

• 研究论文 •

氧负离子自由基与乙烯反应机理的计算研究

于 锋^a 赵英国^b 王 勇^a 周晓国^{*,a} 刘世林^a

(^a中国科学技术大学化学物理系 合肥微尺度物质科学国家实验室(筹) 合肥 230026)

(^b安庆师范学院化学系 安庆 246011)

摘要 在G3MP2B3理论水平下研究了氧负离子自由基(O⁻)与乙烯(C₂H₄)的反应机理. 计算结果表明, O⁻与C₂H₄经碰撞快速复合形成离子诱导偶极络合物中间体, 然后经历异构化、解离生成各种产物, 分别对应分子离子异构解离与复合电子剥离反应通道. 通过比较各个反应途径上势垒的相对高度, 发现主要产物通道为复合电子剥离通道, 相应的中性产物主要为 *c*-C₂H₄O; 而分子离子解离通道的通道分支比较小, 其中生成水反应通道相应的阴离子产物主要是 CH₂=C⁻. 当前的计算证实了以往实验观察的结论.

关键词 氧负离子自由基; 乙烯; 反应机理

Computational Investigation on the Reaction Mechanism of Atomic Oxygen Radical Anion with Ethylene

YU, Feng^a ZHAO, Ying-Guo^b WANG, Yong^a ZHOU, Xiao-Guo^{*,a} LIU, Shi-Lin^a

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

(^bDepartment of Chemistry, Anqing Normal College, Anqing 246011)

Abstract The reaction mechanism of atomic oxygen radical anion (O⁻) with ethylene (C₂H₄) has been investigated at the G3MP2B3 level of theory. The present calculations demonstrate that O⁻ associates quickly with C₂H₄ to form ion-induced dipole complex, which can subsequently isomerize and decompose to various products, corresponding to molecular anions dissociation and associative electron detachment pathways, respectively. Based on the calculated barrier heights for various channels, the main product pathway is the associative electron detachment channel and the corresponding natural product is *c*-C₂H₄O; moreover, the branching ratio of molecular anion dissociation channel is smaller, and the main anion product corresponding to H₂O production channel is CH₂=C⁻ anion. The present calculations are consistent with the previous experimental results.

Keywords atomic oxygen radical anion; ethylene; reaction mechanism

阴离子与中性分子的化学反应在大气化学、燃烧化学以及等离子体物理等研究领域占有重要地位^[1~4], 其中含氧负离子是最为活跃的负离子种类之一. 而氧负离子自由基(O⁻)参与的化学反应正是这些含氧负离子的最直接来源, 在有机化学、生物化学、催化等诸多领

域都有大量涉及^[5]. 因此, 深入了解这些化学反应对研究大气化学、燃烧化学、治理环境污染都是十分必需的, 而且这也将为有机负离子的合成和探索液相化学反应机理提供重要的线索. 乙烯(C₂H₄)作为最简单的有机不饱和烷烃在自然界中普遍存在, 而且前人的研究表明

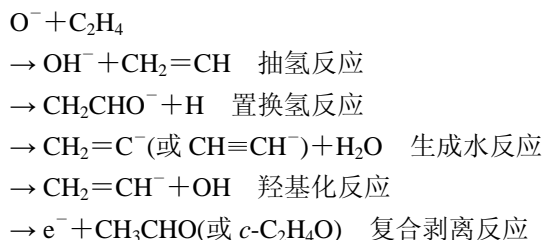
* E-mail: xzhou@ustc.edu.cn; Tel.: 0551-3600031; Fax: 0551-3602323.

Received September 30, 2006; revised December 11, 2006; accepted January 15, 2007.

国家自然科学基金(Nos. 20533070, 20603033)、安徽省自然科学基金(No. 070415214)资助项目.

O^- 与 C_2H_4 反应是制备 $CH_2=C^-$ 阴离子的主要方法^[6], 同时研究 O^- 与 C_2H_4 的反应机理还可以为研究 O^- 与有机分子反应提供直接的模板.

化学热力学和以往的实验结果^[5,7-10]表明, O^- 与 C_2H_4 反应主要可能有如下几种产物通道:



Bohme 和 Young^[7]采用 Flowing Afterglow 技术研究了该反应, 只观察到了复合电子剥离通道, 即 $O^- + C_2H_4 \rightarrow e^- + C_2H_4O$. Goode 和 Jennings^[8]采用 Ion Cyclotron Resonance (ICR) 技术研究该反应时发现主要的阴离子产物为 $C_2H_2^-$ 和 OH^- , 同时他们利用 O^- 和氘代乙烯 $CD_2=CH_2$ 反应证实了生成水的两个氢原子来自于 C_2H_4 的同一个碳原子端, 即产物 $C_2H_2^-$ 实际上是 $CH_2=C^-$ 阴离子. Lindinger 等^[9]采用 Flow-Drift Tube 技术研究了该反应的各个产物通道对初始碰撞平动能的依赖关系. 他们发现在初始碰撞平动能较低时(0.0511 eV), 阴离子产物主要是 $C_2H_2^-$ 及少量的 $C_2H_3O^-$; 当初始能量升高时(1.14 eV), 阴离子产物主要是 OH^- , 其次依次是 $C_2H_3O^-$, C_2HO^- , $C_2H_2^-$, 且各反应通道表现出对初始平动能强烈的依赖关系. Viggiano 和 Paulson^[10]采用 Selected Ion Flow Tube (SIFT) 装置研究了该反应对温度的依赖关系, 在 88~494 K 的温度范围内 O^- 与 C_2H_4 反应的总包速率常数对温度的依赖关系为 $9.0 \times 10^{-10}(300/T)^{0.43} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, 其中复合电子剥离通道的反应速率常数则为 $5.7 \times 10^{-10}(300/T)^{0.53} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, 并且各通道的反应速率常数在所研究的温度范围内随着温度的升高而降低, 即负温度效应. 主要的产物通道为复合电子剥离通道, 其次依次为生成水和置换氢的反应通道.

显然, 不同的实验方法和实验条件所得出的结论存在着很大的差异. 因此, 为了更深刻地认识该反应的反应机理, 我们采用密度泛函理论研究了该反应的势能面, 给出了相应的反应机理, 对以往的实验结果从电子结构理论的角度给出了较为合理的解释.

1 计算方法

该反应势能面的计算由 Gaussian 03 程序包^[11]完成, 我们采用了高精度的 G3MP2B3^[12]方法.

由于该体系是开壳层体系, 反应是在基态双重态势能面上进行的, 自旋污染(Spin Contamination)可能会比

较严重. 以往的计算表明, 密度泛函理论(DFT)能较好地处理这类开壳层体系^[13,14], 因此我们采用 DFT-B3LYP^[15,16]理论方法计算了该反应势能面上关键点的结构. 在基组的选择上, 为了充分描述阴离子体系, 特别是考虑到弥散函数对反应体系的影响, 我们采用了 6-31+G(d,p)基组替代标准的 G3MP2B3 方法中使用的 6-31G(d)基组. 首先在(U)B3LYP/6-31+G(d,p)水平下优化了该反应势能面上反应物、产物、中间体络合物(用 IM 标记)和过渡态(用 TS 标记)的构型, 并在相同的理论水平下计算了谐振频率和零点能(校正因子均取为 0.96^[12]), 而对于过渡态则主要通过考察其唯一虚频振动模式和内禀反应坐标(IRC)^[17,18]计算确认其所连接的反应物和产物; 随后采用 G3MP2B3 高精度方法计算了势能面上各关键点结构的能量. 为了有效地避免可能存在的自旋污染对能量计算的影响, 我们在 G3MP2B3 能量计算中采用了投影后的 MP2(即 PMP2)^[19-21]方法得到的能量. 而针对不同的基组对优化结构参数的可能影响, 我们又采用较大的 aug-cc-pVTZ 基组^[22]重新计算了关键点的优化结构和谐振频率, 与前面的结果相对比.

在所得到的反应势能面的基础上, 我们依据各个反应路径上势垒的相对高度和生成产物的放能情况对各反应通道的相对强弱做了定性的分析, 并与实验结果进行了比较.

2 结果和讨论

我们分别在(U)B3LYP/6-31+G(d,p), (U)B3LYP/aug-cc-pVTZ, G3MP2B3 水平下计算了温度为 298 K 时该反应各个可能产物通道的反应焓(reaction enthalpies, $\Delta_r H_{\text{gas}}^0$), 并和已有的实验结果进行了比较, 列于表 1. 由表 1 可以看出, (U)B3LYP/6-31+G(d,p), (U)B3LYP/aug-cc-pVTZ 理论水平下给出的结果与已有的实验结果相差很大, 而 G3MP2B3 理论水平下的计算结果与实验结果符合得相当好. 这说明 G3MP2B3 方法计算负离子体系是相当可靠的.

