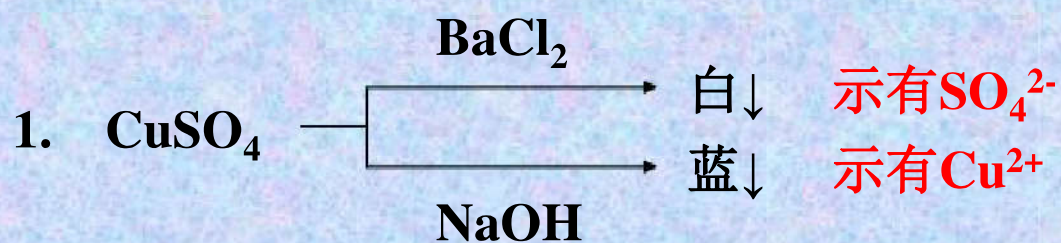


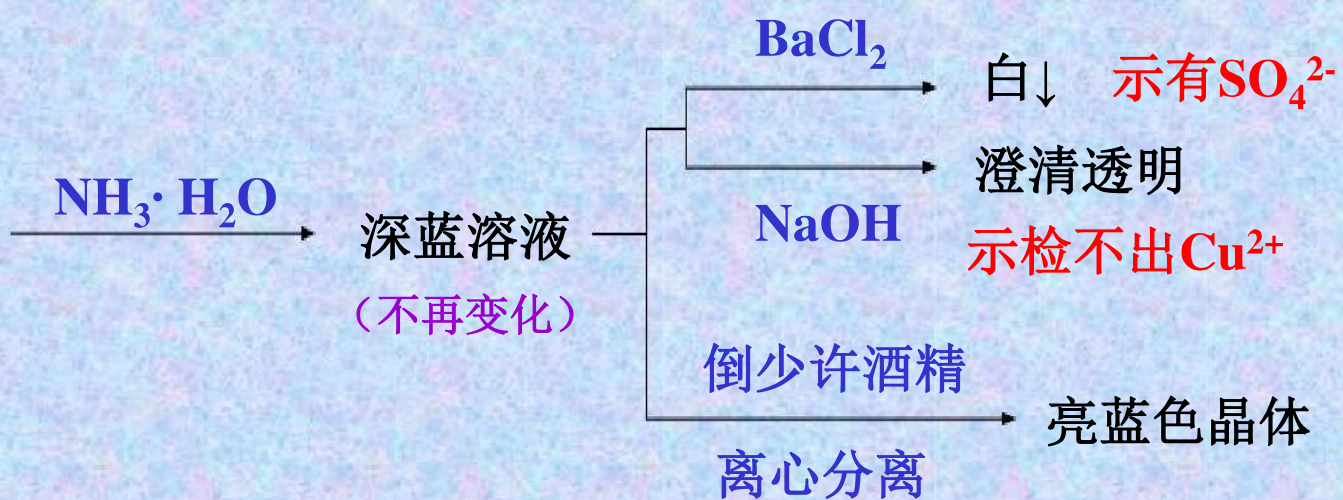
第十二章 配位化合物

第一节 配合物的基本概念

一、配合物的定义

演示实验：

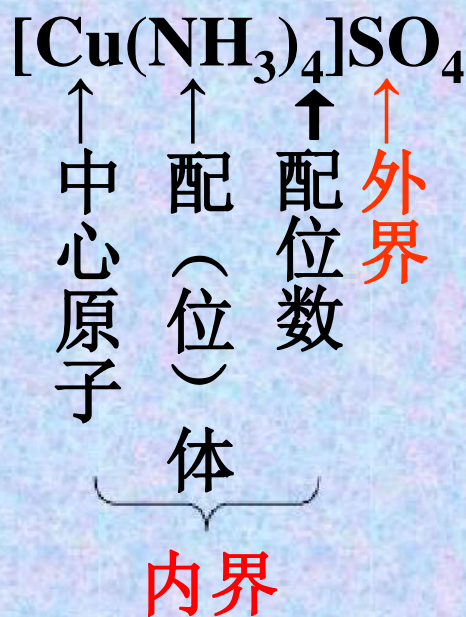




配合物定义

由简单阳离子(或原子)和一定数目的中性分子或阴离子配体通过配位键结合,并按一定的组成和空间构型所形成的复杂离子称为配位离子简称配离子。若形成的不是复杂离子而是复杂分子,这类分子称为配位分子。

二、配合物的组成



1.中心原子:

表示: M^{n+}

条件: 有空的价层轨道

特点: 阳离子(多), 中性原子(少): $Fe(CO)_5$, $Ni(CO)_4$; 金属元素(多): 多数是d区过渡元素; 非金属元素(少): BF_4^- , SiF_6^{2-} .

2.配体:

表示: L

条件: 有孤对电子

特点: 一般是阴离子或中性分子. 如: X^- , SCN^- , $C_2O_4^{2-}$, CN^- , H_2O , NH_3 , CO , en等.

