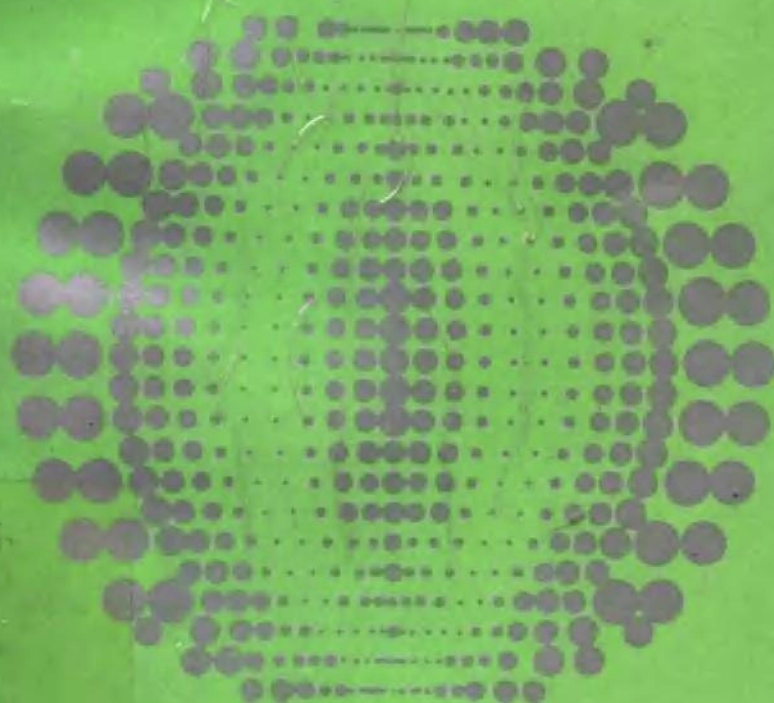


HUNHE
PEITI LUOHEWU HUAXUE

混合配体络合物化学

■ 龚钰秋著



杭州大学出版社

混合配体络合物化学

龚钰秋 著

杭州大学出版社

(浙)新登字第 12 号

混合配体络合物化学

龚钰秋 著

*

杭州大学出版社出版发行

(杭州天目山路 34 号)

*

浙江上虞科技外文印刷厂印刷

850×1168 毫米 1/32 12.25 印张 305 千字

1992 年 7 月第 1 版 1992 年 7 月第 1 次印刷

印数: 0001—1000

书号: ISBN 7-81085-211-3/O·009

定 价: 5.50 元

内 容 简 介

本书是一本关于混合配体络合物方面的专著。全书分为两篇共十三章。第一篇为混配络合物化学的基础理论,包括平衡理论、配体间键力、推进因素、芳环堆积和稳定常数测定等。第二篇介绍混配络合物的应用,包括在分析化学、湿法冶金、黄金提取分离、电镀、生物体以及在均相催化反应等领域的应用。内容丰富,兼顾理论知识和实际应用两个方面,书中每章均附有参考文献,以供进一步研究时参考。

本书可供综合大学和师范院校化学专业师生和研究生使用,亦是其它各类大学化学专业及相邻专业的大学生、研究生以及从事该领域研究的有关人员的参考读物。

序

混合配体络合物是络合物化学中的一个新分支。最近几年来，它发展很快，应用日广。按照我个人的看法，混合配体络合物化学才是络合物化学的主体，以前单纯一种配体的单一型络合物只是其中的一种特例，它倒是络合物化学中的一个简单分支。世界本是由很复杂的体系构成，就以溶液来说，溶液中本就可能同时存在多种不同的配体、阴离子或中性分子，甚至几种阳离子，中心原子或阳离子为什么一定只和同一种的配体作用，生成单一型络合物？它当然亦可能和多种配体络合而产生各种各样的混合配体络合物。根据控制论化学的观点，体系的变化和发展本来就有各种的可能性（称为可能性空间），中心原子（或离子）和各种配位体的络合亦就是两者的强耦合，耦合的方式有各色各样，都随体系所处的条件不同而变化其概率，耦合而成的产物亦有各种不同的性能和应用。没有体系的这种可能性空间，就没有五彩缤纷的万千世界。没有多样的混配络合物，怎么适应生物体内各种需要？没有各式各样混配体的调配，怎么能充分发挥和离子耦合的适应性，从而增加分析反应的选择性和灵敏性？从而增加萃取的效率？有了各种混配络合物，亦使我们增加了对各种事物或过程（如冶金、电镀、医药等等）的控制能力。混配络合物化学就是要探讨它们的生成、转化及显现各种特性的规律性及其在各个领域中的应用。

