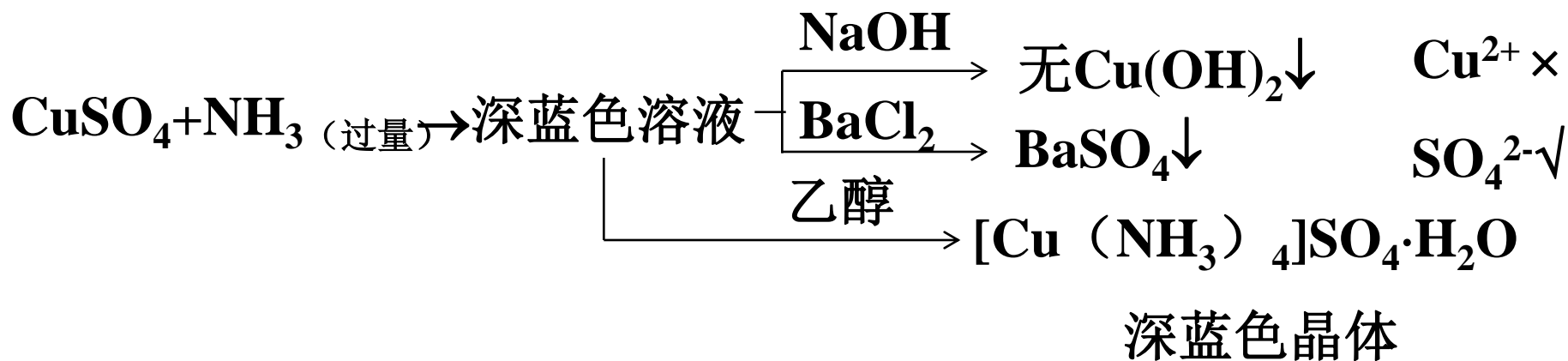
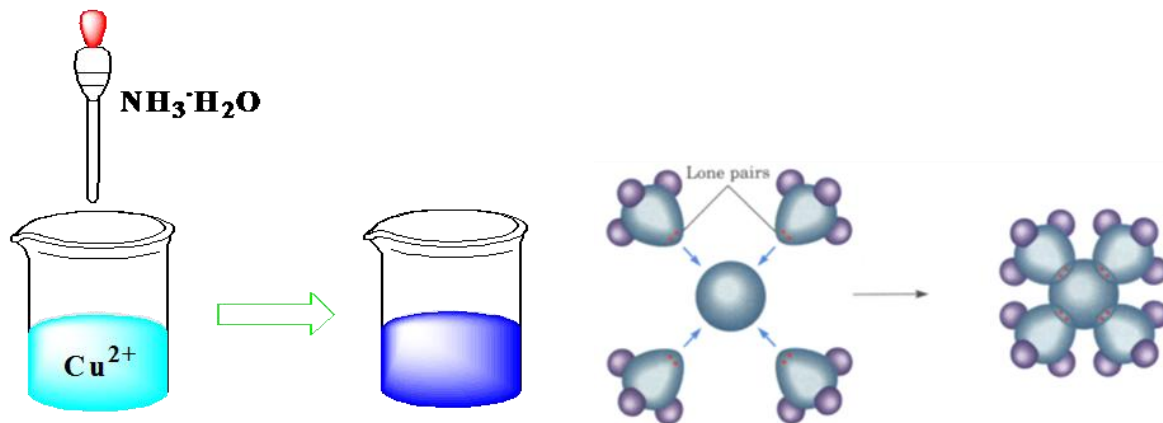


第十章 配位化合物

第一节 配位化合物概述

一、配位化合物的定义

实验事实：



结论： Cu^{2+} 与 NH_3 结合成复杂离子 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$

(一) 配位个体

化学上，把阳离子（或原子）与一定数目的阴离子或中性分子以配位键形成的不易解离的复杂离子或分子称为配位个体。

1. 配离子---带电荷配位个体 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$

2. 配位分子---不带电荷配位个体 $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$

(二) 配合物

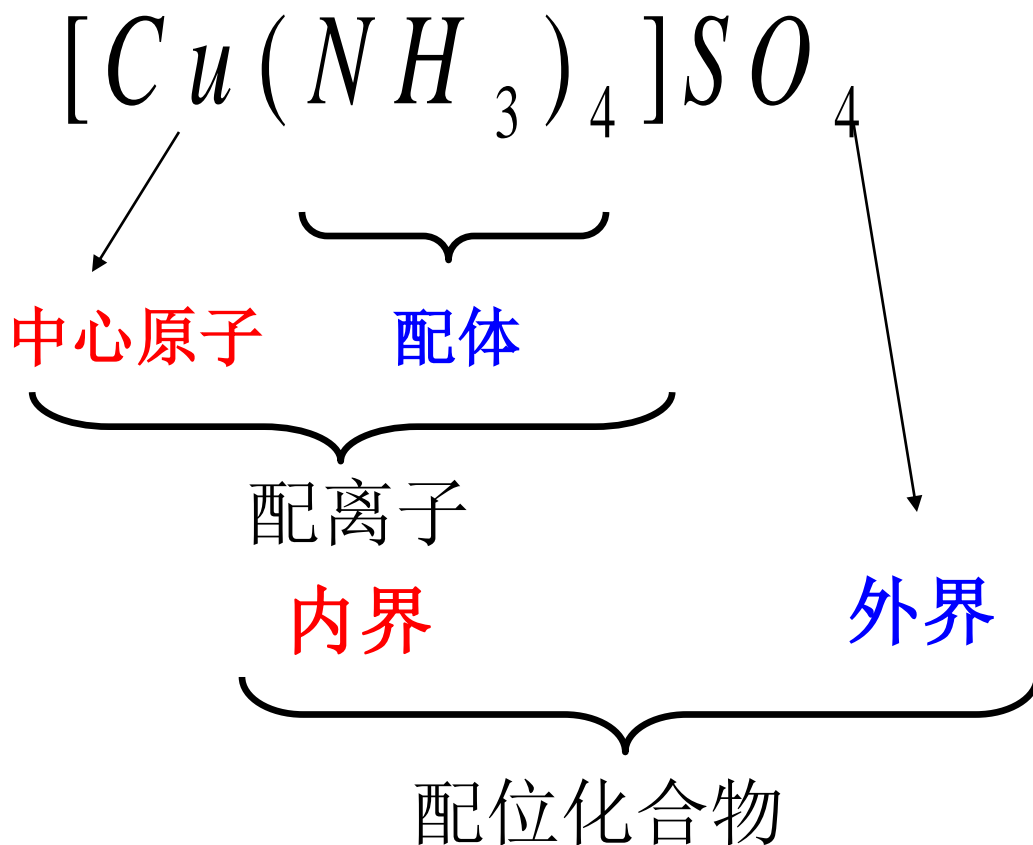
含有配位个体的化合物称配合物。 如：

$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ 、 $\text{k}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 、 $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$

二、配合物的组成

大多数配合物是由配离子--内界和带相反电荷的离子--外界组成。

少数配合物本身为配合分子，只有内界，无外界。



(一) 中心原子

1. 定义：配离子（配位分子）中，接受孤对电子的阳离子或原子。
2. 条件：必须具有接受孤对电子的空轨道。

中心原子

多为**金属元素**（过渡金属元素的离子或原子） Cu^{2+} ， Ni^{2+} ，
 Fe^{3+} ， Cr^{3+} ， Co^{2+}

某些**高氧化态的非金属元素**，
如： B^{3+} 、 Si^{4+}

带负电荷的**阴离子**， 如： I^-

(二) 配体和配位原子

1. 配体:

1> 定义: 配置在中心原子周围一定数目的离子或分子, 以配位键与中心原子结合, 称配体。

2> 条件: 能提供孤对电子。

如: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 中 NH_3 , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 中 CN

CO 、 F^- 、 NO_2^- 、 H_2O

-

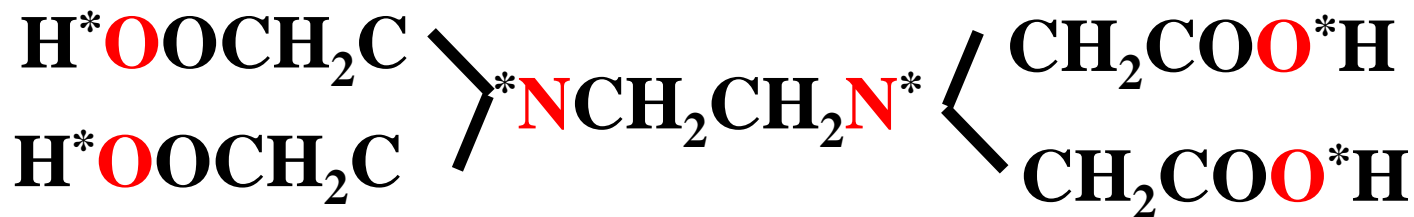
2. 配位原子: 配体中提供孤对电子并直接与中心原子相连的原子。

NH_3 —N, CN^- —C, F^- —F, H_2O —O

3. 配体的分类:

1>单齿配体: 含一个配位原子的配体, 如 NH_3 、 F^-

2>多齿配体: 含两个以上配位原子的配体, 如 乙二胺(en)(2)、EDTA (6)



乙二胺四乙酸(EDTA)

3>两可配体:

*两可配体：

有少数配体虽有两个配位原子，由于靠的太近，只能选择其中一个与中心原子成键，称做两可配体，只能做单齿配体使用。

硝基 NO_2^- (N作配位原子)，

亚硝酸根 ONO^- (O作配位原子)，

硫氰酸根 SCN^- (S作配位原子)，

异硫氰酸根 NCS^- (N作配位原子)

一些配体的名称:

OH^- 羟基

CO 羰基

NO_2^- 硝基

NH_2^- 氨基

NH_2OH 羟胺

en ($\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$)

edta: 乙二胺四乙酸

NCS^- 异硫氰酸根

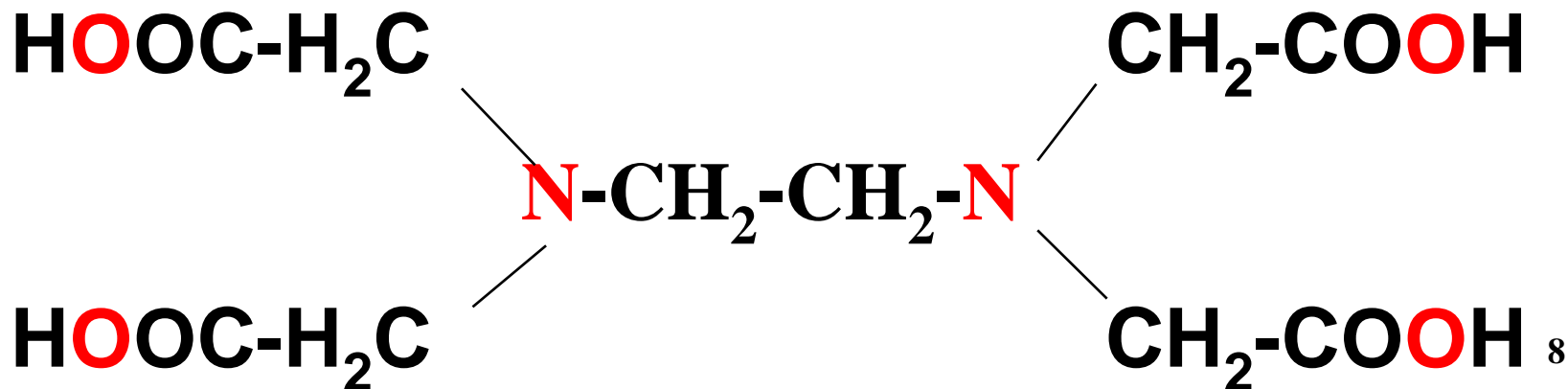
SCN^- 硫氰酸根

ONO^- 亚硝酸根

$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 硫代硫酸根

$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 草酸根

乙二胺

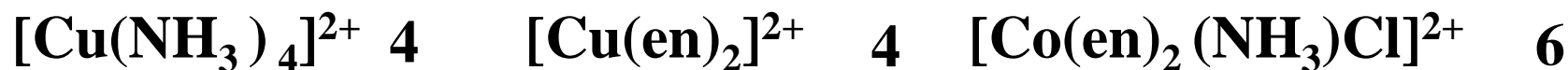


(三) 配位数

1. 定义： 配离子(配位分子)中直接与中心原子以配位键结合的配位原子的数目。

1>单齿配体：中心原子的配位数=配体数

2>多齿配体：中心原子的配位数=配体数× 齿数



2. 常见配位数： 2, 4, 6,

(四) 配离子的电荷

中心原子电荷数与配体电荷数的代数和



$(\text{NH}_4)[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$ 求 Co^x

$$x + 2 \times (0) + 4 \times (-1) = -1 \quad x = +3 \quad \text{Co}^{3+}$$

【例】 指出配合物 $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_2(\text{en})]\text{Cl}$ 的中心原子、配体、配位原子、配体数、配位数、配离子电荷、外界离子。

解：中心原子： Co^{3+}

配体： en , NH_3 , Cl^-

配位原子： N , N , Cl

配体数： 5

配位数： 6

配离子电荷： +1

外界离子： Cl^-

三、配合物的命名

(一) 习惯命名法

$\text{K}_3 [\text{Fe} (\text{CN})_6]$	铁氰化钾或赤血盐
$\text{K}_4 [\text{Fe} (\text{CN})_6]$	亚铁氰化钾或黄血盐
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	铜氨配离子
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	银氨配离子

(二) 系统命名法

原则： 1. 配合物的命名：

服从一般无机化合物的命名原则

阴离子在前，阳离子在后

某化某、某酸某、某酸、氢氧化某

服从一般无机化合物的命名原则

阴离子在前，阳离子在后；

阴离子为简单离子，则称某化某；

阴离子为复杂离子，则称某酸某；

若外界为氢离子，则缀以“酸”字；

$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4] \text{Cl}_2$ 氯化某

$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4] \text{SO}_4$ 硫酸某

$\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 某酸钠

$\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ 某酸

$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2] \text{OH}$ 氢氧化某

2. 配离子（内界）的命名：

配体数- 配体名称 -合- 中心原子名称(氧化值-**罗马数字**)

不同配体间以“•”分开，复杂配体名称写在（ ）内

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

$[\text{Co}(\text{ONO})(\text{NH}_3)_5]\text{SO}_4$ **硫酸亚硝酸根•五氨合钴 (III)**

3. 内界配体不止一种时命名次序：

①先无机配体，后有机配体 ②先阴离子，后中性分子

③若为同类配体，按配位原子的英文字母排序

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_3$ **氯化五氨•一水合钴 (III)**

④若同类配体中配位原子相同，则原子数较少的配体在前，原子数较多的配体在后。 **NH_3 NH_2OH**

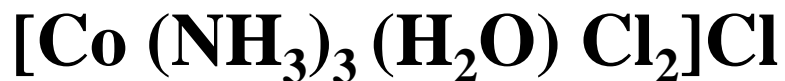
⑤若同类配体中配位原子相同，且配体中原子数相同，则按与配位原子相连的原子字母顺序排列。 **NH_2^- NO_2^-**



六氯合铂(IV)酸



氢氧化二氨合银(I)



氯化二氯·三氨·水合钴(III)



五氯·氨合铂(IV)酸钾



二氯化二(乙二胺)合铜(II)



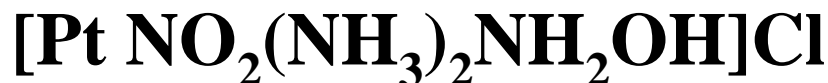
四硝基·(乙二胺)合钴(III)酸铵



硝酸氯·硝基·四氨合钴(III)



五氰基·一水合钴(III)酸钠



氯化硝基·二氨·羟氨合铂(II)



氨基·硝基·二氨合铂(II)

第三节 配位化合物的化学键理论

一、配合物的价键理论

(一) 价键理论基本要点

1. 中心原子 $\xleftarrow{\text{配位键}}$ 配体
空轨道 孤对电子
2. 为提高成键能力，空轨道进行等性杂化。
3. 配合物的空间构型，取决于中心原子所提供杂化轨道的数目和类型。

