

四、配位化合物

维尔纳有关配位化合物的看法是符合实验观察的第一个看法，而他的主、副价的提法却没能在他在世期间被人们普遍接受，这在很大程度上是由于似乎并不存在解释副价的合理体系。随着价的电子理论的兴起，这一障碍被克服了。在 G·N·路易斯、W·柯塞尔、N·V·西奇维克和其他人作出这一理论的论述之后，维尔纳的理论被迅速接受了。而且，X 射线衍射数据给了它确凿的证据。

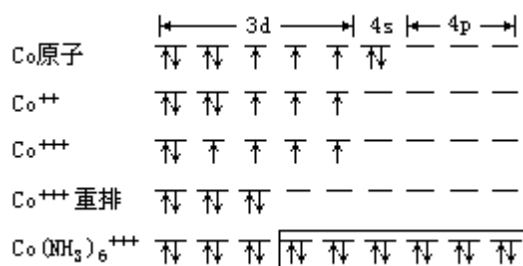
(一) 静电模型

1920 年，柯塞尔设想了一个配位离子的静电模型，它有可能用电荷与中心离子的体积之比来修正稳定性。络合物被设想为通过带电离子对偶极分子的静电吸引保持在一起。电荷高、半径小的离子会形成高度稳定的络合物。德氏 (De) 已观察到配位能力最高的金属 (Cr、Fe、Co、Ni、Cu、Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Pt、Au) 具有很小的原子体积。这些看法早在 1899 年就为 R·阿贝格和 G·波德兰德粗略地预想过。

柯塞尔的模型过于简单，对于学该主题的学生容易理解。特别是法扬斯提出了有关离子变形和电子云相互渗透的看法。他提出的配位络合物的深颜色是来自电子云变形的看法在 1941 年被 K·皮策 (Pitzer) 和 J·希尔德布兰德加以扩展了。

M·L·哈金斯、T·M·洛里、麦恩—史密斯、D·M·波塞、伯特勒和西奇维克的贡献中，有效原子序数 (E、A、N) effective atomic number 的概念是最有用的。最先提出这个概念的西奇维克提出：受络合物中心原子制约的电子总数 (包括那些通过配位共享的电子) 常常等于周期表中下一周期的惰性气体的原子序数。例如， PtCl_6^- 中， Pt^{+4} 离子提供 74 个电子；6 个配位 Cl^- 离子提供多到 12 个电子，形成总数为 86 个电子——等于氡原子中的电子数。在 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 、 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-4}$ 、 $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{+3}$ 和 $\text{Ni}(\text{Co})_4$ 中观察到 E、A、N 为 36 (氪)；在 RhCl_6^{+3} 和 $\text{Pd}(\text{NH}_3)_6^{+4}$ 中观察到 E、A、N 为 54 (氙)。这个概念在研究各种络合物，特别是羰基合物和亚硝酰基合物时是有用的，但是却不能解释其它许多稳定络合物。比如， $\text{Cr}(\text{NH}_3)_6^{+3}$ 具有 E、A、N 为 33， $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3}$ 具有 E、A、N 为 35， $\text{Co}(\text{NO}_2)_6^{-4}$ 具有 E、A、N 为 37， PdCl_4^{-2} 具有 E、A、N 为 52， $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4^{+2}$ 具有 E、A、N 为 84，而所有这些都是稳定的络合物。

由于量子力学的引用，配位化合物的解释达到了一个新的水平。据设想：在形成络合离子时，由氨那样的配体提供的电子对足以占据和充满特殊亚层的空轨道。比如，据鲍林的看法，钴及其钴离子中的电子分布可解释如下 (其中所有的例子中里面的亚层都含有 $1s^2$ ， $2s^2$ ， $2p^6$ ， $3s^2$ ， $3p^6$ 电子)：



络合离子在 3d 轨道的 4 个未成对电子成对后可形成,从而空出两个 3d 轨道。这些空轨道加上 4s 和 3 个 4p 轨道就可填充 6 个氨分子提供的 12 个电子。这六个轨道被说成是 d^2sp^3 杂化轨道。配位的概念在研究各种有机现象,如不常见氧化态的稳定、酸碱理论、两性氢氧化物的性质、水合氧化物、多元酸的结构、金属络合物的分析及络合试剂的工业应用方面已证明是很有价值的。

(二) 螯合作用 (Chelation)

