

[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

羟基负离子与苯分子的反应机理

王俊霞 于锋 刘静 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 理论水平下研究了羟基负离子和苯的反应机理, 系统地分析了该反应体系中可能存在的主要热力学产物通道. 计算结果证实了前人的实验观测结果, 其主要产物是 $[\text{C}_6\text{H}_6\cdots\text{OH}]^-$ 络合物, 质子转移和置换氢的产物通道为吸热过程, 在较低实验碰撞能量的情况下难以发生, 而生成氢气的反应通道虽然是强放热过程($-119.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), 但其相应的反应能垒较高而无法发生. 计算对比了羟基负离子和氧负离子、氟负离子抽取苯分子中质子的机理所存在的差异, 并结合 Mulliken 电荷布居分析研究了其中涉及电子交换过程. 此外, 还对比分析了羟基负离子、羟基自由基与苯反应不同的机理.

关键词: 羟基负离子; 苯; 反应机理

中图分类号: O641

Reaction Mechanism of Hydroxyl Anion with Benzene

WANG Jun-Xia YU Feng LIU Jing 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, P. R. China)

Abstract: The reaction mechanism of hydroxyl anion and benzene has been theoretically studied at the G3MP2B3 level of theory. All possible thermodynamic product channels are considered and investigated. The $[\text{C}_6\text{H}_6\cdots\text{OH}]^-$ complex formation has been found on the most favorable reaction pathway, which is consistent with the previous experimental studies. The proton transfer and hydrogen replacement pathways are endothermic and difficult to occur in the case of the lower experimental collision energy. Additionally, the H_2 formation as an exothermal product channel of this reaction system by $-119.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ hardly happens because of a high energy barrier. The proton transfer processes of hydroxyl anion, oxygen anion, and fluorine anion from benzene have been compared in the present computation, and the electron transfers in these processes were investigated by the Mulliken charge population analysis as well. Furthermore, the reaction mechanism between hydroxyl anion or hydroxyl radical and benzene, has been also compared and analyzed.

Key Words: Hydroxyl anion; Benzene; Reaction mechanism

含氧负离子具有非常活泼的化学性质, 在大气、无机、有机、生物、材料化学和医学等领域都有着重要的应用^[1-9], 其参与的化学反应也是潜在的有机物中间体的重要来源之一^[10,11], 而氧负离子(O^-)参与的化学反应正是这些含氧负离子的最直接来源, 因此长期以来受到了科学家们的广泛关注. 然而以往实验观测发现^[12-15], 在氧负离子与含氢中性分子

(MH)反应时, 离子产物的通道分支比随不同的实验条件有着巨大的差异. 如 O^- 与苯的反应研究中, Stockdale 等^[12]利用飞行时间质谱探测得到 OH^- 的通道分支比少于 1%, Futrell 等^[13]利用相似的测量方法, 则观测到高达 33%的 OH^- , 而 Bruins 等^[14]利用双聚焦质谱方法得到的 OH^- 通道分支比为 13%. 造成如此大的实验结果差异的原因, 以往普遍推测^[11,16,17]是

Received: March 24, 2008; Revised: April 18, 2008; Published on Web: June 11, 2008.

*Corresponding author. Email: xzhou@ustc.edu.cn; Tel: +86551-3600031; Fax: +86551-3602323.

国家自然科学基金(20533070 和 20603033)、安徽省自然科学基金(070415214)和国家重点基础研究发展规划(973)项目(2007CB815204)资助

由于在流动反应实验中,气室压强较大, O^- 与苯的初始反应产物 OH^- 发生二次碰撞反应,导致其猝灭或生成其它负离子物种.此外,考虑到过去的实验^[12-15,18]中采用电子贴附技术产生氧负离子, OH^- 常常是不可避免的初始污染离子^[19],而且由于氧负离子具有较大的初始动能,导致其与苯发生反应的主要副产物 OH^- 也具有一定的平动能,促进了二次反应.因此,为了更准确地了解氧负离子与苯的反应机理和产物通道分支比,我们有必要深入研究 OH^- 与苯的反应机理,以确定其如何影响以往实验中观测到的产物通道分支比.

