



宁夏大学“十一五”教材建设丛书

陈育宁 主编

配位化学导论

PEIWEI HUAXUE DAOLUN

杨天林 编著



宁夏人民出版社

配位化学导论

PEIWEI HUAXUE DAOLUN

杨天林 编著



宁夏人民教育出版社

图书在版编目 (C I P) 数据

配位化学导论 / 杨天林编著. — 银川: 宁夏人民教育出版社, 2007. 7

ISBN 978-7-80596-959-6

I. 配… II. 杨… III. 络合物化学 IV.0641.4

中国版本图书馆CIP数据核字 (2007) 第034093号

配位化学导论

杨天林 编著

责任编辑 杨立国 柳毅伟
装帧设计 吴海燕 [小狼工作室]
责任印制 来学军
印 刷 宁夏华地彩色印刷厂

宁夏人民教育出版社 出版发行

地 址 银川市北京东路139号出版大厦
网 址 www.nxcbn.com
电子信箱 nxcbmail@126.com
邮购电话 0951-5044614
开 本 787mm×1092mm 1/16
印 张 20.75
字 数 391千
印 数 1350册
版 次 2007年7月第1版
印 次 2007年7月第1次印刷
书 号 ISBN 978-7-80596-959-6/G·906
定 价 28.00元

版权所有 翻印必究

宁夏大学“十一五”教材建设丛书
编辑委员会

主 编 陈育宁

副主编 王燕昌 赵 明

委 员 (以姓氏笔画为序)

于有志 马春宝 王玉炯 王宏伟

石文典 田军仓 田振夫 刘 明

刘万毅 刘旭东 米文宝 李宁银

李建设 何凤隽 张秉民 张馨兰

周玉忠 俞世伟 郭 琳 樊静波

霍维洮

出 版 人 高 伟

选题策划 巴 岱 杨立国

选题统筹 陈宁霞 张燕宁

特约审读 导 夫

序

陈育宁

教材建设是高等学校教学基本建设的重要组成部分,选用和编写高质量的教材,是高校不断提高教学水平、保障教学质量的基础。

为了落实教育部《关于进一步加强高等学校本科教学工作的若干意见》和宁夏大学“十一五”教学工作规划及教材建设的主要任务,更新课程体系,提高教学质量,以适应现代化建设和市场经济的需要,适应培养面向21世纪新型高素质人才的需要,启动宁夏大学“十一五”教材建设工程,编写、出版“宁夏大学‘十一五’教材建设”丛书,是必要和及时的。

这套丛书的编写和出版,必须坚持为我校的教育教学工作服务,要根据我校专业建设、课程建设、生源状况、教学水平及师资力量等实际情况,充分发挥我校学科优势和专业特长,努力使教材建设不断深化,整体水平不断提高;要逐步建立以国家规划教材的使用为重点,特色鲜明的自编教材为补充的学校教材建设与管理体制;要不断扩大教材种类,提高教材质

量,探索教材建设与供应新途径,建立教材编写与选用新机制,开拓教材使用与管理新局面。

近年来,我校的教育教学工作随着学校规模的不断扩大和办学实力的增强,有了新的发展和提高。2005年,教育部与宁夏回族自治区政府签署协议,共建宁夏大学,为我校加快发展提供了新的机遇。实现学校的发展目标,培养高素质的建设人才,主动服务于国家和地方经济社会发展,是我校面临的重要战略任务。而高层次、高质量的人才培养,必须要求有高水平、高质量的教材建设。为此,本科教育的学科、专业及课程设置,都要作相应的调整。“宁夏大学‘十一五’教材建设”丛书的编写和出版,要适应这一调整,紧紧把握中国高等教育改革与发展的脉搏,与时俱进,面向未来,服务社会;要结合21世纪社会、经济、科技、文化、教育发展的新特点,吸收新成果,解决新问题;要根据素质教育和学分制教学管理的需要,突出适用性和针对性;要在加强基础课、实验课教材编写与出版的同时,不断深化基础理论研究,拓宽教材知识面,努力实现整套教材科学性、系统性、开放性、前瞻性和实践性的有机结合,充分体现起点高、水平高,结构严密、体系科学,观点正确、应用性强的特点。

