

混合溶剂中 $\text{trans-}[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]^+$ 与 Fe^{2+} 反应的电子转移机理

刘 锡 兰

(南充师范学院)

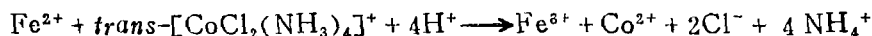
用Union Giken Model RA-401 Stopped-flow spectrophotometer 测定了在 H_2O -MeOH, H_2O -EtOH, H_2O -PrOH, H_2O -DMSO, H_2O -DMF, H_2O -HMPA, H_2O -THF 和 H_2O -Dioxane等混合溶剂中, $\text{trans-}[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]^+$ 与 Fe(II) 间电子转移反应的速度常数。实验结果表明, 表观二级速度常数 k_{app} 与 $[\text{H}^+]$ 无关; 混合溶剂的性质明显的影响 k_{app} ; 在所有实验中 k_{app} (图4—7)先随 x_{O_2} 增大而增大, 然后, 随 x_{O_2} 继续增大而又下降; 在 x_{O_2} 较小时, $\ln k_{\text{app}}$ 随溶剂介电常数的倒数 D^{-1} 增大而增大。上述事实说明反应的第三步是速控步骤。

关键词: 配位化学 氧化还原反应

在水溶液中 $[\text{CoX}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ 与 Fe^{2+} 的反应速度理论自1965年 Taube^[1]等开始研究以来, 已有不少报导。但混合溶剂中, 此类反应电子转移机理的研究并不多。K. Ohahi等在 H_2O -DMF混合溶剂中, 研究过 V(II) 与 $\text{cis(N)-Co(OX)(a-ala)}_2^-$ 、 $\text{cis(N)-Co(OX)(}\beta\text{-ala)}_2^-$ 和 $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ 等的反应; Watts等研究过在纯DMSO、DMF等溶剂中 $[\text{CoX}(\text{NH}_3)_5]^+$ 与 Fe^{2+} 的反应, 提出了与K. Ohahi等不同的看法。

为了进一步明确在混合溶剂中此类反应的电子转移机理, 本文对 $\text{trans-}[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]^+$ 与 Fe^{2+} 反应在一系列混合溶剂中的动力学特征进行了比较系统的探讨, 根据大量实验事实归纳出了此类反应在混合溶剂中的电子转移机理。

被研究反应:



所选用的混合溶剂:

H_2O -MeOH、EtOH、DMF、PrOH、DMSO、THF、HMPA、1,4-Dioxane等分别与 H_2O 组成不同比例的混合溶剂。

实 验

1 试剂

$\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{ClO}_4)_2$: 纯度为99.99%的铁(日本和光纯药工业株式会社, 特级)与

本文于1985年9月11日收到。

3 M HClO_4 在 60°C 和减压条件下进行反应; 待反应基本结束后过滤; 将滤液置于与反应相同的条件下进行浓缩结晶; 再过滤, 并用乙醇洗涤, 除去吸附酸; 最后产品用真空干燥, 保存备用。

$\text{trans-[CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}$: 将 $\text{CoCO}_3(\text{AR})$ 溶于浓氨水中, 通入空气使之氧化, 得到红色 $[\text{Co}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_4]_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; 加入浓硫酸, 使之转化成红色 $\text{cis-[Co}(\text{NH}_3)_4(\text{OH}_2)_2]_2(\text{SO}_4)_3$; 再加浓盐酸, 便可得到绿色产品 $\text{trans-[CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}$, 保存备用。

醇类(AR): 重蒸馏后保存备用。

$\text{DMSO}(\text{AR})$ 、 $\text{DMF}(\text{AR})$: 按 W.A. Millen 和 D.W. Watts^[6] 提供的方法进行纯化和除氧, 保存于暗处, 限于一周内使用。

HMDA: 向 AR 级 HMDA 中加入少量 $\text{FeCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和少量的 BaO 固体, 通氮, 进行减压蒸馏, 再通氮除氧, 保存于暗处, 限于一周内使用。

