

**Br<sub>2</sub> + 2HI = 2HBr + I<sub>2</sub> 反应机理的密度泛函理论\***翟志才<sup>1,2</sup> 柏云杉<sup>2</sup> 王遵尧<sup>1,2</sup> 王连生<sup>1</sup><sup>1</sup> 南京大学环境学院, 南京 210093; <sup>2</sup> 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3-21G\*\*基组研究了气相反应 Br<sub>2</sub> + 2HI = 2HBr + I<sub>2</sub> 的机理, 求得一系列四中心和三中心的过渡态. 双分子基元反应 Br<sub>2</sub> + HI → HBr + IBr 和 IBr + HI → I<sub>2</sub> + HBr 的活化能 (81.02 和 121.08 kJ·mol<sup>-1</sup>) 小于 Br<sub>2</sub>、HI 和 IBr 的解离能 (249.21, 320.16 和 232.42 kJ·mol<sup>-1</sup>), 故从理论上证明了标题反应将优先以分子与分子作用形式分两步完成. 同时发现 I 原子与 Br<sub>2</sub> 分子反应生成较稳定的 IBr<sub>2</sub> 是一个无能垒过程, IBr<sub>2</sub> 分解为 IBr 和 Br 原子的能垒为 70.88 kJ·mol<sup>-1</sup>.

**关键词:** 溴, 碘化氢, DFT 方法, 反应机理, 双分子反应

**中图分类号:** O641

卤素与卤化氢之间及卤素与卤素之间的置换反应都是化学化工中的基本反应. 虽然 Goldfinger 等人<sup>[1-2]</sup> 曾基于实验结果推测过氯气与溴化氢的气相反应可能是分两步进行的分子间反应, 但未见有关其它卤素与卤化氢气相反应的实验研究报导. 相关理论研究主要以共线性量子力学、振动过渡态理论、变分过渡态理论和半经验过渡态理论计算研究原子与分子的反应 HBr + Cl → HCl + Br<sup>[3-6]</sup>, 以 DIM-3C 法求得处于一直线之上的含两个卤素原子和一个氢原子的“重轻重”三中心过渡态, 发现反应能垒通常均小于 35 kJ·mol<sup>-1</sup><sup>[7]</sup>; 以 *ab initio* 方法取 MIDI-4\* 基组通过计算反应位能面研究了离子 X<sub>2</sub>Y<sup>-</sup> (X, Y = Cl, Br, I) 的结构和稳定性<sup>[8]</sup>. 所有这些理论计算都是仅报导了原子与分子反应产生的线性三中心过渡态, 而未提到三角形三中心过渡态, 更未涉及双分子反应及其产生的四中心过渡态.

我们曾用密度泛函理论(DFT)<sup>[9-10]</sup> 中 19 种方法对卤素和卤化物分子作了系统的比较研究, 发现含 Becke 三参数的“杂化”方法最为合适<sup>[11]</sup>. 在 B3LYP/6-311G\*\* 水平上, 计算研究了反应 F<sub>2</sub> + 2HCl = 2HF + Cl<sub>2</sub> 的机理<sup>[12]</sup> 和 F<sub>2</sub> + Cl<sub>2</sub> = 2ClF 的机理<sup>[13]</sup>, 求得非线性的三角形和平面的四边形过渡态. 采用同样的方法还研究了 Cl<sub>2</sub> + 2HBr = 2HCl + Br<sub>2</sub> 的反应机理<sup>[14]</sup> 和 F + Cl<sub>2</sub> → ClF + Cl 和 Cl'F + Cl → Cl' + ClF

的反应机理<sup>[15]</sup>.

本文采用 Gaussian 98 程序<sup>[16]</sup> 中密度泛函理论(DFT) B3LYP<sup>[9-10]</sup> 方法, 计算研究 Br<sub>2</sub> + 2HI = 2HBr + I<sub>2</sub> 反应的机理, 确证其优先服从双分子反应历程.

**1 模型和计算方法**

考虑到标题反应可以分子形式直接反应, 也可能是其中一个反应物先裂解成原子再与分子反应, 因此有图 1 中 6 种可能的反应途径 (对相同的基元反应给予同一编号).

