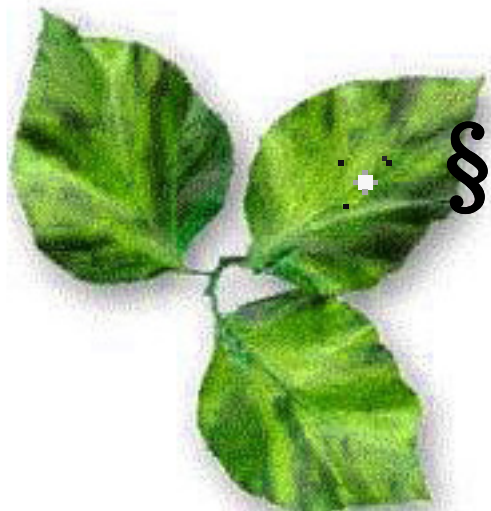


第八章 配位化合物

§ 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

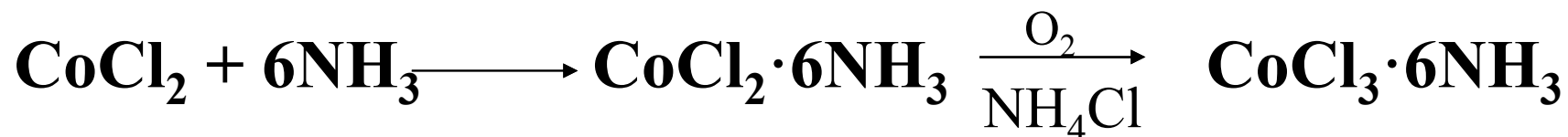
8.1.3 配合物的异构

8.1.4 新型配合物的介绍



8.1.1 配合物的介绍

1. 起源：由简单无机物到复杂无机物



既然简单化合物中的原子都已满足了各自化合价，
是什么驱动力促使它们之间形成新的化合物？

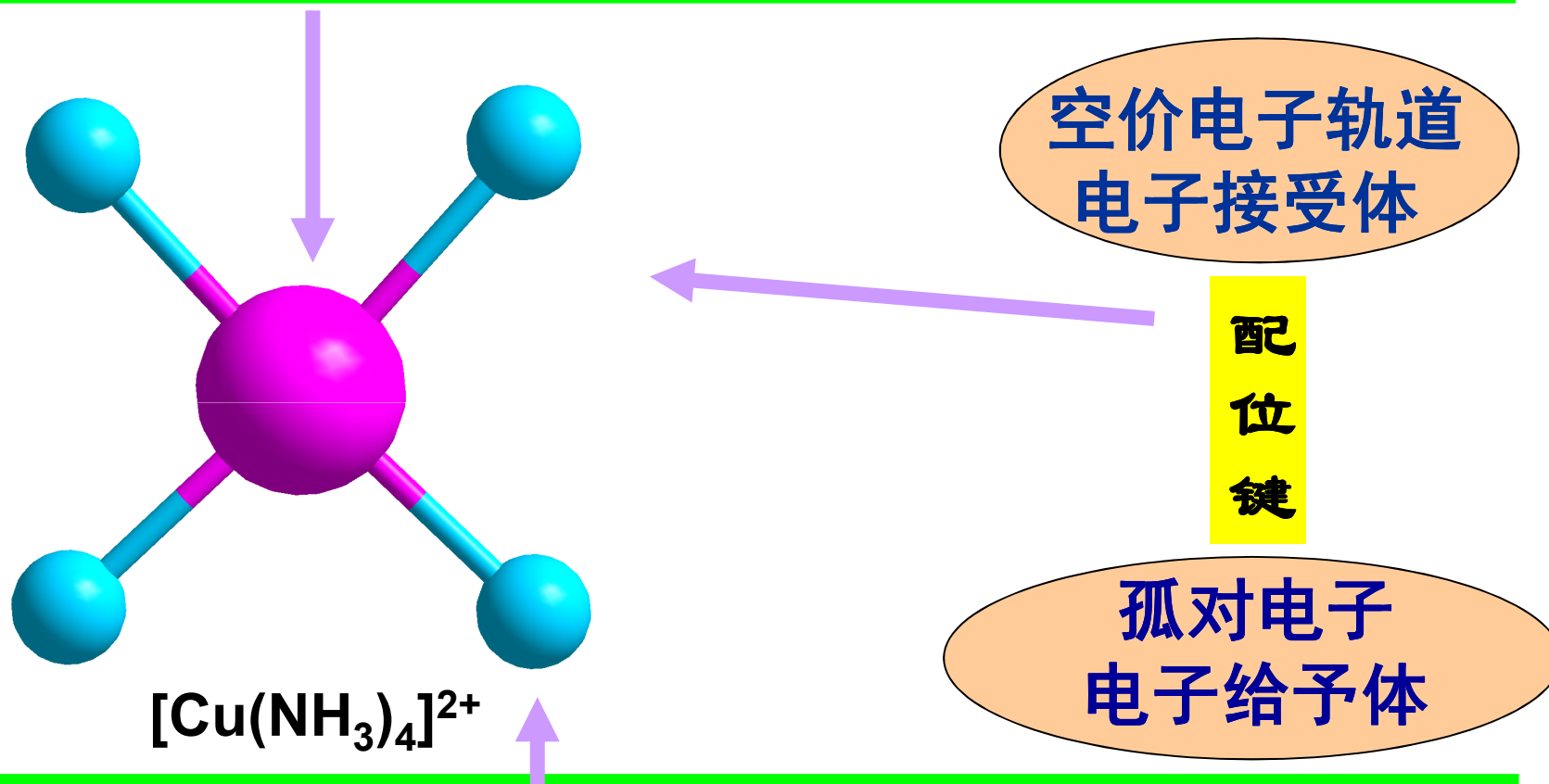
1893年维尔纳(*Werner*)教授对此进行了解释，
被后人称为维尔纳配位学说。

关键：形成配位键

2. 定义:

配合物: 是由可给出孤对电子或多个不定域电子的一定数目的离子或分子（称为配位体，简称配体，ligand，常用L表示）和具有接受孤对电子或多个不定域电子的空位的原子或离子（统称为中心原子），通过**配位键** (coordination bond) 连接，按一定的组成和空间构型所形成的复杂化合物

中心原子 (形成体), 多为金属离子和原子, 也可能是非金属元素, 如: Cu^{2+} , B^{III} , P^{V}



配体: 与中心原子结合, 通常是阴离子或分子, 如: F^- , Cl^- , OH^- , H_2O , CO

3. 关于配位原子:

配体中直接与中心原子配位的原子称为**配位原子**
(coordination atom)

常见的配位原子有N、O、C、S、P、卤素等

单原子配体：配位原子就是其本身

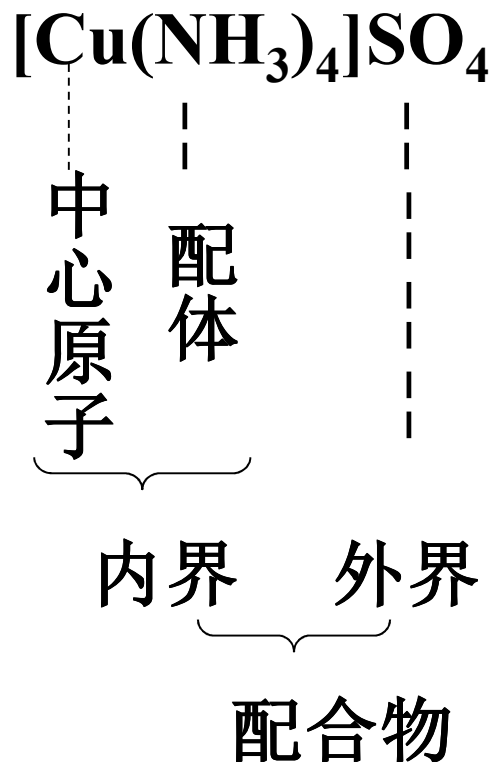
F^- , Cl^- , Br^- , I^-

多原子配体：配位原子通常是含孤对电子的原子

NH_3 中的N原子

H_2O 中的O原子

4. 配合物组成:



5. 配位数：与中心原子键合的配位原子数



Ag^+ 配位数：2



Cu^{2+} 配位数：4

6. 配体种类:

含两个以上配位原子的
配体可称为**多齿配体**

单齿配体

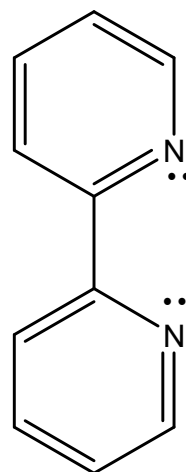
1配位原子

1配位键



双齿配体

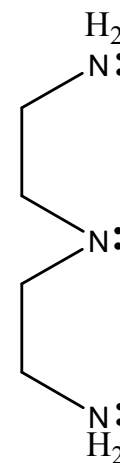
2配位原子



2, 2'-联吡啶

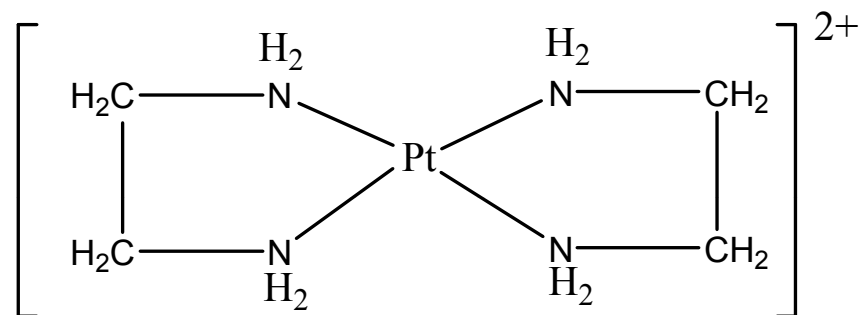
三齿配体

3配位原子



二乙基三胺

7. 螯合物： 中心离子与含两个或两个以上配位原子的配体成键，形成环状结构配合物



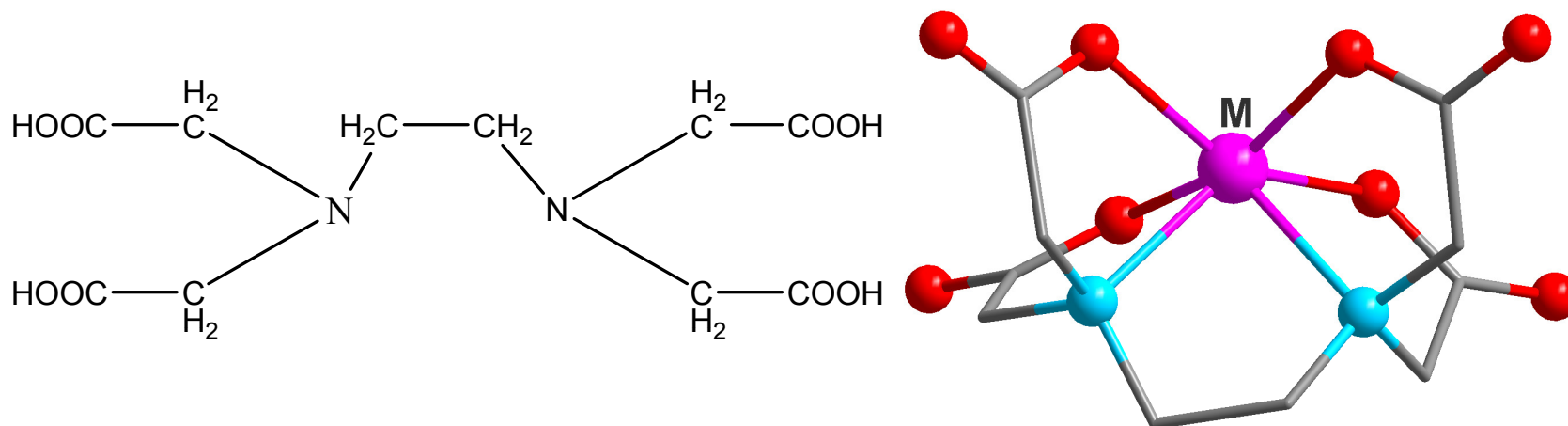
通常具有五元环或六元环结构

螯合效应： 生成螯合物的反应比生成普通非

螯合配合物的反应在能量上更有利

螯合配体或螯合剂(chelate ligand):

能与中心原子形成螯合物的配体



乙二胺四乙酸及其钠盐 (EDTA)

EDTA几乎可和所有金属离子形成1:1稳定螯合物,

♣ 实验室中可用于配位滴定, 分析金属离子含量

8. 非经典配合物(非维尔纳型配合物):

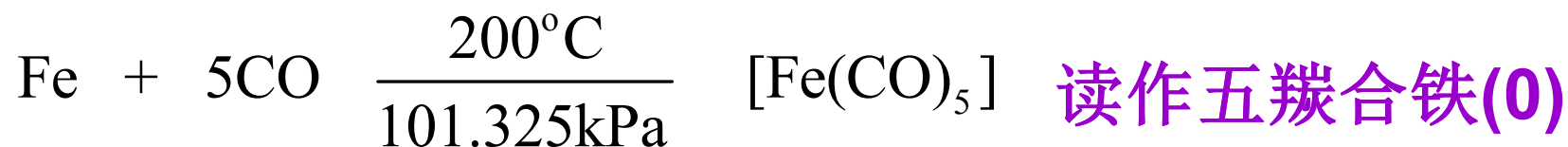
配体不仅提供电子给中心原子, 还利用自身空轨道接受中心原子反馈电子

经典配合物或维尔纳型配合物:

中心原子具有明确的价态, 配体中的配位原子具有明确的孤电子对

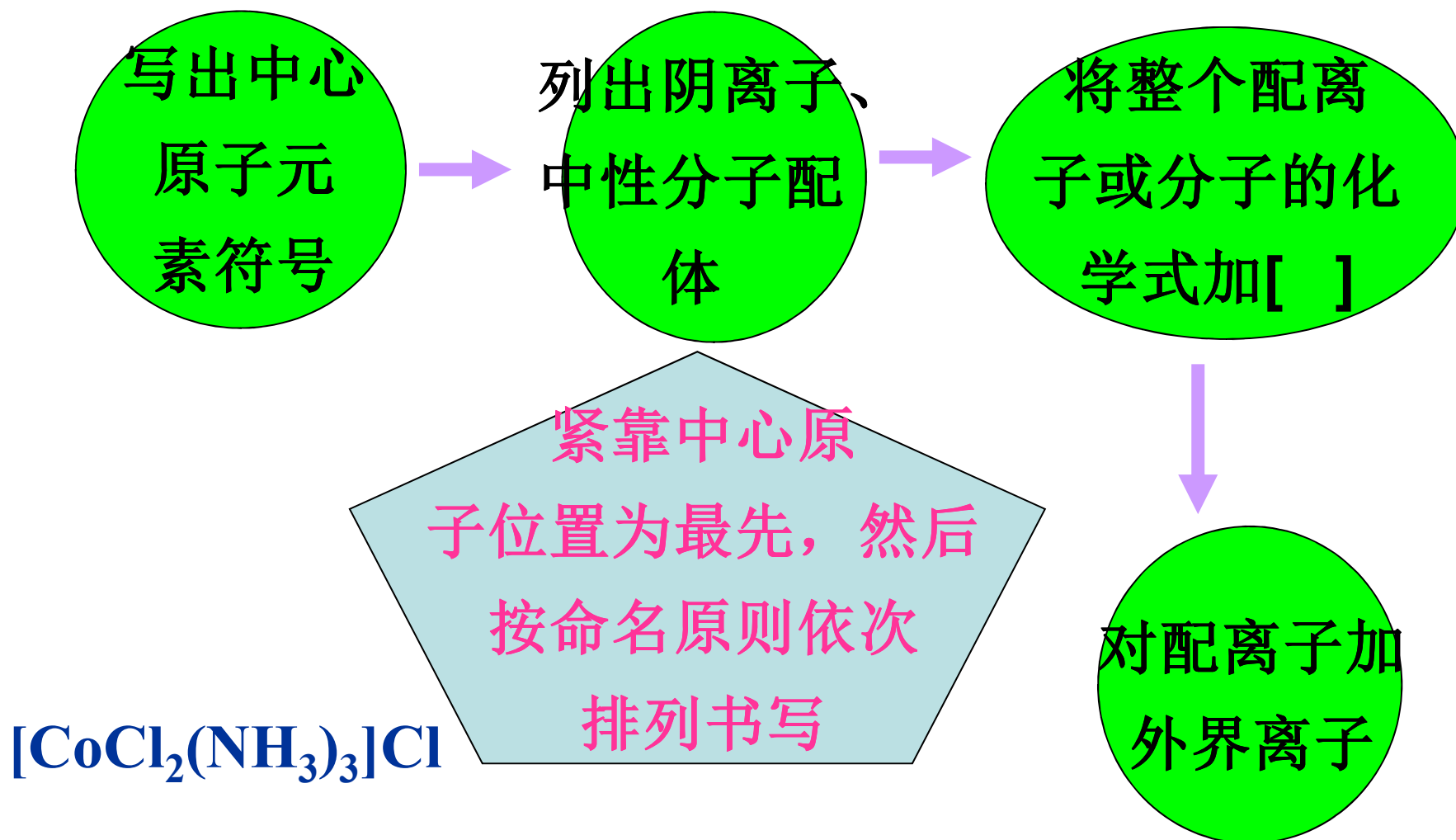
非经典配合物典型例子：

羰基配合物(carbonyl complex)，羰合物：
由具有低氧化值的金属原子和中性CO配体
所组成的中性配合物



8.1.2 配合物的命名

1. 配合物化学式的书写



2. 配合物的命名

配酸：×××酸

配碱：氢氧化×××

配盐(配阳离子)：先阴离子后阳离子，简单酸根加“化”字，复杂酸根加“酸”字。

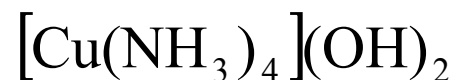


硫酸四氨合铜(II)



