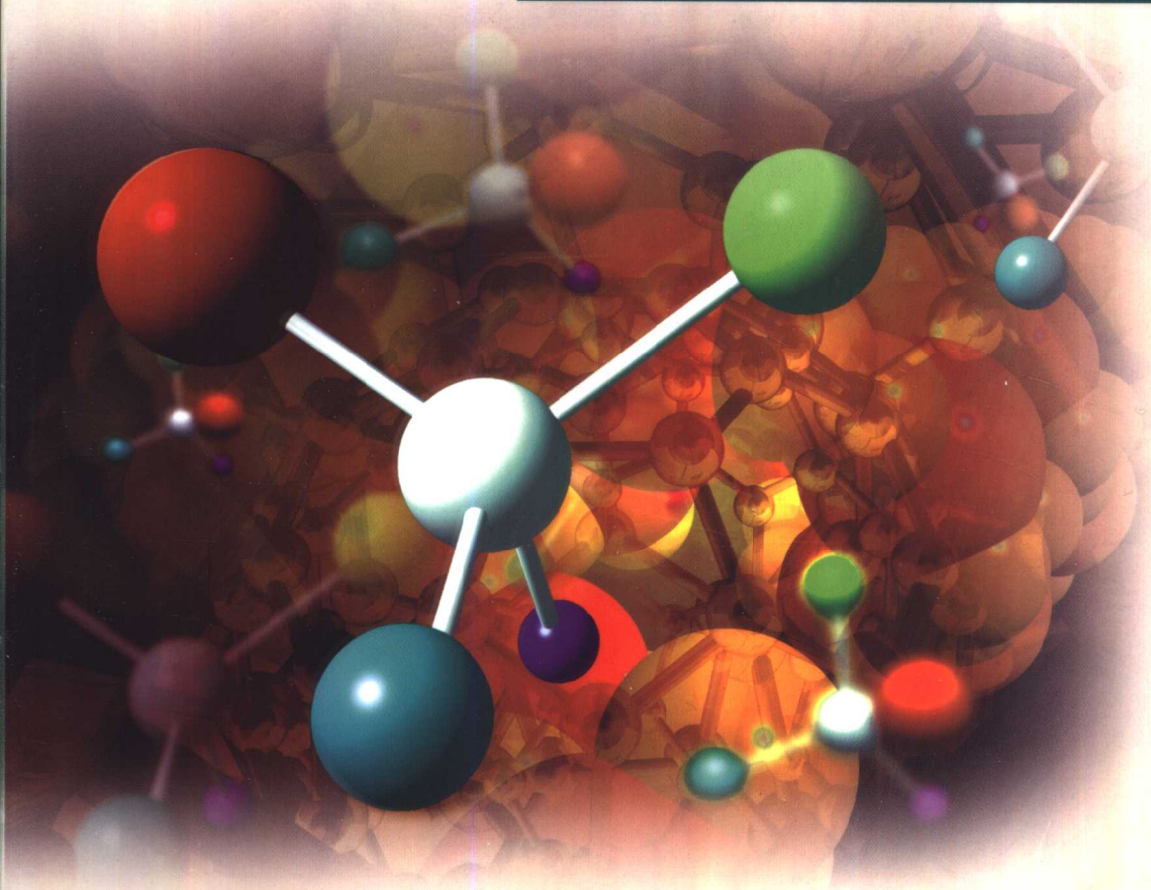


配合物及其应用

单秋杰 编著



哈尔滨工业大学出版社

配合物及其应用

单秋杰 编著

哈尔滨工业大学出版社

·哈尔滨·

内 容 简 介

本书是作者根据当前形势的需要并结合多年的教学实践经验编写的。内容包括配位化学简史和基本概念,配合物的结构和异构现象,配合物的化学键理论,配合物在溶液中的稳定性,配合物的反应动力学,配体对中心金属氧化态的影响,簇状配合物,新型配合物及配合物的应用。

本书可作为高等学校各专业开设的配位化学课程的教材,也可供有关科技人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

