

第14章 配位化合物

The Coordination Compounds

化学键及其物质的种类

金属键：金属

离子键：盐等离子化合物

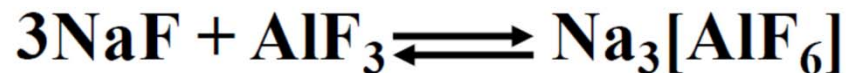
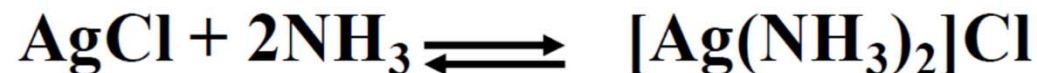
共价键：分子化合物，原子晶体

配位键：配位化合物(Coordination Compound) 或者
(络合物 Complex Compound)



§14.1 配合物的基本概念 (The Basic Concepts of Complexes)

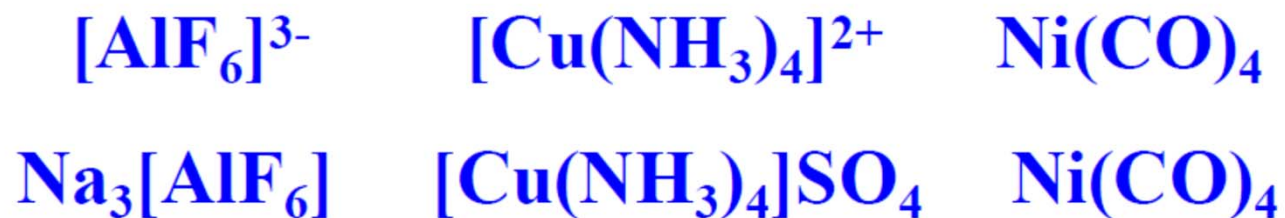
➤ 从简单化合物到复杂的分子间化合物



这些分子间化合物都含有复杂离子(用方括号标出)。这些复杂离子既可存在于晶体中，也可存在于溶液中。

➤ 配位化合物

由中心原子（或离子）和可以提供孤对电子的配位体以配位键相结合而形成的复杂离子（分子），通常称为配位单元。凡是含有配位单元的化合物都称为配位化合物。

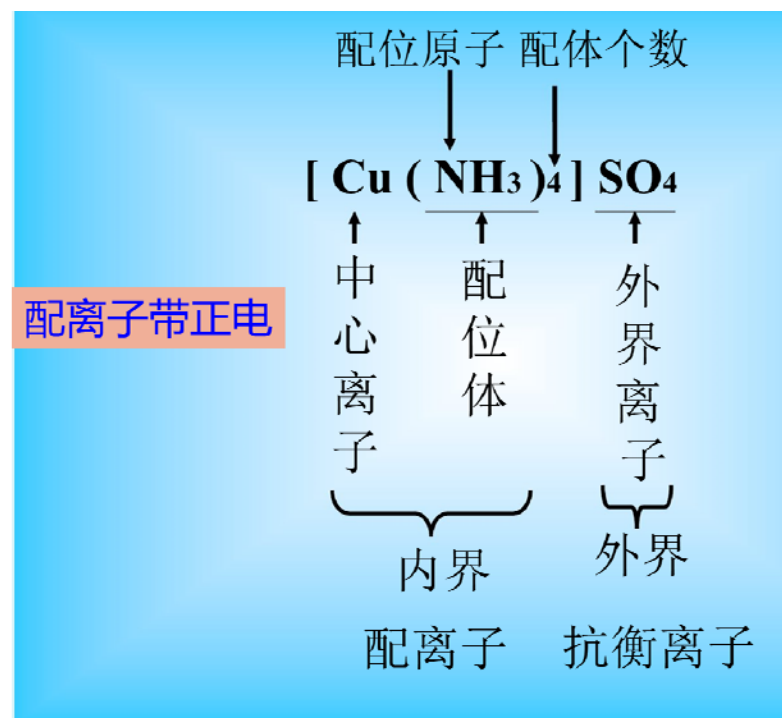


➤ 配离子

配位化合物的复杂离子称为配离子。是一种较为稳定的结构单元，既可存在于晶体中，也可存在于溶液中。可以是阳离子、阴离子或中性分子。通常用[]标出。

➤ 内界和外界

内界由中心离子和配位体构成，如 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ 由 Cu^{2+} 和 NH_3 组成内界，放在 $[\]$ 内。 $[\]$ 以外部分称为外界，如其中的 SO_4^{2-} 。



➤ 中心离子或中心原子

亦称为配合物的形成体，位于配离子(或分子)的中心。绝大多数是带正电的金属离子。许多过渡金属离子是较强的配合物形成体。



➤ 配位体(Ligand, 可用L代表)

指配离子中同中心离子结合的离子或分子。如 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 中的 NH_3 。

➤ 配位原子

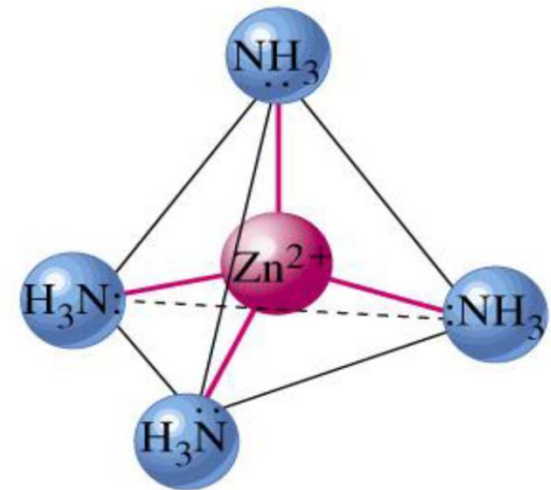
配位体中直接同中心离子相联结的原子。如 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 中的N原子。主要是非金属N,O,S,C和卤素等原子。

➤ 单齿配位体

配位体只有一个配位原子同中心离子结合。如 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 中的 NH_3 。



Linear



Tetrahedral 6

➤ 多齿配位体

一个配位体中有两个以上的配位原子同时与一个中心离子相联结。

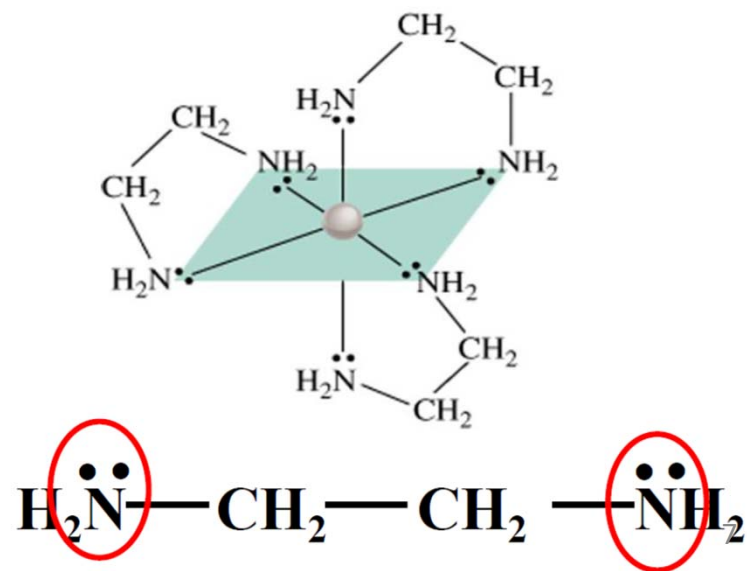
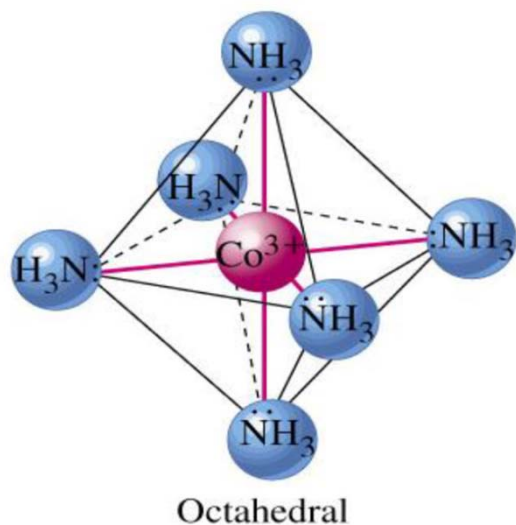
➤ 配位数

指中心离子(或原子)所接受的配位原子数目。

单齿配位体：配位数=配体数。如 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 的配位数为2。

多齿配位体：配位数=配体数 \times 齿数。

一般中心离子(或原子)的配位数为**2, 4, 6, 8**，最常见的为**4, 6**。



➤ 影响配位数的因素：中心离子、配体、外界条件

(1) 中心离子

a. 电荷越高, 吸引配体的能力越大, 配位数越高.

如 $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ 和 $[\text{PtCl}_6]^{2-}$

b. 电荷相同, 半径越大, 配位数越高.

如 $[\text{AlF}_6]^{3-}$ 和 $[\text{BF}_4]^-$.

但半径过大, 会削弱它与配体的结合,

配位数反而减小, 如 $[\text{CdCl}_6]^{4-}$ 和 $[\text{HgCl}_4]^{2-}$.

常见金属离子的配位数

1价金属离子	2价金属离子	3价金属离子
Cu⁺ 2, 4	Ca²⁺ 6	Al³⁺ 4, 6
Ag⁺ 2	Fe²⁺ 6	Sc³⁺ 6
Au⁺ 2, 4	Co²⁺ 4, 6	Cr³⁺ 6
	Ni²⁺ 4, 6	Fe³⁺ 6
	Cu²⁺ 4, 6	Co³⁺ 6
	Zn²⁺ 4, 6	Au³⁺ 4

➤ 影响配位数的因素：中心离子、配体、外界条件

(2) 配体

a. 负电荷越多

占主导

增大配体间的斥力, 配位数减小
增大M与L的引力, 配位数增大 } 配位数减小

如: $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 和 $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$

$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 和 $[\text{CoCl}_4]^{2-}$

b. 半径越大, 配位数越小

如 $[\text{AlF}_6]^{3-}$ 和 $[\text{AlCl}_4]^-$

➤ 影响配位数的因素：中心离子、配体、外界条件

(3) 外界条件

- 增大配体浓度, 降低温度, 有利于形成高配位数的配合物

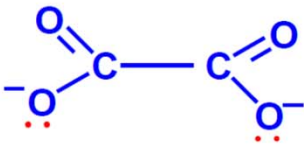
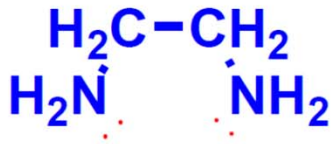

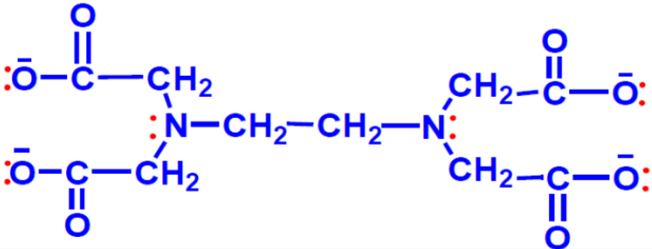
➤ 看成配位反应的平衡移动



常见的单齿配位体

中性分子配位体及其名称		阴离子配位体及其名称			
H ₂ O	水(aqua)	F ⁻	氟(fluoro)	NH ₂ ⁻	氨基(amide)
NH ₃	氨(amine)	Cl ⁻	氯(chloro)	NO ₂ ⁻	硝基(nitro)
CO	羰基(carbonyl)	Br ⁻	溴(bromo)	ONO ⁻	亚硝酸根(nitrite)
NO	亚硝酰基 (nitrosyl)	I ⁻	碘(iodo)	SCN ⁻	硫氰酸根 (thiocyano)
CH ₃ NH ₂	甲胺 (methylamine)	OH ⁻	羟基 (hydroxo)	NCS ⁻	异硫氰酸根 (isothiocyano)
C ₅ H ₅ N	吡啶 (pyridine)	CN ⁻	氰 (cyano)	S ₂ O ₃ ²⁻	硫代硫酸根 (thiosulfate)
(NH ₂) ₂ CO	尿素(urea)	O ²⁻	氧(oxo)	CH ₃ COO ⁻	乙酸根(acetate)
		O ₂ ²⁻	过氧(peroxo)		

常见的多齿配位体

分子式	中英文名称(和缩写)
	草酸根(ox) oxalato
	乙二胺(en) ethylenediamine
	1,10-菲绕啉(phen) o-phenanthroline
	乙二胺四乙酸(EDTA) Ethylenediaminetetraacetic acid

§14.2 配合物的类型和命名

1. 配合物的主要类型

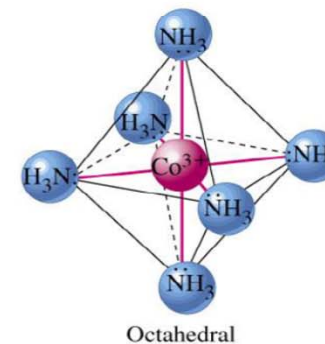
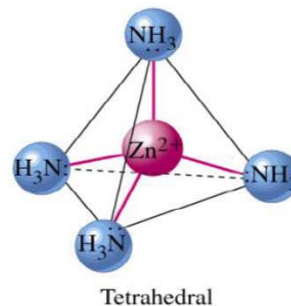
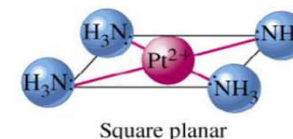
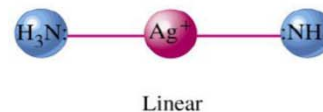
(1) 简单配合物

由单齿配位体(NH_3 , H_2O , X^- 等)与中心离子直接配位形成, 又称Werner型配合物。



Alfred Werner (1866-1919)
瑞士化学家
配合物化学奠基人

例如:



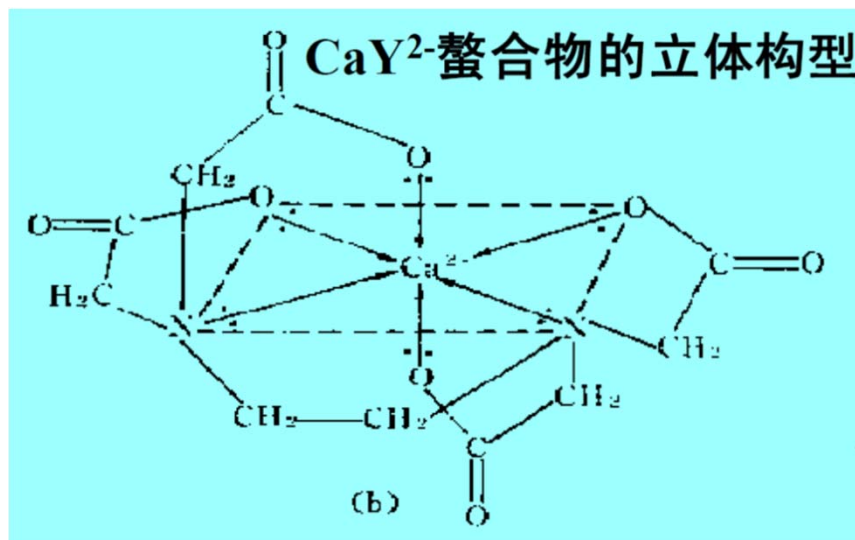
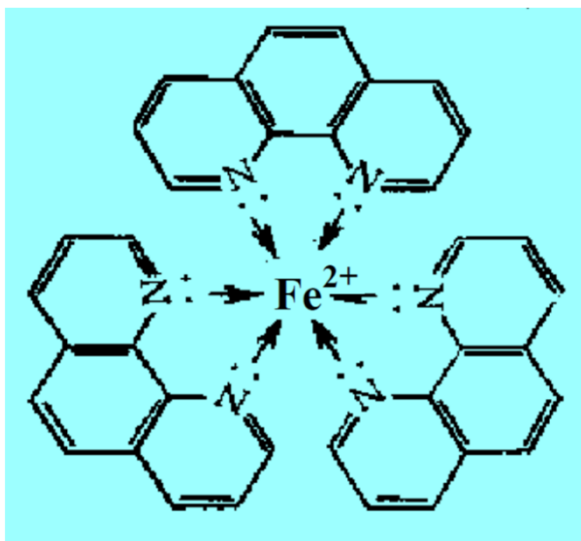
(2) 螯合物(俗称内络盐)

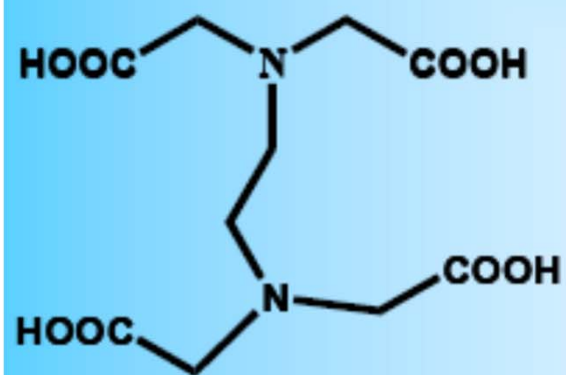
由中心离子和多齿配位体结合而成的配合物。特点是多齿配体形成环状结构。

五原子或六原子环的螯合物相当稳定，有的在水中溶解度很小，有的还具有特殊的颜色。表现出各个金属离子的个性，常用于金属元素的分离和鉴定。**EDTA**等配位离子生成的螯合物比非螯合的稳定得多，常称为螯合效应。

