

$(\text{CH}_3)_3\text{CO} + \text{CO}$ 反应机理的理论研究

赵红梅^{①②③} 孙成科^{①④} 张荣昌^③ 奚洪民^③ 李宗和^{①*}

(①北京师范大学化学系, 北京 100875; ②中国科学院化学研究所, 北京 100080; ③北华大学化学系, 吉林 132013; ④曲靖师范学院化学系, 曲靖 655000)

摘要 用量子化学密度泛函方法, 在 B3LYP/6-31G*水平下研究了叔丁基氧自由基 $(\text{CH}_3)_3\text{CO}$ 和一氧化碳 CO 气体的反应机理. 为了得到更可靠的能量值, 在 CCSD(T)/6-31++G**水平下做了单点能计算. 研究表明, 该反应是一个多通道反应. $(\text{CH}_3)_3\text{CO}$ 自由基与 CO 作用主要生成 $(\text{CH}_3)_3\text{C} + \text{CO}_2$. 这对于消除大气污染起到一定的作用.

关键词 DFT B3LYP $(\text{CH}_3)_3\text{CO}$ 自由基

当前日益严重的全球性大气污染包括了光化学烟雾、酸雨和臭氧层的破坏, 而在大气中存在着的瞬态化学物种(自由基)与这些现象的发生密切相关, 正是这些瞬态化学物种(自由基)经过了数百个光化学反应形成了光化学烟雾、酸雨和臭氧层的破坏. 因此研究这些在大气中起关键作用的痕量化学物种的物理化学性质将对了解和控制大气污染起重要的作用. 烷基氧作为光化学烟雾的源是燃烧体系的重要中间产物^[1~3]. 烷基氧自由基和大气中各种气体的反应引起了人们相当的兴趣, 其中包括烷基氧自由基和一氧化碳的反应. 对于简单的烷基氧自由基, 如甲氧基自由基与一氧化碳气体反应的实验和理论研究很多^[4~8], 通过理论研究获得两种反应机理: CH_3O 和CO加成反应, 以及CO对 CH_3O 的抽氢反应. 在大气环境中主要产物为 CH_3OCO ; 在燃烧中主要产物为 CH_2O 和 HCO . 但是对于更大的烷基氧自由基的直接

研究就很困难. 叔丁基氧自由基 $(\text{CH}_3)_3\text{CO}$ 广泛应用于电子自旋共振实验(ESR)和自由基链聚合中^[9~11]. 最近有实验研究获得了稳定的叔丁基氧自由基流^[12]. 本文从理论上对叔丁基氧自由基和一氧化碳反应的机理作密度泛函研究, 说明了此反应对于消除大气污染起到一定的作用.

1 计算方法

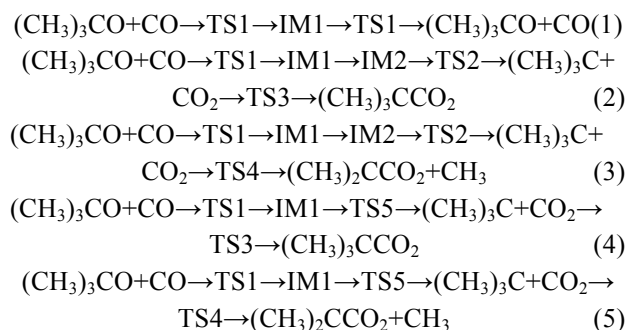
所有反应物、产物、中间体和过渡态的几何构型用DFT中的B3LYP^[13]方法, 在 6-31G*基组下进行全优化, 并对所有优化结构进行了频率振动分析, 确认了中间体和过渡态. 用同样的方法计算了内禀反应坐标(IRC), 得到了随反应进程的能量变化和几何结构的变化, 详细了解了反应过程, 进一步确认了过渡态连接相应的驻点. 对所有驻点的能量应用CCSD(T)/6-31++G**方法做了单点能校正. 所有计算

都是运用GAUSSIAN98量子化学程序包,在P4-2G微机完成的。

2 结果和讨论

用B3LYP/6-31G*方法研究了叔丁基氧自由基和一氧化碳的反应过程。反应物、产物、中间体和过渡态的几何构型及其参数列于图1中。对各过渡态进行了内禀反应坐标(IRC)的计算,确认了过渡态结构与相应的驻点正确连接,得到了原子间距随反应进程的变化,详细了解了反应中各个驻点分子结构的变化情况。

