反式2-甲基-2-丁烯酸甲酯与臭氧反应机理的计算研究

张田雷^{1,2} 王渭娜¹ 刘 畅¹ 吕 娜¹ 陈 妙¹ 郭 莎¹ 王文亮^{1,*}⁽¹⁾陕西师范大学化学化工学院, 陕西省大分子科学重点实验室, 西安 710062;⁽²⁾陕西理工学院化学与环境科学学院, 陕西 汉中 723001)

摘要: 采用 G3B3 方法构建反式 2-甲基-2-丁烯酸甲酯与 O₃ 反应体系以及后续 Criegee 自由基有、无水分子参与下异构化反应的势能面剖面。结果表明, 反式 2-甲基-2-丁烯酸甲酯与 O₃ 反应首先生成一个稳定的五元环中间体, 此中间体按断键位置不同后续裂解反应存在两条路径, 分别生成产物 P1 (CH₃CHOO+CH₃OC(O)C(CH₃)O) 和 P2 (CH₃CHO+CH₃OC(O)C(CH₃)OO)。利用经典过渡态理论(TST)并结合 Wigner 修正模型计算了 200–1200 K 温度区间内标题反应的速率常数 k^{TSTW} 。计算结果显示, 294 K 时, 该反应速率常数为 $7.55 \times 10^{-18} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 与 Bernard 等对类似反应所测实验值非常接近。生成的 Criegee 自由基(CH₃CHOO 和 CH₃OC(O)C(CH₃)OO)可分别与水分子发生 α -加成及 β -氢迁移反应, 其中 Criegee 自由基与水的 α -加成反应较其与水的 β -氢迁移反应具有优势。另外与无水分子参与 CH₃CHOO 和 CH₃OC(O)C(CH₃)OO 异构化反应相比, 水分子的参与使得异构化反应较为容易进行。

关键词: 2-甲基-2-丁烯酸甲酯; 臭氧; 密度泛函理论; 反应机理; 速率常数

中图分类号: O641

Computational Study of the Reaction Mechanism and Kinetics of CH₃CHC(CH₃)COOCH₃ OzonolysisZHANG Tian-Lei^{1,2} WANG Wei-Na¹ LIU Chang¹ LU Na¹
CHEN Miao¹ GUO Sha¹ WANG Wen-Liang^{1,*}

⁽¹⁾Key Laboratory for Macromolecular Science of Shaanxi Province, School of Chemistry and Chemical Engineering, Shaanxi Normal University, Xi'an 710062, P. R. China; ⁽²⁾School of Chemical & Environment Science, Shaanxi University of Technology, Hanzhong 723001, Shaanxi Province, P. R. China)

Abstract: The reaction mechanism for the ozonolysis of *trans*-CH₃CHC(CH₃)COOCH₃ as well as the isomerization reaction of CH₃CHOO and CH₃OC(O)C(CH₃)OO) without and with a water molecule were investigated at the G3B3 level. The profile of the potential energy surface (PES) was constructed. Adding ozone to *trans*-CH₃CHC(CH₃)COOCH₃ via a cyclic transition state to produce a highly unstable primary ozonide that can decompose readily to form P1 (CH₃CHOO+CH₃OC(O)C(CH₃)O) and P2 (CH₃CHO+CH₃OC(O)C(CH₃)OO) because the bond breaks in different positions. The total rate constants over the temperature range of 200–1200 K are obtained using the conventional transition state theory with Wigner tunneling correction. The calculated rate constant is $7.55 \times 10^{-18} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ at 294 K, in good agreement with previous experimental data for similar reactions. The isomerization reaction of CH₃CHOO and CH₃OC(O)C(CH₃)OO) with a water molecule can occur via α -addition process and β -hydrogen transfer mechanism. The former is more favorable than the latter. Compared with the naked isomerization reactions of CH₃CHOO and CH₃OC(O)C(CH₃)OO), the presence of water molecules makes isomerization reactions

Received: July 9, 2013; Revised: October 7, 2013; Published on Web: October 8, 2013.

*Corresponding author. Email: wllwang@snnu.edu.cn; Tel: +86-29-81530815.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (21173139) and Student Innovation Foundation of Shaanxi Normal University, China (1110718008).

国家自然科学基金(21173139)及陕西师范大学国家级大学生创新性实验计划(1110718008)资助项目

© Editorial office of *Acta Physico-Chimica Sinica*

much easier.

