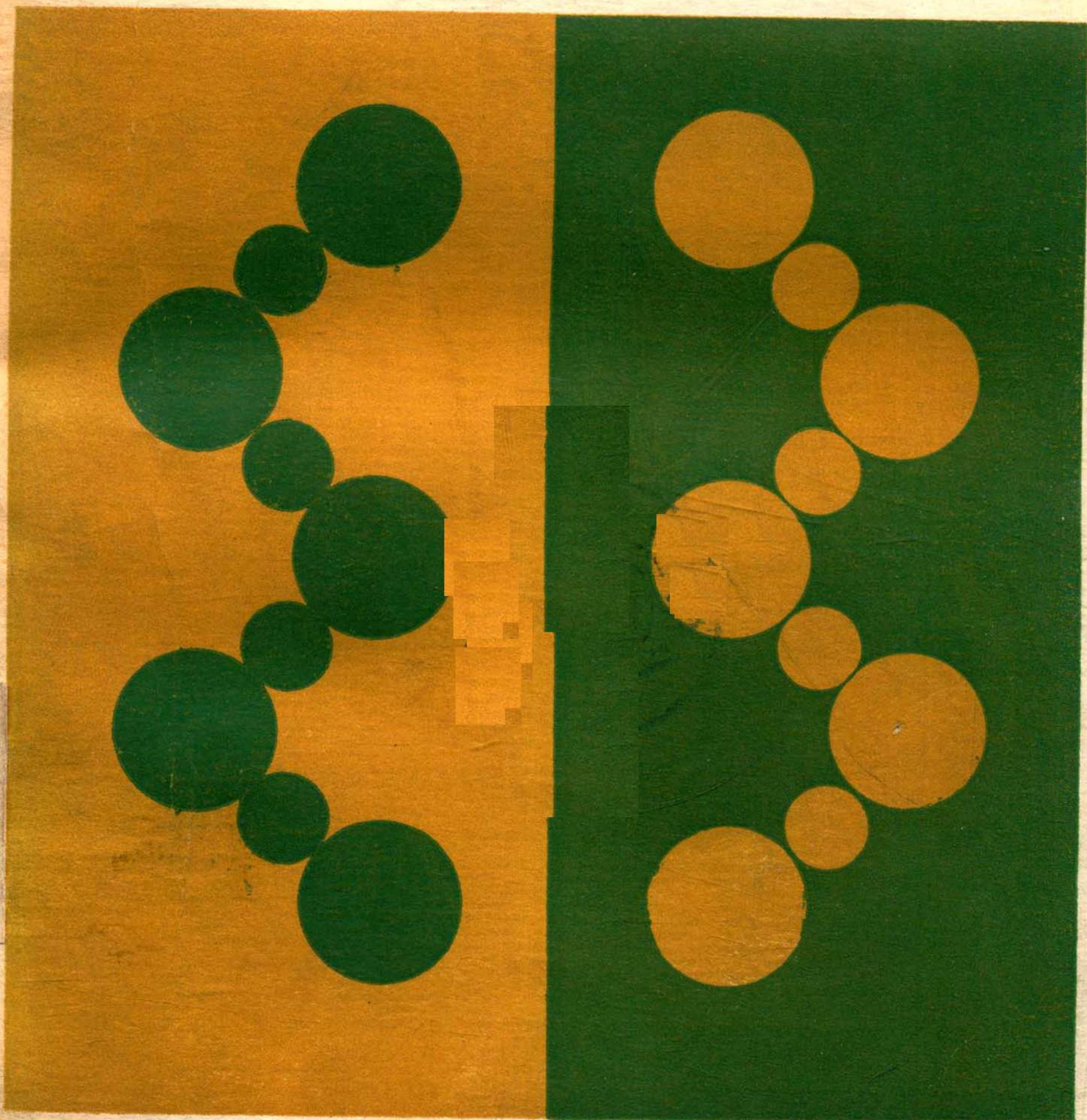


无机化学

第三分册

● [美] K. F. 珀塞尔 J. C. 科茨著



无机化学

第三分册

【美】K. F. 珀塞尔 J. C. 科茨 著

潘德慧 李景舜 译

申泮文 校

高等教育出版社

内 容 提 要

本书译自美国 K. F. Purcell 和 J. C. Kotz 合编的 *Inorganic Chemistry* (1977 年版)。原著是一本适用于大学高年级和研究生的无机化学教材。全书共十九章,译本分四个分册。第一分册(第一章至第五章)包括理论部分和给体受体概念,第二分册(第六章至八章)是主族元素化学,第三分册(第九章至第十四章)是过渡元素配位化学,第四分册(第十五章至第十九章)包括金属有机化学、金属和非金属原子簇化学以及生物无机化学。

