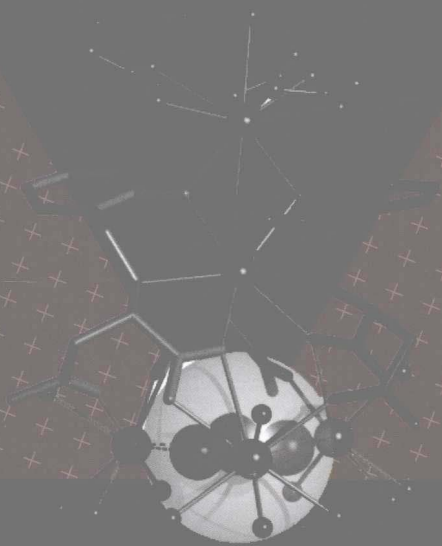


Coordination Chemistry

配位化学



刘伟生 主编



化学工业出版社

配位化学

Coordination Chemistry

刘伟生 主编



化学工业出版社

· 北 京 ·

本书由兰州大学、南开大学、南京大学、中山大学、西北大学等学校联合编著。系统介绍了配位化学的形成与发展,配合物的基本概念,配位化学中的化学键理论,配合物的合成、结构、表征、反应性能与反应动力学,与生命过程相关的配位化学,以及配位化学在新材料、新领域方面的前沿进展。兼顾基础知识的讲授与学科前沿领域研究成果与热点的介绍。每章后面都列有参考文献和习题,可以帮助读者加深理解与融会贯通。

本书可作为高等学校化学专业高年级本科生、研究生的教材,同时也可供从事配位化学与金属有机化学领域的科研人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

配位化学 / 刘伟生主编. —北京: 化学工业出版社,
2012.9

ISBN 978-7-122-14671-7

I. 配… II. 刘… III. 配合物化学 IV. O641.4

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2012) 第 142857 号

责任编辑: 李晓红 梁 虹

装帧设计: 王晓宇

责任校对: 陶燕华

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 刷: 北京永鑫印刷有限责任公司

装 订: 三河市万龙印装有限公司

710mm×1000mm 1/16 印张 25¼ 字数 497 千字 2013 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: 58.00 元

版权所有 违者必究

《配位化学》编写组

主 编：刘伟生

副主编：卜显和

编 者：	刘伟生	卜显和	孙为银	王尧宇	童明良	左景林	李炳瑞
	唐 宁	曾正志	杨正银	唐 瑜	覃文武	于澍燕	张 岐
	邬金才	卜伟锋	王 薇	刘 相	田金磊	周丽君	周毓萍
	李建荣	吕东煜	倪兆平	陈凤娟	姚卡玲		

序

早在 1858 年, 德国著名化学家 Kekule 提出了当时盛行的价理论, 解释了含碳有机化合物的实验结果, 但不适于含金属离子的复杂化合物。据此, 1891 年 26 岁的瑞士化学家 Werner 在前人工作基础上发表了关于金属-氨化合物的价键结构理论, 从而开创了配位化学这个新领域。为此他获得 1913 年的诺贝尔奖。经过一个多世纪的发展, 配位化学已成为无机化学的一个中流砥柱。基于电子给体-受体 (donor-acceptor) 作用, 其研究对象已从以无机金属离子为中心、其他分子为配体的经典配位化合物, 扩展到包含多种无机和有机物种而形成不同键型和结构的新型配合物。1989 年诺贝尔奖得主 Lehn 从接受体 (receptor) 和底物 (substrate) 分子间的弱相互作用而建立了超分子化学。他从分子识别和自组装的观点认为: 配位化学丰富了超分子化学的内容, 超分子化学是一种广义的配位化学; 从而将这两种互补学科相关联, 丰富了配位化学的内涵。

早期在量子力学的基础上所建立的配位场理论, 和化学价键理论、分子轨道理论一起为化学键理论的发展做出了贡献。后来又合成了一系列包含 d、f 轨道在内的、丰富多彩的微观成键方式和一维到三维空间结构的配合物。这种研究兼具无机和有机特性的配位化学, 和化学中的分支如固体物理化学、生物有机化学、聚合物化学、材料化学和分析化学等密切相关。

随着科学技术的快速发展, 配位化合物的重要性愈加凸显。通过与材料、能源、信息、环境等相关领域的相互交叉和渗透, 配合物的结构和功能的构-效关系以及分子工程设计等研发工作备受重视。诚然, 配位化学已不仅是联系化学各个二级学科之间的通道, 而且已成为生物学、药理学、凝聚态物理、材料科学、地质化学等跨学科的桥梁。

配位化学迅速向着广度和深度拓展, 内容丰富, 应用广阔。为了培养一代与时俱进的人材, 亟需一套新的内容全面、阐述系统、深度适中和联系国情, 以满足目前本科生和研究生配位化学教学的需求。为此, 由兰州大学 (刘伟生)、南开大学 (卜显和)、南京大学 (左景林、孙为银)、中山大学 (童明良)、西北大学 (王尧宇) 等高校从事配位化学教学和科学研究多年的中青年教授合编的这本新教材, 增加了新的概念、理论、表征方法以及近年来配位化学的新进展等内容。此书的出版, 将会促进我国在该领域的学科发展及教学改革。

