

反应($\text{Cl} + \text{HBr} \rightarrow \text{HCl} + \text{Br}$ 和 $\text{Cl} + \text{HBr} \rightarrow \text{BrCl} + \text{H}$) 机理和速率的密度泛函理论研究*

王遵尧^{a,b}, 肖鹤鸣^{a**}

(a. 南京理工大学化学系, 南京 210094; b. 盐城工学院化学系, 盐城 224003)

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 $\text{Cl} + \text{HBr} \rightarrow \text{HCl} + \text{Br}$ 和 $\text{Cl} + \text{HBr} \rightarrow \text{BrCl} + \text{H}$ 的机理,求得的各过渡态均通过振动分析加以确认。运用求得得反应活化能,以及不同温度下过渡态和反应络合物的配分函数,借助绝对反应速率理论求得50-1500 K的反应速率常数。

关键词: DFT方法; 卤素; 过渡态; 反应速率
中图分类号: O643.12 **文献标识码:** A

1 前言

气相中卤素和卤化氢之间以及卤素与卤素之间的置换反应都是化学化工中应用很广泛的基本反应。早期已有氯气置换溴化氢的实验报道^[1,2]。其后对标题反应的理论计算不断,用多种方法求得反应的过渡态^[3-8]。但所有这些文献都是仅报道了线形的三中心过渡态,而缺少非线形过渡态的研究报道,所用方法均未涉及近期很热门的密度泛函理论(DFT)^[9,10]。

因DFT方法较充分地考虑了电子相关作用,且在相同基组下比*ab initio*节省机时,故近期被成功地用于许多学科和领域。笔者曾用DFT中19种方法系统地计算了卤素和卤化物分子,将计算所得键长、热容和焓等与实验值比较,发现其中B3LYP^[11,12]较为适用;以B3LYP方法计算研究反应 $\text{F}_2 + 2\text{HCl} \rightarrow 2\text{HF} + \text{Cl}_2$ ^[13]的机理,除求得线形过渡态外,还求得了三角形和四边形过渡态;计算研究了反应 $\text{Cl} + \text{F}_2 \rightarrow \text{ClF} + \text{F}$ 和对称反应 $\text{F} + \text{ClF}' \rightarrow \text{ClF} + \text{F}'$ 的机理^[14]。本文报道以DFT-B3LYP方法,求得标题反应的过渡态和活化能,还基于统计热力学和绝对反应速率理论求得不同温度下的速率常数。结果表明,常温下实际上只有 $\text{Cl} + \text{HBr} \rightarrow \text{HCl} + \text{Br}$ 反应较快地进行,而反应 $\text{Cl} + \text{HBr} \rightarrow \text{BrCl} + \text{H}$ 仅在高温下才会发生。

2 计算方法

对标题反应,考虑到Cl原子可从各个不同方向进攻HBr分子,故以Gaussian98程序^[15]中DFT-B3LYP法,取6-311G**基组^[16],采用本征值跟踪法(ef)^[17-19],先求出Cl原子在不同进攻角度下的反应驻点,得到驻点能垒与键角关系曲线,再以该关系曲线上能量极小点的构型为初始构型,通过全优化求得过渡态。对各过渡态进行振动频率计算,从有且仅有一个虚频验

* 江苏省教委自然科学基金资助项目(JW99036)。

** 通讯联系人, Email: xiao@mail.njust.edu.cn

收稿日期: 2000-07-07; 修回日期: 2001-03-20。

证过渡态,并根据虚振动方向确定过渡态与二标题反应的对应关系。优化所得反应络合物 $\text{Cl} \cdots \text{HBr}$ 是对应势能面上的能量极小点,无虚频。反应的能垒即理论计算活化能 E_a 由下式求得:

$$E_a = E_a^\circ + (E\nu)_{\text{TS}} - (E\nu)_{\text{R}} \quad (1)$$

式中, E_a° 是未经校正的能垒; $(E\nu)_{\text{TS}}$ 和 $(E\nu)_{\text{R}}$ 分别为过渡态零点振动能和反应物的零点振动能。根据统计热力学和绝对反应速率理论,对不同温度下的反应速率常数,按下式^[20]进行计算:

$$k = \lambda \frac{k_B T}{h} \frac{Q^\ddagger}{Q_{\text{R}}} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (2)$$