本书可作为高等院校理工科无机化学参考教材,也可供化学工作者或其他有关人员作为无机化学自学用书。

无 机 化 学

第三分册

[美] K. F. 珀塞尔 J. C. 科茨 著

潘德慧 李景舜 译

申泮文 校

高等教育出版社出版

新华书店北京发行所发行

人民邮电出版社印刷厂印装

开本 850×1168 1/32 印张 13 字数 311,000

1989年10月第1版 1989年10月第1次印刷

印数 00,001—1,865

ISBN 7-04-001952-3/O·711

定价 6.45 元

目 录

第九章 过渡金属配合物的基本概念	749
§ 9-1 特征内容示例	749
1. 配位化学的用语	753
2. 过渡金属离子配合物的光谱/磁学特性	757
3. 结构难题	763
§ 9-2 过渡金属与周期性	766
§ 9-3 分子轨道模型	772
1. MD_6 和 MD_4 结构的概观	775
(1) $MD_6(O_h)$	775
(2) $MD_4(D_{4h})$	781
(3) $MD_4(T_d)$	786
2. 角重叠模型	790
(1) 原则	790
(2) d^* 轨道能和占据数	794
(3) 配合物的结构和优先选择	799
3. 结构择优能和配位场稳定化能的实验证据	804
4. 偏离 O_h 几何构型的 Jahn-Teller 效应	809
§ 9-4 电子态和光谱	815
1. 基态和激发态	816
2. 电子跃迁的能量	826
3. 光谱化学序列	839
4. 配合物的顺磁性	842
结束语	851
附录	851
第十章 配位化学: 结构	954
§ 10-1 概论	854
§ 10-2 低配位数	859
1. 二配位化合物	859

2. 三配位化合物	860
3. 四配位化合物	863
(1) 四面体配合物	863
(2) 平面正方形配合物	865
4. 五配位化合物	868
5. 六配位化合物	875
§ 10-3 高配位数的多面体	879
1. 七配位化合物	881
2. 八配位化合物	884
3. 配位数为九或更高的配合物	888
结束语	889
第十一章 配位化学: 同分异构	890
§ 11-1 构造异构	894
1. 水合异构	894
2. 电离异构	894
3. 配位异构	895
4. 聚合异构	895
5. 键合异构	896
§ 11-2 立体异构	903
1. 配位化学中通用的立体化学符号	908
2. 四配位化合物	912
3. 六配位化合物	916
(1) 由配体分布和不对称配体引起的同分异构; 异构体的推求方法	919
(2) 由配体手征和构象引起的同分异构	929
4. 手性配合物的手征和专门命名法	931
5. 旋光性、ORD 和 CD	940
6. 手性配合物的绝对构型	944
7. 配体的构象	948
结束语	952
第十二章 配位化学: 反应机理和合成方法; 电子转移反应	953
§ 12-1 电子转移反应的机理	959
1. 与过渡金属之间电子转移有关的关键性概念	961
2. 外界电子转移反应	962

(1) 化学活化和电子转移	964
(2) 交叉反应和热力学	972
3. 内界电子转移反应	975
(1) 前身配合物的生成	978
(2) 前身配合物的重排和电子转移	980
(3) 氧化剂和还原剂的电子结构	981
(4) 成桥配体的本性	983
(5) 后继配合物的分裂	990
4. 二电子转移	992
5. 非互补反应	995
§ 12-2 应用电子转移反应合成配位化合物 ⁶³	998
结束语	1013
第十三章 配位化学: 反应机理和合成方法; 取代反应	1014
§ 13-1 在四配位平面配合物反应中心上的置换反应	1016
1. 平面正方形配合物取代反应的一般机理	1016
2. 影响 Pt(II)和其他 d^8 金属离子平面正方形配合物反应活性的因素	1021
(1) 进入基团的影响	1022
(2) 配合物中其他基团(与进入基团处于反位的配体)的影响	1025
(3) 配合物中其他基团(与进入基团处于顺位的配体)的影响	1032
(4) 离去基团的本性	1033
(5) 中心金属离子的影响	1034
3. 在四配位平面反应中心上置换反应的详细机理	1035
§ 13-2 八面体配合物的取代反应	1038
1. 配位水的置换	1041
(1) 水置换反应的机理	1041
(2) 水置换反应的速度	1047
(3) 八面体配合物取代反应的轨道占用效应	1050
2. 溶剂分解或水解	1054
(1) 在酸性条件下的水解反应	1054
(2) 碱催化的水解反应: 共轭碱或 CB 机理	1060
§ 13-3 通过取代反应合成配位化合物	1068
1. 配位化合物的热力学稳定性	1071
2. 一些钴化合物的合成和化学	1084
3. 一些铂化合物的合成和化学	1096

