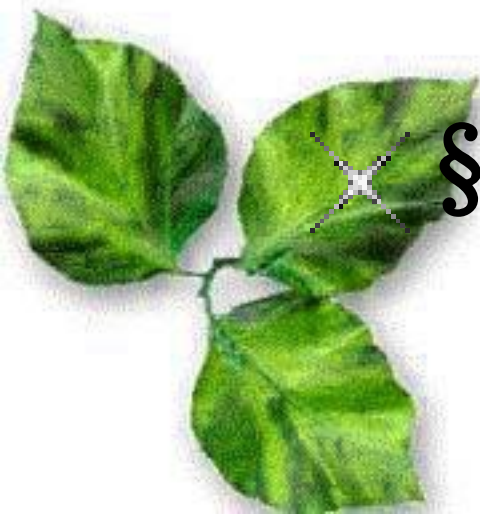


第八章 配位化合物

✕ § 8.1 配合物的一般概念

✕ § 8.2 配合物的空间构型 及化学键理论

✕ § 8.3 配合物在溶液中的行为

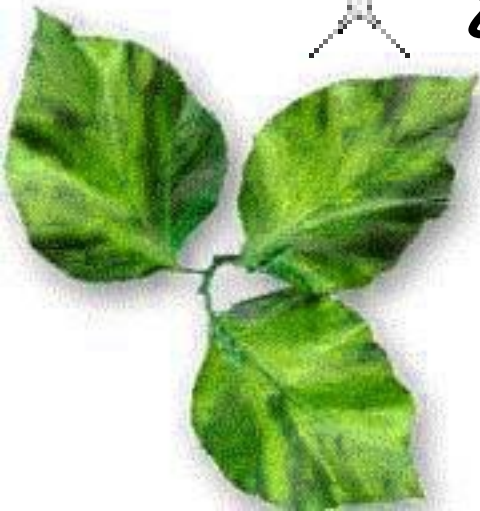


§ 8.1 配合物的一般概念

✕ 8.1.1 配合物的组成

✕ 8.1.2 配合物的命名

✕ 8.1.3 配合物的异构



8.1.1 配合物的组成

1. 酸碱的电子理论

Lewis 酸：凡是接受电子对的分子、离子或原子，如 Fe^{3+} ， Fe ， Ag^+ ， BF_3 等。

Lewis 碱：凡是给出电子对的离子或分子，如： X^- ， $:\text{NH}_3$ ， $:\text{CO}$ ， $\text{H}_2\text{O}:$ 等。

Lewis酸与Lewis碱之间以**配位键**结合生成酸碱加合物，就是**配位化合物**。

2. 配合物的组成

配合物是Lewis酸碱的加合物，例如：



Lewis酸—— Ag^+ ：
形成体(中心离子)；

Lewis碱—— NH_3 ：
配位体(简称配体)。

形成体与一定数目的配位体以配位键按一定的空间构型结合形成的离子或分子叫做配合物。

形成体——能接受电子对：例如： Cu^{2+} ， Ag^{+} ， Fe^{3+} ， Fe ， Ni ， B^{III} ， P^{V}

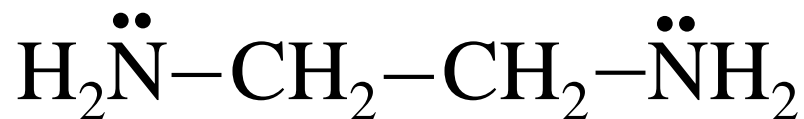
配位体——能给出电子对：通常是非金属的阴离子或分子，例如： F^{-} ， Cl^{-} ， Br^{-} ， I^{-} ， OH^{-} ， CN^{-} ， H_2O ， NH_3 ， CO

配位原子：配体上与形成体成键的原子。

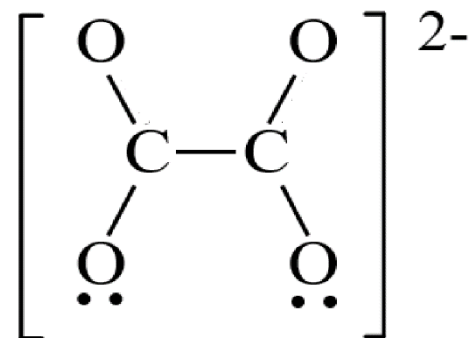
单齿配体：配位体中只有一个配位原子。

多齿配体：具有两个或多个配位原子的配位体。

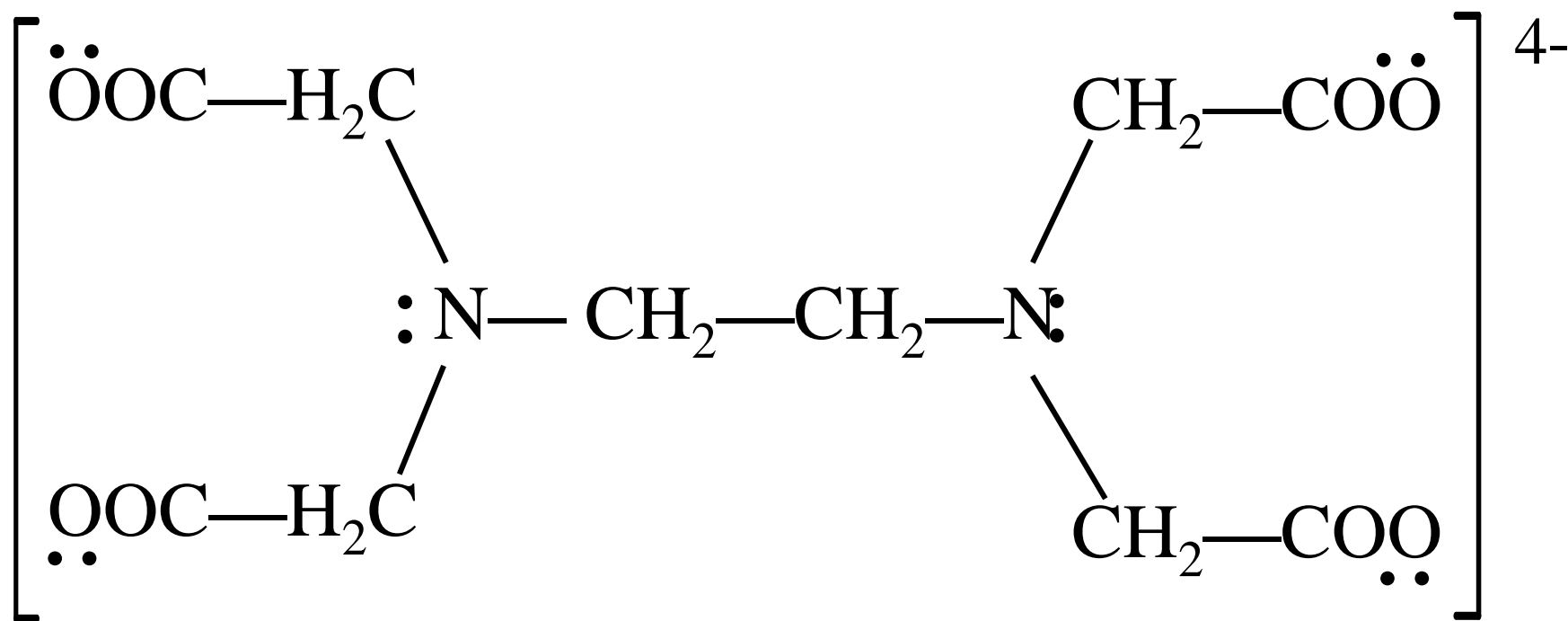
乙二胺(en)



