

## Ab initio 方法研究 $\text{CH}_3 + \text{OCIO}$ 反应的可能通道

周晓国 李江 王仲 俞书勤\* 马兴孝

(中国科学技术大学化学物理系 选键化学开放实验室 合肥 230026)

**摘要** 利用 *ab initio* 方法研究了  $\text{CH}_3 + \text{OCIO}$  反应的三个可能通道. 首先应用 UMP2(full)/6-31G(d,p) 方法得到各反应物、产物、中间物及过渡态的优化构型和谐振频率; 然后采用 G2MP2 理论计算各通道反应焓变和势垒高度. 理论计算表明产物通道  $\text{CH}_3\text{O} + \text{HOCl}$  是最可能发生的途径, 反应放热为  $443.80 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . 可能的反应过程为:  $\text{CH}_3$  和  $\text{OCIO}$  自由基先经无垒过程生成一个富能中间物, 继而通过较低的势垒解离成  $\text{HOCl} + \text{H}_2\text{CO}$ .

**关键词**  $\text{CH}_3$  自由基,  $\text{OCIO}$  自由基, 反应机理, 过渡态

## Ab initio Calculation on the Mechanism for the Reaction $\text{CH}_3 + \text{OCIO}$

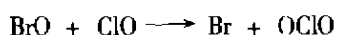
ZHOU Xiao-Guo LI Jiang WANG Zhong YU Shu-Qin\* MA Xing-Xiao

(Open Laboratory of Bond-selective Chemistry, Department of Chemical Physics,  
University of Science and Technology of China, Hefei, 230026)

**Abstract** The three possible production channels for the reaction  $\text{CH}_3 + \text{OCIO}$  are studied by *ab initio* calculations. Geometries of the reactants, products, intermediates and transition states are optimized at the UMP2(full)/6-31G(d,p) level. The corresponding vibrational frequencies are calculated at the same level. Based on the total energies calculated at the G2MP2 level, the reaction heats and activation barriers are obtained. The computation results show that the production channel  $\text{HOCl} + \text{H}_2\text{CO}$  is the most feasible pathway, which is exothermic by  $443.80 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . It suggests that an activated intermediate is first formed through a barrierless process in this reaction, and the intermediate will dissociate to  $\text{HOCl} + \text{H}_2\text{CO}$  via a five-center transition state.

**Keywords** methyl radical, chlorine dioxide ( $\text{OCIO}$ ) radical, reaction mechanism, transition state

甲烷是地球表面大气中最简单,也是最丰富的烃类. 甲基  $\text{CH}_3$  和甲氧基  $\text{CH}_3\text{O}$  是大气化学和燃烧化学中的重要中间物<sup>[1]</sup>, 而  $\text{OCIO}$  自由基既是实验室内制备  $\text{ClO}$  自由基的前身<sup>[2]</sup>, 自身也是冬季两极大气同温层中的重要成分.  $\text{OCIO}$  自由基可以通过  $\text{ClO}$  自由基与  $\text{BrO}$  自由基的反应生成<sup>[3]</sup>:



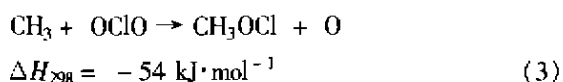
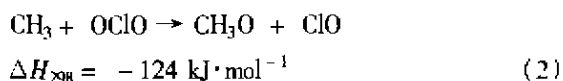
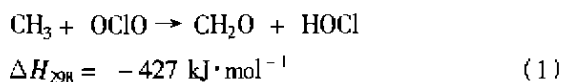
该反应是已知的同温层中  $\text{OCIO}$  自由基的唯一来源. 同时, 这个反应也是  $\text{BrO}$  自由基和  $\text{ClO}$  自由基含量的一种检测手段<sup>[4]</sup>. 1995 年, Biggs 等<sup>[5]</sup> 研究了  $\text{CH}_3$  和  $\text{ClO}$ ,  $\text{OCIO}$  自由基的反应动力学特性, 同时采用 LIF 的方法检测到产物  $\text{CH}_3\text{O}$  的荧光信号. 另外, 他们还测量了  $\text{CH}_3\text{O}$  和  $\text{ClO}$ ,  $\text{OCIO}$  自由基的反应速率. 对于  $\text{CH}_3$  和  $\text{OCIO}$ ,  $\text{CH}_3\text{O}$  和  $\text{ClO}$  自由基的反应,

\* E-mail: sqyu@ustc.edu.cn

收稿日期: 2000-07-27; 修回日期: 2000-09-08; 定稿日期: 2000-11-11, 国家自然科学基金(29873046), 国家重点基础研究基金(973 计划 No. G1999075304)及高等学校博士学科点专项科研基金(1999035828)资助项目

