

环己烷的热裂解机理*

翟高红¹ 王惠 杨海峰 冉新权 王育彬¹ 文振翼¹(西北大学化学系; ¹西北大学现代物理研究所, 西安 710069)

摘要 用 Gaussian 98 程序包中 AM1 法和 DFT 方法, 对液相沉积法制碳/碳 (C/C) 复合材料的碳源化合物环己烷的热裂解机理做了量子化学理论研究. 通过对化合物 6 种可能的热裂解路径的热力学和动力学计算, 找到了环己烷热裂解的主反应路径. 结果表明: (1) AM1 与 DFT 计算均显示, 断裂 C-C 键, 最终生成乙烯和 2-丁烯的反应通道是环己烷的主要裂解通道, 与质谱数据吻合; (2) 除主反应路径外, 余下的由易到难生成化合物的顺序为甲基环戊烷 > 环己烯 > 4-甲基环戊烯 > 1, 3-丁二烯; (3) AM1 方法可以很好地推测较大分子体系的热裂解机理, 而 DFT 方法计算的热力学量更接近实验数据.

关键词: C/C 复合材料, 碳源化合物, 环己烷, 热裂解机理, 量子化学研究

碳源化合物是实现 C/C 复合材料液相沉积法致密化工艺的关键物料, 被视为军事及商业机密. 美国未透露所用的化合物具体为何物^[1]; 法国 CEA-DAM 公司^[2, 3]以环己烷作碳源化合物,

用液相沉积法制备了 C/C 复合材料, 但环己烷的筛选依据及热裂解机理未见报导. 由于了解碳源化合物的热裂解机理对于选择合适的热解工艺参数及预测沉积碳结构有重要的参考价值, 因此, 本文用量子

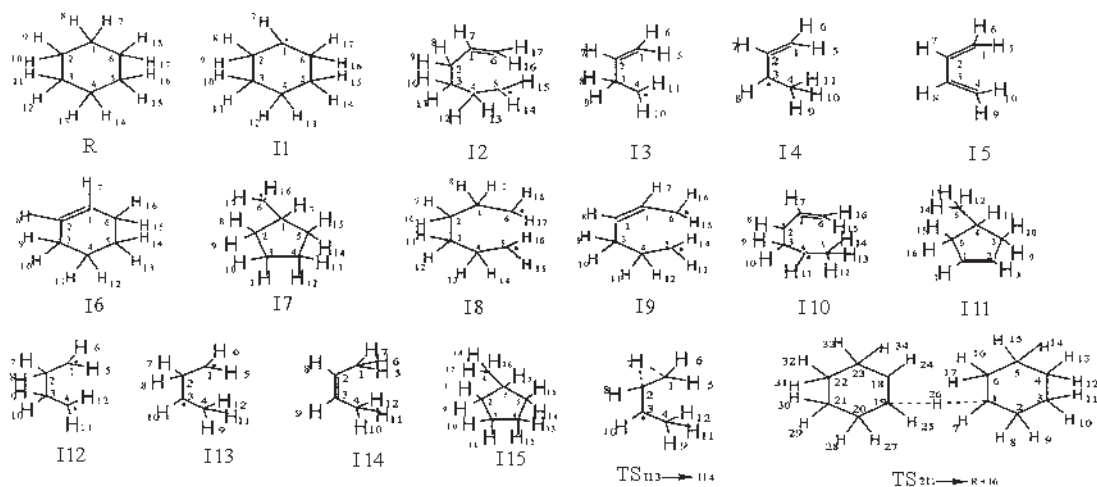


图 1 环己烷热裂解反应原子编号示意图

Fig. 1 The atomic numbering of the compounds in pyrolysis reaction of cyclohexane

R: reactant, I: possible intermediate, TS: transition state.

Note: the atomic numbering of transition state is as same as reactant's or product's when the molecular formula of reactant and product are uniform, as product's when two reactants, as reactant's when two products

表 1 反应物 R 及可能中间体 I 的全优化部分几何参数
Full optimized equilibrium geometry parameters of reactant(R) and possible intermediates(I)

R	I1	I2	I3	I4	I5	I6	I7
Bond length(mm)	Bond length(mm)						
R(1, 2) 0.1515	R(1, 2) 0.1466	R(1, 2) 0.1483	R(1, 2) 0.1331	R(1, 2) 0.1378	R(1, 2) 0.1338	R(1, 2) 0.1337	R(1, 2) 0.1531
R(2, 3) 0.1515	R(2, 3) 0.1517	R(4, 5) 0.1460	R(2, 3) 0.1485	R(2, 3) 0.1392	R(2, 3) 0.1447	R(2, 3) 0.1447	R(2, 3) 0.1522
R(3, 4) 0.1515	R(3, 4) 0.1514	R(1, 6) 0.1331	R(3, 4) 0.1461	R(3, 4) 0.1468	R(1, 5) 0.1097	R(3, 4) 0.1517	R(3, 4) 0.1524
R(1, 7) 0.1122	R(1, 7) 0.1094	R(5, 14) 0.1090	R(1, 5) 0.1098	R(1, 5) 0.1095	R(1, 6) 0.1098	R(1, 5) 0.1514	R(1, 6) 0.1462
R(1, 8) 0.1121		R(6, 16) 0.1098	R(4, 10) 0.1090	R(3, 8) 0.1099	R(2, 7) 0.1105	R(1, 7) 0.1101	R(1, 7) 0.1131
Dihedral angle (°)	Dihedral angle (°)						
A(1, 2, 3) 111.3308	A(1, 2, 3) 113.4145	A(1, 2, 3) 112.8316	A(1, 2, 3) 125.1427	A(1, 2, 3) 124.8966	A(1, 2, 3) 125.6436	A(1, 2, 3) 123.2980	A(1, 2, 3) 106.9796
A(2, 3, 4) 111.3185	A(3, 4, 5) 110.7910	A(3, 4, 5) 114.2157	A(2, 3, 4) 115.4149	A(2, 3, 4) 123.7586	A(2, 3, 4) 125.6435	A(2, 3, 4) 112.4846	A(5, 1, 2) 106.1140
A(3, 4, 5) 111.3236	A(6, 1, 2) 122.0254	A(6, 1, 2) 123.9825	A(5, 1, 2) 122.9754	A(5, 1, 2) 121.9704	A(5, 1, 2) 123.0866	A(3, 4, 5) 111.3729	A(6, 1, 2) 113.2329
A(2, 1, 7) 109.4119	A(2, 1, 7) 118.9342	A(5, 4, 12) 109.9562	A(3, 4, 10) 121.3829	A(3, 4, 9) 110.2865	A(2, 1, 6) 121.8460	A(2, 1, 7) 121.2350	A(2, 1, 7) 108.4631
Dihedral angle (°)	Dihedral angle (°)						
D(1, 2, 3, 4) -55.1633	D(1, 2, 3, 4) -44.2759	D(1, 2, 3, 4) -71.3556	D(1, 2, 3, 4) -30.1702	D(1, 2, 3, 4) -0.1031	D(1, 2, 3, 4) 0.0177	D(1, 2, 3, 4) -15.4137	D(1, 2, 3, 4) -3.0036
D(3, 4, 5, 6) -55.1732	D(3, 4, 5, 6) -58.1373	D(2, 3, 4, 5) 85.6388	D(5, 1, 2, 3) 1.0103	D(5, 1, 2, 3) 0.0796	D(5, 1, 2, 3) 0.0138	D(2, 3, 4, 5) 43.6283	D(2, 3, 4, 5) -0.0372
D(7, 1, 2, 3) -65.8717	D(7, 1, 2, 3) -150.5272	D(6, 1, 2, 3) -135.0282	D(10, 4, 3, 2) 11.2984	D(9, 4, 3, 2) 66.9716	D(7, 2, 3, 4) -179.9626	D(3, 4, 5, 6) -58.8917	D(6, 1, 2, 3) 145.7480
I8	I9	I10	I11	I12	I13	I14	I15
Bond length(mm)	Bond length(mm)						
R(1, 2) 0.1517	R(1, 2) 0.1392	R(1, 2) 0.1393	R(1, 2) 0.1344	R(1, 2) 0.1460	R(1, 2) 0.1461	R(1, 2) 0.1476	R(1, 2) 0.1529
R(2, 3) 0.1515	R(4, 5) 0.1460	R(2, 3) 0.1474	R(2, 3) 0.1498	R(2, 3) 0.1518	R(2, 3) 0.1468	R(2, 3) 0.1337	R(2, 3) 0.1522
R(1, 6) 0.1460	R(1, 6) 0.1378	R(3, 4) 0.1466	R(3, 4) 0.1543	R(1, 5) 0.1090	R(3, 4) 0.1458	R(1, 5) 0.1119	R(3, 4) 0.1524
R(6, 17) 0.1091	R(5, 13) 0.1090	R(4, 5) 0.1460	R(4, 5) 0.1507	R(1, 6) 0.1090	R(1, 5) 0.1089	R(1, 6) 0.1117	R(1, 6) 0.1508
R(6, 18) 0.1090	R(6, 15) 0.1094	R(1, 6) 0.1377	R(4, 11) 0.1123		R(3, 10) 0.1094	R(2, 8) 0.1103	R(1, 7) 0.1125
Bond angle (°)	Bond angle (°)						
A(1, 2, 3) 114.2427	A(1, 2, 3) 123.3798	A(1, 2, 3) 123.2279	A(1, 2, 3) 111.9070	A(1, 2, 3) 113.5460	A(1, 2, 3) 116.0610	A(1, 2, 3) 125.0864	A(1, 2, 3) 107.0883
A(2, 3, 4) 114.2421	A(3, 4, 5) 112.7926	A(2, 3, 4) 113.9787	A(2, 3, 4) 105.1340	A(2, 3, 4) 113.5449	A(2, 3, 4) 123.0868	A(6, 1, 2) 110.9158	A(2, 3, 4) 107.6014
A(6, 1, 2) 114.3054	A(6, 1, 2) 124.9638	A(3, 4, 5) 120.8265	A(3, 4, 5) 112.0577	A(5, 1, 2) 121.0296	A(5, 1, 2) 121.3975	A(3, 2, 8) 119.6202	A(5, 1, 2) 106.1621
A(1, 6, 17) 121.1210	A(15, 6, 1) 121.3409	A(6, 1, 2) 125.0392	A(3, 4, 6) 105.8280	A(2, 1, 6) 119.9357	A(2, 3, 10) 117.7420		A(6, 1, 2) 112.3269
Bond angle (°)	Bond angle (°)						
D(1, 2, 3, 4) -84.9634	D(1, 2, 3, 4) -179.9847	D(1, 2, 3, 4) 179.9887	D(1, 2, 3, 4) -1.8592	D(1, 2, 3, 4) 65.4105	D(1, 2, 3, 4) 18.7125	D(1, 2, 3, 4) 0.0004	D(1, 2, 3, 4) -12.8496
D(2, 3, 4, 5) 83.0947	D(2, 3, 4, 5) -179.9994	D(2, 3, 4, 5) -179.9848	D(2, 3, 4, 5) 125.2785	D(5, 1, 2, 3) -4.3970	D(5, 1, 2, 3) 11.3296	D(6, 1, 2, 3) -179.9418	D(2, 3, 4, 5) 0.0264
D(6, 1, 2, 3) 83.0906	D(6, 1, 2, 3) 0.0016	D(6, 1, 2, 3) -0.0005	D(3, 4, 5, 12) -179.4471	D(7, 2, 3, 4) -56.5390	D(2, 3, 4, 11) 36.5556	D(8, 2, 3, 4) 179.9985	D(6, 1, 2, 3) 143.7724

化学计算方法,从热力学和动力学的角度来研究环己烷的热裂解反应,为进一步了解其高温下热解反应机理提供一些参考.

1 路径设计

根据质谱^[4]及文献^[5,6]结果,我们设计了环己烷的可能裂解方式.图1为环己烷热裂解反应中反应物R及可能中间体I的原子编号.图2为环己烷热裂解反应的可能通道设计.为方便,文中将以编号进行叙述.

2 计算方法

由于设计的路径较多、计算量较大,因此,我们首先利用 Gaussian 98 程序包中 AM1 法,用 UHF 计算对环己烷热解反应的可能途径进行了热力学和动力学计算,对其热解机理进行了理论预测.并在此基础上,对可能的主反应路径又用密度泛函(DFT)方法中的 UB3LYP/3-21G*进行了计算.具体过程如下:对反应物(R)及各中间体(I)的平衡构型经能量梯度法全优化,获得了各物种的标准热力学量(考虑了振动零点能校正);用 TS 方法优化寻找各反应通道的过渡态,振动频率计算表明有唯一的虚频;最后用内禀反应坐标(IRC)方法确证过渡态.全部计算在西北大学物理无机研究所 Dell Dimension PIII-550 计算机上完成.

3 结果与讨论

3.1 优化的几何构型

表1为UAM1方法计算得到的反应物R及可能中间体I的全优化部分几何参数.

3.2 反应路径的热力学描述(UAM1)

因为从热力学的角度去研究一个反应,我们只需考虑这个反应的始终两态即可,而不管它中间经历了何种变化.所以我们对图2设计的反应通道加以简化,将只考虑始终两态的总反应通道列于图3.

表2为计算得到的五条总反应通道的反应焓变和自由能变.

ΔG^\ominus 为标准吉布斯自由能变,从平衡的角度考虑, ΔG^\ominus 愈小反应达平衡时的产物愈多.由表2可看出,各热裂解反应路径 ΔG^\ominus 由小到大的顺序均为(1) < (3) < (5) < (2) < (4).也就是说,对于环己烷的热裂解反应来说,热力学上最支持路径(1),主要产物为甲基环戊烷(I15).

然而由质谱图^[4]可知,裂解产物中最多的是2-丁烯(I14),即路径(2)是主要裂解途径,热力学的计算结果与之不符.严格说来,反应的吉布斯自由能变等热力学数据只能说明反应进行的方向,并不能说明反应发生的难易,而动力学数据——活化能则可说明反应发生的快慢即难易,因而有必要寻找反应的过渡态,从动力学角度来比较环己烷各裂解路径发生的难易.

3.3 反应路径的动力学描述(UAM1)

在优化了平衡几何构型的基础上,对反应物、中间体及过渡态做热力学校正,得到经零点能校正的总能量 E_0 、焓 H 及吉布斯自由能 G 值,对其加以整理,得到了各个反应途径正向和逆向的活化能、活化焓及活化自由能的值,列于表3中.

对表3有如下两点说明. a. 由于反应1、2、8为分子中某一化学键断裂为自由基的过程,在这样的基元反应中无需再形成新的化学键,所以反应活

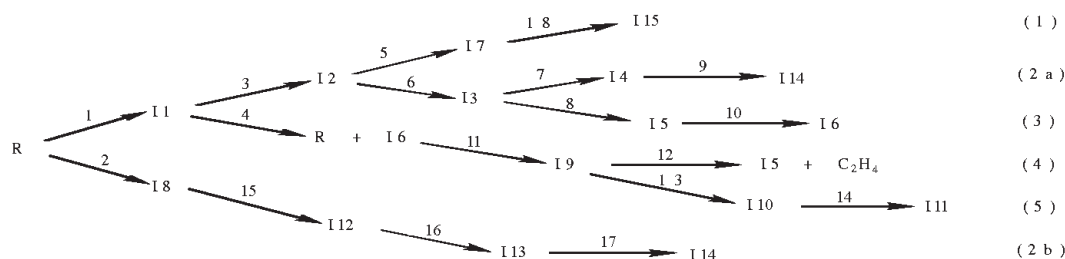


图2 环己烷热裂解反应可能通道设计

Fig. 2 Designed possible pyrolysis process of cyclohexane

表 2 环己烷热裂解反应五种可能路径的 ΔH^\ominus 、 ΔG^\ominus ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)和 ΔS^\ominus ($\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$)值Table 2 Calculated standard enthalpy change ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), Gibbs free energy change ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) and entropy change ($\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$) of the five possible paths

	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
ΔH^\ominus	17.35	198.45	69.21	282.74	100.29
ΔG^\ominus	9.21	127.41	31.42	179.78	59.94
ΔS^\ominus	27.313	238.266	126.750	345.326	135.348



图 3 环己烷热裂解反应的可能热力学路径

Fig. 3 Possible thermodynamic paths of cyclohexane pyrolysis reaction

化能即为该化学键的断裂能^[7];理论计算发现这几个反应没有过渡态,我们以键的断裂能作为其活化能,数据列在表中。b. 反应 10 为乙烯和 1,3-丁二烯发生的 Diels-Alder 反应,用 UAMI 方法优化出一端先联上去的中间体 I,在 R 和 I、I 和 P 之间找到了过渡态。原本是一步加成的 Diels-Alder 反应计算上却为分步反应。分析原因,我们认为这是用非限制性计算方法所致。于是改用限制性的 RAM1 方法,得到了满意的结果。表中给出的就是由 RAM1 方法优化结果计算出的活化能值。

活化能处理方法较多,但无论何种方法,都能得出相同的结论^[8]。本文以经过零点能校正的基态

时内能变 ΔE_0 作为活化能来讨论。

为了便于描述,我们把 UAMI 方法计算得到的各可能反应通道的相对能量画在图 4 中。此图仅为示意图,并不是按实际的反应坐标做出的。

首先,环己烷(R)热解断裂化学键,有两种方式:若断 C-H 键,生成中间体 I1;若断 C-C 键,生成 I8,活化能 E_a 分别为 301.07 和 238.87 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。I1 需 146.03 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 的活化能(过渡态 TS3)发生开环反应转化为 I2, I2 转变成 I7 需要 31.72 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 的活化能(TS5); I7 接着和 H· 发生自由基的复合反应生成 I15,此步放出 321.04 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 的热量。由于无须破坏化学键,所以不需活

表 3 环己烷可能裂解路径的正向、逆向反应的活化能值 ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)Table 3 Forward and reverse activation energies ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) of possible pyrolysis reaction

Paths	1		2		8		3		4		5	
	forward	reverse	forward	reverse	forward	reverse	forward	reverse	forward	reverse	forward	reverse
ΔE_0^\ominus	301.07	238.87	174.90	146.03	29.55	39.42	148.88	31.72	113.17			
ΔH^\ominus	308.15	246.14	179.59	146.26	24.74	38.84	150.50	27.75	112.38			
ΔG^\ominus	269.95	224.46	149.00	146.60	39.11	85.62	188.64	39.36	116.86			
Paths	6		7		10		11		12			
	forward	reverse	forward	reverse	forward	reverse	forward	reverse	forward	reverse		
ΔE_0^\ominus	129.73	25.07	137.39	200.40	113.98	318.41	205.36	23.15	95.38	74.15		
ΔH^\ominus	130.97	22.05	135.85	199.06	106.72	320.25	207.70	18.73	94.79	70.24		
ΔG^\ominus	126.22	67.42	140.14	202.09	168.86	317.22	203.04	34.21	98.62	119.09		
Paths	13		14		15		16		17			
	forward	reverse	forward	reverse	forward	reverse	forward	reverse	forward	reverse		
ΔE_0^\ominus	154.61	177.13	45.02	174.65	125.24	30.10	155.15	172.57	108.73	237.83		
ΔH^\ominus	153.16	174.98	41.38	177.45	126.48	26.58	153.58	170.94	106.85	237.09		
ΔG^\ominus	155.93	183.64	58.89	171.50	126.21	75.11	157.68	175.67	111.71	241.87		

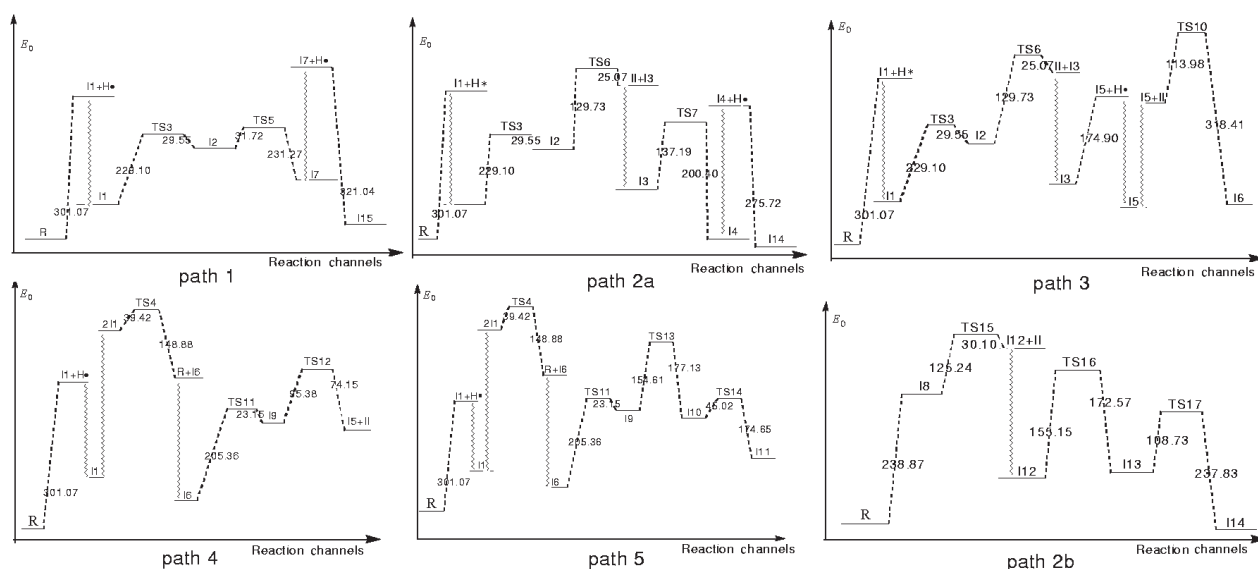


图 4 UAM1 方法计算得到的各可能反应通道的相对能量 ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) 示意图

Fig. 4 Relative energy ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) profile of possible pyrolysis reaction path calculated by UAM1 method

化能. I2 也可经过 TS6 变为 I3, 同时生成一分子的 C_2H_4 , 需 $129.73 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 的活化能. I3 可发生自由基的转移经 TS7 生成 I4 (E_a 为 $137.39 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), 也可以断裂 C-H 键生成 I5 (E_a 为 $174.90 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). I4 和 $\text{H}\cdot$ 发生自由基的复合反应生成 I14, 不需活化能, 放出 $275.72 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 的热量. I5 和 C_2H_4 发生 Diels-Alder 反应, 经 TS10 (活化能 $113.98 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) 生成 I6.

由 R 断裂 C-H 键生成的 I1, 除了可能发生上述的开环反应外, 也可发生自由基的歧化反应, 经

TS4 生成 R 和 I6 (E_a 为 $39.42 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$); I6 接着开环转变为 I9, 需 $205.36 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 的活化能 (TS10). I9 若分解为 C_2H_4 和 I5, 需 $95.38 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 的活化能 (TS12); 或者自由基迁移经 TS13 变为 I10, 所需活化能为 $154.61 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, I10 可经 TS14 成环生成 I11, 所需活化能为 $45.02 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

R 断裂 C-C 键生成 I8, I8 发生分解反应, 经 TS15 分解为 C_2H_4 和 I12, 活化能为 $125.24 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; I12 两端的自由基 (1, 4 位) 可分步转移至中间 (2, 3 位), 先经 TS16 变为 I13 (E_a 为 $155.15 \text{ kJ}\cdot$

表 4 环己烷裂解部分反应路径 UB3LYP/3-21G* 计算的正向、逆向反应的活化能 ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)

Table 4 Forward and reverse activation energies of some pyrolysis reaction calculated by UB3LYP/3-21G* method

Paths	1		2		3		5		6	
	forward	reverse	forward	reverse	forward	reverse	forward	reverse	forward	reverse
$\Delta E_{\ddagger}^{\ominus}$	407.90	355.46	124.89	24.56	13.33	89.03	108.51	16.64		
ΔH^{\ominus}	415.36	364.26	125.41	20.24	9.16	87.31	109.44	13.48		
ΔG^{\ominus}	376.97	340.44	124.40	32.04	20.02	94.02	105.73	56.93		
Paths	7		15		16		17			
	forward	reverse	forward	reverse	forward	reverse	forward	reverse		
$\Delta E_{\ddagger}^{\ominus}$	147.59	224.83	113.39	19.05	181.58	195.77	179.61	445.74		
ΔH^{\ominus}	145.84	223.83	114.02	16.08	180.23	194.04	178.46	447.49		
ΔG^{\ominus}	150.19	227.34	110.26	58.09	183.30	198.88	180.98	440.74		

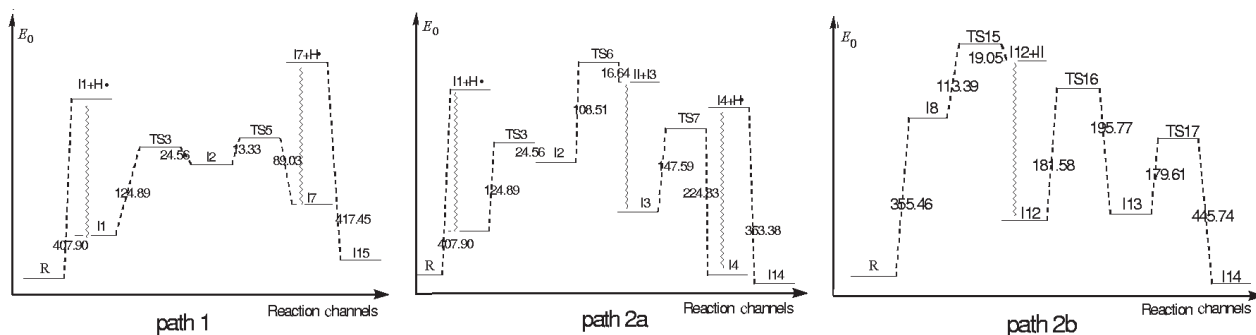


图5 UB3LYP/3-21G*方法计算得到的各可能反应通道的相对能量 ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) 示意图

Fig. 5 Relative energy ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) profile calculated by UB3LYP/3-21G* method

mol^{-1}),再经 TS17 最后生成 Π_4 (活化能为 $108.73\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)。

在这些反应通道中,到底哪一个是主要产物的通道,要通过热力学和动力学的结合分析来判定。如图 2 所示,环己烷的热裂解反应有六个可能通道,除 (2b) 的决速步是活化能为 $238.87\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 的反应 2 外,其它五个通道的决速步都是反应 1,其活化能为 $301.07\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。无论选择哪个通道,其速控步均是第一步的化学键的断裂过程。比较活化能的大小,发现 (2b) 通道的决速步的活化能最低。所以, (2b) 是主要的通道,其最终产物 2-丁烯 (Π_{14}) 是主要产物,与质子谱^[4]的结果相一致。

对于一个分步反应,若前一个过程是活化能很大的慢反应决速步,后面过程是活化能很小的快速热力学平衡过程,则整个反应生成何种产物是由热力学稳定性决定的。这样的反应称为热力学控制反应^[9]。在除 (2b) 外的五个通道中,环己烷断掉 C-H 键是活化能 ($301.07\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) 很大的慢反应决速步,所以产物的多少由热力学稳定性来决定。热力学支持的反应通道顺序为 (1) > (3) > (5) > (2a) > (4),说明在这五个通道中,主通道是 (1),产物为甲基环戊烷;其次是生成环己烯的通道 (3),而产物为 2-丁烯的通道 (2a) 不是主要通道。综合上述动力学分析可见,环己烷热裂解主要产物为 2-丁烯,其裂解反应通道是 (2b) 而不是 (2a),即为环己烷先断 C-C 键开环而非先断 C-H 键的裂解机理,与饱和烃的 C-H 键键能大于 C-C 键键能相一致^[10]。

由通道 (4) 可看出,环己烯 (Π_6) 开环断键生成丁二烯 (Π_5) 和乙烯时,需要经历反应 11 (活化能为

$205.36\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$),而丁二烯 (Π_5) 和乙烯反应生成环己烯 (Π_6) 的 Diels-Alder 反应 (反应 10) 活化能为 $113.98\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,而且热力学上环己烯比丁二烯和乙烯稳定,所以裂解产物中应该没有丁二烯和乙烯,若有也很快反应转化为环己烯。这也证实了在碳源前驱体发生热解-缩合稠环-碳化反应的过程中,只要最初热解反应一发生,接下来基于 Diels-Alder 反应进行的芳构化缩合稠环反应就很容易发生的结论^[11]。

3.4 部分反应路径的密度泛函 (DFT) 研究

我们在 UAMI 方法优化的反应物及各中间体平衡几何构型的基础上,对环己烷热解生成主产物 2-丁烯的反应路径 (2a)、(2b) 及热力学支持的路径 (1) 又用密度泛函 (DFT) 方法中的 UB3LYP/3-21G* 进行了计算,部分热力学量变的计算结果列于表 4。图 5 为计算的反应通道的相对能量示意图。

由表 4 和图 5 可看出,反应路径 2-15-16-17 (2b) 的决速步为反应 2,活化能是 $355.46\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$;而产物同样是 2-丁烯的路径 (2a) 和热力学支持的路径 (1) 的决速步均是反应 1,活化能为 $407.90\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。这表明,环己烷热解的主反应通道为 (2b),其主要产物是 2-丁烯,与质谱的结论相同^[4]。比较图 4 和图 5 发现,AMI 方法和 DFT 方法计算得到的反应通道能量示意图一致,说明在研究反应机理时 AMI 方法和 DFT 方法一样,其结论是可靠的。

另外我们查到环己烷中 C-H 键断裂能的实验值是 $400 \pm 4\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ^[12]。比较计算结果,UAMI 方法为 $301.07\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,DFT 方法为 $407.90\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。后者与实验值符合较好,说明对于本文研究

的热力学量的计算, DFT 方法优于 AM1.

4 结 论

(一) 环己烷热裂解反应热力学支持的路径顺序为 (1) > (3) > (5) > (2) > (4). 也就是说, 热力学上最支持生成甲基环戊烷(I15).

(二) AM1 和 DFT 方法的动力学研究得出一致结论: (2b) 是主要的裂解通道, 其最终产物 2-丁烯是主要裂解产物. 这与质谱^[4]分析吻合.

References

- 1 Carroll T J (Salem, NH), Connors J, Donald F (Tewksbury, MA), Suplinskas R J (Haverhill MA), Thurston G S (Lowell MA). Method of Densifying Porous Billets, United States Patent. Number 5397595, 1995
- 2 Houdayer M (Paris FR), Spitz J (Gieres FR), Tran V D (Brignoud FR). United States Patent. Number 4472454, 1984
- 3 Bruneton E, Narcy B, Oberlin A. *Carbon*, **1997**, **35**(10): 1593
- 4 Selected Mass Spectral Data, American Petroleum Institute Research Project 44, Thermodynamic Research Center, Texas A&M University, Apr. 30, 1979. Vol. 1, Serial No. 216
- 5 Mu GZ. Organic Active Intermediate. Beijing: Science Press, 1988, 135
- 6 DaGu S L, ZhenTian X S. Introduction to Carbonization Engineering, Trans. Zhang MD, Yang JY. Lanzhou: Lanzhou Xinhua Printery, 1985, 49 [炭化学基础, 张名大, 杨俊英译, 兰州: 兰州新华印刷厂(内部交流), 1985, 49]
- 7 Fu XC, Chen RH. Physical Chemistry (Vol. 2). Beijing: People's Education Press, 1982, 214 [傅献彩, 陈瑞华. 物理化学(下册). 北京: 人民教育出版社, 1982, 214]
- 8 Fu XC, Chen RH. Physical Chemistry (Vol. 2). Beijing: People's Education Press, 1982, 228 [傅献彩, 陈瑞华. 物理化学(下册). 北京: 人民教育出版社, 1982, 228]
- 9 Carey F A, Sundberg R J. Advanced Organic Chemistry (Vol. A: Structure and Mechanism), Trans. Xia ZZ. Beijing: People's Education Press, 1981, 131 [高等有机化学, (A卷: 结构与机理), 夏焱中译, 北京: 人民教育出版社, 1981, 131]
- 10 Organic Chemistry, Staff Room of Nanking University, Organic Chemistry (Vol. 1). Beijing: People's Education Press, 1978, 16 [南京大学化学系有机化学教研室. 有机化学(上册). 北京: 人民教育出版社, 1978, 16]
- 11 DaGu S L, ZhenTian X S. Introduction to Carbonization Engineering, Trans. Zhang MD, Yang JY. Lanzhou: Lanzhou Xinhua Printery, 1985, 94 [炭化学基础, 张名大, 杨俊英译, 兰州: 兰州新华印刷厂(内部交流), 1985, 94]
- 12 CRC Handbook of Chemistry and Physics, 1974-1975, 55th Edition, CRC Press Inc. Boca Raton, Florida

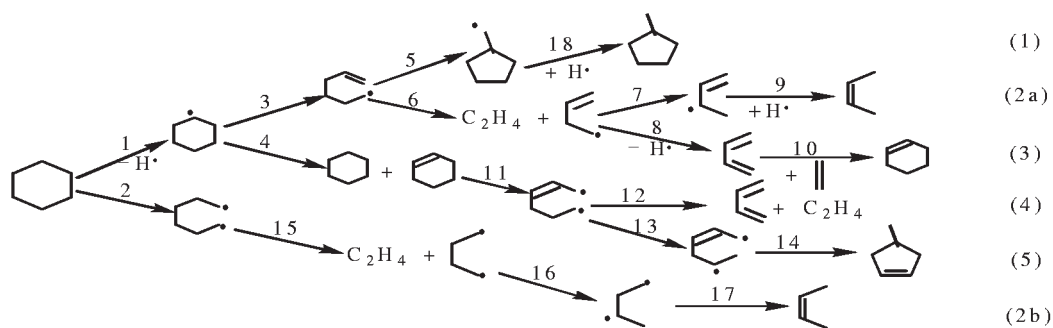
Pyrolysis Mechanism of Cyclohexane*

Zhai Gao-Hong¹ Wang Hui Yang Hai-Feng Ran Xin-Quan Wang Yu-Bin¹ Wen Zhen-Yi¹

(*Chemistry Department, Northwest University; ¹Institute of Modern Physics, Northwest University, Xi'an 710069*)

Abstract By using AM1 and DFT methods in Gaussian 98 program package, quantum chemistry theoretical research was carried out for the pyrolysis mechanism of cyclohexane, used as carbon matrix compound for preparing carbon/carbon composition material with the rapid chemical liquid deposition method. Reaction paths studied are showed as scheme at p355.

By thermodynamic and kinetic calculations of six possible pyrolysis channels, the main reaction channel was found. (1) confirmed by both AM1 and DFT calculation results, the main pyrolysis reaction channel is the breaking of C-C bond firstly, followed by a series of intermediates, and finally the production of ethene and 2-butene. That is reaction channel(2b), which is in accordance with the mass-spectrometric data. (2) Except for the main pyrolysis channel, the order of producing final products from the easiest to the most difficult ones is methylcyclopentane > cyclohexene > 4-methylcyclopentene > 1, 3-butadiene. This is supported by results of



thermodynamic and kinetic calculation. (3) AM1 method is recommended to study the pyrolysis mechanism of larger molecular systems, while the thermodynamic data computed by DFT method coincide better with the experimental results.

Keywords: Carbon/carbon composition material, Carbon matrix compound, Cyclohexane, Pyrolysis mechanism, Quantum chemistry research