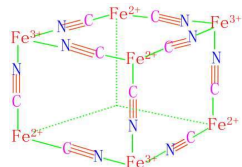


历史上有记载的第一个配合物：

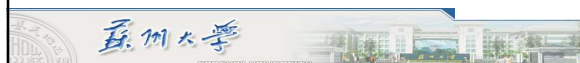


普鲁士蓝结构式

1

第 18 章 配位化合物

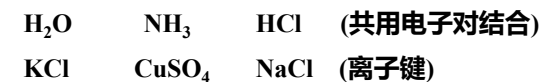
- §1 配合物的基本概念
- §2 配位化合物中的化学键
- §3 配位平衡
- §4 配合物的异构现象与立体结构
- §5 配合物的应用



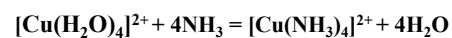
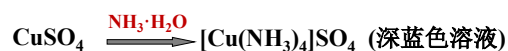
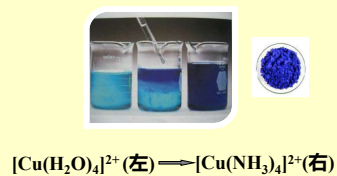
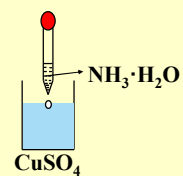
§1 配合物的基本概念

一、定义：

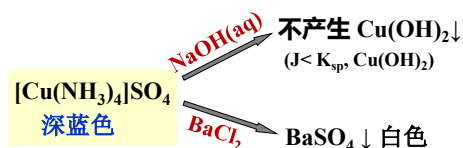
简单化合物：



3



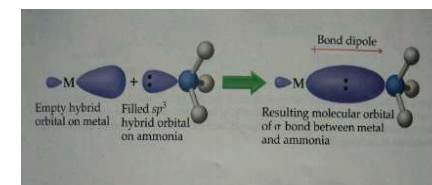
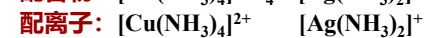
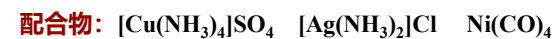
4



5

1、定义：

配合物是由中心离子(原子)和配位体(离子或分子)以配位键相结合，按一定的组成和空间构型所形成的化合物。



6

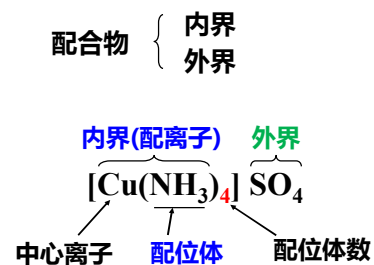
2、与复盐的区别：

如果复盐在晶体中、水溶液中存在复杂离子(配位键)，则复盐为配位化合物，否则不是配位化合物。

复盐	实际存在	配合物
$\text{KCl} \cdot \text{CuCl}_2$	$\text{K}[\text{CuCl}_3]$	yes
$\text{CsRh}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{Cs}[\text{Rh}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$	yes
$\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{K}^+, \text{Mg}^{2+}, \text{Cl}^-, \text{H}_2\text{O}$	no

7

二、配合物的组成



8

内外界的差异



黄色晶体



紫红色晶体

9

注意：

- 1、配合物由内界和外界组成，它们以离子键结合，在水中完全解离。
- 2、对于一配位化合物，内界是必须有的，而外界不必须。例： $\text{Ni}(\text{CO})_4$ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$

10

1、中心离子或原子(含有空的价电子轨道)

- ① 带正电阳离子 $[\text{SiF}_6]^{2-}$ $[\text{PbCl}_4]^{2-}$
- ② 中性原子 $\text{Ni}(\text{CO})_4$
- ③ 极少数阴离子 $\text{HCo}(\text{CO})_4$

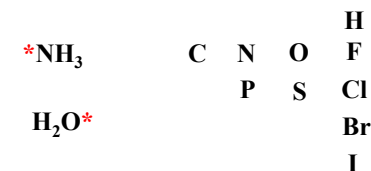
11

2、配位体

中性分子： H_2O NH_3 CO

阴离子： X^- OH^- CN^- SCN^- RCOO^- $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ PO_4^{3-}

(1) 配位原子：直接与中心离子配合的原子
(必须含有孤对电子)



12

(2) 类型

a. 单齿配体 (monodentate ligand):

H_2O NH_3 X^- CN^- $\text{SCN}^- \cdots$ (只含一个配位原子)

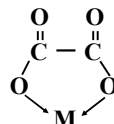
b. 多齿配体 (multidentate ligand) (螯合剂):

含两个或两个以上的配位原子。

螯合剂: 能与M形成环状结构, 象螃蟹的双螯一样起螯合作用, 称这类多基配体为螯合剂。

13

螯合剂:



14

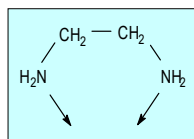
双齿配体 (bidentate)

乙二胺(en): $\text{H}_2\text{N}^*-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2^*$ (2个)
ethylenediamine

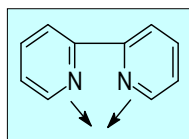
草酸根(ox, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$): $^-\ddot{\text{O}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\ddot{\text{O}}^-$ (2个)
oxalato

乙酰丙酮(acac): $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$
acetylacetonone

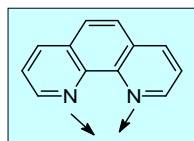
15



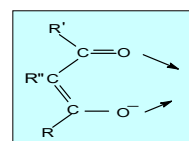
乙二胺(en)



2, 2' -联吡啶(bpy)

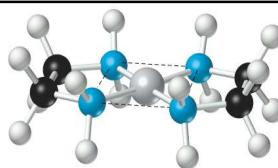


1, 10- 二氮菲(邻菲咯啉)

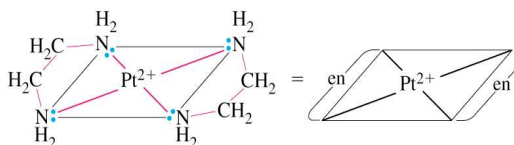


β 二酮

16



(a)

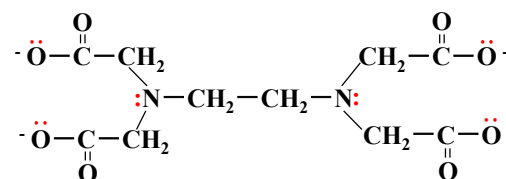


(b)

7

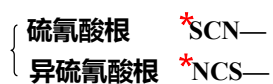
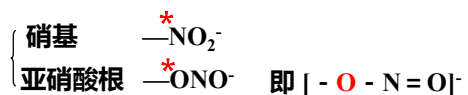
多齿配体

乙二胺四乙酸(EDTA): (6个)
ethylene diamine tetraacetic acid



18

C. 两可配体:



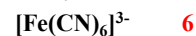
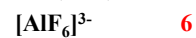
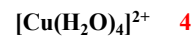
19

3、配位数

(1) 定义: 配合物中, 与同一中心离子(或原子)直接成键的配位原子的总数。

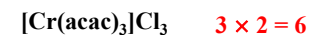
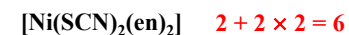
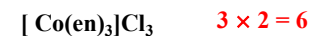
(2) 配位数的计算

a. 单齿配体 (配位数 = 配体数)



20

b. 多齿配体 (配位数 = 配体数 × 齿数)



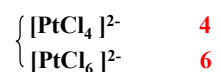
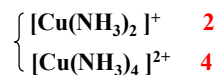
注意: 计算配位数时两可配体一般只算单齿。

21

(3) 影响配位数的因素

a. 中心离子 (原子) 的性质

• 电荷数越高, 配位数越大 (吸引力)



22

• 中心离子(原子)半径越大, 配位数越大

	中心离子	最大配位数
$[\text{BF}_4]^-$	第二周期	4
$[\text{AlF}_6]^{3-}$	第三、四周期	6
$[\text{La}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$	第五、六周期	10

23

• 外层电子构型有关

电子构型	配位数	配合物
d^0	6	$[\text{AlF}_6]^{3-}$
d^1	6	$[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$
d^8	4	$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$
d^9	4	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$

24

b. 配体的性质

- 配体负电荷数越高, 配位数越小 (和中心离子吸引力 \uparrow , 但配体间互斥作用 \uparrow)
- 配体半径越大, 配位数越小 (吸引力 \downarrow , 空间位阻)



25

c. 配合物的生成条件

- 配体浓度越大, 配位数越高
- 温度越高, 配位数越小 (配合物解离加速)

26

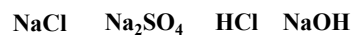
4. 配离子电荷、中心离子氧化数

配合物	配离子	配离子电荷	中心离子氧化数
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	+2	+2
$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	-3	+3
$[\text{Cr}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$	$[\text{Cr}(\text{en})_3]^{3+}$	+3	+3

注意: 配离子电荷可根据外界离子所带电荷判断。

27

三、配合物的命名



1、外界

外界为简单阴离子: X 化 X, $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}$

外界为含氧酸根: X 酸 X, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$

外界为 H^+ : X 酸, $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$

外界为 OH^- : 氢氧化 X

28

2、内界:

罗马数字

配体数-配体名称 - “合” - 中心离子(氧化数)

罗马数字:

阿拉伯数字	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
罗马数字	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X

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

$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{SiF}_6]$ 六氟合硅(IV) 酸四氨合铂(II)

$[\text{Cr}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$ 三氯化三(乙二胺)合铬(III)

29

配体	无机化学	配位化学
CO	一氧化碳	羰基
OH^-	氢氧根离子	羟基
Cl^-	氯离子	氯
NO_2^-	亚硝酸根	硝基
ONO^-	亚硝酸根	亚硝酸根
SCN^-	硫氰酸根	硫氰酸根
NCS^-		异硫氰酸根

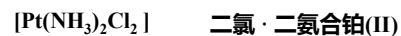
30

如果配体不止一种，则顺序为：

(1) 先无机后有机

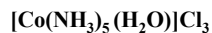


(2) 先阴离子 - 中性分子



31

(3) 同类配体按配位原子元素符号英文字母顺序



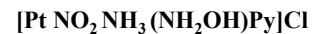
先 NH_3 后 H_2O

三氯化五氨·一水合钴(III)

注意：如果配体不止一种，则配体与配体之间以·隔开！

32

(4) 同类配体，配位原子相同，含原子数少的先

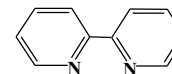


氯化硝基·氨·羟胺·吡啶合铂(II)

吡啶(py):



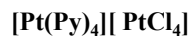
2, 2'- 联吡啶(bipy):



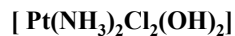
33



二氯化亚硝酸根·五氨合钴(III)



四氯合铂(II)酸四(吡啶)合铂(II)



二氯·二羟基·二氨合铂(IV)



五羰基合铁

34

四、配合物的类型

1、按核(中心离子)的数目分类

(1) 单核配合物 (mononuclear coordination compounds)

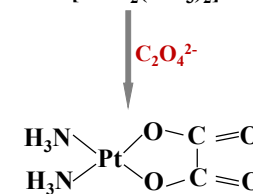
◆ 单基配体与一个中心离子形成的配合物。



35

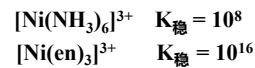
螯合物 (chelating coordination compounds) 也属单核配合物

◆ 多基配体与同一中心离子形成的具有环状结构的配合物为螯合物，以五元环和六元环最稳定。



36

螯合效应：配合物螯合环的形成使配合物具有特殊的稳定性。



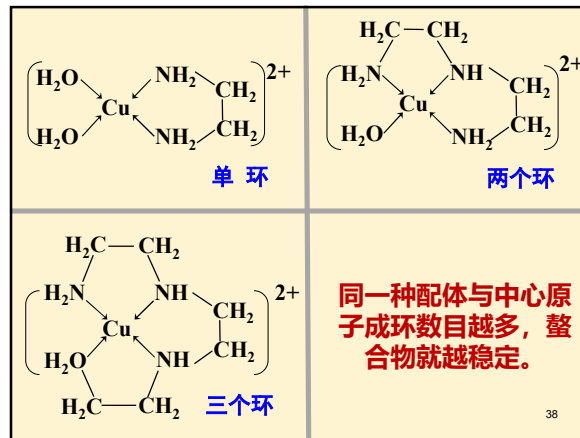
(1) 螯合效应与螯环的大小有关。

一般的，螯合分子的配位原子之间间隔为 2~3 个原子，形成五元环或六元环，配合物较稳定。

(2) 螯合物稳定性还与形成螯合环的数目有关。

形成的螯合环的数目越多，螯合物就越稳定。

37



38

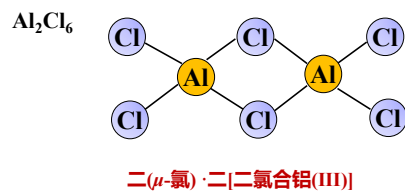
(2) 多核配合物 (multinuclear coordination compounds)