我们熟知，一本好书都有几个共同特征：一是内容丰富，决不无病呻吟；二是系统清晰，逻辑性强，决不概念含混，东拉西

扯；三是有事实、有理论，理论联系实际；四是文字通顺易懂。总之信息量要大，信息要明确可靠，要容易汲取它，运用它。我看龚钰秋教授所著的这本《混合配体络合物化学》专著，可说都已符合上述几点。大家读后我想一定会有同感。

现在出版一本专著，确实不很容易，因此看到它的出版，我心中亦特别高兴。祝愿它为祖国的科学和教育事业起到应有的作用与贡献。

金松寿

1992年3月于杭州大学

前 言

混合配体络合物（简称混配络合物）是络合物化学中的一个新分支。混配络合物对于生物体和环境有极端的重要性，对于分析化学、湿法冶金、电化学等领域均有重要的应用。混配络合物又是生物化学与无机化学交界边缘学科——生物无机化学的重要内容和研究对象。自 60 年代末至今，国内外已有大量文献问世，涉及其基本理论、平衡机理、稳定常数和实际应用等诸多方面。为了给高等院校“络合物化学”课程增添新的内容，同时给从事与混配络合物方面有关的研究人员提供较系统的资料，深感有必要编写这方面的专著。

本书主要取材于 1970 年后的国内外文献资料，部分内容已编入本系的“络合物化学”讲义。1984 年起，作者在为研究生开设的“高等络合物化学”课程中选用了部分内容。1985 年 3 月，在河南大学化学系举办的“无机和配位化学讲习班”上对有关内容作了系统的专题讲演。有的内容还刊载在《有色金属》、《黄金》和《化学通报》等刊物上，但时至今日，国内仍未见有关“混配络合物化学”方面的专著。为此，作者在自编讲义的基础上增加了若干近代内容而汇集成此书。

本书内容丰富，涉及的分支学科较多，限于才识，漏错之处在所难免，祈请同行专家及读者批评指正。在此特别要向金松寿教授和戚文彬教授致以深切谢意，感谢他们对作者的热情鼓励并在百忙中审阅了部分原稿。浙江省遂昌金矿和诸暨黄金公司郑九宽和刘孔达两位高级工程师为本书的出版给予了宝贵的合作与支

持。杭州大学出版社的同志为本书的编辑、校审等付出了艰辛的劳动，在此谨向他们致以深深的谢忱。

龚钰秋

1991年9月于杭州大学

目 录

第一篇 混配络合物化学基础

第一章 绪论

第一节 混配络合物的重要性·····	(3)
第二节 混配络合物的反应类型·····	(6)
第三节 混配络合物的基本分类·····	(9)
参考文献·····	(17)

第二章 混配络合物的化学特性

第一节 加强中心体的化学个性·····	(23)
第二节 研究反应机理的途径·····	(32)
第三节 协同萃取效应·····	(35)
参考文献·····	(43)

第三章 混配络合物在溶液中的稳定性

第一节 混配络合物在溶液中的平衡反应·····	(45)
第二节 混配络合物的形成条件·····	(47)
第三节 混配络合物在溶液中的稳定性·····	(73)
参考文献·····	(80)

第四章 混配络合物中配体间的键力

第一节 氢键的形成·····	(83)
第二节 离子键的形成·····	(88)
第三节 共价键的形成·····	(91)
参考文献·····	(93)

第五章 混配络合物形成的推进因素

第一节 统计效应	(94)
第二节 立体效应	(101)
第三节 静电效应	(115)
第四节 电子效应	(123)
第五节 软硬酸碱效应	(143)
第六节 其它影响因素	(148)
参考文献	(159)

第六章 混配络合物中配体间的芳环堆积作用

第一节 堆积作用的定义及其定量表示	(163)
第二节 研究堆积作用的实验方法	(164)
第三节 影响堆积作用的因素	(170)
参考文献	(185)

第七章 混配络合物的组成及其稳定常数的测定

第一节 研究混配络合物组成的方法	(186)
第二节 混配络合物稳定常数的测定方法	(195)
参考文献	(226)

第二篇 混配络合物化学应用

第八章 混配络合物在分析化学中的应用

第一节 提高分析反应的选择性、灵敏性和准确性	(231)
第二节 为测定阴离子提供新方法	(240)
参考文献	(243)

