

# 氮氧化物 TEMPO 清除过氧自由基的机理研究

陈军超<sup>1</sup>, 姚远<sup>1</sup>, 张辉<sup>2</sup>

(1. 哈尔滨工业大学化工与化学学院, 新能源转换与储存关键材料技术工业和信息化部重点实验室, 哈尔滨 150080;  
2. 哈尔滨理工大学化学与环境工程学院, 哈尔滨 150080)

**摘要** 采用密度泛函理论、微扰理论和前线分子轨道分析, 对酸环境和无酸环境下的 2,2,6,6-四甲基哌啶氮氧化物(TEMPO)捕获过氧自由基的机理进行了理论研究. 研究表明, 与 B3LYP 泛函相比, M06-2x 泛函的计算结果更接近实验值, 更适合于所研究的体系; 在酸环境下, 质子化的 TEMPO 经过质子耦合电子转移和电子转移两个反应过程清除过氧自由基, 并获得再生; 与之相比, 在无酸条件下 TEMPO 清除过氧自由基的反应过程则较为复杂, 包括了烷氧胺的生成、 $\beta$ -氢原子转移、碳中心自由基的解离和 TEMPO 的再生 4 个反应步骤. 通过能量计算, 酸性条件下反应活化能为 35.6 kJ/mol, 明显低于无酸环境下的 96.8 kJ/mol, 说明酸性条件更有利于 TEMPO 清除过氧自由基, 并对这一现象的化学本质给予了理论解释.

**关键词** 2,2,6,6-四甲基哌啶氮氧化物; 过氧自由基; 抗氧化

**中图分类号** O641.12; O643.3 **文献标志码** A

过氧自由基( $\text{ROO}^\cdot$ )能够引发链反应, 造成有机材料的氧化损伤<sup>[1]</sup>. 自由基捕获抗氧化剂(RTA)能够消除过氧自由基, 很好地保护大量的商用材料. 到目前为止, 自由基捕获抗氧化剂主要有醇类和胺类两种类型, 其中只有醇类抗氧化剂能在自然界的生命体中发挥抗氧化功能<sup>[2]</sup>. 图 1(A)以典型的醇类抗氧化剂 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚(BHT)为例, 给出了已获得广泛认可的醇类抗氧化剂的抗氧化机理<sup>[3]</sup>, 当温度低于 100 °C 时, 每个 BHT 均能依次捕获两个过氧自由基, 显示出较好的抗氧化活性; 当温度超过 100 °C 时, 最后一步反应可逆, 重新生成过氧自由基, 削弱了醇类抗氧化剂的抗氧化活性. 胺类抗氧化剂的情形则与醇类有着明显的不同, 以最常用的胺类抗氧化剂 2,2,6,6-四甲基哌啶氮氧化物(TEMPO)为例, 研究表明<sup>[4]</sup>, TEMPO 在 65 °C 时并没有捕获过氧自由基的活性, 但后来研究发现, 当温度升高时其抗氧化活性异常活跃, 如在 130 °C 时 TEMPO 抑制石蜡氧化的化学计量学因子达到了 510<sup>[5]</sup>, 是目前已知效率最高的抗氧化剂. 这一结果也极大促进了受阻胺光稳定剂(HALS)的发展和广泛应用, 在生产过程中的高温环境和实际应用过程中的低温环境下均能有效阻止聚合物材料的氧化损伤<sup>[6]</sup>. 研究受阻胺光稳定剂的抗氧化机理对理解其清除过氧自由基的化学本质、设计新型高效的受阻胺光稳定剂具有重要意义.

对于受阻胺光稳定剂的抗氧化机理, 目前较为认可的是 Denisov 循环[图 1(B)]<sup>[7]</sup>, 它包含了 2 个过程, 即活化(Activation)过程和再生(Regeneration)过程. 首先, 受阻胺光稳定剂活化生成具有抗氧化活性的氮氧化物(如 TEMPO), 随后氮氧化物捕获一个碳自由基生成烷氧基胺, 最终烷氧基胺与过氧

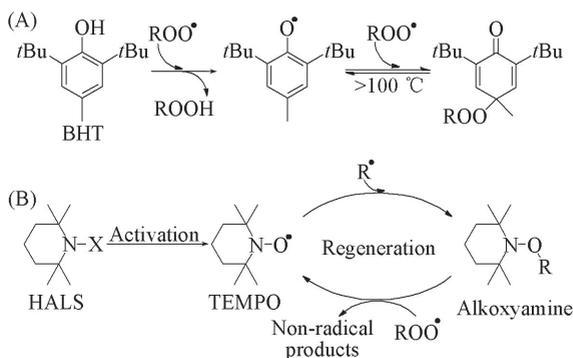


Fig.1 Simplified Denisov cycle (X is H or alkyl chain)

收稿日期: 2018-03-29. 网络出版日期: 2018-07-30.