乙二酸根（草酸根） $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$



乙二胺四乙酸根 EDTA (Y^{4-})

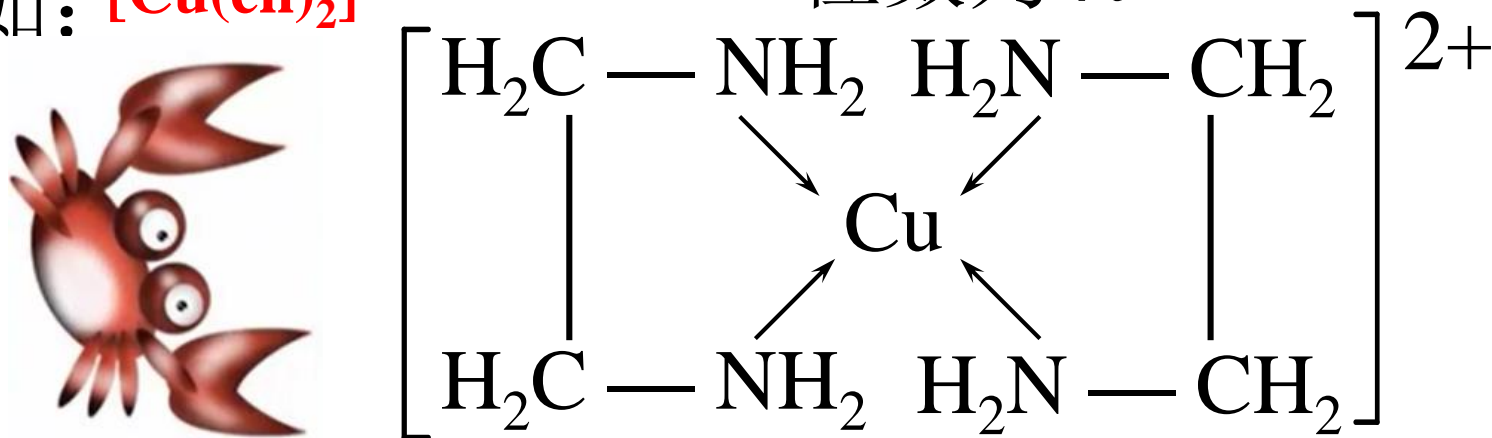


配位数：配位原子数

单齿配体：形成体的配位数等于配位体的数目；

多齿配体：形成体的配位数等于配位体的数目与齿数的乘积。 Cu^{2+} 的配位数为4。

例如： $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$

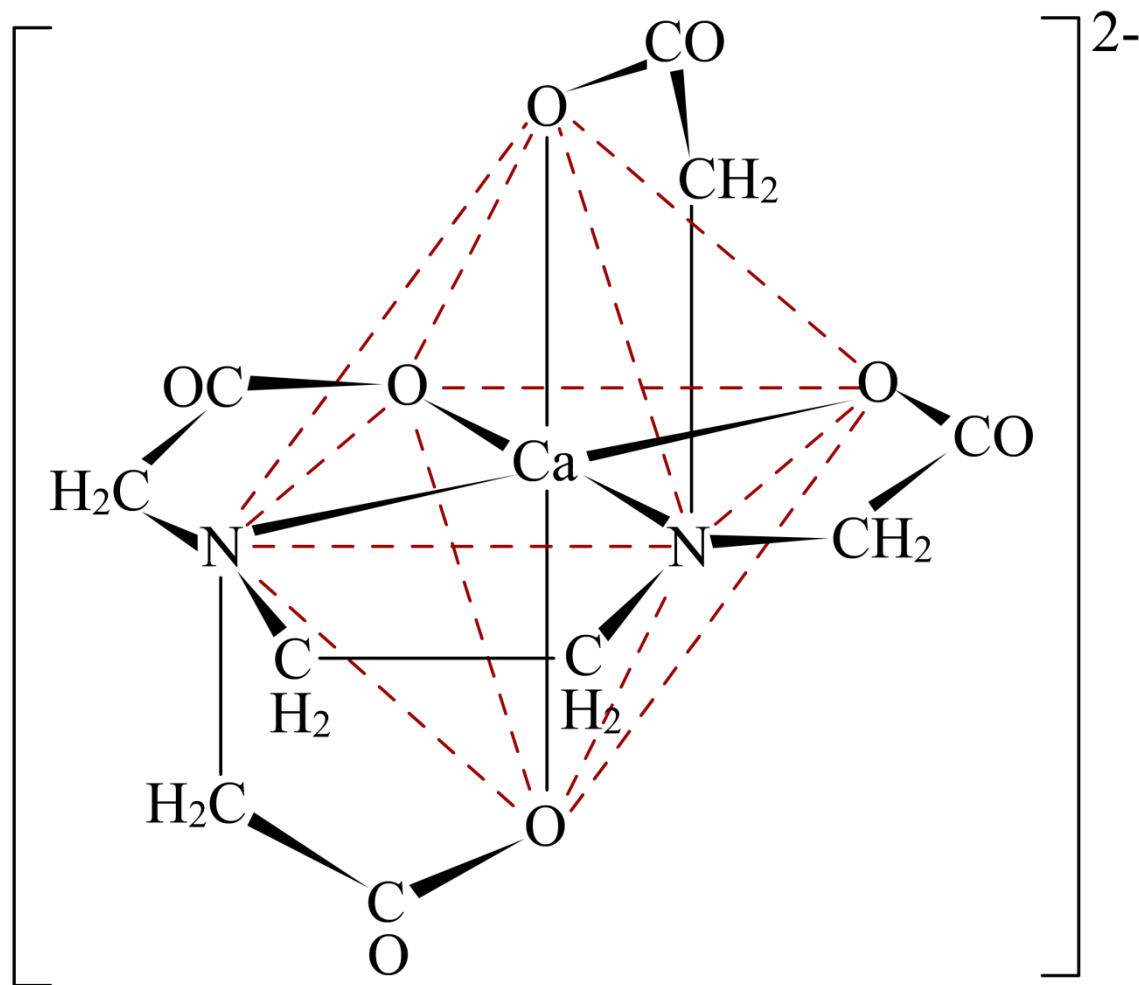


这类环状配合物被称为螯合物，多齿配体也被称为螯合剂。



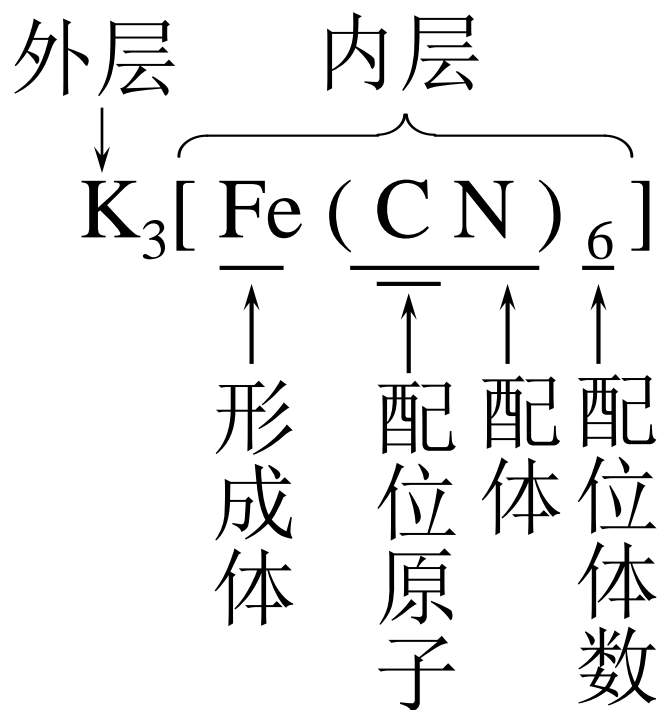
螯合效应：

同一种金属离子的螯合物往往比具有相同配位原子和配位数的简单配合物稳定。

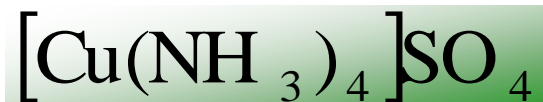


Ca^{2+} 的配位数为6，配位原子分别是4个O，2个N。

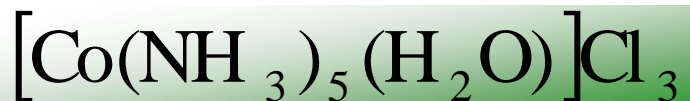
从溶液中析出配合物时，配离子常与带有相反电荷的其他离子结合成盐，这类盐称为配盐。配盐的组成可以划分为内层和外层。配离子属于内层，配离子以外的其他离子属于外层。外层离子所带电荷总数等于配离子的电荷数。



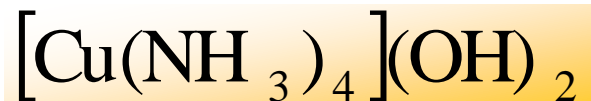
8.1.2 配合物的命名



硫酸四氨合铜(II)



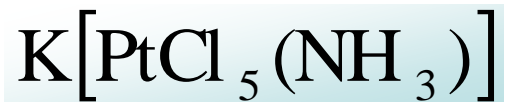
(三)氯化五氨·水合钴(III)



氢氧化四氨合铜(II)



六氯合铂(IV)酸



五氯·氨合铂(IV)酸钾

配合物的命名原则：

配酸：×××酸

配碱：氢氧化×××

配盐：先阴离子后阳离子，简单酸根加
“化”字，复杂酸根加“酸”字。

配体数	配体名称	合	形成体名称（氧化态值）
以二、三、四表示	不同配体“•”分开		用罗马数字II、III、IV表示

配体次序：

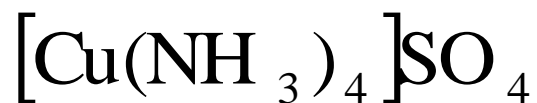
先离子后分子，例如： $\text{K}[\text{PtCl}_3\text{NH}_3]$ ：三氯·氨合铂(II)酸钾；

同是离子或同是分子，按配位原子元素符号的英文字母顺序排列，例如： $[\text{Co}(\text{N}\text{H}_3)_5\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}_3$ ：氯化五氨·水合钴(III)；

