

第七章 配位化学反应

配位理论产生背景和配合物的作用

最早的认识，源于颜色：

➤ 我国，西周至春秋时期（公元前770-公元前476年）

“染绛（红）用茜”：茜草根中的二羟基蒽醌 + 粘土或白矾中的 Al^{3+} → 红色染料

“染缁（黑）用涅”：涅（绿矾）中的 Fe^{2+} 与某些植物中的3,4,5-三羟基苯甲酸 → 黑色物质

➤ 约公元前，希腊人普里尼发现，可用经五倍子提取液（含3,4,5-三羟基苯甲酸）浸泡过的纸检测醋和胆矾中的 Fe^{2+} ；

➤ 1706年，德国颜料技师狄斯巴赫发现，黄血盐与 Fe^{3+} 可制得 $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ （普鲁士蓝）
颜料；

现代配位化学：

➤1798年，法国分析化学家塔萨厄尔，无意中制备出橘黄色晶体 $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$

? 加热到 150°C ，没有氨气放出。

? 室温下，加入强碱也没有氨气放出。

? 加入碳酸钠，也不产生碳酸钴的沉淀。

? 加入硝酸银，3个氯离子全部形成氯化银。

职业化学家从此开始研究配位化合物。

➤1893年，维尔纳提出了配位理论；

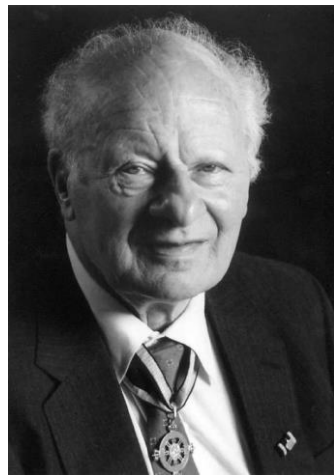
➤ 20世纪20年代末-50年代，化学家和物理学家共同提出：价键理论、晶体场/配体场理论和分子轨道理论。

价键理论



莱纳斯·卡尔·鲍林
Linus Carl Pauling
1901—1994
美国化学家
1954诺贝尔化学
1962诺贝尔和平

晶体场理论



汉斯·贝特
Hans Bethe
1906—2005
美国物理学家(德国出生)
1967诺贝尔物理

分子轨道理论



罗伯特·马利肯
Robert Sanderson Mulliken
1896—1986
美国化学家
1966诺贝尔化学

配体场理论



约翰·哈斯布鲁克·范扶累克
John Hasbrouck van Vleck
1899—1980
美国物理学家
1977诺贝尔物理

配位价键理论

瑞士著名化学家，苏黎世大学教授。在科学上崇拜德国，感情上热爱法国。在瑞士苏黎世大学学习时，他的数学和几何学考试总是不及格，但在他一生的科学经历中，却表现了几何学的空间概念和丰富的想象力在化学方面的创造性的应用。

1893年，维尔纳年仅26岁，是苏黎士联邦工科大学的一个不甚知名的讲师，但他已经深入思索金属—氨化合物的结构。这些化合物不符合当时流行的价键理论。

据说一天夜里，维尔纳做了一个梦。这夜二时许，他醒来，分子化合物形成之谜的解答如闪电的火花来到脑际。他随即起床奋笔疾书，一口气写到下午五时，完成了现在著名的开创配位化学的划时代论文。其后，维尔纳相继发表了20多篇配位化学的相关论文，配位化学体系正式创立。



阿尔弗雷德·维尔纳
Alfred Werner
1866-1919, 瑞士
1913诺贝尔化学

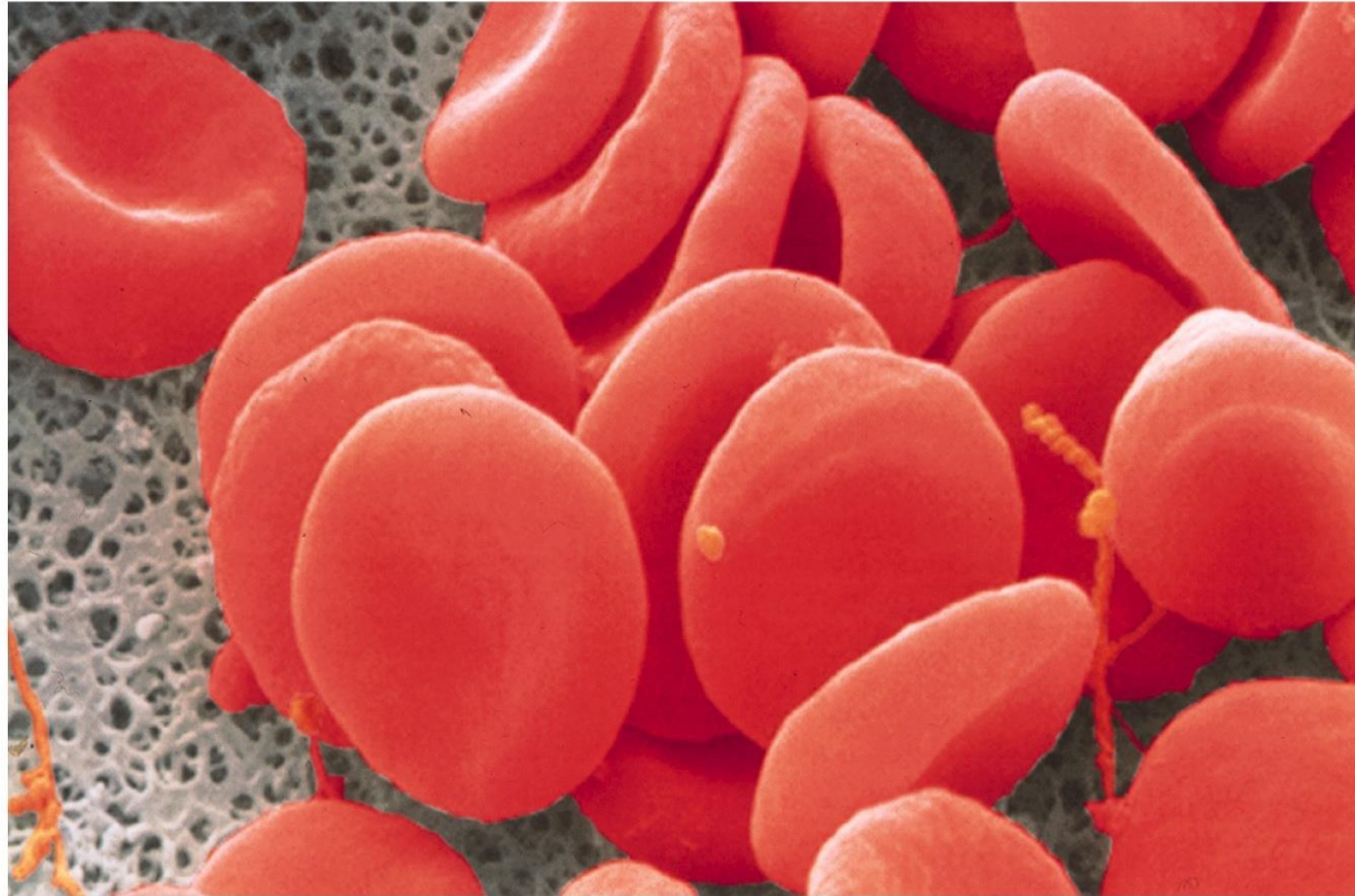
1913年，维尔纳获诺贝尔化学奖

——创建了配位化学



维尔纳提出配位理论后，配位化学得到空前的发展，在生命科学、环境科学、工业催化、染料、材料、农林业、医药和海洋化学等方面具有广泛用途。

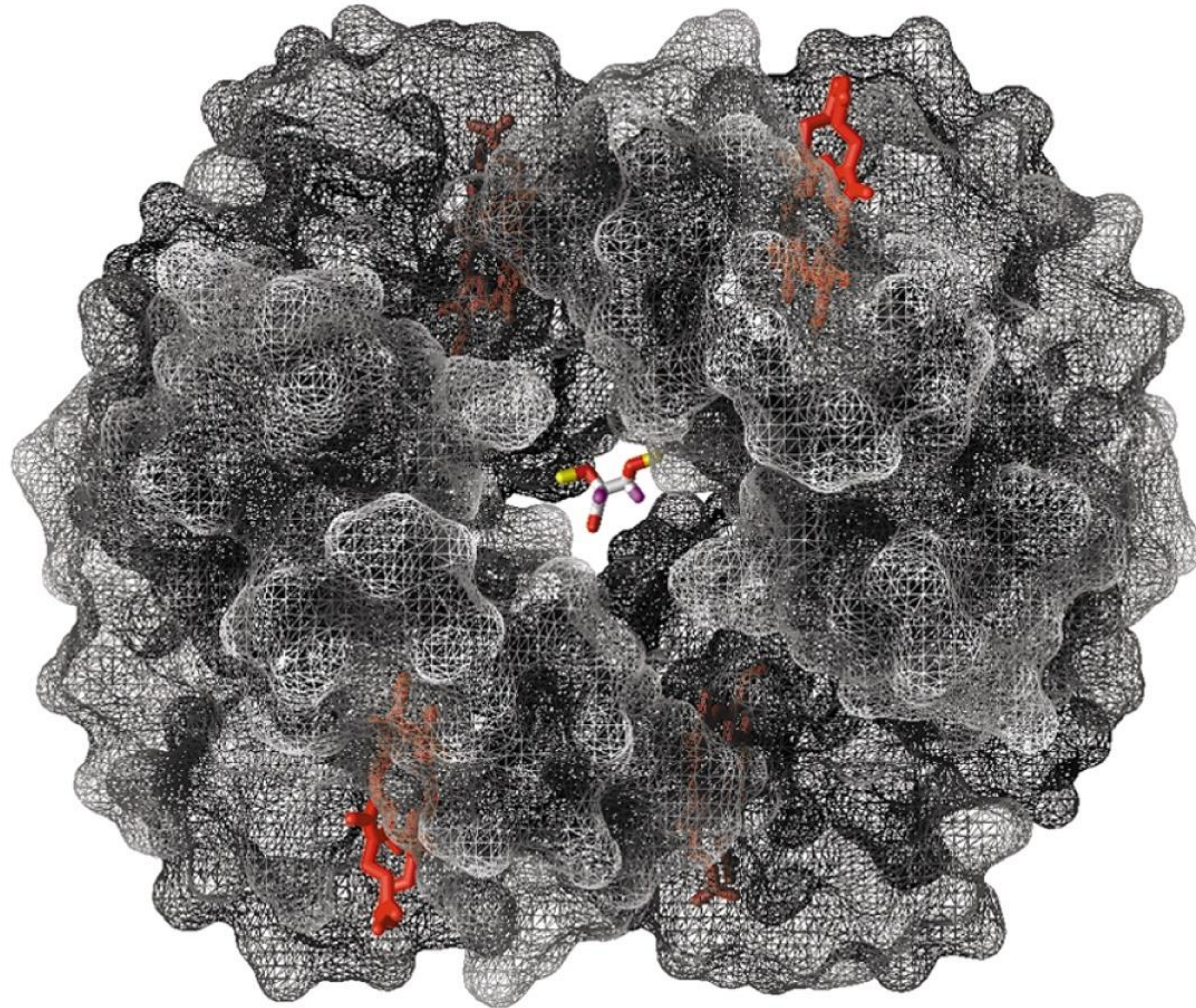
Metal complex in life --- red cell



(a)

