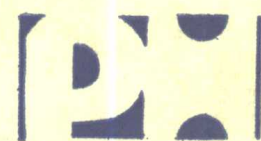


配位化学

科学出版社



配 位 化 学

罗勤慧 沈孟长 编著

戴安邦 审校

江苏科学技术出版社

1987·南京

F04/22

内 容 简 介

本书共分十一章。前六章介绍配合物的基本性质(热力学、动力学和立体化学等)和成键理论,后三章在讨论非经典配合物的基础上,介绍配体反应性、配位催化和生物体系中的配位化学,最后两章介绍配合物的若干研究方法。书中备有供学生练习用的习题。

本书可作为综合性大学化学系高年级学生的教材,或其它院校研究生的参考书,也可供有关科技人员参考。

特约编辑 黄剑脍

配 位 化 学

罗勤慧 沈孟长 编著

出版:江苏科学技术出版社

发行:江苏省新华书店

印刷:南京人民印刷厂

开本 787×1032 毫米 1/16 印张 27 字数 662,000

1987年12月第1版 1987年12月第1次印刷

印数 1—3,000 册

ISBN 7-5345-0218-7

O·19

定价:5.80 元

责任编辑 赵所生

序 言

配位化学是无机化学中一门新兴的极其重要的分支学科，在化学基础理论和实际应用方面都有非常重要的意义。近年来它已渗透到生物、催化冶金、地质、环境化学等领域，与各学科有着日益广泛的联系，并不断向纵深发展，因而国内综合性大学和师范院校的化学专业均开设配位化学课程。鉴于目前国内尚缺乏这门课程的教材，故作者不揣浅陋，尝试编写此书。

本书在编写中，力求做到深入浅出，阐明基本概念，并注意到内容的科学性和系统性，尽可能反映国内外的新进展、新成就。全书共十一章，可根据教学计划选授。本书中有关物质的名称参照中国化学会公布的无机化学命名原则(1982)。

作者虽抱有良好愿望，但由于才识有限，加以成稿匆促，错误之处在所难免，尚祈国内外专家及读者批评指正。

在编写此书过程中得到戴安邦教授的鼓励和指导，又承唐雯霞、曾成、陈汉文、陈荣三、黄剑龄、忻新泉、戴寰、邵子厚、李重德等同志阅读了部分原稿，并提出宝贵意见，丁益同志帮助抄写原稿，作者在此表示感谢。

罗勤慧 沈孟长

1983年元旦于南京大学配位化学研究所

配位化学

目 录

序

第一章 绪论

1.1 配位化合物的特征	1
1.2 配体和配位化合物的分类	4
1.3 配合物命名法简介	8
1.4 配位化学简史	10

第二章 配合物的立体化学

2.1 中心原子的配位数和配合物的空间构型	18
2.2 价电子层—电子对互斥作用	28
2.3 配合物的对称性	30
2.4 几何异构现象	33
2.5 手性(chirality)异构现象	36
2.6 键合异构与其它异构现象	50

第三章 配合物的化学键理论

3.1 价键理论	56
3.2 晶体场理论	63
3.3 分子轨道理论	80
3.4 角重叠模型(angular overlap model)	89
3.5 配合物的电子光谱	95

第四章 配合物在溶液中的稳定性

4.1 稳定常数的表示方法	108
4.2 配位反应与热力学函数	110
4.3 螯合物的稳定性	113
4.4 冠醚配合物的特殊稳定性	119
4.5 配体的其它性质对稳定性的影响	125
4.6 中心原子性质对稳定性的影响	128
4.7 螯合物在分离分析中的应用	134

第五章 金属离子的水解聚合及配合物的氧化还原性

5.1 金属离子的水合	145
5.2 水合金属离子的水解	146
5.3 羟合金属离子的聚合	147
5.4 配位作用稳定中心原子正常氧化态	151
5.5 配位作用稳定中心原子不正常氧化态	158

第六章 配合物的反应动力学

6.1 基本概念	164
6.2 取代反应	165
6.3 八面体配合物的取代反应	174
6.4 平面正方形配合物的取代反应	180
6.5 电子迁移的外层(outer sphere)机理	189
6.6 电子迁移的内层(inner sphere)机理	192

第七章 非经典配合物

7.1 有效原子序数(EAN)法则	202
7.2 烯烃配合物	206
7.3 金属茂和其它多烯的配合物	216
7.4 羰基配合物	229
7.5 金属簇配合物	240

第八章 配体反应性及配位催化

8.1 配体的反应性	259
8.2 氮分子的活化	267
8.3 氧分子的活化	274
8.4 氢分子的活化	281
8.5 配位催化	282

第九章 生物体系中的配位化学

9.1 卟啉及其配合物简介	295
9.2 叶绿素	296
9.3 肌红蛋白和血红蛋白	300
9.4 其它卟啉配合物及其类似物	309
9.5 铁硫蛋白	311
9.6 金属酶	312
9.7 生物体内钠钾浓度的控制	315
9.8 人体内的元素	319

