丙烯酰基正离子的红外光解离光谱研究

李巍, 金佳晔, 王冠军, 周鸣飞*

复旦大学化学系, 上海市分子催化和功能材料重点实验室, 能源材料化学协同创新中心, 上海 200433

*通讯作者, E-mail: mfzhou@fudan.edu.cn

收稿日期: 2017-10-09; 接受日期: 2017-11-01; 网络发表日期: 2017-12-28

国家自然科学基金(编号: 21433005, 21688102)资助项目

摘要 利用脉冲激光溅射-超声分子束载带离子源在气相中产生了 $[\text{H}_3\text{C}_3\text{O}]^+$ 和 $[\text{D}_3\text{C}_3\text{O}]^+$ 离子及贴附CO的 $[\text{H}_3\text{C}_3\text{O}\cdot\text{CO}]^+$ 和 $[\text{D}_3\text{C}_3\text{O}\cdot\text{CO}]^+$ 络合物离子. 通过贴附CO的络合物离子的红外光解离光谱实验获得了 $[\text{H}_3\text{C}_3\text{O}]^+$ 和 $[\text{D}_3\text{C}_3\text{O}]^+$ 离子的红外光谱. 通过比较实验光谱和理论模拟光谱, 确定了 $[\text{H}_3\text{C}_3\text{O}]^+$ 离子为丙烯酰基正离子, 其电子基态为 $^1\text{A}'$, 具有 C_s 对称性. 适应性自然密度划分分析方法(AdNDP)成键分析表明, 丙烯酰基正离子除了定域的CH, CC, CO σ 键和两个简并CO π 键以外, 还存在一个离域的三中心两电子CCC π 键.

关键词 丙烯酰基正离子, 红外光解离光谱, 理论计算, 成键分析

1 引言

碳链及其衍生物在碳氢化合物的燃烧^[1,2]、等离子体环境^[3-5]、地球生命过程^[6,7]以及星际空间化学^[8-11]过程中广泛存在, 因而引起了越来越多的实验和理论研究兴趣. 其中 $\text{H}_3\text{C}_3\text{O}^+$ 离子已经引起了人们的很多关注. 具有 $\text{H}_3\text{C}_3\text{O}^+$ 分子式的离子存在多种可能的稳定结构. 气相质谱研究表明, 4种 $\text{H}_3\text{C}_3\text{O}^+$ 异构体可以通过不同的母体产生, 包括 CH_2CHCO^+ , *trans*- CHCCHOH^+ , *cis*- CHCCHOH^+ 和 CH_2CCOH^+ ^[12]. $\text{H}_3\text{C}_3\text{O}^+$ 离子也可以通过气相分子-离子反应产生^[13-16].

$\text{H}_3\text{C}_3\text{O}^+$ 离子可以通过电子贴附发生如下反应^[17-19]:

其中 CCCO 和 $\text{H}_2\text{C}_3\text{O}$ 都已经证实在星际空间存在, 因此

$\text{H}_3\text{C}_3\text{O}^+$ 也可能存在于星际空间^[20,21]. 由于星际空间中发现的 $\text{H}_2\text{C}_3\text{O}$ 分子具有丙炔酮(HC_2CHO)和环丙烯酮(*c*- $\text{H}_2\text{C}_3\text{O}$)结构^[18], 而没有 H_2CCCO 异构体的存在, 因此Adams等^[20,21]推测 $\text{H}_3\text{C}_3\text{O}^+$ 不可能存在两个氢原子接在末端碳原子的结构. 然而Petrie等^[17]认为 $\text{H}_3\text{C}_3\text{O}^+$ 是丙烯酰基 $\text{H}_2\text{C}_2\text{HCO}^+$ 的结构.

