

# Inorganic Reaction Mechanisms

**Martin L. Tobe**

University College, London

and

**John Burgess**

University of Leicester



Longman

# Оглавление

<b>Предисловие</b> . . . . .	5
<b>Обозначения лигандов</b> . . . . .	8
<b>1. Реакции в растворах</b> . . . . .	9
1.1. Введение . . . . .	9
1.2. Диапазоны констант скорости . . . . .	13
1.3. Кинетические параметры . . . . .	16
1.3.1. Кинетические уравнения . . . . .	16
1.3.2. Параметры активации . . . . .	17
1.4. Методы активации . . . . .	19
1.5. Классификация реакций . . . . .	24
1.5.1. Введение . . . . .	24
1.5.2. Реакции, протекающие с изменением состава координационной сферы . . . . .	26
1.5.2.1. Увеличение координационного числа (присоединение) . . . . .	26
1.5.2.2. Уменьшение координационного числа (диссоциация) . . . . .	27
1.5.2.3. Замещение лиганда . . . . .	27
1.5.3. Реакции, включающие изменение положения лигандов в координационной сфере . . . . .	29
1.5.3.1. Реакции с изменением геометрии комплекса . . . . .	29
1.5.3.2. Внутримолекулярные перегруппировки . . . . .	29
1.5.4. Реакции, включающие изменение степени окисления . . . . .	29
1.5.4.1. Внутримолекулярный электронный перенос . . . . .	30
1.5.4.2. Межмолекулярный электронный перенос . . . . .	30
1.5.4.3. Перераспределение электронов между связывающими и несвязывающими электронными парами . . . . .	31
1.5.4.4. Окислительное присоединение и восстановительное элиминирование . . . . .	31
1.5.5. Реакции координированных лигандов . . . . .	32
1.6. Цепные, колебательные и «часовые» реакции . . . . .	33
1.6.1. Цепные реакции . . . . .	33
1.6.2. Колебательные реакции . . . . .	34
Литература . . . . .	35
<b>2. Реакции замещения. Обзор</b> . . . . .	39
2.1. Образование и разрыв связей . . . . .	39
2.2. Молекулярность (или синхронность) реакций замещения . . . . .	41

2.3. Номенклатура Лэнгфорда–Грея . . . . .	43
2.3.1. Общие представления. . . . .	43
2.3.1.1. Диссоциативная активация – $D$ -механизм. . . . .	45
2.3.1.2. Диссоциативная активация – $I_d$ -механизм. . . . .	46
2.3.1.3. Ассоциативная активация – $I_a$ -механизм . . . . .	46
2.3.1.4. Ассоциативная активация – $A$ -механизм . . . . .	47
2.3.2. Недостатки номенклатуры Лэнгфорда–Грея . . . . .	48
2.4. Координационное число и механизм замещения . . . . .	52
2.5. Механизмы переноса электрона . . . . .	52
2.6. Заключение . . . . .	54
Литература . . . . .	54
<b>3. Замещение на двух-, трех-, четырех- и пятикоординированных реакционных центрах . . . . .</b>	<b>55</b>
3.1. Введение . . . . .	55
3.2. Комплексы с тетраэдрической геометрией центрального атома . . . . .	55
3.2.1. Распространенность . . . . .	55
3.2.2. Общая характеристика процесса замещения . . . . .	57
3.2.3. Тетраэдрические центры: легкие элементы . . . . .	57
3.2.3.1. Бериллий . . . . .	57
3.2.3.2. Бор . . . . .	58
3.2.3.3. Углерод . . . . .	60
3.2.4. Тетраэдрические центры: более тяжелые $p$ -элементы . . . . .	66
3.2.4.1. Кремний, германий и олово . . . . .	66
3.2.4.2. Фосфор и сера . . . . .	74
3.2.5. Комплексы $d$ -элементов . . . . .	77
3.2.6. Оксоанионы и их производные . . . . .	78
3.2.6.1. Кислородный обмен . . . . .	78
3.2.6.2. Реакции с лигандами . . . . .	81
3.3. Реакции замещения в плоскокватратных комплексах . . . . .	81
3.3.1. Введение . . . . .	81
3.3.2. Обзор комплексов элементов с электронной конфигурацией $d^8$ . . . . .	83
3.3.3. Кинетика и механизм реакций замещения . . . . .	85
3.3.3.1. Главные особенности . . . . .	85
3.3.3.2. Механизм сольволитического пути реакции . . . . .	88
3.3.3.3. Центральные атомы, отличные от платины. . . . .	91
3.3.3.4. Доказательства существования пятикоординационных интермедиатов . . . . .	91
3.3.3.5. Биоорганическое и фармакологическое значение комплексов платины. . . . .	92
3.3.4. Стереохимия замещения . . . . .	93
3.3.5. Шкала нуклеофильности для платины(II) . . . . .	95
3.3.6. Применимость нуклеофильной шкалы по Pt(II) . . . . .	98
3.3.7. Шкалы нуклеофильности для субстратов палладия(II) . . . . .	99
3.3.8. Нуклеофильности для субстратов золота(III) . . . . .	99
3.3.9. Зависимость реакционной способности от природы уходящей группы . . . . .	102
3.3.10. Влияние не участвующих в реакции лигандов на лабильность комплекса . . . . .	105
3.3.10.1. Введение . . . . .	105
3.3.10.2. История транс-эффекта . . . . .	106
3.3.10.3. Количественные аспекты транс-влияния . . . . .	108

