第 6 期
2000 年 11 月

无 机 化 学 学 报
CHINESE JOURNAL OF INORGANIC CHEMISTRY

Vol. 16, No. 6
Nov., 2000

碳材料用碳源化合物热解机理的理论研究

王 惠*,[1,4] 翟高红[1] 冉新权[1] 史启祯[1] 文振翼[2]
(西北大学化学系,西安 710069)
(西北大学现代物理研究所,西安 710069)
罗瑞盈[3] 杨延清[4]
(北京航空航天大学,北京 100083)
(西北工业大学材料科学系,西安 710072)

运用 Gaussian 98 程序包中的 AM1 方法,对间二甲苯系列化合物的热反应活性及热裂解机理进行了研究。通过不同温度下标准热力学量的计算和自由基间的轨道能级差的量子化学理论计算,结果表明:(1)当温度低于 800℃时,对各反应物来说热力学支持的主反应路径均是苯环上甲基 C-H 键首先断裂。当温度达到 800℃时,热裂解路径由首先选择 C-H 键的断裂变成首先选择苯环与甲基间 C-C 键的断裂。该结论与实验结果一致;(2)各反应物之间的热反应活性由大到小的顺序为:2, 4- 二甲基苯酚 > 2, 4- 二甲基 -1- 巯基苯 > 间二甲苯 > 2, 4- 二甲基 -1- 氯基苯。同时亦说明,自由基之间的前线轨道能级差和热力学量的变化等理论参数一样亦可用于判断间二甲苯系列反应物的热解机理和热反应活性。

关键词: 碳材料 碳源化合物 热裂解机理 热力学参数 AM1 法
分类号: O641 O642 TB33

由于碳材料用碳源化合物碳化的初期过程和最终取得的碳材料结构与物性有关,所以对碳化过程中分子增长所经历的化学反应过程及碳源化合物的最初裂解机理进行研究,将是了解这一过程的关键。由于碳源化合物热裂解反应的复杂性以及高温裂解等特点,使得热裂解炭化机理及热解炭化初期的反应历程,依然是一个没有完全阐明清楚并尚待研究和解决的领域,同时也是各国碳材料研究者关注的热点[1~3]。随着电脑技术及量子化学理论的发展,将量子化学理论计算用于研究反应机理和预测反应方向成为可能[4~9]。但是将量子化学计算理论用于碳材料用碳源化合物热解机理方面的研究,国外尚不多见,国内亦未见文献报道。因此,我们将在这方面作一尝试。

本文以碳源化合物间二甲苯及苯环上引入不同取代基的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和反应机理及苯环上取代基的存在对化合物热反应活性的影响进行了研究,同时与实验结果作对比。

1 路径设计与计算方法

研究认为[1]:苯环上活性基团甲基的脱氢是液相炭化的最初过程。也就是说在液相炭化的初期过程中,芳环上活性基团的脱氢是环化及热缩聚的前提;随着热解温度的提高,热裂解的

收稿日期:2000-03-06。收修改稿日期:2000-05-18。
国家自然科学基金资助项目(No. 596820070)及陕西省教委专项基金资助课题(No. 99JK100)。
*通讯联系人。
第一作者:王 惠,女,39 岁,在职博士,研究方向:物理无机化学及无机材料化学。

主反应路径将发生变化。因此，从理论上研究不同温度下苯环上烷基脱氢的难易、苯环上因其它取代基的存在而对烷基脱氢活性的影响，是一件非常有意义的工作。一般热裂解反应都是自由基反应，按照这个思路，对间二甲苯等系列化合物各种可能因化学键的均裂而首先引发的热裂解反应进行了模拟设计。图 1 为化合物 C_8H_{10}、C_8H_9OH、C_8H_9SH、C_8H_9CN 的原子编号。图 2 为反应路径设计。为方便计，文中将以编号代为叙述。

