大气中单个水分子影响 HOBr+OH•反应的理论研究

高成贵^a 隆正文^{*,a} 谭兴凤^b 龙波^{*,b}

龙超云^a 秦水介^a 张为俊^c

(^a 贵州大学物理系 贵阳 550025)

(^b 贵州民族大学信息工程学院 贵阳 550025)

(^c 中国科学院安徽光学精密机械研究所环境光学实验室 合肥 230031)

摘要 在 aug-cc-pVTZ 基组下采用 CCSD(T)和 B3LYP 的理论方法,研究了 OH•与 HOBr 的反应,并考虑在大气中单个水分子对 HOBr+OH•反应机理及动力学的影响.理论计算表明:对于 OH•+HOBr 反应,发现了两个反应通道及其对应的反应前络合物,且计算出的能垒与实验结果符合得较好,当加入一个水分子后,共找到 6 个不同的反应通道.更重要的是对于 HOBr 与 H₂O...HO•氢键络合物反应,反应能垒降低约 1.00 kcal•mol⁻¹.为了评估这些过程在大气化学中的重要性,应用过渡态理论计算各个反应通道的反应速率常数.计算结果表明,在 298 K,没有水分子参加反应的反应速率常数为 1.77×10⁻¹³ cm³•molecule⁻¹•s⁻¹,与以前的理论计算一致.当加入水分子时,HOBr...H₂O+OH•反应速率常数增加约 50 倍.

关键词 大气化学;HOBr;羟基自由基;水分子;反应机理;反应动力学

Theoretical Studies on the Single Water Molecule Effects on the Reaction of HOBr with OH•

Gao, Chenggui^a Long, Zhengwen^{*,a} Tan, Xingfeng^b Long, Bo^{*,b}

Long, Chaoyun^a Qin, Shuijie^a Zhang, Weijun^c

(^a Department of Physics, Guizhou University, Guiyang 550025)

(^b College of Information Engineering, Guizhou MinZu University, Guiyang 550025)

(^c Laboratory of Environment Spectroscopy, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031)

Abstract In this article, the reactions of OH• with HOBr in the absence and presence of water are investigated using the CCSD(T) and B3LYP theoretical methods at the aug-cc-pVTZ basis set. The goal of the present investigation is to determine how the single water molecule can affect the reaction mechanisms and kinetics of OH•+HOBr and estimate the importance of water effects on the OH•+HOBr reaction. The calculated results show that there are two reaction channels and the corresponding pre-complexes for the reaction of OH•+HOBr. The barriers of the reaction OH•+HOBr are 1.13 kcal•mol⁻¹, 2.02 kcal•mol⁻¹, respectively, which are in good agreement with the previous experimental and theoretical results. In addition, the reaction of OH•+HOBr is very complex when one water molecule is introduced because there are six reaction pathways and corresponding pre-reactive complexes. In particular, the activated barriers of the reaction HOBr+H₂O...HO• are about 1.00 kcal•mol⁻¹ lower than those of the naked reaction OH•+HOBr. Additionally, to estimate the importance of these processes in the atmosphere, the rate constant is evaluated using the conventional transition state theory with Wigner tunneling correction. The calculated rate constant of the naked reaction is 1.77×10⁻¹³ cm³•molecule⁻¹•s⁻¹ at 298 K, which is consistent with the previous computational value. However, the rate constant of HOBr...H₂O+OH• reaction is 50 times faster than that of the naked reaction OH•+HOBr. Combined with concentrations of these species in the atmosphere, the reaction of OH• with HOBr in the presence of water is less important than the naked reaction OH•+HOBr. However, water effects on the OH•+HOBr are very obvious, which is very similar to the reaction OH•+HOCl. Therefore, the present study provides further insight into water effects in the atmospheric chemistry.

Keywords atmospheric chemistry; HOBr; OH•; water; reaction mechanism; reaction kinetics

* E-mail: longbo@gzmu.edu.cn (Bo Long); sci.zwlong@gzu.edu.cn (Z. W. Long)

Received January 12, 2013; published March 15, 2013.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 41165007) and Science and Technology Foundation of Guizhou Province, China (Nos. [2011]2107, [2012]2189), and Open Research Fund of Key Laboratory of Atmospheric Composition and Optical Radiation, Chinese Academy of Sciences (No. JJ1107) and Innovation Foundation for Graduate Students of Guizhou University.

项目受国家自然科学基金(No. 41165007)及贵州省科学技术基金(Nos. 黔科合 J 字[2011]2107, 黔科合 J 字[2012]2189)和中国科学院大气成分与光学重点实验室(No. JJ1107)和贵州大学研究生创新基金(2013023)资助.

