

络离子和配位化合物

OCT 3



绿松石是一种铜矿物，这种宝石和许多其他宝石的独特颜色是络离子中金属-配体键合性质的结果，这是本章的中心主题

学习内容

- 24.1 描述配体和金属如何形成配合物，并解释配位数的含义
- 24.2 区分单齿配体和双齿配体，并描述螯合
- 24.3 使用命名规则给出常见过渡金属配合物的名称
- 24.4 给出结构异构体和立体异构体的例子
- 24.5 描述八面体场中d轨道的分裂，并解释光谱化学系列的含义
- 24.6 将络合物的结构和d电子数，及磁性相关联
- 24.7 讨论配位物如何显示颜色以及主色、二次色和补色的关系
- 24.8 描述如何量化络离子形成的速率和螯合效应背后的驱动力
- 24.9 描述络离子如何表现为酸和碱
- 24.10 描述动力学惰性络合物的含义和物理效应
- 24.11 讨论配位配合物的一些重要应用

24-1 Werner配位化合物理论：概述

- 上章我们了解到某些过渡金属溶液的颜色随氧化态变化而改变，本章将会看到某些过渡金属溶液的颜色变化是因为与中心原子结合的配体发生改变而导致的
- 18世纪人们偶然发现了普鲁士蓝，可能是第一个已知的配位化合物
- 1798年，Tassaert从 CoCl_3 和 NH_3 的混合物中获得了化学式为 $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ 的黄色晶体； CoCl_3 和 NH_3 都是能独立存在的稳定化合物，它们结合形成了另一种稳定的化合物；这种由两种更简单的化合物组成的化合物被称为**配位化合物**
- 1851年发现了另外一种 CoCl_3 和 NH_3 的配合物，分子式为 $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ ，形成紫色晶体



24-1 Werner配位化合物理论：概述

- 有趣的是，每mol $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ 与硝酸银反应得到3 mol AgCl ，但每mol $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ 与硝酸银反应得到2 mol AgCl
- 无机配位化学是19世纪后叶的一个热门研究领域，瑞士化学家阿尔弗雷德·维尔纳(Alfred Werner)的工作非常引人注目
- Werner的配位化合物理论解释了化合物 $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ 和 $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ 与 AgNO_3 的反应，这两种化合物在水溶液中以下列方式电离：



- 第二个化合物仅电离产生2 mol Cl^- ，因此只能形成2 mol AgNO_3
- Werner于1893年提出，某些金属原子（主要是过渡金属）具有两种类型的价态或成键能力：主价是原子在形成金属离子时失去的电子数；副价是其他基团（**配体**）与中心金属离子结合的数量

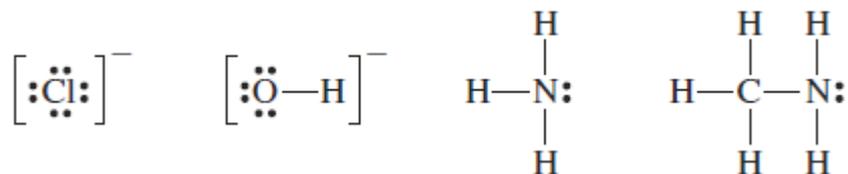
24-1 Werner配位化合物理论：概述

- 现代定义则是：**络合物**是任何涉及配体与金属中心配位的物质，金属中心可以是原子或离子，配合物可以是阳离子、阴离子或中性分子
- 化学式中，络合物（金属中心和连接的配体）由方括号[]表示，络合物或含有络离子的化合物称为配位化合物（配合物）
- 配合物的**配位数**是金属中心周围可以与配体形成键的数目，目前发现的物质中，配位数可以从2到16，但最常见的是六配位，其次四配位
- 二配位主要在Cu(I)、Ag(I)和Au(I)中出现，而大于6的配位数在第一过渡系较少（尽管目前观察到的最高配位数——16在Co配离子中发现），而在第二和第三过渡系较多
- 配位数为3或5的物质很少，配位数由很多因素决定，例如中心金属原子或离子的半径与所连接配体的半径之比

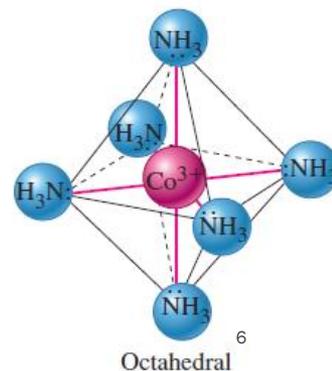
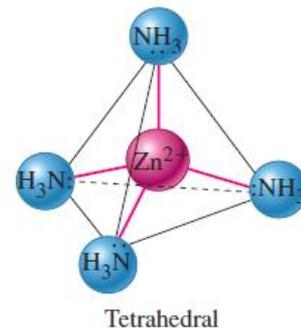
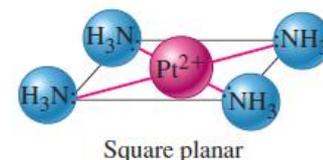
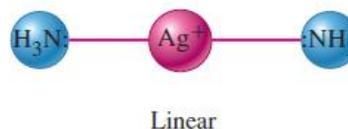
Cu ⁺	2, 4
Ag ⁺	2
Au ⁺	2, 4
Fe ²⁺	6
Co ²⁺	4, 6
Ni ²⁺	4, 6
Cu ²⁺	4, 6
Zn ²⁺	4
Pt ²⁺	4
Al ³⁺	4, 6
Sc ³⁺	6
Cr ³⁺	6
Fe ³⁺	6
Co ³⁺	6
Au ³⁺	4
Pt ⁴⁺	6

24-2 配体

- 配体的共同特征之一是能将电子对提供给中心金属，配体是路易斯碱；中心金属接受电子对，是路易斯酸
- 使用一对电子与中心金属形成一个连接点的配体称为单齿配体；单齿配体的一些例子是单原子阴离子如卤离子、多原子阴离子如氢氧根离子、简单分子如氨和更复杂的分子如甲胺(CH_3NH_2)



- 一些配体能够从配体中的不同原子向配合物几何结构中的不同位点提供一个以上的电子对
- 这些配体是**多齿配体**，乙二胺分子(en)可以提供两个电子对，每个N原子一个；由于en由两个点连接到金属中心，所以它被称为**双齿配体**



24-2 配体

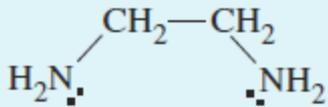
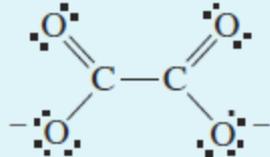
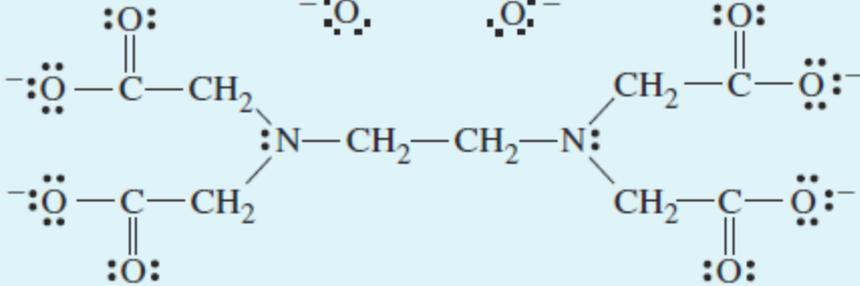
Formula	Name as Ligand	Formula	Name as Ligand ^a	Formula	Name as Ligand
Neutral molecules		Anions		Anions	
H ₂ O	Aqua	F ⁻	Fluorido	SO ₄ ²⁻	Sulfato
NH ₃	Ammine	Cl ⁻	Chlorido	S ₂ O ₃ ²⁻	Thiosulfato
CO	Carbonyl	Br ⁻	Bromido	NO ₂ ⁻	Nitrito- <i>N</i> ^b
NO	Oxidonitrogen	I ⁻	Iodido	ONO ⁻	Nitrito- <i>O</i> ^b
CH ₃ NH ₂	Methanamine	O ²⁻	Oxido	SCN ⁻	Thiocyanato- <i>S</i> ^c
C ₅ H ₅ N	Pyridine	OH ⁻	Hydroxido	NCS ⁻	Thiocyanato- <i>N</i> ^c
		CN ⁻	Cyanido		

^aBefore 2005, these ligands were named as follows: F⁻, fluoro; Cl⁻, chloro; Br⁻, bromo; I⁻, iodo; O²⁻, oxo; OH⁻, hydroxo; CN⁻, cyano.

^bIf the nitrite ion is attached through the N atom (—NO₂), the designation *nitrito-N*- is used; if attached through an O atom (—ONO), *nitrito-O*-.

^cIf the thiocyanate ion is attached through the S atom (—SCN), the name *thiocyanato-S*- is used; if attachment is through the N atom (—NCS), *thiocyanato-N*-.

24-2 配体

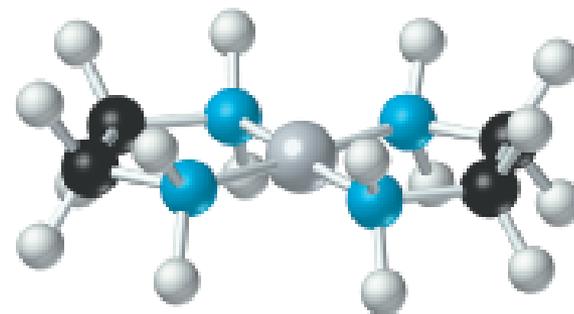
Abbreviation	Name	Formula
en	Ethylenediamine	
ox ²⁻ ^a	Oxalato	
EDTA ⁴⁻ ^b	Ethylenediaminetetraacetato	

^aOxalic acid is a diprotic acid denoted H₂ox. It is the ox²⁻ anion that binds as a bidentate ligand.

