

• 研究论文 •

## CH<sub>2</sub>=CHCl 与 O(<sup>3</sup>P)反应的理论研究

胡武洪\* 申伟

(涪陵师范学院化学系 重庆涪陵 408003)

**摘要** 用量子化学密度泛函理论和 QCISD (Quadratic configuration interaction calculation)方法, 对 O(<sup>3</sup>P)与 CH<sub>2</sub>CHCl 的反应进行了理论研究. 在 UB3LYP/6-311++G(d,p), UB3LYP/6-31++G(3df, 3pd)计算水平上, 优化了反应物、产物、中间体和过渡态的几何构型, 并在 UQCISD(T)/6-311++G(2df,2pd)水平上计算了单点能量. 为了确证过渡态的真实性, 在 UB3LYP/6-311++G(3df,3pd)水平上进行了内禀坐标(IRC)计算和频率分析, 并确定了反应机理. 研究结果表明, 反应主要产物为 CH<sub>2</sub>CHO 和 Cl.

**关键词** CH<sub>2</sub>=CHCl; O(<sup>3</sup>P); 反应机理密度泛函理论; 密度泛函理论

## Theoretical Study on Reaction between O(<sup>3</sup>P) and CH<sub>2</sub>=CHCl

HU, Wu-Hong\* SHEN, Wei

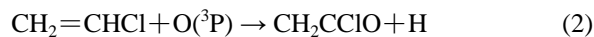
(Department of Chemistry, Fuling Normal College, Fuling, Chongqing 408003)

**Abstract** By means of the density functional theory and QCISD (Quadratic configuration interaction calculation) methods, the reaction between O(<sup>3</sup>P) and CH<sub>2</sub>=CHCl has been studied. The geometries for the reactants, products, intermediates and transition states have been completely optimized at UB3LYP/6-311++G(d,p), UB3LYP/6-311++G(3df,3pd) computational levels. All the transition states have been verified by the vibrational analysis and the internal reaction coordinate calculations. The mechanism of the reaction has been confirmed. In view of energies, the channel of forming the products CH<sub>2</sub>=CHO+Cl is more favorable than the other channels.

**Keywords** CH<sub>2</sub>=CHCl; O(<sup>3</sup>P); reaction mechanism; density functional theory

臭氧层耗损是人类面临的重要环境问题, 大气中耗损臭氧的化学物质很多, 碳氟氯烃类(CFCs)物质对大气臭氧层的破坏作用已是不争的事实<sup>[1,2]</sup>. CH<sub>2</sub>=CHX (X=F, Cl)对臭氧层有相当的破坏作用, 由于其可与大气对流层以及中低平流层中存在的 O(<sup>3</sup>P)等自由基发生反应<sup>[3]</sup>, 使 CH<sub>2</sub>=CHX (X=F, Cl)在大气中的寿命受到重要影响, 因此研究其反应机理具有重要的意义. Furbayashi 等<sup>[4]</sup>和 Washida 等<sup>[5]</sup>对 CH<sub>2</sub>=CHX (X=F, Cl)与 O(<sup>3</sup>P)的反应进行了实验研究. 2001 年 Inomata 等<sup>[6]</sup>在 323~357 nm 紫外光的作用下, 通过对 O(<sup>3</sup>P)+CH<sub>2</sub>CHCl 反应的研究, 推测 CH<sub>2</sub>=CHCl 在大气中可能

存在如下反应:



Furbayashi 等<sup>[4]</sup>在实验中检测到 CHClCHO, CH<sub>2</sub>CHO 和 CH<sub>2</sub>CClO 等物质, 这些物质的生成表明确实存在反应(1), (2)和(3). 本文用量子化学方法, 对 O(<sup>3</sup>P)+CH<sub>2</sub>C-HCl 的反应进行理论计算, 研究其反应机理.

\* E-mail: weis073@163.com

Received September 17, 2004; revised January 11, 2005; accepted February 16, 2005.

重庆市教委科学技术研究(No. 031303)资助项目.

