F + Cl₂ → ClF + Cl 和 Cl'F + Cl → Cl' + ClF 的反应机理*王遵尧^{1,2} 肖鹤鸣¹ 李金山¹⁽¹⁾ 南京理工大学化学系, 南京 210094; ⁽²⁾ 盐城工学院化工系, 盐城 224003

摘要 用密度泛函理论(DFT)B3LYP方法, 取6-311G*基组, 计算研究了F + Cl₂ → ClF + Cl的反应机理. 求得1个线形和2个三角形过渡态, 反应能垒分别为1.24、46.37和105.09 kJ·mol⁻¹; 同时发现F以∠FCICl为10~20°(或120~160°)进攻Cl₂时, 反应无能垒. 此外, 求得对称反应Cl'F + Cl → Cl' + ClF的能垒为40.57 kJ·mol⁻¹的1个过渡态.

关键词: 卤素, 氟, 氯, 密度泛函理论, 过渡态, 反应机理

卤素之间的反应是化学中的基本反应, 生成的卤素间化合物所表现出的各种性质引起人们的广泛兴趣. 借助量子化学计算, 有人揭示了卤素原子与卤化氢之间的反应机理^[1-4]. 近期有人以MP4/6-31G*水平研究反应F⁻ + HCl → HF + Cl⁻, 求得势能函数, 并以Monte-Carlo投影法估算了不同温度下的反应速度常数^[5]; 以*ab initio*方法取MIDI-4*基组, 通过计算反应位能面, 研究了X₂Y⁻(X, Y = Cl, Br, 和I)离子的结构和稳定性^[6]. 但他们都仅报导了线形的三中心过渡态, 在研究方法中也均未使用密度泛函理论(DFT)^[7,8]. DFT考虑了电子相关作用, 计算精度较高, 耗费机时较少. 尤其是其中B3LYP方法^[9,10], 在用于静态和动态计算研究时, 被证明很为成功^[11-13], 包括用于计算研究反应F₂ + 2HCl → 2HF + Cl₂, 除求得线形过渡态外, 还求得三角形和四边形过渡态^[14]. 本文用DFT-B3LYP方法, 较细致地计算研究了标题反应, 取得了一些很有趣的新结果.

1 计算方法

采用Gaussian94^[15]程序中DFT-B3LYP方法, 取6-311G*^[16]基组, 首先计算标题反应在不同键角下的反应驻点, 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; 而各过渡态有且仅有一个虚频, 证明确为过渡态. 各反应的能垒(理论计算活化能)*E_a*由下式求得:

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

其中*E_a*⁰是未经校正的能垒, (*E_v*)_{TS}和(*E_v*)_R分别为过渡态和反应物的零点振动能.

2 结果和讨论

2.1 原子进攻角度与反应能垒的关系

对于反应F + Cl₂ → ClF + Cl, 因F可从各个角度进攻Cl₂, 形成不同的过渡态, 故需设计F的不同进攻路线加以计算, 并对各可能反应能垒进行比较研究. 同样, 对称反应Cl'F + Cl → Cl' + ClF, Cl可从各个角度进攻Cl'F, 形成不同的过渡态. 这两个反应的过渡态都是由1个F和2个Cl组成. 为此, 我们以θ[∠F(1)Cl(2)Cl(3)]为变量(参见图1), 在0°~180°范围内, 取步长为5°, 采用本征值跟踪法(ef)^[17-19]求得不同键角(θ)下反应驻点(二级鞍点)的相对总能量(*E*), 所得*E*~θ曲线示于图2. 以θ=110°为例, 在输入初始构型时, 参照文献

图 1 F 进攻 Cl₂ 的几种位置Fig. 1 Several possible positions for F attacking Cl₂ 图 2 驻点相对总能量(E)与 θ ($\angle \text{FCICl}$)关系图Fig. 2 The correlation between the total energy (E) and θ ($\angle \text{FCICl}$)

The bold line corresponds to $\text{F} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{ClF} + \text{Cl}$, and the dotted line to $\text{Cl}'\text{F} + \text{Cl} \rightarrow \text{Cl}' + \text{ClF}$