第九章 混配络合物在湿法冶金中的应用

第一节 有色金属的萃取	(246)
第二节 稀散金属和碱金属的萃取	(251)
参考文献	(257)

第十章 混配络合物在黄金提取分离和药物方面的应用

第一节	植物冶金与溶剂萃取	(258)
第二节	含硫试剂在金萃取分离中的应用	(260)
第三节	金药材	(272)
参考文献		(275)
第十一章	混配络合物在电镀工业中的应用	
第一节	混配络合物与电镀	(276)
第二节	混配络合物的电化学动力学特性与电镀 工艺	(279)
第三节	混配络合物在氰化电镀中的应用	(283)
参考文献		(284)
第十二章	混配络合物的生物意义	
第一节	生物体中的金属离子	(285)
第二节	生物体中的重要配体	(288)
第三节	血红蛋白和肌红蛋白	(290)
第四节	分子氮络合物	(297)
第五节	抗癌药物	(301)
第六节	混配络合物的生理学意义	(309)
参考文献		(314)
第十三章	混配络合物在有机催化反应中的应用	
第一节	Wilkinson 催化剂在烯烃加氢反应中的 应用	(315)
第二节	Wacker 催化剂在乙烯氧化制乙醛中的 应用	(318)
第三	Monsanto 反应在甲醇氧化制乙酸中的 应用	(321)
参考文献		(323)
附录 1	本书所用部分络合剂的略号	(324)
附录 2	某些金属混配络合物的稳定常数	(331)

附录 3	卤素间三元混配阴离子的 $\log X$ 值	(357)
附录 4	稀土-N-羟乙基乙二胺三乙酸盐(HEDTA)与 亚氨基二乙酸盐(imda)或N-羟乙基亚氨基二 乙酸盐(himda)形成的混配络合物的 $\Delta \lg K$ 值	(359)
附录 5	湿法冶金中常用的萃取剂	(360)

第一篇

混配络合物化学基础

第一章 绪 论

第一节 混配络合物的重要性

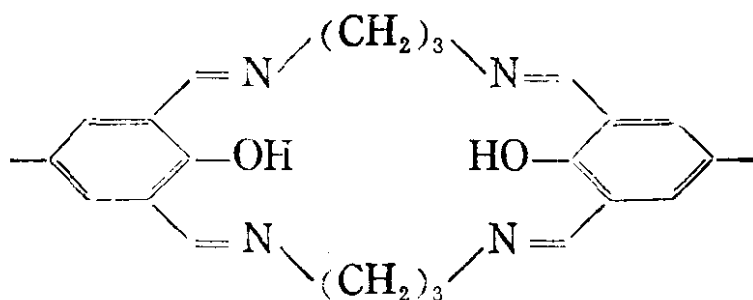
溶液络合物化学是整个络合物化学领域中研究得最多、范围极其广泛的一个领域。维尔纳 (Werner) 在 1893 年提出络合物的配位学说就是在总结溶液络合物大量事实的基础上进行的。近一个世纪来, 溶液络合物已经有了极其丰富的内容, 总的说来, 无论它们是单核的还是多核的, 以往的研究大多偏重于由相同配体组成的单一型络合物。但是在生产和分析或理论研究中遇到的某些体系, 有许多往往是比较复杂的, 溶液中可能同时存在多种不同的配体, 阴离子或中性分子, 在这种情况下仅仅考虑单一型络合物的形成是不够的, 还必须同时要考虑混合配体型络合物, 否则有可能导出不正确的结论。所谓混合配体型络合物 (以下都简称为混配络合物或混合络合物) 是指由两种或两种以上的不同配体共存于络合物的配位内界所组成的一类单核的或多核的异配位体络合物的总称。从广义来说, 混配络合物在溶液中的存在是十分普遍的现象, 在水合金属离子 $M(H_2O)_i$ 中引入其它取代基如 NH_3 、 Cl 等就可成为混配络合物—— $[M(H_2O)_{i-j} \cdot (NH_3)_j]$ 、 $[M(H_2O)_{i-j}Cl_j]$ 等等。金属离子的阶段水解产物或酸式解离产物 $[M(H_2O)_{i-j}(OH)_j]$ 也可算是混配络合物。这些体系由于其阶段性和物理化学性质上没有突出的变化, 故一直不为人们所重视, 习惯上也不把水分子当作第二配体 (或第一配体)。1884 年由皮朗尼 (Peyrone's) 和列依兹 (Reiset's) 发现的

