

[Article]

www.chem.pku.edu.cn/whxb

CF₃O₂ 自由基和 NO 反应机理的理论研究

郑妍 查东 李来才*

(四川师范大学化学与材料科学学院, 成都 610066)

摘要 用密度泛函理论(DFT)的 B3LYP 方法, 分别在 6-31G、6-311G、6-311+G(*d*)基组水平上研究了 CF₃O₂ 自由基和 NO 反应机理. 研究表明, CF₃O₂ 自由基和 NO 反应存在三条可行的反应通道, 优化得到了相应的中间体和过渡态. 从活化能看, 通道 CH₃O₂+NO→IM1→TS1→IM2→TS2→CF₃O+ONO 的活化能最低, 仅为 70.86 kJ·mol⁻¹, 是主要反应通道, 主要产物是 CF₃O 和 NO₂. 而通道 CH₃O₂+NO→IM1→TS3→CF₃ONO₂ 和 CH₃O₂+NO→TS4→IM3→TS5→IM4→TS6→CF₃O+NOO 的活化能较高, 故该反应难以进行.

关键词: 反应通道, 过渡态, 活化能, CF₃O₂ 自由基

中图分类号: O641

Theoretical Study on the Mechanism of the Reaction of CF₃O₂ with NO

ZHENG, Yan ZHA, Dong LI, Lai-Cai*

(College of Chemistry & Materials Science, Sichuan Normal University, Chengdu 610066, P. R. China)

Abstract Density Function Theory (DFT) B3LYP method was employed to study the mechanism of the reaction of CF₃O₂ radical and NO with the 6-31G、6-311G、6-311+G(*d*) basis sets. The study results indicate that there are three reaction pathways in this reaction. The main reaction pathway is CF₃O₂+NO→IM1→TS1→IM2→TS2→CF₃O+NO₂, the corresponding activation energy is 70.86 kJ·mol⁻¹. The other reaction pathways are CF₃O₂+NO→IM1→TS3→CF₃ONO₂ and CF₃O₂+NO→TS4→IM3→TS5→IM4→TS6→CF₃O+NOO, the corresponding activation energies are 258.71 kJ·mol⁻¹ and 278.60 kJ·mol⁻¹, and these reaction pathways are difficult to carry out. The results show that the main products are CF₃O and NO₂, which is in agreement with the results in literatures.

Keywords: Reaction pathway, Transition state, Activation energy, CF₃O₂ radical

过氧自由基是有机化合物在大气中光致氧化的主要产物之一^[1-2], 它在大气臭氧的形成中起着重要作用, 受到科学工作者的广泛关注^[3-7]. 在大气臭氧层的保护中, CF₃O₂ 自由基扮演着重要角色. 碳氟化合物在大气环境中的化学行为引起了人们的极大兴趣^[8-15]. 研究表明, 由这些碳氟化合物生成的 CF₃O₂ 自由基直接导致了臭氧的生成和破坏, 影响着大气臭氧层, 同时这些反应亦受到 NO_x 浓度的影响^[16-21]. 而 CF₃O₂ 自由基和 NO 的反应是上述化学机制中重要的一步.

为了深入了解 CF₃O₂ 自由基在大气中的化学行

为, 弄清楚 CF₃O₂ 自由基与 NO 的反应机理是很有必要的. 此项工作将为保护臭氧层及大气环境提供重要的理论依据. 近年来, 对该反应的微观反应动力学研究有了很大进展^[8-12], 但其理论研究还有待进一步深入^[22-23]. 本研究采用量子化学计算方法对该反应的微观机理进行了较为详细的研究.

1 计算方法

用密度泛函理论(DFT)的 B3LYP 方法, 在 6-31G、6-311G、6-311+G(*d*)基组水平上全参数优化了反应过程中各反应物、中间体、过渡态和产物的几

Received: July 13, 2005; Revised: September 19, 2005. *Correspondent, E-mail: lilcmail@163.com; Tel: 028-84761942.

