

• 研究论文 •

氧负离子与乙烯自由基反应的理论研究

王新磊 于 锋 谢 丹 刘世林 周晓国*

(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)

摘要 在 G3MP2B3 理论水平下研究了氧负离子与乙烯自由基的反应机理. 反应入口势能面的刚性扫描显示: 对于不同的初始反应取向, 体系存在 3 种不同的反应机理, 分别对应直接脱水、插入反应和直接键合成中间体通道. 其中, 通过插入反应形成的富能中间体 $[\text{CH}_2=\text{C}-\text{OH}]^-$ 及键合中间体 $[\text{CH}_2=\text{CHO}]^-$ 都可以进一步经异构化和解离生成其它各种可能产物, 如 $\text{C}_2\text{H}^- + \text{H}_2\text{O}$, $\text{OH}^- + \text{CH}_2\text{C}$ 和 $\text{CH}_3 + \text{CO}$ 产物通道. 基于计算得到的反应势垒的相对高度, 直接脱水反应显然是该反应体系最主要的产物通道, 同时我们还结合 Mulliken 电荷布居分析研究了其中涉及的电子交换过程. 由此, 计算结果证实了以往 OH^- 与 C_2H_2 反应的实验研究结果. 此外, 还对比了该反应体系、氧原子与乙烯自由基、氧负离子与乙烯分子三个反应的不同机理.

关键词 氧负离子自由基; 乙烯自由基; 反应机理

Theoretical Investigation of the Reaction between Atomic Oxygen Radical Anion and Vinyl Radical

WANG, Xin-Lei YU, Feng XIE, Dan LIU, Shi-Lin ZHOU, Xiao-Guo*

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

Abstract The reaction mechanism of atomic oxygen radical anion with vinyl radical has been investigated at the G3MP2B3 level of theory. The entrance potential energy surface for the title reaction has been scanned with a rigid scan method. Three different reaction mechanisms were observed as a direct dehydration channel, an insertion reaction and a direct bonding process, corresponding to the different initial spatial collision directions respectively. The energy-rich intermediate anions, *eg.* $[\text{CH}_2=\text{C}-\text{OH}]^-$ as the initial product of the insertion reaction and $[\text{CH}_2=\text{CHO}]^-$ as the direct bonding product, are able to isomerize and decompose to various final products, such as $\text{C}_2\text{H}^- + \text{H}_2\text{O}$, $\text{CH}_2\text{C} + \text{OH}^-$ and $\text{CH}_3 + \text{CO}$. Based on the calculated relative potential barrier heights of various product pathways, the initial direct dehydration reaction was thought as the most favorable product channel for the title reaction system. Additionally, the electron transfers involved in these processes have been discussed by using the Mulliken charge population analysis. The present investigation is consistent with the previous experimental studies of the $\text{OH}^- + \text{C}_2\text{H}_2$ reaction. Moreover, the different reaction mechanisms of the $\text{O} + \bullet\text{C}_2\text{H}_3$, $\text{O}^- + \text{C}_2\text{H}_4$ and the present reaction were compared as well.

Keywords atomic oxygen radical anion; vinyl radical; reaction mechanism

乙烯自由基($\bullet\text{C}_2\text{H}_3$)作为最简单的开壳层烯炔自由基, 性质活泼, 是大气化学和燃烧化学中不饱和碳氢化

合物燃烧过程中的重要中间物^[1~3]. 深入了解它同大气中其它原子或分子的反应机理对于大气化学和燃烧化

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

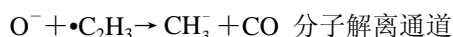
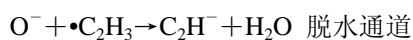
Received March 26, 2008; revised June 12, 2008; accepted July 25, 2008.

国家自然科学基金(Nos. 20533070, 20603033)、973 计划(No. 2007CB815204)及安徽省自然科学基金(No. 07415214)资助项目.

学都具有重要的意义,因此长期以来受到了广泛的关注.人们已对乙烯自由基与 F 原子^[4]、O 原子^[5-7]、C 原子^[8]、N 原子^[9-11]的反应以及乙烯自由基与 O₂ 分子^[12-15]、H₂ 分子^[16,17]、NO₂ 分子^[18]等的自由基-分子反应进行了深入研究.另一方面,含氧负离子作为一类特殊的物种,在大气化学、催化和燃烧化学领域中占有非常重要的地位^[19-22],同时在生物化学^[23]和有机化学^[22]中也有着重要的应用,是潜在的有机物中间体的重要来源之一^[21].氧负离子(O⁻)参与的化学反应是产生含氧负离子的最直接来源,因此研究氧负离子参与的化学反应具有重要的意义,特别是其与•C₂H₃ 之类活泼自由基之间的反应可能对大气和燃烧过程中链式反应的有效性起着决定性的作用.

尽管氧负离子与自由基的反应非常重要,但是迄今为止鲜有报道.鉴于该类反应的重要性,我们期望首先从理论上研究该化学反应机理,预测可能的产物通道,获知其动力学基本信息,为未来的实验研究提供可靠的理论依据,最终为建立氧负离子与烃类自由基的离子-自由基反应模型提供基本的数据参考.

由化学热力学性质可知, O⁻与•C₂H₃ 反应可能有多种产物通道:



值得注意的是, OH⁻+C₂H₂ 是 O⁻与•C₂H₃ 反应产物通道之一. Bohme 等^[24]采用 Flowing Afterglow 技术在流动反应管中曾研究过 OH⁻+C₂H₂ 反应,测得的反应速率常数为 $(2.2 \pm 0.4) \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 只观察到脱水产物通道的存在. Dolgounitcheva 等^[25]的 SCF//MP2 理论计算也证实了该反应主要发生脱水过程.最近, Liu 等^[26]采用交叉分子束技术重新研究了该反应,同样只观测到快速质子转移脱水产物通道,且他们采用 B3LYP/6-311+G* 方法计算了该反应的主要产物通道,用以阐释实验结果.

