

DOI: 10.3969/j.issn.1007-5461. 2013.06.003

异戊二烯与 OH 自由基反应机理及其振动光谱研究

刘宪云^{1,2}, 钱忠健¹, 王旭东¹, 王振亚², 张为俊²

(1 常州大学数理学院, 江苏 常州 213164 ;

2 中国科学院安徽光学精密机械研究所大气物理化学研究室, 安徽 合肥 230031)

摘 要: 采用红外傅里叶变换光谱仪测量了异戊二烯与羟基反应产物的红外光谱, 并结合量子化学理论密度泛函方法对异戊二烯与羟基自由基的反应机理进行了理论研究。使用密度泛函 B3LYP/6-31G(d,p) 方法计算了异戊二烯羟基加成反应中每个反应物和产物的频率, 实验与理论结果符合的很好。研究发现了破坏羟基进攻异戊二烯的反应通道, 并从机理上探讨了阻断该关键反应通道的方法。

关键词: 光谱学; 振动光谱; 量子化学; 异戊二烯; 生物源挥发性有机污染物

中图分类号: O644 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-5461(2013)06-0658-07

Reaction mechanism and vibrational spectroscopy of OH-initiated isoprene photooxidation

LIU Xian-yun^{1,2}, QIAN Zhong-jian¹, WANG Xu-dong¹,
WANG Zhen-ya², ZHANG Wei-jun²

(1 School of Mathematics and Physics, Changzhou University, Changzhou 213164, China ;

2 Laboratory of Atmospheric Physics and Chemistry, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics,
Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China)

Abstract: Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) was used to measure the spectroscopic information of isoprene. Using Gaussian 03 program under density functional theory (DFT), the reaction mechanism of OH⁻ isoprene adducts were studied with *abinitio* methods at the B3LYP/6-31G(d,p) level of theory for optimized geometries and frequency calculations. Results show that the experimental results agreed well with the theoretical values. The pathways involved in the reaction between OH⁻ and isoprene were found and the methods to block this key reaction pathway in principle were discussed.

Key words: spectroscopy; vibrational spectroscopy; quantum chemistry; isoprene; biogenic volatile organic compounds

1 引 言

生物萜烯分子具有较高的反应活性, 在大气中很容易与 OH 自由基等反应活性物种发生反应, 产生臭氧和二次有机气溶胶^[1]。异戊二烯是最简单的生物萜烯, 在 OH 自由基启动异戊二烯的光氧化过程中, 主要有如图 1 所示的加成反应。由于存在多种反应路径和反应步骤, 而且加成反应能产生多种同分异构体, 异戊二烯的反应机理较为复杂。异戊二烯与羟基自由基之间的实验研究引起了人们的极大兴趣, 但是要想

基金项目: 常州大学科研启动基金 (ZMF1102073)、常州市科技项目 (CJ20120031)、教育部第 46 批留学回国人员科研启动基金 (2013z0031)

作者简介: 刘宪云 (1977 -), 女, 山东临沂人, 博士, 主要从事环境光谱学方面的研究。 **E-mail:** xyliu@cczu.edu.cn

收稿日期: 2013-03-19; **修改日期:** 2013-04-22

从实验上对所有的反应通道和各种反应产物有一个比较清楚的了解,并不是一件容易的事情。因此,理论研究异戊二烯与 OH 自由基反应对于研究大气化学中异戊二烯的光氧化反应机理有着重要的意义。本文采用红外傅里叶变换光谱仪测量了异戊二烯与羟基反应产物的红外光谱,并结合密度泛函理论 B3LYP 方法和 6-31G (d,p) 基组对 OH 自由基和异戊二烯光氧化反应进行了理论计算研究,为异戊二烯光氧化形成臭氧和二次有机气溶胶提供了热力学参数。

2 计算方法

利用密度泛函理论^[2~5]B3LYP/6-31G(d,p)方法^[6,7],对形成图 1 中的中间体、过渡态、产物进行了构型优化和频率计算。Nguyen 等^[8]研究表明,在 B3LYP 方法中,使用大的基组,计算得到的能量结果和用 CCSD(T) 方法计算的结果相当,为了获得更加准确的能量值,用 B3LYP/6-311++G(2df,2pd) 方法分别对中间体、过渡态、产物进行单点能量计算。通过内禀反应坐标计算 (IRC),验证了过渡态、产物之间的关系。所有上述计算都是在 Gaussian 03^[9] 程序上完成的。

