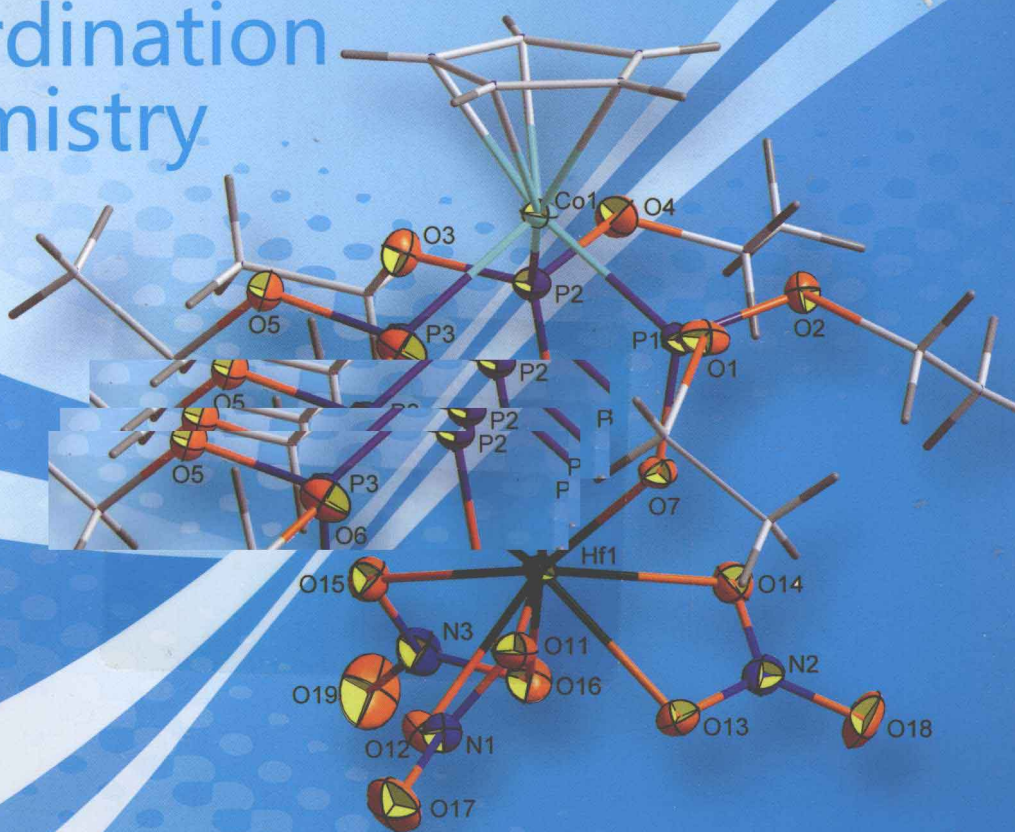


★ 高等学校教材

配位化学

刘又年 周建良 主编

Coordination
Chemistry



化学工业出版社

高 等 学 校 教 材

配 位 化 学

刘又年 周建良 主编



化学工业出版社

· 北 京 ·

本书从配合物的基本概念讲起,依次介绍了配合物的结构、性质与表征、合成方法以及金属有机化学;为了体现配位化学的应用性,第6章介绍了配合物在功能材料、生物医药、湿法冶金中的应用;最后一章介绍了配合物的晶体结构解析,对学生的实验室研究工作具有很强的指导意义。

本书可作为化学类专业高年级本科生及研究生的教材,亦可供相关科技工作者参考。

图书在版编目(CIP)数据

配位化学/刘又年,周建良主编. —北京:化学工业出版社,2012.8
高等学校教材
ISBN 978-7-122-14591-8

I. 配… II. ①刘… ②周… III. 配合物化学-高等学校-教材 IV. O641.4

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2012)第 131626 号

责任编辑:宋林青
责任校对:蒋宇

文字编辑:陈雨
装帧设计:史利平

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)
印装:三河市延风印装厂
787mm×1092mm 1/16 印张10 字数243千字 2012年9月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899
网 址: <http://www.cip.com.cn>
凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:22.00 元

版权所有 违者必究

前 言

自 Werner 提出副价和配位理论以来，配位化学在与其他相关学科联系、融合和交叉的过程中迅速发展，成为了无机化学中发展最快的一个分支。现代配位化学与有机化学、分析化学及高分子化学等相互关联与渗透，使之不断发展和日益完善。配位化学与冶金学、材料学、生命科学等学科的关系也越来越密切，成为了化学学科中最具活力的前沿学科之一。而且配位化学在工业化学中也有着广泛的应用，如贵金属提取、功能材料的合成、抗癌药物以及石油化工领域催化剂等。

配合物的基本原理和知识是化学本科和研究生应该掌握的主要内容。为了便于学生们学习和掌握配位化学的基本理论和知识体系，了解现代配位化学的最新成果及其发展前景，并把本领域的最新研究成果与传统理论相结合，作者在总结了多年来配位化学教学经验的基础上撰写了此教材，以满足化学及相关专业的高年级本科生和研究生开设课程的需要。综合起来，本教材具有如下三个特点：