基金项目: 黑龙江省自然科学基金(批准号: B201301)资助.

联系人简介: 姚远, 男, 博士, 副教授, 主要从事生物和有机催化理论研究. E-mail: yuayan@hit.edu.cn

自由基反应,生成一个非自由基产物,并再生具有抗氧化活性的氮氧化物.活化过程的机理取决于受阻胺光稳定剂中的X基团,当X为氢时,最为认可的机理是多种聚合物自由基(如 $\text{ROO}^\cdot$ )能够吸收这个氢原子从而使受阻胺光稳定剂活化<sup>[8,9]</sup>,其它可能的机理包含了结构稳定性较差的过渡态或中间体而被否定<sup>[10-12]</sup>;当X是甲基时,需要经过仲胺或仲胺自由基才能活化<sup>[6,9,13]</sup>,其机理更为复杂;当X是烷氧基时,通过 $\text{NO-R}$ 键的均裂,更容易生成氮氧化物<sup>[14]</sup>.Gryn'ova等<sup>[14]</sup>利用密度泛函理论(DFT)方法以及高水平的从头算方法研究并阐明了多种类型的受阻胺光稳定剂的活化机理.与之相比,再生过程极为复杂,除了Denisov循环包含的路径以外,可能还包含了30多个独立的反应和多条不同的反应路径<sup>[15-19]</sup>,在由这30多个独立反应构成的路径中,能量上最有利的路径对应的反应活化能达到了150 kJ/mol,说明这些路径都很难发生<sup>[18,20]</sup>.然而,Denisov循环中再生过程的反应机理以及反应活化能等还未见报道.Haidasz等<sup>[21]</sup>发现,在弱酸条件下以质子化状态存在的TEMPO展示出了非常好的抗氧化活性,且抑制周期非常长.这也表明在这个过程中TEMPO没有被消耗掉,而是在清除过氧自由基之后又被再生.为了更加全面揭示TEMPO清除过氧自由基的反应机理,本文利用量子化学计算方法对酸和无酸环境下TEMPO清除过氧自由基的机理进行了研究.

## 1 计算方法

利用(U)B3LYP及(U)M06-2x两种泛函以及6-31+G\*基组,对反应路径上所有的驻点(包括反应物、过渡态、中间体和产物)的几何结构进行了全优化,利用振动频率分析确认了各个驻点的性质,即局域极小点没有虚频,过渡态有且仅有一个虚频,并在相同水平下采用内禀反应坐标(IRC)计算验证过渡态与正确极小点的连接.为了获得更为精确的能量信息,在优化获得的几何结构基础上,采用与几何结构优化相同的计算水平,利用极化连续介质模型(PCM)方法考察了溶剂化效应(酸和无酸环境下的溶剂分别为乙酸和水),并在MP2/6-311++G\*\*水平上进行了单点能计算,最终的总能量包括吉布斯自由能校正、单点能校正和溶剂化效应.所有计算均采用Gaussian 09程序包<sup>[22]</sup>完成.

## 2 结果与讨论

### 2.1 酸环境下的反应机理

Gryn'ova等<sup>[14]</sup>在研究受阻胺光稳定剂活化生成TEMPO过程的机理时选用了B3LYP/6-31G\*水平进行几何结构优化.为了获得更为准确的结构信息,选取了B3LYP泛函,包含弥散函数的6-31+G\*基组用于几何结构优化;为了减小计算量,选取了甲基作为过氧自由基中的取代基团,选取了异丙基作为烷烃自由基中的取代基团.在酸性条件,TEMPO会以质子化状态,即自由基阳离子形式存在,所以将质子化状态的TEMPO作为反应物.计算结果表明这一反应主要包含两个步骤:质子化的TEMPO与过氧自由基发生质子耦合电子转移过程,消除过氧自由基并生成羰胺鎓离子;然后鎓离子与烷烃自由基发生电子转移反应,再生成具有活性的TEMPO分子,反应机理见图2(A),这一机理支持相关的实验预测<sup>[21]</sup>.优化得到的几何结构见图3.