二(μ-羟基)·二[四氨合钴(III)]配离子

一个配位原子同时与两个或两个以上的中心离子结合所形成的配合物。

39



桥基配体

- F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻
- OH⁻
- S²⁻, Se²⁻, Te²⁻

40

2、按成键类型分类

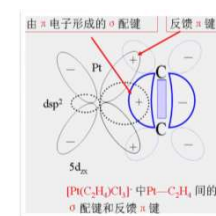
(1) 经典配合物：配体提供孤电子对，形成σ配位键

(2) 簇状配合物：至少含有两个金属作为中心原子，其中还含有金属-金属键



41

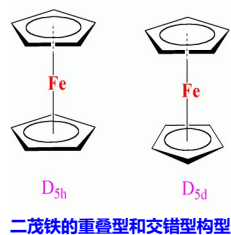
(3) 含不饱和和配位体的配合物：金属与配位体之间形成π-σ键或反馈π键；如C₂H₄、C₂H₂、CO等提供不定域电子。



反馈π键是指电子从一个原子的原子轨道移动到另外一个原子或配体的反键轨道(π*轨道)。在金属有机化学中，过渡金属原子上的电子云有部分会移动到这些配体上，减少金属原子上的负电荷。电子一般都来源于金属的d-轨道。

42

(4) 夹心配合物：中心原子为金属，配体为有机基团，金属原子被夹在两个平行的碳环体系之间；



43

(5) 冠醚配合物 (大单环多元醚配合物)

(6) 穴醚配合物：含桥头N原子大双环或多环多元醚所形成的配合物。



44

§2 配位化合物中的化学键

一、价键理论 (Valence bond theory, VBT)

1、键的本质

(1) 本质：

σ 配位共价键： $M \leftarrow L$

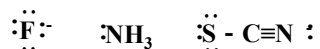
配位原子单方面直接提供电子到中心离子。

即配位原子孤对电子轨道与中心离子的空轨道重叠，两者共享该电子对而形成配位键，因此具有共价性。

45

(2) 形成条件

a. L(配体) 必须含有孤对电子



b. M(金属) 有空的价电子轨道

$ns \ np \ nd$ 或 $(n-1)d \ ns \ np$

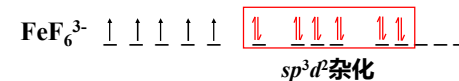
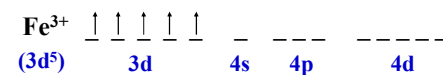
46

2、配位键的形成过程

① 中心离子杂化：中心离子 M 用能量相近的空轨道进行杂化。

② 重叠：杂化轨道与配位原子中孤对电子占据的轨道进行重叠 (即 L 的孤对电子填到 M 已杂化的空轨道中)。

47



48

杂化轨道类型决定中心离子的配位数、配离子的空间结构和稳定性，杂化轨道类型与中心离子的电子结构和配位原子有关。

eg: FeF_6^{3-} sp^3d^2 正八面体
 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ d^2sp^3 正八面体
 $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ sp^3 正四面体

49

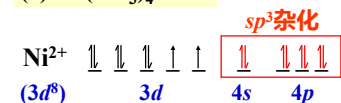
3、杂化轨道与配离子空间构型的关系

配位数	杂化类型	空间构型	例子
2	sp	直线	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$
3	sp^2	平面三角形	$[\text{CuCl}_3]^{2-}$, $[\text{HgI}_3]^-$
4	sp^3	正四面体	$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$
	dsp^2	平面正方形	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{PtCl}_4]^{2-}$
5	dsp^3 or sp^3d	三角双锥	$\text{Fe}(\text{CO})_5$
	d^2sp^2	四方锥	SbF_5^{2-}
6	d^2sp^3 or sp^3d^2	八面体	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $[\text{FeF}_6]^{3-}$
	d^4sp	三棱柱	$[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$

50

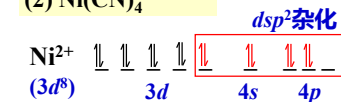
四配位:

(1) $\text{Ni}(\text{NH}_3)_4^{2+}$



正四面体
磁矩测定 $n=2$
外轨型配合物

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



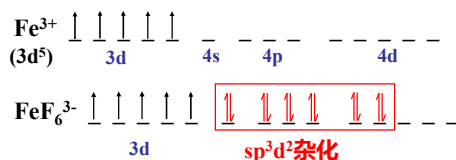
平面正方形
磁矩测定 $n=0$
内轨型配合物

51

4、外轨型和内轨型配合物

(1) 外轨型配合物(高自旋): $ns np nd$ (配体提供的电子填入中心离子的外层杂化轨道所形成的配合物)

eg: FeF_6^{3-} sp^3d^2 杂化

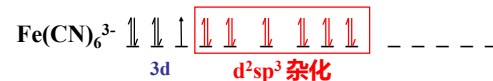
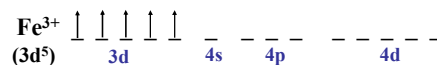


FeF_6^{3-} 中 F 的电负性大, 不易给出孤对电子, 对 M 的影响较小, d^5 电子排布不变(遵循 Hund's Rule)

52

(2) 内轨型配合物(低自旋): $(n-1)d ns np$ 用次外层的 d 轨道参与杂化然后成键。

eg: $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ d^2sp^3 杂化

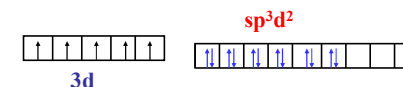


CN⁻ 中 C 的电负性小, 易给出孤对电子, 对 Fe^{3+} 的影响大, 使 d^5 电子重新排布, 不遵循 Hund's Rule.

53

(3) 配合物的磁性:

• $[\text{FeF}_6]^{3-}$ $n=5$ n : 未成对电子数

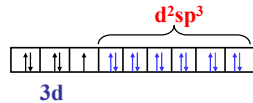


磁矩:

$$\mu = \sqrt{n(n+2)} = \sqrt{5(5+2)} = 5.92 (B.M.)$$

54

- $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ $n = 1$ n : 未成对电子数



磁矩:

$$\mu = \sqrt{n(n+2)} = \sqrt{1(1+2)} = 1.73 \text{ (B.M.)}$$

顺磁性强

配合物	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	$[\text{FeF}_6]^{3-}$
未成对电子数 n	1	5
磁矩 μ (理论值)	1.73	5.92
磁矩 μ (实测值)	2.00	5.88

55

(4) 如何确定配合物的内外轨型?

① 磁矩

n	0	1	2	3	4	5
μ	0	1.73	1.83	3.87	4.90	5.92

$[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$: 0.0 B.M., 确定应为内轨型。

56

② 中心离子

- 如果 $(n-1)d^{10}$, 中心离子只能是外轨型配合物。
 $\text{Cu}^+, \text{Ag}^+, \text{Au}^+, \text{Zn}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Hg}^{2+}, \text{Pb}^{4+}$
- 如果 $(n-1)d$ 轨道少于4个电子, 一般是内轨型配合物。
- 如果 $(n-1)d^{5-9}$, 配合物既能形成内轨型, 又能形成外轨型, 取决于配体的性质。

57

③ 配体

a. 电负性大的配位原子 (F^- , OH^- , H_2O)

吸电子力强, 对 $(n-1)d$ 中电子排斥力小, $(n-1)d$ 电子 **不重排**, 利用 $nsnpnd$ 形成配合物, **外轨型**。

b. 电负性较小的配位原子 (CN^- , CO)

电负性小, 易给出电子, 对 $(n-1)d$ 电子排斥力大, 使 d 电子 **重排**, 利用 $(n-1)dnsnp$ 形成 **内轨型** 配合物。

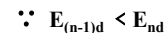
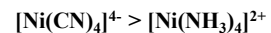
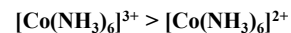
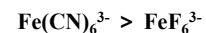
c. 电负性居中的配位原子 (NH_3 , Cl^-)

电负性居中, 有时生成外轨型, 有时生成内轨型。

58

(5) 稳定性:

内轨型 > 外轨型



因为 **外轨道能量较高**, 所以外轨形配合物键能小, 不稳定, 在水中易离解; 而内轨道能量较低, 所以内轨形配合物键能较大, 稳定, 在水中不易水解。

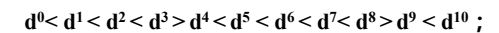
59

5. 价键理论的优点和不足

优点: 简单明了, 能说明配位单元的空间结构、配位数、稳定性及磁性。

不能解释:

- 配合物呈现特征颜色;
- 第四周期过渡金属八面体配离子稳定性与 d 电子数有关, 大致顺序为:



60

(3) $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ 的结构为平面正方形；

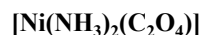
(4) 很难解释夹心配合物结构，如：二茂铁，二苯铬。

61

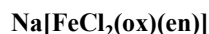
命名下列配合物并说出中心离子配位数。



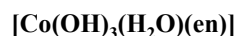
二氯化亚硝酸根·三氨·二水合钴(III)，6



二氨·草酸根合镍(II)，4



二氯·草酸根·(乙二胺)合铁(III)酸钠，6



三羟基·水·(乙二胺)合钴(III)，6

62

例题：根据价键理论指出下列各配离子的中心原子(或离子)所采用的杂化轨道和空间结构。

- | | |
|--|---------------------|
| (1) $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ ($5d^{10}6s^1$) | sp 杂化, 直线形 |
| (2) HgI_4^{2-} ($5d^{10}6s^2$) | sp^3 杂化, 正四面体形 |
| (3) $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$ ($3d^54s^1$) | d^2sp^3 杂化, 正八面体 |
| (4) PbCl_6^{2-} ($6s^26p^2$) | sp^3d^2 杂化, 正八面体形 |
| (5) AlCl_4^- ($3s^23p^1$) | sp^3 杂化, 正四面体形 |
| (6) $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$ ($3d^{10}4s^1$) | sp^3 杂化, 正四面体形 |
| (7) $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ($3d^64s^2$) | dsp^3 杂化, 三角双锥 |

63

例题：根据实验测得的有效磁距，判断下列各种配离子中哪几种是高自旋的？哪几种是低自旋的？哪几种是内轨型？哪几种是外轨型？并说出中心离子的杂化类型、杂化轨道的空间构型。

- | | | |
|------------------------------------|---------------------------|---------------------|
| (1) $\text{Fe}(\text{en})_3^{2+}$ | 5.5 B.M. ($3d^6$) $n=4$ | 高自旋, 外轨型, sp^3d^2 |
| (2) $\text{Mn}(\text{SCN})_6^{4-}$ | 6.1 B.M. ($3d^5$) $n=5$ | 高自旋, 外轨型, sp^3d^2 |
| (3) $\text{Mn}(\text{CN})_6^{4-}$ | 1.8 B.M. ($3d^5$) $n=1$ | 低自旋, 内轨型, d^2sp^3 |
| (4) $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ | 0 B.M. ($3d^8$) $n=0$ | 低自旋, 内轨型, dsp^2 |
| (5) $\text{Co}(\text{SCN})_4^{2-}$ | 4.3 B.M. ($3d^7$) $n=3$ | 高自旋, 外轨型, sp^3 |
| (6) $\text{Pt}(\text{CN})_4^{2-}$ | 0 B.M. ($5d^8$) $n=0$ | 低自旋, 内轨型, dsp^2 |

64

二、晶体场理论 (Crystal field theory, CFT)

1923~1935年：贝特(H. Bethe)和范弗莱克(J. H. Van Vleck)提出来的。

$cf \left\{ \begin{array}{l} \text{VBT: L的孤对电子进入中心离子的空轨道;} \\ \text{CFT: L的孤对电子并未进入中心离子的空轨道.} \end{array} \right.$

65

1. 理论要点

(1) **静电模型**：中心离子和配体间的作用，纯粹是静电作用，即配体与中心离子的核产生静电引力的同时，还会对中心离子的 d 轨道产生斥力。

(2) d 轨道能级分裂

中心离子 d 轨道能量在非球形对称的配体负电荷形成的晶体场中都升高，且发生分裂，**分裂能为 Δ** 。

- 不同对称性的晶体场(八面体、四面体、正方形)的分裂能不同；
- 同一对称性类型的晶体场，分裂能的大小与中心离子和配体的性质有关。

66

分裂能 (Splitting Energy): d 轨道分裂后, 最高能级与最低能级的能量差(Δ).