在选取理论方法时, 考虑到 DFT 方法较充分地包含电子相关效应, 且较同基组下的 Hartree-Fock (HF) *ab initio* 方法节省机时, 故取兼顾 DFT 和 HF 优点的 B3LYP 方法. 在 Gaussian 98 程序的内置基组中, 对第五周期的碘而言, 只能采用 STO-3G 和 3-21G 基组. 因此, 本文采用 3-21G\*\* 双极化基组<sup>[17]</sup>, 求过渡态基于负本征值跟踪法<sup>[18-20]</sup>.

振动频率计算表明, 优化所得各反应物 (R) 和产物 (P) 均为势能面上的能量极小点, 无虚频; 各过渡态 (TS) 仅有一个虚频, 且经虚振动模式分析加以确证. 各基元反应的能垒 (理论计算活化能) E<sub>a</sub> 由下式求得:

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

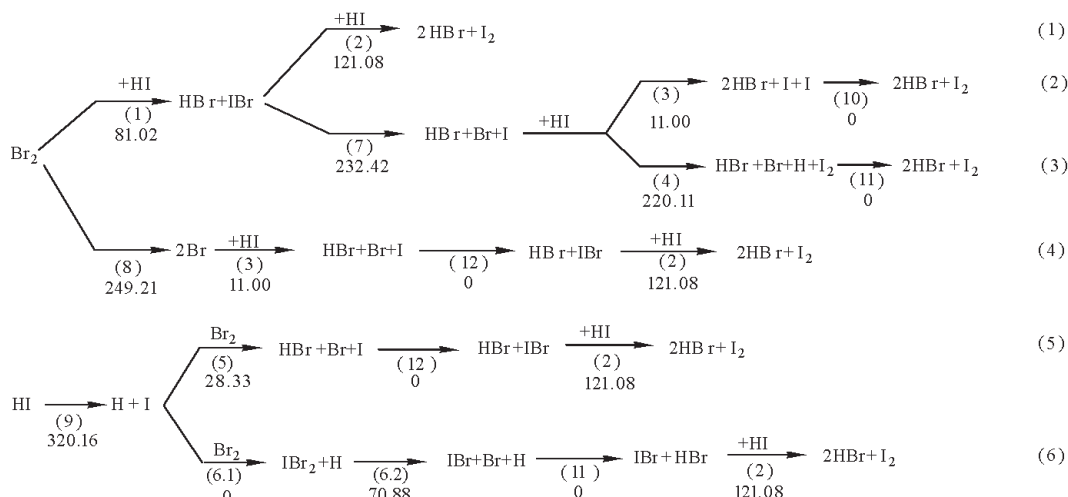


图 1 标题反应的 6 种可能的反应途径和各基元反应的最小活化能 ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )

Fig. 1 Six possible reaction pathways of the title reaction and the respective least activation energy ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )

式中  $E_a^0$  是未经校正的能垒,  $(E_v)_{\text{TS}}$  和  $(E_v)_{\text{R}}$  分别为过渡态和反应物的零点振动能.

## 2 结果与讨论

### 2.1 反应 (1) $\text{Br}_2 + \text{HI} \rightarrow \text{HBr} + \text{IBr}$ 的过渡态

对反应 (1), 考虑到双分子在空间的多种取向<sup>[12,14]</sup>, 全优化求得 4 个过渡态, 见图 2 中 TS(1a)、TS(1b)、TS(1c) 和 TS(1d), 都为平面构型. 从图 2 的过渡态虚振动模式看, 在 TS(1a) 中, Br(1) 与 Br(2) 相互远离, Br(1) 和 H(3) 相互接近形成 HBr, Br(2) 与 I(4)

相结合为 IBr 分子. 在 TS(1b)、TS(1c) 和 TS(1d) 中, Br(1) 和 I(4) 相向振动, 彼此接近形成 IBr, H(3) 和 Br(2) 相向振动, 彼此接近形成 HBr, 最终生成产物 IBr 和 HBr. 证明它们都是反应 (1) 的过渡态.

各反应能垒的计算结果见表 1. 在四种过渡态中以 TS(1a) 最易形成, 亦即最为稳定 ( $E_a$  为  $81.02 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), 而以 TS(1d) 最难形成 ( $E_a$  为  $216.60 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). 因此, 反应 (1) 以经过渡态 TS(1a) 完成反应最容易进行.

