

全氟异丁腈分解反应机理

陈志国, 张 辉, 遼 阳

(哈尔滨理工大学 化学与环境工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150080)

摘 要:采用密度泛函理论,对全氟异丁腈的可能分解反应通道进行了理论研究,计算得到了反应势能面上各稳定点的几何结构,同时完成了简谐振动频率分析,并通过内禀反应坐标理论计算了最小能量路径,大量的 CF_3 自由基、 CN 自由基、 CF 自由基会发生复杂的化学反应,生成 CF_3CN 等。 CF_3CN 的电气强度是 SF_6 的 1.58,绝缘气体 $\text{C}_4\text{F}_7\text{N}$ 分解产物 CF_3CN 拥有如此高的电气强度对于保证电气设备的绝缘性是非常有利的。研究表明,生成 $\text{CF}_3\text{CN} + \text{CF}$ 为主反应通道,生成 $\text{CF}_3 + \text{FCNC}$ 为次反应通道为次要通道。

关键词:全氟异丁腈; 过渡态; 分解反应通道

DOI: 10.15938/j.jhust.2017.01.025

中图分类号: O641 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-2683(2017)01-0141-04

Theoretical Study of the Decomposition Reaction of Perfluorobutyronitrile

CHEN Zhi-guo, ZHANG Hui, LU Yang

(School of Chemical and Environmental Engineering, Harbin University of Science and Technology, Harbin 150080, China)

Abstract: In this paper, theoretical study of the possible decomposition reaction pathways of $\text{C}_4\text{F}_7\text{N}$ by means of the Density Functional Theory, and calculate the equilibrium geometries of the stable points on the reaction Potential Energy Surface, and the harmonic vibration frequencies analysis is completed. The minimum energy path (MEP) is obtained by The intrinsic reaction coordinate (IRC) theory. A lot of CF_3 , CN and CF radical can occur many complex chemical reaction formed CF_3CN . The electrical strength of CF_3CN is 1.58 times that of SF_6 . CF_3CN have such high electrical strength is beneficial for increase insulation of electrical equipment. The reaction channel to yield $\text{CF}_3\text{CN} + \text{CF}$ is the major channel. The reaction channel to yield $\text{CF}_3 + \text{FCNC}$ is the minor channel.

Keywords: Perfluorobutyronitrile; Transition state; Decomposition Reaction Pathways

0 引 言

六氟化硫(SF_6)因其具有优异的化学稳定性、良好的灭弧能力和热力学稳定性,被广泛应用在冶

炼、半导体蚀刻和高压电气设备中^[1-3]。但是 SF_6 的全球变暖潜能(global warming potential, GWP)是 CO_2 的 23 900 倍,在大气中能够稳定存在 3200 年。在 1997 年签署的《京都议定书》中, SF_6 成为规定的 6 种应被逐渐减排的温室气体之一^[4]。为了减少

收稿日期: 2016-11-11

基金项目: 国家自然科学基金(51337002); 黑龙江省杰出青年基金(JC201206)。

作者简介: 陈志国(1989—),男,硕士研究生;

张 辉(1967—),女,教授,博士研究生导师,E-mail: huizhang@hrbust.edu.cn;