配合物及其应用/单秋杰编著. —哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社, 2003. 6

ISBN 7 - 5603 - 1904 - 1

I . 配… II . 单… III . 螯合物 IV . 0743

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2003)第 029876 号

出版发行 哈尔滨工业大学出版社

社 址 哈尔滨市南岗区教化街 21 号 邮编 150006

传 真 0451 - 86414749

印 刷 肇东粮食印刷厂

开 本 787 × 1092 1/16 印张 8 字数 185 千字

版 次 2003 年 6 月第 1 版 2003 年 6 月第 1 次印刷

书 号 ISBN 7 - 5603 - 1904 - 1/O · 151

印 数 1 ~ 2 000

定 价 15.00 元

前 言

自从 20 世纪 40 年代以来,作为无机化学分支之一的配位化学发展极为迅速。现代配位化学的研究领域已远远超出了纯无机化学的范围,它涉及有机化学、催化机理、物质结构、化学键理论以及生命现象中一系列与金属离子有关的重要问题,形成了有机金属化学、配位催化、配位场理论以及生物无机化学等新的、充满活力的边缘学科。同时,配位化学已在核燃料和反应堆材料的生产,稀有金属和有色金属的提取,半导体、激光材料的分离提纯,石油化工及有机、高分子合成中高效、高选择性配位催化剂的设计和制备,抗癌、杀菌等重要药物的研制以及电镀、印染、鞣革等国民经济的许多重要部门中得到了广泛的应用。配位化学的研究无疑具有重大的理论和实践意义。

本书是为高等学校理工科本科各专业开设的配位化学课程而编写的,由于本课程学时不多,编写本书时,主观上着重注意了本书的系统性和逻辑性,并贯彻“少而精”的原则,在全书整体上注意“少”,但突出重点,将重要的基本内容阐述清楚,即努力做到“精”。在选定本书内容时,侧重于溶液体系中配合物的行为,但是也兼顾了其他方面,力求反映配位化学的全貌,其中适当地介绍了本学科的一些新的成就,例如,在配合物的应用方面,简单介绍了配合物在催化领域的应用,以及在医药领域的应用,同时,对于夹心、簇状等新型配合物的合成、性能、结构及其成键的规律也作了介绍。由于配位化学的应用极其广泛,这里限于篇幅,对于配合物在其他方面的应用,并没有逐一进行详细讨论。

本书初稿由东北师范大学瞿伦玉教授精心审阅,编者在此表示衷心的感谢。

由于时间仓促,以及作者水平有限,不妥之处在所难免,希望广大读者批评指正。

作 者

2002 年 7 月

目 录

第一章 配位化学简史和基本概念	1
1.1 学科的发展及研究概况	1
1.2 配位化学的基本概念	4
1.3 配合物的分类和命名	6
第二章 配合物的结构和异构现象	11
2.1 配位数与配合物的空间构型	11
2.2 几何异构现象	15
2.3 旋光异构现象	23
2.4 其他异构体	26
第三章 配合物的化学键理论	28
3.1 配合物的静电理论	29
3.2 配合物的价键理论	30
3.3 配合物的晶体场理论	34
3.4 配体场理论初步介绍	45
第四章 配合物在溶液中的稳定性	48
4.1 中心离子性质对配合物稳定性的影响	48
4.2 配体性质对配合物稳定性的影响	50
4.3 配位原子性质和中心原子的关系	55
第五章 配合物的反应动力学	59
5.1 八面体配合物的取代反应	59
5.2 金属离子的电子构型对八面体配合物取代反应速率的影响	61
5.3 平面正方形配合物的取代反应	64
5.4 配合物的氧化还原反应	69
第六章 配体对中心金属氧化态稳定性的影响	72
6.1 配离子电对的标准还原电势与稳定常数的关系	72
6.2 金属配离子电对的标准还原电势与热力学函数的关系	73
6.3 影响配离子电对的标准还原电势的其他因素	75

6.4 非常氧化态的稳定性	78
第七章 簇状配合物	80
7.1 M - M 键与簇状配合物	80
7.2 簇状配合物的分类	84
7.3 簇状配合物的合成与分离	89
7.4 簇状配合物的反应	92
第八章 新型配合物	94
8.1 金属羰基配合物	94
8.2 其他 π 酸配体的配合物	99
8.3 不饱和链烃的 π 配合物	101
8.4 环状配体的 π 配合物	104
8.5 有机金属化合物简介	107
第九章 配合物的应用	109
9.1 配位催化	109
9.2 在医疗中的应用	114
9.3 在离子交换树脂分离法中的应用	118
9.4 在分析化学中的应用	120
9.5 其他应用	120
参考文献	122