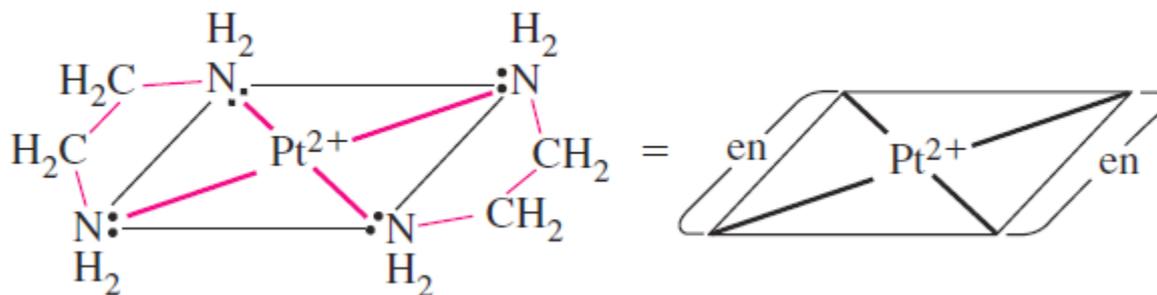
^bEthylenediaminetetraacetic acid, a tetraprotic acid, is denoted H₄EDTA.

- 两个乙二胺(en)配体与Pt²⁺离子连接，其结构长什么样？

24-2 配体



- 因为 Pt^{2+} 离子与单齿配体的配位数为4，并且无法连接额外的配体（例如 NH_3 、 H_2O 或 Cl^- ），因此每个en都作为配体连接
- 络离子中的en配体与游离en性质完全不同：配合的en不能接受来自水中的质子，因为它们没有可用的孤对电子，每个en分子的两个 NH_2 基团都必须成键
- 注意下图中的两个五元环，它们由Pt、N和C原子组成；多齿配体与金属离子键合产生环（通常为五元或六元）时，络合物也称为**螯合物**；多齿配体称为**螯合剂**，螯合物形成的过程称为**螯合**



24-3 命名法

- 配合物的命名系统起源于Werner，但已被多次修改；我们本章学习一些基本规则
1. 配体与中心原子名称间要加“合”字，简称时“合”可以省略；例如：四羟基合铝酸根，六氟合硅酸根
 2. 中心原子名称后加括号(用罗马数字表示氧化数)；例如六氟合铁(III)酸根
 3. 要给出配体的个数，简称时可省略；例如四氨合铜离子
 4. 配合物为负离子时，需加“酸”结尾；若单独存在，称“酸根”，若与之配对的正离子为 H^+ ，就称“酸”；例如四氯合金(III)酸
 5. 许多配体的名称是与游离态的名称不同的；CO称羰基、 OH^- 称羟(基)、 F^- 称氟、 PH_3 称磷、 NO_2^- 称硝基(N配位)或亚硝酸根(O配位)、 N_2 称双氮、 H^- 称氢
 6. 多种配体与金属配位，按照顺序规则排列

24-3 命名法

- 顺序规则为先无机后有机，先负离子后中性分子；英文中按字母顺序进行（包括化学式书写）
- 例如二氯一（乙二胺）合铂(II)、氯化二氯二（乙二胺）合钴(III)、四氯一（乙二胺）合钴(III)酸钾、二氯二氨合铂(II)、三氯一氨合铂(II)酸钾、氯化一氯三氨合铂(II)
- 例题：给物质命名 $[\text{CoCl}_3(\text{NH}_3)]$ 、 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{SCN})]$ ，写出六氯合铂(VI)酸钾的化学式

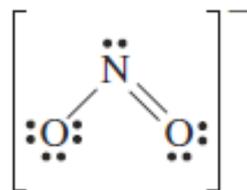
24-4 异构现象

- 异构体是具有相同分子式但结构和性质不同的物质
- 在络离子和配合物中发现了几种异构现象，其可归为两大类
- **结构异构体**的基本结构或键类型不同——哪些配体与金属中心键合以及通过哪些原子键合
- **立体异构体**具有相同数量和类型的配体以及相同的连接方式，但它们的区别之处在于配体占据金属中心周围空间的方式
- 以下五个例子中，前三个是结构异构（电离异构、配位异构和连接异构），其余两个是立体异构（几何和光学异构）
- **电离异构：**

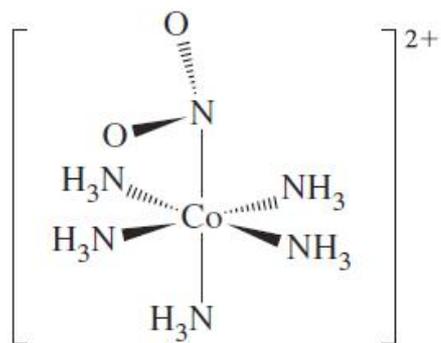
$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_4]\text{Cl}$	氯化一硫酸根五氨合铬(III)
$[\text{CrCl}(\text{NH}_3)_5]\text{SO}_4$	硫酸一氯五氨合铬(III)
- 两个化合物具有相同的中心离子 (Cr^{3+})，和六个配体；其中有五个 NH_3 是相同的；但前者以 Cl^- 作为第六个配体， SO_4^{2-} 离子中和络离子的电荷；后者以 SO_4^{2-} 作为第六个配体，用 Cl^- 来中和络离子的电荷

24-4 异构现象

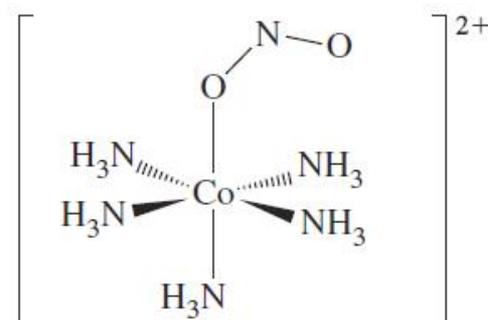
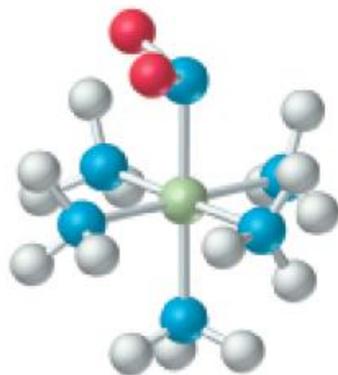
- **配位异构：** $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Cr}(\text{CN})_6]$ 六氰合铬(III)酸六氨合钴(III)
 $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{CN})_6]$ 六氰合钴(III)酸六氨合铬(III)
- 当配位化合物由络阳离子和络阴离子组成时，可能会出现相似的情况；配体在两种络离子之间的分布可能不同
- **连接异构：** $[\text{Co}(\text{NO}_2)(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ 一硝基五氨合钴(III)离子
 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{ONO})]^{2+}$ 一亚硝酸根五氨合钴(III)离子
- 一些配体可能以不同的方式连接到中心金属上，亚硝酸根离子是一种单齿配体，其可用N或O原子配位；无论该配体是通过N还是O原子连接，络离子的分子式都不受影响
- 当通过N原子连接时，配体称为硝基，通过O原子的配位称为亚硝酸根



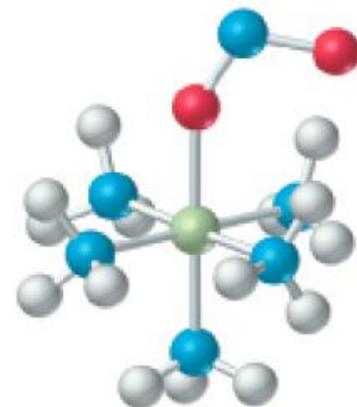
24-4 异构现象



(a) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]^{2+}$



(b) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{ONO})]^{2+}$

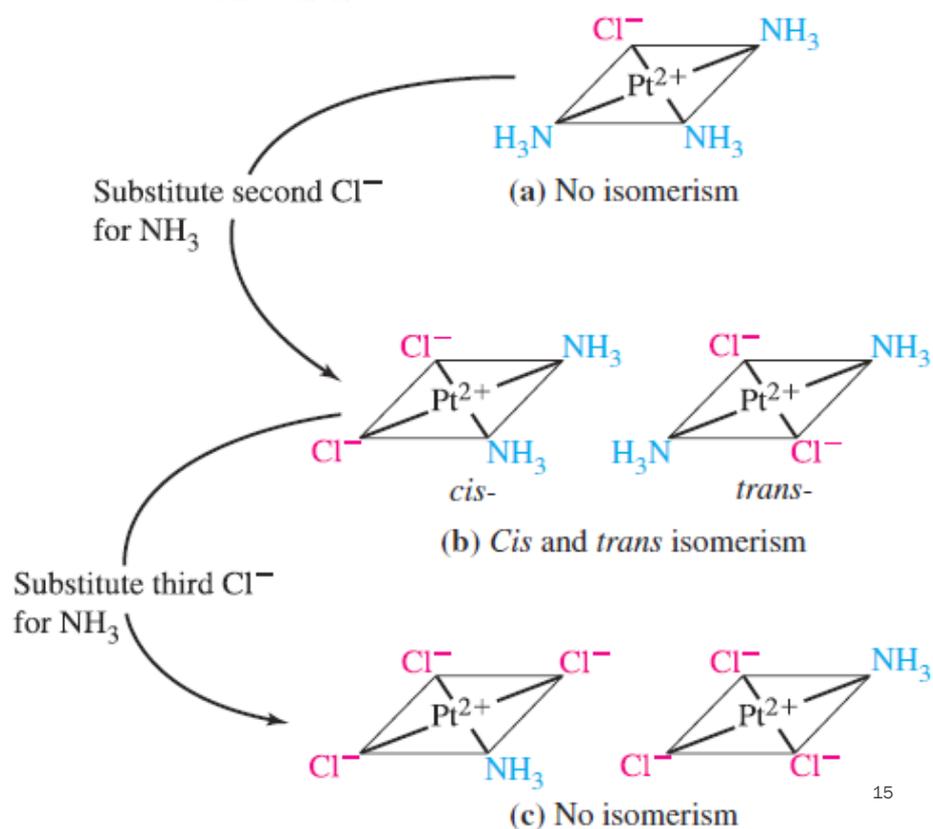
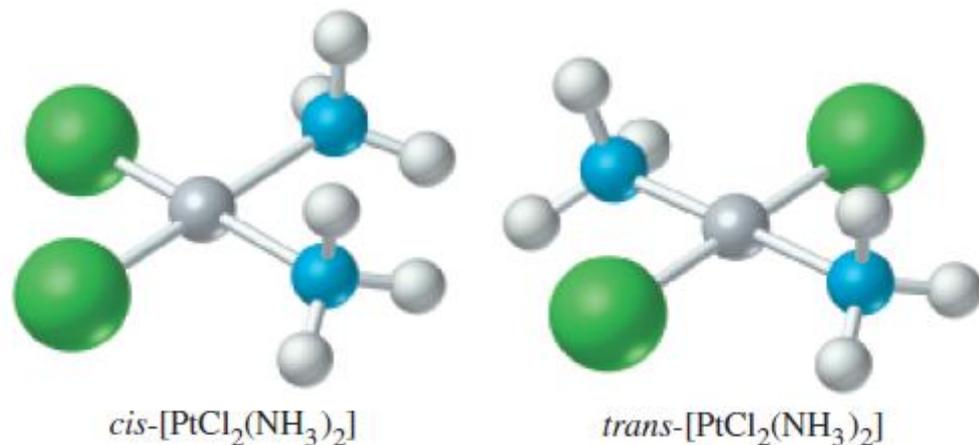


