

文章编号: 1006-9941(2015)04-0346-05

ClF₃O 与 H₂O 反应机理的密度泛函理论研究

闫华, 罗永锋, 高洪泉, 颜澎, 罗昆升

(第二炮兵装备研究院, 北京 100094)

摘要: 应用量子化学密度泛函理论对 ClF₃O 和 H₂O 的反应机理进行了研究。在 B3PW91/6-31++G(d,p) 水平上优化了反应通道上的反应物、中间体、过渡态和产物的几何构型, 计算了它们的振动频率和零点能, 并对能量进行了零点能校正 (E+ZVPE 就是对能量进行了零点能校正的值), 找到了反应通道。结果表明: ClF₃O 和 H₂O 极易发生反应, 水足量时利生成 HF、HClO₂ 和 HClO₄; 水少量时有利于生成 HF 和 ClFO。

关键词: ClF₃O; H₂O; 反应机理; 密度泛函理论

中图分类号: TJ55; O64

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2015.04.007

1 引言

自 1965 年首次合成以来^[1], 到 21 世纪六、七十年代, ClF₃O 在载人航天和火箭技术方面已得到广泛研究, 包括合成方法、结构与性质以及光谱特性等^[2-6]。

ClF₃O 是一种极强的氟化剂和氧化剂, 其化学活性要比已知的强氧化剂 ClF₃、ClF₅ 还要活泼, 极易与水 and 有机物发生爆炸性反应。文献[7-9]研究了 ClF₃ 与 H₂O、C₃H₆O 的反应机理, 但是关于 ClF₃O 与 H₂O 以及有机物等物质反应的微观反应机理并未见报道, ClF₃O 由反应物变成产物的过程有待研究。为此, 本研究运用量子化学密度泛函理论研究了 ClF₃O 与水反应的微观机理, 对 ClF₃O 与水反应的复杂过程进行描述, 找到了反应通道和主要产物。本研究结果对于 ClF₃O 的使用和贮存具有一定的理论指导意义。

2 计算方法

研究表明^[7-9,10], 对于含 Cl 和 O 等原子的体系, B3PW91^[11] 具有更好的适用性, 因此, 本研究采用了 B3PW91 方法。此外, 考虑到研究体系中既含有易极化的自由基, 又有易形成氢键的水, 故采用了含弥散与极化函数的 6-31++G(d,p) 基组, 以提高计算精度。在 B3PW91/6-31++G(d,p) 水平上对 ClF₃O 和 H₂O

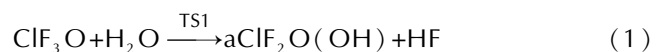
反应势能面上的各驻点物的几何构型进行了全优化计算, 并经振动频率分析确定了过渡态和中间体 (稳定的中间体的虚频数为 0, 而过渡态的虚频数为 1); 通过内禀反应坐标 (IRC) 分析, 确认了反应物、中间体、过渡态和产物的相关性。所有计算均采用 Gaussian 09 程序, 在 YH-V 计算机上完成。

3 结果与讨论

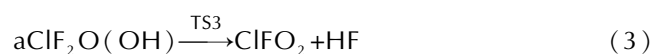
图 1 为 B3PW91/6-31++G(d,p) 水平上优化的反应物和产物结构示意图, 图 2 为各过渡态的几何构型。表 1 给出了产物、生成物和过渡态等驻点物在 B3PW91/6-31++G(d,p) 水平下的能量。