### 2.2 反应 (2) $\text{IBr} + \text{HI} \rightarrow \text{I}_2 + \text{HBr}$ 的过渡态

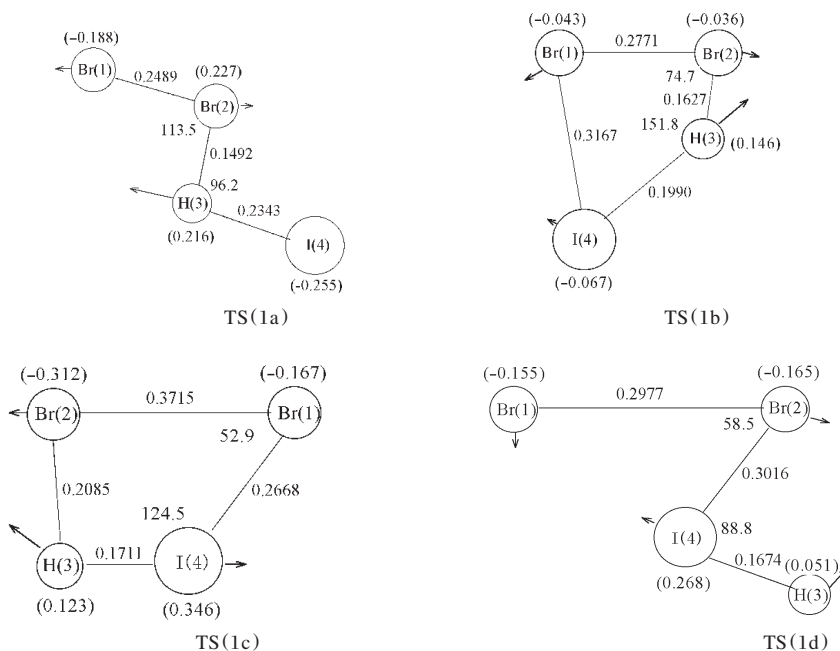


图 2 反应 (1)  $\text{Br}_2 + \text{HI} \rightarrow \text{HBr} + \text{IBr}$  的四种过渡态

Fig. 2 Four transition states of the reaction (1)  $\text{Br}_2 + \text{HI} \rightarrow \text{HBr} + \text{IBr}$

net charge of atom in parenthesis (e); distance between atoms italic (nm); bond angle in normal font ( $^\circ$ );

arrow and its length indicate vibrational orientation and density, respectively

表 1 B3LYP/3-21G\*\* 计算所得各反应的能垒( $E_a^0$  和  $E_a$ )以及过渡态和反应物的零点振动能( $E_v$ )<sub>TS</sub> 和 ( $E_v$ )<sub>R</sub>Table 1 Calculated energy barrier of reaction ( $E_a^0$  and  $E_a$ ) and zero-point vibrational energy of transition state and reactant ( $E_v$ )<sub>TS</sub> and ( $E_v$ )<sub>R</sub>

| Reaction and serial number                   | Transition state <sup>①</sup> | $E_a^0/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ | $(E_v)_{\text{TS}}/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ | $(E_v)_{\text{R}}/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ | $E_a/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ |
|--|-------------------------------|---|---|--|---------------------------------------|
| (1) Br <sub>2</sub> + HI → HBr + IBr         | TS(1a)                        | 81.82                                   | 15.04   | 15.84  | 81.02                                 |
|  | TS(1b)                        | 153.69                                  | 12.68   | 15.84  | 150.53                                |
|  | TS(1c)                        | 185.67                                  | 14.44   | 15.84  | 184.26                                |
|  | TS(1d)                        | 214.95                                  | 17.49   | 15.84  | 216.60                                |
| (2) IBr + HI → I <sub>2</sub> + HBr          | TS(2a)                        | 124.35                                  | 12.21   | 15.48  | 121.08                                |
|  | TS(2b)                        | 178.08                                  | 19.63   | 15.48  | 182.23                                |
| (3) Br + HI → HBr + I                        | TS(3a)                        | 34.39                                   | 7.51  | 16.16  | 25.74                                 |
|  | TS(3b)                        | 15.14                                   | 12.02   | 16.16  | 11.00                                 |
| (4) HI + I → H + I <sub>2</sub>              | TS(4)                         | 209.04                                  | 3.49  | 14.56  | 220.11                                |
| (5) H + Br <sub>2</sub> → HBr + Br           | TS(5)                         | 25.35                                   | 4.85  | 1.87   | 28.33                                 |
| (6) I + Br <sub>2</sub> → IBr + Br           |                               |   |   |  |                                       |
| (6.1) I + Br <sub>2</sub> → IBr <sub>2</sub> |                               |   |   |  | ≈ 0                                   |
| (6.2) IBr <sub>2</sub> → IBr + Br            |                               |   |   |  | 70.88                                 |
| (7) IBr → I + Br                             |                               |   |   |  | 232.42                                |
| (8) Br <sub>2</sub> → Br + Br                |                               |   |   |  | 249.21                                |
| (9) HI → H + I                               |                               |   |   |  | 320.16                                |
| (10) I + I → I <sub>2</sub>                  |                               |   |   |  | ≈ 0                                   |
| (11) H + Br → HBr                            |                               |   |   |  | ≈ 0                                   |
| (12) Br + I → IBr                            |                               |   |   |  | ≈ 0                                   |

