

配位化学

杨帆 林纪筠 单永奎* 编著

P
e
e
i
W
e
i
H
U
a

X
U
e
华东师范大学出版社



配位化学



杨帆 林纪筠 单永奎 编著
华东师范大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

配位化学 / 杨帆主编. —上海: 华东师范大学出版社, 2002.4

ISBN 7-5617-2873-5

I: 配... II: 杨... III: 络合物化学
IV: 0641.4

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2002)第 006681 号

华东师范大学教材出版基金资助出版

配位化学

编 著 杨 帆 林纪筠 单永奎
特约编辑 徐承波
封面设计 卢晓红
版式设计 蒋 克

出版发行 华东师范大学出版社
市场部 电话 021-62865537
传真 021-62860410

http: //www. ecnupress. com. cn

社 址 上海市中山北路 3663 号
邮编 200062

印 刷 者 江苏宜兴第二印刷厂
开 本 890 × 1240 32 开
印 张 8.125
字 数 231 千字
版 次 2002 年 4 月第一版
印 次 2002 年 4 月第一次
印 数 001—2 100
书 号 ISBN 7-5617-2873-5 / O·122
定 价 14.00 元

出 版 人 朱杰人

(如发现本版图书有印订质量问题, 请寄回本社市场部调换或电话 021-62865537 联系)

目 录

1	前 言
5	第一章 配合物的立体结构
5	1-1 配位数与配合物的结构
13	1-2 配合物的异构现象
27	习题
27	参考文献
29	第二章 配合物的合成
29	2-1 概述
30	2-2 利用简单的加成反应合成配合物
31	2-3 利用取代反应合成配合物
38	2-4 利用氧化还原反应合成配合物
39	2-5 利用固态配合物的热分解反应合成配合物
40	2-6 利用内界配体的反应合成配合物
40	2-7 顺反异构体的合成
42	2-8 光学异构体的分离
44	习题
45	参考文献
46	第三章 配合物在溶液中的稳定性
46	3-1 稳定常数的表示方法
54	3-2 影响配合物稳定性的因素

72	3-3	配合物的基本函数和稳定常数的处理方法
77	3-4	pH 电位法测定配合物的稳定常数
83	3-5	电位法测定配合物的稳定常数
87		习题
88		参考文献
90		第四章 配合物的电子光谱和磁学性质
90	4-1	配合物的电子光谱
112	4-2	过渡金属配合物的磁性
134		习题
135		参考文献
136		第五章 配合物的反应动力学
137	5-1	配合物的取代反应
161	5-2	配合物的氧化还原反应
170		习题
171		参考文献
172		第六章 有机金属化合物
172	6-1	有机金属化合物的发展简史
173	6-2	有机金属化合物的分类概述
179	6-3	金属羰基化合物— π 酸配体化合物
189	6-4	不饱和链烃 π 配合物
194	6-5	金属环多烯配合物
200		习题
201		参考文献
202		第七章 多元杂多化合物
203	7-1	多元杂多化合物的定义及其发展历史

205	7-2 多元杂多化合物的合成及通性
208	7-3 多元杂多化合物的结构特征及表征方法
216	7-4 多元混配杂多化合物
226	7-5 多元取代杂多化合物
235	7-6 多元杂多配合物
248	参考文献

前 言

配位化学(Coordination Chemistry)也称为络合物化学(Complex Chemistry),是无机化学的一个重要分支。配位化学理论的确立有一百多年的历史,但随着分析技术、合成技术的不断发展,配位化学目前已经渗透到有机化学、分析化学、物理化学和生物化学等领域。并且配位化学与这些基础学科交叉,产生了具有广阔发展前途的边缘学科,如有机金属化学、生物无机化学等。这些交叉学科一方面推动和发展了配位化学基础理论,另一方面,其研究成果已被广泛应用于催化工业、生物模拟过程、新型无机材料制备等诸多具有实际应用前景的领域。

