



普通高等教育“十二五”规划教材

# 高等无机化学

王 茹 主编



科学出版社

## 内 容 简 介

本书是针对工科化工类专业学生进一步学习无机化学的教材。全书共7章,包括无机反应机理、无机化合物的制备、原子簇化合物、金属有机化合物、重过渡元素、内过渡元素及生物无机化学。本书注重应用,对工科专业所涉及的无机化学理论知识进行了扩展和深化,同时介绍无机合成的新技术和新方法。全书在各章中添加了相关技术领域的新成果和新发现,使内容更加丰富、新颖。

本书可作为高等院校化工类专业高年级本科生和研究生学习无机化学的教材,也可供其他化学化工工作者参考。

### 图书在版编目(CIP)数据

高等无机化学/王茹主编. —北京:科学出版社,2012

普通高等教育“十二五”规划教材

ISBN 978-7-03-033190-8

I. ①高… II. ①王… III. ①无机化学-高等学校-教材 IV. ①O61

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2011)第 278212 号

责任编辑:陈雅娴/ 责任校对:郑金红

责任印制:张克忠 / 封面设计:华路天然设计

科学出版社 出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

http://www.sciencep.com

北京市安泰印刷厂 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

\*

2012年3月第 一 版 开本:787×1092 1/16

2012年3月第一次印刷 印张:16 1/4

字数:436 000

定价:38.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

# 前 言

无机化学是化学学科一个重要的分支学科。随着当今科学技术的发展,实验手段的不断更新,无机化学与有机化学、生命科学、材料科学等其他学科相互交叉融合,在深度和广度上产生了新的增长点。

高等无机化学是无机化学的后续课程,主要在化学化工专业高年级本科生和相关专业的研究生中开设。现有的高等无机化学教材更适合化学专业的学生。为了适应工科学生的化学基础,同时与他们的专业要求相适应,我们在多年的化工类高等无机化学研究生课程教学经验以及王世华等编写的《无机化学教程》(科学出版社,2000年)的基础上编写了本书,并将其作为化工类高年级本科生和研究生学习高等无机化学课程的教材。

本书针对工科学生的特点,回避抽象的理论问题,对工科专业所涉及的理论知识在《无机化学教程》的基础上进行了扩展和深化,同时介绍无机合成的新技术和新方法。全书在各章中添加了相关技术领域的新成果和新发现,使内容更加丰富、新颖。这样的编排不仅有利于工科学生获得与其专业相适应的无机化学理论知识和技术前沿,同时能够帮助学生掌握无机化学研究现状和发展趋势。

全书由王茹任主编。第1~4章由王茹执笔;第5~7章由廖立执笔。全书由王茹统筹定稿。硕士生张振、刘会云、孔佳超负责文字输入和图像制作。

衷心感谢本书编写过程中所引用和参考的有关文献的国内外作者。

由于编者水平有限,书中难免存在不妥之处,欢迎广大读者批评指正。

王 茹

2011年11月于四川大学

# 目 录

## 前言

第 1 章 无机反应机理	1
1.1 取代反应的几种类型	1
1.1.1 解离机理	1
1.1.2 缔合机理	2
1.1.3 交换机理	2
1.2 八面体配合物的取代反应	3
1.2.1 水交换反应	3
1.2.2 水解反应	7
1.3 平面四方形配合物的取代反应	8
1.3.1 平面四方形配合物的取代反应机理	8
1.3.2 平面四方形配合物的取代反应速率的影响因素	9
1.4 电子转移反应机理	13
1.4.1 外界反应机理	13
1.4.2 内界反应机理	15
1.5 主族元素的反应	16
1.5.1 取代反应	16
1.5.2 加成-消去反应	17
1.5.3 交换反应	17
1.5.4 氧化还原反应	18
1.5.5 自由基反应	18
1.5.6 定时反应	18
1.6 催化反应	19
1.6.1 酸碱催化	19
1.6.2 金属离子的催化	20
1.7 非水溶剂中的反应	22
1.7.1 非水溶剂的一般性质	22
1.7.2 碱性溶剂——液氨	24
1.7.3 酸性溶液——无水硫酸和氟磺酸	28
1.7.4 超酸溶剂体系	29
1.7.5 质子惰性溶剂	31
习题	33
参考文献	34
第 2 章 无机化合物的制备	36
2.1 热力学在无机化合物制备中的应用	36
2.1.1 无机化合物制备反应的判据	36

2.1.2	应用吉布斯-亥姆霍兹方程分析制备反应的示例	37
2.1.3	偶合反应在无机制备中的应用	39
2.2	无机化合物的制备方法	42
2.2.1	无机物的高温制备	42
2.2.2	化学气相沉积	48
2.2.3	无机化合物的低温制备	51
2.2.4	无机化合物的真空制备	57
2.2.5	冷冻干燥法合成氧化物和复合氧化物粉末	60
2.2.6	几种新型的现代合成技术与方法	62
	习题	77
	参考文献	77
<b>第3章</b>	<b>原子簇化合物</b>	79
3.1	金属原子簇合物	79
3.1.1	金属原子簇合物的结构特征及分类	79
3.1.2	M—M键的形成条件及判断	81
3.2	金属-金属多重键	83
3.2.1	金属-金属四重键	83
3.2.2	金属-金属三重键	89
3.2.3	金属-金属二重键	92
3.3	金属原子簇的结构规则	93
3.3.1	一般介绍	93
3.3.2	多面体骨架电子对理论	94
3.4	金属原子簇的主要类型	97
3.4.1	金属-羰基原子簇	98
3.4.2	金属-卤素原子簇	102
3.4.3	金属-硫原子簇	104
3.4.4	无配体金属原子簇	106
3.4.5	金属原子簇的某些应用	108
3.5	硼烷及其衍生物	111
3.5.1	硼烷的合成及命名	111
3.5.2	硼烷的结构和化学键	112
3.5.3	$4n-F$ 规则	116
3.5.4	硼烷的性质和反应	120
3.5.5	硼烷的衍生物	122
3.5.6	硼烷及其衍生物的某些应用	126
	习题	127
	参考文献	128
<b>第4章</b>	<b>金属有机化合物</b>	129
4.1	概述	129
4.1.1	金属有机化合物的发展简史	129
4.1.2	金属有机化合物的类型	129

