

无机反应机理

张华麟 编著

上海科学技术出版社

.3

无机反应机理

张华麟 编著

上海科学技术出版社出版

(上海瑞金二路450号)

新华书店上海发行所发行 上海市印刷三厂印刷

开本 787×1092 1/32 印张 7 字数 147,000

1988年4月第1版 1989年4月第1次印刷

印数 1-3,300

ISBN 7-5323-0666-6/O·71

定价: 4.30 元

内 容 提 要

反应机理是描述一个反应所经历的逐步过程和各步骤详细的立体化学特征。本书介绍了无机化学主要领域中重要反应的机理,内容包括经典的无机反应机理(金属离子及其络合物、非金属元素及其化合物,他们的取代反应和电子转移反应以及他们与有机物的氧化还原反应)和在较新的领域中的金属有机化合物的反应机理(取代反应、氧化加成和还原消除、立体异构化行为、插入反应以及均相催化),并附有原始文献以供查阅。第一章则简要论述了讨论无机反应机理所必需的一些化学动力学概念。

本书可供高等院校有关专业师生和有关科研人员、科技工作者参考。

目 录

第一章 引言	1
1.1 定义	2
1.2 反应速度及速度方程式	2
1.2.1 一级反应	3
1.2.2 可逆的一级反应	4
1.2.3 二级反应	5
1.2.4 连续的一级反应	6
1.2.5 二个常见的速度方程式	7
1.3 反应机理的推断	9
1.3.1 速度方程式和反应机理	9
1.3.2 中间体的检定	10
1.3.3 产物的检查	12
1.3.4 活化参数 $\Delta H^\ddagger$ 、 $\Delta S^\ddagger$ 、 $\Delta V^\ddagger$ 和反应机理	13
1.4 取代反应的机理	15
1.5 金属络合物的氧化还原机理	16
1.6 游离基反应	21
参考文献	22

第二章 氧化还原反应

23

第一节 非金属化合物之间的反应

23

1.1 O_2 的氧化作用

23

1.1.1 O 与 H_2S 的反应

23

1.1.2 O_2 与 H_2S 的反应

24

1.1.3	O_2 与 SO_2 的反应	24
1.1.4	O_2 与 NH_3 的反应	25
1.2	氮的氧化物与分子、原子的反应	26
1.2.1	NO_2 与 NH_3 的反应	26
1.2.2	NO_2 与 H_2 的反应	26
1.2.3	NO_2 与 $\cdot H$ 的反应	27
1.2.4	NO 与 O_2 的反应	27
1.2.5	NO 与 H_2 反应	27
1.3	卤素的氧化反应	28
1.3.1	I_2 与 H_2 的反应	28
1.3.2	Br_2 与 H_2 的反应	28
1.3.3	Cl_2 与 H_2 的反应	28
1.3.4	Cl_2 与 CO 的反应	29
1.3.5	Cl_2, Br_2 与 H_2O 的反应	30
1.4	过氧化氢的氧化作用	30
1.4.1	H_2O_2 与 NO_2^- 的反应	30
1.4.2	H_2O_2 与 X^- 卤素负离子的反应	30
1.4.3	H_2O_2 与 SO_3^{2-} 的反应	30
1.5	过氧硫酸的氧化作用	31
1.5.1	HSO_5^- 与卤化物的反应	31
1.5.2	$S_2O_8^{2-}$ 的分解	31
1.5.3	$S_2O_8^{2-}$ 与 H_2O_2 的反应	32
1.5.4	$S_2O_8^{2-}$ 与 $S_2O_3^{2-}$ 的反应	32
1.5.5	$S_2O_8^{2-}$ 与 Br^- 的反应	33
第二节	含氧酸或其盐对有机物的氧化作用	33
2.1	过碘酸的氧化作用	33
2.1.1	IO_4^- 与 1, 2-二醇类的反应	34
2.1.2	H_4IO_6 与 1, 2-二酮类的反应	34
2.1.3	IO_4^- 与邻苯二酚的反应	34

