

高 等 学 校 教 材

配位化学

—— 原理与应用

Coordination Chemistry
Principles and Applications

—— 章 慧 等编著 陈耐生 主 审 ——



化学工业出版社

高等学校教材

配位化学——原理与应用

章 慧 等编著

陈耐生 主审



化学工业出版社

·北京·

本书全面、系统、有特色地阐述配位化学的发展简史、基本原理、重要成果及其相关应用。全书分为8章,循序渐进地介绍了配合物的基础知识、化学键理论、电子光谱、圆二色光谱和磁学性质,取代反应和电子转移反应机理研究以及合成化学。本书还首次介绍了金属苯合成的知识,在有关章节对手性金属配合物的命名、结构和表征(特别是圆二色和旋光色散光谱表征)以及合成与拆分做了较详细介绍,这是本书的显著特色之一。本书尤其注重用配位化学的语言从结构和成键的微观角度去理解并认识配合物的宏观特征和性质,使得基础理论和现代化学实验之间有较密切的结合。

本书各章均附有参考文献以及习题和思考题,书末附有部分习题和思考题的参考答案以及关键词索引,可作为化学、化工及相关专业的研究生和高年级本科生研习配位化学的教材或参考用书,还可供化学教师和相关学科的研究人员阅读和参考。

图书在版编目(CIP)数据

配位化学——原理与应用/章慧等编著:—北京:化学工业出版社,2008.5

高等学校教材

ISBN 978-7-122-02790-0

I. 配… II. 章… III. 配合物化学 IV. O641.4

中国版本图书馆CIP数据核字(2008)第064211号

责任编辑:宋林青

文字编辑:孙凤英

责任校对:周梦华

装帧设计:史利平

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印 装:三河市延风印装厂

787mm×1092mm 1/16 印张29 字数736千字 2009年1月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:48.00元

版权所有 违者必究

序

自从 Werner 在 1893 年提出副价概念和配位理论、奠定配位化学基础以来，配位化学是无机化学中发展最快的一个分支，也是众多学科的交叉点。

首先，在化学一级学科中，配位化学与所有二级化学学科都有紧密的联系和交叉，例如：配位化学是无机化学和有机化学的桥梁。无机和有机化学的交叉产生了“金属有机化学”、“元素有机化学”、“簇合物化学”、“生物无机化学”、“超分子化学”等学科。配位化学与物理化学和理论化学的交叉产生了“结构配位化学”、“配合物的热力学和动力学”、“表面配位化学”、“理论配位化学”等学科。溶液配位化学和大量配合物稳定常数的测定也为分析化学、离子交换和萃取分离化学提供了基础。配位化学与高分子化学的交叉还产生了“配位高分子化学”。

其次，配位化学与生命科学、材料科学、环境科学等一级学科都有紧密的联系。配位化学与生物化学交叉产生的生物无机化学、超分子化学现已进一步或即将发展成为“生命配位化学”，包括“给体-受体化学”、“锁和钥匙化学”、“靶点化学”、“配位药物化学”等，再与理论化学及计算化学交叉产生“药物设计学”等。配位化学与材料化学交叉产生了“功能配位化学”，特别是光电功能配位化学。高分子配合物是无机-有机杂化和复合材料的黏结剂。配位化学与纳米科学技术交叉产生“纳米配位化学”。配位化学在工业化学中也有着广泛应用，如鞣革、石油化工和精细化工中用的催化剂等。

学科交叉是当代科学发展的大趋势，配位化学处于学科交叉的立交桥的地位，是当代化学极其活跃的研究前沿。

《配位化学——原理与应用》是厦门大学章慧教授为研究生多年讲授配位化学课程的基础上编写而成的教材，内容比较丰富。书中比较全面系统地介绍了配位化学的基础知识、配合物的结构理论和性能、反应动力学与机理以及合成化学。全书共分八章，前四章为配位化学发展简史及基本概念，配合物的立体结构和异构现象，轨道、谱项和群论初步，配合物的化学键理论；第 5 章为配合物的电子光谱和磁学性质，第 6 章为配合物的旋光色散与圆二色光谱，第 7 章为配合物反应的动力学与机理研究，第 8 章为配合物的合成化学。

该书虽然主要取材于国内外无机化学和有关的名著，但编写有一定特色。对基础理论部分写得比较充实，叙述清晰明白，对手性金属配合物的命名、结构、表征（特别是圆二色和旋光色散谱的表征）以及合成与拆分有较细致的介绍，在配合物合成化学方面还首次介绍了金属苯的合成。这些构成了本书的一些主要特色。

本书可供化学系高年级学生、研究生、教师和对配位化学有兴趣的其它人员阅读和参考。

徐光宪

2008 年 3 月于北京大学

前 言

自1981年恩师徐志固先生引我入配位化学之门以来,我始终工作于配位化学及其相关研究和教学领域。自1997年留英归国后,我先后在厦门大学化学系为本科生和研究生讲授配位化学、中级无机化学、配位化学选读,以及与配位化学密切相关的综合化学实验等理论和实验课程。虽然苦于配位化学方面教科书的匮乏,但深知自己功底尚浅,我未敢萌生编写教材的念头。直到2004年4月在长沙参加中国化学会第24届年会时,我遇见了化学工业出版社的编辑和数所高校讲授配位化学课程的同仁们,才发现大家都迫切需要一部合适的教材,以满足当前配位化学的教学需要。在同仁们的鼓励下,编写教材的任务提上了议事日程。但真的要接受大家的嘱托、编写这么一部重要的化学学科基础教材,我依然难以下定决心。当徐志固先生得悉我的顾虑后,他激励我“一辈子要做成一件有益的事情”!在徐志固先生的激励下和化学工业出版社的支持下,我终于开始了长达三年的编写工作。

近年来,我国无机化学家取得了一系列突出的创新成就,无机化学已成为化学学科中发展最快的二级学科之一。配位化学堪称无机化学中最活跃的一个重要分支,这里既有德高望重、功底深厚的老一辈无机化学家的领航引路,又有风华正茂、才华横溢的中青年学者的勇于探索;更让人欣慰的是一批又一批朝气蓬勃、勤奋好学的青年学子正在茁壮成长。在这样的形势下,当我要把这本教材呈献于我的老师、同行和学生们面前时,内心依然诚惶诚恐……。

本教材力求继承国内外配位化学领域已有教材、专著和重要研究论文的精华,试图融入作者本人对配位化学的理解,尝试使教材内容能够深入浅出、通俗易懂、流畅可读,以适用于具备了大学化学基础知识,特别是掌握了结构化学和群论基本原理的化学专业高年级本科生和研究生。本教材若能有助于青年学生对配位化学基本原理和主要内容的了解,也就实现了作者抛砖引玉的初衷,作者内心的惶恐不安将稍稍释然。

本教材主要由章慧编写。第5章中“配合物的磁性”一节由北京大学严纯华教授、白士强博士、房晨婕博士和岳衍峰博士编写,第8章中“金属苯的合成”一节由厦门大学张弘博士、温庭斌教授和夏海平教授编写。全书由章慧负责统稿,福州大学陈耐生教授主审了全稿。

教材的第1、2、4、5和7章为配位化学基本原理,第3章主要涉及结构化学和群论的基础知识,第8章为配合物(也包括金属苯和手性配合物)合成化学。为加深读者对各章节内容的理解,每一章都附有习题、思考题及部分参考答案,其中不少习题选自国内外名著,部分综合练习题为自编。鉴于近年来手性金属配合物在手性技术发展中的重要作用,在相关章节中分别对手性金属配合物的命名、结构、表征(特别是圆二色和旋光色散光谱表征)做出较详细介绍,这也是本教材的特色之一。

在本教材出版之际,作者首先要向参与和协助出版本教材的老师和同事们表示深深的谢意。福州大学陈耐生教授全面指导了本教材的编写工作,谨向陈耐生教授献上最诚挚的谢意;厦门大学王银桂教授对涉及结构化学和群论部分的内容给予了技术把关;山西大学杨频教授对生物无机化学部分的内容提出了有益建议;山西大学王越奎教授仔细审阅了第5章中配合物的电子光谱和第5章中圆二色光谱的内容并提出了宝贵意见;厦门大学化学系方雪明

实验师对本书的部分研究工作以及在书稿的录入方面给予了协助；作者本人研究课题组的历届研究生朱彩飞、陈洪斌、黄永清、邹威、李丽、王宪营、郝洪庆、王芳、陈渊川、宣为民、邹方、黄小青、陈雷奇、丁雷等的出色研究工作构成了本书的部分素材。还要借此机会对曾经培育我学习成长的所有前辈、师长，对与我一道学习、工作和交流过的所有同学、同事、同行，以及为本教材部分内容提供了帮助的厦门大学化学系的学生们一并表示衷心感谢。与此同时，还要感谢厦门大学化学化工学院、化学系领导，以及福建省化学会和本系无机化学专业的同事们对配位化学教育始终如一的支持。总之，谨将此书献给迄今以来培育、帮助、支持、鼓励和关爱我的所有恩师和挚友们。

特别要感谢德高望重的徐光宪院士，感谢他在本书脱稿之际认真读书稿、欣然为本书作序，感谢他对作者本人的关怀和鼓励。

作者及参与写作的同事们在编写中广泛参阅并引用了国内外有关教材、专著和研究论文。在此，特别对上述所有被引用的作者表示最衷心的感谢，正是他们的累累硕果构成了本书丰富的写作素材。

本教材所涉及的研究先后得到国家自然科学基金、教育部高等学校骨干教师资助计划、福建省和厦门市自然科学基金重大和重点项目、英国文化委员会研究奖助金、南京大学配位化学国家重点实验室开放研究基金、厦门大学科技创新工程基金（系列2）等的大力资助，作者及参与写作的同事们愿借本书出版之际对所有的资助机构和部门深表谢意。

还要感谢我的至爱亲人们，正是有了他们的理解、支持，有了他们的关怀和照顾，才使我完成了编写任务。

由于作者本人才疏学浅，本教材难免有疏漏和偏颇之处，在此先表歉意，敬请各位读者不吝赐教。

章 慧

2008年3月于厦门大学

目 录

第 1 章 配位化学发展简史及基本概念	1
1.1 配位化学及其研究内容	1
1.1.1 配位化学和配位化合物的定义	1
1.1.2 配位化学——众多学科的交叉点	2
1.1.3 配位化学的研究内容	5
1.2 近代无机化学的发展与无机化学的复兴	7
1.3 维尔纳配位理论	7
1.3.1 配位化学的早期历史	7
1.3.2 维尔纳配位理论	8
1.3.3 确定六配位配合物的八面体结构——Werner 对立体化学的贡献	10
1.3.4 Jørgensen 对配位化学理论创立的贡献	12
1.4 配合物化学键理论的发展和价键理论	13
1.4.1 配合物化学键理论的发展	13
1.4.2 价键理论	14
1.5 20 世纪以来配位化学的贡献	18
1.6 配位化合物与金属有机化合物的联系和区别	20
1.7 配合物的命名	21
1.7.1 配离子	21
1.7.2 含配阴离子的配合物	21
1.7.3 含配阳离子的配合物	22
1.7.4 中性配合物(无外界)	22
1.7.5 配体的次序	22
1.7.6 复杂配合物	23
1.7.7 简名和俗名	23
1.7.8 配体名称的缩写	23
1.7.9 几何异构体的命名	23
1.7.10 含有桥联基团(或原子)双核配合物的命名	25
1.8 配体的类型与螯合物	25
1.8.1 按中心金属与配体相互作用成键的性质分类	25
1.8.2 根据配位点的数目分类	26
参考文献	27
习题和思考题	28
第 2 章 配合物的立体结构和异构现象	30
2.1 配位数和配合物的立体结构	30
2.1.1 配位数 1 和 2	30
2.1.2 配位数 3	31
2.1.3 配位数 4	32

2.1.4	配位数 5	33
2.1.5	配位数 6	34
2.1.6	配位数 7	34
2.1.7	配位数 8	36
2.1.8	配位数 9	37
2.1.9	配位数 10	38
2.1.10	更高配位数	38
2.2	配合物的异构现象	40
2.2.1	化学结构异构	40
2.2.2	立体异构	41
2.3	配合物几何异构体的鉴别方法	52
2.3.1	偶极矩法	52
2.3.2	X 射线衍射法	52
2.3.3	紫外-可见吸收光谱法	52
2.3.4	化学方法	52
2.3.5	拆分法	53
2.3.6	红外光谱法	53
2.3.7	核磁共振波谱法	55
2.3.8	其它方法	57
	参考文献	57
	习题和思考题	59
第 3 章 轨道、谱项和群论初步		61
3.1	过渡金属原子 (离子) 的电子结构	61
3.1.1	多电子原子的中心力场模型和原子轨道 (函)	61
3.1.2	原子轨道 (函) 和原子轨道 (函) 能	62
3.1.3	波函数 Ψ 、原子轨道 (函) ψ 及有关的能量概念	64
3.2	自由原子 (或离子) 谱项	68
3.2.1	基本概念	68
3.2.2	总角动量	68
3.2.3	组态的能级分裂	71
3.2.4	谱项的能量和拉卡参数	74
3.3	群的表示	76
3.3.1	矩阵初步	76
3.3.2	线性变换	77
3.3.3	变换矩阵、群的表示、特征标	78
3.3.4	将原子轨道作为表示的基	79
3.3.5	相似变换、群元素的类、不可约表示和特征标表	80
3.3.6	一般表示的约化公式	83
3.4	轨道和谱项的变换性质	85
3.4.1	原子轨道的变换性质	85
3.4.2	谱项的变换性质	87
3.5	直积和轨道相互作用的条件	87

3.5.1	直积	87
3.5.2	轨道相互作用的条件	89
3.5.3	两组简并波函数的直接乘积	91
	参考文献	92
	习题和思考题	93
第4章	配合物的化学键理论	95
4.1	晶体场理论	95
4.1.1	晶体场中 d 轨道能级的分裂	95
4.1.2	电子成对能和高、低自旋配合物	100
4.1.3	影响 Δ 值的因素	102
4.1.4	晶体场稳定化能	104
4.1.5	Δ 值的经验公式	105
4.2	修正的晶体场理论——配体场理论	105
4.2.1	静电晶体场理论的缺陷	106
4.2.2	配体场理论	106
4.2.3	d 轨道在配体场中分裂的结构效应	108
4.2.4	配体场分裂的热力学效应	115
4.3	配合物的分子轨道理论简介	119
4.3.1	过渡金属配合物的分子轨道描述	119
4.3.2	过渡金属配合物的分子轨道能级图	122
4.3.3	反馈 π 键的形成	130
4.3.4	以正八面体配合物为例说明 CFT 与 MOT 的区别	130
4.3.5	分子轨道理论和 18 电子规则	131
4.4	角重叠模型原理及其应用	134
4.4.1	AOM 的基本原理	134
4.4.2	d 轨道的能量和 d 电子的排列	141
4.4.3	角重叠模型稳定化能 AOMSE 的计算	146
4.4.4	角重叠模型在预测配合物结构上的应用	148
4.4.5	四方变形八面体和平面正方形配合物中的 d-s 混杂问题	155
4.4.6	AOM 与 CFT、LFT 和 MOT 的比较	156
4.4	节参考文献	158
	参考文献	159
	习题和思考题	160
第5章	配合物的电子光谱和磁学性质	162
5.1	配合物的 d-d 跃迁电子光谱	162
5.1.1	配合物的颜色及其深浅不同的由来	162
5.1.2	配合物电子光谱的一般形式和选律	164
5.1.3	在配合物电子光谱研究中应用群论方法	174
5.1.4	d^1 体系的电子光谱	174
5.1.5	自由离子谱项在配体场中的分裂	175
5.1.6	d-d 跃迁谱带数目	179

5.1.7	配体场谱项的相互作用	181
5.1.8	能级图	182
5.1.9	低对称性配位场光谱项	190
5.1.10	偏振作用分析和二色性	193
5.1.11	群论方法、能级图综合应用解释配合物 d-d 跃迁电子光谱	199
5.2	配合物的荷移光谱	203
5.2.1	荷移跃迁的类型和特点	204
5.2.2	L→M 荷移光谱	207
5.2.3	M→L 荷移光谱	211
5.2.4	[Fe(CN) ₆] ⁿ⁻ 配合物的荷移光谱	214
5.2.5	配位数和立体化学对荷移跃迁的影响	215
5.2.6	对荷移跃迁谱带位置的定量预测和光学电负性	215
5.2.7	混合价光谱简介	219
5.2.8	荷移光谱的应用实例	223
5.3	配合物的磁性	229
5.3.1	磁性基本概念	230
5.3.2	抗磁性	231
5.3.3	顺磁性	232
5.3.4	范弗列克 (van Vleck) 方程和磁化率	236
5.3.5	铁磁性	238
5.3.6	反铁磁性与亚铁磁性	238
5.3.7	自旋倾斜和弱铁磁性	240
5.3.8	与场有关的磁现象: 自旋翻转、场致有序和变磁性	241
5.3.9	零场分裂	242
5.3.10	磁耦合及其理论模型	243
5.3.11	近年来配合物磁性研究的热点	245
5.3.12	磁测量技术	251
5.3 节	参考文献	253
	参考文献	254
	习题和思考题	255
第 6 章	配合物的旋光色散和圆二色光谱	259
6.1	旋光色散和圆二色光谱技术的发展	259
6.2	偏振光的基础知识	260
6.2.1	自然光和偏振光	260
6.2.2	圆偏振光及椭圆偏振光	260
6.3	旋光色散、圆二色性和 Cotton 效应	263
6.3.1	旋光性	263
6.3.2	圆二色性 (CD)	268
6.3.3	ORD 与 CD 的关系及 Cotton 效应	269
6.3.4	旋转强度和各向异性因子	270
6.4	手性配合物绝对构型的测定	271
6.4.1	确定手性有机化合物绝对构型的方法	271

6.4.2	配合物的手性来源以及手性光学方法所研究的电子跃迁类型	272
6.4.3	测定手性配合物绝对构型的两种主要方法	273
6.4.4	基于 d-d 跃迁的 ORD 和 CD 关联法在确定手性配合物绝对构型中的应用	275
6.4.5	激子手性方法 (excitation chirality method) 及其应用	282
6.4.6	正确选择配合物绝对构型的关联方法	294
6.5	CD 光谱的其它应用	297
6.5.1	确定羧基和氨基酸绝对构型的方法——有机酸现场配位 CD 光谱法	297
6.5.2	采用各向异性 g 因子判断手性配合物的电子跃迁类型	298
6.5.3	CD 光谱法用于分析配合物电子跃迁的能级细节	300
6.6	手性配合物的固体 CD 光谱	302
6.6.1	固体 CD 光谱研究简介	302
6.6.2	单晶 CD 光谱测试	303
6.6.3	固体 (粉末) CD 光谱测试	304
6.6.4	手性配合物的固体 CD 光谱研究	305
	参考文献	306
	习题和思考题	310
第 7 章	配合物反应的动力学与机理研究	312
7.1	基本原理	312
7.1.1	反应机理和研究目的	312
7.1.2	配合物的反应类型	314
7.1.3	前线轨道对称性规则	317
7.1.4	活性 (labile) 配合物和惰性 (inert) 配合物	321
7.1.5	活性、惰性与稳定、不稳定	321
7.1.6	动力学研究方法	322
7.2	配体取代反应	324
7.2.1	八面体配合物的取代反应	324
7.2.2	配体场理论在取代反应机理研究中的应用	328
7.2.3	水合离子的水交换和由水合离子生成配合物	333
7.2.4	水解反应	337
7.2.5	四面体配合物的取代反应	343
7.2.6	平面正方形配合物的取代反应	344
7.3	电子转移反应	353
7.3.1	电子转移反应的基本知识	353
7.3.2	外界电子转移反应	357
7.3.3	内界电子转移反应	363
7.3.4	配合物的立体选择性电子转移反应	374
	参考文献	380
	习题和思考题	382
第 8 章	配合物的合成化学	384
8.1	配合物的合成	384
8.1.1	利用取代反应制备配合物	384

8.1.2 氧化还原反应	392
8.1.3 几何异构体的定向合成	396
8.1.4 配位模板效应和大环配体的合成	398
8.1.5 手性配合物合成方法简介	399
8.1 节参考文献	406
8.2 金属苯的合成	409
8.2.1 金属苯简介	409
8.2.2 金属苯合成方法	410
8.2.3 金属苯研究的未来展望	417
8.2 节参考文献	417
习题和思考题	420
综合习题和思考题	421
附录	424
附录 1 点群的特征标表	424
附录 2 点群的对称性相关表	433
附录 3 由 d^n 组态产生的谱项的分裂	438
附录 4 Tanabe 和 Sugano 能级图	439
部分习题和思考题参考答案	441
主要参考文献	451

第1章 配位化学发展简史及基本概念

1.1 配位化学及其研究内容

1.1.1 配位化学和配位化合物的定义

1.1.1.1 配位化学的定义

配位化学是无机化学的重要分支之一。经典的配位化学仅限于金属原子或离子（中心金属）与其它分子或离子（配位体）相互作用的化学^[1]，它所研究的对象是配位化合物（coordination compounds, complex compounds or complexes），简称为配合物或络合物。

参照：①现代化学的定义^[2]“化学是研究物理原子、分子、生物大分子和超分子及其凝聚态的组成、结构、性质、化学反应及其规律和应用的科学”；②当前配位化学发展的趋势；③广义配合物的概念。可对现代配位化学作出如下定义。

现代配位化学是研究金属原子或离子（中心金属）同其它分子或离子（配位体）形成的配合物（包括分子、生物大分子和超分子）及其凝聚态的组成、结构、性质、化学反应及其规律和应用的化学。

其中，配合物的（组成）定义为：金属原子或离子（中心金属）与其它分子或离子（配位体）形成的化合物（包括分子、生物大分子和超分子）。

关于配位化学和配合物的定义还可以参考其它无机化学或配位化学教科书，并作出比较。

1.1.1.2 关于配合物的内界

《无机化学》教科书对配合物内界的一般定义^[3]：“中心离子与配位体构成了配合物的内配位层（或称内界），通常把它们放在方括弧内。内界中配位体的总数（单基的）叫配位数。”徐光宪将配合物的内界定义为络合单元^[4]——“凡是由含有孤对电子或 π 键组成的分子或离子（称为配体）与具有空的价电子轨道的原子或离子（统称中心原子）按一定的组成和空间构型结合成的结构单元。”由以上两个定义来理解，配合物的内界（或络合单元）有双重意义，缺一不可：①配合物内界由中心离子及与之成键的配体两部分组成；②考察配合物的内界，不但要考虑中心金属与配体的组成和成键方式，还要考虑整个络合单元的空间构型。

当我们讨论一系列相关配合物的性质特别是其光谱性质时，对于其内界相似性的比较研究是很重要的^[5]。按照配位化学的结构理论，可以将“相似的内界”理解为：不同络合单元的中心金属及其所带电荷数是相同的，而且中心金属具有相同的配位数，其周围有着相似的配位环境（配位原子相同、空间构型基本相同）。虽然更严格地从群论的观点来看，它们的对称性可能是不同的。

例如，可以认为 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ (O_h)、 $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ (D_3)、 $[\text{Co}(\text{phen})_3]^{3+}$ (D_3)、 $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{3+}$ (D_3) 的内界是相似的，因为可以视其为准八面体构型的 $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{N})_6]^{3+}$ ；同理， $[\text{Co}(\text{edta})]^-$ ($1 \text{ edta}^{4-} = \text{乙二胺四乙酸根}$)、 $[\text{Co}(\text{cdta})]^-$ ($\text{cdta}^{4-} = \text{环己二胺四乙酸根}$)、 $[\text{Co}(\text{pdta})]^-$ ($\text{pdta}^{4-} = \text{丙二胺四乙酸根}$)、 $u\text{-fac-}[\text{Co}(\text{ida})_2]^-$ ($2 \text{ ida}^{2-} = \text{亚氨基二乙}$

酸根)、 C_1 -*cis*-(N)-[Co(gly)₂(ox)]⁻ (3 gly⁻ = 甘氨酸根)、[Co(ox)₂(en)]⁻ (4a ox²⁻ = 草酸根)、[Co(mal)₂(en)]⁻ (4b mal²⁻ = 丙二酸根) 等配合物的内界也是相似的, 因为它们都可以被看作两个配位 N 原子处于顺位的准八面体构型 *cis*-(N)-[Co^{III}N₂O₄]⁻ (图 1-1), 但不能认为具有八面体构型的 [Co^{II}(NH₃)₆]Cl₂ 和 [Co^{III}(NH₃)₆]Cl₃ 的内界是相似的, 因为它们中心金属和配体虽然相同, 中心金属却具有不同的氧化态; 更不能将 [Co(NH₃)₆]Cl₂ 与 [CoCl(NH₃)₅]Cl₂ 看作有相似的内界, 因为它们中心金属的氧化态和配位原子都不尽相同。*cis*-[CoCl₂(NH₃)₄]⁺ (蓝紫色) 和 *trans*-[CoCl₂(NH₃)₄]⁺ (绿色) 一类的配合物, 其内界似乎是相同的, 但却有不同的几何构型, 在此不作为具有相似内界的配合物来讨论。

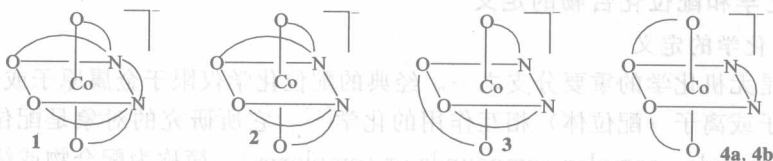


图 1-1 Δ -*cis*-(N)-[Co^{III}N₂O₄]⁻ 系列配合物的绝对构型

1.1.2 配位化学——众多学科的交叉点

在配位化学家看来, 配位化学有趣而且有用。有趣之处在于配合物花样繁多的成键形式、立体结构以及迄今仍层出不穷的各种新发现。已知的有机化合物已达上千万之多 (截至 2004 年 6 月 18 日, 美国化学文摘 CA 登录的化合物已有 6669 万个, 目前正以每天 2 万个新化合物的速度增加着, 其中大部分是有机化合物^[6]), 再与占大半个周期表的金属组合起来, 配合物 (包括金属有机化合物) 的数量将可能多至无限。特别是由于过渡金属和镧系、锕系元素具有主族元素所不具备的价层 d 和 f 轨道、丰富的电子能级、多变的价态和宽泛的配位数, 它们所形成配合物的多样性就更为丰富。因此配位化学堪称无机化学和有机化学的完美结合。

配位化学在其它相关领域的应用是不胜枚举的。以下将简要介绍配位化学在分析化学、电化学和不对称催化等不同领域中应用的几个实例。

(1) 配合物探针在生物大分子研究中的应用^[7]

配合物探针^① (主体) 往往与生物大分子 (客体) 以非共价键键合, 主要是通过分子间的弱相互作用力如范德华力、氢键、静电作用 (偶极作用)、 π - π 堆积作用、空间排斥作用以及亲疏水作用进行主客体之间的识别, 然后通过光谱测定或其它手段加以表征。形状选择是弱相互作用的基础, 因此这种识别作用要求主客体结合部位高度匹配, 这也是手性催化、特异识别和切割 DNA 的基本要求。

手性金属配合物与 DNA 分子嵌合作用的识别专一性、光谱特性使得金属配合物发展成为探测 DNA 结构的有效探针。例如 Barton 等研究了对 DNA 具有高度立体选择性和独特光谱性质的八面体配合物 [Ru(dip)₃]²⁺ (dip=4,7-二苯基邻菲咯啉)。它有两种对映异构体, 分别为 Δ 和 Λ 构型 (参阅图 2-26)。这一对对映异构体与 DNA 的结合程度可以从金属→配体电荷转移 (MLCT) 光谱的减色效应或发光增强进行检测。右旋 B-DNA 只能与 Δ -[Ru(dip)₃]²⁺ 结合, 而左旋的 Z-DNA 由于其主沟宽而浅, 对两种对映异构体的选择性均较低。显然, [Ru(dip)₃]²⁺ 的光学异构体对于核酸类型的鉴别是很有用的。

① 配合物探针指具有独特光学或磁学等特性的金属配合物, 可以通过它们与其它分子相互作用的行为来探索后者的结构、功能或反应机理等。

(2) 化学修饰电极与过渡金属配合物

图 1-2 所示为电化学中通过电极反应来研究配合物的配体取代反应过程^[8]。在未处理的石墨电极表面有许多含氧功能团，通过等离子体侵蚀^①，就可以把这些功能团去掉。电极表面的这些功能团一旦被去掉，表面“裸露”的相应碳原子是非常活泼的。如果让电极重新暴露在空气或氩气中，那么电极就恢复原来的状况。如果把电极暴露在与它起作用的分子（如胺）中，那么活性位点就与胺起反应，从而形成许多含氨基的结构，随后再与钌(III)配合物 $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})(\text{Hedta})]$ 中五齿配体 Hedta^{3-} 上未配位的一个羧基反应，氨基就与之形成酰胺键，从而完成了接着过程。

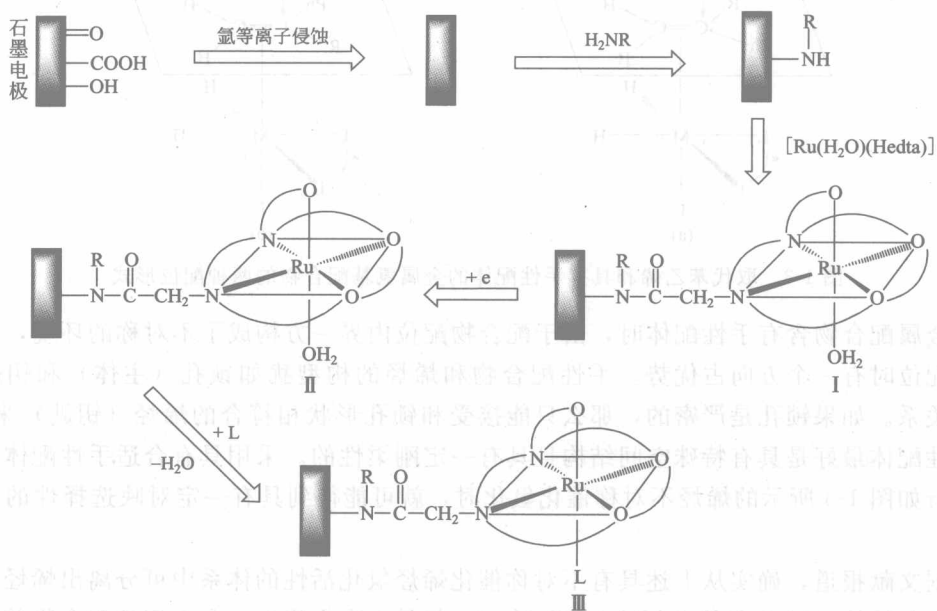


图 1-2 Ru-edta 电极的接着过程

之所以要把钌配合物接着在电极上，就是打算利用它有一个被 H_2O 占据了的位置。现在的问题是，当配离子已被接着在电极上后，这个水分子是否能被其它基团 L 所取代。在许多研究催化剂的过程中，往往把配合物的取代作为开始的步骤，这就要求被取代的配合物具有潜在的空配位点或含有易被取代的配体。所以在将钌催化剂接着到电极上的过程中，如果 L 不易被取代，那么这种修饰就毫无意义。从电化学角度来看，在钌配合物接着之后，不仅要有电化学活性，而且水的位置要能够被另一个基团 L 所取代，从而使 L 接着在电极上。检查 L 是否已取代水是电化学的一项重要技术。对钌配合物进行氧化还原时，其电极电势将随着其配位界中键合的配位水还是其它配体而不同，这样就可以根据伏安曲线峰电势的不同，来鉴定第六个位置上的配体究竟是否被取代。

(3) 手性金属配合物催化剂

在手性环境中将非手性原料转化为单一构型手性产物的不对称合成是一种很重要的手性合成方法。而不对称催化是目前最受青睐的一种不对称合成的绿色化学合成方法，也是配位催化非常重要的应用之一。

① “等离子体侵蚀”的做法是：把石墨电极放在低压的氩气中，然后通过辐射，辐射的频率应能使氩产生离子，氩离子非常活泼，它撞到电极表面时会把许多功能团去掉。

例如, 考虑以取代的苯乙烯 $\text{PhRC}=\text{CH}_2$ (底物) 与过渡金属二氢基配合物发生 π -配位, 并且此取代的苯乙烯插入 $\text{M}-\text{H}$ 键的反应情况^[9]。该苯乙烯衍生物本身是非手性的 (但应是潜手性的 prochiral^①), 当与金属配位后, 就有可能采取如图 1-3(a) 所示的, 苯基位于平面之前, 或苯基伸向后方 [图 1-3(b)] 的两种配位形式 (这里考虑的是遵守 Markovnikov 规则的加成)。在此情况下, 由取代的苯乙烯向配合物配位, 与苯基相连的碳原子构型有可能是 *R* 型, 也可能是 *S* 型, 究竟以哪一种方式优先配位, 取决于金属配合物一方的不对称环境。

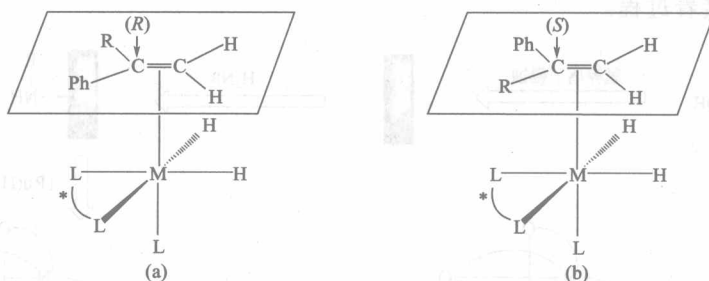


图 1-3 取代苯乙烯和具有手性配体的金属氢基配合物的两种配位形式

在金属配合物含有手性配体时, 由于配合物配位内界一方构成了不对称的环境, 当潜手性烯烃配位时有一个方向占优势。手性配合物和烯烃的构型犹如锁孔 (主体) 和钥匙 (客体) 的关系。如果锁孔是严密的, 那么只能接受和锁孔形状相符合的烯烃 (钥匙) 来配位, 所以手性配体最好是具有特殊空间结构且具有一定刚柔性的。采用具有合适手性配体的配合物来进行如图 1-3 所示的烯烃不对称催化氢化时, 就可能得到具有一定对映选择性的手性氢化产物。

根据文献报道, 确实从上述具有不对称催化烯烃氢化活性的体系中可分离出烯烃配位的配合物, 其结构已经 X 射线分析或 NMR 确定, 但是也有人指出, 分离到的配合物并不是真正的不对称氢化催化剂, 实际上起着催化不对称氢化反应作用的可能是无法观测到的极微量物种, 它们的活性非常高。这说明催化体系的活性越高, 真实的催化反应机理越难确定。

当代配位化学正沿着广度、深度和应用三个方向发展^[1]。在深度上表现在有众多与配位化学有关的学者获得诺贝尔化学奖 (参见 1.4)。在广度上表现在配位化学始终成为导向无机化学的通道, 处于无机化学研究的主流。配合物以其花样繁多的价键形式和空间结构在化学键发展理论中, 及其与物理化学、有机化学、生物化学、固体化学、材料化学和环境科学的相互渗透中, 使得配位化学成为众多学科的交叉点。正如戴安邦所指出: “配位化学已经不是无机化学的专章或分题, 而是无机化学登堂入室的通道”。徐光宪则认为^②: “到了 21 世纪, 配位化学已经远远超过无机化学的范围, 正在形成一个新的二级化学学科, 并且处在现代化学的中心地位。……如果把 21 世纪的化学比作一个人, 那么物理化学、理论化学和计算化学是脑袋, 分析化学是耳目, 配位化学是心腹, 无机化学是左手, 有机化学和高分子化学是右手, 材料科学 (包括光电磁功能材料结构材料催化剂及能转化材料等) 是左腿, 生命科学是右腿。通过这两条腿使化学学科坚实地站

① 潜手性指那些本身是非手性的, 但经过一次不对称合成即可以转变为手性的化合物。

② 徐光宪: 21 世纪的配位化学是处于现代化学中心地位的二级学科。北京大学学报 (自然科学版), 2002, 38 (2): 149-152.

在国家目标的地坪上。”在应用方面，结合生产实践，配合物的传统应用继续得到发展，例如均相催化，在元素分离分析中的应用等；随着高新技术的日益发展，具有特殊物理、化学和化学生物学功能的配合物得到蓬勃发展，特别是结合到材料科学和生命科学，配合物在信息材料、光电技术、激光能源、磁性等光电磁功能材料和化学生物学技术等领域中的应用近年来受到广泛重视。

1.1.3 配位化学的研究内容

当前配位化学的研究内容十分丰富，例如在无机化学前沿研究领域如超分子组装、光电功能配合物、固体材料化学（包括纳米化学）和生物无机化学等，都与配位化学的基础研究息息相关。特别值得一提的是，Lehn等在超分子化学领域开创的先驱性工作使得配位化学家的视野和配位化学的研究范围更为扩展，从而为配位化学的深入研究开拓了一个富有活力的广阔前景。关于配位化学主要研究内容和领域的较全面概述可参考相关专著^[1,10,11]，以下仅择要作出介绍^[11]。

1.1.3.1 新型配合物的合成和合成方法研究

新型配合物的合成和合成方法研究是进行配位化学研究的重要前提和基础研究课题之一。目前的研究重点在于合成一系列具有特殊光、电、热、磁等功能性配合物，具有高选择性和高活性的金属有机催化剂，以及具有生物活性特性的模拟配合物。除此之外，手性配合物的设计合成与拆分，在金属有机化合物和具有生理活性物质的合成过程中应用不对称催化反应已日益受到配位化学家的重视。不对称催化合成是现今的一个研究热点，理论预示和不对称催化剂反应过程的研究十分重要，从某种意义上讲，它可以和酶参与立体专一的反应相媲美。

虽然人们对配合物的合成积累了不少经验，但尚未形成较系统的方法。在新型配合物的合成研究中必须经常使用独特的技术和合成条件，例如厌氧、无水、高压、低温等。实际上，现代无机化学合成实验室与有机化学实验室已无太大区别，无水、无氧的金属有机合成 Schlenk 操作系统已成为现代无机化学实验室必备的合成装置之一，人们早已不再固守传统的“纯”无机合成方法。

值得注意的是，当前无机化学家用一些新颖的合成方法合成经典化合物，如室温固相合成、水热合成、有机溶剂热合成等，取得了令人瞩目的成果。例如低热固相反应具有无溶剂、反应条件温和、转化率高、反应操作简便和步骤少等优点，符合清洁化生产工艺的要求，可以合成用其它方法不能得到的特殊化合物——固配化合物、弱配化合物、插入化合物、中间态化合物、混配配合物等。

1.1.3.2 配位化合物在溶液中的平衡和反应性能研究

配合物在溶液中的稳定性是指它在溶液中离解为溶剂化金属离子和配体后达到平衡时的分布情况，通常以稳定常数 K 来表征。目前的趋势是将混合配体多核配合物的研究从水溶液推广到非水溶液，而且有关原子簇化合物在溶液中的平衡问题还有待开发。

此外，光化学中利用太阳能光解水制氢、 N_2 的还原、具有空间选择性的光化学反应都是目前活跃的课题。

配合物化学反应动力学所研究的反应速率和机理具有重要的实际和理论意义。例如，对配合物间电子转移过程的研究。尽管目前使用了各种现代手段，但真正弄清楚的配合物电子转移，特别是生物体内的电子转移反应机理还为数不多，有待进一步探讨。

1.1.3.3 功能性配合物材料的开发

① 配合物固体作为新型的特殊功能材料的应用。最引人注目的室温超导材料已成为国