

甲苯热解机理的 AM1 研究(I)热力学分析

王惠* 杨海峰 冉新权 文振翼¹ 史启祯

(西北大学化学系, 陕西省物理无机化学重点实验室, 西安 710069)

(¹ 西北大学现代物理研究所, 陕西省物理无机化学重点实验室, 西安 710069)

在实验的基础上, 本文用 Gaussian 98 程序包中 AM1 法 UHF 计算, 对碳材料用碳前驱体甲苯的热裂解反应机理进行了研究。在对反应物、产物自由基的结构进行能量梯度法全优化的同时, 计算了不同温度下的标准热力学参数(298 ~ 1073K)。热力学计算结果表明: (1) 当甲苯的热裂解温度相对较低时(773K 左右), 热力学计算结果首先支持苯环上甲基 C-H 键的断裂生成苄基自由基并继而生成联二甲苯的反应; 随着温度的提高(达 1073K 时), 生成苯自由基和甲基自由基的反应比例将大于生成苄基自由基的比例; 该反应机理与实验结果基本一致。(2) 采用 Gaussian 98 程序包中 AM1 法中的 UHF 计算, 较适合低级芳香烃热裂解反应机理的理论研究。

关键词: 碳材料 甲苯 热裂解机理 热力学参数 AM1 计算
分类号: O612.4 O641.12⁺1 O642

各种碳材料如石墨电极、碳纤维、原子反应堆用石墨材料、医学用碳材料及碳/碳复合材料等, 由于裂解沉积碳的微观结构不同, 其性能和用途也各不相同^[1~3]。近年来, 借助发展迅速的理論计算化学, 我们期望通过理论计算摸索并获得碳材料用碳前驱体有机物高温热裂解机理研究的有效方法, 并通过该方法计算研究碳材料用碳前驱体有机物高温热裂解机理尤其是获得一些通过实验手段仍无法详细了解的碳前驱体有机物的热解机理, 这对控制热解过程中热解碳的结构和有目的地取得所希望的碳材料具有重要的指导作用。

作者曾以碳/碳复合材料用碳前驱体间二甲苯及其系列化合物为研究对象, 通过量子化学理论计算, 对化合物的热裂解反应活性及热裂解反应机理进行了研究, 发现理论计算结果和实验值吻合较好^[4~9]。本文以碳材料用碳前驱体甲苯为例, 用半经验 AM1 方法对其裂解的初期反应机理进行了理论计算。

1 反应路径的设计

甲苯作为碳材料用碳前驱体具有热解温度相对较低、沉积碳排列好及石墨化程度高等特点, 它的研究对于有效利用有机质能源、开发各种新型碳材料具有重要的意义。Deutsch S. 等人^[1,10~11]在研究甲苯的热裂解反应时发现, 甲苯中断裂能最小的键是甲基 C-H 键(键能为 $E = 326\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), 接下来是苯环与甲基相联的 C-C 键(键能为 $E = 364\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)。实验证实 773K 左右最初断裂的键是甲基 C-H 键, 联二甲苯是主要的初期产物, 其反应机理如下图。

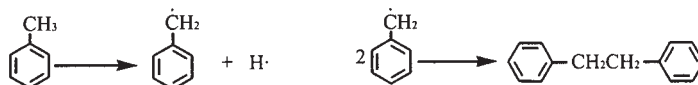
随着热解温度的提高(1073K 左右), 甲苯脱甲基的比例将要多些, 同时也有少量苯环上的

收稿日期 2001-02-10。收修改稿日期: 2001-04-06。

博士后基金及陕西省教委专项基金资助项目(No. 99JK100)。

* 通讯联系人。

第一作者: 王惠, 女, 40岁, 副教授, 博士后, 研究方向: 物理无机相化学及无机材料化学。



脱氢反应发生。为了证实反应机理的这一实验结果,并获得理论上的支持,我们对甲苯可能裂解的反应路径进行了如下的模拟设计(见图1)。为方便叙述,我们对不同反应路径、反应物及自由基进行了编号。下面的叙述均以编号代之。