2.2 过氧硫酸的氧化作用	35
2.2.1 $S_2O_8^{2-}$ 氧化醇类	35
2.2.2 $S_2O_8^{2-}$ 氧化醛类和酮类	36
2.2.3 $S_2O_8^{2-}$ 氧化羧酸	36
2.3 高锰酸盐和重铬酸盐的氧化作用	37
2.3.1 饱和脂肪烃的氧化	37
2.3.2 烯烃的氧化	38
2.3.3 醇的氧化	39
2.3.4 醛的氧化	40
2.3.5 酮的氧化	41
2.3.6 羧酸的氧化	42
2.3.7 羧基酸的氧化	43
2.3.8 氨基酸的氧化	44
第三节 金属离子及金属络合物与非金属化合物之间 的氧化还原作用	45
3.1 Cr(VI)、Mn(VII)对非金属化合物的氧化作用	45
3.1.1 卤素阴离子的氧化	45
3.1.2 低价硫化合物的氧化	46
3.1.3 亚硝酸根的氧化	47
3.1.4 胂的氧化	48
3.1.5 低价磷含氧酸的氧化	48
3.1.6 氰根的氧化	49
3.2 Tl(III)、Hg(II)、Bi(V)、Pd(II)、Mo(VI)对非 金属化合物的氧化作用	50
3.2.1 Bi(V)氧化卤素离子	50
3.2.2 Tl(III)氧化 H_2C_2	50
3.2.3 Tl(III)对胂的氧化	51
3.2.4 Mo(VI)对胂的氧化	51
3.2.5 Hg(II)氧化 CO	52

目 录

3.2.6	PdBr_4^{2-} 氧化 CO	52
3.3	Co(III) 、 Ce(IV) 、 V(V) 对非金属化合物的氧化作用	52
3.3.1	对卤素阴离子的氧化作用	53
3.3.2	Co(III) 、 Ce(IV) 对 H_2O 、 H_2O_2 的氧化作用	55
3.3.3	Co(III) 、 V(V) 对肼的氧化作用	56
3.3.4	Co(III) 、 V(V) 对羟胺的氧化作用	57
3.4	Fe(III) 、 Cu(II) 对非金属化合物的氧化作用	58
3.4.1	对 I^- 、 SCN^- 的氧化作用	58
3.4.2	Fe(III) 及其络合物对 H_2O_2 及 OH^- 的作用	60
3.4.3	Fe(III) 及其络合物对低价硫化化合物的氧化作用	61
3.4.4	Fe(III) 、 Cu(II) 对肼、羟胺的氧化作用	62
3.4.5	Fe(CN)_6^{3-} 、 Cu(II) 对 CN^- 、 CO 的氧化作用	63
3.5	金属离子及金属络合物对非金属化合物的还原作用	63
3.5.1	低价钼络合物还原氮的化合物	64
3.5.2	Fe(II) 还原溴酸、分子氧、 H_2O_2 、 HNO_2	65
3.5.3	Cu(I) 络合物还原 O_2 和 H_2O_2	67
3.5.4	Co(II) 络合物与卤素和分子氧的反应	68
3.5.5	Cr(II) 还原 H_2O_2 、 NH_3	69
第四节	金属离子及金属络合物与有机物之间的作用	70
4.1	Pb(IV) 、 Tl(III) 、 Hg(II) 、 Pd(II) 对有机物的氧化作用	70
4.1.1	烯烃的氧化	71
4.1.2	醇及酚的氧化	72
4.1.3	Tl(III) 氧化酮	73
4.1.4	Hg(II) 氧化醚	73
4.1.5	Tl(III) 氧化 α -羟基酸	74
4.2	Co(III) 、 Ce(IV) 、 V(V) 对有机物的氧化作用	74

4.2.1 对醇及酚的氧化	74
4.2.2 对醛的氧化	75
4.2.3 对醚的氧化	76
4.2.4 对酸的氧化	77
4.2.5 对不饱和酸的氧化	77
4.2.6 对酰胺的氧化	78
4.3 Fe(III)、Cu(II)对有机物的氧化作用	78
4.3.1 Fe(III)对硫醇的氧化	78
4.3.2 Fe(III)对酚的氧化	79
4.3.3 Fe(III)对醛的氧化	79
4.3.4 对 α -酮缩醇的氧化	80
4.3.5 对抗坏血酸的氧化	81
4.4 Cr(II)、Fe(II)对有机物的还原作用	82
4.4.1 Cr(II)还原炔类化合物	82
4.4.2 Fe(II)还原硝基化合物	82
第五节 金属离子及金属络合物之间的氧化还原反应	83
5.1 同元素不同价态的金属离子及金属络合物之 间的反应	83
5.1.1 交换反应	84
5.1.2 相互的氧化还原	86
5.1.3 催化取代反应和异构化	87
5.2 不同的金属离子或金属络合物间的氧化还原 反应	89
5.2.1 Ce(IV)对Cr(III)、Fe(II)、Hg(I)的氧化作用	89
5.2.2 Cr(VI)对Fe(II)、V(IV)的氧化作用	91
5.2.3 Mn(III)、Mn(VII)的氧化作用	92
5.2.4 Fe(III)对Cr(II)、Co(II)、Sn(II)的氧化作用	94
5.2.5 Co(III)对Cr(II)、Cr(III)、Fe(II)、Cu(I)的氧化 作用	95