配位原子相同，少原子在先；配位原子相同，且配体中含原子数目又相同，按非配位原子的元素符号英文字母顺序排列，例如：

$[\text{Pt}\text{N}\text{H}_2\text{N}\text{O}_2(\text{N}\text{H}_3)_2]$ ：氨基·硝基·二氨合铂(II)；

先无机后有机，例如： $\text{K}[\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]$ ：三氯·乙烯合铂(II)酸钾。



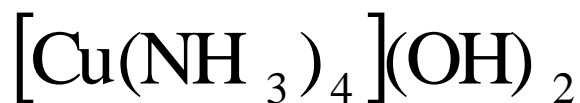
硫酸四氨合铜(II)



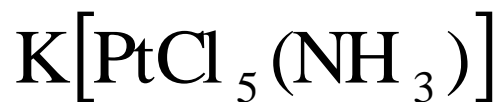
六异硫氰根合铁(III)酸钾



六氯合铂(IV)酸



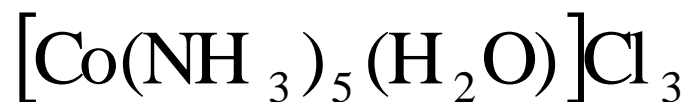
氢氧化四氨合铜(II)



五氯·氨合铂(IV)酸钾



硝酸羟基·三水合锌(II)



(三)氯化五氨·水合钴(III)



五羰(基)合铁



三硝基·三氨合钴(III)



乙二胺四乙酸根合钙(II)离子

§ 8.2 配合物的空间构型和化学键理论



8.2.1. 配合物的空间构型



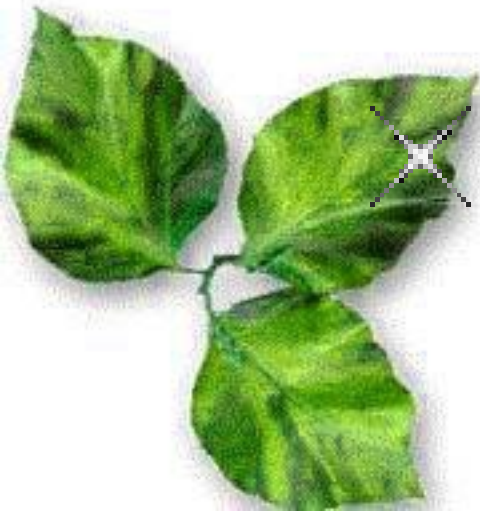
8.2.2. 配合物的磁性



8.2.3. 配合物的价键理论


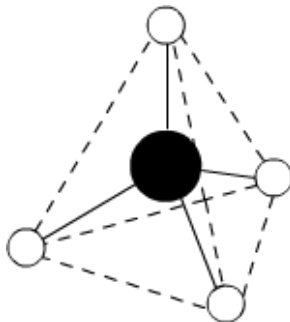
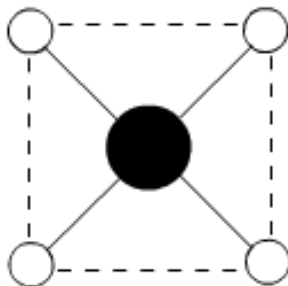
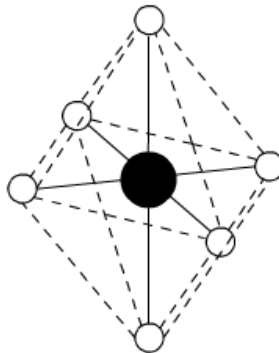


8.2.4. 配合物的晶体场理论



8.2.1 配合物的空间构型

配合物分子或离子的空间构型与配位数的多少密切相关。

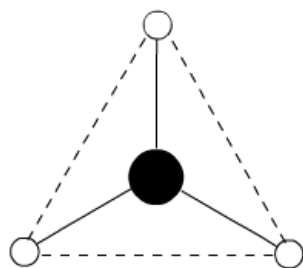
配位数	2	4	6	
空间构型				
例	直线形 $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$	四面体 NiCl_4^{2-}	平面正方形 $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$	八面体 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$

