甲苯热裂解机理的 AM1 研究(II)动力学分析

王 惠* 杨海峰 冉新权 史启祯 文振翼

(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(1)报热力学的基础上,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热裂 解机理进行了动力学研究。通过用 QST2 方法寻找过渡态并经过内禀反应坐标 IRC 验证,计算得到了甲苯 5 种 热裂解路径的活化能;用过渡态理论,计算得到了这些路径在 298~1073K 温度范围内的速率常数。动力学计 算结果表明:甲苯在热解温度低于 963K 时的主反应路径为甲苯热裂解生成苄基自由基的反应;该主反应路径 又是经由反应物 → 中间体 → 产物而完成,速控步为反应物→中间体,速控步的活化能 $\Delta E_0^{\ominus *} = E_{(TS_1)} - E_{(R)} =$ 277. 20kJ·mol⁻¹;当温度高于 963K 或 1073K 左右时,主反应路径转为苯环上脱甲基生成苯基和甲基自由基的 路径。以上研究结果与实验结果相一致。

关键词:	碳材料	甲苯	热解机理	动力学参数	AM1 计算
分类号:	0612.4	0641. 12 *	1 0643		

在(I)报中我们对甲苯的反应机理进行了热力学研究¹¹¹。本文将通过 AM1 方法对其热裂解 过程的反应动力学进行研究。(I)报中对甲苯分子中可能引发热裂解的各种反应路径作了不同 温度下的热力学量的计算,且反应机理的热力学计算结果与实验结果相一致。但是,仅由热力 学数据来阐明热裂解反应的反应机理还不完善,只有动力学数据 \rightarrow 活化能($\Delta E_0^{\odot \neq}$)或反应速 率常数才能够说明热裂解反应的快慢并最终确定热裂解反应的机理,因而有必要通过计算对 甲苯的热裂解反应过程进行动力学研究,以明确热力学支持的反应路径是否也是动力学支持 的反应路径,并进一步了解量子化学理论计算对碳前驱体化合物热裂解机理研究的适用性。

1 路径设计

为了与(I)报保持一致,本文的动力学计算路径与热力学一样 (见(I)报图 1)¹¹。为方便叙述,我们对不同反应路径、反应物及自由基的编号与(I)报相同 (见(I)报图 2)。下面的叙述均以编号代之。

2 计算方法

2.1 计算细节

本文用 Gaussian98 程序^[2]中 AM1 法计算并得到了中间体、过渡态及产物优化的平衡几何 构型,用 QST2 方法寻找过渡态,用内禀反应坐标 IRC 法做验证。动力学的具体计算为:首先将 经能量梯度法优化好的反应物分子的平衡几何构型作为反应物构型输入;由于设计的热裂解

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。

反应为单分子反应,因此使单分子热解可能得到的自由基之间保持一个大的距离(约为正常键 长的 3~5 倍)作为产物构型,用 QST2 方法优化并寻找过渡态,过渡态经振动频率分析确定有 唯一的虚频,最后再用 IRC 法验证;当 IRC 法得到的反应物和产物与优化的反应物和产物的 构型和能量一致时,反应路径得到确认。在命令设置中加 readisotope 关键词,可计算得到不同 温度下 (298K、773K、843K、963K、1073K)过渡态的各种标准热力学参数 $\Delta E_0^{\ominus \neq}$ 、 $\Delta H^{\ominus \neq}$ 、 $\Delta G^{\ominus \neq}$ 及 $\Delta S^{\ominus \neq}$,其值均为过渡态热力学量减去反应物热力学量并经零点能校正的差值。各活化热力 学参数间的关系式如下^[3]:

$$\Delta E_0^{\Theta \neq} (\text{活化能}) = \Delta E^{\Theta}_{\text{elec}} (\mathbf{e} - \mathcal{F} \mathbf{k} \mathbf{\mathfrak{G}}) + \text{ZPE}$$
(1)

$$\Delta H^{\ominus \neq}(活化焓) = \Delta E_0^{\ominus \neq} + \Delta E^{\ominus \neq}_{vib}(振动能) + \Delta E^{\ominus \neq}_{rot}(转动能)$$

$$+ \Delta E^{\odot \neq}_{\text{trans}}(\Psi \vec{D} \vec{E}) + \Delta nRT$$
(2)

$$\Delta G^{\ominus \neq} (\texttt{活化自由能}) = \Delta H^{\ominus \neq} - T \Delta S^{\ominus \neq}$$
(3)

$$\partial \ln K^{\neq} / \partial T = \Delta H^{\ominus \neq} / RT^2$$
(4)

$$\Delta G^{\ominus \neq} (活化自由能) = - RT \ln K^{\neq} (平衡常数)$$
(5)

