

## 第 7 章 配位化合物

# Chapter 7 Coordination compounds



### 教学要求

1. 熟悉配位化合物的基本概念、组成和命名；
2. 熟悉配位化合物的价键理论，会进行一般配离子结构判断和磁性计算；
3. 了解晶体场理论的要点，弄清八面体场、四面体场和平面四边形场中 d 轨道的分裂；
4. 弄清分裂能和晶体场稳定化能概念，初步学会上述几种场中分裂能及稳定化能的判断；
5. 了解配位化合物的顺反异构和旋光异构概念，初步学会上述两种异构体的判断。

### 课时分配 (6 学时)

1. 相关的定义和命名 (1 学时)
  - (1) 相关的定义
  - (2) 配合物的组成
  - (3) 配合物的类型
  - (4) 配合物的命名和化学式的书写
2. 配合物的化学键理论 (3 学时)
  - (1) 价键理论
  - (2) 晶体场理论
3. 异构现象与主体化学 (1 学时)
  - (1) 空间结构
  - (2) 异构现象
4. 配合物的稳定性 (1 学时)
  - (1) 热力学稳定性和动力学稳定性
  - (2) 螯合效应和反位效应

### 配位化学概述

- 配位化合物对我们并不陌生。

图空

• 元素或配体，常常会因为形成配合物而改变它们的性质， $\text{PbCl}_4$  常温下极不稳定，但与  $\text{KCl}$  结合成  $\text{K}_2\text{PbCl}_6$  时， $463^\circ\text{C}$  才分解。

$\text{C}_2\text{H}_4$  在一般情况下不易同水反应生成  $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$ ，但当与  $\text{PdCl}_2$  生成配合物  $(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2$  后，由于  $\text{C}_2\text{H}_4$  被活化，从而促进  $\text{C}_2\text{H}_4$  同水的反应；

$\text{N}_2$  分子很稳定，温和条件下不被  $\text{H}_2$  还原成  $\text{NH}_3$ ，但当  $\text{N}_2$  形成特殊的配合物后，就可能在常温常压下被  $\text{H}_2$  还原成  $\text{NH}_3$ ；

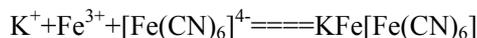
### NH<sub>3</sub>的合成

- (1) Haber 的合成氨方法是本世纪初化学的一个重大成就；
- (2) 60 年代末几种分子氮配合物制备，但需加酸才能得到 NH<sub>3</sub>；
- (3) 90 年代末，东京大学的 Hidai 在催化剂作用下，55℃ 下直接合成，产率达 55%。

因此，配位化学已形成了一门专门的学科，它不仅是现代无机化学学科的中心课题，而且对分析化学、生物化学、催化动力学、电化学、量子化学等方面的研究都有重要的意义。

#### • 配位化学的奠基人——Werner

很难确切说出是什么时候第一次发现金属配合物。18 世纪初，德国的迪士巴赫制备出一种组成为 KCN · Fe(CN)<sub>2</sub> · Fe(CN)<sub>3</sub> 的蓝色颜料并将其定名为普鲁士蓝。经过了将近一个世纪，法国化学家塔索尔特于 1798 年制备出三氯化钴的六氨合物 CoCl<sub>3</sub> · 6NH<sub>3</sub> 正如当时的化学式所表示的那样，两个化合物都是由简单化合物形成的复杂化合物。现在将这一类复杂化合物叫配位化合物简称之谓配合物 (coordination compounds)，这两个也许是最早制得的配合物的化学式分别书写为 K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]和 [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]Cl<sub>3</sub>。学生们不应忘记，前一个化合物是中学课本中用黄血盐检验三价铁离子的反应产物：



美术颜料制造家迪士巴赫的着眼点心应用，得到一种有用的颜料似乎就心满意足了。化学家塔索尔则不同，他敏锐地认识到满足了价键要求的简单化合物之间形成稳定的复杂化合物这一事实肯定具有当时化学家尚不了解的新含义。CoCl<sub>3</sub> · 6NH<sub>3</sub> 的制备成功激励化学家对类似体系进行研究的极大兴趣，标志着配位化学的真正开始。也许是由于这个原因，通常把 CoCl<sub>3</sub> · 6NH<sub>3</sub> 当作人工制备的第一个金属配合物。

又过了将近一个世纪，人们才真正理解了塔索尔特意识到的那种新含义。我们现在对金属配合物本性的了解建立在供职于苏黎世大学的维尔纳 (Werner A) 教授 1893 年提出的天才见解上。他的见解被后人称之为维尔纳配位学说，该学说的 3 个主要假设如下：

1. 大多数化学元素表现出两种类型的化合价，即主价和副价；
2. 元素形成配合物时倾向于主价和副价都能得满足；
3. 元素的副价指向空间确定的方向。

维尔纳以 “—” 和 “---” 分别表示主价和副价，用图 (7.1) 的图形表示 CoCl<sub>3</sub> · 6NH<sub>3</sub> 中键合关系。主价相当于现代价键概念中的离子键 (Co<sup>3+</sup>—Cl<sup>-</sup>键)，满足主价意味着满足中心原子的氧化态 (3 个 Cl<sup>-</sup>满足 Co 的 +3 氧化态)；副价相当于现代价键概念中的配位共价键 (Co←NH<sub>3</sub>键)，满足副价意味着满足中心原子的配位数 (6 个 NH<sub>3</sub> 满足了 Co<sup>3+</sup>的配位数 6)。CoCl<sub>3</sub> · 6NH<sub>3</sub> 中 Co 的 6 个副价在空间指向八面体的 6 个顶角，意味着 NH<sub>3</sub> 在 Co 原子外围以八面体方式排布。这些观点在看上去并不深奥，但不要忘记科塞尔的离子键理论和路易斯的共价键概念是 20 世纪初才出现 (参见第 2 章)！

维尔纳获得 1913 年诺贝尔化学奖，他的学说深深地影响着 20 世纪无机化学和化学键理论的发展。



戴安邦 (1901-1999) 中国无机化学家和教育家，江苏丹徒县人。1924 年毕业于南京金陵大学化学系。1928 年赴美留学，入纽约哥伦比亚大学化学系。1929 年获硕士学位，1931 年获博士学位。历任金陵大学化学系副教授、教授、系主任。1947 年再度赴美国伊利诺言大学进修，1948 年回国。历任南京大学化学教授、系主任、配位化学研究所所长、中国化学会常务理事，《高等学校化学学报》副主编，《无机化学学报》主编。是中化学会发起人之一。1934 年为该会创办《化学杂志》(《化学通报》前身)，并任总编辑达 17 年之久，对普及化学教育、提倡化学研究和推广化学应用做出了重大贡献，1981 年当选为中国科学院化学部学部委员。

戴安邦长期从事无机化学和配位化学的研究工作，是中国最早进行配位化学研究的学者之一，对硅、铬、钨、钼、铀、钍、铝、钡等元素的多核配位化学进行了系统的研究。提出固氮催化剂的七铁原子簇活性中心结构模型和关于氢活化的机理，获 1978 年全国科学大会奖。关于“硅酸聚合作用理论”的研究，获 1980 年国家自然科学二等奖，发表论文 150 余篇。1958 年主编了我国第一部《无机化学教程》，1980 年主持编写了《配位化学》一书。

## 7.1 相关的定义和命名

### 7.1.1 相关的定义

配合物可看做是一类由简单化合物反应生成的复杂化合物，让我们通过下面列举的实例作说明。

产物 1 到产物 5 都是由简单化合物反应生成的复杂化合物。方括号中由配位共价键结合起来的相对稳定的结构单元叫做配位个体。配位个体可以是阳离子物种，如产物 1 中的  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ；可以是阴离子物种，如产物 2 和产物 3 中的  $[\text{AlF}_6]^-$  和  $[\text{SiF}_6]^{2-}$ ；也可以是电中性物种，如产物 4。配合物是含有配位个体的化合物。作为配位个体的阳离子物种和阴离子物种分别叫做配阳离子和配阴离子，总称配离子。

配位个体具有相对稳定性，既可存在于晶体中，也可存在于溶液中。产物 5（明矾）的晶体中仅含简单离子  $\text{K}^+$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{H}_2\text{O}$  分子，不存在某种相对稳定的配位个体，溶于水后完全离解为组成离子（严格说来是组成离子的水合物种），其性质无异于  $\text{K}_2\text{SO}_4$  和  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  的混合水溶液。我们称这样的复杂化合物为复盐（double salts）。从配位个体稳定性的观点，可将复盐看做是一类稳定性极小的配合物；由于存在许多中间状态，人们显然无法在复盐与配合物之间确定出一条绝对的界线。

但是我们仍然可以给出一个粗略的定义：

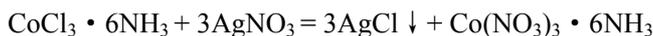
**配合单元：**由一个简单阳离子或原子和一定数目的中性分子或阴离子以配位键结合，按一定的组成和空间构型形成一个复杂的离子或分子。形成的离子称配离子，形成的分子称为配分子。

**配位化合物（配合物或络合物）：**由配离子与带有相反电荷的离子组成的中性化合物以及不带电荷的配分子本身。

### 7.1.2 配合物的组成

(1) 配合物的组成是可以测定的：

• 在  $\text{CoCl}_2$  的氨溶液中加入  $\text{H}_2\text{O}_2$  可以得到一种且成为  $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$  的橙黄色晶体。将此晶体溶于水后，加入  $\text{AgNO}_3$  溶液则立即析出  $\text{AgCl}$  沉淀，沉淀量相当于该化合物中的氯的总量：



显然该化合物中氯离子都是自由的，能独立地显示其化学性质。虽然在此化合物中氨的含量很高，但是它的水溶液却呈中性或弱酸性反应，在室温下加入强碱也不产生氨气，只有热至沸腾时，才有氨气放出并析出三氧化二钴沉淀，即：

沸腾



此化合物的水溶液用碳酸盐或磷酸盐试验，也检验不出钴离子存在，这些试验证明，化合物中的  $\text{Co}^{3+}$  和  $\text{NH}_3$  分子已经配合，形成配离子  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ，从而在一定程度上丧失了  $\text{Co}^{3+}$

和  $\text{NH}_3$  各自独立存在时的化学性质。在上述配合物中,  $\text{Co}^{3+}$  称为中心离子; 六个配位  $\text{NH}_3$  分子, 叫做配位体。中心离子与配位体构成了配合物的内配位层 (或称内界), 通常把它们放在方括号内。内界中配位体 (单基的) 的总数叫配位数,  $\text{Cl}^-$  称为外配位层 (或称外界)。内外界之间是离子键, 在水中全部解离。这些关系如下图所示:

同理,  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_4]$  中, 4 个  $\text{K}^+$  为外界,  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{CN}^-$  共同构成内界。在配合分子  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$  中,  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{Cl}^-$  全都处于内界, 是很难离解的中性分子, 它没有外界:

• 现代分析方法 (举例说明: 化学学报, 2001, 59 (1): 73-77; 西北大学学报, 2000, 30 (4): 303-306)

#### a. 内界和外界

就配合物整体而言, 我们将配位个体的结构单元叫做配合物的内界, 而将方括号以外的部分叫外界。

#### b. 形成体

处于内界结构单元中心部位的原子或离子叫中心原子 (central atom), 有时也将后者叫中心离子。中心原子可以是金属原子 (产物 1、产物 2、产物 4 中的  $\text{Cu}$ 、 $\text{Al}$  和  $\text{Ni}$  原子), 也可以是非金属原子 (如产物 3 中的  $\text{Si}$  原子), 但都是电子对接受体。

#### c. 配位体和配位原子

配位个体中与中心原子结合的分子或离子叫配位体 (ligand), 简称为配体, 通常用符号  $L$  表示。配位体中直接键合于中心原子的原子叫配位原子 (如上述各产物中  $\text{NH}_3$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{CO}$  等配位体中的  $\text{N}$  原子、 $\text{F}$  原子和  $\text{C}$  原子), 配位原子是电子对给予体。只含 1 个配位原子的配位体叫做单齿配位体, 含 2 个、3 个……配位原子的配位体叫双齿、叁齿、……配位体, 总称为多齿配位体。上述各例配合物中的配位体都是单齿配位体, 表 7.1 给出几种有代表性的多齿配位体。

多齿配位体以 2 个或 2 个以上配位原子配于中心原子形成所谓的螯合物 (chelate), 能用做多齿配体的试剂叫螯合剂 (chelating agents)。螯合物的形成犹如螃蟹的双螯钳住中心原子, 从而使之具有环状结构, 例见图 (7.2)。

金属大环配位化学近些年发展极为迅速, 这里有必要介绍一类特殊的配位体即大环配位体 (macrocyclic ligand)。无机化学家视野中的大环配位体主要是指一类环原子数不小于 12 的环形有机分子, 其中的一些环原子是能与金属离子配位的杂原子 (如  $\text{O}$  原子、 $\text{N}$  原子、 $\text{S}$  原子和  $\text{P}$  原子)。大环配位体环绕金属离子配位, 图 (7.3) 给出一个实例。

#### d. 配位数

与中心原子成键的配位原子数叫做配位数 (coordination number), 常用符号  $\text{CN}$  表示。产物 1 到产物 4 中中心原子的  $\text{CN}$  分别为 4, 6, 6 和 4。需要注意的是, 不要把配位体的数目当作多齿配位体配合物中中心原子的配位数。图 (7.2) 和图 (7.3) 中  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{Ni}^{2+}$  的配位数分别为 6 和 4 而不是 3 和 1。表 7.2 给出一些常见金属离子的配位数。

配位数的大小不但与中心原子和配位体的性质有关, 而且依赖于配合物的形成条件。大体积配位体有利于形成低配位数配合物, 大体积高价阳离子有利于形成高配位数配合物。 $\text{Ce}^{4+}$  和  $\text{Th}^{4+}$  的配位数可达 12,  $\text{U}^{4+}$  甚至形成配位数为 14 的配合物。高配位数配合物为数毕竟不多, 最常见的配位数为 4 和 6。

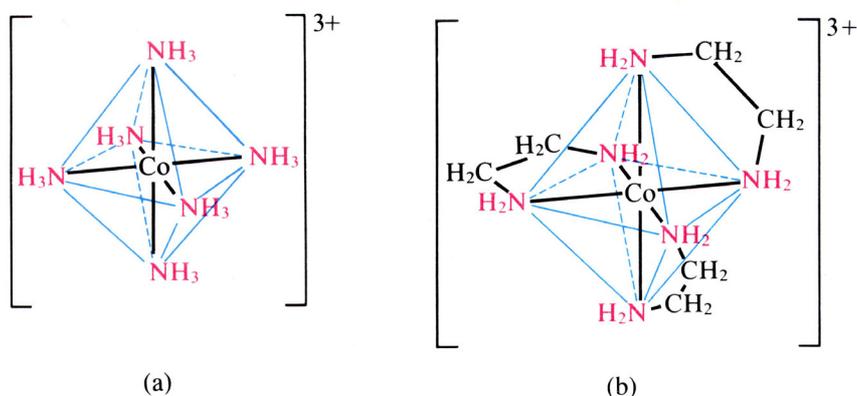
### 7.1.3 配合物的类型

#### (1) 简单配合物

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

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 $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$   $\text{CaY}^{2-}$   
图空



#### 7.1.4. 化学式的书写和配合物的命名

配合物的组成比较复杂，化学式的书写和命名只有遵守统一的规则才不致造成混乱。中国化学会无机化学专业委员会制定了一套命名规则，这里通过表 7.3 的实例作些必要的说明。

表 7.3 一些配合物的化学式及系统命名

类别	化学式	系统命名	编序
配位酸	$\text{H}_2[\text{SiF}_6]$	六氟合硅(IV)酸	(a)
配位碱	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2](\text{OH})$	氢氧化二氨合银(I)	(b)
配位盐	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$	硫酸四氨合铜(II)	(c)
	$[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}$	一氯化二氯·四水合铬(III)	(d)
	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_3$	三氯化五氨·一水合钴(III)	(e)
	$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	六氰合铁(II)酸钾	(f)
	$\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$	二(硫代硫酸根)合银(I)酸钠	(g)
	$\text{K}[\text{PtCl}_5(\text{NH}_3)]$	五氯·一氨合铂(IV)酸钾	(h)
	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6][\text{PtCl}_4]$	四氯合铂(II)酸六氨合铂(II)	(i)
非电解质配合物	$[\text{Fe}(\text{CO})_5]$	五羰基合铁(0)	(j)
	$[\text{PtCl}_4(\text{NH}_3)_2]$	四氯·二氨合铂(IV)	(k)

(1) 关于化学式书写原则的说明

- 对含有配离子的配合物而言，阳离子放在阴离子之前，如表 7.3 中的 (a) 到 (i)；
- 对配位个体而言，先写中心原子的元素符号，再依次列出阴离子配位体和中性分子配位体，例见表 7.3 中的 (d)、(h) 和 (k)；同类配位体（同为负离子或同为中性分子）以配位原子元素符号英文字母的先后排序，例如 (e) 中  $\text{NH}_3$  和  $\text{H}_2\text{O}$  两种中性分子配位体的配位原子分别为 N 原子和 O 原子，因而  $\text{NH}_3$  写在  $\text{H}_2\text{O}$  之前。

(2) 关于命名原则的说明

- 含配离子的配合物遵循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，阴、阳离子名称之间用“化”字或“酸”字相连。只要记住将配阴离子当含氧

酸根看待，就不难区分“化”字与“酸”字的不同应用场合了。

b. 配位个体的命名：配位体名称在前，中心原子名称在后；不同配位体名称的顺序与书写顺序相同，相互之间以中圆点“·”分开，最后一种配位体名称之后缀以“合”字，配位体个数用倍数字头“一”、“二”、“三”、“四”等汉语数字表示，中心原子的氧化态用元素名称之后置于手号中的罗马数字表示。

a. 多个配体的次序（正着写正着念）

(1) 若含有多种配体时，先无机后有机，先简单后复杂；

(2) 若为多种无机配体时，先阴离子后中性分子；

(3) 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  $\text{NH}_3$  后  $\text{H}_2\text{O}$

b. 两可配体

$\text{SCN}^-$

$\text{NCS}^-$

硫氰根

异硫氰根

## 7.2 配位化合物的化学键理论（重点！）

第2章讲过化学键是指分子内部原子间的强相互作用力，而本章则专门讨论配位个体内部中心原子与配位体配位原子之间的作用力。

$\text{M} \leftarrow \text{L}$

要从化学键理论出发说明配合物的配位数、立体结构、磁矩、稳定性、反应活泼性等化学键理论的发展

逐渐接近真理：

配合物的静电一极化理论：

单纯的静电理论：Kossel W

中央离子与作为配体的阴离子或极性分子间的静电作用（假定离子的大小是相等的），显然不符合的是大多数。

静电一极化理论

中央离子与极性分子间的吸引能      不能解释  $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$

极性分子与极性分子间的排斥能      不能解释磁矩

使极性分子变形所需的能量          无法解释光谱

中央离子与极性分子的电子云间的排斥能。

配合物的配位键理论 Pauling L

杂化轨道理论 能解释：反应活性、配位数、几何构型、羰基化合物的结构

但：• 无法解释稳定性随中央离子的 d 电子数的变更而变化的情况

• 也不能解释光谱

• 对一些配合物也不能说明

配合物的晶体场、配位场理论

晶强调  $\text{L} \rightarrow \text{M}$

配体对中央离子 d 轨道的作用（只改进了静电理论）

配又强调了共价行为

分子轨道理论包含了两个方面

### 7.2.1 价键理论

介键理论是从电子配对法的共价键引伸并由鲍林将杂化轨道理论应用于配位化合物而形成的。其主要内容如下：

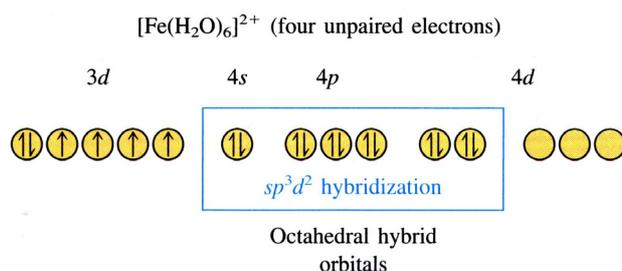
**条件：**

(1) 中心离子（或原子）M 必须具有空轨道，以接纳配位体授予的孤电子对，形成  $\sigma$  配位共价键（ $M \leftarrow L$ ），简称  $\sigma$  配键。例如在  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  中是  $\text{Co}^{3+}(\text{d}^6)$  的空轨道接受： $\text{NH}_3$  分子中 N 原子提供的孤电子对形成  $\text{Co} \leftarrow \text{NH}_3$  配位键，得到了稳定的六氨合钴配离子。

(2) 当配位体接近中心离子时，为了增加成键能力，中心离子（或原子）M 用能量相近的空轨道（如第一过渡系金属 3d, 4s, 4p, 4d）杂化，配位体 L 的孤电子对填到中心离子（或原子）已杂化的空轨道中形成配离子。配离子的空间结构、配位数及稳定性等主要决定于杂化轨道的数目和类型。

(3) 中心离子利用哪些空轨道进行杂化，这既和中心离子的电子层结构有关，又和配位体中配位原子的电负性有关。对过渡金属离子来说，原属内层的 (n-1) d 轨道尚未填满，而外层的 ns, np, nd 是空轨道。它们有两种利用空轨道进行杂化的方式：