5.2.6 Cu(II)对Cr(II)的氧化作用	99
5.2.7 Hg(II)对V(III)、Fe(II)的氧化作用	99
5.2.8 Pb(IV)对Ce(III)、Co(II)的氧化作用	100
第六节 诱导反应	101
6.1 Cr(IV)、Cr(V)等作为中间体	102
6.1.1 As(III)与Cr(VI)的反应	102
6.1.2 Fe(II)与Cr(VI)的反应	103
6.1.3 As(III)与O ₂ 的反应, Cr(VI)作为诱导物	103
6.2 As(IV)作为中间体	104
6.3 包含HO ₂ 、OH游离基的诱导反应	105
6.3.1 H ₂ O ₂ —H ₂ S ₂ O ₈ 体系中发生的诱导反应	105
6.3.2 H ₂ O ₂ —Fe(II)对有机化合物的氧化作用	106
6.4 包含·SO ₄ ⁻ 游离基的诱导反应	107
参考文献	108

第三章 取代反应115

第一节 直线型金属络合物的取代反应115

1.1 Ag(I)络合物的取代反应	115
1.2 Hg(II)络合物的取代反应	117

第二节 四配位金属络合物的取代反应118

2.1 平面正方形络合物的取代反应	118
2.1.1 Au(III)络合物的取代反应	119
2.1.2 Pt(II)络合物的取代反应	120
2.1.3 Pd(II)络合物的取代反应	122
2.2 四面体形络合物的取代反应	123
2.2.1 四羰基镍的取代反应	123
2.2.2 Cu(II)络合物的取代反应	124
2.2.3 Zn(II)络合物的取代反应	125

2.3 异构化作用	126
2.3.1 顺、反异构化	126
2.3.2 光学对映体异构化	127
第三节 五配位金属络合物的取代反应	128
3.1 Ni(II)络合物的取代反应	129
3.2 Co(II)络合物的取代反应	131
3.3 V(IV)络合物的配位体交换反应	131
第四节 六配位八面体形金属络合物的取代反应	132
4.1 水合作用和碱性水解作用	133
4.1.1 水合作用	133
4.1.2 碱性水解作用	135
4.2 络合物的形成	137
4.2.1 $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_5\text{OH}_2]^{2-}$ 中 H_2O 被 N_3^- 、 NCS^- 等的取代— “D”	138
4.2.2 顺- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$ 中 H_2O 被 NO_2^- 取代— “Id”	138
4.2.3 水合铬(III)离子与邻苯二甲酸的络合物形成— “Ia”	139
4.2.4 水合铬(III)离子与 α , α' -联吡啶的络合物形成— “A”	140
4.2.5 二乙基三胺合镍中配位体被氰根置换	141
4.3 异构化作用	142
4.3.1 顺、反异构化	142
4.3.2 光学对映体的消旋化	144
4.3.3 键合异构化	147
4.4 络合物中心金属离子的交换反应	148
第五节 非金属化合物的取代反应	151
5.1 硼酸与邻苯二酚类的络合作用	152

5.2 三甲硅烷基咪唑的碱性催化水解·····	153
5.3 五氟化硫的氯化物(溴化物)的亲核取代反应·····	153
第六节 介质对取代反应的影响·····	154
参考文献·····	159
第四章 金属有机化合物的反应·····	161
第一节 金属有机化合物的取代反应·····	162
1.1 金属羰基化合物中配位体的置换·····	162
1.1.1 单核金属羰基化合物 $M(CO)_6$ 的 CO 被胺类的取代·····	162
1.1.2 双核羰基化合物 $Co_2(CO)_8$ 中 CO 被胺的取代·····	162
1.1.3 双核羰基化合物中 $M-M$ 键的断开和取代反应·····	163
1.1.4 μ -羰基的双核羰基化合物中 $M-M$ 键的断开和取代反应·····	164
1.2 金属链烯化合物的取代反应·····	165
1.2.1 含氨基酸的 $Pt(II)$ 链烯络合物中链烯的取代·····	165
1.2.2 $Fe(CO)_4(CH_2=CHX)$ 中链烯被 CO 的取代·····	166
1.3 金属烷基化合物的取代反应·····	167
第二节 金属有机化合物的非刚性立体化学·····	170
2.1 不同配位数络合物的异构化·····	170
2.1.1 四配位的 R_3AuL 顺、反异构化·····	171
2.1.2 六配位的 $M(CO)_2(L-L)_2$ 顺、反异构化·····	171
2.1.3 金属—金属键体系的顺、反异构化·····	173
2.1.4 光学活性异构化·····	174
第三节 金属有机化合物的氧化加成和还原排除·····	175
3.1 氧化加成·····	176
3.1.1 协同加成机理·····	178
3.1.2 亲核进攻机理·····	179
3.1.3 游离基机理·····	182

