

國立中正大學  
化學暨生物化學學系

碩士論文

新鈍氣陰離子、生命起源之核糖合成  
與 OSO 和 SOO 分子的理論研究

Theoretical Study on new Noble Gas Anions, Prebiotic  
Synthesis of Ribose, and the OSO and SOO molecules

姓名：林經展 (Ching-Chan Lin)

學號：602260078

指導教授：胡維平 (Wei-Ping Hu) 博士

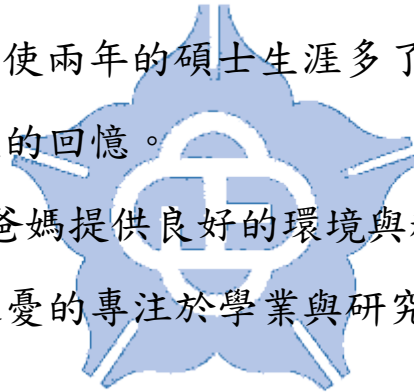
中華民國一百零四年七月

## 謝誌

回首在中正大學這兩年的碩士生活，要感謝的人、事、物實在太多。感謝指導教授胡維平老師在研究上的指導，也感謝本校物理系魏台輝教授與高雄大學莊曜遠教授在口試時的指導與建議，使本論文可以更加完整。

此外也要感謝實驗室大家，家瑜學長與承成學長在遇到研究上的難題給予的建議、鼓勵與支持；感謝同學易宸的幫忙、文議與宛珊的相伴；也謝謝學弟們維浚、均溢和崇恩的加入，一起漂亮的完成 CTCC-6 會議，也得以延續實驗室的研究。感謝你們，使兩年的碩士生涯多了許多歡笑、汗水與淚水，交織成美麗的回憶。

最後謝謝我的爸媽提供良好的環境與精神上的支持，讓我這兩年無後顧之憂的專注於學業與研究。



# 總目錄

總目錄.....	i
中文摘要.....	I
Abstract.....	IV
第一章 穩定鈍氣陰離子 $\text{OMO}^- \text{NgO}$ ( $\text{Ng}=\text{Ar}, \text{Kr}, \text{Xe}; \text{M}=\text{Al}, \text{B}$ ) 的 理論預測 .....	1
摘要.....	1
1.1 前言 .....	2
1.2 計算方法.....	3
1.3 結果與討論.....	5
1.3.1 鈍氣陰離子總體穩定性探討 .....	5
1.3.2 $\text{AlO}^- \text{NgO}$ 鈍氣陰離子能量的穩定性探討 .....	8
1.3.2.1 $\text{AlO}^- \text{NgO}$ 鈍氣陰離子能量的結構比較 .....	11
1.3.3 $\text{OAlO}^- \text{NgO}$ 鈍氣陰離子能量的穩定性探討 .....	12
1.3.3.1 $\text{OAlO}^- \text{NgO}$ 鈍氣陰離子能量的結構比較.....	14
1.3.4 $\text{OBO}^- \text{NgO}$ 鈍氣陰離子的穩定性探討 .....	15
1.3.4.1 $\text{OBO}^- \text{NgO}$ 鈍氣陰離子能量的結構比較 .....	17

1.4	結論 .....	18
1.5	參考文獻.....	19
1.6	Tables and Figures.....	21
<b>第二章 穩定鈍氣陰離子 <math>\text{OMO}^-(\text{NgO})_n</math> ( Ng=Ar, Kr, and Xe; M=Al, B ; n =1~2 ) 的理論預測 .....</b>		
	<b>摘要.....</b>	<b>46</b>
2.1	前言 .....	47
2.2	計算方法 .....	49
2.3	結果與討論 .....	50
2.3.1	結構比較與對稱性探討.....	50
2.3.2	能量的穩定性探討.....	51
2.4	結論.....	54
2.5	參考文獻.....	55
2.6	Tables and Figures .....	57
<b>第三章 含過渡金屬之穩定鈍氣陰離子 <math>\text{OMOO}^-\text{ArO}</math> ( M = Ti, V, Co, Cu ) 的理論預測 .....</b>		
	<b>摘要.....</b>	<b>66</b>
3.1	前言 .....	67

3.2 計算方法 .....	69
3.3 結果與討論 .....	71
3.3.1 OTiOO <sup>-</sup> NgO 鈹氣陰離子的穩定性探討與結構比較 .....	71
3.3.2 OVOO <sup>-</sup> NgO 鈹氣陰離子的穩定性探討與結構比較 .....	73
3.3.3 OCoOO <sup>-</sup> NgO 鈹氣陰離子的穩定性探討與結構比較 .....	74
3.3.4 OCuOO <sup>-</sup> NgO 鈹氣陰離子的穩定性探討與結構比較 .....	76
3.4 結論 .....	78
3.5 參考文獻 .....	79
3.6 Tables and Figures .....	82
<b>第四章 生命起源之合成 Glyceraldehyde 與 Dihydroacetone 並藉由微水合催化的理論研究 .....</b>	<b>110</b>
摘要 .....	110
4.1 前言 .....	111
4.2 計算方法 .....	114
4.3 結果與討論 .....	116
4.3.1 formaldehyde 合成 glycolaldehyde 的反應機制與相對能量 .....	116
4.3.1.1 formaldehyde 合成 glycolaldehyde 的結構比較 .....	119

4.3.2 glycolaldehyde 合成 glyceraldehyde 的反應機制與相對能量	121
4.3.2.1 glycolaldehyde 合成 glyceraldehyde 的結構比較	123
4.3.3 glycolaldehyde 合成 dihydroacetone 的反應機制與相對能量	125
4.3.3.1 glycolaldehyde 合成 dihydroacetone 的結構比較	127
4.3.4 glycolaldehyde 經由 1,2-ethenediol 合成 glyceraldehyde 的反應機制與相對能量	129
4.3.4.1 glycolaldehyde 經由 1,2-ethenediol 合成 glyceraldehyde 的結構比較	131
4.4 結論	133
4.5 參考文獻	134
4.6 Tables and Figures	136
<b>第五章 等電子 OSO 和 SOO 分子的理論研究</b>	<b>169</b>
摘要	169
5.1 前言	170
5.2 計算方法	171
5.3 結果與討論	172

5.3.1 Cyclic-OSO、Open-OSO 與 Open-SOO 的反應機制與相對能量.....	172
5.3.2 Cyclic-SOS、Open-SOS 與 Open-SSO 的相對能量與結構比較.....	174
5.4 結論.....	175
5.5 參考文獻.....	176
5.6 Tables and Figures.....	179



## 中文摘要

本篇碩士論文共分為五章，前三章是探討合金屬、過渡金屬的鈍氣陰離子的穩定性，第四章是探討生命出現以前 (prebiotic) 的中性環境中經由 formose reaction 合成 glyceraldehyde 與 dihydroacetone 的反應機制。我們除了考慮在氣態環境下的反應外，也使用了微水合模型 (microsolvation model) 以及 PCM 模型 (polarizable continuum model) 來模擬溶劑效應對反應的影響。第五章則是研究與  $O_3$  等電子數的 OSO 與 SOO 分子的異構化及分解反應機制。

第一章中我們以理論方法計算一系列  $X^-NgO$  ( $X = OBO, OAlO, NCO, OCN, NC, OAg...$  等) 鈍氣陰離子的結構、穩定能與 S-T gap。我們發現許多陰離子對  $NgO$  有著相似的極化能力，而這些陰離子的穩定性與  $X$  的電子親和力 (EA) 有相當大的關係，其 EA 值較大通常鈍氣陰離子的穩定較高。計算結果顯示  $OMO^-NgO$  ( $Ng=Ar, Kr, Xe$ ;  $M=Al, B$ ) 鈍氣陰離子皆有很高的分解穩定能，可在低溫下穩定存在。

在第二章我們以理論方法計算  $OMO^-(NgO)_n$  ( $Ng=Ar, Kr, and Xe$ ;  $M=Al, B$ ;  $n=1\sim 2$ ) 鈍氣陰離子的幾何結構、穩定能與電荷分布。我們發現這些鈍氣陰離子有高度的對稱性。我們認為此類型陰離子的穩定度來自 charge-induced  $Ng=O$  鍵的生成，而數個  $NgO$  配位單元可



同時在 OMO 陰離子周圍產生更高的結合能。

在第三章中我們以理論計算尋找可能穩定且含有過渡金屬的鈰氣陰離子。以往發現穩定的鈰氣陰離子都是單重態，在這章的研究中我們想利用過渡金屬具有 3d 軌域的特性，尋找有不同自旋態且穩定的鈰氣陰離子。計算結果中我們發現，鈮的氧化物與氫氣可形成  $\text{OVOO}^- \text{ArO}$  且在單重態下可以穩定存在；鈷的氧化物與氫氣可形成  $\text{OCooO}^- \text{ArO}$  且在三重態下可以穩定存在。我們也使用多種不同的 DFT 方法計算過渡金屬氧化物 ( $\text{OMOO}^-$ ) 的電子親和力 (EA 值) 並與實驗值比較，選擇較適當的 DFT 方法。

在第四章中我們探討生命起源前 (prebiotic)，藉由水與氨分子催化的 formose reaction 合成 glyceraldehyde 與 dihydroacetone 的反應機制。我們以  $\text{MP2/6-311+G(d,p)}$  理論方法搭配微水合 (microsolvation) 計算溶劑效應，結果顯示在  $\text{H}_2\text{O}$  的催化下經過一個質子轉移 (proton relay)，formaldehyde 合成 glycolaldehyde 的反應能障會下降 20 ~ 30 kcal/mol，同樣的在  $\text{NH}_3$  的催化下也可以觀察到類似的結果。如果同時加入 PCM model 來計算溶劑效應，formaldehyde 合成 glycolaldehyde 的反應能障可以更進一步的下降 3~5 kcal/mol，使 formose reaction 更容易進行。

在第五章中我們研究與  $\text{O}_3$  等電子化合物 SOO 與 OSO。我們以

高階理論方法如 CASPT2、MRCISD+Q 等計算 SOO 與 OSO 的結構及能量，探討 SOO 與 OSO 是否存在 cyclic form，並且比較 open form 和 cyclic form 兩種結構的相對能量。我們以 MRCISD+Q//UB3LYP/aug-cc-pVTZ 理論方法計算 cyclic-OSO、open-OSO 與 open-SOO 等分子的單點能量，並計算 open-OSO 與 SOO 的第一個 Singlet 激發態 ( $1A''$ ) 以及基態 ( $1A'$ ) 的位能曲面。研究結果顯示 open-OSO 從基態結構被激發後可能經由  $1A'$  與  $1A''$  位能曲面的交會形成 open-SOO，因為在 open-OSO  $\rightarrow$  open-SOO 反應中，transition state 的基態與激發態的過渡態能量幾乎是簡併的。計算結果也顯示 open-OSO 不易轉變成 cyclic-OSO，原因是在 open-OSO  $\rightarrow$  cyc-SOO 反應中，基態與激發態的過渡態能量差異約 11 kcal/mol，因此 open-OSO 被激發後不會經過交會點形成 cyclic-SOO。此外 open-OSO 分解成 SO + O 與 S + O<sub>2</sub>，能量分別為 149.6 kcal/mol 與 145.2 kcal/mol。於是我們推測 open-OSO 與 open-SOO 可能穩定存在，cyclic-OSO 則可能無法穩定存在。

## Abstract

This thesis consists of five chapters. In chapters 1 and 2, we studied the stability of some metal-containing noble-gas anions. In chapter 3, we studied the stability of transition metal-containing noble-gas anions. In chapter 4, we studied the prebiotic synthesis of glyceraldehyde and dihydroacetone by formose reaction in neutral environment. In addition to the gas-phase study, we also model the solvation effects with two different approaches, micro-solvation and polarizable continuum model (PCM). In chapter 5, we studied the stability of various OSO isomers and their isomerization and dissociation reactions.

In Chapter 1, we calculated the geometry and stability of a series of noble-gas anions  $X^-NgO$  ( $X = OBO, OAIO, NCO, OCN, NC, OAg$ , and etc) by *ab initio* methods. The anions can induce the formation of the  $NgO$  bond by polarization. We found that the stability of  $X^-NgO$  depended strongly on the electron affinity of the neutral species  $X$ . Usually the  $X$  with higher electron affinity can form more stable  $X^-NgO$  anions. The calculated results showed that the  $OMO^-NgO$  ( $Ng=Ar, Kr, Xe; M=Al, B$ ) anions which has high dissociation energy may be experimentally detectable in low-temperature conditions.

In Chapter 2, we have calculated the molecular geometries, bond energies, and charge distribution of the metal-containing noble-gas anions  $OMO^-(NgO)_n$  ( $Ng=Ar, Kr, and Xe; M=Al, B; n=1\sim 2$ ). The geometries of these anions were found to be highly symmetric. The calculated results revealed that the  $OMO^-(NgO)_n$  ( $Ng=Ar, Kr, and Xe;$

M=Al, B ;  $n = 1 \sim 2$  ) anions may be experimentally detectable at low-temperature. We also calculated the OArOMOKr<sup>-</sup>, OArOMOXe<sup>-</sup>, and OKrOMOXe<sup>-</sup> (M=Al, B) anions which has high dissociation energy may be experimentally detectable in low-temperature conditions.

In Chapter 3, we have calculated the molecular geometries and the stability of the transition metal-containing noble-gas anions OMOO<sup>-</sup>ArO (M = Ti, V, Co, Cu). The stable noble-gas anions previously studied were all in singlet states. It is expected that the stable noble-gas anions could exist in different spin states by including 3d transition metal elements.

The calculated results showed that the stable anion OVOO<sup>-</sup>ArO was in singlet state and the stable anion OCoOO<sup>-</sup>ArO was in the triplet state.

We also used various DFT methods to calculate electron affinities of OMOO<sup>-</sup> (M = Ti, V, Co, Cu) and compared them to experimental results.

In Chapter 4, we studied the the prebiotic synthesis of glyceraldehyde and dihydroacetone, which are precursors of ribose, by formose reaction. The possible reaction pathways of synthesis for glyceraldehyde and dihydroacetone from formaldehyde were calculated in the gas phase, in bulk solvent, and with microsolvation by H<sub>2</sub>O or NH<sub>3</sub> molecules. We found that if a reaction step involves a proton transfer, the energy barrier could be significantly reduced by approximately 20 ~ 30 kcal/mol with microsolvation by H<sub>2</sub>O or NH<sub>3</sub>. The polarized continuum solvation

model (PCM) could sometimes further lower the barrier by 3~5 kcal/mol. So the formose reaction can occur more readily in comparison with the reactions in the gas phase.

In chapter 5, we studied the molecules OSO and SOO which are isoelectronic to the ozone. The high level methods, CASPT2, MRCISD+Q, were used to calculate the relative energies of the cyclic and the open forms of OSO. The first singlet excited state ( $1A''$  state) and the ground state ( $1A'$  state) potential energy surfaces were calculated. The result showed that when the ground state open-OSO was excited by radiation, it would become open-SOO through the cross section of  $1A'$  and  $1A''$  potential energy surfaces because of the near-degeneracy of ground and excited transition states. However, the reaction open-OSO  $\rightarrow$  cyclic-SOO would not likely to occur through the intersection of the potential energy surfaces. The dissociation energies of reactions open-OSO  $\rightarrow$  SO + O and S + O<sub>2</sub> are 149.6 kcal/mol and 145.2 kcal/mol.

# 第一章 穩定鈍氣陰離子 $\text{OMO}^- \text{NgO}$ ( $\text{Ng}=\text{Ar}, \text{Kr}, \text{Xe}; \text{M}=\text{Al}, \text{B}$ ) 的理論預測

## 摘要

延續過去的研究結果，我們已經了解高電負度的氟原子誘導  $\text{Ng}=\text{O}$  鍵生成極性共價鍵，形成穩定的  $\text{F}^- \text{NgO}$  分子。在本章節中，以不同的  $\text{OMO}^-$  group ( $\text{OBO}, \text{OAlO}$ ) 置換氟陰離子形成穩定  $\text{OMO}^- \text{NgO}$  陰離子。我們由三種可能的分解路徑 (1)  $\text{OMO}^- + \text{Ng} + \text{O}(\text{S})$  (2)  $\text{OMO} + \text{Ng} + \text{O}^-$  (3)  $\text{Ng} + \text{MO}_3^-$  來探討鈍氣陰離子的穩定度。以  $\text{OAlO}^- \text{ArO}$  為例，在  $\text{CCSD(T)/aug-cc-pVTZ}$  理論方法下，對於線性 (stretching) 分解路徑 (1)  $\text{OAlO}^- + \text{Ar} + \text{O}(\text{S})$  (2)  $\text{OAlO} + \text{Ar} + \text{O}^-$  分別具有 27.7 與 43.3 kcal/mol 的吸熱反應位能，對於放熱彎曲 (bending) 分解路徑 (3)  $\text{Ng} + \text{AlO}_2^-$  有 13.2 kcal/mol 的分離能障，因此我們認為  $\text{OAlO}^- \text{ArO}$  為有可能在低溫環境下穩定存在的鈍氣陰離子。同時我們也預測  $\text{OMO}^- \text{NgO}$  ( $\text{Ng}=\text{Ar}, \text{Kr}, \text{Xe}; \text{M}=\text{Al}, \text{B}$ ) 鈍氣陰離子，在低溫環境下皆可能穩定存在。

## 1.1 前言

由於惰性元素本身具有飽和的電子組態，依據 1916年美國的化學家 Gilbert Newton Lewis 所提出的八隅體規則(octet rule)<sup>1</sup> 指出：若價電子已有八個電子填滿軌域，則該物種的活性甚小不易發生化學反應，形成化合物。若要形成化合物，則失去電子形成帶正電的陽離子比形成中性的惰性氣體來的容易。事實上早在第一個中性的鈍氣化合物被發現之前， $\text{HeH}^+$ 及  $\text{HeNe}^+$  就已經在氣相的放電管中被觀察到<sup>2</sup>，而得到電子形成帶負電的陰離子又比形成中性的鈍氣化合物要來的困難。在實驗上少數已知的由 Xe 與 F 或 O 所形成之陰電性鈍氣化合物<sup>3-5</sup>，如： $\text{XeF}_5^-$ 、 $\text{XeO}_6^{4-}$ 、 $\text{XeO}_2\text{F}_3$ ，但還沒有觀察到較輕鈍氣 (He、Ar、Kr) 所形成的陰電性化合物。因此在本章中，我們將研究重心放在帶有負電的鈍氣陰離子。延續過去的研究成果，我們已經十分瞭解  $\text{F}^- \text{NgO}$  (Ng = He, Ar, Kr) 為在低溫下有可能穩定存在的鈍氣陰離子<sup>6</sup>，本章的研究在尋找是否有其他的陰離子能夠取代  $\text{F}^- \text{NgO}$  的氟原子，形成穩定的鈍氣陰離子。

針對  $\text{X}^- \text{NgO}$  類型的陰離子，我們選擇了幾種取代基做為 X group (OCu, OAg, OAu, OAl, OBO, OAlO, OAlH<sub>2</sub>, OMgH, OMgCl)，並探討(1)  $\text{X}^- + \text{Ng} + \text{O}(\text{S})$  (2)  $\text{X} + \text{Ng} + \text{O}^-$  (3)  $\text{Ng} + \text{XO}^-$  (4)  $\text{X}^- + \text{Ng} + \text{O}(\text{T})$  四種可能的分解路徑，其中由於  $\text{X}^- \text{NgO}$  類型的陰離子具有相

當高的 S-T gap，陰離子跨過 S-T gap 進行  $X^- + Ng + O(T)$  放熱分離的可能性並不大<sup>6</sup>，所以留到最後我們才討論路徑(4)  $X^- + Ng + O(T)$  的分解。

## 1.2 計算方法

在本章中我們以全初始法(*ab initio* method)中的 Møller-Plesset Second-order Perturbation Theory (MP2)<sup>7</sup> 及 Coupled-Cluster method CCSD(T)<sup>8</sup> 理論方法配合 aug-cc-pVnZ (縮寫成 apnz,  $n = D, T, Q$  ; B、O、Kr、Mg 使用 aug-cc-pVnZ ; Ar、Al、Cl 使用 aug-cc-pV( $n+d$ )Z ; Cu、Ag、Au、Xe 使用 aug-cc-pVnZ-PP)<sup>9</sup> 的基底函數。對於 Cu、Ag、Au 與 Xe 原子我們使用 aug-cc-pVnZ-PP ( $n = D, T$ )，即 Xe 的內層 28 個電子與外層電子的作用力，用 Pseudo potential 近似；Cu 的內層 10 個電子與外層電子的作用力，用 Pseudo potential 近似；Ag 的內層 28 個電子與外層電子的作用力，用 Pseudo potential 近似；Au 的內層 60 個電子與外層電子的作用力，用 Pseudo potential 近似<sup>10</sup>。對反應物、產物和過渡態 做結構最佳化以及頻率的計算，在能量最低點和過渡狀態之間，我們使用 intrinsic reaction coordinate (IRC) 的計算來確認反應路徑的正確性。我們另以 Singlet state 的結構做 Triplet state 的單點能量計算以得到 S-T gap 值。

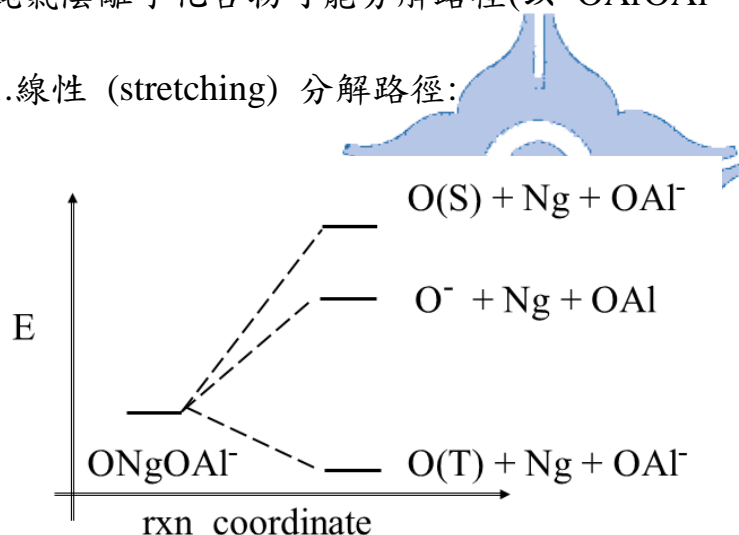


我們也分別由三種可能的分解路徑 (1)  $X^- + Ng + O(S)$  (2)  $X + Ng + O^-$  (3)  $Ng + XO^-$  來探討  $X^-NgO$  的穩定度。電子結構計算所使用的計算軟體為 Gaussian 09 程式<sup>11</sup>。

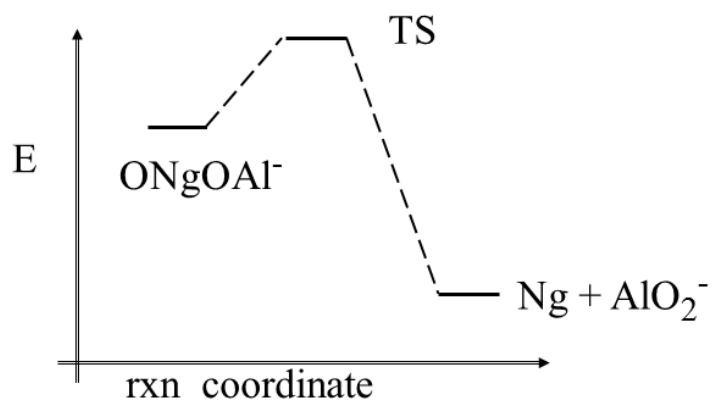
在本研究中，分解反應的相對能量是以分解產物的總能量 (total energy) 減去反應物(鈹氣陰離子)的總能量，因此當分解反應的相對能量為正值時，鈹氣陰離子較分解產物穩定，也可以說分解能量愈正，有愈高的分解穩定能。

鈹氣陰離子化合物可能分解路徑(以  $OArOAl^-$  為例):

1. 線性 (stretching) 分解路徑:



2. 彎曲 (bending) 分解路徑:



## 1.3 結果與討論

### 1.3.1 鈍氣陰離子總體穩定性探討

依照過去研究鈍氣陰離子的經驗<sup>6, 12-15</sup>，我們可以先從線性 (stretching) 分解路徑(1)  $X^- + Ng + O(S)$  (2)  $X + Ng + O^-$  (3)  $X^- + Ng + O(T)$  與彎曲(bending) 分解路徑(4)  $Ng + XO^-$ ，尋找有高分解穩定能的鈍氣陰離子。氧原子在 Triplet state 下比在 Singlet state 穩定，因此鈍氣陰離子分解成  $X^- + Ng + O(T)$  有最低分解穩定能。而影響(1)  $X^- + Ng + O(S)$  (2)  $X + Ng + O^-$  的穩定能，主要差別在氧的電子親和力與  $X$  陰離子的電子親和力，計算結果如 Table 1.1.2 所示。可知  $X$  陰離子的電子親和力比氧的電子親和力高，能提高分解路徑(2)  $X + Ng + O^-$  的分解穩定能，使較容易與鈍氣形成穩定鈍氣陰離子。

為了讓負電更集中在陰離子，使陰離子具有高電子親和力，形成穩定鈍氣陰離子，於是我們選擇帶有金屬的陰離子。首先將  $F^-$  陰離子取代成  $OCu^-$ 、 $OAg^-$ 、 $O Au^-$ 、 $OAl^-$ 、 $OAlO^-$ 、 $OBO^-$  ... 等陰離子。由 Table 1.1.2 可知  $X^-ArO$  在 MP2/aptz 理論方法下，可看出線性分解路徑(1)  $X^- + Ar + O(S)$  與 (2)  $X + Ar + O^-$ ，在  $X^-$  為  $OAl^-$  時，分解穩定能分別是 47.0 kcal/mol 與 27.6 kcal/mol；在  $X^-$  為  $OAlO^-$  時，分解穩定能分別是 43.9 kcal/mol 與 50.8 kcal/mol； $X^-$  為  $OBO^-$  時，分解穩定能分別是 41.9 kcal/mol 與

58.3 kcal/mol ；對於放熱彎曲分解路徑(4)  $\text{Ar} + \text{XO}^-$  ，在  $\text{X}^-$  為  $\text{OAl}^-$  、 $\text{OAlO}^-$  、 $\text{OBO}^-$  時，分別有 20.1 、15.0、 23.6 kcal/mol 的分解能障。

尤其在 Table 1.1.1 可看到  $\text{X}^- \text{HeO}$  線性分解路徑(1)  $\text{X}^- + \text{He} + \text{O(S)}$  與 (2)  $\text{X} + \text{He} + \text{O}^-$  ，在  $\text{X}^-$  為  $\text{OAlO}^-$  時，分解穩定能分別是 22.5 kcal/mol 與 24.9 kcal/mol ；在  $\text{X}^-$  為  $\text{OBO}^-$  時，分解穩定能分別是 21.3 kcal/mol 與 36.4 kcal/mol ，兩種鈍氣陰離子皆有還有相當高的分解穩定能；對於放熱彎曲分解路徑(4)  $\text{He} + \text{XO}^-$  ，在  $\text{X}^-$  為  $\text{OAlO}^-$  、 $\text{OBO}^-$  時，也有 12.4、 14.1 kcal/mol 的分解能障。

在 Table 1.1.3 及 Table 1.1.4 可看到在  $\text{X}^- \text{KrO}$  、 $\text{X}^- \text{XeO}$  的鈍氣陰離子，分解穩定能皆比  $\text{X}^- \text{ArO}$  高接近 20 kcal/mol 和 40 kcal/mol 。

$\text{OAl}^-$  、 $\text{OAlO}^-$  、 $\text{OBO}^-$  陰離子與鈍氣所形成的鈍氣陰離子分解穩定能比其他陰離子的分解穩定能高以及最初目的是找的可取代 F 陰離子形成穩定金屬鈍氣陰離子，於是我們選擇這三種陰離子做更深入的研究。

另外我們也列出用不同理論方法計算  $\text{NCO}^- \text{ArO}$  、 $\text{OCN}^- \text{ArO}$  、 $\text{NC}^- \text{ArO}$  、 $\text{CN}^- \text{ArO}$  線性分解路徑(1)  $\text{X}^- + \text{Ar} + \text{O(S)}$  與(2)  $\text{X} + \text{Ar} + \text{O}^-$  ，皆還有 20 - 30 kcal/mol 的分解穩定能，如 Table 1.1.4 - Table

1.1.8 所示；對於  $\text{OCN}^- \text{-ArO}$ 、 $\text{NCO}^- \text{-ArO}$  放熱彎曲分解路徑(4)  $\text{Ng} + \text{XO}^-$ ，分別有 19.7、17.6 kcal/mol 的分離能障，是有可能形成穩定的鈍氣陰離子，未來我們也可以做更深入的研究。



### 1.3.2 $\text{AlO}^- \text{NgO}$ 鈍氣陰離子能量的穩定性探討

接續上一節的研究結果，我們已經先從線性(stretching)分解路徑(1)  $\text{X}^- + \text{Ng} + \text{O}(\text{S})$  (2)  $\text{X} + \text{Ng} + \text{O}^-$  (3)  $\text{X}^- + \text{Ng} + \text{O}(\text{T})$  與彎曲(bending) 分解路徑(4)  $\text{Ng} + \text{XO}^-$ ，尋找到高分解穩定能的鈍氣陰離  $\text{AlO}^- \text{NgO}$ 。

對於鈍氣陰離子而言，根據本實驗室之前經驗<sup>6,12-15</sup>，MP2/aptz 其結構與 CCSD(T)/aptz 方法預測的結構相似，而 MP2 理論方法在分解路徑的能量計算通常會高估將近 20 kcal/mol，所以會以 MP2/aptz 結構作 CCSD(T)/aptz 的單點計算，以求得更準確的能量。在  $\text{AlO}^- \text{NgO}$ 、 $\text{OAlO}^- \text{NgO}$ 、 $\text{OBO}^- \text{NgO}$  皆有此現象。

如 Table 1.2.1 與 Table 1.2.2 所示，以在 MP2/aptz 結構最佳化下做 CCSD(T)/aptz 單點能量以及 CCSD(T)/aptz 結構最佳化下做 CCSD(T)/apqz 單點能量趨勢一致，能量沒相差太多。基於計算時間成本考量，我們以 MP2/aptz 結構最佳化下做 CCSD(T)/aptz 的單點能量來討論。

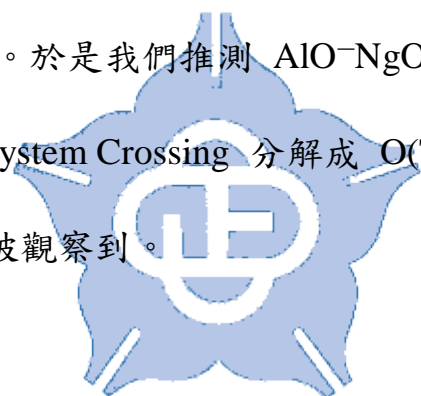
以  $\text{AlO}^- \text{NgO}$  為例，在 CCSD(T)/aug-cc-pVQZ//CCSD(T)/aug-cc-pVTZ 理論方法下，線性分解路徑(1)  $\text{OAl}^- + \text{Ar} + \text{O}(\text{S})$  與 (2)  $\text{OAl} + \text{Ar} + \text{O}^-$  分別具有 29.8 與 9.1 kcal/mol 的吸熱反應能量(分解穩定能)，對於放熱分解路徑(3)  $\text{Ng} + \text{AlO}_2^-$  則有 17.7 kcal/mol 的

分解能障。如 Figure 1.2.4 所示，隨著鈍氣置換成 Kr 分解穩定能也跟著提高至 49.7 kcal/mol 與 29.2 kcal/mol，分解能障也提高至 21.7 kcal/mol；鈍氣置換成 Xe 分解穩定能也提高至 57.4 kcal/mol 與 36.9 kcal/mol，分解能障也提高至 25.6 kcal/mol。

接著我們探討  $\text{AlO}^- \text{NgO}$  容不容易會從 Singlet state 經由 Internal System Crossing 轉變成 Triplet state 然後分解，我們之前研究的  $\text{FNgO}^-$  變成  $\text{F}^- + \text{Ng} + \text{O}$  的時候，O 最穩定是 Triplet state，所以如果  $\text{FNgO}^-$  很容易 Internal System Crossing 到 Triplet state 的話，那  $\text{FNgO}^-$  就會很容易分解散掉，如 Figure 1.2.5 所示。Figure 1.2.5 是  $\text{FArO}^-$  與  $\text{ArO}$  隨著  $\text{Ar}-\text{O}$  距離的改變，Singlet 與 Triplet state 的能量變化圖。當  $\text{FArO}^-$  要從 Singlet state 做 Internal System Crossing 到 Triplet state 時，除了鍵長需要拉長約 0.3 Å 外，還必須克服約 10 kcal/mol 的能量障礙，因此  $\text{FArO}^-$  想要經由這樣的路徑分解是不容易的。在計算結果的比較，由 Figure 1.2.5 之 MP2/apdz 計算獲得  $\text{FArO}^-$  的 Internal System Crossing 的能量障礙，我們發現與 Figure 1.2.6 之 CCSD(T)/aptz 的能量障礙是相近的，故現在在  $\text{AlO}^- \text{NgO}$  用 MP2/apdz 的結果來探討。

在 Figure 1.2.7 的  $\text{AlO}^- \text{NgO}$  分子之 Singlet state 與 Triplet state

的能量變化圖中，當 O-Ar 鍵長為 1.913 Å 時，我們可以發現 Singlet state 與 Triplet state 有交會點，由圖我們得知  $\text{AlO}^- \text{NgO}$  要從 Singlet state 做 Internal System Crossing 到 Triplet state 時，O-Ar 鍵長需要拉長約 0.2 Å，且還要經過約 3.7 kcal/mol 的能量障礙。與本實驗室之前探討過的  $\text{F}^- \text{ArO}$ <sup>6,15-16</sup> 所提及單分子反應能量障礙至少需 8 kcal/mol 以上才能動力穩定，故  $\text{AlO}^- \text{NgO}$  想要經由這樣的路徑分解是容易的。我們可以知道  $\text{AlO}^- \text{NgO}$  的 Internal System Crossing 能量障礙低於 8 kcal/mol。於是我們推測  $\text{AlO}^- \text{NgO}$  是不穩定的鈍氣陰離子，容易經 Internal System Crossing 分解成  $\text{O}(\text{T}) + \text{Ar} + \text{OAl}^-$ 。在低溫條件下，不太可能被觀察到。



### 1.3.2.1 AlO<sup>-</sup>ArO 鈍氣陰離子能量的結構比較

以 AlO<sup>-</sup>ArO 為例，如 Figure 1.2.1 - Figure 1.2.3 所示。在 MP2/apdz 理論方法下 O 跟 Ar 鍵長為 1.713 Å ；Ar 跟 OAl 鍵長為 2.406 Å ；OAl 鍵長為 1.684 Å 。在 MP2/aptz 理論方法下 O 跟 Ar 鍵長為 1.672 Å ；Ar 跟 OAl 鍵長為 2.358 Å ； OAl 鍵長為 1.668 Å ，與 MP2/apdz 理論方法下相比，鍵長皆一致減少，分別減少 0.041 Å 、0.048 Å 和 0.016 Å 。在 CCSD(T)/aptz 理論方法下 O 跟 Ar 鍵長為 1.759 Å ；Ar 跟 OAl 鍵長為 2.411 Å ；OAl 鍵長為 1.662 Å ，與 MP2/aptz 理論方法下相比，鍵長分別增加 0.087 Å 和 0.053 Å ，而 OAl 鍵長則減少 0.006 Å ，原因是 OAl 的 spin density 高，加上 CCSD(T) 考慮 correlation energy 方法是考慮激發態電子組態(基態電子組態是 singlet state ， triplet state 是激發態電子組態) ， 所以 CCSD(T) 考慮較多的 correlation energy ，使計算結果的鍵長變短。



### 1.3.3 OAlO<sup>-</sup>NgO 鈍氣陰離子能量的穩定性探討

接續上一節的研究結果，我們已經先從線性(stretching)分解路徑(1) X<sup>-</sup> + Ng + O(S) (2) X + Ng + O<sup>-</sup> (3) X<sup>-</sup> + Ng + O(T) 與彎曲(bending) 分解路徑(4) Ng + XO<sup>-</sup>，尋找到高分解穩定能的鈍氣陰離 OAlO<sup>-</sup>NgO。

如 Table 1.3.1 ~ Table 1.3.2 所示，OAlO<sup>-</sup>NgO 在 MP2/aptz 結構最佳化下做 CCSD(T)/aptz 單點能量與 CCSD(T)/aptz 結構最佳化以及 CCSD(T)/aptz 結構最佳化下做 CCSD(T)/apqz 單點能量趨勢一致，能量沒相差太多。基於計算時間成本考量，我們以 MP2/aptz 結構最佳化下做 CCSD(T)/aptz 的單點能量來討論。

在 CCSD(T)/aug-cc-pVTZ 理論方法下，OAlO<sup>-</sup>NgO 線性分解路徑(1) OAlO<sup>-</sup> + Ar + O(S) 與(2) OAlO + Ar + O<sup>-</sup> 分別具有 27.7 與 43.3 kcal/mol 的吸熱反應能量，對於放熱彎曲分解路徑(4) Ar + AlO<sub>2</sub><sup>-</sup> 有 13.2 kcal/mol 的分解能障。如 Figure 1.3.4 所示，隨著鈍氣置換成 Kr 分解穩定能也跟著提高至 44.8 kcal/mol 與 60.0 kcal/mol，分解能障也提高至 16.9 kcal/mol；鈍氣置換成 Xe 分解穩定能也提高至 52.0 kcal/mol 與 67.2 kcal/mol，分解能障也有 10.1 kcal/mol。

接著我們探討 OAlO<sup>-</sup>NgO 容不容易會從 Singlet state 經由

Internal System Crossing 轉變成 Triplet state 分解。在 MP2/aptz 理論方法下，Figure 1.3.5 的  $\text{OArO}^- \text{NgO}$  分子之 Singlet state 與 Triplet state 的能量變化圖。當 O-Ar 鍵長  $1.928 \text{ \AA}$  時，我們可以發現 Singlet state 與 Triplet state 有交會點，由圖我們得知  $\text{OArO}^- \text{NgO}$  要從 Singlet state 做 Internal System Crossing 到 Triplet state 時，O-Ar 鍵長需要拉長約  $0.3 \text{ \AA}$ ，且還要經過約  $11.8 \text{ kcal/mol}$  的能量障礙，故  $\text{OArO}^- \text{NgO}$  想要經由這樣的路徑分解是不容易的。為了得到更準確的能量障礙，我們將 Singlet state 與 Triplet state 的交會點結構做 ROCCSD(T)/aptz 單點計算，發現在 ROCCSD(T)/aptz//MP2/aptz 理論方法下，能量障礙仍有  $8.7 \text{ kcal/mol}$ 。與本實驗室之前探討過的  $\text{F}^- \text{ArO}$  6,15-16，我們可以發現  $\text{OArO}^- \text{NgO}$  的 Internal System Crossing 能量障礙高於  $8 \text{ kcal/mol}$ 。於是我們推測  $\text{OArO}^- \text{NgO}$  是穩定的鈍氣陰離子，不容易經 Internal System Crossing 分解成  $\text{O(T)} + \text{Ar} + \text{OArO}^-$ ，在低溫條件下，可能會被觀察到。

### 1.3.3.1 OAlO<sup>-</sup>ArO 鈍氣陰離子能量的結構比較

以 OAlO<sup>-</sup>ArO 為例，如 Figure 1.3.1 - Figure 1.3.3 所示。在 MP2/apdz 理論方法下 O 跟 Ar 鍵長為 1.711 Å ；Ar 跟 OAlO 鍵長為 2.448 Å ；OAlO 鍵長分別為 1.669 Å 與 1.662 Å 。在 MP2/aptz 理論方法下 O 跟 Ar 鍵長為 1.668 Å ；Ar 跟 OAlO 鍵長為 2.390 Å ； OAlO 鍵長分別為 1.654 Å 與 1.647 Å ，與 MP2/apdz 理論方法下相比，鍵長皆一致減少，分別減少 0.043 Å 、0.058 Å 、0.015 Å 和 0.015 Å 。在 CCSD(T)/aptz 理論方法下 O 跟 Ar 鍵長為 1.774 Å ；Ar 跟 OAlO 鍵長為 2.455 Å ；OAlO 鍵長分別為 1.642 Å 與 1.638 Å ，與 MP2/aptz 理論方法下相比，鍵長分別增加 0.106 Å 和 0.065 Å ，而 OAlO 鍵長則分別減少 0.012 Å 和 0.009 Å ，原因是 OAlO 的 spin density 高，加上 CCSD(T) 考慮 correlation energy 方法是考慮激發態電子組態(基態電子組態是 singlet state ， triplet state 是激發態電子組態) ， 所以 CCSD(T) 考慮較多的 correlation energy ，使計算結果的鍵長變短。

### 1.3.4 OBO<sup>-</sup>NgO 鈍氣陰離子的穩定性探討

接續上一節的研究結果，我們已經先從線性(stretching)分解路徑(1) X<sup>-</sup> + Ng + O(S) (2) X + Ng + O<sup>-</sup> (3) X<sup>-</sup> + Ng + O(T) 與彎曲(bending) 分解路徑(4) Ng + XO<sup>-</sup>，尋找到高分解穩定能的鈍氣陰離子 OBO<sup>-</sup>NgO。

如 Table 1.3.1 ~ Table 1.3.2 所示，OBO<sup>-</sup>ArO 在 MP2/aptz 結構最佳化下做 CCSD(T)/aptz 單點能量與 CCSD(T)/aptz 結構最佳化以及 CCSD(T)/aptz 結構最佳化下做 CCSD(T)/apqz 單點能量趨勢一致，能量沒相差太多。與 AlO<sup>-</sup>NgO、OAlO<sup>-</sup>NgO 有相同的結果。

以 OBO<sup>-</sup>ArO 為例，在 CCSD(T)/aug-cc-pVQZ//CCSD(T)/aug-cc-pVTZ 理論方法下，線性分解路徑(1) OBO<sup>-</sup> + Ar + O(S) (2) OBO + Ar + O<sup>-</sup> 分別具有 26.6 與 48.6 kcal/mol 的吸熱反應能量，對於放熱分解路徑(3) Ng + AlO<sub>2</sub><sup>-</sup> 有 18.4 kcal/mol 的分解能障。如 Figure 1.4.4 所示，隨著鈍氣置換成 Kr 分解穩定能也跟著提高至 42.6 kcal/mol 與 65.7 kcal/mol，分解能障也提高至 25.6 kcal/mol；鈍氣置換成 Xe 分解穩定能也提高至 48.5 kcal/mol 與 71.6 kcal/mol，分解能障也提高至 33.2 kcal/mol。

接著我們探討 OBO<sup>-</sup>NgO 容不容易會從 Singlet state 經由

Internal System Crossing 轉變成 Triplet state 分解。在 MP2/aptz 理論方法下，Figure 1.4.5 的  $\text{OBO}^-\text{ArO}$  分子之 Singlet state 與 Triplet state 的能量變化圖。當 O-Ar 鍵長  $1.925 \text{ \AA}$  時，我們可以發現 Singlet state 與 Triplet state 的交會點，由圖我們得知  $\text{OBO}^-\text{ArO}$  要從 Singlet state 做 Internal System Crossing 到 Triplet state 時，O-Ar 鍵長需要拉長約  $0.3 \text{ \AA}$ ，且還要經過約  $9.0 \text{ kcal/mol}$  的能量障礙。為了得到更準確的能量障礙，我們將 Singlet state 與 Triplet state 的交會點結構做 ROCCSD(T)/aptz 單點計算，發現在 ROCCSD(T)/aptz//MP2/aptz 理論方法下，能量障礙仍有  $9.1 \text{ kcal/mol}$ 。故  $\text{OBO}^-\text{ArO}$  想要經由這樣的路徑分解是不容易的。於是我們推測  $\text{OBO}^-\text{ArO}$  是穩定的鈍氣陰離子，不容易經 Internal System Crossing 分解成  $\text{O(T)} + \text{Ar} + \text{OBO}^-$ ，在低溫條件下，可能會被觀察到。

### 1.3.4.1 OBO<sup>-</sup>NgO 鈍氣陰離子能量的結構比較

以 OBO<sup>-</sup>ArO 為例，如 Figure 1.4.1 - Figure 1.4.3 所示。在 MP2/apdz 理論方法下 O 跟 Ar 鍵長為 1.710 Å ；Ar 跟 OBO 鍵長為 2.499 Å ；OBO 鍵長分別為 1.286 Å 與 1.274 Å 。在 MP2/aptz 理論方法下 O 跟 Ar 鍵長為 1.665 Å ；Ar 跟 OBO 鍵長為 2.458 Å ；OBO 鍵長分別為 1.279 Å 與 1.266 Å ，與 MP2/apdz 理論方法下相比，鍵長皆一致減少，分別減少 0.045 Å 、0.041 Å 、0.007 Å 和 0.007 Å 。在 CCSD(T)/aptz 理論方法下 O 跟 Ar 鍵長為 1.746 Å ；Ar 跟 OBO 鍵長為 2.520 Å ；OBO 鍵長分別為 1.275 Å 與 1.264 Å ，與 MP2/aptz 理論方法下相比，鍵長分別增加 0.081 Å 和 0.062 Å ，而 OBO 鍵長則分別減少 0.004 Å 和 0.002 Å ，原因是 OBO 的 spin density 高，加上 CCSD(T) 考慮 correlation energy 方法是考慮激發態電子組態(基態電子組態是 singlet state ，激發態電子組態是 triplet state ) ，所以 CCSD(T) 考慮較多的 correlation energy ，使計算結果的鍵長變短。

## 1.4 結論

目前的研究結果顯示  $OMO^-$  ( $M=Al, B$ ) 陰離子誘導  $NgO$  形成極性共價鍵，具有很高的分解穩定能，能進而形成穩定的鈍氣陰離子，且  $S-T$  gap 也足以維持鈍氣陰離子保持在 Singlet state 為最低能態，我們認為  $OMO^-NgO$  ( $Ng=Ar, Kr, Xe; M=Al, B$ ) 鈍氣陰離子有可能在低溫條件下於實驗中被觀測到。計算結果同時也顯示  $NCO^-ArO$ 、 $OCNArO^-$ 、 $NC^-ArO$ 、 $CN^-ArO$  等具有高 EA 值的六種鈍氣陰離子在適當的條件下，有可能在低溫的實驗環境中被觀察到。



## 1.5 參考文獻

1. Lewis, G. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1916**, 38, 762.
2. Liu, D. J.; Ho, W. C.; Oka, T. *J. Chem. Phys.* **1987**, 87, 2442.
3. Christe, K. O.; Schrobilgen, G. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 3351.
4. Michelle A, M. F.; Roderick E, W.; Michael, G.; Schrobilgen, G.-J. *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 3585.
5. Christe, K. O.; Wilson, W. W. *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 3763.
6. Li, T. H.; Mou, C. H.; Chen, H. R.; Hu, W. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 9241.
7. Møller, C.; Plesset, M. S. *Phys. Rev.* **1934**, 46, 618.
8. Pople, J. A.; Head-Gordon, M.; Raghavachari, K. *J. Chem. Phys.* **1987**, 87, 5968.
9. (a) Dunning, T. H., Jr. *J. Chem. Phys.* **1989**, 90, 1007. (b) Kendall, R.A.; Dunning, T. H., Jr. *J. Chem. Phys.* **1992**, 96, 6796. (c) Woon, D.E.; Dunning, T. H., Jr. *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 1358. (d) Wilson, A.K.; Woon, D. E.; Peterson, K. A.; Dunning, T. H., Jr. *J. Chem. Phys.* **1999**, 110, 7667.
10. Peterson, K-A.; Figgen, D.; Goll, E.; Stoll, H.; Dolg, M. *J. Chem. Phys.* **2003**, 119, 11113.
11. Gaussian 09, Revision D.1, Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., Scalmani, G., Barone, V., Mennucci, B., Petersson, G. A., Nakatsuji, H., Caricato, M., Li, X., Hratchian, H. P., Izmaylov, A. F., Bloino, J., Zheng, G., Sonnenberg, J. L., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Vreven, T., Montgomery, Jr., J. A., Peralta, J. E., Ogliaro, F., Bearpark, M., Heyd, J. J., Brothers, E., Kudin, K. N., Staroverov, V. N., Kobayashi, R., Normand, J., Raghavachari, K., Rendell, A., Burant, J. C. Iyengar, S. S. Tomasi, J. Cossi, M. Rega, Millam, N. J., Klene, M.



- Knox, J. E., Cross, J. B., Bakken, V., Adamo, C., Jaramillo, J., Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. Martin, R. L., Morokuma, K., Zakrzewski, V. G., Voth, G. A., Salvador, P., Dannenberg, J. J., Dapprich, S., Daniels, A. D., Farkas, O., Foresman, J. B., Ortiz, J. V., Cioslowski, J., and Fox, D. J., Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
12. Li, T. H.; Liu, Y. L.; Lin, R. J.; Yeh, T. Y.; Hu, W. P. *Chem Phys Lett.* **2007**, *434*, 38.
13. Lai, T. Y.; Yang, C. Y.; Lin, H. J.; Yang C. Y., Hu, W. P. *J. Chem. Phy.* **2011**, *134*, 244110.
14. Peng, C. Y.; Yang, C. Yu.; Sun, Y. L.; Hu, W. P. *J. Chem. Phys.* **2012**, *139*, 194303.
15. Liu, Y. L. PhD. Dissertation, National Chung Cheng University, 2006.
16. Lai, T. Y. MS. Dissertation, National Chung Cheng University, 2011.
17. Desai, S. R.; Wu, H.; Wang, L. S. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.*, **1996**, *159*, 75.
18. Zhai, H. J.; Wang, L. M.; Li, S. D.; Wang, L.S. *J. Phys. Chem. A*, **2007**, *111*, 1030.



## 1.6 Tables and Figures

**Table 1.1.1** 在 MP2/aug-cc-pVTZ 方法下計算所得之  $X^-$ -HeO 對不同 X group 相對能量變化<sup>a</sup> (in kcal/mol)

MP2/aptz	EA(X) <sup>b</sup>	$X^- + \text{He} + \text{O(T)}$	$X^- + \text{He} + \text{O(S)}$	$X + \text{He} + \text{O}^-$	$X^- + \text{He}$	Barrier <sup>c</sup>	S-T gap
CuO <sup>-</sup> -HeO	-60.5	-41.0	25.0	-13.6	-134.8		
AgO <sup>-</sup> -HeO	-78.2	-39.3	27.4	6.6	-116.8	24.4	
AuO <sup>-</sup> -HeO	-74.9	-42.3	24.4	0.2	-145.7		
AlO <sup>-</sup> -HeO	-79.9	-41.6	25.1	5.9	-105.9	13.2	64.2
OAlO <sup>-</sup> -HeO	-106.2	-44.2	22.5	29.4	-116.9	12.4	79.3
OBO <sup>-</sup> -HeO	-115.8	-41.1	21.3	36.4	-87.1	14.1	60.7
H <sub>2</sub> AlO <sup>-</sup> -HeO	-72.0	-40.2	26.5	-0.8	-118.7		
HMgO <sup>-</sup> -HeO <sup>-</sup>	-90.6	-58.2	8.2	-0.6	-151.6		
ClMgO <sup>-</sup> -HeO	-76.9	-34.8	31.9	9.4	-117.6		

<sup>a</sup> 未包含零點能量校正之 Born-Oppenheimer energies.