(Received July 27, 2000. Revised September 8, 2000. Accepted November 11, 2000)

他们给出了类似的以下产物通道及相关的反应焓变,并指出前两种途径是主要的:



但已有的工作显然是不充分的,有关  $\text{OCIO}$  自由基与  $\text{CH}_3$  反应的理论研究至今尚未见报道。

我们采用 *ab initio* 方法对以上这三个反应通道进行了细致的研究,在较高精度的 G2MP2 理论水平上计算了它们的反应热及势垒高度,并与实验进行了比较和讨论。

## 1 计算方法

所有的从头算工作均是在 Gaussian 98 程序包<sup>[6]</sup>上完成,在 UMP2(full)/6-31G(d,p)的水平上对反应物、产物、中间物 IM 和过渡态 TS 的构型进行了优

化,在同一水平上计算它们的谐振频率(修正因子为 0.95),其中,过渡态有且仅有一个负值频率(记为虚频  $i$ )。在得到的优化构型基础上,分别利用 MP2/6-311G(d,p), MP2/6-311+G(3df,2p) 和 QCISD(T)/6-311G(d,p) 等方法计算单点能量。最后,依照 G2MP2 理论<sup>[7]</sup>得到  $\text{CH}_3 + \text{OCIO}$  反应进程中的相关物种的总能量。考虑温度修正后,得到各反应通道的反应焓变及势垒高度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 反应通道的理论计算

考虑到反应体系中的总自旋量子数守恒,  $\text{CH}_3 + \text{OCIO}$  的反应是在单重态的反应势能面上进行的。反应物、产物、中间物 IM 和过渡态 TS 的优化构型如图 1 所示,它们的谐振频率列于表 1 中,表 2 中给出了各物种的 G2MP2 总能量。经温度修正后,计算的三个反应通道(1),(2),(3)的反应热  $\Delta H_{298}$  列于表 3 中。基于 G2MP2 理论预测的能量结果,可得到反应中体系势能的相对变化,如图 2 所示。

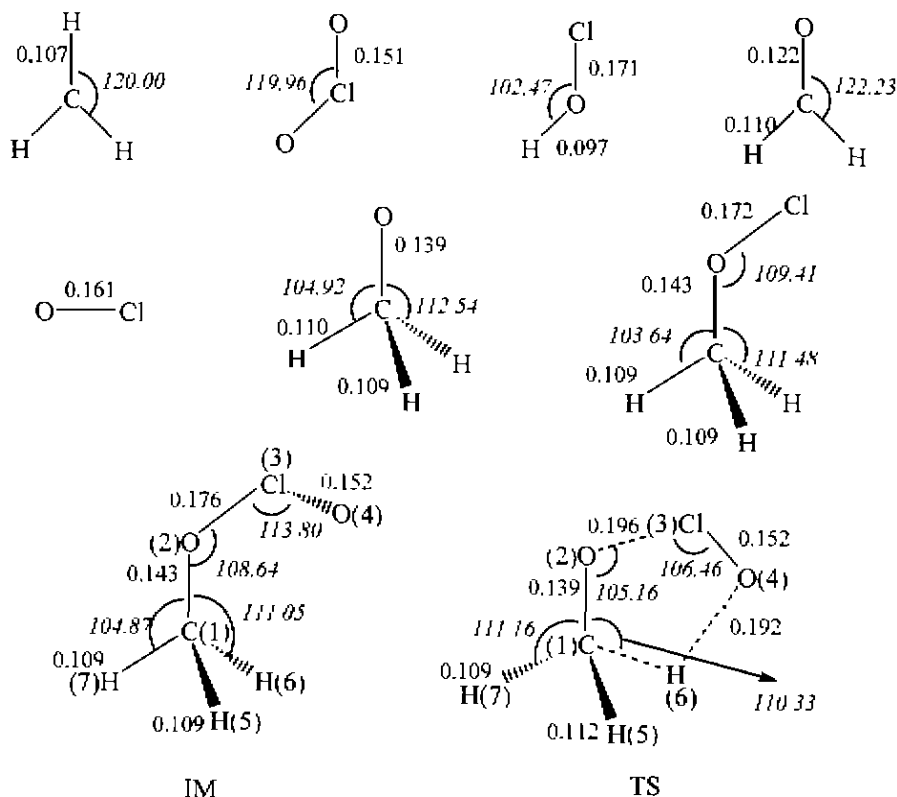


图 1 UMP2(full)/6-31G(d,p)水平上各物种的优化构型

正体表示键长(nm);斜体表示键角(°)

