

单态卡宾与臭氧反应机理的量子化学研究

李来才 廖显威

(四川师范大学化学系 成都 610066)

王 欣 田安民*

(四川大学化学系 成都 610064)

摘要 为了研究单态卡宾与臭氧反应机理,本文采用密度泛函理论的 Gaussian-3 方法(G3B3)优化了反应物、中间体、过渡态和产物的几何构型。探讨了单态卡宾与臭氧反应可能途径,并通过频率分析对过渡态和中间体进行了验证。研究表明:单态卡宾与臭氧反应有两条反应通道,分别具有亲核反应和亲电反应特征,相对而言亲核反应通道较易发生,且为强放热反应。

关键词 臭氧,卡宾,过渡态,G3B3 方法

Ab initio Investigation on Reaction of Ozone with Singlet Carbene

LI Lai - Cai LIAO Xian - Wei

(Department of Chemistry, Sichuan Normal University, Chengdu, 610066)

WANG Xin TIAN An - Min*

(Department of Chemistry, Sichuan University, Chengdu, 610064)

Abstract The reaction mechanism of ozone and singlet carbene has been studied by means of the Gaussian-3 method to optimize the geometries of reactions, transition states, intermediates and products. The energies and structures of the important transition states, intermediates are reported for the first time. The results show that there are two different reaction pathways on the reaction of singlet carbene and ozone; the two reaction pathways may take place under suitable condition and nucleophilic reaction is relatively easier. Furthermore, two reactions are strong exothermic reactions.

Keywords ozone, carbene, transition state, Gaussian-3(B3) method

臭氧层损耗是人类面临的重要环境问题,各国投入大量人力、物力研究有关破坏臭氧的化学物质及作用机制等问题^[1~4]。氯氟烃是现在人们公认的损耗臭氧的化学物质,其作用机制是在平流层中光离解出氯原子催化臭氧的损耗^[5]。但氯氟烃离解过程中产生的活性分子:CH₂, CCl₂ 等双自由基也将参

与对臭氧的损耗,尤其是卡宾(CH₂),工业生产废气中的有机烃类化合物在大气平流层中光离解产生卡宾的可能性很大,从我们以前对卡宾与氢氰酸^[6]、卡宾与一氧化碳和甲醛的反应机理的研究结果^[7]看,卡宾有很强的化学反应活性,其对臭氧的损耗不能忽视,本文重点研究单态卡宾与臭氧的反应机理,以

* E-mail: suqcp@mail.sc.cninfo.net

收稿日期:2000-09-18,修回日期:2000-11-13,定稿日期:2000-12-28,国家自然科学基金(29873029)资助项目

(Received September 18, 2000. Revised November 13, 2000. Accepted December 28, 2000)

求揭示卡宾对臭氧损耗行为的机理。

1 计算方法

本文的计算采用 G3B3^[9]方法,这种方法是在 G2^[10]基础上改进而来的,其计算结果的可靠性优于 G2.分子几何构型优化是在 B3LYP/6-31G* 水平上进行的,在此构型基础上进行了多个单点能量校正,其计算结果有很高的可信性.我们用 G3B3 方法优化了单态卡宾与臭氧反应势能面上各驻点的几何构

型,通过振动分析结果确认中间体和过渡态.全部计算工作用 Gaussian 98 程序完成.

2 结果与讨论

2.1 反应机理分析

为了研究单态卡宾与臭氧的反应机理,我们采用 G3B3 方法优化了反应势能面上各驻点(反应物、产物、中间体和过渡态)的几何构型,计算结果显示,单态卡宾与臭氧反应存在两条反应通道,示意如下:

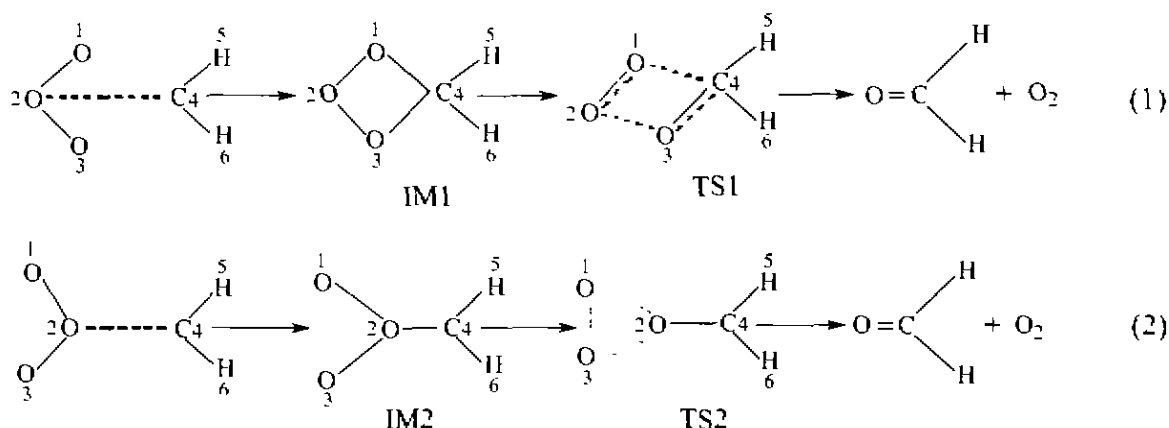


图1 $\text{O}_3 + \text{CH}_2 \rightarrow \text{OCH}_2 + \text{O}_2$ 反应机理示意图

Fig.1 $\text{O}_3 + \text{CH}_2 \rightarrow \text{OCH}_2 + \text{O}_2$ reaction mechanism sketch map

其一:卡宾与臭氧面向加生成环状中间体 IM1, 中间体 IM1 经过渡态(TS1)裂解生成甲醛和氧气.其二:卡宾与臭氧背向加生成生成中间体 IM2, 经过渡态 TS2 后分裂生成甲醛和氧气.我们的研究还发现:生成稳定中间体 IM1 和 IM2 反应过程均无活化能,即:随两分子靠近,体系能量降低直接生成稳定中间体.

G3B3 方法计算的构型是在 B3LYP/6-31G* 水平上进行的,作为比较,我们又在 B3LYP/6-311++G** 水平上对上述各驻点进行了优化,反应物和产物构型见图 2,反应中间体及过渡态的构型参数列于表 1 中.

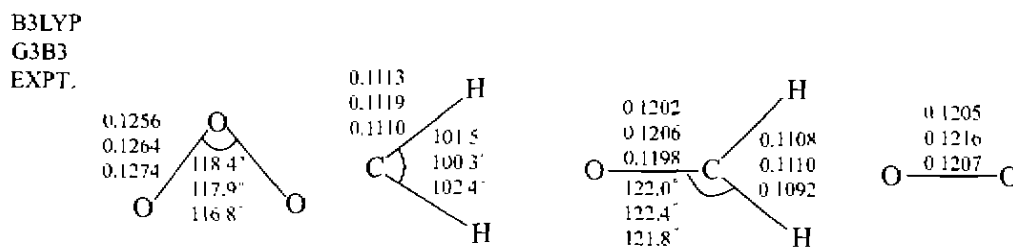


图2 反应物和产物构型[键长/nm,键角/(°)]

Fig.2 Optimized geometry of reactants and products (bond length unit: nm, angle unit: degree)

由图 2 反应物和产物的构型参数我们可以看出,G3B3 方法和 B3LYP/6-311++G** 方法对反

应物和产物的优化结果与实验值均很接近,其相应的计算结果是可以接受的.相对而言,B3LYP/6-

311 + + G⁺ 方法计算结果更好, 所以我们在确定中间体和过渡态构型时仍列出两种方法计算的结果.

从表 I 中间体和过渡态构型参数我们可以看出, G3B3 方法和 B3LYP/6-311 + + G⁺ 方法的优化结果接近. 我们现以 G3B3 方法对中间体和过渡态优化结果分析化学反应过程的合理性, 在 IM1 → TS1 过程中, O(1)—O(2) 的键长由 0.1481 nm → 0.1322 nm, O(3)—C(4) 键长由 0.1426 nm → 0.1347 nm, O(2)—O(3) 的键长由 0.1481 nm → 0.2027 nm, O(1)—C(4) 的键长由 0.1426 nm → 0.1532 nm 体现了在 IM1 → TS1 反应过程中, O(1)—O(2) 和 O(3)—

C(4) 键由单键转化为双键, 而 O(2)—O(3) 和 O(1)—C(4) 的键断裂的反应过程. 在 IM2 → TS2 过程中, O(1)—O(2) 和 O(2)—C(3) 的键长由 0.1359 nm → 0.1648 nm, O(2)—C(4) 的键长由 0.1302 nm → 0.1267 nm, O(1)—O(3) 的键长由 0.2353 nm → 0.1547 nm, 同样显示出在 IM2 → TS2 反应过程中, O(1)—O(3) 之间成键, O(2)—C(4) 键由单键转化为双键, 而 O(1)—O(2) 和 O(2)—C(3) 键断裂的反应过程. 对 B3LYP/6-311 + + G⁺ 方法的优化结果, 也同样体现出此变化过程. 由此我们可以说, 我们得到的中间体和过渡态构型是可信的.

