

糠醇树脂裂解过程中呋喃环的开环机理研究

季慧玲¹ 蒋 南² 王继刚^{1*}

(1. 东南大学 材料科学与工程学院, 江苏省先进金属材料重点实验室, 南京 211189;

2. 南京医科大学 药学院, 南京 210029)

摘 要: 糠醇树脂在高温炭化过程中的结构演变, 对其在高温下的结构/性能稳定性具有极为重要的影响。本文基于密度泛函理论方法, 利用 Gaussian09 程序包, 通过 QST2 (Quadratic Synchronous Transit) 和 IRC (Intrinsic Reaction Coordinate) 等方法, 研究了糠醇树脂在单呋喃环, 双呋喃环, 以及三呋喃环等不同层次结构单元的开环裂解反应路径。此外, 在 B3LYP/6-31G ** 水平下对开环过程中的各种结构进行优化, 并在 MP2/6-31G ** 水平下计算各结构的单点能, 进而比较了各种反应路径的活化能。结果表明: 位于呋喃环间的亚(次)甲基桥上的氢原子较为活泼, 易形成氢自由基。伴随着氢自由基向呋喃环上的碳原子的迁移, 呋喃环开环。而氢自由基的迁移主要表现出两种方式: (1) 如产生的氢自由基与呋喃环上的氧原子较近, 则先与氧原子相结合形成羟基, 并导致呋喃环的开环; 然后再从氧原子上迁移到碳原子上, 从而形成链式的酮结构, 此方式要经过两个过渡态和一个中间体才能完成开环。以这种方式开环需要的活化能相对较小。(2) 当氢自由基与呋喃环上的氧原子较远, 则直接迁移到碳原子形成 C—H 键。该过程只经过一个过渡态即完成呋喃环的开环。此外, 通过能量比较发现: 有水参与的开环反应活化能, 要低于无水参与的开环反应活化能; 而随着呋喃环的增多, 开环反应的活化能逐渐增大。

关键词: 密度泛函理论; 糠醇树脂; 开环; 裂解

中图分类号: O641.12

引 言

由于有机聚合体系在高温下的裂解, 限制了有机树脂在高温领域的应用。但合成树脂在高温炭化后衍生的炭结构具有优异的热物理性能。因此, 将酚醛、呋喃、沥青等有机树脂作为活性炭、玻璃炭或锂离子二次电池炭电极等功能材料的前驱体, 或炭基复合材料中的浸渍剂或基体, 以及高温粘结剂的基体^[1-2]等, 已成为重要的研究和应用领域^[1-5]。有机聚合体系在高温下将发生剧烈的裂解反应, 对炭化产物的结构/性能稳定性将产生重要的影响。因此, 深入研究有机树脂在高温下的裂解反应, 有助于设计和合成更耐热的有机树脂, 或通过工艺优化而得到更完善的炭结构。

针对有机树脂的裂解, 从传统的实验角度已开展了较为广泛的研究^[6-11]。但由于过渡态、中间体等的存在时间非常短暂, 常规的仪器表征手段难以捕捉并进行针对性的分析, 因此难以对基元反应等裂解过程/机理开展深入的分析。随着量子化学的发展, 以及计算技术的提高, 从理论角度对反应机理进行剖析, 已成为新的重要研究途径^[12]。如利用电子相关效应的密度泛函理论, 已成功地应用于研究化学反应路径及过渡态的能量和结构^[13-14]。呋喃树脂以含有大量的五员呋喃环为特征。有趣的是, 尽管树脂中含有大量的氧原子, 但糠醇、糠醛等呋喃树脂也具有较高的残炭率^[4]。已有研究表明: 糠醇树脂等呋喃树脂的炭化, 将经历五员氧杂环的开环裂解, 以及六员碳环的形成与调整等重要阶段^[7]。本文中, 将基于密度泛函理论, 对糠醇树脂在单呋喃环, 双呋喃环, 以及三呋喃环等不同层次结构单元条件下的开环炭化反应机制进行研究。

