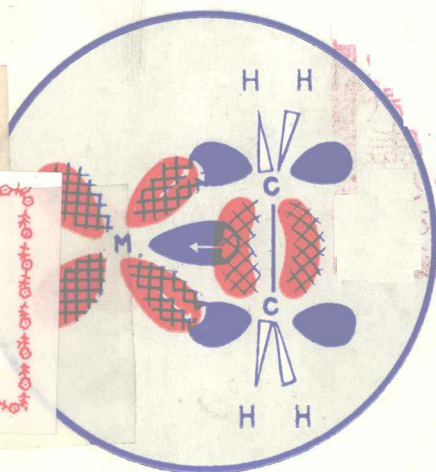


PEIWEI
HUAXUE

刘祁涛 编著

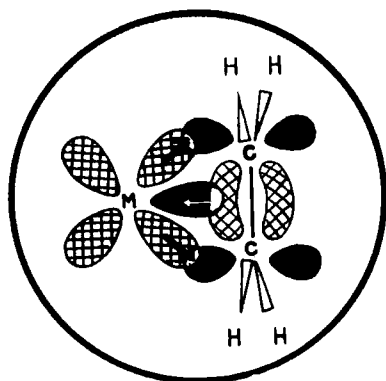
配位化学



辽宁大学出版社

刘 祁 涛 编 著

配 位 化 学



辽 宁 大 学 出 版 社

一九八六年·沈阳

配 位 化 学

刘 祁 涛 编 著

辽 宁 大 学 出 版 社

一 九 八 六 年 · 沈 阳

责任编辑 徐 速

封面设计 刘桂湘

责任校对 刘振荣

配 位 化 学

刘祁涛 编著

辽宁大学出版社出版

(沈阳市崇山西路3段4号)

辽宁省新华书店发行

沈阳市四建印刷厂印刷

开本: 850×1168 1/32 印张: 12.25

字数: 310千字 印数: 1—1,000

1986年5月第1版 1986年5月第1次印刷

统一书号: 13429·014 定价: 3.20元

内 容 简 介

全书约31万字，共分九章。前六章为基础部分，分别阐述配位化合物的基本概念、异构现象和化学结构理论以及溶液中配位化合物的热力学、动力学和电化学性质。第七章讨论了某些重要有机金属化合物的结构、性质和在催化作用中的重要性。第八章介绍了配位化合物的常用制备方法。第九章初步介绍了在生命现象中有重要作用的几类金属配位化合物。选材以讲述配位化学的基本理论、基本研究方法为主，但在各章中也用一定篇幅介绍国内外近年提出的一些较新的理论、方法以便读者了解新的进展。在附录中还给出了本书各章编写中主要参考资料的简介，以便读者进一步查阅。

本书可作为综合大学、高等师范院校化学系高年级学生配位化学课程教材，亦可作为需要较多配位化学理论知识的工科和其它学科师生的教学参考书。由于本书在编写过程中特别注意了与大学化学系基础课程的衔接，因此也适合具有大专水平的科研工作者，实际工作者自学。

前 言

自一八九三年配位理论建立以来，配位化学一直是化学学科中最活跃、最富有生命力的领域之一。近百年来，它的发展极为迅速，新理论、新方法、新应用、新型配位化合物层出不穷。

由于历史的原因，现在配位化学通常被看作无机化学的一个分支。实际上，配位化学所包含的内容早已越出了无机化学的范畴。螯合物的发展及其广泛应用；金属有机配合物的出现和它在催化合成中的重要作用；特别是近年来关于生物体内金属配合物的广泛存在和重要作用的研究，以及配位化合物在医药学上的应用等等，表明配位化学已经成为沟通无机化学与有机化学、无机化学与生命科学的重要渠道。

