

文章编号:1673-0062(2017)04-0107-06

## 单取代烷烃生成焓与键能之间的定量关系

武亚新<sup>1,2</sup>, 于方彩<sup>1</sup>

(1. 南华大学 化学化工学院, 湖南 衡阳 421001; 2. 湖南科技大学 理论有机化学与功能分子教育部重点实验室, 湖南 湘潭 411021)

**摘要:**单取代烷烃生成焓的定量估算式与键能的定量估算式中存在相同的电子效应参数,可推断出把电子效应参数作为桥梁,找出单取代烷烃生成焓与其键能之间的定量关系,建立利用生成焓值来确定其键能的新方法.本文用74个单取代烷烃的生成焓 $\Delta_f H^\theta(\text{R-X})$ 结合 $\text{BDE}(\text{X-Me})$ 、 $N_c$ 、 $h[\text{X}]$ 、 $\text{PEI}(\text{R})$ 和 $\Delta\text{PEI}(\text{R})$ 对其键能 $\text{BDE}(\text{X-R})$ 实验值进行回归分析,所得回归方程有良好的相关性,相关系数达0.999 9,实验值与计算值之间的平均绝对误差仅3.47 kJ,落在实验误差范围内.进而用留一法对其稳定性和预测能力进行验证( $R_{CV}=0.999 9$ ),结果表明利用单取代烷烃生成焓建立的键能估算模型是合理并且有效的.本文将看上去相差甚远的两种物理化学性能(键能和生成焓)从理论上探索了它们之间的内在联系,为从同一分子结构基础上理解不同性能之间的联系提供了新的视角和方法.

**关键词:**生成焓;键能;单取代烷烃

**中图分类号:**0621.1      **文献标志码:**A

## Quantitative Relationship Between the Enthalpy of Formation and the Bond Energy of Monosubstituted Alkanes

WU Ya-xin<sup>1,2\*</sup>, YU Fang-cai<sup>1</sup>

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, University of South China, Hengyang, Hunan 421001, China; 2. Key Laboratory of Theoretical Organic Chemistry and Functional Molecular, Ministry of Education, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan, Hunan 411021, China)

**Abstract:** The study found that the same electronic effect parameter was used in quantitative estimation both for enthalpy of formation and bond energy. It can be asserted that we can find the quantitative relationship between the enthalpy of formation and the bond energy, and

收稿日期:2017-11-17

基金项目:湖南省自然科学基金项目(2015JJ6097);湖南省教育厅基金项目(13C813);湖南科技大学理论有机化学与功能分子教育部重点实验室开放基金项目(1kf1502)

作者简介:武亚新(1981-),女,讲师,博士,主要从事于化合物定量构效关系方面的研究. E-mail: wyx1981719@163.com

build a new model for estimating bond energy by using the electronic effect parameter as a bridge. The  $\Delta_f H^\theta$  (R—X),  $N_C$ , BDE (X—Me),  $h[X]$ , PEI (R),  $\Delta PEI$  (R) of 74 monosubstituted alkanes are calculated and used to estimate the BDE(X—R) values. The expression has a good correlation, the correlation coefficient is 0.999 9, and the average absolute error between the experimental values and the calculated values is only 3.47 kJ, within the experimental uncertainties. Its stability and prediction ability was confirmed by the results of leave-one-out (LOO) method ( $R_{CV} = 0.999 9$ ). This result shows the estimation model is reasonable and effective. Furthermore, the internal relation between these two physical and chemical properties, which is very different, the enthalpy of formation and the bond energy, was explored theoretically. Thus, this paper provides a new approach or method to study the relationship between different properties on the basis of the same molecular structure.

