



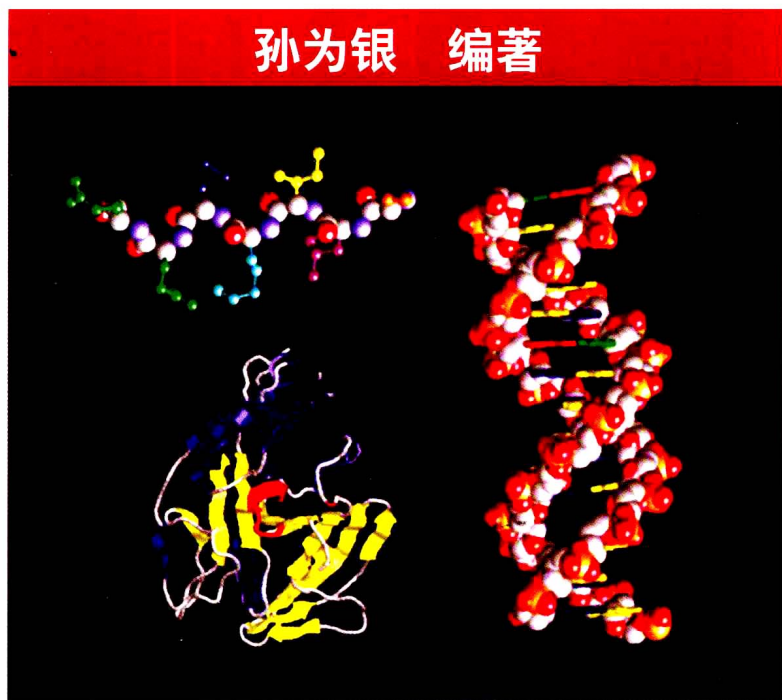
普通高等教育“十一五”国家级规划教材

21世纪化学丛书

配位化学

第二版

孙为银 编著



Chemical Industry Press



化学工业出版社

配位化学

第二版

孙为银 编著



化学工业出版社

· 北 京 ·

系统介绍了配位化学的形成与发展,配合物中的化学键理论,配合物合成、结构和反应性能,与生命过程相关的配位化学,配位化合物与新材料、分子组装与器件以及纳米配位化学等多方面的内容。第二版对第一版内容进行了修改和完善,增加了部分最新研究进展和成果,还增加了纳米配位化学一章(第6章),介绍了配位化合物纳米材料和以配合物为前体的纳米材料等方面的研究工作。同时介绍了国际上具有代表性课题组的研究工作,以及我国广大科学工作者在相关领域所做的工作和研究成果。由浅入深,既有一定的理论知识,又有较强的实用价值。

本书可供从事化学、化工、环境、生物、生命、材料、医药卫生等相关学科的大专院校师生,科研院所的研究和技术人员,科技和政府的管理人员及各阶层的化学爱好者阅读。

图书在版编目(CIP)数据

配位化学/孙为银编著.—2版.—北京:化学工业出版社,2010.12

普通高等教育“十一五”国家级规划教材

ISBN 978-7-122-09685-2

I. 配… II. 孙… III. 络合物化学-高等学校-教材
IV. O641.4

中国版本图书馆CIP数据核字(2010)第201686号

责任编辑:刘俊之

装帧设计:韩飞

责任校对:徐贞珍

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

720mm×1000mm 1/16 印张13 1/2 字数269千字 2010年12月北京第2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:29.00元

版权所有 违者必究

前 言

本书自 2004 年面世以来得到了很多同行及读者们的关心、支持和肯定，已经被一些高校列为研究生课程的教材或主要参考书，或被选为硕士、博士研究生入学考试科目的参考书，对此作者深感欣慰。同时，本书有幸被列为教育部普通高等教育“十一五”国家级规划教材。值此之际，作者对本书进行了修订，时隔 6 年多之后以第二版的形式与广大读者见面。

此次修订，一方面对本书第一版内容进行了修改和完善，增加了部分最新研究进展和成果，另一方面增加了纳米配位化学一章（第 6 章），介绍了配位化合物纳米材料和以配合物为前体的纳米材料等方面的研究工作。

在本书第一版使用以及本次修订过程中，作者得到了很多同行、读者以及本课题组研究生们的有益建议、支持和帮助，化学工业出版社的编辑为本书的出版、修订提出了宝贵的意见和建议。在此向他们表示最诚挚的谢意。

作者虽尽力修订本书，但由于学术水平所限，书中疏漏之处难免，敬请广大读者批评指正。

孙为银

2010 年 9 月于南京

第一版前言

应主编陈洪渊院士和化学工业出版社的邀请编写了这本《配位化学》一书。根据《21 世纪化学丛书》的编写原则，本书在写作过程中既考虑了配位化学基础知识的介绍（第 1 章和第 2 章），又注意反映配位化学研究的最新进展（第 3 章和第 4 章）和发展趋势（第 5 章）。另外，在介绍国际上具有代表性课题组研究工作的同时，也注意介绍我国广大科学工作者们在相关领域所做的工作以及已经取得的成果。但是，由于现在的配位化学涉及面非常广、内容非常丰富，尚有许多内容如溶液配位化学、理论配位化学以及国内外很多课题组的出色工作没有包括在本书之中，作者对此深表歉意。

