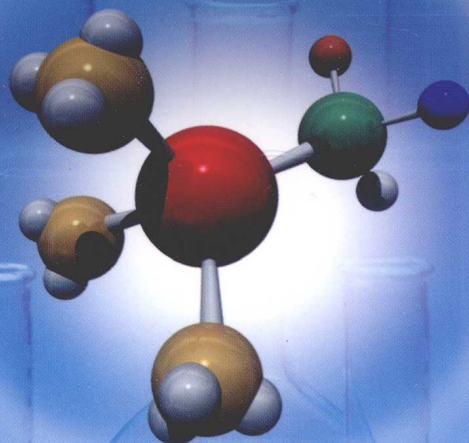


XIANDAI PEIWEI HUAXUE JIQI YINGYONG

现代配位化学 及其应用

编著 © 杨晓婧 乔永生 杜 君 曹叶霞



中国矿业大学出版社

China University of Mining and Technology Press

现代配位化学

内 容 提 要

本书主要包括:配位化学研究的主要领域及其发展史、几种新型配合物、配合物的化学键理论、配合物的热力学及动力学、配合物反应动力学、配合物的光化学、配合物的制备方法、配合物结构的研究方法、生物无机化学,以及超分子化学。本书可作为无机、催化、生化等专业本科生和进修教师的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

现代配位化学及其应用/杨晓婧等编著. —徐州:
中国矿业大学出版社,2010.6
ISBN 978 - 7 - 5646 - 0681 - 7

I. ①现… II. ①杨… III. ①络合物化学 IV.
①O641.4

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2010)第103123号

书 名 现代配位化学及其应用
编 著 杨晓婧 乔永生 杜 君 曹叶霞
责任编辑 陈红梅
责任校对 张海平
出版发行 中国矿业大学出版社
(江苏省徐州市解放南路 邮编 221008)
营销热线 (0516) 83885307 83884995
网 址 <http://www.cumtp.com> E-mail: cumtpvip@cumtp.com
排 版 中国矿业大学出版社排版中心
印 刷 徐州中矿大科技印发有限公司
经 销 新华书店
开 本 787×960 1/16 印张 20.75 字数 430千字
版次印次 2010年8月第1版 2010年8月第1次印刷
定 价 40.00元

(图书出现印装质量问题,本社负责调换)

前 言

本书提供了配位化学的一些基础知识和基本理论,以及一些常用配合物的研究方法,对于配位化学中一些新的领域也做了一些介绍,并阐述了一些配合物的实际应用。其主要内容为:简要介绍配合物的发展历史和配位化学研究的主要领域;配位化学的3个主要理论,即价键理论、晶体场理论和分子轨道理论;配合物的热力学稳定性与各种因素的关系,配合物的氧化还原稳定性等,稳定常数的测定方法及热力学的研究进展;取代反应和氧化还原反应的动力学和机理做了简略的说明;配合物的光化学的一般过程;配合物的制备方法,包括简单的加合反应、取代反应、热分解反应、氧化还原反应、内界配体反应、反位效应及其顺-反异构体的合成等;几种新型配合物,主要介绍金属有机配合物、羰基配合物、分子氮配合物、大环配合物、原子簇配合物、富勒烯配合物及冠醚配合物;配位化学的应用,主要介绍配位催化,以及配位化学在分析化学中、医疗中、有机地球化学上、制革工业中的应用,还介绍了稀土有机配合物电致发光,稀土氨基酸配合物在农业中的应用等;生物无机化学部分介绍了生物的必需元素、血红蛋白和肌红蛋白,以及金属酶的结构及生理功能等;超分子化学部分介绍了接受体与底物的关系、超配位化合物、无机接受体超分子化学等。

本书注重系统性和逻辑性的结合,贯彻“少而精”的原则,重点突出,舍弃了某些陈旧的内容,努力做到“精”,可作为无机、催化、生化等相关专业本科生和进修教师的参考书。

本书1~5章由乔永生(山西大同大学)编著,第6章、第9章、第11章由杜君(山西大同大学)编著,第7章、第10章、第8.4节由曹叶霞(忻州师范学院)编著,第8章(除8.4节外)由杨晓婧(忻州师范学院)编著,最后由杨晓婧负责全书的统稿、定稿。另外,在本书编写过程中,山西大同大学孟双明教授和忻州师范学院刘成琪教授提出许多宝贵意见,在此谨表示衷心的感谢。

由于编者水平和经验有限,时间又较仓促,缺点和错误在所难免,恳请广大读者批评指正。

编 者

2010年2月

目 录

1 绪论	1
1.1 配位化学的发展历程	1
1.2 配位化学研究的主要领域	2
1.3 配位化学的展望	5
参考文献 1	6
2 配合物的化学键理论	8
2.1 价键理论	8
2.2 晶体场理论	12
2.3 分子轨道理论	20
2.4 配合物化学键理论的比较	27
参考文献 2	28
3 配合物的热力学稳定性	29
3.1 配合物在溶液中的解离稳定性	29
3.2 配合物的氧化还原稳定性	39
3.3 配合物稳定常数的测定	41
3.4 配合物的热力学研究进展	51
参考文献 3	54
4 配合物反应动力学	57
4.1 取代反应中的几个专用名词	57
4.2 影响配合物取代反应速率的因素	59
4.3 中心离子的电子结构对配合物取代反应速率及反应机理的影响	60
4.4 电子转移反应	65
参考文献 4	72

5 配合物的光化学	73
5.1 光化学的一般过程.....	73
5.2 电子转移和能量传递过程.....	75
5.3 超分子光化学.....	77
参考文献 5	79
6 配合物的制备方法	81
6.1 简单的加合反应.....	81
6.2 取代反应.....	82
6.3 热分解反应.....	83
6.4 氧化还原反应.....	84
6.5 内界配体反应.....	85
6.6 利用反位效应规律合成配合物.....	86
6.7 顺-反异构体的合成	88
6.8 利用催化反应合成配合物.....	90
6.9 金属—配体键不断裂的取代反应.....	92
6.10 配位模板效应和大环配体的合成	93
参考文献 6	98
7 配合物结构的研究方法	99
7.1 电子吸收光谱研究法.....	99
7.2 X 射线光电子能谱研究法	105
7.3 核磁共振波谱法	111
7.4 电子自旋(顺磁)共振波谱研究法	124
7.5 配合物结构的其他研究方法	129
参考文献 7	134
8 几种新型配合物	136
8.1 金属有机配合物	136
8.2 羰基配合物	152
8.3 分子氮配合物	158
8.4 大环配合物	162

8.5	原子簇配合物	169
8.6	富勒烯配合物	180
8.7	冠醚配合物	187
8.8	低维配合物	204
	参考文献 8	212
9	配位化学的应用	224
9.1	配位催化	224
9.2	在分析化学中的应用	228
9.3	在医疗中的应用	236
9.4	配合物在有机地球上的应用	239
9.5	配合物在制革工业中的应用	241
9.6	稀土有机配合物电致发光应用	246
9.7	稀土氨基酸配合物在农业中的应用	252
9.8	配位化学在电镀工业中的应用	253
9.9	配位化学在工业水处理中的应用	259
9.10	位化学在染料工业中的应用	263
9.11	配位化学在中药研究中的应用	266
	参考文献 9	269
10	生物无机化学	272
10.1	生命化学的一些特点与生物的必需元素	272
10.2	血红蛋白和肌红蛋白	274
10.3	维生素 B ₁₂ 和 B ₁₂ 辅酶	276
10.4	电子传递体	280
10.5	金属酶	284
10.6	铁的生物无机化学	288
10.7	神经生物系统中的配位化学	292
10.8	无机小分子与细胞中生物大分子的相互作用	295
10.9	稀土生物无机化学	298
	参考文献 10	303

11 超分子化学	308
11.1 接受体与底物.....	308
11.2 分子识别.....	308
11.3 第二圈配位作用——超配位化合物.....	311
11.4 无机接受体超分子化学.....	315
11.5 分子和超分子器件材料.....	317
参考文献 11	322

1 绪 论

1.1 配位化学的发展历程

配位化学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是配位化合物,简称配合物。按照我国的标准命名,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空位的原子或离子(统称为中心原子)按一定的组成和空间构型所形成的化合物^[1]。经典的配位化学则仅限于金属或金属离子(中心原子)和其他离子或分子(配体)相互作用的化学。

配位化学的创立是以 27 岁的年轻学者 A. Werner 在 1893 年所发表的一篇著名论文为标志^[2]。从历史发展的观点来看,配位化学是在无机化学的基础上发展起来的。相对有机化学而言,无机化学发展较为迟缓。直到第二次世界大战以前,无机化学教材重点还在三酸(硫酸、硝酸和盐酸)、二碱(氢氧化钠和碳酸氢钠)和钢铁等工业的制备生产上,学术上代表性的热力学和动力学研究的迅猛进步被认为是无机化学在美国复兴的开始^[3]。早期的配位化学集中在研究以金属阳离子受体为中心(作为酸)和以含氮、氧、硫、磷等给体原子的配体(作为碱)而形成的所谓“Werner”配合物,在此基础上引入配位多面体的概念,学术上代表性的成果是配合物内球和外球的电荷转移机理研究。

20 世纪 50 年代以来,由于射线衍射仪、停留法等结构和快速动力学测定仪以及计算机等技术的发展,使对整个周期表中的其他元素化合物进行深入的无机化学研究成为可能。工业化和高技术的发展对无机化合物和新材料提出了新的要求。由于配合物的本性及其稳定性差别很大,随着其内容的不断发展和丰富,配合物又被扩展为是由 2 种或多种可以独立存在的简单物种相结合而可以独立存在的一种新化合物。这时不再强调它的规则几何构型,而是注重其组建方式,并使无机化合物和有机化合物的界限变得很不明确。由于这种多中心键配合物的实践及理论的出现,Nyholm 将它称之为无机化学的复兴时期。这也反映在美国化学年会中参加无机化学分组的人数远多于其他分组。

进一步的研究就扩展到包含多齿螯合物(如 β -二酮配合物),多核配合物(如 Fe_4S_4 立方烷),烯烃、炔烃和芳香烃等有机配体所形成的有机金属的 π 配合物(如

Zeise 盐),金属簇合物,大环配合物,甚至各类生物模拟配合物。所有类似上述这些配合物都以不同形式反映了配位化学中分子组建这个基本原理^[4]。

在配合物的发展过程中,分别出现了简单的 Lewis 酸碱概念、软硬酸碱理论,特别是价键理论、配体场理论、角重叠模型、各种半经验和从头计算类型的分子轨道理论^[5,6],在配合物反应机理方面有 Taube 理论和 Marcus 的电子转移理论^[7],Eigen 的快速反应学派,Basoso 和 Person 的取代机理^[8],Adamson 等的光化学研究^[9];同时,还对大量配合物进行了热力学和动力学研究^[10,11]。

当代的配位化学沿着广度、深度和应用 3 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,如 Werner(1913)创建了配位化学,Ziegler 和 Natta(1955)的金属烯烃催化剂,Eigen(1967)研究快速反应,Lipscomb(1971)的硼烷理论,Wilkinson 和 Fischer(1973)发展有机金属化学,Hoffmann(1982)的等瓣理论,Taube(1983)研究配合物和固氮反应机理,Cram,Lehn 和 Pedersen(1987)在超分子化学方面的贡献,Marcus(1992)的电子传递过程等。

在以他们为代表所取得的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^[12]。

配位化学创立以来,广度上表现为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理论发展及其与物理化学、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,使配位化学已成为众多学科的交叉点。特别是超分子化学领域的杰出研究,使得配位化学的研究范围已大为扩展,为今后配位化学开拓了一个富有活力的广阔前景^[13]。

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,如金属簇合物作为均相催化剂,螯合物稳定性差异在湿法冶金和元素分析、分离中的应用等。随着高新技术的日益发展,具有特殊物理、化学和生物化学功能的所谓功能配合物在国际上得到蓬勃的发展^[14]。特别是与材料科学和生命科学的结合,配位化学在信息材料、光电技术、激光能源、生物技术等分子光电功能材料方面的应用近年来受到广泛重视^[15]。

1.2 配位化学研究的主要领域

根据国内外的新近进展,其主要研究领域可概括如下。

1.2.1 新型配合物的合成和结构

随着近代技术的发展,开辟了一系列合成配合物的新途径。除了传统的水相和固相反应方法外,还有目前广泛使用的高温高压水热合成、厌氧无水操作、离子束法

和金属原子蒸气合成法等^[16]。例如,由金属原子蒸气法可以制备出一些常规条件下难以制备的化合物(图 1-1)。

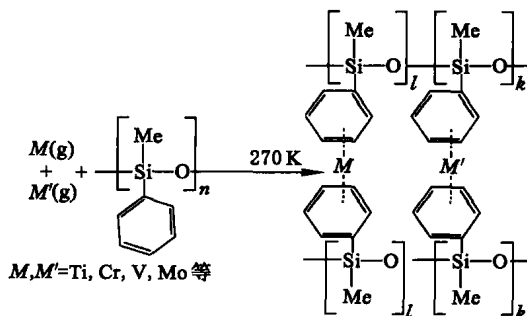


图 1-1 金属原子蒸气法合成的新型化合物

目前已制备了大量大环、笼状^[17]、簇状^[18]、夹心、包合、层状、非常氧化态和混合价化合物,以及非常配位数和各种罕见构型的配合物。碳烯配合物的合成为首次确定 C_{60} 的结构作出了贡献(图 1-2)。

尽管对各种新型配合物的合成积累了不少事实依据,但还没有系统的方法可循。这就要求在今后的工作中加强反应机理及规律性研究。

1.2.2 生物无机化学的崛起

在人体的新陈代谢过程中,某些金属元素的缺乏或过剩都将导致生理反常而产生所谓的“分子病”。在药疗中,如何使药物选择性地准确配位到病变抗原或客体上去(所谓“分子导弹”)是一个引人注目的方向。例如,顺铂,即 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$,它是一种很好的抗癌药物,和 DNA 单链中 2 个碱基键合(图 1-3),从而阻碍了 DNA 的复制

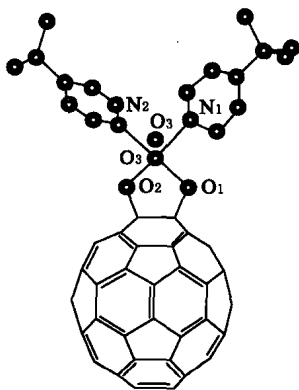


图 1-2 $\text{C}_{60}(\text{OsO}_4)$ 的分子结构示意图

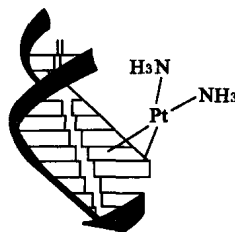


图 1-3 顺铂和 DNA 的作用

及癌细胞的生长。目前已设计了很多药物(作为抗体)以裂解 DNA 或干扰其生物化学合成的蛋白质和酶而导致细胞的死亡。

蛋白质中的电子传递和细胞内部的能量转移等基础研究也是一个十分活跃的领域。由于金属离子间相隔甚远,电子交换中心间的相互作用是相当弱的。然而发现氧化还原反应却进行得相当快,这种现象引起了实验和理论化学家的关注。目前较为盛行的微观动态电子传递机理是所谓的 PKS 理论,实际过程远非如此简单,还有待进一步研究。由于具有明确结构的金属酶类生物大分子配合物为数不多,虽然原则上它们遵循化学的一般规律,但很多重要的研究还有待于进一步深入。

1.2.3 功能性配合物材料的开发

根据配合物在溶液中的稳定性的差别,在湿法冶金、生物体系、海水化学、环境保护、电镀、萃取、均相催化、分离分析和试剂改性等领域中广泛应用配合物^[19]。随着空间技术、激光、能源、计算机和电子技术的发展,配合物固体材料的应用也日益引人注目。很多有机金属化合物的应用也已从作为均相催化剂而转向功能材料。由于在近代技术中薄膜材料的重大意义和生物体系中膜结构的模拟,以及组装分子器件的要求,胶体化学中的 Langmuir-Blodgett 拉膜方式得到广泛应用^[20]。各种光、电、热、磁等配合物敏感器件相继出现,通过修饰电极等方法^[21],制备了几乎可以在可逆电位下催化分子氧四电子还原为水的面对面的双钴卟啉配合物。这种新型催化剂可以被吸附在电极上,而不必溶解在溶液中。

1.2.4 结构方法和成键理论的开拓

配位化学的发展与近代物理方法的广泛使用密切相关。各种光谱、波谱、能谱和质谱方法在揭示复杂配合物的结构和性质方面起着重要作用^[22]。单晶结构分析用于稳定配合物的研究,外衍 X 射线吸收精细结构法(EXAFS)用于研究无定形中心离子邻近的配位和结构,磁圆二色散(MCD)法研究光学活性不对称配合物的几何结构和 d 电子能级分布,电喷雾质谱(ESM)用于研究溶液中分子结构,时间分辨光谱对于研究激发态结构等方面有独到之处。配合物结构研究的动向是由宏观深入到微观,静态深入到动态,从溶液结构到表面结构,从基态结构到激发态结构。

新型配合物所表现的花样繁多的价键本性及空间结构,促使了化学键理论的发展^[23]。众所周知,Pauling 于 20 世纪 30 年代提出的价键理论,解释了配合物的几何构型和磁性。Bethe 等所建立的配体场理论解释了配合物的光谱和顺磁共振谱。目前盛行的分子轨道对称性理论在解释反应性能等方面也取得了很大成功。但是,随

着现代复杂构型的有机金属化合物及簇状化合物的出现,发展新的成键理论和规则已普遍受到重视。尽管由于计算技术的高度发展,更精确的 MP2 和 MP4 等从头计算法得到应用,但对于复杂体系,简单 Fenske-Hall, EHMO, INDO 等半经验方法仍在使用,有效势方法(ECP)和密度泛函理论(DFT)在重原子元素化合物中进一步受到重视。

实际上更易于被广大实验化学家所接受的半定量和半经验规律会进一步得到发展。例如,继各种形式的“多面体骨架电子对理论”(PSEPT)^[24]后,Hoffmann所提出的“等瓣相似理论”(isolobal analogy theory)在沟通无机化学和有机化学这两大领域方面取得了重大突破。

1.3 配位化学的展望

近年来,配位化学的发展特别迅猛。除了 20 世纪四五十年代的金属元素分离技术、60 年代的络合催化、70 年代的生物化学的推动外,配位化学得以蓬勃发展的原因还在于:群论、价键理论、配体场理论以及分子轨道理论(特别是后二者)的发展和运用,使配比化合物以及所有无机化合物的性能(如光谱和数学性质等)、反应与结构的关系得到科学的说明,配体场理论和分子轨道理论已成为说明和预见配位化合物的结构与性能的有力工具;近代物理方法应用于无机化学的研究,如 X 射线衍射、各种光谱、核磁共振和顺磁共振、光电子能谱等方法的应用,使无机化合物尤其是配位化合物的研究由宏观深入到微观,从而把元素与它们的化合物的性质和反应同结构联系起来,形成了现代的无机化学。

1.3.1 配合物的热力学和动力学机理研究

在过去的几十年里,溶液中金属与配体的平衡(即配合平衡)及配合物稳定常数测定的研究积累了大量资料,已日趋完善,并编写了多部配合物稳定常数汇编手册供查阅。近年来,这方面的研究进展不大。因此,需要继续测定稳定常数和其他热力学函数的是多核络合物、混配型络合物和各种新型络合物(特别是过渡金属有机络合物,模拟酶的各种配位化合物)。

1.3.2 小分子配体的过渡金属络合物和金属有机络合物的研究

过渡金属有机络合物已成为配位化学中发展最快的领域,其研究的广度和深度没有一个络合物化学的其他领域可以与之相比拟。探索以小分子(如 O_2 , H_2 , N_2 , CO , CO_2 , NO , SO_2 , 烯烃和炔烃分子等)为原料合成各种有机和无机化合物的途径,这是当前配位化学发展最快和最富有成果的领域。现已证实,在一定条件下,小分子通过与过渡金属络合物配位而获得活化,从而引起插入、氢转移、氧化加成、还原消除

等基元反应的进行,使某些过渡金属络合物成为聚合、氧化还原、异构化、环化、歧化、羰基化等反应的高活性、高选择性的催化剂。

小分子的配位络合和活化与络合物中心原子的氧化态和电子组态、配体的种类、配位数、立体构型等密切相关,但其间的相互关系迄今尚不清楚。因此,目前还不能预先精确地设计特定反应的催化剂,还需要更系统、更深入地研究这方面的规律性。可以预期,烯烃、炔烃、CO 等的活化仍将是该领域的重要研究内容,可能会进一步发展成为建立在烯烃、炔烃、CO 基础上的新工业过程。而 N_2 , H_2 , O_2 和 CO_2 的络合和活化的研究也将会更为活跃。总之,小分子配体络合物的研究,目前已处于全盛时期,今后仍将是一个具有强大生命力的研究领域。

此外,夹心型、笼状、穴状络合物特别是原子簇络合物的合成、结构及性能的研究,不论从基础理论的研究或者实际应用等方面看,都是有着广阔前途的新领域。

生物配位化学(或称为生物无机化学)是 20 世纪 70 年代配位化学向生物科学渗透而形成的边缘学科。它的主要任务之一就是研究生物体内金属酶、金属辅酶和其他活性物质的结构和作用机理。其主要实验手段是用较简单的金属络合物来模拟活性物质的活性中心及其功能。生物配位化学的另一方面,是研究微量金属在人体生命活动中的作用和体内金属离子间的平衡。生物配位化学的研究将对医学、生物学的发展产生巨大影响。

近年来,配位化学在合成材料中的作用也越来越引人注目。某些配位聚合物具有异常的热稳定性,有可能作为高温材料,在晶体结构中具有金属链的络合物有单向导电的性质,可能出现常温超导现象。二茂铁衍生物具有吸收辐射及控制燃烧过程的功能。配位化合物在激光半导体中也有应用。这些研究对合成新型材料将开辟有益的途径。

参考文献 1

- [1] 中国化学会. 无机化学命名原则[M]. 北京:科学出版社,1980.
- [2] Werner A Z. Original Papers on Dynamo Machinery and Allied Subjects [J]. Science, 1893, 21:137.
- [3] Basolo F. Heavy Metal Organometallic Electrophosphors Derived from Multi-component Chromophores [J]. Coord Chem Rew, 1993, 125:13.
- [4] Daryle H. Busch. The Complete Coordination Chemistry—One Practioner's Perspective [J]. Chem Rev, 1993, 93(3): 847-860.
- [5] 游效曾. 配位化合物的结构和性质[M]. 北京:科学出版社, 1992.
- [6] Boca R, Pelikan P. Coordination Motifs in Modern Supramolecular Chemistry [J]. Coord Chem Rew, 1992, 188:1.
- [7] 赵成大. 理论无机化学——结构与反应机理[M]. 长春:东北师范大学出版社,1994.

- [8] 巴索洛,皮尔逊,著. 无机反应历程——溶液中金属络合物的研究[M]. 陈荣梯,姚斌,译. 北京:科学出版社,1987.
- [9] Balzani V, Scandola F. Supramolecular Photochemistry [M]. New York: Ellis Horwood, 1991.
- [10] 陈荣梯. 配位化学中的线性相关分析[M]. 合肥:安徽科学技术出版社,1996.
- [11] Martell A E, et al. Coordination Chemistry [M]. Vol. 1. New York: Von Nostrand Reinhold Co, 1971.
- [12] William A F, Floriani C, Merbach A E. Perspectives in Coordination Chemistry [J]. *Velag Helvetica Acta*, 1992, 156.
- [13] 钱延龙,陈新滋. 金属有机化学与催化[M]. 北京:化学工业出版社,1997.
- [14] 游效曾. 分子材料——光电功能化合物[M]. 上海:上海科技出版社,2000.
- [15] 徐如人. 无机合成化学[M]. 北京:高等教育出版社,1991.
- [16] Lindoy L F. The Chemistry of Macrocyclic Ligand Complexes [M]. Cambridge University Press, 1987.
- [17] Mingos D M P, Wades D J. Introduction to Cluster Chemistry [M]. New Tercsy: Prestice Hall, 1990.
- [18] 卢嘉锡. 过渡金属原子簇化学的新进展[M]. 福州:福建科技出版社,1997.
- [19] 黄春辉. 稀土配位化学[M]. 北京:科学出版社,1987.
- [20] [美] 芬德勒 J H, 著. 膜模拟化学[M]. 和虎民,高月英,译. 北京:科学出版社,1991.
- [21] 董绍俊,车广礼,谢远武. 化学修饰电极[M]. 北京:科学出版社,1987.
- [22] (美)狄拉果 R S, 著. 化学中的物理方法[M]. 游效曾,袁伟荣,李重德,等,译. 北京:高等教育出版社,1991.
- [23] 陈慧兰,余宝源. 理论无机化学[M]. 北京:高等教育出版社,1989.
- [24] 唐敖庆,李前树. 原子簇的结构规则和化学键[M]. 济南:山东科学技术出版社,1998.

2 配合物的化学键理论

研究配位化合物中心原子和配体之间、结构单元之间的结合力本质是配位化学的基本任务之一^[1,2]。它关系到配合物的稳定性、反应动力学以及其他物理、化学性质。

量子化学于 1927 年创立,先后提出了配位键的 3 个理论:价键理论、晶体场理论和分子轨道理论。在现代配位化学中,三者虽可并用,但后者占主导地位。由于高速计算机和精密光学仪器的有效应用,对配位化学中的一些问题,诸如配体如何与中心原子结合以及整个配合物的电子结构如何产生磁性质、光谱和化学性能等,均有足够的理解。

2.1 价键理论

2.1.1 共用电子对和有效原子序数(EAN)规则

1916 年美国化学家路易斯(Lewis J N)提出:2 个原子可以采取共用电子对的方式完成其最外电子层的稳定构型。黄色氯化钴 $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ 溶于水时,3 个 Cl 解离出来,而 NH_3 则牢固地与钴结合,钴与氨之间的电子对由氨单独提供,形成配位共价键(图 2-1)。

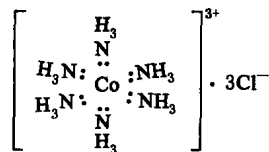


图 2-1 简单配位共价键结构

共用电子对概念从微观成键角度阐明了配合物的本质,解释了配合物的配位数、稳定性、立体结构和异构现象。1923 年西奇威克(Sidgwick N V)建立的 EAN 规则,提出了中心原子的电子数与配位数之间的关系。该规则表明:有效原子序数(EAN)为中心原子的电子数加配体给予电子数之和,中心原子的稳定配合物的 EAN 应等于与它同周期的稀有气体原子序数。例如, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 中心原子 Co 电子数为 24,6 个 NH_3 提供电子数为 12,配合物的 EAN 为 36,即氪的原子序数。该规则反映了部分配合物形成的实质,特别是大多数羰基配合物和一些有机金属配合物络合得很好,这对了解配合物的化学性质和空间几何构型有一定的指导意义。

2.1.2 价键理论的主要内容

价键理论又称为配位键理论,鲍林的杂化轨道理论是配合物的价键理论的基本立足点。该理论指出,中心离子和周围配体形成共价键时,首先是中心离子中能量相近、轨道类型不同的原子轨道组合成新的数目不变,具有方向性的等价杂化轨道,而原子轨道杂化后可增加成键能力,使生成的“分子”更稳定。价键理论的主要内容如下:

(1) 中心离子和配体间结合力本质

按照价键理论,中心离子和配体之间形成配合物时,中心离子的价轨道通过杂化形成空的杂化轨道,接受配体原子提供的孤对电子形成配位键,把二者结合在一起,配位键的数目就是中心原子的配位数。大多数配合物中的配位键属于 σ 键,如图 2-2 所示。 σ 键的特征是成键电子云围绕中心离子和配体原子的原子核的连接线(又称为核轴)呈圆柱形对称分布,如图 2-3 所示。

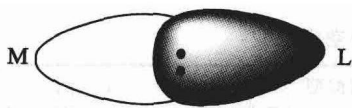


图 2-2 金属与配体键轨道重叠示意图

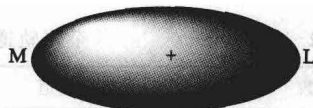


图 2-3 σ 电子云示意图

在少数配合物中,配键是双键,既有 σ 成分,也有 π 成分。价键理论认为, π 键是由于中心原子和离子的电子对“反给予”配体分子或原子的空轨道而生成的。这种类型的配键称为反馈键。最初被实验证明存在双键的配合物有 $\text{Ni}(\text{CO})_4$, $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 等。证明有双键存在的根据是这些配合物中金属—配体间距缩短了。例如,在 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 中, $\text{Ni}-\text{C}$ 键的键长是 $182\text{ pm}^{①}$ 比一般估计的 σ 键(192 pm)短,反馈键的形成能使配合物中电荷分布更为合理。

价键理论认为,在金属配合物中, π 键的形成至少有 3 种不同的轨道重叠类型:

① 具有空的 p 轨道的配位体,接受金属原子授予的电子,一般用 $d\pi-p\pi$ 来表示。

② 金属原子的电子授予配位体上的空的 d 轨道,用 $d\pi-d\pi$ 来表示。

③ 个别情形是配位体的 π 电子授予空的金属 d 轨道。若配位原子是第二周期元素时,如 NO_2^- 中的 N, CO 或 CN^- 中的 C 等,则形成第一种类型的 π 键。若配位原子为没有可利用 d 轨道的较重元素时(如 P,S 等),则形成第二种类型的 π 键,高

① $1\text{ pm}(\text{皮米})=10^{-12}\text{ m}$,下同。