$[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ 顺二氯二氨合铂(II) or 反二氯二氨合铂(II)

- 平面四方的复离子 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 中两个 Cl^- 取代 NH_3 ，有两种不同的可能性；两个 Cl^- 离子可以同正方形的边 (cis, 顺) 或在相对的角上，彼此相对 (trans, 反)
- 为了区分这两种可能性，我们必须给出结构式或指出顺式或反式

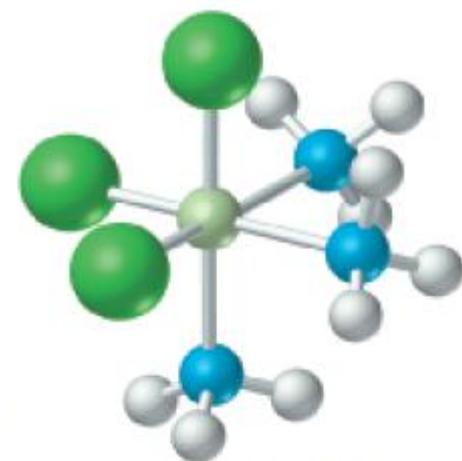
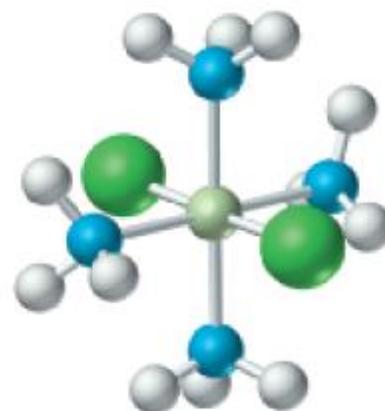
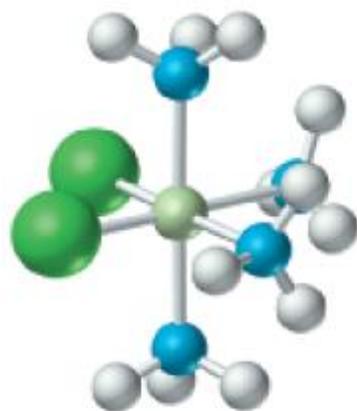
24-4 异构现象

- 这种异构现象被称为**几何异构**；如果用三个 Cl^- 取代，异构现象会消失
- 对于八面体络合物，情况更加复杂； $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 的两个 NH_3 被 Cl^- 取代后产生两个异构体
- 顺式异构体的两个 Cl^- 在八面体的某个边上；反式异构体的两个 Cl^- 在八面体的相对的顶点上
- 顺式异构体呈紫色，反式异构体呈亮绿色

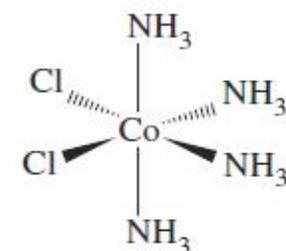


24-4 异构现象

- 三个Cl⁻取代后会产生两个异构体
- 如果取代发生在八面体的一个面上，则称为面式(fac)异构体
- 如果取代围绕着八面体的经线，则称为经式(mer)异构体



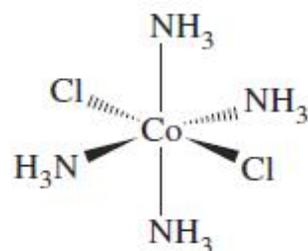
fac-[CoCl₃(NH₃)₃]



cis-[CoCl₂(NH₃)₄]⁺

(purple)

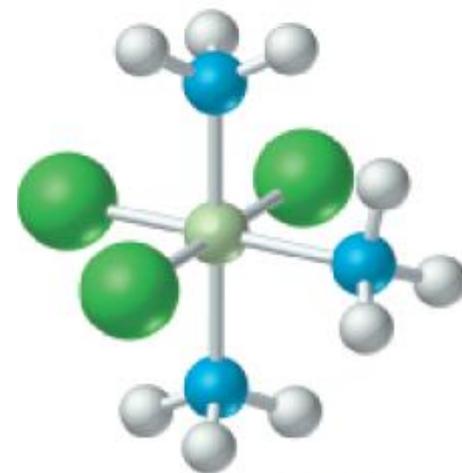
(a)



trans-[CoCl₂(NH₃)₄]⁺

(green)

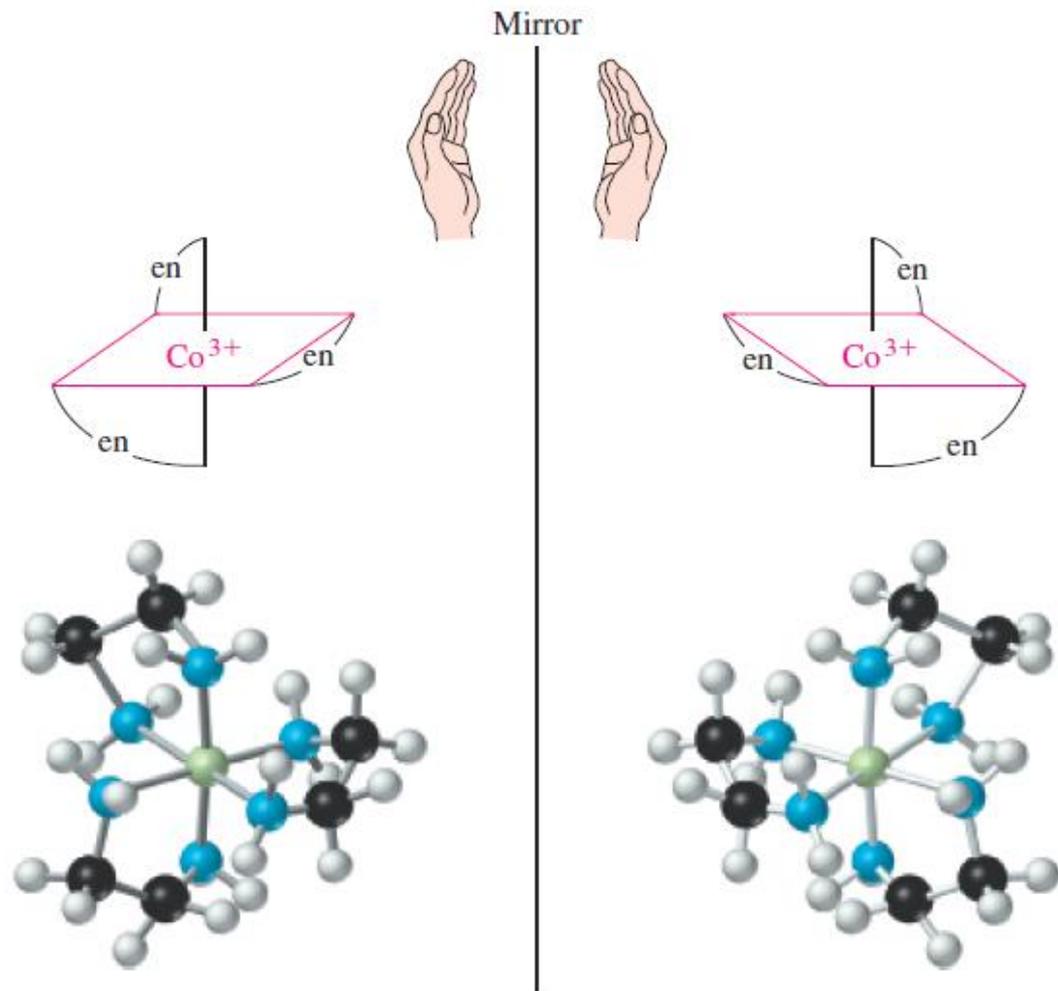
(b)



mer-[CoCl₃(NH₃)₃]

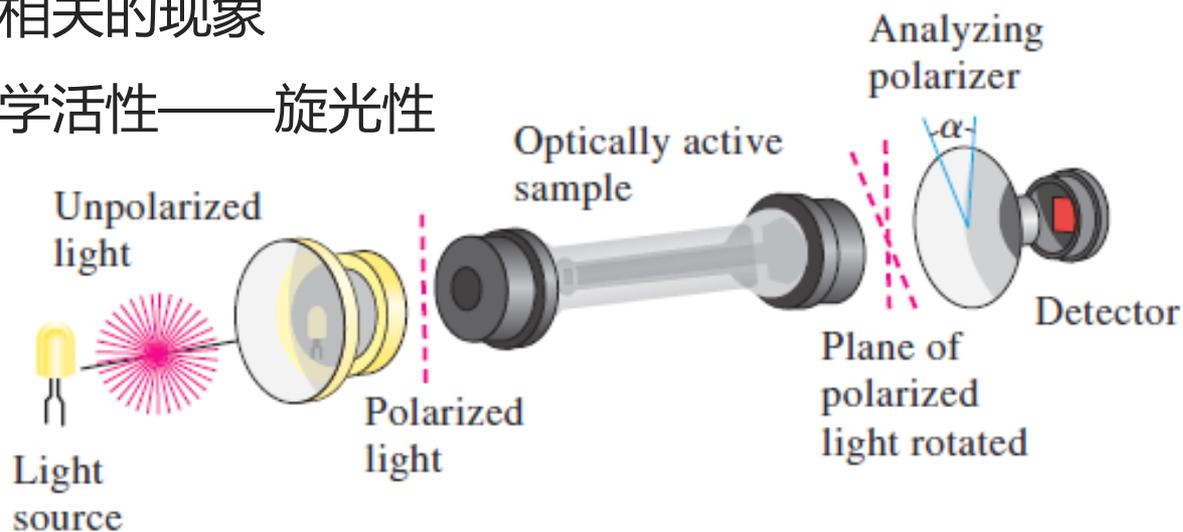
24-4 异构现象

- 要了解光学异构现象，我们首先得了解物体与其镜像之间的关系
- 物体右侧的特征出现在镜子中其图像的左侧，反之亦然
- 某些物体可以旋转后叠加在其镜像上，有些物体不可叠加在其镜像上
- 一个未标记的网球可叠加在其镜像上，但左手不可叠加在右手上