3.2 还原排除	182
3.2.1 单核络合物上的还原排除	184
3.2.2 二个金属中心之间的还原排除	185
3.2.3 双核络合物上的还原排除	185
3.3 氧化加成和还原排除	187
第四节 金属有机化合物的插入反应	189
4.1 CO 的插入	189
4.2 乙烯的插入	192
4.3 乙炔的插入	195
第五节 金属有机化合物的均相催化	196
5.1 烯烃的均相加氢	196
5.1.1 HCo(CN)_5^- 催化剂	197
5.1.2 $\text{Rh(PPh}_3)_3\text{Cl}$ 催化剂	198
5.1.3 $\text{CH}_3\text{Co(CO)}_2[\text{P(OMe)}_3]_2$ 催化剂	199
5.2 加氢甲酰化反应	200
5.3 Wacker 乙醛合成	202
5.4 1, 3-丁二烯的氢氰化	203
5.5 烯烃的聚合	204
5.6 甲醇羰基化	205
参考文献	207

第一章 引言

无机反应可遍及整个周期表中所有的元素。无机反应机理的研究也不是一个新的领域。20 世纪 30 年代即开始对酸碱催化进行研究,后不断为大家所注意和重视,并随着近代仪器的出现和观察快速反应的方法的开发,无机反应动力学和反应机理的研究得到迅速而广泛的发展。无机反应机理不像有机反应容易研究,因为它有壹佰多个元素,很难用一个简单的体系把它们都包括进去。甚至,以一个分族中的一个元素来预测该分族中其它元素的反应机理也不总是成功的。

化学反应按类型可分为均相反应(如单相的气体反应、溶液中的反应)和复相反应(二相界面上进行的反应如固体与气体、液体或溶液之间的反应),无机反应大多为均相反应,其中又以溶液中进行的反应更为普遍。按反应的性质则主要分为氧化还原反应、亲核或亲电子的取代反应、分子内重排反应等。无机化合物、金属络合物、金属有机化合物等都能发生上述几种性质的反应,此外,金属络合物和金属有机化合物中的配位体还可以进行插入、氧化加成和还原消除等反应。

探讨反应机理的基础是该反应的反应速度,反应速度则与反应物的浓度、温度以及介质、催化剂等都有关系,反应物的结构特点也对反应速度发生影响。反应动力学是研究

反应物浓度、温度等因素对反应速度如何发生影响；反应的速度方程式和反应的级数又是怎样的；过渡态或中间体是什么，它们的立体化学特征和活化参数又如何。在掌握这些动力学的实验结果后，结合有关的立体化学资料和热力学平衡，可能推断该反应的机理。有时可提出一种以上的反应机理，它们同样都能解释所得到的实验结果。当然随着新事实的揭露和有关领域新概念的发展，所推断的反应机理可能需要修正甚至全部推翻。

1.1 定义

所有包含金属离子的化合物以及在反应部位不包含碳-氢或碳-碳键的化合物，它们所发生的反应都可归属为无机反应。无机反应机理是描绘对上述各种无机反应所观察的总反应中详细的逐步过程。说明在反应的历程中分子、原子、离子或游离基如何发生化学反应，是一步反应的过程还是多步反应过程，是连续的多步反应过程还是可逆的、平行的或共轭的，每一步的反应方程式和活化中间体的立体化学特征都如何，哪一步是该反应历程中的决定速度步骤等等。

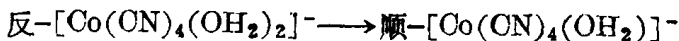
1.2 反应速度及速度方程式

一个化学反应的速度指其反应物或产物在单位时间内浓度的改变，即

$$\text{反应速度} = \frac{-d[\text{反应物}]}{dt} = \frac{d[\text{产物}]}{dt}$$

通常反应速度的单位为摩尔/秒($\text{mol l}^{-1}/\text{s}$)。

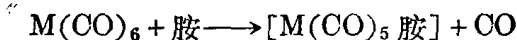
速度方程式是用所有影响反应速度的物种的浓度来描述一个反应的速度。例如 $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_4(\text{OH}_2)_2]^-$ 络合物的顺-反异构化反应，



