

# 卤代烷第一电离能的变化规律研究\*

曹晨忠\*\* 曾荣今 刘胜利

(湘潭师范学院化学系 湘潭 411201)

摘要: 卤代烷RX的第一电离能 $I_p$ 的变化规律可用如下方程表示:

$$I_p(\text{eV}) = 3.3380 + 0.7344E_p(X) + 2.7424[(1/\alpha_x)q_x] - 1.4302PEI$$

其中,  $E_p(X)$ ,  $\alpha_x$  分别为卤素原子最外层P电子的电离能和原子极化度,  $q_x$  是卤代烷RX分子中卤原子X所带的部分电荷, PEI是RX分子中烷基R的极化效应指数, 研究结果表明用上式估算卤代烷的第一电离能与实验值符合的比较好。

关键词: 卤代烷; 电离能; 变化规律; 极化效应指数(PEI)

中图分类号: O627

文献标识码: A

## 1 前言

分子的第一电离能与分子最高占据轨道(HOMO)的能量有关,它是有机化合物的一个重要的物理参数,对其变化规律的研究既有理论意义又有实际意义。例如胺、醇和醚的气相碱性就与其第一电离能有关<sup>[1]</sup>,在讨论有机物生物活性中也常常用到这一参数<sup>[2]</sup>。

对于有机同系物的电离能变化规律,已有比较深入的研究<sup>[3-5]</sup>。最近的研究已经将有机同系物的电离能与分子电负性联系起来<sup>[6,7]</sup>,加深了对有机同系物电离能变化规律的认识。直链有机同系物的电离能变化规律可以表示为重复单元数目的函数,而带支链的有机化合物电离能的变化规律要复杂一些,不能简单地表示为重复单元数目的函数,但可以由原子所带的部分电荷和烷基极化效应指数两个参数较好地关联<sup>[8]</sup>。然而,用一个通用表达式来描述不同官能团的各类有机化合物电离能的变化规律,至今还未见文献报道。可能是有机化合物种类多样,官能团各异,要找到其电离能变化的共同规律非常困难。理论上用量子化学方法可以计算各种化合物的电离能,但实际上目前量子化学方法还做不到这一点,量子化学方法在计算比较复杂的分子时所得到的结果与实验值相差较大。既然现在还无法以众多的有机化合物为对象研究其电离能的共同变化规律,我们不妨先把研究范围缩小一些,对官能团相对简单的一些化合物—如卤代烷,探索其电离能的共同变化规律。本文以卤代烷为模型化合物,研究它们的电离能的共同变化规律,得到很有意义的结果。

## 2 理论分析

假定卤代烷的第一电离能首先发生在卤原子上,即卤原子的最外层未成键P电子首先发

\* 湖南省“有机化学”重点学科基金项目。

\*\* 通讯联系人, E-mail: czcao@xtnu.edu.cn

收稿日期: 1999-07-01; 修回日期: 2000-02-14。

生电离:



那么,这一过程所需要的能量与哪些因素有关呢?首先应与卤原子的最外层 p 电子的能量  $E_p(X)$  有关, p 电子能量的高低将直接影响式 (1) 所需要的能量。其次与卤代烷 RX 分子中卤原子 X 上带的部分电荷  $q_x$  有关, 卤原子带部分正电荷或负电荷对 RX 的电离能有不同的影响。此外,还有一个因素就是与卤原子相连接的烷基的极化能力有关。当从卤原子上电离出一个 p 电子而带一个正电荷后,该正电荷会对烷基 R 产生极化作用,使烷基产生形变,这一作用称为极化效应。烷基的极化效应对分子离子  $\text{RX}^+$  有稳定作用。烷基极化效应的大小可由烷基极化效应指数  $PEI$ <sup>[8]</sup> 定量表示。根据以上分析,卤代烷 RX 的第一电离能  $I_p$  应为卤原子的最外层 p 电子的能量  $E_p(X)$ 、卤原子 X 上带的部分电荷  $q_x$  和烷基极化效应指数  $PEI$  三个参数的函数:

$$I_p = f[E_p(X), q_x, PEI] \quad (2)$$

### 3 电离能估算方程

如果将式 (2) 表示为线性函数,则有:

$$I_p = a + bE_p(X) + cq_x - dPEI \quad (3)$$

式 (3) 中,  $a$ 、 $b$ 、 $c$  和  $d$  为系数,  $E_p(X)$  为卤原子最外层 p 电子能量,是卤原子的特征参数;  $PEI$  是烷基在电荷作用下的性质,与 RX 分子中卤原子 X 的性质无关;  $q_x$  是卤原子所带的部分电荷。然而,相同的  $q_x$  值对不同的卤原子的电离能影响是否相同?这一问题值得讨论。我们知道,卤原子从 F 到 I 它们核外的电子层数不同,当最外层得到一个电子而带一个单位的负电荷后,它对原子的有效核电荷的影响并不相同。这种影响可以从卤原子 X 的电子亲合能(或  $X^-$  的电离能)看出。实际上,这种差异还可以从原子的有效电负性  $\chi_a$  变化<sup>[9]</sup> 看出:

$$\chi_a = \chi_a^0 + 2\eta_a^0 q_a \quad (4)$$

其中,  $\chi_a^0$  和  $\eta_a^0$  分别是原子  $a$  的电负性和硬度标度,  $q_a$  为  $a$  原子所带的部分电荷。在密度泛函理论中,体系化学势的负值即为体系的电负性。式 (4) 表明如果不同原子的硬度不同,即使带有相同的电荷,该电荷对原子的化学势影响也是不相同的,因此式 (3) 的  $q_x$  一项也必须考虑卤原子硬度  $\eta_x^0$  的影响才合理,即

$$I_p = a + bE_p(X) + c(\eta_x^0 q_x) - dPEI \quad (5)$$

式 (5) 的  $E_p(X)$  直接采用 F、Cl、Br、I 原子的第一电离能<sup>[10]</sup>,  $q_x$  以 Bratsch<sup>[11]</sup> 均衡电负性方法计算,  $PEI$  以文献 [8] 的方法计算。至于  $\eta_x^0$ , 本文以卤原子极化度  $a_x$  (单位:  $10^{-24} \text{cm}^3$ , 对于 F、Cl、Br、I 的  $a_x$  分别为 0.557、2.18、3.05 和 4.7)<sup>[10]</sup> 的倒数 ( $1/a_x$ ) 来表示,也就是说卤原子极化度越大,它在外电场作用下的变形能力越大,其硬度越小。这一参数选用是有一定根据的,杨忠志等曾用密度泛函理论计算出 C、N、O、F、Si、P、Cl 等几个原子硬度<sup>[12]</sup>, 这些原子的  $B_a$  和  $a_x$  列于如下:

元素	C	N	O	F	Si	P	Cl
$B_a$	1.7915	2.4853	2.9582	4.5698	1.1757	1.2490	1.4294
$a_x$	1.76	1.10	0.802	0.557	5.38	3.63	2.18

将  $B_a$  对  $(1/a_x)$  进行线性关联得:

$$B_a = 0.6062 + 2.0916(1/a_x) \quad (6)$$

$$s = 0.1827, r = 0.9907, n = 7$$

可见原子硬度与  $1/a_x$  有良好的线性关系, 因而用  $(1/a_x)$  来表示  $\eta_x^0$  基本合理。

通过以上方法, 得到各卤代烷  $RX$  的  $E_p(X)$ ,  $q_x$  和  $PEI$  参数值 (见表 1)。然后以卤代烷的第一电离能<sup>[10]</sup>代入式 (5) 进行多元回归分析, 得到:

$$I_p(\text{eV}) = 3.3380 + 0.7344E_p(X) + 2.7424(1/a_x)q_x - 1.4302PEI \quad (7)$$

$$s = 0.0637, r = 0.9976, n = 27$$

式 (7) 的  $E_p(X)$ ,  $q_x$  和  $PEI$  三个变量的单位分别为电子伏特 (eV)、单位电荷和无量纲。

表 1 卤代烷分子的  $E_p(X)$ ,  $q_x$  和  $PEI$  参数值

Table 1 The values of parameters  $E_p(X)$ ,  $q_x$  and  $PEI$  for haloalkane molecules

No.	Compound	$E_p(X)^{[10]}$	$-q_x$	$PEI$	$I_{p_{exp.}}^{[10]}$	$I_{p_{calc.}}^a$	$\Delta^b$
1	MeF	17.40	0.3741	1.0000	12.85	12.84	0.01
2	MeCl	13.00	0.2364	1.0000	11.30	11.16	0.14
3	EtCl	13.00	0.2495	1.1405	10.97	10.94	0.03
4	<i>n</i> -PrCl	13.00	0.2554	1.1887	10.82	10.86	-0.04
5	<i>i</i> -PrCl	13.00	0.2554	1.2810	10.78	10.73	0.05
6	<i>n</i> -BuCl	13.00	0.2586	1.2122	10.67	10.83	-0.16
7	<i>s</i> -BuCl	13.00	0.2586	1.3292	10.65	10.66	-0.01
8	<i>i</i> -BuCl	13.00	0.2586	1.2368	10.66	10.79	-0.13
9	<i>t</i> -BuCl	13.00	0.2586	1.4216	10.61	10.53	0.08
10	MeBr	11.90	0.1932	1.0000	10.53	10.47	0.06
11	EtBr	11.90	0.2039	1.1405	10.29	10.26	0.03
12	<i>n</i> -PrBr	11.90	0.2087	1.1887	10.18	10.19	-0.01
13	<i>i</i> -PrBr	11.90	0.2087	1.2810	10.075	10.057	0.018
14	<i>n</i> -BuBr	11.90	0.2114	1.2122	10.125	10.153	-0.028
15	<i>s</i> -BuBr	11.90	0.2114	1.3292	9.98	9.99	-0.01
16	<i>i</i> -BuBr	11.90	0.2114	1.2368	10.09	10.12	-0.03
17	<i>t</i> -BuBr	11.90	0.2114	1.4216	9.89	9.85	0.04
18	<i>n</i> -AmBr	11.90	0.2131	1.2260	10.10	10.13	-0.03
19	MeI	10.50	0.1182	1.0000	9.54	9.55	-0.01
20	EtI	10.50	0.1239	1.1405	9.33	9.35	-0.02
21	<i>n</i> -PrI	10.50	0.1265	1.1887	9.26	9.27	-0.01
22	<i>i</i> -PrI	10.50	0.1265	1.2810	9.17	9.14	0.03
23	<i>n</i> -BuI	10.50	0.1280	1.2122	9.21	9.24	-0.03
24	<i>s</i> -BuI	10.50	0.1280	1.3292	9.09	9.07	0.02
25	<i>i</i> -BuI	10.50	0.1280	1.2368	9.18	9.20	-0.02
26	<i>t</i> -BuI	10.50	0.1280	1.4216	9.02	8.94	0.08
27	<i>n</i> -AmI	10.50	0.1289	1.2260	9.19	9.22	-0.03

a. Calculated by equation (7); b.  $\Delta = I_{p_{exp.}} - I_{p_{calc.}}$

## 4 结果讨论

回归方程 (7) 的相关系数  $r=0.9976$ , 标准偏差  $s$  只有 0.0637, 并且用式 (7) 对表 1 的 27 种

卤代烷第一电离能的估算结果与测定值相符合,说明式(7)基本表达了卤代烷第一电离能的变化规律。从式(7)各系数前面的符号可以看出,① 卤原子的第一电离能对RX电离能有正影响,即所含卤原子的第一电离能较大的卤代烷,需要较多的能量才能使它发生电离。当烷基相同时,电离能大小为 $RF > RCl > RBr > RI$ ,这一顺序主要由卤原子最外层P电子能量决定,② 卤代烷中卤原子上带正电荷则使RX的电离能增大,反之使RX的电离能减小。这是因为正电荷会增大原子的电负性,使原子核外的电子被束缚得更紧而难于电离。而负电荷则起相反的作用。③ 烷基的极化效应使RX的电离能减小。原因是烷基极化效应越大,它在正电荷的作用下变形能力越大,使分子离子 $RX^+$ 更稳定而利于 $RX^+$ 的生成,从而降低RX到 $RX^+$ 所需要的能量,表1中,当卤原子相同时,同分异构体的电离能存在以下顺序 $n-PrX > i-PrX$ 以及 $n-BuX > i-BuX > s-BuX > t-BuX$ ,就是由烷基极化效应引起的。式(7)的结果与前面的理论分析相一致。

也可以这样来理解,即式(7)右边 $E_p(X)$ 和 $q_x$ 两项是原子电负性对RX电离能的影响, $PEI$ 一项是烷基的极化效应对RX电离能的影响。按照电负性均衡原理,分子的化学势可由分子均衡电负性的负值表示,似乎可以直接用分子的电负性来表示其电离能的大小,但实际上不能。电负性均衡原理不考虑分子在其电子数目变动时所发生的形变,所以由基团极化效应产生的能量变化无法计及。一个很明显的例子就是根据电负性均衡原理计算出来的卤代烷RX分子的同分异构体(如 $n-PrCl$ 和 $i-PrCl$ )有相同的电负性,按理它们有相同的电离能,实际上它们的电离能并不相等,因而必须考虑极化效应的作用,才能区分同分异构体的电离能。

式(7)能否适用更广范围内卤代烷的电离能的估算,有待于实验进一步检验。作为对比,本文以直链卤代烷 $H(CH_2)_nX$ 为模型化合物进行电离能的估算,因为直链同系物电离能的变化规律已经研究得比较深入,估算精度也比较高。表2是对长链 $H(CH_2)_nX$ 的估算值与用文献[7]方法估算值的对比。两种方法的估算值非常接近,这也从另一个侧面说明本文方法基本合理。

表2 某些直链卤代烷 $H(CH_2)_nX$ 电离能估算值

Table 2 Estimation of the ionization potential for some straight carbon chain halohydrocarbon molecules  $H(CH_2)_nX$

X	n	$E_p(X)$	$-q_x$	PEI	$I_{p_a}^a$	$I_{p_{est}}^b$
Cl	10	13.00	0.2653	1.2527	10.69	10.76
	20	13.00	0.2678	1.2657	10.64	10.74
Br	10	11.90	0.2169	1.2527	10.03	10.09
	20	11.90	0.2183	1.2657	9.98	10.07
I	10	10.50	0.1310	1.2527	9.15	9.18
	20	10.50	0.1321	1.2657	9.12	9.12

a. Estimated by method of Ref.[7]; b. Estimated by method of this paper.

本文方法表达了各种卤代烷(包括非直链烷基的卤代烷)的电离能变化的共同规律,各参数物理意义比较明确,计算结果与实验(文献)值符合得较好,因而可以作为量子化学方法计算卤代烷第一电离能的一种补充。

## 参 考 文 献

- [1] Mo Fengkui (莫凤奎), Wang Zhizhong (王志中), Jiang Yuansheng (江元生). *Acta Chimica Sinica* (化学学报), 1983, **41**: 302
- [2] Gupta S P. *Chem. Rev.*, 1991, **91**: 1109
- [3] Jiang Mingqian (蒋明谦). *Science in China B* (中国科学 B), 1977, **6**: 547
- [4] Xu Guangxian (徐光宪), Li Lemin (黎乐民). *Science in China B* (中国科学 B), 1980, **3**: 136
- [5] Liu Fengling (刘奉岭), Shi Mingli (石明理), Ning Shiguang (宁世光). *Chem. J. Chin. Univ.* (高等学校化学学报), 1994, **15**: 57
- [6] Cao Chenzhong (曹晨忠). *Science in China B* (中国科学 B), 1995, **25**: 793
- [7] Liu Yajun (刘亚军), Zheng Shijun (郑世钧). *Acta Chimica Sinica* (化学学报), 1998, **56**: 223
- [8] Cao Chenzhong (曹晨忠). *Chem. Bull.* (化学通报), 1995, **10**: 48
- [9] Parr R G, Pearson R G. *J. Am. Chem. Soc.*, 1983, **105**: 7512
- [10] Weast R C, *Handbook of Chemistry and Physics*, Ed, 70th, CRC Press, Inc. Boca Raton, Florida, 1989-1990
- [11] Bratsch S G. *J. Chem. Educ.*, 1984, **61**: 588
- [12] Yang Zhongzhi (杨忠志), Shen Erzhong (沈尔忠). *Science in China B* (中国科学 B), 1995, **25**: 1233

## Study on the Change Rule of the First Ionization Potential for Halohydrocarbon\*

Cao Chenzhong\*\* Zeng Rongjin Liu Shengli

(Department of Chemistry, Xiangtan Normal University, Xiangtan 411201)

**Abstract** It can be expressed as following equation for the change rule of the first ionization potential ( $I_p$ ) of halohydrocarbon RX:

$$I_p(\text{eV}) = 3.3380 + 0.7344E_p(X) + 2.7424[(1/a_x)q_x] - 1.4302PEI$$

where  $E_p(X)$  and  $a_x$  are the ionization potential of outermost P electron and atomic polarizability for halogen atom respectively,  $q_x$  is the partial charge on halogen atom X in halohydrocarbon molecule RX, and PEI is the polarizability effect index of alkyl group in the molecule RX. The result shown there were good agreement between the ionization potential values estimated by above expression and the experimental values for the investigated halohydrocarbon.

**Key words** Halohydrocarbon, Ionization potential, Change rule, Polarizability effect index (PEI)

\* The project was supported by "organic chemistry" emphasis subject foundation of Hunan Province.

\*\* To whom correspondence should be addressed.