① Structure of corresponding transition state can be seen in Fig. 2 to Fig. 5.

对于基元反应 (2), 考虑到双分子在空间的多种取向, 经全优化得 2 个过渡态, 都为平面构型 (见图 3). 从图 3 的 2 个过渡态虚振动模式看, I(1) 与 I(4) 相互接近生成 I<sub>2</sub> 分子, Br(2) 和 H(3) 相互接近生成 HBr, 证明它们都是反应 (2) 的过渡态.

参照表 1 可见, 在 2 种过渡态中, 以 TS(2a) 最易形成亦即最为稳定 ( $E_a$  为 121.08 kJ·mol<sup>-1</sup>), 而以 TS(2b) 较难形成 ( $E_a$  为 182.23 kJ·mol<sup>-1</sup>). 因此, 反应 (2) 以经过渡态 TS(2a) 完成反应最容易进行.

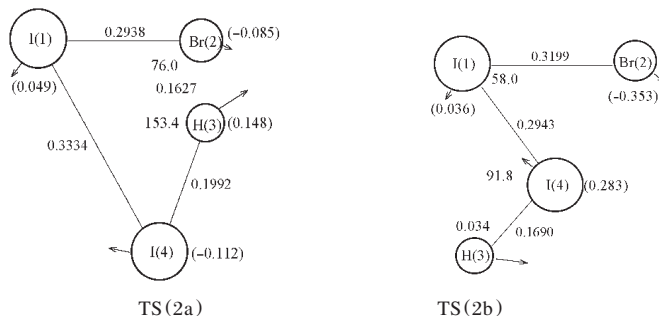
### 2.3 反应 (3) Br + HI → HBr + I 的过渡态

对于反应 (3) 这种原子与分子生成新分子和原子的反应, 考虑到原子可从不同的角度进攻分子<sup>[12, 15]</sup>, 全优化求得 2 个过渡态 TS(3a) 和 TS(3b), 其结构见图 4. 从图 4 各过渡态的虚振动模式可见, 在 TS(3a)

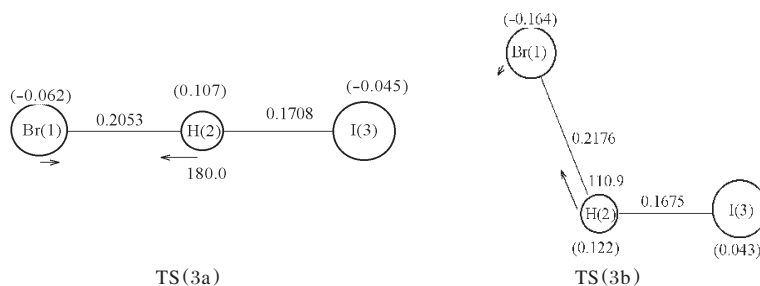
和 TS(3b) 中, Br(1) 和 H(2) 相向振动、彼此接近形成 HBr, H(2) 远离 I(3), 证明它们都是反应 (3) 的过渡态. 反应活化能计算结果见表 1, 其中 TS(3b) 的能垒较低 ( $E_a = 11.00 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ), 故反应 (3) 最容易经过渡态 TS(3b) 完成.

