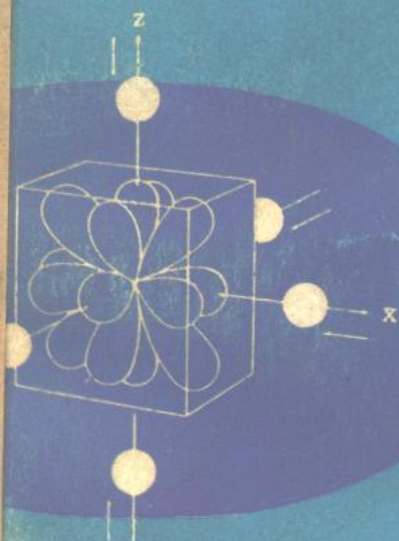
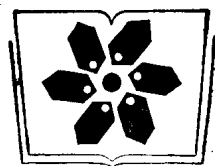


配位化合物的 结构和性质

游效曾 编著



学 出 版 社



中国科学院科学出版基金资助项目

配位化合物的结构和性质

游效曾 编著

科学出版社

1992

(京)新登字 092 号

内 容 简 介

配位化学是在无机化学的基础上发展起来的一门独立的,同时也与化学各分支学科以及物理、生物等互相渗透的学科。

全书共六章。前三章简述配位化学的研究内容,并分别介绍研究配位化合物结构和成键的量子化学原理及物理实验方法。后三章主要用现代化学观点讨论配位化合物的结构特点和成键规律,以及物理化学性质和反应活性与结构的关系。

本书可作为高等学校化学系高年级学生及研究生的教材,也可供有关专业的教师 and 科技工作者参考。

配位化合物的结构和性质

游效曾 编 著

责任编辑 白明珠

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码: 100707

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经营

1992年2月第 一 版 开本: 850×1168 1/32
1992年2月第一次印刷 印张: 27 5/8
印量: 平 1—910 插页: 精 2
精 1—720 字数: 732 000

ISBN 7-03-002359-5/O · 439 (平)

ISBN 7-03-002360-9/O · 440 (精)

平 装 20.10 元
定价: 布脊精装 21.70 元

序 言

金属配位化合物是化学学科中所研究的重要化合物类型之一，它的特殊性能使其在生产实践和新技术发展中获得重要的应用。花样繁多的价键和空间结构暴露出传统的化学键理论的一些缺陷，从而也引起理论化学家的兴趣。配位化学的领域已经远远超越了经典无机化学的范围，发展和渗透到许多其它分支学科。有机金属化学、固体无机化学、生物无机化学和环境无机化学的出现就是这种发展和渗透的一些突出的例子，这使得配位化学成为众多学科的交叉点，因此引起了化学家的深切关注。

近代配位化学研究的一个特点是，广泛应用量子化学理论和现代物理方法对所合成的配位化合物的结构和性质进行表征和剖析。除了熟知的一般化学描述外，很多配位化合物的结构特征和特殊性质还要求适应于这个领域的具体理论及实验方法。Hoffmann 所发展的等瓣相似理论和磁圆二色方法就是这方面的例子。

本书的目的是为适应当前配位化学的发展，使大学高年级学生、研究生以及有关科研人员能够在一定程度上较全面地了解如何从结构和成键的微观角度去理解并认识配位化合物的宏观特征和性质，使得基础理论和化学实验之间有较密切的结合，为他们开展有关的研究工作提供一些方法和思路。在本书的编写过程中考虑到我们在教学和科研工作中涉及的课题，也注意到使本书的内容能概括当前配位化学中结构、成键和性质研究的主要方面，同时有助于促进化学、物理学和生物学等有关学科间的相互沟通。为此，我们在叙述中尽量避免理论中一些复杂的数学推导，而着重分析所得信息的物理含义。读者只要具备大学化学系学生应该掌握的量子化学(包括群论)、结构分析方法和配位化学基础知识，就能

阅读本书。

本书第一章概述配位化学的研究内容和配位化合物成键理论的发展简史。第二、三章分别介绍研究配位化合物结构和成键的量子化学原理及物理实验方法，也为下面几章的讨论提供一定的理论和实验基础。第四章讨论一些重要配位化合物的成键规律和性质。第五、六章分别从结构和成键观点讨论配位化合物的热力学稳定性和反应动力学性质。

在本书编写期间戴安邦教授给予了热情支持，黎乐民教授审阅了全稿，朱龙根副教授、冯星洪和李邨博士给予了许多具体帮助，和本书责任编辑白明珠做了认真细致的编辑工作，作者在此表示衷心感谢。

由于时间仓促及作者水平限制，敬请读者对书中不妥及谬误之处给予指正。

游效曾

南京大学配位化学研究所

1988年3月

KG31/09

目 录

第一章 绪论	1
§ 1.1 配位化学的研究内容.....	1
1. 新型配位化合物的合成	2
2. 配位化合物在溶液中的平衡和反应性能的研究	2
3. 应用性和模拟性研究	4
4. 配位化合物的结构和成键研究	6
§ 1.2 配位化合物成键理论的发展.....	8
参考文献.....	13
第二章 配位化合物的电子结构理论	14
§ 2.1 引言.....	14
§ 2.2 原子结构概述.....	18
1. 氢原子的解	19
2. 多电子原子	23
3. 原子光谱项及其能量	27
§ 2.3 群论基础知识.....	37
1. 群操作和点群	38
2. 群表示和特征标	40
3. 旋转群和基函数	45
4. 投影算符	47
§ 2.4 配位场理论.....	50
1. 配位场势能的形式	52
2. d^1 组态的能级分裂	55
3. 弱场方案	58
4. 强场方案	64
5. 低对称性配位场	69
6. 自旋-轨道偶合和双值群	71
7. 配位化合物的分子轨道理论	75

§ 2.5 分子轨道理论	81
1. Hartree-Fock-Roothaan 方程	82
2. 全略微分重叠法 (CNDO)	85
3. 推广的 Hückel 法 (EHMO)	90
4. 分子轨道系数和布居数分析	99
5. 多重散射 $X\alpha$ 方法	101
§ 2.6 角重叠模型	108
1. 原子轨道间的重叠积分	108
2. 角重叠模型的基本原理	117
3. 能级图的推导	117
4. 配位化合物结构的阐明	124
§ 2.7 价键理论	129
1. 电子配对理论	130
2. 过渡金属配位化合物的价键理论	134
3. 杂化轨道方案	137
4. 杂化和定域轨道	142
§ 2.8 低维晶体的能带理论	145
1. Bloch 理论	146
2. 一维晶体的 Hückel 解	147
3. 一维晶体的能带结构	152
4. Peierls 效应	156
参考文献	160
第三章 配位化合物结构研究的谱学方法	163
§ 3.1 电子光谱	163
1. 跃迁的一般理论	163
2. 谱线强度和选择规则	167
3. 配位化合物的电子吸收光谱	171
4. 光谱参数和成键性质	177
5. 配位化合物的发射光谱	179
§ 3.2 圆二色谱	185
1. 一般概念	186
2. 光和光学活性分子的相互作用	190

3.量子力学理论	193
4.配位化合物的光学活性	197
5.配位化合物的绝对构型	202
6.旋光色散和 Pfeiffer 效应	206
7.磁圆二色谱	209
§ 3.3 光电子能谱	212
1.化学位移及其经验规律	214
2.光电子能谱的理论分析	217
3.电子能谱的精细分裂	224
4.在结构分析中的一些应用	227
§ 3.4 振动光谱	233
1.简正坐标和简正振动	234
2.简正振动的数目	241
3.基频振动跃迁的选择规则	243
4.简正坐标分析实例	245
5.成键性质的研究	251
6.配位化合物结构的阐明	257
§ 3.5 核磁共振谱	262
1.核磁共振参数的分子轨道理论	266
2.核磁共振参数的理论计算	272
3.反磁性配位化合物的核磁共振	276
4.顺磁性配位化合物化学位移的本性	282
5.顺磁性配位化合物的核磁共振	289
§ 3.6 顺磁共振谱	295
1.顺磁分子中的相互作用	297
2.自旋 Hamilton 参数的计算	302
3.配位化合物的 ESR 谱特征	308
4.不同状态的 ESR 谱	310
5.ESR 分析示例	317
§ 3.7 Mössbauer 谱	322
1.Mössbauer 效应	323
2.超精细作用	328

3. 化学位移和成键	337
4. 分子对称性和结构研究	340
参考文献	345
第四章 配位化合物的结构和成键	349
§ 4.1 简单配位化合物的几何构型	349
1. 价电子对互斥理论	349
2. 价电子对互斥理论的进一步讨论	357
3. 配位化合物的异构体	361
4. 构象分析	367
§ 4.2 有机金属化合物	373
1. 有效原子序数规则	374
2. 羰基配位化合物的结构和成键	380
3. 环茂二烯配位化合物的结构和成键	385
4. 立体化学非刚性	388
§ 4.3 大环配位化合物	392
1. 大环配位体	392
2. 卟啉类配位化合物	397
3. 大环配位化合物的分子加合物	404
4. 大环醚配位化合物	412
§ 4.4 生物分子配位化合物	426
1. 生物分子配位体	428
2. 金属离子和蛋白质间的作用	437
3. 铜蛋白的结构特性	442
4. 生物分子中的电子转移	448
5. 稀土离子探针	453
6. 二维 NMR 及其在生物分子结构研究中的应用	463
§ 4.5 多核配位化合物	468
1. 多核化配位体及其配位化合物	468
2. 磁交换作用	474
3. 交换耦合的顺磁共振研究	482
4. 混合价配位化合物和 Robin-Day 模型	485
§ 4.6 簇状化合物	499

1. 典型的簇合物结构	500
2. 金属-金属成键的判据	505
3. 溶液中簇合物的结构	513
4. 多面体骨架电子对理论	517
5. 簇合物的结构规则	526
§ 4.7 无机化学和有机化学的桥梁——等瓣相似理论	534
1. 分子片的分子轨道理论	535
2. 等瓣相似理论	538
3. 等瓣相似概念的推广	541
4. 无机化学和有机化学的连接	543
参考文献	548
第五章 配位化合物的物理化学性质	552
§ 5.1 溶液热力学和平衡	552
1. 配位化合物在溶液中的稳定性	552
2. 配位化合物生成的基本过程	556
3. 配位热力学函数的意义	561
4. 形成内界和外界配位化合物的热力学判据	565
5. 热力学配位场稳定性	568
6. 影响配位化合物稳定性的因素	574
7. 配价键的给予-接受作用及其强度	579
§ 5.2 溶液电化学性质	587
1. 电位-pH 图及其应用	587
2. 配位化合物的氧化还原稳定性	594
3. 伏安法的基本原理	599
4. 配位化合物溶液电化学	604
5. 化学修饰电极	610
§ 5.3 磁化学性质	618
1. 基本概念	618
2. 磁性的半经典理论	626
3. 磁性的量子理论	632
4. 过渡金属离子的磁化率	635
5. 自旋交叉配位化合物	645

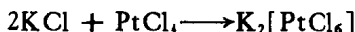
6. 自旋交叉体系的物理化学性质	653
§ 5.4 光化学性质	662
1. 光化学原理	662
2. 光化学反应机理	666
3. 光取代反应	670
4. 电荷转移和光氧化还原反应	674
5. 光解反应	681
§ 5.5 固体配位化合物的光电特性	685
1. 固体配位化合物的导电特性	685
2. 固体配位化合物的光物理效应	691
3. 分子电子器件	697
参考文献	710
第六章 配位化合物的反应动力学和机理	713
§ 6.1 概述	713
1. 化学动力学	714
2. 反应势能面	720
§ 6.2 Jahn-Teller 效应	723
1. 基本原理	725
2. 一级 Jahn-Teller 效应的应用	727
3. 二级 Jahn-Teller 效应的应用	733
§ 6.3 反应中的对称性规则	737
1. 绝热相关规则	738
2. 电环合反应	743
3. 环加成反应	755
4. σ 键迁移反应	765
§ 6.4 配位化合物的取代反应	770
1. 八面体配位化合物的取代机理	774
2. 中心原子电子结构的影响	776
3. 平面配位化合物的取代反应	781
4. 反位效应理论	786
§ 6.5 配位化合物的氧化还原反应	792
1. 电子转移的外界机理	794

2. 电子转移的内界机理	799
3. 电子转移的分子轨道理论	805
4. 外界反应机理的推广	814
§ 6.6 均相配位催化	817
1. 配位催化中的基本反应	820
2. 配位体效应和配位体的反应性	830
3. 配位催化中的相互作用	837
4. 轨道相互作用和催化活性	841
5. 簇合物的催化作用	847
参考文献	853
附录 I 一些常见配位体的缩写符号和化学式	856
附录 II 重要点群的特征标表	861
附录 III 八面体对称场中 d^2-d^8 组态的能级图	866
内容索引	868

第一章 绪 论

配位化学主要是研究金属或金属离子(中心原子)和其它离子或分子(配位体)相互作用的化学, 它所研究的对象是配位化合物(coordination compound), 简称为配合物。由于早期对这类化合物的本性不够清楚, 故最初曾被称为“复杂化合物”, 后又曾被称为“错合物”和“络合物”(complex compound)。

由于配位化合物的本性及其稳定性差别很大, 本身又处于不断发展和丰富的过程中, 所以至今化学家对其确切含义仍无一致见解。通常认为它是由两种或更多种可以独立存在的简单物种结合起来的一种化合物, 例如



当测定这些性质不同产物的晶体结构时, 甚至会发现围绕金属原子的配位体数超过金属原子的氧化数或电荷数, 例如, 配位化合物 $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ 中的中心原子就是一个正四价的 Pt^{4+} , 它被六个配位体 Cl^- 所围绕。

事实表明, 金属配位化合物是较为普遍存在的化合物形式之一。因此, 它的许多概念和方法几乎可以应用于整个化学领域。

§ 1.1 配位化学的研究内容

据估计, 新近无机化学杂志中有 70% 的论文与配位化学有关。配位化学已渗透到化学、化工各个分支学科, 甚至生物、医学、物理、材料科学和环境科学等各个领域。从有机金属配位化合物的性质来看, 其中心金属原子所起的作用比起调节作用的有机配位体更为重要, 因此, 国际上有很多无机化学家介入这方面的研究工作。配位化学的研究内容十分丰富, 大致包括下列几个方面。作为基础研究, 其中结构和性质的研究始终处于重要地位。

1. 新型配位化合物的合成

人类最早使用的是无机材料，它与金属和高分子物质并列为现代三大材料。从广义金属配位化合物的角度来看，除了一系列众所周知的具有耐高温、抗氧化、耐腐蚀、高韧性(例如氧化锆类陶瓷)材料外，目前重点在于合成一系列具有特殊光、电、热、磁等功能性配位化合物，具有高选择性和高活性的有机金属催化剂，以及具有生物化学特性的模拟配位化合物。

新型配位化合物的合成是重要的基础研究课题之一，和简单离子性无机化合物合成及共价性有机化合物合成不同，虽然人们对配位化合物的合成积累了不少实验事实，但尚未形成较系统的方法。周期表中各种元素的反应性能差别远比有机化学中的要大。在研究中必须经常使用独特的技术和合成条件，例如厌氧、无水、高压、低温等。

合成方法正在向越来越精细的方向发展，气相介质的溅射法和离子束法等日益取得进展，新近已用基质隔离法制备了一些只有在气相才能稳定的不稳定自由基和配位化合物，预计这对合成新型配位化合物将带来新的前景。

不对称反应日益广泛应用于有机金属化合物和具有生理活性物质的合成。因此，理论预示和不对称催化剂反应过程的研究十分重要，从某种意义上讲，它可以和酶参与立体专一的反应相媲美。

现代结构化学方法和理论对设计和合成出指定结构和性能的配位化合物具有很大的意义，例如分子片和等瓣相似理论就具有一定的启发作用。

2. 配位化合物在溶液中的平衡和反应性能的研究

湿法冶金、生物体系、海水化学、电镀、萃取、均相催化、配位滴定等很多实际体系和应用都是处于溶液状态。

配位化合物在溶液中的稳定性是指它在溶液中离解为溶剂化

金属离子和配位体后达到平衡时的分布情况。通常以稳定常数 K 来表征,这些稳定常数不仅在生产实践中有着重要应用,而且对了解配位化合物的形成、结构以及中心原子和配位体间的成键本质提供了宏观的资料。在这个传统的领域中已积累很多数据,除了经典的电位法、萃取法、溶解度法、量热法、电导法、分光光度法外,近来还发展了核磁共振等波谱法,其中一些已有较成熟的程序可资应用。

目前的趋势是将混合配位体、多核配位化合物的研究从水溶液推广到非水溶液,而且有关簇合物(cluster)溶液中的平衡问题还有待开发。我们知道原有的重要热力学数据有遗漏、错误或精度不高等缺点,也不能适应于新型配位化合物及高温高压实际体系的出现。因此,继续发展这个领域仍有必要。

从酸-碱、软-硬性、电价-共价(E-C方程)或氧化-还原等概念研究配位化合物仍然是一个十分活跃的领域,由此可以进行分类并作为联系各种规律和性质的手段。

配位化合物化学反应动力学所研究的反应速率和机理具有重要的实际和理论的意义。工业化学家从动力学方程和机理知识设计工艺设备及流程,理论化学家从中寻找其微观变化的规律性,和反应中一般保持骨架不动的有机反应不同,无机反应的特征常常是分子结构的完全破裂,情况更为复杂。现在研究无机化学中快速动态过程的停流法(stopped flow)、闪光光解法和时间分辨谱的出现,为这方面的研究开辟了新的领域。

在完成一个有效而有选择性的多步合成中,至少有一半以上的有机合成新方法都是在金属有机配位化合物催化下完成的,特别是在均相配位催化中它们具有关键性意义。

光化学中利用太阳能光解水制氢、 N_2 的还原、具有空间选择性的光化反应都是目前活跃的研究课题,这种研究对于分子激发态性质的理解很有意义。分子动态学也开始步入配位化学领域。尽管目前使用了各种现代手段,但真正弄清楚的配位化合物反应机理还为数不多,有待进一步开拓。

3. 应用性和模拟性研究

配位化合物在科学实验和生产实践中有着广泛的应用。在有机合成工业中,配位化合物常可作为有机合成中的试剂、中间体和催化剂。例如,分子中只含一个碳(CO , CH , CO_2 , HCHO , CH_4 等)的“ C_1 体系”的开发是当前化学工业的重要基础。在这些反应中使用了大量的过渡金属羰基配位化合物和簇合物,或引入有机配位体,以改进其性质。与此相关的小分子活化问题随着能源开发等研究而日益活跃。测定的氢原子和 SO_2 分子的金属配位化合物结构如图 1.1 所示。根据配位化合物或螯合物的稳定性和溶解度差异,通过溶剂萃取法、沉淀分离法和离子交换法等进行元素分离、富集和提取,这是配位化合物的经典应用之一。由于原子能工业、核燃料、稀有金属及有色金属工业的发展,广泛使用配位化合物的湿法冶炼方法在 60 年代后已以工业生产规模出现。