我们相信,在我校广大教师和科研骨干的努力下,在出版界同仁的支持下,“宁夏大学‘十一五’教材建设”丛书的编写出版,必将提高质量,多出精品,形成特色;必将面向市场,走向社会,服务教学,为宣传宁夏大学,树立宁夏大学学术形象,推动宁夏大学本科教学水平不断提高发挥积极作用。

2005年8月于银川

配位化学导论

Contents 目录

第一章 配合物的基本概念	001
第一节 配合物的定义	001
第二节 配合物的组成	003
第三节 配合物的类型	011
第四节 配合物的命名	013
第二章 配合物的空间结构和异构现象	021
第一节 配合物的空间结构	021
第二节 配合物的异构现象	028
第三章 配合物的化学键理论	042
第一节 静电理论(EST)	042
第二节 价键理论(VBT)	046
第三节 晶体场理论(CFT)	058
第四节 分子轨道理论(MOT)	082
第四章 配合物的稳定性	093
第一节 配合平衡及平衡常数	093
第二节 影响配合物的溶液中稳定性的因素	107
第三节 配合物的氧化还原稳定性	124
第五章 配合物的稳定常数的测定	131
第一节 测定配合物稳定常数的基本函数	131
第二节 配合物稳定常数的测定方法	137
第三节 测定配合物稳定常数的其他方法简介	149

目 录 Contents

第六章 配合物的反应动力学和反应机理	155
第一节 配合物的取代反应	156
第二节 八面体配合物的取代反应	159
第三节 平面四边形配合物的取代反应	171
第四节 配合物的氧化还原反应	176
第七章 非经典配合物	184
第一节 π 酸配合物	184
第二节 π 配合物	194
第三节 金属簇状配合物	200
第四节 冠醚配合物	206
第八章 配合物的制备	212
第一节 简单的加成反应	213
第二节 取代反应	214
第三节 固态配合物的热分解反应	216
第四节 氧化还原反应	216
第五节 催化反应	218
第六节 没有金属-配体键断裂的反应	219
第七节 顺、反配合物异构体的制备	221
第八节 旋光配合物的制备	224
第九节 金属羰合物和金属有机化合物的制备	225

配位化学导论

Contents 目录

第九章 配位化学与生命科学	230
第一节 生物体系中的金属离子	230
第二节 典型金属酶和金属蛋白	234
第三节 模型研究	264
第四节 金属药物	270
第十章 配合物与功能材料	276
第一节 非线性光学材料	276
第二节 稀土配合物发光与材料	287
第三节 分子基磁性材料	295
第四节 配位聚合物与多孔材料	308
参考文献	320
后记	325

第一章 配合物的基本概念

配位化学是配合物化学的简称，它是研究配位化合物（简称配合物）的制备、结构、性质及应用的一门学科，是无机化学的一个重要分支。

配合物的发现最早可追溯到 1693 年，当时人们发现了铜氨配合物 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ ；1704 年发现了 $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ （普鲁士蓝）；1760 年左右发现 $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ （氯铂酸钾）；但公认的对配位化学的研究是从 1798 年法国化学家塔萨尔特（Tassaert）发现第一个钴氨配合物开始的。1798 后至今，配位化学的研究已经历了二百余年的发展过程，其中 1893 年瑞士化学家维尔纳（A. Werner）提出配位化合物早期的结构理论——维尔纳配位理论，为配位化学的早期研究奠定了理论基础，极大地推动了配位化学的发展。上世纪 40 年代至 70 年代，由于受到元素分离技术、配位催化及生物科学的推动，配位化学的发展更加迅速。近二三十年来，由于现代化学结构理论和物理方法在配位化学中的发展和应用，使配位化学进入了蓬勃发展时期，成为化学学科最活跃的研究领域之一。它所包括及研究的内容远远超出无机化学的范畴，广泛渗透到有机化学、分析化学、结构化学及生物化学等领域，并产生了一些交叉性的边缘学科，如金属有机化学、生物无机化学、原子簇化合物化学等等。可以说，现代配位化学已成为沟通无机化学与其他相关学科的重要渠道，成为许多化学分支学科的交叉和渗透领域。