式中, λ 是考虑量子效应引入的校正因子(对一般反应, $\lambda = 1$); k_B 和 h 分别为玻尔兹曼常数和普朗克常数; Q^\ddagger 和 Q_{R} 为过渡态和反应络合物的配分函数; R 为通用气体常数; T 为反应温度。全部计算均在 Pentium III 450 微机上完成。

3 结果和讨论

3.1 Cl 进攻角度与反应能垒的关系

参见图 1,以 $\theta[\angle \text{Cl}(1)\text{H}(2)\text{Br}(3)]$ 为变量,在 $0^\circ \sim 180^\circ$ 内,取步长为 5° ,采用本征值跟踪法(ef)求得不同键角(θ)下反应驻点的总能量与反应络合物的总能量之差(ΔE),作 $\Delta E \sim \theta$ 关系曲线示于图 2。由图 2 可见,当 θ 在 180° 、 130° 、 50° 和 10° 附近有 4 个能量极小点。

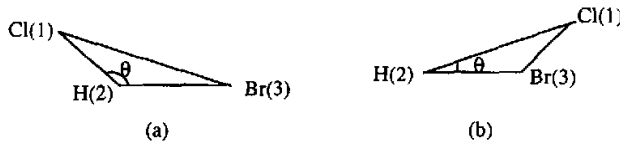


图 1 Cl 原子进攻 HBr 的位置

Fig. 1 Several possible positions where atom Cl attacks to HBr

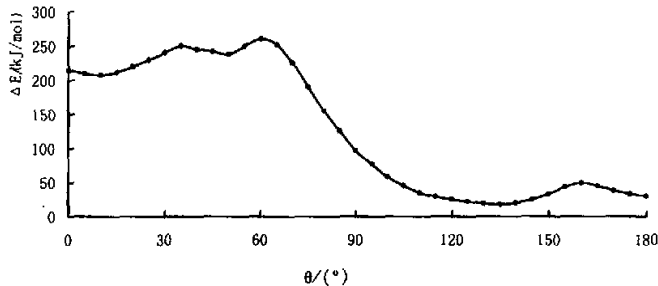


图 2 驻点相对总能量(ΔE)与 $\angle \text{ClHBr}(\theta)$ 的关系曲线

Fig. 2 The correlation between relative total energy (ΔE) and $\angle \text{ClHBr}(\theta)$

3.2 各种过渡态的振动分析结果

以 $\Delta E \sim \theta$ 曲线上的 4 个能量极小点所对应的构型为初始构型,采用本征值跟踪法(ef)全

优化计算,求得与 θ 为 130° 、 50° 和 10° 相对应的题称反应的 3 个过渡态 TS(A)、TS(B) 和 TS(C),其几何构型和电子结构参数见图 3,反应活化能计算结果见表 1。以 θ 为 180° 作为初始构型进行几何全优化计算没有得到过渡态。同时优化计算了反应 $\text{Cl} + \text{HBr} \rightarrow \text{HCl} + \text{Br}$ 和 $\text{Cl} + \text{HBr} \rightarrow \text{BrCl} + \text{H}$ 的反应络合物 R(A) 和 R(B),产物络合物 P(A) 和 P(B) 的构型见图 3。