2 计算方法

以 Gaussian98^[13] 程序包中的半经验方法 AM1 中的 UHF(非限制性 Hartree-Fock 计算) 计算,对各反应物及产物的几何构型进行能量梯度法全优化。对化合物中可能产生热裂解的化学键作了模拟均裂的热力学量计算及振动频率分析,并对热力学量考虑了振动零点能(ZPE)校正。通过在命令设置中使用 readisotope 关键词,计算得到了不同温度下(298K、773K、843K、963K、1073K)热裂解反应的各种标准热力学参数 $\Delta E_0^\ominus$ 、 $\Delta E^\ominus$ 、 $\Delta H^\ominus$ 、 $\Delta G^\ominus$ 、及 $\Delta S^\ominus$ 。全部计算在西北大学物理无机研究所 Dell Dimension P III-550 计算机上完成。

3 结果与讨论

3.1 优化的平衡几何构型参数

图2对A、B、C、...、H等8种反应物、产物及产物自由基中各原子进行了编号。表1为AM1优化的8种物质中的部分键长、键角及二面角。

3.2 298K 时热裂解反应过程的标准热力学量的变化值

表2为AM1方法UHF水平上计算的五种热裂解反应路径的有关热力学数据。由表2可看出,计算的热力学量变 $\Delta E_0^\ominus$ 、 $\Delta E^\ominus$ 、 $\Delta H^\ominus$ 及 $\Delta G^\ominus$,其数值由小到大的顺序为:路径1 < 路径

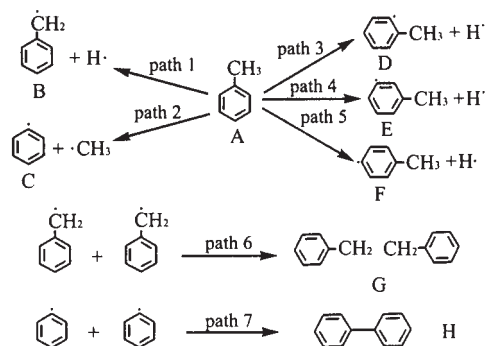


图1 甲苯热裂解反应路径的设计

Fig. 1 Design of toluene pyrolysis reaction paths

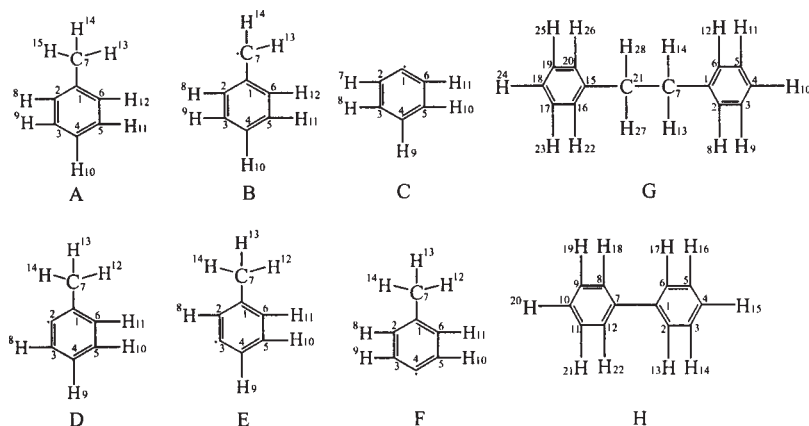


图2 反应物、产物及产物自由基中各原子的编号

Fig. 2 Atom numbers of the reactants, products and free radicals

表 1 8 种反应物及产物自由基优化的平衡几何构型

Table 1 Optimized Equilibrium Geometry of the Reactants and Free Radicals(AM1)

