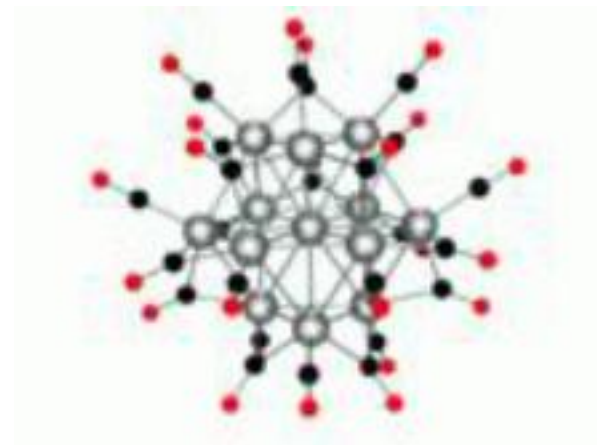


8.1.1 配合物的组成 和基本概念





配位化合物的定义

中心原子(或离子)与配体以配位键结合形成的复杂化合物。简称配合物,旧称络合物。



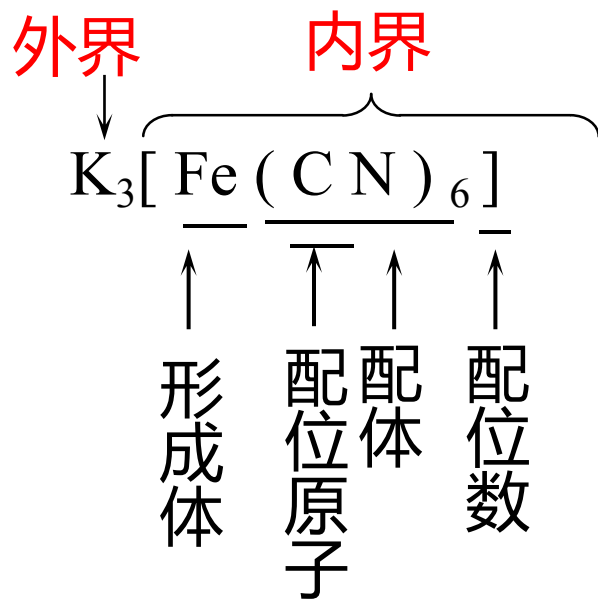
1704年德国人合成并作为染料和颜料使用的普鲁士蓝 ($\text{K}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]\cdot\text{H}_2\text{O}$) 是最早有记载的配合物。通常认为配位化学始于1798年 $\text{CoCl}_3\cdot 6\text{NH}_3$ 的发现。

1893年A. Werner (1866-1919, 法国-瑞士化学家)提出了配合物的正确化学式和成键本质被看作是近代配位化学的创始人。



配合物的组成

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界和外界。配离子属于内界，配离子以外的其他离子属于外界。外界离子所带电荷总数等于配离子的电荷数。





1. 形成体(中心离子或中心原子):

