

## 丙烯酸气相热解机理的理论探讨

方维海 方德彩 刘若庄\*

(北京师范大学化学系, 北京 100875)

**摘要** 用自洽场分子轨道法(半经验AM1法及从头算HF/3-21G法)研究了基态丙烯酸脱羧的反应途径。计算结果表明,除前人从理论上已经得到的一步反应途径外,尚有一个与之竞争的三步反应途径,且两步反应的总速率大于一部反应的。计算所得的反应速率常数很小,与实验结果(丙烯酸在827K仅有25%左右发生脱羧、脱水等反应)是一致的。研究表明,有较稳定的中间体存在,有可能在实验中被检测到,但有待于进一步验证。

**关键词:** 丙烯酸 热解机理 自洽场分子轨道法

丙烯酸及其酯类是重要的有机化合物,在有机合成和降解反应过程中具有重要作用。丙烯酸有较高的热稳定性,加热到500°C左右,仅有不到25%的酸发生脱羧、脱羧基和分子间去水反应<sup>[1]</sup>。可见,丙烯酸在基态时,发生脱羧反应是相当困难的。Rosenfeld等人做了气相丙烯酸光解反应实验<sup>[2]</sup>,发现当入射光波长分别为193、249nm时,有产物CO<sub>2</sub>生成。并提出了丙烯酸光致脱羧反应的可能机理,指出波长193nm对应于 $\pi-\pi^*$ 跃迁,249nm对应的是 $n-\pi^*$ 跃迁。这一点与Morta等人对激发能的理论计算是一致的<sup>[3]</sup>。有关丙烯酸脱羧反应的理论研究,Ruelle选用ST0-3G基组,优化了基态丙烯酸脱羧反应机理中的过渡态,并且用3-21G基组做了能量单点校正,最后给出脱羧反应的活化势垒为426.36kJ·mol<sup>-1</sup><sup>[4]</sup>。我们的目的是进一步从理论上探讨气相丙烯酸,在激发态发生的脱羧反应,验证文献<sup>[2]</sup>提出机理的正确性。在这篇文章里,我们首先报导丙烯酸热解反应机理的量子化学研究,丙烯酸的光致脱羧反应机理将在另文讨论。

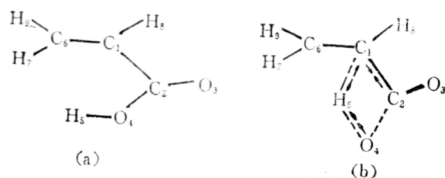


图1 a)丙烯酸的结构和原子标号  
b)一步脱羧反应过渡态的原子标号  
和虚振动模式

Fig.1 a) The structure and numbering system for acrylic acid  
b) The numbering system of TS for one-step reaction path, along with the imaginary vibration modes

### 1 计算

丙烯酸在气相,可以单体或二聚体的形式存在<sup>[5,6]</sup>,且基态单体有多种平面和非平面的异构体。在我们的计算中,选用平面异构体<sup>[7,8]</sup>(图1a)作为起始反应物,分别用AM1

法、HF/3-21G 从头算法、辅以能量梯度法，全部优化了反应物、过渡态、中间体和产物的几何构型，过渡态和中间体都做了振动分析。结果表明，它们分别为一级鞍点和极小值点。另外，我们从过渡态开始，按内坐标虚振动模式的方向，向反应物稍微改变过渡态的构型，用 AM1 法自动优化，可得到反应物。同样，按内坐标虚振动模式向产物或中间体方向稍微改变过渡态的构型，可自动优化得到产物或中间体。从而进一步证实反应途径的合理性。全部计算用的是 Gaussian 86 程序，在 VAX-8350 机上完成。

## 2 结果

### 2.1 一步反应

Ruelle<sup>[4]</sup> 研究了丙烯酸的热脱羧反应，给出一步直接脱羧的机理，用 HF/STO-3G 从头算法优化，得到反应物 (R) 和过渡态 (TS1) 的构型参数 (见表 1)，有关反应物、过渡态的构型和原子标号见图 1 a 和 b。在图 1 b 中还给出了振动分析的主要结果，图示的振动模式方向导致反应物，其逆向导致产物 (P)。我们分别用半经验 AM1 法和 HF/3-21G 从头算法，研究了一步反应的机理。发现反应物首先进行内旋转，使 H<sub>5</sub>-O<sub>4</sub>-C<sub>2</sub>-O<sub>3</sub> 所在的平面垂直于分子中其它原子所在的平面；然后 H<sub>5</sub> 进攻 C<sub>1</sub>，形成四元环状过渡态，在最终产物中，线性分子二氧化碳的分子轴几乎垂直于乙烯的分子平面 (夹角约为 80°，见过渡态的构型参数)。计算结果列在表 1 中，一步反应相关的能量列在表 2 中。

表1 一步反应过渡态和反应物的构型参数 (键长: 埃, 键角: 度)  
Table 1 Geometries of reactant and TS1 for one-step reaction  
(bond lengths in angstrom, angles in degrees)

