

中国科学院科学出版基金资助出版

化学键能数据手册

罗渝然 编著

科学出版社

北京

内 容 简 介

本书是化学键能的数据大全。前 3 章介绍了化学键能的基本知识,主要测量方法以及如何使用键能数据库等。第 4~11 章,介绍了 3700 个含碳、氢、氧、氮、硫、磷、硅、卤素元素等化合物中的 4300 个键能的测量数据。对每个化学键,列出了 5 种不同来源的数值,并用黑体字显示了推荐值。本书按照 C—H、C—C、C—X、O—X、N—X、S—X、Si—X、P—X 等化学键的次序排列。第 12 章列出了原子和大量自由基的生成热(焓)。

本书可供化学、化工、物理、材料、能源、生物、资源、环境等学科的大学生、研究生、教师、工程师、专业技术人员参考,是有关学科的必备工具书。

图书在版编目(CIP)数据

化学键能数据手册/罗渝然编著. —北京:科学出版社, 2005
ISBN 7-03-014707-3

I. 化… II. 罗… III. 键能—手册 IV. O641.1-62

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2005)第 001204 号

责任编辑:周巧龙/责任校对:鲁素
责任印制:钱玉芬/封面设计:王浩

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号
邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

中国科学院印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2005 年 3 月第 一 版 开本:787×1092 1/16
2005 年 3 月第一次印刷 印张:26
印数:1~2 000 字数:588 000

定价:98.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换(环伟))

序 一

化学是一门基础科学，它研究的对象是以分子为基础的物质的构建、变化及其性质。有关物质结构的知识告诉我们，分子由原子按一定的规则以化学键的形式构筑而成。化学键指的是分子内各原子之间的结合力，这种结合力的定量描述通常称为键能，即一个化学键发生断裂所需要的最低能量。由于化学反应作为化学科学的核心，研究的是物质分子化学键的变化过程，因此从一定意义上讲，化学在很大程度上是围绕着化学键的重组（即键的断裂与生成）而形成的一门学科。由此可见化学键研究在物质科学研究中的核心位置。化学键键能的知识对于理性判断化学反应能否发生和为何发生，判断或者预测反应进行的方向和速率，都具有十分重要的意义。

由于化学与物理、材料、能源、生物、资源、环境等许多学科的紧密相关性，键能数据一直是诸多领域的定量研究中非常需要的热力学参数。但以往受研究手段的限制，有较高可信度、可用作定量依据的键能数据并不很多，这不仅使得键能作为基本科学数据的巨大潜力难以得到充分展现和应用，也使物质科学定量研究的深入几十年来一直受到相当大的影响。所幸的是，最近十几年来键能的实验和理论研究方法得到了长足的发展，可靠的键能数据的产出大大加快，因此对繁杂的实验数据进行归纳整理出版，使大量重要键能数据发挥其应有效益的需求日益迫切。

在化学键键能研究方面，客居美国的罗渝然博士倾注了十余年的心血。不久前，他在工具书和数据库方面权威出版商美国CRC出版社的支持下，出版了该领域第一部，同时也是迄今为止涵盖面和摄纳量都最大的化学键键能数据库的专著——“*Handbook of Bond Dissociation Energies in Organic Compounds*”。现在他在该书的基础上，又增编了新的章节和数据，使内容更加丰富。罗博士怀着对祖国科学发展的深厚感情，以中文的版式，将他的新作献给国内的广大科技工作者，以报答祖国的养育之恩。我本人十分赞赏他这份浓厚的游子之情，故欣然同意为之作序。

此次在科学出版社付梓的这本著作，具有非常重要的科学参考价值。但一本这样的书工作量十分浩大，鲜有人愿意涉及，也是我从事键能研究二十余年来曾屡屡想做，但始终未能实现的工作。如今罗博士书的出版，了却了我的这项旧愿，所以我对罗博士对事业的执著十分钦佩，也对他对科学的奉献十分感谢。同时我还愿以一位长期从事有机物键能研究及应用的科学工作者的身份，向有兴趣利用键能这一有力工具，探索化学键重组内在规律的有机化学、物理化学、材料科学和生命科学的学生和学者推荐这本工具书。

程津培

2004年2月22日

序 二

化学的本质是变革分子。化学家通过各种各样的方法，根据人的意志实现分子间的相互转化。这种转化构成了合成化学的主体，转化过程几乎都涉及化学键的断裂和形成。合成化学家在确定目标分子的结构之后，就要制定合成策略，根据合成策略设计合成路线。在整个化学合成中，人们总是自觉不自觉地运用化学键能的知识，指导实现分子间的转化。反过来，化学键能的知识又可以解释许多化学现象，阐明反应机理。比如研究大气层中臭氧空洞的形成，就是一个应用化学键能的典型实例。氟里昂分子中的 C—F 键的键能超过 110 kcal/mol，C—Cl 键的键能低于 84 kcal/mol。太阳光照在氟里昂分子上，使 C—Cl 键（而不是 C—F 键）断裂，形成氯原子。氯原子进攻臭氧（O₃），使 O₃ 大量消耗，从而形成臭氧空洞。化学键能的知识还可以应用到材料科学、生命科学等领域，如研究材料的理化性质、强度、寿命，研究生命过程中的化学变化、疾病、衰老、生物抗氧化等。因此，化学键能的知识是化学的基础知识，是化学工作者应该“家喻户晓”的知识。然而，多年来缺乏这方面的专门著作，化学键能的数据散见于各种教科书和文献中，查阅极不方便。旅美化学家罗渝然博士出版了“Handbook of Bond Dissociation Energies in Organic Compounds”一书，受到学术界的极大欢迎和高度评价。为适应国内同行专家，尤其是广大研究生和大学生的需要，他又专门写了一本中文的《化学键能数据手册》。

这本书深入浅出，生动活泼，既有理论高度，又有可读性。该书收集了大量有机化合物和无机化合物的键能数据，集原理、方法、应用、数据库为一体，更具实用性。作者长期从事相关研究，功底深厚，成果丰硕。这本书是他多年辛勤劳动的结晶。该书的出版，相信一定深受国内同行和青年学生的欢迎。

我与罗渝然博士相识于 20 世纪 70 年代末、80 年代初。那时，我在兰州大学读研究生，他在中国科学技术大学任教。我们在物理有机化学会议上经常见面，我常常向他讨教。严格地说，我们之间是师生关系。他思想活跃，学风严谨，知识面宽，性情直率，给我留下了深刻的印象。如今，他虽身在海外，但时时关心国内的大学教育和科学研究。他经常给国内同行打电话、写信、发电子邮件、邮寄图书资料，讨论学术问题。有时，他读到一篇好文章，怕我们没有看到，都要专门打个电话或发个电子邮件告知。他所做的这一切，用他的话说，都是“报答祖国的养育之恩”。从他朴实无华的语言中，我们可以领略到他的处世态度和治学精神，也可以感受到他这本书的分量和风格。愿广大读者从这本书中获得知识汲取营养。同时，感谢科学出版社为读者奉献了这样一本好书。

郭庆祥

2004 年 2 月于中国科技大学

前 言

2002年,美国CRC出版社出版了我的一本英文书:“Handbook of Bond Dissociation Energies in Organic Compounds”。这本书收集、评选和推荐了2400个有机物中2700个化学键(离解)能的实验数据,是当时最完整的有机物键能参考手册。假如,仅仅是把那本英文书翻译成中文,虽然节省了时间,但实际效果肯定不好。因为它起点比较高,太简练,“阳春白雪”,不适合目前国内大学生与研究生的需要。所以,我进行了改写、加工,增加了新内容,提供了许多细节和解释,介绍了十余种测量键能的方法及其优缺点,补充了上千个最新的有机和无机分子的实验数据,扩大了键能和自由基生成热的数据库,包揽了3700种化合物中4300个化学键。我认为,这样处理后,可能比较适合更多的读者,能与更多的朋友们共同讨论、分享现代科技成果,或作为有关选修课或专业课的参考资料,或成为有关科研的必备工具书,或进一步开展实验测量和理论计算、开发物理模型、建立数据库和数据库联网等多方面研究工作。

通过CA (Chemical Abstracts) 和ISI (Institute for Scientific Information) 等网站检索,我了解到,近几年国内许多科学家,既用现代方法测量了许多分子的键能,又用高级理论方法预测了许多分子的键能,讨论了化学反应活性及其实际应用。但非常遗憾的是,我在海外读不到国内科技刊物,没有办法收集到国内所有科学家的成果并选编到本书内,再集中介绍给世界各国成千上万的读者。我诚恳地希望,国内的专家、学者能帮助我,邮寄或电邮你们已发表的论文抽印本。本书再版时,我一定将这些成果编写进去,以弥补本书的这一缺憾。