1 引言

大气中活性卤素化合物(RHS)虽然以较低的浓度存在,但却参与大气中的多种基元化学反应过程^[1],尤其对臭氧层的破坏起着重要作用.关于 RHS 破坏臭氧层的反应机理已经有相当多的报道^[2,3],由于它们在大气中的重要作用,因此对其的研究十分必要.

在大气中,次溴酸 HOBr 是由含溴化合物在光化学反应过程中产生的重要中间体之一,也是大气中活性含溴物种中的重要污染物之一^[1,4,5].大气中 HOBr 的形成过程如下:

形成的 HOBr 不稳定,易光解形成 OH· 自由基,OH· 自由基与臭氧发生反应,如下:

在这个循环反应中,净反应为 $2\text{O}_3 \rightarrow 3\text{O}_2$.虽然含溴化合物在大气中的含量要比含氯化合物低^[1,5,6],但研究表明 Br 原子对臭氧的破坏力是 Cl 原子的 100 倍甚至更高,其对形成臭氧空洞的贡献高达 20%^[1,7,8].因此对含溴化合物,尤其是含溴不稳定化合物的研究尤为重要.

本文对加水和不加水条件下 HOBr 与 OH· 自由基反应产生 BrO· 自由基进行了研究,反应机理如下:

对于(5)式的反应, Kukui 等^[9]对其反应速率常数进行了研究,此外 Wang 等^[10]也从理论上研究了该反应.计算反应速率常数 $K < 5.00 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.最近的研究发现水分子在大气中扮演着重要作用,水分子可以与大气中的有机分子和自由基形成氢键络合物^[11~17],从而影响到大气化学基元反应过程.主要体现在水分子与大气有机分子形成的氢键络合物影响到大气的光氧化过程^[18,19];自由基与这些氢键络合物反应,改变了大气中有机分子反应的反应机理和动力学^[20~36].例如水分子与大气中的硫酸分子形成氢键络合物,有利于硫酸中 OH 键泛频激发^[37],从而导致硫酸裂解为 SO_3 和水分子.水分子加速 $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{OH}\cdot$ ^[38], $\text{CH}_3\text{CHO} + \text{OH}\cdot$ ^[39] 和 $\text{HCOOH} + \text{OH}\cdot$ 这些反应的进行^[12~40].此外,水分子在固体表面反应中对反应机理的影响也有所报道^[41,42].因此,研究水分子对 $\text{HOBr} + \text{OH}\cdot$ 反应的影响是很有意义的.

2 计算方法

在 B3LYP/aug-cc-pVTZ 理论水平上进行几何结构优化和振动频率计算.各物种的零点振动能、焓、吉布斯自由能也都采用 B3LYP 方法,为了获得可靠的结果,单点能的计算使用了 CCSD(T)/aug-cc-pVTZ 的方法完

成.由于 Gonzalez 等^[23]用 CCSD(T)//B3LYP/aug-cc-pVTZ 方法研究了 $\text{H}_2\text{O} + \text{OH}\cdot + \text{HOCl}$ 反应,研究结果证明该方法的可靠性,进一步由于 HOBr 和 HOCl 在结构上的类似性,因此在本文中采用了该方法.并且研究表明无水参加反应时,理论结果与实验值相符得很好^[1~5].除此之外,各反应通道中过渡态与反应物、中间体及产物的对应关系也通过内禀反应坐标(IRC)计算验证.全部计算使用 Gaussian 09 程序完成.此外,采用传统过渡态理论计算反应速率常数^[32,38,43],公式如下:

$$K(T) = \kappa k_b Q_{\text{TS}} / h Q_{\text{R}} \exp[-(E_{\text{TS}} - E_{\text{R}}) / k_b T] \quad (7)$$

其中 Q_{TS} 、 Q_{R} 分别为过渡态、反应物的配分函数, E_{TS} 、 E_{R} 分别为过渡态、反应物的单点能和零点能修正, k_b 为波尔兹曼常数, h 为普朗克常数, κ 为遂穿因子,本文采用一维 Wigner^[44]修正:

$$\kappa = 1 + 1/24 (h\nu / k_b T)^2 \quad (8)$$

其中 ν 为过渡态的虚频.这种计算速率常数的方法的有效性在其它文章也有报道^[45,46].

3 结果讨论

本文研究发现,HOBr 与 OH· 的反应经过两个反应通道,产物为 $\text{BrO}\cdot + \text{H}_2\text{O}$.当加入一个水分子时,反应机理变得很复杂,一共 6 个反应通道.用 TS 表示过渡态,IM 表示中间产物,小写英文字母 a 用于区别具有相同特征的异构体.图 1, 3, 4 为 B3LYP/aug-cc-pVTZ 水平上得到的各个分子单体和络合物几何构型图,表 1、表 2 是计算得出的相对能量,图 2, 5 为以反应物单体(图 5 中 R 表示)作为参考点所得势能剖面图.