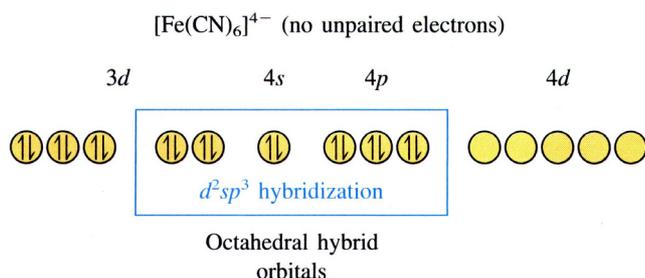
a. 一种配位原子的电负性很大，如卤素、氧等，不易给出孤电子对，它们对中心离子影响较小，使中心离子的结构不发生变化，仅用外层的空轨道 ns, np, nd 进行杂化生成能量相同、数目相等的杂化轨道与配位体结合。这类配合物叫做外轨型配合物。例如， $[\text{FeF}_6]^{3-}$  配离子， $\text{Fe}^{3+}$  离子的电子层结构是：



而  $\text{F}^-$  离子的电子层结构为  $2s^2 2p^6$ ，可表示为  $[\text{F}^-]$ 。  $\text{Fe}^{3+}$  离子可吸引 6 个  $\text{F}^-$  离子，每个  $\text{F}^-$  离子将各自的孤电子对填入到  $\text{Fe}^{3+}$  离子的 6 个空轨道内，形成 6 个配位键，如下图所示：

虚线框中的 6 个  $sp^3d^2$  杂化的空轨道可以接受 6 个配位体提供的 6 对电子，形成八面体配合物。这类外轨型配合物的键能小，不稳定，在水中易离解。

b. 另一种配位原子的电负性较小，如氰基 ( $\text{CN}^-$ ，以 C 配位)、氮 ( $-\text{NO}_2^-$ ，以 N 配位) 等，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对，腾出内层能量较低的 d 轨道与 n 层的 s, p 轨道杂化，形成能量相等、数目相同的杂化轨道来接受配位体的孤电子对，形成内轨型配合物。例如  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  配离子中的  $\text{Fe}^{3+}$  离子在配位体  $\text{CN}^-$  离子的影响下，3d 轨道中的 5 个成单电子重排占据 3 个轨道，剩余 2 个空的 3d 轨道同外层的 4s, 4p 轨道形成  $d^2sp^3$  杂化轨道而与 6 个  $\text{CN}^-$  成键，形成八面体配合物。即：



这类内轨型配合物的键能大、稳定，在水中不易离解。

基于同样的理由， $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ 配离子中  $\text{Ni}^{2+}$  离子的 8 个 3d 电子强行配对进入 4 个轨道，腾出一个空 d 轨道，形成  $\text{dsp}^2$  杂化轨道与 4 个  $\text{CN}^-$  离子成键形成内轨型配合物(平面正方形)。作为对比，在  $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$  配离子中，因  $\text{Zn}^{2+}$  离子为  $3\text{d}^{10}$  结构，只能用外层空轨道所形成的  $\text{sp}^3$  杂化轨道来成键(四面体)，因而它不如  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  配离子稳定。

注意：必须指出，形成内轨型配合物时，要违反洪特规则使原来的成单电子强行在同一 d 轨道中配对，在同一轨道中电子配对时所需要的能量，叫做成对能(用 P 表示)。形成内轨型配合物的条件是 M 与 L 之间成键放出的总能量在克服成对能后仍比形成外轨型配合物的总键能大。杂化轨道类型与配合单元空间结构的关系见表 19-4。

判断：采用何种方法可以判断配合物是内轨型还是外轨型呢？主要区别是内轨型配合物中心离子成键 d 轨道单电子数减少，而外轨型配合物中心离子成键 d 轨道单电子数未变。

形成内轨型配合物时，由于中心离子的成单电子数一般会减少，比自由离子的磁矩相应降低，所以通常可由磁矩的降低来判断内轨型配合物的生成。

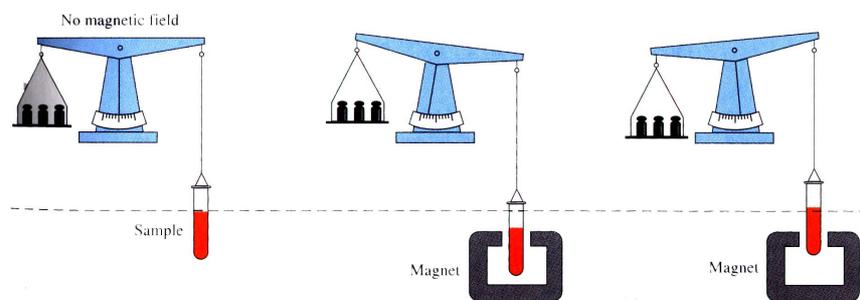
物质的永磁矩主要是电子的自旋造成的，此外还有轨道磁矩。永磁矩  $\mu$  与原子或分子中未成对电子数 n 有如下近似关系

$$\mu_s = \sqrt{n(n+2)}\mu_B$$

式中  $\mu_B$  的单位是玻尔磁子 (B.M.)，

$$1\text{B.M.} = \frac{eh}{2mc}$$

式中 m 是电子的质量，c 为真空中光速， $h=2/2\pi$ 。物质磁矩的大小反映了原子或分子中未成对电子数目的多少。例如  $\text{FeF}_6^{3-}$  为外轨型配合物，其中心离子  $\text{Fe}^{3+}$  的电子排布与自由状态时相同，为



未成对的电子数是 5，按上式计算， $\mu = 5.928\text{B.M.}$ ，而实验测得  $\mu = 5.88\text{B.M.}$ ，两者在致相等。 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  为共价配合物，中心离子  $\text{Fe}^{3+}$  只剩一个未配对 d 电子，计算  $\mu$  为  $1.73\text{B.M.}$ ，实验测得  $\mu$  等于  $2.3\text{B.M.}$ ，两者也大致相符。

因此，我们可按磁矩的大小来判断形成的配合物是内轨型还是外轨型。如实验测得  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  和  $\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NH}_3)^{3-}$  等配离子的磁矩都等于零，所以它们是内轨型配合物。配离子  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  的磁矩是  $5.3\text{B.M.}$ ，因此判断其中心离子  $\text{Fe}^{2+}$  的电子结构为：

所以  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  为外轨型配合物。可见用磁矩判断是符合实际的。

#### 杂化轨道类型与配合单元空间结构的关系

配位数	杂化轨道	空间结构	实 例
-----	------	------	-----

2	sp	直线形
3	sp <sup>2</sup>	平面三角形
4	sp <sup>3</sup>	四面体
	dsp <sup>2</sup> 或 sp <sup>2</sup> d	正方形
5	dsp <sup>3</sup>	三角双锥
	d <sup>4</sup> s	正方锥形
6	d <sup>2</sup> sp <sup>3</sup> 或 sp <sup>3</sup> d <sup>2</sup>	正八面体

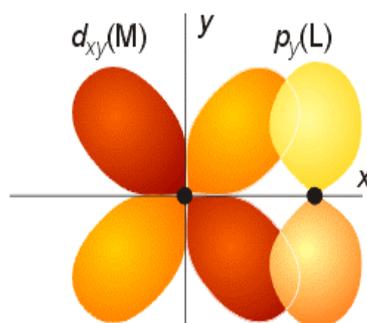
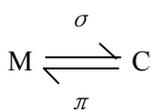
鲍林于 1948 年对化合物的稳定性方面提出了“电中性原理”。该原理指出：“在形成一个稳定的分子或配离子时，其电子结构是竭力设法使每个原子的净电荷基本上等于零（既在 -1 到 +1 的范围内）”。例如六氨合钴（III）离子  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ ，如果 Co—N 键是极端的离子型键，则全部电荷 3+ 都将放在  $\text{Co}^{3+}$  上；如果是极端的共价键，这样就使  $\text{Co}^{3+}$  共得到 6 个电子而变成具有 -3 的电荷。故若用极端的共价键形成配离子时，将会造成大量负电荷在中心原子上的积累，这在电负性的概念上是不可能的，因而这样的极端共价键也不稳定。事实上，以配位键形成配离子时，键总是有部分离子性，或者说配位键是极性共价键。也就是说，电子对不是均等地在 Co 和 N 之间共用，而是更强烈地被 N 所吸引。这样就阻止了负电荷在 Co 原子上的大量积累，并保持着 N 比 Co 有较大的电负性，同时体现了电中性原理对稳定性的要求。实验证明，在 +2 和 +3 氧化态的过渡金属离子的配合物中，金属元素是接近电中性的。

对于形成零价或甚至 -1 价的低价金属配合物的情况，同样符合电中性原理的要求。例如金属羰基合物  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 、 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 、 $\text{Cr}(\text{CO})_6$  等是零价金属与 CO 生成的配合物。这些羰基合物的形成显然是不能用静电引力来说明，而必须认为主要是共价键。但如果单用配位体提供孤电子对，金属提供空轨道来说明零价金属与 CO 的成键也是有困难的。因为它在接受电子对时会造成金属原子上大量负电荷的积累而不稳定。现在的问题是有没有其它方法可以消除金属原子上负电荷的积累。为了合理地说明金属羰基合物的生成，提出了“反馈  $\pi$  键”的概念。

例如 CO 的  $\pi^*_{2p}$  为空的反键轨道，与中心原子 M 的填充电子的  $d_{xz}$  轨道有相同的对称性，可按如下方式重叠形成反馈  $\pi$  键：

证明反馈键的存在： $[\text{Ni}(\text{CO})_4]\text{Ni}-\text{C}$  为 182 pm，共价半径 198 pm 小于 316 pm。

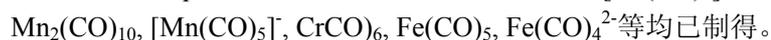
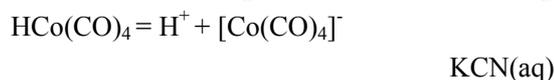
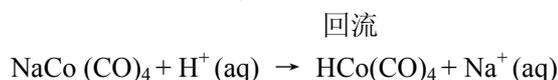
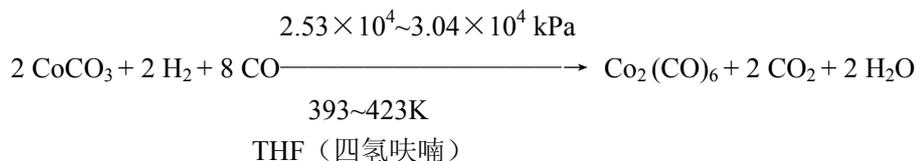
d-p  $\pi$  键或 d-d  $\pi$  键可用类似的方式形成。反馈  $\pi$  键既可消除金属原子上负电荷的积累，又可双重成键，从而增加了稳定性，使低价态的金属羰基合物得以形成。 $\text{Ni}(\text{CO})_4$  中，零价的 Ni 原子提供 sp<sup>3</sup> 杂化轨道，在接受 4 个 CO 分子中 C 上的 4 对电子形成  $\sigma$  键的同时又形成了反馈  $\pi$  键。在这样的金属羰基化合物中