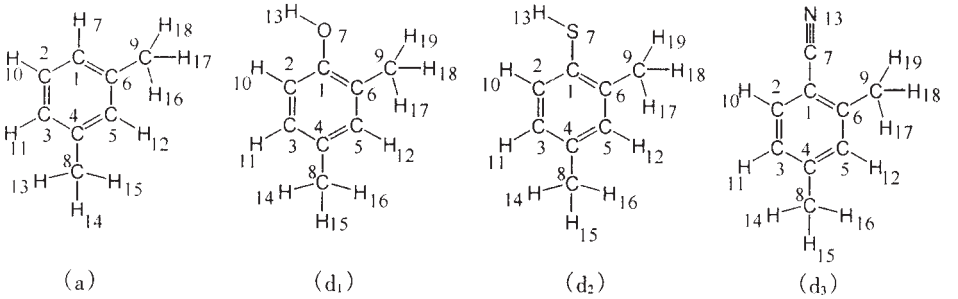


图 1　4 种反应物中各原子的编号

Fig. 1　Atomic numbering of the compounds

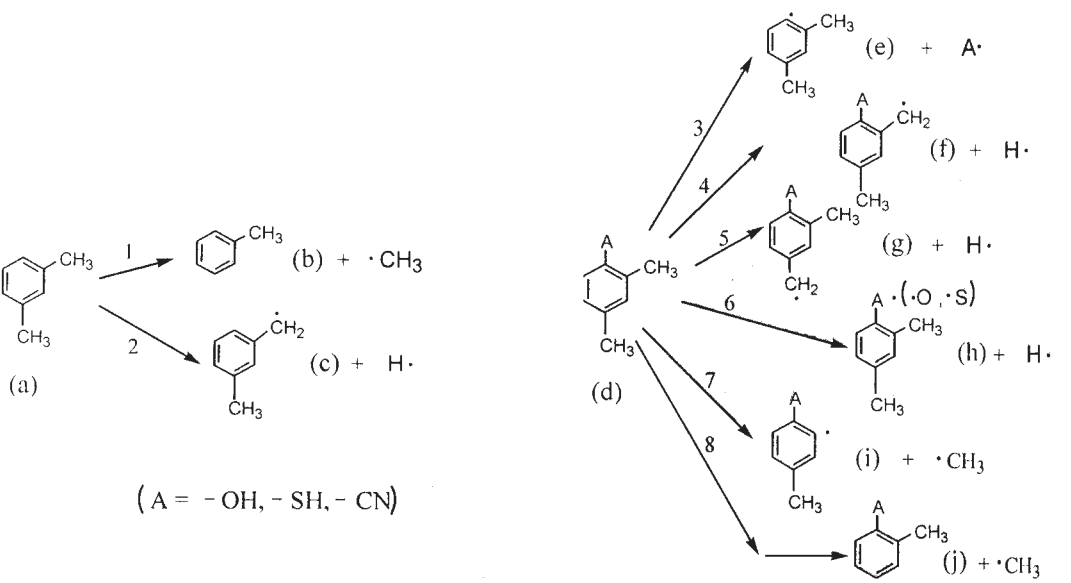


图 2　反应物 8 种可能的热裂解反应通道设计

Fig. 2　Designed pyrolysis process of eight types of the compounds

运用 AM1 法中的 UHF 计算，对设计的 8 种热裂解过程中可能产生热裂解的化学反应作了模拟均裂的能量计算，对反应物及各种可能存在的热裂解产物进行了几何构型能量梯度法全优化，并对其考虑了振动零点能（ZPE）校正。在命令设置中使用 readisotopes 关键词，计算得到了不同温度下（25℃、300℃、500℃、650℃、800℃）热裂解反应的各种标准热力学量的变化值 ΔE、ΔH、ΔG 及 ΔS。各热力学函数关系式如下[10]：

$$\Delta E_0 = \Delta E_{elec}\ (\text{电子能}) + \mathrm{ZPE} \tag{1}$$

$$\Delta U\ (\text{内能变}) = \Delta E_0 + \Delta E_{vib}\ (\text{振动能}) + \Delta E_{rot}\ (\text{转动能}) + \Delta E_{transn}\ (\text{平动能}) \tag{2}$$

$$\Delta H = \Delta U + RT \tag{3}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (4)$$

$$(\partial \ln K / \partial T) = \Delta H / RT_2 \quad (5)$$

$$\Delta G = -RT\ln K \quad (\text{平衡常数}) \quad (6)$$

全部计算用 Gaussian98 程序包[10]中的半经验 AM1 法在西北大学物理无机研究所 Dell Dimension PⅢ-550 计算机上完成。

2　结果与讨论

2.1　热裂解反应路径的标准热力学函数变

表 1 中的 ΔE、ΔH、ΔG、及 ΔS 等的角标分别表示热裂解反应路径 1、2、3……8 在标准条件下反应的内能变、焓变、自由能变及熵变；键能 E 的角标表示断裂键的键型。