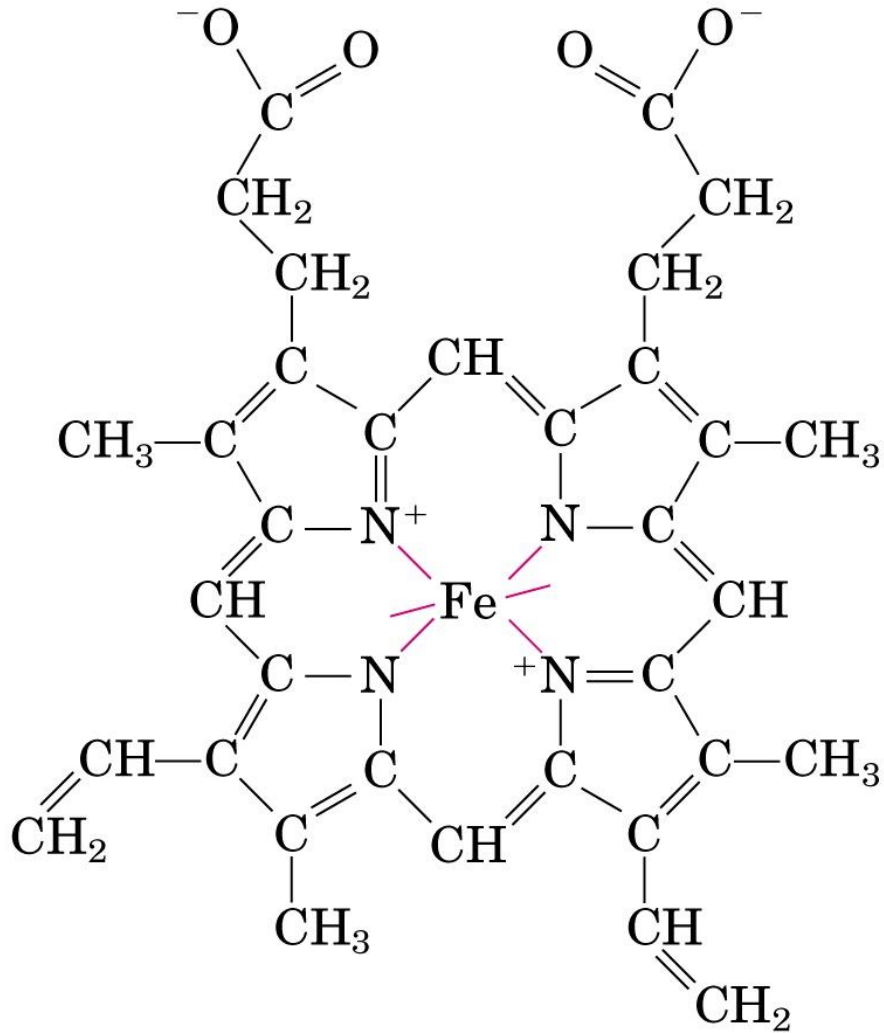
2 μm

The structure of hemoglobin (血色素)



(a)

The structure of heme (亚铁血红素)

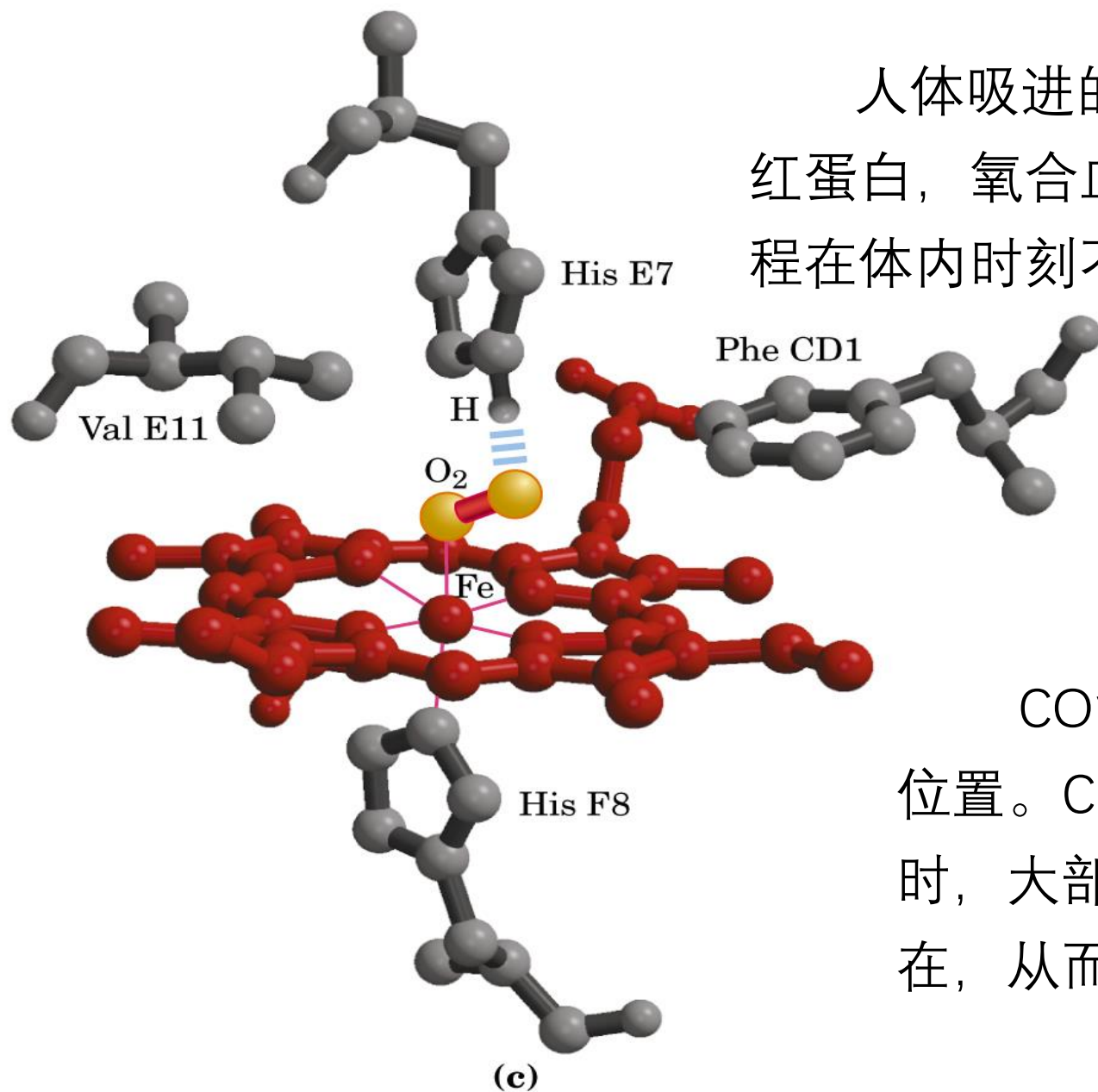


(b)

在血红蛋白中，Fe(II)与原卟啉IX环内的4个吡咯N和环外-邻接组氨酸侧链上的N形成五配位的Fe(II)-卟啉，其中Fe(II)不在原卟啉 IX 环平面内，而是位于平面之上约75 pm。当血红蛋白与O₂结合形成氧合血红蛋白 (HbO₂) 之后，Fe(II)与O₂形成一强的配位键，将Fe(II)拉进卟啉环平面，此时Fe(II)为六配位。

金属配合物与氧结合载氧，CO中毒

人体吸进的氧气在肺内与血红蛋白结合成氧合血红蛋白，氧合血红蛋白进入血液将氧气释放，这一过程在体内时刻不停地进行，满足了人体对氧气的需要。



CO能与O₂竞争血红素中Fe(II)的第六配位位置。CO的结合能力约比O₂大200倍。CO中毒时，大部分血红蛋白都以CO血红蛋白的形式存在，从而丧失载氧能力，使机体出现缺氧症。

第一节 配合物的基本概念

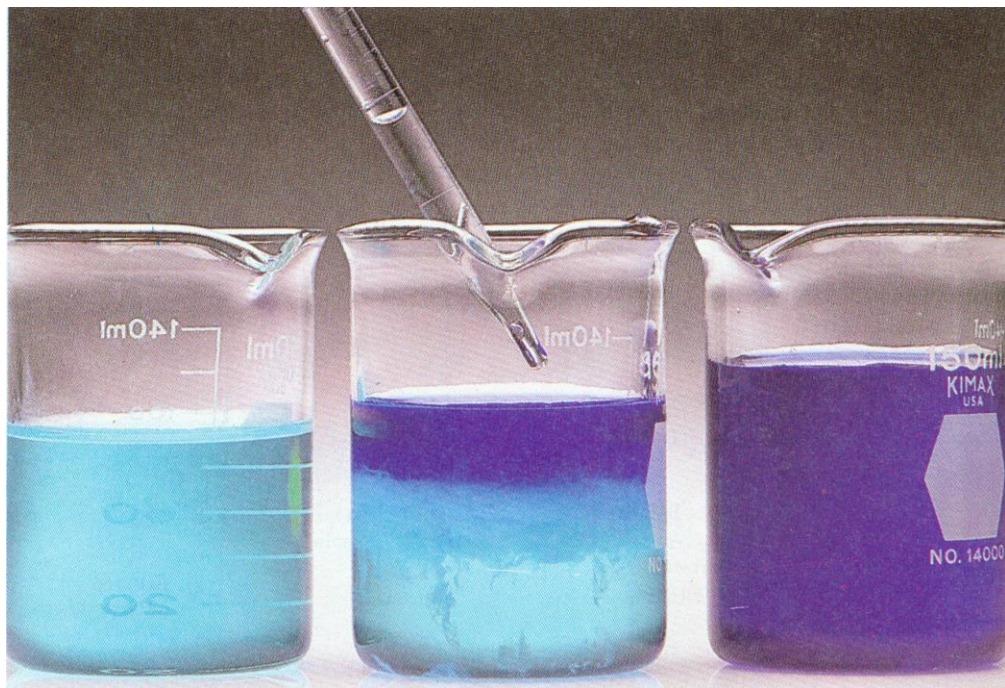
一、配位化合物（配合物）的组成

配合物的形成

现象：



往深蓝色溶液中：（1）加NaOH溶液， $\text{Cu}(\text{OH})_2$? （2）加 BaCl_2 溶液， BaSO_4 ?



结论：

- (1) 有新微粒生成；
- (2) 溶液中几乎无 Cu^{2+} ，存在于新微粒中；
- (3) 溶液中有大量 SO_4^{2-} 存在，说明在与浓氨水反应前后 SO_4^{2-} 无变化，未参与新微粒的形成。



以上实验中，深蓝色溶液的本质是 NH_3 与 Cu^{2+} 形成了新的微粒。



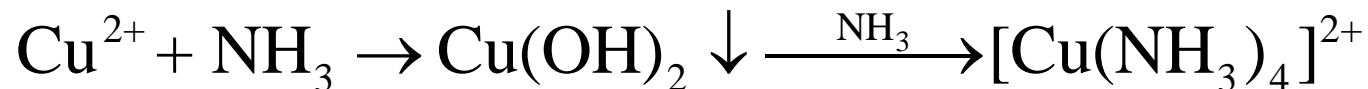
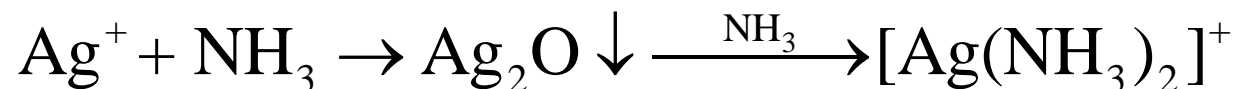
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 在水中的行为与弱电解质类似，只能少量解离，绝大多数仍以复杂离子的形式存在。