第一步:质子耦合电子转移过程.质子化的TEMPO(INT1a)与过氧自由基通过氢键相互作用形成了一个反应络合物(INT2a),其氢键键长(D3)为0.170 nm;在过渡态TS1a中,质子化TEMPO中的羟

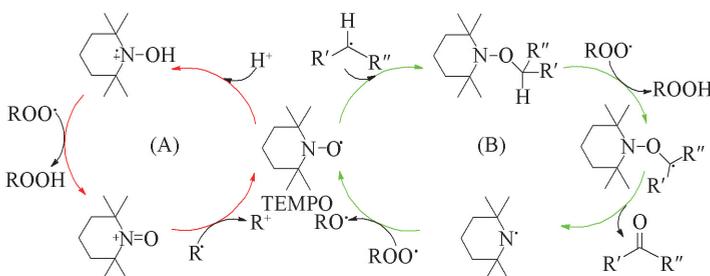
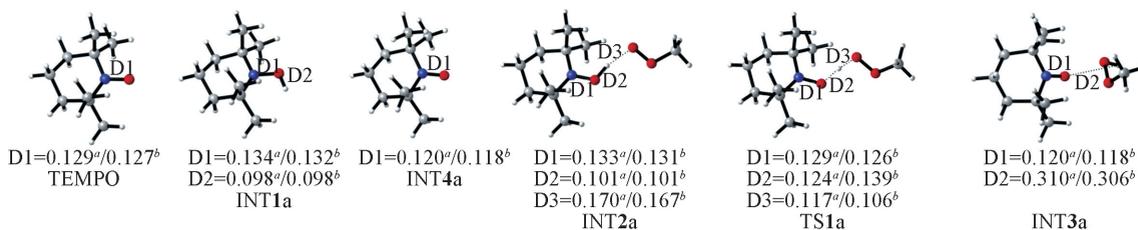


Fig.2 Mechanisms for TEMPO regeneration with (A) and without(B) acid

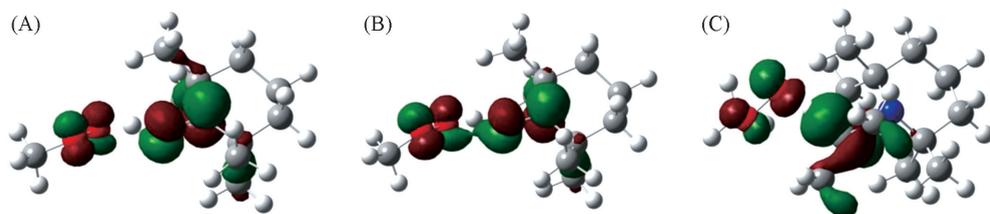


**Fig.3 Optimized geometries of the stationary points involved in acid-catalyzed TEMPO regeneration**

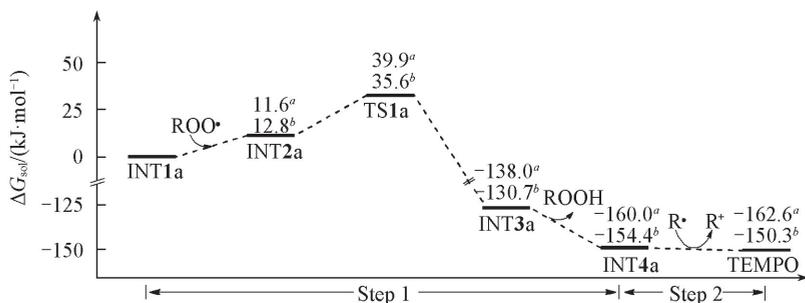
a. B3LYP; b. M06-2x. Bond lengths are in nm.