A		B		C		D	
				bond length/Å			
R(1, 6)	1. 4008	R(1, 2)	1. 4247	R(1, 2)	1. 371	R(1, 2)	1. 3769
R(1, 7)	1. 4805	R(1, 7)	1. 3974	R(1, 6)	1. 371	R(1, 6)	1. 4131
R(2, 3)	1. 3943	R(2, 3)	1. 3915	R(2, 3)	1. 408	R(1, 7)	1. 4742
R(2, 8)	1. 0999	R(2, 8)	1. 0993	R(2, 7)	1. 0959	R(2, 3)	1. 3695
R(3, 4)	1. 3958	R(3, 4)	1. 4027	R(3, 4)	1. 4023	R(3, 8)	1. 0961
R(3, 9)	1. 0997	R(3, 9)	1. 0997	R(3, 8)	1. 0984	R(4, 5)	1. 4022
R(7, 14)	1. 1179	R(7, 13)	1. 0934	R(5, 10)	1. 0984	R(7, 13)	1. 1194
R(7, 15)	1. 1195	R(7, 14)	1. 0935	R(6, 11)	1. 0959	R(7, 14)	1. 1187
E		F		G		H	
				bond length/Å			
R(1, 2)	1. 4135	R(1, 6)	1. 4079	R(1, 6)	1. 4003	R(1, 6)	1. 4063
R(1, 6)	1. 4084	R(1, 7)	1. 4809	R(1, 7)	1. 4882	R(1, 7)	1. 4576
R(1, 7)	1. 478	R(2, 3)	1. 4064	R(2, 3)	1. 394	R(2, 3)	1. 3949
R(2, 3)	1. 3697	R(2, 8)	1. 0987	R(2, 8)	1. 1	R(2, 13)	1. 1001
R(2, 8)	1. 0962	R(3, 4)	1. 3711	R(3, 4)	1. 3961	R(3, 4)	1. 3971
R(3, 4)	1. 3708	R(3, 9)	1. 0961	R(3, 9)	1. 0996	R(3, 14)	1. 0997
R(7, 12)	1. 1182	R(7, 12)	1. 1179	R(7, 14)	1. 123	R(4, 5)	1. 3971
R(7, 13)	1. 1177	R(7, 13)	1. 1182	R(7, 21)	1. 5215	R(4, 15)	1. 0992
A		B		C		D	
				bond angle/(°)			
A(2, 1, 6)	119. 2361	A(2, 1, 6)	118. 0638	A(2, 1, 6)	129. 0496	A(2, 1, 7)	123. 1716
A(2, 1, 7)	120. 2342	A(2, 1, 7)	120. 9669	A(1, 2, 3)	114. 8883	A(6, 1, 7)	122. 6385
A(6, 1, 7)	120. 527	A(6, 1, 7)	120. 9692	A(1, 2, 7)	122. 8331	A(1, 2, 3)	129. 3522
A(1, 2, 3)	120. 3415	A(1, 2, 3)	120. 6427	A(2, 3, 4)	119. 8544	A(3, 4, 5)	119. 6595
A(1, 2, 8)	119. 6578	A(1, 2, 8)	118. 9971	A(2, 3, 8)	119. 9373	A(3, 4, 9)	119. 9962
A(1, 7, 14)	110. 8719	A(3, 2, 8)	120. 3601	A(4, 3, 8)	120. 2083	A(1, 6, 11)	119. 6098
A(1, 7, 15)	109. 9053	A(3, 4, 5)	119. 8157	A(3, 4, 5)	121. 4654	A(5, 6, 11)	120. 2205
A(13, 7, 14)	108. 4425	A(1, 7, 14)	121. 2277	A(1, 6, 5)	114. 8877	A(1, 7, 12)	111. 1028
A(13, 7, 15)	108. 2279	A(13, 7, 14)	117. 543	A(1, 6, 11)	122. 8377	A(12, 7, 13)	108. 4632