八面体: 令球形场 $E=0$, $\Delta_o = 10 Dq$ (Dq 为数量单位)

$$\begin{cases} E_{d\gamma} - E_{d\xi} = 10 Dq \\ 2E_{d\gamma} + 3E_{d\xi} = 0 \end{cases}$$

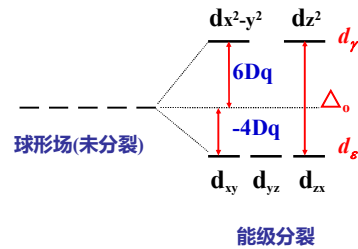
解得: $E_{d\gamma} = 6 Dq$

$$E_{d\xi} = -4 Dq$$

据量子力学中的重心不变原理, 分裂后的 $d\gamma$ 和 $d\xi$ 的总能量代数之和为 0

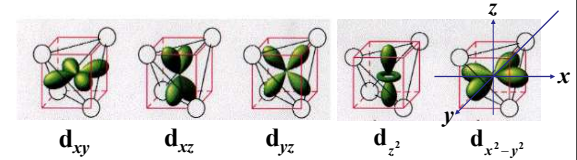
73

八面体场的分裂能:



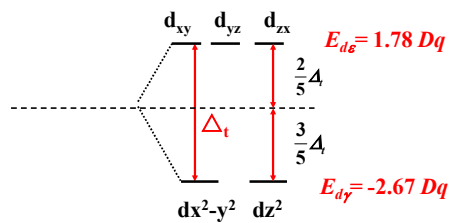
74

(II) Tetrahedral complex 正四面体配合物:



75

正四面体场中 d 轨道的分裂:

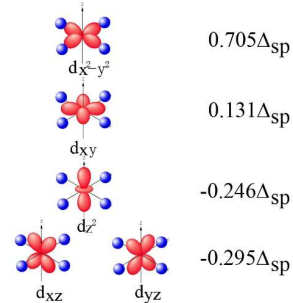


$$\Delta_t = \frac{4}{9} \Delta_o = \frac{4}{9} \times 10 Dq = 4.45 Dq$$

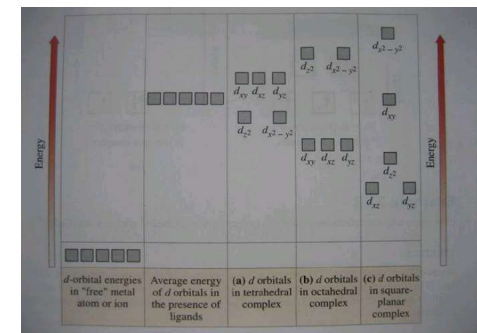
76

(III) Square-planar complex 正方形配合物:

正方形场中 d 轨道的分裂:



77



自由金属离子 假定的球形场 四面体场 八面体场 正方形场
 $\Delta_t = 4.45 Dq$ $\Delta_o = 10 Dq$ $\Delta_{sq} = 17.42 Dq$

78

(IV) 直线型配合物MX₂中(以分子轴为Z轴):

d_{z^2} 直指配体, 能量最高; $d_{x^2-y^2}$, d_{xy} 受到配体的斥力最小; d_{xz} , d_{yz} 能量居中。

(V) 三角双锥配合物:

d_{z^2} 直指配体, 能量最高; d_{xz} , d_{yz} 受到配体的斥力最小; $d_{x^2-y^2}$, d_{xy} 能量居中。

79

(2) 影响分裂能 Δ 的因素

a. 配体的空间构型: $\Delta_{\text{正方形}} > \Delta_o > \Delta_t$

b. 配体固定时, 中心离子的电荷越高, 周期数越大; 半径越大, 则 Δ 越大;

• M正电荷越大, 对配体引力越大, M-L核间距越小, M上的d电子与L的斥力大, Δ 越大

	Z	$\Delta(\text{cm}^{-1})$
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	+2	10400
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	+3	13700

80

• M的半径越大, d轨道离原子核远, L对M的d轨道的影响较大, Δ 越大

	r (Å)	$\Delta(\text{J})$
$[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$	0.63	4.63×10^{-19}
$[\text{Rh}(\text{en})_3]^{3+}$	0.73	6.83×10^{-19}
$[\text{Ir}(\text{en})_3]^{3+}$	0.75	8.18×10^{-19}

81

c. 配体的性质 (M相同时)

光谱化学序列: (即不同配体配位场的强弱顺序)

$\text{I}^- < \text{Br}^- < \text{SCN}^- < \text{Cl}^- < \text{F}^- < \text{OH}^- \sim \text{NO}_2^- \sim \text{HCOO}^- < \text{C}_2\text{O}_4^{2-} < \text{H}_2\text{O} < \text{NCS}^- < \text{EDTA} < \text{NH}_3 < \text{en} < \text{SO}_3^{2-}$

弱场

中等强度

$< \text{NO}_2^- < \text{CN}^- < \text{CO}$ (由弱至强)

强场

即 Δ_o : 小→大

弱强场可粗略地按配位原子: $\text{X} < \text{O} < \text{N} < \text{C}$

82

3. d电子排布与磁性

配合物自旋状态 (高自旋, 低自旋)

例: d^7	强场	弱场
d_{xy}	\uparrow	\uparrow
d_{xz}	\uparrow	\uparrow
d_{yz}	\uparrow	\uparrow
$d_{x^2-y^2}$	\uparrow	\uparrow
d_{z^2}	\uparrow	\uparrow
	低自旋 $P < \Delta_o$	高自旋 $P > \Delta_o$

• 电子成对能 (Pairing Energy, P): 同一轨道上与另一电子成对克服排斥所需的能量。

• 中心离子d电子按Pauli不相容, 能量最低和Hund规则三原则排布。

83

4. 晶体场稳定化能: Crystal Field Stabilization Energy (CFSE)

(1) 定义:

d电子进入分裂后能量较低的轨道后, 总能量的下降值。

弱场: $\text{CFSE} = n_e E_{d_e} + n_t E_{d_t}$

n_e : 为进入 d_e 轨道的电子数

n_t : 为进入 d_t 轨道的电子数

84

强场: $CFSE = n_e E_{d_e} + n_t E_{d_t} + xP$

n_e : 为进入 d_e 轨道的电子数

n_t : 为进入 d_t 轨道的电子数

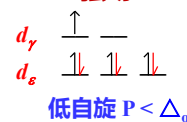
P : 成对能

x : 强场比弱场多出的电子对的数目

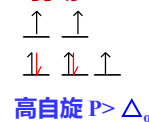
85

例: d^7

强场



弱场

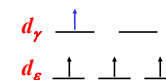


弱场: $CFSE = (n_t E_{d_t} + n_e E_{d_e})$
 $= 2 \times 6Dq + 5 \times (-4Dq) = -8Dq$

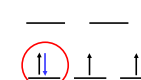
强场: $CFSE = (n_t E_{d_t} + n_e E_{d_e}) + xP$
 $= 1 \times 6Dq + 6 \times (-4Dq) + P$
 $= -18Dq + P$

86

例: d^4 **弱场** ($P > \Delta_o$)



强场 ($P < \Delta_o$)



弱场: $CFSE = (n_t E_{d_t} + n_e E_{d_e})$
 $= 1 \times 6Dq + 3 \times (-4Dq) = -6Dq$

强场: $CFSE = (n_t E_{d_t} + n_e E_{d_e}) + xP$
 $= 0 \times 6Dq + 4 \times (-4Dq) + P$
 $= -16Dq + P$

87

d^n	弱场		强场	
	组态	CFSE (Dq)	组态	CFSE (Dq)
d^0	$d_e^0 d_t^0$	0	$d_e^0 d_t^0$	0
d^1	$d_e^1 d_t^0$	-4	$d_e^1 d_t^0$	-4
d^2	$d_e^2 d_t^0$	-8	$d_e^2 d_t^0$	-8
d^3	$d_e^3 d_t^0$	-12	$d_e^3 d_t^0$	-12
有强弱之分	d^4	-6	$d_e^4 d_t^0$	$-16Dq + P$
	d^5	0	$d_e^5 d_t^0$	$-20Dq + 2P$
	d^6	-4	$d_e^6 d_t^0$	$-24Dq + 2P$
	d^7	-8	$d_e^6 d_t^1$	$-18Dq + P$
d^8	$d_e^6 d_t^2$	-12	$d_e^6 d_t^2$	-12
d^9	$d_e^6 d_t^3$	-6	$d_e^6 d_t^3$	-6
d^{10}	$d_e^6 d_t^4$	0	$d_e^6 d_t^4$	0

88

小结:

- ① 全空或者全满: d 轨道的 E 不变
- ② d^{1-3} 、 d^{8-10} 的 $CFSE_{\text{强场}} = CFSE_{\text{弱场}}$
- ③ d^{4-7} 有强弱场之分。

89

5. 应用

(1) 决定配合物的自旋状态

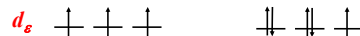
$$d^{4-7} \begin{cases} \text{强场: } \Delta_o > P, \text{ 低自旋, 无成单电子或较少} \\ \text{弱场: } \Delta_o < P, \text{ 高自旋, 顺磁性大} \end{cases}$$

90

eg: 解释为何 $[\text{FeF}_6]^{3-}$ 的磁矩为 5.88 B.M., 而 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 的磁矩为 2.0 B.M. ?

F^- 是弱场配体, 而 CN^- 是强场配体:

d^5 弱场 ($P > \Delta_o$) 强场 ($P < \Delta_o$)



$[\text{FeF}_6]^{3-}$

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

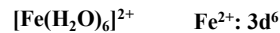
$[\text{FeF}_6]^{3-}$ 是高自旋化合物, 而 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 是低自旋化合物。

91

(2) 比较稳定性:

CFSE 负的较稳定。

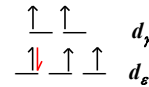
eg: 比较 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 和 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 的稳定性。



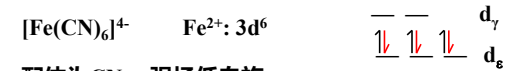
配体为 H_2O , 弱场高自旋

电子组态为: $d_{\epsilon}^4 d_{\gamma}^2$

$$\text{CFSE} = 4 \times (-4) + 2 \times 6 = -4\text{Dq}$$



92



配体为 CN^- , 强场低自旋

电子组态为: $d_{\epsilon}^6 d_{\gamma}^0$

$$\text{CFSE} = 6 \times (-4) + 2P = -24\text{Dq} + 2P$$

所以: 稳定性 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} > [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$

一般地, 对于相同中心离子的配离子, CFSE 越负, 配合物越稳定。

93

一些八面体配合物的自旋状态

组态	离子	P/cm^{-1}	Δ/cm^{-1}	自旋状态
d^4	Cr^{2+}	23500	13900	高
	Mn^{3+}	28000	21000	高
d^5	Mn^{2+}	25500	7800	高
	Fe^{3+}	30000	13700	高
d^6	Fe^{2+}	17000	10400	高
			33000	低
	Co^{3+}	21000	13000	高
d^7			23000	低
	Co^{2+}	22500	9300	高

94

同一周期中同价的过渡金属离子, 在弱八面体场作用下, 其高自旋配合物热力学稳定性有下列次序:

$$d^0 < d^1 < d^2 < d^3 > d^4 > d^5 < d^6 < d^7 < d^8 > d^9 > d^{10}$$

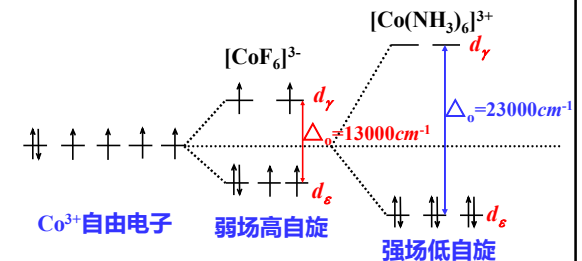
$$\text{CFSE} \quad 0 \quad -4 \quad -8 \quad -12 \quad -6 \quad 0 \quad -4 \quad -8 \quad -12 \quad -6 \quad 0$$

该稳定性可由 CFSE 的变化规律得到解释!!