Key Words: $\text{CH}_3\text{CHC}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$; O_3 ; Density functional theory; Reaction mechanism; Rate constant

1 引言

大气中臭氧的存在及其浓度的变化对人类生存环境和全球气候变化有着极其重要的影响。^[1] 了解臭氧相关反应并从中得出保护臭氧层的有效措施已成为科学家们越来越感兴趣的课题之一。^[2-4] 除自由基及活性小分子等物种与臭氧反应消耗大气中臭氧外,^[5-8] 挥发性有机化合物(VOC)的臭氧化反应对臭氧的损耗也不可忽视,并受到广大研究者的关注。^[8-12] 作为不饱和 VOCs 气体重要成员之一,2-甲基-2-丁烯酸甲酯可通过天然和人为排放方式逸入对流层,^[13] 对臭氧层造成了很大的危害,臭氧被大量耗损后,其吸收紫外线的能力将大大减弱,导致到达地面的紫外线明显增加,对陆地生态环境和人类极为不利,因此研究2-甲基-2-丁烯酸甲酯的臭氧化反应机理及动力学具有重要的现实意义。

在实验方面,虽然2-甲基-2-丁烯酸甲酯的臭氧化反应至今未见报道,但相关烯酸酯类化合物的臭氧化反应已有很多报道。Grosjean等^[14]测定了在室温条件下丙烯酸甲酯、醋酸乙烯酯、顺式乙酸-3-己烯酯等与臭氧反应的产物及产量,其中丙烯酸甲酯与臭氧反应有甲醛、乙醛酸甲酯和环己酮三种产物,其产率比分别为0.54, 0.43和0.005。Bernard等^[15]在294 K, 1.013×10^5 Pa下测得甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸甲酯和丙烯酸乙酯的速率常数分别为 $(6.7 \pm 0.9) \times 10^{-18}$ 、 $(0.95 \pm 0.07) \times 10^{-18}$ 和 $(1.3 \pm 0.1) \times 10^{-18} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$,并推测得到不饱和酯类臭氧化反应机理为(1)式所示的Criegee机理。

在理论方面,针对烯酸酯类化合物的臭氧化反应,何茂霞课题组^[16]采用CCSD(T)/6-31G(d)+FC//B3LYP/6-31+G(d,p)双水平方法对 $\text{H}_2\text{C}=\text{CHC}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_3$ 臭氧化反应机理和动力学进行了研究。研究表明,该反应的主要产物为乙醛酸乙酯和甲醛,在294 K和 1.013×10^5 Pa条件下该反应的速率常数为 $1.37 \times 10^{-18} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。此外,该课题组^[17]在相同计算水平下对类似反应体系($\text{H}_2\text{C}=\text{CHC}(\text{O})\text{OCH}_3$ 和 $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHC}(\text{O})\text{OCH}_3$)臭氧化反应机理和动力

学进行了研究。遗憾的是有关 $\text{CH}_3\text{CHC}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$ 的臭氧化反应机理及动力学却未见报道。因此本文以 $\text{CH}_3\text{CHC}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$ 为研究对象,采用G3B3方法对其气相臭氧化反应机理及速率常数进行了理论研究。此外,2-甲基-2-丁烯酸甲酯臭氧化反应所生成的Criegee自由基具有足够长的寿命,它们不仅可以通过自身异构化生成OH自由基,还可以与大气中许多物种发生双分子反应。^[18,19] 由于水是大气中分布最广、浓度最高的气体组分之一,Criegee自由基与水的反应也格外受到关注。因此本文对有、无水分子存在下,标题反应所产生的Criegee自由基的后续反应机理进行了研究,以期深入揭示 $\text{CH}_3\text{CHC}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$ 的臭氧化反应机理提供理论指导。

2 计算方法

采用G3B3^[20]计算方法对 $\text{CH}_3\text{CHC}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3 + \text{O}_3$ 反应路径上各驻点(反应物、中间体、过渡态和产物)的几何构型进行全参数优化,并在相同水平上进行内禀反应坐标(IRC)分析,以证实反应物、中间体、过渡态和产物的相关性。为了获得更加精确的反应最小能量路径($V_{\text{MEP}}(\text{s})$)信息,采用G3B3^[20]方法进行单点能计算。

采用传统过渡态理论(TST)双分子反应速率常数公式(2),应用VKLab程序包^[21]计算各温度下的速率常数(k^{TST}),然后通过Wigner校正模型^[22-24]得到速率常数 $k^{\text{TST/W}}$ 。

$$k^{\text{TST}} = \frac{k_{\text{B}}T}{h} \left(\frac{RT}{p^\circ} \right) \exp \left[-\frac{\Delta G^\ddagger(p^\circ)}{RT} \right] \quad (2)$$

$$k^{\text{TST/W}} = \kappa(T) k^{\text{TST}} = \left[1 + \frac{1}{24} \left(\frac{h\nu^\ddagger}{k_{\text{B}}T} \right)^2 \right] k^{\text{TST}} \quad (3)$$