3.3.10.4. Количественные аспекты транс-действия . . . . .	113
3.3.10.5. Современные взгляды на механизм транс-действия . . . . .	115
3.3.10.6. Влияние цис-лигандов . . . . .	118
3.3.11. Диссоциативный механизм реакций замещения в четырехкоординационных комплексах металлов . . . . .	120
3.3.11.1. Общее рассмотрение . . . . .	120
3.3.11.2. Пространственные затруднения . . . . .	120
3.3.11.3. Ослабление связи в основном состоянии . . . . .	124
3.4. Пятикоординационные соединения и комплексы . . . . .	127
3.4.1. Распространенность . . . . .	127
3.4.2. Кинетика и механизм . . . . .	129
3.5. Трехкоординационные соединения и комплексы . . . . .	130
3.5.1. Распространенность . . . . .	130
3.5.2. Кинетика и механизмы . . . . .	130
3.6. Двухкоординационные соединения и комплексы . . . . .	134
3.6.1. Распространенность . . . . .	134
3.6.2. Кинетика и механизмы . . . . .	134
3.6.2.1. Серебро и золото . . . . .	134
3.6.2.2. Ртуть . . . . .	135
<b>4. Замещение в октаэдрических комплексах . . . . .</b>	<b>142</b>
4.1. Общие замечания . . . . .	142
4.2. Общие теоретические положения . . . . .	144
4.2.1. Метод валентных связей . . . . .	144
4.2.2. Энергия активации в свете теории кристаллического поля. . . . .	145
4.2.3. Подходы на основе теории молекулярных орбиталей . . . . .	147
4.2.4. Факторы, обеспечивающие получение стабильных соединений с К.Ч. 5 и 7 . . . . .	148
4.2.5. Заключение . . . . .	150
4.3. Реакции замещения в некоординирующих растворителях . . . . .	150
4.4. Реакции замещения в координирующих растворителях . . . . .	152
4.5. Комплексы кобальта(III): гидратация . . . . .	154
4.5.1. Влияние уходящей группы. . . . .	155
4.5.2. Влияние природы и положения других лигандов в комплексе . . . . .	158
4.5.3. Влияние геометрического напряжения, вызываемого полидентатными лигандами . . . . .	162
4.5.4. Пространственный путь гидратации. . . . .	164
4.6. Комплексы кобальта(III): реакции замещения, катализируемые основаниями . . . . .	168
4.6.1. Общие замечания . . . . .	168
4.6.2. Уравнение для скорости реакции . . . . .	171
4.6.3. Данные, указывающие на участие в процессе сопряженного амидного основания . . . . .	173
4.6.4. Замещение, катализируемое основаниями . . . . .	175
4.6.5. Лабильность амидных комплексов . . . . .	176
4.6.6. Механизм E2 . . . . .	177
4.7. Замещение на других центральных ионах . . . . .	177
4.7.1. Общие замечания . . . . .	177
4.7.2. Хром(III) . . . . .	179
4.7.2.1. Реакционная способность и механизмы реакций . . . . .	179
4.7.2.2. Фотохимия . . . . .	184

4.7.3.	Родий(III) и иридий(III) . . . . .	186
4.7.3.1.	Реакционная способность и особенности механизма . . . . .	186
4.7.3.2.	Фотохимическое замещение в комплексах родия(III) . . . . .	188
4.7.4.	Рутений и осмий . . . . .	189
4.7.4.1.	Реакционная способность и особенности механизма . . . . .	189
4.7.4.2.	Фотозамещение в комплексах рутения . . . . .	193
4.7.5.	Железо(II) . . . . .	194
4.7.5.1.	Дииминовые комплексы железа(II) . . . . .	194
4.7.5.2.	Пентацианоферраты . . . . .	199
4.7.5.3.	Бионеорганические и модельные системы . . . . .	204
4.7.6.	Гексагалогенометаллаты . . . . .	204
4.7.7.	Соединения металлов IV группы . . . . .	208
4.7.7.1.	Комплексы платины(IV) . . . . .	208
4.7.7.2.	Тройные комплексы металлов(IV) . . . . .	209
4.8.	Замещение в восьмикординационных комплексах . . . . .	212
<b>5.</b>	<b>Стереохимические превращения . . . . .</b>	<b>221</b>
5.1.	Введение . . . . .	221
5.2.	Классификация стереохимических превращений . . . . .	222
5.2.1.	Псевдовращение . . . . .	222
5.2.2.	Псевдовращение в интермедиате с большим или меньшим координационным числом . . . . .	222
5.2.3.	Изомеризация, возникающая при замещении лиганда . . . . .	223
5.3.	Инверсия, псевдовращение и координационное число . . . . .	225
5.3.1.	Общее рассмотрение псевдовращения и вытекающих из него топологических изменений . . . . .	225
5.3.2.	Инверсия в трехкоординационных системах . . . . .	226
5.3.3.	Инверсия и псевдовращение в четырехкоординационных системах . . . . .	230
5.3.4.	Псевдовращение в пятикоординационных системах . . . . .	232
5.3.5.	Псевдовращение в шестикоординационных системах . . . . .	241
5.3.6.	Политопные перегруппировки в семикординационных системах . . . . .	247
5.4.	Особый случай гидридных комплексов . . . . .	248
5.5.	Перегруппировки, происходящие через псевдовращение интермедиата с более высоким координационным числом . . . . .	251
5.6.	Перегруппировки в результате псевдовращения интермедиата с более низким координационным числом . . . . .	252
<b>6.</b>	<b>Реакции замещения в карбонильных комплексах . . . . .</b>	<b>259</b>
6.1.	Введение . . . . .	259
6.2.	Реакции замещения в простых мооядерных комплексах . . . . .	260
6.2.1.	Обмен оксидом углерода . . . . .	261
6.2.2.	Замещение другими нуклеофилами . . . . .	263
6.3.	Реакции замещенных карбонильных комплексов, удовлетворяющих правилу 18 электронов . . . . .	267
6.3.1.	Лиганды, не меняющие электронодонорных свойств в процессе замещения . . . . .	268
6.3.2.	Лиганды, изменяющие в процессе замещения свою электронодонорную способность . . . . .	272
6.4.	Реакции в соединениях с координированным карбонилем . . . . .	276
6.5.	Субстраты с 17-электронной валентной оболочкой . . . . .	279
6.6.	Биядерные и кластерные карбонилы . . . . .	282

