文章编号: 1008-1542(2005)03-0194-03

$H_{3-x}R_xSi$—X 键的键离解能及硅烷基自由基生成热的计算

于　涛[1], 霍红梅[2], 钮　敏[3]

(1. 河北科技大学理学院, 河北石家庄　050018; 2. 石家庄市第九中学, 河北石家庄　050000; 3. 石家庄制药集团, 河北石家庄　050051)

摘　要: 基于基团电负性用硅烷基的结构参数建立了硅烷基衍生物 $H_{3-x}R_xSi$—X 键的键离解能以及硅烷基自由基生成热的经验计算方法, 利用此方法计算出了一系列 $H_{3-x}R_xSi$—X 键的键离解能, 与已知的 28 个文献数据比较, 平均偏差为 4.02 kJ·mol^{-1}, 计算出来的烷基自由基的标准生成热与已知的 4 个文献值比较, 平均偏差仅为 0.30 kJ·mol^{-1}。

关键词: 硅烷基衍生物; 键离解能; 硅烷基自由基; 生成热; 基团电负性

中图分类号: O621.13　　文献标识码: A

Calculation of bond dissociation energies of $H_{3-x}R_xSi$—X and heats of Aormation of alkylsiliane radical

YU Tao[1], HUO Hong-mei[2], NIU Min[3]

(1. College of Sciences, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang Hebei 050018, China; 2. No. 9 Middle School of Shijiazhuang, Shijiazhuang Hebei 050000, China; 3. Shijiazhuang Pharmarceutical Cooperation Ltd., Shijiazhuang Hebei 050051, China)

Abstract: In this paper we build up a method for calculating the bond dissociation energies of alkylsiliane derivatives and for calculating the heats of formation of alkylsiliane radicals from their group electronegativity. The average errors of estimation of the method for bond dissociation energies of 28 compounds are 4.02 kJ·mol^{-1}, and for heats of formation of 4 radicals are 0.30 kJ·mol^{-1}.

Key words: alkylsiliane derivatives; bond dissociation energy; alkylsiliane radical; heats of formation; group electronegativity

在化学、化工研究和计算中, 热力学数据是基础数据, 而在实际工作中常会遇到文献资料提供的数据不足的问题, 这就不得不借助于经验估算。键离解能是人们理解和开发化学反应过程的重要参数之一, 化学键的键离解能被定义为在标准条件下, 键均裂前后各个物种生成热的代数和[1], 即

$$D^{\theta}_{m}(RX) = \Delta_f H^{\theta}_{m}(X\cdot, g) + \Delta_f H^{\theta}_{m}(R\cdot, g) - \Delta_f H^{\theta}_{m}(RX, g)。 \quad (1)$$

由此可见, 测量化学键的键离解能实际等价于测量自由基的生成热, 这种测量工作是非常困难的, 许多科学家长期共同协作, 才有可能得到精确的结果。例如, BENSON S W 和他的同事们, 经过 30 年的努力, 才测得 $\Delta_f H^{\theta}_{m}(CH_3\cdot) = 146.9 \pm 0.4$ (kJ·mol^{-1})[2]。可想而知测量其他自由基的生成热有多困难, 因此建立直观而又简单的准确估算方法具有重要的实用意义。对于硅烷基衍生物的标准生成热和键离解能的经验计

收稿日期: 2004-07-08; 修回日期: 2004-09-13; 责任编辑: 陈玉堂

作者简介: 于　涛(1973-), 男, 北京人, 讲师, 主要从事无机化学方面的研究。

算, 中国韩长日和张秀利分别利用基团电负性[3]和诱导效应指数[4]作为参数建立了各自的计算方法, 本文在此基础上建立了更为简便准确的经验计算方法。

1　计算方法的建立

反应 $H_{3-x}R_xSi\cdot + CH_3—X \rightleftharpoons CH_3\cdot + H_{3-x}R_xSi—X$ 的标准焓变等于 $CH_3—X$ 键与 $H_{3-x}R_xSi—X$ 键的键离解能之差:

$$\Delta_r H^{\theta}_m = D^{\theta}_m(CH_3—X) - D^{\theta}_m(H_{3-x}R_xSi—X) = \Delta D^{\theta}_m(CH_3—X/H_{3-x}R_xSi—X)。$$

依据式(1), 则

$$\Delta D^{\theta}_m(CH_3—X/H_{3-x}R_xSi—X) = \Delta\Delta_f H^{\theta}_m(H_{3-x}R_xSiX/CH_3X) + \Delta\Delta_f H^{\theta}_m(CH_3\cdot/H_{3-x}R_xSi\cdot)。 \quad (2)$$

这里, $\Delta\Delta_f H^{\theta}_m(H_{3-x}R_xSiX/CH_3X) = \Delta_f H^{\theta}_m(H_{3-x}R_xSiX) - \Delta_f H^{\theta}_m(CH_3X)$,

$\Delta\Delta_f H^{\theta}_m(CH_3\cdot/H_{3-x}R_xSi\cdot) = \Delta_f H^{\theta}_m(CH_3\cdot) - \Delta_f H^{\theta}_m(H_{3-x}R_xSi\cdot)$。

根据硅烷基衍生物的生成热计算公式[3],

$$\Delta\Delta_f H^{\theta}_m(H_{3-x}R_xSiX/CH_3X) = -(4.71m_{总} + 48.67)x_G - 57.36m_{总} + 88.19。 \quad (3)$$

这里, x_G 为基团 X 的电负性, $m_{总}$ 为硅烷基($H_{3-x}R_xSi—$)的结构参数, 其确定方法[3]: 若硅烷基中的烷基 R_i 为直链烷烃时, R_i 的结构参数 $m_i = n_i^{0.75}$, 式中 n_i 为烷基 R_i 的碳原子个数, 0.75 是经验常数。硅烷基($H_{3-x}R_xSi—$) 的结构参数 $m_{总}$ 为各烷基 m_i 的加合值,

$$m_{总} = \sum_{i=1}^{3} n_i^{0.75}。$$

又知, 下列已测定出的数据:

$$\Delta_f H^{\theta}_m(CH_3\cdot) = 146.9 \pm 0.4\ (kJ\cdot mol^{-1}),$$

$$\Delta_f H^{\theta}_m(H_2MeSi\cdot) = 127.6\ (kJ\cdot mol^{-1})\ [5],$$

$$\Delta_f H^{\theta}_m(HMe_2Si\cdot) = 62.2\ (kJ\cdot mol^{-1})\ [5]。$$

利用式(2) 和式(3) 及 $CH_3\cdot$, $H_2MeSi\cdot$, $HMe_2Si\cdot$ 的标准生成热, 可计算求得

$\Delta D^{\theta}_m(CH_3- X/H_{3-x}Me_xSi- X)$:

$$\Delta D^{\theta}_m(CH_3—X/H_2MeSi—X) = -53.38x_G + 50.13, \quad (4)$$

$$\Delta D^{\theta}_m(CH_3—X/HMe_2Si—X) = -58.098x_G + 58.17。 \quad (5)$$

经对式(4) 和式(5) 分析发现, 对不同类型的硅烷($H_{3-x}R_xSiX$), 若硅烷的 R 相同, 则 $\Delta D^{\theta}_m(CH_3—X/H_{3-x}Me_xSi—X)$ 与取代基 X 的基团电负性 x_G 呈线性关系, 且斜率与 $\Delta\Delta_f H^{\theta}_m(H_{3-x}R_xSiX/CH_3X)$ 和 x_G 间的线性关系[3]的斜率相同, 即

$$\Delta D^{\theta}_m(CH_3—X/H_{3-x}Me_xSi—X) = fx_G + g。 \quad (6)$$

式中, 斜率 f 和截距 g 同 $m_{总}$ 也呈线性关系:

$$f = -4.71m_{总} - 48.67,\ g = 8.04m_{总} + 42.09。 \quad (7)$$

将式(7) 代入式(6), 可得:

$\Delta D^{\theta}_m(CH_3—X/H_{3-x}Me_xSi—X) = D^{\theta}_m(CH_3—X) - D^{\theta}_m(H_{3-x}R_xSi—X) = (-4.71m_{总} - 48.67)x_G + 8.04m_{总} + 42.09$,

整理, 得

$$D^{\theta}_m(H_{3-x}R_xSi—X) = D^{\theta}_m(CH_3—X) + (4.71m_{总} + 48.67)x_G - 8.04m_{总} - 42.09。 \quad (8)$$

这样, 只要知道 $CH_3—X$ 的键离解能和 x_G, 利用式(8) 就可计算硅烷基衍生物中 Si—X 的键离解能。不同类型的 $CH_3—X$ 的键离解能数据见表 1。

表 1　基团 X 的电负性 x_G 及 $CH_3—X$ 的键离解能

Tab. 1　Electronegativity x_G of group X and $CH_3—X$ bond dissociation energy

基团 X	电负性 x_G[6]	$D^{\theta}_m(CH_3—X)$/(kJ·mol^{-1})[7]
F	4.19	460.2
OH	3.44	387.9
Cl	3.10	350.2
NH_2	3.00	355.2
Br	2.75	294.1
SH	2.55	312.2
I	2.40	238.9

将式(3)、式(8) 代入式(2), 可得:

$$\Delta_f H^{\theta}_m(H_{3-x}R_xSi\cdot) = \Delta_f H^{\theta}_m(CH_3\cdot) - (4.71m_{总} + 48.67)x_G - 57.76m_{总} + 88.19 + (4.71m_{总} + 48.67)x_G - 8.04m_{总} - 42.09,$$

整理,得

$$\Delta_f H^{\theta}_m(H_{3-x}R_xSi\cdot) = \Delta_f H^{\theta}_m(CH_3\cdot) - 65.40m_{总} + 46.1。 \quad (9)$$

式(9)说明硅烷基自由基的标准生成热只与自由基的结构参数 $m_{总}$ 有关,这样利用式(9)和 $CH_3\cdot$ 自由基的标准生成热,就可以计算一系列硅烷基自由基的标准生成热。

2 结果和讨论

笔者利用式(8)计算出 70 个硅烷基衍生物中 Si—X 键的键离解能,计算结果列入表 2 中,其中 28 个可比较值的平均偏差为 4.02 kJ·mol^{-1}。

表 2 式(8)计算所得 $H_{3-x}R_xSi$—X 中 Si- X 键离解能与文献[8]比较

Tab.2 Compare the calculated result of Si- X bond dissociation energy in $H_{3-x}R_xSi$—X by formula (8) with literature data

kJ·mol^{-1}

取代基	$H_{3-x}R_xSi$—衍生物中 Si—X 键的键离解能											
	H_3Si—		H_2MeSi—		H_2EtSi—	$H_2(n\text{-}Pr)Si$—	HMe_2Si—		HEt_2Si—	$H(n\text{-}Pr)_2Si$—	Me_3Si—		Et_3Si—	$(n\text{-}Pr)_3Si$—
	式(8)	文献[8]	式(8)	文献[8]	式(8)	式(8)	式(8)	文献[8]	式(8)	式(8)	式(8)	文献[8]	式(8)	式(8)
F	622.0	622.3	633.7	633.9	641.7	648.7	645.4	639.3	661.4	675.4	657.1	648.9	681.0	702.0
OH	513.2	523.4	521.4	523.8	526.9	531.9	529.6	527.6	540.7	550.5	537.7	535.6	554.4	569.1
Cl	459.0	451.5	465.5	463.6	470.0	474.0	472.1	466.5	481.1	488.9	478.7	472.0	492.1	503.9
NH_2	459.1	461.8	465.2	461.6	469.3	473.0	471.3	463.6	479.6	486.9	477.4	470.7	489.8	500.8
Br	385.9	380.3	390.8	388.2	394.1	397.1	395.7	390.8	402.4	408.3	400.6	401.7	410.6	419.5
SH	394.2	399.9	398.2	399.2	400.9	403.3	402.2	400.8	407.6	412.3	406.1	407.5	414.2	421.4
I	313.6	307.1	316.9	315.1	319.1	321.1	320.1	316.3	324.6	328.5	323.4	320.5	330.1	336.0

利用式(9)计算出 10 个硅烷基自由基标准生成热数据列入表 3,其中有 4 个可比较值的平均偏差为 0.30 kJ·mol^{-1}。

表 3 式(9)计算所得硅烷基自由基标准生成热与文献[5]比较

Tab.3 Compare the calculated result of heats of formation of alkylsiliane radical by formula (9) with literature data

kJ·mol^{-1}

数据来源	$H_{3-x}R_xSi\cdot$ 自由基标准生成热									
	$H_3Si\cdot$	$H_2MeSi\cdot$	$HMe_2Si\cdot$	$Me_3Si\cdot$	$H_2EtSi\cdot$	$HEt_2Si\cdot$	$Et_3Si\cdot$	$H_2(n\text{-}Pr)Si\cdot$	$H(n\text{-}Pr)_2Si\cdot$	$(n\text{-}Pr)_3Si\cdot$
式(9)值	193.0	127.6	62.2	-3.2	83.1	-26.7	-136.6	43.9	-105.2	-254.3
文献[5]值	194.1	127.6	62.2	-3.3	—	—	—	—	—	—
$m_{总}$	0	1	2	3	1.68	3.36	5.04	2.28	4.56	6.84

以上平均偏差均在实验误差范围内,通常实验测量的偏差为 4~ 12 kJ·mol^{-1}[9]。由此可见,本文建立的式(8)、式(9)2 式计算方法,不仅计算简单,而且有较高的准确性。

参考文献:

[1] BENSON S W. Bond dissociation energies —— a continuing story[J]. J Chem Soc Faraday Trans, 1987, 83: 791-804.

[2] 罗渝然, BENSON S W. 什么是热化学动力学[J]. 化学通报, 1989, (10): 22-25.

[3] 韩长日. 基团电负性与 $H_{3-x}R_xSiX$ 标准生成热[J]. 高等学校化学学报, 1992, 13(3): 392-394.

[4] 张秀利, 韩 琦, 陈惠兰, 等. 诱导效应指数与硅烷基衍生物的标准生成热和键裂能[J]. 河北轻化工学院学报, 1997, 18(4): 45-48

[5] WALSH R. Bond dissociation energy values in silicon-contating compounds and some of their implications[J]. Acc Chem Res, 1981, 14: 246-252.

[6] 韩长日. 离子基团和中性基团电负性的计算[J]. 化学学报, 1990, 48(7): 627-631.

[7] LUO Y R, BENSON S W. A new electronegativity scale for the correlation of heats of formation[J]. J Phys Chem, 1989, 93: 3 304-3 306.

[8] LUO Y R, BENSON S W. A new electronegativity scale for the correlation of heats of formation[J]. J Phys Chem, 1989, 93: 3 791-3 794.

[9] KERR J A. Handbook of Chemistry and Physics, 68th ed[M]. Bcca Ratom: CRC Press, EL, 1987-1988. 181-182.