(二) 外轨配合物和内轨配合物

---根据参与杂化的空轨道的来源区分

1. 外轨配合物

中心原子利用 ns, np, nd 杂化形成的配合物

2. 内轨配合物

中心原子利用 $(n-1)d, ns, np$ 杂化形成的配合物

3. 内轨与外轨配合物的稳定性

内轨: $(n-1)d, ns, np$

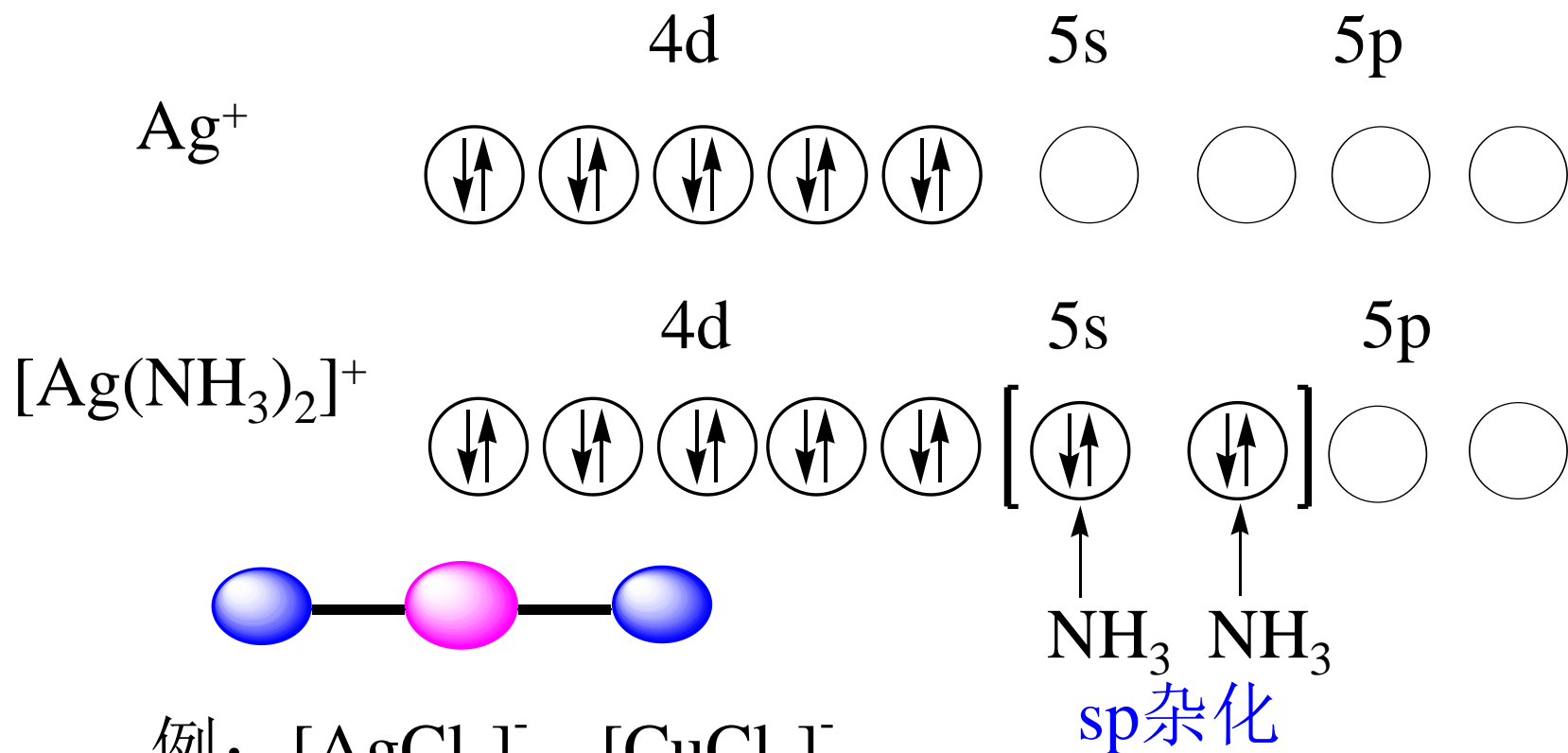
外轨: ns, np, nd

稳定性: 内轨配合物 $>$ 外轨配合物

(三) 实例

1. 外轨配合物

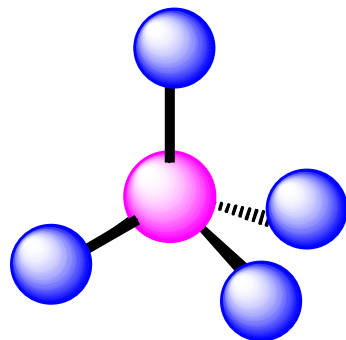
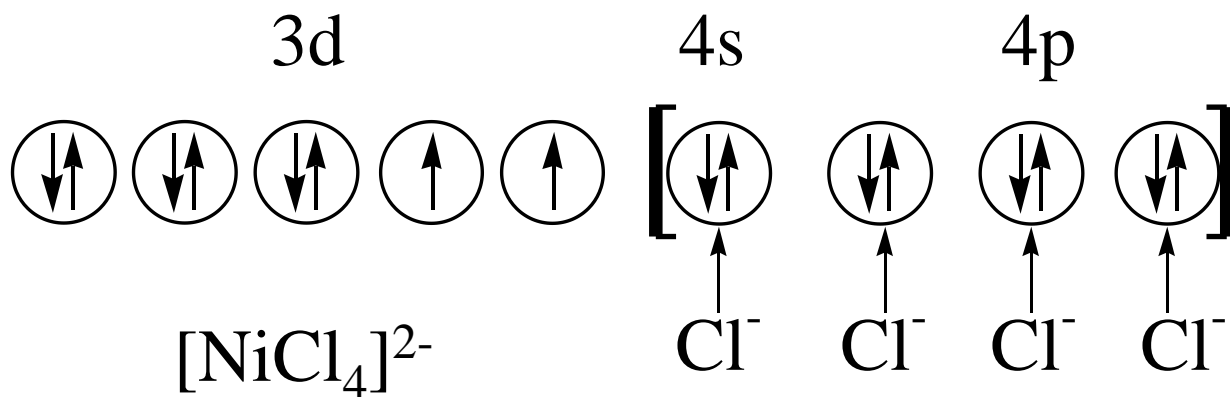
1> 配位数为 2 的配合物



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

空间构型为直线形

2> 配位数为4的配合物

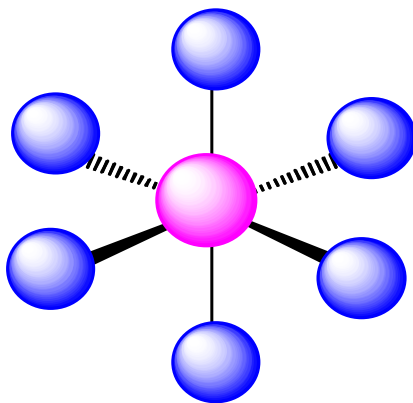
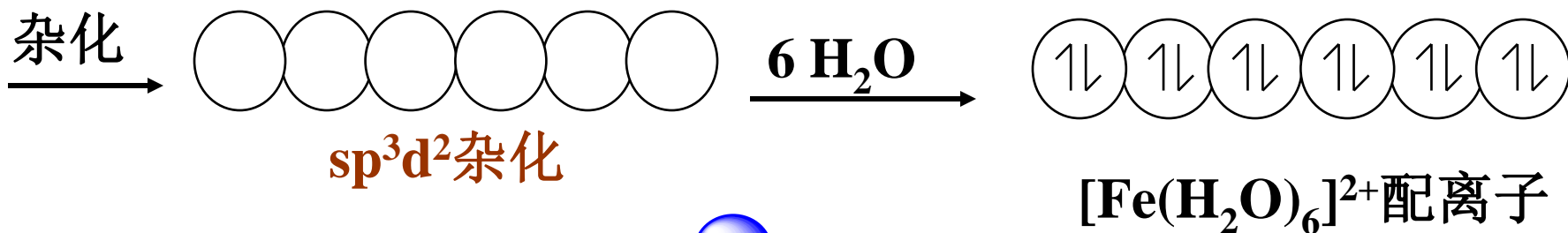
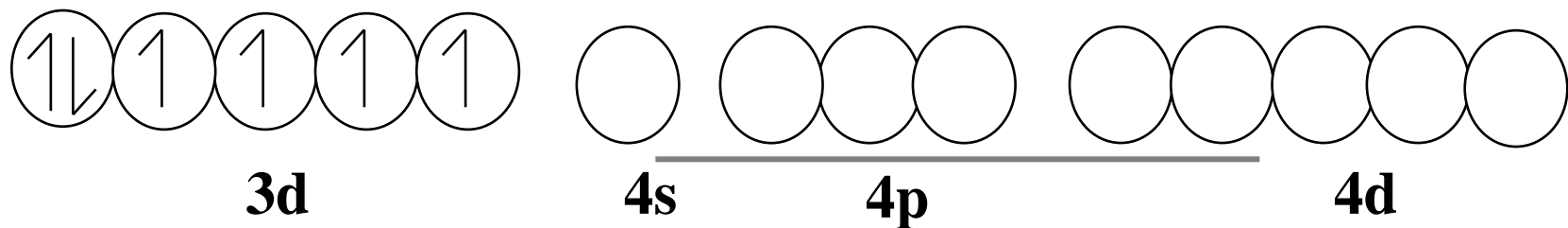


sp^3 杂化

外轨型

空间构型为正四面体

3> 配位数为6的配合物 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{FeF}_6]^{3-}$

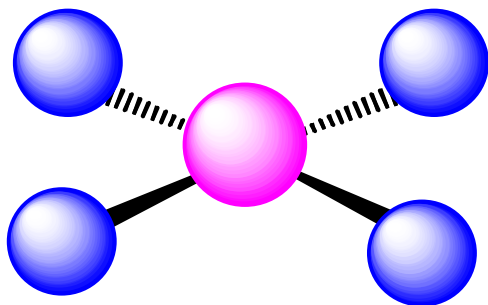
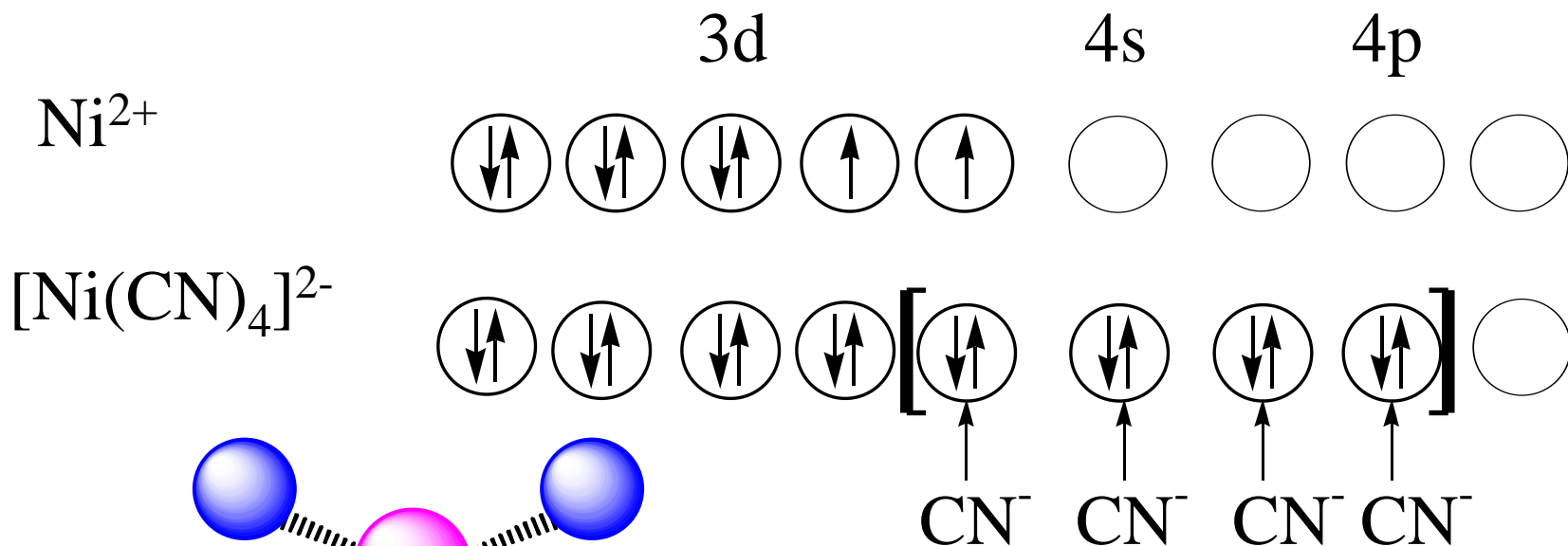


外轨

正八面体

2. 内轨配合物:

1> 配位数为4的配合物

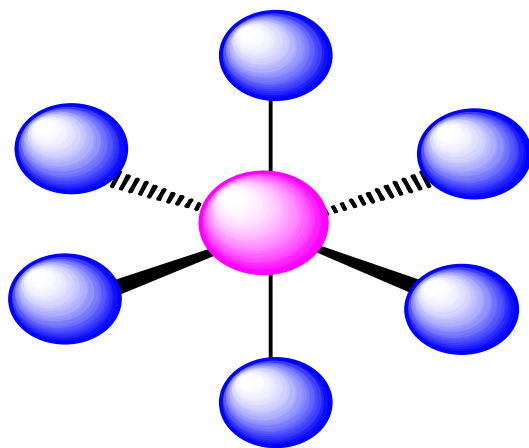
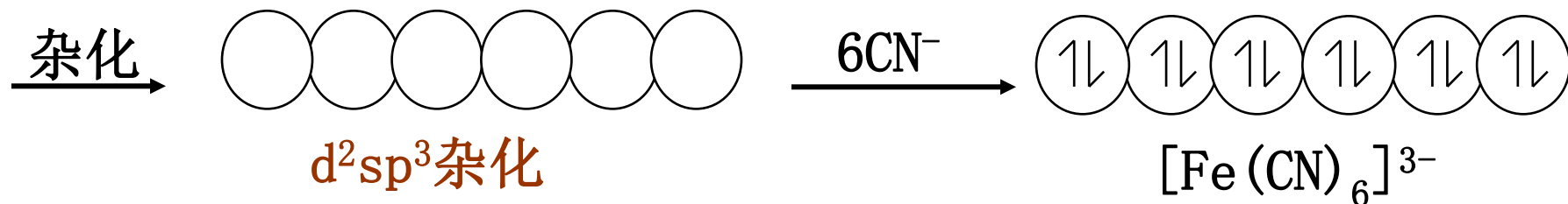
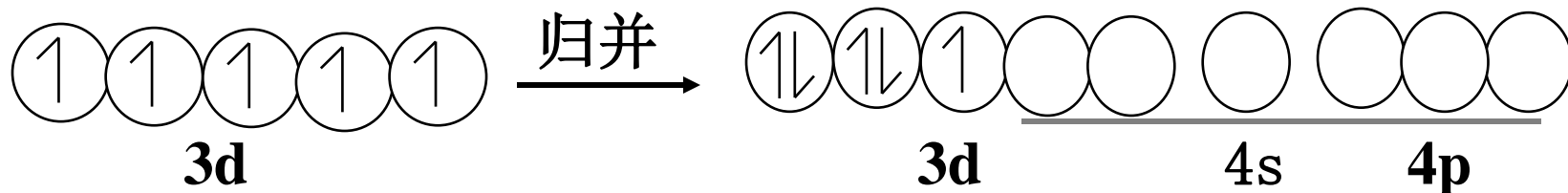


dsp^2 杂化

内轨型

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

2> 配位数为6的配合物



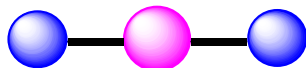
内轨

正八面体

中心原子的杂化类型与配合物的空间构型

配位数 2

空间
构型



直线形

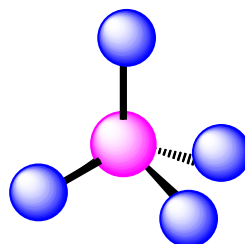
sp

杂化
类型

实
例



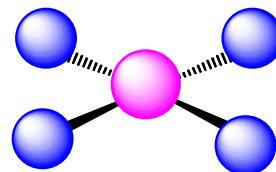
4



四面体

sp³

外轨



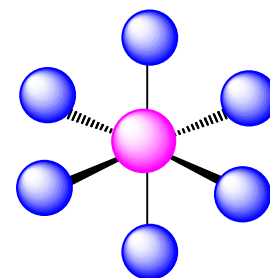
平面正方形

dsp²

内轨



6

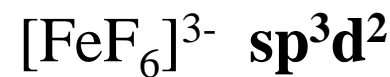


八面体

sp³d²或d²sp³

外轨

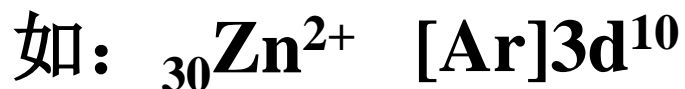
内轨



(四) 内轨与外轨配合物的判定

1. 从中心原子的电子层结构判定:

1> 当 $(n-1)d^{10}$, 形成外轨配离子 (配合物)



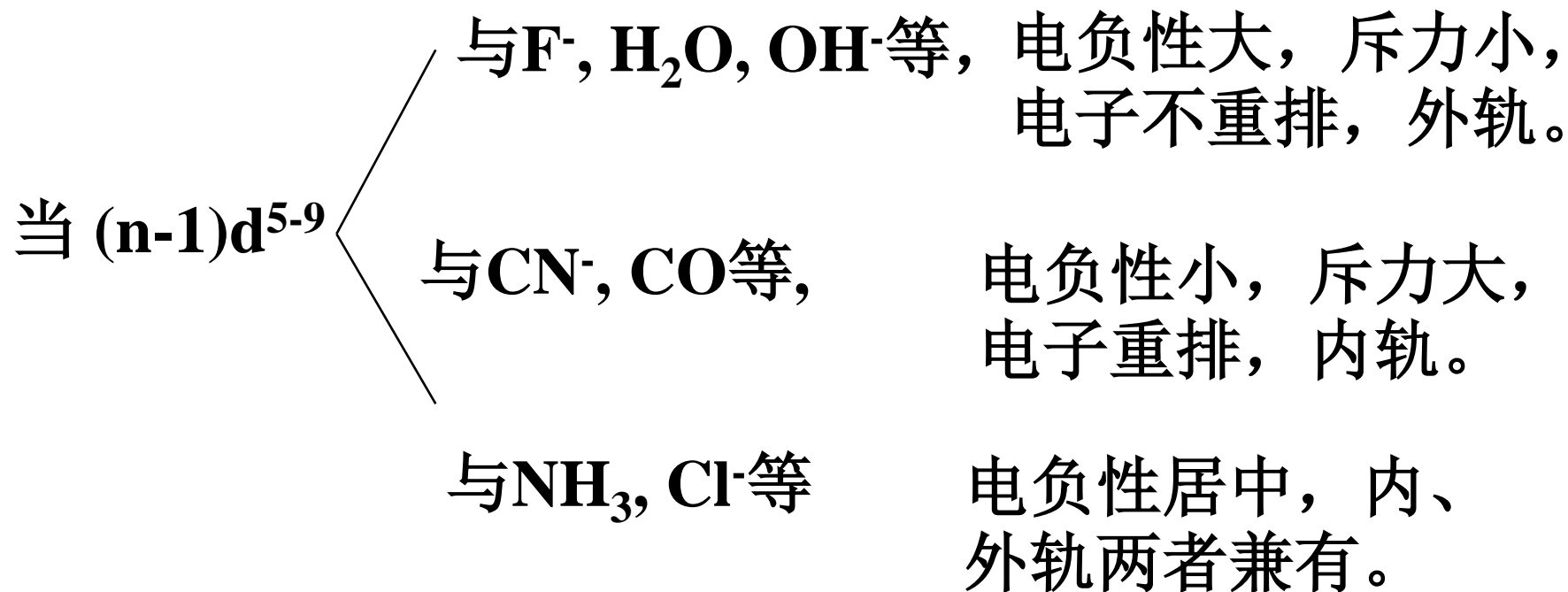
2> 当 $(n-1)d^{1-4}$, 形成内轨配离子 (配合物)



3> 当 $(n-1)d^{5-9}$, 形成内、外轨二种配离子 (配合物)



2. 从配位原子的电负性判断:



3. 利用磁矩, 计算配离子的单电子数判断:

配合物的磁性是指物质在磁场中表现出来的性质，顺磁性的物质被磁场吸引，其未成对电子 $n>0$ ，磁矩 $\mu>0$ ，且成单电子越多，磁矩越大；反磁性的物质被磁场排斥，其未成对电子 $n=0$ ，磁矩 $\mu=0$ 。

配合物的磁矩和成单电子数之间的关系近似为：

$$\mu = \sqrt{n(n+2)} \mu_B$$

n= 未成对电子数
 $\mu_B = 9.27 \times 10^{-24} \text{A m}^2$ (玻尔磁子)

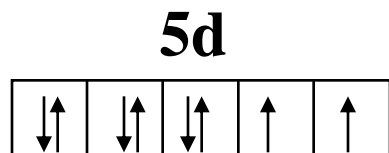
未成对电子数与磁矩理论值的关系

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

若：配离子单电子数 n = 中心原子原有单电子数，外轨。
 配离子单电子数 n < 中心原子原有单电子数，内轨。

例：测得 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 和 $[\text{MnCl}_4]^{2-}$ 的 μ 分别为0和5.87玻尔磁子，试判断其杂化类型和空间构型。

解： $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ $_{78}\text{Pt}^{2+}$ $[\text{Xe}]5\text{d}^8$

