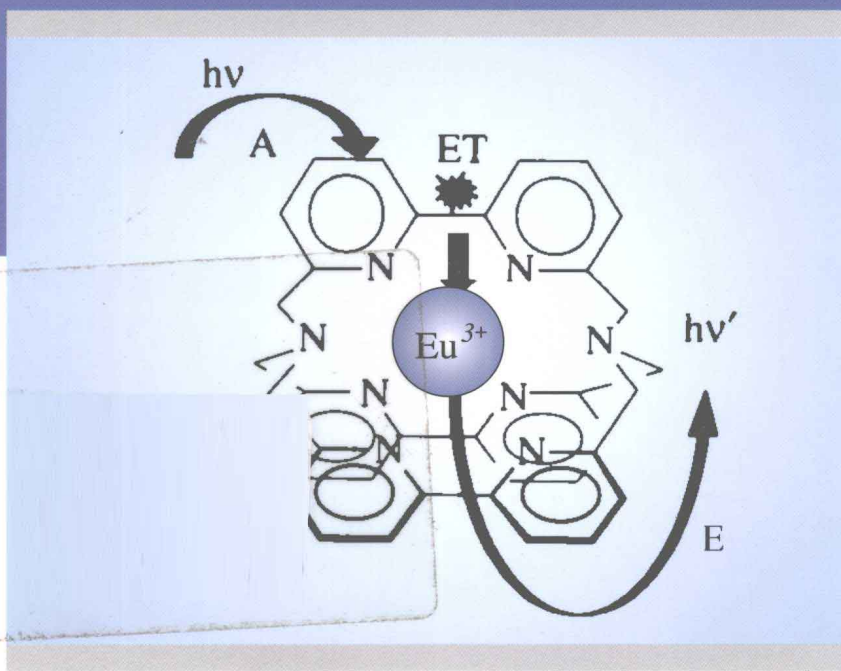


“十一五”国家重点图书出版规划项目

现代化学基础丛书 27

配位化学

罗勤慧 等 编著

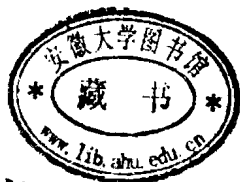


科学出版社

“十一五”国家重点图书出版规划项目
现代化学基础丛书 27

配位化学

罗勤慧等 编著



科学出版社

北京

内 容 简 介

本书内容既包括经典的配位化学,又包括广义的配位化学。全书共分12章,前7章是配位化学基本性质和应用,包括配合物的成键理论、热力学、动力学、光化学、磁化学等。后5章为经典配位化学发展,包括有机金属配合物、超分子配合物、有机金属骨架(MOF)等新型配合物在生命科学、绿色化学、分子器件、信息科学中的应用及其生长点。由浅入深,循序渐进,旨在使读者有坚实的配位化学基础和全面的配位化学知识,还能更上一层楼,有所创新。

该书可作为大学生和研究生的教材及相关专业教师和研究人员的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

配位化学 / 罗勤慧等编著. —北京:科学出版社,2012

(现代化学基础丛书;27)

ISBN 978-7-03-033658-3

I. ①配… II. ①罗… III. ①络合物化学 IV. ①O641.4

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2012)第 031277 号

责任编辑:朱 丽 韩 赞 / 责任校对:刘小梅

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>

源海印刷有限责任公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2012年3月第 一 版 开本:B5(720×1000)

2012年3月第一次印刷 印张:36 3/4

字数:706 000

定价:108.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

《现代化学基础丛书》编委会

主 编 朱清时

副主编 (以姓氏拼音为序)

江元生 林国强 佟振合 汪尔康

编 委 (以姓氏拼音为序)

包信和 陈凯先 冯守华 郭庆祥

韩布兴 黄乃正 黎乐民 吴新涛

习 复 杨芑原 赵新生 郑兰荪

卓仁禧

《现代化学基础丛书》序

如果把牛顿发表“自然哲学的数学原理”的 1687 年作为近代科学的诞生日,仅 300 多年中,知识以正反馈效应快速增长:知识产生更多的知识,力量导致更大的力量。特别是 20 世纪的科学技术对自然界的改造特别强劲,发展空前迅速。

在科学技术的各个领域,化学与人类的日常生活关系最为密切,对人类社会的发展产生的影响也特别巨大。从合成 DDT 开始的化学农药和从合成氨开始的化学肥料,把农业生产推到了前所未有的高度,以致人们把 20 世纪称为“化学农业时代”。不断发明出的种类繁多的化学材料极大地改善了人类的生活,使材料科学成为了 20 世纪的一个主流科技领域。化学家们对在分子层次上的物质结构和“态-态化学”、单分子化学等基元化学过程的认识也随着可利用的技术工具的迅速增多而快速深入。

