

箭推法视角下对卤素含氧酸根歧化反应的思考

杨天怡^{1,*}, 曾庆², 王淦², 苗译丹³

¹ 北京大学生命科学学院, 北京 100871

² 北京大学化学与分子工程学院, 北京 100871

³ 北京大学元培学院, 北京 100871

摘要: 通过对次氯酸根、溴酸根等卤素含氧酸根在一定条件下歧化反应机理的讨论, 以及实验事实辅以密度泛函理论(DFT)、Multiwfn计算, 探讨了各种机理的合理性, 初步验证了利用有机反应机理阐述无机反应过程的合理性, 并探寻如何通过类比有机反应机理系统总结无机反应的规律。

关键词: 卤素含氧酸根; 歧化; 无机反应; 机理

中图分类号: G64; O6

Application of Arrow-Pushing in the Disproportionation of Halogen Oxoanions

YANG Tianyi^{1,*}, ZENG Qing², WANG Gan², MIAO Yidan³

¹ College of Life Sciences, Peking University, Beijing 100871, P. R. China.

² College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, P. R. China.

³ College of Yuanpei, Peking University, Beijing 100871, P. R. China.

Abstract: The article uses the disproportionation of chlorate and hypobromite as examples to analyze the application of arrow-pushing in the disproportionation of halogen oxoanions. Based on the experimental results, we have discussed the rationality of each possible mechanism we proposed based on electronic structure methods. All these efforts are put to demonstrate the way to introduce basic organic-style arrow-pushing into inorganic field.

Key Words: Halogen oxoanion; Disproportionation; Inorganic reaction; Mechanism

有机反应的机理由于箭推法而广为人知, 无机化学机理领域则尚未被完全开发。从元素周期律的角度来看, 有机化学中重要的元素(如碳、氧)与 *p* 区的其他元素成键方式并无太大区别^[1]。因此, 有理由猜测, 有机反应中的重要反应模式(如离子型机理、协同机理和自由基机理)对无机反应仍能适用。更重要的是, 即使这只是一个不完全的假设, 但只要在现有的条件下可以解释无机反应, 对于系统化地理解其规律仍是很有帮助^[2]。以卤素为例, 下文将探讨借鉴有机反应机理阐释无机反应的合理性。

1 氯酸根的歧化反应

首先, 通过氯酸根歧化反应的例子来探究将箭推法应用于无机酸根歧化反应的合理性。将氯酸

钾的歧化反应改写成离子方程式并写出结构表达式(图 1)。可以看出, 该反应的发生需要带负电荷的 ClO_3^- 靠近而相互作用, 因而具有一定难度^[3]。实验也符合上述推测, 虽然该反应的平衡常数约为 10^{20} , 但其在 373 K 仍非常缓慢^[4], 到 668 K 时才较为明显^[5]。下面, 从几个基本的有机反应类型出发, 对其在 668 K 下(KClO_3 在 641 K^[6]下即熔融, 故此温度下 KClO_3 已电离)可能的机理进行探讨。

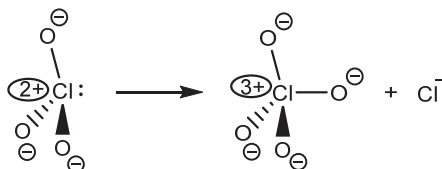


图 1 氯酸根歧化反应结构式

1.1 可能的机理

1.1.1 离子型机理

对比该反应的反应物和产物可以得知, 三个氯酸根要多连一个氧原子。要完成这一点, 一种途径为: 第一步中, 一个 ClO_3^- 中 Cl 的孤对电子去进攻另一个 ClO_3^- 的 O 原子生成类似酸酐的中间体; 之后再发生两次类似的反应即可得到最终产物(图 2)。可以看出, 这一机理类似于有机反应中的 $\text{S}_\text{N}2$ 反应。