1 计算方法

利用 Gaussian09 程序包^[15], 在密度泛函 B3LYP/6-31G ** 水平上, 针对单呋喃环、双呋喃环和三呋喃环等不同层次结构单元的开环反应, 依次

收稿日期: 2011-02-13

基金项目: 国家自然科学基金(20874011); 教育部留学回国人员科研启动基金(教外司留[2009]1001号); 东南大学科技基金(XJ2008321)

第一作者: 女, 1986 年生, 硕士生

* 通讯联系人

E-mail: wangjigang@seu.edu.cn

优化裂解过程中的各反应物(Reactant, R)、过渡态(Transition State, TS)、中间体(Intermediate Product, IP)和产物(Product, P)的几何结构,并通过振动频率分析进行确认。再利用内禀反应坐标(Intrinsic Reaction Coordinate, IRC)方法,正确关联过渡态及相应的反应物和产物。为获得更可靠的相对能量值,在 B3LYP/6-31G** 优化的几何构型基础上,进一步用 MP2/6-31G** 进行单点能计算和零点能(Zero Point Energy, ZPE)校正。

2 结果与讨论

2.1 糠醇树脂开环反应过程

2.1.1 有 H₂O 分子参与的单呋喃环开环反应

糠醇树脂的裂解, H₂O 不仅是主要的产物之一,其对裂解反应也具有重要的影响,因此有必要对呋喃环在有 H₂O 参与下的开环反应进行研究。为简化计算模型,截取糠醇树脂中的呋喃环及相邻亚甲基片段作为研究对象,并利用 H 原子对亚甲基进行饱和和处理。对糠醇树脂高温处理后的红外光谱分析可知,五员的呋喃环逐渐消失并逐渐转化为六员碳环体系,在此转化过程中,将形成烯醇式双酮等结构^[7](图1)。

针对图1所示开环前后的反应物和产物结构,在 B3LYP/6-31G** 水平下,利用 QST2 方法进行搜素,得到的过渡态结构如图2所示。频率计算结果显示,该结构有且仅有一个虚频($\nu = -417.86$),证实了该结构确实为过渡态。

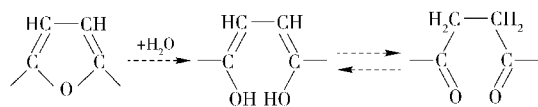


图1 Shindo 给出的开环反应^[7]

Fig. 1 Thering-opening reaction suggested by Shindo^[7]

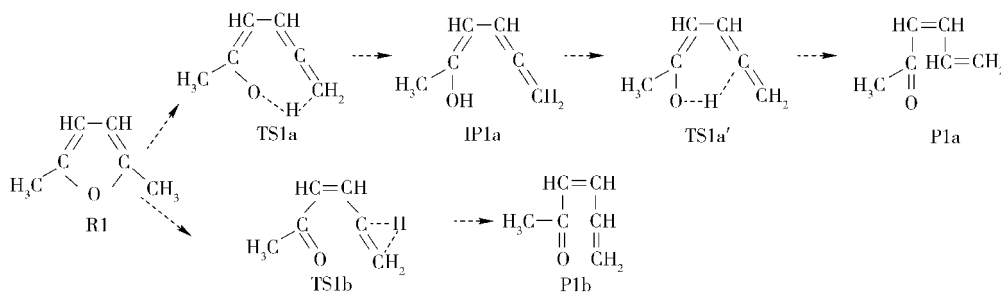
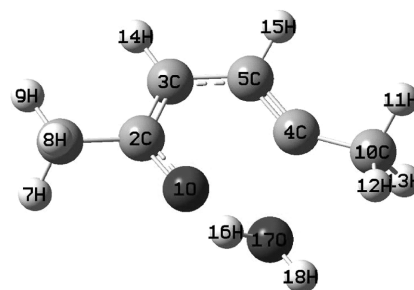


图3 无 H₂O 参与时的单呋喃环开环过程

Fig. 3 The ring-opening process of the monocyclic compound without the participation of H₂O



$$r_{O1 \cdots H16} = 1.51 \text{ \AA}; \angle_{O1 \cdots H16 - O17} = 152.4^\circ$$