3.1 基元反应活化能和热效应

ClF₃O 与 H₂O 反应可能有两种方式 (1) 和 (2)。a、b 代表同分异构体。方式 (1) 活化能为 37.21 kJ·mol⁻¹, 方式 (2) 活化能为 152.55 kJ·mol⁻¹。方式 (2) 能垒较高, 反应不易进行。因此, ClF₃O 与 H₂O 的反应主要为方式 (1)。



aClF₂O(OH) 由 (3) 易分解成 ClFO₂ 和 HF。aClF₂O(OH) 也会继续与 H₂O 反应由 (4) 生成 ClFO(OH)₂ 和 HF。



收稿日期: 2013-12-16; 修回日期: 2014-06-02

作者简介: 闫华(1974-), 女, 主要从事爆炸力学和反应机理研究。
e-mail: hlary@163.com

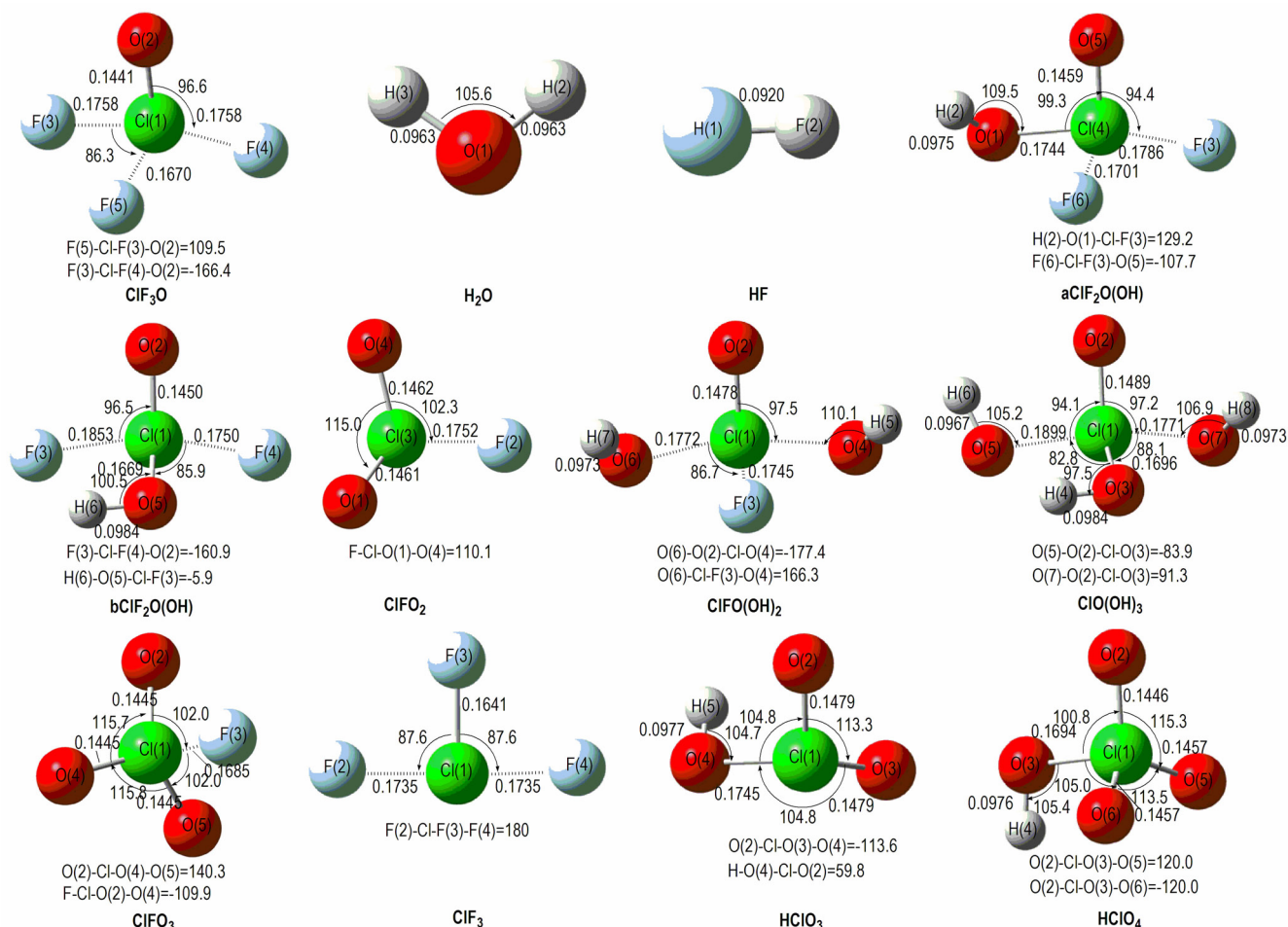


图 1 B3PW91/6-31++G(d,p)水平下反应物和产物的几何构型(键长/nm; 键角/(°))