6.6.1. Карбонилы марганца и рения . . . . .	283
6.6.2. Трехъядерные кластеры. . . . .	284
6.6.3. Тетраядерные кластеры . . . . .	285
6.7. Замещение в родственных соединениях . . . . .	286
Литература . . . . .	288
<b>7. Обмен лиганда на молекулу растворителя и образование комплексов . . . . .</b>	<b>291</b>
7.1. Введение . . . . .	291
7.2. Обмен с растворителями – определение кинетических параметров . . . . .	293
7.3. Реакционная способность в реакциях обмена молекулами растворителя. . . . .	295
7.3.1. Варьирование катиона . . . . .	295
7.3.2. Варьирование растворителя . . . . .	301
7.4. Механизмы реакций обмена с растворителем . . . . .	303
7.4.1. Определение механизма – молекулярность процесса обмена с растворителем . . . . .	303
7.4.2. Реакции взаимного обмена сольвато-катионов в некоординирующих растворителях . . . . .	317
7.5. Комплексообразование . . . . .	319
7.5.1. Механизм Эйгена–Уилкинса . . . . .	319
7.5.2. Диссоциативная и ассоциативная активация . . . . .	324
7.5.3. Гидроксоаква- и аквакатионы с участием металлов(III) . . . . .	326
7.5.4. Переход третичных аквакомплексов из акваформы в ацидоформу . . . . .	328
7.5.4.1. Аквапентааммиакаты кобальта(III), хрома(III) и рутения(II) . . . . .	328
7.5.4.2. Пентацианометаллаты . . . . .	330
7.5.5. Сольватокатионы тетраэдрического и плоскочувственного строения . . . . .	332
7.5.6. Хелатообразование и комплексообразование с макроциклами. . . . .	335
7.5.7. Замещение на кластерах . . . . .	344
7.5.8. Медленное замещение на лабильных центрах . . . . .	345
7.5.9. Реакции переноса и обмена лиганда . . . . .	348
Литература . . . . .	352
<b>8. Влияние среды . . . . .</b>	<b>358</b>
8.1. Введение . . . . .	358
8.2. Влияние растворителя . . . . .	359
8.2.1. История проблемы . . . . .	359
8.2.2. Константы скорости и кинетические данные . . . . .	363
8.2.3. Параметры активации. . . . .	367
8.2.4. Сольватация в начальном и переходном состояниях . . . . .	370
8.2.5. Структура растворителя . . . . .	377
8.3. Влияние солей . . . . .	379
8.3.1. Классические солевые эффекты . . . . .	380
8.3.1.1. История вопроса . . . . .	380
8.3.1.2. Теории Дебая–Хюккеля и Брэнстеда–Бьёррума. . . . .	380
8.3.1.3. Диаграммы Ливингстона . . . . .	382
8.3.2. Специфические ионные эффекты . . . . .	383
8.3.2.1. Особенности общего характера . . . . .	383
8.3.2.2. Анализ начального и переходного состояний . . . . .	388
8.4. Организованные среды . . . . .	388
8.4.1. Мицеллы . . . . .	389

8.4.2. Микрoэмульсии . . . . .	395
8.4.3. Гели . . . . .	396
Литература . . . . .	397
<b>9. Окислительно-восстановительные реакции . . . . .</b>	<b>401</b>
9.1. Введение . . . . .	401
9.2. Внешнесферные и внутрисферные механизмы . . . . .	402
9.3. Общее описание внутрисферного механизма . . . . .	404
9.3.1. Эксперимент Таубе . . . . .	405
9.3.2. Обобщение на другие системы . . . . .	407
9.4. Стадии внутрисферного механизма . . . . .	409
9.4.1. Образование первичных комплексов . . . . .	409
9.4.2. Место атаки восстановителя . . . . .	413
9.4.3. Перенос электрона на мостиковый лиганд . . . . .	416
9.4.3.1. Интермедиаты с радикальным мостиком . . . . .	416
9.4.3.2. Перенос электрона с радикального лиганда на металл . . . . .	417
9.4.4. Перенос электрона через мостиковый лиганд . . . . .	420
9.4.4.1. Получение биядерных интермедиатов и комплексов со смешанной валентностью . . . . .	421
9.4.4.2. Константы устойчивости и сопропорционирования . . . . .	424
9.4.4.3. Классификация комплексов со смешанной валентностью . . . . .	431
9.4.4.4. Исследования реакций переноса заряда оптическими методами . . . . .	434
9.4.4.5. Кинетические параметры переноса электрона . . . . .	438
9.4.5. Интермедиаты, образующиеся после переноса электрона . . . . .	444
9.4.6. «Тупиковые» комплексы . . . . .	447
9.5. Внешнесферный механизм . . . . .	448
9.5.1. Общие особенности . . . . .	448
9.5.2. Предравновесная и взаимная ориентация реагентов . . . . .	452
9.5.2.1. Неорганические комплексы . . . . .	453
9.5.2.2. Биохимические процессы . . . . .	456
9.5.3. Теория Маркуса . . . . .	459
9.5.4. Реакции самообмена . . . . .	465
9.5.4.1. Аквакатионы . . . . .	471
9.5.4.2. $\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{II}}$ . . . . .	472
9.5.4.3. Влияние положения в Периодической системе элементов . . . . .	475
9.5.4.4. Бионеорганические системы . . . . .	477
9.6. Внешнесферные и внутрисферные реакции . . . . .	478
9.6.1. Обзор . . . . .	478
9.6.2. Разграничение механизмов . . . . .	479
9.6.3. Восстановление двухвалентным ванадием . . . . .	481
9.6.4. Сходства . . . . .	484
9.6.5. Перенос электрона в бионеорганических системах . . . . .	484
9.7. Окислительно-восстановительные реакции с участием <i>sp</i> -элементов . . . . .	491
9.7.1. Введение . . . . .	491
9.7.2. Некомплементарные реакции . . . . .	491
9.7.3. Окислители и восстановители на основе переходных металлов . . . . .	495
9.7.3.1. Акваионы . . . . .	495
9.7.3.2. Комплексы Вернера . . . . .	496
9.7.3.3. Акваионы-восстановители . . . . .	497
9.7.4. Оксо- и пероксоанионы . . . . .	497