图2 B3LYP/6-31G** 水平下用 QST2 搜索得到的过渡态结构(TS1)

Fig. 2 The transition state (TS1) structure obtained using the QST2 method at the B3LYP/6-31G** level

从图2所示过渡态结构出发,利用 IRC 方法进行能量搜索。结果表明,该过渡态本征矢量相对应的振动模式,刚好对应于图1所示的初始反应物和最终产物。因此,在有 H₂O 参与时,糠醇树脂的开环裂解只经过了一个过渡态。该过程可描述为:随着 H₂O 分子与呋喃环上氧原子的靠近,静电相互作用力逐渐增强,并相应导致了呋喃环上 C—O 键的弱化;随着环上 O 原子与水分子中 H 原子的键合,并最终形成羟基,呋喃环上氧原子与临近碳原子断键而开环,最终形成烯醇式产物。烯醇结构不稳定,将形成更稳定的链式饱和双酮的共振结构。

2.1.2 无 H₂O 分子参与的开环裂解反应

无 H₂O 参与时,呋喃环的开环将形成链式的不饱和单酮结构^[7]。同样利用 QST2 和 IRC 方法,对无 H₂O 参与条件下的单呋喃环开环裂解反应,进行反应过程的搜索,结果如图3所示。由图3可见,与呋喃环相邻的脂肪链碳原子上的氢原子为烯丙基氢,具有较高的活性。当无 H₂O 参与时,由于烯丙基氢形成氢自由基,以及向呋喃环上碳原子的迁移,也将导致呋喃环的开环。而由于烯丙基氢与呋喃环

上氧原子的距离差异,氢自由基的迁移也表现出两种不同的途径。

在图 3 所示的单呋喃环体系中,当相邻甲基上的氢原子与呋喃环上的氧原子距离较近(2.74 Å)时,伴随着氧原子对氢自由基相互作用的增强与相互靠近,氧原子与呋喃环上相邻碳原子的结合则逐渐弱化,直至断键,形成如 TS1a 所示的过渡态结构;随着氧原子与氢自由基的进一步接近,将得到如 IP1a 所示的中间体。但是由于这个中间体上的连二双键及烯醇式并不稳定,将通过氢自由基的再次迁移而形成如 TS1a' 所示的过渡态结构,并最终得到不饱和的链式单酮结构(P1a)。这种反应路径要经过两个过渡态和一个中间体才能完成开环。如甲基上产生的氢自由基与氧较远(3.34 Å),则氢自由基直接向临近的环上碳原子迁移,并伴随着呋喃环上 C—O 键的断裂(TS1b),最后形成链式的不饱和单酮结构(P1b),即只经过一个过渡态即完成开环(图 3)。但值得注意的是,尽管上述两种开环过程存在着差异,但最终却得到了具有相同键接方式的链式不饱和酮。

在无 H₂O 参与单呋喃环开环反应的基础上,本文对如图 4 所示的双呋喃环和三呋喃环的开环反应也进行了考察,并发现了类似的机理。

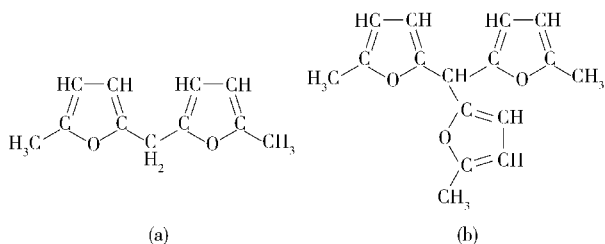


图 4 双呋喃环(a)与三呋喃环(b)片段结构

Fig. 4 The segmental structures of the bicyclic and tricyclic furan rings

但对于双(三)呋喃环体系而言,由于氢自由基的产生可分别来自于呋喃环外的甲基,或呋喃环之间的亚(次)甲基桥,从而导致开环裂解路径,生成产物以及反应活化能都呈现出相应的变化。为了简化开环过程的描述,先对单环裂解过程中的初始反应物、中间体、过渡态,以及最终产物等特征结构进行如图 5 所示的表述(图中括号里的数据是角的度数,单位为(°);没有括号的是键长,单位为 Å)。

