

《无机化学丛书》

第十二卷

配位化学

戴安邦 等

科学出版社

1987

内 容 简 介

《无机化学丛书》为无机化学参考书,共十八卷,分为41个专题。前十卷为各族元素分论,后八卷为无机化学各重要领域专论。本卷包括十九章,分别介绍了配位化学简史,配合物的结构和异构现象,配合物的化学键理论和反应动力学;同时也专门介绍了各种典型配合物。

本书可作高等院校师生及研究生的参考书,也可供生物、医学等方面的科技工作者参考。

《无机化学丛书》

第十二卷

配 位 化 学

戴安邦 等

责任编辑 赵世雄

科学出版社出版

北京朝阳门内大街137号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

1987年10月第 一 版 开本:850×1168 1/32

1987年10月第一次印刷 印张:24 1/4

印数: 册 1—1,400 插页: 2
平 1—3,000 字数: 634,000

统一书号:13031·3666

本社书号:4057·14—4

定价: 布脊精装 7.90 元
平 装 6.80 元

《无机化学丛书》总目

第一卷	1. 稀有气体	2. 氢	3. 碱金属	
第二卷	4. 铍	5. 碱土金属	6. 硼	7. 铝
	8. 镓分族			
第三卷	9. 碳	10. 硅	11. 锗分族	
第四卷	12. 氮	13. 磷	14. 砷分族	
第五卷	15. 氧	16. 硫	17. 硒分族	
第六卷	18. 卤素	19. 铜分族	20. 锌分族	
第七卷	21. 钪	22. 稀土元素		
第八卷	23. 钛分族	24. 钒分族	25. 铬分族	
第九卷	26. 锰分族	27. 铁系	28. 钴系	
第十卷	29. 铜系	30. 铜系后元素		
第十一卷	31. 无机结构化学			
第十二卷	32. 配位化学			
第十三卷	33. 无机物热力学	34. 无机物动力学		
第十四卷	35. 无机物相平衡	36. 非整比化合物		
第十五卷	37. 有机金属化合物	38. 生物无机化学		
第十六卷	39. 放射化学			
第十七卷	40. 稳定同位素化学			
第十八卷	41. 地球化学			

《无机化学丛书》编委会

顾问

戴安邦 顾翼东

主编

张青莲

副主编

申泮文

编委

尹敬执 曹锡章 吕云阳

顾学民 赵世雄

序

无机化学是化学科学的一个重要分支,也是最早发展起来的一门化学分支学科。无机化学研究的对象是周期系中各种元素及其化合物,不包括碳氢化合物及其衍生物。本世纪中叶以来,无机化学又进入了新的发展阶段。这是和许多新的科学技术领域,如原子能工业、空间科学技术、使用半导体材料的通信和计算技术等兴起密切相关的。这些科技部门要求人们利用无机化学的理论探索和研制种种具有特殊性能的新材料,研究极端条件下物质的性质和反应机理,以及提出新的无机物的工艺流程。与此同时,现代物理学、生命科学、地质科学以及理论化学的新进展等因素也都在日益推动着无机化学的发展进程。

我国在解放前缺少与无机化学有关的工业基础,因此无机化学人才培养得较少,科学研究工作的基础也比较薄弱。解放后我国无机化学虽有了很大发展,但仍然比较落后。为了扭转这种局面,加速无机化学科学人员的培养和提高,促使教学和研究工作的迅速发展,以及为了解决我国丰富的矿产资源的综合利用、新型材料的合成、无机化学新观点和新理论的提出等问题,有必要编辑出版一套中

型的无机化学参考书。为此，科学出版社和中国化学会共同组织了《无机化学丛书》编辑委员会主持本丛书的编写工作。经过多次讨论和协商，拟订了丛书的编辑计划和写作大纲。确定丛书分十八卷，共四十一个专题，从1982年起陆续出版。全丛书共约六百余万字，前十卷为各族元素分论，后八卷为无机化学若干重要领域的专论。

本丛书适合高等学校教师、高年级学生和研究生、科学研究人员和技术人员参阅。编委会竭诚欢迎广大读者对本书的内容提出宝贵的意见，以便在再版时加以修改。

《无机化学丛书》编委会

1982年9月

第十二卷 前 言

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。自 1893 年 Werner 建立配位学说以来,无机化学家都很注意研究配位化合物,配位化学成了无机化学研究中的主要课题。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、抗风湿、治心血管病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际意义。