配体: 1,10-菲啰啉

3个五圆环

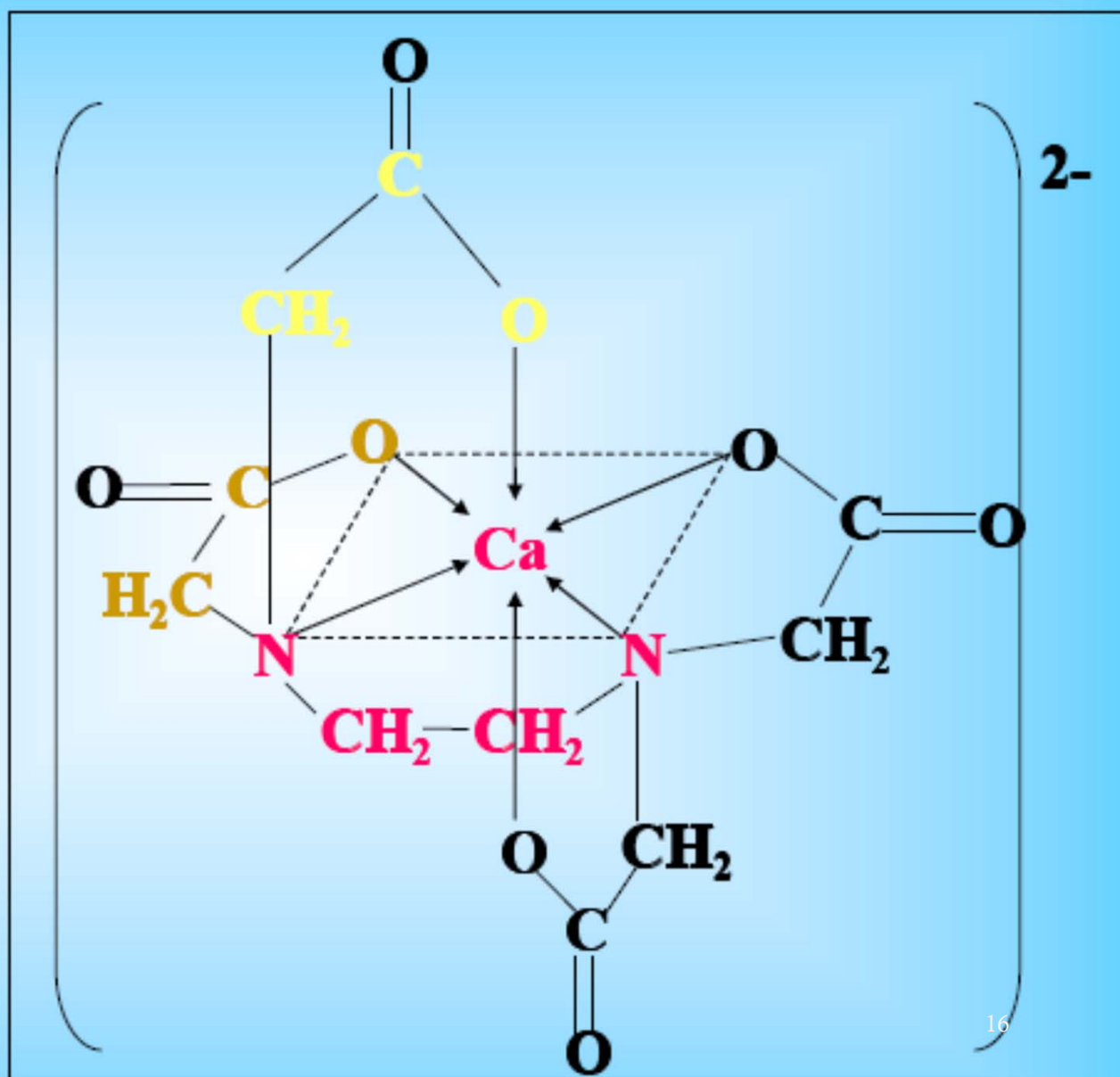




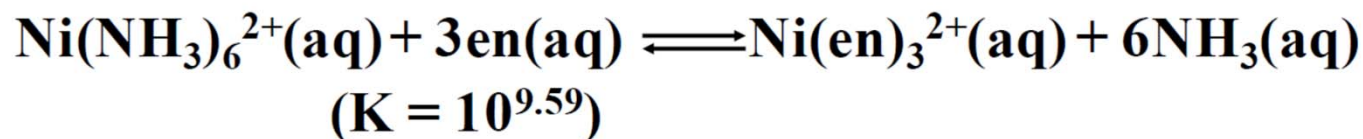
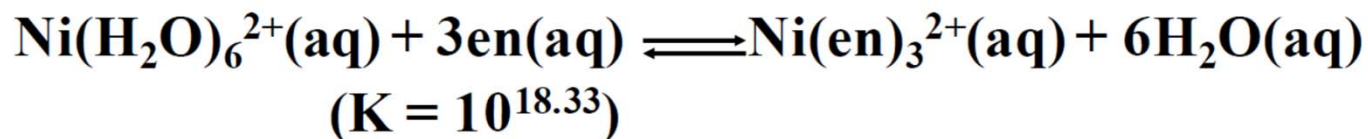
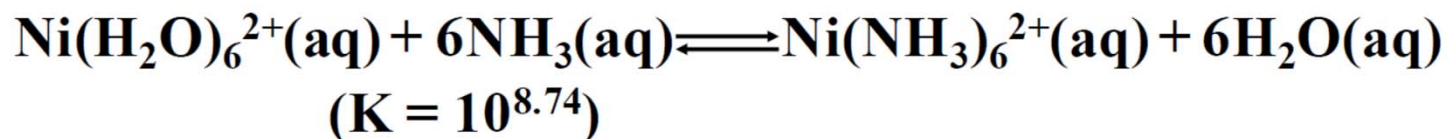
配体: **EDTA**

(乙二胺四乙酸)

5个五圆环



➤ 螯合物稳定的热力学根源:



$$\Delta G^\circ = -2.30RT \lg K^\theta = -55 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

螯合效应使螯合物稳定的原因主要是**熵效应**，即只要螯合键能变化不大，而螯合引起熵增加，就可使Gibbs自由能大大降低，生成稳定的螯合物。此外，在螯合物中螯合环一般是五元环和六元环，这两种环的夹角分别是 108° 和 120° ，较有利于成键。

2. 配合物的命名

内外界之间的命名与一般无机化合物的命名原则相同：先提阴离子，再提阳离子。

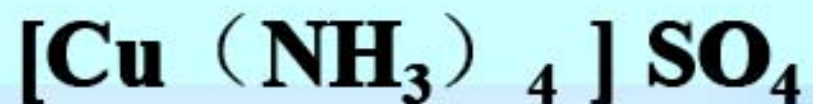
若阴离子为简单离子，称某化某。

若阴离子为复杂离子，称某酸某。

[Co(NH₃)₆]Cl₃ 三氯化六氨合钴（III）

K₄[Fe(CN)₆] 六氰合铁（II）酸钾

H₂[PtCl₆] 六氯合铂（IV）酸



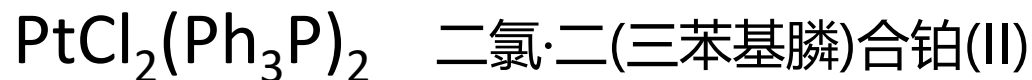
内界的命名次序是：配位体数—配位体名称—合—中心离子（中心离子氧化数）

- 中心离子的氧化数通常用大写罗马数字表示

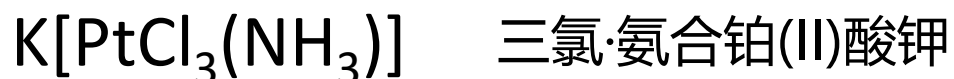
例如： $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)(\text{C}_2\text{H}_4)]$ ：二氯·氨·(乙烯)合铂(II)

配体的命名顺序:

a. 先无机配体后有机配体，有机配体名称一般加括号，以避免混淆；

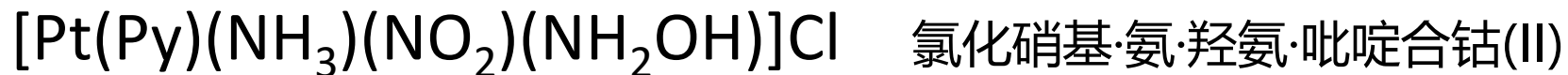


b. 先命名阴离子配体，再命名中性分子配体；



c. 对于都是中性分子（或阴离子），先命名配体中配位原子元素符号排在英文字母顺序前面的配体，例如 NH_3 和 H_2O ，应先命名 NH_3 ； $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}_3$ 三氯化五氨·水合钴(III)

d. 若配位原子相同，则先命名原子数少的配体。例如： NH_3 、 NH_2OH ，先命名 NH_3 。



e. 同类配体、同配位原子，且原子数目也相同

NH_2^- 前， NO_2^- 后（比较与配位原子相连的原子的元素符号的英文字母顺序）

例：命名下列配合物，指出它们的配位体、配位原子及配位数



六氨合钴(III)配离子

配体：NH₃ 配位原子：N 配位数：6



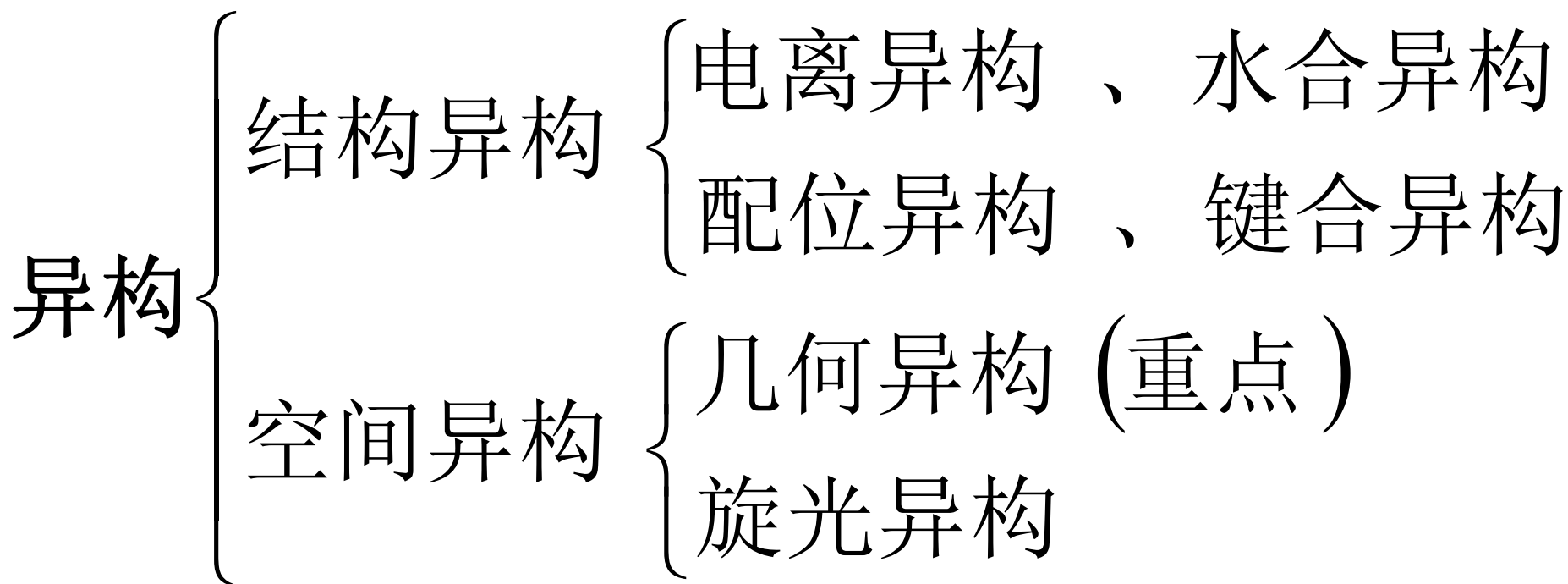
硫酸亚硝酸根·五氨合钴(III)

配体：NH₃, ONO⁻ 配位原子：N, O

配位数：6

§14.3 配位化合物的同分异构现象

两种或更多种化合物，有**相同的化学式**（原子种类和数目相同），但**结构和性质**均不相同，则互称“异构体”（isomer），这种现象称为“异构现象”。



§14.3.1 结构异构

组成相同而原子间连接方式不同引起的异构现象
(键合异构, 电离异构, 水合异构, 配位异构...)

- 键合异构 (配体原子键合变化)

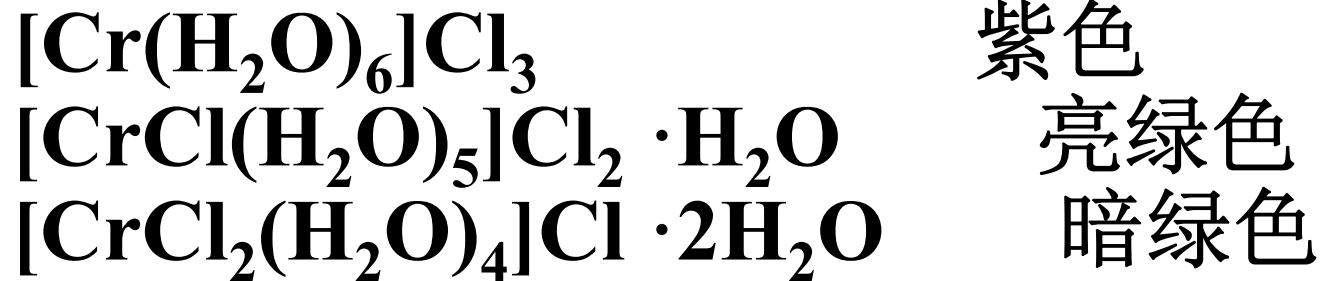
$[\text{Co}(\text{NO}_2)(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$ 硝基 黄褐色 酸中稳定

$[\text{Co}(\text{ONO})(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$ 亚硝酸根 红褐色 酸中不稳定

- 电离异构 (配离子电荷变化, 内外界交换)

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

● 水合异构 (内界水分子配位的变化)



● 配位异构 (配体间发生交换)



en 为乙二胺; ox 为乙二酸(草酸)根

§14.3.2 空间异构

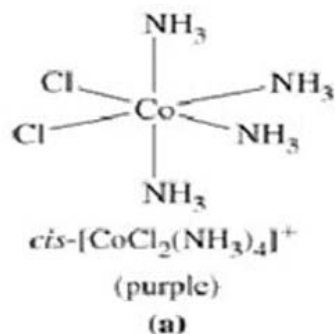
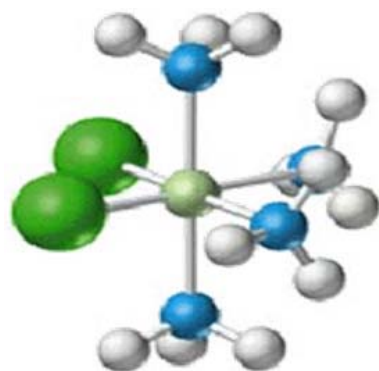
空间异构体就是指那些内界外界相同、配体相同、配位原子相同，而仅配体在中心体周围空间分布不同的配合物。

1. 几何异构

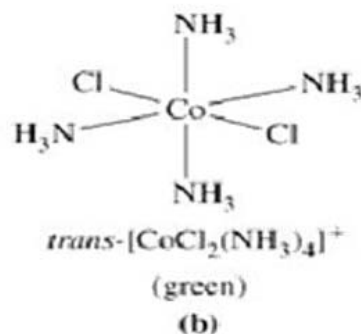
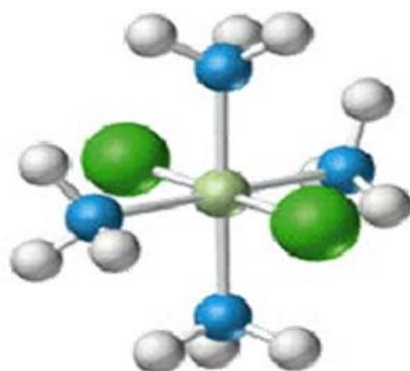
例1: MA_4B_2 型配合物的几何构型

二氯四氨合钴

顺式
紫色

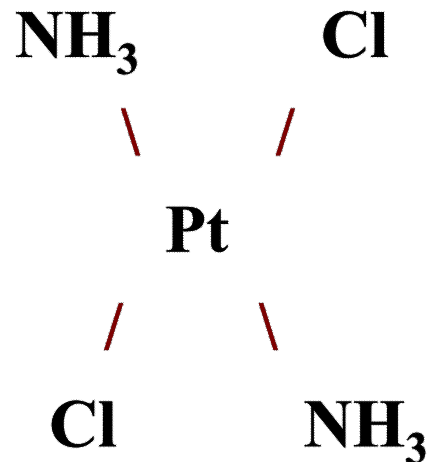
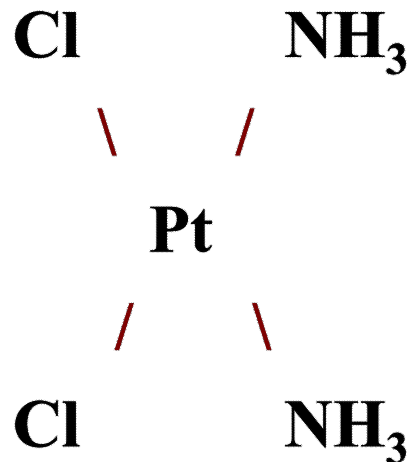


反式
绿色



组成相同的配合物其配体在空间几何排列的不同所致

例2: (正方形配合物) 顺、反异构体 二氯二氨合铂

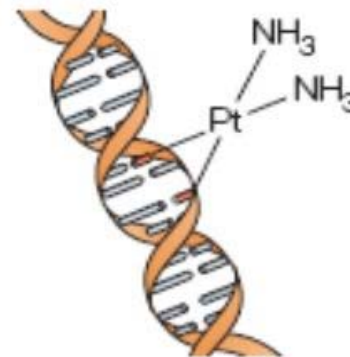
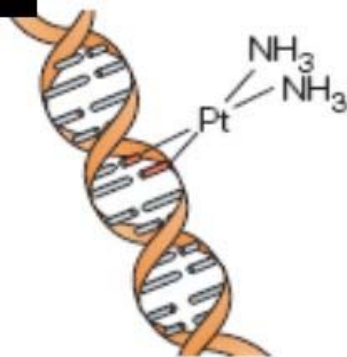
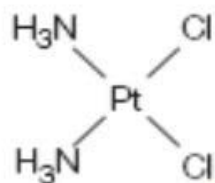
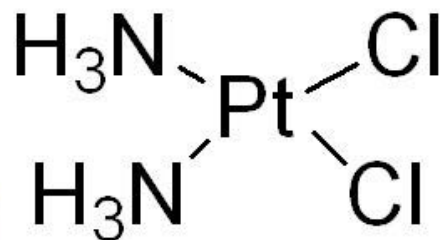


