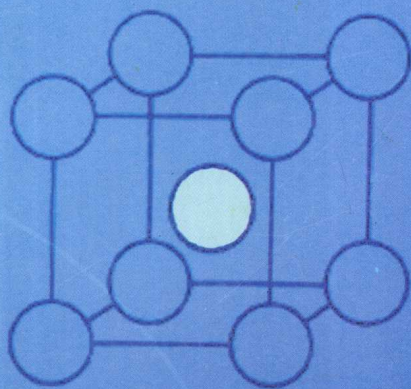


简明配位化学

主编 卓立宏 郭应臣



河南大学出版社
HENAN UNIVERSITY PRESS

简明配位化学

卓立宏 郭应臣 主编

0641.4
8

河南大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

简明配位化学/卓立宏,郭应臣主编. —开封:河南大学出版社,2005.1
ISBN 7-81091-283-6

I. 简… II. ①卓…②郭… III. 络合物化学 IV. 0641.4

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2004)第 118928 号

书 名 简明配位化学
主 编 卓立宏 郭应臣

责任编辑 余建国
责任校对 余建国
责任印制 苗 卉
封面设计 王四朋

出 版 河南大学出版社
地址:河南省开封市明伦街 85 号 邮编:475001
电话:0378—2864669(行管部) 0378—2825001(营销部)
网址:www.hupress.com E-mail:bangong@hupress.com

经 销 河南省新华书店

排 版 河南大学出版社印务公司

印 刷 开封日报印刷厂

版 次 2005 年 1 月第 1 版 印 次 2005 年 1 月第 1 次印刷

开 本 787mm×1092mm 1/16 印 张 17.75

字 数 460 千字 印 数 1~1500 册

ISBN 7-81091-283-6/O · 140

定 价:28.00 元

(本书如有印装质量问题请与河南大学出版社营销部联系调换)

前言

配合物化学(chemistry of coordination compounds)又称配位化学(coordination chemistry),是在无机化学基础上发展起来的一门学科。它所研究的主要对象为配位化合物(coordination compounds,简称配合物)。20世纪40年代,配位化学形成为一门独立的分支学科。但人类最早利用的配位化合物是普鲁士蓝 $\text{KFeFe}(\text{CN})_6$ 或 $\text{KCN} \cdot \text{Fe}(\text{CN})_2 \cdot \text{Fe}(\text{CN})_3$, 现研究认为化学式为 $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ 。它是1704年由一个德国柏林的颜料制造家狄斯巴赫(Diesbach)为寻找蓝色颜料,将兽皮、兽血同碳酸钠在铁锅中强烈煮沸而得到的。不过通常提及对配合物开始研究是以1798年塔斯特(Tassart B M)发现六氨合钴(Ⅲ)氯化物 $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ 为标志。配位化学的创立是以苏黎士大学化学教授维尔纳(Werner A)1893年在德国《无机化学学报》上发表的“对无机化合物结构的贡献”一篇著名论文为标志。1893年,年仅26岁的维尔纳提出配位学说,成为配位化学的奠基人。维尔纳因此而获得1913年诺贝尔化学奖。

随着科学技术的进步,当代的配位化学沿着广度、深度和应用三个方向发展。在深度上表现在有众多与配位化学有关的学者获得了诺贝尔奖。例如,美国科学家李普斯康(Lipscomb W N)提出多中心键理论而荣获1976年的诺贝尔化学奖。1981年诺贝尔奖获得者 Hoffmann 提出的“等瓣相似理论”(isolobal analogy theory),在沟通无机化学和有机化学两个领域方面取得重大突破。Taube(1983)研究配合物和固氮反应机理, Gram、Lehn 和 Pedersen(1987)在超分子化学(supramolecular chemistry)的贡献等。在这些开创性成就的基础上,配位化学在其合成、结构、性质和理论的研究方面取得了一系列进展。在广度上,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。周期表中几乎有2/3的元素可以作为中心体。化合物数目大约有850万种,其中70%为配合物,而且随着新的配体的合成,其数目将与日俱增。据统计,近年来国内外发表的无机化学论文中的70%为配合物的研究论文。配合物以其丰富多彩的价键形式和空间结构在化学键理论发展及相关学科的渗透中,呈现出富有活力的广阔前景。在应用方面,配合物的传统应用继续得到发展,例如,近年来金属簇合物作为均相催化剂,在稀土有机化合物催化烯烃聚合研究方面取得了可喜的进展。其难能之处在于稀土有机化合物催化乙烯聚合的特点是不需要助催化剂,只要选择合适的化合物就可高活性地催化乙烯聚合。在25℃,100kPa压力下,以 $[\text{Cp}_2\text{LaH}]_2$ (Cp :五甲基环戊二烯)为催化剂,乙烯转换数可高达 $1.8 \times 10^3 \text{h}^{-1}$ 。另外,螯合物稳定性差异在湿法冶金和元素分析、分离中的应用得到继续开发。

随着高新技术的日益发展,具有特殊物理、化学和生物功能的功能配合物研究得到蓬勃发展。特别是在信息材料、光电技术、生物技术等分子光电功能材料应用方面近年来受到广泛重视。例如,双大穴醚与 Eu^{3+} 通过配合形成的配合物,在紫外光照射下能够实现光转换过程,因此,双大穴醚和 Eu^{3+} 的配合物可作为光转换分子器件的模型。新型配合物的设计、合成及应用,带动和催生了与配位化学相关的理论配位化学、生物无机化学、原子簇配位化学、配位催化、超分子化学等分支学科。配位化学已经成为一门充满活力的新型交叉学科。

本书尽量回避过深的抽象理论问题,但注重结构与性能关系的描述;力求基础知识简明、系统,尽力反映配位化学的前沿性、新颖性和发展趋势;介绍了分子氮、分子氢、生命体系中的配合物、多酸配合物,超分子等新型配合物;注重性能与应用的关系及学科交叉,突出应用性,系统地介绍了配合物在分析、分离、冶金、材料、生命等新领域里的应用。本书可作为高等学

校化学和应用化学本科专业高年级学生和研究生教学用书,也适合其他化学工作者参考。

本书是编者在讲授配位化学课程和从事配位化合物的研究的基础上编写而成。全书由卓立宏教授拟定编写大纲。卓立宏教授编写第一、二、七、八、九、十章,郭应臣教授编写第十一、十二章,乔占平副教授编写第三、五章,党元林硕士编写第六章,陈欣编写第四章、附录 I、II。李璞同志担任部分绘图工作。全书由卓立宏、郭应臣统一整理、修改和定稿。

编者主持的河南省自然科学基金项目(编号:0311021900)、河南省教育厅自然科学研究项目(编号:20021500008)的研究充实了该书的内容。

本书为南阳师范学院 A 级重点学科建设项目之一,并获得了南阳师范学院教材建设项目立项。编写过程中,学习和引用了国内外一些参考文献,从中得到启发和受益。在此我们一并表示感谢。

由于编者的学识水平有限,书中难免有错误之处,敬请读者批评指出。

编 者

2004 年 6 月

目 录

第一章 配合物的基本概念	(1)
第一节 配合物的定义和组成	(1)
第二节 配合物的化学式和命名	(5)
第三节 配合物的立体化学	(8)
习 题	(11)
第二章 配合物的化学键理论	(14)
第一节 价键理论	(14)
第二节 晶体场理论	(17)
第三节 分子轨道理论	(36)
习 题	(43)
第三章 配合物的电子光谱及磁性	(45)
第一节 概述	(45)
第二节 配体内的电子光谱	(46)
第三节 配位场光谱	(47)
第四节 选律	(55)
第五节 第一系列过渡金属配合物的电子光谱	(57)
第六节 电荷迁移光谱	(61)
第七节 配合物的磁学性质	(63)
习 题	(72)
第四章 配合物的合成	(74)
第一节 利用取代反应合成配合物	(74)
第二节 利用热分解反应合成配合物	(76)
第三节 利用氧化还原反应合成配合物	(76)
第四节 固相反应法	(78)
第五节 模板合成法	(79)
第六节 顺反异构体的合成和光学异构体的分离	(83)
习 题	(85)
第五章 配合物的反应动力学	(86)
第一节 活性和惰性配合物	(86)
第二节 配合物取代反应	(87)
第三节 八面体配合物的取代反应	(89)
第四节 平面正方形配合物的取代反应	(95)
第五节 电子转移反应机理	(102)
习 题	(103)
第六章 配合物的稳定性	(105)
第一节 配离子在溶液中的稳定性规律	(105)

第二节 单核配离子稳定常数的测定	(122)
习 题	(135)
第七章 π 酸配体配合物	(137)
第一节 羰基配合物	(137)
第二节 分子氮配合物	(146)
第三节 亚硝酰配合物	(148)
第四节 氰基配合物	(150)
习 题	(152)
第八章 π 配合物	(153)
第一节 金属-烯烃、炔烃配合物	(153)
第二节 夹心配合物	(155)
习 题	(163)
第九章 特殊类型配合物	(165)
第一节 大环配合物	(165)
第二节 分子氢配合物	(171)
第三节 多酸配合物	(172)
习 题	(178)
第十章 超分子化学	(179)
第一节 超分子化学的基本概念	(179)
第二节 生命现象中的超分子化学	(181)
第三节 冠醚为受体的分子识别与组装	(186)
第四节 环糊精为受体的分子识别与组装	(192)
第五节 分子器件	(195)
习 题	(201)
第十一章 功能配合物	(202)
第一节 配位催化剂	(202)
第二节 医用配合物	(210)
第三节 导电配合物	(217)
第四节 光致和电致发光配合物	(220)
第五节 磁性配合物	(225)
习 题	(229)
第十二章 配合物的应用	(230)
第一节 配合物在分析化学中的应用	(230)
第二节 配合物在元素分离、富集和提纯中的应用	(238)
第三节 配合物在工业中的应用	(246)
第四节 配位化学应用前景	(261)
习 题	(263)
附录	(264)

附录 I -1 一些氨羧配位剂与金属离子的稳定常数 $\lg K(\text{ML})$	(264)
附录 I -2 某些金属离子配合物的稳定常数(298K)	(265)
附录 II	(269)
参考文献	(273)

第一章 配合物的基本概念

第一节 配合物的定义和组成

1.1 配合物(coordination compound)的定义

根据国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)1970年公布的《无机化学命名法》、中国化学会1980年《无机化学命名原则》定义,配位化合物(简称配合物)是由可以给出孤对电子或多个不定域电子的一定数目的离子或分子(称为配体)和具有接受孤对电子或多个不定域电子的空位的原子或离子(统称中心原子)按一定组成和空间构型所形成的化合物。

这种由一定数目的配体结合在中心原子周围所形成的配位个体可以是中性分子,也可以是带电的离子。中性配位个体就是配合物,带电荷的配位个体称配离子。带正电荷的配离子称配阳离子,带负电荷的配离子称配阴离子,含有配离子的化合物统称配合物。例如,配离子 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 、 $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$,配盐 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ 、 $\text{K}[\text{PtCl}_3(\text{NH}_3)]$,配酸 $[\text{H}_2\text{PtCl}_6]$ 、 $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$,配碱 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$,不带电荷的中性分子 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$ 等都称为配合物。

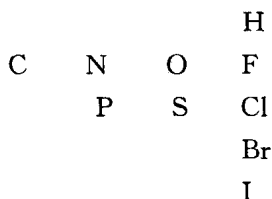
1.2 配合物的组成

一个配合物分子都含有中心原子(或中心离子)和一定数目的配位体。这些配位体和中心原子构成配合物的内界,也称内配位层,是配合物的特征部分。在配合物的化学式中,用方括号 $[\]$ 把内界括起来。

1. 配位体(简称配体)

配体是含有孤电子对的分子或离子,如 NH_3 、 H_2O 、 CN^- 、 X^- ($\text{X}^- = \text{Cl}^-$ 、 Br^- 、 I^-)等。配体中具有孤电子对的原子,在形成配合物时以配位键和中心原子直接相连,称为配位原子。

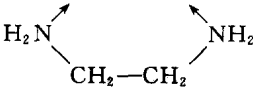
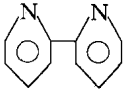
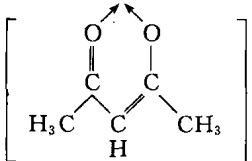
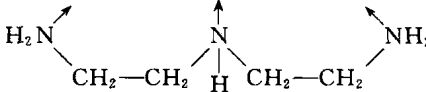
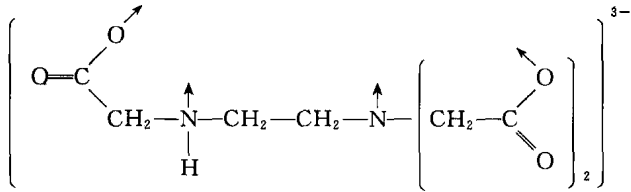
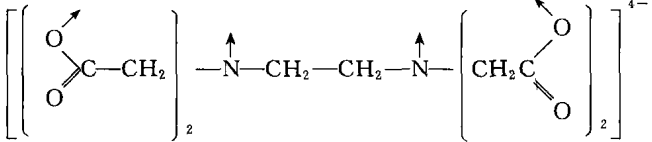
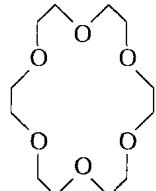
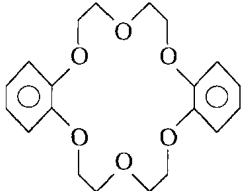
配位原子主要是周期表中Ⅳ、Ⅴ、Ⅵ、Ⅶ主族的元素。氢负离子 H^- 和能提供 π 键电子的有机分子或离子也常作为配体,如:

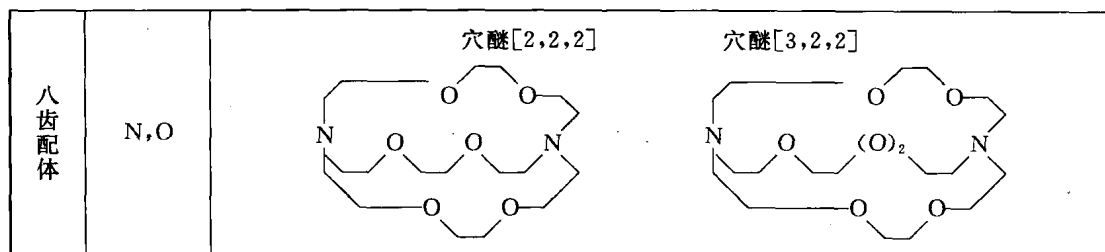


配体可能配位的原子的数目,用单齿、二齿、三齿等表示,只含有一个配位原子的配体叫单齿(或单基)配体,如 NH_3 、 H_2O 、 X^- 等。一个多齿配体通过两个或两个以上的配位原子与中心原子相连接,例如乙二胺为双齿配体, $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ 。

配合物之所以种类繁多,主要是由于配体品种繁多。常用的配体见表1-1。

表 1-1 常用的配位体

类型	配位原子	实 例
单齿配体	C	$\text{CO}, \text{C}_2\text{H}_4, \text{CNR}(\text{R 代表烃基}), \text{CN}^-$
	N	$\text{NH}_3, \text{NO}, \text{NR}_3, \text{RNH}_2, \text{C}_5\text{H}_5\text{N}, \text{NCS}^-, \text{NO}_2^-$
	O	$\text{ROH}, \text{R}_3\text{PO}, \text{R}_2\text{O}, \text{H}_2\text{O}, \text{R}_2\text{SO}, \text{OH}^-, \text{RCOO}^-, \text{C}_2\text{O}_4^{2-}, \text{ONO}^-, \text{SO}_4^{2-}, \text{CO}_3^{2-}$
	P	$\text{PH}_3, \text{PR}_3, \text{PX}_3^+, \text{PR}_2^-$
	S	$\text{R}_2\text{S}, \text{RSH}, \text{SCN}^-$
	X	$\text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$
双齿配体	N	乙二胺(en)  联吡啶(bipy) 
	O	乙酰丙酮离子(acac-) 
三齿配体	N	二乙基三胺(dien) 
五齿配体	N,O	乙二胺三乙酸根离子 
六齿配体	N,O	乙二胺四乙酸根离子 
	O	18-冠-6(18C6)  二苯并-18-冠-6 (DB18C6) 



* 有时也可作为双齿配体

** X 代表卤素

以冠醚为配体的冠醚配合物是一类大环配合物,冠醚化合物对碱金属离子,碱土金属离子,过渡金属以及镧系和部分铜系能形成稳定的相应配合物,见第九章。

Schiff 碱是一类非常重要的配体。Schiff 首次报道了伯胺与羰基化合物发生的缩合反应,生成具有甲亚胺基的产物 $R^1-C(=NR^3)-R^2$ (R^1, R^2, R^3 分别为烷基、H、环己基、芳香基或杂

环),后人称之为 Schiff 碱。从结构上分析, R^1, R^2 及 R^3 均可被各种基团所取代。改变连接的取代基,变化给予体原子本性及其位置,便可开拓出许多从链状到环状,从单齿到多齿,性能各异,结构多变的 Schiff 碱配体。它们可以与周期表中大部分金属离子形成稳定性不同的配合物,若基团中含有 N、S 等给予体原子,有利于形成异核配合物的配体。所以 Schiff 碱及其配合物长期受到重视,不断推陈出新。

2. 中心原子

中心原子也就是配合物的形成体,一般是金属离子,特别是过渡金属的离子。但也有中性原子做配合物形成体的。如 $Fe(CO)_5, Ni(CO)_4$ 中的 Fe 和 Ni 都是中性原子。经常作为中心原子的元素在周期表中的分布见表 1-2。

表 1-2 作为中心原子的元素在周期表中的分布

H																	He			
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne			
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar			
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr			
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe			
Cs	Ba	La系	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn			
Fr	Ra	Ac系																		

稳定的一般配合物区

稳定的螯合物区

仅能形成少数螯合物区

3. 配位数

直接同中心原子(或离子)配位的配位原子的数目,称为该中心原子的配位数。例如,在 $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ 和 $Co[(NH_3)_5H_2O]Cl_3$ 中,同中心离子 Co^{3+} 直接配位的配位原子,前者是 6 个氨分子中的氮原子,后者为 5 个氨分子的氮原子和 1 个水分子中的氧原子,所以配位数均为 6。

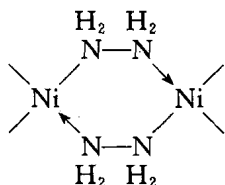
在确定中心原子的配位数时,一般是先确定配合物的中心原子和配体,再找出配位原子的数目。如果配体是单齿配体,那么配体的数目就是该中心原子的配位数。如果配体是多齿配体,那么配体的数目就不等于中心原子的配位数。例如, $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$ 中 Co^{3+} 的配位数不是 3 而是 6。

中心原子的配位数一般是 2, 4, 6 等。配位数的大小取决于中心原子和配体的电荷、体积、电子构型,以及配合物形成时的温度,反应物的浓度等。一般来说,相同电荷的中心原子的半径越大,配位数就越大。例如, Al^{3+} 和 F^- 可以形成配位数为 6 的 $[\text{AlF}_6]^{3-}$ 离子,而半径较小的 B^{3+} 只能形成配位数为 4 的 $[\text{BF}_4]^-$ 离子。对于同一中心原子来说,配位数随着配体半径的增加而减少。例如, Al^{3+} 和 Cl^- 只能形成配位数为 4 的 $[\text{AlCl}_4]^-$ 离子。中心离子的电荷增加和配体的电荷减小,有利于形成配位数较大的配合物。例如, Pt^{4+} 的配位数为 6, $[\text{PtCl}_6]^{2-}$; Pt^{2+} 的配位数为 4, $[\text{PtCl}_4]^{2+}$ 。

1.3 配合物的分类

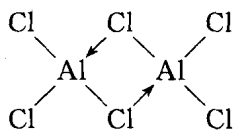
目前配合物尚无统一的分类方法。

通常可根据中心原子的数目将配合物分为单核、双核、三核等。只含有一个中心原子的配合物叫单核配合物,例如 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ 只含有一个 Co^{3+} 。有些双齿配体的配位原子相邻近,它的配位原子可各与一个中心原子连接,形成含有两个中心原子的双核配合物。例如,配体联氨形成的配合物:

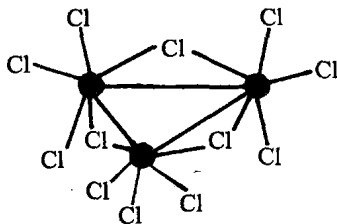


符合一定条件的、含有两个或两个以上配位原子的配体(多齿配体),可以和同一中心离子相配合形成具有环状结构的配合物,称为螯合物或内配合物。

配体虽然只有一个配位原子,但有一对以上孤对电子,例如, OH^- 、 Cl^- 、 NH_2^- 等,它可以同时和两个中心原子键合,生成双核配合物。例如, $[\text{Al}_2\text{Cl}_6]$:



连接两个中心原子的配体称为桥联配体,简称桥基。含有两个或两个以上中心原子的配合物,称为多核配合物。在多核配合物中,中心原子除与配体结合外,金属原子还能相互结合,这样的配合物叫金属簇配合物。例如, $\text{Re}_3\text{Cl}_{12}^{3-}$ 。



按配体不同,可将配合物分为氨配合物、羰基配合物、分子氮配合物等。

根据中心原子和配体之间的成键不同又可将配合物分为 π 酸配体配合物,例如 CN^- 、 CO 作配体的配合物,它们和中心原子之间形成 σ 配键的同时,又接受中心原子提供的 d 电子,形

成反馈 π 键; π 配体配合物, 例如蔡斯盐 $K[Pt(C_2H_4)Cl_3]$, C_2H_4 作为配体是以 π 键的电子和金属原子配位的。按配合物的性质也可分类, 根据磁性分为高自旋和低自旋配合物; 根据动力学性质分为活性和惰性配合物; 根据旋光性, 分为有旋光性和无旋光性配合物。

第二节 配合物的化学式和命名

2.1 一般配位化合物的化学式和命名

1. 命名总则

根据中国化学会 1980 年无机化学命名原则, 如果配合物的酸根是一个简单的阴离子, 则称某化某。例如 $[Co(NH_3)_5H_2O]Cl_3$, 命名为三氯化五氨·水合钴(Ⅲ)。如果酸根是一个复杂的阴离子, 则称某酸某。例如, $K[PtCl_3NH_3]$, 命名为三氯·氨合铂(Ⅱ)酸钾。若外界为氢离子, 则在配阴离子之后缀以“酸”字, 例如 $H[PtCl_3(NH_3)]$, 命名为三氯·氨合铂(Ⅱ)酸。

可见配合物的命名内外界之间符合一般无机化合物的命名原则, 复杂的在于配合物的内界。处于配合物内界的配离子, 其命名方法按如下顺序: 配体数(用倍数字头二、三、四等数字表示)——配体的名称(不同配体之间以中圆点(·)分开)——“合”字——中心离子名称——中心离子氧化态用带括号的罗马数字(Ⅰ)(Ⅱ)等表示, 或用带圆括号的阿拉伯数字如(1-)或(1+)表示配离子的电荷数。

例如, $K_3[Fe(CN)_6]$	六氰合铁酸(3-)钾 六氰合铁(Ⅲ)酸钾
$K_4[Fe(CN)_6]$	六氰合铁酸(4-)钾 六氰合铁(Ⅱ)酸钾
$Fe(en)_3]Cl_3$	三氯化三(乙二胺)合铁(Ⅲ) 读作三氯化三个乙二胺合铁(Ⅲ)

2. 配体位次

若配离子中的配体不止一种, 配体列出的顺序按如下规定:

(1) 在配体中既有无机配体又有有机配体, 则无机配体排列在前, 有机配体排列在后。

例如, $cis-[PtCl_2(Ph_3P)_2]$ 顺-二氯·二(三苯基膦)合铂(Ⅱ)

读作: 顺式二氯两个三苯基膦合铂(Ⅱ)

(2) 在无机配体和有机配体中, 先列出阴离子的名称, 后列出阳离子和中性分子的名称。

例如, $[Co(N_3)(NH_3)_5]SO_4$ 硫酸叠氮·五氨合钴(Ⅲ)

硫酸叠氮·五氨合钴(2+)

(3) 同类配体的名称, 按配位原子元素符号的英文字母顺序排列。

例如, $[Co(NH_3)_5H_2O]Cl_3$ 三氯化五氨·水合钴(Ⅲ)

(4) 同类配体中若配位原子相同, 则将含较少原子数的配体排在前面, 含较多原子数的配体列后。

例如, $[PtNO_2NH_3NH_2OH(Py)]Cl$ 氯化硝基·氨·羟胺·吡啶合铂(Ⅱ)

(5) 若配位原子相同, 配体中含原子的数目也相同, 则按在结构式中与配位原子相连的原子的元素符号的字母顺序排列。

例如, $[PtNH_2NO_2(NH_3)_2]$ 氨基·硝基·二氨合铂(Ⅱ)

(6) 配体化学式相同但配位原子不同, 则按配位原子元素符号的字母顺序排列。若配位

原子尚不清楚,则以配体的化学式中所列的顺序为准。

例如,—SCN (硫原子配位) 硫氰酸根

—NCS (氮原子配位) 异硫氰酸根

—NO₂ (氮原子配位) 硝基

—ONO (氧原子配位) 亚硝酸根

K₂[Pt(NO₂)₄] 四硝基合铂(Ⅱ)酸钾

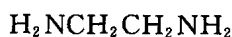
[Co(ONO)(NH₃)₅]SO₄ 硫酸亚硝酸根·五氨合钴(Ⅲ)

[Co(NCS)(NH₃)₅]Cl₂ 二氯化异硫氰酸根·五氨合钴(Ⅲ)

3. 配体名称的缩写符号

在有关配位化合物的文献中,广泛使用缩写符号,配体所用缩写符号都要用小写字母,不得与有机基团的习惯缩写符号相混淆。

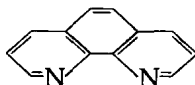
例如,en 乙二胺



py 吡啶



phen 1,10-菲绕啉



缩写符号应当和元素符号用空位分开,或括在括号中,以免混淆。

例如,三(乙二胺)合钴(Ⅲ)离子应写为

[Co(en)₃]³⁺ 或 [Co en₃]³⁺ 不得写为 [Coen₃]³⁺。

2.2 π-配合物的命名

如果配体中的链或环上所有原子都键合于一个中心原子,则在配体名称前加上词头 η。

例如,[PtCl₂(NH₃)(C₂H₄)] 二氯·氨·(η-乙烯)合铂(Ⅱ)

K[PtCl₃(C₂H₄)] 三氯(η-乙烯)合铂(Ⅱ)酸钾

[Cr(C₆H₆)₂] 二(η-苯)合铬(0)

[Ni(C₅H₅)₂] 二(η-茂)合镍(Ⅱ)

[Cr(CO)₃(C₆H₆)] 三羰基·(η-苯)合铬(0)

[Co(C₅H₅)(C₅H₆)] (η-茂)·(η-环戊二烯)合钴(Ⅰ)

2.3 多核配合物的命名

1. 在桥联基团(或原子)的前面加上希腊字母 μ,并在桥联基团(或原子)名称之后加上中圆点与配位化合物中其他配体分开。

2. 两个或多个相同的桥联基团,用二-μ 等来表示。

3. 同一种配体有的是桥联基团,有的不是桥联基团,则先列出桥联基团。

4. 如果分子是对称的,应用倍数词头以得到较简单的名称。

例如:[(NH₃)₅Cr—OH—Cr(NH₃)₅]Cl₅

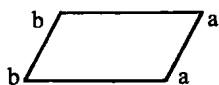
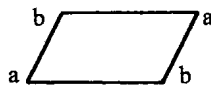
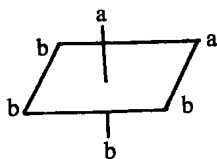
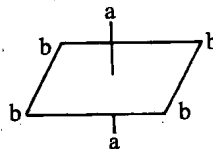
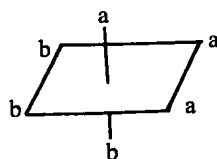
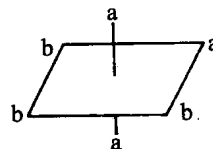
五氯化 μ-羟·二[五氨合铬(Ⅲ)]

[(CO)₃Fe(CO)₃Fe(CO)₃]

三(μ-羰基)·二(三羰基合铁)

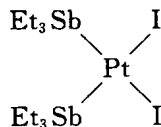
2.4 异构体的命名

用词头顺-(cis-),反-(trans-),面-(fac-),经-(mer-)对下列几何异构体进行命名。

顺-(*cis*-)反-(*trans*-)顺-(*cis*-)反-(*trans*-)面-(*fac*-)面式(*facial*)经-(*mer*-)经式(*meridional*)

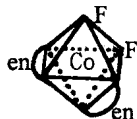
例如,

1.



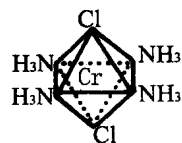
顺-二碘·二(三乙腈)合铂(II)

2.



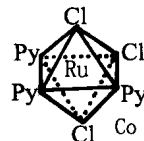
顺-二氟·二(乙二胺)合钴(III)离子

3.



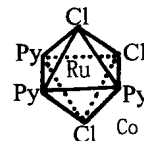
反-二氯·四氨合铬(III)离子

4.



面-三氯·三(吡啶)合钌(III)

5.



经-三氯·三(吡啶)合钌(III)

第三节 配合物的立体化学

化学组成相同的配合物可以不同空间结构的分子或离子形式存在,这种现象称为同分异构现象(isomerism)。配合物的空间异构现象构成了丰富的配合物的立体化学。

凡有相同化学组成但不同结构的分子或离子互称异构体(isomers)。配合物的同分异构现象种类繁多、复杂。因空间排列方式不同所引起的异构现象叫立体异构现象(几何异构和旋光异构)。因原子间连接方向不同所引起的异构现象属于化学结构异构现象(键合异构、电离异构、配位异构、水合异构等)。

3.1 几何异构(geometrical isomerism)

配合物中由于配体在空间相对几何位置不同所产生的异构现象,称为几何异构。配体通常是彼此相互靠近(顺式, *cis*-)或彼此处于对位位置(反式, *trans*-),故又叫做顺-反异构。配位数为2、3和四面体的配合物没有几何异构现象,因为在这些结构体系中所有的配位位置都是彼此相邻的。对于平面正方形和八面体配合物来说,几何异构现象较常见。

1. 平面正方形配合物

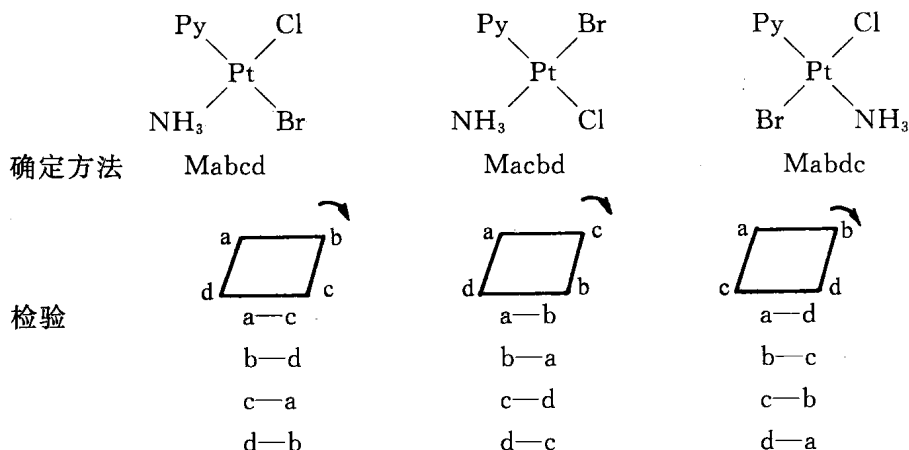
组成为 Ma_4 、 Ma_3b 构型的平面正方形配合物没有顺、反异构体。组成为 Ma_2b_2 构型的平面正方形配合物有顺、反两种异构体。例如, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ 的顺、反异构体为:



顺式 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ 是一种橙黄色晶体,比较不稳定,在 443K 左右转化为反式,溶解度为 0.2523g/100g 水(298K),偶极矩较反式异构体大,有抗癌作用。它同乙二胺反应生成 $[\text{Pt}(\text{en})(\text{NH}_3)_2]$ 。反式 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ 为亮黄色晶体,溶解度为 0.0366g/100g 水(298K),它不与乙二胺反应。偶极矩为零,无抗癌活性。用 X 射线衍射技术很容易区分这两种异构体。

组成为 Ma_2bc 型的平面正方形的配合物也有两种顺、反异构体。例如: $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{Cl})(\text{NO}_2)]$

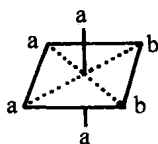
组成为 Mabcd 构型的平面正方形配合物有三种异构体,例如: $[\text{Pt}(\text{Br})(\text{Cl})(\text{NH}_3)(\text{Py})]$



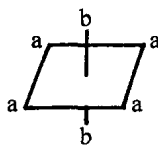
无完全相重复

2. 八面体配合物

六配位的配合物最常见的空间构型为正八面体。 Ma_6 和 Ma_5b 构型的八面体配合物无几何异构体。而 Ma_4b_2 型有两种几何异构体。



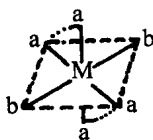
顺式



反式

例如, $cis-[Pt(NH_3)_4(NO_2)_2]^{2+}$ (棕黄色) 和 $trans-[Pt(NH_3)_4(NO_2)_2]^{2+}$ (深黄色)。

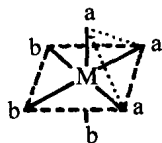
当配合物中有两个对称的二齿配体时 $[M(aa)_2b_2]$ 有两种几何异构体:

 $cis-[M(aa)_2b_2]$  $trans-[M(aa)_2b_2]$

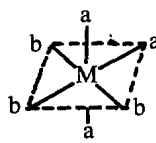
例如, $cis-[Co(en)_2Cl_2]^+$ (紫色) 和 $trans-[Co(en)_2Cl_2]^+$ (绿色)。

组成为 Ma_4bc 、 $M(aa)_2bc$ 型配合物也都有两种几何异构体。

组成为 Ma_3b_3 型的配合物有面式和经式两种几何异构体。



面式 (fac-form)



经式 (mer-form)

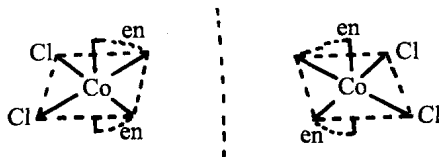
例如, $fac-[Co(CN)_3(NH_3)_3]$, 三个相同的配体处于八面体一个面的三个顶点上。 $mer-[Co(CN)_3(NH_3)_3]$, 三个相同的配体横跨八面体的三个顶点, 其中两个处于对位, 第三个与其他两个相邻。

对于组成为 $Ma_2b_2c_2$ 、 Ma_2bcde 、 Ma_2b_2cd 、 Ma_3b_2c 型配合物几何异构体数目分别为 5、9、6、3 种。

对于组成为 $Mabcdef$ 型配合物存在 15 种几何异构体, 已制得的惟一的这类化合物是 $[Pt(py)(NH_3)(NO_2)(Cl)(Br)(I)]$ 。目前已制得三种不同的变体, 还没有人去分离所有的 15 种几何异构体。

3.2 旋光异构(optical isomerism)

实物在镜中的像称为镜像。当分子的形状与其镜像不能互相重叠时, 这种互为镜像的两个分子称为手征性分子。手征性分子与其镜像互为一对对映体(enantiomer)。例如, $cis-[Co(en)_2Cl_2]^+$ 。

 $cis-[Co(en)_2Cl_2]^+$ 的手征性分子与其镜像示意图