3.1 没有水参加时 OH· 与 HOBr 的反应

研究发现,两个反应通道分别如下:

反应开始形成反应前络合物、经过过渡态、反应后络合物再形成产物.IM1 与 IM1a, TS1 与 TS1a 分别是通道(a)、通道(b)的反应前络合物、过渡态.由图 1 可看出 IM1 与 IM1a 是 OH 自由基接近 HOBr 时氢原子的取向不同,对应的过渡态 TS1 与 TS1a 也类似,两路径得到相同的反应后络合物 IM¹.

从几何结构的角度看,从 $\text{IM1} \rightarrow \text{TS1}$, $\text{IM1a} \rightarrow \text{TS1a}$ 过程中 H(1)与 O(2)的键长分别变长 0.07, 0.05 Å;而 H(1)与 O(3)的键长分别缩短 0.51, 0.40 Å; $\text{TS} \rightarrow \text{IM}^{\prime 1}$ 过程 H(1)继续向 O(3)振动,直到 O(2)与 H(1)的键断裂,继而形成稳定的产物,产物分子 HOBr 的键长及热力学参数与文献报道吻合得比较好^[1,10].如表 1,从能量的角度看,过渡态 TS1, TS1a 的能垒比反应物的能量分别高 2.02, 1.13 kcal·mol⁻¹,而 IM¹ 的能量则比反应物

图1 B3LYP/aug-cc-pVTZ 水平上优化的几何构型图(键长: Å, 键角: 度)

Figure 1 The values correspond to B3LYP/aug-cc-pVTZ optimized geometries (bond distances in angstroms and angles in degrees)

低 $22.39 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. 表明该反应是一个放热反应.

表1 反应 $\text{HOBr} + \text{OH}\cdot$ 的零点能修正(ZPE, in $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$)、相对能(ΔE , $\Delta(E + \text{ZPE})$)、焓($\Delta H(298 \text{ K})$)、自由能($\Delta G(298 \text{ K})$)

Table 1 Zero point energy correction (ZPE, in $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$), and relative energies (ΔE and $\Delta(E + \text{ZPE})$ in $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$), enthalpies ($\Delta H(298 \text{ K})$ in $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$), and free energies ($\Delta G(298 \text{ K})$ in $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) for the HOBr and $\text{OH}\cdot$ reaction^a

System	ZPE	ΔE	ΔH	ΔG	$\Delta(E + \text{ZPE})$
$\text{HOBr} + \text{OH}\cdot$	13.28	0.00	0.00	0.00	0.00
IM1	14.50	-5.51	-3.45	2.43	-4.29
TS1	12.86	2.43	-4.96	3.52	2.02
IM1a	14.33	-5.00	-3.54	2.63	-3.94
TS1a	13.43	0.98	-4.88	3.59	1.13
IM'1	15.44	-24.55	-24.31	-17.33	-22.39
			-21.93		
$\text{BrO} + \text{H}_2\text{O}$	14.40	-20.20	-19.66 ^b	-21.58	-19.08
			(-22.66) ^{exptl}		

^a ZPE values obtained at B3LYP/aug-cc-pVTZ level of theory. The energy values are obtained at CCSD(T)/aug-cc-pVTZ//B3LYP/aug-cc-pVTZ level of theory whereas the H and G corrections are taken from the B3LYP/aug-cc-pVTZ values. ^b from ref. [10]. ^{exptl} from ref. [9].

另外, IM1 与 IM1a 均由 HOBr 中的氢原子和 $\text{OH}\cdot$ 自由基中的氧原子氢键相互作用而稳定, 二者的结合能分别为 -4.29 , $-3.94 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ (表 1), 且均为平面结构(如图 1); IM'1 由 BrO $\cdot$ 中的氧原子和 H_2O 中的氢原子氢键相互作用而稳定, 相对于 BrO $\cdot$ 和 H_2O 其结合能为 $-3.31 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$.

