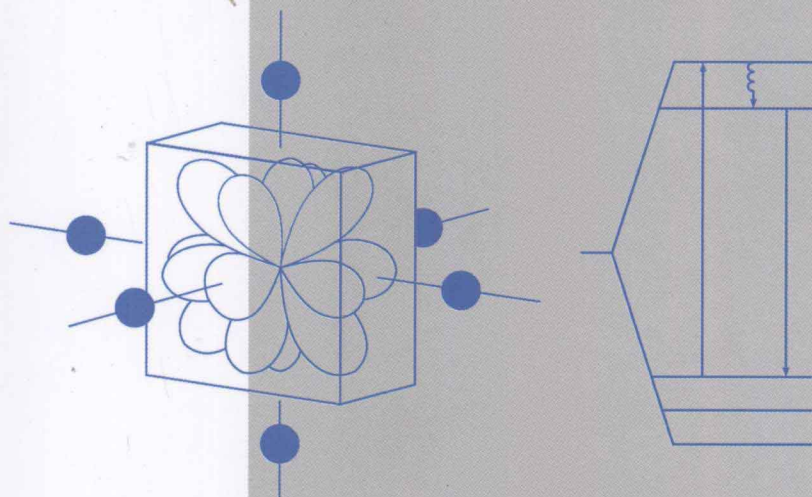


游效曾 编著

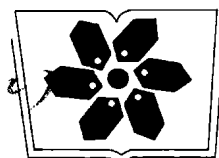
Structures and Properties of Coordination Compounds

配位化合物的 结构和性质

第二版



科学出版社



中国科学院科学出版基金资助出版

配位化合物的结构和性质

(第二版)

游效曾 编著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

配位化学是在无机化学基础上发展起来的一门独立的前沿学科。它不仅与化学中各个分支学科密切相关,也和生物、材料、物理、信息和能源等学科互相渗透。

本书重点从原理和方法上系统地介绍配位化合物结构与性质的关联。全书共六章。第1章简述配位化学的研究内容及其和超分子化学的关联,第2、3章分别研究配位化合物结构与成键的量子化学原理以及其结构和谱学研究方法。第4~6章用现代化学观点分别讨论配位化合物的结构特点和成键规律、物理化学性质、反应活性与结构的关系。

本书可作为高等学校化学院系高年级学生及研究生的教材及参考书,也可供与配位化学相关专业的师生和科技工作者参考。

图书在版编目(CIP)数据

配位化合物的结构和性质/游效曾编著. —2版. —北京:科学出版社, 2011
ISBN 978-7-03-032422-1

I. ①配… II. ①游… III. ①络合物化学 IV. ①0641.4

中国版本图书馆CIP数据核字(2011)第195537号

责任编辑:朱 丽/责任校对:陈玉凤
责任印制:钱玉芬/封面设计:王 浩

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

骏 杰 印 刷 厂 印 刷

科学出版社编务公司排版制作

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

1992年2月第 一 版 开本: B5 (720 × 1000)

2012年1月第 二 版 印张: 45

2012年1月第一次印刷 字数: 885 000

印数: 1 001—3 000

定价: 128.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

前 言

本书初版撰写于我国改革开放初期的 20 世纪 80 年代末。当时百废待兴，倡导科学教育振兴中华为全国所瞩目；在国际上，作为自然科学中心的化学学科，也日益发展和壮大。为了尽快地缩小我国与国际化学研究先进水平的差距、培养高级科技人才，在南京大学配位化学国家重点实验室建立伊始，我根据在南京大学的教学和科研实践，结合国际上在该领域中的发展趋势，撰写了本书的第一版。

金属配位化合物是化学学科所研究的重要化合物类型之一，它所具有的特殊性能使其在生产实践和高新技术发展中获得了重要的应用。种类繁多的价键和空间结构暴露出传统的化学键理论的一些缺陷，但这也引起理论化学家的兴趣。配位化学的领域已经远远超越了经典无机化学的范围，发展和渗透到许多其他分支学科。固体无机化学、有机金属化学、生物无机化学、环境无机化学的出现就是这种发展和渗透的一些突出的例子，这不仅使得配位化学已成为众多化学分支学科的通道和交叉点，而且已深入到生命、材料、物理、信息和能源等领域而引起相关科技工作者的密切关注。