① 深入浅出，逻辑性强。本教材将以配位化学中的基本概念、理论以及性质为线索，结合化学类专业学生的学习特点，由浅入深，科学组织教材的内容体系。

② 将配位化学领域的最新科技成就融入到教材和每一个教学环节，是本教材的另一特点。作者们既长期进行配位化学的教学，同时也参与本学科的前沿研究，并将最新研究成果编入本教材，以便读者能跟踪本领域的科学进展。

③ 本教材与其他配位化学教材最大的区别在于其应用性。本教材将配合物的最新合成方法、配合物晶体结构解析以及配位化学在冶金、生物医学和功能材料等方面的应用编入书中，通过大量实例将配位化学在现代科学中的应用进行了系统的阐述。有了这把钥匙，学生将会更好地理解配位化学的本质。

本书主编单位为中南大学，由刘又年、周建良担任主编，负责统稿。编者及分工如下：湖北大学周立群（第 1 章）、中南大学周建良（第 2 章）、湘潭大学李涛海（第 3 章）、湖南科技大学刘胜利（第 4 章）、中南大学张寿春（第 5 章），中国人民大学于澍燕（第 6 章第 1 节），中南大学刘又年（第 6 章第 2 节），江西理工大学唐云志（第 6 章第 3 节）和中南大学易小艺（第 7 章）。

在编写过程中，化学工业出版社提出了许多宝贵意见，此外，还得到了中南大学化学化工学院、湘潭大学化学学院等许多老师的关心和帮助，在此一并表示感谢！

由于编者水平有限，书中疏漏之处在所难免，望读者批评指正。

编者

2012 年 5 月

目 录

第1章 配位化学导论	1
1.1 配位化学发展简史	1
1.2 配位化学的基本概念	2
1.2.1 配合物的组成	3
1.2.2 配合物的命名	4
1.2.3 配合物的分类	5
习题	7
参考文献	8
第2章 配合物的结构和成键理论	9
2.1 配合物的空间构型	9
2.2 配合物的异构现象	10
2.2.1 结构异构	10
2.2.2 立体异构	11
2.2.3 旋光异构	12
2.3 配合物的化学键理论	14
2.3.1 价键理论	14
2.3.2 晶体场理论	16
2.3.3 分子轨道理论	22
习题	25
参考文献	26
第3章 配合物的性质与表征	27
3.1 配合物的性质	27
3.1.1 溶解度	27
3.1.2 氧化与还原	27
3.1.3 酸碱性	27
3.2 配合物的光谱表征	27
3.2.1 电子光谱	27
3.2.2 振动光谱	33
3.2.3 核磁共振	37
3.2.4 光电子能谱	43
习题	46
参考文献	46
第4章 配合物的合成方法	47
4.1 液相法	47
4.2 低热固相反应法	50
4.3 水(溶剂)热合成法	51
4.4 微波合成法	53
习题	54
参考文献	54
第5章 金属有机化学	55
5.1 绪 论	55
5.1.1 金属有机化学的发展史	55
5.1.2 金属有机化合物的定义与分类	57
5.1.3 有效原子序数(EAN)规则	57
5.2 金属羰基配合物	59
5.2.1 金属羰基配合物的结构与化学键	59
5.2.2 金属羰基配合物的性质和反应	60
5.2.3 金属羰基配合物的制备	61
5.2.4 金属羰基配合物在催化合成中的应用	62
5.3 金属原子簇合物	64
5.3.1 原子簇合物的分类	64
5.3.2 金属原子簇合物的成键与结构	64
5.3.3 金属-羰基原子簇合物	67
5.3.4 其他重要的金属原子簇合物	70
5.3.5 金属原子簇合物的应用	72

5.4 茂金属配合物	74	5.5.3 金属烷基化合物的反应	83
5.4.1 茂金属配合物的结构	75	5.5.4 金属烷基化合物的应用	84
5.4.2 茂金属配合物的性质与反应	76	5.6 金属卡宾和卡拜配合物	86
5.4.3 茂金属配合物的合成	77	5.6.1 金属卡宾配合物	86
5.4.4 茂金属配合物的应用	79	5.6.2 金属卡拜配合物	90
5.5 金属烷基化合物	82	习题	91
5.5.1 金属烷基化合物的分类	82	参考文献	91
5.5.2 金属烷基化合物的合成	82		
第6章 配合物的应用	92		
6.1 配合物在功能材料领域中的应用	92	6.3 配位化学在湿法冶金中的应用	115
6.1.1 导电性功能配合物	92	6.3.1 配位化学在过渡金属湿法冶金中 的应用	115
6.1.2 磁性功能配合物	95	6.3.2 配位化学在稀土金属提取中 的应用	118
6.1.3 发光功能配合物	97	6.3.3 配位化学在碱土金属冶炼中 的应用	121
6.1.4 功能配合物多孔材料	100	习题	123
6.1.5 功能配合物在其他方面的应用	101	参考文献	124
6.2 配合物在生物医药领域中的应用	103		
6.2.1 配合物在生物方面的应用	103		
6.2.2 配合物在医药方面的应用	112		
第7章 配合物晶体结构解析	125		
7.1 研究晶体结构的重要意义	125	显示的所有菜单	137
7.2 晶体结构分析及其发展历史	125	7.4.2 XS中常见指令	138
7.3 晶体结构解析一般步骤	127	7.4.3 XL中常见指令	139
7.3.1 X射线单晶衍射仪的基本构造	127	7.5 晶体结构解析实例	142
7.3.2 晶体结构解析一般步骤	128	习题	152
7.4 SHELXTL程序中常用指令	137	参考文献	152
7.4.1 进入XPREP, 程序确认晶体类型后			

