

气态丙烯酸光致脱羧反应 AM1 法研究

方维海 方德彩 刘若庄*
(北京师范大学化学系, 北京 100875)

摘要 半经验的自治场分子轨道法 (AM1) 被用来研究激发单态 ($^1\pi\pi^*$) 和三态 ($^3\pi\pi^*$) 丙烯酸的脱羧反应. 计算结果支持 Robert 等人提出的光解机理. 与实验结合, 进一步推测, 丙烯酸光致脱羧反应的第一步, 是沿单态途径进行, 第二步沿三态途径进行. 单态和三态反应途径中的反应物、过渡态、中间体和产物都用能量梯度技术进行了优化. 对于过渡态和中间体, 还作了振动分析, 确证它们分别是一级鞍点和能量极小值点.

关键词: 丙烯酸 光致脱羧反应 半经验自治场分子轨道法

1 引言

丙烯酸及其衍生物的溶液光化反应已经被广泛研究^[1]. 此反应通常为光聚合, 生成丙烯酸酯类聚合物. 气相丙烯酸热解反应的实验和理论研究^[2,3]已有报导. 关于丙烯酸及其衍生物的气相光解反应, Robert 等人^[4]从实验方面进行了较为深入的研究, 发现当入射光的波长分别为 193nm 和 249nm 时, 借助于红外荧光法, 在两种情况下均检测到有二氧化碳分子生成, 并指出波长为 193nm 对应的是丙烯酸的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁, 249nm 对应的是 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁. 提出了气态丙烯酸光致脱羧反应的可能机理: 处于激发态的丙烯酸, 首先进行分子内重排, 得到甲基卡宾和二氧化碳, 然后甲基卡宾进一步重排生成乙烯. 由于光化反应的复杂性, 目前光化反应的理论研究大多局限于小分子. 在本工作中, 我们用半经验的自治场分子轨道 AM1 法, 研究了中等大小分子丙烯酸激发单态和三态的脱羧反应.

2 计算及结果

我们用半经验的 AM1 法, 辅以能量梯度技术, 全部优化了单态 ($^1\pi\pi^*$)、三态 ($^3\pi\pi^*$) 反应途径 (见图 1) 上的反应物 (R)、过渡态 (TS)、中间体 (IM) 和产物 (P) 的几何构型; 过渡态和中间体都做了振动分析, 确证它们分别是一级鞍点和能量极小值点. 对于过渡态, 图 1 中还给出了产要内坐标的虚振动模式, 图示的方向由过渡态 TS1 走向中间体, TS2 走向产物; 相反的方向则为 TS1 走向反应物, TS2 走向中间体. 全部计算用的是 GAUSSIAN 86 程序, 在 VAX 8350 计算机上完成.

丙烯酸激发单态 ($^1\pi\pi^*$) 和三态 ($^3\pi\pi^*$) 脱羧的机理基本相同, 但机理中涉及各稳定点的构型有所不同; 单态和三态对应过渡态的振动模式相同, 但各内坐标方向的振幅不同. 机理中涉及各稳定点的主要构型参数列于表 1. 沿着反

应途径体系能量的变化(即反应的势能剖面)示于图2. 对于激发态的第一步反应, AM1法算得三态的活化势垒 ΔE_{1t} 为 $193.53\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 单态的活化势垒 ΔE_{1s} 为 $199.34\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; 而第二步反应, 三态的活化势垒 ΔE_{2t} 为 $67.58\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 单态的活化势垒为 $86.82\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

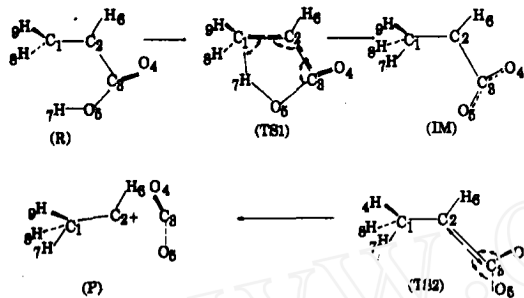


图1 反应物、过渡态、中间体、产物的原子标号和结构示意图

Fig.1 Schematic diagram showing the numbering of atoms and the geometries of reactant, transition state, reaction intermediate and product

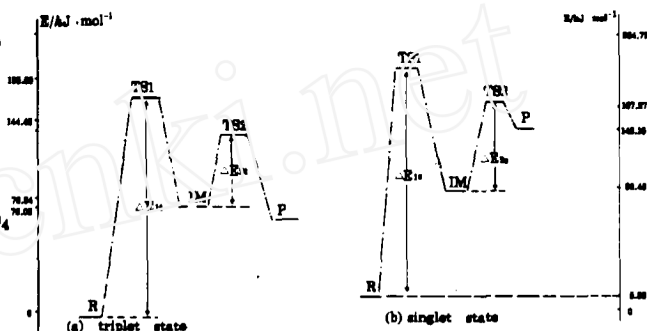


图2 左图为三态反应体系能量变化示意图

Fig.2 Potential energy profiles of reaction in T1 and S1 states

3 讨论

从表1可以看出, 激发单态(或三态)反应物中, C_1 和 C_2 间键长约为 1.42\AA , 此值介于正常的碳碳单键长(约为 1.46\AA)和碳碳双键键长(约为 1.35\AA)之间; 从基态到激发态, 有一个成键的 π 电子跃迁到反键 π 轨道中, 使碳碳双键向单键转化; 此外, 计算得到激发态的两个最高被占轨道, 从对称性判断, 一个是 π 轨道, 另一个是 π^* 轨道, 所以可肯定认为我们优化的反应途径是在 $\pi\pi^*$ 势能面上.