近代配位化学研究的一个特点是：广泛应用量子化学理论和现代物理方法对所合成的配位化合物的结构与性质进行表征及研究。除了熟知的一般的基础化学描述外，很多配位化合物的结构特征和特殊性质还要求适合于这个特定领域的具体理论及实验方法。Hoffmann 所发展的等瓣相似理论和磁圆二色谱法就是这方面的例子。

本书第一版旨在适应当时配位化学的发展，使高年级学生、研究生以及相关科研人员能够在已有基础上较全面地了解如何从结构和成键的微观角度去理解并认识配位化合物的宏观特征与性质，使得基础理论和化学实验之间有较密切的结合，为相关人员开展有关的研究工作提供一些方法和思路。在编写过程中，我们考虑到在教学和科研工作中涉及的课题，也注意到使本书的内容能自成体系，联结和概括当前配位化学中结构、成键和性质研究的主要方面，同时有助于促进与化学相关学科间的相互沟通。为此，我们在叙述中尽量避免理论上一些复杂的数学推导，而着重分析所得概念的物理含义。读者只要具备大学化学学科学生应该掌握的量子化学、结构分析方法和配位化学基础知识，就能阅读本书。

本书第一版出版至今已约 20 年了。国内外学者在该领域取得了新的进展，特别是我国与配位化学相关的应用研究及高新技术方面取得了世人瞩目的成就，其范围及内容变得更为丰富和深入。及时修订这本系统介绍配位化学基本原理的著作就显得更为必要了。在进行修订时，作者考虑到作为传统性学科的配位化学，其基本概念和原理早已较为明确和稳定，不致有太大变化，因而在这类基础

性专著的修订版中，为保持原来的特色，不拟过分扩大，而保留了其原有的框架风格和思路。本次修订不仅对第一版中的一些印刷错误和不足之处进行了勘正与修改，并且在每章后加入了一节小结和近期的研究进展。由于篇幅限制，对于未能加入更多国内外优秀的研究成果深感遗憾。

本书第1章概述配位化学的研究内容、配位化合成键理论的发展简史及其与超分子化学的关系。第2、3章分别介绍研究配位化合物结构和成键的量子化学原理以及物理实验方法，也为下面几章的讨论提供一定的理论和实验基础。第4章讨论一些重要配位化合物的成键规律和性质。第5、6章分别从结构和成键观点讨论配位化合物的热力学稳定性与反应动力学性质。因为所涉及的内容相互关联而又相互独立，本书既适合作为高年级学生、研究生的教学参考书，也可在略去其中较深的数理公式后，由相关专业教师适当选择其中的章节作为独立选修课程的教材。

在本书第一版编写期间，戴安邦院士、黎乐民院士给予了热情支持，很多同事和研究生给予了许多具体帮助，本书责任编辑朱丽和第一版责任编辑白明珠做了认真细致的编辑工作，作者在此一并表示衷心感谢。最后，对我家人在我所致力化学事业上所给予始终不渝的关怀和帮助，在此表示深深的谢意。

由于时间仓促及作者水平有限，敬请读者对书中不妥及谬误之处给予指正。

游效曾

配位化学国家重点实验室

2010年8月

目 录

前言

第1章 绪论	1
1.1 配位化合物的结构和成键理论的发展简史	1
1.2 配位化学的研究内容	4
1.2.1 新型配位化合物的合成	4
1.2.2 配位化合物在溶液中的平衡和反应性能	5
1.2.3 生物无机化学	6
1.2.4 功能配位化合物及其材料的研究	7
1.2.5 配位化合物的结构和成键	8
1.3 小结和进展——配位化学和超分子化学	9
1.3.1 超分子化学	11
1.3.2 配位化学和超分子化学的关联	13
参考文献	18
第2章 配位化合物的电子结构理论	20
2.1 引言	20
2.2 原子结构概述	24
2.2.1 氢原子的解	24
2.2.2 多电子原子	27
2.2.3 原子光谱项及其能量	30
2.3 群论基础知识	38
2.3.1 群操作和点群	38
2.3.2 群表示和特征标	40
2.3.3 旋转群和基函数	44
2.3.4 投影算符	45
2.4 配位场理论	47
2.4.1 配位场势能的形式	49
2.4.2 d^1 组态的能级分裂	51
2.4.3 弱场方案	54
2.4.4 强场方案	59
2.4.5 低对称性配位场	63