配位数

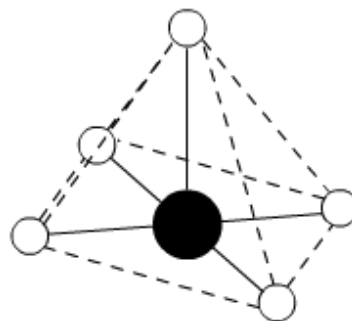
3

5

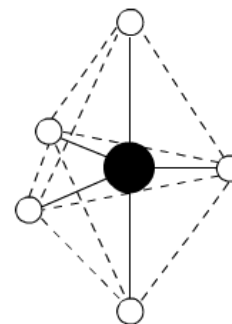
空间
构型



三角形



四方锥



三角双锥

例：



8.2.2 配合物的磁性

磁 性：物质在磁场中表现出来的性质。

磁 矩： $\mu = \sqrt{n(n+2)}$ (B.M.)玻尔磁子

n — 未成对电子数

顺磁性：被磁场吸引 $\mu > 0$, $n > 0$ 。

例： O_2 , NO , NO_2

反磁性：被磁场排斥 $\mu = 0$, $n = 0$ 。例： H_2 , N_2

铁磁性：被磁场强烈吸引。例： Fe , Co , Ni

根据 $\mu = \sqrt{n(n+2)}$ 可用未成对电子

数目 n 估算磁矩 μ 。

n	0	1	2	3	4	5
$\mu/\text{B.M.}$	0	1.73	2.83	3.87	4.90	5.92

实例：

$[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	$\text{Ti}^{3+}:$	3d^1	$\mu=1.73$	$n=1$
$\text{K}_3[\text{Mn}(\text{CN})_6]$	$\text{Mn}^{3+}:$	3d^4	$\mu=3.18$	$n=2$
$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	$\text{Fe}^{3+}:$	3d^5	$\mu=2.40$	$n=1$

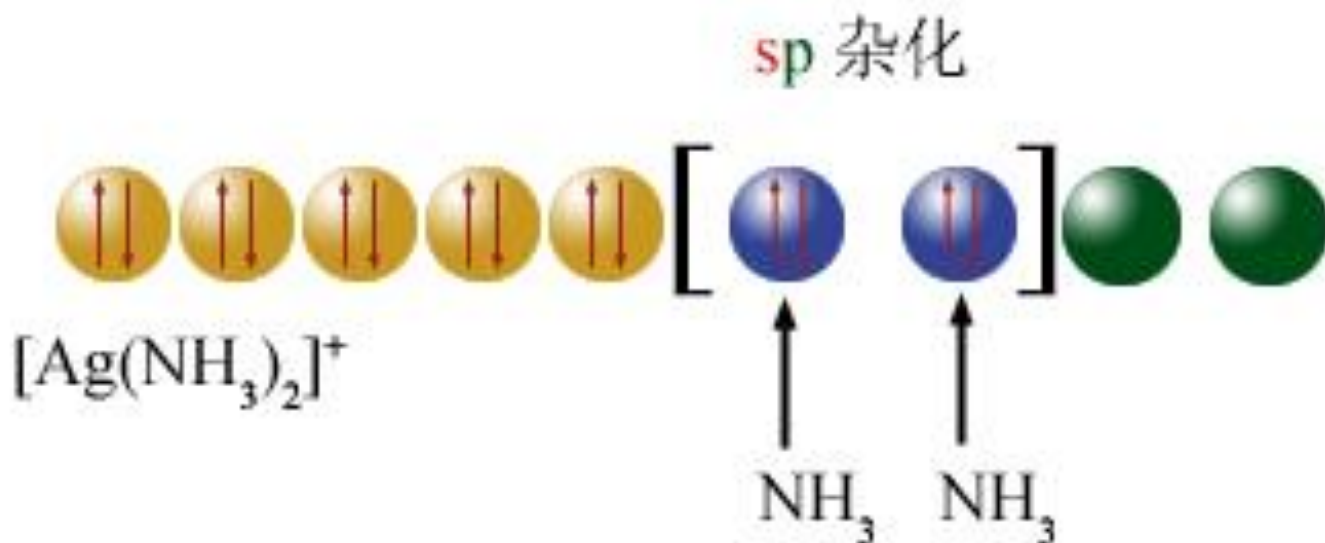
8.2.3 配合物的价键理论

1. 价键理论的要点:

- (1) 形成体(M): 有空轨道,
配位体(L): 有孤对电子,
二者形成配位键 $M \leftarrow L$;
- (2) 形成体(中心离子)采用杂化轨道成键;
- (3) 杂化方式与空间构型有关。

2. 配位数为 2 的配合物

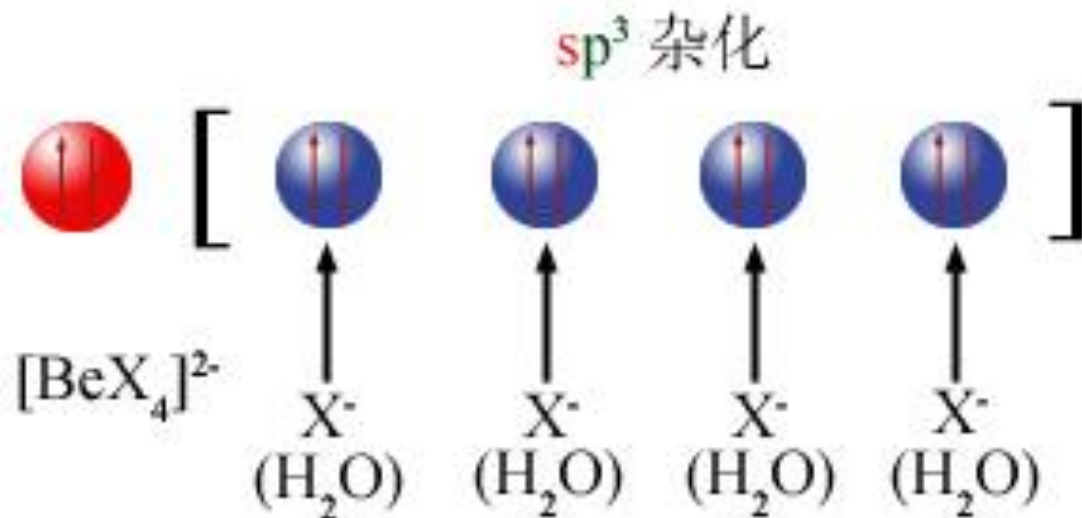
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 的空间构型为直线形， $\mu=0$ 。



