  $\text{TS3}$  的  $69.71^\circ$  增大至  $112.74^\circ$ , 同时苯环结构略为疏松, 活性位的碳原子所连接的  $\text{C}-\text{C}$  键长增加到 0.152 nm. 由此可见,  $\text{CM4}$  中活性碳原子已由原来的  $sp^2$  杂化变为  $sp^3$  杂化, 各化学键均接近单键键长, 而负电荷则较平均地分配在苯环和氧原子上, 氧原子的电荷密度为 -0.684. 显然  $\text{CM4}$  中苯环共轭大  $\pi$  键结构被破坏, 导致  $\text{CM4}$  相应的能量较另一异构产物  $\text{CM2}$  略高, 但仍然远低于初始反应物 139.5  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 为富能分子体系, 可以发生解离, 经势垒  $\text{TS4}$  解离生成  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$  和  $\text{H}$  原子产物. 该过程中, 解离的  $\text{C}-\text{H}$  键由  $\text{CM4}$  的 0.113 nm 迅速增大到  $\text{TS4}$

的 0.158 nm, C—O 键则减小至双键键长 0.128 nm, 而 TS4 的虚频振动模式恰好对应解离的氢原子与碳原子的伸缩振动. TS4 的  $[C_6H_5O]^-$  部分结构与产物  $C_6H_5O^-$  离子构型非常接近, 意味着这个过渡态是个典型的晚期势垒. 相对 CM4 而言, 反应放热 19.5  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . 另外, 与 CM2 的解离不同, B3LYP 计算在  $C_6H_5O^-+H$  产物通道出口处没有发现类似 CM3 的稳定氢键复合物  $[C_6H_5O^-\cdots H]$ .

### 2.3 生成水反应通道(3)

在以往大量的氧负离子与含氢分子反应实验中, 都观测到水分子的生成通道. 考察初始反应物及反应入口通道复合物 CM1 的结构, 水分子的生成需要经历相邻氢原子的偕同解离或至少两步异构才能得以实现. 我们知道, 偕同解离过程必然经历五元环过渡态, 势垒很高. 在当前的 B3LYP 反应势能面上, 未能找到这样的鞍点.

当前的计算证实, CM1 可经历两步异构过程(氢原子的迁移和羟基的迁移过程)实现生成水分子的产物通道. CM1 首先发生氢原子的迁移, 经过过渡态 TS1 得到异构产物苯酚负离子 CM2; 然后, CM2 还可以进一步发生羟基迁移, 经势垒 TS5 异构为新的负离子复合物 CM5,  $[C_6H_5\cdots H_2O]$ . 第一步的异构过程与置换氢反应通道(2)中的过程一致; 而羟基的迁移势垒 TS5 能量则相对较高, 为 118.7  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . 如图 1 所示, TS5 的虚频振动模式主要对应羟基 O—H 向邻近氢原子的平移运动, 其虚频率很小为 135i  $\text{cm}^{-1}$ , 意味着该势垒非常平缓. IRC 计算也确认了 TS5 连接的反应物和产物分别是 CM2 与 CM5, 即由 CM2 出发, 羟基通过平动逐渐靠近邻近的 C—H 键, 氧原子与其中的氢原子成键, 同时迫使该 C—H 键断裂. 如图 1 所示的 TS5 结构中, C—O 键已完全断裂, 氧原子与邻位的氢接近至 0.196 nm, 形成氢键作用. 随着迁移的继续进行, C—H 键迅速增大至 0.186 nm, 而 H 和 O 原子的间距则缩短至 0.102 nm 成  $\sigma$  键, 形成产物负离子复合物 CM5. 显然, CM5 中  $H_2O$  基团已十分接近水分子的平衡结构, 剩余部分  $[C_6H_5]^-$  则与产物  $C_6H_5^-$  结构相近. 最终, 复合物 CM5 中氢键断裂形成产物  $C_6H_5^-$  和  $H_2O$ . 尽管反应异构过程中涉及的势垒能量较高, 但是仍然低于初始反应物  $C_6H_6+O^-$ , 总反应通道为热力学允许的产物通道, 体系放热 42.6  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

### 2.4 羟基化反应通道(4)

我们在 B3LYP 水平上未找到生成  $C_6H_5^-$  和 OH

基团的产物通道. 从分子结构看, 羟基化反应通道(4)最可能由 CM2 出发得到, 然而这一过程中, 抽氢通道(1)也同时发生, 并且其解离势垒相对较低(如图 2 所示). 这样, 在寻找羟基化反应通道(4)相应的势垒时, 可能与其它通道(如抽氢过程、异构过程)的激发态势能面相交, 而分子体系为  $C_1$  点群, 无对称性限制, 在 B3LYP 理论水平上无法区分这些势能面曲线. 因此, 在图 2 所示的反应势能面中, 仅以虚线表示羟基化反应通道(4)的可能途径.

