

# Chapter 12 Coordination Compound

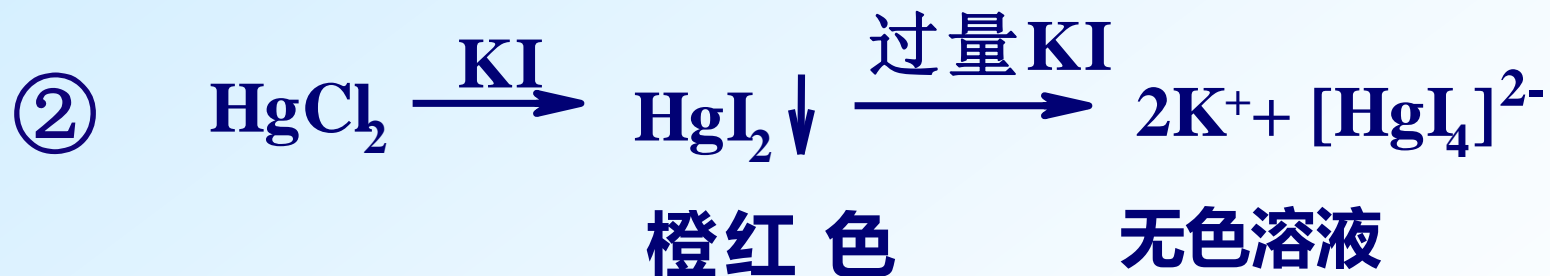
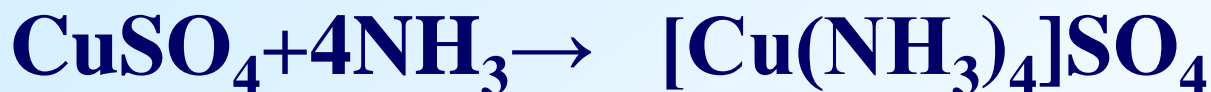
目的要求:

了解配合物的基本概念，配合物的解离平衡以及螯合物等。熟悉配合物的平衡常数、氨羧螯合剂。掌握配合物的组成、命名，内轨型和外轨型配合物，高自旋和低自旋配合物，配合平衡的移动。

# 第一节 配位化合物概述

实验事实:

①  $\text{CuSO}_4$  溶液中加入过量氨水 现象



③  $\text{NaCN}$ 、 $\text{KCN}$ 有剧毒， $(\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6])$  和  $(\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6])$  没有毒性

## 一、配合物的定义

一个简单的阳离子（少数情况下为原子或阴离子）与一定数目的分子或阴离子通过配位键结合而成的复杂单元，称为配离子或配分子，又叫配位单元。

含有配位单元的化合物为配位化合物

## 二、配合物的组成



书写：[中心离子（配体）<sub>配体数</sub>] 外界离子

## (一) 中心原子与配体

**1. 中心原子：**处于配位单元中心部位，能提供适当空轨道的原子或离子

电子对接受体，常为d区、ds区过渡元素

**2. 配体：**配位单元中与中心原子以配位键结合的含有孤对电子的离子或中性分子

配位原子：配体中直接以配位键与中心原子结合的原子，又叫键合原子。须含孤对电子

常为VA、VIA、VIIA主族元素

单齿配体：只含有一个配位原子的配体

$\text{NH}_3$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{F}^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{CN}^-$

多齿配体：含两个或两个以上配位原子同时与一个中心原子结合的配体

$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ 、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 、EDTA

配合剂：含有配体的物质

常见配位原子:

$\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$

$\text{ONO}^-$ ,  $\text{ONO}_2^-$ ,  $\text{OCO}_2^{2-}$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{OH}_2$ ,

$\text{NO}_2$ ,  $\text{NCS}^-$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NO}$

$\text{CO}$ ,  $\text{CN}^-$

$\text{SCN}^-$

$\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-NH}_2$ ,  $\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_3$

$(\text{HOOCCH}_2)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$





## (二) 配位数

中心原子**配位数**：直接同中心原子以配位键结合的**配位原子总数**

### 常见中心原子的配位数

配位数	中心原子
2	$\text{Ag}^+, \text{Cu}^+, \text{Au}^+$
4	$\text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Hg}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Pt}^{2+}$
6	$\text{Cr}^{3+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Co}^{2+}, \text{Co}^{3+}, \text{Pt}^{4+}$

