

1003 - 7713/2000/05 - 0533 - 06

# Cl + F<sub>2</sub> → ClF + F 和 F + ClF' → ClF + F' 反应机理的密度泛函理论研究\*

王遵尧<sup>a, b</sup>, 肖鹤鸣<sup>a\* \*</sup>, 贡雪东<sup>a</sup>, 姬广富<sup>a</sup>

(a. 南京理工大学化学系, 南京 210094)

(b. 盐城工学院化工系, 盐城 220003)

摘要: 用密度泛函理论(DFT)B3LYP方法, 在6-311G\*基组下, 计算研究了反应Cl + F<sub>2</sub> → ClF + F和对称反应F + ClF' → ClF + F'的机理。求得前者的过渡态为三角形, 活化能为15.57 kJ·mol<sup>-1</sup> 后者的过渡态为线形和三角形, 活化能分别为11.52和196.25 kJ·mol<sup>-1</sup>。结果均经过振动分析和IRC计算验证。

关键词: DFT方法; 卤素; 氟; 氯; 过渡态

中图分类号: O643.12 文献标识码: A

## 1 前言

卤素之间以及卤素与卤化氢之间的反应在化学化工中很重要, 前人曾通过量子化学计算揭示卤素原子与卤化氢反应机理<sup>[1-6]</sup>。但在这些文献中都是仅报道了线形的三中心过渡态, 在研究方法上均未使用密度泛函理论(DFT)<sup>[7, 8]</sup>。因DFT考虑了电子相关作用, 计算精度较高, 相对于同基组的ab initio计算耗费机时较少, 尤其是其中B3LYP方法<sup>[9, 10]</sup>, 在使用于静态和动态计算研究中被证明很为成功<sup>[11-14]</sup>。我们曾用B3LYP方法计算研究反应F<sub>2</sub> + 2HCl → 2HF + Cl<sub>2</sub>, 除求得线形过渡态外, 还求得三角形和四边形过渡态<sup>[15]</sup>。本文用DFT-B3LYP方法, 较细致地计算研究了题称反应, 取得了一些新的结果。

## 2 计算方法

采用Gauss94<sup>[16]</sup>程序中DFT-B3LYP方法, 取6-311G\*<sup>[17]</sup>基组, 用本征值跟踪法(ef)<sup>[18]</sup>, 首先计算题称反应的原子在不同位置(键角)下进攻分子的反应驻点, 求得驻点能垒与键角关系曲线, 然后再以曲线上能量极小点的构型为初始构型, 通过全优化求得各种可能的过渡态。振动频率计算表明, 优化所得各反应络合物和产物络合物均为势能面上的能量极小点, 无虚振动, 各过渡态仅有唯一虚频, 证明确为过渡态, 根据各原子的虚振动方式确定了各过渡态与两个标题反应的对应关系, 并计算了各过渡态对应的内禀反应坐标<sup>[19]</sup>(IRC)曲线加以验证。反应的能垒(理论计算活化能)E<sub>a</sub>由下式求得:

$$E_a = E_a^0 + (E_v)_{TS} - (E_v)_R$$

\* 江苏省教委自然科学基金资助课题(JW99036)。

\* \* 通讯联系人, E-mail: xiao@mail.njust.edu.cn

收稿日期: 1999-12-28; 修回日期: 2000-06-29。

其中,  $E_a^0$  是未经校正的能垒 ( $E_v$ )<sub>TS</sub>和 ( $E_v$ )<sub>R</sub> 分别为过渡态和反应物的零点振动能。

### 3 结果和讨论

#### 3.1 原子进攻角度与反应能垒的关系

对于反应  $Cl + F_2 \rightarrow ClF + F$  因 Cl 原子可从各个方向进攻  $F_2$  分子, 故可能形成不同形状的过渡态。类似地, 对于对称反应  $F + ClF' \rightarrow ClF + F'$ , F 原子也可沿不同角度进攻 ClF 分子, 形成不同的过渡态。这两个反应的过渡态都是由 2 个 F 原子和 1 个 Cl 原子组成。为此, 我们以  $\theta$  ( $\angle Cl(1)F(2)F(3)$ ) 为变量 (参见图 1), 在  $0^\circ \sim 180^\circ$  范围内, 取步长为  $5^\circ$ , 采用本征值跟踪法计算求得不同键角 ( $\theta$ ) 下反应驻点的相对总能量 ( $E$ ), 得  $E\theta$  关系曲线示于图 2。