第 1 章 配位化学导论

配位化学 (coordination chemistry) 是无机化学的一个重要分支学科。配位化合物 (coordination compounds) (有时称络合物 complex) 是无机化学研究的主要对象之一。配位化学的研究虽有近 200 年的历史, 但仅在近几十年来, 由于现代分离技术、配位催化及化学模拟生物固氮等方面的应用, 极大地推动了配位化学的发展。它已渗透到有机化学、分析化学、物理化学、高分子化学、催化化学、生物化学等领域, 而且与材料科学、生命科学以及医学等学科的关系越来越密切。目前, 配位化合物广泛应用于工业、农业、医药、国防和航天等领域。

1.1 配位化学发展简史

历史上记载的第一个配合物是普鲁士蓝, 1704 年由柏林的普鲁士人迪斯巴赫 (Diesbach) 制得。它是一种无机颜料, 其化学组成为 $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 。但是对配位化学的了解和研究的开始一般认为是 1798 年法国化学家塔萨尔特 (B. M. Tassaert) 报道的化合物 $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$, 他随后又发现了 $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ 、 $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$ 以及铬、铁、钴、镍、铂等元素的其他许多配合物。这些化合物的形成, 在当时难以理解。因为根据经典的化合价理论, 对两个独立存在而且都稳定的分子化合物 CoCl_3 和 NH_3 为什么可以按一定的比例相互结合生成更为稳定的“复杂化合物”无法解释, 于是科学家们先后提出多种理论, 例如, 布隆斯特兰德 (W. Blomstrand) 在 1869 年、约尔更生 (S. M. Jørgensen) 在 1885 年分别对“复杂化合物”的结构提出了不同的假设 (如“链式理论”等), 但因这些假设均不能圆满地说明实验事实而失败。

1893 年, 年仅 27 岁的瑞士科学家维尔纳 (A. Werner) 发表了一篇研究分子加合物的论文“关于无机化合物的结构问题”, 改变了此前人们一直从平面角度认识配合物结构的思路, 首次从立体角度系统地分析了配合物的结构, 提出了配位学说, 常称 Werner 配位理论, 其基本要点如下:

- ① 大多数元素表现有两种形式的价, 即主价和副价;
- ② 每一元素倾向于既要满足它的主价又要满足它的副价;
- ③ 副价具有方向性, 指向空间的确定位置。

Werner 认为直接与金属连接的配体处于配合物的内界, 结合牢固, 不易离解; 不作为配体的离子或分子远离金属离子, 与金属结合弱, 处于配合物的外界。在上述钴氨盐配合物中, 每个中心原子 (金属离子) 配位的分子和离子数的和总是 6, 这个 6 即为中心原子的副价, 而原来 CoCl_3 中每个钴与 3 个氯离子形成稳定的化合物, 其中的 3 即为钴的主价。可见 Werner 提出的主价就是形成复杂化合物之前简单化合物中原子的价态, 相当于现在的氧化态; 而副价则是形成配合物时与中心原子有配位作用的分子和离子的数目, 即现在的配位数。

Werner 的配位理论有两个重要贡献: 一是提出副价的概念, 补充了当时不完善的化合

价理论；二是提出空间概念，创造性地把有机化学中立体学说理论扩展到无机化学领域的配合物中，认为配合物不是简单的平面结构，而是有确定的空间（立体）几何构型，从而奠定了配合物的立体化学基础。这些概念成为现代配位化学发展的基础，但是配位理论中的主价和副价的概念后来被抛弃，而另外提出了配位数的概念。

由于 Werner 理论成功地解释了配位化合物的结构，他于 1913 年获得诺贝尔化学奖，29 岁时就任 Zurich 大学的教授。Werner 一生曾发表 200 多篇论文，合成了一系列相关配位化合物，并进行了实验研究，验证和完善了其观点，在 1905 年出版的《无机化学新概念》一书中较为系统地阐述了配位学说。因此化学界公认他是近代配位化学的奠基人。

19 世纪末 20 世纪初，随着电子的发现，人们逐步认识了原子结构，量子理论和价键理论等相继问世，这些理论为理解配合物的形成和配位键的本质奠定了基础。鲍林 (L. Pauling) 将分子结构中的价键理论应用到配合物中，形成了配位化学中的价键理论；1929 年贝提 (H. Bethe) 提出晶体场理论 (crystal field theory, CFT)，该理论为纯粹的静电理论，到 20 世纪 50 年代 CFT 经过改进发展成为配位场理论 (ligand field theory, LFT)；1935 年范弗雷克 (J. H. van Vleck) 把分子轨道理论应用到配位化合物中。这些化学键理论的出现和确立，不仅使人们对配合物的形成和配位键的本质有了更清楚的了解，而且能够预测和解释配合物的结构、光谱和磁学性质等。随着物理化学方法和技术的快速发展，配位化学自 20 世纪 50 年代起有了突飞猛进的发展，与其他学科的交叉和渗透也日趋明显。