配位化学作为一门独立的分支学科,大致形成于 20 世纪 40 年代中期,但是配位化合物在人类社会中的应用却可追溯到 18 世纪。最早被人们利用的配位化合物是普鲁士蓝(1704 年),当时是由含氨基酸的动物废料与苏打在铁锅中共热而偶然制得的;其后,Macquer 以钾碱与普鲁士蓝作用而获得了黄血盐(1753 年)。大约在 18 世纪 60 年代, Lewis 借助六氯铂酸钾在水中的难溶性来精炼铂。但是明确作为配位化合物而载入化学文献的年代一般公认为 1798 年 Tassaert 发现钴氨橙黄盐 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ (发表于最早的化学杂志,即创刊于 1789 年的法国 *Annales de Chimie*, 28, 106, 1799)。之后又陆续发现了 $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ 、 $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$ 以及其他铬、铁、钴、镍、铂等元素的配合物。

由于当时科技发展水平有限,无法说明这一类化合物的形成机理与成键方式,因此许多配合物在当时是以发现者的名字或是配合物的某种特征来命名的。如 Mond 镍(现代化学式为 $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$)、Cleve 盐(现代化学式为 $\text{cis}-[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$)、黄色氯化钴(现代化学式为

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$)、紫色氯化钴(现代化学式为 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$)等等。

那么在配合物中,金属是如何与中性分子或有机基团结合的呢?科学家们先后提出了多种理论对这些“复杂”的化合物进行解释,其中包括利用 19 世纪已确立的有机化学而建立的较为完整的“键理论”。但这些理论仅仅能从某一个方面对配合物的一些属性与结构的关系作出解释,无法从根本上对配位化合物的结构予以说明。

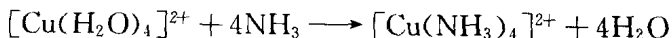
直至 1891 年,年仅 26 岁的瑞士人 Werner 发表了论文“论无机物的组成与结构”,并于 1905 年出版了第一部配位化学专著“无机化学领域中的新观点”,才形成比较系统的配位理论。Werner 配位理论的基本要点为:(1)大多数元素表现有两种形式的价——主价和副价;(2)每一元素倾向于既要满足它的主价又要满足它的副价;(3)副价指向空间的确定位置;(4)与中心原子直接联结的单齿配体的数目称为配位数。一定价态的中心原子在反应过程中有保持其配位数不变的倾向。配位理论概念的提出,补充了当时不完善的化合价理论。配位理论提出了配位数的空间概念,创造性地把有机化学中的结构理论扩展到无机物的领域,奠定了配合物的立体化学基础。

直至 19 世纪初,工业生产和社会发展的需求,如电镀工业中试剂的应用,放射性物质的提纯以及配位催化在石油工业领域中的应用等促进了基础理论研究的发展。1939 年 Pauling 价键理论提出后,主、副价的概念才有了现代理论意义上的解释。

对于配合物可以从其结构特点作如下定义: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,包括具有空的价电子轨道的电子接受体(金属原子或离子);具有孤对电子或 π 键电子的电子给予体(配位体,独立的原子或离子)。中心原子或离子接受配体提供的电子对的数目称之为配位数。中心原子或离子与配体之间的键称为配位键。由于配体在空间可以有不同的取向,配合物可具有一定的空间构型。配合物分子分为内界和外界两个部分。内界包括中心金属原子或离子与配体结合形成的结构,外界为与内界电荷相反的离子。

配合物的立体构型并不是它的组成化合物的几何形状的线性加和。以 BF_3 和 $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ 反应形成配合物为例。反应前 BF_3 中 $\text{B}-\text{F}$ 键的键长为 $1.30\text{\AA}$, $\text{F}-\text{B}-\text{F}$ 键角为 120° 。当 BF_3 气体通入 $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ 液体后,即有白色的 $[\text{BN}(\text{CH}_3)_3]\text{F}_3$ 固体生成。产物中 $\text{B}-\text{F}$ 键键长增加为 $1.39\text{\AA}$, 而 $\text{F}-\text{B}-\text{F}$ 键角为 170° 。 $[\text{BN}(\text{CH}_3)_3]\text{F}_3$ 分子中, $\text{B}-\text{N}$ 键是配位键,由 B 提供空轨道,接受 N 上的未成对电子形成的, $\text{B}-\text{N}$ 键的本质是共价键。

