

# 主導化學反應近百年的過渡態理論被挑戰？

## 淺談「漫遊過渡態」

游文綺、胡景瀚\*

國立彰化師範大學化學系

\*[chingkth@cc.ncue.edu.tw](mailto:chingkth@cc.ncue.edu.tw)

### ■ 關於漫遊過渡態

過渡態理論 ( transition state theory ) 是理解化學反應的基本概念。反應物在成為產物的過程中，會經歷一個稱為過渡態的階段。這個過渡態就像是一座山頂，反應物必須爬過這個能量障礙，才能成為產物。1889 年瑞典化學家阿瑞尼士 ( Svante Arrhenius ) 提出了「活化能」這個名詞，代表分子的最低能量和過渡態的能量差。活化能越低、溫度越高會讓反應進行得越快。

然而，20 世紀末化學家們發現了一個新的現象，動搖了我們對化學反應的傳統認知，那就是漫遊 ( roaming ) 機制。它挑戰了傳統過渡態理論，宣稱有些反應可以直接不經過傳統過渡態，讓反應物成為產物。我們對化學反應的傳統理解，被這個神秘的漫遊機制改變。漫遊機制像一個不速之客闖入了我們熟悉的世界。這個發現不僅讓我們對化學反應的理解更加豐富，還為許多反應提供了新的理解。

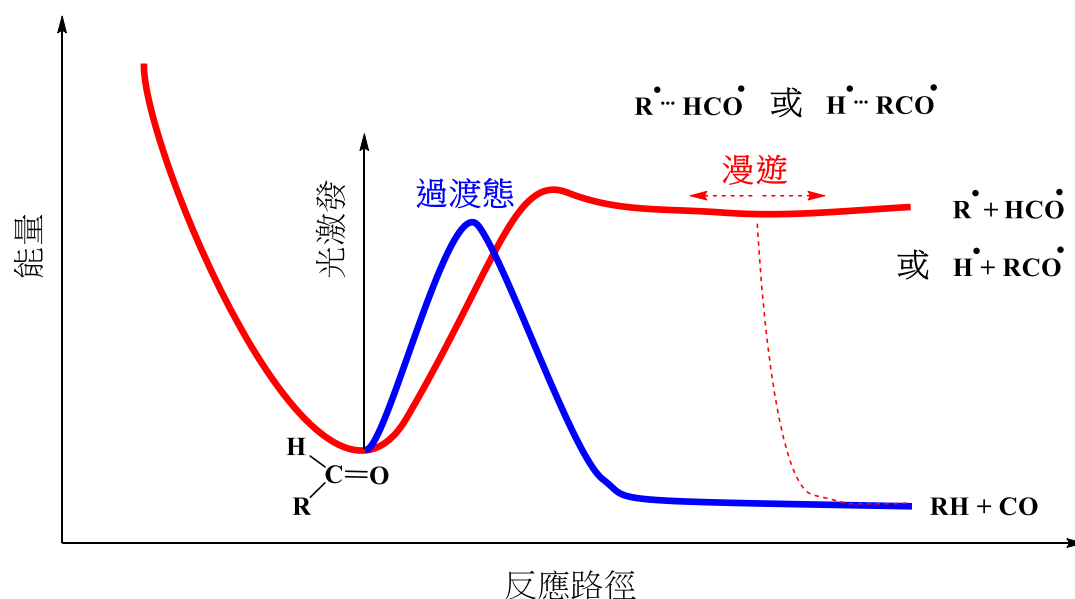


圖 1：甲醛 ( R = H ) 或乙醛 ( R = CH<sub>3</sub> ) 照光解離的途徑能量表面

1993 年，van Zee 等人研究甲醛的光分解，光分解反應是當分子吸收光後，能量一步到位的變化（圖 1 之黑色箭頭）。如圖 1 (R=H) 所示，甲醛吸收紫外光的能量後，會產生  $H_2 + CO$  的分子產物或是自由基產物  $H^\bullet + HCO^\bullet$ 。van Zee 等人發現甲醛吸收紫外光激發至第一激發態，分子再經內部轉移 (internal conversion) 到基態。分析  $CO + H_2$  產物之  $CO$  發現兩種非常不同的轉動能量，推測是來自兩個不同的反應機制。光激發能量明顯低於  $H^\bullet + HCO^\bullet$  解離之能量時，反應只經過傳統過渡態路徑。光激發能量約等於  $H^\bullet + HCO^\bullet$  解離之能量時，兩個不同的反應機制皆會發生，而過渡態路徑發生率略高。隨著光能量增加，解離至  $H^\bullet + HCO^\bullet$  自由基的比例則漸增 (van Zee et al., 1993)。

