

OH 自由基与不饱和碳氢化合物的 气相反应*

刘 安 东

(北京师范大学低能核物理研究所, 北京)

摘要 本文简要介绍了利用脉冲辐解技术研究 OH 自由基与不饱和碳氢化合物气相反应的基本原理。报道了在 101325 Pa, 300–1200 K 温度范围内 OH 自由基与乙炔、乙烯、丙烯、1-丁烯、氯乙炔、丙二烯及 1,3-丁二烯气相反应速度常数随温度的变化, 并对这些反应的机理作了简单讨论。

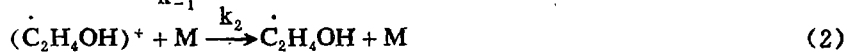
关键词 OH 自由基, 脉冲辐解, 阿伦尼乌斯活化能, 动力学同位素效应, 反应机理

引 言

OH 自由基与碳氢化合物的气相反应在燃烧化学和大气化学中起着非常重要的作用。在对流层中, 由宇宙射线和太阳紫外辐射产生的 OH 自由基是使有机污染物降解的主要活性物。它也是光化学烟雾形成过程中的一个重要的中间产物。在燃烧过程中, OH 自由基是使有机燃料分解的一种主要反应物。近十几年来, 围绕着准确测量 OH 自由基气相反应的速度常数, 研究这些反应的机理和最终产物, 许多实验室都做了大量工作, 发表了大量的研究报告^[1]。

研究 OH 自由基气相反应的实验技术, 已逐渐由早期的流动放电法 (discharge flow) 和闪光光解法 (flash photolysis), 转变为激光光解法 (Laser photolysis) 和脉冲辐解法 (pulse radiolysis)。脉冲辐解能够在简单的反应体系中产生高浓度的 OH 自由基。并特别适宜于接近或高于大气压的条件下, 跨越很宽的温度范围。气相脉冲辐解也同样适用于其它自由基的反应, 如 H, O, HO₂, CH 和 CN^[2]。

OH 自由基与不饱和碳氢化合物气相反应的机理, 比起它与饱和烃类的反应来要复杂得多。对于后者, 大量的实验已经证实 H 原子抽取反应是主要反应。这类反应的速度常数一般只随温度变化, 而与总压无关。对于前者, 除了 H 原子抽取反应以外, OH 加成到不饱和碳键上是另一个主要反应途径。由加成反应形成的振动激发态中间产物, 可以经过单分子过程重新生成反应物, 也可以经过与第三体分子碰撞失活而形成稳定的产物。以乙烯为例, 这个机理可以表示为:



式中 $(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})^+$ 为振动激发态加成物, M 为第三体分子, 可以是乙烯, 水蒸汽和氩气分子。

总反应速度常数为:

*本文所报告的研究工作是由美国能源部资助, 在美国阿贡实验室进行的, 合作者有 C. D. Jonah 博士和 W. A. Mulac 先生。

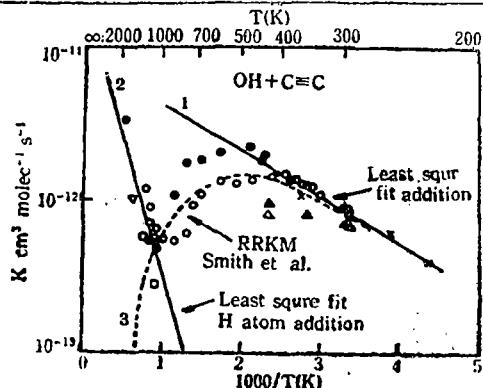


Fig 1. Arrhenius plot of $\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_2/\text{C}_2\text{D}_2$. The solid lines are the least-square fittings. Dashed line is the RRKM calculation from Smith et al. Data from this work: open circle; $\circ \text{OH} + \text{C}_2\text{H}_2$; black circle; $\bullet \text{OH} + \text{C}_2\text{D}_2$.

