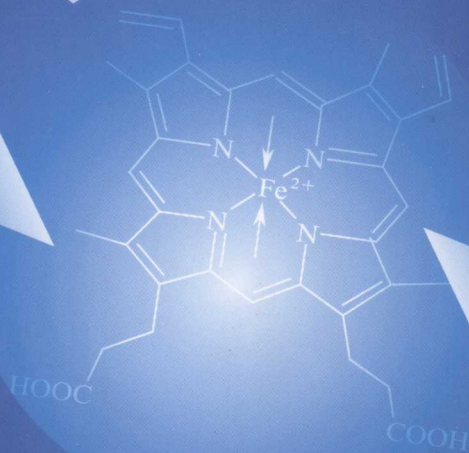


PEIWEI HUAXUE

配位化学

翟慕衡 魏先文 查庆庆 编著

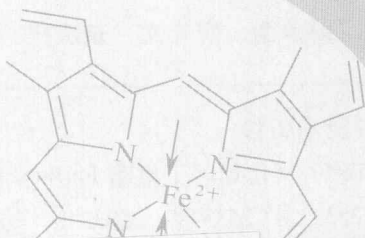


安徽人民出版社

PEIWEI HUAXUE

配位化学

翟慕衡 魏先文 查庆庆 编著



O641.4
Zh4

HOOC

COOH

O641.4
Zh4

安徽人民出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

配位化学/翟慕衡, 魏先文, 查庆庆编著. —合肥: 安徽人民出版社,
2007. 7

ISBN 978 - 7 - 212 - 03066 - 7

I. 配… II. ①翟… ②魏… ③查… III. 络合物化学
IV. 0641. 4

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2007) 第 091100 号

配 位 化 学

翟慕衡 魏先文 查庆庆 编著

出版发行: 安徽人民出版社

地 址: 合肥市政务文化新区圣泉路 1118 号出版传媒广场 8 楼

发 行 部: 0551 - 3533258 3533268 3533292 (传真) 邮编: 230071

组 编: 安徽师范大学编辑部 电话: 0553 - 3883578 3883579

经 销: 新华书店

印 制: 安徽芜湖新华印务有限责任公司

开 本: 787 × 960 1/16 印张: 20.875 字数: 311 千

版 次: 2007 年 9 月第 1 版 2007 年 9 月第 1 次印刷

标准书号: ISBN 978 - 7 - 212 - 03066 - 7

定 价: 30.00 元

本版图书凡印刷、装订错误可及时向承印厂调换

前 言

配位化学是研究配位化合物的化学。配位化合物的种类繁多,应用广泛,涉及化学学科各个领域,配合物的合成及性能研究已成为化学研究中的主要课题之一。配位化学是在无机化学的基础上发展起来的新兴边缘学科,是无机化学的一个极其重要的分支。近年来由于它自身的迅速发展、日益丰富和完善,同时不断与其他相关学科联系、交叉、融合,其深度、广度在不断增加,使其逐步成为化学学科中的一门独立分支学科。现代配位化学不仅与有机化学、分析化学、物理化学、高分子化学等学科相互关联、渗透,而且与材料科学、生命科学以及医药等其他学科的关系也越来越密切,已成为化学学科中最具活力及很多新的生长点的前沿学科之一。同时现代配位化学也取得了非常丰硕的研究成果,新物质、新方法、新思想、新学术、新理论、新领域不断涌现。

配合物的基本原理和知识是大学本科生应该掌握的重要内容之一。为了便于相关学生学习和掌握配位化学的基本理论、基本知识,了解现代配位化学研究范围和内容、研究的新成果新进展及未来的发展趋势和方向,编者以安徽师范大学化材学院开设的《配位化学》课程的讲义为基础,经过补充、修改,加工编写了这本书。本书的内容包括配合物的基本知识和化学键理论、配合物的稳定性和螯合物、配合物的合成和结构研究法、配合物的反应动力学和反应机理、一些新型配合物的介绍、配位化学与生命及配合物的应用等。

本书编写时,在着重基础知识和基本原理阐述的同时,也注意反映配位化学前沿研究的成果和进展,以及配位化学与其他学科交叉、渗透、融合的特点,力争体现系统性与覆盖面、基础性与实用性、普及与提高、事实与理论、个别与综合、独立与系统、现在与未来等的兼顾并