问题：

Cu^{2+} 与 NH_3 是如何结合在一起的呢？

配合物是一类具有特定的组成、形状和性质的化合物。

○ 一组称为**配位体**（简称**配体**，ligand）**L**的离子或分子，以一定的方式排布在**中心原子M**（通常是金属离子或原子）周围；

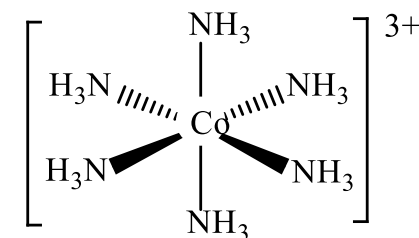


配阳
离子

配离子

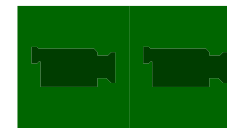


配位化合物, 配合物

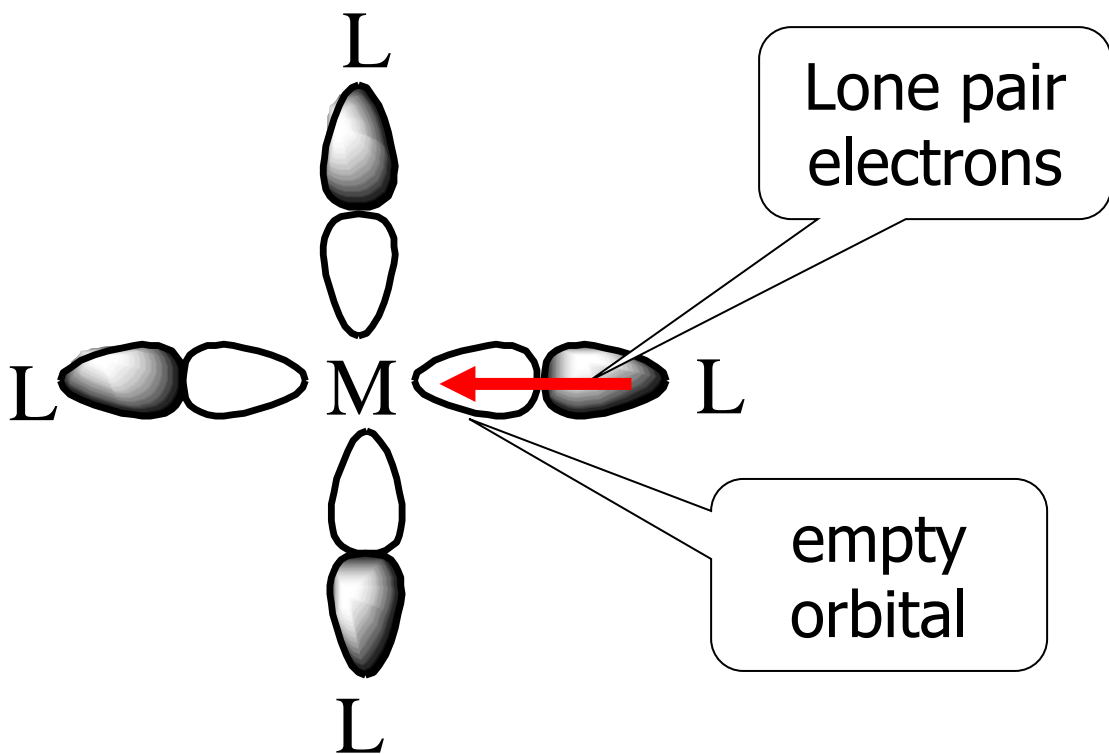


配合物八面体构型

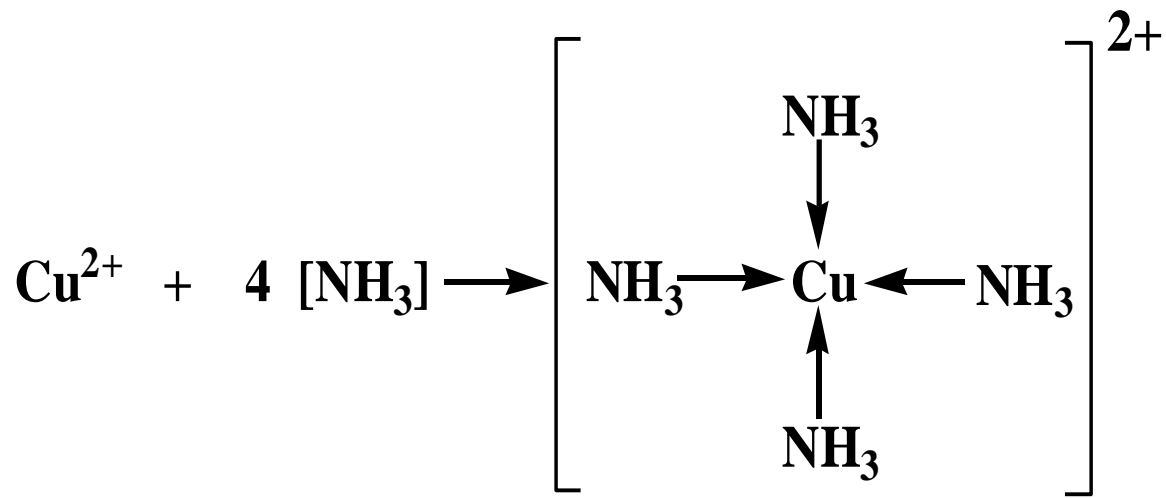
含有配离子的化合物和配合分子统称为**配合物**。



○ M和L之间以配位键相连，形成**不易解离**的复杂离子或分子，**配位键**的数目取决于中心原子M的杂化轨道类型。



- 一种强极性的**共价键**
- 成键电子**完全**由配体L提供
- 配体充当**电子给予体**，中心原子是**电子接受体**



练习：向下列配合物的水溶液中加入 AgNO_3 溶液，不能生成

AgCl 沉淀的是(B)。

A、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$ B、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$

C、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ D、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$

(一) 中心原子: 提供空的轨道以接受电子对

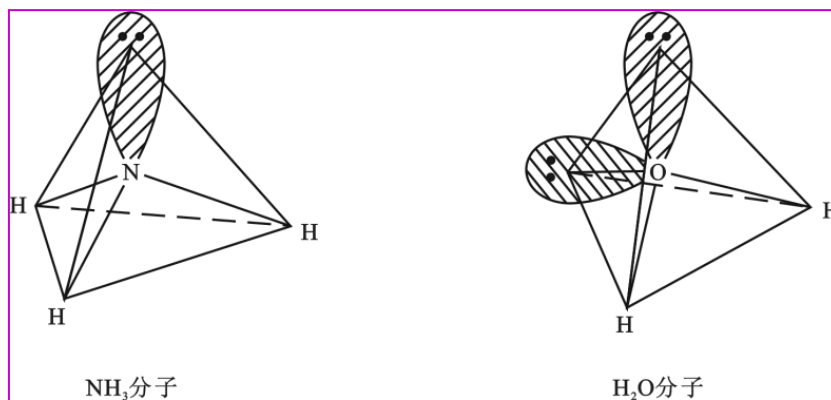
- ① 金属阳离子, 特别是铁系、铂系、第IB、IIB族元素: 如 $K_4[Fe(CN)_6]$
- ② 某些非金属元素: 如 $[BF_4]^-$ 、 $[SiF_6]^{2-}$
- ③ 中性原子: 如 $Ni(CO)_4$ 和 $Fe(CO)_5$
- ④ 金属负离子: 如 $[Co(CO)_4]^-$ 中的 Co^-

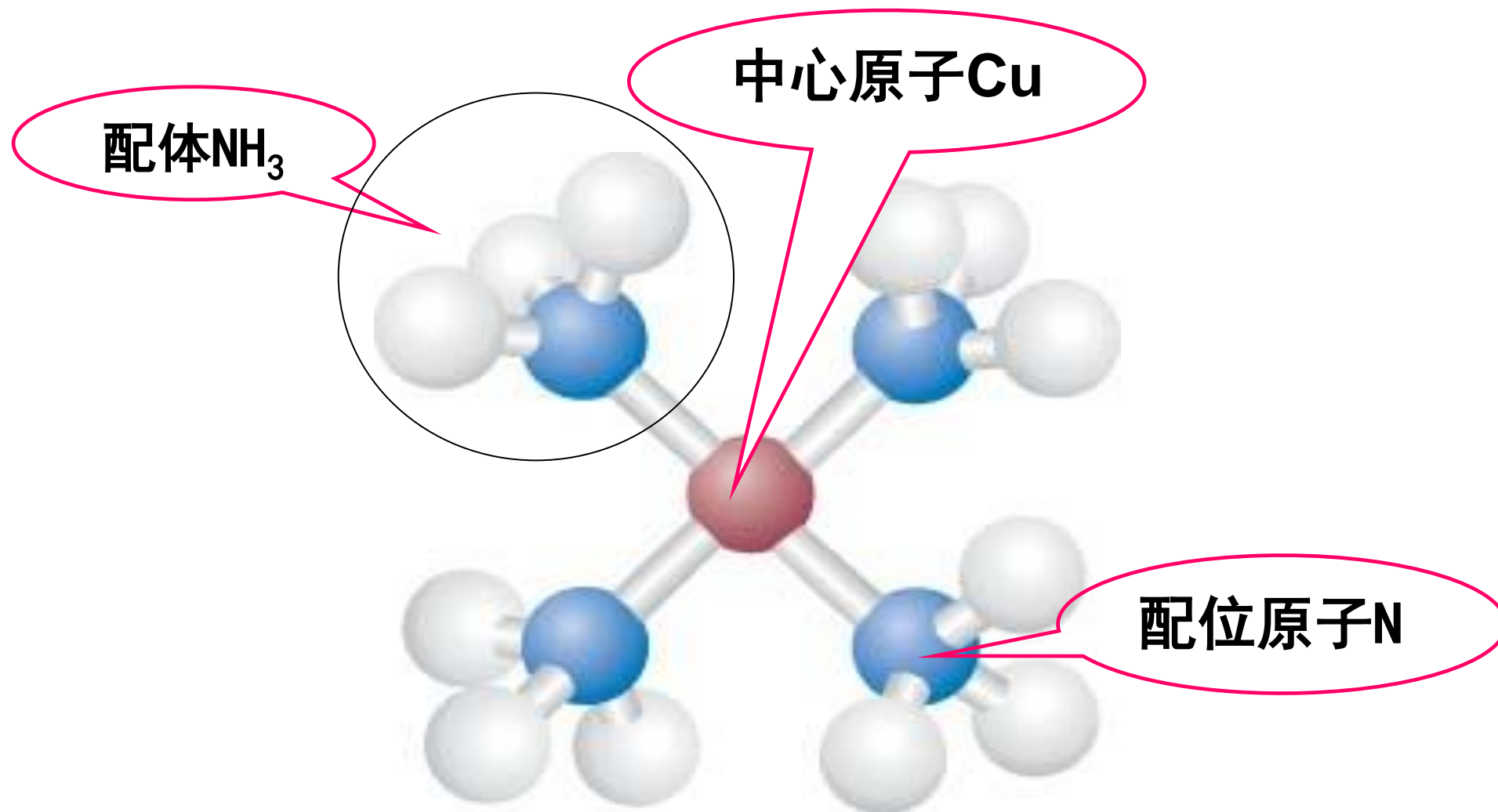
(二) 配体: 提供孤电子对或 π 电子

- ① 具有孤对电子的负离子、原子或分子, 它们以一定的空间排布方式与中心原子结合。
- ② 配体中直接与中心原子结合, 提供孤电子对或 π 电子的原子叫配位原子。

常见的配位原子：N、O、S、C、卤素原子

配位原子	配位体举例
卤素	F^- , Cl^- , Br^- , I^-
O	H_2O , $RCOO^-$, $C_2O_4^{2-}$ (草酸根离子)
N	NH_3 , NO_2^- (硝基), $NH_2-CH_2-CH_2-NH_2$ (乙二胺)
C	CN^- (氰根离子) CO (羰基)
S	SCN^- (硫氰根离子)





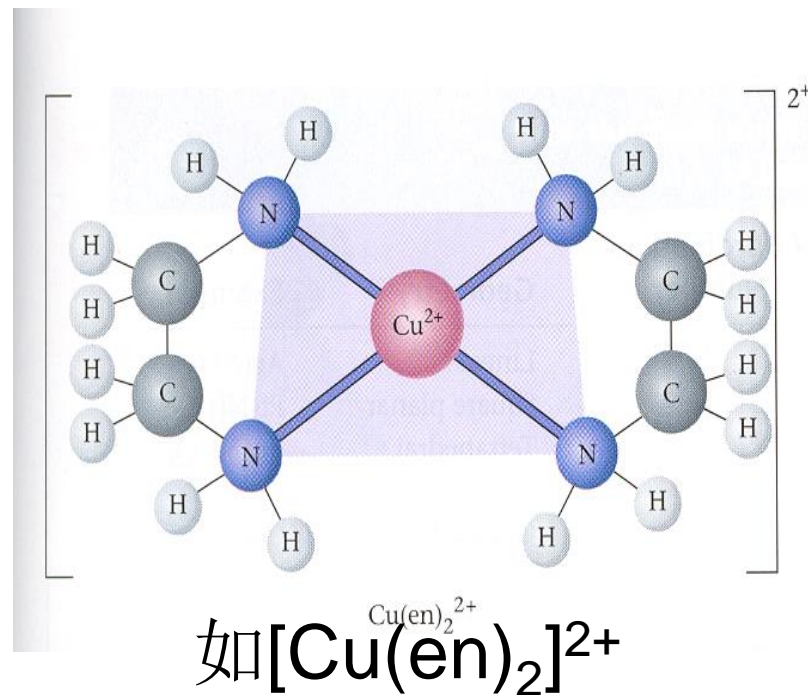
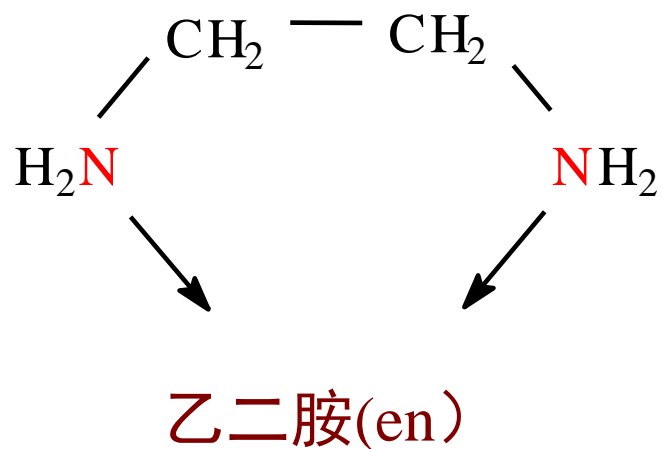
③ 配体的分类(表7-1)