**key words:** enthalpy of formation; bond energy; monosubstituted alkanes

## 0 引言

键能作为化合物最根本的物理参数,与很多重要的热力学和动力学参数密切相关,且广泛应用于理解和预测有机物的性能变化、反应活性和反应机理等<sup>[1-5]</sup>.有关键能的理论研究一直是化学家关注的热点.然而,受到实验条件的限制,不可能对所有化合物的键能一一进行实验测定.况且,在目前的实验水平下,测量得到的键能值误差大多在4~13 kJ/mol,或更高<sup>[6]</sup>.这就导致了现行可利用的键能实验数据相对缺少甚至有时并不可靠.众多化合物的另一个重要能量参数生成焓的测量精度已经达到化学精度(4.184 kJ/mol),甚至更好.我们知道键能反映了键连原子的局部化学环境,而生成焓同样与分子中局部化学环境密切相关.因此,我们推测生成焓与键能之间存在着尚未明确的定量关系.那么,怎样才能找出这两者之间的定量关系,从而利用化合物的生成焓值来间接确定其键能呢?

作者曾对各类非共轭有机化合物各种能量性质进行系统研究<sup>[7]</sup>,发现生成焓、键能等能量性质都可以通过定量这些化合物的电子效应来进行理论计算.例如,描述取代基之间电子效应的相互作用势指数 IPI(X)<sup>[8]</sup>能够用以估算单取代烷烃 R—X (R 表示烷基, X 为取代基)的生成焓  $\Delta_f H^\theta$ (R—X),得到

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\theta(\text{R—X}) - h[X] = & -20.568 2N_C + \\ & 0.960 7\text{IPI}(\text{X}) \times \text{PEI}(\text{R}) - 68.544 5\Delta\text{PEI}(\text{R}) \\ r = & 0.998 9, s = 3.5 \text{ (kJ/mol)}, n = 220, \\ F = & 149 914.8, r_{cv} = 0.999 8, s_{cv} = 3.4 \text{ (kJ/mol)} \end{aligned} \quad (1)$$

式(1)中,  $h[X]$  表示取代基 X 对  $\Delta_f H^\theta$ (R—X) 的贡献,  $N_C$  是烷基 R 中的碳原子个数, IPI(X) 为取代基 X

的相互作用势指数, PEI(R) 是极化效应指数,  $\Delta PEI$ (R) 表示相应 PEI(R) 的增量.由回归结果可见,式(1)具有很好的相关性.实验值和计算值之间的平均绝对误差仅为 2.5 kJ/mol, 落于实验误差范围之内.

作者发现用 IPI(X) 对单取代烷烃键能进行回归,同样得到非常好的结果<sup>[7]</sup>.

$$\begin{aligned} \text{BDE}(\text{X—R}) = & 1.034 1(\pm 0.009 1)\text{BDE}(\text{X—Me}) - \\ & 15.3934(\pm 2.5576)\text{IPI}(\text{X}) \times \text{PEI}(\text{R}) - \\ & 0.1629(\pm 0.0155)\text{PEI}(\text{R}) \\ r = & 0.9999, s = 4.1 \text{ (kJ/mol)}, n = 75, \end{aligned}$$

$F = 169 295.2, r_{cv} = 0.996 0, s_{cv} = 4.3 \text{ (kJ/mol)}$ (2) 式(2)中, BDE(X—Me) 为取代甲烷 X—Me 的键能, PEI(R) 是极化效应指数.式(2)的相关系数  $r$  达 0.999 9, 实验值与计算值之间的平均绝对误差仅为 3.1 kJ/mol. 留一法交叉验证的结果 ( $r_{cv} = 0.996 0, s_{cv} = 4.3 \text{ kJ/mol}$ ) 证明式(2)具有良好的稳定性和预测能力.

由上述两个回归模型可知,单取代烷烃的生成焓和键能都可以用其电子效应参数进行较为精确的计算.也就是说,可以把电子效应参数作为桥梁,找出单取代烷烃生成焓与其键能之间的定量关系.作者拟对此理论问题进行系统研究,确定单取代烷烃生成焓与键能之间的定量关系,建立利用单取代烷烃生成焓值来确定其键能的新方法.