文献中已经对 $\text{H}_3\text{C}_3\text{O}$ 中性分子和 $\text{H}_3\text{C}_3\text{O}^+$ 离子各种可能的异构体进行了理论研究. 对于中性分子, 丙烯酰基($\text{H}_2\text{C}_2\text{HCO}$)结构被认为是最稳定的结构^[22]. 对于 $\text{H}_3\text{C}_3\text{O}^+$ 正离子, 理论预测最稳定的结构是丙烯酰基 $\text{H}_2\text{C}_2\text{HCO}^+$ 正离子, 其次为*cyc*- CHCHCOH^+ , CHCCHOH^+ 和 CH_2CCOH^+ 结构^[12,23-25].

虽然文献中已经对 $\text{H}_3\text{C}_3\text{O}^+$ 离子的产生及离子-分子反应做了大量工作, 但至今没有该离子的气相红外

引用格式: Li W, Jin J, Wang G, Zhou M. Infrared photodissociation spectroscopic and theoretical study of the $\text{H}_3\text{C}_3\text{O}^+$ and $\text{D}_3\text{C}_3\text{O}^+$ acryloyl cations. *Sci Sin Chim*, 2018, 48: 218–224. doi: 10.1360/N032017-00158

光谱报道. 红外光解离光谱是获得气相选质量碳氢化合物离子红外光谱的有效方法^[26-28]. 本文采用脉冲激光溅射-超声分子束载带离子源在气相中产生了 $[\text{H}_3\text{C}_3\text{O}]^+$ 和 $[\text{D}_3\text{C}_3\text{O}]^+$ 离子; 通过对贴附CO的 $[\text{H}_3\text{C}_3\text{O}\cdot\text{CO}]^+$ 和 $[\text{D}_3\text{C}_3\text{O}\cdot\text{CO}]^+$ 络合物离子的红外光解离光谱实验获得了 $[\text{H}_3\text{C}_3\text{O}]^+$ 和 $[\text{D}_3\text{C}_3\text{O}]^+$ 离子的红外光谱; 结合理论计算确定了产生的 $[\text{H}_3\text{C}_3\text{O}]^+$ 离子为丙烯酰基正离子结构.

2 实验部分

实验装置的细节详见之前的报道^[29,30]. $[\text{C}_3\text{H}_5\text{O}]^+$ 团簇离子由脉冲激光溅射-超声分子束载带离子源产生. 实验使用石墨靶, 溅射激光能量为10~15 mJ/pulse (pulse表示脉冲), 超声分子束采用背景压力为0.5~1.0 MPa的掺有 C_2H_2 或 CD_4 (0.2%)和CO (5%~10%)的氦气作为载气. 分子束经超声膨胀和Skimmer准直, 进入飞行时间质谱的加速区. 离子物种经飞行时间进行质量分离. 目标离子通过质量门进行质量选择, 进入光解离区和一束可调谐的红外解离激光作用. 解离激光由Continuum的Nd:YAG激光器泵浦光学参量振荡器(optical parametric oscillator, OPO)和光学参量放大器(optical parametric amplifier, OPA)产生2000~5000 cm^{-1} 频率范围连续可调的红外激光, 能量约为1.3~5.0 mJ/pulse. 使用AgGaSe₂晶体, 可进一步将激光的频率范围扩展至800 cm^{-1} , 能量约0.2~1.2 mJ/pulse. 当激光频率与离子的本征吸收频率相匹配时, 离子可以吸收单个或多个红外光子发生解离反应, 产生碎片离子. 母离子和碎片离子通过二级飞行时间质谱进行探测. 通过记录碎片离子的产率随红外解离激光波长的变化关系获得红外光解离光谱. 红外光谱扫描步长为2 cm^{-1} , 每个频率通过500次累加平均.

量化计算采用高斯09程序包^[31]. 构型优化和频率计算采用B3LYP-D3方法^[32-35], aug-cc-pVTZ基组^[36]. 非谐性频率的校正因子为0.968^[37]. 成键分析采用自然键轨道理论(NBO)方法^[38,39]和适应性自然密度划分分析方法(AdNDP)^[40], 其中AdNDP通过Multiwfn 3.2.8程序包实现^[41].