2.1 反应势能面与反应机理

势能面上关键点的优化结构的构型参数见图 1 和图 2, 采用两种不同的基组 6-31+G(d,p)和 aug-cc-pVTZ 优化所得的结构参数基本一致. 主要的差别在于 $CH\equiv CH^-$ 的构型计算, 6-31+G(d,p)基组所得的优化构型是弯曲型的, 而 aug-cc-pVTZ 基组所得的结构已经接近直线型. 在各关键点的结构优化过程中, 我们发现对于双重态投影前 $\langle S^2 \rangle$ 的本征值在 0.76 左右(表 2), 这说明自旋污染并不严重, 我们选择的方法是合理的. G3MP2B3

表 1 各个可能反应通道的反应焓($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)
 Table 1 Reaction enthalpies of all possible reaction channels ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)

Channels	(U)B3LYP 6-31+G(d,p)	(U)B3LYP aug-cc-pVTZ	G3MP2B3	Experiment
$\text{OH}^- + \text{CH}_2=\text{CH}$	14.4	3.8	-6.9	-13 ^[5]
$\text{CH}_2=\text{CHO}^- + \text{H}$	-88.9	-92.2	-114.0	-109 ^[5]
$\text{CH}_2=\text{C}^- + \text{H}_2\text{O}$	-22.3	-29.1	-48.7	-38 ^[5]
$\text{CH}\equiv\text{CH}^- + \text{H}_2\text{O}$	0.8	-88.3	-32.8	
$\text{CH}_2=\text{CH}^- + \text{OH}$	118.3	114.0	90.3	
$\text{e}^- + \text{CH}_3\text{CHO}$	-303.0	-298.6	-332.5	-331.5 ^a
$\text{e}^- + \text{CH}_2\text{OCH}_2$	-183.4	-180.0	-217.8	-213 ^[5]

^a Calculated using the $\Delta_g H_{\text{gas}}^0$ taken from ref. [24, 25].

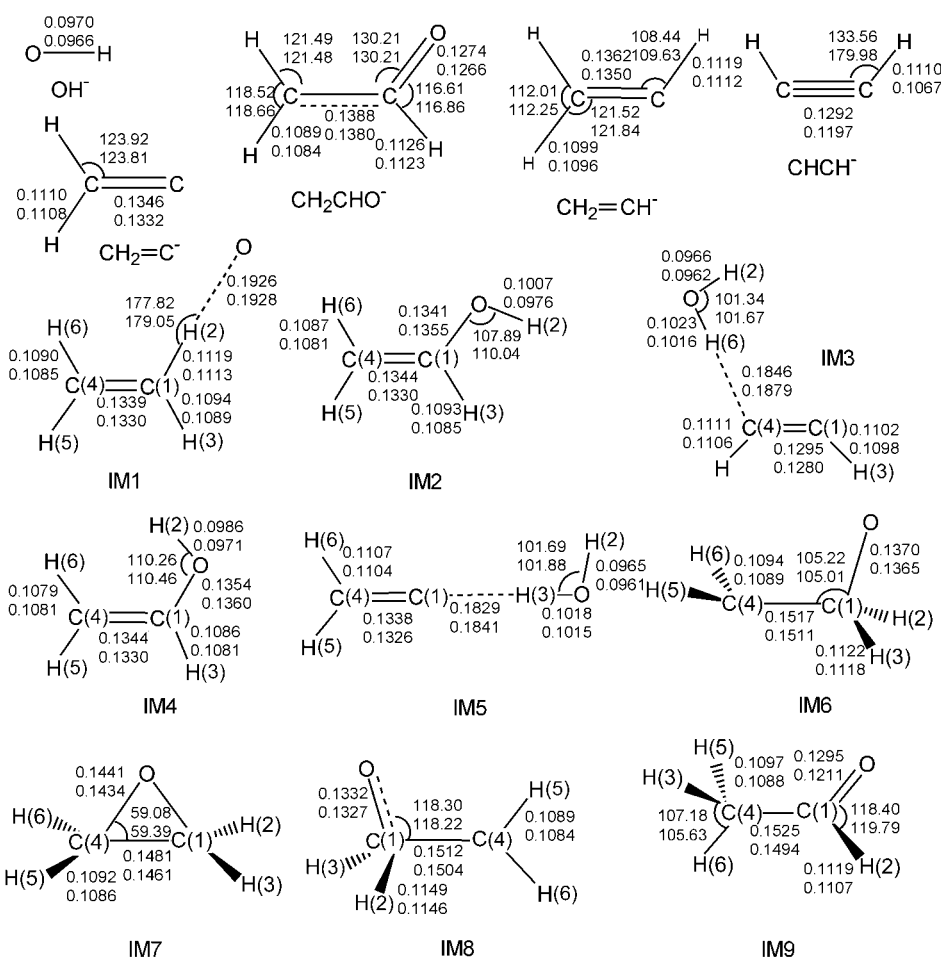


图 1 阴离子产物与反应中间体的优化构型参数, 上面所标为(U)B3LYP/6-31+G(d,p)水平下的构型参数, 下面所标为(U)B3LYP/aug-cc-pVTZ 水平下的构型参数, 键长和键角单位分别是 nm 和 degree

Figure 1 Optimized structures of anion products and intermediates, the upper values are the (U)B3LYP/6-31+G(d,p) geometric parameters and the lower values are the (U)B3LYP/aug-cc-pVTZ geometric parameters. Bond lengths are in nm and bond angles are in degree

能量计算采用了(U)B3LYP/6-31+G(d,p)水平下所得的构型和零点能, 结果列于表 2. 因此在以下的分析讨论中, 如无特别说明均采用(U)B3LYP/6-31+G(d,p)水平下的优化构型、谐振频率以及 G3MP2B3 校正后的相对能量. 反应势能面剖面图如图 3 所示.