重,使学生更好的理解和掌握配位化学的相关知识。

参加本书编写工作的有魏先文(第一章),翟慕衡(第二、四、五、六、七、八章),查庆庆(第三、九章)。全书由翟慕衡统稿。

本书可作为化学类各专业高年级学生的配位化学课程的教材,也可作为相关领域工作者、化学爱好者的参考书。由于编者水平有限,本书中会存在一些不妥之处甚至缺点、错误,恳请广大读者、同行批评指正。

最后衷心感谢安徽人民出版社安徽师范大学编辑部对本书出版的关心支持和安徽省优秀青年科技基金和省级无机化学精品课程的资助。

编者

2007年4月于芜湖

习题	107
第四章 螯合物	110
第一节 一些常见的螯合剂(多齿配体)及其结构特点	110
第二节 螯合环的形成及对螯合物性质的影响	115
第三节 大环多元醚及其配合物	120
第四节 螯合物的性质及应用	129
习题	131
第五章 配合物的反应动力学和反应机理	133
第一节 配合物的取代反应	133
第二节 电子转移反应(氧化还原反应)	147
习题	152
第六章 配合物的合成及结构研究法	155
第一节 配合物的合成	155
第二节 配合物的结构研究法	180
习题	187
第七章 几种特殊的配合物	188
第一节 π -酸配体配合物	188
第二节 烷基配合物	207
第三节 π 配合物	209
第四节 金属簇状配合物	223
习题	240
第八章 生命过程与配位化学	243
第一节 生物体中的化学元素及功能	244
第二节 生物体系中的金属离子和重要配合物	249
第三节 医疗用配合物	271

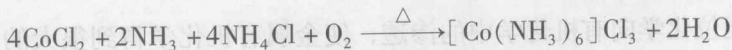
习题	288
第九章 配合物的应用	290
第一节 配合物在元素分离和分析中的应用	290
第二节 配合物在电镀工业上的应用	305
第三节 配位催化及应用	315
习题	326
参考文献	327

第一章 配位化合物的基础知识

配位化学 (Coordination Chemistry) 是配位化合物化学的简称, 曾被称为络合物化学, 它是研究配位化合物的制备、性质、结构及应用的一门学科, 是无机化学的一个重要分支。配位化学无论在生产实践还是理论研究上都具有非常重要的作用, 其发展迅速, 应用广泛, 已成为无机化学研究中最活跃的领域之一。

第一节 前言

配位化合物的发现和配位化学的研究至今已有几百年的历史。历史上有记载的最早发现并使用的第一个真正意义上的配合物是普鲁士蓝, 它是十八世纪初普鲁士人在染料作坊中寻找蓝色染料, 在铁锅中将兽皮、兽血同碳酸钠混合后强烈煮沸而得到的。但是化学文献中所记载的最早的有关配合物的研究是 1798 年法国化学家 Tassaert 所报道的橙黄色盐 $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ 。它是由 CoCl_2 盐在 NH_4Cl 和 NH_3 水溶液中制得的:



$\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ 是一种新型化合物, 其性质与 NH_3 和 CoCl_2 截然不同。这一报道引起了众多无机化学家的重视和深入研究, 进一步研究发现氨不仅可与钴盐形成 $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ 、 $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$ 、 $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 等多种配合物, 且与铬、镍、铜、铂、钯等金属的盐类皆可形成大量的此类配合物。除 NH_3 外, 当时还发现 Cl^- 、 CN^- 、 NCS^- 、 H_2O 、 CO 、 C_2H_4 、 NO 等离子或分子也可与金属离子或原子形成配合物, 于是便开始了配位化学的早期探索研究。

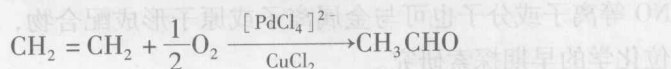
自 1891 年, 时年 25 岁的瑞士苏黎世大学年青学者 Werner 在总结