配位理论的建立，突出地表明了经典原子价理论的局限性，极大地推动了化学结构理论的发展。现代化学键理论的几个主要分支，价键理论、晶体场—配位场理论和分子轨道理论的建立与发展莫不与配位化学的发展密切相关，有的就是在配位化学的直接推动下建立起来的。而各种新型配合物的出现又不断地打破原有化学结构理论的框子，成为推动化学结构理论发展，建立新理论的强大动力和源泉之一。

近年来，生物体内金属离子的存在和作用，引起了人们的极大关注。已经查明，人体内至少存在着十八种以上的金属离子，而且每一种都有它的极微妙的作用。除去钠、钾、钙、镁等少数几种金属以较大量存在于人体中以外，其它金属都只是极微量地存在于人体中，但它们又是维持生命过程所不可缺少的。每一种微量金属都有严格的“量”的限制，过多或缺乏都会导致疾病甚至死亡。只需举出几种生命现象中最主要、最常见的物质就足以看到配合物在生命现象中的重要性：血红蛋白——铁(Ⅱ)的配合

物，叶绿素——镁(Ⅱ)的配合物，维生素B₁₂——钴(Ⅱ)的配合物……。近年来，顺式——二氯二氨合铂(cis-[Pt(NH₃)₂Cl₂])，医药学称之为“顺铂”)系列的配合物在治疗癌症上得到成功的应用，若干螯合剂在防治重金属中毒方面的成功应用等等又导致医药学界对配位化学的注意。可以说七十年代蓬勃发展起来的新兴边缘科学——生物无机化学在很大程度上就是配位化学在生物领域中的应用、延伸和发展。

六十年代以来，几个小分子如N₂分子、O₂分子、CO₂分子的配位化合物的研究也特别引人注目，因为它们与温和条件(常温、常压)下实现固定氮，模拟光合作用，贮藏和利用太阳能等人类翘首以待的目标息息相关。虽然目前它们都还只是在实验室中初露苗头，真正实现工业生产还有相当长的曲折道路，但是在这个进程中配位化学肯定是有大用武之地的。至于配位化学在分析化学中的应用，在金属的分离、提纯、电解、电镀等工业和研究中的应用则早已是众所周知的了。

综上所述，不难理解配位化学是化学领域中具有综合性的一个分支，具有边缘科学的性质。学习它需要一定的无机化学、有机化学、分析化学和物理化学的理论和实验基础。反过来，具备了一定的配位化学知识，则对化学学科的上述各分支，乃至冶金学、生命科学、医药学的学习和研究都会有重要的促进作用。对于造就一名现代化学家，可以说配位化学知识是不可缺少的。

本书以编著者在辽宁大学化学系讲授配位化学课程二十余年的讲义，讲稿为基础，几经修改增删写成。全书共分九章，着重讲述配位化学的基本理论和基本方法。在各章中也用了一定篇幅介绍正在发展中的和一些较新的理论和方法。在本书附录中还给出了本书各章编写中主要参考的文献资料的简介，以便读者进一步查阅。在材料的选择和组织中，着重注意了与化学系基础课程：无机化学、物理化学和结构化学的衔接和配合，力图做到既不重复又能相互配合，承前启后。运用已有的理论基础于新的领

域，从而扩大知识面并提高知识水平。在讲述方法上，注意了所述问题的发展历史。我们认为在学习一门理论课程的过程中，了解一门学科，一种理论的发展历史，了解不同学术思想和观点的争论，以及如何经过实践检验真理和发展真理是十分重要的。因此凡有可能，都尽量按照历史发展来阐述问题。

本书适合作为综合大学、高等师范院校化学系高年级学生配位化学课程的教材，亦可供需要较多配位化学理论知识的工科和其它学科院校师生和科研工作者，实际工作者参考。

在本书的编写中和教学试用中，辽宁大学化学系无机化学教研室的同志们特别是刘振荣同志和历届化学系无机化学专业的学生都提出过不少好的意见和建议，这些对于本书质量的提高都起了重要作用，编著者深表谢忱。尽管如此，由于配位化学的领域极为宽广，发展极为迅速，本书不仅不可能全面地论述配位化学的理论与应用，而且由于编著者的学识极为有限，虽然做了很大努力，仍难免多有错误和不当，敬希读者不吝赐教给以纠正。