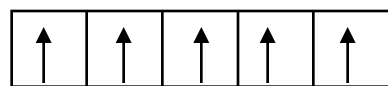


磁矩 $\mu = \sqrt{n(n+2)} = 0 \quad n = 0$

中心原子原有单电子数为2，而配离子无单电子($n=0$)故电子发生重排，采取 dsp^2 杂化，形成内轨配离子。

空间构型：平面正方形

$[\text{MnCl}_4]^{2-}$ $_{25}\text{Mn}^{2+}$ $[\text{Ar}]3\text{d}^5$



磁矩 $\mu = \sqrt{n(n+2)} = 5.87 \quad n = 5$

中心原子原有单电子数为5，而配离子单电子数 $n=5$ 故电子不重排，采取 sp^3 杂化，形成外轨配离子。

空间构型：正四面体

第四节 螯合物

一、螯合物形成及特殊稳定性

(一) 螯合物：中心原子与多齿配体形成的具有环状结构的配合物。

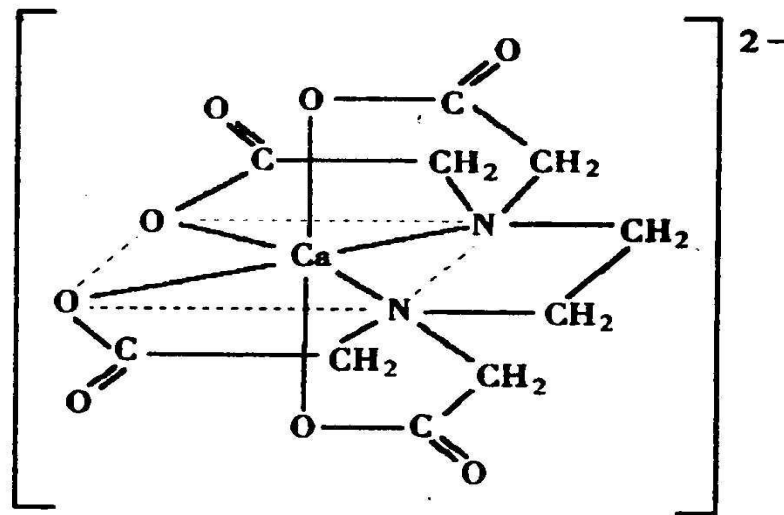
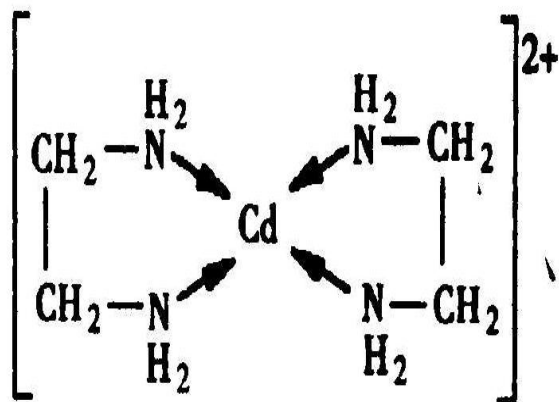
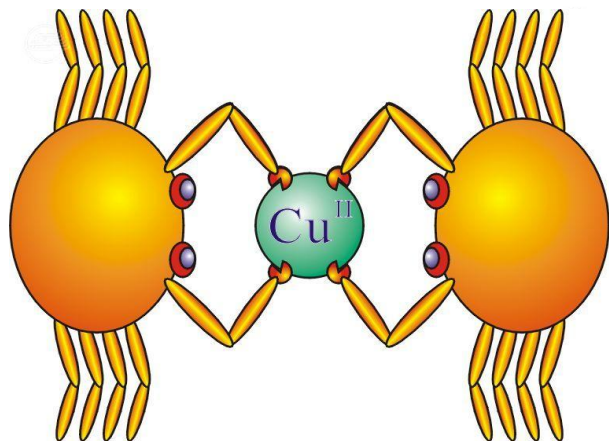


图 11-6 CaY^{2-} 的结构



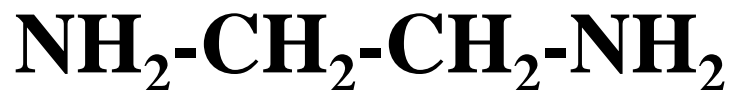
(二) 螯合剂

1. 概念：能与中心原子形成螯合物的多齿配体。

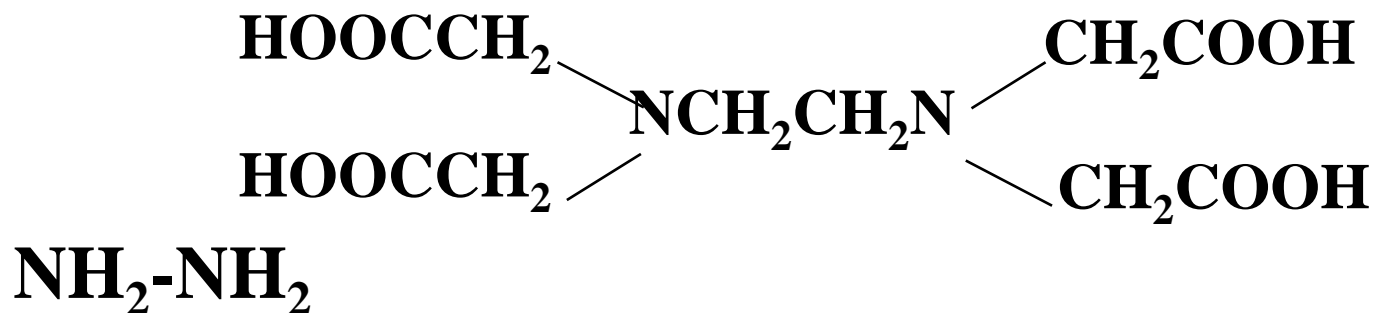
2. 条件：1) 多齿配体

2) 相邻两个配位原子间应间隔2~3个其他原子

常见螯合剂：乙二胺(en)



乙二胺四乙酸(EDTA), H_4Y



(三) 螯合效应:

概念: 由于螯环的形成而使螯合物具有特殊稳定性的作用。

稳定性: $[\text{Cd}(\text{en})_2]^{2+}$ $K_s = 1.66 \times 10^{10}$ >
 $[\text{Cd}(\text{CH}_3\text{NH}_2)_4]^{2+}$ $K_s = 3.55 \times 10^6$

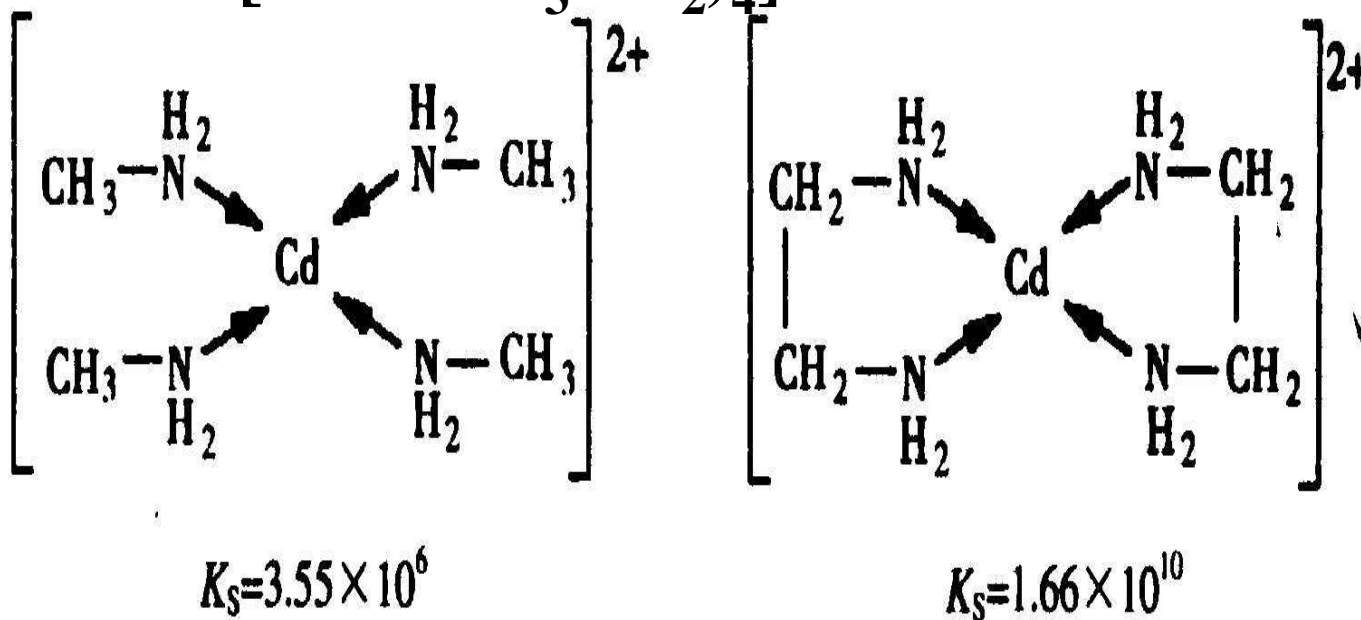


图 11-5 $[\text{Cd}(\text{CH}_3\text{NH}_2)_4]^{2+}$ 和 $[\text{Cd}(\text{en})_2]^{2+}$ 的结构

(四) 影响螯合物稳定性的因素

1. 螯合环的大小

5 员环

6 员环稳定

2. 螯合环的多少 (数目)

螯环数↑ 螯合物稳定性 ↑

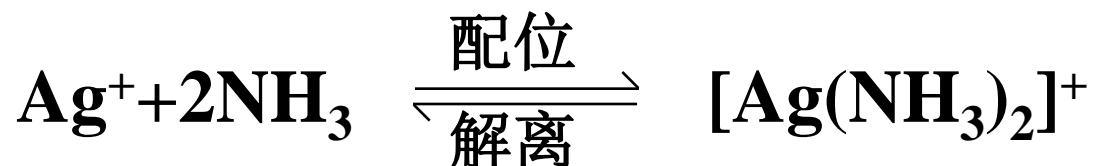
第五节 配位平衡

一、配位平衡常数

(一) 配合物的稳定常数 K_s :



加入NaCl, 无AgCl沉淀, 加入NaI, 有AgI沉淀



$$K_s^\theta([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+) = \frac{\left\{ c_{eq} \left([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ \right) \right\}}{\left\{ c_{eq}([\text{Ag}^+]) \right\} \left\{ c_{eq}([\text{NH}_3]) \right\}^2}$$

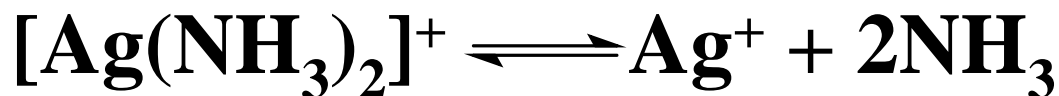
K_s^θ ---配合物的稳定常数

在配体个数相同时， K_s^0 越大，则配合物稳定性越高。

$$K_s[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- = 1.3 \times 10^{21} \quad K_s[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ = 1.1 \times 10^7$$

$$\text{稳定性 } [\text{Ag}(\text{CN})_2]^- > [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$$