此书适于作为高校无机化学及化学学科的本科生、研究生和教师的教学用书以及相关生物、物理、材料及化学工程等学科的教学科研参考书, 也可以作为有关科研及开发工作者的参考资料。

游效曾
中国科学院院士
2012 年 12 月

前言

随着现代科学技术的飞速发展, 配位化学的重要性日益凸显。配位化学的知识内容和应用领域不断地发展与延伸, 出现了一些新的概念、理论、合成方法和表征手段, 已有的概念和理论也有了新的内涵与外延; 大量新型结构配合物的出现, 使得现有的命名规则难以给出准确的命名等。因而亟需一本新的教材来介绍配位化学新的概念、理论、方法与知识, 以满足目前高等学校本科生和研究生的教学需求。由兰州大学、南开大学、南京大学、中山大学、西北大学等学校合编的这本配位化学教材, 正是在这种背景下策划和编写的。

本教材是在化学工业出版社策划的系列研究生教材基础上, 经过编者多次讨论和反复修改后初步推出的, 供本科生高年级及相关专业研究生的配位化学课程教学和学习使用。教材内容增加了新的概念、理论、方法及近年来配位化学有关研究的新成果。

本教材共分 10 章, 各章节的参编人员如下:

第 1 章 绪论 (王薇、姚卡玲、卜显和、刘伟生);

第 2 章 配合物的基本概念 (王薇、姚卡玲);

第 3 章 配合物的化学键理论 (李炳瑞);

第 4 章 配合物的合成化学 (田金磊、卜显和);

第 5 章 配合物的空间结构 (唐宁、周毓萍);

第 6 章 配合物的反应性 (曾正志、唐瑜、邬金才、吕东煜、陈凤娟);

第 7 章 配合物的表征方法: 7.1 电子吸收光谱 (刘相), 7.2 荧光光谱 (覃文武、刘伟生), 7.3 红外光谱 (刘相), 7.4 拉曼光谱 (刘相), 7.5 X 射线光电子能谱 (刘相), 7.6 核磁共振 (杨正银), 7.7 顺磁共振 (杨正银), 7.8 圆二色谱 (曾正志), 7.9 电化学 (吕东煜), 7.10 X 射线衍射 (李建荣、卜显和), 7.11 电喷雾质谱 (孙为银);

第 8 章 配合物的反应动力学 (周丽君、王尧宇);

第 9 章 生命体系中的配位化学 (孙为银);

第 10 章 功能配合物: 10.1 配合物发光材料 (唐瑜、卜伟锋), 10.2 荧光探针及分子传感器 (覃文武、刘伟生), 10.3 导电配合物 (左景林), 10.4 磁性配合物 (童明良、倪兆平), 10.5 磁共振成像造影剂 (张岐), 10.6 配合物杂化材料 (唐瑜), 10.7 配合物分子器件 (于澍燕)。

此外, 不少研究生也参加了材料的收集及整理工作, 因篇幅所限不一一列出。

因编者水平有限, 不妥之处在所难免, 望广大读者不吝赐教。

编者感谢化学工业出版社、国家自然科学基金委化学部、兰州大学研究生院和教务处的资助和支持。

编 者

2012 年 12 月 12 日

目 录

第1章 绪论	1
1.1 配位化学发展简史.....	1
1.2 配位化学的重要性.....	6
参考文献.....	8
第2章 配合物的基本概念	9
2.1 配合物的定义.....	9
2.2 配体的类型.....	10
2.2.1 经典配体和非经典配体.....	10
2.2.2 单齿配体与多齿配体.....	11
2.3 中心原子的特征.....	17
2.4 配合物的类型.....	18
2.4.1 经典配合物与非经典配合物.....	18
2.4.2 单核、多核配合物与配位 聚合物.....	22
2.5 配合物的命名.....	26
参考文献.....	31
习题.....	32
第3章 配合物的化学键理论	33
3.1 化学中的对称性.....	33
3.1.1 群的定义与子群.....	33
3.1.2 相似变换与共轭类.....	34
3.1.3 群的表示与特征标表.....	34
3.1.4 直积与约化.....	37
3.1.5 对称性匹配线性组合.....	38
3.2 价键理论.....	39
3.3 晶体场理论.....	40
3.3.1 弱场与强场.....	40
3.3.2 弱场极限：自由离子的谱项.....	41
3.3.3 弱场：谱项的分裂.....	43
3.3.4 强场极限：d 轨道分裂产生的 组态.....	50
3.3.5 强场：组态直积分解出的 谱项.....	51
3.3.6 谱项能级相关图.....	54
3.3.7 f 轨道能级在晶体场中的 分裂.....	57
3.3.8 $j-j$ 耦合方案导出的谱项.....	59
3.3.9 双值群.....	62
3.4 配位场理论.....	67
3.4.1 分子轨道形成条件.....	67
3.4.2 中心原子的原子轨道.....	69
3.4.3 配体的群轨道.....	69
3.4.4 配合物的 MO.....	73
3.4.5 分子轨道、对称性与光谱.....	79
3.4.6 Jahn-Teller 效应.....	88
3.5 配合物的理论计算.....	89
参考文献.....	92
习题.....	93

