

## 固相配位化学反应研究

XXXX I.  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]\text{Br}_3$ ,  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_3$  与无机盐

KY(Y = Cl, Br, I) 的固相反应动力学研究

王晓平 郑丽敏 忻新泉\*

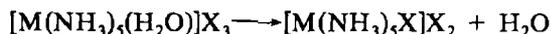
(南京大学配位化学研究所, 南京 210008)

本文主要用气相色谱逸出气体分析方法, 借助于红外、紫外可见漫反射谱等手段研究了  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]\text{Br}_3$ 、 $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_3$  与无机盐 KY(Y = Cl, Br, I) 的固相反应, 计算了失水与失氨的动力学参数, 发现第一步反应失水生成一取代中间产物, 其活化能与外加阴离子无关, 为  $\text{S}_{\text{N}}1$  过程. 第二步失氨反应活化能与中心离子 M 以及取代基 Y 有关, 当 M = Co(III) 时, 反应体系的失氨活化能大小有下列顺序:  $\text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$  (E 值分别为 187、155、98  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ), M = Cr(III) 时则正好相反:  $\text{I} > \text{Br} > \text{Cl}$  (E 值分别为 213、146、79  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ).

关键词: 配合物  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]\text{Br}_3$   $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_3$  固相反应 动力学

### 前 言

单组份体系  $[\text{M}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]\text{X}_3$  类配合物的固相反应研究已有很多报道, 主要借助于差热、热重等热分析手段, 发现第一步失水反应按下列方式进行, 亦称失水—引入阴离子反应:



并计算了上述反应的活化参数<sup>[1]</sup>.

1980年, House<sup>[2]</sup>根据固相反应过程中产生的缺陷类型, 提出了固相取代反应的几种机理, 成功地解释了上述反应的活化能变化规律. 他认为, 在  $[\text{M}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]\text{X}_3$  的固相反应过程中, 配体水离开配位内层进入晶格中的填隙位置, 形成非离子化的 Frenkel 缺陷, 经历了四方锥的中间态, 相当于  $\text{S}_{\text{N}}1$  反应. 与溶液反应不同的是  $\text{H}_2\text{O}$  在晶格中的扩散速率与自由空间, 即配阳离子与配阴离子体积比有关, 当外界阴离子为  $\text{Cl}^-$  等体积较小的配体时, 间隙空间较大, 水分子较容易扩散, 因而具有较低的活化能. 有关多组份体系的固相反应动力学研究则还未展开.

本文选取  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]\text{Br}_3$ 、 $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_3$  与 KY(Y = Cl, Br, I) 双起始组分体系, 采用气相色谱法计算了固相反应失水、失氨活化能, 进一步了解了反应的规律性, 用红外、紫外等手段表征了反应的中间产物, 讨论了影响其稳定性的因素.

本文于1990年12月3日收到.

国家自然科学基金、国家教委博士点基金资助项目.

\* 联系人.

## 实 验 部 分

### 一.试剂

所用试剂均为分析纯,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]\text{Br}_3$ ,  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_3$  按文献<sup>[3]</sup>合成.

### 二.仪器

气相色谱装置参见文献<sup>[4]</sup>, 色谱峰面积由美国 HP-3390A 积分仪实时测得. 红外光谱测定采用 Nicolet 170SX-FT 红外光谱仪. 紫外可见漫反射谱则由日本岛津 UV-240 测定, 以 MgO 为参比.

### 三.固相反应动力学计算<sup>[5]</sup>

固相反应 Arrhenius 关系可表示为:

$$\frac{d\alpha}{dt} = Acp\left(-\frac{E}{RT}\right)g(\alpha)$$

其中  $\alpha$  为反应摩尔分数,  $t$  为反应时间,  $A$  指前因子,  $R$  气体常数( $8.314\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ),  $E$  固相反应活化能,  $g(\alpha)$  为与固相反应机理的物理模型有关的函数, 常用的有十余个<sup>[5]</sup>.