基键长(D2)被拉大到 0.124 nm, 而氢原子与过氧自由基中的末端氧原子之间的距离(D3)缩短到 0.117 nm, 表明氢正逐渐由质子化的 TEMPO 向过氧自由基转移; 在 INT3a 中, TEMPO 分子中的氧原子与被转移氢原子之间的距离(D2)被拉大到了 0.310 nm, 表明氢已经完全被转到了过氧自由基上, 生成了过氧酸. 在此过程中氧原子和氮原子之间的距离(D1)也由 INT2a 中的 0.133 nm 缩短到 INT3a 中的 0.120 nm, 说明随着氢的离去, 氧原子和氮原子之间的化学键也由 INT2a 中的单键变成了 INT3a 中的双键, 生成了羰铵鎓离子. 为了进一步确认这个氢转移过程是氢原子转移(HAT)还是质子耦合电子转移(PCET), 对过渡态 TS1a 的前线分子轨道进行了分析, 这种通过前线分子轨道来判定氢转移属性的方法近年来得到了广泛的应用, 是判断氢原子转移或质子耦合电子转移的有效方法之一<sup>[23~25]</sup>. 如图 4(A)所示, TS1a 的最高占据分子轨道(HOMO)包含了过氧自由基末端氧原子与质子化的 TEMPO 中 O—H 的氧原子的 2p 轨道, 且均与氢转移的 O…H…O 向量垂直, 而被转移的氢为典型的三中心四电子的 O—H…O 氢键中的一部分, 包含了过氧自由基末端氧原子和 TEMPO 中 O—H 键的  $\sigma$  孤对电子. 由于氢质子是在 O 原子的  $\sigma$  轨道之间转移, 而电子是在 O 原子的 2p 轨道之间转移, 说明质子和电子在不同的轨道系列之间转移, 这符合质子耦合电子转移的特征, 证实了这个氢转移是质子耦合电子转移, 而不是氢原子转移.

第二步: 电子转移过程. 羰铵鎓离子与烷烃自由基之间发生了电子转移, 即羰铵鎓离子得到了一个来自烷烃自由基的电子而变成了活性的 TEMPO, 而烷烃自由基则因为失去了一个电子而变成了碳正离子. 如图 3 所示, INT3a 在得到一个电子之后, C—N 键键长由 0.120 nm 增大至 0.129 nm, 说明重新生成了 TEMPO. 由于直接比较 INT3a 和 TEMPO 的能量没有意义, 所以图 5 给出了电子转移前后总



**Fig.4 Highest occupied molecular orbitals for TS1a optimized at B3LYP (A) and M06-2x (B) methods and the singly occupied molecular orbital of TS1b at M06-2x (C) method**



**Fig.5 Free energy profile for acid-catalyzed TEMPO regeneration**

a. B3LYP; b. M06-2x.

体系的能量值, 通过比较发现, 这一过程放热 2.6 kJ/mol, 在热力学上是有利的. 如图 5 所示, 从能量上看, 质子耦合电子转移过程是反应的决速步骤, 反应的活化能是 INT1a 与 TS1a 之间的能量差, 即 39.9 kJ/mol; 热力学上该过程放热 138.0 kJ/mol. 从热力学上看, 电子转移是个放热过程, 放热 2.6 kJ/mol. 综上, 总反应的活化能就是质子耦合电子转移过程的活化能, 即 39.9 kJ/mol.

近年来, 除了 B3LYP 以外, M06-2x 泛函也广泛用于有机化学反应机理的理论研究<sup>[26-29]</sup>. 为了考察不同泛函对几何结构以及能量造成的影响, 选取了 M06-2x 泛函并结合 6-31+G\* 基组对上述反应势能面上所有驻点的几何结构进行了重新优化. 由图 3 可见, 用这两种泛函优化得到的稳定点的几何结构非常相近, 但过渡态 TS1a 的结构则稍有不同, 从能量上看, M06-2x 方法下质子耦合电子转移过程的活化能为 35.6 kJ/mol, 明显低于 B3LYP 方法下的相应值. 文献[21,30]报道质子化的 TEMPO 与过氧自由基反应的速率接近于  $1 \times 10^8 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , 几乎达到了扩散的极限, 利用阿伦尼乌斯公式将其转换成反应的活化能, 其数值应低于 38.8 kJ/mol. 将其与本文计算获得的活化能进行比较发现, 相比于 B3LYP 泛函, 基于 M06-2x 泛函获得的势能面对应的活化能与实验值更加吻合, 说明 M06-2x 泛函比 B3LYP 泛函更适合于优化所研究体系的几何结构. 这一结论为后续研究类似体系时选择更为精准的泛函提供了重要的依据和参考.