遼 阳(1978—),女,博士研究生。

SF_6 气体的排放,需要寻找 SF_6 可替代的绝缘气体。

1997 年,Christophorou 等对 SF_6/N_2 混合气体进行实验研究,认为混合比例在 2:3 或者 1:1 的混合气体所展示的灭弧能力与纯 SF_6 相当,但这种混合气体的使用局限性非常大,在绝缘性能上也不能和纯 SF_6 相比^[1]。2014 年,瑞士 ABB 公司发现全氟酮类气体($\text{C}_5\text{F}_{10}\text{O}$ 、 $\text{C}_6\text{F}_{10}\text{O}$ 等)一些关键指标优于 SF_6 ,如 GWP 值、绝缘强度等。但由于全氟酮类气体沸点高,在标准状况下为液态,只能在低压时作为 CO_2 和 N_2 等气体的添加物使用^[2]。2016 年,富玉伟等采用密度泛函理论研究了 C5-全氟酮的分解途径,分析了中间产物 CF_3CFCF_3 分子的分解反应,对于了解 C5-全氟酮的绝缘性质具有重要帮助^[3]。2014 年,法国 Alston 公司联合美国 3M 公司共同推出了名为 g3 的环保型混合气体,该气体是以全氟异丁腈($\text{C}_4\text{F}_7\text{N}$)为主的混合绝缘气体,该种混合气体具有良好的热稳定性、较低的 GWP 值、高的绝缘强度,美国通用电气公司已将其应用到 145 kV 的 GIS(gas insulated switchgear)中^[10-12]。2016 年,焦俊涛等对 $\text{C}_4\text{F}_7\text{N}$ 分子结构和绝缘性能的关系进行了分析,认为 $\text{C}_4\text{F}_7\text{N}$ 具有良好的绝缘性能^[13]。2016 年,Kieffell 等检测到 $\text{C}_4\text{F}_7\text{N}$ 的分解产物中存在 CF_3CN 等气体^[14]。绝缘气体在高压畸变电场下,会有局部放电或引弧现象出现,绝缘气体会发生部分分解反应,分解中间体和分解产物与电子相互作用会对绝缘气体的绝缘性质产生影响,因此,研究 $\text{C}_4\text{F}_7\text{N}$ 可能的分解反应通道、分解反应中间体和分解产物,获得反应

势能面信息,可以为进一步优化 g3 环保型混合气体配比提供重要的理论依据。到目前为止, $\text{C}_4\text{F}_7\text{N}$ 可能的分解反应通道的理论研究未见报道。

1 计算方法

本文应用密度泛函理论^[15-17]方法,在 B3LYP/6-311+G(d,p) 水平下,优化了 $\text{C}_4\text{F}_7\text{N}$ 分解反应通道的稳定点的几何结构,对得到的平衡几何构型进行了简谐振动频率计算分析,确认所得到过渡态的几何构型为势能面上的极值点。在相同水平下,以过渡态结构为出发点,利用内禀反应坐标理论^[18],得到了多个反应通道的最小能量路径。在 MP-WB1K/6-311+G(3df,2p) 水平下对反应势能面上所有稳定点进行高水平单点能计算,获得较准确的势能面信息。以上计算是利用 Gaussian 09^[19] 程序在中科院超级计算中心的科学计算网络 SCGrid 上完成。

$\text{C}_4\text{F}_7\text{N}$ 可能的分解反应通道包括生成产物氟基、生成产物 F 和生成产物 CF_3 ,涉及 $\text{C}_4\text{F}_7\text{N}$ 中心碳原子 C-F 键和 C-C 键断裂,在 MPWB1K/6-311+G(3df,2p) B3LYP/6-311+G(d,p) 水平下计算中心碳原子 C-F 键、C- CF_3 键和 C-CN 键的解离能分别为 598.21、328.05 和 482.43 kJ/mol。富玉伟等研究了中间产物 CF_3CFCF_3 分子的分解反应^[3],对应 C-CN 断键的反解反应。在这篇文章当中,我们重点研究了 C- CF_3 断键的分解反应,该分解反应通道的分解路径示意图如图 1 所示。

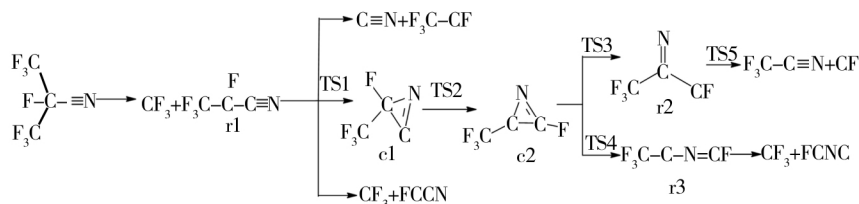


图1 $\text{C}_4\text{F}_7\text{N}$ 的可能分解路径

2 结果与讨论

2.1 稳定点性质

在 B3LYP/6-311+G(d,p) 水平下,优化了 $\text{C}_4\text{F}_7\text{N}$,过渡态(TS1、TS2、TS3、TS4、TS5),中间体(r1、r2、r3、c1、c2),以及产物(CF_3 、 CF_3CF 、 FCCN 、 CN 、 FCNC 、 CF 、 CF_3CN)的平衡几何构型,优化结果见图 2。