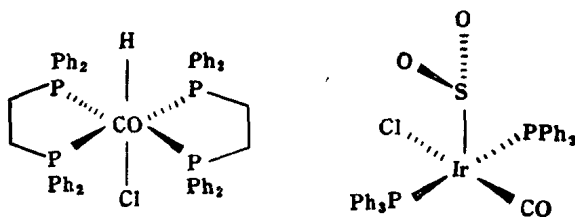


图 1.1 小分子金属配位化合物

各种有机配位体已广泛作为显色剂、沉淀剂、萃取剂、滴定剂、掩蔽剂及解蔽剂,它们在元素的分析化学中起着重要作用,特别是高灵敏度选择性和准确度的三元配位化合物反应,已成为近代分析化学发展方向之一。

随着空间技术、激光、能源、计算机和电子技术的发展,作为新型特殊功能材料的配位化合物固体材料的应用也逐渐引人注目,如高纯度金属原材料及镀膜的制备。纯无机材料实际上几乎是具有实用意义的唯一电磁材料。图 1.2 是一个具有超导性质的无机化合物 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 和钙钛矿的单胞,它们也具有典型的多

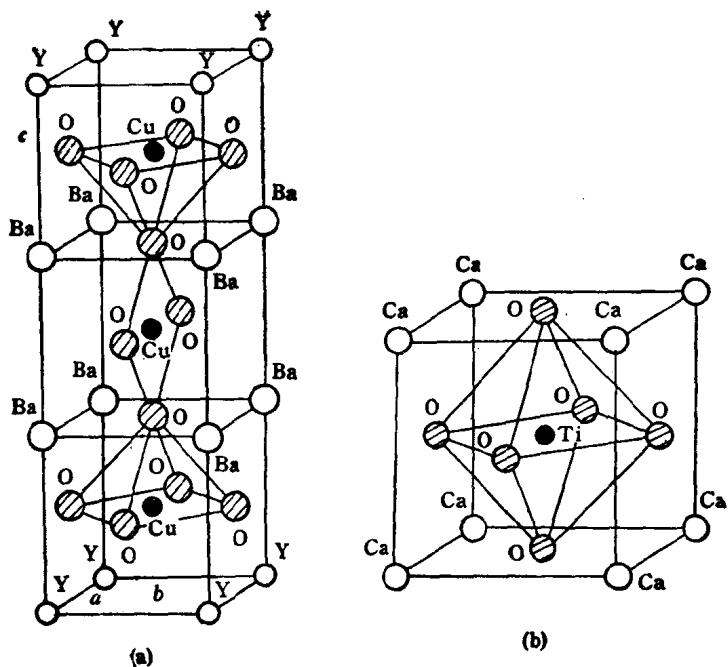


图 1.2 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (a) 和钙钛矿 (b) 的单元结构

面体配位结构。目前已可以由钇、锶、钡和氧化铜合成出能在零下 22.78°C 保持性能稳定的超导材料。室温超导材料已成为国际上高技术的主攻方向之一。已经发现，铅等一些簇合物具有一维导电性能，即它仅在某个特定方向才接近金属导电性。这些分子导体在电子计算机的分子电子器件以及显示和印刷系统方面可能有十分重要的应用，这方面的研究还有待于无机化学和物理学的密切结合。

配位化合物现已用作紫外吸收剂和光敏物质、合成抗静电物质、金属物质的粘合剂等。在某些体系中加入少量金属配位化合物添加剂，常可大大改进其性能。众所周知，将夹心配位化合物二茂铁及其衍生物加到火箭燃料中，尚可作为抗震剂而改善其燃烧性能，它对于碳粒的氧化也有催化作用。在金属表面技术中，广泛使用可与金属离子配位的缓冲剂和添加剂等，以获得具有各种功