

配位化合物

(*Coordination Compounds*)





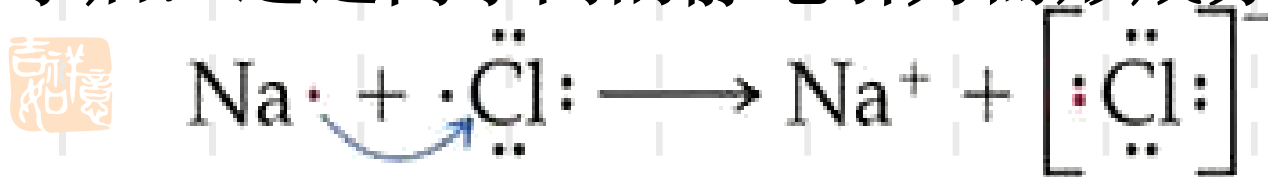
Alfred Werner (1866~1919)

- ★ 维尔纳瑞士无机化学家，配位化学奠基人。
- ★ 1890年与A.R.汉奇一起提出氮的立体化学理论；
- ★ 1893年提出络合物的配位理论和配位数的概念；
- ★ 1893年提出化合价的副价概念；
- ★ 因创立配位化学而获得1913年Nobel化学奖。

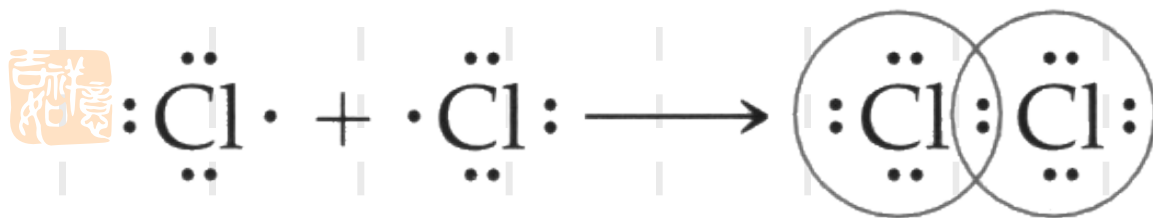
1 配位化合物的基本概念

1.1 配位键——一种新的成键类型（复习）

◎ **离子键**：电负性相差较大 (>1.7) 的金属元素与非金属元素分别变成具稳定的（八电子构型）正、负离子后，通过离子间的静电引力而形成分子。

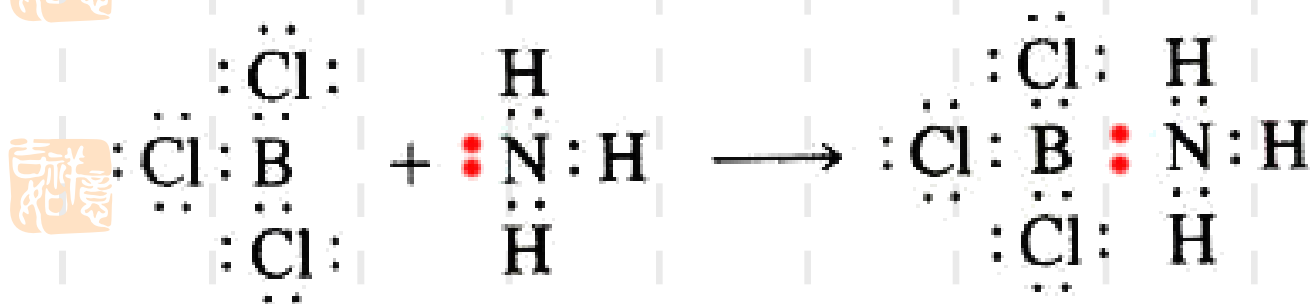
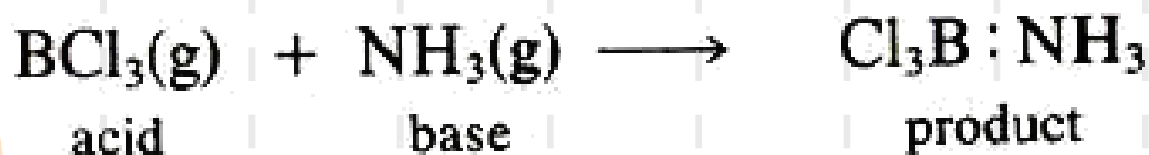