(二) 不稳定常数 K_{is}^0



$$K_{is}^0([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+) = \frac{\{c_{eq}([\text{Ag}^+])\} \{c_{eq}([\text{NH}_3])\}^2}{\{c_{eq}([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+)\}}$$

$$K_{is}^0 = \frac{1}{K_s^0}$$

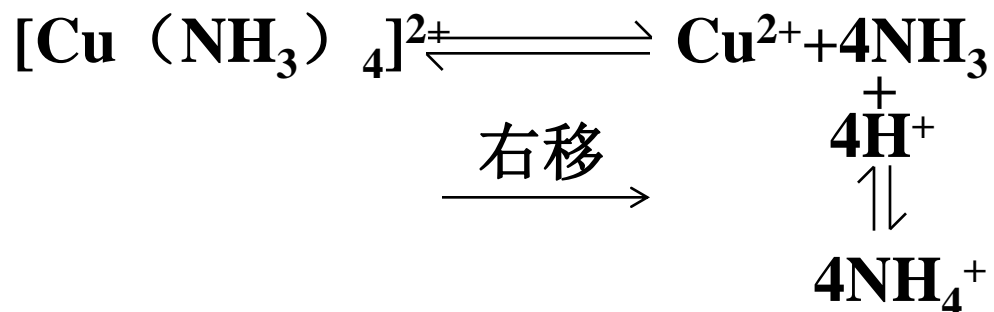
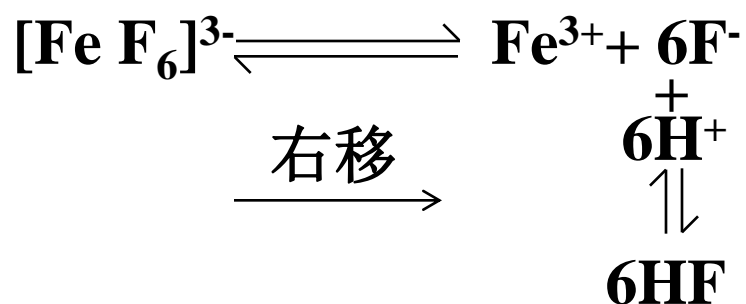
在配体个数相同时， K_{is}^0 越大则配合物稳定性越低。

P 382 附录6 常见金属配合物的稳定常数

二、配位平衡的移动

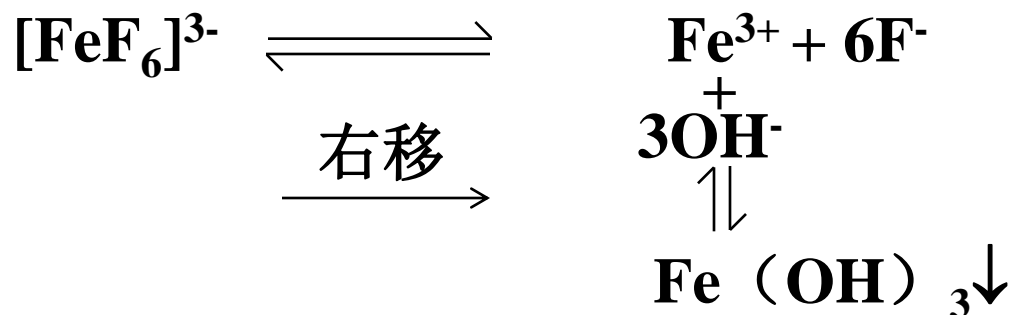
(一) 溶液酸度的影响

1. 酸效应——对配体的影响



由于酸度增大而导致配离子解离的作用，称酸效应。 酸度 \uparrow (pH \downarrow) 配合物稳定性 \downarrow

2. 水解效应——对中心原子的影响

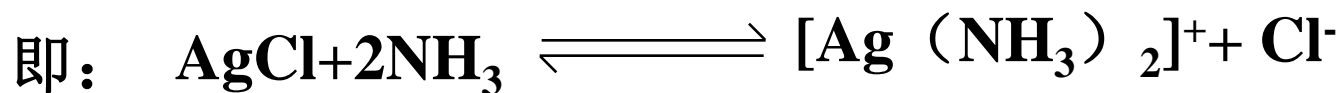
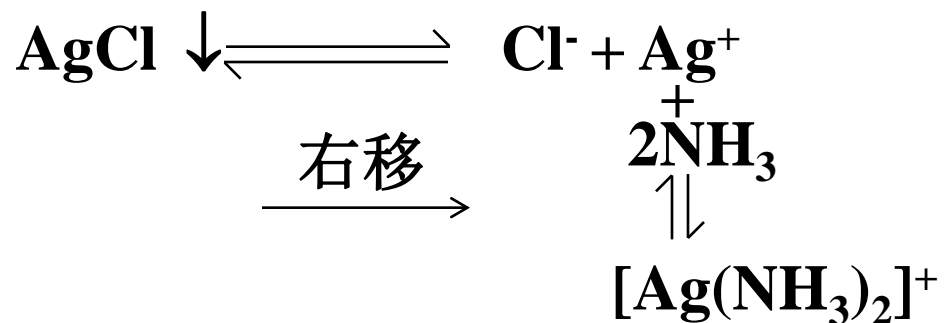


由于金属离子与溶液中 OH^- 结合而导致配离子解离的作用，称水解效应。

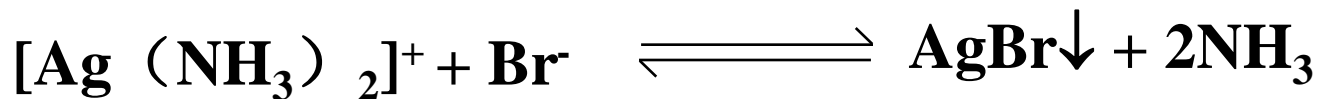
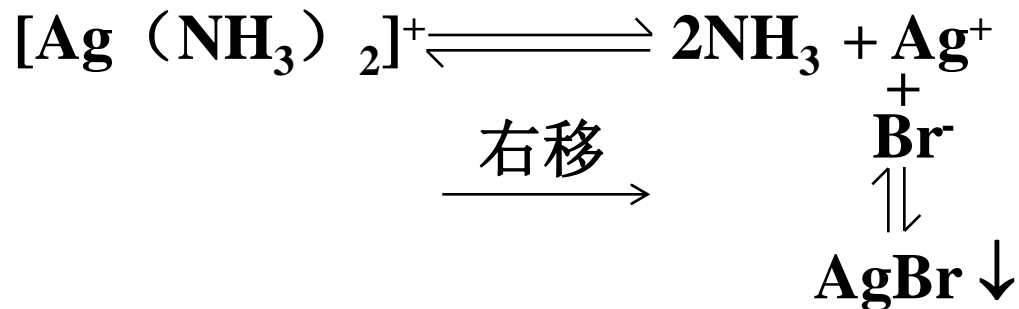
水解效应 酸度 \downarrow (pH) \uparrow 配合物稳定性 \downarrow

