

1,2-环己二酮基态光解离反应的理论研究

杨雪 闫冰 连科研 丁大军

Theoretical study on the photodissociation reaction of α -cyclohexanedione in ground state

Yang Xue Yan Bing Lian Ke-Yan Ding Da-Jun

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 213101 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.213101

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.213101>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I21>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

SF 分子基态及低激发态势能函数与光谱常数的研究

Spectroscopic properties and molecular constants of the ground and excited states of SF molecule

物理学报.2013, 62(16): 163103 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.163103>

AsCl 自由基的基态及激发态的势能函数与光谱常数的研究

Study on spectroscopic properties and molecular constants of the ground and excited states of AsCl free-radical

物理学报.2013, 62(11): 113103 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.113103>

SiN 自由基 $X^{2?+}$ $A^{2\Pi}$ 和 $B^{2?+}$ 电子态的光谱常数研究

A study on spectroscopic parameters of $X^{2?+}$ $A^{2\Pi}$ and $B^{2?+}$ low-lying electronic states of SiN radical

物理学报.2013, 62(1): 013105 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.013105>

AsO⁺ 同位素离子 $X^{2?+}$ 和 $A^{2?}$ 电子态的多参考组态相互作用方法研究

A Multi-reference configuration interaction investigation of the $X^{2?+}$ and $A^{2?}$ low-lying electronic states of AsO⁺ isotope ion

物理学报.2012, 61(15): 153105 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.153105>

PH PD 和 PT 分子常数理论研究

Theoretical investigation on molecular constants of PH PD and PT molecules

物理学报.2012, 61(6): 063104 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.063104>

1,2-环己二酮基态光解离反应的理论研究*

杨雪^{1)2)†} 闫冰²⁾ 连科研²⁾ 丁大军²⁾

1) (吉林化工学院理学院, 吉林 132022)

2) (吉林大学原子与分子物理研究所, 长春 130012)

(2015年2月11日收到; 2015年3月21日收到修改稿)

通过密度泛函理论计算研究了1, 2-环己二酮(α -CHD)基态光解离反应的势能面. 通过IRC方法确定了5个主要的反应通道, 相应的产物分别为 $P_1(c-C_5H_8O+CO)$, $P_2(2C_2H_4+2CO)$, $P_3(CH_2CHCH_2CH_2CHO+CO)$, $P_4(2CH_2CO+C_2H_4)$ 和 $P_5(CH_3CHCO+CH_2CHCHO)$. 获得了反应过程中反应物、产物、中间体和过渡态的结构参数. 详细阐述了这些通道的反应过程, 分析了其反应机理, 总结出最优的反应路径为 α -CHD $\rightarrow c-C_5H_8O+CO$. 理论分析与实验结果相符. 获得的结果为进一步进行与1, 2-环己二酮相关的研究提供有价值的信息.

关键词: 1, 2-环己二酮, 光解离, 密度泛函理论, 势能面

PACS: 31.50.-x, 31.15.eg, 33.15.Bh, 33.15.Ta

DOI: 10.7498/aps.64.213101

1 引言

具有挥发性羰基化合物的光化学反应在大气过程中存在着广泛的影响, 由此引起了学者们对于其光电解离研究的兴趣^[1-3]. 这些化合物在吸收光子后可发生有机化学中典型的光化学反应, 即由 α -C—C键断裂引起的 α -解离反应, 又称Norrish-I反应^[4-6]. 一般而言, α -C—C键的断裂发生在激发波长范围为340—240 nm的 S_0 态的较高振动能级、 S_1 态($S_0 \rightarrow S_1$)和 T_1 态($S_0 \rightarrow T_1$ 或 $S_1 \rightarrow T_1$ 系间窜越)^[7-11]. 这种光谱性质在具有环状和非环状结构的单酮分子中是非常普遍的. 但是一些双酮分子的电子吸收谱展现了与众不同的光谱特征^[12], 可能会影响它们的光解离通道.

针对具有六元环状结构的双酮分子 $C_6H_8O_2$ 来说, 由于两个羰基所处位置的不同可分为三种: 1, 2-环己二酮, 1, 3-环己二酮和1, 4-环己二酮, 其中1, 2-环己二酮的两个羰基分别处于相邻的碳原子上. 另外, 因为分子内氢键的存在, 更倾向于以单烯醇的形式来获得稳定性. 在已发现

的大量具有生物学意义的分子中, 1, 2-环己二酮(α -cyclohexanedione, α -CHD)功能组是六元环体系中的一个重要结构单元, 从合成学角度来看也是非常重要的: 它被认为是一些抗癌药物和抗肿瘤类固醇中的活性位^[13], 它的3-甲基取代衍生物是众所周知的咖啡香气剂^[14]. 对于 α -CHD的实验研究主要致力于应用不同的光谱学方法研究酮-醇互变异构体的稳定性^[15-20], α -CHD在气态中主要以烯醇的形式存在. 近期, Mukhopadhyay等^[21]首次对气相的 α -CHD进行了真空紫外吸收光谱的测量和真空紫外诱导光解离实验. 另外, 他们也做了一些相关的理论计算, 总结了 α -CHD分子可能发生的4个光反应通道, 认为生成环戊酮和一氧化碳的反应通道是最可几的. 除此之外, 少见有关 α -CHD分子光解离反应在理论方面的报道. 我们应用高精度的计算方法对 α -CHD分子基态的光解离反应势能面进行了较系统的研究, 得到了5个主要的反应通道, 详细地阐述了反应过程和反应机理. 获得的产物信息与实验测量结果符合得很好. 其研究结果可为进一步的理论和实验工作提供参考.