<sup>b</sup> 在 MP2/aug-cc-pVTZ 方法下計算所得之電子親和力。負值表放熱。

<sup>c</sup> 反應路徑  $X^-$ -HeO  $\rightarrow$  XO<sup>-</sup> + He 之反應能障

**Table 1.1.2** 在 MP2/aug-cc-pVTZ 方法下計算所得之  $X^-ArO$  對不同 X group 相對能量變化<sup>a</sup> (in kcal/mol)

MP2/aptz	EA(X) <sup>c</sup>	$X^- + Ar + O(T)$	$X^- + Ar + O(S)$	$X + Ar + O^-$	$X^- + Ar$	Barrier <sup>d</sup>	S - T gap
O <sup>b</sup>	-99.4	-	-	-	-		
CuO <sup>-</sup> ArO	-60.5	-18.3	48.4	9.5	-112.0		
AgO <sup>-</sup> ArO	-78.2	-15.8	50.9	30.0	-94.3	26.9	
AuO <sup>-</sup> ArO	-74.9	-19.5	47.2	22.9	-122.9		
AlO <sup>-</sup> ArO	-79.9	-19.6	47.0	27.6	-158.7	20.1	86.3
OAlO <sup>-</sup> ArO	-106.2	-22.8	43.9	50.8	-95.4	15.0	53.7
OBO <sup>-</sup> ArO	-115.8	-24.8	41.9	58.3	-68.5	23.6	41.1
H <sub>2</sub> AlO <sup>-</sup> ArO	-72.0	-18.5	48.2	20.9	-97.0		
HMgO <sup>-</sup> ArO <sup>-</sup>	-90.6	-38.1	27.9	19.1	-131.8		
ClMgO <sup>-</sup> ArO	-76.9	-12.7	54.0	31.6	-95.5		

<sup>a</sup> 未包含零點能量校正之 Born-Oppenheimer energies.

<sup>b</sup>  $EA(O) = E(O^-) - E(O(S))$

<sup>c</sup> 在 MP2/aug-cc-pVTZ 方法下計算所得之電子親和力。負值表放熱。

<sup>d</sup> 反應路徑  $X^-ArO \rightarrow XO^- + Ar$  之反應能障

**Table 1.1.3** 在 MP2/aug-cc-pVTZ 方法下計算所得之  $X^-KrO$  對不同 X group 相對能量變化<sup>a</sup> (in kcal/mol)

MP2/aptz	EA(X) <sup>b</sup>	$X^- + Kr + O(T)$	$X^- + Kr + O(S)$	$X + Kr + O^-$	$X^- + Kr$	Barrier <sup>c</sup>	S -T gap
CuO <sup>-</sup> KrO	-60.5	3.1	69.8	30.9	-90.2		
AgO <sup>-</sup> KrO	-78.2	6.4	73.1	52.2	-71.1	24.4	
AuO <sup>-</sup> KrO	-74.9	2.0	68.7	44.4	-101.4		
AlO <sup>-</sup> KrO	-79.9	1.9	68.6	49.4	-62.5	23.9	
OAlO <sup>-</sup> KrO	-106.2	-2.4	64.3	71.2	-75.1	18.2	59.8
OBO <sup>-</sup> KrO	-115.8	-5.1	61.6	91.8	-48.8	30.3	50.3
H <sub>2</sub> AlO <sup>-</sup> KrO	-72.0	3.3	70.0	42.7	-75.1		
HMgO <sup>-</sup> KrO <sup>-</sup>	-90.6	-12.7	54.0	45.2	-105.8		
ClMgO <sup>-</sup> KrO	-76.9	10.0	76.7	54.3	-72.8		

<sup>a</sup> 未包含零點能量校正之 Born-Oppenheimer energies.

<sup>b</sup> 在 MP2/aug-cc-pVTZ 方法下計算所得之電子親和力。負值表放熱。

<sup>c</sup> 反應路徑  $X^-KrO \rightarrow XO^- + Kr$  之反應能障

**Table 1.1.4** 在 MP2/aug-cc-pVTZ 方法下計算所之  $X^-XeO$  對不同 X group 相對能量變化 <sup>a</sup> (in kcal/mol)

MP2/aptz	EA(X) <sup>b</sup>	$X^- + Xe + O(T)$	$X^- + Xe + O(S)$	$X + Xe + O^-$	$X^- + Xe$	Barrier <sup>c</sup>	S-T gap
CuO <sup>-</sup> XeO	-60.5	30.3	97.0	58.2	-128.2		
AgO <sup>-</sup> XeO	-78.2	-	-	-	-		
AuO <sup>-</sup> XeO	-74.9	36.0	94.2	55.4	-139.4		
AlO <sup>-</sup> XeO	-79.9	18.5	85.2	66.0	-45.9	16.1	
OAlO <sup>-</sup> XeO	-106.2	24.8	91.5	98.4	-47.9	12.6	62.6
OBO <sup>-</sup> XeO	-115.8	21.2	87.9	104.3	-22.5	38.0	
H <sub>2</sub> AlO <sup>-</sup> XeO	-72.0	32.0	98.7	71.4	-46.4		
HMgO <sup>-</sup> XeO	-90.6	17.3	84.0	75.2	-75.7		
ClMgO <sup>-</sup> XeO	-76.9	39.4	106.1	83.7	-43.3		

<sup>a</sup> 未包含零點能量校正之 Born-Oppenheimer energies.

<sup>b</sup> 在 MP2/aug-cc-pVTZ 方法下計算所得之電子親和力。負值表放熱。

<sup>c</sup> 反應路徑  $X^-XeO \rightarrow XO^- + Xe$  之反應能

**Table 1.1.5** 不同理論方法下計算所得之  $\text{OCNArO}^-$  分子之相對能量<sup>a</sup> (in kcal/mol)

$\text{OCNArO}^-$	$\text{EA(NCO)}^b$	$\text{NCO}^- + \text{Ar} + \text{O(T)}$	$\text{NCO}^- + \text{Ar} + \text{O(S)}$	$\text{NCO}^+ + \text{Ar} + \text{O}^-$	$\text{O}_2 + \text{NC}^- + \text{Ar}$	$\text{NCOO}^- + \text{Ar}$	$\text{NOCO}^- + \text{Ar}$	Barrier <sup>c</sup>	S-T gap
MP2/apdz	-90.2	-33.9	34.0	27.0	-23.1	-37.5	-76.3	22.1	
MP2/aptz	-93.2	-26.7	32.8	27.0	-13.0	-33.2	-72.0	24.9	
CCSD(T)/aptz//MP2/apdz	-82.3	-24.6	26.2	27.0	-12.9	-33.1	-70.3	19.1	42.6
CCSD(T)/aptz//MP2/aptz	-82.8	-25.6	25.2	26.5	-14.0	-29.7	-68.4	19.7	

<sup>a</sup>未包含零點能量校正之 Born-Oppenheimer energies.

<sup>b</sup>在 MP2/aug-cc-pVTZ 方法下計算所得之電子親和力。負值表放熱。

<sup>c</sup>反應路徑  $\text{OCNArO}^- \rightarrow \text{NCOO}^- + \text{Ng}$  之反應能障

**Table 1.1.6** 不同理論方法下計算所得之 NCO<sup>-</sup>ArO 分子之相對能量<sup>a</sup> (in kcal/mol)

NCO <sup>-</sup> ArO	EA(NCO) <sup>b</sup>	OCN <sup>-</sup> + Ar + O(T)	OCN <sup>-</sup> + Ar + O(S)	OCN <sup>+</sup> Ar + O <sup>-</sup>	O <sub>2</sub> + NC <sup>-</sup> + Ar	NCOO <sup>-</sup> + Ar	NOCO <sup>-</sup> + Ar	Barrier <sup>c</sup>	S-T gap
MP2/apdz	-90.2	-36.5	31.4	24.4	-25.7	-40.1	-78.9	19.7	
MP2/aptz	-93.2	-26.4	40.0	33.8	-16.0	-36.2	-75.0	21.2	
CCSD(T)/aptz//MP2/apdz	-82.3	-26.9	23.9	24.7	-15.1	-37.6	-72.4	17.2	39.9
CCSD(T)/aptz//MP2/aptz	-82.8	-28.0	22.9	24.1	-16.4	-32.1	-70.1	17.6	

<sup>a</sup>未包含零點能量校正之 Born-Oppenheimer energies.

<sup>b</sup>在 MP2/aug-cc-pVTZ 方法下計算所得之電子親和力。負值表放熱。

<sup>c</sup>反應路徑 NCO<sup>-</sup>ArO → NOCO<sup>-</sup> + Ng 之反應能障

**Table 1.1.7** 不同理論方法下計算所得之 CN<sup>-</sup>ArO 分子之相對能量<sup>a</sup> (in kcal/mol)

CN <sup>-</sup> ArO	EA(NC) <sup>b</sup>	CN <sup>-</sup> + Ar + O(T)	CN <sup>-</sup> + Ar + O(S)	CN + Ar + O <sup>-</sup>	OCN <sup>-</sup> + Ar	S-T gap
MP2/apdz	-106.1	-34.2	33.7	42.6	-164.5	
MP2/aptz	-107.8	-24.2	42.5	50.9	-161.9	
CCSD(T)/aptz//MP2/apdz	-90.3	-24.6	26.2	35.0	-150.9	43.0
CCSD(T)/aptz//MP2/aptz	-92.3	-25.7	25.1	35.9	-152.1	
CCSD(T)/aptz	-106.1	-22.8	28.0	35.7	-164.1	

<sup>a</sup> 未包含零點能量校正之 Born-Oppenheimer energies.

<sup>b</sup> 在 MP2/aug-cc-pVTZ 方法下計算所得之電子親和力。負值表放熱。



**Table 1.1.8** 不同理論方法下計算所得之  $\text{NC}^- \text{ArO}$  分子之相對能量<sup>a</sup> (in kcal/mol)

$\text{NC}^- \text{ArO}$	$\text{EA}(\text{NC})^b$	$\text{CN}^- + \text{Ar} + \text{O}(\text{T})$	$\text{CN}^- + \text{Ar} + \text{O}(\text{S})$	$\text{CN} + \text{Ar} + \text{O}^-$	$\text{OCN}^- + \text{Ar}$	S-T gap
MP2/apdz	-106.1	-34.0	33.9	42.8	-164.3	
MP2/aptz	-107.8	-23.6	43.1	51.5	-161.4	
CCSD(T)/aptz//MP2/apdz	-90.3	-23.9	26.9	35.7	-150.2	44.8
CCSD(T)/aptz//MP2/aptz	-92.3	-25.1	25.8	36.6	-151.4	
CCSD(T)/aptz	-106.1	-34.0	33.9	42.8	-164.3	

<sup>a</sup>未包含零點能量校正之 Born-Oppenheimer energies.

<sup>b</sup>在 MP2/aug-cc-pVTZ 方法下計算所得之電子親和力。負值表放熱。

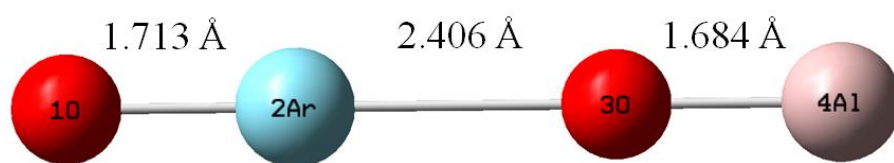


Figure 1.2.1 OArOAl<sup>-</sup> 在 MP2/apdz 理論方法下結構最佳化



Figure 1.2.2 OArOAl<sup>-</sup> 在 MP2/ptz 理論方法下結構最佳化

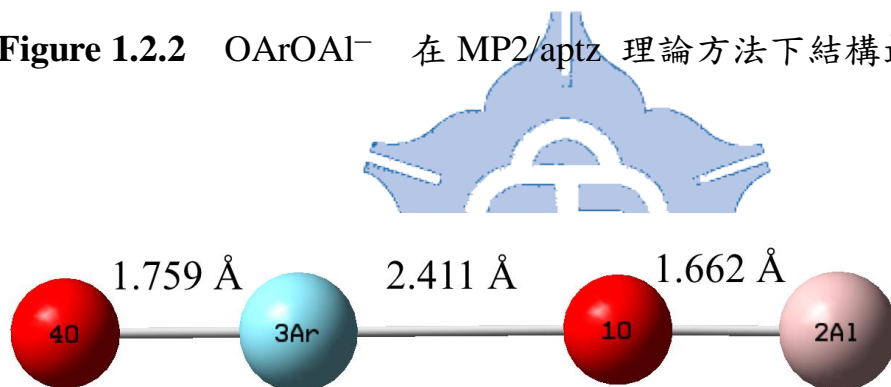


Figure 1.2.3 OArOAl<sup>-</sup> 在 CCSD(T)/ptz 理論方法下結構最佳化



Figure 1.2.4 OArOAl<sup>-</sup> 在 MP2/ptz 理論方法下結構最佳化 ChelpG  
電荷分佈

**Table 1.2.1** 不同理論方法下計算所得之  $\text{AlO}^- \text{NgO}$  分子之相對能量<sup>a</sup> (in kcal/mol)

$\text{AlO}^- \text{ArO}$	$\text{EA}(\text{AlO})^b$	$\text{AlO}^- + \text{Ng} +$ O(T)	$\text{AlO}^- + \text{Ng} +$ O(S)	$\text{AlO} + \text{Ng} + \text{O}^-$	$\text{AlO}_2^- + \text{Ng}$	Barrier <sup>c</sup>	S-T gap
<b><i>Ng = He</i></b>							
MP2/apdz	-61.3	-48.4	19.5	-16.4	-177.0	12.3	
MP2/aptz	-79.9	-41.6	25.1	5.6	-180.7	13.2	
CCSD(T)/aptz//MP2/apdz	-64.0	-39.7	11.1	-6.4	-164.6	9.2	63.8
CCSD(T)/aptz//MP2/aptz	-61.4	-39.9	10.9	-9.2	-165.0	10.1	64.2
<b><i>Ng = Ar</i></b>							
MP2/apdz	-61.3	-30.2	37.7	21.9	-158.8	19.1	
MP2/aptz	-79.9	-19.6	47.0	27.6	-158.7	20.1	
CCSD(T)/aptz//MP2/apdz	-64.0	-20.1	30.7	13.2	-145.0	17.3	86.7
CCSD(T)/aptz//MP2/aptz	-61.4	-21.1	29.7	9.6	-146.2	17.7	86.3
CCSD(T)/aptz	-61.1	-19.7	31.1	10.6	-134.6		
CCSD(T)/apqz//CCSD(T)/aptz	-61.1	-19.5	29.8	9.1	-145.1		

<sup>a</sup> 未包含零點能量校正之 Born-Oppenheimer energies.

<sup>b</sup> 在不同理論方法下計算所得之電子親和力。負值表放熱。

<sup>c</sup> 反應路徑  $\text{AlO}^- \text{NgO} \rightarrow \text{AlO}_2^- + \text{Ng}$  之反應能障

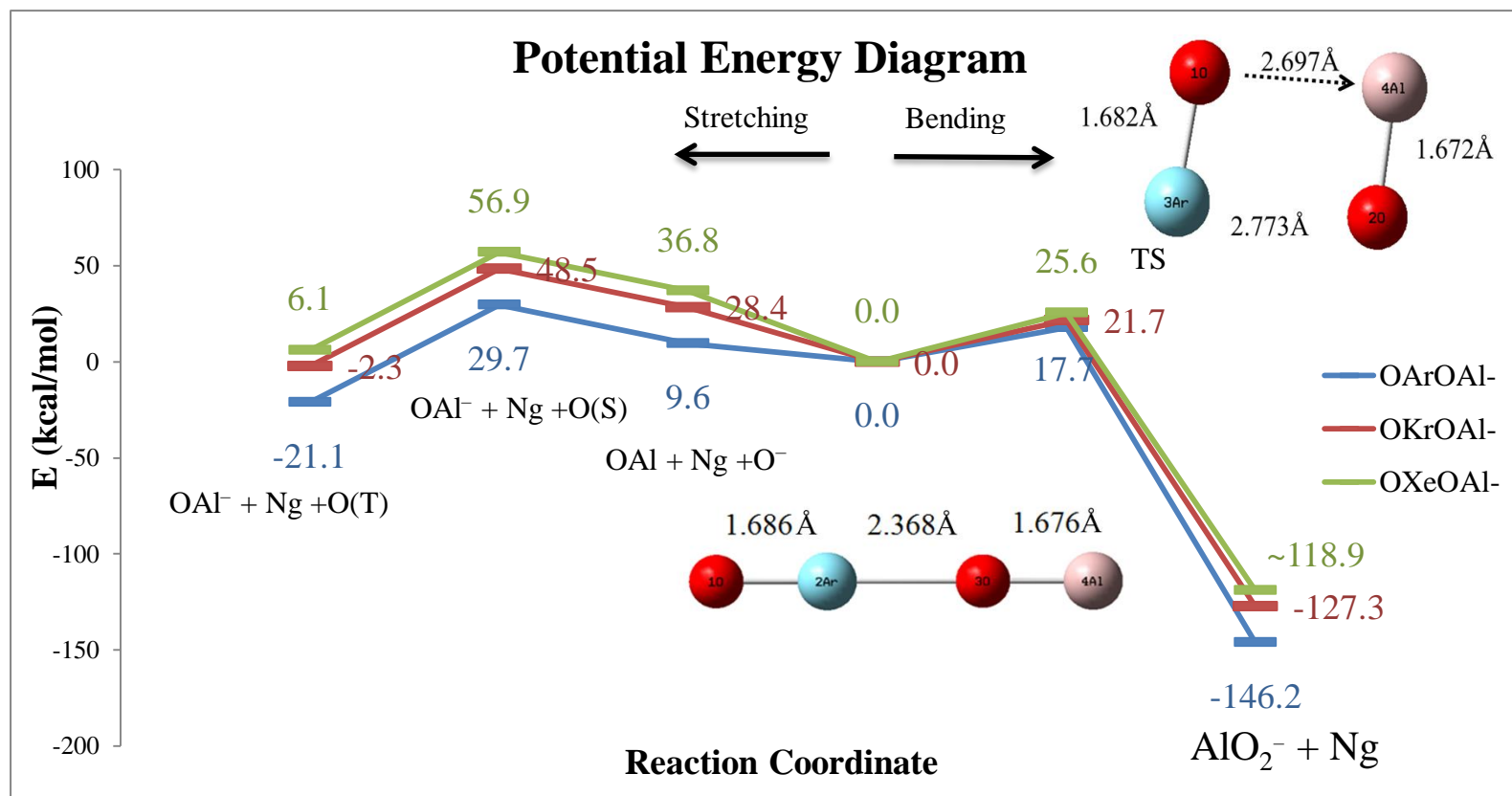
**Table 1.2.2** 不同理論方法下計算所得之  $\text{AlO}^- \text{NgO}$  分子之相對能量 <sup>a</sup> (in kcal/mol)

$\text{AlO}^- \text{NgO}$	$\text{EA}(\text{AlO})^b$	$\text{AlO}^- + \text{Ng} +$ O(T)	$\text{AlO}^- + \text{Ng} +$ O(S)	$\text{AlO} + \text{Ng} + \text{O}^-$	$\text{AlO}_2^- + \text{Ng}$	Barrier <sup>c</sup>	S-T gap
<b><i>Ng = Kr</i></b>							
MP2/apdz	-61.3	-10.1	57.8	38.8	-138.7	23.2	
MP2/aptz	-79.9	0.3	67.0	47.6	-137.2	23.9	
CCSD(T)/aptz//MP2/apdz	-64.0	-1.4	49.4	31.9	-126.3	21.5	93.8
CCSD(T)/aptz//MP2/aptz	-61.4	-2.3	48.5	28.4	-127.3	21.7	93.6
CCSD(T)/aptz	-61.1	-1.2	49.7	29.2	-125.0		
<b><i>Ng = Xe</i></b>							
MP2/apdz	-61.3	16.4	84.3	65.3	-112.2	27.5	
MP2/aptz	-79.9	30.2	96.9	77.5	-108.8	16.1	
CCSD(T)/aptz//MP2/apdz	-64.0	6.5	57.3	39.8	-118.4	25.2	65.6
CCSD(T)/aptz//MP2/aptz	-61.4	6.1	56.9	36.8	-118.9	25.6	65.8
CCSD(T)/aptz	-61.1	6.6	57.4	36.9	-117.3		

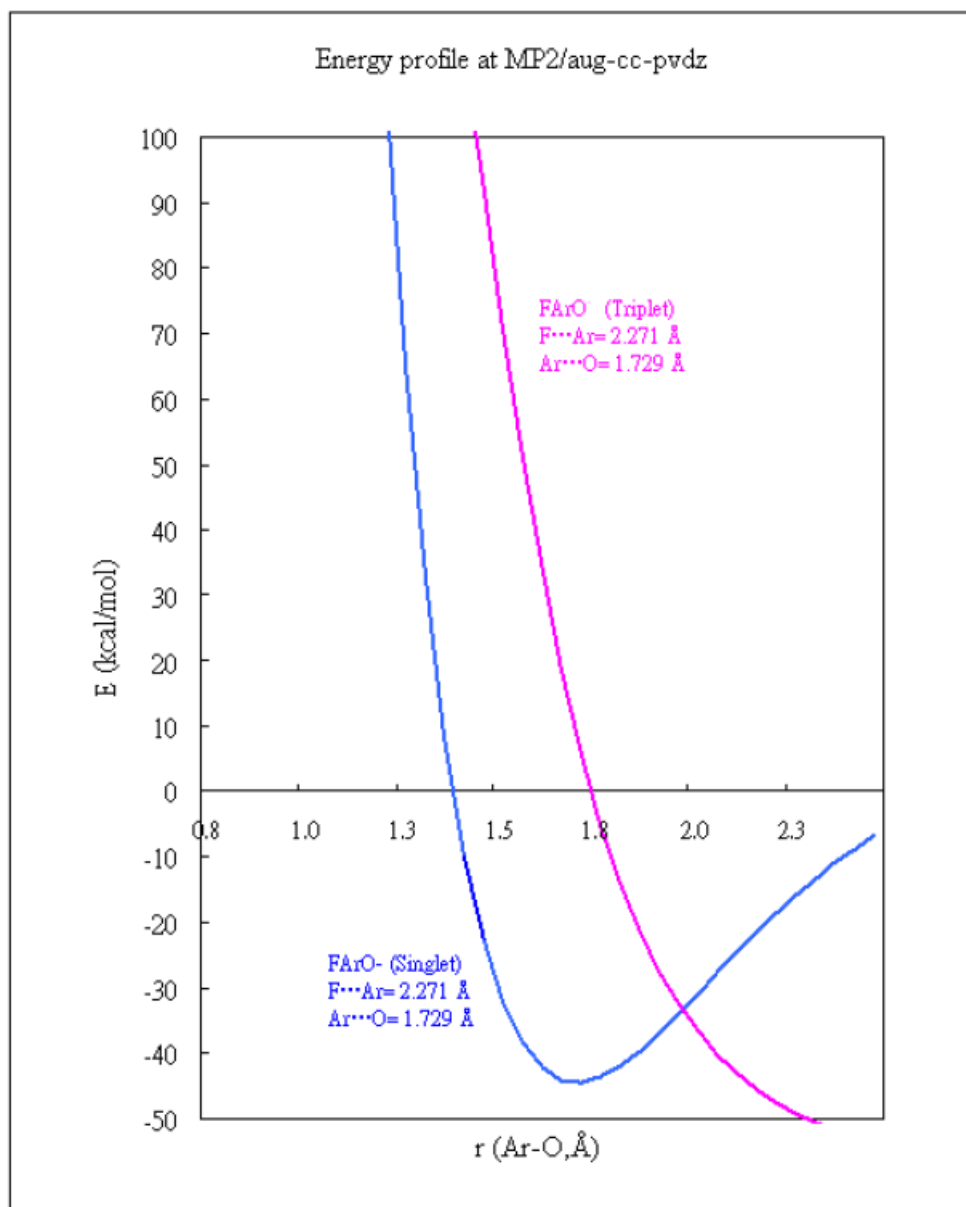
<sup>a</sup> 未包含零點能量校之 Born-Oppenheimer energies.

<sup>b</sup> 在不同理論方法下計算所得之電子親和力。負值表放熱。

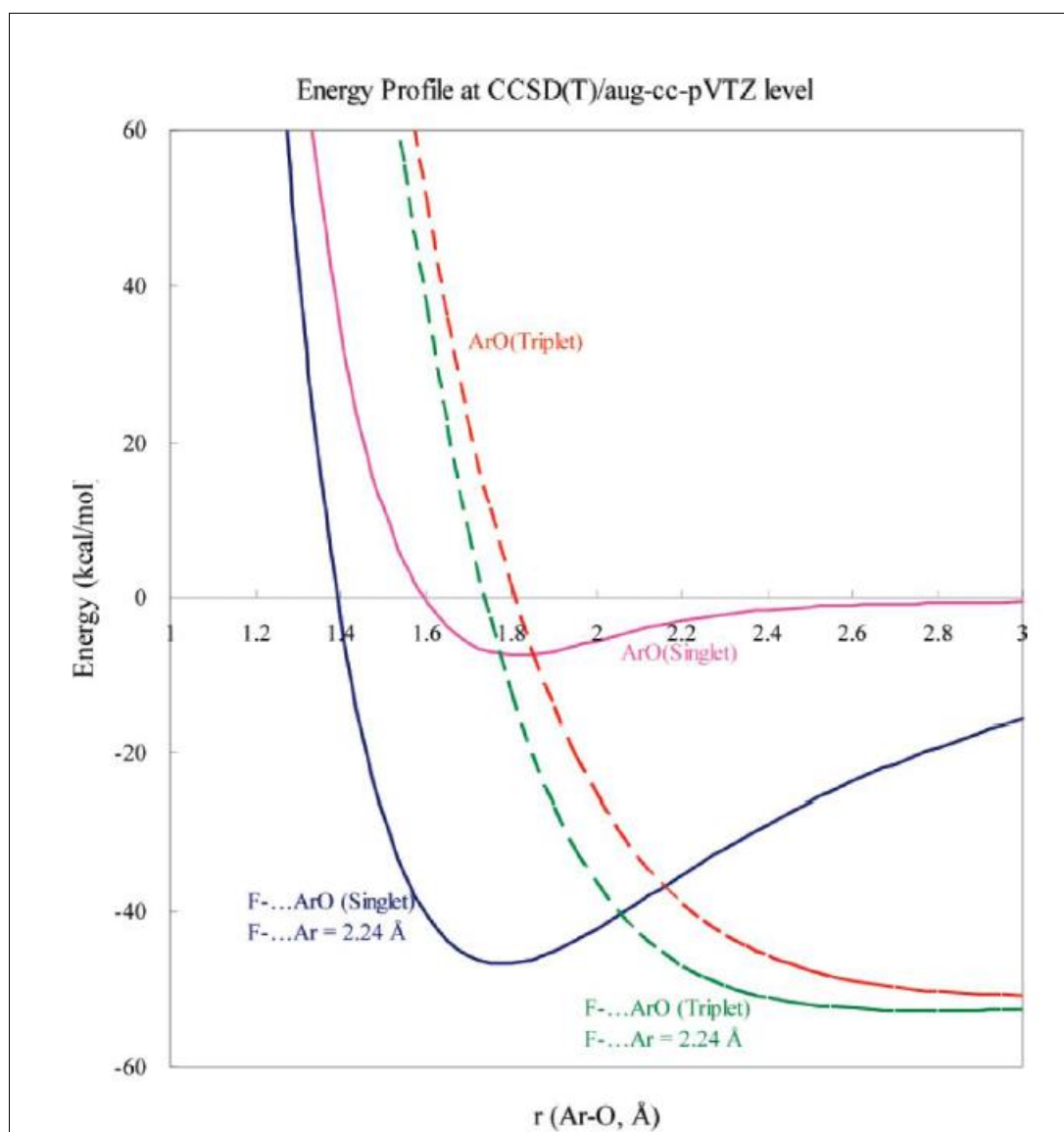
<sup>c</sup> 反應路徑  $\text{AlO}^- \text{NgO} \rightarrow \text{AlO}_2^- + \text{Ng}$  之反應能障



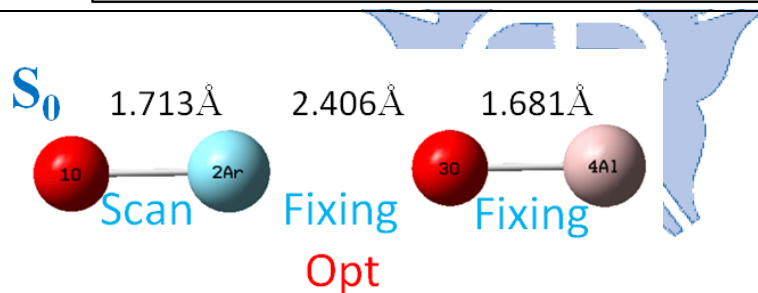
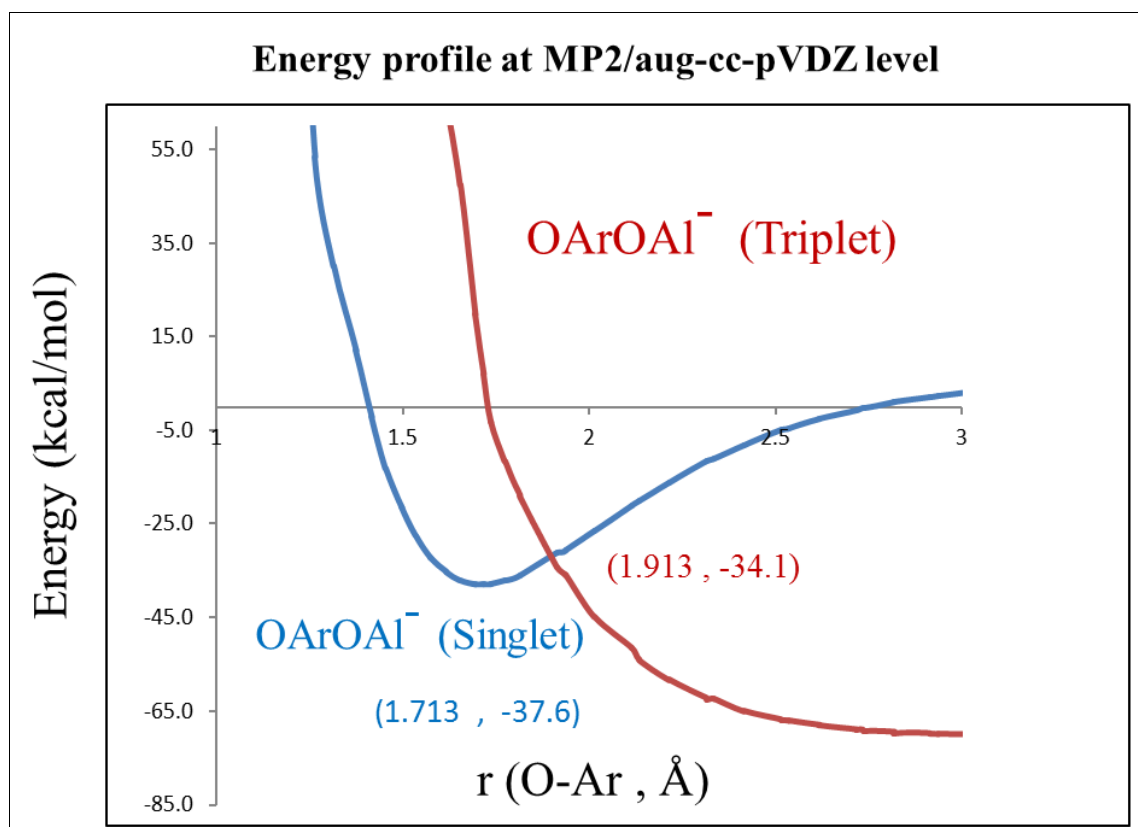
**Figure 1.2.4** Dissociation paths of  $\text{AlO}^- \text{ArO}$  ( $\text{Ng}=\text{Ar}, \text{Kr}, \text{Xe}$ ) energy calculated at the CCSD(T)/aug-cc-pVTZ//MP2/ aug-cc-pVTZ level. The  $\text{OArOAl}^-$  & Transition State (TS) structures calculated at the MP2/ aug-cc-pVTZ level.



**Figure 1.2.5** Potential-energy profile <sup>16</sup> of FArO<sup>-</sup>. The energies were calculated at the MP2/aug-cc-pVDZ level. The FArO<sup>-</sup> energies are relative to F<sup>-</sup>+ Ar + O(S) with F—Ar distance fixed at 2.271 Å.



**Figure 1.2.6** Potential-energy profile <sup>6</sup> of FArO<sup>-</sup>. The energies were calculated at the CCSD(T)/aug-cc-pVTZ level. The FArO<sup>-</sup> energies are relative to F<sup>-</sup> + Ar + O(S) with F—Ar distance fixed at 2.24 Å.



**Figure 1.2.7** Potential-energy profile of  $\text{AlO}^- \text{ArO}$ . The energies were calculated at the MP2/aug-cc-pVDZ level. The  $\text{OArOAl}^-$  energies are relative to  $\text{OAl}^- (\text{S}) + \text{Ar} + \text{O}(\text{S})$  with  $\text{O} - \text{Al}$  distance fixed at 1.681 Å.



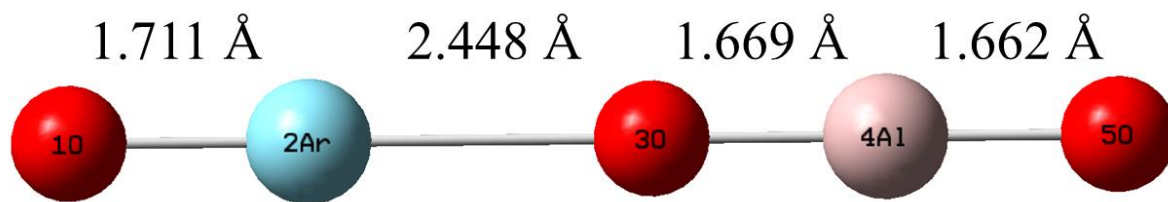


Figure 1.3.1 OAlO<sup>-</sup>ArO 在 MP2/apdz 理論方法下最佳化結構

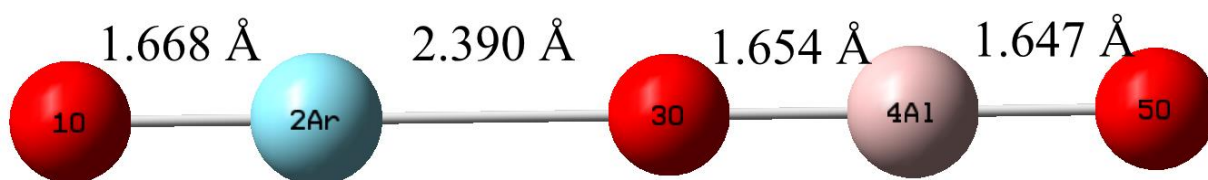


Figure 1.3.2 OAlO<sup>-</sup>ArO 在 MP2/aptz 理論方法下結構最佳化

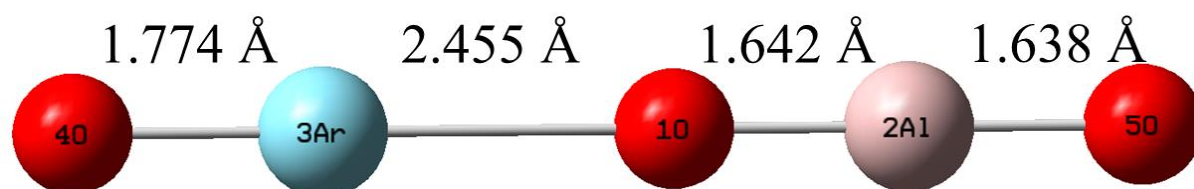


Figure 1.3.3 OAlO<sup>-</sup>ArO 在 CCSD(T)/aptz 理論方法下結構最佳化

**Table 1.3.1** 不同理論方法下計算所得之  $\text{OAlO}^- \text{NgO}$  分子之相對能量<sup>a</sup> (in kcal/mol)

$\text{OAlO}^- \text{NgO}$	$\text{EA}(\text{OAlO})^b$	$\text{OAlO}^- + \text{Ng} +$ O(T)	$\text{OAlO}^- + \text{Ng} +$ O(S)	$\text{OAlO} + \text{Ng} +$ O <sup>-</sup>	$\text{AlO}_3^- + \text{Ng}$	Barrier <sup>c</sup>	S-T gap
<b><i>Ng = He</i></b>							
MP2/apdz	-103.3	-50.8	17.1	23.2	-116.7	11.3	
MP2/aptz	-106.2	-44.2	22.5	29.4	-116.9	12.4	
CCSD(T)/aptz//MP2/apdz	-97.1	-42.8	8.4	23.9	-112.6	8.4	77.8
CCSD(T)/aptz//MP2/aptz	-96.7	-42.8	8.1	23.7	-112.9	9.7	79.3
<b><i>Ng = Ar</i></b>							
MP2/apdz	-103.3	-33.2	34.7	40.7	-99.2	-5.1	
MP2/aptz	-106.2	-22.8	43.9	50.8	-95.4	15.0	
CCSD(T)/aptz//MP2/apdz	-97.1	-24.4	26.4	42.0	-94.5	12.1	42.4
CCSD(T)/aptz//MP2/aptz	-96.7	-24.0	26.8	42.0	-94.5	13.2	53.7
CCSD(T)/aptz	-97.2	-23.2	27.7	43.3	-93.3		
Experiment <sup>17</sup>	-97.4						

<sup>a</sup> 未包含零點能量校正之 Born-Oppenheimer energies.

<sup>b</sup> 在不同理論方法下計算所得之電子親和力。負值表放熱。

<sup>c</sup> 反應路徑  $\text{OAlO}^- \text{NgO} \rightarrow \text{AlO}_3^- + \text{Ng}$  之反應能障

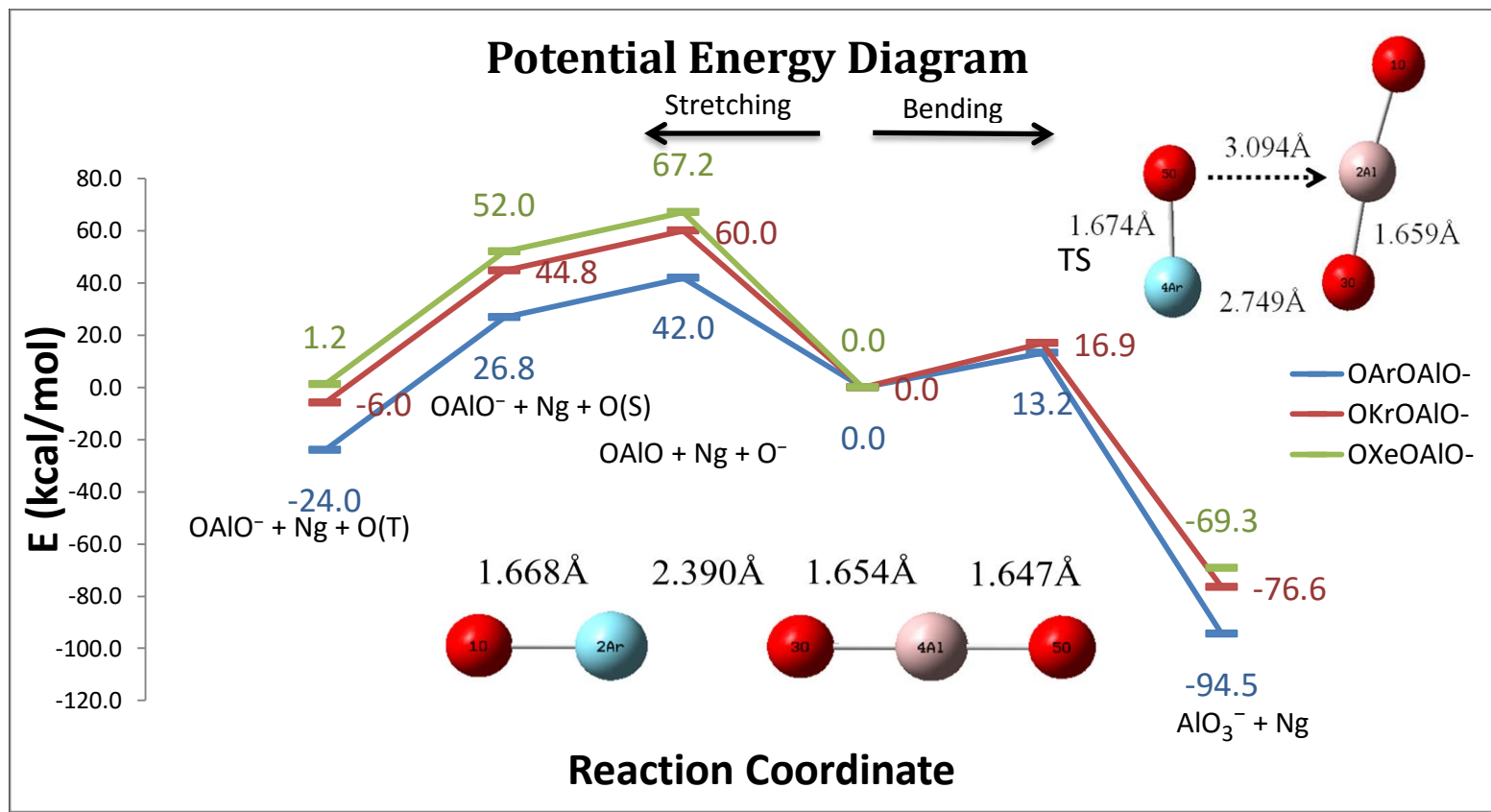
**Table 1.3.2** 不同理論方法下計算所得之  $\text{OAlO}^- \text{NgO}$  分子之相對能量<sup>a</sup> (in kcal/mol)

$\text{OAlO}^- \text{NgO}$	$\text{EA}(\text{OAlO})$ <sub>b</sub>	$\text{OAlO}^- + \text{Ng} +$ O(T)	$\text{OAlO}^- + \text{Ng} +$ O(S)	$\text{OAlO} + \text{Ng} +$ O <sup>-</sup>	$\text{AlO}_3^- + \text{Ng}$	Barrier <sup>c</sup>	S-T gap
<b><i>Ng = Kr</i></b>							
MP2/apdz	-103.3	-14.3	53.7	59.7	-80.2	18.9	
MP2/aptz	-106.2	-2.4	64.3	71.2	-75.1	18.2	
CCSD(T)/aptz//MP2/apdz	-97.1	-5.7	45.2	60.7	-75.8	16.7	51.3
CCSD(T)/aptz//MP2/aptz	-96.7	-6.0	44.8	60.0	-76.6	16.9	59.8
<b><i>Ng = Xe</i></b>							
MP2/apdz	-103.3	10.9	78.8	84.9	-55.0	10.5	
MP2/aptz	-106.2	24.8	91.5	98.4	-47.9	12.6	
CCSD(T)/aptz//MP2/apdz	-97.1	1.1	52.0	67.5	-69.0	9.7	55.8
CCSD(T)/aptz//MP2/aptz	-96.7	1.2	52.0	67.2	-69.3	10.1	62.6
Experiment <sup>17</sup>	-97.4						

<sup>a</sup> 未包含零點能量校正之 Born-Oppenheimer energies.

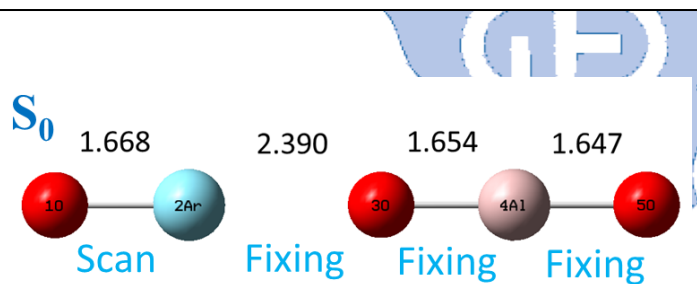
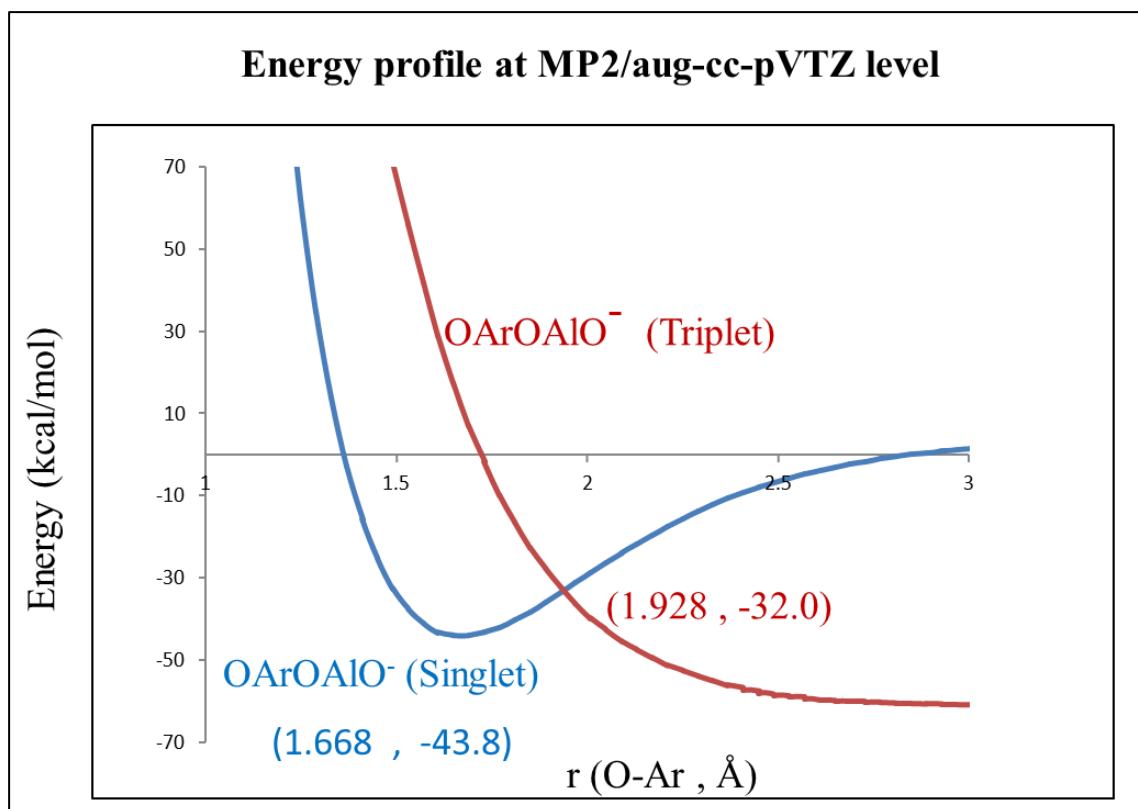
<sup>b</sup> 在不同理論方法下計算所得之電子親和力。負值表放熱。

<sup>c</sup> 反應路徑  $\text{OAlO}^- \text{NgO} \rightarrow \text{AlO}_3^- + \text{Ng}$  之反應能障

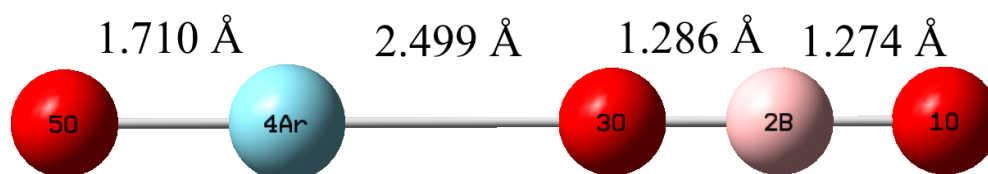


**Figure 1.3.4** Dissociation paths of  $\text{OAlO}^- \text{ArO}$  ( $\text{Ng}=\text{Ar}, \text{Kr}, \text{Xe}$ ) energy calculated at the CCSD(T)/aug-cc-pVTZ//MP2/ aug-cc-pVTZ level.

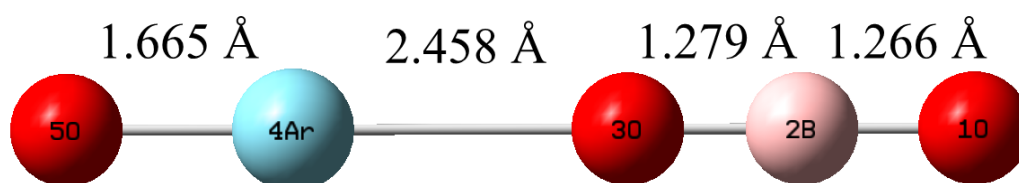
The  $\text{OAlO}^- \text{ArO}$  & Transition State (TS) structures calculated at the MP2/ aug-cc-pVTZ level.



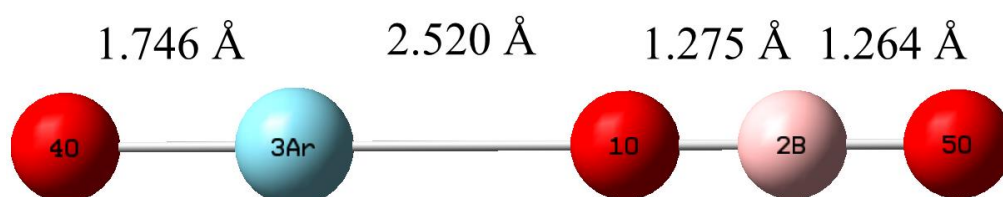
**Figure 1.3.** Potential-energy profile of  $\text{OAlO}^- \text{ArO}$ . The energies were calculated at the MP2/aug-cc-pVTZ level. The  $\text{OAlO}^- \text{ArO}$  energies are relative to  $\text{OAlO}^- (\text{S}) + \text{Ar} + \text{O}(\text{S})$  with  $\text{Ar} - \text{OAlO}^-$  distance fixed at  $2.390 \text{ \AA}$ .



**Figure 1.4.1**  $\text{OBO}^- \text{ArO}$  在 MP2/apdz 理論方法下最佳化結構



**Figure 1.4.2**  $\text{OBO}^- \text{ArO}$  在 MP2/aptz 理論方法下結構最佳化



**Figure 1.4.3**  $\text{OBO}^- \text{ArO}$  在 CCSD(T)/aptz 理論方法下結構最佳化

**Table 1.4.1** 不同理論方法下計算所得之  $\text{OBO}^- \text{NgO}$  分子之相對能量<sup>a</sup> (in kcal/mol)

$\text{OBO}^- \text{NgO}$	$\text{EA}(\text{OBO})^b$	$\text{OBO}^- + \text{Ng} +$ O(T)	$\text{OBO}^- + \text{Ng} +$ O(S)	$\text{OBO} + \text{Ng} +$ O <sup>-</sup>	$\text{BO}_3^- + \text{Ng}$	Barrier <sup>c</sup>	S-T gap
<b><i>Ng = He</i></b>							
MP2/apdz	-112.8	-52.6	15.4	31.0	-88.0		
MP2/aptz	-115.8	-41.1	21.3	36.4	-87.1		
CCSD(T)/aptz//MP2/apdz	-104.7	-44.5	6.3	29.5	-83.7		
CCSD(T)/aptz//MP2/aptz	-104.6	-44.7	6.2	29.2	-84.0		
<b><i>Ng = Ar</i></b>							
MP2/apdz	-112.8	-34.6	33.3	49.0	-70.0	21.2	
MP2/aptz	-115.8	-24.8	41.9	58.3	-68.5	23.6	
CCSD(T)/aptz//MP2/apdz	-104.7	-25.3	25.5	48.7	-64.5	18.2	41.1
CCSD(T)/aptz//MP2/aptz	-104.6	-24.8	26.0	49.1	-65.6	18.4	33.6
CCSD(T)/aptz	-103.0	-23.5	27.4	48.8	-63.0		
CCSD(T)/apqz//CCSD(T)/aptz	-103.0	-23.7	26.6	48.6	-64.2		
Experiment <sup>18</sup>	-102.8						

<sup>a</sup>未包含零點能量校正之 Born-Oppenheimer energies.