目前已发现的配合物的品种远较其他无机化合物为多。配合物及配位化学的应用也极为广泛，它涉及国民经济的许多部门，如在原子能工业、半导体、火箭、石油化工、湿法冶金、电镀工艺、环境保护、制革、医药、农作物生长及分析化学等方面，甚至对探索生命过程的奥秘，配位化学都起着重要的作用。因此，学习和研究配位化学就具有重要的理论意义和实践价值。

第一节 配合物的定义。

配位化合物的定义很难用简短的几句话来确切表述。在配位化学发展的不同时期，由于对配位化合物的形成与结构的认识深度不同，曾经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配合物的出现和（或）对配合物结构的新

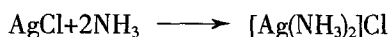




认识所突破。

最早维尔纳从配合物的组成出发,认为配合物是具有一定稳定性,在溶液中仅部分离解或基本不离解的一些由简单分子加合成的复杂分子化合物。此处的简单分子是指符合经典原子价理论的分子(也称初级化合物或原子化合物),例如 H_2O 、 HCl 、 NH_3 、 CuCl_2 等等。复杂分子化合物也称高级化合物,是指不符合经典原子价理论的化合物,它可由初级化合物(或简单分子)加合而成。例如 $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ 、 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ 等等。按照上述定义,并非所有的分子化合物都是配合物,只有具有一定稳定性,在溶液中仅部分离解或基本不离解的分子化合物才称为配合物。 $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ 溶于水后完全离解为组成离子,所以不是配合物,称为复盐。 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ 溶于水后仅部分离解为 Cu^{2+} 和 NH_3 , $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$ 溶于水后基本上不离解,所以 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ 和 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$ 属于配合物。

上述定义能够概括和说明一些配合物,尤其是配位化学早期研究中发现的大多数配合物。但是把配合物看作是具有一定稳定性的由简单分子加合而成的分子化合物是不够确切的。因为配合物的形成并不是简单的加合过程。虽然不少配合物可以直接由简单分子加合而成,例如:



但有些配合物不能由简单分子加合而成,如 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 就不能由 KCN 和 $\text{Fe}(\text{CN})_2$ 加合而成,因为这一化合物不存在。再者,“稳定性”一词的意义也很含糊,到底稳定到什么程度才算配合物,无法规定。

随着对配合物组成和结构研究的深入,后来发现配合物有一个共同的特征,就是都含有一个较复杂的结构单元,该结构单元都以金属离子(或原子)为中心,其他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, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ (正方形), $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ (正四面体), $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ (八面体), 并且构成复杂结构单元的金属离子(或原子)均可提供空的价电子轨道(如 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Fe^{2+} 等), 中性分子或阴离子均含有孤对电子(例如: NH_3 、 CN^- 、 H_2O 、 Cl^- 等)。据此曾给配合物以如下定义: 由能给出孤对电子的一定数目的离子或分子(称为配体)与具有空价电子轨道的中心离子(或原子)以配位键结合而成的复杂结构单位叫配合单元, 如 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 。配合单元与带异号电荷的离子组成的中性化合物叫配合物, 如硫酸四氨合铜(II)

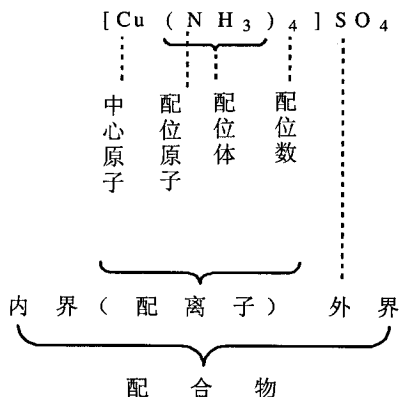


$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ 。显然该定义比最初的定义使用范围广。但从配位键的形成来定义配合物，也有其不合适的地方。因为这一定义要求配体含有孤对电子，而许多电子结构已初步了解的配合物（如不饱和烃配合物、冠醚配合物等）并非一定要求配体有孤对电子。另外，根据近代量子化学理论，配位键与共价键并没有本质区别。