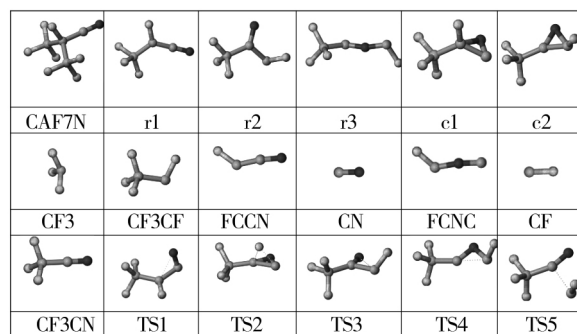


图2 在 B3LYP/6-311+G(d,p) 水平下优化的稳定点几何构型

计算的反应物、过渡态和产物的简谐振动频率数据和相应的实验值列于表 1。过渡态 TS1、TS2、TS3、TS4 和 TS5 均有且仅有一个虚频,虚频的振动模式对应着相应反应的断键和成键。理论计算值与实验值^[24]符合较好,其最大的相对误差为 4.6%。

表 1 在 B3LYP/6-311+G(d,p) 水平下计算的反应物、过渡态和产物的简谐振动频率

	频率/(cm^{-1})	实验值 ^[24] /(cm^{-1})
$\text{C}_4\text{F}_7\text{N}$	2375, 1287, 1234, 1230, 1223, 1184, 1161, 1142, 1067, 976, 758, 724, 644, 572, 565, 547, 531, 455, 435, 421, 335, 313, 289, 248, 244, 166, 145, 127, 74, 28	
CF_3	1223, 1222, 1062, 691, 503, 502	1260, 1089, 701, 509
CF_3CF	1273, 1206, 1181, 1141, 811, 685, 531, 525, 399, 359, 259, 29	1286, 1226, 1156, 1152, 815, 688, 537
FCCN	2007, 1456, 907, 576, 413, 227	
CF_3CN	2385, 1219, 1167, 801, 622, 622, 518, 462, 461, 193, 192	2275, 1227, 1212, 802, 618, 463, 196
CF	1272	1308
CN	2146	2049
FCNC	1816, 1394, 1005, 563, 365, 204	
TS1	1925, 1336, 1262, 1188, 1119, 1054, 768, 598, 577, 555, 423, 397, 352, 211, 199, 155, 50, 533 i	
TS3	1821, 1350, 1225, 1194, 1128, 1065, 779, 633, 585, 577, 483, 412, 365, 233, 203, 147, 45, 288 i	
TS2	1766, 1207, 1199, 1163, 967, 837, 709, 630, 566, 514, 452, 384, 341, 340, 166, 145, 36, 537 i	
TS4	1862, 1255, 1228, 1186, 1150, 896, 748, 674, 575, 504, 448, 382, 347, 277, 186, 107, 36, 513 i	
TS5	1726, 1190, 1164, 1162, 1102, 984, 792, 638, 589, 570, 470, 437, 397, 186, 128, 96, 47, 720 i	

2.2 $\text{C}_4\text{F}_7\text{N}$ 的直接分解

在 MPWB1K/6-311+(3df,2p)//B3LYP/6-311+G(d,p) 水平下,计算了 $\text{C}_4\text{F}_7\text{N}$ 中心碳原子 C- CF_3 断键的分解反应通道的稳定点能量,包括反应物、过渡态、中间体和生成物的电子能、零点振动能和热焓校正值。得到的各基元反应的标准摩尔反应焓 (ΔH_{298}^0) 和加零点振动能校正的反应能垒 ($\Delta E^{\text{TS}} + \text{ZPE}$) 列于表 2,能量的单位是 kJ/mol,无能垒反应应用“- -”代替。在 B3LYP/6-311+G(d,p) 水平下,我们对 $\text{C}_4\text{F}_7\text{N}$ 中心碳原子 CF_3-C 的 C-C 单键进行了刚性扫描,此 C-C 单键会发生无过渡态反应 $\text{C}_4\text{F}_7\text{N} \rightarrow \text{CF}_3 + \text{r1}$ 。在同样的水平下,对 $\text{C}_4\text{F}_7\text{N}$ 的直接分解通道进行能量计算,得到的标准摩尔反应焓 (ΔH_{298}^0) 为 318.40 kJ/mol。

