

箭推法在高价金属(Cr, Mn, Fe)含氧酸盐 氧化还原反应机理中的应用

江意达*, 蒋志威, 戚博闻, 钟秉辰, 卞江

北京大学化学与分子工程学院, 北京 100871

摘要: 讨论了箭推法在解释无机高价过渡金属(Cr^{VI} 、 Mn^{VII} 和 Fe^{VI})化合物有关反应机理中的应用。文中引入了若干反应实例, 探讨了箭推法的应用。

关键词: 反应机理; 电子转移; 箭推法; 高价金属含氧酸盐

中图分类号: G64; O6

Application of Arrow-Pushing Method in the Redox Mechanism of High-Valence Metallic (Cr, Mn, Fe) Oxysalts

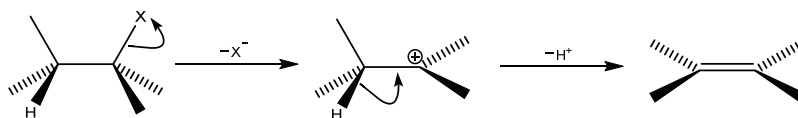
JIANG Yida *, JIANG Zhiwei, QI Bowen, ZHONG Bingchen, BIAN Jiang

College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Peking 100871, P. R. China.

Abstract: In this paper, we try to use the arrow-pushing method to explain the reaction mechanisms of some high-valence transition-metallic oxysalts. Some typical examples are introduced to demonstrate the method.

Key Words: Reaction mechanism; Electron transfer; Arrow-pushing method; High-valence metallic oxysalt

箭推法(*arrow pushing*)是英国有机化学家 Robert Robinson^[1]于 1922 年引入的一种机理表达法, 用于解释有机化学反应中的原子极性和化学键的形成或断裂。随后这个技术在有机化学领域得到了广泛应用。有机化学中经常用弯曲的箭头来表示有机化学反应机理中的电子转移过程。如下图所示:



要注意的是, 箭推法只是一种机理表达形式, 并不表明电子可以在分子中如此精细、如此独立地运动。

2014 年, 两位挪威化学家 Abhik Ghosh 和 Steffen Berg^[2]在他们的新书 *Arrow Pushing in Inorganic Chemistry: A Logical Approach to the Chemistry of the Main-Group Elements* 中将箭推法引入无机化学, 用于主族元素无机反应机理的分析和描述。他们的工作在教学领域受到了广泛关注。加州理工大学的 Harry B. Gray 评论说: “我建议所有教授枯燥的‘描述性’无机化学的教师尝试 Ghosh-Berg 法。箭

推法不仅很有趣，使用这种方法也可以帮助学生学会主族元素无机化学”。

Ghosh-Berg 法主要面向主族元素参与的反应，未涉及过渡金属元素。本文尝试将箭推法应用于过渡金属参与的无机化学反应，进一步检验箭推法在无机化学反应机理描述中的应用。

过渡金属含氧酸盐是有机化学中的常用氧化剂。重铬酸盐氧化二级醇、高锰酸钾氧化烯烃等都是很经典的反应，它们的机理也广为人们所知。过渡金属高价含氧酸盐(特别是 VIB、VIIB 和 VIIB 族高价金属含氧酸盐)被用作常见氧化剂已有相当长的一段历史。Cr(VI)作为一种优良的氧化剂，被广泛应用于化学实验室和实际生产工作中^[3]。同时，铬元素的配位化学性质也决定了与铬有关的氧化反应历程将是复杂多变的。Cr(VI)的氧化反应不可避免地涉及到对中心 Cr 离子的配位和复杂的电子转移过程。与铬相似，关于高锰酸盐与有机化合物反应的机理已有大量研究。在不同 pH 下，高锰酸盐的反应机理也同样复杂多变。近 30 年来，高铁酸盐因其氧化性强、还原产物无毒害且有絮凝作用的特点，被广泛地应用于污水处理，成为一种绿色高效的净水剂^[4]，其机理也颇具探讨意义。本文将着重讨论箭推法在描述高价金属含氧酸盐氧化还原反应机理中的应用，并探讨箭推法在无机反应机理中应用的规律。