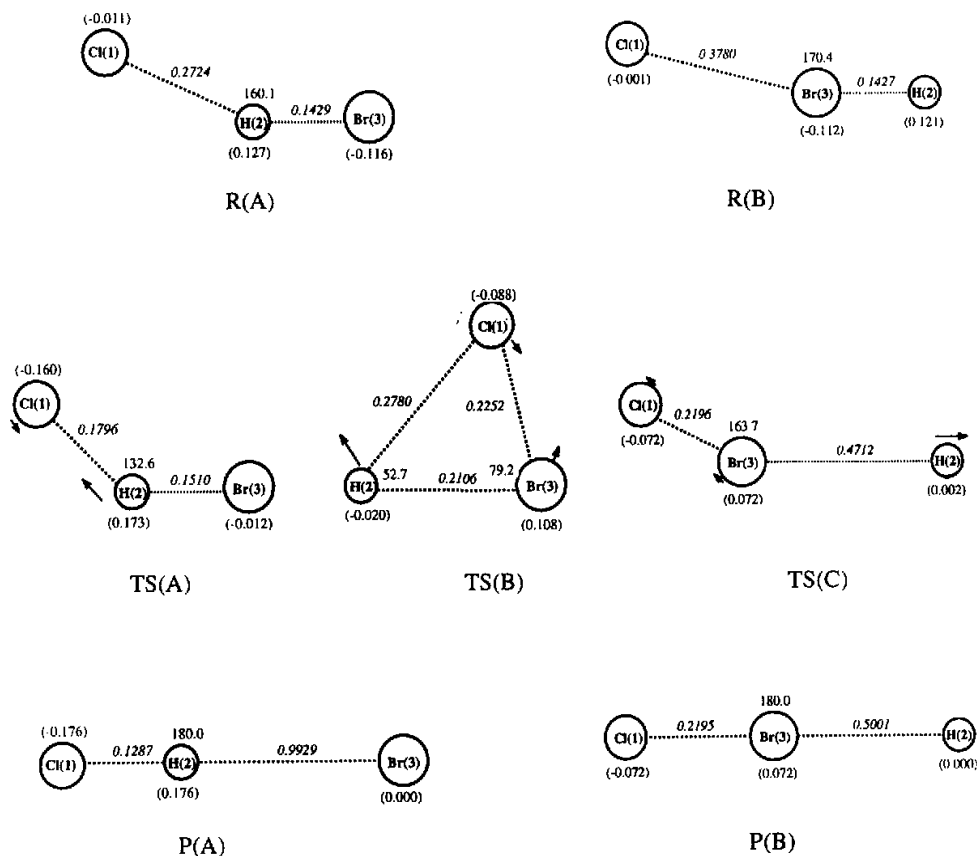


图3 标题反应的反应络合物、过渡态和产物络合物
括号内为原子上净电荷(e),斜体为两原子间距离(nm),
正体为键角(°),箭号代表原子的虚振动方向。

Fig. 3 The reaction complexes, production complexes and transition states of the titled reactions
Those in parentheses are atomic charges, distances are shown in italics and angles
in normal fonts. The arrows indicate the vibration of imaginary frequency.

表1 反应活化能计算结果

Table 1 The calculated results of reaction barriers

| Transition state | TS(A) | TS(B) | TS(C) |
|------------------|-------|--------|--------|
| E_a /(kJ/mol) | 20.62 | 218.66 | 194.50 |

从图3各过渡态的虚振动模式看,在TS(A)中,Cl(1)和H(2)相向振动、彼此接近形成HCl,Br(3)远离H(2)形成Br原子。可见TS(A)是反应 $\text{Cl} + \text{HBr} \rightarrow \text{HCl} + \text{Br}$ 的过渡态,即经 $\text{R(A)} \rightarrow \text{TS(A)} \rightarrow \text{P(A)}$ 完成反应。在TS(B)和TS(C)中,Cl(1)和Br(3)相向振动、彼此接近形成BrCl,H(2)远离Br(3)形成H原子,可见TS(B)和TS(C)是反应 $\text{Cl} + \text{HBr} \rightarrow \text{BrCl} + \text{H}$ 的过渡态,即经 $\text{R(B)} \rightarrow \text{TS(B)} \rightarrow \text{P(B)}$ 和 $\text{R(B)} \rightarrow \text{TS(C)} \rightarrow \text{P(B)}$ 完成反应。

3.3 反应速率常数 k

基于振动分析结果,经统计热力学计算,求得反应络合物R(A)、R(B)和3种过渡态在不同温度下的配分函数(见表2)。再由式(2),代入活化能数据,求得不同温度下两个标题反应与各过渡态对应的反应速率常数 k (见表3)。表3中同时列出反应 $\text{Cl} + \text{HBr} \rightarrow \text{HCl} + \text{Br}$ 的实测 k 值^[21],以及ICVT和STST方法的拟合计算 k 值^[6,7]。通过比较可见,拟合值与实测值在各温度下的变化较小;而本法计算的反应 $\text{Cl} + \text{HBr} \rightarrow \text{HCl} + \text{Br}$ 对应于TS(A)的 k 值随温度增高而明显增大,如温度从300 K提高到1000 K, k 值约提高100倍,符合通常化学反应速率随温度升高而增快的一般规律。本文在300K时的计算 k 值($6.92 \times 10^9 \text{ L/mol} \cdot \text{s}^{-1}$)与实测值($7.59 \times 10^9 \text{ L/mol} \cdot \text{s}^{-1}$)接近;在高温时实测 k 值可能偏低。