“螯合物”这个词是 1920 年由摩根 (Morgan) 和德鲁 (Drew) 为配位化合物引用的,这些化合物的中心金属离子是通过两个或更多的键吸引有机分子。这个词是从希腊词 chela 导出的,意为螃蟹或龙虾的“爪子”。螯合物的稳定性比通过单键配位的化合物要高,比如, $\text{Ni}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3$ 较 $\text{Ni}(\text{NH}_2\text{CH}_3)_6$ 稳定。像乙酰丙酮 $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ (acac) 那样的 β -二酮发生稀醇化作用与金属离子形成很稳定的六员环。施瓦岑巴赫证明: $\text{Be}(\text{acac})_2$ 在 270°C 蒸馏, $\text{Al}(\text{acac})_3$ 在 314°C 蒸馏时,两物都不会分解。这种螯合环具有与芳香环同样程度的稳定性。只在高温时才分解的三员环螯合物也已制备出来。

这种化合物在生物学上很重要,叶绿素和氯化血红素就是分别与锰和铁形成的,卟啉-环螯合物生化反应中的许多酶都是金属螯合物或是能形成螯合物的物质。这种体系出现在键的形成和破裂、官能团的交换和保护、立体化学构型、氧化还原反应以及能量的贮存、转移和传递中。

分析化学中,金属螯合物已使用很久了,其中许多作为经验研究的结果已被提出。既然配位化学已得到较好的了解,它们的用途将会扩大。许多标准试剂——如丁二酮肟来测定镍 (α - α -联吡啶来测定铁、8-羟基喹啉来测定铝,由于形成络合物而变得很有效。

当电镀液不仅含有金属盐,而且含有氰化物、氨、柠檬酸盐、酒石酸盐、醛、氟化物、草酸盐、氨基磺酸盐、甘草精和其它复杂物质那样的添加剂时,电镀常常是有效的。这种添加剂的有效性只有借助配位化学才能解释。

自古以来,以金属盐形式出现的媒染剂一直被用于染色。1908 年,维尔纳要求对配位化合物的有效性给以注意。配位化学已得到广泛的发展;特别是由于伯明翰的 G·T·摩根及其同事的工作。

在软化水领域,过去三十年里螯合试剂已占据了一个重要位置。“多价螯合”这个词被用来表示把镁离子和钙离子包结成可溶络合物的现象,这种络合物具有加入水后不会产生沉淀的那样稳定性。链状和环状(偏磷酸盐)的多磷酸酯已证明是非常有效的。其它普通类型的多价螯合试剂是多胺酸(以三甘氨酸为代表)和乙二胺四乙酸。

(三) (笼形) 包合物

(笼形) 包合物有时称作分子化合物，其特性往往完全是有机的，不过既然它们出现了配位型，那么这儿就要加以讨论。(笼形) 包合物是其中某些组分之间没有成键的化合物；一种组分被包藏在另一组分里。已知有三种普通型。在第一种类型里，包合现象发生在以特定比构成晶格的两个化合物的分子中，就如同 β -萘胺和 1, 3, 5-三硝基苯中出现的情况。

在第二种类型里，组分之一形成一个通道，使第二组分的分子包藏在里面。典型的例子是络胆酸和尿素加合物。络胆(Choleric)酸是 1927 年由 H 赖因博尔德发现的，它是通过某些胆汁酸（最好是脱氧胆酸）与脂肪酸、酯、长链烃及其类似化合物化合而成的。由一个脂肪酸分子配位的脱氧胆酸分子的数目与金属离子周围基团的数目大致相等，如含四个到八个碳原子的脂肪酸可配位四个脱氧胆酸分子。在 1949 年由德国的 W·施伦克首先制备的尿素和硫脲加合物里，尿素形成了一个类似的通道，里面包有脂肪酸。

在第三种类型里，一种组分固定，形成一个笼子，里面包有适当大小的分子或原子。所包的粒子并不具有化学联系，它们仅仅小到能填满笼子的空隙，但又大到不会露出。例如，氢醌形成的笼子可包入甲醇，但却包不住水和乙醇。氢醌与 H_2S 、 SO_2 、 HCl 、 HBr 、 HCN 、 CO_2 、 C_2H_2 甚至与稀有气体氩、氦、氙形成的分子化合物已制备出来。有人发现氰化镍可与氨及苯或噻吩形成笼形包合物。这种笼形包合物在牛津的 H·M·鲍威尔实验室里通过 X 射线分析进行了广泛的研究。