2.1.1　内能变

由表 1 中各反应路径在不同温度段的标准内能变可看出：同一温度下，间二甲基苯中断裂甲基上 C-H 键的内能变 ΔU 小于断裂苯环与甲基间 C-C 键的内能变 ΔU。反应物 d_1、d_2 及 d_3 中各反应路径的 ΔU 由小到大的顺序均为：ΔU_5 或 $\Delta U_4 < \Delta U_6 < \Delta U_7$ 或 $\Delta U_8 < \Delta U_3$，说明四个反应物中断裂甲基 C-H 键均比断裂 C-C 键容易；随着温度的升高尤其是 300℃以上，反应物 a、d_1、d_2 及 d_3 中各反应路径的 ΔU，虽然随温度的变化而变化，但变化值不大（在 300 ~ 800 的范围内，随温度变化最大的是 7kJ·mol^{-1} 左右，变化最小的仅 1kJ·mol^{-1} 左右）。说明前述公式（2）中的 ΔE_{vib}（振动能）+ ΔE_{rot}（转动能）+ ΔE_{transn}（平动能）随温度的变化较小（计算的 ΔE_0 不随温度而变），同时也表明 ΔU 是一个与温度有关的函数[11]。

2.1.2　标准焓变与标准吉布斯函数变

比较表 1 中不同温度段的标准焓变可知：在同一温度下，反应物 a、d_1、d_2 及 d_3 中各反应路径的焓变由小到大的顺序与内能变的变化顺序一致；随着温度的提高，各反应物中的各反应路径的 ΔH 随温度的变化亦与 ΔU 的变化情况相一致。这是由焓变 ΔH 与内能变 ΔU 间的关系所决定（见前述公式 3）。

但是，比较四个反应物可能裂解的每一个反应路径在不同温度段的吉布斯函数变 ΔG，可发现随着温度的升高各反应路径的 ΔG 随温度的变化相对于 ΔU 和 ΔH 随温度的变化较大，且 ΔG 均随温度的升高而减小。这也是由 ΔG 与 ΔH 间的关系所决定（比较公式 3、4 中的 RT 与 $T\Delta S$，可知 R 比 ΔS 小得多）；仔细观察四个反应物裂解 C-C 键和 C-H 键的 ΔG 可看出，随着温度的升高（达 800℃时），C-C 键的 ΔG 由原来大于 C-H 的 ΔG 变成小于 C-H 键的 ΔG。从热力学的平衡角度考虑热裂解反应难易的话，反应路径的 ΔG 愈小，反应达平衡时的平衡常数愈大（见前述公式 5、6），反应将首先选择该路径，反应物的反应活性亦愈大。因此计算结果表明，当反应温度达 800℃时，热裂解路径由首先选择 C-H 键的断裂变成首先选择 C-C 键的断裂。为了了解计算结果是否可信，我们通过文献发现 Deutsch. S 等人[4]在研究甲基苯的热裂解反应时发现，500℃左右最初断裂的键是甲基 C-H 键，随着热解温度的提高（达 800℃左右），甲基苯脱甲基的比例将增多。同时我们也计算了甲基苯 25℃时 $\Delta G_{C\text{-}H} = 258.90$kJ·mol^{-1}、$\Delta G_{C\text{-}C} = 303.63$kJ·mol^{-1}，500℃时 $\Delta G_{C\text{-}H} = 212.35$kJ·mol^{-1}、$\Delta G_{C\text{-}C} = 224.39$kJ·mol^{-1} 和 800℃时 $\Delta G_{C\text{-}H} = 178.91$kJ·mol^{-1}、$\Delta G_{C\text{-}C} = 175.97$kJ·mol^{-1}，发现亦有同样的结果，且计算值与间二甲苯的计算值相比均略大一点（原因将另文阐明）。由于甲基苯和间二甲基苯在结构和性质上具有类比性，说明本文的计算结果是可信的。

表 1 设计的 8 种热解反应的标准内能变、焓变、吉布斯函数变、熵变)和断裂键的键能

Table 1 Calculated Standard Internal Energy Change(kJ · mol^{-1}), Enthalpy Change(kJ · mol^{-1}), Free Energy Change(kJ · mol^{-1}), Entropy Change (kJ · mol^{-1} · K^{-1}) and Bond Energy(kJ · mol^{-1}) of the Pyrolysis Process of Eight Types