所形成的键具有部分双键的性质，它比共价单键的键能大，键长短（羰基合物中 M—C 键

的键长均小于 M 和 C 的共价单键半径之和), 配合物的稳定性比仅用  $\sigma$  配键要大。由于中心离子的电子对填入到 CO 分子的反键轨道中, 结果削弱了 C 分子中 C 与 O 间的键能, 使 CO 的活性增大。

能形成反馈  $\pi$  键接受配位体, 除 CO 外, 尚有  $\text{CN}^-$ ,  $-\text{NO}_2^-$ , NO,  $\text{N}_2$ ,  $\text{R}_3\text{P}$ (膦),  $\text{R}_3\text{As}$ (胂),  $\text{C}_2\text{H}_4$  等等。它们不是有空的  $\pi^*$  轨道就是有空的 p 或 d 轨道, 可以接受金属反馈的 d  $\pi$  电子。一般地说, 金属离子的电荷越低, d 电子数越多 (易将 d 电子反馈给配位体), 配位原子的电负性越小 (易给出电子对形成  $\sigma$  配键, 同时也有空的  $\pi$  轨道), 越有利于反馈  $\pi$  键的形成。基于上述理由, 这些  $\pi$  接受配位体在形成配合物时, 有稳定过渡金属不常见的低价态 (如零价甚至负价) 的作用。这已由零价或低价金属羰基化合物的合成得到证实。例如:



与上面的  $\pi$  接受体能稳定金属的低价态相反, 以  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{F}^-$  等配位时, 能稳定金属的高价态。因为只有电负性很大, 吸引电子能力很强的元素如氟、氧等, 才能与金属结合使其保持在高氧化态 (高的形式电荷), 而不会让电子从这些非金属原子上完全转移以致使金属被还原或非金属被氧化, 从而使配事物分解。

局限性: 综上所述价键理论主要解决了中心离子与配位体间的结合力 ( $\sigma$  配位键)、中心离子 (或原子) 的配位数 (等于杂化轨道数)、配合离子的空间构型 (决定于杂化轨道的数目和类型)、稳定性 (共价大于电价) 及某些配离子的磁性。价键理论虽然成功的解释了一些问题, 但也有一定的局限性。价键理论只是定性理论, 不能定量或半定量地说明配合物的性质。例如, 第四周期过渡元素与同一种配体配位形成八面体配离子的稳定性的次序  $d^0 < d^1 < d^2 < d^3 < d^4 < d^5 < d^6 < d^7 < d^8 < d^9 < d^{10}$ , 这一规律价键理论无法解释; 只能说明基态的性质, 对激发态则无能为力。例如对配合物的颜色 (吸收光谱) 无法解释; 很难解决夹心型配合物如二茂铁、二茂铬等的结构; 对于磁矩的说明也有一定的局限性, 例如  $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$  经 X-射线测定为平面正方形, 如按价键理论解释似应为  $\text{dsp}^2$  杂化的内轨型配离子:

图空

按此则应有 1 个 3d 电子激发到能量较高的 4p (或 5s) 轨道, 因而此电子较易失去而生成  $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4^{3+}$ , 但事实是 Cu(II) 比 Cu(III) 稳定得多。这又是为什么呢? 价键理论没有充分考虑到配体对中心离子的影响, 实际上在配合物中, 配位体对中心离子的 d 电子影响很大, 它不仅影响电子云的分布, 也影响 d 轨道能量的变化。而这种变化与配合物的性质密切相关。价键理论虽然有时也考虑到这种影响, 但这种影响有多大? 配合物的形成起多大作用? 直到从理论上定量的估计出这种影响大小之后, 才比较好的解决这些问题。

## 7.2.2 晶体场理论

1929年皮塞 (Bethe H) 首先提出 Crystal field theory, 简称 CFT 理论。

晶体场理论是一种改进了的静电理论, 该理论将配位体看做点电荷或偶极子, 除考虑配位体阴离子负电荷或极性分子偶极子负端与中心原子正电荷间的静电引力外, 着重考虑配位体上述电性对中心原子 d 电子的静电排斥力。即着重考虑中心原子 5 条价层 d 轨道在配位体电性作用下产生的能级分裂。

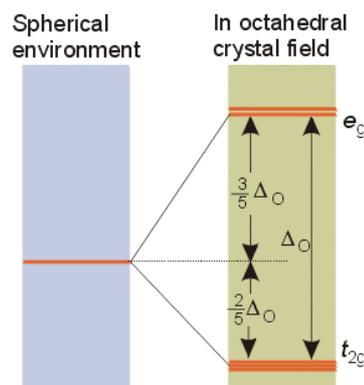
要点:

- (1) 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;
- (2) 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;
- (3) 分裂类型与化合物的空间构型有关;
- (4) 晶体场相同, L 不同, 分裂程度也不同。
- (5) 我们已知 M 的 d 轨道有 5 条能量相同的肩并轨道:

它们在晶体场中是如何受到 L 场的影响呢?

配位体对中心离子的影响:

### a. 八面体晶体场分裂



自由原子 (离子) 中 5 条 d 轨道为等价轨道 [图 7.1 (a)]。如果将其置于带负电荷的球形壳均匀电场中心, 均匀的排斥力使其能级同等程度地升高, 即能级升高而不分裂 [图 7.1(b)]。令 6 个相同的配位体从八面体顶角的方向 (注意: 未限定于 x,y,z 坐标轴的方向) 接近中心原子, 配位体负电荷或偶极负端产生的电场显然不具有球壳对称性。为了便于理解, 不妨为 6 个配位体提供的电场假定一个平均电场 (球形壳均匀电场)。如果假定的平均电场存在, 5 条 d 轨道就处于图 7.1(b) 的状态了。如果限定 6 个配位体从 x,y,z 坐标轴方向接近中心原子,  $d_z^2$  和  $d_{x^2-y^2}$  轨道在这种情交下处于 “首当其冲” 的位置,  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$  和  $d_{zx}$  轨道则不与配位体正面相撞。这意味着在假定的平均电场中的轨道能级 [图 7.1 (b)] 将发生分裂: 由于受到较强的排斥力, 迎头相撞的两条轨道能级从原有状态 [即状态 (b)] 升高; 又由于平均电场保持不变 (使 5 条 d 轨道的总能量不变), 必然伴随着  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$  和  $d_{zx}$  轨道能级的下降 [图 7.1(c)]。晶体场理论中将分裂后能级较高的一组等价轨道即  $d_z^2$  和  $d_{x^2-y^2}$  轨道叫  $e_g$  轨道, 而将分裂后能级较低的一组等价轨道即  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$  和  $d_{zx}$  轨道叫  $t_{2g}$  轨道。两组轨道间的能量差叫八面体。

晶体场的分裂能, 用符号  $10Dq$  表示: (octahedron 八面体)

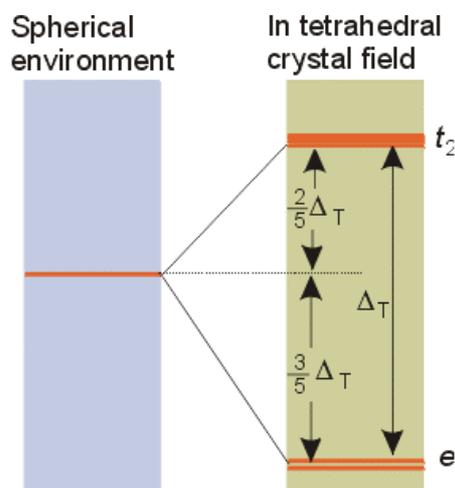
$$10Dq \equiv \Delta_0 = E(e_g) - E(t_{2g})$$

分裂能在数值上相当于一个电子由  $t_{2g}$  轨道跃迁至  $e_g$  轨道所吸收的能量, 该能量可通过光谱实验测得 (参见例题 7.1)。

### b. 四面体晶体场分裂

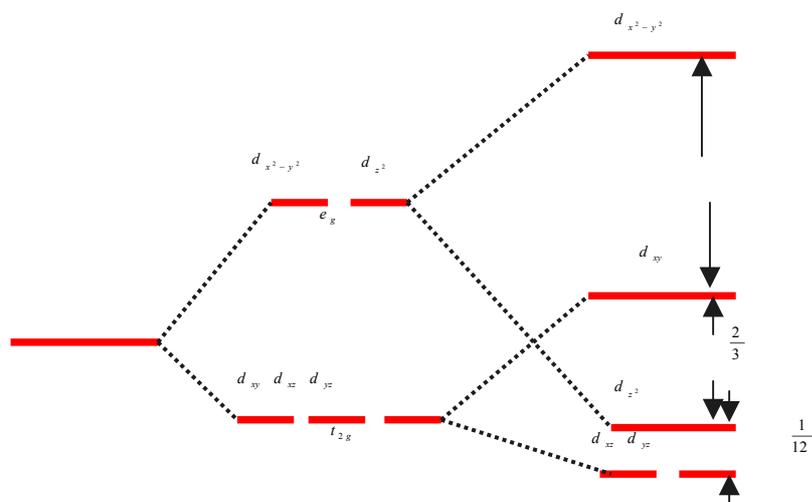
在四面体场中 d 轨道是如何分裂的? 设在立方体的中心放置金属离子, 立方体的八个角顶每隔一个放一个配位体并向中心离子趋近, 形成四面体场 (图 19-5a)。此时,  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{zx}$  三个轨道分别指向立方体四个平行的棱边的中点 (图 19-5b), 距 L 较近, 受到的负电排斥作用较强, 使能级升高, 而  $d_{x^2-y^2}$  和  $d_z^2$  分别指向立方体的面心 (图 19-5c), 距 L 较远, 受

到的负电排斥作用较弱，使能量降低。总之，产生与八面体恰恰相反的分裂，即  $d_e$  轨道能量升高，而  $d_y$  能量降低，如图 19-6 所示。



### c. 平面正方形晶体场分裂

最后，再看平面正方形场中  $d$  轨道的分裂情况。设有 4 个 L 沿  $\pm x$  和  $\pm y$  轴方向，向中心的  $M^{n+}$  离子趋近时，因  $d_{x^2-y^2}$  轨道中的电子受 L 的负电排斥作用最强，能级升高最多，其次是  $d_{xy}$  轨道；而  $d_{z^2}$  和简并的  $d_{yz}$ 、 $d_{xz}$  的能量降低。总之，5 个  $d$  轨道分裂成四组，如图 19-7 所示。



