

# CH<sub>2</sub>CHF 与臭氧反应机理的量子化学研究\*

李来才<sup>a, b, \*\*</sup>, 周红平<sup>a</sup>, 田安民<sup>b</sup>

( a. 四川师范大学化学系, 成都 610066; b. 四川大学化学系, 成都 610064 )

**摘要:** 用量子化学 MP2 方法, 在 6-311++G(d,p) 基组水平上研究了烯烃 CH<sub>2</sub>CHF 与臭氧反应的机理, 对氟代乙烯臭氧化反应 Criegee 机理进行了系统的计算, 全参数优化了反应过程中反应物、中间体、过渡态和产物的几何构型, 在 QCISD(T)/6-311++G(d,p) 水平上计算了它们的能量, 并对它们进行了频率分析, 以确定中间体和过渡态的真实性. 研究表明, 氟代乙烯与臭氧反应沿 Criegee 机理是可信的、合理的. 同时研究还发现, 就氟代乙烯与臭氧反应活性而言, 其控制步骤的位垒较低, 可以说氟代乙烯与臭氧反应活性较强, 也就是说氟代乙烯对臭氧的损耗较大.

**关键词:** 反应机理; 过渡态; 反应通道; 位垒

中图分类号: O641.121 文献标识码: A

## Quantum Chemical Study on Reaction

### Mechanism of CH<sub>2</sub>CHF with Ozone\*

Li Laicai<sup>a, b, \*\*</sup>, Zhou Hongping<sup>a</sup>, Tian Anmin<sup>b</sup>

( a. Department of Chemistry, Sichuan Normal University, Chengdu 610066;

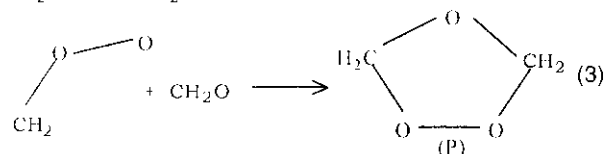
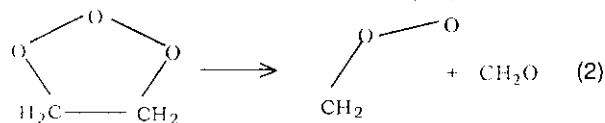
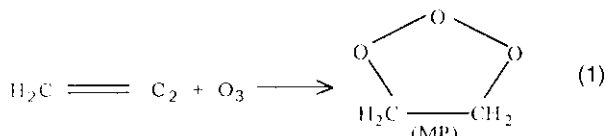
b. Department of Chemistry, Sichuan University, Chengdu 610064 )

**Abstract** The ozone layer absorbs more than 90% UV-C( 100 ~ 295 nm ) and UV-B( 295 ~ 320 nm ) which are harmful for the livings on the earth and let the living things exist and multiply safely. So the depletion of the ozone layer and mechanism of the ozone hole have been the fatefully and globally environmental problems. Nowadays, many chemicals depleting ozone, such as CH<sub>4</sub>, Cl, F, NH<sub>2</sub> and so on, have been discussed by theoretical or experimental methods. The *ab initio* MP2 method has been employed to study the Criegee reaction mechanism of CH<sub>2</sub>CHF with ozone at the 6-311++G\*\* base level, to optimize the geometry configurations of reactants, products, intermediates, and transition states. Reaction various compounds energies have been calculated using the QCISD(T) method at the 6-311++G\*\* base sets level. Intermediates and transition states of the reaction were verified by the frequency analysis and the intrinsic reaction coordinate(IRC) calculation was also performed for getting the further credible results. The results show that the Criegee reaction mechanism of CH<sub>2</sub>CHF with ozone is reasonable. That means the reaction is a three-step process and the second step is the controlling step, namely, M2→TS2→M3. The barriers of the controlling step during the CH<sub>2</sub>CHF with ozone reaction are not high, only 38.22 kJ/mol. That is to say, the CH<sub>2</sub>CHF with ozone reaction has a strong activity and the fluoro-ethylene may deplete ozone. Thus, such a research has the greatly theoretical significance for protecting the ozone layer.