“理想的”化学数据库应当有化合物的结构式、英文名称、中文标准译名,也应当标明化合物的CAS (Chemical Abstracts Service) 登记号。在本数据库里,我们提供了全部分子的结构式,也介绍了大部分化合物的英文名称,但是没有列出中译名和CAS 登记号。主要原因有二:①今天,被确认的化合物数目已经高达2400万,虽然它们的结构式已知,但国际纯粹和应用化学协会(IUPAC)还没有推荐这些新化合物的标准英文名称;②许多有标准英文名称的化合物,却无标准中文译名。此外,读者在访问数据库时遇到的符号、缩写、略语和常见术语,已在开卷前给出对应的中文译名。

中国科学技术大学是我的母校。我在那里求学、工作了多年,与许多老师、同窗好友、四川老乡和我的学生们有过深厚的友谊。我愿把十余年“磨一剑”才完成的书,奉献给中国科学家、工程师、教师、大学生和研究生们。

衷心感谢两位著名的科学家——南开大学程津培教授和中国科学技术大学郭庆祥教授。他们在百忙之中,为本书提供了极大的帮助,修正原稿里的错误,并写序言,直接和我交流讨论现代科学,拓展了我的视野,提高了本书质量。

非常感谢俞书勤、张允武、刘凡镇、刘铨良(中国科学技术大学),吕日昌、王秀岩(中国科学院大连化学物理研究所),孔繁敖、王殿勋(中国科学院化学研究所),赵新生、高盘良(北京大学),何宇中、张志新(中国科学院力学研究所),秦启宗(复旦大学),赵学庄(南开大学),陈慧兰(南京大学)等教授,以及张先满博士(美国Yale大学)对本书出版的大力支持。诚恳欢迎读者对本书的任何批评、评论和

建议。电邮是我们联系的好途径。中国科学院科学出版基金委员会为本书提供了财务支持，科学出版社又很快地进行了认真细致的编辑加工，为我们提供了极好的服务，作者在此一并表示衷心感谢。

罗渝然

2004年3月7日，于美国 Florida 州

luo@marine.usf.edu

英文原版前言（中文译文）

有机化学有三大基本研究课题，这就是有机分子的结构、能量、反应活性，以及三者相互关系。化学家经常要查找化学键（离解）能的数据。有时候，查找可靠的数据，尤如大海捞针，徒劳无益。

1990年，我开始收集化学键能的实验数据和理论计算预测值。4年后，我的朋友，美国国家标准和技术研究院的 S.E. Stein 博士鼓励我继续做下去，因为它是化学反应动力学、自由基化学、有机热化学以及物理（或高等）有机化学最基本的工作。

现在有许多测量多原子分子中键能的方法，但是几乎没有实验精度进入 1 kcal/mol（化学精度；1 kcal = 4.184 kJ）的方法。很多重要有机分子中的键能，已经用现代技术多次测量。例如，甲烷中的 C—H 键能，从 20 世纪 30 年代以来，被测量过大约 50 次。所以，化学键能的可靠数据，今后将继续是科学家热烈争论的一个话题。

虽然我对理论计算有很大兴趣，但本书仅仅介绍键能的实验数值和各种测量方法。我觉得，收集化学键能的实验数据，就像是在进修一门化学历史课程，我们要认识在化学键能方面有过重大贡献的世界级科学家，例如 E.W.R. Steacie（加拿大），L. Pauling（美国），M. Szwarc（英国），N.N. Semonov（前苏联），以及我的恩师 S.W. Benson（美国）。

为了完成这本参考手册，“冷板凳”坐了十余年。作者衷心感谢许多科学家给予我的大量帮助和鼓励。他们是教授 S.W. Benson, F.W. Bordwell, 李远哲, R.H. Byrne, A.M. Dean, J.F. Liebman, V.D. Parker, I.R. Slagle（美国）；P.D. Pacey, J.L. Holmes, D.A. Armstrong, E. Tschuikow-Roux（加拿大）；J.A. Kerr, R. Walsh, M.J. Pilling（英国）；C. Rüchardt（德国）；K.D. King（澳大利亚）；赵学庄，程津培（南开大学）；A.J. Colussi（阿根廷）；J.A.M. Simões（葡萄牙）；J.A. Seetula（芬兰）。他们是博士 S.E. Stein, W. Tsang（美国国家标准和技术研究院）；T.J. Wallington（美国 Ford 汽车公司）；M. Tirtowidjojo（美国 Dow 化学公司）；K.U. Ingold, D.D.M. Wayner（加拿大科学院）以及 E.T. Denisov（俄国科学院）。

诚恳欢迎对本书的任何批评、意见和建议。电邮是我们联系的好途径。

罗渝然

2002年6月

Luo@marine.usf.edu

符号、缩写、略语和书中常见术语

AE	appearance energy, 呈现（出峰）能
AOP	acidity-oxidation potential, 酸度-氧化势
AP	appearance potentials, 呈现（出峰）势
BDE	bond dissociation energy (or enthalpy), 化学键离解能（或焓）
Bromination	溴化（法）
Chemiluminescence	化学发光（法）
Chlorination	氯化（法）
CID	collision-induced dissociation, 碰撞诱导离解
Calorimetry	量热法
Correlation	相关法, 见第 2 章
DH°	i.e., BDE, where H emphasizes the BDE is an enthalpy change of thermochemistry, 即 BDE, 这里 H 强调 BDE 是热化学焓变
Derived	文献作者利用热化学循环导出的键离解能
Derived from $\Delta_f H^\circ$ in ref.	本书导出的值。根据第 1 章内公式 (1.2), 利用给定文献内的化合物生成热与本书 12 章内的自由基生成热, 导出的键能
detect.	detection, 检测
EA	electron affinity, 电子亲和能
EI	electron impact method, 电子冲击（法）
Electrochem.	electrochemical technique, 电化学法
Electron capture	电子俘获（法）
Elimination	消去（法）
EPR	electron paramagnetic resonance spectrometry, 电子顺磁共振谱
Equilibrium study	热平衡研究法, 见第 2 章
ES MS	electrospray mass spectrometry, 电喷质谱
ESR	electron spin resonance spectrometry, 电子自旋共振谱, 即 EPR
Est. by exp.	按实验数据估计的
FA	flowing afterglow, 流动辉光（法）
FAB	fast atom bombardment, 快速原子轰击质谱
Femtomole	毫微微（级）摩尔 (10^{-15} mol)
Flash photolysis	闪光光解（法）
Fluorescence	荧光（法）
FT-ICR	Fourier transform ICR, Fourier 变换质子回旋共振谱
FT-MS	Fourier transform mass spectrometry, Fourier 变换质谱
FT-MW	Fourier transform microwave spectrometry, Fourier 变换微波谱

FT-IR	Fourier transform infrared spectrometry, Fourier 变换红外光谱
GIB MS	guided-ion beam, 导向离子束质谱
GPA	gas-phase acidity, 气相酸度
GC	gas chromatographic analysis, 气相色谱分析
HPLC	high performance liquid chromatography, 高压液相色谱
HPMS	high-pressure mass spectrometry, 高压质谱
ICR	ion cyclotron resonance spectrometry, 质子回旋共振谱
IE	ionization energy, 电离能
Iodination	碘化(法)
Ion flow tube	离子流动管(质谱法)
IR	infrared spectrometry, 红外光谱
IR MPD	infrared multiphoton dissociation, 红外多光子离解
Isomerization	异构化(法)
KERD	kinetic energy release distribution, 动能释放分布
Kinetics	动力学(法), 见第2章
Laser photolysis	激光光解(法), 见第2章
LIPAC	laser-induced photoacoustic calorimetry, 激光诱导光声量热法
Microcalorimetry	微量热法
Mol. beam	分子束(法), 见第2章
MS	mass spectrometry, 质谱
NMR	nuclear magnetic resonance spectrometry, 核磁共振谱
PA	proton affinity, 质子亲和能
PAC	photoacoustic calorimetry, 光声量热法
PD	photodissociation, 光(致)离解
PES	photoelectron spectrometry, 光电子谱
Photobromin.	photobromination, 光溴化
Photochlorin.	photochlorination, 光氯化
Photodetach.	photodetachment, 光(致)分离
Photodissoc.	photodissociation, 光(致)离解
Photoelectr.	photoelectron, 光电子
Photoioniz.	photoionization, 光(致)离解
Photolysis	光解(法), 见第2章
Photosensitized	光敏(离解法)
PIMS	photoionization mass spectrometry, 光离解质谱
Polanyi plot	Polanyi 相关图(法), 见第2章
Proton affinity	质子亲势(法), 见第2章
PTS	photofragment translational spectrometry, 光碎片平动谱
Pulse radiolysis	脉冲射解(法)
Pulse shock tube	脉冲激波管(法)

Pulsed-laser	脉冲激光（光解法）
Pyrolysis	热解（法），见第2章
Radical buffer	自由基缓冲（法）
Re-anal.	re-analysis of experimental data, i.e., revised, 重新分析计算
Re-cal.	re-calculated BDEs from experimental data, i.e., revised, 重新计算
Recommend.	recommended, 文献作者推荐
Re-evaluated	重新评议后的
Revised	修定了的
Review	文献作者评论
Shock tube	激波管法
Spectrometry	光谱测量法
Spectroscopy	光谱学法
SPST	single-pulse shock tube technique, 单脉冲激波管技术
Thermolysis	热解（法），见第2章
Toluene carrier	甲苯载体（法）
TQ MS	triple-quadrupole mass spectrometry, 三元四极质谱
TR-PAC	time-resolved photoacoustic calorimetry, 时间分辨光声量热法
VLPP	very low pressure pyrolysis technique, 极低压热解技术
VLPR	very low pressure reactor method, 极低压反应器法
UV/VIS	ultra-violet and visible spectrometry, 紫外和可见光谱
UV absorption	紫外吸收
UV photoionizat.	紫外光（致）离解
UV photolysis	紫外光解（法）

目 录

前言	
英文原版前言 (中文译文)	
序一	
序二	
符号、缩写、略语和书中常见术语	

第一篇 化学键能

第 1 章 引言	1
1.1 什么是化学键能?	1
1.2 为什么需要化学键能的数据?	2
1.3 为什么需要可靠的键能数据?	3
1.4 哪里能得到键能的数据?	4
第 2 章 得到键能数据的主要实验方法	6
2.1 热解反应动力学法	6
2.2 卤原子夺取反应动力学法	7
2.3 光解反应动力学法	8
2.4 气相离子的热化学循环和质谱法	9
2.5 气相离子的热化学循环和光谱法	11
2.6 量热法	12
2.7 光声量热法	12
2.8 液相自由基缓冲法	13
2.9 电化学法	13
2.10 相关估计法	14
2.11 其他测量方法	16
第 3 章 如何在键能数据库中查找需要的数据	17
3.1 键能数据库的范围	17
3.2 能量单位	17
3.3 建立化学键能数据库的基本方法	18
3.4 如何在本书的键能数据库中查找数据?	19

第二篇 多原子分子中化学键能的数据库

第 4 章 C—H 键能	22
4.1 链状饱和碳氢化合物	22
4.2 链状非饱和碳氢化合物	24
4.3 环状碳氢化合物	28
4.4 芳香碳氢化合物	34

4.5	卤代碳氢化合物	51
4.6	含杂原子的碳氢化合物.....	56
4.6.1	α 位是—O、—OR、—CO、—C(O)O的C—H键.....	56
4.6.2	α 位是—N、—CN、—NO、—NO ₂ 、—NN的C—H键.....	73
4.6.3	α 位含有—O和—N两个原子团.....	83
4.6.4	α 位是—C(S)、—S、—SO、—SO ₂ 的C—H键.....	87
4.6.5	α 位是其他杂原子的C—H键.....	91
4.7	自由基中的C—H键能.....	94
第5章	C—C键能	100
5.1	饱和碳氢化合物	100
5.2	链状非饱和碳氢化合物.....	103
5.3	芳香碳氢化合物	106
5.4	卤代碳氢化合物	108
5.5	含杂原子的碳氢化合物.....	113
5.5.1	含氧原子的碳氢化合物.....	113
5.5.2	含氮原子的碳氢化合物.....	119
5.5.3	含硫原子的碳氢化合物.....	125
5.6	自由基中的C—C键能.....	126
第6章	C—X (卤) 键能.....	129
6.1	C—F键能	129
6.2	C—Cl键能.....	132
6.3	C—Br键能.....	141
6.4	C—I键能	147
第7章	O—X键能	153
7.1	O—H键能	153
7.1.1	非酚类分子中的O—H键能	153
7.1.2	肟和羟胺分子中的O—H键能	159
7.1.3	酚类分子中的O—H键能	170
7.1.4	有位阻的酚类分子中的O—H键能.....	184
7.1.5	其他分子中的O—H键能	189
7.1.6	自由基中的O—H键能	191
7.2	O—O键能	191
7.3	O—C键能.....	195
7.3.1	醇中的O—C键能	195
7.3.2	醚中的O—C键能	198
7.3.3	酸、酯、酐中的O—C键能.....	205
7.3.4	过氧化物中的O—C键能.....	206
7.3.5	其他分子中的O—C键能.....	209
7.3.6	自由基中的O—C键能	211

7.4	O—N键能	212
7.5	O—S键能	219
7.6	O—X(卤)键能	222
7.7	O—P键能	224
第8章	N—X键能	225
8.1	N—H键能	225
8.1.1	非芳胺中的N—H键能	225
8.1.2	芳胺中的N—H键能	231
8.1.3	环状分子中的N—H键能	238
8.2	N—N键能	245
8.3	N—C键能	250
8.4	N—S键能	260
8.5	N—X(卤)键能	261
第9章	S—X键能	263
9.1	S—H键能	263
9.2	S—S键能	267
9.3	S—C键能	269
9.4	S—X(卤)键能	274
9.5	S—P, S—As 和 S—Sb 键能	276
第10章	Si—, Ge—, Sn— 和 Pb—X 键能	277
10.1	Si—X键能	277
10.2	Ge—X键能	284
10.3	Sn—X键能	288
10.4	Pb—X键能	291
第11章	P—, As—, Sb—, Bi—, Se—, Te— 和 Po—X 键能	294
11.1	P—X键能	294
11.2	As—X键能	297
11.3	Sb—X键能	298
11.4	Bi—X键能	299
11.5	Se—X键能	300
11.6	Te—X键能	301
11.7	Po—X键能	302

第三篇 原子和自由基生成热的数据库

第12章	原子、无机和有机自由基的生成热	303
12.1	气相原子	303
12.2	气相无机自由基	305
12.2.1	含金属的无机自由基	305
12.2.2	含非金属的无机自由基	310

12.3 气相有机自由基	312
12.3.1 C-中心自由基.....	312
12.3.2 O-中心自由基.....	322
12.3.3 N-中心自由基.....	325
12.3.4 S-中心自由基	326
12.3.5 Si-, Ge-, Sn-, Pb- 和 P-中心自由基	327
参考文献	330
附录	397

第一篇 化学键能

第 1 章 引 言

1.1 什么是化学键能?

化学家研究化学反应是为了驾驭化学反应、造福人类。所以，化学家和化工工程师在动手之前，必须预先知道与该化学反应有关的许多物理量。例如，气体的压力，固体的溶解度，溶液的浓度，液体的沸点、蒸气压，有机溶剂闪点和可燃性，试剂的毒性，反应物对热、对光的稳定性，化学反应速度的快慢和产率等等。这类类似于战争之前，军事家研究如何“知己知彼”、“心中有数”，从而妙计奇兵，旗开得胜。

所有化学和生物化学反应，都建立在化学键概念的基础上。大多数化学反应都包括旧化学键的断裂和新化学键的生成。因此，化学家、化工工程师、材料和安全工程师需要查阅、了解分子结构与化学键性质有关的物理量。其中，化学键（离解）能（bond dissociation energy 或 enthalpy, BDE）就是非常重要的数据之一。换句话说，键能数据应该是化学工作者“家喻户晓”的知识，“所有化学家都需要知道键能”（1994BER/ELL）。

大多数情况下，我们最关心的是化学键均相离解能。它被定义为如下离解反应的焓变：



式中，R—X 是母体分子，R 和 X 是自由基或原子。R—X 键的键能可以由生成热（焓）推导出：

$$\text{BDE}(\text{R-X}) \equiv \text{DH}^\circ(\text{R-X}) = \Delta_f H^\circ(\text{R}) + \Delta_f H^\circ(\text{X}) - \Delta_f H^\circ(\text{RX}) \quad (1.2)$$

式中， $\Delta_f H^\circ(\text{R})$ 、 $\Delta_f H^\circ(\text{X})$ 和 $\Delta_f H^\circ(\text{RX})$ 分别是 R、X 和 RX 为理想气体时，在热力学标准条件下（25°C, 101.325 kPa）的生成热（焓）。

在气相化学动力学的许多文献内，BDE(R—X) 被记为 $\text{DH}^\circ(\text{R-X})$ 。这符号来源于 BDE 的严格科学定义。其中，“D”表示化学键离解（dissociation），“H”强调 BDE 是属于热化学焓变（enthalpy），上标“°”指出它们是在热力学标准条件下的数值。在物理学、化学、化工、生物化学、地学、材料、能源、环境和太空科学的绝大多数文献内，键离解能（焓）经常被简称为键能，更简单地记为 $\text{D}(\text{R-X})$ 。读者会发现，我们的这本有关化学键离解能（焓）的书名，也大众化了。

从式（1.2）知道，测量键能等价于测量自由基的生成热，反之亦然，因为许多有机物生成热的测量精度已经达到化学精度（ $\pm 1 \text{ kcal/mol}$; $1 \text{ kcal} = 4.184 \text{ kJ}$; 见 3.2 节）或更好。键能的实验值，既可以直接测量，又可以从式（1.2）推导出。例如，一旦 $\Delta_f H^\circ(\text{CH}_3)$ 和 $\Delta_f H^\circ(\text{C}_2\text{H}_5)$ 被很好测量，我们能推导出许多 $\text{CH}_3\text{-X}$ 和 $\text{C}_2\text{H}_5\text{-X}$ 的键能值，这包括 $\text{X} = \text{H}, \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{OH}, \text{SH}, \text{NH}_2, \text{CN}, \text{NO}, \text{NO}_2, \text{CH}_3$ 和 C_2H_5 。

现在，大约 6000 多个有机物和 1000 多个无机物的生成热被测量过。它们的实验数

据大多数被收集在如下书籍中：1986PED/NAY, 1988LIA/BAR, 1989COX/WAG, 1991GUR/VEY, 1994PED 和 1996GUR/VEY，以及由美国国家标准和技术研究院（1998 NIST）和俄国莫斯科大学（2003YUN）支持的两个免费网站内。本书内，参考文献编码由两段构成，参考文献发表年代和作者姓氏的缩写。本书末的 1300 多条参考文献，按照其年代早晚和英文字母顺序先后排列。

今天，在美国《化学文摘》里，被确认了的化合物数目已超过 2400 万（2004CAS），而且每天都在快速增加。在 NIST 的数据库里（1998NIST），我们只能查到大约 7000 多个无机和有机化合物的生成热。因此，我们需要科学理论长期的、大力的帮助，利用各种理论方法估计化合物的生成热，包括利用从头计算分子轨道理论、密度泛函理论、半经验理论（如 PM3, AM1）、分子力学、原子团加和等等。这些理论方法是互相补充的，就像大米、玉米、小米和小麦等食品那样，有不同的基础和特点，适合不同的人群和用途。

1.2 为什么需要化学键能的数据？

我们生活在阳光，大气、土壤和水的环境里。许多化合物或材料对热对光是稳定的，但也有不少化合物或材料在加热或光照时，要发生明显的化学反应。许多化合物或材料对某些溶剂（例如，水）是惰性的，但对另外一些溶剂则要发生化学反应。许多化合物或材料在空气中能长期存储，但也有不少化合物或材料只能储存在氮气环境里，它们一接触空气，就发生化学转化。为什么人类的肉眼只对 380~760 nm 波长的光敏感？这些问题，都与分子内化学键能大小或强弱有关（1999LUO）。分子内化学键能的强弱，也是度量药物新陈代谢稳定性的尺度（2004LEW/CRA）。

常见化学反应总是先“破”后“立”。在加热、光照或催化剂等作用下，分子内许多化学键之中，那些弱键（或键能值低的键）最先断裂，并引发一系列后续过程，最后形成比较强的键，或键能值比较高、更稳定、性能不同的分子。所以，分子内的弱键是我们经常关心的课题。

表 1.1 给出了某些常见分子和材料内的最弱键的键能值范围。

表 1.1 常见分子和材料内最弱键的键能值范围

最弱键能的大小/ (kcal/mol)	化学键强弱	例 子
<0, 或负值		现实中不能稳定存在
2~10	氢键	蛋白质分子内
10~30	极弱键	催化、生化（如血液循环和新陈代谢）过程
30~55	次弱键	碘酒，双氧水，聚合物的引发剂，催化过程
55~70	弱键	催化过程，不稳定的化合物（如炸药）
70~80	次强键	许多抗氧化剂（如维生素A、C、E）
80~95	中强键	燃料（如汽油、柴油），有机化工品
95~110	强键	燃料（如汽油、柴油），有机化工品
110~130	高强键	耐热材料，如不粘锅的涂料
>130	超强键	耐高温高热材料，如太空飞船表面材料

现实存在的分子内，化学键能的数值总是正值。它表示该化学键断裂时，需要外

界提供能量。键能值越高，表示它们需要吸收更多的能量才能断裂。反之，键能值越低，表示它们需要不多的能量就能断裂。所以，广泛流行一种近似的观点，即键能值越高的，表示化学稳定性越高；键能值越低的，表示化学稳定性越差。严格来讲，化学键能是负值的分子，它们只能瞬间存在，寿命极短（纳秒或更短），很快转变成另外的分子，不能稳定储存。

分子和材料的化学稳定性的高低，它们的化学活性或惰性，都是相对的。在阳光、大气、土壤和水的环境中，没有不发生化学反应的绝对惰性的原子和分子。任何金属、无机、有机材料和生物化学分子，都会氧化、老化、转化、衰变或腐蚀，任何食品都会腐败变质。当然，化学稳定性高的材料，其变化过程比较缓慢。许多极慢的化学变化过程，只有经过一段长时间后，才能观察到。

为什么需要化学键能的数据？让我们看一个重要例子。健康长寿，是人们最爱议论的话题。衰老和疾病的主要原因何在？在 20 世纪 50 年代，美国科学家提出一个假设，自由基是看不见的“隐形杀手”。这一观点已被动物试验证实，也被大多数人接收。人体新陈代谢需要氧气，体内有机物的氧化，变成二氧化碳和水等，提供我们生存需要的能量。自由基是氧化过程的副产品，这和煤、油、天然气、木材的燃烧过程非常相似。污染物、废气、毒物、吸烟、暴晒、偏食、受伤、感染、发烧、闹情绪、发脾气、剧烈运动都能使体内产生更多的自由基。在正常情况下，自由基是“功臣”，它将攻击外来微生物、细菌等有害物质，保护身体免受侵害。如果人体内自由基太多，不及时清除，自由基就会成为“杀手”，将攻击细胞膜、DNA、RNA，蹂躏人体器官，破坏免疫系统，伤害大脑和神经系统等等。随着年龄增加，人体自身的抵抗力逐渐降低，难以抵挡自由基的氧化破坏。自由基的氧化破坏，可以引发广泛分布的慢性病。这包括癌症、心脏病、心血管病、糖尿病、肾脏病、关节炎、白内障、未老先衰、老人痴呆症等等。这就是说，自由基氧化伤害导致我们衰老，大多数人都死于“自由基病”。我们通常的食物内，含有许多种抗氧化剂——自由基清除剂，如维生素 A、B₁、B₂、B₆、C、E、K、胡萝卜素、番茄素、儿茶素、类黄酮、前花色素和某些矿物质等等。它们犹如多兵种组合成的“武装力量”，在人体内的不同场合围剿体内的“隐形杀手”，清除不同类别的自由基。现在，科学家正在设计“超强功能”的抗氧化剂，为人类的健康与长寿造福。这类新分子（新保健品）内的最弱键能应当在一个适当的范围之内（即所谓的“键能 windows”），它低于 77 kcal/mol（维生素 E 内 O—H 键能），但又不能太低，70 kcal/mol（标准炸药 TNT 内的最弱 C—N 键能）也许是下限。若最弱键能太低了，化合物不稳定，容易被空气中的氧气氧化变质，反而伤害人体。所以，设计“超强功能”的抗氧化剂，要考虑所谓亲水性、亲油性、无抗原性、无毒、其最弱键能数值必须适当等这些关键的、重要的科学参数。

1.3 为什么需要可靠的键能数据？

利用分子和材料内最弱键的键能数据，我们可以定性地预测它们的化学稳定性的高低。为了定量预测，我们就需要可靠的键能数据。化学键能属于材料热化学量之一，本质上对应于键离解反应平衡常数或反应产率。化学键离解反应的平衡常数对键能值非

常敏感。在 25℃下，键能值误差 1 kcal/mol，平衡常数将变化 540%，即 5 倍多的误差。如键能值误差 2 kcal，平衡常数将变化 2920%，即 29 倍多的误差。如键能值误差 3 kcal，平衡常数将变化 15800%，即 158 倍多的误差。但是，在目前的实验水平下，测量得到的键能值误差大多在 1~3 kcal/mol，或更高。只有极少数分子的键能测量值的精度进入了 1 kcal/mol（化学精度）。因此，化学键能的测量，是化学科学中一个过去、现在和未来都很活跃、很吸引年轻科学家的领域。记得我在中国科技大学读书的时候，一位老师说过一则似乎是笑话、但又是事实的话：如果你们测量的反应速率常数与平衡常数的实验误差是 100%，那是好结果！顺便，希望青年读者回答两个问题：① 假如你们在室温时，测量的反应速率常数与平衡常数的实验误差是 100%，相应的活化能与键能实验值的不确定性是多少？② 假如你们在室温条件下，测量的反应活化能与键能的误差为 0.1 kcal/mol，它导致反应速率常数与平衡常数的不确定性是多少？

为了精确测量关键、重要分子内的化学键能，许多科学家（包括几位诺贝尔化学奖获得者）贡献了青春年华，长期不懈地努力工作。例如，我们可以检索到，从 20 世纪 30 年代以来，大约 50 篇原始文献报导了甲烷内 C—H 键能的测量值。经过近 60 年的不断工作，可以用多种方法测量甲烷内 C—H 的键能。其测量值精度现在进入了 0.1 kcal/mol（见 2.2 和 4.1 节）。科学家们的长期努力和百家争鸣，导致了化学键能测量值精度进一步提高，因此我们才能更好地定量预测分子和材料的化学反应能力。这里有一则好消息，利用高分辨激光光谱仪，氢分子和其同位素分子的键能的测量值已经精确到了小数点后第四位，或±0.0001 kcal/mol（2004ZHA/CHE）：

$$DH^{\circ}(\text{H—H}) = 104.1502 \pm 0.0001 \text{ kcal/mol 或 } 435.7644 \pm 0.0001 \text{ kJ/mol}$$

$$DH^{\circ}(\text{H—D}) = 104.9729 \pm 0.0001 \text{ kcal/mol 或 } 439.2066 \pm 0.0002 \text{ kJ/mol}$$

$$DH^{\circ}(\text{D—D}) = 105.9552 \pm 0.0001 \text{ kcal/mol 或 } 443.3038 \pm 0.0001 \text{ kJ/mol}$$

目前，对人类很重要的化合物有一万多种，它们绝大多数的化学键能要么是不精确，要么是不知。因此，我们“任重而道远”。

1.4 哪里能得到键能的数据？

通常，我们是通过查找有关书籍、综述评论文章以及原始文献获取键能的数据。但不幸的是，化学键能的原始测量数据中散布在化学、物理学、化工、生物化学、地学、材料、能源、环境和太空科学的许多文献中。有时候，查找可靠的数据，犹如大海捞针。有时候，会找到几个或更多互相冲突的数据。到底选用哪一个值，如果你不在行，会感到左右为难。在 20 世纪 70 年代，科学家开始建立化学键能的数据库。许多化学键能的实验数据，已经收集在“CRC Handbook of Chemistry and Physics（2002CRC）”中。这是一本物理和化学的大百科全书，从中我们可以查到 800 多个双原子分子的键能的实验数值，400 多个多原子分子内的键能实验数据。遗憾的是，这本信誉很好、每年都再版的手册，对键能实验数据的介绍，没有与时俱进，不断更新和补充。

1990 年，我开始收集化学键能的实验数据和理论计算预测值。在那些“坐冷板

凳”的漫长日子里，海内外的许多科学家帮助我、鼓励我坚持做下去，因为这项课题是化学反应动力学、自由基化学、有机热化学以及物理（或高等）有机化学最基本的工作。至 2002 年，我的编写工作终于定稿，由美国 CRC 出版社发行，它是头一本完整的化学键能参考书。

化学键能数据库是本书的主要内容。本书收集了大约 3700 余种多原子分子内的 4300 多个化学键的键能实验数据，比我于 2002 年出版的英文书更新和更丰富。什么是数据库？数据库就像百货商店和超级市场。在百货商店和超级市场里，我们能方便地采购到需要的东西和食品。在各种科学数据库里，我们能方便地查找到需要的各种科学数据。

第2章 得到键能数据的主要实验方法

如果你没有兴趣了解测量化学键能的方法，仅仅是希望访问键能数据库，那么可以跳开这一章，直接阅读下面的第3章，然后利用本书目录，检索数据库。

为了准确测量化学键能，科学家几乎使用了现代已有的、最好的实验手段。下面，我们将介绍最主要的实验方法。事实上，各种测量技术都在研究如下三种反应：

(1) 化学键离解与重合反应



(2) 自由基夺取反应



(3) 自由基离解反应



2.1 热解反应动力学法

这是提供键能数据最早期的方法。许多键能数据来源于在高压和高温下测量键离解反应(2.1)的活化能。这类方法存在四个问题。第一，它没有考虑化学反应机理的复杂性。自由基非常活泼，要引发许多后续反应。第二，化学键能 DH° 的数值并不等于键离解反应活化能的数值。第三，自由基重合反应的活化能比较小，但并不等于零，而且很难精确测定。第四，化学键能 DH° 的数值被定义在25℃，因此高温下活化能数值必须换算到25℃时的活化能数值。在几个近似假定的条件下，McMillen和Golden(1982MCM/GOL)提出了一个关联高温键离解反应活化能 $E_{d,T}$ 与键能 DH° 的公式：

$$DH^\circ = \Delta H_{298} \approx E_{d,T} - \langle \Delta C_p^\circ \rangle (T-298) + 0.5RT \quad (2.4)$$

式中， T 是热解温度(K)， R 是摩尔气体常量， $\langle \Delta C_p^\circ \rangle$ 是离解反应前后反应物与产物(自由基)之间的平均比热容改变。从公式(2.4)得知，化学键能的数值通常低于键离解反应活化能的数值1~2 kcal/mol。一般地说，常见的热解方法不能提供精确的键能数据，实验偏差为1.5~3 kcal/mol。

早期最著名的热解方法是Szwarc等(1950SZW)发展的，叫做甲苯载体技术，它力图消除自由基的后续反应。Szwarc等提供了几百个键能数据。Benson等(1970ONE/BEN)很快发现，这些数据都偏低几到10 kcal/mol。现在，再也没有人接受Szwarc等提供的键能数据了。

单激波管热解。这是Tsang等(1981TSA, 1999TSA)发展的一项非常简单和方便的测量分子热解的技术。在单激波管内，加热和冷却都很快(大约百万分之一秒)，消除了许多后续反应，反应器表面的影响也很小。该技术的主要问题是不能提供明确的反应温度数值。为了克服这一缺点，做实验时，要引入参考分子，测量参考分子的相对反应速度。如果参考分子的反应速度与温度的关系是已知的，那么我们有

$$\lg A - E/RT = \langle \lg A' - E'/RT \rangle + C \quad (2.5)$$

式中, A (A') 与 E (E') 分别是 A 因子与活化能; $\langle \lg A' - E'/RT \rangle$ 为 Arrhenius 图中的斜率; C 为截距。这一方法能够提供比较可靠的键能数据, 误差多在 $1 \sim 2$ kcal/mol 内。

流动管热解。热解反应器是一根柱状的石英管。反应分子在反应器内的平均停留时间, 取决于反应器尺寸和流动速度。流出气体由色谱和质谱分析。通常, 人们用自由基反应的稳态近似法计算反应速度。Pacey 等 (1984PAC/WIM) 改进了这一技术, 使得人们能够在反应还没有到达稳态的很短时间就可以测量。改进的方法提供了比较可靠的键能数据, 误差进入了 1 kcal/mol 内。

极低压热解。这是 Benson 等 (1979ROS/KIN, 1982MCM/GOL) 开发的多用途的反应动力学研究技术。反应器内的压力为 $0.1 \sim 10$ mtorr ($1 \text{ torr} = 1 \text{ mm Hg} = 133.322 \text{ Pa}$), 反应物连续通过反应区。如同激波管技术那样, 极低压热解技术也能消除后续反应和反应器表面的影响。反应温度和停留时间是明确的, 流出气体由质谱分析。因此, 这一技术可以提供大量的、比较可靠的键能数据。

2.2 卤原子夺取反应动力学法

这是提供气相分子内键能数据的主要方法之一。热解反应动力学法主要是研究反应 (1) 和 (3), 这里我们主要研究反应 (2):



式中, X 代表卤原子, 如 Cl , Br 和 I 原子, RH 是有机分子。我们要分别测量正反应和逆反应的速度常数, 以及它们与温度的关系、 A 因子与活化能。该反应焓变等于正反应和逆反应的活化能之差

$$\Delta H_T = E_f - E_b \quad (2.7)$$

把反应温度 T 的 ΔH_T 换算到 25°C 下的 ΔH_{298} :

$$\Delta H_{298} = \Delta H_T + \langle \Delta C_p \rangle (298 - T) \quad (2.8)$$

式中, T 是平均反应温度, $\langle \Delta C_p \rangle$ 是反应前后平均比热容变化。我们有

$$\Delta H_{298} = DH^\circ (H-X) - DH^\circ (R-H) \quad (2.9)$$

因为双原子分子卤化氢 HX 的键能 $DH^\circ (H-X)$ 已经高精度确定, 所以我们能得到许多有机分子内的键能 $DH^\circ (R-H)$ 以及自由基 R 的生成热 $\Delta_f H^\circ (R)$, 另外, 还可以进一步推导出更多的有机分子内的键能 $DH^\circ (R-X)$ 。这一方法借助于 van't Hoff 方程, 故简称“第二定律”法。

如果正反应和逆反应速度常数仅在一个温度或一个很小的温度范围内 (如 50 K) 测量, 我们首先计算在该温度或平均反应温度下的平衡常数 K_{eq} :

$$K_{eq} = k_f / k_b \quad (2.10)$$

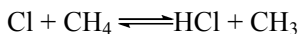
然后利用统计力学配分函数计算反应物与产物分子的生成熵, 并计算该反应温度或平均反应温度下的熵变 ΔS 。因为该反应的 Gibbs 自由能变化为

$$\Delta G = -RT \ln K_{eq} = \Delta H - T\Delta S \quad (2.11)$$

最后, 我们计算出焓变 ΔH , 并换算到 25°C 下的 ΔH_{298} , 得到键能 $DH^\circ (R-H)$ 、自由基 R 的生成热 $\Delta_f H^\circ (R)$ 以及更多的有机分子内的键能 $DH^\circ (R-X)$ 。这一方法借助于计算熵变, 故简称“第三定律”法。通常, 第三定律法比第二定律法能提供可靠的数

据,原因是我们可以精确地计算许多分子和自由基的生成熵,大大减少了计算过程中的误差传递。

下面举一个例子。Benson等(1981HEN/KNO)在极低压反应器内,研究了反应



利用第二定律法,他们得到

$$\Delta H_{298} = \text{DH}^\circ (\text{H}-\text{Cl}) - \text{DH}^\circ (\text{CH}_3-\text{H}) = 1.6 \pm 0.7 \text{ kcal/mol}$$

因为 $\text{DH}^\circ (\text{H}-\text{Cl})$ 是已知的,为103.16 kcal/mol (2002CRC),最后我们有

$$\text{DH}^\circ (\text{CH}_3-\text{H}) = 104.8 \pm 0.7 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta_f H^\circ (\text{CH}_3) = 34.8 \pm 0.7 \text{ kcal/mol}$$

同样的反应,同样的实验数据,如果利用第三定律法,他们得到

$$\text{DH}^\circ (\text{CH}_3-\text{H}) = 105.0 \pm 0.1 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta_f H^\circ (\text{CH}_3) = 35.1 \pm 0.1 \text{ kcal/mol}$$

对于有机物键能和自由基生成热来说,这是目前最好的几个测量结果之一。

2.3 光解反应动力学法

光解动力学法包括紫外光解(1995BOY/NOZ)、射解(1990LIN/SHE)、激光光解(1997BEC/CAR)、光敏光解(1967LOU/LAI)等。光解反应动力学法和热解反应动力学法最根本的区别在于引发自由基的方式是光解还是热解。

光解技术可以很快引发自由基,这是一大优点。选择产物分析的方法比较多,例如,各种色谱、HPLC、各种质谱、FTIR、UV/VIS、EPR、NMR、共振荧光、化学发光等等。下面我们提供三个例子。

(1) 乙基自由基热解平衡的细致研究。Pilling等(1986BRO/LIG, 1990DAV/LEE)研究了如下反应:



他们利用一台ArF受激激光器,脉冲能量15~150 mJ,闪光光解乙烯,产生H原子,观察Lyman α 共振荧光信号,分析产物,同时和直接地测量正、逆反应速度。因为H原子、乙烯和乙基自由基 C_2H_5 的生成熵是准确知道的,利用第三定律法,他们得到乙基自由基 C_2H_5 的生成热, $\Delta_f H^\circ (\text{C}_2\text{H}_5) = 28.36 \pm 0.40 \text{ kcal/mol}$ 。我们导出, $\text{DH}^\circ (\text{H}-\text{C}_2\text{H}_5) = 100.5 \pm 0.5 \text{ kcal/mol}$ 。

(2) 甲酰基的热化学。Walsh等(1997BEC/CAR)利用一台KX2激光器,用308 nm的光,闪光光解甲醛,产生甲酰基自由基CHO。研究在HI或HBr存在条件下的夺取反应



观察产物随时间的衰变信号,直接地测量夺取反应速度常数。他们利用第三定律法,得到甲酰基自由基的生成热 $\Delta_f H^\circ (\text{CHO}) = 10.4 \pm 0.1 \text{ kcal/mol}$,进一步导出 $\text{DH}^\circ (\text{H}-\text{CHO}) = 88.6 \pm 0.1 \text{ kcal/mol}$ 。

(3) 流动光解技术。Gutman等(1988RUS/SEE (b), 1990SEE/RUS)发展了这一新

技术。实验设备主要是一个流动反应器、一台受激激光器及光电离质谱仪。激光器提供未聚集的193或248 nm的激光，闪光光解卤素分子，引发卤原子夺取反应(2.6)，产物由光电离质谱仪监测。通常，他们的 $DH^0(R-H)$ 既可用第二定律法推出，也可用第三定律法推出。

2.4 气相离子的热化学循环和质谱法

气相离子热化学循环和质谱法的研究，是提供键能数据的又一个主要来源。从热化学讲，我们至少有图 2.1 所示的三种热化学循环可以得到键能 $BDE(R-H)$ ：

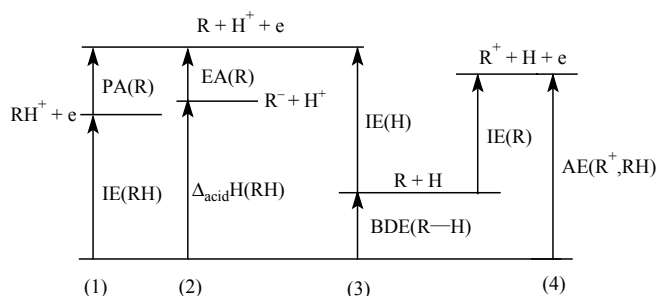


图 2.1 三种热化学循环

这里，IE, PA, EA, AE 和 $\Delta_{acid}H$ 分别代表电离能、质子亲和势、电子亲和势、呈现（出峰）能以及气相酸度。

利用质子亲和循环（1），我们有

$$BDE(R-H) = IE(RH) + PA(R) - IE(H) \quad (2.15)$$

利用负离子或气相酸度循环（2），我们得

$$BDE(R-H) = \Delta_{acid}H(RH) + EA(R) - IE(H) \quad (2.16)$$

利用呈现（出峰）能循环（4），我们有

$$BDE(R-H) = AE(R^+, RH) - IE(R) \quad (2.17)$$

IE, PA, EA, AE 和 $\Delta_{acid}H$ 等都是 0K 时的焓变。从理论上讲，它们需要换算到 298 K 下的焓变，才能给出键能 $BDE(R-H)$ 。这种热效应修正非常之小，因为离子和中性物的结构与振动频率很相似。忽略这种修正后，带入的误差常低于 1 kcal/mol。另一方面，质子亲和势、气相酸度、电离能与呈现（出峰）能的数值都比键能大得多，根据方程（2.15）、（2.16）和（2.17）， BDE 是这几个大数之间的差值。所以，这种代数差成为导出键能的主要误差来源。例如，气相酸度 $\Delta_{acid}H$ 为 200 ± 2 kcal/mol，误差 2 kcal，才 1% 的误差，是一个好结果！但它同时将导致键能误差高于 2 kcal/mol 以上，这就未必是好结果了。

观察正负离子，需要各种质谱仪。下面我们提供一张简表（表 2.1），列出了各种质谱方法、不同的观测量及有关参考文献。

表 2.1 各种质谱法简介

实验方法	观测	参考文献
质谱法 (MS) 包括:	研究观测量与键能的关系	(1) 2001ERV (2) 2001GRO (3) 2002SAB/FUJ
• electron impact (EI) 电子冲击质谱	ion intensities vs. electron energy	(1) 1979BER (2) 1984HOL/LOS (3) 1992HOL
• guided ion beam (GIB) 导向离子束质谱	ion intensities vs. ion kinetic energy	(1) 1995ARM (2) 1998DET/ERV
• high pressure (HPMS) 高压质谱	ion intensities vs. temperature	(1) 1994BUS/KEM (2) 1994BOW (3) 1999MCM
• ion cyclotron resonance (ICR) 离子回旋共振质谱	ion intensities vs. time, electron, or photon energy	(1) 1980DEF/MCI (2) 2000BOR/ING (3) 1999ABB/NOT
• time-of-flight (TOFMS) 时间飞行质谱	ion intensities vs. flight time	(1) 1996ZHA/SHE
• high temperature 高温质谱	ion intensities vs. temperature	(1) 1984MAR
• photoionization (PIMS) 光电离质谱	ion intensities vs. photon energy	(1) 1994BER/ELL (2) 1994BAR
• pulsed high pressure 脉冲高压质谱	ion intensities at one or several temperatures	(1) 1989MEO (2) 1993SHA/KEB
• kinetic method 动力质谱	ion intensities	(1) 1994COO/PAT
• kinetic energy release distributions 动能质谱	ion intensities vs. product kinetic energy	(1) 1992BEA/KOP

这里介绍一个例子。Holmes 等 (1988HOL/LOS) 利用电子冲击法测量自由基电离时的出峰电势 (AP), 得到了反应分子内的键能。它的基本原理是



$$AB \longrightarrow A + B \quad \text{BDE} (A-B) = \text{AP} (A^+) - \text{IP} (A) \quad (2.18)$$

或者, 出峰电势是有关物种的生成热之和

$$AP(A^+) = \Delta_f H^0(A^+) + \Delta_f H^0(B) - \Delta_f H^0(AB) \quad (2.19)$$