9.9 金属离子病——生理学与医学中的配位化学.....	321
------------------------------	-----

第十章 稳定常数的测定

10.1 基本概念	326
10.2 配合物的基本函数	329
10.3 电位法	339
10.4 pH电位法.....	342
10.5 极谱法	355
10.6 分光光度法	360
10.7 萃取法	368
10.8 离子交换法	373
10.9 用电子计算机计算稳定常数	376

第十一章 配位化学的若干研究方法

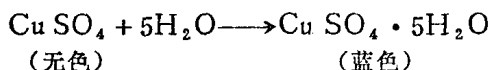
11.1 量热滴定法	381
11.2 磁化率法	386
11.3 核磁共振法	395
11.4 顺磁共振法	405
11.5 红外光谱法	413

附录 常用缩写符号

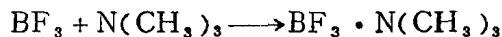
第一章 绪 论

1.1 配位化合物的特征

配位化合物(简称配合物)是指独立存在的稳定化合物进一步结合而成的复杂化合物。如无水硫酸铜加水得蓝色的五水硫酸铜:



硫酸铜和水都是独立存在的稳定化合物,但仍进一步化合而成较复杂的化合物。又如将三氟化硼(气体)通入三甲胺(液体)时产生白色奶油状的固体,它是三氟化硼与三甲胺按 1:1 结合的复杂化合物。



固态五水硫酸铜的结构如图1.1。5个水分子中有4个与铜离子直接联结得比较牢固,其余1个水分子不直接同铜离子联结。硫酸根虽与铜联结,但相距较远,联结得比较松弛。如果将五水硫酸铜溶解于水,仍得蓝色溶液,显然在五水硫酸铜分子中存在着蓝色的 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ 。它既能存在于晶体中又能存在于溶液中。硫酸根虽在晶体中与铜离子作松弛的联结,但在溶液中则分离。这说明在配合物中有一个区别于简单化合物的特征部分,它是由离子或原子(称为中心原子)同一定数目的分子或离子(称为配位体,简称配体)所组成的,无论在晶体中或溶液中都结合得比较牢固,有一定的稳定性。通常把特征部分用方括弧括起来,称为配合物的内界,如

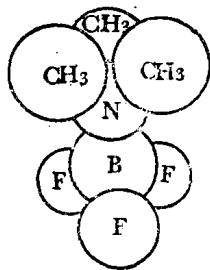
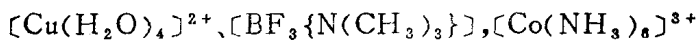


图1.2 三氟·三甲胺合硼的结构

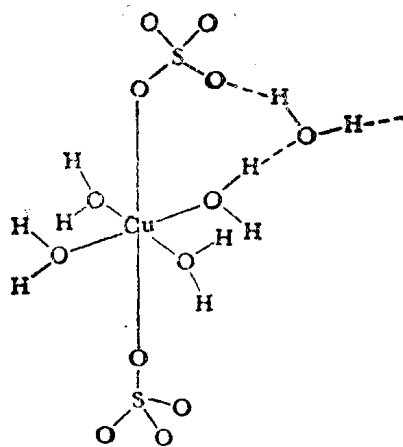
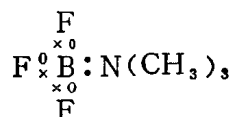


图1.1 固态五水硫酸铜

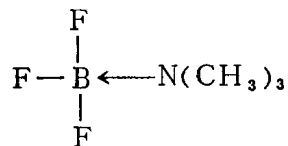
等。在特征部分以外的离子如硫酸根,它同中心原子联结得比较松弛,并使整个配合物呈中性,为配合物的外界部分。在溶液中括号内的难离解或较少离解,而括号外部的则容易离解。

三氟化硼与三甲胺的化合物的结构如图1.2。三氟化硼的硼原子直接与三甲胺中的氮联结,这是由于在三氟化硼中的硼原子具有空的价电子轨道,而三甲胺中的氮有一对孤电子,硼以空轨道接受氮提供的电子对,两者相互作用的结果,使得孤电