<sup>b</sup>在不同理論方法下計算所得之電子親和力。負值表放熱。

<sup>c</sup>反應路徑  $\text{OBO}^- \text{NgO} \rightarrow \text{BO}_3^- + \text{Ng}$  之反應能障

**Table 1.4.2** 不同理論方法下計算所得之OBO<sup>-</sup>NgO分子之相對能量<sup>a</sup> (in kcal/mol)

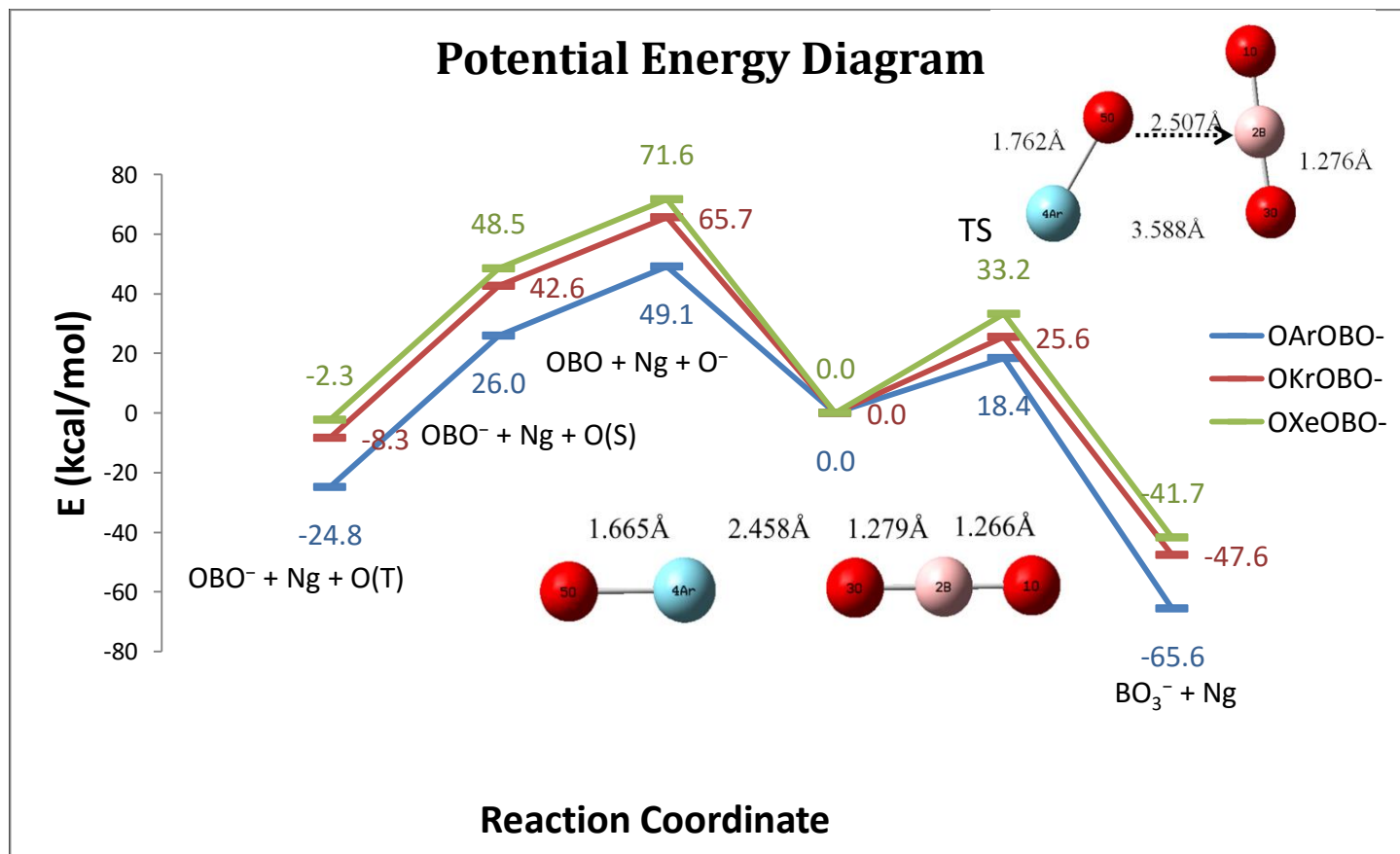
OBO <sup>-</sup> NgO	EA(OBO) <sup>b</sup>	OBO <sup>-</sup> + Ng + O(T)	OBO <sup>-</sup> + Ng + O(S)	OBO + Ng + O <sup>-</sup>	BO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + Ng	Barrier <sup>c</sup>	S-T gap
<b>Ng = Kr</b>							
MP2/apdz	-112.8	-16.3	51.7	67.3	-51.7	28.1	
MP2/aptz	-115.8	-5.1	61.6	91.8	-48.8	30.3	
CCSD(T)/aptz//MP2/apdz	-104.7	-8.1	42.8	65.9	-47.2	24.6	50.3
CCSD(T)/aptz//MP2/aptz	-104.6	-8.3	42.6	65.7	-47.6	25.6	
<b>Ng = Xe</b>							
MP2/apdz	-112.8	8.2	76.2	91.8	-47.2	35.7	
MP2/aptz	-115.8	21.2	87.9	104.3	-42.5	38.0	
CCSD(T)/aptz//MP2/apdz	-104.7	-2.2	48.7	71.8	-41.3	31.7	55.5
CCSD(T)/aptz//MP2/aptz	-104.6	-2.3	48.5	71.6	-41.7	33.2	
Experiment <sup>18</sup>	-102.8						

<sup>a</sup>未包含零點能量校正之 Born-Oppenheimer energies.

<sup>b</sup>在不同理論方法下計算所得之電子親和力。負值表放熱。

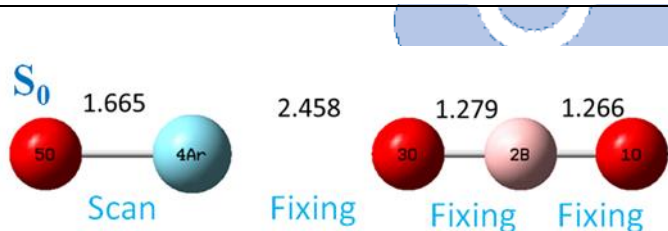
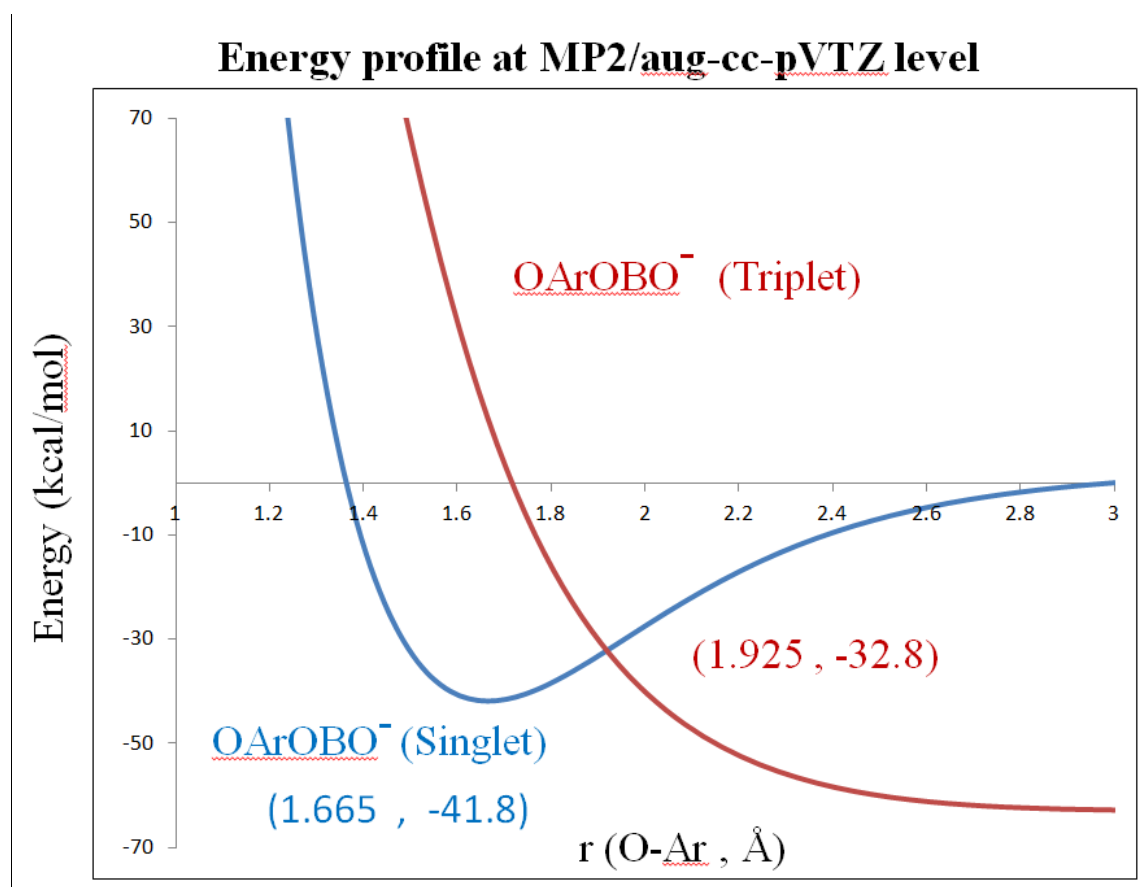
<sup>c</sup>反應路徑 OBO<sup>-</sup>NgO → BO<sub>3</sub><sup>-</sup> + Ng 之反應能障





**Figure 1.4.4** Dissociation paths of OBO<sup>-</sup>ArO (Ng=Ar, Kr, Xe) energy calculated at the CCSD(T)/aug-cc-pVTZ//MP2/ aug-cc-pVTZ level.

The OBO<sup>-</sup>ArO & Transition State (TS) structures calculated at the MP2/ aug-cc-pVTZ level.



**Figure 1.4.5** Potential-energy profile of  $\text{OBO}^- \text{ArO}$ . The energies were calculated at the MP2/aug-cc-pVTZ level. The  $\text{OBO}^- \text{ArO}$  energies are relative to  $\text{OBO}^- (\text{S}) + \text{Ar} + \text{O}(\text{S})$  with  $\text{Ar}-\text{OBO}^-$  distance fixed at 2.458 Å.

## 第二章 穩定鈍氣陰離子 $\text{OMO}^-(\text{NgO})_n$ ( $\text{Ng}=\text{Ar}, \text{Kr},$ and $\text{Xe}; \text{M}=\text{Al}, \text{B}; n=1\sim 2$ ) 的理論預測

### 摘要

根據上一章的研究結果，我們已經了解高電負度之  $\text{OAlO}^-$ 、 $\text{OBO}^-$  的陰離子可誘導  $\text{Ng}=\text{O}$  鍵生成極性共價鍵，形成穩定的  $\text{OAlO}^- \text{NgO}$ 、 $\text{OBO}^- \text{NgO}$  鈍氣陰離子。在本章中，我們探討以  $\text{OAlO}^- \text{NgO}$ 、 $\text{OBO}^- \text{NgO}$  鈍氣陰離子衍生形成  $\text{OMO}^-(\text{NgO})_n$  ( $\text{Ng}=\text{Ar}, \text{Kr},$  and  $\text{Xe}; \text{M}=\text{Al}, \text{B}; n=1\sim 2$ ) 形成穩定鈍氣陰離子。

首先，我們發現這些鈍氣陰離子的結構具有高度的對稱性。接下來由線性(stretching)分解成  $\text{OMO}^- + \text{Ng} + \text{O}(\text{S})$  路徑的分解穩定能來看  $\text{OArOAlOAr}^-$ ，在  $\text{CCSD}(\text{T})/\text{aug-cc-pVTZ}/\text{MP2}/\text{aug-cc-pVTZ}$  理論方法下，線性(stretching)分解路徑  $\text{OAlO}^- + \text{Ar} + \text{O}(\text{S})$  需要有 50.9 kcal/mol 的吸熱反應位能，比  $\text{OArOAlO}^-$  的分解穩定能 26.8 kcal/mol 提高 1.9 倍。因此我們認為  $\text{OArOAlOAr}^-$  為有可能在低溫環境下穩定存在的鈍氣陰離子，同時我們也預測所有這些  $\text{OMO}^-(\text{NgO})_n$  ( $\text{Ng}=\text{Ar}, \text{Kr},$  and  $\text{Xe}; \text{M}=\text{Al}, \text{B}; n=1\sim 2$ ) 陰離子在低溫環境下可能穩定的存在。

## 2.1 前言

西元 1962 年 Bartlett 發現第一個惰性氣體化合物  $\text{XePtF}_6$ <sup>1</sup>，科學家才證實惰性氣體也具有化學活性可與其他化學元素反應，其後陸續地發現了許多含 Xe 的化合物，開啟了惰性化學領域的開端。過去的十年間，有許多不同類型的惰性氣體化合物被發現<sup>2-8</sup>，但大多是  $\text{HNgY}$  此類型的中性惰性氣體分子，Ng 為惰性氣體原子，Y 則是帶陰電性的原子或基團，且所帶的惰性氣體原子多半是 Kr、Xe 等較重的元素，想找到含 He、Ne、Ar 的中性惰性氣體化合物目前仍是較困難的，一直到西元 2000 年 Räsänen 等人才發現了第一個含 Ar 的中性分子  $\text{HArF}$ ，並在西元 2002 年又發現了  $\text{HKrF}$  的存在。

在本章中，我們將研究重心繼續放在帶有負電的鈍氣陰離子。延續過去的研究成果，我們已經瞭解  $\text{F}^-\text{NgO}$  (Ng = He, Ar, Kr) 為在低溫下有可能穩定存在的鈍氣陰離子<sup>9</sup>，也發現中心的氟原子可以極化多個  $\text{NgO}$  配位基形成具有高度對稱性的  $\text{F}^-(\text{NgO})_n$  (Ng = He, Ar, Kr;  $n = 1\sim 6$ ) 鈍氣陰離子<sup>10</sup>，且具有相當高的分解穩定能。於是根據上一章所得知穩定的  $\text{OMO}^-\text{NgO}$  (Ng=Ar, Kr, Xe; M=Al, B) 鈍氣陰離子，加上之前  $\text{F}^-(\text{NgO})_n$  的研究成果<sup>9-10</sup>，我們推測能形成帶有多個鈍氣氣體

分子的較大型陰離子化合物。

我們以理論預測  $OMO^-(NgO)_n$  ( $Ng = Ar, Kr, \text{ and } Xe; M = Al, B; n = 1 \sim 2$ ) 類型的陰離子，由線性(stretching)分解成  $OMO^- + Ng + O(S)$  路徑的穩定能來探討鈍氣陰離子的穩定度。另外在探討鈍氣陰離子中，合成含有多個鈍氣元素的化合物一直是相當困難的部分，西元 1992 年 Apkarian 等人<sup>11</sup> 首次在實驗中證實  $Xe_2H^+$  能夠在低溫環境下穩定的存在，直到西元 2003 年 Khriachtchev 等人才發現第一個含兩個 Xe 的中性鈍氣氣體分子  $HXeCCXeH$ <sup>12</sup>，至今仍未有實驗證據顯示含兩個以上鈍氣的陰離子化合物能夠穩定存在。



## 2.2 計算方法

在本章節中我們以全初始法(*ab initio* method)中的 Møller-Plesset Second-order Perturbation Theory (MP2)<sup>13</sup> 及 Coupled-Cluster method CCSD(T)<sup>14</sup> 理論方法配合 aug-cc-pVnZ 基底函數(縮寫成 *apnz*,  $n = D, T$ ; B、O、Kr 使用 aug-cc-pVnZ ; Ar、Al 使用 aug-cc-pV( $n+d$ )Z ; Xe 使用 aug-cc-pV( $n+d$ )Z-PP)<sup>15</sup> 的基底函數。對於 Xe 原子我們則使用 aug-cc-pVnZ-PP ( $n = D, T$ ), 即 Xe 的內層 28 個電子與外層電子的作用力, 用 Pseudo potential 近似<sup>16</sup>。

我們也由可能的分解路徑  $\text{OMO}^- + \text{Ng} + \text{O}(\text{S})$  來探討  $\text{OMO}^- (\text{NgO})_n$  ( $\text{Ng} = \text{Ar}, \text{Kr}, \text{Xe}$ ;  $\text{M} = \text{Al}, \text{B}$ ;  $n = 1 \sim 2$ ) 的穩定度, 並使用高階理論方法 CCSD(T)/aug-cc-pVTZ 進行單點理論計算, 以求得更精確的能量值。電子結構計算所使用的計算軟體為 Gaussian 09 程式<sup>17</sup>。

## 2.3 結果與討論

### 2.3.1 結構比較與對稱性探討

以 MP2/aug-cc-pVTZ 理論方法所計算出的  $\text{OMO}^-(\text{ArO})_n$  ( $M=\text{Al}$ ,  $B; n=1\sim 2$ ) 分子結構列於 Figure 2.1~ 2.2 中，可以看到  $\text{OMO}^-(\text{ArO})_n$  ( $M=\text{Al}, B; n=1\sim 2$ ) 鈍氣陰離子有高對稱性，同樣的將 Ar 原子置換成 Kr 及 Xe 也會得到相似的結構與相同的高對稱性。隨著 NgO 配位基的增加  $\text{OMO}-\text{Ng}$  鍵較  $\text{Ng}-\text{O}$  鍵長有著更明顯的變化。整體趨勢而言，當 NgO 配位基增加時，受到 Pauli 排斥能和 Pauli 核斥能作用力影響，使  $\text{OMO}-\text{Ng}$  鍵隨  $n$  值增加而逐漸增長，與  $\text{F}^-\text{NgO}$  結果<sup>3-4</sup>一致。舉例來說， $\text{OArOAlO}^-$  中  $\text{OAlO}-\text{Ar}$  鍵長 2.390 Å 增長至  $\text{OArOAlOAr}^-$  中  $\text{OAlO}-\text{Ar}$  鍵長 2.420 Å；由  $\text{OArOBO}^-$  中  $\text{OBO}-\text{Ar}$  鍵長 2.458 Å 逐漸增長至  $\text{OArOBOAr}^-$  中  $\text{OBO}-\text{Ar}$  鍵長 2.492 Å。至於  $\text{Ng}-\text{O}$  鍵長都維持在約 1.66 Å 無明顯變化。 $\text{OMO}^-(\text{KrO})_n$ 、 $\text{OMO}^-(\text{XeO})_n$  也有相近的鍵長增加趨勢。

以 MP2/aug-cc-pVTZ 理論方法所計算出的  $\text{OMO}^-(\text{ArO})_n$  ( $M=\text{Al}$ ,  $B; n=1\sim 2$ ) 電子密度分佈及 ChelpG 電荷分佈繪於 Figure 2.3 ~ 2.4 中，可看到  $\text{OAlO}^-(\text{ArO})_n$  ( $n=1\sim 2$ ) 與  $\text{OBO}^-(\text{ArO})_n$  ( $n=1\sim 2$ ) 鈍氣陰

離子的負電集中在氧原子與  $\text{OMO}^-$  陰離子上。

### 2.3.2 能量的穩定性探討

Table 2.1 - 2.2 列出了不同理論方法  $\text{OMO}^- (\text{NgO})_n$  ( $\text{Ng} = \text{Ar}, \text{Kr},$   
and  $\text{Xe}; \text{M} = \text{Al}, \text{B}; n = 1 \sim 2$ ) 在基態時的穩定能。從表中可以看出，  
 $\text{OMO}^- (\text{NgO})_n$  分子的穩定能對於理論方法以及基底函數都相當的敏  
感，但由 Table 2.1 ~ 2.2 可看出，所有的鈍氣陰離子穩定能皆隨著  $n$   
值的增加而上升，且 MP2 的穩定能均較 CCSD(T) 來的高，意謂著  
MP2 理論隨著分子系統的增大，依著一定的比例高估了  
 $\text{OMO}^- (\text{NgO})_n$  分子的穩定能。此一結果也符合我們實驗室近來的研究  
成果<sup>9-10, 18-21</sup>，MP2 理論會高估了鈍氣化合物的鍵能。

在 CCSD(T)/aug-cc-pVTZ//MP2/aug-cc-pVTZ 理論方法下，  
 $\text{OMO}^- (\text{ArO})_n$  ( $\text{M} = \text{Al}, \text{B}$ ) 分解穩定能隨  $n$  值增加而穩定能上升的  
趨勢最為平緩，且在  $n = 2$  時分解穩定能能達到最大值 50.9 與 47.3  
kcal/mol，比  $\text{OMO}^- (\text{ArO})$  ( $\text{M} = \text{Al}, \text{B}$ ) 時 26.8 與 26.0 kcal/mol 穩定  
能增加 1.90 與 1.82 倍，造成這種現象的原因可能是因為 Ar 本身的  
原子半徑較 Kr、Xe 來的小，使得  $\text{OMO}^- (\text{ArO})_3$  ( $\text{M} = \text{Al}, \text{B}$ ) 分子  
結構過於擁擠，受到原子間斥力的影響導致分解穩定能下降至 38.6 與



46.0 kcal/mol。

Ng = Kr、Xe 部分，在 CCSD(T)/aug-cc-pVTZ//MP2/aug-cc-pVTZ 理論方法下，穩定能隨  $n$  值增加而上升的趨勢十分明顯， $\text{OMO}^-(\text{KrO})_n$  ( $M=\text{Al}, \text{B}$ ) 分子由  $n=1$  擴展到  $n=2$  時，穩定能由 44.8 kcal/mol 增加到 85.8 kcal/mol；42.6 kcal/mol 增加到 80.6 kcal/mol，增加 1.91 與 1.89 倍；同樣地， $\text{OMO}^-(\text{XeO})_n$  ( $M=\text{Al}, \text{B}$ ) 分子由  $n=1$  擴展到  $n=2$  時，穩定能由 52.0 kcal/mol 增加到 98.4 kcal/mol；48.5 kcal/mol 增加到 91.2 kcal/mol，增加 1.89 與 1.88 倍，整體的穩定度有明顯的提升。

另外我們也討論一個鈍氣陰離子中有兩種不同的鈍氣，是否能進一步提高鈍氣陰離子的分解穩定能。我們先探討由 Ar 與 Kr 組成  $\text{OArOAlOKrO}^-$  的鈍氣陰離子。在

CCSD(T)/aug-cc-pVTZ//MP2/aug-cc-pVTZ 理論方法下，如 Table 2.3 所示  $\text{OArOAlOKrO}^-$  的穩定能為 68.4 kcal/mol，與  $\text{OArOAlOArO}^-$  的穩定能 50.9 kcal/mol 相比，增加 1.34 倍；但約為  $\text{OKrOAlOKrO}^-$  的穩定能 85.8 kcal/mol 的 0.80 倍，並沒有提升分解穩定能，介於  $\text{OArOAlOArO}^-$  與  $\text{OKrOAlOKrO}^-$  的穩定能之間。 $\text{OArOBOKrO}^-$  的穩定能為 75.0 kcal/mol，如 Table 2.4 所示，比  $\text{OArOBOArO}^-$  的穩定

能 47.3 kcal/mol 增加 1.47 倍，但約為 OKrOBOKrO<sup>-</sup> 穩定能 80.6 kcal/mol 的 0.79 倍，也沒有提升分解穩定能，也介於 OArOBOArO<sup>-</sup> 與OKrOBOKrO<sup>-</sup> 的穩定能之間。

接著固定 OArOMOKrO<sup>-</sup> 一邊的 Ar 並將另一邊的 Kr 換成 Xe，尋找是否能提高鉈氣陰離子的分解穩定能，如 Table 2.5 ~ 2.6 所示。

在CCSD(T)/aug-cc-pVTZ//MP2/aug-cc-pVTZ 理論方法下，

OArOAlOXeO<sup>-</sup> 的穩定能為 75.0 kcal/mol，與 OArOAlOArO<sup>-</sup> 的穩定能 50.9 kcal/mol 相比，增加 1.47 倍，但約為 OXeOAlOXeO<sup>-</sup> 的穩定能 98.4 kcal/mol 的 0.76 倍。OArOBOXeO<sup>-</sup> 的穩定能為 69.6 kcal/mol，比 OArOBOArO<sup>-</sup> 的穩定能 47.3 kcal/mol 增加 1.47 倍，但約為 OXeOBOXeO<sup>-</sup> 穩定能 91.2 kcal/mol 的 0.76 倍。結果與 OArOMOKrO<sup>-</sup> (M=Al, B) 的分解穩定能相似，介於 OArOMOArO<sup>-</sup> 與OXeOMOXeO<sup>-</sup> 的穩定能之間，無法提高分解穩定能。

最後我們探討由 Kr 與 Xe 組成的鉈氣陰離子。如 Table 2.7 ~ 2.8 所示，在 CCSD(T)/aug-cc-pVTZ//MP2/aug-cc-pVTZ 理論方法下，

OKrOAlOXeO<sup>-</sup> 的穩定能為 75.0 kcal/mol，與 OKrOAlOKrO<sup>-</sup> 的穩定能 85.8 kcal/mol 相比，增加 1.47 倍，但約為 OXeOAlOXeO<sup>-</sup> 的穩定能 98.4 kcal/mol 的 0.76 倍。OKrOBOXeO<sup>-</sup> 的穩定能為 92.0

kcal/mol，比  $\text{OKrOBOKrO}^-$  的穩定能 80.6 kcal/mol 增加 1.07 倍，但約為  $\text{OXeOBOXeO}^-$  的穩定能 91.2 kcal/mol 的 0.93 倍。由分解穩定能增加的幅度可知，由不同的鈍氣組成的陰離子，其穩定性介於相同鈍氣陰離子之間，在低溫環境下可能形成穩定的鈍氣陰離子。

## 2.4 結論

本章的研究結果顯示， $\text{OAlO}^-$ 、 $\text{OBO}^-$  陰離子周圍可環繞數個  $\text{NgO}$  配位基仍維持鈍氣陰離子的穩定度，我們認為  $\text{OMO}^-(\text{NgO})_n$  ( $\text{Ng} = \text{Ar, Kr, and Xe}$ ;  $\text{M} = \text{Al, B}$ ;  $n = 1 \sim 2$ ) 有可能在低溫條件下於實驗中被觀測到。

另外由兩種不同鈍氣陰離子組成  $\text{OArOMOKrO}^-$ 、 $\text{OArOMOXeO}^-$ 、 $\text{OKrOMOXeO}^-$  ( $\text{M} = \text{Al, B}$ )，也有相當高的分解穩定能，亦可能在低溫條件下於實驗中被觀測到。

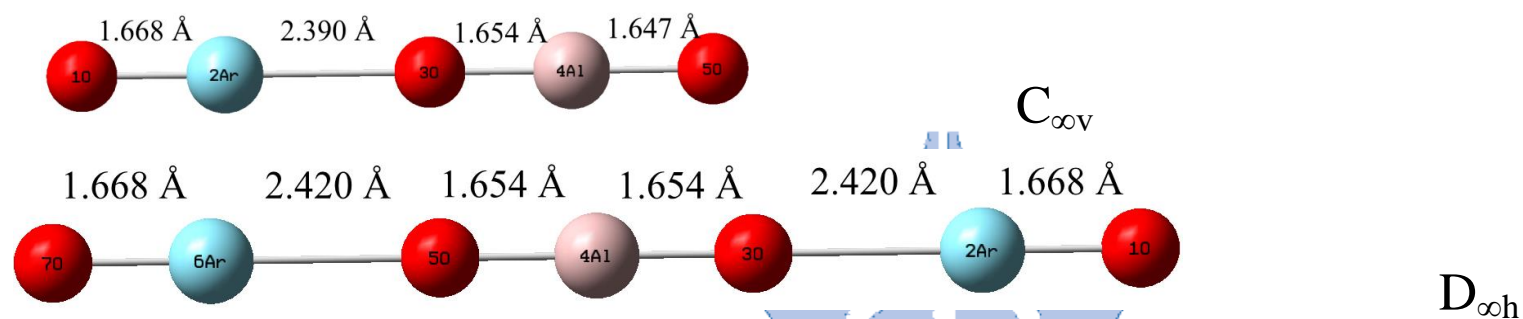
## 2.5 參考文獻

1. Bartlett N. *Proc. Chem. Soc.* **1962**, 218.
2. Pettersson, M.; Lundell, J.; Räsänen, M. *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 6423.
3. Christe, K.O. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1419.
4. Pettersson, M.; Lundell, J.; Räsänen, M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 729.
5. Khriachtchev, L.; Pettersson, M.; Runeberg, N.; Lundell, J.; Räsänen, M. *Nature* **2000**, *406*, 874.
6. Khriachtchev, L.; Pettersson, M.; Lignell, A.; Lundell, J.; Räsänen, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 8610.
7. Gerber, R. B. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2004**, *55*, 55.
8. Liu, D. J.; Ho, W. C.; Oka, T. *J. Chem. Phys.* **1987**, *87*, 2442.
9. Li, T. H.; Mou, C. H.; Chen, H. R.; Hu, W. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 9241.
10. Li, T. H.; Liu, Y. L.; Lin, R. J.; Yeh, T. Y.; Hu, W.-P. *Chem. Phys. Lett.* **2007**, *434*, 38.
11. Kuntttu, H.; Seetula, J.; Räsänen, M.; Apkarian, V. A. *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 8.
12. Khriachtchev, L.; Tanskanen, H.; Lundell, J.; Pettersson, M.; Kiljunen, H.; Räsänen, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 4696.
13. Møller, C.; Plesset, M. S. *Phys. Rev.* **1934**, *46*, 618.
14. Pople, J. A.; Head-Gordon, M.; Raghavachari, K. *J. Chem. Phys.* **1987**, *87*, 5968.

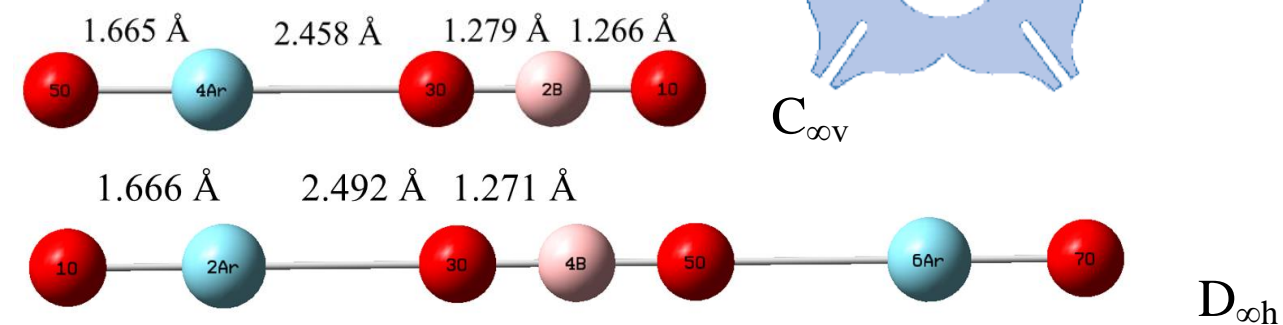
15. (a) Dunning, T. H., Jr. *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 1007. (b) Kendall, R.A.; Dunning, T. H., Jr. *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 6796. (c) Woon, D.E.; Dunning, T. H., Jr. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1358. (d) Wilson, A.K.; Woon, D. E.; Peterson, K. A.; Dunning, T. H., Jr. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 7667.
16. Peterson, K. A.; Figgen, D.; Goll, E.; Stoll, H.; Dolg, M. *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 11113.
17. Gaussian 09, Revision D.1, Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., Scalmani, G., Barone, V., Mennucci, B., Petersson, G. A., Nakatsuji, H., Caricato, M., Li, X., Hratchian, H. P., Izmaylov, A. F., Bloino, J., Zheng, G., Sonnenberg, J. L., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Vreven, T., Montgomery, Jr., J. A., Peralta, J. E., Ogliaro, F., Bearpark, M., Heyd, J. J., Brothers, E., Kudin, K. N., Staroverov, V. N., Kobayashi, R., Normand, J., Raghavachari, K., Rendell, A., Burant, J. C. Iyengar, S. S. Tomasi, J. Cossi, M. Rega, Millam, N. J., Klene, M. Knox, J. E., Cross, J. B., Bakken, V., Adamo, C., Jaramillo, J., Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. Martin, R. L., Morokuma, K., Zakrzewski, V. G., Voth, G. A., Salvador, P., Dannenberg, J. J., Dapprich, S., Daniels, A. D., Farkas, O., Foresman, J. B., Ortiz, J. V., Cioslowski, J., and Fox, D. J., Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
18. Lai, T. Y.; Yang, C. Y.; Lin, H.-J.; Yang C.-Y., Hu, W.-P. *J. Chem. Phys.* **2011**, *134*, 244110.
19. Peng, C. Y.; Yang, C. Yu.; Sun, Y-L.; Hu, W-P. *J. Chem. Phys.* **2012**, *139*, 194303.
20. Liu, Y. L. PhD. Dissertation, National Chung Cheng University, 2006.
21. Lai, T. Y. MS. Dissertation, National Chung Cheng University, 2011.

## 2.6 Tables and Figures

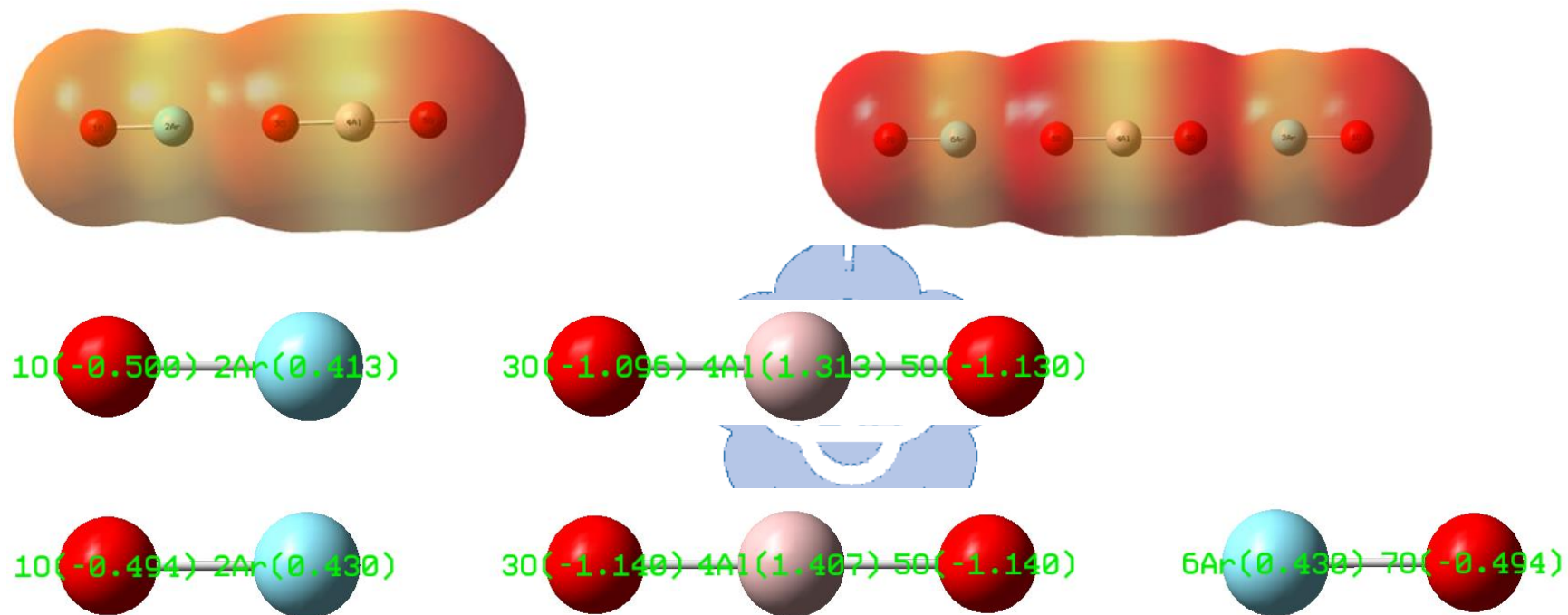
**Figure 2.1**  $\text{OAlO}^-(\text{ArO})_n$  ( $n = 1 \sim 2$ ) 在 MP2/aptz 理論方法下最佳化結構



**Figure 2.2**  $\text{OBO}^-(\text{ArO})_n$  ( $n = 1 \sim 2$ ) 在 MP2/aptz 理論方法下最佳化結構



**Figure 2.3**  $\text{OAlO}^-(\text{ArO})_n$  ( $n = 1\sim 2$ ) 在 MP2/aptz 理論方法下最佳化結構之電子密度分佈與 ChelpG 電荷分佈





**Figure 2.4**  $\text{OBO}^- (\text{ArO})_n$  ( $n = 1 \sim 2$ ) 在 MP2/aptz 理論方法下最佳化結構之電子密度分佈與 ChelpG 電荷分佈

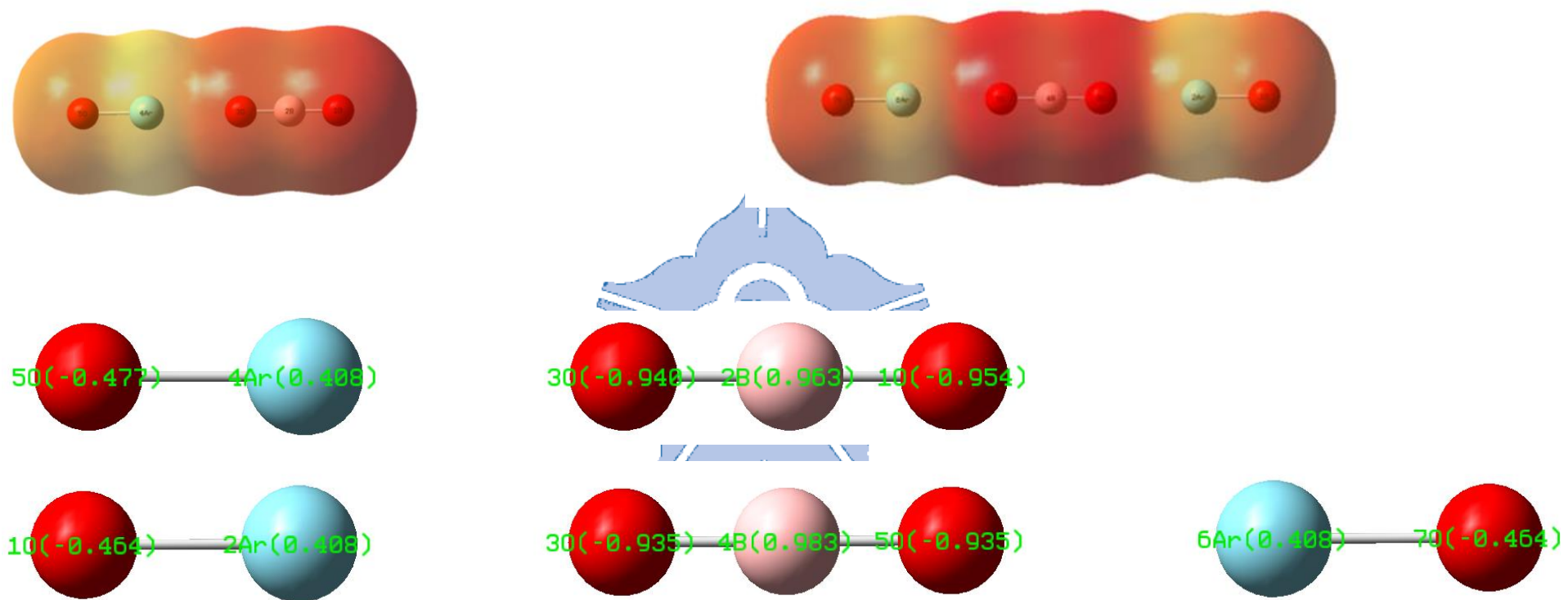
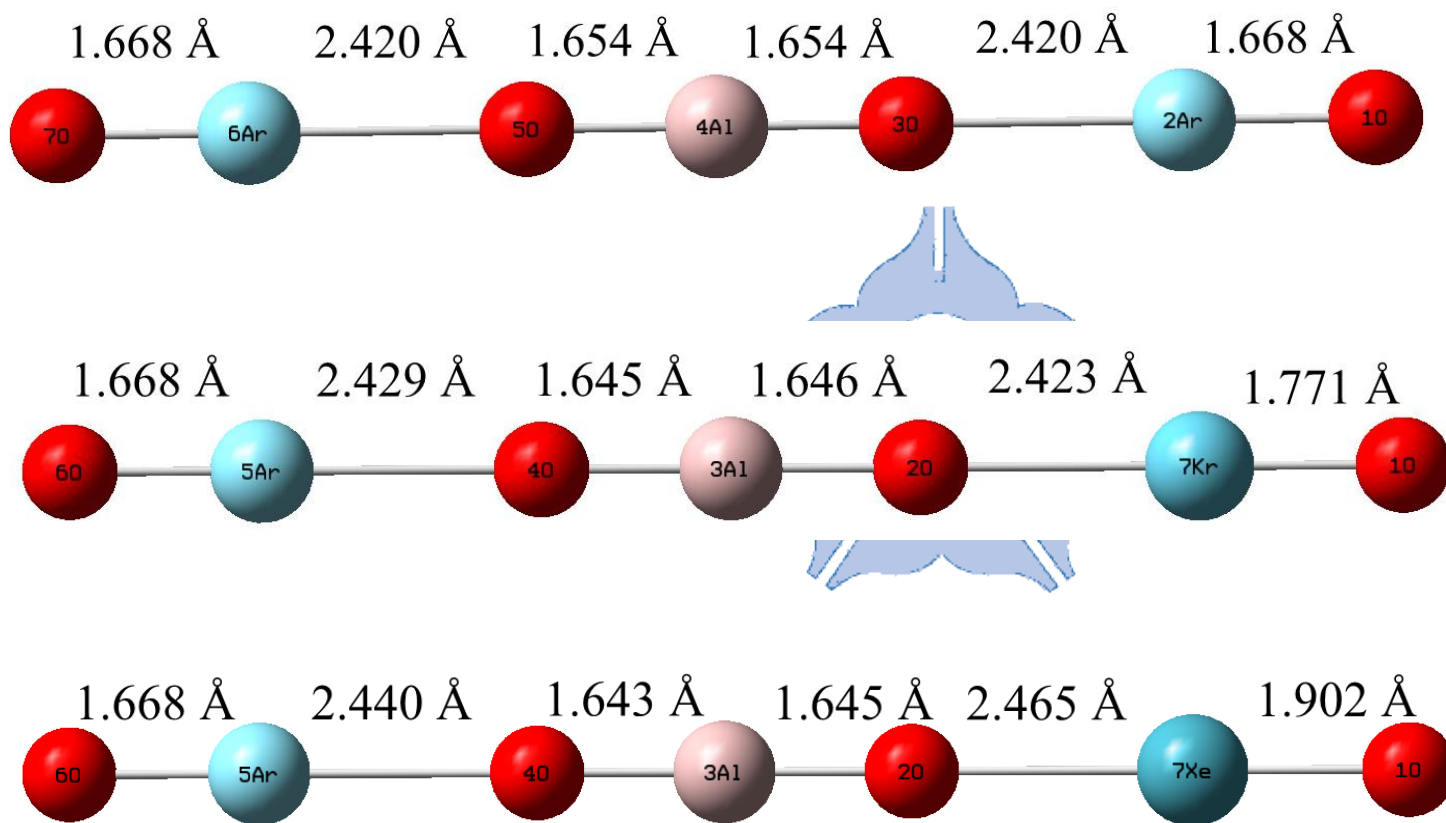




Figure 2.5  $\text{ONgOAlONgO}^-$  在 MP2/aptz 理論方法下最佳化結構  $C_{\infty v}$



**Table 2.1** 在不同理論方法下  $\text{OAlO}^- (\text{ONg})_n$  ( $\text{Ng} = \text{Ar, Kr, Xe}; n=1\sim 2$ ) 分子之相對能量 <sup>a</sup> (in kcal/mol)

	$\text{ONgOAlO}^- \rightarrow \text{O}(\text{S}) + \text{OAlO}^- + \text{Ng}$	$\text{ONgOAlONgO}^- \rightarrow 2\text{O}(\text{S}) + \text{OAlO}^- + 2\text{Ng}$	與 $\text{ONgOAlO}^- \rightarrow \text{O}(\text{S}) + \text{OAlO}^- + \text{Ng}$
	$\text{OAlO}^- + \text{Ng}$	$\text{OAlO}^- + 2\text{Ng}$	分解穩定能比較
<b><i>Ng = Ar</i></b>			
MP2/apdz	34.7	67.5	1.95
MP2/aptz	43.9	82.9	1.89
CCSD(T)/aptz//MP2/apdz	26.4	52.9	2.00
CCSD(T)/aptz//MP2/aptz	26.8	50.9	1.90
<b><i>Ng = Kr</i></b>			
MP2/apdz	53.7	104.3	1.94
MP2/aptz	64.3	125.4	1.95
CCSD(T)/aptz//MP2/apdz	45.2	87.2	1.93
CCSD(T)/aptz//MP2/aptz	44.8	85.8	1.92
<b><i>Ng = Xe</i></b>			
MP2/apdz	78.8	152.7	1.94
MP2/aptz	91.5	177.8	1.94
CCSD(T)/aptz//MP2/apdz	52.0	99.2	1.91
CCSD(T)/aptz//MP2/aptz	52.0	98.4	1.89

**Table 2.2** 在不同理論方法下  $\text{OBO}^- (\text{ONg})_n$  ( $\text{Ng} = \text{Ar, Kr, Xe}; n=1\sim 2$ ) 分子之相對能量<sup>a</sup> (in kcal/mol)

	$\text{ONgOBO}^- \rightarrow \text{O}(\text{S}) + \text{OBO}^- + \text{Ng}$	$\text{ONgOBONgO}^- \rightarrow 2\text{O}(\text{S}) \text{OBO}^- + 2\text{Ng}$	與 $\text{ONgOBO}^- \rightarrow \text{O}(\text{S}) + \text{OBO}^- + \text{Ng}$ 分解穩定能比較
<b><i>Ng = Ar</i></b>			
MP2/apdz	33.3	64.9	1.95
MP2/aptz	41.9	81.7	1.95
CCSD(T)/aptz//MP2/apdz	25.5	49.2	1.93
CCSD(T)/aptz//MP2/aptz	26.0	47.3	1.82
<b><i>Ng = Kr</i></b>			
MP2/apdz	51.7	100.3	1.94
MP2/aptz	61.6	119.5	1.94
CCSD(T)/aptz//MP2/apdz	42.8	82.2	1.92
CCSD(T)/aptz//MP2/aptz	42.6	80.6	1.89
<b><i>Ng = Xe</i></b>			
MP2/apdz	76.2	147.1	1.93
MP2/aptz	87.9	170.0	1.93
CCSD(T)/aptz//MP2/apdz	48.7	92.2	1.89
CCSD(T)/aptz//MP2/aptz	48.5	91.2	1.88

**Table 2.3** 在不同理論方法下計算所得之  $\text{OArOAlOKrO}^-$  分子之相對能量<sup>a</sup> (in kcal/mol)

$\text{OArOAlOKrO}^-$	$2\text{O}(\text{S}) + \text{OAlO}^- + \text{Ar}$	與 $\text{OArOAlOArO}^- \rightarrow 2\text{O}(\text{S}) + \text{OAlO}^-$	與 $\text{OKrOAlOKrO}^- \rightarrow 2\text{O}(\text{S}) + \text{OAlO}^-$
	+ Kr	+ 2Ar 分解穩定能比較	+ 2Kr 分解穩定能比較
MP2/apdz	86.0	1.27	0.82
MP2/aptz	108.5	1.31	0.87
CCSD(T)/aptz//MP2/apdz	70.1	1.33	0.80
CCSD(T)/aptz//MP2/aptz	68.4	1.34	0.80

**Table 2.4** 在不同理論方法下計算所得之  $\text{OArOBOKrO}^-$  分子之相對能量<sup>a</sup> (in kcal/mol)

$\text{OArOBOKrO}^-$	$2\text{O}(\text{S}) + \text{OBO}^- + \text{Ar}$	與 $\text{OArOBOArO}^- \rightarrow 2\text{O}(\text{S}) + \text{OBO}^-$	與 $\text{OKrOBOKrO}^- \rightarrow 2\text{O}(\text{S}) + \text{OBO}^-$
	+ Kr	+ 2Ar 分解穩定能比較	+ 2Kr 分解穩定能比較
MP2/apdz	82.6	1.27	0.82
MP2/aptz	100.8	1.23	0.84
CCSD(T)/aptz//MP2/apdz	65.7	1.34	0.80
CCSD(T)/aptz//MP2/aptz	64.0	1.35	0.79

**Table 2.5** 在不同理論方法下計算所得之  $\text{OArOAlOXeO}^-$  分子之相對能量<sup>a</sup> (in kcal/mol)

$\text{OArOAlOXeO}^-$	$2\text{O}(\text{S}) + \text{OAlO}^- + \text{Ar}$ + Xe	與 $\text{OArOAlOArO}^- \rightarrow 2\text{O}(\text{S}) + \text{OAlO}^-$ + 2Ar 分解穩定能比較	與 $\text{OXeOAlOXeO}^- \rightarrow 2\text{O}(\text{S}) + \text{OAlO}^-$ + 2Xe 分解穩定能比較
MP2/apdz	134.4	1.99	0.88
MP2/aptz	135.0	1.63	0.76
CCSD(T)/aptz//MP2/apdz	76.4	1.44	0.77
CCSD(T)/aptz//MP2/aptz	75.0	1.47	0.76

**Table 2.6** 在不同理論方法下計算所得之  $\text{OArOBOXeO}^-$  分子之相對能量<sup>a</sup> (in kcal/mol)

$\text{OArOBOXeO}^-$	$2\text{O}(\text{S}) + \text{OBO}^- + \text{Ar}$ + Xe	與 $\text{OArOBOArO}^- \rightarrow 2\text{O}(\text{S}) + \text{OBO}^-$ + 2Ar 分解穩定能比較	與 $\text{OXeOBOXeO}^- \rightarrow 2\text{O}(\text{S}) + \text{OBO}^-$ + 2Xe 分解穩定能比較
MP2/apdz	176.0	2.71	1.20
MP2/aptz	126.3	1.55	0.74
CCSD(T)/aptz//MP2/apdz	71.0	1.44	0.77
CCSD(T)/aptz//MP2/aptz	69.6	1.47	0.76

**Table 2.7** 在不同理論方法下計算所得之  $\text{OKrOAlOXeO}^-$  分子之相對能量<sup>a</sup> (in kcal/mol)

$\text{OKrOAlOXeO}^-$	$2\text{O}(\text{S}) + \text{OAlO}^- + \text{Kr}$ + Xe	與 $\text{OKrOAlOKrO}^- \rightarrow 2\text{O}(\text{S}) + \text{OAlO}^-$ + 2Kr 分解穩定能比較	與 $\text{OXeOAlOXeO}^- \rightarrow 2\text{O}(\text{S}) + \text{OAlO}^-$ + 2Xe 分解穩定能比較
MP2/apdz	134.4	1.99	0.88
MP2/aptz	135.0	1.63	0.76
CCSD(T)/aptz//MP2/apdz	76.4	1.44	0.77
CCSD(T)/aptz//MP2/aptz	75.0	1.47	0.76

**Table 2.8** 在不同理論方法下計算所得之  $\text{OKrOBOXeO}^-$  分子之相對能量<sup>a</sup> (in kcal/mol)

$\text{OKrOBOXeO}^-$	$2\text{O}(\text{S}) + \text{OBO}^- + \text{Kr}$ + Xe	與 $\text{OKrOBOKrO}^- \rightarrow 2\text{O}(\text{S}) + \text{OBO}^- +$ 2Kr 分解穩定能比較	與 $\text{OXeOBOXeO}^- \rightarrow 2\text{O}(\text{S}) + \text{OBO}^-$ + 2Xe 分解穩定能比較
MP2/apdz	128.6	1.23	0.84
MP2/aptz	154.5	1.23	0.87
CCSD(T)/aptz//MP2/apdz	89.6	1.03	0.90
CCSD(T)/aptz//MP2/aptz	92.0	1.07	0.93

### 第三章 含過渡金屬之穩定鈍氣陰離子 $\text{OMOO}^- \text{ArO}$ ( $\text{M} = \text{Ti}, \text{V}, \text{Co}, \text{Cu}$ ) 的理論預測

#### 摘要

在本章中，以含有不同過渡金屬的  $\text{OMOO}^-$  group ( $\text{OVOO}$ ,  $\text{OTiOO}$ ,  $\text{OCooOO}$ ,  $\text{OCuOO}$ ) 置換  $\text{OMO}$  陰離子形成穩定  $\text{OMOO}^- \text{ArO}$  陰離子，尋找在不同自旋態下，可以穩定存在的鈍氣陰離子。由兩種可能的分解路徑 (1)  $\text{OMOO}^- + \text{Ar} + \text{O}(\text{S})$  (2)  $\text{OMOO} + \text{Ar} + \text{O}^-$  來探討鈍氣陰離子的穩定度。