$(\text{CH}_3)_3\text{CO}$ 和 CO 的反应是一个多通道的反应过程,通过量子化学研究,得到了反应经过的五个反应途径:



2.1 叔丁基氧自由基和一氧化碳反应的 IRC 解析

反应途径(1)中有过渡态1连接反应物和中间体1: $(\text{CH}_3)_3\text{COCO}$ 。15C-14O, 14O-1C, 16O-15C, 2C-1C, 10C-1C 和 6C-1C 等键的原子间的距离随IRC反应进程变化的曲线列于图2。从键长的变化可以看出,当一氧化碳和 $(\text{CH}_3)_3\text{CO}$ 接近,15C-14O之间的距离急剧缩短,经过过渡态之后,15C-14O之间的距离缩短的趋势变缓,逐渐成键,原子间的距离保持不变。这说明CO中的C原子与 $(\text{CH}_3)_3\text{CO}$ 中的O原子相接近,经过过渡态TS1形成中间体1。在这个过程中,由于 $(\text{CH}_3)_3\text{CO}$ 和CO基团的相互影响,14O-1C键长被拉长,当15C-14O成键之后,14O-1C键稍稍缩短。16O-15C之间的键长也受到 $(\text{CH}_3)_3\text{CO}$ 的影响而改变,但变化幅度没有14O-1C键的大。2C-1C, 10C-1C 和 6C-1C 的键长变化很小。在途径(1)中,反应物经由过渡态1生成中间体1,中间体1又可以经由相同的过渡态重新解离出 $(\text{CH}_3)_3\text{CO}$ 和CO。

反应途径(2)也是经历了反应物到过渡态1再到中间体1的过程。中间体2和中间体1的构型相似。这两种构型可以发生转换,由中间体1生成中间体2。中间体2又可以发生单分子解离,断 $(\text{CH}_3)_3\text{C-OCO}$ 键,经由过渡态2生成 $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ 和 CO_2 。通过内禀反应坐标(IRC)的计算,得到了反应体系的能量和键长随反应进程的变化,从图3体系主要键长随反应进程的变化可以看出,在开始的 $S = -4$ 到 $S = -2$ 阶段,键长几乎没有变化。在此之后,所断的 $(\text{CH}_3)_3\text{C-OCO}$ 键即14O-1C键的键长迅速伸长,经过过渡态TS2(14O-1C键长为0.1916 nm),继续伸长,直至断裂,产生 $(\text{CH}_3)_3\text{C} + \text{CO}_2$;在中间体2中,15C-14O键的键长(0.1312 nm)比16O-15C键的键长(0.1200 nm)要长,介于单键和双键之间,经过过渡态之后,15C-14O键变小的程度比较明显,15C-14O键和16O-15C键的键长趋于相同,都成为双键。反应过程中2C-1C键6C-1C键和10C-1C键的键长几乎没有变化。键角14O-15C-16O由中间体2中的 132.7° 增加为过渡态中的 145.5° ,逐渐变为 180.0° ,生成 CO_2 气体。

中间体2解离生成的 CO_2 又可以用其中的C原子一端接近 $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ 的C端,经过过渡态3逐渐形成 $(\text{CH}_3)_3\text{C-CO}_2$ 键,生成 $(\text{CH}_3)_3\text{CCO}_2$ 。中间体1与 $(\text{CH}_3)_3\text{CCO}_2$ 是同分异构体。通过内禀反应坐标(IRC)的计算结果可以了解过渡态3的反应过程(图4)。在这个反应过程开始阶段,14C-1C键的键长急剧缩短,然后在 S 大约为-6时,键长的缩小趋势变缓。在过渡态中14C-1C键之间的距离为0.1571 nm,经过过渡态TS3之后逐渐成键。16O-14C键和15O-14C键的键长基本上相同,只是在过渡态附近有小的变化,16O-14C键的键长为0.1303 nm,介于单键和双键之间。而2C-1C键6C-1C键和10C-1C键的键长相同,几乎没有变化。

在反应途径(3)中,生成 $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ 和 CO_2 之前的反应步骤与反应途径(2)的相同,都是反应物经由过渡态1生成中间体1,中间体1经过键的扭转变为中间体2,再通过过渡态2解离出 $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ 和 CO_2 。在途径(3)中存在过渡态4,虚频为 522 cm^{-1} 。对过渡态4做内禀反应坐标IRC,从键长随反应进度变化的曲线图(图5)可以看出,开始时 CO_2 接近 $(\text{CH}_3)_3\text{C}$,14C-1C的