图2 在 CCSD(T)//B3LYP/aug-cc-pVTZ 理论水平下 $\text{HOBr} + \text{OH}\cdot$ 的反应势能剖面

Figure 2 The potential energy profile for the reaction of HOBr with $\text{OH}\cdot$ at the CCSD(T)//B3LYP/aug-cc-pVTZ level of theory

3.2 有水参加时 $\text{OH}\cdot$ 与 HOBr 的反应机理

一个水分子加入后对反应机理的影响有两种情况: (1) H_2O 与 HOBr 形成氢键络合物再与 $\text{OH}\cdot$ 自由基反应, 形成的 $\text{HOBr}\cdots\text{H}_2\text{O}$, 由于 H_2O 中氢原子的取向对应正式和反式两种结构, 分别用 C1, C2 表示(如图 1), 其结合能分别为 -6.26 , $-6.03 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ (如表 2); (2) H_2O 与 $\text{OH}\cdot$ 形成络合物再与 HOBr 反应, 形成的 $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{OH}\cdot$ 也对应两种结构, 分别用 M1, M2 表示(如图 1), 其结合能

分别为 -2.75 , -4.26 $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ (如表 2). 容易看出 H_2O 与 HOBr 形成正式的 C1 ($\text{HOBr}\cdots\text{H}_2\text{O}$) 结构最稳定, 因此本文以 $\text{C1}+\text{OH}\cdot$ 为主要反应开始步骤讨论. 有 6 个反应通道通向产物, 分别是:

Path 1:

Path 2:

Path 3:

Path 4:

Path 5:

Path 6:

反应开始都形成反应前络合物, 形成的络合物变得复杂, 从而影响到反应机理. 前 4 个反应通道的前两步过程相同, 先形成 IM2 复合体(IM2 有两个氢键, 如图 3, 其结合能相对 $\text{C1}+\text{OH}\cdot$ 为 -2.28 $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, 如表 2), 然后经过过渡态 TS2 (TS2 的能量比初始反应物络合物 $\text{C1}+\text{OH}\cdot$ 低, 相对 IM2 的能垒也只有 0.12 $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) 分别可形成环状复合物 IM3 , IM3a , IM4 , IM4a , 其结合能相对 $\text{C1}+\text{OH}\cdot$ 分别为 -5.98 , -5.81 , -5.78 , -5.74 $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ (如表 2). 如图 3 所示, IM3 为七元环结构, 有 3 个氢键, 分别存在于 $\text{H}(2)$ 与 $\text{O}(3)$, $\text{H}(4)$ 与 $\text{O}(5)$, $\text{H}(7)$ 与 Br 原子之间. 而 IM4 与 IM3 不同, IM4 为六元环结构, 3 个氢键分别存在于 $\text{O}(4)$ 与 $\text{H}(5)$, $\text{O}(6)$ 与 $\text{H}(3)$, $\text{O}(1)$ 与 $\text{H}(2)$ 之间. IM3a , IM4a 分别与 IM3 , IM4 具有相同的结构特征.

在这些反应过程中几何结构变化如下: IM2 中, $\text{H}(2)$ 与 $\text{O}(3)$ 的键长相对 C1 中 $\text{H}(2)$ 与 $\text{O}(3)$ 的键长变长 0.062 Å. 另外 4 个不同的反应路径又经过 4 个不同的过渡态 TS3 , TS3a , TS4 , TS4a (相对络合物 IM3 , IM3a , IM4 , IM4a 反应能垒分别为 7.59 , 7.88 , 7.04 , 7.57 $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, 如表 2、图 5(a)、图 5(b)), 形成相对应的反应后络合物 IM'3 , IM'4 , IM'4a (其结合能相对 TS3 , TS4 , TS4a 分别为 -21.19 , -20.78 , -21.42 $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, 如表 2 所示). 由表 1、表 2、图 5 可知, 有单个水分子参加反应时, 相对于反应物 $\text{C1}+\text{OH}\cdot$ 过渡态能垒都有所降低, 只 path5 和 path6 能垒增高了.

所有这些反应与无水时反应相同, 都是氢提取反应机理, 其区别仅是 $\text{OH}\cdot$ 自由基进攻 HOBr 的氢原子的方位不同. 如图 3, 以 path 1、path 3 为例, $\text{IM3} \rightarrow \text{TS3} \rightarrow \text{IM'3}$ 过程中 $\text{H}(2)$ 与 $\text{O}(1)$ 的键长变长的同时 $\text{H}(2)$ 与 $\text{O}(3)$ 键长

表 2 反应 $\text{HOBr}+\text{OH}\cdot+\text{H}_2\text{O}$ 的零点能修正, 熵, 相对能, 焓, 自由能

Table 2 Zero point energy correction (ZPE, in $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$), entropies ($\text{cal}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), and relative energies (ΔE and $\Delta(E+ZPE)$ in $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$), enthalpies ($\Delta H(298\text{ K})$ in $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$), and free energies ($\Delta G(298\text{ K})$ in $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) for the reaction with a single water molecule