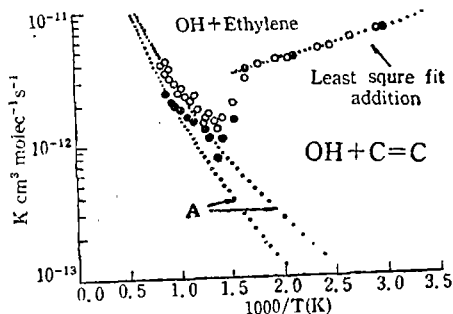


Fig 2. Arrhenius plot of $\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_4/\text{C}_2\text{D}_4$. Data from this work: open circle; $\circ \text{OH} + \text{C}_2\text{H}_4$; black circle; $\bullet \text{OH} + \text{C}_2\text{D}_4$. Dotted lines are the TST calculation of this work.

A. Transition state theory calculation
H atom abstraction

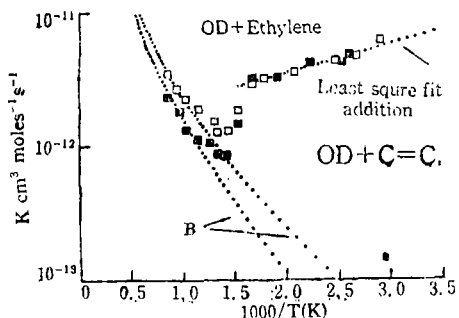


Fig 3. Arrhenius plot of $\text{OD} + \text{C}_2\text{H}_4/\text{C}_2\text{D}_4$. Data from this work: open square; $\square \text{OD} + \text{C}_2\text{H}_4$; black square; $\blacksquare \text{OD} + \text{C}_2\text{D}_4$. Dotted lines are the TST calculation of this work.

B. Transition state theory calculation
H atom abstraction

$$k = k_3 + \frac{k_1}{1 + \frac{k_{-1}}{k_2[M]}} \quad (4)$$

在常温下, k_3 , k_{-1} 均很小, 在常压下, $[M]$ 也很大, 因此 $k \approx k_1$, 加成反应是主要反应。在高温下, k_{-1} 变得很大, $k_2[M]$ 略有减少, k_3 增大, 使得 H 原子抽取反应成为主要反应。由于存在着单分子反应 (1) 与 (2) 的竞争, 总反应符合林德曼机制^[6], 与反应体系的温度和总压均有关。

在一个固定压力下, 研究总包反应速度常数随温度的变化, 可以预期得到反应机制变化的信息。由于脉冲辐解技术适用于较高的压力和较宽的温度范围, 所以特别适宜于上述反应的研究。

OH 自由基与七种不饱和碳氢化合物反应速度常数随温度的变化

本文作者利用美国阿贡实验室化学部的气相脉冲辐解装置, 与 Jonah 博士和 Mulac 先生合作, 系统研究了一系列不饱和烃类。这台装置是用 15 MeV 电子直线加速器 (Linac) 产生的高能电子束, 在含水蒸汽和氩气中 (101325 pa) 产生 OH 自由基, 在 308 nm 用共振光吸收跟踪其浓度衰减动力学。为了改善信噪比, 采用了重复脉冲和取样平均的技术。关于实验技术的细节, 参阅文献 [3-5]。

图 1—8 给出了 OH 自由基与乙炔、乙烯、丙烯、1-丁烯、氯乙烯、丙二烯和 1,3-丁二烯气相反应速度常数随温度变化的阿伦尼乌斯图。

这些图清楚显示了在前面式 (4) 的分析结果, 可以看到支配反应随温度有规律的转变。而且可以看出, 分子越小 (如乙炔和乙烯), 主要反应之间的过渡越急剧, 分子越大 (如丁二烯), 过渡越平缓, 或者无法观察到。

以 OH + 乙炔的反应为例 (图 1^[7]), 在 393 K 以下无动力学同位素效应 ($k_H = k_D$), 证明加成反应处于高压二级反应区, 并具有正的反应活化能。随着温度的升高, 加成反应开始偏离二级反应, 总速度常数急剧下降。在 393—1073

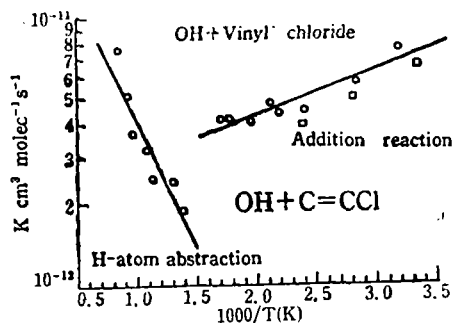


Fig 4. Arrhenius plot of OH + C₂H₃Cl. Data from this work; open circle.
 ○. This work, □. Atkinson