在配位化合物中,水是最普通的配体。在水溶剂中,作为中心原子或离子的金属的任何反应都是从其水合离子出发的。任何配体与金属形成的配合物都是该配体取代金属离子上的水分子的过程。如:



配合物中的配位体可以是简单的阴离子,也可以是多原子阴离子或中性分子。一些典型的配体包括卤素、含氧原子为配位原子的阴离子或中性分子,以硫、氮、磷、砷、碳作为配位原子的配体等。一个配位原子可分别带有一对、二对、三对或四对孤对电子。如配体仅以其一对孤对电子与中心离子或原子配位,这样的配体称为单齿配体。如果配体同时提供一对以上的孤对电子与中心离子配位,则这样的配体称为多齿配体,由于多齿配体能与中心离子形成环,故而又称为螯合配体。有关这类配体已在多种教科书中被系统描述过了,在此不一一赘述。虽然这些配体形成的配合物已被广泛且深入地研究过了,然而,在目前实验技术水平下对它们的进一步研究却可以提供给我们许多新的机会。首先,可以合成出新的化合物。基于分子设计的思想,利用先进的分析和实验技术,合成出以前认为不存在的配合物,制备新的无机材料。其次,选择几何形状和大小特殊的配体,合成具有一定立体构型的配合物作为目前日益增长的不对称催化反应中的催化剂,还可以合成一些简单的模型化合物,模拟复杂的生命过程,以此更深入地了解自然界的某些规律。

随着有机金属化学的发展,传统配合物的概念中被引入了新的内

容。配位体除了作为电子给予体之外,还可以作为电子的接受体。接受的电子的来源是中心金属上未成键的 d 电子。这样中心金属和配位体之间除了传统的配位键之外,还存在从金属到配体的反馈键,加强了金属与配体之间的键合,这也是为什么众多的有机金属化合物(金属与碳成键)能够稳定存在的原因。

环状或链状配体也可以不饱和键上的不定域共价电子与中心金属成键,具有代表性的例子如二茂铁、二苯铬等。另外,中心金属在与配体成键的同时,它们之间也可以键合形成金属—金属键,这一类配合物在生物体中参与生物固氮或电子传递的功能已被广泛地认识和研究。

上述具有新型配体特性的配合物的结构或许很复杂,但配合物中的化学键都十分简单,都是配位键。此外由于配体还可以参与反应而形成衍生物,导致配合物数量大大增加。同时利用模板反应,可以制备出许多具有独特性质的配合物。所有这些都大大丰富了配位化学的内容,而且促进了配位化合物在催化工业和开发新型材料等方面的应用。

第一章 配合物的立体结构

配合物的立体结构以及由此产生的各种异构现象是研究和了解配合物性质和反应的重要基础。众所周知,有机化学的发展奠基于碳的四面体结构,而配合物立体化学的建立主要依靠了钴(Ⅲ)和铬(Ⅲ)配合物的八面体模型,Werner 在这方面作出了卓越的贡献。Werner 首先认识到与中心原子键合的配位数是配位化合物的特性之一。

目前,利用先进的实验方法,如 X 射线分析、偶极矩、磁矩、紫外及可见光谱、红外光谱、拉曼光谱、旋光光度法、核磁共振、顺磁共振、穆斯堡尔谱等,可以确定配合物的立体结构或空间构型。实验表明,中心原子的配位数与配合物的立体结构有密切的关系:配位数不同,配合物立体结构也不同;即使配位数相同,由于中心原子和配体种类以及相互作用不同,配合物的立体结构也可能不同。配位数不仅是一个用来对配位化合物分类的便利参数,而且,对给定的过渡金属原子组成的配合物,相同的配位数意味着它们会有相似的磁性质和电子光谱。有关这一部分的内容将在后面的章节里讨论。这一章我们将讨论具有不同配位数的配合物中配体的几何排列引起的配合物空间构型的变化情况。

