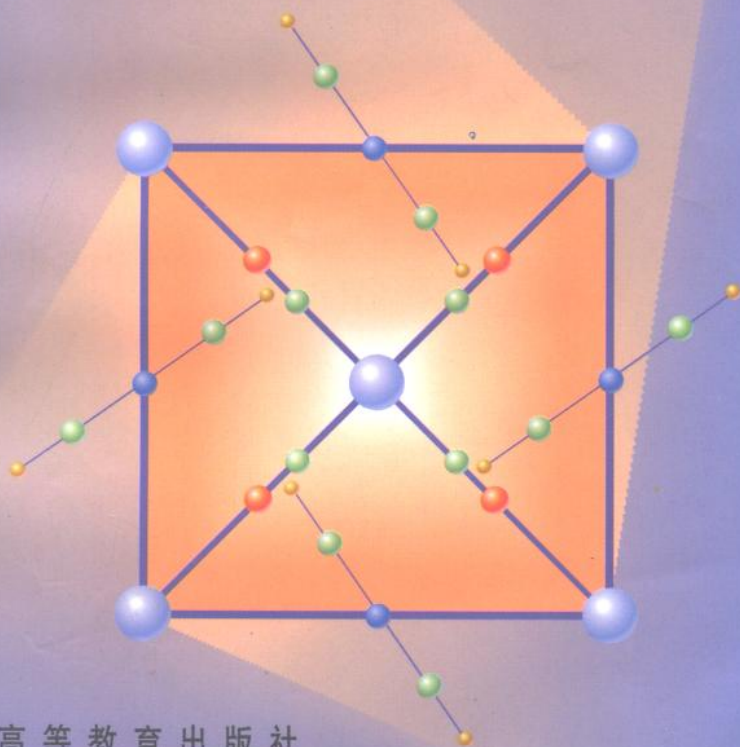


配位化学的创始 与现代化

孟庆金 戴安邦 编



高等教育出版社

配位化学的创始与 现代化

孟庆金 戴安邦 编

高等教育出版社

011318 8

(京)112 号

图书在版编目(CIP)数据

配位化学的创始与现代化/孟庆金, 戴安邦编. —北京:
高等教育出版社, 1998. 11
ISBN 7-04-006766-8

I. 配… II. ①戴…②孟… III. 络合物化学 IV. 0641.4

中国版本图书馆 CIP 数据核字(98)第 11593 号

*

高等教育出版社出版

北京沙滩后街 55 号

邮政编码:100009 传真:64014048 电话:64054588

新华书店总店北京发行所发行

北京东晓印刷厂印装

*

开本 850×1168 1/32 印张 5.75 字数 140 000

1998 年 11 月第 1 版 1998 年 11 月第 1 次印刷

印数 0 001—1 197

定价 6.00 元

凡购买高等教育出版社的图书,如有缺页、倒页、脱页等
质量问题者,请与当地图书销售部门联系调换

版权所有,不得翻印

内 容 提 要

本书内容分两个部分:第一部分是配位化学的创始人维尔纳 100 年前为创立配位化学发表的第一篇重要论文,提出了配位化学的几乎所有的主要概念,奠定了配位化学的基础;第二部分是配位化学发展的现状,重点介绍配位化学发展的几个主要方面,如有机金属化学、生物无机化学、原子簇配位化学、配位催化等分支学科。

59.06
9

前 言

1893年维尔纳(Werner A)发表在德国《无机化学学报》上,题为“对于无机化合物结构的贡献”一文,提出了配位化学的几乎所有的主要概念,奠定了配位化学的基础。人们把创立的概念体系称做维尔纳理论,把配位化合物称为维尔纳复合物。值得指出的是维尔纳写该文时年仅26岁,专业为有机化学,从事含氮有机化合物的研究。已发表了引人瞩目的论文多篇,而从未开展过无机化合物的研究。但该文评论了当时无机化学的内容,提出了配位理论,所引用的资料皆系别人的研究结果。这充分表明维尔纳平时阅读和钻研的领域广泛,而不囿于所从事研究课题的范围。

科学理论的贡献有二:一是总结和说明已知的事实,另一是推论和预测未知的新知识。维尔纳的配位理论没有自己的实验结果,故提出后即遭到当时无机化学界的漠视或反驳。他们认为已有理论已足以总结和说明他们的实验结果,而维尔纳则认为配位理论不仅说明已知的实验事实,而且预言存在的未知现象,于是他放弃已著成绩的有机化学研究,而开始致力于配位化合物的研究直至1919年逝世,共发表了研究论文169篇,合成了大量的新配合物,测定并说明它们的性质和结构,更验证了理论所推测的实体和现象,配位化学于是成立。

在维尔纳时代由于条件限制,用于研究化合物结构的主要手段只是化学分析、相对分子质量测定、电导、旋光等经典方法,配位分子的形成只有主价和副价两种概念说明,故所成立的是经典配位化学。第二次世界大战后,由于现代新的光学、电学和磁学等测试技术以及量子力学理论技术的应用于研究,使配位化学进入一

个新的蓬勃发展时期,新型配合物的合成及其在各方面的应用,价键理论、配体场理论和分子轨道理论的建立,使配位化学各个领域相继发展成各有侧重的理论配位化学、有机金属化学、生物无机化学、原子簇配位化学、配位催化等分支学科。配位化学已成为一门充满活力的新型交叉边缘学科。例如,现在的超分子即源于维尔纳所提的分子化合物,超分子化合物的光电磁性质以及超分子中存在的电子和空间的特定识别与组装功能,在材料科学和生命科学的应用和高技术开发上有着光明的前景。

为了纪念维尔纳配位理论的创立和发展,特将他的“对于无机化合物结构的贡献”一文译出(原文为德文,后经美国配位化学兼化学史学家考夫曼(Kauffman G B)译为英文并加了若干注解,本书这部分译自英文),然后沿着配位化学发展的几个主要方面加以阐述,以期读者对配位化学的创立与现代化有所了解和启发。

编 者

1997 年 12 月

责任编辑	朱 仁
封面设计	李卫青
责任绘图	李维平
版式设计	焦东立
责任校对	冯树秀
责任印制	张泽业

目 录

一、配位化学的创始——配位化学的第一篇经典著作	(1)
(一) 引言	(1)
(二) 对于无机化合物结构的贡献	(5)
A. 第一类金属 - 氨盐	(8)
I. 关于从含普通复合体 $M(NH_3)_6$ 的化合物产生含氨较少的金属 - 氨盐	(8)
II. 关于复盐结构假说的考虑	(18)
III. 关于在金属 - 氨盐内水取代氨的能力	(21)
IV. 关于金属盐的水合物和若干复盐之间的关系	(26)
V. 关于金属盐在水溶液中的状态	(29)
VI. MR_6 基团的结构和构型的概念	(31)
B. 第二类金属 - 氨盐	(36)
I. 自金属 - 氨盐 $(M(NH_3)_4)X_2$ 形成含氨较少的化合物	(36)
II. 关于在化合物 $(M(NH_3)_4)X_2$ 中水对氨的取代作用	(42)
III. 基团 (MA_4) 构型的一个概念	(43)
C. 对无机化合物奇特结构原因的思考	(56)
二、配位化学的现代化	(64)
(一) 配位化学的发展	(64)
A. 维尔纳配位理论的第一篇论文的内容及其补充	(64)
B. 配位化学研究领域的扩展	(66)
(二) 配合物的化学键理论和配合物结构单元间的结合力	(69)
A. 价键理论	(69)
I. 共用电子对和有效原子序数(EAN)规则	(69)
II. 鲍林价键理论	(70)
B. 配体场理论	(71)
C. 分子轨道理论	(74)