◎ **共价键**：电负性相近的原子中的未成对电子，可通过共享的方式配对成键。



◎ **离域键**：自由电子分布在多个原子周围形成的一种位置不定的键，既无方向性又无饱和性，键能适中。金属键属于离域键。

◎ **配位键**：若甲方具有已配对的孤对电子，乙方具有能量与之相近的空轨道，则成键的两个电子完全由甲方提供，如此所形成的化学键称为配位键。



1.2 配合物的定义、组成与结构

1.2.1 配合物 (coordination compounds) 的定义

◎ 由**配体与中心原子或离子**，按一定的组成和空间构型相结合而成的化合物或离子。早期称络合物 (complex compounds)。

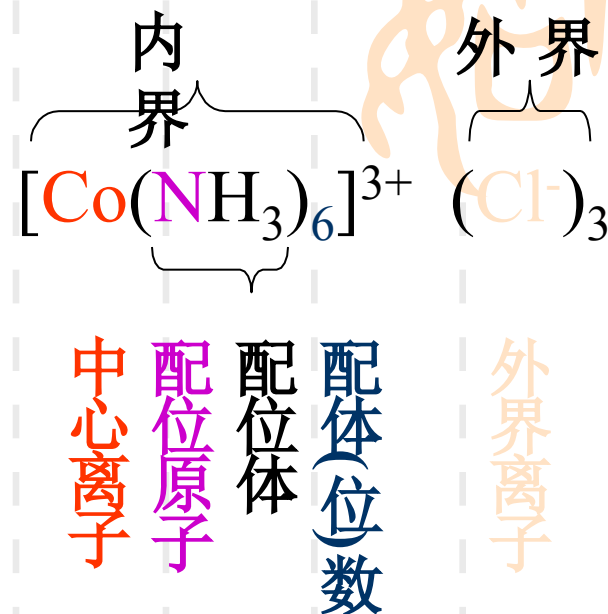
◎ **中心离子或原子**：配合物中心离子或原子是配合物的核心，它们必须具有空的价轨道，通常是金属(尤其是周期表中的过渡金属)离子或原子。

◎ **配体**：含有孤对电子的分子或离子均可作为配体的配位原子。

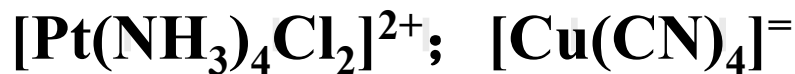
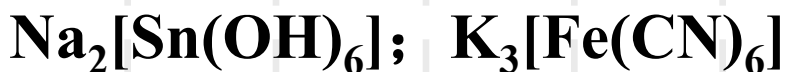
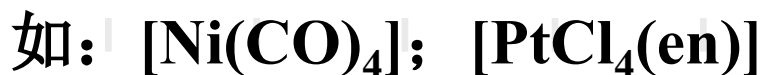
◎ 中心离子/原子与配体在周期表中的分布见表2。

1.2.2 配合物的结构

M (Metal) 表示中心原子或离子, **L** (Ligand) 表示配体, *l* 称为配体数(直接同核配位的配体数目), **X** 代表外界阴离子, **K** 代表外界阳离子。



配合物一般可表示为



1.3 配合物的分类

1.3.1 按配体种类来分

- ◎ 卤合配合物（以 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 为配体）
- ◎ 含氧配合物（如以 H_2O 为配体）
- ◎ 含氮配合物（如以 NH_3 为配体）
- ◎ 含碳配合物（如以 CN^- 、 CO 为配体）
- ◎ 其它（含硫、含磷；金属有机化合物等）

1.3.2 按配体分子中的配原子数目来分

按配体分子中的配原子数目来分有单齿配合物、多齿配合物与螯合物之分。

1.3.2.1 单齿配体

- ◎若配体分子或离子中仅有一个原子可提供孤对电子，则只能与中心原子形成一个配位键，所形成的配体称为单齿配体。
- ◎常见的单齿配体有卤离子 (F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^-)、其它离子 (CN^- 、 SCN^- 、 NO_3^- 、 NO_2^- 、 RCOO^-)、中性分子 (R_3N 、 R_3P 、 R_2S 、 H_2O 、吡啶 $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$) 等。
- ◎大体说来，卤离子为弱配体；以O、S、N为配原子的配体是中强配体；以C原子为配位原子配体是强配体。