也应看到,化学虽然创造了大量人类需要的新物质,但是在许多场合中却未有效地利用资源,而且产生了大量排放物造成严重的环境污染,以至于目前有不少人把化学化工与环境污染联系在一起。

在 21 世纪开始之时,化学正在两个方向上迅速发展:一是在 20 世纪迅速发展的惯性驱动下继续沿各个有强大生命力的方向发展;二是全方位的“绿色化”,即使整个化学从“粗放型”向“集约型”转变,既满足人们的需求,又维持生态平衡和保护环境。

为了在一定程度上帮助读者熟悉现代化学一些重要领域的现状,科学出版社组织编辑出版了这套《现代化学基础丛书》。丛书以无机化学、分析化学、物理化学、有机化学和高分子化学五个二级学科为主,介绍这些学科领域目前发展的重点和热点,并兼顾学科覆盖的全面性。丛书计划为有关的科技人员、教育工作者和高等院校研究生、高年级学生提供一套较高水平的读物,希望能为化学在新世纪的发展起积极的推动作用。

朱清时

序

按照研究对象的复杂程度,科学可以分为上中下游。数学、物理学为上游,化学为中游,生物学、医学、农学、社会科学、技术科学和工程科学为下游。

上游科学的研究对象相对简单一些,但它研究的程度很深,往往建立了完整严谨的理论体系和实验方法;中游科学的研究对象比较复杂;下游科学更为复杂,往往要借用上游和中游科学的理论与实验方法。例如,分子生物学是现代生物学的一个重要分支,它是在分子水平上研究生物学,要借用化学的理论和实验方法。所以化学在科学的长河中,居于承上启下的中心地位。

配位化学是无机化学中发展最快的分支,现在已经超越无机化学,成为无机化学和有机化学的桥梁。它们之间的交叉形成金属有机化学、元素有机化学、簇合物化学、元素高分子化学、生物无机化学、超分子化学等。所以配位化学又成为 21 世纪化学二级和三级学科交叉的中心及创新学科的生长点。

该书作者罗勤慧教授在南京大学配位化学国家重点实验室从事配位化学的研究和教学数十年,对配位化学的发展和教学作出卓越的贡献。由她编写的《配位化学》即将出版,是化学界值得庆贺的一件大事。我有幸首先看到书稿,很高兴为该书写序。

书中对从 Werner 在 1892 年提出副价概念和配位理论到现代广义配位化学的发展历史作出简要清晰的介绍。例如,表 1.1 列出 27 个配位化学发展的里程碑,包括八项诺贝尔奖(获得者 18 人)的贡献。又如,配体 L 的概念最初是含有孤对电子的分子(我们把它记为 L^2 , 右上角的数字代表配体提供的成键电子数),与含有空轨道的中心金属原子或离子形成共价配键开始的。但现在配体扩充到 L^n , n 可以等于 $0, 1, 2, 3, 4, 5, \dots, 2m, \dots$ 。 $n=0$ 时,不提供配位电子,而是从中心原子接受电子。 $n=2m$ 时,是有 m 对配位电子的配体,如表 2.1 所示。还包括大环配体,如冠醚、穴醚等。配位还可以是含有 π 键的分子,如 $\eta^2-\pi$ 配体、 $\eta^6-\pi$ 配体(如苯分子、环戊二烯基阴离子 Cp^- 等)。甚至含有 σ 键的 $C-H$ 也可作为配体,形成所谓 agostic bond。

中心原子从金属原子扩充到阴离子,如书中图 1.1~图 1.6 所示。

有关配合物的化学键理论,已由价键理论扩充到分子轨道理论和配位场理论。

配位化学和当前的前沿科学(如生命科学、材料科学、环境科学)都有密切联系。超分子化学是广义的配位化学,书中都有专章详细介绍。

该书可作为大学本科生和研究生的教材,内容丰富多彩,一定可启迪读者创新的思路,从而推动配位化学向前发展。

于光宪



2010年11月于北京大学

前 言

自 Werner 创建配位化学以来,配位化学迅猛发展,它打破了无机化学和有机化学之间的界限,迅速向生物、材料、信息等领域渗透,促进了多学科交融和发展。特别是近年超分子化学的问世,超越了经典配位化学的成键模式,产生了配位超分子,自组装的笼形、螺旋形、栏栅形以及金属有机骨架(MOF)等新型配合物。以配合物为基础的自组装,是对传统合成方法的变革,并为合成大的聚集体纳米材料分子器件、分子机器等打下了基础。正如 1987 年诺贝尔化学奖获得者 J. M. Lehn 所指出:“超分子化学是广义的配位化学”,它的注入,扩大了配位化学的视野,为配位化学注入了活力。由此可见,“配位化学已经不是无机化学的专章或分题”,“21 世纪的配位化学已远远超过无机化学的范围……而处在现代化学的中心地位”,“是一门充满活力的新型交叉边缘学科”。