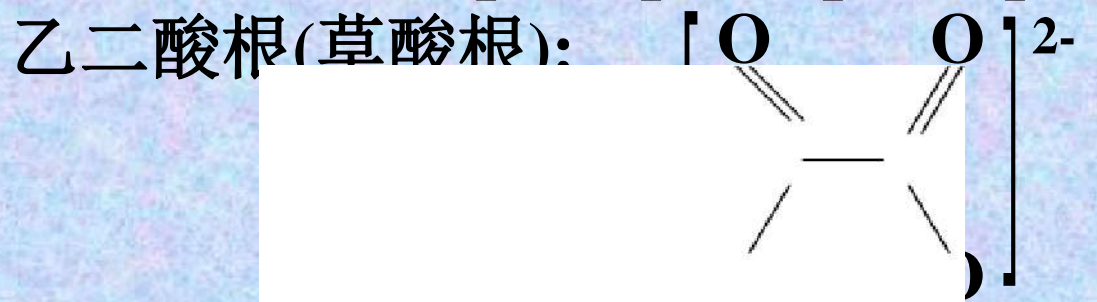
配位原子: 配体中提供孤对电子的原子。

配体分类

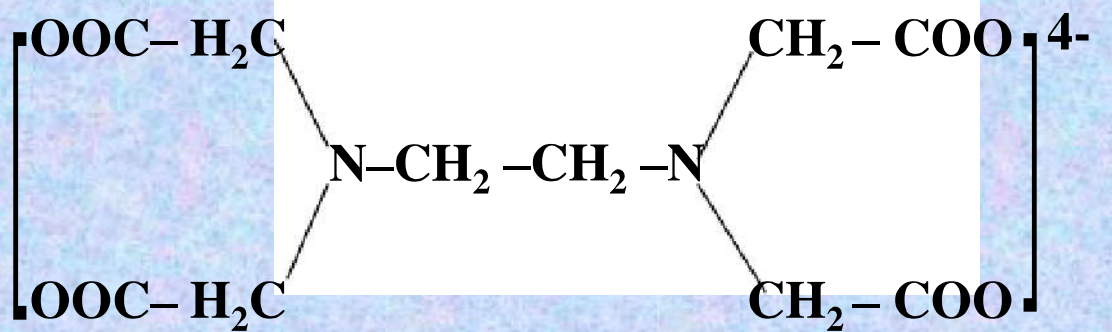
单齿配体：只有一个配原子与中心原子以配位键结合的配体。如 X^- 、 CN^- 、 NO_2^- 、 ONO^- 、 CO 、 H_2O 、 SCN^- 、 NCS^- 、 OH^- 、 NH_3 、 py （吡啶）等

多齿配体：一个配体中有两个或两个以上的配原子同时与中心原子以配位键结合的配体。

二齿配体: 乙二胺(en) $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$



六齿配体: 乙二胺四



3.配位数:

指在配合物中直接与中心原子配合的配位原子的数目

表示: n

特点: 一般是2, 4, 6, 8 (偶数)

	配位数
单齿配体: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	4
$[\text{PtCl}_3(\text{NH}_3)]^-$	$3+1=4$
多齿配体: $[\text{CoCl}_2(\text{en})_2]^+$	$2+2 \times 2=6$
$[\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$	$2 \times 3=6$
$[\text{Ca}(\text{EDTA})]^{2-}$	6

$$\therefore \text{配位数} = \sum \text{配位体 } i \text{ 的数目} \times \text{齿数}$$

影响配位数的因素:

1. $q_M \uparrow, n \uparrow$

2. $r_M \uparrow, n \uparrow$

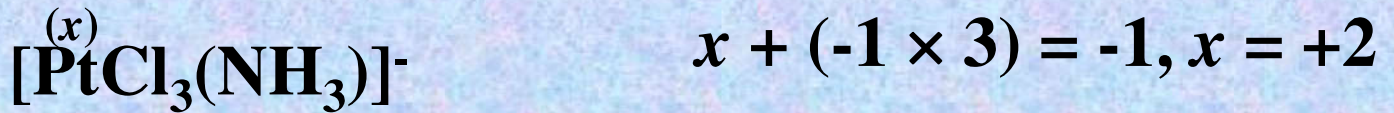
3. $|q_L| \uparrow, n \downarrow$

4. $r_L \uparrow, n \downarrow$

5. $c \uparrow, T \downarrow, n \uparrow$

4.配离子的电荷数

等于中心离子和配体两者电荷的代数和



三、配合物的命名和分类

(一) 命名

1. 内界和外界之间

服从一般无机化合物的命名原则

—即阴离子名称在前, 阳离子名称在后, 分别称为: 某化某、某酸某、某某酸或氢氧化某等。

2. 内界

配体数—配体名称—“合”—中心原子名称 (氧化数)
不同配体之间以中圆点 (·) 分开

3. 配体顺序

先阴后中, 先无后有, 先简后繁

命名实例:

$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ 硫酸四氨合铜(II)

$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CNS})_6]$ 六异硫氰根合铁(III)酸钾

$\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ 六氯合铂(IV)酸

$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ 氢氧化四氨合铜(II)

$\text{K}[\text{PtCl}_5(\text{NH}_3)]$ 五氯·氨合铂(IV)酸钾

$[\text{Zn}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_3]\text{NO}$ 硝酸一羟基·三水合锌(II)

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_3$ (三)氯化五氨·水合钴(III)

$[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ 五羰(基)合铁(0)

$[\text{Co}(\text{NO}_2)_3(\text{NH}_3)_3]$ 三硝基·三氨合钴(III)

$[\text{Ca}(\text{EDTA})]^{2-}$ 乙二胺四乙酸根合钙(II)离子

(二) 分类

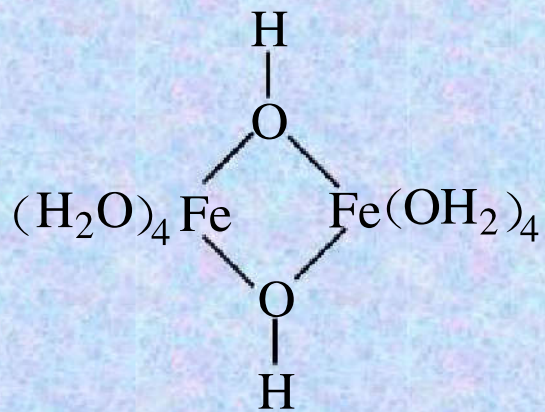
1. **简单配合物**: 由一个中心原子和一定数目的单齿配体形成

2. **螯合物**: 由一个中心原子和一定数目的多齿配体形成具有环状结构的配合物

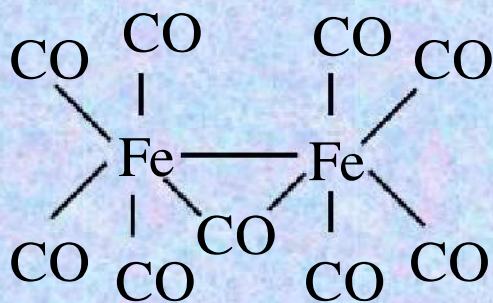
3. **特殊配合物** { 多核配合物 { 桥基配合物
簇状配合物
 π - 酸配体配合物