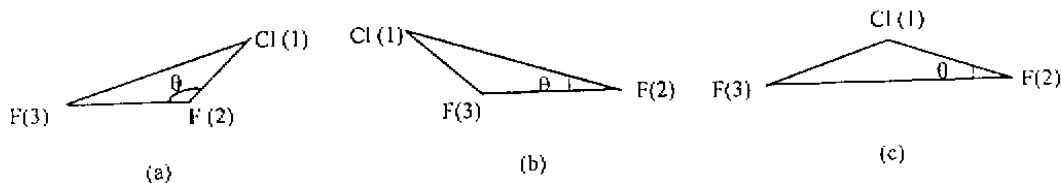


图 1 原子进攻分子的几种位置

Fig.1 Several possible positions that atom attacks to molecular

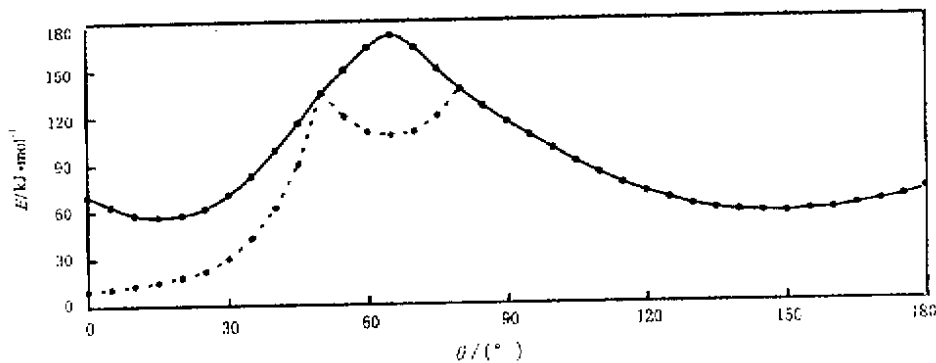


图 2 驻点相对总能量 ( $E$ ) 与  $\angle ClF\theta$  关系图

实线对应  $Cl + F_2 \rightarrow ClF + F$ , 虚线对应  $F + ClF' \rightarrow ClF + F'$

Fig.2 The correlation between the total energy ( $E$ ) and  $\angle ClF\theta$

The bold line correspond to  $Cl + F_2 \rightarrow ClF + F$  and the dotted line to  $F + ClF' \rightarrow ClF + F'$

由图 2 可见, 当  $\theta$  在  $0^\circ \sim 80^\circ$  时, 我们优化所得鞍点有二种结果: 若初始输入值  $F(2)F(3)$  间距小于  $Cl(1)F(2)$  间距 (见图 1b), 则得实线; 若初始输入值  $F(2)F(3)$  间距大于  $Cl(1)F(2)$  间距 (见图 1c), 则得虚线。仔细考察图 1 和图 2 可见, 实线是反应  $Cl + F_2 \rightarrow ClF + F$  的  $E\theta$  关系曲线, 当  $\theta$  约为  $15^\circ$  和  $150^\circ$  时有 2 个能量极小点, 实际对应于同一种构型, 只是原子编号不同 (见图 1 中 a 和 b); 虚线是对称反应  $F + ClF' \rightarrow ClF + F'$  的  $E\theta$  关系曲线, 在  $\theta$  约为  $0^\circ$  和  $65^\circ$  处有 2 个能量极小点。

### 3.2 题称反应的过渡态

以  $E\theta$  曲线上的 4 个能量极小点的构型为初始构型,采用本征值跟踪法(ef)作全优化计算,获得与  $\theta$  约为  $15^\circ$  (或  $150^\circ$ )、 $65^\circ$  和  $0^\circ$  相对应的 3 个过渡态 TS(A)、TS(B) 和 TS(C),其几何和电子结构参数见图 3,反应活化能计算结果见表 1。