式中 $\kappa(T) = \left[1 + \frac{1}{24} \left(\frac{h\nu^\ddagger}{k_{\text{B}}T} \right)^2 \right]$ 为Wigner校正因子,式

中 k_{B} 为Boltzmann常数, h 为Planck常数, R 为理想气体常数, $\Delta G^\ddagger$ 为反应活化吉布斯自由能, p° 为标准大气压, $\nu^\ddagger$ 为反应过渡态虚频的绝对值。以上全部工作用Gaussian 03程序包^[25]在陕西师范大学理论与计算

化学研究室的宝德高性能服务器上完成。

3 结果与讨论

图1给出了G3B3水平下优化得到的各驻点几何构型及部分实验数据。从图1数据看出, O_3 、 H_2O 和 CH_3CHO 物种的优化结果与相应的实验值非常接近,²⁶说明所选用G3B3方法优化结构是合理的。因此本文将采用G3B3方法对 $trans-R+O_3$ 的初级反应以及Criegee自由基($CH_3OC(O)C(CH_3)OO$ 和 CH_3CHOO)在有、无水分子存在下自身异构化反应进行研究。

3.1 臭氧化反应机理

由于反式-2-甲基-2-丁烯酸甲酯比其顺式构型稳定(低 $10.88\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$),因此本文仅研究反式-2-甲基-2-丁烯酸甲酯与臭氧的反应。反式-2-甲基-2-丁烯酸甲酯与臭氧反应时,臭氧的两个端位氧原子进攻碳-碳双键进行偶极环加成,形成一个五元环臭氧化中间体(IM),中间体IM由于氧-氧键断裂方式不同又按两条路径进行后续反应。因生成臭氧化产物(P1和P2)所经过的过渡态(TS1)和中间体(IM)的五元环决定着整个臭氧化反应过程,所以我们重点讨论过渡态(TS1)与中间体(IM)的反应能量和几何构型的特点。图2绘出了 $CH_3CHC(CH_3)COOCH_3+O_3$ 反应在G3B3水平上的势能剖面图。

3.1.1 臭氧化五元环中间体的形成

基态 $O_3(C_{2v},^1A_1)$ 分子中存在一个 π_s^* 离域大 π 键,相邻氧原子间Wiberg键级为1.43。以反应物($trans-R+O_3$)的能量为反应零势能点,从反应物出发, O_3 的两端氧原子进攻 $trans-R$ 中 $C(1)=C(2)$ 键的两个碳原子发生协同的1,3偶极环加成 $[2\pi+4\pi]$ 反应,^{27,28}越过 $9.54\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 的能垒(TS1),生成稳定化能为 $195.24\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 的中间体IM,在此过程中, O_3 中相邻氧原子间Wiberg键级由1.43变为TS1中的1.28与1.26,最终降低到IM中的0.97与0.99,即在IM中减弱成典型的O—O单键。形成IM所经过的过渡态(TS1)决定着整个臭氧化反应过程,所以下面重点讨论TS1和IM的几何构型。

在TS1中, $O(4)-O(2)$ 键长为 0.1285 nm ,与反应物 O_3 中的实验键长(0.1278 nm)非常接近,是类反应物过渡态,由此推断是强放热反应,符合Hammond假设。²⁹ $C(1)=C(2)$ 键长由 $trans-R$ 中的 0.1341 nm 拉长到TS1中的 0.1383 nm ,在IM中继续拉长至 0.1572 nm ,接近典型的C—C单键键长。 $C(1)-O(3)$

和 $C(2)-O(2)$ 键长分别由TS1中的 0.2227 和 0.2360 nm 缩短到 0.1433 和 0.1445 nm (IM),接近正常C—O单键键长。二面角 $\angle C(1)C(2)C(4)O(1)$ 由 180.0° 变为 25.5° ,转化为呈类五元环状非平面结构。这主要是由于原有C=C双键上的两个C原子的杂化态由 sp^2 杂化态改变为 sp^3 所致。臭氧化物IM的生成标志着1,3偶极环加成过程的结束。