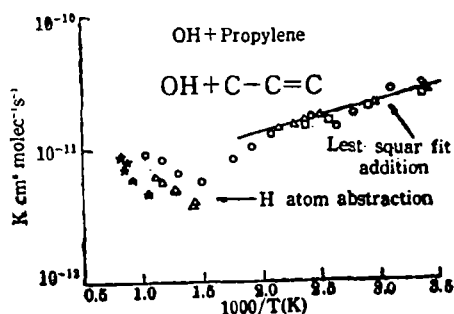


Fig 5. Arrhenius plot of OH + propene. Data from this work; open circle.
 ○. This work

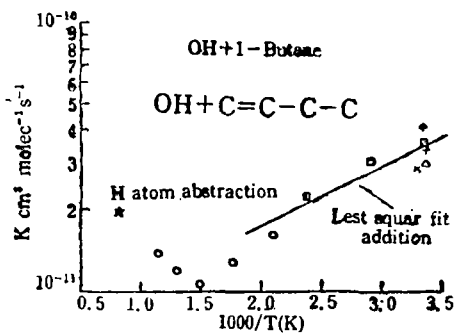


Fig 6. Arrhenius plot of OH + 1-Butene. Data from this work; open circle.
 ○. This work

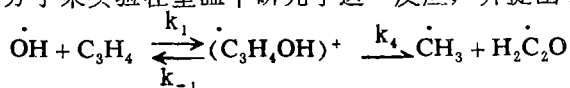
K 温度范围内有明显的反常动力学同位素效应 ($k_H < k_D$), 这是由于 $(OH - \dot{C}_2H_2)^+$ 和 $(OH - C_2D_2)^+$ 的单分子分解反应 k_{-1} 不同造成的。高于 1073 K, 总反应速度常数 k 又随温度升高而增大, 并观察到正常同位素效应 ($k_H > k_D$), 说明 H (或 D) 原子抽取反应已逐渐处于支配地位。

在 OH 和乙烯的反应中, 为了研究基元反应的细节, 进行了所有可能组合的动力学同位素效应的研究(图 2 与 3^[5,8]), 再一次证实了反应机制随温度变化的推论。根据这些动力学同位素效应而进行的过渡态理论(TST)计算, 为 H (或 D) 原子抽取反应中的活化络合物可能的结构提供了大量信息。

与 OH 和乙烯反应非常相似的反应是 OH + 氯乙烯 C₂H₃Cl (图 4^[9])。这对于澄清不饱和和卤素烃与 OH 自由基反应的机制是否不同于普通非饱和烃很有意义。看起来在大气压力条件下, 卤素原子的消去反应(显然与总压力无关)是不重要的, 加成反应及随后发生的反应(反应-1 与反应 2)才是主要的反应途径。在相当高的温度下, 氢原子抽取反应再一次成为支配反应, 并具有大约 +10.7 焦耳/摩尔·度的活化能。

随着原子数目和分子量的增加, 激发态的加成物 $(RH-OH)^+$ 具有越来越长的寿命, 反应 2 而不是反应-1 具有越来越重要的作用。因此, 在 OH 与丙烯以上分子的反应中, 从加成反应向抽取反应的过渡越来越平缓。在丁二烯的情况下, 在实验可以达到的温度范围内, 甚至无法观察到这种过渡(见图 5, 6 和 8)。

丙二烯看起来是一个例外(图 7^[11])。在整个实验温度范围内, 反应速度几乎不变。一个可能的解释是, 当 OH 加成到丙二烯分子上以后, 存在着另一个反应途径, 并与反应-1 有效地竞争。Slagle 等曾用分子束实验在室温下研究了这一反应, 并提出了如下机理^[10]:



因此总反应速度常数应为

$$k = k_3 + \frac{k_1}{1 + \frac{k_{-1}}{k_2[M] + k_4}}$$

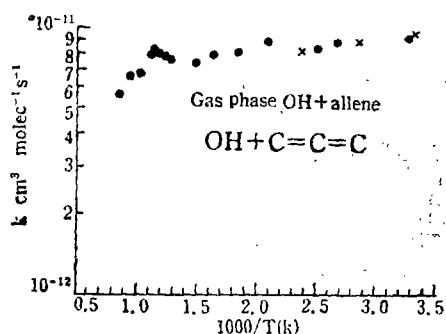


Fig 7. Arrhenius plot of OH+allene. Data from this work, black circle.
●. This work, ×. Atkinson,