相应的双呋喃环和三呋喃环的开环反应过程可如图 6 所示。

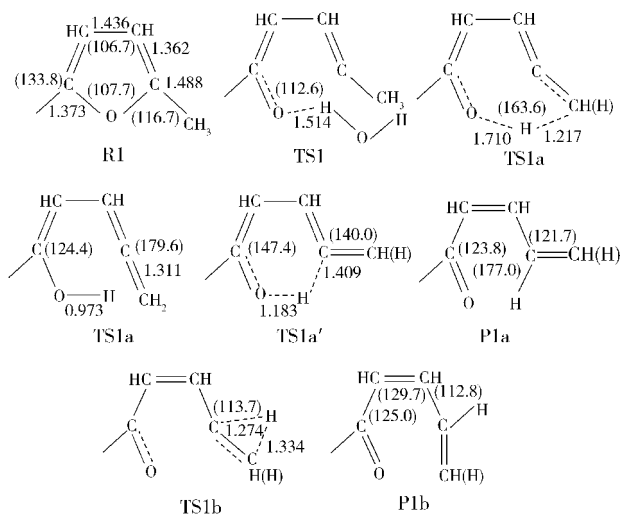


图 5 在 B3LYP/6-31G** 水平下优化的反应路径中的结构

Fig. 5 The geometrical structures optimized at B3LYP/6-31G** level

2.2 各种反应路径的活化能比较

2.2.1 有/无 H₂O 分子参与的单呋喃环开环反应

针对 B3LYP/6-31G** 水平下进行几何构型优化得到的各种结构,在 MP2/6-31G** 水平下进一步计算了各结构的单点能,从而分析了各种反应路径的活化能。对于单呋喃环片段分别在有/无 H₂O 分子参与时的活化能比较,结果如图 7 所示。为了更准确得到和比较分子的能量,本文进行了零点能(Zero Point Energy, ZPE)的矫正。

从图 7 中的能量对比可以看出,对于无 H₂O 参与的开环反应,以第一种方式(即经过两个过渡态和一个中间体)所需的活化能为 371.97 kJ/mol,要低于第二种开环方式(即只经过一个过渡态即开环) 398.30 kJ/mol 的活化能。但是无论是那种开环方式,反应的活化能都比有 H₂O 参与开环时的活化能(363.72 kJ/mol)要高。其原因可归结为过渡态结构中氢键的稳定化作用,图 2 中显示,水分子与开环过渡态中的氧原子形成了氢键(键长 $\gamma_{O1 \cdots H16} = 1.51 \text{ Å}$,键角 $\angle_{O1 \cdots H16 - O17} = 152.4^\circ$)。