当 O^- 与 C_2H_4 分子靠近时, 由于离子诱导偶极相互作用两者快速直接复合形成中间体 IM1, 如图 1 所示. IM1 属于 C_s 点群, 其活性位 $\text{C}(1)-\text{H}(2)$ 键长为 0.1119 nm ($\text{C}(1)$, $\text{H}(2)$ 的数字代表分子构型中的原子序号, 下同), 略长于乙烯分子中的 $\text{C}-\text{H}$ 键长 0.1087 nm, 而相

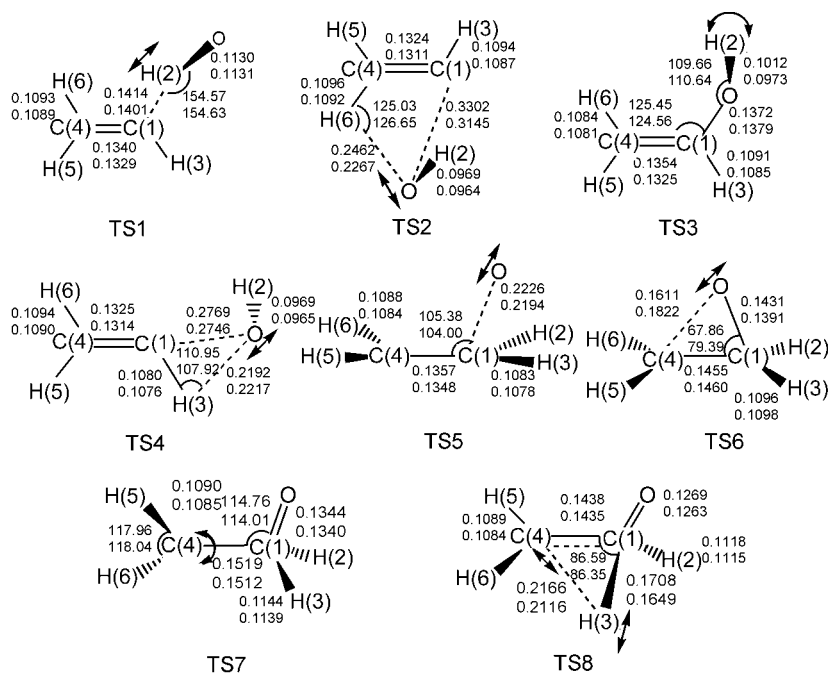
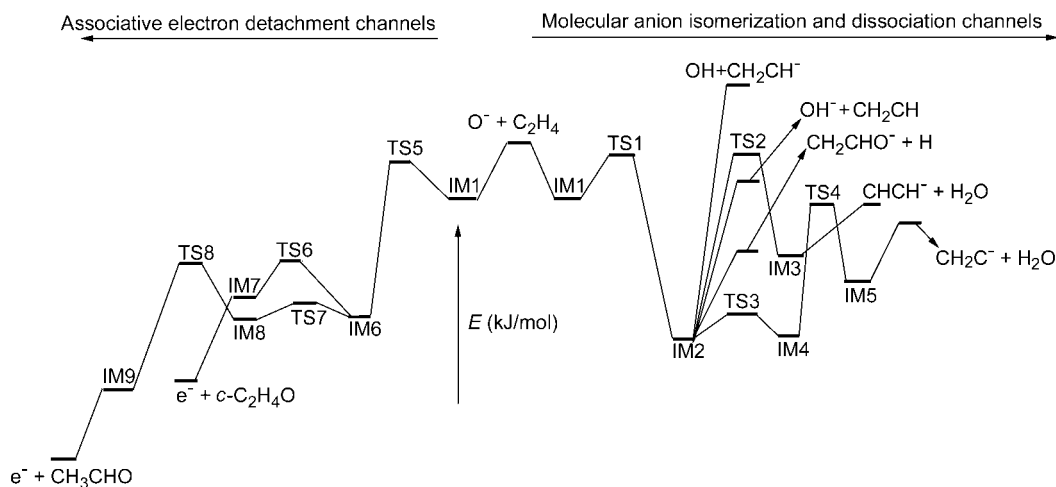


图2 过渡态的优化构型参数

上面所标为(U)B3LYP/6-31+G(d,p)水平下的构型参数, 下面所标为(U)B3LYP/aug-cc-pVTZ 水平下的构型参数, 键长和键角单位分别是 nm 和 degree