System	ZPE	S	ΔE	ΔH	ΔG	$\Delta(E+ZPE)$
$\text{HOBr}+\text{H}_2\text{O}+\text{OH}\cdot$	26.61	146.83	0.00	0.00	0.00	0.00
$\text{C1}+\text{OH}\cdot$	28.59	124.22	-8.24	-4.86	1.87	-6.26
$\text{C2}+\text{OH}\cdot$	28.55	123.83	-7.97	-4.13	2.13	-6.03
$\text{HOBr}+\text{M1}$	28.65	125.92	-4.08	-1.59	2.93	-2.75
$\text{HOBr}+\text{M2}$	27.94	129.65	-6.29	-3.55	2.09	-4.26
IM2	30.26	100.36	-12.19	-6.52	7.33	-8.54
TS2	29.47	98.44	-11.28	-5.30	9.12	-8.42
IM3	30.50	93.79	-16.12	-10.51	5.29	-12.24
TS3	27.57	91.84	-5.61	-10.16	6.23	-4.65
IM'3	30.44	110.01	-29.67	-25.91	-14.94	-25.84
IM3a	30.50	93.92	-15.96	-10.41	5.36	-12.07
TS3a	27.44	94.08	-5.02	-9.72	6.00	-4.19
IM4	30.77	92.70	-16.21	-10.64	5.49	-12.04
TS4	27.92	91.15	-6.31	-10.16	6.44	-5.00
IM'4	30.41	100.20	-29.58	-26.51	-12.60	-25.78
IM4a	30.69	93.13	-16.09	-10.54	5.47	-12.00
TS4a	27.68	95.98	-5.50	-10.18	4.98	-4.43
IM'4a	30.42	99.57	-29.67	-26.51	-12.42	-25.85
IM5	31.56	86.722	-15.92	-14.20	3.70	-10.97
TS5	28.15	80.81	-5.20	-10.58	9.10	-3.66
IM'5	31.04	99.32	-32.38	-28.01	-13.85	-27.96
IM5a	31.54	86.82	-15.54	-13.86	4.04	-10.62
TS5a	28.18	80.30	-4.49	-10.03	9.81	-2.92
IM'5a	31.04	99.36	-32.38	-28.01	-13.86	-27.95
$\text{BrO}\cdot + (\text{H}_2\text{O})_2$	29.84	125.12	-26.24	-24.88	-18.40	-23.02

ZPE is obtained at B3LYP/aug-cc-pVTZ level of theory. $\Delta(E+ZPE)$ is obtained at CCSD(T)/B3LYP/aug-cc-pVTZ level of theory whereas ΔE , ΔH , and ΔG are taken from the B3LYP/aug-cc-pVTZ values.

变短, 同时 $\text{H}(7)$ 与 $\text{Br}(8)$ 的键长变长(变化量分别为 0.115 , 0.521 , 0.367 Å); 过渡态 TS3 中 $\text{H}(2)$ 在 $\text{O}(1)$ 和 $\text{O}(3)$ 之间振动, 直到 $\text{H}(2)$ 与 $\text{O}(1)$ 的键断裂, $\text{H}(2)$ 与 $\text{O}(3)$ 的键形成, 同时 $\text{H}(7)$ 与 Br 的键长继续变长直到键断裂, 从而形成稳定络合物 IM'3 ; $\text{IM4} \rightarrow \text{TS4} \rightarrow \text{IM'4}$ 过程中 $\text{H}(2)$ 与 $\text{O}(4)$ 的键长变长的同时 $\text{H}(2)$ 与 $\text{O}(1)$ 键长变短, 同时 $\text{O}(4)$ 与 $\text{H}(5)$ 的键长变长(变化量分别为 0.095 , 0.564 , 1.262 Å); 过渡态 TS4 中 $\text{H}(2)$ 在 $\text{O}(4)$ 和 $\text{O}(1)$ 之间振动, 直到 $\text{H}(2)$ 与 $\text{O}(4)$ 的键断裂, $\text{H}(2)$ 与 $\text{O}(1)$ 的键形成, 同时 $\text{O}(4)$ 与 $\text{H}(5)$ 的键长继续变长直到断裂, 从而形成稳定络合物 IM'4 . 注意到过渡态分子 TS3 , TS3a 为六元环环状结构, TS4 为七元环环状结构, 而 TS4a 为有两个氢键作用的非环状结构(如图 3). TS3 与 TS3a , TS4 与 TS4a 几何结构的区别也只是 H_2O 的氢原子的取向不同. 以 TS3 , TS4

图3 B3LYP/aug-cc-pVTZ 水平上优化的几何构型图(键长: Å)

Figure 3 The values correspond to B3LYP/aug-cc-pVTZ optimized geometries (bond distances in angstroms)

图4 B3LYP/aug-cc-pVTZ 水平上优化的几何构型图(键长: Å)

Figure 4 The values correspond to B3LYP/aug-cc-pVTZ optimized geometries (bond distances in angstroms)

为例, TS3 有两个氢键, 分别存在于 H(4)与 O(5)、H(7)与 Br(8)原子之间, 而 TS4 的第二个氢键存在于 H(5)与 O(4)之间(如图 3). TS3a, TS4a 分别与 TS3, TS4 具有相同的反应特征, 仅区别于 BrO•的溴原子或 BrO•的氧原子

与水中不同的氢原子作用(如图 3).