结束语	1103
第十四章 配位化学: 反应机理和合成方法; 分子重排和配位	
配体的反应	1105
§ 14-1 分子重排	1105
1. 四配位化合物	1106
2. 六配位的八面体配合物	1117
§ 14-2 在配位配体上的反应	1130
1. 由于金属离子使配位配体极化而引起的反应	1131
(1) 氨基酸酯、酰胺和肽的水解反应	1131
(2) 醇醛缩合反应	1143
(3) 亚胺的生成、水解和取代基交换	1143
2. 模板效应和大环配体	1145
结束语	1156

第九章 过渡金属配合物的基本概念

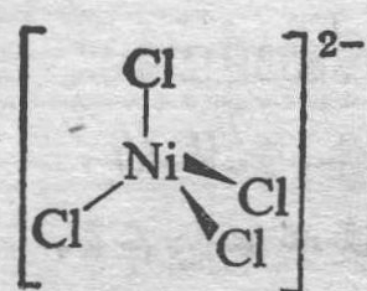
本章的内容对以下五章关于过渡族化合物的结构和反应性能的讨论是十分重要的。前面几章在讨论主族化合物时提出的许多概念,如:有效核电荷及其与径向波函数的关系、电子组态及有关的谱项(第一章)、VSEPR 和 LCAO-MO 基本原理(第二和第四章)以及给体/受体的概念(第五章),在这里都可以直接应用。对这些概念在具有 s 和 p AO 的原子上的应用有了充分理解之后,要求再推广到具有 d 价层 AO 的原子上。尤其是,我们会发现这些概念有助于理解化合物的结构、颜色、顺磁性等性质,而这些性质是过渡金属化学的基础,也是本章要讨论的中心内容。

§ 9-1 特征内容示例

本书后半部分将讨论 d 区元素或过渡元素化学最重要的几方面内容。直到最近,这个领域中的两个广阔前沿——经典配位化学和金属有机化学——一直在取得进展,而这两个方面往往是分别由两个不同的化学家学派研究的。现在看来很清楚的是,过渡金属化学的进一步重大进展将要求我们熟悉这两方面的知识。

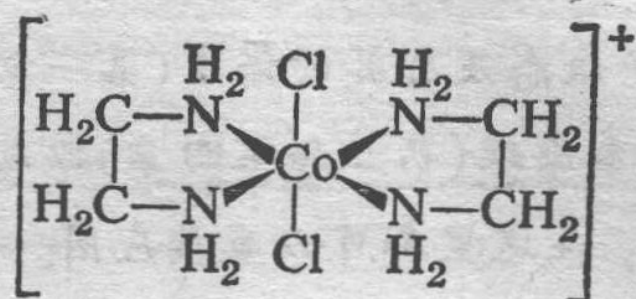
经典配位化学指的是由较高氧化态(形式上 $\geq +2$)的金属与无机或有机离子或分子相结合而形成的加合物的化学。与此有关的一个特征是,与金属离子相结合的配体主要是具有中等至弱的 π 受体或 π 给体倾向的 σ 给体。因此,严格地说来, $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ 、

$[\text{Co}(\text{H}_2\text{N}-\text{O}_2\text{H}_4-\text{NH}_2)_2\text{Cl}_2]^+$ 或 $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{NiCl}_2$ 等离子或分子应称为经典配位化合物。对这类化合物的基础理论和生产技术的研究仍在以快速的步伐继续前进。合成研究和结构测定研究肯定是很重要的, 电子结构理论的进展对它们起了推动作用。电子结构理论的进展也使我们对配合物的光谱学、磁学、结构、热力学和动力学等性质有了深入的认识。



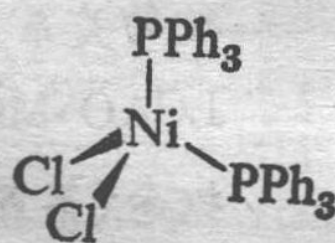
四氨合钴(II)离子(2+)

1



二氯双(乙二胺)合钴(II)离子(+)

2



二氯双(三苯基膦)合镍(0)

3

在经典配位化学取得进展的同时, 低价态过渡金属的配位化学, 特别是在金属有机化学领域也取得飞快的进展。1951年二茂铁(4)¹的合成, 60年代均相催化剂如 Vaska 化合物 $\text{IrCl}(\text{CO})_2[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$ (5)等的合成²都为这种进展提供了推动力。在此领域中的进展是如此快速和完全, 以致类似于有机化学中对反应性能和立体化学的一般性概括也正在开始出现³。这个极其吸引人的课题以其丰富的内容赫然涌现于无机化学领域之中, 所以, 第十五章到第十七章将专门讨论它。

无机化学的进一步发展要求开拓新的领域和选取新的方向。过渡金属化学正在发展的领域之一是合成和研究含有金属-金属

1. T. J. Kealy and P. L. Pauson, *Nature*, **168**, 1039 (1951); S. A. Miller, J. A. Tebboth and J. F. Tremaine, *J. Chem. Soc.*, 632 (1952).

