

F 与自由基 CH₂OH 反应理论研究

竺树铭 储焰南 周金刚 周士康*

(中国科学院安徽光学精密机械研究所激光光谱学开放研究实验室 合肥 230031)

摘要 用量子化学从头计算法对氟原子与羟亚甲基 CH₂OH 在势能面上的反应进行了研究. 采用 G2(MP2, SVP) 理论计算出了势能面上各驻点物种的构型参数、振动频率和能量. 结果表明: F 与 CH₂OH 反应首先通过 H 转移形成甲基, 然后甲基旋转, 再通过甲基中一个 H 与 F 结合, 最后产生 HF 和 CH₂O. 计算出反应热为 455.9 kJ·mol⁻¹, 与实验值 439 kJ·mol⁻¹ 符合较好. 另外对前人红外吸收光谱研究中没有观测到 CHO 提出了可能解释.

关键词 从头计算法, G2(MP2, SVP) 理论, 反应势能面, CH₂OH 自由基

由于 CH₂OH 自由基在燃烧、大气污染以及表面反应中起着非常重要的作用^[1], 且 F 与 CH₂OH 自由基反应是制备 CHO 自由基的一种好方法, 因此研究 F 与 CH₂OH 自由基反应的机理很有意义. 此反应作为 F 与 CH₃OH 反应的第二步反应, 实验上对此反应的研究已有不少^[2~4], 本实验室也曾于 1993 年做过 F 与 CH₃OH 反应的可见化学发光研究^[5]. 但理论上对此反应的研究尚未见报道.

1 计算过程简介

本文采用由 Cutiss 等于 1996 年提出的 G2(MP2, SVP) (split-valence-polarization) 理论^[6]. 它与 G2(MP2)^[7] 方法相比较而言, 误差比 G2(MP2) 略大, 但所需的 CPU 时间比 G2(MP2) 要少得多.

计算过程如下:

- (1) 各驻点振动频率和零点能由 HF/6-31G(d) // HF/6-31G(d) 方法得到, 再乘上 0.8929 校正因子.
- (2) 各驻点构型参数通过 MP2(FULL)/6-31G(d) 进行全优化.
- (3) 采用 QCISD(T)/6-31G(d) // MP2(FULL)/6-31G(d) 方法计算各驻点能量.
- (4) 因为第三步能量计算的基组不够完备, 由 MP2/6-311+G(3df, 2p) // MP2(FULL)/6-31G(d) 及 MP2/6-31G(d) 进行校正.
- (5) 进行高水平校正 $HLC = -An_{\beta} - Bn_{\alpha}$, 其中 n_{α}, n_{β} 分别为 α, β 价电子数. $A = 5.13 \text{mh}$, $B = 0.19 \text{mh}$

$$E_0 = E[\text{QCISD(T)/6-31G(d)}] + \Delta\text{MP2svp} + \text{HLC} + E(\text{zpe})$$

* 男, 58 岁, 硕士, 研究员, 博士生导师

收稿日期: 1998-03-30, 修回日期: 1998-05-27, 国家自然科学基金(29773044)资助项目

其中 $\Delta MP2_{svp} = E[MP2/6-311+G(3df,2p)] - E[MP2/6-31G(d)]$, $E(zpe)$ 为校正后的零点能. 我们在 HF/6-31G(d) 水平上, 对各过渡态、中间产物、反应物、生成物之间的关系都用内禀反应坐标(IRC)计算进行了验证. 本文计算全部由 Gaussian92 程序完成.

2 计算结果及分析

2.1 构型参数及构型简图

图1给出了各驻点的构型简图, IM表示中间物(inter-mediate), TS表示过渡态(transition).

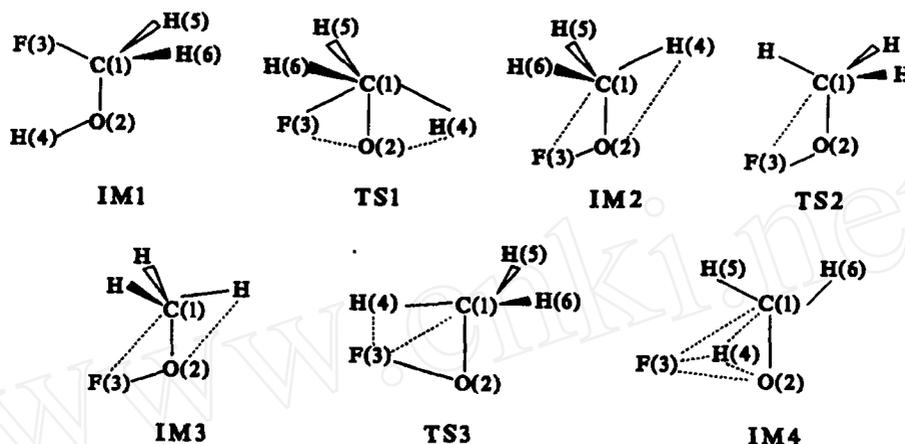


图1 各驻点构型简图

表1和表2分别列出了用 HF/6-31G(d) 和 MP2(FULL)/6-31G(d) 方法优化得到的各驻点构型参数.