3.1.2 臭氧化五元环中间体的裂解

因断裂方式不同,IM经过Path 1和Path 2分别生成产物P1($CH_3CHOO+CH_3OC(O)C(CH_3)O$)和P2($CH_3CHO+CH_3OC(O)C(CH_3)OO$)。Path 1(IM $\rightarrow$ TS2a $\rightarrow$ P1)需跨越能垒为 $54.11\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 的类五元环过渡态TS2a。在TS2a中, $O(2)-O(4)$ 和 $C(1)-C(2)$ 键长由IM中的 0.1442 和 0.1572 nm 伸长到 0.2036 和 0.1881 nm 。与此同时, $O(3)-O(4)$ 互相靠近成键,键长由IM中的 0.1431 nm 缩短至 0.1319 nm ,该键长接近过氧化物中的O—O单键。因此Path 1主要发生了 $O(2)-O(4)$ 和 $C(1)-C(2)$ 键的断裂及 $O(3)-O(4)$ 键的形成。Path 2(IM $\rightarrow$ TS2b $\rightarrow$ P2)中的裂解通过过渡态TS2b完成,在其类五元环结构中发生了与TS2a类似的构型变化。新生成的键是 $O(2)-O(4)$,键长由 0.1442 nm (IM中)缩短到 0.1317 nm 。 $C(1)-O(3)$ 间键长也缩短了 0.0145 nm ,作用力增强;而断裂的键是 $O(3)-O(4)$ 和 $C(1)-C(2)$,这两个键键长同时增加,导致断键,该过程越过 $59.17\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 能垒,生成自由基 $CH_3OC(O)C(CH_3)OO$ 和 CH_3CHO 。所克服的能垒相比Path 1增加 $5.06\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

3.1.3 臭氧化速率常数计算

通过上述分析,反式-2-甲基-2-丁烯酸甲酯的臭氧化反应符合Criegee反应机理,如(4)式所示。将基元步($trans-R+O_3\rightarrow TS1\rightarrow IM$)的正、逆速率常数记为 k_1 和 k_{-1} ,将从IM出发分别生成P1和P2的速率常数标记为 k_{2a} 和 k_{2b} 。因此,将从反应物出发分别生成P1和P2的反应路径表观速率常数标记为 k_a 和 k_b 。假设(4)式中所示中间体IM与反应物处于平衡状态,根据复合反应的稳态条件,³⁰则生成产物P1和P2的表观速率常数 k_a 和 k_b 分别如(5)和(6)式所示。

$$k_a = \frac{k_{2a}k_1}{k_{2a}+k_{2b}+k_{-1}} \quad (5)$$

$$k_b = \frac{k_{2b}k_1}{k_{2a}+k_{2b}+k_{-1}} \quad (6)$$

图1 G3B3水平上优化所得的各中间体、过渡态和产物的几何构型及部分实验值^a

Fig.1 Optimized geometrical structures for all the stationary points and transition states at the G3B3 level along with the available experimental values^a

bond length in nm, bond angle in degree; ^aThe values are the experimental values and taken from reference 26.

图2 $\text{CH}_3\text{CHC}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3 + \text{O}_3$ 在 G3B3 水平上的势能剖面

Fig.2 Potential energy profile for $\text{CH}_3\text{CHC}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3 + \text{O}_3$ reaction at the G3B3 level

表1列出了200–1200 K温度范围内计算的速率常数 k_1 、 k_{-1} 、 k_{2a} 、 k_{2b} 、 k_a 和 k_b 。由表1可知, 随温度的升高各速率常数均增大, 即呈现正温度系数效应。在200–600 K温度范围内 k_a 与 k_b 的分支比相差很大, k_a 处于绝对优势(0.9以上), 随着温度升高, 虽然 k_b 的分支比有所增加, 到达1200 K时, k_b 分支比达到20.5%, 但 k_a 仍处于优势。294 K时, 反式-2-甲基-2-丁烯酸甲酯的臭氧化反应速率常数为 $7.55 \times 10^{-18} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 这与Bernard等¹⁵在294 K时测得的甲基丙烯酸甲酯 $[(6.7 \pm 0.9) \times 10^{-18} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}]$ 、丙烯酸甲酯 $[(0.95 \pm 0.07) \times 10^{-18} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}]$ 、

丙烯酸乙酯 $[(1.3 \pm 0.1) \times 10^{-18} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}]$ 臭氧化反应的速率常数值非常接近, 这也间接说明本文的计算结果是合理可信的。

3.2 Criegee 自由基异构化反应

Path 1 和 Path 2 路径中均有 Criegee 自由基生成, Path 1 路径生成 CH_3CHOO , Path 2 路径生成 $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)\text{OO}$ 。Criegee 自由基是反应历程中重要的中间产物。根据已有的实验和理论研究报告,^{31–34} 烯烃臭氧化反应所生成的 Criegee 自由基分子异构化反应有两种通道(式(7)所示), 其一, 通过羰基氧化物中的氢迁移过程形成氢过氧化物中间体, 随后分解产生 OH 自由基; 其二, 通过环化过程形成双氧环状结构。图3绘出了 CH_3CHOO 和 $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)\text{OO}$ 自由基氢迁移及环化反应在 G3B3 水平上计算的势能剖面图。