4.1.3 配体分类和电子数计算	131
4.1.4 金属的氧化数	134
4.2 金属烷基化合物	135
4.2.1 金属烷基化合物的合成	135
4.2.2 金属烷基化合物的性质和结构	136
4.2.3 金属烷基化合物的应用	137
4.3 金属羰基化合物	137
4.3.1 金属羰基化合物的合成	139
4.3.2 金属羰基化合物的化学键和结构	141
4.4 过渡金属不饱和烃配合物	143
4.4.1 金属烯烃配合物	143
4.4.2 金属炔烃配合物	146
4.4.3 金属环多烯配合物	147
4.5 有机金属化合物的催化	156
4.5.1 基本反应类型	156
4.5.2 实例	157
习题	160
参考文献	162
<b>第5章 重过渡元素</b>	<b>163</b>
5.1 重过渡元素概述	163
5.1.1 电子构型	163
5.1.2 原子及离子半径	164
5.1.3 成键特点	164
5.1.4 重过渡元素的氧化值	165
5.2 锆和铪	166
5.3 铌和钽	167
5.4 钼和钨	169
5.4.1 氧化值为+6的钼和钨	170
5.4.2 氧化值为+5的钼和钨	171
5.4.3 氧化值为+4的钼和钨	171
5.4.4 低氧化态化合物	172
5.4.5 钼、钨的同多酸和杂多酸及其盐	172
5.5 铼与铱	173
5.6 铂系金属	174
5.6.1 概述	174
5.6.2 钌和铑	175
5.6.3 铑和铱	176
5.6.4 钯和铂	177
5.6.5 铂系金属与富勒烯配合物	180
5.7 银和金	181
5.7.1 银和金的氧化态	181

5.7.2	存在和提取 .....	182
5.7.3	银和金的性质及用途 .....	182
5.7.4	银和金的化合物 .....	182
	习题 .....	184
	参考文献 .....	185
<b>第6章</b>	<b>内过渡元素</b> .....	<b>186</b>
6.1	内过渡元素概述 .....	186
6.1.1	内过渡元素在自然界中的分布和存在状态 .....	186
6.1.2	电子层结构及氧化态 .....	186
6.1.3	原子半径及离子半径 .....	188
6.1.4	离子颜色 .....	189
6.1.5	化学活泼性 .....	189
6.2	稀土元素的重要化合物 .....	190
6.2.1	氧化物和氢氧化物 .....	190
6.2.2	盐类 .....	191
6.2.3	氢化物 .....	193
6.3	稀土元素的配合物 .....	194
6.3.1	稀土离子配合物的特点 .....	194
6.3.2	稀土离子配合物的主要类型 .....	195
6.4	稀土元素的分离及应用 .....	197
6.4.1	稀土元素的分离 .....	197
6.4.2	稀土元素的应用简介 .....	199
6.5	锕系元素 .....	200
6.5.1	制备 .....	200
6.5.2	放射性元素及核反应 .....	201
6.5.3	锕系元素的化合物 .....	202
6.5.4	锕系元素的配合物 .....	203
6.5.5	金属有机化合物 .....	205
6.6	超重元素及周期系展望 .....	206
	习题 .....	207
	参考文献 .....	208
<b>第7章</b>	<b>生物无机化学</b> .....	<b>209</b>
7.1	生命元素和生物配体 .....	209
7.1.1	生命元素 .....	209
7.1.2	生物配体 .....	210
7.2	生物无机化学的几种基本反应 .....	212
7.2.1	生物离子泵反应 .....	212
7.2.2	生物矿化 .....	213
7.2.3	金属离子与生物分子的配位反应 .....	214
7.2.4	生物活性配合物参与的电子转移反应 .....	217
7.2.5	生物无机反应的特殊性 .....	218

7.3 氧载体 .....	219
7.3.1 金属卟啉和血红素 .....	219
7.3.2 天然氧载体——血红蛋白和肌红蛋白 .....	221
7.3.3 人工合成氧载体 .....	225
7.4 金属酶 .....	231
7.4.1 锌酶 .....	232
7.4.2 铜酶 .....	233
7.4.3 固氮酶 .....	235
7.5 核酸与抗癌药物 .....	237
7.5.1 核酸的结构特点 .....	238
7.5.2 抗癌机制和抗癌药物 .....	240
7.6 重金属元素的生物毒性 .....	244
7.6.1 金属的毒性来源及毒性作用机制 .....	244
7.6.2 几种重金属元素的毒性 .....	244
7.6.3 重金属元素毒性的排除 .....	245
7.7 稀土元素的生物学效应 .....	246
7.7.1 稀土元素的植物生理效应 .....	246
7.7.2 稀土元素对动物和人体的影响 .....	247
7.7.3 稀土元素在医学上的应用 .....	247
习题 .....	248
参考文献 .....	249