国家自然科学基金(20277014)、四川省自然科学基金(05JY029-038)和四川省青年基金(04Z0026-043)资助

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

表 1 反应中各驻点原子上的电荷(Q/e)

Table 1 Charges of atoms of various compounds in the reactions(Q/e)

	Q(C1)	Q(O2)	Q(O3)	Q(N4)	Q(O5)	Q(F6)	Q(F7)	Q(F8)
IM1	2.2315	-0.4989	-0.2057	0.6346	-0.3675	-0.5863	-0.5836	-0.5812
TS1	2.2514	-0.5313	-0.1842	0.6104	-0.3655	-0.5751	-0.5818	-0.5827
IM2	2.2370	-0.5095	-0.1960	0.6288	-0.3622	-0.5779	-0.5841	-0.5804
TS2	2.2214	-0.7652	-0.1322	0.7276	-0.2472	-0.5873	-0.5833	-0.5812
TS3	2.2310	-0.5798	-0.3114	0.6950	-0.2753	-0.5337	-0.5835	-0.5866
TS4	2.2378	-0.5731	-0.2991	0.7159	-0.2764	-0.5864	-0.5874	-0.5876
IM3	2.2148	-0.5075	-0.2723	0.6675	-0.2872	-0.5846	-0.5868	-0.5822
TS5	2.2220	-0.6927	-0.2025	0.6544	-0.2324	-0.5591	-0.5816	-0.5781
IM4	2.2248	-0.8143	-0.1008	0.6268	-0.1660	-0.5675	-0.5896	-0.5861
TS6	2.2333	-0.8262	-0.1512	0.7072	-0.1755	-0.5560	-0.5906	-0.5922

何构型. 用振动分析的结果和内禀反应坐标(IRC)计算对中间体和过渡态的真实性进行了确认. 为得到更精确的能量信息, 在 QCISD(T)/6-311+G(d)//B3LYP/6-311+G(d)水平上计算了各驻点的单点能, 并进行了零点能校正. 选用经校正后的能量计算了各驻点的相对能量和各通道控制步骤的活化能. 所有计算采用 Gaussian 98 程序完成.

同时还用 AIM2000^[24-27]程序计算了反应过程中的中间体和过渡态的部分成键临界点电荷密度和主要原子的电荷密度, 对反应过程进行了进一步的讨论.

2 结果与讨论

CF₃O₂ 自由基和 NO 的反应, 通过三个反应通

道得到三种产物, 分别为

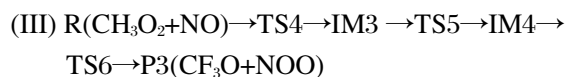
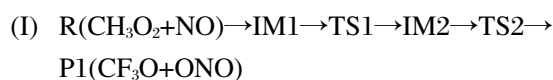


表 1 列出了中间体和过渡态中部分原子的电荷密度. 表 2 列出了由密度泛函理论的 B3LYP 方法, 在 6-31G、6-311G、6-311+G(d) 基组水平上计算所得的反应物、中间体、过渡态和产物的能量以及 QCISD(T)/6-311+G(d) //B3LYP/6-311+G(d) 水平上计算的单点能. 在此基础上以反应物 CF₃O₂ 自由基与 NO 总能量为参比, 表 2 还列出了中间体、过渡态和产物的相对能量 E_{rel} . 从表 2 中可看出, 随着基组

表 2 反应各个驻点的能量 E 和相对能量 E_{rel}Table 2 Energies(E) and relative energies(E_{rel}) of various species in the reactions

Species	E(a.u.)				E_{rel} kJ·mol ⁻¹
	6-31G	6-311G	6-311+G(d)	QCISD(T)	
CF ₃ O ₂ +NO	-617.608550	-617.806675	-618.002033	-616.736147	0.0
IM1	-617.642005	-617.839223	-618.037447	-616.776560	-106.06
TS1	-617.630093	-617.827531	-618.022521	-616.761539	-66.64
IM2	-617.645076	-617.842095	-618.039156	-616.778500	-111.16
TS2	-617.622373	-617.821081	-618.024859	-616.751504	-40.30
CF ₃ O ₂ +NO ₂	-617.628611	-617.826257	-618.028414	-616.754473	-48.10
TS3	-617.547085	-617.745072	-617.941806	-616.677982	152.65
CF ₃ ONO ₂	-617.672878	-617.869968	-618.077791	-616.813055	-201.84
TS4	-617.585768	-617.784696	-617.979163	-616.700233	94.26
IM3	-617.595863	-617.794632	-617.989793	-616.710152	68.22
TS5	-617.465901	-617.667139	-617.846028	-616.593218	346.82
IM4	-617.485949	-617.687304	-617.870495	-616.608695	334.50
TS6	-617.458930	-617.659539	-617.842894	-616.607236	338.33
CF ₃ O+NOO	-617.512845	-617.712680	-617.895140	-616.612927	323.39