根据 Wigner-Witmer 自旋相关规则^[27], OH⁻+C₂H₂ 反应仅发生在自旋单重态的势能面上,而 O⁻与•C₂H₃ 的反应则在单重态(基态)与三重态(激发态)势能面上均可能发生.因此由微观可逆性原理可以推测,在反应进行的某个阶段(特别是对于抽氢通道的过程中), O⁻+•C₂H₃ 和 OH⁻+C₂H₂ 反应体系在单重态势能面上具有相同的中间体络合物,其后续的反应过程将非常相似.然而由

于 C₂H₂ 中两个 H 原子完全等价,而•C₂H₃ 中 3 个 H 原子非等价,因此对于不同的初始碰撞反应方向, O⁻+•C₂H₃ 反应入口处可能会更为复杂,具有不同的初始产物.由此,本文旨在对 O⁻+•C₂H₃ 反应的入口势能面和后续反应势能面做细致的研究和讨论,提出确定的反应机理与 OH⁻+C₂H₂ 反应比较.另外,由于单重态反应势能面能量更低,本文将主要讨论 O⁻与•C₂H₃ 的单重态反应势能面,而更高能量的三重态势能面的影响也将做适当讨论.此外,我们希望通过对比该反应、氧原子与乙烯自由基、氧负离子与乙烯分子三个反应体系的差别,研究诱导偶极相互作用在这类反应中的作用.

1 计算方法

以往的氧负离子参与反应的研究^[28,29]证实,密度泛函理论方法 DFT-B3LYP^[30,31]以及 G3MP2^[32]能量计算能够较好地处理该类反应体系,因此本文的计算采用类似的方法.

尽管 O⁻与•C₂H₃ 反应体系在单重态下是闭壳层电子结构,不存在自旋污染,但是由于该体系带有一个负电荷,在计算中间体等松散结构时弥散函数的影响可能比较大,因此选用 6-31+G(d,p) 基组代替标准的 G3MP2B3 复合算法中建议的 6-31G(d)基组,用以充分描述负电荷反应体系.具体而言,采用 B3LYP 理论方法对反应物、中间体络合物(用 IM 标记)、过渡态(用 TS 标记)及产物分别进行构型优化,得到了这些反应势能面关键点的分子结构以及相应水平下的谐振频率和零点能.其中,各过渡态都通过唯一虚频振动模式的指认以及内禀反应坐标(IRC)^[33,34]的计算来确认其连接的反应物和产物,并且通过 Mulliken 电荷布居分析^[35]研究各异构或解离过程中所涉及的电荷转移.最后,为了获得更高精度的能量,在 B3LYP/6-31+G(d,p) 优化构型的基础上采用 G3MP2 方法计算各关键点的单点能量,进一步绘制出随反应进程变化各物种的相对能量图.

为准确地了解 O⁻+•C₂H₃ 反应的入口势能面特征,我们采用刚性扫描的方式在 B3LYP/6-31+G(d,p) 理论水平下考察了 O⁻在平面内进攻•C₂H₃ 中各 H 原子的能量变化.为简化计算,•C₂H₃ 的结构固定在其优化构型,仅仅改变 O⁻与活性 H 原子之间的距离以及进攻的空间角度,即采用极坐标系表征体系,以•C₂H₃ 平面为坐标平面,活性的 H 原子位置为极点,相应的 C—H 键方向为极轴,用 ρ 表示 O⁻靠近 H 原子时的距离,θ 表示夹角 ∠OHC(以逆时针为正方向).由此,针对不同的空间位置变化,计算反应体系单点能量,描绘出势能面的形状.需要说明的是,由于反应初始阶段, O⁻与•C₂H₃ 通过离

子诱导偶极相互作用, 这种较弱的相互作用不足以改变 $\bullet\text{C}_2\text{H}_3$ 的分子构型, 因此在讨论远端入口势能面的特征时, 不进行构型优化是简单而又完全合理的. 当然, 当反应物相互紧密连接或成化学键相互作用时, 刚性扫描的假设显然会导致较大的误差, 但这里我们计算结果的讨论集中在远端入口势能面处, 因此刚性扫描的结果是可信的. 以上所有的量子化学计算均在 Gaussian 03 程序包^[36]上完成.

2 反应势能面特征

乙烯自由基为 C_s 对称性, 平面结构, 其负电荷集中在 $\text{C}=\text{C}$ 双键上, 而周围的氢原子显示部分正电. 因此, 当 O^- 从远端靠近 $\bullet\text{C}_2\text{H}_3$ 时, 必然先通过诱导偶极相互作用进攻外围的氢原子. 基于这种猜测, 我们在 B3LYP/6-31+G(d,p) 理论水平上得到了反应入口势能面的特征: 对于不同的初始反应取向, 体系存在 3 种不同的反应机理, 分别对应直接脱水反应通道、插入反应通道和直接键合成中间体通道, 其中通过插入反应形成的富能中间体 $[\text{CH}_2=\text{C}-\text{OH}]^-$ 及键合中间体 $[\text{CH}_2=\text{CHO}]^-$ 还可以进一步发生异构或解离过程.