THF, 1,4-Dioxane, 按文献[7]方法纯化。

H_2O : 将去离子水在石英蒸馏器中进行重蒸馏; 再煮沸除氧, 通 N_2 冷却, 保存备用。

NaClO_4 , 甲苯-p-磺酸: 用上述重蒸馏水进行重结晶, 保存备用。

2. 实验方法

反应物浓度: $[\text{Fe}^{2+}] = 0.1\text{M}$, $\text{trans-[CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]^+ = 1 \times 10^{-3}\text{M}$

氢离子浓度: $[\text{H}^+] = 0.1\text{M}$, 调节 $[\text{H}^+]$ 时, 对水-醇混合溶剂体系, 用 HClO_4 , 对 其他的水-有机组分混合溶剂体系, 若有机组分摩尔分数 $X_{\text{os}} < 0.7$ 时, 用 HClO_4 , $X_{\text{os}} > 0.7$ 时用 甲苯-p-磺酸。实验证明, 测定结果不因所用酸的不同而发生变化。

离子强度: 用 NaClO_4 调节, $I = 0.4\text{M}$ 或 0.5M 。

用日本 Union 技研 RA-401 型 Stopped-flow spectrophotometer 在 $[\text{Fe}^{2+}] \gg \text{trans-[CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]^+$ 的条件下, 在 $\text{trans-[CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]^+$ 的特征吸收波长 629nm 处, 测定恒温

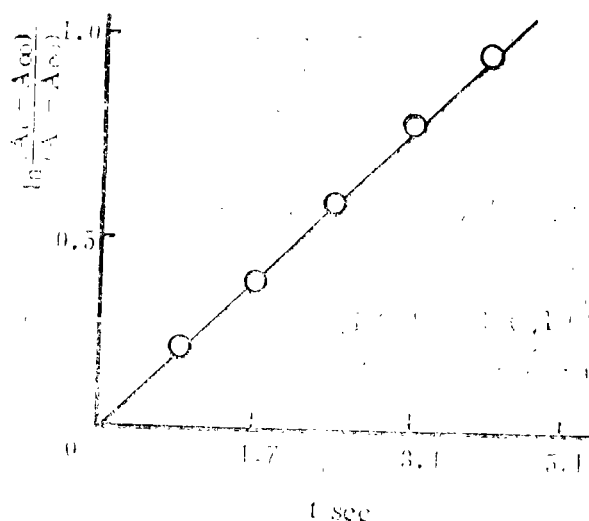


图 1 $I = 0.1\text{M}$ 和 25°C , $X_{\text{MeOH}} = 0.03$ 的 H_2O - MeOH 混合溶剂中, 假一级反应图

Fig. 1 Pseudo first order plots at $I = 0.4\text{M}$ and 25°C in methanol-water mixtures, $X_{\text{MeOH}} = 0.03$

下反应体系不同时刻的吸光度。根据实验数据可绘出图1所示的 $\ln \frac{A_0 - A_\infty}{A_t - A_\infty}$ 与 t 的线性关系很好的直线。

故下式成立:

$$\ln \frac{A_0 - A_\infty}{A_t - A_\infty} = k' t$$

式中 A_0 、 A_t 和 A_∞ 分别代表时间为0、 t 和 ∞ 时反应体系的吸光度。 k 为相应的速度常数。

已有的实验指出此反应的速度与 $[\text{Fe}^{2+}]$ 也呈1次方比例^[8]。故可由下式求得被研究反应的速度常数 k_{app} :

$$k_{\text{app}} = k' / [\text{Fe}^{2+}]$$

结 果 与 讨 论

1. 速度常数与 $[\text{H}^+]$ 的关系

反应物浓度和反应条件与上述相同, 分别用 H_2O 、 $\text{H}_2\text{O}-\text{MeOH}$ ($X_{\text{MeOH}} = 0.03$)、 $\text{H}_2\text{O}-\text{DMSO}$ ($X_{\text{DMSO}} = 0.39$)为溶剂, 在 $5 \times 10^{-3} \sim 2 \times 10^{-1}$ 范围内改变 $[\text{H}^+]$, 测定不同 $[\text{H}^+]$ 时反应的 k_{app} 。根据实验数据可绘出图2和图3所示的 $k_{\text{app}}-[\text{H}^+]$ 水平直线。说明在实验范围内 k_{app} 与 $[\text{H}^+]$ 无依存关系。三个 k_{app} 值分别是: $X_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ 时 $k_{\text{app}} = 2.22 \pm 0.11 \text{ M}^{-1}\text{S}^{-1}$, $X_{\text{MeOH}} = 0.03$ 时 $k_{\text{app}} = 2.48 \pm 0.12 \text{ M}^{-1}\text{S}^{-1}$, $X_{\text{DMSO}} = 0.39$ 时 $k_{\text{app}} = 205.6 \pm 3.7 \text{ M}^{-1}\text{S}^{-1}$ 。