**Key words** Reaction mechanism, Transition state, Reaction channel, Activation energy

## 1 引言

烯烃的臭氧化反应一直是有机化学和大气化学领域研究的热点. 在 20 世纪 50 年代, Criegee 首次对烯烃臭氧化反应提出了三步反应机理<sup>[1]</sup>:



该机理已被实验所证实<sup>[2,3]</sup>. Gillies 等人对 Criegee 机理的第一步反应进行过理论计算<sup>[4-11]</sup>, 得出第一步反应产物(MP)是臭氧与烯烃通过 1, 3-偶极环加成反应形成的. 在实验研究过程中, 除最终产物(P)外, 还捕获到极低浓度的羰基氧化物和羰基化合物. 现在人们已接受了 Criegee 烯烃臭氧化反应的三步机理, 但初级臭氧化物(MP)如何分解为羰基氧化物和羰基化合物, 其分解产物又如何重新组合最终生成产物(P)的过程机理尚不了解, 为了从理论方面系统地研究烯烃臭氧化反应的微观反应机理, 本工作重点通过理论研究氟代乙烯( $\text{CH}_2\text{CHF}$ )与臭氧反应机理, 了解烯烃卤取代后其臭氧化反应过程有何不同, 了解  $\text{CH}_2\text{CHF}$  与臭氧之间的反应活性, 以求判断它对大气臭氧的破坏程度, 与以前的研究结果<sup>[12-16]</sup>相比较, 力求寻找到更多的破坏大气臭氧的化学物质, 为保护大气臭氧层提供更多的理论依据.

## 2 计算方法

本工作在 6-311++G(d,p)水平上, 用量子化学 MP2 方法计算了  $\text{CH}_2\text{CHF}$  与臭氧反应各驻点的分子几何构型, 用 QCISD(T)方法计算了它们的能量. 通过频率分析确定反应中间体和过渡态, 同时对内禀反应坐标(IRC)进行了计算以确定过渡态的真实性. 所有的计算工作用 Gaussian98 程序完成的.

## 3 结果与讨论

### 3.1 $\text{CH}_2\text{CHF}$ 与臭氧反应的机理

计算所得的优化分子构型见图 1, 对应的能量

列于表 1 中. 通过对各驻点频率分析计算, 我们发现, 反应中间体及产物(M1、M2、M3、P)频率分析计算结果是力常数矩阵本征值全为正, 它们为势能面上稳定点. 过渡态(TS1、TS2、TS3)的频率分析计算结果都仅有一个虚频率, 分别为 763.6i、309.3i、334.7i  $\text{cm}^{-1}$ , 同时, 我们对内禀反应坐标(IRC)进行了计算, 确定这些过渡态是真实的.

$\text{CH}_2\text{CHF}$  与臭氧反应生成  $\pi$  络合物 M1, 是通过  $\text{CH}_2\text{CHF}$  的 HOMO( $\pi$  轨道)与对称性匹配的臭氧的 LUMO( $\pi^*$  轨道)形成的. 我们在 QCISD(T)水平上计算得到放热为 0.56 kJ/mol, 其结果同乙烯与臭氧反应结果 0.25 kJ/mol 接近. 在 QCISD(T)水平上计算,  $\pi$  络合物 M1 经过渡态 TS1 生成中间产物 M2, 反应位垒为 9.77 kJ/mol, 反应能量很小; 中间产物 M2 经过渡态 TS2 分解为羰基氧化物和卤代羰基化合物, 反应位垒为 38.22 kJ/mol. 而羰基氧化物和卤代羰基化合物又生成反应过程中第二个  $\pi$  络合物 M3. 生成反应过程中第二个  $\pi$  络合物 M3 反应热效应为放热 35.57 kJ/mol, 这与我们研究的乙烯与臭氧反应结果接近.  $\pi$  络合物 M3 经过渡态 TS3 生成产物 P, 反应位垒为 22.76 kJ/mol.