9.7.4.1.	Восстановление дитионитом, сульфитом и тиосульфатом . . . . .	498
9.7.4.2.	Окисление оксоанионами . . . . .	500
9.7.4.3.	Окисление пероксоанионами . . . . .	503
9.7.4.4.	Перенос атома кислорода и катиона галогена . . . . .	509
9.7.5.	Пероксид водорода и кислород . . . . .	511
9.7.5.1.	Пероксид водорода как окислитель . . . . .	511
9.7.5.2.	Пероксид водорода как восстановитель . . . . .	514
9.7.5.3.	Окисление молекулярным кислородом . . . . .	514
9.7.5.4.	Озон . . . . .	516
9.7.6.	Радикалы . . . . .	517
9.7.6.1.	Атомы водорода . . . . .	517
9.7.6.2.	Гидроксил . . . . .	520
9.7.6.3.	Супероксид . . . . .	523
9.7.6.4.	Другие неорганические лиганды . . . . .	524
9.7.6.5.	Органические радикалы . . . . .	528
9.7.7.	Восстановление сольватированными электронами . . . . .	530
9.7.7.1.	Простые соединения; оксоанионы . . . . .	530
9.7.7.2.	Акваионы . . . . .	531
9.7.7.3.	Комплексы и бионеорганические молекулы . . . . .	532
9.7.7.4.	Заключение . . . . .	533
Литература	. . . . .	534
<b>10.</b>	<b>Активация, присоединение, внедрение и катализ . . . . .</b>	<b>547</b>
10.1.	Введение . . . . .	547
10.2.	Реакции координированных лигандов . . . . .	547
10.2.1.	Введение . . . . .	547
10.2.2.	Замещение . . . . .	550
10.2.2.1.	Нуклеофильное замещение при органических лигандах. . . . .	550
10.2.2.2.	Нуклеофильное замещение в эфирах фосфорной кислоты . . . . .	555
10.2.2.3.	Зависимость объема активации от координаты реакции . . . . .	557
10.2.2.4.	Бионеорганические реакции . . . . .	559
10.2.2.5.	Комплексы оксоанионов . . . . .	560
10.2.2.6.	Электрофильное замещение . . . . .	560
10.2.3.	Ориентирование и блокирование активных центров . . . . .	561
10.2.4.	Миграция и внедрение лигандов . . . . .	563
10.2.5.	Перенос электрона . . . . .	563
10.3.	Малые молекулы: присоединение и активация . . . . .	565
10.3.1.	Кислород . . . . .	566
10.3.2.	Азот . . . . .	571
10.3.3.	Моноксид углерода и изонитрилы . . . . .	571
10.3.4.	Диоксиды углерода, серы и азота . . . . .	572
10.3.5.	Алкены и алкины . . . . .	573
10.3.6.	Алканы и водород . . . . .	576
10.4.	Окислительное присоединение и восстановительное элиминирование . . . . .	576
10.4.1.	Введение . . . . .	576
10.4.1.1.	Общие характеристики окислительного присоединения . . . . .	576
10.4.1.2.	Молекулярный водород, алканы и агостический взаимодействие . . . . .	580
10.4.1.3.	Внутримолекулярное окислительное присоединение. . . . .	583
10.4.1.4.	Восстановительное элиминирование . . . . .	583
10.4.2.	Механизмы окислительного присоединения . . . . .	584

10.4.2.1. Введение; кинетика реакции . . . . .	584
10.4.2.2. Нуклеофильная атака атома металла . . . . .	586
10.4.2.3. Трехцентровый механизм . . . . .	587
10.4.2.4. Радикальные механизмы . . . . .	588
10.4.2.5. Определение механизма и параметры активации . . . . .	589
10.4.2.6. Окислительное сдвигание (coupling) . . . . .	592
10.4.3. Восстановительное элиминирование . . . . .	592
10.5. Внедрение и миграция . . . . .	596
10.5.1. Обзор . . . . .	596
10.5.2. Моноксид углерода . . . . .	597
10.5.3. Изоцианиды . . . . .	600
10.5.4. Алкены и алкины . . . . .	601
10.5.4.1. Внедрения алкенов по связи М–Н. . . . .	601
10.5.4.2. Внедрение алкенов по связи металл–углерод. . . . .	602
10.5.4.3. Алкины . . . . .	603
10.5.4.4. Сравнение реакций алкенов и алкинов . . . . .	604
10.5.5. Другие соединения . . . . .	604
10.5.5.1. Диоксид углерода и дисульфид углерода . . . . .	604
10.5.5.2. Диоксид серы . . . . .	606
10.5.5.3. Другие молекулы . . . . .	606
10.6. Элиминирование . . . . .	607
10.7. Гомогенный катализ . . . . .	609
10.7.1. Общие принципы . . . . .	609
10.7.2. Изомеризация и метатезис алкенов . . . . .	620
10.7.2.1. Изомеризация . . . . .	620
10.7.2.2. Метатезис . . . . .	624
10.7.2.3. Реакция Хека . . . . .	625
10.7.3. Димеризация, олигомеризация и полимеризация . . . . .	626
10.7.3.1. Димеризация; окислительное сдвигание . . . . .	627
10.7.3.2. Линейные продукты; процесс Циглера–Натта . . . . .	630
10.7.3.3. Циклические продукты . . . . .	633
10.7.4. Гидроцианирование, гидросилилирование и гидроборирование . . . . .	636
10.7.4.1. Гидроцианирование . . . . .	636
10.7.4.2. Гидросилилирование . . . . .	637
10.7.4.3. Гидроборирование . . . . .	640
10.7.5. Гидрирование . . . . .	640
10.7.5.1. Органические субстраты . . . . .	640
10.7.5.2. Фиксация азота . . . . .	643
10.7.5.3. Моноксид и диоксид углерода. . . . .	644
10.7.6. Реакция сдвига водяного газа . . . . .	646
10.7.7. Карбонилирование . . . . .	649
10.7.8. Гидроформилирование и гидрокарбоксилирование . . . . .	652
10.7.8.1. Гидроформилирование . . . . .	652
10.7.8.2. Гидрокарбоксилирование . . . . .	655
10.7.9. Окисление . . . . .	656
10.7.10. Литература для дальнейшего изучения . . . . .	658
Литература . . . . .	659

# Предисловие

В этой книге мы постарались дать по возможности исчерпывающий обзор механизмов неорганических реакций с участием почти всех элементов Периодической системы, включив в рассмотрение процессы замещения, отщепления, присоединения, электронного переноса, внутримолекулярные реакции, а также их комбинации. Большая часть материала, вошедшего в книгу, относится к реакциям с участием комплексов переходных металлов. Меньшее внимание уделено реакциям с участием *s*- и *p*-элементов, лантанидов и актинидов. Из реагентов рассмотрены главным образом неорганические и координационные соединения, а также важнейшие типы металлоорганических соединений, обсуждены механизмы реакций гомогенного катализа. Не обойдены вниманием и бионеорганические системы; часть примеров взята из фармакологии и геохимии. В книгу включены только реакции, протекающие в растворах – водных, водно-органических и органических. Отдельная глава посвящена влиянию растворителей. Нами цитируются главным образом работы, опубликованные за последние годы. В некоторых случаях мы ссылаемся и на более ранние исследования, чтобы осветить развитие современных теоретических представлений о механизмах реакций. Сделан подробный анализ элементарных стадий реакций. Для этого были привлечены данные кинетических, стереохимических и спектроскопических исследований, которые почти не допускают неоднозначного толкования и позволяют как можно полнее выявить детали механизма. Этот подход отличается от принятого в большинстве современных учебников, где механизм реакций привлекается к рассмотрению лишь с целью выбора пути синтеза, поэтому и приоритет отдается реакциям, важным для синтеза.