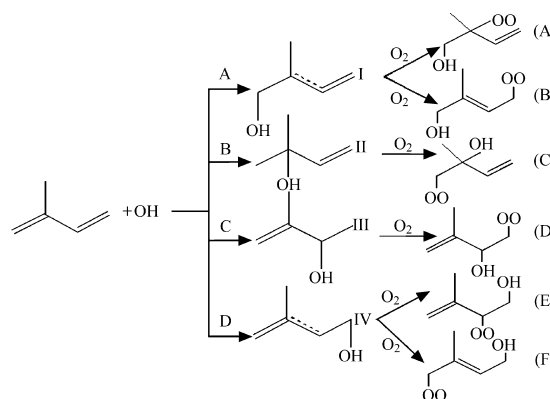


Fig.1 Schematic diagram for isoprene OH oxidation reaction

3 实验装置及方法

实验所用试剂异戊二烯 (99%) 为分析纯,购自美国 Alfa Aesar 公司,实验前未对它们进一步提纯。NO (99.9%) 气体为纯气,购自南京特种气体厂。亚硝酸甲酯通过将硫酸滴加到亚硝酸钠的甲醇溶液中制备得到。

异戊二烯光氧化实验是在自制的烟雾箱内进行的,已有论文对本装置做过详细介绍^[10,11]。简单来说,烟雾腔的腔体是由体积可变的聚乙烯薄膜材料制成,满体积为 850 L,表面积约为 3.5 m²,表面积体积比约为 4.1 m⁻¹。烟雾箱实验装置包括三个主要部分:样品进样系统,模拟反应系统即烟雾腔系统和产物检测系统。首先将经过活性炭、硅胶和 DFU (Balston, Model: 8833-11, USA) 三种过滤器的清洁空气注入烟雾腔,根据样品配制要求,用微量样品注射器将 5 ppm 的异戊二烯直接注射到烟雾腔内。然后将亚硝酸甲酯和 NO 在配气台内配制 80 ppm 的亚硝酸甲酯和 20 ppm 的 NO,再用清洁的空气将它们吹入烟雾腔内,继续往烟雾腔内注入清洁空气至一个大气压。等它们均匀混合以后,打开 4 只黑光灯开始光照。在波长大于 300 nm 的光源照射下,亚硝酸甲酯光解产生羟基自由基 (OH·)^[12],反应过程如下



使异戊二烯在 OH· 自由基的启动下发生光氧化反应 1 h。然后,用 5 L/min 的小型抽气泵将反应后的气体抽至装有二氯甲烷的玻璃洗瓶,捕获气相产物,抽气过程中用 Balston DFU Grade BX 型过滤器过滤掉直径大于 0.01 μm 的气溶胶颗粒 (过滤效率为 99.99%),过滤后气体粒子数浓度为 1 pt/cm³。最后将二氯甲烷捕获气相产物进行傅里叶变换红外光谱分析。

FTIR 光谱仪的实验条件:红外光谱测量使用美国尼高力仪器公司 (Nicolet Instrument Co. U.S.A) 生产的 MAGNA-IR 750 型傅里叶变换红外光谱仪。仪器可以测量的光谱范围为 400 ~ 4000 cm⁻¹,最高分辨率达到 0.1 cm⁻¹,波数精度为 0.01 cm⁻¹,扫描速度为 0.1581 ~ 3.1647 cm/s。

4 结果与讨论

4.1 OH 自由基与异戊二烯的加成反应

在异戊二烯的结构中, 异戊二烯中的反式碳原子链是最稳定的, 这已经被 Stevens & Seymour^[13] 所证实。然而顺式的结构比反式的结构多 $6.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 的能量, 在室温情况下, 两种结构可以相互转化, 本文在计算过渡态时只考虑异戊二烯的反式碳原子链结构, 但是在计算产物构型时考虑最稳定结构。

OH 进攻异戊二烯的方式类似于单烯烃^[14,15] 和芳香烃^[16]。它们会形成两个中间体, 通过两步实现:

第一步: $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2+\text{OH} \rightarrow \{\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2\cdots\cdots\text{OH}\}$,

第二步: $\{\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2\cdots\cdots\text{OH}\} \rightarrow \text{产物}$ 。

第一步是个可逆反应, 快速达到热力学平衡形成中间体, 再经过第二步不可逆反应到达产物。形成的过渡态结构如图 2 所示的 TS21 和 TS34。羟基在碳碳双键的上方, 与异戊二烯碳链几乎垂直的平面上。通过羟基上氢原子和碳碳双键上 π 电子密度的库仑相互作用力, 使中间体结构稳定。除此之外, 羟基上的氧原子和甲基上的氢原子有长程的吸引力, 使得羟基稍微向甲基倾斜。过渡结构 TS21 的羟基方向缺少对称性可能是由于甲基的空间排列所致。

羟基进入与碳链垂直的平面后, 随着过渡态能量达到最大值, 接近双键中的 1 号碳原子, 通过通道 A 形成产物 I, 具体构型如图 3 使用 B3LYP/6-31G(d,p) 方法优化的 OH- 异戊二烯加成反应产物构型中 Isomer1 所示。

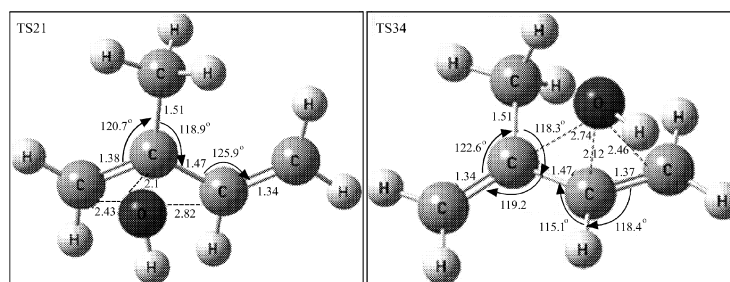


Fig.2 Configuration of the transition state for the addition reaction of isoprene with hydroxyl radical
(Bond length: Å, Bond angle: degree)

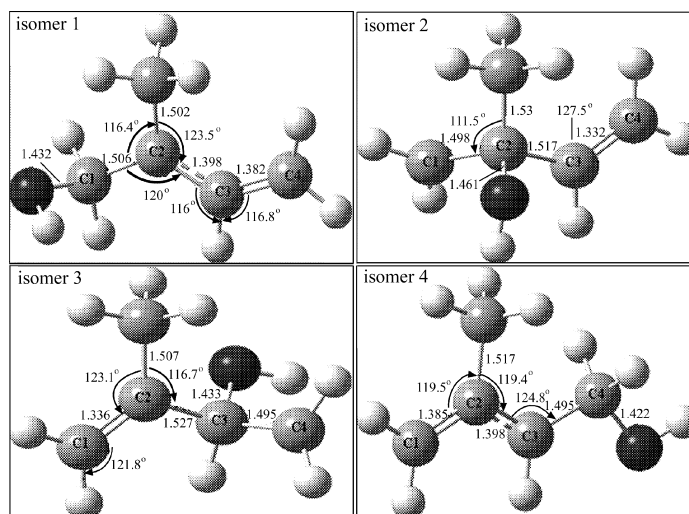


Fig.3 Optimized geometries of OH-isoprene products at B3LYP/6-31G(d,p) level of theory
(Bond length: Å, Bond angle: degree)

由于 2 号位碳原子上甲基的影响使得 OH 自由基进攻碳原子变得更加困难, 通过通道 B 形成产物 II 释放的能量比较少, 为 $87.72 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 从图 4 可以看出, 从产物 II 过渡到产物 I 需要克服 $73.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 的能垒, 因此不太容易发生。

OH 自由基可以通过通道 C 加成到 3 号碳原子上, 形成产物 III。OH 自由基也可以添加到末端 4 号碳原子, 通过通道 D 形成产物 IV 的反应跨越的能垒比较小。而且产物 IV 中四个碳链上的碳原子几乎在同一平面上, 为 179.5°C , 主要是因为甲基对羟基的影响较少, 放出的能量为 $150.94 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