对于反应 $\text{Cl} + \text{HBr} \rightarrow \text{BrCl} + \text{H}$,经TS(B)完成所需活化能(218.66 kJ/mol)比经TS(C)的活化能(194.50 kJ/mol)略大;但二者在常温下均难以发生,其速率常数很小;如在300 K时, k 值分别仅为 1.86×10^{-24} 和 $3.58 \times 10^{-19} \text{ L/mol} \cdot \text{s}^{-1}$;但在1000 K时二者分别为 1.63×10^4 和 $2.95 \times 10^4 \text{ L/mol} \cdot \text{s}^{-1}$ 。这表明仅在高温下才会发生 $\text{Cl} + \text{HBr} \rightarrow \text{BrCl} + \text{H}$ 反应。

表2 Cl与HBr反应的反应络合物及3种过渡态的配分函数^a

Table 2 Partition functions of reaction complexes and three transition states^a

| T/K | $Q_{\text{RA}}(\text{complex})$ | $Q^*[\text{TS(A)}]$ | $Q_{\text{RB}}(\text{complex})$ | $Q^*[\text{TS(B)}]$ | $Q^*[\text{TS(C)}]$ |
|--------------|---------------------------------|---------------------|---------------------------------|---------------------|---------------------|
| 50 | 0.3285(-9) | 0.4152(-2) | 0.3334(-7) | 0.4063(4) | 0.2593(7) |
| 100 | 0.1426(2) | 0.3432(5) | 0.1375(3) | 0.3983(8) | 0.1715(10) |
| 200 | 0.1730(8) | 0.5045(9) | 0.4972(8) | 0.1713(11) | 0.2599(12) |
| 300 | 0.4891(10) | 0.2904(11) | 0.8468(10) | 0.2997(12) | 0.3579(13) |
| 400 | 0.1348(12) | 0.3364(12) | 0.1689(12) | 0.1974(13) | 0.2156(14) |
| 500 | 0.1329(13) | 0.1889(13) | 0.1311(13) | 0.8182(13) | 0.8501(14) |
| 600 | 0.7466(13) | 0.7102(13) | 0.6087(13) | 0.2528(14) | 0.2585(15) |
| 700 | 0.2959(14) | 0.2075(14) | 0.2057(14) | 0.6536(14) | 0.6590(15) |
| 800 | 0.9272(14) | 0.5109(14) | 0.5623(14) | 0.1480(15) | 0.1479(16) |
| 900 | 0.2457(15) | 0.1111(15) | 0.1321(15) | 0.3035(15) | 0.3013(16) |
| 1000 | 0.5744(15) | 0.2202(15) | 0.2776(15) | 0.5758(15) | 0.5689(16) |
| 1200 | 0.2396(16) | 0.7041(15) | 0.9633(15) | 0.1737(16) | 0.1707(17) |
| 1500 | 0.1302(17) | 0.2845(16) | 0.4180(16) | 0.6685(16) | 0.6534(17) |

a. The data in parentheses are exponential values, for example $0.3285(-9) = 0.3285 \times 10^{-9}$.

表3 Cl + HBr 反应速率常数 k 的计算值和实验测定值 ($L/mol \cdot s^{-1}$)^a
 Table 3 Calculated and experimental rate constants for reactions (Cl + HBr)^a

| T/K | Cl + HBr → HCl + Br | | | | Cl + HBr → BrCl + H | |
|------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|-----------|
| | TS(A) | Exp ^[21] | ICVT ^[6] | STST ^[7] | TS(B) | TS(C) |
| 50 | 3.22(-5) | | | 1.11(10) | ≈0.0 | ≈0.0 |
| 100 | 8.78(3) | | | 1.05(10) | ≈0.0 | ≈0.0 |
| 200 | 2.53(8) | 3.63(9) | 3.93(9) | 1.72(10) | ≈0.0 | ≈0.0 |
| 300 | 6.92(9) | 7.59(9) | 6.63(9) | 2.32(10) | 1.86(-24) | 3.58(-19) |
| 400 | 3.33(10) | | | | 2.71(-15) | 4.22(-11) |
| 500 | 8.43(10) | | | | 9.28(-10) | 3.23(-6) |
| 600 | 1.78(11) | 1.51(10) | 1.74(10) | 3.11(10) | 4.75(-6) | 6.20(-3) |
| 700 | 3.10(11) | | | | 2.22(-3) | 1.42 |
| 800 | 4.07(11) | | | | 2.30(-1) | 8.70(1) |
| 900 | 5.13(11) | | | | 8.77 | 2.25(2) |
| 1000 | 6.26(11) | 1.90(10) | 3.70(10) | 2.83(10) | 1.63(4) | 2.95(4) |
| 1200 | 8.62(11) | | | | 1.36(4) | 1.50(6) |
| 1500 | 1.11(12) | 2.19(10) | 6.87(10) | 2.19(10) | 1.21(6) | 8.25(7) |