Стремление по возможности шире охватить материал неизбежно препятствует его глубокому и всестороннему изложению. Поэтому мы сконцентрировали внимание на отдельных реакциях, имеющих важное практическое значение или, наоборот, вызывающих теоретический интерес. Другие реакции, многие из которых довольно важные, лишь упомянуты, но со ссылками на соответствующие обзоры. В цитированных

работах можно почерпнуть сведения, как правило, узкого характера, однако мы постарались указать также все наиболее полные обзоры, в том числе ранние, опубликованные несколько десятилетий назад. Особый интерес у нас вызывали обзорные статьи, написанные авторами известных теоретических концепций и моделей. К счастью для всех, интересующихся кинетикой и механизмами неорганических реакций, достижения в изучении механизма неорганических реакций в период с января 1969 до середины 1991 гг. систематически изложены в литературе. Речь идет о семи специальных выпусках, опубликованных в Великобритании Королевским химическим обществом (Royal Society of Chemistry), и фактическом их продолжении – восьмитомнике «Механизмы неорганических и металлоорганических реакций» (Mechanisms of Inorganic and Organometallic Chemistry, V. 1–8, Plenum Press).

Настоящая книга «выросла» из раннего издания, опубликованного (1972 г.) под тем же названием, автором которого был М. Тоуб\*. С тех пор наука о механизмах реакций, которая тогда только начинала развитие, достигла зрелости. Сохранив тематическую концепцию, мы были вынуждены увеличить объем новой книги ввиду огромного массива новых экспериментальных данных, что, возможно, свидетельствует об отставании теоретических представлений. Идея нового издания возникла у профессора Тоуба давно; он высказал желание дополнить и переработать свой написанный ранее учебник. Боясь не справиться с объемом материала, он привлек меня к написанию некоторых глав. К прискорбию, Мартин Тоуб умер в начале 1993 г. Я заканчивал эту работу уже без него. Профессор Тоуб почти полностью переработал ту часть книги, которую он оставил за собой, а также подробно обсудил со мной содержание остальных глав. Таким образом, подход к подаче материала, содержание и план книги отражают прежде всего взгляды Тоуба. К сожалению, на завершение работы над рукописью потребовалось еще много времени, но я надеюсь, что во всех разделах, написанных мной, сохранены подходы и взгляды Тоуба и моя работа не исказила их. Тем не менее я, безусловно, принимаю на себя ответственность за все неточности и упущения.

Эта книга адресована преподавателям и исследователям, а также студентам старших курсов. Надеюсь, что она окажется полезной для многих ученых, которые проводят фундаментальные и прикладные исследования в смежных областях науки и нуждаются в подробном введении в одну или несколько из изложенных здесь тем.

Длинная и запутанная история создания книги свела нас со многими людьми. К сожалению, я не имею возможности персонально выразить благодарность всем и упоминаю здесь только некоторых. Прежде всего, хотелось бы поблагодарить старшее поколение исследователей из химической школы Университетского колледжа в Лейчестере. В предисловии к первому изданию (1972 г.) Мартин Тоуб особо выделяет сэра Кристофера Ингольда и сэра Рональда Нихольма. Здесь же я бы хотел выразить огромную благо-

---

\* Тоуб М. Механизмы неорганических реакций.: Пер. с англ. – М.: Мир, 1975 [Inorganic Reaction Mechanisms/Tobe M. – London: Thomas Nelson, 1972].

дарность Регу Принсу – воспитаннику школы Ингольда–Хьюза – за то, что он проявлял не только настоящий интерес к изучению кинетики и механизма неорганических реакций, но делал это с подлинным энтузиазмом. Мы как авторы очень благодарны за дружеское отношение к нам со стороны участников семинаров по механизмам неорганических реакций, которые проходили при Королевском химическом обществе; эти семинары существенно помогли нам в работе над книгой. В издательской сфере я очень благодарен Александре Сибрук, Тине Кэдл, Шу-Кей Чунг и Полин Жиле из издательства Addison–Wesley–Longman за советы, помощь, поддержку и терпение. Издатели заслуживают глубокой моей признательности как автора за то, что наконец-то уговорили отдать им рукопись, которую я беспрерывно стремился улучшить. В заключение хочу выразить особую благодарность Розали Тоуб за помощь и поддержку, а также за непреходящую веру в успех этого труда.

Джон Берджесс  
*Лейчестер*

## Обозначения лигандов

- aq – вода  
bipy<sup>a</sup> – 2,2'-бипиридил  
cod – циклооктадиен  
cp – циклопентадиенил  
\*cp – пентаметилциклопентадиенил  
cy – циклогексил  
cyclam – 1,4,8,11-тетраазациклотетрадекан (формула 1 в гл. 4)  
cyt – цитохром  
dmf/DMF – N,N-диметилформамид (лиганд/растворитель)  
edta – этан-1,2-диаминтетраацетат (формула 12 в гл. 7)  
etmalt – этилмальтолат (формула 16 в гл. 4)  
en – этан-1,2-диамин  
fc – ферроцен  
imid – имидазол  
L – лиганд (обычно монодентатный)  
LL(LLL...) – обычно бидентатный (тридентатный...)лиганд  
M<sup>n</sup>aq – гидратированный ион металла  
nta – нитрилтриацетат  
Nu, nucl – нуклеофил  
OAc – ацетат (этанаот)  
OTf – трифлат (трифторметилсульфонат)  
ox – оксалат (этандиоат)  
phen – 1,10-фенантролин  
py – пиридин  
pz – пирозин  
sep – сепулькрат<sup>b</sup>  
terpy – терпиридил  
X<sup>-</sup> – галогенид (Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>), если не указано иначе

---

<sup>a</sup> Обозначение применимо только к 2,2'-бипиридилу; 4,4'-изомер обозначается 4,4'-bipy

<sup>b</sup> Формулы этого и других сходных лигандов приведены в разд. 9.5.4.2.

# 1 Реакции в растворах

## 1.1. Введение

Главная цель этой книги – ознакомить читателя с механизмами реакций неорганических веществ в растворах. В роли реагентов выступают простые и комплексные ионы и молекулы, как органические так и неорганические. Хотя в книге приводятся сведения о механизмах реакций с участием большого числа элементов Периодической системы, основное внимание уделено комплексам *d*-элементов просто потому, что они гораздо лучше изучены. Большая часть ранних исследований по этой теме выполнена на инертных комплексах *d*-элементов – D кобальта(III), хрома(III) и платины(II), стабилизированных сильным кристаллическим полем. Где это возможно, мы включили в рассмотрение также соединения *s*-, *p*-, и *f*-элементов. Это было сделано при обсуждении общих аспектов замещения (гл. 2), реакций обмена с растворителем и комплексообразования (гл. 7) и некоторых окислительно-восстановительных процессов (гл. 9). Типы реакций, рассмотренные в различных разделах этой книги, включают замещение, перенос электрона, внутримолекулярные реакции, реакции присоединения, внедрения, диссоциации, а также различные их комбинации.