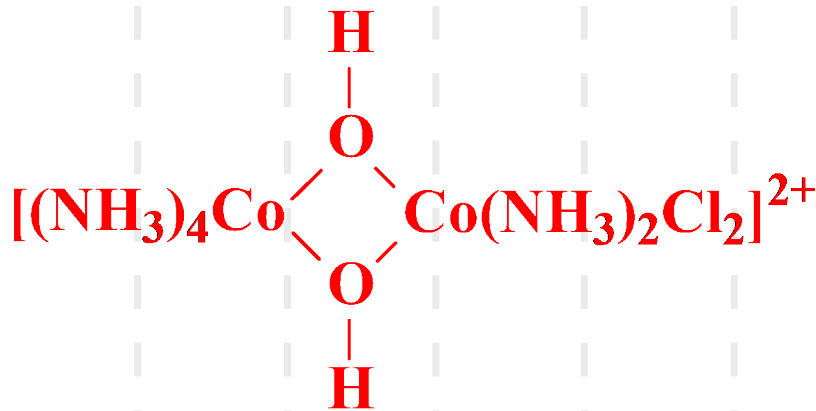
1.3.2.2 多齿配体

若配体分子或离子中含有多个可提供孤电子对的配位原子，如果空间允许，则多个配位原子可同时配位给中心原子，所形成的环状结构配体称为多齿配体，4（3）齿以上的配位化合物常称为**螯合物**(chelate)。

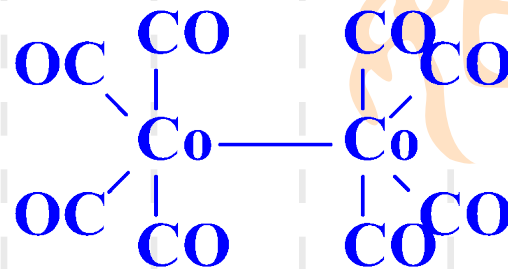
常见的配体及其分类如表3 (☺)。

1.3.3 按核的数目分类

- ◎ 单核配合物：只有一个核的配合物称为单核配合物。
- ◎ 多核配合物：含有多个核的配合物称为多核配合物。
- ◎ 金属簇状配合物：多核配合物中，两个中心原子直接成键结合的配合物称为金属簇状配合物。



双核配合物



金属簇状配合物

1.4 配位数和影响配位数大小的因素

- ◎ 直接同中心原子或离子配位的**配位原子**的数目称为该配合物的**配位数**。
- ◎ 配位数的多少与中心原子、配体和环境等许多因素有关。在其它因素不变的情况下，有：

◎ 配体相同时，中心原子的半径越大，可能的配位数越多；

◎ 中心离子的电荷数越高，可能的配位数越多。当中心离子的氧化数分别为+1,+2,+3时，可能的配位数通常为2,4或6,6等。如 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$ ， $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ ；

一般配离子中配位数是中心离子电荷数的2倍。

◎ 中心离子相同时，配体的体积越大，配位数越低。
如 AlF_6^{3-} ， AlCl_4^- ；

◎ 其它条件相同时，配体的浓度越高，越易形成高配位数的配合物；

◎ 其它条件相同时，溶液的温度越高，越难形成高配位数的配合物。

例题:

1. 配合物 $[\text{Fe}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$, 其配位体是 _____, 中心离子的配位数是 _____。

2. 配合物 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_3$, 其中
中心离子是 _____, 配位体是 _____。

3. $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ 的配位体是 _____
配位原子是 _____。

例：在 $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ 配合物中，中心离子的电荷及配位数分别是

(A) +1 和 4

(B) +3 和 6

(C) +3 和 4

(D) +1 和 6

(E) +3 和 2

1.5 配合物的命名

1.5.1 一般配合物的命名

一般配合物的命名方式与无机物的命名方式相近

- 命名顺序：从后向前或从右向左；
- 内、外界之间加“酸”或“化”分开；外界卤素 X⁻用“化”分开；
- 配体与中心离子（原子）之间加“合”分开；
- 中心离子氧化数可紧跟中心离子后用罗马字母表示，并加上小括号；
- 配位体个数用中文一、二、三...表示；“一”可省略；配体之间用“•”相隔。

配位体数 — 配位体名称 — “合” — 中心离子名称 —
中心离子氧化数（罗马数）

配体命名先后要求：

- ① 配体若有阴离子和中性分子，则阴离子先命名。
- ② 配体若有无机物种和有机物种，则无机物种先命名。
- ③ 配体若有两种或两种以上无机分子，则可按配位原子元素符号第一个字母的顺序，英文字母顺序先的先命名。