桥基配合物:



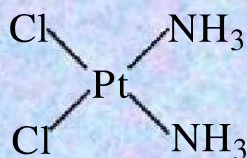
簇状配合物 :



四、配合物的几何异构现象

几何异构体：组成相同、空间排列方式不同的物质

平面四方形空间构型的 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ ，就有两种不同的排列方式：

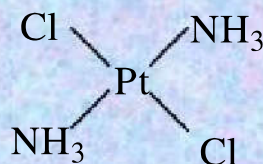


顺式

$\mu \neq 0$

棕黄色

有抗癌活性



反式

$\mu = 0$

亮黄色

无抗癌活性

第二节 配合物的化学键理论

一、价键理论

(一) 基本要点:

1. 配合物的中心原子与配体之间是以配位键结合的：
 $M \leftarrow L$ 。
2. 在形成配离子时，中心原子所提供的空轨道必须首先进行杂化，形成数目相同的新杂化轨道，M以杂化空轨道接受L提供的电子而形成 σ 配键。配离子的空间构型、配位数、稳定性，主要取决于形成配位键时，M所用的杂化轨道的类型。
3. M的原子轨道杂化时，由于参加杂化的轨道能级不同，形成的配离子可分为内轨型、外轨型。

1. 配位数=2

一种空间构型：直线形（ sp ）杂化

2. 配位数=4

两种空间构型 { 四面体（ sp^3 杂化，外轨型）
 { 正方形（ dsp^2 杂化，内轨型）

内轨型与外轨型的区别：

内轨型： n 少（低自旋），重排—杂化—成键，较稳定

外轨型： n 多（高自旋）， d 电子排布不变—杂化—成键，较不稳定

内轨型与外轨型的判别:



I. 已知空间构型—判断杂化轨道类型—确定d电子排布

II. 未知空间构型—测定磁矩 μ —计算未成对电子数 n —确定d电子排布

$$\mu \approx \sqrt{n(n+2)}\mu_B \quad \mu_B = 9.27 \times 10^{-24} \text{A} \cdot \text{m}^2 \quad (\text{玻尔磁子})$$

表12-2 配合物的未成对电子数和磁矩的理论值

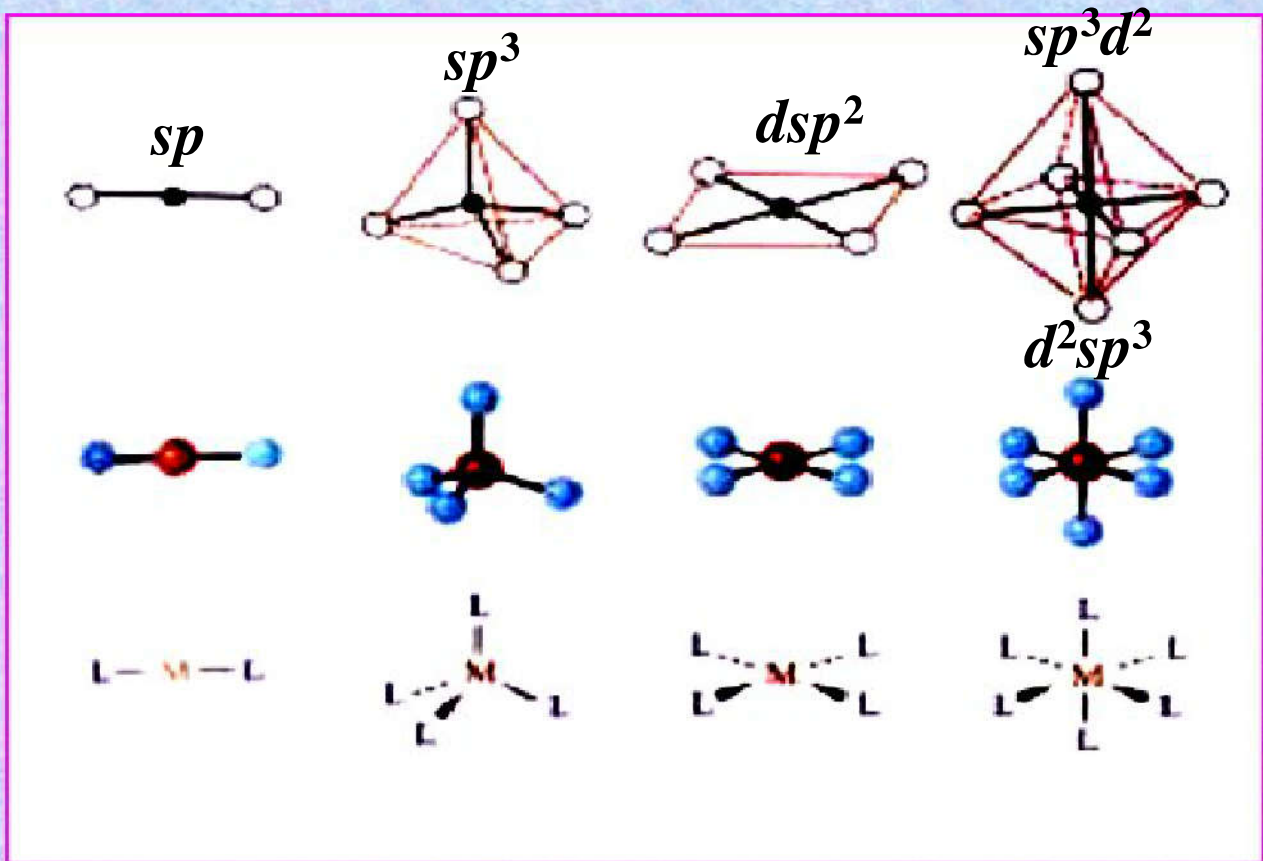
n	0	1	2	3	4	5
μ/μ_B	0.00	1.73	2.83	3.87	4.90	5.92