本文根据气相色谱逸出气体分析图, 求出不同温度下反应分数  $\alpha$  值, 由 Coats-Redfern 公式<sup>[6]</sup>:

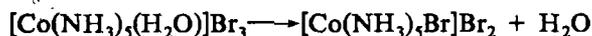
$$\ln\left(\frac{g(\alpha)}{T^2}\right) = \ln(AR\beta^{-1}E^{-1}) - \frac{E}{RT}$$

其中  $\beta$  为升温速率, 以  $\ln(g(\alpha)/T^2)$  对  $1/T$  作图应得一直线, 由直线斜率求出固相反应活化能, 由截距可求出指前因子  $A$ . 实算中采用最小二乘法拟合, 在 IBM/PC 机上选取不同的  $g(\alpha)$  函数, 对实验点按上式拟合, 以回归系数  $R$  值最大时的  $g(\alpha)$  函数表述固相反应机理.

## 结 果 与 讨 论

### 一. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]\text{Br}_3 + \text{KY}$ ( $\text{Y} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ )

图 1a 是  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]\text{Br}_3$  在氢气氛中的气相色谱逸出气体分析(EGA)图, 可见  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]\text{Br}_3$  的热分解过程分两步进行, 第一步为失水反应, 其峰值温度为  $110^\circ\text{C}$ , 第二步反应放出氨, 同时还有  $\text{N}_2$  和  $\text{HBr}$  逸出, 氨的峰值温度为  $260^\circ\text{C}$ , 这一反应过程可表示如下:



根据 House 理论, 第一步反应为  $\text{S}_{\text{N}}1$  过程, 即反应过程中, 配位水离开配位内层, 进入晶格间隙, 形成 Frenkel 缺陷, 经历了四方锥的中间过渡态. 热重分析测得其反应活化能为  $84\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 与气相色谱法得到的值( $87\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )一致(见表 1).

当  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]\text{Br}_3$  与  $\text{KCl}$  或  $\text{KI}$  摩尔比 1:4 在干燥气氛下混匀后, 氢气氛中的气相色谱逸出气体分析图(图 1b、c)表明, 它们的失水峰值温度分别为  $100^\circ\text{C}$ 、 $108^\circ\text{C}$ , 与纯配合物基本一致, 而失氨峰则由单组份的  $260^\circ\text{C}$  分别降低到  $220^\circ\text{C}$  和  $180^\circ\text{C}$ .

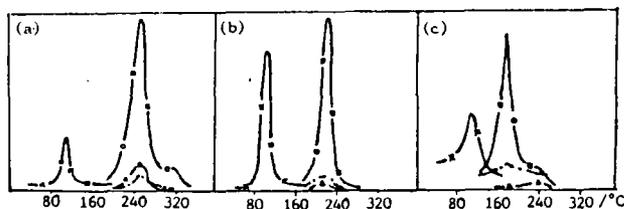


图 1 氢气氛中气相色谱逸出气体分析图  
Fig.1 EGA curves of gas chromatography in hydrogen atmosphere

(a)  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]\text{Br}_3$       (b)  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]\text{Br}_3+\text{KCl}$   
(c)  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]\text{Br}_3+\text{KI}$   
-x-x-  $\text{H}_2\text{O}$ ,    -●-●-  $\text{NH}_3$ ,    -▲-▲-  $\text{N}_2$ ,    -□-□-  $\text{HX}$

表 1  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]\text{Br}_3+\text{KY}$  体系固相反应活化能

Table 1 Activation Energy of Solid State Reaction

sample	evolved gas	peak temperature	mechanism	activation energy ( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]\text{Br}_3$	$\text{H}_2\text{O}$	110°C	F1	87
	$\text{NH}_3$	260°C	F1	150
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]\text{Br}_3+\text{KCl}$	$\text{H}_2\text{O}$	100°C	A2	74
	$\text{NH}_3$	220°C	F1	187
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]\text{Br}_3+\text{KI}$	$\text{H}_2\text{O}$	108°C	D3	84
	$\text{NH}_3$	180°C	F1	98