Как правило, кинетика и механизмы реакций в газовой фазе, растворе и твердой фазе рассматриваются отдельно. Мы придерживались этого правила и ограничивались примерами реакций в растворе при обсуждении электронного переноса и влияния среды. Реакции неорганических комплексов обычно проводят в водных растворах, а металлоорганических соединений – в неводных средах, что обусловлено главным образом растворимостью соединений. Все типы растворителей рассматриваются одновременно при анализе реакций обмена с растворителем на простых катионах (гл. 7); влияние среды на реакционную способность и механизм реакции описано в гл. 8. Одна из основных причин того, что реакции в растворе рассматриваются отдельно от реакций в газовой и твердой фазе, – сильное влияние сольватации на реакционную способность, а в некоторых случаях даже и на механизм реакции. Простые неорганические катионы в водном растворе обычно сильно гидратированы, а ионы металлов в донорных органических растворителях значительно сольватированы. Неорганические анионы также окружены молекулами воды, которые образуют

водородные связи, например, с галогенид-ионами или атомами кислорода оксоанионов. В то же время в диполярных апротонных растворителях, в частности в ацетонитриле или диметилсульфоксиде, где они проявляют сильные нуклеофильные свойства, такие анионы слабо сольватированы. Сведения о структурных<sup>[1]</sup> и термодинамических аспектах сольватации ионов приведены в литературе<sup>[2]</sup>.

Итак, большинство неорганических комплексов в водных растворах в той или иной степени гидратировано. В значительной степени гидратированы трисоксалатометаллаты, например  $[\text{Cr}(\text{ox})_3]^{3-}$ , и гексацианоферраты, что обусловлено их гидрофильным характером. Незаряженные комплексы, в частности  $[\text{Co}(\text{NO})_2]_3(\text{NH}_3)_3$ ,  $[\text{Fe}(\text{CN})_2(\text{bipy})_2]$  и  $[\text{NiBr}_2(\text{py})_2]$ , слабо гидратированы. Катионы трис-1,10-фенантролиновых и трис-2,2-бипиридилных комплексов  $[\text{M}(\text{LL})_3]^{n+}$  сильно липофильны, практически в такой же мере, как катионы  $\text{Ph}_4\text{As}^+$  и  $^n\text{Bu}_4\text{N}^+$ . Металлоорганические соединения в общем гидрофобны и растворимы в органических растворителях лучше, чем в воде. Они часто значительно сольватированы, но иногда, как в случае углеродородных растворителей, довольно слабые взаимодействия между растворителем и растворенным веществом позволяют рассматривать протекание реакций в таких средах с использованием подходов, разработанных для реакций в газовой фазе. Нерастворимые в воде металлоорганические или координационные соединения с ароматическими лигандами могут быть превращены в водорастворимые с помощью сульфирования, в то время как использование катионов  $\text{R}_4\text{N}^+$  в качестве противоионов для замещения  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$  в солеобразных липофильных анионных комплексах позволяет перевести их в раствор при подборе органического растворителя.

В табл. 1.1 представлены некоторые примеры влияния растворителя на константы скорости реакций органических и металлоорганических соединений. В случае пренебрежительно малого взаимодействия между растворителем и растворенным веществом реакционная способность не только практически не меняется при замене растворителя, но и оказывается практически равной реакционной способности в газовой фазе. Примеры реакций с константами скорости, практически равными константам скорости этих же реакций в газовой фазе:

- термическое разложение пентаоксида азота;
- термическое разложение ди-*трет*-бутилпероксида и ацетилпероксида;
- внутримолекулярное вращение замещенного бифенила (1);
- рацемизация *d*-пинена (2);
- димеризация циклопентадиена.

В некоторых из этих примеров параметры активации одинаковы для реакций в растворе и в газовой фазе. Рацемизация *d*-пинена интересна с исторической точки зрения не только как первый пример равенства констант скорости газофазной реакции и реакции в растворе, но и как первый пример определения константы скорости и энергии активации газофазной реакции<sup>[3]</sup>. Влияние среды на реакционную способность подробно рассмотрено в гл. 8. Эффект сольватации математически

**Таблица 1.1.** Примеры значительного и очень слабого влияния растворителя на константы скорости металлоорганических и органических реакций<sup>a</sup>

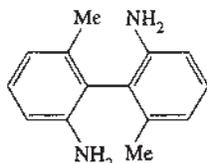
Реакции	Растворитель	Константа скорости <sup>b</sup>	Диапазон <sup>c</sup>
<b>ОРГАНИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ</b>			
Сольволиз <sup>t</sup> BuCl	Вода	$10^5 k_1 = 3300$	$>10^6$
	Метанол	0.082	
	Уксусная кислота	0.022	
	Этанол	0.009	
Реакция Меншуткина: Et <sub>3</sub> N + MeI	Нитробензол	$10^5 k_2 = 1380$	$10^4$
	Ацетон	(373 К)	
	Бензол	265	
	Гексан	40 0.5 9	
Циклоприсоединение <sup>d</sup> а) [2 + 2]TCNE + n-дибутилвиниловый эфир	Ацетонитрил	$10^5 k_2 = 4520$	$4 \times 10^3$
	Ацетон	(303 К)	
	Бензол	882	
	Гексан	9.1 1.1	
б) [4 + 2]PhNO + 1,3-циклогексадиен	Этанол	$10^2 k_2 = 1.16$	1.2
	Бензол	1.00	
	Гексан	1.42	
<b>РЕАКЦИИ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ</b>			
Me <sub>4</sub> Sn + Br <sub>2</sub>	Уксусная кислота	$10^3 k_2 = 9600$	$5 \times 10^4$
	Хлорбензол	117	
	Диметилформамид	14	
	Тетрахлорид углерода	0.18	
транс-[IrCl(CO)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] + метилиодид	Хлороформ	$10^2 k_2 = 111$	11
	Диметилформамид	102	
	Ацетон	72	
	Бензол	13	
{Rh{P(OMe) <sub>3</sub> } <sub>3</sub> } <sup>+</sup>	Все растворители	$10^{-2} k_1 = 3.4$	1

<sup>a</sup> Кинетические данные взяты из работы: J. Burgess and E. Pelizzetti, *Progr. React. Kinet.*, 1992, 17, 1 (см. табл. 1).