## 1 计算方法

量子化学方法已广泛用于化学反应机理的研究<sup>[7,8]</sup>. 本文用量子化学密度泛函理论(DFT)<sup>[9,10]</sup>和UQCISD<sup>[11]</sup>方法, 分别在 UB3LYP/6-311++G(d,p), UB3LYP/6-31++G(3df,3pd)计算水平上优化了反应物、产物、中间体和过渡态的几何构型, 并在 UB3LYP/6-311++G(3df,3pd)水平上进行了频率分析, 获得了零点振动能. 在相同水平计算了内禀坐标(IRC)<sup>[12,13]</sup>, 确证了中间体和过渡态的真实性. 同时, 计算了中间体和过渡态的波函数, 在此基础上用 AIM2000 程序包<sup>[14,15]</sup>计算了成键临界点(BCP)、成环临界点(RCP)及其电荷密度( $\sigma$ ). 为了获得更精确的能量, 我们还在 UQCISD(T)/6-311++G(2df,2pd)

水平计算了各驻点的单点能量.

## 2 结果与讨论

图 1 给出了在 UB3LYP/6-311++G(3df,3pd)水平上全优化的反应物(Re)、产物(P)、中间体(IM)和过渡态(TS)的几何构型及结构参数. 反应过程的中间体和过渡态的电荷密度等高线图见图 2. 图 3 为反应过程的势能面剖面图. 表 1 列出了各种计算水平下得到的能量和以反应物为参比的相对能量( $\Delta E_{\text{QCISD(T)}}$ ) 以及各驻点的部分振动频率. 表 2 列出了中间体和过渡态部分成键临界点和成环临界点的电荷密度, 势能面上各过渡态的活化能见表 3.

表 1 各驻点的能量、相对能量及部分振动频率

Table 1 Total energies and relative energies at the critical points of potential energy surface and vibrational frequencies

Species	$E_{\text{total/a.u.}}$		$\Delta E/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$		Frequency/ $\text{cm}^{-1}$	
	B3LYP/6-311++ G(d,p)+ZPE	3LYP/6-311++ G(3df,3pd)+ZPE	QCISD(t)/6-311++ G(2df,2pd)	QCISD (2df,2pd)	$\nu_1$	$\nu_2$
<b>Re</b>	-613.28749	-613.30006	-612.53002	0		
<b>1IM1</b>	-613.29057	-613.32020	-612.54021	-26.75	86.2	229.92
<b>1TS1</b>	-613.24678	-613.27196	-612.49271	97.95	678.3i	259.5
<b>1IM2</b>	-613.36988	-613.39007	-612.61633	-226.60	105.6	300.6
<b>1TS2</b>	-613.32861	-613.34101	-612.57046	-106.16	543.3i	198.2
<b>2IM1</b>	-613.33915	-613.3565	-612.56859	-101.27	203.7	251.3
<b>2TS1</b>	-613.33766	-613.35378	-612.56507	-92.02	316.1i	229.3
<b>3IM1</b>	-613.33428	-613.35007	-612.5687 8	-101.75	47.3	235.2
<b>3TS1</b>	-613.28504	-613.30145	-612.51092	50.15	1600.3i	128.6
<b>3IM2</b>	-613.34623	-613.36085	-612.57798	-125.92	137.1	268.2
<b>3TS2</b>	-613.34263	-613.35565	-612.56000	-78.72	263.0i	97.5
<b>P1</b>	-613.34734	-613.35956	-612.57956	-130.07		
<b>2TS2</b>	-613.28643	-613.30213	-612.51330	43.89	1708.0i	280.6
<b>2IM2</b>	-613.34548	-613.36092	-612.58053	-132.62	190.2	262.6
<b>2TS3</b>	-613.28364	-613.29968	-612.50340	69.89	2493.8i	203.1
<b>2TS4</b>	-613.31371	-613.32917	-612.53970	-25.41	1001.8i	271.9
<b>P2</b>	-613.32936	-613.3447864	-612.55752	-72.20		
<b>3TS3</b>	-613.28092	-613.29745	-612.50455	66.88	-2686.3i	202.8
<b>3TS4</b>	-613.27930	-613.2958679	-612.4991326	81.10	2724.1i	187.6
<b>3TS5</b>	-613.30934	-613.32618	-612.53683	-12.86	853.1i	152.6
<b>3TS6</b>	-613.30688	-613.32368	-612.53474	-12.39	875.1i	206.7
<b>P3</b>	-613.31867	-613.335409	612.54769	-46.39		
<b>P4</b>	-613.31714	-613.33387	-612.54648	-43.20		

