

几种复杂配体中配位原子的确定

本院化学教研室 龚银香

华中师范大学化学系 宋发辉

配位化合物是《医学化学》的重要内容。临床上治疗重金属盐中毒的解毒剂大都利用了配位化合物中的配位原理。如二巯基丙醇用于治疗汞中毒等。用于解释配位原理的理论有几种，其中应用最为广泛的是现代价键理论。

按照现代价键理论，配位化合物中，中心原子与配体结合时，是以配位键成键的，此种成键方式要求中心原子具有容纳孤对电子的空轨道，而配体必须具有含孤对电子的配位原子。对一些简单的配体，如 X^- 、 H_2O 、 H_2S 等，这些配体结构简单，只有一种具孤对电子的原子。显然，确定这些配体的配位原子并不难，只需找出具孤对电子的原子就行了。上述配体中配位原子分别是 X 、 O 、 S 等

但是，对一些电子结构较复杂的配体，由于有多个可供选择的具孤对电子的原子，确定配位原子往往比较困难，而现行各种版本的无机化学教材也都未对此作出充分的解释。有些教师在讲授时往往回避或敷衍，结果学生不能正确理解。

教师在进行讲授时，应积极引导，利用学生已经掌握的理论知识，从各个不同的角度分析，不仅有助于学生加深对问题的理解，而且能够培养学生分析问题和解决问题的能力。

下面，我们就一些常见配体中配位原子的确定，利用现代价键理论进行简单分析。

1 CO 中配位原子的确定

CO 的电子结构如下： $:C \equiv O:$

碳和氧都具有孤对电子，都有作为配位

原子的条件。考虑到稳定性的关系，该配体不可能同时利用两原子成键而形成螯合环。那么，究竟哪种原子是配位原子呢？

根据配位键成键条件，只有易于提供电子对的原子才能优先成键。氧的电负性较碳大，碳氧间电子云应向氧方移动，氧易于提供孤对电子。多数学生以此断定， CO 中配位原子是氧原子。

但是，配合物的结构分析否定了上述结论。实际上，有关 CO 偶极矩的测定数据颇能说明问题。尽管碳和氧电负性差值较大，(碳 2.55，氧 3.44) 似乎可以期望 CO 有较大的偶极矩，但实际上 CO 偶极矩很小， $\mu = 0.11D$ ，且碳原子一端略呈负电性，偶极矩方向由 $O \rightarrow C$ 。 CO 的这种反常性是因为其分子中有一个配位键，一对电子完全由氧原子提供。这样抵消了碳原子和氧原子间由于电负性差而引起的极性，致使 CO 偶极矩很小，且碳氧间电子云向碳方偏移，碳上带较多负电荷。显然，易于提供孤对电子的原子是碳而不是氧，碳是 CO 配体中的配位原子。

2 CN^- 中配位原子的确定

CN^- 电子结构表示如下： $[:C \equiv N:]^-$

CN^- 是一常见的强配体。从氰根离子的电子结构可以看出，氰根离子与一氧化碳属等电子体，结构颇为类似。尽管氮的电负性较大，但碳氮间电子云偏向于碳原子，致使碳原子更易提供孤对电子。故氰根离子作配体时，碳在绝大多数情况下都是配位原子(只有极个别例子，在不稳定条件下以氮配位)。

3 NO 中配位原子的确定

NO 的电子结构如下:



NO 分子中, 尽管氧电负性较氮大, 但由于形成一个三电子 π 键, 氧上电子云部分向氮转移, 致使氮电子云密度增大, 略呈负电性。NO 分子的偶极矩测定数据支持上述结论: $\mu = 0.16\text{D}$, 偶极矩方向 $\text{O} \rightarrow \text{N}$, 说明氮是 NO 配体中配位原子。

4 SCN^- , NCS^- 中配位原子的确定

SCN^- , NCS^- 电子结构分析表示如下:



两种结构中, 只有硫和氮具孤对电子。两种结构中的电子分布差别较小。实际上, 在一定条件下两种结构极易转化。何种原子作配位原子, 与配位的中心原子有关。一般而言, 当与第一系列过渡元素配合时, 氮原子作配位原子, 此时配体称异硫氰根; 当与

第二、三第列过渡元素配合时, 硫原子作配位原子, 此时配体称硫氰根。

需要指出的是, 和现有的各种理论一样, 价键理论有其局限性。它不可能包罗万象, 对所有实验事实作出合理的解释, 如 NO_2 作配体时配位原子是氮而不是氧等。

这样, 尽管学生不能对所有的问题都获得完满答案, 但是, 通过分析, 学生加深了对已学理论知识的理解, 同时也掌握了从不同侧面分析和解决问题的方法。

参 考 文 献

1. 北京师范大学. 无机化学. 第一版. 人民教育出版社, 1981: 517
2. 何伯珩. 结构化学基础. 第一版. 华中师范大学出版社, 1992: 203
3. 徐志固. 现代配位化学. 第一版. 化学工业出版社, 1987: 243
4. Cotton F. A: *Advanced Inorganic Chemistry* 4th ed., Wiley and Sons, 1980: 81 ~ 94.