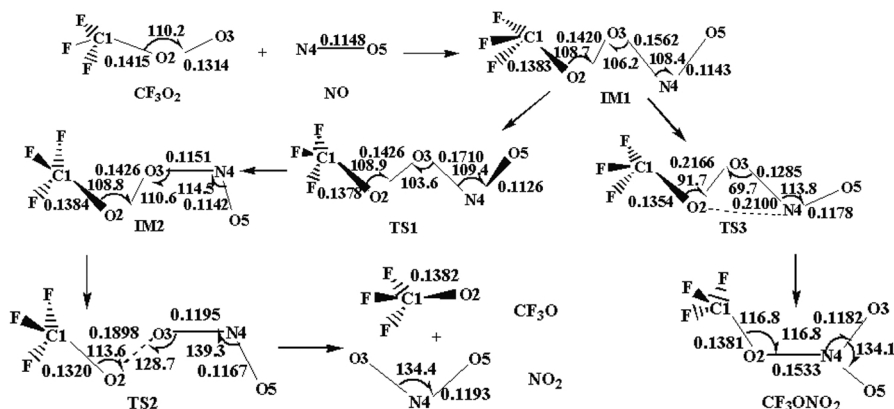


图1 反应各驻点的几何构型

Fig.1 Optimized geometry configurations of various compounds in the reaction

bond length in nm, bond angle in degree

的增大(6-31G、6-311G、6-311+G(d))各驻点的能量降低, 据能量最低原理可知, 在 B3LYP/6-311+G(d) 水平上的分子构型最稳定. 因此, 本研究选取该水平的分子构型(见图1和图2)来进行分析. 图3为根据相对能量 E_{rel} 变化所作的能级示意图.

2.1 CF_3O_2 自由基和 NO 反应机理

CF_3O_2 自由基和 NO 反应机理的研究表明, NO 对 CF_3O_2 的进攻方式有两种. 第一种是 NO 的氮原子去进攻 CF_3O_2 中的 O_3 , 生成一个较为稳定的中间体 IM1 , 得到两种产物 $\text{P1}(\text{CF}_3\text{O}+\text{NO}_2)$ 和 $\text{P2}(\text{CF}_3\text{ONO}_2)$ (图1); 第二种是 NO 的氧原子去进攻 CF_3O_2 中的 O_3 生成稳定的中间体 IM3 得到产物 $\text{P3}(\text{CF}_3\text{O}+\text{NOO})$ (图2). 产物生成的详细反应过程如下:

产物 $\text{P1}(\text{CF}_3\text{O}+\text{NO}_2)$ 的生成. 反应物 NO 的 N4 进攻 CF_3O_2 自由基的 O_3 , 形成一个中间体 IM1 , 这是一个无能垒的反应过程. 随后 O_2-O_3 键逐渐拉长, 同时 N_4-O_3 逐渐缩短, 经过渡态 TS1 形成中

间物 IM2 ; 接着 O_2-O_3 键继续拉长, 直至断裂, 同时 N_4-O_3 持续缩短, 直到形成 $\text{N}-\text{O}$ 键, 生成产物 $\text{P1}(\text{CF}_3\text{O}+\text{NO}_2)$, 形成通道(I). 在 IM1 、 TS1 、 IM2 和 TS2 中, O_2-O_3 键长分别是 0.1420、0.1426、0.1426 和 0.1898 nm, 其成键临界点电荷密度分别是 0.2997、0.2720、0.2936 和 0.0824 a.u.; 而 N_4-O_3 键的键长分别是 0.1562、0.1710、0.1151 和 0.1195 nm, 其成键临界点电荷密度是 0.2167、0.2650、0.2200 和 0.5149 a.u.. 由此可见, 在通道(I)中, N_4-O_3 键生成, O_2-O_3 键断裂, 反应向产物方向进行.