表1 反应物、产物、和中间物的构型参数(键长单位为 nm, 键角单位为度)

物种	构型参数		
	坐标	HF/6-31G(d)	MP2(FULL)/6-31G(d)
CH ₂ OH	O(2)C(1)	0.1359	0.1373
	H(3)O(2)	0.0946	0.0970
	H(4)C(1)	0.1078	0.1086
	H(5)C(1)	0.1073	0.1080
	$\angle H(3)O(2)C(1)$	110.2	108.4
	$\angle H(4)C(1)O(2)$	117.7	118.2
	$\angle H(5)C(1)O(2)$	112.7	112.1
	$\angle H(4)C(1)O(2)H(3)$	34.7	31.0
	$\angle H(5)C(1)O(2)H(3)$	178.4	175.9
IM1	O(2)C(1)	0.1364	0.1384
	F(3)C(1)	0.1361	0.1390
	H(4)C(1)	0.1908	0.1921
	H(5)C(1)	0.1077	0.1089
	H(6)C(1)	0.1083	0.1095
	$\angle F(3)C(1)O(2)$	110.754	111.167
	$\angle H(4)C(1)O(2)$	27.860	28.776

(续表 1)

物种	构型参数		
	坐标	HF/6-31G(d)	MP2(FULL)/6-31G(d)
IM1	$\angle\text{H}(5)\text{C}(1)\text{O}(2)$	107.471	106.646
	$\angle\text{H}(6)\text{C}(1)\text{O}(2)$	112.405	112.696
	$\angle\text{H}(4)\text{C}(1)\text{O}(2)\text{F}(3)$	63.754	65.888
	$\angle\text{H}(5)\text{C}(1)\text{O}(2)\text{F}(3)$	-118.265	-118.042
	$\angle\text{H}(6)\text{C}(1)\text{O}(2)\text{F}(3)$	119.384	119.516
IM2	$\text{O}(2)\text{C}(1)$	0.1403	0.1418
	$\text{F}(3)\text{C}(1)$	0.2208	0.2249
	$\text{H}(4)\text{C}(1)$	0.1081	0.1092
	$\text{H}(5)\text{C}(1)$	0.1081	0.1092
	$\text{H}(6)\text{C}(1)$	0.1081	0.1092
	$\angle\text{F}(3)\text{C}(1)\text{O}(2)$	37.113	38.904
	$\angle\text{H}(4)\text{C}(1)\text{O}(2)$	104.29	103.159
	$\angle\text{H}(5)\text{C}(1)\text{O}(2)$	110.459	110.908
	$\angle\text{H}(6)\text{C}(1)\text{O}(2)$	110.458	110.908
	$\angle\text{H}(4)\text{C}(1)\text{O}(2)\text{F}(3)$	-179.989	-180.001
	$\angle\text{H}(5)\text{C}(1)\text{O}(2)\text{F}(3)$	-61.442	-61.837
	$\angle\text{H}(6)\text{C}(1)\text{O}(2)\text{F}(3)$	61.463	61.836
	IM3	$\text{O}(2)\text{C}(1)$	0.1403
$\text{F}(3)\text{C}(1)$		0.2209	0.2249
$\text{H}(4)\text{C}(1)$		0.1081	0.1092
$\text{H}(5)\text{C}(1)$		0.1081	0.1092
$\text{H}(6)\text{C}(1)$		0.1081	0.1092
$\angle\text{F}(3)\text{C}(1)\text{O}(2)$		37.113	38.904
$\angle\text{H}(4)\text{C}(1)\text{O}(2)$		110.467	110.908
$\angle\text{H}(5)\text{C}(1)\text{O}(2)$		110.463	110.908
$\angle\text{H}(6)\text{C}(1)\text{O}(2)$		104.277	103.159
$\angle\text{H}(4)\text{C}(1)\text{O}(2)\text{F}(3)$		61.530	61.832
$\angle\text{H}(5)\text{C}(1)\text{O}(2)\text{F}(3)$		-61.381	-61.840
$\angle\text{H}(6)\text{C}(1)\text{O}(2)\text{F}(3)$		180.079	179.996
IM4		$\text{O}(2)\text{C}(1)$	0.1190
	$\text{F}(3)\text{C}(1)$	0.3057	0.2945
	$\text{H}(4)\text{F}(3)$	0.09205	0.09473
	$\text{H}(5)\text{C}(1)$	0.1087	0.1097
	$\text{H}(6)\text{C}(1)$	0.1088	0.1098
	$\angle\text{F}(3)\text{C}(1)\text{O}(2)$	61.133	64.839
	$\angle\text{H}(4)\text{C}(1)\text{O}(2)$	41.926	43.786
	$\angle\text{H}(5)\text{C}(1)\text{O}(2)$	121.725	121.425
	$\angle\text{H}(6)\text{C}(1)\text{O}(2)$	121.376	120.993
	$\angle\text{H}(4)\text{F}(3)\text{C}(1)\text{O}(2)$	-0.011	0.0
	$\angle\text{H}(5)\text{C}(1)\text{O}(2)\text{F}(3)$	-0.026	1.0
	$\angle\text{H}(6)\text{C}(1)\text{O}(2)\text{F}(3)$	-180.026	-180.0
	CH_2O	$\text{O}(2)\text{C}(1)$	0.1184
$\text{H}(3)\text{C}(1)$		0.1091	0.1104
$\text{H}(4)\text{C}(1)$		0.1091	0.1104
$\angle\text{H}(3)\text{C}(1)\text{O}(2)$		122.160	122.196
$\angle\text{H}(4)\text{C}(1)\text{O}(2)$		122.157	122.196
$\angle\text{H}(4)\text{C}(1)\text{O}(2)\text{H}(3)$		179.999	180.0
HF	$\text{H}(1)\text{F}(2)$	0.091	0.093