24-4 异构现象

- $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ 的两种结构就像一个物体及其在镜子中的图像一样
- 这两个结构是不可重叠的，就像左手和右手一样；两种结构代表两种不同的络离子——它们是异构体
- 彼此不可重叠的镜像结构称为**对映异构体**，它们是**手性的**
- 其他类型的异构体在物理和化学性质上可能有显著差异，但对映异构体具有相同的性质，除了少数特殊性质，性质涉及在分子水平上与手性或手性直接相关的现象
- 一个例子是光学活性——旋光性



24-4 异构现象

- 偏振光束与对映异构体中的电子之间的相互作用导致偏振光平面旋转
- 一种对映异构体将偏振光平面向右（顺时针）旋转，称为右旋（记作+或d）；另一个对映体将偏振光平面旋转到相同的程度，但方向向左（逆时针）旋转，它被称为左旋的（-或l）
- 因为它们可以使偏振光旋转，所以对映异构体具有旋光性，被称为**旋光异构体**
- 合成光学活性络合物时，通常会得到两种 $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ 对映异构体的混合物；一种异构体的旋光度正好抵消了另一种异构体的旋光度，这种混合物称为**外消旋混合物**，不会使得偏振光旋转
- 分离外消旋混合物的异构体过程称为**拆分**，这种分离有时可以通过手性控制的化学反应来实现，两种对映体的行为不同；生命状态的许多现象，例如药物的有效性、酶的活性以及微生物促进反应的能力，都涉及手性

24-4 异构现象

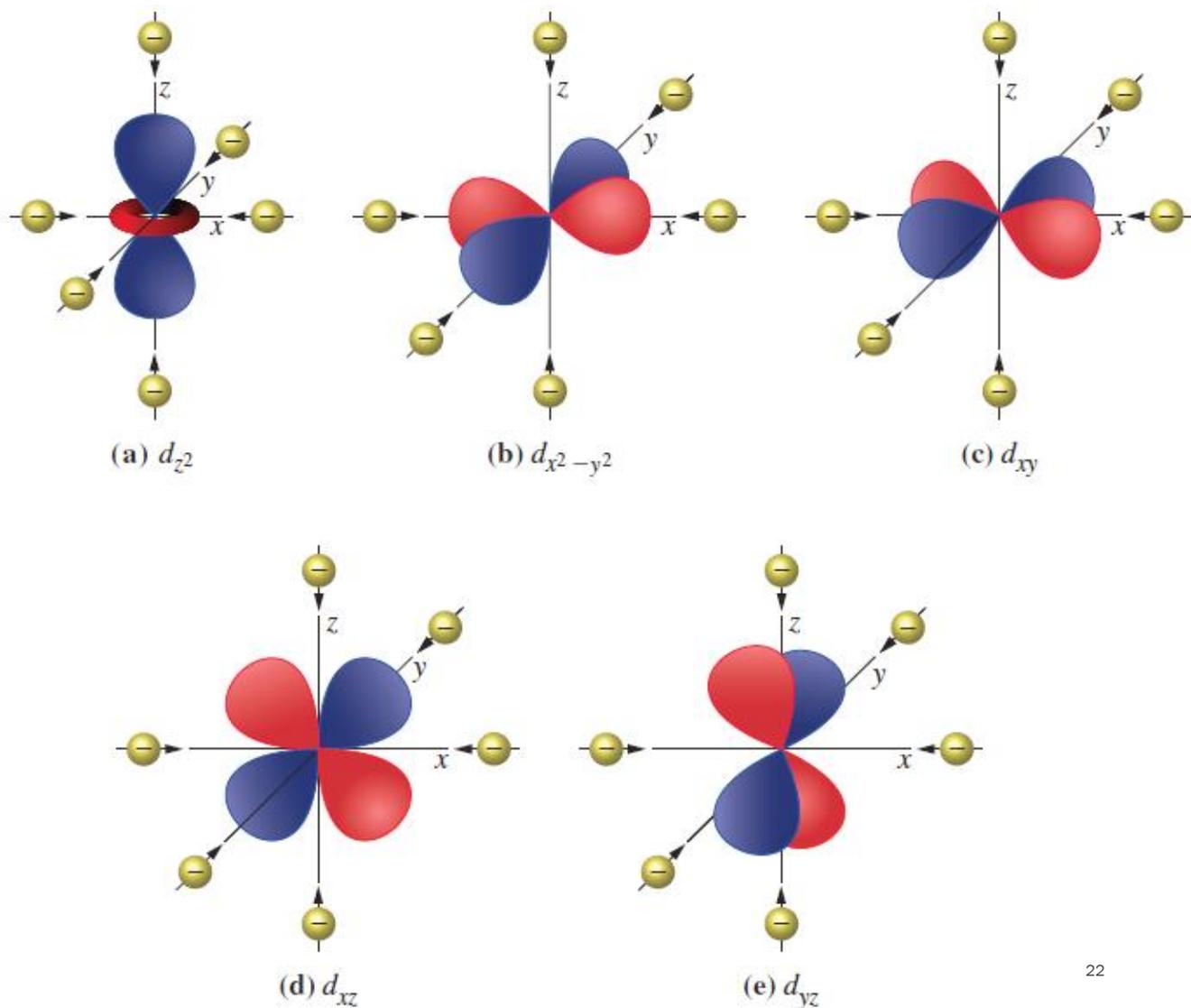
- 异构现象的研究在Werner的配位化学理论的发展中起到了至关重要的作用；Werner提出配位数为6的配合物具有八面体结构，但也提出了其他可能性
- 假设 $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]^+$ 具有六边形结构，这种六边形结构存在三种异构体，但从未发现第三种异构体
- 随着三（乙二胺）钴(III)离子旋光异构现象的发现，更多证据表明六边形结构和其他结构都不能解释这种异构现象——但八面体结构可以
- Werner甚至成功地制备了仅含有无机配体的光学活性八面体配合物，反驳了三（乙二胺）钴(III)离子的光学活性归因于碳原子而不是其几何结构的光学活性的反对意见

24-5 络离子中的成键：晶体场理论

- 此前学习的化学键理论对解释络离子的特征颜色和磁性没有多大帮助；在过渡金属离子我们需要关注金属离子 d 轨道中的电子在络合物中是如何受到影响的
- 晶体场理论可以解释这些特性
- 在**晶体场理论**中，络离子中的成键被认为是中心金属离子的带正电荷的原子核与配体中的电子之间的静电吸引力
- 配体电子和中心离子中的电子之间也会发生排斥，晶体场理论侧重于配体电子和中心离子的 d 电子之间的排斥
- 当处于孤立的原子或离子中时，所有五个 d 轨道的能量都相同，但它们的空间方向不同
- 其中 d_{z^2} 沿 z 轴方向， $d_{x^2-y^2}$ 具有沿 x 和 y 轴的波瓣；其余三个具有延伸到垂直 x 、 y 和 z 轴之间区域的瓣

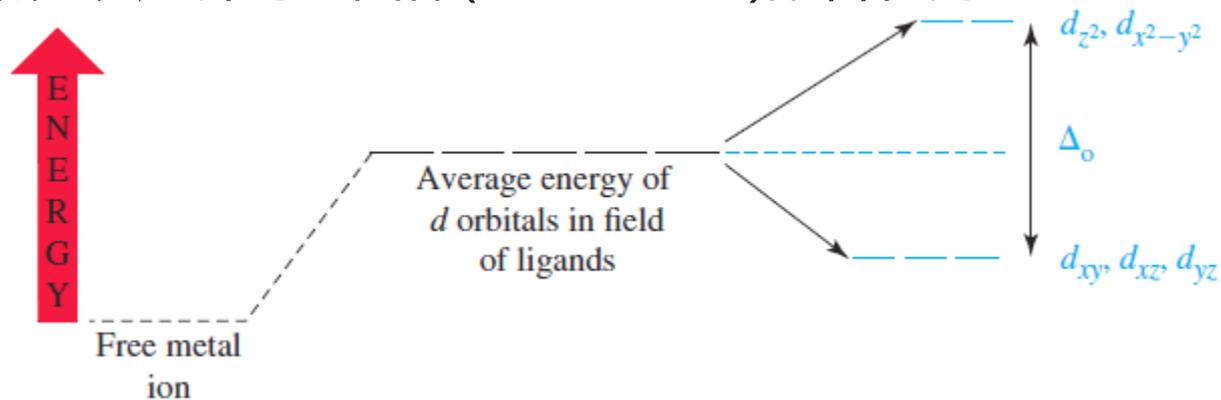
24-5 络离子中的成键：晶体场理论

- 在配体存在的情况下，由于配体电子和 d 电子之间存在排斥，中心金属离子的 d 轨道能级升高；然而提高的程度并不相同



24-5 络离子中的成键：晶体场理论

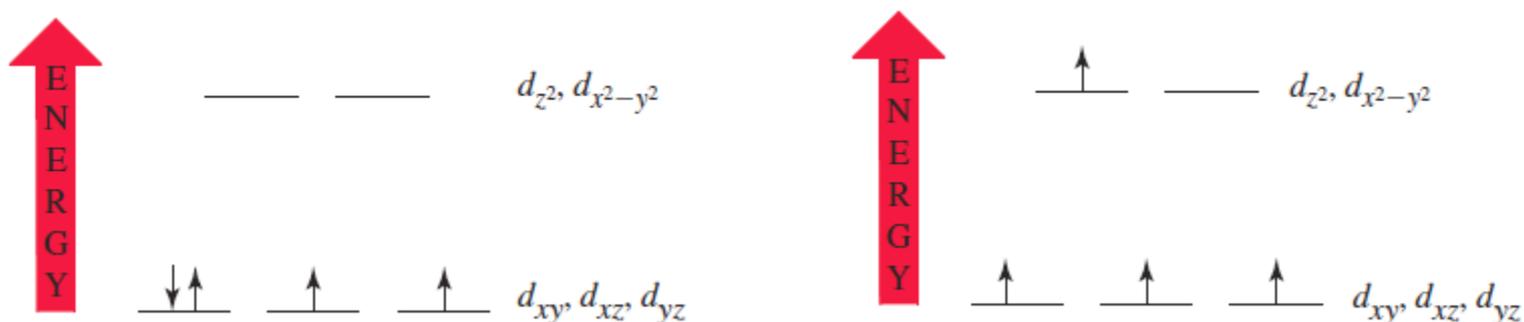
- 上页图描绘了沿x、y和z轴接近中心金属离子的六个阴离子（配体）
- 这样得到的是八面体络合物，配体电子和d轨道电子之间存在排斥。
 d_{z^2} 轨道和 $d_{x^2-y^2}$ 轨道直接和配体头碰头
- 这两个轨道的能量相对于配体场中中心金属离子的平均d轨道能量升高
- 其他三个轨道（ d_{xy} 、 d_{xz} 和 d_{yz} ），配体在轨道波瓣之间之间接近，比头碰头方法的稳定性更高；这些轨道能量相对于平均d轨道能量降低
- 两组d轨道之间的能量差称为晶体场分裂能，用符号 Δ_o 表示，下标o强调晶体场分裂是针对八面体(octahedral)配合物的