(a)单齿配体：只含一个配位原子的配体 (X^- , NH_3 等)

例： $[FeCl_4]^-$, $[Co(NH_3)_6]^{3+}$

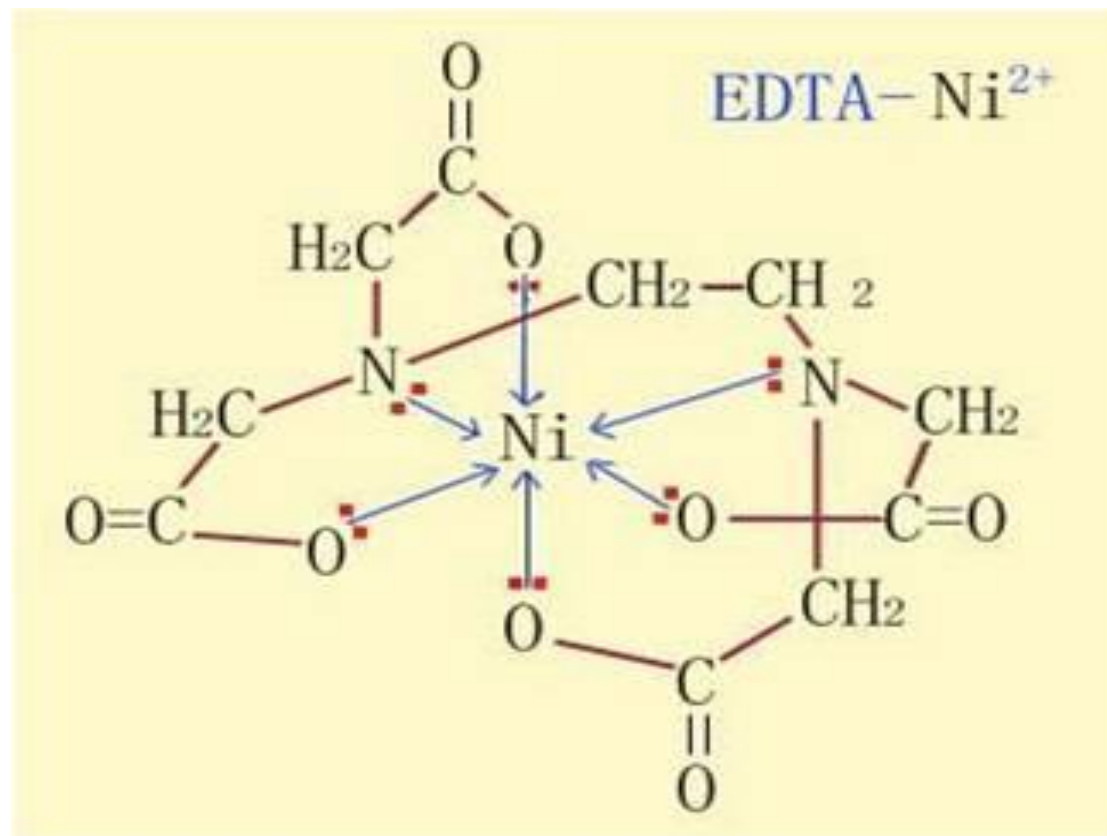
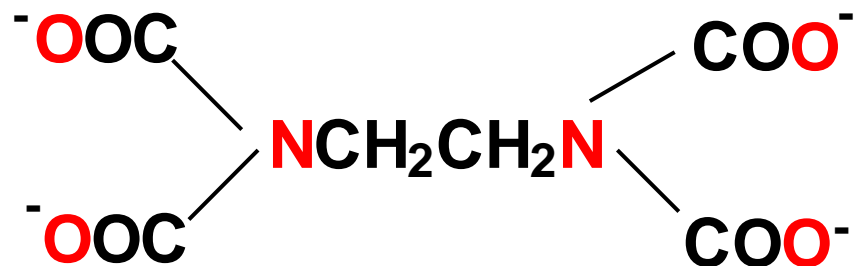
(b)多齿配体：含有两个或两个以上的配位原子的配体

例： 二齿配体

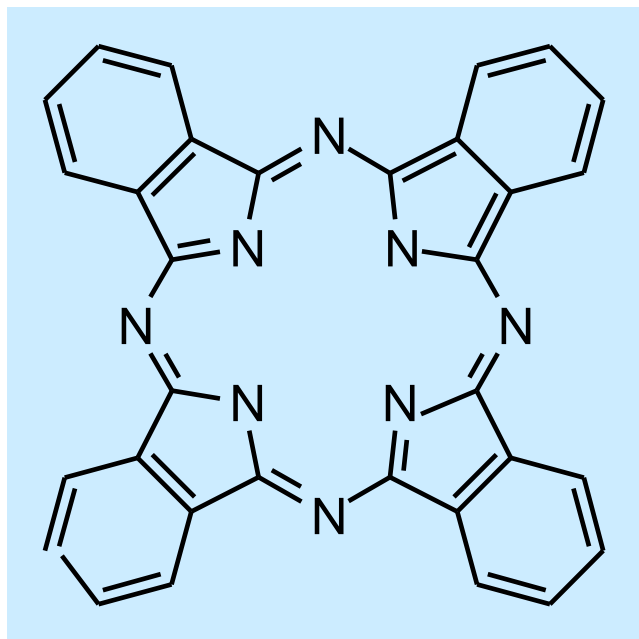


二齿配体草酸根_{ox}: $C_2O_4^{2-}$ $-OOC-COO-$

六齿配体EDTA, edta, Y^{4-} , H_2Y^{2-}

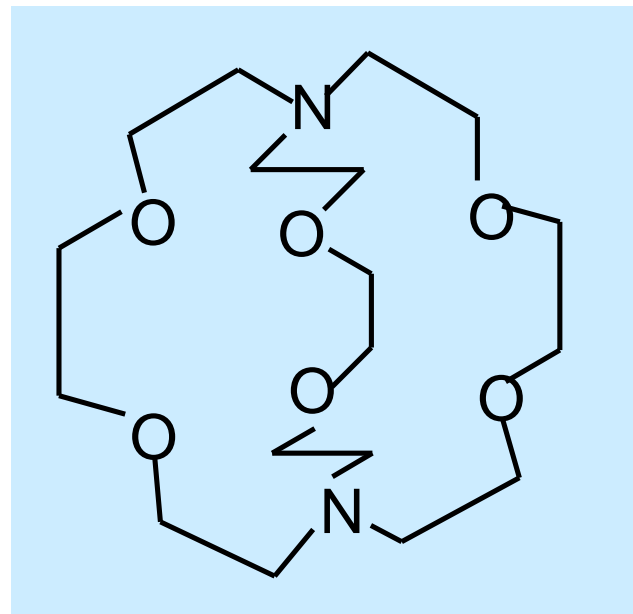


大环配体



酞菁

穴状配体



穴醚[2,2,2]

(c) 两可配体(异性双基配体): 配体虽有两个配位原子, 由于两个配位原子靠得太近, 只能选择其中一个与中心原子成键, 故仍属单齿配体, 如:

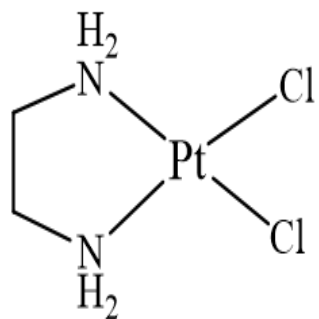
如: $\left\{ \begin{array}{lll} \text{SCN}^- & \text{硫氰(酸)根} & \text{以S配位} \\ \text{NCS}^- & \text{异硫氰(酸)根} & \text{以N配位} \end{array} \right.$

$\left\{ \begin{array}{lll} \text{ONO}^- & \text{亚硝酸根} & \text{以O原子配位} \\ \text{NO}_2^- & \text{硝基} & \text{以N原子配位} \end{array} \right.$

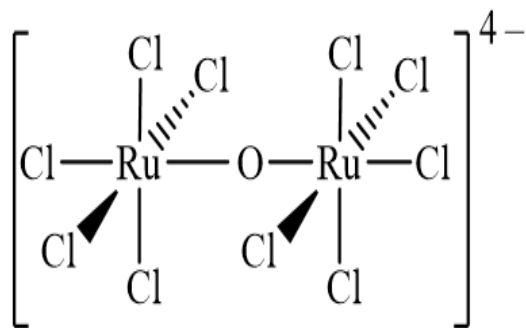
(d) **桥联配体**：配合物中同时与2个中心原子配位的配体；

桥联配体可为多齿配体、两可配体、配位原子具有不止1对孤对电子的单齿配体。

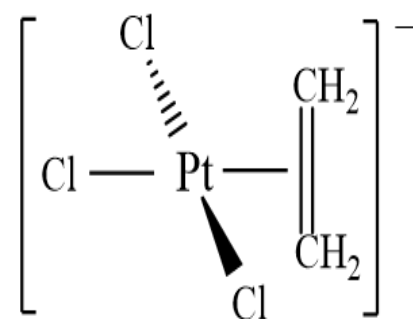
(e) **π 配体**：烃烯的 π 电子与中心原子配位，这类配体称为 π 配体。



a. 单齿和双齿配体



b. 桥联配体



c. π 配体

(三) 配位数

中心原子形成的配位键的数目叫它的配位数，通常也是它接受孤对电子的数目。

◆ 若为单齿配体，配位数 = 配体数。

例： $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 、 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ 和 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 的配位数分别为2、4和6。

◆ 若为多齿配体，配位数 \neq 配体数。

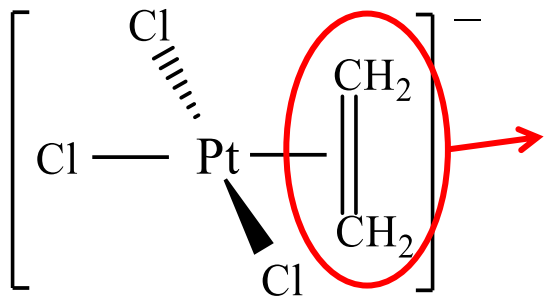
例： $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$ 的配位数为4，Cu-EDTA的配位数为6。

◆ 若同一个中心原子与不同配体结合时，它可以具有不同的配位数。例：

$[\text{NiBr}_4]^{2-}$ 配位数=4，四面体形 $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 配位数=6，八面体形

在许多配合物中，每个孤电子对来自1个配位原子，配位数与配位原子数相等。

例外：



乙烯与Pt(II)形成配位键用到的1对 π 电子来自2个C原子。

在这种情形，尽管配位原子数是5，然而Pt(II)的配位数却是4。

配位原子数：5 Pt(II)的配位数：4

练习:

[1] 配合物 $[\text{PtCl}(\text{NO}_2)(\text{en})_2]\text{SO}_4$ 中, 中心原子的配位原子为 Cl, N, N ;
配位数为 6。

[2] 配合物 $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{en})_2]\text{Cl}_2$ 的中, 中心原子的配位原子为 O, N ; 配
位数为 6。

二、配合物的命名

(一) 配合物的特征部分内界的命名方法



配体数(以汉字数码表示)

→ 配体名称(不同配体之间以圆点(·)分开)

→ 合(表示配位结合)

→ 中心原子名称

→ 中心原子氧化数(加括号, 以罗马数字表示, 若为中性, 则不必标出)

配体数 → 配体名称 → “合” → 中心原子(氧化数)

几个常见配体的名称：

OH^- ：羟基

CO ：羰基

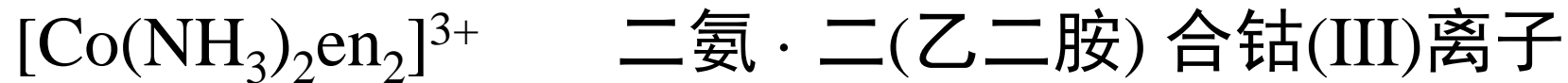
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ：硫代硫酸根（单齿配体）