95

注意:

尽管所有八面体配合物 $\Delta_o = 10Dq$, 但 Δ 与中心离子、配体都有关, 即不同配合物的 $10Dq$ 的能量大小是不同的。



96

(3) 配合物的颜色

可见光: 400~780nm

紫 蓝 青 绿 黄 橙 红
400 —————→ 780nm

97

物质为何会有颜色? $E_{\text{光子}} = h\nu = hc/\lambda$

当白光照射在有色物体上时, 该物体对白光有选择性吸收和反射, 这时人们就会看到不同色彩的物体。

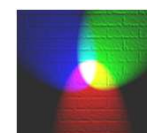
- 物质对可见光全吸收: 显黑色
- 对可见光完全不吸收: 显白色
- 吸收特定波长的光: 显其互补色

如果配合物的 Δ_o 在可见光区, 则可以吸收某一波长的光, 而呈现其互补色。

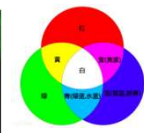


三原色

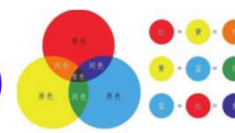
三原色指色彩中不能再分解的三种基本颜色, 我们通常说的三原色分为两类, 即色光三原色和色彩三原色。色光三原色指R(红Red)、G(绿Green)、B(蓝Blue), RGB三色混合在一起会变成白色。色光三原色分别组合、合成即得到三原色的另一种分类, 即颜料三原色。其中C(青绿Cyan)、M(品红Magenta)、Y(黄Yellow)是习惯上说的红、黄、蓝。



色光三原色



色光三原色



色彩三原色

99

何为互补色?

• 互补色分美术互补色和光学互补色两种。美术互补色为色相环中成 180° 角的两种颜色。光学互补色指两种色光(单色光或复色光)以适当比例混合产生白光, 这两种颜色就称为“互为补色”。

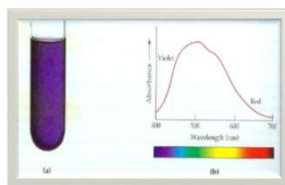
• 以下三对互补色光: 黄光与蓝光、红光与青光、绿光与紫光。例波长为 656nm 红色光和 492nm 青色光为互为补色光

• 如果将美术互补色并列在一起, 则互补的两种颜色对比最强烈、最醒目、最鲜明: 红与绿、橙与蓝、黄与紫是三对最基本的互补色。

100

$[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 为何显示紫红色?

$[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 吸收了波数为 20400 cm^{-1} (490.2 nm, 蓝绿) 的光, 发生 $d-d$ 跃迁, 显示其互补色(紫红色)。



$[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 可见吸收光谱

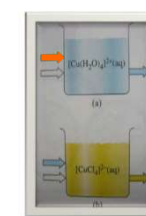
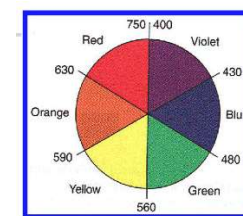
$$E_{\text{光子}} = h\nu = hc/\lambda = \Delta_o$$

$$\lambda = \frac{1}{\text{波数}} = \frac{1}{20400} = 4.902 \times 10^{-5} \text{ cm} = 4.902 \times 10^{-7} \text{ m}$$

101

	$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$
吸收	橙红	橙黄
显色	蓝色	深蓝色

$$\Delta(\text{NH}_3) > \Delta(\text{H}_2\text{O})$$



102

6. 晶体场理论缺陷

(1) 纯粹是静电模型，未考虑M-L键的共价成分(轨道互相重叠)

(2) 不能完全解释光谱化学序列本身。

为何: X^- (离子) < NH_3 (中性分子)

NO_2^- (离子) < CO (中性分子)

晶体场理论不能解释!

三、价键理论和晶体场理论比较

	价键理论	晶体场理论
理论模型	σ 配位共价键	静电作用
成键过程	配位原子孤对电子轨道与中心离子的空轨道重叠	中心离子与配体作用纯粹是静电作用
几何构型	由中心离子杂化态决定	已知几何构型, 可提供中心离子 d 轨道分裂情况
稳定性	内轨型配合物稳定性较高, 外轨型配合物稳定性较低	由CFSE决定, d^4-d^7 有强弱场之分, 强场低自旋 , CFSE大, 较稳定; 弱场高自旋 , CFSE小, 较不稳定
磁性	按内轨或外轨排列中心离子 d 轨道, 由成单电子数计算磁矩	按强场低自旋, 弱场高自旋排列电子, 由成单电子数计算磁矩

例题: 已知下列配合物的分裂能(Δ)和中心离子的电子成对能(p), 表示出各中心离子的 d 电子在 e_g 轨道和 t_{2g} 轨道中的分布。指出这些配合物中何者为高自旋型, 何者为低自旋型?

	$[Co(NH_3)_6]^{2+}$	$[Fe(H_2O)_6]^{2+}$	$[Co(NH_3)_6]^{3+}$
M^{n+} 的 P/cm^{-1}	22500	17600	21000
Δ_o/cm^{-1}	11000	10400	22900
	$P > \Delta$	$P > \Delta$	$P < \Delta$
	分裂	分裂	成对

111

解: $p > \Delta$ 时, 中心离子的 d 电子采取高自旋分布,

$p < \Delta$ 时, 中心离子的 d 电子采取低自旋分布

$[Co(NH_3)_6]^{2+}$ $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ $[Co(NH_3)_6]^{3+}$

$t_{2g}^5 e_g^2$ $t_{2g}^4 e_g^2$ $t_{2g}^6 e_g^0$

112

例题: 实验测得 $Co(NH_3)_6^{3+}$ 配离子是反磁性的, 问:

1. 它的几何构型是什么? 根据**价键理论** Co^{3+} 用什么原子轨道与配位体 NH_3 分子形成配位键?

2. 根据**晶体场理论** 绘出此配离子两种可能的 d 电子构型, 表明它们的高低自旋和磁性情况, 对此配离子哪种情况是正确的。

3. 绘出 $Co(NH_3)_6^{3+}$ 还原为 $Co(NH_3)_6^{2+}$ 时磁矩约为 4 B.M., 绘出其可能的 d 电子构型, 说明它们的磁性情况。

1. Co^{3+} : $3d^6$, 因为它是反磁性的, 所以没有单电子, 故其采用 d^2sp^3 杂化, 为八面体构型。

2. $\begin{array}{ccc} \overline{\uparrow\downarrow} & \overline{\uparrow\downarrow} & \overline{\uparrow\downarrow} \\ d_{\gamma} & & d_{\gamma} \\ \overline{\uparrow\downarrow} & \overline{\uparrow\downarrow} & \overline{\uparrow\downarrow} \\ d_{\epsilon} & & d_{\epsilon} \end{array}$ $\begin{array}{ccc} \uparrow & \uparrow & \\ d_{\gamma} & & d_{\gamma} \\ \uparrow & \uparrow & \uparrow \\ d_{\epsilon} & & d_{\epsilon} \end{array}$

低自旋, 反磁性

高自旋, 顺磁性

3. $\mu = \sqrt{n(n+2)} \mu_B (B.M.)$ $n \approx 3$

$\begin{array}{ccc} \uparrow & \uparrow & \\ d_{\gamma} & & d_{\gamma} \\ \uparrow & \uparrow & \uparrow \\ d_{\epsilon} & & d_{\epsilon} \end{array}$ 高自旋, 顺磁性

114

例题：实验室制备出一种铁的八面体配合物，但不知铁的氧化态为几，借助磁天平测定该八面体配合物的摩尔磁化率为5.10 B.M.，请估计出铁的氧化态及该配合物是高自旋还是低自旋型。

解：由 $\mu=[n(n+2)]^{1/2}$ 得成单电子数 $n \approx 4$ 。

	组态	未成对电子数	自旋
Fe^{3+} ($3d^5$)	$d_e^3 d_\gamma^2$	5	高
	$d_e^5 d_\gamma^0$	1	低
Fe^{2+} ($3d^6$)	$d_e^4 d_\gamma^2$	4	高
	$d_e^6 d_\gamma^0$	0	低

115

例题：根据磁矩测定值，按CFT理论，指出各中心离子d轨道分裂后的d电子排布，计算CFSE。

(1) $[\text{CoF}_6]^{3-}$ 5.26 B.M.

(2) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 0 B.M.

(3) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 4.26 B.M.

(4) $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{4-}$ 1.80 B.M.

(1) $d_e^4 d_\gamma^2$ CFSE= $-4Dq$

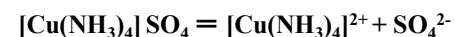
(2) $d_e^6 d_\gamma^0$ CFSE= $-24Dq + 2P$

(3) $d_e^5 d_\gamma^2$ CFSE= $-8Dq$

(4) $d_e^5 d_\gamma^0$ CFSE= $-20Dq + 2P$

116

§3 配位平衡



少量 NaOH

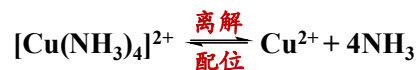
少量 Na_2S

无 $\text{Cu}(\text{OH})_2 \downarrow \times$

CuS 黑 \downarrow

表明上述配合物溶液中有游离的 Cu^{2+} 存在，同时说明 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 有微弱的电离。

117



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

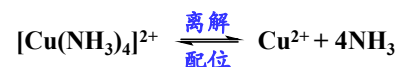
因此：

① 可用 $[\text{Cu}^{2+}]$ 表示配离子的稳定性。

② 可用 K^\ominus 表示， K^\ominus 越大，配合物越不稳定。

118

一、配合物的稳定常数和不稳定常数



离解时： $K_{\text{不稳}} = \frac{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^4}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}$ 该值越大，说明配离子越不稳定；

配位时： $K_{\text{稳}} = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^4}$ 该值越大，说明配离子越稳定。

$$K_{\text{稳}} = \frac{1}{K_{\text{不稳}}}$$

119

$$\text{eg} \begin{cases} [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ & K_{\text{稳}} = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2} \\ [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} & K_{\text{稳}} = \frac{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]}{[\text{Fe}^{3+}][\text{CN}^-]^6} \end{cases}$$

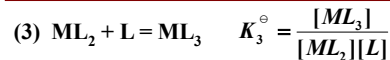
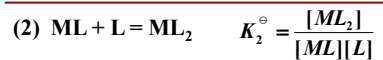
$$\text{cf} \begin{cases} [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ : & \text{配离子的内界} \\ [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ : & \text{配离子的平衡浓度} \end{cases}$$

120

二、逐级稳定常数和累积稳定常数

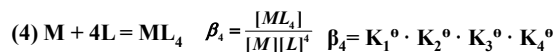
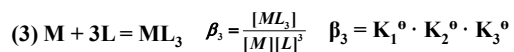
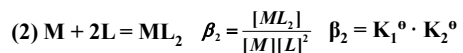
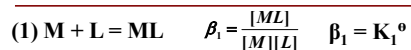
1、逐级稳定常数

对 $M + 4L = ML_4$ 而言:



121

2、累积稳定常数



$$\beta_4 > \beta_3 > \beta_2 > \beta_1 \quad K_{\text{稳}} = \beta_4$$

122

练习: 写出 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 逐级稳定常数和累积稳定常数表达式。

$$\beta_1 = K_1^\ominus$$

$$\beta_2 = K_1^\ominus \cdot K_2^\ominus$$

$$\beta_3 = K_1^\ominus \cdot K_2^\ominus \cdot K_3^\ominus$$

$$\beta_4 = K_1^\ominus \cdot K_2^\ominus \cdot K_3^\ominus \cdot K_4^\ominus$$

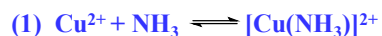
$$\beta_5 = K_1^\ominus \cdot K_2^\ominus \cdot K_3^\ominus \cdot K_4^\ominus \cdot K_5^\ominus$$

$$\beta_6 = K_1^\ominus \cdot K_2^\ominus \cdot K_3^\ominus \cdot K_4^\ominus \cdot K_5^\ominus \cdot K_6^\ominus$$

$$K_{\text{稳}} = \beta_6$$

123

以 $\text{Cu}^{2+} + 4\text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 为例:



$$K_1^\ominus = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]} = 2.0 \times 10^4$$



$$K_2^\ominus = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}]}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)^{2+}][\text{NH}_3]} = 4.7 \times 10^3$$

124



$$K_3^\ominus = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}]}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}][\text{NH}_3]} = 1.1 \times 10^3$$



$$K_4^\ominus = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}][\text{NH}_3]} = 2.0 \times 10^2$$

由此可见:

$$a. K_{\text{稳}} = \beta_4 = K_1^\ominus \cdot K_2^\ominus \cdot K_3^\ominus \cdot K_4^\ominus$$

$$b. K_1^\ominus > K_2^\ominus > K_3^\ominus > K_4^\ominus$$

125

注意:

(1) 逐级稳定常数逐渐减小 (类似于多元弱酸各级解离常数 K_a^\ominus 的递变), 这是因为后配位的 L 受到已配位的 L 排斥之故;

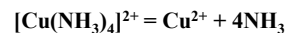
(2) 无机化学中, 当配位体过量时, 只考虑最高配位状态, 其他低配位数的各级离子忽略不计。

126

例：把100 ml $0.2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 CuSO_4 溶液加入 100 ml $2.8 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ，计算 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 、 Cu^{2+} 以及 NH_3 的浓度？(已知 $K_{\text{稳}} = 2.1 \times 10^{13}$)

混合后: $[\text{Cu}^{2+}] = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $[\text{NH}_3] = 1.4 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

设 $[\text{Cu}^{2+}] = x$



起始: 0.1 1.4 - 0.1×4
平衡: 0.1-x x 1.0 + 4x ≈ 1.0
≈ 0.1

127

$$K_{\text{稳}} = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}}{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^4} = \frac{(0.1-x)}{x(1.0+4x)^4} = 2.1 \times 10^{13}$$

因为 $K_{\text{稳}}$ 较大, NH_3 又是过量的,

因此: $1.0 + 4x \approx 1.0$, $0.1 - x \approx 0.1$

$$x = [\text{Cu}^{2+}] = 4.76 \times 10^{-15} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$[\text{NH}_3] = 1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

128

3、稳定常数的应用

(1) 比较配合物的稳定性

同种类型的配合物, 稳定常数越大, 配合物越稳定。

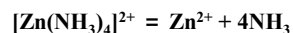
FeF_6^{3-}	$K_{\text{稳}} = 1.0 \times 10^{16}$	
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	$K_{\text{稳}} = 1.0 \times 10^{42}$	稳定
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$	$K_{\text{稳}} = 1.1 \times 10^7$	
$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$	$K_{\text{稳}} = 1.3 \times 10^{21}$	稳定

注意: 不同类型的配合物, 需通过计算比较稳定性!

129

例题: 比较配合物 $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ($K_{\text{稳}} = 2.9 \times 10^9$) 和 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ ($K_{\text{稳}} = 1.1 \times 10^7$) 的稳定性。

解: 假设配合物的浓度为 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$,



平衡时: 1.0-x ≈ 1.0 x 4x

$$\frac{x(4x)^4}{(1.0-x)} = \frac{1}{K_{\text{稳}}} = \frac{1}{2.9 \times 10^9} \quad x = [\text{Zn}^{2+}] = 4.23 \times 10^{-3}$$

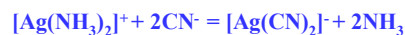
同理: $[\text{Ag}^+] = 2.83 \times 10^{-3}$

因为: $[\text{Ag}^+] < [\text{Zn}^{2+}]$

稳定性: $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ > [\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$

130

(2) 判断配位反应的方向



$$K^\theta = \frac{[\text{Ag}(\text{CN})_2^-][\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+][\text{CN}^-]^2} = \frac{K_{\text{稳}}[\text{Ag}(\text{CN})_2^-]}{K_{\text{稳}}[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+}$$

$$= \frac{1.3 \times 10^{21}}{1.1 \times 10^7} = 1.2 \times 10^{14} \quad \text{向正反应的倾向较大。}$$

(3) 计算配位平衡时的浓度

131

三、配位平衡的移动

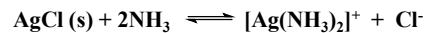


当体系中加入酸或碱、沉淀剂、另一配体、氧化剂或还原剂, 与 M^{n+} 或 L^- 发生反应, 都可以使以上配位平衡发生移动。

132

例：100ml 6M的 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 中最多溶解多少摩尔 AgCl(s) ?
 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, $K_{\text{不稳}} = 8.91 \times 10^{-8}$, AgCl 的 $K_{\text{sp}} = 1.8 \times 10^{-10}$.

解：设 AgCl 在 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 中的 S 为 $x \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$



起始浓度： 6 0 0

平衡浓度： 6-2x x x

$$K^\theta = \frac{K_{\text{sp}, \text{AgCl}}^\theta}{K_{\text{不稳}}^\theta} = \frac{x^2}{(6-2x)^2} = 2.02 \times 10^{-3}$$

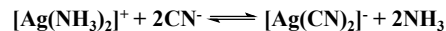
$$x = 0.247 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

100 ml能溶解 AgCl : $0.247 \times 0.1 = 0.0247 \text{ mol}$

139

3、配离子之间的平衡

向生成配离子稳定性较大的方向转化。(可判断配位反应进行的方向)



$$K^\theta = \frac{[\text{Ag}(\text{CN})_2^-][\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+][\text{CN}^-]^2} \cdot \frac{[\text{Ag}^+]}{[\text{Ag}^+]}$$

$$= \frac{K_{\text{不稳}, \text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+}^\theta}{K_{\text{不稳}, \text{Ag}(\text{CN})_2^-}^\theta} = \frac{8.91 \times 10^{-8}}{7.9 \times 10^{-22}} = 1.1 \times 10^{14}$$

————— 向正反应的倾向较大。

140

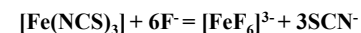
例如，鉴定 Co^{2+} 时：



若有 Fe^{3+} 共存时则发生干扰反应：



可加 NH_4F 进行掩蔽：



$$K^\theta = \frac{[\text{FeF}_6^{3-}][\text{SCN}^-]^3}{[\text{Fe}(\text{NCS})_3][\text{F}^-]^6} \cdot \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} = \frac{K_{\text{稳}, \text{FeF}_6^{3-}}}{K_{\text{稳}, \text{Fe}(\text{NCS})_3}}$$

$$= \frac{1 \times 10^{16}}{2.0 \times 10^3} = 5 \times 10^{12} \longrightarrow \text{向正反应的倾向较大。}$$

141

4、对氧化还原反应的影响

配位影响离子的浓度，进而影响电对的电极电势，使物质的氧化还原性质发生变化。



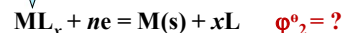
$$\varphi = \varphi^\theta + \frac{0.0592}{n} \lg [\text{M}^{n+}]$$



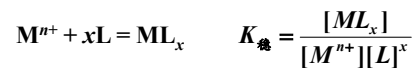
$[\text{M}^{n+}] \downarrow, \varphi \downarrow$

向该体系
中加入 L

142

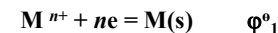


因为是 φ_2^θ , $[\text{ML}_x] = [\text{L}] = 1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

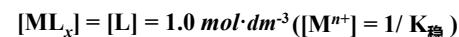
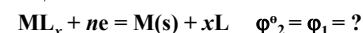


$$\longrightarrow [\text{M}^{n+}] = \frac{1}{K_{\text{稳}}}$$

143



$$\varphi_1 = \varphi_1^\theta + \frac{0.0592}{n} \lg [\text{M}^{n+}]$$



电对 $\text{ML}_x + ne = \text{M(s)} + x\text{L}$ 处于标准态：

$$\varphi_2^\theta = \varphi_1 = \varphi_1^\theta + \frac{0.0592}{n} \lg [\text{M}^{n+}]$$

$$= \varphi_1^\theta + \frac{0.0592}{n} \lg \frac{1}{K_{\text{稳}}}$$

144

例: $\varphi^\circ(\text{Au}^+/\text{Au}) = 1.70\text{V}$, 求 $\varphi^\circ(\text{Au}(\text{CN})_2^-/\text{Au})$.

解: $\text{Au}^+ + 2\text{CN}^- = \text{Au}(\text{CN})_2^-$

1 1

$$K_{\text{稳}} = \frac{[\text{Au}(\text{CN})_2^-]}{[\text{Au}^+][\text{CN}^-]^2} = \frac{1}{[\text{Au}^+]} \quad [\text{Au}^+] = \frac{1}{K_{\text{稳}}} = K_{\text{不稳}}$$

$$\begin{aligned}\varphi^\circ(\text{Au}(\text{CN})_2^-/\text{Au}) &= \varphi^\circ(\text{Au}^+/\text{Au}) = \varphi^\circ(\text{Au}^+/\text{Au}) + 0.0592 \lg [\text{Au}^+] \\ &= \varphi^\circ(\text{Au}^+/\text{Au}) + 0.0592 \lg K_{\text{不稳}} \\ &= 1.7 + 0.0592 \lg 5.0 \times 10^{-39} = -0.560\text{V}\end{aligned}$$

小结: 当 M^{n+} 和 L 配位后, $[\text{M}^{n+}] \downarrow$, $\varphi^\circ \downarrow$, 配离子的氧化能力减小, 还原能力增加。

例: $\varphi^\circ(\text{Au}^+/\text{Au}) = 1.70\text{V}$, $\varphi^\circ(\text{O}_2/\text{OH}^-) = 0.401\text{V}$, 求反应 $4\text{Au} + 8\text{CN}^- + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 = 4\text{Au}(\text{CN})_2^- + 4\text{OH}^-$ 的 K° .

解: 正极: $2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + 4\text{e}^- = 4\text{OH}^- \quad \varphi^\circ = 0.401\text{V}$

负极: $\text{Au} + 2\text{CN}^- = \text{Au}(\text{CN})_2^- + \text{e}^- \quad \varphi^\circ = ?$

由前面的例题可求得:

$$\varphi^\circ(\text{Au}(\text{CN})_2^-/\text{Au}) = -0.560\text{V}$$

$$\lg K^\circ = \frac{nE^\circ}{0.0592} = \frac{4 \times (0.401 + 0.560)}{0.0592} = 65.15$$

$$K^\circ = 1.42 \times 10^{65}$$

146

例: $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu(s)} \quad \varphi_1^\circ = 0.34\text{V}$

$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu(s)} + 4\text{NH}_3 \quad \varphi_2^\circ = ?$

已知 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 的 $K_{\text{稳}} = 2.1 \times 10^{13}$

$$\varphi_2^\circ = \varphi_1^\circ + \frac{0.0592}{n} \lg [\text{Cu}^{2+}]$$

$$= \varphi_1^\circ + \frac{0.0592}{n} \lg \frac{1}{K_{\text{稳}}}$$

$$= 0.34 + \frac{0.0592}{2} \lg \frac{1}{2.1 \times 10^{13}}$$

$$= -0.054\text{V}$$

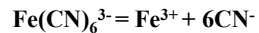
147

例: $\varphi^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.77\text{V}$, 求 $\varphi^\circ([\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-})$.

$$K_{\text{稳}}([\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}) = 1 \times 10^{42}, \quad K_{\text{稳}}([\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}) = 1 \times 10^{35}$$

解: $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + \text{e}^- = \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$

1 1



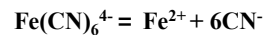
1 ?

$$K_{\text{不稳}, [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}}^\circ = \frac{[\text{Fe}^{3+}][\text{CN}^-]^6}{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}}$$

$$[\text{Fe}^{3+}] = \frac{K_{\text{不稳}, [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}}^\circ}{[\text{CN}^-]^6}$$

148

同理:



1 ?

$$K_{\text{不稳}, [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}}^\circ = \frac{[\text{Fe}^{2+}][\text{CN}^-]^6}{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}}$$

$$[\text{Fe}^{2+}] = \frac{K_{\text{不稳}, [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}}^\circ}{[\text{CN}^-]^6}$$

149

$$\varphi^\circ([\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}) = \varphi^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$$

$$= \varphi^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + 0.0592 \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

$$= \varphi^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + 0.0592 \lg \frac{K_{\text{不稳}, [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}}^\circ / [\text{CN}^-]^6}{K_{\text{不稳}, [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}}^\circ / [\text{CN}^-]^6}$$

$$= 0.77 + 0.0592 \lg \frac{1 \times 10^{42}}{1 \times 10^{42}}$$

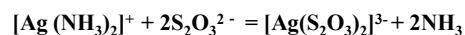
$$= 0.356\text{V}$$

150

例: 1L $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 的浓度为 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, NH_3 的浓度为 $1.0 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 的混合溶液, 为使其中 Ag 90% 转化为 $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$, 问需加入 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 多少物质的量?

$$(K_{\text{稳}, [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+} = 1.1 \times 10^7, K_{\text{稳}, [\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}} = 2.9 \times 10^{13})$$

解: 设需 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 的物质的量为 $x \text{ mol}$ 。



起始	0.1	x		1.0
平衡	$0.1 \times (1-0.9)$	$x - 2 \times 0.09$	0.09	$1.0 + 2 \times 0.09$

151

$$K^\theta = \frac{[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}][\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]^2} \cdot \frac{[\text{Ag}^+]}{[\text{Ag}^+]}$$

$$K^\theta = \frac{K_{\text{稳}, [\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}}}{K_{\text{稳}, [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+}} = \frac{2.9 \times 10^{13}}{1.1 \times 10^7}$$

$$= \frac{0.09(1.0 + 2 \times 0.09)^2}{0.1(1-0.9)(x - 2 \times 0.09)^2}$$

$$x = 0.182 \text{ mol}$$

注意: 需要的是 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 的起始浓度, 而非平衡浓度!