二氯化四氨合铜(II)

配合物的命名原则：



氢氧化四氨合铜(II)

配盐(配阴离子)：先阴离子后阳离子，内外界间缀以“酸”字。



六氯合铂(IV)酸钾

只含一种配体的配离子(分子)命名原则:

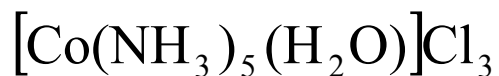
配体数	配体名称	合	中心原子名称(氧化值)
以二、三、 四表示			罗马数字或带正、负号的 阿拉伯数字表示其氧化值



二氯化四氨合铜(II)

含多种配体的配离子(分子)命名原则:

配体数	配体名称	合	中心原子名称(氧化值)
以二、三、 四表示	不同配体 “•”分开		罗马数字或带正、负号的 阿拉伯数字表示其氧化值



三氯化五氨•水合钴(III)

含多种配体情况下配体命名次序:

(1) 先离子后分子, 例如:

$\text{K}[\text{PtCl}_3\text{NH}_3]$: 三氯·氨合铂(II)酸钾

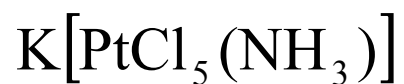
(2) 同是离子或同是分子, 按配位原子元素符号的英文字母顺序排列, 例如:

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

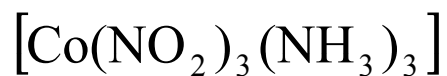
(3) 先无机后有机, 书写时须将有机配体置于圆括号中, 例如:

$\text{K}[\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]$: 三氯·(乙烯)合铂(II)酸钾。

一些配合物命名举例



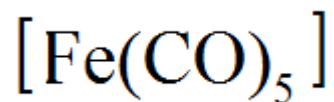
五氯·氨合铂(IV)酸钾



三硝基·三氨合钴(III)

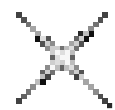


(乙二胺四乙酸根)合钙(II)配离子

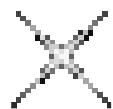


五羰(基)合铁(0)

§ 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

配体围绕中心原子在空间分布形成的几何构型

空间构型与配位数密切相关

配位数 2

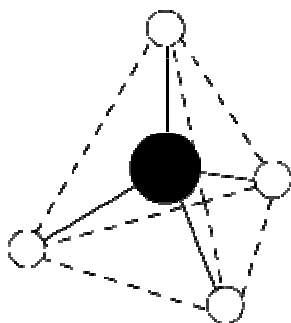
空间构型



直线形

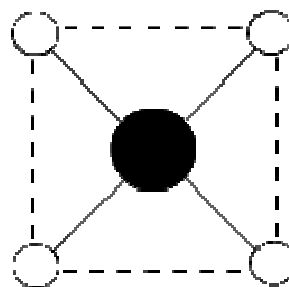
例 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$

4



四面体

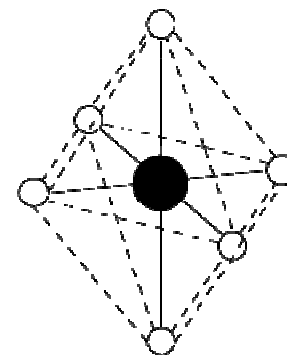
$[\text{CuCl}_4]^-$



平面正方形

$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$

6



八面体

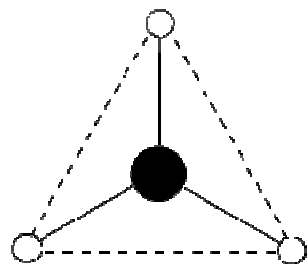
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$

配位数

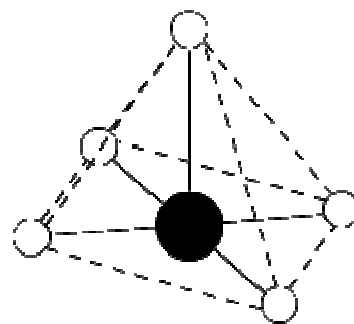
3

5

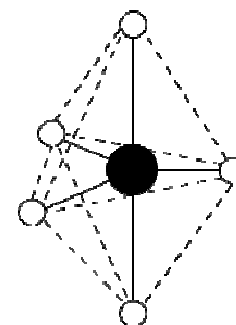
空间
构型



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。

大小和其分子中成单电子数目的多少有关

过渡金属离子配合物磁性的强弱可用磁矩 μ 表示，单位为**B.M.**，称玻尔磁子

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：

$[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	Ti^{3+} :	3d^1	$\mu = 1.73$	$n=1$
$\text{K}_3[\text{Mn}(\text{CN})_6]$	Mn^{3+} :	3d^4	$\mu = 3.18$	$n=2$
$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	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) 中心原子(M): 有空轨道