Note: 某些配位化合物的习惯名称

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

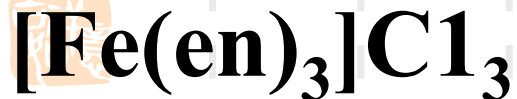
例如：



三氯·氨合铂（II）酸钾



硫酸五氨·水合钴（I11）



三氯化三（乙二胺）合铁（I11）

例：[Co (NH₃)₅ (H₂O)] Cl₃的正确命名是

- (A) 三氯·五氨·水合钴 (III)
- (B) 三氯化五氨合·水钴 (III)
- (C) 三氯化五氨·一水合钴 (III)
- (D) 三氯化一水·五氨合钴 (III)
- (E) 三氯化水·五氨合钴 (III)

例： $\text{K}[\text{PtCl}_3(\text{NH}_3)]$ 的正确命名是

- (A) 一氨·三氯合铂 (II) 酸钾
- (B) 三氯·一氨合铂 (II) 酸钾
- (C) 三氯·氨合铂 (II) 化钾
- (D) 三氯化氨合铂 (II) 酸钾
- (E) 一氨·三氯合铂 (II) 化钾

【例1】 写出下列配合物的名称

- | | |
|---|-------------------|
| ① $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ | ① 六氰合铁(II)配离子 |
| ② $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ | ② 六氰合铁(II)酸钾 |
| ③ $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ | ③ 硫酸四氨合铜(II) |
| ④ $\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$ | ④ 二(硫代硫酸根)合银(I)酸钠 |
| ⑤ $[\text{Co}(\text{en})_3]_2(\text{SO}_4)_3$ | ⑤ 硫酸三(乙二胺)合钴(III) |
| ⑥ $[\text{Cr}(\text{OH})_3\text{H}_2\text{O}(\text{en})]$ | ⑥ 三羟·水·乙二胺合铬(III) |
| ⑦ $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$ | |



六氯合铂(IV)酸钾



六氰合铁(II)酸钾



四硝基二氨合钴(III)酸钾



四硫氰二氨合铬(III)酸铵



二氨合银离子



硫酸四氨合铜(II)



三溴化六氨合钴(III)



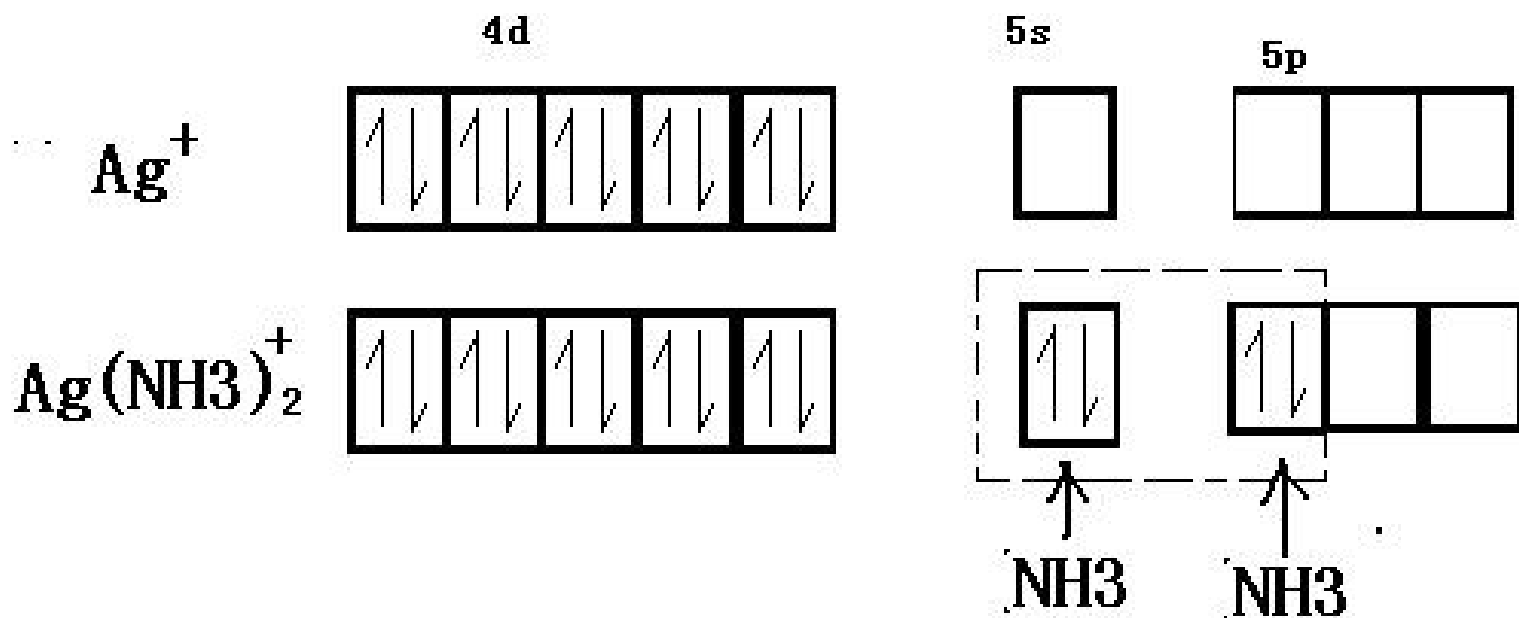
一氯化二氯一水三氨合钴(III)



