

第 11 章

配位化学基础

11.1 相关的定义和命名

11.2 异构现象与立体化学

11.3 化学键理论

11.4 配合物的稳定性

11.1 相关的定义和命名

11.1.1 定义

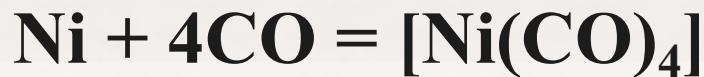
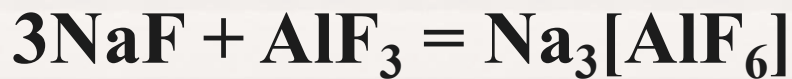
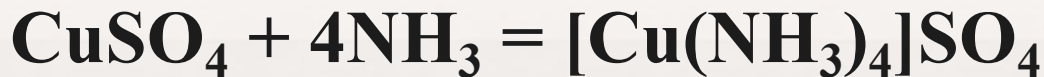
11.1.2 组成

11.1.3 类型

11.1.4 命名

11.1.1 定义

配合物可看成是一类由简单化合物反应生成的复杂化合物：



这些产物中：

- 都存在一个“配位单元”
- “配位单元”相对稳定，既可存在于晶体中，也可存在于溶液中
- 与“复盐”不同，但又无绝对的界线

11.1.2 组成

配位单元：

由一个简单阳离子（或原子）和一定数目的中性分子（或阴离子）以配位键结合，按一定的组成和空间构型形成一个复杂的离子或分子。形成的离子称为配离子，形成的分子称为配分子。

配合物：

由配离子与带有相反电荷的离子组成的电中性化合物以及不带电荷的配分子本身。

配分子: $\text{Ni}(\text{CO})_4$, $[\text{CoCl}_3(\text{NH}_3)_3]$

配离子: BF_4^- , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$

配合物: 配酸 HBF_4

配盐 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_3$

配碱 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$

组成

- (1) 内界与外界
- (2) 中心离子或原子
- (3) 配体和配位原子
- (4) 配位数及电荷



(1) 内界与外界



↑
中心离子

↑
配位体

↑
外界



↑
中心原子

↑
配位体



↑
中心离子

↙ ↘
配位体

配离子
(配分子) { 中心离子或原子
配位体 — 中性分子或阴离子

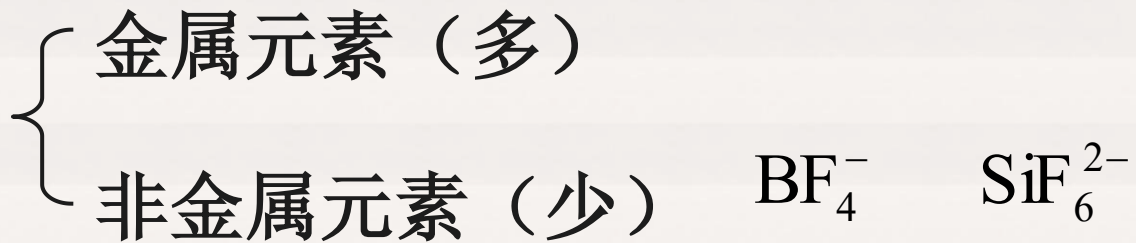
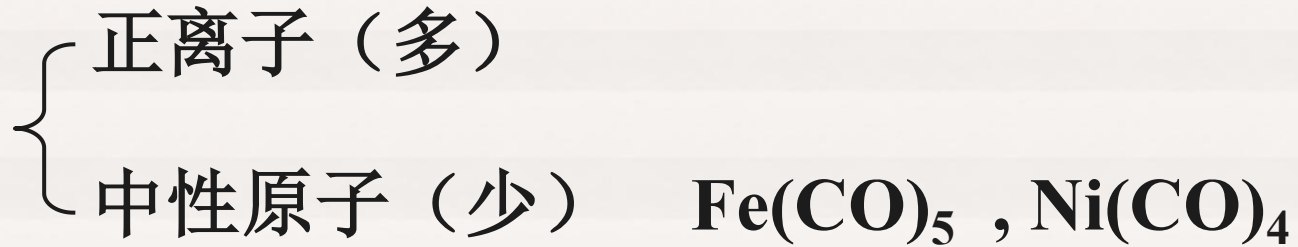
中心离子或原子 — 提供空轨道

电子对接受体 Lewis酸

配位体 — 提供孤对电子

电子对给予体 Lewis碱

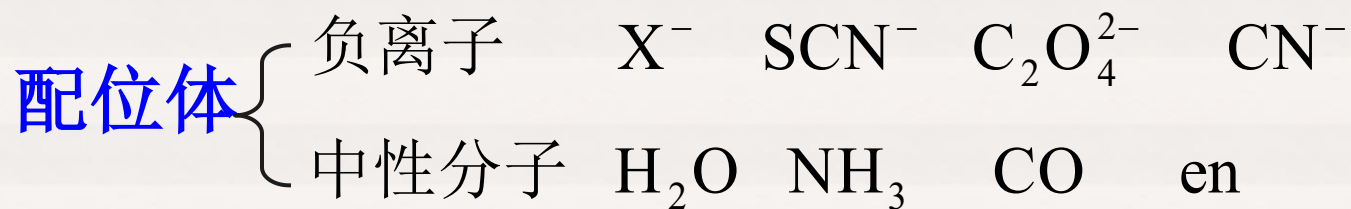
(2) 中心离子或原子



常见金属离子及其配位数

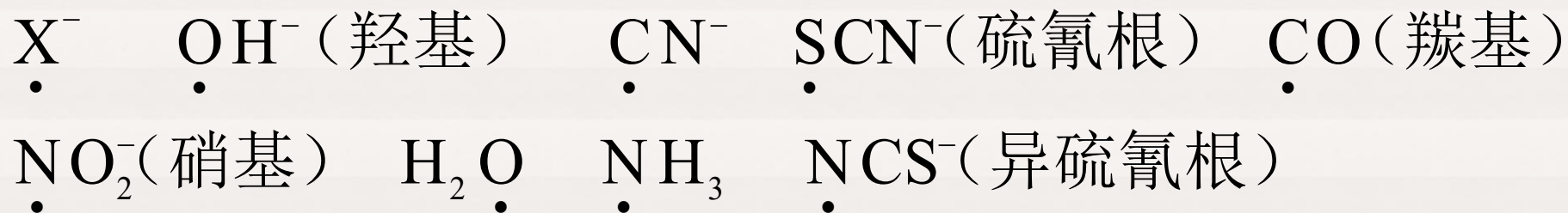
1价金属离子	2价金属离子	3价金属离子
Cu⁺ 2, 4	Ca²⁺ 6	Al³⁺ 4, 6
Ag⁺ 2	Mg²⁺ 6	Cr³⁺ 6
Au⁺ 2, 4	Fe²⁺ 6	Fe³⁺ 6
	Co²⁺ 4, 6	Co³⁺ 6
	Cu²⁺ 4, 6	Au³⁺ 4
	Zn²⁺ 4, 6	

(3) 配体和配位原子



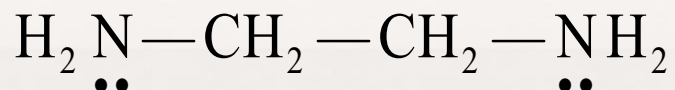
配位原子：配位体中与中心离子（或原子）直接以配位键结合的原子。

● **单齿配体：**一个配体中只含一个配位原子。



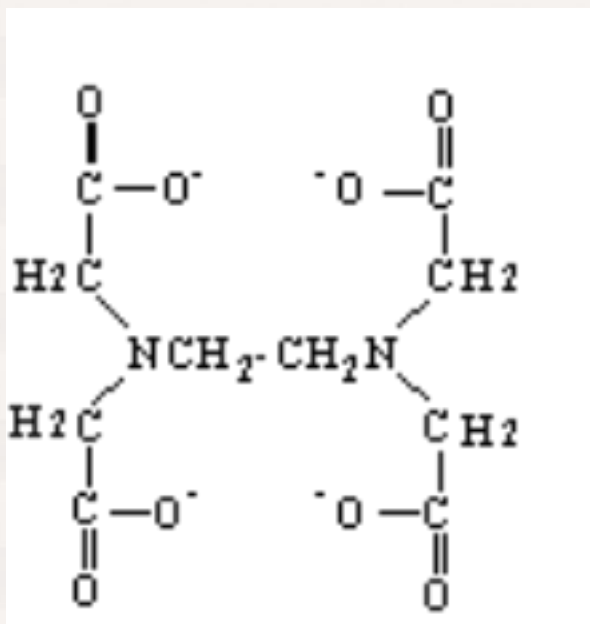
● 多齿配体： 一个配体中含有多个配位原子

● 二齿配体： 例如， 乙二胺（en）



乙二酸根（草酸根） $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$

● 六齿配体： 乙二胺四乙酸根 EDTA（ Y^{4-} ）



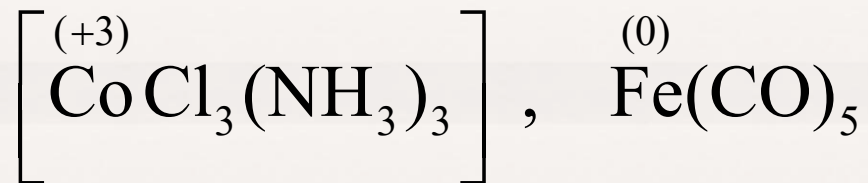
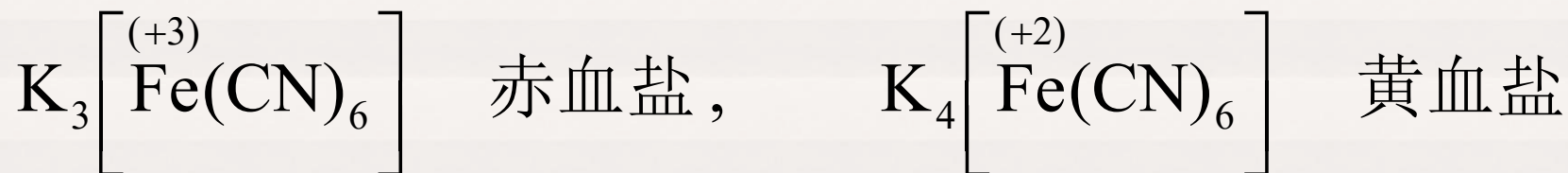
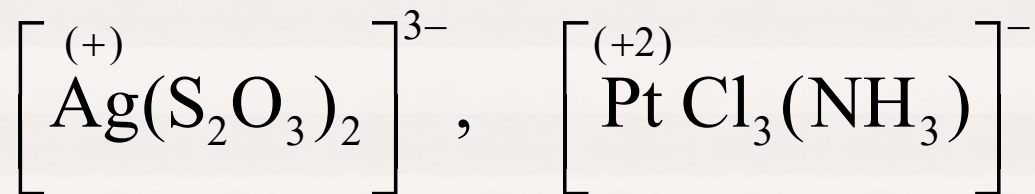
(4) 配位数及电荷

与中心离子（或原子）成键的配位原子的总数

$$\text{配位数} = \sum \text{配位体 } i \text{ 的数目} \times \text{齿数}$$

单齿配体	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^+$	4
	$[\text{PtCl}_3(\text{NH}_3)]^-$	3 + 1 = 4
多齿配体	$[\text{CoCl}_2(\text{en})_2]^{2+}$	2 + 2 × 2 = 6
	$[\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$	3 × 2 = 6
	$[\text{Ca}(\text{EDTA})]^{2-}$	1 × 6 = 6

(4) 配位数及电荷



影响配位数的因素:

(1) $r_{\text{中心}}/r_{\text{配}}$ 大, 配位数大;

例如: $[\text{AlF}_6]^{3-}$ 与 $[\text{AlCl}_4]^-$; $[\text{BF}_4]^-$ 与 $[\text{AlF}_6]^{3-}$

(2) 中心离子电荷高, 对配体吸引力大, 配位数大;

例如: $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$

(3) 增大配体浓度, 有利于形成高配位数的配合物;

(4) 温度升高, 往往使配位数减小;

(5) 一定的中心原子, 常具有特征的配位数;

2: Ag^+ ; 4: Zn^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} ,

6: Sc^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Co^{3+} , Co^{2+}

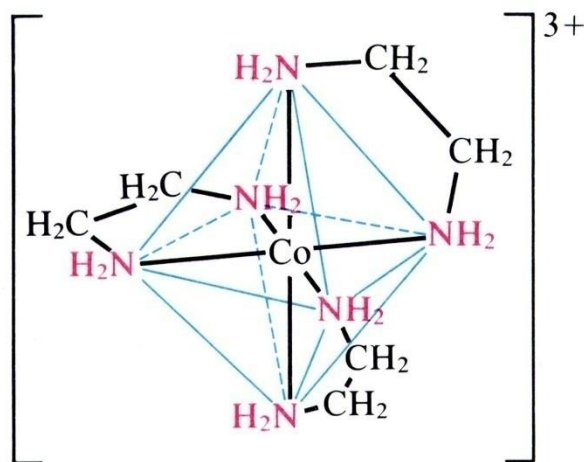
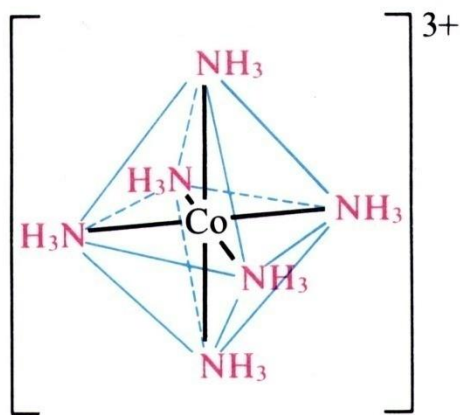
11.1.3 类型

1 简单配合物： 一个中心离子，每个配体均为单

齿配体。如 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$

2 螯合物： 一个中心离子与多齿配体成键形成环

状结构的配合物。如 $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$ ， CaY^{2-}



3 多核配合物：一配位原子同时与两个中心离子结合

例如： $[\text{Fe}_3(\text{H}_2\text{O})_{10}(\text{OH})_4]^{5+}$

4 羰基配合物：特点：中心体、配位体氧化数均为 0。

例如： $\text{Fe}(\text{CO})_5$

5 不饱和烃的配合物：配体提供 π 电子形成 σ 配键。

例如： $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$ ， $\text{K}[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Cl}_3]$

6 多酸：一个含氧酸中的 O^{2-} 被另一含氧酸取代。

例如：同多酸 $\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$

11.1.4 命名

配酸：×××酸

配碱：氢氧化×××

配盐：先阴离子后阳离子，简单酸根加“化”字，复杂酸根加“酸”字

命名原则

配体数 配体名称 合 中心元素名称（氧化态值）

以二、
三、
四表
示

以罗马
数字II、
III、IV
表示

11.1.4 命名

- ▲ 若含有多种配体时，先无机后有机，先简单后复杂。
- ▲ 若为多种无机配体时，先阴离子后中性分子。
- ▲ 若为同类配体时，按配位原子元素符号的英文字母顺序排列，如先 NH_3 后 H_2O

配合物命名举例



硫酸四氨合铜(II)

六异硫氰根合铁(III)酸钾

六氯合铂(IV)酸

氢氧化四氨合铜(II)

五氯氨合铂(IV)酸钾

硝酸羟基三水合锌(II)

三氯化五氨水合钴(III)

五羰(基)合铁

三硝基三氨合钴(III)

乙二胺四乙酸根合钙(II)

例 11-1 命名下列配合物：



(1) 六氯合锑 (III) 酸铵

(2) 三氯化三 (乙二胺) 合钴 (III)

(3) 二水合溴化二溴四水合铬 (III)

例 11-2 写出下列配合物的化学式:

(1) 羟基草酸根水乙二胺合铬(III)

(2) 氯硝基四氨合钴配阳离子(III)

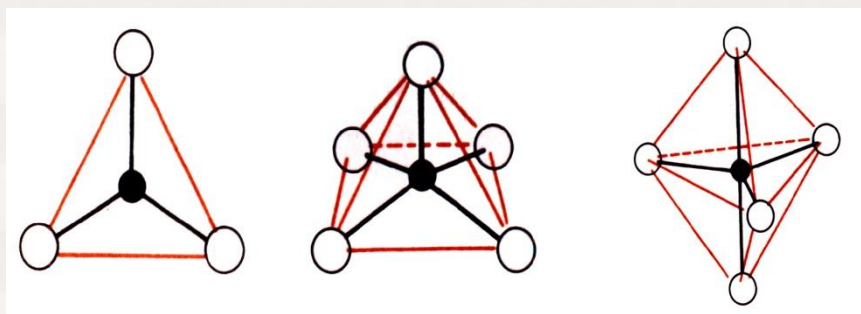
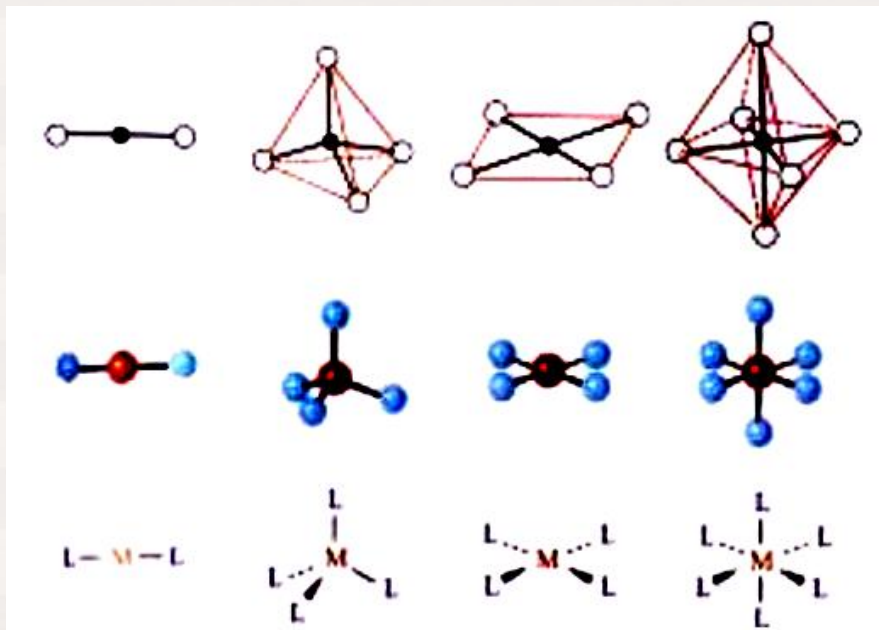