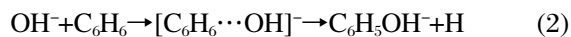
此外,羟基负离子作为液相化学反应中最常见的含氧负离子,本身的研究也是非常重要的.事实上,与氧负离子 O^- 相比,羟基负离子 OH^- 的质子亲和势(proton affinity, PA)更强,达到 $1633 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ^[20,21] (O^- 的PA= $1601 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ^[22]),因此常被用作化学电离质谱的反应离子^[7].然而迄今为止,羟基负离子参与的化学反应机理和动力学研究相对较少,特别是 OH^- 和苯反应体系研究寥寥无几^[23,24].Spanel等^[23]采用流动余辉(FA)装置在研究痕量有机气体测定时,未观测到任何 OH^- 和苯反应的有效离子产物,由此推断反应速率常数小于 $10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.Guo和Grabowski^[24]利用选择离子流动管(SIFT)装置研究该反应时,检测到唯一离子产物 $[C_6H_7O]^-$,并测得反应速率常数为 $1.2 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$,但没有提供反应机理和产物结构的信息.

羟基负离子和苯的反应体系可能的产物通道主要有:

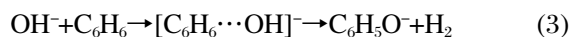
质子转移通道



置换氢通道



生成 H_2 通道



其中,(1)和(2)为吸热反应通道,(3)为放热过程.显然,(3)通道产物 $C_6H_5O^-$ 离子和 H_2 在能量上占据优势,应是主要产物,但这却与实验结果^[23,24]相悖.因此,若要深入理解 OH^- 与苯的反应本质,有必要进行量子化学的理论计算,从而能够了解其反应机理、理解实验结果,而且还可以通过比较该反应与类似反应体系($O^- + C_6H_6$ 及 $OH^- + C_6H_6$)的不同,了解其内在的相互作用机制,为进一步深入研究羟基负离子的气相反应提供良好的依据,也为更深入地研究氧负离

子参与的反应提供更多的信息.

1 计算方法

密度泛函理论(DFT)不仅可以合理正确地处理含苯等较大的分子反应体系,获得苯的 D_{oh} 的正确构型,而且较之分子轨道理论还可以节省大量的计算时间^[16,25-27].因此,我们选取了B3LYP^[28,29]密度泛函理论处理羟基负离子和苯的反应体系,在6-31+G(*d,p*)基组水平下优化了反应物、中间体络合物(记为IM)、过渡态(记为TS)和产物的几何构型,并在相同的理论水平下得到了谐振频率和零点能(校正因子取为0.9857^[30]).为确认所选取的6-31+G(*d,p*)基组能足够反映势能面关键点的结构,比较了6-311++G(3*df*,3*pd*)基组重新优化的构型和频率.针对过渡态TS,则主要通过考察其所对应的唯一虚频振动模式以及内禀反应坐标(IRC)^[31,32]计算来确认其相关联的唯一反应物和产物.此外,还通过Mulliken电荷布居分析研究反应进行中所涉及的电荷转移过程.最后,采用G3MP2B3高精度算法^[33]计算了以上获得的势能面上各关键点的能量,绘制出了反应进程中各物种的相对能量图.需要特别指出的是,考虑到弥散函数对负离子反应体系的计算可能存在较大的影响,选用6-31+G(*d,p*)基组代替标准G3MP2B3理论中建议的6-31G(*d*)基组.以上所有的量子化学计算均在Gaussian 03程序包^[34]上完成.

2 反应机理

苯具有典型的 $H^{\delta-}$ 离域大 π 键,其负电荷集中在碳环骨架上,而环外的氢原子显示带正电.因此,当 OH^- 负离子从远端靠近苯分子时,应首先进攻氢原子与之形成离子诱导偶极络合物 $[C_6H_6 \cdots OH]^-$.我们分别用B3LYP/6-31+G(*d,p*)和B3LYP/6-311++G(3*df*,3*pd*)优化了 $[C_6H_6 \cdots OH]^-$ 的几何构型,得到了其结构参数和谐振频率,同时能量计算显示该过程强烈放热,表明富能络合物可能存在后续的异构或解离过程.最终获得的反应势能面上关键点的优化构型如图1所示.两种基组下得到的结构参数十分接近,说明当前的G3MP2B3方法中所选取的6-31+G(*d,p*)基组已经足够准确反映势能面关键点的信息.