编著者

一九八五年十月于辽宁大学

第五章 配位化合物的反应动力学	(271)
§ 5—1 配体取代反应	(272)
§ 5—2 电子转移反应	(291)
§ 5—3 外消旋和异构化反应	(294)
第六章 配位化合物的氧化—还原稳定性	(298)
§ 6—1 配位对中心离子价态的影响	(298)
§ 6—2 影响中心离子价态稳定性的因素	(300)
§ 6—3 配离子电对的电极电位	(303)
第七章 金属有机配合物	(305)
§ 7—1 18和16电子规则	(305)
§ 7—2 碳基配合物	(309)
§ 7—3 烯烃配合物	(312)
§ 7—4 夹心型配合物	(317)
§ 7—5 配位催化作用	(325)
第八章 配位化合物的制备	(335)
§ 8—1 经典配合物的制备	(336)
§ 8—2 金属有机配合物的制备	(343)
第九章 生物体系中的金属配合物	(348)
§ 9—1 金属卟啉	(349)
§ 9—2 酶与微量金属	(354)
§ 9—3 维生素B ₁₂ 和B ₁₂ 辅酶	(359)
附录 I 电子组态和谱项	(362)
附录 II 各章主要参考文献	(375)

第一章 配位化合物的基本概念

§ 1—1 配位化合物的定义

配位化合物的定义很难用简短的几句话确切地表述。在历史发展的不同时期，对于配位化合物的形成与结构的认识深度不同，对于它所包括的物质范畴的认识也不同，因而给配位化合物下过各种不同的定义。然而每一个定义都很快被新型的配位化合物的合成和（或）对配位化合物结构的新认识所突破。

化学在其长期的发展过程中形成了原子价学说。根据这一学说，很方便地解释了一般无机或有机化合物的形成和结构。例如 CuCl_2 、 Cu_2Cl_2 、 FeSO_4 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 CH_4 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$... 等等。但是随着合成化学的进一步发展，又合成了一系列较为复杂且不能为经典原子价学说所解释的化合物。例如大家已经熟知的，当向 CuCl_2 溶液中通入氨或加入氨水时，首先形成沉淀 ($\text{Cu}(\text{OH})\text{Cl}$ 或 $\text{Cu}(\text{OH})_2$) 但继续通入氨或加氨水，则沉淀重新溶解，形成深蓝色溶液。这说明生成了新的化合物，并可得到它的晶体，根据分析，其组成为： $\text{CuCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3$ 。这样化合物的形成，对于经典原子价学说，完全是意外的。这类化合物越来越多。十九世纪中叶，鉴于这类化合物一方面不能用经典原子价学说给以解释，另一方面又大多可用遵从经典原子价规律的化合物互相结合来制备，故把它们叫做分子化合物，而把遵从经典原子价规律的简单化合物叫做原子化合物。原子化合物相互作用形成分子化合物。但后来证明，并非分子化合物都可以由原子化合物的分子来制备。例如发现最早的配合物之一的黄血盐($\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_4$)就不能由 KCN 和 $\text{Fe}(\text{CN})_2$ 制备，因为 $\text{Fe}(\text{CN})_2$ 这一化合物就不存在。所以后来配位化学的奠基人维尔纳 (A. Werner 1866—1919)，用低级化合物与高级化合物的名称，来代替原子化合物与分子化