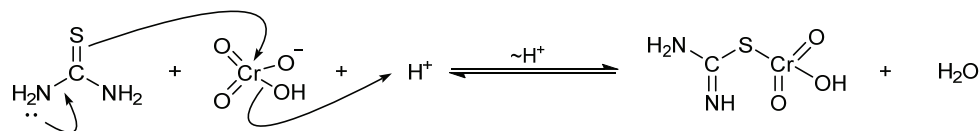
1 桥连机理：高价金属含氧酸盐离子氧化硫脲

无机反应机理中经常会产生桥连中间体，通过内界反应机理进行电子的转移。该过程需要取代惰性的氧化剂与取代活性的还原剂。

1.1 Cr(V)氧化硫脲的机理

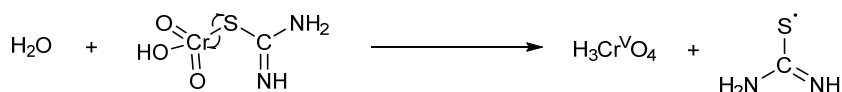
碘氧化硫脲是一个经典的无机反应，可使用箭推法阐述其机理^[5]。已有文献报道表明，Cr(V)与硫脲发生类似的反应^[6]，可能具有与之相似的机理。

由于反应的速率和氢离子的浓度有关^[7]，一般认为该反应的第一步如下：

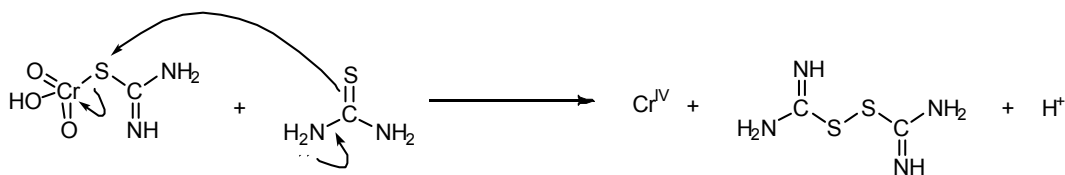


随后反应存在多种可能机理，在这里我们逐一进行探讨。

反应机理一：Cr-S 键均裂，Cr(VI)被还原为 Cr(V)，这实际上是一个单电子还原过程。



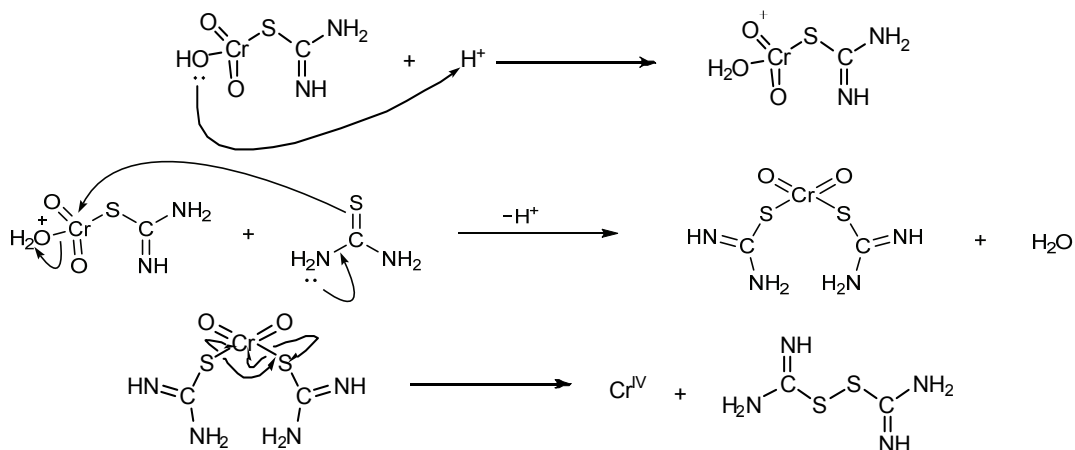
反应机理二：由于硫脲配合物带有易离去基团，它可以被另一个硫脲分子进攻，从而得到一个偶联产物。



随后发生的是 Cr(IV)的还原过程：Cr(IV)迅速为硫脲所配合，然后重复发生上面的还原过程，最后得到 Cr(III)。电子共振信号检测和反应体系能引起丙烯腈聚合的性质证实了以上两种机理同时存

在, 并表明机理二为主要的机理。

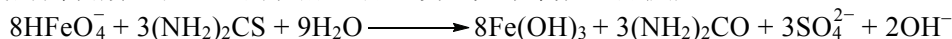
可能的机理三对应于使用 2 当量质子的情况^[8]: 铬酸根离子首先质子化, 随后可能生成了一种结构类似于氯化铬酰的中间产物 $[\text{CrO}_2(\text{SC}(\text{NH})(\text{NH}_2))_2]$, 然后该中间产物可以经过分子内反应分解得到产物, 表示如下:



令人感兴趣的是, 在 $\text{Cr}(\text{VI})$ 和碘对硫脲的氧化反应中, 生成的二硫化物都没有继续被氧化剂氧化而使 $\text{S}-\text{S}$ 断裂。这可能是因为 $\text{C}=\text{N}$ 双键中的 N 原子通过共轭吸电子效应降低了 S 上的电子云密度, 从而使 S 原子无法再对氧化剂进行亲核进攻。

1.2 $\text{Fe}(\text{VI})$ 氧化硫脲

高铁酸根氧化硫脲的反应方式与上述 2 个反应并不相同^[9]。在 pH 相对稳定的缓冲溶液体系中, 将高纯度的高铁酸盐和过量的硫脲混合, 发生如下氧化还原反应:

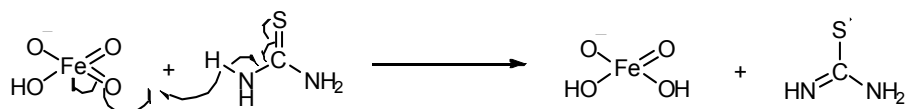


使用 Van de Graff 式加速器以 4 MeV 的电子流照射反应体系, 发现反应速率大大加快。因此初步判断, 该反应可能涉及自由基机理。通过对反应动力学研究, 发现反应的速率与 $[\text{H}^+]/([\text{H}^+] + c)$ 、 $[\text{HFeO}_4^-]$ 、 $[(\text{NH}_2)_2\text{CS}]$ 都呈线性关系。表观速率方程可以写为如下形式(其中 c 为常数):

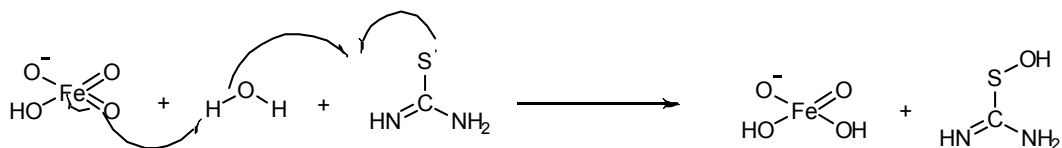
$$-\frac{d[\text{Fe}(\text{VI})]}{dt} = K \frac{[\text{H}^+][\text{HFeO}_4^-][(\text{NH}_2)_2\text{CS}]}{[\text{H}^+] + c}$$

依据上述事实可以提出以下机理。

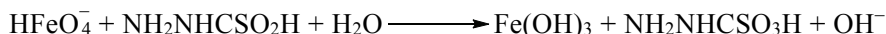
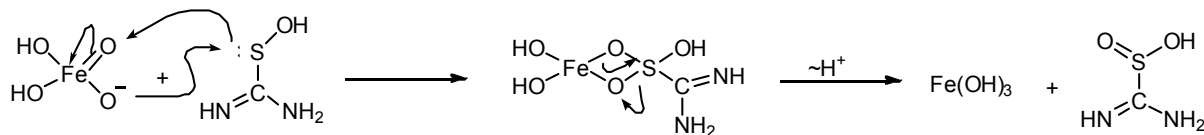
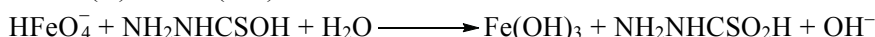
首先, 第一步反应产生一个硫脲自由基:



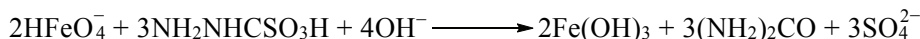
然后, 第一步所得自由基又被第二个高铁酸根离子氧化并水合:



随即发生两次 Fe(V) 到 $\text{NH}_2(\text{NH})\text{CSOH}$ 的氧转移反应:



反应得到一个化学式为 $\text{NH}_2(\text{NH})\text{CSO}_3\text{H}$ 的中间体。最后, 又一分子高铁酸根和 $\text{NH}_2(\text{NH})\text{CSO}_3\text{H}$ 反应, 得到产物尿素。