2.5 气相离子的热化学循环和光谱法

质谱法的特点是用高能电子撞击分子，然后分析其热化学循环，导出分子键能。我们也可以用光子撞击分子，使分子电离，通过热化学循环，最后利用方程 (2.15)，(2.16) 或 (2.17) 导出分子键能。

下面，我们提供一张简表 (表 2.2)，列出这类方法的观察量以及参考文献。它们之中，碰撞诱导离解法 (CID) 和光电离质谱法 (PIMS) 比较常见。

表 2.2 光谱法简介

实验方法	观测	参考文献
光谱法 包括:	研究观测量与键能的关系	(1) 2001ERV
• photoelectron (PES) (光电子光谱)	electron count vs. electron kinetic energy	(1) 1984MEA (2) 1994BER/ELL
• electron photo-detachment (光电分离)	ion intensities vs. photon energy	(1) 1987WET/BRA (2) 1989CHE/ALB
• flowing afterglow (FA) (流动辉光)	ion intensities vs. time or ion kinetic energy	(1) 1992SQU (2) 1994BER/ELL
• collision-induced dissociation (CID) (碰撞诱导离解)	collision energy vs. cross section	(1) 1994WEN/SQU (2) 2001HAM/WEN
• photoionization MS (PIMS) (光电离质谱)	ions are detected by MS	(1) 1994BER/ELL (2) 1996ZHA/SHE

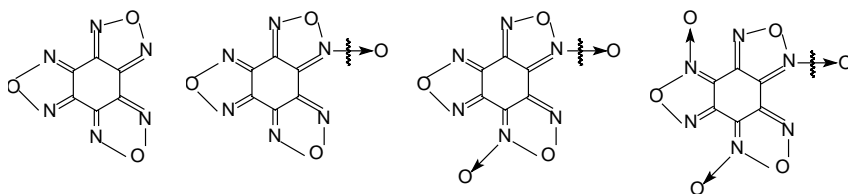
下面来看两例子。

李远哲等 (1989NAT/MIN) 测量 CF_2ICF_2-I 键能的实验。在交叉分子束装置内，用 308 nm 的紫外光光解 CH_2ICH_2I ，产生自由基 CH_2ICH_2 和 I 原子，利用光碎片平动光谱监控它的离解。最初产生的 I 原子，有两个电子态，基态 I ($^2P_{3/2}$ ，记为 I) 和激发态 I ($^2P_{1/2}$ ，记为 I*)，后者的能量比前者高 21.7 kcal/mol。根据能量守恒定律，最初产生的自由基 CF_2ICF_2 的平动和内激发所用能量，应当等于光能减去 C—I 键能 (0 K)，再减去 I 激发的自旋能。利用光谱和质谱的组合技术测量有关各种能量，他们得到 $BDE(CH_2ICH_2-I, 0 K) = 52 \pm 1.6$ kcal/mol。

中国科技大学张允武、俞书勤等和他们的合作者们 (1996ZHA/SHE, 1997QI/YAN, 2001LIU/LI)，利用同步辐射加速器引出的单色紫外光，经过后置镜聚焦到光电离室。研究分子的光电离，利用质谱仪测量碎片离子的出现势。借助于理论计算，分析可能的离解通道，推导出离子、自由基、分子的热力学性质以及化学键能数据。他们的测量装置，提供了大量无机、有机、金属有机化合物和簇合物的键能数据。

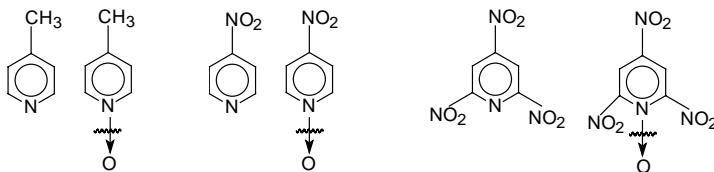
2.6 量热法

根据第1章的公式(1.2), 只要我们知道了键离解反应中每个物种的生成热, 即可导出键能。最近, Lebedev等(2002MAT/PEP)测量了如下每个物种(炸药)的燃烧热、气化热以及生成热 $\Delta_f H^\circ(\text{RO})$ 。从分子结构看, 它们的差别在于氧原子。氧原子的生成热是59.555 kcal/mol。因此, 我们可以计算出相应的N—O共价配键的键能。很有趣, 三种N—O共价配键的键能基本相等, 与分子结构几乎无关。



物种	1	2	3	4
$\Delta_f H^\circ(\text{RO})/\text{kcal}$	174.5±1.1	175.9±1.5	177.7±1.0	179.9±1.1
BDE(N—O)/kcal		58.2±1.9	57.8±1.8	57.4±1.5

他们用同样的方法测量了如下固体炸药的N—O键能(1995LEB/CHI):



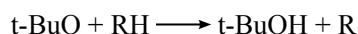
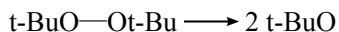
$\Delta_f H^\circ(\text{RO})/\text{kcal}$	23.9	17.8	30.2	24.1	32.5	49.8
BDE(N—O)/kcal		65.7		65.7		42.3

对比他们的测量结果, 我们看到了邻位NO₂基的位阻排斥效应导致该N—O键能明显降低。

2.7 光声量热法

这是Griller和Wayner等(1989GRI/WAY, 1999LAA/MUL)发展的新量热技术。上面介绍的各种动力学、质谱和光谱测量键能的技术, 主要适合于气相或蒸气压比较高的液相分子。光声量热法(PAC)是专门为测量蒸气压比较低的液相分子键能设计的。

光声量热的实验设备是比较简单的。一个流动反应池, 一台氮激光器, 提供337 nm的激光, 引发在四氯化碳中的如下反应



释放的热量进入溶剂, 引起激波, 以声速传递到反应器壁, 引起器壁振动, 用有微秒分

辨率的高灵敏的压电传感器检测信号。

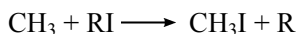
因为该反应的热量是

$$\Delta H_{\text{total}} = 2\Delta_f H(\text{t-BuOH}) + 2\Delta_f H(\text{R}) - 2\Delta_f H(\text{RH}) - \Delta_f H(\text{t-BuOOt-Bu}) \quad (2.20)$$

利用已知的分子生成热数据，我们可以计算出自由基的生成热 $\Delta_f H(\text{R})$ 。许多液相有机、有机金属和生化分子内的键能，已经被光声量热技术测定，其精度可以达到1~2 kcal/mol。为了提高测量精度，现在正在开发时间分辨的光声量热技术（2002SAN/MUR）。南京大学陈慧兰、张淑仪等与他们的合作者们，利用激光诱导时间分辨光声量热法，测量了维生素B₁₂辅酶中的C—Co键能（2003CHE/LI）。

2.8 液相自由基缓冲法

为了研究液相自由基动力学和测量键能，Griller和Wayner（1990WAY/GRI）发展了这一方法。碘原子交换反应



是一快过程。如果碘代物RI的浓度是1 mol，这一反应将更快，自由基的其他竞争反应可以忽略不计。这好像是建立了一个自由基的“缓冲”体系。

用热或光引发自由基，用ESR监测自由基浓度及CH₃/R比例，根据已知的RI分子生成热，估计反应焓变，最后可以导出反应分子的键能。他们发现，溶剂效应比较小，得到的键能数值可以与气相技术得到的相比较。

2.9 电化学法

在各种各样测量键能的方法之中，电化学方法出现的时间比较短，但它提供的数据远比其他方法多得多，极大地丰富了键能数据库。电化学法有两大优点：（1）能够测量许多蒸气压非常低的液相有机、有机金属和生化分子内的键能。这一优点非常重要，可用于研究生化反应、催化反应、开发新药物。（2）实验设备惊人地简单只需要一台循环伏安（CV）计。

程津培、张先满和Bordwell（1988BOR/CHE,1993BOR/ZHA）等发展了化学键能的电化学测量技术。它的基本原理是测量酸性离解常数（ pK_{HA} ）和氧化还原电位 [$E_{\text{ox}}(\text{A}^-)$]，利用如下热化学循环，导出键能：



$$\begin{aligned} \text{R-H} &\longrightarrow \text{R} + \text{H} && \text{DH}^\circ(\text{R-H}) \\ \text{BDE}(\text{R-H}) &= 2.303 RT pK_{\text{RH}} + 23.06 E_{\text{ox}}(\text{R}^-) + C \\ &= 1.37 pK_{\text{RH}} + 23.06 E_{\text{ox}}(\text{R}^-) + C \end{aligned} \quad (2.21)$$

式中, $E_{\text{ox}}(\text{R}^-)$ 的单位用 eV ($1 \text{ eV} = 23.06 \text{ kcal/mol}$), BDE (R—H) 的单位用 kcal/mol; 对于同类反应, C 是一个常数, 包含反应熵变、溶剂化效应等。这一方法又简称 AOP (acidity-oxidation potentials) 法。程津培等发现 (1989BOR/CHE), RH 在 Me_2SO 中的酸性离解常数和气相中的酸度 (或酸性离解常数) 有近似的线性关系。所以, 从减少误差的观点看, 利用同类反应的相对测量值更好:

$$\Delta\text{BDE}(\text{R—H}) = 1.37 \Delta(\text{p}K_{\text{RH}}) + 23.06 \Delta E_{\text{ox}}(\text{R}^-) \quad (2.22)$$

Parker 等 (1991PAR/HAN) 分析了方程 (2.21) 的可能误差, 如果考虑到溶剂化、不可逆电位等修正, 导出的键能值很可能往上调高 1 或 3 kcal/mol, 与从气相反应动力学技术测量的键能数值相当接近。

2.10 相关估计法

2.10.1 活化能、速率常数、生成热与键能的相关

夺取反应 (2.2) 的活化能与该反应生成热或键能 BDE (B—C) 之间的线性关系 (或图), 叫 Evans-Polanyi 关系 (图)。如果 BC 分子是同系列化合物, 它们的实验活化能已经知道, 它们的键能也已经知道, 我们就可以利用这一线性关系, 内插或外推某些未知的同类 BC 分子内的键能。

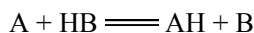
这一经验关系, 简单、方便, 但使用时必须小心。我们要注意两点: ① 是否为同系列化合物; ② Evans-Polanyi 图中各点的实验误差到底有多大。

因为反应活化能 E 与 $\lg k$ (速率常数) 之间是线性的, 所以我们可以利用 $\lg k$ - BDE (B—C) 作图, 内插或外推某些未知的同类 BC 分子内的键能。相对而言, 速率常数与活化能比较容易测量, 所以 Evans-Polanyi 图较受欢迎。

2.10.2 利用速率常数与活化能数据估算键能的抛物线相交模型

在化学数据库里, 自由基夺取反应的速率常数与活化能的实验数据非常之丰富。相比之下, 化学键能的数据库却太小, 原因是测量键能的工作更困难。如果我们能从自由基夺取反应的速率常数或活化能数据出发, 通过一个物理模型, 估计一系列反应分子的键能, 这样的研究工作很有价值。10 年前, Denisov 等 (1995DEN, 2000DEN/DEN)

假定, 自由基夺取反应



的过渡态势能曲线可以用两个相交的抛物线近似描述, 如图 2.2 所示。

他们利用几个近似假设, 计算同类反应的模型参数, 最后估算了好几百个分子的键能, 特别是酚类化合物的 O—H 键能、芳烃化合物的 C—H 键能以及卤素化合物的 C—X 键能, 误差多在 1~3 kcal/mol。

在利用这类物理模型时, 我们要注意如下三个物理量的区别: D_e , D^0 和本书的键能

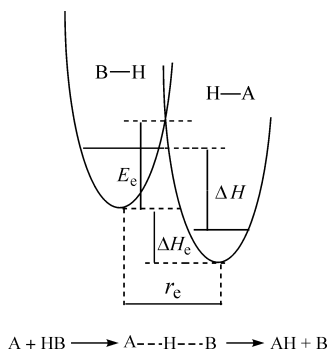


图 2.2 自由基夺取反应的过渡态势能曲线

DH° 。 D_e 是势能曲线（面）上的势阱深度， D° 是0 K时的键能，而 DH° 是热力学标准条件下的键能。对双原子分子， DH° 的数值比 D° 要高 $3RT/2$ （即0.89 kcal/mol）。对碳氢化合物， DH° 的数值比 D_e 大约低6.2 kcal/mol（1965BEN）。在我们知道了 D_e 和 D° 之后，还需要考虑各种自由度从0~298K的温度效应，才能得到 DH° 。如果读者希望知道其详细解释，可以阅读赵学庄主笔的教材《化学反应动力学原理》（1990ZHA/LUO）。

2.10.3 氟代烃的 ^{19}F NMR化学位移与C—F键能

Mercader和Castro（2001MER/CAS）发现，氟代烃的 ^{19}F NMR化学位移 ϕ 与C—F键能有线性关系：

$$\text{BDE (C—F)} \propto \phi^{0.5} \quad (2.23)$$

氟代烃是大气环境污染物，能破坏大气臭氧保护层，引发皮肤癌。目前，氟代烃 ^{19}F NMR化学位移 ϕ 的数据非常多，而C—F键能数据相对来说很少，所以简单的经验（2.23）关系式是有价值的。但使用这类关系式，必须小心，可能包括了原因不明的误差，约2~4 kcal/mol。

2.10.4 自由基的ESR光谱与键能

Ruchardt等（1997WEL/BEC，1998BRO/BEC）发现，自由基R的 α -质子ESR超精细分裂常数（proto hyperfine splitting constants） a （ H_α ）、 β -质子ESR超精细分裂常数 a （ $H_\beta\text{Me}$ ）都和键能BDE（R—H）有线性关系：

$$\text{BDE (R—H)} = A a (H_\alpha) + B \quad (2.24)$$

$$\text{BDE (R—H)} = A' a (H_\beta\text{Me}) + B' \quad (2.25)$$

式中， A （ A' ）是斜率， B （ B' ）是截距。相对于键能来说，自由基的ESR超精细分裂常数还比较容易测量。因为键能值很重要，但数据少，直接测量困难，所以这类经验关系是有用的。

2.10.5 C—C键长与C—C键能

乙烷、乙烯和乙炔内的C,C键，分别是单键、双键和三键。从乙烷到乙烯到乙炔，C,C键长愈来愈短，但C,C键能愈来愈强。这三点有一个很好的线性关系。最近，Zavitsas（2003ZAV）发现，这一线性关系可以推广到许多其他C,C键：

$$r(\text{C,C}) = 1.748 - 0.002371[\text{BDE}(\text{C,C})] \quad (2.26)$$

式中， $r(\text{C,C})$ 是C,C键长，单位用 \AA （ $1 \text{\AA} = 10 \text{ nm}$ ）。

2.10.6 键伸缩频率、自旋耦合常数、力常数和C—X键能

Batt等（1973MCK/DUN）发现，许多有机分子内的C—H键长 $r(\text{C—H})$ 、C—H键的伸缩振动频率 $\nu_{\text{C—H}}$ （ cm^{-1} ）、C—H键自旋耦合常数 $J_{\text{C—H}}$ （Hz）与C—H键能有近似的线性关系。

Zavitsas（1987ZAV）也发现，C—X键的未耦合的红外（uncoupled infrared）伸缩振动频率 ν （ cm^{-1} ）与C—X键能（kcal/mol）有如下关系：

$$\nu = 143.3 (\text{BDE} - c_1)^{0.5} \quad (2.27)$$

式中, c_1 是成键原子C和X的特征常数: $c_1 = 39.7$ (C—C 键), 26.7 (C—N 键), 33.8 (醇和羰基化合物内的C—O键), 24.2 (醚和酯内的C—O键), 51.4 (C—F键), 42.5 (C—Cl键)和 40.6 (C—Br 键)。

Zavitsas (1987ZAV) 发现, C—X键的力常数 ($\text{mdyn}^1/\text{\AA}$) 和C—X键能 (kcal/mol) 有关:

$$k'/\mu = 0.0121 (\text{BDE} - c_1) \quad (2.28)$$

式中, k' 是力常数, μ 是折合质量 (amu)。

使用这些粗糙的经验关系, 必须十分小心, 估算误差可能有2~4 kcal/mol。其实, 数据库内, C—C, C—N, C—O, C—Cl 和C—Br键能的数据比较多, 经验关系 (2.27) 和 (2.28) 的实际价值比较小。

2.10.7 自由基的内转动能垒与键能

ESR技术可以测量自由基的内转动能垒。Nonhebel和Walton (1984NON/WAL) 发现, 某些 $\text{RCH}_2\text{—H}$ 键能 DH° (C—H) 和自由基内围绕化学键 R—CH_2^\cdot 的内转动能垒 V_0 有线性关系:

$$\text{BDE (C—H)} \propto V_0 \quad (2.29)$$

他们试图利用这近似关系估计某些分子内的键能。事实上, 这一关系很不精确。

2.10.8 二元参数法

Errede (1960ERR) 认为, 键能 BDE (X—Y) 可以表示为

$$\text{BDE (X—Y)} = \lambda \epsilon_X \epsilon_Y \quad (2.30)$$

式中, λ 是物种X—Y的特征参数, ϵ_X 和 ϵ_Y 分别是X和Y的结构参数。Neale (1964NEA) 发现, 结构参数 ϵ 和自由基的电离能和电子亲和势有关。这些经验关系不够精确, 引用极少。

2.11 其他测量方法

化学键能还可以用另外一些方法进行测量, 如化学活化法 (1973ONE/BEN), 产物能量分配法 (1980KIA/ZAR, 1981SLO/WAT) 等。这些方法提供的键能数据比较少, 我们不详细介绍了。

1) dyn 为非法定单位。1dyn=10⁻⁵N, 1mdyn=10⁻⁸ N。