
*
*
* 络 合 物 化 学 *
*
*

(配 位 化 学)

(下)

山 东 师 范 大 学 化 学 系

1 9 8 5 . 2

第五章 络合物的反应机理和动力学特性

络合物的反应类型较多，主要分为两大类：一是络合物中金属离子的氧化还原反应。另一类是络合物配位体内界发生的反应。

在整个络合物化学的发展史上络合物的平衡理论研究得比较充分，但对络合物反应的机理和动力学特性的研究却显得比较不足。显然，这与络合物作为一个较复杂的体系和与之相适应的研究方法还不相应是有密切关系的。由于理论有机化学的发展以及测试方法的进展对络合物反应机理和动力学特性的研究起了很大的促进作用。本章介绍的主要是八面体和平面型络合物中配位体取代反应的机理和动力学性质。

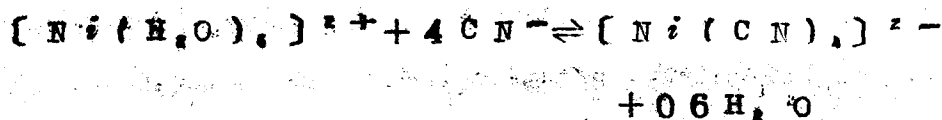
§ 1 · 络合物取代反应机理

取代反应是络合物中，金属——配位键的断裂和代之以新的金属——配体键生成的一种反应。这种反应在络合物化学中是一种极为普遍和重要的反应，是制备许多络合物的一个重要的方法。

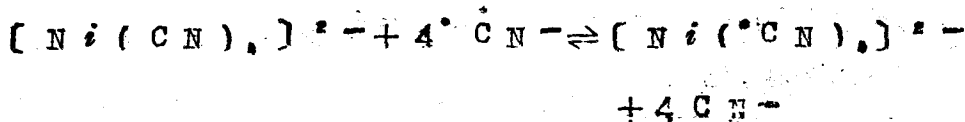
在讨论络合物取代反应机理之前，首先必须弄清动力学上的惰性络合物和活性络合物，与热力学上稳定络合物和不稳定络合物，这两个概念之间的区别和联系。热力学上的稳定性，是指络离子在溶液中的生成平衡，而动力学上的惰性与活性是指一个络离子中的某一配体被另一配体所取代的能力。但活性络合物和惰性络合物之间也没有明显的分界线，目前国际上采用 H. Taube 所建议的标准：即在反应温度为 25℃，各反应物浓度为 0.1 M 的条件下，络合物中配体取代反应在一分钟之内完成的称之为活性络合物，那些大于一分钟的称

之为惰性络合物。另外，对动力学上的活性、惰性的强弱也有用反应速率常数 K 或半衰期 $t_{1/2}$ 的数值来衡量。 K 越大，反应越快。 $t_{1/2}$ 越小，反应也越快。

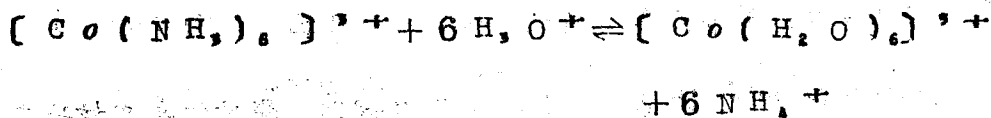
虽然常常发现热力学上稳定的络合物在动力学上可能是惰性的，而热力学上不稳定的络合物往往是动力学上活性的。但实际上两者之间也没有必然的规律。例如 CN^- 离子与 Ni^{2+} 离子能形成稳定的络物。