配体(L): 有孤对电子

二者形成配位

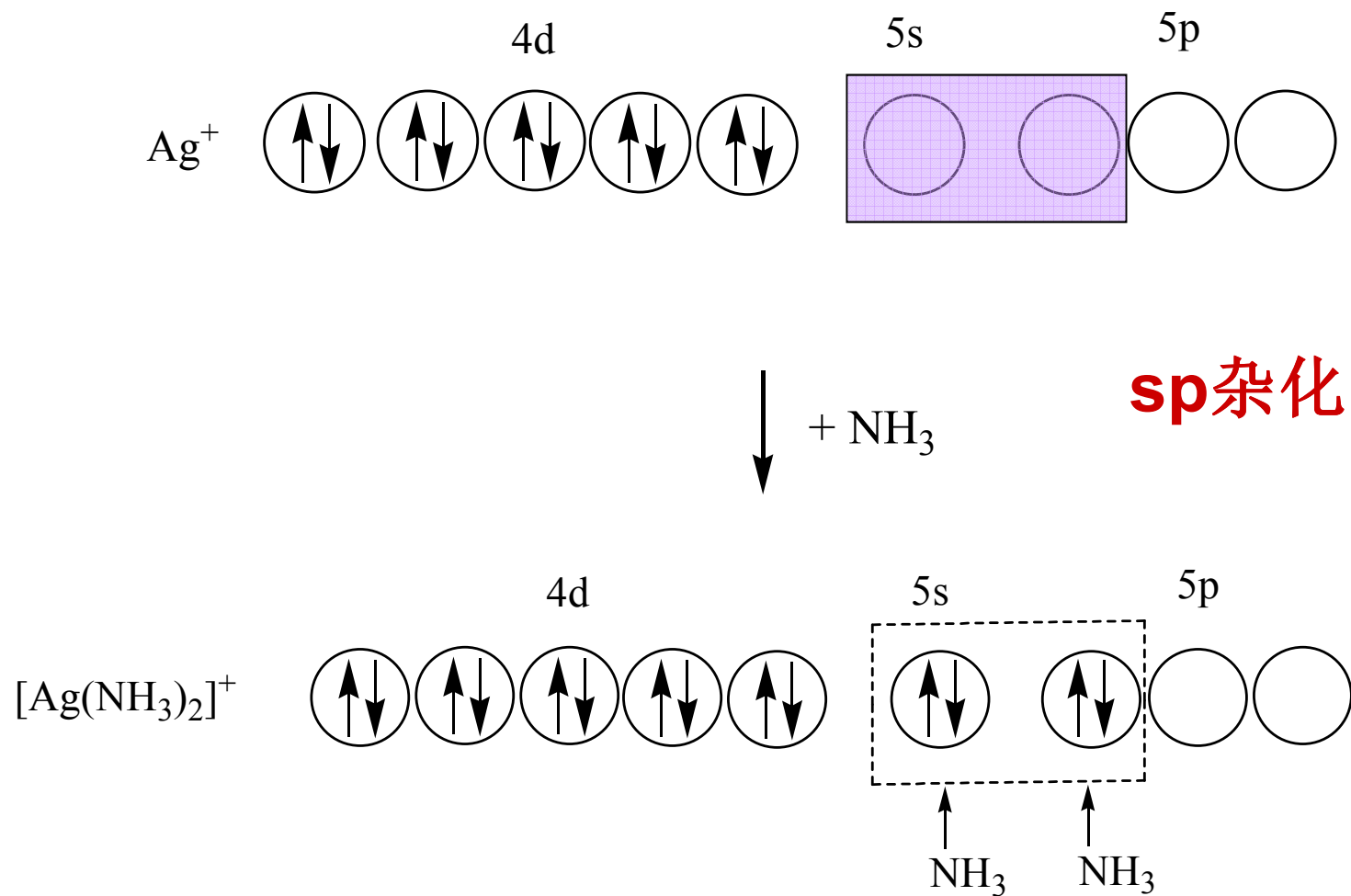
键(σ 键) $M \leftarrow L$

(2) 中心原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, $\mu=0$ 。

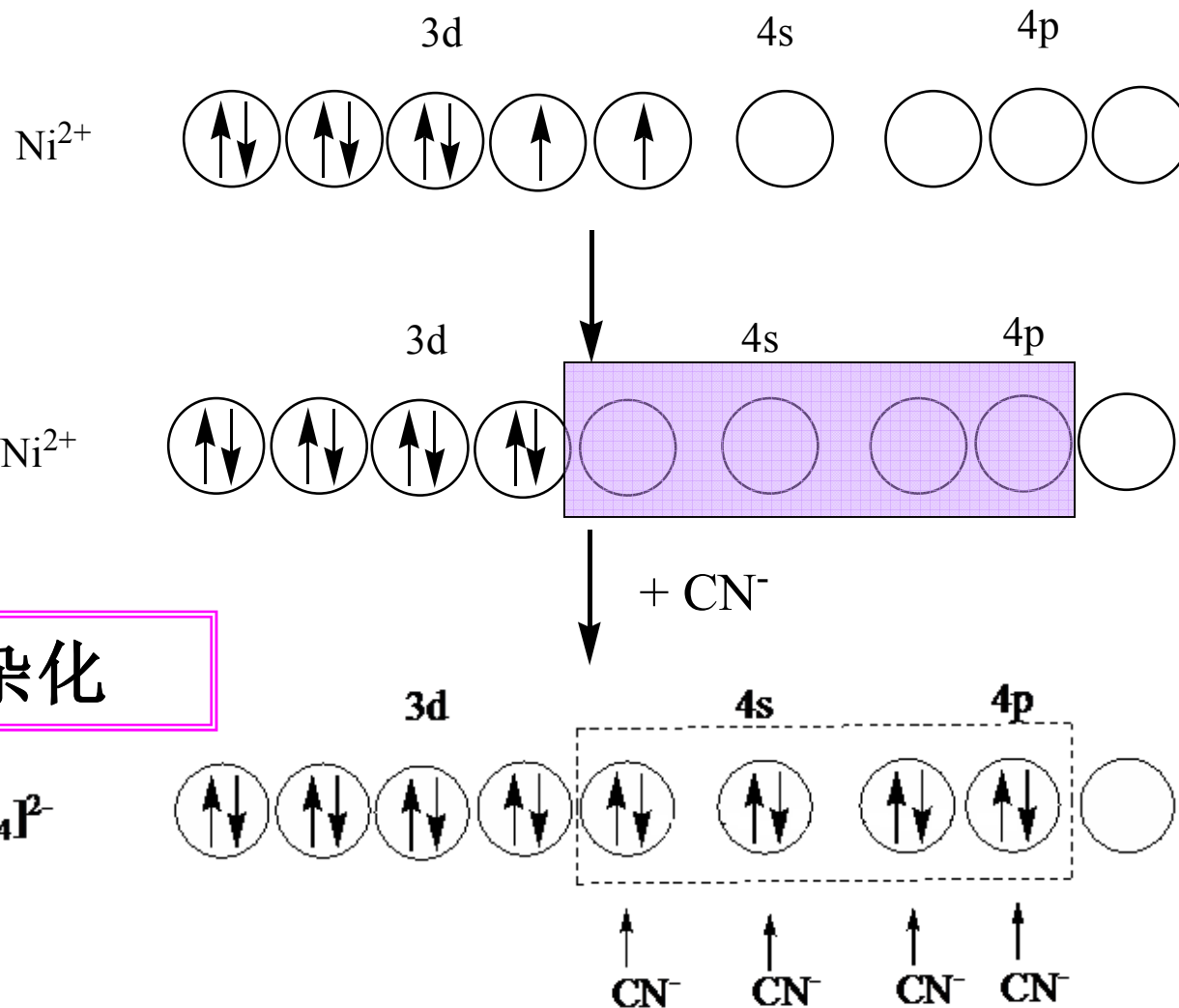


3. 配位数为4的配合物

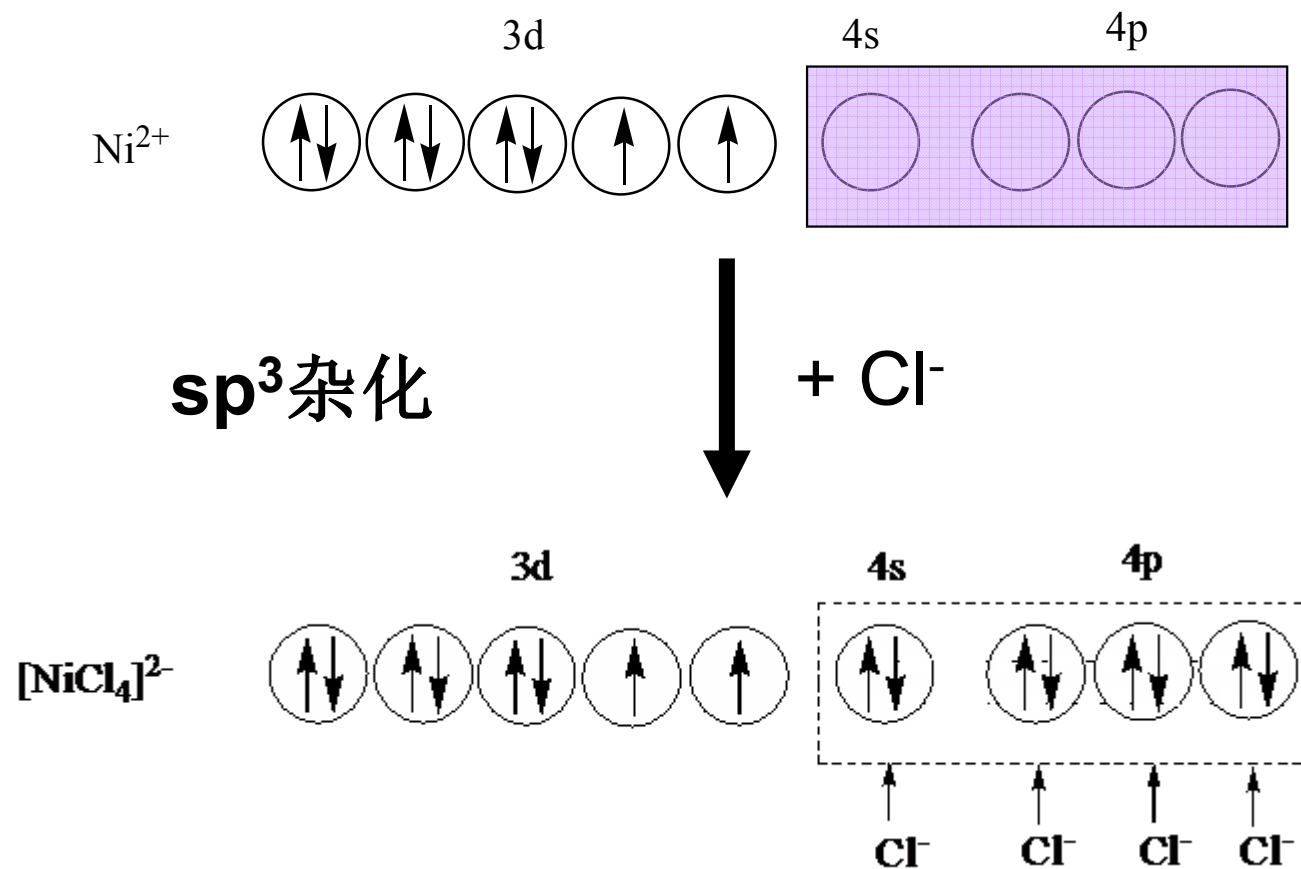
$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$: 磁矩为零

平面正方形

dsp^2 杂化



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



低自旋配合物(内轨型): 中心金属离子的电子结构在形成配合物前后发生变化, 电子发生重排, 未成对电子减少。

配体的孤对电子进入金属离子内层d轨道

高自旋配合物(外轨型): 中心金属离子的电子结构未发生变化。

配体的孤对电子占据最外层的 ns , np , nd 轨道。

Attention!