$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ：草酸根（双齿配体）

NO_2^- ：阴离子配体

混合配体的命名顺序

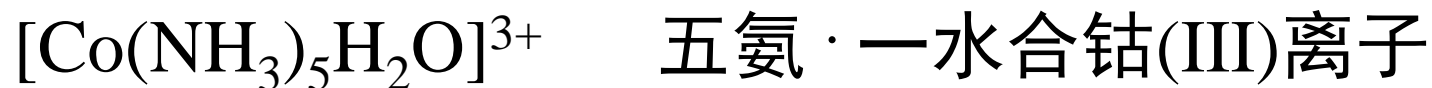
(1) **先无机配体，后有机配体。**



(2) **先阴离子，后中性分子。**



(3) **同类配体，按配位原子的元素符号的英文字母顺序排列。**

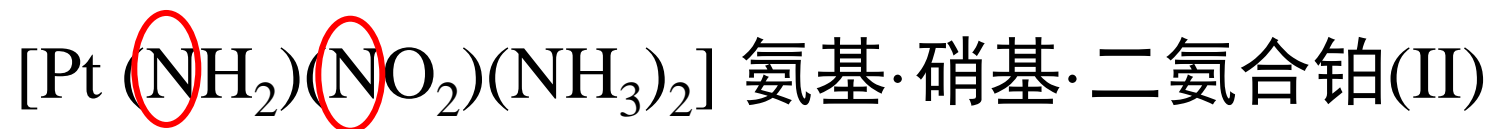


(4) 同类配体同一配位原子时，将含较少原子数的配体排在前面。



氯化硝基·氨·羟氨·吡啶合铂(II)

(5) 配位原子相同，配体中所含的原子数目也相同时，按结构式中与配位原子相连的原子的元素符号的英文顺序排列。



2. 配合物的盐、氢氧化物和质子酸的命名方法

总则： 服从一般无机化合物的命名原则，阴离子在前，阳离子在后

- 阴离子为简单离子，则称某化某；
- 阴离子为复杂离子，则称某酸某；
- 若外层为氢离子，则缀以“酸”字（质子酸）

Cu^{2+}	铜离子	SO_4^{2-}	硫酸根(离子)
CuCl_2	氯化铜	H_2SO_4	硫酸
NaOH	氢氧化钠	CuSO_4	硫酸铜
$\text{Cu}(\text{OH})_2$	氢氧化铜	Na_3PO_4	磷酸钠

带正电荷的配离子当成简单金属离子

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

对比: Cu^{2+} 铜离子

配合物: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ 氯化四氨合铜(II)

对比: CuCl_2 氯化铜

配合物: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ 硫酸四氨合铜(II)

对比: CuSO_4 硫酸铜

配合物: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ 氢氧化四氨合铜(II)

对比: NaOH 氢氧化钠

配合分子:

$[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ 五羰基合铁

带负电荷的配离子当成含氧酸根

配离子: $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 六氰合铁(III)离子

对比: SO_4^{2-} 硫酸根(离子)

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

对比: H_2SO_4 硫酸

配合物: $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 六氰合铁(II)酸钠

对比: Na_2SO_4 硫酸钠

配合物: $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2]$ 二氰合金(I)酸钾

对比: KNO_3 硝酸钾

正、负配离子组成的盐:

$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$ 四氯合铂(II)酸四氨合铜(II)

(三) 其他注意事项

1. 无论是无机配体，还是有机配体，如果只有一个，则表示配体数目的“一”字可以略去。

2. **关键字：合、化、酸**

3. 没有外界的配合物，即配位分子，可不必标出中心原子的氧化数

例： $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ 五羰基合铁

4. 一些常见的配合物有其习惯上沿用的名称，即俗称，不一定符合命名原则。

例： $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 银氨配离子

$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 铜氨配离子

$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 铁氰化钾或赤血盐

$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 亚铁氰化钾或黄血盐

$\text{H}_2[\text{SiF}_6]$ 硅氟酸

$\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ 氯铂酸

练习：命名及配位原子



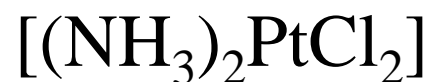
六氨合钴(III)离子; N



六氯合铂(IV)酸; Cl



硫酸五氨·一水合钴(III); O, N



二氯·二氨合铂(II); Cl, N



四氯·二氨合铂(IV); Cl, N



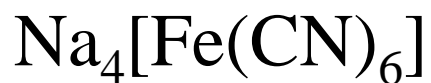
硫酸一溴·五氨合钴(III); Br, N



二(硫代硫酸根)合银(I)酸钠; S



五氯·一水合铁(III)酸铵; Cl, O



六氰合铁(II)酸钠; C



四(异硫氰酸根)·二氨合铬(III)酸铵; N, N



四硝基·二氨合钴(III)酸铵; N, N



四羰基合镍; C



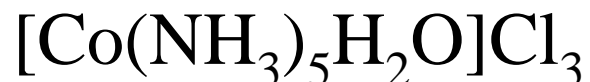
六氟合硅(IV)酸钠; F



硫酸二氯·四氨合铂(IV); Cl, N



氯化二氯·三氨·一水合钴(III); O, N, Cl



三氯化五氨·水合钴(III); N, O

练习

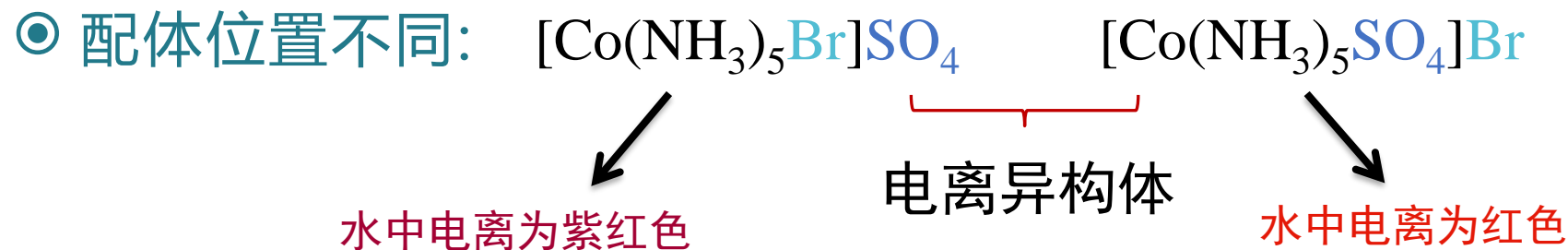
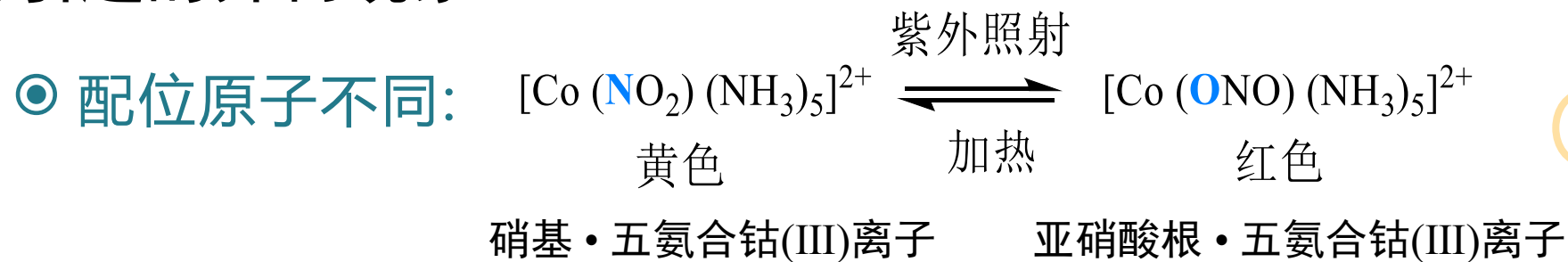
1. 配合物“三氯·氨合铂(II)酸钾”的化学式为 $\underline{K[Pt(NH_3)Cl_3]}$ ，其中配位原子是 $\underline{N、Cl}$ 原子。
2. 配合物“五羰基合铁”的化学式为 $\underline{[Fe(CO)_5]}$ ，其中铁的氧化数为 $\underline{0}$ 。
3. 氯化二(异硫氰根)·四氨合铬(III)的化学式为 $\underline{[Cr(NCS)_2(NH_3)_4]Cl}$ ，其中配位原子是 $\underline{N、N}$ 原子。
4. 氯·草酸根·水·乙二胺合铬(III)的化学式为 $\underline{[CrCl(C_2O_4)(H_2O)(en)]}$ ，其中配位原子是 $\underline{Cl、O、O、N}$ 原子，配位数为 $\underline{6}$ 。

三、配合物的异构现象

组成相同，但原子的结合和排布方式不同的现象叫做异构现象。

(一) 结构异构

结构异构是指配合物中配体配位原子的不同或配体所处位置的变化而引起的异构现象。



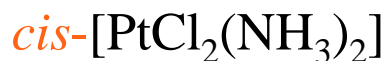
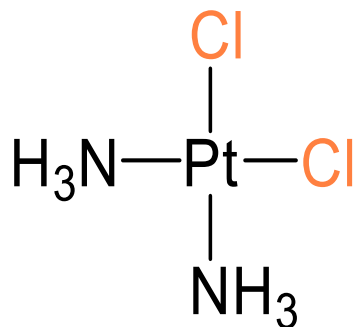
1、由两可配体使用不同原子配位引起的异构现象，亦称为键合异构

2、当两可配体使用不同原子配位时，其名称也不相同。

(二) 几何异构

在两个配合物中，如果配体的种类和数目都相同，只是在中心原子周围的空间排布方式不同，那么这种现象就称为几何异构。

平面四方形配合物

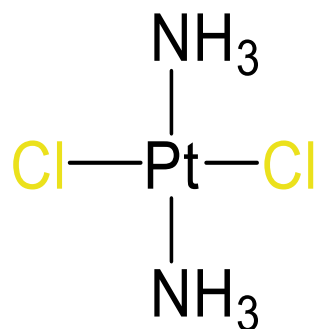


顺式-二氯二氨合铂(II)

棕黄色, $m > 0$

$S = 0.2523 \text{ g}/100\text{g H}_2\text{O}$

具抗癌活性(干扰DNA复制)



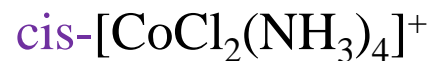
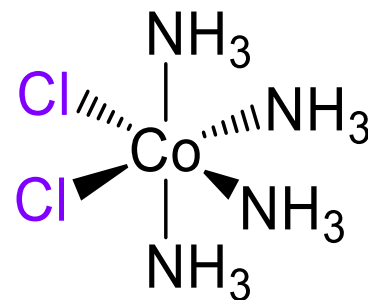
反式-二氯二氨合铂(II)

淡黄色, $m = 0$

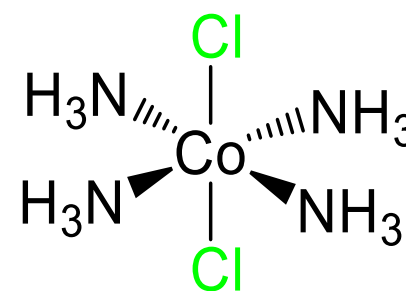
$S = 0.0366 \text{ g}/100\text{g H}_2\text{O}$

不具药理活性

八面体形配合物



顺式-二氯四氨合钴(III)



反式-二氯四氨合钴(III)