3 结果与讨论

图1显示了采用背景压力为1 MPa的载气所得到

图1 激光溅射石墨靶和背景气压为1 MPa的氦气混合不同反应气状态下获得的质谱图. (a) 5% CO+0.2% C_2H_2 ; (b) 5% CO+0.2% CD_4 (网络版彩图)

的质量数为40~100的质谱图. 图1(a)为采用0.2% C_2H_2 +5% CO/He为载气得到的质谱. 从中可以看到质量数为55和78的峰强度最大. 根据质量数可以将这两个峰分别归属为 $\text{H}_3\text{C}_3\text{O}^+$ 和 HC_5O^+ 离子. 为了进一步确定质谱峰的归属, 我们采用同位素取代的 CD_4 样品, 得到的质谱图如图1(b)所示. 可以看出, 图1(a)中质量数为55和78的质谱峰位移到了质量数为58和79处, 从而可以确定图1(a)中质量数为55和78的质谱峰为 $\text{H}_3\text{C}_3\text{O}^+$ 和 HC_5O^+ . 利用质量门技术将 $\text{H}_3\text{C}_3\text{O}^+$ 和 $\text{D}_3\text{C}_3\text{O}^+$ 离子选出做光解离实验, 结果发现, 在实验所用的光谱范围没有观察到离子解离, 说明红外波段的光子能量不足以引起 $\text{H}_3\text{C}_3\text{O}^+$ 和 $\text{D}_3\text{C}_3\text{O}^+$ 离子的化学键的断裂. 为了得到这些离子的红外光光谱, 采用了贴附(tagging)技术^[42-45]. 将 $[\text{H}_3\text{C}_3\text{O}\cdot\text{CO}]^+$ 和 $[\text{D}_3\text{C}_3\text{O}\cdot\text{CO}]^+$ 选出进行红外光解离, 结果发现, 两个离子经未聚焦的红外光作用都能够发生解离, 脱去一个CO配体. 这也表明, $[\text{H}_3\text{C}_3\text{O}\cdot\text{CO}]^+$ 和 $[\text{D}_3\text{C}_3\text{O}\cdot\text{CO}]^+$ 具有弱结合的贴附CO以及强化学键合的 $\text{H}_3\text{C}_3\text{O}^+$ 和 $\text{D}_3\text{C}_3\text{O}^+$ 离子核心(ion core). 由于贴附的CO和 $\text{H}_3\text{C}_3\text{O}^+$, $\text{D}_3\text{C}_3\text{O}^+$ 离子之间的相互作用较弱, 根据以往结果, 实验获得的 $[\text{H}_3\text{C}_3\text{O}\cdot\text{CO}]^+$ 和 $[\text{D}_3\text{C}_3\text{O}\cdot\text{CO}]^+$ 离子的红外光解离光谱与没有CO贴附的 $\text{H}_3\text{C}_3\text{O}^+$ 和 $\text{D}_3\text{C}_3\text{O}^+$ 离子的光谱应该基本一致, 即贴附CO对核离子的光谱和结构的影响基本可以忽略^[46-48].

通过扫描 $[\text{H}_3\text{C}_3\text{O}\cdot\text{CO}]^+$ 和 $[\text{D}_3\text{C}_3\text{O}\cdot\text{CO}]^+$ 离子解离脱附一个CO配体获得的红外光解离光谱如图2(a)和图3(a)所示. 在1500~3500 cm^{-1} 光谱范围内 $[\text{H}_3\text{C}_3\text{O}\cdot\text{CO}]^+$ 离子的

图2 $[\text{H}_3\text{C}_3\text{O}\cdot\text{CO}]^+$ 的红外光解离谱(a)和理论计算获得的模拟光谱(校正因子0.968) (b) (网络版彩图)