CH_3CHOO 和 $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)\text{OO}$ 双自由基分子异构化反应具有类似的氢迁移和环化两种反应通道。这里仅以 CH_3CHOO 异构化为例说明异构化反应中的氢迁移和环化反应。如图1所示, CH_3CHOO 氢迁移反应需要通过两个过渡态完成,

表1 200–1200 K温度范围内速率常数 $k(\text{cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$ 随温度的变化

Table 1 Rate constants calculated at the temperature over the range of 200–1200 K

T/K	k_1	k_{-1}	k_{2a}	k_{2b}	k_a	k_b	$k_a/(k_a+k_b)$	$k_b/(k_a+k_b)$
200	2.50×10^{-18}	2.94×10^{-41}	7.29	1.00×10^{-2}	2.50×10^{-18}	3.42×10^{-21}	9.99×10^{-1}	1.37×10^{-3}
225	3.53×10^{-18}	3.28×10^{-35}	1.66×10^2	4.55×10^{-1}	3.52×10^{-18}	9.65×10^{-21}	9.97×10^{-1}	2.73×10^{-3}
236	4.05×10^{-18}	5.96×10^{-33}	5.35×10^2	1.90	4.04×10^{-18}	1.43×10^{-20}	9.96×10^{-1}	3.54×10^{-3}
250	4.76×10^{-18}	2.32×10^{-30}	2.06×10^3	9.86	4.74×10^{-18}	2.27×10^{-20}	9.95×10^{-1}	4.76×10^{-3}
275	6.22×10^{-18}	2.20×10^{-26}	1.65×10^4	1.24×10^2	6.17×10^{-18}	4.64×10^{-20}	9.93×10^{-1}	7.46×10^{-3}
294	7.55×10^{-18}	8.23×10^{-24}	6.82×10^4	7.00×10^2	7.47×10^{-18}	7.67×10^{-20}	9.90×10^{-1}	1.02×10^{-2}
298	7.77×10^{-18}	2.60×10^{-23}	8.30×10^4	8.90×10^2	7.69×10^{-18}	8.24×10^{-20}	9.89×10^{-1}	1.06×10^{-2}
300	7.91×10^{-18}	4.58×10^{-23}	9.45×10^4	1.04×10^3	7.82×10^{-18}	8.61×10^{-20}	9.89×10^{-1}	1.09×10^{-2}
309	8.56×10^{-18}	5.32×10^{-22}	1.66×10^5	2.06×10^3	8.46×10^{-18}	1.05×10^{-19}	9.88×10^{-1}	1.23×10^{-2}
325	9.84×10^{-18}	2.98×10^{-20}	4.18×10^5	6.35×10^3	9.69×10^{-18}	1.47×10^{-19}	9.85×10^{-1}	1.50×10^{-2}
350	1.22×10^{-17}	7.76×10^{-18}	1.50×10^6	3.01×10^4	1.20×10^{-17}	2.40×10^{-19}	9.80×10^{-1}	1.96×10^{-2}
375	1.46×10^{-17}	9.68×10^{-16}	4.59×10^6	1.17×10^5	1.42×10^{-17}	3.63×10^{-19}	9.75×10^{-1}	2.49×10^{-2}
420	2.01×10^{-17}	1.37×10^{-12}	2.47×10^7	9.01×10^5	1.94×10^{-17}	7.07×10^{-19}	9.65×10^{-1}	3.52×10^{-2}
500	3.27×10^{-17}	2.22×10^{-8}	2.38×10^8	1.40×10^7	3.09×10^{-17}	1.82×10^{-18}	9.44×10^{-1}	5.55×10^{-2}
600	5.48×10^{-17}	1.10×10^{-4}	1.76×10^9	1.58×10^8	5.03×10^{-17}	4.51×10^{-18}	9.18×10^{-1}	8.24×10^{-2}
800	1.26×10^{-16}	4.70	2.21×10^{10}	3.35×10^9	1.09×10^{-16}	1.66×10^{-17}	8.68×10^{-1}	1.32×10^{-1}
900	1.78×10^{-16}	1.66×10^2	5.18×10^{10}	9.34×10^9	1.51×10^{-16}	2.72×10^{-17}	8.47×10^{-1}	1.53×10^{-1}
1000	2.42×10^{-16}	2.88×10^3	1.02×10^{11}	2.13×10^{10}	2.00×10^{-16}	4.18×10^{-17}	8.27×10^{-1}	1.73×10^{-1}
1200	4.14×10^{-16}	2.09×10^5	2.86×10^{11}	7.35×10^{10}	3.29×10^{-16}	8.46×10^{-17}	7.95×10^{-1}	2.05×10^{-1}

