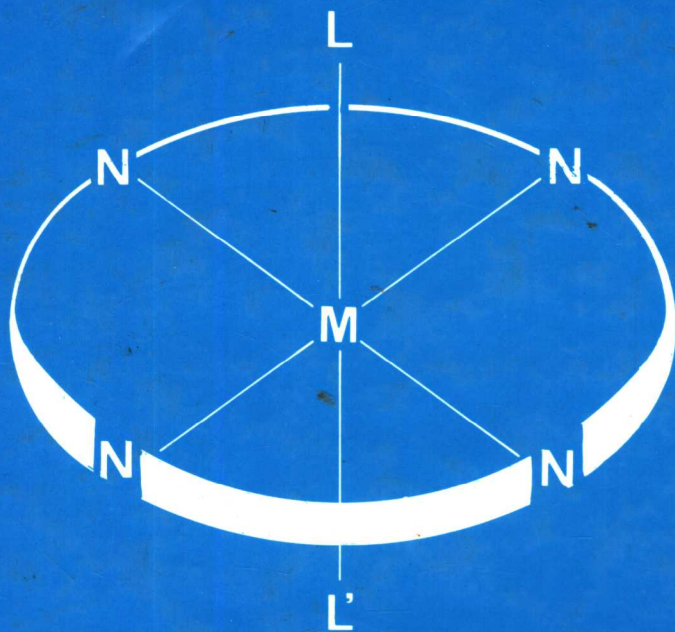


配位化學

吳紹起 編著
蔡萬福



淡江大學出版部出版

配位化學

編著者：吳紹起·蔡萬福

出版者：淡江大學出版部

臺北市金華街一九九巷五號

電話：三九一六九一五·三四一九一三一

總經銷：驚聲文物供應公司

臺北市永康街一二號之一

電話：三二二一七六一〇

郵政劃撥第一四六七五號

印刷者：耀煌企業有限公司

臺北市民權東路四七三號五〇二室

電話：五六三六九一六·五三六六二八九

定價：國內新臺幣三〇〇元

國外美金八元

出版日期：中華民國七十二年四月

自序

配位化學之應用範圍極其廣泛，幾乎遍及有機合成，化學分析，化學分離，生物化學，藥物化學以及工業化學等諸領域，其不論在工業上或學術上均有其獨特之貢獻與價值。因國內工業日趨發達，工業界不但對配位化學深感其重要性，對其基本理論亦時感需要。編者於研究機構與大專院校從事研究與教學工作十餘年，深覺各界研究人員與在校學子對配位化學均具有濃厚興趣，但苦無中文參考書籍。

編者以平時研究和教學之心得，並參照其基本理論資料與應用實例，編纂成冊，期能提供國內各界研究人員與大專院校學生研讀參考之用，倘能對促進國內配位化學之研究與應用發展有所助益，誠為筆者之一大願望也。

本書共分十章，前七章着重於基本理論之介紹，第八章為有機金屬化合物之簡要概述，而第九章和第十章則分別對配位化合物於有機合成反應上和分析、分離、生物化學上，染整或色素上以及藥物化學上等之應用予以摘要性地披述。書中之專有名詞，除採用一般性之譯名外，其餘一些較複雜或尚無中文可查譯者，則沿用其原文，以便讀者易於瞭解。

本書在倉促中成篇，疏漏之處在所難免，尚祈諸位學者專家以及先進們不吝指正。

本書承蒙王時俊博士於編著期間予以熱心協助，王博士學驗均豐，對本書內容之斟酌，殊多創見，謹在此致萬分謝忱。

編者 謹識 民國七十二年春

目 錄

第一章 緒論.....	1
1.1. 發現.....	2
1.2. 合成和性質.....	2
1.3. 配位說.....	4
第二章 配位化合物的命名.....	9
2.1. 離子的排列順序.....	9
2.2. 配位基的結尾.....	9
2.3. 配位基的順序.....	10
2.4. 數目的字頭.....	10
2.5. 錯合物的結尾.....	11
2.6. 氧化態.....	11
2.7. 橋基群 (bridging group)	11
2.8. 接連的位置.....	12
2.9. 幾何異構物.....	13
2.10. 光學異構物.....	14
2.11. 金屬間的結合.....	15
2.12. 聚合結合.....	15
2.13. 縮寫.....	16
2.14. 其它用語.....	17
第三章 配位結合理論.....	19
3.1. 電子對的結合.....	19