光谱共观察到了7个峰(表1). 其中3130, 3080和3028 cm^{-1} 峰位于C-H伸缩振动区域. 而 $[\text{D}_3\text{C}_3\text{O}\cdot\text{CO}]^+$ 离子的光谱只观察到了5个峰. $[\text{H}_3\text{C}_3\text{O}\cdot\text{CO}]^+$ 离子光谱中位于1564 cm^{-1} 的峰位移到了1480 cm^{-1} , 该峰可归属为C=C伸缩振动. $[\text{H}_3\text{C}_3\text{O}\cdot\text{CO}]^+$ 离子光谱中的2186 cm^{-1} 峰和 $[\text{D}_3\text{C}_3\text{O}\cdot\text{CO}]^+$ 离子光谱中的2194 cm^{-1} 峰可以归属为贴附CO的伸缩振动. $[\text{H}_3\text{C}_3\text{O}\cdot\text{CO}]^+$ 离子光谱中在2200~2300 cm^{-1} 范围观察到了两个强度较大的峰, 分别位于2260和2282 cm^{-1} , 而在 $[\text{D}_3\text{C}_3\text{O}\cdot\text{CO}]^+$ 离子光谱

图3 $[\text{D}_3\text{C}_3\text{O}\cdot\text{CO}]^+$ 的红外光解离谱(a)和理论计算获得的模拟光谱(校正因子0.968) (b) (网络版彩图)

中在这个光谱范围只观察到了一个强度较大的峰, 峰位位于2270 cm^{-1} . 将 $[\text{H}_3\text{C}_3\text{O}\cdot\text{CO}]^+$ 离子的2260 cm^{-1} 峰归属为C=O伸缩振动, 而2282 cm^{-1} 峰归属为一个费米共振峰(表1). 该费米共振峰在 $[\text{D}_3\text{C}_3\text{O}\cdot\text{CO}]^+$ 离子光谱中消失.

为了确定 $\text{H}_3\text{C}_3\text{O}^+$ 离子的结构, 在B3LYP/aug-cc-pVTZ计算水平上对 $\text{H}_3\text{C}_3\text{O}^+$ 离子的可能结构进行了优化. 其中能量相对较低的12个结构如图S1(网络版补充材料)所示, 它们相应的模拟光谱与实验得到的红外光

表1 $[\text{H}_3\text{C}_3\text{O}\cdot\text{CO}]^+$ 和 $[\text{D}_3\text{C}_3\text{O}\cdot\text{CO}]^+$ 实验振动频率和理论模拟频率(cm^{-1})对比(红外强度: km/mol)

	实验		理论计算		振动模式
	ν	$\Delta\nu^a$	ν	$\Delta\nu^a$	
$[\text{H}_3\text{C}_3\text{O}\cdot\text{CO}]^+$	1564	—	1558(79)	—	CC伸缩
	2186	—	2186(60)	—	贴附CO伸缩
	2260	—	2250(392)	—	CO伸缩
	2282	—	—	—	费米共振
	3028	—	3051(16)	—	CH_2 对称伸缩
	3080	—	3090(42)	—	CH伸缩
	3130	—	3148(23)	—	CH_2 反对称伸缩
$[\text{D}_3\text{C}_3\text{O}\cdot\text{CO}]^+$	1480	-84	1476(135)	-82	CC伸缩
	2194	+8	2186(62)	0	贴附CO伸缩
	2270	+10	2248(366)	-2	CO伸缩
	2236	-792	2222(13)	-829	CD_2 对称伸缩
	2308	-772	2292(41)	-798	CD伸缩
	—	—	2349(10)	-799	CD_2 反对称伸缩

解离光谱对比如图S2所示. 与文献中报道的计算结果^[23-25]一致, 理论预测 $\text{H}_3\text{C}_3\text{O}^+$ 离子最稳定的结构为丙烯酰基正离子结构, 其他结构在能量上比丙烯酰基正离子结构高20~100 kcal/mol.