1-1 配位数与配合物的结构

一、配位数为 1 的配合物

配位数为 1、2、3 的配合物数量很少。直至最近才得到两个含一个单齿配体的配合物,2, 4, 6-triphenylphenylcopper 和 2, 4, 6-triphenylphenylsilver。事实上这是一个有机金属化合物,中心原子与一个大体积单齿配体键合。

二、配位数为 2 的配合物

当两个单齿配体与中心原子配位时,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间的斥力才是最小,因此,一般是直线形结构,可以认为中心原子是以 sp 或 dp 杂化轨道与配体成键。这类构型的配合物通常限于 IB、金属的 +1 价离子,例如, $[\text{CuCl}_2]^-$ 、 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 、 $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ 等。降低某一特定中心原子配位数的途径之一是引入大体积的配体,以减小外来配体进一步配位的可能性。如 Pt 一般形成三或四配位的化合物,当 $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ 与 Pt 配位后,便形成了二配位的 $[\text{Pt}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2]$,其中 $\text{P}-\text{Pt}-\text{P}$ 是线性的。

三、配位数为 3 的配合物

配位数为 3 的配合物构型上有两种可能:平面三角形和三角锥形。

平面三角形配合物中,一般配体占等边三角形的三个角,即键角为 120° ,配体之间斥力最小,这时可以认为中心原子是以 sp^2 , dp^2 或 d^2s 杂化轨道与配体的适合轨道成键。采取这种构型的中心原子一般为: $\text{Cu}(\text{I})$ 、 $\text{Hg}(\text{I})$ 、 $\text{Pt}(0)$ 、 $\text{Ag}(\text{I})$ 等,配合物如: $[\text{HgI}_3]^-$ 、 $[\text{AgCl}_3]^{2-}$ 和 $[\text{Pt}^0(\text{PPh}_3)_3]$ 。

采取三角锥形的配合物中,中心原子具有非键电子对,并占据角锥顶点。例如, $[\text{SnCl}_3]^-$ 、 $[\text{AsO}_3]^{3-}$ 等。

四、配位数为 4 的配合物

这是除 6 配位以外最常见的配合物。它有两种基本构型:正四面体和平面正方形。四面体构型中,中心原子位于正四面体的中心,配体位于四面体的四个角。例如: $[\text{BF}_4]^-$ 、 $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$ 和 $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$ 、 $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$ 和 $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ 等,中心原子是以 sp^3 或 d^3s 杂化轨道与适合的配体轨道成键。

平面正方形构型中,中心原子位于正方形中心,配体位于四角。

如： $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ 、 $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ 、 $[\text{AuCl}_4]^-$ 、 $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ 等，金属离子是以 dsp^2 或 d^2p^2 杂化轨道与适合的配体轨道成键。

四面体结构经过对角扭转操作可以转变为平面正方形，见图 1-1。

当中心原子具有 d^0 、 d^{10} 电子构型，四面体结构具有最低能量，配体间排斥力最小。此时四面体和平面正方形之间的能量差别很大，一般不能互换。但当某些过渡元素金属离子具有电子部分填充的 d 轨道时，如 d^7 、 d^8 或 d^9 构型，则平面正方形结构的能量可低于或相当于四面体的能量，构型间可以相互转换。但 d^8 电子构型的 Pt 全部为平面正方形结构，这是由于 Pt 的 $(n-1)d$ 和 ns 轨道能量接近，易形成 dsp^2 杂化的缘故。