子对在硼原子与氮原子间共享。其电子结构式表示如下：

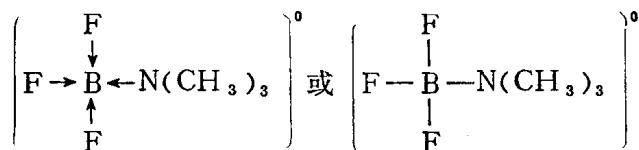


氮和硼之间的键称为配位共价键，简称配位键。配位键用箭头表示，箭头由配体指向中心原



子。在这里，氮提供电子对，硼是“坐享其成”。故中心原子称为电子接受体(简称受体)，配体称为电子给予体(简称给体)。

原先B与3个F的结合是共价键，B与N结合是配位键，但在配合物形成以后不因来源不同而有所差别，因此这个配合物的结构可写作

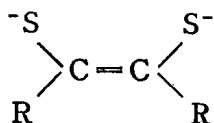


在配位化合物中，配体是给予电子对的分子或离子，至少具有一孤电子对。在配体中，提供孤电子对直接与中心原子联结的原子称为配位原子。在五水硫酸铜中水是配体，氧是配位原子。配体三甲胺中的氮是配位原子。在配位化合物中，接受配体孤电子对的原子或离子统称为中心原子。作为中心原子的条件是必须具有空的价电子轨道，可以接受配体给予的孤电子对，周期表中绝大多数元素都可作为中心原子。中心原子与一定数目的分子或离子，以配位键结合组成的整体称为配位个体，如 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ 、 $[\text{BF}_3\{\text{N}(\text{CH}_3)_3\}]$ 、 $[\text{FeF}_6]^{3-}$ 等。可见，配位个体可以是正离子、负离子，也可以是中性的分子。正离子或负离子统称配离子。中性的配位个体或含有配离子的化合物统称为配位化合物。

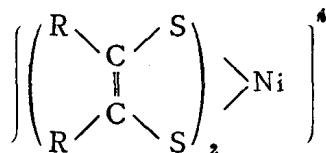
以上讨论的一类配合物，其配位原子有明确的孤电子对，可与中心原子形成配位键，中心原子具有明确的氧化态，配体中没有不饱和键，如 NH_3 、 F^- 、 OH^- 、 Cl^- 等，这类配合物是早期研究的，称为经典配合物或维尔纳型配合物。近三十年来，另外一类配合物引起人们很大的兴趣。例如蔡氏(Zeise)盐，即 $\text{K}[\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]$ ，其中的配体乙烯是不饱和烃

$\begin{array}{c} \text{H}^{\times} \quad \times \\ \times \quad \times \\ \text{H}^{\times} \text{C}^{\times} \text{:C}^{\times} \text{H}^{\times} \\ \times \quad \times \\ \text{H}^{\times} \quad \times \end{array}$ ，没有孤电子对，配位结合是乙烯的 π_{2p} 电子与 Pt^{2+} 的 $5d$ 、 $6s$ 、 $6p$ 杂化轨道(dsp_z)

成键($\pi-\sigma$ 键)，同时乙烯以空的 π_{2p}^* 轨道接受Pt的 $5d6p$ 杂化轨道的电子成键。这样，乙烯既是电子给予体，又是电子受体，中心原子与配体间的电子云密度就无法预测，使得中心原子不具有明确的氧化态。除乙烯外，还有 CO 、 NO 、 CN^- 等也是不饱和的配体，形成的配合物也有相同的情况。还有一些配合物，其中配体和中心原子成键的情况与铂和乙烯有相似之处，但又不完全相同，例如1,2-二取代乙烯-1,2-二硫醇根

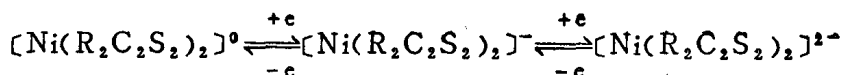


生成如下不同电荷的配离子(或中性配合物)。

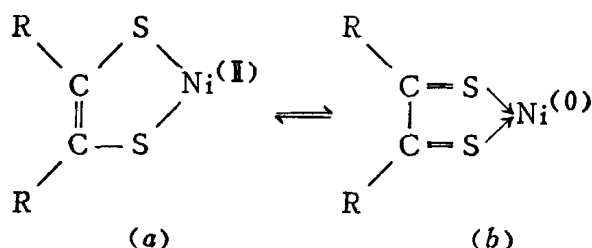


$\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5, \text{CF}_3, \text{CN}; n = 0, -1, -2$ 。

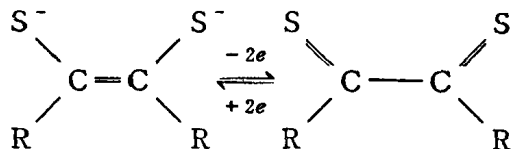
它们可由 $\text{Na}_2[\text{R}_2\text{C}_2\text{S}_2]$ 与 NiCl_2 直接合成得到-2价的配合物, 再通过伏安氧化法还可得到其它电荷的配离子。



在以上配合物中, 电子既不完全属于中心原子也不完全属于配体, 电子在 Ni^{2+} 和配体间是不定域分布的, 因而中心原子和配体的氧化态就难以确定。两种极端情况可用下式表之:



在(a)式中, 镍以正常共价键与硫结合, 镍的氧化态为+2; (b)式中二者以配位键结合, 镍的氧化态为0。实际上镍的氧化态并非为+2, 也不是0, 而是在+2和0之间变动。上两式中配体的氧化态也介于-2和0之间, 可用两种极端结构表示:



由上可见, 配体和中心原子的氧化态和电子分配, 都难以用经典的概念来标明, 只能用不定域键(下左图)来表示。

另一类配合物, 如环戊二烯基与亚铁离子生成的二茂铁, 其结构经X射线研究确定, 在配合物中两个环戊二烯基的环是相互平行的, 二价铁离子嵌在两环之间形成夹心型的配合物

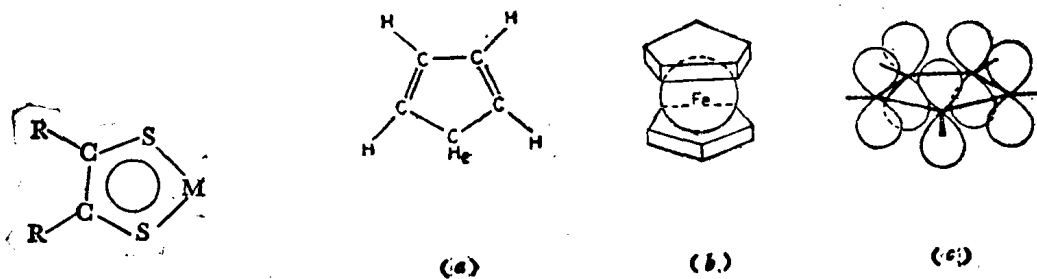


图1.3 环戊二烯基与二茂铁的结构
(a) 环戊二烯基 (b) 二茂铁 (c) 环戊二烯基的(p)电子

(图1.3(b))。环戊二烯基的碳原子之间以及它们同氢原子之间都以共价键联结着，每个碳原子上未成键的一个 p 电子组成不定域 π 键，通过 π 电子的作用与铁离子形成配合物。二苯合铬等也属于这类配合物。它们的特点为：配体是不饱和的，没有孤电子对，而以其环上的所有不定域 π 电子与中心原子成键。

这三种配合物的成键情况与经典配合物不同，因此是一类新型配合物，又称非经典配合物。其配体多为不饱和，其中心原子的氧化态较一般为低，甚至为零或负值，这类配合物将在第七章中详细讨论。

以上从不同角度讨论了配合物的特征。总括起来可以认为，配合物是由可以给出孤电子对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(称为中心原子)，按一定的组成和空间构型所形成的化合物。

目前给配位化合物赋予完整的定义尚存在着困难，国际纯粹和应用化学协会(IUPAC)的《无机化学命名法》定义配位个体为分子或离子，它由一个原子(A)和若干其它原子(B)或基团(C)相联而组成。有些教科书也作此类似定义，这类定义只说明配合物组分的特征是由中心原子和若干配体组合而成的，而不提这些组分是如何结合的。

1.2 配体和配位化合物的分类

在配合物中，总共约有14个元素可以作为配位原子。它们主要属于周期表的V、VI、VII三个主族和氢负离子，以及有机配体中的碳原子。

			H
C	N	O	F
	P	S	Cl
	As	Se	Br
	Sb	Te	I

配体按成键方式不同可分为经典配体和非经典配体。经典配体的特征是含有孤电子对的分子($: \text{NH}_3$, $\text{H}:\ddot{\text{O}}:\text{H}$ 等)或离子($:\ddot{\text{F}}:^-$, $:\ddot{\text{S}}:^{2-}$, $:\ddot{\text{O}}:^{2-}$ 等)。非经典配体既是电子给体，又是受体，不必具有孤电子对，可以有一对或多个不定域的 π 电子，成键结果使中心原子与配体都不具有明确的氧化态。如 CN^- 是典型的非经典配体，在 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 中铁的氧化数一直被认为为 +3，而在 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 中铁被认为为 +2。但近年穆斯鲍尔谱和电子自旋共振谱研究表明，两者铁原子的有效电荷相同，只是 CN^- 上电荷密度不同而已。

配体按原子多少，可以是单原子配体，如卤素离子，但大多数配体为多原子配体。多原子配体中至少有一个具有孤电子对的原子如 $:\ddot{\text{O}}:\text{SO}_3^{2-}$ 、 $:\ddot{\text{O}}:\text{NO}_2^-$ 等。多原子配体如 NO_2^- ，可以有两种配位原子分别与中心原子成键。在 $\text{M}-\text{O}-\text{N}=\text{O}$ 中，配体为亚硝酸根： $\text{O}=\text{N}=\text{O}^-$ ，是以氧键合。在 $\text{M}-\text{NO}_2$ 中，配体为硝基，是以氮键合。这类配体称为异性双位配体(ambidentate)。 SCN^- (硫氰酸根)， NCS^- (异硫氰酸根)、 CN^- (氰根)、 NC^- (异氰根) 等均为异性双位配体。多原子配体中有的只有一个配位原子，如吡啶、三苯基膦等，它们只

