科 学 通 报
第42卷 第2期 Chinese Science Bulletin 1997年1月

【研究简报】

呋喃正离子解离机制的理论新探讨

冯文林① 王 艳① 张绍文② 席宏伟① 庞先勇③
(①北京师范大学化学系,北京 100875;②北京科技大学资源与工程学院,北京 100083;
③太原工业大学应用化学系,太原 030024)

关键词 呋喃正离子 解离途径位能面 过渡态 中间体

近年来,关于呋喃正离子($C_4H_4O^+$)解离机理的研究,受到人们的广泛重视[1~3]. 这不仅由于一些中性分子在光化学过程中可以产生 $C_4H_4O^+$,而且因为对该机理的研究,有助于深入了解类似离子(如噻吩正离子和吡咯正离子)的分解机理.

实验结果表明[1],在紫外光的照射下,呋喃分子(C_4H_4O)可以通过 Rydberg 态电离出一个电子,生成富能的呋喃正离子 $C_4H_4O^+$,该离子再按照热化学的方式分解为产物. 根据质谱的实验结果[1,3],该反应的两个比较重要的通道为

$$C_4H_4O^+ \longrightarrow C_3H_4^+ + CO \quad (1)$$

$$C_4H_4O^+ \longrightarrow C_2H_2O^+ + C_2H_2 \quad (2)$$

由于 $C_4H_4O^+$ 为环状结构,断键方式较多,导致其解离的中间过程比较复杂,实验上难以推断这两个通道的反应机理. Bouchoux 等[4]和 Caballol 等[5]曾分别用 MNDO 方法和 MINDO/3 方法研究了以上反应,虽然给出了多种反应途径的理论描述,但由于该反应是自由基正离子的解离反应,用半经验方法描述其位能面不太令人满意,因此对同一反应通道,不仅导致采用不同的半经验方法得出了不同的反应机理,而且即使得到同一反应机理,但其活化位垒也相差较大[4,5]. 因此,采用更高级的理论方法,再深入地研究该反应机理是有必要的. 本文采用 6-31G* 基组的从头算方法,并对能量用 UMP2 方法进行相关能校准. 对上述分解反应理论上可能的分解途径都进行了计算和比较,得出了新的较为可信的理论描述.

1 计算方法

在研究中首先用半经验 AM1 法,从头算 6-31G 方法对 Bouchoux 和 Caballol 等提出的反应机理进行了计算,发现用不同方法计算的结果相差较大,例如,半经验方法计算认为容易进行的反应通道,在 6-31G 水平上反应活化位垒却变得很高. 为此,我们试用 6-31G* 水平上的从头算,重新全面研究了通道(1)和通道(2)的反应机理,对各几何构型进行全优化,并对优化的过渡态采用分析的方法计算了力常数矩阵,确认其均只有唯一的虚振动模式(分别指向各自的反应物和产物). 为了更准确的计算活化位垒,又用 UMP2 方法对 6-31G* 能量进行了相关能校准. 由于 $C_4H_4O^+$ 为自由基正离子,在计算中采用 UHF 方法,保持自旋多重度为 2. 以上计算是在 VAX4000 工作站上用 Gaussian 86 程序完成的.

2　结果与讨论

$C_4H_4O^+$ 的解离是一个复杂的过程，仅本文给出的两个主要反应通道就有 4 种产物，各产物还存在不同的异构体，若依不同的机理，可得到不同的产物，而且同一产物也可由不同的途径得到，从而导致分解途径多而复杂．我们经过对 $C_4H_4O^+$ 可能的分解途径位能剖面较全面的计算和比较，最终得到了通道(1)和通道(2)的能量较低的反应途径．因篇幅所限，本文仅报道最终结果．

2.1　$C_3H_4^+$ 的形成机理(通道(1))

通道(1)的产物是 $C_3H_4^+$ 和 CO．其中 $C_3H_4^+$ 有多个不同的异构体，在研究机理的过程中，发现生成 CH_2CHCH^+ 的反应最容易进行．图 1 给出了该机理的示意图及主要的构型参数．由图 1 可以看出，生成 $C_3H_4^+$ 的机理是一个三步过程．中间经过两个过渡态和两个中间体．反应第一步，分子结构的变化有两个特点：一是 H_7 由 C_3 向 C_5 迁移；二是环上各原子的共轭程度减弱．在 IM1 构型中，C_4，C_5 和 C_3，C_5 的核间距接近单键，O_1—C_3 为双键，O_1 和 C_2 的核间距比正常单键长一些，表明 O_1—C_2 键容易进一步断裂．反应的第二步为 O_1—C_2 键的断裂，在这一步中，随着 O_1—C_2 键的断裂，O_1—C_3 键逐渐缩短，五元环在平面内张开，反应进行到 IM2 时，O_1—C_3 键已基本上是一氧化碳的键长，分子的其他部分与 IM1 相比变化不大．反应的第三步为断裂 C_3—C_5 键，在该反应过程中，O_1—C_3 逐渐生成一氧化碳，C_2—C_4 逐渐伸长，C_4—C_5 逐渐缩短，H_7，H_9 旋转到与其他原子同一个平面，形成一个平面共轭体系 $C_3H_4^+$，该步反应在 UMP2/6-31G* 水平上无过渡态出现，是一个能量单调上升步骤．在理论上多种可能的反应途径中，上述形成 CH_2CHCH^+ 的机理是最容易的反应途径，其他结构的 $C_3H_4^+$ 如 $CH_2CCH_2^+$ 和 CH_3CCH^+ 也很稳定，但均可通过 CH_2CHCH^+ 碎片中的氢迁移得到，在此就不再讨论．