# 第 1 章 无机反应机理

从 18 世纪 60 年代开始的无机化学机理研究,其进程较为缓慢,主要原因是无机反应速率快,产物的热力学稳定性高,对它的机理研究较为困难。近几十年来,近代仪器方法和快速反应技术的发展为无机反应机理研究提供了新的技术和方法,无机反应机理研究取得了较大的成果。无机反应机理研究涉及的反应较多,包括取代、交换、加成-消去、溶剂分解、氧化还原、催化和光化学等,其中以配合物的反应机理研究最为广泛。本章主要介绍过渡金属配合物的取代反应、氧化还原反应、催化反应、电子转移反应机理,另外将介绍非水溶剂中的无机反应。

## 1.1 取代反应的几种类型

在一般的化学反应中,从反应物到产物的转变是多步骤的过程,其中各步骤的反应速率不相同,反应速率特别慢的步骤称为速率控制步骤(rate controlling step),它决定整个反应的速率和速率定律的表示式。

任何一个取代反应都包括旧键的断裂和新键的形成,但这两步反应发生的时间可以不同。

取代反应可分为两种类型:

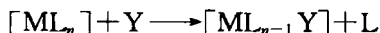


反应(a)是配体 Y 取代了配体 L,称之为亲核取代反应(nucleophilic substitution reaction),标记为  $\text{S}_\text{N}$  反应(S 表示取代,N 表示亲核);反应(b)是金属离子 M' 取代了 M,称之为亲电取代反应(electrophilic substitution reaction),标记为  $\text{S}_\text{E}$  反应(S 表示取代,E 表示亲电)。由于配合物的亲电取代反应较少见,对其机理的研究不成熟,而亲核取代反应极为普遍,且有着广泛的应用,所以这里仅讨论亲核取代反应。

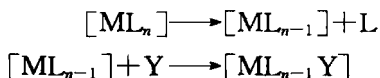
在亲核取代反应中,中心金属原子的氧化态与配位数都不改变,只是配体发生交换。亲核取代的反应机理主要有解离机理(dissociative mechanism)、缔合机理(associative mechanism)和交换机理(interchange mechanism)。

### 1.1.1 解离机理

解离机理用 D 表示,如下列亲核取代反应:



可分两步进行:



第一步是 M—L 键的断裂,原来的配合物  $[\text{ML}_n]$  解离失去一个配体,形成配位数为  $n-1$  的中间配合物  $[\text{ML}_{n-1}]$ ;第二步是中间配合物  $[\text{ML}_{n-1}]$  所空出的位置上加入一个新的配体 Y,形成新的 M—Y 键[如图 1-1(a)所示]。第一步是吸热反应,反应活化能大,反应速率慢;第二步反应放热,反应速率快。所以总的反应速率取决于第一步,速率方程式可表示为

$$\frac{d[\text{ML}_{n-1}\text{Y}]}{dt} = k[\text{ML}_n]$$

反应速率与 $[\text{ML}_n]$ 的浓度成正比,而与 $\text{Y}$ 浓度无关,对 $[\text{ML}_n]$ 是一级反应。这是单分子亲核取代反应,简称为 $\text{S}_{\text{N}}1$ (亲核取代一级反应),其速率常数 $k$ 的大小与 $\text{M}-\text{L}$ 键的断裂难易程度有关,即与离去的配体性质有关,而与亲核试剂 $\text{Y}$ 的种类和浓度无关。

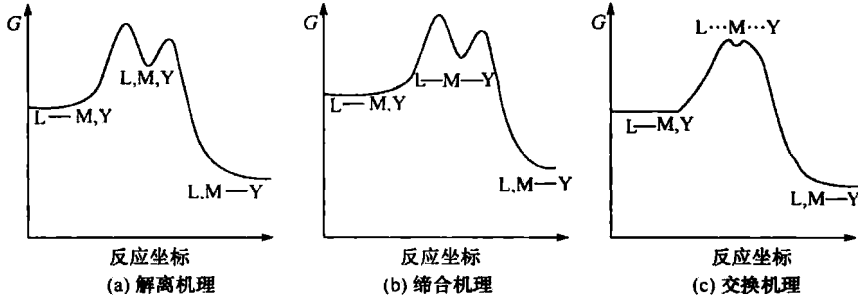
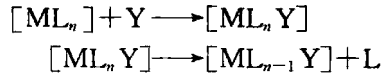


图 1-1 配合物亲核取代反应的三种机理

### 1.1.2 缔合机理

缔合机理用 A 表示,其机理包括两步:



第一步是配合物 $[\text{ML}_n]$ 与亲核配体 $\text{Y}$ 结合,形成配位数为 $n+1$ 的活性中间配合物(labile intermediate) $[\text{ML}_n\text{Y}]$ 或过渡态(transition state),这一步反应较慢,是决速步骤。

第二步是中间配合物 $[\text{ML}_n\text{Y}]$ 解离成 $[\text{ML}_{n-1}\text{Y}]$ 和 $\text{L}$ [如图 1-1(b)所示]。总的速率方程为

$$\frac{d[\text{ML}_{n-1}\text{Y}]}{dt} = k[\text{ML}_n][\text{Y}]$$

反应速率取决于 $[\text{ML}_n]$ 与亲核配体 $[\text{Y}]$ 的乘积,属于二级反应,这类反应是双分子亲核取代反应,简称为 $\text{S}_{\text{N}}2$ (亲核取代二级反应),其速率常数 $k$ 主要取决于 $\text{M}-\text{Y}$ 键形成的难易程度,与亲核配体 $\text{Y}$ 的性质有很大关系。