E		F		G		H	
				bond angle/(°)			
A(1, 2, 3)	115. 2037	A(2, 1, 6)	120. 6626	A(2, 1, 6)	119. 2234	A(2, 1, 6)	118. 9454
A(1, 2, 8)	121. 9292	A(2, 1, 7)	119. 4945	A(2, 1, 7)	120. 092	A(2, 1, 7)	120. 5273
A(2, 1, 6)	119. 0788	A(2, 3, 4)	115. 0232	A(2, 3, 4)	120. 1108	A(6, 1, 7)	120. 5273
A(2, 1, 7)	120. 4636	A(2, 3, 9)	122. 1066	A(2, 3, 9)	119. 9	A(1, 2, 3)	120. 4074
A(2, 3, 4)	129. 2416	A(3, 4, 5)	128. 8578	A(5, 6, 12)	119. 851	A(1, 2, 13)	119. 708
A(3, 4, 5)	114. 6791	A(4, 5, 6)	115. 0452	A(1, 7, 13)	108. 5015	A(3, 2, 13)	119. 8815
A(3, 4, 9)	123. 0143	A(4, 5, 10)	122. 8402	A(1, 7, 14)	110. 1522	A(2, 3, 4)	120. 2428
A(1, 7, 14)	109. 8789	A(1, 7, 14)	109. 8372	A(1, 7, 21)	113. 0419	A(2, 3, 14)	119. 7938
A(12, 7, 13)	108. 4804	A(12, 7, 13)	108. 4248	A(13, 7, 14)	107. 3002	A(4, 3, 14)	119. 9633
A		B		C		D	
				dihedral angle/(°)			
D(6, 1, 2, 3)	- 0. 0829	D(6, 1, 2, 3)	- 0. 0422	D(6, 1, 2, 3)	0. 01	D(6, 1, 2, 3)	0. 0065
D(6, 1, 2, 8)	179. 8347	D(6, 1, 2, 8)	- 179. 9923	D(6, 1, 2, 7)	179. 9987	D(7, 1, 2, 3)	- 179. 7966
D(2, 1, 7, 13)	156. 391	D(7, 1, 2, 3)	- 179. 9984	D(2, 1, 6, 5)	- 0. 0257	D(2, 1, 7, 12)	- 173. 129
D(2, 1, 7, 14)	35. 6995	D(2, 1, 7, 14)	- 0. 0196	D(2, 1, 6, 11)	- 179. 9713	D(2, 1, 7, 13)	66. 6851
D(6, 1, 7, 13)	- 24. 2078	D(6, 1, 7, 13)	0. 0077	D(3, 4, 5, 10)	- 179. 9713	D(6, 1, 7, 12)	7. 0844
E		F		G		H	
				dihedral angle/(°)			
D(6, 1, 2, 3)	- 0. 0861	D(6, 1, 2, 3)	- 0. 0776	D(6, 1, 2, 3)	0. 1195	D(6, 1, 2, 3)	- 0. 0749
D(6, 1, 2, 8)	179. 8604	D(6, 1, 2, 8)	179. 8883	D(6, 1, 2, 8)	- 179. 8383	D(6, 1, 2, 13)	- 179. 4269
D(2, 1, 7, 12)	142. 6432	D(2, 1, 7, 12)	156. 5711	D(2, 1, 7, 13)	- 50. 5187	D(2, 1, 7, 8)	- 143. 0979
D(2, 1, 7, 13)	21. 9411	D(2, 1, 7, 13)	35. 8281	D(2, 1, 7, 14)	- 167. 7019	D(6, 1, 7, 8)	36. 9028
D(1, 2, 3, 4)	0. 046	D(6, 1, 7, 12)	- 24. 0175	D(6, 1, 7, 13)	128. 4809	D(1, 2, 3, 4)	0. 1497