# 影响配位数的因素： 中心原子 配体

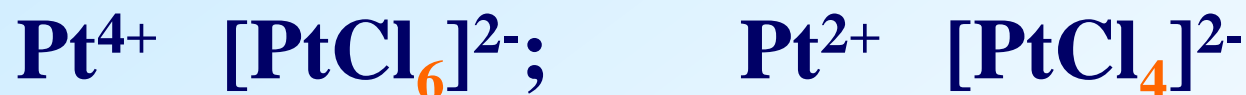
## 1.中心原子半径

中心原子半径越大，则周围能容纳的配体数越多，配位数也就越大。中心原子半径过大，反而会使配位数减小。



## 2. 中心原子电荷:

中心原子的电荷数越大, 吸引配体的能力越大, 配位数也就越大。



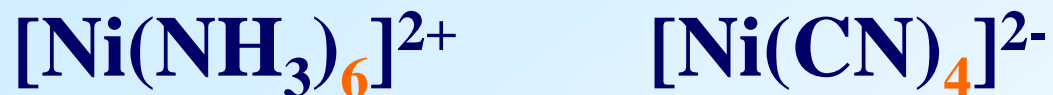
## 3. 配体半径

对于同一中心原子来说, 配位数随配体半径增大而减小。



## 4. 配体电荷

配体电荷越多，配位数越少



## 5. 配体浓度

增加配体浓度，配位数增大

## 6. 反应温度

温度降低，配位数增大

### 三、配合物的命名

原则：

服从一般无机化合物的命名原则，阴离子名称在前，阳离子名称在后。

配离子命名：

配体数（中文数字）—配体名称—  
“合”—中心原子名称—中心原子氧化数（括号、  
罗马数字）

$[\text{HgI}_4]^{2-}$ ：四碘合汞（Ⅱ）离子

$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ：四氨合铜（Ⅱ）离子

① 若配离子为阳离子，外界阴离子为简单离子时称为某化某；外界阴离子为复杂离子时称为某酸某，若配离子为阴离子，配离子为酸根称为某酸某。

② 配体个数为1时，可将“一”字省去。

③ 中心原子仅有一种氧化态时可不加罗马数字。

④ 不止一种配体时，配体的顺序为：

a. 无机配体在前，有机配体在后

b. 阴离子在前，中性分子在后

c. 同类配体（阴离子、中性分子...）按配位原子元素符号的英文字母顺序排列；若配位原子相同，将含较少原子数的配体列在前。不同配体间用圆点“•”分开。

$[\text{SbCl}_5(\text{C}_6\text{H}_5)]^-$ ： 五氯•一苯基合锑（V）离子

$[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]^+$ ： 二氯•四氨合钴（III）离子

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$ ： 五氨•一水合钴（III）离子

⑤ 较复杂配体带倍数词头的，以及无机含氧酸根，用括号括起来。

$[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ ：二（硫代硫酸根）合银离子

$[\text{Fe}(\text{en})_3]^{3+}$ ：三（乙二胺）合铁（Ⅲ）离子



命名举例:

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$ : 氯化二氯·四氨合钴 (III)

$\text{K}[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_3]$ : 三氯·一氨合铂 (II) 酸钾

$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ : 二氯·二氨合铂 (II)