鉴于配位化学及其相关学科蓬勃发展,新原理、新方法层出不穷,国内现有教材尚难满足时代需要,为此作者在数十年配位化学教学和科研基础上不揣冒昧尝试编写此书,作为 21 世纪的配位化学教材,供大学本科和研究生使用,也可供相关专业教师和研究人員参考。

本书共分 12 章,各章主要内容如下:第 1 章介绍从 Werner 配位化学到广义配位化学的历史发展和亲缘关系,深化对配位化合物的认识。第 2 章和第 3 章介绍配合物的立体化学和化学键理论。第 4~7 章概述配合物的热力学、动力学、光化学和磁化学等基本性质及其应用。第 8~10 章为有机金属配合物、簇合物,等瓣类似性原理和配位催化及生物体系中的配位化学。第 11 章和第 12 章介绍与配位化合物有关的超分子,超分子自组装及其在分子器件、信息科学等领域中的生长点及其应用。本书前 6 章可作为本科生基本教材,后 6 章供研究生进一步学习之用。

在编写本书过程中,力求实现教材的基础性和完整性,并兼顾到其应用和发展。从经典配位化学到广义的配位化学,反映了当代配位化学发展的前沿,内容由浅入深,循序渐进,既注意基本概念、研究思路和研究方法的阐述,又注意配位化学的应用和新的生长点,旨在使读者具有坚实的配位化学基础和较全面的知识,还能更上一层楼,有所创新。本书既反映学科的交叉,又避免与相关课程间的重复,在取舍上做到有的放矢,各有侧重。全书用语规范,术语统一,摒弃过时的概念和术语,引入了新内容,使内容简明,易于学习。

作者虽有以上愿望,但无奈才识有限,加之成稿匆促,疏漏和不妥之处在所难免,尚祈国内外专家及读者指正。本书第7章磁化学部分由郑丽敏教授撰写,在此表示感谢。最后谨以此书献给我的恩师、我国配位化学的开拓者和奠基人——已故戴安邦院士。

罗勤慧

2011年9月于南京大学

致 谢

徐光宪院士为本书作序,在此深为感激。

感谢中国科学院科学出版基金的资助,使本书得以顺利出版。在本书写作过程中,得到游效曾院士的关怀和帮助。郑丽敏教授对本书给予人力物力的大力支持和帮助,并撰写“配合物的磁性”一章。此外,本书编写还得到陈秋云教授的支持和帮助。沈孟长教授为全书文字润色并对内容取舍提出宝贵意见。魏斌硕士、黄吉硕士、鲍松松博士等不辞辛劳,帮助录入和整理书稿,在此一并致谢。

本书的部分内容和图表取自相关文献和以下著作:①Miessler G L, Donald A T. Inorganic Chemistry(影印版). 北京:高等教育出版社,2004, Chap10, Chap11; ②Mocleverty J A, Meyel T J. Comprehensive Coordination Chemistry II. Boston: Elsevier Pergamon, 2004; ③ Gispert J R. Coordination Chemistry. Weinheim Verlag: Wiley-VCH GmbH & Co. KGaA, 2008; ④Steed J W, Atwood J L. Supramolecular Chemistry, Chichester: John Wiley & Son, 2000。特此致谢。

目 录

《现代化学基础丛书》序

序

前言

致谢

第 1 章 绪论	1
1.1 配位化合物的特征	1
1.2 配位化学发展的里程碑	2
1.2.1 配位化学的诞生和 Werner 的配位理论	3
1.2.2 配位化学的生长时期	9
1.2.3 配位化学的扩展时期	12
1.2.4 配位化合物定义的深化	15
1.3 配合物的中文和英文命名法	16
1.3.1 中文命名法	16
1.3.2 英文命名法	18
1.3.3 冠醚、穴醚及其配合物的命名	21
1.4 配位化学在国民经济中的作用	23
1.4.1 金属配合物在染色过程中的作用	23
1.4.2 元素的分析 and 分离	24
1.4.3 有机金属配合物作为催化剂	26
1.4.4 金属药物	27
1.4.5 生物转化及其模拟	28
1.4.6 配合物与纳米技术和分子器件	29
小结	31
习题	31
参考文献	33
第 2 章 配位化合物的立体化学	34
2.1 配体和配合物的类型及分类	34
2.1.1 螯合配体	36
2.1.2 桥联配体	36
2.1.3 大环配体	37

