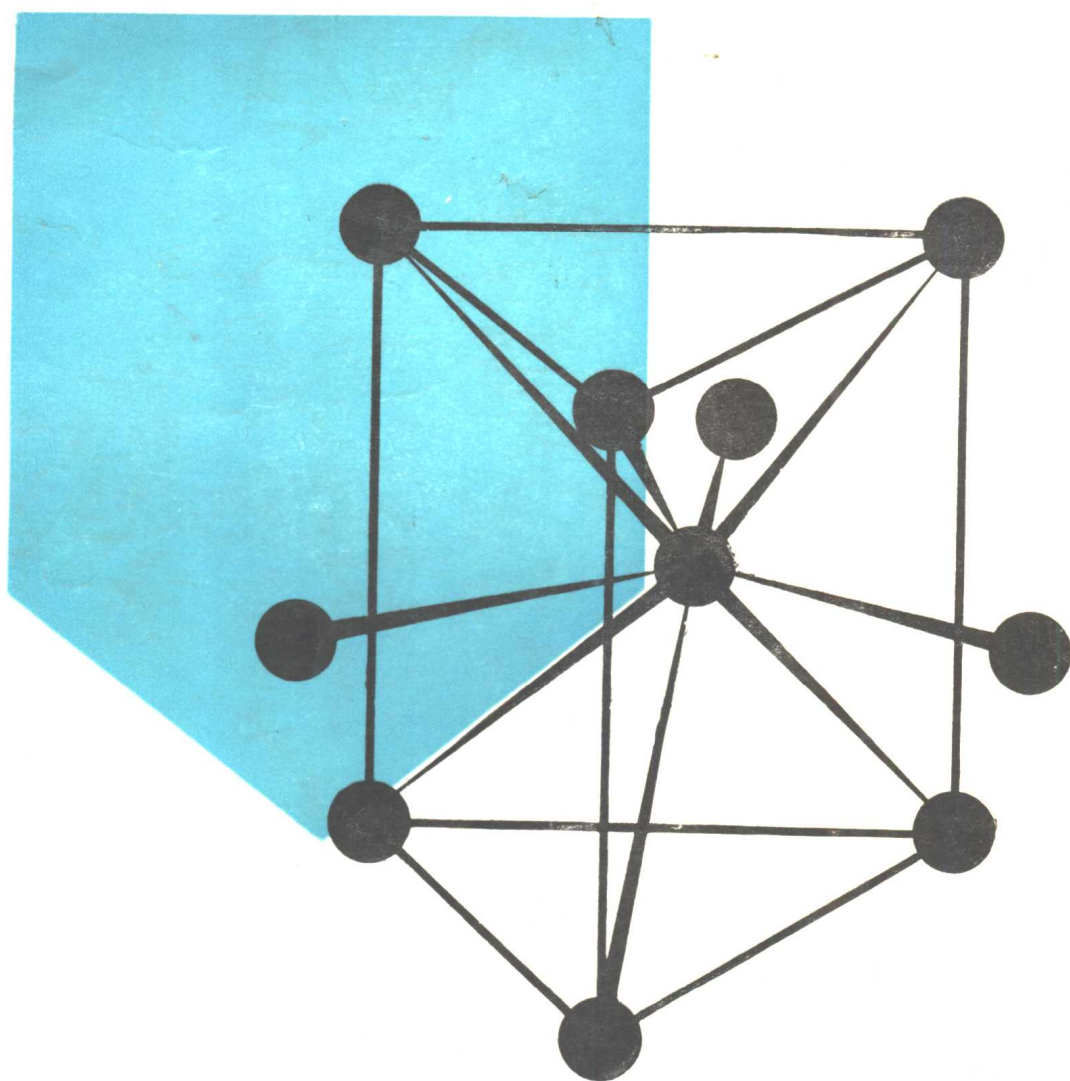


徐志固 编著

蔡启瑞 张乾二 主审

现代配位化学



化学工业出版社

内 容 提 要

本书比较全面、系统地介绍了配位化学的基础理论、重要成果和发展现况。全书共十三章，前八章是基础配位化学部分，对络合物的基础知识、结构理论、性能和络合物反应的动力学与机理、热力学稳定性及其合成化学等方面都作了一定深度的介绍；后五章是现代配位化学的五大活跃领域，分别以专章介绍了 π 酸配体及小分子配体络合物，过渡金属有机络合物，原子簇络合物，络合催化和生物配位化学等。

本书把配位化学基础部分写得比较充实，有一定特色。可供化学系高年级生、研究生、教师和相关研究人员以及对配位化学有兴趣的其它人员阅读和参考。

现代配位化学

徐志固 编著
蔡启瑞 张乾二 主审

责任编辑：何曙霓
封面设计：季玉芳

化学工业出版社出版发行
(北京和平里七区十六号楼)
化学工业出版社印刷厂印刷
新华书店北京发行所经销

开本 $787 \times 1092^{1/16}$ 印张 $30^{1/4}$ 字数757千字印数1—6,070
1987年12月北京第1版1987年12月北京第1次印刷
统一书号15063·3983定价6.20元

前 言

《现代配位化学》是编者在讲授配位化学和配位化学选读两门课程所用教材的基础上修改而成，内容比较丰富。书中比较全面、系统地介绍了配位化学的基础理论、重要成果和发展现况；对络合物的基础知识、络合物结构理论和性能、络合物反应的动力学和机理、热力学稳定性及其合成等方面都作了一定深度的介绍；同时还以专章分别介绍 π 酸配体及小分子配体络合物，过渡金属有机络合物，原子簇络合物，络合催化和生物配位化学等现代无机化学的活跃领域。该书虽然主要取材于国外无机化学和有关的名著，但编写有一定特色。

本书可供化学系高年级生、研究生、教师、研究人员及对配位化学有兴趣的其他人员阅读和参考。

蔡启瑞

张乾二 1984.12.26

序

本书是编者在为无机、催化、生化和海化等专业的高年级生、研究生和进修教师讲授配位化学和配位化学选读两门课程所用教材的基础上反复修改而成的。

自沃纳 (Werner) 奠定配位化学基础以来, 特别是在现代结构化学理论和近代物理实验方法的推动下, 配位化学已发展成为一个内容丰富、成果丰硕的学科, 是无机化学进入“复兴时代”的主要标志。六十年代以来它又与催化、生物化学结合, 形成新的学科领域“络合催化”和“生物配位化学”; 向有机化学渗透, 形成金属有机络合物化学, 而该学科领域又从单核络合物扩展到多核原子簇络合物。这些都是现代化学极其活跃的前沿领域。

考虑到这些情况, 就很自然地希望把本书的基础理论部分写得充实些, 内容则要求新颖、丰富, 以适当反映配位化学的发展现况。本书基本上是按这个考虑编写的。把基础写得充实些还有一个目的, 就是想为年青的学生们熟悉和看懂现代化学文献 (特别是配位化学文献) 架起一座桥梁。

全书共十三章, 前八章是基础配位化学部分, 后五章是现代配位化学的五大活跃领域部分。第一章绪论, 主要介绍简史和配位化学的一些基础知识, 如配位数、配体类型、命名、几何和光学异构体等。第二章着重介绍多电子原子结构和谱项, 特别是 d 离子的谱项。第三章简介群论和对称性的基础知识, 这是为第四、五章应用群论符号和群论方法作准备的。第四章介绍络合物的晶体场配体场理论, 并讨论它在络合物电子光谱、磁性质、结构效应和热力学上的应用。第五章络合物的分子轨道理论, 介绍分子轨道法的基本概念, 配体和络合物的分子轨道描述, 着重介绍分子轨道理论的近似模型——角重迭模型 (AOM) 的原理和应用, 还介绍了络合物的荷移光谱和分子轨道理论实验证据。在第四、五章中都贯穿了群论方法的应用。实际上, 配体场理论和分子轨道理论不但是配位化学的主要结构理论, 也是现代化学文献经常使用的语言。第六章络合物反应的动力学和机理, 这是发展较快和成果较显著的一个领域。本章着重介绍配体取代反应、异构化和外消旋反应、电子转移反应的机理, 同时还介绍分子轨道理论特别是轨道对称性规则在这些反应中的应用。第七章络合物的热力学稳定性和稳定常数的测定, 因现有书刊对此领域已有较多介绍, 这里只作简略讨论。第八章讨论了经典络合物的合成化学, 特点是按反应类型来讨论, 并力求利用反应机理来指导合成。

从第九章起分别以专章介绍 π 酸配体和小分子配体络合物, 过渡金属有机络合物, 原子簇络合物, 络合催化和生物配位化学。第九章着重介绍18及16电子规则, 羰基络合物, 过渡金属双氮、双氧和氢合络合物及其它无机小分子配体络合物。第十章金属有机络合物, 着重介绍过渡金属有机络合物, 含M—C多重键的络合物, 烯烃和多烯烃、烯丙基、炔烃和离域碳环 π 络合物和金属有机络合物的几类基本反应。第十一章原子簇络合物, 扼要介绍了硼烷, 碳硼烷的结构和原子簇的骨架成键电子对理论 (韦德规则), 着重阐述金属羰基原子簇 (同核和异核簇)、非羰基簇、M—M多重键和科顿 (F. A. Cotton) 的金属—金属键理论。重点放在结构规则、合成和反应性能的介绍, 以期使读者对这个庞杂的新领域有个较清晰的了解。第十二章络合催化, 着重介绍络合催化基本原理和四个效应, 烯烃及多烯烃的重要催化反应和CO的催化反应 (如羰基合成和费-托合成)。主要从配位化学角度讨论这些催化反应

的机理和改进催化剂的途径。第十三章生物配位化学，着重讨论了生命化学的特点和生物必需元素，与磷酸酯水解偶联的过程（核甙酸转移和磷酸根转移），血红蛋白和肌红蛋白，维生素B₁₂和B₁₂辅酶，电子传递体，金属酶和铁的生物无机化学。重点是介绍配位化学基本概念在生化过程的应用及金属酶的模拟研究。

编者深切感谢厦门大学党委和学校各级领导对编写本书的积极支持。中国科学院学部委员、厦门大学化学系蔡启瑞教授对本书的编写和修改给予了许多学术上的启发、帮助和指导。他不仅热情地介绍和提供有关资料，这次又在百忙中承担了本书的主审，审阅了大部分章节手稿并提出了许多宝贵意见。张乾二教授也热情承担了本书的主审，认真审阅了本书有关络合物结构理论的各章，并提出了许多建设性的意见。在编写过程中，本书还承郭奇珍副教授审读了第九、十两章手稿；生化教研室颜思旭副教授审读了第十三章“生物配位化学”；胡盛志同志审读了第六章“络合物反应的动力学和机理”和第十一章“原子簇络合物”；赖伍江同志审读了第三章“群论和对称性简介”；万惠霖同志审读了第十二章“络合催化”；占梦雄同志审读了第一、二、四、五、七、八、九章，并通读了全书的修定稿；俞鼎琼同志也通读了全书的修定稿，并与章慧同志一起参加了本书的加工修改工作，协助抄写和提供底图。编者谨向上述各位老师和同事表示诚挚的感谢。

感谢无机教研室老师们工作上的大力支持和帮助，使编者能有机会完成本书的编写和修改工作。也感谢曾对本书修改工作提供过重要参考资料的有关同事，以及提出过许多有益意见的无机、催化、生化专业的同学、研究生和许多进修教师。

编者十分感谢化学工业出版社的大力支持和各方面的帮助，没有出版社同志的大量细致工作，本书的出版是难以想像的。

编者由衷地感谢书中所引用资料的国内外作者们，没有他们的创造性劳动和卓越的研究成果作为编写时的依据，这本书是编不出来的。

本书虽经几年使用和修改，专人审校，但因编者水平所限，书中错误和欠妥之处诚恐难免，欢迎专家教授和广大读者批评指正。

编者于厦门大学

84.11.

目 录

第一章 绪论	1
1.1 配位化学的早期历史与沃纳配位理论	1
1.1.1 配位化学的早期历史	1
1.1.2 沃纳的配位理论	2
1.2 配位数和络离子的立体结构	4
1.3 络合物的命名	6
1.4 配体的类型与螯合物	11
1.5 配位化合物的异构现象	14
1.5.1 配位化合物的几何异构	15
1.5.2 旋光异构	16
1.5.3 外消旋作用和对映体的拆分	20
1.5.4 旋光色散、圆二色性和科顿效应	21
1.5.5 结构异构	24
1.6 配位化学的回顾与展望	25
参考文献.....	27
第二章 过渡金属原子(离子)的电子结构和分子的几何构型	28
2.1 过渡金属原子(离子)的电子结构	28
2.1.1 多电子原子的中心力场模型和原子轨道	28
2.1.2 多电子原子(或离子)的电子组态	30
2.1.3 轨道能量和电离能	31
2.2 自由离子的谱项	31
2.2.1 总角动量	32
2.2.2 拉塞尔-桑德斯谱项符号	33
2.2.3 d^n 组态产生的谱项	34
2.2.4 d^n 组态的基态谱项	36
2.2.5 谱项的能量和拉卡 (Racah) 参数	36
2.3 自旋-轨道偶合.....	38
2.4 分子构型的预测	40
2.4.1 杂化轨道理论	40
2.4.2 价电子对互斥理论 (VSEPR)	40
参考文献.....	44
第三章 对称性与群论简介	45
3.1 群的概念	45
3.2 对称群	45
3.2.1 对称操作与对称元素	46

3.2.2 点群与分子的对称性分类48

3.3 群的表示50

3.3.1 矩阵50

3.3.2 变换矩阵51

3.3.3 波函数作为表示的基52

3.3.4 特征标表和不可约表示53

3.3.5 一般表示的约化公式54

3.4 轨道和谱项的变换性质56

3.5 直积和轨道相互作用的条件57

3.5.1 直积57

3.5.2 轨道相互作用的条件58

附录一 一些有关群的特征标表61

附录二 由 d^n 组态产生的谱项的分裂62

参考文献63

第四章 晶体场—配体场理论64

4.1 d 轨道在静电场(晶体场)中的分裂和修正的晶体场理论64

4.1.1 正八面体场65

4.1.2 正八面体以外的其他场66

4.1.3 高自旋和低自旋络合物69

4.1.4 配体场稳定化能71

4.1.5 修正的晶体场理论71

4.2 过渡金属络合物的电子光谱 ($d-d$ 跃迁)73

4.2.1 谱带的强度73

4.2.2 d^1 体系的光谱74

4.2.3 自由离子谱项在配体场中的分裂75

4.2.4 能级图77

4.2.5 光谱的解释80

4.2.6 配体的光谱化学系列和扩胀系列81

4.2.7 以Mn(II)络合物为例对谱带强度和宽度的进一步说明83

4.3 过渡金属络合物的磁矩84

4.3.1 未成对电子的顺磁性84

4.3.2 轨道磁性对磁矩的贡献86

4.3.3 反磁性、铁磁性和反铁磁性87

4.4 d 轨道分裂的结构效应88

4.4.1 离子半径的变化规律88

4.4.2 姜-泰勒效应89

4.5 配体场分裂的热力学效应91

4.5.1 水合能、晶格能和结合能91

4.5.2 络合物的生成常数92

4.5.3 八面体配位还是四面体配位92

参考文献	94
第五章 过渡金属络合物的分子轨道理论	95
5.1 分子轨道理论的概念	95
5.1.1 原子轨道的线性组合 (LCAO) 和变分法	95
5.1.2 久期方程和久期行列式	96
5.1.3 LCAO—MO的能量和系数	97
5.1.4 分子轨道的对称性	99
5.2 有关配体和基质的MO描述	99
5.2.1 均核双原子分子	99
5.2.2 异核双原子分子	101
5.2.3 烯烃和共轭双烯烃	101
5.3 过渡金属络合物的MO描述	103
5.3.1 配位键	103
5.3.2 配体的对称性轨道	104
5.3.3 过渡金属络合物的MO能级图	107
5.4 角重迭模型 (AOM) 及其应用	110
5.4.1 角重迭模型的基本原理	110
5.4.2 d 轨道的能量和 d 电子的排列	114
5.4.3 AOM在预测四配位络合物结构上的应用	114
5.5 过渡金属络合物的荷移光谱	117
5.5.1 “L→M”荷移光谱	118
5.5.2 “M→L”荷移光谱	121
5.5.3 荷移光谱的应用	121
5.6 共价成键的证据	122
5.6.1 用分子轨道理论观点看光谱化学序列和电子云膨胀系列	122
5.6.2 电子顺磁共振 (EPR)	123
5.6.3 核磁共振 (NMR) 和穆斯堡尔谱	124
5.6.4 光电子能谱	126
参考文献	128
第六章 络合物反应的动力学和机理	129
6.1 引言	129
6.2 配体取代反应的可能机理	130
6.3 配体场理论和分子轨道理论在动力学和机理研究上的应用	131
6.3.1 配体场理论在动力学上的应用	131
6.3.2 角重迭模型AOM在预测八面体络合物取代反应活性上的应用	133
6.3.3 分子轨道对称性规则及其应用	136
6.4 水合离子的水交换和由水合离子生成络合物	137
6.5 八面体络合物的配体取代反应	139
6.5.1 酸水解	139
6.5.2 碱水解	141

6.5.3	阴离子取代配位水的反应和对配体的亲电进攻	142
6.6	平面正方形络合物的配体取代反应	143
6.6.1	配体取代反应的机理	143
6.6.2	反位影响和反位效应	144
6.6.3	位阻效应、离场配体和进场配体的影响	148
6.7	八面体络合物的异构化作用和外消旋作用	151
6.7.1	异构化	151
6.7.2	键合异构化	152
6.7.3	八面体络合物的外消旋作用	155
6.8	电子转移反应	157
6.8.1	电子转移反应的两种机理和三个基本概念	157
6.8.2	外配位界电子转移反应	158
6.8.3	内配位界电子转移反应	161
6.8.4	热力学因素对氧化还原速度的影响	168
6.8.5	双电子转移和其它氧化还原反应	170
	参考文献	172
第七章	络合物的热力学稳定性和稳定常数的测定	173
7.1	硬软酸碱原理与络合物的稳定性	173
7.2	配体性质与络合物稳定性的关系	175
7.2.1	配体的碱性	175
7.2.2	配体的螯合效应	176
7.2.3	螯环大小和环的数目对稳定性的影响	177
7.2.4	配体的空间位阻效应和配体几何构型的影响	179
7.3	其他因素对络合物稳定性的影响	180
7.3.1	温度和压力的影响	180
7.3.2	离子强度的影响	181
7.3.3	溶剂的影响 ^[1]	182
7.4	络合物的逐级生成和逐级生成常数之间的规律性	183
7.5	络合物的氧化还原稳定性和酸碱性 ^[2,4,5]	185
7.5.1	络合物的氧化还原稳定性	185
7.5.2	络合物的酸碱性	187
7.6	络合物稳定常数的测定	191
7.6.1	络合物的几个基本函数	191
7.6.2	pH电位法测定络合物稳定常数	193
7.6.3	电动势法	198
7.6.4	分光光度法	200
	参考文献	205
第八章	络合物合成化学	206
8.1	利用配体取代反应合成络合物	206
8.1.1	水溶液中的取代反应	206

8.1.2	非水溶剂中的取代反应	207
8.1.3	固体络合物的热分解	209
8.1.4	利用反位效应规律合成络合物	210
8.2	氧化还原反应	212
8.2.1	金属的氧化	213
8.2.2	中心金属的还原	214
8.3	顺—反异构体的合成	215
8.4	利用催化反应合成络合物	217
8.4.1	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ 的合成	217
8.4.2	光学活性异构体 $\text{Co}(\text{en})_3^{3+}$ 的合成和催化拆解	217
8.4.3	一些 $\text{Pt}(\text{IV})$ 络合物的催化合成	218
8.4.4	$[\text{Cr}(\text{bipy})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$ 的电催化合成	219
8.4.5	$[\text{Rh}(\text{Py})_4\text{X}_2]^+$ 的催化合成	219
8.5	金属—配体键不断裂的取代反应	221
8.6	配位模板效应和大环配体的合成	223
8.6.1	配位模板效应和一些 N_4 大环配体的合成	223
8.6.2	卟啉和金属卟啉络合物的合成	228
	参考文献	230
第九章 π-酸配体及一些无机小分子配体络合物		231
9.1	18和16电子规则 ^(1,2)	231
9.1.1	18和16电子规则	231
9.1.2	16和18电子规则的理论根据	237
9.2	金属羰基络合物	240
9.2.1	单核和多核金属羰基络合物	241
9.2.2	直线型 $\text{M}-\text{C}-\text{O}$ 基团中的成键	243
9.2.3	金属羰基络合物的振动光谱	244
9.2.4	金属羰基络合物的制备	246
9.2.5	金属羰基络合物的反应	247
9.2.6	羰基络阴离子和羰基氢化物	248
9.2.7	羰基卤化物和有关化合物	251
9.3	一氧化碳类似物的络合物	252
9.3.1	硫代羰基(CS)络合物	252
9.3.2	异腈络合物	253
9.3.3	氧化氮(NO)络合物	254
9.3.4	三价磷化合物配体络合物 ⁽³⁾	255
9.3.5	氰合络合物	257
9.4	具有扩展 π 体系的配体络合物	258
9.4.1	联吡啶和类似的胺类 ^(3,4)	258
9.4.2	1,2-二硫醇烯配体	259
9.5	双氮(N_2)络合物	260

9.5.1	N ₂ 分子的特点	261
9.5.2	双氮与金属的成键	261
9.5.3	桥基双氮络合物中的成键	263
9.5.4	配位N ₂ 的还原	264
9.5.5	固氮酶的模拟	265
9.6	过渡金属的双氧络合物	267
9.6.1	分子氧和它的活化	267
9.6.2	过渡金属的双氧络合物	268
9.6.3	过渡金属双氧络合物的结构与成键	272
9.6.4	配位双氧的反应	274
9.7	氢合络合物	276
9.7.1	氢合络合物的合成	276
9.7.2	结构特性	277
9.7.3	氢化物的物理性能	278
9.7.4	配位氢的反应	279
9.8	其它小分子配体络合物	281
9.8.1	CS ₂ 和CO ₂ 络合物	281
9.8.2	SO ₂ 络合物	282
	参考文献	283
第十章	金属和过渡金属有机络合物	284
10.1	概述	284
10.2	一些主族元素的金属有机化合物	285
10.2.1	锂的烷基化物和芳基化物	285
10.2.2	镁的有机化合物	286
10.2.3	汞的有机化合物	287
10.2.4	铝的有机化合物	288
10.2.5	硅、锗、锡和铅的有机化合物	289
10.2.6	磷、砷、锑和铋的有机化合物	291
10.3	含M—C σ 键的过渡金属有机络合物	292
10.3.1	过渡金属有机络合物的存在和稳定性	292
10.3.2	含M—C σ 键化合物的合成	295
10.4	含M—C多重键的过渡金属有机络合物	298
10.4.1	亚烷基络合物和炔基络合物	298
10.4.2	卡宾和卡拜络合物	298
10.5	烯烃和多烯烃络合物	301
10.5.1	烯烃络合物的结构与成键	301
10.5.2	烯烃络合物的合成	304
10.6	η^3 -烯丙基和其它烯基的络合物 ^[2]	307
10.6.1	η^3 -或 η -(1-3)-烯丙基络合物	307
10.6.2	η -(1-5)二烯基络合物	310

10.7	炔烃络合物	310
10.8	离域碳环 π 络合物	312
10.8.1	环戊二烯基络合物	313
10.8.2	六员碳环(苯环型) π 络合物	318
10.8.3	其它碳环 π 络合物	320
10.9	过渡金属有机络合物的几类反应	321
10.9.1	络合物中心金属的路易斯酸-碱性质	322
10.9.2	氧化加成和还原消去反应	323
10.9.3	插入反应和挤出反应	328
	参考文献	332
第十一章	原子簇络合物	333
11.1	引言	333
11.2	硼烷、碳硼烷结构 ^[5]	335
11.2.1	硼烷、碳硼烷的三类组成和八种几何构型	335
11.2.2	多中心定域键	337
11.2.3	骨架成键电子对理论——韦德(Wade)规则	337
11.2.4	韦德规则的理论基础	338
11.2.5	碳硼烷及其它主族元素原子簇	339
11.3	过渡金属羰基簇合物	340
11.3.1	韦德规则在八面体的钴、铑和钌的羰基簇中的应用	340
11.3.2	高铁羰基簇和其它高核的羰基簇合物	342
11.3.3	异核金属羰基簇	347
11.4	非羰基金属簇合物与M—M键	357
11.4.1	八面体簇和 Re_3 簇	357
11.4.2	金属-金属多重键	359
11.4.3	低卤型簇合物和M—M多重键络合物的合成和反应 ^[6]	365
11.4.4	簇合物构型与M—M多重键的关系	367
	参考文献	368
第十二章	络合催化	369
12.1	概述	369
12.2	催化反应中的一些关键反应与催化循环	370
12.3	催化剂的有效形式(活性物种)	372
12.3.1	18和16电子规则在催化中的应用	372
12.3.2	活性物种的生成	372
12.3.3	关于“空配位”	374
12.4	配体的影响	374
12.4.1	一般情况	374
12.4.2	配体对金属—碳键稳定性和对插入的影响	375
12.4.3	配体对 β 氢转移的影响	376
12.4.4	配体对氧化加成的影响	377

12.4.5	配体对烯丙基配体 σ - π 重排的影响	378
12.4.6	配体的位阻效应	378
12.4.7	大分子配体	379
12.4.8	溶剂的影响	379
12.5	烯烃的催化反应	380
12.5.1	烯烃的异构化	380
12.5.2	催化加氢	382
12.5.3	催化氧化	393
12.5.4	烯烃的二聚、齐聚和聚合	397
12.5.5	烯烃歧化	405
12.6	二烯烃的催化反应	410
12.6.1	二烯烃的选择加氢	411
12.6.2	丁二烯的环二聚和环齐聚	412
12.6.3	丁二烯的聚合	414
12.7	CO的催化反应	416
12.7.1	烯烃的氢甲酰化(醛化)反应	417
12.7.2	不饱和烃的碳化作用	422
12.7.3	费-托合成	424
	参考文献	431
第十三章 生物配位化学		432
13.1	生命化学的一些特点与生物的必需元素	432
13.1.1	生命化学的一些特点	432
13.1.2	生物的必需元素	433
13.2	与磷酸酯水解偶联的过程	434
13.2.1	核苷酸转移—DNA聚合酶	435
13.2.2	磷酸根转移	438
	一、一般性介绍	438
	二、丙酮酸激酶	439
	三、葡萄糖的贮藏——葡糖磷酸变位酶	440
	四、肌肉中磷酸酯的存储——肌酸激酶	442
	五、 Na^+/K^+ 离子泵——ATP酶	442
13.3	血红蛋白与肌红蛋白	444
13.3.1	血红蛋白与肌红蛋白的结构及生理功能 ^[1,3,5]	444
13.3.2	血红蛋白结合氧的协同效应	447
13.4	维生素 B_{12} 和 B_{12} 辅酶	449
13.5	电子传递体	452
13.5.1	细胞色素	452
13.5.2	叶绿素	456
13.5.3	铁硫蛋白	460
	一、红氧还蛋白	461

二、铁氧还蛋白.....	462
13.6 金属酶.....	463
13.6.1 概述与定义.....	463
13.6.2 结构与功能.....	463
13.6.3 抑制与中毒.....	465
13.6.4 铜酶和其他金属酶.....	466
13.7 铁的生物无机化学.....	466
13.7.1 铁在生物体中的贮存与传递.....	467
一、铁蛋白.....	467
二、铁传递蛋白.....	467
三、铁传递色素.....	467
13.7.2 蚯蚓血红蛋白.....	468
参考文献.....	470

第一章 绪 论

配位化学，亦称络合物化学，是无机化学的一个方兴未艾的重要分支。它所涉及的化合物数量很多，应用极广。配位化学已成为许多化学分支的汇合口。自沃纳（A. Werner）奠定配位化学的基础以来，特别是在现代结构化学理论和近代物理实验方法的推动下，配位化学已发展成为一个内容丰富、成果丰硕的学科，是无机化学进入“复兴时代”的主要标志。配位化学的研究成果，曾在四、五十年代为原子能工业和金属提取工业的建立和发展作出过重要贡献，这些工业的发展又反过来促进了配位化学的研究。六十年代以来，许多新型催化剂的重大发现，多数是从配位化学、金属有机化合物化学的基础研究开始的。络合催化已成为催化化学的一个主要发展方向。随着配位化学的理论和实践经验在催化领域内越来越广泛地应用，发现新型络合催化剂的速度正不断加快。在络合催化和生物化学的推动下，配位化学正朝着微观、定量的方向发展。

配位化学在分离分析、水的净化、电镀、医药、染料、“三废”处理和生物的生命活动中都有重要作用。目前国内外一些重大的化学科研课题，如化学模拟生物固氮、光合作用人工模拟和太阳能利用等无一不与配位化学密切相关。因此，配位化学的学习和研究有着很大的实际意义。

1.1 配位化学的早期历史与沃纳配位理论

1.1.1 配位化学的早期历史

很难指出发现第一个金属络合物的确切时间。最早有记录的络合物可能是普鲁士蓝 $\text{KCN} \cdot \text{Fe}(\text{CN})_2 \cdot \text{Fe}(\text{CN})_3$ [十八世纪初由染料技师迪斯巴赫（Diesbach）制出]；但人们较常提起的是1793年塔萨尔特（Tassaert）所发现的六氨合钴（Ⅱ）的氯化物，这个发现标志着配位化学的真正开始。这是一种性能独特的化合物，为什么 CoCl_2 和 NH_3 ——两个价饱和的稳定化合物——能相互结合，生成另一种非常稳定的化合物，以及它们是怎样结合的？这在当时是无法用化学理论加以说明的。为此，化学家们持续进行了近一百年的大量研究，但直到1892年还未找到正确的答案。

早期制备和研究的一些络合物是金属的氨合物和其它的胺与阴离子（如 CN^- 、 NO_2^- 、 NCS^- 、 Cl^- 等）的金属络合物。这些络合物曾按颜色或由首先制得它们的化学家名来命名。虽然有些名称现在仍然沿用，但这种命名体系是不够科学和不实用的，现已被扬弃。

同时还发现 $\text{Co}(\text{Ⅱ})$ [以及 $\text{Cr}(\text{Ⅱ})$] 的氯氨合物系列不仅颜色不同，而且所含氯的反应性也不同。例如，往新鲜制备的 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$ 溶液中加入 AgNO_3 溶液时，所有三个 Cl^- 都立即沉淀出来。而用 $\text{CoCl}_2 \cdot 5\text{NH}_3$ 做同样实验，马上沉淀的只有两个 Cl^- ；放置后，第三个 Cl^- 才慢慢沉淀。这些实验结果列于表1-1。结果表明，在 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$ 和 $\text{IrCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ 中所有的 Cl^- 结合程度是相同的；但在 $\text{CoCl}_2 \cdot 5\text{NH}_3$ 和 $\text{CoCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3$ 中却有两种结合牢固程度不同的 Cl^- 。一种结合大致与 NaCl 中的 Cl^- 相似，加入 AgNO_3 时容易以 AgCl 沉淀出来；另一种结合 Cl^- 则与 $\text{Co}(\text{Ⅱ})$ 结合得比较牢，因而不沉淀。

当时，广泛应用的另一种实验技术是测量络合物溶液的电导。电导法对测定络合物组成

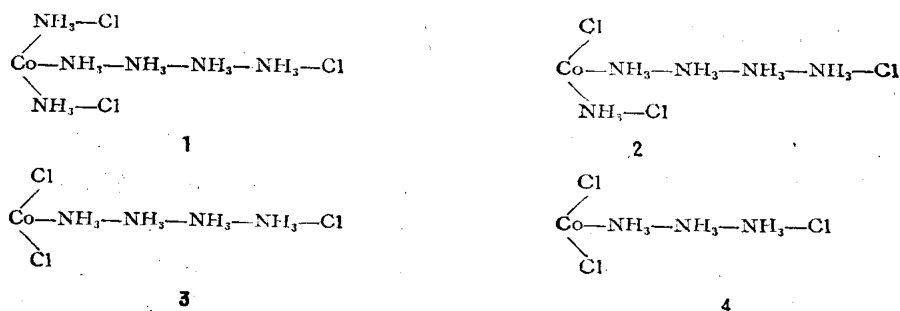
表 1-1 氯氨合钴(Ⅲ)络合物沉淀为AgCl的氯离子数

络合物	沉淀出的Cl ⁻ 数	现在用的化学式	络合物	沉淀出的Cl ⁻ 数	现在用的化学式
CoCl ₃ ·6NH ₃	3	[Co(NH ₃) ₆] ³⁺ , 3Cl ⁻	CoCl ₃ ·4NH ₃	1	[CoCl ₂ (NH ₃) ₄] ⁺ , Cl ⁻
CoCl ₃ ·5NH ₃	2	[CoCl(NH ₃) ₅] ²⁺ , 2Cl ⁻	IrCl ₃ ·3NH ₃	0	[IrCl ₃ (NH ₃) ₃]

曾提供了许多有用的数据。溶液中离子数越多,溶液的电导越大。因此,比较同一浓度络合物溶液的电导,就可估计出每一络合物中的离子数。

另外,当时还发现:某些络合物的组成相同,却具有两种不同的外观形式,比如CoCl₃·4NH₃,就有绿色型、紫色型两种;而有些同分异构体的颜色虽没有这么悬殊的差别,但其它物理性质和化学性质却是不同的,例如PtCl₂·2NH₃的α-型和β-型,两者都是淡黄色的,它们的溶解度和化学反应性却不同。

为了说明已积累的大量实验事实,曾经提出过许多假说和理论。其中有一种当时颇流行的(但后来证明是错误的)理论——链式理论。正当人们开始考虑络合物的结构时,有机化合物中碳的四价以及能形成碳—碳链的概念已被公认。在这个概念影响下,布洛姆斯特兰(Blomstrand)教授于1869年提出链式理论来解释络合物的结构。因为当时觉得元素只有一种类型的价,布洛姆斯特兰和他的学生S. M. 乔根森(S. M. Jørgensen)认为,Co(Ⅲ)在其络合物中只能有三价。他们用一种链结构式1来说明CoCl₃·6NH₃中附加的六个NH₃分子。三个Cl⁻都离Co(Ⅲ)有一定距离,当加入Ag⁺离子时,容易沉淀出AgCl来。这个理论把



CoCl₃·5NH₃表示为结构式2。在此结构中有一个Cl⁻直接与Co(Ⅲ)连接,并认为这个Cl⁻是不离解的,因而不马上沉淀为AgCl。CoCl₃·4NH₃的结构式3也与两个Cl⁻比第三个Cl⁻结合得更牢的实验一致。

这个系列的下一个化合物CoCl₃·3NH₃曾表示为结构式4。根据这种结构应预测,Cl⁻的行为与在CoCl₃·4NH₃中的一样。乔根森未能制得CoCl₃·3NH₃,却制出了类似的Ir(Ⅲ)络合物IrCl₃·3NH₃。该络合物溶液不导电,加AgNO₃时也不发生沉淀。因此,他推翻了自己和老师先前的看法,指出链式理论是不正确的。

1.1.2 沃纳的配位理论

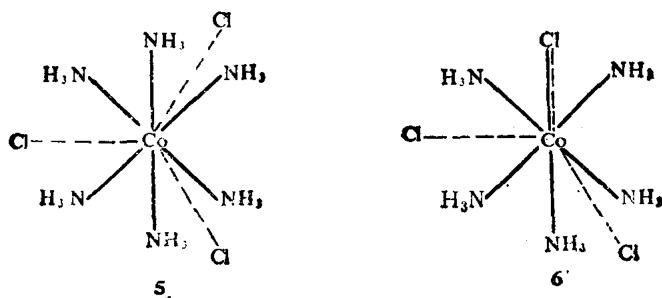
对配位化合物的本质之所以有现在这样的认识,应归功于1913年诺贝尔化学奖金获得者沃纳教授。26岁的沃纳冲破经典化学价的概念,于1893年提出了一种理论,现称为“沃纳配位理论”。这个理论已成为无机化学和价概念中的指导原则。配位理论有三条比较重要的假设⁽⁴⁾:

1. 大多数元素具有两种类型的价,主价(……)和副价(—),相当于现代术语的氧

化态和配位数；

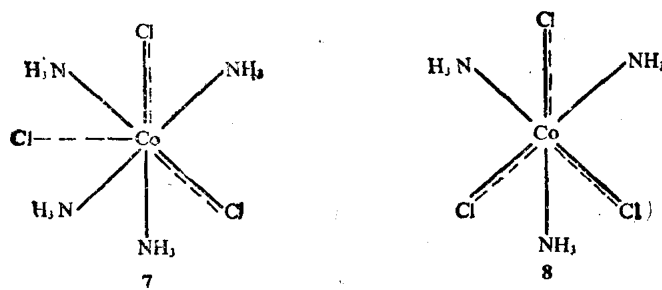
2. 每种元素的主价和副价都倾向于得到满足；
3. 副价的空间指向是固定的，这一条是金属络合物立体化学的基础。

从这些假设出发，沃纳完整地解释了钴的氯氨合物的全部实验结果。他把 $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ 表示为结构式 5，把化学式写成 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ 。钴(Ⅲ)的主价(或氧化态)为 3，三个 Cl^- 满足Co的主价，中和掉金属离子的电荷。Co(Ⅲ)的副价(或配位数)是 6。配位数是直接和金属原子连接的原子或分子的数目。 NH_3 满足钴的副价，配位到金属上，称为配位体(简称配体)。配体(指 NH_3)直接与Co连接，处于金属的配位界内。Co(Ⅲ)已被 6 个 NH_3 围住， Cl^- 已不能接受为配体，因而远离金属离子，与金属结合得不牢。因此 Cl^- 易被 Ag^+ 沉淀为 AgCl ，络合物溶液相当于四个离子的导电。



同时，他又把 $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ 表示为结构式 6 或写成 $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$ 。由于 $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ 只有 5 个 NH_3 满足副价，因此有一个 Cl^- 应起到既满足主价又满足副价的双重作用。沃纳用虚-实线(——)表示这种配体与中心金属的结合。配位的 Cl^- 不分解，不与 Ag^+ 发生沉淀。

$\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$ 可表示为结构式 7 或写成 $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}$ 。有两个 Cl^- 既满足主价，又满足副价，牢固结合在配位界内。因此，在溶液中这个络合物分解为 $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]^+$ 和 Cl^- 。



$\text{CoCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3$ 是个非常重要的关键化合物。按照配位理论，它应表示为结构式 8 或写成 $[\text{CoCl}_3(\text{NH}_3)_3]$ ，在溶液中不分解出 Cl^- 。链式理论则认为它应分解得到一个 Cl^- 离子。实验结果(表 1-1)表明， $[\text{M}(\text{Ⅲ})\text{Cl}_3(\text{NH}_3)_3]$ 型化合物溶液并不导电，不分解。这个事实宣告了链式理论的失败和说明了配位理论的正确。

配位理论的第三条假设是专门用于说明金属络合物的立体化学的。它曾正确地说明配位化合物的许多结构特点。它的一个特别重要的贡献是确定了六配位络合物的结构。异构体的定义是化学式相同但结构不同的化合物。在发现X-射线结构分析法以前，分子的空间构型