合物。在高级化合物中，性质差异也是很大的。有些高级化合物只在固体时稳定存在，当溶解于水时则全部离解为其组份离子，例如 $(\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O})$ 溶于水后，全部离解为 K^+ 、 Al^{3+} 和 SO_4^{2-} 离子；另一些高级化合物则不同，例如 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 在水溶液中主要以 K^+ 离子和复杂离子 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 存在， $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ 在水溶液中主要以 Cl^- 离子和复杂离子 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 存在。第一类高级化合物在溶液中的行为与其组份低级化合物的混合溶液没有任何区别，这是我们熟知的复盐型化合物。第二类高级化合物则大不相同，维尔纳把这类无论在晶体中或水溶液中都呈现稳定性，不分解或很少分解成其组份离子的高级化合物叫做配位化合物。上述的 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 和 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 离子是带电的配位化合物称为配(合)离子，而 $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$ 则是中性的配合物分子，它在溶液中不离解，既无 Cl^- 离子也无 Co^{3+} 离子存在，在晶体中则 Cl^- 离子和 NH_3 分子都有规则地分布在 Co^{3+} 离子周围。这些配合物（包括带电的和不带电的）有一个共同的特征，就是在这些分子或离子中，都以金属离子（或原子）为中心，其它中性分子或负离子规则地、以一定的几何形状排列在它的周围。例如 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 离子以 Cu^{2+} 离子为中心， NH_3 分子占据正方形的四个顶角，形成平面正方形结构； $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 离子以 Fe^{2+} 离子为中心， CN^- 离子占据正八面体的六个顶角形成正八面体结构； $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 离子则以 Zn^{2+} 离子为中心， NH_3 分子占据正四面体的四个顶角形成正四面体结构。占据中心位置的离子（或原子）叫做中心离子（或原子），分布在中心离子周围与中心离子直接成键的离子或分子叫做配位体。总结以上的叙述，我们可以给配位化合物以如下定义：配位化合物是一类不遵从经典原子价规律的复杂化合物，它是由一个占据化合物分子或离子的中心位置的离子（或原子）（称为中心离子或中心原子）和若干以一定几何形状分布在它周围并与它直接成键的离子或分子（称为配位体）组成的结构单元。这个结构单元不论在晶体和溶液中都有相当的稳定

性，并具有与它的组份离子或分子显著不同的物理和化学性质。

上述定义也决不是完善的，因为稳定性是一个含糊的概念，到底稳定到什么程度才算是配合物无法规定。事实上，简单化合物、复盐配合物之间不存在绝然的界限，复盐可以看作不稳定的配合物的极限，而简单化合物在不同条件下其结构也大不相同。我们认为要给配位化合物下一个准确的、完善的、毫无例外的定义似不可能，也无必要。但有一个近似的定义，以明确研究对象的大致范围仍是需要的。

近年来，对配合物的结构，化学键的性质认识越来越深入，对于配合物与其它化合物中化学键的差别，有了越来越多的了解。因此也出现了从化学键的构成和性质来给配合物以定义的做法。例如定义“配位化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）按一定的组成和空间构型所形成的化合物”。按照这样的定义，显然中心离子（或原子）是提供空轨道，而配位体则应当提供孤对电子或若干不定域电子。形成配合物就是配体与中心离子（或原子）之间形成电子对授受键，即配（位）键。这样从配键形成的观点来定义配位化合物，很自然就使我们想起Lewis酸碱概念来。显然配位化合物中，中心离子（或原子）就是Lewis酸（电子对接受体），配体就是Lewis碱（电子对给予体），而配位化合物就是一类Lewis酸碱加合物。

总的说来，目前还难以用几句简短的话给配位化合物以精确的定义，但是我们如果从宏观性质（不遵从经典原子价规律和宏观稳定性）和微观结构（化学键的性质）两方面来认识配合物，可能会理解得更全面、更深入些。