Fig. 1 Optimized geometries of various species, calculated at the UMP2(full)/6-31G(d,p) level  
roman type represents bond length(nm); italic represents bond angles(°)

表 1 UMP2(full)/6-31G(d,p)水平上各反应物、产物、中间体及过渡态的谐振频率

Table 1 The harmonic vibrational frequencies of reactants, products, intermediate and transition state, calculated at the UMP2(full)/6-31G(d,p) level

物种	谐振频率/cm <sup>-1</sup> <sup>a</sup>
CH <sub>3</sub>	375(606) <sup>b</sup> , 1417(1396), 1417(1396), 3081(3005), 3269(3161), 3269(3161)
OCIO	403, 938, 1060
CH <sub>3</sub> O	798(653), 949, 1088(1047), 1388(1362), 1405, 1507(1487), 2917(2840), 3003, 3031
CH <sub>3</sub> OCl	255, 357, 669, 1010, 1140, 1160, 1432, 1456, 1493, 2965, 3058, 3090
ClO	812(853)
H <sub>2</sub> CO	1159, 1233, 1510, 1706, 2877, 2951
HOCl	719, 1232, 3635
IM	99, 168, 257, 399, 504, 979, 1089, 1138, 1144, 1425, 1461, 1492, 2955, 3047, 3092
TS	192i, 102, 278, 300, 497, 997, 1123, 1141, 1158, 1438, 1440, 1484, 2650, 2965, 3035

a—修正因子为 0.95; b—括号内数值为文献[8~10]报道的实验值; c—i 表示虚频。

表 2 不同理论水平上的物种总能量(Hartree)和相对能量(kJ·mol<sup>-1</sup>)Table 2 The total energies (Hartree) and relative energies (kJ·mol<sup>-1</sup>) of various species, calculated at the several theoretical level

物种	MP2/6-311G(d,p)	MP2/6-311+G(3df,2p)	QCISD(T)/6-311G(d,p)	G2MP2	$\Delta E_0$
CH <sub>3</sub> + OCIO	-649.25736	-649.48136	-649.30982	-649.56548	0.00
CH <sub>3</sub> O + ClO	-649.32908	-649.50965	-649.40432	-649.61252	-123.51
CH <sub>3</sub> OCl + O( <sup>1</sup> D)	-649.22604	-649.40115	-649.31447	-649.51425	134.51
CH <sub>3</sub> OCl + O( <sup>3</sup> P)	-649.33510	-649.50695	-649.39848	-649.59500	-77.50
HOCl + H <sub>2</sub> CO	-649.47027	-649.65382	-649.52436	-649.73402	-442.51
IM	-649.35468	-649.57007	-649.41128	-649.64871	-218.53
TS	-649.35488	-649.56200	-649.41078	-649.64385	-205.77

表 3 各反应通道的反应热(kJ·mol<sup>-1</sup>)Table 3 Reaction heat of various reaction pathways(kJ·mol<sup>-1</sup>)

反应机理		反应焓变 $\Delta H_{298}$	参考文献
CH <sub>3</sub> + OCIO → CH <sub>3</sub> O + HOCl	<i>ab initio</i>	-443.80	This work
	experiment	-427	文献[5]
CH <sub>3</sub> + OCIO → CH <sub>3</sub> O + ClO	<i>ab initio</i>	-125.67	This work
	experiment	-124	文献[5]
CH <sub>3</sub> + OCIO → CH <sub>3</sub> OCl + O( <sup>1</sup> D)	<i>ab initio</i>	126.30	This work
CH <sub>3</sub> + OCIO → CH <sub>3</sub> OCl + O( <sup>3</sup> P)	<i>ab initio</i>	-85.71	This work
	experiment	-54	文献[5]

由于 CH<sub>3</sub> 自由基为平面构型(D<sub>3h</sub>点群),因此,在当 OCIO 自由基接近 CH<sub>3</sub> 自由基时,O 原子的 p 电子与 C 原子上的未成对 p 电子迅速键合,生成中间物 IM,其中,C(1),O(2),Cl(3),H(7)四原子处于同一平面内,而 O(4)与 H(6)原子之间形成分子内氢键,导致 Cl(3)—O(4)键偏出该平面,该反应是无垒过程,放热 218.53 kJ·mol<sup>-1</sup>,因此,IM 是一个富能的

中间物,可以发生进一步的快速解离,存在三种不同的产物通道[如反应通道(1),(2),(3)],以下将对这三个反应通道分别讨论。

2.1.1 通道(1)的计算 如表 2 所示,IM 解离生成 HOCl + H<sub>2</sub>CO 的过程是放热反应,G2MP2 水平上计算的放热为 223.98 kJ·mol<sup>-1</sup>,而总反应 CH<sub>3</sub> + OCIO → HOCl + H<sub>2</sub>CO 的放热为 442.51 kJ·mol<sup>-1</sup>,由

图2可见,该通道存在一个非常低的过渡态 TS, 仅比 IM 的能量高 12.76  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . 考虑到 IM 是富含能的中间物,因此该过程极易发生.