表 1 反应势能面上关键点的总能量、相对能量、焓变与过渡态的虚频值

Table 1 The total energies, relative energies, reaction enthalpies of key species and imaginary frequencies of the transition states on the reaction potential energy surface

Specie	ν_i^a/cm^{-1}	$E_0(\text{G3MP2B3})/\text{hartree}$	$\Delta E_0/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta_f H_{298}^\ominus /(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$		
				Cal. ^b	Cal. ^c	Exp. ^d
$\text{O}^- + \bullet\text{C}_2\text{H}_3$		-152.80485	0.0	0.0	0.0	0.0
$\text{C}_2\text{H}^- + \text{H}_2\text{O}$		-152.95157	-385.2	-319.5	-382.5	-350.0 ^e -369.0 ^f
$\text{OH}^- + \text{C}_2\text{H}_2$		-152.92927	-326.7	-264.5	-324.8	-323.4 ^g
$\text{OH}^- + \text{CH}_2\text{C}$		-152.86048	-146.1	-101.1	-143.1	-140.8 ^g
$\text{CH}_2\text{CO}^- + \text{H}$		-152.88754	-217.1	-191.6	-216.0	-200.0 ^h
$\text{CH}_3^- + \text{CO}$		-152.95423	-392.2	-331.9	-390.2	-378.8 ⁱ
IM1		-152.97727	-452.7			
IM2		-152.95990	-407.1			
IM3		-153.02356	-574.2			
IM4		-152.95618	-397.3			
IM5		-152.98216	-465.5			
TS1	551i	-152.89013	-223.9			
TS2	1157i	-152.88123	-200.5			
TS3	251i	-152.93314	-336.8			
TS4	971i	-152.89217	-229.3			
TS5	1759i	-152.91828	-297.8			
TS6	1764i	-152.93135	-332.1			
TS7	1632i	-152.92542	-316.6			

^a Calculated at the B3LYP/6-31+G(d,p) level, and the scale factor is 0.96^[32]; ^b calculated at the B3LYP/6-31+G(d,p) level; ^c calculated at the G3MP2B3 level; ^d Ref. [37,38]; ^e Ref. [24, 39]; ^f using $\Delta_f H_{298}^\ominus$ (C_2H^-) derived from ref. [39, 40]; ^g Ref. [39, 41]; ^h Using $\Delta_f H_{298}^\ominus$ (CH_2CO^-) derived from Ref. [42]; ⁱ using $\Delta_f H_{298}^\ominus$ (CH_3^-) derived from ref. [37, 39].

当前得到的反应势能面上关键点的 B3LYP/6-31+G(d,p) 优化构型参数如图 1 所示, 与 Liu 等^[26]提及的相似分子的结构参数非常接近. 此外, 采用 B3LYP 和 G3MP2B3 方法计算的各产物通道焓变 $\Delta_f H_{298}^\ominus$ 与以往的实验值同列于表 1, 显然 G3MP2B3 的计算结果较 B3LYP 更接近实验结果, 各产物通道的计算误差均小于 $16 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 接近化学精度, 因此当前采用的 G3MP2B3 方法对该反应体系研究是可靠和精确的. 由此, 我们采用 G3MP2B3 方法获得的反应势能面各关键点(包括中间体 IM 和过渡态 TS)的总能量及相对能量也同列于表 1 中, 并由此绘出了随反应进程各物种的相对能量变化, 如图 2 所示. 以下讨论中, 如无特别说明均采用 B3LYP/6-31+G(d,p) 优化构型参数和谐振频率(校正因子取为 0.96^[32]), 以及 G3MP2B3 相对能量.

2.1 入口势能面特征

在 $\text{O}^- + \text{C}_6\text{H}_6$ ^[28] 和 $\text{O}^- + \text{C}_2\text{H}_4$ ^[29] 的反应研究中, O^- 与氢原子接近时首先形成离子诱导偶极络合物 $[\text{C}_6\text{H}_6 \cdots \text{O}]^-$ 及 $[\text{C}_2\text{H}_4 \cdots \text{O}]^-$, 但是我们在当前的反应 $\text{O}^- + \bullet\text{C}_2\text{H}_3$ 中并没有找到类似的稳定初始络合物结构. O^- 与不同位置的活性 H 原子相互作用分别得到的刚性扫描入口势

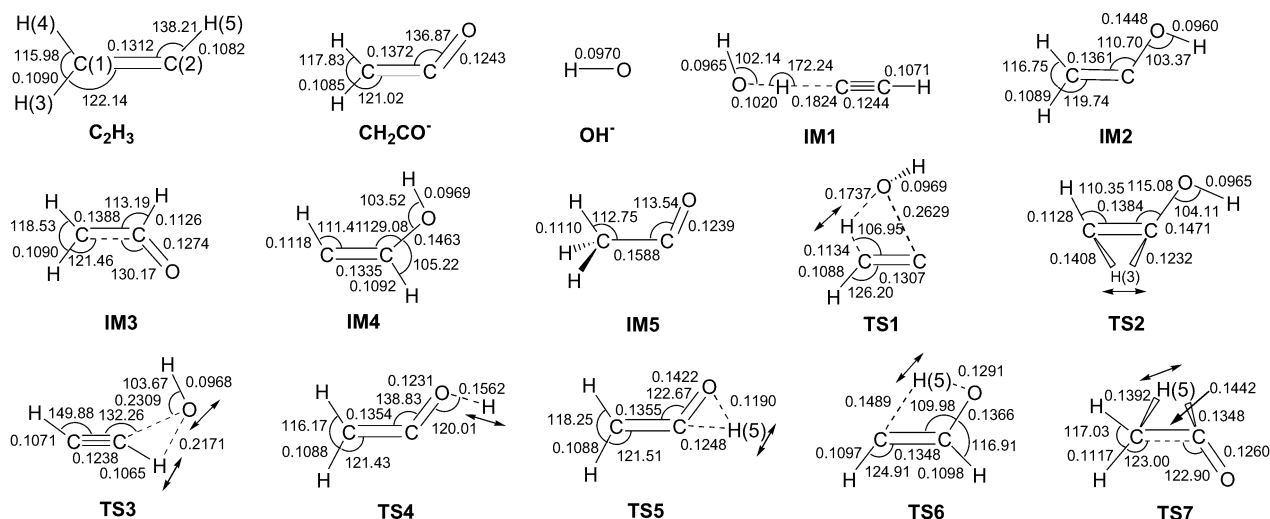


图 1 主要的负离子产物, 中间体 IM 和过渡态 TS 的 B3LYP/6-31+G(d,p)优化构型
键长和键角的单位分别为(nm)和($^{\circ}$), 过渡态虚频振动模式如箭头所示