2. 速度常数与混合溶剂组成的关系

反应物浓度和反应条件与上述相同, 改变混合溶剂中有机组分的摩尔分数 X_{O} , 测定不同 X_{O} 时反应的 k_{app} 。根据实验数据可绘出图4—图7的一系列 $k_{\text{app}}-X_{\text{O}}$ 曲线。可以看到, k_{app} 随 X_{O} 变化而变化, 并在一定 X_{O} 处出现极大值, 在 $\text{H}_2\text{O}-\text{THF}$ 混合溶剂中进行被研究反

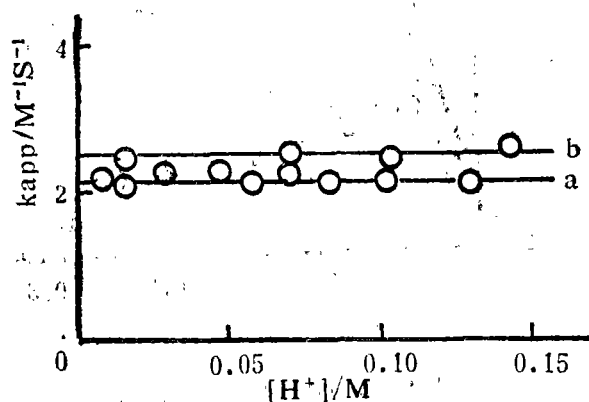


图2. k_{app} 与 $[\text{H}^+]$ 的关系

Fig.2 Relation of k_{app} vs. $[\text{H}^+]$ at 25°C

a: water solvent; b: 0.3mol fraction of methanol

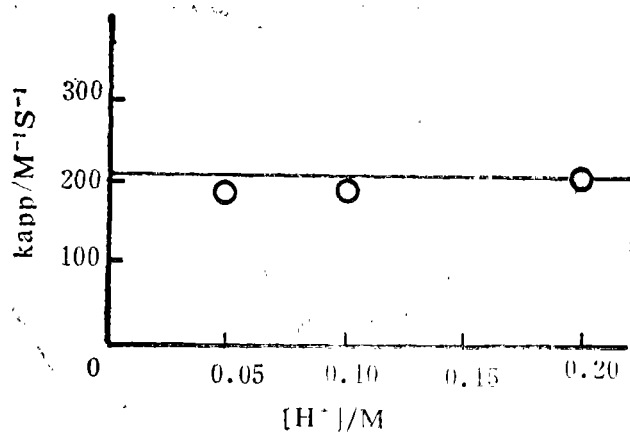


图3 k_{app} 与 $[H]^+$ 的关系

Fig. 3 Relation of k_{app} vs. $[H^+]$ at 25°C in 0.39mol fraction of dimethyl sulfoxide