第一章 配位化学简史和基本概念

配位化学旧称络合物化学,络合物现在称为配位化合物,简称配合物。

配位化学一般是指金属原子或金属离子(称为中心原子)同其他分子或离子(称为配体)发生配位反应的化学。配合物是指由中心原子或离子和围绕在它周围的一组离子或分子所组成的化合物。在溶液中虽然发生部分离解,但仍趋向于保持其本体。

络合物的外文名字原来是复杂化合物的意思,因为最初这类化合物都是由已经存在的稳定化合物进一步结合而形成的。例如,无色的硫酸铜加水得到蓝色的五水硫酸铜。硫酸铜和水都是独立存在的稳定化合物,它们仍可相互化合,形成较复杂的化合物五水硫酸铜。又如,蓝色的氯化钴(II)与氨反应,产生玫瑰红色化合物,其组成为 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$,这个化合物在有氨或 NH_4Cl 存在的水溶液中逐渐转变为桔黄色化合物,其组成经测定为 $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$,是由前者氧化而产生的。对于这类化合物的研究,可以说是配位化学的开始。

1.1 学科的发展及研究概况

科学的产生和发展一开始就是由生产所决定的,配位化学这门科学的诞生和发展,也是人类通过生产活动,逐渐了解到某些自然现象和规律,然后加以总结发展的结果。

1.1.1 配合物的早期研究

历史上有记载的最早发现的第一个配合物就是我们很熟悉的亚铁氰化铁,它是在 1704 年普鲁士人在染料作坊中为寻找蓝色染料,而将兽皮及兽血同碳酸钠在铁锅中强烈地煮制而得到的。后经研究确定其化学式为 $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ 。

关于配合物的研究,据化学文献记载最早是在 1798 年,当时法国化学家 Tassaert 观察到亚钴盐在氯化铵和氨水溶液中转变为 $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$,这一报导引起了许多无机化学家对这类化合物的研究。结果发现氨不仅与钴盐形成配合物,而且与铬、镍、铜、铂和钯等金属均能形成大量的这类配合物。但当时还不明白这些新化合物的结构式以及如何命名,由于这些化合物大多都有明显的颜色,而根据它们的颜色加以名称。

(a)按照颜色命名

旧式化学式	颜色	名称	现代化学式
$\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$	黄色	黄色氯化钴	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$
$\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$	绿色	绿色氯化钴	反 - $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$
$\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$	紫色	紫色氯化钴	顺 - $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$

当时也发现除氨外还有 H_2O 、 Cl^- 和 CN^- 、 C_2H_4 等离子或分子也可与金属离子或原子形成配合物,这些配合物的许多颜色难以区别,也有无色的,所以有些以首先的制备人的名字命名。

(b)按发现者的名字命名

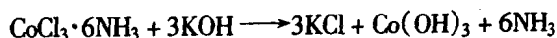
$\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{NH}_3$	Cleve 盐	顺 - $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$
$\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{NH}_3$	Gerard 盐	反 - $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$

当时是以研究合成新化合物为主,也有一些是关于合成化合物性质的研究,研究的化学性质有两个方面。

第一个性质研究是含氯配合物与硝酸银的反应,确定氯离子数。加 AgNO_3 溶液于新制备的 $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ 中,所含的三个氯立即全部与 Ag^+ 反应形成三个 AgCl 沉淀出来。但加 AgNO_3 溶液于 $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$,则仅有两个氯作为 AgCl 沉淀出来,另一个氯与 AgNO_3 反应极慢,需长时间才作用完全。说明这个 Cl^- 不是以游离氯离子的形式存在于溶液中,故失去迅速与 Ag^+ 反应的性质。

旧化学式	沉淀的氯离子	现代化学式
$\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$	3	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$
$\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$	2	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$
$\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$	1	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$
$\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3$	0	$[\text{Ir}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$

另外,这些配合物中的 NH_3 ,则皆失去它原来的性质。例如,将 $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ 与浓盐酸加热至 100°C ,其中的 NH_3 也不释放出来,只在加热的浓碱溶液中才释放出来。这时配合物也遭到破坏。



对于配合物早期的另一种性质的研究是摩尔电导的测定,溶液的电导是由于带电离子的迁移,故由溶液电导的高低,可知其中离子数的多少。测定配合物溶液的摩尔电导,即可推知每个配合物分子所含的离子数。对这类化合物的性质研究仅局限于这个方面。至于这类化合物是如何形成的,结构如何,为何有如上所述的化学性质?当时曾有一种较为盛行的所谓“链理论”,企图对这些问题予以解释。

