

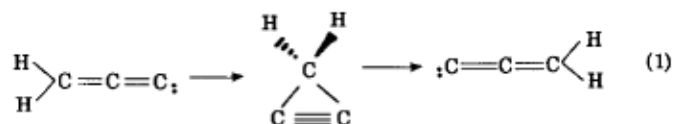
## 环丁炔热力学性质及其存在寿命的理论研究

李济生 刘奉岭 宁世光  
(山东师范大学化学系, 济南 250014)

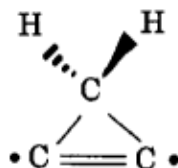
关键词: 环丁炔, 重排反应, 热力学性质, 反应速度常数, 半衰期

包含一个  $-C\equiv C-$  键、碳原子数最少的环炔是什么? 这一直是物理有机化学界为之费解并颇感兴趣的问题之一. 从实验方面来说<sup>[1]</sup>, 光谱已检测到最小的环炔烃是环己炔, 至于环戊炔, Miller 和 Chapman 尝试性地建议其特征红外光谱是  $2125\text{cm}^{-1}$  和  $2077\text{cm}^{-1}$  位置的两个强谱带,  $1646\text{cm}^{-1}$  位置的一个中强谱带和  $908\text{cm}^{-1}$ 、 $627\text{cm}^{-1}$  位置的两个弱谱带. 但环丁炔及其衍生物是否存在? 实验上一直未获确证<sup>[2,3]</sup>.

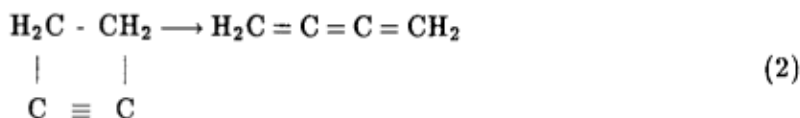
从理论上说, 已经很清楚, 单重态的环丙炔是下列重排反应的过渡态:



而三重态的环丙炔是一个双自由基(如下结构式). 很明显, 它不含三重  $C\equiv C$  键<sup>[4]</sup>.



虽然在实验上还没有环丁炔存在的确凿证据, 但理论却预言单重态环丁炔是势能超面上的真实能量极小点<sup>[5]</sup>. 最近 Carlson 等<sup>[6]</sup>用双组态自洽场方法和双 $\zeta$ 加极化函数的基函数计算了环丁炔能量及振动频率, 给出了反应



的过渡态及能垒, 并预言环丁炔在一定条件下是“应该能够制造出来的”. 但这只是量子化学上的预言, 并未从热力学及动力学上对该反应进行研究, 也没有得出环丁炔的存在寿命及在什么温度下可能存在的结论. 据查, 到目前为止文献上并未报道该反应的热力学及动

1993-03-08 收到初稿, 1993-07-07 收到修改稿. 联系人: 李济生.

力学性质。为此，我们用统计力学及过渡态理论方法，对该反应进行了较详细的研究，得到了反应物、过渡态的某些热力学数据及反应的动力学数据，并预言了环丁炔在不同温度下的存在寿命，为进一步证实环丁炔的存在提供了依据。

## 1 环丁炔及重排过渡态重要的热力学性质

从理论上得出环丁炔的热力学性质，有助于对该化合物进行研究，我们在文献<sup>[6]</sup>研究的基础上利用统计力学方法计算了环丁炔及其重排过渡态的主要热力学性质，这些热力学性质是从平动、转动和振动三个方面统计计算的，结果见表1。

表1 计算的环丁炔及重排过渡态(TS)\*的热力学性质

Table 1 The computed results of thermodynamic properties of cyclobutyne and its rearrangement transition state(TS)\*

	T/K	200	298.15	500	800	1000
cyclobutyne	$\Delta H^\circ/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	181.28	186.18	200.81	232.11	257.26
	$\Delta G^\circ/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	133.64	109.27	53.44	-42.45	-113.95
	$S^\circ/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$	238.19	257.95	294.74	343.21	371.21
	$C_p/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$	43.79	56.86	87.34	118.57	132.22
TS	$\Delta H^\circ/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	397.42	402.33	417.21	448.21	472.77
	$\Delta G^\circ/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	349.76	325.39	269.46	173.36	101.84
	$S^\circ/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$	238.28	258.05	295.43	343.64	370.92
	$C_p/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$	42.76	57.84	88.15	116.19	128.17

\* The computed results are based on TCSCF level of theory, the pressure is 101325 Pa and assuming that  $\Delta H^\circ$  and  $\Delta G^\circ$  of cyclobutyne at 0K are equal to zero.

环丁炔及重排过渡态的摩尔等压热容与温度的关系用回归方法得到以下两式：

$$\text{环丁炔: } C_p = 75.918 + 6.319 \times 10^{-2}T - 6.887 \times 10^6 T^{-2} + 1.020 \times 10^9 T^{-3} \quad (3)$$

$$\text{"TS": } C_p = 83.037 + 5.201 \times 10^{-2}T - 7.106 \times 10^6 T^{-2} + 1.017 \times 10^9 T^{-3} \quad (4)$$

(3)、(4)式的相关系数都为1.000,说明相关性很好,可用这两式来计算环丁炔及过渡态(TS)的摩尔等压热容。

## 2 环丁炔重排反应动力学量的计算

环丁炔重排反应的速度常数根据经典过渡态理论计算<sup>[7]</sup>。

$$k(T) = \frac{k_b T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}\right) = \frac{k_b T}{h} \exp\left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}\right) \quad (5)$$

式中 $k_b$ 为Boltzman常数, $h$ 为Planck常数, $\Delta G^\ddagger$ 、 $\Delta S^\ddagger$ 和 $\Delta H^\ddagger$ 分别为该重排反应的活化自由能、活化熵及活化焓,这些量皆是采用统计力学方法从平动、转动和振动三个方面进行计算得出的,计算所用能量、构型参数和振动频率采用文献<sup>[6]</sup>DZP TCSCF理论水平数据。

在经典过渡态理论中, Arrhenius 理论的活化能

$$E_a = \Delta H^\ddagger + RT \quad (6)$$

在计算速度常数时作简单地隧道效应校正<sup>[7]</sup>

$$\kappa = 1 + \frac{1}{24} \left( \frac{h\nu^\ddagger}{k_b T} \right)^2 \quad (7)$$

这样, 速度常数和 Arrhenius 公式中的活化能变为

$$k_{(T)}^* = \kappa k(T) \quad (8)$$

$$E_{(a)}^* = E_a - RT \ln \kappa \quad (9)$$

计算得到的动力学量列于表 2.

文献<sup>[6]</sup>在 DZP TCSCF 理论水平上计算的能垒  $E_b$  (即过渡态和反应物在势能面上的能量之差, 其与 Arrhenius 公式中的活化能  $E_a$  之间的关系见文献<sup>[7]</sup>) 过高, 用这一能垒计算的动力学量来求算环丁炔的存在寿命不可能得出正确数据. 但依此计算的动力学量对于了解量子化学在 DZP TCSCF 理论水平上研究环丁炔及其过渡态的性质是否成功有一定参考意义. 要正确预测环丁炔的存在寿命, 必须知道环丁炔重排反应能垒  $E_b$  的可靠数据. 文献<sup>[6]</sup>推测该反应能垒比较可靠的数据为  $104.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . 据此根据 (5)、(6)、(7)、(8)、(9) 式计算的数据也列于表 2 中.

表 2 环丁炔重排反应的热力学和动力学性质

Table 2 Summary of thermodynamic and dynamic properties for the rearrangement of cyclobutyne

	$T/K$	200	298.15	500	800	1000
The lower limit $E_b$ ( $104.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )	$\Delta H^*/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	92.53	92.54	92.79	92.55	91.90
	$\Delta G^*/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	92.51	92.51	92.42	92.20	92.18
	$\Delta S^*/\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	0.09	0.10	0.75	0.44	-0.28
	$E_a/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	94.19	95.03	96.95	99.21	100.22
	$E_a^*/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	91.97	93.01	95.41	98.13	99.33
	$k/\text{s}^{-1}$	$2.88 \times 10^{-12}$	$4.86 \times 10^{-4}$	$2.31 \times 10^3$	$1.59 \times 10^7$	$3.19 \times 10^8$
	$k_{(T)}^*/\text{s}^{-1}$	$1.09 \times 10^{-11}$	$1.10 \times 10^{-3}$	$3.34 \times 10^3$	$1.87 \times 10^7$	$3.55 \times 10^8$
DZP/TCSCF	$\Delta H^*/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	216.14	216.15	216.40	216.16	215.51
	$\Delta G^*/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	216.12	216.12	216.02	215.81	215.79
	$\Delta S^*/\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	0.09	0.10	0.75	0.44	-0.28
	$E_a/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	217.80	218.63	220.56	222.81	223.82
	$E_a^*/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	215.58	216.62	219.01	221.74	222.94
	$k/\text{s}^{-1}$	$1.50 \times 10^{-44}$	$1.47 \times 10^{-25}$	$2.82 \times 10^{-10}$	$1.35 \times 10^{-1}$	$1.11 \times 10^2$
	$k_{(T)}^*/\text{s}^{-1}$	$5.71 \times 10^{-44}$	$3.30 \times 10^{-24}$	$4.09 \times 10^{-10}$	$1.59 \times 10^{-1}$	$1.24 \times 10^2$

由表中可见,在所研究的温度范围内,该反应的活化熵很小,说明该反应的过渡态结构与反应物结构很相近,该反应符合 Hammond 假设<sup>[8]</sup>,是典型的单分子反应,隧道效应对该反应不起重要作用,但在低温时也是不容忽视的。

根据表 2 数据,我们可以估算不同温度下单重态环丁炔可能的半衰期,即

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_{(T)}^*}$$

$k_{(T)}^*$  用表 2 数值计算得到 200K、298.15K、500K、800K、1000K 时的  $t_{1/2}$  分别为  $6.36 \times 10^{10}$ s、630s、 $2.07 \times 10^{-4}$ s、 $3.71 \times 10^{-6}$ s、 $1.95 \times 10^{-7}$ s。

由上述计算可以合理地推测,纯净的单重态环丁炔在室温时的寿命在 10min(630s)左右,但随温度的升高,寿命将愈来愈短。

### 3 结论

对环丁炔的一些热力学性质及其重排反应的动力学数据,进行了理论计算,由于采用过渡态理论计算速率常数  $k_{(T)}^*$ ,因而本文计算的速率常数  $k_{(T)}^*$  是高压极限的单分子反应速率在求得不同温度下的速率常数的基础上,计算了纯净环丁炔的半衰期,从而得出室温下环丁炔的存在寿命在 10 分钟左右。故从理论上讲,环丁炔在室温下是可能存在的。

### 参 考 文 献

- 1 Wittig G, Wilson E R. *Chem. Ber.*, 1965, 98:451
- 2 Montgomery L K, Roberts J D. *J. Am. Chem. Soc.*, 1960, 82:4750
- 3 Fitjter L, Modarelli S. *Tetrahedron Lett.*, 1983, 24:5495
- 4 Fitzgerald G, Schaefer H F. *Isr. J. Chem.*, 1983, 23:93
- 5 Saxe P, Schaefer H F. *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, 102:3239
- 6 Carlson H A, Quelch G E, Schaefer H F. *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, 114:5344
- 7 Yates B F, Radom L. *J. Am. Chem. Soc.*, 1987, 109:2910
- 8 Hammond G S. *J. Am. Chem. Soc.*, 1955, 77:334

### A Theoretical Study on the Thermodynamic Properties and the Exist Life of Cyclobutyne

Li Jisheng Liu Fengling Ning Shiguang

(Department of Chemistry, Shandong Normal University, Jinan 250014)

**Abstract** The thermodynamic properties and the kinetic properties of cyclobutyne are computed. On the basis of the rate constants which are computed in this work, the exist lives of cyclobutyne at different temperatures are first estimated. The computed results give theoretical evidence for existence and analysis of cyclobutyne.

**Keywords:** Cyclobutyne, Rearrangement reaction, Thermodynamic properties, Rate constants, Half-life