第4章 配合物的合成化学..... 95

4.1 经典配合物的合成方法..... 95	4.2.4 环戊二烯基金属羰基配合物的制备..... 112
4.1.1 水溶液中的取代反应..... 95	4.3 配合物单晶的培养方法..... 112
4.1.2 非水溶液中的取代反应..... 97	4.3.1 常规的溶液法..... 112
4.1.3 利用反位效应制备配合物..... 100	4.3.2 扩散法..... 113
4.1.4 加成和消去反应..... 100	4.3.3 水热或溶剂热法..... 116
4.1.5 热分解合成..... 101	4.4 手性金属配合物的制备..... 118
4.1.6 氧化还原合成..... 101	4.4.1 用光学活性的有机配体(即手性配体)与金属离子配位..... 118
4.1.7 模板合成配合物..... 104	4.4.2 利用固有手性的八面体金属配合物..... 121
4.1.8 原位合成配合物..... 107	4.4.3 使用光学活性的轴手性配体和使螺旋或扭曲的有机配体..... 122
4.1.9 固相合成和微波辐射合成..... 108	参考文献..... 123
4.2 非经典配合物的制备..... 109	习题..... 124
4.2.1 二元金属羰基化合物的制备..... 109	
4.2.2 取代的金属羰基化合物的制备..... 111	
4.2.3 茂金属配合物的制备..... 111	

第5章 配合物的空间结构..... 125

5.1 配位数和配合物的空间构型..... 125	5.2.1 立体异构..... 133
5.1.1 中心原子的配位数..... 125	5.2.2 构造异构..... 142
5.1.2 配位数和空间构型的关系..... 126	参考文献..... 145
5.2 配合物的异构现象..... 133	习题..... 145

第6章 配合物的反应性..... 147

6.1 配合物的稳定性..... 147	6.3.1 配位催化体系的类型..... 160
6.1.1 配合物的稳定常数及测定..... 147	6.3.2 配位催化基本原理..... 162
6.1.2 配合物的氧化还原稳定性..... 150	6.3.3 配位催化循环..... 163
6.1.3 影响配合物稳定性的因素..... 152	6.3.4 配位催化中的基本反应..... 165
6.2 配体的反应性..... 157	6.3.5 配体对催化反应的影响..... 168
6.2.1 配体的亲核加成反应..... 157	6.3.6 配位催化反应举例..... 169
6.2.2 配体的酸式解离反应..... 158	参考文献..... 172
6.2.3 中心离子活化配体的反应..... 159	习题..... 173
6.3 配位催化反应..... 159	

第7章 配合物的表征方法..... 175

7.1 电子吸收光谱..... 175	7.7 顺磁共振..... 211
7.1.1 金属离子的 d-d/f-f 跃迁..... 175	7.7.1 顺磁共振的基本概念..... 211
7.1.2 电荷迁移光谱..... 179	7.7.2 电子顺磁共振谱的多重 结构..... 213
7.1.3 配体内的电荷跃迁 (LC)..... 180	7.7.3 电子顺磁共振实验技术及 应用..... 214
7.1.4 实例解析..... 181	7.8 圆二色谱..... 214
7.2 荧光光谱..... 183	7.8.1 光学活性的对称要求..... 215
7.2.1 基本原理..... 183	7.8.2 光学活性生色团和旋光 色散曲线..... 215
7.2.2 实例解析..... 187	7.8.3 影响因素..... 215
7.3 红外光谱..... 193	7.8.4 测量实例..... 216
7.3.1 配合物的红外光谱..... 193	7.9 电化学..... 218
7.3.2 实例解析..... 194	7.9.1 循环伏安法..... 219
7.4 拉曼光谱..... 195	7.9.2 在配合物的循环伏安法 研究..... 221
7.4.1 拉曼散射的产生..... 196	7.9.3 配合物化学修饰电极的 应用..... 223
7.4.2 配合物拉曼光谱实例分析..... 196	7.10 X 射线衍射..... 225
7.5 X 射线光电子能谱..... 199	7.10.1 X 射线衍射基本原理..... 225
7.5.1 X 射线光电子能谱的基本 原理..... 199	7.10.2 X 射线晶体学..... 226
7.5.2 X 射线光电子能谱的化学 位移..... 199	7.10.3 X 射线单晶衍射法在配合物 结构表征中的应用..... 226
7.5.3 XPS 谱在配位化学中的 应用..... 200	7.10.4 X 射线粉末衍射法在配合物 表征中的应用..... 231
7.5.4 实例解析..... 201	7.11 电喷雾质谱..... 232
7.6 核磁共振..... 204	参考文献..... 235
7.6.1 基本概念..... 204	习题..... 236
7.6.2 自旋偶合与裂分..... 206	
7.6.3 顺磁体系的 NMR..... 207	
7.6.4 核磁共振在无机化学中的 应用..... 207	
7.6.5 固体核磁简介..... 210	