例： $[\text{AgCl}_2]^-$ ， $[\text{CuCl}_2]^-$

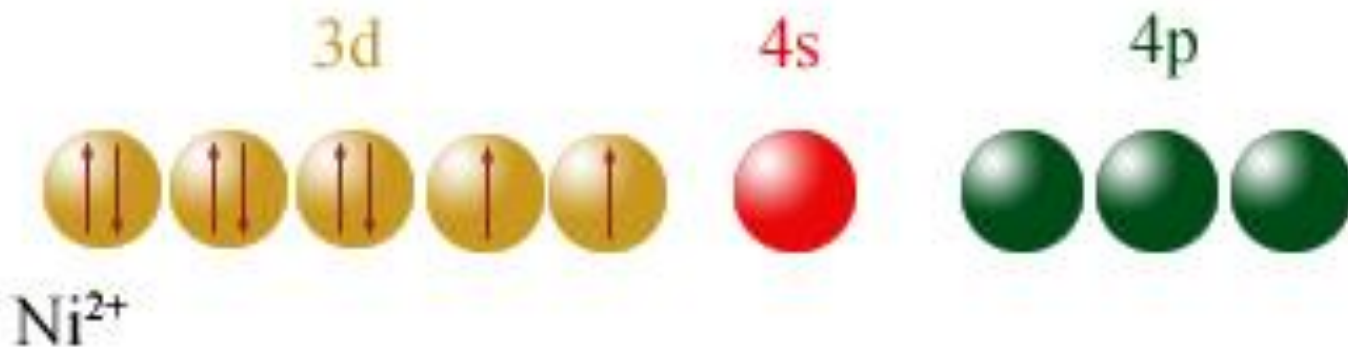
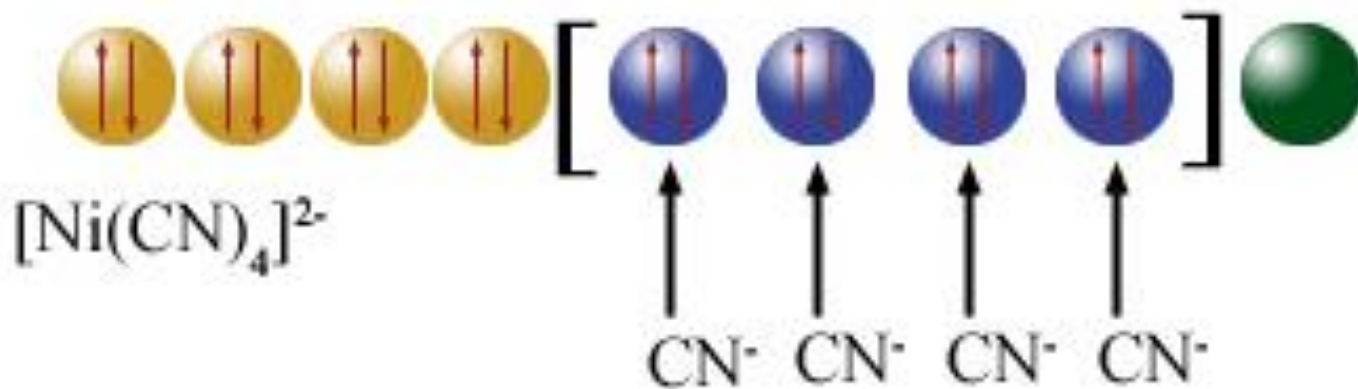
3. 配位数为 4 的配合物

$[\text{BeX}_4]^{2-}$ 的空间构型为四面体。

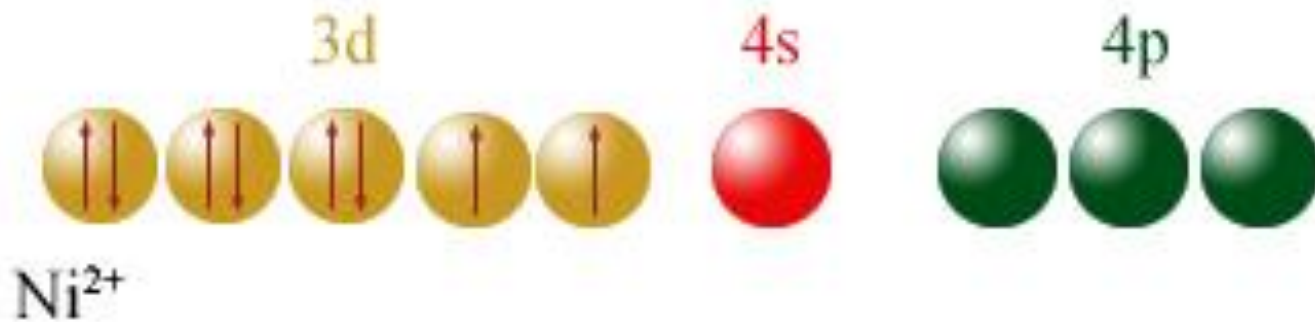
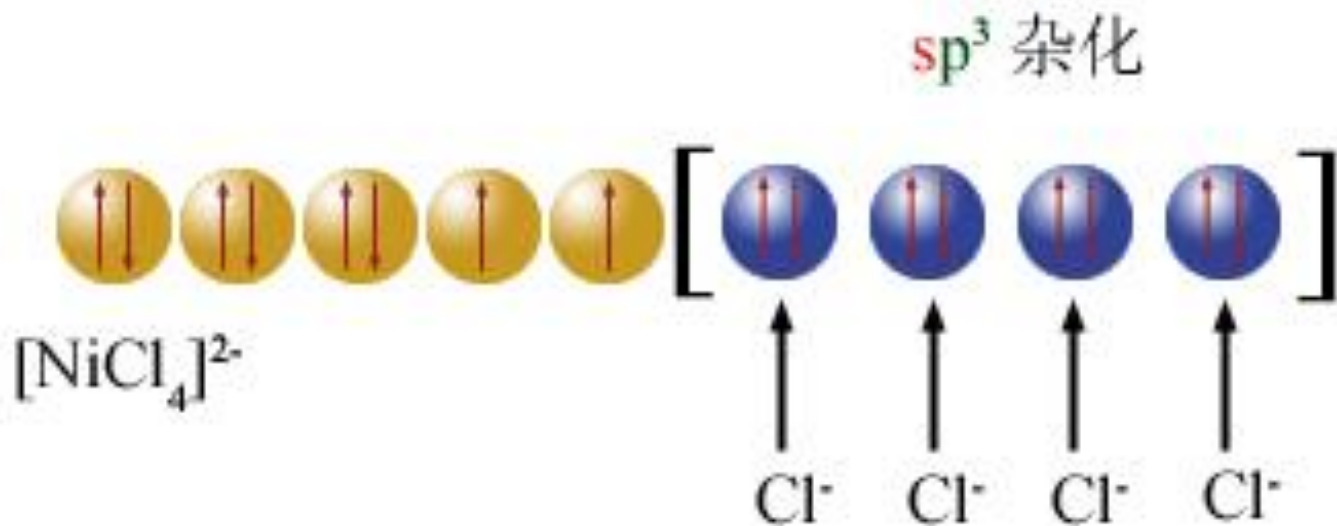