## 1 模型的建立

武亚新<sup>[8]</sup>曾构建描述取代基之间电子效应的相互作用势指数 IPI(X), 用它来定量描述单取代烷烃 R—X 的生成焓  $\Delta_f H^\theta$ (R—X):

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\theta(\text{R—X}) - h[X] = & a_1 N_C + \\ & b_1 \text{IPI}(\text{X}) \times \text{PEI}(\text{R}) + c_1 \Delta\text{PEI}(\text{R}) \end{aligned} \quad (3)$$

式(3)中,  $h[X]$  为取代基 X 对  $\Delta_f H^\theta(R-X)$  的贡献;  $N_c$  为烷基 R 的碳原子个数;  $IPI(X)$  为取代基 X 的相互作用势指数;  $PEI(R)$  是极化效应指数;  $\Delta PEI(R)$  表示相应  $PEI(R)$  的增量.

对于键能, 曹晨忠<sup>[9]</sup> 指出 R—X 键能偏离固有键能的值主要与“始态效应”和“终态效应”有关. 武亚新<sup>[7]</sup> 用烷基极化效应指数  $PEI(R)$  与取代基相互作用势指数  $IPI(X)$  的乘积  $IPI(X) \times PEI(R)$  来表示“终态效应”的影响, 用取代甲烷的 X—Me (Me 表示甲基) 键离解焓 ( $BDE(X-Me)$ ) 来表示 X—R 的固有键能, 得到了单取代烷烃 R—X 键能计算公式:

$$BDE(X-R) = a_2 BDE(X-Me) + b_2 IPI(X) \times PEI(R) + c_2 PEI(R) \quad (4)$$

由式(3)移项, 得

$$IPI(X) \times PEI(R) = \frac{1}{b_1} [\Delta_f H^\theta(R-X) - h[X] - a_1 N_c - c_1 \Delta PEI(R)] \quad (5)$$

由式(4)移项, 得

$$IPI(X) \times PEI(R) = \frac{1}{b_2} [BDE(X-R) - a_2 BDE(X-Me) - c_2 PEI(R)] \quad (6)$$

由式(5)和式(6), 得

$$b_2 [\Delta_f H^\theta(R-X) - h[X] - a_1 N_c - c_1 \Delta PEI(R)] =$$

$$b_1 [BDE(X-R) - a_2 BDE(X-Me) - c_2 PEI(R)] \quad (7)$$

整理式(7), 得

$$BDE(X-R) = \frac{b_2}{b_1} \Delta_f H^\theta(R-X) - \frac{b_2}{b_1} h[X] - \frac{a_1 b_2}{b_1} N_c - \frac{c_1 b_2}{b_1} \Delta PEI(R) + a_2 BDE(X-Me) + c_2 PEI(R) \quad (8)$$

由式(8)可得新型的  $BDE(R-X)$  定量估算模型:

$$BDE(X-R) = a_3 \Delta_f H^\theta(R-X) + b_3 h[X] + c_3 N_c + d_3 \Delta PEI(R) + e_3 BDE(X-Me) + f_3 PEI(R) \quad (9)$$

## 2 参数计算

### 2.1 $\Delta_f H^\theta(R-X)$ , $N_c$ 和 $BDE(X-Me)$

式(9)中,  $\Delta_f H^\theta(R-X)$  表示烷烃 R—X 的生成焓.  $N_c$  为烷基 R 的碳原子个数.  $BDE(X-Me)$  为取代甲烷 X—Me 的键能. 常见化合物的  $\Delta_f H^\theta(R-X)$  和  $BDE(X-Me)$  值可通过数据手册获得<sup>[6,10]</sup>.

### 2.2 $h[X]$

式(9)中,  $h[X]$  为取代基 X 对取代烷烃生成焓的贡献, 如果忽略分子内的相互作用,  $h[X]$  是很容易由计算得到的<sup>[7]</sup>. 表 1 列出了部分常见取代基的  $h[X]$  值.