24-5 络离子中的成键：晶体场理论

- 通过晶体场使 d 轨道去简并对具有4到7个 d 电子的过渡金属离子的电子构型有重要影响
- 考虑具有 d^4 构型的过渡金属离子 Cr^{2+} ，如果四个 d 电子首先分配到能量最低的轨道，根据洪特规则，前三个电子进入 d_{xy} 、 d_{xz} 和 d_{yz} 轨道
- Aufbau（填充）过程表明第四个电子应该与 d_{xy} 、 d_{xz} 和 d_{yz} 轨道中已经存在的三个电子中的任何一个配对
- 将第四个电子置于较低能级会赋予络合物额外的稳定性（较低的能量），但这种稳定性的一部分会被配对能 P 抵消，因为电子之间存在排斥，必须迫使电子进入已被占据的轨道
- 或者电子可以分配到 d_{z^2} 或 $d_{x^2-y^2}$ 轨道，避免出现配对能
- 将第四个电子放在上层需要额外能量，并抵消将前三个电子放在下层所获得的额外稳定性

24-5 络离子中的成键：晶体场理论



- To pair or not to pair, that is the question
- 第四个电子是进入最低能级并成对，还是以与前三个电子相同的自旋进入高能级取决于 Δ_o 的大小；如果 Δ_o 大于配对能 P ，则第四个电子与较低能级的一个电子配对，获得更大的稳定性
- 如果 Δ_o 小于配对能，则通过保持电子不成对获得更大的稳定性
- 因此八面体铬(II)配合物，未配对电子的数量有两种可能性：在一种情况下，当 $\Delta_o < P$ 时，存在四个未成对电子；此时未配对电子数量最多，称为**高自旋**

24-5 络离子中的成键：晶体场理论

Strong field

(large Δ_o)

$\text{CN}^- > \text{NO}_2^- > \text{en} > \text{py} \approx \text{NH}_3 > \text{EDTA}^{4-} > \text{SCN}^- > \text{H}_2\text{O} >$

$\text{ONO}^- > \text{ox}^{2-} > \text{OH}^- > \text{F}^- > \text{SCN}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$

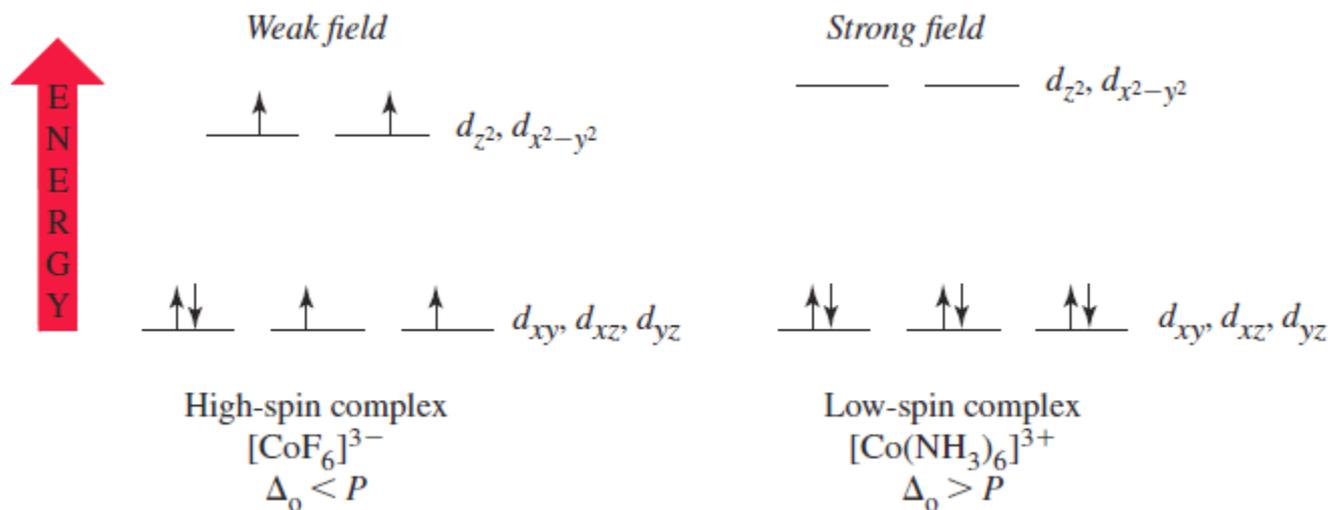
(small Δ_o)

The red color indicates the donor atom.

Weak field

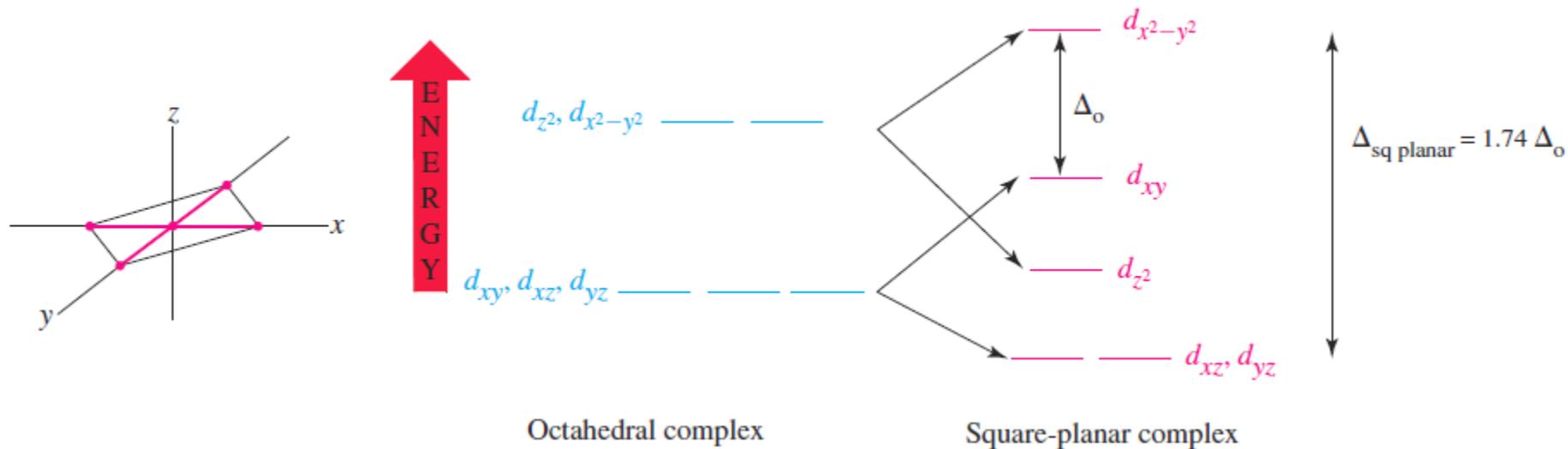
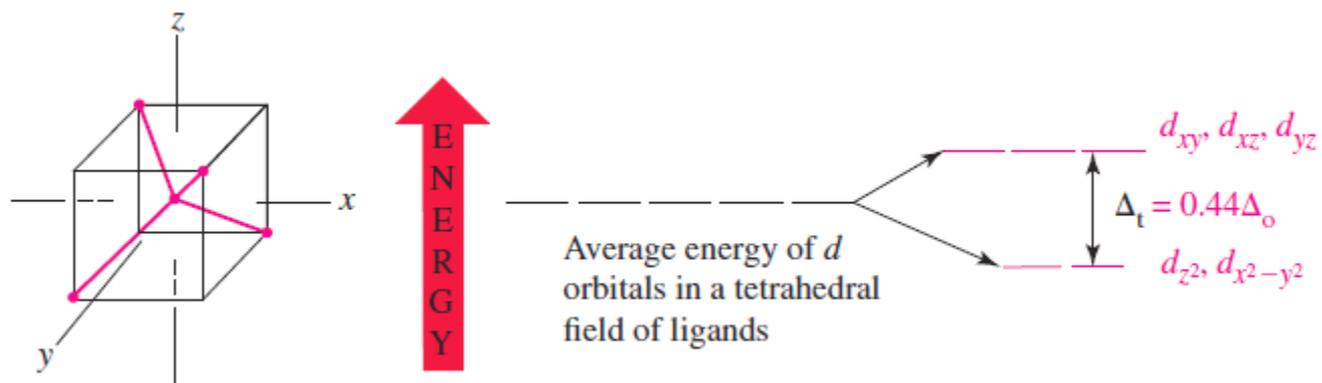
- H_2O 和 F^- 等配体仅产生小的晶体场分裂，导致高自旋配合物；这种配体被称为弱场配体，例如 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 是一种弱场络合物
- 另一种情况，当 $\Delta_o > P$ 时，有两个不成对电子；这对应于未成对电子的最小数量，称为**低自旋**
- NH_3 和 CN^- 等配体可产生大的晶体场分裂，导致低自旋配合物；这种配体被称为强场配体， $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{4-}$ 是一种强场配合物
- 考虑这两种Co(III)络合物： $[\text{CoF}_6]^{3-}$ 和 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ： F^- 离子是弱场配体，而 NH_3 是强场配体； NH_3 的晶体场分裂大于 Co^{3+} 的配对能量，有：