### 1.1.3 交换机理

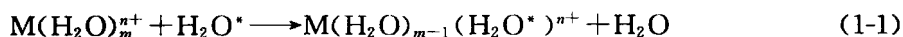
$\text{S}_{\text{N}}1$ 和 $\text{S}_{\text{N}}2$ 机理是两种极限状况下的亲核取代反应机理。在 $\text{S}_{\text{N}}1$ 机理中,只有当 $\text{L}$ 解离以后 $\text{Y}$ 才进入成键,所以 $\text{S}_{\text{N}}1$ 机理中的 $\text{M}-\text{L}$ 键的断裂是决定因素。在 $\text{S}_{\text{N}}2$ 机理中,只有当 $\text{Y}$ 进入内界形成中间配合物 $[\text{ML}_n\text{Y}]$ 之后, $\text{L}$ 才解离,所以 $\text{S}_{\text{N}}2$ 机理中的 $\text{M}-\text{Y}$ 键的形成是决定因素。然而大多数反应是按照上述两种极限中的一种所谓中间机理进行的,这种机理称为交换机理(I机理),有时也称中间机理。交换机理认为,在 $\text{M}-\text{L}$ 旧键断裂之前, $\text{M}-\text{Y}$ 间的新键已经在某种程度上形成。如图 1-1(c)所示,离去配体和进入配体在同一步中形成活化配合物并发生交换,但是不形成真正的中间体,而是形成 $\text{L}\cdots\text{M}\cdots\text{Y}$ 过渡态。交换机理反应是一步反应,反应速率与进入配体 $\text{Y}$ 和离去配体 $\text{L}$ 的性质都有关系。若进入配体 $\text{Y}$ 对反应速率的影响大于离去配体 $\text{L}$ ,则这种反应机理又称缔合交换机理(associative interchange mechanism),用 $\text{I}_{\text{a}}$ 表示;反之,若离去配体 $\text{L}$ 对反应速率的影响大于进入配体 $\text{Y}$ 的作用,则这种反应机理又称解离交换机理(dissociative interchange mechanism),用 $\text{I}_{\text{d}}$ 表示。

## 1.2 八面体配合物的取代反应

### 1.2.1 水交换反应

在八面体配合物的配体取代反应中,首先考虑一种较为简单的情况,即配合物内界水分子和溶剂水分子之间的相互交换,这类反应称为水交换反应(water-exchange reaction)。

水合金属离子的水交换反应可用通式(1-1)表示:



式中,  $H_2O^*$  表示溶剂水分子,以示区别。

若干水合金属离子水交换反应的特征速率常数见图 1-2。由图 1-2 可见,大多数水合金属离子的水交换反应速率很快,但也有少数很慢,例如  $Cr^{3+}$ 、 $Co^{3+}$ 、 $Rh^{3+}$  和  $Ir^{3+}$  的特征速率常数在  $10^{-6} \sim 10^{-3} s^{-1}$ 。

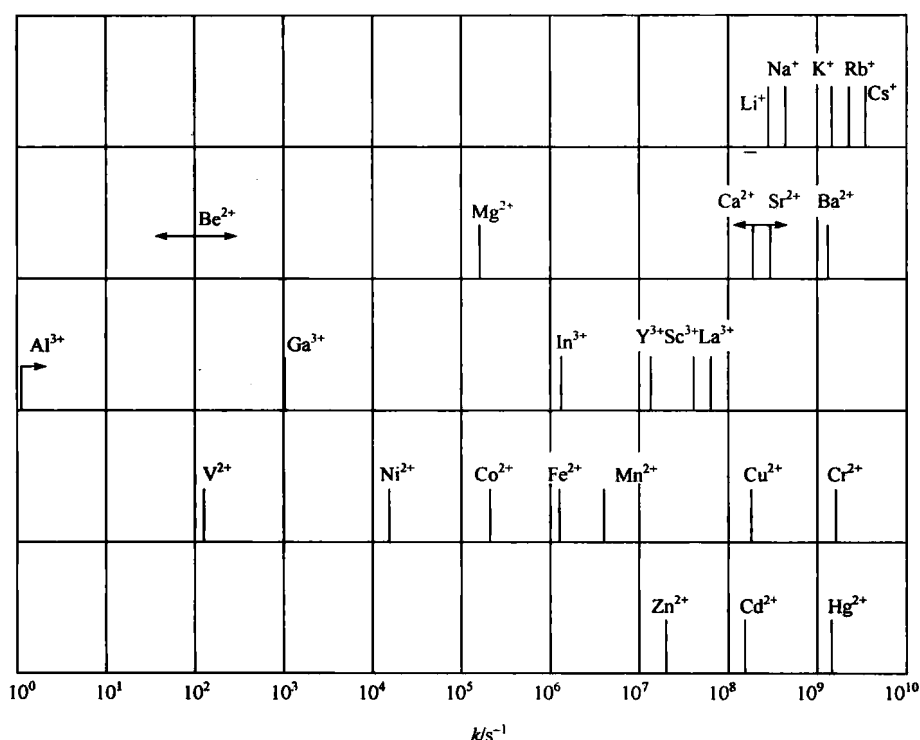


图 1-2 水合金属离子水交换反应的特征速率常数

由式(1-1)可见,水交换反应实际上并无净的化学反应发生,那么如何测定这类反应的动力学数据呢?早期的方法是采用同位素标记(isotopic labelling)法,即用  $H_2^{18}O$  来进行交换,其间可中断反应,将配合物分离出来,然后用质谱法测定配位层中  $H_2^{18}O$  的含量。显然,此法仅适用于某些反应速率较慢的反应,  $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$  的水交换反应速率便是最早研究的一例。对于反应速率较快的反应,核磁共振(nuclear magnetic resonance, NMR)法已成为一种有效的研究手段。例如,可运用线宽测定技术,分别用  $^1H$  NMR 或  $^{17}O$  NMR 法来获取反磁性或顺磁性水合离子的水交换动力学数据,此法可测定到速率常数为  $10^6 s^{-1}$ 。对于反应速率更快的反应,则可用中子散射(neutron scattering)法或拉曼(Raman)光谱、红外光谱等法来研究。后两者可用于测定速率常数为  $10^{10} s^{-1}$  以上的快速

