

研究简报

产生两套 π 键能数据的原因

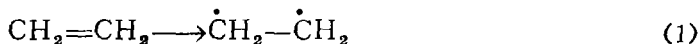
罗 渝 然

(中国科学技术大学近代化学系)

π 键能与 σ 键能不同, 迄今无测量方法. 从不同角度出发, 有两套不同的 π 键能数据. 按 Miller^[1] 的符号, $D_{\pi, \text{therm}}$ 代表从热化学数据估算的 π 键能, $D_{\pi, \text{isom}}$ 代表从动力学数据估算的 π 键能, 这两者彼此平行相差 3—5 kcal/mol. 本文发现, 自由基中的键能与母体分子中的键能相等的假设, 是引起两套不同 π 键能数据的原因.

(一) 两套 π 键能数据的差异

以乙烯内的 π 键能为例, $D_{\pi}(\text{CH}_2=\text{CH}_2)$ 被定义为 1 atm. 下、25°C 时, 1 mol 理想气体状态的乙烯的 π 键断裂时的标准焓变



$$D_{\pi}(\text{CH}_2=\text{CH}_2) = \Delta H_f^\circ(\dot{\text{C}}\text{H}_2\dot{\text{C}}\text{H}_2) - \Delta H_f^\circ(\text{C}_2\text{H}_4) \quad (2)$$

这里 $\dot{\text{C}}\text{H}_2-\dot{\text{C}}\text{H}_2$ 是双自由基, ΔH_f° 是相应物种 (species) 的标准生成焓. 按热化学, 式 (2) 可改写为

$$D_{\pi}(\text{CH}_2=\text{CH}_2) = D(\text{H}-\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{H}_2) - q(\text{H}-\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{H}_2) \quad (3)$$

式中右端两项依次代表自由基中的 C—H 键能和 C—H 键断裂的热效应. 由于自由基中的键能迄今没有任何文献可引用, 所以经常作如下假设:

$$D(\text{H}-\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{H}_2) \approx D(\text{H}-\text{CH}_2\text{CH}_3) \quad (4)$$

即假设自由基中的键能与母体分子中的相等. 这样一来, 式 (3) 变为

$$D_{\pi}(\text{CH}_2=\text{CH}_2) = D(\text{H}-\text{CH}_2\text{CH}_3) - q(\text{H}-\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{H}_2) \quad (5)$$

Miller^[1] 把按式 (5) 估算的 π 键能记作 $D_{\pi, \text{therm}}$. 对于乙烯, 比较公认的数值^[2]

$$D_{\pi, \text{therm}}(\text{CH}_2=\text{CH}_2) = 59.5 \pm 1 \text{ kcal/mol}$$

π 键能数据的另一来源, 是从不饱和分子顺-反异构化反应的动力学数据得到的. 例如, 1,2-二氯乙烯的反应



在温度 450—550°C 和压力 90—130 torr 的条件下, 该反应的速度常数 $\lg k(\text{s}^{-1}) = 13 - 65/\theta$ ^[3], 而 $\theta = 2.303RT$ (单位 kcal/mol). 按 Miller 的意见, $D_{\pi, \text{isom}}$ 定义为这种反应的标准活化焓变

$$D_{\pi, \text{isom}} = \Delta H_{298}^\ddagger \quad (7)$$

由过渡态理论, 并考虑温度与热容的影响

$$D_{\pi, \text{isom}} = \Delta H_{298}^{\ddagger} = E_a - RT_m - \Delta \bar{C}_p (T_m - 298) \quad (8)$$

式中, E_a 是反应活化能, T_m 是平均反应温度, $\Delta \bar{C}_p$ 是顺式与反式构型的平均等压热容变化. 对 1,2-二氘乙烯, $\Delta \bar{C}_p \approx 0$ [3], 故

$$D_{\pi, \text{isom}}(\text{CH}_2=\text{CH}_2) = 65 - 1.987 \times 773 \times 10^{-3} = 63.5 \text{ kcal/mol}$$

这与量子化学 MINDO/3 法 [4] 计算值 63.9 kcal 吻合, 但比 $D_{\pi, \text{therm}}(\text{CH}_2=\text{CH}_2)$ 大 4 ± 1 kcal. 已推测 [1], 其它烯烃的 $D_{\pi, \text{isom}}$ 也比 $D_{\pi, \text{therm}}$ 高 3—5 kcal.