11.2 异构现象与立体化学

11.2.1 配合物的空间构型

配合物的空间构型五花八门，但其基本规律是：

- (1) 中心离子在中间，配位体围绕中心离子排布
- (2) 配位体倾向于尽可能远离，能量低，配合物稳定



配位单元的组成相同，但其中某些原子之间的键联关系不同，将产生**结构异构**。

配位单元的组成相同，配体与中心的键连关系也相同，但在中心的周围各配体之间的相关位置不同或在空间的排列次序不同，则产生**立体异构**。

1. 结构异构 (组成相同键联关系不同)

(1) 解离异构 $[\text{CoBr}(\text{NH}_3)_5]\text{SO}_4$ 和 $[\text{CoSO}_4(\text{NH}_3)_5]\text{Br}$

(2) 配位异构 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Cr}(\text{CN})_6]$ 和

$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{CN})_6]$

(3) 键合异构 $[\text{Co}(\text{NO}_2)(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$ 和

$[\text{Co}(\text{ONO})(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$

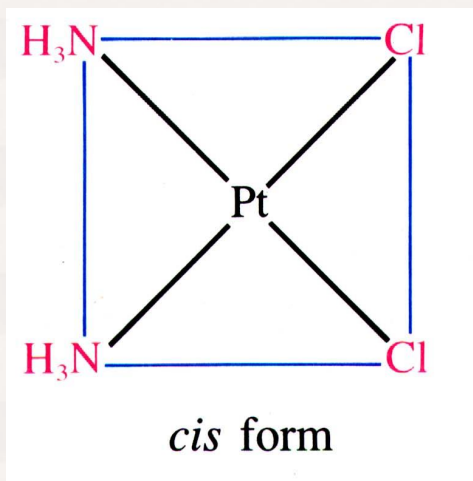
(4) 配体异构 如 $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CHNH}_2\text{CH}_3)]^+$ 和

$[\text{CoCl}_2(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)]^+$

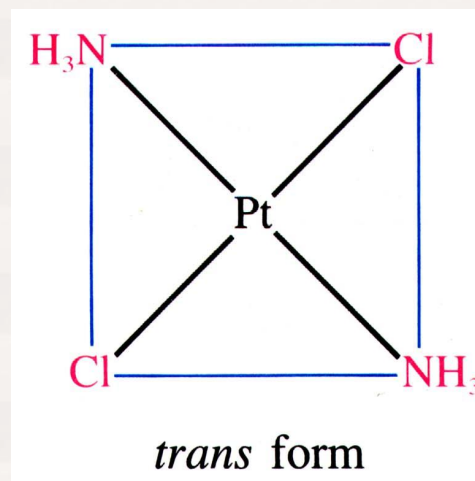
2. 立体异构

配体相互位置关系不同的，称为几何异构或顺反异构；

配体相互位置关系一致，但空间排列取向不同，可以形成旋光异构。

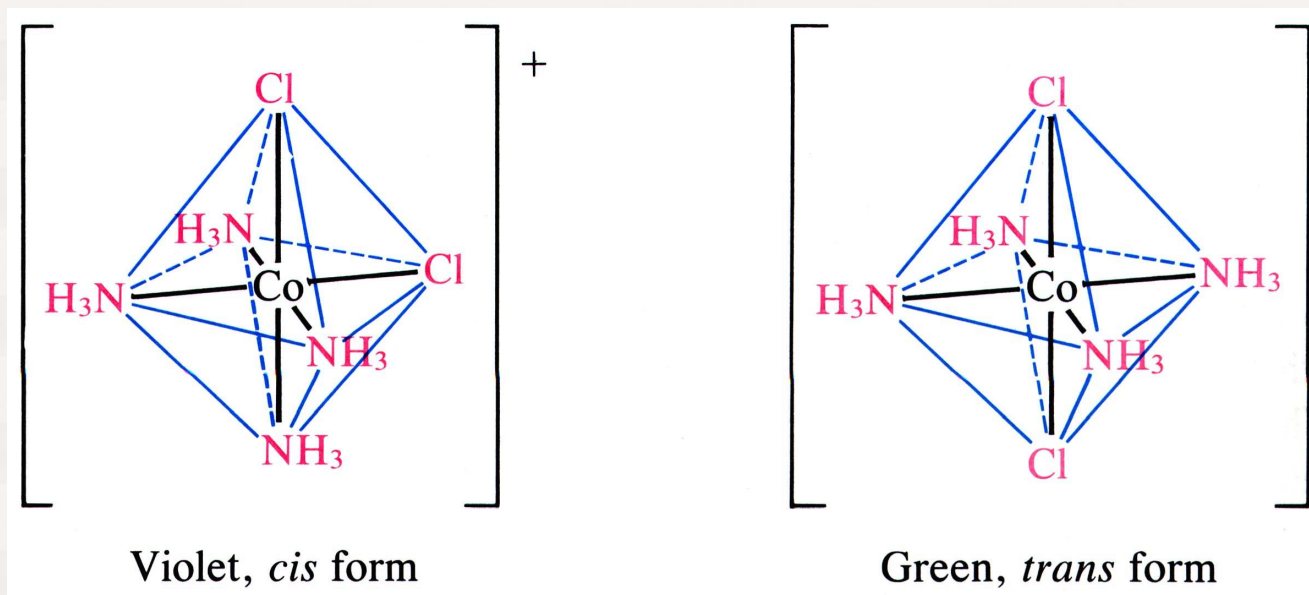


cis — 二氯二氨合铂
棕黄色， $\mu > 0$
 $S = 0.2523 \text{ g}/100\text{g H}_2\text{O}$
具抗癌活性(干扰DNA复制)



trans — 二氯二氨合铂
淡黄色， $\mu = 0$
 $S = 0.0366 \text{ g}/100\text{g H}_2\text{O}$
不具抗癌活性

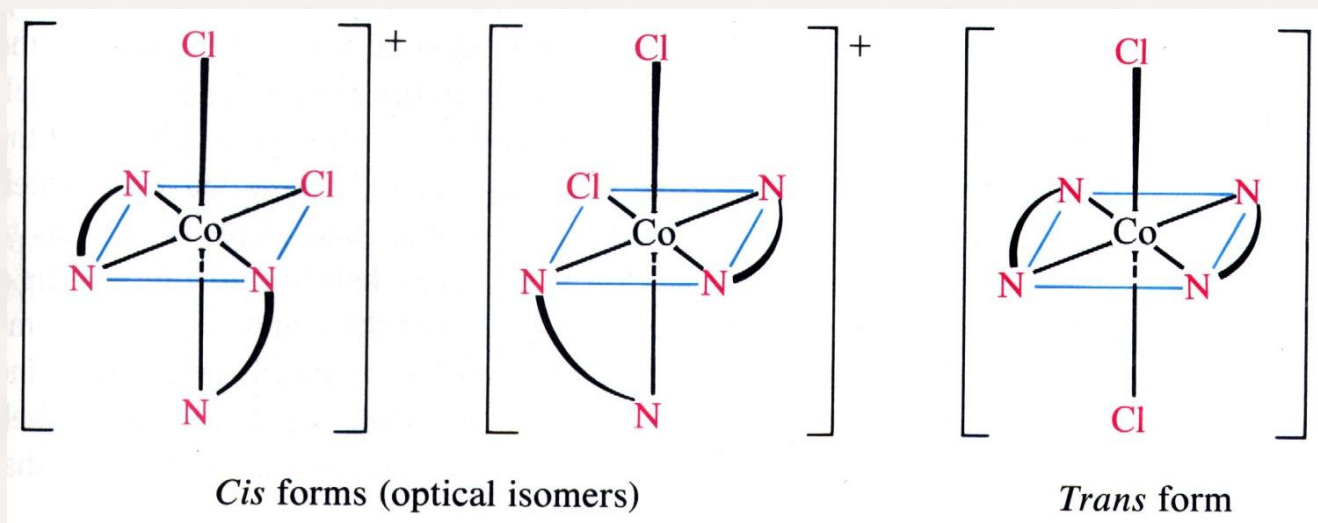
(1) 顺反异构



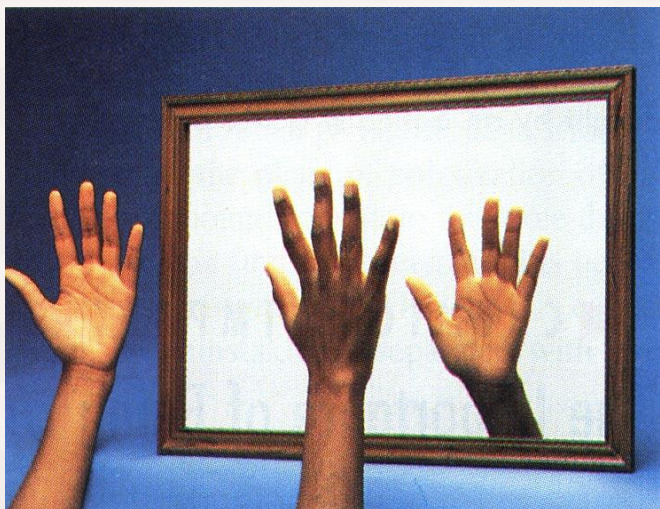
象顺铂和反铂一样，顺反异构体结构不同，性质也不同。

(2) 旋光异构

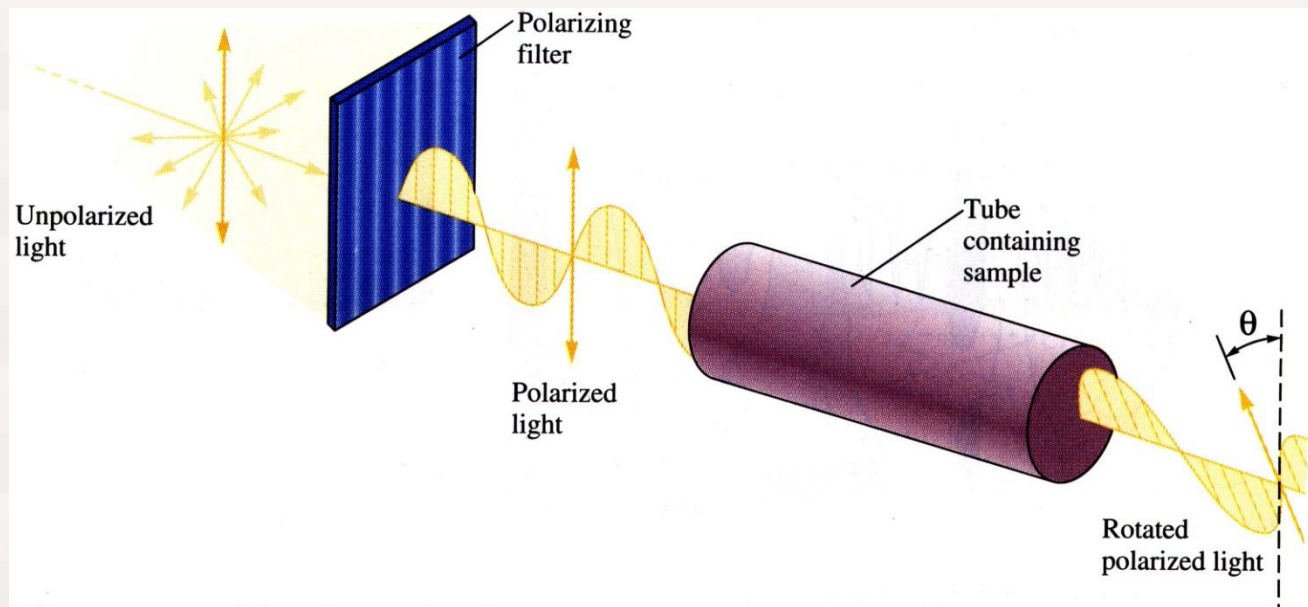
从几何异构看，下图中 1、2 确为同一化合物。但它们却互为“镜像”，不存在对称面，不能重叠，这称为“旋光异构现象”。



注意到左旋和右旋异构体生理作用的差异是很有意义的。例如存在于烟草中左旋尼古丁的毒性要比人工合成出来的右旋尼古丁毒性大的多，显然与它们在生物体中不同的反应部位有关。旋光异构体的拆分及合成研究是目前研究热点之一。



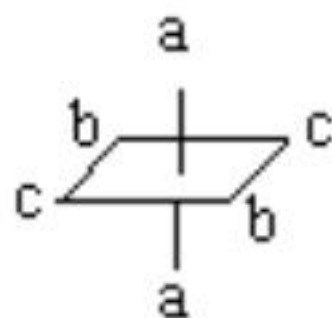
旋光分左旋 (L) 和右旋 (D),
等量的 L 和 D 的混合物不具旋
光性, 称 DL 型化合物 (即外消
旋体)



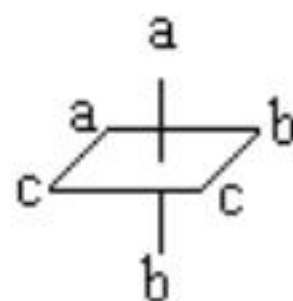
The rotation of the plane of polarized light by an optically active substance.
The angle of rotation is called theta (θ).

$M_{2a 2b 2c}$

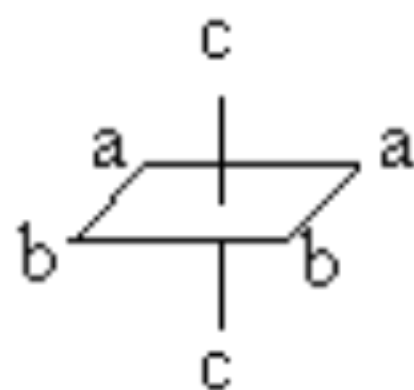
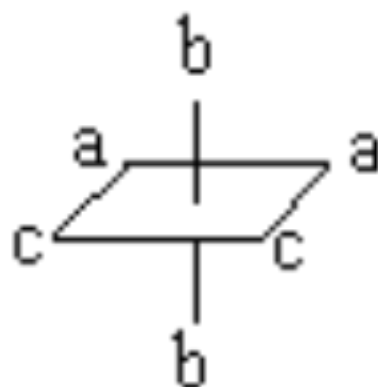
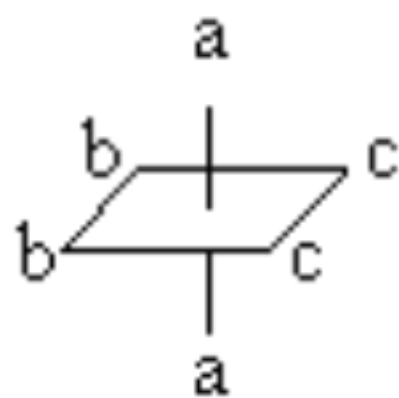
反式



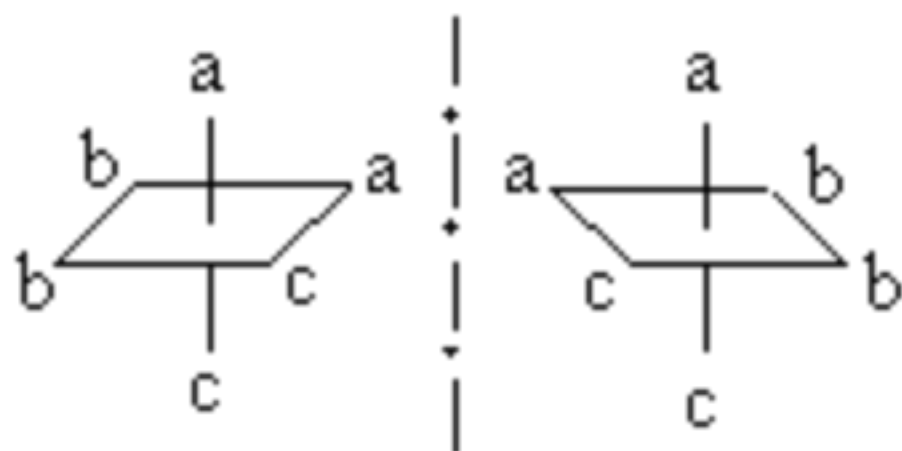
顺式



一反二顺 3 种

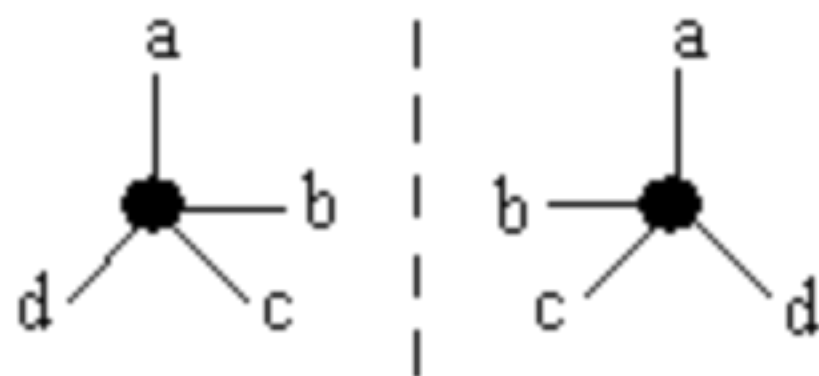


顺式 $M_{2a_2b_2c}$ 有旋光异构体，如下图所示：



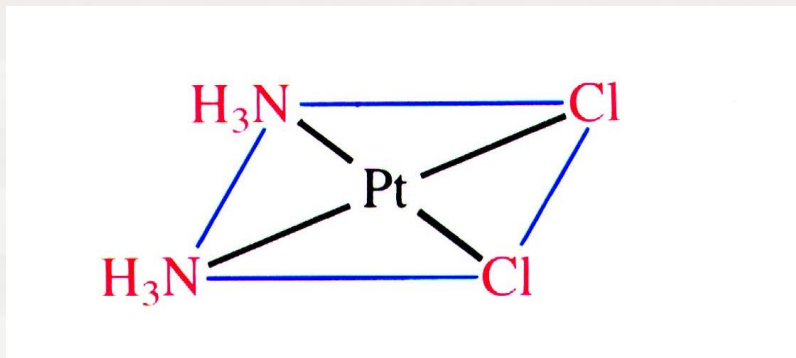
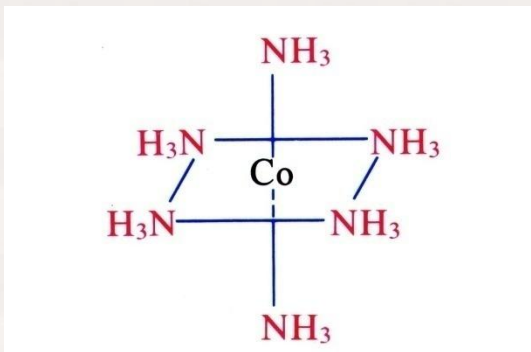
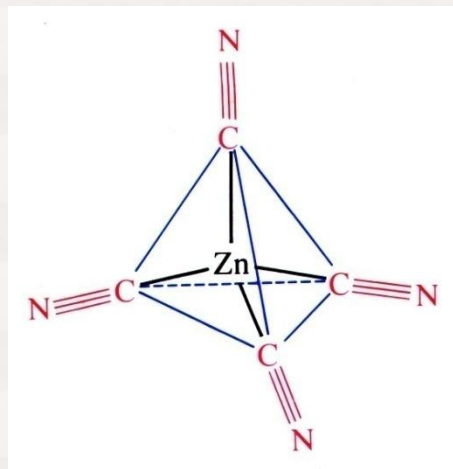
4 配位的正四面体