早期人们利用链理论对配合物的结构进行推测,当时有机化学已成为体系较为完整的学科,有机化合物中碳原子的化合价已确定,一般皆为四价,而且它们能够互相连接成链或环。当时链理论的提倡者深受这些概念的影响,认为 NH_3 与 HCl 加合而形成复合物 NH_4Cl 。N 在 V 族,它的价可为 5,而在 NH_3 中, N 价为 3,尚未饱和,故可与 H、与 Cl 结合,但它与 H 结合而形成的键不同于与 Cl 所形成的键, N-H 键较强, N-Cl 键较弱,故在水溶液中氯化铵为电解质,要电离为 NH_4^+ 和 Cl^- 两种离子。链理论认为在链端的 Cl 和在氯化铵中的 Cl 一样,在水溶液中要电离为氯离子 Cl^- ,加入 AgNO_3 就立即与 Ag^+ 形成 AgCl 沉淀。

根据链理论所提的一些化合物的结构能够说明它们的部分性质,但有许多性质和例子不能说明。如对于 $\text{CoCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3$ 按照所提的结构式,有一个 Cl^- 可与 AgNO_3 反应产生 AgCl 沉淀,但实际是中性分子,电导为零,分子中的三个 Cl^- 反应性皆很低。链理论更不能说明许多配合物为何组成相同而性质不同。如 $\text{CoCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3$ 由于异构现象,有两种不同性质的化合物,链理论对此更无能为力了。

这说明,将对于有机化合物结构的链理论生搬硬套于无机化合物并不适用,也反映了当时无机化学尚处于混乱的落后状态。这种状态到 20 世纪初才有所转变。

从 1891 年开始,瑞士苏黎世大学的 Werner(韦尔纳)总结了前人的大量工作,连续发表了题为“对于无机化合物结构的贡献”和“对于亲和势与价理论的贡献”等一系列的论文,提出了现代的配位键、配位数和配位化合物结构的基本概念。

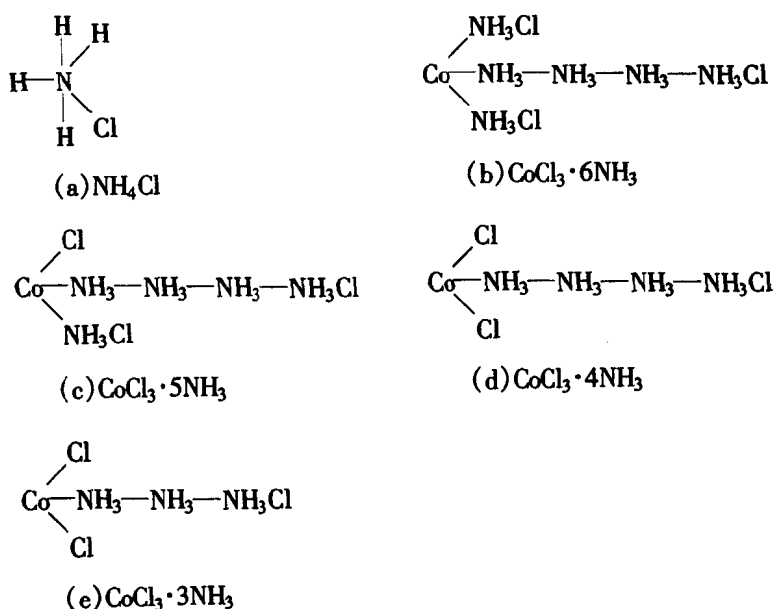


图 1.1 早期对配合物结构的推测

1.1.2 Werner 的配位理论

韦尔纳的第一篇论文题目为“对无机化合物结构的贡献”,于 1893 年在德国《无机化学学报》上发表,这篇论文共 62 页,已提出当时配位理论的所有的主要概念。现代的配位化学就是该文所提出理论的演进和发展。

基本要点:

1. 大多数元素表现有两种形式的价,提出主价和副价的概念。
2. 每种元素倾向于既要满足主价,又要满足副价。
3. 副价具有方向性,指向空间确定的位置。

Werner 配位理论的提出,为配位化学的发展奠定了基础。在 Werner 工作的基础上,配位化学开展了多方面的研究,如配合物稳定性的研究和配合物的反应动力学等,使配位化学在世界范围内蓬勃发展,成为一门独立学科。

