

CF₃C(O)O₂ + HO₂ 反应机理的理论研究

周玉芝^{1,2}, 张绍文¹, 李前树¹

(1. 北京理工大学物理化学研究所, 北京 100081; 2. 北京教育学院化学系, 北京 100044)

摘要 用量子化学密度泛函方法, 在CCSD(T)/cc-pVDZ//B3LYP/6-31 + G(*d,p*)水平上研究了氟代乙酰过氧自由基[CF₃C(O)O₂]和氢过氧自由基(HO₂)的反应机理. 研究表明, 反应物优先生成能量低的单态反应络合物, 进而经过相对较低的反应势垒生成臭氧和氟代羧酸, 即CF₃C(O)O₂ + HO₂ → CF₃C(O)OH + O₃为主要反应. 该结论与实验结果一致.

关键词 氟代酰基过氧自由基; 氟代羧酸; DFT; 反应机理

中图分类号 O641

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2006)08-1496-04

近年来, 人们在鱼类及哺乳动物体内发现了具有生物蓄积性的长链氟代羧酸[C_nF_{2n+1}C(O)OH, *n* = 6 ~ 12]. 动物试验表明, 长链氟代羧酸可能影响细胞间信息传递及诱发癌变. 由于自然界不存在长链氟代羧酸, 而且人们也不直接生产和使用长链氟代羧酸, 环境中长链氟代羧酸的来源已成为令人关注的问题^[1~4]. Sulbaek等^[5,6]提出环境中的氟代酰基过氧自由基与氢过氧自由基之间的化学反应可能是长链氟代羧酸的重要来源. 他们通过实验研究了C_nF_{2n+1}C(O)O₂ (*n* = 1 ~ 4)与氢过氧自由基的反应, 发现的确有氟代羧酸生成.

由于目前实验研究这类双自由反应体系存在很大难度, 并有很多不确定因素^[7], 因此人们对氟代酰基过氧自由基与氢过氧自由基之间的反应机理还不甚了解. 本文利用量子化学方法, 研究氟代乙酰过氧自由基与氢过氧自由基之间的化学反应机理, 并解释了实验现象.

1 计算方法

考虑到本研究体系分子的大小, 采用了DFT中的B3LYP方法, 在6-31 + G(*d,p*)基组下对反应势能面上的反应物、产物、中间体和过渡态的几何构型进行了全优化, 并在相同理论水平下进行了振动频率分析. 振动频率计算结果表明, 优化所得反应物、产物及中间体均无虚频, 而各过渡态有且仅有一个虚频.

为了获得比较准确的反应势垒和反应热数值, 采用CCSD(T)/cc-pVDZ方法对B3LYP/6-31 + G(*d,p*)的结构进行了单点能计算. 所有的计算工作均用Gaussian 03程序完成^[8].

2 结果与讨论

2.1 反应机理

对于双自由基的反应体系, 总的自旋多重度可以是1或3. 图1为B3LYP/6-31 + G(*d,p*)水平上反应中各驻点的平衡几何构型. 表1中给出了各驻点的最低频率和零点能.

图2为单、三态下考虑零点能校正的CCSD(T)/cc-pVDZ//B3LYP/6-31 + G(*d,p*)水平上各驻点的相对能量(以反应物为能量零点). 反应物氟代乙酰过氧自由基[CF₃C(O)O₂]具有相对于羰基的*Z*式和*E*式两种异构体. 这两种异构体均具有平面的重原子结构骨架. CCSD(T)/cc-pVDZ//B3LYP/6-31 + G(*d,p*)的计算结果表明, *Z*-CF₃C(O)O₂的能量比*E*-CF₃C(O)O₂的能量低6.67 kJ/mol.

收稿日期: 2005-12-07.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 20373007)资助.

联系人简介: 李前树(1942年出生), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事量子化学理论研究. E-mail: qqli@bit.edu.cn