在本书的写作过程中，作者得到了很多老师、同事和朋友的鼓励和帮助。南京大学化学化工学院的陈慧兰教授审阅了书稿，并提出了宝贵意见。另外，我的研究生们尤其是博士研究生樊健、黄瑾、朱惠芳、张正华、孔令艳、吴刚、王小锋等在文献搜集、部分蛋白结构图的制作、初稿的校阅等方面做了许多工作。在此作者表示衷心的感谢。

最后，由于时间有限，更主要的是作者学术水平所限，书中不妥之处敬请各位专家、同行和广大读者批评指正。

孙为银

2004 年 2 月初于南京

目 录

第 1 章 配位化学简介	1
1.1 配位化学的形成与发展	1
1.2 配合物的分类、命名及异构现象	5
1.2.1 配合物的分类	6
1.2.2 配合物的命名	10
1.2.3 配合物中的异构现象	12
1.3 配合物中的化学键理论	15
1.3.1 价键理论	15
1.3.2 晶体场理论及配位场理论	18
1.3.3 分子轨道理论	23
1.4 我国的配位化学	26
参考文献	27
第 2 章 配合物合成、结构和反应性能	28
2.1 配合物合成	28
2.1.1 加合、取代、氧化还原等反应合成经典配合物	28
2.1.2 特殊配合物的制备	32
2.1.3 模板法合成配合物	33
2.1.4 水热、溶剂热法合成配合物	37
2.1.5 分层、扩散法合成配合物	39
2.1.6 固相法合成配合物	41
2.2 配合物结构	43
2.2.1 配合物光谱与结构	43
2.2.2 结晶与 X 衍射晶体结构分析	54
2.3 配合物反应及催化性能	59
2.3.1 配体的反应	60
2.3.2 金属离子的反应——配位催化	61
参考文献	65
第 3 章 与生命过程相关的配位化学——金属酶和金属蛋白	67
3.1 生物体系中的金属离子	67
3.1.1 金属酶、金属蛋白及金属药物	67
3.1.2 生命元素	68
3.1.3 有毒元素	69

3.2 典型金属酶金属蛋白	70
3.2.1 含铁氧载体	71
3.2.2 含铁蛋白和含铁酶	76
3.2.3 锌酶	80
3.2.4 铜蛋白和铜酶	86
3.2.5 含钼酶和含钴辅因子	90
3.3 模型研究	97
3.3.1 含锌酶的模拟	97
3.3.2 铜酶的模拟	99
3.3.3 固氮酶的模拟	102
3.4 金属药物	104
3.4.1 抗癌药物	104
3.4.2 其他含金属药物	106
3.4.3 金属离子与疾病	109
参考文献	109
第4章 配位化合物与新材料	111
4.1 非线性光学材料	111
4.1.1 二阶非线性化合物	112
4.1.2 三阶非线性化合物	118
4.2 稀土配合物发光与材料	122
4.2.1 光致发光	123
4.2.2 电致发光	126
4.3 分子基磁性材料	128
4.3.1 六氰金属盐类分子磁体	129
4.3.2 八氰金属盐类分子磁体	132
4.3.3 其他桥联多核分子磁体配合物	133
4.3.4 自旋交叉磁性配合物	137
4.3.5 单分子磁体和单链磁体	138
4.4 配位聚合物与多孔材料	142
4.4.1 多孔配位聚合物的设计与合成	143
4.4.2 分子识别与催化	145
4.4.3 离子识别与离子交换	147
4.4.4 吸附和脱附——气体储藏与分离材料	149
参考文献	153
第5章 分子组装与器件	156
5.1 分子组装	156

5.1.1 笼状化合物	156
5.1.2 管状化合物	162
5.1.3 索烃型化合物	165
5.1.4 轮烷型化合物	169
5.1.5 树枝状化合物	173
5.2 分子器件	176
5.2.1 化学驱动的分⼦机器	177
5.2.2 电化学驱动的分⼦机器	180
5.2.3 pH 值驱动的分⼦机器	184
5.2.4 光驱动的分⼦机器	184
参考文献	187
第 6 章 纳米配位化学	189
6.1 配位化合物纳米材料	189
6.1.1 配位化合物纳米材料的制备	190
6.1.2 配位化合物纳米材料的性能	196
6.2 以配合物为前体的纳米材料	201
6.3 发展趋势	205
参考文献	206