中心离子  $d$  轨道在配位体的影响下，一方面因空间排布不同，使分裂情况不同；另一方面，由于配位体场强弱不同，而使分裂程度也不同。在晶体场理论中，把  $d$  轨道分裂后，最高能级同最低能级间的能量差叫分裂能。以  $\Delta$  表示，如为八面体的分裂能则以  $\Delta_0$  或  $10Dq$  表示。假定它的大小与晶体场的强度成正比，场强越强，则  $\Delta_0$ （或  $10Dq$ ）的值越大，亦即同一金属离子的配合物  $ML_6$ ，如 L 提供的负电场越强，则  $10Dq$  对应的能量值也越大。 $\Delta_0$  值一般可由晶体或溶液的光谱数据直接求得。根据量子力学中的重心不变原理，即分裂后的  $d_y$  和  $d_e$  的总能量的代数和为零。换言之，以球形场中 5 个简并的  $d$  轨道的总能量作为  $0Dq$ （重心），则在八面体场中，2 个  $d_y$  轨道升高的总能量（正值）和 3 个  $d_e$  轨道降低的总能量

(负值)的代数和为零, 即:

$$E(d_y) - E(d_e) = \Delta_0 (=10Dq) \quad (1)$$

$$2E(d_y) + 3E(d_e) = 0 \quad (2)$$

联立解(1)和(2)得:

$$E(e_g) = E(d_y) = 3/5 \Delta_0 = 6Dq$$

$$E(t_{2g}) = E(d_e) = -2/5 \Delta_0 = -4Dq$$

由此看出, 在八面体场中,  $d_y$  轨道的能量比重心升高了  $3/5 \Delta_0 (=6Dq)$ ,  $d_e$  轨道的能量比重心降低了  $2/5 \Delta_0 (= -4Dq)$ 。但四面体不象八面体场中  $d$  轨道与  $L$  迎头相碰那样强, 其分裂能  $\Delta_t$  小于  $\Delta_0$ 。计算表明, 当金属离子  $M^{n+}$  与配位体  $L$  二者之间的距离也和八面体场相同的情况下对比时,  $\Delta_t$  仅为  $\Delta_0$  的  $4/9$ 。同理, 根据重心不变原理即可求出四面体场中  $d_e$  与  $d_y$  轨道的相对能量。

$$\Delta_t = E(d_e) - E(d_y) = 4/9 \Delta_0 \times 10Dq = 4.45Dq \quad (3)$$

$$3E(d_e) + 2E(d_y) = 0 \quad (4)$$

联立解(3)和(4)得:

$$E(t_{2g}) = E(d_e) = 1.78Dq, E(e_g) = E(d_y) = -2.67Dq$$

同理也可以算出正方形场中的四组轨道的相对能量为:

$$E(d_{x^2-y^2}) = 12.28Dq$$

$$E(d_{xy}) = 2.28Dq$$

$$E(d_z^2) = -4.28Dq$$

$$E(d_{yz}, d_{xz}) = -5.14Dq$$

$\Delta_s$  (下标  $s$  表示平面正文武有)  $= 17.42Dq$ 。现将上述计算结果绘入图 19-8 以便比较。

必须指出, (1) 这些能级图严格讲只能用于 1 个  $d$  电子的情况, 多于 1 个电子体系, 因电子-电子相互作用而变得复杂, 有时能级甚至颠倒。(2) 此外, 更重要的是分裂能  $\Delta$  仅占组成配合物的总结合能的一小部分 (5~10%)。例如  $Ti(H_2O)_6^{3+}$  的  $\Delta_0$  约为  $251.04 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 而  $Ti^{3+}$  的水合能约为  $418 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。但是却不能因此而小看  $\Delta$  的意义, 它正是晶体场理论的核。

影响分裂能大小的因素:

- a. 不同配位体所产生的分裂能不同，因而分裂能是配位体晶体场强度的量度。根据光谱实验数据结合理论计算归纳出若干配位体配位场强弱的顺序叫光谱化学序列 (spectrochemical series) :



对不同的中心原子而言，该顺序可能略有变化。我们只要求学生有个概念，序列前部的配位体（大体以  $H_2O$  为界）是弱场配位体，序列后部的配位体（大体以  $NH_3$  为界）是强场配位体。

从此序列可以粗略看出，按配位原子来说  $\Delta$  的大小为

卤素 < 氧 < 氮 < 碳

X 值 2.1, 2.8, 3.0, 4.0, 3.5, 3.0 2.5

- b. 配合物的几何构型同分裂能  $\Delta$  的关系如下：

平面正方形 > 八面体 > 四面体

这已由前述的  $17.42Dq > 10Dq > 4.45Dq$  可以看出。又如：

平面正方形  $Ni(CN)_4^{2-}$  的  $\Delta = 35500 cm^{-1}$ \*

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

八面体  $MnCl_6^{4-}$  的  $\Delta = 7600 cm^{-1}$

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

- c. 中心离子的正电荷越高，对配位体的引力越大，M—L 的核间距越小，M 外层的 d 电子与配位体之间的斥力也越大，从而  $\Delta$  也越大。例如第四周期过渡元素的  $M^{2+}$  离子六水合物的  $\Delta_0$  约在  $7500 \sim 14000 cm^{-1}$  之间。

- d. 同族过渡金属相同电荷的  $M^{n+}$  离子，在配位体相同时，绝大多数配合物的  $\Delta$  值增大的顺序为  $3d < 4d < 5d$ 。例如：

$CrCl_6^{3-}$  ( $\Delta_0 = 13600 cm^{-1}$ ) <  $MoCl_6^{3-}$  ( $\Delta_0 = 19200 cm^{-1}$ )

$RhCl_6^{3-}$  ( $\Delta_0 = 20300 cm^{-1}$ ) <  $IrCl_6^{3-}$  ( $\Delta_0 = 24900 cm^{-1}$ )

(3) 晶体场稳定能 让我们作个简短的归纳，以便进一步讨论配合物形成过程中的能量关系。强场配位体导致较大的分裂能，弱场配位体导致较小的分裂能；形成高自旋还是低自旋取决于成对能和分裂能的相对大小； $P > \Delta_0$  的情况下形成高自旋，相反的情况下形成低自旋；不论是形成高自旋还是低自旋，配合物都处于最有利的能量状态。

前面讨论中引入了平均电场的概念，是为了说明在能级分裂过程中不存在总能量的得失，一组轨道 ( $t_{2g}$ ) 失去的能量被另一组轨道 ( $e_g$ ) 轨道所获得。

即

$$2E(e_g) + 3E(t_{2g}) = 0$$

由于

$$E(e_g) - E(t_{2g}) = \Delta_0$$

联立求解得：

$$E(e_g) = +0.6\Delta_0 \quad (6 Dq)$$

$$E(t_{2g}) = -0.4\Delta_0 \quad (-4 Dq)$$

图 7.1 同时示出了这两个式子的结果。其物理意义是： $t_{2g}$  轨道上填入一个电子相应于增加  $0.4\Delta_0$  的稳定能， $e_g$  轨道上填入一个电子相应于减少  $0.6\Delta_0$  的稳定能。由 d 轨道分裂而产生的这种额外稳定能叫晶体场稳定能 (crystal field stabilization energy, 常写为 CDSE)。图 7.2

和图 7.3 中四种组态的 CFSE 分别为:

$$\begin{aligned}
 d^3: & \quad CFSE=1.2 \Delta_0 & [3 \times (-0.4 \Delta_0)] \\
 d^8: & \quad CSSE=-1.2 \Delta_0+3P & [6 \times (-0.4 \Delta_0)+2 \times (-0.6 \Delta_0)+3P] \\
 d^6(\text{高自旋}) & \quad CFSE=-0.4 \Delta_0+P & [4 \times (-0.4 \Delta_0)+2 \times (-0.6 \Delta_0)+P] \\
 d^6(\text{低自旋}) & \quad CFSE=-2.4 \Delta_0+3P & [6 \times (-0.4 \Delta_0)+3P]
 \end{aligned}$$

比较  $d^6$  组态的两种排布, 低自旋的晶体场稳定能大于高自旋, 其配合物应当更稳定。许多著名的  $\text{Co}^{3+}$  配合物都是低自旋配合物, 6 个 d 电子成对地填在  $t_{2g}$  轨道上。它们都是十分稳定的反磁性配合物,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  在高达  $200^\circ\text{C}$  的温度也不失去  $\text{NH}_3$ , 在热的浓盐酸中重结晶时不分解。

过渡金属络离子的稳定化能 (CFSE)

$d^n$	离子	弱场 CFSE/Dq			强场 CFSE/Dq		
		正方形	正八面体	正四面体	正方形	正八面体	正四面体
$d^0$	$\text{Ca}^{2+}, \text{Sc}^{3+}$	0	0	0	0	0	0
$d^1$	$\text{Ti}^{3+}$	-5.14	-4	-2.67	-5.14	-4	-2.67
$d^2$	$\text{Ti}^{2+}, \text{V}^{3+}$	-10.28	-8	-5.34	-10.28	-8	-5.34
$d^3$	$\text{V}^{2+}, \text{Cr}^{3+}$	-14.56	-12	-3.56	-14.56	-12	-8.01
$d^4$	$\text{Cr}^{2+}, \text{Mn}^{3+}$	-12.28	-6	-1.78	-19.70	-16	-10.68
$d^5$	$\text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$	0	0	0	-24.84	-20	-8.90
$d^6$	$\text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{3+}$	-5.14	-4	-2.67	-29.12	-24	-6.12
$d^7$	$\text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{3+}$	-10.28	-8	-5.34	-26.84	-18	-5.34
$d^8$	$\text{Ni}^{2+}, \text{Pd}^{2+}, \text{Pt}^{2+}$	-14.56	-12	-3.56	-24.56	-12	-3.56
$d^9$	$\text{Cu}^{2+}, \text{Ag}^{2+}$	-12.28	-6	-1.78	-12.28	-6	-1.78
$d^{10}$	$\text{Cu}^+, \text{Ag}^+, \text{Au}^+, \text{Zn}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Hg}^{2+}$	0	0	0	0	0	0

[例题 7.1]  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  的吸收光谱见图 7.4, 试计算配合物的晶体场稳定能。

解答 (1) 由光谱图上得到分裂能  $\Delta_0$   $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  为八面体配合物,  $\text{Ti}^{3+}$  离子 3d 轨道在  $\text{H}_2\text{O}$  分子的信息论面体场中分裂为 2 条高能  $e_g$  轨道和 3 条低能  $t_{2g}$  轨道。分裂能等于图上最大吸收对应的波数 (波长的倒数, 单位为  $\text{cm}^{-1}$ )。

$$\Delta_0 = 20\,300 \text{ cm}^{-1}$$

(2) 求算晶体场稳定能。 $\text{Ti}^{3+}$  为  $d^1$  组态离子, 唯一的 d 电子填入 3 条  $t_{2g}$  轨道之一, 因而

$$CFSE = 1 \times (-0.4 \Delta_0) = -8\,120 \text{ cm}^{-1}$$

乘以换算因子  $1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} / 83.6 \text{ cm}^{-1}$  得到以常用能量单位表示的数值:

$$CFSE = -8\,120 \text{ cm}^{-1} \times 1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} / 83.6 \text{ cm}^{-1} = -97.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