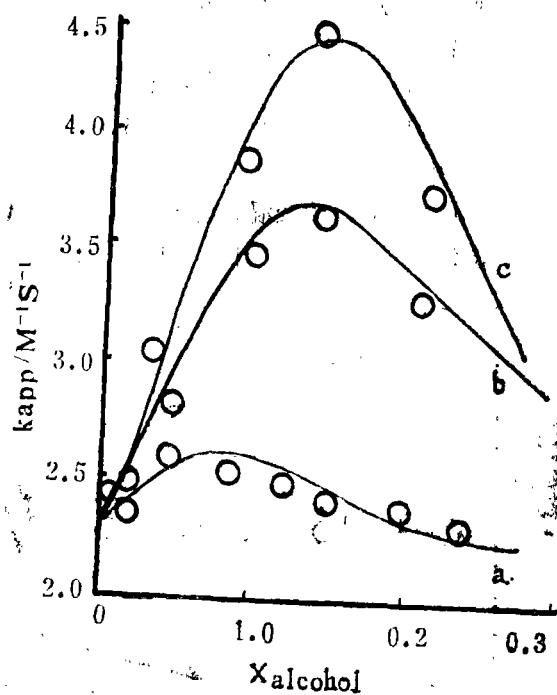
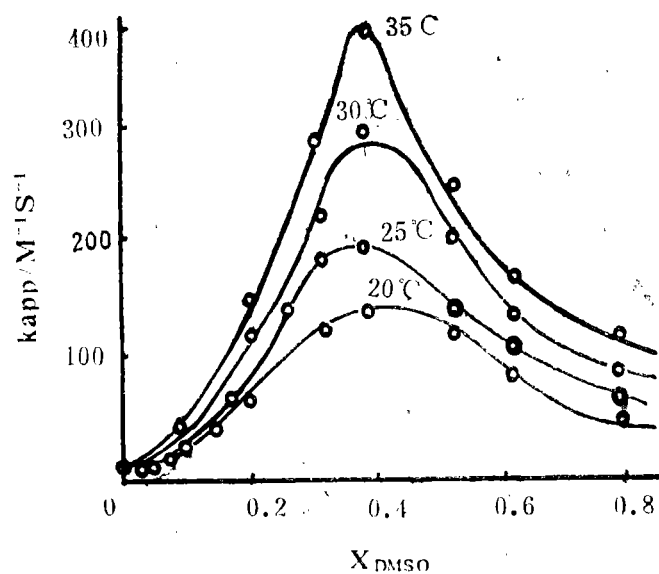
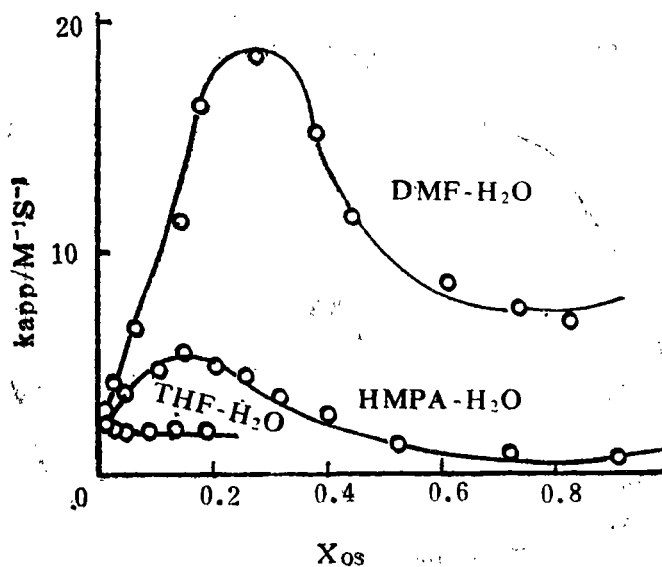


图4 k_{app} 对 X 的图

Fig. 4 Plots of k_{app} vs. mole fraction X of alcohols at $I=0.5\text{M}$ and 25°C
 a, methanol-water; b, ethanol-water;
 c, 1-propanol-water

图5 k_{app} 对 X_{DMSO} 图Fig. 5 Plots of k_{app} vs. mole fraction of dimethyl sulfoxide at $I = 0.5\text{M}$ 图6 k_{app} 对 X_{Os} 的图Fig. 6 Plots of k_{app} vs. mole fraction of organic solvents at $I = 0.5\text{M}$ and 25°C

应时, 在实验范围内, k_{app} 变化不大, 未观察到极大值; 极大值时的 k_{app} 比相同条件下反应在 H_2O 中进行时的 k_{app} 要大得多, 如下数据所示:

溶剂	Dioxane- H_2O	DMSO- H_2O	DMF- H_2O	HPMA- H_2O	THF- H_2O
X_{max}	0.12	0.30	0.35	0.14	—
$k_{app}/k_{app \cdot H_2O}$	14.65	8.51	4.90	2.30	—

3. 活性参数与混合溶剂组成的关系

根据过渡状态理论, 利用不同温度下 k_{app} 的实验数据, 可以求得相应的活性参数 $\Delta H^\ddagger$ 和 $\Delta S^\ddagger$ 。