3.2. 有效原子序	20
3.2.1. 金屬羰基化物 (Metal Carbonyls)	22
3.2.2. 金屬亞硝酰基化物 (Metal Nitrosyls)	25
3.2.3. 烷基 (alkyls), 烯屬烴 (olefin) 和金屬辛 (metallocenes) 等錯合物	26
3.3. 原子的電子結構	27
3.4. 價鍵理論 (Valence Bond Theory)	28
3.5. 晶體場論 (Crystal Field Theory)	35
3.5.1. 晶體場分裂 (Crystal Field Splitting)	36
3.5.2. 晶體場穩定能量 (CFSE)	41
3.5.3. 影響 $10Dq$ 的因素	44
3.6. 分子軌道論 (Molecular Orbital Theory)	51
3.6.1. 不含 π -鍵結合的 MO	52
3.6.2. 含 π -鍵結合的分子軌道	57
第四章 配位化合物的立體結構	64
4.1. 配位數 2	65
4.2. 配位數 3	66
4.3. 配位數 4	67
4.3.1. 平面四方形	67
4.3.2. 四面體形	70
4.4. 配位數 5	72
4.5. 配位數 6	79
4.6. 配位數 7	86
4.7. 配位數 8	89
4.8. 配位數 9	93
4.9. 金屬錯合物的異構物	94
4.9.1. 幾何異構物	94

4.9.2. 光學異構物	99
4.9.3. 鏈結異構物 (Linkage isomerism)	103
4.9.4. 配位異構物 (Coordination isomerism)	104
4.9.5. 離子異構物 (Ionization isomerism)	105
4.9.6. 配位基異構物 (Ligand isomerism)	106
 第五章 配位化合物的合成和反應	 108
5.1. 水溶液中的反應	109
5.2. 非水溶液中的反應	112
5.3. 無溶劑中的反應	115
5.4. 固體錯合物的熱分解反應	117
5.5. 氧化還原反應	118
5.6. 順、反異構物的合成反應	120
5.7. 光學活性錯合物的製備	129
5.8. 不打斷金屬—配位基間鍵的反應	133
5.9. 鑄型反應 (Template Reactions)	143
 第六章 錯離子的穩定度	 147
6.1. 穩定常數 (Stability Constants)	148
6.2. 影響錯合物穩定的因素	151
6.2.1. 金屬離子的影響	152
6.2.2. 配位基的影響	155
6.3. 穩定常數的決定	161
 第七章 配位化合物的反應動力論和反應機構	 166
7.1. 反應速率	166
7.2. 活性 (labile) 和惰性 (inert) 錯合物	169
7.3. 反應機構 (mechanisms)	172