$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ 在络合物化学的发展史上可算是一个有典型意义的混配络合物，仔细地研究了这个二价铂的混配络合物后，认定它们有两种不同的几何异构体，一种是顺式，另一种是反式，它们都是平面构型，系统地研究 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ 的物理化学性质，对络合物立体化学曾经起了重要的作用。1965年美国芝加哥大学的罗森贝格(Rosenberg)发现顺式—— $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ 具有强烈抑制细胞分裂的作用^[1]，接着又报道了顺式— $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ 及乙二胺(en)类似物有强烈抑制动物S-180肉瘤和L1210白血病的能力^[2]，从而启示和激励人们把混配络合物的研究与抗癌新药的研制密切地联系起来^[3-5]。人体和生物体内含有多种金属离子，这些金属离子在生命过程中有着重要的作用。生物无机化学家用各种方法研究这些金属在生物体内的存在形式、结构及其作用机制，发现像Cu(Ⅱ)、Zn(Ⅱ)、Mn(Ⅱ)、Fe(Ⅱ)等都有混配络合物的形态存在。混配络合物的研究已经成为生物化学和生物无机化学家们所十分关注的一个新领域。

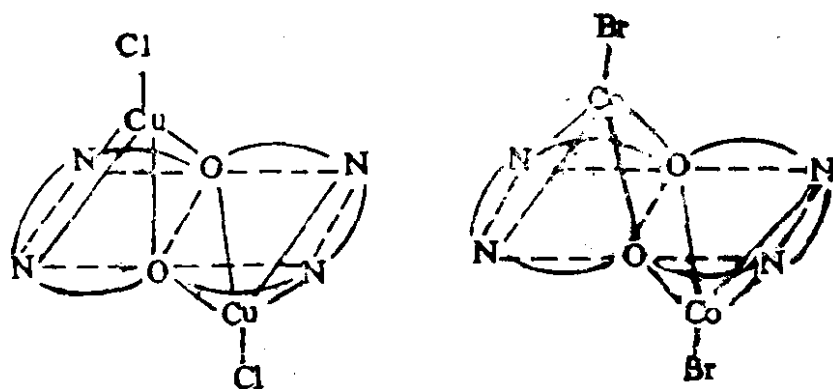
混配络合物在分析化学方面也有重要的意义，特别是把一种或两种有机配体引入络合物组成，往往会改变络合物的生色系统，增加有色基团的光吸收容量，其吸收峰的位置一般都明显地向长波方向移动，产生所谓“红移效应”，从而提高了分析反应的灵敏度。混配络合物的形成还能提高分析反应的选择性和测定准确性。所以混配络合物亦是分析化学家所感兴趣的研究对象，近十余年来有关这方面的综述性文章就不下几十篇^[6-21]。但应当指出，分析化学上所讲的三元络合物和这里所称的混配络合物不能算为同义词，它们是既有联系又有区别的两个不同概念。三元络合物是指一类由三种不同组分组成的络合物，这三种不同组分(包括金属离子)可以共存于配位内界(这就是混配络合物)，也可以是金属络阳离子(或络阴离子)与带相反电荷的抗衡离子组成的离子对缔合物，或是有表面活性剂参加的所谓胶束增溶络合物，后二者

显然不符合上述混配络合物的定义，不能归入混配络合物的范畴。

混配络合物在溶液中的平衡研究还是近 30 年的事，大多数的研究也仅限于单核的混配络合物，多核混配型络合物的研究较少，但由于生产实际和理论研究的需要，目前已逐渐增多，其中尤以双核混配络合物研究得更多^[22-28]。双核混配络合物（包括双核络合物）的一个显著特点是它们的磁学性质，例如某些二价过渡金属与双核配体 L 和配位阴离子 X^- 形成的双核混配络合物 LM_2X_2 ，在不同温度下有着特殊的磁学性质。这里的 M 为 $Cu(II)$ 、 $Ni(II)$ 、 $Co(II)$ 、 $Fe(II)$ 和 $Mn(II)$ ， X^- 为 Cl 和 Br ，L 是



这类双核混配络合物本质上都是四方锥体空间构型，例如 LCu_2Cl_2 和 LCo_2Br_2 的结构如下：



其中 $LCu_2Cl_2 \cdot 6H_2O$ 是强的反磁性物质，而 LMn_2Cl_2 却是完全铁磁性物质^[29]。