2.2 配合物的空间结构	40
2.2.1 中心原子的配位数和配合物的空间结构的关系	40
2.2.2 影响因素	53
2.3 大环配合物的空腔大小和结构的关系	54
2.4 配合物的异构现象	56
2.4.1 几何异构现象	57
2.4.2 手性异构现象	58
2.4.3 组分异构现象	72
小结	74
习题	75
参考文献	76
第3章 配合物的化学键理论	77
3.1 价键理论	77
3.1.1 价键理论的基本内容	77
3.1.2 价键理论的应用与局限性	81
3.2 晶体场理论	81
3.2.1 八面体场中轨道的分裂	81
3.2.2 轨道能量	83
3.2.3 晶体场中电子的排布及晶体场稳定化能	86
3.2.4 晶体场分裂能与光谱化学序	88
3.2.5 Jahn-Teller 效应	91
3.2.6 晶体场理论的应用举例	94
3.3 配体场理论	96
3.3.1 从晶体场理论到分子轨道理论	96
3.3.2 配合物 σ 分子轨道的组成	97
3.3.3 有 π 键的八面体配合物	100
3.3.4 正四面体的分子轨道	104
3.4 角重叠模型	105
3.4.1 基本论点	105
3.4.2 影响 e_σ 和 e_π 的因素	111
3.4.3 键型的解释	112
3.4.4 角重叠模型的应用	114
3.5 配合物的电子光谱	118
3.5.1 电子光谱的类型和光谱的选律	118
3.5.2 谱项	119

3.5.3 谱项能级图	122
3.5.4 电荷转移光谱	130
小结	132
习题	133
参考文献	134
第4章 配位化合物的热力学性质	135
4.1 配离子在溶液中的离解稳定性	135
4.1.1 稳定常数表示方法	135
4.1.2 各级配离子在溶液中的分布	137
4.1.3 配位反应热力学函数和稳定常数的关系	138
4.2 中心原子性质对配合物稳定性的影响	139
4.2.1 中心原子在周期表中的位置	139
4.2.2 软-硬酸碱原则	141
4.2.3 Irving-William 序列	143
4.3 螯合物的稳定性	145
4.3.1 成环作用对配合物稳定性的影响	145
4.3.2 螯合效应	146
4.3.3 配体的其他性质对稳定性的影响	148
4.4 大环配合物的热力学性质	150
4.4.1 互补性和选择性	150
4.4.2 大环配合物的稳定性	151
4.4.3 大环效应	154
4.4.4 预组织效应	155
4.5 配合物在溶液中的氧化还原稳定性	157
4.5.1 简单离子和配离子氧化还原作用的不同	157
4.5.2 影响配离子氧化还原稳定性的因素	159
4.6 配位作用稳定中心原子的不常见氧化态	163
4.6.1 稳定不常见氧化态的配体	163
4.6.2 稳定作用的原因	164
4.6.3 大环稳定不常见的氧化态	165
4.7 稳定常数的测定举例	166
4.7.1 基本概念	166
4.7.2 吸收光谱法	168
4.7.3 核磁共振光谱	171
4.7.4 pH-电位法	174

4.7.5 用计算机计算稳定常数	179
小结	183
习题	184
参考文献	187
第5章 配位化合物的反应动力学及反应机理	189
5.1 基本概念	189
5.1.1 配合物的反应及其研究方法	189
5.1.2 势能曲线	191
5.1.3 活化参数	192
5.2 配体的取代反应	193
5.2.1 活性配合物和惰性配合物	193
5.2.2 取代反应机理的分类	193
5.2.3 影响取代反应速率的因素	195
5.2.4 八面体配合物取代反应的速率方程	198
5.2.5 机理的实验验证	201
5.3 八面体配合物的配体取代反应	204
5.3.1 水的交换动力学	204
5.3.2 线性自由能关系	206
5.3.3 碱式水解:共轭碱机理	207
5.3.4 取代反应的立体化学	209
5.4 平面正方形配合物的取代反应	212
5.4.1 平面正方形配合物的取代反应机理	212
5.4.2 反位效应和反位影响	214
5.4.3 进入配体的亲核性	218
5.5 氧化还原反应	221
5.5.1 外层机理	222
5.5.2 电子转移的内层机理	230
5.5.3 外层机理和内层机理的区别	235
小结	236
习题	237
参考文献	238
第6章 配合物的光化学	239
6.1 光化学基本原理	239
6.1.1 光的吸收和发射	239
6.1.2 Stock 频移	241