结构 M_{abcd}



11.3 配合物的化学键理论

价键理论
晶体场理论
分子轨道理论



11.3.1 价键理论

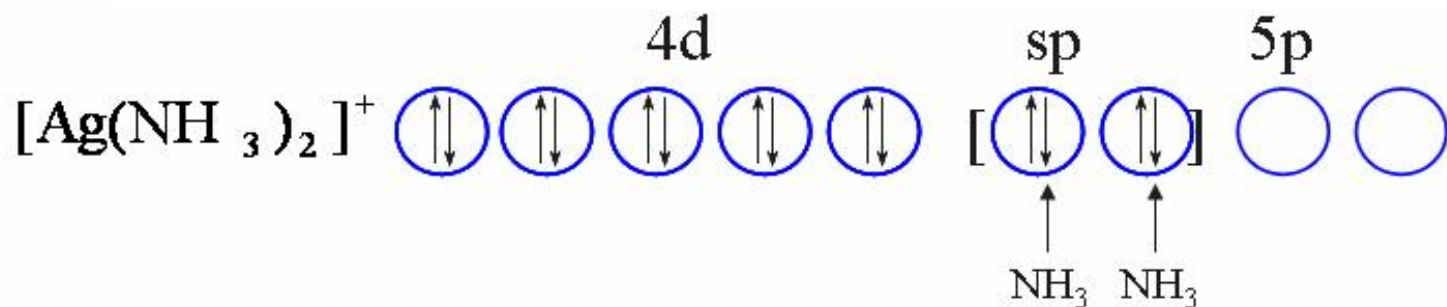
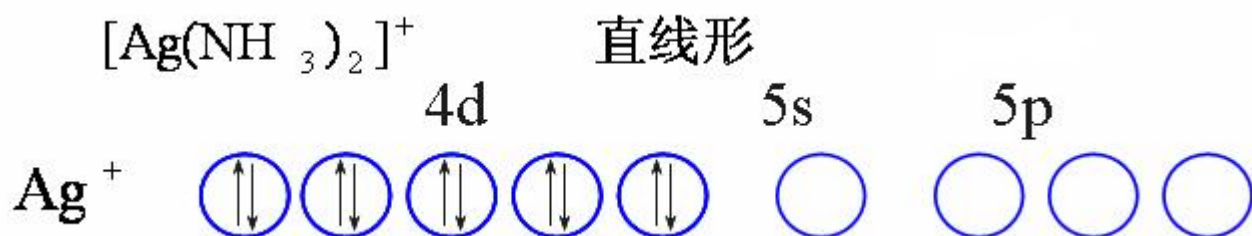
(1) 价键理论的要点

- 中心原子或离子 (M) 有空轨道，配位体 (L) 有孤对电子，形成配位键 $M \leftarrow L$
- 中心原子或离子采用杂化轨道成键
- 杂化方式决定空间构型

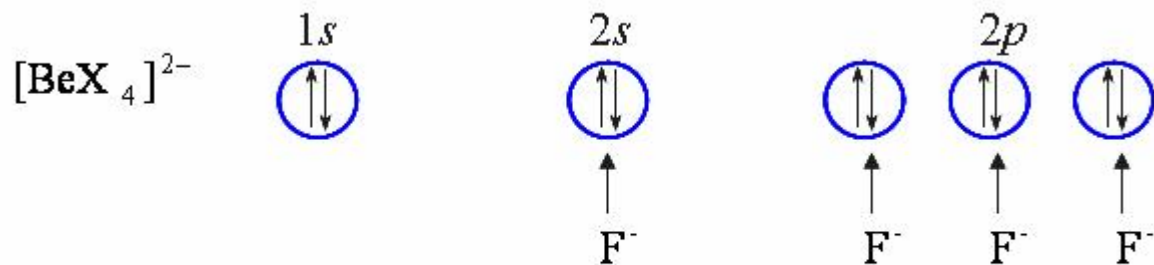
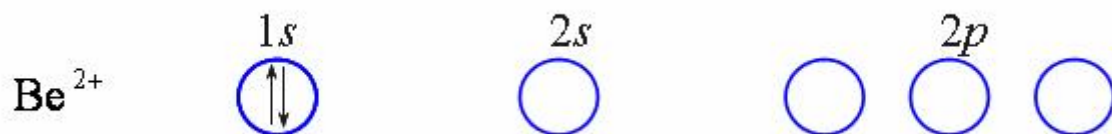
杂化轨道类型与配合单元空间结构之间的关系

直线型	sp	2 配位
三角形	sp^2	3 配位
正四面体	sp^3	4 配位
<u>正方形</u>	dsp^2	4 配位
三角双锥	sp^3d	5 配位
<u>三角双锥</u>	dsp^3	5 配位
正八面体	sp^3d^2	6 配位
<u>正八面体</u>	d^2sp^3	6 配位

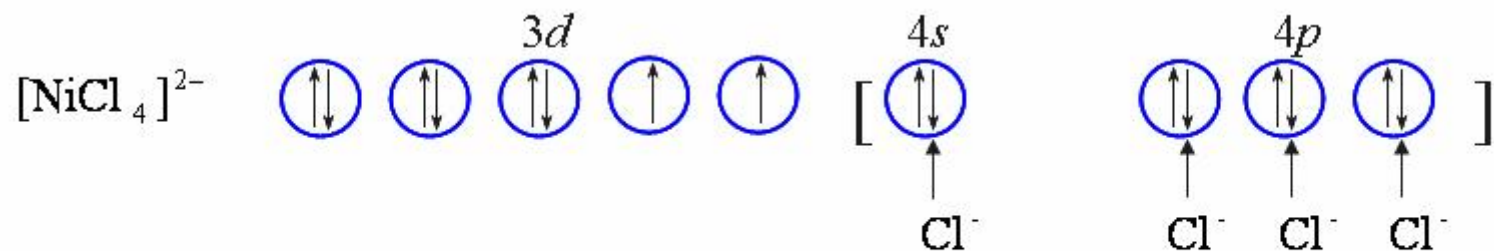
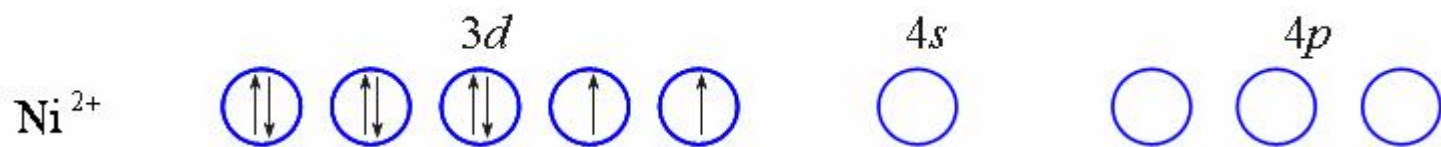
二配位的配合物



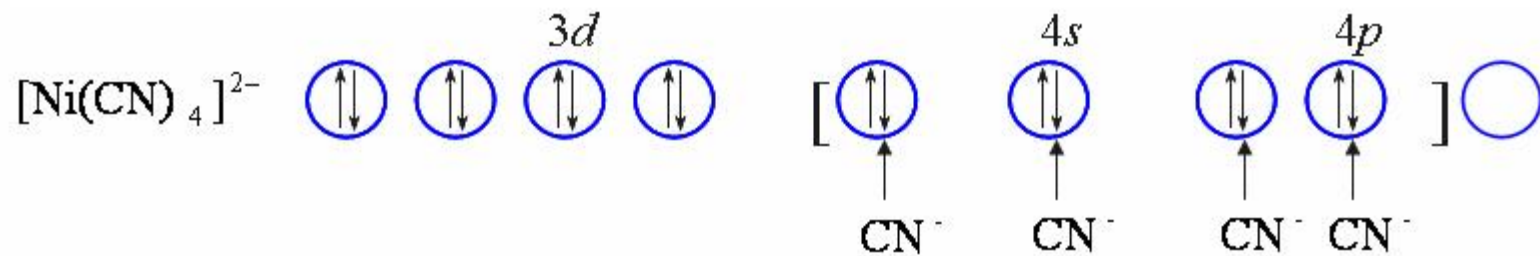
四配位的配合物



sp^3 杂化



sp^3 杂化



dsp^2 杂化

外轨型配合物 配位原子的电负性很大，如卤素、氧等，不易给出孤电子对，使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，形成外轨型配合物。

内轨型配合物 配位原子的电负性较小，如碳 (CN^- ，以 **C** 配位)、氮 ($-\text{NO}_2$ ，以 **N** 配位)，较易给出孤电子对，对中心离子的影响较大，使电子层结构发生变化， $(n-1)$ d 轨道上的成单电子被强行配位，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。

强配体：CO、CN⁻、NO₂⁻等。

弱配体：F⁻、Cl⁻、H₂O、C₂O₄²⁻等。

中强配体：NH₃、en 等。

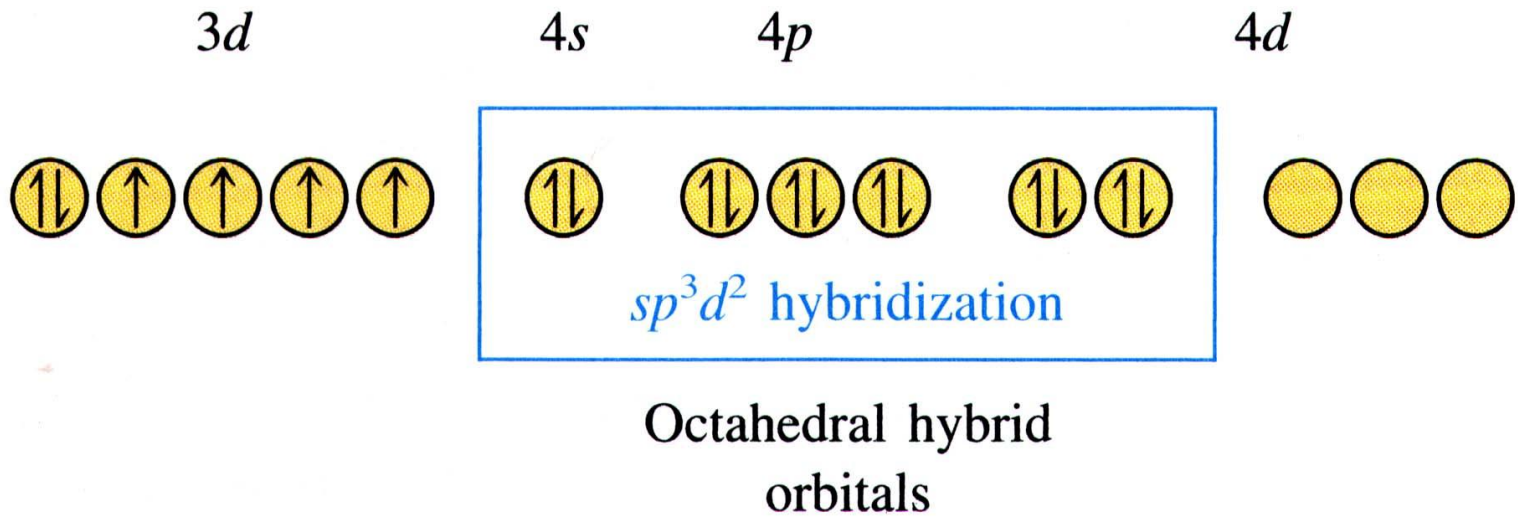
配体的强弱是相对的。对于不同的中心，相同的配体其强度可能是不同的。

判断是外轨型配合物还是内轨型配合物不能根据配体的强弱，而是看中心离子是否使用了内层 d 轨道。

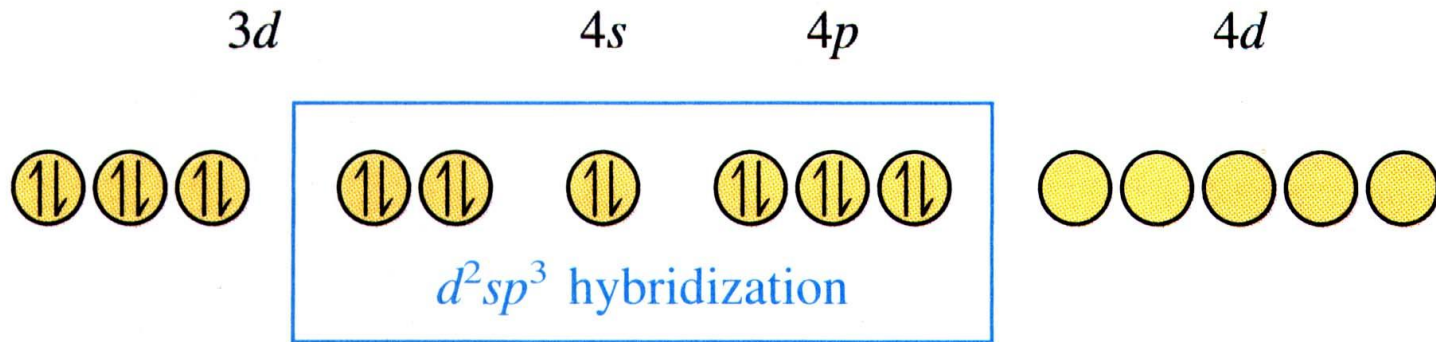
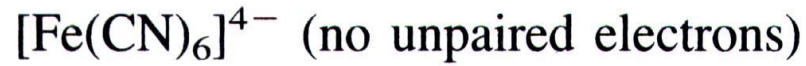
Cr(H₂O)₆Cl₃ Cr 3d⁵4s¹ Cr³⁺ 3d³ d²sp³杂化 内轨型

六配位的配合物

$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (four unpaired electrons)



六配位的配合物

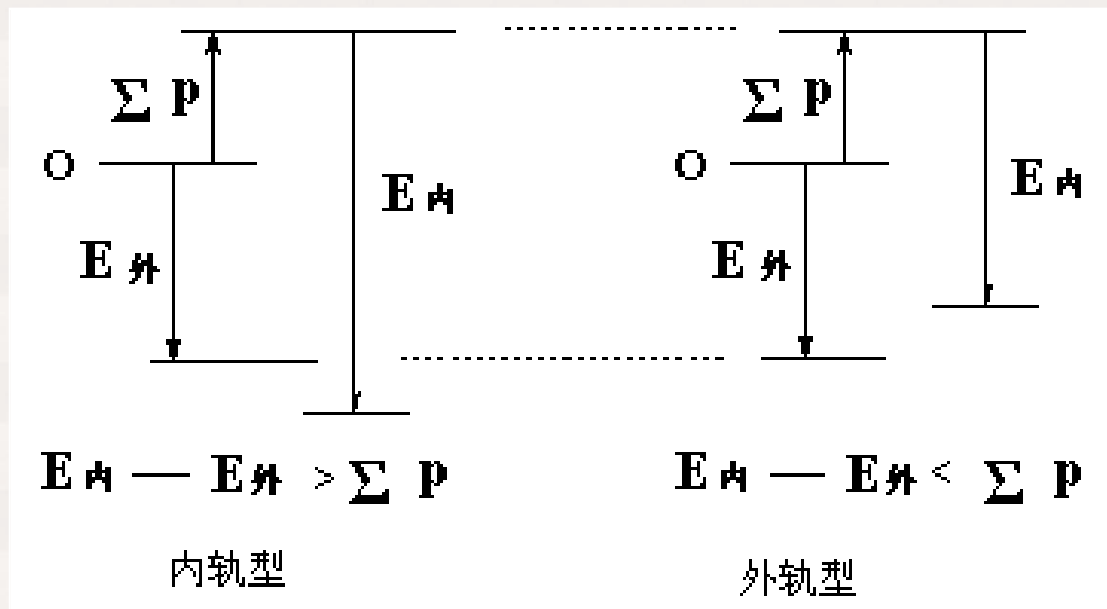


Octahedral hybrid
orbitals

(2) 价键理论的能量问题

形成内轨配合物时发生电子重排，使原来平行自旋的 d 电子进入成对状态，违反洪特规则，能量升高。在同一轨道中电子配对所需要的能量，叫做**成对能**

(P)。形成一个电子对，能量升高一个 P 。其能量关系如图所示：



(3) 配合物的磁性——价键理论的实验依据

配合物磁性的测定是判断配合物结构的一个重要手段。

磁性：物质在磁场中表现出来的性质。

顺磁性：被磁场吸引 $n > 0$, $\mu > 0$, 如 O_2 , NO , NO_2

反磁性：被磁场排斥 $n = 0$, $\mu = 0$

铁磁性：被磁场强烈吸引 例： Fe , Co , Ni

磁矩： $\mu = [n(n+2)]^{1/2} \mu_B$

μ_B 为磁矩单位，称为玻尔磁子

Fe^{3+} $n=5$, 理论值： $\mu=5.92\mu_B$

$n=1$, 理论值： $\mu=1.73\mu_B$

$[FeF_6]^{3-}$: $\mu=5.88\mu_B$ $[Fe(CN)_6]^{3-}$: $\mu=2.3\mu_B$

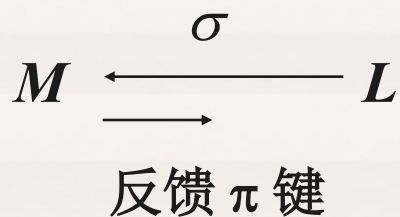
(4) 配合物中的反馈键

1948年鲍林提出了“电中性原理”：在形成一个稳定的分子或配离子时，其电子结构是竭力设法使每个原子的净电荷基本上等于零(即在-1到+1的范围内)。

$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ ：配位键是极性的共价键，电子对更强烈地被 N 吸引。这样就阻止了负电荷在 Co 原子上的大量堆积，并保持着 N 比 Co 有较大的电负性，体现了电中性原理对稳定性的要求。