进入 21 世纪，配位化学又有了新的发展和飞跃。配位化学与生命科学、材料科学的结合、交叉和渗透日趋深入，在不久的将来必将产生新的突破。纳米科学和技术的深入研究也给配位化学带来新的发展机遇，其中金属配合物在分子器件等方面具有广阔的发展前景，将是今后配位化学研究的一个重要分支。配位化学的研究热点有：金属有机化合物、原子簇化合物、功能配合物、模拟酶配合物等。其中功能配合物包括：磁性配合物、非线性光学材料配合物、特殊功能的配位聚合物等。

1.2 配位化学的基本概念

配位化合物简称配合物。1980 年中国化学会公布的《无机化学命名原则》，对配位化合物的定义是：“配位化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）和具有接受孤电子对或多个不定域电子的空位的原子或离子（统称中心原子）按一定的组成和空间构型所形成的化合物。”

结合以上规定，可以将定义加以简化：配合物是由中心原子（或离子）和配位体（阴离子或分子）以配位键结合而成的复杂离子（或分子），这种复杂离子（或分子）通常称为配离子 (complex ion)（或配位单元）。含有配离子的化合物统称为配位化合物。

例如： $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ 、 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ 、 $\text{K}_4[\text{PtCl}_6]$ 、 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 等均为配合物。其中配位单元既可以是阳离子 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 、 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ，也可以是阴离子 $[\text{PtCl}_6]^{4-}$ ，还可以是中性分子 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 。它们的共同特点如下：

① 都有配位单元，如 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 、 $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ 等，这种配位单元是由简单离子或原子（中心离子或原子）与一定数目的中性分子或负离子（配位体）结合而成的，具有一定的稳定性，在水溶液中离解程度一般很小。

② 作为配位单元核心的简单离子或原子的价电子层有空轨道，而围绕其周围的中性分子或负离子含有孤电子对，两者以配位键相结合。

1.2.1 配合物的组成

配合物的组成一般分内界和外界两部分：由中心离子（central ion）和配位体（ligand）结合而成的一个相对稳定的整体组成配合物的内界（inner sphere），常用方括号括起来，不在内界的其他离子构成外界（outer sphere）（图 1-1）。内界也称配离子，是配合物的特征部分，内界组分很稳定，几乎不解离。例如 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ 配合物在水溶液中，外界 Cl^- 可解离出来，内界组分 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 是稳定的整体。由于配合物是电中性的，因此内界与外界离子所带电荷数量相同，符号相反。有些配合物的内界不带电荷，本身就是一个中性化合物，如 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 、 $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ 、 $[\text{CoCl}_3(\text{NH}_3)_3]$ 等没有外界。现以 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ 为例说明配合物（特别是内界）的组成，并讨论有关配合物的概念。

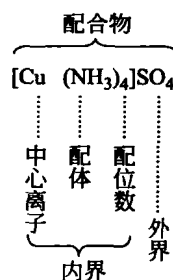


图 1-1 配合物的组成

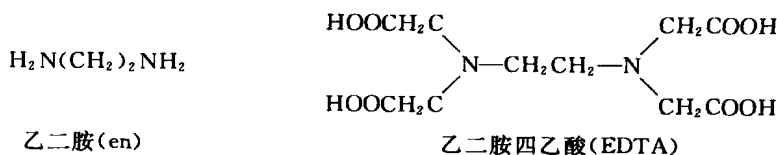
(1) 中心离子（或原子）

中心离子（或原子），也叫配合物的形成体。在配合物中，能接受配位体孤电子对的离子或原子统称为形成体。形成体必须具有空轨道，以接受配位体给予的孤电子对。作为配合物的核心部分，形成体一般多为带正电的阳离子，或是金属原子以及高氧化值的非金属元素，如 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 中的 Ag^+ ， $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 中的 Cu^{2+} ， $\text{K}_4[\text{PtCl}_6]$ 中的 Pt^{2+} 、 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 中的 Fe 原子、 $[\text{SiF}_6]^{2-}$ 中的 Si^{4+} 。

(2) 配位体

在配合物中，提供孤电子对的离子或分子称为配位体，简称配体。例如 OH^- 、 X^- （卤离子）等离子以及 H_2O 、 NH_3 、 $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ 、 CO 、 N_2 等分子。配位体中与中心离子（或原子）直接相连的原子称为配位原子（coordination atom），配位原子必须是含有孤电子对的原子。常见的配位原子主要是周期表中电负性较大的非金属原子，如 X（卤素）、N、O、S、C、P 等原子。