3. 配位数=6

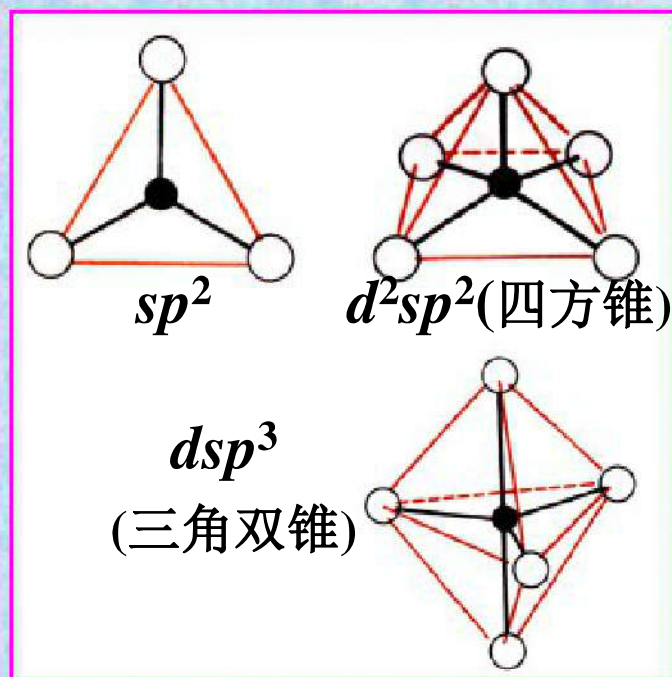
一种空间构型, 两种杂化态 { d^2sp^3 (内轨型)
(八面体) sp^3d^2 (外轨型)

两种杂化态的区别和判断同2

配合物空间构型:



配合物空间构型:



二、晶体场理论

(一) 基本要点:

1.中心原子和配体之间的相互作用完全是静电作用(M和L都看作点电荷),它们之间不存在轨道重叠(共价键)。

晶体场—配体产生的电场

2.在晶体场影响下,中心原子5个简并的d轨道发生能级分裂,有的轨道能量升高,有的轨道能量降低。

3.由于中心原子d轨道能级分裂,d电子重新排布,使体系能量降低,从而产生晶体场稳定化能,使M与L间产生附加的成键效应,使配合物更加稳定。

(二) 中心原子 d 轨道的能级分裂

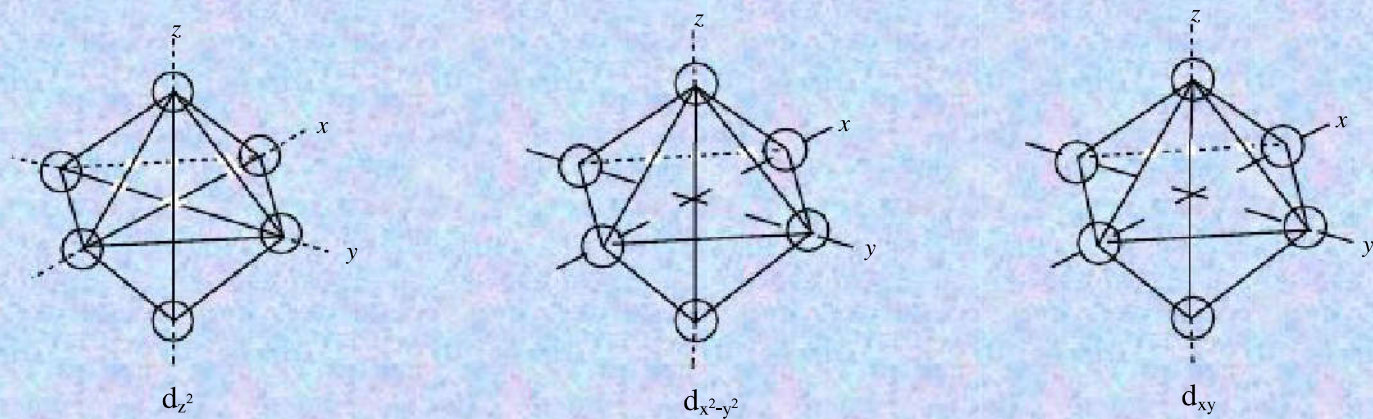
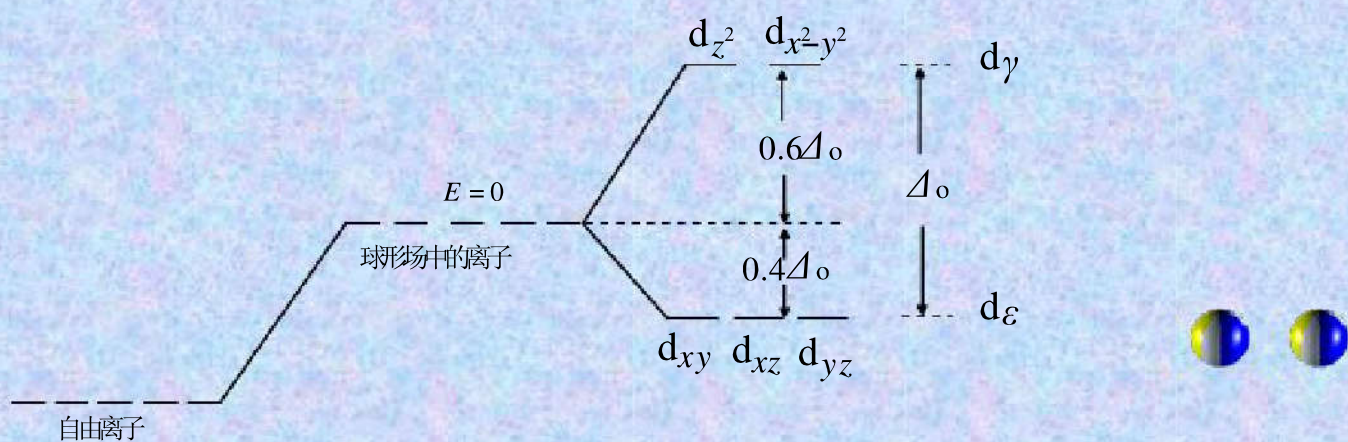
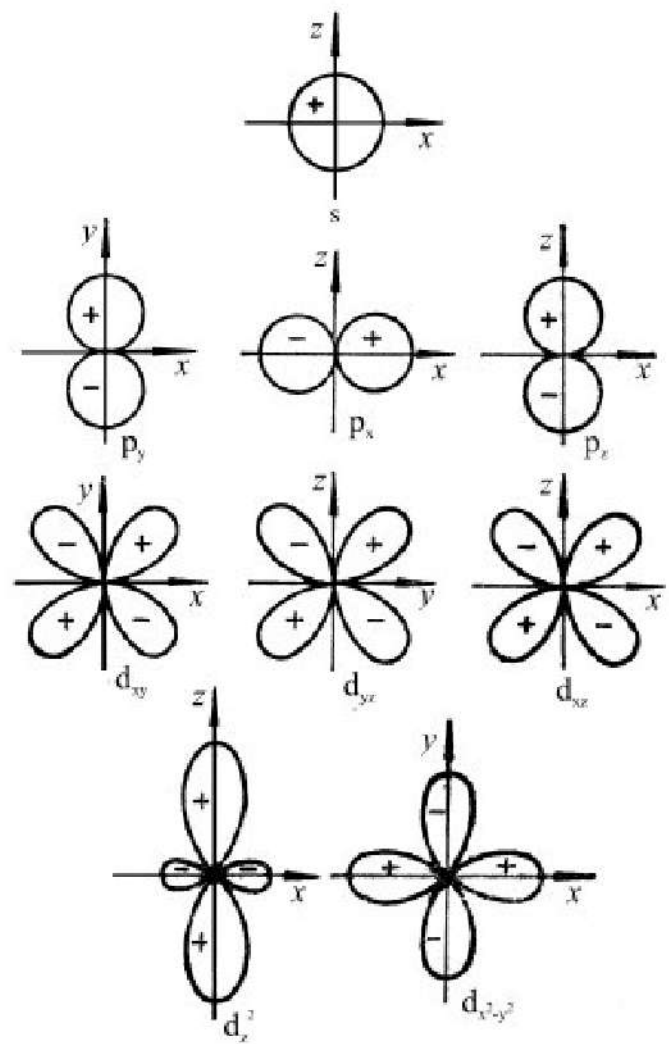