从图 3 可以看出, OH 添加到四个碳原子中的任意一个都没有影响异戊二烯碳骨架的反式结构和甲基的结构。然而, 加成产物的结构与异戊二烯相比显示 OH 加成位置的不同会改变整个系统 C-C 键的特征: OH 添加到 1 号碳原子的位置导致 1, 2 号碳原子间的键长比异戊二烯原子长 0.01618 nm , 表明随着 π 键中电子密度向 C-O 键的转移, 表现出增强的 σ 特征; 产物 II 中 1,2 号碳的键长也增加了 0.01541 nm ; OH 添加到 3 号和 4 号碳原子时, 导致 3, 4 号碳原子间键长分别增加 0.01549 nm 和 0.01550 nm , 这同样表明, 受电子密度从 π 键转移到新形成的 C-O 键的影响, 表现出增强的 σ 特征。

OH 添加到 2 号和 3 号碳位置形成的产物中, 2,3 号碳之间 C-C 单键键长比异戊二烯相应的键长分别长 0.0049 nm 和 0.0058 nm 。而产物 II 中 3, 4 号碳之间 C=C 双键的键长 (0.1332 nm), 以及产物 III 中 1,2 号碳之间键长 (0.1336 nm) 与异戊二烯分子的相应位置的键长 (分别为 0.13397 nm 和 0.1344 nm) 接近。这一现象表明产物 II 和 III 中末端 C=C 双键的键特征没有表现出来, 同时说明产物 II 和 III 中不成对电子位于末端碳与 OH 添加点接近的位置。

与产物 II 和 III 不同的是, 产物 I 和 IV 中 2, 3 号碳原子间的键长分别为 0.13976 nm 和 0.13979 nm , 这比异戊二烯分子中相应的键长还要短, 表现出明显的 π 键特征。而且产物 I 中 3,4 号碳间碳碳双键的键长 (0.1382 nm), 产物 IV 中 1, 2 号碳间碳碳双键的键长 (0.1385 nm) 都比异戊二烯分子中相应的键长要长一些, 而两种产物 2, 3 号碳的键长却近似相等。产物 I 和 IV 的 π 键特征说明 OH 加成到末端碳原子形成的不成对电子确实是三个末端碳原子间共振结构使其离域产生的, 从而表现出丙烷基特征, 由于不成对电子的丙烷基特性, 使得产物 I 和 IV 比产物 II 和 III 更加稳定。从势能面图还可以看出, OH 加成到 1 号碳位置比加成到 4 号碳位置的产物稳定, 加成到 2 号碳位置比 3 号碳位置的产物更稳定, 可见甲基引起的空间效应并没有表现出来。

表 1 为使用密度泛函方法计算得到的各反应物产物的总能量, 各反应的反应能和活化能也在表 1 中给出。通常将产物和过渡态与反应物的能量差分别定义为反应能和活化能^[17]。从表中可以看出, 异戊二烯 1, 4 号碳位的羟基加成反应要分别放出 39.609 kcal/mol 和 36.075 kcal/mol 的能量, 而 2,3 号碳位的羟基加成反应分别放出 20.965 kcal/mol 和 22.9 kcal/mol 的能量, 因此 1,4 号碳位的羟基加成反应更容易发生, 产物也更稳定。同时我们可以看出, 从产物 II 过渡到产物 I 及从产物 III 过渡到产物 IV 都要克服很高的能垒, 因此不容易发生。

4.2 OH 自由基与异戊二烯反应的振动光谱和零点能

使用密度泛函 B3LYP/6-31G(d,p) 方法对异戊二烯羟基加成反应中每个反应物和产物进行了频率计算, 得到的振动频率如表 2 所示, 从表中可以看出, 频率中没有虚频, 表明优化后的构型在势能面的最低点。从表 2 还可以看出四种加合物的零点振动能非常相似。