首先在 TS3a 中, O(3)–O(4) 和 C(1)–O(3) 键长均比 CH_3CHOO 自由基中对应的键长值有所增加, 端位 C(2) 原子上的 H 与 O(4) 原子相互靠近, C(2)–H 键断裂, C(2)–H 和 O(4)–H 键长分别为 0.1341 和 0.1366 nm, 含单电子的 H 与 O(4) 原子趋于成键, H 由 C(2) 上迁移至 O(4) 上, 生成氢过氧化物 $\text{CH}_2=\text{CHOOH}$, 随后经过 TS3b, O(3)–O(4) 键断裂, 羟基自由基 HO(4) 分离, O(3)–O(4) 和 O(4)–C(2) 的键长分别为 0.2051 和 0.2415 nm, 过渡态呈类四元环结构. CH_3CHOO 环化反应通过过渡态 TS4, O(3)–O(4) 键长由反应物中的 0.1366 nm 增加到 0.1487 nm, $\angle\text{O(3)O(4)C(1)}$ 明显缩小, 端位 O(3) 原子趋于与 C(1) 原子连接成环, 生成双氧环状结构的产物 $\text{H}_3\text{CHC}(\text{O})_2\text{O}$, 增加了分子的稳定性. 从图 3 看出, CH_3CHOO 和 $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)\text{OO}$ 自由基的氢迁移反应第一步(决速步骤)能垒为 69.84 和 75.82 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 比环化反应能垒(80.21 和 85.67 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)低大约 10 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 反应第二步表现活化能明显下降为 37.31 和 39.24 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 因此, 氢迁移反应通道是 Criegee 自由基 CH_3CHOO 和 $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)\text{OO}$ 单分子异构化反应的优势通道.

3.3 Criegee 自由基与水的反应

Criegee 自由基 CH_3CHOO 和 $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)\text{OO}$

图3 CH_3CHOO (a) 和 $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)\text{OO}$ (b) 自由基氢迁移及环化反应在 G3B3 水平上计算的势能剖面图

Fig.3 Potential energy profile of the isomerization of CH_3CHOO (a) and $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)\text{OO}$ (b) biradicals at the G3B3 level

在大气中与水反应有两条路径: 水分子中一个 O–H 键断裂, 通过加成作用形成五元环中间体, H 与端位 O 结合, OH 与 α -C 结合能生成稳定的化合物; (2) 在 β -C 位上通过氢迁移形成多元环化合物, 随后发生断键脱去一分子水. 图 4 绘出了在 G3B3 水平上 Criegee 自由基 CH_3CHOO 和 $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)\text{OO}$ 与水反应的势能剖面.

3.3.1 自由基 R1(CH_3CHOO) 与水反应

由于甲基对 C–O 键的影响, 增加了 Criegee 自由基 CH_3CHOO 的反应活性. 从图 1 和图 4 知, 对于 CH_3CHOO 与水的 α -加成反应, 先是 H_2O 的 H 和 O 原子分别向 CH_3CHOO 中的 O(4) 和 C(1) 原子接近, 且当 H 原子与 O(4) 相距 0.1795 nm, O 原子与 C(1) 相距 0.2950 nm 时, 两个分子通过弱的 $\text{O}\cdots\text{H}$ 键作用形成中间体 IM7a, 这是一个无势垒过程, 释放 18.40 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 的能量. 从 IM7a 出发, 经过过渡态 TS7, 越过 33.88 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 的势垒形成加成产物 IM7b. 比较 IM7a、TS7 的构型可以看出, H 与 O(4) 的距离从 IM7a 中的 0.1795 nm 减小到 TS7 中的 0.1411 nm, O–H 键即将形成, O 与 C(1) 的距离从 IM7a 中的 0.2950 nm 减小到 TS7 中的 0.1983 nm, 而 O(3)–O(4) 的距离从 IM7a 中的 0.1390 nm 增加到 TS7 中的 0.1455 nm, 趋近于产物中这两个原子间的距离

图4 $\text{CH}_3\text{CHOO}+\text{H}_2\text{O}$ (a) 及 $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)\text{OO}+\text{H}_2\text{O}$ (b) 反应在 G3B3 水平上的势能剖面图

Fig.4 Potential energy profile for reactions of $\text{CH}_3\text{CHOO}+\text{H}_2\text{O}$ (a) and $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)\text{OO}+\text{H}_2\text{O}$ (b) at the G3B3 level

0.1400 nm, C—O 键即将形成, 其它各键的变化不大. CH_3CHOO 与水的 β -氢迁移反应与其水的 α -加成反应过程很相似, 区别在于两个分子通过弱的 $\text{O}\cdots\text{H}$ 键作用形成中间体 IM8a, 反应放出能量较多 ($25.82\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), 反应的势垒 ($55.82\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) 显著高于 CH_3CHOO 与水的 α -加成反应过程 ($33.88\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$).