## 2.2 无酸环境下的反应机理

对于所研究体系, M06-2x 泛函的结果比 B3LYP 更为精确, 所以仅选取 M06-2x 泛函并结合 6-31+G\* 基组来进行几何结构优化. 计算结果表明, 无酸参与的情况下再生过程包含了 4 个反应步骤, 即烷氧胺 (Alkoxyamine) 的生成、 $\beta$ -氢转移、碳中心自由基的解离和 TEMPO 的再生, 这一反应机理[图 2 (B)]与 Denisov 循环相吻合. 优化驻点的几何结构见图 6, 势能面见图 7.

第一步: 烷氧胺的生成. 根据文献[4]报道, TEMPO 不能直接与过氧自由基反应, 但是可以与烷烃自由基发生自由基耦合反应. 在确定 TEMPO 与异丙基自由基耦合生成烷氧胺 (INT1b) 的势能面时,

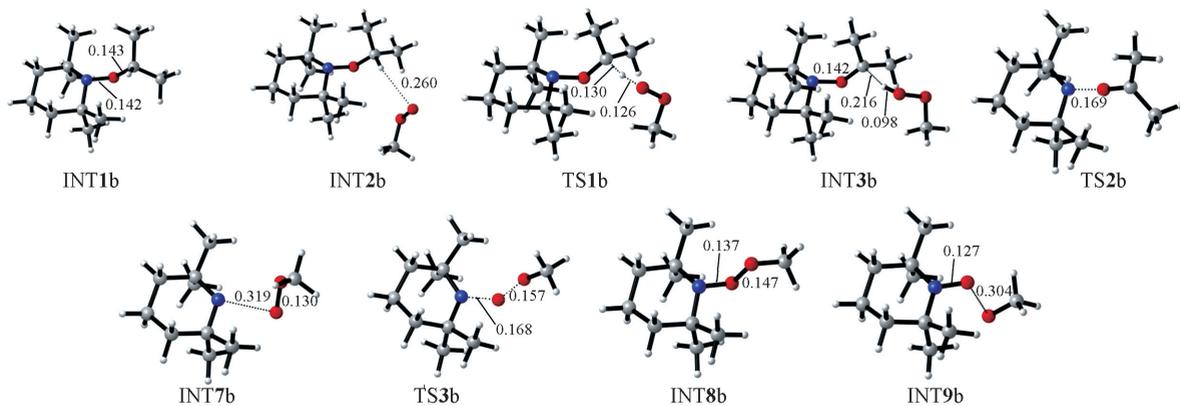


Fig.6 Optimized geometries of the stationary points for TEMPO regeneration involved in Denisov cycle

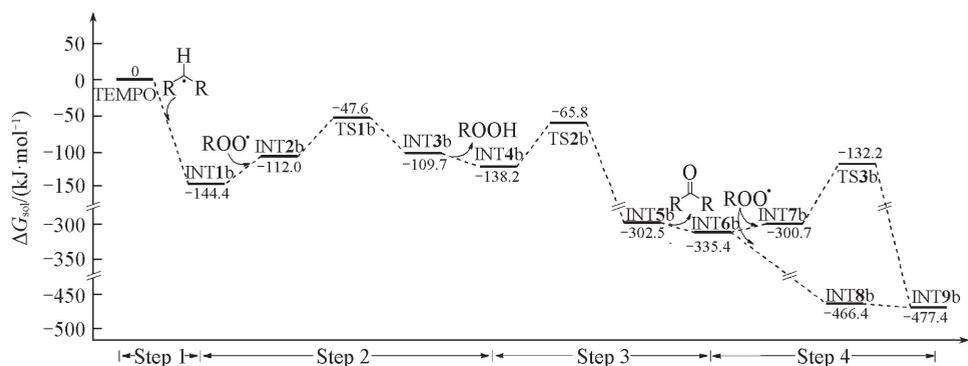


Fig.7 Free energy profile for TEMPO regeneration involved in Denisov cycle

无论是直接优化还是扫描, 均无法获得对应的过渡态结构. 结合势能面信息, 可认为这是一个无势垒的放热过程, 放热 144.4 kJ/mol, 所以反应速度会非常快, 这与报道的 TEMPO 与一些典型碳自由基反应速度较快的实验现象一致<sup>[31]</sup>.