若中间体 IM1 经过渡态 TS3 生成产物 $\text{P2}(\text{CF}_3\text{ONO}_2)$, 则形成通道(II). 在 IM1 和 TS3 中, O_2-O_3 键长分别是 0.1420 和 0.2166 nm, 其成键临界点电荷密度分别是 0.2997 和 0.0444 a.u.; N_4-O_3 键的键长分别是 0.1562 和 0.1285 nm, 其成键临界点电荷密度分别是 0.2167 和 0.4316 a.u. 对 N_4-O_2 键而言, 在 IM1 中, N_4 与 O_2 之间不成键; 在 TS3 中,

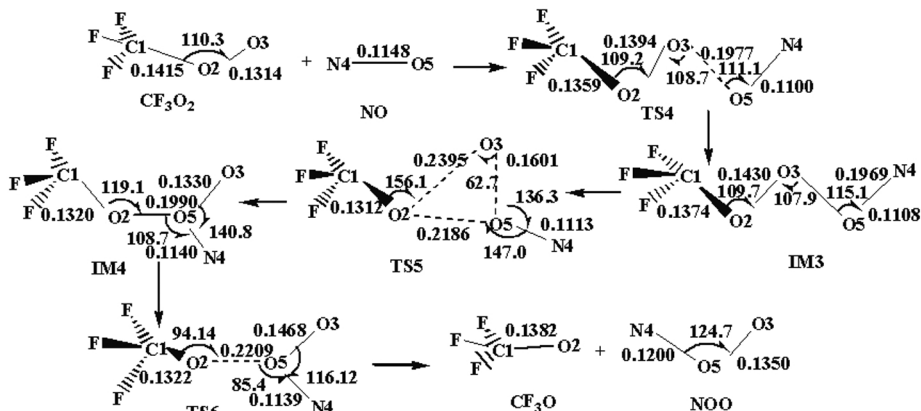


图2 反应各驻点的几何构型

Fig.2 Optimized geometry configurations of various compounds in the reaction

bond length in nm, bond angle in degree

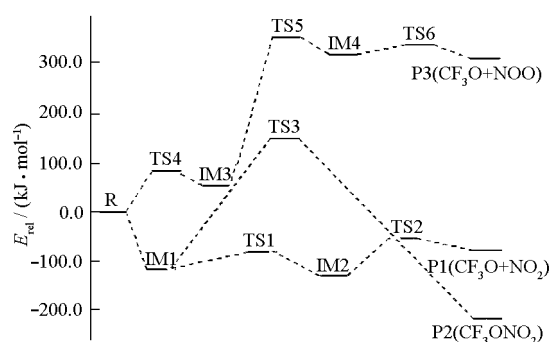


图3 CF₃O₂+NO 反应能级示意图

Fig.3 Schematic map of energy levels in the CF₃O₂+NO reaction

其键长为 0.2100 nm, 其成键临界点电荷密度是 0.0511 a.u.. 由此可见, 在通道(II)中, N4—O3 键和 N4—O2 键生成, 而 O2—O3 键断裂, 反应向产物方向进行。

产物 P3(CF₃O+NOO)的生成. 反应物 NO 的 O5 去进攻 CF₃O₂ 自由基的 O3, 经过过渡态 TS4 得到中间体 IM3, 随后 IM3 又经过过渡态 TS5 而生成中间体 IM4, 最后 IM4 经由过渡态 TS6 得到产物 P3 (CF₃O+NOO), 形成通道(III). O2—O3 键长在 TS4、IM3 和 TS5 中分别是 0.1394、0.1430 和 0.2395 nm, 其成键临界点电荷密度分别是 0.3378、0.3171 和 0.0248 a.u.; TS4、IM3、TS5、IM4 和 TS6 中, O3—O5 键的键长分别是 0.1977、0.1969、0.1601、0.1330 和 0.1468 nm, 其成键临界点电荷密度分别是 0.0701、0.0733、0.1588、0.3402 和 0.2421 a.u.; O5—O2 键的键长在 TS5、IM4 和 TS6 中分别是 0.2186、0.1990 和 0.2209 nm, 而其成键临界点电荷密度分别是 0.0359、0.0677 和 0.0369 a.u., 因在 IM4 中, O3 与 O2 之间不成键, 所以其无成键临界点. 由此可见, 在 O3—O5 键和 O5—O2 键先生成后, O2—O3 键再断裂, 反应向产物方向进行。

对反应过程中各驻点的振动分析结果表明, 该反应的反应物、产物和中间体的力常数矩阵本征值全为正, 说明它们为势能面上的稳定点. 过渡态 TS1、TS2、TS3、TS4、TS5 和 TS6 都仅有唯一的虚频率, 分别为 193i, 143i, 732i、89i、457i 和 332i cm⁻¹, 根据过渡态判据理论可以判断它们是真实过渡态. 为了进一步确认它们的真实性, 对各过渡态进行了 IRC 计算. 通过对 IRC 计算结果的分析, 得出 IRC 计算曲线的两边所显示的分子构型分别指向其对应的反应物和产物, 从而确定了它们为各自反应通道

上的真实过渡态.

2.2 各原子上的电荷分析

通过反应中间体和过渡态各原子的电荷分析(表 1), 可以看出在反应过程中, 中间体和过渡态各原子的电荷分布差异主要表现在 O 和 N 原子上, 而 C 和 F 原子上的电荷变化很小, 因此, 主要反应发生在 CF₃O₂ 的 COO 和 NO 上, 而 CF₃O₂ 的 CF₃ 基团基本上没有发生太大变化.

在反应过程中, 负电荷主要集中在 F 和 O2 原子上, 其次是 O5 和 O3 原子, 正电荷主要集中在 C1 原子上, 其次是 N4 原子.

2.3 CF₃O₂ 自由基与 NO 反应路径的能量分析

通道(I)的控制步骤为中间体 IM2 经过过渡态 TS2 得到产物 P1, 其活化能较低, 为 70.86 kJ·mol⁻¹. 该通道较易发生, 是主要反应通道, 得到主要产物 P1(CF₃O+NO₂), 这与实验结果^[18]是一致的; 而通道(II)的控制步骤为 IM1 经过过渡态 TS3 得到产物, 其活化能较高, 为 258.71 kJ·mol⁻¹, 故难以进行. 通道(III)的控制步骤为 IM3 经过过渡态 TS5 得到中间体 IM4, 其活化能亦较高, 为 278.60 kJ·mol⁻¹, 故也难以进行.

表 2 列出了各驻点的能量 E 和相对能量 E_{rel} . 图 3 为根据相对能量 E_{rel} 变化所作的能级示意图.

3 结论

本文用密度泛函理论(DFT)的 B3LYP 方法, 在不同基组水平上研究了 CF₃O₂ 自由基与 NO 反应体系. 研究表明, CF₃O₂ 自由基与 NO 反应存在三条可行的通道. 比较各反应通道的控制步骤活化能可知, 通道 CF₃O₂+NO→IM1→TS1→IM2→TS2→CF₃O+NO₂ 的活化能较低, 为 70.86 kJ·mol⁻¹, 是主要反应通道, 其产物是 CF₃O 和 NO₂; 而通道 CF₃O₂+NO→IM1→TS3→CF₃ONO₂ 和 CF₃O₂+NO→TS4→IM3→TS5→IM4→TS6→CF₃O+NOO 的控制步骤活化能都较高, 分别为 258.71 和 278.60 kJ·mol⁻¹, 是次要反应通道.

References

- 1 Brasseur, G. P.; Orlando, J. J.; Tyndall, G. S. *Atmospheric chemistry and global change*. New York: Oxford University Press, 1999
- 2 Tyndall, G. S.; Cox, R. A.; Granier, C.; Lesclaux, R.; Moortgat, G. K.; Pilling, M. J.; Ravishankara, A. R.; Wallington, T. J. J.