Fig.1 Geometries of reactants and products optimized by B3PW91/6-31++G(d,p) (Bond distances in nm, angles in degree)

表 1 反应物、中间体、产物和过渡态的振动频率、能量、零点能和总能量

Table 1 Theoretical predicted vibration frequencies, energy, zero point energy and the total energy of the reactants, isomers, products, and transition states

species	ν/cm^{-1}	E	ZVPE	$E+ZVPE$
ClF ₃ O	691	-834.426339	0.010974	-834.415365
H ₂ O	1606	-76.383213	0.021473	-76.361740
HF	4112	-100.405443	0.009369	-100.396074
aClF ₂ O(OH)	677	-810.403150	0.022446	-810.380704
bClF ₂ O(OH)	624	-810.424004	0.023079	-810.400925
ClFO ₂	1219	-710.063816	0.009352	-710.054464
ClFO(OH) ₂	661	-786.376217	0.033901	-786.342316
ClO(OH) ₃	603	-762.367699	0.045853	-762.321846
ClF ₃	711	-759.334924	0.006827	-759.328097
ClFO ₃	689	-785.145579	0.014669	-785.130910
HClO ₃	62	-686.041317	0.020364	-686.020953
HClO ₄	172	-761.129264	0.026253	-761.103011
TS1	588i	-910.795079	0.032145	-910.762934
TS2	1150i	-910.750716	0.031715	-910.719001
TS3	130i	-810.386694	0.022562	-810.364132
TS4	280i	-886.780322	0.044923	-886.735399
TS5	201i	-786.371319	0.032919	-786.338400
TS6	187i	-862.762877	0.057628	-862.705249
TS7	537i	-762.368339	0.043334	-762.325005
TS8	961i	-786.406514	0.029185	-786.377329
TS9	677i	-1544.418440	0.019683	-1544.398757
TS10	1121i	-861.453360	0.033001	-861.420359