### 2.4 反应 (4) HI + I → I<sub>2</sub> + H 和反应 (5) H + Br<sub>2</sub> → HBr + Br 的过渡态

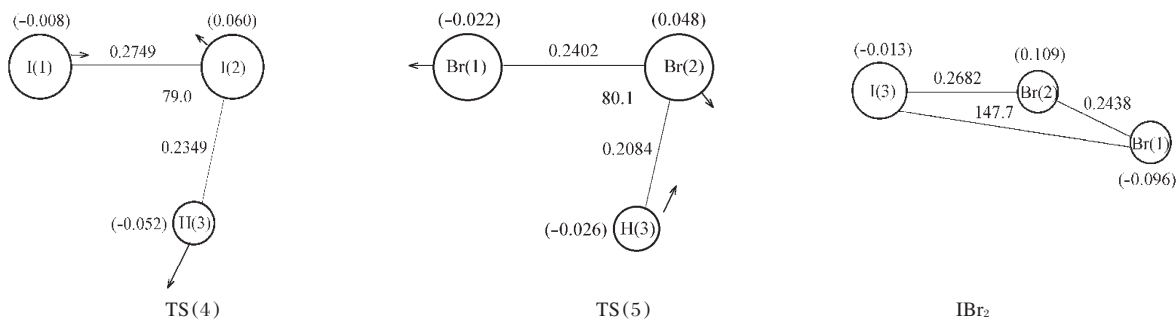
反应 (4) 也是原子与分子生成新原子和新分子的反应. 同样考虑到原子可从不同的角度进攻分子<sup>[12-15]</sup>, 经全优化所得一个过渡态 TS(4) 见图 5. 图 5 所示的 TS(4) 的虚振动模式表明, 两个 I 原子相互靠近生成 I<sub>2</sub> 分子, H 原子远离 I(2) 原子生成 H 原子, 说明 TS(4) 是反应 (4) 的过渡态. 反应能垒计算结果见表 1,  $E_a = 220.11 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

图 3 反应 (2) IBr + HI → I<sub>2</sub> + HBr 的 2 种过渡态Fig. 3 Two transition states of the reaction (2) IBr + HI → I<sub>2</sub> + HBr

The meaning of the numbers in the figure is the same as in Fig. 2.

图4 反应(3)  $\text{Br} + \text{HI} \rightarrow \text{HBr} + \text{I}$  的2种过渡态的结构Fig. 4 Structures of two transition states of the reaction (3)  $\text{Br} + \text{HI} \rightarrow \text{HBr} + \text{I}$ 

The meaning of the numbers in the figure is the same as in Fig. 2

图5 过渡态 TS(4)、TS(5)和  $\text{IBr}_2$  的结构Fig. 5 Structures of transition states TS(4) and TS(5) and  $\text{IBr}_2$ 

The meaning of the numbers in the figure is the same as in Fig. 2.

同样,经全优化得到反应(5)一个过渡态 TS(5) 见图5. TS(5)的虚振动模式表明它是反应(5)的过渡态. 反应能垒  $E_a = 28.33 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

## 2.5 反应(6) $\text{I} + \text{Br}_2 \rightarrow \text{IBr} + \text{Br}$ 的过渡态

采用前面研究原子与分子反应过渡态的方法,对反应(6)进行了研究,没有得到相应的过渡态.但在优化反应(6)的反应物和产物络合物时发现,在  $\angle \text{BrBrI}$  为  $100^\circ \sim 180^\circ$  时,无论三个原子间距如何,全优化后都得到同一种稳定的构型  $\text{IBr}_2$  (结构见图5),振动分析表明无虚频,说明该化合物较稳定.在此化合物中,3个原子呈  $147.7^\circ$ , Br(1)和 Br(2)间距为  $0.2438 \text{ nm}$ ,比  $\text{Br}_2$  分子中原子间距 ( $0.2284 \text{ nm}$ )长  $0.0154 \text{ nm}$ ; Br(2)与 I(3)间距为  $0.2682 \text{ nm}$ ,比  $\text{IBr}$  分子中原子间距 ( $0.2499 \text{ nm}$ )长  $0.0183 \text{ nm}$ ,其总能量比 ( $\text{Br}_2 + \text{I}$ ) 低  $53.81 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .  $\text{IBr}_2$  分解为  $\text{IBr} + \text{Br}$  时,能量一直升高并趋平缓,要克服的能垒为  $70.88 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . 因此,可以认为 I 与  $\text{Br}_2$  首先生成  $\text{IBr}_2$  再分解为  $\text{IBr} + \text{Br}$ , 即反应分两步进行: (6.1)  $\text{I} + \text{Br}_2 \rightarrow \text{IBr}_2$  和 (6.2)  $\text{IBr}_2 \rightarrow \text{IBr} + \text{Br}$ . 反应(6.1)是一个无垒过程,反应(6.2)的能垒为  $70.88 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