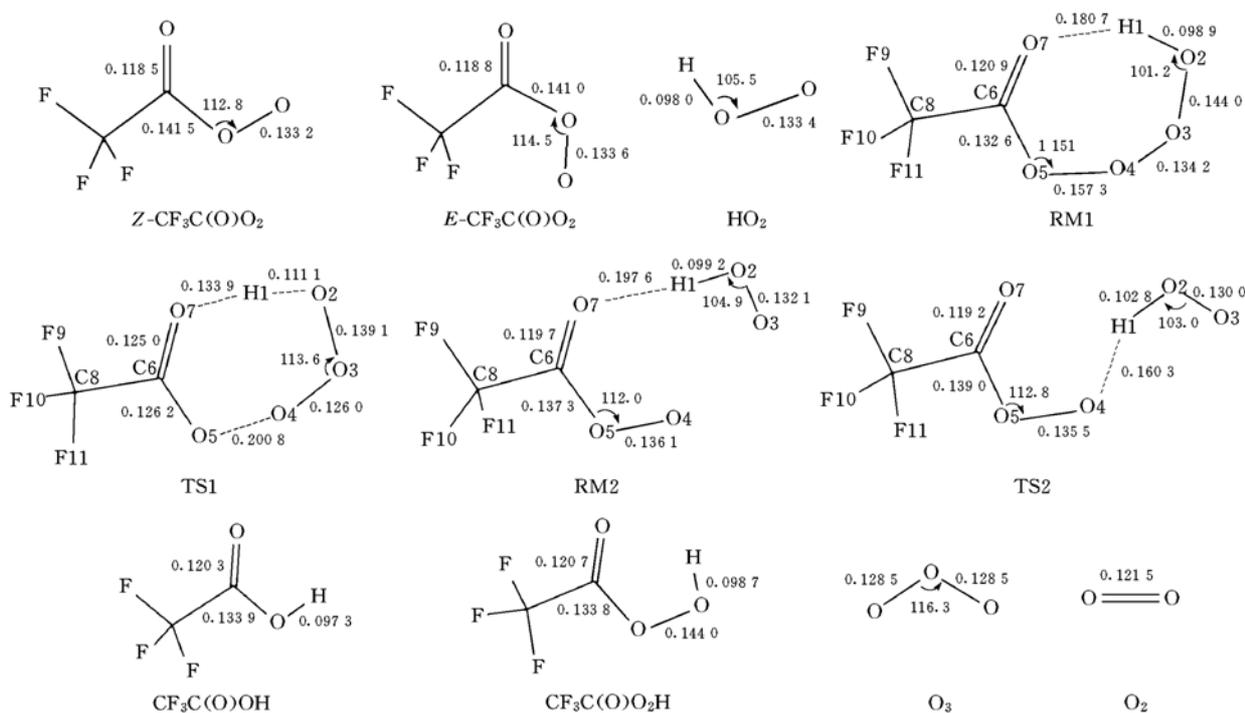


Fig. 1 Optimized geometries of stationary points at B3LYP/6-31 + G(*d, p*) level of theory

The bond distances are in nm and the bond angles are in degree.

Table 1 The lowest frequencies and zero point energies (ZPE) of stationary points of $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2 + \text{HO}_2$ reaction at B3LYP/6-31 + G(*d, p*) level of theory

Species	Frequency/ cm^{-1}	ZPE/($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	Species	Frequency/ cm^{-1}	ZPE/($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)
Z- $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$	32	76.24	$\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2\text{H}$	17	109.54
E- $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$	67	76.39	$\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$	27	101.63
HO_2	1 166	37.03	O_3	698	16.84
RM1	17	123.72	CF_3COO	21	64.87
TS1	343i	115.33	HOOO	220	46.13
RM2	18	119.78	O_2	1 641	9.82
TS2	246i	114.30			

2.1.1 单重态下的反应路径 在单重态的势能面上, Z- $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$ 与氢过氧自由基 HO_2 首先结合形成反应络合物 RM1. RM1 是一个氟代酰基四氧中间体, 它亦具有相对于羰基的 *Z* 式和 *E* 式两类异构体. 图 3 为 RM1 的各异构体的结构示意图, 其中, Z1 是 RM1 的最稳定构型. 它具有环形结构, 其 H1 和 O7 的距离是 0.180 7 nm, 表明 H1 和 O7 之间存在强的氢键作用. 相对于初始反应物 [$\text{Z-CF}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2 + \text{HO}_2$], RM1 的势阱深度是 73.43 kJ/mol.

过渡态 TS1 是一个协同的过渡态, 其 H1—O2 键伸长到 0.111 1 nm; 同时, O4—O5 键伸长到 0.200 8 nm. RM1 经由过渡态 TS1 生成臭氧和氟代羧酸. TS1 的势垒高度仅有 8.39 kJ/mol, 而且 TS1 的能量比初始反应物的总能量低 65.04 kJ/mol, 因此一旦有 RM1 生成, 它可快速发生反应而释放出臭氧和氟代羧酸.

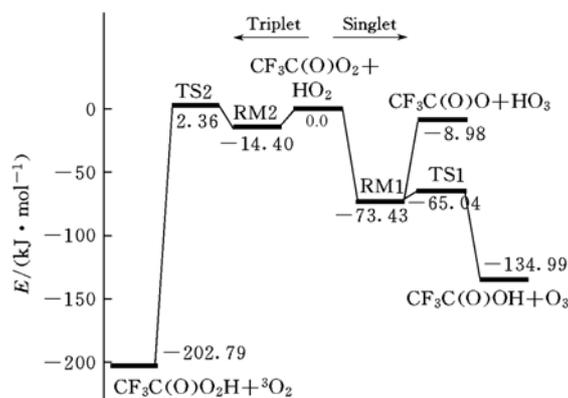


Fig. 2 Schematic profile for the potential energy surface of the $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2 + \text{HO}_2$ reaction

The indicated energies are calculated with the CCSD(T)/cc-pVDZ//B3LYP/6-31 + G(*d, p*) scheme (in $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$).