第二步:  $\beta$ -氢原子转移. 烷氧胺可与一分子的过氧自由基发生  $\beta$ -氢转移反应, 生成过氧酸和一个碳中心自由基. 在烷氧胺和过氧自由基形成的反应复合物(INT2b)中, 过氧自由基中的氧原子距离  $\beta$ -氢原子间的距离为 0.260 nm, 适合于氢原子转移. 在过渡态 TS1b 中, C—H 键被增大至 0.130 nm, 而氢原子和氧原子之间的距离被缩短到 0.126 nm, 显示出氢原子正在朝向氧原子转移. 在 INT3b 中, C—H 键已经完全断裂, 碳原子与氢原子之间的距离为 0.216 nm, 氢原子和氧原子之间的距离已经缩短至 0.098 nm, 形成了共价单键, 这些变化说明氢核已经完全由烷氧胺转移到了过氧自由基上, 生成了过氧酸和一个碳中心自由基. 如图 4(C) 所示, 单占据的分子轨道(SOMO)显示过氧自由基末端氧原子的 2p 轨道与 C—H 键的方向相同, 且都平行于氢转移的方向, 使氧原子的 2p 轨道能靠近 C—H 键, 接受转移过来的电子, 这符合氢原子转移的典型特征<sup>[23]</sup>, 说明这一步是氢原子转移过程. 在此过程中, 一分子的过氧自由基被清除掉. 从动力学上看, 这一步的活化能是 INT1b 与 TS1b 之间的能量差, 即 96.8 kJ/mol, 热力学方面, 该步反应吸热约 6.8 kJ/mol, 说明这步反应的速度会相对较慢.

第三步: 碳中心自由基的解离. 第二步生成的碳中心自由基可发生  $\beta$ -断裂, 即 C—O 键断裂, 解离成一个羰基化合物和一个氮中心自由基(TEMP $\cdot$ ). 反应过程中, N—O 键键长被逐渐拉大, 当拉长至 0.169 nm 时形成了过渡态(TS2b), 最终 N—O 键完全断开生成了一个羰基化合物和 TEMP $\cdot$ . 动力学上这一步反应的活化能为 72.4 kJ/mol, 热力学上反应放热 197.2 kJ/mol, 说明这一步反应较第二步反应更易发生.

第四步: TEMPO 的再生. 第三步生成的 TEMP $\cdot$  可以与一分子的过氧自由基反应, 再生 TEMPO. 计算结果显示, 这一步骤可能有两种不同的反应路径, 第一种是过氧自由基的末端氧原子直接转移给 TEMP $\cdot$  的氮原子上, 在 INT7b 中, 过氧自由基中的末端氧原子与 TEMP $\cdot$  的氮原子间的距离为 0.319 nm, 随后该氧原子逐渐向氮原子靠近, 当氧原子和氮原子之间的距离缩短到 0.168 nm 时到达了 TS3b, 同时两个氧原子之间的距离也被拉长至 0.157 nm. 在产物复合物 INT9b 中, 两个氧原子之间的距离是 0.304 nm, 说明 O—O 键已经完全断裂, 氧原子和氮原子间的距离为 0.127 nm, 与图 3(A) 中 TEMPO 分子的 N—O 键键长相同, 说明重新生成了 TEMPO. 这一过程在动力学上需要克服超过 200 kJ/mol 的能垒, 反应不易发生. 而第二种反应路径是 TEMP $\cdot$  自由基直接与过氧自由基耦合, 生成 INT8b, 随后 INT8b 经过 N—O 键的断裂生成 TEMPO. 从能量上看这一反应路径是无势垒的放热过程, 比第一种路径更为有利. 所以 TEMPO 的再生过程遵循第二种反应路径.

通过上面对反应机理的讨论, 发现 TEMPO 再生循环发生一次, 就能够清除掉两分子的过氧自由基, 充分揭示了 TEMPO 具有较高的抗氧化效率的化学本质. 如图 7 所示, 计算获得的反应活化能是 INT1b 与 TS1b 的能量差, 即 96.8 kJ/mol, 显著低于其它反应机理对应的活化能(最低值为 150 kJ/mol), 说明当前这一反应机理比其它机理更有优势.