3.3.2 自由基 $\text{R2}(\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)\text{OO})$ 与水反应

R2 自由基与水的 α -加成及 β -氢迁移的表观活化能分别为 53.50 和 $48.02\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 均比 R1 自由基相应的反应能垒高. 这是因为 R1 自由基中的 H 被 COOCH_3 基团取代后空间位阻效应增大了, 不利于反应的进行. 因此 CH_3CHOO 自由基在大气环境中与水反应比 $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)\text{OO}$ 自由基与水反应容易进行. 与无水分子参与 CH_3CHOO 异构化反应相比, 水分子的参与使得异构化反应能垒降低了约 $40\text{--}65\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 表明水分子的参与使得 CH_3CHOO 异构化反应较为容易进行.

4 结 论

采用 G3B3 双水平方法, 通过对反式 2-甲基-2-丁烯酸甲酯臭氧氧化反应以及生成的 Criegee 自由基在有、无水分子存在下的异构化反应体系势能面信息和反应机理的分析, 可得如下结论:

(1) $\text{CH}_3\text{CHC}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3 + \text{O}_3$ 反应符合 Criegee 反应机理. 由于甲基的影响, 使其具有较高的反应活性, 臭氧较容易进攻反式 2-甲基-2-丁烯酸甲酯的双键发生偶极加成反应, 只需越过 $9.54\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 的能垒即可生成稳定的五元环化臭氧化物中间体, 按照 O—O 键断裂位置的不同, 后续裂解反应存在两条路径, 生成产物 $\text{P1}(\text{CH}_3\text{CHOO} + \text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)\text{O})$ 和 $\text{P2}(\text{CH}_3\text{CHO} + \text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)\text{OO})$, 两条路径均为强放热过程.

(2) 294 K 下生成产物 P1 和 P2 的速率常数 k_a 与 k_b 分别为 7.47×10^{-18} 和 $7.67 \times 10^{-20}\text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 生成产物 $\text{P1}(\text{CH}_3\text{CHOO} + \text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)\text{O})$ 的通道为主反应通道. 此外, 294 K 时, 反式 2-甲基-2-丁烯酸甲酯臭氧氧化反应的总速率常数为 $7.55 \times 10^{-18}\text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 与 Bernard 等对类似反应的所测实验值非常接近.

(3) Criegee 自由基 CH_3CHOO 和 $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)\text{OO}$ 可发生类似的氢迁移和环化反应, 其中氢迁移反应较环化反应容易进行.

(4) Criegee 自由基 CH_3CHOO 和 $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)\text{OO}$ 可分别与水分子发生 α -加成及 β -氢迁移反应. CH_3CHOO 较 $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)\text{OO}$ 易于与水发生反应, 且 α -加成反应比 β -氢迁移反应容易进行. 与无水分子参与 CH_3CHOO 和 $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)\text{OO}$ 异构化反应相比, 水分子的参与使得异构化反应容易进行.