2. L. Vaska and J. W. DiLuzio, *J. Amer. Chem. Soc.*, **83**, 2784 (1961).

3. C. A. Tolman, *Science*, **181**, 501 (1973); *Chem. Soc. Revs.*, **1**, 337 (1972); R. Heck, "Organotransition Metal Chemistry: A Mechanistic Approach", Academic Press, New York, 1974.



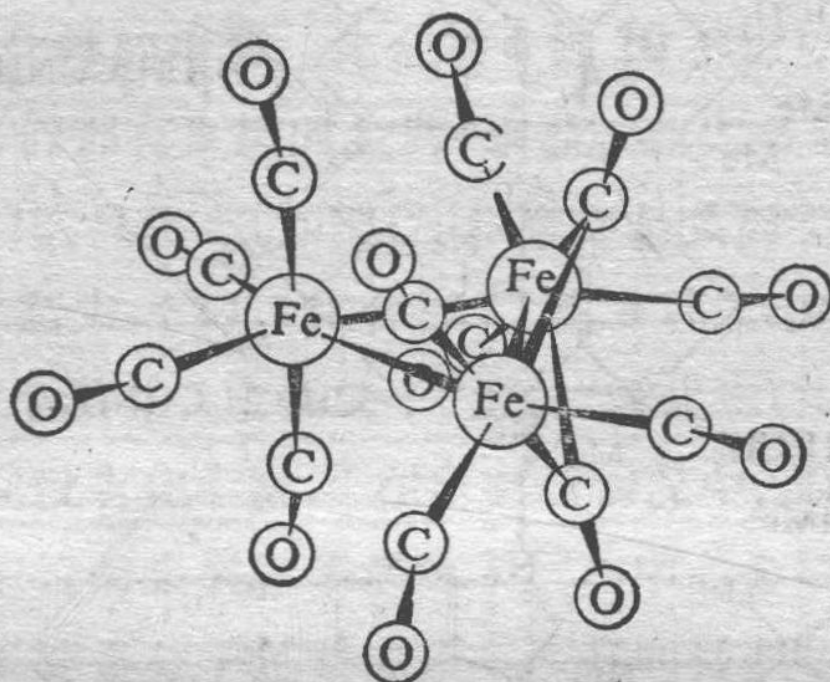
双(η^5 环戊二烯基)合铁

4



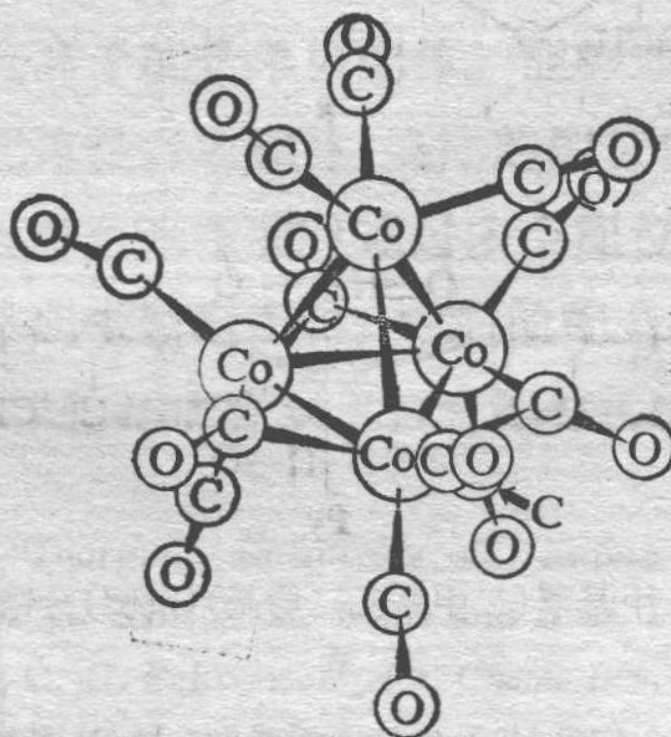
反式-羰基氯双(三苯基膦)合铱

5



十二羰合三铁

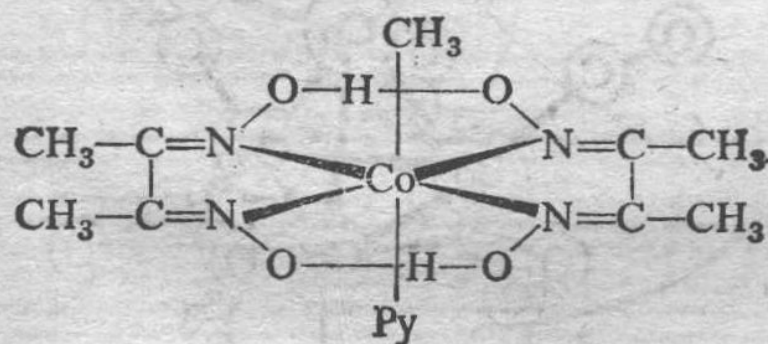