$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ 的空间构型为平面正方形, $\mu=0$

dsp^2 杂化



$[\text{NiCl}_4]^{2-}$ 的空间构型为四面体, $\mu=2.83\text{B.M.}$



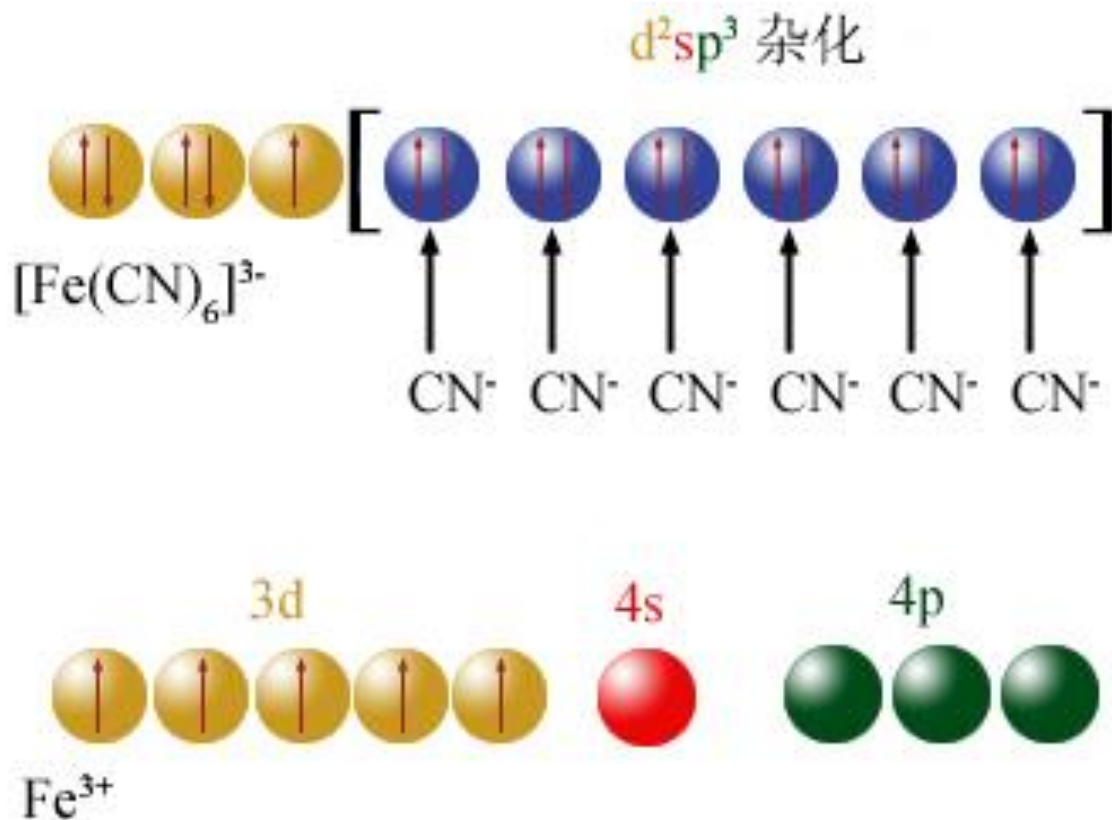
4. 配位数为 6 的配合物

这类配合物绝大多数是八面体构型，形成体可能采取 d^2sp^3 或 sp^3d^2 杂化轨道成键。

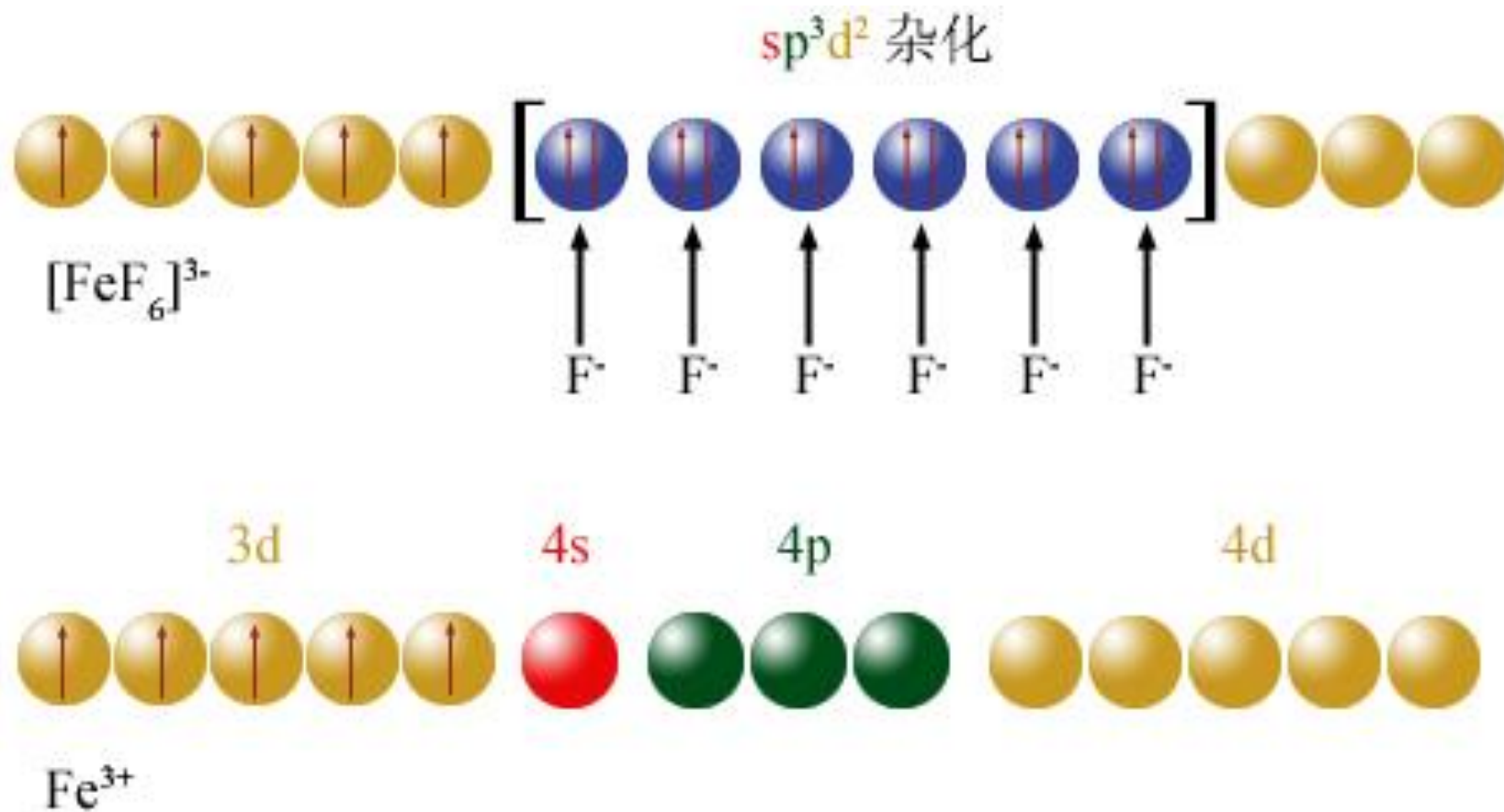
例如： $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ， $\mu=2.4\text{B.M.}$ ；