1.1.3 配位化学的重要性

配位化学是一个世纪以来最活跃且发展较快的学科。

1. 研究对象:所有的元素,在周期表中几乎有 $2/3$ 的元素可以作为形成体。化合物数目大约有 850 万,其中 70% 为配合物,并且随着新的配体的出现,其数目将与日俱增。

2. 研究成果:国内外发表的无机论文,70% 为配合物方面的。

3. 与其他学科的关系:20 世纪 40 年代配位化学已形成独立学科,它的发展使无机化学又重新得以复兴,目前其发展已突破纯无机化学的范畴,渗透到其他各个学科。20 世纪 70 年代以来,配位化学向生物学渗透又形成一门新的边缘学科——生物无机化学。生物无机化学是当前配位化学中一个极其重要而又引人入胜的领域。

配合物的应用极为广泛,尤其在催化和生物方面的应用有明显的实践意义,这也是配位化学今后发展的方向。

1.2 配位化学的基本概念

配合物是由可以割除孤对电子或多个不定域电子的一定数目的分子或离子(称为配体)和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)按一定的组成或空间构型所形成的化合物。凡是由中心原子和围绕它周围配体组成的化合物,一个配离子或配合物分子含有一个中心原子。靠近中心离子的周围结合着几个中性分子或离子称为配位体,这些配位体与中心离子构成配合物的内界,它是配合物的特征部分,写成化学式时,用方括弧括起来。不在内配位层的其他离子,距中心离子较远,称为配合物的外界。

1.2.1 配合物形成体(中心离子)M

中心离子一般是金属离子,特别是过渡金属离子。究其原因,是因为过渡金属离子具有空的价电子轨道,能够接受配体的孤对电子(或 π 电子)而形成配位键。按中心原子的电子组态,可将其分成以下几类:

第一类: d^8 或 d^2 电子构型

碱金属、碱土金属、B(Ⅲ)、Al(Ⅲ)、Si(Ⅳ)、Sc(Ⅲ)、Y(Ⅲ)、Ln(Ⅲ)

第二类: d^{10} 电子构型

Cu(Ⅰ)、Ag(Ⅰ)、Au(Ⅰ)、Zn(Ⅱ)、Cd(Ⅱ)、Hg(Ⅱ)、

Ga(Ⅲ)、In(Ⅲ)、Tl(Ⅲ)、Ge(Ⅳ)、Sn(Ⅳ)、Pb(Ⅳ)

第三类: $[(n-1)d^{10}ns^2]$ 电子构型

Ga(Ⅰ)、In(Ⅰ)、Tl(Ⅰ)、Ge(Ⅱ)、Sn(Ⅱ)、Pb(Ⅱ)

第四类: $d^1 \sim d^9$ 不饱和电子构型

V(Ⅲ)、Ti(Ⅲ)、Cr(Ⅲ)、Co(Ⅱ)、Fe(Ⅱ)、Co(Ⅲ)、Ni(Ⅱ)等。

过渡金属离子由于此离子有空的 d 轨道,形成配合物能力最强。第一类离子形成配合物能力最弱。

1.2.2 配体和配位原子

配体是指与中心离子(原子)直接相连的分子或离子叫配体。在配体中与中心离子直接相连的原子叫配位原子。配位原子在形成配合物时具有孤电子对,为给电子体,常见的配位原子一般在周期表中集中在 P 区。

IVA	VA	VIA	VIIA
C	N	O	F
	P	S	Cl
	As	Se	Br
	Sb	Te	I

配体可分成以下几类:

1. 按配位原子不同分类:

- (1) 卤素配体 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^-
- (2) 含氧配体 H_2O 、 OH^- 、无机含氧酸根、 ONO^- 、 $C_2O_4^{2-}$ 、 $RCOO^-$ 、 R_2O
- (3) 含硫配体 S^{2-} 、 SCN^- 、 RSH^- 、 R_2S
- (4) 含氮配体 NH_3 、 NO 、 $-NO_2$ 、 NCS^- 、 RNH_2 、 R_2NH 、 R_3N
- (5) 含磷砷 PH_3 、 PR_3 、 PF_3 、 PCl_3 、 PBr_3 、 AsR_3 、 $(C_6H_5)_3P$:

(6) 含碳 CO 、 CN^-

2. 按配位原子数目分类

(1) 单齿配体:一个配位体和中心原子只以一个配键相结合的,称为单齿配体(配体中只含有一个配位原子),如 NH_3 、 H_2O 、 SCN^- 、 PBr_3 等。

(2) 多齿配体:一个配位体和中心原子以两个或两个以上的配位键相结合的,称为多齿配体(配体中含有两个或两个以上配位原子),如乙二胺、EDTA 等。

1.2.3 配位数

配位数是配合物中直接与中心原子相连的配位原子的总数。配位数是中心离子的特征性质。计算中心离子的配位数时如果配体是单齿的,那么配位体的数目就是该中心离子的配位数。如果配位体是多齿的,那么配位体的数目显然不等于中心离子的配位数。另外,在计算中心离子的配位数时,不能只看化合物的组成,更要看实际配位的情况,不能只从表面观察下结论,要根据实验来确定配位数,如 CsCoCl_5 表面一看可能认为 $\text{Co}(\text{II})$ 的配位数为 5,实际上它的化学式经实验确定为 $\text{Cs}_2[\text{CoCl}_4]\text{CsCl}$,所以 $\text{Co}(\text{II})$ 的配位数是 4 而不是 5。

影响配位数大小的因素有两方面,第一方面,离子半径的大小对配位数有一定的影响。中心离子的半径越大,配位数越高。对于同一种中心离子,配体半径越小,配位数越高。中心原子的配位数除决定它的大小外,与它的氧化态也有关系,中心离子电荷越大,配位数越高,配体的电荷越高,而配位数则越低。

1.3 配合物的分类和命名

1.3.1 配合物的分类

由于配合物的范围很广,种类很多,故它的分类方法尚无定论,这里介绍几种常见的分类方法。

1. 按配体形式分类

非螯合物是指由单齿配体与中心离子形成的配合物。

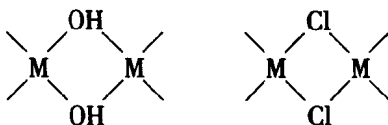
螯合物是指由多齿配体以两个或两个以上的配位原子同时和一个中心离子配位,而形成的具有环状结构的配合物。螯合物的环上有几个原子,就称几元环。

螯合物的形成必须具备以下条件:

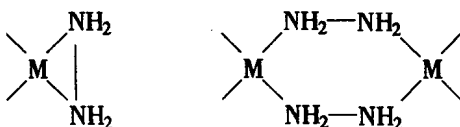
第一,中心离子有空轨道能接受配体提供的孤电子对。

第二,配体必须有两个或两个以上都能给出孤电子对的原子,这样才能与中心离子配位成环状结构。

因为配体中的一个原子即使能给出两对电子,对同一金属离子配位,不能成环状结构。若给出的两对电子同两个金属配位,则形成多核配合物。如 OH^- 离子中的氧和 Cl^- 都不止含一对共用的电子对,它们与金属离子结合时,会构成多核配合物。如



第三,这两个以上能给出电子对的原子应该在它们之间相互隔着两个或三个其他原子,否则,不能与中心离子形成具有环状结构的稳定螯合物。如联氨 H_2NNH_2 的两个相邻的氮,虽然都能给出电子对,但同一金属离子所形成的三元环是不稳定的,具有三原子的螯合物,由于环的张力太大,稳定性是很差的,只能形成多核配合物,如



2. 按中心原子数目分类

单核配合物是指具有一个中心原子的配合物。

多核配合物是指具有两个或两个以上中心原子的配合物。

3. 按配体种类的异同分类

单一配体配合物是指配合物中含有一种配体的配合物。

混合配体配合物是指配合物中含有两种或两种以上的配体的配合物。

4. 按配合物的性质分类

按配合物的酸碱性可以把配合物分为配酸、配碱、配盐,按配合物的动力学性质可以把配合物分为反应活性配合物,反应惰性配合物。按配合物的光学性质可以把配合物分为光学活性配合物,无光学活性配合物。

5. 按配合物价键特点分类

经典配合物是指中心金属离子的氧化态确定,配体是饱和的化合物,其配位原子具有明确的孤电子对,可以给予中心原子以形成配位键。其主要特点为,第一,形成配位键的电子对基本上分布在各个配体上;第二中心原子具有正常氧化数。