具有能接受孤电子对的空轨道的原子或离子

- 绝大多数为金属离子

如 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Ag^{+}

- 少数为非金属离子

如 B^{3+} $\{[\text{BF}_4]^{-}\}$ 、 Si^{4+} $\{[\text{SiF}_6]^{2-}\}$

- 金属原子

如 Ni $\{[\text{Ni}(\text{CO})_4]\}$ 、 Fe $\{[\text{Fe}(\text{CO})_5]\}$



2. 配位个体、配体及配位原子

配位体(简称配体)：

与形成体以配位键结合的离子或中性分子，
即：能提供孤电子对的分子或离子

如： $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$
配体 NH_3

$[\text{Fe}(\text{CO})_5]$
 CO

常见的配体：

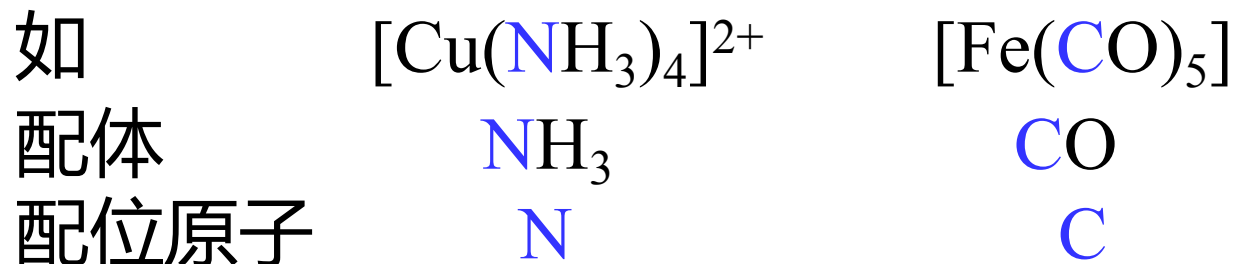
阴离子： X^- 、 OH^- 、 CN^-

中性分子： NH_3 、 H_2O 、 CO 、 RNH_2 (胺)



- **配位原子**: 配体中提供孤电子对与形成体形成配位键的原子

常见的配位原子：N、O、S、C、卤素原子



- **配位个体**——形成体与一定数目配体形成的结构单元



配合物的基本概念

根据一个配体中所含配位原子个数
配体分为单齿配体和多齿配体

	单齿配体	多齿配体
一个配体所含配位原子个数	1	2个或2个以上
举例	NH_3 、 X^- OH^-	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$



常见单齿配体

大学化学

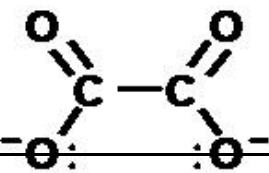

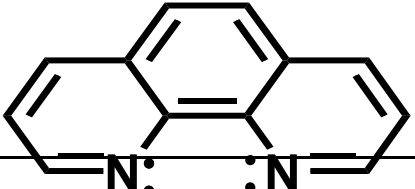
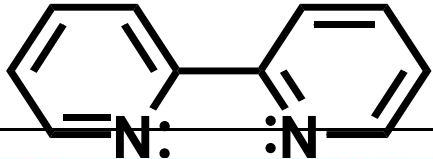
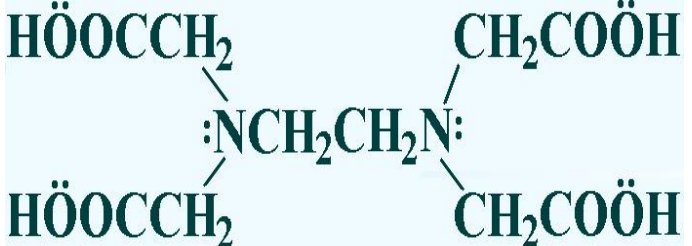
中性分子 配体	H_2O 水	NH_3 氨	CO 羰基	CH_3NH_2 甲胺
配位原子	O	N	C	N

阴离子 配体	F^- 氟	Cl^- 氯	Br^- 溴	I^- 碘	OH^- 羟基	CN^- 氰	NO_2^- 硝基
配位原子	F	Cl	Br	I	O	C	N

阴离子 配体	ONO^- 亚硝酸根	SCN^- 硫氰酸根	NCS^- 异硫氰酸根
配位原子	O	S	N



常见多齿配体

结构	名称	缩写符号
	草酸根	(OX)
	乙二胺	(en)
	邻菲咯啉	(o-phen)
	联吡啶	(bpy)
	乙二胺 四乙酸	(H ₄ edta)



3. 配位数

与一个形成体形成配位键的配位原子总数。

配位个体	配位体		配位原子	配位数
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	NH_3	单齿	N	4
[C	配体为单齿，配位数=配体的总数			
	配体为多齿，配位数≠配体的数目			
$[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$	en	双齿	N	4