采用G3MP2B3方法计算的各反应产物通道的反应焓 $\Delta_r H_{298}^{\ominus}$ 与实验值^[35,36]同列于表1.显然两反应焓数据十分接近,最大误差仅为 $6.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,这说明所选用的G3MP2B3高精度算法对此反应体系是

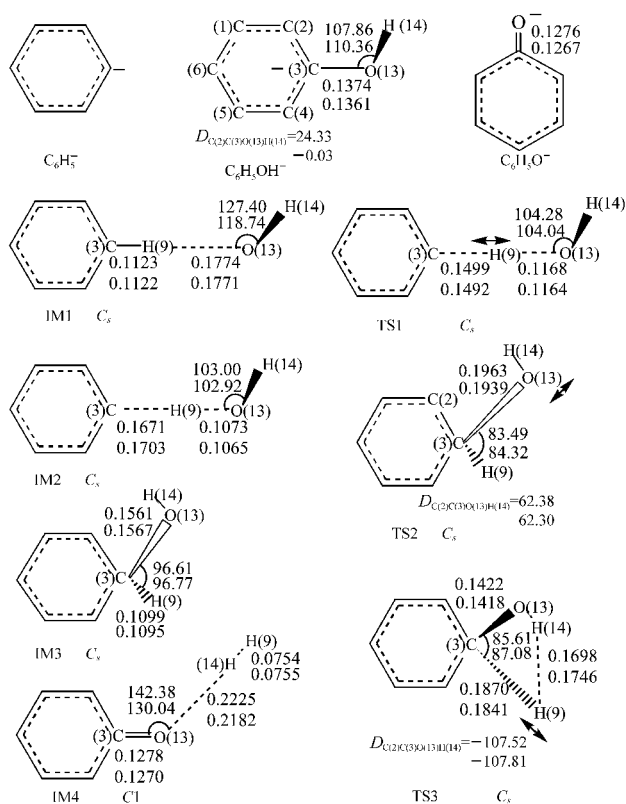


图1 主要的负离子产物, 中间体(IM)和过渡态(TS)的 B3LYP 优化构型

Fig.1 The B3LYP optimized geometries of main anion products, intermediates, and transition states

The upper parameters are calculated with the 6-31+G(*d,p*) basis set, while the lower values are gotten with the 6-311++G(3*df*,3*pd*) basis set. The units of bond lengths, bond and dihedral angles are in nanometer (nm) and degrees, respectively.

适用的。因此, 我们采用 G3MP2B3 算法计算了反应势能面各关键点的单点能量, 结果列于表 1, 由此随反应进程各物种的相对能量变化如图 2 示意。以下如无特别说明, 均采用 B3LYP/6-31+G(*d,p*)优化构型参数及 G3MP2B3 相对能量。

最初形成的离子诱导偶极络合物 IM1 结构如图 1 所示, 属于 C_s 点群, 活化的 C—H 键键长增加至 0.1123 nm, 较苯分子的 C—H 键键长 0.1086 nm 稍长, 而相互靠近的 H(9)(数字代表图 1 中的原子序号)和 OH⁻之间距离为 0.1774 nm, 小于通常的氢键键长。这意味着反应入口处的离子诱导偶极相互作用很强, 形成的络合物 IM1 较通常的氢键络合物更稳定, 相对于反应物为富能分子, 可资用能为 61.5 kJ·mol⁻¹, 由此可进一步发生异构和分子解离。如前所言, 其后续过程可能包括质子转移、置换氢及生成 H₂ 的产物通道, 我们将分别予以分析讨论。

表 1 反应势能面上关键点 0 K 时的总能量和相对能量及 298 K 时的反应焓变。

Table 1 The entire energies, relative energy at 0 K and reaction enthalpies at 298 K of key species on reaction potential energy surface

Species	ν_i/cm^{-1}	$E_i(\text{G3MP2B3})$	$\Delta E_i(\text{G3MP2B3})$	ΔH_{298}^\ominus
		hartree	(kJ·mol ⁻¹)	(kJ·mol ⁻¹)
C ₆ H ₆ +OH ⁻		-307.56117	0.0	0.0
C ₆ H ₅ +H ₂ O		-307.54847	33.3	34.9
C ₆ H ₅ OH+H		-307.44716	299.3	301.4
C ₆ H ₅ O ⁻ +H ₂		-307.60670	-119.5	-116.6
IM1		-307.58461	-61.5	-116.2 ^c
IM2		-307.57819	-44.7	
IM3		-307.57233	-29.3	
IM4		-307.60745	-121.5	
TS1	525i	-307.57948	-48.1	
TS2	214i	-307.56765	-17.0	
TS3	794i	-307.52356	98.7	

^a The unique imaginary frequencies of the transition states are summarized. They are calculated at the B3LYP/6-31+G(*d,p*) level with a scale factor of 0.9857^[30]; ^b from Ref.[35]; ^c from Ref.[36]