此外, 还有两个附加的反应通道, 从形成反应前络合物 IM5, IM5a 经过过渡态 TS5, TS5a 形成反应后络合物 IM'5, IM'5a 再形成产物, 如图 4、图 5(c)所示, 这两条

图5 在CCSD(T)/B3LYP/aug-cc-pVTZ理论水平下HOBr+OH+H₂O的反应势能剖面

Figure 5 The potential energy profile for the reaction of HOBr+OH with H₂O at the CCSD(T)/B3LYP/aug-cc-pVTZ level of theory

通道反应过渡态都有很高的能垒,如表2(较络合物IM5, IM5a分别高7.31, 7.70 kcal·mol⁻¹, 较C1+OH高出2.60, 3.34 kcal·mol⁻¹).因此,这两条通道不是主反应通道.研究还发现,反应物为HOBr+H₂O···OH (M1, M2)时也可以进行如上述相同的基本反应路径.

3.3 反应速率常速计算

根据传统过渡态理论计算速率常数并采用Wigner修正.经计算发现在没有水分子参加反应时,298 K温度条件下,HOBr与H₂O反应的速率常数的计算值为 $1.77 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (如表3),这与Kukui等^[9]得出的实验值 $k < 5.00 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 相符,也与Wang等^[10]的计算结果相一致.而加入一个水分子后,如前所述,分两种情况,第一是HOBr···H₂O+OH•,以其为初始反应络合物的通道反应中有一个几何结构的

重排现象,可通过IM2和TS2体现出来,且通过图5(a)、图5(b)可看出两复合物的能垒都比C1+OH•低,可见该反应是动力学相关的.如表3所示可看出,298 K温度条件下,该通道反应若经过两个过渡态TS2, TS3(或TS3a, TS4, TS4a)反应速率常数的计算值为 $8.56 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$,即水对path 1~path 4反应通道起到了催化作用;若只经过一个过渡态TS5或TS5a到达产物,反应速率常数的计算值分别为 1.51×10^{-16} , $3.59 \times 10^{-17} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$,可见水对path 5, path 6起到减缓作用.第二是HOBr+H₂O···OH•,该通道反应若不经IM2, TS2而直接形成IM3 (IM3a)或IM4 (IM4a)或IM5 (IM5a)然后形成产物(如图5),298 K温度条件下,HOBr与M1 (HO···H₂O)反应的速率常数的计算值分别为 k_4 , k_5 , k_6 , k_7 ,如表3所示,这与同温条件下没有水参加反应

时相当,说明水对该通道反应影响不大,而对于 HOBr 与 M2 ($\text{H}_2\text{O}\cdots\text{HO}\cdot$)通道反应则为减缓作用,反应的速率常数的计算值分别为 k_2' , k_3' 。可见,有水参加反应时,不仅反应势能面变得非常复杂,反应速率常数也有明显的变化。

表3 无水和有单个水分子参加反应 HOBr+OH•的速率常数

Table 3 Rate constants and effective rate constants (in $\text{cm}^3\cdot\text{molecule}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$) for the HOBr+OH• reaction without and with single water molecule^a

Reaction	$k/(\text{cm}^3\cdot\text{molecule}^{-1}\cdot\text{s}^{-1})$	Reaction	$k/(\text{cm}^3\cdot\text{molecule}^{-1}\cdot\text{s}^{-1})$
HOBr+	1.77×10^{-13}		
OH•	$k_0 (1.21\times 10^{-13})^a$		
	$(k<5\times 10^{-13})^{\text{exptl}}$	C1+OH•	$k_1 8.56\times 10^{-12}$
	$k_4 1.46\times 10^{-13}$		$k_2 1.51\times 10^{-16}$
HOBr+	$k_5 1.64\times 10^{-13}$		$k_3 3.59\times 10^{-17}$
M1	$k_6 1.66\times 10^{-13}$	HOBr+	$k_2' 3.88\times 10^{-15}$
	$k_7 4.00\times 10^{-13}$	M2	$k_3' 9.23\times 10^{-16}$

^a k_0 is the rate constant for the HOBr+OH•, k_1 , k_2 and k_3 are the rate constant for the C1 ($\text{HOBr}\cdots\text{H}_2\text{O}$)+OH•, $k_4\sim k_7$ are the rate constant for the HOBr+M1 ($\text{HO}\cdots\text{H}_2\text{O}$), k_2' and k_3' are the rate constant for the HOBr+M2 ($\text{H}_2\text{O}\cdots\text{HO}\cdot$), ^{exptl} from ref. [9]. ^afrom ref. [10].