以  $\text{OCooOO}^- \text{ArO}$  為例，在  $\text{CCSD}(\text{T})/\text{aug-cc-pVTZ} // \tau\text{-HCTHhyb}/\text{aug-cc-pVTZ}$  理論方法下，三重態最為穩定。對於線性(stretching)分解路徑(1)  $\text{OCooOO}^- (\text{T}) + \text{Ar} + \text{O}(\text{S})$  (2)  $\text{OCooOO} + \text{Ar} + \text{O}^-$  分別具有 14.8 與 44.3 kcal/mol 的吸熱反應位能，對於放熱分解路徑(3)  $\text{Ar} + \text{CoO}_4^-$  則有 14.3 kcal/mol 的分解能障，因此我們認為  $\text{OCooOO}^- \text{ArO} (\text{T})$  為有可能在低溫環境下穩定存在。

### 3.1 前言

在實驗上少數已知的由 Xe 與 F 或 O 所形成之陰電性氙氣化合物<sup>1-4</sup>，如： $\text{XeF}_5^-$ 、 $\text{XeO}_6^{4-}$ 、 $\text{XeO}_2\text{F}_3$ ，但還沒有觀察到較輕鈍氣 (He、Ar、Kr) 所形成的陰電性化合物，也還沒觀察到含有過渡金屬的陰離子。但實驗上有觀察到含有過渡金屬的鈍氣中性化合物<sup>5-7</sup>，如  $\text{XeAuF}$ 、 $\text{XeAgF}$ 、 $\text{XeAgCl}$ 、 $\text{XeCuF}$ 、 $\text{XeCuCl}$ 。在尋找含有鈍氣的中性分子或離子過程中，我們試著探討是否擁有不同的自旋態且鈍氣分子或離子是否能夠穩定的存在。之前所研究陰電性化合物僅限在於單重態 (Singlet State) 下穩定的鈍氣陰離子<sup>8-13</sup>。因此在本章中，我們特別用 3d 軌域的過渡金屬來當陰離子，循著第一章所知，先選擇  $\text{OM}^-$  group (M = Ti, V, Co, Cu) 的陰離子，經實驗結果如 Table 3.1 所示。得知  $\text{OM}^-$  group (M = Ti, V, Co, Cu) 的電子親和力 (EA 值) 不夠高，於是再加入一個氧原子形成  $\text{OMO}^-$  group (M = Ti, V, Co, Cu)，提高陰離子的電子親和力，但  $\text{OMO}^-$  group (M = Ti, V, Co, Cu) 的電子親和力依然不夠高。最後選擇  $\text{OMOO}^-$  group (M = Ti, V, Co, Cu)，因為  $\text{OTiOO}^-$  group 的實驗值 96.9 kcal/mol<sup>14</sup> 與我們第一章  $\text{OMO}^-$  group (M = Al, B) 的電子親和力 (EA = 95 ~ 100 kcal/mol) 差不多，如 Table 3.1 所示。



接著預測  $\text{OMOO}^- \text{ArO}$  ( $M = \text{Ti, V, Co, Cu}$ ) 類型的陰離子，並探討(1)

$\text{OMOO}^- + \text{Ar} + \text{O}(\text{S})$  (2)  $\text{OMOO} + \text{Ar} + \text{O}^-$  與彎曲 (bending) 分解路徑

(3)  $\text{Ar} + \text{MO}_4^-$  的反應能障，三種可能的分解路徑，是否能形成有不同

自旋態且穩定的鈍氣陰離子。



## 3.2 計算方法

在本章中我們以全初始法(*ab initio* method)中的 Møller-Plesset Second-order Perturbation Theory (MP2)<sup>15</sup> 及 Coupled-Cluster Singles and Doubles Method with Noniterative Triple Excitations : CCSD(T)<sup>16</sup> 理論方法配合 aug-cc-pVnZ (縮寫成 apnz,  $n = T$  ; O、Ti、V、Co 使用 aug-cc-pVnZ; Ar 使用 aug-cc-pV( $n + d$ )Z ; Cu 使用 aug-cc-pVnZ-PP)<sup>17</sup> 的基底函數。也利用密度泛函理論 (Density Functional Theory) 中的 B3LYP<sup>18</sup>、B3PW91<sup>19</sup>、N12SX<sup>20</sup>、MN12SX<sup>20</sup>、M062X<sup>21</sup>、 $\tau$ -HCTHhyb<sup>22</sup> 方法搭配相同的基底函數。對於 Cu 原子我們則使用 aug-cc-pVnZ-PP ( $n = T$ )，即 Cu 的內層 10 個電子與外層電子的作用力，用 Pseudo potential 描述<sup>23</sup>。

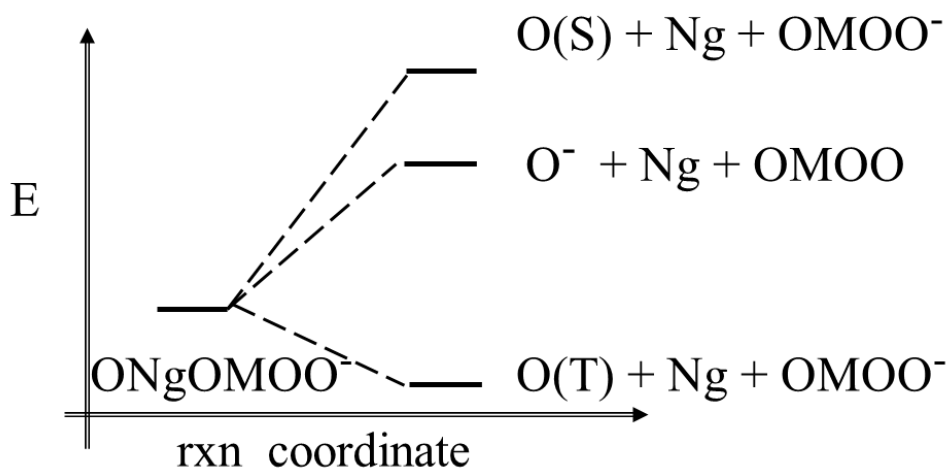
我們同時也分別由兩種可能的分解路徑 (1)  $\text{OMOO}^- + \text{Ng} + \text{O}(\text{S})$  (2)  $\text{OMOO} + \text{Ng} + \text{O}^-$  探討  $\text{OMOO}^- \text{NgO}$  的穩定度。並使用高階理論方法 CCSD(T)/aug-cc-pVTZ 進行單點理論計算，以求得更精確的能量值。電子結構計算所使用的計算軟體為 Gaussian 09 程式<sup>24</sup>。

在本研究中，分解反應的相對能量是以分解產物的總能量(total energy)減去反應物(鈹氣陰離子)的總能量，因此當分解反應的相對能量

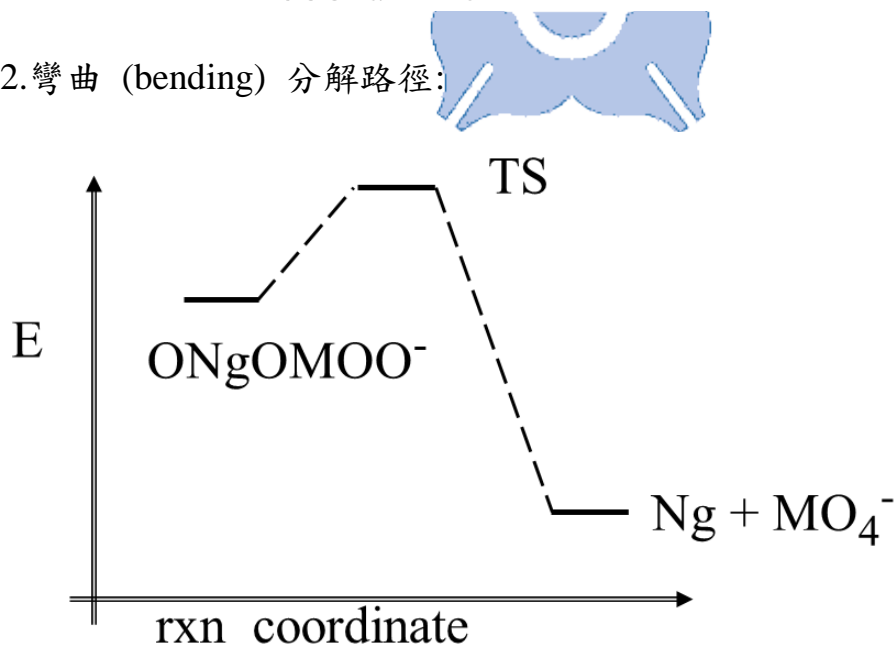
為正值時，鈍氣陰離子較分解產物穩定，也可以說分解能量愈正，有愈高的分解穩定能。

含過渡金屬的鈍氣陰離子  $\text{OMOO}^- \text{NgO}$  化合物可能分解路徑：

1. 線性 (stretching) 分解路徑：



2. 彎曲 (bending) 分解路徑：



### 3.3 結果與討論

#### 3.3.1 OTiOO<sup>-</sup>NgO 鈍氣陰離子的穩定性探討與結構比較

首先在不同理論方法下 OTiOO<sup>-</sup> 的 Doublet state 能量皆比 Quartet state 能量低 70 ~ 80 kcal/mol，如 Table 3.1.1 所示；在 CCSD(T)/aug-cc-pVTZ 單點計算下，OTiOO<sup>-</sup> 的 Doublet state 能量仍比 Quartet state 能量穩定 60 ~ 70 kcal/mol。OTiOO 的電子親和力在單點計算下，以 MP2、B3LYP、B3PW91、 $\tau$ -HCTHhyb 方法與實驗值 96.9 kcal/mol<sup>14</sup> 最為接近。

在 CCSD(T)/aug-cc-pVTZ// $\tau$ -HCTHhyb/aug-cc-pVTZ 理論方法下，如 Table 3.1.2 所示，OTiOO<sup>-</sup>ArO 在雙重態(Doublet State) 最為穩定。線性(stretching)分解路徑(1) OTiOO<sup>-</sup>(D)+Ar+O(S) (2) OTiOO+Ar+O<sup>-</sup>分別具有 20.0 與 41.0 kcal/mol 的分解穩定能；在 CCSD(T)/aug-cc-pVTZ//M062X/aug-cc-pVTZ 理論方法下，OTiOO<sup>-</sup>ArO 一樣在雙重態(Doublet State)最為穩定。線性(stretching)分解路徑(1) OTiOO<sup>-</sup>(D)+Ar+O(S) (2) OTiOO+Ar+O<sup>-</sup>則分別具有 -5.5 與 -14.5 kcal/mol 的分解穩定能。如同上述，在不同理論方法下得到不同的分解能量，如 Table 3.1.2 所示。目前也沒有一個明確計算過

渡金屬準確的理論方法，於是現在我們還無法肯定  $\text{OTiOO}^- \text{ArO}$  是否為穩定鈍氣陰離子。

在  $\text{OTiOO}^-$  結構方面，如 Figure 3.1.1 - Figure 3.1.2 所示，Doublet state 的  $\text{OTiOO}^-$  不同理論方法所計算出的結構差異不大。主要差異在  $\text{OTiOO}$  的結構，也因  $\text{OTiOO}$  的結構差異，使得  $\text{OTiOO}$  的電子親和力(EA 值) 在不同 DFT 方法下差異很大。 $\text{OTiOO}$  用 CCSD(T)/aug-cc-pVTZ 計算出來的結構與 M062X/aug-cc-pVTZ 的結構最為相似。

而在  $\text{OTiOO}^- \text{ArO}$  結構方面，如 Figure 3.1.3 所示，在各種理論下 Doublet state 的  $\text{OTiOO}^- \text{ArO}$  結構差異，在 MP2/aptz 下  $\text{OTiOO}^- \text{ArO}$  為直線結構，在其餘 DFT 方法下則是角形結構。

### 3.3.2 $\text{OVOO}^- \text{NgO}$ 鈍氣陰離子的穩定性探討與結構比較

$\text{OVOO}^-$  在不同理論方法下 Singlet state 能量皆比 Triplet state 能量低 30 ~ 40 kcal/mol，如 Table 3.2.1 所示；在 CCSD(T)/aug-cc-pVTZ 單點計算下，Singlet state 能量仍比 Triplet state 能量穩定 40 kcal/mol。OVOO 的電子親和力在單點計算下約 100-110 kcal/mol，與 OTiOO 的電子親和力結果相比，OVOO 的電子親和力較為一致。

在 CCSD(T)/aug-cc-pVTZ// $\tau$ -HCTHhyb/aug-cc-pVTZ 理論方法下，如 Table 3.2.2 所示， $\text{OVOO}^- \text{ArO}$  在單重態最為穩定。線性 (stretching) 分解路徑 (1)  $\text{OVOO}^- (\text{S}) + \text{Ar} + \text{O} (\text{S})$  (2)  $\text{OVOO} + \text{Ar} + \text{O}^-$  分別具有 23.5 與 50.1 kcal/mol 的吸熱反應能量，對於放熱彎曲 (bending) 分解路徑 (3)  $\text{Ar} + \text{VO}_4^-$  則有 8.3 kcal/mol 的分解能障，TS 結構如 Figure 3.2.4 所示。在其他理論方法下，也有 20 ~ 50 kcal/mol 的分解穩定能，分解穩定能與分解能障較為一致。因此我們認為  $\text{OVOO}^- \text{ArO}$  為有可能在低溫環境下穩定存在的鈍氣陰離子。隨著鈍氣置換成 Kr 分解穩定能也跟著提高至 40.2 kcal/mol 與 66.9 kcal/mol；鈍氣置換成 Xe 分解穩定能也提高至 45.7 kcal/mol 與 72.4 kcal/mol，如 Figure 3.2.4 ~ 3.2.5 所示。

在  $\text{OVOO}^-$  結構方面，如 Figure 3.2.1 - Figure 3.2.2 所示，Singlet

state 的  $\text{OVOO}^-$  與  $\text{OVOO}$  的結構差異不大，也因此，使得  $\text{OVOO}$  的電子親和力在不同理論方法下沒有明顯差異。

在  $\text{OVOO}^- \text{ArO}$  結構方面，如 Figure 3.2.3 所示，在各種理論下 Singlet state 的  $\text{OVOO}^- \text{ArO}$  結構差異，在 M062X/aptz 下  $\text{OVOO}^- \text{ArO}$  為直線結構，在其餘 MP2 與 DFT 方法下則是角形結構。

### 3.3.3 $\text{OCooO}^- \text{NgO}$ 鉍氣陰離子的穩定性探討與結構比較

$\text{OCooO}^-$  在不同理論方法下，如 Table 3.3.1 所示，Triplet state 能量皆比 Singlet state 能量低 20 ~ 30 kcal/mol；在 CCSD(T)/aug-cc-pVTZ 單點計算下，Triplet state 能量仍比 Singlet state 能量穩定 20 kcal/mol。 $\text{OCooO}$  的電子親和力在單點計算下，EA 值約 104 ~ 120 kcal/mol，與  $\text{OVOO}$  的電子親和力結果一樣，EA 值較為一致。

在 CCSD(T)/aug-cc-pVTZ// $\tau$ -HCTHhyb/aug-cc-pVTZ 理論方法下如 Table 3.3.2 所示， $\text{OCooO}^- \text{ArO}$  在三重態比單重態穩定 10 kcal/mol；在其他 DFT 單點方法中，Triplet state 能量仍比 Singlet state 能量低。

$\text{OCooO}^- \text{ArO}$  (T) 在 CCSD(T)/aug-cc-pVTZ// $\tau$ -HCTHhyb/aug-cc-pVTZ 理論方法下，如 Table 3.3.3 所示，線性(stretching)分

解路徑(1)  $\text{OCoOO}^-(\text{T}) + \text{Ar} + \text{O}(\text{S})$  (2)  $\text{OCoOO} + \text{Ar} + \text{O}^-$  分別具有 14.8 與 44.3 kcal/mol 的吸熱反應能量，在其他 DFT 理論方法下，也有 20 ~ 50 kcal/mol 的分解穩定能，對於放熱彎曲(bending)分解路徑(3)  $\text{Ar} + \text{CoO}_4^-$  則有 14.3 kcal/mol 的分解能障，TS 結構如 Figure 3.3.6 所示。分解穩定能與分解能障較為一致，因此我們認為  $\text{OCoOO}^-\text{ArO}(\text{T})$  為有可能在低溫環境下穩定存在的鈰氣陰離子。隨著鈰氣置換成 Kr 分解穩定能也跟著提高至 21.7 kcal/mol 與 60.2 kcal/mol。

在  $\text{OCoOO}^-$  結構方面，由 Figure 3.3.1 ~ Figure 3.3.3 可看出，在不同理論方法下  $\text{OCoOO}^-(\text{T})$ 、 $\text{OCoOO}^-(\text{S})$  與  $\text{OCoOO}$  的結構差異不大。也因結構差異不大，使得  $\text{OCoOO}^-(\text{T})$  與  $\text{OCoOO}^-(\text{S})$  之間的能量差沒有明顯的差距，僅約差 20 ~ 30 kcal/mol； $\text{OCoOO}$  的 EA 值在不同理論方法下沒有明顯差異。

在  $\text{OCoOO}^-\text{ArO}$  結構方面，由 Figure 3.3.4 - Figure 3.3.5 可看出，在不同理論方法下 Singlet state 的  $\text{OCoOO}^-\text{ArO}(\text{S})$  結構與 Triplet state 的  $\text{OCoOO}^-\text{ArO}(\text{T})$  結構差異不大，皆為角形結構，使得  $\text{OCoOO}^-\text{ArO}(\text{T})$  與  $\text{OCoOO}^-\text{ArO}(\text{S})$  之間的能量差沒有明顯的差距，僅約差 20 ~ 30 kcal/mol。



### 3.3.4 $\text{OCuOO}^- \text{NgO}$ 鈍氣陰離子的穩定性探討與結構比較

$\text{OCuOO}^-$  在不同理論方法下 Singlet state 能量皆比 Triplet state 能量低，如 Table 3.4.1 所示，但能量差異不一致。在 CCSD(T)/aug-cc-pVTZ 單點計算下， $\text{OCuOO}^-$  (S) 能量與  $\text{OCuOO}^-$  (T) 能量在哪個自旋態下穩定沒有一致，例如在 DFT 方法(B3LYP 與  $\tau$ -HCTHhyb)下， $\text{OCuOO}^-$  (S)比  $\text{OCuOO}^-$  (T) 能量低 20 ~ 30 kcal/mol，其餘理論方法則是  $\text{OCuOO}^-$  (T)比  $\text{OCuOO}^-$  (S) 能量低 2 ~ 10 kcal/mol。而  $\text{OCuOO}$  的電子親和力在單點計算下，EA 值也相當不一致，差異極大。

$\text{OCuOO}^- \text{ArO}$  在不同理論方法下， $\text{OCuOO}^- \text{ArO}$  (T) 皆比  $\text{OCuOO}^- \text{ArO}$  (S) 穩定 10 ~ 20 kcal/mol。在 CCSD(T)/aug-cc-pVTZ 單點計算下，變成  $\text{OCuOO}^- \text{ArO}$  (S)比  $\text{OCuOO}^- \text{ArO}$  (T) 穩定 8.5 kcal/mol，與沒有單點計算下兩種自旋態能量差相反。由此可知  $\text{OCuOO}^- \text{ArO}$  (T) 與  $\text{OCuOO}^- \text{ArO}$  (S) 的能量是很接近，在不同理論方法下，兩種自旋態能量差異沒有很大，皆約差 10 kcal/mol，如 Table 3.4.2 所示。

在  $\tau$ -HCTHhyb/ aug-cc-pVTZ 理論方法下， $\text{OCuOO}^- \text{ArO}$  在三重態最為穩定，如 Table 3.4.3 所示。 $\text{OCuOO}^- \text{ArO}$  (T) 的線性 (stretching) 分解路徑(1)  $\text{OCuOO}^-$  (T) + Ar + O(S) (2)  $\text{OCuOO}$  + Ar +

$O^-$  分別具有 52.5 與 34.6 kcal/mol 的吸熱反應能量。

在 CCSD(T)/aug-cc-pVTZ// $\tau$ -HCTHhyb/ aug-cc-pVTZ 理論方法下計算出  $OCuOO^-ArO$  在單重態最為穩定，如 Table 3.4.4 所示。

$OCuOO^-ArO$  (S)的線性(stretching)分解路徑(1)  $OCuOO^-(T) + Ar + O(S)$  (2)  $OCuOO + Ar + O^-$ 分別具有 31.4 與 47.1 kcal/mol 的吸熱反應能量。

在各種 DFT 方法與單點計算下， $OCuOO^-ArO$  的分解穩定能皆不一致，所以目前我們無法判斷  $OCuOO^-ArO$  在哪個自旋態下穩定，是否能成為穩定鈍氣陰離子。

在  $OCuOO^-$  結構方面，由 Figure 3.4.1 ~ Figure 3.4.2 可看出，在不同理論方法下  $OCuOO^-(T)$  與  $OCuOO^-(S)$ 的結構差異不大；但  $OCuOO^-(T)$  與  $OCuOO^-(S)$  之間的能量差有明顯的差異，是因不同理論方法的差異。 $OCuOO$  在不同理論方法下的結構差異大，如 Figure 3.4.3 所示，使  $OCuOO$  的 EA 值也有明顯差異。

在  $OArOCuOO^-$  結構方面，由 Figure 3.4.4 ~ Figure 3.4.5 可看出， $OArOCuOO^-(S)$ 與  $OArOCuOO^-(T)$ 結構差異不大，僅在 M062X/aptz 下  $OArOCuOO^-$  為直線結構，在其餘 DFT 方法下則是角形結構。

### 3.4 結論

目前的研究結果顯示在 3d 軌域的過渡金屬鈷(Co)的氧化物與氬氣在三重態下形成可以穩定存在的  $\text{OCoOO}^- \text{ArO}$  鈷氣陰離子。在 CCSD(T)/aug-cc-pVTZ// $\tau$ -HCTHhyb/ aug-cc-pVTZ 理論方法下，

$\text{OCoOO}^- \text{ArO}$  的線性分解路徑(1)  $\text{OCoOO}^- (\text{T}) + \text{Ar} + \text{O}(\text{S})$  (2)

$\text{OCoOO} + \text{Ar} + \text{O}^-$  分別具有 14.8 與 44.1 kcal/mol 的分解穩定能，

對於放熱分解路徑(3)  $\text{Ar} + \text{CoO}_4^-$  則有 14.3 kcal/mol 的分解能障。

而過渡金屬鈦(V)的氧化物與氬氣在單重態下形成可以穩定存在的

$\text{OVOO}^- \text{ArO}$  鈦氣陰離子，線性分解路徑(1)  $\text{OVOO}^- (\text{S}) + \text{Ar} + \text{O}(\text{S})$  (2)

$\text{OVOO} + \text{Ar} + \text{O}^-$  分別有 23.5 與 50.1 kcal/mol 的分解穩定能，對於

放熱分解路徑(3)  $\text{Ar} + \text{VO}_4^-$  則有 8.3 kcal/mol 的分解能障。

從目前研究結果可知在 3d 軌域的過渡金屬與鈷氣形成穩定有單重態的  $\text{OVOO}^- \text{ArO}$  與三重態的  $\text{OCoOO}^- \text{ArO}$  兩種鈷氣陰離子，在低溫環境下可能穩定存在的鈷氣陰離子。

### 3.5 參考文獻

1. Liu, D. J.; Ho, W. C.; Oka, T. *J. Chem. Phys.* **1987**, *87*, 2442.
2. Christe, K.O.; Schrobilgen, G. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3351.
3. Michelle A, M. F.; Roderick E, W.; Michael, G.; Schrobilgen, G. J. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 3585.
4. Christe, K.-O.; Wilson, W.-W. *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 3763.
5. Cooke, S.A. ;Gerry M.C.L. *J Am Chem Soc.* **2004**, *126*, 17000.
6. Stephen A. C.; Michael C. L. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*, 3248.
7. Julie M. M.; Michael C. L.G. *J Am Chem Soc.* **2006**, *128*, 7613.
8. Li, T. H.; Mou, C.H.; Chen, H. R.; Hu, W.-P. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 9241.
9. Li, T. H.; Liu, Y. L.; Lin, R. J.; Yeh, T. Y.; Hu, W. P. *Chem Phys Lett.* **2007**, *434*, 38.
10. Lai, T. Y.; Yang, C. Y.; Lin, H. J.; Yang C. Y., Hu, W. P. *J. Chem. Phy.* **2011**, *134*, 244110.
11. Peng, C. Y.; Yang, C. Y.; Sun, Y. L.; Hu, W. P. *J. Chem. Phys.* **2012**, *139*, 194303.
12. Liu, Y-L. PhD. Dissertation, National Chung Cheng University, 2006.
13. Lai, T-Y. MS. Dissertation, National Chung Cheng University, 2011.
14. Wu, H.; Wang, L. S. *J. Phys. Chem.*, 1997, *107*, 8221.
15. Møller, C.; Plesset, M. S. *Phys. Rev.* **1934**, *46*, 618.
16. Pople, J. A.; Head-Gordon, M.; Raghavachari, K. *J. Chem. Phys.* **1987**, *87*, 5968.
17. (a) Dunning, T. H., Jr. *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 1007. (b) Kendall, R.A.; Dunning, T. H., Jr. *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 6796. (c) Woon, D.E.; Dunning, T. H., Jr. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1358. (d) Wilson, A.K.; Woon, D. E.; Peterson, K. A.; Dunning, T. H., Jr. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 7667.

18. Stephens, P. J.; Devlin, F. J.; Chabalowski, C. F.; Frisch, M. J. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 11623.
19. Schmider, H. L.; Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 9624.
20. Chen, J. L.; Hong, J. T.; Wu, K. J.; Hu, W. P. *Chem. Phys. Lett.* **2009**, *468*, 307.
21. Zhao, Y.; Truhlar, D. G. *Theor. Chem. Acc.* **2008**, *120*, 215.
22. Boese, A. D.; Handy, N. C. *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 9559.
23. Peterson, K-A.; Figgen, D.; Goll, E.; Stoll, H.; Dolg, M. *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 11113.
24. Gaussian 09, Revision D.1, Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., Scalmani, G., Barone, V., Mennucci, B., Petersson, G. A., Nakatsuji, H., Caricato, M., Li, X., Hratchian, H. P., Izmaylov, A. F., Bloino, J., Zheng, G., Sonnenberg, J. L., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Vreven, T., Montgomery, Jr., J. A., Peralta, J. E., Ogliaro, F., Bearpark, M., Heyd, J. J., Brothers, E., Kudin, K. N., Staroverov, V. N., Kobayashi, R., Normand, J., Raghavachari, K., Rendell, A., Burant, J. C. Iyengar, S. S. Tomasi, J. Cossi, M. Rega, Millam, N. J., Klene, M. Knox, J. E., Cross, J. B., Bakken, V., Adamo, C., Jaramillo, J., Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. Martin, R. L., Morokuma, K., Zakrzewski, V. G., Voth, G. A., Salvador, P., Dannenberg, J. J., Dapprich, S., Daniels, A. D., Farkas, O., Foresman, J. B., Ortiz, J. V., Cioslowski, J., and Fox, D. J., Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
25. Wu, H. B.; Wang, L.S. *J. Phys. Chem. A*, **1998**, *102*, 9129.
26. Peppernick, S.J.; Gunaratne, K.D.D.; Castlman, A.W., Jr. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **2010**, *107*, 975.
27. Wu, H.; Wang, L.-S. *J. Phys. Chem.*, **1998**, *108*, 5310.
28. Gutsev, G.L.; Jena, P.; Zhai, H.J.; Wang, L.S. *J. Chem. Phys.*, **2001**, *115*, 7935.
29. Gutsev, G.L.; Rao, B.K.; Jena, P.; Li, X.; Wang, L.S. *J. Chem. Phys.*, **2000**, *113*, 1473.
30. Drechsler, G.; Boesl, U.; Bassmann, C.; Schlag, E.W. *J. Chem. Phys.*, **1997**, *107*, 2284.

31. Li, R.Z.; Liang, J.; Xu, X.L.; Xu, H.G.; Zheng, W.J. *Chem. Phys. Lett.*, **2013**, *575*, 12.
32. Ramond, T.M.; Davico, G.E.; Hellberg, F.; Svedberg, F.; Salen, P.; Soderqvist, P.; Lineberger, W.C. *J. Molec. Spectros.*, **2002**, *216*, 1.
33. Wu, H.; Desai, S.R.; Wang, L. *J. Phys. Chem.*, **1997**, *101*, 2103.
34. Kim, J.H.; Li, X.; Wang, L.S.; de Clercq, H.L.; Fancher, C.A.; Thomas, O.C.; Bowen, K.H. *J. Phys. Chem. A*, **2001**, *105*, 5709.
35. Wu, H.B.; Wang, L.S. *J. Phys. Chem. A*, **1998**, *102*, 46, 9129.
36. Balducci, G.; Gigli, G.; Guido, M. *J. Chem. Phys.*, **1985**, *83*, 1913.
37. Kim, J.B.; Weichman, M.L.; Neumark, D.M. *J. Chem. Phys.*, **2014**, *140*, 034307.
38. Gutsev, G.L.; Jena, P.; Zhai, H.J.; Wang, L.S. *J. Chem. Phys.*, **2001**, *115*, 7935.
39. Gutsev, G.L.; Rao, B.K.; Jena, P.; Li, X.; Wang, L.S. *J. Chem. Phys.*, **2000**, *113*, 1473.
40. Wang, L.S.; Wu, H.; Desai, S.R. *Phys. Rev. Lett.*, **1996**, *76*, 4853.
41. Ramond, T.M.; Davico, G.E.; Hellberg, F.; Svedberg, F.; Salen, P.; Soderqvist, P.; Lineberger, W.C. *J. Molec. Spectros.*, **2002**, *216*, 1.
42. Desai, S.R.; Wu, H.; Wang, L.S. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.*, **1996**, *159*, 75.
43. Zhai, H.J.; Wang, L.M.; Li, S.D.; Wang, L.S. *J. Phys. Chem. A*, **2007**, *111*, 1030.
44. Gutsev, G.L.; Jena, P.; Zhai, H.J.; Wang, L.S. *J. Chem. Phys.*, **2001**, *115*, 7935.
45. Wang, L.S.; Wu, H.; Desai, S.R. *Phys. Rev. Lett.*, **1996**, *76*, 4853.

### 3.6 Tables and Figures

**Table 3.1** 實驗上過渡金屬氧化物的 EA 值 (in kcal/mol)

OM 實驗值	EA	OMO 實驗值	EA	OMOO 實驗值	EA
OSc <sup>25</sup>	31.1	OScO <sup>35</sup>	53.5	OScOO	-
OTi <sup>26</sup>	27.7	OTiO <sup>36</sup>	36.6	OTiOO <sup>14</sup>	96.9
OV <sup>27</sup>	28.3	OVO <sup>37</sup>	46.8	OVOO	-
OCr <sup>28</sup>	28.1	OCrO <sup>38</sup>	56.0	OCrOO <sup>44</sup>	84.4
OMn <sup>29</sup>	31.7	OMnO <sup>39</sup>	47.5	OMnOO	-
OFe <sup>30</sup>	34.4	OFeO <sup>40</sup>	54.4	OFeOO <sup>45</sup>	75.2
OCo <sup>31</sup>	35.5	OCoO	-	OCoOO	-
ONi <sup>32</sup>	33.6	ONiO <sup>41</sup>	70.2	ONiOO	-
OCu <sup>33</sup>	41.0	OCuO	-	OCuOO	-
OZn <sup>34</sup>	47.9	OZnO	-	OZnOO	-
		OAlO <sup>42</sup>	97.2		
		OBO <sup>43</sup>	103.1		



**Table 3.1.1** 在不同理論方法下計算所得之 **Doublet state** OTiOO<sup>-</sup>、**Quartet state** OTiOO<sup>-</sup> 分子能量差與 EA 值<sup>a</sup> (in hartree & kcal/mol)

	OTiOO <sup>-</sup> (D)	OTiOO <sup>-</sup> (Q)	ΔE(Q-D)	OTiOO	EA 值
MP2/aptz	-1074.02370	-1073.89212	82.6	-1073.91125	70.6
B3LYP/aptz	-1075.38190	-1075.26079	76.0	-1075.17896	127.3
M062X/aptz	-1075.19847	-1075.06388	84.5	-1075.08744	69.7
τ-HCTHhyb/aptz	-1075.27710	-1075.15081	79.3	-1075.08098	123.1
N12SX/aptz	-1074.99130	-1074.89970	57.5	-1074.87630	72.2
MN12SX/aptz	-1075.12234	-1074.98272	87.6	-1075.00832	71.5
B3PW91/aptz	-1075.22260	-1075.09705	78.8	-1075.02074	126.7
CCSD(T)/aptz//MP2/aptz	-1074.07495	-1073.98237	58.1	-1073.92648	93.2
CCSD(T)/aptz//B3LYP/aptz	-1074.08924	-1073.98411	66.0	-1073.92513	103.0
CCSD(T)/aptz//M062X/aptz	-1074.08129	-1073.98393	61.1	-1073.96614	72.3
CCSD(T)/aptz//τ-HCTHhyb/aptz	-1074.08743	-1073.98399	64.9	-1073.92400	102.6
CCSD(T)/aptz//N12SX/aptz	-1074.08833	-1073.99881	56.2	-1073.96660	76.4
CCSD(T)/aptz//MN12SX/aptz	-1074.08875	-1073.98411	65.7	-1073.96686	76.5
CCSD(T)/aptz//B3PW91/aptz	-1074.08885	-1073.98383	65.9	-1073.92359	103.7
CCSD(T)/aptz					
				Experiment <sup>14</sup>	96.9

<sup>a</sup>未包含零點能量校之 Born-Oppenheimer energies.

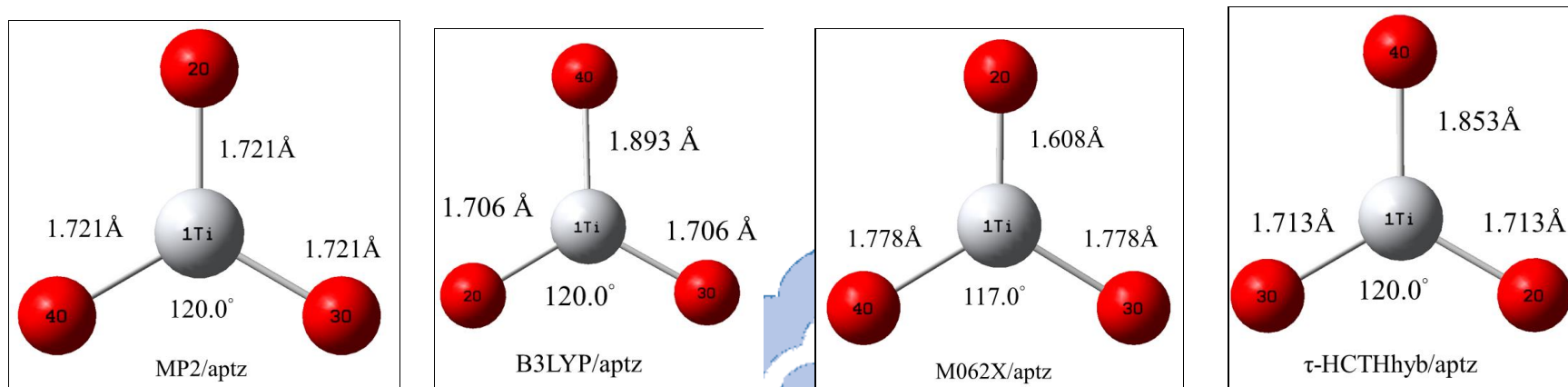


**Table 3.1.2** 在不同理論方法下計算所得之 **Doublet state** OTiOO<sup>-</sup>ArO 分子之相對能量<sup>a</sup> (in kcal/mol)

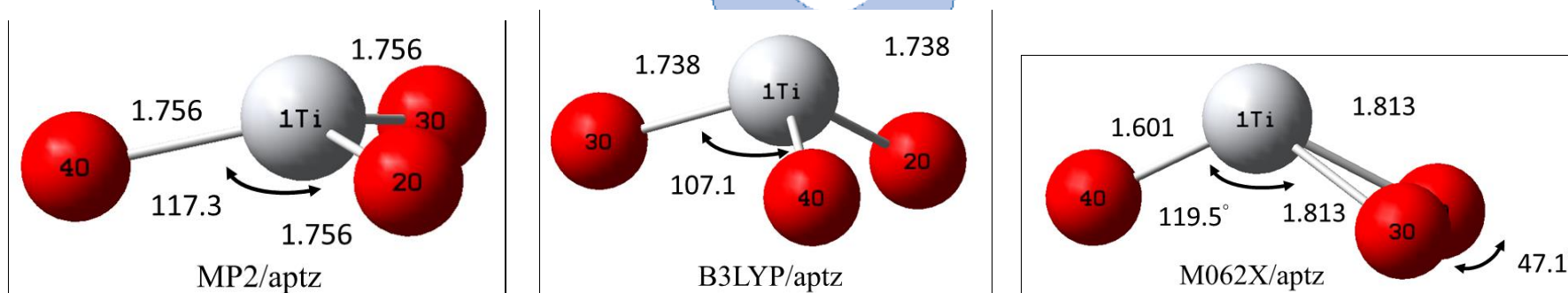
OTiOO <sup>-</sup> ArO(D)	EA(OTiOO)	O(T) + Ar + OTiOO <sup>-</sup> (D)	O(S) + Ar + OTiOO <sup>-</sup> (D)	O <sup>-</sup> + Ar + OTiOO
MP2/aptz	70.6	0.7	67.4	38.6
B3LYP/aptz	127.3	-20.3	43.1	68.4
M062X/aptz	69.7	-12.8	46.8	24.3
$\tau$ -HCTHhyb/aptz	123.1	-17.9	48.2	69.3
N12SX/aptz	72.2	-18.3	45.5	22.2
MN12SX/aptz	71.5	-18.8	34.7	20.0
B3PW91/aptz	126.7	-21.7	45.9	70.3
CCSD(T)/aptz//MP2/aptz	93.2	-66.1	-15.2	-3.6
CCSD(T)/aptz//B3LYP/aptz	103.0	-31.8	19.0	40.5
CCSD(T)/aptz//M062X/aptz	72.3	-56.4	-5.5	-14.8
CCSD(T)/aptz// $\tau$ -HCTHhyb/aptz	102.6	-30.8	20.0	41.0
CCSD(T)/aptz//N12SX/aptz	76.4	-61.8	-10.5	-16.9
CCSD(T)/aptz//MN12SX/aptz	76.5	-61.0	-10.2	-15.3
CCSD(T)/aptz//B3PW91/aptz	103.7	-31.1	21.5	41.7
Experiment <sup>14</sup>	96.9			

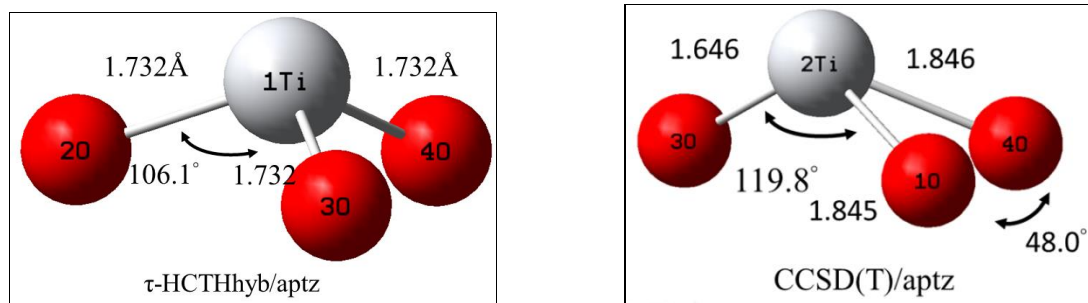
<sup>a</sup>未包含零點能量校之 Born-Oppenheimer energies.

**Figure 3.1.1** 在不同理論方法下計算所得之 **Doublet state** OTiOO<sup>-</sup> 結構，單位：鍵長(Å)；鍵角 (degree)

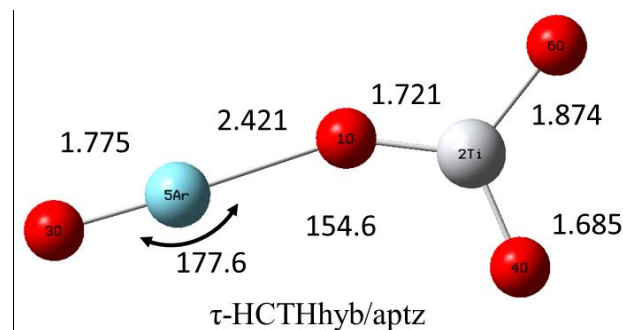
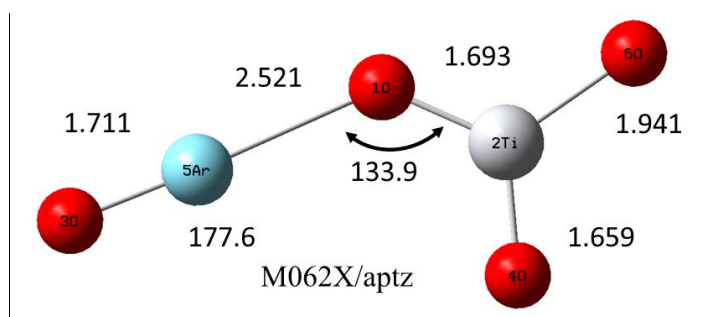
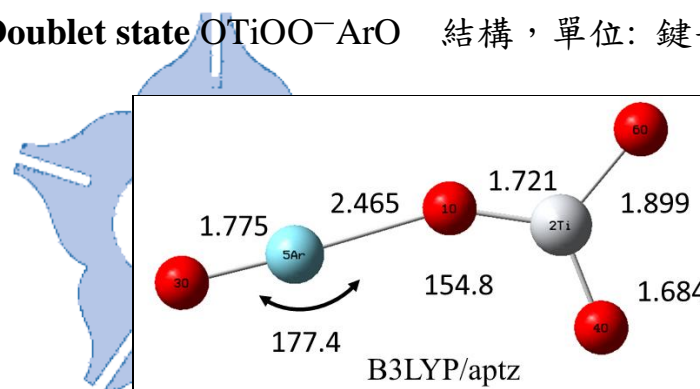
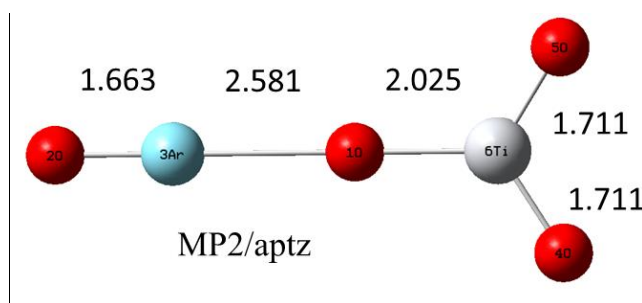


**Figure 3.1.2** 在不同理論方法下計算所得之 OTiOO 結構，單位：鍵長(Å)；鍵角 (degree)





**Figure 3.1.3** 在不同理論方法下計算所得之 **Doublet state**  $\text{OTiOO}^- \text{ArO}$  結構，單位：鍵長(Å)；鍵角 (degree)



**Table 3.2.1** 在不同理論方法下計算所得之 **Singlet state OVOO<sup>-</sup>**、**Triplet state OVOO<sup>-</sup>** 分子能量差與 EA 值<sup>a</sup> (in hartree & kcal/mol)

	OVOO <sup>-</sup> (S)	OVOO <sup>-</sup> (T)	ΔE(T-S)	OVOO	EA 值 <sup>b</sup>
MP2/aptz	-1168.67715	-1168.49445	114.7	-1168.46227	134.8
B3LYP/aptz	-1169.96420	-1169.90791	35.3	-1169.80396	100.6
M062X/aptz	-1169.75906	-1169.71743	26.1	-1169.59572	102.5
τ-HCTHhyb/aptz	-1169.87526	-1169.80965	41.2	-1169.71703	99.3
N12SX/aptz	-1169.52812	-1169.46333	40.7	-1169.37144	98.3
MN12SX/aptz	-1169.68370	-1169.62417	37.4	-1169.52365	100.4
B3PW91/aptz	-1169.80920	-1169.75027	37.0	-1169.65247	98.4
CCSD(T)/aptz//MP2/aptz	-1168.62987	-1168.52145	68.0	-1168.45099	112.2
CCSD(T)/aptz//B3LYP/aptz	-1168.63453	-1168.41527	137.6	-1168.46265	107.9
CCSD(T)/aptz//M062X/aptz	-1168.63119	-1168.42943	126.6	-1168.47126	100.4
CCSD(T)/aptz//τ-HCTHhyb/aptz	-1168.63424	-1168.56902	40.9	-1168.46179	108.2
CCSD(T)/aptz//N12SX/aptz	-1168.63313	-1168.56979	39.8	-1168.46593	104.9
CCSD(T)/aptz//MN12SX/aptz	-1168.63300	-1168.56994	39.6	-1168.47351	100.1
CCSD(T)/aptz//B3PW91/aptz	-1168.63379	-1168.56989	40.1	-1168.46191	107.9

<sup>a</sup> 未包含零點能量校之 Born-Oppenheimer energies.

<sup>b</sup> EA=E(OVOO)- E(OVOO<sup>-</sup> (S))

**Table 3.2.2** 在不同理論方法下計算所得之 **Singlet state** OVOO<sup>-</sup>ArO 分子之相對能量<sup>a</sup> (in kcal/mol)

OVOO <sup>-</sup> ArO (S)	EA(OVOO)	O(T) + Ar + OVOO <sup>-</sup> (S)	O(S) + Ar + OVOO <sup>-</sup> (S)	O <sup>-</sup> + Ar + OVOO
MP2/aptz	134.8	-27.6	39.1	74.6
B3LYP/aptz	100.6	-22.6	40.9	39.3
M062X/aptz	102.5	-24.0	35.6	40.6
$\tau$ -HCTHhyb/aptz	99.3	-20.0	46.1	43.5
N12SX/aptz	98.3	-20.7	43.2	46.0
MN12SX/aptz	100.4	-20.9	32.6	46.7
B3PW91/aptz	98.4	-24.2	43.4	39.5
CCSD(T)/aptz//MP2/aptz	112.2	-28.6	22.3	53.0
CCSD(T)/aptz//B3LYP/aptz	107.9	-27.4	23.5	49.8
CCSD(T)/aptz//M062X/aptz	100.4	-27.6	23.2	42.0
CCSD(T)/aptz// $\tau$ -HCTHhyb/aptz	108.2	-27.4	23.4	50.1
CCSD(T)/aptz//N12SX/aptz	104.9	-28.4	23.9	48.7
CCSD(T)/aptz//MN12SX/aptz	100.1	-27.4	23.4	42.0
CCSD(T)/aptz//B3PW91/aptz	107.9	-27.4	23.4	49.7

<sup>a</sup>未包含零點能量校之 Born-Oppenheimer energies.

**Table 3.2.3** 在不同理論方法下計算所得之 **Singlet state** OVOO<sup>-</sup>ArO 分子之相對能量 <sup>a</sup>(in kcal/mol)

OVOO <sup>-</sup> ArO (S)	EA(OVOO)	Ar + VO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	Barrier <sup>b</sup>
MP2/aptz	134.8	-87.8	
B3LYP/aptz	100.6	-52.1	11.0
M062X/aptz	102.5	-100.8	
τ-HCTHhyb/aptz	99.3	-53.4	11.2
N12SX/aptz	98.3	-42.8	10.5
MN12SX/aptz	100.4	-99.2	7.5
B3PW91/aptz	98.4	-50.3	11.1
CCSD(T)/aptz//MP2/aptz	112.2	-75.7	
CCSD(T)/aptz//B3LYP/aptz	107.9	-73.8	8.2
CCSD(T)/aptz//M062X/aptz	100.4	-98.7	
CCSD(T)/aptz//τ-HCTHhyb/aptz	108.2	-73.5	8.3
CCSD(T)/aptz//N12SX/aptz	104.9	-73.8	8.2
CCSD(T)/aptz//MN12SX/aptz	100.1	-98.1	8.1
CCSD(T)/aptz//B3PW91/aptz	107.9	-73.7	8.4

<sup>a</sup>未包含零點能量校正之 Born-Oppenheimer energies.

<sup>b</sup>反應路徑 OVOO<sup>-</sup>ArO → VO<sub>4</sub><sup>-</sup> + Ar 之反應能障

**Table 3.2.4** 在不同理論方法下計算所得之 **Singlet state** OVOO<sup>-</sup>KrO 分子之相對能量<sup>a</sup> (in kcal/mol)

OVOO <sup>-</sup> KrO (S)	EA(OVOO)	O(T) + Kr + OVOO <sup>-</sup> (S)	O(S) + Kr + OVOO <sup>-</sup> (S)	O <sup>-</sup> + Kr + OVOO
MP2/aptz	134.8	-7.9	58.8	94.3
B3LYP/aptz	100.6	-8.9	54.5	53.0
M062X/aptz	102.5	-9.9	49.7	60.0
$\tau$ -HCTHhyb/aptz	99.3	-5.5	60.6	57.9
N12SX/aptz	98.3	-6.2	57.7	60.5
MN12SX/aptz	100.4	-8.7	44.7	58.9
B3PW91/aptz	98.4	-9.7	57.8	53.9
CCSD(T)/aptz//MP2/aptz	112.2	-12.4	38.4	57.3
CCSD(T)/aptz//B3LYP/aptz	107.9	-10.6	40.2	66.5
CCSD(T)/aptz//M062X/aptz	100.4	-10.8	40.0	58.9
CCSD(T)/aptz// $\tau$ -HCTHhyb/aptz	108.2	-10.6	40.2	66.9
CCSD(T)/aptz//N12SX/aptz	104.9	-10.7	40.1	63.5
CCSD(T)/aptz//MN12SX/aptz	100.1			
CCSD(T)/aptz//B3PW91/aptz	107.9	-10.6	40.2	66.6

<sup>a</sup>未包含零點能量校之 Born-Oppenheimer energies.

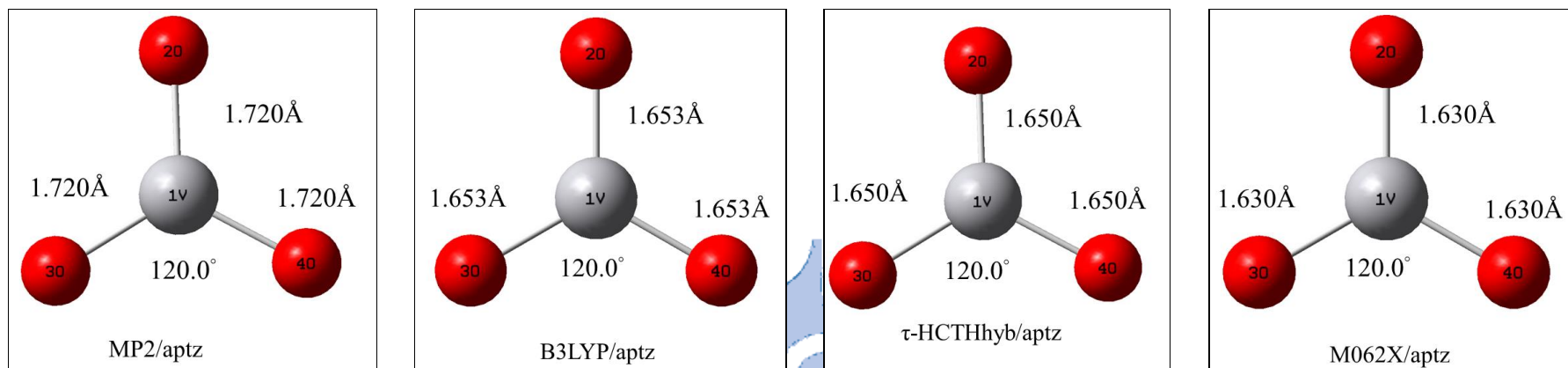
**Table 3.2.5** 在不同理論方法下計算所得之 **Singlet state** OVOO<sup>-</sup>XeO 分子之相對能量<sup>a</sup> (in kcal/mol)

OVOO <sup>-</sup> XeO (S)	EA(OVOO)	O(T) + Xe + OVOO <sup>-</sup> (S)	O(S) + Xe + OVOO <sup>-</sup> (S)	O <sup>-</sup> + Xe + OVOO
MP2/aptz	134.8	18.4	85.1	120.6
B3LYP/aptz	100.6	10.9	74.3	72.8
M062X/aptz	102.5	7.8	67.4	77.8
$\tau$ -HCTHhyb/aptz	99.3	15.0	81.1	78.4
N12SX/aptz	98.3	14.4	78.3	81.0
MN12SX/aptz	100.4	9.2	62.7	76.9
B3PW91/aptz	98.4	10.8	78.4	74.5
CCSD(T)/aptz//MP2/aptz	112.2	-5.6	45.2	75.9
CCSD(T)/aptz//B3LYP/aptz	107.9	-6.9	43.9	70.2
CCSD(T)/aptz//M062X/aptz	100.4	-5.2	45.7	64.5
CCSD(T)/aptz// $\tau$ -HCTHhyb/aptz	108.2	-5.1	45.7	72.4
CCSD(T)/aptz//N12SX/aptz	104.9	-5.3	45.6	64.1
CCSD(T)/aptz//MN12SX/aptz	100.1	-5.3	45.6	42.0
CCSD(T)/aptz//B3PW91/aptz	107.9	-5.1	45.7	72.1

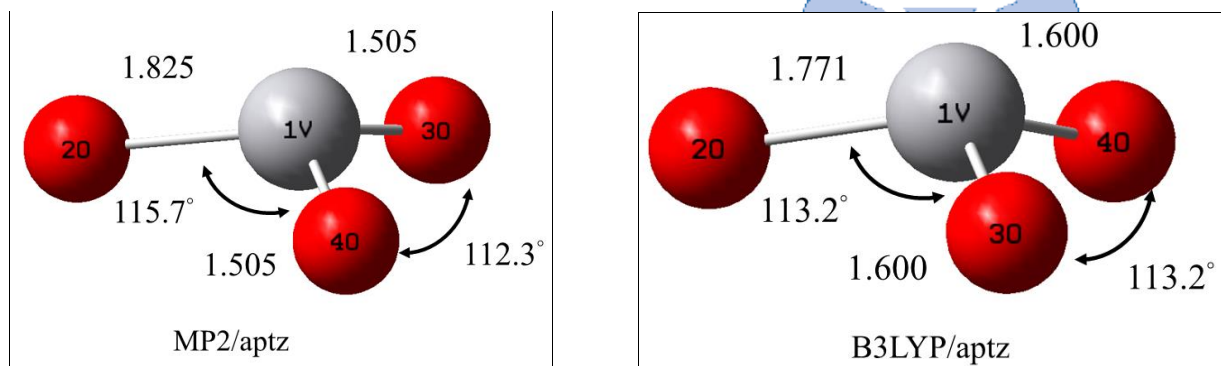
<sup>a</sup>未包含零點能量校之 Born-Oppenheimer energies.