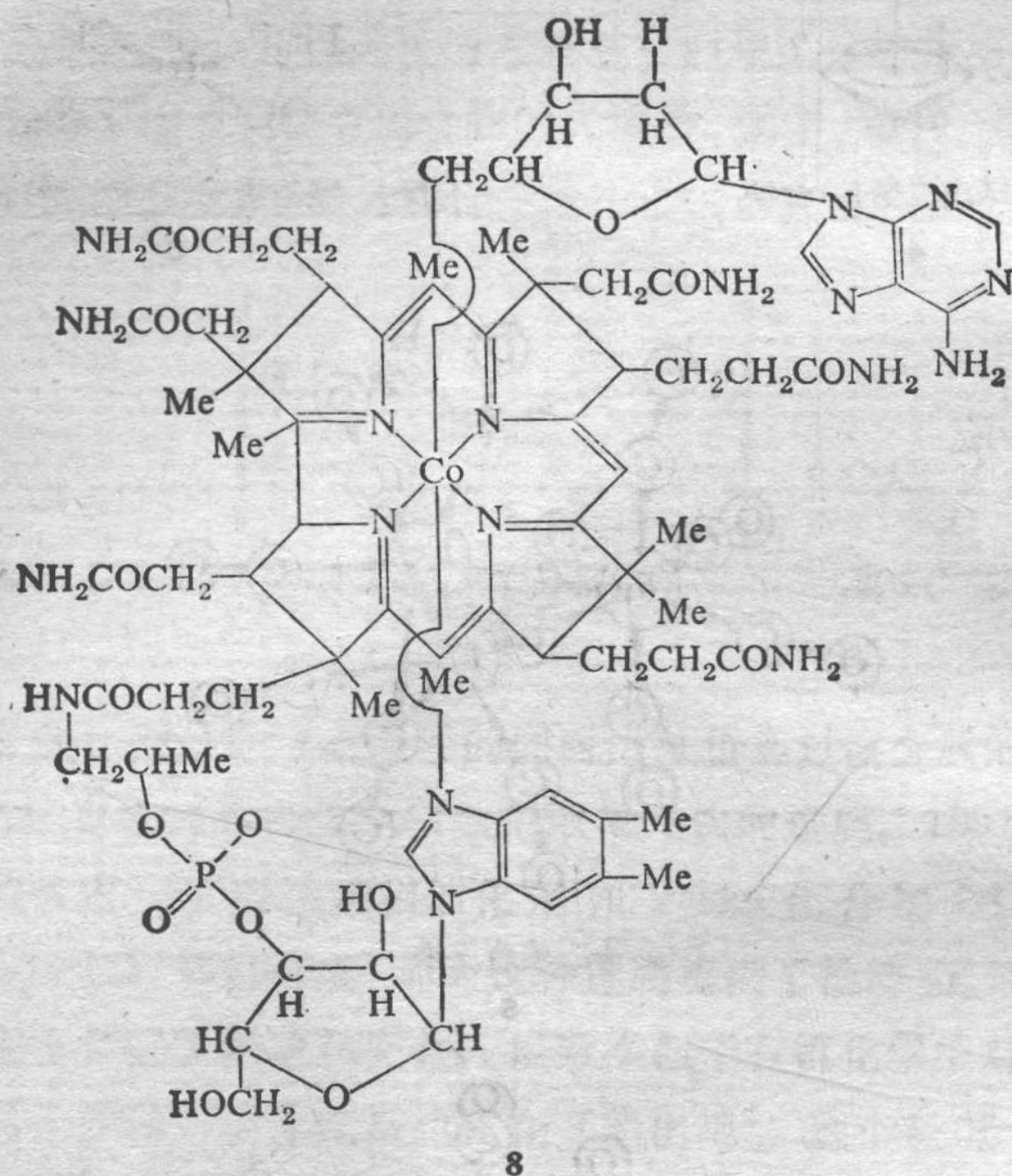
6



十二羰合四钴

7

键的化合物,特别是金属簇状化合物;结构 **6** 和 **7** 是这类化合物的两个例子⁴。在第十八章关于分子多面体的讨论中,将对这类化合物作详细的叙述。



甲基双(二甲基乙二肟基)(吡啶)合钴

4. M. C. Baird, *Prog. Inorg. Chem.*, **9**, 1—159 (1968); F. A. Cotton, *Acc. Chem. Res.*, **2**, 240 (1969).

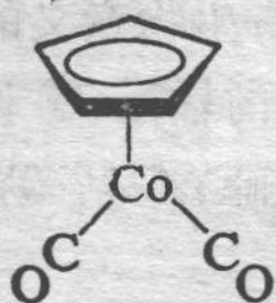
最近发展的另一极为重要的领域是对具有生物意义的无机化合物的研究(见第十九章)。例如,维生素 B₁₂ 的辅酶(8)和此维生素的模型化合物甲基双(二甲基乙二肟基)(吡啶)合钴(9)已成为深入研究的课题⁵。