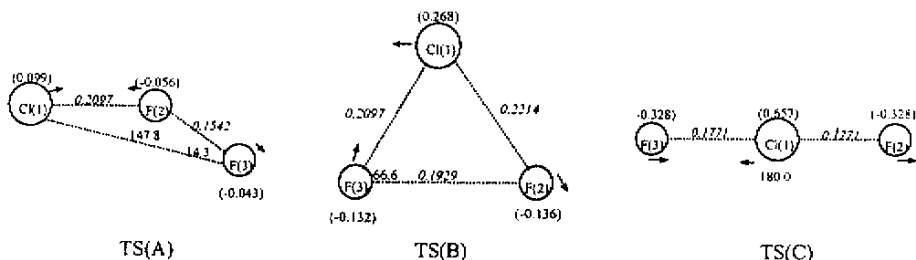


图 3 题称反应可能的过渡态

括号内为原子上净电荷 (e),斜体为两原子间距离 (nm),正体为键角 ( $^\circ$ ), 箭头代表原子的虚振动方向

Fig.3 The transition states of the titled reactions

Those in parentheses are atomic charges, distances are shown in italics and angles in normal fonts. The arrow indicate the vibrations of imaginary frequency

表 1 反应能垒(理论计算活化能)  $Ea^\circ$  和  $Ea$  ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )

Table 1 The reaction barriers( calculated activation energy  $\Delta$   $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )

Basic reaction	Transition state	$Ea^\circ$	$(E_v)_{\text{TS}}$	$(E_v)_{\text{R}}$	$Ea$
$\text{Cl} + \text{F}_2 \rightarrow \text{ClF} + \text{F}$	TS(A)	18.64	3.53	6.60	15.57
$\text{F} + \text{ClF}' \rightarrow \text{ClF} + \text{F}'$	TS(B)	198.56	5.01	7.32	196.25
	TS(D)	13.86	4.98	7.32	11.52

对 3 个过渡态进行振动分析,所得唯一虚振动模式示于图 3;从图 3 可见,在 TS(A)中, Cl(1) 和 F(2) 相向振动、彼此接近形成 ClF, F(3) 远离 F(2) 形成 F 原子,说明 TS(A) 是反应  $\text{Cl} + \text{F}_2 \rightarrow \text{ClF} + \text{F}$  的过渡态。在 TS(B) 和 TS(C) 中, Cl(1) 和 F(3) 相向振动、彼此接近形成 ClF, F(2) 远离 Cl(1) 形成 F 原子,说明它们都是对称反应  $\text{F} + \text{ClF}' \rightarrow \text{ClF} + \text{F}'$  的过渡态,经 TS(C) 的能垒 ( $11.52 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) 小于经 TS(B) 的能垒 ( $196.25 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ),说明对称反应  $\text{F} + \text{ClF}' \rightarrow \text{ClF} + \text{F}'$  将经过渡态 TS(C) 而完成。

### 3.3 各过渡态对应的 IRC 曲线

为进一步验证虚振动分析的结论,我们计算制作了对应于 3 个过渡态的 IRC 曲线,见图 4 中 I、II 和 III。每个 IRC 曲线的能量极大值处于  $R_x = \alpha$  (对应于过渡态)。图 4(I) 是反应  $\text{Cl} + \text{F}_2 \rightarrow \text{ClF} + \text{F}$  对应于过渡态 TS(A) 的 IRC 曲线,表 2 列出了其  $R_x$  为不同数值时的几何构型和总能量、反应络合物和产物络合物的几何构型和总能量。从表 2 可见,  $R_x = 0$  与 TS(A) 相对应,  $R_x = -6$  和  $6$  分别与反应  $\text{Cl} + \text{F}_2 \rightarrow \text{ClF} + \text{F}$  的反应络合物和产物络合物相接近,取二构型为初始值进行全优化计算获得反应络合物和产物络合物。这证明 TS(A) 确是反应  $\text{Cl} + \text{F}_2 \rightarrow \text{ClF} + \text{F}$