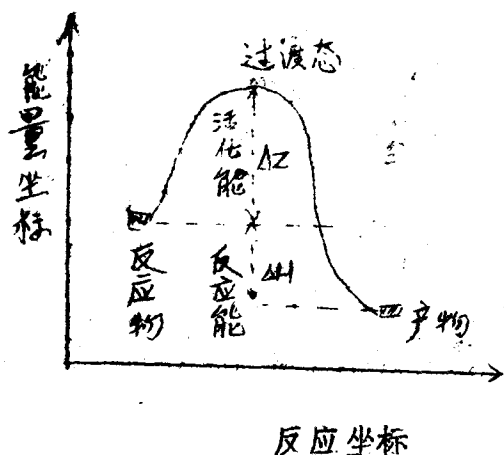
其生成常数 β 约为 10^{22} ，说明 $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ 在热力学上是稳定的络合物，但是如果在此溶液中加入 CN^- （用 ^{14}C 作标记原子）， $^{14}\text{CN}^-$ 离子差不多立即就结合于络合物中。



由此说明： $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ 是一个稳定的络合物，但从动力学角度考虑它是一个活性络合物。相反地， $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 络离子在酸性溶液中很不稳定，容易发生下列反应：



此反应的平衡常数约为 10^{22} 即热力学上有很大的推动力。但是，在室温下， $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 的酸性溶液可以保持几天而无显著的分解，这说明分解的速率是非常慢的，所以 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$



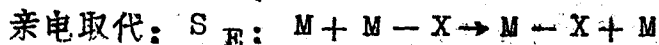
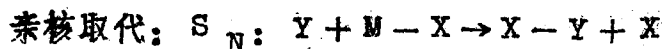
是动力学上的惰性络合物，而在热力学上是不稳定络合物的典型例子。

从能量角度分析：如图1表示，反应能决定了络合物的生成常数，是属于热力学范畴，而活化能是决定反应速率和过渡态的稳定性，是属于动力学范畴， ΔE 越小，反应速率越

快。过渡态愈不稳定。由于 ΔE 、 ΔH 没有必然联系，所以稳定性和惰性之间也没有必然规律。

一、络合物取代反应机理：

络合物的取代反应包括两个方面：一方面是络合物中的配体，被另外配体的取代，另一方面是中心金属被另一金属离子的取代，前者称为亲核取代（ S_N ），后者称为亲电取代（ S_E ）。



在配位化学中，中心原子是一个亲电试剂，配位体是亲核试剂，亲核试剂是提供电子到亲电试剂上，而亲电试剂则要从亲核试剂中获得电子，由于亲电取代反应较少不太普遍，且对其机理研究还不太

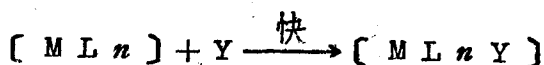
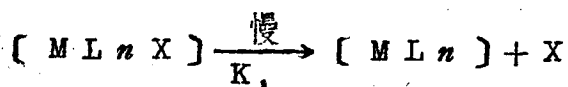
成熟，我们主要讨论的是亲核取代。

亲核取代反应又可以根据其历程的不同，分为 S_N1 和 S_N2 两种类型。例如对最普遍的取代反应类型：



可分别从 S_N1 和 S_N2 两种机理进行讨论。

1. S_N1 机理是包括二个步骤：



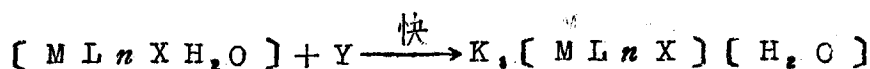
在 S_N1 机理中， $M-X$ 键首先打开，得到低配位数的络合物，然后加入 Y 得到最后的产物。决定速率步骤的是第一步慢反应，

$[ML_n]$ 络合物的生成速率是与 $[ML_nX]$ 的浓度成正比，所以是一个单分子的一级反应，因此又称为离解机理。

$$\text{其速率公式为：} \frac{d[ML_nY]}{dt} = K_1[ML_nX]$$

在决定速率的步骤中，打开 $M-X$ 键需要的能量，可能是来自两方面，一方面是 $[ML_nX]$ 本身的内部振动能，其振动在瞬时的、比较多的集中在 $M-X$ 键上，第二方面是络离子和围绕在它周围的溶剂分子之间的碰撞，也能引起 $M-X$ 键的打开，最普通的溶剂是 H_2O ， H_2O 本身也是一个很好的配体，它可以代替被排斥的配体，这就使我们认识到，在动力学上，要完全区别反应机理是很困难的。