而此新的反應途徑是當甲醛吸光後，其中一個 C-H 鍵會伸長，H 原子遠離分子，但卻沒有完全斷鍵生成  $H^\bullet + HCO^\bullet$ ，而是在  $HCO^\bullet$  附近「漫遊」(roaming)。也就是這時候  $H^\bullet$  與  $HCO^\bullet$  維持一個相當遠，卻不會分開的距離。漫遊持續一段時間過後， $H^\bullet$  回到  $HCO^\bullet$ ，並且與 H 原子結合，最終生成產物  $H_2 + CO$  (圖 1 之紅色虛線)，假如不經過漫遊機制，其最終產物是  $H^\bullet + HCO^\bullet$ 。漫遊機制在本世紀初引起化學家們高度的關注。2004 年，Suits 團隊及 Bowman 團隊經由實驗及理論計算更進清晰的闡述了前述反應路徑，並明確提出「漫遊」一詞 (Townsend et al. 2004)。

漫遊機制有幾個待探索的問題。在甲醛的例子中，漫遊機制的發生率低於過渡態機制，但是有沒有可能漫遊機制發生的機率更高，甚至是唯一的機制呢？漫遊機制可能在能量逐漸累積到反應物的過程，亦即加熱反應中發生嗎？漫遊機制是否屬於罕見現象，還是我們只是看到了冰山一角？觀眾在試圖理解漫遊時，經常會問到一個問題：「為什麼它不直接分離？」這個問題的答案其實涉及對漫遊動態的深入理解，Bowman 與 Suits 的文章相當值得細讀 (Bowman & Suits, 2011)。

## ■ 漫遊機制的發生率可能高於過渡態機制，甚至是唯一的機制

在乙醛 (圖 1 R= $CH_3$ ) 的光反應中 (光的能量略高於 C-H 或 C-C 斷鍵產物)，大部分的  $CH_4 + CO$  產物都是經基態的漫遊機制產生，只有少部分經由過渡態 (Heazlewood et al., 2008)。在此漫遊機制中乙醛的  $CH_3^\bullet$  先和分子遠離，然後在原分子週邊漫遊，直到  $CH_3$  抓取氫原子形成  $CH_4 + CO$ 。

更令人驚訝的，是在以波長為 588 奈米的可見光分解  $NO_3^\bullet$  的反應，光的能量在漫遊過渡態和傳統過渡態之間 (圖 2)，當光的能量更高時， $O + NO_2^\bullet$  是唯一的產物。不論是以實驗或理論方法，反應發生在基態或第一激發態 (圖 2 只顯示基態)，漫遊是唯一的分解為  $O_2 + NO^\bullet$  的反應路徑 (Grubb et al., 2012)。也就是所有反應只會經過圖 2 的紅色路徑。在「漫遊區域」或「漫遊過渡態」中，其結構包括一個遠離但未解離的氧原子。