表 2 高水平下的标准摩尔反应焓 (ΔH_{298}^0) 加零点振动能校正的反应能 ($\Delta E^{\text{TS}} + \text{ZPE}$)

基元反应	$\Delta E^{\text{TS}} + \text{ZPE}$	ΔH_{298}^0
$\text{C}_4\text{F}_7\text{N} \rightarrow \text{CF}_3 + \text{r1}$	- -	318.40
$\text{r1} \rightarrow \text{CN} + \text{CF}_3\text{CF}$	- -	557.69
$\text{r1} \rightarrow \text{CF}_3 + \text{FCCN}$	- -	418.75
$\text{r1} \rightarrow \text{c1}$ (TS1)	220.95	211.30
$\text{c1} \rightarrow \text{c2}$ (TS2)	556.72	-27.98
$\text{c2} \rightarrow \text{r2}$ (TS3)	240.25	111.92
$\text{c2} \rightarrow \text{r3}$ (TS4)	304.89	50.17
$\text{r2} \rightarrow \text{CF}_3\text{CN} + \text{CF}$ (TS5)	51.14	22.19
$\text{r3} \rightarrow \text{CF}_3 + \text{FCNC}$	- -	524.88

2.3 r1 的分解

在 B3LYP/6-311+G(*d*, *p*) 水平下, 我们使用 Gaussian 09 对 r1 进行了刚性扫描, 发现 r1 可能有 3 条可能的分解通道: $r1 \rightarrow CN + CF_3CF$, $r1 \rightarrow CF_3 + FCCN$, $r1 \rightarrow c1$ 。其中, $r1 \rightarrow CN + CF_3CF$ 和 $r1 \rightarrow CF_3 + FCCN$ 的分解反应也属于无过渡态反应, 反应势垒为反应焓。在 MPWB1K//B3LYP 水平下, 对 r1 的每条分解通道进行了能量计算, 得到的各基元反应的标准摩尔反应焓 (ΔH_{298}^0) 分别为 557.69、418.75 和 211.30 kJ/mol。生成 CN 自由基和 CF_3CF 反应通道是 r1 的 NC-CF 的 C-C 单键直接分解反应; 生成 CF_3 自由基和 FCCN 自由基的反应通道是 r1 的 CF_3 -CF 的 C-C 单键直接分解反应; r1 的腈的重排反应涉及 C-N-C 形成一个三元环化合物(c1), 其中 $r1 \rightarrow c1$ 的能垒为 220.95 kJ/mol。由于这三条反应通道中 r1 的腈的重排反应通道的反应焓最小, 该反应通道是热力学优势反应通道, 接下来研究了成环中间体 c1 后续反应。

2.4 c1 的分解

在 r1 的分解过程中, c1 是非常重要的中间体, c1 会通过 TS2 发生氟迁移形成 c2, 其能垒为 556.72 kJ/mol, 然后 c2 的 FC-N 键和 FC-C 键会分别通过 TS3 和 TS4 发生均裂, 形成 r2 和 r3, 其能垒分别为 240.25 和 304.89 kJ/mol。r2 会通过 TS5 形成 CF_3CN 和 CF, 其能垒为 51.14 kJ/mol。r3 会发生无能垒分解反应, 直接形成 CF_3 与 FCNC。从能垒上看, 生成 r2 反应通道需要克服能垒为 240.25 kJ/mol, 而生成 r3 反应通道需要克服能垒 204.89 kJ/mol, 生成 r2 反应通道更具有竞争力, 是动力学优势反应通道。大量的 CF_3 自由基、CN 自由基、CF 自由基会发生复杂的化学反应, 生成 CF_3CN 等。 CF_3CN 的电气强度是 SF_6 的 1.58, 绝缘气体 C_4F_7N 分解产物 CF_3CN 拥有如此高的电气强度对于保证电气设备的绝缘性是非常有利的。文 [15] 检测了 C_4F_7N 的分解产物中存在 CF_3CN 等气体。

3 结 论

本文对全氟异丁腈(C_4F_7N) 分解通道及产物进行了理论计算研究, 研究结果表明: ①r1 的三条分解反应通道当中, 生成 c1 的反应通道为热力学优势反应通道。②c2 的两条分解反应通道当中生成 $CF_3CN + CF$ 的反应通道为动力学优势反应通道, 生成 $CF_3 + FCNC$ 反应通道为次要反应通道。