与中心原子形成一个配位键，称为单齿 (monodentate) 配体。有的有两个配位原子可以形成两个配位键称为二齿 (bidentate) 配体。如甘氨酸、乙二胺等。二乙基三胺等是三齿 (tridentate) 配体。乙二胺四乙酸根是六齿 (sixadentate) 配体。具有不止一个配位原子的配体总称为多齿 (polydentate) 配体，多齿配体与中心原子形成环状的配合物称为螯合物，如 $[\text{Cr}(\text{en})_3]^{3+}$ 及 $[\text{M}(\text{edta})]^{2-}$ (M为两价金属离子) 均为螯合物，其结构如下。

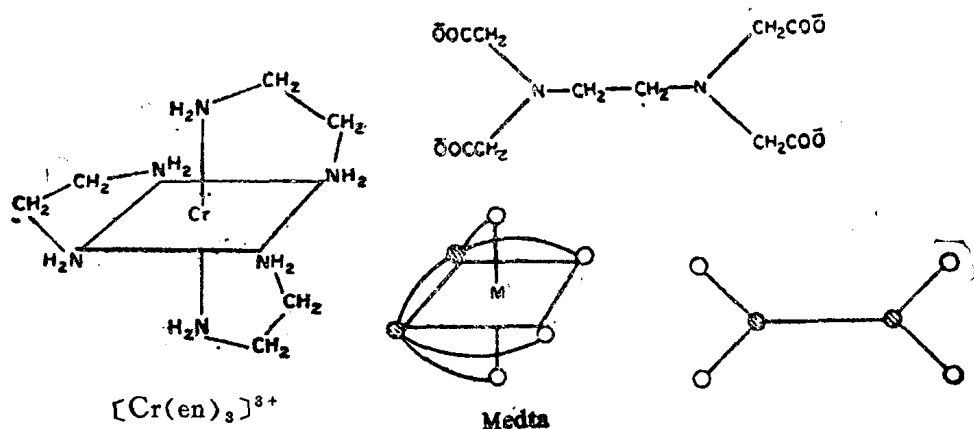
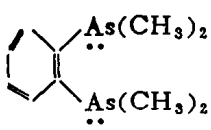
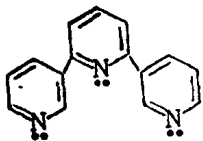
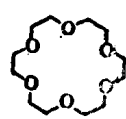
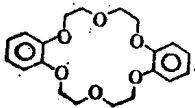


表1.1列出一些常见配体的名称、符号和结构式，式中有孤电子对的原子以双点标出即为配位原子。

表 1.1 常见的配体

名 称	缩 写	化 学 式	齿 数
吡 啶 (pyridine)	py		1
三 苯 基 磷 (triphenylphosphine)	ph_3P	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P:}$	1
四 氢 呋 喃 (tetrahydrofuran)	THF		1
乙 二 胺 (ethylenediamine)	en	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	2
丙 二 胺 (propylenediamine)	pn	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	2
联 吡 啶 (2,2'-bipyridyl)	bpy		2
1,10-菲绕啉 (1,10-phenanthroline)	phen		2

续表

名 称	缩 写	化 学 式	齿 数
氨基乙酸根 (glycinate)	gly	$\text{H}_2\ddot{\text{N}}\text{CH}_2\text{COO}^-$	2
乙酰丙酮根 (acetylacetonate)	acac	$\text{H}_3\text{CC}-\text{CH}=\text{CCH}_3$ $\quad \quad \quad \text{O} \quad \quad \quad \text{O}^-$ $\quad \quad \quad \text{O} \quad \quad \quad \text{O}^-$	2
邻亚苯基双(二甲胂) (o-phenylenebis- -dimethylarsine)	diars		2
二乙基三胺 (diethylenetriamine)	dien	$\text{H}_2\ddot{\text{N}}\text{CH}_2\text{CH}_2\ddot{\text{N}}\text{HCH}_2-$ $\quad \quad \quad \text{CH}_2\ddot{\text{N}}\text{H}_2$	3
2,2',2''-三吡啶 (2,2',2''-terpyridine)	terpy		3
半胱氨酸根 (cysteinate)	cys	$\text{HSCH}_2\text{CHCOO}^-$ $\quad \quad \quad \text{NH}_2$	3
三乙基四胺 (triethylenetetramine)	trien	$\text{H}_2\ddot{\text{N}}\text{CH}_2\text{CH}_2\ddot{\text{N}}\text{HCH}_2\text{CH}_2-$ $\quad \quad \quad \text{NHCH}_2\text{CH}_2\ddot{\text{N}}\text{H}_2$	4
四乙基五胺 (tetraethylene- pentamine)	tetren	$\text{H}_2\ddot{\text{N}}\text{C}_2\text{H}_4\ddot{\text{N}}\text{HC}_2\text{H}_4\ddot{\text{N}}\text{H}-$ $\text{C}_2\text{H}_4-\ddot{\text{N}}\text{HC}_2\text{H}_4\ddot{\text{N}}\text{H}_2$	5
乙二胺四乙酸根 (ethylenediamine- tetraacetate)	edta	$\text{:}\ddot{\text{O}}\text{OCCH}_2\text{>}\ddot{\text{N}}\text{CH}_2\text{CH}_2-$ $\text{:}\ddot{\text{O}}\text{OCCH}_2\text{>}$ $\text{N}<\begin{matrix} \text{CH}_2\text{COO}^- \\ \text{CH}_2\text{COO}^- \end{matrix}$	6
二乙基三胺五乙酸根 (diethylenetriamine- N,N,N',N'',N''- pentaacetic acid)	dtpa	$\text{:}\ddot{\text{O}}\text{OCCH}_2\text{>}\ddot{\text{N}}\text{C}_2\text{H}_4\ddot{\text{N}}\text{C}_2\text{H}_4-$ $\text{:}\ddot{\text{O}}\text{OCCH}_2\text{>}$ $\text{N}<\begin{matrix} \text{CH}_2\text{COO}^- \\ \text{CH}_2\text{COO}^- \end{matrix}$ $\quad \quad \quad \text{CH}_2\text{COO}^-$	8
18-冠-6 (18-crown-6)	18C6		6
二苯并-18-冠-6 (dibenzo-18-crown-6)	DB18C6		6