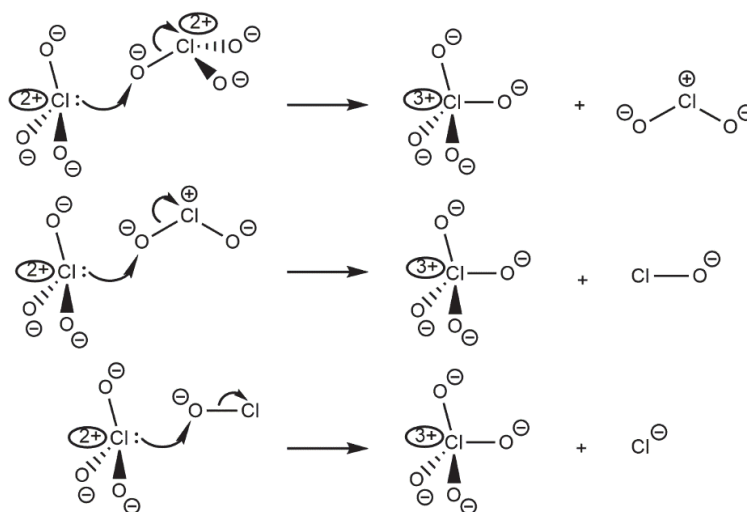


图 2 氯酸根歧化反应离子型机理^[3]

在此机理中, 充当亲核试剂的是带两个形式正电荷的 Cl。从有机反应机理的角度看, 这似乎很难理解。为了验证该机理的合理性, 我们通过计算, 得出了氯酸钾的电荷分布(表 1)。从表中可以看出, 氯酸钾中 Cl 所带电荷仅为 +0.4; O 所带的负电荷也仅为 -0.3。因此, 理论计算结果支持这个机理。说明在无机酸根中, 形式电荷并不能完全真实反映出原子所带的电荷量^[3]。

1.1.2 自由基机理

由于反应在高温、反应物熔融条件下进行, 故该反应也可能是自由基型机理, 因此可有如下合理推测(图 3)(为直观起见, 在本机理中仍写成 KClO_3 形式): 两个氯酸钾分子先通过一系列单电子的

转移形成 ClO_3 自由基和 $\text{K}_2\text{O}_3\text{Cl}$ 的自由基中间体，两个中间体再通过单电子转移，即生成了一个高氯酸钾分子和一个亚氯酸钾分子；而后，亚氯酸钾继续和其他未反应的氯酸钾分子发生反应，经过类似的几步即可生成产物。