2.4.6 自旋-轨道偶合和双值群	65
2.4.7 配位化合物的分子轨道理论	68
2.5 分子轨道理论	72
2.5.1 Hartree-Fock-Roothaan 方程	73
2.5.2 全略微分重叠法	75
2.5.3 推广的 Hückel 法	78
2.5.4 分子轨道系数和布居数分析	85
2.5.5 多重散射 $X\alpha$ 方法	87
2.6 角重叠模型	91
2.6.1 原子轨道间的重叠积分	92
2.6.2 角重叠模型的基本原理	95
2.6.3 能级图的推导	99
2.6.4 配位化合物结构的阐明	106
2.7 价键理论	110
2.7.1 电子配对理论	110
2.7.2 过渡金属配位化合物的价键理论	113
2.7.3 杂化轨道方案	115
2.7.4 杂化和定域轨道	120
2.8 低维晶体的能带理论	122
2.8.1 Bloch 理论	122
2.8.2 一维晶体的 Hückel 解	123
2.8.3 一维晶体的能带结构	127
2.8.4 Peierls 效应	130
2.9 小结和进展——密度泛函理论	133
2.9.1 分子的电子结构计算进展	133
2.9.2 密度泛函理论	136
2.9.3 不同计算方法的比较	138
参考文献	140
第3章 配位化合物结构研究的谱学方法	144
3.1 电子光谱	144
3.1.1 时间相关微扰和跃迁的一般理论	144
3.1.2 谱线强度和选择规则	147
3.1.3 配位化合物的电子吸收光谱	150
3.1.4 光谱参数和成键性质	154
3.1.5 配位化合物的发射光谱	156

3.2 圆二色谱	160
3.2.1 一般概念	160
3.2.2 光和光学活性分子的相互作用	164
3.2.3 量子力学理论	166
3.2.4 配位化合物的光学活性测定	168
3.2.5 配位化合物的绝对构型	173
3.2.6 旋光色散和 Pfeiffer 效应	176
3.2.7 磁圆二色谱	179
3.3 光电子能谱	181
3.3.1 化学位移及其经验规律	183
3.3.2 光电子能谱的理论分析	185
3.3.3 光电子能谱的精细分裂	189
3.3.4 在结构分析中的一些应用	191
3.4 振动光谱	196
3.4.1 简正坐标和简正振动	197
3.4.2 简正振动的数目	202
3.4.3 基频振动跃迁的选择规则	204
3.4.4 简正坐标分析实例	206
3.4.5 成键性质的研究	210
3.4.6 配位化合物结构的阐明	214
3.5 核磁共振谱	218
3.5.1 核磁共振参数的分子轨道理论	221
3.5.2 核磁共振参数的理论计算	225
3.5.3 反磁性配位化合物的核磁共振	228
3.5.4 顺磁性配位化合物的化学位移本性	233
3.5.5 顺磁性配位化合物的核磁共振	237
3.6 顺磁共振谱	242
3.6.1 顺磁分子中的相互作用	243
3.6.2 自旋 Hamilton 参数的计算	247
3.6.3 配位化合物的 ESR 谱特征	252
3.6.4 不同状态的 ESR 谱	254
3.6.5 ESR 分析示例	259
3.7 Mössbauer 谱	263
3.7.1 Mössbauer 效应	263
3.7.2 超精细作用	267

3.7.3 化学位移和成键	273
3.7.4 分子对称性和结构研究	276
3.8 小结和进展 ——和时间分辨相关的谱学研究	279
3.8.1 物理测量方法的时间标度	280
3.8.2 时间分辨红外光谱	282
3.8.3 电溅射质谱	283
3.8.4 激发态分子内质子转移(ESIPT)三重态研究	285
参考文献	286
第4章 配位化合物的结构和成键	291
4.1 简单配位化合物的几何构型	291
4.1.1 价电子对互斥理论	291
4.1.2 价电子对互斥理论的进一步讨论	296
4.1.3 配位化合物的异构体	299
4.1.4 构象分析	304
4.2 有机金属化合物	307
4.2.1 有效原子序数规则	309
4.2.2 羰基配位化合物的结构和成键	313
4.2.3 环茂二烯配位化合物的结构和成键	316
4.2.4 立体化学非刚性	319
4.3 大环配位化合物	322
4.3.1 大环配位体	323
4.3.2 卟啉类配位化合物	325
4.3.3 大环配位化合物的分子加合物	330
4.3.4 大环醚配位化合物	336
4.4 生物分子配位化合物	344
4.4.1 生物分子配位体	345
4.4.2 金属离子和蛋白质间的作用	352
4.4.3 铜蛋白的结构特性	355
4.4.4 生物分子中的电子转移	360
4.4.5 稀土离子探针	364
4.4.6 二维 NMR 及其在生物分子结构研究中的应用	371
4.5 多核配位化合物	375
4.5.1 多核配位体及其配位化合物	376
4.5.2 双核配位化合物中的磁交换作用	379
4.5.3 磁交换耦合的顺磁共振研究	385