续表

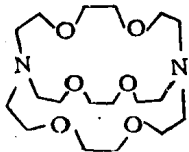
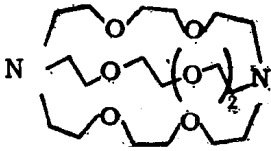
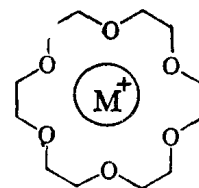
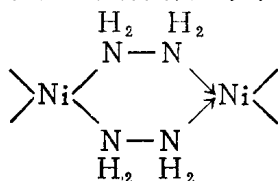
名 称	缩 写	化 学 式	齿 数
穴醚[2,2,2] (cryptate[2,2,2])	[2,2,2]		8
穴醚[3,2,2]	[3,2,2]		9

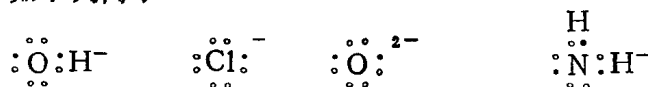
表1.1中的大环是一种特殊的多齿配体,其中的冠醚近年来特别引人注目。冠醚是一种环状多醚的化合物,大多含有 $(-YCH_2CH_2)_n$ 的重复结构,Y为杂原子,可以是氧、硫、氮、磷、硅等。由于它们的分子模型酷似王冠,并且这类环状化合物可以通过配位作用而冠盖于阳离子之上,所以这类配体称为冠醚。表1.1中的18-冠-6,“18”代表环上原子总数,“6”代表杂原子总数。冠醚种类繁多,除杂原子可以变化外,环上还可以有芳环(如表1.1中的二苯并-18-冠-6)、呋喃环、吡啶环等。除了含醚键外还可以含酯基、酰胺基、亚胺基、 β -一二酮基等。也有的已不严格遵守 $(-YCH_2CH_2)_n$ 的规律。另有一类冠醚具有双环(或三环),称为穴醚,如表1.1中所示。表中穴醚名称后方括号内的阿拉伯字,是标明各桥键中所含氧原子的数目,按从大到小的顺序排列。



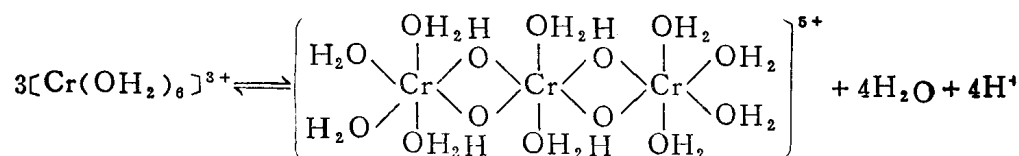
如果双齿配体的配位原子相邻近,不可能与一个中心原子形成环状化合物,则它的配位原子可各与一个中心原子成键,形成含有两个中心原子的双核配合物,如联氨 NH_2NH_2 。



还有些配体虽只有一个配位原子,但它却具有不只一对孤电子时,也可能键合两个中心原子生成双核配合物,如下列离子



都有一对以上的孤电子,皆可生成双核配合物。联结两个中心原子的配体称为桥联配体(bridge ligand)或桥联基团(bridge group)简称桥基。如三价铬离子在水溶液中于适当浓度及碱度下可形成多核的铬离子:

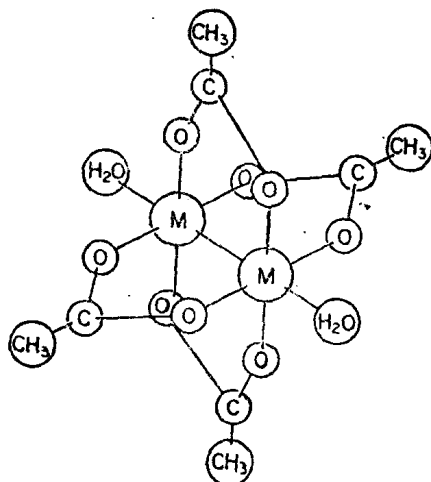


含有两个或两个以上中心原子的配合物,称为多核配合物,在多核配合物中,中心原子除与

配体结合外,还通过金属键自己联结成簇(cluster),称为金属簇配合物,如图 1.4 示一些过渡金属醋酸盐水合物 $M(OOCCH_3)_2 \cdot H_2O$ 的结构,它们是二聚体,其中除醋酸根桥联外,两个金属间还直接成键,由金属间的键长的变化可以考虑其中金属键是否存在。如表 1.2 所示 $Cu(Ac)_2 \cdot H_2O$ 中两个铜原子间的距离较鲍林单键半径稍大,其间可能无金属键或只有微弱的金属键生成^①。钼的醋酸盐中钼原子间的距离较鲍林半径小,钼原子间有强的金属键,而铬和铈化合物中则只有弱金属键。此处羰基配合物中金属键的存在更为普遍,如 $Mn_2(CO)_{10}$ 、 $Fe_2(CO)_9$ 、 $Ir_4(CO)_{12}$ 等。

表 1.2 某些醋酸盐中金属-金属间的距离(pm)

	金属-金属间距离	鲍林单键半径 $\times 2$
Cu^{2+}	264	234
Cr^{2+}	234	236
Rh^{2+}	245	250
Mo^{2+}	211	260



1.3 配合物命名法简介

(1) 配位个体命名 先对配体命名,不同配体名称之间以中圆点(·)分开,在最后一个配体名称之后缀以“合”字。中心原子的氧化数用带圆括号的罗马字(I)、(II)等表示。或用带圆括号①的阿拉伯数字如(1-)或(1+)表示配离子或自由离子的电荷数。

$[Co(NH_3)_6]Cl_3$ 三氯化六氨合钴(Ⅲ)

三氯化六氨合钴(3+)

(2) 在配位个体中配体命名的次序 (a) 先阴离

子,后中性配体,最后为正离子配体。(b) 各类配体如不只一个时,则按配位原子元素符号的英文字母顺序命名。(c) 如果无机配体和有机配体同时存在时,先命无机配体,后命有机配体,书写时把有机配体置于括号中。

$[CrCl_2(H_2O)_4]^+$

二氯·四水合铬(Ⅲ)离子

$[CoClNO_2(NH_3)_4]^+$

一氯·一硝基·四氨合钴(Ⅲ)离子

$[Co(CO)_4(NH_3)_2]^{3+}$

四羰基·二氨合钴(Ⅲ)离子

$[PtCl_2NH_3(C_2H_4)]$

二氯·一氨·(乙烯)合铂(Ⅱ)

(3) 离子配合物作为盐类命名 阴离子在先,阳离子在后。如为配阴离子化合物,则在配阴离子与外界阳离子之间用“酸”字连接。若外界为氢离子,则在配阴离子之后缀以“酸”字。

$K[PtCl_5NH_3]$

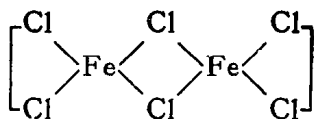
五氯·一氨合铂(Ⅳ)酸钾

① 本书用罗马字表示中心原子的氧化数如 $Cu(II)$,用阿拉伯数字表示配离子或自由金属离子的电荷数如 Cu^{2+} 。

$[\text{CoH}_2\text{O}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_3$ 氯化一水·五氨合铬(Ⅲ)

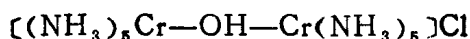
$[\text{Co}(\text{en})_3]\text{SO}_4$ 硫酸三(乙二胺)合钴(Ⅲ)

(4) 多核配合物命名 在桥联基前冠以希腊字母 μ -, 桥基多于一个时, 用二(μ -)、三(μ -)。



二(μ -氯)·四氯合二铁(Ⅱ)

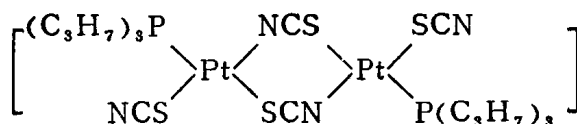
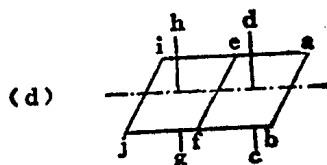
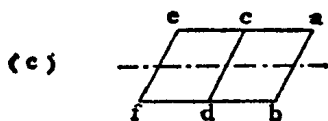
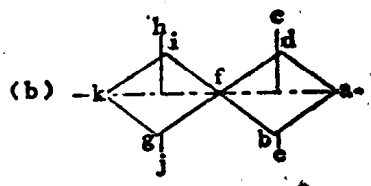
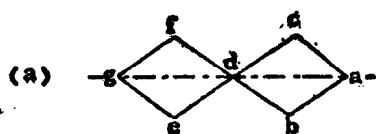
二(μ -氯)·二(二氯合铁(Ⅱ))



氯化· μ -羟·十氨合二铬(Ⅲ)

氯化· μ -羟·二(五氨合铬(Ⅲ))

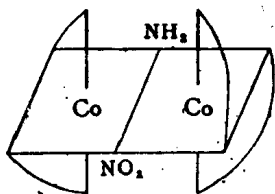
复杂的多核配合物按以下位标顺序命名:



按(c)命名为: 二(μ -硫氰酸根—S,N)·*af*-二(硫氰酸根·二(三丙基磷)合二铂(Ⅱ))

按(d)命名为: *e*- μ -氨基·*f*- μ -硝基·*ac*、*bd*、*gj*、*hi*-四(乙二胺)合二钴(Ⅲ)离子

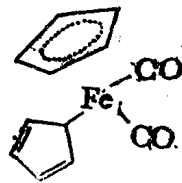
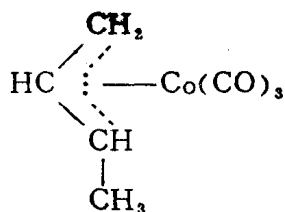
其对映体是: *e*- μ -氨基·*f*- μ -硝基·*ad*、*bc*、*gi*、*hj*-四(乙二胺)合二钴(Ⅲ)离子



"~"代表 $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$

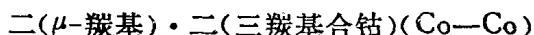
$[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$ η -二茂合铁(Ⅱ)(简称二茂铁)

若配体的链上或环上只有部分原子参加配位, 则在 η 前列出参加配位原子的位标(1-*n*), 若着重指出配体中只有一个原子与中心原子成键, 则应将词头 σ -加在此配体前。



三羰基·(1-3-7-2-丁烯基)合钴(I) 二羰基·(η-茂)·(σ-茂)合铁(I)

(6) 簇状配合物 两个中心原子间既有桥基联结又有金属键相联, 此配合物除按多核配合物命名外, 还要将金属键相联的元素的符号括在括号内缀在整个名称之后:



对几何构型比较复杂的原子簇, 在金属原子前还必须标明原子簇的几何形状(如三角、四方、四面、八面等):

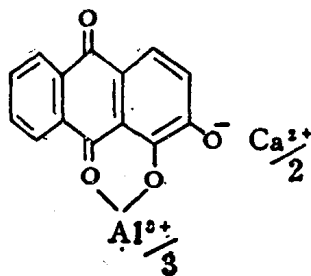


1.4 配位化学简史

1.4.1 配位化学的萌芽时期

国外文献上最早记载的配合物是我们熟悉的一种染料即普鲁士蓝。1704年普鲁士染料厂的一位工人把兽皮或牛血和碳酸钠在铁锅中一起煮沸, 得到一种蓝色的染料, 后来经详细研究即为 $\text{Fe}^{(\text{II})}_4(\text{Fe}^{(\text{I})}(\text{CN})_6)_3$ 。

但是, 使用配合物作为染料, 在我国从周朝就开始了, 比普鲁士蓝的发现早二千多年。《诗经》中有“缟衣茹蕙”, “茹蕙在阪”这样的记载。“茹蕙”就是茜草, 当时用茜草的根和粘土



或白矾制成牢度很好的红色染料, 后来称为茜素染料。这就是存在于茜草根中的二(羟基)蒽醌和粘土(或白矾)中的铝和钙离子生成的红色配合物, 这是最早的媒染染料。在长沙马王堆一号墓出土的深红色绢和长寿绣袍的底色, 经鉴定有的是用这种染料染色的。

栲树(橡树)、五倍子都含有焦栲酚单宁质; 柿子、冬青叶等含有儿茶酚单宁质。单宁质直接用来染织物时呈淡黄色。但单宁的羟基和铁盐作用就生成黑色的配合物。古代平民的衣服都是黑色的, 就是将单宁染过的纺织品再用绿矾($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的俗名)处理, 成为黑色。因此,《荀子·劝学篇》有“与之俱黑”的话。

早在唐初出版的《新修本草》就记载了苏仿木, 即苏木, 是产于云南的小乔木, 将它和绿矾一同处理, 可供染色, 现已初步鉴定其结构为它和 Fe^{2+} 生成深青红色的配合物。

关于最早的合作物研究是在1798年法国塔索尔特(Tassaert)观察到亚钴盐在氯化铵和氨水溶液中转变为 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$ 的实验。塔索尔特是个分析化学家。他研究在盐酸介质中如何用 NaOH 使 Co^{2+} 沉淀为 $\text{Co}(\text{OH})_2$, 再由 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 灼烧成 CoO 以测定钴的含量。在实