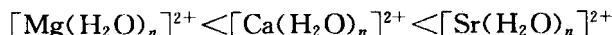
反应。

水交换反应速率的变化范围很宽,速率常数几乎可在  $10^{-9} \sim 10^9 \text{ s}^{-1}$  之间变化。影响水交换反应速率的主要因素至少有以下几个方面。

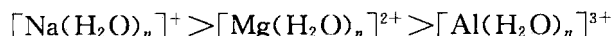
### 1. 金属离子半径和电荷的影响

在水交换反应中,由于水合金属离子的配体均属于同一物质,这就为讨论不同金属离子对取代反应速率的影响提供了方便条件。

由图 1-2 可以看出:同一族碱土金属离子,中心离子半径越大,取代反应进行得越快。例如:



半径大小类似的离子,电荷小的反应速率快:



因此,对于含相同配体的八面体配合物,一般的规律是  $z/r$  值越大,反应进行得越慢,这是由于中心离子和水分子之间的键强随着金属离子电荷的增加和半径的减小而增强。这也反映了在水交换反应中,原来的  $\text{M}-\text{H}_2\text{O}$  键的断裂对反应速率的影响大于新键形成的影响,这是解离机理的特征。对 III A 和 II B 族离子的水交换反应也符合上述特征。

### 2. d 电子组态影响

除了电荷和半径的影响之外,离子的电子组态也影响水交换反应速率。在第一过渡系二价金属离子中,反应最慢的是  $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  和  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 。这是因为弱场配体中,  $\text{V}^{2+}$  和  $\text{Ni}^{2+}$  获得的晶体场稳定化能(crystal field stable energy, CFSE)最大。

八面体配合物的取代反应如果按照  $\text{S}_{\text{N}}1$  机理进行,那么中间产物是配位数为 5 的四方锥或三角双锥体配合物;如果按照机理  $\text{S}_{\text{N}}2$  进行,那么中间产物是配位数为 7 的五角双锥配合物。然而无论按哪种机理进行,形成中间配合物的步骤都是决速步骤(慢反应),故可考察八面体配合物和相应的中间配合物的 CFSE 差值,该差值称为晶体场活化能(crystal field activated energy, CFAE),即晶体场效应对反应活化能的贡献:

$$\text{CFSE}_{\text{oh}} - \text{CFSE}_{\text{int}} = \text{CFAE}$$

如果配合物的 CFSE 值越大(绝对值),即配合物越稳定,则 CFAE 值越大,说明配合物构型变化时损失的 CFSE 越多,故需要较大的活化能,取代反应不易进行,相应的配合物就是惰性的。相反,如果  $\text{CFSE}_{\text{int}}$  是负值或等于零,说明获得了额外的 CFSE 或无 CFSE 损失,故反应进行得比较快,相应的配合物是活性的。根据表 1-1 列出的几种不同对称性的晶体场中 d 轨道的分裂情况及其能级状况(图 1-3),可以计算出电子组态不同的中心金属离子的配合物的取代反应的 CFAE 大小。

表 1-1 不同对称性晶体场中 d 轨道能级的分裂( $\Delta_0$ )

场对称性	$d_{x^2-y^2}$	$d_{z^2}$	$d_{xy}$	$d_{xz}$	$d_{yz}$
正八面体	0.600	0.600	-0.400	-0.400	-0.400
四方锥	0.914	0.086	-0.086	-0.457	-0.457
五角双锥	0.282	0.493	0.282	-0.528	-0.528

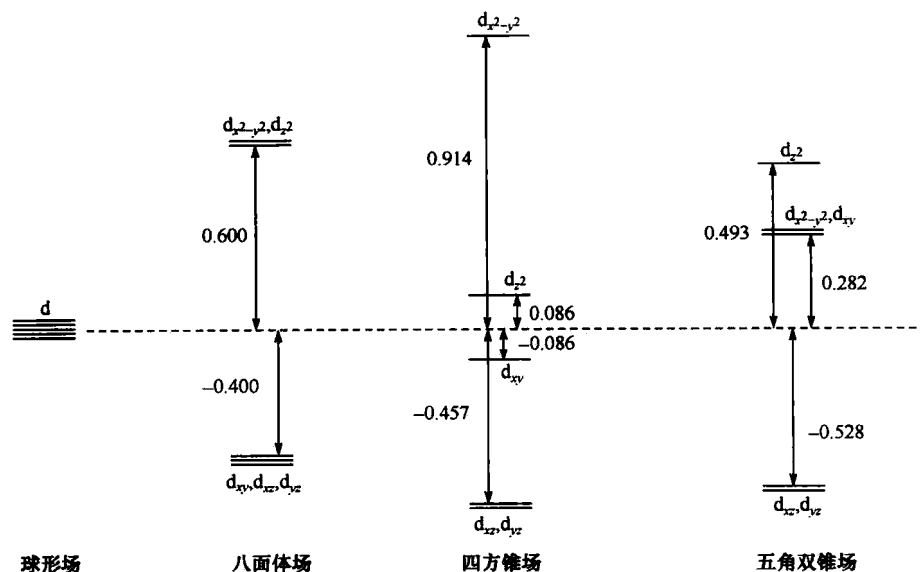


图 1-3 几种不同对称性晶体场中 d 轨道能级的分裂( $\Delta_0$ )