内轨配键。

以内轨配键形成的配合物叫内轨型配合物。



例如： $[\text{FeF}_6]^{3-}$ ， $\mu=5.90\text{B.M.}$



外轨配键。以外轨配键形成的配合物叫外轨型配合物。

§ 8.3 配合物在溶液中的行为

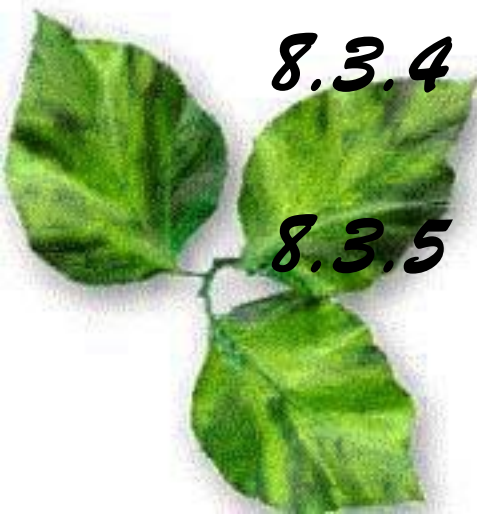
8.3.1 配位平衡

*8.3.2 影响配合物稳定性的因素

8.3.3 配位平衡与其它平衡的竞争

8.3.4 配合物间的转化

8.3.5 配位平衡的应用



1. 配合物的解离常数(不稳定常数)

配合物的解离反应分步进行，每步均有解离常数



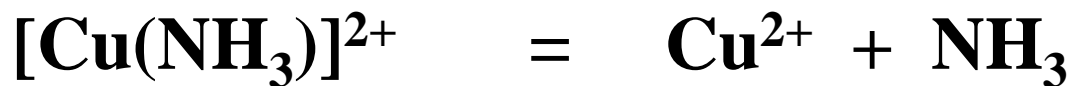
$$K_{\text{d}1}^{\ominus} = \frac{(c[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]^{2+} / c^{\ominus})(c(\text{NH}_3) / c^{\ominus})}{(c[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} / c^{\ominus})}$$



$$K_{\text{d}2}^{\ominus} = \frac{(c[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{2+} / c^{\ominus})(c(\text{NH}_3) / c^{\ominus})}{(c[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]^{2+} / c^{\ominus})}$$

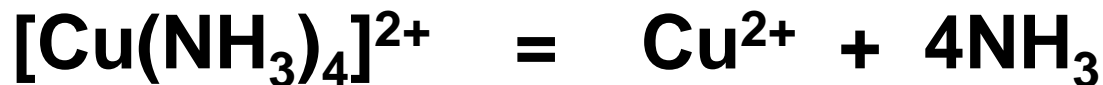


$$K_{\text{d}3}^{\ominus} = \frac{(c[\text{Cu}(\text{NH}_3)]^{2+} / c^{\ominus})(c(\text{NH}_3) / c^{\ominus})}{(c[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{2+} / c^{\ominus})}$$



$$K_{\text{d}4}^{\ominus} = \frac{(c(\text{Cu}^{2+}) / c^{\ominus})(c(\text{NH}_3) / c^{\ominus})}{(c[\text{Cu}(\text{NH}_3)]^{2+} / c^{\ominus})}$$

总的解离反应为：



$$K_{\text{d}}^{\ominus} = \frac{(c(\text{Cu}^{2+}) / c^{\ominus})(c(\text{NH}_3) / c^{\ominus})^4}{(c[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} / c^{\ominus})}$$



Attention!



(1) K_{d1}^{\ominus} K_{d2}^{\ominus} K_{d3}^{\ominus} K_{d4}^{\ominus} 配合物的分步解离常数

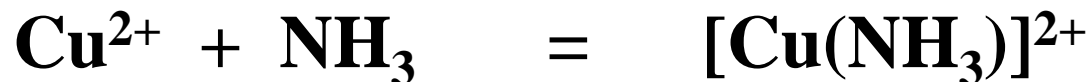
K_d^{\ominus} 配合物的总解离常数 (标准不稳定常数)

$$K_d^{\ominus} = K_{d1}^{\ominus} \cdot K_{d2}^{\ominus} \cdot K_{d3}^{\ominus} \cdot K_{d4}^{\ominus}$$

(2) 配位数相同的同类型配合物 { K_d^{\ominus} 越大, 配合物越不稳定
 K_d^{\ominus} 越小, 配合物越稳定。

2. 配合物的稳定常数

配合物的生成反应是配合物解离反应的逆反应



$$K_{f1}^{\ominus} = \frac{(c[\text{Cu}(\text{NH}_3)]^{2+} / c^{\ominus})}{(c(\text{Cu}^{2+}) / c^{\ominus})(c(\text{NH}_3) / c^{\ominus})}$$



$$K_{f2}^{\ominus} = \frac{(c[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{2+} / c^{\ominus})}{(c[\text{Cu}(\text{NH}_3)]^{2+} / c^{\ominus})(c(\text{NH}_3) / c^{\ominus})}$$



$$K_{\text{f}3}^{\ominus} = \frac{(c[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]^{2+} / c^{\ominus})}{(c[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{2+} / c^{\ominus})(c(\text{NH}_3) / c^{\ominus})}$$



$$K_{\text{f}4}^{\ominus} = \frac{(c[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} / c^{\ominus})}{(c[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]^{2+} / c^{\ominus})(c(\text{NH}_3) / c^{\ominus})}$$



$$K_{\text{f}}^{\ominus} = \frac{(c[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} / c^{\ominus})}{(c(\text{Cu}^{2+}) / c^{\ominus})(c(\text{NH}_3) / c^{\ominus})^4}$$



(1) K_{f1}^{\ominus} K_{f2}^{\ominus} K_{f3}^{\ominus} K_{f4}^{\ominus} 配合物的分步生成常数，
 K_f^{\ominus} 配合物的总生成常数
(稳定常数或累积稳定常数)

$$K_f^{\ominus} = K_{f1}^{\ominus} \cdot K_{f2}^{\ominus} \cdot K_{f3}^{\ominus} \cdot K_{f4}^{\ominus}$$

(2) 配位数相同
同类型配合物 $\left\{ \begin{array}{l} K_f^{\ominus} \text{越大，配合物越稳定} \\ K_f^{\ominus} \text{越小，配合物越不稳定。} \end{array} \right.$

(3) 生成常数和解离常数之间关系:

$$K_f^\ominus = \frac{1}{K_d^\ominus} \quad K_{f1}^\ominus = 1/K_{d4}^\ominus \quad K_{f3}^\ominus = 1/K_{d2}^\ominus$$
$$K_{f2}^\ominus = 1/K_{d3}^\ominus \quad K_{f4}^\ominus = 1/K_{d1}^\ominus$$

(4) 通常配合物的逐级稳定常数随配位数增大而减小

$$K_{f1}^\ominus > K_{f2}^\ominus > K_{f3}^\ominus > K_{f4}^\ominus$$

练习8-1

配合物 $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}$ 的命名应为一氯化四水·二氯合铬(III)。

A. 正确;

B. 错误;

练习8-2

价键理论能够较好地说明配合物的配位数、空间构型、磁性和稳定性。

A. 正确;

B. 错误;

练习8-3（不定项选择题）

下列配合物中，形成体的配位数与配体总数相等的是：



练习8-4

在 0.10 mol L^{-1} 的 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ 溶液中，各种组分浓度大小的关系是：