表 1 氯酸钾的电荷分布*

原子	电荷
Cl	0.444229
O(1)	-0.314229
O(2)	-0.325256
O(3)	-0.360169
K	0.556524

*以上数据是通过 Multiwfn 计算 Hirshfeld 电荷分布得出

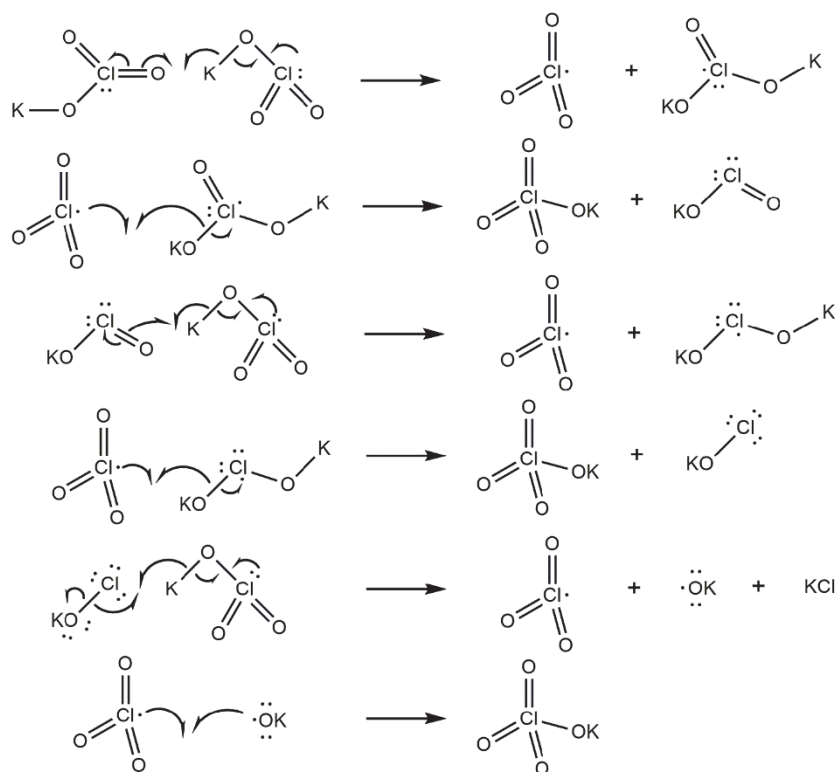


图 3 氯酸钾歧化反应自由基机理

1.2 机理的合理性讨论

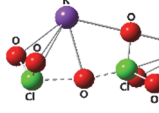
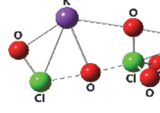
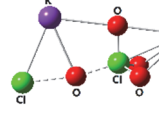
对于上述反应，可通过理论计算以判断机理的合理性。我们利用 Gaussian09 程序，选择密度泛函理论(DFT)方法，采用 B3LYP 泛函，并用 6-31G(D)全电子基组，通过优化反应物结构，结合已知机理猜测其可能的过渡态并优化其结构，再通过 TS(Berny)方法计算得到过渡态。通过计算各步过渡态和反应物的自由能，作差得到活化能。每个过渡态存在唯一负频。得到的数据见表 2。

观察表 2 中数据，不难发现，自由基机理的激发能显著较高，故相对不合理，因此该反应按自由基机理进行的可能性较低。因此，离子型机理是更可能的方式。

通过上述推断过程可以看到：对于一个具体的无机反应，结合其具体条件和基本的反应模式，是可以利用有机反应模式解释机理的；事实上，提出的符合反应环境的反应路径，都有一定的合理之

处。因此,也正如有机反应机理的确定一样,理论的计算和实验数据都具有重要意义。接下来,利用具有实验佐证的几个歧化反应,可进一步验证有机化学的基本反应模式推广到无机反应的合理性。

表 2 计算得到的氯酸根歧化反应的活化能和过渡态

机理	活化能/(kJ·mol ⁻¹)			过渡态		
	第一步	第二步	第三步	第一步	第二步	第三步
离子型机理(图 7)	186.0	118.9	70.1			
自由基机理(图 8)	515.5					

*因自由基机理中第一步反应相对较难,对整个反应起决定作用,且我们认为该机理不存在过渡态,因此我们只计算了第一步中产物与反应物能量的差值(各物种均事先进行了优化)来近似替代自由基机理的活化能

2 次溴酸根(次溴酸)的歧化反应

写出反应式(3),并将反应式改写成结构式(图 4)(为了简便起见,在这里只写出次溴酸根歧化反应的反应式与结构式,次溴酸的歧化反应与之类似,故不再列出)。可以看出,该反应的发生需要带负电荷的次溴酸根靠近而相互作用。由于该反应通常在水溶液中进行,水溶液中的氢键可以使两个负离子的相互排斥作用减弱,且阳离子可以通过静电作用将两个负离子拉近,故反应相对较易发生。结合这样的反应条件,提出几个可能的机理。

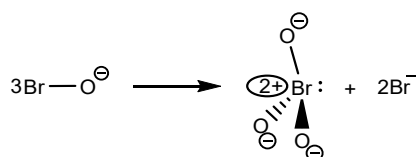


图4 次溴酸根歧化反应结构式

2.1 可能的机理

2.1.1 离子型机理

对比反应物和产物可知,其中的一个次溴酸根需要多连两个氧原子,这样的反应可以通过一系列的氧迁移而实现。要完成这一点,其中一种途径是 BrO^- 中 Br 的孤对电子进攻另一 BrO^- 中的 O 原子,生成的 BrO_2^- 中 Br 的孤对电子去进攻另一个 BrO^- 中的 O 原子,即可得到最终产物。下面给出偏碱性条件下的一种机理(图 5)。

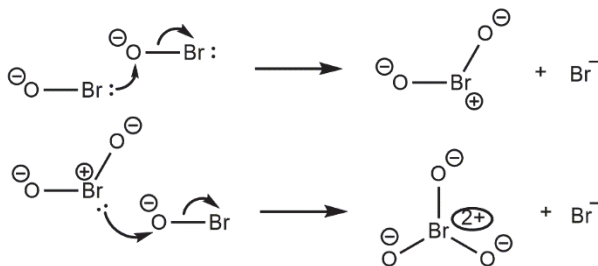


图 5 次溴酸根歧化反应离子型机理(a) [3]