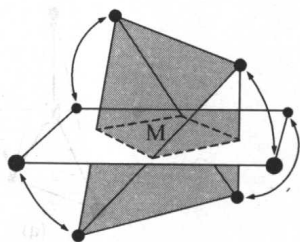


图 1-1 四面体与平面正方形的转变

影响 4 配位配合物结构的因素包括：电子构型，配体场强，位阻效应，离子半径比和溶剂化效应等。例如： d^8 构型 $\text{Ni}(\text{II})$ 离子。 $[\text{NiBr}_4]^{2-}$ 、 $[\text{NiI}_4]^{2-}$ 是四面体结构，而与 CN^- 等强场配体生成的 $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ 则是平面正方形结构。又如， $\text{Ni}(\text{II})$ 与水杨醛亚胺衍生物生成的配合物，当配体中氮原子上连接正丙基时，配合物采取平面正方形构型；当取代基为叔丁基时，配合物则采取四面体构型；当取代基为异丁基时，配合物的构型在顺式平面和四面体之间转换。由此可见配体的位阻效应对配合物空间构型的影响。总之，配位数为 4 的配合物的立体结构取决于配体和金属离子的特性。

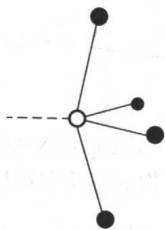


图 1-2 四配位三角双锥衍生物模型

另外，主族金属离子形成配合物时，还采用三角双锥衍生物的构型(图 1-2)。左边空出来的配位点由中心原子的未成键孤对电子占据，如 $[\text{SbCl}_4]^-$ 和 $[\text{AsCl}_4]^-$ 等。

五、配位数为5的配合物

一般具有两种主要构型,即三角双锥形和四方锥形,见图 1-3a 和 d, 1-3b 和 c。

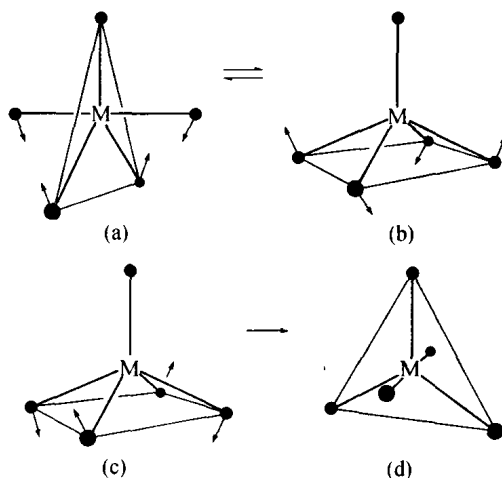


图 1-3 五配位的三角双锥和四方锥形以及三角双锥和四方锥之间的相互转化

三角双锥结构有 $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$, $[\text{CdCl}_5]^{3-}$, $[\text{Cu}(\text{dipy})_2\text{I}]^+$, $[\text{SnCl}_5]^-$ 和 $[\text{Pt}(\text{SnCl}_3)_5]^{3-}$ (后者 Pt—Sn 成键)。中心原子以 dsp^3 杂化轨道与相适合的配体轨道成键。此外一些“三脚架”式的配体 (tripod-like ligand) 与 $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Ni}(\text{II})$ 等配位,可生成 $[\text{M}(\text{tripod})\text{X}]$ 型的配合物,其中 $\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^- , I^- 。一般情况下结构为三角双锥 (图 1-4)。

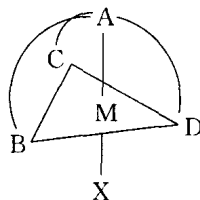


图 1-4 $[\text{M}(\text{tripod})\text{X}]$ 型配合物的三角双锥构型

5 配位的四方锥形结构的代表如: $[\text{VO}(\text{acac})_2]$, $[\text{SbCl}_5]^{2-}$ 等,中心原子是以 d^2sp^2 杂化轨道与配体相适合的轨道成键。 $[\text{VO}(\text{acac})_2]$ 中,底面的四个顶点各为两个乙酰丙酮的氧原子占据,锥顶为钒酰 (VO) 的 O^{2-} 占据。四方锥形存在着一个形成六配位化合物的可能性。如在上述结构中,在空的轴向方向,一个有效的可提供电子的