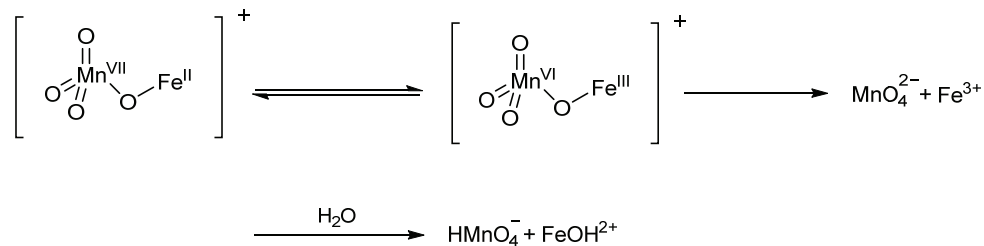


1.3 机理总结

可以看到, Cr(VI) 和碘对硫脲的氧化机理大致相同。前者相较于后者仅仅是将后者机理中的一 I 基团改变为 $-\text{CrO}_3$ 基团而已。由此, 我们可以归纳出这类反应中氧化剂的特征: 自身带有好的离去基团, 可作为亲电试剂受到还原剂的进攻; 同时, 与还原剂结合的部分又可以作为一个好的离去基团离去。当氧化剂不符合上述特征时, 氧化反应可能会以完全不同的方式发生, 故高铁酸盐对硫脲的氧化反应采取了相当不同的机理。硫脲和铬酸根离子发生了配位反应后, 配位键均裂得到硫脲自由基。然而高铁酸根通过夺取硫脲中的氢原子, 促进了硫脲自由基的产生。这或许是因为高铁酸根离子的氧化性更强, 也可能是由于 Fe(VI) 和 O 之间的结合相对 Cr(VI) 更强, 氢氧根离子不容易离去, 所以氧化反应不能通过铬酸根离子的反应机理进行。

2 桥连机理: 氧化低价金属的机理

酸性条件下高锰酸根氧化亚铁离子也是一个经典的无机反应^[10]。该反应的氧化还原机理如下:



反应先通过一个快速平衡过程形成氧桥中间体, 随后断开氧桥, 这一步是决速步。

该机理容易被理解为金属离子与双键氧成键, 然后通过均裂或异裂断键得到产物。但是, 考虑到金属离子亲核性弱、亲电性强的事实, 且金属离子本身的电子云密度较低, 我们认为用高锰酸根来进攻金属离子的机理是更加合理的。而且, 现有的对高锰酸根反应机理的研究也表明, 用带负电荷的氧进行亲核进攻, 是被普遍接受的机理^[11]。

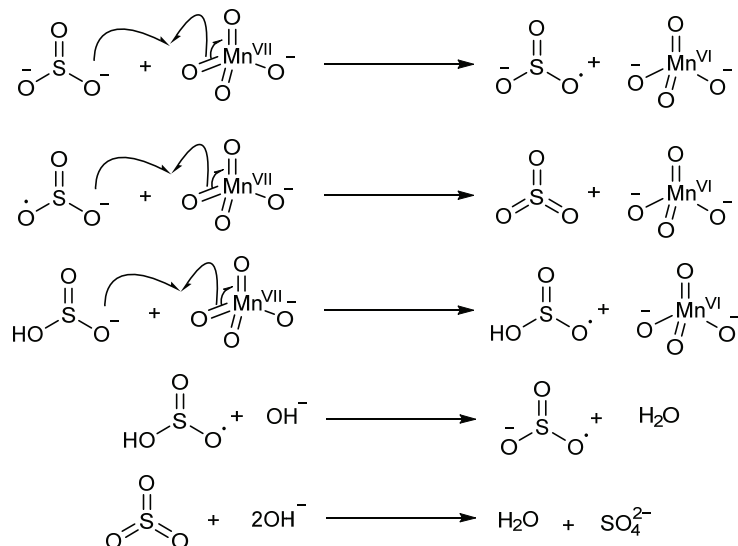
3 非桥连机理: 高价金属含氧酸盐氧化亚硫酸盐

在高价过渡金属含氧酸盐的氧化还原反应机理中, 若不产生桥连中间体, 通常会通过外界反应机理进行。

3.1 Mn(VII) 氧化亚硫酸盐

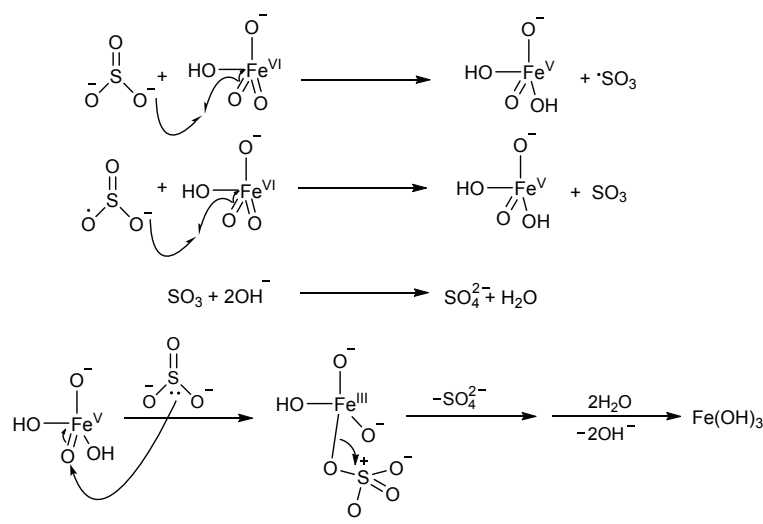
我们通常认为, 碱性条件下高锰酸根对亚硫酸根的氧化经历的是一个外界的单电子转移过程^[12]。