同样的,在此机理中,充当亲电试剂的是带形式负电荷的 O。通过类似计算得出了原子所带电荷数据(表 3)。从表中可以看出,与之前讨论的结果类似,两个原子所带的负电荷相对比较平均,是比较合理的。

表 3 次溴酸根的电荷分布*

原子	电荷
Br	-0.32447
O	-0.67553

*以上数据是通过 Multiwfn 计算 Hirshfeld 电荷分布得出

当然,并不能否认 O 进攻 Br 的机理的可能性。对这一问题,可以作如下假设(图 6)。第一步中, O 的电子进攻 Br, 与 Br 的空轨道成键而生成 Br_2O_2^- 中间体, 再通过加成-消除机理即得到一个溴离子和一个亚溴酸根。然后, 另一个次溴酸根中 O 的电子进攻该亚溴酸根中的 Br, 第二步通过类似的机理即可得到最终产物溴酸根。

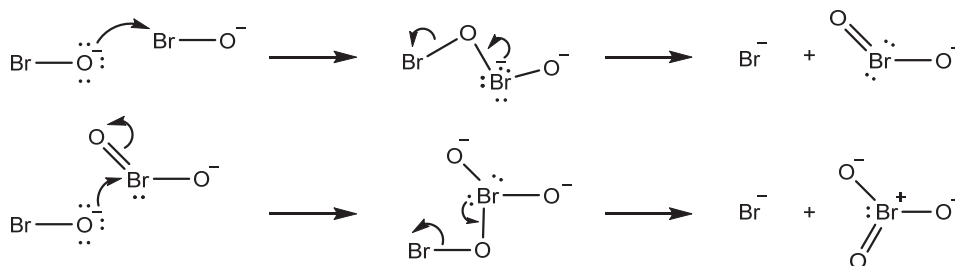


图 6 次溴酸根歧化反应离子型机理(b) [11]

2.1.2 协同机理

有理由猜测, 该反应的发生与氢键有着密切的联系(尤其是中性及偏酸性环境下)。因为氢键的存在, 可以猜测机理中存在一个环状结构, 下面给出偏酸性条件下可能的一种机理(图 7)。两个 HBrO 通过氢键作用形成一个四元环结构, 之后再通过 O 的电子转移生成 HBrO_2 。 HBrO_2 再与另一个 HBrO 通过类似的机理失去质子后即生成产物 BrO_3^- 。

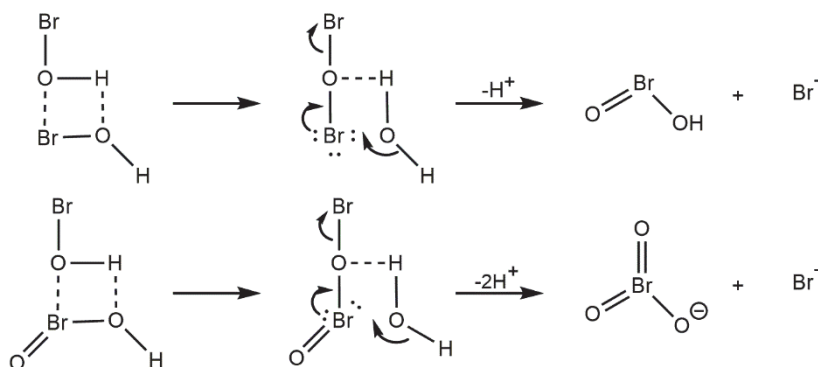


图 7 次溴酸根歧化反应协同机理 [7]