4 结论

(1)对单个水分子影响 HOBr+OH•反应势能面的研究发现,在没有水参加时,该反应有两个反应通道,即先形成五元环络合物 IM1, IM1a, 经过过渡态 TS1, TS1a(其能垒为 2.02, 1.13 $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$)再形成反应后络合物 IM'1, 最终形成产物。加入一个水分子后,反应产物不变(仍为 $\text{BrO}\cdot+\text{H}_2\text{O}$),而水分子使反应变得复杂,水分子会先与 HOBr 或 OH•自由基络合形成 $\text{HOBr}\cdots\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{HO}\cdots\text{H}_2\text{O}$, 再发生反应。研究结果表明,两种情况具有相同的反应路径,展现 6 个不同的基本反应通道。并且,研究发现 H_2O 与 HOBr 络合相对 H_2O 与 OH•自由基络合更有可能。

(2)另外, C1 与 OH•自由基的反应中, HOBr 的氢原子与 H_2O 的氧原子形成氢键制约着 OH•自由基提取 HOBr 的氢原子,因此,反应第一步先形成三体复合物 $\text{HOBr}\cdots\text{H}_2\text{O}\cdots\text{OH}\cdot$ (IM2, 结合能相对 C1+OH•为 $-2.28 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$), 经过过渡态 TS2 又形成三体复合物 IM3, IM3a, IM4, IM4a。这些三体复合物中, OH 自由基直接与 HOBr 中的氢原子作用提取氢。

(3) 计算反应速率常数表明,在 298 K 温度条件下,对于 C1+OH 通道反应,其速率常数比无水时快将近 50 倍,而对于反应路径 path 5~path 6 速率常数则比无水时小了 3~4 个数量级。对于 HOBr+M1 通道反应,其速率常数与无水时反应的速率常数相当,可见水对该通道反应无明显影响。对于 HOBr+M2 通道,则比无水时小了 2~3 个数量级。