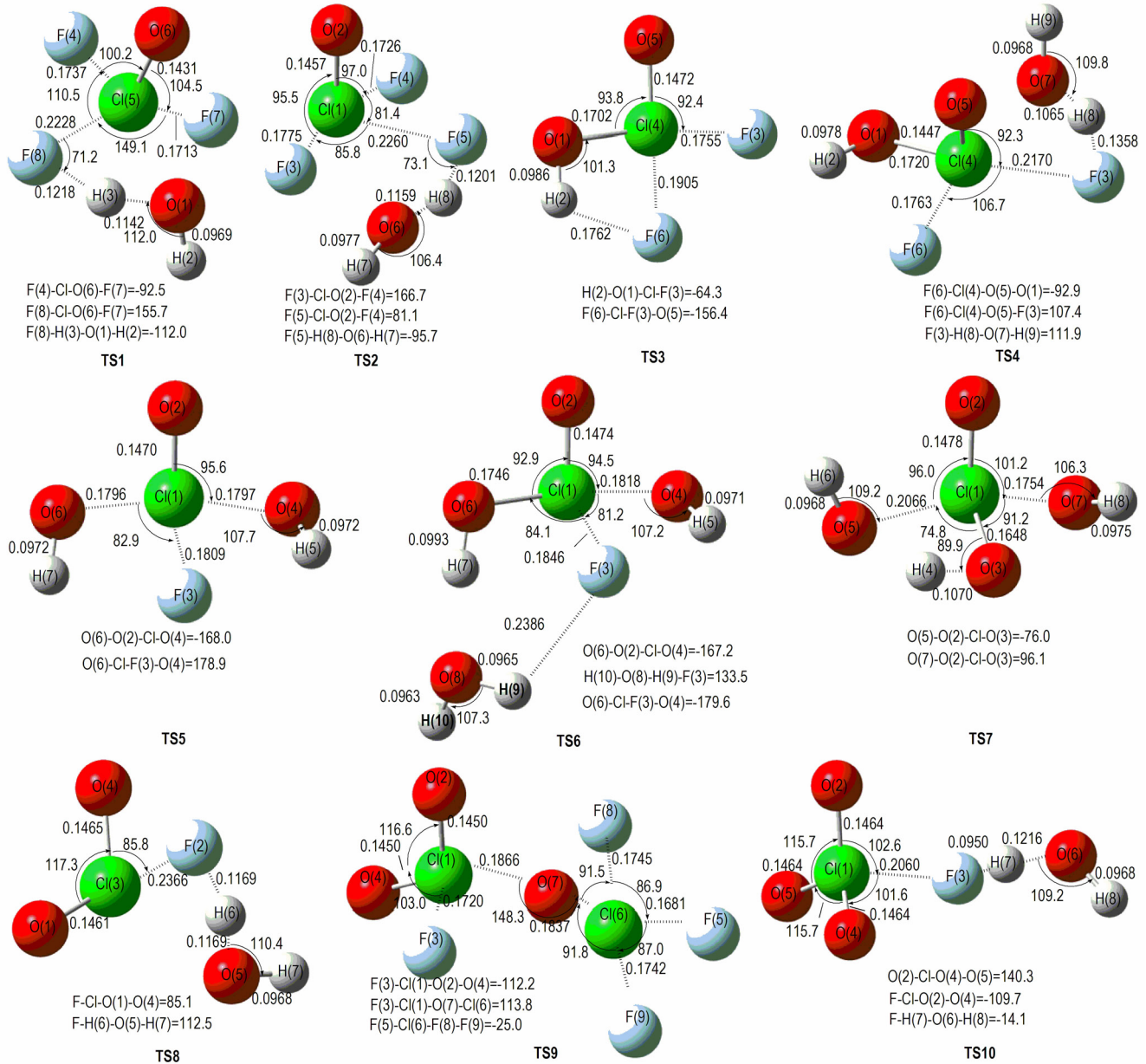
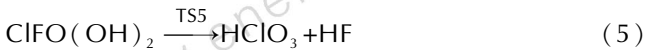


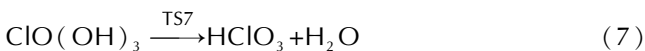
图2 B3PW91/6-31++G(d,p)水平下过渡态的几何构型(键长/nm; 键角/(°))

Fig.2 Geometries of transition states optimized by B3PW91/6-31++G(d,p) (bond distances in nm, angles in degrees)

CIFO(OH)₂ 不稳定, 易分解生成 HClO₃ 和 HF, 如(5)所示。

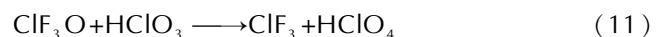
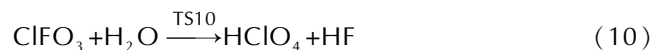
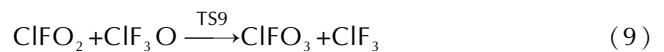
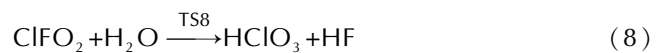


CIFO(OH)₂ 还会与 H₂O 反应按(6)生成 ClO(OH)₃ 和 HF, 生成的 ClO(OH)₃ 不稳定, 由(7)易分解生成 HClO₃ 和 H₂O。



ClF₃O 与 H₂O 反应的过程中还可能发生以下反

应(8)、(9)、(10)和(11):