- 几何异构体的制备方法，稳定性，颜色，化学性质等会存在显著差别

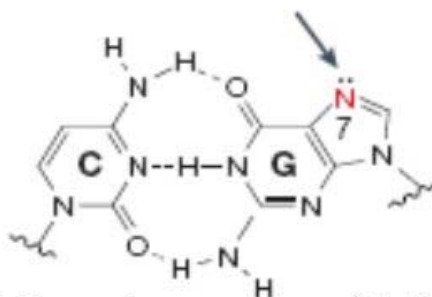


顺铂

Cisplatin



Guanine N⁷ position

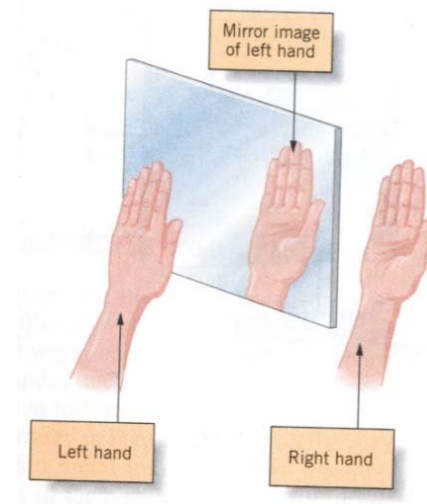
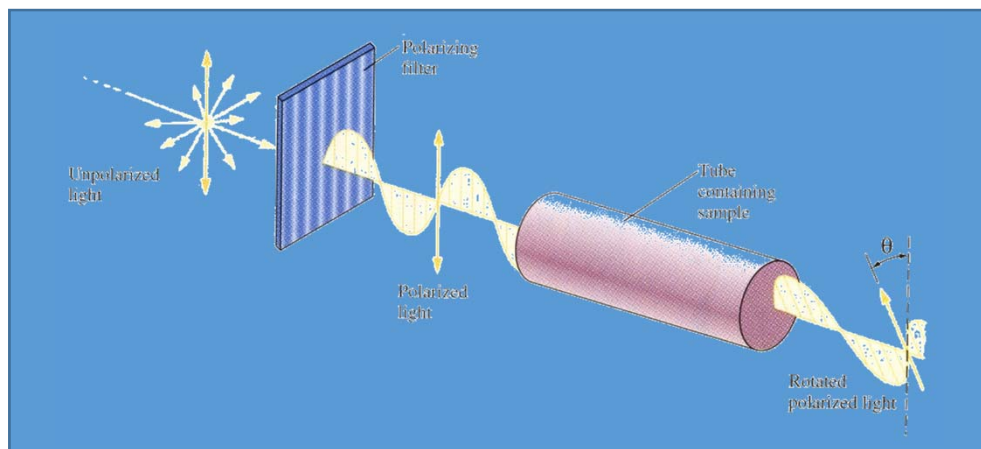


Replication inhibition
Transcription inhibition
Cell-cycle arrest
DNA repair
Cell death

作用机制：与DNA单链(或双链)的碱基形成
交叉联结→破坏DNA结构与功能

2. 旋光异构

一对异构体的熔点、折光率、溶解度、热力学稳定性等等都毫无差别，但他们对偏振光旋转的角度相同而方向正好相反，因而叫**旋光异构**。

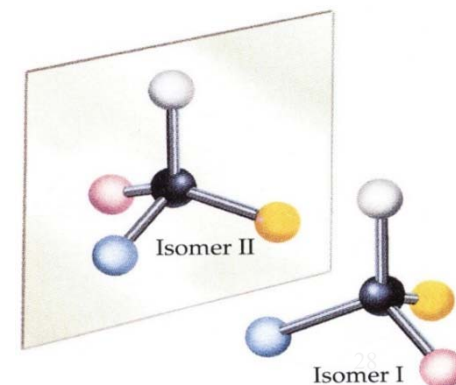


● 两种异构体互为镜像，但永远不能完全重叠（类似左、右手关系），称为一对“对映体”，也称“手性分子”。

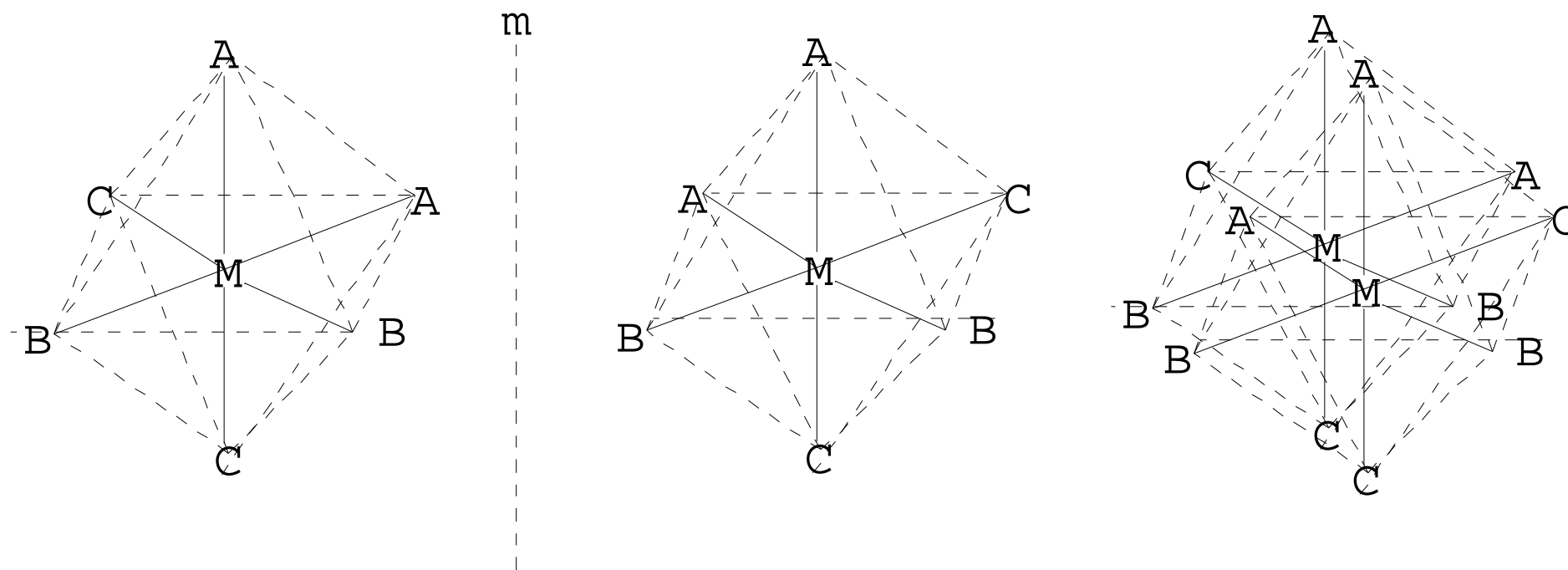
例1: $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Br}_2]^+$
二溴·二氨·二水合铬 (III)

l- (左旋) 和 *d*- (右旋) 异构体，二者互为镜像。

例2: *l*-尼古丁 (天然) 毒性大
d-尼古丁 (人工) 毒性小

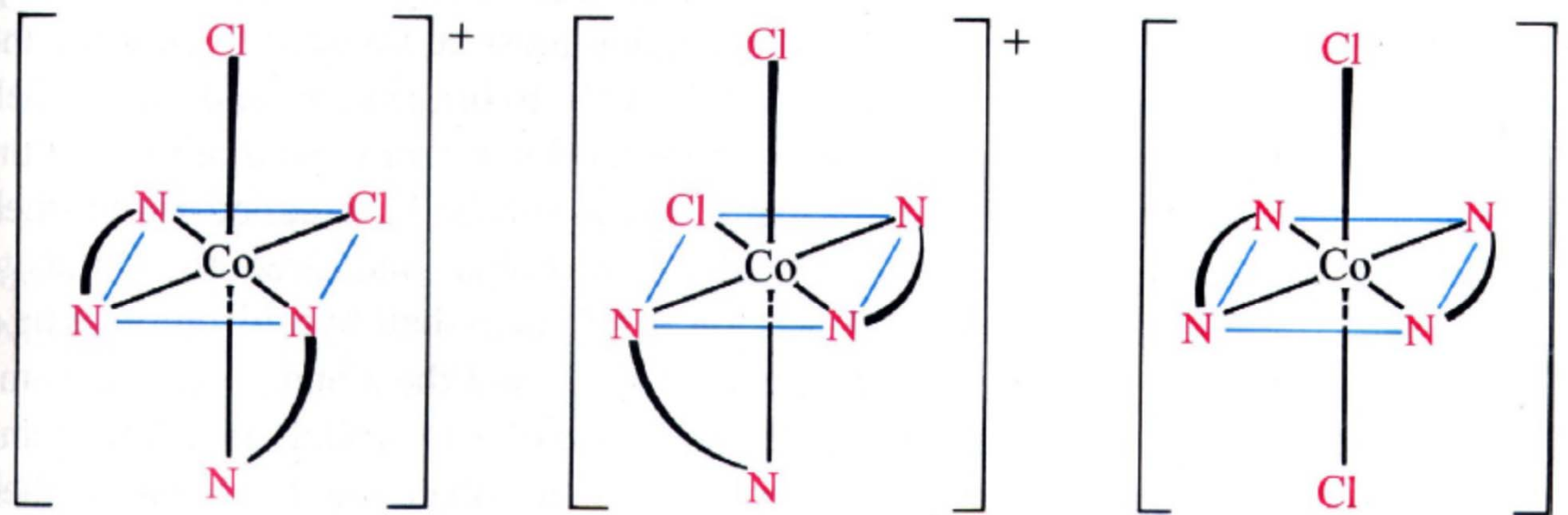


例1: $MA_2B_2C_2$ 型配合物



旋光异构体：成双成对互为镜像
在三维空间不能重合

二氯·二(乙二胺)合钴(III)离子



Cis forms (optical isomers)

Trans form

§14.4 配合物的价键理论

1. 配合物的形成:

- ▶ 配位键的本质是共价键,成键靠配体L提供孤对电子对与中心体M共用,形成配位键 $M \leftarrow L$;
- ▶ 形成配位键必要条件: 配体L含有孤对电子,中心体M必须有空轨道;
- ▶ 中心原子的空轨道首先进行杂化,用空的杂化轨道接受配体提供的孤对电子;
- ▶ 配合物的几何构型与杂化方式有关。

2.

杂化轨道、空间构型与配位数

sp	直线型	2	例: $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$
sp²	平面等边三角形	3	$[\text{CuCl}_3]^{2-}$
sp³ dsp²	正四面体 正方形	4	$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ $[\text{PtCl}_4]^{2-}$
dsp³	三角双锥形	5	$[\text{Fe}(\text{CO})_5]$
sp³d² d²sp³	八面体 八面体	6	$[\text{FeF}_6]^{3-}$ $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$

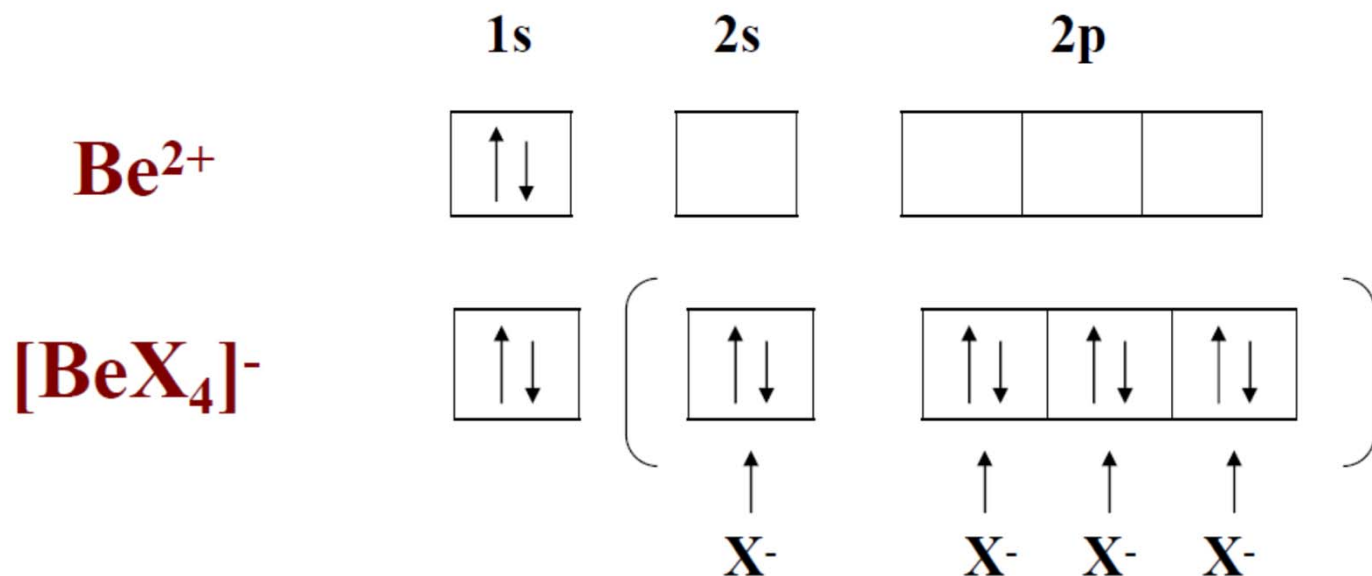
配位数为4的配合物

两种构型 { 四面体构型
平面正方形构型

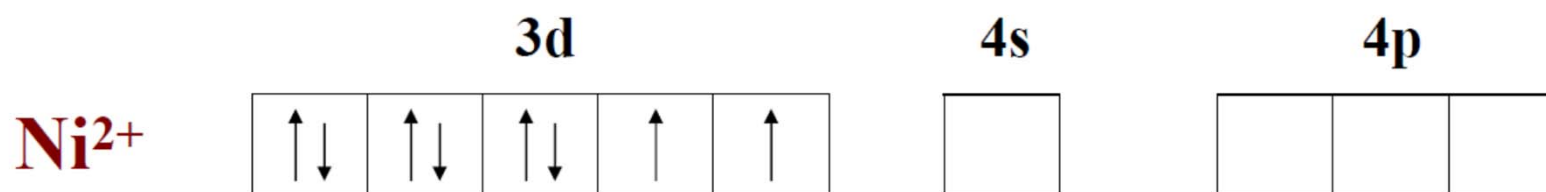
sp^3 杂化

dsp^2 杂化

由中心离子的价层电子结构和配位体性质决定

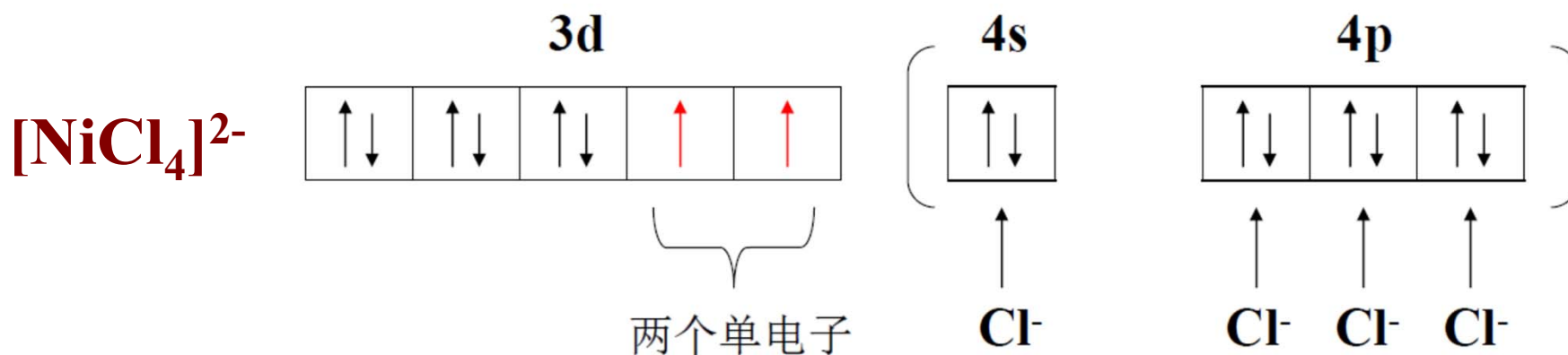


Ni^{2+} 等d轨道未充满的离子4配位时，就可能有两种构型



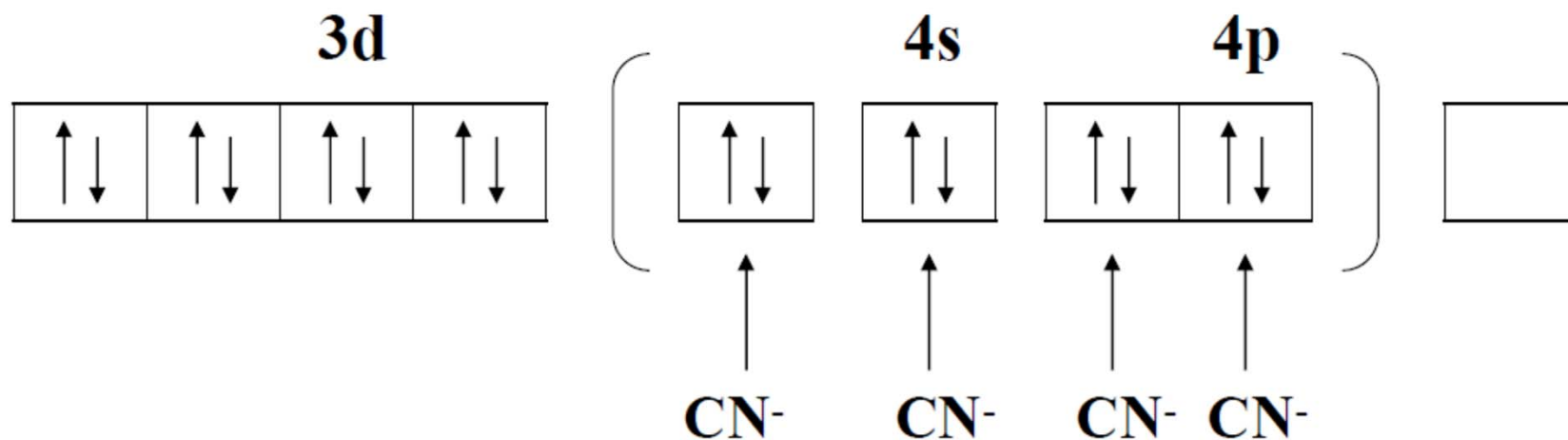
可能 sp^3 杂化形成四面体构型，此时磁矩约为2.83B.M.