碳酸一氯一硝基四氨合铂(IV)

二、配位化合物的价键理论

1、配位键形成：中心离子和配位原子都是通过杂化了的共价配位键结合的。



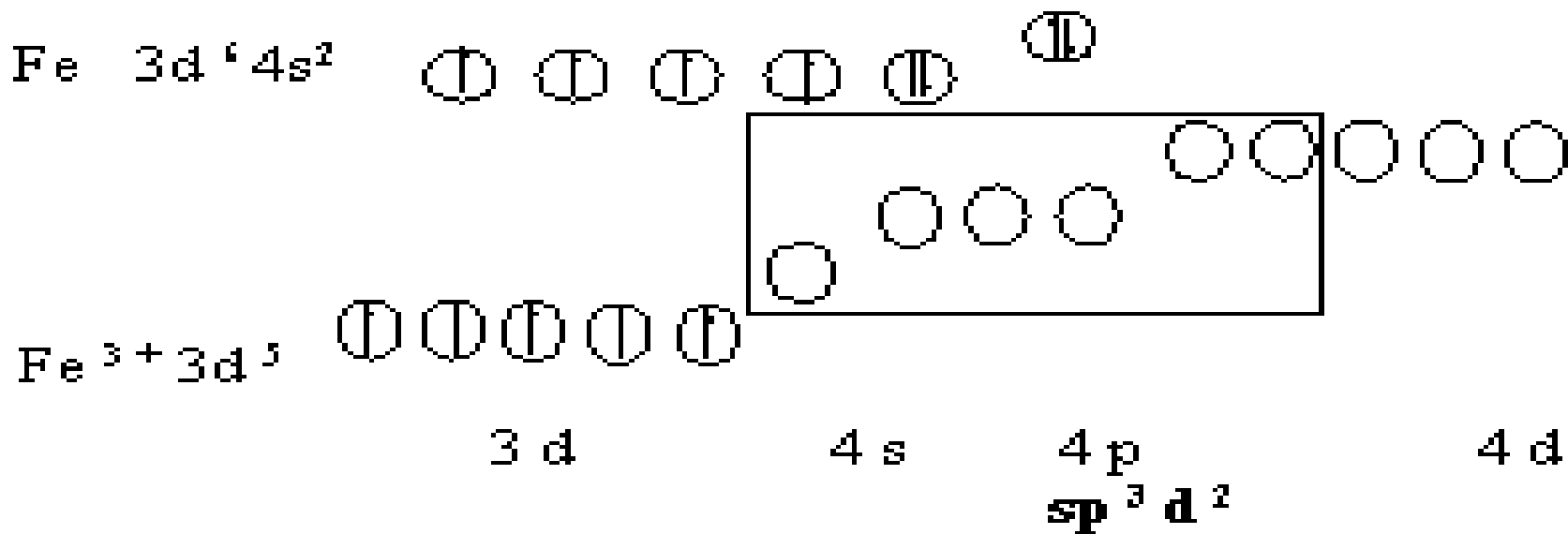
2、配合物的构型与中心的杂化方式

配位数	空间构型	杂化轨道类型	实例
2	直线形	sp	$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$
3	平面三角形	sp^2	$\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ HgI_3^-
4	正四面体	sp^3	$\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ $\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}$
4	四方形	dsp^2	$\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$
5	三角双锥	dsp^3	$\text{Ni}(\text{CN})_5^{3-}$ $\text{Fe}(\text{CO})_5$
5	四方锥	d^4s	TiF_5^{2-}
6	八面体	sp^3d^2	FeF_6^{3-} AlF_6^{3-} SiF_6^{2-} PtCl_6^{4-}
6	八面体	d^2sp^3	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ $\text{Co}(\text{NH}_3)_6$