2.1 质子转移通道

羟基负离子具有很强的质子亲和势(PA=1633 kJ·mol⁻¹), 显然当其与苯发生反应时, 有可能直接抽取苯中的氢原子(或质子), 生成 C₆H₅+H₂O 或 C₆H₅+H₂O。需要说明的是, 尽管水的电子亲和势(electron affinity, EA, 1.31 eV^[37], 1.26 eV^[38], 1.20 eV^[39])略高于 C₆H₅·自由基的 EA(1.096 eV^[40], 1.20 eV^[41]), 但是当前的研究证实产物应该是 C₆H₅+H₂O, 相应的抽氢通道为质子转移过程, 伴随着负电荷由氧原子向苯环转移。

如图 2 所示, 富能分子 IM1 经由 TS1 异构为产物端离子络合物[C₆H₅...HOH]⁻(记为 IM2)。异构过程中, 分子体系始终保持 C_s 对称性。TS1 电子基态为 'A', 活化的 C(3)、H(9)和 O(13)三原子共线, 其中 C(3)—H(9)键断裂, H(9)—O(13)键生成, C₆H₅基团与水中氢原子以弱离子诱导偶极相互作用连接。TS1 的虚频值为 525i cm⁻¹, 虚频振动模式主要对应于 H(9)原子由 C(3)原子端向 O(13)原子方向迁移(如图 1 箭头所示), 且 IRC 计算证实其的确对应 IM1 和 IM2 络合物之间的异构通道, 如图 3 所示。同时 Mulliken 电荷布居分析也证实, 在 IM1 异构至 IM2 的过程中, OH⁻中氧原子上的负电荷由 -0.890e 显著变为

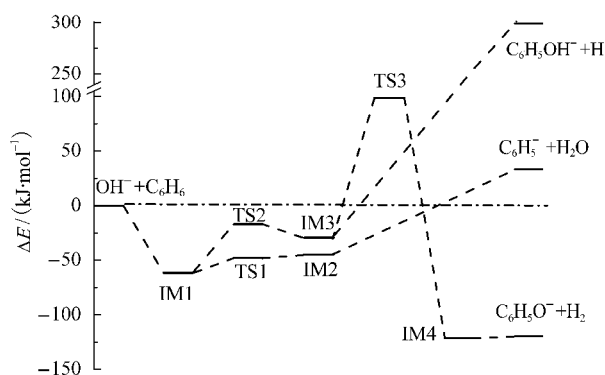


图2 羟基负离子与苯反应势能面上各关键点物种的G3MP2B3相对能量示意图

Fig.2 Schematic diagram of the G3MP2B3 relative energies of various key species on the reaction potential energy surfaces of hydroxyl anion with benzene

至 $-0.085e$, 而苯环上的电荷布居由 $-0.110e$ 增加至 $-0.915e$, 最终负电荷由初始的羟基负离子转移至苯环大 π 键上, 生成了 $C_6H_5^-$ 离子与 H_2O 形成的络合物离子. 而后者则可以通过碰撞解离生成 $C_6H_5^-$ 离子和中性水分子.

特别需要说明的是, 表1中IM2的能量较TS1高 $3.4\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. 这可能是由于G3MP2B3算法在计算非平衡结构的TS的能量时未考虑非动态相关能的贡献, 而且在G3MP2large基组计算单点能量时, 过多的弥散函数和极化函数对于TS1这种松散的分

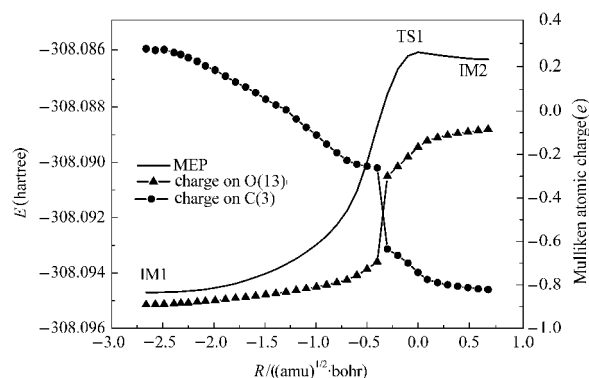


图3 B3LYP/6-31+G(d,p)水平上, $OH^- + C_6H_6$ 反应体系中由IM1异构为IM2的最小能量途径及Mulliken电荷布居分析

Fig.3 Minimum energy path (MEP) and Mulliken atomic charge (with hydrogens summed into heavy atoms) analysis for the isomerization process from IM1 to IM2 in the $OH^- + C_6H_6$ reaction system at B3LYP/6-31+G(d,p) level of theory

R represents reaction coordinate.