$$\mu = \sqrt{n(n+2)} = \sqrt{2 \times (2+2)} = 2.828 B.M.$$



Ni^{2+} 也能采取 dsp^2 杂化，形成平面正方形构型，如与配体 CN^- 形成的 $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ 。

没有单电子，磁矩 $\mu=0$ ，表现反磁性



dsp^2 杂化

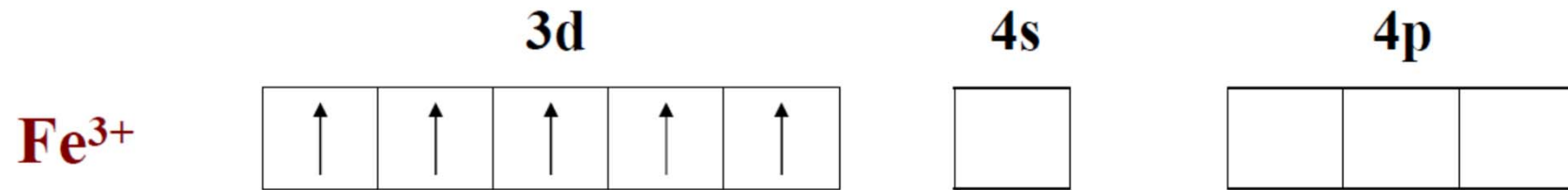
配位数为6的配合物

绝大多数是八面体构型

杂化方式 { d^2sp^3 杂化
 sp^3d^2 杂化

根据价键理论，可由配合物的磁矩推测以何种杂化方式成键。

自由 Fe^{3+} 离子的电子分布如下：



$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 的磁矩为2.4 B.M.

杂化方式 { d^2sp^3 杂化
 sp^3d^2 杂化

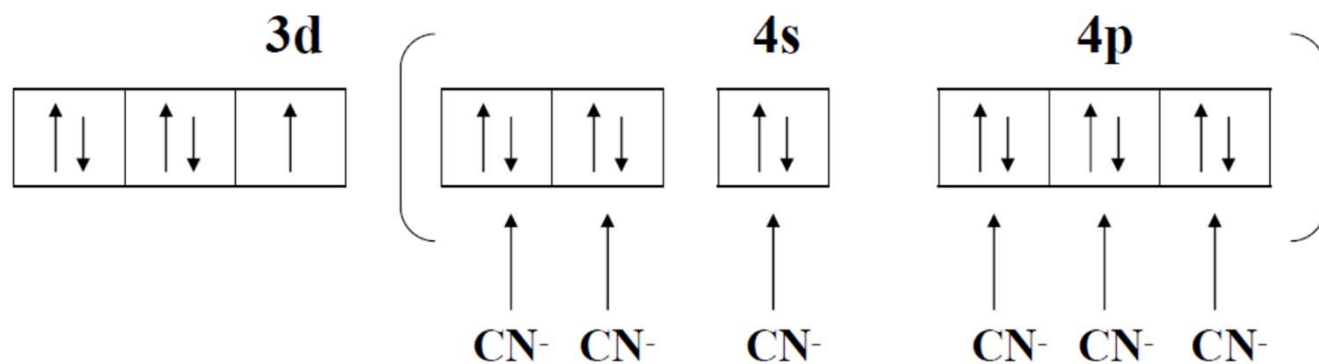
?

体系中单电子与磁矩的关系：

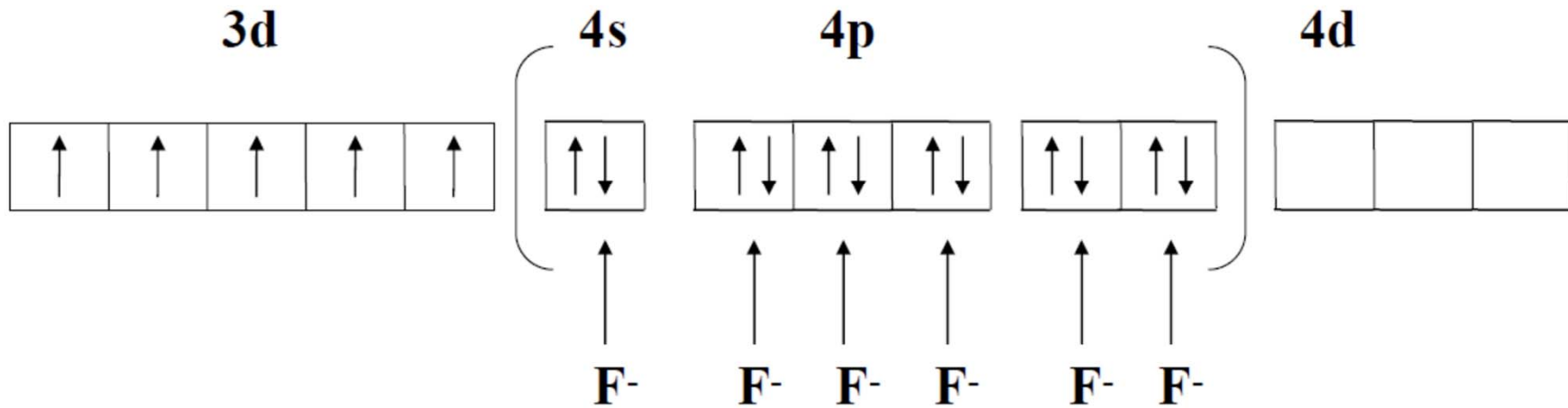
5个单电子 $\mu = \sqrt{n \times (n + 2)} = \sqrt{5 \times 7} = 5.92 \text{ B.M.}$

1个单电子 $\mu = \sqrt{n \times (n + 2)} = \sqrt{1 \times 3} = 1.73 \text{ B.M.}$

$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 的磁矩2.4与1.73最为接近，所以仅有一个未成对的d电子，为 d^2sp^3 杂化。

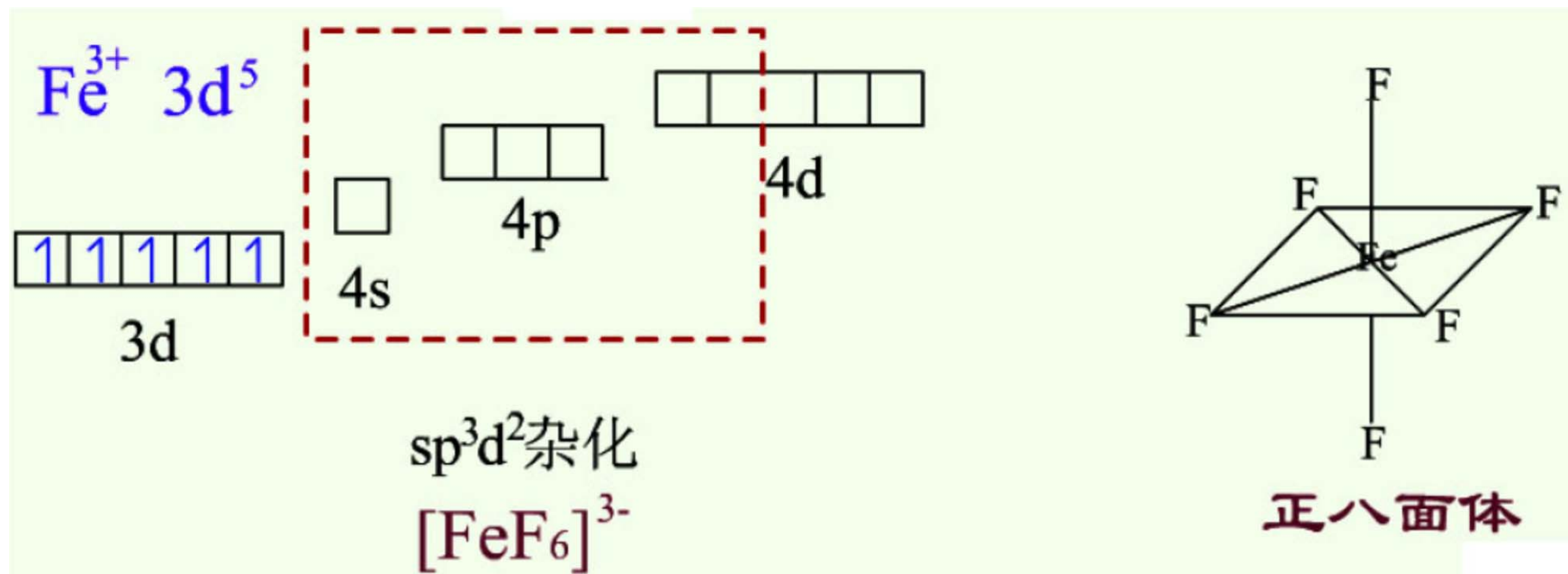


同样也是八面体构型的 $[\text{FeF}_6]^{3-}$ ，磁矩5.90B.M.，相当于有5个未成对电子，所以体系采取的 sp^3d^2 杂化方式。



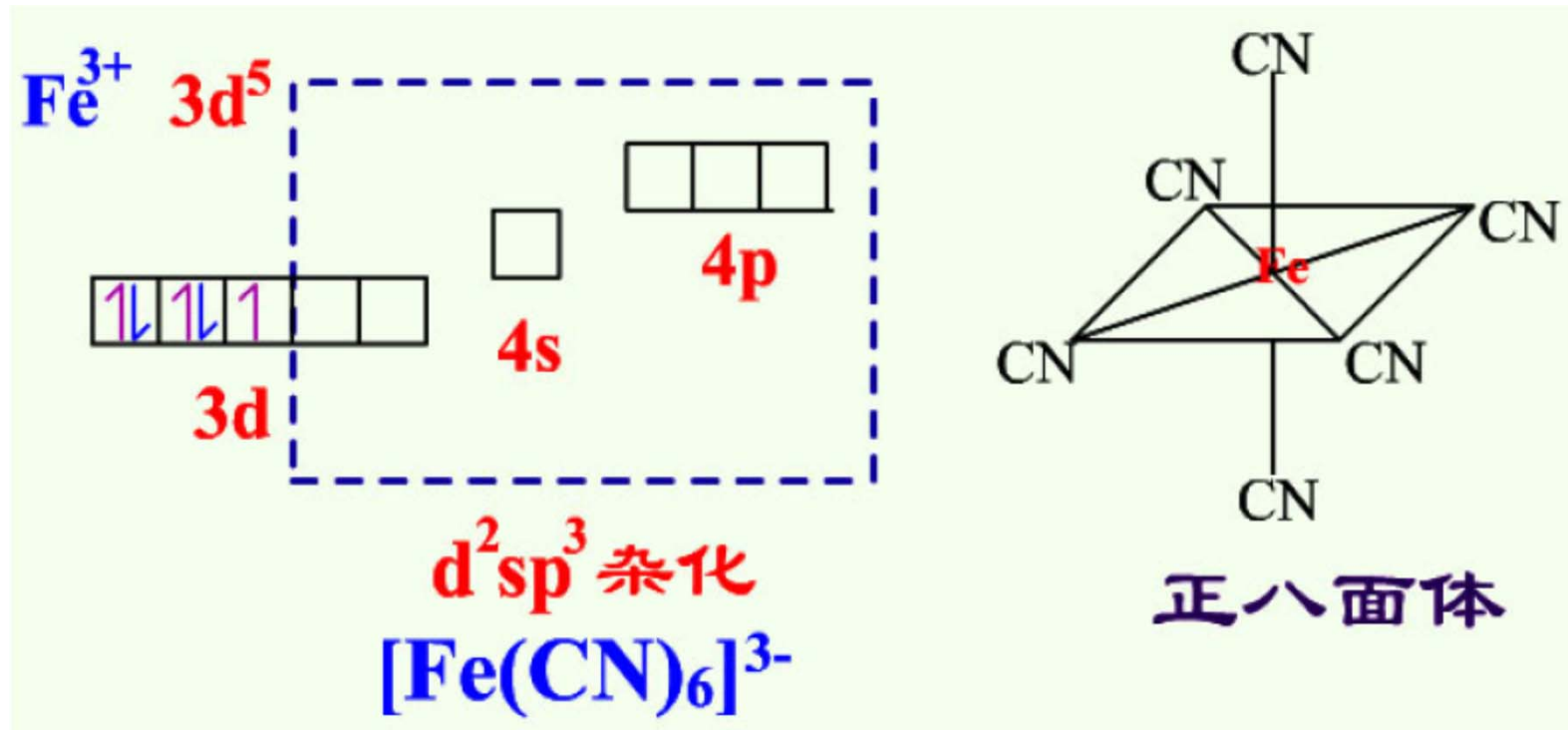
外轨型配合物和内轨型配合物

外轨型：使用外层空轨道ns、np、nd进行杂化形成杂化轨道 (如 sp^3d^2) 与配体结合。



外轨型配合物 (高自旋), 因采用能量较高的d轨道, 生成的配合物键能较小, 稳定性较差。

内轨型：中心离子(原子)腾出内层空轨道nd，与外层的ns、np进行杂化形成杂化轨道(如 d^2sp^3)与配体结合。



内轨型配合物(低自旋)，因采用能量较低的d轨道，比较稳定。

外轨配合物（如 $[\text{FeF}_6]^{3-}$ ）：**配位原子**的电负性很大，如卤素、氧等，不易给出孤电子对，对中心离子的内层d电子影响很小，中心离子的结构不发生变化，**仅用外层的空轨道ns，np，nd进行杂化生成能量相同，数目相等的杂化轨道与配体结合。**

→内层(n-1)d电子尽可能分占每个(n-1)d空轨道而自旋平行，未成对电子数目较高，这类配合物又称为**高自旋配合物**，常具有**顺磁性**。

内轨配合物（如 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ）：**配位原子**的电负性较小，如氰基(CN⁻,以C配位),氮(-NO₂,以N配位),较易给出孤电子对,对中心离子的内层d电子影响较大,(n-1)d轨道上的成单电子被强行配位成对，腾出内层能量较低的d轨道接受配位体的孤电子对,形成内轨配合物。

→自旋平行的d电子数目减少，磁性降低，这类配合物又称为**低自旋配合物**。

- ◆ 强配位场：含**CN⁻**、**NO₂⁻**、**CO**等配体
倾向于使电子重排形成内轨型低自旋配合物。
- ◆ 弱配位场：**F⁻**、**Cl⁻**、**H₂O**等配体
倾向于使电子重排形成外轨型高自旋配合物。

(n-1) d轨道能量比nd轨道的能量低→

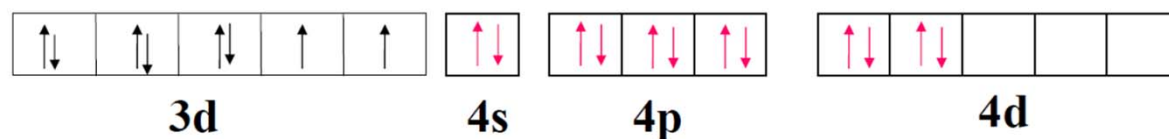
稳定性：内轨型配合物 > 外轨型配合物

磁距 μ ：内轨型配合物 < 外轨型配合物

价键理论的优点

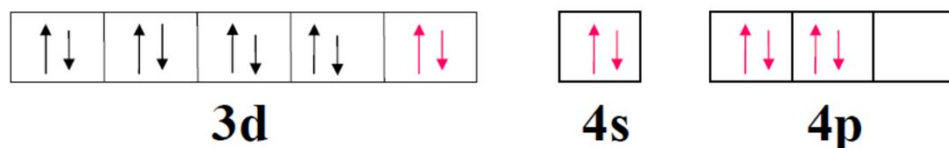
- (1) 成功说明了许多配合物离子的空间构型和配位数
- (2) 解释了高、低自旋配合物的磁性和稳定性差别

顺磁性的 $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$:



sp^3d^2 杂化, 外轨型配合物(高自旋)

反磁性的 $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$:



dsp^2 杂化, 内轨型配合物(低自旋)