4 配位化學

7.4. 八面體錯合物的取代反應.....	175
7.5. 平面四方形錯合物的取代反應.....	181
7.6. 氧化還原反應.....	187
7.6.1. 外層 (outer-sphere) 反應機構	187
7.6.2. 內層 (inner-sphere) 反應機構	191
第八章 有機金屬化合物.....	194
8.1. 金屬羰基化合物.....	194
8.2. 烯屬烴 (olefin) 錯合物.....	198
8.2.1. 二烯錯合物.....	200
8.2.2. 丙烯基 (allyl) 錯合物	202
8.3. 環戊二烯基 (cyclopentadienyl, cp) 錯合物	203
8.3.1. 環戊二烯基錯合物的結構.....	203
8.3.2. 金屬辛的反應.....	208
8.4. 其它的芳烴 (arene) 錯合物	211
8.4.1. 苯構體 (benzenoid) 錯合物	212
8.4.2. 其它的環碳衍生錯合物.....	213
8.4.3. 雜環 (heterocyclic) 錯合物	215
8.5. 炔屬烴 (alkyne) 錯合物.....	215
8.6. 過渡金屬與碳間的 σ - 鍵結合	218
8.7. 不斷轉換的 (fluxional) 有機金屬分子	221
8.7.1. h^1 - 環戊二烯基錯合物	222
8.7.2. 環庚三烯基錯合物.....	224
8.7.3. h^3 - 丙烯基錯合物	224
第九章 配位化合物的應用 (I) —有機合成反應上的應用	228
9.1. 均相氫化反應 (homogeneous hydrogenation reactions)	230

9.1.1. 烯屬烴的還原	230
9.1.2. 共軛二烯的還原 (reduction of conjugated dienes)	232
9.1.3. 醛類和酮類的還原	233
9.1.4. 轉移氫的還原	235
9.1.5. 去氫反應 (dehydrogenation)	236
9.2. 烯屬烴化合物的加成和消去反應	237
9.2.1. 烯屬烴的異構化 (olefin isomerization)	237
9.2.2. 氫化物的轉移反應	238
9.2.3. 烯屬烴的聚合反應	239
9.2.4. 乙烯基 (vinylic) 和丙烯基 (allylic) 的取代反應	243
9.2.5. 烯屬烴的催化 [1 , 2] 加成	245
9.3. 過渡金屬化合物與二烯、三烯和四烯等的反應	246
9.3.1. 二烯 π 錯合物和其重排反應	246
9.3.2. 金屬氫化物和二烯間的反應	247
9.3.3. 有機過渡金屬錯合物與二烯間的加成反應	249
9.3.4. 芳香烴 π 錯合物和其反應	250
9.3.5. 二烯的二合、三合和其它相關的反應	253
9.4. 炔屬烴的反應	260
9.4.1. 炔屬烴的加成反應	260
9.4.2. 炔屬烴的二合、三合、四合和聚合等反應	263
9.4.3. 炔屬烴與烷基和芳香基等配位基的環化反應	267
9.5. 烯屬烴、二烯和炔屬烴間的混合反應	268
9.5.1. 烯屬烴和二烯間的反應	268
9.5.2. 炔屬烴和烯屬烴間的反應	270
9.5.3. 炔屬烴和二烯間的反應	271
9.6. 過渡金屬錯合物與一氧化碳和有機羰基化物的反應	273

9.6.1. 烯屬烴的氫醛化 (hydroformylation) 和相關的羰基化反應 (carbonylation)	273
9.6.2. 二烯和丙二烯 (allenes) 的羰基化反應	275
9.6.3. 炔屬烴的羰基化反應	277
第十章 配位化合物的應用 (II) — 分析分離和其它方面的應用	281
10.1. 分析上的應用	281
10.1.1. 重量分析 (gravimetric analysis)	281
10.1.2. 錯合滴定	281
10.1.2.1. 錯合劑 (complexing agents)	282
10.1.2.2. 指示劑 (indicators)	283
10.1.3. 極譜分析 (polarographic analysis)	290
10.1.4. 分光分析 (spectrophotometric analysis)	290
10.2. 分離上的應用	291
10.2.1. 液-液相萃取 (liquid-liquid extraction)	291
10.2.2. 離子交換分離 (ion-exchange separations)	295
10.2.2.1. 陽離子交換柱中的色層分離 (chromatographic separation) 金屬離子	295
10.2.2.2. 陰離子交換樹脂柱中的色層分離金屬離子	297
10.2.2.3. 液體離子交換劑 (liquid ion-exchangers) 的萃取	298
10.3. 生物化學上的應用	303
10.4. 染整或色素上的應用	306
10.5. 藥物化學上的應用	310
索引	320