在弱碱性条件下($\text{pH} \approx 9-11$), 产物 Mn(VI) 可进一步歧化为 Mn(V) 和 Mn(VII) , 光谱数据证明了这一点。下面为该反应的机理:



3.2 Fe(VI)氧化亚硫酸盐

高铁酸盐与亚硫酸根离子反应的决速步为单电子转移的一步。光谱检测显示, 反应中生成了 Fe(V) 中间体, 但没有 Fe(IV) 的存在。以 ^{18}O 同位素替代的高铁酸盐作为反应物发现, 生成的 SO_4^{2-} 中有三分之二含有 ^{18}O 同位素^[13], 这表明反应中存在氧原子的转移。下面为该反应的机理:



3.3 机理总结

对比高锰酸盐与高铁酸盐对亚硫酸盐的氧化机理, 可以注意到二者均从与亚硫酸盐直接的单电子转移开始, 通过单电子转移生成 SO_3 , 再进一步得到产物。不同之处在于, Fe(V) 随后发生了氧转移过程。这可能与 Fe(V) 的不稳定性有关。而 Mn(VI) 在碱性条件下可稳定存在, 因此可作为稳定的产物。在这两个机理中, SO_3^{2-} 并未与 Fe(VI) 或 Mn(VII) 形成氧桥。该结果和文献相符合。应当注意的是, 由于不同元素间性质差异较大, 所以同一类型反应的机理常常难以用单一的机理模型完全概

括。用箭推法书写无机机理时，需要具体问题具体分析。

4 结语

本文以各种实验结果作为参考证据，分析了重铬酸根和高铁酸根氧化硫脲的可能机理，并与用碘作氧化剂的反应机理进行比较，探讨了箭推法在描述过渡金属化合物反应机理中的应用。同时，也将还原剂换为低价金属离子，比较了桥连机理与非桥连机理的异同，并对结论进行了总结。

本文表明，作为一个有助于学习和理解无机化学反应机理的简单方法，箭推法不仅适用于主族元素化学，也可以推广到过渡金属化合物参与的一些无机化学反应。当然，更多的应用实例还需要进一步实践和摸索。不过，随着无机化学理论的进一步完善，化学动力学的机理实验研究的日益深入以及仪器的快速发展，箭推法也许最终能广泛应用于无机化学反应机理的研究，并成为无机化学教学的重要工具。

参 考 文 献

- [1] Kermack, W. O.; Robinson, R. J. *Chem. Soc.* **1922**, 121, 427.
- [2] Ghosh, A.; Berg, S. *Arrow Pushing in Inorganic Chemistry: A Logical Approach to the Chemistry of the Main-Group Elements*; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, New Jersey, USA, 2014; pp 13–16.
- [3] Bae, C. H.; Roberts, E. P. L.; Dryfe, R. A. W. *Electrochimica Acta* **2002**, 48, 279.
- [4] Sharma, V. K. *J. Environ. Manage* **2011**, 92, 1051.
- [5] Rbbai, G.; Beck, M. T. *J. Chem. Soc.* **1985**, 4, 1669.
- [6] Latunji, M. A.; McAuley, A. J. *Am. Chem. Soc.* **1974**, 4, 1292.
- [7] Lin, C. T.; Beattie, J. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 3011.
- [8] Olatunji, M. A.; Ayoko, G. A. *Polyhedron*. **1988**, 7, 11.
- [9] Sharma, V. K.; Rivera, W.; Joshi, V. N.; Millero, F. J.; O'Connor, D. *Environ. Sci. Technol.* **1999**, 33, 2645.
- [10] Dozsa, L.; Beck, M. T. *Inorg. Chim. Acta* **1970**, 4, 219.
- [11] Dash, S.; Patel, S.; Mishra, B. K. *Tetrahedron* **2009**, 65, 707.
- [12] SimPandi, L. I.; Miklos, J.; Savage, C. R.; Schelly, Z. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 4220.
- [13] Goff, H.; Murmann, R. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 6058.