25℃

	ΔU_1	ΔU_2	ΔU_3	ΔU_4	ΔU_5	ΔU_6	ΔU_7	ΔU_8
bond type	(C-C)	(C-H)	(C-A)	(o-C-H)	(p-C-H)	(A-H)	(o-C-C)	(p-C-C)
reactants								
a	345.40	286.18	—	—	—	—	—	—
d_1	—	—	379.13	286.16	283.88	291.48	350.58	346.47
d_2	—	—	320.32	287.31	284.01	291.64	336.33	346.24
d_3	—	—	533.30	286.49	286.38	—	347.77	348.01

300℃

	ΔU_1	ΔU_2	ΔU_3	ΔU_4	ΔU_5	ΔU_6	ΔU_7	ΔU_8
reactants								
a	344.76	289.04	—	—	—	—	—	—
d_1	—	—	378.14	288.97	286.59	292.97	349.96	345.81
d_2	—	—	317.82	290.17	286.74	292.30	335.77	345.58
d_3	—	—	530.97	289.23	289.16	—	347.04	347.34

500℃

	ΔU_1	ΔU_2	ΔU_3	ΔU_4	ΔU_5	ΔU_6	ΔU_7	ΔU_8
reactants								
a	342.61	290.10	—	—	—	—	—	—
d_1	—	—	376.18	289.97	287.57	293.37	347.78	343.63
d_2	—	—	314.99	291.23	287.75	292.12	333.64	343.42
d_3	—	—	528.27	290.22	290.18	—	344.81	345.17

650℃

	ΔU_1	ΔU_2	ΔU_3	ΔU_4	ΔU_5	ΔU_6	ΔU_7	ΔU_8
reactants								
a	340.35	290.37	—	—	—	—	—	—
d_1	—	—	374.26	290.19	287.78	293.34	345.50	341.35
d_2	—	—	312.56	291.49	287.99	291.68	331.38	341.16
d_3	—	—	525.95	290.46	290.43	—	342.51	342.89

800℃

	ΔU_1	ΔU_2	ΔU_3	ΔU_4	ΔU_5	ΔU_6	ΔU_7	ΔU_8
reactants								
a	337.70	290.27	—	—	—	—	—	—
d_1	—	—	372.05	290.05	287.64	293.07	342.84	338.69
d_2	—	—	309.96	291.39	287.88	291.02	328.75	338.53
d_3	—	—	523.45	290.34	290.32	—	339.83	340.24

25℃

	ΔH_1	ΔH_2	ΔH_3	ΔH_4	ΔH_5	ΔH_6	ΔH_7	ΔH_8
bond type	(C-C)	(C-H)	(C-A)	(o-C – H)	(p-C-H)	(A-H)	(o-C-C)	(p-C-C)
reactants								
a	347.88	288.66	—	—	—	—	—	—
d_1	—	—	381.61	288.64	286.35	293.96	353.06	348.95
d_2	—	—	323.30	290.29	286.99	294.61	339.31	349.23
d_3	—	—	535.77	288.97	288.86	—	350.24	350.49

300℃

	ΔH_1	ΔH_2	ΔH_3	ΔH_4	ΔH_5	ΔH_6	ΔH_7	ΔH_8
reactants								
a	349.53	293.81	—	—	—	—	—	—