反应



是放热反应. 利用B3LYP/6-31 + G(*d,p*)水平的频率和零点能以及 CCSD(T)/cc-pVDZ 的能量值, 计算该反应的反应热 ΔH_{298}^\ominus 为 137.34 kJ/mol.

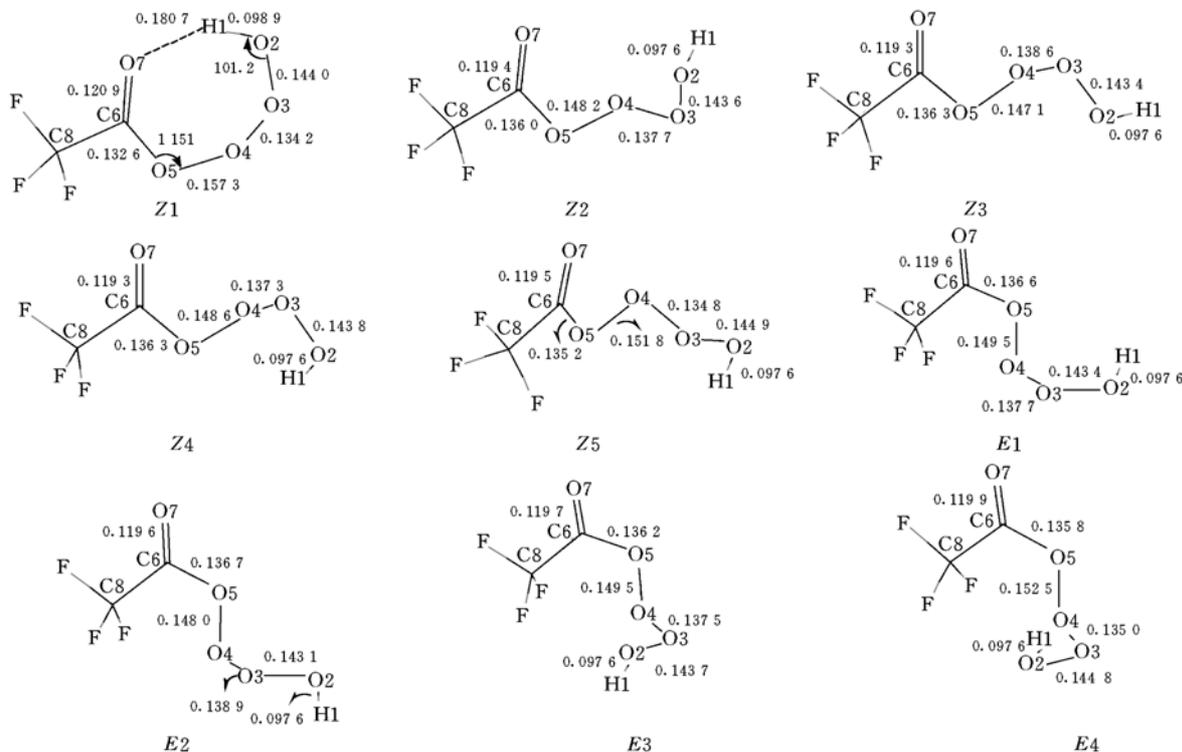


Fig. 3 Optimized geometries of conformers of RM1 at the B3LYP/6-31 + G(*d,p*) level of theory

The bond distances are in nm and the bond angles are in degree.

RM1 还可发生 O4—O5 键断裂而生成 $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{O}$ 和 HO_2 . 计算结果表明, 这一过程需要 64.45 kJ/mol 的能量. 与过渡态 TS1 相比, 该分解路径并不是一条在能量上占优势的反应路径. 但是, 由于反应



是放热的, 放出的热有可能转化为 RM1 的内部能量, 从而导致 RM1 分解为 $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{O}$ 和 HO_2 . 另外, 由于在常温下存在以下平衡:



因此, 最终将会有一定量 HO 自由基生成.