第 1 章 配位化学简介

随着社会的发展和科学技术的进步，一方面交叉学科、新兴学科不断涌现，另一方面传统的经典学科在不断发展并完善自身的同时，也与其他的相关学科交叉并产生新的生长点。作为无机化学最重要的分支学科之一的配位化学（coordination chemistry）也不例外，现在的配位化学无论是在深度还是在广度上与以前无机化学中介绍的配位化学相比较都发生了很大的变化，它不仅与化学中的有机化学、分析化学、物理化学、高分子化学等学科相互关联、相互渗透，而且与材料科学、生命科学以及医药等学科的关系也越来越密切。本章将简单地介绍配位化学的形成、发展过程以及配位场理论等基础知识，配位化学与其他学科的交叉及其新发展、新动向等内容我们将在后面的几章中介绍。

1.1 配位化学的形成与发展

历史上记载的第一个配合物是出现在 18 世纪的普鲁士蓝（Prussian blue，又称 Berlin blue），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，目前较为普遍的看法是将 1893 年 A. Werner（维尔纳，1866.12.12~1919.11.15）发表第一篇有关配位学说（配位化学理论）的论文作为配位化学的开始，这样算来配位化学至今已经走过了 110 多年的历程。从表 1.1 可以看出尽管配位化学理论出现在 Arrhenius 的电解质理论、电离学说之后，但是配位化学理论的提出不仅比电子的发现要早，而且比现在人们熟悉的化学键理论（19 世纪）也要早好多年。

表 1.1 19 世纪后半叶自然科学中的若干重大发现

年 代	发 现 人	理 论
1860 年	A. Avogadro 和 S. Cannizzaro	分子学说
1865 年	F. A. Kekulé	苯结构的发表
1869 年	D. I. Mendeleev 和 J. L. Meyer	元素周期律
1873 年	J. A. Le Bell 和 J. H. van't Hoff	不对称碳原子——立体学说
1887 年	S. A. Arrhenius	电解质理论、电离学说
1893 年	A. Werner	配位学说
1894 年	W. Ramsay	稀有气体元素的发现
1895 年	W. C. Röntgen	X 射线的发现
1896 年	H. Becquerel	放射能的发现
1897 年	J. J. Thomson	电子的发现
1898 年	P. Curie 和 M. Curie	放射性元素镭的发现

自 19 世纪中期开始,随着分子学说(1860 年)的确立,结束了此前人们对原子和分子区分不清的局面,进而以苯的结构发表及不对称碳原子——立体化学概念的提出等为标志,人们对有机化合物的结构已经有相当多的了解。相比之下,当时对无机化合物结构的了解仍然停留在基于正负电荷间相互作用的二元学说上,认为无机化合物中元素(原子)间的亲和力就是静电作用。但是,这种二元学说理论并不能解释一些所谓的复杂化合物(complex)的结构,最具代表性的是含有分子氨(NH_3)的一类无机化合物,例如 1798 年法国科学家 Tassaert 报道的化合物 $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ 等,当时的化学理论无法解释为什么两个独立存在而且都稳定的分子化合物 CoCl_3 和 NH_3 可以按一定的比例(化学计量比)相互结合生成更为稳定的“复杂化合物”。因此,在以后相当长的一段时间里人们并不清楚该类含有分子氨化合物的真正结构,尽管 W. Blomstrand 在 1869 年、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),但是由于这些假设均不能圆满地解释异构现象等实验事实而以失败而告终。

到了 1893 年,年仅 27 岁的瑞士科学家 A. Werner 发表了一篇题为“关于无机化合物的结构问题”的论文,改变了此前人们一直从平面角度来考虑配合物结构的思路,首次从立体的角度系统地考察了配合物的结构,提出了配位学说。Werner 因此被称为配位化学的奠基人,并获得 1913 年度诺贝尔化学奖。

自 1893 年的论文发表之后,Werner 及其合作者们经过数年的努力,合成了一系列相关的配位化合物并进行了实验研究,进一步验证并完善了其观点。后来在 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。Werner 提出的配位学说的主要论点有以下几个方面。

在配位化合物中引入了主价和副价概念,认为形成稳定的配合物既要满足主价的需要又要满足副价的需要。例如在前面提到的钴氨盐(luteosalt)化合物 $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ 中改变氨分子的数目,分别合成了 $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ 、 $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ 、 $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$ 、 $\text{CoCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3$ 等化合物,通过电导率测定、与硝酸银反应生成氯化银沉淀等实验发现随着氨分子数目的变化,配合物分子中可解离(游离)的氯离子数目也随之发生变化,即 $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ 中有 3 个、 $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ 中有两个、 $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$ 中有 1 个可解离的氯离子,而 $\text{CoCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3$ 中则没有可解离的氯离子。据此将这些化合物的分子式分别写成: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6] \text{Cl}_3$ 、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5 \text{Cl}] \text{Cl}_2$ 、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4 \text{Cl}_2] \text{Cl}$ 、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3 \text{Cl}_3]$,并称之为配位式。通过在 $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ 中引入其他的分子(如水分子等)或离子(例如亚硝酸根离子 NO_2^- 等)也可以改变氨分子的数目,并得到同样的结果。在这些配合物分子中氨分子及部分离子与中心金属离子通过配位作用结合在一起形成一个整体,即上面配位式中 $[\]$ (中括号)内的部分,这个整体被称为配合物的“内界”,内界整体在溶液中能够稳定存在,其中的分子或离子不易解离。而处于中括号外面的离子则被称为“外界”,外界离子与中心金属离子之间没有直接的配位作用,而是以游离的离子形式存在,因此在溶