Figure 1 Optimized geometries of major anion products, intermediates and transition states at the B3LYP/6-31+G(d,p) level

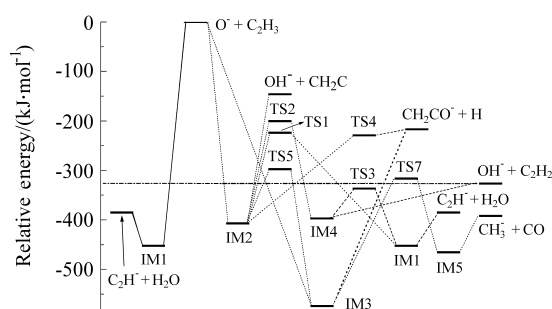


图 2 $O^- + \cdot C_2H_3$ 反应势能面上各关键点物种的相对能量示意图

Figure 2 Schematic diagram of the relative energies of various key species on the potential energy surface for the $O^- + \cdot C_2H_3$ reaction

能面如图 3 所示. 显然, 对于不同的初始反应取向, 体系存在 3 种不同的反应机理: (1)形成离子诱导偶极络合物 $[C_2H \cdots H_2O]^-$ (标记为 IM1), 对应直接脱水反应; (2)直接插入形成中间体 $[CH_2=C-OH]^-$ (标记为 IM2), 对应插入反应; (3)直接键合成中间体 $[CH_2=CHO]^-$ (标记为 IM3), 对应直接键合反应, 以下将分别详述.

当对 O^- 接近 H(4) 原子进行构型优化时, 由于离子诱导偶极相互作用导致其快速接近 H(4) 原子进而成键, 而 H(4)—C(1) 的间距迅速增大, Mulliken 电荷布居显示此时负电荷主要集中在 OH 基团上, 说明形成了 OH^- , 同时 O 原子端向 H(3) 方向旋转, 最终在 OH^- 的诱导作用下发生 H(3) 质子转移过程, 形成产物端络合物 $[C_2H \cdots H_2O]^-$ (IM1), 其中后续的 H(3) 质子转移过程与 Liu 等^[26]提及的 OH^- 与 C_2H_2 反应机理非常相似, OH^- 的 O 端快速与 C_2H_2 的 H 原子接近, 形成 IM1, 而且该反应入

口没有势垒存在. 图 3a 所示的入口势能面形状也证实了这一结论, 当 O^- 沿着 $\theta=180^{\circ}$ 方向 [即 H(4)—C(1) 键方向] 接近 H(4) 时, 沿着能量最低路径, ρ [O—H(4) 间距] 在减小, 而 θ 在增大, 趋向于形成 IM1. 如图 1 所示, IM1 具有 C_s 对称性, 其中 H(3) 与 C(1) 间距为 0.1824 nm, 接近典型的氢键键长, H(3) 与 O 的间距为 0.1020 nm, 接近水分子中 O—H 键的平衡键长 (0.0965 nm). 进一步的 Mulliken 电荷布居分析则显示 IM1 中负电荷几乎全部集中在 C_2H 基团上, 可见 IM1 实际上是 H_2O 与 C_2H^- 的离子偶极络合物. 由于 IM1 的可备用能高达 $452.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 因此很容易发生后续的直接解离过程, 生成 H_2O 与 C_2H^- , 而部分优化的计算也显示该解离过程中没有势垒. 如表 1 所示, 由 $O^- + \cdot C_2H_3$ 起, 反应经入口机理 1 得到产物型络合物 IM1, 继而生成 $C_2H^- + H_2O$, 相应的反应焓为 $-382.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 强放热过程, 因而产物中的 C_2H^- 可能存在一定程度的内态激发.

O^- 与 H(3) 接近的反应入口势能面形貌如图 3b 所示. 当 $\theta < 240^{\circ}$ 时, 反应体系沿势能面趋向于形成 IM1, 此过程与上述的 O^- 接近 H(4) 时非常类似. 但是, 当 $\theta > 240^{\circ}$ 时, 入口势能面分析显示还存在另一个过程, 对应 O^- 与 C(2) 原子成键, 形成中间体 $[CH_2CHO]^-$ (即 IM3). 此时可以看到, 这时 O^- 事实上在接近 H(3) 的同时, 与 C(2) 的间距也迅速缩短, 这样 C=C 双键的 π 电子云对 O^- 的 p 轨道电子的吸引有可能超过了 O^- 与 H(3) 之间的离子诱导偶极相互作用, 导致 O^- 与 C(2) 成键. 事实上, 我们也尝试了 O^- 与 C(2) 直接靠近的入口势能面研究, 结果同样证实了形成 IM3 过程. 由于 IM3 具有 $574.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 的富余能, 其后续异构和解离将可能进一步发生.