	HF/STO-3G <sup>[4]</sup>		AM1		HF/3-21G	
	R	TS1	R	TS1	R	TS1
C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	1.512	1.933	1.471	1.589	1.487	1.836
C <sub>2</sub> -O <sub>3</sub>	1.219	1.182	1.233	1.225	1.200	1.171
C <sub>2</sub> -O <sub>4</sub>	1.392	1.302	1.388	1.282	1.357	1.277
C <sub>4</sub> -H <sub>5</sub>	0.990	1.214	0.965	1.633	0.961	1.342
C <sub>1</sub> -C <sub>6</sub>	1.312	1.334	1.331	1.347	1.315	1.353
C <sub>1</sub> -H <sub>6</sub>	—	1.328	—	1.360	—	1.338
C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -O <sub>3</sub>	126.300	119.200	125.388	121.217	127.744	120.300
C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -O <sub>4</sub>	111.800	90.600	121.757	105.997	118.316	97.320
C <sub>2</sub> -O <sub>4</sub> -H <sub>5</sub>	104.500	—	110.475	—	116.316	—
C <sub>2</sub> -C <sub>1</sub> -H <sub>6</sub>	—	55.800	—	76.628	—	59.937
C <sub>2</sub> -C <sub>1</sub> -C <sub>6</sub>	121.600	114.500	126.069	119.071	126.270	113.417
C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -O <sub>4</sub> -H <sub>5</sub>	—	1.600	—	2.280	—	1.250
O <sub>3</sub> -C <sub>2</sub> -C <sub>1</sub> -O <sub>4</sub>	—	178.700	—	180.615	—	182.204
C <sub>6</sub> -C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -O <sub>3</sub>	—	—	—	95.462	—	100.194
H <sub>7</sub> -C <sub>6</sub> -C <sub>1</sub> -H <sub>3</sub>	—	—	—	180.050	—	178.580
C <sub>1</sub> -C <sub>6</sub> -H <sub>6</sub> -H <sub>7</sub>	—	—	—	181.040	—	-178.550

从表 2 可以看出，AM1 法和 HF/3-21G 从头算法恰巧给出相同的活化势垒值，而 HF/

STO-3G 从头算的结果相差较大, 但用 HF/STO-3G 优化得到过渡态的构型与 HF/3-21G 的结果相差较小。这个事实进一步证实了前人曾指出的用 STO-3G 基组优化的几何构型误差小, 但能量误差大。我们的计算结果与 Ruelle 的定性一致, 即基态丙烯酸有可能一步直接脱羧, 生成二氧化碳和乙烯。但是, Ruelle 算得的活化势垒偏高, 我们用 3-21G 基组得到的结果更准确些。

表2 一步和两步反应的反应物、TS1、IM、TS2和产物的能量  
Table 2 The energies of chemical species of reactant, TS1, IM, TS2 and products of one-step and two-step reactions

	HF/STO-3G [4]	AM1		HF/3-21G	
	one-step	one-step	two-step	one-step	two-step
reactant	-262.166	-0.112	-0.112	-264.151	-264.151
TS1	-262.351	0.029	-0.129	-264.010	-264.019
$E_{a1}^*$	485.758	369.84	327.874	369.842	343.612
IM	—	—	-0.052	—	-264.105
TS2	—	—	0.020	—	-264.105
$E_{a2}^*$	—	—	188.855	—	236.069
product	-262.143	-0.120	-0.470	-264.162	-264.507

\*  $E_a$  (potential barriers) in  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , the others in atomic units

## 2.2 二步反应

理论研究表明, 除上面一步反应途径外, 还存在一个二步反应途径。即丙烯酸中的  $\text{H}_5$  可首先进攻  $\text{C}_6$ , 形成一个非平面的过渡态 TS1 (图2a), 再经中间体 IM (图2b) 和第二个过渡态 TS2 (图2c), 最后变为产物二氧化碳和乙烯。若将产物作为超分子, 超分子中几乎所有原子都在同一平面内 (见TS2的构型), 这和一步反应产物的空间构象是不同的。

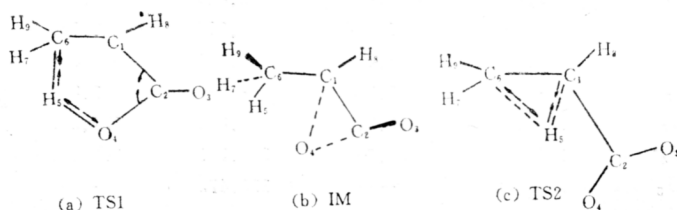


图2 两步脱羧反应的TS1, IM, TS2的原子标号和TS1, TS2的虚振动模式  
Fig.2 The numbering system for TS1, IM and TS2 for two-step process, along with the imaginary vibration modes of TS1 and TS2

在图 2 a 和 c 中给出了 TS1 和 TS2 的虚振动模式。图示的方向导致中间体和产物; 其逆向导致反应物和中间体。分步反应过程中各有关物种的构型参数列于表 3, 能量参数列于表 2。