液中外界离子容易发生解离。所以处于配合物外界的氯离子与硝酸银反应生成氯化银沉淀，而处于内界的氯离子则不能与硝酸银反应生成氯化银沉淀，这样通过与硝酸银的反应就可以判断氯离子是处于配合物的外界还是内界。

另外，发现在上述钴氨盐配合物中与每个中心原子（金属离子）配位的分子和离子数的和总是 6。Werner 在其配位学说中认为这个 6 即为中心原子的副价，而原来的 CoCl_3 中每个钴与 3 个氯离子形成稳定的化合物，这个 3 即为钴的主价。因此可以认为 Werner 提出的主价就是形成复杂化合物（配合物）之前简单化合物中原子的价态，相当于现在所说的氧化态；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，也就是现在配位化学中所说的配位数。

配位学说的另一个组成部分就是 Werner 成功地将有机化学中立体学说理论运用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。例如副价为 6 的钴氨盐配合物的结构呈正八面体形状，其中金属离子位于八面体的中心，作为构成配合物内界的 6 个分子和离子则分别占据着八面体的 6 个顶点。这种正八面体结构非常成功地解释了此前一直悬而未决的配合物中异构体的结构问题，例如配合物 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$ 中的两个异构体是由于处于内界的两个氯离子的相对位置不同而引起的。如图 1.1 所示，其中一个异构体中的两个氯离子处于正八面体的两个相邻位置，而另外一个则处于相对位置，称前者为顺式（*cis*）、后者为反式（*trans*）结构。

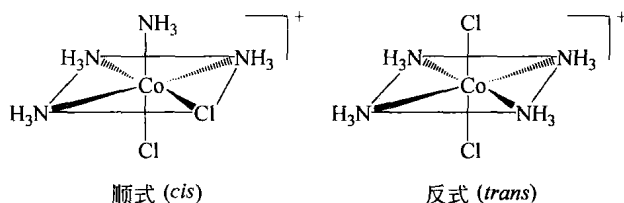


图 1.1 配合物 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$ 中的顺式和反式结构(阳离子部分)

需要指出的是在 Werner 提出配位学说的时候，化学键理论尚未出现，人们对化学键的本质并不清楚，因此 Werner 在其配位学说中未能明确地说明配位作用（配位键）的本质。从电子（论）的角度来解释配位键的形成及其本质是在 Werner 去世后的 20 世纪 20 年代。另外，值得一提的是配位学说是在没有 X 射线衍射法、现代光谱方法等条件下依靠化学计量反应、异构体数目、溶液电导率测定等简单方法进行研究、总结基础上提出的，这也反映出 Werner 的天赋与才能。

但是，科学的发展往往并不是一帆风顺的。Werner 的配位学说在当时并没有立即被人们普遍接受，在此后一段时间内配位化学的发展仍然是相当缓慢的。究其原因一方面是由于 Werner 对副价的本质没能够给出合理的解释，缺乏能够让人们接受的背景，另一方面是由于配位化学的发展受到其他相关学科如有机化学、物理化学、结构化学等发展的牵制和限制。

19 世纪末 20 世纪初，随着电子的发现、人们对原子内部结构奥秘的逐步了解以及后来量子理论、价键理论等的相继问世，为人们理解配合物的形成和配位键的本质提供了有利条件。首先，Pauling 将分子结构中的价键理论应用到配位化合物中，后来经过修改和补充形成了配位化学中的价键理论；1929 年 H. Bethe 提出晶体场理论（crystal field theory, CFT），该理论为纯粹的静电理论，20 世纪 50 年代 CFT 经过进一步改进发展成为当今人们所熟悉的配位场理论（ligand field theory, LFT）；另外，1935 年 J. H. Van Vleck 把分子轨道（MO）理论应用到配位化合物。有关配位场理论及其相关内容我们将在 1.3 作进一步的介绍。

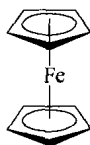


图 1.2 二茂铁的结构

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，而且为人们说明和预测配合物的结构、光谱和磁学性质等提供了强有力的工具。同时，由于适合于配位化学研究的物理化学方法和技术的发展，使得配位化学自 20 世纪 50 年代起有了突飞猛进的发展，与其他相关学科的交叉和渗透也日趋明显。下面简单地列举在过去几十年中配位化学发展的主要历程及部分重大事件。