Figure 2 Optimized structures of transition states

the upper values are the (U)B3LYP/6-31+G(d,p) geometric parameters and the lower values are the (U)B3LYP/aug-cc-pVTZ geometric parameters. Bond lengths are in nm and bond angles are in degree

图3 $O^- + C_2H_4$ 反应途径的相对能量图Figure 3 Schematic diagram of the relative energies for the $O^- + C_2H_4$ reaction

互靠近的氢氧间距为 0.1926 nm, 接近典型的氢键键长. IM1 的电子基态为 $^2A'$, 它的电子激发态 $^2A'$ 没有稳定结构. 相比于初始的反应物, IM1 为富能分子, 可进一步发生异构化或解离反应. 以下着重就可能发生的复合电子剥离反应与分子离子异构解离反应(包括抽氢反应、羟基化反应、置换氢反应、生成水反应)分别加以讨论.

2.1.1 抽氢反应、羟基化反应与置换氢反应通道

IM1 经过渡态 TS1 异构成 IM2, 其中 TS1 没有对称

性, 活性的 C(1), H(2), O 三个原子形成面外三元环结构, C(1)原子与 H(2)原子间距增加为 0.1414 nm, O 与 H(2)原子间距缩短至 0.1130 nm, 同时 C(1)原子与 O 原子间距变为 0.2482 nm, 其虚频振动主要对应于 H(2)原子由 C(1)原子向 O 原子的迁移(如图 2 箭头所示), 且频率值较大为 1018 cm^{-1} , 这表明可能存在着显著的隧道效应. 尽管 TS1 的结构非常类似抽氢形成离子偶极络合物 $OH^- \cdots CH=CH_2$ 的过渡态, 但是 IRC 计算证实它连接的

表2 势能面上关键点的能量、投影前的 $\langle S^2 \rangle$ 本征值与过渡态的虚频值Table 2 Energies, $\langle S^2 \rangle$ before projection of all species and imaginary frequencies of the transition states on the reaction potential energy surface

Species	Imaginary frequency ^a /cm ⁻¹	$\langle S^2 \rangle^b$	G3MP2B3 energy/hartree	G3MP2B3 relative energy/(kJ·mol ⁻¹)
O ⁻ +C ₂ H ₄		0.755	-153.48186	0.0
OH ⁻ +CH ₂ =CH		0.760	-153.48552	-9.6
CH ₂ =CHO ⁻ +H		0.750	-153.52570	-115.1
CH ₂ =C ⁻ +H ₂ O		0.757	-153.50176	-52.2
CH≡CH ⁻ +H ₂ O		0.757	-153.49589	-36.8
CH ₂ =CH ⁻ +OH		0.752	-153.44835	88.0
e ⁻ +CH ₃ CHO		0.750	-153.60702	-328.6
e ⁻ +CH ₂ OCH ₂		0.750	-153.56259	-212.0
IM1		0.755	-153.49833	-43.2
IM2		0.750	-153.56485	-217.9
IM3		0.757	-153.52096	-102.7
IM4		0.750	-153.56043	-206.3
IM5		0.758	-153.52752	-119.9
IM6		0.757	-153.53812	-147.7
IM7		0.750	-153.52858	-122.7
IM8		0.756	-153.53750	-146.1
IM9		0.754	-153.57110	-234.3
TS1	1018i	0.759	-153.48576	-10.2
TS2	155i	0.770	-153.47497	18.1
TS3	451i	0.752	-153.55302	-186.8
TS4	292i	0.764	-153.49676	-39.1
TS5	161i	0.760	-153.48751	-14.8
TS6	564i	0.751	-153.52419	-111.1
TS7	267i	0.756	-153.53652	-143.5
TS8	762i	0.770	-153.52292	-107.8

^a Calculated at the (U)B3LYP/6-31+G(d,p) level, and the scaled factor is 0.96; ^b at the (U)B3LYP/6-31+G(d,p) level for the open-shell molecules and anions.

反应物和产物的确是 IM1 和 IM2, 而我们在当前的势能面上也没有找到预测的直接抽氢过程的过渡态和稳定的离子偶极络合物. 总而言之, TS1 对应的异构过程类似于原子与分子反应的插入反应, 势垒 TS1 的能量比 IM1 高 33.0 kJ·mol⁻¹, 但仍低于初始反应物 O⁻ 和 C₂H₄ 的总能量.