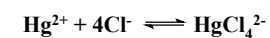
152

例: $2\text{Hg}^{2+} + 2\text{e} = \text{Hg}_2^{2+}$ $\varphi_1^\theta = 0.905\text{V}$

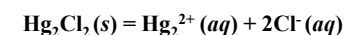
$\beta_4(\text{HgCl}_4^{2-}) = 1.17 \times 10^{15}$, $K_{\text{sp}}(\text{Hg}_2\text{Cl}_2) = 1.38 \times 10^{-18}$

则 $2\text{HgCl}_4^{2-} + 2\text{e} = \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) + 6\text{Cl}^-$ 的 φ_2^θ 为多少?

$$\varphi_2^\theta = \varphi_1 = \varphi_1^\theta + \frac{0.0592}{2} \lg \frac{[\text{Hg}^{2+}]^2}{[\text{Hg}_2^{2+}]}$$



$$1.0 \quad 1.0 \quad [\text{Hg}^{2+}] = 1/\beta_4$$



$$1.0$$

$$K_{\text{sp}} = [\text{Hg}_2^{2+}][\text{Cl}^-]^2 = [\text{Hg}_2^{2+}]$$

153

$$\begin{aligned} \varphi_2^\theta &= \varphi_1 = \varphi_1^\theta + \frac{0.0592}{2} \lg \frac{[\text{Hg}^{2+}]^2}{[\text{Hg}_2^{2+}]} \\ &= \varphi_1^\theta + \frac{0.0592}{2} \lg \frac{(1/\beta_4)^2}{K_{\text{sp}}} \\ &= 0.905 + \frac{0.0592}{2} \lg \frac{(1/1.17 \times 10^{15})^2}{1.38 \times 10^{-18}} \\ &= 0.542 \text{ V} \end{aligned}$$

154

§4 配合物的异构现象与立体结构

一、配合单元的空间结构

配位体在中心原子周围采取对称分布状态 (为达到能量上的稳定状态)。

如: $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$ (直线型)

ZnCl_4^{2-} (四面体)

$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ (正八面体)

155

二、配合物的异构现象

1. 异构体

定义: 化学式相同, 但结构和性质不同的化合物。

例如: $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ (有 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 和 CH_3OCH_3 异构)

异构体 $\left\{ \begin{array}{l} \text{结构异构 (构造异构)} \\ \text{立体异构} \left\{ \begin{array}{l} \text{几何异构 (顺-反异构)} \\ \text{对映异构 (旋光异构, 手性物)} \end{array} \right. \end{array} \right.$

156

2. 结构异构

结构异构 {

- 电离异构
- 水合异构
- 配位异构
- 键合异构

由于离子在内外界分配不同或配位体在配位阴、阳离子间分配不同所形成的异构体。

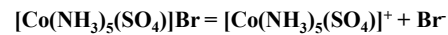
由于配体中不同原子与中心离子配位所形成的异构体。

157

(1) 电离异构:

分子式: $\text{CoBrSO}_4 \cdot 5\text{NH}_3$

	电离异构体	颜色	AgNO_3	BaCl_2
1	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{SO}_4$	紫色	无明显现象	白色沉淀↓
2	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{SO}_4)]\text{Br}$	红色	淡黄色沉淀↓	无明显现象



158

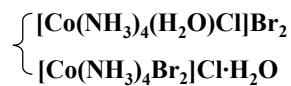
(2) 水合异构:

• 分子式: $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

	水合异构体	颜色	AgNO_3
1	$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$	紫色	3 mol AgCl ↓
2	$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	亮绿色	2 mol AgCl ↓
3	$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	暗绿色	1 mol AgCl ↓

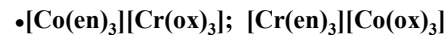
注意: 内界配位数一般保持不变。

159

• 分子式: $\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Br}_2\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (内界所含 H_2O 分子数随制备时温度和介质不同而异)

160

(3) 配位异构:

• 分子式: $\text{PtCu}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_4$ $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$ 紫色 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{CuCl}_4]$ 绿色

161

(4) 键合异构:

同一配体通过它的不同配位原子与中心离子成键。



形成键合异构体必要条件: 配合物内界存在两可配体。

两可配体: SCN^- 、 SeCN^- 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、 NO_2^- 等。

例如:



162

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_2)]\text{Cl}_2$	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{ONO})]\text{Cl}_2$
	
黄褐色	红褐色
在酸中稳定	在酸中不稳定

163

3. 立体异构 (空间异构)

立体异构: 配位体相同, 内外界相同, 而仅是配位体在中心离子周围排列方式不同。

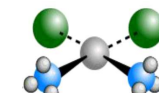
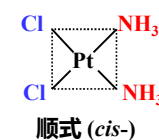
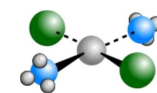
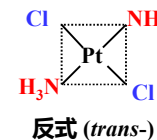
(1) 几何异构 (顺反异构)

- a. 平面正方形配合物
- b. 八面体配合物

164

a. 平面正方形配合物 (Square-planar complexes)

$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ (2种)

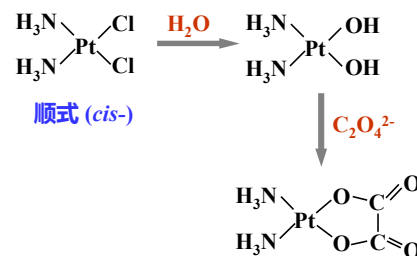


165

$[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ 有两种几何异构体

性质	反式 (trans-)	顺式 (cis-)
颜色	淡黄色, $\mu=0$	棕色, $\mu>0$
溶解度/100g H_2O	0.037g	0.26g
与 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 是否反应	不反应	反应

166



167

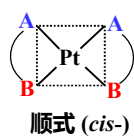
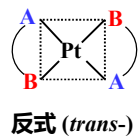
平面正方形配合物的异构体

配合物	几何异构体数目
Ma_4	1
Ma_3b	1
Ma_2b_2	2
Ma_2bc	2
Mabcd	3
$\text{M}(\text{AB})_2$	2

a, b, c: 单齿配体
AB: 双齿配体

168

$[\text{Pt}(\text{AB})_2]$ (2种)



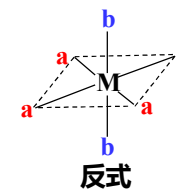
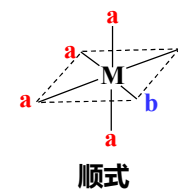
169

b. 八面体配合物 (Octahedral complexes)

八面体 { Ma_4b_2
 Ma_3b_3
 $\text{Ma}_2\text{b}_2\text{c}_2$

170

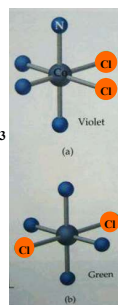
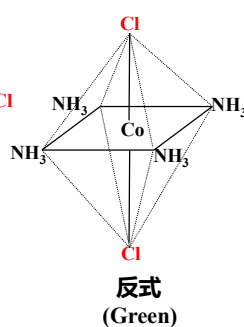
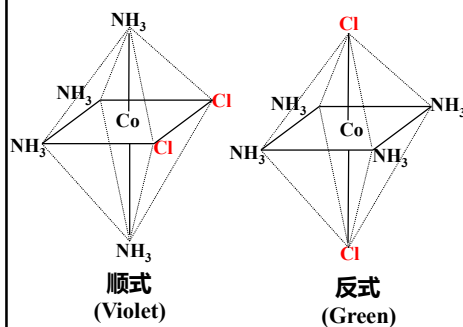
Ma_4b_2 型配合物的几何构型(2种)



根据 b 原子在空间排列的区别 { 顺式 (*cis*-)
反式 (*trans*-)

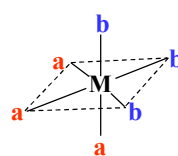
171

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$

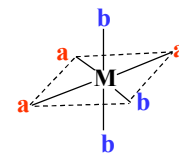


172

Ma_3b_3 型配合物的几何构型 (2种)



面式 (Facial isomer)

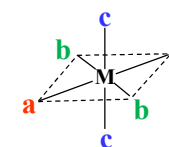


经式 (Meridional isomer)

{ 面式: 同种配体形成八面体的一个面
经式: 同种配体处在同一“经度”上

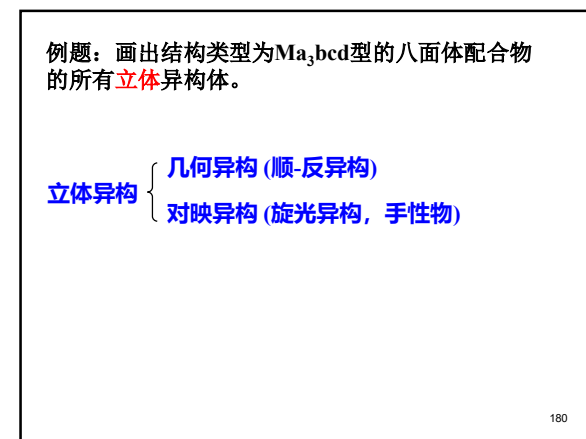
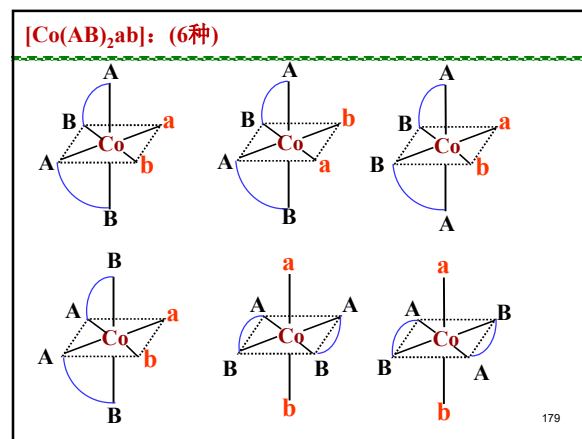
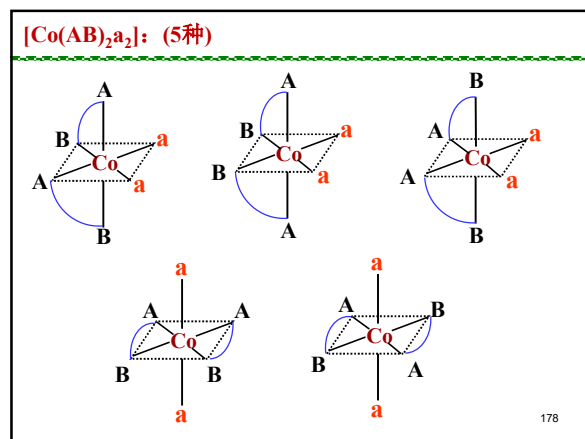
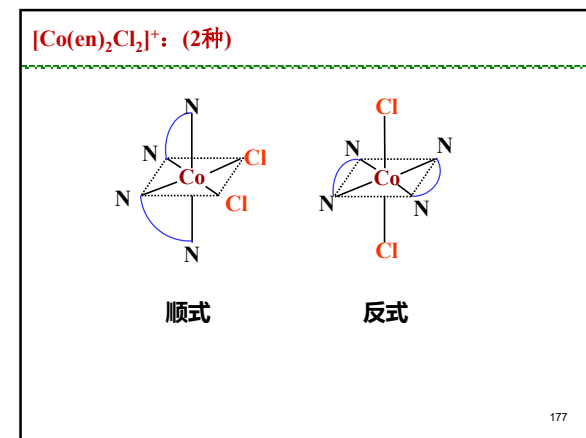
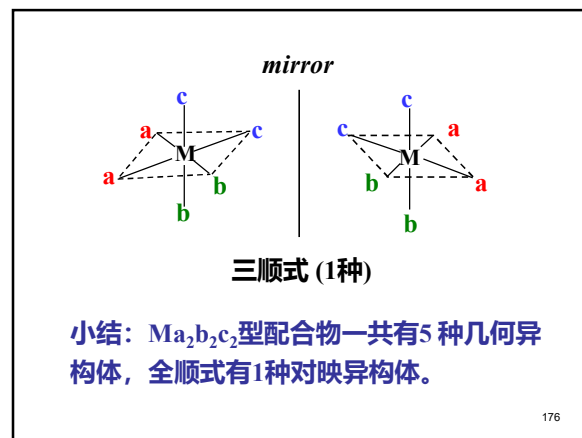
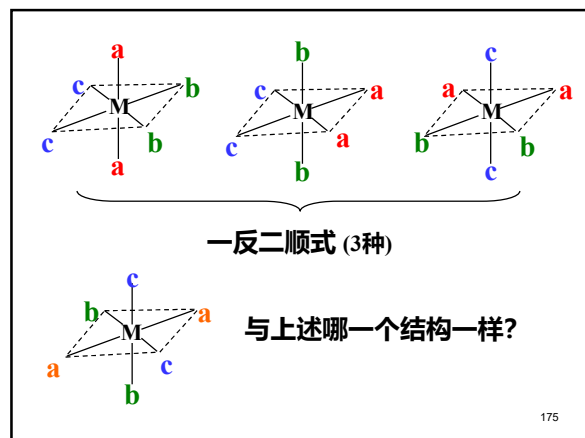
173

$\text{Ma}_2\text{b}_2\text{c}_2$ 型配合物的几何异构体(5种)

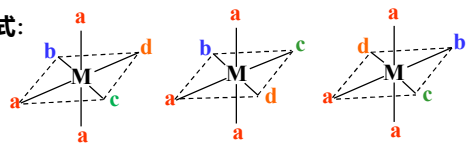


三反式 (1种)

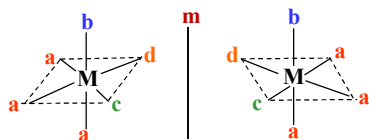
174



经式:



面式:



181

八面体配合物的几何异构体

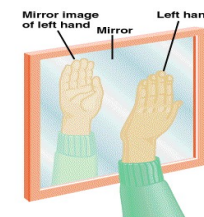
配合物	几何异构体数目	配合物	几何异构体数目
Ma_6	1	$\text{Ma}_2\text{b}_2\text{c}_2$	5
Ma_5b	1	$\text{Ma}_2\text{b}_2\text{cd}$	6
Ma_4b_2	2	$\text{M}(\text{AA})_2\text{a}_2$	2
Ma_3b_3	2	$\text{M}(\text{AB})_2\text{a}_2$	5
Ma_4bc	2	$\text{M}(\text{AB})_2\text{ab}$	6
$\text{Ma}_3\text{b}_2\text{c}$	3	$\text{M}(\text{AB})\text{a}_2\text{b}_2$	3
Ma_3bcd	4	$\text{M}(\text{AB})_3$	2

182

(2) 对映异构 (旋光异构, 手性异构)

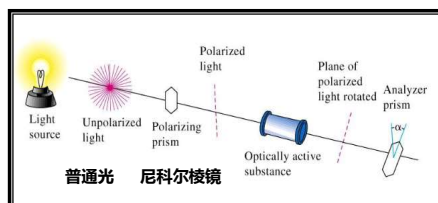
存在一对互为不可重合镜像的异构体, 好比左右手一样, 互为镜像却不能重合。

A Left Hand and Its Mirror Image



183

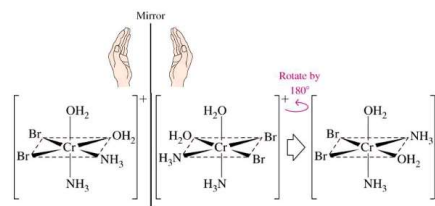
对映异构体的熔点、折光率、溶解度、热力学稳定性等毫无差别, 但它们使偏振光旋转的角度相同而方向相反: 左旋(拉丁语*laevus*), 右旋 d (拉丁语 $dexter$), 因而也叫旋光异构体。一般具有左旋光性的(l -型)的对应异构体有生物活性。



普通光通过尼科耳棱镜后产生只能在一个平面振动的光(平面偏振光)。

184

Mirror images (镜像)

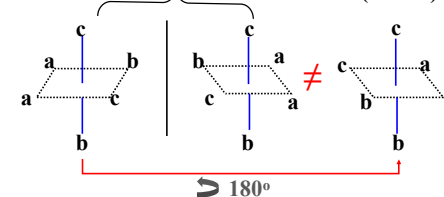


$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Br}_2]^+$ 的 l -和 d -异构体, 互为镜像。

185

不能重合

该配合物具有手性 (chiral)



沿着 bc (上下方向) 轴旋转 180° , 不能叠合

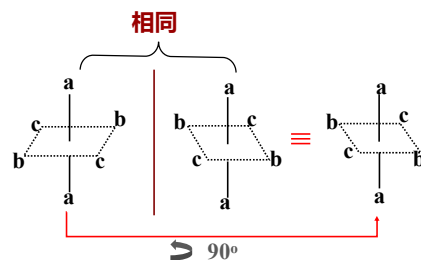
旋光物质结构特点: 具有不能重合的对映体。

186

如何判断六配位的配合物有无对映异构体？

如果在配合物内部存在镜面、对称中心、旋转轴等对称元素，就说明没有对映异构体。

187

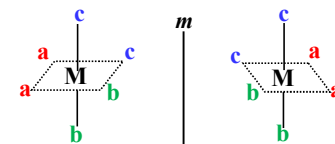


沿着 aa' 轴旋转 90° ，可以叠合

具有对称面 (镜面) 或者对称中心的八面体配合物不存在对映体异构体。

188

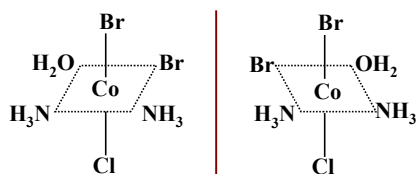
$Ma_2b_2c_2$ 的旋光异构体：



三顺式

189

镜面



旋光异构体(手性)

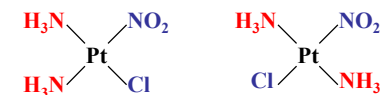
190

例题：指出下列配离子的空间构型并画出可能存在的几何异构体？

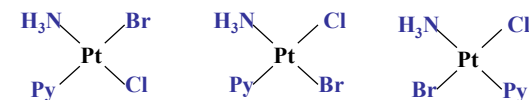
- (1) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)\text{Cl}]$
- (2) $[\text{Pt}(\text{Py})(\text{NH}_3)\text{ClBr}]$
- (3) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{OH})_2\text{Cl}_2]$
- (4) $\text{NH}_4[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$
- (5) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{OH})_3]$
- (6) $[\text{Cr}(\text{SCN})_2(\text{en})_2]\text{SCN}$
- (7) $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$
- (8) $[\text{Co}(\text{NH}_3)(\text{en})\text{Cl}_3]$

191

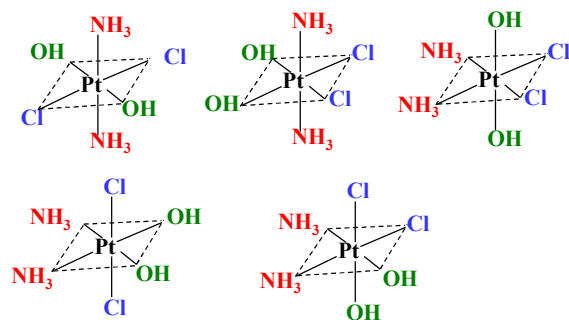
解：(1) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)\text{Cl}]$ 平面正方形，2种异构体



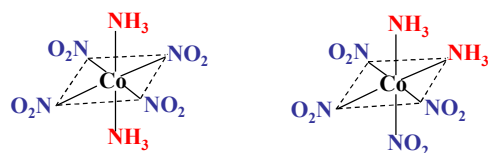
(2) $[\text{Pt}(\text{Py})(\text{NH}_3)\text{ClBr}]$ 平面正方形，3种异构体



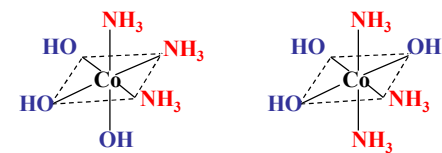
192

(3) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{OH})_2\text{Cl}_2]$ 八面体, 5种异构体

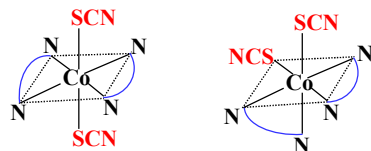
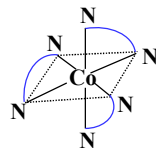
193

(4) $\text{NH}_4[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$ 八面体, 2种异构体

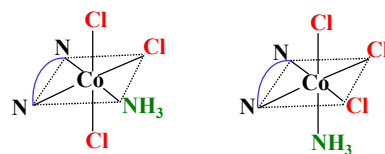
194

(5) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{OH})_3]$ 八面体, 2种异构体

195

(6) $[\text{Cr}(\text{SCN})_2(\text{en})_2]^+$ 八面体, 2种异构体(7) $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ 八面体, 1种异构体 (但有对映异构)

196

(8) $[\text{Co}(\text{NH}_3)(\text{en})\text{Cl}_3]$ 八面体, 2种异构体

197

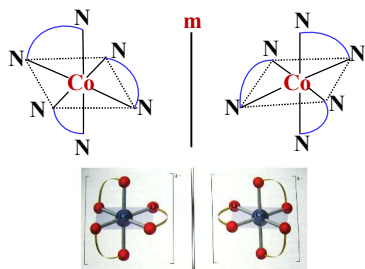
例题: 指出下列配合物有无异构现象? 如有异构现象, 分别属于哪一类异构?

- (1) $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$
- (2) $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$
- (3) $\text{K}[\text{PtCl}_3\text{NH}_3]$
- (4) $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$
- (5) $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
- (6) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Cr}(\text{CN})_6]$

198

解: (1) 无异构体, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ 为四面体构型

(2) 只有旋光异构体

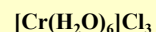


199

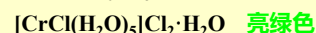
(3) 无异构体, 配合物为平面正方形。

(4) 有键合异构体: $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$ 与 $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$

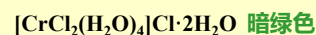
(5) 有水合异构体:



紫色



亮绿色



暗绿色

(6) 有配位异构体: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Cr}(\text{CN})_6]$ 与 $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{CN})_6]$

200

例题: 指出下列配合物属于哪一类异构现象?

(1) $[\text{CoBr}(\text{NH}_3)_5]\text{SO}_4$ 与 $[\text{Co}(\text{SO}_4)(\text{NH}_3)_5]\text{Br}$

(2) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$ 与 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{CuCl}_4]$

(3) $[\text{Cr}(\text{SCN})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ 与 $[\text{Cr}(\text{NCS})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$

(4) $[\text{CoCl}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ 与 $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$

解: (1) 电离异构

(2) 配位异构

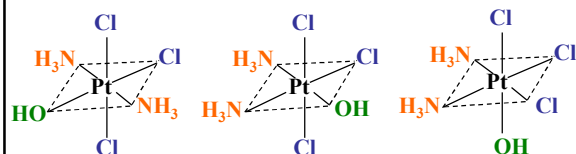
(3) 键合异构

(4) 水合异构

201

复习:

写出配合物 $[\text{PtCl}_3(\text{OH})(\text{NH}_3)_2]$ 的几何异构体。



202

内界组成不同的配离子异构体数目

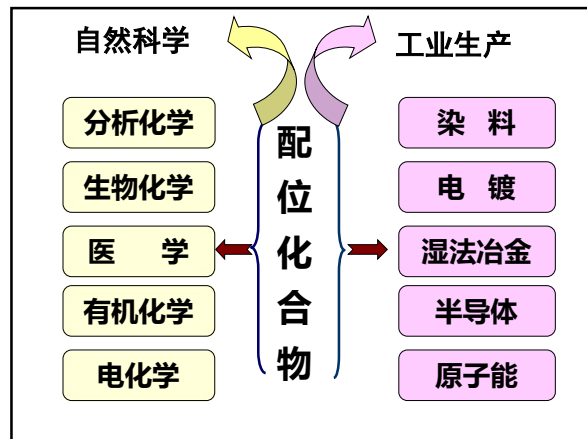
配离子类型	几何异构体数目	实例	配离子类型	几何异构体数目	实例
MX_4	1	$\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$	MX_3Y	1	$[\text{PtCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_3$
MX_3Y	1	$[\text{PtCl}(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}$	MX_4Y_2	2	$[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$
MX_2Y_2	2	$[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_3]$	MX_3Y_3	2	$[\text{PtCl}_3(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}$
MX_2YZ	2	$[\text{PtClNO}_2(\text{NH}_3)_2]$	MX_4YZ	2	$[\text{PtClNO}_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$
MXYZK	3	$[\text{PtBrCl}(\text{NH}_3)\text{Py}]$	$\text{MX}_3\text{Y}_2\text{Z}$	3	$[\text{PtCl}_3(\text{OH})(\text{NH}_3)_2]$
MX_6	1	$\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$	$\text{MX}_2\text{Y}_2\text{Z}_2$	5	$[\text{PtCl}_2(\text{OH})_2(\text{NH}_3)_2]$