20 世纪 50 年代，P. L. Pauson 和 S. A. Miller 分别独立地合成了二茂铁（见图 1.2），从而突破了传统配位化学的概念，并带动了金属有机化学的迅猛发展。另外，Ziegler（1953 年）和 Natta（1955 年）催化剂的发现极大地推动了烯烃聚合，特别是立体选择性聚合反应及其相关聚合物合成、性质方面的研究，高效率、高选择性过渡金属配合物催化剂研究得到进一步发展。

20 世纪 60 年代，M. Eigen 研究快速反应取得突破，提出了溶液中金属配合物生成反应机理，M. Eigen 与 R. G. W. Norrish 和 G. Porter 一起因研究快速化学反应方面的业绩而分享 1967 年度诺贝尔化学奖。

与生命科学的交叉并逐步形成新的边缘学科——生物无机化学，是 20 世纪 70 年代配位化学发展的显著特点。在此之前，生物化学家对血红蛋白、肌红蛋白、辅酶 B₁₂ 以及部分水解酶等进行了较为深入的研究，发现在生物体系中这些蛋白和酶中含有诸如铁、钴、锌之类的过渡金属离子，而且发现这些金属离子与蛋白、酶的活性之间有着密切的关系，但是在当时要解决金属离子在这些生物分子中究竟起什么样作用的问题对生物化学家们来说是非常困难的。而无机化学家——特别是配位化学家本来就是研究金属离子与有机分子（配体）之间的相互作用、成键性质以及所形成配合物的结构和谱学、磁学等性质的。因此生物体系的蛋白和酶中有过渡金属离子存在的发现很快引起了配位化学家们的兴趣，开始用研究简单金属配合物的

方法及理论来研究生物体系中的相关问题。尽管在初期遇到了困难和曲折，这主要是由于蛋白和酶中生物大分子与金属离子之间的相互作用与有机配体（小分子）与金属离子之间的相互作用存在很大差别所造成的。但是随着人们不断探索、研究思路和研究方法的创新和改进使得生物无机化学在此后的几十年中得到了空前发展，表明用化学的方法和理论来研究和解决生物体系中的问题这一思路取得了成功。到现在不仅定量地测定了存在于生物体内的多种金属元素（离子）的含量，而且弄清了其中大部分金属离子在生物大分子中的作用以及结构和功能之间的关系，解决了许多生物化学家们未能解决的问题。详见本书第 3 章。

在主-客体化学、分子识别以及生物体系中给体与受体之间相互作用等研究基础上发展起来的超分子化学，自 20 世纪 80 年代 C. J. Pedersen、D. J. Cram 和 J. M. Lehn 获得诺贝尔化学奖后得到了蓬勃发展。尽管超分子（supramolecule）这个名词早在 20 世纪 30 年代就有出现，但是直到 1987 年 Lehn 在他的诺贝尔奖报告中详细阐述了超分子化学的概念、研究内容等，才使人们对这门新兴学科有了崭新的认识，参见本书第 5 章。

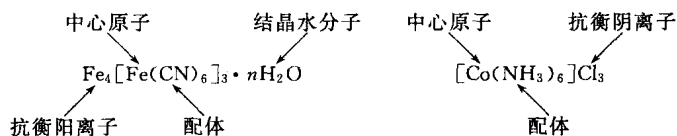
此外，福井谦一（K. Fukui）和 R. Hoffmann 由于在前沿分子轨道理论方面的研究而获得 1981 年度诺贝尔化学奖，H. Taube 和 R. A. Marcus 分别因为在金属配合物的电子转移反应机理和溶液中电子传递理论研究中的贡献而分别获得 1983 年和 1992 年度诺贝尔化学奖，这些表明配位化学自 20 世纪 80 年代起在理论和反应机理研究等方面取得了一系列重大进展。

人类已经进入 21 世纪，配位化学与其他学科一样正孕育着新的发展和新的飞跃。随着配位化学与生命科学、材料科学等学科的结合、交叉和渗透的日趋深入，在不久的将来必将产生新的突破。另外，近年来纳米科学与技术的出现及相关研究的不断深入，也给配位化学带来了新的发展机遇。分子器件是近年来兴起并正在迅速发展的研究领域，金属离子尤其是过渡金属和稀土金属离子由于具有丰富的氧化还原、光学、磁等方面的性质，因此金属配合物在分子器件方面具有广阔的发展前景，将成为今后一个时期配位化学研究中的一个重要分支。