表 2 设计的五种可能热裂解反应及生成联二甲苯和联二苯反应路径的标准热力学参数

Table 2 Standard Thermodynamic Parameters of the five Design Pyrolysis Reactions and the Reactions Producing Bibenzene and Bitoluene(298K)^a

reaction paths	1	2	3	4	5	6	7
	AM1						
$\Delta E_0^\ominus$	283. 93	343. 53	397. 39	396. 86	398. 00	- 146. 32	- 397. 52
$\Delta E^\ominus$	286. 49	346. 50	401. 22	400. 55	401. 54	- 146. 48	- 397. 18
$\Delta H^\ominus$	288. 97	348. 98	403. 70	403. 03	404. 00	- 148. 96	- 399. 66
$\Delta G^\ominus$	258. 90	303. 63	364. 51	366. 80	369. 75	- 96. 10	- 341. 34
$\Delta S^\ominus$	0. 1008	0. 1520	0. 1313	0. 1214	0. 1148	- 0. 1771	- 0. 1954

a The unit of $\Delta E_0^\ominus$ 、 $\Delta E^\ominus$ 、 $\Delta H^\ominus$ 、 $\Delta G^\ominus$ is $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; The unit of $\Delta S^\ominus$ is $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

表 3 不同温度下的标准热力学量变值

Table 3 Standard Thermodynamic Parameters of Different Temperatures^b

peaction paths	path 1	path 2	path 3	path 4	path 5	path 6	path 7
	773K(500℃)						
$\Delta E_0^\ominus$	283. 95	343. 52	397. 43	396. 86	398. 00	- 146. 35	- 389. 38
$\Delta E^\ominus$	290. 43	343. 67	403. 82	403. 18	404. 11	- 144. 57	- 387. 66
$\Delta H^\ominus$	296. 86	350. 10	410. 25	409. 61	410. 54	- 151. 00	- 394. 10
$\Delta S^\ominus$	0. 1093	0. 1624	0. 1372	0. 1274	0. 1207	- 0. 1824	- 0. 2086
	843K(570℃)						
$\Delta E_0^\ominus$	283. 95	343. 53	397. 49	396. 81	397. 86	- 146. 35	- 389. 38
$\Delta E^\ominus$	290. 61	342. 67	403. 87	403. 20	404. 16	- 143. 68	- 387. 13
$\Delta H^\ominus$	297. 62	349. 68	410. 88	410. 21	411. 17	- 150. 69	- 394. 14
$\Delta S^\ominus$	0. 1103	0. 1619	0. 1327	0. 1307	0. 1295	- 0. 1820	- 0. 2087
	963K(690℃)						
$\Delta E_0^\ominus$	283. 95	343. 52	397. 43	396. 86	398. 00	- 146. 35	- 389. 38
$\Delta E^\ominus$	290. 72	340. 73	403. 74	403. 12	404. 03	- 141. 89	- 386. 10
$\Delta H^\ominus$	298. 73	348. 74	411. 75	411. 13	412. 05	- 149. 90	- 394. 11
$\Delta S^\ominus$	0. 1115	0. 1609	0. 1389	0. 1292	0. 1224	- 0. 1811	- 0. 2087
	1073K(800℃)						
$\Delta E_0^\ominus$	283. 95	343. 53	397. 49	396. 81	397. 86	- 146. 35	- 389. 38
$\Delta E^\ominus$	290. 62	338. 76	403. 51	402. 86	403. 81	- 140. 04	- 385. 05
$\Delta H^\ominus$	299. 54	347. 69	412. 43	412. 43	412. 73	- 148. 97	- 393. 97
$\Delta S^\ominus$	0. 1123	0. 1599	0. 1344	0. 1324	0. 1312	- 0. 1802	- 0. 2085

2 < 路径 3≈路径 4≈路径 5。从能量的角度考虑 , $\Delta H^\ominus$ 愈小反应愈容易进行 ;从平衡的角度考虑 , $\Delta G^\ominus$ 愈小反应达平衡时的产物愈多。因此 ,无论是从能量上看还是从平衡上看 ,热力学计算结果均支持热裂解路径 1 ,即甲苯的热裂解反应首先从反应路径 1 开始且平衡方向倾向于生成苄基自由基 ,接下来进行的反应是路径 2。这一计算结果与甲苯中甲基 C-H 键的断裂能小于苯环与甲基相联的 C-C 键的断裂能的实验结果相一致。本文计算的 C-H 键的键能为 $319. 21\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、C-C 键的键能为 $371. 29\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (未经振动零点能校正的能量) ,与实验结果 $326\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $364\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 亦接近^[12]。

路径 6 为路径 1 的接续反应 ,即甲基结合生成联二甲苯的一步。比较反应的焓变 $\Delta H^\ominus$,生成联二甲苯的一步是放热反应 ,经仔细优化寻找过渡态 ,发现过程是一无过渡态的无能垒反应 ,表明路径 6 的反应极易发生。由此可推知 ,从甲苯开始经由甲基再生成联二甲苯的整个反应的速控步为路径 1。由表 2 还可看出 ,生成联二苯(路径 7)的反应亦是一个放出大量热的反

应,所以生成联二苯反应的速控步是路径 2。比较路径 2 和路径 1 的热力学量变值,可知热力学计算结果支持路径 1 为主反应路径。这一结果与联二甲苯是主要的初期产物的实验结果相一致。

3.3 不同温度下的标准热力学量的变化

实验研究认为,当温度达 1073K 左右时甲苯脱甲基的比例要多些。也就是说,当反应温度在 1073K 左右时,热力学平衡方向将有利于反应路径 2。为了从理论上获得支持,我们又计算了各反应路径 773 ~ 1073K 的热力学参数 $\Delta E_0^\ominus$ 、 $\Delta E^\ominus$ 、 $\Delta H^\ominus$ 、 $\Delta G^\ominus$ 及 $\Delta S^\ominus$ 。计算结果表明:反应的 $\Delta E_0^\ominus$ 几乎不随温度的变化而变化(仅考虑了电子能和振动零点能校正),而 $\Delta E^\ominus$ 随温度的变化较小, $\Delta H^\ominus$ 、 $\Delta G^\ominus$ 及 $\Delta S^\ominus$ 均随温度而变,这与这些热力学量是温度的函数的性质相一致^[14]。