$\text{Ni}(\text{CO})_4$ ：当配位体给出电子对与中心原子结合时，造成金属原子上大量负电荷的堆积。为了合理说明金属羰基化合物的生成，提出了所谓的“反馈 π 键”的概念。

当配位体给出电子对与中心元素形成 σ 键时，如果中心元素的某些 d 轨道（如 d_{xy} 、 d_{yz} 、 d_{xz} ）有孤电子对，而配位体有空的 π 分子轨道（如 CO 中有空的 π^* 轨道）或空的 p 或 d 轨道，而两者的对称性又匹配时，则中心元素的孤对 d 电子也可以反过来给予配位体形成所谓的“**反馈 π 键**”，它可用下式简示：



能形成反馈的配位体： CO 、 CN^- 、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{NO}$ 、 N_2 、 R_3P 、 R_3As 、 C_2H_4 等。

形成反馈 π 键必须具备下列条件：

- (1)中心原子与配体之间首先要形成 σ 配键。反馈 π 键不能单独存在。
- (2)中心原子应具有较低的氧化态，且含有一定数目的d电子。
- (3)配体必须具有 π 对称性的空轨道。

11.3.2 晶体场理论

价键理论能很好地解释了配合物的空间构型、磁性、稳定性，直观明了，使用方便，但它无法解释配合物的颜色(吸收光谱)，不能定量或半定量说明配合物性质。

晶体场理论是一种改进了的静电理论，它将配位体看作点电荷或偶极子，除考虑 L 与 M 间的静电引力外，着重考虑 L 电性对 M 的 d 轨道的影响。

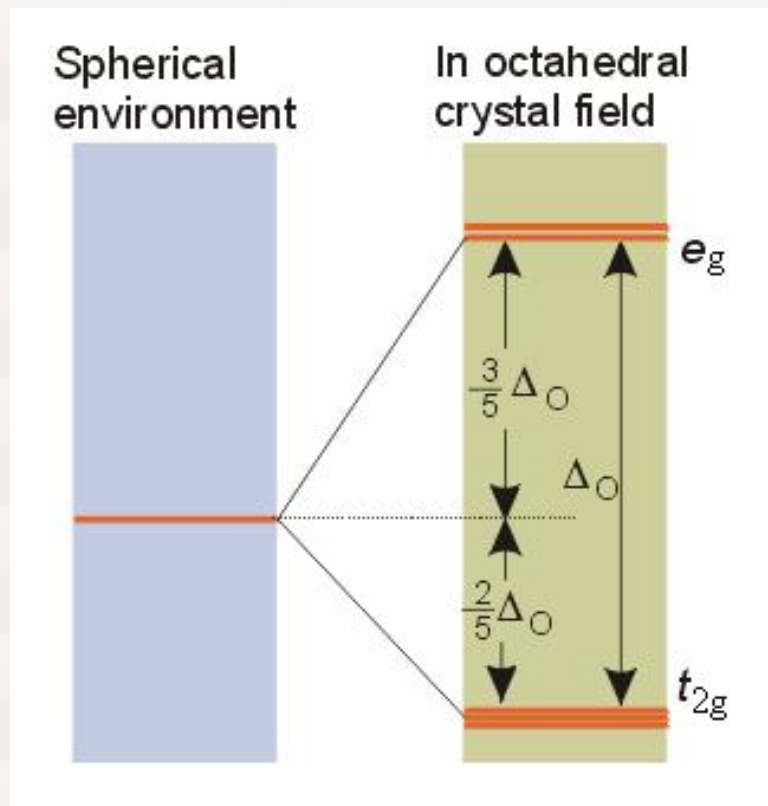
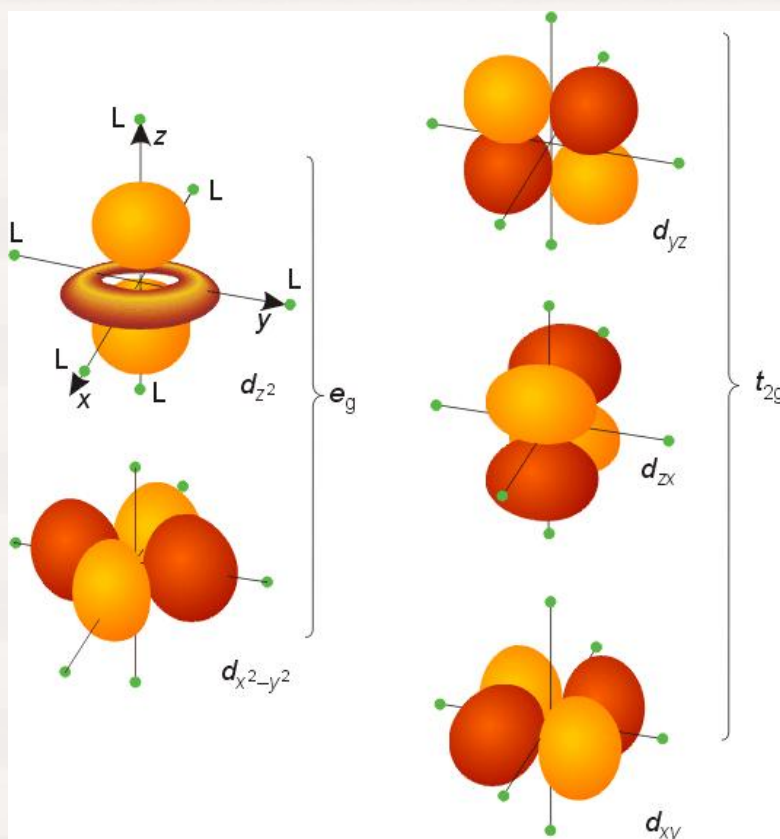
11.3.2 晶体场理论

(1) 要点

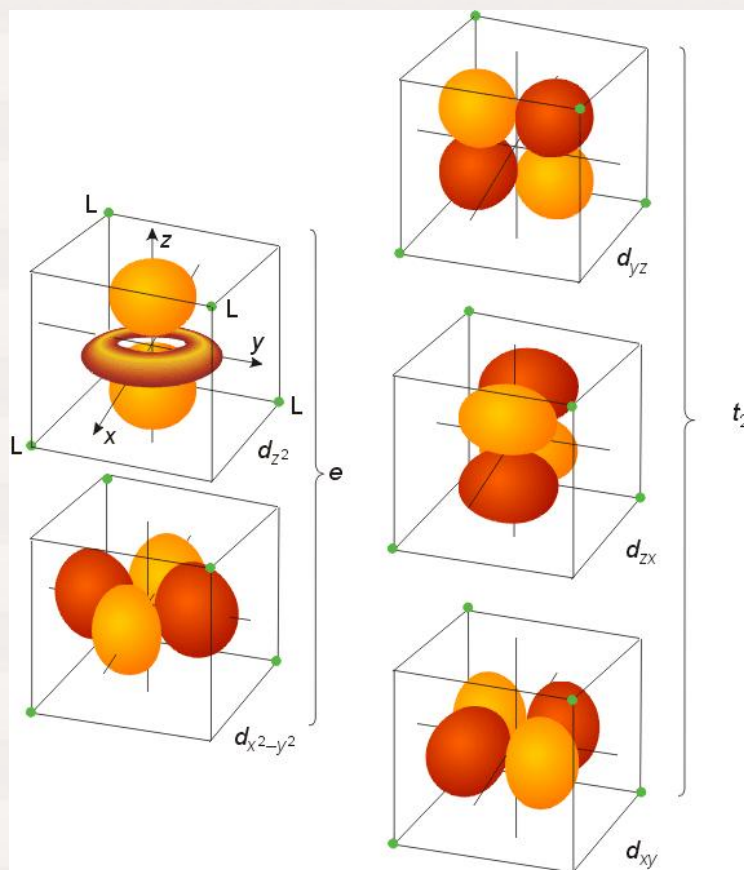
- 在配合物中，中心离子 M 处于带电的配位体 L 形成的静电场中，二者完全靠静电作用结合在一起
- 晶体场对 M 的 d 电子产生排斥作用，使 M 的 d 轨道发生能级分裂
- 分裂类型与化合物的空间构型有关
- 晶体场相同， L 不同，分裂程度也不同

(2) 配体对中心离子的影响

d 轨道在八面体场中的能级分裂

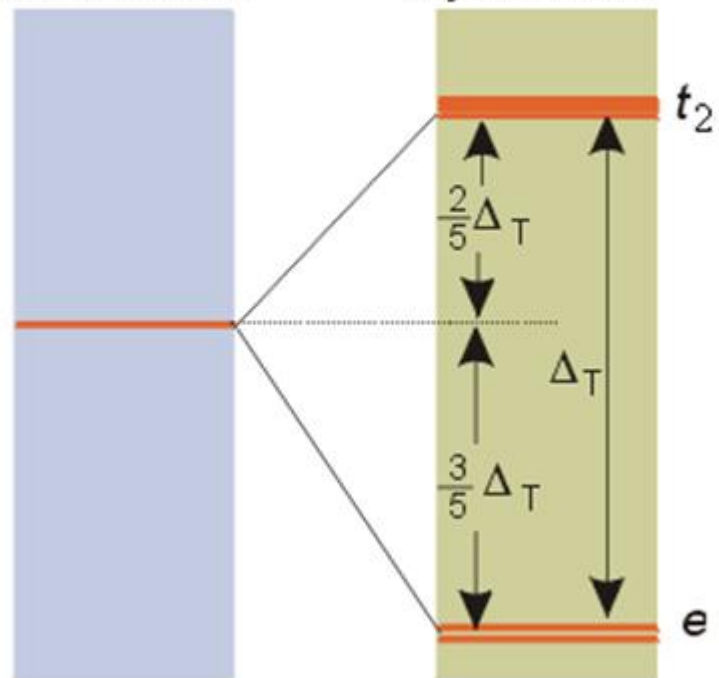


d 轨道在四面体场中的能级分裂

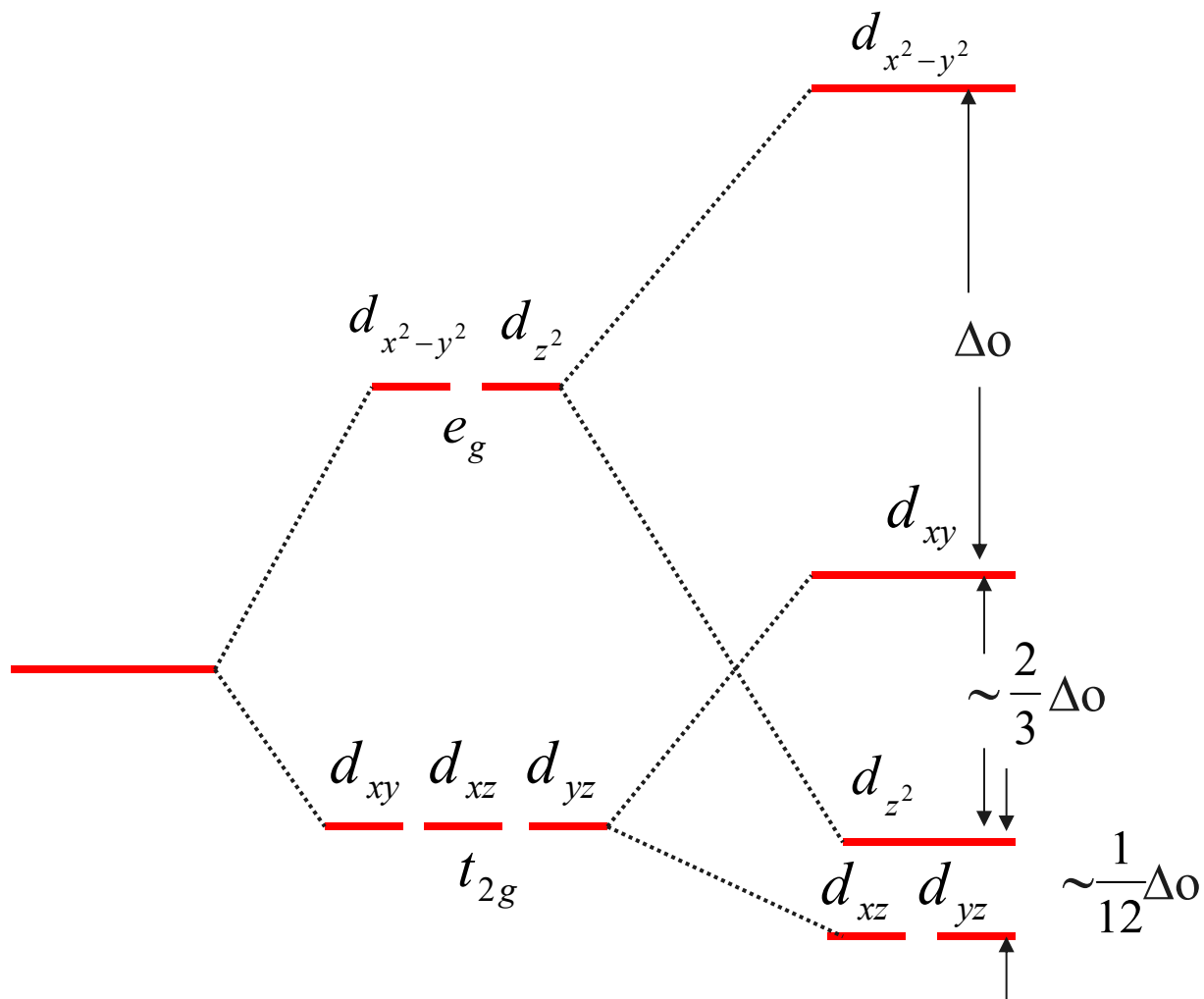


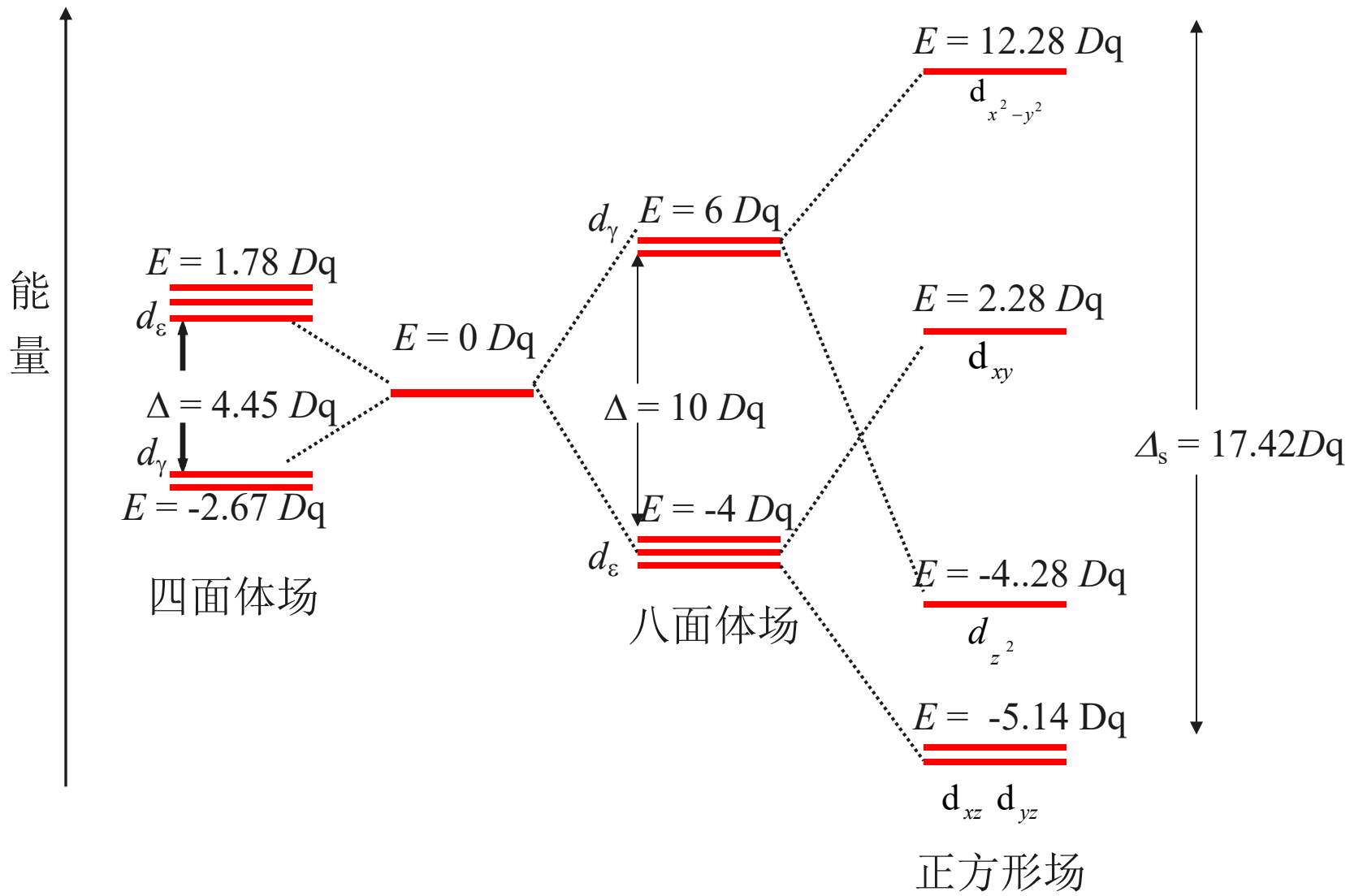
Spherical environment

In tetrahedral crystal field



d 轨道在平面正方形场中的能级分裂





不同晶体场中 Δ 的相对大小示意图

(3) 影响 Δ 的因素(中心离子, 配位体, 晶体场)

● 中心 M 离子:

电荷 Z 增大, Δ_0 增大; 主量子数 n 增大, Δ_0 增大



$\Delta_0 / \text{cm}^{-1}$	17600	14000	13600	19200
-----------------------------	-------	-------	-------	-------