了大量前人工作的基础上,发表了“对无机化合物结构的贡献”、“对于亲和势和价理论的贡献”等一系列论文,提出了现代配位键、配位数及配合物的结构等基本概念,为配位化学奠定了理论基础,推动了配位化学的发展。此后配合物的化学键理论不断发展完善起来,重要的结构理论包括 1916 年 Kossel 和 1922 年 Magnis 的“静电理论”;1923 年 Sidgwick 提出的有效原子序数(EAN)法则能很好预测有机金属化合物及 π 酸类配体配合物的分子结构组成;1928 年 Pauling 的价键(杂化轨道)理论在配合物结构中的应用取得了很大成功,能较好地说明许多配合物的配位数、几何构型、磁性质和一些反应活性等问题;1929 年 Bethe 的晶体场理论和 1935 年 Van Vleck 的分子轨道理论及后来的配位场理论,使得配合物化学键理论更加丰富、全面、完善,解释了许多实验事实。

近半个世纪以来,在 20 世纪 40 至 50 年代的元素分离技术、50 至 60 年代的配位催化、60 至 70 年代的生物配合物(生物无机化学)等领域实际需要的推动下,配位化学获得了迅速发展,成为世界范围内研究极为活跃的学科领域之一。配位化学已广泛渗透到有机化学、分析化学、物理化学、结构化学、催化化学、工业化学、生物化学(化学仿生学)等领域,并出现了交叉性的边缘学科,如有机金属化学、生物无机化学等。在金属冶炼、水的净化、电镀、医药、鞣革等工业生产以及原子能、半导体、火箭、纳米及新型功能材料等现代尖端科学技术上配位化学也都发挥着重要作用。

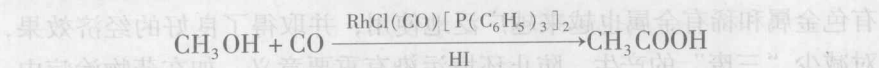
配位化学向有机化学中的渗透,使金属有机化学得到很大的发展。20 世纪 50 年代新型配合物二茂铁 $[(C_5H_5)_2Fe]$ 的发现,促进人们发现了许多过渡金属有机化合物。一些过渡金属有机化合物在有机合成工业中起重要催化作用,如过渡金属配合物可催化氧化、氢化、聚合、羰基化等基本有机合成反应。

例如,利用钯的配合物可以使乙烯直接氧化制取乙醛:



该法的成本、投资都较低。再用铑的配合物作催化剂,实现了用甲醇

合成醋酸的新工艺,大大改善了反应条件:



配位化学与分析化学的关系也很密切,定性及定量分析都离不开配合物尤其是螯合物的使用。定性分析中离子的检验、分离和沉淀等往往与配合物的生成和性质有关。丁二肟、8-羟基喹啉、1,10-邻菲罗啉、二苯硫脲等都是有关金属离子检验、分离和沉淀的常用试剂。对于铂系元素、稀土元素的分离,放射性元素裂变产物的分离等,配合物也起着重要作用。定量分析中以氨羧配位剂为基础的配位滴定,应用各种螯合剂的比色分析,溶剂萃取以及离子交换等,都是利用配合物而达到分析目的。

结构化学是配位化学的一个重要理论基础。20世纪30年代的价键理论和50年代的配位场理论对配位化学的发展起到了巨大的推动作用。现代物质结构理论和实验方法的发展更为配合物的研究提供了有利条件。反过来,配合物的研究也促进了物质结构理论的发展,为结构化学提出了许多新的研究课题。如二茂铁 $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$ 、二苯铬 $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]$ 等夹层配合物的合成引起人们对其价键实质的广泛研究。由于许多铜系及镧系元素配合物的合成而提出了f电子参与配位问题。随着配位化学的发展,需要人们更加了解配合物的结构与化学性能之间的关系,这又促使各种现代实验方法应用于配位化学研究中。

生物无机化学是20世纪70年代配位化学向生物化学渗透而形成的边缘学科,血红素是铁元素与卟吩的衍生物形成的配合物,它与呼吸作用密切相关,在血液中起着贮存氧和输送氧的作用。植物中的叶绿素是卟吩的衍生物(卟啉)与镁形成的配合物,是植物光合作用的关键物质。人体中的许多酶是含有金属元素的配合物,在人体内起着重要的化学作用,是生物体内合成蛋白质的催化剂。在自然界中许多化合物也是以配合物的形式存在。

配位化学在实际生产生活中也有着广泛的应用。如电镀工艺(镀铜、锌、银、金等)一直采用氰化物电镀液,得到均匀、细密、光亮的镀层。为了消除电镀过程中氰的污染,广泛研究了应用柠檬酸、焦磷酸