本卷共分 19 章。前 9 章为基础理论部分,分别介绍配位化学的简史、水合物及其衍生物、配合物的结构和异构现象、化学键理论、热化学和动力学性质、在溶液中的稳定性以及稳定常数的测定方法和结构研究法;第 10—13 章介绍近年来出现的夹心、簇状、穴状等重要新型配合物的合成、性能、结构及其成键规律;第 14、15 章介绍配合物的中心原子和配体之间的相互影响和反应性;最后 4 章为配位化学的应用部分。由于配位化学的应用极为广泛,限于篇幅,这里仅就编者所从事的研究工作,介绍其在元素分离分析、电镀以及在催化和生物学方面的应用。后两方面的研究也是现代配位化学发展的重要方向。

本卷于 1978 年 12 月由戴安邦教授拟定编写大纲,并组织南

京大学配位化学研究所 16 位同志结合自己的教学和科研课题承担有关内容的编写。1979 年底完成了初稿,有关编者在校内分别作了专题报告,以征求意见。1980 年底经戴安邦教授审阅修改后印成讲义 250 册,分送校外有关单位征求意见,并在 1981 年全国基础配位化学讲习班的教学中试用。在此基础上于 1982 年又进行修改、删节和补充,遂成目前的第三稿。参加编写的同志按编章顺序有:戴安邦(第 1、2 章)、庄瑞舫(第 3、14 章)、曾成(第 4 章)、游效曾(第 5 章)、沈孟长(第 6 章)、罗勤慧(第 7、8 章)、忻新泉(第 9 章)、戴寰(第 10 章)、陈汉文(第 11 章)、孟庆金(第 12 章)、邵子厚(第 13 章)、陈荣三(第 15 章)、丁莹如(第 16 章)、张树成(第 17 章)、方景礼(第 18 章)、唐雯霞(第 19 章)。

由于配位化学进展日新月异,涉及范围又很广,且由于参加编写的同志较多,虽经三次修改,行文也力求基本统一,但仍难免会有遗漏、失误和不当之处,衷心盼望广大读者批评指正。

目 录

32.1 配位化学简史和引言	3
1.1 配合物早期的研究	3
1.2 Werner 的配位理论和经典的配位化学	8
1.2.1 配位键——配体和中心原子的连接	8
1.2.2 中心原子的配位数	11
1.2.3 立体结构	15
1.3 经典的和新型的配合物	18
1.4 配体和有关名词	21
1.5 命名法简介	25
参考文献	27
32.2 水合物及其衍生物	29
2.1 水合数	29
2.1.1 水合数与卤化物水解	30
2.1.2 内层与外层	32
2.1.3 氧化数与配位数	35
2.2 水化热	37
2.3 水合离子的反应	41
2.3.1 水分子的交换	41
2.3.2 水分子的取代——配合物的形成与稳定性	42
2.4 水合金属离子的酸电离	43
2.5 羟合金属离子的聚合	46
参考文献	56
32.3 配合物的结构和异构现象	57
3.1 配位数与配合物的结构	57
3.1.1 分子的对称性	57
3.1.2 配位数与配合物结构的关系	61

3.2 几何异构现象	72
3.2.1 平面正方形配合物的几何异构现象	72
3.2.2 八面体构型配合物的几何异构现象	75
3.2.3 几何异构体的鉴别方法	77
3.2.4 几何异构体的转化	84
3.3 旋光异构现象	90
3.3.1 手征构型与旋光性质	90
3.3.2 旋光异构体的类型实例	92
3.3.3 消旋体的拆分	96
3.3.4 绝对构型	99
3.3.5 旋光异构体的转化	102
3.3.6 立体选择性和螯合环的构象	105
3.4 其他异构体	107
3.4.1 离子异构	107
3.4.2 水合异构	108
3.4.3 配合异构	108
3.4.4 键合异构	108
3.4.5 聚合异构	108
3.4.6 配体异构	109
参考文献	112
32.4 配合物的化学键理论	113
4.1 静电理论	115
4.1.1 离子-离子型配合物	115
4.1.2 离子-偶极型配合物	116
4.2 价键理论	118
4.2.1 轨道杂化和配合物的构型	118
4.2.2 内轨型配合物和外轨型配合物	122
4.2.3 价键理论的应用和缺点	124
4.3 晶体场理论	126
4.3.1 d 轨道在晶体场中的分裂	126
4.3.2 强场情况和弱场情况	131
4.3.3 分离能和成对能	132