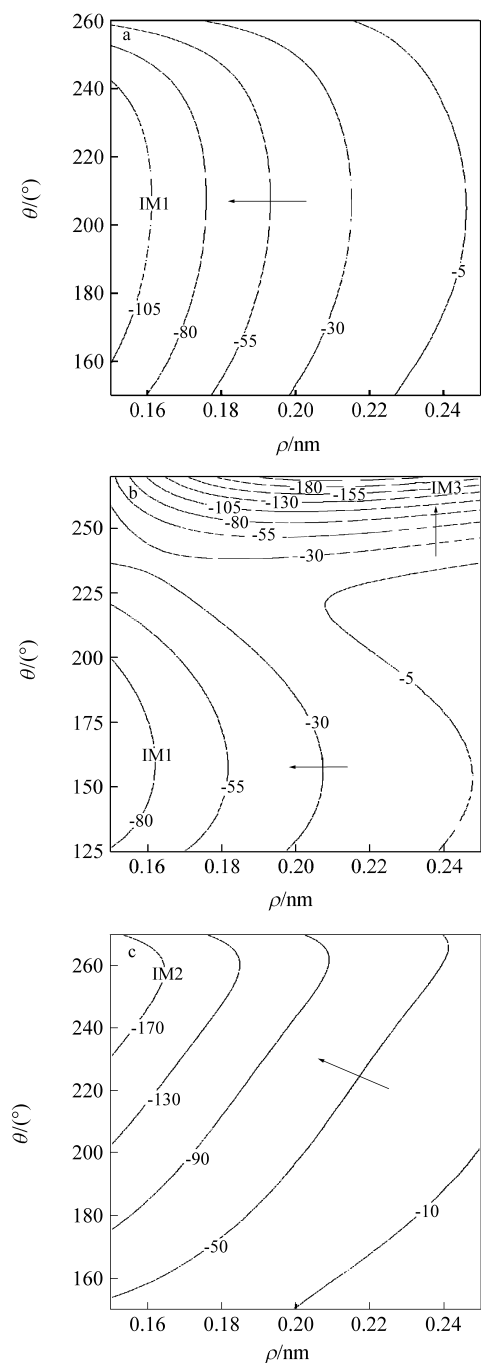


图 3 $O^- + \cdot C_2H_3$ 反应入口势能面的刚性扫描能量投影图(能量单位为 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)

(a) O^- 接近 H(4) 原子的入口形状; (b) O^- 接近 H(3) 原子的入口形状; (c) O^- 接近 H(5) 原子的入口形状

Figure 3 The projection diagram of the entrance potential energy surface for the $O^- + \cdot C_2H_3$ reaction with a rigid scan method (energy in $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)

(a) The entrance-channel potential energy surface of O^- approaching H(4), (b) H(3) and (c) H(5)

此外, O^- 与 H(5) 接近的反应入口势能面如图 3c 所示, 反应体系沿势能面趋向于形成中间体 IM2. 事实上, 对 O^- 接近 H(5) 进行构型优化时, 对应 C(2)—H(5) 键被

破坏, 生成了 O—C(2) 和 O—H(5) 键, 形成 IM2, 这一过程非常接近典型的原子-分子反应中的插入机理^[43,44], 只不过该过程对应无势垒的直接插入. IM2 有两个能量相当的同分异构体(顺反异构), 具有约 $407 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 的富余能, 很容易发生进一步的异构和解离, 生成其它各种可能产物.

2.2 后续反应势能面特征分析

2.2.1 脱水反应通道

富能的 IM2 可以经异构过程生成 H_2O 和 C_2H^- (即脱水通道). 如图 2 所示, 存在两种可能的异构途径: $IM2 \rightarrow TS1 \rightarrow IM1 \rightarrow H_2O + C_2H^-$ 或 $IM2 \rightarrow TS2 \rightarrow IM4 \rightarrow TS3 \rightarrow IM1 \rightarrow H_2O + C_2H^-$.

首先, IM2 中的 OH 基团可以向 C(1) 原子方向迁移, 并抽提 β 位的 H(4) 原子, 最终异构成为 IM1 型络合物. 相应势垒为 TS1, 能垒高度为 $183.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 分子结构如图 1 所示. 由于该异构过程中, 分子结构发生很大的转变, 为了确认 TS1 确实为异构势垒, 我们仔细检查了 TS1 的性质, 其虚频振动模式主要对应 H(4) 原子由 C(1) 向 O 原子方向的迁移, 而 IRC 计算的最小能量途径 MEP 和相应的键长变化趋势也证实 TS1 的连接端分别是 IM2 与 IM1. 如图 4a 所示, 随着异构过程的进行 ($IM2 \rightarrow IM1$), C(2)—O 键和 C(1)—H(4) 键断裂, 而 H(4)—O 键逐渐形成 (生成 H_2O 分子), 同时如图 4b 所示的基于 MEP 的 Mulliken 电荷布居分析结果表明异构过程中还伴随电荷转移. 由于 OH 与 CH_2C 基团的电子亲和势 EA 分别为 $1.83^{[22]}$ 和 $0.45 \text{ eV}^{[40]}$, 因此在迁移过程中, 随着 OH 基团远离 C(2) 原子, 负电荷先向 OH 基团转移, 到达过渡态 TS1 后, 随着 C(1)—H(4) 键快速断裂, H(4) 原子被吸引靠近 O 原子成键, 负电荷迅速从 OH 基团转移至 C=C 双键上, 生成络合物 IM1, 进而直接解离成 H_2O 和 C_2H^- .

此外, IM2 还可以通过氢迁移异构过程形成另一富能中间体 $[CH=CH-OH]^-$ (标记为 IM4), 势垒高度为 $206.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. IM4 有 4 个顺反式同分异构体, 它们之间可以通过围绕 C—O 键或 C—C 键的内转动相互转化, 而 IM4 可以经势垒 TS3 异构同样生成 IM1, 势垒高度为 $60.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 进一步直接解离生成 C_2H^- 与 H_2O . 然而由于这一过程中关键步的势垒 TS2 较前一势垒 TS1 的能量更高, 因此相对而言经 TS1 异构脱水的途径更容易发生.