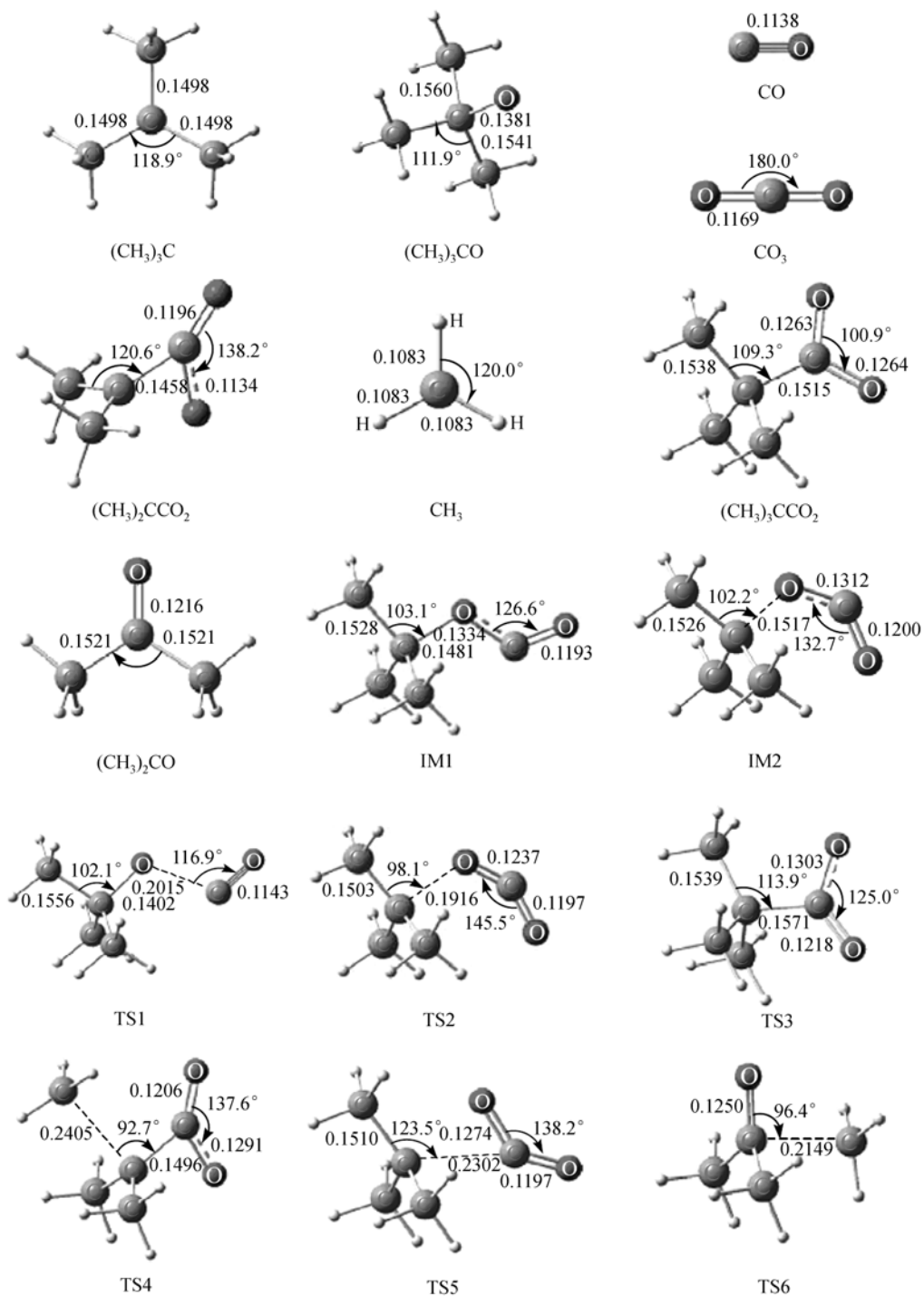


图 1 反应物、产物、中间体和过渡态的几何构型(B3LYP/6-31 G*) (键长: nm; 键角: $^\circ$)