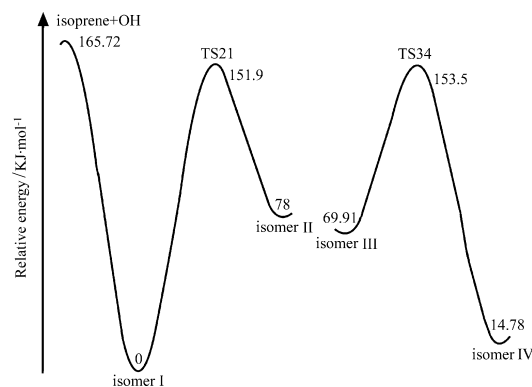


Fig.4 Potential energy surface of isoprene hydroxyl radical addition reaction

Table 1 密度泛函方法计算得到的异戊二烯 -OH 加成反应能量

Species	B3lyp/6-31g(d,p) (Hartree)	ZPVE (Hartree)	6-311++G(3df,3pd) (Hartree)	E_0 (Hartree)	反应能 / 活化能 (kcal/mol)	虚频 (cm^{-1})
Isoprene	-195.322	0.114	-195.384	-195.209		
OH	-75.728	0.008	-75.766	-75.720		
IsomerI	-271.120	0.128	-271.215	-270.992	-39.609	
IsomerII	-271.088	0.126	-271.184	-270.962	-20.965	
TS21	-271.059	0.125		-270.934	-3.304	-266.417
IsomerIII	-271.092	0.127	-271.187	-270.965	-22.900	
IsomerIV	-271.113	0.127	-271.209	-270.986	-36.075	
TS34	-271.058	0.125		-270.933	-2.922	-250.510

Table 2 B3LYP/6-31G(d,p) 基组计算得到的异戊二烯羟基加成反应中的振动频率和零点能

Species	Frequencies (cm^{-1})	ZPE (kcal/mol)
OH	3696	5.28
Isoprene	3249, 3242, 3168, 3157, 3150, 3133, 3092, 3039, 1720, 1679, 1516, 1495 1471, 1443, 1423, 1339, 1332, 1095, 1076, 1035, 1015, 968, 930, 923 796, 789, 645, 535, 429, 408, 278, 206, 164	71.39
IsomerI	3798, 3262, 3171, 3133, 3132, 3092, 3049, 3014, 3000, 1542, 1514, 1508 1503, 1469, 1428, 1411, 1390, 1349, 1255, 1238, 1190, 1061, 1040, 1031 993, 979, 933, 786, 782, 605, 550, 459, 392, 341, 292, 277, 191, 101, 70 3789, 3263, 3244, 3164, 3153, 3144, 3140, 3119, 3061, 1727, 1513, 1505	80.53
IsomerII	1472, 1460, 1418, 1372, 1326, 1249, 1156, 1121, 1038, 1032, 971, 948 943, 871, 743, 703, 576, 496, 432, 395, 334, 311, 291, 275, 259, 95, 85 3803, 3270, 3233, 3158, 3151, 3135, 3106, 3044, 2982, 1725, 1511, 1490	78.91
IsomerIII	1463, 1462, 1419, 1376, 1350, 1310, 1230, 1112, 1087, 1074, 1022, 983 924, 907, 783, 740, 600, 562, 522, 439, 364, 327, 277, 235, 211, 175, 72 3832, 3255, 3190, 3160, 3132, 3089, 3036, 2925, 2919, 1536, 1521, 1511	79.53
IsomerIV	1499, 1481, 1432, 1414, 1385, 1285, 1247, 1236, 1102, 1083, 1060, 1023 996, 979, 855, 781, 669, 568, 529, 478, 454, 348, 266, 184, 183, 123, 19	79.75

图 5 为计算得到的各 OH- 异戊二烯加合物的红外振动光谱图。从图 5 中可以看出, 产物 I 在 1031 cm^{-1} 处有很强的吸收, 产物 II 在 1121 cm^{-1} 处有较强吸收, 产物 III 在 1112 cm^{-1} 处有较强吸收, 而产物 IV 在 1083 cm^{-1} 处有很强的吸收, 使用 GaussView 4.1.2 分别观察各加合物振动动画, 结果显示都是 C-O 键伸缩振动。因此可以推断异戊二烯羟基加合物 C-O 键的伸缩振动频率在 $1030 \sim 1121 \text{ cm}^{-1}$ 范围内, 这一频率范围与典型的醇类物质 C-O 键的伸缩振动区域 (主要在 $1000 \sim 1300 \text{ cm}^{-1}$) 近似。而且我们还观察到每种加合物的振动模式都与其它的振动高度耦合。