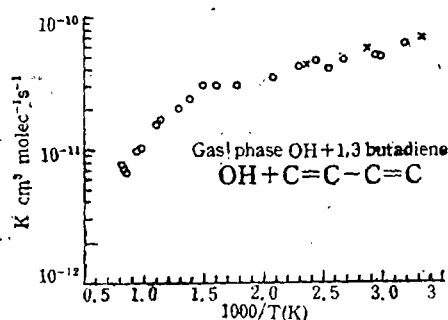


Fig 8. Arrhenius plot of OH+1,3-butadiene. Data from this work, open circle.
○. This work, ×. Atkinson.

当 k_4 与 k_{-1} 可以互相抵消时, 总反应速度常数近似为 $k_1 + k_3$ 。(近似认为 $k_2[M]$ 不随温度大幅度变化)。由于 k_3 在高温下才具有较大的值, k_1 的温度效应也不大, 因此总反应速度常数几乎不随温度变化。可以预测在更高的温度下, 随着 k_3 的增大, k 也将随温度升高而增加。

综上所述可知, 脉冲辐解方法, 第一次在一个实验内跨越了室温到燃烧温度的整个范围, 并清楚显示了主要反应的转变, 将不同研究报告用不同的实验技术, 在不同的温度范围内的实验结果以及理论计算基本上统一起来。如果改变反应池的耐压性能, 即可在不同的压力条件下使上述反应的研究更加深入的话, 脉冲辐解方法还可以用来研究其它一些重要的自由基, 如 H, O, HO_2 , CH 和 CN 等的气相反应。预期将有更多的气相自由基反应在辐射化学实验室中得到研究。

参 考 文 献

- [1] R. Atkinson, Chem. Rev., 85, 69 (1986).
- [2] C. D. Jonah, A. D. Liu and W. A. Mulac, Radiat. Res., 2, 60 (1987).
- [3] C. D. Jonah, W. A. Mulac and P. Zeglinski, J. Phys. Chem., 88, 4100 (1984).
- [4] M. F. Beno, C. D. Jonah and W. A. Mulac, Int. J. Chem. Kinet., 17, 1091 (1985).
- [5] A. D. Liu, W. A. Mulac and C. D. Jonah, Int. J. Chem. Kinet., 19, 25 (1987).
- [6] K. J. Laidler, Chemical Kinetics, 2nd., Ed., Mc Graw-Hill, New York, pp. 144, 175, 1965.
- [7] A. D. Liu, W. A. Mulac, and C. D. Jonah, J. Phys. Chem., 92, 5942 (1988).
- [8] A. D. Liu, W. A. Mulac, C. D. Jonah, J. Phys. Chem., 92, 3828 (1988).
- [9] A. D. Liu, W. A. Mulac and C. D. Jonah, J. Phys. Chem., 93, 4092 (1989).
- [10] I. R. Slagle, J. R. Gilbert and R. E. Graham, D. Gutman, Int. J. Chem. Kinet. Symp., 1, 317 (1975).
- [11] A. D. Liu, W. A. Mulac and C. D. Jonah, J. Phys. Chem., 92, 131 (1988).

(稿件收到日期: 1988年9月16日)

THE GAS PHASE REACTIONS OF HYDROXYL RADICALS WITH SEVERAL UNSATURATED HYDROCARBONS*

Liu Andong

(Institute of Low Energy Nuclear Physics, Beijing Normal University, Beijing)

ABSTRACT The principal of using pulse radiolysis technique to study the gas phase reactions of OH radicals with unsaturated hydrocarbons is described briefly in this paper. The temperature dependence of the rate constants of OH radicals with acetylene, ethylene, vinylchloride, propylene, 1-butene, allene and 1,3-butadiene is reported. Short discussion was given to the reaction mechanism.

KEY WORDS OH radicals, Pulse radiolysis, Arrhenius activation energy, Kinetic isotope effect, Reaction mechanism

*This work was performed under the auspices of the U. S. -DOE at Argonne National Laboratory with Drs. C. D. Jonah and W. A. Mulac.