§ 1—2 配位化合物的分类

从不同的角度出发，可以对配合物进行不同的分类。通常从

配合物中配体与中心离子（或原子）的键合情况，可以将配合物大致分为以下几类：

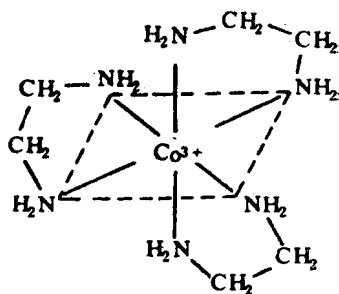
1. 简单配位化合物

一定数量的配体，以一定的规则的几何形状排列在一个中心离子（或原子）周围，各以一个配键与中心离子结合而得的稳定的化合物，可称为简单配位化合物。在这类配合物中的配位体数目即等于配位数（与一个中心离子直接成键的配位原子数目）。配位数以四和六最为常见，但配位数二至十都是已知的。

2. 螯合物

若一个配体中不只有一个而是有两个或两个以上的原子可以同时与中心原子成键时，就可以形成环状的配位体数目少于配位数的配合物。螯合物 (Chelate compounds) 就是这类具有环状结构的配合物的形象名称。例如乙

二胺 ($\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ 缩写为 en) 有两个 N 原子可以与中心离子形成配键，于是可形成螯合物。例如 $\text{Co}(\text{en})_3^{3+}$ ，其结构为：形成一个螯合物，必须配位体中有两个或两个以上的配位原子，因此我们通常说螯合物中配位体是多齿

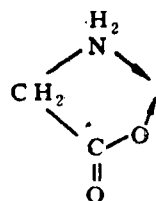


（或多合）的。例如上面举出的乙二胺就是一个二齿的配位体。能够形成螯合物的配位体的分子常称为螯合剂。目前从二齿到六齿的螯合剂都是常见的。以下列出某些常见的螯合剂。

名 称	缩 写	结 构 式
二齿配位体 乙酰丙酮	acac	

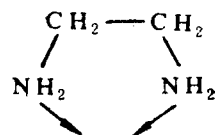
氨基乙酸根

gly



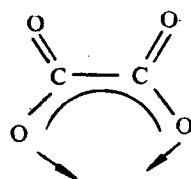
乙二胺

en



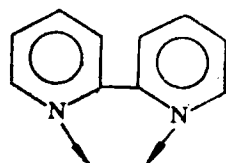
草酸根

OX⁻



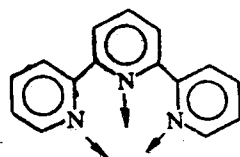
2,2'-联吡啶

dipy



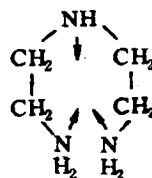
三齿配位体

2,2',2''-三吡啶 terpy



二乙三胺

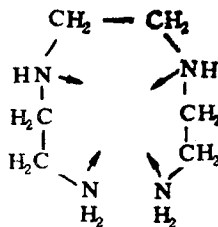
dien



四齿配位体

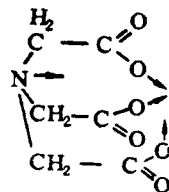
三乙四胺

drien



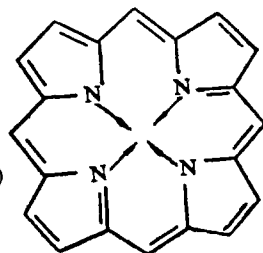
氮三乙酸根

Nta



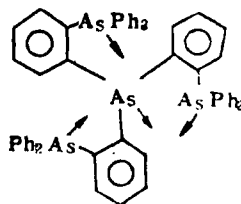
卟吩

(Porphin)