## 2.6 $\text{Br}_2$ 、 $\text{IBr}$ 和 $\text{HI}$ 的解离能

通常认为双原子分子的解离能即为解离反应的

能垒. 为了避免引入计算值与实验值之间的误差,在比较各反应的能垒大小时,对  $\text{Br}_2$ 、 $\text{HI}$  和  $\text{IBr}$  的解离能也采用计算值. 用  $\text{B3LYP}/3\text{-}21\text{G}^{**}$  基组计算得到它们的解离能分别为  $249.21$ 、 $320.16$  和  $232.42 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . 另外,对于 H 与 Br 生成  $\text{HBr}$ 、I 与 Br 生成  $\text{IBr}$  以及 I 与 I 生成  $\text{I}_2$  的反应,都是两个原子结合为分子的反应,它们的反应能垒近似为  $0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

## 2.7 反应机理分析

为便于比较,参照表1的计算结果,在溴与碘化氢反应的6种可能的途径中,所含各基元反应的最小能垒(活化能)  $E_a (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$  标于相应反应编号之下,见图1.

对于多个基元反应组成的反应途径而言,其中活化能较大的基元反应为整个反应途径的控制步骤. 由此可见,途径(1) [含基元反应(1)和(2)], (2) [含基元反应(1)、(7)、(3)和(10)], (3) [含基元反应(1)、(7)、(4)和(11)], (4) [含基元反应(8)、(3)、(12)和(2)], (5) [含基元反应(9)、(5)、(12)和(2)] 以及(6) [含基元反应(9)、(6.1)、(6.2)、(11)和(2)] 的控制步骤所需克服的最大能垒分别为  $121.08$ 、 $232.42$ 、 $232.42$ 、 $249.21$ 、 $320.16$  和  $320.16 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . 表明途径(1)的最大能垒较其它途径小,实

现标题反应经由途径 (1) 的可能性较大, 即  $\text{Br}_2$  与  $\text{HI}$  直接反应生成  $\text{IBr}$  和  $\text{HBr}$ , 然后  $\text{IBr}$  再与  $\text{HI}$  反应生成  $\text{I}_2$  和  $\text{HBr}$ .

综上所述, 根据理论计算确定的溴与碘化氢反应的机理是:  $\text{Br}_2$  与  $\text{HI}$  经平面型四中心过渡态生成  $\text{IBr}$  和  $\text{HBr}$ , 然后  $\text{IBr}$  与  $\text{HI}$  经平面型四中心过渡态生成  $\text{I}_2$  和  $\text{HBr}$ . 这一反应机理与氯气和溴化氢的反应机理相同<sup>[14]</sup>.

