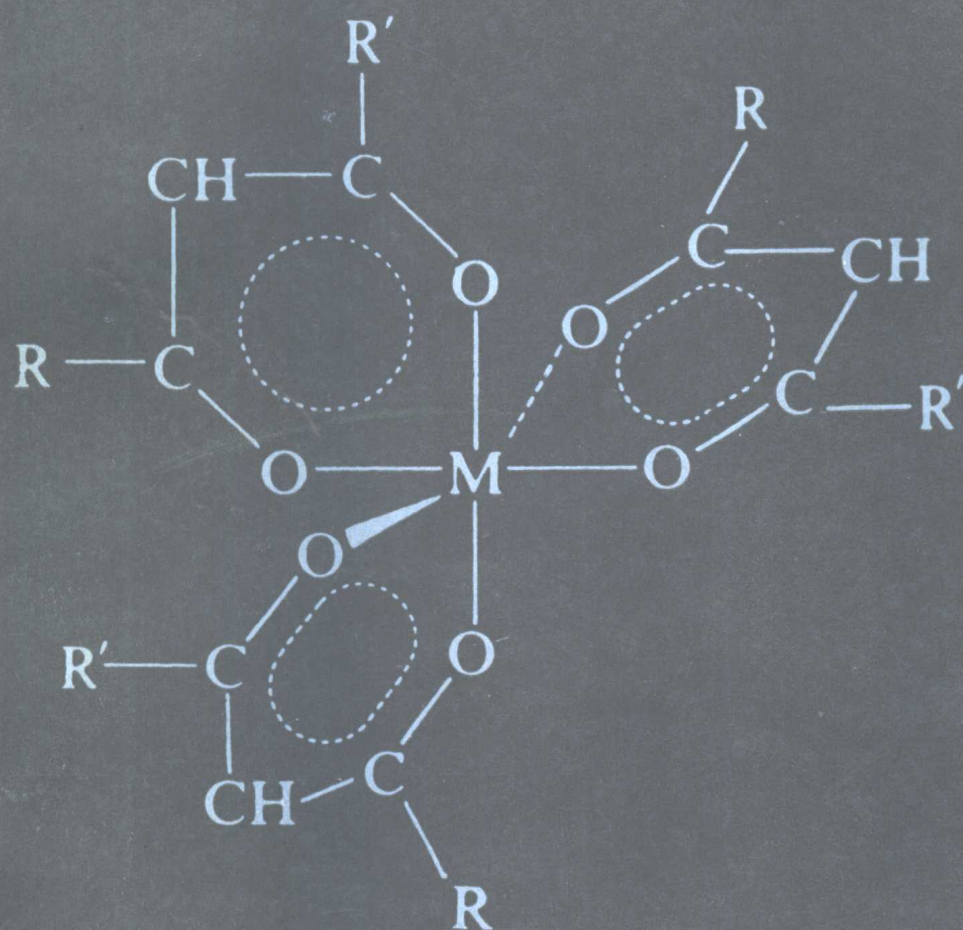


无机反应机理

溶液中金属络合物的研究



〔美〕 F. 巴索洛 R. G. 皮尔逊 著

科学出版社

无机反应机理

溶液中金属络合物的研究

〔美〕 F. 巴索洛 R. G. 皮尔逊 著

陈荣悌 姚允斌 译

科学出版社

1987

内 容 简 介

本书是无机反应机理方面的第一本系统理论专著,是一本经典著作。1958年首次出版即受到各国化学家的极大重视及好评。在第二版中,作者进行了一些增删。两位作者系络合物化学、反应动力学及结构理论方面的专家。他们开创了在络合物化学领域中研究无机反应机理的新课题。

本书共分八章,第一章绪论,第二章配位键理论,第三章八面体络合物的取代反应,第四章八面体络合物中的立体化学变化,第五章平面正方形络合物的取代反应,第六章氧化-还原,第七章过渡金属有机化合物反应,第八章金属离子催化。

本书可供高等院校高年级学生、教师及科研人员参考。

Fred Basolo and Ralph G. Pearson
MECHANISMS OF INORGANIC REACTIONS
A Study of Metal Complexes in Solution
2nd Edition
John Wiley and Sons, Inc., 1967

无 机 反 应 机 理

溶液中金属络合物的研究

[美] F. 巴索洛 R. G. 皮尔逊 著

陈荣悌 姚允斌 译

责任编辑 刘培文

科学出版社出版

北京朝阳门内大街137号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1987年5月第一版 开本: 787×1092 1/16
1987年5月第一次印刷 印张: 28 1/2
精 1—2,200 插页: 精 3 平 2
印数: 平 1—2,500 字数: 670,000
统一书号: 13031·4481
本社书号: 4654·13—4

定价: 布脊精装 7.70 元
平 装 6.70 元

序

自从本书的初版问世以来,迄今已有九年多了。在此期间,每月出版化学论文的数目增加一倍,无机化学论文的数目的增加大致是二倍,而无机体系的动力学和机理的论文数目增加近三倍。显而易见,与1957年的情况相反,现在已有足够材料来编写这方面的专著。我们所要考虑的是如何把这些大量资料进行分类,以及选择特别有益的例子。

现在已有的材料使我们能够得到比以前详细得多的描述溶液中络合物主要的反应机理的图形。我们满意地指出,在我们的再版书中不需要对初版中的概念作较大的修正。差别在于现在的概念更清楚了,以及我们了解得更透彻了。我们期望把这些更完善的论述和理解告知读者。

与初版不同,我们已经较少使用晶体场理论及其他离子模型。现在已有几种完善的书籍论述晶体场理论,它的优缺点业已阐明。这已不是1957年的情况。我们试图尽可能采用分子轨道理论。遗憾的是,此理论的应用仍受到限制,因为键能不易计算。因此,我们仍保留晶体场活化能的某些计算,不过在使用时必须小心。

其他两个重要的改变是,编入关于过渡金属有机化合物反应的一章和作为最近发展起来的快速反应技术所得结果的许多数据。此外,令人满意的是,这些体系的机理上的解释非常符合于早先从更一般体系的研究所得的结论,并且对这些结论做了很好的补充。

可供参考的文献数量很多,由于在我们看来是重要的各种原因,我们只能选择其中一些有用的例子和参考材料。显然,我们参考了更容易得到的(对我们来说,更容易阅读的)一些美国和英国杂志。如果读者认为是有特别意义的资料而被我们忽略掉的话,我们表示歉意。还应当指出,最近出版了几种关于无机反应机理的书籍。值得推荐的是, J. O. Edwards 著 "Inorganic Reaction Mechanisms" 和 C. H. Langford 和 H. B. Gray 著 "Ligand Substitution Reactions".

F. 巴索洛 R. G. 皮尔逊

1967年2月

Flow/20

目 录

第一章 绪论	1
第二章 配位键理论	32
第三章 八面体络合物的取代反应	74
第四章 八面体络合物中的立体化学变化	151
第五章 平面正方形络合物的取代反应	211
第六章 氧化-还原反应	273
第七章 过渡金属有机化合物的反应	317
第八章 金属离子催化·光化学	380
参考文献	409
主题索引	450

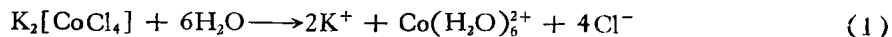
第一章 绪 论

本书所讨论的主题是通常处在均相溶液中的某些无机化合物的反应机理。机理一词的意思是指在产生所观察的整个反应过程中同时或连续发生的一切涉及分子(包括原子、原子团及离子)的个别碰撞过程或其他基元过程。不言而喻,一个反应的机理必须给出其中所发生的每一步过程的详细立体化学图形。这就意味着,所谓**活化络合物**或**过渡状态**^[1]的知识不仅包括所组成的分子,而且也包括诸如原子间距离和角度的几何结构。

动力学研究和立体化学研究可提供详细研究反应机理的最有力的方法。不过它一般不可能给出绝对的资料,因此所设想的机理主要是能对实验所得的事实作出解释的理论。与其他理论一样,机理也可由于新资料的出现或有关科学领域中新概念的发展而改变。尽管如此,反应机理的设想对了解某一化学领域的研究并使其系统化是有极大帮助的。

涉及这种情况的化学领域就是**配位化合物或络合物**^[2]。这些化合物都包含一个通常是金属的中心原子或离子,以及其周围的离子或分子簇。络合物的特征就是虽然可以发生部分离解,但甚至在溶液中仍然或多或少地保持它的可辨认性。络合物可以是非离子的,也可以是阳离子或阴离子,这取决于中心原子及配位基所带的电荷。这些配位基称为**配位体**,与中心原子相联结的配位体的总数称为**配位数**。这些化合物的其他常用名词是络离子(如果是带电的)、Werner 络合物、配位络合物或简称络合物。

配位化合物化学的历史发展大致可回溯到十八世纪末。由于已有的原子价理论在配位化合物发展的初期阶段还不能充分解释通常被称为复杂化合物的一些物质,复杂化合物的这个名词还常在使用,但不再具有与原来相同的理由。在很长一段时间内,化合物的分子式就用生成它的单元并列地写出,例如, $2\text{KCl} \cdot \text{HgCl}_2$ 和 $2\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2$, 好象它们都是相同类型的化合物。经过一些观察和研究以后,发现这两种化合物并不相同。两者的水溶液都含钾离子,但前者每个分子只游离出三个离子,而后者每个分子可游离出七个离子。现在已经清楚,前者是配位化合物,它的四个氯离子紧紧地与汞相联结,其分子式为 $\text{K}_2[\text{HgCl}_4]$ 。反之,后者是一个**复盐**,其分子式已正确地表示如上。根据它们在水溶液中的行为,常常不可能区分复盐和配位化合物。例如,X射线的数据确证^[3], $\text{K}_2[\text{CoCl}_4]$ 盐中的四个氯离子按四面体方式分布在 Co(II) 离子的四周,因此,它无疑是一个配位化合物,而不是复盐。但是,此络合物是不稳定的,很快与水起反应而生成粉红色溶液,



所以它在溶液中的行为事实上与复盐相似。

另一类配位化合物是金属氨合物。Tassacrt^[4] 在 1798 年报道:将氯化钴(II)的氨溶液静置过夜,则生成含六个氨分子的橙黄色晶体产物。这种化合物被认为与水合物相似,称为氨合物, $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ 。除了间隙水和阴离子水以外,这种相似性在水合物中基本上是正确的,水分子配位于中心金属离子。但是有关这种水合物结构的情况,只有在对金属氨合物的性质进行广泛研究以后才能知道。人们发现氨分子是非常牢固地结合在 CoCl_3 。

6NH₃ 之中。这个化合物即使在 150℃ 也不表现有氨的丧失，它在稀硫酸溶液中回流几个小时也不生成可观量的硫酸铵。每个络合物中含少于六个氨分子的氯化钴(III)的其他化合物也已制成，如表 1.1 所示。从观察氨分子联结的稳固性、颜色的广泛变化、氯离子数目的改变，以及含四个氨分子的化合物的绿色盐和紫色盐的存在，可以设想，氨分子必须以某种方式存在于化合物的确定部分中，而不仅仅是晶格中的松弛联结。这种形式的实验事实被收集在许多不同体系之中，最后为 Werner^[5] 在 1893 年正确地加以解释。

表 1.1 氯化钴(III)氨合物

化合物	颜色	名 称	氯离子数	Werner 表示式
CoCl ₃ · 6NH ₃	橙黄	橙黄钴氨盐	3	[Co(NH ₃) ₆] ³⁺ 3Cl ⁻
CoCl ₃ · 5NH ₃	紫	紫钴氨盐	2	[Co(NH ₃) ₅] ²⁺ 2Cl ⁻
CoCl ₃ · 4NH ₃	绿	绿色钴氨盐	1	反式-[Co(NH ₃) ₄ Cl ₂] ⁺ Cl ⁻
CoCl ₃ · 4NH ₃	紫	紫色钴氨盐	1	顺式-[Co(NH ₃) ₄ Cl ₂] ⁺ Cl ⁻
CoCl ₃ · 3NH ₃	蓝绿	...	0	[Co(NH ₃) ₃ Cl ₃]

Werner 引入了一个概念，即元素除了具有正常价或主价以外，还具有剩余价或副价。因此，钴(III)有主价 3 以外，还能亲合六个基，即副价或配位数为 6。这个概念引导出如表 1.1 所列的表示式，它能充分解释这些化合物的性质。Werner 又提出副价在空间中是定向的，因此，绿色钴氨盐和紫色钴氨盐是几何异构体。这种定向价键的设想，对于这些化合物的立体化学具有极端重要性。

后来 G. N. Lewis^[6] 将 Werner 的副价或配位的观点用电子来说明，即中心离子与其周围的每一个基团之间的键含有电子对，并用配位键或配价键 $M \leftarrow L$ 或 $M^{0-}:L^{0+}$ 表示之。金属离子的电子构型常常是这样的，它们可以容纳多至十二个电子或更多，这意味着配位数为六或更大，是完全有可能的。曾经设想过，离子倾向于以配位的方式增加足够数目的电子，而使所得络合物中的离子具有其下一个惰性气体的有效原子序数 (E. A. N.)^[7]。

Co ³⁺	包含	24 个电子
6NH ₃	给出	12 个电子

Co(NH₃)₆³⁺ 中 Co³⁺ 的 E. A. N. = 36 个电子(与 Kr 相同)

这个规则只能给出定性的意义，因为有许多例外。而且，金属离子的配位数可因配位体的本性不同而有所不同：镍(II)形成的化合物，其配位数为 4、5(表 1.2)或 6；铁(III)不仅形成 FeCl₄⁻，而且也形成 FeCl₃²⁻ 和 Fe(CN)₆³⁻。配位体的大小、极化率和生成配位体的 π 键的能力均对确定一个金属离子的配位数起着重要的作用(第二章)。已经知道某些金属离子比较容易与一定数目的配位体配位，而与更多数目的同一配位体配位就比较困难。例如，汞(II)形成四个配位体的络合物，其中两个配位体比其他两个要容易键合得多。因此，HgCl₄²⁻ 的逐级生成常数为 $\log K_1 = 7.15$, $\log K_2 = 6.9$, $\log K_3 = 1.0$, $\log K_4 = 0.7$ 。Bjerrum^[8] 认为汞(II)的特征配位数为 2，最大配位数为 4。虽然如此，HgCl₄²⁻ 中的四个氯离子可能是等同的。

类似的行为也在铜(II)中见到，铜(II)通常认为有配位数 4，但是它可以与六个基配位而生成一个变形八面体^[9]。同样地，银(I)对两个配位体具有明显的亲合性，但是也可以

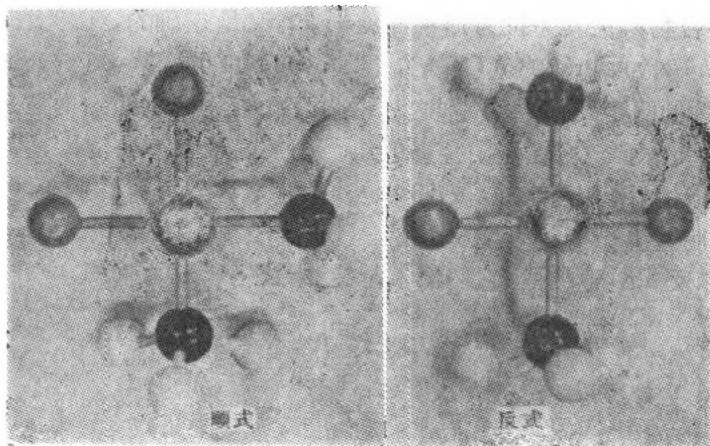
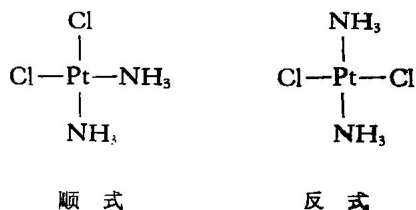
有配位数 3 (表 1.2) 和 4^[10]。事实上,最近研究指出,对某些配位体来说,银(I) 不仅对两个配位体具有明显的亲合性,而且很容易与三个或四个基团配位^[11]。显然,对某一金属离子指定一个确定的配位数时,必须常常带有某些限制条件。

立 体 化 学

早先测定一个配位实体的结构的经典方法是在已知几何及光学异构体的基础上推断出结构。在此基础上所测得的平面正方形、四面体及八面体的结构,后来已被现代物理化学方法(大多数是可靠的 X 射线分析法)所修正^[12]。虽然大多数化合物的中心离子的配位数是 6 或 4,但是配位数大到 10 的化合物的例子也已经知道(表 1.2)。

四配位络合物中的四个配位体可以处在四面体的四个顶角,象碳化合物那样,或者处在正方形的四个角上。有关其他可能结构的讨论,以及正方形络合物的更完全的处理,读者可参阅 Mellor^[13] 对于这个题目的评论。配位化合物可以有一个正方形结构的第一个设想,是 Werner^[5] 提出来的,他企图说明 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ 的 α 型和 β 型的存在。他指出,由于 MA_2B_2 (A, B, C, L, X, Y 等字母分别用来代表一齿配位体) 型的四面体化合物只能有一个类型,因此要区分两个异构体,可以用平面结构来表示。对于 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ 来说,其异构体可以表示如下:

这里 Pt(II) 和配位体原子共有五个,都处在纸平面上¹⁾。利用球和枝条模型的相同见解如下面照片所示。

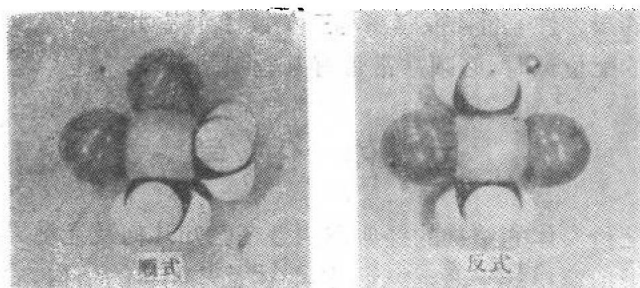


1) 这些结构图相当于

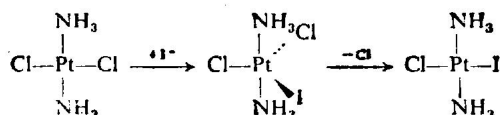


它们被配位化学家所常用。此后更加不同于传统的表示法是因现代大学教科书用黑体楔形/虚线来表示。学生们很快熟悉这种形式的投影图。我们老的化学家需要一些实践才能容易想象出此等立体化学。这种表示方法是较可取的,因为原子间的直线意味着有化学键,而在传统方法中,某些直线用来表示结构,其他用来表示键合(在某些情况中,键合直线甚至被省略)。

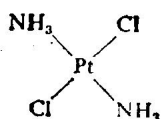
其分子模型如下面照片所示。



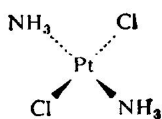
把所有五个配位原子随意选择放在纸平面上是为了方便，因为这容易使得对配位数的想象发展成一个三角双锥的结构：



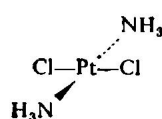
其他表示方法也是有用的，它们可以根据特殊情况的需要互换地使用。



与上面表示法相同，Pt(II) 和所有配位体原子都处在纸平面中。

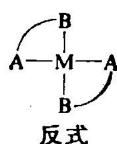
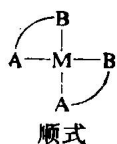


xy 面 $\perp$ 纸面，垂直的 z 轴在纸面的平面中。

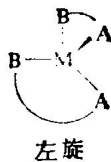
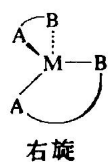


z 轴在纸平面中， y 轴 $\perp$ 纸面；垂直的 x 轴在纸平面中。

对铂(II)络合物确定其为正方形平面结构，看来是正确的，因为许多这样的异构体已经被分离出来，例如， $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2$ ， $\text{Pt}(\text{py})_2(\text{NH}_3)_2^{2+}$ 和 $\text{Pt}(\text{py})_2\text{Cl}_2^0$ 。合成出例如 $\text{Pt}(\text{gly})_2^{14}$ 化合物的两个几何异构体，这对铂(II)化合物的平面结构是又一个化学证明。 $\text{M}(\text{AB})_2$ 类型的平面化合物[括号中字母的组合用来表示多齿配位体，例如，(AA)是一个对称二齿体的原子团，例如乙二胺；(AB)是一个不对称二齿体的原子团，例如甘氨酸基或苄基甲基乙二胺基离子；(AABBAA)是一个六齿体的原子团，例如乙二胺四乙酸基离子]可以有顺式和反式两种类型，它们都不是旋光性的：

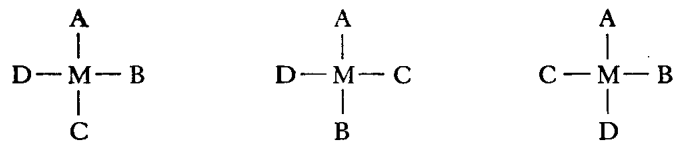


但是四面体结构会引起镜像异构体，



1) 某些常见配位体的符号的意义，例如，py 和 gly，见表 1.12。

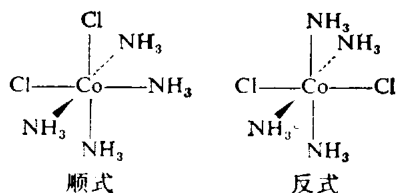
Chernyaev^[15] 应用“反位效应”的现象(第五章)制成了 $\text{Pt}(\text{NH}_2\text{OH})(\text{py})(\text{NH}_3)\text{NO}_2^+$ 的三个异构体。最近 $\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{NH}_3)\text{ClBr}$ ^[16] 和 $\text{Pt}(\text{py})(\text{NH}_3)\text{ClBr}$ ^[17] 化合物的三个异构体也已制得。对于这种 MABCD 化合物来说,四面体构型将导致一个不对称的中心离子和旋光性,而一个平面结构能预示三个几何异构体的存在:



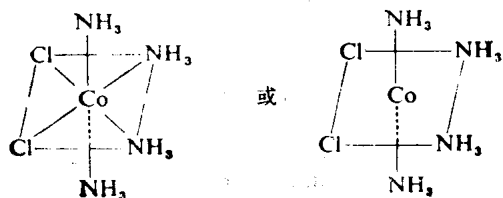
后来 Mills 和 Quibell^[18] 对这个问题作了一个很好的化学探讨,他们制备了并且分离了氯化异丁二胺-meso-茛二胺合铂(II)。如果铂(II)原子价的排列是四面体的话,则络合物就有一个中间对称面,因而不可能是旋光性的。但是,两个螯形环的共平面排列可给出一个非对称形的阳离子,它可生成镜像异构体。四配位的铂(II)化合物的结构,现在已经用许多不同方法测定过,毋庸置疑,它是正方形平面结构^[12]。Pd(II)、Ni(II)、Ag(II)、Cu(II)、Au(III)、Rh(I) 及 Ir(I) 的许多络合物也已经确定为正方形平面结构。

$\text{M}(\text{AB})_2$ 类型的旋光性化合物已经被引用来证明 B(III)、Be(II)、Zn(II) 和 Cu(II) 的四面体结构(表 4.9)。这些化合物很快外消旋,所以络合物的旋光性通常归因于有旋光活性的拆解剂(resolving agent)或配位体的存在下所观察到的变旋光作用。这样确定 B(III) 和 Be(II) 络合物为四面体结构看来是正确的,但是对于 Zn(II) 和 Cu(II) 络合物就不一定是正确了。这些络合物的配位数可为六,也可以说明所观察到的变旋光作用。但是,根据已有的物理化学数据,对 Cu(I), Ag(I), Au(I), Be(II), Zn(II), Cd(II), Hg(II), B(III), Al(III), Fe(III), Mn(II), Co(II), Ni(II), Cr(II) 和 Ni(0) 的某些金属络合物^[12],可以确定为四面体构型。进一步研究证明^[19],过渡金属形成四面体络合物比早先根据晶体场理论所预料的更为常见。这个题目将在下章中讨论。

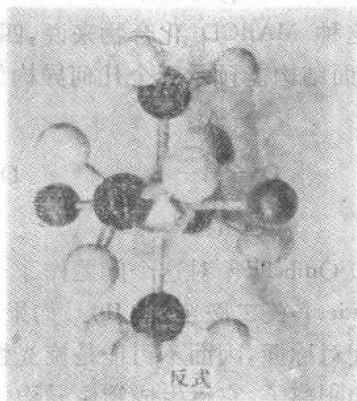
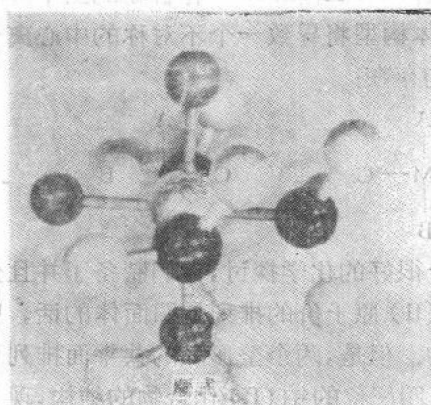
除了少数特殊情况^[20]以外,在中心离子周围有六个基团的物质,一般都具有八面体构型。Werner 下了这样的结论,对于六配位的化合物来说,基团的八面体分布是正确的,因为没有分离出多于两个 MA_4B_2 或 MA_3B_3 的异构体的情况。Werner 指出,如果这种化合物具有平面的或三角棱柱的结构,则可能有三个异构体。但是,对 MA_4B_2 型化合物的八面体结构所预言的几何异构体,例如 $\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ 是¹⁾



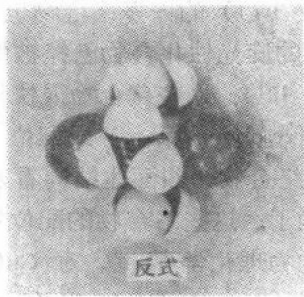
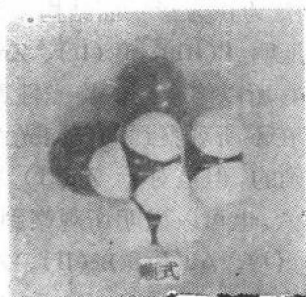
1) 更为常用的表示法是



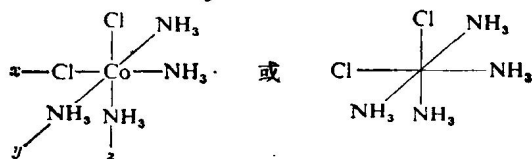
这个观点的枝条-球模型是



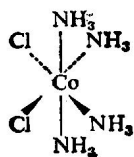
以及分子模型是



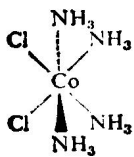
将四个配位体原子放在纸面的平面上,一个配位体放在平面的前面,另一个配位体放在平面的后面,采取这个选择是因为这相当于直角坐标的三个轴的常用表示法。这种表示法更可以简单地表示如下:



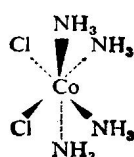
因此,顺式和反式 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$ 在上面所示的投影图中,楔形一虚线是 y 轴。这种表示形式是喜把群论用于金属络合物中化学键合的学者所常用的。当然,其他表示法也是可以的,在某些情况中可能是更合适的。



一个平面 $\perp$ 纸平面,两个配位体以垂直位置处在纸平面上。

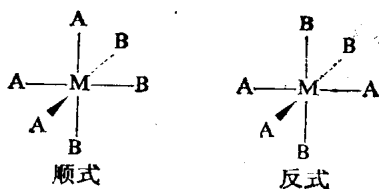


一个平面处于纸平面上,两个配位体 $\perp$ 此平面;一个在纸面的前面,一个在纸平面的后面。

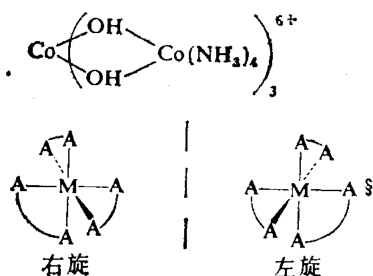


三个配位体在纸平面的前面,三个以错开位置在纸平面的后面。

MA₃B₃ 型化合物的异构体是



象 $\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2$, $\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ 和 $\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3$ 一类的络合物, 仅分离出两种不同的型式, 只能用八面体结构表示之。拆解 $\text{M}(\text{AA})_3$ 型化合物这件事终于确定这些体系不是平面结构或三角棱柱结构, 因这两种结构中不管是哪一种都不是旋光性的, 而旋光性络合物的存在却是符合八面体结构的。因为旋光性本来只有有机化合物才有, Werner^[21] 必须拆解



只有两个其他完全无机络合物曾经被拆解过, 它们是顺式- $\text{Rh}(\text{NHSC}_2\text{NH})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ ^[22] 和 $\text{Cr}(\text{HPO}_3)_3$ ^[23]。Al(III), As(V), Cd(II), Cr(III), Ga(III), Ge(IV), Ir(III), Fe(II), (III), Ni(II), Os(II), (III), Pt(IV), Rh(III), Ru(II), Ru(III), Ti(IV) 和 Zn(II) 诸金属离子的六配位络合物的拆解已经有过报导, 其中某些例子列于表 4.4 中。八面体结构现在完全能用 X 射线分析来确定, 被认为是大多数六配位化合物的结构。很早就已经知道^[20a], 三角棱柱结构存在于 MoS_2 和 WS_2 的无限延伸体系中。最近研究证明^[20b], 三角棱柱体的配位作用发生在含二齿硫配位体的某些过渡金属的分子络合物中。

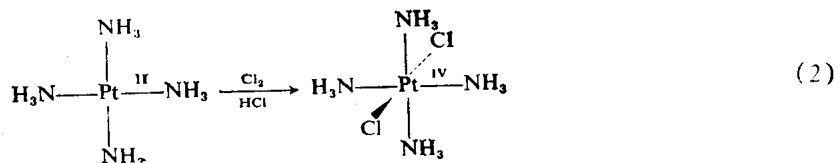
中心离子的配位数不是四或六的配位化合物是较为少见的。其他配位数的某些例子摘录在表 1.2 中。在某些情况中, 结构已经被 X-射线分析或电子衍射所测定。但是某些络合物的配位数只能由化合物的化学计算数据及其分子量来测知。单凭化学计算数据还不能完全确定化合物的配位数。例如, 组分为 $(\text{NH}_4)_3\text{ZnCl}_5$ 和 $(\text{NH}_4)_2\text{FeCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的化合物据信有配位数 5, 但由 X 射线研究得知, 前者为 $\text{NH}_4\text{Cl} \cdot (\text{NH}_4)_2[\text{ZnCl}_4]$, 其配位数为 4^[56], 后者为 $(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]$, 其配位数为 6^[58]。

如果没有不同异构类型的总结 (表 1.3), 则配位化合物的立体化学的讨论是不完全的。这些异构体的合成、分离及鉴定通常没有一套固定规则可遵循。但是反位效应现象 (第五章) 已经比较成功地被用来合成铂 (II) 络合物的几何异构体。合成 $\text{Pt}(\text{PR}_3)_2\text{Cl}_2$ 和 $\text{Pt}(\text{AsR}_3)_2\text{Cl}_2$ 类型的几何异构体的一般方法亦已述及^[59]。这是根据这样的事实, 即顺式异构体比反式异构体更难溶于苯中, 以及溶液中存在催化数量的 PR_3 或 AsR_3 容许迅速达成

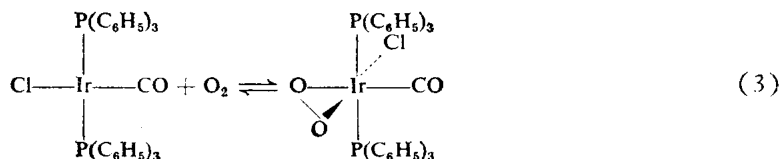
1) 一般螯形环是部分地处在纸平面的背面和/或前面。不拟在图中把它表示出来。一条简单曲线经常表示一个螯形环。

顺-反平衡。因此,浓缩含催化剂的溶液,可以得到难溶的顺式异构体的晶体。在平衡时,溶液中的混合物大部分是反式异构体。如果加入二聚物 $[\text{Pt}(\text{PR}_3)_2\text{Cl}_2]_2$ 或 $[\text{Pt}(\text{AsR}_3)_2\text{Cl}_2]_2$ 来除去催化剂,并将溶液蒸发,则所得产物大多数是反式异构体。同时所分离出的少量顺式异构体可以用醚的萃取来除去。

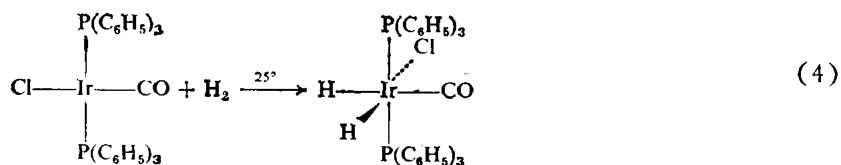
同样地,反式-铂(IV)络合物的一般制备方法包括相应铂(II)化合物的氧化作用。这就使配位数从4增到6,有两个配位体进入到反式位置上^[65]。



这种把正方形平面络合物转变成八面体络合物的方法不是都能生成反式异构体。例如,反式- $\text{Pt}^{\text{II}}(\text{PEt}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ 与 I_2 起反应生成 $\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{PEt}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{I}_2$, 其中两个 PEt_3 基团彼此保持反位,但是苯基彼此变成顺位,碘离子也占据相邻的位置^[66]。把氧化剂以顺位加到 $\text{Rh}(\text{I})$ 和 $\text{Ir}(\text{I})$ 的正方形平面磷化氢络合物上得出相应的三价金属八面体络合物是这些体系中的一般规律。这种反应是 Vaska 广泛研究的主题^[67]。他报导了合成氧载体的发现,其中经历如下所示的可逆平衡:



Ibers 和 Laplace^[68] 用 X 射线衍射测定过这种氧化合物的结构,并发现 $\text{O}-\text{O}$ 键长(1.30Å)大于 O_2 键长(1.20Å),但是小于 O_2^{2-} 键长(1.48Å)。这种结构支持氧合血红蛋白中氧的键合的一种观点。亦已发现,氢容易加入,并得到一个顺式- $\text{Ir}(\text{I})$ 化合物:



必须完全弄清楚,上述立体化学反应对顺式或反式异构体的合成不是经常可行的。许多常用的制备方法总是生成几何异构体的混合物,然后还须再用适合于该特定体系的无论什么技术,把它们分离开。这就需要适当地选择一种抗衡离子和/或溶剂,使得异构体盐类在溶解度方面有足够的差别,以达到分离它们的目的。色谱分离法对几何异构体的分离也是有用的^[71]。

一种常用的虽然不是十分可靠的制备顺式异构体的反应是在温和实验条件下取代一个二齿体的基团^[72]:

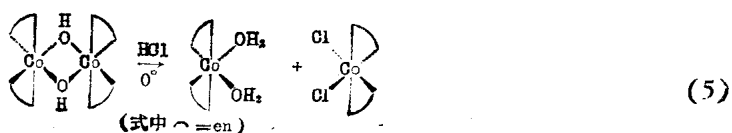
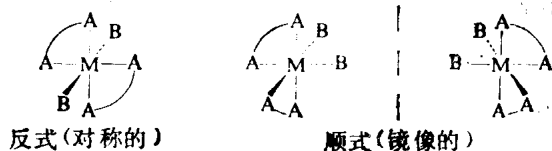


表 1.2 配位数不是四或六的某些金属络合物

配位数	络合物 ^{a)}	结构 ^[12]
2	$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$, $\text{Au}(\text{CN})_2^-$, $\text{Hg}(\text{NH}_3)_2^{2+}$	线形
3	$\text{M}(\text{PR}_3)_2$ ^[24] , $\text{M}(\text{I}) = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$ $\text{Ag}(\text{PR}_3)_3^+$, $\text{Ag}(\text{SR}_2)_3^{+25}$, $\text{Ag}(\text{tu})_3^{+26}$	可能是平面 可能是平面
4 ²⁷⁾	$\text{Fe}(\text{CO})_4$ ^[28] , $\text{Pt}(\text{SnCl}_3)_3^{-29}$, $\text{Mn}(\text{CO})_5^{-30}$ $\text{Ir}(\text{PPh}_3)_2\text{CoCl}$ ^[31] , $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3(\text{CO})\text{H}$ ^[32] $\text{M}(\text{terpy})\text{Cl}_2$; $\text{M}(\text{II}) = \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Cd}$ ^[33] $\text{M}(\text{QAS})\text{X}^{+34a)}$; $\text{M}(\text{II}) = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$ $\text{Ni}(\text{TAP})_2\text{X}^{+34b)}$, $\text{NiTSPX}^{+34c)}$ $\text{Ni}(\text{CN})_5^{3-34d)}$, $\text{Ni}(\text{PEt}_3)_2\text{Br}_3$ ^[35] , $\text{Ni}(\text{triars})\text{Br}_2$ ^[36] ; $\text{MNO}(\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)_2)_2$ ^[37] $\text{M} = \text{V}, \text{Fe}, \text{Co}$ $[\text{Co}(\text{MNT})_2\text{Py}]^-$, $[\text{Co}(\text{MNT})_2\text{PPh}_3]^{-38)}$, $\text{Co}(\text{CNR})_5^{+39}$ $\text{Ni}(\text{X-SALen-NR}_2)_2$ ^[40a] , $\text{M}(\text{R}_2\text{dien})\text{X}^{+40b)}$	三角锥 三角锥 三角锥 三角锥 三角锥 四方锥 四方锥 变形结构
7 ⁴¹⁾	$\text{ZrF}_7^{3-42)}$, $[\text{Fe}(\text{EDTA})\text{H}_2\text{O}]^{2-43)}$ NbF_7^{3-} , $\text{TaF}_7^{3-44)}$, $[\text{Mn}(\text{EDTA})\text{H}_2\text{O}]^{2-45)}$	五角双锥 面心三角棱柱
8 ^{46, 47)}	$\text{Mo}(\text{CN})_8^{4-48)}$, $\text{Mo}(\text{CNBF}_3)_8^{4-49)}$ $\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_4^{4-50)}$ $\text{M}(\text{N}(\text{CH}_2\text{COO})_3)_3^{4-}$; $\text{M}(\text{IV}) = \text{Zr}, \text{Hf}$ ^[51] $\text{M}(\text{diars})_2\text{Cl}_4$; $\text{M}(\text{IV}) = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}, \text{V}, \text{Nb}, \text{Tc}, \text{Re}$ ^[46] $\text{TaF}_8^{3-52)}$, $\text{M}(\text{acac})_4$; $\text{M}(\text{IV}) = \text{Zr}$ ^[53] , Th, U ^[54]	三角面心 十二面体 十二面体 十二面体
9 ⁴¹⁾	$\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_9^{3+55)}$, $\text{ReH}_9^{3-56a)}$	正方形反棱柱 面心三角棱柱
10	$\text{La}(\text{H}_2\text{O})_9\text{EDTA}^{-56b)}$	参阅文献56b

a) 所用符号是: tu = 硫脲; Ph = 苯基; terpy = 2, 2', 2''-三吡啶; QAS = 三(0-二苯胍化苯基)胍; TAP = 三(3-三甲胍化丙基)胍; TSP = 三(0-甲基苯硫基)胍; triars = $(\text{CH}_3)_2\text{As}(\text{CH}_2)_3\text{As}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_3$; $\text{As}(\text{CH}_3)_2$; py = 吡啶; MNT = 1,2-氨基乙烯-1,2-二噻茂离子; X-SALcn-NR₂ = 由水杨醛和 N,N'-取代二胺生成的 Schiff 碱; R₂dien = R₂NC₂H₄NRC₂H₄NR₂; EDTA = 乙二胺四乙酸基离子; diars = 邻-苯撑-二(二甲胍); acac = 乙酰丙酮基离子。

因为六配位化合物的取代反应可以伴随重排作用(第四章), 所以不能保证不管在什么实验条件下, 这类反应都只生成顺式异构体。这样的反应也反过来被用于确定一个异构体的顺式构型, 但是这种方法也受到同样的批评。确定 $M(AA)_2B_2$ 型几何异构体的顺式和反式结构的唯一可靠的化学方法是拆解出一个异构体, 并确定其为顺式结构, 因为反式结构是对称的和非旋光性的。



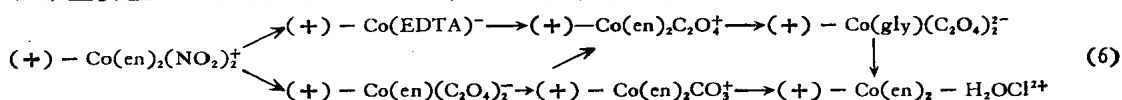
铂(II)络合物的反应通常没有重排作用,所以用化学技术常常可以区分这些化合物的顺式和反式异构体。许多各种不同的物理化学方法,例如,X射线分析,偶极矩测定,吸收光谱等也可以用来确定几何异构体的构型。

表 1.3 配位化合物的异构化的类型^[2]

异构化	例	子
几何	顺式和反式- $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ 顺式和反式- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$	
旋光	(+)和(-)-二(苯酰丙酮基)铍(II) (+)和(-)- $[\text{Cr}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$	
聚合	$\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ 和 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2][\text{PtCl}_4]$	
配位	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ 和 $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{Cr}(\text{NCS})_6]$ 和 $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4(\text{NCS})_2][\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]$ $[\text{Pt}^{(\text{II})}(\text{en})_2][\text{Pt}^{(\text{IV})}\text{Cl}_6]$ 和 $[\text{Pt}^{(\text{IV})}(\text{en})_2\text{Cl}_2][\text{Pt}^{(\text{II})}\text{Cl}_4]$	
离子化	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]\text{I}$ 和 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{I}]\text{Cl}$ $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NCS})\text{Cl}]\text{NCS}$ 和 $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NCS})_2]\text{Cl}$	
水合	$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}](\text{NO}_3)_3$ 和 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_3](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	
键合	$[(\text{NH}_3)_5\text{Co}-\text{NO}_2](\text{NO}_3)_2$ 和 $[(\text{NH}_3)_5\text{Co}-\text{ONO}](\text{NO}_3)_2$ $[(\text{NH}_3)_5\text{Rh}-\text{NO}_2]\text{Br}_2$ 和 $[(\text{NH}_3)_5\text{Rh}-\text{ONO}]\text{Br}_2$ ^[60] (bipy) ₂ Pd-(NCS) ₂ 和 (bipy) ₂ Pd-(SCN) ₂ ^[61a] (OC) ₂ Mn-NCS 和 (OC) ₂ Mn-SCN ^[61b] (H ₂ O) ₂ Cr-NCS ³⁺ 和 (H ₂ O) ₂ Cr-SCN ^[61c] (NC) ₂ Co-CN ³⁻ 和 (NC) ₂ Co-NC ³⁻ ^[62a] (H ₂ O) ₂ Cr-CN ²⁺ 和 (H ₂ O) ₂ Cr-NC ²⁺ ^[62b] (H ₃ N) ₂ Co-OSO ₂ S ⁺ 和 (H ₃ N) ₂ Co-SSO ₂ ^[62c] (H ₃ N) ₂ Rh-NCS ²⁺ 和 (H ₃ N) ₂ Rh-SCN ²⁺ ^[62d]	
配位位置		
构象	还有平面形和四面体形的二(R-N-水杨醛亚胺基)镍(II)络合物 ^[64]	

旋光异构化在配位化合物中间是普遍存在的。一般用来拆解无机络合物的方法与用于有机化合物的相似。最常用的方法是用旋光拆解剂把外消旋混合物转化为非对映异构体,并用分级结晶作用分离出非对映异构体。阳离子络合物常用 *d*-酒石酸盐, *d*-酒石酸氧铈盐, *d*-樟脑- π -磺酸盐或 α -溴代-*d*-樟脑- π -磺酸盐来拆解,而阴离子络合物则转化成旋光性碱的盐,例如,番木鳖碱 (brucine), 辛可尼定 (Cinchonidine), 奎宁 (quinine), 马钱子

碱 (Strychnine) 或 d-苯乙胺。根据个别络合物和拆解剂的性质, 用沉淀或萃取的方法来除去所需对映体中的拆解剂。Dwyer 及其学生们用金属络合物来拆解其他配位化合物^[73] 和某些氨基酸^[74]。例如, 可以从 $(+)-\text{Co}(\text{en})_2(\text{NO}_2)_2^+$ 开始来拆解这些络合物:



可以看出, 利用具有相同数目电荷的阳离子和阴离子的盐, 可以获得最好的结果。

不能用非对映异构体的分级结晶方法来拆解的非离子型络合物, 已能用在旋光性固体上的优先吸附法来拆解。这种方法通常不能得到纯旋光性异构体, 而只能部分拆解。一般常用的固体是旋光性石英^[75], 淀粉^[76]和乳糖^[77]。二(乙酰丙酮)-铍(II)在氯酸钠右旋晶体上的部分拆解已有报导^[78]。区域熔融技术也已用于金属络合物的拆解^[79]。

关于金属络合物中的旋光现象, 已有一些很好的述评^[80,81]。对有色配位化合物来说, 旋光度的大小和符号在可见光区范围内大大地决定于光源的波长。这种旋光度随波长而改变的现象称为旋光色散 (O. R. D.) ($n_l - n_r$), 它与椭圆偏振化或常称为圆形二色性 (C. D.) 或 Cotton 效应 ($\epsilon_l - \epsilon_r$) 的关系, 以及它与吸收 ϵ 的关系, 对右旋和左旋异构体中孤立吸收光带来说如图 1.1 所示。旋光色散曲线是镜像的, 每一曲线的形状是一个特定构型的判断。同样地, 每一个旋光性转变所显示的 Cotton 效应的符号也可用作判断非对称中心的构型的准则。这对于旋光色散曲线被许多重迭吸收带所复杂化的体系来说是特别有价值的。

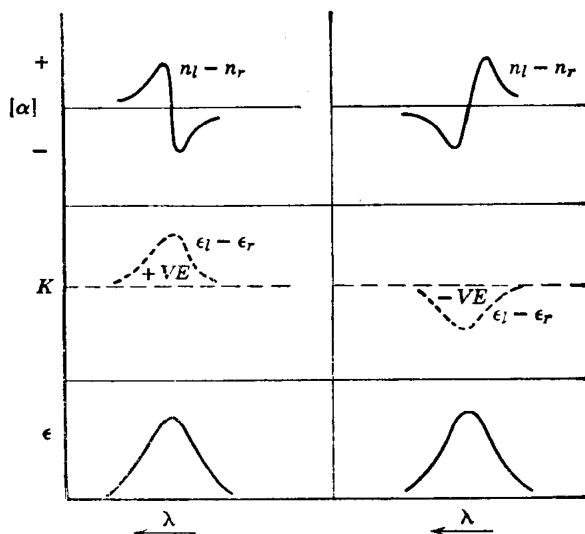


图 1.1 孤立吸收谱带 (ϵ) 的旋光度 ($n_l - n_r$) 与圆形二色性 ($\epsilon_l - \epsilon_r$) 的相互关系(取自文献 81)。

对于相似的化合物来说,可以把旋光性络合物的一般构型与其旋光色散曲线或 Cotton 效应的关系连系起来^[82]。例如,图 1.2 所示的 O. R. D. 曲线表示所有这些络合物都有如 $D^*(+)-Co(en)_3^{3+}$ 已知的相同绝对构型。这个方法现在已用来标志金属络合物的几个旋光性异构体的绝对构型(表 1.4)。

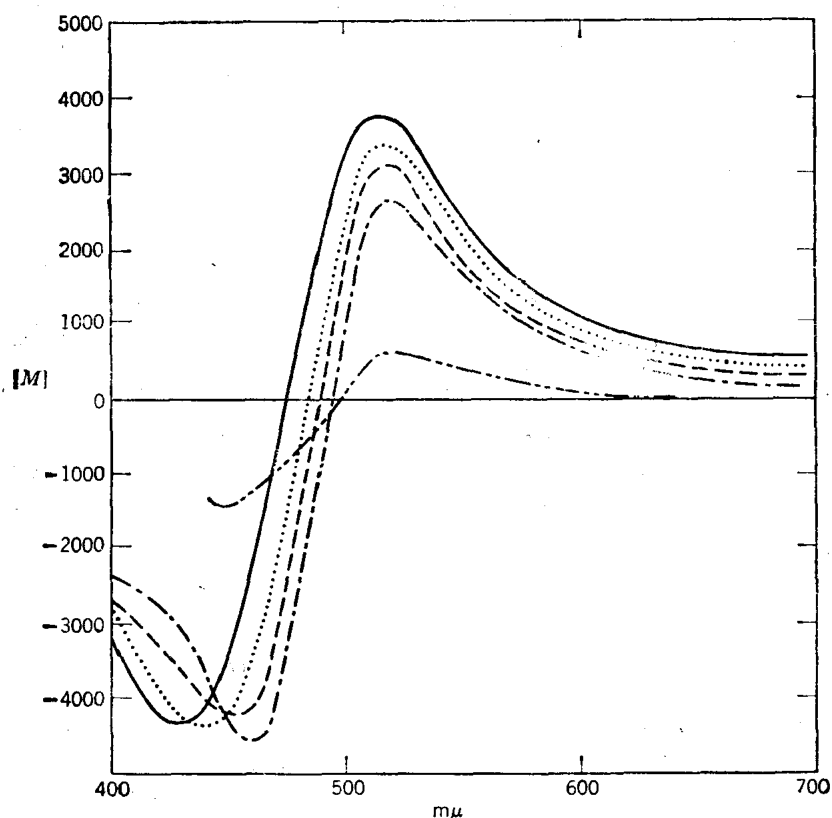


图 1.2 下列离子的 D^* 异构体的旋光色散曲线:
 $[Co(en)_3]^{3+}$ — — — ; $[Co(en)_2(NH_3)_2]^{3+}$ — · — · — ; $[Co(en)_2(-)(Pn)]^{3+}$ — — — — ;
 $[Co(en)(-)(Pn)_2]^{3+}$ ······ ; 和 $[Co(-)(Pn)_3]^{3+}$ ——— (取自文献^[81])。

表 1.4^{a)} 某些旋光性异构体的绝对构型

$D^*(+)-Co(en)_3^{3+}$	$D^*(+)-Co(en)_2NH_3Cl^{2+}$	$D^*(+)-Co(en)_2(NO_2)_2^+$
$D^*(+)-Cr(en)_3^{3+}$	$D^*(+)-Co(en)_2NH_3Br^{2+}$	$D^*(+)-Co(en)_2CO_3^+$
$D^*(-)-Rh(en)_3^{3+}$	$D^*(+)-Co(en)_2NH_3NCS^{2+}$	$D^*(+)-Co(en)_2C_2O_4^-$
$D^*(-)-Ir(en)_3^{3+}$	$D^*(-)-Co(en)_2NH_3NO_2^{2+}$	$D^*(-)_{s_{461}}-Co(en)(C_2O_4)_2^-$
$D^*(+)-Co(+pn)_3^{3+}$	$D^*(+)-Co(en)_2H_2OCl^{2+}$	$D^*(-)_{s_{461}}-CoEDTA^-$
$D^*(-)-Co(+chxn)_3^{3+}$	$D^*(+)-Co(en)_2H_2ONO_2^{2+}$	$D^*(-)_{s_{461}}-Co(C_2O_4)_3^{3-}$
$D^*(+)-Co(-cptn)_3^{3+}$	$D^*(+)-Co(en)_2Cl_2^+$	$D^*(+)-Cr(C_2O_4)_3^{3-}$
$D^*(+)-Co(en)_2(NH_3)_2^{3+}$	$D^*(+)_{s_{461}}-Co(en)_2NCSCl^+$	$D^*(+)_{s_{461}}-Rh(C_2O_4)_3^{3-}$
$D^*(+)-Co(en)_2NH_3H_2O^{3+}$	$D^*(+)-Co(en)_2NO_2Cl$	$D^*(+)_{s_{461}}-Ir(C_2O_4)_3^{3-}$

例子取自文献^[82]。

a) D^* 和 L^* 以及 $(+)$ 和 $(-)$ 的意义见命名规则 10 (第 28 页)。

由上述讨论可知,测定时的波长必须连同化合物的旋光活性一起报告。而且,一个波