

М. Тоуб, Дж. Берджесс

МЕХАНИЗМЫ НЕОРГАНИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Перевод с английского
канд. хим. наук Д. О. Чаркина
и доктора хим. наук Г. М. Курамшиной

под редакцией
канд. хим. наук А. А. Дроздова

4-е издание, электронное



Москва
Лаборатория знаний
2021

УДК 546
ББК 24.1
Т63

Тоуб М.

Т63 Механизмы неорганических реакций / М. Тоуб, Дж. Берджесс ; пер. с англ. — 4-е изд., электрон. — М. : Лаборатория знаний, 2021. — 683 с. — Систем. требования: Adobe Reader XI ; экран 10". — Загл. с титул. экрана. — Текст : электронный.

ISBN 978-5-93208-546-2

В научной монографии английских авторов обсуждаются важнейшие механизмы реакций с участием неорганических веществ ионной и координационной природы. Рассмотрены реакции замещения в координационных системах с многоцентровыми реакционными центрами и в октаэдрических комплексах, карбонильных и родственных комплексах, окислительно-восстановительные реакции, а также влияние стерических факторов и эффектов среды.

Для научных работников и преподавателей, а также студентов вузов.

**УДК 546
ББК 24.1**

Деривативное издание на основе печатного аналога: Механизмы неорганических реакций / М. Тоуб, Дж. Берджесс ; пер. с англ. — М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012. — 678 с. : ил. — ISBN 978-5-94774-766-9.

В соответствии со ст. 1299 и 1301 ГК РФ при устранении ограничений, установленных техническими средствами защиты авторских прав, правообладатель вправе требовать от нарушителя возмещения убытков или выплаты компенсации

ISBN 978-5-93208-546-2

© Addison Wesley Longman Limited 1999
This translation of INORGANIC
REACTION MECHANISMS,
First Edition is published by arrangement
with Pearson Education Limited.
© Перевод на русский язык, Лаборатория
знаний, 2015

Оглавление

Предисловие	5
Обозначения лигандов	8
1. Реакции в растворах	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
2. Реакции замещения. Обзор	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

3. Замещение на двух-, трех-, четырех- и пятикоординированных реакционных центрах	55
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 плоскоквадратных 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
4. Замещение в октаэдрических комплексах	142
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. Димининовые 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 восьмикоординационных комплексах	212
5. Стереохимические превращения	221
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 семикоординационных 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
6. Реакции замещения в карбонильных комплексах	259
6.1. Введение	259
6.2. Реакции замещения в простых моноядерных 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. Трехядерные кластеры.	284
6.6.3. Тетраядерные кластеры	285
6.7. Замещение в родственных соединениях	286
Литература	288
7. Обмен лиганда на молекулу растворителя и образование комплексов	291
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 плоскоквадратного 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
8. Влияние среды	358
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 Брёнстеда–Бьеррума.	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. Микроэмульсии	395
8.4.3. Гели	396
Литература	397
9. Окислительно-восстановительные реакции	401
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. Аквакаатионы	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
10. Активация, присоединение, внедрение и катализ	547
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 агостические взаимодействия	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 гидрокарбокислирование	652
10.7.8.1. Гидроформилирование	652
10.7.8.2. Гидрокарбокислирование	655
10.7.9. Окисление	656
10.7.10. Литература для дальнейшего изучения	658
Литература	659