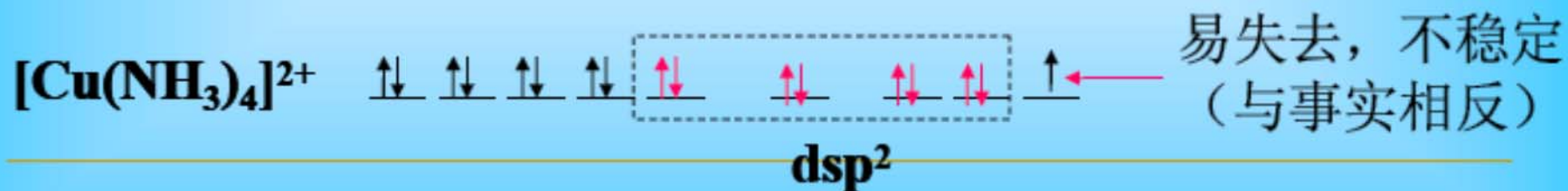
价键理论的局限性

- (1) 不能解释配合物的紫外可见光谱性质（颜色）
- (2) 对Cu(II)离子在一些配离子中的电子分布情况不能合理说明

如 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$

实测 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 为平面正方形结构，用价键理论解释为：

$\text{Cu}^{2+} : 3d^9$



§14.5 晶体场理论

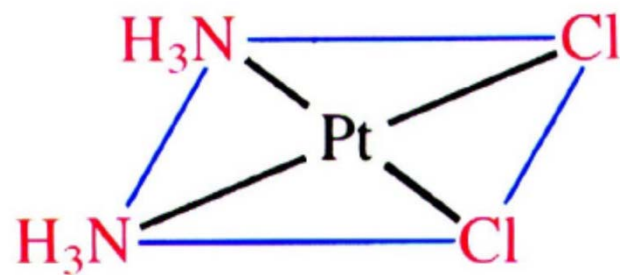
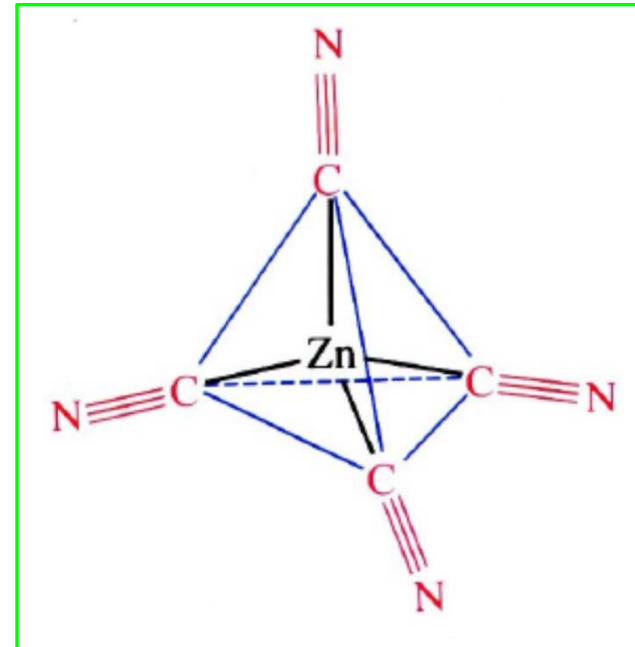
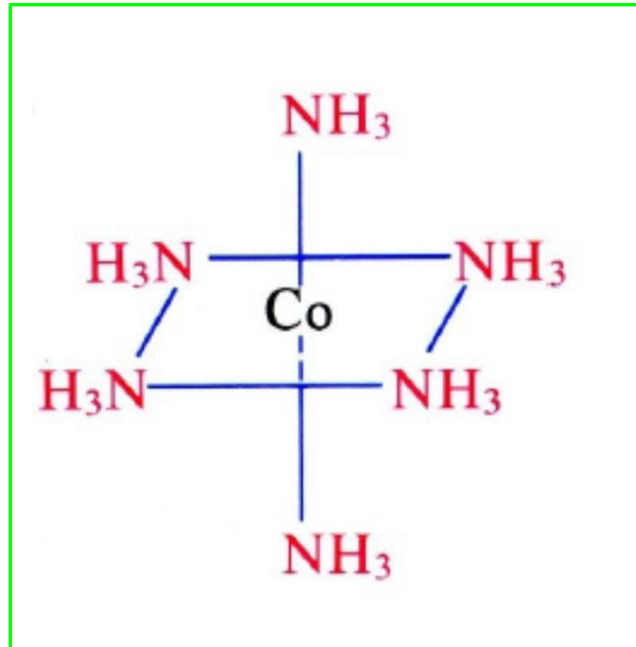
1928年

(1). 基本要点

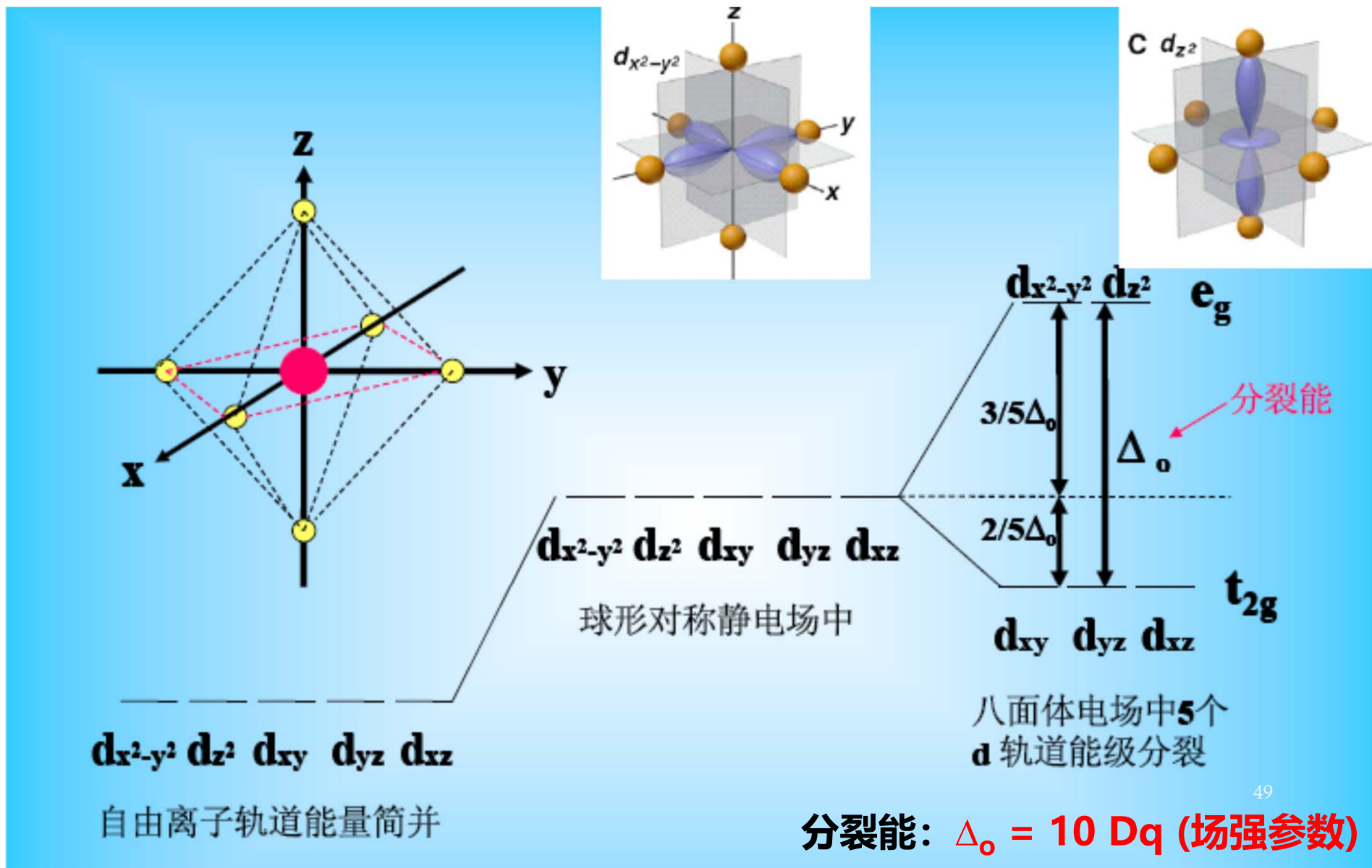
晶体场理论是一种改进了的静电理论，它将中心离子与配体之间的相互作用完全看成**静电吸引和排斥**。同时它还考虑配位体电荷对中心离子 d 轨道的**影响**。

- 中心离子处于带电的配位体形成的**静电场(晶体场)**中，二者靠静电作用结合
- 晶体场使中心离子外层 d 轨道发生能级分裂

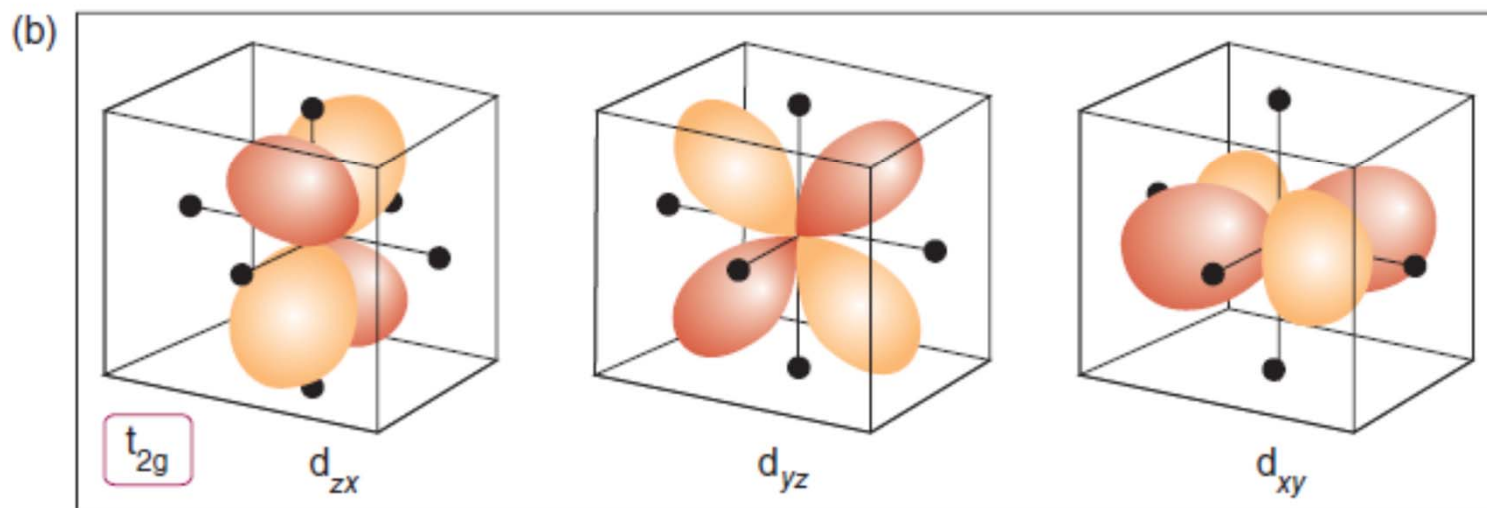
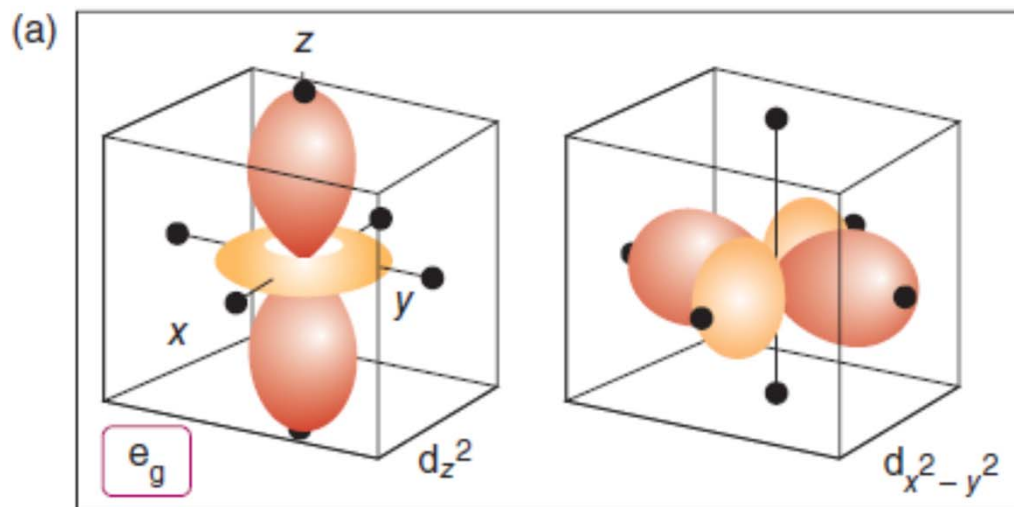
- 不同晶体场对中心离子d轨道分裂程度不同



(2) 八面体场(Octahedral)

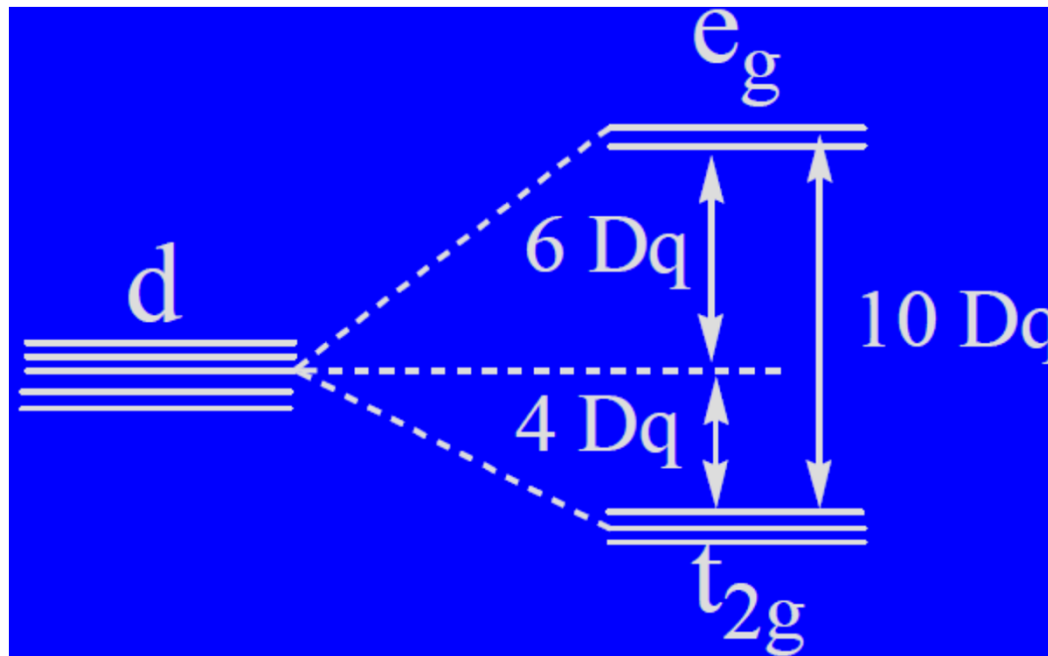


The orientation of the five d orbitals with respect to the ligands of an octahedral complex: the degenerate (a) e_g and (b) t_{2g} orbitals.

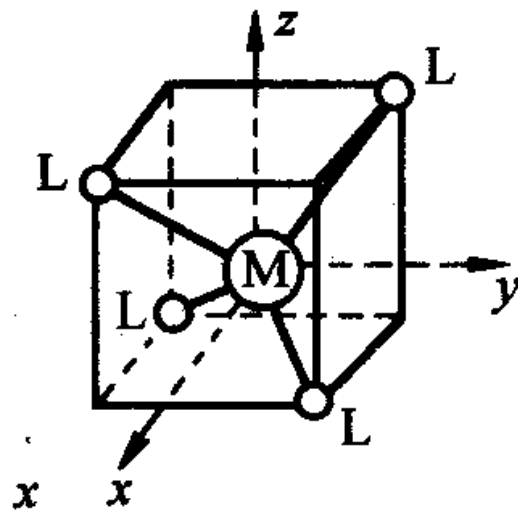


量子力学证明，若一组简并的轨道在外电场的作用下发生分裂，则分裂后所有轨道能量的代数和为零。

$$\left. \begin{aligned} E(e_g) - E(t_{2g}) &= 10 Dq \\ 2E(e_g) + 3E(t_{2g}) &= 0 \end{aligned} \right\} \longrightarrow \begin{cases} E(e_g) = 6 Dq \\ E(t_{2g}) = -4 Dq \end{cases}$$