异构产物 IM2 也属 C_s 点群, 其 C(1)—O 和 O—H(2) 的键长分别为 0.1341 和 0.1007 nm. IM2 经 C(1)—O 键解离可能生成 OH⁻ 与 CH₂=CH 或 OH 与 CH₂=CH⁻, 我们通过部分优化的方式扫描了随着 C(1)—O 间距逐渐变化的势能曲线, 未发现明显的势垒. Mulliken 电荷布居^[23]显示最后负电荷将主要布居在 O 原子上, 即生成的产物应为 OH⁻ 和 CH₂=CH. G3MP2B3 计算的反应焓表明, 生成 OH⁻ 和 CH₂=CH 放出热量 6.9 kJ·mol⁻¹, 而生成 OH 和 CH₂=CH⁻ 则需要吸热 90.3 kJ·mol⁻¹, 因此解离产物是 OH⁻ 和 CH₂=CH 符合热力学能量最低原理, 以往的实验结果也未观测到生成 OH 和 CH₂=CH⁻ 的反应通道. IM2 还可以通过 O—H(2) 键解离生成 CH₂CHO⁻

和 H, 部分优化扫描的势能计算同样未发现明显的解离势垒.

2.1.2 生成水反应通道

以往的实验证实^[8~10], 当 O⁻ 与 C₂H₄ 反应, C₂H₂⁻ 是主要的阴离子产物之一. 从表观结构来看, 该产物可以通过偕同反应或多步异构生成. 我们没有成功得到 O⁻ 偕同抽取 C₂H₄ 上一个 H 和一个 H⁺ 生成 H₂O 的过渡态. 考虑到一般偕同反应需要越过很高的势垒, 因此本文中忽略了该种可能而主要考虑经多步异构生成水的过程. IM2 可经过 TS2 异构化为中间体 IM3. TS2 无对称性, O 原子与 C(1), H(6) 原子的间距分别为 0.3302 和 0.2462 nm, 其虚频振动模式对应着羟基由 C(1) 原子向 H(6) 原子的迁移, 它相对于 IM2 势垒很高为 236.0 kJ·mol⁻¹, 甚至超出初始反应物 18.1 kJ·mol⁻¹, 由此可见该通道为热力学上较难发生的通道. 异构产物 IM3 为平面结构, 其中 H(6) 原子与 C(4) 原子和 O 原子间距分别为 0.1846 和 0.1023 nm. 优化构型和 Mulliken 电荷布居分析显示 IM3

为 H_2O 与 $\text{CH}\equiv\text{CH}^-$ 形成的离子偶极络合物, 可以直接解离生成 H_2O 与瞬态的 $\text{CH}\equiv\text{CH}^-$.

除此之外, $\text{IM}2$ 还可以通过 $\text{O}-\text{H}(2)$ 键在面外的扭摆势垒 $\text{TS}3$ 异构成 $\text{IM}4$, 能垒高度为 $31.1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. $\text{IM}4$ 与 $\text{IM}2$ 非常类似, 其 $\text{C}(1)-\text{O}$ 和 $\text{O}-\text{H}(2)$ 的键长分别为 0.1354 和 0.0986 nm , 同样可以直接解离生成 OH^- 与 $\text{CH}_2=\text{CH}$ 或 OH 与 $\text{CH}_2=\text{CH}^-$ 或 CH_2CHO^- 与 H . 为了简化描述, 图 3 中并未标出. 随后 $\text{IM}4$ 中的 OH 基团可以发生迁移并抽提 α 位的 $\text{H}(3)$ 异构为 $\text{IM}5$, 中间还伴随电荷转移的过程. 相应的势垒 $\text{TS}4$ 中, O 原子与 $\text{C}(1)$, $\text{H}(3)$ 的间距分别为 0.2769 和 0.2192 nm , 虚频振动模式对应羟基由 $\text{C}(1)$ 原子向 $\text{H}(3)$ 原子的迁移, 虚频值为 292 cm^{-1} , 其能量相对于 $\text{IM}4$ 为 $167.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 但仍低于初始反应物的能量, 因此该通道比前一个生成水的通道在热力学上更容易发生. $\text{IM}5$ 实际上是 H_2O 与 $\text{CH}_2=\text{C}^-$ 形成的离子偶极络合物, 可直接通过解离生成 H_2O 与 $\text{CH}_2=\text{C}^-$, 其中 $\text{H}(3)$ 原子与 $\text{C}(1)$, O 原子的间距分别为 0.1829 和 0.1018 nm , Mulliken 电荷布居分析证实负电荷主要布居在两个 C 原子上.

显然, 不同的异构解离方式导致生成水通道的阴离子产物不同, 分别可能是 $\text{CH}\equiv\text{CH}^-$ 和 $\text{CH}_2=\text{C}^-$, 后者由于能量更低在热力学上更容易发生.