1.2 配合物的分类、命名及异构现象

配位化合物（coordination compound），简称配合物（complex）的定义根据中国化学会无机化学命名原则（1980 年）可描述为：由可以给出孤对电子或多个不定域电子的一定数目的离子或分子（称为配体，ligand，常用 L 表示）和具有接受孤对电子或多个不定域电子空位的原子或离子（统称为中心原子），按一定的组成和空间构型所形成的化合物。据此，配合物中至少含有中心原子和配体两部分，除此之外的有的配合物中还有抗衡阳离子（counter cation）或抗衡阴离子（counter an-

ion) 存在用来平衡电荷, 以前面提到的普鲁士蓝 $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 和钴氨盐 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ 分子为例, 各部分名称表示如下:



中心原子一般为金属离子, 尤其是以过渡金属和稀土金属离子为中心原子的配合物的研究和报道最多, 近年来含有主族金属离子的配合物也有不少报道。需要注意的是在有些非经典的配合物中中心原子为金属原子, 而不是离子, 例如羰基配合物 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 和 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 中的镍和铁均为中性原子。再者, 如将 $\text{K}[\text{PF}_6]$ 看成配合物, 那么氟离子为配体, 五价的非金属磷即为中心原子, 钾离子为外界抗衡阳离子。

配体可以是分子也可以是离子, 可以是小分子或离子 (例如: H_2O 、 NH_3 、 OH^- 等) 也可以是大分子或离子 (如多肽、蛋白链等生物大分子配体)。提供孤对电子的原子或者说与中心原子有直接作用的原子称为配位原子 (coordination atom), 常见的配位原子有 N、O、S、P、卤素等, C 是一种特殊的配位原子, 因为, 除了 $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 等少数化合物以外, 一般将含有金属—碳 (M—C) 键的化合物统称为金属有机化合物, 不包括在一般所说的配合物范围内。另外, 配体根据其含有配位原子数目的不同可分为: 单齿配体 (monodentate ligand), 1 个配体中只含有 1 个配位原子; 双齿配体 (bidentate ligand), 含有两个配位原子; 三齿、四齿配体 (tri-、tetradentate ligand) 分别含有 3 个、4 个配位原子, 含有两个以上配位原子的配体又统称为多齿配体 (multidentate ligand)。

此外, 有些配合物中除了中心原子、配体、抗衡阳离子或抗衡阴离子之外, 还有一些水、溶剂分子或客体分子等所谓的“结晶分子 (crystal molecule)”, 例如 $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 中的 H_2O 分子, 一般称之为结晶水分子。这些结晶分子往往是在配合物形成、结晶过程中填充在配合物分子的空隙中, 与配合物分子本身并没有直接的关系, 有的在配合物形成、结构维持中起一定作用。

1.2.1 配合物的分类

目前, 报道的配合物种类繁多、结构多样, 因此其分类方法也多种多样。下面介绍几种经常使用的分类方法以及配位化学中的一些常见术语。

根据配体种类可分为简单配合物、螯合物、特殊配合物等; 根据配合物分子中含有的中心原子的数目又可以将配合物分为单核、双核、三核、四核配合物等, 含有两个以上中心原子的配合物又统称为多核配合物。

简单配合物指的是由单齿的分子或离子配体与中心原子作用形成的配合物 (见图 1.3), 如 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ 、 $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{NO}_2$ 等, 由此可以看出简单配合物中的配体可以是 1 种, 也可以是两种或多种。

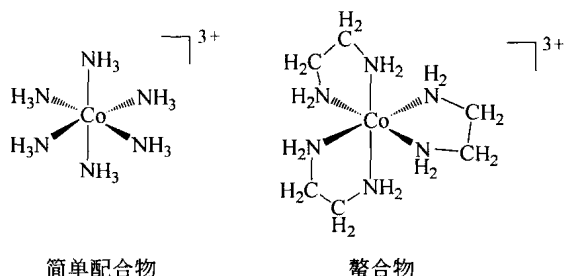


图 1.3 简单配合物 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ 及螯合物 $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的阳离子结构

螯合物：由双齿或多齿配体与同一个中心原子（金属离子）作用形成的环称为螯合环（chelate ring），其中双齿或多齿配体称为螯合剂或螯合配体（chelate ligand），所形成的具有螯合环的配合物称为螯合物（chelate 或 chelate complex）。这种伴随有螯合环形成的配体与金属离子之间的相互作用称作螯合作用（chelation）。例如，图 1.3 的螯合物 $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 中乙二胺（ $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ ，简称为 en）两端的两个 N 原子与钴离子通过螯合作用形成了由 5 个原子组成的螯合环，乙二胺就是一个双齿螯合剂。螯合这个概念最早是在 1920 年左右由英国科学家 G. T. Morgan 和 H. D. K. Drew 提出的。由于一个双齿配体两端的两个配位原子配位到同一个金属离子上，其形状如同虾或蟹的钳爪钳住一个金属离子一样，因此当时就将这类双齿配体称为螯合基团（chelate group），而将含有螯合基团的化合物称为螯合化合物（chelate compound）。后来螯合这个概念被一般化，被扩展到多齿配体。螯合环为五元环或六元环的螯合物最为普遍也最为稳定。螯合物与组成相似但未螯合的类似配合物相比有较高的稳定性，而且同一个金属离子周围的螯合环越多，其螯合作用程度越高，则该配合物就越稳定，这种现象称为螯合效应（chelate effect）。由于螯合效应的存在，金属离子与螯合剂之间的螯合作用在现实生活和生物体系中被广泛应用。例如利用六齿螯合配体乙二胺四乙酸 $[(\text{HOOC})_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{COOH})_2]$ ，简称为 EDTA 与金属离子的螯合作用，EDTA 可用于水的软化、锅炉中水垢的去除等方面。另外由于 EDTA 与有毒金属离子的结合能力超过机体易受害部分的结合能力，因而在医学上广泛用于金属中毒症的治疗。