(1) $ns np nd$ 杂化



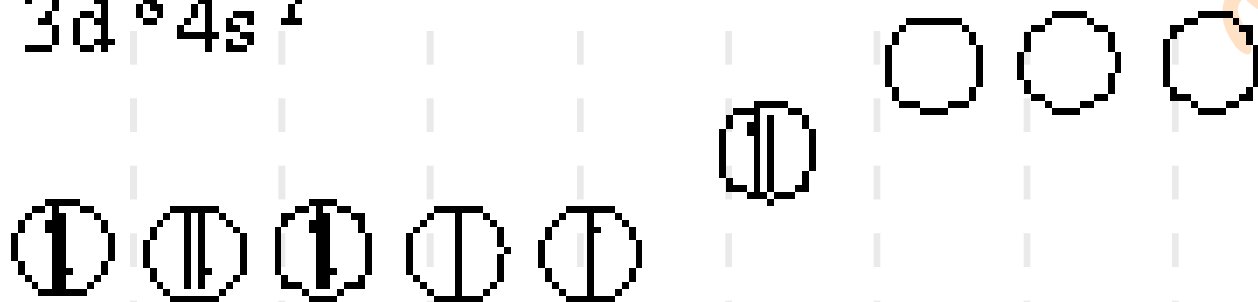
例 1、 FeF_6^{3-} 的成键情况



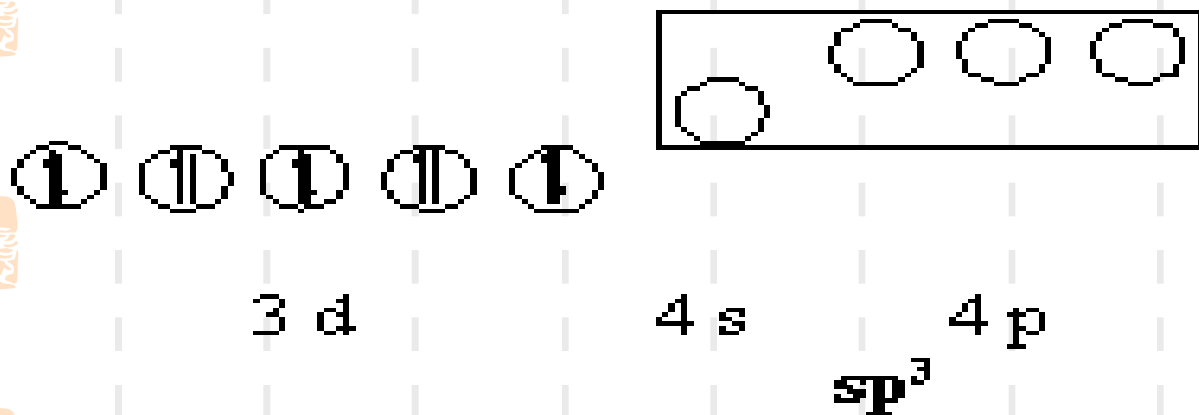
1 个 $4s$ 空轨道，3 个 $4p$ 空轨道和 2 个 $4d$ 空轨道形成 $sp^3 d^2$ 杂化轨道，正八面体分布。6 个 F^- 的 6 对孤对电子配入 $sp^3 d^2$ 空轨道中，形成正八面体构型的配合单元。

例2、Ni(CO)₄ 的成键情况

Ni 3d⁸4s²



在配体 CO 的作用下，Ni 的价层电子重排成 3d¹⁰4s⁰



形成 sp^3 杂化轨道，正四面体分布，4 个 CO 配体与 sp^3 杂化轨道成配键，形成的 Ni(CO)₄ 构型为正四面体。

例1和例2 的相同点是，配体的孤对电子配入中心的外层空轨道，即 $ns\ np\ nd$ 杂化轨道，形成的配合物称外轨型配合物，所成的键称为电价配键，电价配键不是很强。

例 1 和 例 2 的不同点是，CO 配体使中心的价电子发生重排，这样的配体称为强配体。常见的强配体有 CO、 CN^- 、NO 等；

例1 中 F^- 不能使中心的价电子重排，称为弱配体。常见的弱配体有 F^- 、 Cl^- 、 H_2O 等。

而 NH_3 等则为中等强度配体。对于不同的中心，相同的配体其强度也是不同的。

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/515144341323011320>