

Chimie Avancée IV  
高等化学 IV  
(AC7-AC9&OC6)

S.MALET,Z.CHEN

Pris par F.YANG

如有问题联系作者

**Email: 2023100038@mail.buct.edu.cn**

# AC7 RÉACTION DE COMPLEXATION

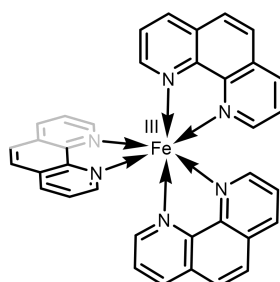
## 配位反应

### 1. 配位平衡

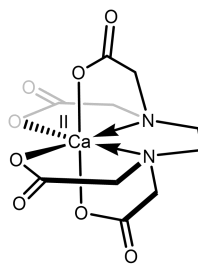
#### 1.1 配合物结构 (Structure d'un complexe)

**Def.(du Complexe):** 配合物指的是通过配位键形成的化合物, 其通常包括两部分, 即由中心(Centre, 电子受体)和配体(Ligand, 电子给体)两个部分组成的内界和外界。

**Def.(des Dentes):** 对于每个配体来说, 这些配体可能给出多对电子, 如果对于同一个中心, 可以有多个配位原子的配体我们成为**多齿的 (Polydentes)**, 其可以对同一中心给出的电子对数或者说可以用于同时配位的原子数称为**齿合数**: 在下面的例子中, phen 作为双齿配体 (bidentes) EDTA 阴离子作为六齿配体 (hexadentes)



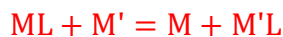
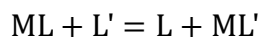
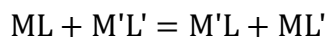
[Fe(phen)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup>



[CaY]<sup>2-</sup>

#### 1.2 配体交换反应和配合物解离对 (Couple Donneur/Accepteur)

**Def.(du Transfer de ligands):** 配体交换反应指的是如下面的反应, 即配合物与配合物、配合物与中心或者配合物同游离配体之间的交换反应:

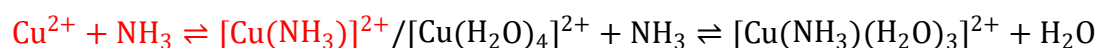


但是对于本章来说, 我们只考虑形如第三种配体交换反应, 从而我们可以导出形如 **ML/M** 的 Lewis 酸碱对, 这被称为**配合物的解离对**。

### 1.3 配合物的四大平衡常数：分级稳定常数、累积稳定常数、分级解离常数与累积解离常数

**Def. (de la Constante successive de formation ( $\beta_n$ )):** 分级稳定常数是下面反应的平衡常数，即对于某个配合物来说，键合一个配体所建立平衡的平衡常数（高中时一般被记作  $K_{fi}$ ）：

比如对于  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  的一级稳定常数对应的反应是：



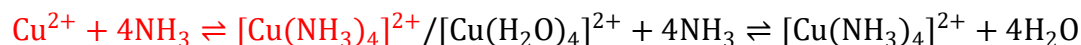
$$\beta_i = \frac{[\text{ML}_i]}{[\text{ML}_{i-1}][\text{L}]}$$

**Def. (de la Constante globale de formation ( $\beta$ )):** 累积稳定常数是一系列分级常数的乘积（高中时一般被记作  $K_f$ ）：

$$\beta = \prod_i \beta_i$$

$$\lg \beta = \sum_i \lg \beta_i = \sum_i pK_{d,i}$$

比如对于  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  的累积稳定常数对应的反应是：



$$\beta = \frac{[\text{ML}_i]}{[\text{M}][\text{L}]^i}$$

**Def. (de la Constante successive de dissociation ( $K_{d,i}$ )):** 分级解离常数是分级稳定常数的倒数：

$$\beta_i = \frac{1}{K_{d,i}}$$

**Def. (de la Constante globale de dissociation ( $K_d$ )):** 累积解离常数是累积稳定常数的倒数：

$$\beta = \frac{1}{K_d}$$

### 1.4 配体计数值 pL 与配合物的 Henderson-Hasselbalch 方程

类似于酸度计数值 pH，给出 pL 是游离配体的余对数：

$$pL = -\lg(L)$$

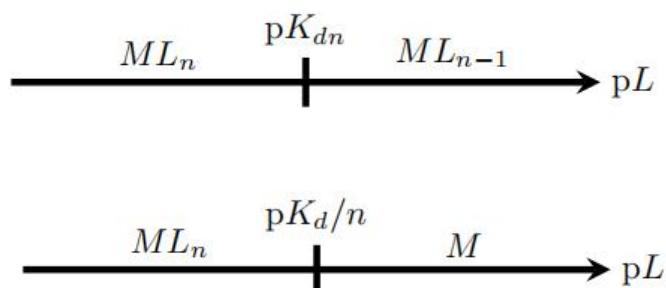
同理给出配合物的 Henderson-Hasselbalch 方程：

$$\begin{cases} pL = pK_{dn} + \lg\left(\frac{[ML_{n-1}]}{[ML_n]}\right) \text{ 分级表述} \\ pL = \frac{1}{n}pK_d + \frac{1}{n}\lg\left(\frac{[M]}{[ML_n]}\right) \text{ 累积表述} \end{cases}$$

## 2. 图形方法：热力学度规

### 2.1 主物种标尺 (Diagrammes de prédominance)

这个标尺与 ACIII 中的标尺一致，仍然是一种热力学度规，在这种体系中我们应用分级或者累积的 Henderson-Hasselbalch 方程给出下面图示：

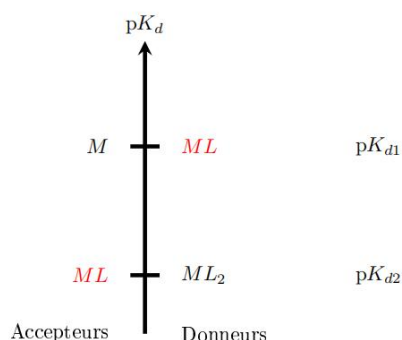


#### △ Remarque:

- (1) 横坐标是  $pL$ ;
- (2) 分割点是  $pK_{dn}$  (针对两个邻近物种) 或者是  $pK_d$  (针对  $M$  和  $ML_n$ );
- (3) Prédominance 和 Majoritaire 的定义仍然相同，需要标出。

### 2.2 $pK_d$ 标尺 (L'échelle de $pK_d$ )

这个标尺与 ACIII 中的标尺一致，仍然是一种热力学度规，在这种体系中我们使用  $pK_d$  描述：



**Pro1.(de l'Echelle du  $pK_d$ ):**  $pK_d$  标尺中越靠下的配合物越容易解离，越靠上的中心越容易接受配体。

**Pro2.(de l'Echelle du  $pK_d$ ):**  $pK_d$  标尺中连接作为反应物的配合物和中心，通

过其共轭的配合物和中心，如果给出 $\gamma$ 形，则说明  $K$  大于 1，若给出 $\alpha$ 形，则说明  $K$  小于 1，这是基于平衡常数的规则给出的一般性规律。

**△Remarque:**

- (1) 纵坐标是  $pK_d$ ;
- (2) 左接受右电离， $pK_d$  从下往上增大;

### 3. 主反应方法 (同 ACIII)

#### 3.1 确定最终溶液组分的程序性操作

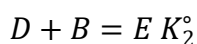
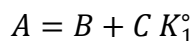
- (1) 画出  $pK_d$  标尺并标出所有必要物种
- (2) 判定主反应 RP，RP 一定是满足 $\gamma$ 形和 $\alpha$ 形的过程
- (3) 确定主反应是 RPQ/EC (对应 $\gamma$ 形和 $\alpha$ 形)
- (4) 若为 RPQ，则给出等效溶液，然后从 (1) 递归。
- (5) 若为 EC 则给出反应的反应进程表，确认终状态的组分浓度。
- (6) 进而给出体系的所求量 (一般是  $pL$  值，用  $K_d$  描述)

### 4. 多重平衡和广义主反应方法 (Multi-équilibre & Réaction prépondérante généralisée)

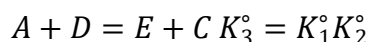
#### 4.1 广义主反应方法 (Réaction prépondérante généralisée)

广义主反应方法指的是在同时有多个平衡发生时，如果平衡常数有一个最大的  $K$  (这个平衡常数远大于其他平衡常数)。这时候对于这个平衡中有始终处于很低浓度的物种时，可以忽略这个物种，那么这个加和后的反应可以被简化为单一的广义主反应。

一个例子是下面的反应：



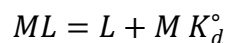
平衡常数关系有： $K_1^\circ \ll K_2^\circ$ ，那么物种 B 是中间物种，可以忽略，得到广义主反应是：



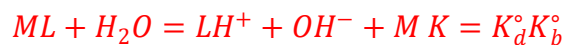
##### 4.1.1 酸碱-配位平衡

##### 4.1.1.1 弱酸-配位平衡

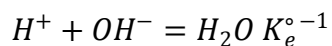
下面描述这样的体系：



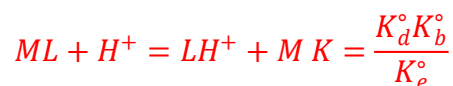
因此碱性条件下的广义主反应有：



如果有酸性条件需要加入下面的平衡：

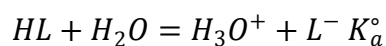
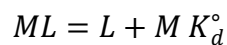


即：

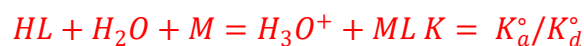


#### 4.1.1.2 强酸-配位平衡

下面描述这样的体系：



但是 L 对应的酸是强酸，那么主反应应该为：



#### 4.1.1.3 氧还-配位平衡

用 Nernst 方程将可以解决 99% 的问题，因此只给出 Nernst 方程的平衡形式：

$$E_{eq} = E^\circ - \frac{0,06}{n} \lg(K)$$

# AC8-AC9 RÉACTION DE PRÉCIPITATION & DIAGRAMMES POTENTIEL-PH

## 沉淀反应&电势-pH 图

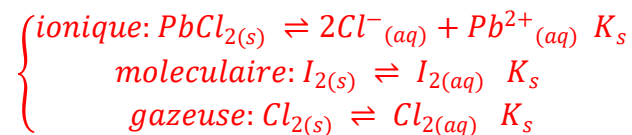
### 1.溶解相平衡 (Équilibre de Solubilité)

#### 1.1 沉淀、均相溶液和饱和态

**Def.(du Précipitation):** 沉淀是非均相体系中析出的固相成分。

**Def.(du Saturée):** 饱和溶液指的是达到相间平衡的溶液相。

**Def.(du Équilibre de Solubilité):** 溶解相平衡是溶液相和气体/固体的相平衡，给出下面的式子：



其中  $K_s$  是平衡常数，这个平衡常数被称为**溶解度常数**，对于离子体系被称为**离子积**。

**Def.(du Solubilité):** 溶解度指的是饱和时的溶质不析出的最大量，单位是  $g.L^{-1}$  或者  $M$ 。

#### 1.2 相间反应势的判据与离子-沉淀存在性标尺 (Diagrammes d'existence)

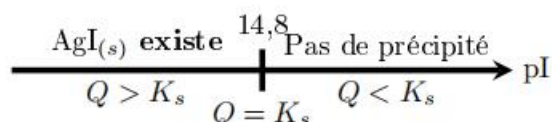
**Def.(du Quotient Réactionnel):** 反应商的定义已经在大学化学基础中给出，它是任何时刻的浓度幂积，下面给出判据：

- $Q < K$ : 物种溶解，溶液不饱和；

- $Q = K$ : 体系平衡，溶液饱和；

- $Q > K$ : 物种析出，（对于固体是沉淀，Précipée，对于气体是放气 Dégazage）溶液过饱和。

**Def.(du Diagrammes d'existence):** 各位已经熟悉存在性标尺了，对于离子性固体：



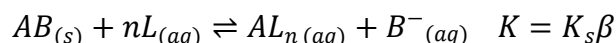
## 2. 同离子效应、Le Chatelier 原理 (Effet d'ion commun, Loi de modération)

**Def.(du Effet d'ion commun):** 同离子效应指的是在一个溶液中的溶质可以电离出某个离子,那么我们在这个溶液中加入一些外源性的这个离子会导致该物种溶解度降低。

**Def.(du Loi de modération):** Le Chatelier 原理是指,如果一个体系的当平衡被扰动时,平衡的位置会改变以限制该扰动的影响初始条件改变。

## 3. 配位-沉淀溶解平衡

在有配体的体系中的沉淀溶解平衡使用广义主反应方法进行描述,通常选取溶解-配位反应的和式作为广义主反应:

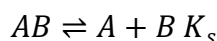


否则使用沉淀-溶解平衡中描述的方法进行操作,但是注意这时候的所有 H 相关值换位 L 相关值。

## 4. 酸碱-沉淀溶解平衡

沉淀溶解平衡常常被写成 s-pH 图或者 ps-pH 图的形式,这种情况下我们仅考虑某个物种的水解,即至少有一个离子是可以反映其溶解度的,然后通过平衡常数解出 s 的值,进而通过渐进分析给出 ps-pH 图,下面是一个典型方法:

- (1) 列平衡,找溶解度对应量;
- (2) 给出两大守恒(一般仅需要一个,即物料守恒、电荷守恒);
- (3) 给出  $s=f(K,h)$  的形式(h 是氢离子浓度);
- (4) 加和项渐进分析,然后取对数绘图。



B 是二元酸根,有  $K_1$  和  $K_2$  两个解离常数。

那么对于溶解度的表述:

$$s = [A] = \frac{K_s}{[B]}$$

那么显然,有下面物料守恒:

$$\begin{aligned} s &= [B] + [BH] + [BH_2] \\ &= \frac{K_s}{s} + \frac{h}{K_2} \cdot \frac{K_s}{s} + \frac{h}{K_1} \cdot \frac{h}{K_2} \cdot \frac{K_s}{s} \end{aligned}$$



$$= \frac{K_s}{s} \left( 1 + \frac{h}{K_2} + \frac{h^2}{K_1 K_2} \right)$$

即给出：

$$s = \sqrt{K_s \left( 1 + \frac{h}{K_2} + \frac{h^2}{K_1 K_2} \right)}$$

依据主物种标尺给出下面的分段 pH：

$$\begin{cases} s = \sqrt{K_s} & B \text{ majoritaire, } pH > K_2 + 1 \\ s = \sqrt{K_s \frac{h}{K_2}} & HB \text{ majoritaire, } pH \in [K_1 + 1, K_2 - 1] \\ s = \sqrt{K_s \frac{h^2}{K_1 K_2}} & H_2B \text{ majoritaire, } pH < K_1 - 1 \end{cases}$$

取对数即可。

## 5. E-pH 图（Pourbaix 图）和其画法

电势-pH 图是非常经典的一种二维热力学度规，用于描述氧化还原反应和酸碱反应的进行操作，其本质是用两个一维的热力学度规做的组合，即酸度的主物种标尺和电势标尺，由于这个部分是 AC9 的内容，这里我们全部在第五部分描述，首先我们先给出这几个定义与基本约定：

### 5.1 Pourbaix 图的绘制约定

在任何物理化学度规绘制之前，我们应该确认所有的物种的情况，即溶液的浓度和气体的分压：

**Def.(du Concentration de tracé):** 示踪浓度是指在某个 Pourbaix 图的绘制过程中所有溶解在溶液中的物质浓度，在绘制 Pourbaix 图之前需要明确研究物种示踪浓度，这个值一般为  $10^{-2}$  M。对于凝聚态纯相，我们一般认为这个值是 1 M。

**Def.(du Pression de tracé):** 示踪分压是指在某个 Pourbaix 图的绘制过程中所有气体的分压，这个值一般为 1 bar。

### 5.2 Pourbaix 图的绘制原理

Pourbaix 图基于 Nernst 方程绘制，为了避免遗忘，笔者在这里放一个 Nernst 方程的一般形式：

$$E = E^\circ - \frac{RT}{n\mathfrak{F}} \ln Q = E^\circ - \frac{0,06}{n} \lg Q$$

那么显然，通过这个式子，Q 中含有质子浓度的一项就可以转化成 pH 从而得到  $E=f(pH)$  的关系。

### 5.3 水溶液中的 Pourbaix 图和氢氧线

本节的所有 Pourbaix 图都来源于水溶液，在任何电化学反应中，都要求溶剂不能被氧化或者还原（即反应掉），所以我们可以给出下面两个水的氧化/还原线：

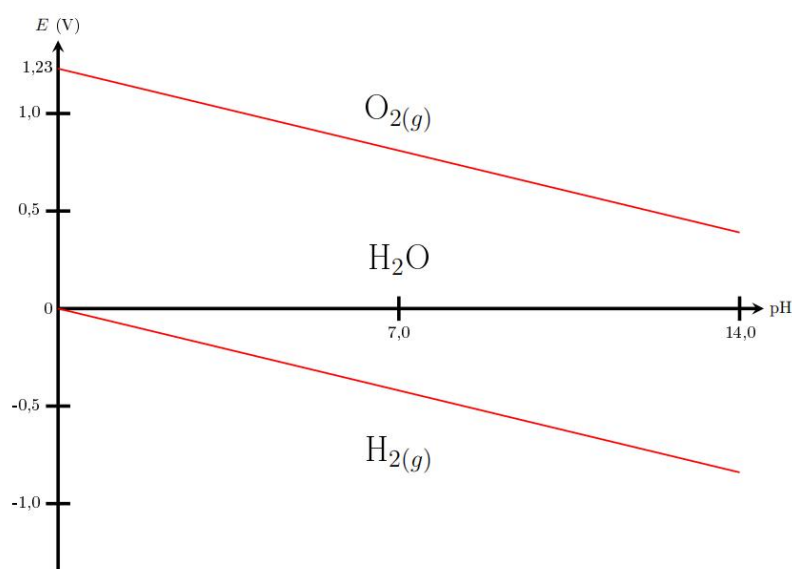
对于  $H^+/H_2$ ，对应水的还原反应：

$$E_{H^+/H_2} = E_{H^+/H_2}^\circ - \frac{0,06}{2} \lg\left(\frac{p(H_2)}{[H^+]^2}\right) = -0,06 \text{ pH}$$

对于  $O_2/H_2O$ ，对应水的氧化反应：

$$E_{O_2/H_2O} = E_{O_2/H_2O}^\circ - \frac{0,06}{4} \lg(p(O_2)[H^+]^4) = 1,23 - 0,06 \text{ pH}$$

上面的方程对应的被称为**氢线**，下面的方程对应的被称为**氧线**，其在 Pourbaix 图上如下：

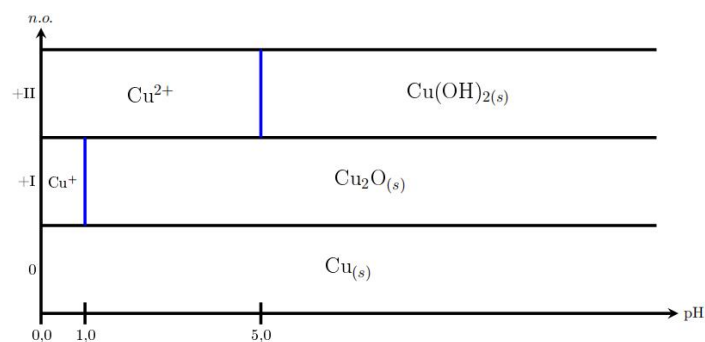


显然，所有在氧线上的物种会氧化水，所有在氢线下的物种会还原水。或者说，这两者不共存（Coexist）。

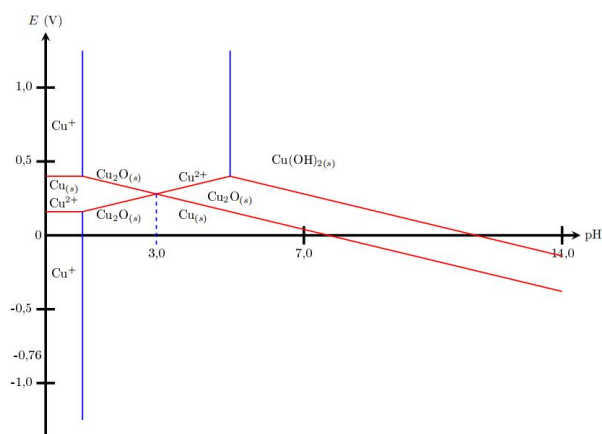
### 5.4 Pourbaix 图画法

下面描述 Pourbaix 图的画法：

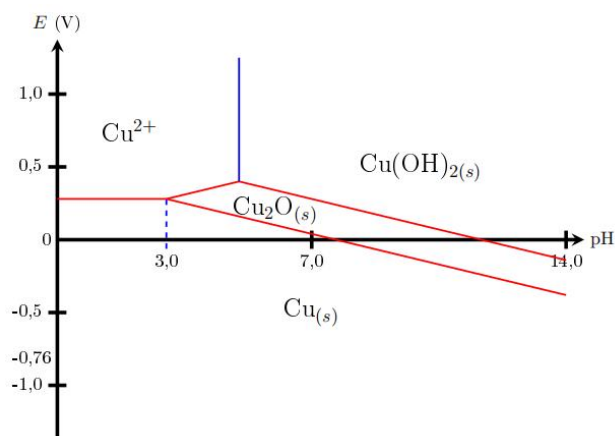
(1) 列 **n.o.-主物种表**：即先计算某些物种的主物种 pH，然后绘图如下：



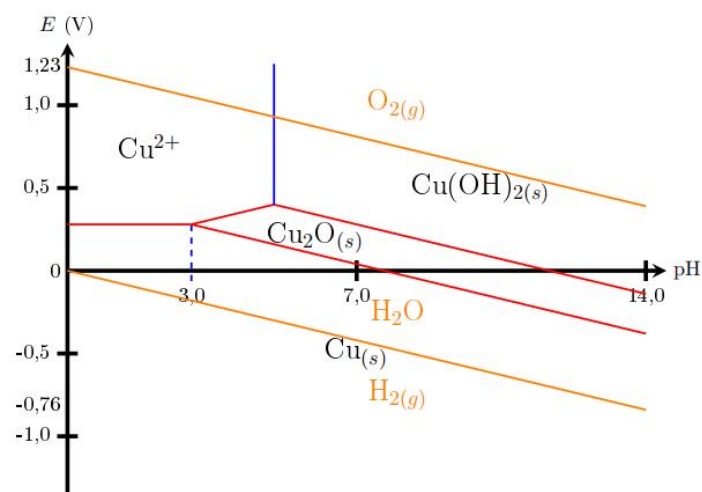
- (2) **给出电对:** 列出每个主物种区域对应的电对;
- (3) **给出方程:** 用 Nernst 方程将这些电对化为 E-pH 形式;
- (4) **绘图:** 给出一个 Pourbaix 图, 这里为了做将所有情况都考虑到的程序, 这里使用铜的 Pourbaix 图:



- (5) **修正:** 将所有可能出现歧化反应 (即被上下分割的物种的 pH 区域) 全部重新定义电对, 在这里应当在 pH 小于 1 的情况定义  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$ , 在 pH 在 1~3 趋于定义电对  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$  和电对  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_2\text{O}$ 。(此处不必重新定义后面两个电对, 原因是这两个电对已经给出区域。同理, 根据 AC6 内容应该可以秒出  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$  的电对处于什么地方), 给出新的 Pourbaix 图:



(6) **给定溶剂存在域**: 水溶液中必须有氢氧线, 绘制氢氧线, 然后可以给出完整的 Pourbaix 图:



## 5.5 Pourbaix 图应用

- (1) **判断反应性**: Pourbaix 图中的不相邻区域都可以反应生成相邻区域的物种;
- (2) **酸碱反应**: 相邻的横向物种对是一对共轭酸碱对, pH 改变将使得物种横向移动到某个位置, 这可能导致酸碱反应的发生;
- (3) **电极反应**: 相邻的纵向物种对是一对电对, 外加电势的变化将纵向改变物种的存在情况;
- (4) **存在情况**: 高于氧线的物种氧化水, 低于氢线的物种还原水。

## 5.6 其他二维热力学度规

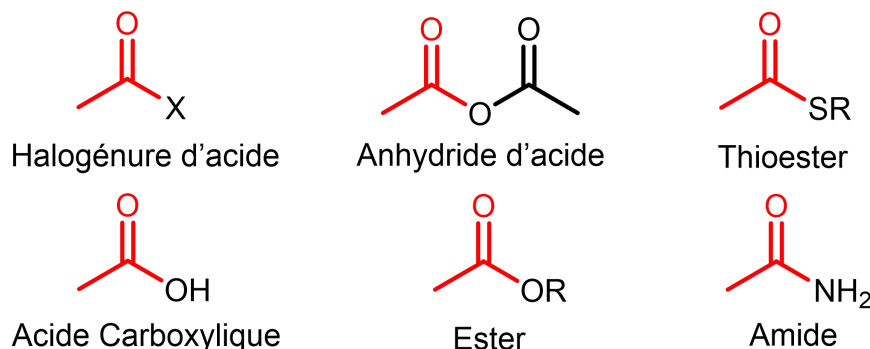
本章涉及到的其他热力学度规是  $E$ - $pL$  图, 显然, 这中图的绘制方法类似于 Pourbaix 图, 其描述的是配体浓度计数和电势对于体系的影响, 这里不过多赘述。

# OC6 ESTÉRIFICATION ET RÉACTION ADDITION-ÉLIMINATION 酯化反应和加成-消除机理

## 1. 羧酸，羧酸衍生物 (Structure et réactivité des acides carboxyliques et leurs dérivés)

**Def.(du Acyle):** 酰基是酸去掉若干羟基后的剩余部分。

羧酸和其衍生物如下，这些衍生物包括酰卤 (Halogénure d'acide)、酸酐 (Anhydride d'acide)、硫酯 (Thioester)、酯 (Ester)、酰胺 (Amide)。



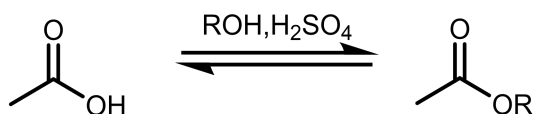
**Pro.1 (de l'acides carboxyliques et leurs dérivés):** 酰基连的基团吸电子性越强则其红外振动频率越高，这是因为电子改变了其键性质和刚度常数  $k$ 。

**Pro.2 (de l'acides carboxyliques et leurs dérivés):** 亲电活性按照酰卤、酸酐、硫酯、(醛、酮)、羧酸、酯、酰胺的顺序递降。

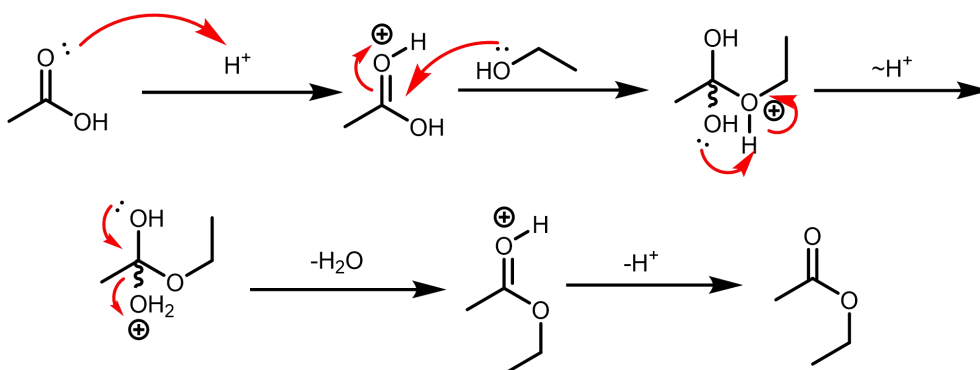
## 2. 双分子加成-消除机理 (Mécanisme $Ad_N2-E$ )

### 2.1 Fischer 酯合成、酯交换与酸催化-酰切断 $Ad_N2-E$ 机理 (Fischer Estérification, Transestérification et Mécanisme $A_{Ac}2$ )

Fischer 酯合成是在酸催化和脱水剂 (Déshydrateur) 条件下用羧酸和醇生成酯的反应：

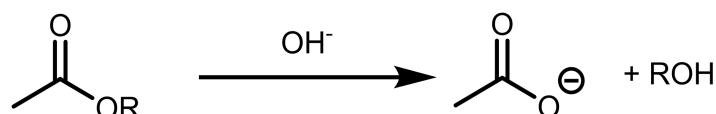


这个反应具有下面特点：反应缓慢 (Lente)、反应不完全 (Partielle)、几乎无热 (Athermique)，这个反应的机理按照下面的  $A_{Ac}2$  机理进行。



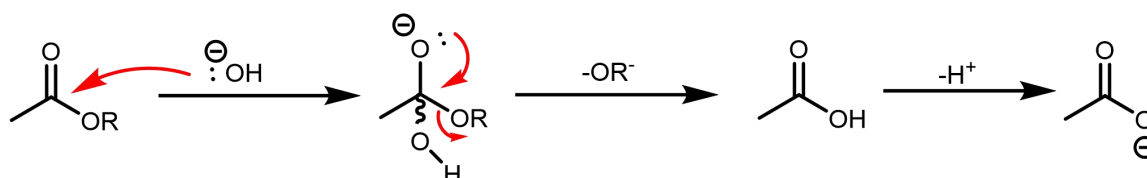
## 2.2 皂化反应和碱催化-酰切断 $Ad_N2-E$ 机理 (Saponification, Mécanisme $B_{Ac2}$ )

皂化反应是酯的碱解反应，遵循  $B_{Ac2}$  机理：



要注意的是这个机理的名称是“碱催化-酰切断的双分子加成-消除机理”，但是在这个反应中碱是反应物，因为参与反应的碱是不再生的。

这个反应是完全的。

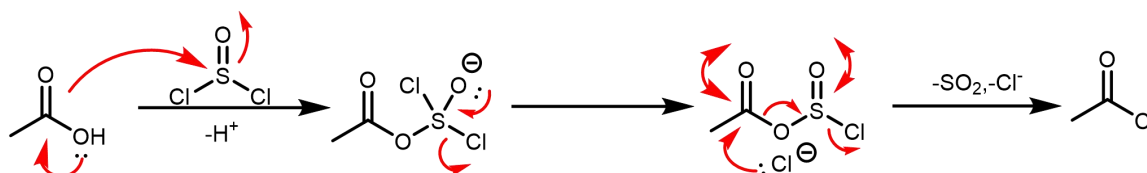


## 3. 羧酸的异位活化 (Activation *ex-situ* d'acide carboxylique)

从羧酸两锅制备产物的过程被称为异位活化，这种情况下我们会先分出从羧酸制备的高活性物种，然后用这个物种继续下一锅反应，他们通常是：酰氯、酸酐、酰铵盐等。

### 3.1 从羧酸制备酰卤

从羧酸制备酰卤的试剂：卤代性 Lewis 酸，如  $PBr_3$ ,  $POCl_3$ ,  $PCl_5$ ,  $SOCl_2$ ，等。机理是  $wAd_N2-E$ ，由于  $SOCl_2$  涉及碎裂化过程，这里给出它的机理：



在这个过程中，反应可能需要弱亲核碱作为缚酸剂。

### 3.2 从羧酸制备酸酐

从羧酸制备酰卤的试剂：强脱水剂：如浓硫酸，Burgess 脱水剂，CDI，DCC，

五氧化二磷等。机理是多次  $\text{Ad}_{\text{NAC}}2\text{-E}$ ，此处不过多描述。

## 4. 酰胺的合成和水解

酰胺的制备一般使用胺和活性酰正等价物，如酸酐和酰氯等。由于胺有碱性，其与羧酸反应直接生成盐，对于伯、仲胺，这个盐在加热情况下可以生成酰胺，这种方法一般在工业上不使用，除了 Nylon-66 的合成。

### 4.1 酰胺的合成

酰胺和酸酐、酰氯的合成都遵循  $\text{Ad}_{\text{NAC}}\text{-E}$  反应机理，且总有一分子胺作为缚酸剂成盐，这里不赘述机理。

### 4.2 酰胺的水解

酰胺可以在酸碱条件下水解，酸条件下水解速率大于醇，碱小于醇。这里涉及到酰胺位的亲电原位活化。机理为  $\text{A}_{\text{Ac}}2$  和  $\text{B}_{\text{Ac}}2$ 。

## 5. 硫酯的合成和水解

这里不赘述水解机理，因为与酯、酰胺一致。

硫酯的合成一般采用  $S$ -烷基化反应进行，即用卤代烃和硫代羧酸反应（如不加说明，硫代羧酸指单硫代羧酸），这是一个  $\text{S}_{\text{N}}2$  反应。