图 12-2 在八面体场中的d轨道





(三) 分裂能

分裂能：中心原子d轨道能级分裂后最高能级与最低能级之间的能量差，用符号 Δ 表示。

Δ 的大小可通过光谱实验来测定，在定性解释配合物的性质时，只要能够知道它的相对值即可。

人为规定：

1. 球形对称的静电场中，所有d 轨道的总能量为零。
2. 八面体场的分裂能为 Δ_0 。



$$\begin{cases} 2E(d_{\gamma}) + 3E(d_{\varepsilon}) = 0 \\ E(d_{\gamma}) - E(d_{\varepsilon}) = \Delta_0 \end{cases}$$



解得：

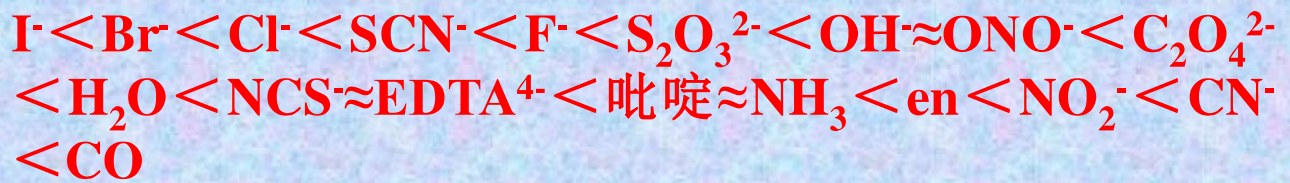
$$E(d_{\gamma}) = 0.6\Delta_0, \quad E(d_{\varepsilon}) = -0.4\Delta_0$$

影响 Δ 的因素：

1. 配体L

场强 \uparrow ， $\Delta\uparrow$

八面体配合物中，配体场强的顺序如下：



—光谱化学序

从配原子来说， Δ 的大小顺序为：



2.中心原子电荷

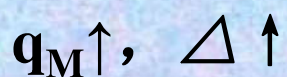


表12-5 中心原子的氧化数不同时的分裂能

配合物	$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	$[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	$[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$
Δ_o ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	111.3	222.5	150.7	211.7

3.中心原子所属周期数

中心原子所属的周期数 \uparrow , $\Delta \uparrow$

表12-6 中心原子所属周期不同对分裂能的影响

中心原子	价层电子排布	周期	配合物	Δ_0 (kJ·mol ⁻¹)
Co ³⁺	3d ⁶	4	[Co(en) ₃] ³⁺	278.7
Rh ³⁺	4d ⁶	5	[Rh(en) ₃] ³⁺	411.4
Ir ³⁺	5d ⁶	6	[Ir(en) ₃] ³⁺	492.8

(四) 八面体场中中心原子的d电子排布

进行d电子排布 (d^1-d^{10})

注意:

1. 在形成配合物时，当在能量较低的 d_{ϵ} 轨道中填上3个电子后，第4个电子是填在 d_{ϵ} 轨道中成对呢，还是填在 d_{γ} 轨道中呢？这要看成对能(P)与分裂能(Δ)的相对大小。通常在强场中 $P < \Delta$ 成对,在弱场中 $P > \Delta$ 则填充在 d_{γ} 轨道。

2. 对于八面体场，在 $d^1 d^2 d^3 d^8 d^9 d^{10}$ 情况下，不论强场、弱场都只有一种电子构型，在 $d^4 \sim d^7$ 的情况下，强场和弱场才可能出现低自旋和高自旋两种构型。