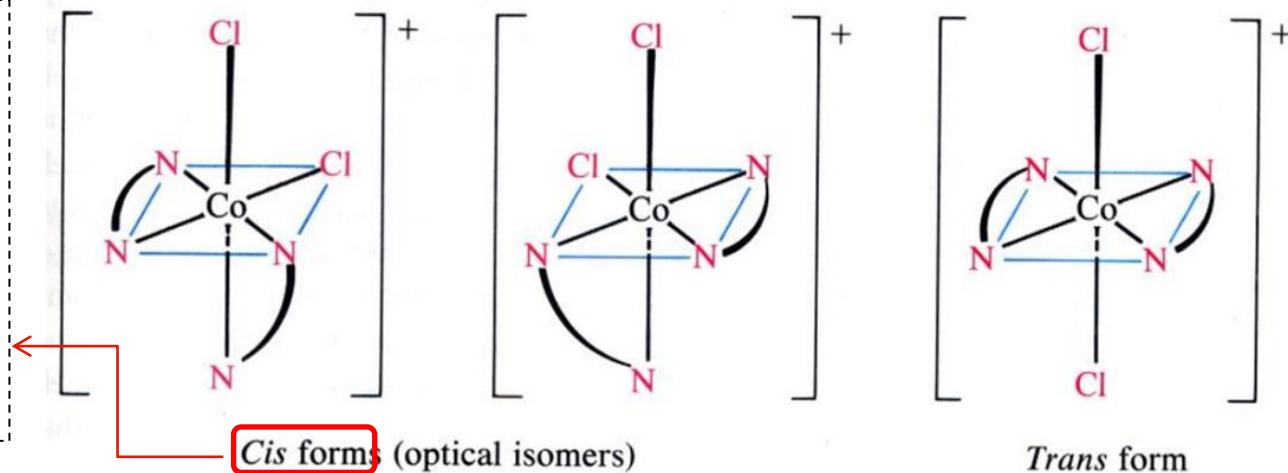
(三) 旋光异构

旋光异构是指由于分子中**原子或基团不对称排列**而引起的旋光性相反的两种物种。

旋光异构体分别能使偏振光发生左旋或右旋变化，它们的三维空间结构互为**镜象关系**，彼此**互为对映体**。

顺式具有光学活性

- 对偏振光平面向**右旋**的称为右旋异构体，用符号**D或(-)**表示
- 对偏振光平面向**左旋**的称为左旋异构体，用符号**L或(+)**表示

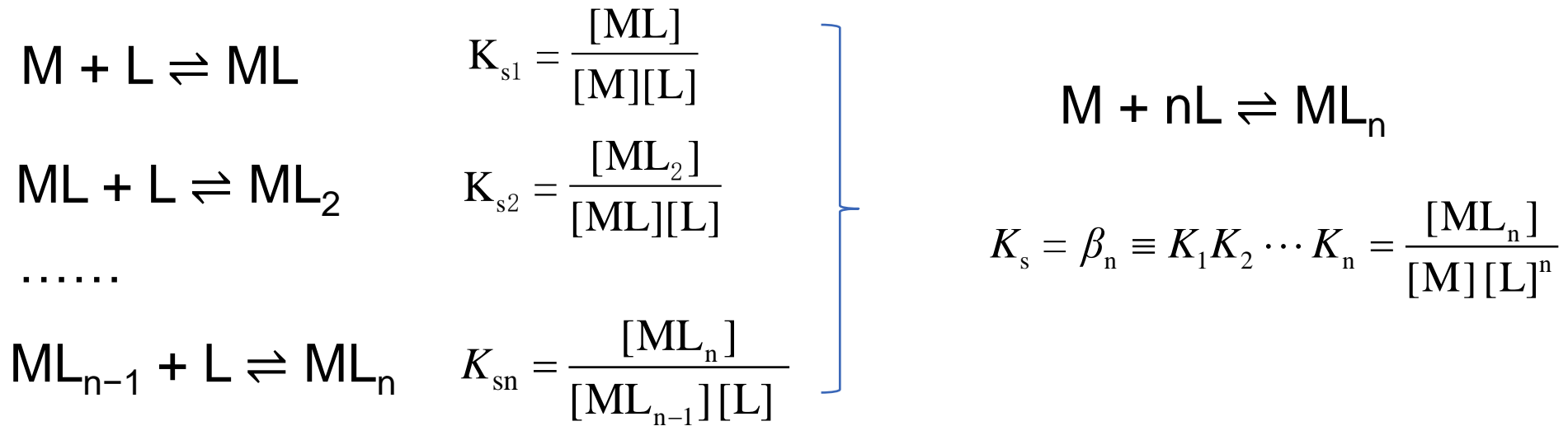


- 1、由于一对旋光异构体的能量相同，合成中往往得到不显光学活性的**外消旋混合物**（即L-和D-型等量的混合物）。
- 2、平面正方形配合物不存在旋光异构体，因为一般情形下**平面正方形配合物的分子平面就是分子的对称面**。

第三节 配位平衡基础

一、配位平衡常数

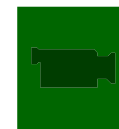
配合物形成反应的平衡常数称为配合物的稳定常数，用 K_s 表示。一般地，配合物的形成是逐级进行的，溶液中存在着一系列配位平衡反应：



其中 K_1 、 K_2 K_n 分别称为第1级、第2级.....第n级稳定常数，或统称逐级稳定常数，分步反应之和是配合物的形成反应，其平衡常数 K_s 称为总稳定常数。

常见配合物的稳定常数

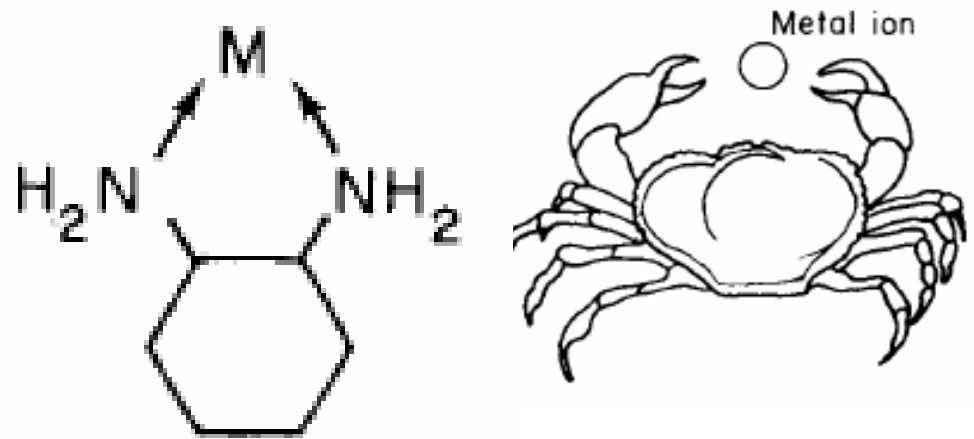
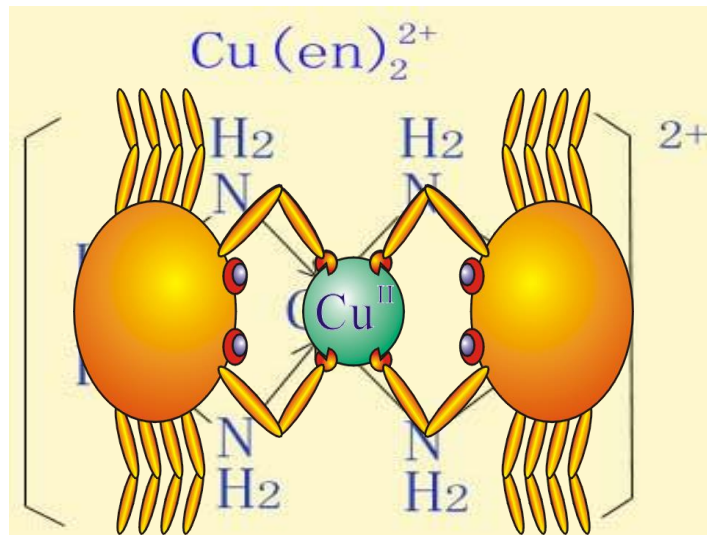
配离子	K_s	配离子	K_s
$[\text{AgCl}_2]^-$	1.1×10^5	$[\text{Cu(en)}_2]^{2+}$	1.0×10^{20}
$[\text{AgI}_2]^-$	5.5×10^{11}	$[\text{Cu(NH}_3)_4]^{2+}$	2.09×10^{13}
$[\text{Ag(CN)}_2]^-$	1.26×10^{21}	$[\text{Fe(CN)}_6]^{4-}$	1.0×10^{35}
$[\text{Ag(NH}_3)_2]^+$	1.12×10^7	$[\text{Fe(CN)}_6]^{3-}$	1.0×10^{42}
$[\text{Ag(S}_2\text{O}_3)_2]^{2-}$	2.88×10^{13}	$[\text{FeF}_6]^{3-}$	2.04×10^{14}
$[\text{AlCl}_6]^{3-}$	6.9×10^{19}	$[\text{HgCl}_4]^{2-}$	1.17×10^{15}
$[\text{Au(CN)}_2]^-$	1.99×10^{38}	$[\text{HgI}_4]^{2-}$	6.76×10^{29}
$[\text{Ca(EDTA)}]^{2-}$	1.11×10^{11}	$[\text{Hg(CN)}_4]^{2-}$	2.51×10^{41}
$[\text{Cd(en)}_3]^{2+}$	1.0×10^5	$[\text{Mg(EDTA)}]^{2-}$	4.37×10^8
$[\text{Cd(NH}_3)_4]^{2+}$	1.32×10^7	$[\text{Ni(CN)}_4]^{2+}$	1.99×10^{31}
$[\text{Co(NCS)}_4]^{2-}$	1.0×10^3	$[\text{Ni(en)}_3]^{2+}$	2.14×10^{18}
$[\text{Co(NH}_3)_6]^{2+}$	1.29×10^5	$[\text{Ni(NH}_3)_6]^{2+}$	5.50×10^8
$[\text{Co(NH}_3)_6]^{3+}$	1.58×10^{35}	$[\text{Zn(CN)}_4]^{2+}$	5.01×10^{16}
$[\text{Cu(CN)}_2]^-$	1.1×10^5	$[\text{Zn(NH}_3)_4]^{2+}$	2.88×10^9



二、影响配合物稳定性的因素

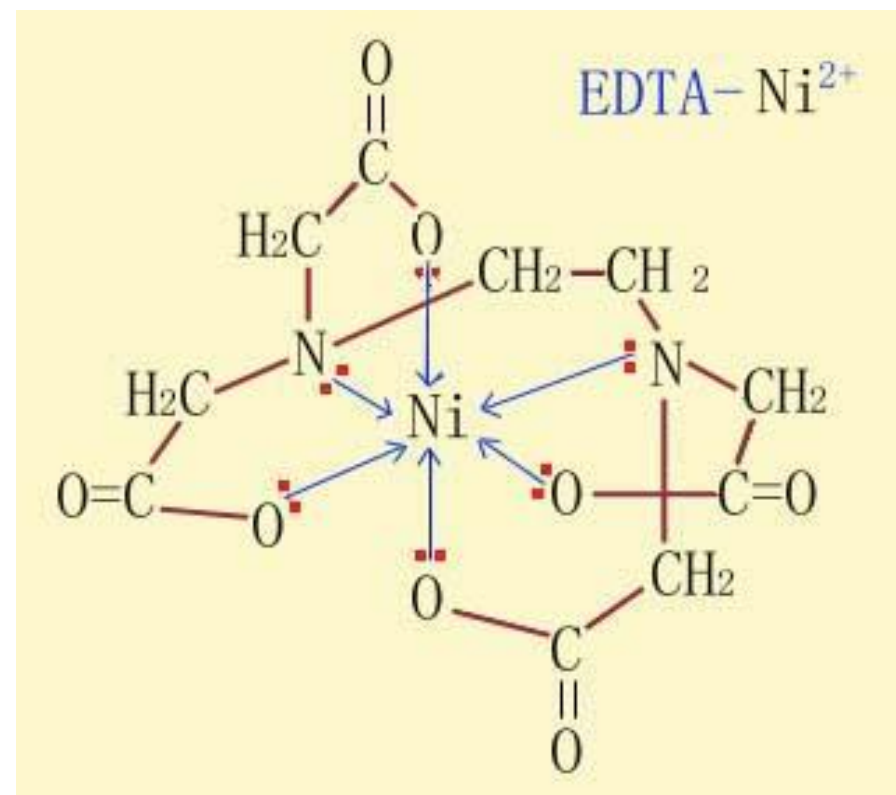
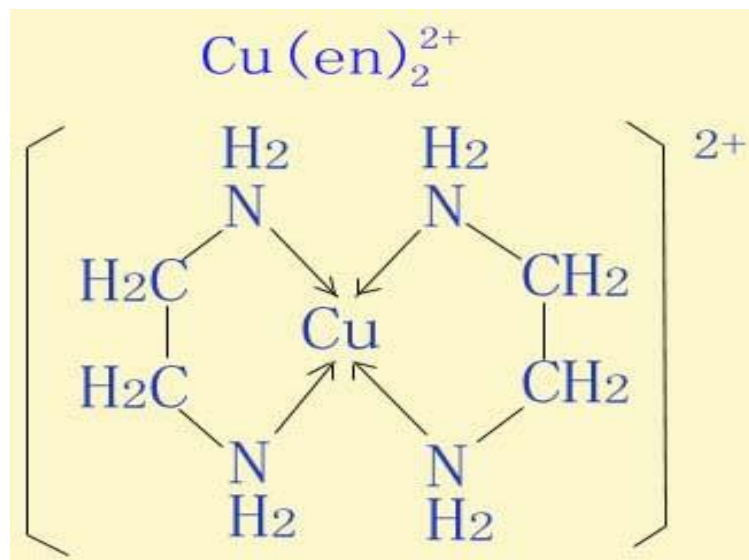
(二) 螯合效应