### 2.5 与实验结果的比较

当前的计算显示, 在氧负离子自由基与苯分子反应的多通道中, 置换氢反应(2)是热力学上最主要的产物通道, 即总途径为  $O^-+C_6H_6\rightarrow CM1\rightarrow TS1\rightarrow CM2\rightarrow TS2\rightarrow CM3\rightarrow C_6H_5O^-+H$ . 同时, 生成水的反应(3), 即  $C_6H_5+H_2O$  也是热力学允许的产物通道. 而抽氢反应(1)和羟基化反应(4)则表现为吸热过程, 从热力学角度看相对难以发生. 更为详细的化学反应动力学理论计算(如 RRKM 等)则可以给出相应的各产物通道分支比. 以上结论与以往的大多数实验结果基本一致, 即  $C_6H_5O^-+H$  和  $C_6H_5+H_2O$  是反应的主要产物.

但是, Stockdale<sup>[17]</sup>、Futrell<sup>[18]</sup>与 Vanorden 等<sup>[20]</sup>的 SIFT 实验中观测到  $C_6H_5^-$  产物多于  $C_6H_5O^-$ ; 而 Bruins 的实验<sup>[19]</sup>则得到相反的结果. 我们的 B3LYP 计算证实后者的实验结论可能更接近实验事实. 事实上, 由于 Stockdale 等的实验采用解离电子贴附技术(disso-ciative electron attachment, DEA)产生  $O^-$ , 导致产生的  $O^-$  离子具有相对较大的初始动能 ( $\sim 2\text{ eV}$ )<sup>[4]</sup>. 这样在与苯分子反应时, 体系初始能量很高, 吸热反应——抽氢反应(1)和羟基化反应(4)也成为允许的产物通道. 因此, 此时的反应通道分支比与当前计算采用的零初始平动能略有不同, 而 Vanorden 等<sup>[20]</sup>观测到少量的 OH 产物也是定性合理的. 如图 2 所示, 产物  $C_6H_5^-$  和  $C_6H_5O^-$  均主要来源于苯酚负离子 CM2 的进一步解离或异构, 因此其通道分支比取决于势垒 TS2 和 TS5 的性质. 尽管 TS5 的能量远高于 TS2, 但是从计算得到的两过渡态谐振频率来看, TS5 各振动频率值要小得多. 由化学反应速率理论<sup>[20]</sup>知, 微正则反应速率常数  $k(E)$  为

$$k(E) = \frac{N^{TS}(E-E^\ddagger)}{h\rho^R(E)}$$

式中,  $N^{TS}(E-E^\ddagger)$ 、 $\rho^R(E)$  分别是过渡态 TS 的态数和反应物 R 的态密度. 这样, 当反应初始能量足够大

时, TS5 的态数将远远超过 TS2, 从而 TS5 相应的通道分支比将有可能超过 TS2 通道, 导致以往实验中测量到的  $C_6H_4$  产物多于  $C_6H_5O^-$ .

另一方面, 由于以往大多数实验采用气室结构研究反应<sup>[4]</sup>, 反应体系压强约为  $1.33 \times 10^4$  Pa, 产生的负离子物种频繁发生二次反应, 可能会引起反应物和产物浓度的剧烈变化. 各负离子产物  $C_6H_5O^-$ 、 $C_6H_4$  和  $OH^-$  中,  $OH^-$  可以与苯快速反应生成  $C_6H_4$  和  $H_2O$ <sup>[4]</sup>, 导致  $C_6H_4$  信号显著增强,  $OH^-$  信号急剧减小; 同时,  $C_6H_5O^-$  也较活泼, 可以与载气分子发生电子交换或与水反应等, 从而减小该离子信号, 导致实验测量的通道分支比偏小.

### 3 结 论

本文采用密度泛函理论研究了氧负离子自由基与苯分子的反应. 针对可能存在的抽氢反应(1)、置换氢反应(2)、生成水反应(3)及羟基化反应(4)四种热力学可能的产物通道, 分别在 B3LYP/6-31+G(d, p) 的水平上计算了反应物、产物、中间体和过渡态的优化构型、振动频率以及能量, 证实了这个反应的多产物通道性质, 较完整地描述了反应的机理和产物生成途径. 并且在 G2MP2 理论水平上得到了各物种的相对能量, 确定各反应通道的势垒高度, 定性分析各产物通道的相对难易程度, 证实了置换氢(2)和生成水(3)的反应是最主要的产物通道, 而抽氢反应(1)和羟基化反应(4)则相对难以发生. 与以往的实验结果相对比, 从反应途径的能垒高度定性证明了实验观测结果的合理性, 同时也解释了以往实验结果的矛盾性, 为该反应的过程建立清晰的图象.