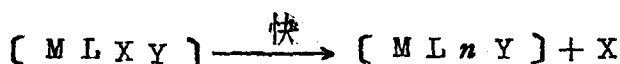
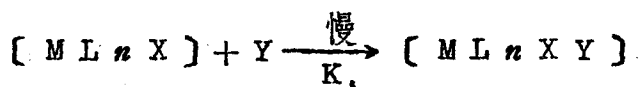
也可能取代机理为:



这里水的浓度实质上是个常数(约55.5 M), 所以令 $K_1 = K_1 [H_2O]$

则速率公式为:
$$\frac{d[ML_nY]}{dt} = K_1 [ML_nX]$$

2. S_{N_2} 机理: 也包括两个步骤:



速率公式是:
$$\frac{d[ML_nY]}{dt} = K_1 [ML_nX] [Y]$$

这实际是一个简单的双分子反应, 在动力学上是属于二级反应。在这机理中, 当形成活性络合物时, M 的配位数是增加的。由于反应速率决定于 $[ML_nX]$ 和 $[Y]$ 二者的浓度, 所以是二级反应, 因此 S_{N_2} 机理又称为缩合机理。

上面讨论了典型的 S_{N_1} 和 S_{N_2} 机理的动力学特性, 事实上络合物取代反应的过程是复杂的。 S_{N_1} 和 S_{N_2} 机理并不能截然分开

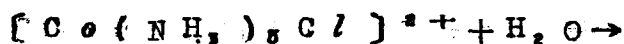
有些反应是按照 S_{N_1} 和 S_{N_2} 极限的中间历程进行，但这并不意味着反应是 S_{N_1} 和 S_{N_2} 机理的混合。这两个过程的主要差别是：在 S_{N_1} 机理中，是当 Y 与 M 距离还较远时，X 已经离解，然后 Y 才成键，而对 S_{N_2} 历程是当 Y 与 M 的距离很近，并足以形成中间过渡态 $[L \cdots M \cdots X]$ ，然后 X 才离解。特别是当 Y 为溶剂的情况，当 Y 与 M 之间反应比较弱时，对整个体系能量较小，此时接近 S_{N_1} 离解机理，若 M—Y 之间结合力较强，则接近 S_{N_2} 机理。有人主张将亲核取代反应分成四类为 S_{N_1} （极限）、 S_{N_1} 、 S_{N_2} 和 S_{N_2} （极限）如表 1

表 5—1 亲核取代反应的分类

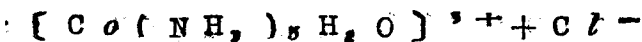
在速率步骤中， 打开键的程度	S_{N_1} （极限）	S_{N_1}	S_{N_2}	S_{N_2} （极限）
	很大	很大	可估计的	没有
在速率步骤中， 成键的程度	没有	没有→ 很小	可估计的	很大
对中间体减少 配位数的证明	确定	不一定	没有	没有
对中间体增大 配位数的证明	没有	没有	不一定	确定

二、金属络合物反应速率的研究方法

不同的络合物取代反应的速率不同，其研究方法与反应速率的快慢有关，一般慢的反应，时间比较充裕，允许用普通分析方法来测量反应速度。例如： $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ 的水解速率的研究，就可用下面任一种方法：



紫色



红色

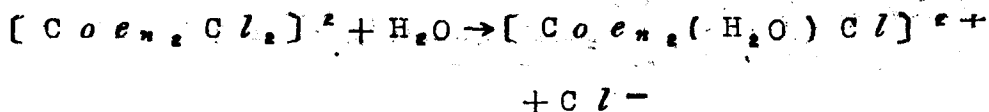
可选用分析溶液中游离 $[\text{Cl}^-]$ ，或者在一定的波长下测量光密度的改变，或者测量溶液中电导变化以及测量溶液中PH值等等，总之，任何性质只要它与分子（或离子）的浓度有函数关系，就可用来测量反应速率，但必须能快速地进行测量，且数据的重复性好。