♣ 根据磁矩变化判断内、外轨型配合物的形成

♣ 两者的形成主要取决于中心原子电荷、电子层结构及配体中配位原子的电负性

♣ 同一中心离子内轨型比外轨型稳定

4. 配位数为6的配合物

多为八面体构型，

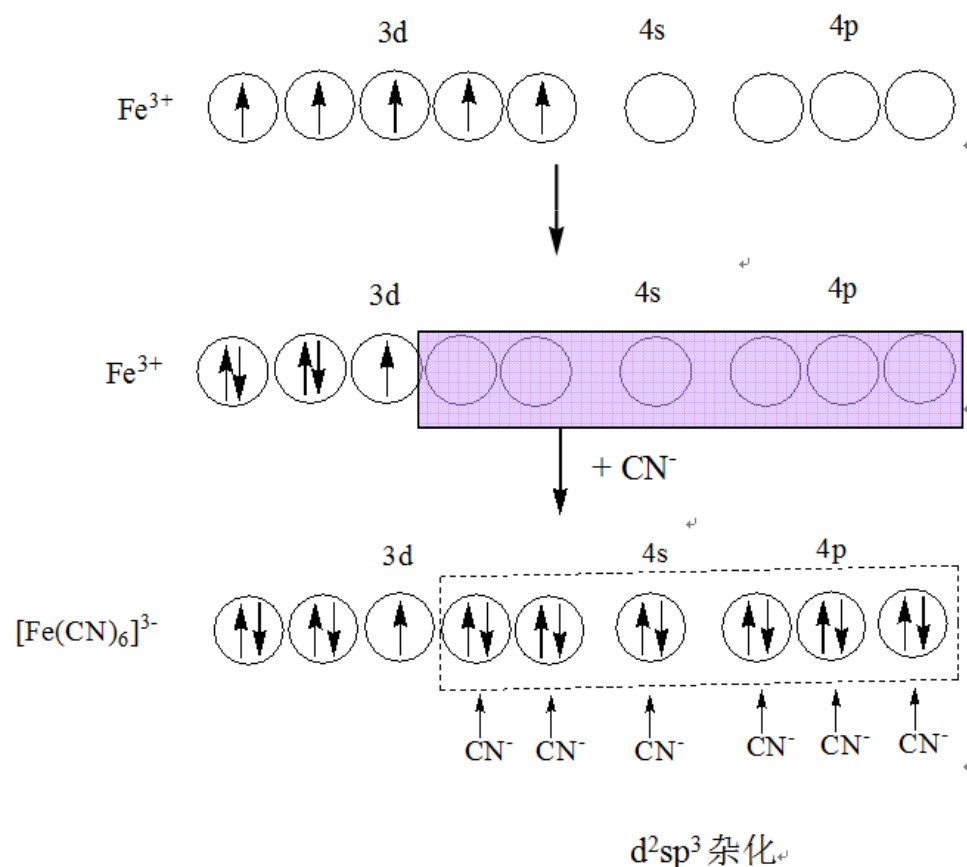
中心原子： d^2sp^3 或 sp^3d^2 杂化



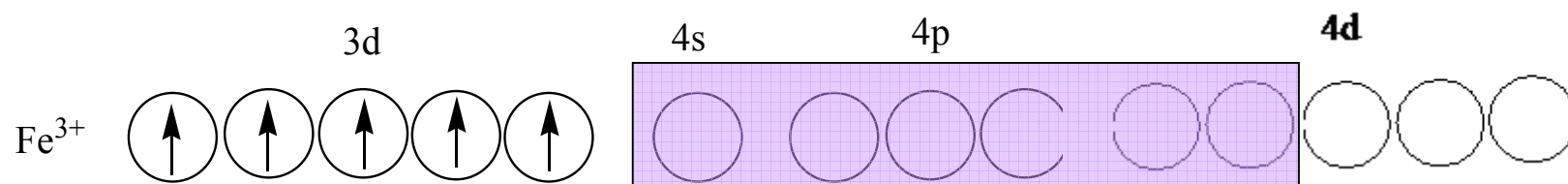
$\mu=2.4\text{B.M.}$

有1未成
对电子

低自旋配合物
(内轨型)

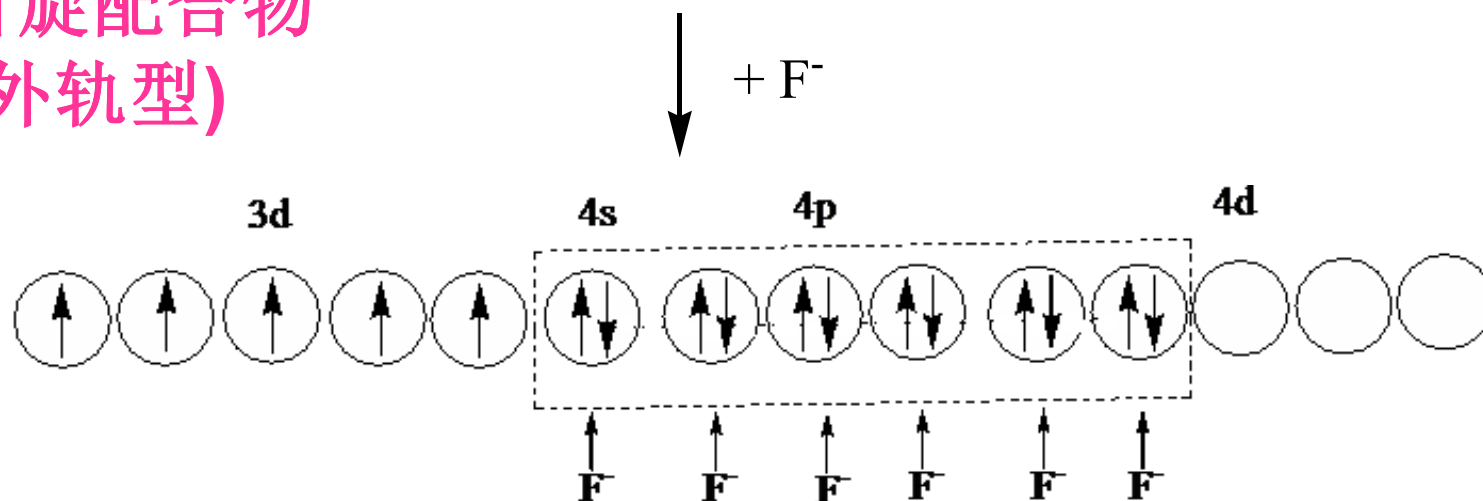


$[\text{FeF}_6]^{3-}$ 的空间构型八面体, $\mu = 5.90 \text{ B.M.}$,
其中中心 Fe^{3+} 离子有5个未成对电子



高自旋配合物
(外轨型)

sp^3d^2 杂化



5. 对价键理论的评价:

- ❖ 很好地解释了配合物的空间构型、磁性、稳定性，直观明了
- ❖ 无法解释配合物的颜色(吸收光谱)
- ❖ 无法解释配合物激发态或过渡态性质，像电子光谱、构型的畸变和反应机理
- ❖ 仅考虑中心原子轨道的杂化，未考虑配体对中心原子的影响；未考虑d轨道能级分裂

§ 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



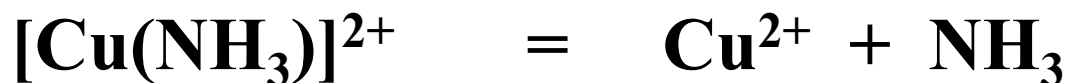
$$K_{\text{d}1}^{\ominus} = \frac{(c[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]^{2+} / c^{\ominus})(c(\text{NH}_3) / c^{\ominus})}{(c[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} / c^{\ominus})}$$



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



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

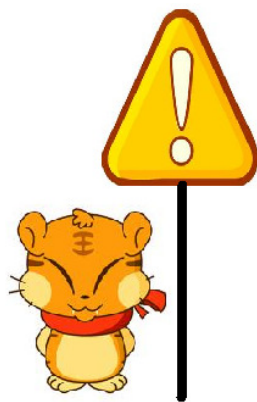


$$K_{\text{d}4}^{\ominus} = \frac{(c(\text{Cu}^{2+}) / c^{\ominus})(c(\text{NH}_3) / c^{\ominus})}{(c[\text{Cu}(\text{NH}_3)]^{2+} / c^{\ominus})}$$

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。

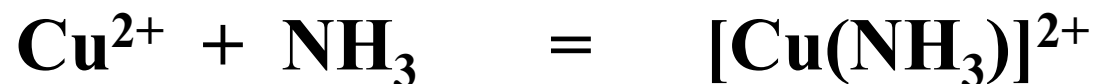
(3) 金属离子、配体及各种配离子在溶液中以水合物形式存在



当加入配体时，配体取代水分子形成配离子，但习惯上在书写时把水分子去掉。

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



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



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



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



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



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



(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:

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

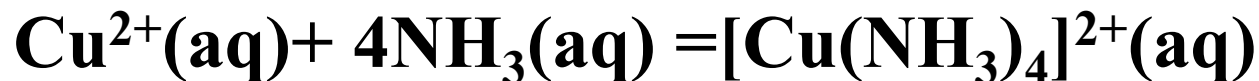
(4) 通常配合物的逐级稳定常数随配位数增大而减小

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

3. 计算配合物的平衡组成

例：室温下，将0.010mol的 $\text{CuSO}_4(\text{s})$ 溶于1.0 L的 $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 溶液中(设体积不变)，计算平衡时游离 Cu^{2+} 、 NH_3 、 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 浓度。已知 $K_f^\ominus = 2.09 \times 10^{13}$

解：设平衡时 $c(\text{Cu}^{2+}) = x \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$



初始 c			
<hr/>	0.01	1.0	
$\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$			
平衡 c	x	$1.0 - 4(0.01 - x)$	$0.010 - x$
<hr/>			
$\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$			

$$K_d^{\ominus} = \frac{(c(\text{Cu}^{2+}) / c^{\ominus})(c(\text{NH}_3) / c^{\ominus})^4}{(c[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} / c^{\ominus})} = \frac{1}{K_f^{\ominus}} = \frac{1}{2.09 \times 10^{13}}$$

$$\text{即: } \frac{x \cdot (0.96 + 4x)^4}{0.010 - x} = \frac{1}{2.09 \times 10^{13}}$$

$$K_f^{\ominus} \text{ 很大, } 0.96 + 4x \approx 0.96$$
$$0.010 - x \approx 0.010$$

$$\frac{x \cdot (0.96)^4}{0.010} = \frac{1}{2.09 \times 10^{13}}$$

$$x = 5.63 \times 10^{-16} \quad c(\text{Cu}^{2+}) = 5.63 \times 10^{-16} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$c(\text{NH}_3) = 1.0 - 0.04 + 4x \approx 0.96 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

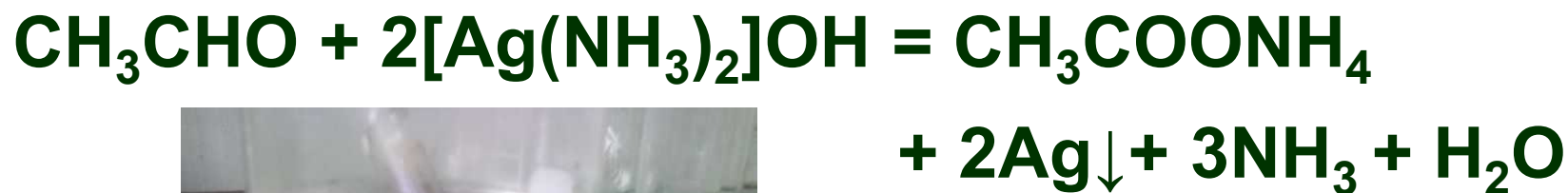
$$c([\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}) = 0.010 - x \approx 0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

8.3.3 配位平衡与其它平衡的竞争

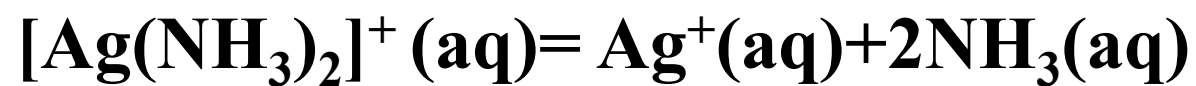
1 配位平衡和酸碱平衡的竞争

许多配合物的配体是酸根离子或弱碱，能与 H^+ 结合，形成难解离的弱酸 如 F^- 、 CN^- 、 CH_3COO^- 、 NH_3 等

银镜反应：



加酸破坏剩余溶液中的银氨配离子



+



反应中的平衡：



$$K^\ominus = \frac{(c(\text{Ag}^+) / c^\ominus)(c(\text{NH}_4)^+ / c^\ominus)^2}{(c[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ / c^\ominus)(c(\text{H}^+) / c^\ominus)^2}$$

$$\text{室温下: } (c(\text{H}^+) / c^\ominus)(c(\text{OH}^-) / c^\ominus) = K_w^\ominus = 10^{-14}$$

$$K^\ominus = \frac{(c(\text{Ag}^+) / c^\ominus)(c(\text{NH}_4)^+ / c^\ominus)^2 (c(\text{OH}^-) / c^\ominus)^2}{(c[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ / c^\ominus)(10^{-28})}$$

$$= \frac{(c(\text{Ag}^+) / c^\ominus)(c(\text{NH}_4^+) / c^\ominus)^2 (c(\text{OH}^-) / c^\ominus)^2 (c(\text{NH}_3) / c^\ominus)^2}{([c(\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ / c^\ominus)(10^{-28})(c(\text{NH}_3) / c^\ominus)^2}$$

$$= \frac{(K_b^\ominus(\text{NH}_3))^2 (10^{28})}{K_f^\ominus([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+)}$$

$$K_f^\ominus([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+) = 1.67 \times 10^7 \quad K_b^\ominus(\text{NH}_3) = 1.8 \times 10^{-5}$$

$$\text{代入得: } K^\ominus = \frac{[1.8 \times 10^{-5}]^2 (10^{28})}{1.67 \times 10^7} = 1.94 \times 10^{11}$$

K^\ominus 数值很大, 表明 H^+ 和 NH_3 分子会结合成更稳定的 NH_4^+

2 配位平衡和沉淀溶解平衡的竞争

在 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 溶液中加入KI溶液后，反应式为：



$$K^\ominus = \frac{(c(\text{NH}_3) / c^\ominus)^2}{(c[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ / c^\ominus)(c(\text{I}^-) / c^\ominus)}$$

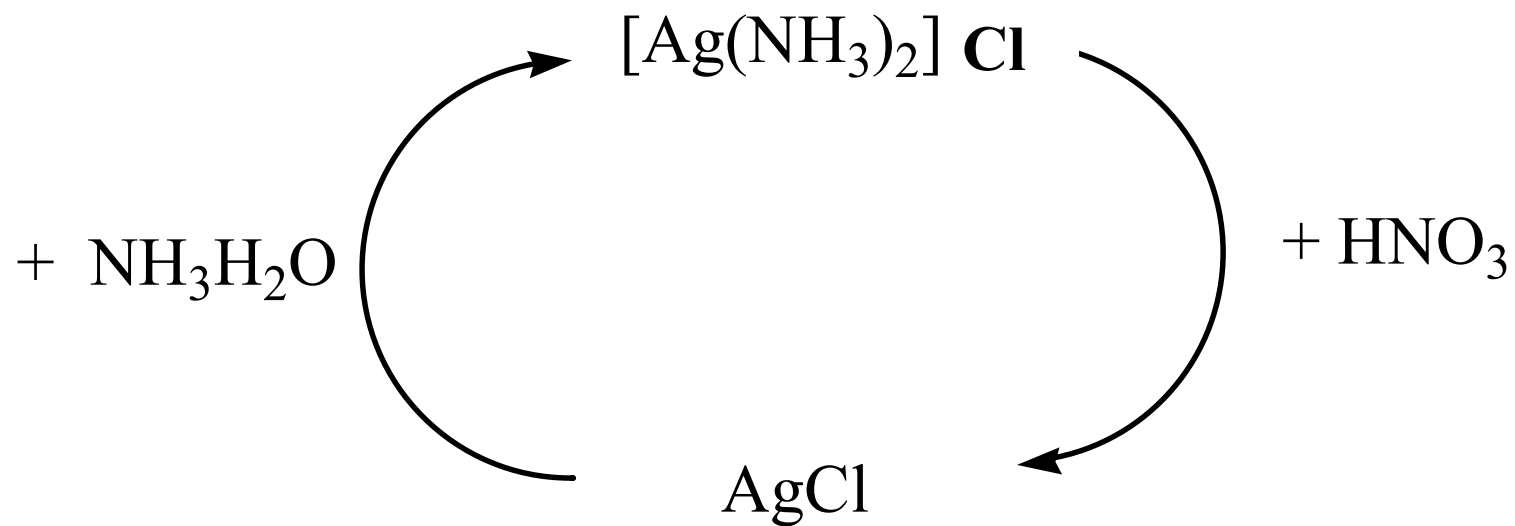
$$= \frac{(c(\text{NH}_3) / c^\ominus)^2 (c(\text{Ag}^+) / c^\ominus)}{(c[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ / c^\ominus)(c(\text{I}^-) / c^\ominus)(c(\text{Ag}^+) / c^\ominus)}$$

$$= \frac{1}{K_f^\ominus([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+) K_{\text{sp}}^\ominus(\text{AgI})}$$