4.5.4 混合价配位化合物和 Robin-Day 模型	387
4.6 簇状化合物	397
4.6.1 典型的簇合物结构	398
4.6.2 金属-金属成键的判据	403
4.6.3 溶液中簇合物的结构	407
4.6.4 多面体骨架电子对理论	410
4.6.5 簇合物的结构规则	416
4.7 无机化学和有机化学的桥梁——等瓣相似理论	420
4.7.1 分子片的分子轨道理论	420
4.7.2 等瓣相似理论	422
4.7.3 等瓣相似概念的推广	424
4.7.4 无机化学和有机化学的连接	426
4.8 小结和进展——配位化合物中的组装和晶体设计	430
4.8.1 模板的自组装方法	430
4.8.2 配位化合物的晶体设计	433
4.8.3 DNA 和基因中的分子组装	437
参考文献	440
第5章 配位化合物的物理化学性质	444
5.1 溶液热力学和平衡	444
5.1.1 配位化合物在溶液中的稳定性	444
5.1.2 配位化合物生成的基本过程	447
5.1.3 配位热力学函数的意义	451
5.1.4 形成内界和外界配位化合物的热力学判据	453
5.1.5 热力学配位场稳定性	455
5.1.6 影响配位化合物稳定性的因素	459
5.1.7 配价键的给予-接受作用及其强度	463
5.2 溶液电化学性质	469
5.2.1 电位-pH 图及其应用	469
5.2.2 配位化合物的氧化还原稳定性	475
5.2.3 伏安法的基本原理	479
5.2.4 配位化合物的溶液电化学	483
5.2.5 化学修饰电极	487
5.3 磁化学性质	493
5.3.1 基本概念	493
5.3.2 磁性的半经典理论	500

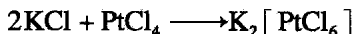
5.3.3 磁性的量子理论	504
5.3.4 过渡金属离子的磁化率	506
5.3.5 自旋交叉配位化合物	513
5.3.6 自旋交叉体系的物理化学性质	520
5.4 光化学性质	526
5.4.1 光化学原理	526
5.4.2 光化学反应机理	529
5.4.3 光取代反应	531
5.4.4 电荷转移和光氧化还原反应	535
5.4.5 光解反应	539
5.5 配位化合物的光电功能	542
5.5.1 固体配位化合物的导电特性	543
5.5.2 固体配位化合物的光物理效应	547
5.5.3 分子电子器件	551
5.6 小结和进展——功能配位化合物的分子工程和分子器件	561
5.6.1 分子铁电体	561
5.6.2 纳米单分子磁体	565
5.6.3 分子和超分子器件	567
参考文献	570
第6章 配位化合物的反应动力学和机理	573
6.1 概述	573
6.1.1 化学动力学	573
6.1.2 反应势能面	579
6.2 Jahn - Teller 效应	581
6.2.1 基本原理	582
6.2.2 一级 Jahn - Teller 效应的应用	584
6.2.3 二级 Jahn - Teller 效应的应用	589
6.3 反应中的对称性规则	592
6.3.1 绝热相关规则	593
6.3.2 电环合反应	596
6.3.3 环加成反应	605
6.3.4 σ 键迁移反应	613
6.4 配位化合物的取代反应	616
6.4.1 八面体配位化合物的取代机理	619
6.4.2 中心原子的电子结构影响	621