2.2 机理合理性讨论

对于上述反应, 通过动力学实验数据与活化能理论计算两方面进行验证比较。

2.2.1 实验验证

在近中性环境中, 有文献报道该反应是如反应(4)、(5)所示(其中 Br(I)、Br(III)分别指 HBrO 或 BrO^- 、 HBrO_2 或 BrO_2^-)的二级过程^[8]。Engel 等^[9]在 298 K、pH = 8.84 的条件下提出了一个普遍的速率方程(式(6)), 其中, $k_1 = 1.66 \times 10^{-3} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$, $k_2 = 0.018 \pm 0.003 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ 。由于 k_1 与 k_2 相差较小, 故有理由猜测, 该反应的机理会涉及到两步, 分别是 Br(I)与 Br(I)间、Br(I)与 Br(III)的反应。这佐证了上文所述机理的合理性。



$$-d[\text{Br(I)}]/dt = k_1[\text{Br(I)}]^2 + k_2[\text{Br(I)}][\text{Br(III)}] \quad (6)$$

在室温下, 有部分文献测出了不同 pH、不同介质中反应(5)的速率常数(k_1)的值, 如表 4 所示。通过对表 4 中速率常数进行分析, 若不考虑介质对反应速率的影响, 在一定范围内(pH 在 8–13 附近), 随着 pH 上升, 反应速率呈显著降低趋势。而上述的离子型机理(b)随着 pH 上升, O 的亲核能力增强, 若按照该机理反应, 则 pH 越高反应则越快, 与事实不符。故基本可以排除离子型机理(b)。

表 4 298 K、不同条件下速率方程(5)的 k_1 值

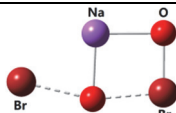
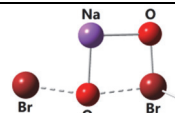
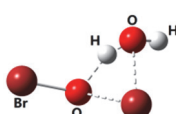
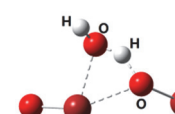
pH	介质/缓冲溶液 ^a	$10^3 k_1 / (\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1})$	参考文献
7.5	硼酸盐	2.4 ^b	[10]
7.9	总浓度 $0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硼酸盐	1.3	[11]
8.5	硼酸盐	1.6 ^c	[10]
8.84	硼酸盐	0.83 ^c	[9]
9.5	硼酸盐	1.1 ^c	[10]
10.0	硼酸盐	0.025 ^b	[10]
12	NaOH	0.00036 ^b	[10]
12.8	NaOH	0.00026 ^c	[12]

^a 在有些例子中, 缓冲溶剂浓度不确定; ^b 从作者 Br(I)衰变速率数据中整合而来; ^c 作者认为 $k_{\text{app}} = 2k_1$

2.2.2 计算验证

对于上述机理, 我们利用 Gaussian 09 程序, 选择 DFT 方法, 采用 B3LYP 泛函, 添加水溶剂模型, 并用混合基组(非 Br 原子采用 6-31G(D)全电子基组, Br 原子采用 LanL2DZ 基组), 按照我们提出的反应机理(其中离子型机理假设溶液中阳离子为 Na^+), 通过优化各步反应物的结构, 结合已知机理猜测其可能的过渡态并优化其结构, 再通过 TS (Berny)方法计算得到过渡态, 通过计算各步过渡态和反应物的自由能, 作差得到活化能。每个过渡态存在唯一负频。得到数据见表 5。结果显示, 离

表 5 计算得到的次溴酸根歧化各步机理活化能和过渡态

机理	活化能/(kJ·mol ⁻¹)		过渡态	
	第一步	第二步	第一步	第二步
离子型机理(图 5、6)	71.2	77.1		
协同机理(图 7)	166.0	94.3		

^a 这两种机理形成的中间体是一致的, 活化能应当一致, 故放在一起考虑

子型机理两步的活化能均较低, 相对于协同机理更为合理, 故反应更可能通过离子型机理发生。至于到底是 Br 进攻 O 还是 O 进攻 Br, 可以通过对过渡态进行 IRC 分析, 选取过渡态前邻近的一点计算过渡态附近的两个结构的键级来判断(图 8)。通过观察各键键级, 可以发现反应中 Br^2-O^1 键的形成主要来自于 Br^1-O^1 键的断裂。如果是 O^1 进攻 Br^2 , 则 Br^1 的电子会向 O^1 流动, 使 Br^1-O^1 键的键级增大; 如果是 Br^2 进攻 O^1 , 则 O^2 的电子会向 Br^2 流动, 使 Br^2-O^2 键的键级增大。对比图 8(a)、(b)可以发现, 图 8(b)相较图 8(a)中 Br^1-O^1 键的键级下降更显著。因此可以判断, 离子型机理第一步中更可能是通过 Br 进攻 O 而实现。通过类似的方法分析图 8(c)、(d), 可以判断机理的第二步也更可能是通过 Br 进攻 O 而实现。