测量反应速率的实验技术可归纳为：

1、直接化学分析法：

直接分析反应中某种产物或者是反应物，是研究络合物反应速度的最明显的方法。但缺点是不能了解反应构型的变化及分子内所发生变化的过程，方法有重量法和容量法，但重量法重现性较差。

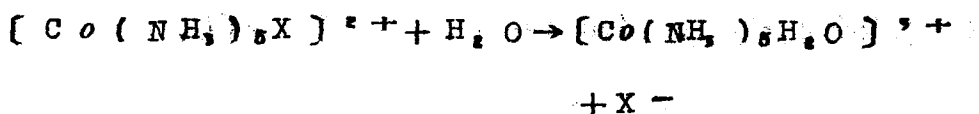
又如：



对这种类型的反应，最灵敏的方法是选择银量滴定法，测定释放出的 Cl^- ，测定时最好在丙酮—水混合体系中进行，加入丙酮的目的是抑制 Ag^+ 与原来络合物的作用，这样才能使终点明显。

另外还有一些水和氨的络合物是弱酸，其 PK 范围在 4~8 左右，这种类型的反应可以用标准碱进行滴定。

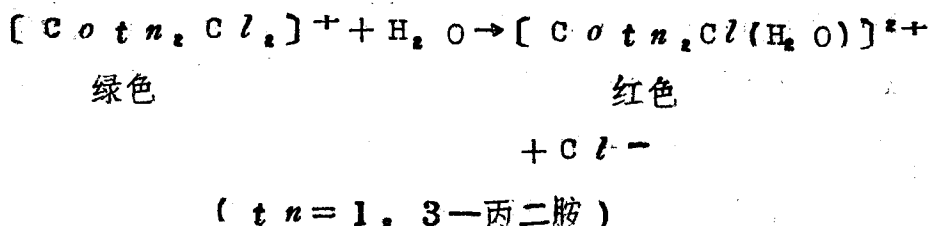
如：



测定时最好维持恒温条件下进行，且不断搅拌，避免局部过浓，抑制络合物的碱性水解。

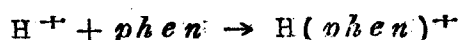
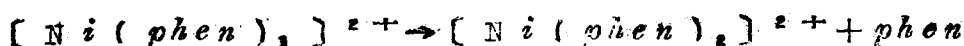
2. 分光光度法：

此法非常适合于络合物的溶剂化反应、取代反应、异构反应的力学研究。条件是络合物在反应前后有明显的颜色变化。例如：



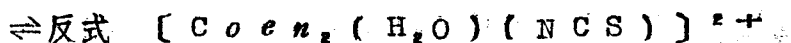
这个反应的 $t_{1/2} = 1$ 分 (10°C)，能很方便的测定。(1 分钟后溶液变成无色，因有等量的红色和绿色阳离子混合成无色)。

E. Basolo 曾借分光光度法研究了具有旋光活性离子进行外消旋反应的机理。例如：对 $[\text{Ni}(\text{phen})_2]^{2+}$ 和 $[\text{Ni}(\text{phen})_2]^{2+}$ 离子，在酸性溶液中进行离解。



离解所得的产物具有不同于反应物的消光或吸收特征。在 400, 420 及 520 nm 下测得消光的变化就可以求出离解反应的速率, 结果证明离解反应的速率和外消旋反应的速率相等, 因而得出结论: 它们的外消旋作用是属于离解过程而不是分子内部重排。

又如对异构反应:



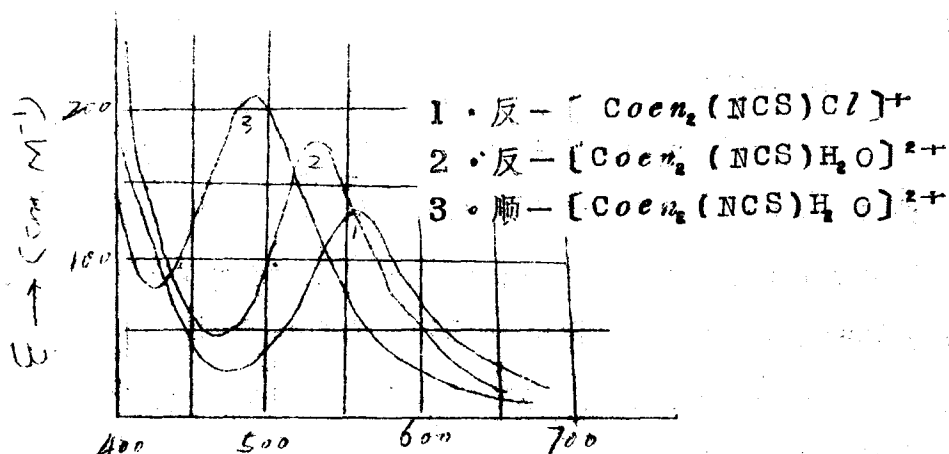
异构反应是在 60° ~ 80° 之间进行, 迅速冷却至室温, 测定其光密度值其吸收曲线如图 3 通过实验测定, 其异构化反应的速率是很慢的。

用同样方法也可测定出在 $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ 溶液中加入 HCl, 可以从光密度值的测定证明水合钴离子中的水分子逐步地被 Cl⁻ 所取代, 最后形成 $[CoCl_4]^{2-}$ 离子。

3. 电化学研究法:

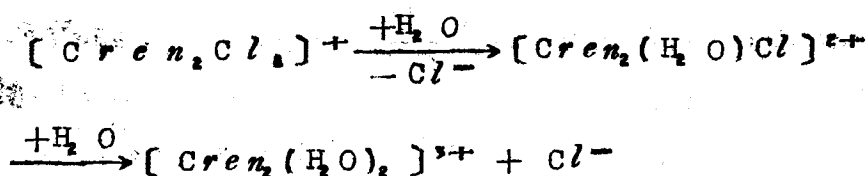
电化学研究法, 亦可称为电量研究法, 内容包括 PH 或电位滴定, 电动势法, 极谱研究以及电导测定等方法。这些方法对某些反应速率的研究是很有用的手段, 因为电的平衡基本上是瞬间的, 可对比较快的反应进行测定;

例如: 顺式 $[Cr(en)_2Cl_2]Cl$ 的水合反应:



[Coen₂(NCS)Y] 络合物的吸收曲线

图 5-1



可以组成 Cl⁻ 的浓差电池，以 Ag—AgCl 参比电极放入标准氯溶液中作为一方，另一边是以 Ag—AgCl 电极放入反应溶液中，用 HNO₃ 作盐桥，就可测定出浓差电池的电动势，这样在一定时间内反应中产生的 Cl⁻ 离子浓度就可用下列公式计算出来。

电动势 (E、M、F) = 2.303 (RT/F) Log [Cl⁻]
 反应物 / [Cl⁻] 标准通过 [Cl⁻] 离子浓度可以计算反应速率。

许多络离子的反应，特别是水合络离子，在反应过程中伴随着 PH 值的变化，可用普通的 PH 计，测定出反应效速。

4. 旋光测量方法：对于研究具有光学活性络合物的一些反应特别有效。络合物的消旋化和异构化反应可用此种实验技术，对于离解

过程的反应机理，取代作用或溶剂化作用，以及同一元素二种价态的络合物之间电子转移的速率，有时也可用旋光测量的方法。

5. 同位素示踪技术：用这种技术可获得反应机理的详细资料，是一种适应性很广的研究手段，并且有其独特的用途。

对 $Pt(II)$ 、 $Cr(III)$ 、 $Co(III)$ 络合物的反应一般比较慢，上述的方法都可选用，可是还有许多元素如： $Ti(III)$ 、 $V(III)$ 等它们的络合物反应是非常快的。简直未不及测量其变化。下面简单介绍可用来研究那些反应的半衰期在 10^{-8} 秒以下的快反应的实验技术。