图 8 是以 HMPA- H_2O 为溶剂, 在不同 X_{HMPA} 条件下进行被研究反应, 用所得实验数

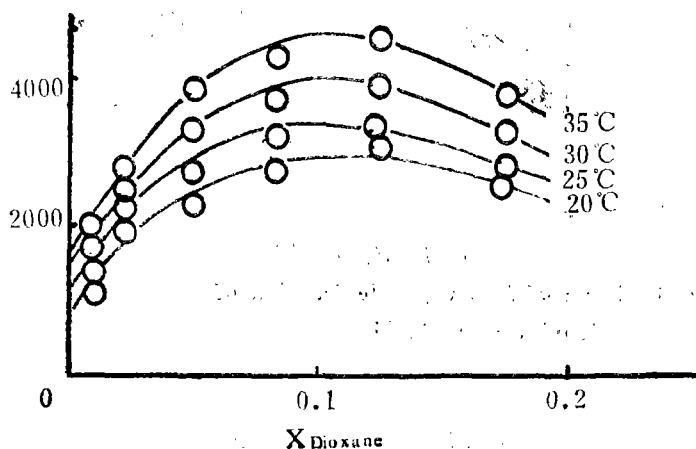


图 7 k_{app} 对 $X_{Dioxane}$ 图

Fig. 7 Plots of k_{app} vs. mole fraction of dioxane

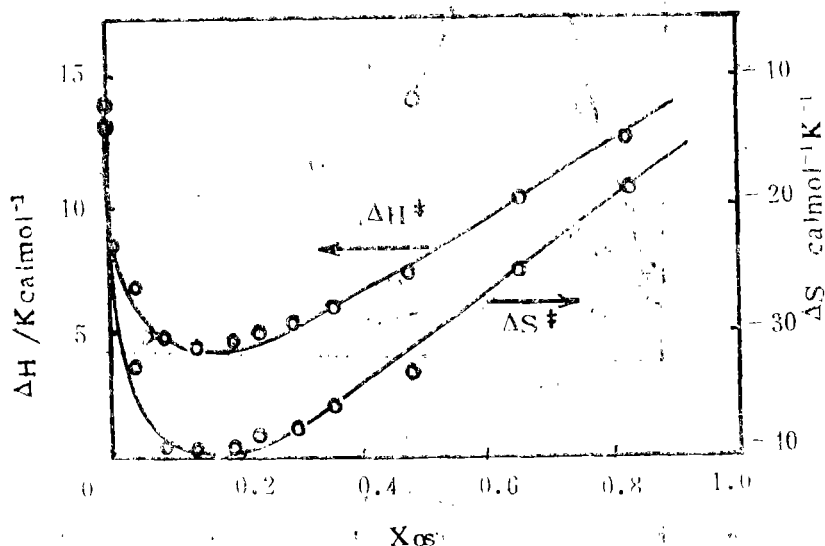


图 8 $\Delta H^\ddagger$ 对 X_{HMPA} 和 $\Delta S^\ddagger$ 对 X_{HMPA} 图

Fig. 8 Plots of $\Delta H^\ddagger$ and $\Delta S^\ddagger$ against mole fraction of HMPA

据求出活性参数 $\Delta H^\ddagger$ 和 $\Delta S^\ddagger$, 进而绘出的 $\Delta H^\ddagger - X_{\text{HMPA}}$ 和 $\Delta S^\ddagger - X_{\text{HMPA}}$ 曲线。可以看到, 在与 k_{app} 的极大值相应的 X_{HMPA} 附近, $\Delta H^\ddagger$ 和 $\Delta S^\ddagger$ 有明显的变化。