24-5 络离子中的成键：晶体场理论



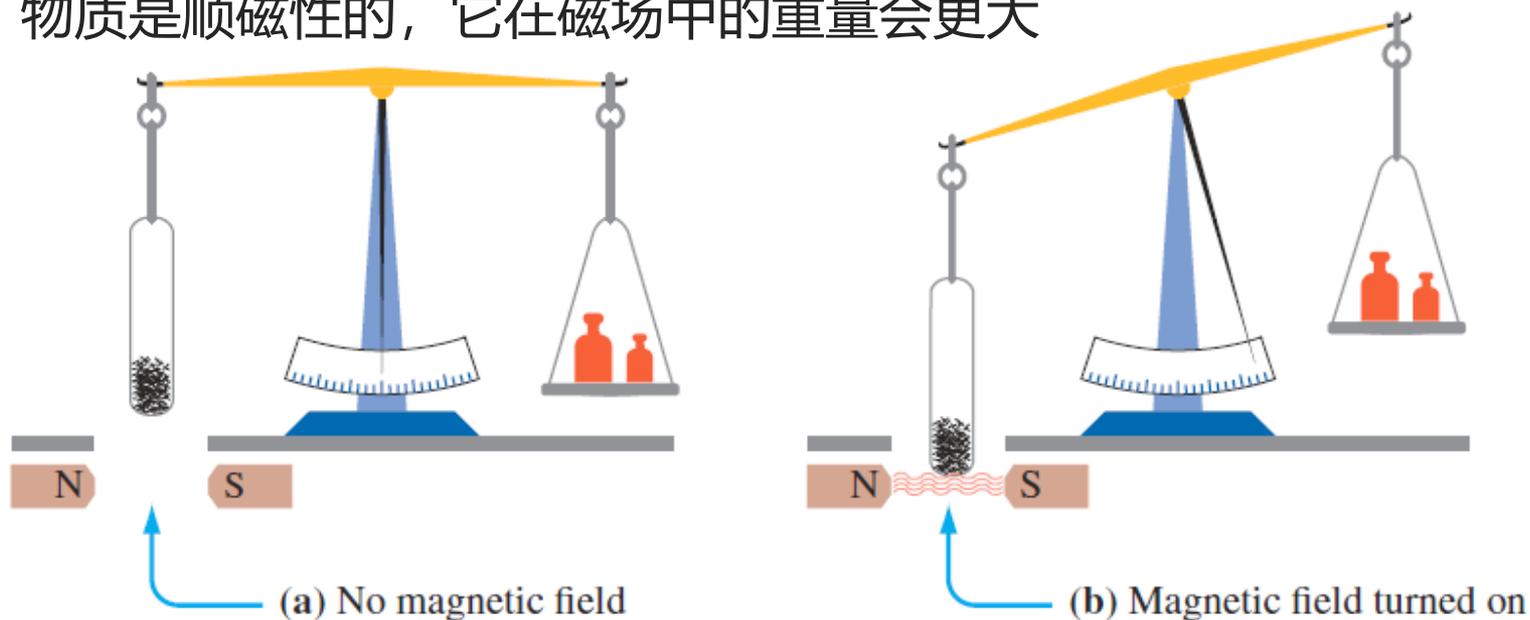
- 其他几何结构的络离子形成过程中，配体从不同方向接近，产生不同的 d 能级分裂模式
- 方形平面配合物的 d 能级能量分离最大，而四面体配合物的能量分离最小；由于四面体分裂很小，几乎所有的四面体配合物都是高自旋的

24-5 络离子中的成键：晶体场理论



24-6 配位化合物的磁性和晶体场理论

- 分子氧分子具有顺磁性，顺磁性源于分子中存在的不成对电子；过渡金属配位化合物表现出不同程度的顺磁性，也有些是抗磁性的
- 顺磁性物质被拉入磁场，抗磁性物质被推出磁场
- 测量磁性的一种直接方法是称量“进”和“出”磁场的物质：如果物质是抗磁性的，它会被磁场轻微排斥，并且在磁场中重量更轻；如果物质是顺磁性的，它在磁场中的重量会更大

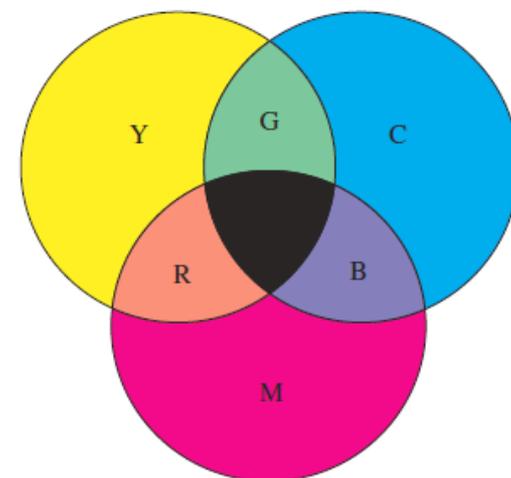
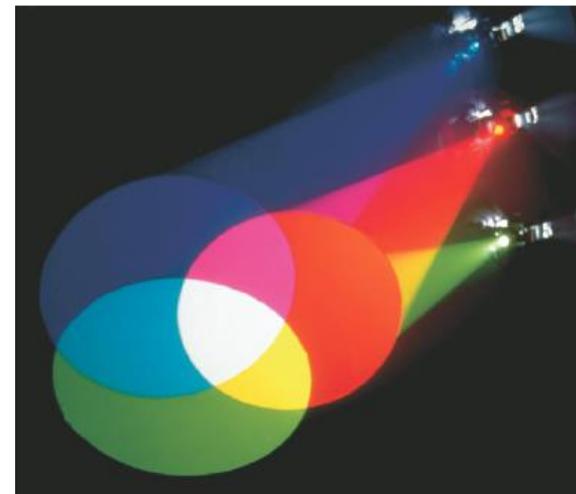


24-6 配位化合物的磁性和晶体场理论

- 物质在磁场中的重量取决于未成对电子的数量
- 高自旋 d^n 络合物比低自旋 d^n 络合物具有更多的未配对电子，测量磁场中络合物的重量变化使我们能够确定络合物是高自旋还是低自旋的
- 络合物的磁性取决于晶体场分裂的大小，强场配体倾向于形成低自旋、弱顺磁性甚至抗磁性的络合物；弱场配体倾向于形成高自旋、强顺磁性的络合物
- 可以从晶体场理论解释配位化合物的磁特性的测量结果
- 磁矩 μ 是衡量物质磁性的物理量，其单位可以是B.M.（玻尔磁子）；对于第一过渡系元素，磁矩 $\mu = \sqrt{n(n+2)}$ ，其中 n 是未成对电子数
- 例题：亚铁氰化钾和铁氰化钾的磁矩各是多少？

24-7 颜色和配合物的颜色

- 两种获得混合色的方法：颜色相加和颜色相减
- 对于颜色相加，原色定义为组合时产生白光(W)的任何三种颜色；图中使用的颜色为红色(R)、绿色(G)、蓝色(B)；它们的总和可以表示为 $R+G+B=W$
- 二次色是通过组合两种原色产生的颜色；图中的二次色为黄色($Y=R+G$)、青色($C=G+B$)和洋红色($M=B+R$)
- 二次色是原色的补色，青色(C)是红色(R)的补色；品红色(M)是绿色(G)的；黄色(Y)是蓝色(B)的
- 原色与其补色混合时，得到白光



24-7 颜色和配合物的颜色

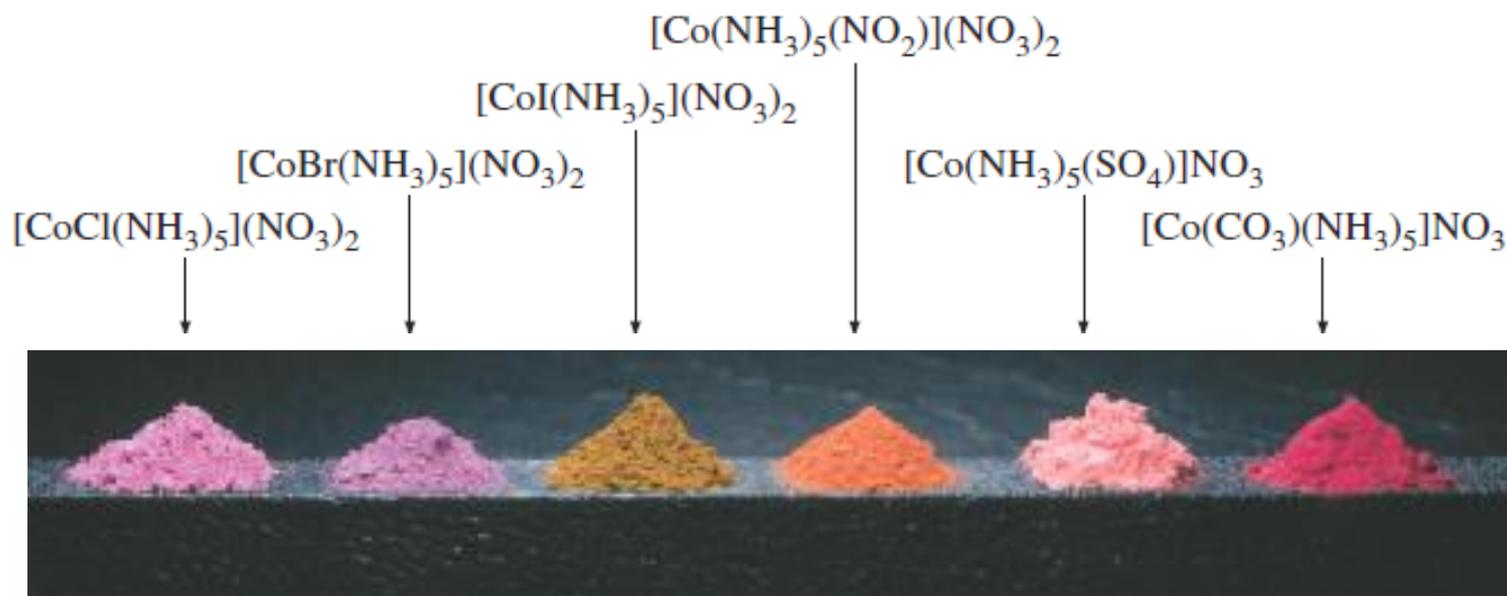
- 减色混合中，白光的一些波长成分被吸收，反射光（来自涂漆表面或有色织物）或透射光（如透过玻璃或溶液看到的）缺失了某些颜色
- 反射或透射的光是有颜色的也有原色、二次色和补色；此时洋红(M)、黄色(Y)和青色(C)是原色，而绿色(G)、蓝色(B)和红色(R)是二次色；如果一种材料吸收所有三种原色，则基本上没有光可以反射或透射；材料看起来是黑色的；如果材料吸收一种颜色（原色或二级色），则反射或透射光是补色
- 洋红色毛衣之所以具有这种颜色，是因为它所含的染料强烈吸收绿光并反射品红色（绿色的补色）；红色食用染料溶液具有这种颜色，因为染料吸收青色光并透射红色