6. 快反应的实验技术：

(1) 恒流法：等体积恒定流速的反应物溶液，以高速度进入混合室，然后通过一个观察管，可以沿着观察管采用光密度等测量进行扫描，也可以在观察管某一点处进行不同时间的某种物理性质的测量，如光密度、电导或温度的测定以了解反应情况。

(2) 停流法：同恒流法相同混合反应物，但反应着的液体突然或瞬的受阻止。在此瞬间，反应物或产物浓度用快速的方法测量出来，这种方法对络离子的研究一般是不重要的，此法主要缺点是仪器复杂。

(3) 使骤冷流动的方法：快速混合反应物溶液后，让反应物流入一个大体积的骤冷溶液中或者是导入第二个喷嘴混合室中与骤冷溶液混合，此时反应停止，这个“使骤冷”的溶液可用上述适用于慢反应的某一种方法进行分析，这样可获得高的分析精密度。

(4) 电化学技术：在溶液中存在的平衡用一个合适的电极过程移去平衡中的某一组分而使之破坏，平衡重建的速率决定于所测量的电流或电压的大小。对动力学过程研究最有用的技术是：恒电流伏特和极谱方法。此二种方法的最大缺点是只能定量地研究一级反应速率

过程，因为较高级数的反应其方程式的解太复杂，所以一般令一种反应物大大过量，使建立“假”一级反应速率进行测定。

(5) 核磁共振 (NMR) 和顺磁共振 (EPR)

这种实验技术对二级反应速率常数在 $10^{-4} \sim 10^{-10} \text{ M}^{-1} \text{ 秒}^{-1}$ 范围内的反应是极为有用的。任何元素其天然同位素有一非零核自旋者都可表现核磁共振。顺磁共振需要在分子中存在单电子。NMR 光谱在无线电频率范围内，而 EPR 在微波频率范围内。NMR 研究溶液反应需要用浓的溶液才能获得足够的信息，常常要超过 1 M 浓度，这显然会使反应的解释带来困难。EPR 是比较灵敏的方法，可用于 0.1 M 以下的溶液，实验条件的困难使 EPR 仅限于研究溶液中的顺磁性络离子，对于氧化还原反应的研究，必须一个络合物是顺磁性的，而另一个为反磁性的。

(6) 弛豫方法：通常用于研究半衰期短到 10^{-7} 秒左右的反应，反应的化学平衡位置，用一个快速变化的物理参数诸如温度、压力、或电场强度来打乱，接着发生的化学反应落后于迅速改变的外加参数的时间为弛豫时间，这样就可观察到平衡的移动。

§ 2. 平面正方形络合物的取代反应

配位数为四的络合物，有两种可能的空间构型—— $ds p^2$ 平面正方形和 sp^3 四面体，由于四面体络合物在动力学上通常是活性的，取代反应的速率相当快。例如：象 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ ，这样的络合物，在苯溶液中也会很快与 $-\text{C}\equiv\text{N}$ 发生交换，这就给动力学的研究带来困难，所以研究工作做得比较少。

平面四方形的络合物，大多数是以 d^8 构型金属为中心，特别是下面这些金属离子

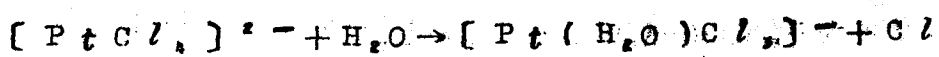
Ⅷ族		Ⅰ _B 族
—	Ni(Ⅱ)	—
— Rh(Ⅰ)	Pd(Ⅱ)	—
— Ir(Ⅰ)	Pt(Ⅱ)	Au(Ⅲ)

其中，研究 Pt(Ⅱ) 取代反应特别有利，因为：(1) Pt(Ⅱ) 比 Rh(Ⅰ)、Ir(Ⅰ) 不易氧化。Pt(Ⅱ) 的络合物容易制备。(2) Pt(Ⅱ) 络合物总是平面四方构型的，而 Ni(Ⅱ) 络合物则有时是四面体构型。(3) Pt(Ⅱ) 的取代反应速率便于实验室研究，而 Ni(Ⅱ) 络合物比 Pt(Ⅱ) 的取代反应速率差不多要快 10^4 倍。