References

- [1] Ge, M.-F.; Ma, C.-P. *Prog. Chem.* **2009**, *21*, 307. (葛茂发, 马春平, 化学进展, **2009**, *21*, 307.)
- [2] Platt, U.; Hönninger, G. *Chemosphere* **2003**, *52*, 325.
- [3] Peters, C.; Pechtl, S.; Stutz, J.; Hebestreit, K.; Hönninger, G.; Heumann, K. G.; Schwarz, A.; Winterlik, J.; Platt, U. *Atmos. Chem. Phys.* **2005**, *5*, 3357.
- [4] Zeng, X.-Q.; Wang, D.-X. *Sci. China Ser. B-Chem.* **2007**, *37*, 209. (曾小庆, 王殿勋, 中国科学 B 辑: 化学, **2007**, *37*, 209.)
- [5] Qiao, Z.; Sun, S.; Sun, Q.; Zhao, J.; Wang, D. *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 7111.
- [6] Montzka, S. A.; Butler, J. H.; Myers, R. C.; Thompson, T. M.; Swanson, T. H.; Clarke, A. D.; Lock, L. T.; Elkins, J. W. *Science* **1996**, *272*, 1318.
- [7] Fan, H.-M.; Li, X.-Y.; Meng, L.-P.; Zheng, S.-J.; Zeng, Y.-L. *Acta Chim. Sinica* **2007**, *65*, 395. (樊红敏, 李晓艳, 孟令鹏, 郑世钧, 曾艳丽, 化学学报, **2007**, *65*, 395.)
- [8] Bedjanian, Y.; Poulet, G. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 4639.
- [9] Kukui, A.; Kirchner, U.; Benter, T.; Schindler, R. N. *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 455.
- [10] Wang, L.; Liu, J.-Y.; Li, Z.-S.; Sun, C.-C. *J. Comput. Chem.* **2004**, *25*, 558.
- [11] Vöhringer-Martinez, E.; Hansmann, B.; Hernandez, H.; Francisco, J. S.; Troe, J.; Abel, B. *Science* **2007**, *315*, 497.
- [12] Anglada, J. M.; Gonzalez, J. *ChemPhysChem* **2009**, *10*, 3034.
- [13] Vaida, V.; Headrick, J. E. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 5401.
- [14] Aloisio, S.; Francisco, J. S. *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 825.
- [15] Sennikov, P.-G.; Ignatov, S. K.; Schrems, O. *ChemPhysChem* **2005**, *6*, 392.
- [16] Vaida, V.; Kjaergaard, H. G.; Feierabend, K. J. *Int. Rev. Phys. Chem.* **2003**, *22*, 203.
- [17] Galano, A.; Narciso-Lopez, M.; Francisco-Marquez, M. *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 5796.
- [18] Vaida, V. *J. Chem. Phys.* **2011**, *135*, 020901.
- [19] Buszek, R. J.; Francisco, J. S.; Anglada, J. M. *Int. Rev. Phys. Chem.* **2011**, *30*, 335.
- [20] Jørgensen, S.; Kjaergaard, H. G. *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 4857.
- [21] Chen, H.-T.; Chang, J.-G.; Chen, H.-L. *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 8093.
- [22] Phillips, D. L.; Zhao, C.-Y.; Wang, D.-Q. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 9653.
- [23] Gonzalez, J.; Anglada, J. M.; Buszek, R. J.; Francisco, J. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 3345.
- [24] Njagic, B.; Raff, J. D.; Finlayson-Pitts, B. J.; Gordon, M. S.; Gerber, R. B. *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 4609.
- [25] Long, B.; Tan, X.-F.; Ren, D.-S.; Zhang, W.-J. *J. Mol. Struct. Theor. Chem.* **2010**, *956*, 44.
- [26] Zhang, T. L.; Wang, W. L.; Zhang, P.; Lü, J.; Zhang, Y. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 20794.
- [27] Buszek, R. J.; Torrent-Sucarrat, M.; Anglada, J. M.; Francisco, J. S. *J. Phys. Chem. A* **2012**, *116*, 5821.
- [28] Buszek, R. J.; Barker, J. R.; Francisco, J. S. *J. Phys. Chem. A* **2012**, *116*, 4712.
- [29] Long, B.; Zhang, W.-J.; Long, Z.-W. *Chin. J. Chem. Phys.* **2011**, *24*, 419.
- [30] Gonzalez, J.; Anglada, J. M. *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 9151.
- [31] Medeiros, D. J.; Pimentel, A. S. *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 6357.
- [32] Long, B.; Tan, X.-F.; Long, Z.-W.; Wang, Y.-B.; Ren, D.-S.; Zhang, W.-J. *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 6559.
- [33] Long, B.; Zhang, W.-J.; Tan, X.-F.; Long, Z.-W.; Wang, Y.-B.; Ren, D.-S. *Comput. Theor. Chem.* **2011**, *964*, 248.
- [34] Xu, X.; Goddard, W. A. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2002**, *99*, 15308.
- [35] Xu, X.; Muller, R. P.; Goddard, W. A. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2002**, *99*, 3376.
- [36] Long, B.; Tan, X.-F.; Ren, D.-S.; Zhang, W.-J. *Chem. Phys. Lett.* **2010**, *492*, 214.
- [37] Vaida, V.; Kjaergaard, H. G.; Hintzel, P. E.; Donaldson, D. J. *Science* **2003**, *299*, 1566.
- [38] Long, B.; Zhang, W.-J.; Tan, X.-F.; Long, Z.-W.; Wang, Y.-B.; Ren, D.-S. *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 1350.
- [39] Iuga, C.; Alvarez-Idaboy, J. R.; Reyes, L.; Vivier-Bunge, A. *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 3112.
- [40] Luo, Y.; Maeda, S.; Ohno, K. *Chem. Phys. Lett.* **2009**, *469*, 57.

- [41] Zhao, Y.-F.; Yang, Y.; Charles, M.; Charles, H. F. P.; Li, J.; Mei, D. *H. J. Catal.* **2011**, 281, 199.
- [42] Chang, C.-R.; Wang, Y.-G.; Li, J. *Nano Res.* **2011**, 4, 131.
- [43] Jørgensen, S.; Gross, A. *J. Phys. Chem. A* **2009**, 113, 10284.
- [44] Duncan, W. T.; Bell, R. L.; Truong, T. N. *J. Comput. Chem.* **1998**, 19, 1039.
- [45] Lu, Y.-X.; Wang, W.-L.; Wang, W.-N.; Liu, Y.-Y.; Zhang, Y. *Acta Chim. Sinica* **2010**, 68, 1253. (卢彦霞, 王文亮, 王渭娜, 刘英英, 张越, 化学学报, **2010**, 68, 1253.)
- [46] Zheng, Y.; Zhu, Q.; Li, Z.-R.; Li, X.-Y. *Acta Chim. Sinica* **2013**, 71, 81. (郑洋, 朱权, 李泽荣, 李象远, 化学学报, **2013**, 71, 81.)

(Cheng, F.)