由热力学量的性质可知^[14]:当反应的焓变 $\Delta H^\ominus$ 为正(吸热反应)时,温度升高, $\Delta G^\ominus$ 将减小,平衡常数 $K^\ominus$ 将增大;当反应的焓变 $\Delta H^\ominus$ 为负(放热反应)时,温度升高, $\Delta G^\ominus$ 将增大,平衡常数 $K^\ominus$ 将减小;当 $K^\ominus$ 增大时,热力学平衡有利于向正向(吸热方向)进行;当 $K^\ominus$ 减小时,热力学平衡有利于向逆向(放热方向)进行。由于热裂解路径 1、2、3、4、5 均为吸热反应,随温度的升高, $\Delta G^\ominus$ 应依次减小。反应路径 6、7 均为放热反应,随温度的升高, $\Delta G^\ominus$ 应依次增大。由表 4 可看出,AM1 计算的吉布斯自由能变 $\Delta G^\ominus$ 随温度的变化趋势正是如此。随着温度的升高,比较不同温度下的 $\Delta G^\ominus$ 可看出:热裂解路径 1、2 的吉布斯函数变 $\Delta G^\ominus$ 有一个有意义的变化,即当温度升至 1073K 时,路径 2 的 $\Delta G^\ominus$ 由原来大于路径 1 的 $\Delta G^\ominus$ 变成小于路径 1 的 $\Delta G^\ominus$,说明当温度达到 1073K 左右时,热力学计算结果转向支持热裂解路径 2。也就是说,路径 1 竞争不过路径 2,此时的主反应路径应是甲苯热裂解生成苯自由基和甲基,而不是生成苄基自由基。这一热解机理计算结果与大谷杉郎等的实验结果基本一致。

表 4 不同温度下各反应路径的吉布斯自由能变化 $\Delta G^\ominus$ (kJ · mol⁻¹)

temperature	Table 4 Gibbs Free Energy Changes of Different Temperatures				
	298 K (25℃)	773K (500℃)	843K (570℃)	963K (690℃)	1073K (800℃)
	$\Delta G^\ominus$				
path 1	258.90	212.25	204.55	191.23	178.91
path 2	303.63	224.39	213.02	193.63	175.97
path 3	364.51	304.10	298.86	277.84	268.10
path 4	366.80	311.01	299.86	286.60	269.55
path 5	368.75	317.15	301.86	294.02	271.83
path 6	-96.10	-9.84	2.93	24.74	44.64
path 7	-341.34	-243.30	-217.99	-192.84	-169.96

通过以上计算研究,一方面我们从热力学上确定了甲苯热裂解反应的机理,并为进一步进行动力学研究提供了方法上的指导;另一方面也应注意到仅凭热力学来阐明甲苯的热裂解机理还不完善,因此有必要进行热裂解机理的动力学研究。对甲苯热裂解机理的动力学研究将在(II)报中报道。

4 结 论

对甲苯热解反应机理的热力学研究结果表明:

(1) 当温度低于 1073K 时,计算结果首先支持反应路径 1,即甲苯首先热裂解生成苄基自由基和氢自由基,继而发生路径 6 的反应(生成联二甲苯)。接下来容易断裂的键是苄基和甲基