### 3.2 $\text{CH}_2\text{CHF}$ 与臭氧反应热力学性质分析

表 1 中我们列出了各驻点的零点能(ZPE), 包含零点能的 MP2 的计算能量  $E$  和 QCISD(T)的计算能量, 以及以 QCISD(T)水平上产物能量为参比的相对能量  $E_{\text{rel}}$  结果. 反应过程各驻点能级变化示意图见图 2.

$\text{CH}_2\text{CHF}$  与臭氧反应机理分三步, 第一步:  $\pi$  络合物 M1 经过渡态 TS1 生成中间产物 M2, 反应位垒在 QCISD(T)水平上我们计算为 9.77 kJ/mol; 第二步: 中间产物 M2 经过渡态 TS2 分解为羰基氧化物和卤代羰基化合物, 反应位垒在 QCISD(T)水平上计算为 38.22 kJ/mol; 第三步: 反应过程中第二个  $\pi$  络合物 M3 经过渡态 TS3 生成产物 P, 反应位垒为 22.76 kJ/mol. 我们从计算的三步反应位垒来看, 第二步反应位垒较大, 为 38.22 kJ/mol, 整个反应的控制步骤为第二步.

## 4 结论

我们通过对  $\text{CH}_2\text{CHF}$  与臭氧反应 Criegee 机理的理论研究, 认为烯烃臭氧化反应沿 Criegee 机理是可信的、合理的. 其反应过程分为三步, 整个反应控制步骤为第二步, 即臭氧与烯烃通过 1, 3-偶极环加

生成的中间产物分解为羰基氧化物和羰基化合物的反应过程. 比较我们以前对乙烯与臭氧反应机理的研究结果<sup>[12-16]</sup>, 可以看出, 臭氧与 CH<sub>2</sub>CHF 的反应活性比与乙烯反应强. 因乙烯与臭氧反应控制步

骤位垒为 72.14 kJ/mol, 臭氧与 CH<sub>2</sub>CHF 反应控制步骤位垒则为 38.22 kJ/mol. CH<sub>2</sub>CHF 与臭氧反应其控制步骤的位垒较低, 可以说 CH<sub>2</sub>CHF 与臭氧反应活性较强, 也就是说它对臭氧的损耗较大.