导致IM2和TS1的G3MP2B3能量顺序出现反常, 而且IM2与TS1的能量差异也小于G3MP2B3算法本身的平均绝对偏差(约 $5.2\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ^[33]). 对比IM1、IM2和TS1的分子结构, 很显然TS1是典型的晚期势垒, 靠近产物IM2出口端结构, 这也与能量关系相符合. 尽管IM1经TS1异构为IM2的过程需吸热 $16.8\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 但是所需能量仍然低于初始反应物(OH^- 和 C_6H_6)的总能量, 仍然是热力学允许的. 然而, 由IM2解离生成最终产物 $C_6H_5^-$ 和水分子则需吸热 $78.0\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 已超过初始反应物能量 $33.3\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 所以在低初始碰撞能条件下难以发生. 以往

2.2 置换氢的通道

富能的IM1还可以经过TS2异构为负离子中间体IM3. 异构过程中, 分子体系始终保持 C_s 点群对称性, 羟基负离子基团由面外向苯环的C(3)原子靠近, 同时H(9)原子偏离苯环平面. C(3)和O(13)的间距由IM1中的 0.2897 nm 显著缩短至TS2的 0.1963 nm , 继而至IM3成键 0.1561 nm . 尽管TS2相对于IM1的能垒为 $44.5\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 但仍低于初始反应物的总能量, 是热力学上允许的通道. 进一步的Mulliken电荷布居分析证实, 该异构过程也伴随着电荷转移, 其中氧原子上的部分负电荷由 $-1.035e$ 变为 $-0.651e$, 导致最终负电荷分布在苯环和氧原子 p 轨道形成的共轭键上. 富能的IM3有可能发生C(3)—H(9)键解离, 得到 $C_6H_5OH^-$ 离子和H原子, 部分优化的计算未发现该解离过程存在明显的势垒. 但是此通道的相对能量较高, 其值为 $328.6\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 甚至远超出初始反应物 $299.3\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 因此, 该解离过程在热力学上难以发生.

2.3 生成氢气通道

由IM3中间体出发, 还可以经TS3异构化为另一特殊的离子络合物 $[C_6H_5O\cdots H_2]^-$ (记为IM4), 继而解离生成 $C_6H_5O^-$ 离子和 H_2 分子. 如图1所示, TS3中C(3)—O(13)的键长进一步减小为 0.1422 nm , 而C(3)—H(9)键则直接断裂, H(9)原子逐渐转向羟基氢原子(即H(14)原子). 尽管由IM3生成IM4的过

程剧烈放热 $92.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 但是TS3的相对能量较高, 甚至超出初始反应物 $98.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 故这一变化同样在实验中难以发生. 尽管离子络合物IM4的结构很不寻常, 但是严格收敛条件下的计算证实O(13)—H(14)键之间的确存在着弱的 van der Waals 相互作用, 用以稳定该络合物构型. 进一步的部分优化计算表明 IM4 可以直接无势垒解离生成 $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$ 和 H_2 .

此外, IM3 还可以通过 H(9)原子向苯环相邻碳原子的迁移而生成开环的各种异构体. 但是基于苯环的强稳定性, 这样的异构过程可能对应极高的能垒, 在实验中难以发生, 本文中未作进一步的研究.

3 讨论

3.1 羟基负离子和苯的反应体系中各产物通道的比较

如前所述, 置换氢的产物通道能垒很高, 在一般实验条件下几乎不可能发生. 而生成 H_2 的产物通道虽为强放热过程, 但因相应势垒过高, 在一般的实验中也难以观测到. 质子转移通道也表现为吸热过程, 所以在低初始碰撞能条件下难以发生, 以往的实验^[23,24]中也的确未观测到水和 C_6H_5 离子的生成.

然而如图 2 所示, 当羟基负离子和苯发生反应时, 形成初始碰撞络合物 $[\text{C}_6\text{H}_6\cdots\text{OH}]^-$ 是典型的放热过程, 可以有效发生, 只是由于进一步解离通道吸热过多无法进行, 导致反应进程停留在中间体络合物阶段, 这与 Guo 和 Grabowski 实验^[20]中观测到唯一产物离子 $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}^-$ 的结果一致. 本文的研究中, $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}^-$ 离子可能对应三种不同的离子络合物结构, 即 IM1 $[\text{C}_6\text{H}_6\cdots\text{OH}]^-$ 、IM2 $[\text{C}_6\text{H}_5\cdots\text{HOH}]^-$ 和 IM3 $[\text{C}_6\text{H}_6\text{OH}]^-$. 如图 2 所示, 反应得到这三种中间体均是放热过程, 且相应的异构势垒也都处于初始反应物能量之下, 为热力学允许的变化. 在通常较低的初始能量条件下, IM1 由于能量最低是最稳定存在的结构, 因此应是实验中观测到的 $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}^-$ 离子的主要成份.