表 2 各过渡态的构型参数(键长单位为 nm, 键角单位为度)

物种	构型参数		
	坐标	HF/6-31G(d)	MP2(FULL)/6-31G(d)
TS1	O(2)C(1)	0.1265	0.1298
	F(3)C(1)	0.2048	0.1963
	H(4)C(1)	0.1319	0.1360
	H(5)C(1)	0.1075	0.1091
	H(6)C(1)	0.1075	0.1091
	\angle F(3)C(1)O(2)	62.655	64.067
	\angle H(4)C(1)O(2)	61.478	61.327
	\angle H(5)C(1)O(2)	119.304	120.119
	\angle H(6)C(1)O(2)	119.301	120.119
	\angle H(4)C(1)O(2)F(3)	179.979	179.999
	\angle H(5)C(1)O(2)F(3)	-84.002	-86.318
	\angle H(6)C(1)O(2)F(3)	83.943	86.316
TS2	O(2)C(1)	0.1416	0.1434
	F(3)C(1)	0.2245	0.2289
	H(4)C(1)	0.1077	0.1088
	H(5)C(1)	0.1082	0.1092
	H(6)C(1)	0.1082	0.1092
	\angle F(3)C(1)O(2)	36.014	37.702
	\angle H(4)C(1)O(2)	109.465	109.128
	\angle H(5)C(1)O(2)	108.366	108.455
	\angle H(6)C(1)O(2)	108.366	108.447
	\angle H(4)C(1)O(2)F(3)	0.0	-0.0081
	\angle H(5)C(1)O(2)F(3)	120.056	119.770
	\angle H(6)C(1)O(2)F(3)	-120.056	-119.777
TS3	O(2)C(1)	0.1296	0.1305
	F(3)C(1)	0.2229	0.2254
	H(4)C(1)	0.1267	0.1265
	H(5)C(1)	0.1081	0.1096
	H(6)C(1)	0.1081	0.1096
	\angle F(3)C(1)O(2)	52.641	52.730
	\angle H(4)C(1)O(2)	85.039	88.834
	\angle H(5)C(1)O(2)	115.145	116.933
	\angle H(6)C(1)O(2)	115.143	116.964
	\angle H(4)C(1)O(2)F(3)	0.006	0.043
	\angle H(5)C(1)O(2)F(3)	-107.674	-106.084
	\angle H(6)C(1)O(2)F(3)	107.684	106.273

从表中的数据可以看出由 MP2(FULL)/6-31G(d) 优化得到的各驻点参数值比 HF/6-31G(d) 得到的值略大, 这是由于 HF/6-31G(d) 忽略电子相关作用. 除了 IM1 属于 C_1 点群, 其他的中间物与过渡态都具有 C_s 对称性.