表 1 中间体和过渡态构型参数

Table 1 Optimized structures parameters (in nm and degree) of the intermediates and transition states

| Parameter | IMI | | TSI | | Parameter | IM2 | | TS2 | |
|-----------------------|--------|--------|--------|--------|-----------------------|--------|--------|--------|--------|
| | G3B3 | B3LYP | G3B3 | B3LYP | | G3B3 | B3LYP | G3B3 | B3LYP |
| R_{12}/nm | 0.1481 | 0.1477 | 0.1322 | 0.1321 | R_{12}/nm | 0.1359 | 0.1367 | 0.1648 | 0.1680 |
| R_{14}/nm | 0.1426 | 0.1427 | 0.1532 | 0.1519 | R_{21}/nm | 0.1359 | 0.1367 | 0.1648 | 0.1680 |
| R_{23}/nm | 0.1481 | 0.1477 | 0.2027 | 0.2013 | R_{13}/nm | 0.2353 | 0.2366 | 0.1547 | 0.1560 |
| R_{34}/nm | 0.1426 | 0.1427 | 0.1347 | 0.1356 | R_{34}/nm | 0.1302 | 0.1295 | 0.1267 | 0.1256 |
| R_{45}/nm | 0.1096 | 0.1097 | 0.1099 | 0.1096 | R_{45}/nm | 0.1078 | 0.1077 | 0.1084 | 0.1084 |
| $A_{123}/(^{\circ})$ | 88.7 | 88.6 | 76.4 | 76.5 | $A_{123}/(^{\circ})$ | 119.9 | 119.7 | 55.9 | 55.4 |
| $A_{412}/(^{\circ})$ | 86.5 | 86.4 | 71.0 | 71.2 | $A_{231}/(^{\circ})$ | 120.0 | 120.1 | 116.2 | 115.8 |
| $A_{543}/(^{\circ})$ | 111.9 | 111.6 | 116.5 | 115.6 | $A_{543}/(^{\circ})$ | 115.2 | 115.1 | 121.3 | 121.7 |
| $A_{641}/(^{\circ})$ | 113.1 | 113.2 | 113.7 | 113.4 | $A_{642}/(^{\circ})$ | 115.2 | 115.1 | 113.1 | 113.1 |
| $D_{4321}/(^{\circ})$ | 16.7 | 18.1 | 38.7 | 37.9 | $D_{1234}/(^{\circ})$ | 180.0 | 180.0 | -254.8 | -255.2 |
| $D_{5432}/(^{\circ})$ | 97.8 | 95.7 | 77.9 | 78.6 | $D_{3425}/(^{\circ})$ | 0.0 | 0.0 | -31.5 | -31.1 |
| $D_{6412}/(^{\circ})$ | -134.2 | -135.4 | -148.4 | -148.2 | $D_{6423}/(^{\circ})$ | 180.0 | 180.0 | -211.5 | -210.9 |

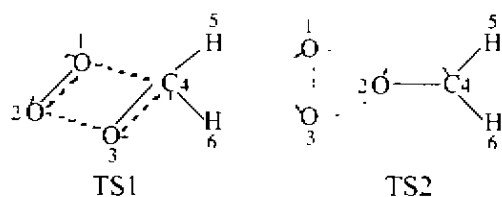


图 3 过渡态构型及虚振动模式

Fig. 3 Imaginary vibrational mode of transition states

中间体和过渡态构型振动分析结果显示: 中间体 IM1 和 IM2 振动频率均为正, 是势能面上稳定点, TS1 和 TS2 振动分析结果仅有一个虚频率, 说明过

渡态是真实的. 过渡态构型及虚振动模式见图 3, 过渡态虚振动模式的位移向量正向都指向产物, 其反方向指向中间体, 证明所得到的过渡态是可靠的且位于正确的反应途径上.

2.2 反应能量变化和电荷分析

因 G3 方法对分子能量计算有很高的可信性, 我们用 G3B3 方法计算了反应物、中间体过渡态和产物的能量, 表 2 中我们列出了反应物、中间体、过渡态和产物的 G3 能量 E 、生成热 H 和自由能 G . 以反应物的能量值为零点, 对中间体、过渡态和产物作相对能量 ΔE (kJ/mol) 计算, 计算结果列于表 3 中, G3 能量沿反应途径能级变化如图 4 所示.

表 2 反应物、中间体、过渡态和产物的能量(a.u.)