即由于 d 轨道分裂造成  $97.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  的能量降低, 使体系更稳定。

[例题 7.2] 第 4 周期的下列氧化物中的金属离子都具有八面体氧配位环境, 其晶格能如下:

化合物	CaO	TiO	Vo	MnO
晶格能/ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	3 460	3 878	3 913	3 810

试通过晶体场稳定能说明这种变化趋势。

解答 在电荷相同的情况下，晶格能主要决定于离子半径。由  $\text{Ca}^{2+}$  至  $\text{Mn}^{2+}$  离子半径减小，晶格能变化的总趋势为自左向右增大。这种趋势主要不由晶体场稳定能决定（请注意例题 7.1 的计算结果，一个  $t_{2g}$  电子的 CFSE 约  $-100 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，而晶格能则为  $10^3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ），但却受晶体场稳定能的影响， $\text{O}^{2-}$  离子为弱场配位体，四种氧化物  $\text{CaO}(d^0)$ ， $\text{TiO}(d^2)$ ， $\text{VO}(d^3)$  和  $\text{MnO}(d^5)$  的 CFSE 分别等于 0， $-0.8 \Delta_0$ ， $-1.2 \Delta_0$  和 0。如果假定该系列自左至右  $\Delta_0$  值大体是个常数，不难发现晶体场稳定能的变化趋势与晶格能的变化趋势一致。由  $\text{CaO}$  至  $\text{VO}$  晶格能和 CFSE 都增大，由  $\text{VO}$  至  $\text{MnO}$  的 CFSE 骤降  $1.2 \Delta_0$ ，这种下降改变了本应继续上升的总趋势。

#### (4) 晶体场理论的应用

a. 决定配合物的自旋状态 在八面体场中， $d^1, d^2, d^3$  型离子，按洪特规则，其 d 电子只能分占三个简并的  $d_z$  低能轨道，即只能有一种 d 电子的排布方式。至于  $d^4, d^5, d^6, d^7$  型离子，则分别有如下的两种可能排布： $d_\epsilon^3 d_\gamma^1$  组态的高自旋态是指尽量分占轨道而具有最多自旋平行的成单电子的状态， $d_\epsilon^4$  组态的低自旋态是指电子尽量先进入低能轨道  $d_\epsilon$ 。一个电子由  $d_\epsilon$  进入  $d_\gamma$  所需的能量为  $\Delta_0$ ，在同一轨道上与另一电子成对克服排斥所需的能量为 P， $d^4$  型离子在八面体场中究竟采取高自旋或低自旋，将由 P 和  $\Delta_0$  的相对大小来决定。当  $P > \Delta_0$  时，则因跃迁进入  $d_\gamma$  轨道需要能量较高，而采取低自旋态。

对于  $d^5$  型离子，高自旋态为  $d_\epsilon^3 d_\gamma^2$ ，需要的能量为  $2 \Delta_0$  低自旋态为  $d_\epsilon^5$ ，需要的能量为  $2P$ 。所以，究竟采取何种自旋态，还是要看 P 和  $\Delta_0$  的相对大小。对于  $d^6, d^7$  型离子也可作类似的分析。

图空

对于  $d^8, d^9$  型离子，在八面体场中则只能有一种组态。

总之，八面体配合物中只有  $d^4, d^5, d^6, d^7$  四种离子才有高、低自旋两种可能的排布。高自旋态（因  $P > \Delta_0$ ）即是  $\Delta_0$  较小的弱场排列，不够稳定，成单电子多而磁矩高。低自旋态（因  $P < \Delta_0$ ）即是  $\Delta_0$  较大的强场排列较稳定，成单电子少而磁矩低。对比稳定性时，高自旋与外轨型，低自旋与内轨型似有对应关系。但二者是有区别的。高、低自旋是从稳定化能出发的，内、外轨是从内外层轨道的能量不同出发的。

实验证明，对于第一过渡系金属离子的四面体配合物，因  $\Delta_t = \frac{4}{9} \Delta_0$ ，即  $\Delta_t$  较小，常常不易超过 P，而尚未发现低自旋配合物。

表 19-6 中列出了水溶液中  $d^4-d^7$  型离子的八面体配合物的  $\Delta_0$  和  $P_0$ 。

表 19-6  $d^4$ - $d^7$  型离子的  $M(H_2O)_6^{2 \rightarrow 3+}$  的  $\Delta_0$  和  $P_0$ 

$d^n$	离子	$\Delta_0 / \text{cm}^{-1}$	$P / \text{cm}^{-1}$	离子	$\Delta_0 / \text{cm}^{-1}$	$P / \text{cm}^{-1}$
$d^4$	$\text{Cr}^{2+}$	13900	23500	$\text{Mn}^{3+}$	21000	28000
$d^5$	$\text{Mn}^{2+}$	7800	25500	$\text{Fe}^{3+}$	13700	3000
$d^6$	$\text{Fe}^{2+}$	10400	17600	$\text{Co}^{3+}$	1300 <sup>(1)</sup>	21000
$d^7$	$\text{Co}^{2+}$	9300	22500		23000 <sup>(2)</sup>	

(1)  $\text{CoF}_5^{3-}$  的值;

(2)  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$  的值。

现在看看  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$  与  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  各应采取何种自旋态。由表 19-6 知,  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$  的  $\Delta_0 = 13700 \text{cm}^{-1}$ ,  $P = 30000 \text{cm}^{-1}$ , 因  $P > \Delta_0$ , 故为高自旋态。 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  由光化学顺序知,  $\Delta_0(\text{CN}^-)$  约为  $\Delta_0(\text{H}_2\text{O})$  的 1.5~3.0 倍, 如取 2.5 倍, 则

$$\Delta_0(\text{CN}^-) = 2.5 \times 13700 \cong 34250 \text{cm}^{-1} (> P)$$

故应为低自旋配合物。

第五周期和第六周期的 4d 和 5d 过渡金属比同族的第四周期 3d 金属离子易生成低自旋配合物, 这是由于 4d, 5d 轨道的空间范围比 3d 大, 能容纳一对电子而斥力较小, 即  $P$  较小 ( $P < \Delta_0$ )。

b. 决定配离子的空间结构 已知八面体配离子的稳定化能既和分裂能的大小有关, 又和 d 电子数及其在  $d_e$  与  $d_\gamma$  轨道中的分布有关。对于  $d^0$  (全空)、 $d^{10}$  (全满) 及弱场中的  $d^5$

(半满) 型过渡金属的配离子, 其稳定能均为  $0Dq$ 。例如当为八面体弱场中的  $d_e^3 d_\gamma^2$  组态时, 它的

$$\text{CFSE} = - (0.4n_e - 0.6n_\gamma) \Delta_0$$

$$= - (0.4 \times 3 - 0.6 \times 2) \Delta_0 = 0Dq$$

$d^0, d^{10}$  可类推。强场中的  $d^5$  型, 其稳定化能不为零。从表 19-5 知, 除了上述的  $d^0, d^{10}$  及  $d^5$  (弱场) 这几种情况外, 其余 d 电子数的过渡金属配离子的稳定化能, 无论何种空间结构均为不为零, 而且稳定化能愈大 (即 CFSE 的负值愈大), 则配离子愈稳定。按此比较, 除  $d^0, d^{10}, d^5$  (弱场) 没有稳定化能的额外增益外, 相同金属离子和相同配位体的配离子的稳定性似应有如下顺序:

平面正方形 > 正八面体 > 正四面体

但实际情况却是正八面体配离子更常见些 (即更稳定)。这主要是由于正八面体配离子可以形成 6 个配位键, 而平面正方形配离子只形成 4 个配位键, 总键能前者大于后者之故, 何况稳定化能的这些差别与总键能相比时是很小的一部分, 因而正八面体配离子更常见。只有两者的稳定化能的差值最大时, 才有可能形成正方形配离子。由表 19-5 知, 只有弱场中的  $d^4, d^9$  型离子以及强场上的  $d^8$  型离子, 才是差值最大的情况, 例如弱场中  $\text{Cu}^{2+}(d^9)$  离子形成接近正方形的  $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$  和  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ , 强场中的  $\text{Ni}^{2+}(d^8)$  离子形成正方形的  $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ 。

比较正八面体和正四面体的稳定化能可以看出，只有  $d^0$ 、 $d^{10}$  及  $d^5$ （弱场）时二者才相等，因此这三种组态的配离子在合适的条件下才能形成四面体。例如  $d^0$  型的  $\text{TiCl}_4$ ， $d^{10}$  型的  $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  和  $\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}$  及弱场  $d^5$  型的  $\text{FeCl}_4^-$  等。

c. 解释配合物的颜色 含  $d^1$  到  $d^9$  的过渡金属离子的配合物一般是有颜色的。例如：

$d^1$	$d^2$	$d^3$	$d^4$		
$\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$	$\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$	$\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$	$\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$		
紫红	绿	紫	天蓝		
$d^5$	$d^6$	$d^7$	$d^8$	$d^9$	
$\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$	$\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$	$\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$	$\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$	$\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$	
肉红	淡绿	粉红	绿	蓝	

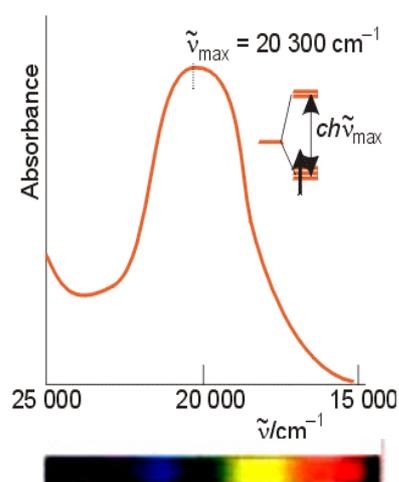
晶体场理论认为这些配离子，由于  $d$  轨道没有充满，电子能吸收光能在  $d_\epsilon$  和  $d_\gamma$  轨道之间发生电子跃迁[例如  $d^9$  型， $d_\epsilon^6 d_\gamma^3$  (基态)  $\xrightarrow{h\nu}$   $d_\epsilon^5 d_\gamma^4$  (激发态)]。这种跃迁称为  $d$ - $d$  跃迁。即：

$$E(d_\gamma) - E(d_\epsilon) = \Delta = h\nu = h \times \frac{c}{\lambda}$$

式中光能为  $h\nu$ ， $h$  为普朗克常数 ( $h=6.626196 \times 10^{-24} \text{ J} \cdot \text{s}^{-1}$ )， $c$  为光速 ( $c=2.9979 \times 10^{10} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ )， $\lambda$  为波长（以  $\text{cm}$  表示）。因  $h$  与  $c$  均为常数，即光能与波数  $\frac{1}{\lambda}$ （单位为  $\text{cm}^{-1}$ ）成正比，故光能的单位也可用波数来表示。