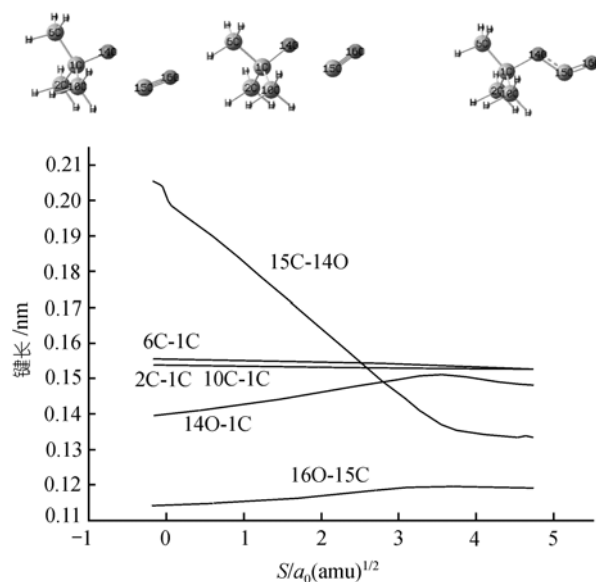


图2 反应键长随反应进程的变化
 $(\text{CH}_3)_3\text{CO}+\text{CO}\rightarrow\text{TS1}\rightarrow\text{IM1}$

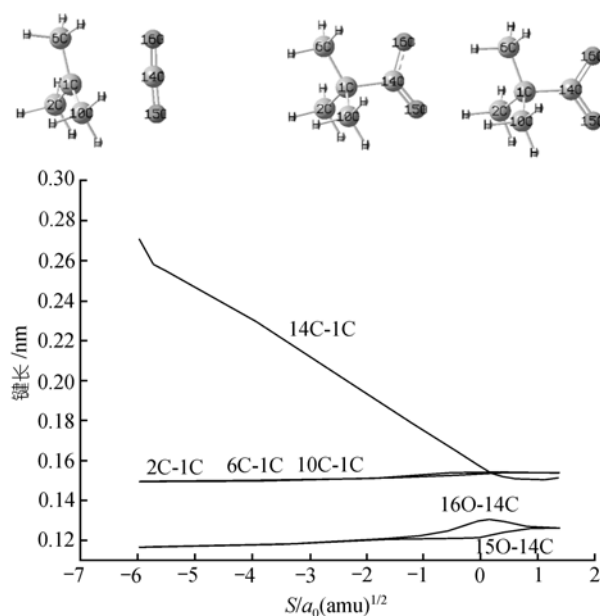


图4 反应键长随反应进程的变化
 $(\text{CH}_3)_3\text{C}+\text{CO}_2\rightarrow\text{TS3}\rightarrow(\text{CH}_3)_3\text{CCO}_2$

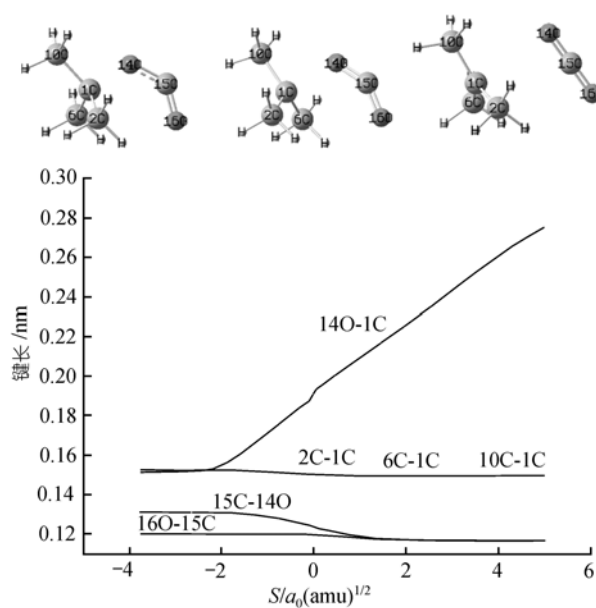


图3 反应键长随反应进程的变化
 $\text{IM2}\rightarrow\text{TS2}\rightarrow(\text{CH}_3)_3\text{C}+\text{CO}_2$