第8章 配合物的反应动力学..... 238

8.1 概述..... 238	8.1.4 晶体场理论解释配合物的活性与 惰性..... 240
8.1.1 活性配合物和惰性配合物..... 238	8.2 电子转移反应..... 243
8.1.2 动力学研究方法..... 239	8.2.1 外界反应机理..... 243
8.1.3 价键理论解释配合物的活性与 惰性..... 239	8.2.2 内界反应机理..... 245

8.3 配体取代反应机理·····	246	8.3.4 钴(III)氨配合物的碱催化 水解·····	255
8.3.1 缔合机理、离解机理和 交换机理·····	246	8.4 立体易变分子·····	256
8.3.2 平面正方形配合物的取代 反应·····	248	8.5 配合物的光化学反应动力学·····	257
8.3.3 八面体配合物的取代反应·····	250	参考文献·····	260
		思考题·····	261

第9章 生命体系中的配位化学····· 262

9.1 生命体系中的金属离子·····	262	9.3 模型研究·····	291
9.1.1 生物必需元素·····	262	9.3.1 含锌酶的模拟·····	291
9.1.2 有毒元素·····	264	9.3.2 含铜酶的模拟·····	293
9.1.3 金属酶和金属蛋白·····	264	9.3.3 固氮酶的模拟·····	296
9.2 典型金属酶和金属蛋白·····	265	9.4 金属药物·····	298
9.2.1 含铁氧载体·····	265	9.4.1 治疗类药物·····	298
9.2.2 含铁蛋白和含铁酶·····	270	9.4.2 诊断类药物·····	300
9.2.3 含锌酶·····	275	9.4.3 金属离子与疾病·····	301
9.2.4 含铜蛋白和含铜酶·····	280	参考文献·····	302
9.2.5 含钼酶和含钴辅因子·····	284	习题·····	304

第10章 功能配合物····· 305

10.1 配合物发光材料·····	305	10.4.2 抗磁性·····	328
10.1.1 OLED 有机电致发光材料·····	305	10.4.3 顺磁性·····	332
10.1.2 发光金属凝胶·····	310	10.4.4 van Vleck 方程和磁化率·····	333
10.2 荧光探针及分子传感器·····	313	10.4.5 铁磁性·····	337
10.2.1 荧光探针的机理·····	313	10.4.6 反铁磁性与亚铁磁性·····	338
10.2.2 pH 荧光探针·····	314	10.4.7 自旋倾斜和弱铁磁性·····	338
10.2.3 阳离子荧光探针·····	315	10.4.8 零场分裂·····	339
10.2.4 配合物作为荧光探针·····	322	10.4.9 近年来配合物基分子磁体的 研究前沿·····	340
10.3 导电配合物·····	323	10.5 磁共振成像造影剂·····	349
10.3.1 低维配位聚合物·····	324	10.5.1 磁共振成像技术·····	349
10.3.2 电荷转移复合物·····	325	10.5.2 核磁共振成像造影剂·····	351
10.3.3 C ₆₀ 的金属盐超导体·····	327	10.6 配合物杂化材料·····	356
10.3.4 石墨烯和碳纳米管材料·····	327	10.6.1 配合物杂化材料的分类·····	356
10.4 磁性配合物·····	327		
10.4.1 磁性的基本概念·····	328		

10.6.2	配合物杂化材料的制备·····	358	10.7.4	分子刹车·····	368
10.6.3	配合物杂化材料的应用·····	361	10.7.5	分子电梯·····	368
10.7	配合物分子器件·····	363	10.7.6	阴离子开关的配位 分子机器·····	369
10.7.1	分子开关·····	364	10.7.7	分子导线·····	370
10.7.2	分子插座·····	366	参考文献·····		372
10.7.3	分子转子·····	366			
附录 I 配位化学与诺贝尔化学奖·····					378
附录 II 常见配合物的稳定常数·····					382