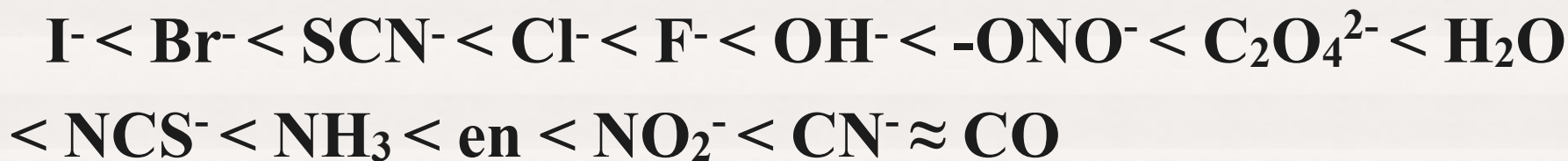
(3) 影响 Δ 的因素(中心离子, 配位体, 晶体场)

● 配位体的影响: 光谱化学序列



$\Delta_0 / \text{cm}^{-1}$ 13000 18600 22900 34000

各配体对同一 M 产生的晶体场分裂能由小到大的顺序:



初步看作是配位原子电负性的排列:

卤素 < 氧 < 氮 < 碳

电负性 大 \longrightarrow 小

(3) 影响 Δ 的因素(中心离子, 配位体, 晶体场)

● 晶体场类型的影响

四面体场 $4.45Dq$ CoCl_4^{2-} 的 $\Delta = 3100\text{cm}^{-1}$

八面体场 $10Dq$ $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 的 $\Delta = 33800\text{cm}^{-1}$

正方形场 $17.42Dq$ $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ 的 $\Delta = 35500\text{cm}^{-1}$

(4) 八面体场中心离子的 d 电子分布

- 排布原则：
- 能量最低原理
 - Hund规则
 - Pauli不相容原理

电子成对能 (P):

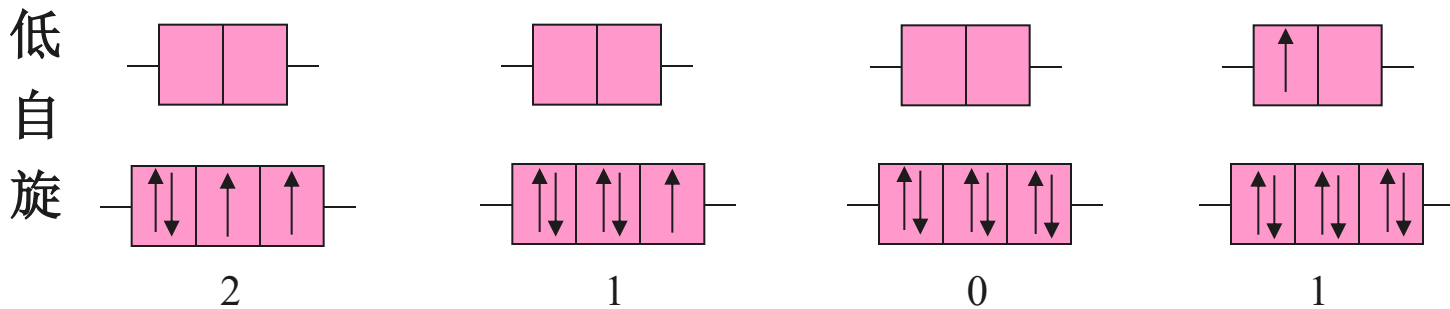
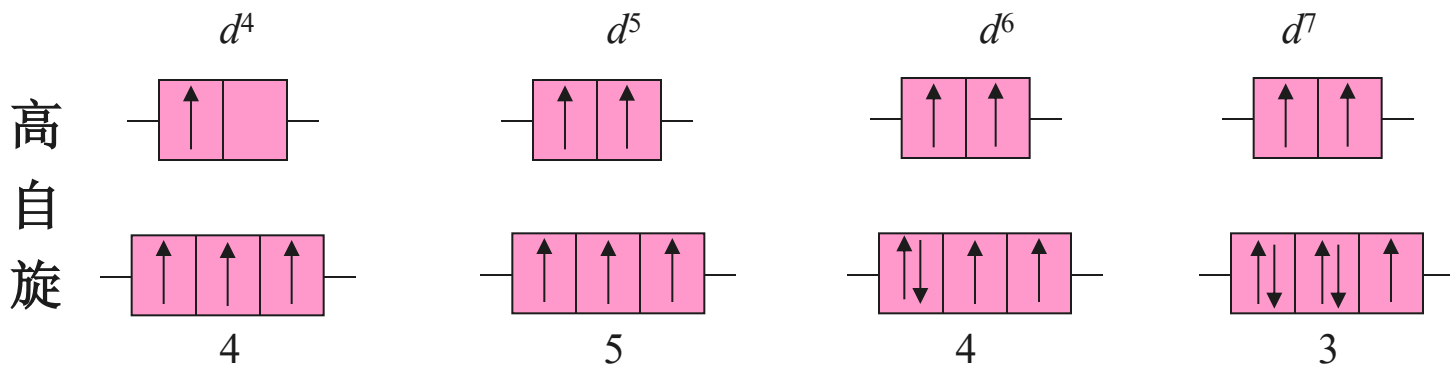
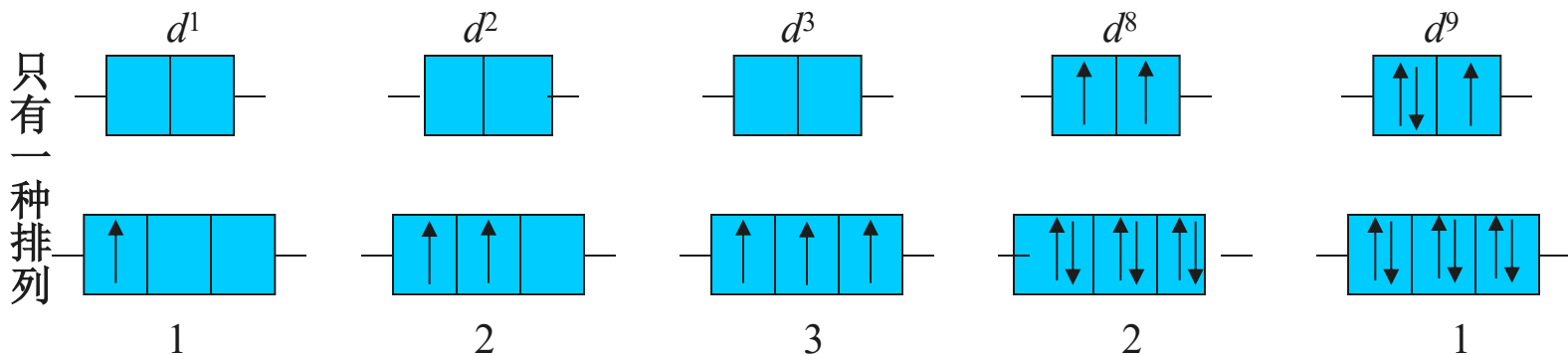
两个电子进入同一轨道时需要消耗的能量

强场: $\Delta_0 > P$

弱场: $\Delta_0 < P$

	$[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$	$[\text{CoF}_6]^{3-}$
Δ_0 / J	67.524×10^{-20}	25.818×10^{-20}
P/J	35.250×10^{-20}	35.250×10^{-20}
场	强	弱
Co^{3+} 的价电子构型	$3d^6$	$3d^6$
八面体场中d电子排布	$t_{2g}^6 e_g^0$	$t_{2g}^4 e_g^2$
未成对电子数	0	4
实测磁矩/B.M	0	5.62
自旋状态	低自旋	高自旋
价键理论	内轨型	外轨型
杂化方式	d^2sp^3	sp^3d^2

八面体场中电子在 t_{2g} 和 e_g 轨道中的分布

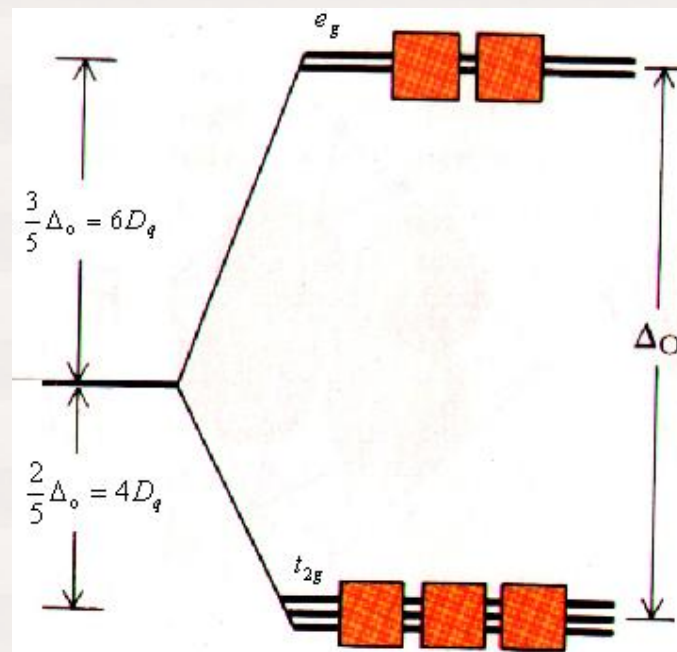


例 11-3 八面体 Co(II) 配合物的磁矩为 $4.0 \mu_{\text{B}}$ ，试推断其电子组态。

$d^7 \text{Co(II)}$ 配合物可能有两种组态： $t_{2g}^5 e_g^2$ 中 3 个未成对电子，高自旋）和 $t_{2g}^6 e_g^1$ （1 个未成对电子，低自旋），相应的自旋磁矩分别为 3.87 和 $1.73 \mu_{\text{B}}$ 。根据题目给出的信息，该配合物应为高自旋 $t_{2g}^5 e_g^2$ 组态。

(5) 晶体场稳定化能

d 电子从未分裂的 d 轨道进入分裂后的 d 轨道，所产生的总能量下降值。



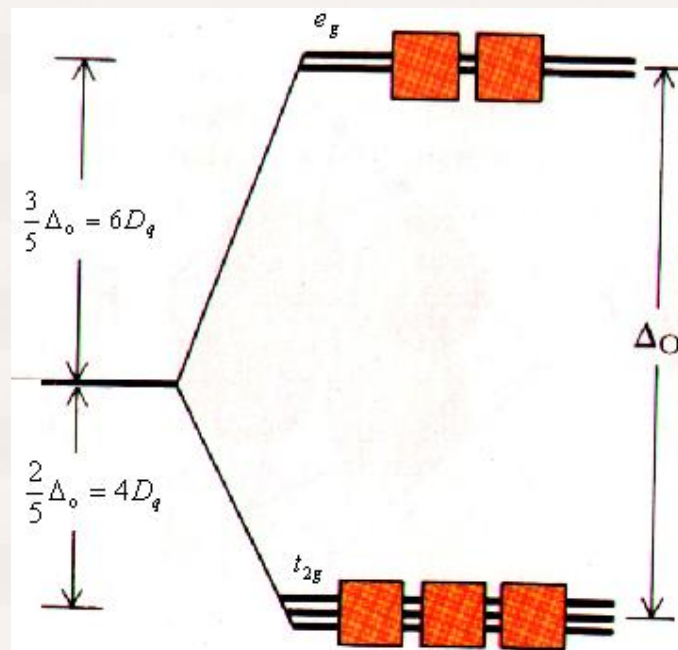
● CFSE的计算

$$\text{CFSE} = E_{\text{球}} - E_{\text{晶}} = 0 - E_{\text{晶}}$$

(5) 晶体场稳定化能

$$\text{CFSE} = E_{\text{球}} - E_{\text{晶}} = 0 - E_{\text{晶}}$$

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



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

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

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

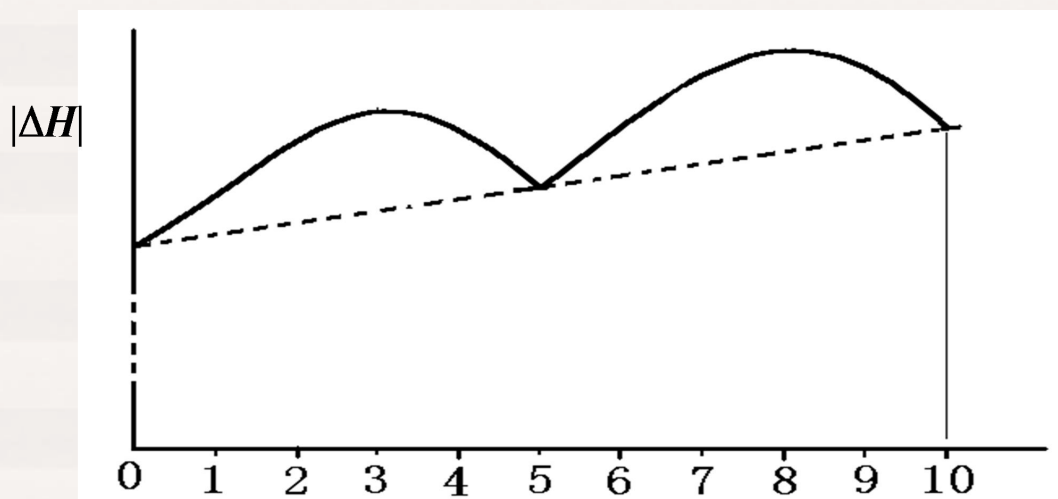
八面体场的CFSE

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	$0Dq$

用晶体场稳定化能解释水合热的双峰曲线

根据热力学，随 d 电子数增加，水和热应该逐渐增加，得到一平缓上升的直线。

水是弱场配体，无成对能 P 的问题。



若将 $|\Delta H|$ 数值分别加上 $\overset{d \text{ 电子数}}{\text{CFSE}}$ 的值加以修正，基本与双峰曲线相符。

11.3.3 过渡金属化合物的颜色

1. 吸收光谱

自然光照射物质上，可见光全部通过，则物质无色透明；可见光全部反射，则物质为白色；可见光全部被吸收，则物质显黑色。当部分波长的可见光被物质吸收，而其余波长（即与被吸收的光互补）的光通过或反射出来，则物质显示颜色。这就是吸收光谱的显色原理。

若吸收部分在红外或紫外，则可见光全透过或全反射。

2. d-d 跃迁

晶体场中 d 轨道的电子在光照下吸收了能量相当于分裂能 Δ 的光能后从低能级 d 轨道跃迁到高能级 d 轨道，称之为 **d-d 跃迁**。

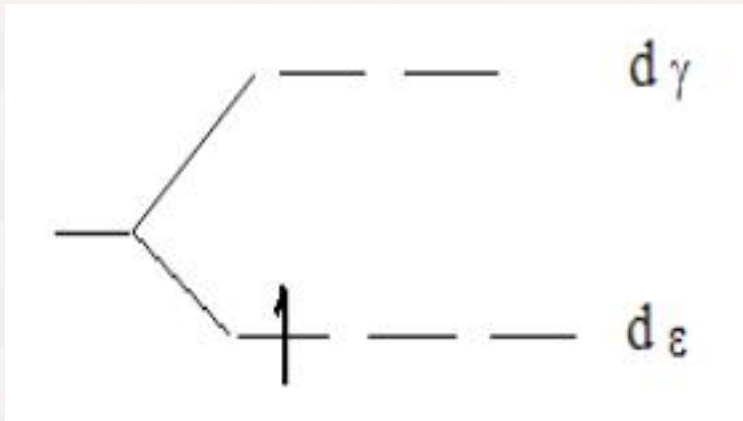
若 d-d 跃迁所需能量恰好在可见光能量范围内，即 d 电子在跃迁时吸收了可见光波长的光子，则化合物显示颜色。若 d-d 跃迁吸收的是紫外光或红外光，则化合物不显色。

表11-1 物质吸收的可见光波长与颜色

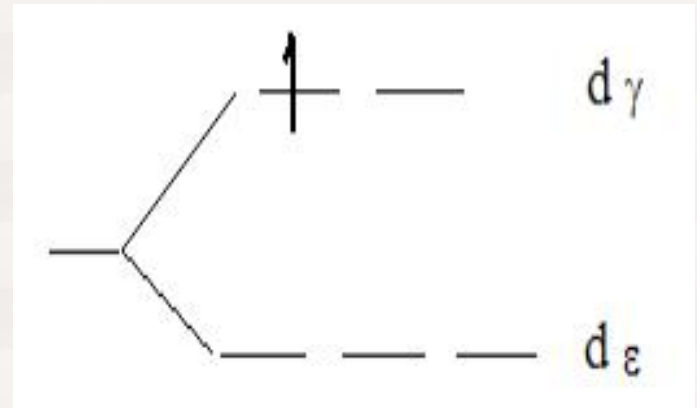
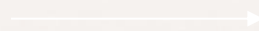
吸收光 波长/nm	吸收光 波数/cm ⁻¹	吸收可见光 颜色	物质的颜色
400~435	25000~23000	紫	黄绿
435~480	23000~20800	蓝	黄
480~490	20800~20400	绿蓝	橙
490~500	20400~20000	蓝绿	红
500~560	20000~17900	绿	紫红
560~580	17900~17200	黄绿	紫
580~595	17200~16800	黄	蓝
595~605	16800~16500	橙	绿蓝
605~750	16500~13333	红	蓝绿

讨论 $\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 的颜色

解： Ti^{3+} 电子构型为 $3d^1$ ，电子排布为 $(d\varepsilon)^1(d\gamma)^0$ ，在自然光的照射下，电子吸收了能量相当于 Δ_0 波长的部分， d 电子发生跃迁为 $(d\varepsilon)^0(d\gamma)^1$ 。由于电子跃迁主要吸收绿色可见光，故 $\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 显紫红色。



可见光



讨论 $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ 的颜色

解: $\text{Mn}^{2+} 3d^5$, H_2O 为弱场, d 电子排布为 $(d\varepsilon)^3(d\gamma)^2$ 。

当吸收了自然光中蓝绿色光后, 发生 d-d 跃迁, d 电子排布变为 $(d\varepsilon)^2(d\gamma)^3$, 于是 $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ 显粉红色。

由于 $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ 中心的 5 个 d 电子自旋平行, 电子跃迁几率小, 使 $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ 颜色很浅, 为浅粉红色。



3. 电荷迁移

d-d 跃迁的化合物一般无色或白色，例： d^0 和 d^{10}

Cu(I) Cd(II) La(III) Ti(IV)