d_1	—	—	382.90	293.74	291.41	297.73	354.72	350.57
d_2	—	—	322.58	294.93	291.51	297.06	340.54	350.34
d_3	—	—	535.74	293.99	293.93	—	351.81	352.11
				500℃				
	ΔH_1	ΔH_2	ΔH_3	ΔH_4	ΔH_5	ΔH_6	ΔH_7	ΔH_8
reactants								
a	349.04	396.53	—	—	—	—	—	—
d_1	—	—	382.61	296.40	293.99	299.80	354.21	349.85
d_2	—	—	321.41	297.65	294.18	298.55	340.07	349.85
d_3	—	—	534.70	296.65	296.61	—	351.25	351.60
				650℃				
	ΔH_1	ΔH_2	ΔH_3	ΔH_4	ΔH_5	ΔH_6	ΔH_7	ΔH_8
reactants								
a	348.02	298.04	—	—	—	—	—	—
d_1	—	—	381.93	297.87	295.45	301.02	353.17	349.03
d_2	—	—	320.23	299.16	295.67	299.36	339.06	348.84
d_3	—	—	533.62	298.13	298.10	—	350.18	350.56
				800℃				
	ΔH_1	ΔH_2	ΔH_3	ΔH_4	ΔH_5	ΔH_6	ΔH_7	ΔH_8
reactants								
a	346.62	299.19	—	—	—	—	—	—
d_1	—	—	380.98	298.97	296.56	301.99	351.76	347.61
d_2	—	—	318.88	300.31	296.80	299.94	337.66	347.44
d_3	—	—	532.37	299.26	299.24	—	348.75	349.16
				25℃				
	ΔG_1	ΔG_2	ΔG_3	ΔG_4	ΔG_5	ΔG_6	ΔG_7	ΔG_8
bond type	(C-C)	(C-H)	(C-A)	(σ-C-H)	(β-C-H)	(A-H)	(σ-C-C)	(β-C-C)
a	303.15	257.64	—	—	—	—	—	—
d_1	—	—	329.59	254.08	257.76	251.73	303.84	304.72
d_2	—	—	272.05	255.29	258.99	256.15	290.70	305.60
d_3	—	—	481.64	256.95	259.20	—	302.46	306.11
				300℃				
	ΔG_1	ΔG_2	ΔG_3	ΔG_4	ΔG_5	ΔG_6	ΔG_7	ΔG_8
a	252.53	227.07	—	—	—	—	—	—
d_1	—	—	280.90	220.25	229.48	210.74	249.08	254.58
d_2	—	—	226.11	221.49	232.68	221.24	237.88	257.40
d_3	—	—	431.56	225.47	229.91	—	249.07	255.81
				500℃				
	ΔG_1	ΔG_2	ΔG_3	ΔG_4	ΔG_5	ΔG_6	ΔG_7	ΔG_8
a	218.73	203.33	—	—	—	—	—	—
d_1	—	—	245.43	194.16	207.45	180.05	212.26	221.13
d_2	—	—	192.61	195.41	211.70	194.53	202.10	225.01
d_3	—	—	395.39	201.09	207.13	—	213.27	222.25
				650℃				
	ΔG_1	ΔG_2	ΔG_3	ΔG_4	ΔG_5	ΔG_6	ΔG_7	ΔG_8
a	193.54	185.10	—	—	—	—	—	—
d_1	—	—	218.87	174.18	190.51	156.70	184.80	196.21
d_2	—	—	167.72	175.43	195.55	174.27	175.42	200.87
d_3	—	—	368.41	182.44	189.62	—	186.60	197.24
				800℃				
	ΔG_1	ΔG_2	ΔG_3	ΔG_4	ΔG_5	ΔG_6	ΔG_7	ΔG_8
a	168.54	177.69	—	—	—	—	—	—

d_1	—	—	192.44	165.03	184.41	144.20	157.55	171.48
d_2	—	—	143.05	166.26	190.22	164.92	148.94	176.93
d_3	—	—	341.66	174.58	182.93	—	160.12	172.44

25℃

bond type	ΔS_1 (C-C)	ΔS_2 (C-H)	ΔS_3 (C-A)	ΔS_4 (o-C-H)	ΔS_5 (p-C-H)	ΔS_6 (A-H)	ΔS_7 (o-C-C)	ΔS_8 (p-C-CX)
a	0.150	0.104	—	—	—	—	—	—
d_1	—	—	0.174	0.116	0.096	0.142	0.184	0.167
d_2	—	—	0.172	0.117	0.094	0.129	0.179	0.162
d_3	—	—	0.181	0.107	0.099	—	0.179	0.168

300℃

	ΔS_1	ΔS_2	ΔS_3	ΔS_4	ΔS_5	ΔS_6	ΔS_7	ΔS_8
a	0.169	0.116	—	—	—	—	—	—
d_1	—	—	0.197	0.128	0.108	0.152	0.184	0.167
d_2	—	—	0.187	0.128	0.103	0.132	0.179	0.162
d_3	—	—	0.201	0.119	0.112	—	0.179	0.168

500℃

	ΔS_1	ΔS_2	ΔS_3	ΔS_4	ΔS_5	ΔS_6	ΔS_7	ΔS_8
a	0.168	0.120	—	—	—	—	—	—
d_1	—	—	0.203	0.132	0.112	0.155	0.183	0.167
d_2	—	—	0.192	0.132	0.107	0.134	0.178	0.161
d_3	—	—	0.206	0.123	0.116	—	0.178	0.167

650℃

	ΔS_1	ΔS_2	ΔS_3	ΔS_4	ΔS_5	ΔS_6	ΔS_7	ΔS_8
a	0.167	0.122	—	—	—	—	—	—
d_1	—	—	0.206	0.134	0.114	0.156	0.182	0.165
d_2	—	—	0.195	0.134	0.108	0.135	0.177	0.160
d_3	—	—	0.209	0.125	0.117	—	0.177	0.166

800℃

	ΔS_1	ΔS_2	ΔS_3	ΔS_4	ΔS_5	ΔS_6	ΔS_7	ΔS_8
a	0.166	0.123	—	—	—	—	—	—
d_1	—	—	0.209	0.135	0.115	0.153	0.181	0.164
d_2	—	—	0.197	0.135	0.109	0.136	0.176	0.159
d_3	—	—	0.211	0.126	0.119	—	0.176	0.165

bond energy	$E_{C\text{-}C}$	$E_{C\text{-}H}$	$E_{C\text{-}A}$	$E_{o\text{-}C\text{-}H}$	$E_{p\text{-}C\text{-}H}$	$E_{A\text{-}H}$	$E_{o\text{-}C\text{-}C}$	$E_{p\text{-}C\text{-}C}$
a	342.53 (370.20)	283.59 (318.75)	—	—	—	—	—	—
d_1	—	—	375.68 (400.16)	282.86 (318.16)	281.49 (315.79)	287.86 (322.91)	347.23 (375.30)	343.68 (371.07)
d_2	—	—	318.82 (335.58)	284.65 (319.92)	282.28 (316.84)	289.37 (315.13)	333.54 (361.41)	346.20 (371.20)
d_3	—	—	531.14 (550.32)	283.85 (318.75)	283.84 (318.78)	—	344.78 (372.18)	345.29 (372.70)

Figures in the parentheses calculated without the zero-point vibrational energy correction.

2.1.3 键能

由表 1 中的键能可看出（关于键能，实际是把经过振动零点能校正的设计反应的 ΔE_0 近似地当作键能 E，因为 ΔE_0 为在标准状态下断裂 1mol 化学键所需的能量）：计算的甲基 C-H 键的裂解能为 283.59kJ·mol^{-1}（未经零点能校正为 318.75kJ·mol^{-1}），计算的苯环与甲基的 C-C 键的裂解能为 342.53kJ·mol^{-1}（未经零点能校正为 370.20kJ·mol^{-1}），说明间二甲苯 C-H

键比苯环 - 甲基 C-C 键易断裂。实验测得[11]甲基 C-H 键的热裂解键的键能为 326.04kJ·mol^{-1}，苯环与甲基的 C-C 热裂解键能为 363.66kJ·mol^{-1}，实验结果与未经振动零点能校正的计算结果相近似，与经振动零点能校正值的误差较大，这可能与计算方法 AM1 是半经验的方法有关。

2.1.4　反应物的主反应路径与反应活性

由上列四个反应物可能裂解的每一个反应路径在不同温度段的热力学量的比较可知，用吉布斯函数变 ΔG 的大小来判断主反应路径较合适。如低温时的热力学数据首先支持断裂 C-H 键的反应路径为主反应路径（路径 4 或 5，反应物 a 为路径 2），高温时（800℃）首先支持断裂 C-C 键的反应路径为主反应路径（路径 7 或 8，反应物 a 为路径 1），这与实验结果相一致；由于本文设计的各反应路径为一个分子断裂 1mol 化学键生成两个自由基的反应，在这样的基元反应中无需再形成新的化学键，所以反应的内能变 ΔU 和反应的焓变 ΔH 均可近似地看成化学键的键能[11]。因此，在比较四个化合物之间的热裂解反应难易即热反应活性大小时，可通过比较各化合物甲基 C-H 键的键能 $E_{p\text{-}C\text{-}H}$ 及断裂此键的 ΔU、ΔH 的大小来进行。例如比较各反应物 C-H 键的 ΔU、ΔH，可看出各温度段四个反应物中 d_1 的 ΔU_5、ΔH_5 最小，d_3 的 ΔU_5、ΔH_5 最大，其它反应物 C-H 键 ΔU、ΔH 由小到大顺序依次是：$d_1 < d_2 < a < d_3$，所以系列化合物热反应活性有下列顺序：$d_1 > d_2 > a > d_3$。同时可看出，取代基对热反应活性的影响：在间二甲苯上若联有供电子取代基（-OH、-SH），反应物的热反应活性将增大。若联有吸电子取代基（-CN），反应物的热反应活性将减小。关于这一点，下文将通过反应的前线轨道能级差作进一步的探讨，以说明热力学数据的可靠性。

2.2　反应的能级差

表 2 中的 ΔE 为设计热解反应的产物自由基之间的前线轨道能级差，括弧中为成键键型。

表 2　8 种热裂解反应的前线轨道能级差

Table 2　Calculated Frontier Orbit Energy Difference (a. u.) of the Reaction Process of Eight Types

bond type	ΔE_1 (C-C)	ΔE_2 (C-H)	ΔE_3 (C-A)	ΔE_4 (o-C-H)	ΔE_5 (p-C-H)	ΔE_6 (A-H)	ΔE_7 (o-C-C)	ΔE_8 (p-C-C)
reactants								
a	0.40100	0.37173	—	—	—	—	—	—
d_1	—		0.51668	0.36706	0.36089	0.37276	0.39468	0.40357
d_2	—		0.42097	0.36853	0.36254	0.37381	0.38379	0.38977
d_3	—		0.39204	0.38670	0.38703		0.41921	0.42219

根据前线轨道理论，由反应物的最高被占轨道（HOMO）和最低空轨道（LUMO）的能级差可了解设计反应的热裂解难易，有关 ΔE 的计算是按照轨道对称性匹配、电子的流动方向及能量有利的原则进行。如本文反应 1 的逆反应，自由基 b 和自由基 · CH_3 结合生成化合物 a，按能量有利原则其前线轨道能级差为：$\Delta E = E_{LUMO(\cdot CH_3)} - E_{HOMO(b)} = 0.40100$(a. u.)，表 2 中的 ΔE 均按此计算。依前线轨道理论知，反应的能级差 ΔE 愈大反应愈难进行，热裂解温度愈高。反之亦然。由动力学基元反应的微观可逆性原理[12]知，逆反应愈难进行，其正反应即热解反应也难进行，反之亦然。由此可依据 ΔE 的大小，判断设计的 8 种热反应过程的热反应活性或系列反应物的热反应活性。

由表 2 中的 ΔE 可看出有下列结论：（1）各反应物的 ΔE_4 或 ΔE_5 均最小，反应物 a 为

ΔE_2)，其次为 ΔE_6，下来为 ΔE_7 和 ΔE_8，最大的是 ΔE_3。即前线轨道能级差的计算结果亦支持主反应路径 4 或 5（a 为路径 2）。(2)比较 4 种反应物的 ΔE，反应物 d_1 的 ΔE 最小（以各反应物的 ΔE_4、ΔE_5 为例进行比较），反应物 d_2、a 的 ΔE 居中，反应物 d_3 的 ΔE 最大。因此，反应物的热反应活性的顺序是 $d_1 > d_2 > a > d_3$。以上有关自由基的前线轨道能级差 ΔE 的计算结果，与前面热力学能量计算结果完全一致。

3 结 论

通过对间二甲苯系列反应物可能裂解的每一个反应过程在不同温度段的标准热力学函数变及自由基的前线轨道能级差的计算结果表明：

(1) 热力学量的变化值和自由基之间的前线轨道能级差的计算结果均支持热解反应路径 4 或 5（a 为路径 2）。即间二甲苯系列化合物的主反应路径是苯环上甲基 C-H 键的热裂解。

(2)不同温度下吉布斯函数变 ΔG 计算结果表明，当反应温度达 800℃ 时，热裂解路径由首先选择 C-H 键的断裂变成首先选择 C-C 键的断裂。

(3)比较四个化合物的热反应活性，反应活性顺序是：$d_1 > d_2 > a > d_3$。说明在间二甲苯上若联有供电子取代基（-OH、-SH），反应物的热反应活性将增大。若联有吸电子取代基（-CN），反应物的热反应活性将减小。

(4)前线轨道能级差和热力学量的变化值一样，适合于研究间二甲苯系列反应物的热解机理和热反应活性。

参 考 文 献

[1] Ooya sugirou. (矢谷杉郎), 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**, p25, 53.

[2] Ooya sugirou., Kobayashi Hiroshi. *Carbon.*, **1967**, **51**, 29.

[3] Ooya sugirou., Kobayashi Hiroshi., Inoue Masahide., Yokota Kiyoshi. *Chem. Technology*, **1969**, **72**, 1300.

[4] Deutsch S., Keieger K. A. *J. Phy. Chem.*, **1962**, **66**(19), 1569.

[5] SHI Tu-Jin (石土金), LI Zong-He (李宗和), LIU Ruo-Zhuang (刘若庄), *Huaxue Xuebao* (*Chinese Acta Chimica Sinica*), **1999**, **57**, 740.

[6] WANG Yi-Gui (王义贵), SUN Chang-Jun (孙昌俊), DENG Cong-Hao (邓从豪) *Zhongguo Kexue* (*Chinese Science in China*), **1998**, **28** (5), 431.

[7] YANG Ming-Li (杨明理), SUN Ze-Min (孙泽民), YAN Guo-Sen (鄢国森) *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao* (*Chinese Chemical Journal of Chinese Universities*), **1999**, **20**(3), 450.

[8] CHEN Zhao-Xu (陈兆旭), XIAO He-Ming (肖鹤鸣) *Huaxue Xuebao* (*Chinese Acta Chimica Sinica*), **1999**, **57**, 17.

[9] SHANG Zhen-Feng (尚贞锋), PAN Yin-Ming (潘荫明), WANG Hai-Xiang (王海翔), ZHAO Xue-Zhuang (赵学庄), TANG Ao-Qing (唐敖庆) *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao* (*Chinese Chemical Journal of Chinese Universities*), **1999**, **20**(3), 432.

[10] Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B. et al *Gaussian* 98, *Revision A*. 6, *Gaussian, Inc., Pittsburgh PA*, **1998**.

[11] FUXian-Cai (傅献彩), CHEN Rui-Hua (陈瑞华) *Physical Chemistry* (物理化学), Beijing: People Education

Press, **1982**, p191, 366, 214.
[12] XIE You-Chang(**谢有畅**), SHAO Mei-Cheng(**邵美成**) *Structural Chemistry*(**结构化学(上册)**), Beijing: People Education Press, **1979**, p140, 142.

Theoretical Research of the Pyrolysis Mechanism of the Carbon Matrix Precursor Used for Carbon Material

WANG Hui*[1,4]　ZHAI Gao-Hong[1]　RAN Xin-Quan[1]　SHI Qi-Zhen[1]　WEN Zhen-Yi[2]
([1] *Chemistry Department, Northwest University, Xi'an* 710069)
([2] *Institute of Modern Physics, Northwest University, Xi'an* 710069)
LUO Rui-Ying[3]　YANG Yan-Qing[4]
([3] *Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing* 100083)
([4] *Department of Material Science, Northwestern Polytechnic University, Xi'an* 710072)

An advanced research about the pyrolysis mechanism of the series of m-xylene compounds was carried out by computing internal energy change, standard enthalpy change, free energy change and entropy change at different temperature regimes and the frontier orbital energy for the 8 types of design pyrolysis processes, using the AM1 method in Gaussian 98 program package. The results show that the the pyrolysis process of these compounds firstly starts from the C-H bonds of the methyl on the benzene rings when temperature is lower than 800℃. When the pyrolysis temperature of these compounds is relatively high (above 800℃), C-C bonds of between the methyl and the benzene ring break first which is supported by thermodynamic calculation result. This conclusion is in accord with the experimental result. The activity sequence of the series of m-xylene compounds is: $C_8H_9OH(d_1) > C_8H_9SH(d_2) > C_8H_{10}(a) > C_8H_9CN(d_3)$. At the same time, it also proves that the frontier orbital energy difference is the same as the thermodynamics parameters, so they can be used to the studying of the pyrolysis mechanism and thermoreactive activity of this series of xylene compounds.

Keywords: **carbon material** **carbon matrix precursor** **pyrolysis mechanism** **thermodynamic parameters** **UAMI computation**