a. The data in parentheses are exponential values, for example 0.3285(-19) = 0.3285 × 10⁻¹⁹.

参 考 文 献

- [1] GoldClinger P, Noyes R M, Wen W Y. *J. Am. Chem. Soc.*, 1969, **91**: 4003
- [2] Wen W Y, Noyes R M. *Int. J. Chem. Kinet.*, 1974, **6**: 29
- [3] Baer M. *J. Chem. Phys.*, 1975, **62**: 305
- [4] Last I, Baer M. *J. Chem. Phys.*, 1984, **80**: 3246
- [5] Garrett B C, Abusalbi N, Koun D J. *J. Chem. Phys.*, 1985, **83**: 2252
- [6] Bian Wensheng (边文生), Ju Guanzhi (居冠之), Den Conghao (邓从豪). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 1993, **16**: 496
- [7] Cohen M J, Willetts A, Handy N C. *Chem. Phys. Lett.*, 1994, **223**: 459
- [8] Wei J, Meng Q, Su T. *J. Chem. Phys.*, 1995, **102**: 6675
- [9] Hohenberg P, Kohn W. *Phys. Rev. B.*, 1964, **136**: 864
- [10] Kohn W, Sham L J. *Phys. Rev. A*, 1965, **140**: 1133
- [11] Becke A D. *J. Chem. Phys.*, 1992, **97**: 9173
- [12] Lee C, Yang W, Parr R G. *Phys. Rev. B*, 1988, **37**: 785
- [13] Zunyao Wang (王遵尧), Heming Xiao (肖鹤鸣), Zhaoxu Chen (陈兆旭). *Acta Chimica Sinica* (化学学报), 2000, **58**: 267
- [14] Wang Zunyao (王遵尧), Xiao Heming (肖鹤鸣), Gong Xuedong (贡雪东), Ji Guangfu (姬广富). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2000, **13**: 533
- [15] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. Gaussian 98, Revision A. 7, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998
- [16] Hahre W J, Radom L, Schleyer P V R, Pople J A. *Ab initio Molecular Orbital Theory*, Wiley: New York, 1986

- [17] Simons J, Jorgensen P, Taylor H, Ozment J. *J. Phys. Chem.*, 1983, **87**: 2745
[18] Bannerjee A, Adams N, Simons J, Shepard R. *J. Phys. Chem.*, 1985, **89**: 52
[19] Cerjan C J, Miller W H. *J. Chem. Phys.*, 1981, **75**: 2800
[20] Atkins P W. *Physical Chemistry*. Oxford: Oxford University Press, 1986
[21] Broida M, Persky A. *Chem. Phys.*, 1989, **133**: 405

**A Study on the Mechanism and Rate of the Reaction
(Cl + HBr → HCl + Br and Cl + HBr → BrCl + H)
with Density Functional Theory (DFT) ***

Wang Zunyao^{a,b}, Xiao Heming^{**}

(*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 $\text{Cl} + \text{HBr} \rightarrow \text{HCl} + \text{Br}$ and $\text{Cl} + \text{HBr} \rightarrow \text{BrCl} + \text{H}$ were investigated by density functional theory (DFT) at B3LYP/6-311G** level. All the transition states of reactions are validated by vibrational analysis. The rate constants of reaction from 50 to 1500K were obtained by means of absolutely reaction rate theory using the acquired reaction activate energies and the partition functions of transition state and reactant complex in different temperatures.

Key words DFT method, Halogen, Transition state, Reaction rate

B

* Project supported by the Natural Science Foundation of Education Committee of Jiangsu Province.

** To whom correspondence should be addressed, Email: xiao@mail.njust.edu.cn