[14], $r_{\text{Cl-F}}$ 取 0.19 nm, $r_{\text{Cl-Cl}}$ 取 0.23 nm, 即均比 ClF 和 Cl₂ 分子中原子间距离稍大, 以本征值跟踪法求得此键角下反应驻点的总能量和优化构型; 适当改变 110° 的几何优化构型作为计算 100° 或 120° 驻点的初始构型, 可较容易地得到优化结果; 其它角度的驻点的计算以此类推。

由图 2 可见, 当 θ 在 0°~50° 之间时, 我们优化所得驻点有下述两种结果。(1) 若初始输入值 Cl(2) Cl(3) 间距小于 F(1) Cl(2) 间距, 如图 1 中 (b), 是一种与 (a) 相同的构型, 则得到图 2 中实线, 以 $\theta = 0^\circ$ 为例, 其构型为

(2) 若初始输入值 Cl(2) Cl(3) 间距大于 F(1) Cl(2) 间距, 如图 1 中 (c), 则得到图 2 中虚线。以 $\theta = 0^\circ$ 为例, 其构型为

仔细观察图 1、2 以及上述构型可见, 实线是题称反应 $\text{F} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{ClF} + \text{Cl}$ 的 $E \sim \theta$ 曲线, 当 θ 约为 0° (或 180°)、15° (或 150°)、55° 和 85° 时, 有 4 个能量极小点; 虚线是交换反应 $\text{Cl}'\text{F} + \text{Cl} \rightarrow \text{Cl}' + \text{ClF}$ 的 $E \sim \theta$ 曲线 (在后述的过渡态振动分析和 IRC 计算

图 3 题称反应的过渡态

Fig. 3 The transition states of the titled reactions

Those in parentheses are atomic charges, distances (in nm) are shown in italics and angles in normal fonts. The arrow indicates the vib. of the imaginary frequency.

表 1 反应能垒 ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) 计算结果Table 1 The calculated results of reaction barriers ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)

Basic reaction	Transition state	E_a^0	$(E_v)_{\text{TS}}$	$(E_v)_R$	E_a
$\text{F} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{FCl} + \text{Cl}$	TS (A)	0.3	3.69	2.75	1.24
	TS (B)	45.15	3.97	2.75	46.37
	TS (C)	104.48	3.36	2.75	105.09
$\text{ClF} + \text{Cl} \rightarrow \text{Cl} + \text{ClF}$	TS (D)	43.05	2.80	5.28	40.57

Where E_a^0 is the uncorrected energy barrier, $(E_v)_{\text{TS}}$ and $(E_v)_R$ are the zero-point vibrational energies of the TS and reactant, respectively.

时也得到证实), 在 θ 约为 15° 时, 有 1 个能量极小点。

2.2 $\text{F} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{ClF} + \text{Cl}$ 的各种过渡态和反应机理

以 $E \sim \theta$ 实线对应的 4 个能量极小点的构型为初始构型, 采用本征值跟踪法 (ef) 全优化计算, 获得与 θ 约为 0° (或 180°)、85° 和 55° 相对应的题称反应的 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。但对应于 θ 为 15° (或 150°) 的构型初值进行全优化未能求得预期过渡态。

从图 3 各过渡态的虚振动模式看, 在 TS (A)、

图4 $\theta(\angle FCICl)$ 为 15° (或 150°) 的 $F + Cl_2 \rightarrow ClF + Cl$ 位能面投影图

Fig. 4 The contour map of the potential energy surface of $F + Cl_2 \rightarrow ClF + Cl$ when $\theta(\angle FCICl)$ is 15° (or 150°)

TS(B)和TS(C)中, F(1)和Cl(2)相向振动、彼此接近形成ClF, Cl(3)远离Cl(2)形成原子Cl。可见TS(A)、TS(B)和TS(C)确为反应 $F + Cl_2 \rightarrow Cl + ClF$ 的过渡态。