理论计算也优化了丙烯酰基正离子贴附一个CO的所有可能结构, 其中能量最低的结构如图4所示, 相应的键长键角也标注在图中. 没有贴附和贴附CO的丙烯酰基正离子的电子基态均为 $^1\text{A}'$, 具有 C_s 对称性. 其中贴附CO与丙烯酰基正离子的CH键的H原子以及羰基单元的C原子相互作用, 其CH-CO和OC-CO距离分别为2.800和3.037 Å. 贴附CO的解离能为4.7 kcal/mol. CO单独贴附在CH和 CH_2 基团的氢原子上的结构(图S3)比图4显示的最稳定构型的能量高0.4~1.4 kcal/mol. 通过比较丙烯酰基及其贴附CO的结构可以发现, 贴附CO对丙烯酰基的结构影响很小.

$[\text{H}_3\text{C}_3\text{O}\cdot\text{CO}]^+$ 和 $[\text{D}_3\text{C}_3\text{O}\cdot\text{CO}]^+$ 离子理论计算的谐振频率经校正(校正因子0.968)后得到的模拟光谱如图2(b)和图3(b)所示. 对于 $[\text{D}_3\text{C}_3\text{O}\cdot\text{CO}]^+$ 离子, 理论模拟的光谱和实验谱图吻合很好, 唯一的差异是实验上未观察到 CD_2 反对称伸缩振动. 理论计算预测该振动位于 2349 cm^{-1} , 不过其红外吸收强度比较小, 仅为10 km/mol. 与 $[\text{D}_3\text{C}_3\text{O}\cdot\text{CO}]^+$ 离子相比, $[\text{H}_3\text{C}_3\text{O}\cdot\text{CO}]^+$ 离子的理论模拟光谱和实验光谱吻合较差. 主要差别在于理论计算预测在 2200 cm^{-1} 附近只有两个吸收峰, 分别对应贴附CO和 $\text{CC}=\text{O}$ 的伸缩振动; 而在实验光谱图中, 在该频率范围观察到了3个吸收峰, 分别位于2186, 2260和 2282 cm^{-1} 处. 通过与 $[\text{D}_3\text{C}_3\text{O}\cdot\text{CO}]^+$ 离子光谱比较, 2186 cm^{-1} 的峰可以明确归属为贴附CO的振动. 而2260和 2282 cm^{-1} 峰则可以归属为 $\text{CC}=\text{O}$ 振动及和频振

动费米共振峰. 通过对 $[\text{H}_3\text{C}_3\text{O}\cdot\text{CO}]^+$ 离子的非谐性振动频率计算发现, $\text{CC}=\text{O}$ 伸缩振动(ν_4)的基频为 2316 cm^{-1} , 与 CH_2 弯曲振动(ν_9)和CH弯曲振动(ν_8)的和频振动频率 2367 cm^{-1} 很接近. 但该和频振动的理论预测吸收强度较低(7 km/mol). 因此, 我们认为两个振动模式发生了费米共振, 使得和频振动强度增强. 在氙代实验中, CD_2 弯曲振动(ν_9)和CD弯曲振动(ν_8)频率有很大的红移, 使得 $\nu_9+\nu_8$ 和频振动与 $\text{CC}=\text{O}$ 伸缩振动之间的费米共振条件不再具备, 因此观察不到该共振峰的存在. 费米共振会导致 $\text{CC}=\text{O}$ 伸缩振动频率产生一定的红移, 这也解释了 $[\text{H}_3\text{C}_3\text{O}\cdot\text{CO}]^+$ 离子的 $\text{CC}=\text{O}$ 伸缩振动频率比 $[\text{D}_3\text{C}_3\text{O}\cdot\text{CO}]^+$ 的 $\text{CC}=\text{O}$ 伸缩振动频率低的现象.