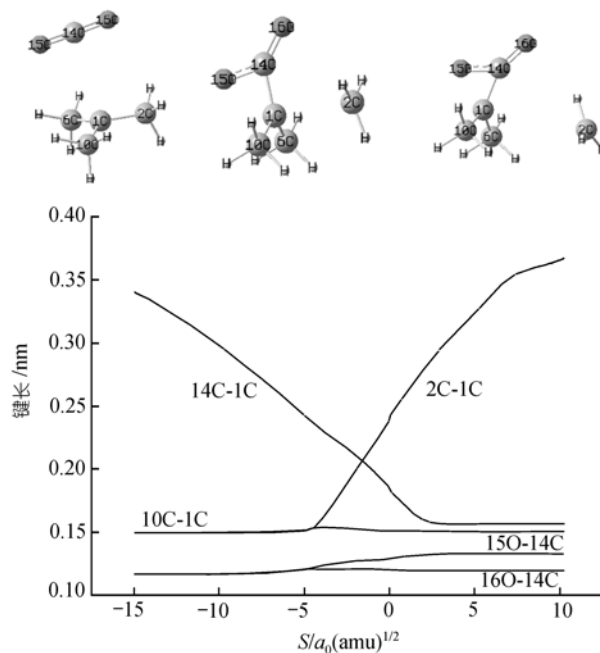


图5 反应键长随反应进程的变化
 $(\text{CH}_3)_3\text{C}+\text{CO}_2\rightarrow\text{TS4}\rightarrow(\text{CH}_3)_2\text{CCO}_2+\text{CH}_3$

键长缩短, 其他键长几乎没有改变. 当 $S = -5$ 左右时 14C-1C 的键长继续保持缩短的趋势, 2C-1C 的键长开

始变长, 即甲基解离反应开始发生. 当反应进度达到 $S = 1$ 左右时, 14C-1C 几乎成键, 键之间的距离保持

在 0.1458 nm 左右. 而 2C-1C 的键长继续变长, 直到 2C-1C 键完全断裂, 解离出甲基.

通过计算得到了过渡态 5. 通过内禀反应坐标 IRC 的确认(图 6), 过渡态 5 位于中间体 1 解离出 CO_2 的途径线上. 计算得到了键长随反应进程变化的曲线. 键长的变化趋势和反应 $\text{IM2} \rightarrow \text{TS2} \rightarrow (\text{CH}_3)_3\text{C} + \text{CO}_2$ 中的键长变化很相似. 2C-1C, 6C-1C, 10C-1C 和 16O-15C 键的键长几乎没有变化. 15C-14O 键长变短, 成为双键. 键长变化比较大的是 14O-1C 键. 在反应过程中 14O-1C 键一直伸长, 直至断裂. 在中间体 1 和 2 中 14O-1C 键的键长分别为 0.1481 和 0.1517 nm. 中间体 2 中的 14O-1C 键更容易断裂. $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ 自由基和 CO_2 还可以经由过渡态 3 生成 $(\text{CH}_3)_3\text{CCO}_2$, 或者经由过渡态 4 解离出甲基和 $(\text{CH}_3)_2\text{CCO}_2$, 分别得到反应途径(4)和途径(5).

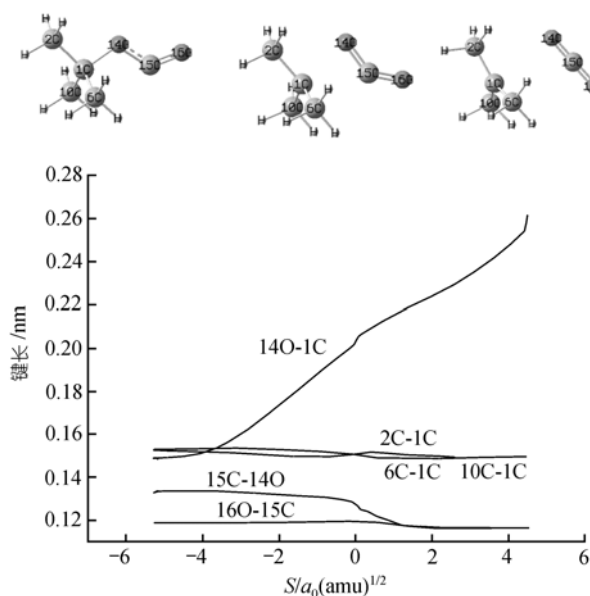


图 6 反应键长随反应进程的变化
 $\text{IM1} \rightarrow \text{TS5} \rightarrow (\text{CH}_3)_3\text{C} + \text{CO}_2$

在 $(\text{CH}_3)_3\text{CO}$ 和 CO 的反应中, 反应物 $(\text{CH}_3)_3\text{CO}$ 也可以直接解离, 经由过渡态 6 生成丙酮 $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ 和甲基 CH_3 . 内禀反应坐标 IRC 的计算得到了键长随反应进程的变化, 列于图 7 中. 可以确定过渡态 6 处于 $(\text{CH}_3)_3\text{CO}$ 解离出丙酮 $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ 和甲基 CH_3 的反应

途径上. 2C-1C, 6C-1C 和 14O-1C 键的键长几乎不变. 10C-1C 键的键长的增长直线上升, 使甲基 CH_3 从 $(\text{CH}_3)_3\text{CO}$ 中脱离出来.