2.2.2 双呋喃环和三呋喃环中不同反应路径的开环反应

利用同样的方法,将图 6 中所示的双呋喃环片段的四条开环反应路径,以及三呋喃环片段的两条反应路径也都分别进行了活化能比较,结果如图 8 和图 9 所示。

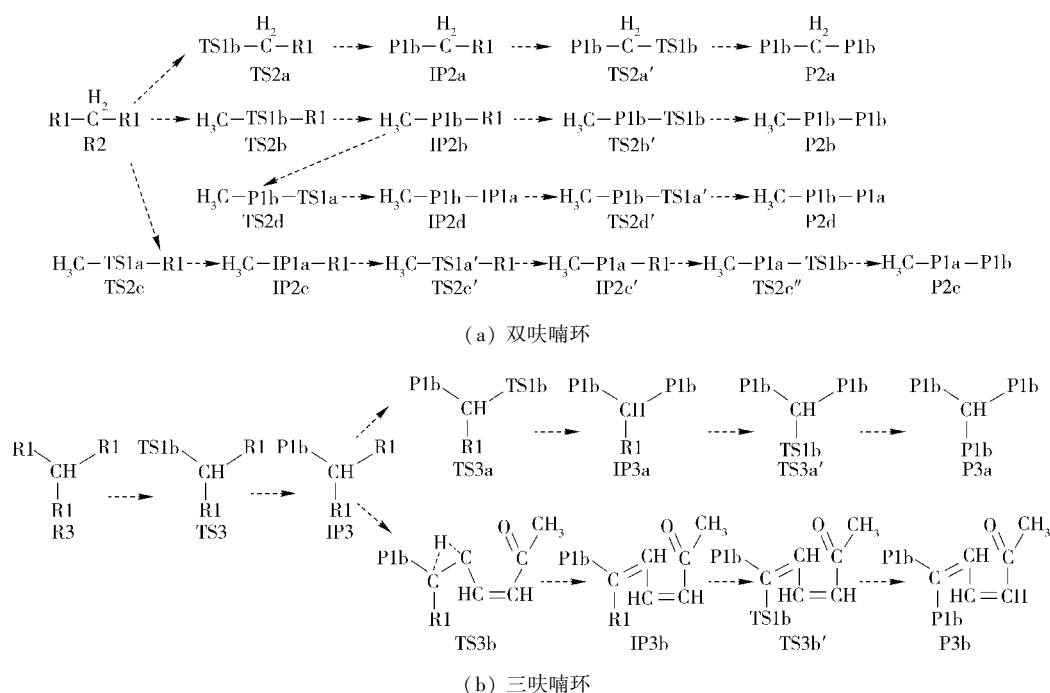
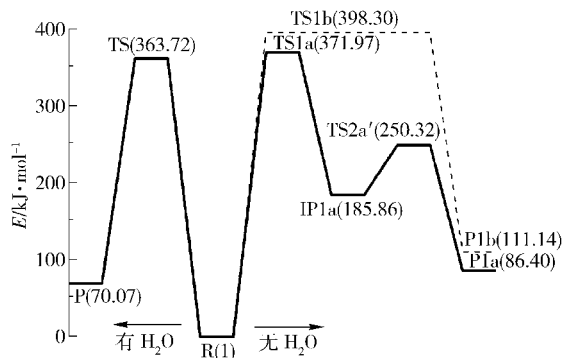
图6 无 H_2O 参与条件下双/三呋喃环的开环反应Fig. 6 The ring-opening reaction paths of the bicyclic and tricyclic segmental units without the participation of H_2O 

图7 单呋喃环裂解反应过程的能量变化曲线

Fig. 7 Energy diagram of the ring-opening degradation process for the monocyclic unit

由于邻近呋喃环的影响,亚甲基上的氢原子比甲基上的氢原子要活泼,更容易产生氢自由基和迁移。从图8、9的数据分析中可见,由呋喃环间的亚甲基氢迁移产生得到的过渡态(如TS2b、TS2c、TS3b)能量,都分别低于由呋喃环侧甲基氢迁移而得到过渡态(如TS2a、TS2d、TS3a)的能量。相应的,由亚甲基产生的氢自由基参与的开环(如图8中的反应路径2,反应路径3的第一个开环,还有图9中的反应路径2),也都比以相同方式开环却由甲基产生的氢自由基参与的反应(如图8中的反应路径1,反应路径4的第二个开环,以及图9中的反应路径1)的活化能要低。