(二) 产生差异的原因

是什么原因引起 $D_{\pi, \text{isom}}$ 与 $D_{\pi, \text{therm}}$ 不同呢? 本文发现它接受了式(4)这条假设. 下面, 我们不接受这假设, 自由基中的键能改用劈裂更变模型 [5] 估算. 以 $D(\text{H}-\dot{\text{C}}\text{H}_2\dot{\text{C}}\text{H}_2)$ 为例,

$$D(\text{H}-\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{H}_2) = D^0(\text{C}-\text{H}) - V(\dot{\text{C}}\text{H}_2\dot{\text{C}}\text{H}_2) \quad (9)$$

这里, $D^0(\text{C}-\text{H})$ 是 C—H 键的劈裂能, $V(\dot{\text{C}}\text{H}_2\dot{\text{C}}\text{H}_2)$ 是原子团 $\dot{\text{C}}\text{H}_2\dot{\text{C}}\text{H}_2$ 的更变能. 按本文作者已多次使用的符号与参数值

$$D(\text{H}-\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{H}_2) = \{ \bar{D}(\text{C}-\text{H}) + E_v(\text{C}) \} - \{ 2V_{\text{C-H}} + (2V_{\text{C-H}} + V_p) \cdot P_{\text{C-H}} + 2V_{p\sigma} \} = 103.1 \text{ kcal/mol}$$

而 $D(\text{H}-\text{CH}_2\text{CH}_3)$ 的公认值为 98 ± 1 kcal/mol (劈裂更变模型的估算值为 99 kcal). 因此, 看来 $D(\text{H}-\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{H}_2)$ 应比 $D(\text{H}-\text{CH}_2\text{CH}_3)$ 大 4 或 5 kcal. 许多具体分子和自由基的计算表明, 自由基中的键能也都比母体分子中的键能高 3.6—5 kcal. 所以, 如果我们不接受式(4)假设, 而按劈裂更变模型估算自由基中的键能, 那末这样按式(5)计算的 π 键能将升高约 4 kcal/mol. 为了叙述方便, 本文把这样估算的 π 键能记为 $D_{\pi, \text{therm}}$, 即

$$D_{\pi, \text{therm}} = D_{\pi, \text{therm}} + 4 \text{ kcal} \quad (10)$$

显然, 在误差范围内, $D_{\pi, \text{therm}}$ 正好与按动力学数据估算的 $D_{\pi, \text{isom}}$ 相吻合, 即

$$D_{\pi, \text{therm}} = D_{\pi, \text{isom}} \quad (11)$$

换句话说, 如果不接受式(4)假设, π 键能, 不管是按热化学数据, 或者是按动力学数据, 都将得到相同的估算值.

(三) Benson-O'Neal 经验规则的依据

Benson 与 O'Neal [3] 指出, 气相热顺-反异构反应是特别难研究的反应之一, 它对于器壁、杂质非常敏感. 直到现在, 已经知道的这类反应动力学参数的反应数目, 才十余个 [2,3]. 按 Benson 等的工作, 这些反应的指前因子在一个较小的范围内, $\lg A(\text{s}^{-1}) = 13.0 \pm 0.5$, 而活化能变化较大.

考虑到文献上 $D_{\pi, \text{therm}}$ 的数据比 $D_{\pi, \text{isom}}$ 和 E_a 都多一些, 改写式(8), 即得一个估计顺-反异构化反应活化能的式子

$$E_a = D_{\pi, \text{therm}} + 4 + \Delta \bar{C}_p (T_m - 298) + RT_m \quad (12)$$

通常, 这类反应的平均温度 T_m 是 600—1100 K, 顺式与反式构型的平均热容变化 $\Delta \bar{C}_p = 0 - 1.3 \text{ cal/mol} \cdot \text{K}$, 这样

$$E_a = D_{\pi, \text{therm}} + 6 \quad (13)$$

这个式子的误差范围 $\pm 2.5 \text{ kcal/mol}$, 适用于无共轭效应的分子。

Benson-O'Neal^[3] 曾经把式(13)看作经验规则, 估算了几个顺-反异构化反应的活化能。在这里, 我们实际上找到了 Benson-O'Neal 经验规则的理论依据与误差范围。

伏羲路、张曼维和张懋森教授等帮助了本文写作, 谨致谢意。

参 考 文 献

- [1] Miller, S. I., *J. Chem. Educ.*, **55**, 778 (1978).
- [2] Benson, S. W., *Thermochemical Kinetics*, 2nd, 63, 106, Wiley, New York, 1976.
- [3] Benson, S. W. and O'Neal, H. E., *Kinetic Data on Gas Phase Unimolecular Reactions*, NSRDS-NBS, 21, Washington, 1970.
- [4] Bingham, R. C., Dewar, M. J. S. and Lo, D. H., *J. Amer. Chem. Soc.*, **97**, 1294 (1975).
- [5] 罗渝然, 科学通报, **21**, 78 (1976); **23**, 420 (1978); **24**, 209 (1979); 中国科学技术大学学报, **9** (2), 28 (1979); **10** (3), 52 (1980); 化学学报, **39**, 113 (1981); 分子科学学报, **1** (2), 55 (1981); *Oxi. Commu.*, 印刷中, (1982); *J. Chem. Educ.*, **58**, 26 (1981).

THE REASON FOR BRINGING ON TWO SETS OF PI-BOND ENERGY DATA

Luo Yuran

(Department of Modern Chemistry, China University of
Science and Technology, Hefei)

ABSTRACT

The assumption that the bond energies in the free radicals are equal to ones in the parent molecules is the reason for bringing on two sets of pi-bond energy data. If the assumption is not accepted, the same values of pi-bond energies can be estimated from thermochemical and kinetic data. The theoretical base and the error range for Benson-O'Neal empirical rule for estimating activation energies of thermal cis-trans isomerization have been discussed.