的过渡态,与振动分析结果相一致。

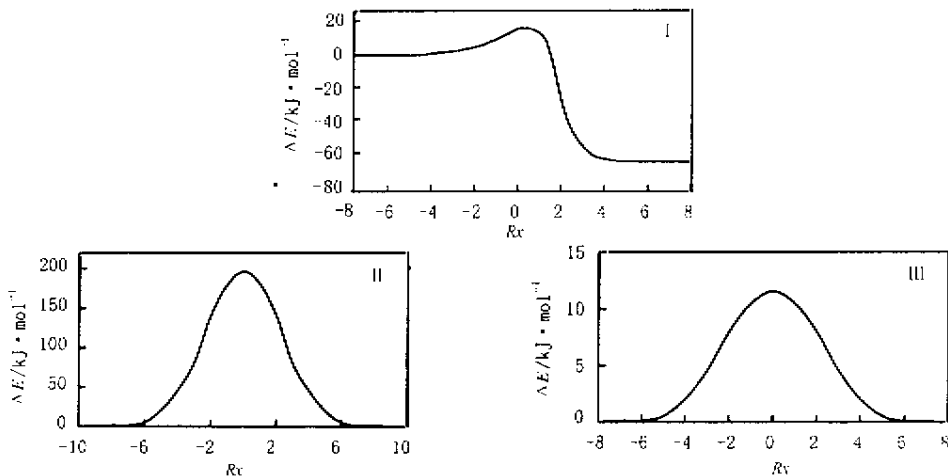


图 4 各过渡态的内禀反应坐标(IRC)曲线

I. TS(A) Cl + F<sub>2</sub> → ClF + F, II. TS(B) F + ClF' → ClF + F', III. TS(C) F + ClF' → ClF + F'

Fig.4 The IRC curves of several transition states

表 2 与图 4(I)对应的反应体系及反应 Cl + F<sub>2</sub> → ClF + F 的反应物和产物的构型和总能量

Table 2 The geometries and total energies in the IRC curves of Fig.4(I) and the reactants and products for the reaction Cl + F<sub>2</sub> → ClF + F

Geometry energy	Reactant	R <sub>x</sub>							Product
		-6	-4	-2	0	2	4	6	
r <sub>12</sub> /nm	0.2967	0.2672	0.2675	0.2399	0.2097	0.1802	0.1681	0.1678	0.1670
r <sub>23</sub> /nm	0.1409	0.1412	0.1413	0.1424	0.1542	0.1847	0.2142	0.2148	0.2152
α <sub>123</sub> (°)	106	128	134	142	148	148	141	137	122
ΔE/kJmol <sup>-1</sup>	0.0	0.41	1.57	6.83	18.64	-43.05	-70.88	-71.43	-71.55

For the atomic number refer to Fig.3(A)

对称反应 F + ClF' → ClF + F' 的反应物络合物和产物络合物相同,都是(F...ClF)。与TS(B)和TS(C)对应的IRC曲线(图4中II和III)左右对称,两侧相对应位置的构型相同,R<sub>x</sub> = -8和8对应的二个构型都与络合物(F...ClF)接近,以此二个构型为初始值进行全优化计算获得络合物(F...ClF),说明TS(B)和TS(C)是对称反应 F + ClF' → ClF + F' 的过渡态,也进一步验证了振动分析的结论。

总之,对于反应 Cl + F<sub>2</sub> → ClF + F, Cl 原子进攻 F<sub>2</sub> 分子生成 ∠ClFF 为 147.8° 的过渡态,反应所需的活化能为 15.57 kJ·mol<sup>-1</sup>; Cl 原子以其它角度进攻 F<sub>2</sub> 分子时反应能垒都比此值高。对于对称反应 F + ClF' → ClF + F', 取决于 F 原子进攻 ClF 分子的角度不同,可生成线形和三角形两个过渡态,需克服的活化能分别为 11.52 和 196.25 kJ·mol<sup>-1</sup>。