定义：若多齿配体中2个或2个以上配位原子与同1个中心原子配位，则可形成包含中心原子的**环状结构**，这类配合物称为**螯合物**；这样的多齿配体称为**螯合剂**。螯合物比相应的单齿配体形成的配合物更稳定，这种现象称为**螯合效应**。



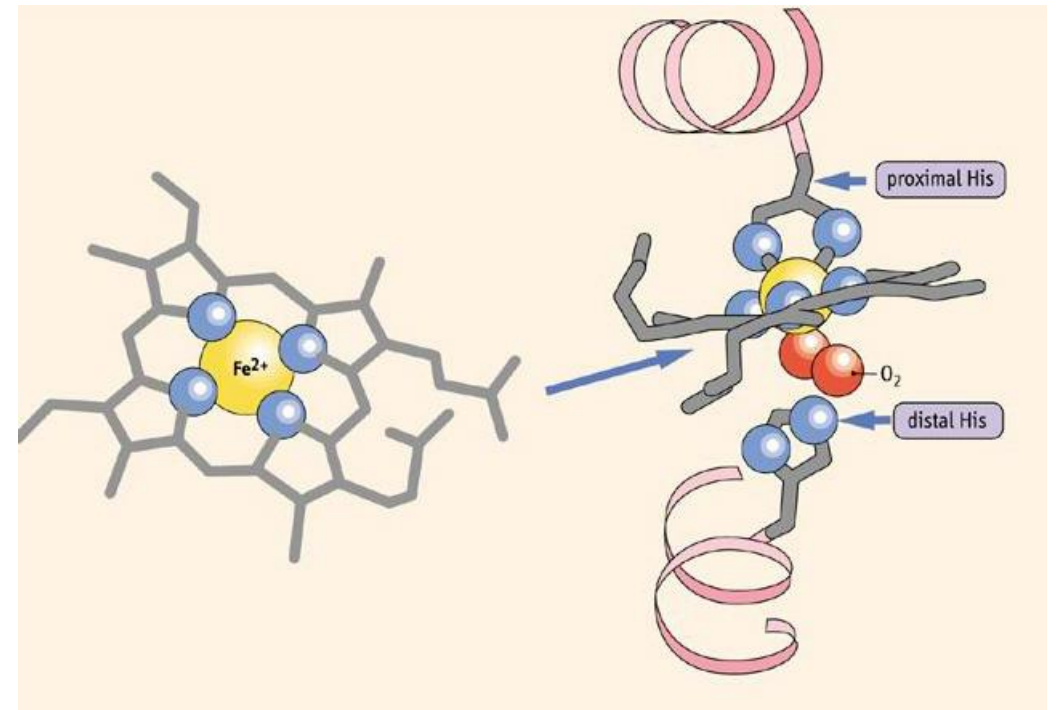
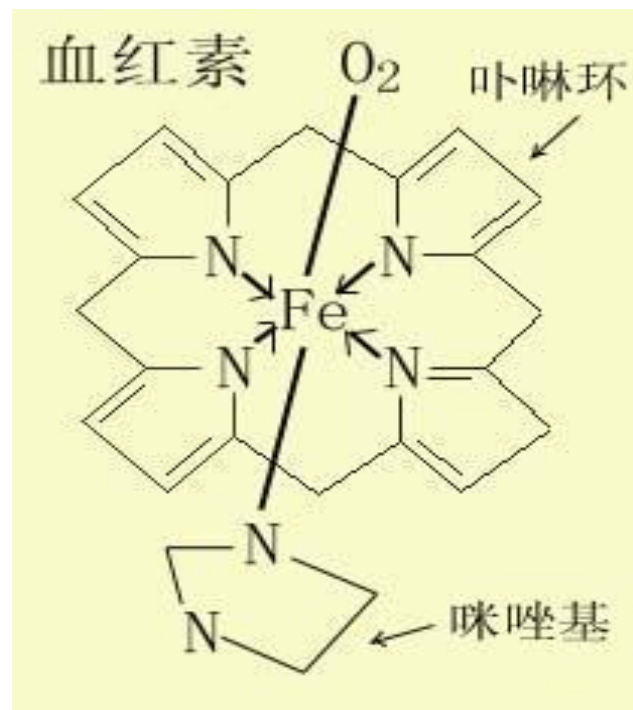
螯合物的结构特点：

- ✓ 螯合剂必须有两个或两个以上配位原子。
- ✓ 同一配体的两个配位原子之间相隔两个或三个其他原子。
- ✓ 具有多元环状结构：具有5元环、6元环的螯合物更稳定；5元环、6元环的螯合环越多，越稳定。

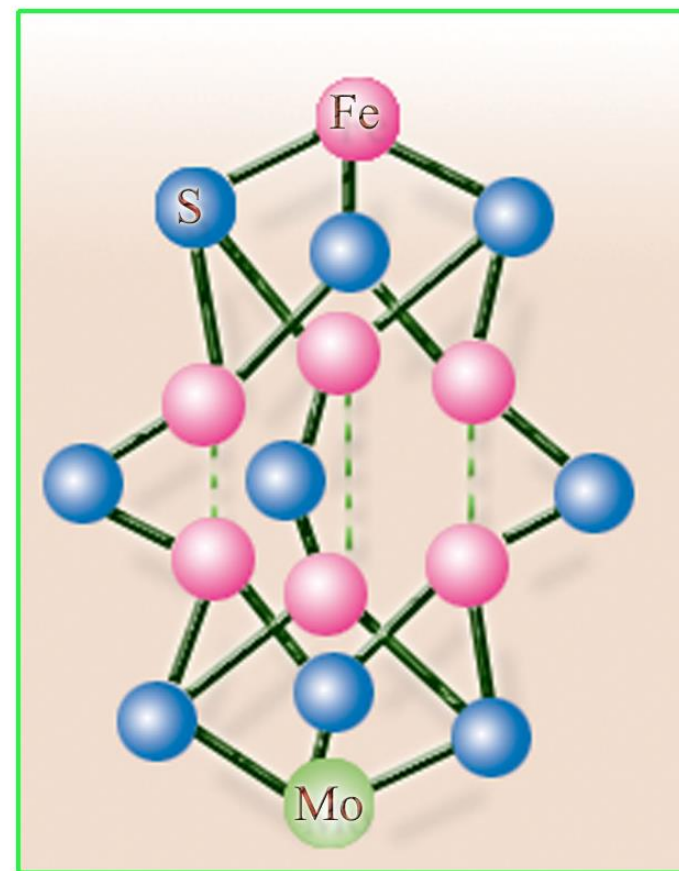
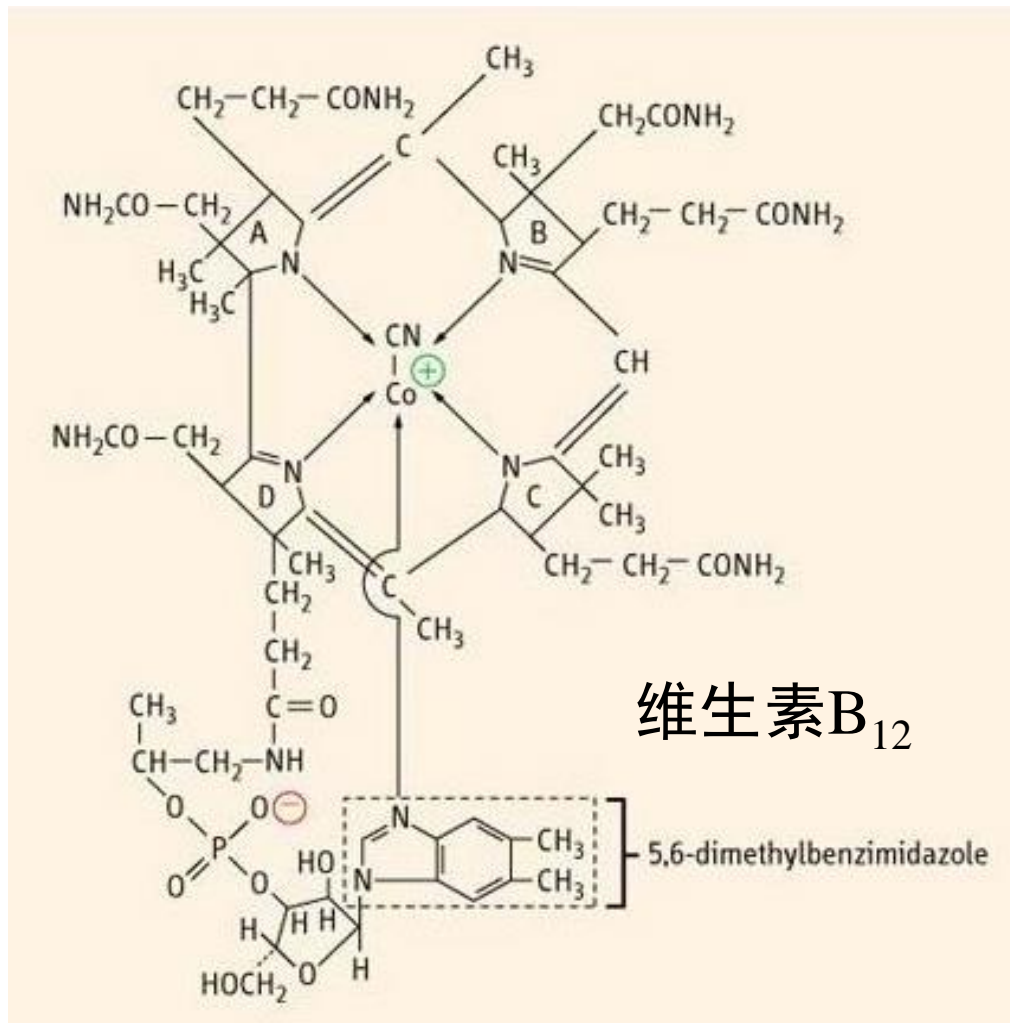


生物体内的配合物

- 在植物生长中起光合作用的**叶绿素**，是一种含镁的配合物；
- 人和动物血液中起着输送氧作用的**血红素**，是一种含有亚铁的配合物；



- 维生素B₁₂是一种含钴的配合物，对恶性贫血有防治作用；
- 人体内各种酶（生物催化剂）的分子几乎都含有以配合状态存在的金属元素，如胰岛素是含锌的螯合物，对调节体内的物质代谢（尤其是糖类代谢）有重要作用。
- 植物固氮酶是铁、钼的蛋白质配合物。