## References

- Goldfinger, P.; Noyes, R. M.; Wen, W. Y. *J. Am. Chem. Soc.*, **1969**, *91*: 4003
- Wen, W. Y.; Noyes, R. M. *Int. J. Chem. Kinet.*, **1974**, *6* (1): 29
- Baer, M. *J. Chem. Phys.*, **1975**, *62*(1): 305
- Garrett, B. C.; Abusalbi, N.; Koun, D. J. *J. Chem. Phys.*, **1985**, *83*(5): 2252
- Bian, W. S.; Ju, G. Z.; Deng, C. H. *Chinese Journal of Chemical Physics*, **1993**, *16*(6): 496 [边文生, 居冠之, 邓从豪. 化学物理学报 (*Huaxue Wuli Xuebao*), **1993**, *16*(6): 496]
- Cohen, M. J.; Willetts, A.; Handy, N. C. *Chem. Phys. Letters*, **1994**, *223*: 459
- Last, I.; Baer, M. *J. Chem. Phys.*, **1984**, *80*(7): 3246
- Yasushi, O.; Ohgi, T.; Osamu, K. *Theochem.*, **1998**, *429*: 187
- Becke, A. D. *J. Chem. Phys.*, **1992**, *97*: 9173
- Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B*, **1988**, *37*: 785
- Wang, Z. Y.; Xiao, H. M. *J. Molecular Science*, **2000**, *16* (4): 221 [王遵尧, 肖鹤鸣. 分子科学学报 (*Fenzi Kexue Xuebao*), **2000**, *16*(4): 221]
- Wang, Z. Y.; Chen, Z. X.; Xiao, H. M. *Acta Chim. Sin.*, **2000**, *58*(3): 267 [王遵尧, 陈兆旭, 肖鹤鸣. 化学学报 (*Huaxue Xuebao*), **2000**, *58*(3): 267]
- Wang, Z. Y.; Gong, X. D.; Li, J. S. *Inter. J. Quantum Chem.*, **2002**, *87*(4): 192
- Wang, Z. Y.; Xiao, J. J.; Ji, G. F.; Xiao, H. M. *Science in China B*, **2001**, *31*(3): 205 [王遵尧, 肖继军, 姬广富, 肖鹤鸣. 中国科学 B (*Zhongguo Kexue B*), **2001**, *31*(3): 205]
- Wang, Z. Y.; Xiao, H. M.; Li, J. S. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2001**, *17*(2): 107 [王遵尧, 肖鹤鸣, 李金山. 物理化学学报 (*Wuli Huaxue Xuebao*), **2001**, *17*(2): 107]
- Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B. *et al.* Gaussian 98. Pittsburgh PA: Gaussian Inc., 1998
- Hahre, W. J.; Radom, L.; Schleyer, P. V. R.; Pople, J. A. *Ab initio molecular orbital theory*. New York: Wiley, 1986: 345
- Simons, J.; Jorgensen, P.; Taylor, H.; Ozment, J. *J. Phys. Chem.*, **1983**, *87*: 2745
- Cerjan, C. J.; Miller, W. H. *J. Chem. Phys.*, **1981**, *75*: 2800
- Bannerjee, A.; Adams, N.; Simons, J.; Shepard, R. *J. Phys. Chem.*, **1985**, *89*: 52

## The Reaction Mechanism of $\text{Br}_2 + 2\text{HI} = 2\text{HBr} + \text{I}_2$ by Density Functional Theory\*

Zhai Zhi-Cai<sup>1,2</sup> Bai Yun-Shan<sup>2</sup> Wang Zun-Yao<sup>1,2</sup> Wang Lian-Sheng<sup>1</sup>

(<sup>1</sup>School of the Environment, Nanjing University, Nanjing 210093; <sup>2</sup>Department of Chemical Engineering, Yancheng Institute of Technology, Yancheng 224003)

**Abstract** The mechanism of reaction  $\text{Br}_2 + 2\text{HI} = 2\text{HBr} + \text{I}_2$  has been carefully investigated with density functional theory (DFT) at B3LYP/3-21G\* level, and a series of four-centred and three-centred transition states have been obtained. The activation energies of the bimolecular elementary reactions  $\text{Br}_2 + \text{HI} \rightarrow \text{HBr} + \text{IBr}$  and  $\text{IBr} + \text{HI} \rightarrow \text{I}_2 + \text{HBr}$  (81.02 and 121.08  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , respectively) are less than the dissociation energy of  $\text{Br}_2$ ,  $\text{HI}$  and  $\text{IBr}$  (249.21, 320.16, and 232.42  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ). It is thus theoretically proved that the title reaction occurs more easily in the bimolecular form with two medium steps. And it was also found that the reaction of I atom and  $\text{Br}_2$  to form stable  $\text{IBr}_2$  molecule is a process without energy barrier, and the energy barrier for decomposition of  $\text{IBr}_2$  into  $\text{IBr}$  and Br atom is 70.88  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

**Keywords:** Bromine, Hydrogen iodide, Density functional theory (DFT) method, Reaction mechanism, Bimolecular reaction