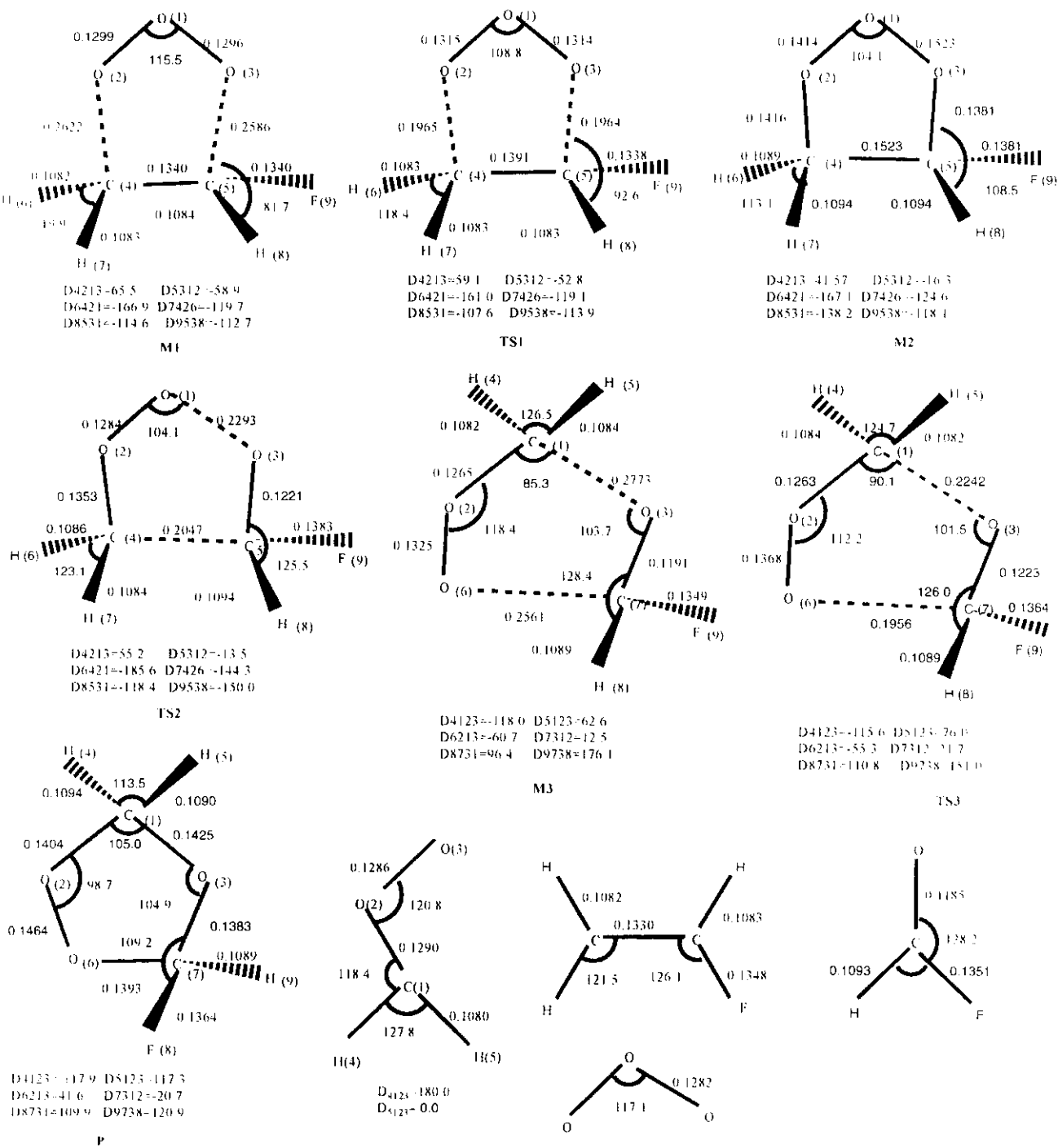


图 1 CH<sub>2</sub>CHF 与臭氧反应各驻点的分子几何构型(键长: nm, 键角: °)

Fig. 1 The geometries ( nm and ° ) of the reaction CH<sub>2</sub>CHF with ozone

表1 CH<sub>2</sub>CHF 与臭氧反应各驻点的分子能量Table 1 The energies and the relative energies for the reaction CH<sub>2</sub>CHF with ozone

	ZPE/a. u.	E/a. u.	QCISD(T)/a. u.	E <sub>rel</sub> /(kJ/mol)
CH <sub>2</sub> CHF + O <sub>3</sub>	0.053716	-402.363296	-402.469902	0.0
M1	0.055520	-402.368039	-402.470113	-0.55
TS1	0.054847	-402.351443	-402.466392	9.21
M2	0.059133	-402.435346	-402.561587	-240.63
TS2	0.056312	-402.445022	-402.547025	-202.41
H <sub>2</sub> COO + HFCO	0.051979	-402.457257	-402.576779	-280.50
M3	0.054537	-402.465425	-402.590332	-316.07
TS3	0.056533	-402.457387	-402.581661	-293.31
P	0.061383	-402.526818	-402.650012	-472.70