$3d^{10}$ $4d^{10}$ $5d^0$ $3d^0$

4. 但也有一些组态为 d^0 和 d^{10} 的化合物有颜色，为什么？

$CdI_2(4d^{10})$ $HgI_2(5d^{10})$

黄绿色 红色

这些无 d-d 跃迁的化合物，为什么 ZnI_2 没有颜色而 CdI_2 和 HgI_2 却有颜色呢？

对于 MI_2 来说， M^{2+} 的极化作用使其有获得电子的趋势，半径较大的 I^- 有给出电子的趋势。 Zn^{2+} 的极化能力较差， ZnI_2 要吸收紫外光方可实现电子从 I^- 向 Zn^{2+} 迁移，故可见光全透过，即在可见区无吸收，因而无色。

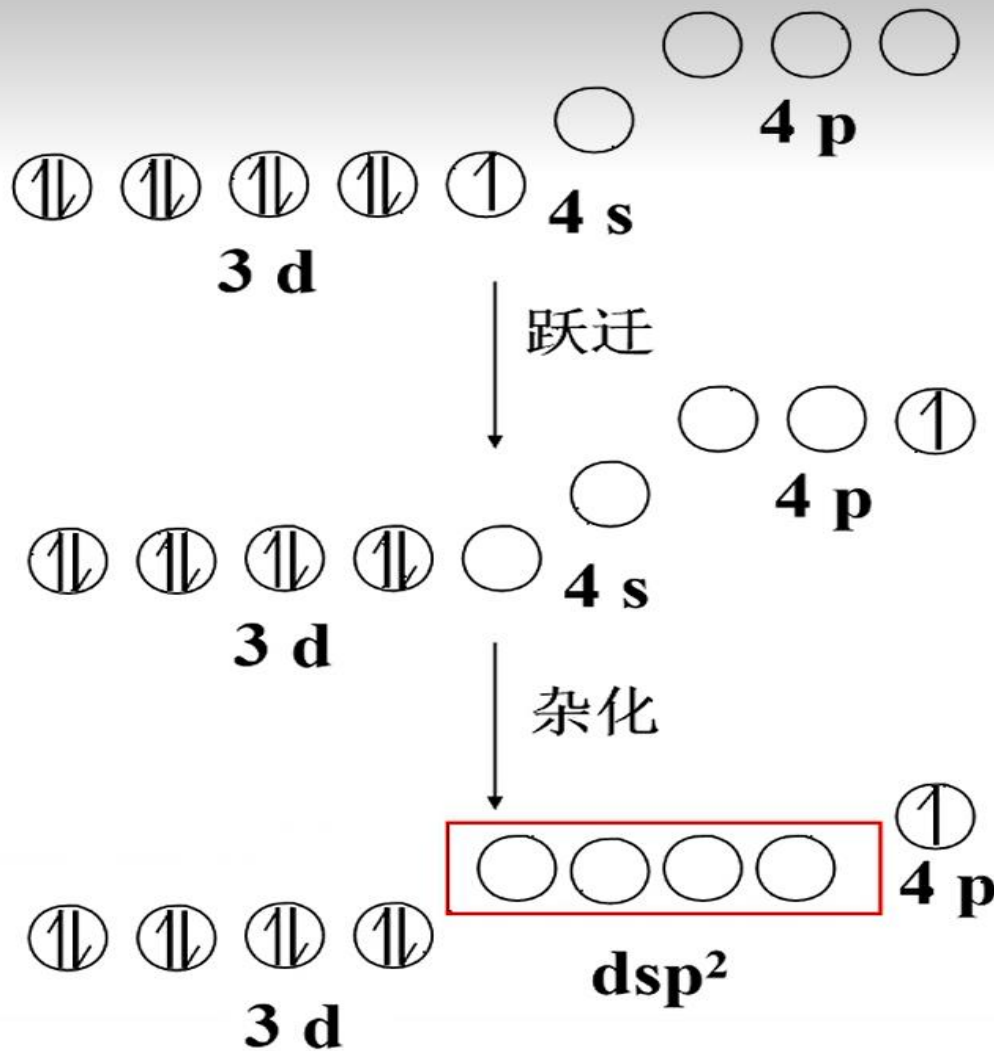
CdI_2 正负离子间相互极化作用较强，吸收紫色可见光即可实现电子于从负离子向正离子迁移，因而化合物显黄绿色。 Hg^{2+} 既有较强的极化作用，又有较大的变形性，与半径大的 I^- 之间有较强的相互极化作用，电子从 I^- 向 Hg^{2+} 迁移更容易， HgI_2 吸收蓝绿色光即可，因而化合物显红色。

11.3.4 Jahn—Teller 效应

如果配位化合物体系在基态时的能级有两个或几个简并度，则体系的几何构型要发生变形而能级分裂，从而使体系的能量降低达到稳定化。

解释 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 离子的正方形结构，

$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ 离子为拉长的八面体结构？



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

价键理论

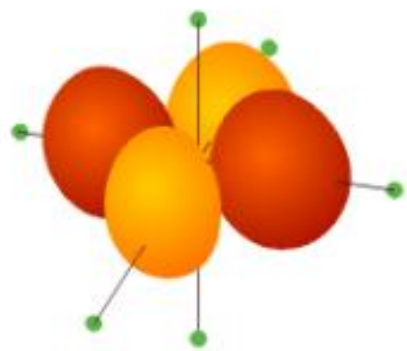
Cu^{2+} 容易被氧化成 Cu^{3+} ?

解释 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 离子的正方形结构，

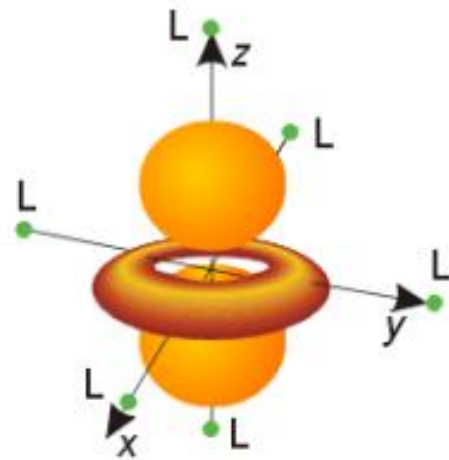
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ 离子为拉长的八面体结构？

按晶体场理论， Cu^{2+} 为 d^9 电子构型。在八面体场中，最后一个电子有两种排布方式：一种是最后一个电子排布到 $d_{x^2-y^2}$ 轨道，则 xy 平面上的 4 个配体受到的斥力大，距核较远，形成压扁的八面体。

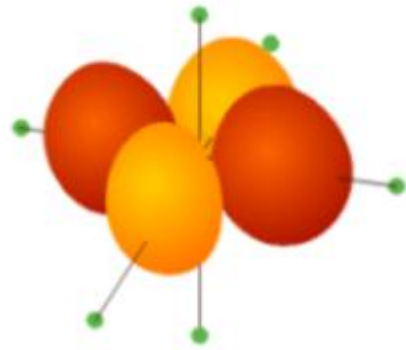
另一种是最后一个电子排布到 d_{z^2} 轨道，则 z 轴上的 2 个配体受到的斥力大，距核较远，形成伸长的八面体。



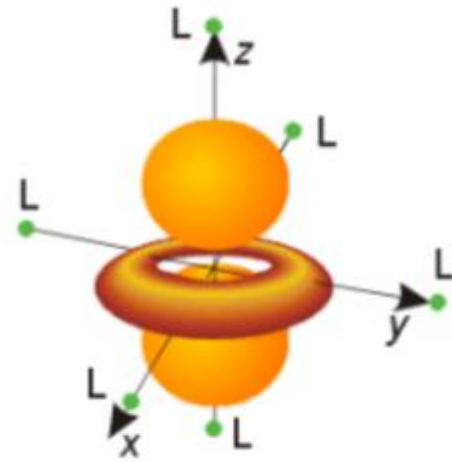
$d_{x^2-y^2}$



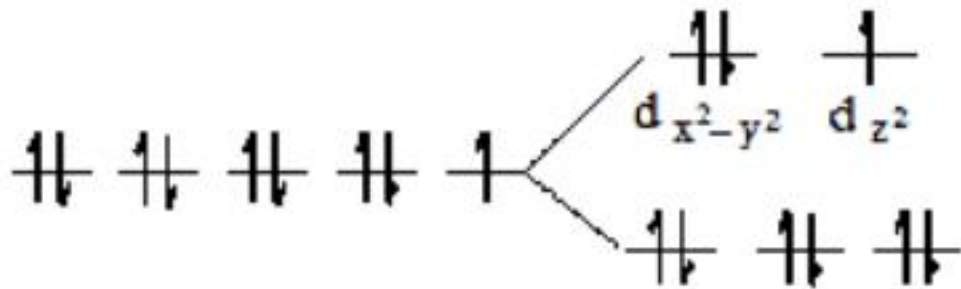
d_{z^2}



$d_{x^2-y^2}$

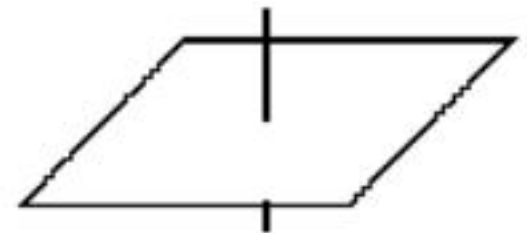


d_{z^2}

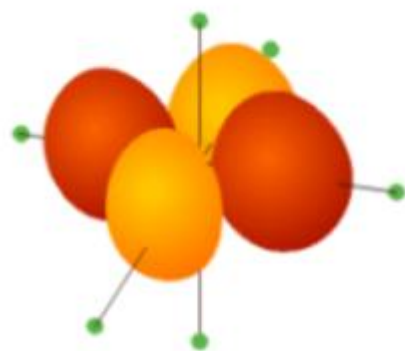


球形场

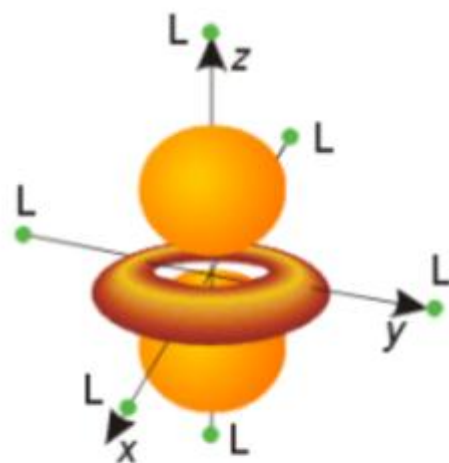
八面体场



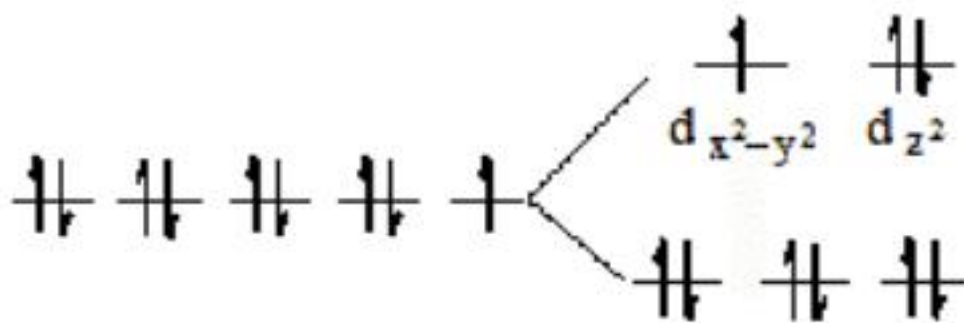
压扁八面体



$d_{x^2-y^2}$

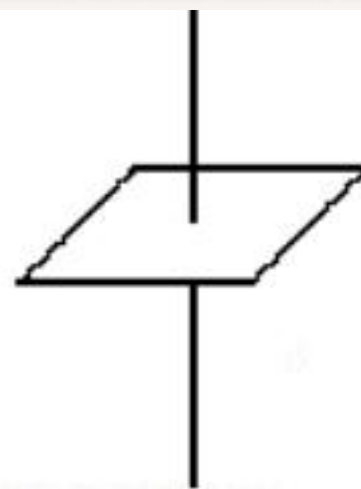


d_{z^2}



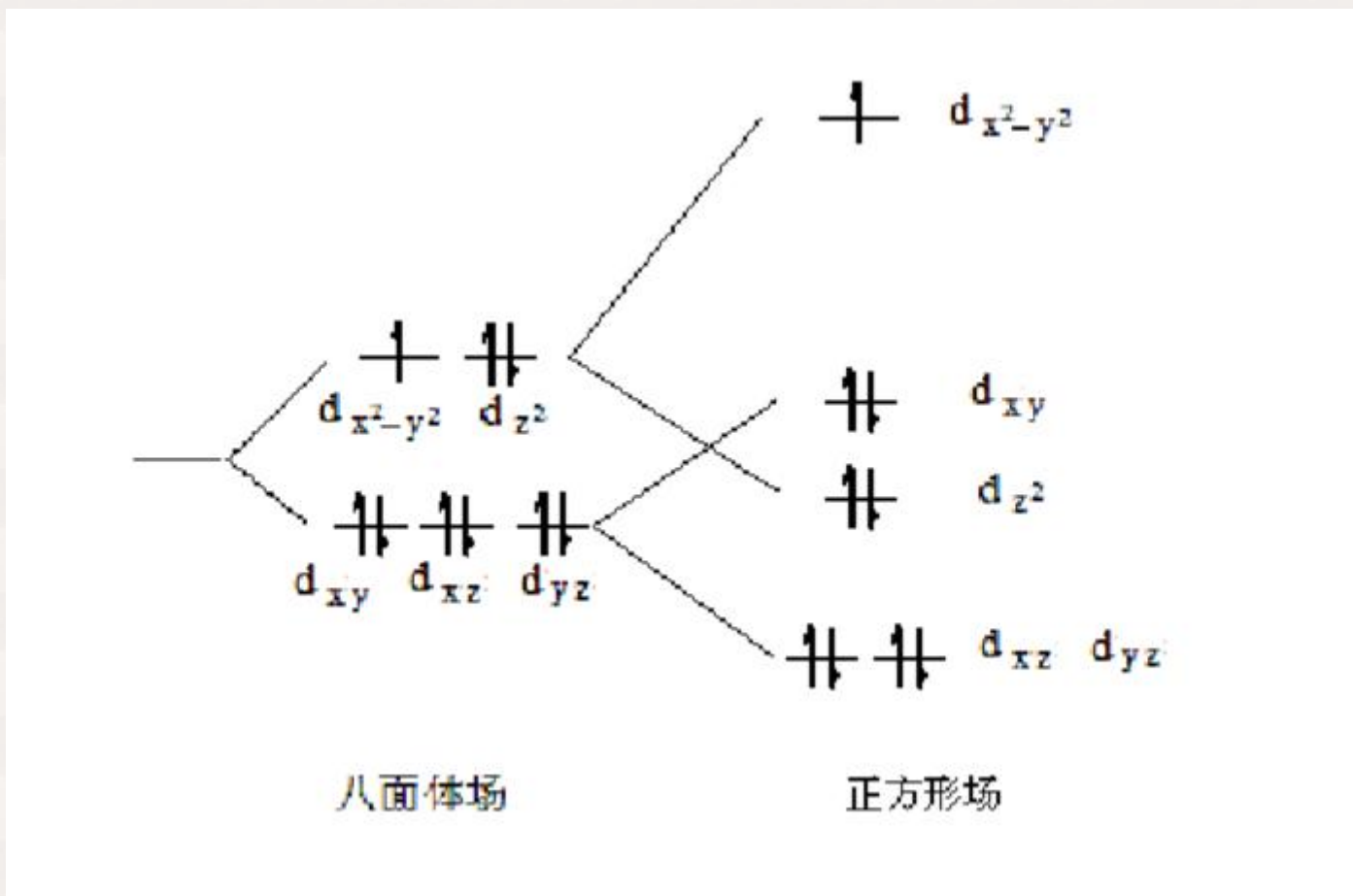
球形场

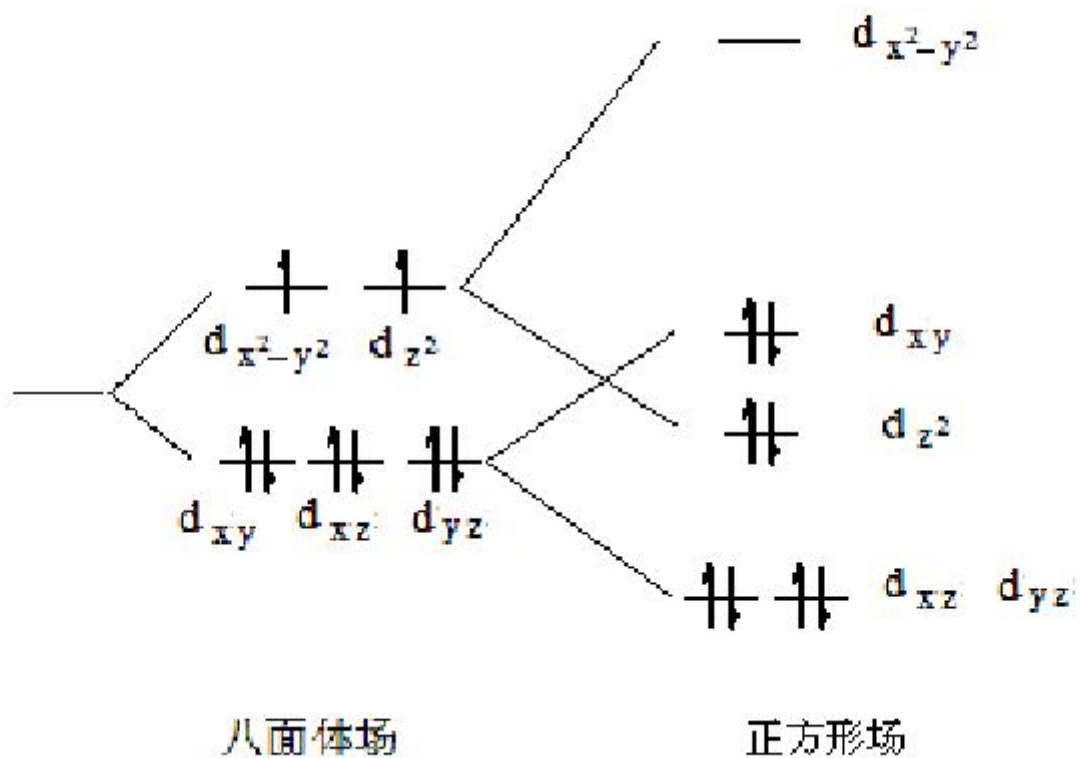
八面体场



拉长八面体

这恰好解释了 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ 为拉长的八面体。
 若轴向的两个配体拉的太远，则失去轴向两个配体，变成
 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 正方形结构。即 Jahn-Teller 效应。