全部计算在西北大学物理无机研究所 Dell Dimension PIII-550 微机上完成。

2.2 动力学参数计算

根据过渡状态理论[4],速率常数的计算公式如下:

 $k = k' T / h \cdot \exp(-\Delta G^{\ominus \neq} / RT) = k' T / h \cdot \exp(\Delta S^{\ominus \neq} / R - \Delta H^{\ominus \neq} / RT)$ (6) 式中 k'为 Boltzmann 常数 ; h 为 Planck 常数。

3 结果与讨论



图 1 中间体、过渡态优化的平衡几何构型的部分结构参数和反应物的原子编号 Fig. 1 Some optimized geometrical parameters of intermediate(IM) and transition state(TS), and the atomic numbering of the reactant(R)

3.1 稳定的中间体和过渡态优化的平衡几何构型

图 1 为中间体 (IM) 和过渡态 (TS) 的部分几 何构型参数及反应物的原子编号。其中键长的 单位为 (Å)、键角及二面角的单位为度 (°)。图 1 中每一结构下面的数据为二面角。

3.2 各路径的势能变化

а

3.2.1 甲苯热裂解的主反应路径

图 2 为甲苯热裂解反应的势能剖面图,活化 能数据见表 1。由图 2 可看出,甲苯热裂解反应 的 5 条路径中,裂解生成苄基自由基的势垒最 低,说明路径 1 为甲苯热裂解的主反应路径。该 结果和(I)报中的热力学研究结果相一致,亦与 实验结果相一致。

经反复寻找和优化过渡态,我们发现路径 1 是一个经由中间体 IM 并通过两个过渡态 TS₁'、 TS₁"生成苄基自由基的非基元反应。R → TS₁'为 整个路径 1 的速控步,速控步的活化能 $\Delta E_0^{\odot \neq}$ = $E_{(TS_1')} - E_{(R)} = 277.20 kJ \cdot mol^{-1}$ 。因此,可以预 测甲苯热裂解生成苄基自由基的反应路径可能是-程如图 3 所示,有关数据见表 2。该动力学研究结



reaction process

图 2 反应进程的势能剖面图

Fig. 2 Potential energy preofiles along reaction paths



Fig. 3 Pyrolysis process of reaction path 1

测甲苯热裂解生成苄基自由基的反应路径可能是一个经由两个过渡态的非基元反应,反应过 程如图 3 所示,有关数据见表 2。该动力学研究结果有待实验证实。

表 1 各热裂解路径的活化能和在不同温度下的活化焓与活化自由能

 $Table \ 1 \quad Calculated \ Activity \ Energy (kJ \ \cdot \ mol^{-1}) \ and \ Activity \ Enthalpy (kJ \ \cdot \ mol^{-1}), \ Activity \ Free$

Energy (kJ · mol⁻¹) of the Thermolysis Process of Five Types at Different Temperatures

	path 1*	path 2	path 3	path 4	path 5
ctivation energy	284.03	345.27	397.65	396.90	397.95
			298K		
$\Delta H^{\ominus \neq}$	287.74	351.25	402.31	401.78	402.79
$\Delta G^{\ominus eq}$	271.81	330.63	383.23	371.19	376.97
			773K		
$\Delta H^{\ominus \neq}$	293.64	356.12	406.86	406.38	407.35
$\Delta G^{\ominus eq}$	248.79	300.16	355.78	325.81	338.79
			843K		
$\Delta H^{\ominus \neq}$	294.11	356.28	407.18	406.71	407.68
$\Delta G^{\ominus eq}$	244.71	295.08	351.14	318.51	332.57
			690℃ (963K)		
$\Delta H^{\ominus \neq}$	294.72	356.33	407.57	407.11	408.08
$\Delta G^{\ominus eq}$	237.63	286.37	343.13	305.92	321.85
			1073K		
$\Delta H^{\ominus \neq}$	295.08	356.17	407.78	407.32	408.28
$\Delta G^{\ominus eq}$	231.09	278.39	335.76	294.36	311.99

*: The Activation energies in table 1 is apparent activation energies.

3.2.2 温度对活化热力学量的影响

由表 1、2 可看出, 各路径的活化焓和活化自由能随温度的变化而变, 这与它们是温度的函

数的性质相一致^[5]。随着温度的升高,可看出活化焓 $\Delta H^{\ominus \neq}$ 随温度升高的变化愈来愈小,表明 公式 2 中后几项随温度的变化 ($\Delta E^{\ominus \neq}_{vb}$ (振动能) + $\Delta E^{\ominus \neq}_{rot}$ (转动能) + $\Delta E^{\ominus \neq}_{trans}$ (平动能) + ΔnRT)对活化焓的贡献愈来愈少,这与统计热力学中分子的能量主要由电子能贡献有关^[5]。这 也说明为什么在过渡状态理论中我们有时可用 $\Delta H^{\ominus \neq}$ 近似地代替活化能的原因。

由表 2 亦可看出,同一温度时,由 R → TS₁'的 $\Delta G^{\ominus \neq}$ 比 $\Delta H^{\ominus \neq}$ 的大,而由 IM → TS₁"的 $\Delta G^{\ominus \neq}$ 却比 $\Delta H^{\ominus \neq}$ 小,且前者的 $\Delta G^{\ominus \neq}$ 随温度的升高而升高,后者的 $\Delta G^{\ominus \neq}$ 随温度的升高而降 低。这与 $\Delta S^{\ominus \neq}$ 的变化有关。正因为这种变化,使得主反应路径随温度的升高而发生了变化。

表 2 路径 1 反应的活化能和不同温度下的活化焓、活化自由能及活化熵

 Table 2 Calculated Activity Energy, and Activity Enthalpy(kJ · mol⁻¹), Activity Free

Energy $(kJ \cdot mol^{-1})$ and Activity Entropy $(kJ \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1})$ for Path 1

T/V		$R \rightarrow TS_1'$			$IM \rightarrow TS_1''$	
1 / K	$\Delta H^{\ominus \neq}$	$\Delta G^{\ominus \neq}$	$\Delta S^{\ominus \neq}$	$\Delta H^{\ominus \neq}$	$\Delta G^{\ominus \neq}$	$\Delta S^{\ominus \neq}$
298	278.16	280.17	- 0. 0067	202.85	183.81	0.0638
773	283.18	286.42	- 0. 0042	206.58	150.86	0.0719
843	283.60	286.70	- 0. 0037	206.78	145.81	0.0722
963	284.14	287.10	- 0. 0031	206.98	137.12	0.0725
1073	284.45	287.42	- 0. 0028	207.02	129.14	0.0725
activation energy		277.20			198.89	

3.3 反应的速率常数

为了了解温度对甲苯热解反应路径的影响,我们计算了 298K~1073K 范围内甲苯 5 种热 裂解路径的速率常数(见表 3)。从上面活化能的计算结果可知,甲苯热裂解的主反应路径为 1, 路径 1 又是经由 R → TS₁' → IM → TS₁" → P 而完成,且速控步为 R → TS₁'。关于这一点,可 以从相同温度下 TS₁'的速率常数 $k_{(TS_i')}$ 远小于 TS₁"的 $k_{(TS_i')}$ 值看出。由于路径 1 的速控步为 R → TS₁',所以将速率常数 $k_{(TS_i')}$ 与 k_{path3} 、 k_{path4} 及 k_{path5} 在同一温度下相比较可看出 :当 T 低于 963K 时, k 值从大到小的顺序 $k_{(TS_i')} > k_{path2} > k_{path4} > k_{path5}$ 之 $k_{(TS_i')}$ 的大小顺序发生变化即 $k_{path2} > k_{(TS_i')}$ 。说明随着温度的提高,主反应路径由路径 1 变成路 径 2。该计算结果与热力学计算结果和实验结果相一致。由表 3 中的 k 值还可看出,高温时各 反应路径间均有竞争力。这与随着热解温度的提高,甲苯脱甲基的比例将要多些,同时也有一 些苯环上脱氢反应发生的实验结果相一致。以上研究结果亦与热力学研究结果相一致。

表 3 各热解路径不同温度下的反应速率常数

Table 3	Calculated Rate	Constant (k/s^{-1})) at Different	Temperature	for Reaction	1, 2, 3, 4 and 5
---------	------------------------	-----------------------	----------------	-------------	--------------	------------------

T/K	298K	773K	843K	963K	1073K
$k_{\mathrm{TS1'}}$	4.8 × 10 ⁻³⁷	7. 1×10^{-7}	3.0×10^{-5}	5. 4×10^{-3}	2. 3 × 10 ⁻¹
$k_{\mathrm{TS1}''}$	3. 7 × 10 ⁻²⁰	$1.0 \times 10^{+3}$	1. $6 \times 10^{+4}$	7.3 × 10 ⁺⁵	$1.2 \times 10^{+7}$
$k_{ m path2}$	6. 9×10^{-46}	8. 4×10^{-8}	9. 1×10^{-6}	5. 9 × 10 ⁻³	6. 3 × 10 ⁻¹
$k_{ m path 3}$	4. 1×10^{-55}	1.4×10^{-11}	3. 1×10^{-9}	4.9 × 10 ⁻⁶	1.0×10^{-3}
$k_{ m path4}$	5. 3×10^{-53}	1.5×10^{-9}	3.2×10^{-7}	5. 1×10^{-4}	1.0×10^{-1}
$k_{ m path 5}$	5. 2×10^{-54}	2. 1×10^{-10}	4. 3 × 10 ⁻⁸	6. 9 × 10 ⁻⁵	1.4×10^{-2}

4 热力学和动力学计算结果分析

从以上热力学和动力学计算结果发现,随着温度的升高,主反应路径发生转变的温度各不相同。如热力学计算的转化温度是 1073K,而动力学计算的是 963K。咋一看似乎有问题,仔细

考虑应是合理的。热力学考虑的是反应达平衡时反应物转化率的大小,也就是说当反应温度高于 1073K 时,路径 2 达平衡时反应物的转化率大于路径 1 达平衡时反应物的转化率;而动力学考虑的是反应速率的大小,即当温度达 963K 时,路径 2 的反应速率大于路径 1 的反应速率 热力学和动力学之间没有必然的联系^[5,6]。但有一点是一致的,那就是在 963K ~ 1073K 范围内由于热力学和动力学的共同作用,使得主反应路径发生变化。这也就是为什么 Deutsch S.等在 1073K 左右主要获得联二苯的原因。

5 结 论

对甲苯热裂解机理的动力学计算结果表明:

(1) 甲苯在热解温度低于 963K 时, 路径 1 为主反应路径。

(2) 主反应路径 1 又是经由 R → TS₁' → IM→ TS₁" → P 而完成, 速控步为 R → TS₁', 速控 步的活化能 $\Delta E_0^{\odot \neq} = E_{(TS_1')} - E_{(R)} = 277. 20 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(3) 当温度高于 963K 或 1073K 左右时, 主反应路径为路径 2。

以上动力学研究结果(1)、(3)与热力学对反应机理的研究结果一致,同时亦与实验结果一致。说明 AM1 计算用于碳前驱体的热裂解机理的研究是可行的。

参考文献

- [1] WANG Hui(王 惠), YANG Hai-Feng(杨海峰), RAN Xing-Quan(冉新权), Wen Zhen-Yi(文振翼), SHI Qi-Zhen(史启祯) Wuji Huaxue Xuebao(Chinese Journal. Inorg. Chemistry), 2001, 17(4), 538.
- [2] Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., Scuseria G. E., Robb M. A. et al Gaussian 98, Revision A. 6, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998.
- [3] Eleen Frisch, Michael J. Frisch Gaussian 98 User's Reference, Second Edition, p86.
- [4] FU Xian-Cai(傅献彩), CHEN Rui-Hua(陈瑞华) *Physical Chemistry*(2)(物理化学), Beijing: People Education Press, **1982**, p228.
- [5] FU Xian-Cai(傅献彩), CHEN Rui-Hua(陈瑞华) *Physical Chemistry*(1)(物理化学), Beijing: People Education Press, **1982**, p132, p446.

AM1 Kinetics Research of the Pyrolysis Mechanism of Toluene (II)

WANG Hui* YANG Hai-Feng RAN Xin-Quan SHI Qi-Zhen WEN Zhen-Yi¹

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

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

According to the previous article about thermodynamics research, dynamics research were done by calculating with semi-empirical method AM1 of Gaussian 98 program package for the pyrolysis mechanism of the carbon source toluene used for carbon/carbon composite material. The transitional states were found by QST2 method and were proved by IRC calculation. The activation energy of the five reaction paths were obtained, and the rate constant from 298K to 1073K were also got based on transition state theory. The dynamic calculation results show: when the pyrolysis temperature of toluene is lower than 963K, the main reaction path is C-H bonds of the methyl on the benzene ring breaking. This main reaction is completed via the process: reactant(R) \rightarrow transition state(TS₁') \rightarrow intermediate(IM) \rightarrow transition state(TS₁'') \rightarrow product (P), the rate-control step of the process is reaction(R) \rightarrow transition state (TS₁'). The activation energy of the step is $\Delta E_0^{\ominus \neq} = E_{(TS_1')} - E_{(R)} =$ 277. 20kJ \cdot mol⁻¹ and its rate constant is $k = 3.0 \times 10^{-5} s^{-1}$ at 843K. When temperature is higher than 963K or 1073K , the main reaction path is the reaction that produces benzene radical and methyl radical, its activation energy is $\Delta E_0^{\ominus \neq} = 345.27 kJ \cdot mol^{-1}$ and rate constant is $k = 2.3 \times 10^{-1} s^{-1}$ at 1073K. This mechanism is in accord with the experiment.

Keywords: carbon material toluene pyrolysis mechanism dynamics parameters AMI computation