## 参 考 文 献

- [ 1 ] Garrett B C , Abusalbi N , Koun D J. *J. Chem. Phys.* , 1985 , **83** : 2252
- [ 2 ] Last I , Baer M. *J. Chem. Phys.* , 1984 , **80** : 3246
- [ 3 ] Tamagake K , Setser D W , Sung J P. *J. Chem. Phys.* , 1980 , **73** : 2203
- [ 4 ] Cohen M J , Willetts A , Handy N C. *Chem. Phys. Lett.* , 1994 , **223** : 459
- [ 5 ] Wei J , Meng Q , Su T. *J. Chem. Phys.* , 1995 , **102** : 6675
- [ 6 ] Yasushi O , Ohgi T , Osamu K. *Theochem* , 1998 , **429** : 187
- [ 7 ] Hohenberg P , Kohn W. *Phys. Rev. B.* , 1964 , **136** : 864
- [ 8 ] Kohn W , Sham L J. *Phys. Rev. A* , 1965 , **140** : 1133
- [ 9 ] Becke A D. *J. Chem. Phys.* , 1992 , **97** : 9173
- [ 10 ] Lee C , Yang W , Parr R G. *Phys. Rev. B* , 1988 , **37** : 785
- [ 11 ] Li Jinshar( 李金山 ) , Xiao Heming( 肖鹤鸣 ) , Dong Haishan( 董海山 ). *Chin. J. Chem. Phys.* ( 化学物理学报 ) , 2000 , **13** : 55
- [ 12 ] Gong Xuedong( 贡雪东 ) , Xiao Heming( 肖鹤鸣 ). *Chem. J. Chin. Univ.* ( 高等学校化学学报 ) , 1999 , **20** : 918
- [ 13 ] Chen Zhaoxu , Xiao Heming , Song Wenyu. *Theochem* , 1999 , **460** : 167
- [ 14 ] Xiao Heming( 肖鹤鸣 ) , Chen Zhaoxu( 陈兆旭 ). *Acta Chimica Sinica*( 化学学报 ) , 1999 , **57** : 1206
- [ 15 ] Wang Zunyao( 王遵尧 ) , Xiao Heming( 肖鹤鸣 ) , Chen Zhaoxu( 陈兆旭 ). *Acta Chimica Sinica*( 化学学报 ) , 2000 , **58** : 267
- [ 16 ] Revision E I , Frisch M J , Trucks G W. Schlegel H B , *et al.*. Gaussian 94 , Gaussian , Inc. , Pittsburgh PA , 1995
- [ 17 ] Hahre W J , Radom L , Schleyer P V R , Pople J A. *Ab initio molecular orbital theory* , Wiley , New York , 1986
- [ 18 ] Simons J , Jorgensen P , Taylor H , Ozment J. *J. Phys. Chem.* , 1983 , **87** : 2745
- [ 19 ] Bannerjee A , Adams N , Simons J , Shepard R. *J. Phys. Chem.* , 1985 , **89** : 52
- [ 20 ] Cerjan C J , Miller W H. *J. Chem. Phys.* , 1981 , **75** : 2800
- [ 21 ] Gonzalez C , Schlegel H B. *J. Chem. Phys.* , 1989 , **90** : 2154
- [ 22 ] Gonzalez C , Schlegel H B. *J. Phys. Chem.* , 1990 , **94** : 5523

# A Study on the Mechanism of the Reaction $\text{Cl} + \text{F}_2 \rightarrow \text{ClF} + \text{F}$ and $\text{F} + \text{ClF}' \rightarrow \text{ClF} + \text{F}'$ with Density Functional Theory ( DFT )\*

Wang Zunyao<sup>a, b</sup>, Xiao Heming<sup>a\* \*</sup> , Gong Xuedong<sup>a</sup>, Ji Guangfu<sup>a</sup>

( a. Department of Chemistry, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094 )

( b. Department of Chemical Engineering, Yancheng Institute of Technology, Yancheng 224003 )

**Abstract** The mechanism of the reactions  $\text{Cl} + \text{F}_2 \rightarrow \text{ClF} + \text{F}$  and  $\text{F} + \text{ClF}' \rightarrow \text{ClF} + \text{F}'$  were investigated by density functional theory ( DFT ) at B3LYP/6-311G\* level. The transition state of the former reaction is a triangle and its activation energy  $15.57 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . The latter one is linear and triangle and their activation energy is  $11.52$  and  $196.25 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , respectively. All the results are verified by vibrational analysis and IRC calculations.

**Key words** DFT method, Halogen, Fluorine, Chlorine, Transitionstate

\* Project supported by the Natural Science Foundation of Education Committee of Jiangsu province ( JW99036 ).

\* \* To whom correspondence should be addressed.