- 讨论：1. 酸度对配体和中心原子的影响是相反的；
2. 为保证配离子的稳定性，一般是在不生成氢氧化物的前提下，尽可能提高溶液的 pH 值。

(二) 沉淀平衡的影响



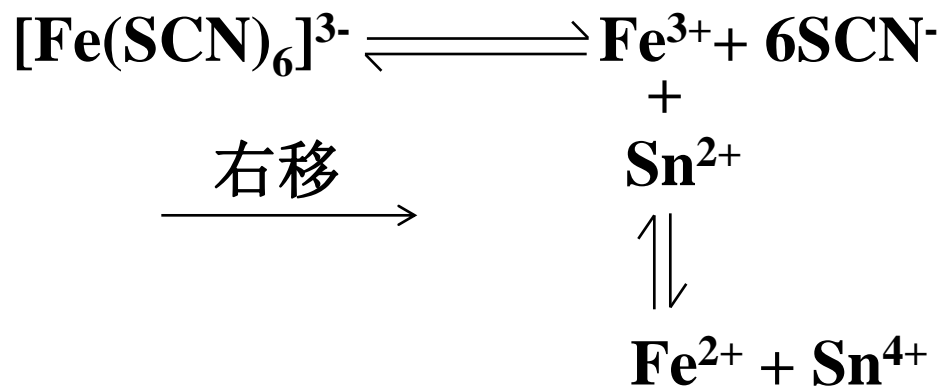
沉淀溶解条件 溶解度 \uparrow $K_s \uparrow$



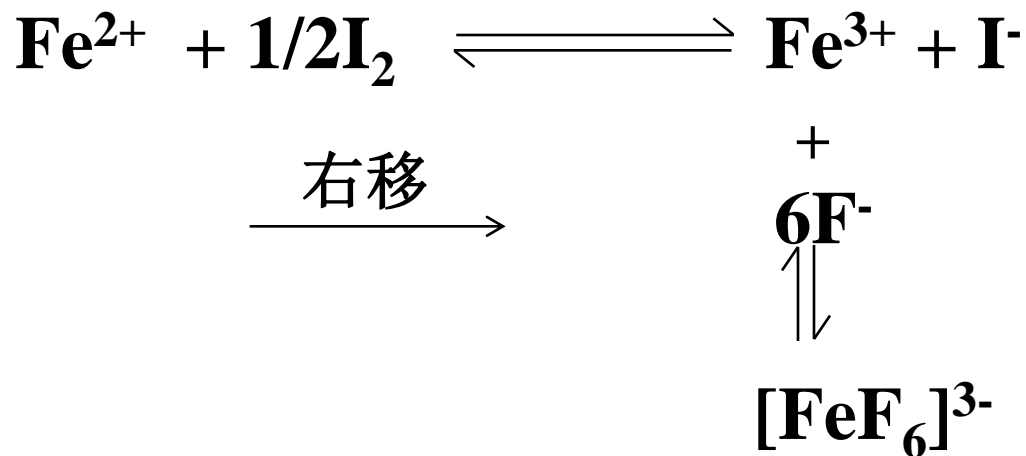
沉淀生成条件 $K_s \downarrow$ 溶解度 \downarrow

(三) 与氧化还原平衡的关系

1. 氧化还原反应影响配位平衡

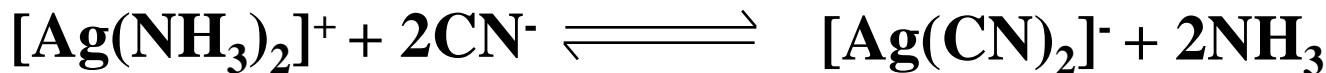
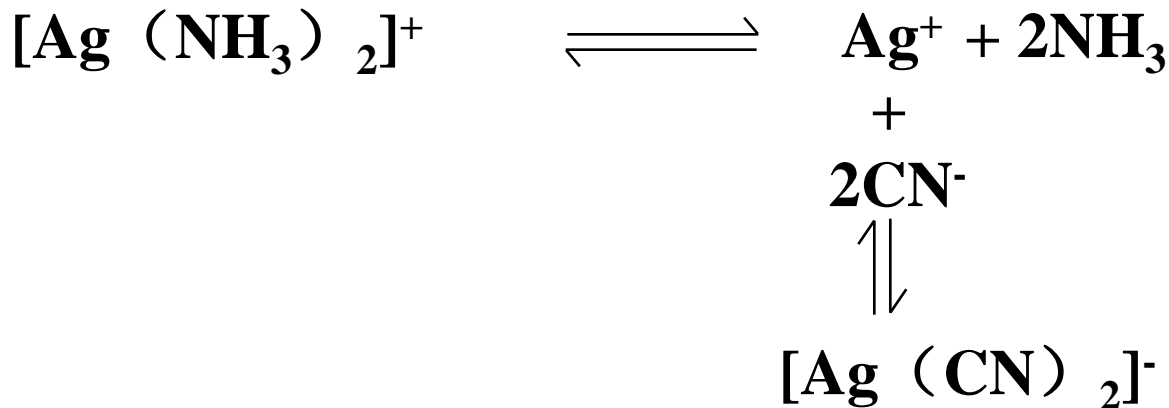


2. 配位平衡影响氧化还原反应方向



金属离子形成配位个体, 使电对的电极电势减小。

(四) 其他配位平衡的影响

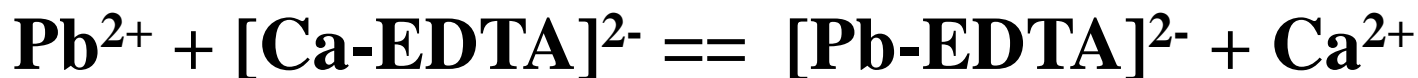


$$\mathbf{K} = \frac{[\mathbf{Ag(CN)_2}^-] [\mathbf{NH_3}]^2}{[\mathbf{Ag(NH_3)_2}^+] [\mathbf{CN}^-]^2} \cdot \frac{[\mathbf{Ag}^+]}{[\mathbf{Ag}^+]} = \frac{\mathbf{Ks} [\mathbf{Ag(CN)_2}^-]}{\mathbf{Ks} [\mathbf{Ag(NH_3)_2}^+]}$$

$$= (1.3 \times 10^{21}) / (1.1 \times 10^7) = 1.2 \times 10^{14} \quad \text{正向进行}$$

$$K_s [\text{Ag}(\text{CN})_2]^- = 1.3 \times 10^{21}, \quad K_s [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ = 1.1 \times 10^7$$

临床上，治疗铅中毒：生成Ks大的配合物



三、标准稳定常数的应用

(一) 判断配位反应的方向

例1: 在298.15K时, 反应 $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 4\text{OH}^- \rightleftharpoons [\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-} + 4\text{NH}_3$ 能否正向进行?

($K_s[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+} = 2.88 \times 10^9$ 、 $K_s[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-} = 3.16 \times 10^{15}$)。

解: $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 4\text{OH}^- \rightleftharpoons [\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-} + 4\text{NH}_3$

$$K = \frac{[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-} [\text{NH}_3]^4}{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+} [\text{OH}^-]^4} \cdot \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Zn}^{2+}]} = \frac{K_s[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}}{K_s[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}}$$
$$= (3.16 \times 10^{15}) / (2.88 \times 10^9) = 1.10 \times 10^6 \quad \text{正向进行}$$

(二) 计算中心原子和配体的平衡浓度

例2： 向50.0ml $0.10\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 AgNO_3 溶液中加入50.0ml $0.40\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 氨水溶液，求平衡时溶液中 Ag^+ 、 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 、 NH_3 的浓度各为多少？已知 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 的 $K_s^\theta = 1.1 \times 10^7$ 。

解： $\text{Ag}^+ + 2\text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$

$$c(\text{Ag}^+) = 0.1/2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$c(\text{NH}_3) = 0.4/2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

设平衡时 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 解
离出 Ag^+ 为 $x\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

起始：

0	$\frac{0.40 - 0.10 \times 2}{2}$	$\frac{0.10}{2}$
---	----------------------------------	------------------

平衡：

x	$\frac{0.40 - 0.10 \times 2}{2} + 2x$	$\frac{0.10}{2} - x$	因 K_s^θ 大，而 x 小
-----	---------------------------------------	----------------------	--------------------------

$$K_s^\theta = \frac{c_{\text{eq}} \{ [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ \}}{c_{\text{eq}} [\text{Ag}^+] \times c_{\text{eq}} [\text{NH}_3]^2} = \frac{0.05}{x \times (0.10)^2} = 1.67 \times 10^7$$

$$x = 2.99 \times 10^{-7}$$

$$[\text{Ag}^+] = x = 2.99 \times 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ = 0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \quad [\text{NH}_3] = 0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

(三) 判断难溶强电解质的沉淀和溶解

例3: 计算298.15K时AgCl在6.0 mol·L⁻¹的NH₃溶液中的溶解度。

解: 设AgCl的溶解度为s



平衡时:

6.0-2s

s

s

反应的标准

平衡常数为:

$$K^\theta = \frac{c_{eq} \{ [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ \} \times c_{eq} (\text{Cl}^-)}{c_{eq} (\text{NH}_3)^2}$$

$$= \frac{c_{eq} \{ [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ \} \times c_{eq} (\text{Cl}^-) \times c_{eq} (\text{Ag}^+)}{c_{eq} (\text{NH}_3)^2 \times c_{eq} (\text{Ag}^+)}$$

$$= K_s^\theta \{ [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ \} \times K_{sp}^\theta (\text{AgCl})$$

$$= 1.67 \times 10^7 \times 1.8 \times 10^{-10} = 3.0 \times 10^{-3}$$

$$\begin{aligned}
 K^{\theta} &= \frac{c_{eq} \{ [Ag(NH_3)_2]^+ \} \times c_{eq} (Cl^-)}{c_{eq} (NH_3)^2} \\
 &= \frac{(s) \times (s)}{(6.0 - 2s)^2} = 3.0 \times 10^{-3} \quad \frac{s}{6.0 - 2s} = 0.055 \\
 &\quad s = 0.297 \approx 0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}
 \end{aligned}$$

(四) 计算金属和配体组成的电对的标准电极电势

例5: 已知298.15K时, $E^{\theta} (Ag^+/Ag) = 0.7991V$,

$K_s^{\theta} \{ [Ag(NH_3)_2]^+ \} = 1.67 \times 10^7$, 计算电对
 $[Ag(NH_3)_2]^+ / Ag$ 的标准电极电势。

解：电对 Ag^+/Ag 的电极反应式为： $\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{s})$

$$E(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = E^\theta(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + 0.05916 \times \lg[c(\text{Ag}^+)] \quad (1)$$

在 $\text{Ag}^+ + 2\text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 中

$$K_s^\theta = \frac{c_{\text{eq}}\{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+\}}{[c_{\text{eq}}(\text{Ag}^+)] [c_{\text{eq}}(\text{NH}_3)]^2} = \mathbf{1.67 \times 10^7}$$

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

代入①中得：

$$E(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = E^\theta(\text{Ag}^+/\text{Ag})$$

$$+ 0.05916 \times \lg \frac{c_{\text{eq}}\{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+\}}{K_s^\theta \cdot [c_{\text{eq}}(\text{NH}_3)]^2}$$

在标准状态下,

$c_{\text{eq}}(\text{NH}_3)=c_{\text{eq}}\{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+\}=1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,

$$E(\text{Ag}^+/\text{Ag})=E^\theta(\text{Ag}^+/\text{Ag})+0.05916$$

$$\times \lg \frac{1}{K_s^\theta \{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+\}}$$

$$= 0.7991 - 0.05916 \times \lg 1.67 \times 10^7$$

$$= 0.372\text{V}$$

$$\text{即: } E^\theta \{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+/\text{Ag}\} = 0.372\text{V}$$

结论:

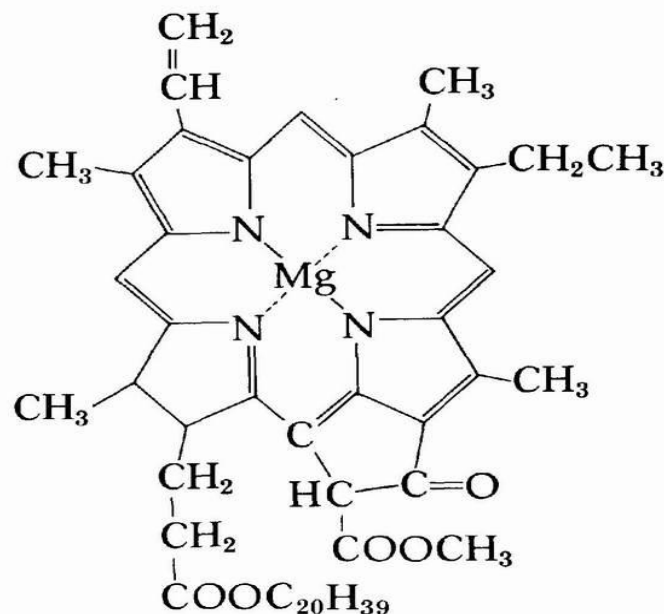
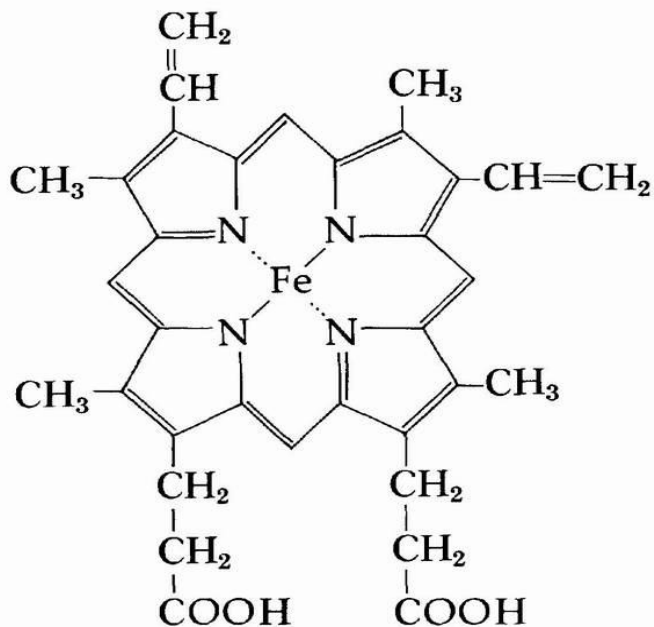
因配离子的形成, $E^\theta(\text{M}^{n+}/\text{M}) > E^\theta\{[\text{ML}]^{n+}/\text{M}\}$