第一章 緒 論

配位化合物自古以來即存在於各個生命體中，現今並被廣泛地應用於一般化學上，如動物體內攜帶氧氣的血紅素即是鐵的錯合物，植物中行光合作用的葉綠素為鎂的錯合物和被用於低壓下大量生產聚乙烯（PE）的 Ziegler-Natta 催化劑即為金屬鋁和鈦的錯合物等。配位化合物實為生命體構造單元中不可或缺的元素並為工業技術領域中的瑰寶，它不但支配了宇宙中的生命也為人類社會帶來了進步的文明。

配位化合物（coordination compounds）為一中心原子或離子（通常為金屬元素）被一羣離子或分子所包圍而成，亦稱為金屬錯合物（metal complexes）或簡稱錯合物（complexes）。它們依中心原子與所包圍的離子或分子間電荷總和的不同而分別有陽離子，陰離子和非離子等型態。 $2\text{KCl} \cdot \text{HgCl}_2$ 和 $2\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2$ 為兩組看起來近乎相同的化合物，但經研究後卻發現此兩組化合物並不相似。在溶液中，兩組化合物均含有鉀離子，但每莫耳（mole）的總離子數前者為三後者為七，此乃因前者為一以四個氯離子與汞結合在一起的錯合物， $\text{K}_2[\text{HgCl}_4]$ ，而後者為一單純的雙鹽類（double salt）的緣故。因此錯合物在溶液中雖然會有部分解離，但卻具有保持其原配位結合的傾向。

眾所週知，在含銀離子的溶液中，加入氯離子即有氯化銀的白色沈澱產生，但當加入過量的氨水後沈澱即消失，因為氯化銀不溶於水會有白色沈澱產生，但當加入過量的氨水後則生成穩定的氨銀錯離子 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 的緣故。金屬錯合物的合成通常伴隨著顏色的變化，其中最有趣且為大家所熟知的莫過於隱形墨水即氯化亞鈷（ CoCl_2 ）溶液了，沾此溶液書寫於紙上無法辨別字跡，但當將其加熱後即產生清晰的藍色，如置於空氣中則顏色慢慢地消失。此乃因稀釋後所生成的鈷水錯合物 $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 幾乎無色，因此書寫於紙上時不呈現顏色，當加熱時其水分即被趕走而顯出

藍色的錯合物 $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ ，待置於空氣中則又慢慢地吸收水分而使其顏色消失。因此，配位化學實為一門既普遍又饒富趣味的學問。

1.1. 發現

最早的金屬錯合物大概是普魯士藍 (prussian blue)， $\text{KCN} \cdot \text{Fe}(\text{CN})_2 \cdot \text{Fe}(\text{CN})_3$ ，它是十八世紀初由柏林的顏料製造商 Diesbach 所發現的。但是一般都以 Tassaert 於 1798 年所發現的氯化六氨鈷 ($\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$) 為始，由於它的這個發現才真正地揭開了配位化學的序幕。當時對具有飽和價鍵的 CoCl_3 和 NH_3 ，如何能夠結合在一起並無適切的化學理論可加以解釋，而直到百年以後才找到合理的答案。

1.2. 合成和性質

早期配位化合物的合成大多以氨 (ammonia) 配位成金屬氨化物 (metal ammine) 為主，但除了氨以外，胺 (amine) 和陰離子如 CN^- ， NO_2^- ， NCS^- 和 Cl^- 等亦都可和金屬生成錯合物。當時對所合成的錯合物有以發現者的名字而加以命名的，如著名的 Zeise 塩 ($\text{PtCl}_2 \cdot \text{KCl} \cdot \text{C}_2\text{H}_4$) 即為一例，也有以其顏色而加以區別的，如表 1—1 所示。如於