### 2.3 两种反应机理的比较

将两种不同的反应机理进行比较, 发现酸环境下的 TEMPO 消除过氧自由基的反应活化能是 35.6 kJ/mol, 比无酸参与的活化能(96.8 kJ/mol)低很多, 说明酸性环境更有利于反应进行. 有酸参与和无酸参与的反应中, 决速步骤分别是过氧自由基夺取 O—H 键和 C—H 键中的 H, O—H 键解离能要低于 C—H 键解离能, 说明破坏 C—H 键需要克服更高的能垒, 解释了酸环境下的 TEMPO 消除过氧自由基的反应活化能低于无酸参与的活化能的结论.

## 3 结 论

采用 B3LYP 和 M06-2x 两种泛函研究了在有酸和无酸条件下 TEMPO 捕获过氧自由基的反应机理. 通过对比发现, M06-2x 泛函的计算结果比 B3LYP 的结果更接近实验值, 表明 M06-2x 泛函更适合于当前的研究体系. M06-2x 泛函的计算结果表明, 在酸参与下, 质子化的 TEMPO 分子与过氧自由基发生

质子耦合电子转移过程,生成的羰胺鎓离子与烷烃自由基发生电子转移,再生 TEMPO. 在反应过程中,决速步骤为质子耦合电子转移过程,总反应的吉布斯自由能垒为 35.6 kJ/mol. 无酸条件下的反应包括烷氧胺的生成、 $\beta$ -氢原子转移、碳中心自由基的解离和 TEMPO 的再生 4 个基本反应步骤,总反应的吉布斯自由能垒的计算值为 96.8 kJ/mol,较其它可能反应机理的活化能都低,说明当前这一机理是动力学上最有利的,但是与酸环境的反应相比处于劣势. 本文研究结果与实验现象相符,为设计新型高效的受阻胺光稳定剂提供了相关理论支持.

### 参 考 文 献

- [ 1 ] Ingold K. U., Pratt D. A., *Chem. Rev.*, **2014**, 114(18), 9022—9046
- [ 2 ] Burton G. W., Ingold K. U., *Acc. Chem. Res.*, **1986**, 19(7), 194—201
- [ 3 ] Foti M. C., *J. Pharm. Pharmacol.*, **2007**, 59(12), 1673—1685
- [ 4 ] Brownlie I. T., Ingold K. U., *Can. J. Chem.*, **1967**, 45(20), 2427—2432
- [ 5 ] Bolsman T. A. B. M., Blok A. P., Frijns J. H. G., *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas*, **1978**, 97(12), 310—312
- [ 6 ] Gijsman P., *Photostabilisation of Polymer Materials*, In *Photochemistry and Photophysics of Polymer Materials*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, **2010**, 627—679
- [ 7 ] Allen N. S., *Chem. Soc. Rev.*, **1986**, 15(3), 373—404
- [ 8 ] Brede O., Beckert D., Windolph C., Gottinger H. A., *J. Phys. Chem. A*, **1998**, 102(9), 1457—1464
- [ 9 ] Pospíšil J., *Aromatic and Heterocyclic Amines in Polymer Stabilization*, In *Adv. Polym. Sci.*, Springer, Berlin, **1995**, 87—189
- [ 10 ] Geuskens G., Nedelkos G., *Polym. Degrad. Stabil.*, **1987**, 19(4), 365—378
- [ 11 ] Sedlář J., Petruj J., Pác J., Navrátil M., *Polymer*, **1980**, 21(1), 5—7
- [ 12 ] Wiles D. M., Tovborg Jensen J. P., Carlsson D. J., *Pure and App. Chem.*, **1983**, 55(10), 1651—1659
- [ 13 ] Gugumus F., *Polym. Degrad. Stabil.*, **1991**, 34(1—3), 205—241
- [ 14 ] Gryn'ova G., Ingold K. U., Coote M. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134(31), 12979—12988
- [ 15 ] Rossi I., Venturini A., Zedda A., *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121(34), 7914—7917
- [ 16 ] Stipa P., *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, **2001**, 2(9), 1793—1797
- [ 17 ] Goldstein S., Samuni A., *J. Phys. Chem. A*, **2007**, 111(6), 1066—1072
- [ 18 ] Klemchuk P. P., Gande M. E., Cordola E., *Polym. Degrad. Stabil.*, **1990**, 27(1), 65—74
- [ 19 ] Barton D. H. R., Le Gloahec V. N., Smith J., *Tetrahedron Lett.*, **1998**, 39(41), 7483—7486
- [ 20 ] Hodgson J. L., Coote M. L., *Macromol.*, **2010**, 43(10), 4573—4583
- [ 21 ] Haidasz E. A., Meng D., Amorati R., Baschieri A., Ingold K. U., Valgimigli L., Pratt D. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, 138(16), 5290—5298
- [ 22 ] Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., Scuseria G. E., Robb M. A., Cheeseman J. R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G. A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H. P., Izmaylov A. F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J. L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery J. J. A., Peralta J. E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J. J., Brothers E., Kudin K. N., Staroverov V. N., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J. C., Iyengar S. S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam J. M., Klene M., Knox J. E., Cross J. B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R. E., Yazyev O., Austin A. J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J. W., Martin R. L., Morokuma K., Zakrzewski V. G., Voth G. A., Salvador P., Dannenberg J. J., Dapprich S., Daniels A. D., Farkas Ö., Foresman J. B., Ortiz J. V., Cioslowski J., Fox D. J., *Gaussian 09, Revision C.01*, Gaussian Inc., Wallingford CT, **2009**
- [ 23 ] Mayer J. M., Hrovat D. A., Thomas J. L., Borden W. T., *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124(37), 11142—11147
- [ 24 ] Migliore A., Polizzi N. F., Therien M. J., Beratan D. N., *Chem. Rev.*, **2014**, 114, 3381—3465
- [ 25 ] Li J., Zhou S., Zhang J., Schlangen M., Usharani D., Shaik S., Schwarz H., *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, 138, (35) 11368—11377
- [ 26 ] Guo X. K., Zhang L. B., Wei D., Niu J. L., *Chem. Sci.*, **2015**, 6(12), 7059—7071
- [ 27 ] Qiao Y., Chen X., Wei D., Chang J., *Scientific Rep.*, **2016**, 6, 38200
- [ 28 ] Wang Y., Wu B., Zhang H., Wei D., Tang M., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2016**, 18(29), 19933—19943
- [ 29 ] Cheng X. L., Li Y. J., Zhao Y. Y., Liu Y. J., *Chem. J. Chinese Universities*, **2018**, 39(3), 521—529(程学礼, 李衍军, 赵燕云, 刘永军. 高等学校化学学报, **2018**, 39(3), 521—529)
- [ 30 ] Valgimigli L., Amorati R., Petrucci S., Pedulli G. F., Hu D., Hanthorn J. J., Pratt D. A., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, 48(44), 8348—8351
- [ 31 ] Sobek J., Martschke R., Fischer H., *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123(12), 2849—2857