当F进攻 Cl_2 使 θ 处于 $10 \sim 20^\circ$ (或 $160 \sim 120^\circ$) 区间、全优化反应物构型时, 体系能量一直下降, 直至获得产物络合物(ClF + Cl)的优化构型。亦即当 θ 取 $10 \sim 20^\circ$ (或 $160 \sim 120^\circ$) 时, 题称反应的进行无需活化能。对此反应途径, 在6-311G*基组下我们制作了 θ 为 15° (或 150°) 的 $E \sim r_{(Cl-F)} \sim r_{(Cl-Cl)}$ 反应位能面, 其投影图如图4所示。由图4可见, 从 $a \rightarrow b \rightarrow c$ 体系能量一直下降, 没有能垒, 能量极小点c对应于产物络合物(FCl + Cl)。

同时制作了与过渡态TS(A)对应的反应位能面, 由于 $F + Cl_2 \rightarrow ClF + Cl$ 反应过程中释放能量为 $36.59 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, TS(A)的反应能垒很小 ($E_a^\circ = 0.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), 在投影图上看不出能垒, 因此得到的反应位能面投影图与图4的 $\angle FCICl = 15^\circ$ (150°) 的无

图5 对称反应 $Cl'F + Cl \rightarrow Cl' + ClF$ 的过渡态和对应的IRC曲线

Fig. 5 The transition state of the symmetrical reaction $Cl'F + Cl \rightarrow Cl' + ClF$ and the corresponding IRC curves

See the notes of Fig. 3 for the meanings of numerical in TS(D)

垒过程, 反应位能面投影图相同 (图略)。

综上所述, F向 Cl_2 进攻的角度 $\theta(\angle FCICl)$ 不同, 反应 $F + Cl_2 \rightarrow ClF + Cl$ 所需活化能差别很大。当 $\theta = 10 \sim 20^\circ$ (或 $160 \sim 120^\circ$) 时, 活化能为零; 当 $\theta = 0^\circ$ (或 180°) 时, 对应于线形过渡态TS(A), 活化能很小 ($1.24 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), 而当 $\theta = 54.2^\circ$ 和 84° 时, 对应于两个三角形过渡态, 活化能较大 (105.09 和 $46.37 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)。显然, 无需活化能或活化能很小时, 题称反应很容易进行, 即反应速率很大。

2.3 对称反应 $Cl'F + Cl \rightarrow Cl' + ClF$ 的过渡态和IRC曲线

以图2中虚线部分对应的能量极小点构型为初值 (θ 约为 15°) 全优化计算求得过渡态TS(D) (见图5)。从TS(D)的唯一虚振动模式看, F(1)与Cl(2)彼此接近形成ClF, Cl(3)远离F(1)生成Cl, 说

表2 图5中的反应体系以及优化后的反应络合物和产物络合物的构型和总能量

Table 2 The geometries and total energies of the optimized reactants and products in Fig. 5

Geometry and energy	Reactant	R_x							Product
		-6	-4	-2	0	2	4	6	
r_{12}	0.168	0.169	0.173	0.178	0.195	0.225	0.253	0.273	0.273
r_{23}	0.273	0.272	0.253	0.225	0.195	0.178	0.173	0.169	0.168
θ_{123}	125	128	134	142	148	148	141	137	125
ΔE	0.0	0.17	4.14	22.72	43.05	22.72	4.14	0.17	0.0

For the atomic number refer to Fig. 5(a), bond distance r in nm, angle θ is in $^\circ$, energy (E) is in $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

明是 Cl 进攻 ClF 中 F, 发生对称反应后生成 ClF 和 Cl, 证明 TS(D) 确是对称反应 $\text{Cl}'\text{F} + \text{Cl} \rightarrow \text{Cl}' + \text{ClF}$ 的过渡态, 活化能计算值见表 1.

为进一步加以验证, 我们进行了与 TS(D) 相对应的 IRC 计算, 结果见图 5 和表 2. 从图 5 和表 2 可见, $R_s = 0$ 与 TS(D) 相对应; 曲线两侧对称, 反应络合物和产物络合物的构型相同, $R_s = -6$ 和 6 对应的构型分别与之相接近. 以 $R_s = -6$ 和 6 对应的构型为初值进行全优化可得反应络合物和产物络合物. 由此进一步验证了 TS(D) 确为对称反应 $\text{Cl}'\text{F} + \text{Cl} \rightarrow \text{Cl}' + \text{ClF}$ 的过渡态, 与振动分析结果相一致.