- A. $c(\text{NH}_3) > c(\text{Cl}^-) > c([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+) > c(\text{Ag}^+)$;
- B. $c(\text{Cl}^-) > c([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+) > c(\text{Ag}^+) > c(\text{NH}_3)$;
- C. $c(\text{Cl}^-) > c([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+) > c(\text{NH}_3) > c(\text{Ag}^+)$;
- D. $c(\text{NH}_3) > c(\text{Cl}^-) > c(\text{Ag}^+) > c([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+)$ 。

例题：试写出配合物 $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{CN})_6]$ 的中心离子、配体、配原子、配位数及中文名称。

配离子、中心离子、配体、配原子、配位数

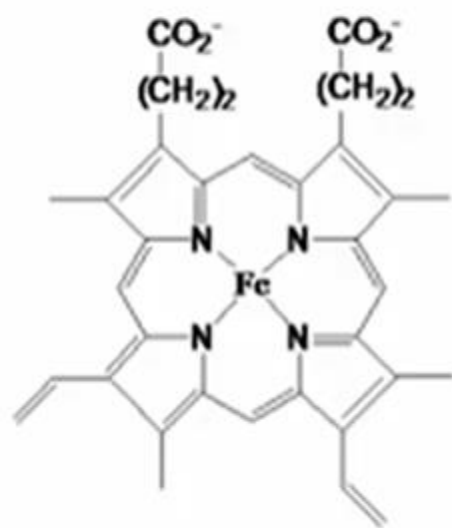
$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 、 Cr^{3+} 、 NH_3 、 N 、6

$[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ 、 Co^{3+} 、 CN^- 、 C 、6

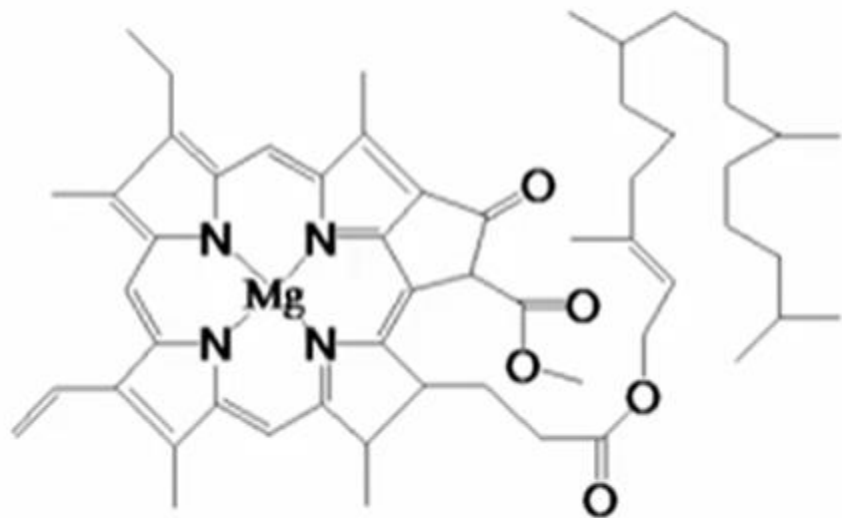
名称是六氰合钴(III)酸六氨合铬(III)。

例题：螯合物的结构特征是什么？试举出生物体中常见的两种螯合物。

答：螯合物具有至少一个多齿配体，且配体与中心原子配位形成螯合环状结构的配合物。
生物体中常见的二种螯合物：血红素、叶绿素a。



血红素



叶绿素a

选择题：关于配合物的价键理论，下列说法正确的是（ ）

- (A) $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 配离子的空间构型为折线形；
- (B) 同一中心原子的外轨型配合物比内轨型配合物稳定；
- (C) $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 的空间构型为正四面体形，由此判断其磁矩不为零；
- (D) 配合物的价键理论不能解释配合物的颜色。

配离子	杂化轨道类型	杂化轨道数目	键角	构型	磁矩/B.M.
$[\text{MnBr}_4]^{2-}$					5.9
$[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{3-}$					2.8

配离子	杂化轨道类型	杂化轨道数目	键角	构型	磁矩/B.M.
$[\text{MnBr}_4]^{2-}$	sp^3	4	109.5°	四面体	5.9
$[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{3-}$	d^2sp^3	6	90°	八面体	2.8

例题：根据下列配离子的空间构型，画出它们形成时中心离子的价层电子分布，并指出它们以何种杂化轨道成键？估计其磁矩是多少(B.M.)。

(1) $[\text{CuCl}_2]^-$ (直线型)

(2) $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ (四面体)

(1) $[\text{CuCl}_2]^-$ (直线型)



sp杂化

磁矩为0

(2) $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ (四面体)



sp³杂化

磁矩为0

例题：通过计算确定反应



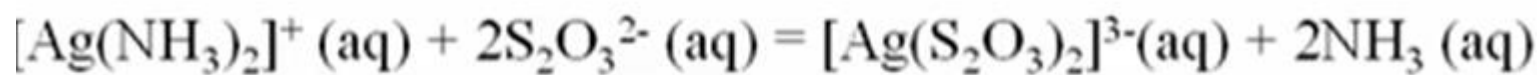
的方向。（已知 $K_f^\ominus([\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+) = 7.24 \times 10^{10}$,

$$K_f^\ominus([\text{Cu}(\text{CN})_2]^-) = 9.98 \times 10^{23}$$



$$\begin{aligned} K^\ominus &= \frac{(c[\text{Cu}(\text{CN})_2]^- / c^\ominus)[c(\text{NH}_3) / c^\ominus]^2}{(c[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+ / c^\ominus)[c(\text{CN}^-) / c^\ominus]^2} \\ &= \frac{(c[\text{Cu}(\text{CN})_2]^- / c^\ominus)[c(\text{NH}_3) / c^\ominus]^2 c(\text{Cu}^{+})}{(c[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+ / c^\ominus)[c(\text{CN}^-) / c^\ominus]^2 c(\text{Cu}^{+})} \\ &= \frac{K_f^\ominus([\text{Cu}(\text{CN})_2]^-)}{K_f^\ominus([\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+)} \end{aligned}$$

选择题：对于反应



$$K^\ominus = 1.7 \times 10^6, \quad K_f^\ominus([\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}) = 2.84 \times 10^{13},$$

$c(\text{NH}_3) = 0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则 $K_f^\ominus([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+)$ 为 ()

(A) 1.67×10^6 ; (B) 1.67×10^7 ;

(C) 1.67×10^8 ; (D) 1.67×10^9

$K_f^\ominus([\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-})$ 除以 $K_f^\ominus([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+)$ 等于 K^\ominus

例题：室温下，0.010mol的 $\text{AgNO}_3(\text{s})$ 溶于1.0L中0.030 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 中(设体积不变)，计算该溶液中游离的 Ag^+ 、 NH_3 和 $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ 的浓度。

$$\frac{0.010 - x}{x (0.010 + 2x)^2} = K_f^\ominus = 1.67 \times 10^7$$

$$0.010 - x \approx 0.010 \quad 0.010 + 2x \approx 0.010$$

$$\frac{0.010}{x \cdot 0.010^2} = 1.67 \times 10^7 \quad x = 6.0 \times 10^{-6}$$

$$c(\text{Ag}^+) = 6.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$c(\text{NH}_3) = c(\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+) = 0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$