从理论计算的丙烯酰基正离子 $\text{H}_3\text{C}_3\text{O}^+$ 的结构可以看到, 端 $\text{C}=\text{C}$ 键的键长为1.347 Å, 接近典型 $\text{C}=\text{C}$ 双键的键长, 而与羰基相连的 $\text{C}-\text{C}$ 键较长, 其键长为1.392 Å. 电荷密度分析表明, 正电荷主要在羰基上的碳原子(0.93e). 为了进一步了解丙烯酰基正离子的成键, 我们采用适应性自然密度划分方法对丙烯酰基正离子的成键特性进行了分析, 结果如图5所示, 其中ON代表电子占据数. 除了氧原子的孤对电子, CH, CC和CO的两中心两电子定域 σ 键以及一对CO的简并两中心两电子定域 π 键以外, 还包含一个完全离域的垂直于分子平面的CCC三中心两电子 π 键.

4 结论

使用激光溅射-超声分子束载带离子源在气相中产生了 $\text{H}_3\text{C}_3\text{O}^+$ 和 $\text{D}_3\text{C}_3\text{O}^+$ 正离子. 通过对其贴附CO的 $[\text{H}_3\text{C}_3\text{O}\cdot\text{CO}]^+$ 和 $[\text{D}_3\text{C}_3\text{O}\cdot\text{CO}]^+$ 离子的红外光解离光谱研

图4 理论计算得到的 $\text{H}_3\text{C}_3\text{O}^+$ 和 $[\text{H}_3\text{C}_3\text{O}\cdot\text{CO}]^+$ 离子的结构图(键长单位: Å) (网络版彩图)

图5 丙烯酰基正离子的适应性自然密度划分分析(AdNDP). ON表示电子占据数(网络版彩图)

究获得了 $\text{H}_3\text{C}_3\text{O}^+$ 和 $\text{D}_3\text{C}_3\text{O}^+$ 正离子的气相红外振动光谱. 通过比较实验光谱和理论模拟光谱, 确定了其结构为丙烯酰基正离子. 理论计算表明, 丙烯酰基正离子结构是具有 $\text{H}_3\text{C}_3\text{O}^+$ 化学式离子的最稳定构型, 其电子基态为 $^1\text{A}'$, 具有 C_s 对称性. 适应性自然密度划分分析表明

了丙烯酰基正离子除了氧原子的孤对电子, 以及CH, CC和CO的两中心两电子σ键和CO π键以外, 还包含一个离域的CCC三中心两电子π键. 本研究报道了丙烯酰基正离子的气相红外光谱, 为进一步光谱探测到这个潜在的星际分子以及燃烧反应中间体提供了基础数据.