从固相反应动力学计算结果 (表 1) 可见, 加入 KCl 或 KI 后,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]\text{Br}_3$  的失水活化能分别为 74、84 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 与纯配合物接近, 说明该失水反应仍为  $\text{S}_{\text{N}}1$  过程。而失氨活化能由单组份的 150 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  变为 187、98 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 即对于不同的外加阴离子, 失氨活化能有下列顺序:  $\text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$ , 这可以由失水产物的不同得到解释。

对纯配合物  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]\text{Br}_3$  来说, 失水反应过程中首先形成四方锥的五配位过渡态, 然后外界阴离子进攻该中间体得到产物。当体系中存在金属盐 KY 时,  $\text{Y}^-$  与  $\text{Br}^-$  有个竞争配位作用, 失水产品取决于阴离子的配位能力以及浓度等因素。

图 2 是  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]\text{Br}_3 + \text{KY}$  体系失水反应产物的远红外谱, 201 $\text{cm}^{-1}$  处的吸收为 Co-Br 骨架振动吸收峰。加入 KCl 后可观察到一新出现的  $\nu_{\text{CoCl}}$  峰 (236 $\text{cm}^{-1}$ ), 表明有部分  $\text{Cl}^-$  进入内界参与配位, 但  $\text{Br}^-$  取代产物是主要的。加入 KI 后, 在 161 $\text{cm}^{-1}$  处出现了很强的  $\nu_{\text{CoI}}$  吸收峰, 表明固相产物中大部分是  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{I}(\text{Br}, \text{I})]^{7]}$ 。紫外可见漫反射谱支持了上述结论。

对配离子  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5 \text{Y}]^{2+}$ , 低自旋  $\text{Co}(\text{III})(d^6)$  中心离子可产生  $\nu_1(^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{1g})$ 、 $\nu_2(^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{2g})$  两个跃迁, 其中  $\nu_2$  能量较高。从图 3 可见, 纯配合物在 586nm( $\nu_1$ )处的吸收, 当加入 KCl 时发生蓝移, 加入 KI 时则发生红移, 这与  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{I}^-$  的易氧化性逐渐增强、 $\text{L} \rightarrow \text{M}$  跃迁能量逐渐降低的顺序是一致的, 表明  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{I}^-$  进入配位内层<sup>[8,9]</sup>。

根据光谱化学序列, 卤素离子的配位能力  $\text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^-$ , 因此  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]\text{Br}_3$  加 KI 体系,  $\text{I}^-$  很容易进入配位内层成为主产物; 对加 KCl 体系, 由于 KCl 含量较高 (4 : 1

摩尔比), 因此仍有部分  $\text{Cl}^-$  参与配位得到  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}](\text{Br}, \text{Cl})$ .

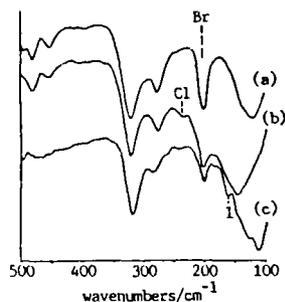


图2  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]\text{Br}_3$  与 KY 失水产物远红外谱

Fig.2 Far infrared absorption spectrum

- a.  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]\text{Br}_3$  140°C product
- b.  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]\text{Br}_3 + \text{KCl}$  140°C product
- c.  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]\text{Br}_3 + \text{KI}$  120°C product

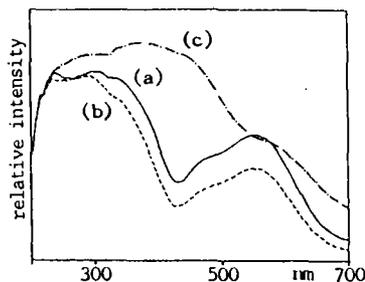


图3  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]\text{Br}_3$  与 KY 失水产物 DRS 谱

Fig.3 DRS spectrum

- a.  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]\text{Br}_3$  140°C product
- b.  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]\text{Br}_3 + \text{KCl}$  140°C product
- c.  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]\text{Br}_3 + \text{KI}$  120°C product

失水产物进一步分解放出氨, 从失氨活化能的大小可知一取代产物的稳定性顺序为:



另外, 从物理机理来看,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]\text{Br}_3$  的失水反应为随机成核(F1)机理, 加 KCl 时为生长(A2)机理, 加 KI 时为扩散(D3)机理, 说明前二者中, 失水生成一取代产物是反应的速度控制步骤, 对于后者, 决定反应速度的则是 KI 与  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]\text{Br}_3$  在两者界面上的相互扩散<sup>[10]</sup>.