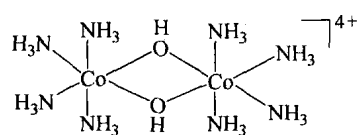
特殊配合物也称非经典或非 Werner 型配合物，是指配体除了可以提供孤对电子或 π 电子之外还可以接受中心原子的电子对形成反馈 π 键的一类配合物。前面提到的羰基配合物（carbonyl complex）等即为一类特殊配合物，这类配合物中金属原子多为中性原子如 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 和 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 中的 Ni 和 Fe，甚至为负离子，如 $\text{HCo}(\text{CO})_4$ 中的 Co 为 -1 价离子。现已发现 V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Mo、Ru、Rh、W、Re、Os、Ir 等均可形成羰基配合物。

另一类较为特殊的配合物是 π -配合物（ π -complex），顾名思义这类配合物是以 π 电子与中心原子作用而形成的化合物，其特殊之处在于 π -配合物中没有特定的配位原子，常见的可以提供 π 电子的分子、离子或基团有烯烃、炔烃、芳香基

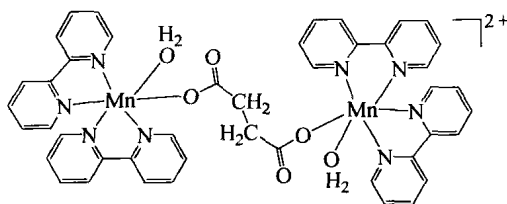
团等，例如蔡氏盐 (Zeise's salt) $K[Pt(C_2H_4)Cl_3] \cdot H_2O$ 中的乙烯分子、二茂铁 (见图 1.2) 分子中的环戊二烯负离子等。

单核配合物 (mononuclear complex) 为每个配合物分子中只含有一个中心原子的配合物，从图 1.3 中给出的例子可以看出单核配合物既可以是简单配合物也可以是螯合物。

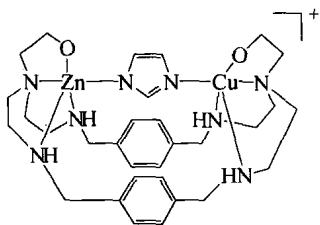
双核配合物 (binuclear complex) 是每个配合物分子中含有两个中心金属离子的配合物。根据两个金属离子之间的连接方式可将双核配合物分为单齿桥联、双齿桥联和无桥联 3 种情况 (见图 1.4)：单齿桥联的双核配合物可以看成是由两个单核配合物通过一定的单齿配体桥联而成，常见的单齿桥联配体有 OH^- (羟桥)、 O^{2-} (氧桥)、卤素离子 (Cl^- 、 Br^-)、 S^{2-} (无机硫离子)、 RS^- (硫醇盐)、 NH_2^- 、 PPh_2^- ($Ph=C_6H_5$ ，苯基) 等，直接连接两个中心金属离子的配位原子称为桥联配位原子，命名时在桥联配体之前加上希腊字母 μ 来表示，因此图 1.4(a) 中的 $[Co_2(OH)_2(NH_3)_8]^{4+}$ 是一个双 μ 羟桥双核钴配合物；双齿桥联配体较为常见的有 4,4'-二联吡啶、吡嗪、咪唑、二羧酸根离子 [图 1.4(b)] 等，值得注意的是羧酸根离子 ($RCOO^-$)、叠氮根离子 (N_3^-) 等既可以作为单齿桥联配体也可以作为双齿桥联配体，这些配体在不同的配合物中可采取不同的桥联方式。还有一些双核配合物中两个金属离子之间没有桥联配体，两个中心金属离子结合在同一个多齿配体的不同部位上，而两个金属离子之间没有桥联配体相连，例如图 1.4(d) 所示大环多齿配体双核铜配合物，另外一种无桥联双核配合物中两个金属离子通过金属-金属键直接连接，例如图 1.4(e) 的 $Mn_2(CO)_{10}$ 中两个锰之间就是通过 $Mn-Mn$ 金属键连接在一起。根据双核配合物中两个金属离子相同或不同又将其分为同双核 (homo-binuclear) 或异双核 (hetero-binuclear) 配合物，图 1.4 中 (c) 为铜、锌异双核配合物，其他均为同双核配合物。