D. 配位化合物结构单元之间的结合力	(76)
(三) 分子结构	(80)
(四) 多核和原子簇化合物	(86)
A. 多种多样的多面体簇合物	(87)
B. 簇合物与材料科学	(90)
C. 钪和稀土簇合物	(91)
D. 生物模拟簇合物	(92)
E. 碳簇合物	(94)
F. 金属冠状配合物	(95)
(五) 有机金属化学	(98)
A. 低价有机金属化合物	(99)
B. 稀土有机金属化合物	(100)
I. 三价稀土有机化合物	(100)
II. 低价稀土有机化合物	(100)
C. 有机配体的反应性	(101)
D. 固态有机金属化合物	(103)
(六) 配合物结构的流动性	(103)
A. 简单配合物结构的流动性	(104)
B. 簇合物结构的柔韧性和结构流动性	(105)
C. 配合物结构的流动性与催化过程	(107)
(七) 生物无机化学	(109)
A. 核酸和一些生物大分子的金属配合物化学	(109)
B. 金属酶和金属蛋白的结构与功能	(110)
I. 含铁蛋白质配位化学	(111)
II. 维生素 B ₁₂ 和辅酶 B ₁₂	(114)
C. 金属蛋白质中的电子传递	(115)
(八) 功能性配合物和配合物光化学	(119)
A. 功能性配合物	(119)
I. 磁性配合物	(120)
II. 导电配合物	(123)
III. 光学特性配合物	(126)
B. 配合物光化学	(128)

I. 过渡金属桥联多核配合物光化学	(129)
II. 微多相体系光化学和光电化学	(131)
III. 超分子光化学	(132)
(九) 超分子化学	(135)
A. 接受体与底物	(135)
B. 分子识别	(136)
C. 第二圈配位作用——超配位化合物	(141)
I. 聚铵大环作为第二圈接受体	(141)
II. 冠醚作为第二圈接受体	(142)
III. 环糊精作为第二圈接受体	(144)
IV. 其它第二圈接受体	(145)
D. 无机接受体超分子化学	(146)
I. 插入型化合物	(146)
II. 霍夫曼型无机接受体包合物	(148)
E. 分子和超分子器件材料	(149)
I. 自组装	(149)
II. 相组织与液晶	(152)
III. 分子和超分子器件材料	(156)
(十) 小结	(159)
参考文献与附注	(160)

一、配位化学的创始

——配位化学的第一篇经典著作

1893年维尔纳(Werner A)发表在德国《无机化学学报》上,题为“对于无机化合物结构的贡献”一文,提出了当时配位理论的所有主要概念,奠定了配位化学的基础,是配位化学的第一篇经典著作。原文为德文,后经考夫曼(Kauffman G B)译为英文,并加了注解,又在正文前边加“引言”。本书这部分内容译自英文。

(一) 引言

考夫曼*

配位理论创立的背境情况给我们提供一个“天才闪现”的经典范例,可与凯库勒(Kekule A, 1829—1896)梦见碳原子的自相键合(1858)和苯环的形成(1865)等量齐观。当时26岁的维尔纳是苏黎世联邦工科大学的一个不甚知名的讲师,但他已经深入思索金属-氨化合物的结构,因为这些化合物不符合当时流行的价理论,所以将它们列为“分子化合物”,以别于价键理论可以说明结构的

* 作者 考夫曼(Kauffman G B)。这是他将维尔纳“对于无机化合物结构的贡献”一文译成英文时加的引言。

1107756

• 1 •

“原子价化合物”。某夜二时许,维尔纳醒来,分子化合物形成之谜的解答如闪电的火花来到脑际,他随即起床,奋笔急书,一口气写到下午五时,完成现在著名的配位理论这篇极其重要的论文。

在这篇论文里,他摆脱了凯库勒原子价理论牵强地将化合物分为“原子化合物”和“分子化合物”的束缚,提出了配位数这个新概念,自然地说明了金属-氨合物、复盐和水合物的结构。根据这个统一的概念,维尔纳将金属-氨合物分为配位数为6的和配位数为4的两类。在每类的一个化合物里失去一个氨时,实际上不是单纯减少一个氨,而是同时有酸基(现称负离子)的取代作用,结果可得一系列过渡化合物,由正离子化合物,经非电解质,到负离子化合物。

维尔纳也指出了氨为何可被水或其它基团所取代,并提出氨合物、复盐和水合物之间一系列过渡化合物。他进一步假定配位数为6的化合物为八面体构型,配位数为4的化合物为正方平面构型,更进而提出各种不同的反应和转变,以证明他的立体化学观点的正确性。他甚至推测金属盐在溶液里的状态并提出溶剂化作用是先于电离作用的观点。离子键和共价键的现代概念是1916年由科塞尔(Kossel A, 1853—1927)和路易斯(Lewis G N, 1875—1946)提出的。但在一个世代之前,维尔纳就提出可以电离与不可以电离的两类化学键的观点以阐明化学键的意义。

虽然配位理论一出现就十分成熟,但不应认为其前无先行者。例如,他的讲师论文,题为“对于亲和力与原子价理论的贡献”一文(1891),虽然是完全论述有机化合物,但已明显地预示以后若干关于原子价的观念。实际上,很早以前^[1]克劳斯(Claus C E, 1796—1864)就指出氨合物和水合物的类似性。稍后,约更生(Jorgensen S M, 1837—1914)也指出二者的相似。作为配位理论主题的配位数当然是维尔纳本人的创造;但八面体构型的观点及其由几何推论而可得异构体数,在此前已经范托夫(van't Hoff J H, 1852—1911)考虑到。此外,如果没有约更生在1890年根据凝固点和电

导率的测定把钴 - 氨合物的布朗斯特兰德 (Blonstrand C W, 1826—1897) 的化学式减半, 基于配位数为 6 的八面体构型的概念绝不会产生。维尔纳用于把异构体的实际数目与由理论推算各种不同构型相比较的这种简单而巧妙的方法使人联想起克纳尔 (Körner W, 1839—1925) 关于二取代和三取代苯的衍生物的经典工作^[2]。诚然, 在论“异构体计数”方法时, 维尔纳经常提到苯的构型。虽然如此, 这些事实并不使维尔纳的不朽的创造性的功绩有何减色。

维尔纳理论迟迟不为人所承认或接受, 尤其是在英国化学家之中, 例如波普 (Pope W J, 1870—1939) 和弗兰德 (Friend J A N, 1881—1966), 后者一直攻击维尔纳的理论, 到 1916 年才休止。在英国化学会的《化学学报摘要》(1893, ii, 379) 里只用了 8 行字的篇幅介绍维尔纳的工作, 称其仅是“一篇理论文章, 用于讨论所得的金属 - 氨化合物。”摘要的其余两句则是论及次要的一点, 表明评阅人不理解维尔纳理论的深远意义。1899 年 1 月 9 日维尔纳在写给同事的一封信中说他的理论之所以迟迟不被接受的原因是“对于撤离当前的原子价理论这块坚固的阵地有顾虑”。他预言: “这种顾虑一经被解除, 而且所有迹象表明这顾虑必将被解除, 分子化合物及其结构式就将得到其应有的地位。”在信的结尾则说“愿你在研究后也相信原子价化合物和分子化合物之间的隔阂完全是人为的。”

维尔纳的理论在德国, 虽未为所有人所接受, 但在科学界则受到较多的重视和较热烈的欢迎。弗尔斯特 (Foerster F) 1893 年对此理论发表的书评就有 6 页之多^[3]。另一个例子是迈耶 (Meyer V, 1848—1897) 的态度。他在关于肟类化合物构型的争论中输给了维尔纳和韩泽, 但他不计此怨, 在维尔纳文章尚未刊出之前, 他已知其内容而大加称赞, 在 1893 年 3 月 7 日写给费歇尔 (Fischer E, 1852—1919) 的信中说: “我衷心喜悦维尔纳的理论无机化学的文章, 这是真正崭新的思想。”

配位理论在其开始是缺少实验证据的。维尔纳所引用以支持他的观念的数据都是取自别人辛勤努力的成果,特别是那位后来成为他的主要论敌的约更生贡献尤其多。在这时,典型的囿于旧框框但有才华的学者,多转移其注意力到其它方面,而将收集必要数据以严格验证理论所需的长期而艰苦的实验工作留给别人从事。但维尔纳既有直觉达理的才华,又有彻底务实、坚持实验的毅力。此后即将其全部精力用于实验工作,完成实验之多是人所未有的。他探索了配位化学的几乎每个方面。验证了配位理论的每个观点。

维尔纳从 1893 年到 1900 年在《无机化学学报》上以同一题目发表论文 20 篇,本书所选的只是这一系列论文的序言。这年以后,维尔纳的论文主要是在德国化学会会志(Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft)和利比希汇刊(Liebig's Annalen)上发表。可能由于所有论文皆是同一题目,常有人误认为(实际上也有此报道)配位理论所有的一切主要概念和发展都在维尔纳以该题为名的第一篇论文里发表了,但只要一读下列举例即可见其不确切。一级或较高级化合物的概念是在这系列的第四篇文章中提出来的^[4]。在同一篇文章中第一次出现“加合物”和“嵌入化合物”两名词。同样,以实线表示原子价键和以虚线表示配位键,二者之间的明确区别直到这系列的第十一篇文章中才明确地提出出来^[5],而较常用于表示这种区别的人为主价和副价则是再经过四年后才发表出来^[6]。最后,维尔纳在这系列的第十七篇文章里论及 $[\text{Co en}_2\text{C}_2\text{O}_4]^+$ 离子时才提出配合物具有光学活性的可能性^[7]。

尽管配位理论在后来有上述发展,但它的所有主要论点皆在第一篇文章中有所论列。读者现在可以证实。

(二) 对于无机化合物结构的贡献

维尔纳*

金属-氨盐的意义就是氨分子嵌入到金属盐分子中而产生的化合物,或较好的定义为金属-氨盐是产生自氨与金属盐反应的化合物,如氢氟酸(氢的卤化物盐)与氨反应而产生氟化铵。

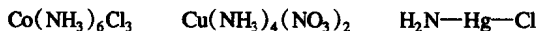
从当前的科学观点来看,似乎不允许把金属-氨盐按它们的稳定性分为两类不同化合物,即稳定的为原子化合物,以原子结构化学式表示;不稳定的为分子化合物,以分子化学式表示。我们必须寻找分类的其它原则。如果利用化合物的经验组成和若干特性作为分类的首要特征,这种原则就自然出现。

作为第一类有 6 个氨分子对 1 个金属原子的化合物^[1]和从这类化合物出发按下文将讨论的规律而衍生出的化合物。

第二类是 4 个氨分子和 1 个金属原子所形成的化合物和自这些化合物依一定格式而衍生的化合物^[2]。

最后,第三类是氨化金属盐,其中的氢与氮的比率不再像在氨里的 3:1。

下列三个化合物可作为这三类的代表:



黄色氯化钴

硝酸铜氨

酰胺氯化汞

第三类化合物不在本工作的范围之内,故以下不予考虑。

按照作为金属-氨盐基础的金属原子的原子价,第一类的化合物可以分为不同的亚类,由下列例子可以清楚地说明这些含氮最多的化合物所属的亚类。

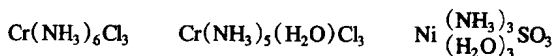
* 作者维尔纳(Werner A),原文为德文,发表于 Z. anorg. Chem., 1893(3): 267 ~ 330。后经考夫曼译成英文。本文译自英文。



在所有含 6 个氨分子和 1 个金属原子的化合物中可同样形成更多的衍生物。但这一分类暂置不论。

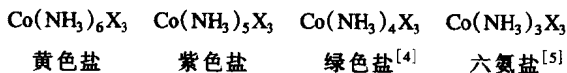
通过氨分子被其它性质相似的分子的取代可以从通式为 $\text{M}(\text{NH}_3)_6^{[3]}$ 的复合体派生出除含有氨之外还含有其它作用相似基团的一类化合物, 这些加到金属盐上的分子总数保持为 6 不变。

作为与氨有相似作用的最重要的分子, 应首先考虑水分子。此外, 硫化物、醇类、醚类、一氧化碳以及在若干化合物里的乙炔气, 承担的任务因其性质不同而有差别, 但基本上与氨完全相似, 举例如下:

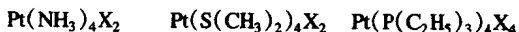


刚才讨论的化合物, 也就是含有复合体 MA_6 的化合物中 A 可以是氨, 也可以是水或其它分子化合物。这些化合物可以失去 A 分子, 从而产生含 A 较少的衍生物。

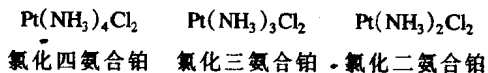
按照这种形成模式, 以下系列的化合物可由 $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{X}_3$ 衍生而得:



由第二类化合物 $\text{M}(\text{NH}_3)_4\text{X}_2$ 也可以得到各种不同的化合物, 就是氨分子被作用相似的分子所取代生成的化合物。例如:



而 $\text{M}(\text{NH}_3)_4\text{X}_2$ 还可以失去氨分子而转变成含氨较少并与起始物 $\text{M}(\text{NH}_3)_4\text{X}_2$ 有明确关系的化合物, 例如:



这两大类真正金属-氨盐包括了所有已知的化合物, 因此, 它们的分类看来确实简单。

但是, 在对个别化合物进行较仔细的研究以求较好的解释之

前,必须把迄今为止所发表的有关这些化合物结构的观点给一简短的总结。

最早对于金属-氨盐的观察是从19世纪开始的^[6],对于这类化合物结构的观点,如所预料的那样,因理论化学的发展,随时间迁移已经历了许多改变。

伯齐利厄斯(Berzelius J J, 1779—1848)和克劳斯(Claus C E, 1796—1864)认为这些化合物是共轭氨的化合物。布朗斯特兰德^[7]在化学结构研究中发展了这个观点,提出与键理论相类似的氮氢键。

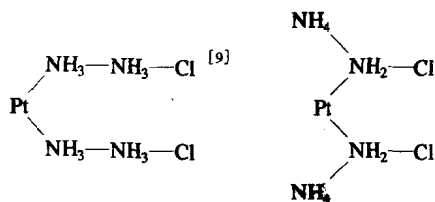
约更生^[8]用大量的实验工作,试图为键理论建立一个更可靠的基础。在基团理论的发展时期,就曾提出过在这类化合物中,金属与氨结合而形成化合物基团。

瑞萨特(Reiset J, 1818—1896)是第一个表明金属-氨盐也可看作是铵盐观点的人,只是铵盐中的氢一部分为金属,一部分为铵所取代。霍夫曼(Hofmann A W, 1818—1892)也表示过这个意见。这种概念后来发展到,不仅金属而且不饱和的金属化合物,如

CoCl 也具有取代作用。

直到前几年,化学家的观点就形成这两种理论。

下列两个化学式可作为这两个不同概念的写照。



约更生证明^[10]叔胺也可形成在组成和性质上完全与氨相似的化合物之后,铵理论就不得不屈服于氨理论。在铵理论里,它假定1个氨分子的氢加到另1个氨分子上以形成铵。而今既然叔胺