按解离机理,八面体配合物的活性中间体为四方锥结构,计算得到的中心离子的电子为 0~10 的金属离子八面体配合物的取代反应 CFAE 值列在表 1-2 中。

表 1-2 解离机理(八面体→四方锥)的 CFAE ( $\Delta_0$ )

组态	强场			弱场		
	八面体	四方锥	CFAE	八面体	四方锥	CFAE
$d^0$	0	0	0	0	0	0
$d^1$	-0.400	-0.457	-0.057	-0.400	-0.457	-0.057
$d^2$	-0.800	-0.914	-0.114	-0.800	-0.914	-0.114
$d^3$	-1.20	-1.00	0.20	-1.20	-1.00	0.20
$d^4$	-1.60	-1.457	0.143	-0.600	-0.914	-0.314
$d^5$	-2.00	-1.914	0.086	0	0	0
$d^6$	-2.40	-2.00	0.40	-0.400	-0.457	-0.057
$d^7$	-1.80	-1.914	-0.114	-0.800	-0.914	-0.114
$d^8$	-1.20	-1.00	0.20	-1.20	-1.00	0.20
$d^9$	-0.600	-0.914	-0.314	-0.600	-0.914	-0.314
$d^{10}$	0	0	0	0	0	0

按缔合机理,八面体配合物的活性中间体为五角双锥结构,计算得到的中心离子的电子为 0~10 的金属离子八面体配合物的取代反应 CFAE 值列在表 1-3 中。

表 1-3 缔合机理(八面体→五角双锥)的 CFAE ( $\Delta_0$ )

组态	强场			弱场		
	八面体	五角双锥	CFAE	八面体	五角双锥	CFAE
$d^0$	0	0	0	0	0	0
$d^1$	-0.400	-0.528	-0.128	-0.400	-0.528	-0.128

组态	强场			弱场		
	八面体	五角双锥	CFAE	八面体	五角双锥	CFAE
$d^2$	-0.800	-1.056	-0.256	-0.800	-1.056	-0.256
$d^3$	-1.20	-0.774	0.426	-1.20	-0.774	0.426
$d^4$	-1.60	-1.302	0.298	-0.600	-0.493	0.107
$d^5$	-2.00	-1.83	0.170	0	0	0
$d^6$	-2.40	-1.548	0.852	-0.400	-0.528	-0.128
$d^7$	-1.80	-1.266	0.534	-0.800	-1.056	-0.256
$d^8$	-1.20	-0.774	0.426	-1.20	-0.774	0.426
$d^9$	-0.600	-0.493	0.107	-0.600	-0.493	0.107
$d^{10}$	0	0	0	0	0	0

若水交换反应是属于解离机理,则从表 1-2 中可看出: $d^2$ 、 $d^6$ (低自旋)、 $d^8$  的 CFAE 值较大,反应速率较慢。 $d^0$ 、 $d^1$ 、 $d^2$ 、 $d^5$ (高自旋)和  $d^{10}$  无论哪一种机理都不损失 CFSE,取代反应速率较快。

对照图 1-2 的实验结果, $d^3$ ( $V^{2+}$ 、 $Cr^{3+}$ )和  $d^8$ ( $Ni^{2+}$ )组态离子的水交换反应速率相对较慢, $d^6$  组态的  $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$  由于是高自旋化合物,因此不在此讨论之列。 $d^0$ ( $Ca^{2+}$ )、 $d^1$ ( $Ti^{3+}$ )、 $d^5$ ( $Mn^{2+}$ )和  $d^{10}$ ( $Zn^{2+}$ 、 $Ga^{3+}$ )组态离子的水交换反应速率都比较快。对  $Cu^{2+}$ ( $d^9$ )和  $Cr^{2+}$ ( $d^4$ )来说,除了 CFAE 影响之外,由于 Jahn-Teller 效应的影响显著,它们的配位多面体发生畸变,轴向的两个 M— $H_2O$  键比其他四个键的键长长而且键能变弱,因此加快了水交换反应速率。

### 3. 其他配体的影响

表 1-4 列出了几种不同金属离子含混合配体的水交换反应速率常数。

表 1-4 若干  $Ni^{2+}$ 、 $Co^{2+}$  和  $Mn^{2+}$  配合物的水交换反应速率常数

配合物	$10^{-5}k/s^{-1}$		配合物	$10^{-5}k/s^{-1}$	
	$Ni^{2+}$	$Co^{2+}$		$Ni^{2+}$	$Mn^{2+}$
$M(H_2O)_6^{2+}$	0.32(25 °C)	22.4(24 °C)	$M(H_2O)_5^{2+}$	0.32	59(0 °C)
$M(H_2O)_5(NH_3)^{2+}$	2.5	155			
$M(H_2O)_5(NCS)^+$		95			
$M(H_2O)_5Cl^+$	1.4	170			
$M(H_2O)_4(NH_3)_2^{2+}$	6.1	650	$M(H_2O)_4(bipy)^{2+}$	0.49	
$M(H_2O)_4(en)^{2+}$	4.4		$M(H_2O)_4(phen)^{2+}$		130
$M(H_2O)_4(NCS)_2^{2+}$		3000			
$M(H_2O)_4(NH_3)_3^{2+}$	2.5				
$M(H_2O)_3(NCS)$	11	>5000	$M(H_2O)_3(Sb^*)^{2+}$	0.38	
$M(H_2O)_2(en)_2^{2+}$	54		$M(H_2O)_2(bipy)^{2+}$	0.66	
			$M(H_2O)_2(phen)^{2+}$		310