按配体中配位原子数目的多少，将配体分为单齿配体（monodentate ligand）和多齿配体（multidentate ligand）。含有一个配位原子的配体称为单齿配体，如 NH_3 、 H_2O 、 OH^- 、 Cl^- ，其配位原子分别为 N、O、O、Cl。含有两个及两个以上配位原子的配体称为多齿配体。如乙二胺（en）、乙二胺四乙酸（EDTA），分别为二齿和六齿配体，其结构如下：



(3) 配位数

配合物中直接与中心离子相连的配位原子的数目称为配位数（coordination number），是中心离子与配位体形成配位键的数目，如 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 中 Ag^+ 的配位数是 2， $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 中 Cu^{2+} 的配位数是 4，在 $\text{K}_4[\text{PtCl}_6]$ 、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 中 Pt^{2+} 、 Fe^{2+} 的配位数是 6。在配合物中，中心离子的配位数可以从 1 到 12，而最常见的配位数是 4 和 6。中心离子的实际配位数的多少与中心离子、配体的半径、电荷有关，也和配体的浓度、形成配合

物的温度等因素有关。但对某一中心离子来说，常有一特征配位数。表 1-1 列出一些中心离子的特征配位数和几何构型。

表 1-1 一些中心离子的特征配位数和几何构型

中心离子	特征配位数	几何构型	实例
$\text{Cu}^+, \text{Ag}^+, \text{Au}^+$	2	直线	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$
$\text{Cu}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Pd}^{2+}, \text{Pt}^{2+}$	4	平面正方	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$
$\text{Zn}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Hg}^{2+}, \text{Al}^{3+}$	4	正四面体	$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$
$\text{Cr}^{3+}, \text{Co}^{3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Pt}^{4+}$	6	正八面体	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$

(4) 配离子的电荷

配离子的电荷等于中心离子与配体总电荷的代数和。如： $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 、 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 中，由于配体是中性分子，所以配离子的电荷都是 +2。在 $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ 中，配离子 $[\text{HgI}_4]^x$ 的电荷 x 为 $2 \times 1 + (-1) \times 4 = -2$ 。在 $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$ 中，配离子 $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]^x$ 的电荷 x 为 $3 \times 1 + (-1) \times 1 + 0 \times 5 = +2$ 。

因配合物呈电中性，配离子的电荷也可以较简便地由外界离子的电荷来确定。例如 $\text{K}_4[\text{PtCl}_6]$ 的外界为 K^+ ，由此可知配离子电荷为 -4。

1.2.2 配合物的命名

在配合物的命名中，必须掌握一些常见配体的化学式、代号和名称。例如， F^- （氟）、 Cl^- （氯）、 Br^- （溴）、 I^- （碘）、 O^{2-} （氧）、 N^{3-} （氮）、 S^{2-} （硫）、 OH^- （羟基）、 CN^- （氰根）、 H^- （氢）、 NO_2^- （硝基）、 ONO^- （亚硝酸根）、 NH_2^- （氨基）、 SO_4^{2-} （硫酸根）、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ （草酸根）、 SCN^- （硫氰酸根）、 NCS^- （异硫氰酸根）、 N_3^- （叠氮）、 O_2^{2-} （过氧根）、 N_2 （双氮）、 O_2 （双氧）、 NH_3 （氨）、 CO （羰基）、 NO （亚硝基）、 en （乙二胺）、 Ph_3P （三苯基膦）、 Py （吡啶）等。几何异构有以下构型标记：*cis*-（顺式-），*trans*-（反式-），*fac*-（面式）和 *mer*-（经式）。

(1) 配合物命名的原则

配合物的命名遵循无机化合物命名的一般原则：在内外界之间先阴离子，后阳离子。若配位单元为配阳离子，阴离子为简单离子，则在内外界之间加“化”字；若配位单元为配阴离子，或配位单元为配阳离子而阴离子为复杂的酸根，则在内外界之间加“酸”字。例如：

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$	三氯化六氨合钴（Ⅲ）
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$	硫酸四氨合铜（Ⅱ）
$\text{Cu}_2[\text{SiF}_6]$	六氟合硅（Ⅳ）酸亚铜

(2) 配体命名的顺序规则

在配位单元中，配体名称列在中心离子之前。配体个数用倍数词头二、三、四等数字表示。不同配体名称之间用中圆点“·”分开，在最后一个配体名称之后加“合”字，后接中心离子并后加括号（），内用罗马数字表示其氧化态。

配体的命名次序为：先无机配体，后有机配体；先负离子，后中性分子；若配体均为负离子或均为中性分子（同类配体）时，则按配位原子元素符号的英文字母顺序排列。例如：

$[\text{PtCl}_2(\text{Ph}_3\text{P})_2]$	二氯·二（三苯基膦）合铂（Ⅱ）
$\text{K}[\text{PtCl}_3(\text{NH}_3)]$	三氯·氨合铂（Ⅱ）酸钾
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_3$	三氯化四氨·二水合钴（Ⅲ）

若同类配体中配位原子相同,则配体中原子个数少的在前。例如:



若同类配体中配位原子相同、原子个数相同,则按与配位原子直接相连的其他原子的元素符号在英文字母表中的次序。例如:

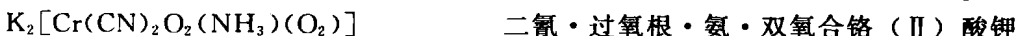


NH_2^- 和 NO_2^- 相比, NH_2^- 在前。

若没有外界离子的配合物,中心离子的氧化态不必标明。例如:



书写配合物的化学式时,为了避免混淆,有时需将某些配体放入括号内,注意理解其意义。例如 (N_2) 双氮, (O_2) 双氧,表示中性分子;当 O_2 不加圆括号时,表示 O_2^{2-} 。



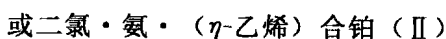
配位单元经常有异构现象,对不同的异构体将标记符号置于构造式名称前。例如:



桥联配体只能出现在多核配位化合物中。所谓多核配位化合物,是指在配位单元中存在两个或两个以上中心原子。为了区别于单基配体,可在桥联配体前加词头“ μ ”。例如,下面双核配位化合物的命名:



对于 π 电子配体,根据需要,可用词头“ η ”表示其特殊性。如:



有些配合物有其习惯上的俗称,如 $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 普鲁士蓝, $\text{K}[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Cl}_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 蔡氏盐, $\text{K}_1[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 黄血盐或亚铁氰化钾, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 赤血盐或铁氰化钾, $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 和 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 羰基镍和羰基铁, $\text{cis}-[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ 顺铂等。

配合物的种类繁多,命名比较复杂,以上所涉及的命名规则都是最基本的。

1.2.3 配合物的分类

配合物的种类很广,主要可以分为以下几类。

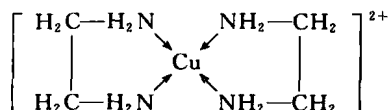
(1) 简单配合物

简单配合物是指由单齿的分子或离子配体与中心离子作用而形成的配合物。这类配合物的配体可以是1种,也可以是2种或多种,主要为无机物。例如 $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ 、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{NO}_2$ 等。

(2) 螯合物

螯合物(chelate compound)又称内配合物,它是由双齿或多齿配体以两个或多个配位原子同时和一个中心离子配位而形成的具有环状结构的配合物。其中配体好像螃蟹的蟹钳一

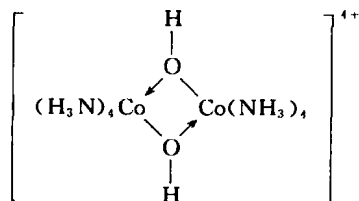
样钳牢中心离子，而形象地称为螯合物。能与中心离子形成螯合物的配体称为螯合剂 (chelating agent)。例如，在 $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$ 中，有两个五元环，每个环均由两个 C 原子、两个 N 原子和中心离子构成，即：



螯合物由于形成环状结构而具有特殊的稳定性。螯合物的稳定性与环的大小及环的多少有关，以五元环和六元环最稳定。形成环数越多，螯合物越稳定。由于螯合物结构复杂，且多具有特殊颜色，常用于金属离子的鉴定、溶剂萃取、比色定量分析等。

(3) 多核配合物

一个配位原子同时与两个中心离子相结合形成的配合物称为多核配合物 (polynuclear complex)，也叫桥式配合物 (bridged complex)。在这类多核配合物中，多中心金属原子可以相同，也可以不同。例如：



作为“桥”的配位体一般为 $-\text{OH}$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{O}_2-$ 、 Cl^- 等。这类配合物数量很多，例如：



多酸型配合物是多核配合物的特例，是含氧酸根中的 O^{2-} 被另一个含氧酸根取代形成的结果。若两个含氧酸根相同，形成的酸为同多酸，若两个含氧酸根不同，则为杂多酸。例如： PO_4^{3-} 中的一个 O^{2-} 若被另一个 PO_4^{3-} 取代，则形成同多酸酸根 $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ ， O^{2-} 若被 $\text{Mo}_3\text{O}_{10}^{2-}$ 取代则形成杂多酸酸根 $[\text{PO}_3(\text{Mo}_3\text{O}_{10})]^{3-}$ 。

(4) 原子簇化合物

原子簇化合物 (cluster compound) 简称簇合物 (cluster)。原子簇最早是指含有金属—金属键的多核配合物，亦称金属簇合物 (metal cluster)。后来簇合物的概念逐渐被一般化，是指簇原子以金属-金属键组成的多面体网络结构 (见图 1-2)。M—M 电子离域于整个簇骨，是存在于金属原子间的多中心键。

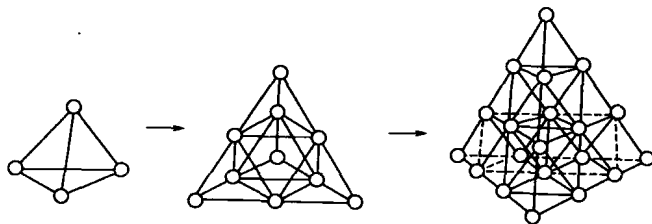
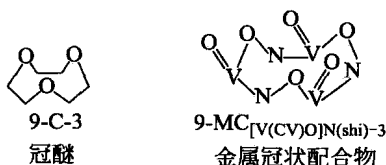