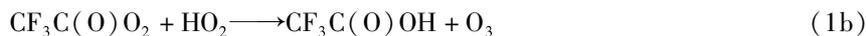
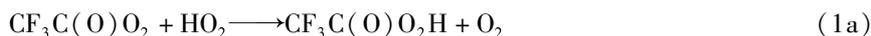
2.1.2 三重态下的反应路径 在三重态势能面上, Z- $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$ 与 HO_2 首先形成反应络合物 RM2. 与独立的反应物 [Z- $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$ 和 HO_2] 相比, RM2 的 H1—O2 及 C6—O7 键的键长均伸长约 0.001 nm, C6—O5 及 O2—O3 键的键长均缩短约 0.001 nm. 在 RM2 中, $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$ 和 HO_2 两部分主要由氢键联结. H1 与 O7 的距离是 0.1976 nm, 这表明在 RM2 中存在较强的氢键作用. RM2 的势阱深度是 14.40 kJ/mol, 比 RM1 势阱高 50.64 kJ/mol. RM2 经由氢迁移的过渡态 TS2 生成氟代过乙酸 [$\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2\text{H}$] 和三态的氧气分子. TS2 的势垒高度为 16.76 kJ/mol. TS2 中即将断裂的 H1—O2 键的键长仅增加 0.0033 nm, 而即将生成的 O—H 键的长度是 0.1603 nm. 显然, TS2 是一个反应物型的过渡态. 反应



亦是放热反应. CCSD(T)/cc-pVDZ//B3LYP/6-31 + G(*d,p*) 水平的反应热 ΔH_{298}^\ominus 为 203.73 kJ/mol.

2.2 与实验比较

虽然氟代酰基过氧自由基与氢过氧自由基之间的化学反应有两个明确的产物通道:



但 Sulbaek 等^[5] 在实验中没有检测到过氟代羧酸 $[\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2\text{H}]$ 这一产物, 因此他们认为通道(1a)不是主要的反应路径, 其反应分支比应在 0.1 以下.

本文研究的反应机理与上述实验事实相符. 因为由上述讨论已知, 在单态势能面上的主要产物通道为



三态势能面上的主要产物通道为



由于单态势能面上的入口存在一个能量非常低的反应络合物, 所以初始反应物优先形成比较稳定的单态反应络合物 RM1, 进而生成氟代羧酸和臭氧分子.

3 结 论

对氟代酰基过氧自由基与氢过氧自由基之间的 DFT 理论研究发现, 在单、三态反应路径的入口均存在反应络合物. 由于单态势能面上的反应络合物势阱与三态的反应络合物势阱在能量上相差悬殊, 因此反应物优先形成单态反应络合物, 进而生成臭氧和氟代羧酸. 值得注意的是, 在乙酰过氧自由基 $[\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2]$ 与氢过氧自由基 (HO_2) 的反应中, 过乙酸是主要产物, 即



为主要反应. 由此可见, 取代基对酰基过氧自由基与氢过氧自由基的反应有重要影响.

参 考 文 献

- [1] Moody C. A., Martin J. W., Kwan W. C. *et al.*. Environ. Sci. Technol. [J], 2002, **36**: 545—551
- [2] Moody C. A., Kwan W. C., Martin J. W. *et al.*. Anal. Chem. [J], 2001, **73**: 2200—2206
- [3] Martin J. W., Smithwick M. M., Braune B. M. *et al.*. Environ. Sci. Technol. [J], 2004, **38**: 373—380
- [4] Berthiaume J., Wallace K. B. Toxicol. Letter [J], 2002, **129**: 23—32
- [5] Sulbaek Andersen M. P., Hurley M. D., Wallington T. J. *et al.*. Chem. Lett. [J], 2003, **381**: 14—21
- [6] Sulbaek Andersen M. P., Stenby C., Nielsen O. J. *et al.*. J. Phys. Chem. A [J], 2004, **108**: 6325—6330
- [7] Tyndall G. S., Cox R. A., Granier C. *et al.*. J. Geophys. Res. [J], 2001, **106**: 12157—12182
- [8] Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B. *et al.*. Gaussian 03, Revision B. 05 [CP], Pittsburgh PA: Gaussian Inc., 2003
- [9] Tim P. W., Jungkamp J. H. Seinfeld, Chem. Phys. Lett. [J], 1996, **257**: 15—22

A Theoretical Study on Reaction Between Fluorinated Acetyl Peroxy Radical $[\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2]$ and HO_2 Radical

ZHOU Yu-Zhi^{1,2}, ZHANG Shao-Wen¹, LI Qian-Shu^{1*}

- (1. Institute for Chemical Physics, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081;
2. Department of Chemistry, Beijing Institute of Education, Beijing 100044, China)

Abstract A DFT study on the reaction mechanism between $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$ and HO_2 radicals was carried out. It is suggested that both the triplet and singlet potential surfaces involve a complex mechanism. The reaction prefers to occur on the singlet surface to produce fluorinated acetic acid and ozone.

Keywords Fluorinated acetyl peroxy radical; Fluorinated acetic acid; DFT; Reaction mechanism

(Ed.: D, I)