图9是图8中 $\Delta H^\ddagger$ 对相应的 $\Delta S^\ddagger$ 的关系图。它显示出两活性参数有着良好的线性关系。

在其他几个混合溶剂中, 进行相同工作时, 得到与图8和图9完全一致的结论。

4. 混合溶剂中亚铁离子的溶剂化作用

图10下部, 是混合溶剂DMSO- H_2O 中溶剂化亚铁离子在350nm左右吸光度随波长的变化曲线组。不同曲线具有不同的 X_{DMSO} 。

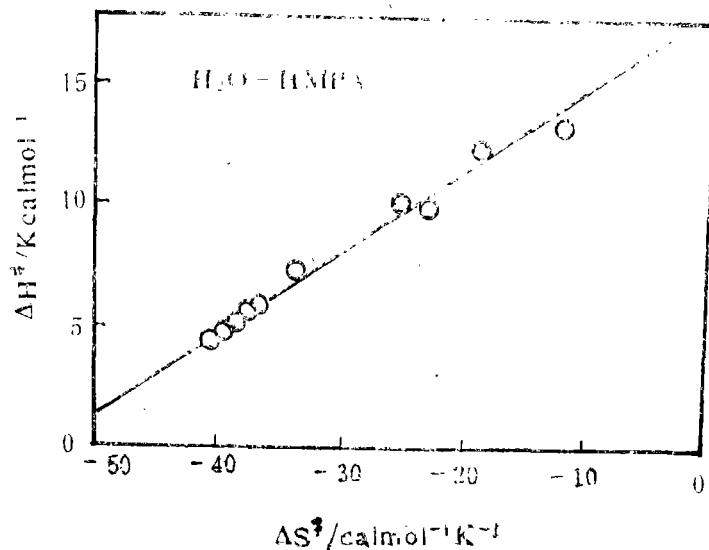


图9 $\Delta H^\ddagger$ 对 $\Delta S^\ddagger$ 图

Fig.9 Plot of $\Delta H^\ddagger$ vs. $\Delta S^\ddagger$ for the iron(II) reduction of $\text{trans-}[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]^+$ in HMPA- H_2O

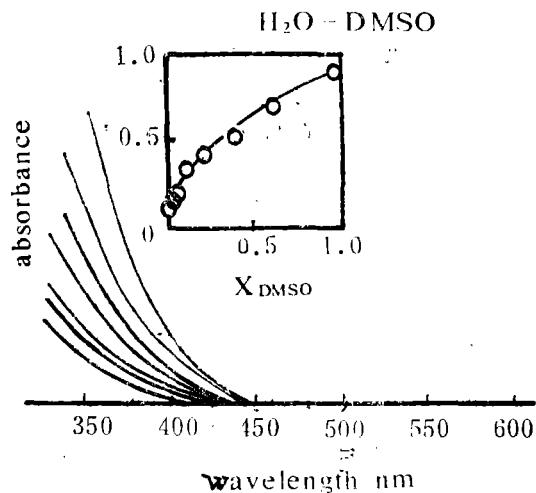


图10 在 H_2O -DMSO中 $\text{Fe}(\text{II})$ 的吸收光谱

Fig.10 Absorption spectra of iron(II) in DMSO- H_2O

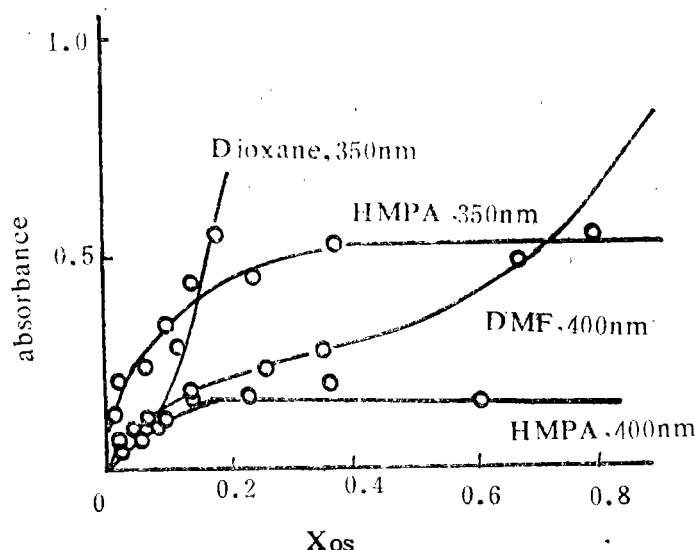
图11 吸光度对 X_{os} 的图

Fig.11 Plots of absorbance vs. mole fraction of organic solvents

图10上部, 是混合溶剂 DMSO-H₂O 中溶剂化亚铁离子在350nm处, 吸光度随 X_{DMSO} 变化曲线。它表明溶剂化亚铁离子溶剂化层中, H₂O分子随 X_{DMSO} 增大逐渐被DMSO分子取代的过程。曲线不断上升, 说明只有当 $X_{DMSO} = 1$ 时, H₂O分子才被DMSO分子完全取代。