补充材料

本文的补充材料见网络版chemcn.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

参考文献

- Homann KH. *Angew Chem Int Ed*, 1998, 37: 2434–2451
- Richter H, Howard JB. *Prog Energy Combust Sci*, 2000, 26: 565–608
- Fujii T, Kareev M. *J Appl Phys*, 2001, 89: 2543–2546
- Yamaguchi Y, Colombo L, Piseri P, Ravagnan L, Milani P. *Phys Rev B*, 2007, 76: 134119
- Thejaswini HC, Majumdar A, Maung Tun T, Hippler R. *Adv Space Res*, 2011, 48: 857–861
- Kroto HW. *Int J Mass Spectrom Ion Process*, 1994, 138: 1–15
- McCarthy MC, Travers MJ, Kovács A, Chen W, Novick SE, Gottlieb CA, Thaddeus P. *Science*, 1997, 275: 518–520
- Henning T, Salama F. *Science*, 1998, 282: 2204–2210
- Thaddeus P, McCarthy MC, Travers MJ, Gottlieb CA, Chen W. *Faraday Discuss*, 1998, 109: 121–135
- Wakelam V, Smith IWM, Herbst E, Troe J, Geppert W, Linnartz H, Öberg K, Roueff E, Agúndez M, Pernot P, Cuppen HM, Loison JC, Talbi D. *Space Sci Rev*, 2010, 156: 13–72
- Ehrenfreund P, Foing BH. *Science*, 2010, 329: 1159–1160
- Holmes JL, Terlouw JK, Burgers PC. *Org Mass Spectrom*, 1980, 15: 140–143
- Prodruk SD, Grocert S, Bierbaum VM, DePuy CH. *Org Mass Spectrom*, 1992, 27: 416–422
- Asensio G, Miranda MA, Perez-Prieto J, Sabater MJ, Simon-Fuentes A. *J Org Chem*, 1992, 57: 6202–6206
- McEwan MJ, McConnell CL, Freeman CG, Anicich VG. *J Phys Chem*, 1994, 98: 5068–5073
- Scott GBI, Fairley DA, Freeman CG, MacLagan RGAR, McEwan MJ. *Int J Mass Spectrom Ion Process*, 1995, 149–150: 251–255
- Petrie S, Bettens RPA, Freeman CG, McEwan MJ. *Mon Not R Astron Soc*, 1993, 264: 862–864
- Petrie S, Bettens RPA, Freeman CG, McEwan MJ. *J Phys Chem*, 1993, 97: 13673–13676
- Petrie S. *Astrophys J*, 1995, 454: L165–L168
- Herbst E, Smith D, Adams NG. *Astron Astrophys*, 1984, 138: L13–L14
- Adams NG, Smith D, Giles K, Herbst E. *Astron Astrophys*, 1989, 220: 269–271
- Cooksy AL. *J Phys Chem A*, 1998, 102: 5093–5099
- Bouchoux G, Hoppilliard Y, Flament JP. *Org Mass Spectrom*, 1985, 20: 560–564

- 24 MacLagan RGAR, McEwan MJ, Scott GBI. *Chem Phys Lett*, 1995, 240: 185–192
- 25 Qu ZW, Ding YH, Li ZS. *J Mol Struct-Theochem*, 1999, 489: 195–208
- 26 Duncan MA. *J Phys Chem A*, 2012, 116: 11477–11491
- 27 Stanca-Kaposta EC, Schwaneberg F, Fagiani MR, Lalanne M, Wöste L, Asmis KR. *ChemPhysChem*, 2016, 17: 3783–3789
- 28 Jin J, Li W, Liu Y, Wang G, Zhou M. *J Chem Phys*, 2017, 146: 214301
- 29 Wang G, Chi C, Cui J, Xing X, Zhou M. *J Phys Chem A*, 2012, 116: 2484–2489
- 30 Wang GJ, Chi CX, Xing XP, Ding CF, Zhou MF. *Sci China Chem*, 2014, 57: 172–177
- 31 Frisch MJ, Trucks GW, Schlegel HB, Scuseria GE, Robb MA, Cheeseman JR, Scalmani G, Barone V, Mennucci B, Petersson GA, Nakatsuji H, Caricato M, Li X, Hratchian HP, Izmaylov AF, Bloino J, Zheng G, Sonnenberg JL, Hada M, Ehara M, Toyota K, Fukuda R, Hasegawa J, Ishida M, Nakajima T, Honda Y, Kitao O, Nakai H, Vreven T, Montgomery JA, Peralta JE, Ogliaro F, Bearpark M, Heyd JJ, Brothers E, Kudin KN, Staroverov VN, Kobayashi R, Normand J, Raghavachari K, Rendell A, Burant JC, Iyengar SS, Tomasi J, Cossi M, Rega N, Millam JM, Klene M, Knox JE, Cross JB, Bakken V, Adamo C, Jaramillo J, Gomperts R, Stratmann RE, Yazyev O, Austin AJ, Cammi R, Pomelli C, Ochterski JW, Martin RL, Morokuma K, Zakrzewski VG, Voth GA, Salvador P, Dannenberg JJ, Dapprich S, Daniels AD, Farkas O, Foresman JB, Ortiz JV, Cioslowski J, Fox DJ. Gaussian 09. Revision A.2. Wallingford CT: Gaussian, Inc., 2009
- 32 Becke AD. *J Chem Phys*, 1993, 98: 5648–5652
- 33 Lee C, Yang W, Parr RG. *Phys Rev B*, 1988, 37: 785–789
- 34 Grimme S, Antony J, Ehrlich S, Krieg H. *J Chem Phys*, 2010, 132: 154104
- 35 Grimme S, Ehrlich S, Goerigk L. *J Comput Chem*, 2011, 32: 1456–1465
- 36 Dunning Jr TH. *J Chem Phys*, 1989, 90: 1007–1023
- 37 Computational Chemistry Comparison and Benchmark DataBase, Standard Reference Database 101, National Institute of Standards and Technology, 2016. <http://cccbdb.nist.gov/vibscale.asp>
- 38 Reed AE, Weinstock RB, Weinhold F. *J Chem Phys*, 1985, 83: 735–746
- 39 Reed AE, Weinhold F. *J Chem Phys*, 1985, 83: 1736–1740
- 40 Zubarev DY, Boldyrev AI. *Phys Chem Chem Phys*, 2008, 10: 5207
- 41 Lu T, Chen F. *J Comput Chem*, 2012, 33: 580–592
- 42 Okumura M, Yeh LI, Myers JD, Lee YT. *J Chem Phys*, 1986, 85: 2328–2329
- 43 Bieske EJ, Dopfer O. *Chem Rev*, 2000, 100: 3963–3998
- 44 Robertson WH, Johnson MA. *Annu Rev Phys Chem*, 2003, 54: 173–213
- 45 Duncan MA. *Int Rev Phys Chem*, 2003, 22: 407–435
- 46 Ricks AM, Reed ZE, Duncan MA. *J Mol Spectr*, 2011, 266: 63–74
- 47 Jin J, Wang G, Zhou M. *Chin J Chem Phys*, 2016, 29: 47–52
- 48 Jian J, Jin J, Qu H, Lin H, Chen M, Wang G, Zhou M, Andrada DM, Hermann M, Frenking G. *Chem Eur J*, 2016, 22: 2376–2385