2.2 振动频率

表3是各物种的频率,计算时构型由HF/6-31G(d)优化而得,各数据都已乘校正因子做了校正.

表3 各物种的振动频率(cm^{-1})

物种	HF/6-31G(d)方法计算结果
CH ₂ OH	368,764,1031,1149,1323,1452,2935,3058,3681
IM1	351,534,1019,1068,1132,1244,1362,1446,1522,2903,2990,3657
IM2	243,437,922,1089,1154,1245,1433,1444,1483,2891,1970,1975
IM4	111,207,217,536,633,1206,1237,1492,1786,2860,2942,3714
TS1	1642i,337,545,565,998,1175,1183,1414,1551,1906,2976,3097
TS2	246i,480,921,1078,1133,1189,1431,1453,1477,2893,2960,3002
TS3	2571i,504,545,622,1038,1110,1220,1252,1469,1676,2897,3001
CH ₂ O	1192,1235,1499,1810,2821,2885

由上表可以看出,各过渡态都只有一个虚频率,表明它们是势能面上的一阶鞍点,是真正的过渡态. IM3与IM2的频率相同,表中没有给出.

2.3 能量与势能剖面图

图2及表4给出了反应势能面及反应各驻点的能量.

表4 由G2(MP2,SVP)计算得到的各物种总能量(hatrees)和相对能量($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)

物种	总能量	相对能量
F+CH ₂ OH	-214.505372	0.0
IM1	-214.685567	-473.1
TS1	-214.472452	86.4
IM2	-214.557998	-138.2
TS2	-214.552941	-124.9
IM3	-214.557998	-138.2
TS3	-214.494337	28.9
IM4	-214.680463	-459.7
CH ₂ O+HF	-214.679011	-455.9

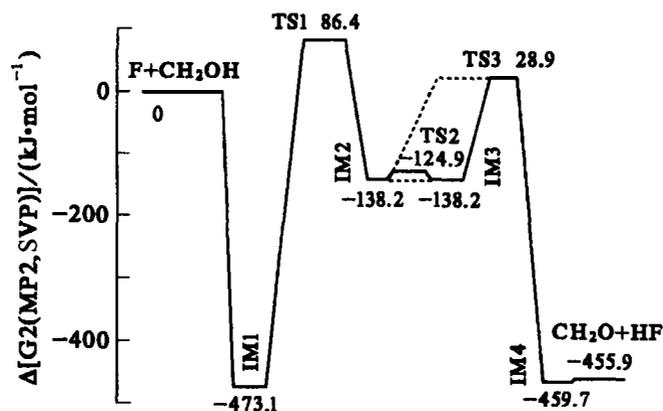


图2 G2(MP2,SVP)理论计算的F+CH₂OH反应势能面

反应通过TS1势垒形成了甲基,见IM2. TS2势垒由甲基进行旋转形成,经过TS3势垒基本形成HF和CH₂O,见IM4.此时H原子与F原子之间的距离为0.092nm,与氟化氢的键长十分接近,剩余的部分也与甲醛构型趋于相同.

2.4 分析讨论

实验中 F 与 CH₂OH 的反应在 F 与 CH₃OH 反应的第二步存在.

第一步反应:



第二步反应:



在 F 与 CH₂OH 的反应中,当反应通过第一过渡态 TS1 后,H 原子发生转移,形成甲基,见中间物 IM2,计算表明 F+CH₃O 反应(反应 4)形成的富能中间体也收敛到 IM2(同样是单重态势能面上),除此之外没有发现 F+CH₃O 形成的其它富能中间体.所以我们认为反应(3)形成 IM2 以后,其势能面与反应(4)相同.

对于 TS2 势垒,势垒值很小(约 13.3kJ·mol⁻¹),另外从虚频率的振动模式以及内禀反应坐标计算,都证明 TS2 势垒由甲基旋转形成.

从图 2 可以看出,反应的第一个势垒也就是反应的第一步,H 原子发生转移,其反应活化能最大,为 559.5kJ·mol⁻¹,这一步在反应中起到了“瓶颈”作用.另外,在没有 F 原子的情况下 CH₃O ↔ CH₂OH 这一异构体反应已有不少研究^[1,8,9],其势垒仅高 125.8kJ·mol⁻¹^[8].前者与后者的相同之处是羟基中的 H 原子转移到 C 原子上形成甲基;不同之处是前者有 F 的参与,并且 F 原子从 C 原子转移到氧原子上,而后者没有.由此可见,在 F+CH₂OH 反应中,F 对势垒影响很大,对反应速率控制起到了很重要的作用.