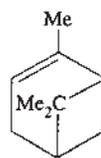
<sup>b</sup> Константы скорости относятся к 298 К, если не указано иное;  $k_1$  измеряется в с<sup>-1</sup>,  $k_2$  — л·моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>.

<sup>c</sup> Для всех изученных растворителей.

<sup>d</sup> Диапазон констант скорости димеризации циклопентадиена в растворе (семь растворителей) составляет  $7 - 19 \times 10^{-7}$  л·моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>.



1



2

описывается с использованием термодинамических параметров, которые могут быть особенно полезны при анализе влияния растворителя на реакционную способность в начальном и переходном состояниях.

Впервые количественное изучение кинетики химической реакции (с участием сахарозы) в растворе было проведено Вильгельми (1850)<sup>[4]</sup>; в дальнейшем кинетические исследования были продолжены Тенаром, изучавшим разложения пероксида водорода<sup>[5]</sup>. Первые кинетические исследования неорганических реакций в том смысле, как это принято считать сейчас, т. е. как зависимости скорости реакций от концентрации реагентов, были проведены Харкуртом и Эссоном, которые изучали окисление пероксидом водорода иодоводорода и окисление перманганатом калия щавелевой кислоты (1866–1867)<sup>[7]</sup>. Опубликованная ими статья еще не содержит количественных данных, однако там сообщается о заметном катализе реакции ионами  $Mn^{2+}$ , которые образуют в качестве одного из продуктов реакции, – факт, хорошо известный каждому, кто занимается перманганатометрией. Данные по первой реакции были опубликованы относительно недавно<sup>[8]</sup> и содержат подробное описание эксперимента и полученные результаты. Краткая библиография, приведенная в одном из учебников по химической кинетике<sup>[9]</sup>, знакомит нас и с другими ранними кинетическими исследованиями. В течение нескольких десятилетий после экспериментов Харкурта и Эссона число работ по кинетике неорганических реакций было невелико.

Систематическое изучение кинетики неорганических реакций замещения началось только после того, как Хьюз и Ингольд исследовали механизм нуклеофильного замещения в органической химии<sup>[10]</sup>. Ингольд и Хьюз в конце своей жизни исследовали и некоторые неорганические реакции, в том числе реакции обмена с участием ртутьорганических соединений, которые вначале были отнесены к органической химии, но впоследствии были названы переходным звеном между механизмами неорганических и органических реакций<sup>[11]</sup>, а также лигандный обмен и основной гидролиз октаэдрических комплексов кобальта(III)<sup>[12]</sup>. Механизмы электронного переноса в неорганической химии разрабатывались с начала 1950-х гг.<sup>[13]</sup>, начиная с фундаментального обзора Таубе<sup>[14]</sup> по комплексам переходных металлов. Отметим также кинетические исследования окисления (пер)оксоанионами (работы Харкурта и Эссона по окислению перманганатом, упомянутые выше) и такими комплексами, как гексацианоферрат(III), интенсивно велись на протяжении многих лет<sup>[15]</sup>. Хроника ранних исследований кинетики и механизмов реакций замещения и окислительно-восстановительных реакций комплексов переходных металлов представлена в классической книге Басоло и Пирсона<sup>[16]</sup>; однако проводимые в те же годы аналогичные исследования для *s*- и *p*-элементов в ней практически не описаны.

Изучение механизмов реакций проводится для того, чтобы уметь как можно подробнее описать пути их протекания – изменения положения атомов, образование и разрыв связей, перемещение электронов, изменение сольватации и т. д. Для этой цели лучше всего иметь как можно больше данных из разных источников.

- а) Данные о природе *продуктов* реакции могут дать ценную информацию о ее механизме. Большой интерес представляет «внутрисферный» механизм электронного переноса (см. разд. 1.5.4 или гл. 9). Информация о продуктах реакции очень важна при обосновании различных моделей гидролиза трихлоридов азота и фосфора. Однако в случае нуклеофильного замещения на атоме углерода данные о продуктах реакции могут ввести в заблуждение, ввиду того что  $S_N1$ - и  $S_N2$ -механизмы гидролиза алкилгалогенидов приводят к одним и тем же продуктам – спиртам. Данные о продуктах реакций, протекающих с образованием смеси веществ (например, при основном гидролизе дифторамина в результате взаимодействия  $\text{HNF}_2$  с  $\text{OH}^-$  образуется не менее шести различных соединений – разд. 3.5), не всегда могут быть полезными при установлении механизма.
- б) Изотопные *метки*, например замена водорода на дейтерий или использование других радиоактивных изотопов, дают важную информацию о продуктах реакции, позволяют проследить перемещение «меченых» атомов в ходе реакции.
- в) Использование *стереохимических* данных оказалось весьма полезным при установлении механизмов реакций замещения в органической химии. Стереохимия октаэдрических систем сложнее, чем тетраэдрических, которые изучает органическая химия. Хотя стереохимические данные дают важную информацию о процессах замещения в неорганических системах (гл. 5), они не играют такой же решающей роли, как в случае органических реакций.
- г) Основным источником информации о механизме реакции служат *кинетические* исследования. Определение кинетического уравнения, где это возможно, играет наиболее важную роль при установлении механизма, тогда как нахождение параметров активации (энтальпии, энтропии и объема) позволяет рассмотреть механизм более подробно. Использование кинетических данных при установлении механизмов реакций обсуждается в последующих разделах. Влияние добавленного электролита (солевой эффект) и растворителя на кинетические параметры и роль этих эффектов при установлении механизма процесса рассмотрены в гл. 8.

## 1.2. Диапазоны констант скорости

Реакционная способность частиц, участвующих в неорганических реакциях, изменяется в широких пределах, что на протяжении многих десятков лет сильно тормозило изучение кинетики неорганических реакций и их механизмов. За прошедшие несколько десятилетий это препятствие в значительной мере было устранено благодаря развитию методов изучения быстрых реакций<sup>[17]</sup>. Определенный успех при изучении быстрых реакций был достигнут при работе с очень разбавленными растворами при низких температурах, однако первым методом, специально разработанным