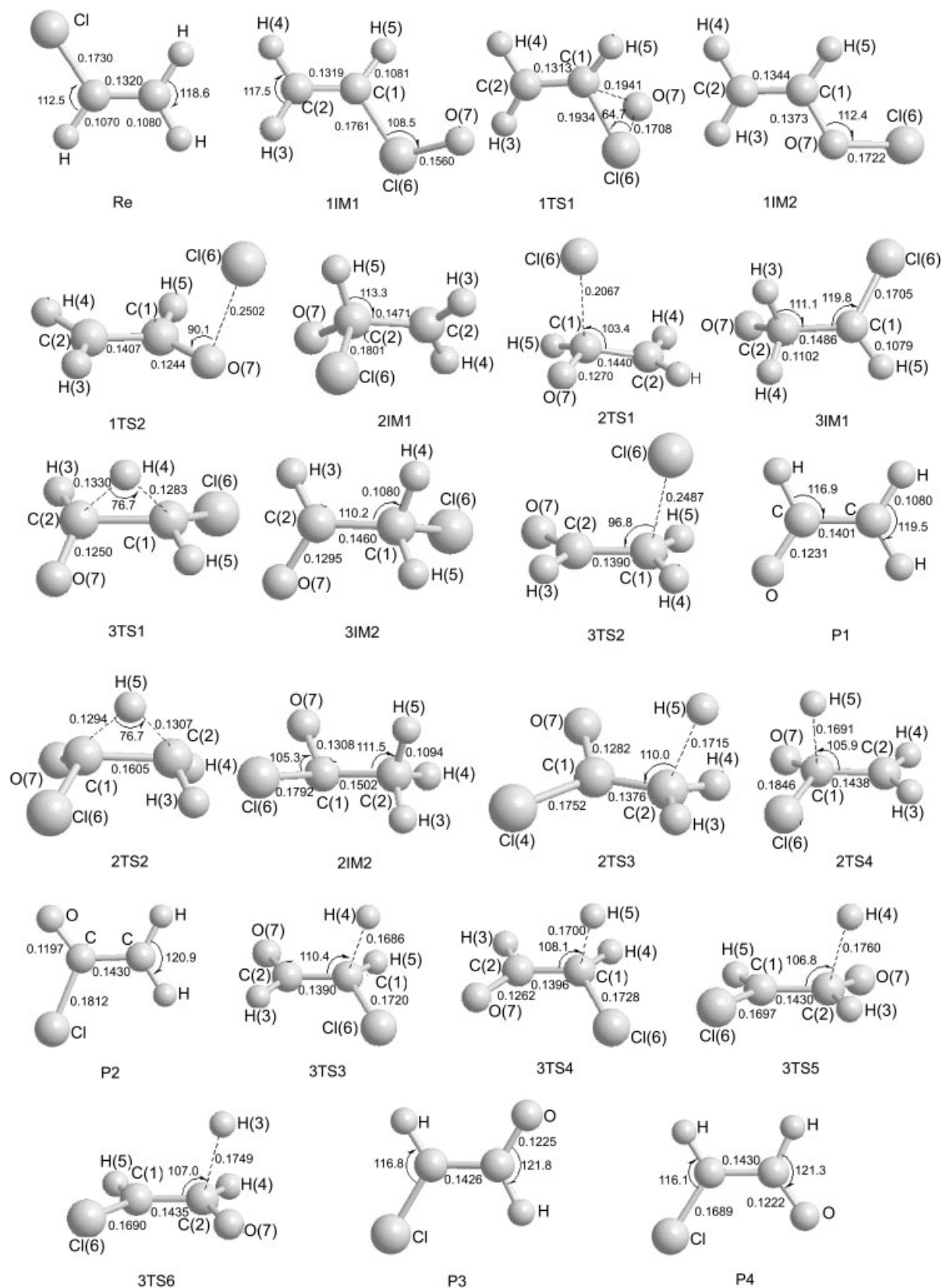


图 1 反应势能面上各驻点的几何结构

Figure 1 Geometries at the critical points of the potential energy surface  
bond length: nm; bond angle ( $^{\circ}$ )

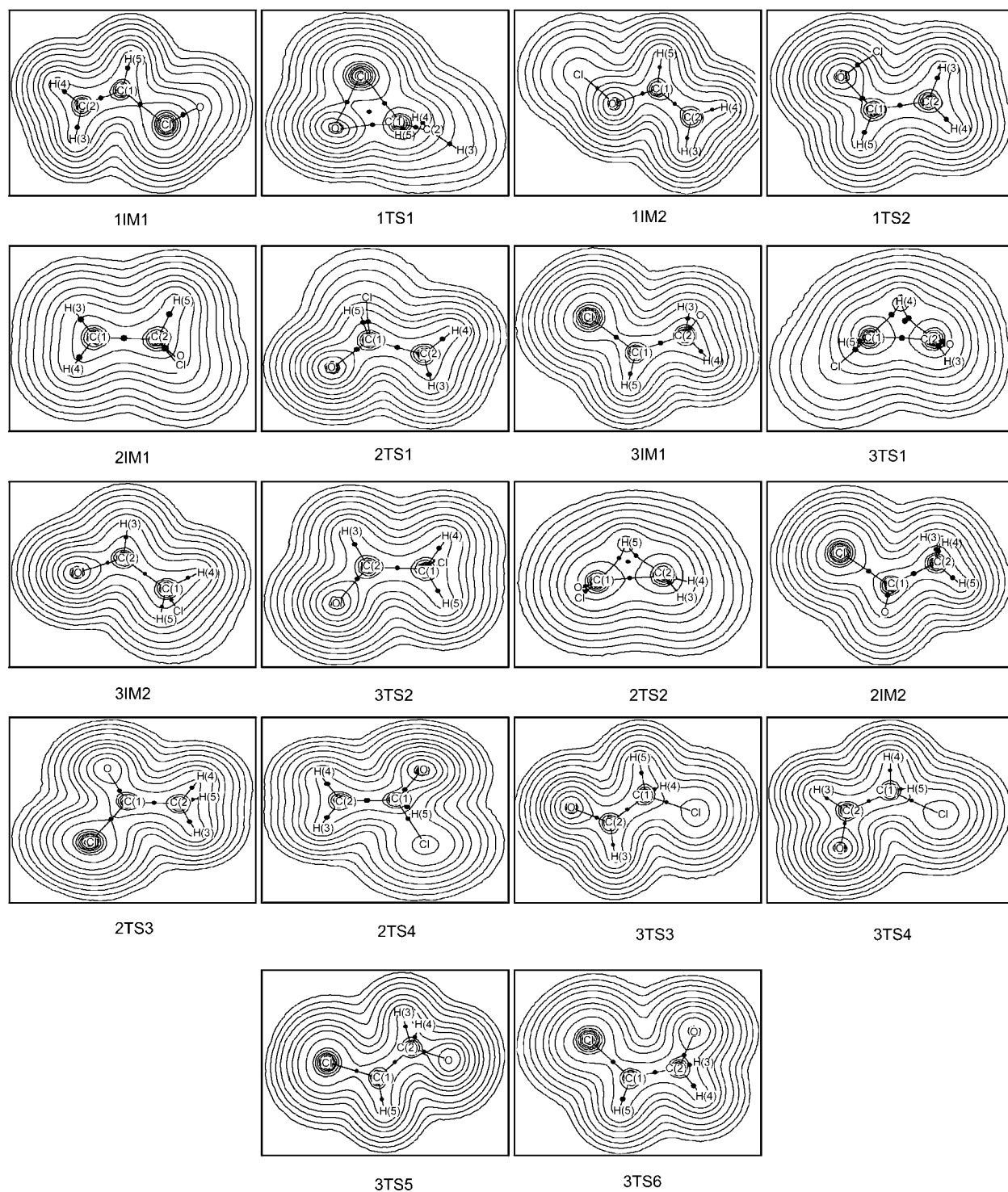


图 2 中间体和过渡态的电荷密度二维等高线图

Figure 2 Two-dimensional electron density contours of intermediates and transition states

对反应各驻点的振动分析计算表明, 所有反应中间体的力常数本征值为正, 它们是反应势能面上的稳定点. 过渡态都具有唯一虚频, 并且对其进行 IRC 计算的结果确认了这些过渡态的真实性.

## 2.1 生成 $\text{CH}_2\text{CHO}$ 和 $\text{Cl}$ 的反应

生成  $\text{CH}_2\text{CHO}$  和  $\text{Cl}$  的反应, 主要有三条反应通道.  $\text{O}(^3\text{P})$  原子首先与  $\text{Cl}$  原子结合形成中间体 **1IM1**, 然后经过过渡态 **1TS1** 得到中间体 **1IM2**, 最后  $\text{O}-\text{Cl}$  键断裂得

表2 中间体和过渡态中部分成键临界点和成环临界点的电荷密度

Table 2 Electronic densities of some selected BCPs and RCPs in intermediates and transition states

Species	BCP	RCP	Electronic densities ( $\sigma$ )	Species	BCP	RCP	Electronic densities ( $\sigma$ )
<b>1IM1</b>	O—Cl		0.28823	<b>3TS2</b>	Cl—C(1)		0.04066
	Cl—C(1)		0.20262		C(1)—C(2)		0.30805
	C(1)—C(2)		0.35968		O—C(2)		0.38024
<b>1TS1</b>		C(1)—O—Cl	0.13826	<b>2TS2</b>		C(2)—C(1)—H(5)	0.16596
	O—C(1)		0.15960		H(5)—C(1)		0.17125
	Cl—C(1)		0.17264		H(5)—C(2)		0.17073
<b>1IM2</b>	Cl—O		0.19736	<b>2IM2</b>	H(5)—C(2)		0.27950
	O—C(1)		0.28402		C(1)—C(2)		0.25223
	C(1)—C(2)		0.35948		Cl—C(1)		0.17762
<b>1TS2</b>	Cl—O		0.03512	<b>2TS3</b>	H(5)—C(2)		0.06335
	O—C(1)		0.39249		C(1)—C(2)		0.32394
	C(1)—C(2)		0.31683		Cl—C(1)		0.19886
<b>2IM1</b>	Cl—C(1)		0.12903	<b>2TS4</b>	H(5)—C(1)		0.06488
	H(5)—C(1)		0.27656		C(1)—C(2)		0.29318
	O—C(1)		0.35032		O—C(1)		0.42012
<b>2TS1</b>	Cl—C(1)		0.10010	<b>3TS3</b>	H(4)—C(1)		0.06893
	O—C(1)		0.36506		C(1)—C(2)		0.31039
	C(1)—C(2)		0.28287		Cl—C(1)		0.20979
<b>3IM1</b>	H(5)—C(1)		0.29310	<b>3TS4</b>	H(5)—C(1)		0.06763
	H(3)—C(2)		0.26988		C(1)—C(2)		0.30887
	H(4)—C(2)		0.28216		Cl—C(1)		0.20863
<b>3TS1</b>		C(2)—C(1)—H(4)	0.15867	<b>3TS5</b>	H(4)—C(2)		0.05486
	H(4)—C(1)		0.17674		C(1)—C(2)		0.29981
	H(4)—C(2)		0.15891		O—C(2)		0.38886
<b>3IM2</b>	Cl—C(1)		0.14865	<b>3TS6</b>	H(3)—C(2)		0.05655
	H(4)—C(1)		0.29555		C(1)—C(2)		0.29729
	H(5)—C(1)		0.29587		O—C(2)		0.38999

表3 各种计算水平下过渡态的活化能  $\Delta E^\ddagger$ Table 3 Activating energy  $\Delta E^\ddagger$  for transition states

Species	$\Delta E^\ddagger / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$		
	B3LYP/6-311++G**+ZPE	B3LYP/6-311++G(3df,3pd)+ZPE	QCISD(T)/6-311++G(2df,2pd)
<b>1TS1</b>	114.97	126.65	124.70
<b>1TS2</b>	108.36	128.81	120.44
<b>2TS1</b>	3.93	7.17	9.25
<b>2TS2</b>	138.42	142.79	145.16
<b>2TS3</b>	162.35	160.79	202.51
<b>2TS4</b>	66.81	71.78	75.86
<b>3TS1</b>	129.27	127.65	151.9
<b>3TS2</b>	9.37	13.67	47.20
<b>3TS3</b>	171.47	166.46	192.80
<b>3TS4</b>	175.73	170.62	207.02
<b>3TS5</b>	65.48	62.74	88.89
<b>3TS6</b>	71.93	69.28	89.36

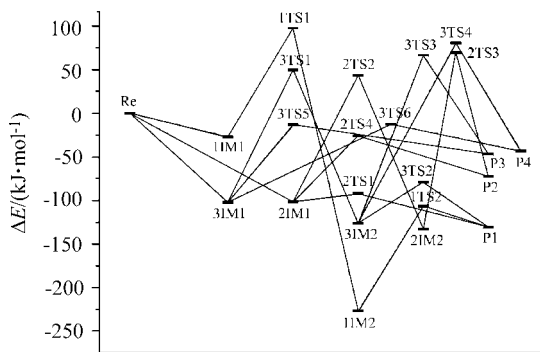


图3 反应过程的势能面剖面图

Figure 3 Energetic profile for the potential energy surface of reaction

到产物 **P1** ( $\text{CH}_2\text{CHO}+\text{Cl}$ )。在中间体 **1IM1** 和过渡态 **1TS1** 中,  $\text{C}(1)-\text{Cl}$  键长分别为 0.1761 和 0.1934 nm, 其成键临界点的电荷密度分别为 0.20262 和 0.17264。从结构上看, 过渡态 **1TS1** 中的  $\text{C}(1)-\text{O}-\text{Cl}$  三个原子是一环状结构, 经 AIM2000 程序分析也证实了这一点, 其间有一成环临界点, 其电荷密度为 0.13826。从 **1TS1** 到 **1IM2**,  $\text{C}(1)-\text{O}$  键逐渐缩短(0.1941~0.1373 nm), 成键临界点的电荷密度有所增大(0.15960~0.28402)。比较中间体 **1IM2** 和过渡态 **1TS2**,  $\text{O}-\text{Cl}$  键明显增长(0.1722~0.2502 nm), 其成键临界点的电荷密度分别为 0.19736 和 0.03512。  $\text{C}(1)-\text{O}$  键进一步缩短为 0.1244 nm。从表 1 可知, 中间体 **1IM1** 的能量比反应物 **Re** 的能量低 26.75 kJ/mol, 过渡态 **1TS1** 和 **1TS2** 的活化能( $\Delta E_{\text{QCISD(T)}}^\ddagger$ )分别为 124.70 和 120.44 kJ/mol, 产物 **P1** 的相对能量为 -130.07 kJ/mol。

第二条反应通道为,  $\text{O}^3\text{P}$  原子与  $\text{C}(1)$  原子结合形成中间体 **2IM1**, 然后经过过渡态 **2TS1** 得到产物 **P1**。与中间体 **2IM1** 比较, 过渡态 **2TS1** 中  $\text{C}(1)-\text{Cl}$  键明显增长(0.1801~0.2067 nm), 其成键临界点的电荷密度明显减小(0.12903~0.10010), 同时  $\text{C}(1)-\text{O}$  键缩短为 0.1270 nm。过渡态 **2TS1** 的活化能为 9.25 kJ/mol。最后  $\text{C}(1)-\text{Cl}$  断裂生成产物 **P1**。

在第三条反应通道中,  $\text{O}^3\text{P}$  原子与  $\text{C}(2)$  原子结合形成中间体 **3IM1**。然后经过  $\text{H}$  原子迁移的过渡态 **3TS1** 得到中间体 **3IM2**, 最后经过  $\text{Cl}$  原子离去的过渡态 **3TS2** 得到产物 **P1**。从 **3IM1**~**3TS1**~**3IM2**,  $\text{C}(2)-\text{H}(4)$  键明显增长(0.1102 nm~0.1330 nm~断裂),  $\text{C}(1)-\text{H}(4)$  键缩短为 0.1080 nm。过渡态 **3TS1** 中  $\text{C}(1)-\text{H}(4)-\text{C}(2)$  原子形成一环状结构, 其间有一成环临界点(RCP), 电荷密度为 0.15867。与 **3IM2** 比较, **3TS2** 中  $\text{C}(1)-\text{Cl}$  键增长了 0.0602 nm, 其成键临界点的电荷密度也明显减小(0.14865~0.04066)。过渡态 **3TS1** 和 **3TS2** 的活化能分