随着新型配合物的出现及人们对配合物的结构和化学键的性质认识的深入，对于配合物与其他化合物中化学键的区别也有了越来越多的了解。因此就出现了从化学键的构成和性质来给配合物下定义的做法。例如中国化学会无机化学名词小组在《无机化学命名原则》(1980) 中对配合物的定义作了如下规定：“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)按一定的组成和空间构型所形成的化合物。”该定义和前面两个定义相比相对更完善，适应面更广。但从发展的观点看，它也并不是完美无缺的。为了适应近代配位化学发展的需要，国际纯粹及应用化学联合会(IUPAC)在拟定的无机化合物命名法中提出了配合物的广义定义：原子 B 或原子团 C 与原子 A 结合而形成的分子或离子称为配合物。在该定义中 A 为中心原子，B 和 C 为配体。这一定义包括的范围确实相当广泛，根据这一定义，可以认为凡是由一个或几个离子或分子与另外一个离子或原子结合而成的化合物均可称为配合物。例如 $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$ 、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 、 $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{3+}$ 、 $[\text{SiF}_6]^{2-}$ 、 $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mg}(\text{ClO}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 CaSiO_4 等等。事实上该定义把常见的一般无机化合物也归于配合物之中了。

第二节 配合物的组成

配合物是由中心原子和配位体在一定条件下形成的。除配合分子外，配合物均由内界和外界组成。如 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ ，中括号之内的部分为内界，内界由中心原子 Cu^{2+} 和配体 NH_3 组成，中括号之外的 SO_4^{2-} 为外界。 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ 的组成可表示为：



(二) 配体的类型



1. 根据配位体在配合物中所提供的配位原子数, 可把常见的配体分为两大类: 单齿配体和多齿配体。

(1) 单齿配体

只含有一个配位原子的配体叫单齿配体。常见的单齿配体:

① 卤素配体: 卤素一般以阴离子 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 作为配体。

② 以 O 原子作为配位原子的配体: 常见的是 H_2O 和 OH^- , 其余还有 O_2^{2-} 、 ROH 、 $RCOO^-$ 、 R_2O (醚类) 以及无机含氧酸根 ONO^- (亚硝酸根)、 CO_3^{2-} 、 PO_4^{3-} 、 SO_4^{2-} 等。 CO_3^{2-} 、 PO_4^{3-} 、 SO_4^{2-} 有时又可作为二齿配体。

③ 以 S 原子作为配位原子的配体: S^{2-} 、 SCN^- 、 CH_3S^- 、 RSH (硫醇)、 $RSAr$ (硫醚) 等。

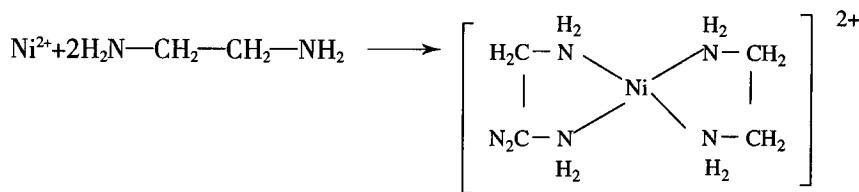
④ 以 N 原子作为配位原子的配体: NH_3 、 NO_3^- 、 NO (亚硝基)、 NCS^- (异硫氰酸根)、 C_5H_5N (吡啶) 和一元胺类 RNH_2 、 R_2NH 、 R_3N 等。