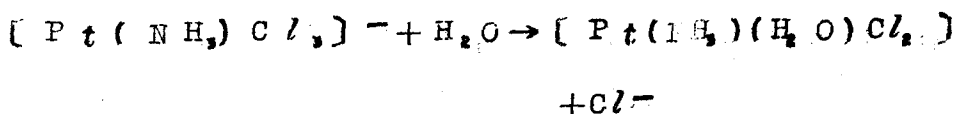
一. 平面正方形络合物取代反应的一般机理：

研究过平面四方形络合物的取代反应以后，人们发现： S_N 缔合机理对此络合物是有利的。这可能是因为进入基团的相反键上没有很大的空间阻力，同时被取代的配体仍然结合在上面，所以缔合机理较多，这可用下面的实验事实证明：

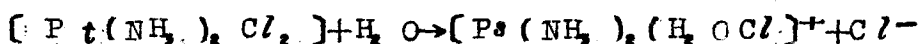
(0.1M, 25°C)



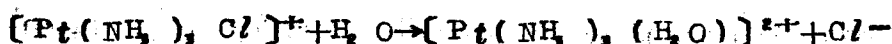
$t_{1/2} \sim 300$ 分



$$t_{1/2} \sim 300 \text{ 分}$$



$$t_{1/2} \sim 300 \text{ 分}$$



$$t_{1/2} \sim 700 \text{ 分}$$

从这四个反应的 $t_{1/2}$ 都很接近的实验现象说明, 这四种络离子的水解速率常数是相似的。这只能用 S_N 缔合机理解释, 如果用离解机理 (S_N) 解释是行不通的, 因为上述四种络离子所带的电荷都不同, 由 $-2 \rightarrow +1$, 这样, 若通过 S_N 机理, 先要离解出一个 Cl^- 是越来越困难, 其反应速率应该迅速下降, 而对缔合机理虽然最后 Cl^- 是越来越困难, 但 H_2O 分子的缔合是随络离子所带电荷 $-2 \rightarrow +1$ 越来越容易, 所以总的导致了反应速率是很类似的实验事实。

$\text{Pt}(\text{II})$ 取代反应通常观察得到的速率表示式为:



$$-\frac{d[\text{PtL}_2\text{X}]}{dt} = K_1[\text{PtL}_2\text{X}] + K_2[\text{PtL}_2\text{X}][\text{Y}]$$

$$K_1[\text{PtL}_2\text{X}] = K_1[\text{PtL}_2\text{X}][\text{H}_2\text{O}]$$

这里我们假定 H_2O 是溶剂，只有当溶剂本身是一个很好的配体时，这项才能存在。

在平面四方形反应中，为了简化起见，常使反应控制在假的一级反应条件下进行。所谓假一级反应是将亲核试剂的浓度大大地超过络合物的浓度。这样得到的假一级反应速率常数 $K_{\text{观}}$ 可用下式表示：

$$K_{\text{观}} = K_s + K_Y [Y]$$

用 $K_{\text{观}}$ 与 $[Y]$ 作图得一个直线关系，直线的斜率为 K_Y ，截距为 K_s 。一般的反应是符合上面的公式，但也有一些具体的情况如：

$Pt(II)$ 的取代反应：控制 $[Pt(dipy)Cl_2] = 1 \times 10^{-3} \sim 10^{-4} M$ ，而亲核试剂 $[Py] = 0.12 \sim 0.03$ 之间变化则：

$[Pt(dipy)Cl_2] + Py \xrightarrow{\text{甲醇}} [Pt(dipy)PyCl]^+ + Cl^-$ ，将 $K_{\text{观}}$ 与 $[Py]$ 作图，得到的是一直线，且截距 $K_s = 0$ ，如图 4：