(五) 晶体场稳定化能

晶体场稳定化能 (CFSE)：中心原子的d电子进入能级分裂后的d轨道,比起进入分裂前的d轨道（在球形场中），系统所降低的总能量。

CFSE是负值(体系释放能量)或0,其绝对值愈大,表示配合物愈稳定— **CFSE的应用**

对于正八面体配合物，晶体场稳定化能的计算公式为：

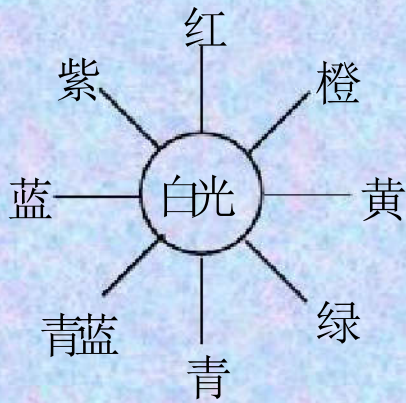
$$\text{CFSE} = -0.4\Delta_0 \times n_{\varepsilon} + 0.6\Delta_0 \times n_{\gamma} + (n_2 - n_1) P$$

例:

1. 比较 Fe^{3+} 所形成的高自旋和低自旋两种配合物哪种更稳定?
2. 比较 $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ 和 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 的相对稳定性。

(六) 配合物的颜色

过渡元素配合物大多是有**颜色**的。



这是因为在晶体场的影响下，过渡金属离子的d轨道发生分裂，由于这些金属离子的d轨道没有充满，在吸收了一部分光能后，就可产生从低能量的d轨道向高能量d轨道的电子跃迁，这种跃迁称**d-d跃迁**。

配离子的颜色是从入射光中去掉被吸收的光，剩下那一部分可见光所呈现的颜色。吸收光的波长越短，表示电子跃迁（被激发）所需要的**能量越大**，亦即 Δ 大，反之亦然。

羰基配合物

总结： 价键理论的应用和局限性

价键理论的应用：

- 1、解释许多配合物的配位数和几何构型。
- 2、可以解释配离子的配合物的磁性和稳定性。
- 3、可以说明羰基配合物等 π 酸配体配合物的形成、结构和特殊稳定性。

价键理论的局限性：

- 1、价键理论在目前的阶段还是一个定性的理论，不能定量地或半定量地说明配合物的性质。
- 2、不能解释每个配合物为何都具有自己的特征光谱，即无法解释过渡金属配离子为何有不同的颜色。

晶体场理论的应用和局限性

晶体场理论的应用：

- 1、能半定量地说明配合物的稳定性、磁性。
- 2、能对配合物的光学性质（特征颜色）和热力学性质（水合热）做出合理的解释。

晶体场理论的局限性：

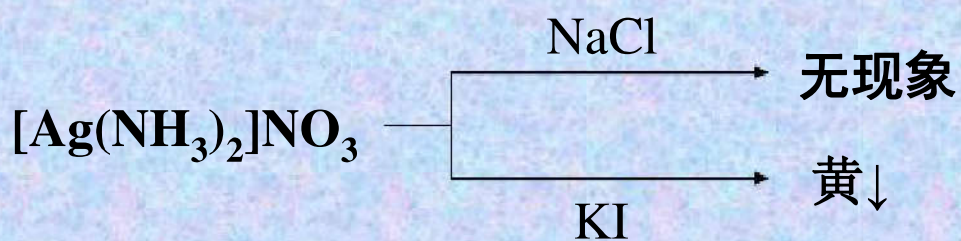
- 1、对羰基配合物等 π 酸配体配合物的形成、结构无法解释。
- 2、对光谱化学序无法解释。

第三节 配位平衡

一、配离子的稳定常数

1. 配离子的稳定常数

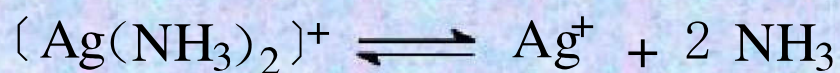
演示实验:



解释:

溶度积规则

溶液中极少的Ag⁺哪里来？

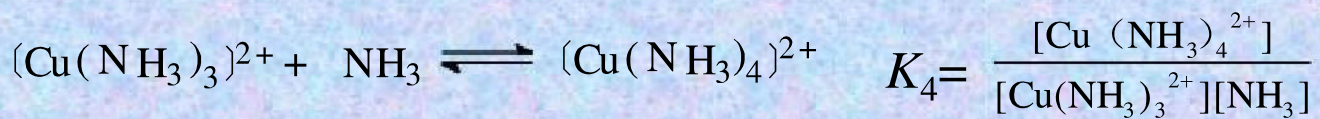
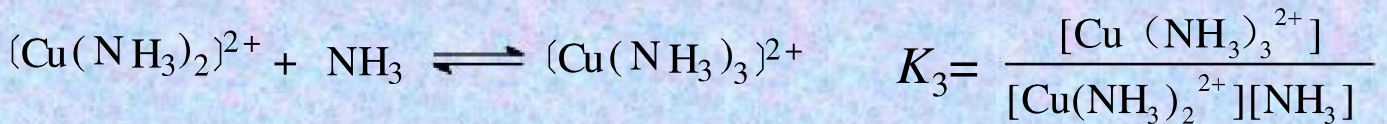
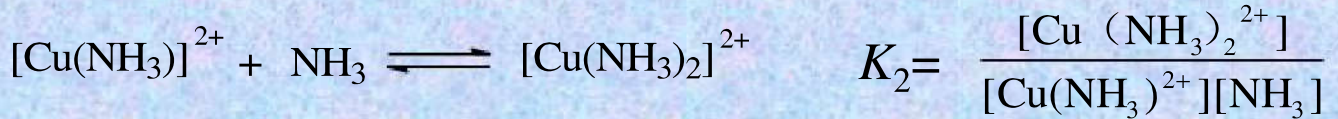
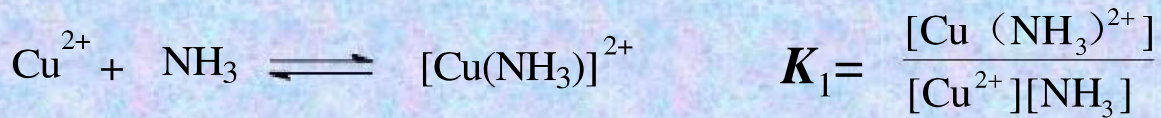