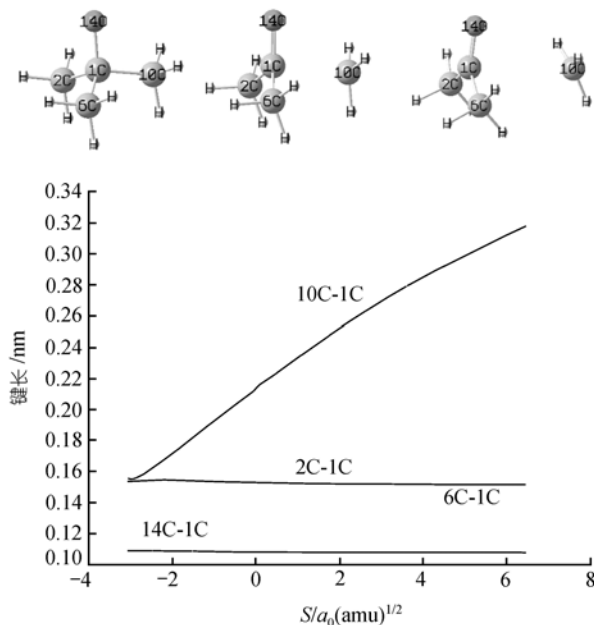


图 7 反应键长随反应进程的变化 $(\text{CH}_3)_3\text{CO} \rightarrow \text{TS6} \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{CO} + \text{CH}_3$

2.2 叔丁基氧自由基和一氧化碳反应的势能剖面

叔丁基氧自由基能和一氧化碳发生反应, 反应有多个通道. 反应物、产物、中间体和过渡态的各个驻点的零点振动能和总能量用 B3LYP 方法, 在 6-31G* 水平下优化得到. 为了更精确的研究反应过程中能量的变化, 在 B3LYP 几何结构基础上用 CCSD(T)/6-31++G** 方法得到各个驻点的单点能, 并以反应物的能量作为标准得到了更可靠的相对能量值. 图 8 中显示了 $(\text{CH}_3)_3\text{CO}$ 和 CO 反应的相对势能面.

在反应途径(1)中, 反应物 $(\text{CH}_3)_3\text{CO}$ 和 CO 形成中间体 1 的势能面比较平坦, 反应物只要吸收 16.0 kJ/mol 的能量就能越过能垒经由过渡态 TS1 生成中间体 1(IM1). 当外界提供 85.0 [16.0 - (-69.0)] kJ/mol 的能量, 中间体 1 就能重新经由相同的过渡态, 生成 $(\text{CH}_3)_3\text{CO}$ 自由基, 释放出 CO 气体.