Table 2 Energies (in a.u.) of reactants, intermediates, transition states and products

| | $O_3 + CH_2$ | IM1 | TS1 | IM2 | TS2 | $OCH_2 + O_2$ |
|---|--------------|-------------|-------------|-------------|-------------|---------------|
| E | -264.421401 | -264.601916 | -264.571243 | -264.481103 | -264.471739 | -264.63510 |
| H | -264.419512 | -264.600972 | -264.570299 | -264.480159 | -264.470795 | -264.633212 |
| G | -264.468063 | -264.631510 | -264.600526 | -264.511203 | -264.501774 | -264.680294 |

表 3 中间体、过渡态和产物与反应物相对能量 ΔE (kJ/mol)

Table 3 Relative energies of intermediates, transition states and products (kJ/mol)

| | $O_3 + CH_2$ | IM1 | TS1 | IM2 | TS2 | $OCH_2 + O_2$ |
|---|--------------|---------|---------|---------|---------|---------------|
| E | 0 | -473.83 | -393.32 | -156.71 | -132.13 | -560.93 |
| H | 0 | -476.31 | -395.80 | -159.19 | -134.61 | -560.93 |
| G | 0 | -429.03 | -347.70 | -113.24 | -88.49 | -557.08 |

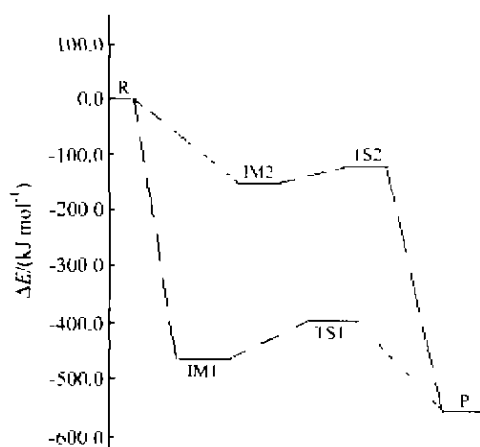


图 4 沿反应途径能级变化图

Fig.4 Relative energy on the potential energy surfaces

由表 3 我们可以得出两条通道的反应活化能,第一条反应通道的反应活化能为 80.51 kJ/mol,第二条反应通道的反应活化能为 24.58 kJ/mol,即 $IM2 \rightarrow TS2 \rightarrow OCH_2 + O_2$ 反应过程活化能比 $IM1 \rightarrow TS1 \rightarrow OCH_2 + O_2$ 反应过程活化能低,从我们计算的分子构型和能量结果还可以看出:中间体 IM1 的能量比中间体 IM2 的能量低,相对稳定,中间体 IM2 中 H(5) 和 H(6) 与 C(4)O(2)O(1)O(3) 四原子处在同一平面(两面角 $D_{5423} = 0.0^\circ$, $D_{6423} = 180.0^\circ$),分子有较大的平面张力,稳定性较小,易分解,从反应物分子净电荷分布看, O_3 分子中 O(1) 为 -0.1726, O(2) 为 0.3452, O(3) 为 -0.1726, 卡宾分子中 C 为 -0.1082,

H 为 0.0541,第一条反应通道第一步结合成稳定中间体过程表现为亲电反应特征,第二条反应通道为亲核反应,我们研究的两条反应通道活化能结果显示,在第二条反应通道上中间体裂解反应活化能较低(G3B3 计算结果显示此反应通道活化能为 24.58 kJ/mol),反应极易发生,由此看来,单态卡宾与臭氧之间的反应亲核反应特征明显,且它们之间反应活性较强,表 3 中反应物和产物的相对能量即:总反应热效应,其值均小于 -550.00 kJ/mol,计算结果表明该反应为强放热反应。

References

- 1 Trindle, C.; Romberg, K. *J. Phys. Chem.*, **1998**, 102, 270.
- 2 Inkum, K. K. *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 7689.
- 3 Hu, H.-Q.; Liu, C.-B. *Acta Chim. Sinica*, **1999**, 57, 29 (in Chinese).
- 4 Jurac, B.S. *Theochem*, **1998**, 427, 157.
- 5 Molina, M.J.; Rowland, F.S. *Nature*, **1974**, 249, 810.
- 6 Tang, Z.-H.; Li, L.-C.; Sun, Z.-M.; Tian, A.-M.; Yan, G.-S. *Acta Chim. Sinica*, **1999**, 57, 29 (in Chinese).
- 7 Tang, Z.-H.; Li, L.-C.; Sun, Z.-M.; Tian, A.-M.; Yan, G.-S. *Science in China, Ser. B*, **1996**, 39, 269.
- 8 Becke, A.D. *J. Chem. Phys.*, **1993**, 98, 5648.
- 9 Curtiss, L.A.; Raghavachari, A.; Redfern, P.C.; Rassolov, V.; Pople, J.A. *J. Chem. Phys.*, **1998**, 109(18), 7764.
- 10 Curtiss, L.A.; Raghavachari, K.; Trucks, G.W.; Pople, J.A. *J. Chem. Phys.*, **1991**, 94, 7221.

(Ed PAN Bing-Feng)

(DONG Hua-Zhen)