6.4.3 平面配位化合物的取代反应	625
6.4.4 反位效应理论	628
6.5 配位化合物的氧化还原反应	632
6.5.1 电子转移的外界机理	633
6.5.2 电子转移的内界机理	638
6.5.3 电子转移的分子轨道理论	642
6.5.4 外界反应机理的推广	649
6.6 均相配位催化	650
6.6.1 配位催化中的基本反应	653
6.6.2 配位体效应和配位体的反应性	659
6.6.3 配位催化中的相互作用	665
6.6.4 轨道相互作用和催化活性	668
6.6.5 簇合物的催化作用	672
6.7 小结和进展——固-液界面的光催化反应和太阳能	677
6.7.1 激发态的光电化学	677
6.7.2 光能储存的光反应	680
6.7.3 光电转换的光反应——光敏纳米太阳能电池	682
参考文献	683
附录 I 一些常见配位体的缩写符号和化学式	686
附录 II 重要点群的特征标及 O_h 群分解表	689
附录 III 八面体对称场中 $d^2 \sim d^8$ 组态的能级图	694
附录 IV 定态微扰理论	696
附录 V 向量符号及其运算	699
内容索引	701

第 1 章 绪 论

化学是研究化合物的合成、结构、成键和性质的学科,是处于现代自然科学中心的一门学科^[1,2]。传统上,配位化学是化学中无机化学的一个分支学科^[3~5]。他主要是研究金属或金属离子(中心原子)与其相邻离子或分子(配位体)相互作用的化学,所研究的对象是配位化合物(coordination compound),简称为配合物。由于早期对这类化合物的实质不够清楚,故最初曾称之为“复杂化合物”,后又曾称之为“错合物”和“络合物”(complex compound)。当测定这些性质不同产物的晶体结构时,甚至会发现围绕金属原子的配位体数目超过金属离子的氧化数或电荷数。例如,配位化合物 $K_2[PtCl_6]$ 中的中心原子就是一个正四价的 Pt^{4+} ,它被六个 -1 价配位体 Cl^- 所围绕,两个 K^+ 离子只起电荷平衡作用。

由于配位化合物的实质及其稳定性差别很大,本身又处于不断发展和丰富的过程中,所以至今化学家对其确切含义仍无一致意见。目前通常认为它是由两种或更多种可以独立存在的简单物种结合起来的一种化合物。例如



事实表明,配位化合物是较为普遍存在的化合物形式之一。因此,配位化学的许多概念和方法几乎可以影响整个化学领域,在化学学科中也自成一体,并对其他学科起着广泛的“配位”作用^[6~11]。

1.1 配位化合物的结构和成键理论的发展简史

化合物结构和成键理论的发展与配位化学的发展密切相关。早期的化学是一个较为单纯的领域,后来为了适应含碳化合物的发展而分为有机化合物和无机化合物。传统上配位化学是属于无机化学的一个领域。自从地球上出现水后就存在金属的水溶液,此后生命的出现也可能和金属离子与有机分子的相互作用有关。配位化学是一个涉及多种领域和现象的学科,其特点是稳步发展。最早实用的配位化合物可能是亮红色的茜素染料,它是一种含氢、蒽、醌、钙、铝的螯合物。历史上第一个有记载的无机配位化合物可能是德国的炼金学家 Libavins(1540—1616)观察到的 $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ 。第一个配位化合物则是 1704 年由 Diesbach 偶然得到的经验式为 $KCN \cdot Fe(CN)_2 \cdot Fe(CN)_3$ 的普鲁士蓝。不过由于其中含有 $Fe-CN$ 键而被认为是第一个金属有机配位化合物。最早的人工合成配位化合物是 1798 年法国 Tassart 报道的 $CoCl_3 \cdot 6NH_3$,它是由原来已稳定存在的 $CoCl_3$ 和 NH_3 反应而成的。随后又发现了 Vauquelin 盐 $[Pd(NH_3)_4](PdCl_4)$ 、Gmelin 化合物 $[Co(NH_3)_6]_2(C_2O_4)$ 、Zeise 盐等大量配位化合物。但只是从 1891 年瑞士人

Werner在他发表的博士论文“对于无机化合物结构的贡献”明确提出配位化学成键理论后,才使配位化学正式成为无机化学的一个分支。他认为原子有主价和副价之分,如在 $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ 中钴的主价为3,和三个氯原子化合,而副价为6,和六个氨分子结合。关于配位键理论方面的工作,早在 Werner 以前就有 Berzelius、Ostwald、Jørgensen、Kekulé 等一批先驱者对这类复杂化合物的价键结构做了前期工作。对于 Werner 的开创性工作及其前后期有关配位化学键方面的发展及细节,可以参考文献[12],下面仅对20世纪后配位化合物的结构和成键理论的一些主要内容作一简介,后面章节中将再作细述。