$[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ : 五羰基合铁

$\text{H}_2[\text{SiF}_6]$ : 六氟合硅 (IV) 酸

常见仅含一种配体的配合物可用简名或惯名：



氯铂酸钾



铁氰化钾 赤血盐



亚铁氰化钾 黄血盐



碘化汞钾



银氨配离子

## 四、配合物的异构现象

**同分异构：**化学组成相同而结构不同

配合物的同分异构现象主要是由于配离子空间结构不同引起，即原子间的连接方式或空间排列方式不同引起。

### （一）配合物的空间结构

- ① 与配位数有关
- ② 与中心原子和配体种类有关

配位数	杂化类型	空间构型	实例
2	sp	直线形	$[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$ , $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$
3	sp <sup>2</sup>	平面三角形	$[\text{Ni}(\text{CN})_3]^-$ , $[\text{CuCl}_3]^{2-}$
4	sp <sup>3</sup>	正四面体	$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ , $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$
	dsp <sup>2</sup>	平面正方形	$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ , $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$
5	dsp <sup>3</sup>	三角双锥	$[\text{CuCl}_5]^{3-}$
	d <sup>2</sup> sp <sup>2</sup>	正方锥形	$[\text{SbF}_5]^{2-}$
6	d <sup>2</sup> sp <sup>3</sup> sp <sup>3</sup> d <sup>2</sup>	八面体	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$
	d <sup>4</sup> sp	三方棱柱	$[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$
7	d <sup>3</sup> sp <sup>3</sup>	五角双锥	$[\text{ZrF}_7]^{3-}$

## (二) 化学结构异构

化学组成相同，原子间连接方式不同



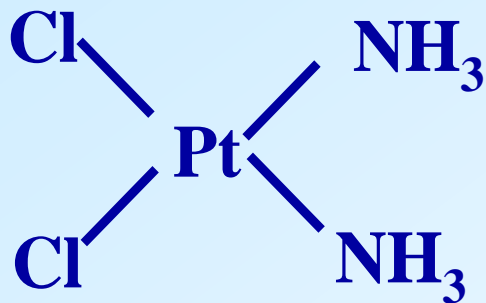
水合异构



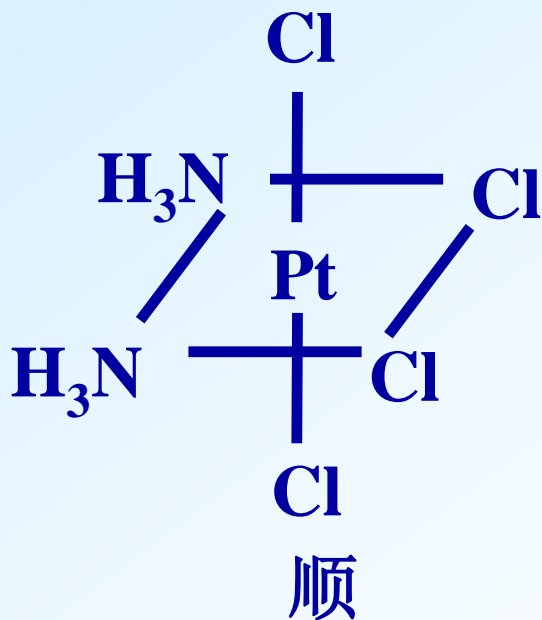
电离异构

### (三) 立体异构

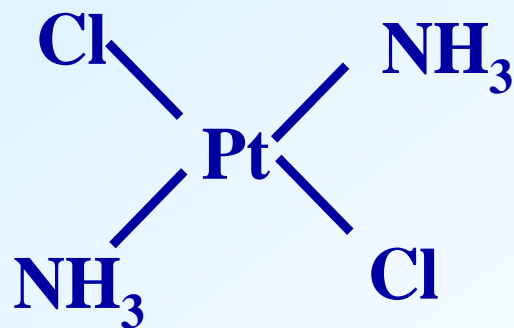
组成相同、配体空间排列方式不同



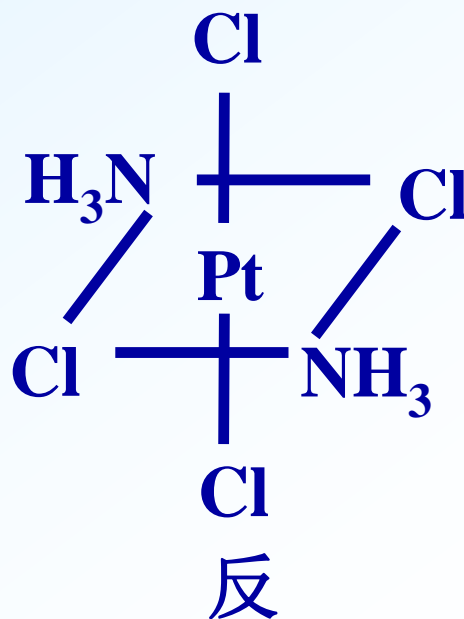
顺式



顺



反式



反