盐、氨三乙酸等配体进行无氰电镀。湿法冶金中,用螯合剂提取和分离有色金属和稀有金属也越来越广泛地使用,并取得了良好的经济效果,对减少“三废”的产生,防止环境污染有重要意义。如在药物治疗中, edta^{4-} 的钙钠盐 $\text{Na}_2[\text{Caedta}]$ 是排除人体内铀、钷、钷等放射性元素的高效解毒剂。顺式-二氯二氨合铂(II) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ 有抑制癌细胞分裂的作用,但其副作用较大,会引起呕吐和肾病等。南京大学配位化学研究所发现 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}(\text{COO})_2]$ 等铂的几种配合物抑癌作用更强,毒性较小。铂族金属的有机配合物已成为抑癌药的研究方向之一。

当前,配位化学的主要研究领域及热点有:

1 新型配合物的合成和结构

目前已制备出了大量夹心型、笼状穴状、大环、簇状、包含、层状、非常氧化态和混合价配合物,以及非常配位数和各种罕见构型的配合物。属于配位化学范畴的主客体化学和超分子化学的迅速发展,使得含有氧、氮、硫等原子的大环、环状抗菌素、环糊精等配体也成为了研究的热点。

2 功能性配合物材料的研究和开发

在新型合成材料的研究工作中,配位化学的作用日益明显。某些配位聚合物具有异常的热稳定性,可以作为高温材料;一些有单向导电性质的具有金属链结构的配合物,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。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日益引人注目,同时也需要新的功能性配合物材料不断出现,以满足其发展与应用。分子器件是近年来兴起并发展的研究领域,金属离子尤其是过渡金属和稀土金属离子由于具有丰富的氧化还原、光学、磁等性质,因此金属配合物在分子器件方面具有广阔的发展前景。

3 生物配位化学(生物无机化学)

该领域主要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。其主要研究方法和任务之一是采取较简单的金属配合物模型来模拟活性物质的活性中心及其功能。该学科由生物化学和无机化学(配位化学)相结合而产生,并在 20 世纪 70 年代之后得到蓬勃发展,它的研究将对医学、生物学、配位化学的发展产生巨大影响和作用。

4 小分子作为配体的过渡金属配合物的研究

研究以小分子如烯烃、炔烃、 O_2 、 H_2 、 N_2 、 CO 、 CO_2 、 NO 、 SO_2 等为原料合成各种有机和无机化合物的方法,是当前配位化学发展颇有成效的领域。小分子与过渡金属配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,使得某些过渡金属配合物成为聚合、异构化、环化、羰基化等反应的高活性、高选择性的催化剂。烯烃、炔烃、 CO 等的活化在今后仍将会是这个领域的重要研究内容,并可能进一步发展建立起在烯烃、炔烃和 CO 基础上的新工业过程。

5 结构方法和成键理论的开拓及深入研究

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。配合物结构研究的发展动向是由宏观深入到微观,由静态深入到动态,从溶液结构到表面结构,从基态结构到激发态结构等。

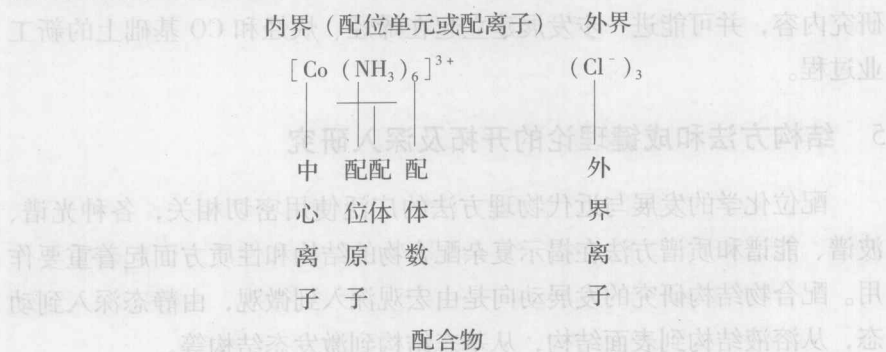
新型配合物所表现的复杂多样的价键本性及空间结构,促使了化学键理论的发展。价键理论圆满地解释了配合物的几何构型和磁性,配体场理论成功地解释了配合物的光谱和顺磁共振谱等,目前盛行的分子轨道对称性理论在解释反应性能等方面也取得了很大成功。随着现代复杂构型的有机金属化合物、生物配位化合物及簇状化合物的出现,需要新的化学键理论予以支持,发展新的成键理论和规则已成必要并受到人们的重视,而更容易被人们接受的半定量和半经验规律也会不断出现,并进一步得到丰富和发展。如继各种形式的“多面体骨架电子对理论”后, Hoffmann 所提出的“等瓣相似理论”在沟通无机化学和有机化学这两大领域方面取得了重大突破,人们依据它合成了新的金属有机化合物。