6.1.3 光谱敏化、能量转移和电子转移	242
6.2 荧光光谱	243
6.2.1 激发光谱和荧光发射光谱	243
6.2.2 荧光参数	244
6.3 主要的光化学反应	246
6.3.1 非氧化还原反应	246
6.3.2 光氧化还原反应	248
6.4 光学活性配合物	249
6.4.1 以多吡啶为基础的配合物	249
6.4.2 钼系配合物	251
6.4.3 卟啉及其相关配合物	255
6.4.4 树枝状聚合物——收集光的天线系统	255
6.5 光能的转化和储存	259
6.5.1 基本原理	259
6.5.2 通过光异构化反应储能	260
6.5.3 氧化还原反应光解水	261
6.6 非线性光学材料	264
6.6.1 非线性光学效应的起源	264
6.6.2 非线性光学材料的设计	265
6.6.3 有 NOL 效应的配合物举例	267
小结	268
习题	268
参考文献	270
第7章 配合物的磁性	271
7.1 基本概念	271
7.2 物质的顺磁性	273
7.2.1 唯自旋型体系的顺磁性	273
7.2.2 van Vleck 方程	276
7.2.3 轨道磁矩的猝灭	279
7.2.4 自旋-轨道耦合	280
7.3 物质的抗磁性	282
7.3.1 抗磁性产生的原因和 Pascal 常数	282
7.3.2 磁化率的测定	283
7.4 磁性离子之间的相互作用	284
7.4.1 反铁磁性相互作用和铁磁相互作用	284

7.4.2 分子轨道的诠释	285
7.4.3 交换作用的磁参数	287
7.4.4 磁相互作用模型及影响作用的因素	289
7.5 自旋交叉配合物	292
7.5.1 自旋交叉配合物的产生	292
7.5.2 自旋转换曲线	293
7.6 分子磁体	294
7.6.1 概述	294
7.6.2 铁磁体和反铁磁体	295
7.6.3 有代表性的分子磁体	296
小结	305
习题	305
参考文献	306
第8章 有机金属配合物	307
8.1 有机金属配合物简介	307
8.1.1 特点	307
8.1.2 配合物和配体的命名	309
8.2 18 电子规则	310
8.2.1 价电子数目的计算	310
8.2.2 价电子为 18 的配合物为什么稳定	313
8.3 羰基配合物及其类似物	316
8.3.1 合成	317
8.3.2 羰基配合物的结构	317
8.3.3 配位羰基的红外振动频率和键长	319
8.3.4 主族元素和二元羰基配合物间的平行关系	322
8.3.5 与羰基相关的配体	324
8.3.6 氢根和双氢配合物	329
8.4 有机的 π 体系的配合物	330
8.4.1 烯烃配合物	330
8.4.2 烯丙基型配合物	333
8.4.3 金属茂配合物	335
8.5 富勒烯及其配合物	341
8.5.1 结构和性质	341
8.5.2 富勒烯配合物	342
8.6 含 $M-C$ 、 $M=C$ 、 $M\equiv C$ 键的配合物	346

8.6.1 烷基及相关配合物	346
8.6.2 卡宾配合物	347
8.6.3 卡拜配合物	350
8.7 有机金属配合物的谱学表征	350
8.7.1 红外光谱	351
8.7.2 核磁共振谱	354
8.7.3 配合物表征举例	357
小结	359
习题	360
参考文献	361
第9章 等瓣类似性、簇状配合物和配位催化	362
9.1 等瓣类似性原理	362
9.1.1 等瓣类似性	362
9.1.2 等瓣类似性的推广	366
9.1.3 等瓣类似性的应用举例	369
9.2 簇状配合物	371
9.2.1 分类和形成条件	371
9.2.2 骨架成键理论	375
9.2.3 羰基金属簇的性质	383
9.2.4 其他配体的金属簇	385
9.2.5 金属簇的应用	389
9.3 配位催化的基元反应	390
9.3.1 配体的离解和取代	391
9.3.2 氧化加成	392
9.3.3 还原消去	394
9.3.4 亲核取代反应	394
9.3.5 插入反应	395
9.3.6 氢根消去反应	397
9.3.7 环金属化反应	398
9.4 几种典型的催化反应	399
9.4.1 氢甲酰化过程	399
9.4.2 由甲酸制乙酸(Monsanto)过程	401
9.4.3 烯烃的氢化(Wilkinson 催化剂)	402
9.4.4 乙烯氧化制备乙醛(Wacker 或 Smidt 过程)	404
9.4.5 烯烃聚合催化剂	407