第 1 章 绪 论

配位化学 (Coordination Chemistry) 旧称络合物化学 (Complex Chemistry), 其研究的对象是配位化合物 (coordination compounds, 简称配合物) 的合成、结构、性质和应用。在传统的意义上, 它被认为是无机化学的一个重要分支学科。早期的配位化学主要研究经典的“维尔纳”(Werner) 型配合物, 这些配合物大多以具有空轨道的金属阳离子作为中心受体, 以具有孤对电子的 N、O、S、As、Se 等给体原子的分子或离子作为配体, 并具有一定的空间构型。但一系列非经典配合物随后相继被发现, 如 1827 年发现了蔡氏盐 (Zeise 盐) $K[PtCl_3(C_2H_4)]$, 1951 年发现了二茂铁 $[Fe(C_5H_5)_2]$, 1955 年发现了二苯铬 $[Cr(C_6H_6)_2]$ 和齐格勒-纳塔 (Ziegler-Natta) 金属烯烃催化剂。越来越多的原子簇化合物、大环配合物等新型配合物也陆续被合成出来。这些非经典配合物的发现打破了传统配合物的概念, 使传统无机和有机化合物的界限变得模糊; 同时, 这些具有多样的价键形式和空间构型的新型配合物的出现, 拓展了传统配合物的新领域, 促进了配合物化学键理论的发展, 使配合物的研究向纵深拓展。目前, 配位化学不仅是无机化学的主流学科, 而且与分析化学、有机化学、物理化学、高分子化学、生物化学、材料化学等其它学科间的联系也越来越紧密, 它已在学科间的相互融合与渗透中成为众多学科的交叉点, 并凸显出自身的独特性与新颖性。因此, 现在越来越多的科学家认为, 配位化学正在跨越无机化学与其它化学二级学科的界限, 成为新的独立的二级学科。

1.1 配位化学发展简史

18 世纪初, 德国柏林的染料工人迪斯巴特 (Diesbach) 制得了普鲁士蓝 (Prussian Blue) $KFe[Fe(CN)_6] \cdot nH_2O$, 这种蓝色染料是最早见于记录的配合物。但人们通常提起的第一个配合物是 1798 年法国化学家塔索尔特 (Tassaert) 在氯化铵和氨水介质中加入亚钴盐得到的橙黄色的六氨合钴(III)氯化物 $CoCl_3 \cdot 6NH_3$, 这个看似简单的化合物的发现标志着配位化学的真正开始。六氨合钴(III)氯化物有很多当时的化学理论无法解决的问题, 最初, 索塔尔特认为这种化合物是三氯化钴和氨形成的加合物, 但在此加合物中氨却很稳定, 加热到 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 也未见有氨释放出来, 若用稀硫酸将这种橙黄色的晶体溶解, 也未发现有硫酸铵生成, 说明氨分子并非仅仅通过分子间作用力与 $CoCl_3$ 结合; 另外, 向新制备的 $CoCl_3 \cdot 6NH_3$ 溶液中加入 $AgNO_3$ 溶液可使 3 个 Cl^- 立即沉淀, 说明 $CoCl_3 \cdot 6NH_3$ 中 3 个 Cl^- 以游离的形式存在; 同时, 摩尔电导测定结果表明 $CoCl_3 \cdot 6NH_3$ 是 1:3 型电解质。

这一性质独特的化学物质一经发现, 就引起了化学家的广泛关注。在此后的一百多年间, 无机化学家还发现, 氨与铬、镍、铜、铂和钯等金属盐也可形成类似的物质。像

氨一样, 其它小分子或离子, 如 H_2O 、 Cl^- 、 CN^- 、 NO_2^- 、 SCN^- 等也可以与金属离子或原子形成类似的物质。

那么, 这些化合物内部的作用力究竟属于哪一种类型? 如何解释这些化合物所具有的独特的化学稳定性和相应的电学性质? 德国化学家霍夫曼 (Hofmann) 首先提出了“铵盐理论”, 1869 年, 瑞典化学家布洛姆斯特兰德 (Blomstrand) 采用了有机化合物结构理论提出了“链式理论”, 但这些理论均不能对配合物的性质给予很好的解释。1893 年, 年仅 26 岁的瑞士化学家阿尔弗雷德·维尔纳 (A. Werner) (图 1-1) 发表了论文《无机化合物的组成》, 在论文中, 他突破了传统的化学价键概念, 天才性地提出了配位数、配合物内外界等概念, 创建了近代的配位理论, 奠定了配位化学的基础。



图 1-1 阿尔弗雷德·维尔纳 (A. Werner)(1866—1919)

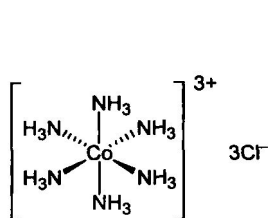
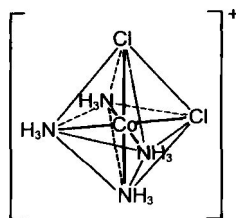
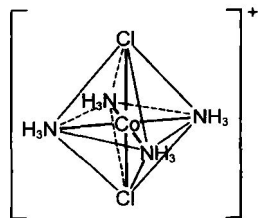
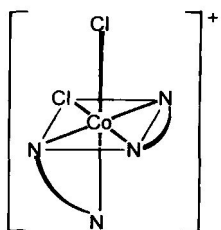
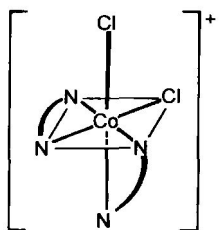
维尔纳配位理论的主要假说如下:

(1) 大多数元素表现出两种价态, 主价和副价。主价相应于元素的氧化数, 每一个处于特定氧化数的金属都可以用副价与阴离子或中性分子(如水分子)结合, 因此副价相当于现在的配位数, 例如, 在 $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ 中, Co 的主价是 +3, 3 个 Cl^- 满足了 Co 的主价, 副价 (配位数) 是 6。