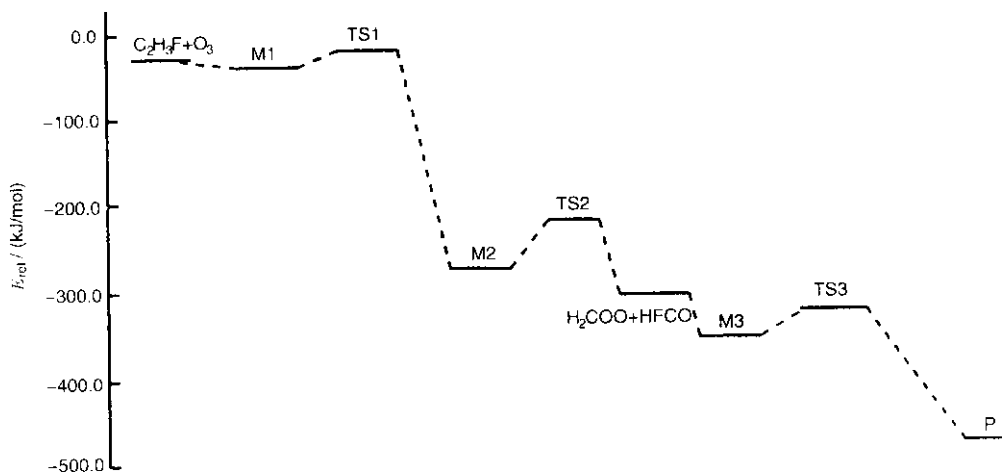


图2 反应过程各驻点能级变化示意图

Fig. 2 The diagram of relative energies along the channels of the reactions CH<sub>2</sub>CHF with ozone

## 参 考 文 献

- [ 1 ] Crigree R. *Rev. Chem. Prog.*, 1957, **18** : 111
- [ 2 ] Crigree R. *Angew. Chem. Int. Engl. Ed.*, 1975, **14** : 745
- [ 3 ] Kohlmitter C K, Andrews L. *J. Am. Chem. Soc.*, 1981, **103** : 2578
- [ 4 ] Hiberty P C. *J. Am. Chem. Soc.*, 1976, **98** : 6088
- [ 5 ] Cremer D. *J. Chem. Phys.*, 1979, **70** : 1898
- [ 6 ] Cremer D. *J. Am. Chem. Soc.*, 1981, **103** : 3619
- [ 7 ] Cremer D, Bock C W. *J. Am. Chem. Soc.*, 1986, **108** : 3375
- [ 8 ] Gillies J Z, Gillies C W, Suenram R D, Lovas F J. *J. Am. Chem. Soc.*, 1988, **110** : 7991
- [ 9 ] Mckee M L, Rohlfing C M. *J. Am. Chem. Soc.*, 1989, **111** : 2497
- [ 10 ] Gillies J Z, Gillies C W, Suenram R D, Lovas F J, Kraka E, Cremer D. *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, **113** : 2412
- [ 11 ] Sha Yaowu (沙耀武), Wang Xin (王欣). *Chin. J. Org. Chem.* (有机化学), 1999, **19** : 224
- [ 12 ] Li Laicai (李来才), Zhou Hongping (周红平), Tang Zuohua (唐作华). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2001, **14** : 47
- [ 13 ] Li Laicai (李来才), Wang Xin (王欣), Tian Anmin (田安民). *Acta Chimica Sinica* (化学学报), 2000, **58** : 1099
- [ 14 ] Li Laicai (李来才), Zhou Hongping (周红平), Wang Xin (王欣), Tian Anmin (田安民). *Acta Chimica Sinica* (化学学报), 2001, **59** : 321
- [ 15 ] Li Laicai (李来才), Wang Xin (王欣), Tian Anmin (田安民). *Acta Chimica Sinica* (化学学报), 2001, **59** : 516
- [ 16 ] Li Laicai, Wang Xin, Tian Anmin, Wong Ningbew. *J. Int. Quantum. Chem.*, 2002, **87** : 288