从计算结果可知,F 与 CH₂OH 反应首先要使羟基中的 H 原子转移到 C 上形成甲基,这就为红外吸收研究中^[2]没有发现产物 CHOH 提供了解释:产物中没发现 CHOH 并不只是因为 CH₂O 的能量比 CHOH 要低,当 H 原子转移后,CH₂OH 中的羟基被破坏.当形成甲基后,甲基中的一个 H 原子与 F 结合生成 HF,剩余部分亚甲基与 O 结合生成 CH₂O.若反应开始时 F 与 CH₂OH 中亚甲基中的 H 结合,则生成反式或顺式 CHOH 是可能的.所以解释此反应产物中没有 CHOH 的关键是 CH₂OH 中羟基上的 H 原子转移到 C 上形成了甲基.计算中反复寻找生成 CHOH 的反应通道没有成功.

在此反应中,计算得反应放热 455.9 kJ·mol⁻¹与实验值 439kJ·mol⁻¹^[10]符合得较好.另外反应中间体 IM1 比产物 HF+CH₂O 的能量低,且远远低于反应物 F+CH₂OH 的能量,因此 IM1 在反应产物中也应占有一定的分支比.

从头计算结果表明:F 与 CH₂OH 自由基在最低单重势能面上反应时,首先形成富能中间体 FCH₂OH(IM1),然后羟基中的 H 原子转移到 C 原子上形成甲基,经过多步反应,生成 CH₂O 和 HF.产物中没有 CHOH 的关键是羟基中的 H 原子转移形成甲基.反应中的速率控制步骤是反应的第一势垒(由 H,F 原子转移形成).计算出的反应热与参考值符合较好.F+CH₂OH 反应与 F+CH₃O 反应在最低单重势能面上有交叠.

References

- 1 L. A. Curtiss, L. D. Kock, *J. Chem. Phys.*, **1991**, *95*(6), 4040.
- 2 M. E. Jacox, *Chem. Phys.*, **1981**, *59*, 213.
- 3 J. A. McCaulley, N. Kelly, M. F. Golde, F. Kaufman, *J. Phys. Chem.*, **1989**, *93*(4), 1014.
- 4 B. Dill, H. Heydtmann, *Chem. Phys.*, **1980**, *54*, 9.
- 5 Chu Yannan, Yan Xin, Song Fangqin, Liu Jun, Zhou Shikang, Shi Jiliang, *Chinese Journal of Chemical Physics*, **1993**, *6*(2), 108.
- 6 L. A. Curtiss, P. C. Redfern, B. J. Smith, L. Radom, *J. Chem. Phys.*, **1996**, *104*(13), 5148.
- 7 L. A. Curtiss, K. Raghavachari, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, **1993**, *98*(2), 1293.
- 8 S. P. Walch, *J. Chem. Phys.*, **1993**, *98*(4), 3076.
- 9 A. Geers, J. Kappert, F. Temps, J. W. Wiebrecht, *J. Chem. Phys.*, **1994**, *101*(5), 3618.
- 10 D. R. Lide, "CRC Handbook of Chemistry and Physics", 71st Edn., Boca Raton, Ann. Arbor, Boston, **1990~1991**, p. 5~1, p. 9~99.

Theoretical Studies on Reaction of F with CH₂OH Radical

ZHU Shu-Ming CHU Yan-Nan ZHOU Jin-Gang ZHOU Shi-Kang*

(Laser Spectroscopy Laboratory Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics,

The Chinese Academy of Sciences, Hefei, 230031)

Abstract The potential energy surface of the reaction of F atom with $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ is studied by *ab initio* MO method. The structure parameters, vibration frequencies and energy of each stationary point on its potential energy surface are given. G2 (MP2, SVP) method is applied in the calculations. Results show that: firstly, the proton on the oxygen migrates to the carbon forming a methyl group and the methyl group rotates, then one of its protons binds to the fluorine, thereby leading to the formation of HF and CH₂O. The calculated exothermic energy (455.9 kJ·mol⁻¹) agrees with the experiment result (439 kJ·mol⁻¹). In addition, a possible explanation for the absence of CHOH in the products, which was previously observed using IR spectroscopy, is given.

Keywords *ab initio*, G2(MP2, SVP) theory, potential surface, CH₂OH free radical

(Ed. GUAN Chong-Qing, JIN Ru-Ren)