参 考 文 献:

[1] MISRA A. Plasma Cleaning and Etching Methods Using Non-glob-

- al-warming Compounds: U. S. Patent 6,242,359 [J]. 2001-6-5.
- [2] MILLER T, MILLER A, PAULSON J, et al. Thermal Electron Attachment to SF_4 and SF_6 [J]. The Journal of Chemical Physics, 1994, 100(12): 8841-8848.
- [3] GOTO H H, HARSHBARGER W R, SHANG Q Y. Fluorine Process for Cleaning Semiconductor Process Chamber: U. S. Patent 6,880,561 [J]. 2005-4-19.
- [4] WUEBBLES D. Weighing Functions for Ozone Depletion and Greenhouse Gas Effects on Climate [J]. Annual Review of Energy and the Environment, 1995, 20(1): 45-70.
- [5] QIU Y, FENG Y P. Investigation of $SF_6 - N_2$, $SF_6 - CO_2$ and SF_6 /air as Substitutes for SF_6 Insulation [J]. IEEE International Symposium on IEEE, 1996(2): 766-769.
- [6] 于剑昆, 温室气体六氟化硫的替代技术进展 [J]. 化学推进剂与高分子材料, 2012, 10(4): 41-48.
- [7] CHRISTOPHOROU L, OLTHOFF J, GREEN D. Gases for Electrical Insulation and Arc Interruption: Possible Present and Future Alternatives to Pure SF_6 [J]. NIST Technical Note, 1997, 1425: 1-44.
- [8] MANTILLA J. D, GARIBOLDI N, GROB S, et al. Investigation of the Insulation Performance of a New Gas Mixture with Extremely Low GWP [C] // Electrical Insulation Conference, USA, 2014: 469-473.
- [9] Fu Y, WANG X, LI X, et al. Theoretical Study of the Decomposition Pathways and Products of C5-perfluorinated Ketone (C5PFK) [J]. AIP Advances, 2016, 6(8): 0853051-08530516.
- [10] OWENS J. Greenhouse Gas Emission Reductions through use of a Sustainable Alternative to SF_6 [C] // Electrical Insulation Conference (EIC), Montreal, QC, Canada, 2016: 535-538.
- [11] KIEFFEL Y, BIQUET F. SF_6 Alternative Development for High Voltage Switchgears [C] // Power & Energy Society General Meeting. USA, 2015: 1-5.
- [12] KIEFFEL Y, IRWIN T, PONCHON P, et al. Green Gas to Replace SF_6 in Electrical Grids [J]. IEEE Power & Energy Magazine, 2016, 14(2): 32-39.
- [13] JIAO J T, XIAO D M, ZHAO X L, et al. Analysis of the Molecules Structure and Vertical Electron Affinity of Organic Gas Impact on Electric Strength [J]. Plasma Science and Technology, 2016, 18(5): 554.
- [14] KIEFFEL Y. Characteristics of g3 An Alternative to SF_6 [C] // 2016 IEEE International Conference on Dielectrics (ICD). IEEE, USA, 2016: 880-884.
- [15] PARR, W. YANG. Density Functional Theory of Atoms and Molecules [M]. Oxford University Press: New York, 1989: 47-69.
- [16] 黄倪丽, 李玥, 刘洋, 等. NO + OClO 反应机理的直接动力学研究 [J]. 哈尔滨理工大学学报, 2011, 16(6): 81-84.
- [17] 张辉, 李玥, 刘洋. Cl + SiH4 反应机理的直接动力学研究 [J]. 哈尔滨理工大学学报, 2011, 16(5): 81-84, 88.
- [18] FUKUI K. The Path of Chemical Reactions - the IRC Approach [J]. Accounts of Chemical Research, 1981, 14(12): 363-368.
- [19] FRISCH, M. J, TRUCKSG. W, CHEESEMAN, J. R, et al. Gaussian 09 [CP/DK]. Gaussian Inc. Wallingford CT, 2009.
- [20] The National Institute of Standards and Technology. NIST Chemistry Webbook [DB/OL]. <http://webbook.nist.gov/chemistry/>, 2016, 11.

(编辑: 温泽宇)