* 国家自然科学基金(批准号: 11447194, 21271084)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: yangxue11791539@163.com

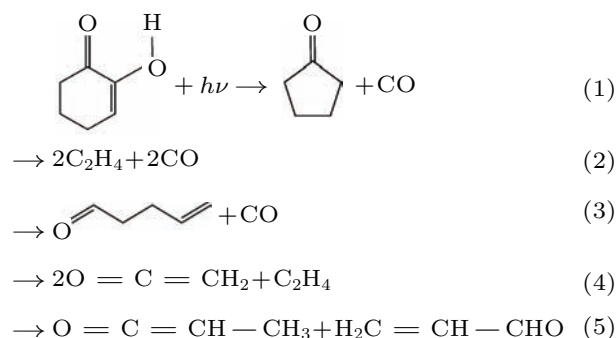
2 计算方法

密度泛函理论(density functional theory, DFT)是通过构造电子密度的泛函模拟电子相关的一种近似方法. 由于其在处理多原子分子的问题时具有精度高、节省计算资源等优势而被广泛使用^[22]. 本文通过DFT/B3LYP^[23]方法, 在6-311++G(d,p)基组^[24]水平下, 优化了反应物、产物、中间体和过渡态的结构. 计算中均忽略分子的对称性. 另外, 进行了内禀反应坐标(intrinsic reaction coordinate, IRC)计算, 以确定过渡态是否正确连接. 最后, 为了得到更为可靠的能量信息, 在B3LYP方法得到的几何构型基础上, 结合此方法得到的零点振动能, 进行了CCSD(T)/6-311++G(d,p)单点能计算, 并且绘制了反应的势能剖面图(potential energy surface, PES), 根据能量最低原理确定反应中所涉及分子的自旋多重度. 计算中的结构优化及IRC计算全部应用Gaussian03^[25]程序完成, CCSD(T)能量计算应用Molpro2010^[26]程序完成.

3 结果与讨论

3.1 1, 2-环己二酮基态光解离的反应过程

针对 α -CHD分子, 通过理论计算得到了该分子处于基态时可能发生以下5种光解离反应:



首先, 通过B3LYP/6-311++G(d, p)方法优化了 α -CHD分子基态(S_0)的结构, 如图1R所示, 该分子采用“沙发”式构型, 存在分子内氢键, C2=O2和C2=C3的键长分别为1.357 Å和1.344 Å, 与Shen等^[20]在气相 α -CHD分子的电子散射实验获得的数值(1.36 Å和1.35 Å)符合得很好, 并且与他们通过B3LYP/6-311G(d, p)方法计算的结果基本一致. 另一方面, Samanta等^[17]用相

同的方法成功讨论了 α -CHD分子的红外光谱, 说明该方法用在这里是可靠的. 另外, 我们用同样的方法优化得到了反应过程中的产物和中间体的稳定结构(图1), 以及过渡态的结构(图2), 它们的自旋多重度都是1. 其次, 为了方便讨论, 我们将反应物R的能量设为参考点, 用字母a, b, c, ...等标记 α -CHD光解离反应中不同的中间体, 产物用符号 P_i ($i = 1-5$)确定, 过渡态连接稳定的结构 x 和 y , 记为 x/y . 所有分子包含零点能修正的相对能量以及过渡态的虚频可参考附录A. 最后, 根据过渡态和它们相连接的反应物、中间体或产物的相对能量, 绘制了 α -CHD基态光解离反应的势能面(图3).

从图3可见R→a通向产物 P_1 (c-C₅H₈O+CO), 而R→d→e→f通向4个产物 P_2 (2C₂H₄+2CO), P_3 (CH₂CHCH₂CH₂CHO+CO), P_4 (2C-H₂CO+C₂H₄)和 P_5 (CH₃CHCO+CH₂CHCHO).

3.1.1 从反应物R到产物 P_1 的解离过程

根据图3, 从R到 P_1 的解离过程可描述如下:

Path 1:

R→R/a→a→a/b→b→b/c→c→c/ P_1 → P_1 (c-C₅H₈O+CO)

(0.0) → (61.7) → (49.4) → (80.3) → (2.4) → (2.9) → (-0.3) → (72.2) → (-6.0)

上式中, 括号内的数值为相对能量 ΔE , 将反应物R的总能量(-382.9038 hartree)设为能量零点(0.0). 结合图1和图2相应的结构, 可见这个过程是从具有六元环结构的 α -CHD变为五元环结构的环戊酮和一氧化碳的过程, 包括5个稳定点和4个过渡态. 首先, 反应物R通过基团-CHCOH的扭动形成中间体a, 在这个过程中经过一个势垒高度为61.7 kcal/mol的过渡态R/a, C1和C2之间的距离增大, C1到C3的距离减小, 引起C1—C2键的断裂, 继而形成一个新键C1—C3, 六元环变成五元环. 其次, 中间体a经过一个高于其能量30.9 kcal/mol的过渡态a/b, a中的一个H原子从O2向C2转移形成中间体b. 此外, 中间体b和c互为立体异构, 它们可以通过醛基(-CHO)的转动互相转化. 最后, 中间体c经过一个活化能为72.5 kcal/mol的过渡态c/ P_1 , c的一个H原子从C2向C3转移而导致C2—C3键劈裂形成产物 P_1 . 由于 P_1 的能量(-6.0 kcal/mol)低于反应物R, 所以R→ P_1 是一个放热的过程, 与Mukhopadhyay