References

- (1) Xie, F. An Analysis of Stratosphere Troposphere Exchange and Stratospheric Water Vapor and Ozone. Ph.D. Dissertation, Lanzhou University, Lanzhou, 2011. [谢 飞. 平流层对流层物质交换以及平流层水汽与臭氧的研究[D]. 兰州: 兰州大学, 2011.]
- (2) Hoigné, J.; Bader, H.; Haag, W. R.; Staehelin, J. *Water Res.* **1985**, *19* (8), 99.
- (3) Grosjean, E.; Grosjean, D. *Atmos. Environ.* **1998**, *32* (20), 3393. doi: 10.1016/S1352-2310(98)80005-8
- (4) Alebić-Juretić, A.; Cvitas, T.; Klasinc, L. *Chemosphere* **2000**, *41* (5), 667. doi: 10.1016/S0045-6535(99)00485-3
- (5) Li, L. C.; Zou, Q.; Tian, A. M. *Acta Chim. Sin.* **2003**, *61* (10), 1524. [李来才, 邹 勤, 田安民, 化学学报, **2003**, *61* (10), 1524.]
- (6) Li, L. C.; Tian, A. M.; Xu, M. H. *Acta Chim. Sin.* **2003**, *61* (8), 1256. [李来才, 田安民, 徐明厚, 化学学报, **2003**, *61* (8), 1256.]
- (7) Wang, Y. C.; Dai, G. L.; Geng, Z. Y.; Lü, L. L.; Wang, D. M. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2004**, *20* (9), 1071. [王永成, 戴国梁, 耿志远, 吕玲玲, 王冬梅. 物理化学学报, **2004**, *20* (9), 1071.] doi: 10.3866/PKU.WHXB20040903
- (8) Atkinson, R.; Arey, J. *Chem. Rev.* **2003**, *103* (12), 4605. doi: 10.1021/cr0206420
- (9) Cremer, D.; Crehuet, R.; Anglada, J. J. *Am. Chem. Soc.* **2001**, *123* (25), 6127. doi: 10.1021/ja010166f
- (10) Yang, J.; Li, Q. S.; Zhang, S. W. *J. Comput. Chem.* **2008**, *29* (2), 247.
- (11) Gillies, J. Z.; Gillies, C. W.; Lovas, F. J.; Matsumura, K.; Suenram, R. D.; Kraka, E.; Cremer, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113* (17), 6408. doi: 10.1021/ja00017a008
- (12) Sun, T. L.; Wang, Y. D.; Zhang, C. X.; Sun, X. M.; Hu, J. T. *Acta Chim. Sin.* **2011**, *69* (17), 1965. [孙廷利, 王玉东, 张晨曦, 孙孝敏, 胡敬田. 化学学报, **2011**, *69* (17), 1965.]
- (13) Wayne, R. P. *Chemistry of Atmospheres*; 3rd ed; Oxford University Press: Oxford, 2000; p 775.
- (14) Grosjean, E.; Grosjean, D. *J. Atmos. Chem.*, **1997**, *27* (3), 271. doi: 10.1023/A:1005868119515
- (15) Bernard, F.; Eyglunet, G.; Daele, V.; Mellouki, A. *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114* (32), 8376. doi: 10.1021/jp104451v
- (16) Sun, Y. H.; Cao, H. J.; Han, D. D.; Li, J.; He, M. X. *Chem. Phys.* **2012**, *402*, 6. doi: 10.1016/j.chemphys.2012.03.015

- (17) Sun, Y. H.; Cao, H. J.; Han, D. D.; Li, J.; He, M. X. *Struct. Chem.* **2013**, *24* (5), 1451. doi:10.1007/s11224-012-0170-4.
- (18) Martinez, R. I.; Herron, J. T.; Huie, R. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 3807. doi: 10.1021/ja00403a031
- (19) Neeb, P.; Sauer, F.; Horie, O.; Moortgat, G. K. *Atmos. Environ.* **1997**, *31* (10), 1417. doi: 10.1016/S1352-2310(96)00322-6
- (20) Zhang, S. W.; Truong, N. T. VKLab, Version 1.0; University of Utah: Salt Lake City, 2001.
- (21) Baboul, A. G.; Curtiss, L. A.; Redfern, P. C.; Raghavachari, K. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110* (16), 7650. doi: 10.1063/1.478676
- (22) Resende, S. M.; Ornellas, F. R. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *318* (4–5), 340. doi: 10.1016/S0009-2614(00)00019-1
- (23) Du, B. N.; Zhang, W. C.; Feng, C. J.; Zhou, Z. Y. *J. Mol. Struct. -Theochem* **2004**, *712* (1–3), 101. doi: 10.1016/j.theochem.2004.10.009
- (24) Si, W. J.; Gao, S. P.; Ju, G. Z. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2003**, *19*, 974. [司维江, 嵯淑萍, 居冠之, 物理化学学报, **2003**, *19*, 974.] doi: 10.3866/PKU.WHXB20031019
- (25) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Pople, J. A.; *et al.* Gaussian 03, Revision C.02; Gaussian Inc.: Pittsburgh, PA, 2003.
- (26) From the NIST Chemistry Webbook, <http://webbook.nist.gov/chemistry>.
- (27) Huisgen, H. *1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry*; Padwa, A. Ed.; Wiley: New York, 1984, Vol.1, Chapter 1.
- (28) Kuczkowski, R. L. *1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry*, Padwa, A. Ed.; Wiley: New York, 1984, Vol. 2, Chapter 11.
- (29) Hammond, G. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 334. doi: 10.1021/ja01607a027
- (30) Bond, R. A. B.; Martincigh, B. S.; Mika, J. R.; Simoyi, R. H. *J. Chem. Educ.* **1998**, *75* (9), 1158. doi: 10.1021/ed075p1158
- (31) Martinez, R. I.; Herron, J. T.; Huie, R. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103* (13), 3807. doi: 10.1021/ja00403a031
- (32) Gutbrod, R.; Schindler, R. N.; Kraka, E.; Cremer, D. *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *252* (3–4), 221. doi: 10.1016/0009-2614(96)00126-1
- (33) Gutbrod, R.; Kraka, E.; Cremer, D.; Schindler, R. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119* (31), 7330. doi: 10.1021/ja970050c
- (34) Anglada, J. M.; Bofill, J. M.; Olivella, S.; Sole, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118* (19), 4636.