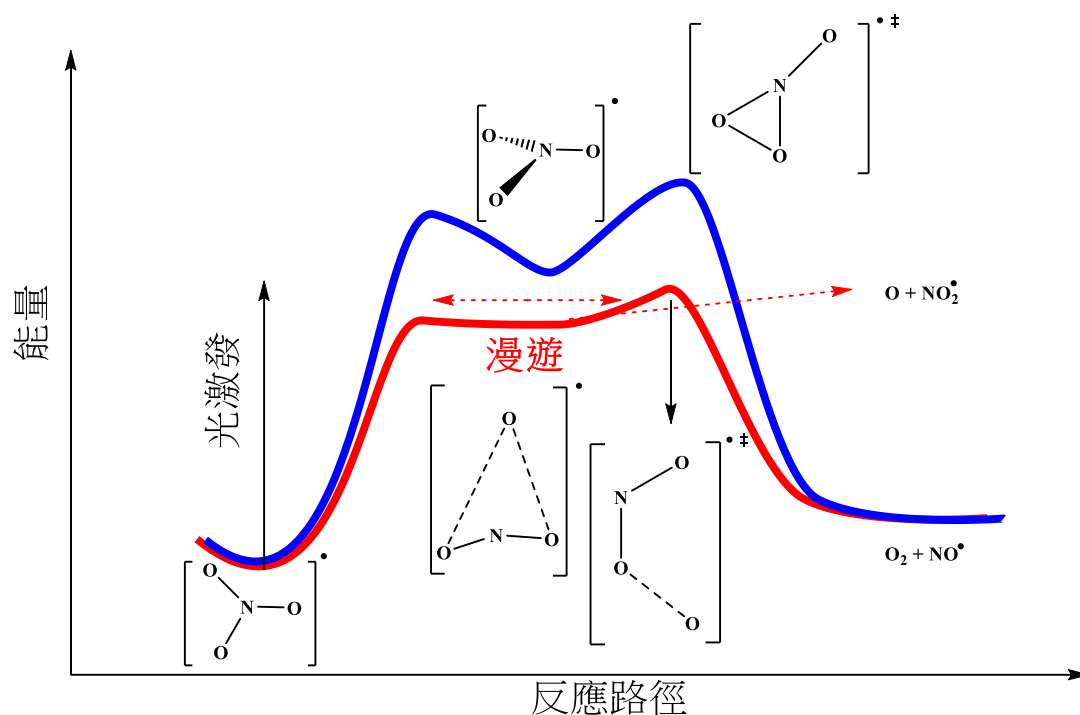


圖 2：基態  $\text{NO}_3\cdot$  的漫遊（紅色曲線）及傳統過渡態（藍色曲線）反應機制

## ■ 漫遊機制可能可以在熱反應中發生

除了照光，陽明交通大學的林明璋院士利用歷年的硝基甲烷熱分解反應的實驗數據，結合理論方法，指出在低壓環境中，熱反應主要經過漫遊機制，形成  $\text{CH}_3\text{ONO}$ ，之後再分解為  $\text{CH}_3\text{O}\cdot + \text{NO}\cdot$ ，或是經由另一個漫遊過渡態分解為  $\text{CH}_2\text{O} + \text{HNO}$  (Zhu et al., 2013)。

總結來說，漫遊機制的研究不僅豐富了我們對化學反應機制的理解，還為設計和控制化學反應提供了新的思路和策略。透過持續的實驗和理論研究，未來將揭示更多關於漫遊機制的驚人發現，並將其應用於更廣泛的化學領域，為科學的發展帶來新的突破和啟示。

## ■ 參考文獻

- Bowman, J. M., Suits, A. G. (2011). Roaming reactions: The third way. *Physics Today*, 64(11), 33-37
- Grubb, M. P., Warter, M. L., Xiao, H., Maeda, S., Morokuma, K., & North, S. W. (2012). No straight path: roaming in both ground-and excited-state photolytic channels of  $\text{NO}_3 \rightarrow \text{NO} + \text{O}_2$ . *Science*, 335(6072), 1075-1078.
- Heazlewood, B. R., Jordan, M. J., Kable, S. H., Selby, T. M., Osborn, D. L., Shepler, B. C., Braams, B. J. & Bowman, J. M. (2008). Roaming is the dominant mechanism for molecular products in acetaldehyde photodissociation. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 105(35), 12719-12724.
- Townsend, D., Lahakar, S. A., Lee, S. K., Chambreau, S. D., Suits, A. G., Zhang, X., Rheinecker, J., Harding, L. B. and Bowman, J. M. (2004). The Roaming atom: Straying from the reaction path

in formaldehyde decomposition. *Science*, 306(5699), 1158-1161.

van Zee, R. D., Foltz, M. F. & Moore, C. B. (1993). Evidence for a second molecular channel in the fragmentation of formaldehyde. *The Journal of Chemical Physics*, 99(3), 1664-1673.

Zhu, R. S., Raghunath, P., & Lin, M. C. (2013). Effect of roaming transition states upon product branching in the thermal decomposition of  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ . *The Journal of Physical Chemistry A*, 117(32), 7308-7313.