$K_{\text{sp}}^\ominus(\text{AgI}) = 8.3 \times 10^{-17}$, $K_f^\ominus\{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+\} = 1.67 \times 10^7$, 代入得:

$$K^\ominus = \frac{1}{1.67 \times 10^7 \times 8.3 \times 10^{-17}} = 7.21 \times 10^8$$

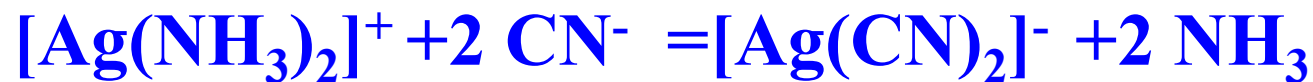
K^\ominus 数值很大, 表明I⁻和溶液中离解的Ag⁺反应会生成溶解度很小的AgI沉淀



该反应体系涉及到配位平衡、酸碱平衡
及沉淀溶解平衡三个平衡的竞争

8.3.4 配合物间的转化

如溶液中存在两种都能与同一金属离子配位的配体，
则存在两种配体间的争夺及两种配合物间的转化



$$\begin{aligned} K^\ominus &= \frac{(c[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- / c^\ominus)(c(\text{NH}_3) / c^\ominus)^2}{(c[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ / c^\ominus)(c(\text{CN}^-) / c^\ominus)^2} \\ &= \frac{(c[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- / c^\ominus)(c(\text{NH}_3) / c^\ominus)^2 (c(\text{Ag}^+) / c^\ominus)}{(c[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ / c^\ominus)(c(\text{CN}^-) / c^\ominus)^2 (c(\text{Ag}^+) / c^\ominus)} \\ &= \frac{K_f^\ominus([\text{Ag}(\text{CN})_2]^-)}{K_f^\ominus([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+)} = \frac{2.48 \times 10^{20}}{1.67 \times 10^7} = 1.48 \times 10^{13} \end{aligned}$$

K^\ominus 值很大，上述反应向生成 $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ 方向进行的趋势很大

对于同类型的配离子，各配离子间转化的可能性可通过计算反应的标准平衡常数来计算。

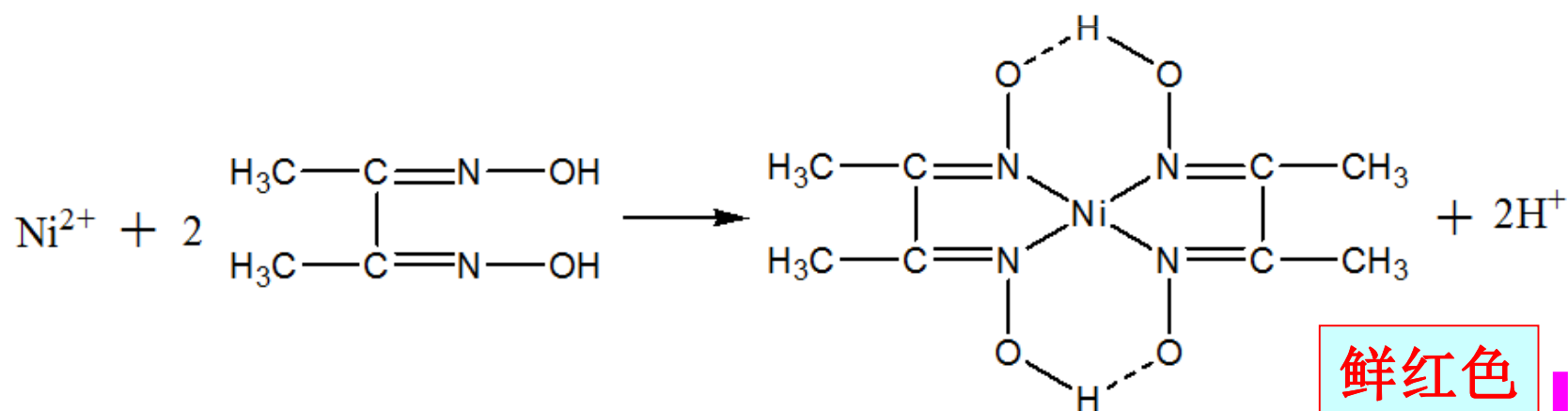
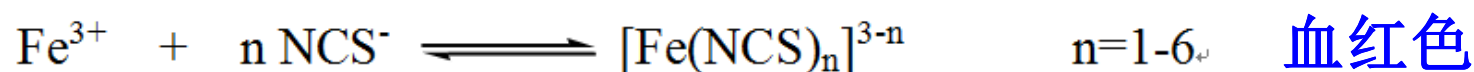
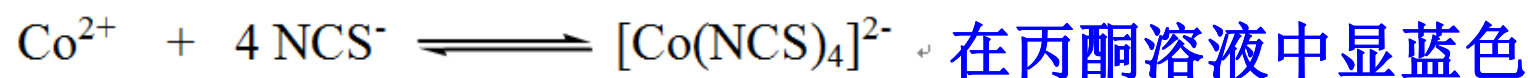
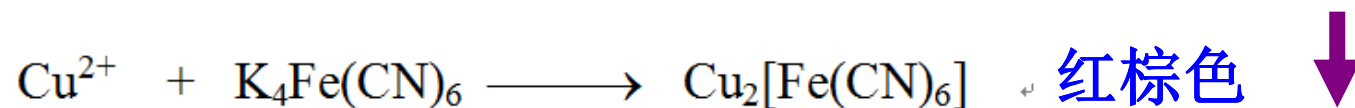
也可通过各自的 K_f^\ominus 大小来判断。通常数值小的转化为数值大的，两者相差越大，转化的越彻底

8.3.5 配位平衡的应用

1. 元素的分析

金属离子在形成配合物前后及形成不同的配合物后会表现出巨大的颜色、溶解度或稳定性的差异，

利用这一点，可对金属离子进行定性或定量分析



鲜红色
螯合物



配位滴定法定量分析一些金属离子的含量

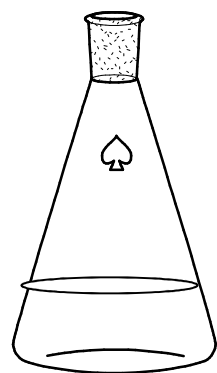
金属离子指示剂:

一种有机配体, 游离状态的颜色和形成待测离子配合物的颜色不同。

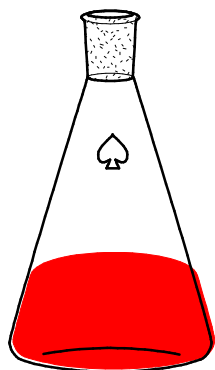
配位滴定实质:

用一种螯合能力极强的配体 (如**EDTA**) 去争夺待测离子, 形成稳定性更高的螯合物。

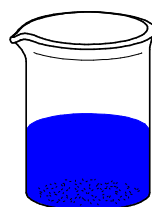
使用EDTA以铬黑T为指示剂滴定 Mg^{2+}



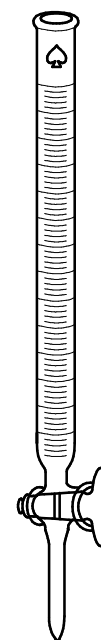
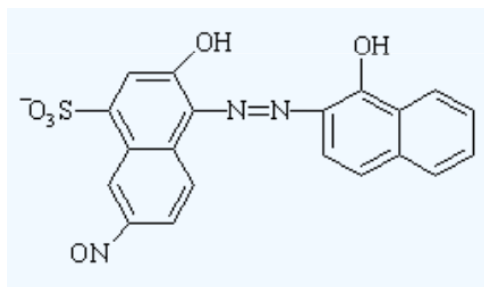
待测 Mg^{2+}
溶液



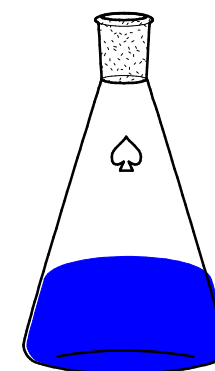
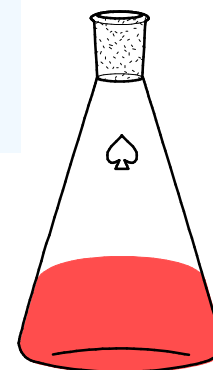
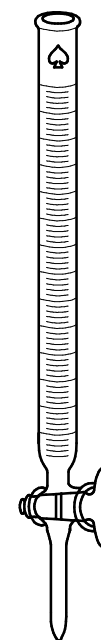
加入指示剂形成 Mg^{2+} -
铬黑T红色配合物