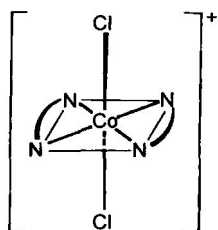
(2) 配合物结构分为“内界”和“外界”, 内界是由结合较紧密的中心原子和配体组成, 在化学式中以 [] 括起; 外界离子与中心原子的结合较弱。在 $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ 中, 6 个 NH_3 在内界, 直接与金属原子相连, 加热也不容易使 NH_3 释放出来; 3 个 Cl^- 在外界, 因此, 在水溶液中可以游离出来, 与 AgNO_3 溶液反应形成 AgCl 沉淀; 因为 3 个 Cl^- 均游离, 故 $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ 是 1:3 型电解质, 根据以上性质可以得出上述钴氨化合物的化学式是 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ 。相似的配合物 $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ 中, 有 5 个 NH_3 和 1 个 Cl^- 在内界, 2 个 Cl^- 处于游离的外界, $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ 是 1:2 型电解质, 因此化学式是 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ 。

1904 年, 维尔纳出版了著作《立体化学教程》, 1905 年, 他出版了《无机化学领域的新观念》, 这是他一生中最重要的著作, 书中针对配合物的同分异构现象, 提出了配合物的空间几何构型。维尔纳指出, 在配合物的内界, 配体的空间指向是固定的, 这就使配合物具有一定的几何构型。如在 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ 中, 6 个 NH_3 以八面体构型排在 Co 的周围 (图 1-2), 而在 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$ 中, 根据配体排列方式的不同, 可以有两种几何异构体 (图 1-3), 这就解释了 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$ 两种几何异构体颜色不同 (顺式是紫色, 反式是绿色) 的原因。对于含有螯合剂的配合物 $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$, 同样也存在几何异构现象, 同时还存在光学异构现象 (图 1-4)。维尔纳认为, 异构现象是化学领域的一种普遍现象, 据此, 他提出并命名了各种类型的无机异构现象, 如几何异构、电离异构、光学异构等, 并于 1914 年制备了纯无机的多核配合物 $\left[\text{Co} \begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \quad \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{H} \end{array} \text{Co}(\text{NH}_3)_4 \right]_3 \text{Cl}_6$, 成功拆分

了两种旋光异构体,证明了无机化合物也具有旋光性。他的这一系列工作为无机化学开辟了崭新的研究领域。由于维尔纳在配位化学理论上的杰出贡献,1913年,他获得了诺贝尔化学奖。

图 1-2 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ 的结构 $\text{cis-}[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$, 紫色 $\text{trans-}[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$, 绿色图 1-3 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$ 的两种几何异构体

顺式异构体 (光学对映体)

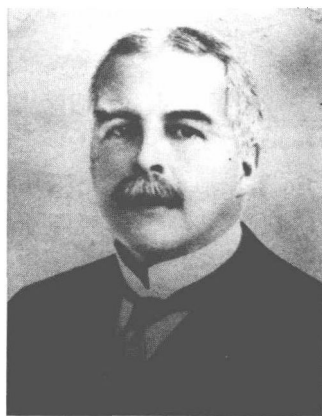


反式异构体

图 1-4 $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ 的几何异构体

维尔纳在他的配位理论中用副价的概念解释了 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ 的稳定存在,创造性地将有机化学中的结构理论应用于配合物的领域,预见了配合物的立体性质。但当时的化学研究还没有深入到原子-分子这一微观层次,化学键理论尚未提出,因此,这一理论无法说明内界中心离子与配体的作用方式,也无法从本质上解释究竟什么是“副价”。

1916年,美国化学家路易斯 (Lewis) (图 1-5) 提出了经典共价键理论:两个原子可以采用共享电子对的方式形成外层电子的稳定构型;1923年,他又提出了酸碱电子理论:“酸是电子对的接受体;碱是电子对的给予体,酸碱反应是电子对给予体和电子对接受体之间形成配位共价键 (coordination covalent bond) 的过程”,该理论从微观的成键角度对经典配合物的本质进行了更为深刻的解释,即配位键在本质上是由具有空轨道的中心原子与具有孤对电子的配体之间通过共享电子对而产生的作用力。

图 1-5 吉尔伯特·牛顿·路易斯
(G. N. Lewis)(1875—1946)