图 6 给出了我们采用实验方法得到的异戊二烯与羟基反应产物的傅里叶变换红外光谱^[18], 从图中可以看出在 $2900 \sim 3200 \text{ cm}^{-1}$ 范围内有较弱吸收, 为 O-H 的振动吸收带, 是 OH 与分子内的 C=O, NO₂ 等形成的分子内氢键。 $2290 \sim 2390 \text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰为 CO₂ 的特征吸收峰, 在 $1320 \sim 1440 \text{ cm}^{-1}$ 处较宽的吸收为羟基 (C-O-H) 的弯曲振动, 在 563 cm^{-1} 处也得到了 -OH 的面外弯曲振动, 这证明反应产物中羰基官能团的存在, 而且在 3000 cm^{-1} 以上及低于 3000 cm^{-1} 附近都有吸收, 证明化合物为不饱和的碳氢化合物。在 $1600 \sim 1650 \text{ cm}^{-1}$ 处有吸收, 这说明光氧化产物中有不饱和酮 (-C=C-C=O) 存在^[19]。在 $1050 \sim 1300 \text{ cm}^{-1}$ 范围内有较强的吸收, 为 C-O 键的伸缩振动, 由于酯、芳香醚、苯酚及乙烯醚的共振,

使峰的强度增加。在图 5 四种加合产物的理论计算结果中, 我们也同样观察到了在这些范围内的吸收, 结果表明实验和理论结果符合的较好。

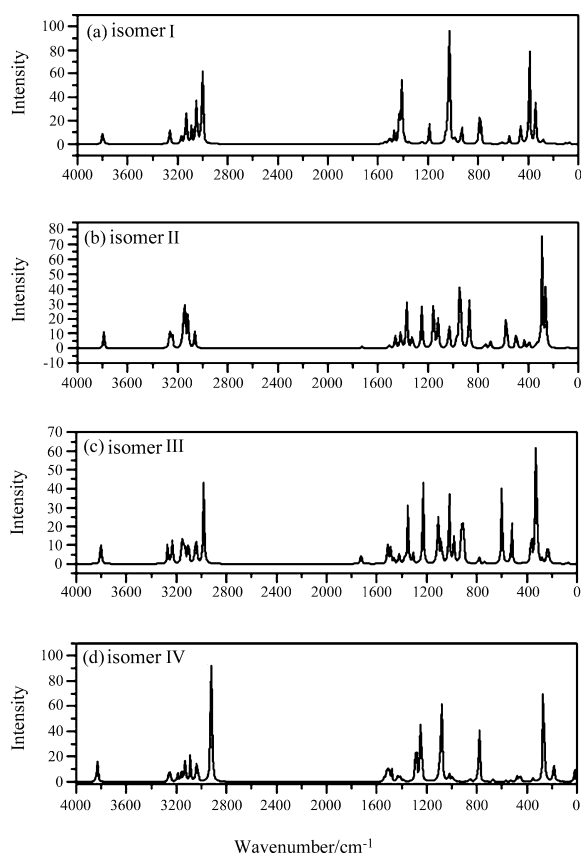


Fig.5 Calculated FTIR spectrum of OH-isoprene addition products

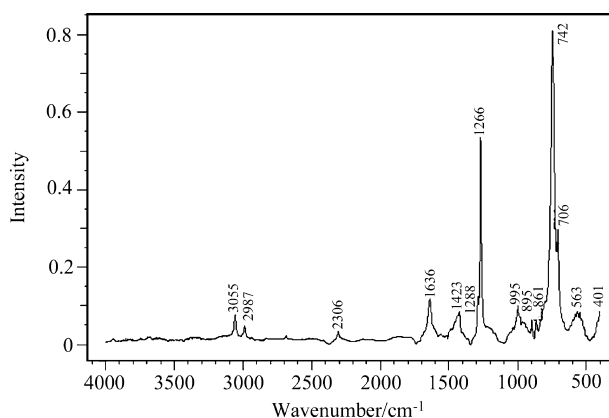


Fig.6 FTIR spectrum of $\text{CH}_3\text{ONO}/\text{isoprene}/\text{NO}/\text{air}$ mixtures photooxidation reaction products