4.3.4	Δ 值的大小,光谱化学序列	134
4.3.5	晶体场稳定化能 (CFSE) 和水合热	138
4.3.6	Jahn-Teller 效应	140
4.3.7	晶体场理论的弱点	141
4.4	分子轨道理论(配体场理论)	141
4.4.1	正八面体配合物的分子轨道	141
4.4.2	正四面体配合物的分子轨道	150
4.4.3	反馈 π 键	151
4.4.4	夹心配合物的分子轨道	152
	参考文献	157
32.5	配合物的结构研究法	158
5.1	电子光谱	160
5.1.1	电子跃迁和光谱	160
5.1.2	晶体场与 Orgel 能级图	164
5.1.3	电子光谱与结构	166
5.1.4	光谱参数与配合物结构	168
5.2	振动光谱	170
5.2.1	振动光谱概述	172
5.2.2	配合物振动光谱的一般特性	175
5.2.3	振动光谱的某些典型应用	179
5.3	核磁共振	182
5.3.1	核磁共振概述	182
5.3.2	NMR 在配位化学中的应用	185
5.4	顺磁共振	189
5.4.1	顺磁共振的基本原理	189
5.4.2	顺磁共振在配位化学中的典型示例	192
5.4.3	顺磁共振谱的其他应用	194
5.5	质谱法	196
5.5.1	质谱法的基本原理	196
5.5.2	质谱的应用示例	198
5.6	光电子能谱	200
5.6.1	光电子能谱法的基本原理	200

5.6.2	光电子能谱的应用	202
5.7	X 射线衍射法	207
5.7.1	晶体结构的几何基础	207
5.7.2	晶体结构的测定	209
5.7.3	配合物的晶体结构	213
	参考文献	219
32.6	配合物的热化学	220
6.1	重要的热力学函数	220
6.1.1	焓(热函) H	220
6.1.2	自由能 G (Gibbs free energy)	220
6.1.3	熵 S	221
6.2	配合物的热化学循环	222
6.2.1	配合物的热函循环	222
6.2.2	配合物的熵循环	224
6.3	热化学的测定方法	225
6.4	量热滴定法	227
6.4.1	量热计的构造	228
6.4.2	量热计的校正	230
6.5	量热法在配位化学中的应用	231
6.5.1	稳定配合物组成的测定	231
6.5.2	连续滴定典型曲线	233
6.5.3	滴定过程中产生的热量的计算	234
6.5.4	ΔH 和 K 的计算	237
6.6	生命过程中的热化学	247
	参考文献	250
32.7	配合物在溶液中的稳定性	251
7.1	稳定常数的表示方法	251
7.1.1	逐级稳定常数与积累稳定常数	251
7.1.2	混合配体配合物稳定常数的表示	253
7.2	配合物的生成与热力学函数	255
7.2.1	配位熵变	256
7.2.2	生成配合物的焓变	257

7.3 中心原子性质对配合物稳定性的影响	258
7.3.1 中心原子在周期表中的位置	258
7.3.2 离子半径与电荷	260
7.3.3 晶体场对配合物稳定性的影响	262
7.3.4 电离势及电负性	265
7.4 配体性质的影响	266
7.4.1 螯合作用(成环作用)	266
7.4.2 配体的碱性	271
7.4.3 取代基的亲电性	273
7.4.4 空间位阻及配合物的构型	276
7.5 配位原子性质和中心原子的关系	278
7.5.1 软硬酸碱的分类和原则	278
7.5.2 软硬酸碱原则的应用	281
7.5.3 反馈 π 键生成对配合物稳定性的影响	284
参考文献	286
32.8 稳定常数的测定	287
8.1 基本概念	288
8.1.1 稳定常数测定的实验方法	288
8.1.2 热力学稳定常数和化学计量稳定常数	289
8.1.3 惰性盐的选择	290
8.2 配合物的基本函数及稳定常数的处理方法	291
8.2.1 形成函数 $\bar{n}$ (Bjerrum 函数)	292
8.2.2 其他基本函数	296
8.2.3 计算稳定常数的一般处理方法	297
8.3 电位法	301
8.3.1 电位法的基本原理	301
8.3.2 一般处理	303
8.4 pH 电位法	305
8.4.1 pH 电位法的基本原理	305
8.4.2 逐级稳定常数的测定	305
8.4.3 多齿配体配合物稳定常数的测定	309
8.4.4 混合配合物	313

8.5	极谱法	316
8.5.1	利用金属离子可逆还原的极谱波	316
8.5.2	金属离子在电极上不可逆还原	318
8.6	分光光度法	320
8.6.1	分光光度法简介	320
8.6.2	分光光度法研究简单体系配合物的组成及稳定常数	321
8.6.3	逐级稳定常数的测定	327
8.6.4	螯合物的水解与聚合	330
8.7	溶剂萃取法	332
8.7.1	基本概念	332
8.7.2	萃取法测定稳定常数	335
8.9	用电子计算机计算稳定常数	340
8.9.1	分类	340
8.9.2	代表性的计算程序	341
	参考文献.....	342
32.9	配合物的反应动力学	343
9.1	配合物的取代反应	344
9.1.1	过渡态理论	344
9.1.2	取代反应的分类	345
9.1.3	配合物取代反应活性与惰性的理论解释	348
9.1.4	溶剂水对取代反应的影响	354
9.1.5	八面体配合物的取代反应	359
9.1.6	平面正方形配合物的取代反应	364
9.2	配合物的氧化还原反应	368
9.2.1	电子转移机理(外层反应机理)	369
9.2.2	桥式机理(内层反应机理)	372
9.2.3	双电子转移反应	374
9.2.4	非互补反应	375
9.2.5	通过氧化还原机理的取代反应	377
9.2.6	异常价态的金属离子	378
	参考文献.....	380