2.1.3 复合电子剥离通道

实验上观测到的复合电子剥离通道是从 $\text{IM}1$ 开始经多步异构得到的. $\text{IM}1$ 中的 O 原子偏离出分子平面并向 $\text{C}(1)$ 原子靠近并成键, 最终形成 $\text{IM}6$, 该过程势垒 $\text{TS}5$ 高度为 $28.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. 如图 2 所示, $\text{TS}5$ 中 C_2H_4 部分基本保持了乙烯分子的结构, $\text{C}(1)$ 原子与 O 原子的间距为 0.2226 nm , 其虚频振动对应着 O 原子向 $\text{C}(1)$ 原子靠近. $\text{IM}6$ 属 C_s 点群, 电子态为 $^2\text{A}'$, $\text{C}(1)-\text{O}$ 键长为 0.1370 nm , $\text{C}(1)-\text{C}(4)$ 键长由原来 $\text{IM}1$ 中的 0.1339 nm 变长为 0.1517 nm , 由典型的双键变成了单键. $\text{IM}6$ 相对于初始反应物能量降低 $147.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 为富能分子可进一步发生异构.

如图 3 所示, $\text{IM}6$ 可经 $\text{TS}6$ 异构成 $\text{IM}7$. 首先 O 原子向 $\text{C}(4)$ 原子靠近形成 $\text{C}(1)-\text{O}-\text{C}(4)$ 的三元环结构的过渡态 $\text{TS}6$, $\text{TS}6$ 属 C_s 点群, 电子态为 $^2\text{A}'$, 能垒相对于 $\text{IM}6$ 为 $36.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, O 原子与 $\text{C}(1)$ 原子间距变为 0.1431 nm , 与 $\text{C}(4)$ 原子的间距则为 0.1611 nm , 虚频振动对应 O 原子向 $\text{C}(4)$ 原子靠近成键, 虚频值为 564 cm^{-1} , 为典型的晚期势垒. 最终形成三元环结构 $\text{IM}7$, $\text{IM}7$ 属 C_{2v} 点群, 电子态为 $^2\text{B}_2$, O 原子与两个 C 原子之间的键长均为 0.1441 nm , $\text{C}(1)-\text{C}(4)$ 键长为 0.1481 nm . 由图 2 可以看出 $c\text{-C}_2\text{H}_4\text{O}$ 的电子亲和势为负值, 即 $\text{IM}7$ 带一个负电荷不稳定, 因此 $\text{IM}7$ 很容易脱去一个电子生成中性的环氧

乙烷 $c\text{-C}_2\text{H}_4\text{O}$.

另外, $\text{IM}6$ 也可以发生 $\text{C}(1)-\text{C}(4)$ σ 键旋转和氢迁移异构最终生成乙醛负离子 CH_3CHO^- , 相应的过渡态 $\text{TS}7$ 和 $\text{TS}8$ 分别对应 $\text{C}(1)-\text{C}(4)$ σ 键旋转和 H_3 原子从 $\text{C}(1)$ 原子向 $\text{C}(4)$ 原子迁移, IRC 计算也证实了这两个反应过程. 两能垒均远低于初始反应物的能量, 类似于 $\text{IM}7$ $c\text{-C}_2\text{H}_4\text{O}^-$ 阴离子, $\text{IM}9$ 带一个负电荷也不稳定, 脱去一个电子并通过 $\text{C}(1)-\text{C}(4)$ σ 键旋转生成中性的乙醛 CH_3CHO .

2.2 各产物通道的比较

从表 2 可知, 势垒 $\text{TS}1$ 比 $\text{TS}5$ 的能量略高, 因此与 $\text{TS}5$ 相关的复合电子剥离通道较分子离子解离通道(与 $\text{TS}1$ 相关)占有优势, 具有较大的通道分支比, 这与 Viggiano 和 Paulson 的实验结果^[10]是相符的.

而依照势垒高低的顺序, 在各种分子离子解离通道的产物中, $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}^-$ 显然是最主要的阴离子产物, 同时 C_2H_2^- 和 OH^- 也应该可以观测到, 这与 Lindinger 等^[9]的实验结果是基本一致的. 在初始碰撞平动能较低时, 阴离子产物主要是 $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}^-$ 和 C_2H_2^- ; 而当初始能量升高时, OH^- 逐渐成为主要的阴离子产物, 而 $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}^-$ 和 C_2H_2^- 等也同时存在. 之所以实验观测到的 $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}^-$ 阴离子产物数量较少, 可能是因为在气室反应条件下, 与载气分子发生碰撞电子脱附或与其它分子发生二次反应, 从而减小了该离子信号.

另外, 在生成水的产物通道中, 相应的阴离子产物 C_2H_2^- 具体是 $\text{CH}\equiv\text{CH}^-$, 还是 $\text{CH}_2=\text{C}^-$ 结构, 也可以从反应势垒高度比较得到定性的结论. 如图 3 所示, 生成 $\text{CH}\equiv\text{CH}^-$ 需要越过很高势垒 $\text{TS}2$, 相对而言生成 $\text{CH}_2=\text{C}^-$ 需要越过的势垒 $\text{TS}3$ 与 $\text{TS}4$ 就较低, 因此生成水的反应通道所对应的阴离子产物主要为 $\text{CH}_2=\text{C}^-$, 这与 Goode 与 Jennings 等^[8]的实验结果也是完全一致的.