图 1-2 原子簇化合物的多面体网络结构图

金属原子簇的键合方式非常多,使得簇合物分子结构多种多样,常见的有四面体、八面体、立方烷结构、四方锥结构等。例如:杂原子簇合物 $[\text{M}_2\text{Ni}_3(\text{CO})_{13}(\mu\text{-CO})_3]^{2-}$ 中金属原子的三角双锥结构, $[\text{Rh}_6(\text{CO})_6(\mu\text{-CO})_9\text{C}]^{2-}$ 中铑的三棱柱结构。另外,同种簇合物可以由简单低核长大变成复杂高核,例如羰基钼簇合物。

(5) 金属冠状配合物

过渡金属配合物可以相互连接成环状结构,形成一种与冠醚结构相似的化合物,例如:



这类化合物近年来发展非常迅速,是一种特殊的配合物。它是一类重要的无机分子识别试剂,在液晶和磁性材料方面具有很好的应用前景。

(6) 有机金属化合物

在有机配位体配合物中,含有金属-碳键的被称为有机金属化合物 (metallorganic compound)。研究较多的有 CO 做配体的羰基金属化合物, σ -烷基金属化合物, σ -烯、炔基金属配合物, σ -酰基金属配合物,金属卡宾,金属卡拜化合物, π 配烯烃, π 配炔烃和环配位体金属化合物,以及由这些配体混合交叉配位生成的化合物等。

习 题

- 指出下列配体中的配位原子,并说明它是单齿还是多齿配体。
 $\text{P}(\text{OR})_3$, 2,2'-联吡啶(bipy), 乙酰丙酮负离子 (acac^-), SCN^- , Ph_3P , EDTA
- 有两个组成相同但颜色不同的配位化合物,化学式均为 $\text{CoBr}(\text{SO}_4)(\text{NH}_3)_5$ 。向红色配位化合物中加入 AgNO_3 后生成黄色沉淀,但加入 BaCl_2 后并不生成沉淀;向紫色配位化合物中加入 BaCl_2 后生成白色沉淀,但加入 AgNO_3 后并不生成沉淀。试写出它们的结构式和名称,并说明推理过程。
- 有一配合物的组成为 $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,试确定其化学式:把含有 0.319g 该固体的溶液通过阳离子交换树脂后,用标准 NaOH 溶液滴定释放的酸,消耗 0.125mol/L 的 NaOH 溶液 28.5mL。
- 写出下列配合物的名称。
 - $[\text{Pt}(\text{Py})_4][\text{PtCl}_4]$
 - $[\text{Co}(\text{ONO})(\text{NH}_3)_5]\text{SO}_4$
 - $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$
 - $[\text{Fe}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$
 - $\text{K}[\text{FeCl}_2(\text{ox})(\text{en})]$
 - $[(\text{NH}_3)_5\text{Cr}-\text{OH}-\text{Cr}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_5$
- 写出下列配合物的化学式。
 - 氯化二氯·三氨·水合铬(III)
 - 氢氧化四氨合镍(II)
 - 硫酸 μ -氨基· μ -羟基·八氨合二钴(III)
 - 三羟·水·乙二氨合铬(III)
 - 硝酸二溴·四氨合钨
 - 二(草酸根)·二氨合钴(III)酸钙
- 查阅文献,讨论吡啶-2,6-二羧酸(H_2PDA)的配位方式。

参 考 文 献

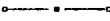
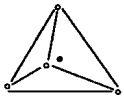
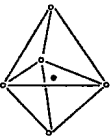
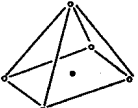
- [1] 宋天佑, 程鹏, 王杏乔, 徐家宁. 无机化学. 第2版. 北京: 高等教育出版社, 2009.
- [2] 李保山. 基础化学. 北京: 科学出版社, 2003.
- [3] 朱裕贞, 顾达, 黑恩成. 现代基础化学. 第2版. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- [4] 张样麟, 康衡. 配位化学. 长沙: 中南工业大学出版社, 1986.

第 2 章 配合物的结构和成键理论

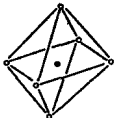
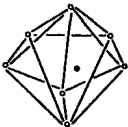
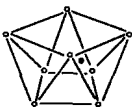
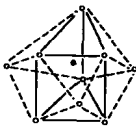
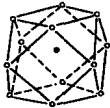
2.1 配合物的空间构型

配合物的空间构型不仅与配位数有关，还与中心原子（离子）的杂化方式等有关。如二配位的 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ 和 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 一般为直线形；三配位的有平面三角形如 $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$ 和 $[\text{HgI}_3]^-$ 等，三角锥形如 $[\text{SnCl}_3]^-$ 等；四配位的有平面正方形如 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 、 $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ 以及四面体形 $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ 和 $[\text{BeF}_4]^{2-}$ 等；五配位的有三角双锥形 $[\text{CuCl}_5]^{3-}$ 、 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 等和四方锥形 $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4$ 、 $\text{K}_2[\text{SbF}_5]$ 等；六配位的有正八面体型 $[\text{FeF}_6]^{3-}$ 、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 等。配合物常见的空间几何结构如表 2-1 所示。