反应途径(2)也经历了经由过渡态 1 生成中间体 1

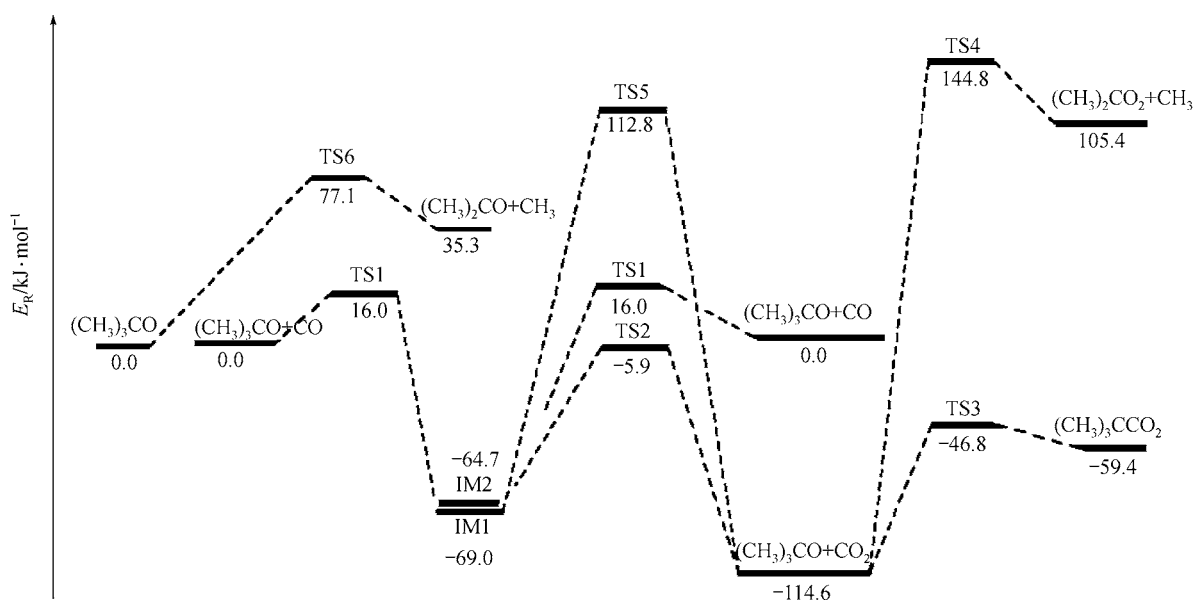


图8 反应的相对势能剖面图

的过程. 中间体1只要吸收4.3 kJ/mol $[-64.7 - (-69.0)]$ 的能量就可以发生末端碳氧键的扭转, 变为中间体2. 58.8 kJ/mol $[-5.9 - (-64.7)]$ 能量就可以使中间体2的 $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{OCO}$ 键断裂, 解离出 CO_2 . CO_2 又可以通过碳端重新接近 $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ 自由基, 克服67.8 kJ/mol $[-46.8 - (-114.6)]$ 的能垒, 越过过渡态3, 生成中间体2的同分异构体 $(\text{CH}_3)_3\text{CCO}_2$.

当反应物转变为中间体1和2并解离出 CO_2 之后, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ 和 CO_2 反应还可以吸收259.4 $[144.8 - (-114.6)]$ kJ/mol 的能量由过渡态4生成 $(\text{CH}_3)_2\text{CCO}_2$, 解离出甲基. 得到途径(3).

反应物经过过渡态1生成中间体1之后, 如果有足够的能量, 181.8 $[112.8 - (-69.0)]$ kJ/mol, 就可以经由过渡态5解离出 CO_2 . 同样是解离出 CO_2 的过渡态, TS5比TS2的能量高118.7 $[112.8 - (-5.9)]$ kJ/mol. 解离出的 CO_2 和 $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ 发生反应, 如果经过过渡态3生成 $(\text{CH}_3)_3\text{CCO}_2$, 则得到反应途径(4); 如果经由过渡态4生成 $(\text{CH}_3)_2\text{CCO}_2$ 和 CH_3 , 就得到反应途径(5).

反应物中的 $(\text{CH}_3)_3\text{CO}$ 自由基也可以直接发生解离反应, 生成丙酮和甲基. 以 $(\text{CH}_3)_3\text{CO}$ 自由基的能

量为零点, 得到反应的相对势能大小以及相对势能剖面图(图8), 从图8中可以看出, 这个反应需要77.1 kJ/mol 能量以克服过渡态6的能垒.

比较这几条反应途径, 途径(1): $(\text{CH}_3)_3\text{CO} + \text{CO} \rightarrow \text{TS1} \rightarrow \text{IM1} \rightarrow \text{TS1} \rightarrow (\text{CH}_3)_3\text{CO} + \text{CO}$ 可以重新生成 $(\text{CH}_3)_3\text{CO}$ 自由基, 这个反应的存在使检测到 $(\text{CH}_3)_3\text{CO}$ 自由基的几率增加, 但是这个反应的势能面比较高. CO 气体对于 $(\text{CH}_3)_3\text{CCO}_2$ 自由基不能起到很好的稳定化作用. $(\text{CH}_3)_3\text{CO}$ 自由基的直接解离通道的过渡态的能量高于 $(\text{CH}_3)_3\text{CO}$ 和 CO 反应的五个反应通道中过渡态1的能垒, 直接解离反应更加不易发生. 在所有反应途径中, 反应途径(2): $(\text{CH}_3)_3\text{CO} + \text{CO} \rightarrow \text{TS1} \rightarrow \text{IM1} \rightarrow \text{IM2} \rightarrow \text{TS2} \rightarrow (\text{CH}_3)_3\text{C} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{TS3} \rightarrow (\text{CH}_3)_3\text{CCO}_2$ 的势能面最低. 反应物最容易经由这条反应途径发生反应. 这与 $\text{CH}_3\text{O} + \text{CO}$ 反应的机理不同, 在大气环境中 CH_3O 和 CO 反应的主要产物为 CH_3OCO . 而当 $(\text{CH}_3)_3\text{CO}$ 自由基与 CO 共存时, $(\text{CH}_3)_3\text{CO}$ 自由基容易与 CO 发生反应, 会生成 $(\text{CH}_3)_3\text{C} + \text{CO}_2$ 和 $(\text{CH}_3)_3\text{CCO}_2$, 但是由于 $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ 和 CO_2 反应经由过渡态TS3生成 $(\text{CH}_3)_3\text{CCO}_2$ 是一个吸

热的双原子反应, 这反应在气相中很难发生, 因此主要产物为 $(\text{CH}_3)_3\text{C} + \text{CO}_2$.