非经典配合物与经典配合物的区别:

第一,新型配合物的配体除给出孤对电子以形成 σ 键和 π 键而外,更特殊的是接受中心原子反馈的电子形成反馈 π 键。

第二,起反馈作用的是具有 d 电子的过渡金属,中心原子具有反常的氧化数 甚至为 (-1) 和 (0) 。

第三,在非经典的配合物中,因为配体既给出电子,又接受电子,故中心原子和配体的

电子密度难以预测,此化合物有较大的共价性。

1951年铁茂和1955年二苯合铬的发现迅速发展成为一大类各种金属的不同构型的夹心化合物,到20世纪60年代又发展了簇状化合物。对这类新型配合物的合成、性能和结构的研究是现代配位化学发展的主要方向之一。

1.3.2 命名

配位化合物是由可以给出孤对电子或多个不定域电子的空位的原子或离子按一定的组成和空间的构型所形成的化合物,这种由一定数目的配体结合在中心原子周围所形成的配位个体可以是中性分子,也可以是带电荷的离子,带电荷的配位个体称配离子,带正电的配离子称配阳离子,带负电荷的称配阴离子。

如中性分子: $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$ 四氯二氨合铂(Ⅳ);配阳离子: $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_3$ 氯化一氯·五氨合铂(Ⅳ)或氯化一氯·五氨合铂(3+);配阴离子: $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ 六氯合铂(Ⅳ)酸钾或六氯合铂酸(2-)钾。含有配离子的化合物统称配合物。

1.命名总则

对配位个体命名时,首先应遵循命名总则。

- (1) 配体名称列在中心原子之前。
- (2) 不同配体名称之间以中圆点“·”分开。
- (3) 配体与中心离子之间用“合”字,即在最后一个配体名称之后缀以“合”字。
- (4) 中心离子后标明氧化数。

2.含配阴离子配合物

若配合物为配阴离子的化合物,则在配阴离子与外界阳离子这间用“酸”字连接,若外界为氢离子,则在配阴离子之后缀以“酸”字。

如 $\text{K}[\text{PtCl}_3\text{NH}_3]$ 三氯·一氨合铂(Ⅱ)酸钾

3.含配阳离子的配合物

若配合物为配阳离子化合物,则命名时阴离子在前,阳离子在后,与无机盐的命名一样。

如 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}_3$ 三氯化五氨·一水合钴(3+)

$[\text{CoN}_3(\text{NH}_3)_5]\text{SO}_4$ 硫酸叠氮·五氨合钴(2+)

4.中心原子氧化数表示法

对配位个体命名时,必须在中心原子之后用带括号的罗马数字(Ⅰ)、(Ⅱ)等表示中心原子的氧化数,或用带圆括号的阿拉伯数字如(1-)或(1+)表示配离子的电荷数。数字后的正负号表示配离子所带电荷的正负。

如 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 六氰合铁(Ⅱ)酸钾或六氰合铁酸(4-)钾。

5. 配体的次序

在配合物中配体列出的顺序按下列规定:

(1) 在配位个体中如既无机配体,又有有机配体,则无机配体排列在前,有机配体排列在后。

如 $\text{cis} - [\text{PtCl}_2(\text{Ph}_3\text{P})_2]$ 顺式一二氯·二(三苯基膦)合铂(II)

(2) 在无机配体和有机配体中,先列出阴离子的名称,后列出阳离子和中性分子的名称(阴离子在前,阳离子和中性分子在后)。

如 $\text{K}[\text{PtCl}_3\text{NH}_3]$ 三氯·一氨合铂酸(1-)钾

(3) 同类配体的名称,按配位原子元素符号的英文字母顺序排列。

如 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_3$ 三氯化四氨·二水合钴(3+)

(4) 同类配体中若配位原子相同,则将含较少原子数的配体排在前面,较多原子数的配体列后。

如 $[\text{PtNO}_2\text{NH}_3\text{NH}_2\text{OH}(\text{Py})]\text{Cl}$ 氯化硝基·一氨·羟胺·吡啶合铂(1+)

(5) 若配位原子相同,配体中含原子的数目也相同,则按在结构式中与配位原子相连的原子元素符号的字母顺序排列。

如 $[\text{PtNH}_2\text{NO}_2(\text{NH}_3)_2]$ 氨基·硝基·二氨合铂(II)