表 1—1 依顏色命名的錯合物

錯 合 物	顏 色	命 名	分 子 式
$\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$	黃 色 (yellow)	黃 色 塩 (luteo salt)	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}, 3\text{Cl}^-$
$\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$	紫 色 (purple)	紫 色 塩 (purpureo salt)	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}, 2\text{Cl}^-$
$\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$	綠 色 (green)	綠 色 塩 (praseo salt)	反- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+, \text{Cl}^-$
$\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$	藍 紫 色 (violet)	藍 紫 色 塩 (violeo salt)	順- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+, \text{Cl}^-$
$\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	紅 色 (red)	玫 瑰 色 塩 (roseo salt)	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{3+}, 3\text{Cl}^-$

錯合物 $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ 的溶液中加入硝酸銀溶液，即刻會有三個氯離子沈澱出來，而於 $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ 溶液中則只有兩個，其中第三個離子要經過一段很長的時間後才會慢慢沈澱出來，此種實驗的結果如表 1—2 所示。

表 1—2 錯合物中氯會生成氯化銀沈澱之數目

錯 合 物	生沈澱的 氯離子數	分 子 式
$\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$	3	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}, 3\text{Cl}^-$
$\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$	2	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}, 2\text{Cl}^-$
$\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$	1	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+, \text{Cl}^-$
$\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3$	0	$[\text{Ir}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$
$\text{IrCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$	3	$[\text{Ir}(\text{NH}_3)_6]^{3+}, 3\text{Cl}^-$

由這個實驗可以發現在 $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ 和 $\text{IrCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ 的結構中可能所有的氯離子都是相同的，而在 $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ 和 $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$ 中則含有兩種不同形態的氯離子，其中一種可能像氯化鈉一樣很快就可以生成沈澱而另一種則結合得很緊密不容易被沈澱出來。一般而言，當溶液中的離

表 1—3 Pt(IV) 錯合物的莫耳傳導度 (molar conductivity)

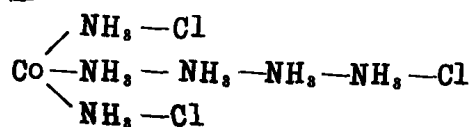
錯 合 物	莫耳傳導度 (ohm^{-1})	離子數	分 子 式
$\text{PtCl}_4 \cdot 6\text{NH}_3$	523	5	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]^{4+}, 4\text{Cl}^-$
$\text{PtCl}_4 \cdot 5\text{NH}_3$	404	4	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{3+}, 3\text{Cl}^-$
$\text{PtCl}_4 \cdot 4\text{NH}_3$	229	3	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^{2+}, 2\text{Cl}^-$
$\text{PtCl}_4 \cdot 3\text{NH}_3$	97	2	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]^+, \text{Cl}^-$
$\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{NH}_3$	0	0	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$
$\text{PtCl}_4 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{KCl}$	109	2	$\text{K}^+, [\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_5]^-$
$\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{KCl}$	256	3	$2\text{K}^+, [\text{PtCl}_6]^{2-}$

子數目愈多時則溶液的電傳導度也就愈大，因此比較含有相同濃度的配位化合物的電傳導度也可推知每個錯合物中所含有的離子數，如表 1—3 所示。

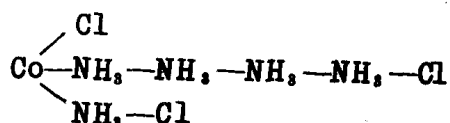
此結果顯示當化合物內的氨分子數目逐漸減少時溶液中離子的數目先減少後再增加。由以上的兩個實驗可以預測出所合成錯合物中的離子數但卻無法預測其結構情形，以及由表 1—1 中可以看出有些錯合物含有相同的化學成分但卻具有不同的結構形態，如 $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$ 就有綠色和藍紫色兩種，且其溶解度和化學反應活性皆不相同，因此必須尋求一個合理的理論來解釋這些配位化合物的結構。