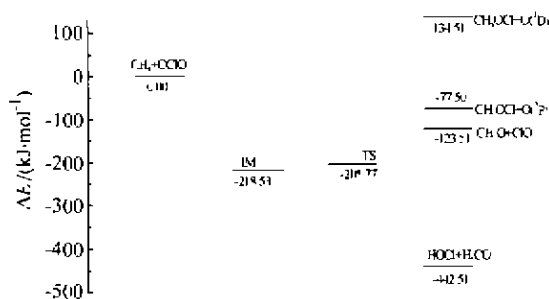


图2  $\text{CH}_3 + \text{OCIO}$  的单重态反应势能相对变化示意图

Fig.2 The conventional diagram of the relative energy for the reaction  $\text{CH}_3 + \text{OCIO}$

过渡态 TS 的几何构型中, C(1), O(2), Cl(3), O(4) 和 H(6) 五个原子构成一个略微扭曲的五元环. 五元环的环内张力较小, 容易形成, 这是该势垒极低的一个重要原因. 在图1中, 对比 IM 和 TS 的构型可以看出, 即将断裂的 Cl(3)—O(4) 键和 C(1)—H(6) 键分别增加了大约 0.020 nm 和 0.003 nm. O(4) 原子迅速靠近 H(6) 原子, 间距为 0.192 nm, 但仍远大于产物 HOCl 中的 O—H 键长 0.097 nm. 而其他各键的变化都较小, 可见 TS 的构型与反应物较相似, 是一个反应物型的过渡态.

为了进一步检测反应过渡态 TS 的性质, 我们在 UMP2(full)/6-31G(d,p) 水平上进行了内禀反应坐标(IRC)计算. 图3列出了体系总能量和主要键长随反应进程的变化. 其中能量的变化证实 TS 的确是典型的反应物型的过渡态. 在  $s = 4.0$  时, Cl(3)—O(4) 键长增加到 0.168 nm, 而 O(4) 和 H(6) 间的距离则迅速减小至产物 HOCl 中的平衡键长 0.097 nm; 同时, C(1)—H(6) 和 O(2)—Cl(3) 键长迅速增加, 进而解离. 计算表明反应的进程大体为: 首先 IM 生成反应物型的过渡态 TS, 在这一过程中, 各键长变化不大; 然后, O(4) 原子迅速接近 H(6) 原子并使之远离 C(1) 原子, 生成 O(4)—H(6) 键, 同时另外两个 C(1)—H(5), C(1)—H(7) 键绕 C(1)—O(2) 键旋转, 生成平面分子  $\text{H}_2\text{CO}$ ; 在 Cl(3)—O(4) 键缓慢变化的同时, O(2)—Cl(3) 键断裂, 两产物  $\text{H}_2\text{CO}$  和 HOCl 逐渐分离.

2.1.2 通道(2)的计算 如图2所示, 该反应路径是一个无垒过程. G2MP2 理论预计的总反应放热为 123.51  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . 其中, IM 解离成  $\text{CH}_3\text{O} + \text{ClO}$ , 需

吸热 95.02  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 因此该解离过程较易发生.

2.1.3 通道(3)的计算 IM 也可能发生单纯的 Cl—O 键解离, 生成  $\text{CH}_3\text{OCl} + \text{O}(^1\text{D})$ , 在这个过程中吸热为 353.04  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . 如图2所示, 产物的总能量高于反应物总能量, 因此该过程难以发生.

综上所述, 通道(1)与(2)是该反应的主要产物途径.

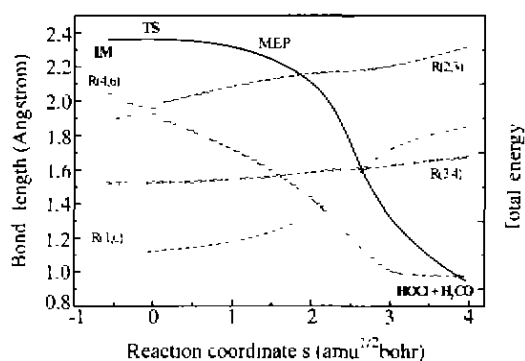


图3 反应通道(1)的最小能量途径

Fig.3 Minimum-energy path (MEP) for the channel(1)

## 2.2 与实验结果的比较及分析

如表1所示, 除了  $\text{CH}_3$  中的  $\text{OPLA}(a_2'')$  模的振动频率外, 理论计算的谐振频率与已知的实验值<sup>[8-10]</sup>符合得较好. 这表明我们的计算应该是精确而可信的.