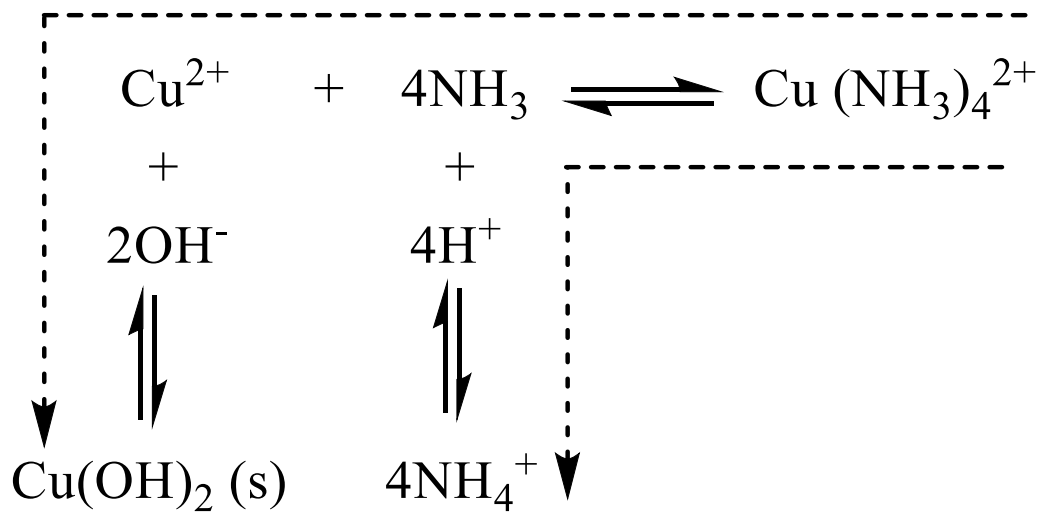
合氮酶中Fe-Mo中心结构示意图

三、配位平衡的移动

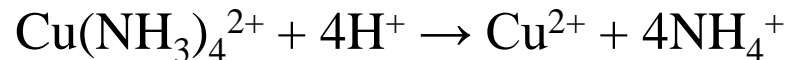
(一) 配位平衡与酸碱平衡

酸碱平衡可以通过两种方式影响配位平衡：

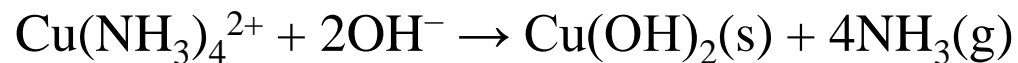
1. H^+ 与弱碱配体形成共轭酸，使其丧失配位能力，称为**酸效应**；
2. OH^- 与过渡金属离子形成氢氧化物，称为**水解效应**。



- 增加体系中的 H^+ 浓度，由于配体同 H^+ 的结合导致平衡移动，使配合物的稳定性下降：



- 在碱性条件下，金属离子多数具有显著的水解趋势：



(二) 配位平衡与沉淀平衡

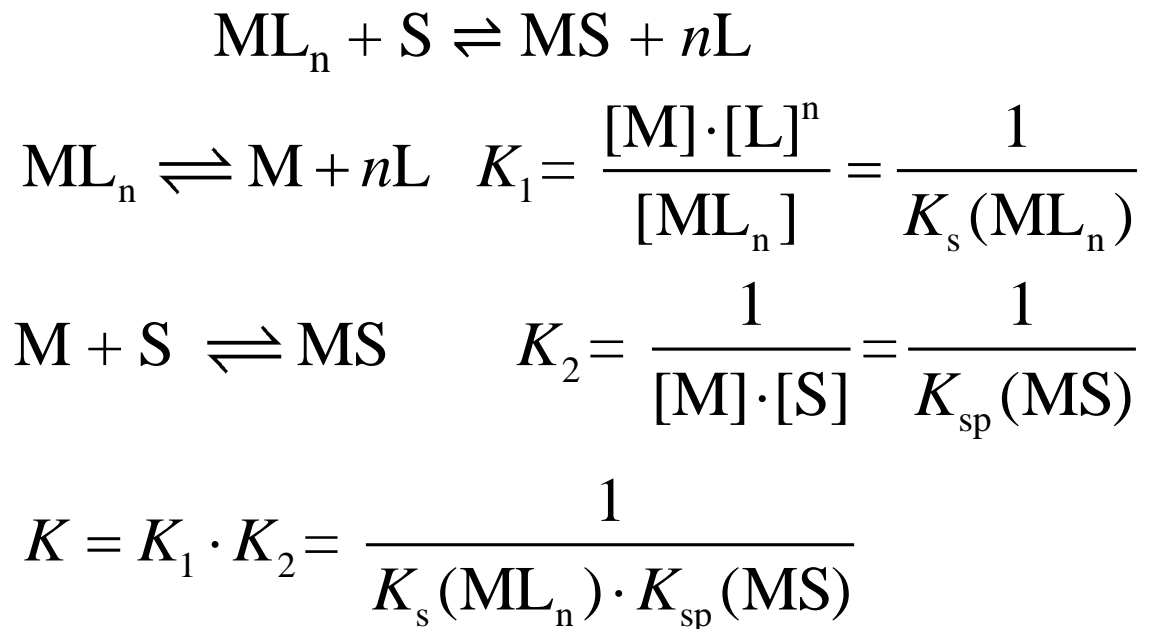
若溶液中存在金属离子的沉淀剂S和配体L，那么金属离子就会同时参与沉淀平衡和配位平衡，体系存在以下配位沉淀反应平衡：

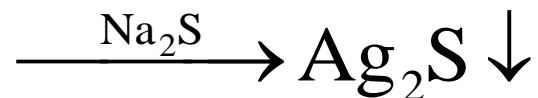
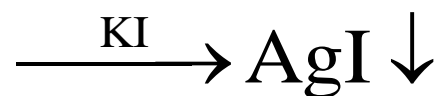
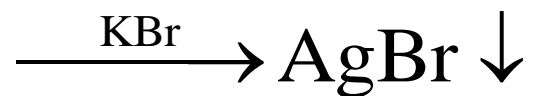
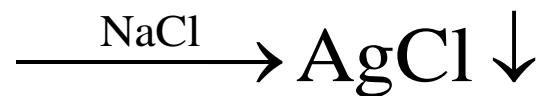


配位沉淀平衡可看作配体和沉淀剂共同竞争中心原子的反应，主要考虑哪个反应进行的趋势大。

影响反应进行因素：

1. 配离子的 K_s 和难溶电解质的 K_{sp}
2. 配体和沉淀剂的浓度等





	K_{sp}	K_{s}
AgCl	1.56×10^{-11}	
$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$		1.62×10^7
AgBr	7.70×10^{-13}	
$\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$		2.38×10^{13}
AgI	1.5×10^{-16}	
$\text{Ag}(\text{CN})_2^-$		1.3×10^{21}
Ag_2S	1.6×10^{-49}	

(三) 配位平衡与氧化还原平衡

- 配位反应不仅改变金属的氧化还原性，还可能影响氧化还原反应的方向：



形成配合物后，增加了 Co^{2+} 的还原性，降低了 Co^{3+} 的氧化性，使 Co^{3+} 的稳定性增加。

(四) 配位体之间的相互取代

向一种配合物溶液中加入另一种配位剂时，如果该配位剂能与中心原子形成更稳定的配离子，原来的配位平衡将发生转化，即两种配体同时竞争一种中心原子，配位平衡总是向着生成更稳定配合物的方向移动。

[例7-9] 向 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$ 溶液中加入足量的KCN后，将会发生什么变化？

已知 $K_s([\text{Ag}(\text{CN})_2]^-) = 1.3 \times 10^{21}$ ； $K_s([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+) = 1.3 \times 10^7$

解：体系中存在复合配位平衡反应： $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + 2\text{CN}^- \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{CN})_2]^- + 2\text{NH}_3$

该反应的平衡常数为：

$$K = \frac{[\text{Ag}(\text{CN})_2^-][\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+][\text{CN}^-]^2} = \frac{[\text{Ag}(\text{CN})_2^-][\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+][\text{CN}^-]^2} \cdot \frac{[\text{Ag}^+]}{[\text{Ag}^+]} = \frac{K_s([\text{Ag}(\text{CN})_2]^-)}{K_s([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+)} = \frac{1.3 \times 10^{21}}{1.1 \times 10^7} = 1.2 \times 10^{14}$$

结果表明，该反应的正向趋势很大，即向着生成 $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ 的方向进行。

练 习

- × 1. 配位数是指直接和中心原子相连的配体总数。
- × 2. 在配离子 $[\text{Co}(\text{en})(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^-$ 中，中心原子的配位数为3。
3. 在配合物 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ 中，N称为（配位原子）。
4. 往 $\text{Ag}^+ + \text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 反应体系中加入 Br^- ，平衡向（左/逆反应）方向移动。
5. 在配合物 $[\text{PtCl}_2(\text{C}_2\text{O}_4)]^{2-}$ 和 $[\text{Ni}(\text{edta})]^{2-}$ 中，其中心原子的配位数分别为（A）。
- A. 4, 6 B. 3, 6 C. 4, 2 D. 4, 4

6. 推断下列配合物的结构：

(1) 无水 CrCl_3 和氨能生成两种配合物，组成相当于 $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ 及 $\text{CrCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ 。

(2) 加入 AgNO_3 溶液能从第一种配合物水溶液中将几乎所有的氯转化为 AgCl ，而第二种配合物水溶液中仅能沉淀出相当组成中含氯量 $2/3$ 的 AgCl 。

(3) 加入 NaOH 加热，两种溶液均无氨味。

试推测它们的外界和内界。

A: 外界 Cl^- 内界 $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$

B: 外界 Cl^- 内界 $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{3+}$

第五节 配合物在医药学中的应用

一、生物体内的配合物——金属蛋白和金属酶

表7-9 人体内过渡金属元素的含量 (g/75kg) *

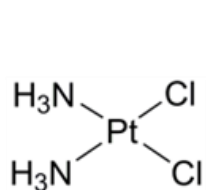
族	VB	VIB	VIIB	VIII B			IB	IIB
元素	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
含量	1.5×10^{-2}	2×10^{-3}	1	4-5	1.2×10^{-3}		~0.1	2-3
元素		Mo						
含量		1×10^{-2}						

生物大分子如氨基酸、多肽/蛋白质和核酸等富含配位基团（如-NH₂、-COO⁻、-SH、卟啉基、咪唑基和嘌呤基等），因此，过渡金属元素在生物体内的主要存在形式是形成各种配合物。

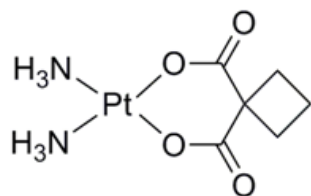
二、常见金属药物

(一) 铂类抗癌药物

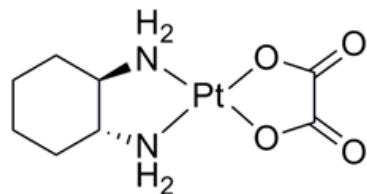
1. 现有临床使用的二价铂药



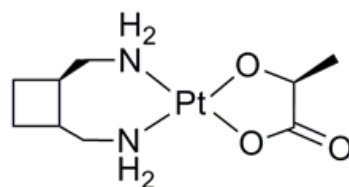
Cisplatin



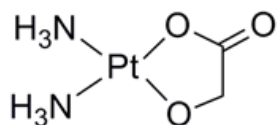
Carboplatin



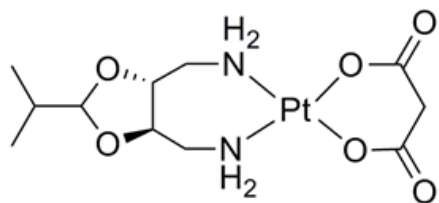
Oxaliplatin



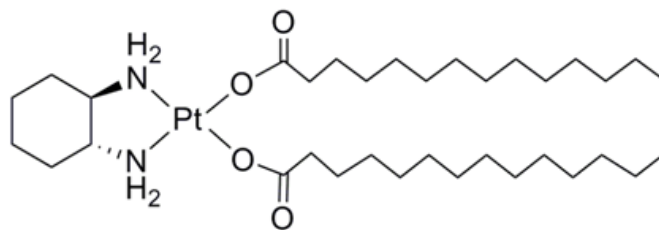
Lobaplatin



Nedaplatin



Heptaplatin



Miriplatin

2. 结构特点:

- 四配位平面四边形结构
- 氨(胺)基配体作为“非离去基团”
- 氯或羧基阴离子作为“离去基团”

3. 顺铂缺陷:

- 严重的毒副作用: 肾毒、耳毒、神经毒性及胃肠道毒性
- 易产生耐药性
- 水溶性小, 在体内不易代谢
- 须注射给药

(二) 其它金属药物

1. 治疗制剂

如：Au(I)的巯基配合物用于治疗类风湿性关节炎；

1%的AgNO₃ 溶液给新生儿滴眼和用 0.5%的AgNO₃ 溶液处理烧烫伤等。

2. 诊断制剂

如：稀土离子配合物作为造影剂可显著改善医学磁共振成像等。

3. 金属螯合剂作为解毒制剂

如：2,3-二巯基丙磺酸钠、二巯基丁酸和乙二胺四乙酸钙盐等是临床常用的螯合剂。

小 结

掌握：

- ① 配位键的形成与特点
- ② 内界、外界、中心原子、配位原子、配位数、单齿配体、多齿配体（常见的）
- ③ 命名
- ④ 螯合物及其结构特点
- ⑤ 配位平衡与沉淀平衡（不要求计算）

作业： P198： 1， 2， 11