图11, 是在混合溶剂中, 溶剂化亚铁离子在350nm处, 吸光度随 X_{os} 的变化曲线。它反映出溶剂化亚铁离子溶剂化层中H₂O分子随 X_{os} 增大而逐渐被有机溶剂分子取代的过程。可以看到, HMPA-H₂O中, 吸光度在 $X_{HMPA} = 0.4$ 以后就基本不变了, 即此时溶剂化层中H₂O分子已被HMPA分子完全取代。已有研究指出, 此时溶剂化亚铁离子 $Fe^{2+}(HMPA)_4$ 已是配位数为4的四面体结构, 而不是水化亚铁离子 $Fe^{2+}(H_2O)_6$ 那样的八面体结构。

综上所述, 可知混合溶剂对被研究反应动力学性质的主要影响表现在以下三方面。

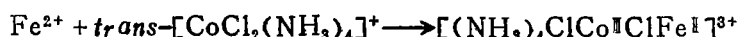
混合溶剂组成的影响:

混合溶剂的介电常数 D 的大小决定于 X_{os} 的大小。故可认为 X_{os} 对 k_{app} 的影响, 实际上是 D 对 k_{app} 的影响, 是 D 对反应体系内各个离子间静电作用力的影响^[8]。

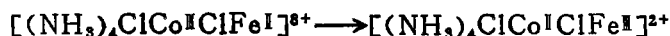
图12是在不同介电常数 D (即不同 X_{os})的DMSO-H₂O混合溶剂中, 进行被研究反应的实验曲线。它显示出, 在高介电常数阶段, k_{app} 随 D 或 X_{os} 变化而急剧变化; 到极大值后, D 或 X_{os} 对 k_{app} 的影响不大。

根据上述一系列的实验事实, 考虑到在水中进行的此类反应的成桥活化配合物机理, 对在高介电常数混合溶剂中进行此类反应的机理可作如下认识:

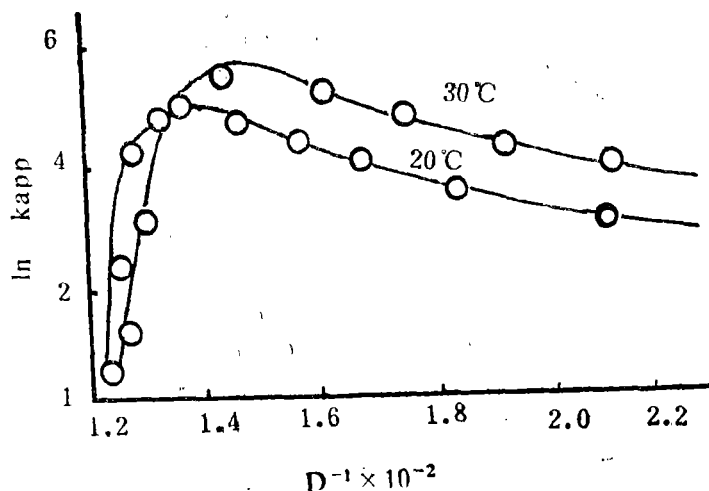
第一步, 电性相同的两种反应离子通过成桥离子 Cl^- 结合成为前驱配合物(活化配合物):



第二步, 电子通过成桥离子 Cl^- 进行转移, 前驱配合物转变为后续配合物:



第三步, $Fe(III)$ 强烈地吸引成桥离子 Cl^- , 使它与 Co^{II} 脱离, 成为 $Fe(III)$ 的配离子。

图12 在DMSO-H₂O中 $\ln k_{app}$ 对 D^{-1} 的图Fig.12 Plots of $\ln k_{app}$ vs. D^{-1} in DMSO-H₂O

促成后继配合物分解:



X_{00} 增大, D 减小, 参与反应的各离子间静电作用力增加。对第一步, 意味着两种电性相同的离子间斥力增加, 此步的反应速度必下降; 对第二步, 因电子转移速度主要决定于成桥离子的性质^[9], 故影响不大; 对第三步, Fe^{II} 对成桥离子吸引更强烈, 使后继配合物分解加速。