5 结 论

综上所述, 异戊二烯与羟基反应主要是 OH 自由基添加到异戊二烯 $>\text{C}=\text{C}<$ 双键位置, 产生 4 种可能的羟烷基自由基, 而末端 1 号和 4 号碳原子的反应通道是更加可能的, 因为它们跨越的能垒比较接近, 并且产物 I 和 IV 是比较稳定的, 这与 Steven 等^[13]的实验结果符合的较好。

参考文献：

- [1] Brana P, Sordo J A. Mechanistic aspects of the abstraction of an allylic hydrogen in the chlorine atom reaction with 2-Methyl-1,3-Butadiene (Isoprene) [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, 123: 10348-10353.
- [2] Hohenberg P, Kohn W. Inhomogeneous electron gas [J]. *Phys. Rev.*, 1964, 136: B864-B871.
- [3] Kohn W, Sham L J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects [J]. *Phys. Rev.*, 1965, 140: A1133-A1138.
- [4] Slater J C. *Quantum Theory of Molecular and Solids* [M]. New York: Mc Graw-Hill, 1974: 1-200.
- [5] Parr R G, Yang W. *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules* [M]. Oxford: Oxford University Press, 1989: 1-333.
- [6] Becke A D. Density-functional thermochemistry. I. The effect of the exchange-only gradient correction [J]. *Journal of Chemical Physics*, 1992, 96: 2155-2160.
- [7] Becke A D. Density-functional thermochemistry. II. The effect of the PerdewWang generalized-gradient correlation correction [J]. *Journal of Chemical Physics*, 1992, 97: 9173-9177.
- [8] Nguyen M T, Creve S, Vanquickenborne L G. Properties of phosphorus compounds by density functional theory: CH₃P species as a test case [J]. *Journal of Chemical Physics*, 1998, 105: 1922-1932.
- [9] Frisch M J, Trucks G W, et al. Gaussian 03, Revision C.01 [CP]. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.
- [10] Hao L Q, Wang Z Y, Huang M Q, et al. Size distribution of the secondary organic aerosol particles from the photooxidation of toluene [J]. *J. Environ. Sci.*, 2005, 17(6): 912-916.
- [11] Liu X Y, Zhang W J, Huang M Q, et al. Effect of illumination intensity and light application time on secondary organic aerosol (SOA) formation from the photooxidation of α -pinene [J]. *J. Environ. Sci.*, 2009, 21(4): 447-451.
- [12] Atkinson R, Carter W P L, Winer A M, et al. An experimental protocol for the determination of OH radical rate constants with organics using methyl nitrite photolysis as an OH radical source [J]. *J. Air Pollution Control Association*, 1981, 31(10): 1090-1092.
- [13] Stevens P S, Seymour E, Li Z. Theoretical and experimental studies of the reaction of OH with isoprene [J]. *J. Phys. Chem. A*, 2000, 104: 5989-5997.
- [14] Diaz-Acosta I, Alvarez-Idaboy J R, Vivier-Bunge A. Mechanism of the OH-propene-O₂ reaction: An ab initio study [J]. *Int. J. Chem. Kinet.*, 1999, 31: 29-36.
- [15] Alvarez-Idaboy J R, Mora-Diez N, Vivier-Bunge A. A quantum chemical and classical transition state theory explanation of negative activation energies in OH addition to substituted ethenes [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, 122: 3715-3720.
- [16] Uc V H, García-Cruz I, Hernández-Laguna A, et al. New channels in the reaction mechanisms of the atmospheric oxidation of toluene [J]. *J. Phys. Chem. A*, 2000, 104(33): 7847-7855.
- [17] Suh I, Zhang D, Zhang R, et al. Theoretical study of OH addition reaction to toluene [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2002, 363: 454-462.
- [18] Liu Xianyun, Zhang Weijun, et al. FTIR spectra of isoprene and its photooxidation products [J]. *Journal of Infrared and Millimeter Waves* (红外与毫米波学报), 2010, 29(2): 114-116 (in Chinese).
- [19] Lu Yongquan, Deng Zhenhua. *The Analysis of Infrared Spectrum* (实用红外光谱解析) [M]. Beijing: Electronic Industry Press, 1989: 20-35 (in Chinese).