## Reaction Mechanism of the Elimination of Peroxyl Radical by TEMPO<sup>†</sup>

CHEN Junchao<sup>1</sup>, YAO Yuan<sup>1\*</sup>, ZHANG Hui<sup>2</sup>

(1. *Key Laboratory of Critical Materials Technology for New Energy Conversion and Storage, Ministry of Industry and Information Technology, School of Chemistry and Chemical Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150080, China;*  
2. *College of Chemical and Environmental Engineering, Harbin University of Science and Technology, Harbin 150080, China*)

**Abstract** Density functional theory (DFT), Møller-Plesset (MP) and frontier molecular orbital methods were employed to investigate the fundamental reaction mechanism of the elimination of peroxy radical by 2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxyl (TEMPO) with and without weak acid environment. The results showed that the calculated result from M06-2x method is in more agreement with the relative experimental results than that from B3LYP method, suggesting that the former is more suitable for the present system. With weak acid environment, the protonated TEMPO undergoes proton coupled electron transfer and electron transfer to eliminate peroxy radical and get the regeneration. Without acid environment, the elimination of peroxy radical by TEMPO consists of four steps, the formation of alkoxyamine,  $\beta$ -hydrogen atom transfer, the decomposition of carbon radical, and the regeneration of TEMPO. After the energy calculations, the activation free energy of the elimination of peroxy radical by TEMPO with weak acid environment is calculated to be 35.6 kJ/mol, much lower than 96.8 kJ/mol without weak acid environment, showing that weak acid environment is more favorable for the reaction and this phenomenon has also been reasonably explained.

**Keywords** 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-oxyl (TEMPO); Peroxyl radical; Antioxidation

(Ed.: Y, Z, S)

<sup>†</sup> Supported by the Natural Science Foundation of the Heilongjiang Province, China (No.B201301)