3.2 与氧负离子和苯的反应机理的比较

过去的研究^[11-16]显示, $\text{O}^- + \text{C}_6\text{H}_6$ 反应体系主要有 $\text{OH}^- + \text{C}_6\text{H}_5$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5 + \text{OH}$ 、 $\text{H} + \text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$ 及 $\text{C}_6\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$ 四种产物通道, 该反应不仅可以生成 OH^- , 而且与本文的 $\text{OH}^- + \text{C}_6\text{H}_6$ 反应体系有 C_6H_5 和 $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$ 两种共同的离子产物. 因此, 一旦氧负离子反应实验得到的 OH^- 离子进一步发生二次反应, 将会造成实验测量的各离子产物通道分支比不准确.

以往的理论研究^[11]和计算结果^[16]已阐述了 $\text{O}^- +$

C_6H_6 反应体系中发生 H 转移的过程. 氧负离子首先进攻苯环的氢原子, 形成稳定的离子诱导偶极络合物 $[\text{C}_6\text{H}_6\cdots\text{O}^-]$, 继而直接发生抽氢过程, 得到 $\text{C}_6\text{H}_5\cdot$ 和 OH^- 离子. Mulliken 电荷布居分析显示, 变化过程中负电荷始终处于氧原子上, 并没有发生分子内的电荷转移. 而羟基负离子和苯的反应体系中的质子转移通道则不同, 在形成类似的离子诱导偶极络合物 $[\text{C}_6\text{H}_6\cdots\text{OH}]^-$ 后, 苯环上的氢原子在 OH^- 基团的吸引下, 发生质子转移得到 H_2O 分子和 C_6H_5 离子, 伴随着负电荷沿氢键的转移.

事实上, 由于各物种的电子亲和势 EA 大小顺序是 $\text{C}_6\text{H}_5 \approx \text{H}_2\text{O} < \text{OH}^-$ ^[37-42], 因此在形成最终离子产物时, $\text{C}_6\text{H}_5 + \text{OH}^-$ 的稳定性远超过得到 $\text{C}_6\text{H}_5 + \text{OH}$, 导致 $\text{O}^- + \text{C}_6\text{H}_6$ 反应实验中仅观测到 OH^- 离子; 虽然 $\text{C}_6\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$ 与 $\text{C}_6\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}^-$ 的稳定性接近, 但势能面的特征使 $\text{OH}^- + \text{C}_6\text{H}_6$ 反应体系中更倾向于发生质子转移而不是抽氢原子的过程(如 2.1 节所述).

3.3 与氟负离子或羟基与苯反应中抽氢过程的比较

考虑到 OH^- 离子与氟负离子 F^- 具有相同的质子数和电子数, 其参与的反应可能具有一定的相似性, 我们还在 G3MP2B3 水平上研究了氟负离子与苯发生质子转移反应的机理. 氟负离子的质子亲和势($1554 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ^[43,44])较 OH^- 略小, 与苯反应同样先形成稳定的离子诱导偶极络合物 $[\text{C}_6\text{H}_6\cdots\text{F}]^-$, 并放热 $65.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. 部分优化和 Mulliken 电荷布居分析显示, 它可以直接发生质子转移并解离为 $\text{HF} + \text{C}_6\text{H}_5$, 此过程吸热 $112.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 因此在热力学上难以发生, 实验中唯一可能检测到的离子产物将是中间体络合物 $[\text{C}_6\text{H}_6\cdots\text{F}]^-$.