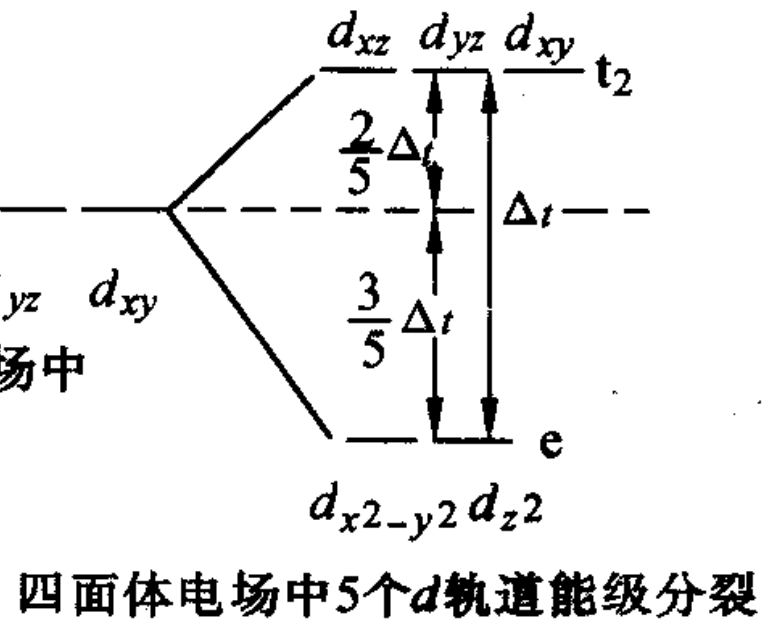


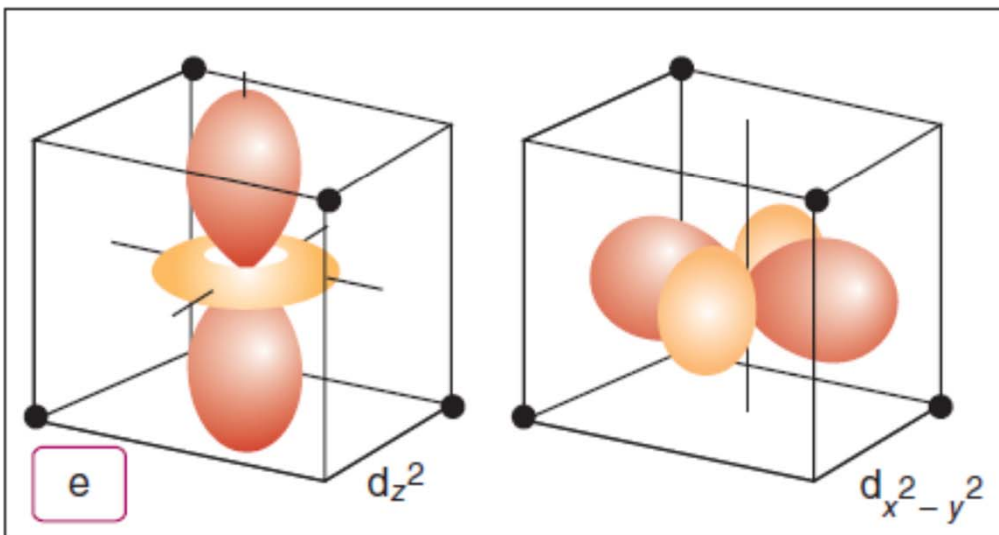
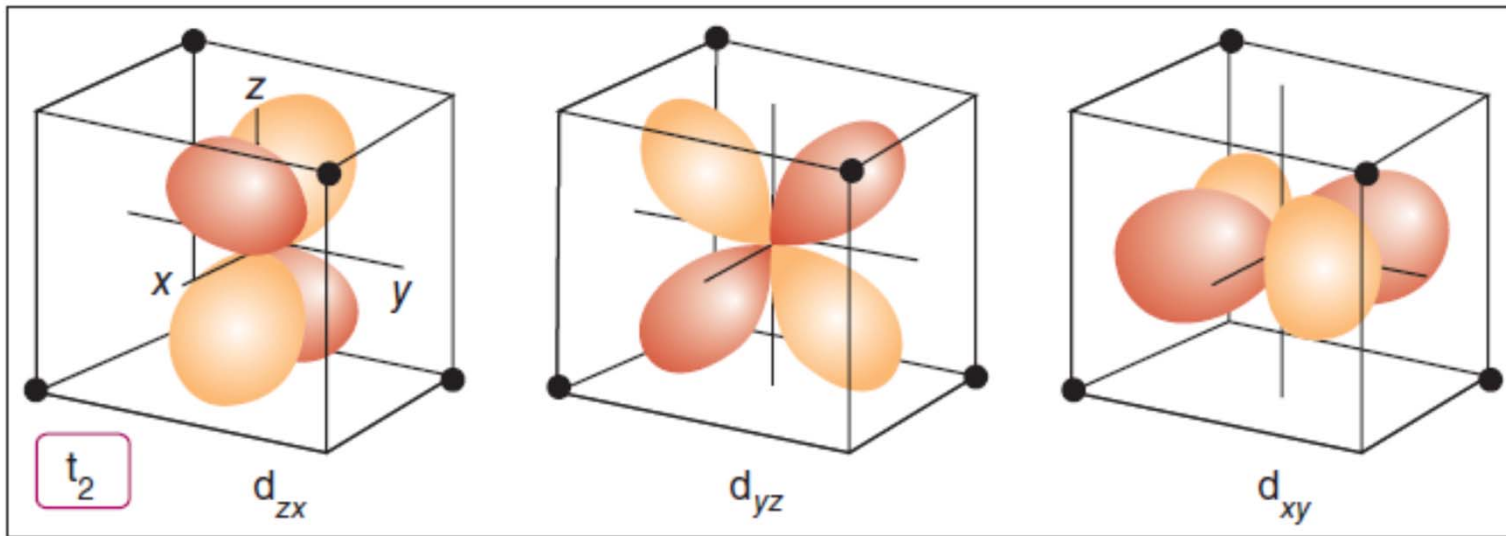
(3) 正四面体场(Tetrahedral)



$d_{x^2-y^2}$ d_{z^2} d_{xz} d_{yz} d_{xy}
自由离子轨道能量简并

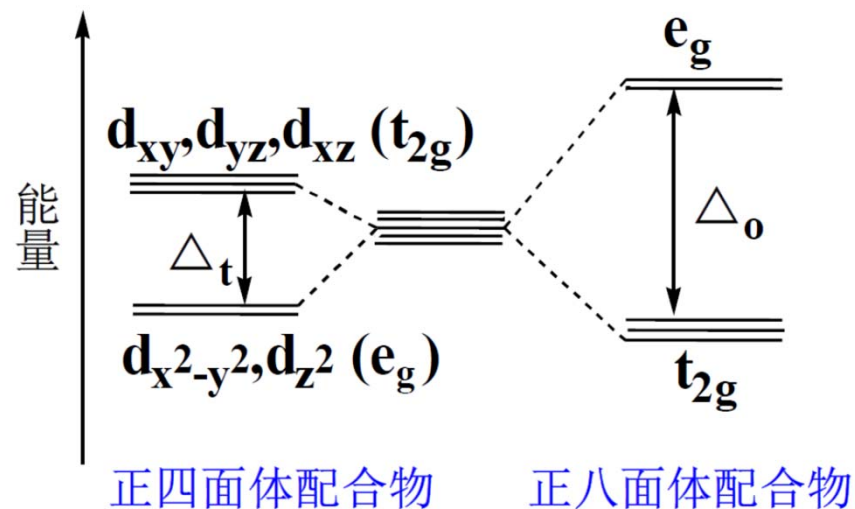
$d_{x^2-y^2}$ d_{z^2} d_{xz} d_{yz} d_{xy}
球形对称静电场中





The effect of a tetrahedral crystal field on a set of d orbitals is to split them into two sets; the e pair (which point less directly at the ligands) lie lower in energy than the t_2 triplet.

d 轨道分裂情况



- 八面体场中：

$d_{z^2}, d_{x^2-y^2}$ 轨道能量升高较多 (e_g)

d_{xy}, d_{yz}, d_{xz} 轨道能量升高较少 (t_{2g})

- 四面体场中：

$d_{z^2}, d_{x^2-y^2}$ 轨道能量升高较少 (e)

d_{xy}, d_{yz}, d_{xz} 轨道能量升高较多 (t_2)

* 均与静电场作用前相比较

(4) 影响分裂能因素

a. 晶体场类型 Δ_o (八面体) > Δ_t (四面体)

四面体场 $4.45 Dq$ CoCl_4^{2-} 的 $\Delta_t = 3100 \text{ cm}^{-1}$
八面体场 $10 Dq$ $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 的 $\Delta_o = 33800 \text{ cm}^{-1}$

b. 中心离子 一般来说，中心离子电荷越高，半径越大，分裂能越大。

配体相同条件下，氧化态越高， Δ 越大

金属离子 (M)	V	Cr	Fe	Co	
$M(\text{H}_2\text{O})_6$ 的 Δ 值 (cm^{-1})	二价	12600	14000	10400	9300
	三价	17700	17600	13700	13600

同族的 M^{n+} , Δ 值增大顺序为 $3d < 4d < 5d$



c. 配体影响

构型、中心离子均相同的配合物，分裂能与配体有关。

弱场配体

中等强场配体



强场配体

光谱化学序列 (Spectrochemical Series)

按配位原子划分，大致顺序：

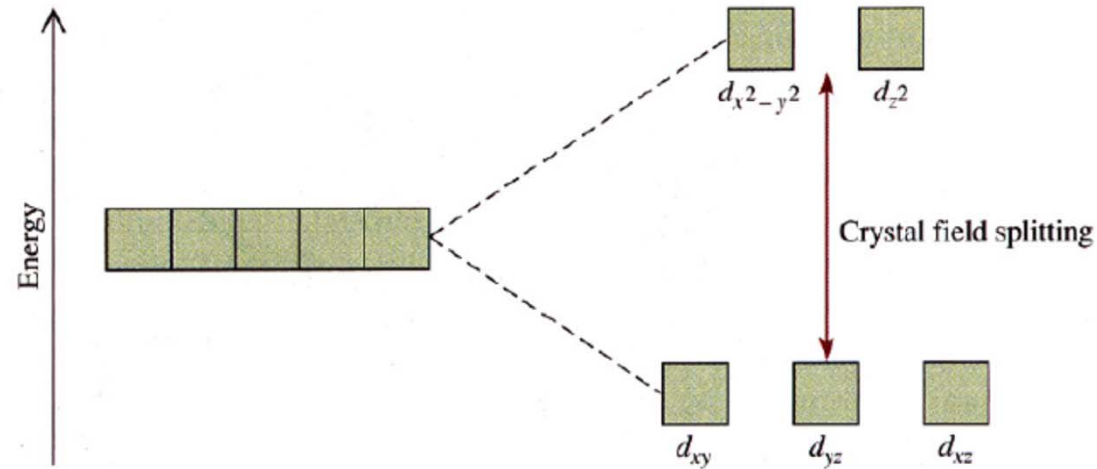


(5) 晶体场中中心离子的d电子排布

Pauli原理
能量最低原理
Hund规则

根据Hund规则，两个电子进入同一轨道偶合成对，需要克服一定的能量，这种能量叫做电子成对能 (P)

八面体场



对于 d^1 , d^2 , d^3 和 d^8 , d^9 , d^{10} 的中心离子在强场和弱场中电子分布是相同的;

对于 d^4 , d^5 , d^6 , d^7 的中心离子, 电子如何排布呢?

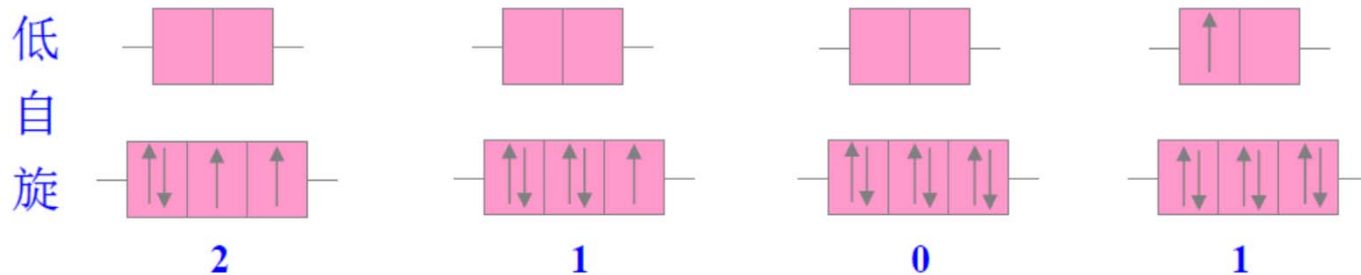
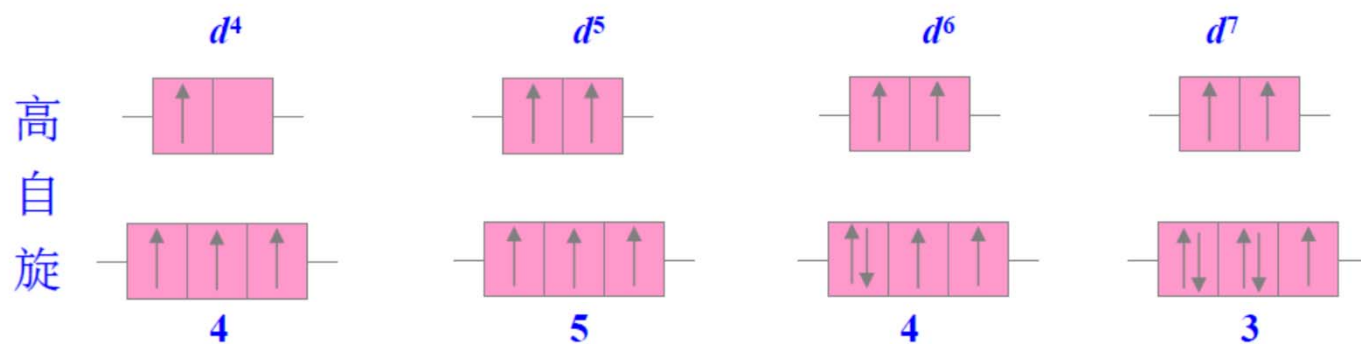
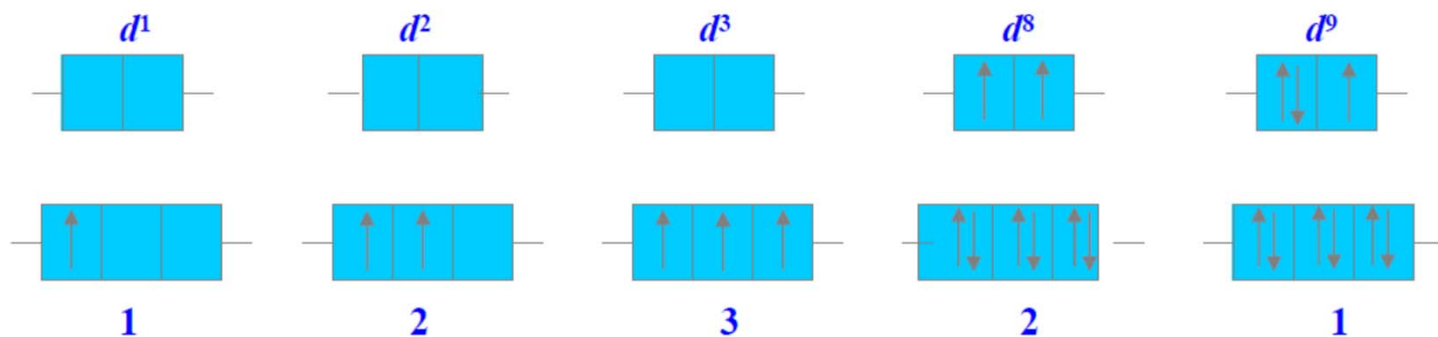
根据能量最低原理

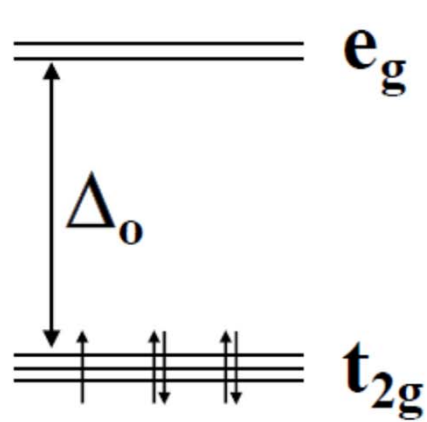
弱场: $P > \Delta$ 电子先占据五个d轨道, 然后成对, 形成高自旋配合物, 相当于外轨型配合物;

强场: $P < \Delta$ 电子先充满 t_{2g} 轨道, 然后再占据 e_g 轨道, 易形成低自旋配合物, 相当于内轨型配合物;

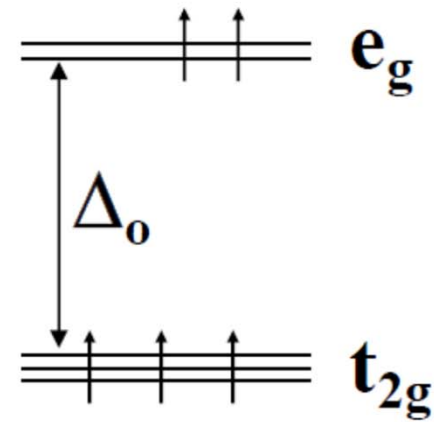
八面体场中电子在 t_{2g} 和 e_g 轨道中的分布

只有一种排列





低自旋



高自旋



正八面体 d^5 体系的两种电子排布情况

CN^- 和 H_2O 分别是典型的强场配体和弱场配体

一般规则:

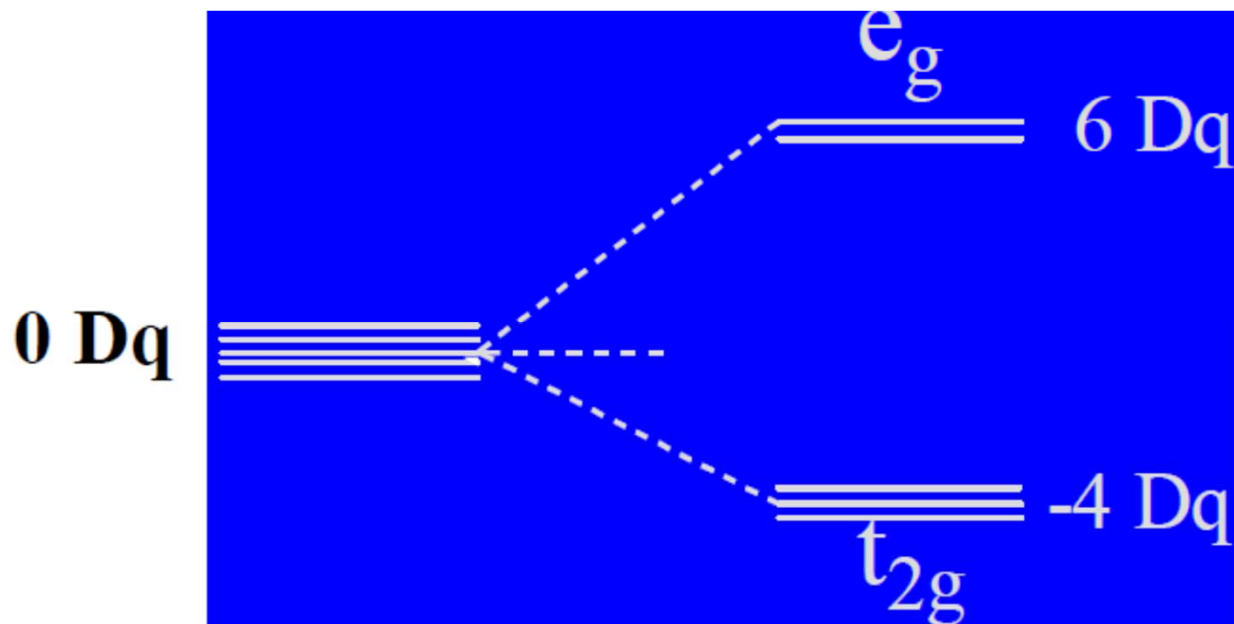
3d轨道形成的配合物高低自旋都很多，与配体关系很大；

分裂能随着主量子数增加而增大，所以4d, 5d轨道形成的配合物一般是低自旋的，如稀土形成的配合物；

四面体场的分裂能仅为八面体场的 $4/9$ ，一般不会大于成对能，所以一般为高自旋；

(6) 晶体场稳定化能 (CFSE)