表 1 部分常见取代基的  $h[X]$  值

Table 1 The  $h[X]$  values of common substituents

取代基 X	—Br	—Cl	—I	—NO <sub>2</sub>	—OH
$h[X]$	41.444 2	-14.709 6	42.487 2	12.078 8	-118.774 6
取代基 X	NH <sub>2</sub>	SH	CN	CHO	COOH
$h[X]$	25.847 7	20.005 1	94.118 4	-144.419 4	-412.078 9

### 2.3 $\Delta PEI(R)$ 和 $PEI(R)$

极化效应是取代基电子效应的一种, 是基团在电场作用下产生形变而使体系稳定的度量, 一个电荷探测点可以通过极化取代基而产生“电荷-诱导偶极”的相互作用来使体系稳定. 曹晨忠<sup>[11]</sup> 通过统计的方法, 根据分子极化度的加和方法, 将烷基 R 的极化度看做组成该烷基各基本单元极化度之和.  $\Delta PEI(R)$  表示支链烷基的  $PEI(R)$  与相同碳原子数的直链烷基的  $PEI(R)$  之差. 表 2 列出了部分常见烷基的  $PEI(R)$  和  $\Delta PEI(R)$  值.

表 2 部分常见烷基的  $PEI(R)$  和  $\Delta PEI(R)$  值

Table 1 The  $PEI(R)$  and  $\Delta PEI(R)$  values of common alkyls

序号	烷基	$PEI(R)^a$	$\Delta PEI(R)^a$
1	CH <sub>3</sub> —	1.000 0	0.000 0
2	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> —	1.140 5	0.000 0
3	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> —	1.188 7	0.000 0
4	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH—	1.281 0	0.092 3
5	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> —	1.212 2	0.000 0
6	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub> —	1.329 2	0.117 0
7	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )—	1.236 8	0.024 6
8	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C—	1.421 6	0.209 4
9	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> —	1.226 0	0.000 0
10	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> —	1.235 0	0.000 0

<sup>a</sup> 来源于文献[11].

### 3 结果与讨论

本文用74个单取代烷烃的生成焓  $\Delta_f H^\theta(\text{R-X})$  结合  $\text{BDE}(\text{X-Me})$ 、 $h[\text{X}]$ 、 $\text{PEI}(\text{R})$  和  $\Delta\text{PEI}(\text{R})$  对其键能  $\text{BDE}(\text{X-R})$  实验值进行回归分析,得到:

$$\begin{aligned} \text{BDE}(\text{X-R}) = & -0.2040 \Delta_f H^\theta(\text{R-X}) + \\ & 0.1907h[\text{X}] - 4.7122N_c + 0.9943\text{BDE}(\text{X-Me}) \\ & - 5.7511\text{PEI}(\text{R}) - 17.3003\Delta\text{PEI}(\text{R}) \end{aligned} \quad (10)$$

$R = 0.9999$ ,  $S = 4.88$ ,  $F = 6412.38$ ,  $n = 74$   
式(10)的计算值与实验值相关性很好(见图1).  
从图1可看出用建立的模型所预测的键能值与实验值基本吻合.其相关系数  $R$  为 0.9999, 标准偏差  $S$  为 4.88 kJ, 实验值和计算值之间的平均绝对误差仅 3.47 kJ, 落于实验误差范围之内.另外,  $R_{\text{cv}}$  和  $S_{\text{cv}}$  表示通过留一(LOO)法得到的相关系数和标准偏差, 留一法交叉验证的结果 ( $R_{\text{cv}} = 0.9999$ 、 $S_{\text{cv}} = 5.32$  和  $F_{\text{cv}} = 323098.15$ ) 证明式(10)具有良好的稳定性和预测能力.