表 2-1 配位数与空间几何构型

配位数	几何构型名称	几何构型形状	代表性配合物
2	直线形		$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$
3	平面三角形		$[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$
	三角锥形		$[\text{SnCl}_3]^-$
4	平面正方形		$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 、 $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$
	四面体形		$[\text{NiCl}_4]^{2-}$
5	三角双锥形		$\text{Fe}(\text{CO})_5$
	四方锥形		$[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4$ 、 $\text{K}_2[\text{SbF}_5]$

续表

配位数	几何构型名称	几何构型形状	代表性配合物
6	八面体形		$[\text{FeF}_6]^{3-}$
	三棱柱形		$[\text{Re}(\text{S}_2\text{C}_2\text{Ph}_2)_3]$
7	五角双锥形		$\text{Na}_3[\text{ZrF}_7]$
8	十二面体形		$[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$
9	三帽三棱柱形		$[\text{ReH}_9]^{2-}$
12	二十面体形		$[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]^{3-}$

2.2 配合物的异构现象

在化学组成相同的配合物中，因原子间连接或空间排列方式不同而引起的结构和性质不同的现象，称为配合物的同分异构现象 (isomerism)。化学式相同但结构和性质不相同的几种配合物互为异构体 (isomer)。配合物的异构现象较为普遍，可分为几何异构和旋光异构等，几何异构又可分为结构异构 (structural isomerism) 和立体异构 (stereo isomerism)。配合物的同分异构分类情况见图 2-1。

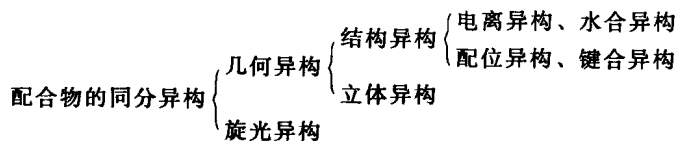


图 2-1 配合物的同分异构情况

2.2.1 结构异构

配合物的结构异构指因配合物中内部结构的不同而引起的异构现象，包括由于配体位置变化而引起的结构异构和由配体本身变化而引起的结构异构现象。

(1) 电离异构

配合物的内外界之间是完全电离的,因内外界之间交换成分得到的配合物互为电离异构。它们电离所产生的离子种类不同,如 $[\text{CoBr}(\text{NH}_3)_5]\text{SO}_4$ (紫色) 和 $[\text{CoSO}_4(\text{NH}_3)_5]\text{Br}$ (红色),前者可以与 BaCl_2 反应生成 BaSO_4 沉淀,后者与 AgNO_3 生成 AgBr 沉淀。

(2) 水合异构

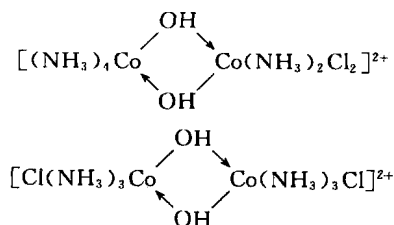
在电离异构体中,当变化位置的配体为 H_2O 时,则称为水合异构。例如, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ 中的 H_2O 分子发生变化时可引起颜色的变化: $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ (紫色)、 $[\text{CrCl}(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (亮绿色) 和 $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (暗绿色)。内界所含 H_2O 分子数随制备时温度和介质不同而变化,其溶液摩尔电导率随配合物内界水分子数减少而降低。

(3) 配位异构

在由配阳离子和配阴离子构成的配合物中,两种配体分别处于配阳离子或配阴离子的内界而引起的异构现象。例如: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ 和 $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ 。

(4) 配位位置异构

指多核配合物中,因配体位置变化而引起的异构现象。例如:



(5) 键合异构

同一配体由于配位原子不同而引起的异构现象。如同一个配体 NO_2^- ,以 N 原子配位时称为硝基,以 O 原子配位时称为亚硝酸根,并记为 ONO^- ,可以形成异构体 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]^{2+}$ (黄褐色) 和 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{ONO})]^{2+}$ (红褐色)。

2.2.2 立体异构

配合物立体异构现象是指因配合物内界中两种或两种以上配位体(或配位原子)在空间排布方式的不同而引起的异构现象,相同的配体既可以配置在邻近的顺式位置上(*cis*-),也可以配置在相对远离的反式位置上(*trans*-),这种异构现象又叫做顺反异构。立体异构包括顺式、反式异构和面式、经式异构两大类共四种,见表 2-2。配位数为 2 和 3 的配合物或配位数为 4 的四面体配合物因配体之间都是彼此相邻而不存在顺反异构。然而,对于平面四边形和八面体配合物,顺反异构却很常见。如平面正方形配位且组成为 MA_2B_2 (A、B 等字母代表不同的配体)的配合物存在顺式和反式两种异构体。

表 2-2 配合物的立体异构现象

配位数	配位个体通式	空间构型	空间异构现象
4	MA_3B	正四面体	无
		平面正方形	无
	MA_2B_2	正四面体	无
		平面正方形	顺式、反式异构
6	MA_5B	正八面体	无
	MA_4B_2		顺式、反式异构
	MA_3B_3		面式、经式异构