定义： d 电子从球形场(未分裂)的d 轨道进入八面体场(分裂后)的d 轨道，配合物产生的总能量下降值。



影响CFSE的因素

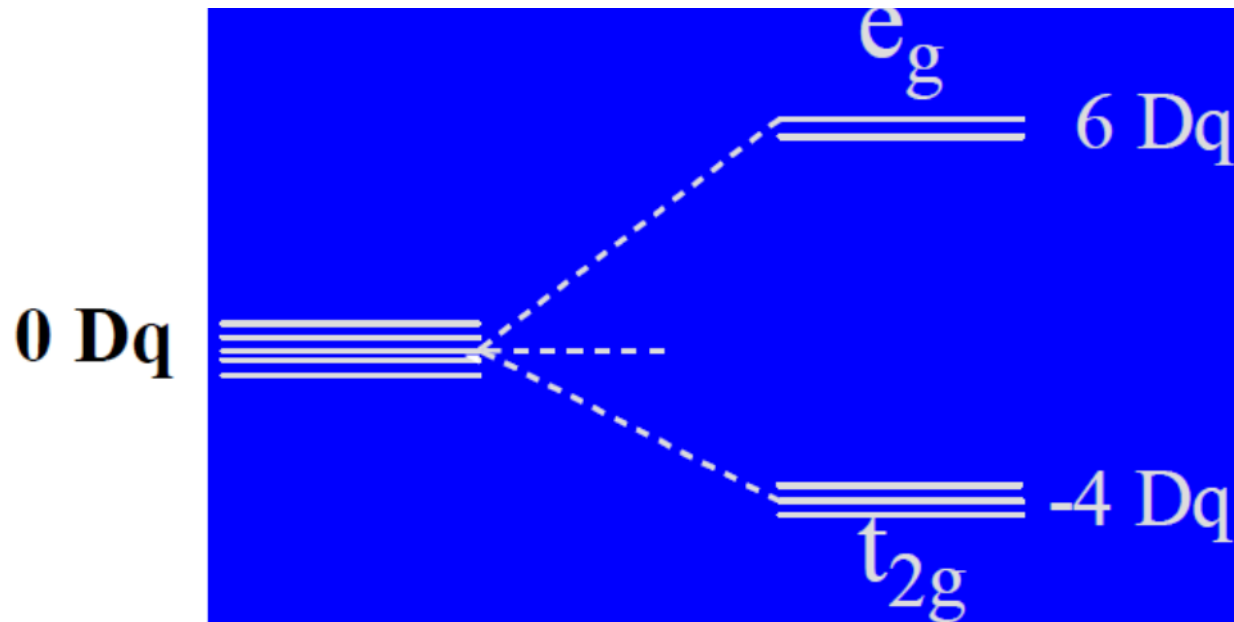
d 电子数目、 配位体的强弱、 晶体场的类型

CFSE的计算

$\begin{cases} n_1: t_{2g} \text{ 轨道中的电子数} \\ n_2: e_g \text{ 轨道中的电子数} \end{cases}$

$\begin{cases} m_1: \text{八面体场中, d轨道中的成对电子数} \\ m_2: \text{球形场中, d轨道中的成对电子数} \end{cases}$

$$\text{CFSE} = (-4n_1 + 6n_2)Dq + (m_1 - m_2)P$$



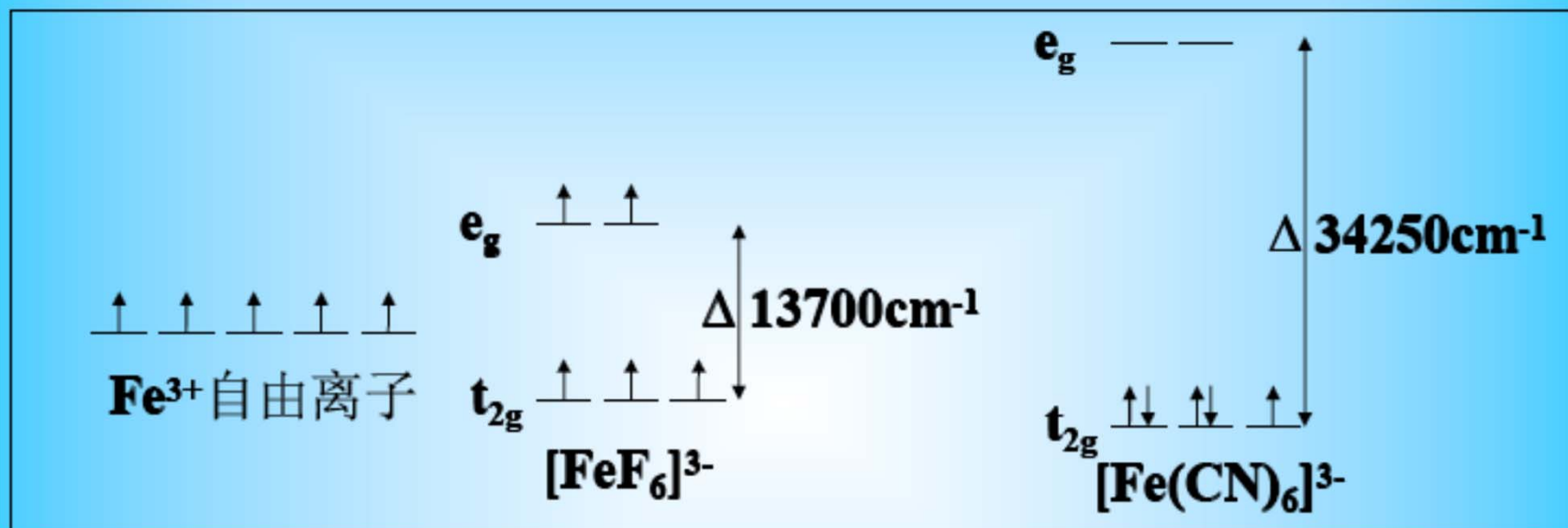
八面体场的 CFSE

d^n	弱 场			强 场				
	构型	电子对数		CFSE	构型	电子对数		CFSE
		m_1	m_2			m_1	m_2	
d^1	t_{2g}^1	0	0	$-4Dq$	t_{2g}^1	0	0	$-4Dq$
d^2	t_{2g}^2	0	0	$-8Dq$	t_{2g}^2	0	0	$-8Dq$
d^3	t_{2g}^3	0	0	$-12Dq$	t_{2g}^3	0	0	$-12Dq$
d^4	$t_{2g}^3 e_g^1$	0	0	$-6Dq$	t_{2g}^4	1	0	$-16Dq+P$
d^5	$t_{2g}^3 e_g^2$	0	0	$0Dq$	t_{2g}^5	2	0	$-20Dq+2P$
d^6	$t_{2g}^4 e_g^2$	1	1	$-4Dq$	t_{2g}^6	3	1	$-24Dq+2P$
d^7	$t_{2g}^5 e_g^2$	2	2	$-8Dq$	$t_{2g}^6 e_g^1$	3	2	$-18Dq+P$
d^8	$t_{2g}^6 e_g^2$	3	3	$-12Dq$	$t_{2g}^6 e_g^2$	3	3	$-12Dq$
d^9	$t_{2g}^6 e_g^3$	4	4	$-6Dq$	$t_{2g}^6 e_g^3$	4	4	$-6Dq$
d^{10}	$t_{2g}^6 e_g^4$	5	5	$0Dq$	$t_{2g}^6 e_g^4$	5	5	$0Dq$

(7) 晶体场理论的应用

a. 说明配合物具有高低自旋的原因

F⁻离子是弱场配体，分裂能较小；而**CN⁻**强场配体，分裂能较大。



[FeF₆]³⁻的 $\Delta < P$ (电子成对能, 30000cm^{-1}), 电子尽可能占据 e_g 轨道, 电子填充为 $t_{2g}^3e_g^2$, 为高自旋。

[Fe(CN)₆]³⁻的 $\Delta > P$, 电子尽可能占据 t_{2g} 轨道, 电子填充为 $t_{2g}^5e_g^0$, 为低自旋。

b. 解释 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ 是拉长的不对称八面体

$\text{Cu}^{2+}: 3d^9$



由于 d_{z^2} 轨道上有**2**个电子， $d_{x^2-y^2}$ 轨道上有**1**个电子，所以在 xy 平面上的四个配体受 $d_{x^2-y^2}$ 电子云排斥较少，而 z 轴上**2**个配体受 d_{z^2} 电子排斥较大，所以得到**4**个较短的和**2**个较长的配位键。

c. 说明配合物的稳定性

如：解释稳定性： $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} > [\text{FeF}_6]^{3-}$

t_{2g} 的能量 = -0.4Δ , e_g 的能量 = 0.6Δ

$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 的电子填充是 $t_{2g}^5e_g^0$,

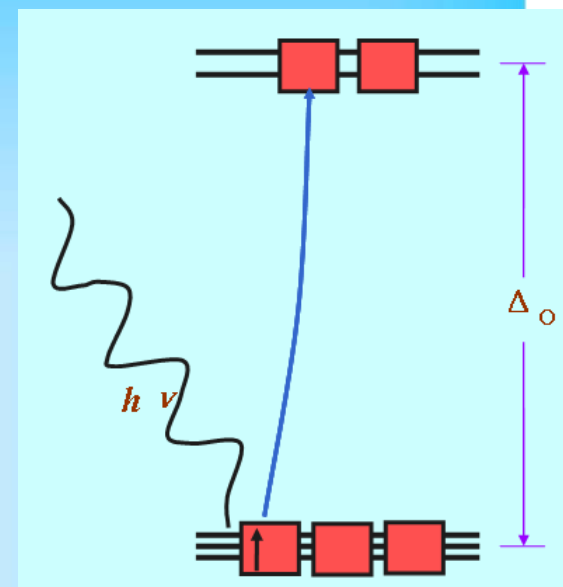
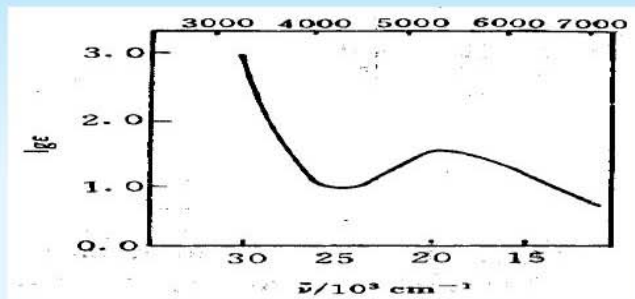
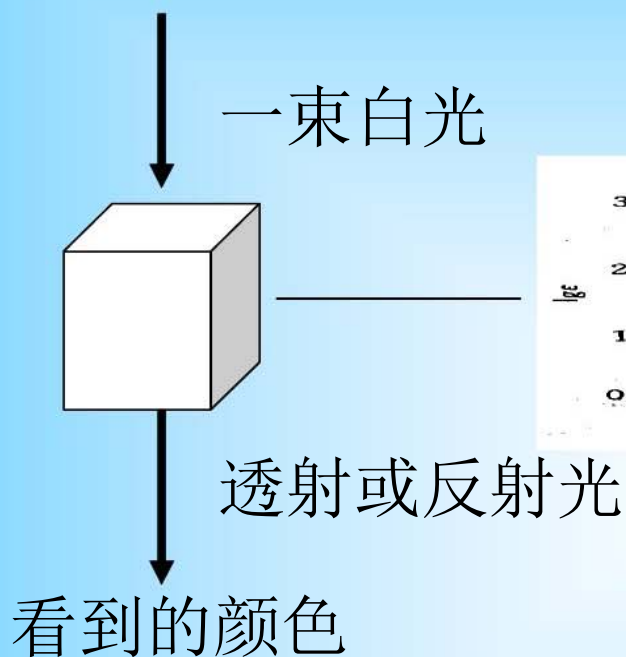
晶体场稳定化能 = $5 \times (-0.4\Delta) = -2\Delta$

$[\text{FeF}_6]^{3-}$ 的电子填充是 $t_{2g}^3e_g^2$, 晶体场稳定化能 =

$$3 \times (-0.4\Delta) + 2 \times (+0.6\Delta) = 0$$

\therefore 稳定性 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} > [\text{FeF}_6]^{3-}$

d. 解释配合物的颜色



过渡金属配合物d轨道分裂能在可见光区
可见光可使d电子进行d-d跃迁

物质显示的颜色是物质吸收光的互补色

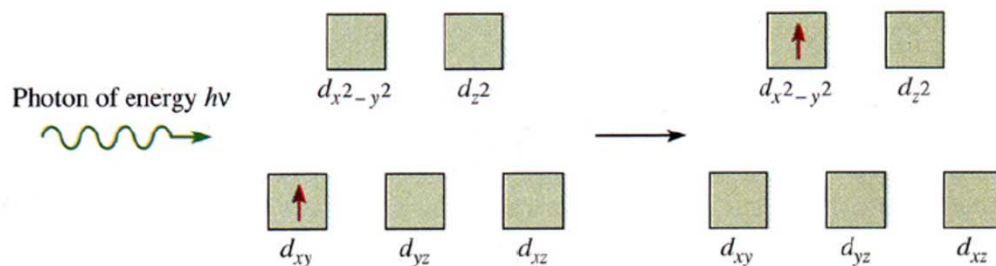
能量/kJ·mol ⁻¹		301	241	199	169	151		
波长/nm		400	500	600	700	800		
被吸收的颜色	不可见光区	可见光区					不可见光区	
	紫外区	紫	蓝	绿	黄	橙	红	红外区
观察到的颜色		黄绿	黄	紫红	蓝	绿蓝	蓝绿	无色

为什么IA, IIA, IIIA, IB, IIB(Na^+ , Ca^{2+} , Sc^{3+} , Ag^+ , Zn^{2+})的水合离子无色, 而过渡元素的水合离子往往有色?

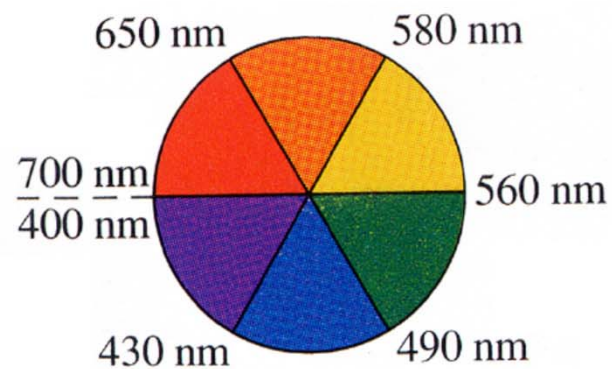
- 因为 Na^+ , Ca^{2+} , Sc^{3+} 的电子构型为 d^0 , Ag^+ , Zn^{2+} 的电子构型为 d^{10} , 都不存在 $d-d$ 跃迁, 因而无色。而过渡元素的离子大多为 $d^{1\sim 9}$ 构型, 可见光可使 d 电子进行 $d-d$ 跃迁, 从而呈色。

• 解释配合物离子的颜色

$\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ (紫红)	$\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ (绿)	$\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ (紫)
$\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ (天蓝)	$\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ (肉红)	$\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ (淡绿)
$\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ (粉红)	$\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ (绿)	$\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$ (蓝)



- 所吸收光子的频率与分裂能大小有关
- 呈现的颜色为吸收光颜色的补色
- 颜色的深浅与跃迁电子数目有关



§14.6 配位平衡与配位平衡常数

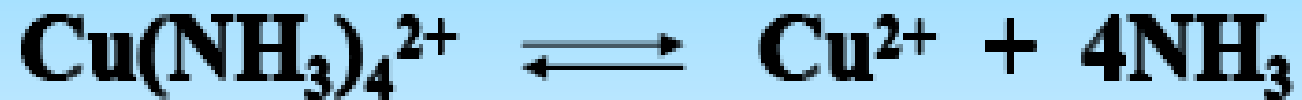
1. 配位平衡的特点及平衡常数

➤ 配合物的不稳定常数

配离子或一些中性配合物在水溶液中经溶剂分子的作用会发生分步解离，产生一系列配位数不等的配合物。其解离程度用相应的各级解离常数表示。



上述四式相加：



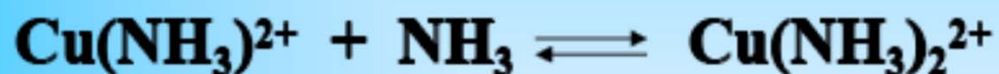
$$K_{\text{不稳}} = \frac{[\text{Cu}^{2+}] [\text{NH}_3]^4}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}$$

$$K_{\text{不稳}} = K_{\text{不稳}_1} \times K_{\text{不稳}_2} \times K_{\text{不稳}_3} \times K_{\text{不稳}_4}$$

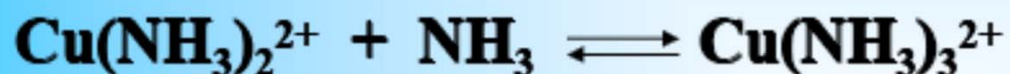
配合物的稳定常数 (生成常数)



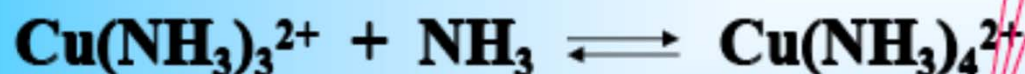
$$K_{\text{稳}_1} = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}] [\text{NH}_3]}$$



$$K_{\text{稳}_2} = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}]}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)^{2+}] [\text{NH}_3]}$$



$$K_{\text{稳}_3} = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}]}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}] [\text{NH}_3]}$$



$$K_{\text{稳}_4} = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}] [\text{NH}_3]}$$

$$K_{\text{稳}} = K_{\text{稳}_1} \times K_{\text{稳}_2} \times K_{\text{稳}_3} \times K_{\text{稳}_4}$$

生成常数(逐级稳定常数)

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

$K_{\text{稳}}$ 越大, $K_{\text{不稳}}$ 越小, 配离子越稳定.