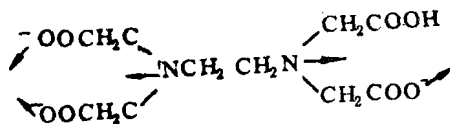
三(邻二苯基砷苯基)砷

QAs



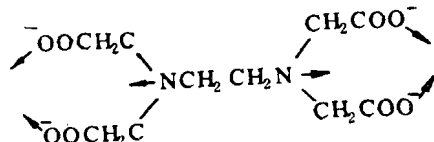
五齿配位体
酸式乙二胺
四乙酸根

HEDTA



六齿配位体
乙二胺四乙
酸根

EDTA



螯合物由于它具有很高的稳定性及特殊的颜色和溶解度等特性，在实际应用中十分重要。

3. 混合配体配合物

含有两种或两种以上不同配体的配合物，称为混合配体配合物。例如 $(\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2)$ ， $(\text{Cu}(\text{OX})(\text{en}))$ ， $(\text{Co}(\text{CN})(\text{NH}_3)_5)^{2+}$ 等。在溶液中混合配体配合物的形成是普遍现象，因为在水溶液中，自由金属离子实际上是水合离子，金属离子形成配合物，实际上是一系列的配体取代过程。例如由 $(\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6)^{3+}$ 形成 $(\text{Co}(\text{NH}_3)_6)^{3+}$ ，实际上应有一系列中间的混合配离子： $(\text{Co}(\text{NH}_3)(\text{H}_2\text{O})_5)^{3+}$ ， $(\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4)^{3+}$ …… $(\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O}))^{3+}$ 存在。现在已经知道在生物体中酶的催化作用与形成酶—金属—底物三元混合配合物密切相关。

4. 多核配合物

一个配合物分子或离子中含有两个或两个以上中心离子者，称为多核配合物。在多核配合物中，中心离子之间可以通过配体搭桥连接起来，也可以通过中心离子之间直接的化学键结合起来。前者称为桥联配合物，例如 $((\text{NH}_3)_5\text{Cr}-\text{OH}-\text{Cr}(\text{NH}_3)_5)\text{Cl}_5$ ；后者称为原子簇化合物，例如 $((\text{CO})_5\text{Mn}-\text{Mn}(\text{CO})_5)$ 。

5. π -配合物

配位体如果除去可以提供电子对与中心离子形成正常配键

外,还具有对称性适合的、能量相当的空轨道接受中心离子的电子对时,则可形成具有重键结构的配合物。这种重键中一个是正常的配键(配体为电子对授与体,中心离子为电子对接受体),另一个是由中心离子给出电子对到配位体的适当空轨道形成的键,通常叫做反馈键。形成这类配合物的中心离子通常是过渡金属。配位体则可分为两类,一类是配位体利用定域在配位原子上的孤对电子形成正常 σ 配键,同时应用其 π 分子轨道接受中心离子的电子对形成反馈 π 键。过渡金属的羰基配合物和亚硝酰配合物是这类配合物的代表。有人将它们称为 π 酸配合物。另一类是配位体的给出电子对和接受电子对,都通过其 π 分子轨道(占据的成键轨道和空的反键轨道)来实现的。烯烃的过渡金属配合物是这类配合物的代表。二者的共同特征是它们都用配位体的 π 分子轨道接受中心离子的电子对形成反馈 π 键,故可统称 π 配合物,但它们的 σ 键的形成则不同。因此 π 酸配合物的金属离子,常常是处于直线型配位体的轴上或处于平面型配位体的分子平面上,而後者的中心离子常常处于配位体分子平面之外。形成 π 配合物要求有中心原子电子对的反馈,故中心原子的形式电荷不宜过高,通常只有不高于正二价的过渡金属离子才形成稳定的此类配合物。此外,共轭烯烃(链状的和环状的)应用其 π 电子和 π 轨道,还可以与过渡金属形成种种具有特殊结构的配位化合物。 π 配合物在催化作用中具有重要意义,并且提供了丰富多彩的新化学键类型,因此它是现代配位化学的一个重要研究领域。

π 配合物虽然早在1827年即被发现,但对其结构有比较清楚的认识和大量合成与应用,还是本世纪五十年代以后的事情。配位化学发展的早期并未把它作为研究的重点,当时是把研究集中在以定域的 σ 配位单键结合的配合物上的,五十年代后才认识到含有离域 π 键结合的配合物的重要性。因此有时将前者统称为经典配合物,后者称为非经典配合物。