24-7 颜色和配合物的颜色

- 有色溶液包含可以吸收可见光光子的物质，并利用这些光子的能量将物质中的电子提升到更高的能级
- 光子的能量必须刚好与电子的能量差相匹配，因为光子的能量与光的频率（和波长）有关，当白光穿过溶液时，只有某些波长成分被吸收
- 透射的光它缺少一些波长成分，不再是白色的而是有色的
- 离子具有(1)惰性气体电子构型，(2)18个电子的外层，或(3)18+2构型外层 在对应于可见光的能量范围内没有电子跃迁；白光穿过这些溶液而不会被吸收；这些离子在溶液中是无色的；例如碱金属和碱土金属离子、卤化物离子、 Zn^{2+} 、 Al^{3+} 和 Bi^{3+}
- d 能级的晶体场分裂产生能量差 Δ ，它解释了复合离子的颜色：电子从较低的 d 能级提升到较高的 d 能级，并吸收了适当的白光成分；透射光是彩色的：从白光中减去一种颜色留下互补色

24-7 颜色和配合物的颜色

- 含有 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ 的溶液在光谱的黄色区域（约580 nm）吸收最强；透射光的波长组合成蓝色，所以铜(II)化合物的水溶液通常具有特征性的蓝色
- 高浓度的 Cl^- 存在下，铜(II)形成络离子 $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ ，该物种在光谱的蓝色区域强烈吸收：透射光是黄色的

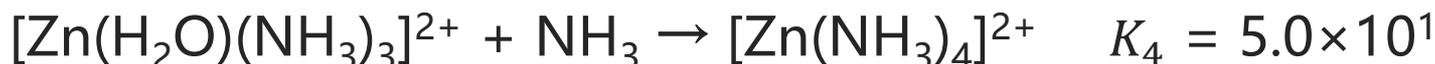


24-8 络离子平衡

- 络离子的形成对物质的溶解度有很大影响，氨水可溶解大量AgCl；计算AgCl在NH₃中的溶解度涉及[Ag(NH₃)₂]⁺的形成常数K_f，以[Zn(NH₃)₄]²⁺为例：



- 水溶液中的阳离子大多以水合形式存在，因此Zn²⁺(aq)实际上是[Zn(H₂O)₄]²⁺；因此NH₃分子与Zn²⁺配位形成络离子时，它们不是直接进入空的配位球：它们必须取代H₂O分子，这一过程是逐步的



24-8 络离子平衡

- 方程中 K_1 的值通常被写作 β_1 ，称为络离子 $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_3\text{NH}_3]^{2+}$ 的形成常数
- $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_2]^{2+}$ 的形成分为两步，平衡常数为 K_1 和 K_2 ； K_1 和 K_2 被称为逐步形成常数； $\beta_2 = K_1 \times K_2$ ，称为累计形成常数
- $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 的累计形成常数记为 K_f ，此时 $K_f = \beta_4$
- K_1 很大，说明 Zn^{2+} 对 NH_3 （更强的路易斯碱）的亲合力大于 H_2O ；即使水溶液中存在的 NH_3 分子数远小于 H_2O 分子数，如在稀释的 $\text{NH}_3(\text{aq})$ 中，也会发生配体 H_2O 分子被 NH_3 取代
- 在取代过程中 K 值通常有规律地降低，部分原因是统计因素

Metal ^a Ion	Ligand	K_1	K_2	K_3	K_4	K_5	K_6	β_n (or K_f) ^b
Ag^+	NH_3	2.0×10^3	7.9×10^3					1.6×10^7
Zn^{2+}	NH_3	3.9×10^2	2.1×10^2	1.0×10^2	5.0×10^1			4.1×10^8
Cu^{2+}	NH_3	1.9×10^4	3.9×10^3	1.0×10^3	1.5×10^2			1.1×10^{13}
Ni^{2+}	NH_3	6.3×10^2	1.7×10^2	5.4×10^1	1.5×10^1	5.6	1.1	5.3×10^8
Cu^{2+}	en	5.2×10^{10}	2.0×10^9					1.0×10^{20}
Ni^{2+}	en	3.3×10^7	1.9×10^6	1.8×10^4				1.1×10^{18}
Ni^{2+}	EDTA	4.2×10^{18}						4.2×10^{18}

24-8 络离子平衡

- NH_3 分子有更好的机会取代 $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ ，因为每个 H_2O 都可能被取代，而 $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_3\text{NH}_3]^{2+}$ 中，有个位置已经被 NH_3 占据
- 此外一旦更多 NH_3 取代 H_2O ， H_2O 分子在逆反应中取代 NH_3 的机会增加，这往往也会降低 K 值；如果 K 值出现不规则变化，通常是因为在一系列置换反应的某个点上络离子的结构发生了变化
- 如果配体是多齿的，它会同时取代多个配体；已处理乙二胺(en)分三步取代 $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 中的 H_2O ，第一步为：



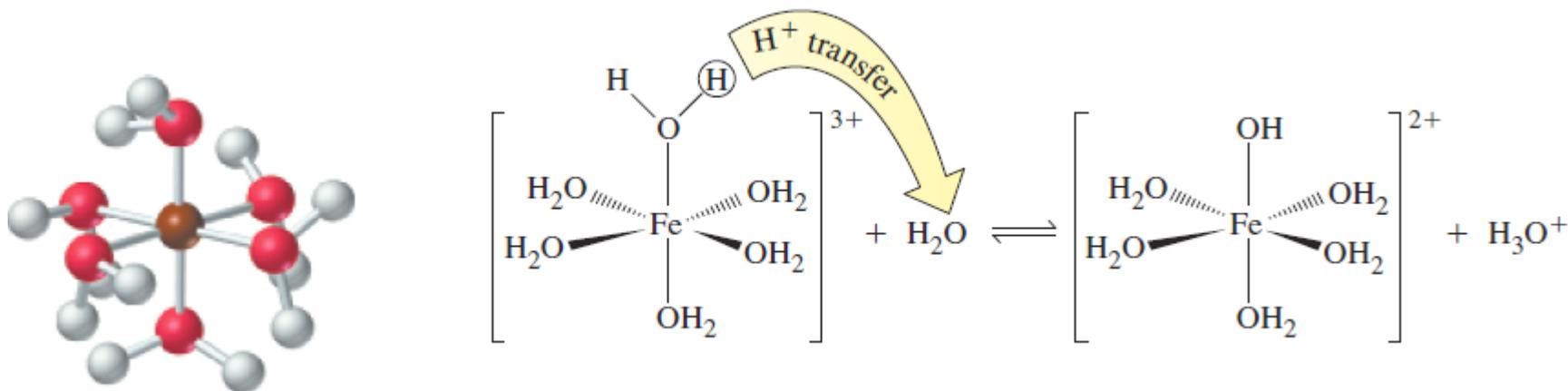
- 多齿配体的络离子比单齿配体的具有更大的形成常数， $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$ 的 $K_f(\beta_3)$ 为 1.1×10^{18} ，而 $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 的 $K_f(\beta_6)$ 为 5.3×10^8 ；螯合物相对于具有单齿配体的络合物的额外稳定性被称为螯合效应，这种效应可部分归因于与螯合相关的熵增加
- 上式中乙二胺取代两个水后，分子数增加1，因此熵增加

24-9 络离子的酸碱反应

- 络离子可能表现出Brønsted酸碱特性：它们可以充当质子供体或受体； $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 可作为酸电离，离子中配体水分子的质子被转移到溶剂水分子中， H_2O 配体转化为 OH^-



- Fe^{3+} 是相当酸性的（乙酸的 $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$ ），为了抑制 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 的电离，需要通过添加 HNO_3 或 HClO_4 等酸来保持低pH值



24-9 络离子的酸碱反应

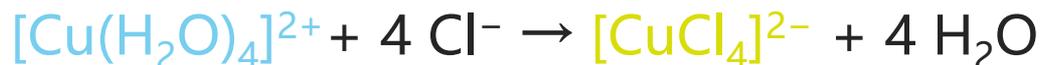
- $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 呈紫色，但 $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$ 由于存在羟基络离子而通常呈黄色
- Cr^{3+} 和 Al^{3+} 与 Fe^{3+} 类似，但它们可以产生羟基合阴离子； $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 可溶于碱性和酸性溶液：它们是两性的。
- 水合离子的酸强度，一个关键因素是中心金属离子的电荷半径比，小而高电荷的 Fe^{3+} 比 Fe^{2+} 更强烈地吸引电子远离配体水分子中的 O—H 键
- 因此 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ($K_{a1} = 9 \times 10^{-4}$) 是一种比 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ($K_{a1} = 1 \times 10^{-7}$) 更强的酸

24-10 络合物的动力学

- $\text{NH}_3(\text{aq})$ 加入到含 Cu^{2+} 的水溶液中，颜色从淡蓝色变为深的蓝色；该反应涉及 NH_3 分子取代 H_2O 分子；这种反应发生得非常快——刚混合就立即发生



- 将 $\text{HCl}(\text{aq})$ 添加到 Cu^{2+} 的水溶液中会立即产生从淡蓝色到绿色的颜色变化，如果 $\text{HCl}(\text{aq})$ 足够浓缩，甚至会变成黄色