1.3. 配位說

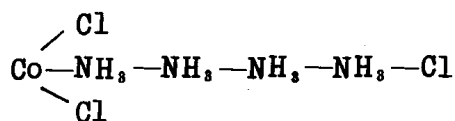
爲了解釋配位化合物的分子結構情形，如一系列的 $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ ， $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ ， $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$ 和 $\text{CoCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3$ 等，最早由瑞典的 Blomstrand 教授提出了鏈理論 (chain theory) 來加以解釋，它是以所熟悉的有機化合物中碳的結合理論爲基礎的。當年 Blomstrand 和他的學生 Jorgensen 認爲三價鈷祇能形成三個鍵，利用此種假設來說明六個氨分子在 $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ 中的結合情形，如 I 所示，其中三個氯離子與鈷不直接結合在一起，因而相信可以很容易地被 Ag^+ 沈澱出來。而 $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ 的結構如 II 所示，有一個氯離子直接與鈷結合，而此氯離子不會很快被解離生成氯化銀的沈澱。結構 III 表示了 $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$ 中也有兩個氯離子與鈷直接結合在一起，因此只有一個氯離子會發生沈澱。至於 $\text{CoCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3$ 的結構則如 IV 所示，但當年 Jorgensen 並沒有合成出鈷的此種錯合物反而合成了鉭的錯合物， $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3$ 。依 IV 的結構顯示，鉭的錯合物應有一個氯離子可以解離，然而此種化合物的溶液非但不導電，而且也沒有氯化銀的沈澱產生，因此 Jorgensen 本人最後反而證明了鏈理論的不正確性。



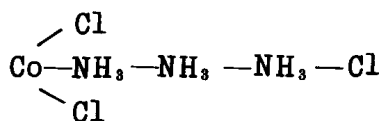
I



I



II

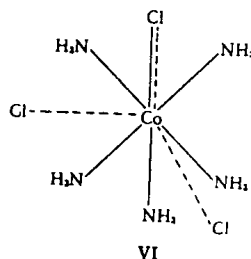
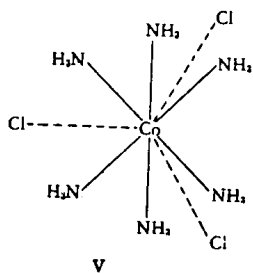


IV

Werner (1913 年得諾貝爾獎) 於 1893 年提出配位理論 (coordination theory)，此理論後來成了無機化學及價鍵觀念的指導原則，它有三個主要假設：

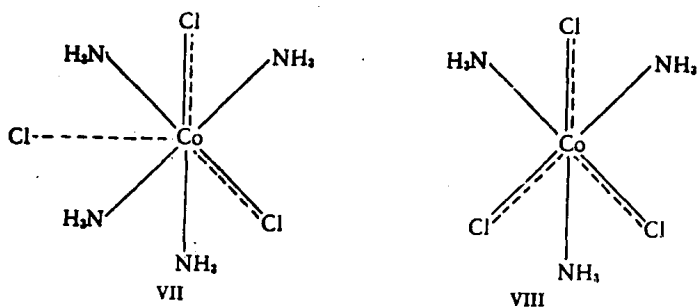
1. 大部分的元素都具有兩種型態的價鍵，即第一價鍵 (以...表示) 和第二價鍵 (以—表示)。以現在的術語來說第一價鍵即代表氧化態 (oxidation state)，第二價鍵代表配位數 (coordination number)。
2. 必須同時滿足第一價鍵和第二價鍵。
3. 每一金屬含有其特定數目之第二價鍵且其具有方向性使成一定之立體結構。

依此理論來看，氯化氨鈷錯合物中第一個化合物 $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ 的結構應如 V 所示，分子式為 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ ，其第一價鍵或鈷的氧化態為三，而三個氯離子恰好滿足了鈷的第一價鍵並中和了鈷金屬離子上的電荷。三價鈷的第二價鍵或配位數為六，所謂配位數即直接與金屬原子結合在一起的原子或分子的數目。氨分子以第二價鍵結合，此種直接配位結合到金屬原子的原子或分子一般稱為配位基 (ligand)，配位基是具有鹼性之



分子或離子能直接與金屬結合在一起，而位於緊環著金屬的配位層 (coordination sphere) 上的稱之。因此這六個氨分子即圍繞在三價鈷的周圍，而使氯離子居於較遠離金屬原子的位置上而無法成為配位基，故而此種化合物的溶液有相當於四個離子的導電度及三個與 Ag^+ 生成氯化銀沈澱的氯離子。

Werner 的理論第二點提出了第一價鍵與第二價鍵必須同時滿足的假設，此時 $\text{CoCl}_2 \cdot 5\text{NH}_3$ 的結構如 VII 所示，其中只有五個氨分子以第二價鍵結合，由於三價鈷的配位數為六，因此必須有一個氯離子同時兼具滿足第一價鍵和第二價鍵的要求 (VII 中以二線表示者)，此時的氯離子在溶液中即不能迅速地被解離出來，而 $\text{CoCl}_2 \cdot 5\text{NH}_3$ 亦為帶有兩個正電荷的正錯離子 (complex cation)，分子式可以寫為 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}\text{Cl}_2^-$ 。 $\text{CoCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3$ 結構如 VIII 所示，其中有兩個氯離子同時滿足第一和第二價鍵的結合，因此它們被緊密地結合在配位層上，在溶液中則只解離成 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$ 和 Cl^- 兩種離子。 $\text{CoCl}_2 \cdot 3\text{NH}_3$ 依 Werner 理論圖示如 VII，分子式可寫成 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$ ，由此式可以看出此種錯合物不會有

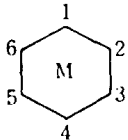
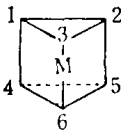
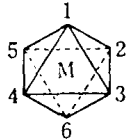


氯離子的解離 (鏈理論曾預測會解離一個氯離子)，因此表 1—2 和表 1—3 的實驗證明了配位理論的正確性。

Werner 的第三個假設解釋了金屬錯合物的立體結構。凡是分子式相同而結構不同的化合物均稱為同分異構物 (isomers)，在早期 X—射線未被發現以前，對分子的空間結構只能藉著比較該分子已知數目的同分

異構物和其理論上應有的結構數目來加以推論。Werner 應用這個方法，首先假設具有六個配位數的錯合物其六個配位基均對稱地佔在與中心原子等距離的空間位置上，因此提出了三種符合此種假設的結構：(1)平面形 (planar) (2)三角稜柱形 (trigonal prism) (3)八面體形 (octahedral)。經由比較此三種結構的同分異構物，結果如表 1—4 所示。

表 1—4 三種不同結構的同分異構物數目

錯 合 物 型 式	已知異構 物 數 目			
		平 面 形	三角稜柱形	八 面 體 形
MA_5B	1	1	1	1
MA_4B_2	2	3	3	2
MA_3B_3	2	3	3	2

由表可以看出只有八面體的結構理論與實際相符合，因此可以推論此種六個配位數的錯合物應該是屬於八面體的構造。由此也可以看出表 1—1 中的 $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$ (即 MA_4B_2) 有兩種不同的異構物，因而呈現出兩組不同的顏色。因此由配位理論可以很成功地解釋配位化合物的結構情形了。

參考資料

1. F. Basolo and R.G. Pearson, "Mechanisms of Inorganic Reactions", 2nd ed., John Wiley & Sons, Inc., New York, 1968.
2. F. Basolo and R. Johnson, "Coordination Chemistry, The Chemistry of Metal Complexes", W.A. Benjamin,

Inc., New York, 1964.

3. "Werner Centennial", Advances in Chemistry Series
62, American Chemical Society, Washington D.C, 1967.

良言一句三冬暖

惡語傷人六月寒

—俗諺

讓三分風平浪靜

退一步海闊天空

—俗諺

除是己非人之心

存找人好處之德

可以處事矣，可以脫俗矣

—作者