### References

- Bowers, M. T. Gas phase ion chemistry. New York: Academic Press, 1984
- Wayne, R. P. Chemistry of atmosphere. Oxford: Clarendon Press, 1991
- Valentine, J. Active oxygen in biochemistry. London: Blackie Acad. & Profes. Press, 1995
- Lee, J.; Grabowski, J. J. *Chem. Rev.*, **1992**, *92*: 1611
- Che, M.; Tench, A. J. *J. Adv. Catal.*, **1983**, *32*: 1
- Fehsenfeld, F.; Ferguson, E.; Schmeltekopf, A. *J. Chem. Phys.*, **1966**, *45*: 1844
- Arnold, F.; Kissel, J.; Krankowsky, D.; Wieder, H.; Zahringer, J. *J. Atoms. Terr. Phys.*, **1971**, *33*: 1169
- Bierbaum, V.; Depuy, C. H.; Shapiro, R. H.; Stewart, J. H. *J. Am. Chem. Soc.*, **1976**, *98*: 4229
- van Doren, J. M.; Barlow, S. E.; Depuy, C. H.; Bierbaum, V. M. *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, *109*: 4412
- Peverall, R.; Kennedy, R. A.; Mayhew, C. A.; Watts, P. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, **1997**, *171*: 51
- Mayhew, C. A.; Peverall, R.; Watts, P. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, **1993**, *54*: 1643
- Tanaka, K.; Mackay, G. I.; Payzant, J. D.; Bohme, D. K. *Can. J. Chem.*, **1976**, *54*: 1643
- Streit, G. E. *J. Phys. Chem.*, **1982**, *86*: 2321
- Morris, R. A.; Viggiano, A. A.; Arnold, S. T.; Liebman, J. F. *J. Phys. Chem.*, **1995**, *99*: 5992
- Dawson, J.; Jennings, K. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1976**, *272*: 700
- Yamamoto, M.; Yamashita, K.; Sadakata, M. *J. Mole. Struc. (TheoChem)*, **2003**, *634*: 31
- Stockdale, J. A. D.; Compton, R. N.; Reinhardt, P. W. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, **1970**, *4*: 401
- Futrell, J. H.; Tiernan, T. O. Ion-molecule reactions. Vol.2. New York: Lenum Press, 1972
- Bruins, A. P.; Correia, A. J.; Harrison, A. G.; Jennings, K. R.; Mitchum, R. K. *Adv. Mass Spectrom.*, **1978**, *7*: 355
- Vanorden, S. L.; Malcomson, M. E.; Buckner, S. W. *Anal. Chim. Acta*, **1991**, *246*: 199
- Zhou, X.; Pei, L.; Zhang, L.; Dai, J.; Chen, Y.; Yu, S.; Ma, X. *Chem. Phys.*, **2002**, *279*: 15
- Zhou, X.; Yu, S.; Li, J.; Sheng, Z.; Zhang, L.; Ma, X. *Chem. Phys. Lett.*, **2001**, *339*: 117
- Zhou, X.; Li, J.; Zhao, X.; Tian, Y.; Zhang, L.; Chen, Y.; Chen, C.; Yu, S.; Ma, X. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2001**, *3*: 3662
- Curtiss, L. A.; Raghavachari, K.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.*, **1993**, *98*: 1293
- Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; et. al. Gaussian 2003. Reversion B. 05. Pittsburgh PA: Gaussian Inc., 2003
- Chase, M. W.; Davies, C. A.; Downey, J. R.; Frurip, D. J.; McDonald, R. A.; Syverud, A. N. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **1985**, *14*(suppl): 1
- Chase, M. W. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **1998**, *1*: 1951
- Foresman, J. B.; Frisch, E. Exploring chemistry with electronic structure methods. 2nd ed. Pittsburgh PA: Gaussian Inc., 1998
- Prosen, E. J.; Gilmont, R.; Rossini, F. D. *J. Res. NBS*, **1945**, *34*: 65
- Hodgson, D.; Zhang, H.; Nimlos, M.; McKinnon, J. *J. Phys. Chem.*, **2001**, *105*: 4316
- Gilbert, R. G.; Smith, S. C. Theory of unimolecular and recombination reactions. London: Blackwell Press, 1990