32.10 金属 π-配合物	381
10.1 有机金属化合物和金属 π -配合物	381
10.1.1 有机金属化合物的定义和分类	381
10.1.2 金属 π -配合物的范围和重要性	382
10.2 有效原子序数和 π -配体	383
10.2.1 有效原子序数	383
10.2.2 命名原则	385
10.2.3 π -配体	387
10.3 不饱和烃配合物	387
10.3.1 合成	387
10.3.2 键合和结构	390
10.3.3 化学性质	398
10.4 夹心配合物	399
10.4.1 分类	399
10.4.2 环多烯的芳香性质	401
10.4.3 茂夹心配合物	402
10.4.4 苯夹心配合物	409
10.4.5 其他芳夹心配合物	411
10.5 金属 π -配合物的反应历程	412
10.5.1 缔合离解反应	412
10.5.2 取代反应	414
10.5.3 加成反应	415
10.5.4 流动异构现象	416
10.5.5 催化作用	418
参考文献	420
32.11 簇状配合物	421
11.1 M—M 键与簇状配合物	422
11.1.1 生成条件	422
11.1.2 键能、键长和磁矩	424
11.1.3 结构特点及表示形式	426
11.2 分类	428
11.2.1 双核配合物	428

11.2.2	三原子簇	434
11.2.3	四原子簇	436
11.2.4	五、六及其他多原子簇	439
11.3	簇状配合物的合成与分离	449
11.3.1	还原聚合和氧化聚合反应	449
11.3.2	缩合反应	450
11.3.3	分离方法	452
11.4	反应性	453
11.4.1	加合反应	453
11.4.2	配体取代反应	454
11.4.3	氧化还原作用	455
11.5	成键理论	457
11.5.1	有效原子序数法则	457
11.5.2	Wade 规则	459
11.5.3	分子轨道近似法	465
	参考文献	467
32.12	分子氮配合物	468
12.1	氮分子的电子结构和分子氮配合物的合成	468
12.2	分子氮配合物的化学键	474
12.3	分子氮配合物的红外光谱及对氮分子的活化	477
12.4	配位氮分子的反应性	480
12.5	化学模拟生物固氮	483
	参考文献	486
32.13	冠醚配合物	487
13.1	冠醚的种类、命名和合成	488
13.2	冠醚的配位性质	493
13.2.1	影响配合物稳定性的因素	494
13.2.2	冠醚配合物的合成和结构	500
13.3	冠醚配合物稳定常数的测定	509
	参考文献	516
32.14	配体对中心金属氧化态稳定性的影响	518

14.1	金属配离子电偶的标准还原电势.....	518
14.2	配离子电偶的标准还原电势与稳定常数的关系...	520
14.3	金属配离子电偶的标准还原电势与热力学函数的 关系.....	522
14.4	配体场强对配合物电偶还原电势的影响.....	526
14.5	配体中取代基的效应.....	527
14.6	成键性质对配合物电偶还原电势的影响.....	530
14.7	非常氧化态的稳定性.....	533
14.7.1	非常高氧化态的稳定性.....	536
14.7.2	非常低氧化态的稳定性.....	538
14.7.3	非常氧化态配合物的特点和稳定原因.....	541
	参考文献.....	545
32.15	配合物的配体反应性	546
15.1	配体的反应.....	547
15.1.1	配位作用引起化学平衡的改变.....	547
15.1.2	在配体反应性上的极化效应.....	551
15.1.3	与亲电试剂反应.....	553
15.1.4	与亲核试剂反应.....	556
15.1.5	氧化还原反应.....	559
15.1.6	与自由基反应.....	561
15.1.7	内配体反应(分子内).....	563
15.1.8	掩蔽作用.....	564
15.1.9	大环合成.....	567
15.1.10	小分子活化.....	568
15.2	反位的取代反应——反位效应.....	572
15.2.1	反位效应的概念.....	572
15.2.2	若干物理化学量和反位效应的关系.....	575
15.2.3	反位效应的理论.....	582
	参考文献.....	586
32.16	配位催化作用	588
16.1	催化剂的配位活化机理.....	588
16.1.1	通过 σ - π 配位使含有重键或孤对电子的反应分子活	