溶剂分子可以在钒酰的反位方向与中心原子结合,从而形成一个六配位的结构。

5 配位的三角双锥结构(D_{3h})与四方锥结构(C_{4v}),二者能量近似。如配合物具有相同配体,两者能量差很小(约 $1.44 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ 或更小),因此很容易互相转换,见图 1-3。以图中箭头所示配体只要作比较小的角度的位移,这两种结构即可互相转化。例如 $[\text{Cr}(\text{en})_3][\text{Ni}(\text{CN})_5] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ 晶体中的 $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$ 能以这两种构型同时存在。

六、配位数为 6 的配合物

配位数为 6 的配合物是最常见的。除少数半径小的金属离子之外,大部分金属离子都采取六配位的八面体构型。经典配位化学就是从这里开始形成和发展起来的,是 Werner 配位化学理论赖以形成的基础。

正八面体结构中,中心原子是以 d^2sp^3 或 sp^3d^2 杂化轨道与相适合的配体轨道成键。六配位的正八面体是对称性极高的构型(O_h),若配体不同或金属离子内部的电子效应(如 John-Teller 效应),或环境周围的力场影响,正八面体也常变形,通常正八面体沿着一个四重轴 C_4 或三重轴 C_3 拉长或缩短(图 1-5)。

6 配位还有空间构型是三角棱柱结构的,这是一种很少见的结构,因为配位原子之间的斥力较大。典型代表是 $[\text{Re}(\text{S}_2\text{C}_2\text{Ph}_2)_3]$,中心原子是以 d^4sp 杂化轨道与配体相适合的轨道成键(图 1-6)。

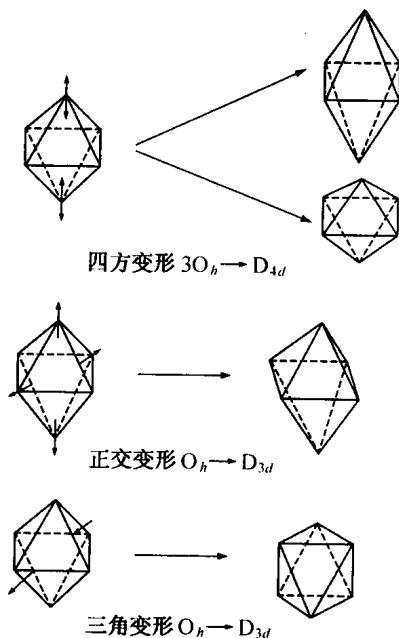
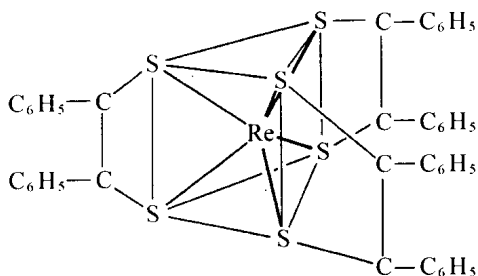


图 1-5 正八面体的三种变形

图 1-6 六配位的 $[\text{Re}(\text{S}_2\text{C}_2\text{Ph}_2)_3]$ 的三角棱柱结构

七、配位数为 7 的配合物

这种配合物较少见,有三种主要结构。第一种为五角双锥(D_{5h} 点群),如: $\text{K}_3[\text{UF}_7]$, $[\text{UO}_2\text{F}_5]^{3-}$ 。中心原子采取 d^3sp^3 杂化轨道与配体相适合轨道成键。第二种为一面心八面体结构(C_{3v} 点群),如 $[\text{NbOF}_6]^{3-}$ 即在八面体的一个面外加上一个配体,中心原子采取 d^4sp^2 杂化。第三种是一面心三角棱柱结构(C_{2v} 点群),如: $[\text{NbF}_7]^{2-}$, $[\text{TaF}_7]^{2-}$,中心原子采取 d^5sp 杂化(图 1-7a,b,c)。