(四) π 键络合物

很久以来就知道，像乙烯那样的不饱和烃可与某些铂系金属的卤化物以及铜、银和汞形成络合物。即使苯及其同系物的络合物的例子——如，门舒特金的苯与卤化锑的络合物——也已知道了。这些络合物中成键的性质直到 30 年代初才得以解决，当时二环戊二烯铁 [二茂铁 $Fe(C_5H_5)_2$] 的发现刺激了人们对这些化合物的普遍兴趣。这些化合物性质和结构的研究，特别是哈佛大学 G·威尔金森实验室和慕尼黑的 E·O·费歇尔实验室进行的研究证实：传统的成键解释是不适用的。1952 年设想了“夹心”或“双锥”结构，其中铁原子位于两个环戊二烯离子之间。由于利用了有机化学家提出的与双键有关的 π -轨道概念，威尔金森和费歇尔推断出铁是通过两个五 π -电子组与环戊二烯分子成键的，每个烃提供一个五 π -电子组。

威尔金森小组制备了钌、钴、镍、钼、钨、钛、钒和铬的类似化合物。钨和钼的络合物与环戊二烯和一氧化碳联系了起来，这被解释作具有一个“双层”结构。

烯烃与金属离子形成的加成化合物，如乙烯与高氯酸银形成的化合物目前被认为是络合离子，在这种离子中，金属位于双键的两个 π -电子轨道上而不是与单个碳原子成键。

德国无机化学家 E·O·费歇尔 (Ernst Otto Fischer, 1918—)，引人注目的工作是无机络合物。1951 年两名化学家基利 (T. Kealy) 和波松 (P. Pauson) 试图将两个五碳环 (茂) 联在一起而发现了一个化合物

$C_5H_5FeC_5H_5$ ，他们认为它有一个铁原子将两个环中各一个碳原子连结在一起。费歇尔考虑再三，认为这种结构是不合适的，因为他未能看出它怎样依靠碳—铁—碳键而获得足够的稳定性。英国化学家 G·威尔金森 (Geoffrey Wilkinson, 1922—) 提出一种更奇妙的结构，他认为两个环平行，铁原子夹在中间，这样与两环的电子形成键，而不是与个别的碳原子形成键。这种类型的化合物就叫做“夹心化合物”。通过仔细的 X 射线分析，费歇尔确证了二茂铁的结构就如上述所提的一样。由于此项工作他和威尔金森共同获得 1973 年诺贝尔化学奖。

(五) 大环配位化合物

大环配位化合物是指其环的骨架上含有 O、N、S、P 或 As 等多个配位原子的多齿配体所生成的环状化合物。这是一类结构和性质非常特殊的化合物。1967 年美国化学家佩德森 (Charles J. Pedersen, 1904—) 合成第一个含大环配体苯并—18—冠—6 的冠醚配合物。此后各种结构、性质特殊的大环配合物相继合成。例如三维空间的穴醚，不同孔径的球醚。近年来合成了具有套状的拓扑结构索烃，它能与 $Cu(I)$ 或 $Cu(0)$ 生成稳定的配合物。也能将两个球醚融合成一个封闭的圆球，它能包含溶剂等小分子和离子，俨如细胞。这种分子细胞的人工合成，将为今后在分子水平研究生命化学创造有利的条件。大环配合物在自然界中是存在的，如卟啉铁 (血红素)、卟啉镁 (叶绿素) 等。将大环配合物作为生物模型体系的研究对象，已是历届大环学术会议中的重要议题。

用作颜料的酞菁酮是人类最早研究的大环配合物，它和金属卟啉一样可能使水还原放氢的光敏剂，是一种潜在的太阳能电池材料。酞菁稀土的光致变色现象也十分诱人。有的大环配合物能进行能量转移，有的对光、电、热很敏感，分别具有识别、选择性传输和催化等功能，可作为分子、电子器件和敏感元件，有潜在应用前景。

大环配位化学的应用还涉及元素分离、分析、污染处理及医药卫生等方面。自 1977 年美国化学文摘将大环化合物作为独立条目以来，此条目的论文每年以 100 多篇递增着，佩德森、莱恩 (J.M. Lehn, 1939—) 和克拉姆 (D.J. Cram, 1919—) 三位大环配合物化学家还分享了 1987 年诺贝尔化学奖。