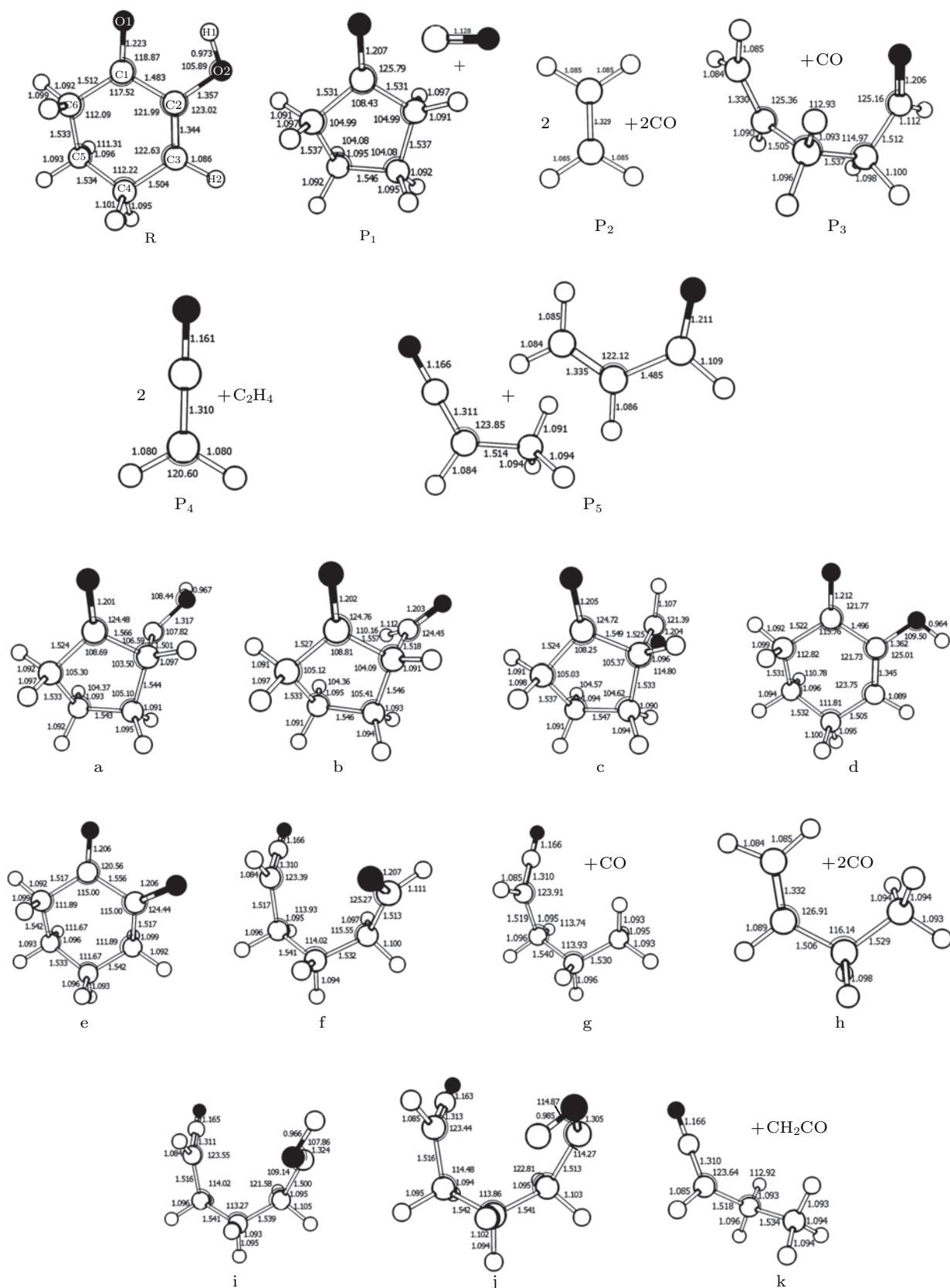


图1 B3LYP/6-311++G(d, p)方法优化得到 α -CHD基态势能面上的稳定点(反应物、产物和中间体)的几何构型; 键长单位为Å, 键角单位为($^{\circ}$)

Fig. 1. Optimized geometries for the stable points (the reactant, products and intermediates) on the potential energy surface of α -CHD in ground state by B3LYP/6-311++G(d, p); Bond lengths are in angstrom and bond angles are in degree.

等^[21]研究的结果一致,但是这两个解离的过程却是完全不同的:一方面,他们获得环戊酮和一氧化碳的过程是通过直接的 α -C—C键劈裂,需要经过一个垒高为93.5 kcal/mol的过渡态,这个过渡态高于我们研究中所需要的能量(80.3 kcal/mol);另一方面,我们应用同样的方法进行了重复计算,并未得到能够直接发生 α -解离的通道.因此,我们认为目前研究中的Path1更为可行.

3.1.2 从反应物R到产物 P_2 — P_5 的异构和解离过程

由图3可知,从反应物R到产物 P_2 — P_5 都有共同的初始步骤:

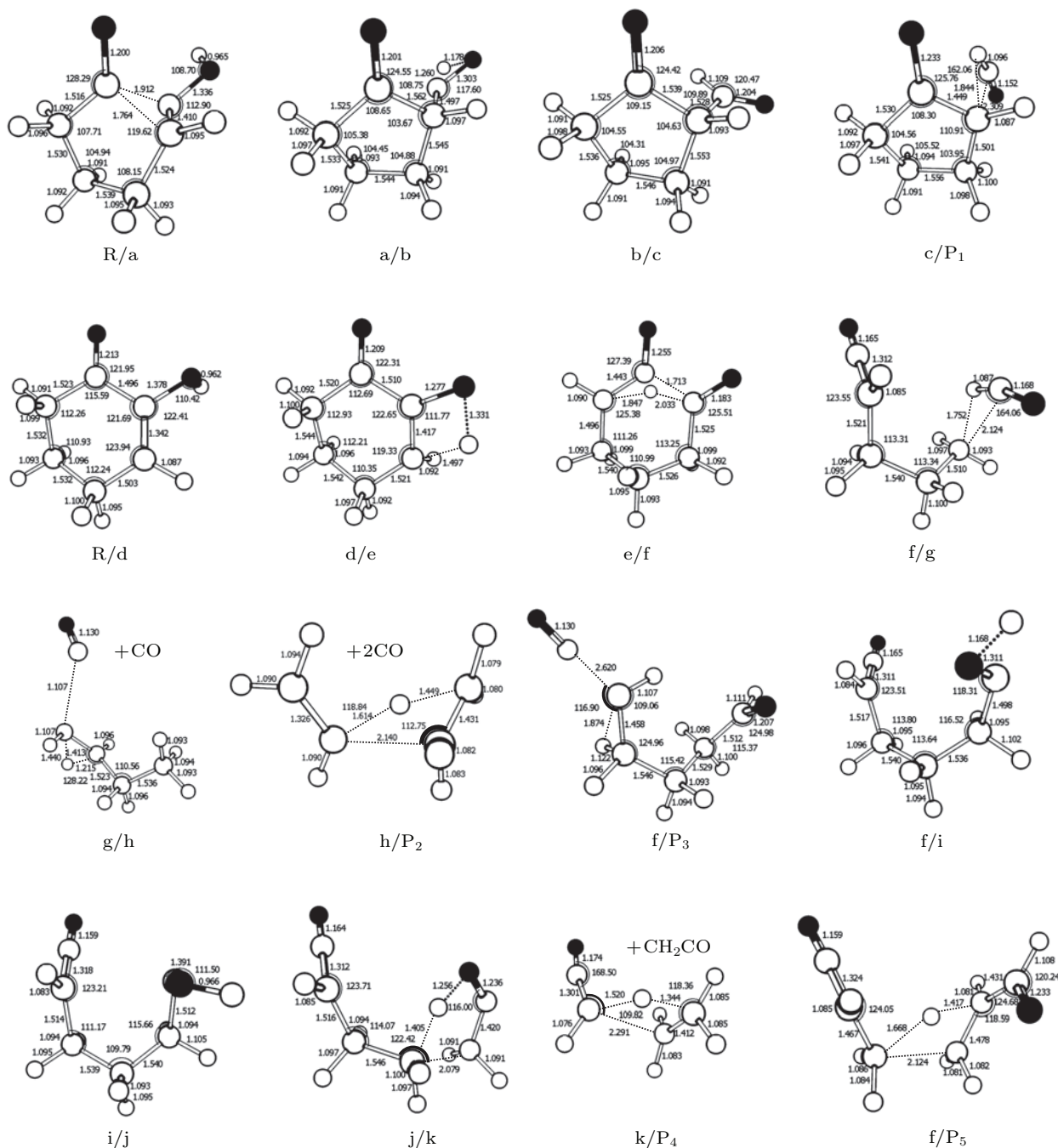
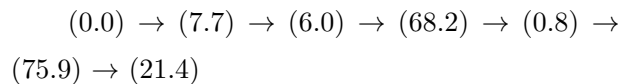
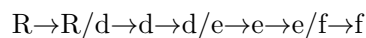


图2 B3LYP/6-311++G(d, p)方法优化得到 α -CHD基态势能面上过渡态的几何构型;键长单位为Å,键角单位为($^{\circ}$)
Fig. 2. Optimized geometries for the transition states on the potential energy surface of α -CHD in ground state by B3LYP/6-311++G(d, p); Bond lengths are in angstrom and bond angles are in degree.

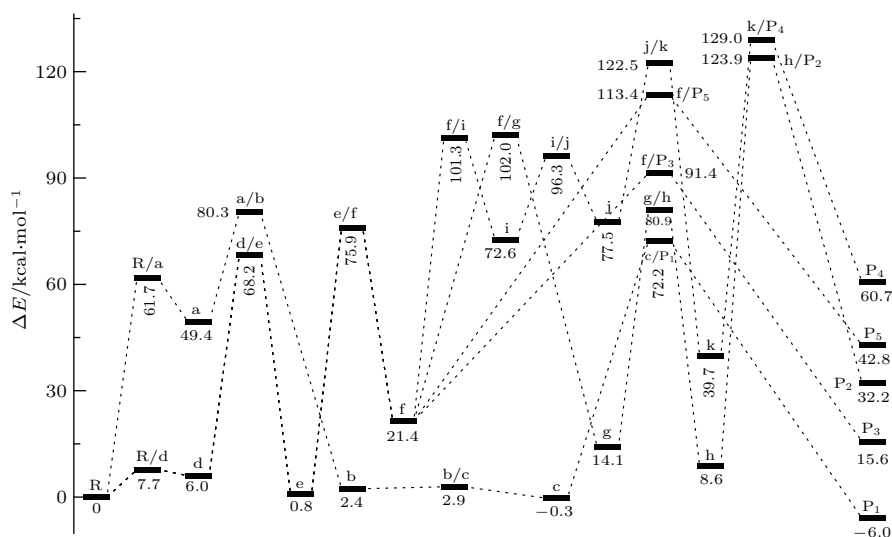


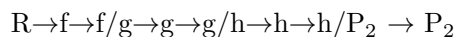
图3 CCSD(T)//B3LYP/6-311++G(d, p)+ZPVE方法得到的 α -CHD基态光解离反应的势能剖面图; 相对能量为 ΔE (kcal/mol), 原点能量为 -382.9038 hartree ($R = \alpha$ -CHD, $P_1 = c$ -C₅H₈O+CO, $P_2 = 2$ C₂H₄+2CO, $P_3 = \text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CHO} + \text{CO}$, $P_4 = 2\text{CH}_2\text{CO} + \text{C}_2\text{H}_4$, $P_5 = \text{CH}_3\text{CHCO} + \text{CH}_2\text{CHCHO}$)

Fig. 3. Potential energy surface for the photodissociation reaction of α -CHD in ground state at the CCSD(T)//B3LYP/6-311++G(d, p) + ZPVE level; relative energy is ΔE (kcal/mol), the original energy is -382.9038 hartree. ($R = \alpha$ -CHD, $P_1 = c$ -C₅H₈O+CO, $P_2 = 2$ C₂H₄+2CO, $P_3 = \text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CHO} + \text{CO}$, $P_4 = 2\text{CH}_2\text{CO} + \text{C}_2\text{H}_4$, $P_5 = \text{CH}_3\text{CHCO} + \text{CH}_2\text{CHCHO}$).

这是一个醇、酮和醛之间的异构过程, 相应的结构见图1和图2. $R \rightarrow d \rightarrow e$ 是从烯醇到双酮的异构化过程, 此过程一直保持着六元环的结构. 醇-酮互变异构一直是有机化学领域非常感兴趣的课题之一^[27-31]. 对于简单的中性气相羰基化合物来说, 醇式和酮式异构体之间的稳定性更加偏向于热力学稳定的酮式结构^[29], 但是如果有额外的分子内相互作用, 稳定性便偏向于烯醇异构体(例如在乙酰丙酮中的氢键^[30]和电子离域在苯酚上^[31]的情况). 在目前的研究中, 反应物R及其异构体d都是“沙发”构型, 而e是通过C₂轴把C1—C₂和C4—C₅键二等分的“扭曲”构型, 和Shen等^[20]的研究结果一致. 首先, 反应物R经羟基转动形成了异构体d, 仅需要克服大约8 kcal/mol的能垒, 它们的结构相似, 只是羟基中氢原子的方向不同, d的相对能量为6.0 kcal/mol. 其次, 异构体d经过能垒高于62 kcal/mol的过渡态d/e, 羟基上的氢转移到C3上, 形成了酮式异构体e. e和R的相对能量仅相差0.8 kcal/mol. 可见, 在气相并且保持环状结构不变的情况下, R最稳定, e的稳定性次之, 而d的稳定性最差. 与应用其他方法^[17]预测的结果一致, 与在冷惰性气体基质中测量到的互变异构分布相符合, 并与早期Francis等^[15]通过内壳层光谱得到的结果一致. 最后, $e \rightarrow f$ 是氢转移的开环异构过程, 从酮式异构体变为醛式异构体. e经过一个高

能垒(75.1 kcal/mol)的过渡态e/f, C6上的一个氢原子转移到C2, 形成了 $\text{O}=\text{C} \cdots \text{CHO}$ 醛式异构体f, 相对能量为21.4 kcal/mol. 可见, 开环异构所需要的能量较高.

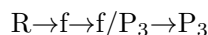
Path 2:



(0) $\rightarrow$ (21.4) $\rightarrow$ (102.0) $\rightarrow$ (14.1) $\rightarrow$ (80.9) $\rightarrow$ (8.6) $\rightarrow$ (123.9) $\rightarrow$ (32.2)

$f \rightarrow g$ 的过程是经过活化能约80 kcal/mol的过渡态f/g, 中间体f中C2上的氢转移到C3, 同时C2和C3的距离增大, 导致断键, 形成中间体g($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHCO} + \text{CO}$). 在 $g \rightarrow h$ 过程中, CO保持不变, 为表述清楚, 定义过渡态 $g/h = (\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHCO} / \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHCH}_2 + \text{CO}) + \text{CO}$, 位于80.9 kcal/mol, 中间体g中C5上的一个氢原子向C6转移, 同时C1和C6的距离增大至断键, C5和C6距离由1.519 Å变为1.332 Å, 它们之间的键从单键变成双键, 形成了中间体h($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHCH}_2 + 2\text{CO}$). 类似地, 由于2个CO在 $h \rightarrow P_2$ 过程中均保持不变, 定义过渡态 $h/P_2 = (\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHCH}_2 / 2\text{C}_2\text{H}_4) + 2\text{CO}$, 位于123.9 kcal/mol, 通过氢转移和C—C键劈裂形成产物 $P_2(2 \text{C}_2\text{H}_4 + 2\text{CO})$.

Path 3:



(0) $\rightarrow$ (21.4) $\rightarrow$ (91.4) $\rightarrow$ (15.6)

从图2可见过渡态f/P₃通过松散的C1...C6键连接两个基团CO和CH(H)CHCH₂CH₂CHO, 位于91.4 kcal/mol, C1与C6间的距离为2.620 Å. 通过过渡态f/P₃, 中间体f中的C1—C6键断裂为两部分, 同时C5上一个氢原子向C6转移, C5和C6的距离由1.517 Å缩短为1.330 Å, 单键变为双键, 从而形成产物P₃(CH₂CHCH₂CH₂CHO+CO).

Path 4:

R $\rightarrow$ f $\rightarrow$ f/i $\rightarrow$ i $\rightarrow$ i/j $\rightarrow$ j $\rightarrow$ j/k $\rightarrow$ k $\rightarrow$ k/P₄ $\rightarrow$ P₄

(0) $\rightarrow$ (21.4) $\rightarrow$ (101.3) $\rightarrow$ (72.6) $\rightarrow$ (96.3) $\rightarrow$ (77.5) $\rightarrow$ (122.5) $\rightarrow$ (39.7) $\rightarrow$ (129.0) $\rightarrow$ (60.7)

在f $\rightarrow$ i过程中, 通过垒高约80 kcal/mol的过渡态f/i, C2上的氢原子向O2转移, 最终形成羟基—OH, 而C2与O2间的距离由双键时的1.207 Å变为1.324 Å. 中间体i和j互为立体异构, 它们的区别在于羟基上的氢原子的位置不同, 能够通过克服垒高低于24 kcal/mol的过渡态i/j相互转化. j $\rightarrow$ k过程中, O2上的一个氢原子转移到C4, 同时C3与C4之间的距离由1.541 Å开始拉大, 最终断裂为两部分, 形成中间体k(CH₃CH₂CHCO+CH₂CO). 在k $\rightarrow$ P₄过程中, CH₂CO保持不变, 定义k/P₄=(CH₃CH₂CHCO/C₂H₄+CH₂CO)+CH₂CO. 此过程也需要经过氢转移和C—C键劈裂, 最终形成产物P₄(2 CH₂CO+C₂H₄).

Path 5:

R $\rightarrow$ f $\rightarrow$ f/P₅ $\rightarrow$ P₅

(0) $\rightarrow$ (21.4) $\rightarrow$ (113.4) $\rightarrow$ (42.8)

产物P₅(CH₃CHCO+CH₂CHCHO)从中间体f出发只需要越过一个位于113.4 kcal/mol的过渡态f/P₅. 从图2可见, 过渡态f/P₅通过松散的C4...C5键连接两个基团CH₂CHCO和CH₂CH(H)CHO, C4与C5之间的距离为2.124 Å. 同时C3上的一个氢原子向C5转移. 通过过渡态f/P₅, 中间体f中的C4—C5键断裂为两部分, 同时C3上一个氢原子向C5转移, C3—C4距离从中间体f中的1.532 Å缩短为产物P₅中的1.335 Å, 单键变为双键.

3.2 1, 2-环己二酮基态光解离的反应机理

从 α -CHD基态光解离反应势能面(图3)我们获得了5个反应通道. Path 1是一个从六元环劈裂为五元环的放热过程, 反应需要的能量80.3 kcal/mol低于其他路径, 是目前研究中最可

行的, 并且优于先前的理论研究^[21]. Path 2—5具有相同的初始步骤R $\rightarrow$ d $\rightarrow$ e $\rightarrow$ f, 这是一个烯醇、酮、醛之间的异构过程. 从中间体f出发, Path 3和Path 5都仅需要通过一个过渡态, 能量分别为91.4 kcal/mol和113.4 kcal/mol. 但是Path 2和Path 4需要经过更多的过渡态以及更高的能量. 显然, Path 3在这四个反应通道中更容易进行.

基于用激发波长为253.7 nm(112.7 kcal/mol)的紫外线对 α -CHD分子进行直接光解离, 结合 α -CHD基态势能面可知P₁(c-C₅H₈O+CO)是主要产物, P₃(CH₂CHCH₂CH₂CHO+CO)是次要产物, 可能有少量的P₅(CH₃CHCO+CH₂CHCHO)产生, 而产物P₂(2 C₂H₄+2 CO)和P₄(2 CH₂CO+C₂H₄)很难得到. 由此可推测实验中的主要碎片有c-C₅H₈O和CO, CH₂CHCH₂CH₂CHO次之, 可能有少量的CH₃CHCO或CH₂CHCHO存在, 很难发现C₂H₄和CH₂CO. 和实验中通过质谱和红外光谱分析的结果^[21]相符.

4 结 论

通过B3LYP和CCSD(T)方法计算得到了 α -CHD基态光解离反应的势能面. 获得了反应过程中反应物、产物、中间体和过渡态的结构信息. 确定了5个主要的反应通道. 详细阐述了这些通道的反应过程, 可概括为异构和解离过程, 主要通过氢原子的转移、开环以及C—C键断裂完成. 通过对其反应机理进行分析, 得到了最优反应路径为Path 1 (α -CHD $\rightarrow$ c-C₅H₈O+CO), Path 3 (α -CHD $\rightarrow$ CH₂CHCH₂CH₂CHO+CO)次之.

当 α -CHD分子在波长为253.7 nm的紫外线照射下, 通过已得到的5个光解离反应通道及其势能面分析可知主要碎片产物为c-C₅H₈O和CO, 次要产物为CH₂CHCH₂CH₂CHO, 可能有少量的CH₃CHCO或CH₂CHCHO存在, 而C₂H₄和C₂H₂O的获得是比较困难的, 与Mukhopadhyay等^[21]的实验结果相符. 值得注意的是, 他们对前4个光解离反应通道也进行了研究, 但他们获得的路径首先都要经过一个能量为93.5 kcal/mol的过渡态进行 α -C—C键断裂, 而我们研究的反应通道因为需要的能量比较低, 所以在进行解离时更有优势. 另外, 我们通过计算认为基态不能发生直接 α -解离反应. 目前的理论研究很好的解释了之前的实验结果, 并且为进一步进行与 α -CHD相关的研究提供了有用的信息.

附录

α -CHD 基态光解离反应过程中反应物、产物、中间体和过渡态的总能量、相对能量、零点振动能以及过渡态的虚频等信息列于附录 A-表 A1.

表 A1 CCSD(T)//B3LYP/6-311++G(d, p) 方法计算得到的 α -CHD 基态光解离反应的反应物、产物、中间体和过渡态的总能量 (TE, hartree)、相对能量 (ΔE , kcal/mol)、零点振动能 (ZPVE, hartree/particle) 以及过渡态的虚频 (ν , cm^{-1})

Table A1. The total energy (TE, hartree), relative energy (ΔE , kcal/mol) and zero point vibration energy (ZPVE, hartree/particle) of reaction, products, intermediates and transition states, and the imaginary frequencies (ν , cm^{-1}) of transition states in the photodissociation reaction of α -CHD in ground state by CCSD (T)//B3LYP/6-311++G (d, p) method.

Species	B3LYP				CCSD(T)	
	TE	ZPVE	ν	ΔE	TE	ΔE
R(α -CHD)	-384.0096	0.1318		0	-383.0356	0
P ₁ (c-C ₅ H ₈ O+ CO)	-384.0018	0.1258		1.1	-383.0391	-6.0
P ₂ (2 C ₂ H ₄ +2 CO)	-383.9292	0.1116		37.8	-382.9641	32.2
P ₃ (CH ₂ CHCH ₂ CH ₂ CHO+CO)	-270.6182	0.1173		20.6	-383.0012	15.6
P ₄ (2 C ₂ H ₂ O+C ₂ H ₄)	-383.9187	0.1138		45.7	-382.9209	60.7
P ₅ (CH ₃ CHCO+CH ₂ CHCHO)	-349.2447	0.1689		33.4	-382.9574	42.8
a	-383.9216	0.1298		53.9	-574.4328	49.4
b	-383.9985	0.1298		5.7	-383.0298	2.4
c	-384.0031	0.1301		3.0	-383.0344	-0.3
d	-383.9978	0.1312		7.0	-383.0254	6.0
e	-384.0022	0.1309		4.0	-383.0335	0.8
f	-383.9738	0.1272		19.6	-382.9969	21.4
g	-383.9740	0.1228		16.7	-383.0042	14.1
h	-383.9672	0.1182		18.1	-383.0082	8.6
i	-383.8901	0.1270		72.0	-382.9150	72.6
j	-383.8819	0.1259		76.4	-382.9063	77.5
k	-383.9523	0.1209		29.1	-382.9614	39.7
R/a	-383.9051	0.1290	461.47i	63.8	-382.9345	61.7
a/b	-383.8684	0.1239	2034.84i	83.6	-382.8998	80.3
b/c	-383.9971	0.1296	104.73i	6.4	-383.0287	2.9
c/P ₁	-383.8901	0.1244	1326.35i	70.3	-382.9131	72.2
R/d	-383.9936	0.1303	394.54i	9.1	-383.0217	7.7
d/e	-383.8940	0.1247	2257.77i	68.0	-382.9198	68.2
e/f	-383.8847	0.1248	718.81i	73.9	-382.9075	75.9
f/g	-383.8433	0.1216	1659.57i	97.9	-382.8628	102.0
g/h	-383.8463	0.1137	476.33i	91.1	-382.8886	80.9
h/P ₂	-383.7824	0.1085	1912.41i	127.9	-382.8148	123.9
f/P ₃	-383.8435	0.1198	100.40i	96.7	-382.8780	91.4
f/i	-383.8405	0.1213	2017.06i	99.5	-382.8636	101.3
i/j	-383.8502	0.1241	947.24i	95.2	-382.8745	96.3
j/k	-383.8123	0.1189	1456.33i	115.7	-382.8275	122.5
k/P ₄	-383.8131	0.1107	2186.64i	110.0	-382.8089	129.0
f/P ₅	-383.8343	0.1201	1437.31i	102.6	-382.8431	113.4

参考文献

- [1] Kusaba M, Tsunawaki Y 2007 *Radiat. Phys. Chem.* **76** 1447
- [2] Moortgat G K, Meyrahn H, Warneck P 2010 *Chem. Phys. Chem.* **11** 3896
- [3] Song Y D, Chen Z, Yang X, Sun C K, Zhang C C, Hu Z 2013 *Chin. Phys. B* **22** 103301
- [4] Ananda S, Schlegel H B 2004 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **6** 5166
- [5] Wang Q, Wu D, Jin M, Liu F, Hu F, Cheng X, Liu H, Hu Z, Ding D, Mineo H, Dyakov Y A, Mebel A M, Chao S D, Lin S H 2008 *J. Chem. Phys.* **129** 204302
- [6] Yao G X, Wang X L, Du C M, Li H M, Zhang X Y, Zheng X F, Ji X H, Cui Z F 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 2210 (in Chinese) [姚关心, 汪小丽, 杜传梅, 李慧敏, 张先燚, 郑贤锋, 季学韩, 崔执凤 2006 物理学报 **55** 2210]
- [7] Cui G L, Li Q S, Zhang F, Fang W H, Yu J G 2006 *J. Phys. Chem. A* **110** 11839
- [8] Ding W J, Fang W H, Liu R Z, Fang D C 2002 *J. Chem. Phys.* **117** 8745
- [9] Xiao H Y, Liu Y J, Fang W H 2007 *J. Chem. Phys.* **127** 244313
- [10] He H Y, Fang W H 2003 *J. Am. Chem. Soc.* **125** 16139
- [11] Chen W K, Cheng P Y 2005 *J. Phys. Chem. A* **109** 6818
- [12] Rajakumar B, Gierczak T, Flad J E, Ravishankara A R, Burkholder J B 2008 *J. Photochem. Photobio. A* **199** 336
- [13] Fukamiya N, Lee K, Muhammad I, Murakami C, Okano M, Harvey I, Pelletier J 2005 *J. Cancer Lett.* **220** 37
- [14] Gianturco M A, Giammarino A S, Pitcher R G 1963 *Tetrahedron* **19** 2051
- [15] Francis J T, Hitchcock A P 1994 *J. Phys. Chem.* **98** 3650
- [16] Duval C, Lecomte J 1962 *Acad. Sci.* **36** 254
- [17] Samanta A K, Pandey P, Bandyopadhyay B, Chakraborty T 2010 *J. Mol. Struct.* **963** 234
- [18] Schwarzenbach G, Wittwer C H 1947 *Chim. Acta.* **30** 663
- [19] Bouchoux G, Hoppilliard Y, Houriet R 1987 *New J. Chem.* **11** 225
- [20] Shen Q, Traetteberg M, Samdal S 2009 *J. Mol. Struct.* **923** 94
- [21] Mukhopadhyay A, Mukherjee M, Ghosh A K, Chakraborty T 2011 *J. Phys. Chem. A* **115** 7494
- [22] Wu L J, Sui Q T, Zhang D, Zhang L, Qi Y 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 042102 (in Chinese) [吴丽君, 随强涛, 张多, 张林, 祁阳 2015 物理学报 **64** 042102]
- [23] Ziegler T 1991 *Chem. Rev.* **91** 651
- [24] Xie J, Feng D C, Feng S Y, Ding Y Q 2007 *Struct. Chem.* **18** 65
- [25] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, Scuseria G E, Robb M A, Cheeseman J R, Jr. Montgomery J A, Vreven T, Kuden K N, Burant J C, Millam J M, Iyengar S S, Thomas J, Barone V, Mennucci B, Cossi M, Scalmani G, Rega N, Petersson G A, Nakatsuji H, Hada M, Ehara M, Toyota K, Fukuda R, Hasegawa J, Ishida M, Nakajima T, Honda Y, Kitao O, Nakai H, Klene M, Li X, Knox J E, Hratchian H P, Cross J B, Adamo C, Jaramillo J, Gomperts R, Stratmann R E, Yazyev O, Austin A J, Cammi R, Pomelli C, Ochterski J W, Ayala P Y, MoroKuma K, Voth G A, Salvador P, Dannenberg J J, Zakrzewski V G, Dapprich J A S, Daniels A D, Strain M C, Farkas O, Malick D K, Rabuck A D, Raghavachari K, Foresman J B, Ortiz J V, Cui C, Baboul A G, Clifford B S, Cioslowski J, Stefanov B B, Liu G, Liashenko A, Piskorz P, Komaroni I, Martin R L, Fox D J, Keith T, AlLaham M A, Peng C Y, Nanayakkara A, Challacomb M, Gill P M W, Johnson B, Chen W, Wong W W, Gonzales C, Pople J A 2004 *Gaussian 03, Revision D.01, Pittsburgh, PA* Gaussian Inc
- [26] Werner H J, Knowles P J, Knizia G, Manby F R, Schütz M, Celani P, Korona L T R, Mitrushenkov A, Rauhut G, Shamasundar K R, Adler T B, Amos R D, Bernhards-son A, Berning A, Cooper D L, Deegan M J O, Dobbyn A J, Eckert F, Goll E, Hampel C, Hesselmann A, Hetzer G, Hrenar T, Jansen G, Köppl C, Liu Y, Lloyd A W, Mata R A, May A J, McNicholas S J, Meyer W, Mura M E, Nicklaß A, O'Neill D P, Palmieri P, Peng D, Pflüger K, Pitzer R, Reiher M, Shiozaki T, Stoll H, Stone A J, Tarroni R, Thorsteinsson T, Wang M 2010 *MOL-PRO version 2010 A package of ab initio. programs* see <http://www.molpro.net>
- [27] Saito S 1976 *Chem. Phys. Lett.* **42** 399
- [28] Wu C C, Lien M H 1996 *J. Phys. Chem.* **100** 594
- [29] Majumder C, Jayakumar O D, Vatsa R K 1999 *Chem. Phys. Lett.* **304** 51
- [30] Chong D P, Hu C H 1998 *J. Electron. Spectros.* **94** 181
- [31] Le H T, Flammang R, Gerbaux P, Bouchoux G, Nguyen M T 2001 *J. Phys. Chem. A* **105** 11582

Theoretical study on the photodissociation reaction of α -cyclohexanedione in ground state*

Yang Xue^{1)2)†} Yan Bing²⁾ Lian Ke-Yan²⁾ Ding Da-Jun²⁾

1) (College of Science, Jilin Institute of Chemical Technology, Jilin 132022, China)

2) (Institute of Atomic and Molecular Physics, Jilin University, Changchun 130012, China)

(Received 11 February 2015; revised manuscript received 21 March 2015)

Abstract

The α -cyclohexanedione (α -CHD) molecule is an important structural unit in the six-membered ring systems with a large number of biologically meaningful molecules which have been found. It has important applications in synthetic science also. It is found that some fragments can be obtained through vacuum ultraviolet absorption spectrum and induction photolysis experiments for α -CHD molecules. In order to understand the dissociation reaction mechanism of α -CHD and reveal the resource of those fragments, the potential energy surface of the dissociation reaction for α -CHD molecules in ground state is studied by B3LYP and CCSD(T) methods. The reaction paths of the products are obtained, such as $P_1(c\text{-C}_5\text{H}_8\text{O} + \text{CO})$, $P_2(2 \text{ C}_2\text{H}_4 + 2 \text{ CO})$, $P_3(\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CHO} + \text{CO})$, $P_4(2 \text{ C}_2\text{H}_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_4)$, $P_5(\text{CH}_3\text{CHCO} + \text{CH}_2\text{CHCHO})$. And the structure parameters of the reactant, products, intermediates and transition states in the reaction processes are also obtained. Their reaction mechanisms can be summarized as the isomerization and dissociation processes, and these processes mainly involve the hydrogen atom transfer, ring-opening and C—C bond cleavages. A reaction channel in which α -CHD dissociates into cyclopentanone and CO needs lower energy, so it is more advantage our to make dissociation study than other studies. In addition, we think that α -dissociation reaction cannot occur directly in ground state from our calculations. Based on the UV photolysis experiment of α -CHD with a wavelength of 253.7 nm (112.7 kcal/mol) and the theoretical calculation of potential energy surface in ground state, we obtain that Path 1 (α -CHD $\rightarrow$ $c\text{-C}_5\text{H}_8\text{O} + \text{CO}$) is the most possible channel, Path 3 (α -CHD $\rightarrow$ $\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CHO} + \text{CO}$) is the next, and Path 5 (α -CHD $\rightarrow$ $\text{CH}_3\text{CHCO} + \text{CH}_2\text{CHCHO}$) is the third, while Path 2 (α -CHD $\rightarrow$ $2 \text{ C}_2\text{H}_4 + 2 \text{ CO}$) and Path 4 (α -CHD $\rightarrow$ $2 \text{ CH}_2\text{CO} + \text{C}_2\text{H}_4$) are difficult to be achieved. So $c\text{-C}_5\text{H}_8\text{O}$ and CO are the major fragment products, $\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$ is the subsidiary one, maybe a minor distribution of CH_3CHCO and CH_2CHCHO , but the fragments C_2H_4 and CH_2CO are difficult to obtain. This agrees well with the analysis using mass spectrometry in experiment. Results can clarify the microcosmic reaction mechanism of the photodissociation reaction for α -CHD molecule in ground state. It may provide an important reference for realizing its spectrum in-depth. The obtained results are informative for future studies on α -CHD relative.

Keywords: α -cyclohexanedione, photodissociation, density functional theory, potential energy surface

PACS: 31.50.-x, 31.15.eg, 33.15.Bh, 33.15.Ta

DOI: 10.7498/aps.64.213101

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11447194, 21271084).

† Corresponding author. E-mail: yangxue11791539@163.com