这些配离子吸收光的能量，一般在  $10000\text{-}30000\text{cm}^{-1}$  范围内，它包括全部可见光 ( $14286\text{-}25000\text{cm}^{-1}$ )，因而能显颜色。例如  $\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ ，它的最大吸收峰约相当于  $20400\text{cm}^{-1}$  处（蓝色区），最少吸收的光区在紫和红区，故显紫红色，如图 19-9。晶体场理论认为这是由于  $\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$  中的  $d$  电子在吸收光能后，由  $d_\epsilon$  轨道跃迁到  $d_\gamma$  轨道，这种跃迁所吸收的能量恰好等于  $d_\epsilon$  与  $d_\gamma$  轨道之间的分裂能  $\Delta$ ，即：

$$\Delta = 10Dq = 20400 \text{ cm}^{-1}$$



又如图 19-10 所示,  $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$  显蓝色, 吸收峰约在  $12600\text{cm}^{-1}$  处 (吸收橙红色光为主), 而  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  显很深的蓝紫色, 吸收峰约在  $15100\text{cm}^{-1}$  处 (吸收橙黄色光为主)。由光化学顺序知,  $\text{NH}_3$  是比  $\text{H}_2\text{O}$  更强的配位体,  $\Delta(\text{NH}_3) > \Delta(\text{H}_2\text{O})$ , 故  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  的吸收区向波长较短的黄绿色区移动, 从而显更深的蓝紫色。至于无水  $\text{CuSO}_4$ , 则因  $\text{SO}_4^{2-}$  离子的  $\Delta$  很小, 吸收区移到了红外区, 故不显色。

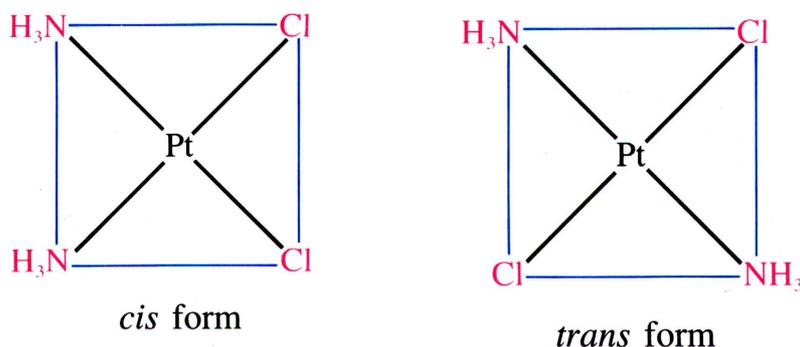
晶体场理论在其它方面也有应用, 本课程中不再介绍。

#### (6) 晶体场理论的不足

晶体场理论的优点是能对配合物的光学、磁学性质作出合理的解释。例如对于平面正方形的  $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$  就没有价键理论中的  $\text{dsp}^2$  杂化要将 1 个 3d 电子激发至 4p(或 5s) 轨道, 而需要很高的激发能这一矛盾, 因而比价键理论有所前进。但其主要缺点是只考虑了中心离子与配位体之间的静电作用, 没有考虑二者之间一定程度的共价结合。例如对  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ ,  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ,  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  等以共价为主的配合物就无法说明; 对于光化顺序中  $\text{X}^-$ ,  $\text{OH}^-$  离子为何场强比中性分子  $\text{H}_2\text{O}$  还要低也难给予解释。这些都要靠配位场理论予以阐明, 配位场理论在此不作介绍了。

## 7.3 配合物的异构现象

棕黄色,  $\mu > 0$       淡黄色  $\mu = 0$   
 $S = 0.2523\text{g}/100\text{g 水}$        $S = 0.0366\text{g}/100\text{gH}_2\text{O}$



反应性也不同:

经  $\text{Ag}_2\text{O}$  处理转变为

顺式  $[\text{Pt}(\text{OH})_2(\text{NH}_3)_2]$       反式  $[\text{Pt}(\text{OH})_2(\text{NH}_3)_2]$

可被草酸根离子取代为      与  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  不反应

$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{C}_2\text{O}_4]$

这样就反应了两者是平面正方形, 而不是正四面体。

- a. 几何异构现象 Geometrical Isomerism
  - b. 旋光异构现象 Optical Isomerism
  - c. 键合异构现象 Linkage Isomerism (有不同配位原子)
  - d. 配位异构现象 Coordination Isomerism (配离子分布不同)
  - e. 构型异构现象 Conformation Isomerism (两种以上空间构型)
  - f. 电离异构现象 Ionization Isomerism (内外界离子分布不同)
  - g. 溶剂合异构现象 Solvate Isomerism (溶剂分子参与内界)
  - h. 聚合异构现象 Polymerization Isomerism (聚合度或方式不同)
1. 配合单元的空间结构

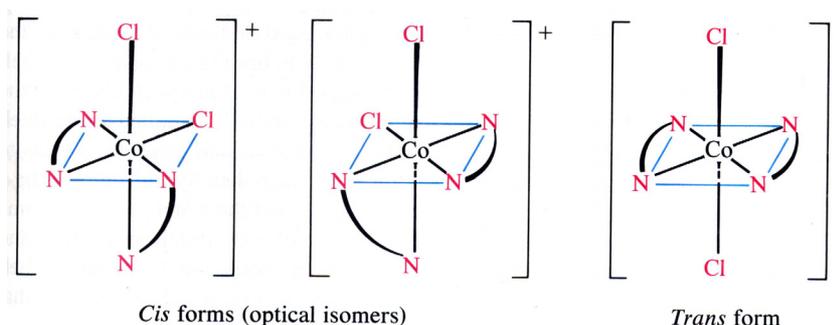
当配位体在中心原子(或离子)周围配位时,为了减小配体(尤其是阴离子配体)之间的静电排斥作用(或成键电子对之间的斥力),以达到能量上的稳定状态,配位体要互相尽量远离,因而在中心原子周围采取对称分布的状态,配合单元的空间结构证实了这种设想。

## 2. 配合物的异构现象 Isomerism of complex

配位体在中心原子(或离子)周围因排列方式不同而产生的异构现象叫立体异构现象,它包括下述的顺-反异构与旋光异构。

以平面四方形的二氯·二氨合铂(II)和八面体配离子二氯·四氨合钴(III)为例,它们各自存在两种几何异构体[图(7.4)~图(7.7)]。

图(7.4)和图(7.6)中的两个Cl处于相邻位置上,形成的配合物为顺式(cis-);图(7.5)和图(7.7)中的两个Cl处于相对位置上,形成的配合物为反式(trans-)。表示异构体的方法是在化学式之前加上“cis-”或“trans-”。例如上述两种铂配合物分别写作 cis-[PtCl<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] 和 trans-[PtCl<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>],有时简称为顺铂和反铂。顺铂和反铂不但具有不同的化学性质,而且显示不同的生理活性。例如顺铂已经发展成为治疗几种人类癌症的临床药物,而反铂则不具抗癌活性。科学界正在研究为什么具有这种差异,普遍的看法是两种异构体以完全不同的反应类型与体内脱氧核糖核酸(即DNA)起作用。顺铂用作治癌药物具有诸如金属中毒这样的副作用,服用一种与铂形成配合物的试剂能使铂排出体外,从而使这一问题部分地得到解决。



上述4个几何异构体都可“切”成完全对称的两半个;但并不是所有的异构体都如此,就像无法将你的手切成完全对称的两半个一样。让我们讨论图(7.8)~图(7.10)给出的二氯·二乙二氨合钴(III)配离子。

按几何异构分类,图(7.8)和图(7.9)为顺式而图(7.10)为反式。不难发现,你无法将两个顺式物种切成完全对称的两半个,找不出下刀的方向在化学上叫做不存在的对称面。从几何异构的观点,图(7.8)和图(7.9)是一个化合物,但它们的确有区别。最高明的医生也无法将左(右)手移植到右(左)腕上,因为按任何方向旋转左(右)手都得不到右(左)手。左、右手虽不能互变或互换,但却存在一种特殊关系:站在镜前伸出你的左手,镜中的影像俨然与实际的右手相同,反之亦然。像左右手这种关系叫镜像关系。图(7.8)~图(7.9)之间存在着完全类似的关系:不存在对称面;不能通过旋转由一个得到另一个;互为镜像。这种关系与左右手的关系如此相似,因而取名手性分子。手性配合物的溶液可使偏振光的偏振面发生旋转,这类异构体叫做旋光异构体(optical isomers)。使偏振面向左旋转的异构体叫左旋(用符号L表示)异构体,使偏振面向右旋转的异构体叫右旋(用符号D表示)异构体。等量左旋和右旋异构体的混合物不具旋光性,叫做外消旋混合物(racemic mixture)。

**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得多,显然与它们在生物体中不同的反应部位

有关。又如美国孟山都公司生产的二羟基苯基-L 丙氨酸（商品名 L-dopa，左旋异构体）是治疗震颤性麻痹症的特效药，而它的右旋异构体（D-dopa）却无任何生理活性。生产 L-dopa 的关键技术是使用手性铬配合物催化剂，普通催化剂只能得到等量左旋和右旋异构体的混合物。不对称催化剂显示的选择性甚至可与天然酶相媲美，它们的工业前景和相关的理论问题吸引了许多化学家的注意力。

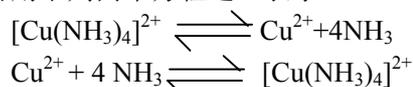
立体化学是与化合物空间结构有关的化学分支，上面讨论的两类异构现象都属立体化学讨论的范围。维尔纳是无机立体化学的奠基人，配位学说的第 3 条假设就是有关金属配合物的立体化学的，是他最先用经典方法说明六配位配合物具有八面体结构。维尔纳认为六配位配合物中配位体绕中心原子的排列只可能采取图 7.5 所示的 3 种方式之一。

对  $MA_4B_2$  型配合物而言，(a) 应存在 3 种异构体（B 的位置为 1, 2; 1, 3 和 1, 4）；(b) 也应存在 3 种异构体（B 的位置为 1, 2; 1, 4 和 1, 6）。维尔纳通过仔细的实验研究排除了 (a) 和 (b) 两种可能性，因为所研究过的  $MA_4B_2$  型配合物只能制得 2 种异构体。未能获得第 3 种异构体并不能保证这种异构体极本不存在，也许是由于非常不稳定，或者是由于难以分离出来。因此，上述结果只提供了 (a) , (b) 两种结构不存在的反证。为了得到肯定的结论，他设计并制备了  $[M(AA)_3]$  型配合物（AA 代表双齿配位体），并进而拆分出左旋和右旋异构体！对  $[M(AA)_3]$  型配合物而言，只有八面体排布能得到旋光异构体[图 7.11 和图 (7.12)]，从根本上排除了 (a), (b) 两处结构存在的可能性。

## 7.4 配合物的稳定性 stability of complex

### 7.4.1 热力学稳定性和动力学稳定性

配位个体在溶液中总是趋于与其组成物种达到平衡，例如  $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$  在水溶液中的平衡可用下列两个方程之一表示：