二.  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_3 + \text{KY} (\text{Y} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}) (1:4)$

图4 氢气氛中气相色谱逸出气体分析图

Fig.4 EGA curves of GC in hydrogen atmosphere

- (a)  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_3$
  - (b)  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_3 + \text{KI}$
  - (c)  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_3 + \text{KBr}$
  - (d)  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_3 + \text{KCl}$
- x—x—  $\text{H}_2\text{O}$ , —■—■—  $\text{NH}_3$ , —△—△—  $\text{N}_2$ , ————  $\text{NO}_2$

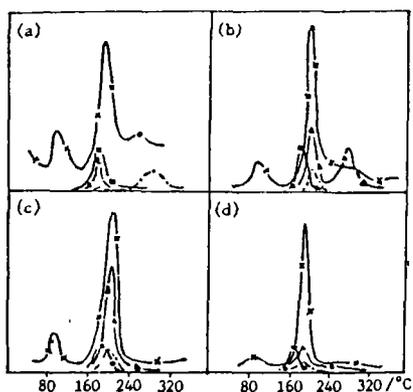


图4是氢气氛中的气相色谱逸出气体分析图, 与一水五氨合钴配合物相似,  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_3$  的热分解也分两步进行, 第一步失水(峰值温度 105°C) 生成

$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)_2$ , 第二步是取代产物进一步分解放出  $\text{NH}_3$ 、 $\text{N}_2$ 、 $\text{NO}_2$  等。加入  $\text{KY}$  ( $\text{Y} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) 后, 水的峰值温度均为  $100^\circ\text{C}$ , 表明这  $\text{S}_{\text{N}}1$  过程。红外和紫外可见漫反射谱证实固相产物中有  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Y}]^{2+}$  生成。而第二步反应放出的氨的峰值温度, 当  $\text{Y} = \text{Cl}$  时由  $200^\circ\text{C}$  提前到  $180^\circ\text{C}$ , 当  $\text{Y} = \text{Br}, \text{I}$  时则不变, 这与钴(III)配合物明显不同。

表 2  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_3 + \text{KY}$  体系固相反应活化能

Table 2 Activation Energy of Solid State Reaction

sample	evolved gas	peak temperature	mechanism	activation energy ( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )
$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_3$	$\text{H}_2\text{O}$	$105^\circ\text{C}$	D2	47
	$\text{NH}_3$	$200^\circ\text{C}$	F1	183
$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_3 + \text{KI}$	$\text{H}_2\text{O}$	$100^\circ\text{C}$	D3	66
	$\text{NH}_3$	$200^\circ\text{C}$	F1	213
$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_3 + \text{KBr}$	$\text{H}_2\text{O}$	$100^\circ\text{C}$	F1	34
	$\text{NH}_3$	$200^\circ\text{C}$	F1	146
$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_3 + \text{KCl}$	$\text{H}_2\text{O}$	$100^\circ\text{C}$	F1	55
	$\text{NH}_3$	$180^\circ\text{C}$	D1	79

固相反应动力学参数的计算结果(表 2)表明, 当  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_3$  与  $\text{KI}$ ,  $\text{KBr}$ ,  $\text{KCl}$  混合后, 失水活化能变化不大, 进一步证实失水反应为  $\text{S}_{\text{N}}1$  机理。但失氨活化能从  $183\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  分别变为 213、146、 $79\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 即对不同阴离子失氨活化能  $\text{I}^- > \text{NO}_3^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^-$ , 正好与一水五氨合钴配合物顺序相反。这种情形与中心金属离子  $\text{M}$  以及取代基团  $\text{Y}$  都有关系。