很清楚的是,为了了解维生素 B₁₂ 辅酶、金属原子簇以及其他有进一步重要性的体系的化学,化学家应当尽可能地通晓至今仍然分开的经典配位化学和金属有机化学这两个领域的知识。

1. 配位化学的用语 化合物 4 到 10 都可以叫做金属有机化合物,因为它们都有直接的金属-碳键。在大多数这种例子中,金属都处于低的式氧化态(如把 C₅H₅ 看作是负离子⁶,则含一个 C₅H₅ 时,金属氧化态为 +1)。化合物 1、2、3 和 11 是经典的配位化合物,在这些化合物中,金属处于“正常”氧化态(+2 或 +3)并且在金属与碳之间没有化学键。在所有的情况中,金属原子都叫做中心金属或被配位的金属原子或离子。与中心金属直接相连接的所有基团——不管是分子还是离子——都叫做配位基团或配体。仅通过一个配位原子(或仅使用金属上的一个配位位置)与中心金属直接相连的配体叫做单齿(“一只牙齿的”)配体;在上述配合物中的一氧化碳和氯离子就是单齿配体。能够通过多个原子而与中心金属相连接的配体是多齿配体,实际的配位位置数可用双齿体、三齿体、四齿体等术语来指明。通过多个配位原子而与中心金属相连接的多齿配体叫做螯合配体,它们的配合物叫做螯合物。在化合物 11 中的乙二胺是一种双齿螯合配体。在化合物 10 中的配

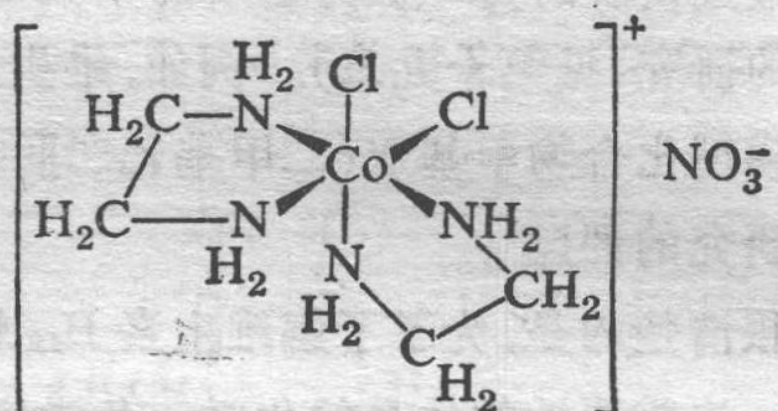
5. J. M. Pratt, "Inorganic Chemistry of Vitamin B₁₂". Academic Press, New York, 1971; H. A. O. Hill, J. M. Pratt and R. J. P. Williams, *Chemistry in Britain*, **5**, 156 (1969); G. N. Schrauzer, *Acc. Chem. Res.*, **1**, 97 (1968).

6. 无论是看作 π 基团(C₅H₅)或是看作负离子(C₅H₅⁻),这个物种都可以作为第五章中讲过的 π HOMO 给体的另一个例子。在给金属原子规定电荷时,总是或多或少地会出现模棱两可的情况。



二羧 η^5 环戊二烯基合钴

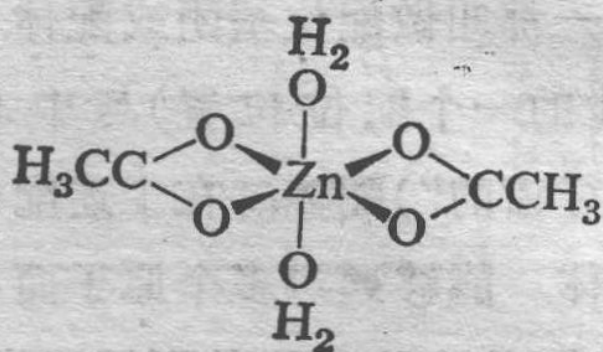
10



硝酸顺式-二氯双(乙二胺)合钴(+)