$K_s = 0$ 说明溶剂参加的取代过程不存在。不同的反应，直线方程不一致。

二、反位效应：

1、反位效应的概念：

在研究和制备 $Pt(II)$ 的络合物过程中，发现经过取代反应以后得到的产物的几何构型（顺式和反式）可能与原来的络合物一样，也可能不一样。最早 *Werner* 研究了 *Peyrone* 反应和 *Jorgensen*

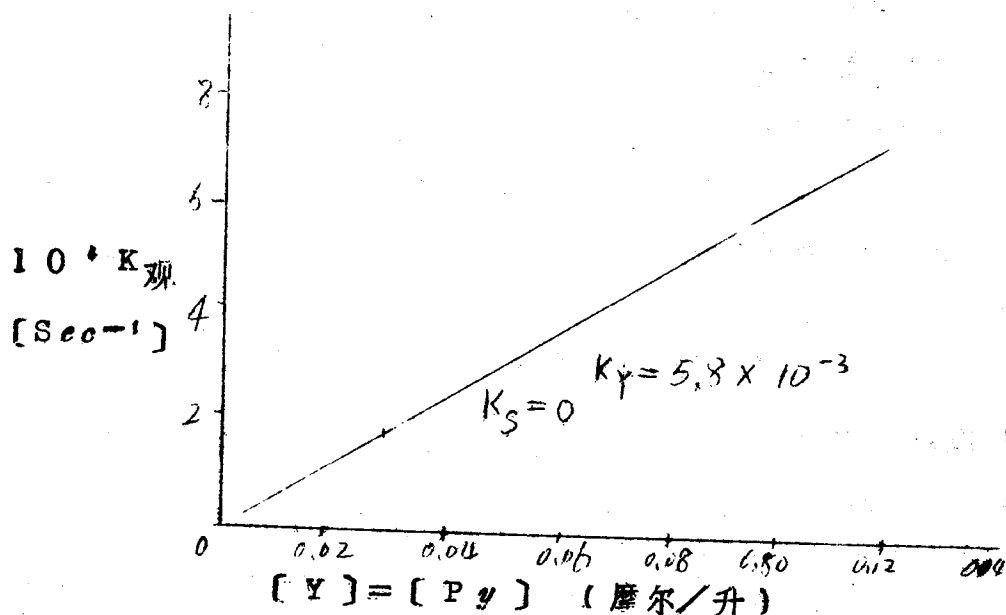
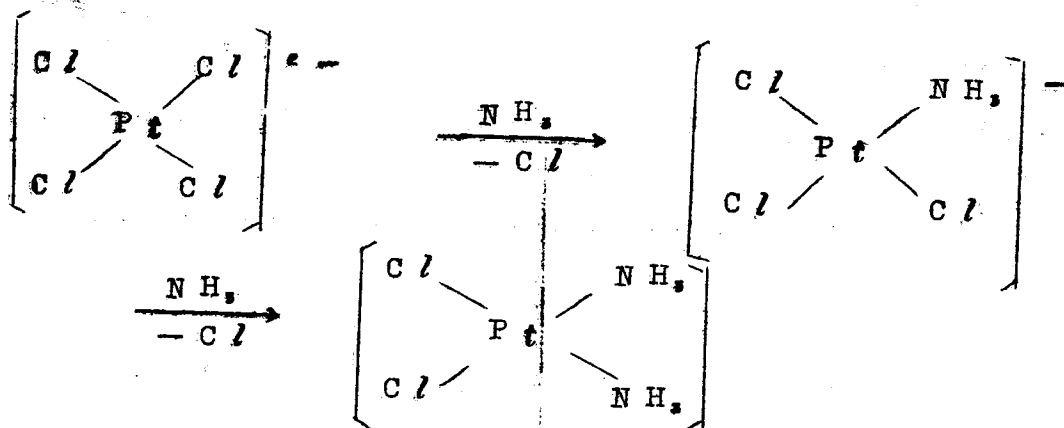


图 5—2

反应，认为 $Pt(II)$ 络合物的反应配体之间有着反位“消除”作用。
 Peyrone 反应:



Jørgensen 反应:

