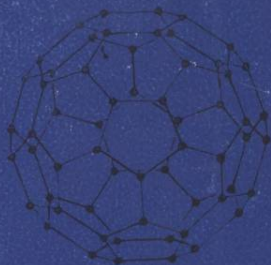


配位化学

欧阳钺 编 著



海南国际新闻出版中心出版

1.4
03

江办工业学院图书馆

藏书章

配位化学

欧阳钺 编著

责任编辑:詹蕊

配位化学

欧阳钺 编著

海南国际新闻出版中心出版发行

湖北黄冈市印刷厂印刷

开本:787×1092 1/32 印张:7.825 字数:210千字

版次:1998年3月第1版 1998年3月第一次印刷

印数:1—3000

ISBN7-80609-035-5/0·3

定价:14.00元

内 容 提 要

本书是为高等师范院校化学专业编写的一本简明教程,内容共十章,着重介绍配位化学的基础知识,配合物的化学键理论,配合物在溶液中的稳定性,金属螯合物,特殊类型配合物,配合物的电子光谱,配合物的反应动力学及反应机理,配合物的制备和配合物的重要应用。对上述内容力求叙述简洁,概念严谨,注意反映现代配位化学的全貌。

本书可作为高等师范院校开设配位化学课程的教材,也可供有关科技人员参考。

前 言

自 1893 年维尔纳(Werner)建立配位学说以来,配位化学经历了一百余年的历程,它的发展非常迅速。现代配位化学的研究领域已远远超出原无机化学的范围,它涉及有机化学、催化化学、物理化学、结构化学和仿生化学等诸多学科,形成了有机金属化学、配位电化学、配位催化和生物无机化学等新的化学边缘学科。配位化学已在新材料的研制,石油化工,有机合成中高效、高选择性催化剂的设计和制备以及抗癌、杀菌、治心血管病等重要药物的研制诸方面得到广泛的应用。显然,配位化学的研究具有重大的理论和实际意义。有感于此,编者根据多年讲授配位化学课程所用的讲义和结合本人对其研究所取得的成果,经综合、整理和充实及多次修改而编成本书。

本书着重介绍配位化学的基础知识和基本理论,主要内容为:配位化学的发展简史,配位化学的基础知识,配合物的化学键理论,配合物在溶液中的稳定性,金属螯合物,特殊类型配合物,配合物的电子光谱,配合物的反应动力学和反应机理,配合物的制备,配合物的重要应用。由于课程学时的限制,本书取材力求精简,对金属有机化合物,金属簇合物及角重叠模型等内容仅作较简单的介绍。

编写本书,力求内容的系统性和逻辑性,注意突出重点,对重要的内容深入浅出地阐述清楚,对理论部分则侧重于定性叙述,致力于讲清来龙去脉、原理和应用,避免了繁杂的数学处理。

由于编者水平有限,书中难免有错误和不当之处,恳请读者批评指正。

编者

目 录

第一章 配位化学的发展简史	(1)
1—1. 配位化合物的发现和发展	(1)
1—2. 配位化学的产生和发展	(4)
一、博鲁姆斯特兰—约尔更生链式理论	(4)
二、维尔纳的配位学说	(6)
三、科塞尔的电价理论和路易斯的配价键理论	(8)
四、有效原子序数规则	(9)
习题	(11)
参考文献	(12)
第二章 配位化学的基础知识	(13)
2—1. 配合物的定义	(13)
一、经典的定义	(14)
二、非经典定义	(15)
三、广义的定义	(15)
2—2. 配合物的组成	(15)
一、配合物的中央体	(15)
二、配位体和配位原子	(19)
2—3. 配合物的类型	(26)
一、经典配合物	(26)
二、 π 酸配合物	(30)
三、有机金属配合物	(30)
四、簇状配合物	(31)

2—4. 配合物的命名法	(32)
一、命名原则	(32)
二、命名顺序	(32)
习题	(39)
参考文献	(41)
第三章 配合物的化学键理论	(42)
3—1. 配合物的价键理论	(42)
一、电价配键	(42)
二、共价配键	(43)
3—2. 配合物的晶体场理论	(47)
一、晶体场理论的基本要点	(48)
二、晶体场理论在配位化学上的应用	(59)
三、配合物结构的畸变和姜—泰勒效应	(65)
四、晶体场理论的缺陷	(67)
3—3. 配合物的分子轨道理论	(68)
一、分子轨道理论的基本内容	(68)
二、 σ - π 键和羰基配合物、烯烃配合物	(74)
3—4. 配合物的角重叠模型的基本原理	(76)
一、角重叠模型的基本原理	(77)
二、 $\Delta E(d)$ 值和 d 电子占据数	(85)
三、分子轨道稳定化能(MOSE)	(88)
四、角重叠模型在配位化学上的应用	(90)
习题	(92)
参考文献	(93)
第四章 配合物在溶液中的稳定性	(94)

4—1. 稳定常数和表示方法	(94)
一、总稳定常数和总不稳定常数	(94)
二、逐级稳定常数和逐级不稳定常数	(95)
三、积累稳定常数	(96)
4—2. 配合物在溶液中稳定性的一般规律	(97)
一、中央金属原子的性质对配合物稳定性的影响	(97)
1. s 区元素	(98)
2. ds 区元素	(100)
3. p 区元素	(102)
4. d 区元素	(103)
5. f 区元素	(104)
二、配位体的性质对配合物稳定性的影响	(105)
1. 配位体的碱性对配合物稳定性的影响	(105)
2. 配位原子的性质对配合物稳定性的影响	(107)
3. 螯合效应对配合物稳定性的影响	(109)
4. 空间位阻效应对配合物稳定性的影响	(109)
三、软硬酸碱规则与配合物稳定性的关系	(110)
1. 配合物中软硬酸碱的概念	(110)
2. 软硬酸碱规则在配位化学上的应用	(111)
4—3. 配合物稳定常数的测定方法	(113)
一、配合物的基本函数	(114)
二、pH 电位法	(117)
三、电动势法	(119)
四、分光光度法	(123)
习题	(125)

第五章 金属螯合物	(127)
5—1. 螯合物的特殊稳定性	(128)
5—2. 螯合配体的结构特征	(131)
5—3. 常见螯合剂的类型	(135)
一、以“O”作为配位原子的螯合剂	(135)
二、以“N”作为配位原子的螯合剂	(140)
三、以“N”和“O”作为配位原子的螯合剂	(141)
四、含“S”螯合剂	(143)
5—4. 冠醚配合物	(144)
一、冠醚配合物的配位性能	(144)
二、影响冠醚配合物稳定性的因素	(146)
三、冠醚配合物的应用	(150)
习题	(151)
参考文献	(152)
第六章 特殊类型的配合物	(153)
6—1. π -酸配体的配合物	(153)
一、金属羰基配合物	(153)
1、概述	(153)
2、金属羰基配合物的制备	(155)
3、羰基配合物中的化学键	(158)
4、羰基配合物的应用	(160)
二、分子氮配合物	(160)
1、概述	(160)
2、一些重要的分子氮配合物	(162)
6—2. π 配合物	(164)

(181) 一、烯烃为配体的 π 配合物	(165)
(181) 二、炔烃为配体的 π 配合物	(166)
(201) 三、金属夹心配合物	(167)
(204) 四、茂夹心配合物	(168)
(205) 五、苯夹心配合物	(169)
(205) 六、金属簇状配合物	(170)
(205) 一、概述	(170)
(205) 二、金属簇状配合物的结构特点	(172)
(205) 三、金属簇状配合物的分类	(173)
(205) 1、双核原子簇配合物	(173)
(205) 2、三原子簇配合物	(174)
(205) 3、四原子簇配合物	(175)
(205) 4、五原子簇配合物	(176)
(205) 5、六原子簇配合物	(177)
习题	(177)
参考文献	(178)
第七章 过渡金属配合物的电子光谱	(179)
7—1. 分子光谱的一般介绍	(179)
7—2. 过渡金属配合物电子光谱的概述	(181)
一、配位场光谱	(181)
二、电荷迁移光谱(CT 光谱)	(182)
1、配位体对金属的电荷迁移(还原跃迁)	(183)
2、金属对配体的电荷迁移(氧化跃迁)	(183)
3、金属对金属的电荷迁移	(183)
三、配体光谱	(184)

7-3. 配位场光谱	(184)
一、自由离子的光谱项和光谱支项	(184)
1、“逐级消去法”推算等价组态的光谱项	(185)
2、光谱基项的推算	(189)
3、基谱项的确定	(189)
二、配位场谱项	(192)
1、弱场处理方案	(192)
2、强场处理方案	(194)
三、光谱选律	(196)
7-4. 过渡金属配合物电子光谱的应用	(197)
一、求算晶体场分裂能	(197)
二、判断配合物的空间构型及顺、反异构体的种类	(197)
习题	(198)
参考文献	(199)
第八章 配合物的反应动力学和反应机理	(200)
8-1. 配合物取代反应的类型及其可能机理	(200)
一、取代反应中的活性配合物和惰性配合物	(200)
二、配合物取代反应的类型	(201)
三、配合物取代反应的机理	(202)
1、离解机理	(202)
2、缔合机理	(203)
3、交换机理	(204)
8-2. 八面体配合物的取代反应	(204)
一、取代反应的一般机理	(204)
二、八面体配合物的取代反应类型	(205)

8-3. 平面正方形配合物的取代反应	(208)
8-3-1. 取代反应的一般机理	(208)
8-3-2. 影响取代反应的因素	(208)
8-4. 配合物的氧化还原反应	(211)
8-4-1. 外壳机理	(212)
8-4-2. 内壳机理	(214)
习题	(216)
参考文献	(216)
第九章 配合物的制备	(218)
9-1. 经典配合物的制备方法	(219)
9-1-1. 简单加成反应	(219)
9-1-2. 取代反应	(219)
9-1-3. 氧化还原反应	(224)
9-1-4. 固态配合物的热分解反应	(225)
9-1-5. 催化反应	(226)
9-2. 异构体的制备和分离	(227)
9-2-1. 顺、反异构体的制备和分离	(227)
9-2-2. 光学异构体的制备和拆分	(229)
9-3. 非经典配合物的制备方法	(230)
9-3-1. 金属羰基配合物的制备	(230)
9-3-2. 金属烯(炔)烃配合物的制备	(233)
9-3-3. 金属夹心配合物的制备	(234)
习题	(235)
参考文献	(235)
第十章 配位化学的重要应用	(236)

10—1. 金属元素的分离、富集及提纯	(236)
一、溶剂萃取	(236)
二、离子交换	(237)
10—2. 配合物在化学分析中的应用	(238)
一、配合物作为显色剂和金属指示剂	(238)
二、配合物作为掩蔽剂	(239)
10—3. 配合物在电镀工业上的应用	(240)
一、电镀液中的配合平衡	(240)
二、有机多磷酸配离子镀液	(240)
10—4. 配合物在化学工业上的应用——配位催化	(242)
10—5. 配合物在工业用水处理中的应用	(245)
一、缓蚀剂	(245)
二、阻垢剂	(246)
10—6. 配合物在染料工业上的应用	(246)
10—7. 配合物在医疗上的应用	(247)
一、配合物作为药物	(247)
二、配合物作为解毒剂	(247)
三、配合物作为药物的保护剂	(247)
10—8. 配合物的其它应用	(248)
一、在食品工业上的应用	(248)
二、在橡胶和塑料工业上的应用	(249)
习题	(249)
参考文献	(250)

第一章 配位化学的发展简史

1—1. 配位化合物的发现和发展

配位化学是配位化合物化学的简称,以前我国称为络合物化学。它是无机化学的一个重要分支。配位化合物(Coordination Compound) 又称络合物,简称配合物(Complexes),其原意是指复杂化合物,该名称之来源,系由于当时对一些 Complexes 的真象不明,便称为复杂化合物。

配位化学的任务是研究配位化合物的组成、性能、结构及其反应的内在规律,以满足社会生产和科学实验的需要。

在历史上难以确定第一次发现金属配合物是在何时,据历史记载,最早发现的第一个配合物是普鲁士蓝 $[\text{KCN} \cdot \text{Fe}(\text{CN})_2 \cdot \text{Fe}(\text{CN})_3]$,它是在 1704 年由柏林的一位涂料工人迪士巴赫(Diesbach)得到的。他将兽血、兽皮同碳酸钾在铁锅中加水煮沸后得到的一种蓝色化合物(现已查明是因氨基酸水解产生的 CN^- 与 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 结合而成),这在历史上应称为由人工制得的第一个配合物。但一般认为对配位化学的了解和研究是从 1798 年法国的化学家塔赦特(Tassaert)发现第一个钴氨合物 $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ 之后开始的。塔赦特作为分析化学工作者,当时本想用氢氧化钠使 Co^{2+} 离子沉淀为 $\text{Co}(\text{OH})_2$,再灼烧为 CoO ,由它的重量确定试样中钴的含量。但因氢氧化钠溶液用完,便改用氨水,结果发现加过量的氨水后无沉淀生成,他感到奇怪,便把溶液保留着准备第二天再做,但第二天他发现溶液中出现了橙黄色的结晶,经分析确定其组成

为 $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ 。尔后又发现了 $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ 、 $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$ 以及其它铬、铁、镍、钼等元素的许多配合物。除 NH_3 分子外, H_2O 、 Cl^- 、 CN^- 、 CO 等也能与金属离子或原子形成配合物。

这些化合物的形成,用当时已有的化学原理为基础是不能说明的。按照当时经典的化合价理论, CoCl_3 和 NH_3 都是化合价已经饱和的稳定化合物,它们又怎样结合成为稳定的复杂化合物 $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ 呢? 这在当时确实难于理解。这些化合物的结构式也难以确定,因而无法给这些化合物以合理的名称。当时解决的办法是将独立、稳定存在的化合物“并排”地写在一起(如 $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$),且根据这些化合物的第一个制造者或它的颜色来命名,如表 1—1、表 1—2 所示。但这种命名系统由于合成的新化合物增多,无法再沿用了,只能采用统一的命名法。

表 1—1 按发现者命名的化合物

配 合 物	命 名	配 位 式
$\text{Cr}(\text{SCN})_3 \cdot \text{NH}_4\text{SCN} \cdot 2\text{NH}_3$	Reinecke 盐	$(\text{NH}_4)[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]$
$2\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$	Magnus 绿盐	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$
$\text{Co}(\text{NO}_2)_3 \cdot \text{KNO}_2 \cdot 2\text{NH}_3$	Erdmann 盐	$\text{K}[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$
$\text{PtCl}_2 \cdot \text{KCl} \cdot \text{C}_2\text{H}_4$	Zeise 盐	$\text{K}[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Cl}_3]$
$\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$	Peyron 盐	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$

表 1—2 按颜色命名的化合物

配 合 物	颜色	命 名	配 位 式
$\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$	黄	黄氯化钴	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$
$\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$	紫	紫红氯化钴	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$
$\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$	绿	绿氯化钴	$\text{trans}-[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$
$\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$	紫	紫氯化钴	$\text{cis}-[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$
$\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	红	红氯化钴	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_3$
$\text{IrCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$	白	黄氯化铱	$[\text{Ir}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$

当时研究这些配合物的方法有化学方法和物理方法。化学方

法是用合适的沉淀剂定量测定带相反电荷的离子。如用 AgNO_3 作沉淀剂以定量氯离子:向新配制的 $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ 溶液中加入过量的 AgNO_3 溶液可以使全部三个氯离子立即沉淀;对 $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ 溶液进行同样实验,发现仅有两个氯离子立即沉淀,第三个氯离子经较长时间放置后才慢慢沉淀出来。这些现象表明: $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ 中所有的氯离子都是等同的,但在 $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ 和 $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$ 中,均有两类不同的氯离子,即一类类似于 NaCl 中的氯离子,易为银离子沉淀,而另一类氯离子则结合得较为牢固,并且不易为银离子沉淀,如表 1—3 所示。

表 1—3 沉淀为 AgCl 的氯离子数

配 合 物	沉淀的 Cl^- 数	配 位 式
$\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$	3	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}, 3\text{Cl}^-$
$\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$	2	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}, 2\text{Cl}^-$
$\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$	1	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+, \text{Cl}^-$
$\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3$	0	$[\text{Ir}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$

物理方法是测量配合物溶液的电导率,它为不同配合物在溶液中存在的离子数目提供有用的信息,因为溶液中离子数愈多,溶液的电导率愈大。所以对相同浓度的配合物溶液的摩尔电导率进行比较,就能估计配合物的电离类型,进而确定配合物的配位式。一些配合物的摩尔电导率见表 1—4。

此外,还观察到具有相同配位式的配合物呈现两种不同的颜色且具有不同的溶解度。

这些配合物是如何形成的,为什么具有不同的化学、物理性质,这需要有一种合适的理论加以说明。试图从理论上进行解释者不少,其中被广泛流传而后为实验证明是错误的博鲁姆斯特兰—约尔更生(Blomstrand—Jorgensen)的链式理论以及经实验考验并为金属配合物的存在及其性质提供合适说明的维尔纳配位学说(Werner's Coordination theory)。

表 1—4 铂(Ⅱ)配位化合物的摩尔电导率(Λ)

配 合 物	摩尔电导率	电离类型	配 位 式
$\text{PtCl}_4 \cdot 6\text{NH}_3$	523	I—IV	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]^{4+} \cdot 4\text{Cl}^-$
$\text{PtCl}_4 \cdot 5\text{NH}_3$	404	I—III	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{3+} \cdot 3\text{Cl}^-$
$\text{PtCl}_4 \cdot 4\text{NH}_3$	229	I—II	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^{2+} \cdot 2\text{Cl}^-$
$\text{PtCl}_4 \cdot 3\text{NH}_3$	97	I—I	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]^+ \cdot \text{Cl}^-$
$\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{NH}_3$	0		$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$
$\text{PtCl}_4 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{KCl}$	109	I—I	$\text{K}^+ \cdot [\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_5]^-$
$\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{KCl}$	256	II—I	$2\text{K}^+ \cdot [\text{PtCl}_6]^{2-}$

1—2 配位化学的产生和发展

配位化学的现代研究是由 M. S. Jørgensen (约尔更生) 和 A. Werner (维尔纳) 开始的。他们是配位化学的创始人, 他们不仅在实验、合成, 而且在理论方面都是有创见性的。由于他们在解释实验现象上的观点不一致, 因而各自成为一派的领袖。各自以自己的观点激励对方用实验来证实自己的论点。以下主要介绍博鲁姆斯特兰—约尔更生的链式理论和维尔纳的配位学说。

一、博鲁姆斯特兰—约尔更生的链式理论

1869 年瑞典隆德大学化学教授 C. N. 博鲁姆斯特兰根据有机化学中碳—碳结合成链($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$)或环的概念, 提出了金属氨合盐的氨链($-\text{NH}_3-\text{NH}_3-\text{NH}_3-$)或环结构理论, 用以说明金属配合物的形成和性质。

博鲁姆斯特兰的链式理论, 为他的学生约尔更生所赞成并加以发展, 故称为博鲁姆斯特兰—约尔更生链式理论。链式理论认为: 在金属氨合物 $\text{CoCl}_3 \cdot n\text{NH}_3$ ($n=6, 5, 4, 3$) 中, $\text{Co}(\text{III})$ 只能有三根链, 而 n 个 NH_3 以 $-\text{NH}_3-(\text{NH}_3)_{n-1}-$ 的两端分别与 $\text{Co}(\text{III})$ 和 Cl 相联结, 而 Cl 也可以直接和 $\text{Co}(\text{III})$ 相联结, 其中 Cl 的活性依赖于