几种金属氨配离子的逐级稳定常数

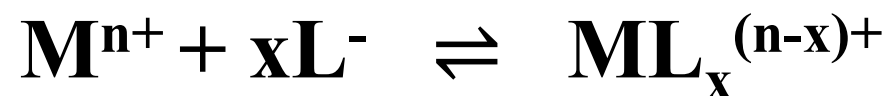
配离子	K_1	K_2	K_3	K_4	K_5	K_6
$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$	2.2×10^3	5.1×10^3				
$\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	2.3×10^2	2.8×10^2	3.2×10^2	2.2×10^2		
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	2.0×10^4	4.7×10^3	1.1×10^3	2.2×10^2	0.35	
$\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$	6.3×10^2	1.7×10^2	5.4×10^1	2.2×10^1	5.6	1.1

一般配离子的逐级稳定常数彼此相差不大，因此在计算离子浓度时必须考虑各级配离子的存在。

但是，在实际工作中，一般总是加入过量配位试剂(又称络合剂)，这时金属离子绝大部分处在最高配位数的状态，故其它较低级配离子可忽略不计。

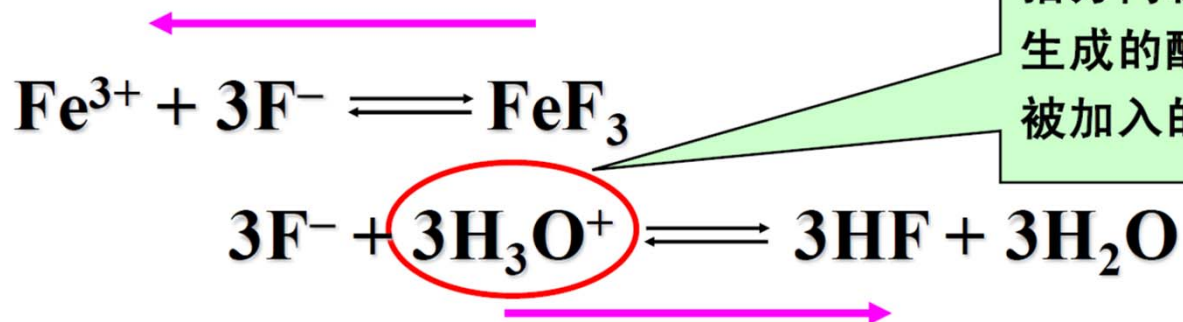
2. 配位平衡的移动

配离子 $ML_x^{(n-x)+}$ 、金属离子 M^{n+} 和配位体 L 在水溶液中存在下述配位平衡：

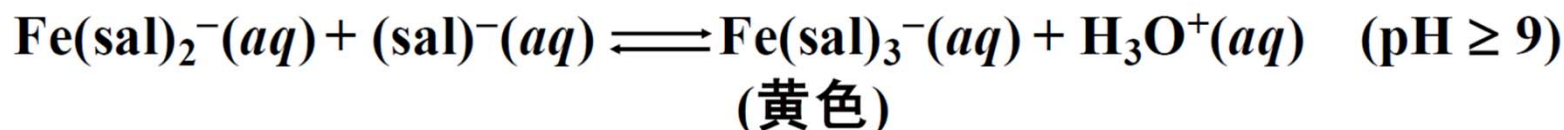
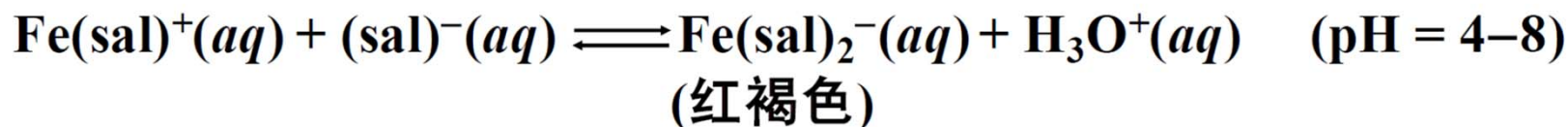
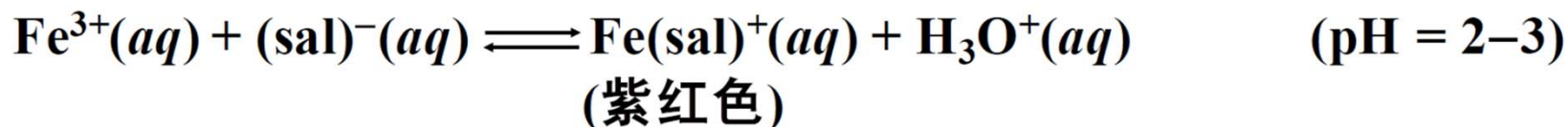


如向溶液中加入各种试剂(包括酸、碱、沉淀剂，氧化还原或其它配合剂)，由于这些试剂与金属离子或配离子可能发生各种化学反应，导致上述配位平衡发生移动，其结果是原溶液中各组分的浓度发生变动。

(1) 配位平衡与酸碱平衡

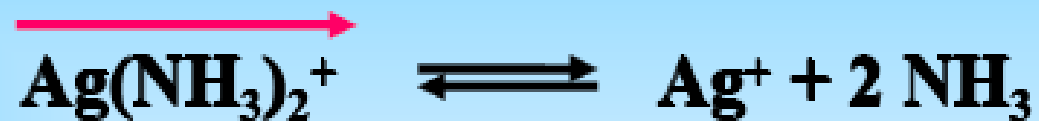


加入适当的酸会使平衡向箭头所指方向移动。配合物越不稳定，生成的酸越弱，则配离子越容易被加入的酸所解离。



比色分析中，利用缓冲溶液控制pH值，使 Fe^{3+} 与 sal^{-} 只生成一种组成螯合物，根据该螯合物颜色深浅测定 Fe^{3+} 浓度。

(2) 配位平衡与沉淀平衡



+

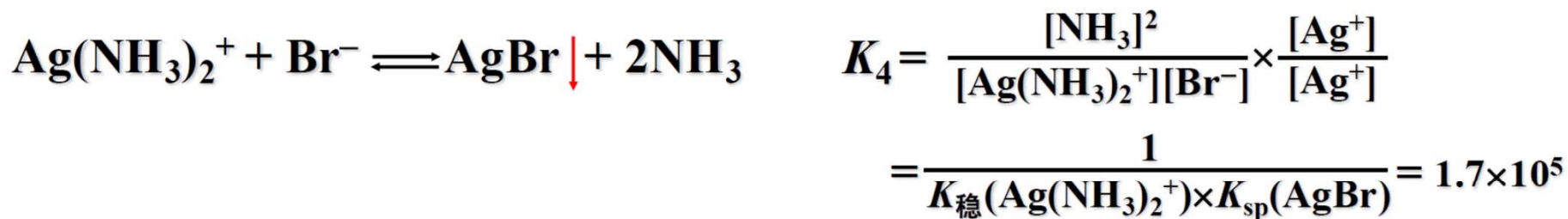
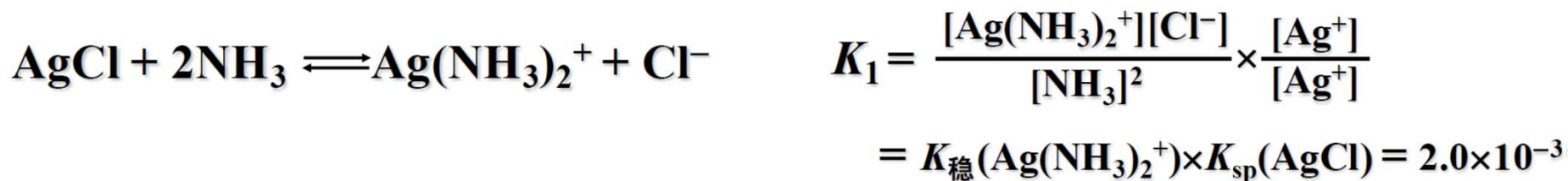
I^-



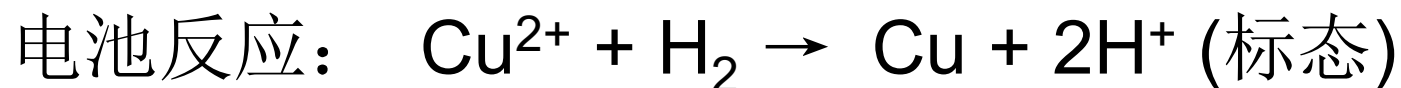
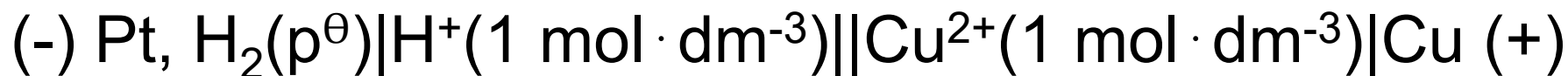
+



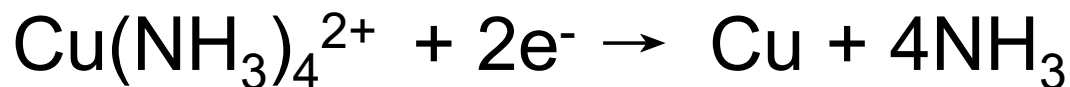
配位平衡与沉淀溶解平衡的双重平衡常数 (配溶常数)



(3) 配位平衡与氧化还原平衡



在 Cu^{2+}/Cu 半电池中加 NH_3 水, 使得平衡 $[\text{NH}_3] = 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 求新的标准电极电势。



$$\begin{aligned} \varphi_{\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}/\text{Cu}}^\theta &= \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\theta + \frac{0.059}{2} \lg[\text{Cu}^{2+}] \\ &= 0.34 + \frac{0.059}{2} \lg(K_{\text{稳}}) \\ &= -0.05 \text{ V} \end{aligned}$$



练习

$E^0(\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} / \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-})$ 与 $E^0(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+})$ 相比是升高还是降低?

答:



$$E(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) = E_0(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) + 0.059 \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$



$$K_{\text{稳}1} = \frac{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]}{[\text{Fe}^{3+}] [\text{CN}^-]^6}$$

$$[\text{Fe}^{3+}] = \frac{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]}{K_{\text{稳}1} [\text{CN}^-]^6}$$



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

如: $[\text{CN}^-] = [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} = [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} = 1.0 \text{ mol L}^{-1}$

又 $K_{\text{稳}1} > K_{\text{稳}2}$, 所以 $[\text{Fe}^{3+}] < [\text{Fe}^{2+}]$

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + 0.059 \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

故 $E^{\circ} [\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}] / [\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}] < E^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}$

(4) 配合物之间的转化



$$K = \frac{[\text{FeF}_3][\text{SCN}^-]}{[\text{Fe(NCS)}^{2+}][\text{F}^-]^3} \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{3+}]}$$

$$= \frac{K_{\text{稳FeF}_3}}{K_{\text{稳Fe(NCS)}^{2+}}}$$

$$= 5.0 \times 10^8$$

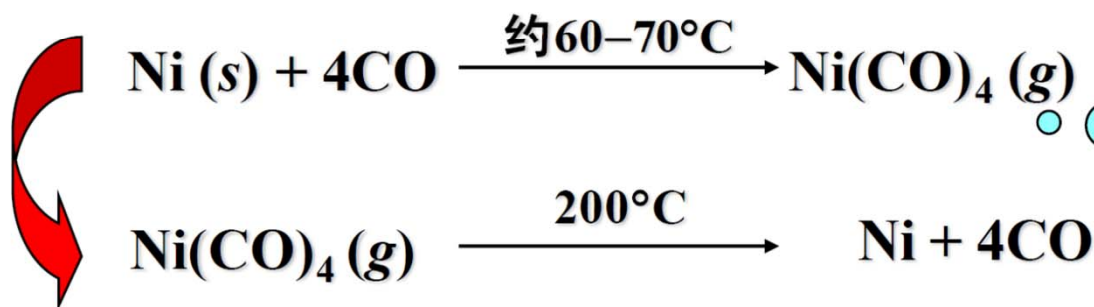
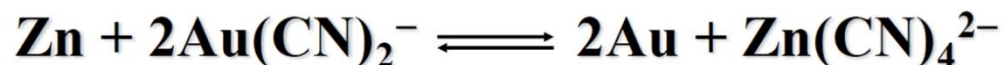
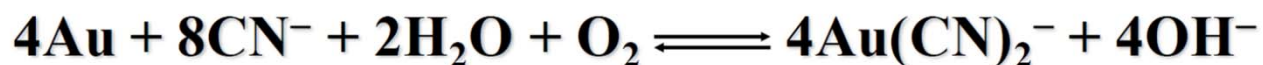
反应正向进行。

可见：稳定常数小的配合物可以转化为稳定常数大的配合物。

§14.7 配位化合物的应用

➤ 金属的提取和分离

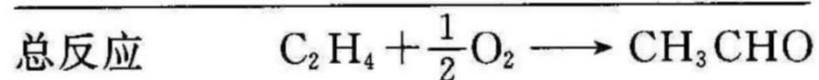
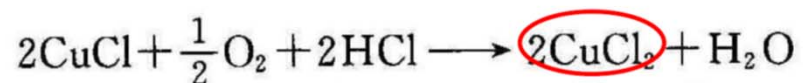
金矿砂中金的提取；电解铜阳极泥中Au、Pt等贵金属的回收等(HAuCl_4 , H_2PtCl_4)；利用羰基金属配合物分离Fe, Co, Ni；稀土元素的分离等。



Fe须在200°C、2MPa以上，才能与CO直接生成类似的五羰基合铁；Co不能与CO发生此类反应。

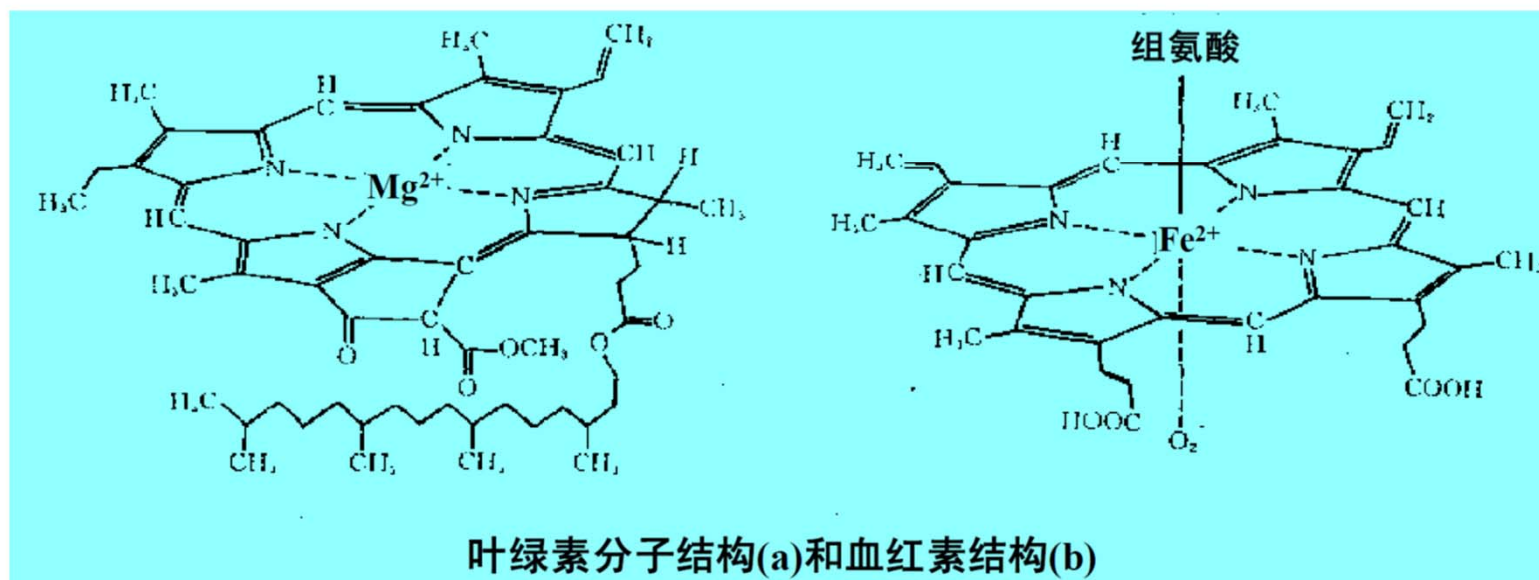
➤ 配位催化反应

工业化生产的乙烯转化为乙醛的反应：



➤ 生物体中的配合物

已知的1000多种生物酶中，约1/3是复杂的金属离子配合物，这些金属离子(Cu^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} 等)起着催化剂的作用。植物生长中起光合作用的叶绿素和动物血液中起运送氧作用的血红素等是代表性的例子。



本章总结

1. 熟悉配位化合物的基本概念、组成和命名；
2. 配位化合物同分异构现象，了解化学异构，熟悉几何异构和旋光异构概念，初步学会上述两种异构体的判断；
3. 熟悉配位化合物的价键理论，会进行一般配离子结构判断；
4. 理解晶体场理论的要点，弄清八面体场、四面体场中 d 轨道的分裂；理解分裂能概念；
5. 配位平衡及其移动

Thanks

祝大家学业有成!

习题:

20211.01.07

14.1; 14.2; 14.3

2021.01.12

14.6; 14.7; 14.11

2021.01.14

14.13; 14.15; 14.21; 14.23