同理, 由于势垒 $\text{TS}8$ 的能量略高于 $\text{TS}6$ (表 2), 因此在热碰撞反应条件下复合电子剥离反应通道所对应的中性产物主要为 $c\text{-C}_2\text{H}_4\text{O}$, 证实了 Grabowski 等^[15,6]猜测的中性产物是 $c\text{-C}_2\text{H}_4\text{O}$.

3 结论

本文在 G3MP2B3 理论水平下研究了 O^- 与 C_2H_4 的反应机理. 计算结果表明, O^- 与 C_2H_4 首先复合形成离子诱导偶极络合物中间体($\text{IM}1$), 然后经历异构化、解离生成各种产物, 分别对应着复合电子剥离反应通道与分子离子异构解离通道. 通过比较反应路径上势垒的高度可以看出主要产物通道为复合电子剥离通道, 相应的中性产物主要为 $c\text{-C}_2\text{H}_4\text{O}$; 分子离子异构解离通道的分支比

相对较小, 其中生成水的反应通道所对应的阴离子产物主要是 $\text{CH}_2=\text{C}^-$. 当前的计算与以往实验结果相符合, 并从分子电子结构理论角度给出了具体的反应机理阐释, 弥补了实验单纯检测各个反应通道阴离子产物的不足.

References

- 1 Ferguson, E. E.; Fehsenfeld, F. C.; Albritton, D. L. In *Gas Phase Ion Chemistry*, Vol. 1, Eds.: Bowers, M. T., Academic Press, New York, **1979**, Chapter 2.
- 2 Wayne, R. P. *Chemistry of Atmospheres*, Clarendon Press, Oxford, **1985**, Chapter 6.
- 3 Fialkov, A. B. *Prog. Energy Combust. Sci.* **1997**, *23*, 399.
- 4 Kono, A. *Appl. Surf. Sci.* **2002**, *192*, 115.
- 5 Lee, J.; Grabowski, J. J. *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 1611 and references therein.
- 6 Guo, Y. L.; Grabowski, J. J. *Int. J. Mass Spectrom Ion Processes* **1990**, *97*, 253.
- 7 Bohme, D. K.; Young, L. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 3301.
- 8 Goode, G. C.; Jennings, K. R. *Adv. Mass Spectrom.* **1974**, *6*, 797.
- 9 Lindinger, W.; Albritton, D. L.; Fehsenfeld, F. C.; Ferguson, E. E. *J. Chem. Phys.* **1975**, *63*, 3238.
- 10 Viggiano, A. A.; Paulson, J. F. *J. Chem. Phys.* **1983**, *79*, 2241.
- 11 Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, J. A.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K. G.; Voth, A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A. *Gaussian 03*, Revision B. 05, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **2003**.
- 12 Baboul, A. G.; Curtiss, L. A.; Redfern, P. C.; Raghavachari, K. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 7650.
- 13 Yamamoto, M.; Yamashita, K.; Sadakata, M. *J. Mol. Struct. (Theochem)* **2003**, *634*, 31.
- 14 Zhao, Y. G.; Zhou, X. G.; Yu, F.; Dai, J. H.; Liu, S. L. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2006**, *22*, 1095.
- 15 Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785.
- 16 Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- 17 Gonzalez, C.; Schlegel, H. B. *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 2154.
- 18 Gonzalez, C.; Schlegel, H. B. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 5523.
- 19 Schlegel, H. B. *J. Chem. Phys.* **1986**, *84*, 4530.
- 20 Sosa, C.; Schlegel, H. B. *Int. J. Quantum Chem.* **1986**, *29*, 1001.
- 21 Sosa, C.; Schlegel, H. B. *Int. J. Quantum Chem.* **1986**, *30*, 155.
- 22 Kendall, R. A.; Dunning, T. H.; Harrison, R. J. *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 6796.
- 23 Mulliken, R. S. *J. Chem. Phys.* **1955**, *23*, 1833.
- 24 Afeefy, H. Y.; Liebman, J. F.; Stein, S. E. Neutral Thermochemical Data in *NIST Chemistry WebBook*, NIST Standard Reference Database Number 69, Eds.: Linstrom, P. J.; Mallard, W. G., June **2005**, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899 (<http://webbook.nist.gov>).
- 25 Bartmess, J. E. Negative Ion Energetics Data in *NIST Chemistry WebBook*, NIST Standard Reference Database Number 69, Eds.: Linstrom, P. J.; Mallard, W. G., **2005**, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899 (<http://webbook.nist.gov>).

(A0609302 QIN, X. Q.; LING, J.)