铬黑T



EDTA
标液



终点时颜
色由红变蓝

2. 元素的分离



Sc	Y	La	Ce
Pr	Nd	Sm	Eu
Gd	Tb	Dy	Ho
Er	Tm	Yb	Lu

稀土离子性质相似，分离困难，传统的分级沉淀法效率差.现采用离子交换法

原理：利用稀土离子和一些 氨羧螯合剂生成稳定性差异较大螯合物

$\lg K_f^\ominus$

$[\text{La}(\text{EDTA})]^-$ 15.9

$[\text{Lu}(\text{EDTA})]^-$ 19.33

溶解度

$\text{La}(\text{OH})_3$ $1.8 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

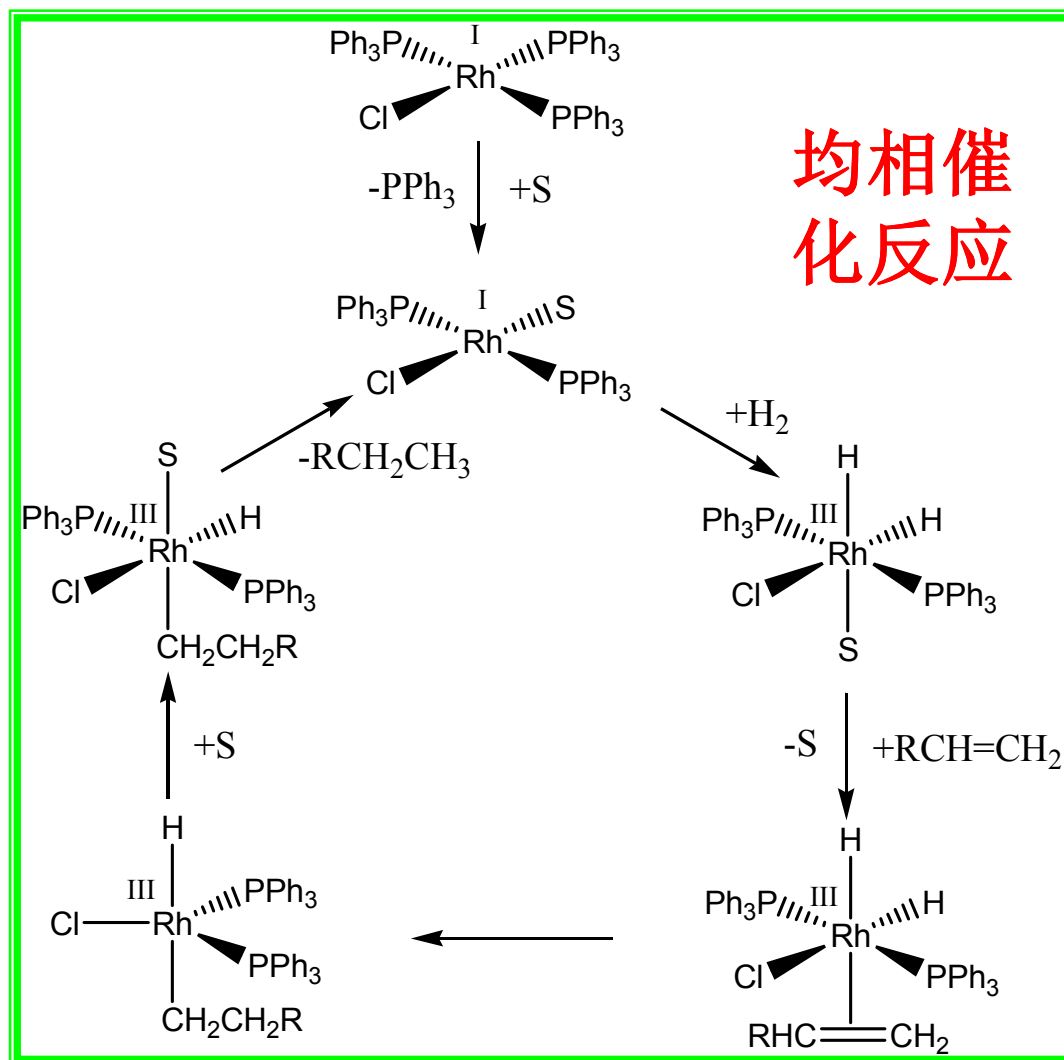
$\text{Lu}(\text{OH})_3$ $1.3 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

3. 配位催化

反应过程中配合物与反应物或反应中间体间发生配位反应，从而活化分子，加速反应进行

威尔金森催化剂
 $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$

催化烯烃加
氢制备烷烃



要求： 各中间体中配体与中心金属离子的结合强度适中，以方便它们的转化。

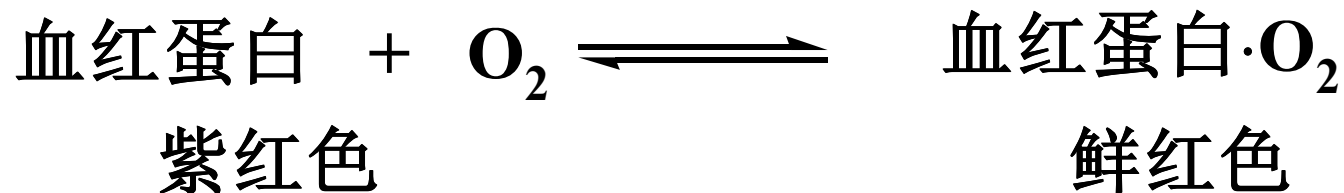
太强或太弱的结合都会影响下一步中间体的生成，从而影响整个过程的催化效率

齐格勒-纳塔催化剂（Ziegler-Natta,
 $\text{AlEt}_3 + \text{TiCl}_4$ ）催化烯烃的聚合

顺式- $[\text{RhI}_2(\text{CO})_2]^-$ 催化剂催化甲醇和CO反应制备乙酸（孟山都法，Monsanto）

4. 生命过程及医药中的配位平衡

人体的呼吸过程



中心原子 Fe^{2+} : 5
配位四方锥构型

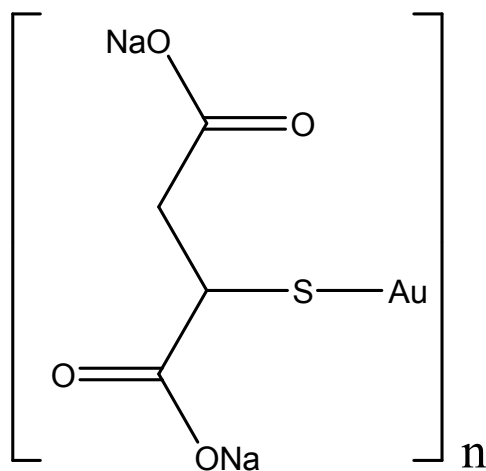
在肺部(O_2 浓度高)
结合 O_2 , 平衡右移

中心原子 Fe^{2+} : 6
配位八面体构型
 O_2 分子轴向配位

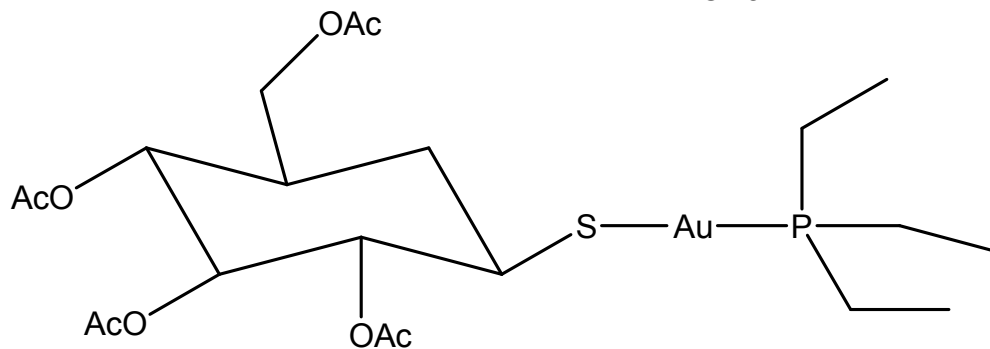
在需要氧的地方(O_2 浓度低)
 O_2 又会释放出来
平衡左移

金属配合物药物

某些金属离子因毒性大、难吸收等缺点无法直接应用临床，转变成配合物可降低毒性，利于吸收



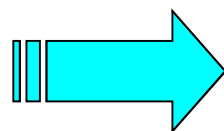
硫代苹果
酸金钠



金诺芬

金化合物可
治疗类风湿
性关节炎

有机配体做解毒剂用于有毒金属离子驱除

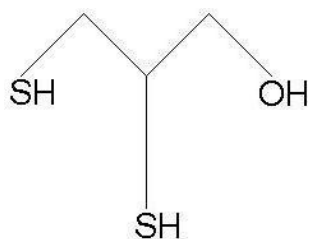


原理：螯合剂和有毒金属离子形成稳定水溶性螯合物，经肾脏排出

铅中毒



(乙二胺四乙酸钠)



二巯基丙醇

为了六十一个
阶级兄弟



砒霜
三氧化二砷