第六节 配位化合物在医学上的意义

一、生命必须金属元素的补充

1、生命过程中的许多重要物质是配合物

例如，在动物体内，与呼吸作用密切相关的**血红素**是**铁**的一种配合物；作为植物光合作用催化剂的**叶绿素**是**镁**的一种配合物；对人体有着重要作用的**维生素B12**是**钴**的一种配合物。



2、人体必需的金属离子绝大多数以螯合物的形式存在于体内，参与重要的生化反应和生命的各个代谢过程。

Fe,Zn,Ca,I,Co,Se,Mn,Mo等

都以配合物形式存在 (酶和激素)。

3、已知的1000多种生物酶---1/3是金属离子配合物

生物配体---生物体中能与金属离子配位形成稳定性较大的配合物或螯合物的离子和分子称为生物配体。

如蛋白质、核酸、多糖、磷脂

二、有毒金属元素的促排

--利用螯合反应解重金属中毒

临床上对于重金属（Pb,Hg,As等）中毒病人，选择合适的配体或螯合剂与其结合生成无毒的可溶配合物排出体外。

表 11-7 用于金属促排的配体或螯合剂

配 体	促 排 金 属
2,3-二巯基丙醇(BAL)	Sb, Te, As, Hg 等
2,3-二巯基丙磺酸钠(DMPS)	
$\text{Na}_2[\text{Ca}(\text{edta})]$	Pb, U, Co 等
D 青霉素	Cu
二苯硫脲	Tl
脱铁肟胺 B	Fe

三、许多药物是螯合物或螯合剂

■ 金属配合物做抗癌药物

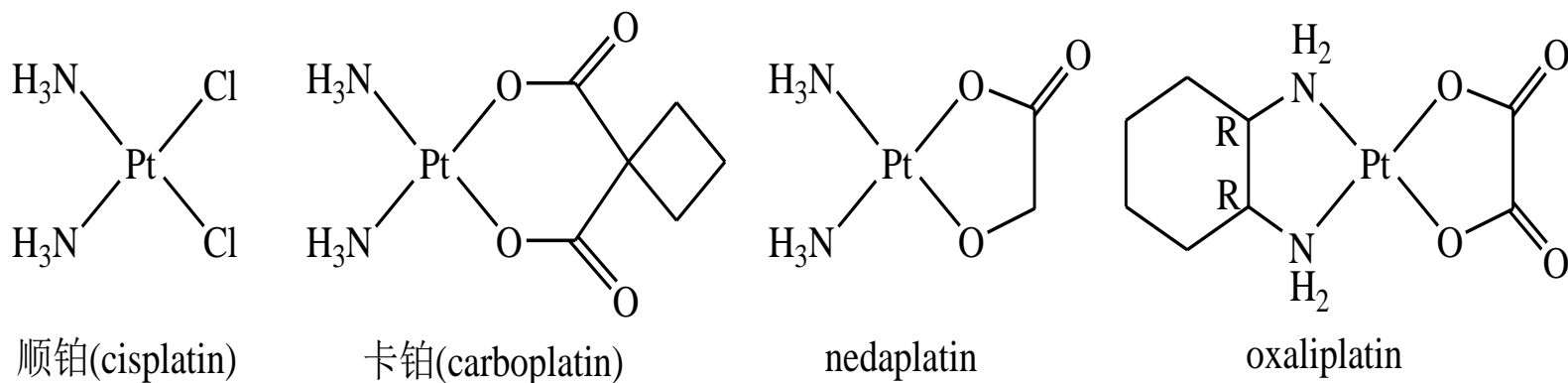
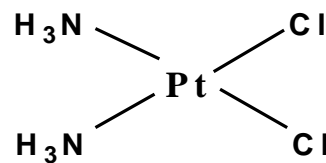


图11-6 目前临床上使用的具有抗癌活性的铂配合物

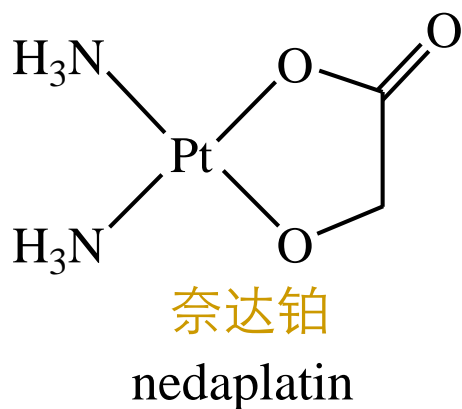
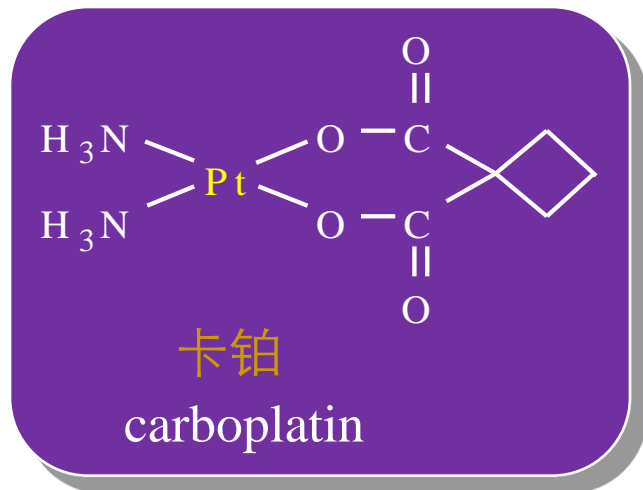
顺铂（cisplatin, cis-[Pt(NH₃)₂Cl₂])，是第一个用于治疗癌症的金属配合物，现已成为临床应用最为广泛的抗癌药物之一，但顺铂较强的毒副作用和易产生耐药性等缺陷严重制约了其疗效和长期使用。



顺铂



顺铂价格：50mg 瓶 / 250元



这些新型的铂类药物一般称为第二代铂类抗癌药物，虽然它们的毒性小于顺铂，但是它们基本上都存在与顺铂交叉耐药的缺点，在总的治疗水平上仍然没有超过顺铂。

本章小结

一、配合物的基本概念

中心原子、配体、配位数、内(外)界、命名

二、配合物的价键理论

三、稳定常数 K_s 及配位平衡的移动

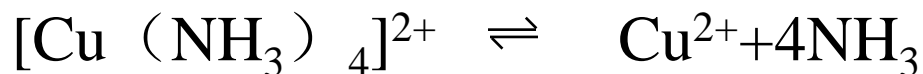
四、螯合物、螯合剂、螯合效应的概念

练习题:

1. $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ 中的化学键有 (C)

A. 离子键 B. 共价键 C. 离子键、共价键、配位键
D. 离子键、共价键

2. 在 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ 溶液中存在平衡



若向该溶液中分别加入以下试剂, 能使平衡右移的是 (B)

1) 盐酸 2) 氨水 3) Na_2S 4) Na_2SO_4

A. 1) 2) 3) B. 1) 3) C. 2) 4) D. 4) E. 1) 2) 3) 4)

3. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2]\text{Cl}$ 的名称是
氯化二氯·三氨·水合钴(III), 配位数是 6, 中心
原子是 Co^{3+} , 配体是 NH_3 、 H_2O 、 Cl^- , 配位原
子是 N、O、Cl。

4. 下列配合物中, 配位数最大的是 (A)

A. $[\text{CaY}]^{2-}$ B. $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$ C. $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$

D. $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$

5.下列分子中能作螯合剂的是 ()

- a、 $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$ b、 $\text{HO}-\text{OH}$ c、 $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{NH}_2$
d、 $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}_2$

6.决定螯合物稳定性的因素有 ()

- a、螯合环的大小 b、螯合环的数目
c、两者兼有 d、两者兼无

7.在 $[\text{CaY}]^{2-}$ 中，中心原子的配位数是 ()

- a、2 b、4 c、6 d、8

8.下列配离子中，稳定性最大的是 () 。

- A. $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ B. $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$
C. $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ D. $[\text{CuY}]^{2-}$

9、已知298.15K时， $K_s^\theta[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- = 1.0 \times 10^{21}$ ， $K_s^\theta[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ = 1.7 \times 10^7$ ，则下列反应

$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- + 2 \text{NH}_3 = [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + 2 \text{CN}^-$ 在298.15K时的标准平衡常数为（ ）。

A、 1.7×10^{28} B、 5.9×10^{13} C、 1.7×10^{-14} D、 1.0×10^{-21} E、 1.7×10^{-7}

10.在配合物中，配位数就是配体的数目。（ ）

11.螯合物是_____配合物。螯合剂的必备条件是_____和_____。

12. 在 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 溶液中加入盐酸 (HCl)， $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 的稳定性将会_____这种作用称为_____效应。

指出下列配离子的中心原子（形成体）、配体、配位原子及中心离子的配位数。

配离子	形成体	配体	配位原子	配位数
$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$				
$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$				
$[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$				
$[\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$				
$[\text{PtCl}_5(\text{NH}_3)]^-$				