进入 20 世纪后,随着电子和放射性的发现,玻尔 (N. H. D. Bohr) 在普朗克 (M. K. E. L. Plank) 的量子论和卢瑟福 (E. Rutherford) 的原子模型基础上提出了原子结构理论,这些都为创立化学键的电子理论打下了基础。1930 年,鲍林 (L. Pauling) 提出了价键理论和杂化轨道理论,并将其应用于配合物中,从而解释了配合物的配位数、几何构型、稳定性及某些配合物的磁性。该理论虽然经典,但它无法解释配合物的某些性质,如配合物的吸收光谱。1929 年, H. Bethe 和 J. H. Van Vleck 从静电场作用出发,将配体和金属间的作用看作是点电荷之间的静电作用,认为配体的存在引起了中心离子 d 轨道的分裂,从而提出了晶体场理论 (Crystal Field Theory, CFT),在此基础上,提出了晶体场稳定化能等概念,并对配合物的立体结构、磁性、吸收光谱以及配合物在溶液中的稳定性进行了很好的解释。该理论在 20 世纪 50 年代取得了长足的发展。但该理论只考虑了中心离子和配体之间的静电作用,没有考虑两者之间一定程度的共价作用,模型过于简单,因此,对于配体的光谱化学序列等现象无法进行说明。

20 世纪 50 年代,为了深入理解过渡金属配合物的光谱和磁性,就要更进一步考虑中心原子与配体之间的共价性质,因此,人们将晶体场理论和分子轨道理论 (Molecular Orbital Theory, MOT) 结合,发展成为配体场理论 (Ligand Field Theory, LFT),这是比晶体场理论更接近配位键本质的理论。在配位场理论中,虽然考虑了配位键的共价作用,但在本质上仍将中心原子与配体之间的作用作为离子键考虑,只是默认了轨道一定程度的重叠而已,因此,对于 π 酸配体配合物如羰基配合物等的形成仍然无法解释。而配合物的分子轨道理论则考虑了配位键的共价性,将中心原子的原子轨道与配体的轨道重叠线性组合形成分子轨道,计算出各分子轨道能量的高低,从而定量地解释配合物尤其是 π 酸配体配合物的物理及化学性质,如配合物的吸收光谱、核磁共振谱等,但由于相应的计算过程复杂,从而限制了该理论的进一步应用。

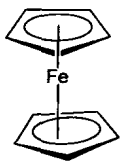


图 1-6 二茂铁的结构

在配位化学的发展中,不仅配合物的成键理论在不断发展更新,新型配合物也不不断地被发现或合成出来。19 世纪,配合物中的配体主要是无机和饱和的有机分子或离子,到了 20 世纪,人们发现,具有不定域共轭电子的不饱和烯烃作为配体不仅能提供电子,还能进一步接受中心原子的电子形成反馈 π 键,从而形成稳定的配合物,使配合物的研究对象和研究方向向纵深发展;20 世纪

50 年代初,二茂铁 (图 1-6) 等一大批环状和链状不饱和配体配合物的合成进一步突破了传统配合物的范围。近 50 年来,新型配合物如螯合物、金属有机化合物、大环配合物、原子簇合物以及具有特殊光、电、热、磁等性质的功能配合物的合成和结构研究取得了丰硕的成果,如 1965 年分子氮配合物 $[\text{Ru}(\text{N}_2)(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$ 的合成对研究温和条件下化学方法模拟生物固氮起着非常重要的作用。与此同时,配位反应的热力学和动力学机理方面的研究也十分活跃,如利用近代物理实验技术测定了大量配合物的稳定常数,总结出一些稳定性规律;针对溶液中的配位取代反应,提出了缔合机理、解离机理、反位影响和反位效应等多种概念;针对电子转移反应,诺贝尔化学奖得主陶布于 1983 年提

出了内界机理和外界机理, R. A. Marcus 提出了 Marcus 理论模型, 这些反应机理与模型的提出为配合物在催化剂和生物探针方面的应用奠定了坚实的理论基础。

配位化学在广度、深度和应用方面不断迈上新的台阶。在深度上表现在有众多与配位化学研究有关的学者获得了诺贝尔奖, 如 Werner 创建了配位化学, Ziegler 和 Natta 发明了金属烯烃催化剂, Eigen 提出了快速反应, Lipscomb 创建了硼烷理论, Wilkinson 和 Fischer 发展了有机金属化学, R. Hoffmann 提出了等瓣相似原理 (Isolobal Analogy Principle), Taube 研究了配合物和固氮反应机理, Cram、Lehn 和 Pedersen 在超分子化学方面做出了重要贡献, Marcus 模拟了电子传递过程。在以他们为代表的开创性成就的基础上, 配位化学在其合成、结构、性质和理论研究方面取得了一系列进展。在广度上表现在自 Werner 创立配位化学以来, 配位化学一直是无机化学研究的主流, 配位化合物还以其花样繁多的价键形式和空间结构在化学键理论的发展中、在其与其它学科的相互渗透中成为众多学科的交叉点。在应用方面, 配合物的研究与生产实践结合紧密。例如金属簇合物作为均相催化剂, 在 C_1 化学、能源开发中有重要应用, 它可以使烯烃等小分子活化, 合成出人类所需要的下游产品; 利用螯合物稳定性的差异, 在湿法冶金和元素分析、分离中找到了重要应用。