6 配合物的热力学和配合物反应动力学及机理的研究

人们对配位平衡及稳定常数测定的研究日趋完善,对各种新型配合物特别是过渡金属有机配合物、模拟酶的配合物的稳定常数及其他热力学函数的测定研究也正在进行。配合物反应的动力学和机理的研究进展很快,人们对配合物的电子传递、取代等反应提出了很有说服力的机理,并应用所得到的研究成果进行配合物的合成。

第二节 配合物的组成和定义

什么是配合物?按照 Werner 的配位理论,以配合物 $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ 为例,其组成可表示为:



2.1 配合物的特点

根据配合物的组成结构,其特点如下:

(1) 从古典的原子价理论——氧化数看,配合物的中心离子的氧化数超出了正常的氧化数。如 $\text{Fe}(\text{CN})_2$ 仍能与 4 个 CN^- 结合,生成 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$; Ni 与 CO 结合后,生成零价的 $\text{Ni}(\text{CO})_4$; 如具有特征低价的 $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ 等。

(2) 配合物有别于普通的复盐。前者存在稳定的结构单元(配位单元),而后者溶于水后全部离解为简单的正、负离子,不存在稳定的结构单元。

(3) 中心原子(或离子)有空的价电子轨道。

(4) 配体分子或离子含有孤对电子或 π 键电子。

(5) 配合物形成体与配体间可以形成具有一定空间构型和一定特性的复杂化学质点。

2.2 配合物的定义

根据配合物的结构特点可以给它恰当的定义。配合物在不同的发展时期,其定义也略有不同,其中代表性的有:

(1) 含有配位键的化合物即为配合物。

(2) 凡由两个或两个以上含有孤对电子的分子或离子与具有空的价电子轨道的中心离子或原子(以配位键)结合而成的结构单元叫做络合单元。络合单元与带有异号电荷的离子组成的中性化合物叫络合物。

(3) 由两个或两个以上能独立存在的较简单的化学物种 (Species), 加合形成的化学物种称之配合物。

由于配合物化学研究的日益深化,配合物的数目和范围也在不断的增多和扩充,致使早先流通的一些有关配合物的定义或因含义不妥、不适,或因范围太窄而变得不适合使用,因此为了适应近代配合物的发展,为了便于其统一命名,国际纯粹及应用化学联合会 (International Union of Pure and Applied Chemistry 缩写 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,此定义虽未获得大家的一致公认,但也被广泛采纳。IUPAC 的定义为:原子 B 或原子团 C 与原子 A 结合而形成的分子或离子。这也可以说:如将 A 原子称为中心原子, B、C 称为配体,则中心原子(或离子)被一组配体(离子或分子)所包围而形成的化合物称为配合物。如 $\text{Cr}(\text{CO})_6$ 、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 、 $[\text{SiF}_6]^{2-}$ 等皆符合该定义。

现在采用的定义还有:①以具有接受电子对或多个不定域电子空位的原子或离子为中心,与一组可以给出电子对或多个不定域电子的离子或分子(即配体),以一定的空间构型排列在其周围所组成的个体为特征的化合物;②一般以具有接受配体的孤电子对或 π 键电子的空轨道的原子或离子为中心,作为配合物形成体,在其周围排列有给出孤对电子或 π 键电子的一定数目的离子或分子作为配体;配合物形成体和配

体形成具有一定空间构型和特性的化学质点,这样形成的质点带电荷的称为配离子;电中性的为配合物;③配合物是由两种或多种可以独立存在的简单物种通过各种结合作用形成的组成和结构一定的化合物。它们也都较好的反映出配合物的结构、成键和特征。