1916年,美国人 Lewis 基于刚刚建立的量子化学理论,提出配位键理论,对这类经典配位化合物的本质从微观的成键角度做了更深刻的阐明,即它是由具有孤对电子的配位体和具有空轨道的中心金属原子形成的配价键。按此, $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ 配位化合物的电子结构应写为 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ (图 1.1)。六个 $\text{Co}-\text{NH}_3$ 配价键中的共享电子对由电子给予体 $\text{D}(\text{NH}_3)$ 单方面提供给电子接受体 $\text{A}(\text{Co}^{3+})$,即



这里用配价键“ $\rightarrow$ ”记号区别于共价键“ $-$ ”记号(如水分子 $\text{H}-\text{O}-\text{H}$)。

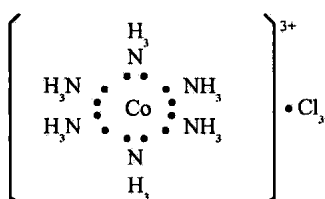


图 1.1 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$
的 Lewis 结构

在配价键概念的引导下,由已独立存在而稳定的饱和化合物进一步合成了大量的经典配位化合物,其特点是:中心金属离子有明确的氧化态及空轨道,配位体为含有具有孤对电子的配位原子的饱和化合物,二者之间可以形成配价键。当时这类配位体大多为简单的无机化合物 NH_3 、 H_2O 、 OH^- 、 F^- 、乙二胺、EDTA 等含 O、N、S、P 等原子的有机配位体。科学家利用化学分析、旋光、电导等经典方法研究了它们在溶液中的配位数、稳定性、反应动力学、立体结构和异构现象等性质。它们的一系列特殊性能在元素的分析分离、矿物的提取精选、有机合成和工业催化等科学实验及生产实践中得到广泛的应用。

为了解释当时积累的大量实验事实,提出了一些理论。Sidgwick 于 1923 年提出了“有效原子序数”(EAN)规则,即中心原子的价电子数和配位体给予的电子数之和应等于周期表中它随后的那个惰性气体原子的原子序数。对于 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 来说,其 EAN 为

$$\text{EAN} = 6(\text{Co}^{3+} \text{ 电子数}) + 6 \times 2(\text{孤对电子数}) = 18 \quad (1.1.2)$$

进一步深入到配位化合物的价键和空间几何构型规律的研究。1939 年, Sidgwick-Nyholm-Gillespie 等提出了价层电子对排斥理论(VSEPR),其要点是价电子对之间的 Coulomb 斥力和 Pauli 斥力决定了分子的几何构型。由此导出 ML_6 型的 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 应取八面体结构。

1930 年 Pauling 提出了配位化合物的杂化轨道理论和价键理论。由此可以说明配位化合物的几何构型和磁性,例如, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 中 Co^{3+} 就具有 d^2sp^3 杂化

的空轨道,正好被六个 NH_3 分子中氮原子的孤对电子所填充而形成六个配价键,它应具有正八面体构型(参考 2.7.2 小节)。

为了对过渡金属配位化合物的光谱和磁性进行阐明,在 Bethe 和 van Vleck 等工作的基础上,20 世纪 50 年代后配位场理论(LFT)得到迅速的发展。我国的唐敖庆等从群论角度做了系统的工作[参考式(4.6.9)]。根据中心金属离子受到配位体微扰的强弱分为强场和弱场处理方案。例如,对于八面体的 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, NH_3 为强场配位体,故其结构应描述为强场组态 $t_{2g}^6 e_g^0$,说明它是反磁性的,其激发态对应于 $t_{2g}^5 e_g^1$ (参考 2.4.2 小节)。

对于一些明显具有离域性质的体系,人们发展了更为有效的分子轨道理论。在 2.4.7 小节中可以导出一个具有对称性的典型八面体结构的分子 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 的分子轨道图,其基本情况是由金属(左边)和配位体(右边)的群轨道按相同的对称性组成了配位化合物的分子轨道(中间)。显然,当每个不含 π 键的 NH_3 配位体提供一对 σ 电子时,12 个配位体的电子正好填满能量最低的 a_{1g} (单重简并)、 t_{1u} (三重简并)和 e_g (双重简并)这六个分子轨道。 Co^{3+} 的 6 个电子则恰好填充为 $t_{2g}^6 e_g^0$ 组态,达到了和配位场异曲同工的效果,但在一般情况下分子轨道理论具有更强的灵活性和整体性。