相联的 C-C 键。

(2) 当温度达到 1073K 时, 计算结果转向支持路径 2, 即生成苯基和甲基自由基的比例将大于生成苄基自由基的比例。

以上理论计算结果与实验结果相一致。

参 考 文 献

- [1] Deutsch S., Keieger K. A. *J. Phy. Chem.*, **1962**, **66**(19), 1569.
- [2] Ooya Sugirou (大谷杉郎), ZHENTIAN Xiong-San (真田雄三), Translated by Lanzhou Charcoal Research Institute (兰州炭素厂研究所) et al *Introduction to Carbonization Engineering* (炭化工学), Lanzhou: Ganshu Culture Press, **1985**, p24.
- [3] Bruneton., Nancy B., Oberlin A. *Carbon.*, **1997**, **35**(10 ~ 11), 1593.
- [4] Tesner P. A., Echeistova A. I. *Doklady Akad. Nauk. SSSR*, **1952**, **87**(6), 1029 ~ 1032.
- [5] WANG Hui (王 惠), LUO Rui-Ying (罗瑞盈), YANG Yan-Qing (杨延清), RAN Xing-Quan (冉新权), WEN Zhen-Yi (文振翼) *Cailiao Yanjiu Xuebao (J. Mater. Res.)*, **2001**, **15**(2), 151.
- [6] ZHAI Gao-Hong (翟高红), WANG Hui (王 惠), RAN Xing-Quan (冉新权), SHI Qi-Zhen (史启祯), WEN Zhen-Yi (文振翼) et al *Cailiao Kexue Yu Gongcheng (Mater. Sci. Eng.)*, **2000**, **18**(4), 10.
- [7] WANG Hui (王 惠), ZHAI Gao-Hong (翟高红), RAN Xing-Quan (冉新权), SHI Qi-Zhen (史启祯), WEN Zhen-Yi (文振翼) et al *Wuji Huaxue Xuebao (Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2000**, **16**(6), 879.
- [8] WANG Hui (王 惠), ZHAI Gao-Hong (翟高红), RAN Xin-Quan (冉新权), SHI Qi-Zhen (史启祯), WEN Zhen-Yi (文振翼) et al *Wuji Cailiao Xuebao (Journal of Inorganic Materials)*, **2001**, **16**(2), 230.
- [9] WANG Hui (王 惠), YANG Hai-Feng (杨海峰), ZHAI Gao-Hong (翟高红), RAN Xin-Quan (冉新权), WEN Zhen-Yi (文振翼) et al *Huaxue Xuebao (Acta Chimica Sinica)*, **2001**, **59**(1), 17.
- [10] Ooya Sugirou, Kobayashi Hiroshi. Inoue Masahide., Yokota Kiyoshi. *Chem. Technology*, **1969**, **72**, 1300 ~ 1307.
- [11] Ruden A. P., Vestnik Ko. *Moskov Univ. Ser.*, **1969**, **15**(5), 69.
- [12] Ooya sugirou. (大谷杉郎), ZHEN TIAN Xiong-San. (真田雄三), Translated by Lanzhou Charcoal Research Institute (兰州炭素厂研究所) et al *Introduction to Carbonization Engineering* (炭化工学), Lanzhou: Ganshu Culture Press, **1985**, p53.
- [13] Frisch M. J., Trucks G. W., Head-Gordon M. et al *Gaussian 98*, Revision A. 6, Pittsburgh: Gaussian Inc., **1998**.
- [14] FU Xian-Cai (傅献彩), CHEN Rui-Hua (陈瑞华) *Physical Chemistry* (物理化学), Beijing: People Education Press, **1982**, p191 ~ 200, p366 ~ 368.

AM1 Thermodynamic Research of the Pyrolysis Mechanism of Toluene (I)WANG Hui YANG Hai-Feng RAN Xin-Quan WEN Zhen-Yi¹ SHI Qi-Zhen

(*Chemistry Department, Key Laboratory of Physics Inorganic Chemistry of Shan-Xi Provinces,
Northwest University, Xi'an 710069*)

(¹*Modern Physics Institute, Key Laboratory of Physics Inorganic Chemistry of Shan-Xi Provinces,
Northwest University, Xi'an 710069*)

Based on the experiment, the pyrolysis mechanism of the carbon matrix precursor toluene used for carbon material was studied with semi-empirical method AM1 of Gaussian 98 package, the equilibrium geometry of the reactants and free radicals were optimized. The standard thermodynamic parameters in different temperatures range were calculated. The thermodynamic calculation results show: when the pyrolysis temperature of toluene is relatively low (below 1073K), C-H bonds of the methyl on the benzene ring is broken firstly, and the reaction path of producing phenylmethyl is the main one (path 1). With temperature increasing (being above 1073K), C-C bond between phenyl and methyl is easy broken, the reaction path that produces phenyl and methyl is a chief one (path 2). This mechanism is in accord with the experiment. When studying the pyrolysis carbonization mechanism and initial pyrolysis carbonization reaction process of low-molecularly organic compounds used quantum chemistry calculation theory, semi-empirical method AM1 is still an efficient method.

Keywords: carbon material toluene pyrolysis mechanism
thermodynamic parameters AM1 computation