2.2　$C_2H_2O^+$ 的形成机理(通道(2))

研究结果表明，从上述 IM2 直接断开 C_4—C_5 键生成 HCCH 和 CH_2CO^+ 的途径是形成

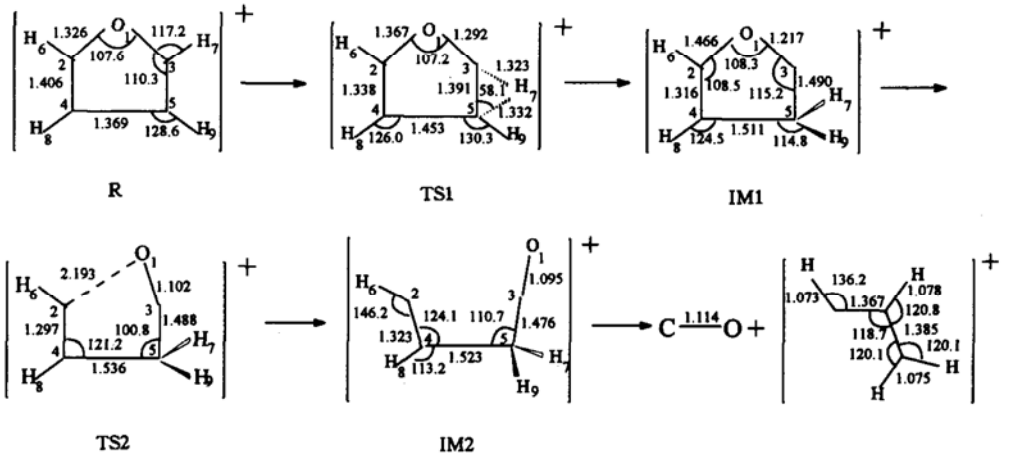


图 1　生成 $C_3H_4^+$ 途径(通道(1))的示意图及主要构型参数

$C_2H_2O^+$的最低能量途径，且CH_2CO^+也是$C_2H_2O^+$中能量最低的碎片，该途径的示意图见图2．可以看出，当IM2断裂C_4—C_5键时，直接生成HCCH和CH_2CO^+，在UMP2//6-31G*水平上，该步骤无过渡态出现，能量单调上升，最后生成产物．

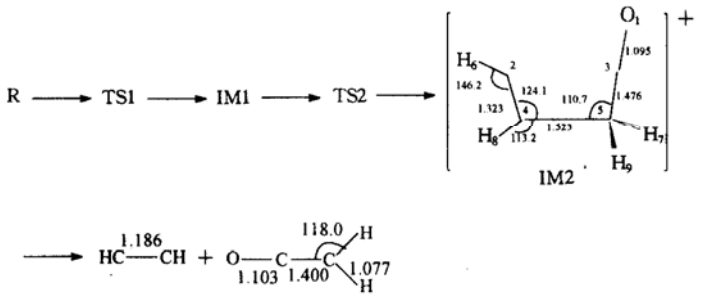


图2 生成$C_2H_2O^+$途径(通道(2))示意图及主要构型参数

2.3 沿反应途径体系能量的变化及对机理的解释

图3给出了以上两个反应途径的能量变化曲线．从图中可以看出，通道(1)和通道(2)均为三步过程，且两个通道的前两步是相同的，在最后一步中，由于IM2断开的键不同，而分别生成各自不同的产物．在这两个反应通道中，第一步氢迁移反应为速控步骤，反应的活化位垒为280.5 kJ·mol^{-1}．该值与实验测得的生成$C_3H_4^+$和CH_2CO^+活化能值[1](分别为254.5和266.3 kJ·mol^{-1})比较接近．理论计算值偏高，可能因为6-31G*+UMP2相关能校准还不能准确给出活化能值，另则可能是未考虑隧道效应的缘故．实验测得的生成$C_3H_4^+$和CH_2CO^+的位垒差异，可能是由于测量反应速率时的动力学原因造成的．从图3还可以看出，途径(1)和途径(2)均为吸热反应，产物的能量非常接近．

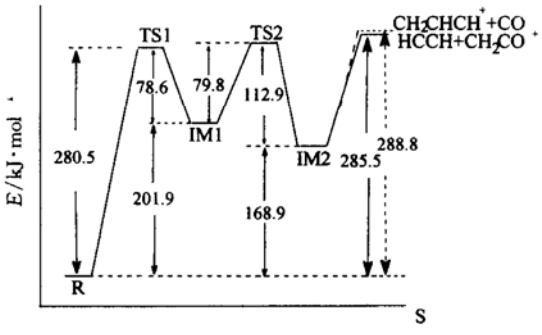


图3 生成$C_3H_4^+$和$C_2H_2O^+$能量示意图

3 结论

根据对$C_4H_4O^+$分解机理的计算结果，可以得到如下结论：

(1)生成$C_3H_4^+$的途径(1)和生成CH_2CO^+的途径(2)均为三步过程，且它们的前两步是相同的．

(2)第一步氢迁移反应为两个通道的速控步骤，位垒为280.5 kJ·mol^{-1}．

致谢 本工作为国家科委基金资助项目．

参 考 文 献

1 Willett G D, Baer T. Thermochemistry and dissociation dynamics of state-selected C_4H_4X ions. 2. Furan and 3-Butyn-2-one. J Am Chem Soc, 1980, 102(22): 6769～6773