中性的 OH 与 OH^- 离子虽然有非常相似的分子结构, 但是由于前者具有开壳层电子结构, 在和苯反应时与后者表现出巨大的差异. 以往对 $\text{OH} + \text{C}_6\text{H}_6$ 反应的理论^[25,45,46]和实验^[47-49]研究表明, 该反应体系有 $\text{C}_6\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + \text{H}$ 及 $\text{C}_6\text{H}_6\text{OH}$ 三种主要的产物通道. 由于我们主要关心其中的抽氢通道 (对于 $\text{OH} + \text{C}_6\text{H}_6$ 反应而言, 是质子转移通道), 这里只比较两者的相应抽氢过程. 在开壳层的 $\text{OH} + \text{C}_6\text{H}_6$ 反应体系中, 反应物经早期过渡态可直接抽氢得到产物水和 C_6H_5 , 放热 $11.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; 而本文的 $\text{OH}^- + \text{C}_6\text{H}_6$ 反应体系中, 反应物则经一晚期势垒得到产物端离子络合物 $[\text{C}_6\text{H}_5\cdots\text{H}_2\text{O}]^-$, 进而得到终产物水和 C_6H_5 离子, 总过程吸热 $33.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. 考虑到羟基较羟基负离子的质子亲和势小, 即 $\text{PA}(\text{OH}) = 593.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ^[50]; PA

(OH⁻)=1633 kJ·mol⁻¹[20,21]), 这样的结果也是合理的。

4 结论

在 G3MP2B3 理论水平下研究了羟基负离子与苯的反应机理. 针对可能存在的主要热力学产物通道, 如质子转移、置换氢、生成氢气的反应过程进行了深入系统的研究. 计算结果证实了前人的实验观测结果 [23,24]: 其主要产物是离子络合物 C₆H₇O⁻. 具体而言, OH⁻与 C₆H₆ 首先形成富能的离子诱导偶极络合物[C₆H₆···OH]⁻, 继后经异构和解离得到各种终产物离子. 其中, 置换氢的产物通道为强吸热过程(299.3 kJ·mol⁻¹), 实际条件下难以发生; 生成氢气的反应通道虽然是强放热过程($\Delta_r H_{298}^\ominus = -116.6$ kJ·mol⁻¹), 但其相应的反应能垒过高也无法有效进行; 而质子转移通道由于相对吸热较低(33.3 kJ·mol⁻¹), 在实际的实验研究中有可能发生. 当反应物初始碰撞能量不足时, 此通道将停留在中间体络合物[C₆H₆···OH]⁻阶段, 也就是 Guo 和 Grabowski 的实验[24]中所观测到的唯一产物离子 C₆H₇O⁻, 而在流动反应管研究氧负离子与苯的反应[12-15]中, 由于初始生成的 OH⁻离子及制备 O⁻时伴生的 OH⁻离子在电场的作用下具有相当大的初始能量, 超过了质子转移通道的吸热限制, 则可以有效地与苯发生质子转移反应, 最终得到C₆H₅和水, 从而减小了O⁻+C₆H₆反应终产物中OH⁻离子的数量, 影响过去实验测量得到的离子通道分支比[12-15]. 本文同时计算对比了 OH⁻+C₆H₆、O⁻+C₆H₆、F⁻+C₆H₆ 以及 OH+C₆H₆ 等反应体系抽氢过程的差异, 反映了抽氢能力与质子亲和势之间的正比关系, 并结合 Mulliken 电荷布居分析研究了其中可能涉及的分子内电荷转移过程.

References

- Bowers, M. T. Gas phase ion chemistry. New York: Academic Press, 1979: 45-78
- Wayne, R. P. Chemistry of atmosphere. New York: Oxford University Press, 1985: 225-252
- Valentine, J. S. Active oxygen in biochemistry. London: Blackie Academic & Professional Press, 1995: 44-47, 213-222
- Fialkov, A. B. *Prog. Energy Combust. Sci.*, **1997**, **23**: 99
- Kono, A. *Appl. Surf. Sci.*, **2002**, **192**: 115
- Groat, L. A.; Hawthorne, F. C.; Rossman, G. R.; Scotierctt, T. *Can. Mineral.*, **1995**, **33**: 609
- Sieck, L. W.; Jennings, K. R.; Burke, P. D. *Anal. Chem.*, **1979**, **51**: 2232
- Wilcox, C. S. *Curr. Hypertens. Rep.*, **2002**, **4**: 160
- Chen, J. B.; Su, Y. Z.; Jacobson, R. A.; Angelici, R. J. *J. Organomet. Chem.*, **1996**, **512**: 149
- Fehsenfeld, F.; Ferguson, E.; Schmeltekopf, A. *J. Chem. Phys.*, **1966**, **45**: 844
- Lee, J.; Grabowski, J. J. *Chem. Rev.*, **1992**, **92**: 1611 and references therein
- 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. New York: Plenum Press, 1972: 473-478
- 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
- Zhao, Y. G.; Zhou, X. G.; Yu, F.; Dai, J. H.; Liu, S. L. *Acta Phys. - Chim. Sin.*, **2006**, **22**: 1095 [赵英国, 周晓国, 于 锋, 戴静华, 刘世林. 物理化学学报, **2006**, **22**: 1095]
- Yu, F.; Zhao, Y. G.; Wang, Y.; Zhou, X. G.; Liu, S. L. *Acta Chim. Sin.*, **2007**, **65**: 899 [于 锋, 赵英国, 王 勇, 周晓国, 刘世林. 化学学报, **2007**, **65**: 899]
- Krishnakumar, E.; Srivastava, S. K. *Phys. Rev. A*, **1990**, **41**: 2445
- Grabowski, J. J.; Melly, S. J. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, **1987**, **81**: 147
- Smith, J. R.; Kim, J. B.; Lineberger, W. C. *Phys. Rev. A*, **1997**, **55**: 2036
- Schulz, P. A.; Mead, R. D.; Jones, P. L.; Lineberger, W. C. *J. Chem. Phys.*, **1982**, **77**: 1153
- Neumark, D. M.; Lykke, K. R.; Andersen, T.; Lineberger, W. C. *Phys. Rev. A*, **1985**, **32**: 1890
- Spanel, P.; Pavlik, M.; Smith, D. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, **1995**, **145**: 177
- Guo, Y. L.; Grabowski, J. J. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, **1992**, **117**: 299
- Tokmakov, I. V.; Lin, M. C. *J. Phys. Chem. A*, **2002**, **106**: 11309
- Moran, D.; Simmonett, A. C.; Leach, F. E.; Allen, W. D.; Schleyer, P. R.; Schaefer, H. F. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, **128**: 9342
- Charles, W.; Bauschlicher, J. *Chem. Phys. Lett.*, **1995**, **246**: 40
- Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B*, **1988**, **37**: 785
- Becke, A. D. *J. Chem. Phys.*, **1993**, **98**: 5648
- Merrick, J. P.; Moran, D.; Radom, L. *J. Phys. Chem. A*, **2007**, **111**: 11683
- Gonzalez, C.; Schlegel, H. B. *J. Chem. Phys.*, **1989**, **90**: 2154
- Gonzalez, C.; Schlegel, H. B. *J. Phys. Chem.*, **1990**, **94**: 5523
- Baboul, A. G.; Curtiss, L. A.; Redfern, P. C.; Raghavachari, K. *J. Chem. Phys.*, **1999**, **110**: 7650
- Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; et al. Gaussian 03, Revision B. 05. Pittsburgh PA: Gaussian Inc., 2003
- Lias, S. G.; Bartmess, J. E.; Liebman, J. F.; Holmes, J. L.; Levin, R. D.; Mallard, W. G. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **1988**, **17**: supplement No.1
- 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**: supplement No.1
- 37 Ballard, R. E. *Chem. Phys. Lett.*, **1972**, **16**: 300
- 38 Pleskov, Y. V.; Rotenberg, Z. A. *J. Electroanal. Chem.*, **1969**, **20**: 1
- 39 Griffiths, W. J.; Harris, F. M. *Org. Mass Spectrom.*, **1987**, **22**: 559
- 40 Gunion, R. F.; Gilles, M. K.; Polak, M. L.; Lineberger, W. C. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, **1992**, **117**: 601
- 41 Hacaloglu, J.; Gaines, A.; Suzer, S. *Org. Mass Spectrom.*, **1993**, **28**: 285
- 42 Smith, J. R.; Kim, J. B.; Lineberger, W. C. *Phys. Rev. A*, **1997**, **55**: 2036
- 43 Blondel, C.; Delsart, C.; Goldfarb, F. *J. Phys. B*, **2001**, **34**: L281
- 44 Martin, J. D. D.; Hepburn, J. W. *Faraday Disc.*, **2000**, **115**: 416
- 45 Cheney, B. V. *J. Mol. Struct. -Theochem*, **1996**, **364**: 219
- 46 Barckholtz, C.; Barckholtz, T. A.; Hadad, C. M. *J. Phys. Chem. A*, **2001**, **105**: 140
- 47 Lin, S. C.; Kou, T. C.; Lee, Y. P. *J. Chem. Phys.*, **1994**, **101**: 2098
- 48 He, Y. Z.; Mallard, W. G.; Tsang, W. *J. Phys. Chem.*, **1988**, **92**: 2196
- 49 Manion, J. A.; Louw, R. *J. Phys. Chem.*, **1990**, **94**: 4127
- 50 Hunter, E. P.; Lias, S. G. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **1998**, **27**(3): 413