自从 Werner 创建配位化学理论以来, 以 Lehn 为代表的学者所创建的超分子化学成为配位化学发展的另一个主要领域。人们熟知的化学主要是研究以共价键相结合的分子的合成、结构、性质和变换规律, 而超分子化学可定义为分子间弱相互作用和分子组装的化学。正如 Lehn 所指出的那样, 超分子化学可以看作是广义的配位化学。另一方面, 配位化学又包含在超分子化学概念之中。配位化学的原理和规律, 无疑将在分子水平上对未来复杂的分子层次、聚集态体系的研究起重要作用。其概念和方法也将超越传统学科的界限。分子间的相互作用形成各种化学、物理和生物中高选择性的识别、反应、传递和调制过程。相应的研究就促进了超分子的光电功能和分子器件的发展。相信随着科学研究和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功能配合物必将迎来更加广泛的研究和应用空间。

在中华人民共和国成立之前, 我国配位化学的研究几乎属于空白。1949 年后, 随着国家经济建设的发展, 仅在个别重点高等院校及科研单位开展了这方面的教学和科研工作。20 世纪 60 年代中期以前, 研究工作主要集中在简单配合物的合成、性质、结构及其应用方面, 特别是在溶液配合物的平衡理论、混核和多核配合物的稳定性、取代动力学、过渡金属配位催化、稀土和 W、Mo 等我国丰产元素的分离提纯以及配位场理论的研究。除了个别方面的研究外, 总体来说与国际水平差距还较大。

20 世纪 80 年代后, 在改革开放、尊重科学和发展经济的大背景下, 我国在化学领域取得了更快的发展, 配位化学研究逐步步入国际先进行列, 研究水平大为提高。特别在下列几个方面取得了重要进展: (1) 在新型配合物、簇合物、有机金属化合物和生物无机配合物, 特别是在配位超分子化合物的基础无机合成及其结构研究方面取得丰硕成果, 丰富了配合物的内涵; (2) 开展了配位反应热力学、动力学和反应机理方面的研究, 特别在溶液中离子萃取分离和均相催化等应用方面取得了成果; (3) 现代溶液结构的谱

学研究、分析方法以及配合物的结构和性质的基础研究水平大为提高；(4) 随着高新技术的发展，具有光、电、热、磁特性和生物功能配合物的研究正在取得进展。很多成果也逐步渗透在其它不同学科的研究中和化学教学中。

作为化学学科重要领域的配位化学，在学科本身发展的同时创造出更为奇妙的新材料，揭示出更多生命科学的奥妙。在研究对象方面，日益重视与材料科学和生命科学的结合；在从分子设计到材料合成的研究中，更加重视功能体系的分子设计；在生物体系中，金属离子几乎都是以配位键形式结合，这是金属离子重要的成键特征。其功能体系组装是一个更为复杂的问题。这就要求将正确的物种放在正确的位置（在与动力学有关的问题中，还要按着正确的时间）才能发挥应有的功能。高效、经济和微量的组合化学的应用，将有助于分子设计和合成的实现。

在配位化学的新理论、新思想和新方法指导下研究功能分子的合成和组装，在我国日益受到重视。化学模板有助于提供组装的物种和创造有序的组装过程，但是其最大的困难在于克服时空无序，这是热力学所面临的重大难题。配位化学家的任务之一就是和热力学进行妥协。尽管目前我们了解一些局部的组装规律和方法，但与自然界长期进化而得到的完满相比，还有很大差距。这就像我们已经拥有了一群能分别演奏各种乐器的音乐家，若没有很好的指挥，还不能演奏出一场满意的交响乐。其原因就在于缺乏有效和有意识的组装，对于组装的本质和规律，还有很多基础性研究有待深入进行。我国配位化学家在进一步促进超分子自组装和化学内有机化学、物理化学、分析化学、高分子化学、环境化学、材料化学、生物化学、以及凝聚态物理、分子电子学等学科的结合方面有了很好的开端，这方面的研究和渗透必将给配位化学带来新的发展前景。

1.2 配位化学的重要性

配位化学是无机化学中一门充满活力、极其重要的基础性学科，在化学基础理论和实际应用方面都有非常重要的意义和作用。我们在对历史的回顾中不难体会这一点。1963 年诺贝尔化学奖联合授给德国 M. 普朗克学院的齐格勒博士和意大利米兰大学的纳塔教授。他们的研究工作是发展了乙烯的低压聚合，这项研究成果使数千种聚乙烯物品成为日常用品。齐格勒-纳塔聚合催化剂是金属铝和钛的配合物。当人们想到植物光合作用所必需的叶绿素是一种镁的配合物，以及在动物细胞中载输氧的血红素是一种铁的配合物时，金属配合物的重要性就很清楚了。

我国著名化学家徐光宪院士认为，21 世纪的配位化学处于现代化学的中心地位。自从 Werner 在 1893 年提出配位理论以来，配位化学的发展已有 100 多年的历史。到了 21 世纪，配位化学已远远超出无机化学的范围，正在形成一个新的二级化学学科，并且处于现代化学的中心地位。

配位化学与所有二级化学学科，以及生命科学、材料科学、环境科学等一级学科都有紧密的联系和交叉渗透，这些交叉和渗透表现如下：