References

- Garrett B C, Abusalbi N, Koun D J. *J. Chem. Phys.*, **1985**, **83**: 2252
- Last I, Baer M. *J. Chem. Phys.*, **1984**, **80**(7): 3246
- Tamagake K, Setser D W, Sung J P. *J. Chem. Phys.*, **1980**, **73**(5): 2203
- Cohen M J, Willetts A, Handy N C. *Chem. Phys. Letters*, **1994**, **223**: 459
- Wei J, Meng Q, Su T. *J. Chem. Phys.*, **1995**, **102**(17): 6675
- Yasushi O, Ohgi T, Osamu K. *THEOCHEM.*, **1998**, **429**: 187
- Hohenberg P, Kohn W. *Phys. Rev. B*, **1964**, **136**: 864
- Kohn W, Sham L J. *Phys. Rev. A*, **1965**, **140**: 1133
- Becke A D. J. *Chem. Phys.*, **1992**, **97**: 9173
- Lee C, Yang W, Parr G R. *Phys. Rev. B*, **1988**, **37**: 785
- Chen ZX, Xiao HM. *Chem. J. of Chinese University*, **1999**, **20**(5): 782 [陈兆旭, 肖鹤鸣. 高等学校化学学报 (Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao), **1999**, **20**(5): 782]
- Gong XD, Xiao HM. *Chem. J. of Chinese University*, **1999**, **20**(6): 918 [贡雪东, 肖鹤鸣. 高等学校化学学报 (Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao), **1999**, **20**(6): 918]
- Chen ZX, Xiao HM, Song WY. *THEOCHEM.*, **1999**, **460**: 167
- Wang ZY, Chen ZX, Xiao HM, et al. *Acta Chimica Sinica*, **2000**, **58**(3): 267 [王遵尧, 陈兆旭, 肖鹤鸣等. 化学学报 (Huaxue Xuebao), **2000**, **58**(3): 267]
- Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. Gaussian 94, Revision E. 1, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1995
- Hahre W J, Radom L, Schleyer P V R, et al. *Ab Initio Molecular Orbital Theory*, New York: Wiley, 1986
- Simons J, Jorgensen P, Taylor H, et al. *J. Phys. Chem.*, **1983**, **87**: 2745
- Bannerjee A, Adams N, Simons J, et al. *J. Phys. Chem.*, **1985**, **89**: 52
- Cerjan C J, Miller W H. *J. Chem. Phys.*, **1981**, **75**: 2800

Mechanism of the Reactions $\text{F} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{ClF} + \text{Cl}$ and $\text{Cl}'\text{F} + \text{Cl} \rightarrow \text{Cl}' + \text{ClF}^*$

Wang Zun-Yao^{1,2} Xiao He-Ming¹ Li Jin-Shan¹

⁽¹⁾ Department of Chemistry, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094;

⁽²⁾ Department of Chemical Engineering, Yancheng Institute of Technology, Yancheng 224003)

Abstract The reaction $\text{F} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{ClF} + \text{Cl}$ was investigated by density functional theory (DFT) at the B3LYP/6-311G* level. The reaction can occur via a linear transition states with a reaction barrier of 1.24 kJ · mol⁻¹, and can also via two triangle transition states with reaction barriers of 46.37 and 105.09 kJ · mol⁻¹, respectively. In addition, we also found that there is no energy barrier when F attacks Cl₂ with an angle ∠FCICl of 10–20° (or 160–120°). The energy barrier of the symmetrical reaction $\text{Cl}'\text{F} + \text{Cl} \rightarrow \text{Cl}' + \text{ClF}$ was calculated to be 40.57 kJ · mol⁻¹. All transition states were confirmed by vibrational analyses and the possible reaction paths were obtained by IRC calculations.

Keywords: Halogen, Fluorine, Chlorine, Density functional theory, Transition state, Reaction mechanism