故可认为, 在 X_{00} 较小, D 较大的混合溶剂中, 被研究反应 k_{app} 随 X_{00} 增大而增大的实验事实, 是上述历程中后继配合物分解速度随介电常数变化规律的反映, 故后继化合物分解应该是反应的速控步骤。

离子溶剂化的影响:

由于配位数、溶剂分子性质和溶剂化离子的结构等因素不同, 被研究反应的动力学性质必将受到影响。上述实验事实已经显示出: 由于 X_{00} 不同, 溶剂化层的性质不同, 被研究反应的 k_{app} 也不同, 正说明这一影响。但实验还显示出 k_{app} 变化最显著时, 并不是溶剂化层中 H_2O 被有机溶剂分子完全取代, 而是 X_{00} 恰好满足溶剂会合体^[10, 11]形成的时候。

有机溶剂组分性质的影响:

有机溶剂性质对被研究反应的影响已有报导^[11], 本文实验数据也明显表示出这一影响, 即在相同条件下, 于不同的水—有机溶剂中进行同一被研究反应时, 得到不同的 k_{app} 值, 而且普遍比在 H_2O 中进行反应时的 k_{app} 大。如在 H_2O -Dioxane混合溶剂中进行被研究反应时, 即使未形成溶剂会合体, k_{app} 也远比在 H_2O 中进行反应时的 k_{app} 大, 这自然应归因于Dioxane分子的特殊结构和性质。

参 考 文 献

- [1] Sutin, H., *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 17, 119(1966); Taube, H., *Advan. Inorg. Chem. Radiochem.*, 1, 1 (1959); Halpek, J., *Quart. Rev. (London)*, 15, 207 (1961).
- [2] Ohashi, K., Yamamoto, K., Hirako, I. and Kurimura, Y., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 2 (45), 1712 (1971).
- [3] Ohashi, K., Yamamoto, K., Suzuki, T. and Kurimura, Y., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 44, 3363 (1971).
- [4] Mattheys, B. A. and Watts, D., *Aust. J. Chem.*, 29, 97 (1976).
- [5] Mattheys, B. A. and Watts, D. W., *Inorg. Chem. Acta*, 11, 127 (1974).
- [6] Millen, W. A. and Watts, D. W., *Aust. J. Chem.*, 19, 43 (1966).
- [7] 有机化学实验技术, 科学出版社, 北京, 10(1), 21 (1978)
- [8] Wada, G., Ohta, Y., *Bull. Chem. Jpn.*, 53 (5), 1278 (1980).
- [9] 宋银柱、王耕霖等译, [美]F·巴索罗 R.C. 蒋逊, 配位化学, 北京大学出版社, 北京, 389 (1980)
- [10] 和田信朗, H_2O と DMSO , 和光纯药时报, 45 (3—12) (1976).
- [11] 佐佐木幸夫, “N,N-ジトイルホルムアシド”-水混合溶媒中の誘電率および粘性率, 日本化学会誌, 3,332 (1983).

ELECTRON TRANSFER REACTIONS BETWEEN IRON(II) AND TRANS- [CoCl₂(NH₃)₄]⁺ IN MIXED SOLVENTS

Liu Xilan

(Department of chemistry, Nanchong Teachers College)

The rate constants of the electron transfer reaction between Fe(II) and *trans*-[CoCl₂(NH₃)₄]⁺ in mixed solvents of water and methanol (MeOH), ethanol(EtOH), 1-propanol(PrOH), dimethyl sulfoxide(DMSO), N,N-dimethylformamide(DMF), hexamethylphosphoric triamide(HMPA), tetrahydrofuran (THF), 1,4-dioxane are determined by Union Giken Model RA-401 stopped flow spectrophotometer. The experiment results show that the apparent K_{app} is independent of the acid concentration, and the nature of mixed solvents affected appreciably on K_{app} . In all the measurements (Fig. 4-7) K_{app} first grows larger with the increase in α_{os} , then decreases. When the $\ln K_{app}$ in plotted against D^{-1} (the reciprocal dielectric constant), the $\ln K_{app}$ increases with the increase in D^{-1} at lower mole fraction X of organic solvents. This fact shows that the third step of reaction process is the rate control step.

Keywords: coordination chemistry oxidation-reduction reaction