

CH₃C(O)O₂ + HO₂ 反应机理的理论研究*

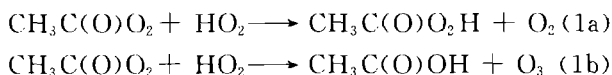
周玉芝^{1,2} 张绍文¹ 李前树^{1**}

1. 北京理工大学物理化学研究所, 北京 100081; 2. 北京教育学院生化环境系, 北京 100044

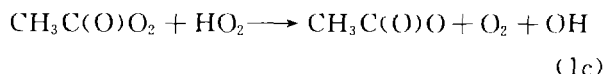
摘要 用量子化学密度泛函方法, 在 B3LYP/6-31+G(d, p) 和 B3LYP/6-311++G(d, p) 水平上研究了乙酰过氧自由基(CH₃C(O)O₂)和氢过氧自由基(HO₂)的反应机理. 研究表明, 该反应是在单、三态势能面上的多通道反应. 三重态的势能面低于单重态的势能面. 各反应的通道入口存在以氢键结合的松散络合物. 该反应体系的主要产物是过乙酸, 它将进一步分解释放 OH 自由基.

关键词 乙酰过氧自由基 氢过氧自由基 DFT 反应机理

乙酰过氧自由基(CH₃C(O)O₂)是大气污染物光化学反应过程以及碳氢化合物燃烧过程中的重要中间产物. 它可与其他过氧自由基以及 NO₂ 发生一系列化学反应. 在污染比较严重的大气中, 乙酰过氧自由基可与 NO₂ 反应生成重要光化学烟雾成分——过氧硝酸乙酰酯(PAN); 而在比较清洁的大气环境中, 由于 NO₂ 的浓度较低, 乙酰过氧自由基与其他过氧自由基, 如氢过氧自由基(HO₂)的反应就成为引起人们高度重视的一类化学反应^[1,2]. Niki 等首先对乙酰过氧自由基与氢过氧自由基的反应进行了实验研究^[3]. 他们的研究表明该反应有两条反应通道:



即通道(1a)产生过乙酸和氧气, 通道(1b)产生乙酸和臭氧, 而且通道(1a)和通道(1b)的反应分支比分别是 0.75 和 0.25. 在后续的实验研究中, Moortgat^[4]与 Tomas^[5]的结果与 Niki 的一致. 然而, Crawford^[6]采用与 Niki 相似的实验手段, 获得的通道(1a)和通道(1b)的反应分支比分别为 0.9 和 0.1. 最近, Hasson^[7]等又报道了另外一条通道:



他们测得的通道(1a)、通道(1b)以及通道(1c)的反应分支比分别是 0.4 : 0.2 : 0.4. 之所以会出现上述实验研究结果的不一致, 是因为实验研究这类双自由反应体系存在很大难度并可能有很多不确定因素. 例如体系中除存在 CH₃C(O)O₂ + HO₂ 的反应外, 还存在 CH₃C(O)O₂ 的自吸反应以及 HO₂ 的自吸反应等, 这些反应互相竞争, 影响自由基衰减并进而影响反应动力学^[2]. 显然, 对乙酰过氧自由基与氢过氧自由基反应的理论研究, 将有助于掌握反应机理和解释实验现象. 本文的目的是利用量子化学方法, 确定反应途径以及重要的反应中间体, 从而探讨反应机理.

1 计算方法

考虑到本研究体系分子的大小, 采用了 DFT 中的 B3LYP 方法, 在 6-31+G(d, p) 和 6-311++G(d, p) 基组下对反应势能面上的反应物、产物、中间体和过渡态的几何构型进行了全优化, 并在相同理论水平上进行了频率振动分析. 振动频率计算表明, 优化所得反应物、产物及中间体均无虚

2005-11-14 收稿, 2005-12-23 收修改稿

* 国家自然科学基金资助项目(批准号: 20373007)

** 通讯作者, E-mail: qqli@bit.edu.cn

频, 而各过渡态有且仅有一个虚频. 此外, 采用内禀坐标方法核实了从过渡态分别到达反应物和产物的反应路径. 所有的计算工作用 Gaussian 03 程序完成^[8].

2 结果和讨论

2.1 乙酰过氧自由基($\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$)与氢过氧自由基(HO_2)

对乙酰过氧自由基与氢过氧自由基在 B3LYP/6-31+G(d, p) 和 B3LYP/6-311++G(d, p) 水平上进行了几何优化, 结果见图 1. 乙酰过氧自由基具有相对于羰基的 Z 式和 E 式两种异构体, 它们的相对能量见表 1. B3LYP/6-31+G(d, p) 和 B3LYP/6-311++G(d, p) 水平上的计算均表明这两种异构体的能量十分接近.

表 1 计算的 $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$ 异构体的相对能量($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)

	B3LYP/6-31+G(d, p)		B3LYP/6-311++G(d, p)	
	E_{rel} (ZPE ^a) 校正)	E_{rel} (无 ZPE 校正)	E_{rel} (ZPE 校正)	E_{rel} (无 ZPE 校正)
Z- $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$	2.50	3.26	1.10	1.72
E- $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$	0.00	0.00	0.00	0.00

a) ZPE 指零点能

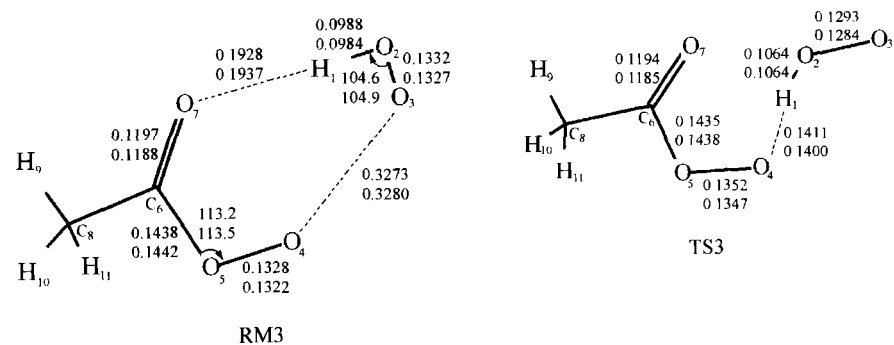
表 2 计算的各驻点的最低频率(cm^{-1})和零点能($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)

	B3LYP/6-31+G(d, p)		B3LYP/6-311++G(d, p)	
	最低频率	零点能	最低频率	零点能
Z- $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$	68	136.39	68	135.89
E- $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$	136	137.16	136	136.51
HO_2	1166	37.03	1155	36.95
RM1	31	180.16	30	179.39
TS1	19i	178.67	16i	178.03
RM2	15	178.89	16	178.32
TS2	274i	173.06	281i	172.18
PM1	16	180.95	18	180.55
$\text{CH}_3\text{C}(\text{O}) + \text{O}_2\text{H}$	61	170.24	57	169.74
RM3	14	178.89	16	178.34
TS3	695i	168.44	763i	167.43
PM2	30	181.75	29	181.17
TS4	267i	181.68	273i	181.46
RM4	54	185.63	58	185.07
TS5	528i	174.25	719i	172.83
$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$	71	161.98	73	161.54
O_3	698	16.84	710	16.62
TS6	183i	173.87	194i	172.84
PM3	22	175.15	19	174.12
$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}$	38	125.10	40	124.61
HO_2O	220	46.13	173	45.42
O_2	1641	9.82	1633	9.77

2.2 反应机理

对于双自由基的反应体系, 总的自旋多重度是 1 或 3. 我们用 B3LYP/6-31+G(d, p) 和 B3LYP/6-311++G(d, p) 方法优化了两种多重度下反应中各驻点的平衡几何构型, 见图 1. 在表 2 中列出了各驻点的最低频率和零点能. 图 2 为 B3LYP/6-31+G(d, p) 水平单、三态的考虑零点能校正的各驻点的相对能量(以反应物为能量零点). 由于 B3LYP/6-31+G(d, p) 和 B3LYP/6-311++G(d, p) 方法得到的结果基本一致, 以下主要讨论 B3LYP/6-31+G(d, p) 的结果.

2.2.1 三重态下的反应路径 在三重态势能面上, Z- $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$ 与 HO_2 首先形成一个反应络合物 RM1, RM1 经由一个扭曲的位垒 TS1 生成中间体 RM2; RM2 再经由氢迁移的过渡态 TS2 生成产物络合物 PM1, 进而产生过乙酸($\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2\text{H}$)和三态的氧气分子. 反应络合物 RM1 具有平面七员环结构, 其中, H^1 与 O^7 及 H^9 与 O^3 的距离分别是 0.1818 和 0.2469 nm, 表明在 RM1 中存在较强的氢键. 与独立的反应物($\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$ 和 HO_2) 相比, RM1 的 H^1-O^7 及 C^6-O^7 键的键长分别伸长约 0.001 nm, 而其 C^6-O^5 键的键长缩短了约 0.002 nm. 在中间体 RM2 中, $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$ 和 HO_2 两部分亦主要由氢键联结. H^1 与 O^7 的距离是 0.1934 nm, 这表明在 RM1 中存在较强的氢键. PM1 是一个三态的产物络合物. PM1 的键长及键角与独立的产物($\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2\text{H}$ 和 O_2) 的键长及键角的数值十分接近. $\text{H}^1 \cdots \text{O}^3$ 的距离是 0.2556 nm, 表明 H^1 与 O^3 之间的氢键作用比较弱. 在 PM1 中, $\text{O}^2=\text{O}^3$ 部分与过乙酸部分处于同一平面中. 二面角的数值清晰地反映出了这一特征: 二面角 $\text{O}^3\text{O}^2\text{O}^4\text{O}^5 = 0.0^\circ$. 对 PM1 的分子轨道进行分析发现, 对应于 $\text{O}^2=\text{O}^3$ 部分的两个 π^* 轨道是单占据的, 而且自旋平行. 另外, PM1 中 O^2 和 O^3 自旋密度分别是 0.99 和 1.01. 所有这些都说明 PM1 是由过乙酸分子和三态的氧气分子形成的络合物. TS2 是三态势能面上氢迁移的过渡态. 在 TS2 中, 角 $\text{O}^2\text{H}^1\text{O}^4$ 的数值是 163° , 表明 $\text{O}^2 \cdots \text{H}^1 \cdots \text{O}^4$ 接近线性. 与反应络合物 RM2 相比, TS2 中将断裂的 $\text{H}^1 \cdots \text{O}^7$ 键的键长仅增加 0.0040 nm, 而将生成的 $\text{O} \cdots \text{H}$ 键的长度是 0.1557 nm. 显然, TS2 是一个反应物型的过渡态.



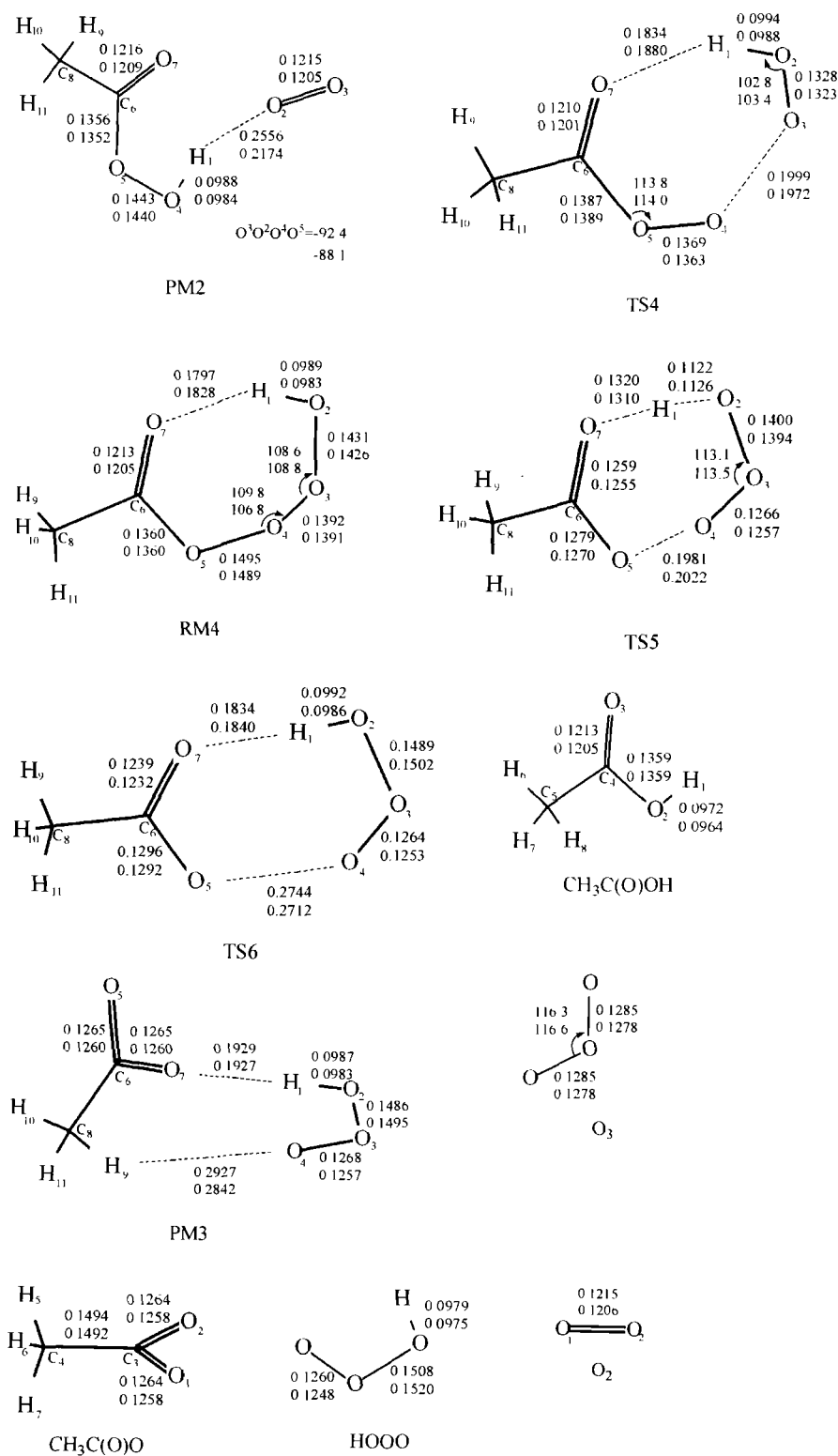


图 1 在 B3LYP/6-31+G(d, p) 和 B3LYP/6-311++G(d, p) 水平上各驻点的几何构型
图中标注的两行数据, 上行为 B3LYP/6-31+G(d, p) 水平, 下行为 B3LYP/6-311++G(d, p) 水平的结果,
键长的单位是 nm, 键角的单位是 (°)

通过对反应物和产物进行振动频率分析, 获得它们的热化学数据, 进而计算了 $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2 + \text{HO}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2\text{H} + \text{O}_2$ 的反应热. 在 B3LYP/6-31+G(d, p) 和 B3LYP/6-311++G(d, p) 水平上计算得到反应热 ΔH_{298}° 均为 $182 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 与文献上的 $180 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 符合得很好^[9]. 由于上述反应是强放热的, 放出的能量有可能转化为初生的过乙酸分子的热力学能而使其活化. B3LYP/6-31+G(d, p) 水平的计算结果表明, 过乙酸需要 153 kJ/mol 的能量而发生 $\text{O}_2\text{-O}_3$ 键断裂, 分解为 $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}$ 自由基和 HO 自由基. 因此有理由相信, 一部分初生的过乙酸分子将分解为 $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}$ 自由基和 HO 自由基. 这一结论与 Hasson^[7] 等检测到 $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2 + \text{HO}_2$ 反应体系有大量 OH 生成的实验现象吻合.

2.2.2 单重态下的反应路径 单重态下的反应路径比较复杂. 乙酰过氧自由基与氢过氧自由基首先结合成反应络合物 RM3. RM3 具有与 RM2 几乎相同的结构和能量, 而且 RM3 与 RM2 具有极其相似电子自旋密度分布. 例如, 在 RM2 中, O^3 和 O^1 的电子自旋密度分别是 0.72 和 0.77, 而在 RM3 中, O^3 和 O^1 的电子自旋密度分别是 -0.71 和 0.78. 可见, 反应络合物 RM3 与 RM2 在结构和能量上几乎是不可区分的. 之所以出现上述现象是由于 RM2 与 RM3 均是由氢键结合的松散的反应物络合物, 两个自由基端的距离约为 0.33 nm , 其相互作用并不强, 因而单、三态反应络合物在能量上相差不大.

从 RM3 开始, 有两条可能的分支路径: 一是经由过渡态 TS3 发生氢迁移而生成产物络合物 PM2, 进而产生过乙酸和单态的氧气分子; 另一条是经由过渡态 TS4 而转成一个势阱更低的络合物 RM4. 由于过渡态 TS3 的势垒比 TS4 低约 $5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 因此这两个反应途径是互相竞争的. 过渡态 TS3 与三态过渡态 TS2 相似, 也是一个反应物型的过渡态. 在 TS3 中, 欲断裂的 $\text{H} \cdots \text{O}$ 键仅拉伸至 0.1064 nm , 而将生成的 $\text{H} \cdots \text{O}$ 键键长是 0.1411 nm . PM2 是单

态氧气分子与过乙酸形成的产物络合物, 前面已知 PM1 是三态氧气分子与过乙酸形成的产物络合物, 因此 PM1 和 PM2 在能量上相差悬殊. PM2 与 PM1 在结构上的主要区别是: 在 PM1 中, $\text{O}^2 = \text{O}^3$ 部分与过乙酸部分处于同一平面中 ($\text{O}^3\text{O}^2\text{O}^1\text{O}^5 = 0.0^\circ$); 在 PM2 中, O^2 原子位于过乙酸部分的平面上, 但 O^3 原子不在过乙酸部分的平面上, 而且 $\text{O}^2 = \text{O}^3$ 部分与过乙酸部分近似垂直 ($\text{O}^3\text{O}^2\text{O}^1\text{O}^5 = -92.4^\circ$). RM4 是一个四氧中间体. 由于化学键的扭转, RM4 可有多种异构体. 为了简便起见, 这里仅给出它的最稳定构型(见图 1). RM4 具有环形结构, 其 H^1 和 O^7 的距离是 0.1797 nm , 表明在 RM3 中 H^1 和 O^7 之间存在强的氢键作用. 相对于初始的反应物 ($\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2 + \text{HO}_2$), RM4 的势阱深度是 59.5 kJ/mol , 较 RM2 的势阱低 $35.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

从 RM4 开始, 又有两条可能的分支路径. 第一条分支路径是经由一个七员环过渡态 TS5 而生成臭氧和乙酸. 过渡态 TS5 是一个协同的过渡态, 其 $\text{H}^1 \cdots \text{O}^2$ 键伸长到 0.1122 nm ; 同时, $\text{O}^4 \cdots \text{O}^5$ 键伸长到 0.1981 nm . TS5 的势垒高度仅有 $4.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 因此, 一旦有 RM4 生成, 它可快速发生反应而释放臭氧和乙酸.

RM4 还可发生 $\text{O}_4\text{-O}_5$ 键断裂而生成 $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}$ 和 HO_2O . 在这一过程中有一产物型的过渡态 TS6. 在 TS6 中, $\text{O}^4 \cdots \text{O}^5$ 距离已达 0.2745 nm . TS6 的势垒高度是 $24.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 比 TS5 的势垒高出 $19.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 因此该反应路径并不是一条在能量上占优势的反应路径. 但是, 由于 TS6 的能量比总的反应物能量低 $34.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 因此仍有可能有部分 RM4 分解为 $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}$ 和 HO_2O . 另外, 由于在常温下存在以下平衡:^[10]



因此最终将会有一定量 HO 自由基生成.

综上所述, 乙酰过氧自由基与氢过氧自由基在单态势能面上既有过乙酸和单态氧气分子生成, 也有臭氧和乙酸等产物放出.

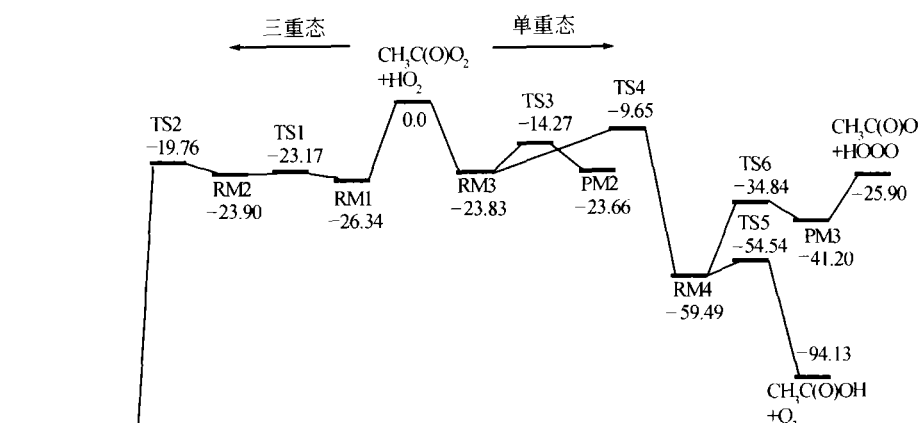


图2 B3LYP/6-31+G(d, p)水平的单重态和三重态下反应的势能面(kJ/mol)

3 总结

对乙酰过氧自由基($\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$)与氢过氧自由基(HO_2)反应的DFT理论研究发现,该反应具有多条反应通道.由于三态势能面上形成的反应络合物能量较低,而且发生的化学反应具有相对较低的反应势垒,所以三态势能面上的反应占有优势,即 $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2\text{H} + \text{O}_2$ 为主要反应,主要产物是过乙酸.值得注意的是在反应过程中产生的过乙酸将发生分解放出 $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}$ 和 HO ,这一方面会影响最终的产物比例,另一方面产生了对环境影响较大的 HO 自由基.另外,由于在反应的通道入口存在以氢键结合的松散络合物,因此可以得出 $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2 + \text{HO}_2$ 反应的反应速率常数将随温度的升高而下降.这一结论与实验结果相一致.需要指出的是,目前的研究工作虽然只是定性的,但是很好地解释了实验现象,深入的理论研究有待进一步进行.

参考文献

- Wallington T J, Dagaut P, Kurylo M J. Ultraviolet absorption cross sections and reaction kinetics and mechanisms for peroxy radicals in the gas phase. *Chem Rev*, 1992, 92: 667—710
- Tyndall G S, Cox R A, Granier C, et al. Atmospheric chemistry of small peroxy radicals. *J Geophys Res*, 2001, 106: 12157—12182
- Niki H, Maker P D, Savage C M, et al. FTIR study of the kinetics and mechanism for Cl-atom-initiated reactions of acetaldehyde. *J Phys Chem*, 1985, 89: 588—591
- Moortgat G K, Veyret B, Lesclaux R. Kinetics of the reaction of HO_2 with $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$ in the temperature range 253—368 K. *Chem Phys Lett*, 1989, 160: 443—447
- Tomas A, Villenave E, Lesclaux R. Reactions of the HO_2 radicals with CH_3CHO and $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$ in the gas phase. *J Phys Chem A*, 2001, 105: 3505—3514
- Crawford M A, Wallington T J, Szenté J J, et al. Kinetics and mechanism of the acetylperoxy + HO_2 reaction. *J Phys Chem A*, 1999, 103: 365—378
- Hasson A S, Tyndall G S, Orlando J J. A product yield study of the reaction of HO_2 radicals with ethyl peroxy($\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2$), acetyl peroxy($\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$), and acetonyl peroxy($\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}_2$) radicals. *J Phys Chem A*, 2004, 108: 5979—5989
- Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. Gaussian 03, Revision B. 05; Gaussian Inc.: Pittsburgh, PA, 2003
- IUPAC subcommittee on gas kinetic data evaluation-data sheet HO_x - VOC54. <http://www.iupac.kinetic.ch.cam.ac.uk/>. [2002-8-9]
- Jungkamp T P W, Seinfeld J H. The enthalpy of formation of trioxo radicals ROOO . *Chem Phys Lett*, 1996, 257: 15—22