$$K_s = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}$$

结论：

同种类型的配离子， K_s 愈大，则配离子愈稳定，即愈不易解离。

2. 配离子的分步稳定常数



$$K_S = K_1 K_2 K_3 K_4$$

任一配离子: $K_S = K_1 K_2 \dots K_n$

表 12-8 常见配离子的稳定常数

配离子	$\lg K_1$	$\lg K_2$	$\lg K_3$	$\lg K_4$	$\lg K_5$	$\lg K_6$	$\lg K_s$	K_s
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	3.24	3.81					7.05	1.1×10^7
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	4.31	3.67	3.04	2.30			13.32	2.1×10^{13}
$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	2.37	2.44	2.50	2.15			9.46	2.9×10^9
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	2.8	2.24	1.73	1.19	0.75	0.03	8.74	5.5×10^8
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	2.11	1.63	1.05	0.76	0.18	-0.62	5.11	1.3×10^5
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	6.7	7.3	6.1	5.6	5.1	4.4	35.2	1.6×10^{35}
$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$							21.1	1.3×10^{21}
$[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$							38.3	2.0×10^{38}
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$							35	1.0×10^{35}
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$							42	1.0×10^{42}
$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$							31.3	2.0×10^{31}
$[\text{AlF}_6]^{3-}$	6.10	5.05	3.85	2.75	1.62	0.47	19.84	6.9×10^{19}
$[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_4)_2]^{3-}$	8.82	4.64					13.46	2.9×10^{13}
$[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$	10.67	9.33					20.00	1.0×10^{20}

【例12-1】 分别计算 $0.10\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$ 溶液和 $0.10\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ CuY^{2-} 溶液中 Cu^{2+} 离子的浓度?并比较二者的稳定性。已知 $K_S([\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}) = 1.0 \times 10^{20}$, $K_S(\text{CuY}^{2-}) = 5.0 \times 10^{18}$ 。

结论:

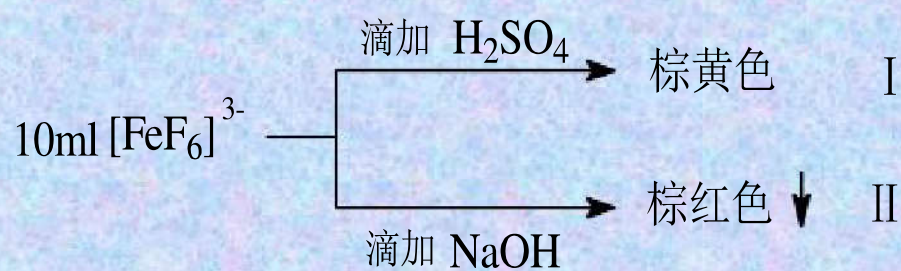
稳定性: $\text{CuY}^{2-} > [\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$

【例】 $10\text{mL } 0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{AgNO}_3$ 溶液与 $20\text{mL } 3.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 混合并达平衡, 计算溶液中游离 Ag^+ 的浓度。已知 $K_S([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+) = 1.1 \times 10^7$ 。

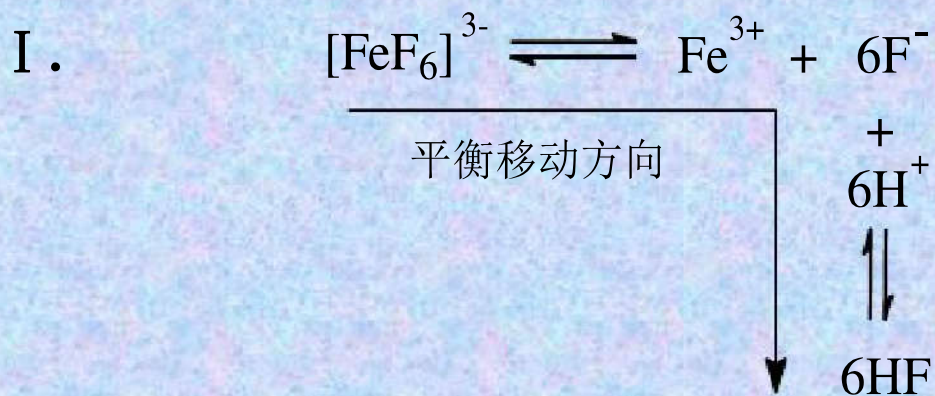
二、配位平衡的移动

(一) 溶液pH值的影响

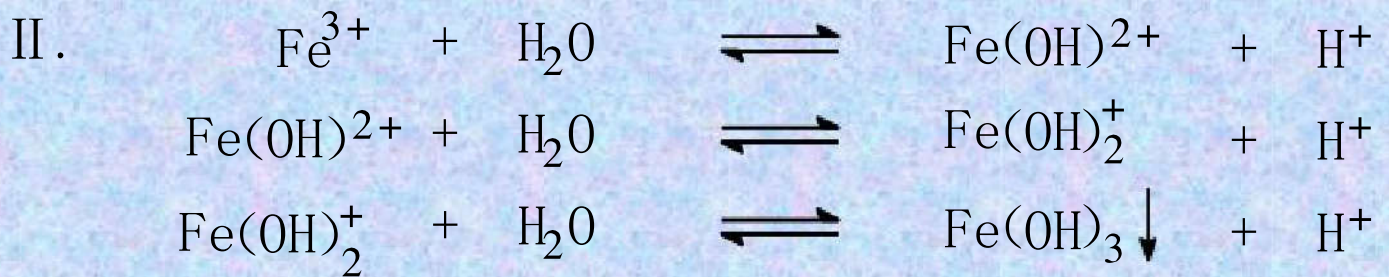
演示实验：



解释:



由于溶液的酸度增大 (pH值减小), 而使配离子稳定性降低的现象称为**配体的酸效应**。



由于溶液酸度减小，导致金属离子水解，而使配离子稳定性降低的现象称为**金属离子的水解效应**。

总结：

配体的酸效应和金属离子的水解效应同时存在，且都影响配位平衡移动和配离子的稳定性。至于某一pH值条件下，以哪个效应为主，将由配合物的稳定常数、配体的碱性强弱和金属离子所生成的氢氧化物的溶度积所决定。

(二) 配位平衡与沉淀溶解平衡

演示实验:



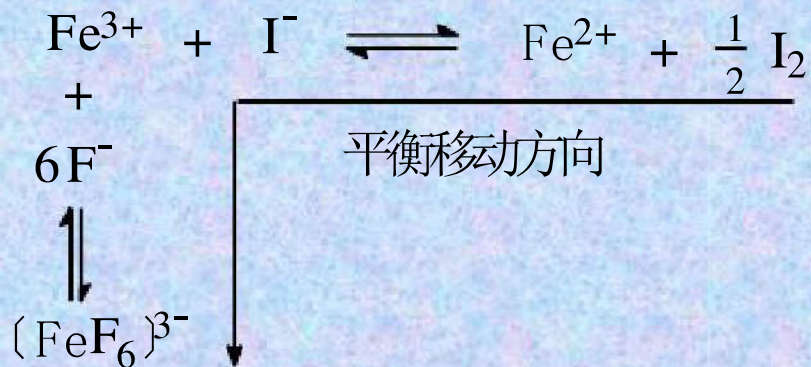
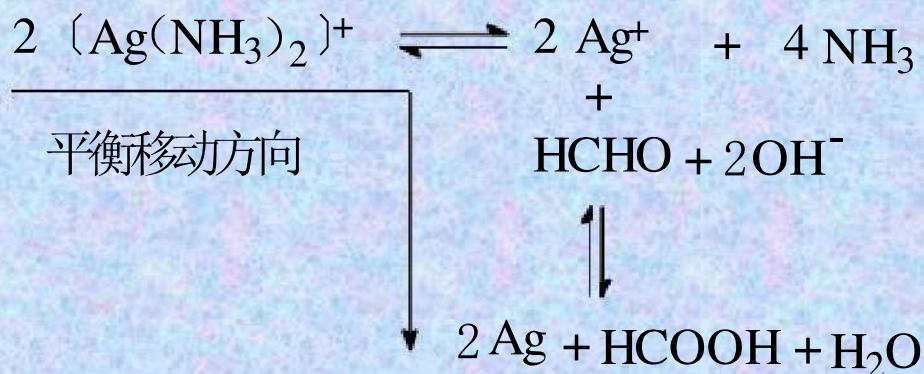
沉淀溶解平衡和配位平衡的相互转化

规律:

配离子的稳定常数越小，生成沉淀的溶度积越小，越容易使配位平衡转化为沉淀溶解平衡。反之，配离子的稳定常数越大，生成沉淀的溶度积越大，越容易使沉淀溶解平衡转化为配位平衡。

(三) 配位平衡与氧化还原平衡

配位反应与氧化还原反应的相互转化:



(四) 配位平衡之间的相互转化

向一种配离子溶液中，加入另一种能与该中心原子形成更稳定配离子的配位剂时，原来的配位平衡将发生转化。

例 判断下列反应的方向：



解:

$$K = \frac{[\text{Ag}(\text{CN})_2^-][\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+][\text{CN}^-]^2} = \frac{[\text{Ag}(\text{CN})_2^-][\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+][\text{CN}^-]^2} \cdot \frac{[\text{Ag}^+]}{[\text{Ag}^+]}$$
$$= \frac{K_s([\text{Ag}(\text{CN})_2]^-)}{K_s([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+)} = \frac{1.3 \times 10^{21}}{1.1 \times 10^7} = 1.2 \times 10^{14} \gg 1$$

∴上述配位反应向右进行的趋势很大

规律:

由较不稳定的配离子转化成较稳定的配离子是
比较容易进行的

(五) 配位平衡的应用

【例12-2】 计算 $0.010\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 溶液中 Fe^{2+} 离子的浓度？若调整上述溶液的pH较小时,溶液中 Fe^{2+} 离子的浓度将如何变化？已知 $K_s([\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}) = 1.0 \times 10^{35}$, $K_a(\text{HCN}) = 6.2 \times 10^{-10}$ 。

【例12-3】 298K时, 1.0L $6.0\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{NH}_3$ 溶液中, 最多能溶解AgCl多少克？向上述溶液中加入KI固体, 使 $[\text{I}^-]=0.10\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (忽略体积变化), 有无AgI沉淀生成？已知 $K_s([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+) = 1.1 \times 10^7$, $K_{sp}(\text{AgCl}) = 1.8 \times 10^{-10}$ 。

【例12-4】 向含有 $0.20\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{NH}_3$ 和 $0.20\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{NH}_4\text{Cl}$ 的缓冲溶液中加入等体积的 $0.020\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ 溶液, 问混合后溶液中能否产生 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 沉淀？已知 $K_{sp}[\text{Cu}(\text{OH})_2]=2.2 \times 10^{-20}$

【例12-5】 计算298K时, $\{\text{Hg}(\text{CN})_4\}^{2-} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Hg} + 4\text{CN}^-$ 的标准电极电势。已知 $\varphi^\theta(\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}) = 0.851\text{V}$, $K_s(\{\text{Hg}(\text{CN})_4\}^{2-}) = 2.51 \times 10^{41}$

【例12-6】 计算298K时, $\{\text{Fe}(\text{CN})_6\}^{3-} + \text{e} \rightleftharpoons \{\text{Fe}(\text{CN})_6\}^{4-}$ 的标准电极电势。

【例12-7】 向 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 配离子的溶液中加入足量的 CN^- 离子后,将会发生什么变化?

第四节 螯合物

1. 什么叫螯合物、螯合效应、螯合剂？
2. EDTA 是几齿配体？其结构如何？
3. 影响螯合物稳定性的因素有哪些？分别是如何影响的？