6. 无机配体命名

(1) 无机含氧酸阴离子的配体命名时,直接采用“某酸根”命名。

如 $\text{Na}[\text{B}(\text{NO}_3)_4]$ 四硝酸根合硼酸(1-)钠

(2) 某些中文名称为单音节阴离子,可用单音节名称代替阴离子。

F^-	Cl^-	Br^-	I^-	O^{2-}	H^-	S^{2-}	S_2^{2-}	OH^-	HS^-	CN^-	
配体名称:	氟	氯	溴	碘	氧根	氢	硫	双硫	羟(根)	硫氢根(硫)	氰根(氰)

如 $[\text{ICl}_4]^-$ 四氯合碘(III)酸根

$\text{K}[\text{Au}(\text{OH})_4]$ 四羟合金(III)酸钾

$\text{K}[\text{CrF}_4\text{O}]$ 四氟·氧合铬(V)酸钾

(3) 中性配体和阳离子配体在命名时一般保留原来名称不变。

如 H_2O 、 NH_3

(4) 例外: NH_2^- 氨基、 NO 亚硝酰、 CO 羰基。

7. 有机配体命名

(1) 烃基配体

烷烃、烯烃、炔烃失去质子后所得的配体为烃基配体,烃基连接于金属时,一般都表现为阴离子,在计算氧化数时把它们当作阴离子计算。

(2) 除羟基外,其他有机物失去质子而形成的阴离子都用“根”字结尾。

如 CH_3COO^- 乙酸根、 $(\text{CH}_3)_2\text{N}^-$ 二甲氨根、 CH_3CONH^- 乙酰氨根

它们计算氧化数时一律按负一价阴离子来计算。

(3) 中性有机配体则用其原来的有机物名称,对有机配体命名时均采用有机化合物系统命名法。有机配体一律用括号括起来。

第二章 配合物的结构和异构现象

在配位化学的早期阶段, Werner 对配合物的立体结构和异构现象做了大量的经典的研究工作, 奠定了配合物结构的基础。配合物的立体结构以及由此产生的各种异构现象又是研究和了解配合物性质和反应的重要基础。异构现象特别是几何异构现象和光学异构现象是有机化合物中常见的重要现象。随着配位化学的发展和各种现代结构测定方法的建立, 使配合物的立体结构和异构现象成为现代配位化学理论和应用的重要方面。

由于配合物的立体结构和异构现象包括内容很多, 涉及面也很广, 本章只能有选择地讨论较基本的和较重要的方面。

2.1 配位数与配合物的空间构型

把围绕中心原子(或离子)的配位原子看做点, 以线连接各点, 就得到配位多面体。配合物的配位数与空间构型的关系十分密切。早期, Werner 就根据异构体的数目, 用化学方法确定了配位数为 6 的配合物有八面体结构; 配位数为 4 的配合物有二种结构, 一种是四面体结构, 另一种是平面正方形结构。随着科学的发展, 利用现代结构测定方法, 如 X 射线衍射晶体结构分析, 已能直接测定各种不同配位数的配合物的空间结构。下面按配位数的次序作简要的介绍。

2.1.1 配位数 2

配位数为 2 的配合物, 其空间结构一般为直线型。在两个配体配位于没有非键电子的中心原子情况下, 只有配体与中心原子形成 180° 键角时, 两个配体之间和成键电子之间的斥力才是最小, 因此, 这种情形通常是直线形结构。这时, 可以认为中心原子是以 sp 或 dp 杂化轨道与配体成键, 这类构型配合物通常限于 IB 金属的 +1 价离子和密切相关的 $Hg(II)$ 离子, 如 $[CuCl_2]^-$ 、 $[Ag(NH_3)_2]^+$ 、 $[Ag(CN)_2]^-$ 以及 $[HgCl_2]^-$ 等。

2.1.2 配位数 3

配位数为 3 的配合物, 其空间结构一般为平面三角形。在 3 个配体配位于没有非键电子的中心原子情况下, 只有在配体占等边三角形的三个角, 即键角为 120° 时, 配体之间的斥力最小, 这时中心原子是以 sp^2 、 dp^2 、或 ds^2 杂化轨道与配体的合适轨道成键。单核的平面为了配位数的配合物不多。如 $[HgI_3]^-$ 、 $[Cu(SPMc_3)_3]^+$ 、 $[Pt^0(PPh_3)_3]$ 和