别为 151.9 和 47.20 kJ/mol。最后,  $\text{C}(1)-\text{Cl}$  键发生裂解得到产物 **P1**。

从表 3 列出的过渡态活化能和图 3 给出的反应过程的能量关系比较三条反应通道的能量, 可以看出第二条反应通道中生成过渡态 **2TS1** 所需的活化能( $\Delta E_{\text{QCISD(T)}}^\ddagger = 9.25$  kJ/mol)明显低于另两条反应通道的速率控制步骤的活化能。因此, 第二条反应通道是生成反应产物  $\text{CH}_2\text{CHO}$  和  $\text{Cl}$  的主要反应通道。

## 2.2 生成 $\text{CH}_2\text{CClO}$ 和 $\text{H}$ 的反应

生成产物 **P2** ( $\text{CH}_2\text{CClO}+\text{H}$ ) 的反应主要有两条反应通道。首先  $\text{O}^3\text{P}$  原子进攻  $\text{C}(1)$  原子, 形成中间体 **2IM1**, 然后通过  $\text{H}(5)$  原子迁移的过渡态 **2TS2** 得到中间体 **2IM2**, 最后经过  $\text{H}$  原子离去的过渡态 **2TS3** 得到产物 **P2**。与中间体 **2IM1** 比较, 过渡态 **2TS2** 中  $\text{H}(5)-\text{C}(1)$  键明显增长(0.1105~0.1294 nm), 其成键临界点的电荷密度也明显减小(0.27656~0.17125)。与过渡态 **2TS2** 比较, 中间体 **2IM2** 中的  $\text{H}(5)-\text{C}(2)$  键明显缩短(0.1307~0.1094 nm), 成键临界点的电荷密度也相应增加(0.17073~0.27950)。相对于中间体 **2IM2**, 在过渡态 **2TS3** 中的  $\text{H}(5)-\text{C}(2)$  键增长为 0.1715 nm, 其电荷密度减小为 0.06335。在这条反应途径中过渡态 **2TS2** 和 **2TS3** 的活化能分别为 145.16 和 202.51 kJ/mol, 产物 **P2** 的相对能量为 -72.20 kJ/mol。

中间体 **2IM1** 中  $\text{H}(5)$  原子从  $\text{C}(1)$  原子离去得到第二条反应通道。  $\text{H}(5)-\text{C}(1)$  键从中间体 **2IM1** 的 0.1105 nm 增长到过渡态 **2TS4** 的 0.1691 nm, 其电荷密度减小了 0.21168, 说明  $\text{H}(5)-\text{C}(1)$  键明显减弱。过渡态 **2TS4** 的活化能为 75.86 kJ/mol。最后,  $\text{H}(5)-\text{C}(1)$  键断裂得到产物 **P2**。

从表 3 可知, 在生成产物 **P2** ( $\text{CH}_2\text{CClO}+\text{H}$ ) 的第一条反应通道中速率控制步骤为 **2IM2** 到 **2TS3**, 其活化能为 202.51 kJ/mol, 而在第二条反应通道中, 生成过渡态 **2TS4** 所需的活化能( $\Delta E_{\text{QCISD(T)}}^\ddagger = 75.86$  kJ/mol)明显低于第一条反应通道速率控制步骤的活化能。因此, 第二条反应通道是生成反应产物  $\text{CH}_2\text{CClO}$  和  $\text{H}$  的主要反应通道。

## 2.3 生成 $\text{CHClCHO}$ 和 $\text{H}$ 的反应

该反应主要有四条反应通道。首先  $\text{O}^3\text{P}$  原子直接进攻  $\text{C}(2)$  原子形成中间体 **3IM1**, 然后发生  $\text{H}(4)$  原子从 **3IM1**~**3TS1**~**3IM2** 迁移, 最后  $\text{H}(4)$  和  $\text{H}(5)$  原子分别断裂得到具有顺反异构的两种产物(*trans*- $\text{CHClCHO}$  和 *cis*- $\text{CHClCHO}$ )。与中间体 **3IM2** 比较, 过渡态 **3TS3** 和 **3TS4** 中的  $\text{C}(1)-\text{H}(4)$  键及  $\text{C}(1)-\text{H}(5)$  键分别增长到 0.1686 和 0.1700 nm, 而成键临界点的电荷密度分别减

小为 0.06893 和 0.06763. 两个过渡态的活化能分别为 192.80 和 207.02 kJ/mol. 随着 C(1)—H(4)键及 C(1)—H(5)键的继续增长, 最终断裂得到产物 **P3** (*trans*-CHClCHO+H)和 **P4** (*cis*-CHClCHO+H).