研究表明, 丙烯酸在基态进行脱羧反应是相当困难的。这与实验结果是一致的 (以后会看到激发态脱羧反应容易进行, 三态脱羧反应的活化势垒约为  $134 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )。从两步反应的活化势垒可以看出, 第一步为速控步骤。在  $800\text{K}$  时, 用经典过渡状态理论算得两步反应速控步骤的速率常数与一步反应速率常数之比约为  $1000$  (熵效应很小, 因四元环状 TS1 的熵为  $301.589 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 五元环状 TS1 的熵为  $291.670 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ )。对于平行的竞争反应, 此值就是两种途径产物的量之比。能量分析表明分步反应的速率大于一步直接反应

表3 一步和两步反应的 TS1、IM 和 TS2 的构型参数(键长: 埃, 键角: 度)

Table 3 Geometries of TS1, IM and TS2 for the two-step reaction  
(bond lengths in angstroms, angles in degrees)

	TS1		IM		TS2	
	AM1	HF/3-21G	AM1	HF/3-21G	AM1	HF/3-21G
C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	1.534	1.596	1.456	1.445	1.596	1.727
C <sub>2</sub> -O <sub>3</sub>	1.236	1.211	1.206	1.182	1.239	1.208
C <sub>2</sub> -O <sub>4</sub>	1.290	1.269	1.372	1.362	1.245	1.224
C <sub>1</sub> -O <sub>4</sub>	2.304	2.294	1.489	1.549	2.366	2.289
O <sub>4</sub> -H <sub>5</sub>	1.648	1.561	2.679	2.684	2.543	2.544
H <sub>5</sub> -C <sub>6</sub>	1.339	1.250	1.117	1.081	1.471	1.424
C <sub>1</sub> -C <sub>6</sub>	1.387	1.387	1.488	1.502	1.389	1.347
C <sub>6</sub> -C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	111.730	111.054	122.058	121.364	118.484	113.632
O <sub>3</sub> -C <sub>2</sub> -C <sub>1</sub>	122.949	118.697	163.206	155.569	112.493	111.182
O <sub>4</sub> -C <sub>2</sub> -C <sub>1</sub>	109.051	105.860	63.494	66.904	113.541	108.356
H <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> -C <sub>1</sub>	91.045	88.027	111.425	110.438	55.242	53.152
O <sub>3</sub> -C <sub>2</sub> -C <sub>1</sub> -O <sub>4</sub>	180.253	181.272	181.463	181.235	181.382	181.433
H <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> -C <sub>1</sub> -H <sub>8</sub>	-136.272	-134.670	174.175	174.842	-102.430	-100.360
C <sub>6</sub> -C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -O <sub>3</sub>	146.641	154.280	-80.423	-79.280	162.055	160.330

的。另外用计算的分子轨道和电子的占据情况, 得到反应物中 C<sub>6</sub>...H<sub>5</sub>、C<sub>1</sub>...H<sub>5</sub> 之间的键级分别为  $0.0013$ 、 $-0.0011$ , 即在 C<sub>6</sub> 与 H<sub>5</sub> 之间为成键, C<sub>1</sub> 与 H<sub>5</sub> 之间为反键。可见, H<sub>5</sub> 进攻 C<sub>6</sub>, 形成五元 TS1 占优势, 与能量分析的结论一致。考虑到整个反应进行较慢, 我们至少可以得出结论: 分步反应与一步反应是一对竞争的反应途径。在分步反应中, 由于第二步反应的势垒也较大, 我们预计反应过程稳定中间体有可能被实验检测到, 这有待于进一步证实。

### 参 考 文 献

- 1 Forman R L. *J. Chem. Soc.*, C, 1968, 45:2013-2016
- 2 Rosenfeld R N. *J. Am. Chem. Soc.*, 1983, 105:6233
- 3 Hiroshi Morita. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1976, 49(4):922
- 4 Ruelle P. *J. Comput. Chem.*, 1987, 8(2):158
- 5 Bolton K. *Nature*, 1968, 218:166  
Owen N L. *J. Mol. Struct.*, 1970, 6:37
- 6 Fearheller W R. *Spectrochim Acta*, 1967, 23A: 2225
- 7 Philip George. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM.)*, 1983, 104:383
- 8 Loacharich R J. *J. Am. Chem. Soc.*, 1987, 109:14

# THEORETICAL STUDY OF PYROLYSIS MECHANISMS OF ACRYLIC ACID IN THE GAS PHASE

Fang Weihai    Fang Decai    Liu Ruozhuang\*

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

## ABSTRACT

The decarboxylation reaction of acrylic acid in ground state has been investigated by using self-consistent-field molecular orbital method (Semi-empirical AM1 and HF/3-21G *ab initio* methods). Our calculation showed that in addition to one-step process from reactant to product which has been reported by Ruelle, there is another reaction path which is a two-step reaction and the latter will be least competitive with the one step process. The rate constants of both the two reaction paths are very small, which is consistent with the experimental fact (at ca. 500°C acrylic acid breaks down to the extent of ca. 25%). Furthermore, our investigation indicated that the intermediate is rather stable, therefore it can be expected that this substance might be observed. This needs to be confirmed by experiment.

**Keywords:** Acrylic acid, Pyrolysis mechanism, Self-consistent-field molecular orbital method