综上所述, 在本例中, 该反应更可能通过 Br 进攻 O 的离子型机理实现。

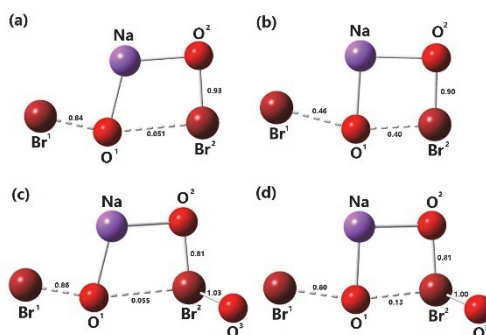


图 8 次溴酸根歧化反应离子型机理

(a) 第一步临近过渡态前的一个结构; (b) 第一步过渡态结构; (c) 第二步临近过渡态前的一个结构; (d) 第二步过渡态结构

3 亚氯酸的歧化以及碘的歧化反应

在获取动力学的实验数据时, 速率常数往往只能粗略地描述一个反应, 对于其具体过程, 还需要通过计算优化。而随着实验室技术的进步, 已经可以获取反应的中间体, 给出更加精确的动力学方程。由此, 机理的确定也就更加方便了。

3.1 亚氯酸的歧化

Horvath 等^[13]对亚氯酸在不同条件下的歧化反应进行了较为完善的研究, 检测出了反应过程中的几个关键中间体: HOCl 、 Cl_2O_2 、 Cl_2O_3 、 ClO 、 OH , 并提出了完备的动力学方程。考虑到这一反应随体系 pH 的改变, 反应式有所不同, 动力学方程也有相应的变化, 我们仅讨论在酸性、有氯离子存在时该反应的机理。根据已有的中间体及动力学方程, 可提出如下反应机理(图 9)。

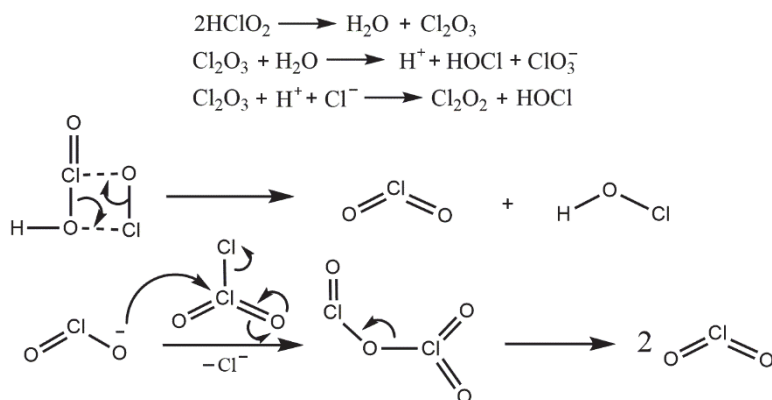


图 9 亚氯酸歧化反应机理

可以看出,在反应模式上,这与之前推断的机理的确是相似的。

3.2 碘的歧化反应

碘在水溶液中易歧化生成碘酸根,虽然反应较为简单,但由于过程中存在许多快速平衡反应,在描述机理时有一定的难度。类比之前有关次溴酸根歧化的讨论,可以提出相应的反应机理(图 10)。