其速度方程式可表示为

$$\text{速度} = -k[\text{反式异构体}] = k[\text{顺式异构体}]$$

其中 k 为速度常数。若反应的速度与一个反应物的浓度呈直线关系则称为单分子反应或一级反应。若与二个反应物的浓度呈直线关系则为双分子反应或二级反应，



$$\text{速度} = -k[\text{M}(\text{CO})_6][\text{胺}]$$

若反应速度以摩尔·秒⁻¹为单位，速度常数的单位则视反应的级数而异。对于一级反应，其速度常数的单位是秒⁻¹(s⁻¹)。对于二级反应，其速度常数的单位则为摩尔⁻¹·秒⁻¹(mol⁻¹·s⁻¹)。

1.2.1 一级反应

大多数的反应是一级反应或在接近一级反应的条件下去进行的反应。此类一级反应可表示为



$$\text{速度} = \frac{-d[\text{A}]}{dt} = k[\text{A}]$$

经重排可成为

$$\frac{-d[\text{A}]}{[\text{A}]} = kdt$$

从 $t=0$ (A_0) 到 $t=t$ (A_t) 积分则得

$$-\ln[A_t] + \ln[A_0] = kt$$

此为一直线方程式， $y=mx+b$ ，其中 $y=-\ln[A_t]$ ， $x=t$ ， $b=-\ln[A_0]$ 。因而，对于一级反应的过程将 $-\ln[A_t]$ 对时间作图可得一直线，其斜率即为速度常数 k 。

上式还可转化成

$$\ln \frac{[A_t]}{[A_0]} = -kt$$

或

$$\frac{[A_t]}{[A_0]} = e^{-kt}$$

或

$$[A_t] = [A_0]e^{-kt}$$

当反应进行到一半完成时, 即 $[A_t] = \frac{1}{2}[A_0]$, 所逝去的时间称为反应半衰期 ($t_{1/2}$)。此时, 将 $[A_t] = \frac{1}{2}[A_0]$ 代入即得

$$\frac{[A_{t_{1/2}}]}{[A_0]} = e^{-kt_{1/2}} = 0.5$$

或

$$-kt_{1/2} = -0.693$$

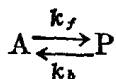
或

$$t_{1/2} = \frac{0.693}{k}$$

可见反应的半衰期 $t_{1/2}$ 是与速度常数的倒数成比例的。许多一级反应不用 k 而是用 $t_{1/2}$ 来描述的。

1.2.2 可逆的一级反应

许多反应, 尤其是同位素交换反应, 在反应条件下是可逆的



此反应的速度方程式为

$$\text{速度} = k_f[A] - k_b[P]$$

在 $t=0$ 时, $P_0=0$, 而 $[A_t]=[A_0]$ 。任何其他时间则

$$[P] = [A_0] - [A_t]$$

将其代入速度方程式可得

$$\frac{-d[A]}{dt} = k_f[A_t] - k_b([A_0] - [A_t])$$

当处于平衡状态时,

$$\frac{d[A]}{dt} = 0$$

则

$$k_f[A_e] = k_b[P_e] = k_b([A_0] - [A_e])$$

或

$$[A_0] = \frac{k_f + k_b}{k_b} [A_e]$$

将其代入上述速度方程式则得

$$\begin{aligned} \frac{-d[A]}{dt} &= (k_f + k_b)[A_t] - (k_f + k_b)[A_e] \\ &= (k_f + k_b)([A_t] - [A_e]) \end{aligned}$$

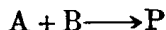
上式积分则成为

$$\ln\left(\frac{[A_0] - [A_e]}{[A_t] - [A_e]}\right) = (k_f + k_b)t$$

将 $\ln([A_t] - [A_e])$ 对时间作图可得一直线, 其斜率即为 $k_f + k_b$ 。若已知或求得该反应的平衡常数 K , 利用 $K = \frac{k_f}{k_b}$ 关系式可分别解得 k_f 和 k_b 值。

1.2.3 二级反应

二级反应的反应速度与反应物的浓度关系符合双分子反应的关系式,



其速度方程式为

$$\frac{-d[A]}{dt} = k[A][B]$$

若反应物浓度相等, $[A] = [B]$, 则

$$\frac{-d[A]}{dt} = k[A]^2$$