**Figure 3.2.1** 在不同理論方法下計算所得之 **Singlet state OVOO<sup>-</sup>** 結構，單位：鍵長(Å)；鍵角 (degree)



**Figure 3.2.2** 在不同理論方法下計算所得之 **OVVO** 結構，單位：鍵長(Å)；鍵角 (degree)



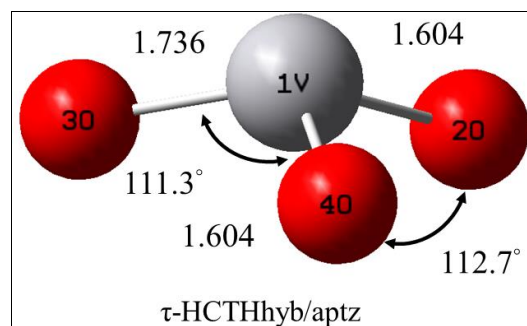
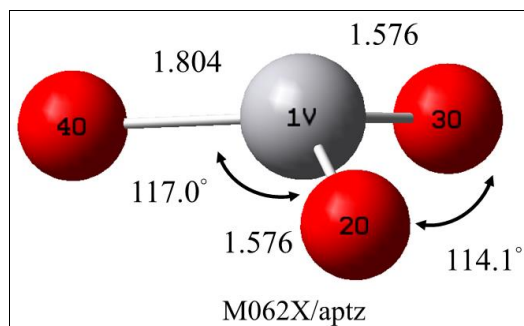
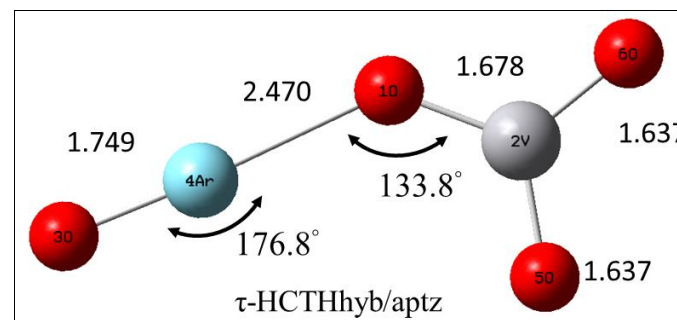
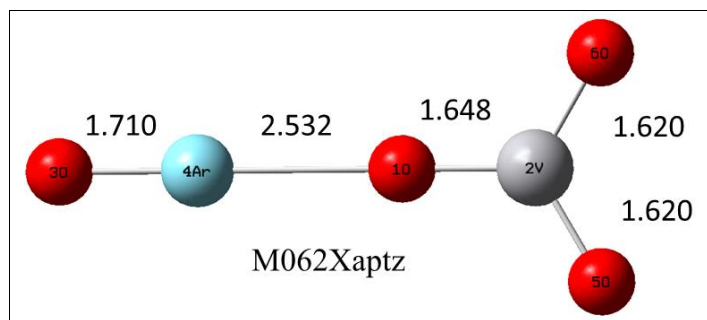
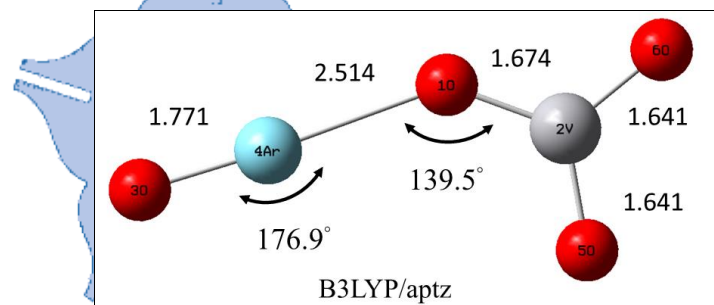
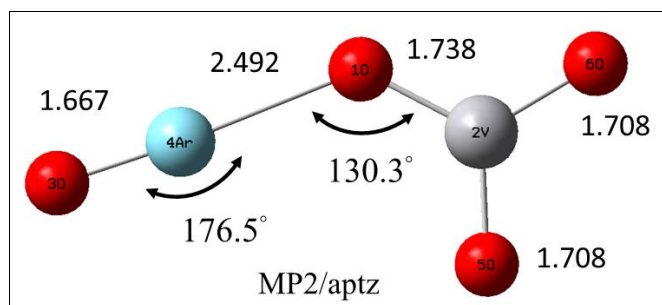
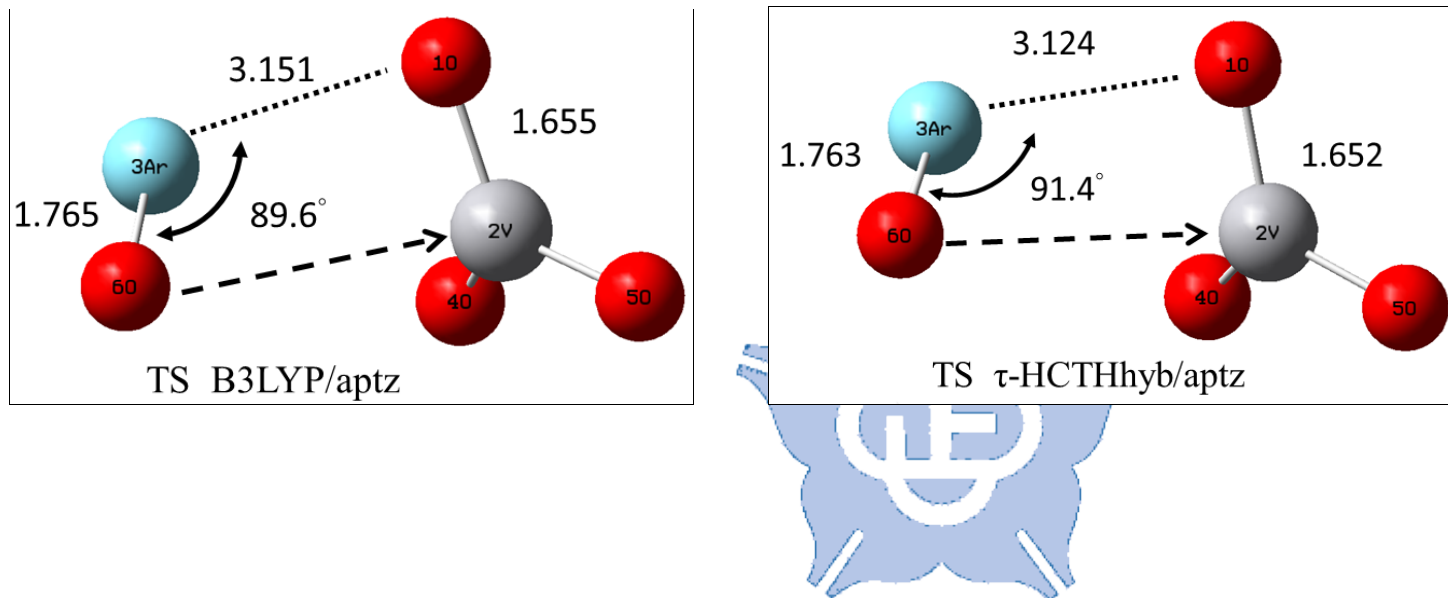


Figure 3.2.3 在不同理論方法下計算所得之 Singlet state  $OV=O-ArO$  結構，單位：鍵長(Å)；鍵角 (degree)



**Figure 3.2.4** 在不同理論方法下計算所得 Singlet state  $\text{OVOO}^- \text{ArO} \rightarrow \text{VO}_4^- + \text{Ar}$  之 TS 結構，單位：鍵長(Å)；鍵角 (degree)



**Table 3.3.1** 在不同理論方法下計算所得之 **Singlet state** OCoOO<sup>-</sup>、**Triplet state** OCoOO<sup>-</sup> 分子能量差與 EA 值<sup>a</sup> (in hartree & kcal/mol)

	OCoOO <sup>-</sup> (S)	OCoOO <sup>-</sup> (T)	ΔE(S-T)	OCoOO	EA 值 <sup>b</sup>
MP2/aptz	-1607.18085				
B3LYP/aptz	-1608.56668	-1608.61302	29.1	-1608.44305	106.7
M062X/aptz	-1608.26697	-1608.32370	35.6	-1608.19421	81.3
τ-HCTHhyb/aptz	-1608.53844	-1608.58310	28.0	-1608.41920	102.8
N12SX/aptz	-1607.81886	-1607.85932	25.4	-1607.69697	101.9
MN12SX/aptz	-1608.17248	-1608.21503	26.7	-1608.05210	102.2
B3PW91/aptz	-1608.41717	-1608.46509	30.1	-1608.29783	105.0
CCSD(T)/aptz//MP2/aptz	-1607.10347				
CCSD(T)/aptz//B3LYP/aptz	-1607.11030	-1607.14796	23.6	-1606.95671	120.0
CCSD(T)/aptz//M062X/aptz	-1607.10796	-1607.15170	27.4	-1606.92680	141.1
CCSD(T)/aptz//τ-HCTHhyb/aptz	-1607.10993	-1607.14773	23.7	-1606.97079	111.0
CCSD(T)/aptz//N12SX/aptz	-1607.10903	-1607.14680	23.7	-1606.98084	104.1
CCSD(T)/aptz//MN12SX/aptz	-1607.10795	-1607.14572	23.7	-1606.97994	104.0
CCSD(T)/aptz//B3PW91/aptz	-1607.10941	-1607.14731	23.8	-1606.93725	131.8

<sup>a</sup>未包含零點能量校之 Born-Oppenheimer energies.

<sup>b</sup>EA=E(OCoOO)- E(OCoOO<sup>-</sup> (T))

**Table 3.3.2** 在不同理論方法下計算所得之 **Singlet state** OCoOO<sup>-</sup>ArO、**Triplet state** OCoOO<sup>-</sup>ArO 分子能量差 <sup>a</sup> (in hartree & kcal/mol)

	OCoOO <sup>-</sup> ArO (S)	OCoOO <sup>-</sup> ArO (T)	ΔE(S-T)
MP2/aptz	-2209.13386	-2208.91161	-139.5
B3LYP/aptz	-2211.18845	-2211.22829	25.0
M062X/aptz			
τ-HCTHhyb/aptz	-2211.08588	-2211.12304	23.3
N12SX/aptz	-2210.28144	-2210.31641	21.9
MN12SX/aptz			
B3PW91/aptz	-2210.94920	-2210.99032	25.8
CCSD(T)/aptz//MP2/aptz			
CCSD(T)/aptz//B3LYP/aptz	-2209.10414	-2209.16484	38.1
CCSD(T)/aptz//M062X/aptz			
CCSD(T)/aptz//τ-HCTHhyb/aptz	-2209.10372	-2209.12043	10.5
CCSD(T)/aptz//N12SX/aptz	-2209.10242	-2209.13961	23.3
CCSD(T)/aptz//MN12SX/aptz			
CCSD(T)/aptz//B3PW91/aptz	-2209.1030	-2209.11033	4.5

<sup>a</sup>未包含零點能量校正之 Born-Oppenheimer energies.

**Table 3.3.3** 在不同理論方法下計算所得之 **Triplet state** OCoOO<sup>-</sup>ArO 分子之相對能量<sup>a</sup> (in kcal/mol)

OCoOO <sup>-</sup> ArO (T)	EA(OCoOO)	O(T) + Ar + OCoOO <sup>-</sup> (T)	O(S) + Ar + OCoOO <sup>-</sup> (T)	O <sup>-</sup> + Ar + OCoOO
MP2/aptz		-28.7	38.0	
B3LYP/aptz	106.7	-24.4	39.0	43.6
M062X/aptz	81.3			
$\tau$ -HCTHhyb/aptz	102.8	-22.1	44.0	44.9
N12SX/aptz	101.9	-22.8	41.0	47.4
MN12SX/aptz	102.2	-21.8	31.6	47.6
B3PW91/aptz	105.0	-26.2	41.4	44.1
CCSD(T)/aptz//MP2/aptz				
CCSD(T)/aptz//B3LYP/aptz	120.0	-8.3	42.5	81.0
CCSD(T)/aptz//M062X/aptz	141.1			
CCSD(T)/aptz// $\tau$ -HCTHhyb/aptz	111.0	-36.0	14.8	44.3
CCSD(T)/aptz//N12SX/aptz	104.1	-23.4	27.4	50.0
CCSD(T)/aptz//MN12SX/aptz	104.0			
CCSD(T)/aptz//B3PW91/aptz	131.8	-42.1	8.7	59.0

<sup>a</sup>未包含零點能量校之 Born-Oppenheimer energies.

**Table 3.3.4** 在不同理論方法下計算所得之 **Triplet state** OCoOO<sup>-</sup>ArO 分子之相對能量<sup>a</sup> (in kcal/mol)

OCoOO <sup>-</sup> ArO (T)	EA(OCoOO)	Ar + CoO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	Barrier <sup>b</sup>
MP2/aptz			
B3LYP/aptz	106.7	-31.3	16.7
M062X/aptz	81.3		
τ-HCTHhyb/aptz	102.8	-37.4	17.0
N12SX/aptz	101.9	-32.9	
MN12SX/aptz	102.2		
B3PW91/aptz	105.0	-32.4	17.7
CCSD(T)/aptz//MP2/aptz			
CCSD(T)/aptz//B3LYP/aptz	120.0	-75.7	13.1
CCSD(T)/aptz//M062X/aptz	141.1		
CCSD(T)/aptz//τ-HCTHhyb/aptz	111.0	-71.4	16.6
CCSD(T)/aptz//N12SX/aptz	104.1	-70.9	
CCSD(T)/aptz//MN12SX/aptz	104.0		
CCSD(T)/aptz//B3PW91/aptz	131.8	-70.4	11.1

<sup>a</sup>未包含零點能量校正之 Born-Oppenheimer energies.

<sup>b</sup>反應路徑 OCoOO<sup>-</sup>ArO → CoO<sub>4</sub><sup>-</sup> + Ar 之反應能障

**Table 3.3.5** 在不同理論方法下計算所得之 **Triplet state**  $\text{OCoOO}^-\text{KrO}$  分子之相對能量 <sup>a</sup> (in kcal/mol)

$\text{OCoOO}^-\text{KrO}$ (T)	EA( $\text{OCoOO}$ )	O(T) + Kr + $\text{OCoOO}^-(\text{T})$	O(S) + Kr + $\text{OCoOO}^-(\text{T})$	$\text{O}^- + \text{Kr} + \text{OCoOO}$
MP2/aptz				
B3LYP/aptz	106.7	-11.1	52.3	56.9
M062X/aptz	81.3			
$\tau$ -HCTHhyb/aptz	102.8	-8.0	58.1	59.0
N12SX/aptz	101.9	-9.0	54.9	61.2
MN12SX/aptz	102.2			
B3PW91/aptz	105.0	-12.1	55.5	58.1
CCSD(T)/aptz//MP2/aptz				
CCSD(T)/aptz//B3LYP/aptz	120.0	-29.1	21.7	60.2
CCSD(T)/aptz//M062X/aptz	141.1			
CCSD(T)/aptz// $\tau$ -HCTHhyb/aptz	111.0			
CCSD(T)/aptz//N12SX/aptz	104.1			
CCSD(T)/aptz//MN12SX/aptz	104.0			
CCSD(T)/aptz//B3PW91/aptz	131.8			

<sup>a</sup>未包含零點能量校正之 Born-Oppenheimer energies.



Figure 3.3.1 在不同理論方法下計算所得之 Singlet state  $\text{OCoOO}^-$  結構，單位：鍵長(Å)；鍵角 (degree)

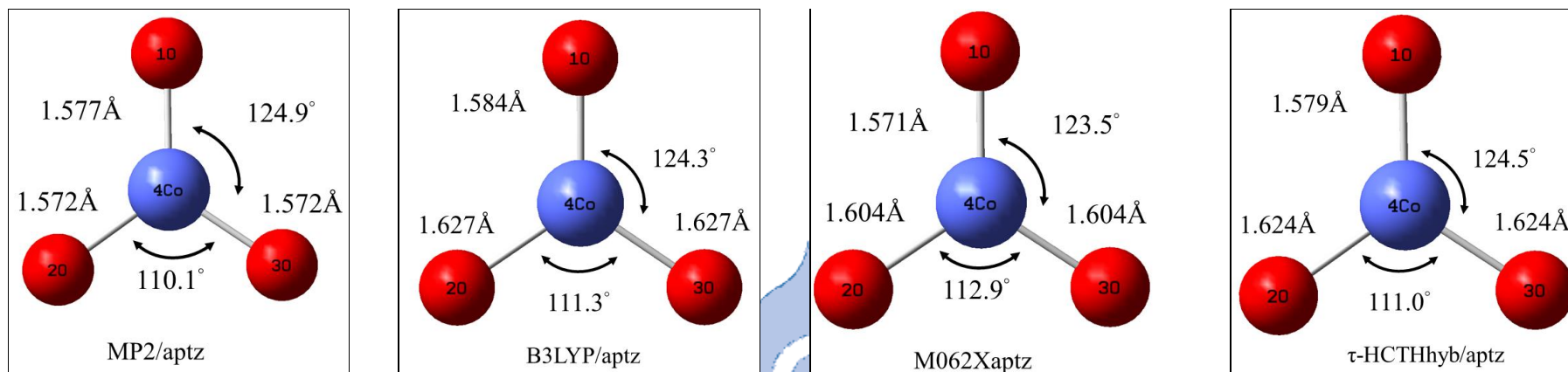
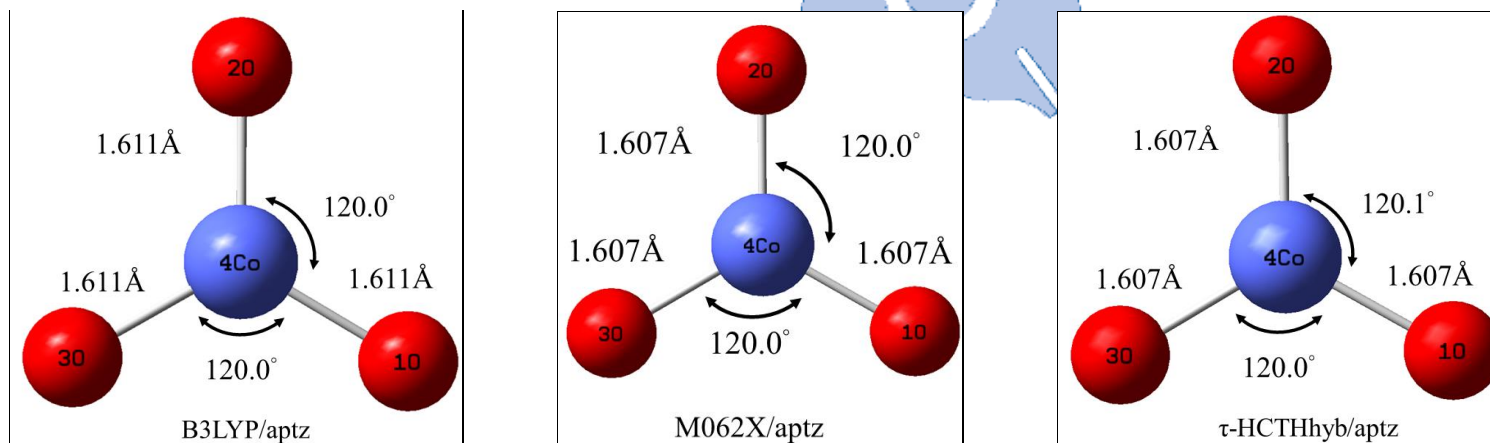
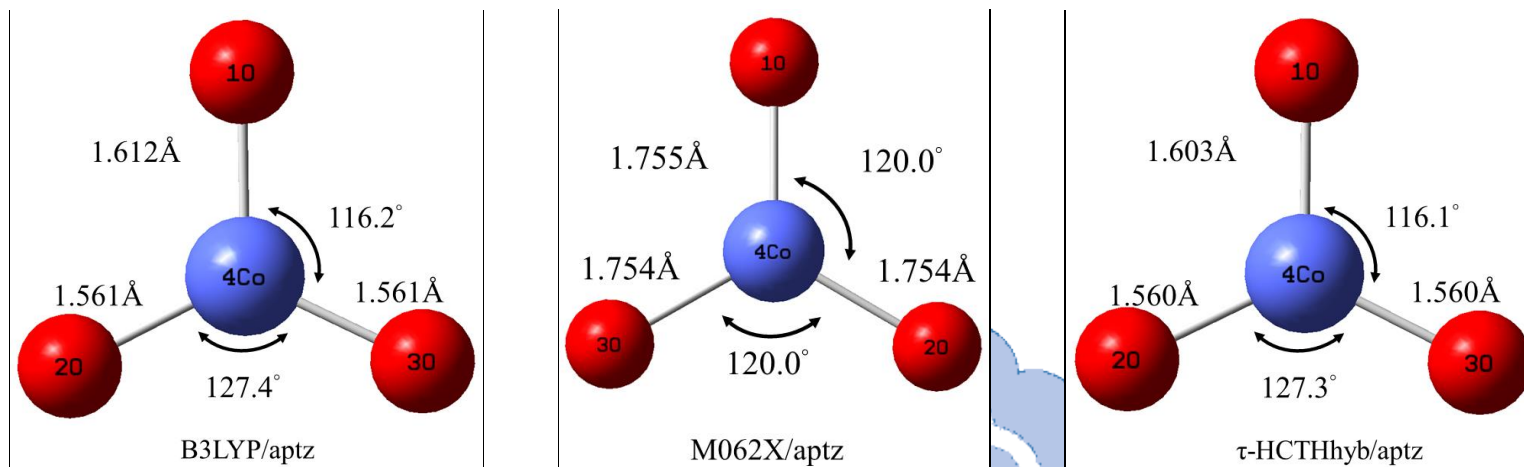


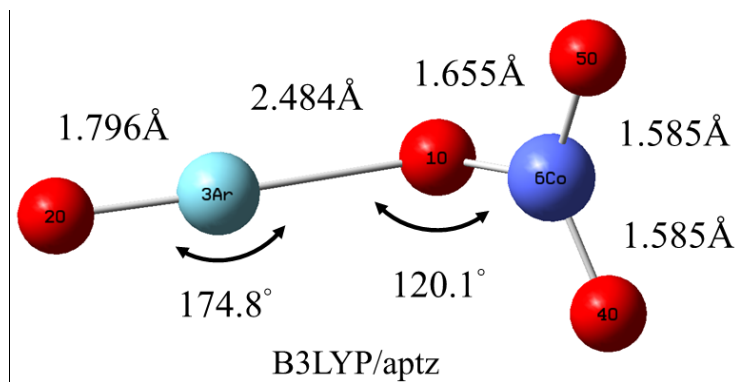
Figure 3.3.2 在不同理論方法下計算所得之 Triplet state  $\text{OCoOO}^-$  結構，單位：鍵長(Å)；鍵角 (degree)



**Figure 3.3.3** 在不同理論方法下計算所得之 OCoOO 結構，單位：鍵長(Å)；鍵角 (degree)



**Figure 3.3.4** 在不同理論方法下計算所得之 Singlet state OCoOO<sup>-</sup>ArO 結構，單位：鍵長(Å)；鍵角 (degree)



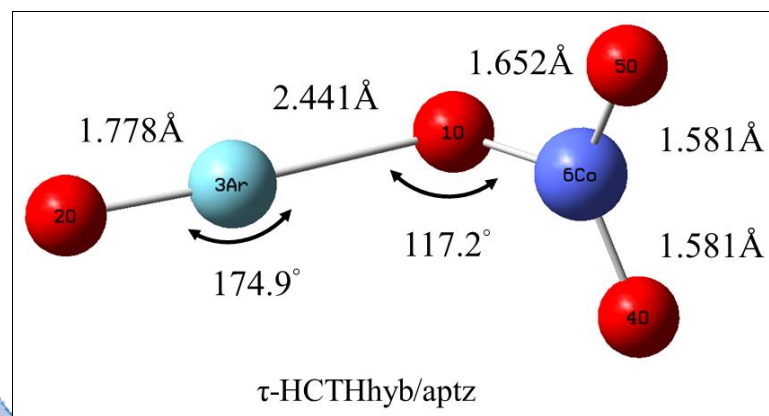
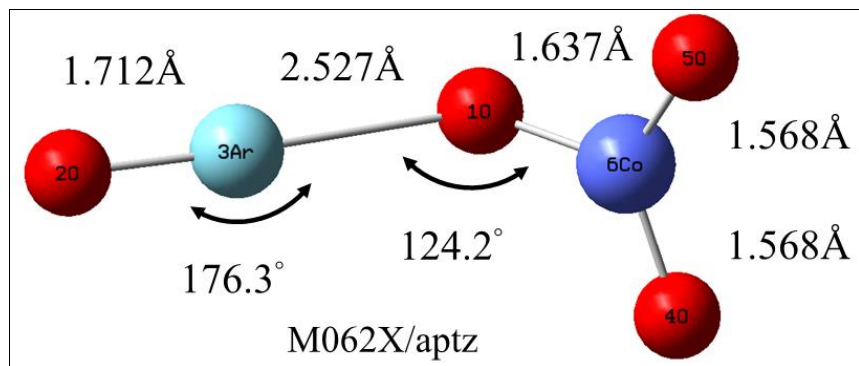
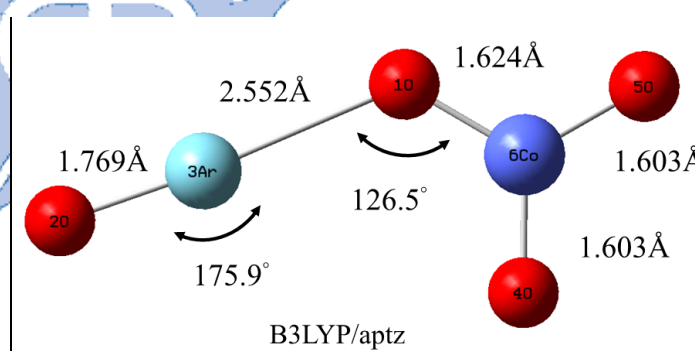
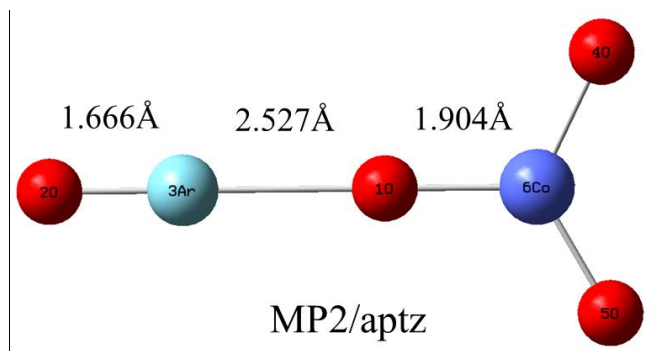
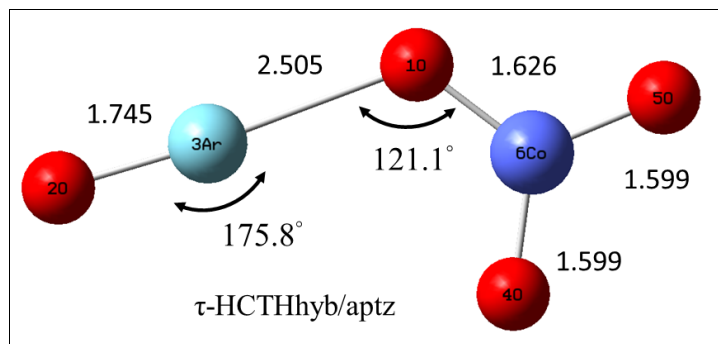
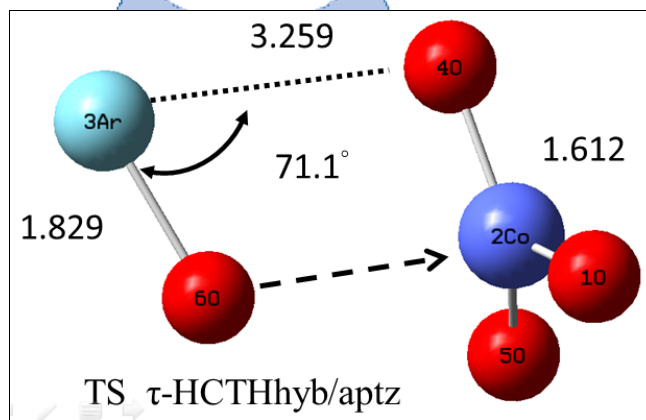
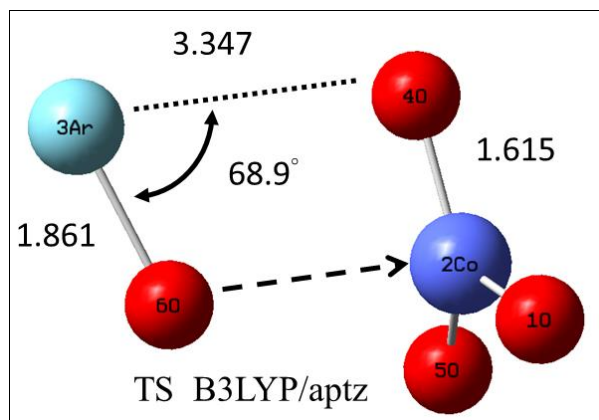


Figure 3.3.5 在不同理論方法下計算所得之 Triplet state OCoOO<sup>-</sup>ArO 結構，單位：鍵長(Å)；鍵角 (degree)





**Figure 3.3.6** 在不同理論方法下計算所得 **Triplet state**  $\text{OCoOO}^- \text{ArO} \rightarrow \text{CoO}_4^- + \text{Ar}$  之 **TS 結構**，單位：鍵長(Å)；鍵角 (degree)



**Table 3.4.1** 在不同理論方法下計算所得之 **Singlet state** OCuOO<sup>-</sup>、**Triplet state** OCuOO<sup>-</sup> 分子能量差與 EA 值<sup>a</sup> (in hartree & kcal/mol)

	OCuOO <sup>-</sup> (S)	OCuOO <sup>-</sup> (T)	ΔE(S-T)	OCuOO	EA 值 <sup>b</sup>
MP2/aptz	-422.03239	-421.90395	-80.6	-421.72759	110.7
B3LYP/aptz	-422.96281	-422.97903	10.2	-422.84387	84.8
M062X/aptz	-422.80083	-422.86612	41.0	-422.85315	8.1
τ-HCTHhyb/aptz	-423.04431	-423.05367	5.9	-422.91972	84.1
N12SX/aptz	-422.20871	-422.24425	22.3	-422.10349	88.3
MN12SX/aptz	-420.94678	-420.97439	17.3	-420.92703	29.7
B3PW91/aptz	-422.89459	-422.90925	9.2	-422.77826	82.2
CCSD(T)/aptz//MP2/aptz	-421.94142	-421.96025	11.8	-421.74539	134.8
CCSD(T)/aptz//B3LYP/aptz	-421.99860	-421.93938	-37.2	-421.80310	85.5
CCSD(T)/aptz//M062X/aptz	-421.98027	-421.98333	1.9	-421.90200	51.0
CCSD(T)/aptz//τ-HCTHhyb/aptz	-421.99016	-421.95408	-22.6	-421.79913	97.2
CCSD(T)/aptz//N12SX/aptz	-421.95305	-421.95934	3.9	-421.78117	111.8
CCSD(T)/aptz//MN12SX/aptz	-421.95210	-421.93409	-11.3	-421.90456	18.5
CCSD(T)/aptz//B3PW91/aptz	-421.95432	-421.95866	2.7	-421.80508	96.4

<sup>a</sup>未包含零點能量校正之 Born-Oppenheimer energies.

<sup>b</sup>EA=E(OCuOO)- E(OCuOO<sup>-</sup> (T))

**Table 3.4.2** 在不同理論方法下計算所得之 **Singlet state**  $\text{OCuOO}^- \text{ArO}$ 、**Triplet state**  $\text{OCuOO}^- \text{ArO}$  分子能量差 <sup>a</sup> (in hartree & kcal/mol)

	$\text{OCuOO}^- \text{ArO}$ (S)	$\text{OCuOO}^- \text{ArO}$ (T)	$\Delta E(\text{S-T})$
MP2/aptz		-1023.83964	
B3LYP/aptz	-1025.57953	-1025.60818	18.0
M062X/aptz	-1025.35887	-1025.47143	70.6
$\tau$ -HCTHhyb/aptz	-1025.58632	-1025.60722	13.1
N12SX/aptz	-1024.66666	-1024.70664	25.1
MN12SX/aptz			
B3PW91/aptz	-1025.42149	-1025.43464	8.2
CCSD(T)/aptz//MP2/aptz		-1023.93785	
CCSD(T)/aptz//B3LYP/aptz	-1023.94101	-1023.94219	0.7
CCSD(T)/aptz//M062X/aptz	-1023.94961	-1023.93631	-8.3
CCSD(T)/aptz// $\tau$ -HCTHhyb/aptz	-1023.95318	-1023.93968	-8.5
CCSD(T)/aptz//N12SX/aptz	-1023.94452	-1023.93311	-7.2
CCSD(T)/aptz//MN12SX/aptz			
CCSD(T)/aptz//B3PW91/aptz	-1023.95098		

<sup>a</sup>未包含零點能量校正之 Born-Oppenheimer energies.

**Table 3.4.3** 在不同理論方法下計算所得之 **Triplet state** OCuOO<sup>-</sup>ArO 分子之相對能量 <sup>a</sup> (in kcal/mol)

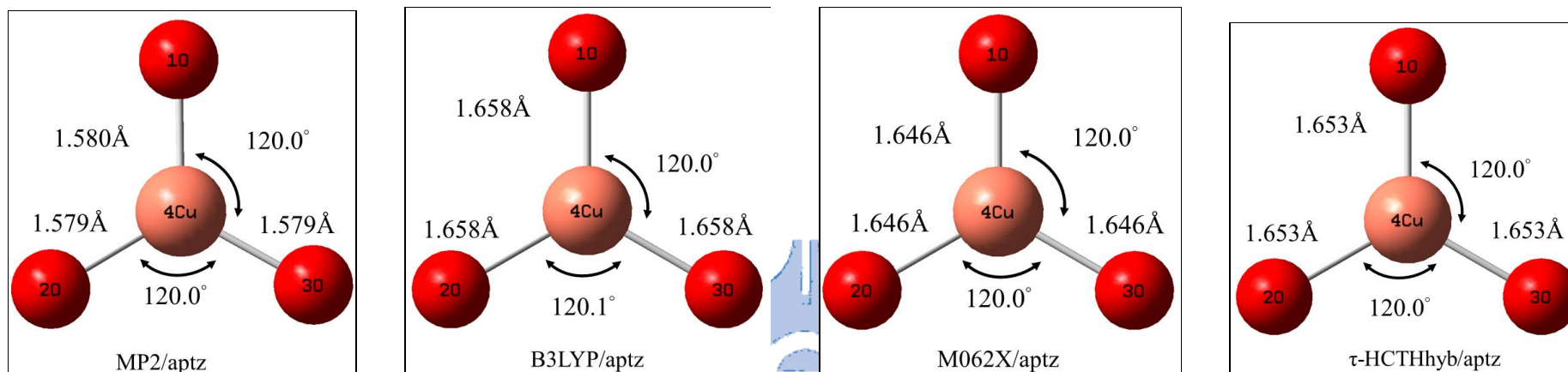
OCuOO <sup>-</sup> ArO (T)	EA(OCuOO)	O(T) + Ar + OCuOO <sup>-</sup> (T)	O(S) + Ar + OCuOO <sup>-</sup> (T)	O <sup>-</sup> + Ar + OCuOO
MP2/aptz	110.7	-30.8	35.9	47.3
B3LYP/aptz	84.8	-15.7	47.7	30.4
M062X/aptz	8.1	4.3	64.0	-20.1
τ-HCTHhyb/aptz	84.1	-13.6	52.5	34.6
N12SX/aptz	88.3	-19.5	44.4	37.2
MN12SX/aptz	29.7			
B3PW91/aptz	82.2	-26.1	41.5	21.4

**Table 3.4.4** 在不同理論方法下計算所得之 **Singlet state** OCuOO<sup>-</sup>ArO 分子之相對能量 <sup>a</sup> (in kcal/mol)

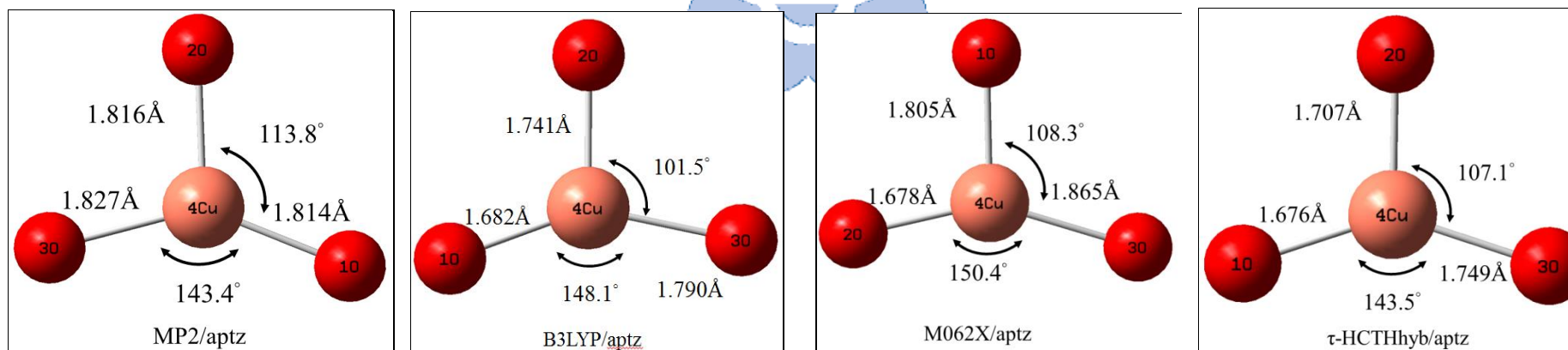
OCuOO <sup>-</sup> ArO (S)	EA(OCuOO)	O(T) + Ar + OCuOO <sup>-</sup> (T)	O(S) + Ar + OCuOO <sup>-</sup> (T)	O <sup>-</sup> + Ar + OCuOO
CCSD(T)/aptz//MP2/aptz	134.8			
CCSD(T)/aptz//B3LYP/aptz	85.5	-17.9	33.0	36.9
CCSD(T)/aptz//M062X/aptz	51.0	-40.0	10.8	-19.7
CCSD(T)/aptz//τ-HCTHhyb/aptz	97.2	-19.5	31.4	47.1
CCSD(T)/aptz//N12SX/aptz	111.8	-28.2	22.6	52.9
CCSD(T)/aptz//MN12SX/aptz	18.5			
CCSD(T)/aptz//B3PW91/aptz	96.4	-23.7	27.1	42.0



**Figure 3.4.1** 在不同理論方法下計算所得之 **Singlet state**  $\text{OCuOO}^-$  結構，單位：鍵長(Å)；鍵角 (degree)

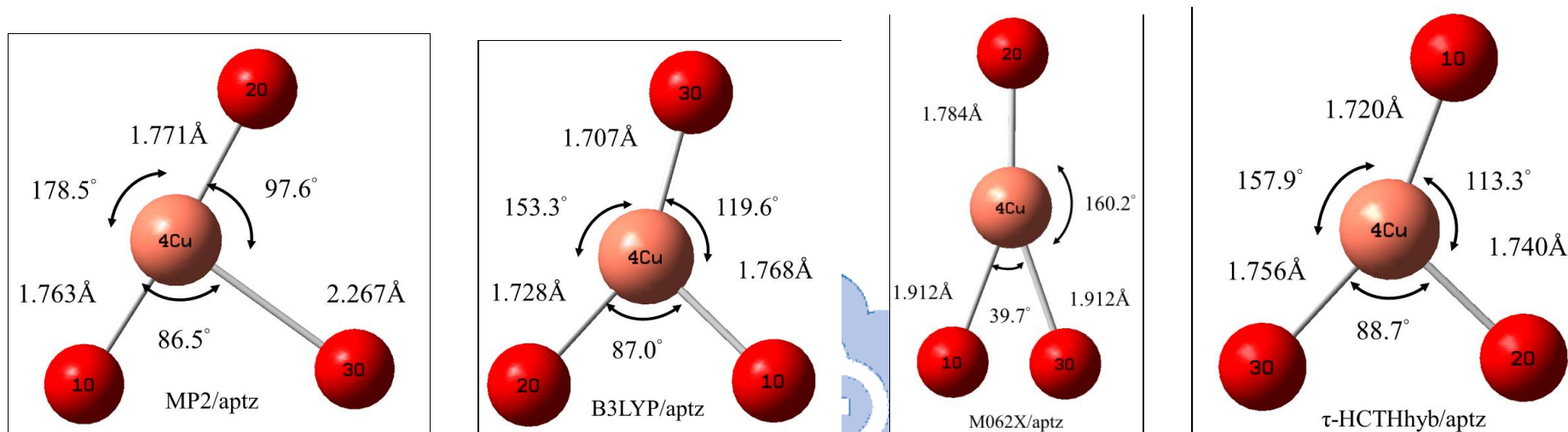


**Figure 3.4.2** 在不同理論方法下計算所得之 **Triplet state**  $\text{OCuOO}^-$  結構，單位：鍵長(Å)；鍵角 (degree)

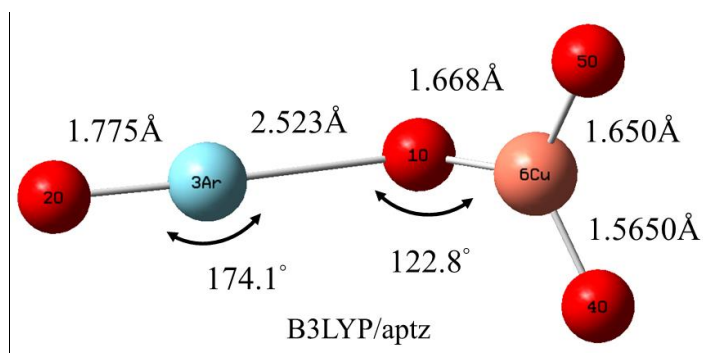


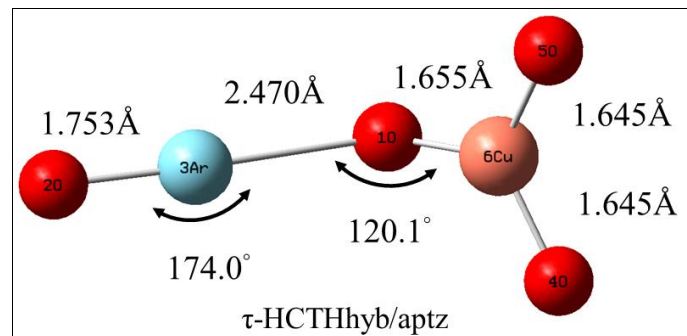
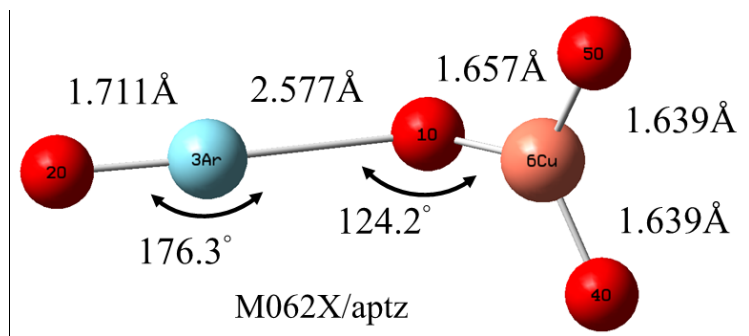


**Figure 3.4.3** 在不同理論方法下計算所得之 OCuOO 結構，單位：鍵長(Å)；鍵角 (degree)

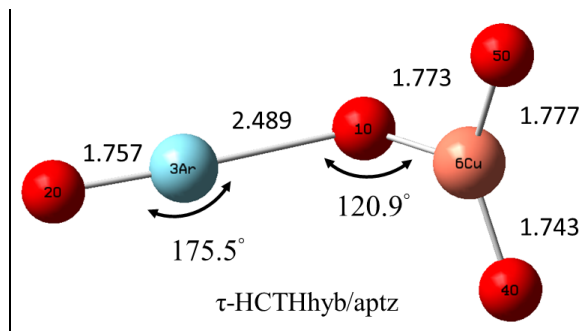
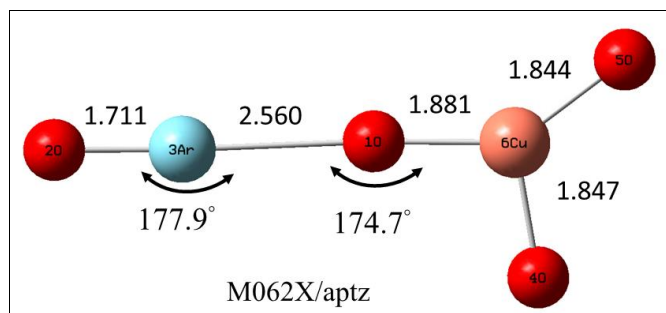
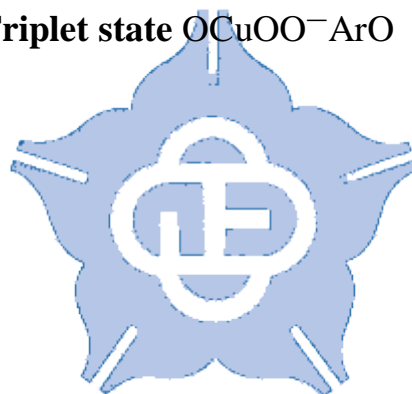
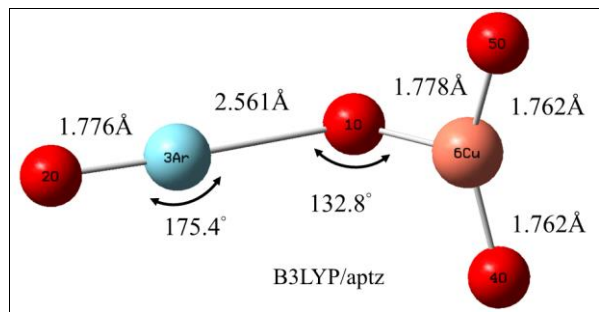


**Figure 3.4.4** 在不同理論方法下計算所得之 Singlet state OCuOO<sup>-</sup>ArO 結構，單位：鍵長(Å)；鍵角 (degree)





**Figure 3.4.5** 在不同理論方法下計算所得之 **Triplet state**  $\text{OCuOO}^- \text{ArO}$  結構，單位：鍵長(Å)；鍵角 (degree)



## 第四章 生命起源之合成 Glyceraldehyde 與

### Dihydroacetone 並藉由微水合催化的理論研究

#### 摘要

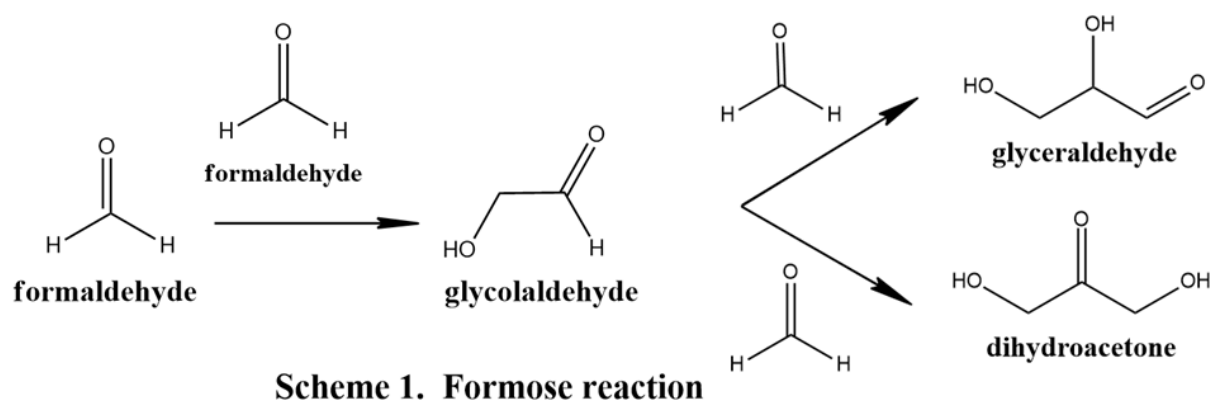
本篇研究中，我們探討生命起源前 (prebiotic) 中經由 formose reaction 合成 glyceraldehyde 與 dihydroacetone 並透過水與氨催化反應的反應機制。由 MP2/6-311+G(d,p) 理論方法的計算結果顯示在沒有催化劑(uncatlyzed)的幫助之下，formaldehyde 合成 glycolaldehyde 約有 79.0 kcal/mole 的反應能障。但在一個 H<sub>2</sub>O 的微水合 (microsolvation) 催化下經過一個 proton relay，此反應的能障約可下降至 61.2 kcal/mole。同樣的在 NH<sub>3</sub> 的微水合狀態下也可以觀察到類似的結果。如果再加入 bulk solvation effects 的條件，此反應可以更進一步的下降 3~5 kcal/mol 的反應能障。這結果顯示出 H<sub>2</sub>O、NH<sub>3</sub> 可以有效催化生命起源化學中的 formose reaction，使 formose reaction 反應更容易進行。

## 4.1 前言

生命之起源一直以來即為人類極欲尋求解答的重要問題，因此，科學家在數個世紀以前至今便一直持續探討有關生命起源之化學反應 (prebiotic chemistry) 1-8。一般認為在 35 ~ 40 億年以前，中性環境下起初參與生命起源反應為結構非常簡單的無機分子 (abiotic molecules)，例如：水 ( $H_2O$ )、甲醛 ( $CH_2O$ )、氰化氫 (HCN)、甲烷 ( $CH_4$ )、一氧化碳 (CO)、二氧化碳 ( $CO_2$ )、氮氣 ( $N_2$ ) 等，再透過上述無機物來構成生命體的基本有機分子 (building block)，例如：構成 DNA 與 RNA 的鹼基、醣類等 8-9。現今的核酸 (RNA & DNA) 是由一個磷酸基團、一個鹼基與一個核糖所組成。在早期起始物有限的情況下，推測早期的化學主要成分核糖可能來自於甲醛 (formaldehyde) 的聚合反應，亦稱為聚醣反應 (formose reaction) 9。

Formose reaction 最早由俄國化學家 Aleksander Butlerov 於西元 1861 年所提出 9，在中性、水溶液環境下，利用最簡單的分子：甲醛 ( $CH_2O$ ) 與  $Ca(OH)_2$  ( $Ca^{2+}$ ) 當催化劑，進而產生自身氧化還原反應 (aldol addition)，形成 2 個碳的 glycolaldehyde ( $COHCH_2OH$ ,  $C_2$  sugars)，進而一步加入一莫耳的甲醛，則會再進行反應形成 3 個碳的 glyceraldehyde ( $COHCH_2OHCH_2OH$ ,  $C_3$  sugars) 與 dihydroacetone ( $CH_2OHCOCH_2OH$ ,  $C_3$  sugars)，隨著加入越多的甲

醛，最後形成結構有 6 個碳的核糖( ribose ,  $C_6$  sugars)。實驗上直到西元 1959 年的 Breslow 與 1974 年的 Mizuno 與 Weiss 才完整的建構從甲醛製備到核糖的反應機制<sup>10-11</sup>。在微熱( $60^{\circ}\text{C}$ - $80^{\circ}\text{C}$ ) 與中性(或弱酸性)、水溶液環境下，利用甲醛 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ) 與  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ( $\text{Ca}^{2+}$ ) 當催化劑進行反應，到形成  $C_4 \sim C_7$  sugars 時，因產生 Cannizzaro reaction 會使產物變得複雜，不易判斷化合物的結構與特性<sup>10-16</sup>。

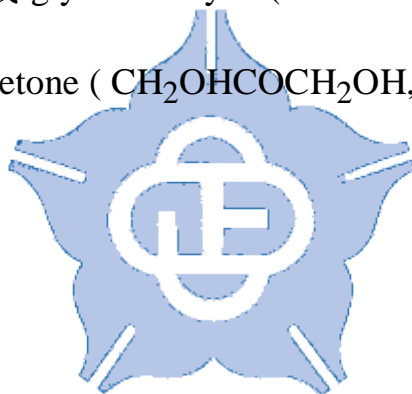


在過去的文獻<sup>12-17</sup>中，formose reaction 被探討許多，但大多數僅探討於 glycolaldehyde ( $\text{COHCH}_2\text{OH}$ ,  $C_2$  sugars) 之後的反應。對於從 formaldehyde 反應生成 glycolaldehyde 的反應機構、transition state (TS) 的探討卻寥寥可數。在西元 2013 年最新的文獻<sup>12</sup>中提到用 B3LYP/6-311G(d,p) 理論方法加上 Poisson-Boltzmann (PB) implicit solvent<sup>18-19</sup> 作計算，但並沒有探討類似使用水(Water,  $\text{H}_2\text{O}$ ) 或氨(Ammonia,  $\text{NH}_3$ ) 催化反應的反應機制。

在本研究中，我們將以理論計算的角度探討從最簡單的分子

formaldehyde 到合成 glyceraldehyde 與 dihydroacetone 在氣態中的反應機制，再以微水合模型(microsolvation model) 來模擬溶劑及溶質之間短距離的作用力，其作用是當作質子轉移的橋樑或是與溶質分子形成氫鍵降低系統能量，形成一個類似催化劑的角色。

最後將氣態中所模擬的反應機制與在巨觀水溶液 polarizable continuum model (PCM) 所模擬的反應機制選出最有可能生成核糖 (ribose) 的反應路徑。不過在此由於研究時間因素，我們先對甲醛 (formaldehyde) 聚合成 glyceraldehyde (  $\text{COHCH}_2\text{OHCH}_2\text{OH}$ ,  $\text{C}_3$  sugars ) 與 dihydroacetone (  $\text{CH}_2\text{OHCOCH}_2\text{OH}$ ,  $\text{C}_3$  sugars ) 進行研究。



## 4.2 計算方法

本章研究利用密度泛函理論 (Density Functional Theory) 中的 B3LYP<sup>18</sup> 方法搭配 pople-type 基底<sup>19-20</sup> 6-311+G(d, p) 的基底函數以及全初始法 (*Ab initio* method) 中的 Møller-Plesset Second-order Perturbation Theory (MP2)<sup>21</sup> 方法搭配 pople-type 基底 6-311+G(d, p) 的基底函數，計算反應中各種分子以及過渡態的結構、頻率與能量。如果沒有虛頻 (imaginary frequency) 則為能量最低點，若只得到一個虛頻則為過渡狀態。在能量最低點和過渡狀態之間，我們使用 intrinsic reaction coordinate (IRC) 來確認反應路徑的正確性。

我們使用兩種方法模擬溶劑效應，第一種是研究溶劑巨觀的行為，是使用 SCRF 中 PCM 方法模擬溶劑效應所帶來的影響，研究反應在極性的 condense phase 環境中 (bulk water) 的能量變化，在此方法中我們視水為連續的介質 (介電常數=78.3553)<sup>22</sup>，但 PCM model 無法有效模擬反應物與溶劑之間的弱作用力；另一種則使用 microsolvation model (微水合模型)，是在氣態或在 SCRF model 下，研究一個或兩個催化劑 (水分子或是氫分子) 對反應機制及位能曲線的影響，在此方法中我們視水為 explicit water，利用此方法來模擬反應物與溶劑之間具有弱作用力是較適當方法。

決定反應物與催化劑的能量最低點，是利用 intrinsic reaction coordinate (IRC) 猜測能量最低點所得到的結構，來當初始結構 (initial guess) 進行結構最佳化與頻率計算，也以兩個甲醛與催化劑當整個 formose reaction 的參考點。

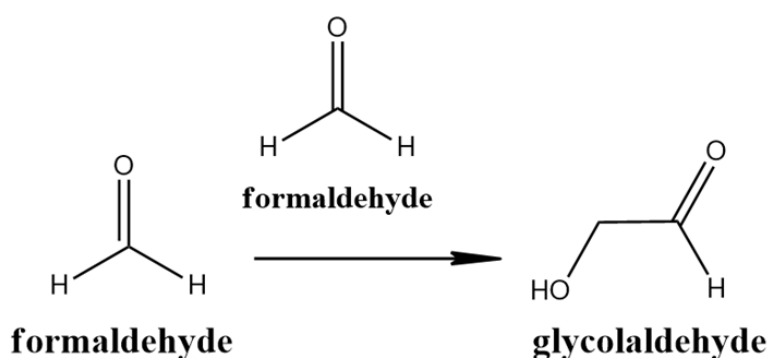
此外我們還使用更高階的理論方法 Coupled-Cluster Singles and Doubles Method with Noniterative Triple Excitations : CCSD(T)<sup>23</sup> 搭配 aug-cc-pVTZ (縮寫成 aptz) 的基底函數做更準確的能量計算。電子結構計算軟體為 Gaussian 09<sup>24</sup>。





## 4.3 結果與討論

### 4.3.1 formaldehyde 合成 glycolaldehyde 的反應機制與相對能量



**Scheme 2.** The formose reaction for glycolaldehyde

首先我們先討論第一步反應，從 formaldehyde 合成 2 個碳的 glycolaldehyde (COHCH<sub>2</sub>OH, C<sub>2</sub> sugars) 的反應機制與相對能量。因第一步反應  $\text{CH}_2\text{O} + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{COHCH}_2\text{OH}$  是 formose reaction 的速率決定步驟 (RDS, Rate-Determining Step)，於是我們使用多種催化劑嘗試著降低所需反應能障 (barrier)，使反應更容易進行。

第一步反應在 MP2/6-311+G(d,p) 理論方法，氣態與水溶液下未經催化 (uncatalyzed) 和水 (Water, H<sub>2</sub>O)、氨 (Ammonia, NH<sub>3</sub>)、甲醇 (Methanol, CH<sub>3</sub>OH) 與甲基胺 (Methylamine, CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>) 催化反應的相對能量於 Table 4.1.1 ~ 4.1.2 列出。第一步反應  $\text{CH}_2\text{O} + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{COHCH}_2\text{OH}$  若在氣態、未經催化的條件下，反應需跨越一個 79.0 kca/mol 反應能障，如 Table 4.1.1 所示。由 Figure 4.1.1 的 TS 結構

亦可看出反應途徑以質子轉移 (proton relay) 為主。

此反應若在氣態、一個水( $\text{H}_2\text{O}$ )催化下進行，則上述的反應能障可降至 61.2 kcal/mol，由 Figure 4.1.2 中可看出由於水分子成為質子轉移的媒介；若在氣態、兩個水( $\text{H}_2\text{O}$ )催化下進行，則上述的反應能障可降更低，降至 55.4 kcal/mol，TS 結構如 Figure 4.1.3 所示，使得反應在水的幫助之下更容易進行。

另外此反應若在氣態、一個氨( $\text{NH}_3$ )催化下進行，則此反應能障可降至 48.6 kcal/mol，由 Figure 4.1.4 中可看出由於氨分子成為質子轉移的媒介；若在氣態、兩個氨( $\text{NH}_3$ )催化下進行，則上述的反應能障可降更低，降至 41.5 kcal/mol，TS 結構如 Figure 4.1.5 所示，使得反應在氨的幫助之下更容易進行。

接著使用甲醇( $\text{CH}_3\text{OH}$ )當催化劑。此反應若在氣態、一個甲醇( $\text{CH}_3\text{OH}$ )催化下進行，則上述的反應能障可降至 57.0 kcal/mol，由 Figure 4.1.6 中可看出由於甲醇分子成為質子轉移的媒介；若在氣態、兩個甲醇( $\text{CH}_3\text{OH}$ )催化下進行，則上述的反應能障可降更低，降至 48.7 kcal/mol，TS 結構如 Figure 4.1.7 所示，使得反應在甲醇的幫助之下更容易進行。

最後使用甲基胺( $\text{CH}_3\text{NH}_2$ )當催化劑。此反應若在氣態、一個甲基胺( $\text{CH}_3\text{NH}_2$ )催化下進行，則上述的反應能障可降至 45.3 kcal/mol，

由 Figure 4.1.8 中可看出由於甲基胺分子成為質子轉移的媒介；若在氣態、兩個甲基胺( $\text{CH}_3\text{NH}_2$ )催化下進行(Figure 4.1.9)，則上述的反應能障可降更低，降至 42.1 kcal/mol，TS 結構如 Figure 4.1.9 所示，使得反應在甲基胺的幫助之下更容易進行。

第一步的反應能障整體而言，如 Table 4.1.1 ~ 4.1.16 所示。在水溶液下，比在氣態下的反應能障約下降 3 ~ 5 kcal/mol。最後我們觀察在 MP2/6-311+G(d,p) 理論方法下使用兩個氨( $\text{NH}_3$ )進行催化反應在氣態下，可以使反應能障降至最低，降至 41.5 kcal/mol；在水溶液下，反應能障降至 39.7 kcal/mol。

在 CCSD(T)/aug-cc-pVTZ//MP2/6-311+G(d,p) 理論方法下使用兩個氨( $\text{NH}_3$ )進行催化反應在氣態下，可以使反應能障降至 40.7 kcal/mol；在水溶液下，反應能障降至 38.4 kcal/mol。使 formose reaction 第一步反應  $\text{CH}_2\text{O} + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{COHCH}_2\text{OH}$

(glycolaldehyde)，最容易進行。

#### 4.3.1.1 formaldehyde 合成 glycolaldehyde 的結構比較

在上述的討論中我們從能量角度來看，formose reaction 第一步反應  $\text{CH}_2\text{O} + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{COHCH}_2\text{OH}$  (glycolaldehyde) 在有催化的情況下都具有較低的反應能障。在此我們以結構的觀點來探討加入水 (Water,  $\text{H}_2\text{O}$ )、氨 (Ammonia,  $\text{NH}_3$ )、甲醇 (Methanol,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ) 與甲基胺 (Methylamine,  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ ) 當催化劑是如何降低反應能障。詳細的過渡狀態結構資訊可參照 Figure 4.1.1 ~ Figure 4.1.9。

在氣態、未經催化的條件下，從 TS 結構可以看到甲醛上的質子需拉長  $1.566 \text{ \AA}$  才可以把質子轉移至另一個甲醛上的 O 原子，形成 OH 鍵，如 Figure 4.1.1 所示。

在一個水 ( $\text{H}_2\text{O}$ ) 催化下，甲醛上的質子需要拉長  $1.446 \text{ \AA}$ ，比沒有催化劑下的 TS 結構減少  $0.120 \text{ \AA}$ ，而  $\text{H}_2\text{O}$  的 OH 鍵也只需拉長至  $1.113 \text{ \AA}$ ，就可以產生質子轉移至另一個甲醛上的 O 原子，形成 OH 鍵，到達過渡狀態，如 Figure 4.1.2 所示。

在兩個水 ( $\text{H}_2\text{O}$ ) 催化下，甲醛上的質子只要拉長  $1.427 \text{ \AA}$ ，比沒有催化劑下的 TS 結構減少  $0.139 \text{ \AA}$ ，而兩個  $\text{H}_2\text{O}$  的 OH 鍵也只需各拉長至  $1.038 \text{ \AA}$  及  $1.020 \text{ \AA}$ ，比在一個水催化下的 TS 結構減少  $0.075 \text{ \AA}$ ，就可以產生質子轉移至另一個甲醛上的 O 原子，形成 OH 鍵，到達過渡狀態，在兩個水 ( $\text{H}_2\text{O}$ ) 當催化劑時，鍵角的角度變化也

沒有一個水( $\text{H}_2\text{O}$ )催化下來的大，於是在兩個水( $\text{H}_2\text{O}$ )催化下，反應能障下降更多，如 Figure 4.1.3 所示。

由鍵長與鍵角的變化可知加入  $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NH}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{OH}$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_2$  當催化劑可藉由減少高能量的形變來幫助質子轉移來降低反應能障，使反應更容易進行。

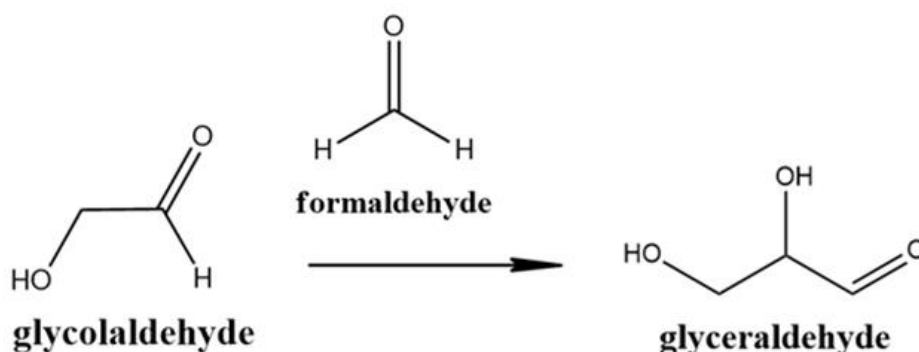
formose reaction 第一步反應  $\text{CH}_2\text{O} + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{COHCH}_2\text{OH}$

(glycolaldehyde) 在水溶液(PCM model)下的結構與在氣態下的結構

類似，一樣在有催化的情況下都具有較低的反應能障。

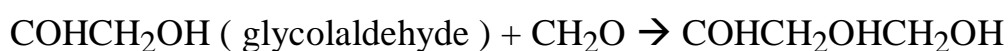


### 4.3.2 glycolaldehyde 合成 glyceraldehyde 的反應機制與相對能量



**Scheme 3.** The formose reaction for glyceraldehyde

接著我們討論 formose reaction 中第二步反應的第一種可能反應機制，從 glycolaldehyde (COHCH<sub>2</sub>OH, C<sub>2</sub> sugars) 合成 3 個碳的 glyceraldehyde (COHCH<sub>2</sub>OHCH<sub>2</sub>OH, C<sub>3</sub> sugars) 的反應機制與相對能量。此反應在 MP2/6-311+G(d,p) 理論方法，氣態與水溶液下未經催化 (uncatalyzed) 和水 (Water, H<sub>2</sub>O) 與氨 (Ammonia, NH<sub>3</sub>) 催化反應的相對能量，如 Table 4.2.1 ~ Table 4.2.2 所示。



(glyceraldehyde) 若在氣態、未經催化的條件下，反應需跨越一個 50.7 kcal/mol 反應能障，如 Table 4.2.1 所示。由 Figure 4.2.1 的 TS 結構亦可看出反應途徑以質子轉移 (proton relay) 為主。此反應下若在氣態、一個水 (H<sub>2</sub>O) 催化下進行，則上述的反應能障會略升至 53.5 kcal/mol，由 Figure 4.2.2 中可看出由於水分子成為質子轉移的媒介；

若在氣態、兩個水( $\text{H}_2\text{O}$ )催化下進行，TS 結構如 Figure 4.2.3 所示，則上述的反應能障可降低，降至 33.6 kcal/mol，使得反應在水的幫助之下更容易進行。

接著使用氨( $\text{NH}_3$ )當催化劑。此反應若在氣態、一個氨( $\text{NH}_3$ )催化下進行，則上述的反應能障可驟降至 21.5 kcal/mol，由 Figure 4.2.4 中可看出由於氨分子成為質子轉移的媒介；若在氣態、兩個氨( $\text{NH}_3$ )催化下進行，TS 結構如 Figure 4.2.5 所示，則上述的反應能障可降更低，降至 13.8 kcal/mol，使得反應在氨的幫助之下更容易進行。

此反應在水溶液、水( $\text{H}_2\text{O}$ )催化下，反應能障比在氣態、水( $\text{H}_2\text{O}$ )催化下的反應能障下降許多。最後我們觀察在 MP2/6-311+G(d,p) 理論方法下使用兩個氨( $\text{NH}_3$ )進行催化反應在氣態下，可以使反應能障降至最低，降至 13.8 kcal/mol；在水溶液下，反應能障降至 11.3

kcal/mol。使 formose reaction 第二步反應可能反應機制

glycolaldehyde ( $\text{COHCH}_2\text{OH}$ ) +  $\text{CH}_2\text{O}$   $\rightarrow$  glyceraldehyde

( $\text{COHCH}_2\text{OHCH}_2\text{OH}$ )，最容易進行。

#### 4.3.2.1 glycolaldehyde 合成 glyceraldehyde 的結構比較

在上述的討論中我們從能量角度來看，formose reaction 第二步可能反應機制  $\text{COHCH}_2\text{OH} (\text{glycolaldehyde}) + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{COHCH}_2\text{OHCH}_2\text{OH} (\text{glyceraldehyde})$  在有催化的情況下一樣都具有較低的反應能障。在此我們以結構的觀點來探討加入水(Water,  $\text{H}_2\text{O}$ )與氨(Ammonia,  $\text{NH}_3$ ) 當催化劑是如何降低反應能障。詳細的過渡狀態結構資訊可參照 Figure 4.2.1 ~ Figure 4.2.5 。

在氣態、未經催化的條件下，從 TS 結構，如 Figure 4.2.1 所示，可以看到甲醛上的質子需拉長  $1.514 \text{ \AA}$  才可以把質子轉移至 glycolaldehyde 上的  $\text{C}=\text{O}$  鍵，形成  $\text{OH}$  鍵。

在一個水( $\text{H}_2\text{O}$ )催化下，甲醛上的質子需要拉長  $1.371 \text{ \AA}$ ，比沒有催化劑下的 TS 結構減少  $0.143 \text{ \AA}$ ，而  $\text{H}_2\text{O}$  的  $\text{OH}$  鍵也只需拉長至  $1.074 \text{ \AA}$ ，就可以產生質子轉移至 glycolaldehyde 上的  $\text{C}=\text{O}$  鍵，形成  $\text{OH}$  鍵，到達過渡狀態，TS 結構如 Figure 4.2.2 所示。

在兩個水( $\text{H}_2\text{O}$ )催化下，甲醛上的質子需要拉長  $1.404 \text{ \AA}$ ，比沒有催化劑下的 TS 結構減少  $0.11 \text{ \AA}$ ，而兩個  $\text{H}_2\text{O}$  的  $\text{OH}$  鍵也只各需拉長至  $1.042 \text{ \AA}$  及  $1.081 \text{ \AA}$ ，比一個水催化下的 TS 結構減少  $0.032 \text{ \AA}$ ，就可以產生質子轉移至 glycolaldehyde 上的  $\text{C}=\text{O}$  鍵，形成  $\text{OH}$  鍵，到達過渡狀態，如 Figure 4.2.3 所示。在兩個水( $\text{H}_2\text{O}$ )當催化劑時，



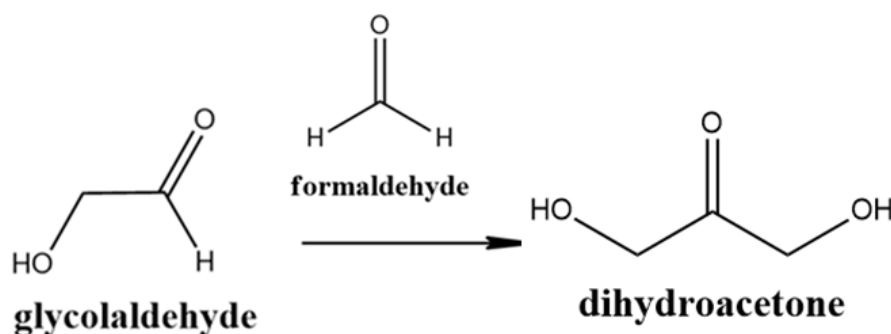
鍵角的角度變化也沒有一個水( $\text{H}_2\text{O}$ )催化下來的大，使在兩個水( $\text{H}_2\text{O}$ )催化下，反應能障下降更多。

由鍵長與鍵角的變化可知加入  $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NH}_3$  當催化劑可藉由減少高能量的形變來幫助質子轉移來降低反應能障，使反應更容易進行。

formose reaction 第二步可能反應  $\text{COHCH}_2\text{OH}$  ( glycolaldehyde )  
 $+ \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{COHCH}_2\text{OHCH}_2\text{OH}$  ( glyceraldehyde ) 在水溶液(PCM model)下的結構與在氣態下的結構類似，一樣在有催化的情況下都具有較低的反應能障。。

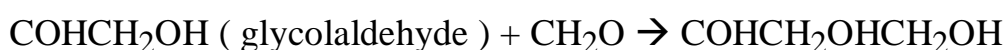


### 4.3.3 glycolaldehyde 合成 dihydroacetone 的反應機制與相對能量



**Scheme 4.** The formose reaction for dihydroacetone

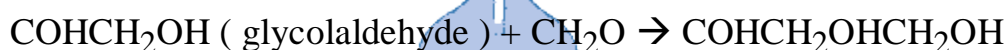
接著我們討論 formose reaction 中第二步反應的第二種可能反應機制，從 glycolaldehyde ( $\text{COHCH}_2\text{OH}$ ) 合成 3 個碳的 dihydroacetone ( $\text{CH}_2\text{OHCOCH}_2\text{OH}$ ) 的反應機制與相對能量。此反應在 MP2/6-311+G(d,p) 理論方法，氣態與水溶液下未經催化 (uncatalyzed) 和水 (Water,  $\text{H}_2\text{O}$ ) 與氨 (Ammonia,  $\text{NH}_3$ ) 催化反應的相對能量，如 Table 4.3.1 ~ Table 4.3.2 所示。



(dihydroacetone) 反應若在氣態、未經催化的條件下，反應需跨越一個 58.2 kcal/mol 反應能障，如 Table 4.3.1 所示。由 Figure 4.3.1 的 TS 結構亦可看出反應途徑以質子轉移 (proton relay) 為主。此反應下若在氣態、一個水 ( $\text{H}_2\text{O}$ ) 催化下進行，則上述的反應能障會降至 36.9 kcal/mol，由 Figure 4.3.2 中可看出由於水分子成為質子轉移的媒介；若在氣態、兩個水 ( $\text{H}_2\text{O}$ ) 催化下進行，TS 結構如 Figure 4.3.3 所示，

則上述的反應能障可降低，降至 30.3 kcal/mol，使得反應在水的幫助之下更容易進行。

接著使用氨(NH<sub>3</sub>)當催化劑。此反應下若在氣態、一個氨(NH<sub>3</sub>)催化下進行，則上述的反應能障可驟降至 21.3 kcal/mol，由 Figure 4.3.4 中可看出由於氨分子成為質子轉移的媒介；若在氣態、兩個氨(NH<sub>3</sub>)催化下進行，TS 結構如 Figure 4.3.5 所示，則上述的反應能障可降更低，降至 13.8 kcal/mol，使得此反應在氨的幫助之下更容易進行。



(dihydroacetone)反應整體而言在水溶液下，反應能障比在氣態下的反應能障約下降 3~5 kcal/mol。最後我們觀察在 MP2/6-311+G(d,p) 理論方法下使用兩個氨(NH<sub>3</sub>)進行催化反應在氣態下，可以使反應能障降至最低，降至 13.8 kcal/mol；在水溶液下，反應能障降至 11.3

kcal/mol。使 formose reaction 第二步反應可能反應機制



(COHCH<sub>2</sub>OHCH<sub>2</sub>OH)，最容易進行。

### 4.3.3.1 glycolaldehyde 合成 dihydroacetone 的結構比較

在上述的討論中我們從能量角度來看，formose reaction 第二步可能的反應機制  $\text{COHCH}_2\text{OH}$  ( glycolaldehyde ) +  $\text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_2\text{OHCOCH}_2\text{OH}$  ( dihydroacetone ) 在有催化的情況下都具有較低的反應能障。在此我們以結構的觀點來探討加入水(Water,  $\text{H}_2\text{O}$ ) 與氨(Ammonia,  $\text{NH}_3$ ) 當催化劑是如何降低反應能障。詳細的過渡狀態結構資訊可參照 Figure 4.3.1 ~ Figure 4.3.5 。

在氣態、未經催化的條件下，從 TS 結構，如 Figure 4.3.1 所示，可以看到 glycolaldehyde 上的質子需拉長  $1.327 \text{ \AA}$  才可以把質子轉移至甲醛上的  $\text{C}=\text{O}$  鍵，形成  $\text{OH}$  鍵。

在一個水( $\text{H}_2\text{O}$ )催化下，glycolaldehyde 上的質子需要拉長  $1.371 \text{ \AA}$ ，而  $\text{H}_2\text{O}$  的  $\text{OH}$  鍵也只需拉長至  $1.088 \text{ \AA}$ ，就可以產生質子轉移至甲醛上的  $\text{C}=\text{O}$  鍵，形成  $\text{OH}$  鍵，到達過渡狀態，如 Figure 4.3.2 所示。

在兩個水( $\text{H}_2\text{O}$ )催化下，glycolaldehyde 上的質子需要拉長  $1.399 \text{ \AA}$ ，而兩個  $\text{H}_2\text{O}$  的  $\text{OH}$  鍵也只需各拉長至  $1.036 \text{ \AA}$  及  $1.018 \text{ \AA}$ ，就可以產生質子轉移至甲醛上的  $\text{C}=\text{O}$  鍵，形成  $\text{OH}$  鍵，到達過渡狀態，如 Figure 4.3.3 所示。在兩個水( $\text{H}_2\text{O}$ )當催化劑時，催化劑鍵角的角度變化也沒有一個水( $\text{H}_2\text{O}$ )催化下來的大，於是在兩個水( $\text{H}_2\text{O}$ )

催化下，反應能障下降更多。

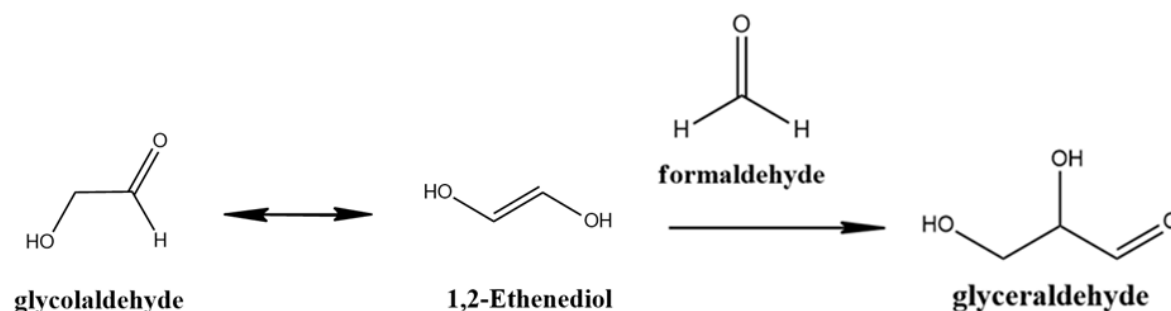
由鍵長與鍵角的變化可知加入  $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NH}_3$  當催化劑可藉由減少高能量的形變來幫助質子轉移來降低反應能障，使反應更容易進行。

formose reaction 第二步可能反應  $\text{COHCH}_2\text{OH}$  ( glycolaldehyde )  
 $+ \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_2\text{OHCCH}_2\text{OH}$  ( dihydroacetone ) 在水溶液( PCM  
model )下的結構與在氣態下的結構類似，一樣在有催化的情況下都具有較低的反應能障。



#### 4.3.4 glycolaldehyde 經由 1,2-ethenediol 合成 glyceraldehyde 的反

##### 應機制與相對能量



**Scheme 5.** The formose reaction for glyceraldehyde

接著我們討論 formose reaction 中第二步反應的第三種可能反應機制，從 glycolaldehyde ( $\text{COHCH}_2\text{OH}$ ,  $\text{C}_2$  sugars) 先異構化 (enolization) 成 1,2-ethenediol (1,2-Dihydroxyethene,  $\text{CHOHCHOH}$ ,  $\text{C}_2$  sugars) 再經由 1,2-ethenediol 合成 3 個碳的 glyceraldehyde ( $\text{COHCH}_2\text{OHCH}_2\text{OH}$ ,  $\text{C}_3$  sugars) 的反應機制與相對能量。Table 4.4.1 ~ Table 4.4.2 列出反應在 MP2/6-311+G(d,p) 理論方法，氣態與水溶液下未經催化 (uncatalyzed) 和水 (Water,  $\text{H}_2\text{O}$ ) 與氨 (Ammonia,  $\text{NH}_3$ ) 催化反應的相對能量。

Table 4.4.1 顯示  $\text{COHCH}_2\text{OH} \leftrightarrow \text{CHOHCHOH} + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{COHCH}_2\text{OHCH}_2\text{OH}$ ，若在氣態、未經催化的條件下，反應先需跨越一個 48.5 kcal/mol 反應能障 (TS1)，形成 1,2-ethenediol，再跨越一個 29.5 kcal/mol 反應能障 (TS2)，形成 glyceraldehyde。由 Figure 4.4.1

的 TS1 & TS2 亦可看出反應途徑以質子轉移 (proton relay) 為主。此反應下若在氣態、一個水( $\text{H}_2\text{O}$ )催化下進行,則上述的第一反應能障 (TS1) 會略升至 49.3 kcal/mol, 第二反應能障 (TS2) 會降至 -2.3 kcal/mol, 由 Figure 4.4.2 中可看出由於水分子成為 TS1 & TS2 質子轉移的媒介; 若在氣態、兩個水( $\text{H}_2\text{O}$ )催化下進行(Figure 4.4.3), 則上述的第一反應能障 (TS1) 會降至 43.0 kcal/mol, 第二反應能障 (TS2) 會降至 -0.1 kcal/mol, 使得反應在水的幫助之下更容易進行。

接著使用氨( $\text{NH}_3$ )當催化劑。此反應下若在氣態、一個氨( $\text{NH}_3$ )催化下進行,則上述的第一反應能障 (TS1) 會降至 36.4 kcal/mol, 第二反應能障 (TS2) 會降至 -10.4 kcal/mol, 由 Figure 4.4.4 中可看出由於氨分子成為 TS1 & TS2 質子轉移的媒介; 若在氣態、兩個氨( $\text{NH}_3$ )催化下進行(Figure 4.4.5), 則上述的第一反應能障 (TS1) 會降至 29.9 kcal/mol, 第二反應能障 (TS2) 會降至 -4.0 kcal/mol, 使得反應在氨的幫助之下更容易進行。

最後我們觀察在 MP2/6-311+G(d,p) 理論方法下, 使用兩個氨( $\text{NH}_3$ )進行催化反應, 可以使第一反應能障 (TS1)降至最低, 約 29.9 kcal/mol, 使 formose reaction 第二步反應可能反應機制 glycolaldehyde ( $\text{COHCH}_2\text{OH}$ )  $\leftrightarrow$  1,2-ethenediol ( $\text{CHOHCHOH}$ ) +  $\text{CH}_2\text{O} \rightarrow$  dihydroacetone ( $\text{CH}_2\text{OHCOC}_2\text{OH}$ ), 最容易進行。

#### 4.3.4.1 glycolaldehyde 經由 1,2-ethenediol 合成 glyceraldehyde 的結

#### 構比較

在上述的討論中我們從能量角度來看，formose reaction 第二步可能反應機制  $\text{COHCH}_2\text{OH}$  ( glycolaldehyde ) $\leftrightarrow$   $\text{CHOHCHOH}$

$(1,2\text{-ethenediol}) + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{COHCH}_2\text{OHCH}_2\text{OH}$  ( glyceraldehyde )在有

催化的情況下都具有較低的反應能障。在此我們以結構的觀點來探討

加入水(Water,  $\text{H}_2\text{O}$ ) 與氨(Ammonia,  $\text{NH}_3$ ) 當催化劑是如何降低反

應能障。詳細的過渡狀態結構資訊可參照 Figure 4.4.1~ Figure

4.4.5 。

在氣態、未經催化的條件下，從 TS1 結構，如 Figure 4.4.1 所示，可以看到 glycolaldehyde 上的質子需拉長 1.482 Å 才可以把質子轉移至 glycolaldehyde 上的 C=O 鍵，產生 OH 鍵，形成  $\text{CHOHCHOH}$  (1,2-ethenediol)，接著找到 1,2-ethenediol 與甲醛的 C-C 鍵長 1.693 Å TS2 結構，如 Figure 4.4.1 所示，形成 glyceraldehyde。

在一個水( $\text{H}_2\text{O}$ )催化下，如 Figure 4.4.2 所示，glycolaldehyde 上的質子需要拉長 1.537 Å，而  $\text{H}_2\text{O}$  的 OH 鍵也只需拉長至 1.057 Å，就可以產生質子轉移至 glycolaldehyde 上的 C=O 鍵，形成 OH 鍵，到達過渡狀態(TS1)，形成 1,2-ethenediol，接著 1,2-ethenediol 的質子



需要拉長  $1.119 \text{ \AA}$ ，而且  $\text{H}_2\text{O}$  的 OH 鍵也只需拉長至  $1.046 \text{ \AA}$  就可以產生質子轉移至甲醛上的 C=O 鍵，產生 OH 鍵，形成 glyceraldehyde。

在兩個水 ( $\text{H}_2\text{O}$ ) 催化下，如 Figure 4.4.3 所示，glycolaldehyde 上的質子需要拉長  $1.602 \text{ \AA}$ ，而兩個  $\text{H}_2\text{O}$  的 OH 鍵也只需各拉長至  $1.093 \text{ \AA}$  及  $1.053 \text{ \AA}$ ，就可以產生質子轉移至 glycolaldehyde 上的 C=O 鍵，形成 OH 鍵，到達過渡狀態 (TS1)，形成 1,2-ethenediol，接著 1,2-ethenediol 的質子需要拉長  $1.052 \text{ \AA}$ ，且  $\text{H}_2\text{O}$  的 OH 鍵也只需各拉長至  $1.298 \text{ \AA}$  與  $1.256 \text{ \AA}$  就可以產生質子轉移至甲醛上的 C=O 鍵，產生 OH 鍵，形成 glyceraldehyde。在兩個水 ( $\text{H}_2\text{O}$ ) 當催化劑時，催化劑鍵角的角度變化也沒有一個水 ( $\text{H}_2\text{O}$ ) 催化下來的大，於是在兩個水 ( $\text{H}_2\text{O}$ ) 催化下，反應能障下降更多。

由鍵長與鍵角的變化可知加入  $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NH}_3$  當催化劑可藉由減少高能量的形變來幫助質子轉移來降低反應能障，使反應更容易進行。

formose reaction 第二步可能反應機制  $\text{COHCH}_2\text{OH}$

$(\text{glycolaldehyde}) \leftrightarrow \text{CHOHCHOH} (1,2\text{-ethenediol}) + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow$

$\text{COHCH}_2\text{OHCH}_2\text{OH}$  (glyceraldehyde) 在水溶液 (PCM model) 下的結構與在氣態下的結構類似。

## 4.4 結論

在我們的目前的計算結果可以看到分別用 MP2 與 B3LYP 理論搭配 6-311+G(d,p) 的基底函數，在氣態或水溶液的 Formose reaction 中，不管在反應能障或是過渡態的結構，兩者理論方法結果並沒有相差太多。

Formose reaction 中的第一步反應能障 (反應速率決定步驟)在 MP2/6-311+G(d,p) 理論方法、氣態下，用兩個氨( $\text{NH}_3$ )進行催化反應，可以使反應能障下降最多，降至 41.5 kcal/mol；在水溶液下，反應能障降至 39.7 kcal/mol。

在 CCSD(T)/aug-cc-pVTZ//MP2/6-311+G(d,p) 理論方法下使用兩個氨( $\text{NH}_3$ )進行催化反應在氣態下，可以使反應能障降至 40.7 kcal/mol；在水溶液下，反應能障降至 38.4 kcal/mol，使反應最容易進行。

對於整個 Formose reaction 反應機制而言，使用兩個氨( $\text{NH}_3$ )進行催化反應，在每一部反應中皆會使反應能障下降最多，使反應最容易進行。如果在水溶液的條件下可以使整體 Formose reaction 的反應能障再下降 3~5 kcal/mol，用 CCSD(T)/ aug-cc-pVTZ 單點能量結果也跟著下降 1~5 kcal/mol。

## 4.5 參考文獻

1. Rauchfuss, H. *Chemical Evolution and the Origin of Life*; Springer, **2008**.
2. Saladino, R.; Crestini, C.; Pino, S.; Costanzo, G.; Mauro, E. D. *Physics of Life Reviews* **2012**, *9*, 84.
3. Strecker, A. *Ann. Chem. Pharm.* **1850**, *75*, 27.
4. Miller, S. L. *Science* **1953**, *117*, 528.
5. Orgel; L. E.; Lohrmann, R. *Acc. Chem. Res.* **1974**, *7*, 368
6. Shevlin, P. B.; McPherson, D. W.; Meliud, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 488.
7. Arnaud, R.; Adamo, C.; Cossi, M.; Milet, A.; Vallee, Y.; Barone, V. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 324.
8. Roy, D.; Najafian, K.; Schleyer, P. v. R. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2007**, *104*, 17272.
9. Butlerov, A. eher einige Derivate des Iodmethylen. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1859**, *111*, 242.
10. Breslow, R. *Tetrahedron Lett.* **1959**, 22.
11. Mizuno, T.; Weiss, A. H. *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.* **1974**, *29*, 173.
12. Cleaves, H. J. The prebiotic geochemistry of formaldehyde. *Precambrian Res.* **2008**, *164*, 111–118.
13. Kua, J.; Avila, J.E.; Lee, C.G.; Smith, W.D. *J. Phys. Chem. A* **2013**, *117*, 12658.
14. Simakov, A.; Sekiguchi, O.; Bunkan, A. J. C.; Uggerud, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 20816.
15. Hein, J. E.; Blackmond, D. G. *Accounts of Chemical Research*, **2012**, *45*, 2045.
16. Sekiguchi, O.; Einar Uggerud. *J. Phys. Chem. A* **2013**, *117*, 11293.

17. Tannor, D. J.; Marten, B.; Murphy, R.; Friesner, R. A.; Sitkoff, D.; Nicholls, A.; Honig, B.; Ringnalda, M.; Goddard, W. A., III. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 11875.
18. Marten, B.; Kim, K.; Cortis, C.; Friesner, R. A.; Murphy, R. B.; Ringnalda, M. N.; Sitkoff, D.; Honig, B. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 11775.
19. Krishnan, R.; Binkley, J. S.; Seeger, R.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 650.
20. Curtiss, L. A.; McGrath, M. P.; Blandeau, J-P.; Davis, N. E.; Binning, R. C.; Radom, L., Jr. *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 6104.
21. Møller, C.; Plesset, M. S. *Phys. Rev.* **1934**, *46*, 618.
22. Frisch, E.; Frisch, M.J.; Clementa, F.R.; Trucks, G.W. *Gaussian 09 User's Reference*: Ed.; Gaussian, Inc.: Wallingford, 2009, pp256.
23. Pople, J. A.; HeadGordon, M.; Raghavachari, K. *J. Chem. Phys.* **1987**, *87*, 5968.
24. Gaussian 09, Revision D.1, Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., Scalmani, G., Barone, V., Mennucci, B., Petersson, G. A., Nakatsuji, H., Caricato, M., Li, X., Hratchian, H. P., Izmaylov, A. F., Bloino, J., Zheng, G., Sonnenberg, J. L., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Vreven, T., Montgomery, Jr., J. A., Peralta, J. E., Ogliaro, F., Bearpark, M., Heyd, J. J., Brothers, E., Kudin, K. N., Staroverov, V. N., Kobayashi, R., Normand, J., Raghavachari, K., Rendell, A., Burant, J. C. Iyengar, S. S. Tomasi, J. Cossi, M. Rega, Millam, N. J., Klene, M. Knox, J. E., Cross, J. B., Bakken, V., Adamo, C., Jaramillo, J., Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. Martin, R. L., Morokuma, K., Zakrzewski, V. G., Voth, G. A., Salvador, P., Dannenberg, J. J., Dapprich, S., Daniels, A. D., Farkas, O., Foresman, J. B., Ortiz, J. V., Cioslowski, J., and Fox, D. J., Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.

## 4.6 Tables and Figures

**Table 4.1.1** 在氣態，以 MP2/6-311+G(d,p) 方法下計算  $\text{CH}_2\text{O} + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{COHCH}_2\text{OH}$  相對能量，並與  $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NH}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{OH}$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_2$  催化相對能量<sup>a</sup> (in kcal/mol)

MP2/6-311+G(d,p)	formaldehyde	TS	glycolaldehyde
uncatalyzed in gas phase	0.0	79.0	-24.5
one $\text{H}_2\text{O}$ catalyzed in gas phase	0.0	61.2	-19.5
two $\text{H}_2\text{O}$ catalyzed in gas phase	0.0	55.4	-22.8
one $\text{NH}_3$ catalyzed in gas phase	0.0	48.6	-23.3
two $\text{NH}_3$ catalyzed in gas phase	0.0	41.5	-26.4
one $\text{CH}_3\text{OH}$ catalyzed in gas phase	0.0	57.0	-19.9
two $\text{CH}_3\text{OH}$ catalyzed in gas phase	0.0	48.7	-24.3
one $\text{CH}_3\text{NH}_2$ catalyzed in gas phase	0.0	45.3	-23.9
two $\text{CH}_3\text{NH}_2$ catalyzed in gas phase	0.0	42.1	

<sup>a</sup> 未包含零點能量校之 Born-Oppenheimer energies.

**Table 4.1.2** 在水溶液，以 MP2/6-311+G(d,p) 方法下計算  $\text{CH}_2\text{O} + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{COHCH}_2\text{OH}$  相對能量，並與  $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NH}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{OH}$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_2$  催化相對能量<sup>a</sup> (in kcal/mol)

MP2/6-311+G(d,p)	formaldehyde	TS	glycolaldehyde
uncatalyzed in water phase (PCM)	0.0	76.4	-23.3
one $\text{H}_2\text{O}$ catalyzed in water phase (PCM)	0.0	58.2	-21.4
two $\text{H}_2\text{O}$ catalyzed in water phase (PCM)	0.0	51.2	-24.5
one $\text{NH}_3$ catalyzed in water phase (PCM)	0.0	40.4	-26.5
two $\text{NH}_3$ catalyzed in water phase (PCM)	0.0	39.7	-28.7
one $\text{CH}_3\text{OH}$ catalyzed in water phase (PCM)			
two $\text{CH}_3\text{OH}$ catalyzed in water phase (PCM)			
one $\text{CH}_3\text{NH}_2$ catalyzed in water phase (PCM)			
two $\text{CH}_3\text{NH}_2$ catalyzed in water phase (PCM)			

<sup>a</sup> 未包含零點能量校之 Born-Oppenheimer energies.

**Table 4.1.3** 在氣態，以不同理論方法下計算  $\text{CH}_2\text{O} + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{COHCH}_2\text{OH}$  相對能量<sup>a</sup> (in kcal/mol)

uncatalyzed in gas phase	formaldehyde	TS	glycolaldehyde
MP2/6-311+G(d,p)	0.0	79.0	-24.5
B3LYP/6-311+G(d,p)	0.0	76.3	-23.3
CCSD(T)/aptz//MP2/6-311+G(d,p)	0.0	76.4	-26.7
CCSD(T)/aptz//B3LYP/6-311+G(d,p)	0.0	76.2	-26.8

**Table 4.1.4** 在水溶液，以不同理論方法下計算  $\text{CH}_2\text{O} + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{COHCH}_2\text{OH}$  相對能量<sup>a</sup> (in kcal/mol)

uncatalyzed in water phase (PCM)	formaldehyde	TS	glycolaldehyde
MP2/6-311+G(d,p)	0.0	76.4	-23.3
B3LYP/6-311+G(d,p)	0.0	74.7	-21.6
CCSD(T)/aptz//MP2/6-311+G(d,p)	0.0	74.5	-25.0
CCSD(T)/aptz//B3LYP/6-311+G(d,p)	0.0	74.3	-25.1

**Table 4.1.5** 在氣態，以不同理論方法下計算  $\text{CH}_2\text{O} + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{COHCH}_2\text{OH}$  相對能量，並用 1 個  $\text{H}_2\text{O}$  催化相對能量<sup>a</sup> (in kcal/mol)

one $\text{H}_2\text{O}$ catalyzed in gas phase	formaldehyde	TS	glycolaldehyde
MP2/6-311+G(d,p)	0.0	61.2	-19.5
B3LYP/6-311+G(d,p)	0.0	55.3	-17.8
CCSD(T)/aptz//MP2/6-311+G(d,p)	0.0	59.1	-20.1
CCSD(T)/aptz//B3LYP/6-311+G(d,p)	0.0	56.7	-20.3

**Table 4.1.6** 在水溶液，以不同理論方法下計算  $\text{CH}_2\text{O} + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{COHCH}_2\text{OH}$  相對能量，並用 1 個  $\text{H}_2\text{O}$  催化相對能量<sup>a</sup> (in kcal/mol)

one $\text{H}_2\text{O}$ catalyzed in water phase (PCM)	formaldehyde	TS	glycolaldehyde
MP2/6-311+G(d,p)	0.0	58.2	-21.4
B3LYP/6-311+G(d,p)	0.0	54.6	-19.9
CCSD(T)/aptz//MP2/6-311+G(d,p)	0.0	57.8	-21.2
CCSD(T)/aptz//B3LYP/6-311+G(d,p)	0.0	62.4	-21.1

<sup>a</sup> 未包含零點能量校之 Born-Oppenheimer energies.

**Table 4.1.7** 在氣態，以不同理論方法下計算  $\text{CH}_2\text{O} + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{COHCH}_2\text{OH}$  相對能量，並使用 2 個  $\text{H}_2\text{O}$  催化相對能量<sup>a</sup> (in kcal/mol)

two $\text{H}_2\text{O}$ catalyzed in gas phase	formaldehyde	TS	glycolaldehyde
MP2/6-311+G(d,p)	0.0	55.4	-22.8
B3LYP/6-311+G(d,p)	0.0	50.8	-22.2
CCSD(T)/aptz//MP2/6-311+G(d,p)	0.0	54.0	-23.5
CCSD(T)/aptz//B3LYP/6-311+G(d,p)	0.0	50.1	-25.0

**Table 4.1.8** 在水溶液，以不同理論方法下計算  $\text{CH}_2\text{O} + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{COHCH}_2\text{OH}$  相對能量，並使用 2 個  $\text{H}_2\text{O}$  催化相對能量<sup>a</sup> (in kcal/mol)

two $\text{H}_2\text{O}$ catalyzed in water phase (PCM)	formaldehyde	TS	glycolaldehyde
MP2/6-311+G(d,p)	0.0	51.2	-24.5
B3LYP/6-311+G(d,p)	0.0	47.0	-23.4
CCSD(T)/aptz//MP2/6-311+G(d,p)	0.0	49.9	-25.2
CCSD(T)/aptz//B3LYP/6-311+G(d,p)	0.0	47.1	-25.5

**Table 4.1.9** 在氣態，以不同理論方法下計算  $\text{CH}_2\text{O} + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{COHCH}_2\text{OH}$  相對能量，並使用 1 個  $\text{NH}_3$  催化相對能量<sup>a</sup> (in kcal/mol)

one $\text{NH}_3$ catalyzed in gas phase	formaldehyde	TS	glycolaldehyde
MP2/6-311+G(d,p)	0.0	48.6	-23.3
B3LYP/6-311+G(d,p)	0.0	44.2	-21.2
CCSD(T)/aptz//MP2/6-311+G(d,p)	0.0	49.7	-24.0
CCSD(T)/aptz//B3LYP/6-311+G(d,p)	0.0	46.6	-22.9

**Table 4.1.10** 在水溶液，以不同理論方法下計算  $\text{CH}_2\text{O} + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{COHCH}_2\text{OH}$  相對能量，並使用 1 個  $\text{NH}_3$  催化相對能量<sup>a</sup> (in kcal/mol)

one $\text{NH}_3$ catalyzed in water phase (PCM)	formaldehyde	TS	glycolaldehyde
MP2/6-311+G(d,p)	0.0	40.4	-26.5
B3LYP/6-311+G(d,p)	0.0	34.4	-26.0
CCSD(T)/aptz//MP2/6-311+G(d,p)	0.0	41.3	-26.6
CCSD(T)/aptz//B3LYP/6-311+G(d,p)	0.0	37.1	-28.4

<sup>a</sup> 未包含零點能量校之 Born-Oppenheimer energies.



**Table 4.1.11** 在氣態，以不同理論方法下計算  $\text{CH}_2\text{O} + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{COHCH}_2\text{OH}$  相對能量，並使用 2 個  $\text{NH}_3$  催化相對能量 <sup>a</sup> (in kcal/mol)

two $\text{NH}_3$ catalyzed in gas phase	formaldehyde	TS	glycolaldehyde
MP2/6-311+G(d,p)	0.0	41.5	-26.4
B3LYP/6-311+G(d,p)	0.0	36.7	-24.6
CCSD(T)/aptz//MP2/6-311+G(d,p)	0.0	40.7	-24.2
CCSD(T)/aptz//B3LYP/6-311+G(d,p)	0.0	34.1	-25.1

**Table 4.1.12** 在水溶液，以不同理論方法下計算  $\text{CH}_2\text{O} + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{COHCH}_2\text{OH}$  相對能量，並使用 2 個  $\text{NH}_3$  催化相對能量 <sup>a</sup> (in kcal/mol)

two $\text{NH}_3$ catalyzed in water phase (PCM)	formaldehyde	TS	glycolaldehyde
MP2/6-311+G(d,p)	0.0	39.7	-28.7
B3LYP/6-311+G(d,p)	0.0	31.3	-26.9
CCSD(T)/aptz//MP2/6-311+G(d,p)	0.0	38.4	-27.4
CCSD(T)/aptz//B3LYP/6-311+G(d,p)	0.0	35.7	-27.8

**Table 4.1.13** 在氣態，以不同理論方法下計算  $\text{CH}_2\text{O} + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{COHCH}_2\text{OH}$  相對能量，並使用 1 個  $\text{CH}_3\text{OH}$  催化相對能量 <sup>a</sup> (in kcal/mol)

one $\text{CH}_3\text{OH}$ catalyzed in gas phase	formaldehyde	TS	glycolaldehyde
MP2/6-311+G(d,p)	0.0	57.0	-19.9
B3LYP/6-311+G(d,p)	0.0	53.9	-17.7
CCSD(T)/aptz//MP2/6-311+G(d,p)	0.0		
CCSD(T)/aptz//B3LYP/6-311+G(d,p)	0.0		

**Table 4.1.14** 在氣態，以不同理論方法下計算  $\text{CH}_2\text{O} + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{COHCH}_2\text{OH}$  相對能量，並使用 2 個  $\text{CH}_3\text{OH}$  催化相對能量 <sup>a</sup> (in kcal/mol)

two $\text{CH}_3\text{OH}$ catalyzed in gas phase	formaldehyde	TS	glycolaldehyde
MP2/6-311+G(d,p)	0.0	48.7	-24.3
B3LYP/6-311+G(d,p)	0.0	47.7	-22.5
CCSD(T)/aptz//MP2/6-311+G(d,p)	0.0		
CCSD(T)/aptz//B3LYP/6-311+G(d,p)	0.0		

<sup>a</sup> 未包含零點能量校之 Born-Oppenheimer energies.



**Table 4.1.15** 在氣態，以不同理論方法下計算  $\text{CH}_2\text{O} + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{COHCH}_2\text{OH}$  相對能量，並使用 1 個  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  催化相對能量<sup>a</sup> (in kcal/mol)

one $\text{CH}_3\text{NH}_2$ catalyzed in gas phase	formaldehyde	TS	glycolaldehyde
MP2/6-311+G(d,p)	0.0	45.3	-23.9
B3LYP/6-311+G(d,p)	0.0	41.3	-22.1
CCSD(T)/aptz//MP2/6-311+G(d,p)	0.0		
CCSD(T)/aptz//B3LYP/6-311+G(d,p)	0.0		

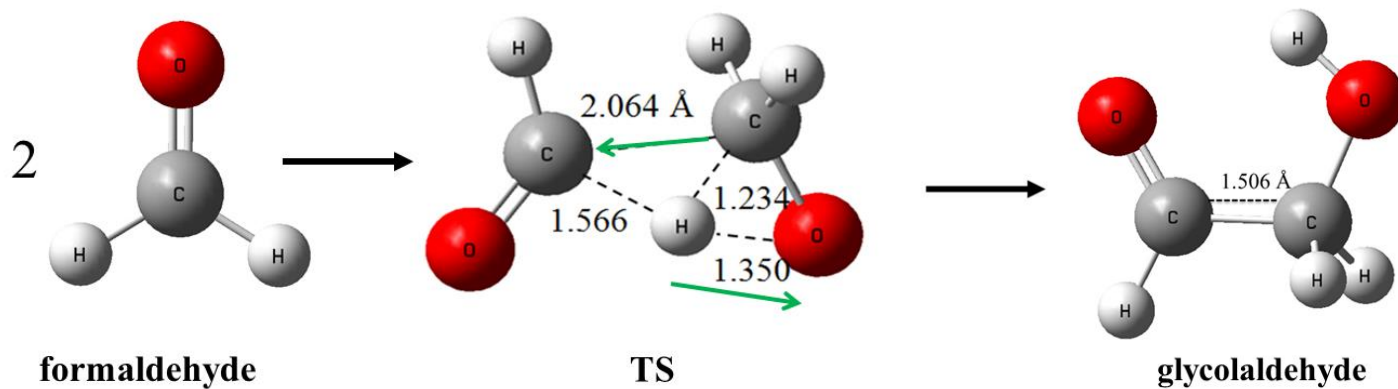
<sup>a</sup> 未包含零點能量校之 Born-Oppenheimer energies.

**Table 4.1.16** 在氣態，以不同理論方法下計算  $\text{CH}_2\text{O} + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{COHCH}_2\text{OH}$  相對能量，並使用 2 個  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  催化相對能量<sup>a</sup> (in kcal/mol)

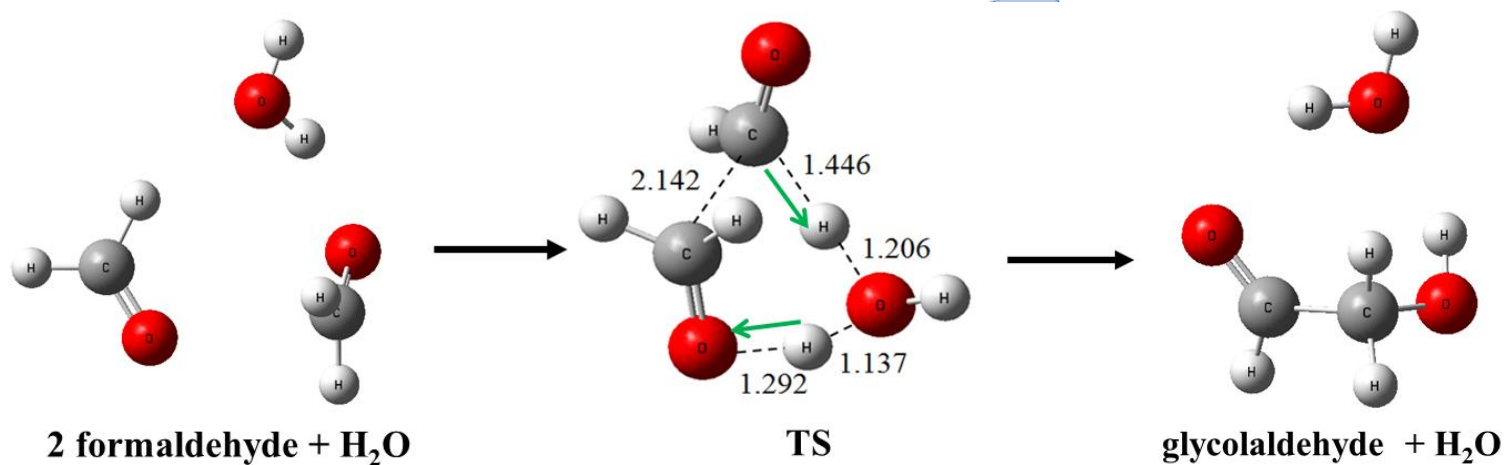
two $\text{CH}_3\text{NH}_2$ catalyzed in gas phase	formaldehyde	TS	glycolaldehyde
MP2/6-311+G(d,p)	0.0	42.1	
B3LYP/6-311+G(d,p)	0.0	31.9	
CCSD(T)/aptz//MP2/6-311+G(d,p)	0.0		
CCSD(T)/aptz//B3LYP/6-311+G(d,p)	0.0		

<sup>a</sup> 未包含零點能量校之 Born-Oppenheimer energies.

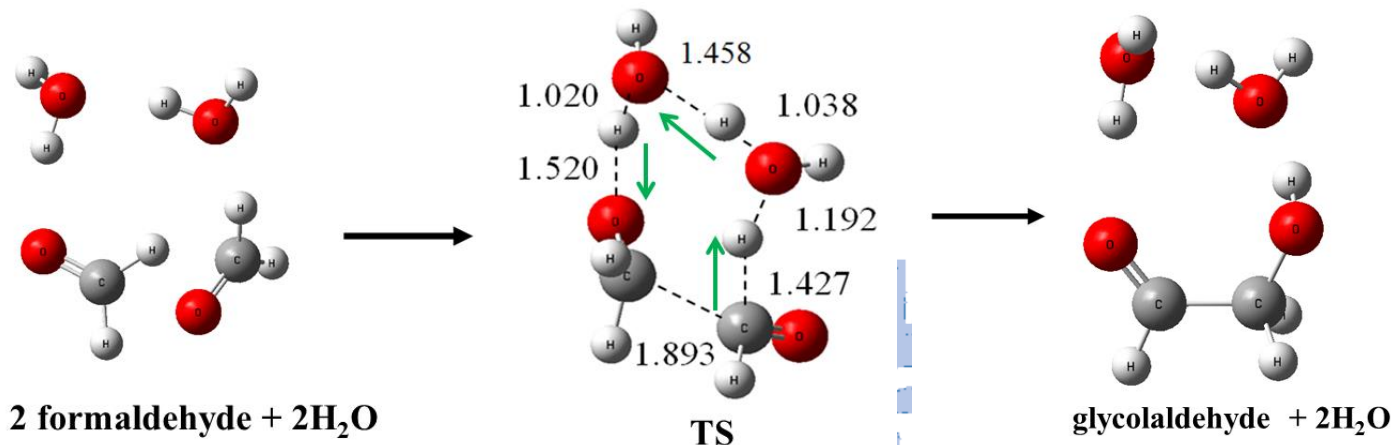
**Figure 4.1.1** 在氣態，以 MP2/6-311+G(d,p) 方法下計算  $\text{CH}_2\text{O} + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{COHCH}_2\text{OH}$  未經催化下結構最佳化，單位：鍵長(Å)；鍵角 (degree)



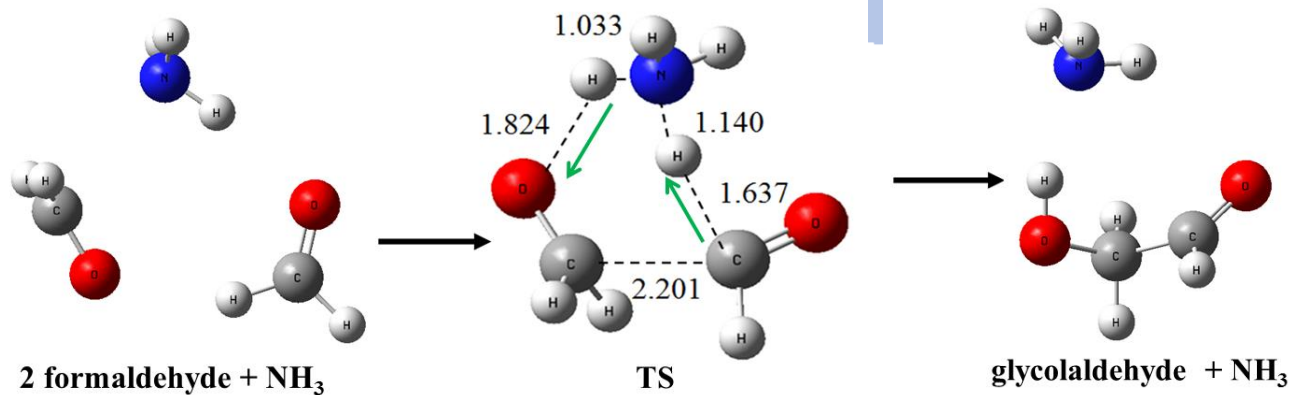
**Figure 4.1.2** 在氣態，以 MP2/6-311+G(d,p)方法下計算  $\text{CH}_2\text{O} + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{COHCH}_2\text{OH}$  經 1 個  $\text{H}_2\text{O}$  催化下結構最佳化，單位：鍵長(Å)；鍵角 (degree)



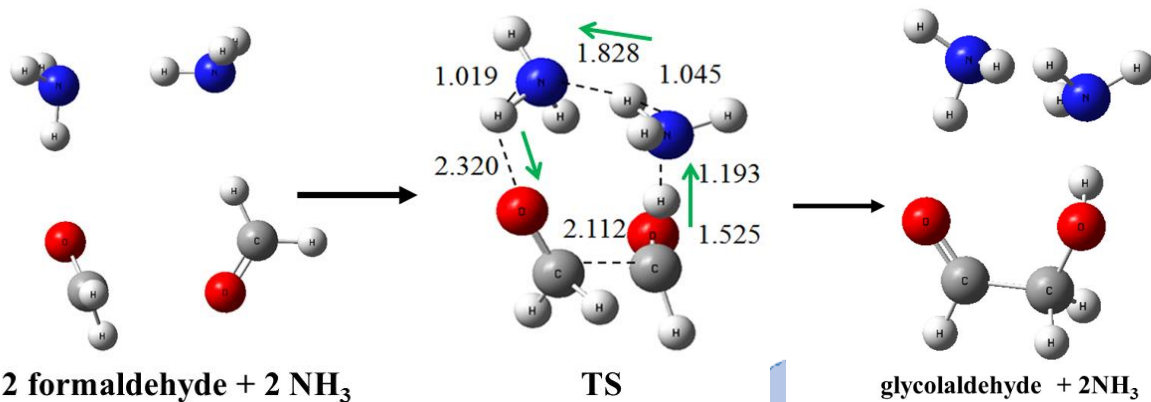
**Figure 4.1.3** 在氣態，以 MP2/6-311+G(d,p)方法下計算  $\text{CH}_2\text{O} + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{COHCH}_2\text{OH}$  經 2 個  $\text{H}_2\text{O}$  催化下結構最佳化，單位：鍵長(Å) ；  
鍵角 (degree)



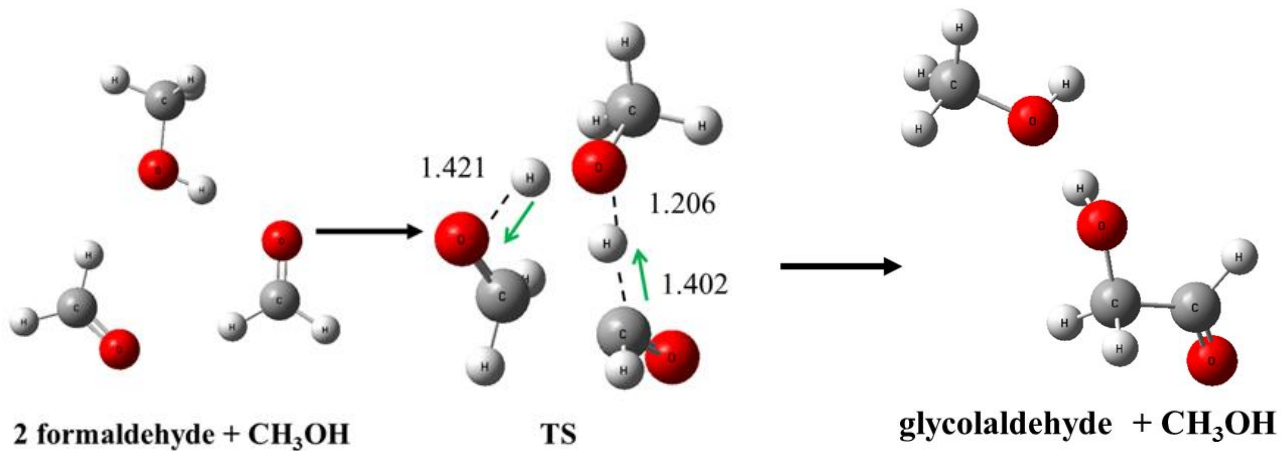
**Figure 4.1.4** 在氣態，以 MP2/6-311+G(d,p)方法下計算  $\text{CH}_2\text{O} + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{COHCH}_2\text{OH}$  經 1 個  $\text{NH}_3$  催化下結構最佳化，單位：鍵長(Å) ；  
鍵角 (degree)



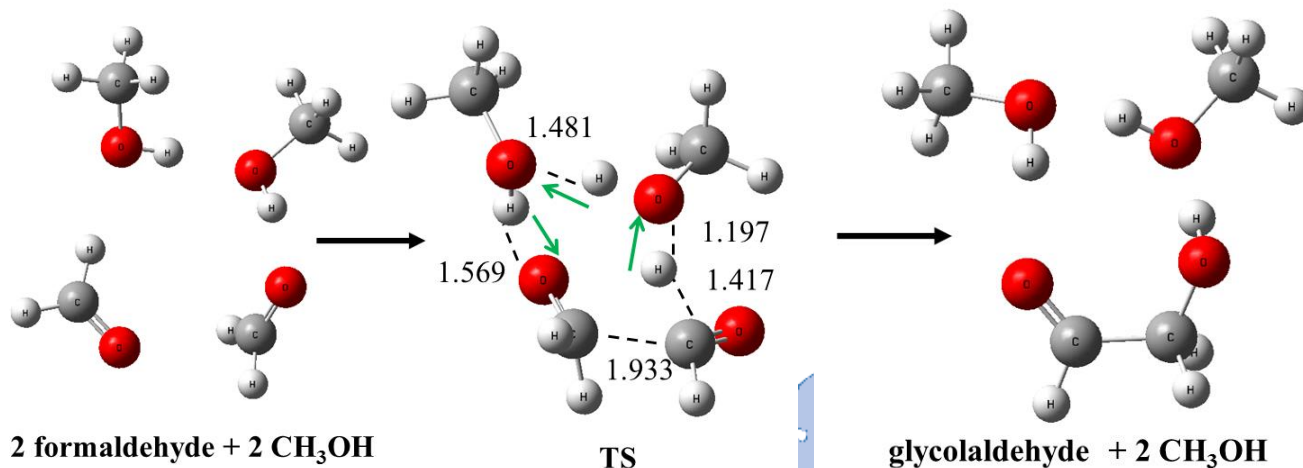
**Figure 4.1.5** 在氣態，以 MP2/6-311+G(d,p)方法下計算  $\text{CH}_2\text{O} + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{COHCH}_2\text{OH}$  經 2 個  $\text{NH}_3$  催化下結構最佳化，單位：鍵長(Å)；鍵角 (degree)



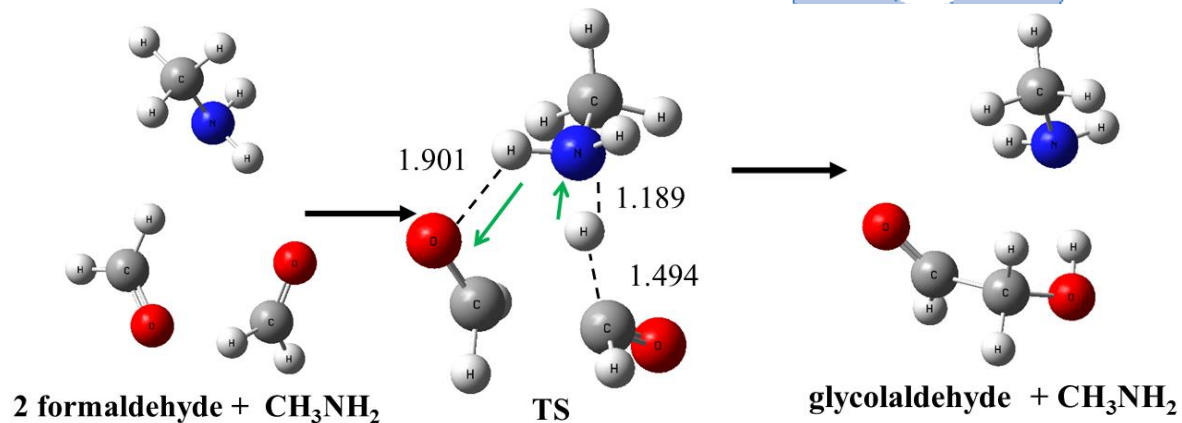
**Figure 4.1.6** 在氣態，以 MP2/6-311+G(d,p)方法下計算  $\text{CH}_2\text{O} + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{COHCH}_2\text{OH}$  經 1 個  $\text{CH}_3\text{OH}$  催化下結構最佳化，單位：鍵長(Å)；鍵角 (degree)



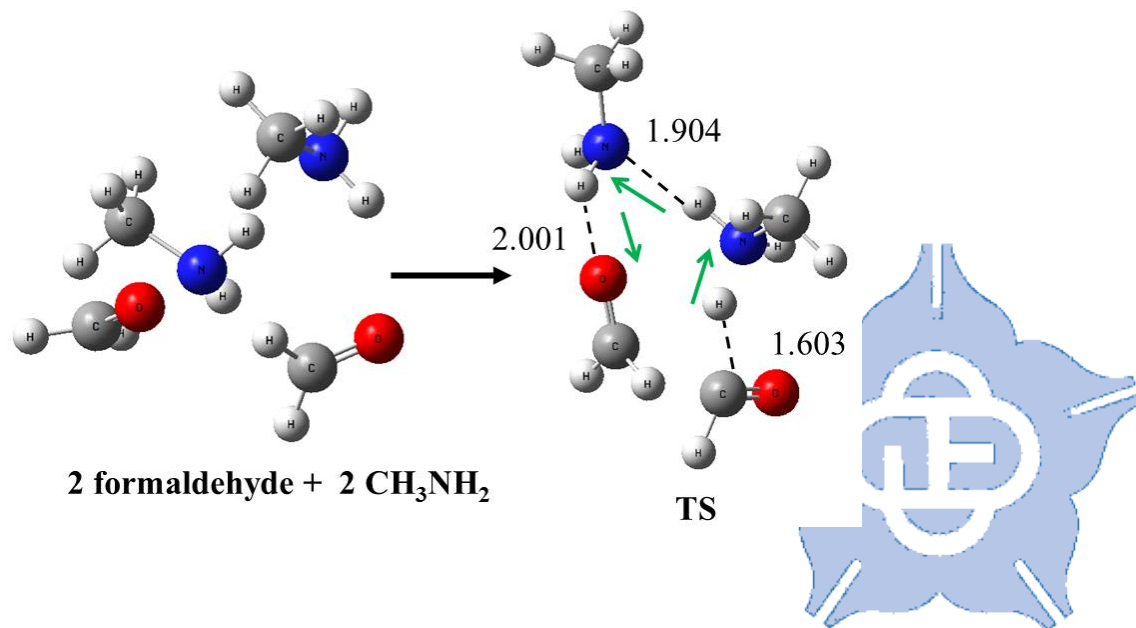
**Figure 4.1.7** 在氣態，以 MP2/6-311+G(d,p)方法下計算  $\text{CH}_2\text{O} + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{COHCH}_2\text{OH}$  經 2 個  $\text{CH}_3\text{OH}$  催化下結構最佳化，單位: 鍵長 (Å) ; 鍵角 (degree)



**Figure 4.1.8** 在氣態，以 MP2/6-311+G(d,p)方法下計算  $\text{CH}_2\text{O} + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{COHCH}_2\text{OH}$  經 1 個  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  催化下結構最佳化，單位: 鍵長 (Å) ; 鍵角 (degree)



**Figure 4.1.9** 在氣態，以 MP2/6-311+G(d,p)方法下計算  $\text{CH}_2\text{O} + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{COHCH}_2\text{OH}$  經 2 個  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  催化下結構最佳化，單位：鍵長 (Å)；鍵角 (degree)



**Table 4.2.1** 在氣態，以 MP2/6-311+G(d,p) 方法下計算 COHCH<sub>2</sub>OH + CH<sub>2</sub>O → COHCH<sub>2</sub>OHCH<sub>2</sub>OH 相對能量，並與 H<sub>2</sub>O、NH<sub>3</sub> 催化相對能量<sup>a</sup> (in kcal/mol)

MP2/6-311+G(d,p)	glycolaldehyde	TS	glyceraldehyde
uncatalyzed in gas phase	-24.5	50.7	-44.9
one H <sub>2</sub> O catalyzed in gas phase	-19.5	53.5	-44.8
two H <sub>2</sub> O catalyzed in gas phase	-22.8	33.6	-45.4
one NH <sub>3</sub> catalyzed in gas phase	-23.3	21.5	-48.0
two NH <sub>3</sub> catalyzed in gas phase	-26.4	13.8	-49.9

<sup>a</sup> 未包含零點能量校之 Born-Oppenheimer energies.

**Table 4.2.2** 在水溶液，以 MP2/6-311+G(d,p) 方法下計算 COHCH<sub>2</sub>OH + CH<sub>2</sub>O → COHCH<sub>2</sub>OHCH<sub>2</sub>OH 相對能量，並與 H<sub>2</sub>O、NH<sub>3</sub> 催化相對能量<sup>a</sup> (in kcal/mol)

MP2/6-311+G(d,p)	glycolaldehyde	TS	glyceraldehyde
uncatalyzed in water phase (PCM)	-23.3	52.1	-40.2
one H <sub>2</sub> O catalyzed in water phase (PCM)	-21.4	35.4	-43.8
two H <sub>2</sub> O catalyzed in water phase (PCM)	-24.5	28.6	-45.4
one NH <sub>3</sub> catalyzed in water phase (PCM)	-26.5	17.6	-48.7
two NH <sub>3</sub> catalyzed in water phase (PCM)	-28.7		-79.9

<sup>a</sup> 未包含零點能量校之 Born-Oppenheimer energies.

**Table 4.2.3** 在氣態，以不同理論方法下計算  $\text{COHCH}_2\text{OH} + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{COHCH}_2\text{OHCH}_2\text{OH}$  相對能量<sup>a</sup> (in kcal/mol)

uncatalyzed in gas phase	glycolaldehyde	TS	glyceraldehyde
MP2/6-311+G(d,p)	-24.5	50.7	-44.9
B3LYP/6-311+G(d,p)	-23.3	53.1	-38.8
CCSD(T)/aptz//MP2/6-311+G(d,p)	-26.7	45.1	-46.8
CCSD(T)/aptz//B3LYP/6-311+G(d,p)	-26.8	47.5	-40.5

**Table 4.2.4** 在水溶液，以不同理論方法下計算  $\text{COHCH}_2\text{OH} + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{COHCH}_2\text{OHCH}_2\text{OH}$  相對能量<sup>a</sup> (in kcal/mol)

uncatalyzed in water phase (PCM)	glycolaldehyde	TS	glyceraldehyde
MP2/6-311+G(d,p)	-23.3	52.1	-40.2
B3LYP/6-311+G(d,p)	-21.6	55.9	-34.0
CCSD(T)/aptz//MP2/6-311+G(d,p)	-25.0	49.7	-41.7
CCSD(T)/aptz//B3LYP/6-311+G(d,p)	-25.1	49.8	-43.2

**Table 4.2.5** 在氣態，以不同理論方法下計算  $\text{COHCH}_2\text{OH} + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{COHCH}_2\text{OHCH}_2\text{OH}$  相對能量，並用 1 個  $\text{H}_2\text{O}$  催化相對能量<sup>a</sup> (in kcal/mol)

one $\text{H}_2\text{O}$ catalyzed in gas phase	glycolaldehyde	TS	glyceraldehyde
MP2/6-311+G(d,p)	-19.5	53.5	-44.8
B3LYP/6-311+G(d,p)	-17.8	38.2	-38.4
CCSD(T)/aptz//MP2/6-311+G(d,p)	-20.1	36.2	-42.7
CCSD(T)/aptz//B3LYP/6-311+G(d,p)	-20.3	36.4	-40.4

**Table 4.2.6** 在水溶液，以不同理論方法下計算  $\text{COHCH}_2\text{OH} + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{COHCH}_2\text{OHCH}_2\text{OH}$  相對能量，並用 1 個  $\text{H}_2\text{O}$  催化相對能量<sup>a</sup> (in kcal/mol)

one $\text{H}_2\text{O}$ catalyzed in water phase (PCM)	glycolaldehyde	TS	glyceraldehyde
MP2/6-311+G(d,p)	-21.4	35.4	-43.8
B3LYP/6-311+G(d,p)	-19.9	36.4	-36.2
CCSD(T)/aptz//MP2/6-311+G(d,p)	-21.2	33.4	-44.1
CCSD(T)/aptz//B3LYP/6-311+G(d,p)	-21.1	33.9	-38.4

<sup>a</sup> 未包含零點能量校之 Born-Oppenheimer energies.



**Table 4.2.7** 在氣態，以不同理論方法下計算  $\text{COHCH}_2\text{OH} + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{COHCH}_2\text{OHCH}_2\text{OH}$  相對能量，並用 2 個  $\text{H}_2\text{O}$  催化相對能量<sup>a</sup> (in kcal/mol)

two H <sub>2</sub> O catalyzed in gas phase	glycolaldehyde	TS	glyceraldehyde
MP2/6-311+G(d,p)	-22.8	33.6	-45.4
B3LYP/6-311+G(d,p)	-22.2	32.9	-39.2
CCSD(T)/aptz//MP2/6-311+G(d,p)	-23.5		
CCSD(T)/aptz//B3LYP/6-311+G(d,p)	-25.0		

**Table 4.2.8** 在水溶液，以不同理論方法下計算  $\text{COHCH}_2\text{OH} + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{COHCH}_2\text{OHCH}_2\text{OH}$  相對能量，並用 2 個  $\text{H}_2\text{O}$  催化相對能量<sup>a</sup> (in kcal/mol)

two H <sub>2</sub> O catalyzed in water phase (PCM)	glycolaldehyde	TS	glyceraldehyde
MP2/6-311+G(d,p)	-24.5	28.6	-45.4
B3LYP/6-311+G(d,p)	-23.4	30.4	-37.9
CCSD(T)/aptz//MP2/6-311+G(d,p)	-25.2		
CCSD(T)/aptz//B3LYP/6-311+G(d,p)	-25.5		

**Table 4.2.9** 在氣態，以不同理論方法下計算  $\text{COHCH}_2\text{OH} + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{COHCH}_2\text{OHCH}_2\text{OH}$  相對能量，並使用 1 個  $\text{NH}_3$  催化相對能量<sup>a</sup> (in kcal/mol)

one NH <sub>3</sub> catalyzed in gas phase	glycolaldehyde	TS	glyceraldehyde
MP2/6-311+G(d,p)	-23.3	21.5	-48.0
B3LYP/6-311+G(d,p)	-21.2	25.2	-40.4
CCSD(T)/aptz//MP2/6-311+G(d,p)	-24.0		
CCSD(T)/aptz//B3LYP/6-311+G(d,p)	-22.9		

**Table 4.2.10** 在水溶液，以不同理論方法下計算  $\text{COHCH}_2\text{OH} + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{COHCH}_2\text{OHCH}_2\text{OH}$  相對能量，並使用 1 個  $\text{NH}_3$  催化相對能量<sup>a</sup> (in kcal/mol)

one NH <sub>3</sub> catalyzed in water phase (PCM)	glycolaldehyde	TS	glyceraldehyde
MP2/6-311+G(d,p)	-26.5	17.6	-48.7
B3LYP/6-311+G(d,p)	-26.0	16.4	-41.6
CCSD(T)/aptz//MP2/6-311+G(d,p)	-26.6		
CCSD(T)/aptz//B3LYP/6-311+G(d,p)	-28.4		

**Table 4.2.11** 在氣態，以不同理論方法下計算  $\text{COHCH}_2\text{OH} + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{COHCH}_2\text{OHCH}_2\text{OH}$  相對能量，並使用 2 個  $\text{NH}_3$  催化相對能量<sup>a</sup> (in kcal/mol)

two $\text{NH}_3$ catalyzed in gas phase	glycolaldehyde	TS	glyceraldehyde
MP2/6-311+G(d,p)	-26.4	13.8	-49.9
B3LYP/6-311+G(d,p)	-24.6	14.6	-42.1
CCSD(T)/aptz//MP2/6-311+G(d,p)	-24.2		
CCSD(T)/aptz//B3LYP/6-311+G(d,p)	-25.1		

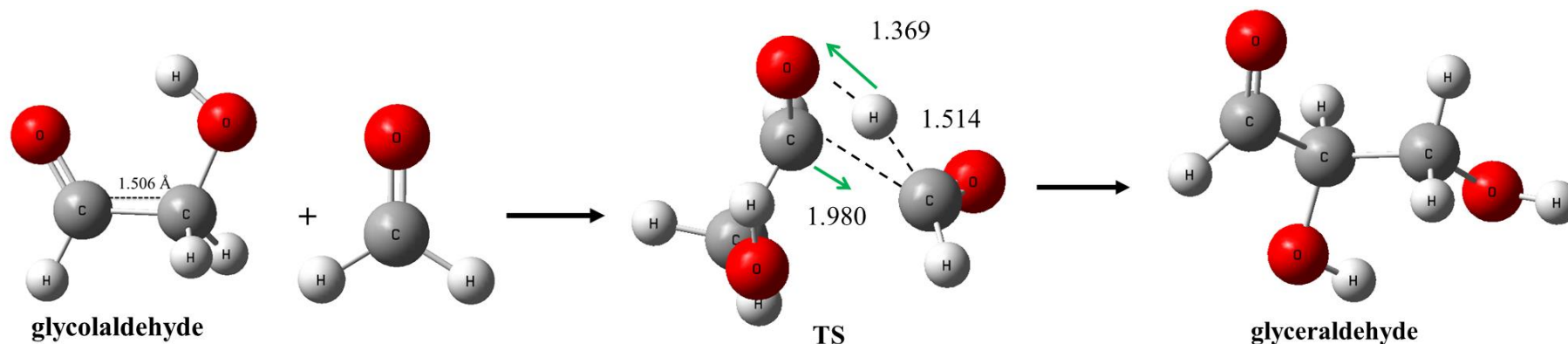
<sup>a</sup> 未包含零點能量校正 Born-Oppenheimer energies.

**Table 4.2.12** 在水溶液，以不同理論方法下計算  $\text{COHCH}_2\text{OH} + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{COHCH}_2\text{OHCH}_2\text{OH}$  相對能量，並使用 2 個  $\text{NH}_3$  催化相對能量<sup>a</sup> (in kcal/mol)

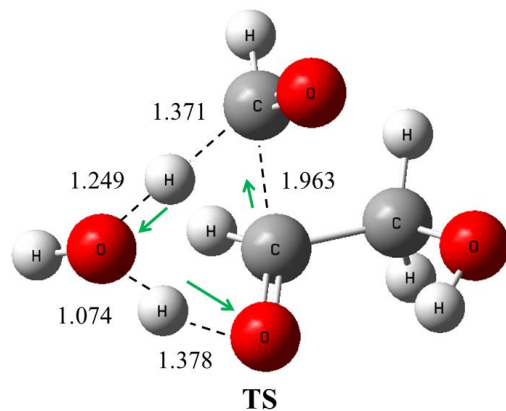
two $\text{NH}_3$ catalyzed in water phase (PCM)	glycolaldehyde	TS	glyceraldehyde
MP2/6-311+G(d,p)	-28.7		-79.9
B3LYP/6-311+G(d,p)	-26.9	11.3	-41.5
CCSD(T)/aptz//MP2/6-311+G(d,p)	-27.4		
CCSD(T)/aptz//B3LYP/6-311+G(d,p)	-27.8		

<sup>a</sup> 未包含零點能量校正 Born-Oppenheimer energies.

**Figure 4.2.1** 在氣態，以 MP2/6-311+G(d,p) 方法下計算  $\text{COHCH}_2\text{OH} + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{COHCH}_2\text{OHCH}_2\text{OH}$  未經催化下結構最佳化，單位：鍵長(Å)；鍵角 (degree)



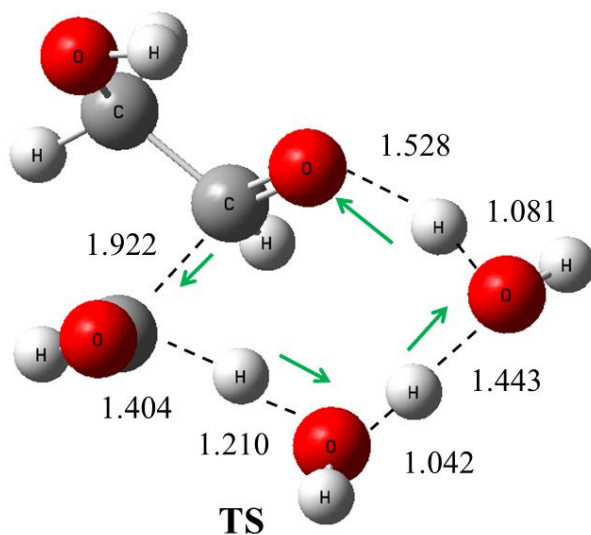
**Figure 4.2.2** 在氣態，MP2/6-311+G(d,p) 方法下計算  $\text{COHCH}_2\text{OH} + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{COHCH}_2\text{OHCH}_2\text{OH}$  經 1 個  $\text{H}_2\text{O}$  催化下 TS 結構最佳化，單位：鍵長(Å)；鍵角 (degree)



**Figure 4.2.3** 在氣態，以 MP2/6-311+G(d,p) 方法下計算 COHCH<sub>2</sub>OH

+ CH<sub>2</sub>O → COHCH<sub>2</sub>OHCH<sub>2</sub>OH 經 2 個 H<sub>2</sub>O 催化下 TS 結構最佳化，

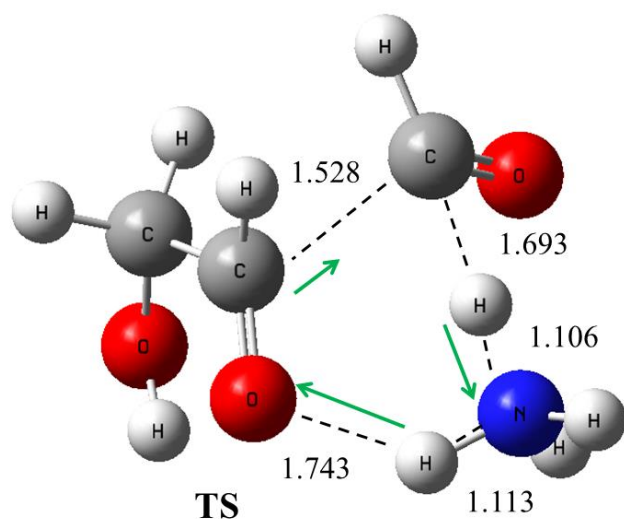
單位：鍵長(Å)；鍵角 (degree)



**Figure 4.2.4** 在氣態，以 MP2/6-311+G(d,p) 方法下計算 COHCH<sub>2</sub>OH

+ CH<sub>2</sub>O → COHCH<sub>2</sub>OHCH<sub>2</sub>OH 經 1 個 NH<sub>3</sub> 催化下 TS 結構最佳化，

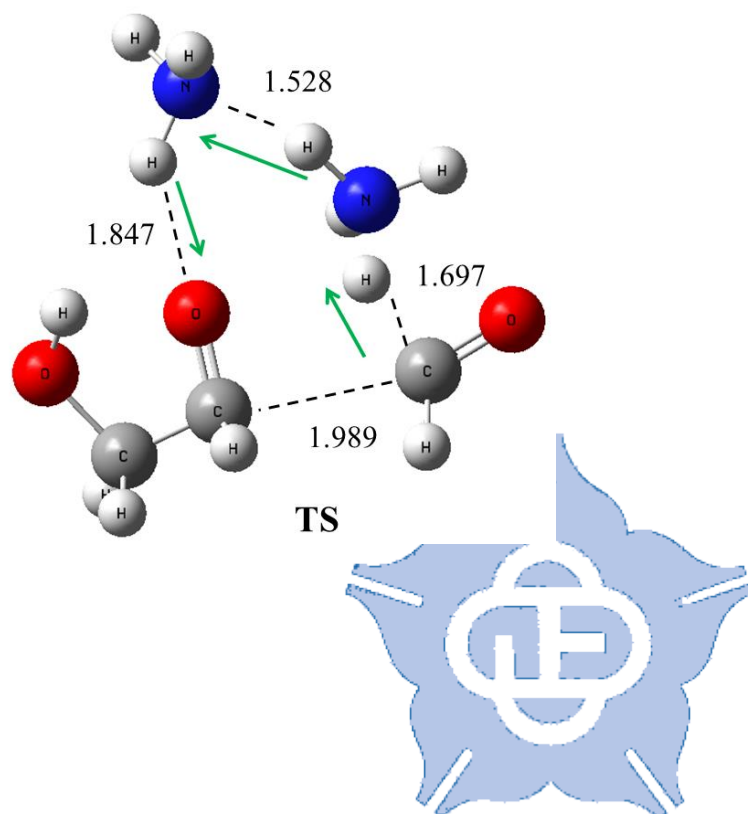
單位：鍵長(Å)；鍵角 (degree)



**Figure 4.2.5** 在氣態，以 MP2/6-311+G(d,p) 方法下計算 COHCH<sub>2</sub>OH

+ CH<sub>2</sub>O → COHCH<sub>2</sub>OHCH<sub>2</sub>OH 經 2 個 NH<sub>3</sub> 催化下 TS 結構最佳化，

單位：鍵長(Å)；鍵角 (degree)



**Table 4.3.1** 在氣態下，以 MP2/6-311+G(d,p) 方法下計算  $\text{COHCH}_2\text{OH} + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_2\text{OHCOCH}_2\text{OH}$  相對能量，並與  $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NH}_3$  催化相對能量<sup>a</sup> (in kcal/mol)

MP2/6-311+G(d,p)	glycolaldehyde	TS	dihydroacetone
uncatalyzed in gas phase	-24.5	58.2	-48.2
one $\text{H}_2\text{O}$ catalyzed in gas phase	-19.5	36.9	-40.8
two $\text{H}_2\text{O}$ catalyzed in gas phase	-22.8	30.3	-37.5
one $\text{NH}_3$ catalyzed in gas phase	-23.3	21.3	-42.3
two $\text{NH}_3$ catalyzed in gas phase	-26.4	13.8	-39.8

<sup>a</sup> 未包含零點能量校之 Born-Oppenheimer energies.

**Table 4.3.2** 在水溶液下，以 MP2/6-311+G(d,p) 方法下計算  $\text{COHCH}_2\text{OH} + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_2\text{OHCOCH}_2\text{OH}$  相對能量，並與  $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NH}_3$  催化相對能量<sup>a</sup> (in kcal/mol)

MP2/6-311+G(d,p)	glycolaldehyde	TS	dihydroacetone
uncatalyzed in water phase (PCM)	-23.3	52.1	-40.2
one $\text{H}_2\text{O}$ catalyzed in water phase (PCM)	-21.4	35.4	-43.8
two $\text{H}_2\text{O}$ catalyzed in water phase (PCM)	-24.5	28.6	-45.4
one $\text{NH}_3$ catalyzed in water phase (PCM)	-26.5	17.6	-48.7
two $\text{NH}_3$ catalyzed in water phase (PCM)	-28.7		-79.9

<sup>a</sup> 未包含零點能量校之 Born-Oppenheimer energies.

**Table 4.3.3** 在氣態下，以不同理論方法方法下計算  $\text{COHCH}_2\text{OH} + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_2\text{OHCOCCH}_2\text{OH}$  相對能量<sup>a</sup> (in kcal/mol)

uncatalyzed in gas phase	glycolaldehyde	TS	dihydroacetone
MP2/6-311+G(d,p)	-24.5	58.2	-48.2
B3LYP/6-311+G(d,p)	-23.3	55.2	-44.1
CCSD(T)/aptz//MP2/6-311+G(d,p)	-26.7	50.5	-51.4
CCSD(T)/aptz//B3LYP/6-311+G(d,p)	-26.8	50.4	-52.4

**Table 4.3.4** 在水溶液下，以不同理論方法方法下計算  $\text{COHCH}_2\text{OH} + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_2\text{OHCOCCH}_2\text{OH}$  相對能量<sup>a</sup> (in kcal/mol)

uncatalyzed in water phase (PCM)	glycolaldehyde	TS	dihydroacetone
MP2/6-311+G(d,p)	-23.3	57.7	-45.7
B3LYP/6-311+G(d,p)	-21.6	55.9	-40.4
CCSD(T)/aptz//MP2/6-311+G(d,p)	-25.0	50.9	-48.2
CCSD(T)/aptz//B3LYP/6-311+G(d,p)	-25.1	50.6	-48.8

**Table 4.3.5** 在氣態下，以不同理論方法方法下計算  $\text{COHCH}_2\text{OH} + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_2\text{OHCOCCH}_2\text{OH}$  相對能量，並用 1 個  $\text{H}_2\text{O}$  催化相對能量<sup>a</sup> (in kcal/mol)

one $\text{H}_2\text{O}$ catalyzed in gas phase	glycolaldehyde	TS	dihydroacetone
MP2/6-311+G(d,p)	-19.5	36.9	-40.8
B3LYP/6-311+G(d,p)	-17.8	35.8	-35.4
CCSD(T)/aptz//MP2/6-311+G(d,p)	-20.1	33.6	-41.1
CCSD(T)/aptz//B3LYP/6-311+G(d,p)	-20.3	34.7	-37.6

**Table 4.3.6** 在水溶液下，以不同理論方法方法下計算  $\text{COHCH}_2\text{OH} + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_2\text{OHCOCCH}_2\text{OH}$  相對能量，並用 1 個  $\text{H}_2\text{O}$  催化相對能量<sup>a</sup> (in kcal/mol)

one $\text{H}_2\text{O}$ catalyzed in water phase (PCM)	glycolaldehyde	TS	dihydroacetone
MP2/6-311+G(d,p)	-21.4	37.4	-43.1
B3LYP/6-311+G(d,p)	-19.9	36.1	-37.8
CCSD(T)/aptz//MP2/6-311+G(d,p)	-21.2	34.0	-42.7
CCSD(T)/aptz//B3LYP/6-311+G(d,p)	-21.1	34.4	-39.4

<sup>a</sup> 未包含零點能量校正 Born-Oppenheimer energies.

**Table 4.3.7** 在氣態下，以不同理論方法方法下計算  $\text{COHCH}_2\text{OH} + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_2\text{OHCOCCH}_2\text{OH}$  相對能量，並用 2 個  $\text{H}_2\text{O}$  催化相對能量<sup>a</sup> (in kcal/mol)

two $\text{H}_2\text{O}$ catalyzed in gas phase	glycolaldehyde	TS	dihydroacetone
MP2/6-311+G(d,p)	-22.8	30.3	-37.5
B3LYP/6-311+G(d,p)	-22.2	29.4	-30.8
CCSD(T)/aptz//MP2/6-311+G(d,p)	-23.5		
CCSD(T)/aptz//B3LYP/6-311+G(d,p)	-25.0		

**Table 4.3.8** 在水溶液下，以不同理論方法方法下計算  $\text{COHCH}_2\text{OH} + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_2\text{OHCOCCH}_2\text{OH}$  相對能量，並用 2 個  $\text{H}_2\text{O}$  催化相對能量<sup>a</sup> (in kcal/mol)

two $\text{H}_2\text{O}$ catalyzed in water phase (PCM)	glycolaldehyde	TS	dihydroacetone
MP2/6-311+G(d,p)	-24.5	30.9	-42.7
B3LYP/6-311+G(d,p)	-23.4	30.6	-35.1
CCSD(T)/aptz//MP2/6-311+G(d,p)	-25.2		
CCSD(T)/aptz//B3LYP/6-311+G(d,p)	-25.5		

**Table 4.3.9** 在氣態下，以不同理論方法方法下計算  $\text{COHCH}_2\text{OH} + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_2\text{OHCOCCH}_2\text{OH}$  相對能量，並用 1 個  $\text{NH}_3$  催化相對能量<sup>a</sup> (in kcal/mol)

one $\text{NH}_3$ catalyzed in gas phase	glycolaldehyde	TS	dihydroacetone
MP2/6-311+G(d,p)	-23.3	21.3	-42.3
B3LYP/6-311+G(d,p)	-21.2	22.4	-35.1
CCSD(T)/aptz//MP2/6-311+G(d,p)	-24.0	19.4	-41.6
CCSD(T)/aptz//B3LYP/6-311+G(d,p)	-22.9	19.7	-38.5

**Table 4.3.10** 在水溶液下，以不同理論方法方法下計算  $\text{COHCH}_2\text{OH} + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_2\text{OHCOCCH}_2\text{OH}$  相對能量，並用 1 個  $\text{NH}_3$  催化相對能量<sup>a</sup> (in kcal/mol)

one $\text{NH}_3$ catalyzed in water phase (PCM)	glycolaldehyde	TS	dihydroacetone
MP2/6-311+G(d,p)	-26.5	17.9	-43.6
B3LYP/6-311+G(d,p)	-26.0	16.1	-38.8
CCSD(T)/aptz//MP2/6-311+G(d,p)	-26.6	15.8	-42.7
CCSD(T)/aptz//B3LYP/6-311+G(d,p)	-28.4	14.0	-39.8

<sup>a</sup> 未包含零點能量校之 Born-Oppenheimer energies.



**Table 4.3.11** 在氣態下，以不同理論方法方法下計算  $\text{COHCH}_2\text{OH} + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_2\text{OHCOCH}_2\text{OH}$  相對能量，並用 2 個  $\text{NH}_3$  催化相對能量<sup>a</sup> (in kcal/mol)

two $\text{NH}_3$ catalyzed in gas phase	glycolaldehyde	TS	dihydroacetone
MP2/6-311+G(d,p)	-26.4	13.8	-39.8
B3LYP/6-311+G(d,p)	-24.6	15.1	-42.6
CCSD(T)/aptz//MP2/6-311+G(d,p)	-24.2		
CCSD(T)/aptz//B3LYP/6-311+G(d,p)	-25.1		

**Table 4.3.12** 在水溶液下，以不同理論方法方法下計算  $\text{COHCH}_2\text{OH} + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_2\text{OHCOCH}_2\text{OH}$  相對能量，並用 2 個  $\text{NH}_3$  催化相對能量<sup>a</sup> (in kcal/mol)

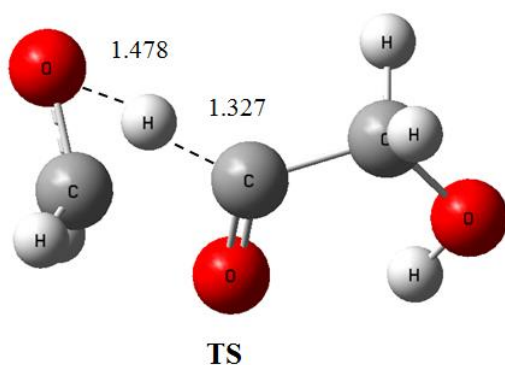
two $\text{NH}_3$ catalyzed in water phase (PCM)	glycolaldehyde	TS	dihydroacetone
MP2/6-311+G(d,p)	-28.7		-73.7
B3LYP/6-311+G(d,p)	-26.9	11.3	-35.5
CCSD(T)/aptz//MP2/6-311+G(d,p)	-27.4		
CCSD(T)/aptz//B3LYP/6-311+G(d,p)	-27.8		

<sup>a</sup> 未包含零點能量校正之 Born-Oppenheimer energies.

**Figure 4.3.1** 在氣態下，以 MP2/6-311+G(d,p) 方法下計算

$\text{COHCH}_2\text{OH} + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_2\text{OHCOCH}_2\text{OH}$  未經催化下 TS 結構最佳

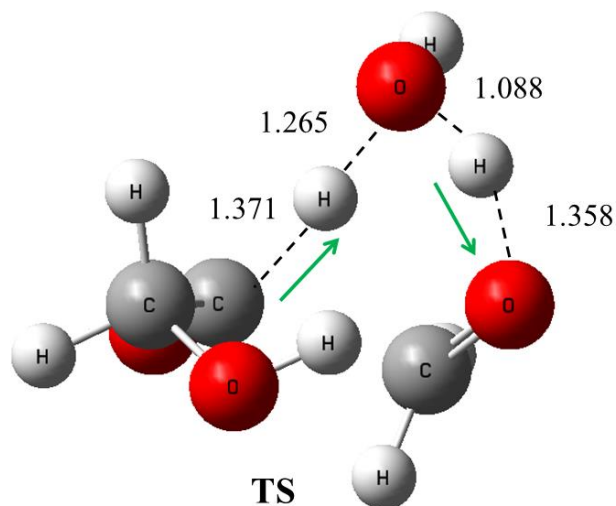
化，單位：鍵長(Å)；鍵角 (degree)



**Figure 4.3.2** 在氣態下，以 MP2/6-311+G(d,p) 方法下計算

$\text{COHCH}_2\text{OH} + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_2\text{OHCOCH}_2\text{OH}$  經 1 個  $\text{H}_2\text{O}$  催化下 TS

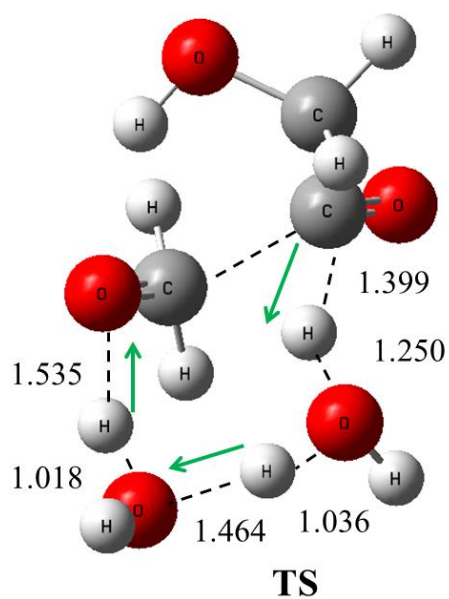
結構最佳化，單位：鍵長(Å)；鍵角 (degree)



**Figure 4.3.3** 在氣態下，以 MP2/6-311+G(d,p) 方法下計算

$\text{COHCH}_2\text{OH} + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_2\text{OHCOCH}_2\text{OH}$  經 2 個  $\text{H}_2\text{O}$  催化下 TS

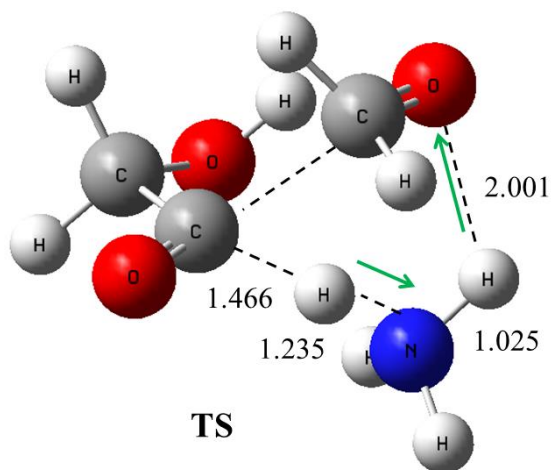
結構最佳化，單位：鍵長(Å)；鍵角 (degree)



**Figure 4.3.4** 在氣態下，以 MP2/6-311+G(d,p) 方法下計算

$\text{COHCH}_2\text{OH} + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_2\text{OHCOCH}_2\text{OH}$  經 1 個  $\text{NH}_3$  催化下 TS

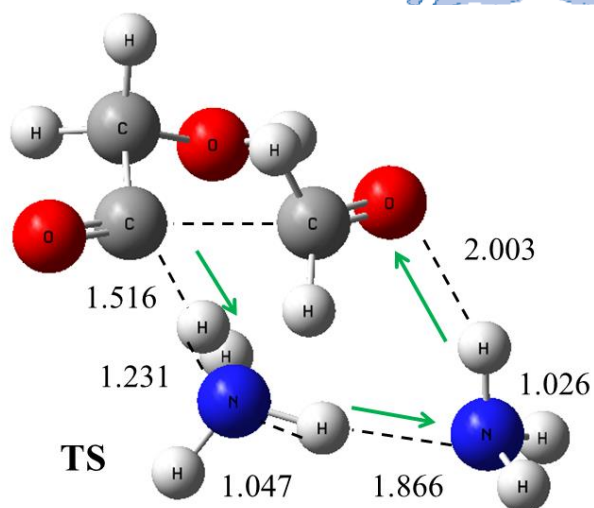
結構最佳化，單位：鍵長(Å)；鍵角 (degree)



**Figure 4.3.5** 在氣態下，以 MP2/6-311+G(d,p) 方法下計算

$\text{COHCH}_2\text{OH} + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_2\text{OHCOCH}_2\text{OH}$  經 2 個  $\text{NH}_3$  催化下 TS

結構最佳化，單位：鍵長(Å)；鍵角 (degree)



**Table 4.4.1** 在氣態，以 MP2/6-311+G(d,p) 方法下計算  $\text{COHCH}_2\text{OH} \leftrightarrow \text{CHOHCHOH} + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{COHCH}_2\text{OHCH}_2\text{OH}$  相對能量，並與  $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NH}_3$  催化相對能量<sup>a</sup> (in kcal/mol)

MP2/6-311+G(d,p)	glycolaldehyde	TS1	1,2-ethenediol	TS2	glyceraldehyde
uncatalyzed in gas phase	-24.5	48.5	-10.7	29.5	-44.9
one $\text{H}_2\text{O}$ catalyzed in gas phase	-19.5	49.3	-12.6	-2.3	-44.8
two $\text{H}_2\text{O}$ catalyzed in gas phase	-22.8	43.0	-13.9	-0.1	-45.4
one $\text{NH}_3$ catalyzed in gas phase	-23.3	36.4	-16.1	-10.4	-48.0
two $\text{NH}_3$ catalyzed in gas phase	-26.4	29.9	-20.1	-4.0	-49.9

**Table 4.4.2** 在水溶液，以 MP2/6-311+G(d,p) 方法下計算  $\text{COHCH}_2\text{OH} \leftrightarrow \text{CHOHCHOH} + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{COHCH}_2\text{OHCH}_2\text{OH}$  相對能量，並與  $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NH}_3$  催化相對能量<sup>a</sup> (in kcal/mol)

MP2/6-311+G(d,p)	glycolaldehyde	TS1	1,2-ethenediol	TS2	glyceraldehyde
uncatalyzed in water phase (PCM)	-23.3	72.4	-12.8	65.6	-40.2
one $\text{H}_2\text{O}$ catalyzed in water phase (PCM)	-21.4	47.1	-14.7	2.5	-43.8
two $\text{H}_2\text{O}$ catalyzed in water phase (PCM)	-24.5		-16.2	0.6	-45.4
one $\text{NH}_3$ catalyzed in water phase (PCM)	-26.5	28.5	-18.7	-14.1	-48.7
two $\text{NH}_3$ catalyzed in water phase (PCM)	-28.7		-15.5	-12.5	-39.9

<sup>a</sup> 未包含零點能量校正 Born-Oppenheimer energies.

**Table 4.4.3** 在氣態，以不同理論方法下計算  $\text{COHCH}_2\text{OH} \leftrightarrow \text{CHOHCHOH} + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{COHCH}_2\text{OHCH}_2\text{OH}$  相對能量<sup>a</sup> (in kcal/mol)

uncatalyzed in gas phase	glycolaldehyde	TS1	1,2-ethenediol	TS2	glyceraldehyde
MP2/6-311+G(d,p)	-24.5	48.5	-10.7	29.5	-44.9
B3LYP/6-311+G(d,p)	-23.3	68.1	-11.4	29.4	-38.8
CCSD(T)/aptz//MP2/6-311+G(d,p)	-26.7		-14.7	23.4	-46.8
CCSD(T)/aptz//B3LYP/6-311+G(d,p)	-26.8		-14.7	23.5	-40.5

**Table 4.4.4** 在水溶液，以不同理論方法下計算  $\text{COHCH}_2\text{OH} \leftrightarrow \text{CHOHCHOH} + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{COHCH}_2\text{OHCH}_2\text{OH}$  相對能量<sup>a</sup> (in kcal/mol)

uncatalyzed in water phase (PCM)	glycolaldehyde	TS1	1,2-ethenediol	TS2	glyceraldehyde
MP2/6-311+G(d,p)	-23.3	72.4	-12.8	65.6	-40.2
B3LYP/6-311+G(d,p)	-21.6	67.3	-11.8	22.9	-34.0
CCSD(T)/aptz//MP2/6-311+G(d,p)	-25.0		-16.7		-41.7
CCSD(T)/aptz//B3LYP/6-311+G(d,p)	-25.1		-15.6		-43.2

<sup>a</sup> 未包含零點能量校正之 Born-Oppenheimer energies.

**Table 4.4.5** 在氣態，以不同理論方法下計算  $\text{COHCH}_2\text{OH} \leftrightarrow \text{CHOHCHOH} + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{COHCH}_2\text{OHCH}_2\text{OH}$  相對能量，並用 1 個  $\text{H}_2\text{O}$  催化相對能量<sup>a</sup> (in kcal/mol)

one $\text{H}_2\text{O}$ catalyzed in gas phase	glycolaldehyde	TS1	1,2-ethenediol	TS2	glyceraldehyde
MP2/6-311+G(d,p)	-19.5	49.3	-12.6	-2.3	-44.8
B3LYP/6-311+G(d,p)	-17.8	46.2	-14.1	-2.9	-38.4
CCSD(T)/aptz//MP2/6-311+G(d,p)	-20.1		-15.4	-6.2	-46.7
CCSD(T)/aptz//B3LYP/6-311+G(d,p)	-20.3		-15.0	-6.1	-40.8

**Table 4.4.6** 在水溶液，以不同理論方法下計算  $\text{COHCH}_2\text{OH} \leftrightarrow \text{CHOHCHOH} + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{COHCH}_2\text{OHCH}_2\text{OH}$  相對能量，並用 1 個  $\text{H}_2\text{O}$  催化相對能量<sup>a</sup> (in kcal/mol)

one $\text{H}_2\text{O}$ catalyzed in water phase (PCM)	glycolaldehyde	TS1	1,2-ethenediol	TS2	glyceraldehyde
MP2/6-311+G(d,p)	-21.4	47.1	-14.7	2.5	-43.8
B3LYP/6-311+G(d,p)	-19.9	45.0	-15.0	-1.8	-36.2
CCSD(T)/aptz//MP2/6-311+G(d,p)	-21.2		-17.4		-44.7
CCSD(T)/aptz//B3LYP/6-311+G(d,p)	-21.1		-19.7		-45.6

<sup>a</sup> 未包含零點能量校正 Born-Oppenheimer energies.

**Table 4.4.7** 在氣態，以不同理論方法下計算  $\text{COHCH}_2\text{OH} \leftrightarrow \text{CHOHCHOH} + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{COHCH}_2\text{OHCH}_2\text{OH}$  相對能量，並用 2 個  $\text{H}_2\text{O}$  催化相對能量<sup>a</sup> (in kcal/mol)

two $\text{H}_2\text{O}$ catalyzed in gas phase	glycolaldehyde	TS1	1,2-ethenediol	TS2	glyceraldehyde
MP2/6-311+G(d,p)	-22.8	43.0	-13.9	-0.1	-45.4
B3LYP/6-311+G(d,p)	-22.2	40.4	-15.5	-3.8	-39.2
CCSD(T)/aptz//MP2/6-311+G(d,p)	-23.5		-15.7	-4.7	-48.8
CCSD(T)/aptz//B3LYP/6-311+G(d,p)	-25.0		-18.9	-6.4	-41.7

**Table 4.4.8** 在水溶液，以不同理論方法下計算  $\text{COHCH}_2\text{OH} \leftrightarrow \text{CHOHCHOH} + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{COHCH}_2\text{OHCH}_2\text{OH}$  相對能量，並用 2 個  $\text{H}_2\text{O}$  催化相對能量<sup>a</sup> (in kcal/mol)

two $\text{H}_2\text{O}$ catalyzed in water phase (PCM)	glycolaldehyde	TS1	1,2-ethenediol	TS2	glyceraldehyde
MP2/6-311+G(d,p)	-24.5		-16.2	0.6	-45.4
B3LYP/6-311+G(d,p)	-23.4		-15.7	-1.8	-37.9
CCSD(T)/aptz//MP2/6-311+G(d,p)	-25.2		-19.8		-47.8
CCSD(T)/aptz//B3LYP/6-311+G(d,p)	-25.5		-18.6		-46.9

<sup>a</sup> 未包含零點能量校正 Born-Oppenheimer energies.

**Table 4.4.9** 在氣態，以不同理論方法下計算  $\text{COHCH}_2\text{OH} \leftrightarrow \text{CHOHCHOH} + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{COHCH}_2\text{OHCH}_2\text{OH}$  相對能量，並用 1 個  $\text{NH}_3$  催化相對能量<sup>a</sup> (in kcal/mol)

one $\text{NH}_3$ catalyzed in gas phase	glycolaldehyde	TS1	1,2-ethenediol	TS2	glyceraldehyde
MP2/6-311+G(d,p)	-23.3	36.4	-16.1	-10.4	-48.0
B3LYP/6-311+G(d,p)	-21.2	34.5	-16.0	-9.9	-40.4
CCSD(T)/aptz//MP2/6-311+G(d,p)	-24.0		-19.9		-51.7
CCSD(T)/aptz//B3LYP/6-311+G(d,p)	-22.9		-19.4		-42.4

**Table 4.4.10** 在水溶液，以不同理論方法下計算  $\text{COHCH}_2\text{OH} \leftrightarrow \text{CHOHCHOH} + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{COHCH}_2\text{OHCH}_2\text{OH}$  相對能量，並用 1 個  $\text{NH}_3$  催化相對能量<sup>a</sup> (in kcal/mol)

one $\text{NH}_3$ catalyzed in water phase (PCM)	glycolaldehyde	TS1	1,2-ethenediol	TS2	glyceraldehyde
MP2/6-311+G(d,p)	-26.5	28.5	-18.7	-14.1	-48.7
B3LYP/6-311+G(d,p)	-26.0	25.4	-19.6	-14.9	-41.6
CCSD(T)/aptz//MP2/6-311+G(d,p)	-26.6		-24.1		
CCSD(T)/aptz//B3LYP/6-311+G(d,p)	-28.4		-25.8		

<sup>a</sup> 未包含零點能量校正 Born-Oppenheimer energies.



**Table 4.4.11** 在氣態，以不同理論方法下計算  $\text{COHCH}_2\text{OH} \leftrightarrow \text{CHOHCHOH} + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{COHCH}_2\text{OHCH}_2\text{OH}$  相對能量，並用 2 個  $\text{NH}_3$  催化相對能量<sup>a</sup> (in kcal/mol)

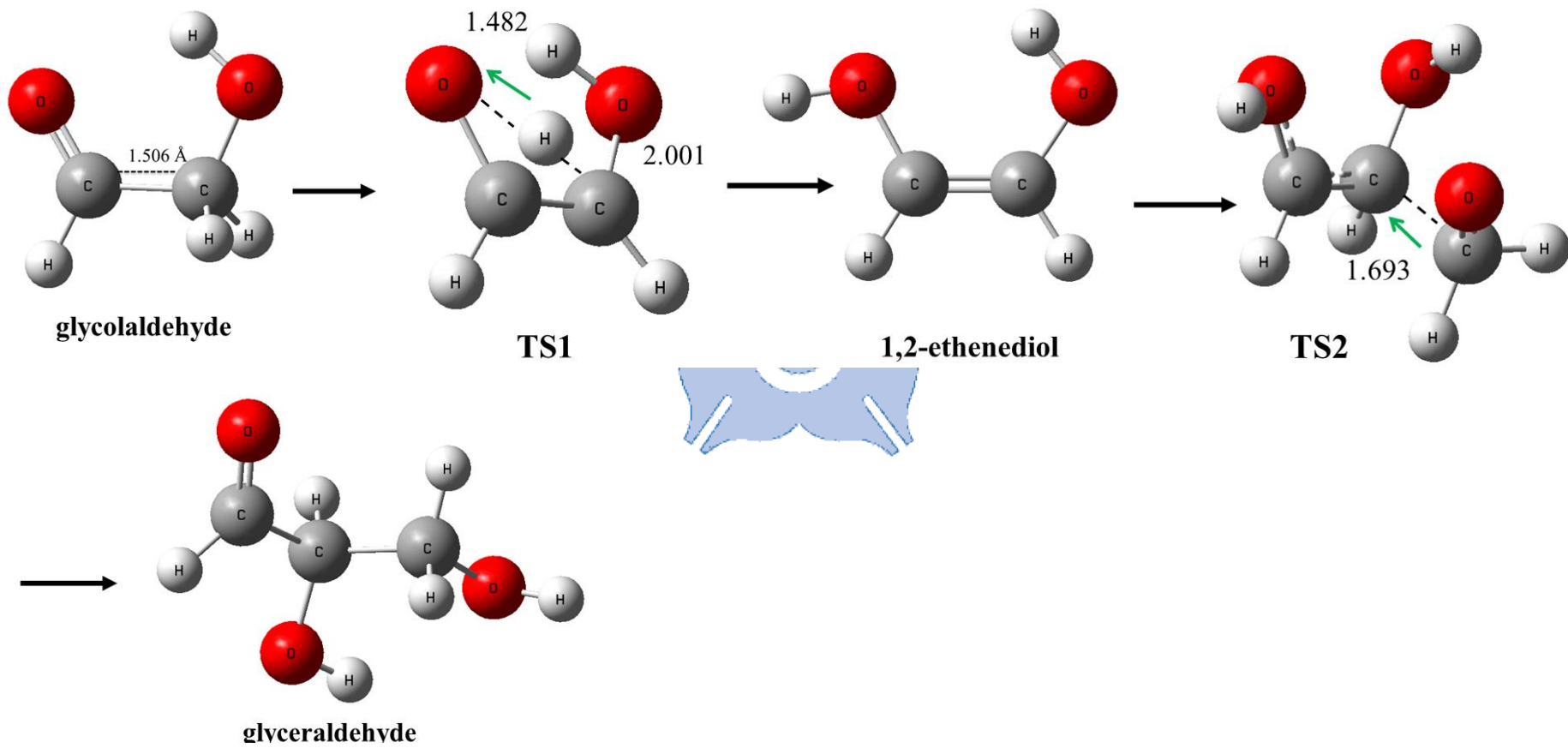
two $\text{NH}_3$ catalyzed in gas phase	glycolaldehyde	TS1	1,2-ethenediol	TS2	glyceraldehyde
MP2/6-311+G(d,p)	-26.4	29.9	-20.1	-4.0	-49.9
B3LYP/6-311+G(d,p)	-24.6	27.7	-20.4	-5.4	-42.1
CCSD(T)/aptz//MP2/6-311+G(d,p)	-24.2				-51.8
CCSD(T)/aptz//B3LYP/6-311+G(d,p)	-25.1				-44.7

**Table 4.4.12** 在水溶液，以不同理論方法下計算  $\text{COHCH}_2\text{OH} \leftrightarrow \text{CHOHCHOH} + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{COHCH}_2\text{OHCH}_2\text{OH}$  相對能量，並用 2 個  $\text{NH}_3$  催化相對能量<sup>a</sup> (in kcal/mol)

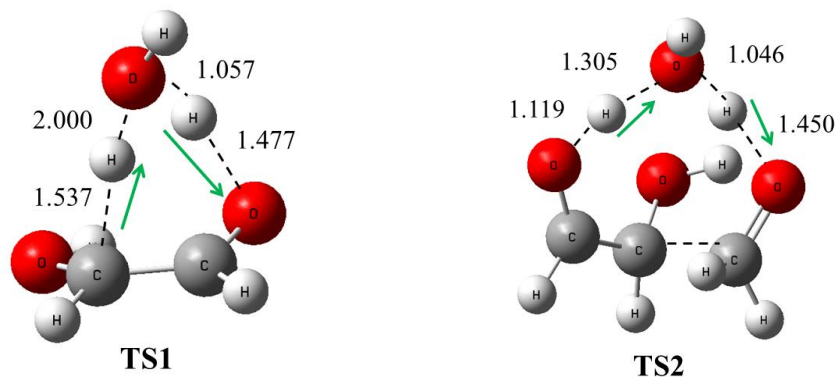
two $\text{NH}_3$ catalyzed in water phase (PCM)	glycolaldehyde	TS1	1,2-ethenediol	TS2	glyceraldehyde
MP2/6-311+G(d,p)	-28.7		-25.5	-4.5	-49.9
B3LYP/6-311+G(d,p)	-26.9		-25.2		-41.5
CCSD(T)/aptz//MP2/6-311+G(d,p)	-27.4				-52.4
CCSD(T)/aptz//B3LYP/6-311+G(d,p)	-27.8				-44.3

<sup>a</sup> 未包含零點能量校正 Born-Oppenheimer energies.

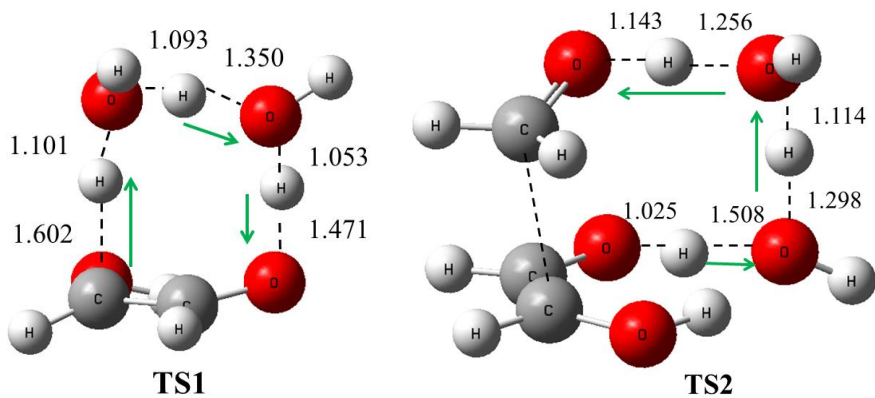
**Figure 4.4.1** 在氣態，以 MP2/6-311+G(d,p) 方法下計算  $\text{COHCH}_2\text{OH} \leftrightarrow \text{CHOHCHOH} + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{COHCH}_2\text{OHCH}_2\text{OH}$  未經催化下結構最佳化，單位：鍵長(Å)；鍵角 (degree)



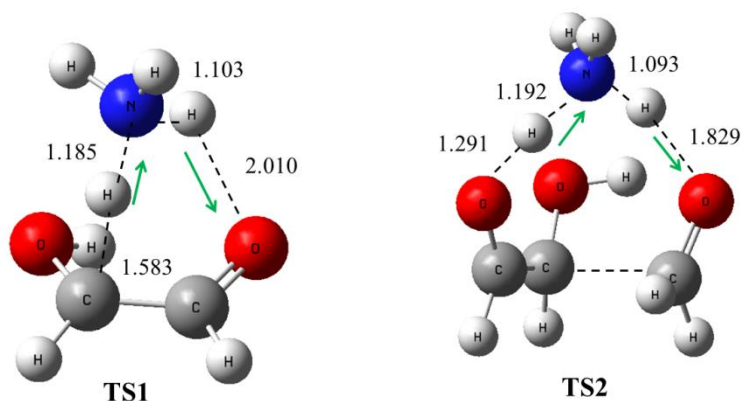
**Figure 4.4.2** 在氣態，以 MP2/6-311+G(d,p) 方法下計算  $\text{COHCH}_2\text{OH} \leftrightarrow \text{CHOHCHOH} + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{COHCH}_2\text{OHCH}_2\text{OH}$  經 1 個  $\text{H}_2\text{O}$  催化下 TS1 & TS2 結構最佳化，單位: 鍵長(Å) ; 鍵角 (degree)



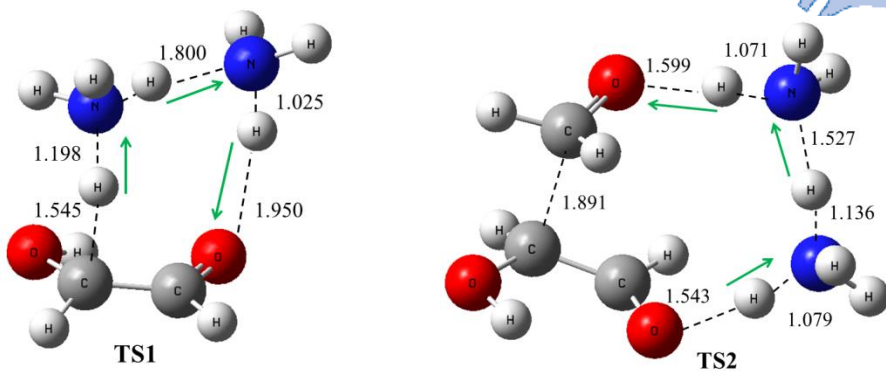
**Figure 4.4.3** 在氣態，以 MP2/6-311+G(d,p) 方法下計算  $\text{COHCH}_2\text{OH} \leftrightarrow \text{CHOHCHOH} + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{COHCH}_2\text{OHCH}_2\text{OH}$  經 2 個  $\text{H}_2\text{O}$  催化下 TS1 & TS2 結構最佳化，單位: 鍵長(Å) ; 鍵角 (degree)



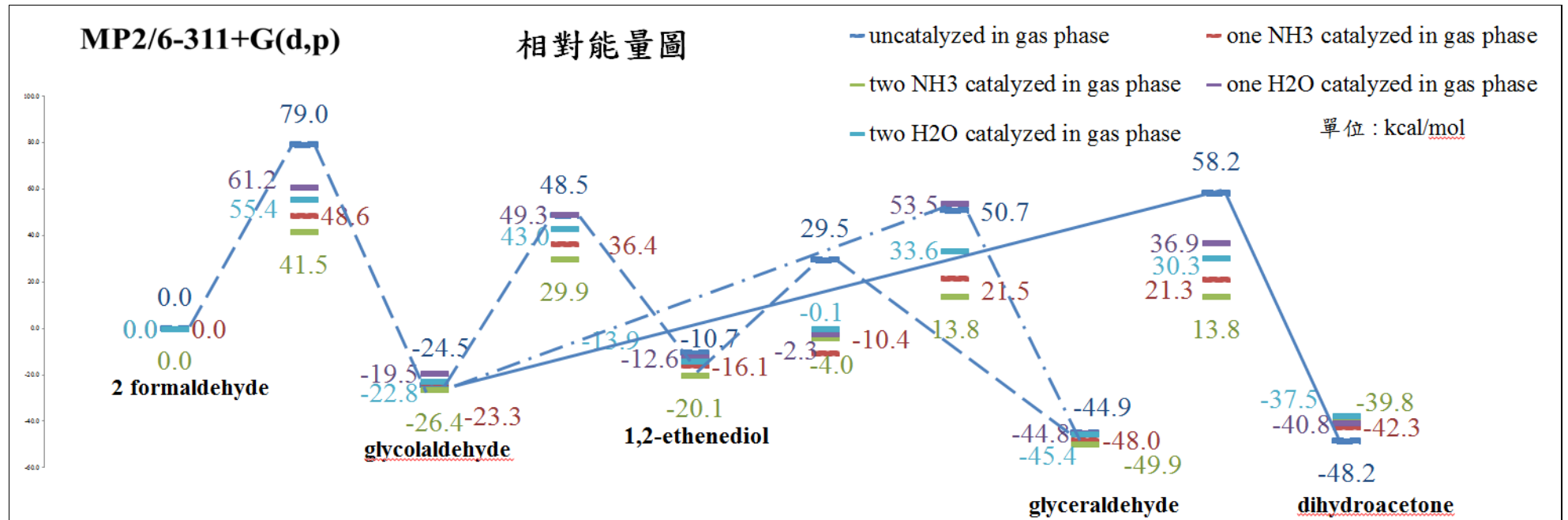
**Figure 4.4.4** 在氣態，以 MP2/6-311+G(d,p) 方法下計算  $\text{COHCH}_2\text{OH} \leftrightarrow \text{CHOHCHOH} + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{COHCH}_2\text{OHCH}_2\text{OH}$  經 1 個  $\text{NH}_3$  催化下 TS1 & TS2 結構最佳化，單位: 鍵長(Å) ; 鍵角 (degree)



**Figure 4.4.5** 在氣態，以 MP2/6-311+G(d,p) 方法下計算  $\text{COHCH}_2\text{OH} \leftrightarrow \text{CHOHCHOH} + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{COHCH}_2\text{OHCH}_2\text{OH}$  經 2 個  $\text{NH}_3$  催化下 TS1 & TS2 結構最佳化，單位: 鍵長(Å) ; 鍵角 (degree)



在氣態，以 MP2/6-311+G(d,p) 方法下計算 C<sub>1</sub> ~ C<sub>3</sub> sugars 相對能量，並與 H<sub>2</sub>O、NH<sub>3</sub> 催化反應相對能量<sup>a</sup> (in kcal/mol)



## 第五章 等電子 OSO 和 SOO 分子的理論研究

### 摘要

本研究使用 MP2、DFT 與 CCSD(T) 等方法計算與  $O_3$  等電子化合物 SOO 與 OSO，並以更高階理論方法 CASPT2、MRCISD+Q 等方法對 SOO 與 OSO 計算其結構及能量，並探討 SOO 與 OSO 等電子化合物是否存在 cyclic form，並且比較 open form 和 cyclic form 兩種結構的相對能量。以 UB3LYP/aug-cc-pVTZ 計算出的結構在 MRCISD+Q 方法下，從 open-OSO 到 open-SOO 的反應能障 138.9 kcal/mol；open-OSO 到 cyclic-OSO 的反應能障 115.6 kcal/mol。將 OSO 結構固定在  $C_s$  點群條件下，計算 OSO 與 SOO 激發態能量，得知 open-OSO 到 open-SOO 的 transition state 能量在第一個 Singlet 激發態 ( $1A''$ ) 以及基態 ( $1A'$ ) 的位能曲面產生交會，而 open-OSO 到 cyclic-OSO 的 transition State 能量，在第一個 Singlet 激發態 ( $1A''$ ) 以及基態 ( $1A'$ ) 的位能曲面產生則沒有交會。於是我們推測 open-OSO 與 open-SOO 可能穩定存在，cyclic-OSO 則不穩定存在，符合先前實驗結果<sup>1-2</sup>。

## 5.1 前言

Cyclic-ozone 和 bent-ozone 看起來都擁有穩定的路易士結構，但是在大自然中存在的 ozone 結構都是屬於 bent-ozone，所以有許多的化學家從實驗和理論的角度來探討 cyclic-ozone 是否存在。在理論化學研究中，已有許多的研究團隊積極的探討 ozone 的性質<sup>3-7</sup>。本實驗室畢業的建良學長已對  $O_3$  有深入的探討<sup>8</sup>，家瑜學長則對  $S_3$ 、 $Se_3$  有深入的探討。

形成 ozone 的三個 O 原子總共有 18 個價電子，根據基本的化學觀點來看，同樣為 18 個價電子的化合物和 ozone 會有類似的結構、位能曲面與穩定性，如  $S_3$ 、 $Se_3$ 。對於跨週期等電子分子  $SO_2$ <sup>1-2</sup>、 $S_2O$ <sup>9-10</sup> 早期已有團隊使用較低階的理論方法研究 cyclic-form 與 open-form 的差異。在實驗上可觀察 open form OSO 與非常少量的 open form SOO，但並沒有觀察到 cyclic form OSO<sup>1-2</sup>；也可觀察 open form SSO 與 cyclic form SOS，並沒有觀察到 open form SOS<sup>9-10</sup>。本研究是對 SOO 和 OSO 使用更高階理論方法計算結構、位能曲面和穩定性；與對 SSO 和 SOS 使用高階理論方法計算結構和位能曲面。

## 5.2 計算方法

本篇使用全初始法 (*Ab initio* method) 中的 UMP2<sup>11</sup>、UCCSD(T)<sup>12</sup> 方法及密度泛函理論 (DFT method) 中的 UB3LYP<sup>13-14</sup> 方法，搭配 Dunning's Correlation Consistent Basis Sets (aug-cc-pVnZ, 縮寫為 apnz, n = D, T, Q; O 使用 aug-cc-pVnZ; S 使用 aug-cc-pV(n+d)Z)<sup>15-18</sup>，計算 SO<sub>2</sub>、S<sub>2</sub>O 等電子分子的 open form、cyclic form 以及 transition state (TS)，計算結構最佳化與 open form 和 cyclic form 間的反應能障。在能量最低點和過渡狀態之間，我們使用 intrinsic reaction coordinate (IRC) 來確認反應路徑的正確性。也使用 multireference 的方法 CASSCF<sup>19</sup>、CASPT2<sup>20-21</sup> 及 MRCISD+Q<sup>22-23</sup> 搭配 aug-cc-pVTZ 計算幾何結構及反應能障。UMP2、UB3LYP、UCCSD(T) 所使用的計算軟體為 Gaussian 09<sup>24</sup>。CASSCF、CASPT2 及 MRCISD+Q 則是使用 MOLPRO 2012.<sup>25</sup>



## 5.3 結果與討論

### 5.3.1 Cyclic-OSO、Open-OSO 與 Open-SOO 的反應機制與相對能量

由 Table 5.1.1 可知在 UB3LYP/aug-cc-pVTZ 理論方法下，以能量低的 open form OSO (open-OSO) 為參考點，cyclic form OSO (cyclic-OSO) 經由 8.8 kcal/mol 的反應能障，形成 open form OSO；另一方面 open form SOO 經由 14.7 kcal/mol 的反應能障，形成 open form OSO。open form OSO 和 cyclic form OSO 的能量差為 108.8 kcal/mol；open form OSO 和 SOO 的能量差為 117.7 kcal/mol。

由 Table 5.1.2 計算結果顯示，UB3LYP/aug-cc-pVTZ 計算出 open-OSO 結構與實驗值<sup>2</sup>較接近，於是我們以 UB3LYP/aug-cc-pVTZ 計算出的結構在 MRCISD+Q/aug-cc-pVTZ 方法下做單點計算。

將 OSO 結構固定在  $C_s$  點群條件 (Table 5.1.3)，計算 OSO 與 SOO 激發態能量。 $C_s$  點群位能曲面在基態下 ( $S_0$ ) 可知 open-SOO 到 open-OSO 的反應能障 24.0 kcal/mol；cyclic-OSO 到 open-OSO 的反應能障 8.0 kcal/mol。open form OSO 和 cyclic form OSO 間的能量差為 107.6 kcal/mol；open form OSO 和 SOO 間的能量差為 114.9 kcal/mol。

open-SOO 到 open-OSO 的 transition state 能量在第一激發態下( $S_1$ ) 可知沒有反應能障，基態( $S_0$ )與第一激發態下( $S_1$ )的過渡態能量幾乎是簡併的( Table 5.1.3 )。與  $S_0$  產生交會點，open-OSO 被激發後可能經過此交會點，形成 open-SOO。

cyclic-OSO 到 open-OSO 的 transition state 能量在基態與第一激發態的能量差異約 11kcal/mol，與  $S_0$  沒有交會( Table 5.1.3 )，於是 open-OSO 被激發後，則不會形成 cyclic-OSO。從 open-OSO 分解成  $SO + O$  與  $S + O_2$ ，能量分別為 149.6 kcal/mol 與 145.2 kcal/mol。

於是我們推測 open-OSO 與 open-SOO 可能穩定存在，cyclic-OSO 則不穩定存在，與實驗吻合<sup>2</sup>。



### 5.3.2 Cyclic-SOS、Open-SOS 與 Open-SSO 的相對能量與結構比較

由 Table 5.2.1 可知在 UCCSD(T)/apqz//UB3LYP/ptz 理論方法下，以能量低的 open form SSO (open-SSO) 為參考點，cyclic form SSO (cyclic-SSO) 經由 25.4 kcal/mol 的反應能障，形成 open form SSO；另一方面 open form SOS 經由 29.6 kcal/mol 的反應能障，形成 open form SSO。open form SOS 和 cyclic form SOS 的能量差為 44.6 kcal/mol；open form SOS 和 SSO 的能量差為 62.5 kcal/mol。

由 Table 5.2.2 計算結果顯示，UB3LYP/aug-cc-pVTZ 計算出 open-SSO 結構與實驗值<sup>9</sup> 較接近。與 open-OSO 結果一致。



## 5.4 結論

我們以 MRCISD+Q/aptz//UB3LYP/aug-cc-pVTZ 做單點計算，從  $C_s$  點群位能曲面可知 open-SOO 到 open-OSO 的反應能障 24.0 kcal/mol；cyclic-OSO 到 open-OSO 的反應能障 8.0 kcal/mol。並將 OSO 結構固定在  $C_s$  點群條件下，計算 OSO 與 SOO 激發態能量 ( $S_1$ )，發現 OSO 與 SOO 沒有反應能障，open-OSO 到 open-SOO 的 TS 激發態在第一個 Singlet 激發態 ( $1A''$ ) 以及基態 ( $1A'$ ) 的位能曲面產生交會，open-OSO 被激發後可能經過此交會點，形成 open-SOO。而 open-OSO 到 cyclic-OSO 的 TS 激發態能量，在第一個 Singlet 激發態 ( $1A''$ ) 以及基態 ( $1A'$ ) 的位能曲面則沒有交會，open-OSO 被激發後不會經過此交會點，形成 cyclic-SOO。於是我們推測 open-OSO 與 open-SOO 可能穩定存在，cyclic-OSO 則不穩定存在。

## 5.5 參考文獻

1. Lee, T. J. *J. Chem. Phys.* **1990**, *93*, 489.
2. Jou, S. H.; Shen, M. Y.; Yu, C. H.; Lee, Y. P. *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 5745.
3. Xantheas, S. S.; Atchity, G. J., Elbert, S. T.; Ruedenberg, K. *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 8054.
4. Ivanic, Joseph.; Atchity, G. J.; Ruedenberg, K. *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 4307.
5. (a) Siebert, R.; Schinke, R.; Bittererova, M. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, *3*, 1795. (b) Siebert, R.; Fleurat-Lessard, Paul.; Schinke, R.; Bittererova, M.; Farantos, S. C. *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 9749.
6. Qu, Z.-W.; Zhu, H.; Schinke, R. *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 204324.
7. De Vico, Luca.; Pegado, Heimdal, L.; Soderhjelm, J. P.; Roos, B. O. *Chem. Phys. Lett.* **2008**, *461*, 136.
8. Chen, J-L. PhD. Dissertation, National Chung Cheng University, 2009.
9. Lo, W. J.; Wu, Y. J.; Lee, Y.P. *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 6655.
10. Lo, W. J.; Wu, Y. J.; Lee, Y. P. *J. Chem. Phys. A* **2003**, *107*, 6944.
11. Møller, C.; Plesset, M. S. *Phys. Rev.* **1934**, *46*, 618.
12. Scuseria, G. E.; Schaefer, H. F. *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 3700.
13. Becke, A. D. *Phys. Rev. A*, **1988**, *38*, 3098.
14. Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B.* **1988**, *37*, 785.
15. Dunning J.; Thom, H. *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 1007.
16. Kendall, R. A.; Dunning, J.; Thom, H. *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 6796.

17. Woon, D. E.; Dunning, J.; Thom, H. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1358.
18. Wilson, A. K.; Woon, D. E.; Peterson, K. A.; Dunning J.; Thom, H. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 7667.
19. Roos, B. O.; Taylor, P. R.; Siegbahn, P. E. M. *Chem. Phys.* **1980**, *48*, 157
20. Andersson, K.; Malmqvist, P.-A; Roos, B. O.; Sadlej, A. J.; Wolinski, *J. Chem. Phys.* **1990**, *94*, 5483.
21. Andersson, K.; Malmqvist, P.-A; Roos, B. O. *Chem. Phys.* **1992**, *96*, 1218.
22. Werner, H.-J.; Knowles, P. J. *J. Chem. Phys.* **1988**, *89*, 5803.
23. Langhoff, S. R.; Davidson, E. R. *Int. J. Quantum Chem.* **1974**, *8*, 61.
24. Gaussian 09, Revision D.1, Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., Scalmani, G., Barone, V., Mennucci, B., Petersson, G. A., Nakatsuji, H., Caricato, M., Li, X., Hratchian, H. P., Izmaylov, A. F., Bloino, J., Zheng, G., Sonnenberg, J. L., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Vreven, T., Montgomery, Jr., J. A., Peralta, J. E., Ogliaro, F., Bearpark, M., Heyd, J. J., Brothers, E., Kudin, K. N., Staroverov, V. N., Kobayashi, R., Normand, J., Raghavachari, K., Rendell, A., Burant, J. C. Iyengar, S. S. Tomasi, J. Cossi, M. Rega, Millam, N. J., Klene, M. Knox, J. E., Cross, J. B., Bakken, V., Adamo, C., Jaramillo, J., Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. Martin, R. L., Morokuma, K., Zakrzewski, V. G., Voth, G. A., Salvador, P., Dannenberg, J. J.,

- Dapprich, S., Daniels, A. D., Farkas, O., Foresman, J. B., Ortiz, J. V., Cioslowski, J., and Fox, D. J., Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009
25. MOLPRO, version 2012.1, designed by H.-J. Werner and P. J. Knowles, 2012.



## 5.6 Tables and Figures

**Table 5.1.1** 在氣態下，以不同理論方法下計算 Cyclic-OSO、Open-OSO 與 Open-SOO 在  $S_0$  相對能量<sup>a</sup> (in kcal/mol)

SO <sub>2</sub>	Cyclic-OSO	TS(cyclic-open OSO)	Open (OSO)	TS(open OSO-open SOO)	Open (SOO)
UMP2/aptz	116.4	-	0.0	141.6	120.5
UB3LYP/aptz	108.8	117.6	0.0	132.4	117.7
UCCSD(T)/aptz//UMP2/aptz	108.3	-	0.0	140.0	115.8
UCCSD(T)/aptz//UB3LYP/aptz	108.3	116.6	0.0	135.0	116.2
UCCSD(T)/apqz//UMP2/aptz	109.8	-	0.0	142.6	118.6
UCCSD(T)/apqz//UB3LYP/aptz	110.1	118.3	0.0	137.9	118.8
UCCSD(T)/aptz	108.2	-	0.0	149.7	116.3
UCCSD(T)apqz//CCSD(T)/aptz	110.0	-	0.0	137.3	117.4
CASSCF/aptz//UB3LYP/aptz	103.9	111.2	0.0	132.7	106.4
CASPT2/aptz//UB3LYP/aptz	114.1	122.2	0.0	145.2	119.7
MRCISD+Q/aptz//UB3LYP/aptz	107.6	115.6	0.0	138.9	114.9

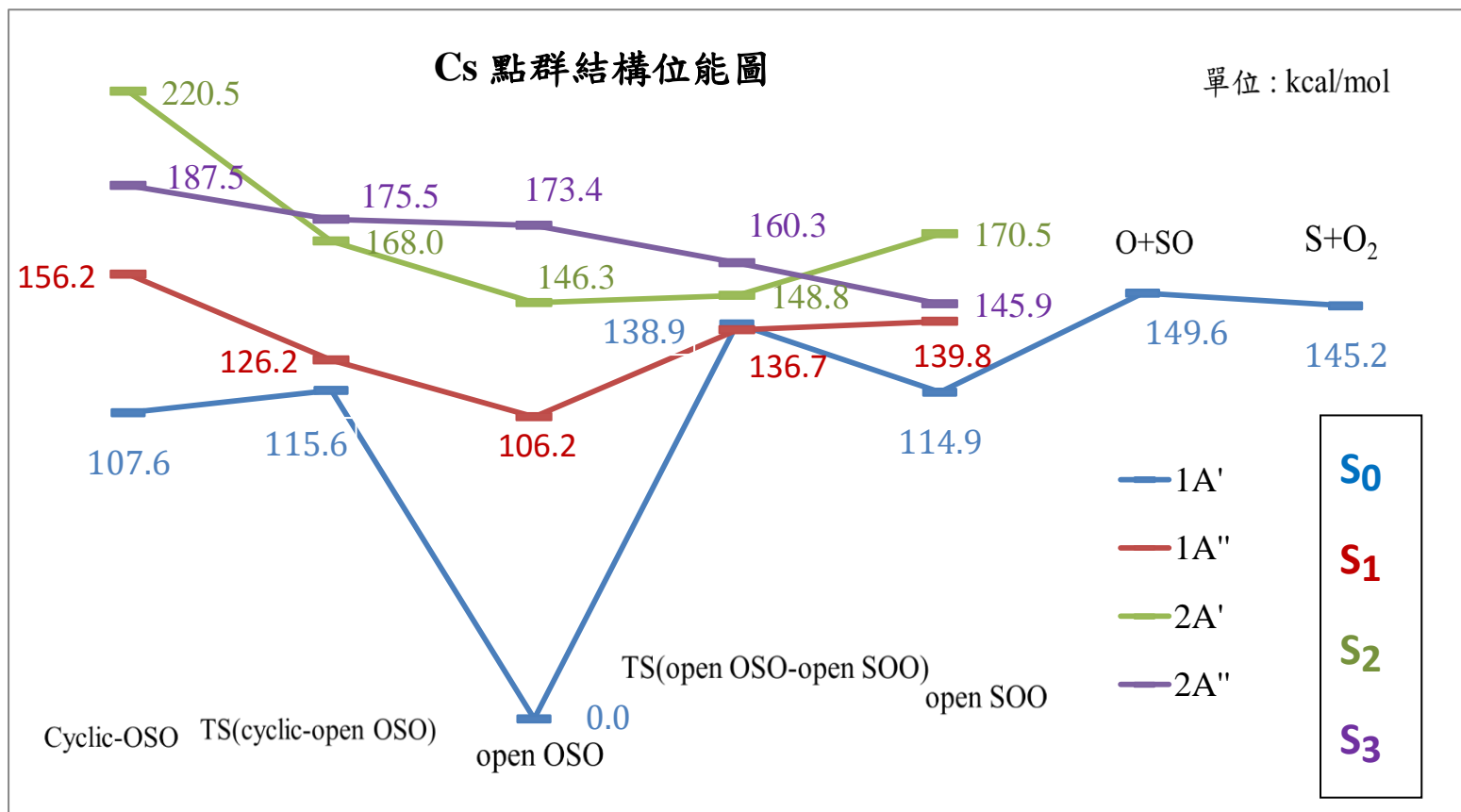
<sup>a</sup> 未包含零點能量校正之 Born-Oppenheimer energies.



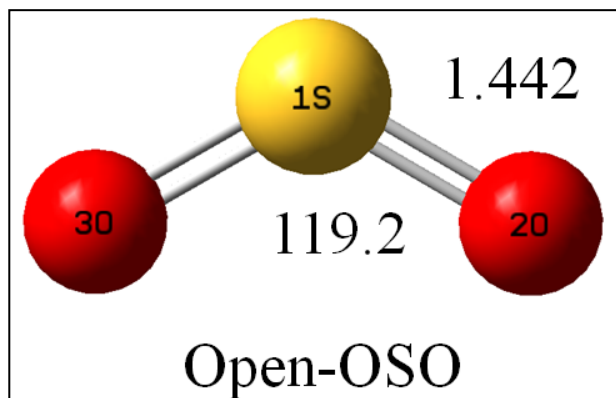
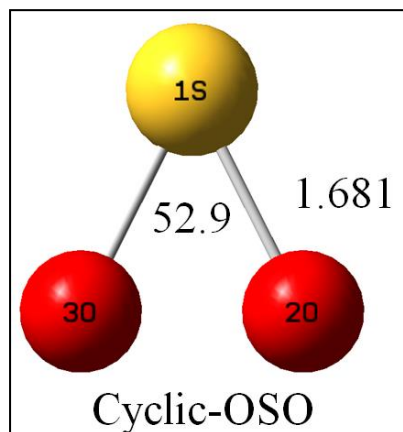
**Table 5.1.2** 在不同理論方法下比較 Cyclic-OSO、Open-OSO 與 Open-SOO 鍵長與鍵角，單位：鍵長(Å)；鍵角 (degree)

SO <sub>2</sub>	Cyclic-OSO			Open-OSO		Open-SOO		
	R <sub>S-O</sub>	R <sub>O-O</sub>	A <sub>OSO</sub>	R <sub>S-O</sub>	A <sub>OSO</sub>	R <sub>S-O</sub>	R <sub>O-O</sub>	A <sub>OSO</sub>
UB3LYP/aptz	1.689	1.476	52.6	1.438	119.1	1.610	1.284	122.1
UMP2/aptz	1.685	1.501	52.9	1.450	119.6	1.651	1.303	119.6
UCCSD(T)/aptz	1.681	1.500	52.9	1.442	119.2	1.619	1.320	119.7
CASSCF/aptz	1.681	1.497	52.8	1.437	119.4	1.654	1.308	119.3
CASPT2/aptz	1.671	1.488	52.9	1.428	119.7	1.632	1.297	119.5
MRCISD/aptz	1.681	1.495	52.8	1.438	119.4	1.638	1.308	119.4
			Exp. <sup>2</sup>	1.432	119.5			

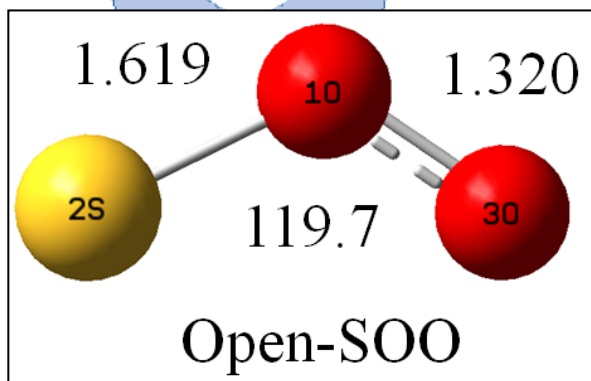
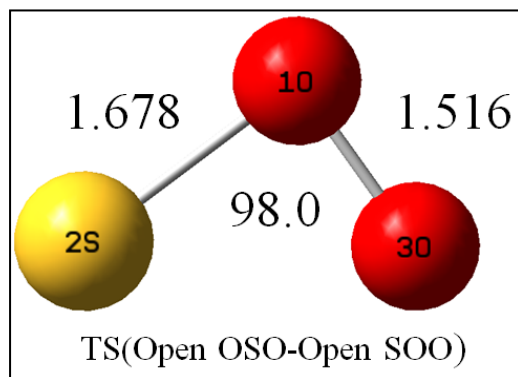
**Table 5.1.3** 在 MRCISD+Q/aptz//UB3LYP/aptz 理論方法下，Cyclic-OSO、Open-OSO 與 Open-SOO 在不同激發態位能圖



**Figure 5.1.1** 在 UCCSD(T)/aptz 理論方法下 cyclic-OSO 與 open-OSO 結構，單位：鍵長(Å)；鍵角 (degree)



**Figure 5.1.2** 在 UCCSD(T)/aptz 方法下 open-SOO 結構與 TS(open-OSO - open-SOO)，結構單位：鍵長(Å)；鍵角 (degree)



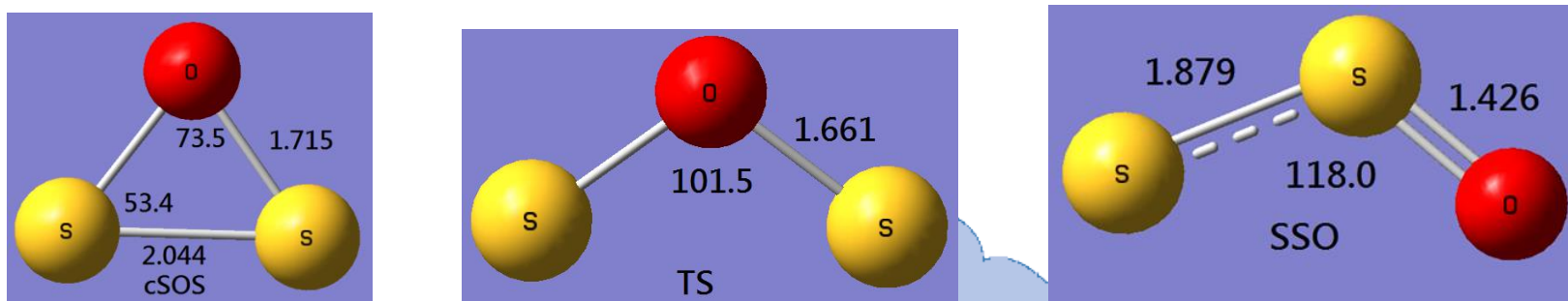
**Table 5.2.1** 在氣態下，以不同理論方法下計算 Cyclic-SOS、Open-SOS 與 Open-SSO 在  $S_0$  相對能量 <sup>a</sup> (in kcal/mol)

<b>S<sub>2</sub>O</b>	cyclic	TS(cyclic-open SSO)	open (SOS)	TS(open SOS-open SSO)	open (SSO)
UMP2/aptz	48.4	69.8	65.9	137.2	0.0
UB3LYP/aptz	45.9	68.2	64.4	89.4	0.0
UCCSD(T)/aptz//UMP2/aptz	43.7	72.1	59.2	90.4	0.0
UCCSD(T)/aptz//UB3LYP/aptz	43.7	71.5	59.9	90.1	0.0
UCCSD(T)/apqz//UMP2/aptz	44.5	73.3	61.8	92.8	0.0
UCCSD(T)/apqz//UB3LYP/aptz	44.6	70.0	62.5	92.1	0.0
UCCSD(T)/aptz	43.7		62.6		0.0
UCCSD(T)apqz//CCSD(T)/aptz	44.6		61.7		0.0

**Table 5.2.2** 在不同理論方法下比較 Cyclic-SOS、Open-SOS 與 Open-SSO 鍵長與鍵角，單位：鍵長(Å)；鍵角 (degree)

<b>S<sub>2</sub>O</b>	cyclic			open (SOS)		open (SSO)	
	R <sub>O-S</sub>	R <sub>S-S</sub>	Asos	R <sub>O-S</sub>	Asos	R <sub>S-S</sub>	R <sub>S-O</sub>
UMP2/aptz	1.726	2.043	72.1	1.642	125.9	1.893	1.475
UB3LYP/aptz	1.715	2.044	73.5	1.617	129.0	1.879	1.426
UCCSD(T)/aptz	1.723	2.048	72.1	1.649	122.4	1.898	1.468
					Exp. <sup>9</sup>	1.884	1.456

**Figure 5.2.1** 在 UB3LYP/aptz 理論方法下 cyclic-SOS、TS (cyclic-SOS - open-SSO) 結構與 open-SSO 結構，結構單位：鍵長(Å)；鍵角 (degree)



**Figure 5.2.2** 在 UB3LYP/aptz 理論方法下 TS (open-SOS - open-SSO) 結構與 open-SOS 結構，結構單位：鍵長(Å)；鍵角 (degree)