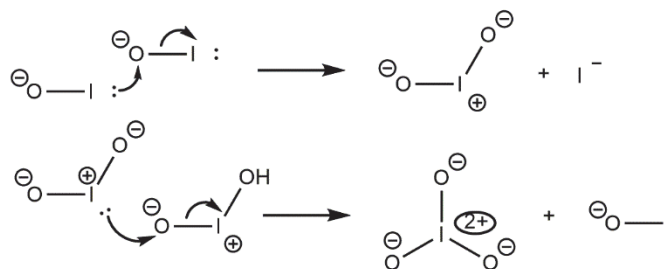


图 10 碘歧化的机理

凭借着 Krisztina 等的工作,这一反应的具体过程得到了阐明,在中性及碱性条件下,其动力学方程如图 11 所示。通过对比我们提出的机理和该动力学方程,再一次验证了有机、无机反应机理之间的共通之处。

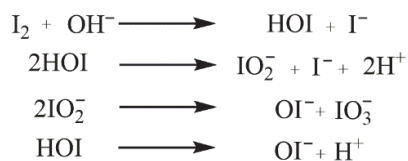


图 11 碘歧化的动力学方程^[14]

4 总结及展望

文章通过对次溴酸根、氯酸根等卤素含氧酸根歧化反应机理的探讨,结合理论和实验探讨了将箭推法应用于阐释无机反应的合理性。实验上,无论是动力学研究还是反应立体化学的分析都无法给出一个反应的清晰图景。但是,随着已知信息的增多,这种基于假设的反应理论是可以趋于逐渐完善的^[2]。通过以上讨论可以发现,仅对于卤素而言,类比有机反应机理解释无机反应是具有一定合理性的。对于一般无机酸根的歧化反应,还需要利用实验数据进行验证,这也是下一阶段完善该理论的方向。

至于如何判断反应机理,首先可以从三个有机反应基本类型(离子型机理、自由基机理和协同机理)着手,通过反应条件、反应物自身性质来进一步筛选机理类型。这样的机理具有一定合理性,因为在无机酸根(尤其是高价酸根)中,形式电荷只是一个标记的工具,并不能完全真实反应出原子所带的电荷量。当然,在应用这些普适性的模型时,应当意识到,反应机理并不是一成不变的,不同的机理也并不存在绝对的界限。对于给定的反应,少量条件的改变就很可能导致机理的变化,必须灵活处理。

相比有机化学,无机反应机理的系统化仍处于起步阶段,还缺乏足够的、可靠的实验证据支撑无机反应理论的进一步发展。我们相信,借助于有机反应的体系,无机反应机理有助于深刻理解复杂多变的无机反应,不仅有利于无机化学理论研究的深入,也有利于推动无机化学教学工作的开展。

参 考 文 献

- [1] Ghosh, A.; Berg, S. *J. Chem. Educ.* **2011**, *88*, 1663.
- [2] Basolo, F.; Pearson, R. G. *Mechanism of Inorganic Reactions*; John Wiley & Sons: New York, 1958.
- [3] Ghosh, A.; Berg, S. *Arrow Pushing in Inorganic Chemistry*; John Wiley & Sons: Hoboken, 2014.
- [4] Earnshaw, A.; Greenwood, N. N. *Chemistry of the Elements*, 2nd ed.; Elsevier: New York, 1997; pp 856.
- [5] 北京师范大学无机化学教研室, 华中师范大学无机化学教研室, 南京师范大学无机化学教研室. 无机化学(下册). 第4版. 北京: 高等教育出版社, 2003.
- [6] Speight, J. G. *Lange's Handbook of Chemistry*, 16th ed.; The McGraw-Hill Companies: United States of America, 2005.
- [7] Beckwith, R. C.; Margerum, D. W. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 3754.
- [8] Shilov, E. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 490.
- [9] Engel, P.; Oplatka, A.; Perlmutter-Hayman, B. *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 2010.
- [10] Hamano, A.; Nakamori, I. *Kenkyu Hokoku-Sasebo Kogyo Koto Senmon Gakko* **1990**, *27*, 9.
- [11] Lewin, M.; Avrahami, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 4491.
- [12] Velghe, N.; Claeys, A. *Talanta* **1972**, *19*, 1555.
- [13] Horvath, A.; Nagypal, I.; Peintler, G.; Epstein, I.; Kustin, K. *The Journal of Physical Chemistry A* **2003**, *107*, 6966.
- [14] Sebök-Nagy, K.; Körtvélyesi, T. *International Journal of Chemical Kinetics* **2004**, *36*, 596.