同理, 中间体 **3IM1** 中的 H(3)和 H(4)原子分别离去也可得到产物 **P3** 和 **P4**. 在过渡态 **3TS5** 和 **3TS6** 中, C(2)—H(4)键及 C(2)—H(3)键分别为 0.1760 和 0.1749 nm, 其成键临界点的电荷密度分别为 0.05486 和 0.05655. 两个过渡态的活化能分别为 88.89 和 89.36 kJ/mol. 产物 **P3**和 **P4**的相对能量分别为-46.39 和-43.20 kJ/mol.

从表 3 和图 3 可以看出, 生成反式产物 **P3** (*trans*-CHClCHO)的两条反应通道中, 经由 **Re**~**3IM1**~**3TS5**~**P3** (*trans*-CHClCHO+H) 通道是主要通道. 而在生成顺式产物 **P4** (*cis*-CHClCHO+H) 的两条反应通道中, 经由 **Re**~**3IM1**~**3TS6**~**P4** (*cis*-CHClCHO+H) 通道是主要通道.

### 3 结论

前面的讨论表明, O(<sup>3</sup>P)与 CH<sub>2</sub>=CHCl 可以经过十二个过渡态, 九条反应通道进行反应, 主要生成三种产物 CH<sub>2</sub>CHO+Cl, CH<sub>2</sub>CClO+H 和 CHClCHO+H. 其中经过 **Re**~**2IM1**~**2TS1**~**P1** (CH<sub>2</sub>CHO+Cl)的通道活化能最低, 仅为 9.25 kJ/mol. 所以, O(<sup>3</sup>P)与 CH<sub>2</sub>=CHCl 的反应主要得到 CH<sub>2</sub>CHO+Cl, 与实验结果<sup>[6]</sup>相符.

### References

- Wayne, R. P. *The Chemistry of Atmospheres*, Oxford University Press, Oxford, **1985**.
- Schiff, H. I. *Applied Atomic Collision Physics*, Academic Press, London, **1982**.
- Inoue, G.; Akimoto, H. *J. Chem. Phys.* **1981**, *74*, 425.
- Furbayashi, M.; Brdier, I.; Inomata, S.; Washida, N.; Yamashita, K. *J. Chem. Phys.* **1997**, *106*, 6302.
- Washida, N.; Furbayashi, M.; Imamura, T.; Bridier, I.; Miyoshi, A. *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 6998.
- Inomata, S.; Bridier, I.; Furbayashi, M.; Imamura, T.; Inoue, G. *J. Chem. Phys.* **2001**, *105*, 7559.
- Li, M.; Shen, W.; Tang, D. Y. *Acta Chim. Sinica* **2003**, *61*, 1251 (in Chinese).  
(李明, 申伟, 唐典勇, 化学学报, **2003**, *61*, 1251.)
- Hu, W. H.; Shen, W.; Li, M. *Acta Chim. Sinica* **2004**, *62*, 854 (in Chinese).  
(胡武洪, 申伟, 李明, 化学学报, **2004**, *62*, 854.)
- Beck, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- Parr, R. G.; Yang, W. *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, Oxford, **1989**.
- Pople, J. A.; Head-Gordon, M.; Raghavachari, K. *J. Chem. Phys.* **1987**, *87*, 5968.
- Gonzalez, C.; Schlegel, H. B. *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 2154.
- Gonzalez, C.; Schlegel, H. B. *J. Chem. Phys.* **1990**, *94*, 5523.
- Bader, R. F. W. *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, Clarendon Press, Oxford, **1990**.
- Biegler-König, F.; Nguyen-Dang, T. T.; Tal, Y.; Bader, R. F. W. *J. Phys. B* **1981**, *14*, 2739.

(A0409178 SONG, J. P.)