从以上反应可以发现, ClF₃O 与 H₂O 的反应产物除氟化氢外, 还有亚氯酸、三氟化氯和氯酸等。生成的 ClF₃ 还会继续与 H₂O 反应, 水足量时主要产物为 HClO₂, 如(12)所示; 水少量时主要产物为 ClOF, 如

(13)所示,其反应过程详见文献[7]。

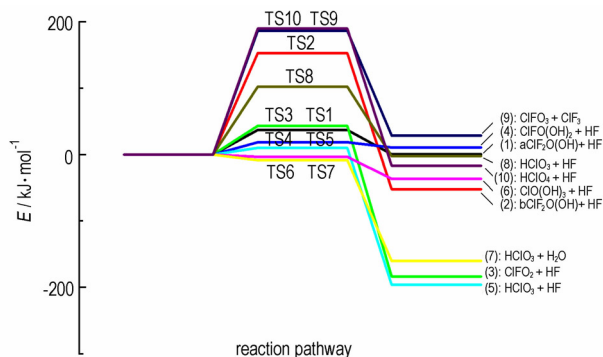


图3 反应(1)~(10)的势能面图(以各反应物为能量零点)
 Fig.3 Potential energy profile of reactions (1)~(10) (The corresponding reaction energy is zero)

表2 各反应路径的活化能和焓变

Table 2 The active energy (E_a) and enthalpy change ($\Delta_r H_m$) of reactions (1)~(11)

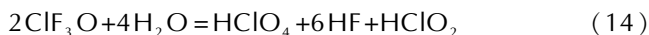
reaction pathway	$E_a / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta_r H_m / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
(1)	37.21	0.86
(2)	152.55	-52.23
(3)	43.51	-183.35
(4)	18.50	10.64
(5)	10.28	-196.15
(6)	-3.13	-36.40
(7)	-8.29	-159.75
(8)	102.07	-2.16
(9)	186.60	28.41
(10)	189.80	-16.89
(11)	-	13.68

各反应的势能面如图3所示。表2列出了上述各反应的活化能和焓变。可以看出,反应(2)、(8)、(9)和(10)的活化能比较高,而(1)、(3)、(4)、(5)、(6)和(7)的活化能相对较小(小于50 kJ·mol⁻¹)。据此可计算出反应(11)的 $\Delta_r G < 0$, 因此,该反应为自发进行。

3.2 反应机理分析

3.2.1 水足量时的反应

当 H₂O 足量时, ClF₃O 与 H₂O 反应的中间产物 ClF₂O(OH)、ClFO(OH)₂、ClO(OH)₃、ClFO₂、ClFO₃ 和 ClF₃ 易于继续反应生成稳定的 HF、HClO₂ 和 HClO₄。反应式为



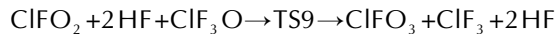
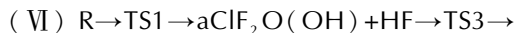
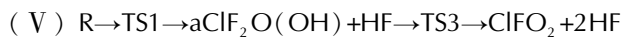
由反应物(ClF₃O + H₂O)可能经如下路径形成产物(HClO₄ + 6HF + HClO₂):

- (I) R → TS1 → aClF₂O(OH) + HF → TS3 → ClFO₂ + 2HF + H₂O → TS8 → HClO₃ + 3HF + ClF₃O → ClF₃ + HClO₄ + 3HF + 2H₂O → P
- (II) R → TS1 → aClF₂O(OH) + HF → TS3 → ClFO₂ + 2HF + ClF₃O → ClFO₃ + ClF₃ + 2HF + H₂O → HClO₄ + 3HF + ClF₃ + 2H₂O → P
- (III) R → TS1 → aClF₂O(OH) + HF + H₂O → TS4 → ClFO(OH)₂ + 2HF → TS5 → HClO₃ + 3HF + ClF₃O → ClF₃ + HClO₄ + 3HF + 2H₂O → P
- (IV) R → TS1 → aClF₂O(OH) + HF + H₂O → TS4 → ClFO(OH)₂ + 2HF + H₂O → TS6 → ClFO(OH)₃ + 3HF → TS7 → HClO₃ + H₂O + 3HF + ClF₃O → ClF₃ + HClO₄ + 3HF + 2H₂O → P