203

§5 配合物的应用

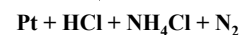
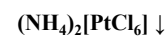
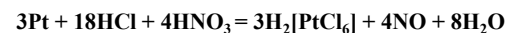
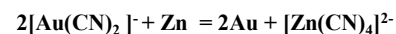
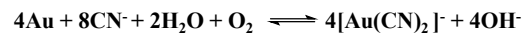
随着科学技术的发展, 配合物在科学研究与生产领域中显示出越来越重要的作用, 配合物化学不仅成为无机化学的一个重要组成部分, 而且它已经渗透到自然科学的各个领域, 不论在实践和理论上的意义都极为重要。

204



一、冶金工业中的应用

1、贵金属的提取



206

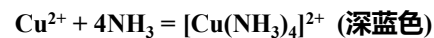
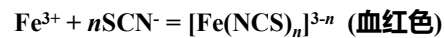
2、高纯金属的制备



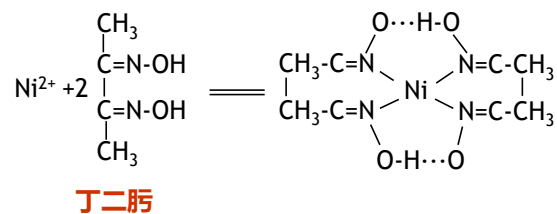
207

二、分析化学中的应用

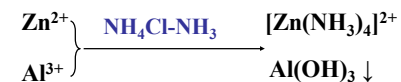
1、离子检验



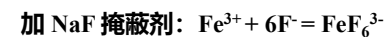
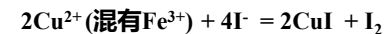
Ni^{2+} 与丁二肟反应，生成鲜红色配合物：



2、分离提纯

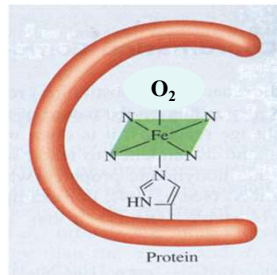


3、掩蔽剂



三、配合物在生物体中的作用

1、氧合血红蛋白

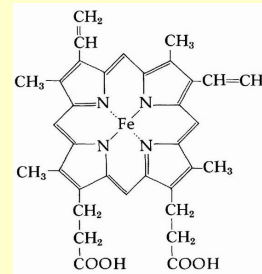


血红蛋白的结构

血 红 素 (Heme- O_2): Fe^{2+} 与卟啉环上的4个N, O_2 分子中的1个O, 和球蛋白链上组氨酸咪唑环上的1个N原子配位。

211

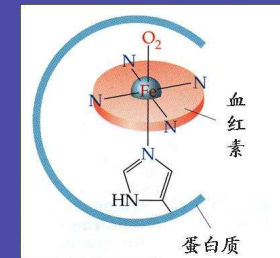
血红素(亚铁原卟啉)是个铁卟啉化合物, 是血红蛋白的组成部分。



血红素的结构

212

Fe 原子从血红素分子的下方键合了蛋白质链上的1个N原子。

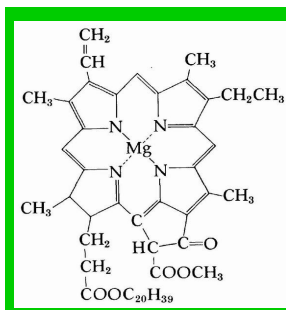


血红蛋白本身不含图中表示出来的那个 O_2 分子, 它与通过呼吸作用进入人体的 O_2 分子结合形成氧合血红蛋白, 通过血流将氧输送至全身各个部位。

213

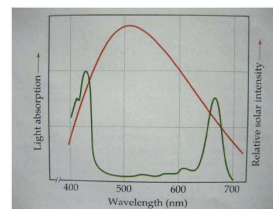
2、叶绿素

叶绿素是 Mg^{2+} 的卟啉配合物, 作为配位体的卟啉环与 Mg^{2+} 离子的配位是通过4个环氮原子实现的。叶绿素分子中涉及包括 Mg 原子在内的4个六元螯环。



叶绿素的结构

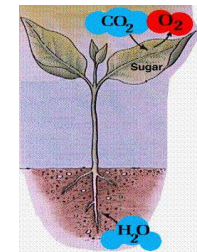
214



叶绿素吸收光谱(绿线); 太阳光可见区能量曲线(红线)

215

叶绿素是一种绿色色素, 它能吸收太阳光的能量, 并将储存的能量导入碳水化合物化合物的化学键。

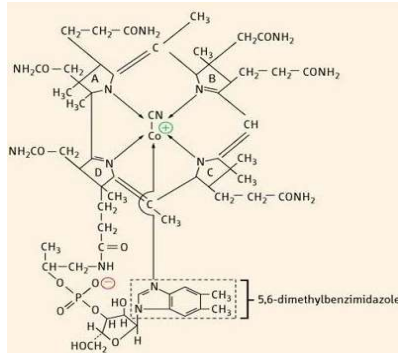


这就是光合作用(photosynthesis)。

216

3、维生素B₁₂

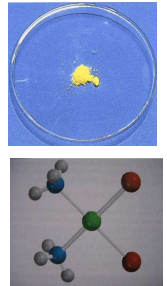
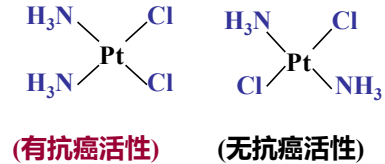
钴也是生命必需的微量元素之一。钴的配合物之一——维生素B₁₂在许多生物化学过程中起非常特异的催化作用，能促使红细胞成熟，是治疗恶性贫血症的特效药。



维生素 B₁₂ 的人工合成者 ——有机合成之父伍德沃德

1965年，伍德沃德因在有机合成方面的杰出贡献而荣获诺贝尔化学奖。他组织了14个国家的110位化学家，协同攻关，探索维生素B₁₂的人工合成问题。在他以前，这种极为重要的药物，只能从动物的内脏中经人工提炼，所以价格极为昂贵，且供不应求。维生素B₁₂的结构极为复杂，伍德沃德发现，它有181个原子，在空间呈魔钻状分布，性质极为脆弱，受强酸、强碱、高温的作用都会分解，这就给人工合成造成极大的困难。伍德沃德设计了一个拼接式合成方案，即先合成维生素B₁₂的各个局部，然后再把它们对接起来。这种方法后来成了合成所有有机大分子普遍采用的方法。伍德沃德合成维生素B₁₂时，共做了近千个复杂的有机合成实验，历时11年，终于在他逝世前几年实现了，完成了复杂的维生素B₁₂的合成工作。

4、顺铂 [Pt(NH₃)₂Cl₂]



219

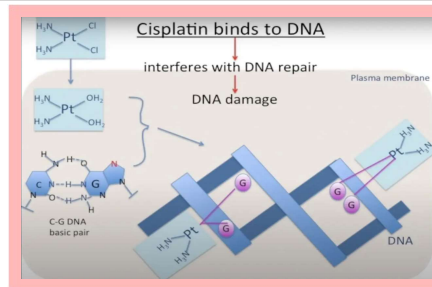
一个“偶然”发现顺铂

1965年密歇根州立大学生物物理学研究员巴内特·罗森博格博士为了验证电场是否影响细胞分裂，将白金电极(Pt被认为无生物活性)放入含有细菌大肠杆菌的溶液中并打开电源。电流一开始，细菌细胞就停止了分裂，当断电时，细菌细胞又开始分裂，看来电场是在控制细胞分裂。罗森博格后来称这一实验为“最终导致顺铂的偶然发现”。然而，罗森博格博士和他的同事们却还不知道他们发现了什么，他们认为可能已经找到了用电流控制细胞生长的方法。花了两年时间试图找出电场为何产生如此深远的影响。最后，他们意识到这与电无关，细胞分裂不是被电场阻断的，而是被电极释放的Pt化合物阻断的。两年后罗森博格博士的研究小组发现这个由铂电极而产生的电解产物(顺铂)可以抑制大肠杆菌的细胞分裂，这个重要发现，1965年发表在著名的Nature上。



Barnett Rosenberg

220



机制：顺铂进入体内后，一个氯缓慢被水分子取代，形成[PtCl(H₂O)(NH₃)₂]⁺，其中水分子很容易脱离，从而铂与DNA碱基一个位点发生配位。然后另一个氯脱离，铂与DNA单链内两点或双链发生交叉联结，致使DNA模板失活，复制发生障碍。

221

许多间接和直接的证据表明，铂配合物使癌细胞DNA复制发生障碍是它抑制癌细胞分裂的关键。

顺铂作用和靶分子的问题是顺铂抗癌作用的化学基础问题之一。虽然DNA是顺铂的关键靶分子，但不是唯一的靶分子。有学者提出金属-细胞相互作用的多靶模型，认为顺铂向细胞攻击时，从接近细胞表面到深入染色体过程必然与多种可与之作用的生物分子相遇，细胞中的蛋白质、膜蛋白和磷脂都可能成为靶分子。在新的铂配合物抗癌药物研究中，应尽量减少药物与其它靶分子的作用，使药物顺利到达细胞核与关键靶分子DNA结合。90年代初顺铂的年销售额就达5亿美元左右，但它的肾毒性、神经毒性、催吐性以及产生抗药性，使其应用受到限制。

222

本章知识要点:**一、配合物的基本概念**

配合物的定义、组成、命名、分类

二、配合物的化学键**1、价键理论**

价键理论能说明配合物的配位数、几何构型和磁矩。

(1) 内外轨型配合物

223

a. 中心原子接受配体电子的两种方式

中心原子用外层轨道接纳配体电子;

如: $[\text{FeF}_6]^{3-}$, sp^3d^2 杂化, 八面体, 外轨型配合物。

中心原子用部分内层轨道和外层轨道接纳配体电子,

如: $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, d^2sp^3 杂化, 八面体, 内轨型配合物。

内、外轨型取决于

{	配位体场(主要因素)
	中心原子(次要因素)

224

b. 内外轨型配合物的差别

配合物的键能: 内轨型>外轨型

配合物的稳定性: 内轨型>外轨型

磁矩: $\mu = \sqrt{n(n+2)}\mu_B (B.M.)$ 计算中心原子未成对电子数(n), 是区别内外轨型的重要依据。

形成外轨型配合物: 中心原子的电子结构不发生变化, 未成对电子数多, 磁矩较大(高自旋配合物);

形成内轨型配合物: 中心原子的电子结构往往发生重排, 未成对电子数减少或等于0, 低自旋配合物。

225

(2) 杂化轨道与配合物空间构型

配位数	杂化轨道类型	空间构型	举例
2	sp	直线形	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$
3	sp^2	平面三角形	$[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$
4	sp^3	四面体	$[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}$
4	dsp^2	平面正方形	$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$
5	dsp^3 或 d^3sp	三角双锥体	$\text{Fe}(\text{CO})_5$
5	d^4p 或 d^2sp^2	四方锥体	$[\text{TiF}_5]^{2-}$
6	d^2sp^3 或 sp^3d^2	八面体	$[\text{FeF}_6]^{3-}$

226

(3) 配合物的异构现象

a、结构异构: 由于原子间连接方式不同所引起的异构现象 (键合异构、电离异构、配位异构、水合异构)

b、立体异构: 由于空间排列方式不同所引起的异构现象 (几何异构及其旋光异构)

2. 晶体场理论 d 轨道分裂:八面体 $\Delta_o = E_{dyz} - E_{d_{xy}} = 10 Dq$ (Dq 为单位)

227

三、配合平衡**1. 配合物的稳定常数和不稳定常数****2. 配位平衡与其他平衡的关系**

- (1) 与弱电解质平衡的竞争
- (2) 与沉淀平衡的竞争
- (3) 配合平衡之间的竞争
- (4) 与氧化还原平衡的竞争

228