PtCl_4^{2-} 由八面体场转为正方形场

Jahn-Teller 效应

如果配位化合物体系在基态时的能级有两个或几个简并度，则体系的几何构型要发生变形而能级分裂，从而使体系的能量降低达到稳定化。

电子在简并轨道中的不对称占据会导致分子的几何构型发生畸变，从而降低分子的对称性和轨道的简并度，使体系的能量进一步下降，这种效应称为姜-泰勒效应。

11.4 配合物的稳定性

11.4.1 热力学稳定性

11.4.2 影响配合物稳定性的因素

11.4.3 配位平衡的移动

11.4.1 热力学稳定性

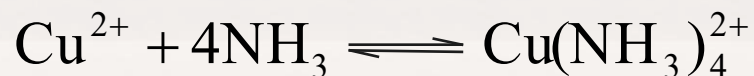
● 解离常数和稳定常数

▲ 解离常数



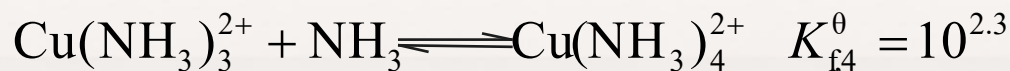
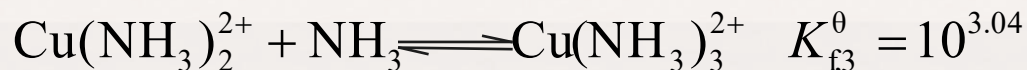
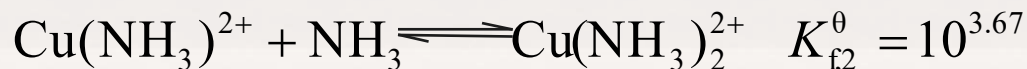
$$K_d^\theta = \frac{c(\text{Cu}^{2+}) \cdot c^4(\text{NH}_3)}{c(\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+})}$$

▲ 稳定常数



$$K_f^\theta = \frac{c(\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+})}{c(\text{Cu}^{2+}) \cdot c^4(\text{NH}_3)}$$

$$K_d^\theta = \frac{1}{K_f^\theta}$$



$$K_f^{\theta} = K_{f1}^{\theta} \cdot K_{f2}^{\theta} \cdot K_{f3}^{\theta} \cdot K_{f4}^{\theta} = 10^{13.32}$$

K_f^{θ} —— 总稳定常数, K_{f1}^{θ} 、 K_{f2}^{θ} 、 K_{f3}^{θ} ……为逐级稳定常数

一般 $K_{f1}^{\theta} > K_{f2}^{\theta} > K_{f3}^{\theta}$ ……

● 累积稳定常数

$$\beta_1 = \frac{\{c([\text{Cu}(\text{NH}_3)]^{2+})/\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}\}}{\{c(\text{Cu}^{2+})/\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}\} \cdot \{c(\text{NH}_3)/\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}\}} = K_{f1}^{\theta}$$

$$\beta_2 = \frac{\{c([\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{2+})/\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}\}}{\{c(\text{Cu}^{2+})/\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}\} \cdot \{c(\text{NH}_3)/\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}\}^2} = K_{f1}^{\theta} \cdot K_{f2}^{\theta}$$

$$\beta_3 = \frac{\{c([\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]^{2+})/\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}\}}{\{c(\text{Cu}^{2+})/\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}\} \cdot \{c(\text{NH}_3)/\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}\}^3} = K_{f1}^{\theta} \cdot K_{f2}^{\theta} \cdot K_{f3}^{\theta}$$

$$\beta_4 = \frac{\{c([\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+})/\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}\}}{\{c(\text{Cu}^{2+})/\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}\} \cdot \{c(\text{NH}_3)/\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}\}^4} = K_{f1}^{\theta} \cdot K_{f2}^{\theta} \cdot K_{f3}^{\theta} \cdot K_{f4}^{\theta} = K_f^{\theta}$$

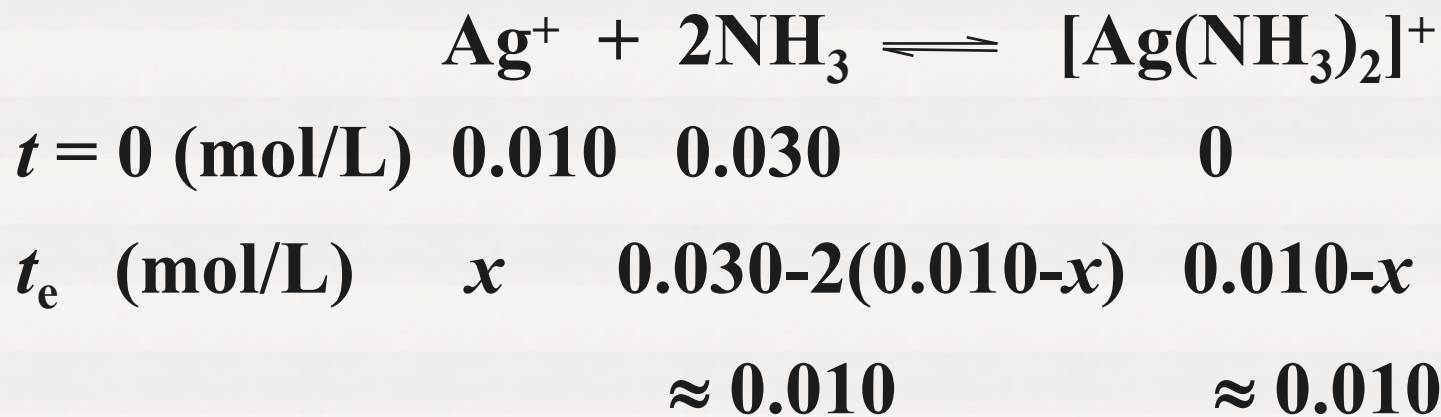
说明:

(1) 配体过量的情况下, 绝大部分处在最高配位数状态, 低级配离子可忽略不计;

(2) 同型配离子, 可用 K_f^θ 比较其稳定性, K_f^θ 越大, 配离子越稳定; 不同型配离子, 需计算比较。

例如: $K_f^\theta_{[\text{CuY}]^{2-}} = 6.3 \times 10^{18}$, $K_f^\theta_{[\text{Cu(en)}_2]^{2+}} = 4 \times 10^{19}$,
但 $[\text{CuY}]^{2-}$ 更稳定。

例 11-4 将 0.010 mol AgNO₃ (s) 加入到 1.0 dm³ 的 0.030 mol·dm⁻³ NH₃·H₂O 中 (假定溶液体积不变)。计算 Ag⁺, NH₃ 和 [Ag(NH₃)₂]⁺ 的浓度 ($K_f^\ominus = 1.12 \times 10^7$)



$$K_f^\ominus = 0.010 / 0.010^2 x = 1.12 \times 10^7$$

$$x = c(\text{Ag}^+) = 8.9 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$c(\text{NH}_3) = 0.010 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$c([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+) = 0.010 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

11.4.2 影响配合物稳定性的因素

1. 软硬酸碱简介

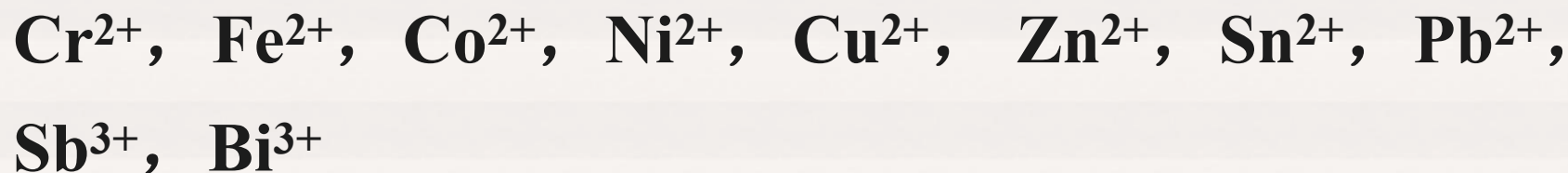
硬酸：电荷高，半径小， Z/r 大，d 电子少，极化能力小，不易变形。包括主族元素正离子，副族元素高价正离子。



软酸： Z/r ，小，d 电子多，多为副族元素，极化能力强，变形性大。



交界酸：介于硬酸和软酸之间



硬碱：L 的配位原子的电负性大， r 小，不易给出电子，不易变形。

F⁻, Cl⁻, H₂O, OH⁻, O²⁻, NH₃, 含氧酸根；

软碱：L 的配位原子的电负性小， r 大，易给出电子，易变形。

I⁻, S²⁻, CN⁻, SCN⁻, CO, S₂O₃²⁻, C₆H₆

交界碱：

Br⁻, SO₃²⁻, N₂, NO₂⁻

软硬酸碱规则：

“软亲软，硬亲硬，软和硬，不稳定”

用来判断简单配合物的稳定性。

例如：稳定性顺序： $\text{Fe}(\text{SCN})_x^{3+x} < \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$
 $< \text{FeF}_6^{3-} < \text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$



同类酸碱相结合形成的物质稳定，软硬不同的酸碱不是不能结合，但不稳定。软亲软、硬亲硬，解释问题方便，尤其是解释元素在自然界的存在状态。这种原则不能定量，例外也很多。

以软酸 Ag^+ 为例，与软碱的结合更为牢固，而与硬碱的结合不牢固。

IA、IIA 硬酸不易生成配合物，一般只有水合物。

AgF	F^-
AgCl	Cl^-
$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$	NH_3
AgBr	Br^-
$\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$
AgI	I^-
$\text{Ag}(\text{CN})_2^-$	CN^-
Ag_2S	S^{2-}

2. 中心的影响

(1) 中心的电荷数的影响

一般来说，同一元素或同周期元素作为中心，中心的电荷越高，配位化合物越稳定。

例如，配位化合物稳定性



(2) 中心所在周期数的影响

一般来说，同族元素作为中心，中心所处的周期数较大时，其 d 轨道较伸展，配位化合物稳定。

例如，配位化合物的稳定性



2. 配体的影响

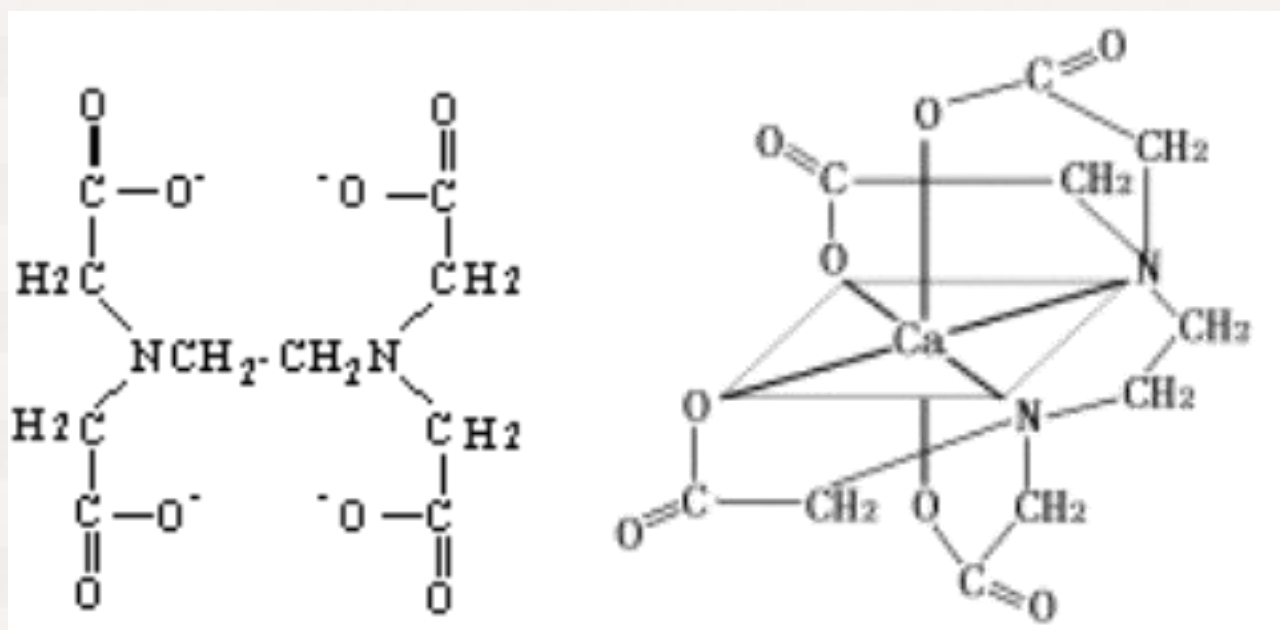
一般来说，配体中配位原子的电负性越小，给电子能力越强，配位化合物越稳定。

例如：稳定性



3. 螯合效应

螯合物稳定性高，以 5 元环、6 元环螯合物最为稳定。 Ca^{2+} 离子一般不形成配合物，但可以与乙二胺四乙酸（EDTA）形成螯合物。



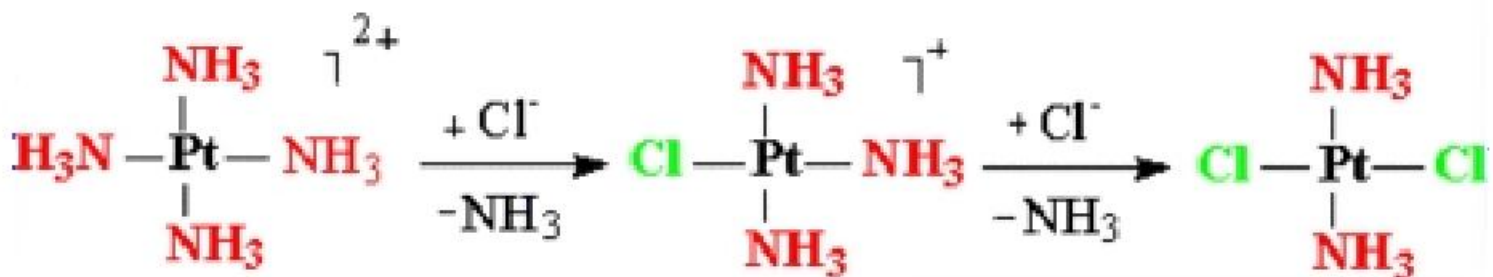
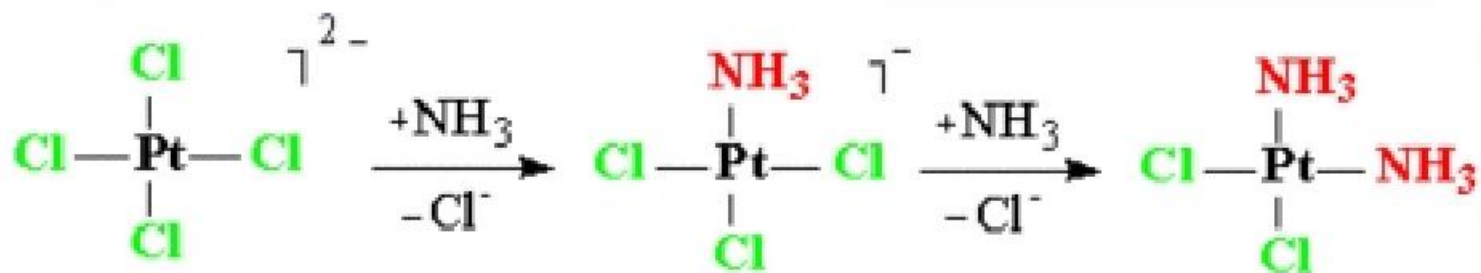
4. 反位效应

平面四边形配位化合物的取代反应，被取代的配体受其反位配体配位能力的影响，一般称为“反位效应”。

实验结果表明，在平面四边形配位化合物的取代反应中，按配体，对其促进反位配体被取代的能力排序如下，这就是反位效应序列：



反位效应用于设计合成特殊的几何异构体非常有用。



5.18 电子规则

过渡金属价层达到 18 个电子时，配位化合物一般较稳定。这个规则亦称有效原子序数 (EAN) 规则。

过渡金属与配体成键时倾向于九条价轨道 ($1s+3p+5d$) 达到全部充满电子的状态。



18 电子规则

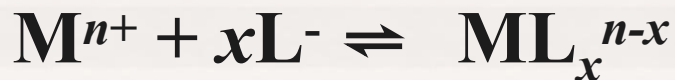
$[\text{Mn}(\text{CO})_5]$ $\text{Mn } 3d^54s^2$ $7+2 \times 5=17$ 不存在

$[\text{HMn}(\text{CO})_5]$ $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$ $7+2 \times 5+1=18$



有些配位化合物不符合 18 电子规则，但也能稳定存在。18 电子规则有很多例外。

11.4.3 配位解离平衡的移动



若要破坏 ML_x^{n-x} ，可降低 $c(\text{L}^-)$ ——加 H^+ ；

或降低 $c(\text{M}^{n+})$ ——加沉淀剂；

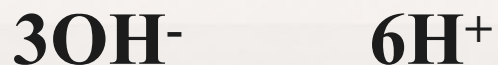
加入氧化剂或还原剂；

加入别的配位剂。

1. 与酸碱平衡的关系:



+ +

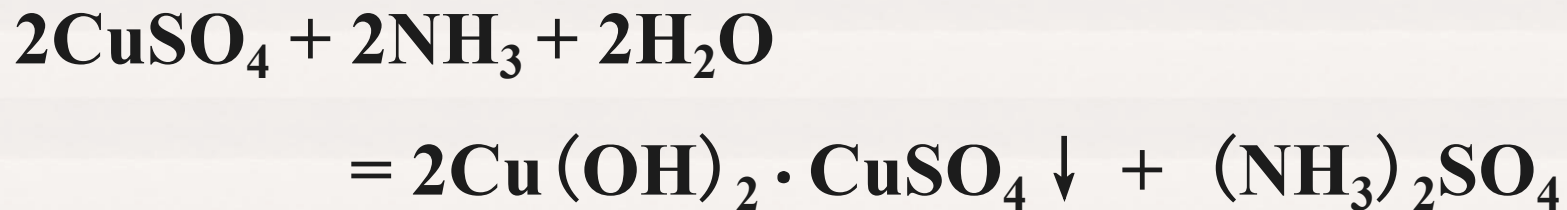


⇓ ⇓

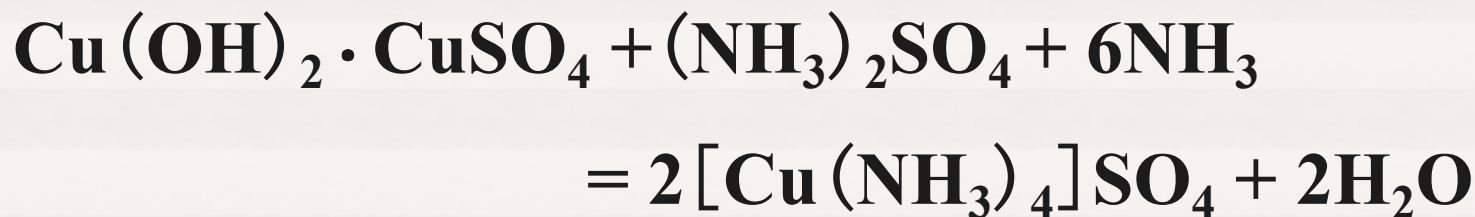


水解效应 酸效应

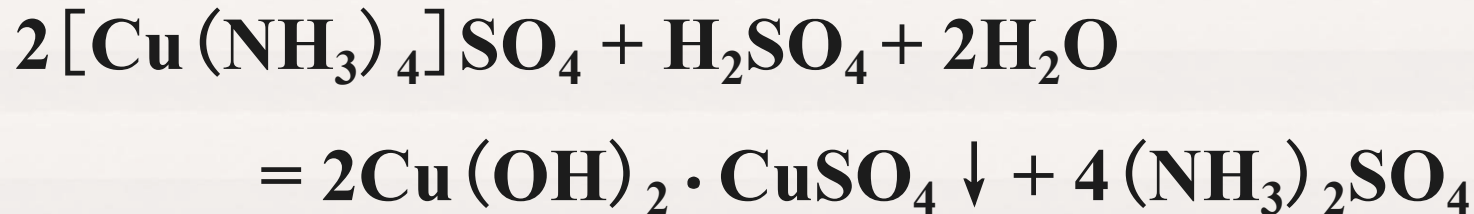
向 CuSO_4 溶液中加入适量氨水有浅蓝色沉淀 $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuSO}_4$ 生成:



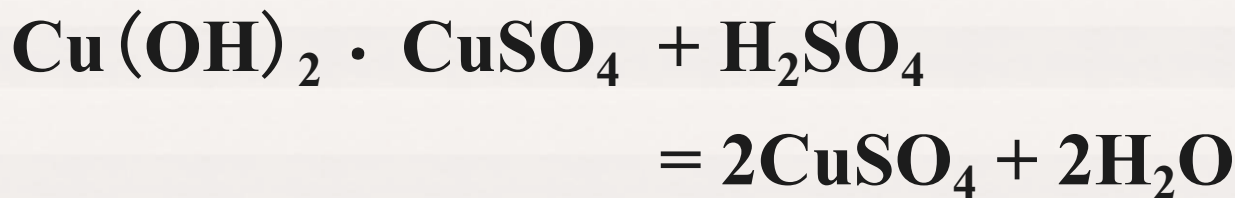
氨水过量则沉淀溶解生成深蓝色的 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4$:



向该配位化合物溶液中逐滴加入稀硫酸，则先有淡蓝色沉淀：



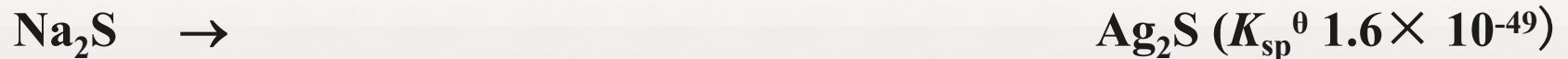
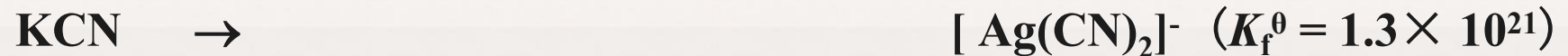
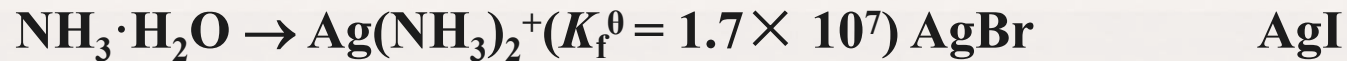
硫酸过量后沉淀溶解得到蓝色溶液：



以上实验事实说明，溶液的酸度即介质的 pH 可能影响配位化合物的稳定性。即酸碱解离平衡影响配位解离平衡。

2. 与沉淀溶解平衡的关系:

例如: K_{sp}^{θ} AgCl (1.6×10^{-10}) AgBr (7.7×10^{-13}) AgI (1.5×10^{-16})



K_{sp}^{θ} 越大或 K_f^{θ} 越大, 则沉淀越易被溶解, 生成配离子;

K_{sp}^{θ} 越小或 K_f^{θ} 越小, 则配离子越易被破坏, 生成沉淀。

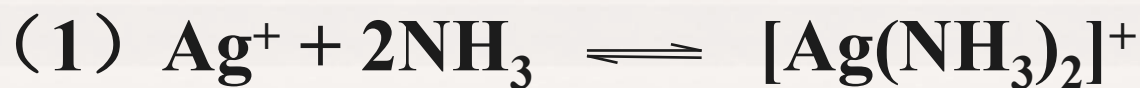
另外, 与各组分浓度有关。

例 11-5 (1) 将 NaCl 固体加入到 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$

$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 溶液中, 保持 $[\text{NaCl}] = 0.001 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$,

AgCl 能否沉淀?

($[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$: $K_f^\theta = 1.7 \times 10^7$, AgCl: $K_{sp}^\theta = 1.6 \times 10^{-10}$)



平衡时 $x \quad 2x \quad 0.1 - x \approx 0.1$

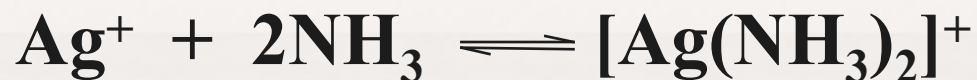
$$K_f^\theta = 0.1 / x(2x)^2 = 0.1 / 4x^3 = 1.7 \times 10^7$$

$$\therefore x = 1.14 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$$

$$Q = c(\text{Ag}^+)c(\text{Cl}^-) = 1.14 \times 10^{-3} \times 0.001 = 1.14 \times 10^{-6} > K_{sp}^\theta$$

\therefore AgCl 会沉淀

(2) 将NaCl固体加入到 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 溶液中，此时 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 浓度为 $2 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ，保持 $[\text{NaCl}] = 0.001 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ，AgCl 能否沉淀？



平衡时 $y \quad 2 + 2y \approx 2 \quad 0.1 - y \approx 0.1$

$$K_f^\theta = 0.1/4y = 1.7 \times 10^7$$

$$\therefore y = 1.47 \times 10^{-9} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$$

$$Q = c(\text{Ag}^+)c(\text{Cl}^-) = 1.4 \times 10^{-9} \times 0.001 = 1.4 \times 10^{-12} < K_{\text{sp}}^\theta$$

\therefore AgCl 不会沉淀

3. 与氧化还原的关系:

例 11-6 已知 $E^{\ominus}_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = 0.7991\text{V}$, $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ $K_f^{\ominus} = 10^{18.4}$

计算 $E^{\ominus}_{\text{Ag}(\text{CN})_2^-/\text{Ag}}$

例 10-11 求 $\text{AgI} + \text{e}^- = \text{Ag} + \text{I}^-$ 的 E^θ 值。

已知 $\text{Ag}^+ + \text{e}^- = \text{Ag}$ $E^\theta = 0.80 \text{ V}$,

$$K_{\text{sp}}(\text{AgI}) = 8.5 \times 10^{-17}$$

解:

$$c(\text{Ag}^+) = \frac{K_{\text{sp}}}{c(\text{I}^-)} = \frac{8.5 \times 10^{-17}}{1.0} = 8.5 \times 10^{-17}$$

$$E = E^\theta + \frac{0.059 \text{ V}}{z} \lg \frac{[\text{氧化型}]}{[\text{还原型}]}$$

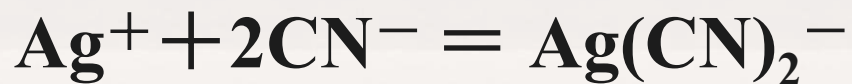
$$E = E^\theta + \frac{0.059 \text{ V}}{1} \lg c(\text{Ag}^+)$$

$$E = 0.80 \text{ V} + 0.059 \text{ V} \lg(8.5 \times 10^{-17}) = -0.15 \text{ V}$$

$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = E_{\text{AgI}/\text{Ag}}^\theta$$

例 11-6 已知 $E^\theta_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = 0.7991\text{V}$, $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ $K_f^\theta = 10^{18.4}$

计算 $E^\theta_{\text{Ag}(\text{CN})_2^-/\text{Ag}}$



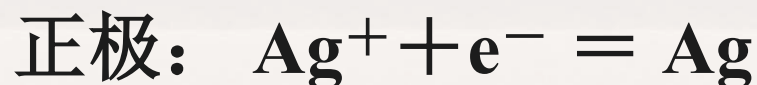
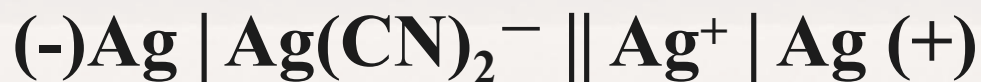
$$t_e \text{ (mol}\cdot\text{dm}^{-3}) \quad x \quad 1 \quad 1$$

$$K_f^\theta = 1/x \quad x = 1/K_f^\theta$$

$$\begin{aligned} E^\theta_{\text{Ag}(\text{CN})_2^-/\text{Ag}} &= E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = E^\theta_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + 0.059\lg 1/K_f^\theta \\ &= 0.7991 + 0.059\lg 10^{-18.4} = -0.2883\text{V} \end{aligned}$$

例 11-6 已知 $E^{\ominus}_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = 0.7991\text{V}$, $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ $K_f^{\ominus} = 10^{18.4}$

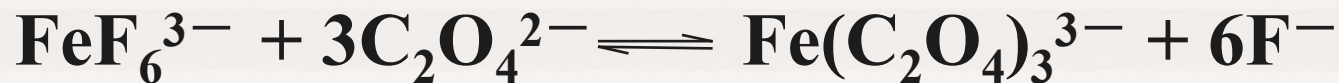
计算 $E^{\ominus}_{\text{Ag}(\text{CN})_2^-/\text{Ag}}$



$$E^{\ominus}_{\text{池}} = E^{\ominus}_+ - E^{\ominus}_-$$

$$E^{\ominus} = \frac{0.059}{z} \lg K^{\ominus}$$

4. 与其他配位解离平衡的关系:



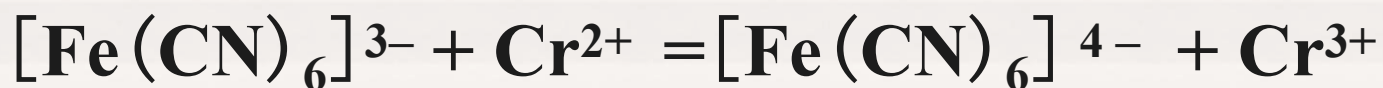
$$\begin{aligned} K &= c([\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}]) [c(\text{F}^-)]^6 / [c(\text{FeF}_6^{3-})] [c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})]^3 \\ &= K_f^\theta(\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}) / K_f^\theta(\text{FeF}_6^{3-}) \\ &= 1.6 \times 10^{20} / 1.0 \times 10^{16} \\ &= 1.6 \times 10^4 \end{aligned}$$

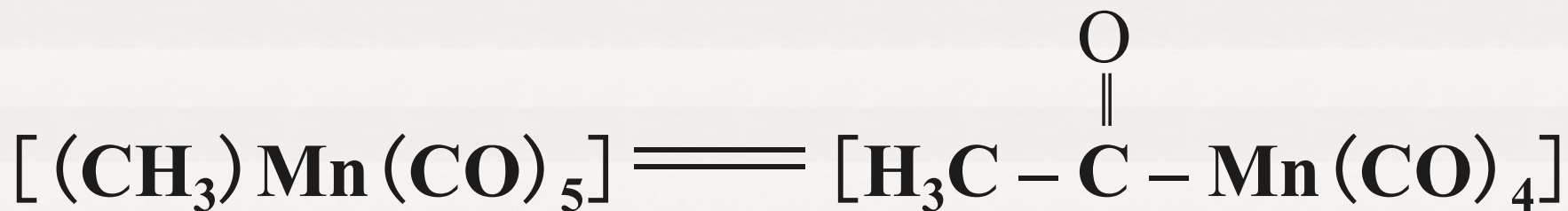
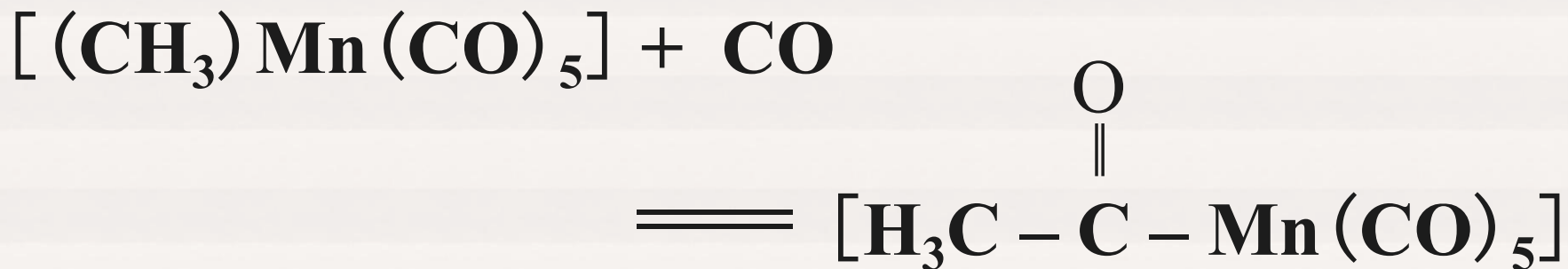
配位化合物的反应

配位化合物的反应，实质是配位单元参与的反应。

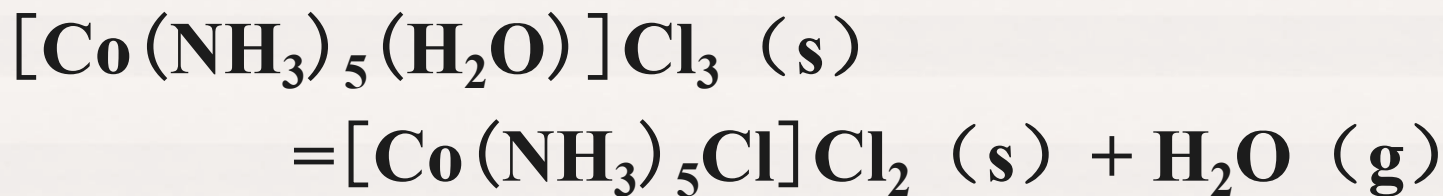
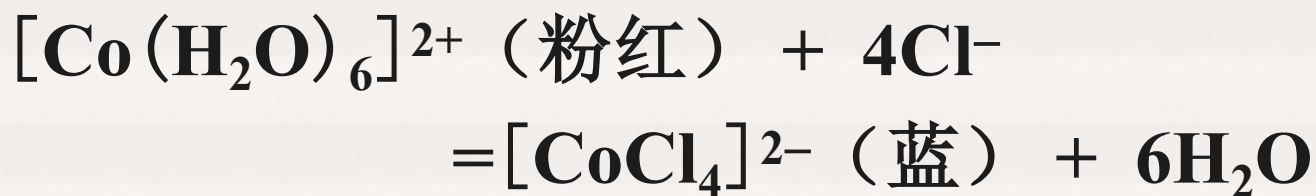
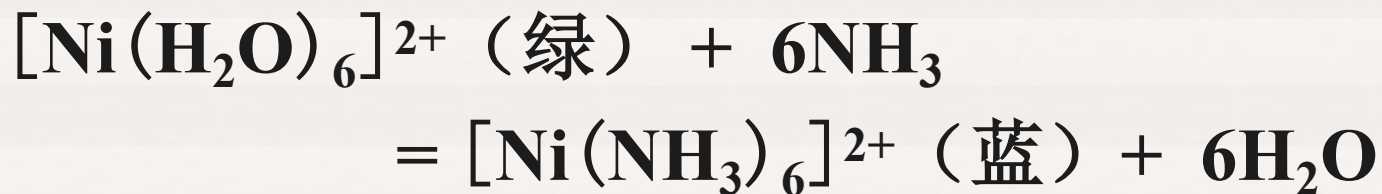
配位化合物反应的类型

氧化还原反应、插入反应和配体取代反应。





在上面两个反应中，中心 Mn 与配体 CH₃ 之间插入 CO 后中心 Mn 的氧化数发生了变化。



配合物的应用

(1) 分析化学的离子检验与测定



(2) 物质的分离

pH=10 的 $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{NH}_3$ 中, Cu^{2+} 生成 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 而与生成氢氧化物的 Fe^{3+} , Fe^{2+} , Al^{3+} , Ti^{4+} 等离子分离。

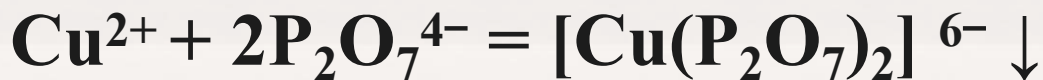
(3) 难溶物的溶解



(4) 环境保护



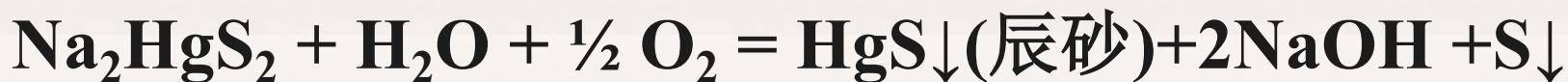
(5) 金属或合金的电镀



由于 $[\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)_2]^{6-}$ 较难离解，溶液中 $c(\text{Cu}^{2+})$ 小，使 Cu^{2+} 在电极上放电速率慢，有利于新晶核的产生，因而可得到光滑、均匀、附着力好的镀层

(6) 在成矿中的作用

Na_2HgS_2 在空气中被氧化：



地壳中热液中锡或铁的配合物分解：