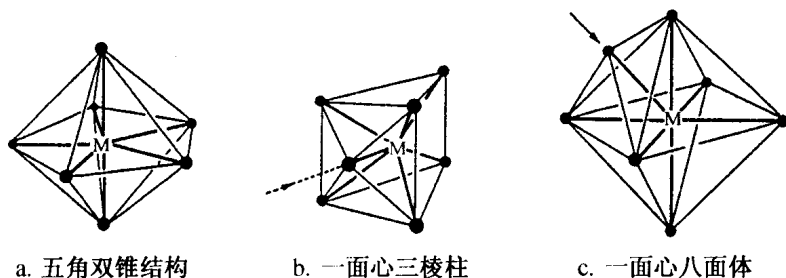


图 1-7 配位数为 7 的配合物

这三种结构的对称性都很低,五角双锥结构是其中对称性最高的。这三种结构之间能量差别很小,相互转换只需很小的键角弯曲。如在 $\text{Na}_3[\text{ZrF}_7]$ 中, $[\text{ZrF}_7]^{3-}$ 是五角双锥结构,但在 $(\text{NH}_4)_3[\text{ZrF}_7]$ 中,它是一面心三棱柱结构,其差别是由铵盐中的氢键造成的。 $[\text{ReF}_7]$ 经核磁

共振谱(NMR)测定证明分子内重排非常快。

八、配位数为 8 的配合物

配位数为 8 或 8 以上的配合物一般要满足以下条件:

- 中心金属离子较大,配体较小,以减小配体之间的排斥作用。
- 中心金属离子 d 电子数较少,以获得更多的晶体场稳定化能,保证提供足够的键合轨道,并减少 d 电子与配体间的排斥作用。
- 中心金属离子的氧化态较高,以保持电中性,避免在形成配键时,配体转移到中心金属离子上的负电荷累积过多。
- 配体电负性高,变形性低,否则中心金属离子较高的正电荷,会使配体明显的极化而增加配体之间的相互排斥作用。

综合以上考虑,高配位数的配合物中,中心金属离子一般以第二、三过渡系的元素或镧、锕系元素为主。氧化态一般高于 +3。配体一般为 F^- , O_2^{2-} , $C_2O_4^{2-}$, NO^- , RCO_2^- 或螯合间距较小的双齿配体。

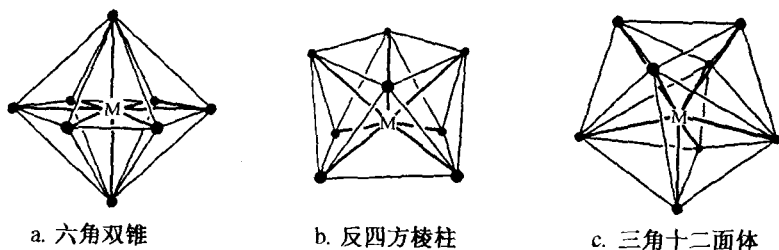


图 1-8 配位数为 8 的配合物的结构

8 配位配合物常见构型有如下几种(图 1-8a, b, c)。反四方棱柱 (D_{4d}), 中心原子杂化轨道为 $d^4 sp^3$, $d^5 p^3$, 典型例子如 $[Zr(acac)_4]$, $[TaF_8]^{3-}$, $[UF_8]^{4-}$ 等。8 配位配合物的另一种常见构型是 (D_{2d})。在这种结构中, 中心原子采用 $d^1 sp^3$ 杂化轨道。常见例子为 $[Zr(ox)_4]$ 和 $[N(n-C_4H_9)_4]_3[Mo(CN)_8]$ 中的 $[Mo(CN)_8]^{3-}$ 。立方结构的配合物很少见, 其中心原子杂化轨道为 $sp^3 d^3 f$, 如 $Na_3[PaF_8]$ 中的 $[PaF_8]^{3-}$ 。另外六角双锥 (D_{6h}) 也是比较少见的一种构型, 如