前者是配位个体的解离反应，后者则是配位个体的生成反应；与之对应的标准平衡常数分别叫做解离常数（dissociation constant）生成常数（formation constant），符号分别为  $K_d^\theta$  和  $K_f^\theta$ 。

$K_d^\theta$  是配位个体不稳定性的量度， $K_d^\theta$  越大，表明配位个体越不稳定； $K_f^\theta$  是配位个体稳定性的量度， $K_f^\theta$  越大，表明配位个体越稳定，因而解离常数和生成常数分别又叫不稳定常数和稳定常数。

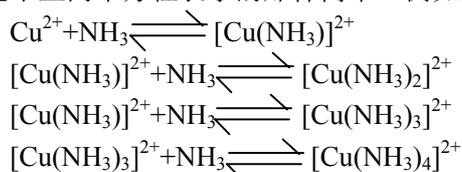
$$K_d^\theta = K_{\text{不稳定}}^\theta = \frac{\{c(Cu^{2+})/\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}\} \cdot \{c(NH_3)/\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}\}^4}{\{c[Cu(NH_3)_4]^{2+}/\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}\}}$$

$$K_f^\theta = K_{\text{稳定}}^\theta = \frac{\{c[Cu(NH_3)_4]^{2+}/\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}\}}{\{c(Cu^{2+})/\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}\} \cdot \{c(NH_3)/\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}\}^4}$$

$K_f^\theta$  与  $K_d^\theta$  互为倒数关系：

$$K_f^\theta \text{ (或 } K_{\text{稳定}}^\theta) = \frac{1}{K_d^\theta \text{ (或 } K_{\text{不稳定}}^\theta)}$$

无论是解离反应还是生成反应都不是一步完成，而是涉及一系列平衡。体系中存在的物种远不止两个方程表示的那样简单。例如上述那个生成的应涉及如下 4 个平衡：



与之对应的生成常数叫逐级生成常数，分别用  $K_{f_1}^\theta$ ， $K_{f_2}^\theta$ ， $K_{f_3}^\theta$  和  $K_{f_4}^\theta$  表示：

$$K_{f_1}^\theta = \frac{\{c[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}\}}{\{c(\text{Cu}^{2+}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}\} \cdot \{c(\text{NH}_3) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}\}}$$

$$K_{f_2}^\theta = \frac{\{c[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{2+} / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}\}}{\{c[\text{Cu}(\text{NH}_3)]^{2+} / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}\} \cdot \{c(\text{NH}_3) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}\}}$$

$$K_{f_3}^\theta = \frac{\{c[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]^{2+} / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}\}}{\{c[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{2+} / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}\} \cdot \{c(\text{NH}_3) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}\}}$$

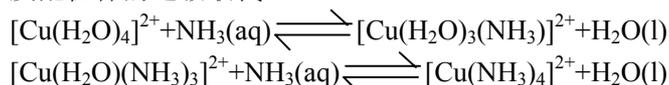
$$K_{f_4}^\theta = \frac{\{c[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}\}}{\{c[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]^{2+} / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}\} \cdot \{c(\text{NH}_3) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}\}}$$

总反应生成常数等于逐级生成常数的乘积：

$$K_f^\theta = K_{f_1}^\theta \cdot K_{f_2}^\theta \cdot K_{f_3}^\theta \cdot K_{f_4}^\theta$$

化学上还常用累积稳定常数  $\beta$  表示配位平衡，表示同一平面体系时生成常数、逐级生成常数和累积生成常数之间具有一定的关系。对于上述  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{NH}_3$  之间那个多重平衡而言：

需要指出的是，反应式中  $\text{Cu}^{2+}$  离子可能以  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$  的形式存在，上述生成反应很可能涉及配位体的逐级取代：



除特定场合外，水溶液中配离子的书写都略去了水合的  $\text{H}_2\text{O}$  分子。表 7.6 给出一些常见配离子的  $K_{\text{稳}}^\theta$  值。

表 7.6 一些常见配离子的  $K_{\text{稳}}^\theta$  值

配离子	$K_{\text{稳}}^\theta$	配离子	$K_{\text{稳}}^\theta$
$\text{MgY}^{2-}$	$4.4 \times 10^8$	$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$2.9 \times 10^9$
$\text{CaY}^{2-}$	$1.0 \times 10^{11}$	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$2.1 \times 10^{13}$
$\text{FeY}^{2-}$	$2.1 \times 10^{14}$	$[\text{HgCl}_4]^{2-}$	$1.2 \times 10^{15}$
$\text{CuY}^{2-}$	$5.0 \times 10^{18}$	$[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$	$5.0 \times 10^{16}$
$\text{HgY}^{2-}$	$6.3 \times 10^{21}$	$[\text{HgI}_4]^{2-}$	$6.8 \times 10^{29}$
$\text{FeY}^-$	$1.7 \times 10^{24}$	$[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}$	$2.5 \times 10^{41}$
$[\text{Fe}(\text{NCS})]^{2+}$	$2.2 \times 10^3$	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	$1.3 \times 10^5$
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	$1.1 \times 10^7$	$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	$1.4 \times 10^5$
$[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$	$2.9 \times 10^{13}$	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	$5.5 \times 10^8$
$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$			

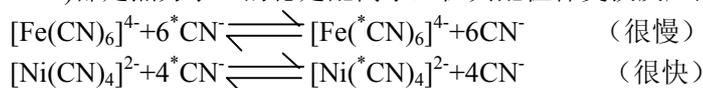
$[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$	$1.3 \times 10^{21}$	$[\text{AlF}_6]^{3-}$	$6.9 \times 10^{19}$
$[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$	$1.0 \times 10^{24}$	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	$1.0 \times 10^{36}$
$[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$	$2.0 \times 10^{38}$	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	$2 \times 10^{35}$
$[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$	$2 \times 10^{20}$	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	$1.0 \times 10^{42}$
$[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$	$1.0 \times 10^3$		

\*Y 代表 EDTA 的负 4 价离子

表中按配位体的数目（注意区分配位数的概念！）排序（中心原子与配位体之比为 1: 1, 1: 2, 1: 3, 1: 4 和 1: 6）。用  $K_{\text{稳}}^\theta$  值的大小比较配体个体的稳定性时只能在同一类型范围之内进行。

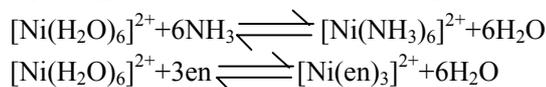
例如  $\text{CuY}^{2-}$  和  $\text{Cu}(\text{en})^{2+}$  的  $K_{\text{稳}}$   $6.0 \times 10^{18}$  和  $4.0 \times 10^{19}$ ，似乎后者比前者稳定，事实恰好相反。

对配合物稳定性的讨论有必要区分热力学稳定性和动力学稳定性。由稳定常数表征的稳定性是热力学稳定性。动力学稳定性按反应速率将配合物区分为活性 (labile) 和惰性 (inert) 两大类，前一概念是指配位体可被其他配位体快速取代的配合物，后者则指取代缓慢的配合物。热力学稳定性只与产物和反应物的能量差有关，动力学稳定性即反应速率的大小则取决于反应的活化能。活性与惰性之间显然难以划出明确的界线。有人建议将 298K 和反应物浓度均为  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  条件下 1 min 能反应完全的配合物看做活性配合物，否则为惰性配合物。取代反应中的惰性配合物不一定是热力学稳定的配合物，取代反应中的活性配合物也不一定是热力学上的不稳定配合物。例如  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  ( $K_{\text{稳}}^\theta \approx 1.0 \times 10^{36}$ ) 和  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  ( $K_{\text{稳}}^\theta \approx 1.0 \times 10^{31}$ ) 都是热力学上的稳定配离子，但其配位体交换反应的速率却明显不同：



## 7.4.2 螯合效应和大环效应

配离子  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  ( $K_{\text{稳}}^\theta \approx 1.0 \times 10^9$ ) 和  $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$  ( $K_{\text{稳}}^\theta \approx 1.0 \times 10^{17}$ ) 都是通过氨 (胺) 氮同金属原子配位的，配合物生成反应中的热效应表明 2 个  $\text{NH}_3$  分子大体相当于 1 个乙二胺，但后一配合物 (螯合物) 的稳定性大得多。螯合配体一般较对应的单齿配体生成更稳定配合物的现象叫螯合效应 (chelate effect)。螯合效应可由反应过程更为有利的熵效应作解释：



两类体系反应前后质点数的变化不同，螯合反应中的 1 个乙二胺能取代出 2 个  $\text{H}_2\text{O}$  分子，从熵增的角度更有利。EDTA 配合物的高度稳定性 (见表 7.6) 也用螯合效应解释，1 个乙二胺四乙酸根离子与六水合碱土金属和稀土金属离子反应生成螯合物时能取代出 6 个  $\text{H}_2\text{O}$  分子，其熵效应更有利。这类配合物的特殊稳定性在分析化学上被用作掩蔽剂和配位滴定中的滴定剂。

大环配合物的稳定性显著高于同种给予体原子开链配体螯合物的现象叫大环效应 (macrocyclic effect)。大环配体是一种特殊的螯合配体，大环效应既与更有利的熵变有关，也与更有利的焓变有关。下面举出几个实例，说明开链螯合剂体系与大环配体体系中反应前后粒子数的变化，反应式中的 L 代表四氮杂环四癸烷：

大环效应导致的高稳定性极大地扩展了配位化合物的范围，碱金属配位化学就是以大环

分子为配体发展起来的。更重要的是，以环腔对金属离子的选择性为基础，发展起“分子识别”和“主-客体化学”的新领域（参见第 12 章对碱金属冠醚配合物的介绍）。

### 7.4.3 反位效应

研究发现，平面正方形配合物中某些配位体能使处于其反位的基团变得更容易被取代，化学上称这种能使反位基团活化的现象为该配位体的反位效应（trans effect）。用来说明反位效应的一个经典例子是制备顺铂和反铂的反应。以  $[\text{PtCl}_4]^{2-}$  为起始物时得顺铂（ $\text{cis-}[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ ），以  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  为起始物时得反铂（ $\text{trans-}[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ ）：

两个过程的第 1 步反应都没有选择性，第 2 步取代都发生在氯的反位而不是氨的反位。既然反位于 Cl 的基团总是比反位于  $\text{NH}_3$  的基团更容易被取代，人们就说与  $\text{NH}_3$  相比 Cl 具有较大的反位效应。螯合效应提高配合物的稳定常数是个热力学稳定性问题，反位效应提高反位配位体被取代的速率则是个动力学稳定性问题。

4. 配合平衡的移动。

## 7.5 配合物的应用

以电子教案介绍

- (1) 分析化学的离子检验与测定
- (2) 物质的分离
- (3) 难溶物的溶解
- (4) 环境保护
- (5) 金属或合金的电镀
- (6) 在成矿中的作用

end