和无机配位化合物发展相对应,一系列金属有机化合物也在有机化学基础上沿着自己的方向发展。事实上,Zeise 早在 1827 年就制备了含有不饱和配位体的 Zeise 盐 $\text{K}[\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)] \cdot \text{H}_2\text{O}$ [图 1.2(a)],但在 20 世纪 50 年代初测定了夹心面包式二茂铁 $\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2$ 的结构后[图 1.2(b)],才使得配位化合物成为 20 世纪中期现代化学中最富有成果的领域之一,也有人将此作为无机化学复兴的标志。这就使人们从实验化学的角度难以区分有机化合物和无机化合物了。和一般双电子配价键的经典配位化合物(图 1.1)不同,在这些烯烃、环戊二烯等配位体中并没有可以供给金属的孤对电子[图 1.2(c)],人们称之为新型配位化合物。比起一般的主族和高价过渡金属的经典配位化合物来,其特点是:①有利于反馈的中心原子常为低价或零价;②配位体除能给予电子形成 σ 键外,还可以利用 π^* 轨道接受电子形成反馈键;③通常形成非定域的分子轨道,电荷密度分布较分散。此后,随着研究范围从无机配位体转向有机配位体,各类混合配位体的新型有机金属配位化合物也被合成出来了[图 1.2(d)]。它们包含一系列的烷基和芳基,1960 年以后

还合成了包含 $\text{M}=\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{R}' \\ \searrow \text{R} \end{array}$ 结构的金属碳烯(carbene)和含 $\text{M}\equiv\text{C}-\text{R}$ 结构的金属碳炔(carbyne)化合物。

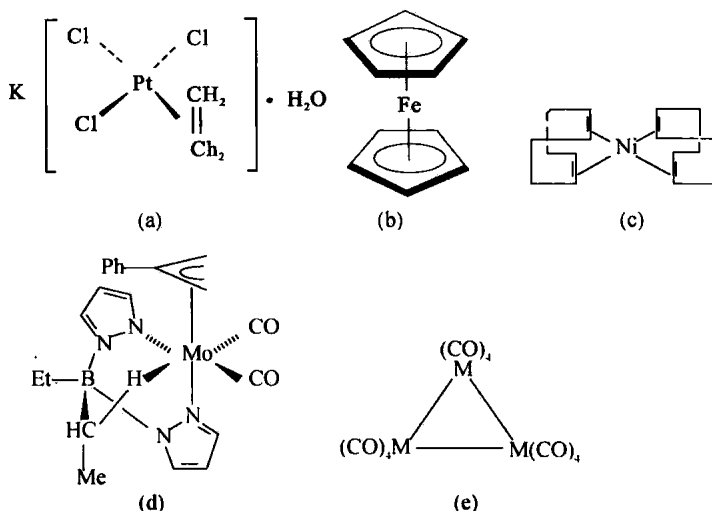


图 1.2 不同类型的金属有机配位化合物

上面主要涉及只含一个中心金属离子的单核配位化合物。20 世纪 50 年代后,对于多核化合物,特别是包含一个以上金属-金属键的金属簇合物[图 1.2(e)]的研究也已成为当前国际化学界的前沿领域,现在,化学家已经能合成许多稳定性不同的有机金属化合物。它们的出现,从实践上使得传统的无机物和有机物之间的界线不清楚了。实际上,我们很难从定义出发,而只能以“难得模糊”的方式在它们之间进行“分类”。以 1982 年诺贝尔奖获得者 Hoffmann 为代表的科学家,根据过渡金属有机配位化合物的新进展所提出了等瓣相似理论(参考 4.7 节),从理论上将化学学科中的无机化学和有机化学这两个领域予以沟通,揭示了它们的特性后面所隐藏的共性。这种突破性增强了实验化学家的预见性,对于认识这类新型配位化合物的电子组态、几何构型和反应性能的本质也具有重要意义。