注:  $Sb^*$  表示 Schiff 碱。

表 1-4 左边的一组配合物中,取代水分子的配体和中心离子之间的键是  $\sigma$  键,部分水分子被这些配体取代后,导致水交换反应速率明显加快,这种效应是因为配体的  $\sigma$  给电子性降低了中心金属离子的电荷效应,削弱了  $M-H_2O$  键;而右边的一组配合物中,由于取代配体和中心金属离子之间形成了  $\pi$  反馈键,抵消了配体的  $\sigma$  给电子性,因此配体的改变对水交换反应速率的影响很小。

#### 4. 空间效应的影响

以两种形式的配合物  $[\text{CoCl}_2(\text{bn})_2]^+$  ( $\text{bn}$ : 2,3-丁二胺) 中的第一个  $\text{Cl}^-$  的水解速率为例:



当配体  $\text{bn}$  为手性和非手性两种不同结构时[图 1-4(a)、(b)],手性配体配合物的水解速率为非手性配体配合物的 1/30。两种配体的电子效应非常相近,但是手性配体中两个甲基处于螯合环的两侧,而非手性配体中两个甲基相邻且较为拥挤,后者反应更快是因为活化配合物通过解离使配位数降低,减小应力。

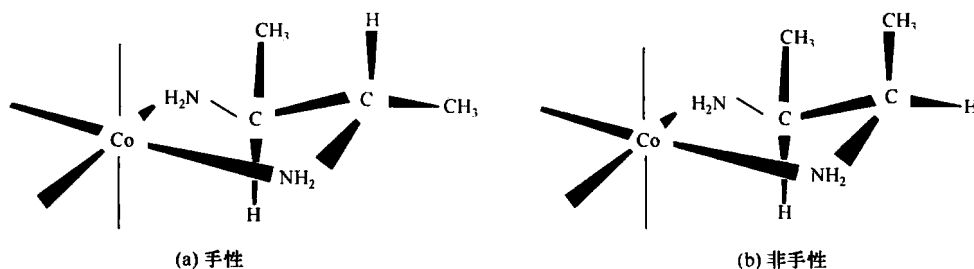
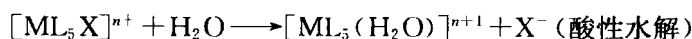


图 1-4  $[\text{CoCl}_2(\text{bn})_2]^+$  中  $\text{bn}$  的两种结构

### 1.2.2 水解反应

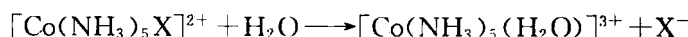
在八面体配合物中,水解反应是一类研究得较多的反应,水解反应可以分为酸性水解和碱性水解两类,通式可以表示如下:



由于很多水解反应的动力学数据是通过对  $\text{Co}(\text{III})$  ( $d^6$ , 低自旋) 和  $\text{Cr}(\text{III})$  ( $d^3$ ) 等惰性配合物的研究得到的,因此本节以  $\text{Co}(\text{III})$  配合物为例讨论酸性水解和碱性水解。

#### 1. 酸性水解

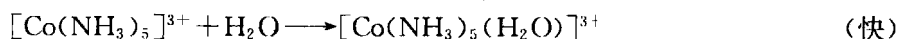
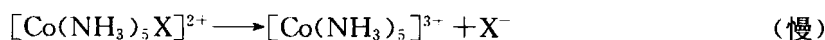
$\text{pH} < 3$  时,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^{2+}$  可以发生酸性水解



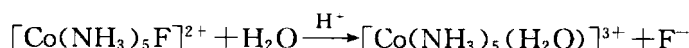
反应速率方程式为

$$v = k_a [\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}^{2+}]$$

目前一般认为酸性水解的机理是解离机理,即反应过程为



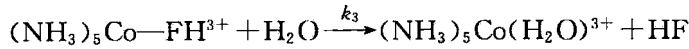
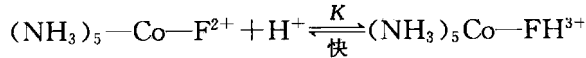
有些反应属于酸催化机理,如  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{F}]^{2+}$  的水解反应如下:



实验测定,反应速率符合:

$$v = k[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{F}^{2+}][\text{H}^+]$$

按照酸催化机理,  $\text{H}^+$  首先加合到配位的  $\text{F}^-$  上,  $\text{F}^-$  被质子化而导致  $\text{Co}-\text{F}$  键削弱, 质子将以  $\text{HF}$  的形式将  $\text{F}^-$  拉开, 留下的空位则很快被  $\text{H}_2\text{O}$  分子占据。



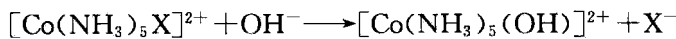
后一步反应为决速步骤:

$$v = k_3 K [\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{F}^{2+}][\text{H}^+] = k [\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{F}^{2+}][\text{H}^+]$$

该速率方程符合实验结果。

## 2. 碱性水解

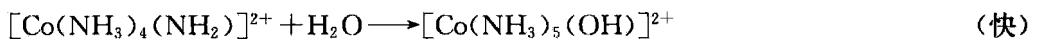
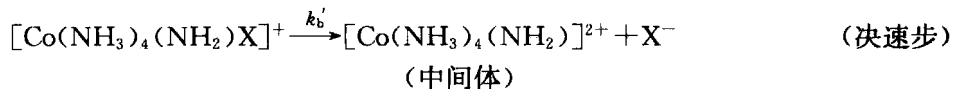
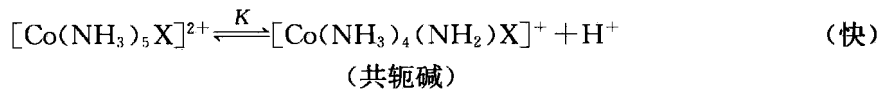
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^{2+}$  的碱性水解可以表示如下:



相应的速率方程:

$$v = k_a [\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}^{2+}] + k_b [\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}^{2+}][\text{OH}^-]$$

由此可见, 碱性水解的速率包括两项, 反映两种不同的途径。当溶液的  $\text{pH} < 3$  时, 第一项占主要地位; 当溶液的  $\text{pH}$  增大时, 后一项占主要位置。目前一般认为, 碱性水解具有  $\text{S}_{\text{N}}1$  解离共轭碱机理, 其反应过程表示如下:



速率方程式为

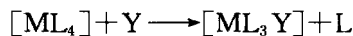
$$v = \frac{k_b' K}{K_w} [\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}^{2+}][\text{OH}^-] = k_b [\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}^{2+}][\text{OH}^-]$$

## 1.3 平面四方配合物的取代反应

### 1.3.1 平面四方配合物的取代反应机理

平面四方过渡金属离子配合物大多具有  $d^8$  电子组态, 如  $\text{Rh}(\text{I})$ 、 $\text{Ir}(\text{I})$ 、 $\text{Ni}(\text{II})$  和  $\text{Pt}(\text{II})$  等。在这些离子中,  $\text{Pt}(\text{II})$  的四配位配合物大都具有平面四方结构, 而且稳定性较高, 因此较适合应用于取代反应速率的研究。

平面四方配合物的配体取代反应可用下列通式表示:



如果反应对配合物  $\text{ML}_4$  为一级, 而与  $\text{Y}$  无关, 则反应速率等于  $k_1[\text{ML}_4]$ ; 如果反应为二级(对配合物  $\text{ML}_4$  和进入配体  $\text{Y}$  均为一级), 则速率等于  $k_2[\text{ML}_4][\text{Y}]$ ; 如果两种途径的速率



相近,则速率方程的形式为

$$v = k_1[ML_4] + k_2[ML_4][Y]$$

动力学研究支持这种形式的反应速率方程。方程式中的第一项表示的是配合物的溶剂化过程(solvent path), $k_1$  是溶剂化过程的速率常数;第二项表示的是配合物的双分子取代反应(bimolecular substitution path), $k_2$  是双分子取代过程的速率常数。

第一项溶剂化过程包括两步,首先是原有配合物的某一配体 X 被溶剂分子 S 所取代,然后溶剂分子 S 再被取代基 Y 所取代。第一步反应是决速步骤,反应速率与取代基 Y 的浓度无关,又因为溶剂分子是大量的,所以此反应是一级反应, $k_1$  是一级反应速率常数。第二步反应是快反应。这种溶剂化过程实际上属于缔合机理,其过程如图 1-5 所示。

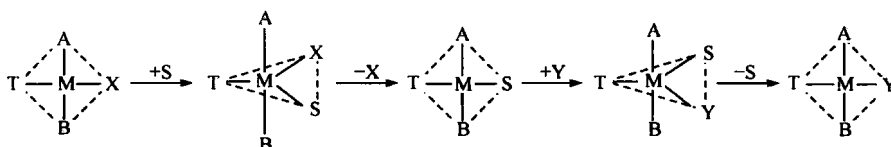


图 1-5 平面正方形配合物的溶剂化过程示意图

双分子取代反应的过程也属于缔合机理,可用图 1-6 表示:

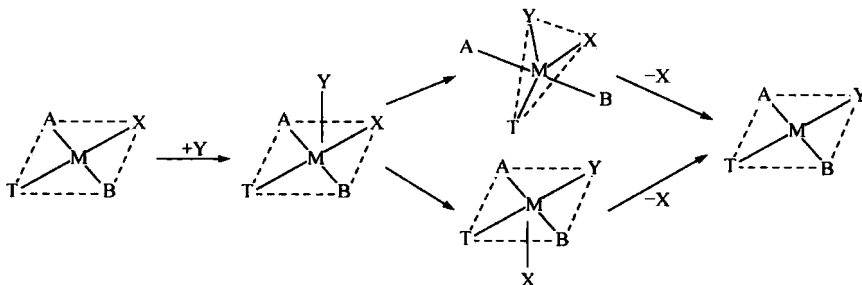


图 1-6 平面正方形配合物的双分子取代过程示意图

X 表示被取代配体, Y 表示取代配体,反应过程中, Y 从一侧接近配合物,形成一个五配位的活性中间体 $[MABTXY]$ 。五配位的中间体可以是四方锥或三角双锥结构,一般认为是具有三角双锥的几何结构。很多稳定的五配位化合物的存在表明了这种机理的合理性。最后 X 脱离下来成为 $[MABTY]$ 。这种双分子取代过程包括旧键(M—X)的断裂和新键(M—Y)的形成。这两步都可能是反应的决速步骤。

大量实验事实表明,平面正方形配合物的取代反应的缔合机理同时包括上述两种过程。

### 1.3.2 平面正方形配合物的取代反应速率的影响因素

影响平面正方形配合物取代反应速率的因素很多,包括取代基的性质、被取代基团的性质、配位层中其他配体的影响、中心金属离子的性质等。

#### 1. 取代基的影响

取代反应中,取代基的性质对反应速率有很大的影响。取代基取代能力的大小通常用亲核性(nucleophilicity)来衡量。

以  $trans\text{-Pt}(\text{py})_2\text{Cl}_2$  在 25 °C 时的甲醇溶液中的取代反应为例: