

[通 讯]

环丁酮光化学反应中 $S_1/T_1/S_0$ 交叉点的重要作用*

刘 丹 方维海 傅孝愿

(北京师范大学化学系, 北京 100875)

关键词: 环丁酮, $S_1/T_1/S_0$ 交叉点, 态平均 CASSCF 方法

学科代码: B030403, B030202

势能面间的交叉在光化学反应中起着重要的作用, 是由激发态反应物到基态产物发生无辐射跃迁的机制. 在本文中, 我们用 CASSCF 和态平均 CASSCF 方法分别对环丁酮光化学反应的势能剖面及 S_1 , T_1 和 S_0 三个势能面间交叉进行了研究. 结果发现, 基态和三态产物的形成是通过 S_1 , T_1 和 S_0 三个势能面交叉于同一区域(称为 $S_1/T_1/S_0$ 交叉点)这一有效途径完成的.

60 年代末, 实验^[1-9]发现环丁酮和其它烷基酮, 如丙酮、环戊酮的光化学反应机理很不一致. 主要体现在, i) 环丁酮(n, π^* 态)的 α 解离发生在 S_1 态势能面上, 而其它烷基酮(n, π^* 态)则在 T_1 态势能面上发生 α 解离; ii) 环丁酮可以发生键的断裂、环化、脱 CO 反应, 而其它烷基酮则主要发生脱 CO 反应. Turro 和 Salem 等人分别用态相关图方法对它们的反应机理进行了定性解释^[10-12]. 至于用量子化学计算方法的定量研究, 我们未曾见过有人报导.

我们用 CASSCF(8, 7)/6-31G* 方法分别优化了环丁酮在 S_1 , T_1 和 S_0 三个势能面上的 α 解离途径. 基态环丁酮有 C_{2v} 对称性, 6 个氢原子对称分布在 5 个重原子所在平面的上下. 相比较, 激发态的环丁酮, S_1 态或 T_1 态则都没有对称性, 分子结构呈锥形. 基态环丁酮的 α 解离是吸热反应, 无反应位垒存在, 而 S_1 和 T_1 态环丁酮的 α 解离有过渡态存在. 在 S_1 态势能面上, 在 CAS(8, 7)/6-31G* 计算水平上, 环丁酮 α 解离反应的活化位垒为 $23.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 或 $29.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (后者是考虑了零点能校准后的值). 在 CASPT2(8, 7) 水平上, 考虑零点能校准后, α 解离反应的活化位垒为 $14.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 与实验估计值 $12.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 非常一致. 在 CASPT2(8, 7) 水平上, 考虑零点能校准后, T_1 态势能面上, 环丁酮 α 解离的活化位垒为 $38.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

我们知道, 激发态分子的去活化反应和它们发生内转换和系间窜越的无辐射跃迁是一对竞争反应. 用态平均 CAS(8, 7)/6-31G* 方法, 我们分别优化了环丁酮在 Franck-Condon 区域的 S_1/T_1 和 S_1/S_0 交叉点. 优化的失败说明, n, π^* 激发的环丁酮只能在 S_1 态势能面上进行 α 解离, 而不能通过系间窜跃回到 T_1 或 S_0 态, 在 T_1 或 S_0 态势能面上发生解离. 这与实验预测的反应机理是一致的.

根据定性分析, Turro^[12]和 Salem^[11]等人认为, $\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}\cdot$ 双自由基有一个 π_s 轨道, 一个 π_a 轨道. 前者在对称平面上, 后者垂直于对称平面. 尽管 π_s 和 π_a 轨道不是简并的, 但它们的能量特别接近, 且线形结构的 $\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}\cdot$ 双自由基绝热地与 S_1 、 T_1 和 S_0 态的环丁酮相关. 所以我们有理由推测, S_1 、 T_1 和 S_0 态势能面间有可能在 $\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}\cdot$ 双自由基的线形结构区域发生交叉. 用态平均 CAS(8, 7)/6-31G* 方法, 我们分别优化了 S_1 和 T_1 态以及 T_1 和 S_0 态势能面间的交叉, 交叉点 S_1/T_1 和 S_1/S_0 的分子结构构型见图 1. 考察图 1, 发现 S_1/T_1 和 S_1/S_0 交叉点的分子结构构型几乎完全一致, 它们之间最大键长差别为 0.2 pm, 最大键角和二面角的差别分别为 0.4° 和 3.4°. 而它们的能量差别也只有 2.1 kJ·mol⁻¹. 忽略掉足够小的能量差别, 可以认为, S_1 、 T_1 和 S_0 态势能面交叉于同一区域, 即 $S_1/T_1/S_0$ 交叉点. $S_1/T_1/S_0$ 交叉点的 C₃-C₁-O₂ 键角为 172.0°, 非常接近于由 Turro 和 Salem 推测的线形结构.

由于 $S_1/T_1/S_0$ 交叉点的存在, 我们可以从理论上断定在环丁酮的光化反应中 T_1 态和 S_0 态产物可以同时生成. 事实上, 这一结论得到了实验的验证. $\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}\cdot$ 双自由基可以发生以下三种反应:



实验^[6,9]检测到了(1)、(2)、(3)反应途径的基态产物, 说明基态 $\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}\cdot$ 双自由基是环丁酮光化反应的中间体. 而另一实验^[9]则检测到了 T_1 态的 CO 产物, 所以 T_1 态的 $\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}\cdot$ 双自由基也是环丁酮光化反应的中间体. 本文的理论计算表明, 基态中间体来源于通过 S_1/S_0 交叉点发生的内转换, 而 T_1 态中间体则来源于通过 S_1/T_1 交叉点发生的系间窜跃, 见图 2. 综上所述, 在环丁酮的光化反应中 $S_1/T_1/S_0$ 交叉点起着极其重要的作用.

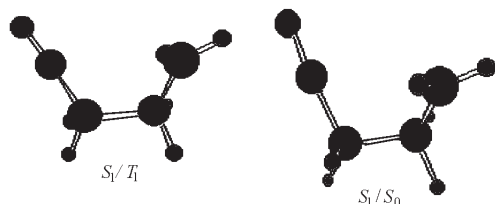


图 1 交叉点的结构

Fig. 1 Structures of the intersection points (bond lengths in nm, bond angles in deg.) of the S_0 , T_1 and S_1 surfaces

$r_{21} = 0.1214$		
$r_{31} = 0.1476$	$\theta_{321} = 172.4$	
$r_{34} = 0.1540$	$\theta_{431} = 114.8$	$\phi_{4321} = 93.3$
$r_{51} = 0.3130$	$\theta_{513} = 54.1$	$\phi_{5132} = 122.7$
$r_{21} = 0.1214$		
$r_{31} = 0.1476$	$\theta_{321} = 172.5$	
$r_{34} = 0.1542$	$\theta_{431} = 114.7$	$\phi_{4321} = 96.7$
$r_{51} = 0.3093$	$\theta_{513} = 54.5$	$\phi_{5132} = 122.4$

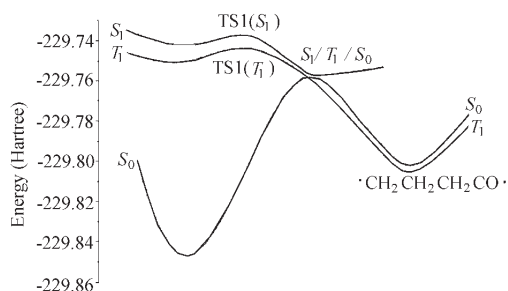


图 2 环丁酮光化反应 α 解离区的势能剖面图

Fig. 2 Schematic potential energy surface in the photochemical α -cleavage region of cyclobutanone (CASSCF (8, 7)/6-31G*)

参 考 文 献

- 1 Baba M, Hanazaki I, Nagashima U. *J. Chem. Phys.*, **1985**, **82**: 3938
- 2 Liao D W, Mebel A M, Lin S H. *J. Chem. Phys.*, **1999**, **111**: 205
- 3 Zhang J, Chiang W Y, Laane J. *J. Chem. Phys.*, **1994**, **100**: 3455
- 4 North S W, Blank D A, Gezelter J D, *et al.* *J. Chem. Phys.*, **1994**, **102**: 4447
- 5 Diau E W G, Herek J L, Kim H, *et al.* *Science*, **1998**, **279**: 847
- 6 Morton D R, Lee-Ruff E, Southam R M, *et al.* *J. Am. Chem. Soc.*, **1970**, **92**: 4349
- 7 Woodbridge E L, Fletcher T R, Leone S R. *J. Phys. Chem.*, **1988**, **92**: 5387
- 8 Hall G E, Meltzler H W, Muckerman J T. *J. Chem. Phys.*, **1995**, **102**: 6660
- 9 Hemminger J C, Rusbuit C F, Lee E E C. *J. Am. Chem. Soc.*, **1971**, **93**: 1867
- 10 Turro N J. *Modern Molecular Photochemistry*, Benjamin/Cummings, Menio Park CA, 1998
- 11 Salem L. *J. Am. Chem. Soc.*, **1974**, **96**: 3486
- 12 Turro N J, William E F, Devaquet A. *J. Am. Chem. Soc.*, **1976**, **98**: 7425
- 13 Yamamoto N, Vreven T, Robb M A, *et al.* *Chem. Phys. Lett.*, **1996**, **250**: 373
- 14 McDouall J J W, Peasley K, Robb M A. *Chem. Phys. Lett.*, **1988**, **148**: 138

Crucial Role of the $S_1/T_1/S_0$ Intersection Point in Photochemical Reaction of Cyclobutanone*

Liu Dan Fang Weihai Fu Xiaoyuan

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

Abstract The role of the intersection between two potential energy surfaces has been more generally emphasizing on than before. In the present system, the intersections between S_1 , T_1 and S_0 surfaces were optimized with the state-averaged CAS(8, 7)/6-31G* method. The comparison of their optimized structures demonstrates that the intersection points of S_1/S_0 and S_1/T_1 locate in the same region, referred to as $S_1/T_1/S_0$ point. The existence of $S_1/T_1/S_0$ point and its high possibility of radiationless transition *via* intersystem crossing or internal conversion, would make the system have the most efficient funnel to generate the ground- and triplet-state products, which is consistent with the experimental facts.

Keywords: Cyclobutanone, $S_1/T_1/S_0$ intersection point, Photochemical reaction