- Geophys. Res.*, **2001**, **106**(12):157
- 3 Atkinson, R.; Carter, W. P. L.; Winer, A. M. *J. Phys. Chem.*, **1983**, **87**(11): 2012
- 4 Atkinson, R.; Aschmann, S. M.; Carter, W. P. L.; Winer, A. M.; Pitts, J. N. *J. Chem. Kinet.*, **1984**, **16**: 1085
- 5 Barker, J. R.; Golden, D. M. *Chem. Rev.*, **2003**, **103**: 4577
- 6 Fu, Q.; Chen, L. L.; Pan, X. M.; Li, Z. S.; Sun, J. Z. *Chem. J. Chin. Univ.*, **2003**, **24**(6):1059 [傅强, 陈丽莉, 潘秀梅, 李泽生, 孙家钟. 高等学校化学学报(*Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*), **2003**, **24**(6):1059]
- 7 Fu, Q.; Chen, L. L.; Pan, X. M.; Li, Z. S.; Sun, J. Z. *J. Mole. Sci.*, **2003**, **19**(4): 191 [傅强, 陈丽莉, 潘秀梅, 李泽生, 孙家钟. 分子科学学报(*Fenzi Kexue Xuebao*), **2003**, **19**(4):191]
- 8 Bourbon, C.; Brioukov, M.; Hanoune, B.; Sawerysyn, J. P.; Devolder, P. *Chem. Phys. Lett.*, **1996**, **254**:203
- 9 Bhatnagar, A.; Carr, R. W. *Chem. Phys. Lett.*, **1994**, **231**: 454
- 10 Sehested, J.; Nielsen, O. *J. Chem. Phys. Lett.*, **1993**, **206**: 369
- 11 Bevilacqua, T. J.; Hanson, D. R.; Howard, C. J. *J. Phys. Chem.*, **1993**, **97**(15):3750
- 12 Florent, L.; Donald, R.; Burgess, J.; Rayez, M. T.; Sawerysyn, J. *P. Phys. Chem. Chem. Phys.*, **1999**, **1**(22): 5087
- 13 Wallington, T. J.; Schneider, W. F.; Worsnop, D. R.; Nielsen, O. J.; Sehested, J.; DeBruyn, W.; Shorter, J. A. *Environ. Sci. Technol.*, **1994**, **28**: 320A
- 14 Giessing, A. M. B.; Feilberg, A.; Møgelberg, T. E.; Sehested, J.; Bilde, M.; Wallington, T. J.; Nielsen, Q. J. *J. Phys. Chem.*, **1996**, **100**(16):6572
- 15 Wallington, T. J.; Ball, J. C. *Chem. Phys. Lett.*, **1995**, **234**(3):187
- 16 Fockenberg, C.; Somnitz, H.; Bednaerk, G.; Zellner, R.; Bunsenges, B. *Phys. Chem.*, **1997**, **101**: 1411
- 17 Caralp, F. M.; Rayez, M. T.; Forst, W.; Bourbon, C.; Brioukov, M.; Devolder, P. *J. Chem. Soc. Faraday Trans*, **1997**, **21**: 3751
- 18 Satoshi, N.; Kenshi, T.; Yutaka, M. M. C.; Gustavo, A.; Timothy, J. W.; Michael, D. H.; James, C. B. *Chem. Phys. Lett.*, **2004**, **388**: 242
- 19 Roberts, J. M. *Atmos. Environ. A*, **1990**, **24**(2): 243
- 20 Wallington, T. J.; Dagaut, P.; Kurylo, M. J. *Chem. Rev.*, **1992**, **92**(4): 667
- 21 Lightfoot, P. D.; Cox, R. A.; Crowley, J. N.; Destriau, M.; Hayman, G. D.; Jenkin, M. E.; Moortgat, G. K.; Zabel, F. *Atmos. Environ. A*, **1992**, **26**(10):1805
- 22 Lohr, L. L.; Barker, J. R.; Shroll, R. M. *J. Phys. Chem. A*, **2003**, **107**(38):7429
- 23 Barker, J. R.; Lohr, L. L.; Shroll, R. M.; Reading, S. *J. Phys. Chem. A*, **2003**, **107**(38):7434
- 24 Bader, R. F. W.; Slee, T. S.; Cremer, D.; Kraka, E. *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, **105**: 5061
- 25 Bader, R. F. W.; MacDougall, P. J. *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, **107**: 6788
- 26 Bader, R. F. W.; MacDougall, P. J.; Lau, C. D. H. *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, **106**: 1594
- 27 Bader, R. F. W.; Anderson, S. G.; Duke, A. J. *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, **101**: 1389