表1 反应物、过渡态、中间体和产物的构型参数(键长:埃, 键角:度)
Table 1 Geometric parameters of reactants, transition states and products
(bond length in angstrom, angles in degrees)

	Singlet					Triplet				
	R	TS1	IM	TS2	P	R	TS1	IM	TS2	P
C_2-C_1	1.416	1.463	1.456	1.429	1.413	1.420	1.464	1.456	1.429	1.423
C_3-C_2	1.457	1.466	1.456	1.901	4.082	1.455	1.466	1.460	1.796	4.059
O_4-C_3	1.236	1.231	1.343	1.215	1.246	1.236	1.231	1.338	1.216	1.189
O_5-C_3	1.369	1.361	1.241	1.209	1.246	1.369	1.361	1.240	1.216	1.189
H_7-O_5	0.967	1.385	2.550	3.750	4.932	0.970	1.375	2.541	3.676	5.007
H_7-C_1	2.444	1.315	1.119	1.127	1.123	2.441	1.319	1.119	1.123	1.123
$C_3-C_2-C_1$	123.39	107.80	120.25	119.35	117.36	123.24	107.73	120.11	113.48	108.63
$C_4-C_3-C_2$	125.81	131.96	115.93	100.57	65.79	125.84	131.98	115.35	105.71	90.25
$O_5-C_3-C_2$	120.93	109.66	127.98	106.95	64.93	120.94	109.54	127.66	105.68	90.21
$H_7-C_1-C_2$	74.26	98.79	112.01	108.87	110.29	74.34	98.58	111.98	110.69	110.68
$C_4-C_3-C_2-C_1$	180.00	180.00	180.00	87.63	87.15	180.00	180.00	180.00	90.03	89.93
$O_5-C_3-C_2-O_4$	180.00	180.00	180.00	179.91	165.45	180.00	180.00	180.00	179.71	180.20
$H_7-C_1-C_2-H_6$	180.00	180.00	180.00	120.22	119.54	180.00	180.00	180.00	120.03	119.98

根据态-态间跃迁的选择律知, 原初光化反应的反应物为单态. 计算结果表明, 从反应物到中间体的第一步反应, 单态和三态途径的活化势垒相差很小; 光

激发得到的单态反应物, 由于自旋禁阻作用, 系间窜跃到三态反应物的几率很小. 这样, 第一步反应主要沿单态途径进行, 产生单态的中间体. 从中间体到产物的第二步反应, 三态途径的活化势垒明显小于单态的; 而单态和三态中间体的构型非常接近, 能量相差很小, 由于电子的振动作用和旋轨偶合, 单态到三态有一定的跃迁几率. 另外, 分别从单态和三态的第二个过渡态开始, 按虚振动模式所给的方向, 向产物稍微改变过渡态 (TS2) 的构型. 用 AM1 法自动优化, 单态途径得到的产物中, 二氧化碳分子的键角 ($\angle\text{OCO}$) 为 130.72° , 碳氧键长为 1.246\AA . 这个结果表明, 二氧化碳分子是处于电子激发态^[5,6], 从最终产物的能量也可证实这一点; 三态途径得到的产物中, 二氧化碳为线性分子, 碳氧键长为 1.189\AA (见表 1), 即二氧化碳分子处于电子基态. 光化反应实验^[2] 只检测到基态二氧化碳分子伸缩振动的红外荧光, 故可以推测反应的第二步是沿三态 ($^3\pi\pi^*$) 途径进行的. 综上所述, 我们得到的结果可认为, 被激发到 $^1\pi\pi^*$ 的分子, 沿单态反应途径至中间体, 发生系间窜跃, 然后三态的中间体分解为基态和二氧化碳及甲基卡宾.

在半经验 AM1 法的基础上, 我们正在进行全电子从头算, 已经做出的部分结果与 AM1 法的定性一致, 仅各物种的构型参数略有不同, 有关从头算的全部结果以后将另文发表.

参 考 文 献

- 1 Banford C H, Michael J C. *J. Polym. Sci.*, **1960**,**48**:37
- 2 Forman R L. *J. Chem. Soc., (c)* **1968**:2013-2016
- 3 Ruelle P. *J. Comput. Chem.*, **1987**,**8**(2):158
- 4 Robert N R, Brad R W. *J. Amer. Chem. Commun.*, **1990**,**55**:1399
- 5 Peter E. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **1990**,**55**:1399
- 6 Herzberg G. *Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules*. p. 597, Van Nostrand Princetown, 1966

AM1 STUDY OF THE PHOTODECARBOXYLATION REACTION OF ACRYLIC ACID IN THE GAS PHASE

Fang Weihai Fang Decai Liu Ruozhuang*

(Department of chemistry, Beijing Normal University, Beijing 100875)

ABSTRACT

In this paper, the decarboxylation reaction of acrylic acid in the singlet and triplet excited states were investigated by semi-empirical self-consistent-field molecular orbital method (AM1). Our results support the mechanism of photolysis proposed by Robert. In combination with experiment, it can be deduced that the first step of photodecarboxylation reaction is in the singlet pathway, the second step in triplet pathway. The reactants, transition states, reaction intermediates and products corresponding to the singlet and triplet pathways were optimized by gradient techniques. All of the transition states and intermediates were confirmed by full vibrational analysis.

Keywords: Acrylic acid, Photodecarboxylation reaction, Semi-empirical self-consistent-field molecular orbital method