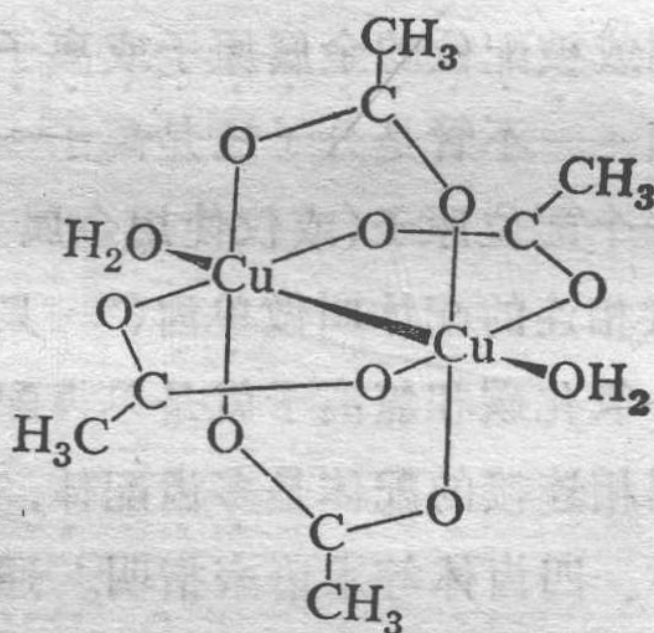
11

体 η^5 -环戊二烯基⁷ C_5H_5 通常不叫多齿配体, 不过, 严格说来它们是多齿配体。与多个中心金属相连接的多齿配体叫做成桥配体。因此, 在化合物 **12** 中的乙酸根是一个双齿螯合配体, 而在 **13** 中它却是一个双齿成桥基团^{8,9}。一个或多个金属原子及与它们相连接的配体这个整个组合叫做配位化合物, 或简称配合物。



二乙酸根二水合锌

12



二水- μ -四乙酸根合二铜

13

7. 希腊语前缀 haptο(η)意思是“紧密结合”, 在关于化合物 **10** 的上下文中清楚地表示了它的涵义。

8. J. N. Van Niekirk, F. R. L. Schoening, and J. F. de Wett, *Acta Cryst.*, **6**, 720 (1953).

9. F. A. Cotton, B. G. DeBoer, M. D. LaPrade J. R. Pipal, and D. A. Ucko, *Acta Cryst*, Sect. B, **27**, 1664 (1971).

与中心金属相连接的配体可以是阴离子、中性分子或阳离子(较不常见)。在经典配位化学中,与中心金属直接结合的给体原子数(每个给体原子有一 Lewis 碱电子对)确定了配位数。化合物 **11** 和 **12** 中的配位数显然是 6,但在含 π Lewis 碱配体的金属有机化合物中,用最近邻原子数不能明确地表示出中心金属的配位数,因为并不是每个这类原子都有一个 Lewis 电子对。在这种情况下(参看第十五章),我们转而计算给体电子对的数目(而不是每个配体的配位原子数)。我们说与金属直接结合的配体是处于内界,在中心金属的配位数被“满足”以后,配合物内界保有一定电荷时,我们把与此电荷相平衡的配对离子叫做外界离子(例如, **11** 中的 NO_3^-)。

配位化学用语的一个重要方面是系统命名法的应用。由于已知的化合物种类繁多,所以一个完全系统化的命名法不可避免地要具有难以记忆的特点。但对大多数情况来讲,有几条简单规则也就够用了;熟悉这几条规则,我们就可以顺利地阅读本书和无机化学文献了(核查这些规则对前面所列举的化合物的应用):

(1) 先给正离子命名,后给负离子命名*。

(2) 在配位化合物内,先叫出配体然后叫出金属。

(3) 如果配合物是一个离子,则在金属名称后的括号中给出该离子的电荷;如果具有负电荷,在金属名称后加一个字尾“酸根”(ate)(这是 Ewing-Basset 的通用规则)。

(4) 对大多数情况来说,配体是按字母顺序排列的。

(5) 对于负离子配体加一个字尾“酸根或基”(o),有机配体(以碳为配位原子)和其他中性配体则采用它们作为中性分子时的惯用名称。

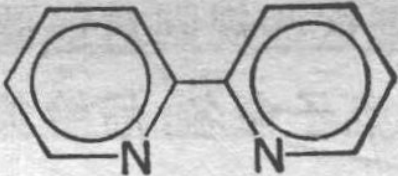
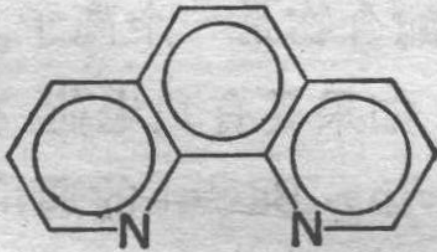
6. 使用前缀二、三、四、五或六等来表明简单配体重复出现的

* 在汉语命名中是先命名负离子后命名正离子。——译者注

次数; 对于复杂配体来说, 则将配体的名称放在括号中, 并在前面加缀双、三或四等字头。

7. 在成桥配体的前面加缀 μ 。

过渡金属配合物命名法中最困难的部分大概都是由有机配体引起的。有机配体的 IUPAC 名称是很少使用的, 实际上使用的是通用名, 通过实例和应用来学会它们则是最好的方法。这里可以举出一些相当常见的配体:

名 称	电荷(缩写)	化 学 式
乙二胺四乙酸根	4-(edta)	$[(O_2CCH_2)_2N(C_2H_4)N(CH_2CO_2)_2]^{4-}$
乙二胺	0(en)	$H_2N(C_2H_4)NH_2$
乙酰丙酮基	1-(acac)	$[CH_3C(O)CHC(O)CH_3]^-$
乙二肟基	1-(glyox)	$[HON(C_2H_2)NO]^-$
氨	0	NH_3
胺	0	RNH_2, R_2NH, R_3N
水	0	H_2O
羰基	0	CO
亚硝酰基	1+	NO^+
2, 2'-联吡啶	0(bipy)	
1, 10-二氮杂菲	0(phen)	

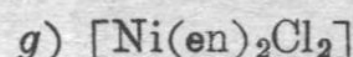
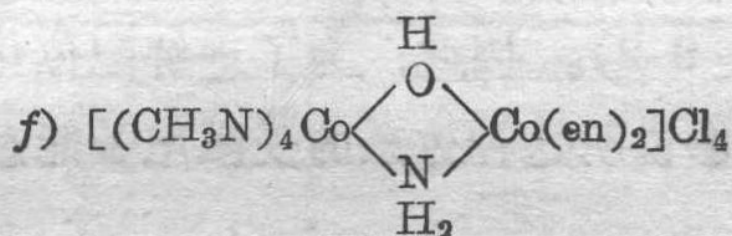
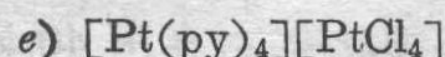
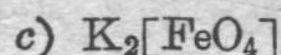
关于上面的第三点, 长期以来就存在另一种标明电荷的习惯, 叫做 Stock 系统。Stock 系统规定, 把金属离子的规定氧化态以罗马数字标记在金属名称后面的括号里。例如, 配合物 **11** 在 Stock 系统中表示为…钴(III)硝酸盐。一般而言, 在用计算电荷的方法来确定金属的氧化态时, 不会出现模棱两可的情况:

金属电荷 = 配离子电荷 - 配体电荷

不过,使用这种方法有时也会遇到很多含混不清的情况(尤其是当与金属配位的配体容易被氧化或还原时)。与此相反,规定配离子电荷的 Ewing-Basset 法在实验上是严格的,免除了常规有关计算电子的任意性,所以最好使用这种方法。

习 题

1. 给下列化学式找出相对应的命名。



1) 二氯双(乙二胺)合镍

2) 三氯(乙烯)合铂酸(1-)钾

3) 乙二胺四乙酸基合钴酸(1-)钾

4) 四氯合铂酸(2-)四吡啶合铂(2+)

5) 硝酸二氨三水-羟基合铬(2+)

6) 四氯化四氨双(乙二胺)- μ -羟基- μ -氨基合二钴(4+)

7) 四氧合铁酸(2-)钾

8) 三氯化六氨合铬(3+)

2. 写出第一题中各配合物的 Stock 系统命名。

2. 过渡金属离子配合物的光谱/磁学特性 过渡金属化合物

的颜色和磁性(成单电子)很早就引起了人们的注意, 与非金属化合物的颜色和磁性相比, 它们具有显著的特点。对配位化合物的颜色及随着反应而发生的颜色变化所进行的实验观察, 在这个领域的整个历史发展中一直是很重要的工作。实际上, 早在 1852 年 Fremy 就采用了一套以颜色为根据的命名法¹⁰, 在表 9-1 中收集了这方面的几个例子。查看一下这些配合物及其颜色就会看到, 在配位界中很小的改变就能够明显地引起颜色的很大变化。早期的理论都不能解释这种变化, 更不能解释为什么有些配合物一开始就是带颜色的这个事实。

一种化合物如果有颜色, 就表明与该色互补波长的光被吸收了。当然, 配合物产生的颜色是由透射光的波长决定的。发生光的吸收是因为体系中存在着易受影响的较高电子能态¹¹。在有颜色的配位化合物的情况中, 这些电子能态必须比基态高出 40 kcal (167 kJ) 到 72 kcal (300 kJ) (表 9-2)。因此, 为了理解配位化合物的光谱性质, 需要有一个能够说明这种体系的受激电子能态的理论。

表 9-1 配位化合物的颜色和经典名称

颜 色	名 称	化 学 式
黄	三氯化深黄色钴	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$
黄棕	二氯化黄色钴	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{Cl}_2$
黄	一氯化桔黄色钴	反式- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}$
棕	一氯化黄色钴	顺式- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}$
紫红	二氯化红紫色钴	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$
绿	一氯化绿色钴	反式- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$
紫	一氯化紫色钴	顺式- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$
玫瑰红	三氯化玫红钴	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}_3$

10. E. Fremy, *Ann. Chim. Phys*, **35**, 257 (1852).

11. 关于这一点, 请复习第五章中有关 I_2 加合物的讨论。