由上述讨论可见,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]\text{Br}_3 + \text{KY}$ ,  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_3 + \text{KY}$  ( $\text{Y} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$ ) 固相反应体系的热分解反应分两步进行, 第一步失水反应无论外加盐  $\text{KY}$  存在与否对反应的分解温度与活化能都没有明显影响, 说明水分子的逸出是反应决定步骤。第二步失氨反应由于不同阴离子取代水进入配位内层而引起分解温度和活化能的不同。这里需要说明的是,  $\text{I}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{Cl}^-$  取代的  $\text{Co}(\text{III})$  和  $\text{Cr}(\text{III})$  配合物失氨活化能次序相反, 对  $\text{Co}(\text{III})$  体系  $\text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$ , 对  $\text{Cr}(\text{III})$  体系则为  $\text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^-$ , 我们把原因归之于  $\text{Co}(\text{III})$  和  $\text{Cr}(\text{III})$  氧化性不同。在分解过程中,  $\text{Cr}(\text{III})$  氧化态保持不变, 而  $\text{Co}(\text{III})$  被还原成  $\text{Co}(\text{II})$ , 由于卤素阴离子的还原性次序为  $\text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^-$ , 因此  $\text{I}^-$  取代的钴氨配合物最容易发生氧化还原反应而分解, 故失氨活化能最低。由此解释了  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{I}^-$  取代的五氨合钴(II)、铬(III)配合物失氨活化能的相反顺序。

## 参 考 文 献

- [1] Ribas, J., Monfort, M., *Thermochim. Acta*, **91**, 115(1985).
- [2] House, J.E.Jr., *Thermochim. Acta*, **38**, 59(1980).
- [3] 日本化学会编, 曹惠民译, 无机合成手册, 第三卷, 化工出版社, 北京, 第 118, 221 页, 1986 年。
- [4] Yuan, J.H., Xin, X.Q., Dai, A.B., *Thermochim. Acta*, **130**, 77(1988).
- [5] Bamford, C.H., Tipper, C.F.H., *Chemical Kinetics, V22, Reactions in the Solid State*, Elsevier Sci. Pub. Cop., Amsterdam, 1980.
- [6] Coats, A.W., Redfern, J.P., *Nature(London)*, **210**, 68(1964).

- [7] Nakagwa, I., Shimanouchi, T., *Spectrochim. Acta*, **22**, 759(1966).  
[8] Urushiyama, A., Fukuda, K., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **51**, 1946(1978).  
[9] 杨昆山编, 配位化学, 四川大学出版社, 成都, 第336页, 1987年.  
[10] Laidler, K.J., *Chemical Kinetics*, McGraw-Hill, Inc., New York, p.316, (1965).

## STUDIES ON THE SOLID STATE REACTIONS OF COORDINATION COMPOUNDS

### XXXXI. KINETIC STUDIES OF REACTIONS BETWEEN $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]\text{Br}_3$ , $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_3$ AND $\text{KY}(\text{Y} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I})$ IN THE SOLID STATE

Wang Xiaoping Zheng Limin Xin Xinquan

(*Coordination Chemistry Institute, Nanjing University, Nanjing 210008*)

The solid state reactions between  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]\text{Br}_3$ ,  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_3$  and  $\text{KY}(\text{Y} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I})$  have been studied mainly by evolved gaseous analysis method. Kinetic parameters are calculated. The activation energies of deaquation-anation reactions(step 1) are independent of the added anions, which could be interpreted by  $\text{S}_{\text{N}}1$  dissociative mechanism. While the activation energies of deammine reactions(step 2) are concerned with the metal ion(M) and the substituted group (Y), which decreases in the order  $\text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$  (187, 155, 98  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) for Co(III) complexes and  $\text{I} > \text{Br} > \text{Cl}$  (213, 146, 79  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ), for Cr(III) complexes.

**Keywords:** coordination compound  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]\text{Br}_3$   $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_3$   
solid state reaction kinetic study