路径(I)和(II)的前两步反应相同,即都是先经过反应(1)和(3)(活化能分别为37.21 kJ·mol⁻¹和43.51 kJ·mol⁻¹),然后经不同的反应生成相应产物。路径(I)通过(8)和(11)得到产物,活化能分别为102.07 kJ·mol⁻¹和0;路径(II)通过(9)和(10)得到产物,活化能分别为186.60 kJ·mol⁻¹和189.80 kJ·mol⁻¹。其中,反应(8)、(9)和(10)活化能较高,故这两条路径不占优势。路径(III)和(IV)的前两步反应都是先经过反应(1)和(4)(活化能分别为37.21 kJ·mol⁻¹和18.50 kJ·mol⁻¹),然后经不同的反应生成相应产物。路径(III)经过(5)和(11)形成产物,活化能分别为10.28 kJ·mol⁻¹和0;路径(IV)经过的反应(6)、(7)和(11)的活化能分别为-3.13 kJ·mol⁻¹、-8.29 kJ·mol⁻¹和0,均为无能垒过程。可以看出,路径(IV)经过的各反应的最大活化能小于路径(I)、(II)和(III),因此,路径(IV)为主要反应路径,其次为(III)。

3.2.2 水少量时的反应

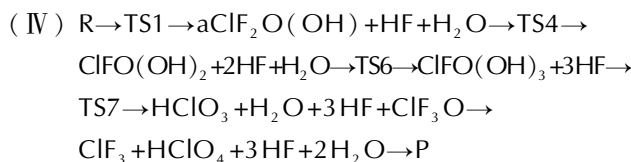
当存放的 ClF₃O 遇到少量水蒸气时,由于 H₂O 相对 ClF₃O 含量较少,aClF₂O(OH)继续和 H₂O 发生反应(4)和(6)或 ClFO₂继续和 H₂O 发生反应(8)以及 ClFO₃继续和 H₂O 发生反应(10)的机会较少,因此,在这种 H₂O 相对 ClF₃O 含量较少的情况下,生成 HClO₃ 可能性较小,反应(11)不占主导地位,因而生成 HClO₄ 的可能性较小。反应(12)和(13)也不占主导地位;占主导地位的是反应(1)、(3)和(9)。其中,反应(9)的活化能为186.60 kJ·mol⁻¹,该反应活化能太高,故反应进行的可能性也较小。因此,反应主要经过反应(1)和(3)生成产物 ClFO₂,其可能通道为:



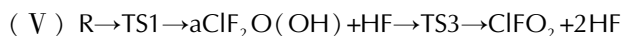
水少量时, 路径(V)为主要反应路径, 反应式为 $ClF_3O + H_2O = ClFO_2 + 2HF$, 即水少量时, ClF_3O 与水反应的主要产物为 $ClFO_2$; 当水足量时, ClF_3O 与水反应的主要产物为 $HClO_4$ 。

4 结 论

ClF_3O 和 H_2O 的反应活化能较低, 反应(1)、(3)、(4)、(5)、(6)和(7)的活化能均在 $50 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 以下, 故 ClF_3O 和 H_2O 的反应极易发生。反应产物除氟化氢外, 还有亚氯酸和氯酸等。当水足量时, 产物主要为 HF 、 $HClO_2$ 和 $HClO_4$, 反应路径为:



当水少量时, 产物主要为 $ClFO_2$ 和 HF , 反应路径为:



因此, 为保持 ClF_3O 的活性, 应该将其贮存在干燥密闭的环境中。本研究结果对于含氟材料的使用和贮存具有一定的参考价值。

参考文献:

[1] Pilipovich D, Wilson R D, Bauer H F. Oxychlorine trifluoride and alkali fluoride- Cl_2O complex: US Patent 3733392[P]. 1972.