Infrared photodissociation spectroscopic and theoretical study of the $\text{H}_3\text{C}_3\text{O}^+$ and $\text{D}_3\text{C}_3\text{O}^+$ acryloyl cations

Wei Li, Jiaye Jin, Guanjun Wang, Mingfei Zhou^{*}

Shanghai Key Laboratory of Molecular Catalysts and Innovative Materials, Collaborative Innovation Center of Chemistry for Energy Materials, Department of Chemistry, Fudan University, Shanghai 200433, China

**Corresponding author (email: mfzhou@fudan.edu.cn)*

Abstract: The carbocations, $\text{H}_3\text{C}_3\text{O}^+$ and $\text{D}_3\text{C}_3\text{O}^+$ are produced via pulsed laser vaporization of a graphite target in supersonic expansions of helium seeded with carbon monoxide and acetylene or methane. The infrared spectra are measured via mass-selected infrared photodissociation spectroscopy of their CO-tagged $[\text{H}_3\text{C}_3\text{O}\cdot\text{CO}]^+$ and $[\text{D}_3\text{C}_3\text{O}\cdot\text{CO}]^+$ cation complexes. The geometry of the cation complex is determined by the infrared spectra in conjunction with theoretical calculations. The $\text{H}_3\text{C}_3\text{O}^+$ and $\text{D}_3\text{C}_3\text{O}^+$ core cations are determined to be acryloyl cations with $^1\text{A}'$ electronic ground state and C_s symmetry. The AdNDP bonding analysis indicates that besides the localized two-center-two-electron (2c-2e) C–O, C–C, and C–H σ bonds as well as 2c-2e CO π bonds, there is a delocalized three-center-two-electron (3c-2e) CCC π bond.

Keywords: acryloyl cation, infrared photodissociation spectroscopy, theoretical calculations, bonding analysis

doi: [10.1360/N032017-00158](https://doi.org/10.1360/N032017-00158)