2.2.2 抽氢反应通道

IM2 可以通过 O—C 键解离生成 CH_2C 与 OH^- 离子, 此过程吸热 $261.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 总反应通道相对反应物放热 $146.1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. 此外, IM2 还可以经 TS2 异构到 IM4, 随后通过 C—O 键解离生成 C_2H_2 与 OH^- 离子, 此过程吸

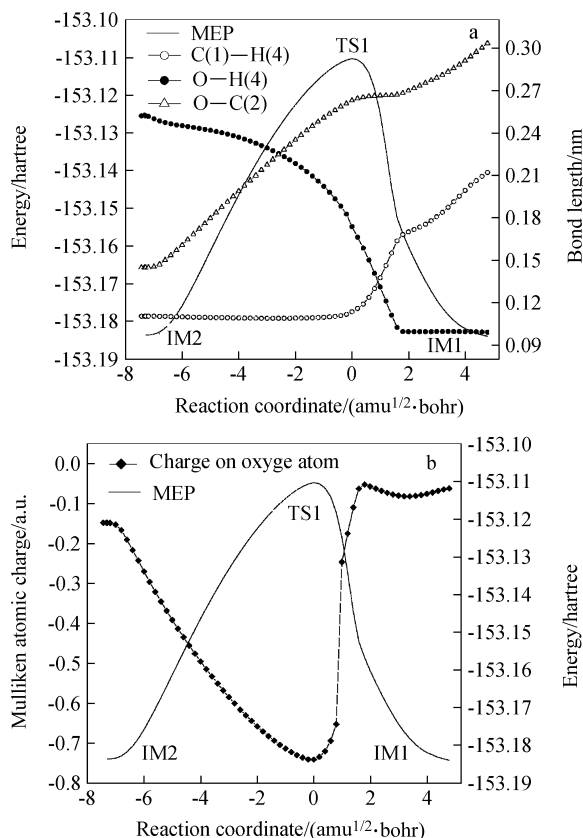


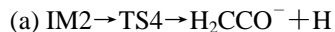
图4 IM2异构到IM1的最小能量途径MEP及键长变化(a)和能量途径MEP及Mulliken电荷布居分析(b)

Figure 4 The MEP and changes of bond lengths for the IM2 to IM1 isomerization (a) and the MEP and Mulliken atomic charge analysis for the IM2 to IM1 isomerization (b)

热 $70.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 总反应通道相对反应物放热 $326.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Mulliken 电荷布居分析显示最终反应体系中的负电荷的确主要布居在 OH 基团上.

2.2.3 置换氢反应通道

如前所述, 富能的插入中间体 IM2 还可能发生置换氢的产物通道, 当前的计算中主要涉及三种置换氢的反应途径:



IM2 可以经势垒 TS4 发生 O—H(5)键解离得到 H_2CCO^- 与 H 原子(即 a 通道), 势垒高度为 $177.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. 由于 TS4 是典型的产物型势垒(如图 1 结构所示), 其能量与产物非常接近, 甚至在 G3MP2B3 理论水平下, TS4 较产物 $\text{H}_2\text{CCO}^- + \text{H}$ 的能量略低, 这显然是计算方法本身精度引起的误差. 此外, 由于 H_2CCO 的电子亲和势为 $-0.39 \text{ eV}^{[42]}$, 因此它很容易脱去电子, 转变为中性的

H_2CCO . IM2 还可以经 H(5)迁移势垒 TS5 异构到 IM3, 继而解离生成 H_2CCO^- 与 H 原子(即 b 通道), 势垒高度为 $109.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. 此外, IM2 还可以经 H(3)迁移势垒 TS2 和 H(5)迁移势垒 TS6[图 2 中未标出]两步异构得到 IM3 中间体, 再直接解离生成 H_2CCO^- 与 H. 事实上, Liu 等^[26]计算的 OH^- 与 C_2H_2 反应也提到这一通道, 但是由于该产物 $\text{H}_2\text{CCO}^- + \text{H}$ 通道相对于反应物 $\text{OH}^- + \text{C}_2\text{H}_2$ 为吸热过程($54 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), 在热力学上相对难以发生, 因此在他们的实验中未观测到 H_2CCO^- 的产生. 而在 O^- 与 C_2H_3 的反应中, 初始反应物能量很高, 导致生成 H_2CCO^- 的通道为放热过程($217.1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), 因此是实验中可能观测到的产物通道之一.

2.2.4 分子解离反应通道

如图 2 所示, 中间体 IM3 还可以经势垒 TS7 形成产物离子络合物 IM5, 即 $[\text{CH}_3-\text{CO}]^-$, 势垒高度为 $257.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 继而断裂 C—C 键生成产物, 而 Mulliken 电荷布居分析证实最后负电荷将主要布居在 CH_3 基团上, 因此解离产物为 CH_3^- 与 CO 分子.

3 计算结果的讨论

3.1 与 $\text{OH}^- + \text{C}_2\text{H}_2$ 反应体系的比较

显然, 在当前的反应体系中, 各产物通道相应速控步势垒能量由低至高的顺序依次为: 直接脱水(生成 $\text{C}_2\text{H}^- + \text{H}_2\text{O}$), $\text{CH}_3^- + \text{CO}$ 分子解离通道, 置换氢通道(生成 $\text{CH}_2\text{CO}^- + \text{H}$)及抽氢过程(生成 $\text{OH}^- + \text{C}_2\text{H}_2$ 或生成 $\text{OH}^- + \text{CH}_2\text{C}$), 因此脱水是当前反应体系最主要的产物通道. 其中, O^- 由 β -H 原子方向进攻时直接生成 IM1 中间体, 继而脱水的反应路径中无势垒存在, 最容易发生; 而由插入中间体 IM2 或键合中间体 IM3 的后续异构及解离得到脱水产物通道的过程, 则需要经过较高的势垒 TS1 方可发生.

以往在研究 OH^- 与 C_2H_2 反应的实验^[24-26]中, 只观测到了生成 H_2O 的产物通道. 如图 2 所示, 在反应物 $\text{OH}^- + \text{C}_2\text{H}_2$ 的初始能量(图 2 中点划线)以下, 唯一能够发生的反应变化途径是: $\text{OH}^- + \text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{IM4} \rightarrow \text{TS3} \rightarrow \text{IM1} \rightarrow \text{C}_2\text{H}^- + \text{H}_2\text{O}$, 这显然与实验结果完全一致.