для изучения быстрых реакций, стал метод непрерывного потока Хартриджа и Рафтона, представленный общественности в 1923 г.<sup>[18]</sup> Его развитие за последние десятилетия обобщено в специальном выпуске *Faraday Society Discussion*<sup>[19]</sup> и в электрохимическом журнале<sup>[20]</sup>. В этих двух обзорах рассмотрены многие важнейшие исследования по недоступным прежде вопросам механизмов и кинетики неорганических реакций. Количество опубликованных работ по быстрым неорганическим реакциям растет, как снежный ком, однако, к сожалению, настоящих открытий в этой области появляется мало. Методы изучения быстрых реакций продолжают развиваться. Совершенствование оптических методов детектирования позволило регистрировать очень малые изменения поглощения и изучать реакции второго порядка с константами скорости вплоть до  $10^9 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$  методом остановленного потока<sup>[21]</sup>. Другие достижения в области разработки приборов этого типа включают создание устройства для получения и изучения переходных состояний<sup>[22]</sup> и прибора с импульсно-ускоренным потоком, которые также позволяют измерять константы скорости порядка  $10^9 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$ <sup>[23]</sup>. Фотоакустические методы с разрешением во времени дают еще один новый подход к изучению кинетики реакций<sup>[24]</sup>. Методы, разработанные для последовательного инъекционного анализа<sup>[25]</sup>, могут оказаться полезными и для кинетических исследований. Если в изучении быстрых реакций наблюдается большой прогресс, то в развитии методов изучения особенно медленных реакций заметно отставание.

Некоторое представление о диапазонах реакционной способности и констант скорости реакций в различных областях неорганической химии дает рис. 1.1. Прямая пропорциональность между константой скорости и временем полупревращения для реакций первого порядка означает, что шкала времен полупревращения может быть использована вместе со шкалой констант скорости (обязательно в логарифмическом масштабе) для получения более четкого представления о временной шкале эксперимента. Левая колонка на рис. 1.1 содержит значения времен полупревращения и констант скоростей для реакций обмена с водой различных катионов металлов. Константы скорости этих реакций в зависимости от природы металла изменяются в широких пределах – на 20 порядков. Детали и объяснение этого даны в гл. 7, где рассмотрены комплексообразование и обмен с растворителем. Константы скорости реакций замещения в комплексах, несомненно, сильно зависят от природы центрального иона металла и уходящей группы. Это показано на рис. 1.1 для октаэдрических комплексов металлов(III) типа  $[\text{M}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^{2+}$ , которые дают классические примеры реакций замещения (см. гл. 4). Даже небольшие изменения в лигандах могут привести к значительному изменению реакционной способности, как это показано в табл. 1.2 на примере гидратации комплексов кобальта(III) дихлоркобальт(III)- $\text{N}_4$  с макроциклическими лигандами *транс*- $[\text{Co}(\text{NNNN})\text{Cl}_2]^+$  по сравнению с соответствующими тетраамминными комплексами. Табл. 1.2 содержит также энтальпии активации, характеризующие прочность связи металл–лиганд, которая и определяет столь резкое изменение констант скорости.

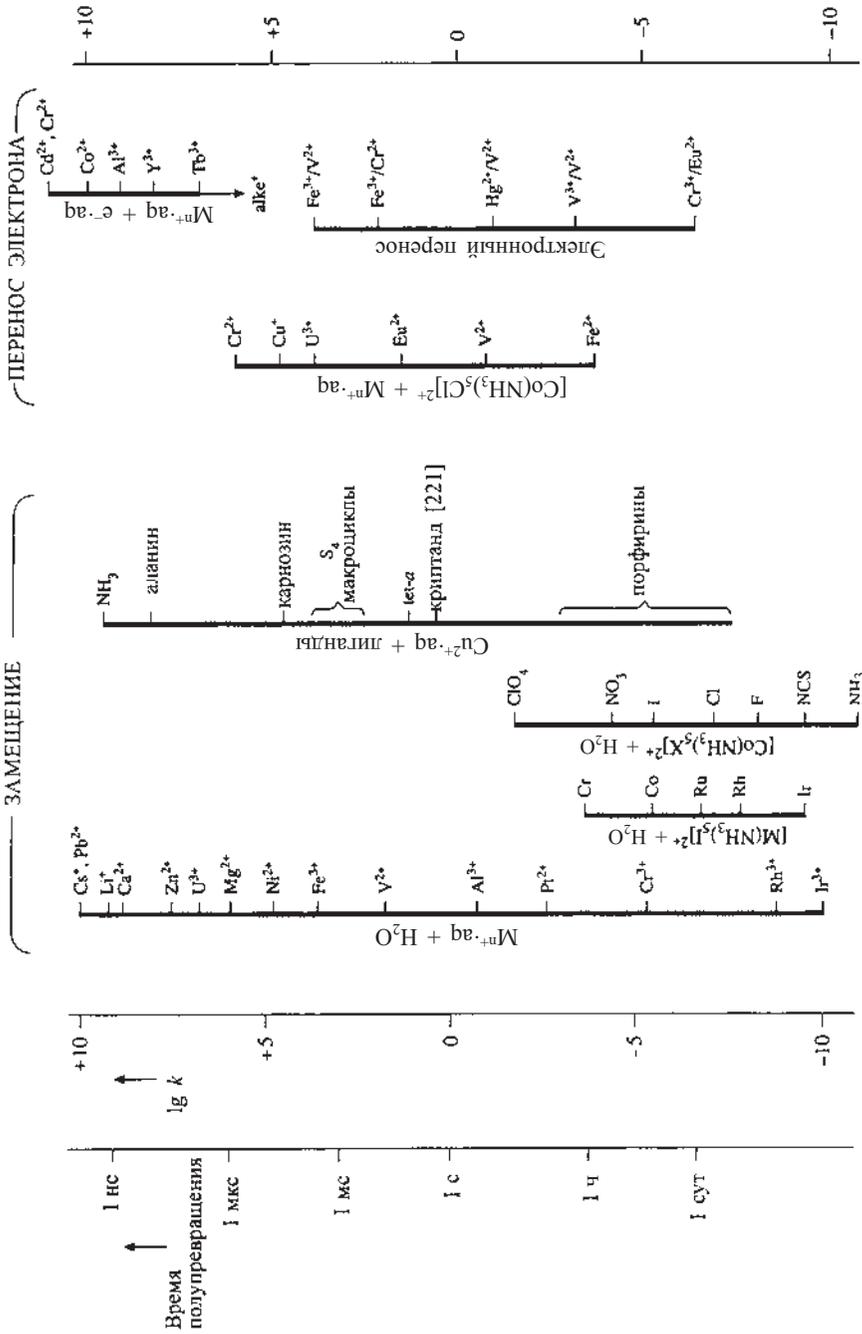


Рис. 1.1. Диапазоны констант скорости неорганических реакций различных типов (шкала времен полупревращения относится к реакциям первого порядка, а именно к реакциям обмена между молекулами воды и к реакциям гидратации).