表3 单取代烷烃  $\text{BDE}(\text{X-R})$ 、 $\Delta_f H^\theta(\text{R-X})$ 、 $h[\text{X}]$ 、 $N_c$ 、 $\text{BDE}(\text{X-Me})$ 、 $\text{PEI}(\text{R})$  和  $\Delta\text{PEI}(\text{R})$  值  
Table 3 The  $\text{BDE}(\text{X-R})$ ,  $\Delta_f H^\theta(\text{R-X})$ ,  $h[\text{X}]$ ,  $N_c$ ,  $\text{BDE}(\text{X-Me})$ ,  $\text{PEI}(\text{R})$ ,  
and  $\Delta\text{PEI}(\text{R})$  values of some monosubstituted alkanes

序号	化合物	$\text{BDE}(\text{X-R})^{\text{a}}_{\text{exp}}$	$\text{BDE}(\text{X-R})^{\text{b}}_{\text{calc}}$	$\Delta_f H^\theta(\text{R-X})^{\text{c}}$	$h[\text{X}]$	$N_c$	$\text{BDE}(\text{X-Me})^{\text{a}}$	$\text{PEI}(\text{R})$	$\Delta\text{PEI}(\text{R})$
1	CH <sub>3</sub> -Br	294.10	297.10	-35.40	41.444 2	1	294.10	1.000 0	0.000 0
2	CH <sub>3</sub> -Cl	350.20	351.65	-81.90	-14.709 6	1	350.20	1.000 0	0.000 0
3	CH <sub>3</sub> -I	238.90	232.25	14.40	42.487 2	1	238.90	1.000 0	0.000 0
4	CH <sub>3</sub> -NO <sub>2</sub>	260.70	266.22	-74.30	12.078 8	1	260.70	1.000 0	0.000 0
5	CH <sub>3</sub> -CN	521.70	511.13	74.00	94.1184	1	521.70	1.000 0	0.000 0
6	CH <sub>3</sub> -NH <sub>2</sub>	356.10	353.14	-22.50	25.847 7	1	356.10	1.000 0	0.000 0
7	CH <sub>3</sub> -COOH	384.90	381.83	-432.20	-412.079 0	1	384.90	1.000 0	0.000 0
8	CH <sub>3</sub> -CHO	354.80	348.69	-166.20	-144.419 0	1	354.80	1.000 0	0.000 0
9	CH <sub>3</sub> -OH	384.90	390.61	-201.00	-118.775 0	1	384.90	1.000 0	0.000 0
10	CH <sub>3</sub> -SH	312.50	308.75	-22.90	20.005 1	1	312.50	1.000 0	0.000 0
11	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> -Br	292.90	296.98	-61.90	41.444 2	2	294.10	1.1405	0.000 0
12	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> -Cl	352.30	352.30	-112.10	-14.709 6	2	350.20	1.140 5	0.000 0
13	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> -I	233.50	231.32	-8.10	42.487 2	2	238.90	1.140 5	0.000 0
14	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> -NO <sub>2</sub>	254.40	266.41	-102.30	12.078 8	2	260.70	1.140 5	0.000 0
15	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> -CN	506.70	510.16	51.70	94.118 4	2	521.70	1.140 5	0.000 0
16	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> -NH <sub>2</sub>	352.30	352.72	-47.50	25.847 7	2	356.10	1.140 5	0.000 0
17	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> -COOH	379.90	381.10	-455.70	-412.079 0	2	384.90	1.140 5	0.000 0
18	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> -CHO	346.00	347.12	-185.60	-144.419 0	2	354.80	1.140 5	0.000 0
19	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> -OH	391.20	391.98	-234.80	-118.775 0	2	384.90	1.140 5	0.000 0
20	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> -SH	307.90	307.97	-46.10	20.005 1	2	312.50	1.140 5	0.000 0
21	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -Br	298.30	297.11	-87.00	41.444 2	3	294.10	1.188 7	0.000 0
22	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH-Br	299.20	297.52	-99.40	41.444 2	3	294.10	1.281 0	0.092 3
23	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -Cl	352.70	351.35	-131.90	-14.709 6	3	350.20	1.188 7	0.000 0
24	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH-Cl	354.00	351.87	-144.90	-14.709 6	3	350.20	1.281 0	0.092 3
25	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -I	236.80	230.80	-30.00	42.487 2	3	238.90	1.188 7	0.000 0
26	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH-I	234.70	230.77	-40.30	42.487 2	3	238.90	1.281 0	0.092 3
27	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -NO <sub>2</sub>	256.50	265.81	-123.80	12.078 8	3	260.70	1.188 7	0.000 0
28	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH-NO <sub>2</sub>	259.80	266.78	-139.00	12.078 8	3	260.70	1.281 0	0.092 3
29	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CN	505.40	508.87	33.60	94.118 4	3	521.70	1.188 7	0.000 0
30	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH-CN	503.80	508.82	23.40	94.118 4	3	521.70	1.281 0	0.092 3
31	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -NH <sub>2</sub>	356.10	352.34	-70.10	25.847 7	3	356.10	1.188 7	0.000 0
32	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH-NH <sub>2</sub>	357.70	352.99	-83.70	25.847 7	3	356.10	1.281 0	0.092 3
33	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -COOH	380.70	380.24	-475.90	-412.079 0	3	384.90	1.188 7	0.000 0
34	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHO	346.00	346.05	-204.80	-144.419 0	3	354.80	1.188 7	0.000 0
35	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH-CHO	345.20	346.15	-215.70	-144.419 0	3	354.80	1.281 0	0.092 3
36	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -OH	392.00	391.13	-255.10	-118.775 0	3	384.90	1.188 7	0.000 0
37	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH-OH	397.90	392.58	-272.60	-118.775 0	3	384.90	1.281 0	0.092 3
38	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -SH	310.50	307.40	-67.80	20.005 1	3	312.50	1.188 7	0.000 0
39	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH-SH	307.10	306.99	-76.20	20.005 1	3	312.50	1.281 0	0.092 3
40	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -Br	296.60	296.37	-107.10	41.444 2	4	294.10	1.212 2	0.000 0

续表

序号	化合物	BDE(X-R) <sup>a</sup> <sub>exp</sub>	BDE(X-R) <sup>b</sup> <sub>calc</sub>	$\Delta_f H^\theta(\text{R-X})^c$	$h[\text{X}]$	$N_c$	BDE(X-Me) <sup>a</sup>	PEI(R)	$\Delta\text{PEI(R)}$
41	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )—Br	300.00	296.36	-120.30	41.444 2	4	294.10	1.329 2	0.117 0
42	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C—Br	296.60	296.71	-132.40	41.444 2	4	294.10	1.421 5	0.209 3
43	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> —Cl	353.50	351.09	-154.40	-14.709 6	4	350.20	1.212 2	0.000 0
44	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )—Cl	350.20	349.76	-161.10	-14.709 6	4	350.20	1.329 2	0.117 0
45	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub> —Cl	350.60	351.52	-159.30	-14.709 6	4	350.20	1.236 8	0.024 6
46	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C—Cl	351.90	351.94	-182.20	-14.709 6	4	350.20	1.421 5	0.209 3
47	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C—I	227.20	229.71	-72.10	42.487 2	4	238.90	1.421 5	0.209 3
48	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> —NO <sub>2</sub>	256.00	265.06	-143.90	12.078 8	4	260.70	1.212 2	0.000 0
49	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )—NO <sub>2</sub>	263.00	266.45	-163.90	12.078 8	4	260.70	1.329 2	0.1170
50	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> —CN	506.70	508.73	10.50	94.118 4	4	521.70	1.212 2	0.000 0
51	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C—CN	490.40	506.52	-2.30	94.118 4	4	521.70	1.421 5	0.209 3
52	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> —NH <sub>2</sub>	356.10	351.94	-91.90	25.847 7	4	356.10	1.212 2	0.000 0
53	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )—NH <sub>2</sub>	359.00	351.83	-104.60	25.847 7	4	356.10	1.329 2	0.117 0
54	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub> —NH <sub>2</sub>	354.80	352.76	-98.70	25.847 7	4	356.10	1.236 8	0.024 6
55	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C—NH <sub>2</sub>	355.60	353.05	-121.00	25.847 7	4	356.10	1.421 5	0.209 3
56	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> —COOH	375.30	378.65	-491.90	-412.079 0	4	384.90	1.212 2	0.000 0
57	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> —CHO	348.10	346.02	-228.40	-144.419 0	4	354.80	1.212 2	0.000 0
58	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> —OH	389.90	390.27	-274.60	-118.775 0	4	384.90	1.212 2	0.000 0
59	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub> —OH	394.10	391.58	-283.80	-118.775 0	4	384.90	1.236 8	0.024 6
60	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> —SH	309.20	306.68	-88.00	20.005 1	4	312.50	1.212 2	0.000 0
61	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )—SH	307.50	305.80	-96.90	20.005 1	4	312.50	1.329 2	0.117 0
62	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub> —SH	310.00	308.01	-97.30	20.005 1	4	312.50	1.236 8	0.024 6
63	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C—SH	301.20	306.26	-109.60	20.005 1	4	312.50	1.421 5	0.209 3
64	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> —Cl	350.60	350.48	-174.90	-14.709 6	5	350.20	1.226 0	0.000 0
65	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> —COOH	371.50	377.94	-511.90	-412.079 0	5	384.90	1.226 0	0.000 0
66	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> —OH	386.20	389.55	-294.60	-118.775 0	5	384.90	1.226 0	0.000 0
67	(CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH—OH	399.20	390.21	-314.90	-118.775 0	5	384.90	1.377 4	0.151 4
68	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> —OH	395.80	391.02	-329.30	-118.775 0	5	384.90	1.469 7	0.243 7
69	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> —SH	307.50	306.37	-110.00	20.005 1	5	312.50	1.226 0	0.000 0
70	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> —SH	299.60	304.25	-127.10	20.005 1	5	312.50	1.469 7	0.243 7
71	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> —COOH	375.30	378.14	-536.20	-412.079 0	6	384.90	1.235 0	0.000 0
72	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> —OH	386.60	389.14	-315.90	-118.775 0	6	384.90	1.235 0	0.000 0
73	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH(CH <sub>3</sub> )—OH	400.00	389.70	-333.50	-118.775 0	6	384.90	1.366 5	0.131 5
74	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> —SH	306.30	305.67	-129.90	20.005 1	6	312.50	1.235 0	0.000 0

exp 表示实验值; calc 表示计算值; <sup>a</sup>来源于文献[6]; <sup>b</sup>由公式(10)计算得出; <sup>c</sup>来源于文献[11].

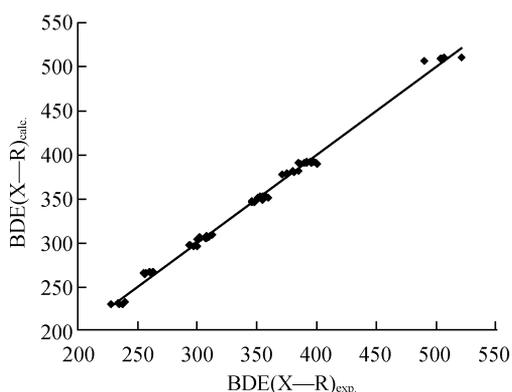


图 1 BDE(X-R)<sub>calc.</sub>(kJ)对BDE(X-R)<sub>exp.</sub>(kJ)作图

Fig.1 Plots of BDE(X-R)<sub>calc.</sub>(kJ) vs BDE(X-R)<sub>exp.</sub>(kJ)

应该指出的是,迄今为止已经报道了多种化合物键能的理论计算方法,如经验方法和量子化学方法等<sup>[12-17]</sup>.与这些传统方法不同,本文旨在借助化合物已知的生成焓来对这些化合物的键能进行预测,建立一种基于同一分子结构基础上理解不同性能之间的联系的新方法.

## 4 结 论

键能作为化合物最根本的物理参数,其实验数据相对缺少甚至有时并不可靠.本文提出以电子效应参数作为桥梁,找出单取代烷烃生成焓与其键能之间的定量关系,建立利用单取代烷烃生成焓值来确定其键能的新方法.用 74 个单取代烷烃的生成焓结合其他参数对其键能实验值进行回归分析.所得键能计算值与实验值基本吻合.二者

之间的平均绝对误差落于实验误差范围之内.进而,留一法验证结果证明模型具有良好的稳定性和预测能力.因此,本文用单取代烷烃生成焓预测键能的方法是合理并且有效的.

#### 参考文献:

- [1] DAO R, WANG X, CHEN K, et al. Landscape of the structure—H bond dissociation energy relationship of oximes and hydroxylamines [J]. *Physical chemistry chemical physics*, 2017, 19: 22309-22320.
- [2] NAZEMI A, CUNDARI T R. Control of C—H Bond Activation by Mo-Oxo complexes; pKa or Bond dissociation free energy (BDFE) [J]. *Inorganic chemistry*, 2017, 56 (20): 12319-12327.
- [3] XU D, SHAN C, LI Y, et al. Bond dissociation energy controlled  $\sigma$ -bond metathesis in alkaline-earth-metal hydride catalyzed dehydrocoupling of amines and boranes: a theoretical study [J]. *Inorganic chemistry frontiers*, 2017, 4: 1813-1820.
- [4] FATTAHI A, LIS L, KASS S R. Phenylcyclopropane Energetics and characterization of its conjugate base: phenyl substituent effects and the C—H bond dissociation energy of cyclopropane [J]. *The journal of organic chemistry*, 2016, 81 (19): 9175-9179.
- [5] YU H, TRUHLAR D G. Components of the bond energy in polar diatomic molecules, radicals, and ions formed by group-1 and group-2 metal atoms [J]. *Journal of chemical theory and computation*, 2015, 11 (7): 2968-2983.
- [6] 罗渝然. 化学键能数据手册 [M]. 北京: 科学出版社, 2005.
- [7] 武亚新. 电子效应在非共轭有机化合物能量性质估算中的应用 [D]. 长沙: 中南大学, 2012.
- [8] WU Y, CAO C, YUAN H. Estimation of enthalpies of formation of monosubstituted alkanes RX by interaction potential index [J]. *Chinese journal of chemical physics*, 2012, 25: 153-160.
- [9] 曹晨忠. 有机化学中的取代基效应 [M]. 北京: 科学出版社, 2003.
- [10] HAYNES W M. *CRC Handbook of chemistry and physics* [M]. 91st ed. Boca Raton, FL: CRC Press, 2010-2011.
- [11] CAO C Z, YUAN H. On molecular polarizability; 4. Evaluation of the ionization potential for alkanes and alkenes with polarizability [J]. *Journal of chemical information and computer sciences*, 2002, 42: 667-672.
- [12] 曹晨忠, 高硕. 卤代甲烷的键离解能与取代基效应 [J]. *化学学报*, 2007, 65 (24): 2898-2904.
- [13] CAO C Z. Influence of steric and intramolecular inductive effects on the variable trends in R-X (R = Alkyl) bond dissociation energy [J]. *Science in China (Series B: chemistry)*, 2009, 52 (7): 943-951.
- [14] ARANTES G M, FIELD M J. Ferric-Thiolate bond dissociation studied with electronic structure calculations [J]. *The journal of physical chemistry A*, 2015, 119 (39): 10084-10090.
- [15] ELDER T. Bond dissociation enthalpies of a pinoselin lignin model compound [J]. *Energy and fuels*, 2014, 28 (2): 1175-1182.
- [16] WIBERG K B, PETERSSON G A. A computational study of RXHn X—H bond dissociation enthalpies [J]. *The journal of physical chemistry a*, 2014, 118 (12): 2353-2359.
- [17] 李新霞. 一维派尔斯晶格体系中反常热导的研究 [J]. *南华大学学报(自然科学版)*, 2009, 23 (4): 53-55.