⑤ 以 P 原子作为配位原子的配体: PH_3 、 PR_3 (膦类)、 PF_3 、 PCl_3 、 PBr_3 三卤化磷 等。

⑥ 以 C 原子作为配位原子的配体: CO 、 CN^- 、 RNC 等。

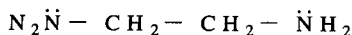
(2) 多齿配体

两个或两个以上的配位原子可以同时和一个中心原子配合的配体称为多齿配体。由于多齿配体能和中心原子形成环状结构, 故又称其为螯合配体。例如乙二胺和 Ni^{2+} 离子形状具有环状结构的配合物:

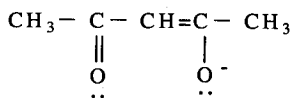


配体的齿数是根据配体所能提供的配位原子的数目确定的。从二齿到六齿的螯合配体都是常见的, 例如 (标··的为配位原子):

二齿配体: 乙二胺



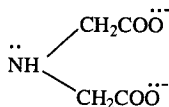
乙酰丙酮根



三齿配体: 二乙三胺



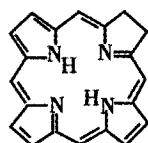
亚氨二乙酸根



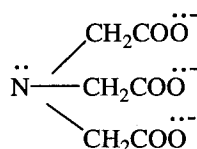


四齿配体:

卟吩

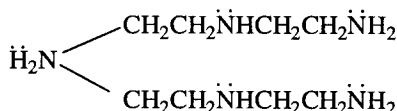


氨三乙酸根



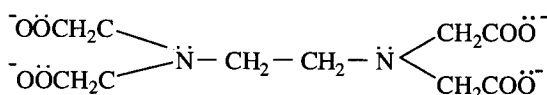
五齿配体:

四乙烯五胺

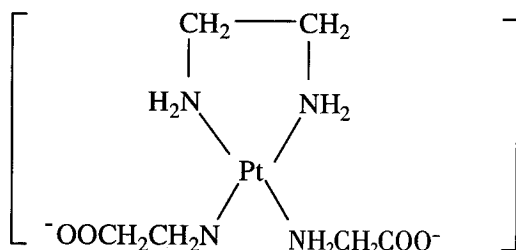


六齿配体:

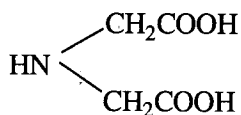
乙二胺四乙酸根



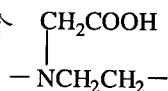
在与中心原子结合时,多齿配体中的配位原子不一定全部参加配位。氨基乙酸根离子是二齿配体,但在二(氨基乙酸根)·乙二胺合铂(II)中,它仅起单齿配体的作用。



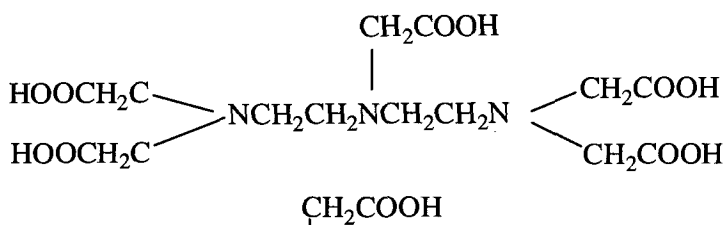
从上世纪 40 年代起开始合成了氨羧配位剂,使新型螯合剂和螯合物的研究和应用得到了迅速的发展。氨羧配位剂是一类含有 O 和 N 两种配位原子的螯合配体。



氨羧配位剂是以亚氨基二乙酸为母体的一系列衍生物,因分子中同时含有氨基和羧基,故称为氨羧配位剂。现已合成出来的氨羧配位剂有几十种,如次氨基三乙酸 (H_3nta)、N-2-羟乙基乙二胺三乙酸 (H_3hedta)、二乙醚二胺四乙酸 (H_4eedta)、二乙三胺五乙酸 (H_5dtpa) 等。其中最重要的应用最广的是乙二胺四乙酸 (H_4edta),因为它在水中的溶解度很小,所以常用的是它的易溶于水的二钠盐 Na_2H_2edta 。若向乙二胺四乙酸分子中插入一个、二个、三个或四个