1.2 配位化学的研究内容

据估计,新近无机化学杂志中有 70% 的论文与配位化学有关。配位化合物已渗透到化学、化工等各个分支学科,甚至物理、材料科学、生物、医学和环境科学等各个领域。从有机金属配位化合物的性质来看,其中心金属原子所起的作用比有机配位体所起的调节作用更为重要,因此,国际上有很多无机化学家介入这方面的研究工作。配位化合物的合成、性质、结构和成键等研究内容十分丰富,大致包括下列几个方面。作为基础研究,其中结构和性质的研究始终处于重要地位。

1.2.1 新型配位化合物的合成

早期的配位化合物只涉及 Pt、Co、Cr 等少数金属,现在几乎已涉及周期表中所有的金属元素。目前已合成大量的配位化合物,其配位数也已开拓到 2 ~ 12 个,其

至更多,特别是稀土金属;氧化态也更为多样化,例如,Pt(I)到Pt(V),甚至一些分数配位数或氧化态,又如,零价金属的 $\text{Ni}(\text{CO})_4$,反常氧化态及配位数的 K_3CuF_6 。早期的配合物主要应用 OH^- 、 $-\text{NH}_2$ 、 Cl^- 、 CN^- 等基团作为桥基,现在已经拓展到 O_2 、 O_2^- 、 O_2^{2-} 、 O_2H^- 、 S^{2-} 、 SO_4^{2-} 、 N_2 、 NO_2^- 、 N_2O_2 、 HPO_4^{2-} 、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 和 MeCO_2^- 等桥基,并发展到很多包含 $\text{M}-\text{M}$ 键的簇合物和多核聚合物。

新型配位化合物的合成是化学合成中重要的基础研究课题之一,和简单离子性无机化合物合成及共价性有机化合物合成不同^[13-16],虽然人们对配位化合物的合成积累了不少实验数据,但尚未形成较系统的方法^[12,17]。周期表中各种元素的反应性能差别远比有机化学中的大。在研究中必须经常使用独特的化学技术和合成条件,如厌氧、无水、高压、低温溶剂热、模板法等。原位生成配位体法日益受到重视。例如,将 $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ 用甲醛和氨处理时,使金属八面体的面打开而使用 $-\text{N}(\text{CH}_2)-$ 基团桥结,从而生成将钴离子完全包住的穴笼状(sepulchrate)的 Co^{3+} ^[19]。

在光、电、磁激光诱导条件下的现代物理合成方法正在向越来越精细的方向发展。气相介质的溅射法、金属有机化学气相沉积法、离子束法、成膜技术和组合化学等日益发展,新近已用基质隔离法制备了一些只有在气相才能稳定的不稳定自由基和配位化合物,这给合成新型配位化合物将带来新的希望^[16]。

不对称反应日益广泛应用于有机金属化合物和具有生理活性物质的合成。因此,理论预示和不对称催化剂反应过程的研究十分重要,从某种意义上讲,它可以和酶参与立体专一的反应相媲美。

现代结构化学方法和理论对于设计与合成出指定结构及性能的化合物的所谓“分子工程”具有指导性意义。例如,分子片和等瓣相似理论对于新型配位化合物的合成就具有一定的启发作用(参见4.7.4小节)。

1.2.2 配位化合物在溶液中的平衡和反应性能

合成反应、湿法冶金、生物体系、海水化学、电镀、萃取、均相催化、配位滴定等很多实际体系和应用都是处于溶液状态^[8,11,20]。

配位化合物在溶液中的热力学稳定性是指它在溶液中离解为溶剂化金属离子和配位体后达到平衡时的分布情况。通常以稳定常数 K 来表征,这些稳定常数等物理参数不仅在生产实践中有着重要应用,而且为了解配位化合物的形成、结构以及中心原子和配位体间的成键本质提供了宏观的资料。在这个传统的领域中已积累很多数据,除了经典的萃取法、溶解度法、量热法、电位法、电导法、分光光度法外,近来还发展了核磁共振等波谱法,其中一些已有较成熟的程序可资利用。

目前的趋势是将混合配位体、多核配位化合物的研究从水溶液推广到非水溶液,而且有关簇合物(cluster)溶液中的平衡问题还有待研究。我们知道原有的重要热力学数据有遗漏、错误或精度不高等缺点,且不适用于新型配位化合物及高温高压实际体系。因此,继续发展这个领域仍有必要。

从酸-碱、软-硬性、电价-共价或氧化-还原等概念研究配位化合物溶液性质仍然是一个十分活跃的领域,因此可以对配位化合物进行分类并将其作为联系