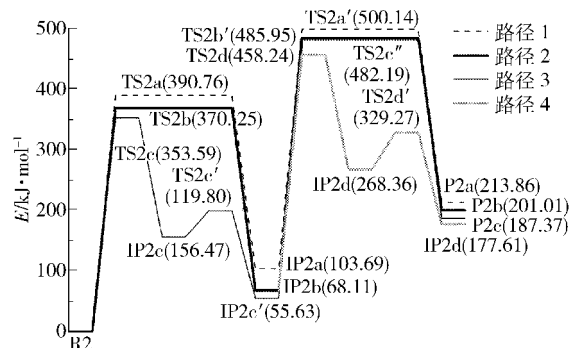


图8 双呋喃环结构片段开环过程的能量变化曲线

Fig. 8 Energy diagram of the bicyclic segment during the ring-opening process

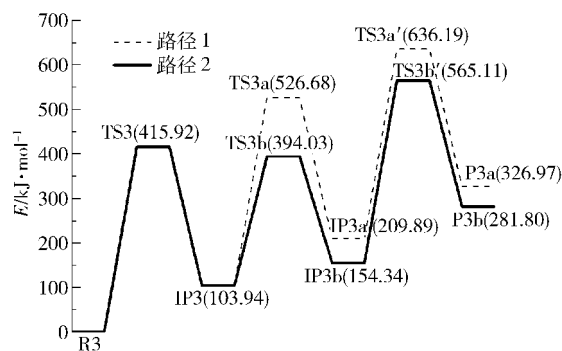


图9 三呋喃环结构片段开环过程的能量变化曲线

Fig. 9 Energy diagram of the tricyclic segment during the ring-opening process

从图 8 的四个反应路径活化能比较可见,经过两个过渡态和一个中间体的开环方式(反应路径 3 的第一个开环和反应路径 4 的第二开环)都要比只有一个过渡态的开环方式(反应路径 1 和 2 的两个开环)的活化能低。这与单呋喃环结构单元开环结果一致。表明呋喃环的开环更倾向于第一种开环方式,即氢自由基先被呋喃环上的氧原子吸引,然后再迁移到邻近的碳原子上。此外,从图 7~9 三个图的活化能比较中还可发现,随着呋喃环个数的增加,反应活化能也在逐渐增加,其原因可能来自于呋喃环数目增多而相应引起的空间位阻增大所致。

3 结论

(1) H_2O 的参与将有利于呋喃环上的开环裂解。 H_2O 参与开环时的活化能为 363.72 kJ/mol;而无 H_2O 参与时的活化能则分别为 371.97 和 398.30 kJ/mol。

(2) H_2O 参与开环时的产物为链式饱和双酮,而无 H_2O 参与的开环产物则为链式不饱和酮。

(3) 无 H_2O 参与的开环反应,呋喃环的开环表现为两种形式。在迁移过程中,若氢自由基先被呋喃环上的氧原子吸引,然后再迁移到邻近的碳原子上,需要经过两个过渡态和一个中间体;而如果是氢原子直接迁移至相邻呋喃环上的碳原子,则只需经历一个过渡态即开环。并且前一种开环方式的活化能要比后一种开环方式的活化能低。

(4) 由呋喃环间的亚(次)甲基桥上产生的氢自由基迁移导致的开环,其过渡态能量及活化能,都相应地低于由呋喃环侧的甲基产生的氢自由基迁移导致的开环反应。

(5) 随着呋喃环个数的增加,开环反应的活化能也在逐渐增加,其原因可能来自于呋喃环数目增多而相应引起的空间位阻增大所致。

参考文献:

- [1] Wang J G, Jiang N, Jiang H Y. Effect of the evolution of phenol-formaldehyde resin on the high-temperature bonding[J]. *International Journal of Adhesion & Adhesives*, 2009, 29(7): 718-723.
- [2] Wang J G, Jiang H Y, Guo Q G, et al. High-temperature joining of carbon/carbon composites by an organic resin adhesive[J]. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 2009, 23(1): 115-123.
- [3] Cullis C F, Norris A C. The pyrolysis of organic compounds under conditions of carbon formation[J]. *Carbon*, 1972, 10(5): 525-537.
- [4] Fitzer E, Schafer W, Yamada S. The formation of glass-like carbon by pyrolysis of polyfurfuryl alcohol and phenolic resin[J]. *Carbon*, 1969, 7(6): 643-648.
- [5] Jiang H Y, Wang J N, Wu S Q, et al. Pyrolysis kinetics of phenol-formaldehyde resin by non-isothermal thermogravimetry[J]. *Carbon*, 2010, 48(2): 352-358.
- [6] Bertarione S, Bonino F, Cesano F, et al. Micro-FTIR and micro-Raman studies of a carbon film prepared from furfuryl alcohol polymerization[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2009, 113(31): 10571-10574.
- [7] Shindo A, Iumino K. Structural variation during pyrolysis of furfuryl alcohol and furfural-furfuryl alcohol resins[J]. *Carbon*, 1994, 32(7): 1233-1243.
- [8] Burket C L, Rajagopalan R, Marencic A P, et al. Genesis of porosity in polyfurfuryl alcohol derived nanoporous carbon[J]. *Carbon*, 2006, 44(14): 2957-2963.
- [9] Wang Z, Lu Z, Huang X, et al. Chemical and crystalline structure characterizations of polyfurfuryl alcohol pyrolyzed at 600 °C[J]. *Carbon*, 1998, 36(1-2): 51-59.
- [10] Wang J G, Jiang N, Jiang H Y. Micro-structural evolution of phenol-formaldehyde resin modified by boron carbide at elevated temperatures[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2010, 120(1): 187-192.
- [11] Wang J G, Jiang H Y, Jiang N. Study on the pyrolysis of phenol-formaldehyde (PF) resin and modified PF resin[J]. *Thermochimica Acta*, 2009, 496(1-2): 136-142.
- [12] 张凤, 汪佩兰. 氯酸钾热分解反应机理的量子化学研究[J]. *北京化工大学学报: 自然科学版*, 2008, 35(6): 30-34.
- [13] Zhang F, Wang P L. A theoretical study of the thermal decomposition mechanism of potassium chlorate[J]. *Journal of Beijing University of Chemical Technology: Natural Science Edition*, 2008, 35(6): 30-34. (in Chinese)
- [14] Liu R F, Zhou X F, Zuo T M. The pyrolysis mechanism of furan revisited[J]. *Chemical Physics Letters*, 2000, 325(4): 457-464.
- [15] Liu R F, Zhou X F, Zhai L. Theoretical investigation of unimolecular decomposition channels of furan[J]. *Journal of Computational Chemistry*, 1998, 19(2): 240-249.
- [16] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. Gaussian 09, Revision B.01 [CP]. Wallingford CT: Gaussian, Inc., 2010.

Theoretical study of the ring-opening mechanisms of constituent units with different numbers of furan rings during the degradation of furfuryl-alcohol resin

JI HuiLing¹ JIANG Nan² WANG JiGang^{1*}

(1. Jiangsu Key Laboratory of Advanced Metallic Materials, School of Materials Science and Engineering, Southeast University, Nanjing Jiangsu 211189; 2. School of Pharmacy, Nanjing Medical University, Nanjing Jiangsu 210029, China)

Abstract: The structural evolution of furfuryl alcohol resin at elevated temperatures has a great influence on its structure and performance stability. Density functional theory calculations have been employed to investigate the thermal degradation reactions of furfuryl alcohol resin by studying different constituent units composed of one, two, and three furan rings. The results showed that the C—H bond was cleaved initially, producing hydrogen radicals at the methane or methyne bridges between the furan rings. The migration of the hydrogen radical to the carbon atom of the furan ring and the ring-opening reaction occurred simultaneously. Depending on the distance between the hydrogen atom on the methane or methyne bridge and the oxygen atom on the furan ring, two possible pathways were found for the migration of the hydrogen radical and the ring-opening reaction: (i) In the case of the hydrogen atom being adjacent to the oxygen atom, the hydrogen radical initially becomes bonded to the oxygen atom, resulting in the formation of a hydroxyl group. Finally, a chain ketone structure is obtained after the re-migration of the hydrogen radical to the carbon atom on the furan ring. Two transition states and one intermediate occur during such a ring-opening process. The activation energy of this pathway is lower than that of the other pathway. (ii) If the hydrogen radical is far from the oxygen atom, the hydrogen radical migrates to the adjacent carbon directly. Only one transition state is observed. In addition, optimization of the structures of every transition state and intermediate product was carried out using the B3LYP method, and the corresponding single point energies were subsequently calculated at the MP2/6-31G** level. The results showed that the participation of H₂O decreases the activation energy of the ring-opening reaction. In addition, the activation energies of the ring-opening reactions increase as the number of furan rings in the constituent units increases.

Key words: density functional theory; furfuryl alcohol resin; ring-opening; degradation