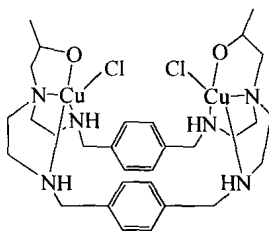
(a) 单齿桥联：同双核



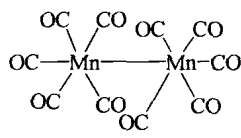
(b) 双齿桥联：同双核



(c) 双齿桥联：异双核



(d) 无桥联：同双核



(e) 无桥联：同双核

图 1.4 几种代表性双核配合物的结构

三核 (trinuclear) 和四核配合物 (tetranuclear complex) 与上面介绍的双核配合物一样, 中心金属离子之间可以通过桥联配体连接, 也可以不通过桥联配体而通过金属-金属键等其他形式形成三核、四核配合物。但是总的来说由于配合物中金属离子数目的增多, 情况也相对要复杂些。例如配合物 $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{RCOO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{X}$ [见图 1.5(a), $\text{R}=\text{CH}_3$, X 代表阴离子] 中除了 1 个 O^{2-} 桥连接 3 个铁离子之外, 另外每两个铁离子之间又通过两个乙酸根离子桥联在一起。而 $[(\text{en})_3\text{Pd}_3(4,4'\text{-bpy})_3](\text{NO}_3)_6$ [见图 1.5(b), $4,4'\text{-bpy}=4,4'\text{-二联吡啶}$] 中的 3 个钯通过 3 个 $4,4'\text{-二联吡啶}$ 桥联形成了一个具有正三角形形状的配合物。在一定条件下 $4,4'\text{-二联吡啶}$ 和 $(\text{en})\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 反应还可以生成如图 1.5(d) 所示的具有正方形结构的四核配合物。图 1.5(c) 给出的是一个含有 Pt-Pt 键的三核配合物的例子, 需要注意的是在这个三核铂配合物中只有两个 Pt-Pt 键存在, 而不是所有的 Pt 之间都形成 Pt-Pt 键。

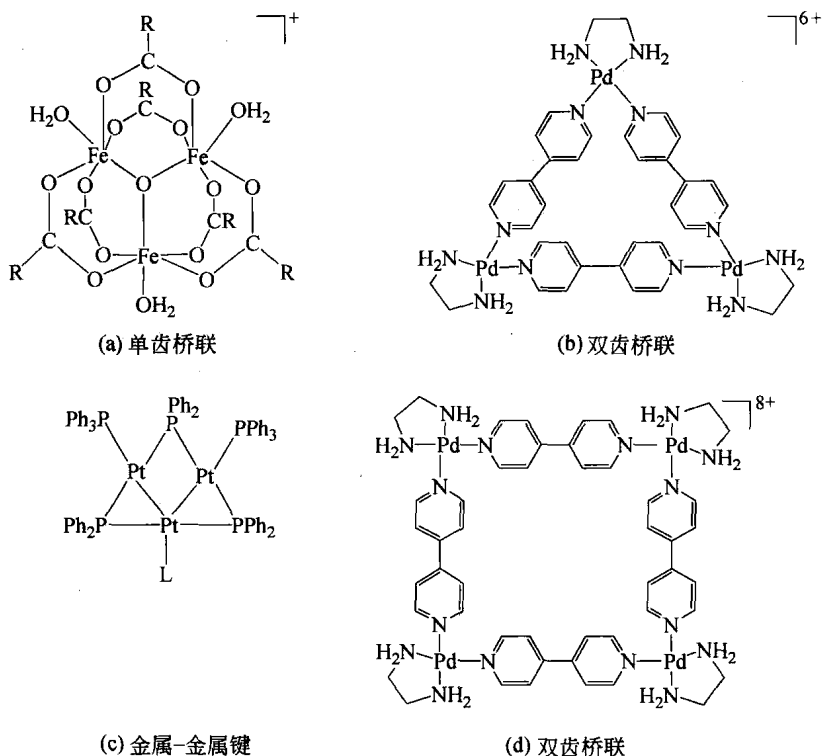


图 1.5 三核 (a)、(b)、(c) 和四核 (d) 配合物

与上述多核配合物有关, 也是配位化学中常见的一个名词叫做原子簇化合物, 简称簇合物 (cluster)。原子簇最早指的是含有金属-金属键的多核金属配合物, 亦称金属簇合物 (metal cluster), 图 1.5(c) 中给出的就是一个金属簇合物的例子。后来簇合物的概念逐渐被一般化, 把具有多面体或欠完整多面体结构的多个原子