- [2] Bougon R, Isabey J, Plurien P. New oxyfluorinated chlorine compounds-chlorine trifluoride monoxide $ClOF_3$. C R Hebd Seances Acad Sci, C[J] 1970, 271: 1366.
- [3] Pilipovich D, Lindahl C B, Schack C J, et al. Chlorine trifluoride oxide. I. Preparation and properties[J]. *Inorg Chem*, 1972, 11: 2189-2192.
- [4] Pilipovich D, Rogers H H, Wilson R D. Chlorine trifluoride oxide. II. Photochemical synthesis[J]. *Inorg Chem*, 1972, 11: 2192-2195.
- [5] Christe K O, Curtis E C. Chlorine trifluoride oxide. III. Vibrational spectrum, force constants, and thermodynamic properties[J]. *Inorg Chem*, 1972, 11: 2196-2201.
- [6] Oberhammer H, Christe K O. Gas-phase structure of chlorine trifluoride oxide, ClF_3O [J]. *Inorg Chem*, 1982, 21: 273-275.
- [7] 刘海峰, 闫华, 刘志勇, 等. 三氟化氯和水反应的密度泛函理论研究[J]. 物理化学学报, 2007, 23(7): 1099-1104. LIU Hai-feng, YAN Hua, LIU Zhi-yong, et al. Theoretical study on the reaction of Chlorine trifluoride with water by density functional theory[J]. *Acta Phys-Chim Sin*, 2007, 23(7): 1099-1104.
- [8] 闫华, 贡雪东, 罗永锋, 等. 三氟化氯和环氧丙烷反应的理论研究[J]. 化学学报, 2009, 67(24): 2845-2850. YAN Hua, GONG Xue-dong, LUO Yong-feng, et al. Theoretical study on the reaction of chlorine trifluoride with propylene oxide by density functional theory[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2009, 67(24): 2845-2850.
- [9] 牛莉, 刘志, 王少龙, 等. 氟氯酰与丙烷反应的密度泛函理论研究[J]. 化学学报, 2010, 68(18): 1787-1792. NIU Li-bo, LIU Zhi-yong, WANG Shao-long, et al. Theoretical study on the reaction of chlorine trifluoride oxide with propane by density functional theory[J]. *Acta Chimica Sinica*. 2010, 68(18): 1787-1792.
- [10] Peter P, Pat L. Energetics of ammonium perchlorate decomposition steps[J]. *J Mol Struct (Theochem)*, 1998, 454: 229-235.
- [11] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. Gaussian 09 (Revision A.1)[DB]. Gaussian Inc, Wallingford CT, 2009.

Reaction Mechanism of Chlorine Trifluoride Oxide and Water with Density Functional Theory

YAN Hua, LUO Yong-feng, GAO Hong-quan, YAN Peng, LUO Kun-sheng

(The Second Artillery Equipment Academe, Beijing 100094, China)

Abstract: Using density functional theory (DFT), the reaction of chlorine trifluoride oxide with water was studied. At the B3PW91/6-31++G(d,p) level of DFT, the geometries of reactants, transition states, and products were optimized and the vibration frequencies and zero point vibrational energies (ZPVE) were calculated. Their energies were obtained with the correction of ZPVE. Results show that the energy barriers of the reaction of chlorine trifluoride oxide and water are very low, and a plenty of water is in favor of producing HF , $HClO_2$ and $HClO_4$, however, insufficient water is in favor of producing HF and $ClFO_2$.

Key words: chlorine trifluoride (ClF_3); water (H_2O); reaction mechanism; density functional theory (DFT)

CLC number: TJ55; O64

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2015.04.007