第三节 配位原子和配体的类型

1 配体和配位原子

配体可以是简单的阴离子,也可以是多原子的阴离子或电中性的分子。配体中以孤电子对与中心离子(或原子)直接接合的原子称为配位原子。配位原子主要是周期表中右上角的第V、VI、VII三个主族元素原子(离子),外加负氢离子和碳原子。常见的是F、Cl、Br、I、O、S、N、C、P等。此外,含 π 键的分子,如烯、炔、芳香烃及分子 N_2 等也可作为配体,它们可提供成键 π 电子。根据配位原子的不同,常见配体可分为以下情况:

- (1) 卤素配体: F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 等;
- (2) 以氧原子作配位原子的配体: H_2O 、 OH^- 、 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 、 ONO^- (亚硝酸根)、 PO_4^{3-} 、 $C_2O_4^{2-}$ 、 $RCOO^-$ 、 R_2O (醚类) 等;
- (3) 以硫作配位原子的配体: S^{2-} 、 SCN^- 、 RSH 、 R_2S (硫醚) 等;
- (4) 以氮为配位原子的配体: NH_3 、 NO 、 NO_2^- 、 N_2 、 NH_2R 、 R_2NH 、 R_3N 、 C_5H_5N (吡啶)、 RCN (腈)、 NCS^- (异硫氰根) 等;
- (5) 以磷或砷作配位原子的配体: PH_3 、 PR_3 (膦类)、 PF_3 、 PCl_3 、 PPh_3 、 AsR_3 (胂)、 $AsCl_3$ 等;
- (6) 以碳作配位原子的配体: CN^- 、 CO 、 RNC (异腈类) 等;
- (7) π 配体: C_2H_4 、 C_6H_6 (苯)、 Cp (茂基) 等。

2 配体的类型

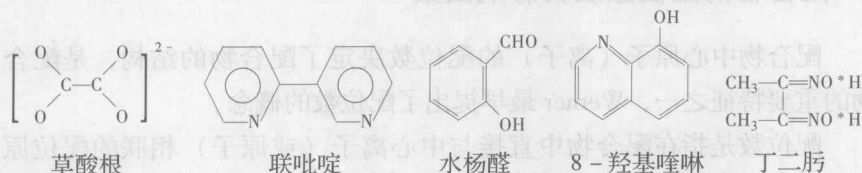
按配体所含的配位原子数,可将配体分为:

2.1 单齿(单基)配体

:NH_3 , $\text{H}_2\ddot{\text{O}}\text{:}$, $\text{H}\ddot{\text{O}}\text{:}^-$, :Cl:^- 等, 这些配体不管有多少孤电子对, 它们只拿出一对参与配位, 故都为单齿配体。对 CN^- 、 N_2 、 NO 、 SCN^- 等, 虽有两个配位原子, 但形成配合物时, 只有一个原子参与配位, 故也为单齿配体。

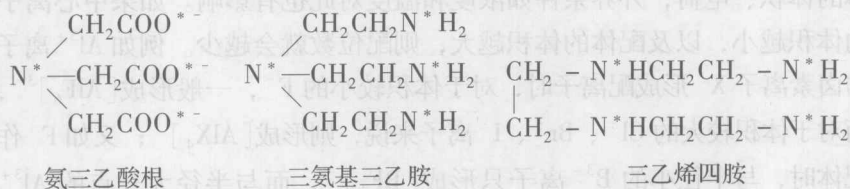
2.2 多齿(多基)配体(螯合剂)

配体中有两个或两个以上配位原子, 且与一个中心离子同时形成两个或两个以上配位键的配体。多齿配体能与中心离子形成螯合环, 故又称多齿配体为螯合剂。根据配体能提供配位原子的数目, 又分为二齿、三齿、四齿等配体。例如二齿的有: 草酸根, 联吡啶(bipy), 乙二胺(en) $\text{NH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—NH}_2$, 水杨醛, 8-羟基喹啉, 乙酰丙酮 $\text{CH}_3\text{CO}^*\text{CH}_2\text{CO}^*\text{CH}_3$, 丁二肟等;



三齿的有: 亚氨二乙酸根 $^*\text{NH}(\text{CH}_2\text{COO}^*)_2$, 二乙烯三胺(dien) $\text{N}^*\text{H}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{N}^*\text{H}_2$ 等;

四齿的有: 氨三乙酸根(nta^{3-}), 三氨基三乙胺(tren), 三乙烯四胺(trien)等;



五齿的有: 乙二胺三乙酸根等;