3.2 与相似反应体系的比较

对中性氧原子与乙烯自由基反应, Heinemann 等^[5]实验测得 298 K 时反应速率常数为 $5.0 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 观测到了 $\text{CH}_3 + \text{CO}$ 通道和 $\text{CH}_2\text{CO} + \text{H}$ 通道, 而 $\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_2$ 通道则没有观测到. Donaldson 等^[6]实验上观测到的主要产物通道是生成 $\text{CH}_3 + \text{CO}$, 并且他们基于计算的反应势能面认为 O 原子首先进攻 C_2H_3 中的 C 形成稳定中间体 $[\text{CH}_2\text{CHO}]$, 然后经过 H 迁移势

垒异构到 $[\text{CH}_3\text{CO}]$, 继而解离成 CH_3 与 CO , 总反应放热 $536 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. 最近, Harding 等^[7]计算了该体系的总反应速率常数为 $1.13 \times 10^{-10} \text{ cm}^3\cdot\text{molecule}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$, 且其中抽氢反应速率只占加成反应速率的 10%. 然而, 当氧负离子与乙烯自由基反应时, 由于其反应活性远超过中性氧原子, 导致反应速率更快, 并且具有不同的机理, 特别是在初始碰撞的入口势能面处, O^- 更易接近 $\cdot\text{C}_2\text{H}_3$ 中的氢原子而直接形成产物端离子诱导偶极络合物 IM1, 继而脱水.

而在 $\text{O}^- + \text{C}_2\text{H}_4$ 反应势能面研究中^[29], 没有证据显示存在类似的直接脱水过程, 但与当前的 $\text{O}^- + \cdot\text{C}_2\text{H}_3$ 反应相比, 两者异构生成水的过程非常相似, 均由插入中间体经异构最终得到产物端离子络合物. 两者最终都形成类似结构的产物端离子偶极络合物, $[\text{CH}_2\text{C}^- \cdots \text{H}_2\text{O}]$ 和 $[\text{HCC}^- \cdots \text{H}_2\text{O}]$, 其中无论 CH_2C^- 还是 C_2H^- 均为线形构型, 偶极矩沿着 $\text{H}-\text{C}(1)-\text{C}(2)$ 方向, 负电荷主要集中在 $\text{C}(2)$ 上, 从而形成上述离子偶极络合物的稳定结构. 其次, $\text{O}^- + \cdot\text{C}_2\text{H}_3$ 和 $\text{O}^- + \text{C}_2\text{H}_4$ 反应的抽氢产物通道及置换氢反应通道都非常相似.

3.3 三重态反应势能面的影响

如前所述, 氧负离子与乙烯自由基反应体系还有可能在三重态(激发态)势能面上发生. 为了解多组态效应对当前反应机理的影响, 我们也在相同的理论水平下对该体系三重态势能面进行了研究. 结果显示, 初始反应碰撞存在多个中间体络合物, 但是它们的能量均比相应单重态时高 $300 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 以上. 这样我们相信在当前的反应体系中, 三重态反应势能面特征对最终产物的影响非常有限, 没有典型的多组态效应特征. 此外, 我们也考察了反应体系的单重激发态势能面的可能影响, 结果显示单重激发态的能量远远高于当前的单重态基态反应势能面, 因此其对当前反应机理的影响也极为有限. 限于篇幅, 我们未对这类“多组态效应”或“自旋禁阻”影响加以讨论.

4 结论

本文在 G3MP2B3 理论水平下研究了氧负离子与乙烯自由基的反应机理. 反应入口势能面的刚性扫描结果显示, 对于不同的初始反应取向体系存在 3 种不同的反应机理, 即直接脱水、插入反应和直接键合成中间体通道. 当 O^- 沿 β 位 C 原子端进攻其连接的 H 原子时, 都将导致形成产物端离子偶极络合物 IM1, 进而直接解离生成 H_2O ; 沿 α 位 C 原子连接的 H 原子端进攻时, 发生插入过程形成离子中间体 IM2; 而直接进攻 α 位 C 原子将会与之直接键合成中间体 IM3. 其中中间体 IM2 和

IM3 分别具有约 407 和 $574 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 的富余能, 因而可以进一步经异构和解离生成其它各种可能的产物. 我们对其中可能的脱水生成 $\text{C}_2\text{H}^- + \text{H}_2\text{O}$ 、抽氢得到 $\text{OH}^- + \text{CH}_2\text{C}^-$ 或 $\text{OH}^- + \text{C}_2\text{H}_2$ 、置换氢生成 $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}^- + \text{H}$ 以及分子解离 $\text{CH}_3 + \text{CO}$ 产物通道分别进行了研究. 基于各个产物通道对应势垒能量的相对高低, 直接脱水反应显然是该体系最主要的产物通道, 同时我们还结合 Mulliken 电荷布居分析研究了其中涉及到的电子交换过程. 当前的计算也从侧面证实了以往的实验结果: $\text{OH}^- + \text{C}_2\text{H}_2$ 的反应中只观测到生成 H_2O 的产物通道. 此外, 当前的计算还对比了该反应体系、氧原子与乙烯自由基、氧负离子与乙烯分子三个反应的不同机理.