3 总结

通过对 $(\text{CH}_3)_3\text{CO}$ 自由基与 CO 反应机理的研究发现, 反应经过多个反应通道. 其中, 包括反应物经由过渡态生成中间体, 然后再重新解离出 $(\text{CH}_3)_3\text{CO}$ 自由基与 CO 的反应, 虽然由于这个反应的存在能使检测到 $(\text{CH}_3)_3\text{CO}$ 自由基的几率增加, 但是这个反应通道的势能面并不是最低, 因此 CO 对 $(\text{CH}_3)_3\text{CO}$ 自由基没有很好的稳定化作用. $(\text{CH}_3)_3\text{CO}$ 自由基与 CO 发生反应, 主要生成 $(\text{CH}_3)_3\text{C} + \text{CO}_2$, 这对于消除大气污染起到一定的作用.

参 考 文 献

- 1 Glasson W A. Methoxyl radical reactions in atmospheric chemistry. *Environ Sci Technol*, 1975, 9(12): 1048~1053
- 2 Jonsson A, Bertilsson B M. Formation of methyl nitrite in engines fueled with gasoline/methanol and methanol. *Environ Sci Technol*, 1982, 16(2): 106~110
- 3 Wang J, Sun Z, Zhu X J, et al. First experimental observation on different ionic states of the $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ radical: A HeI photoelectron spectrum of the ethoxy $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ radical. *Chem Phys Lett*, 2001, 340: 98~102 [DOI]
- 4 Wang B S, Hou H, Gu Y S, *Ab initio*/density functional theory and multichannel RRKM calculations for the $\text{CH}_3\text{O} + \text{CO}$ reaction. *J Phys Chem A*, 1999, 103(40): 8021~8029 [DOI]
- 5 Zhu X J, Ge M F, Wang J, et al. First experimental observation on different ionic states of both Methylthio ($\text{CH}_3\text{S} \cdot$) and methoxy ($\text{CH}_3\text{O} \cdot$) radicals. *Angew Chem Int Ed*, 2000, 39(11): 1940~1943 [DOI]
- 6 Lee Y Y, Wann G, Lee Y P, Vibronic analysis of the $\tilde{A} \rightarrow \tilde{X}$ laser-induced fluorescence of jet-cooled methoxy (CH_3O) radical. *J Chem Phys*, 1993, 99: 9465~9471 [DOI]
- 7 Wantuck P J, Oldenborg R C, Baughcum S L, et al. $\text{CH}_3\text{O} + \text{CO}$ removal rate constant measurements over the 473~973K Temperature range. *Chem Phys Lett*, 1987, 138(6): 548~552 [DOI]
- 8 Mebel A M, Diau E W G, Lin M C, et al. *Ab Initio* and RRKM calculations for multichannel rate constants of the $\text{C}_2\text{H}_3 + \text{O}_2$ Reaction. *J Am Chem Soc*, 1996, 118(40): 9759~9771 [DOI]
- 9 Griller D, Ingold K U. Persistent carbon-centered radicals. *Acc Chem Res*, 1976, 9: 13~19
- 10 Haire D L, Janzen E G. Synthesis and spin trapping kinetics of new alkyl substituted cyclic nitrones. *Can J Chem*, 1982, 60: 1514~1522
- 11 Walling C, Kurkov V P. Positive halogen compounds. XV. Kinetics of the chlorination of hydrocarbons by t-Butyl hypochlorite. *J Am Chem Soc*, 1967, 89: 4895~4901
- 12 Sun Z, Zheng S J, Wang J, et al. First experimental observation on different ionic states of the tert-butoxy [$(\text{CH}_3)_3\text{CO} \cdot$] Radical. *Chem Eur J*, 2001, 7(14): 2995~2999 [DOI]
- 13 Becke A D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *J Chem Phys*, 1993, 98: 5648~5652 [DOI]