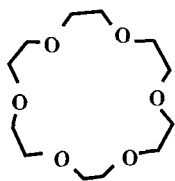


八齿、十齿、十二齿、十四齿配体。如八齿配体二乙三胺五乙酸



就是在 H_4edta 分子内插入一个 $-\text{NCH}_2\text{CH}_2-$ 基团而得到的。

大环多元醚是一类新型的螯合配体。它可分为大单环多元醚(冠醚)和一系列含氮原子的大双环及三环多元醚(穴醚)。如 18-冠-6 可表示为:



由于这类大环配体的结构特征,使它们具有特殊的配位能力和高选择性,形成的配合物有较大的稳定性。这类配体广泛应用于碱金属、碱土金属配合物的研究和许多金属离子的分离、分析、有机合成和生物无机化学中。

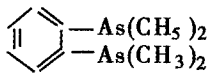
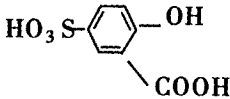
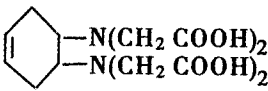
多齿配体大多为有机配体。在配合物的化学式中常使用小写英文字母缩写符号表示有机配体。表 1-2 列出了一些常见的有机配体及配体的化学式和缩写符号。

表 1-2 一些常见的有机配体及配体的化学式和缩写符号

缩写符号	名 称	化 学 式
en	乙二胺 ethylenediamine	$ \begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{NH}_3 \\ \\ \text{H}_2\text{C}-\text{NH}_2 \end{array} $
Hacac	乙酰丙酮 acetylacetone	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$
Hgly	氨基乙酸(又名甘氨酸) amino-acetic acid(glycine)	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$
Hhq	8-羟基喹啉 8-hydroxyquinoline	
bpy	2,2'-联吡啶 2,2'-bipyridine	



续 表

缩写符号	名 称	化 学 式
diars	邻亚苯基双(二甲胂) o-phenylenebis(dimethylarsine)	
dien	二乙三胺 diethylenetriamine	$\begin{array}{c} \text{NH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \text{NH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \end{array} \text{>NH}$
diphos	1,2-亚乙基双(二苯基磷) ethylenebis(diphenylphosphine)	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} - \text{pph}_2 \\ \\ \text{H}_2\text{C} - \text{pph}_2 \end{array}$
H ₃ hedta	N-2-羟乙基乙二胺三乙酸 N-2-hydroxy ethylene diamine triacetic acid	$\begin{array}{c} \text{HOOCCH}_2 \\ \text{HOOCCH}_2 \end{array} \text{>NCH}_2 - \text{CH}_2\text{N} \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \end{array}$
H ₃ nta	次氨基三乙酸 nitrilotriacetic acid	$\text{N} \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{COOH} \\ \text{CH}_2\text{COOH} \\ \text{CH}_2\text{COOH} \end{array}$
H ₃ ssal	5-磺基水杨酸 5-sulfosalicylic acid	
H ₄ deta	1,2-二氨基环己烷四乙酸 1,2-diaminocyclohexanetetracetic acid	
H ₄ edta	乙二胺四乙酸 ethylene diamine tetraacetic acid	$\begin{array}{c} \text{HOOCCH}_2 \\ \text{HOOCCH}_2 \end{array} \text{>NCH}_2\text{CH}_2\text{N} \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{COOH} \\ \text{CH}_2\text{COOH} \end{array}$
H ₄ eedta	二乙醚二胺四乙酸 ethylether diamine tetraacetic acid	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2 \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2 \end{array}$
H ₄ egta	乙二醇二乙醚二胺四乙酸 ethyleneglycolbis(2-aminoethylether) tetraacetic acid	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{N} \\ \quad \quad \quad (\text{CH}_2\text{COOH})_2 \\ \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{N} \\ \quad \quad \quad (\text{CH}_2\text{COOH})_2 \end{array}$