对于三个反应通道, 理论计算的反应热经温度修正后分别为 -443.80, -125.67 和 126.30  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  (如表3所示). 而 Biggs 等<sup>[5]</sup> 给出的焓变值  $\Delta H_{298}$  分别为 -427, -124 和 -54  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 前两者与我们的预测值吻合得很好. 但通道(3)有明显的差别, 计算值表明该通道为吸热过程, 而文献<sup>[5]</sup>值却暗示为放热反应. 这是因为他们未考虑总自旋守恒, 简单地认为氧原子是基态三重态 $^3\text{P}$ 所致. 我们也做了该三重态氧原子的 G2MP2 能量, 得到产物通道  $\text{CH}_3\text{OCl} + \text{O}(^3\text{P})$  的反应热为 -85.71  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 与文献<sup>[5]</sup>值相当. 虽然生成三重态氧原子在能量上是可行的, 但是由于反应过程中总自旋必须守恒(单重态), 而三重态的  $\text{CH}_3\text{OCl}$  不能稳定存在(虚频数为1), 因此无法生成  $\text{O}(^3\text{P})$ .

我们所预测的反应主要通道是(1)和(2). 这个结论在 Biggs 等<sup>[5]</sup>的实验中已得到证实. 对于实验所检测的另一反应  $\text{CH}_3\text{O} + \text{ClO}$ , 考虑到它与  $\text{CH}_3 + \text{OCIO}$  反应生成的中间物完全相同, 产物通道也一样. 因此, 它们的机理应该非常相似. Biggs 等的实验也证实了我们的想法.

### 3 结论

利用 *ab initio* 方法研究了  $\text{CH}_3 + \text{OCIO}$  反应的三个可能通道. 在 G2MP2 理论水平上得到了各物种的几何构型, 谐振频率及总能量, 并由此得到产物通道(1), (2), (3)的反应势垒和反应焐变, 放热分别为  $443.80 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $125.67 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  和  $126.30 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

理论计算表明通道(1)是最主要的产物通道. 对应的产物  $\text{CH}_2\text{O} + \text{HOCl}$  将很容易在实验中被检测到. 而且, 由于反应放热较多, 很可能得到振转激发态的产物. 这些结论需要进一步的实验加以证实.

### References

- 1 Ravishankara, A. R. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **1988**, 39, 367.
- 2 Bernard, P. P.; Clyne, M. A. A.; Watson, R. T. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1973**, 69, 1356.
- 3 Friedl, R. R.; Sander, S. P. *J. Phys. Chem.*, **1989**, 93, 4756.
- 4 Sessler, J.; Chipperfield, M. P.; Pyle, J. A.; Toumi, R. *Geophys. Res. Lett.*, **1995**, 22, 687.
- 5 Biggs, P.; Canosa-Mas, C. E.; Fracheboud, J.; Marston, C.; Shallcross, D. E.; Wayne, R. P. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1995**, 91, 3045.
- 6 Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Zakrzewski, V. G.; Montgomery, J. A.; Stratmann, J. R. E.; Burant, J. C.; Dapprich, S.; Millam, J. M.; Daniels, A. D.; Kudin, K. N.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Tomasi, J.; Barone, V.; Cossi, M.; Cammi, R.; Mennucci, B.; Pomelli, C.; Adamo, C.; Clifford, S.; Ochterski, J.; Petersson, G. A.; Ayala, P. Y.; Cui, Q.; Morokuma, K.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Cioslowski, J.; Ortiz, J. V.; Baboul, A. G.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Gomperts, R.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Gonzalez, C.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Andres, J. L.; Gonzalez, C.; Head-Gordon, M.; Replogle, E. S.; Pople, J. A. *Gaussian 98, Revision 4.7*, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **1998**.
- 7 Curtiss, L. A.; Raghavachari, K.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.*, **1993**, 98, 1293.
- 8 Jacox, M. F. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **1988**, 17, 269.
- 9 Jacox, M. F. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **1990**, 19, 1387.
- 10 Herzberg, G. In *Molecular Spectra and Molecular Structure*, Vol. 4, Ed. by Huber, K. P.; Herzberg, G., Van Nostrand Reinhold Company, New York, **1979**, p. 152.

(Ed. XIE Hui - Qin)

(DONG Hua - Zhen)