References

- 1 Shimamura, O. *Topics in Stereochemistry*, Wiley, New York, **1969**, p. 21.
- 2 Baulch, D. L.; Cobos, C. J.; Cox, R. A. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1992**, *21*, 411.
- 3 Mallard, W. G.; Westley, F.; Herron, J. T.; Hampson, R. F.; Frizzell, D. H. *NIST Chemical Kinetics Data Base*, Version 6.0. National Institute of Science and Technology, Gaithersburg MD, **1994**.
- 4 Donaldson, D. J.; Watson, D. G.; Sloan, J. J. *Chem. Phys.* **1982**, *68*, 95.
- 5 Heinemann, P.; Hofmann-Sievert, R.; Hoyermann, K. *Proc. Combust. Inst.* **1986**, *21*, 865.
- 6 Donaldson, D. J.; Okuda, I. V.; Sloan, J. J. *Chem. Phys.* **1995**, *193*, 37.
- 7 Harding, L. B.; Klippenstein, S. J.; Georgievskii, Y. *Proc. Combust. Inst.* **2005**, *30*, 985.
- 8 Nguyen, T. L.; Mebel, A. M.; Kaiser, R. I. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 3284.
- 9 Payne, W. A.; Monks, P. S.; Nesbitt, F. L.; Stief, L. J. *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 9808.
- 10 Thorn, R. P. Jr.; Monks, P. S.; Stief, L. J.; Kuo, S. C.; Zhang, Z.; Ross, S. K.; Klemm, R. B. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 846.
- 11 Feng, C.; Zhang, W.; Du, B.; Mu, L. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **2007**, *847*, 79.
- 12 Slagle, I. R.; Park, J. Y.; Heaven, M. C.; Gutman, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 4356.
- 13 Wang, H.; Wang, B.; He, Y.; Kong, F. *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 1742.
- 14 Li, L.; Deng, P.; Wang, X.; Tian, A. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **2002**, *588*, 211.
- 15 Yang, R.; Yu, L.; Jin, X.; Zhou, M.; Carpenter, B. K. *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 14511.
- 16 Mebel, A. M.; Morokuma, K.; Lin, M. C. *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 3440.
- 17 Li, Q. S.; Lu, R. H.; Wang, C. Y. *J. Mol. Struct. (THEO-*

- CHEM* **2004**, 668, 35.
- 18 Geppert, W. D.; Eskola, A. J.; Timonen, R. S.; Halonen, L. *J. Phys. Chem. A* **2004**, 108, 4232.
- 19 Ferguson, E. E.; Fehsenfeld, F. C.; Albritton, D. L. In *Gas Phase Ion Chemistry*, Vol. 1, Ed.: Bowers, M. T., Academic Press, New York, **1979**, Chapter 2.
- 20 Wayne, R. P. *Chemistry of Atmospheres*, Clarendon Press, Oxford, **1985**, Chapter 6.
- 21 Che, M.; Tench, A. J. *Adv. Catal.* **1983**, 32, 1.
- 22 Lee, J.; Grabowski, J. J. *Chem. Rev.* **1992**, 92, 1611 and references therein.
- 23 Valentine, J. S. *Active Oxygen in Biochemistry*, Blackie Academic and Professional, London, **1995**.
- 24 Bohme, D. K.; Machay, G. I.; Schiff, H. I.; Hemsworth, R. S. *J. Chem. Phys.* **1974**, 61, 2175.
- 25 Dolgounitcheva, O.; Zakrzewski, V. G.; Ortiz, J. V. *J. Phys. Chem. A* **1997**, 101, 1758.
- 26 Liu, L.; Li, Y.; Farrar, J. M. *J. Chem. Phys.* **2006**, 124, 124317.
- 27 Murrell, J. N.; Carter, S.; Farantos, S. C.; Huxley, P.; Varrandas, A. J. C. *Molecular Potential Energy Functions*, John Wiley & Sons, Chichester, **1984**, Chapter 2.
- 28 Zhao, Y. G.; Zhou, X. G.; Yu, F.; Dai, J. H.; Liu, S. L. *Acta Phys. Chim. Sin.* **2006**, 22, 1095 (in Chinese).
(赵英国, 周晓国, 于锋, 戴静华, 刘世林, 物理化学学报, **2006**, 22, 1095.)
- 29 Yu, F.; Zhao, Y. G.; Wang, Y.; Zhou, X. G.; Liu, S. L. *Acta Chim. Sinica* **2007**, 65, 899 (in Chinese).
(于锋, 赵英国, 王勇, 周晓国, 刘世林, 化学学报, **2007**, 65, 899.)
- 30 Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B* **1988**, 37, 785.
- 31 Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648.
- 32 Baboul, A. G.; Curtiss, L. A.; Redfern, P. C.; Raghavachari, K. *J. Chem. Phys.* **1999**, 110, 7650.
- 33 Gonzalez, C.; Schlegel, H. B. *J. Chem. Phys.* **1989**, 90, 2154.
- 34 Gonzalez, C.; Schlegel, H. B. *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 5523.
- 35 Mulliken, R. S. *J. Chem. Phys.* **1955**, 23, 1833.
- 36 Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, J. A. Jr.; 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.; Voth, G. 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**.
- 37 Bartmess, J. E. Negative Ion Energetics 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>).
- 38 Tsang, W. In *Energetics of Organic Free Radicals*, Eds.: Martinho Simoes, J. A.; Greenberg, A.; Liebman, J. F., Blackie Academic and Professional, London, **1996**, pp. 22~58.
- 39 Schofield, K.; Steinberg, M. *J. Phys. Chem. A* **2007**, 111, 2098.
- 40 Ervin, K. M.; Gronert, S.; Barlow, S. E.; Gilles, M. K.; Harrison, A. G.; Bierbaum, V. M.; DePuy, C. H.; Lin, W. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 5750.
- 41 Dean, J. A. *Lange's Handbook of Chemistry*, 13th ed., McGraw-Hill Book Company, **1985**, Chapter 9.
- 42 Ma, N. L.; Wong, M. W. *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 1411.
- 43 Zhou, X.; Pei, L.; Dai, J.; Chen, Y.; Yu, S.; Ma, X. *Chem. Phys.* **2002**, 279, 15.
- 44 Zhou, X.; Yu, S.; Li, J.; Sheng, Z.; Zhang, L.; Ma, X. *Chem. Phys. Lett.* **2001**, 339, 117.

(A0803261 ZHAO, C. H.; LU, Z. S.)