- 配体可以快速互换的复合离子被认为是动力学不稳定的（活性），上述离子都是不稳定的
- 新制备的 $\text{CrCl}_3(\text{aq})$ 中，离子反式 $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ 是绿色的，但放置后颜色逐渐变成紫色 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$

24-10 络合物的动力学

- 这种颜色变化是由于 H_2O 与 Cl^- 配体的缓慢交换造成的
- 配体交换缓慢的络离子被认为是动力学稳定或惰性的
- 一般来说，除了 Cr(III) 和 Co(III) 的络合物，第一过渡系的络离子在动力学上是不稳定的
- 第二和第三过渡系列的通常是动力学惰性的
- 络离子是不稳定的还是惰性的会影响研究它的难易程度，惰性离子最容易分离和表征，这可以解释为什么早期对络离子的许多研究都是基于 Cr(III) 和 Co(III)

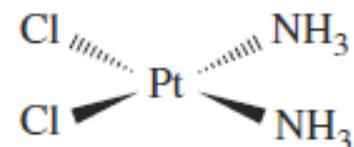


24-11 配位化学的应用

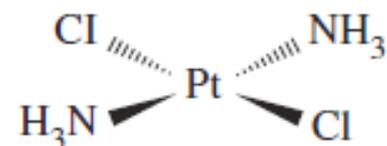
- 化疗是一种用于某些类型癌症的治疗方法，顺铂于1845年由意大利医生Michel Peyrone首次合成，但直到将近50年后的1893年，Werner才阐明其结构
- 顺铂的抗癌活性是由密歇根州立大学化学教授Barrett Rosenberg在1960年代发现的，Rosenberg不仅发现了顺铂的抗癌活性，他还是第一个报告反式异构体不能杀死癌细胞的人
- 在检查顺铂的抗癌活性之前，让我们首先考虑它的合成；一种制备顺铂的方法从 $K_2[PtCl_4]$ 开始，用KI水溶液处理将其转化为 $K_2[PtI_4]$ ：



- 下一步中，加入 NH_3 形成黄色化合物，顺- $[PtI_2(NH_3)_2]$ ；顺- $[PtI_2(NH_3)_2]$ 的形成是一个关键步骤，它以两步得到

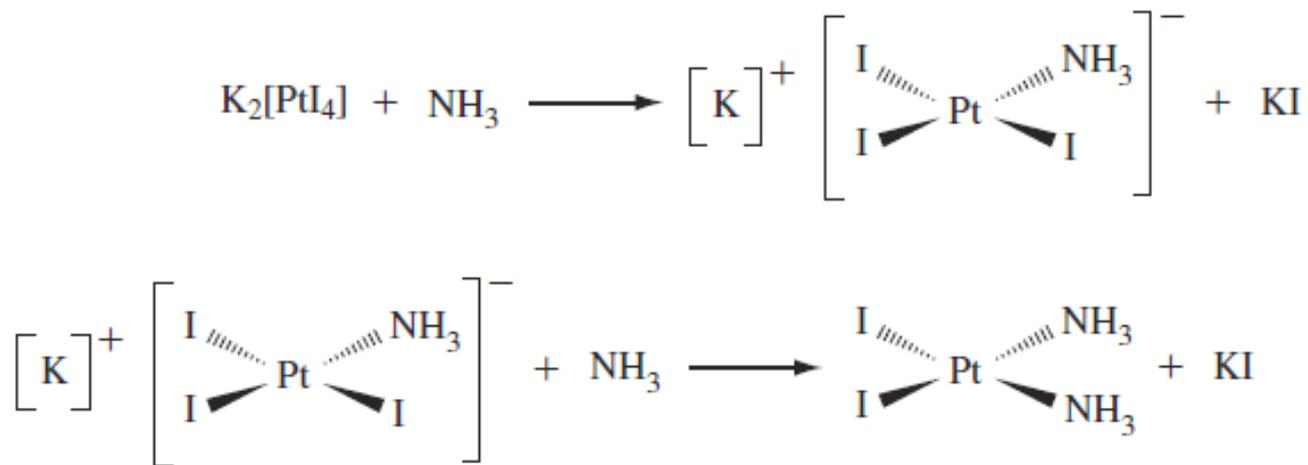


cis- $[PtCl_2(NH_3)_2]$
(cisplatin)



trans- $[PtCl_2(NH_3)_2]$
(transplatin)

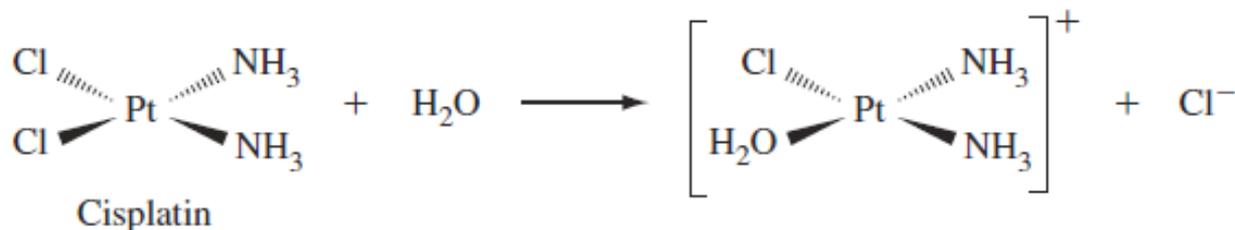
24-11 配位化学的应用



- 仅获得一种异构体（顺式异构体）似乎很奇怪；解释为什么会发生这种情况的一种方法是根据 $[\text{PtI}_3(\text{NH}_3)]^-$ 中的配体将进入的配体定位至反位的趋势来考虑
- 研究表明， NH_3 是比 I^- 更弱的反式定位基，因此第二个 NH_3 分子优先指向与 I^- 反式的位置，而不是指向与 NH_3 反式的位置

24-11 配位化学的应用

- Cl^- 是比 I^- 更弱的反式导向器，因此用 NH_3 处理 $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ 会降低 $\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2$ 顺式异构体的产率，因此首先将 $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ 转化为 $\text{K}_2[\text{PtI}_4]$ 是合成中的一个重要步骤
- 制备顺铂的其余步骤如下：当顺- $[\text{PtI}_2(\text{NH}_3)_2]$ 用 AgNO_3 处理时，不溶性 AgI 会沉淀，留下顺- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{OH}_2)_2]^{2+}$ 溶液；最后用 KCl 处理得到顺- $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ 的黄色沉淀
- 现在考虑顺铂抗癌活性的基本特征，顺铂主要通过扩散进入癌细胞；一旦进入细胞，顺铂中的一个氯离子就会被一个水分子取代



24-11 配位化学的应用

- 顺铂的抗癌活性与 $[\text{PtCl}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_2]^+$ 与细胞DNA分子的结合有关
- 当 $[\text{PtCl}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_2]^+$ 与DNA分子结合时，DNA分子会发生结构变形，这些变形如果没有被细胞中的蛋白质修复，最终会导致细胞死亡
- $\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2$ 的顺式和反式异构体在抗癌活性方面表现出显著的差异
- 反式异构体比顺铂更具反应性并且可能更有效，但较高的反应性最终会导致较低的抗癌活性
- 由于其反应性增加，反铂在达到目标之前会发生许多副反应；因此，反铂在杀死癌细胞方面效果较差
- 顺铂抗癌活性的发现具有里程碑意义，人们已经研究了数千种含铂化合物作为潜在的化疗药物

24-11 配位化学的应用

- 当化合物从其离子的水溶液中结晶时，所得晶体通常是水合的
- 水合物是一种物质，其具有与每个分子式单元相关联的固定数量的水分子；在某些情况下，水分子是直接与金属离子结合的配体
- 配合物 $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_2$ 可以表示为六水合物 $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
- 水合物 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 中，四个 H_2O 分子与络离子 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ 中的铜结合，第五个与 SO_4^{2-} 阴离子通过氢键结合
- 形成水合物的另一种可能性是水分子可以结合到固体晶体中的特定位置，但不与任何特定的阳离子或阴离子结合，如 $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ；此时的水被称为晶格水
- 某些物质中部分水可能与离子配位，部分水可能是晶格水，如明矾 $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

24-11 配位化学的应用

- Co(III)还原为Co(II)的标准电极电位为1.82 V，大的正值表明 $\text{Co}^{3+}(\text{aq})$ 是一种强氧化剂，其强度足以将水氧化成 O_2
- 然而本章出现了很多次 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ，该离子在水溶液中是稳定的，即使它含有+3氧化态的钴；如果 Co^{3+} 的浓度足够低并且 $[\text{Co}^{3+}]$ 保持非常低，则水不会被氧化——因为络离子的稳定性很高



- 因此游离 Co^{3+} 的浓度非常低，以至于 $E_{\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}/\text{Co}^{2+}}^{\ominus}$ 仅为+0.10 V；因此不仅 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 稳定，且 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 也很易氧化成Co(III)络合物
- 强电子对供体（强路易斯碱）稳定高氧化态的能力提供了一种实现某些可能难以或不可能达到的氧化态的方法，例如 NH_3 在Co(III)络合物中和 O^{2-} 在Mn(VII)络合物（如 MnO_4^- ）

24-11 配位化学的应用

- 黑白摄影胶片是涂在聚合物条（例如改性纤维素）上的细碎卤化银（通常为 AgBr ）的乳剂
- 曝光步骤中，薄膜被曝光，一些 AgBr(s) 的微小颗粒吸收光子；光子促进 Br^- 氧化为 Br 和 Ag^+ 还原为 Ag
- Ag 和 Br 原子作为“缺陷”保留在 AgBr(s) 的晶格中，其数量取决于吸收的光强度：光越亮， Ag 原子越多
- 因为曝光中产生的银原子实际数量并不多，所以肉眼是看不到银的，然而， Ag 原子的分布模式会产生所拍摄物体的潜像
- 为了获得可见图像，对胶片进行显影；显影步骤中，曝光的薄膜被放置在温和的还原剂如对苯二酚（氢醌， $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ ）的溶液中发生氧化还原反应，其中 Ag^+ 离子被还原为 Ag ，对苯二酚被氧化
- 显影剂的作用是使 Ag^+ 还原为 Ag ，且仅在那些包含潜像的 Ag 原子附近的 AgBr(s) 颗粒中发生

24-11 配位化学的应用

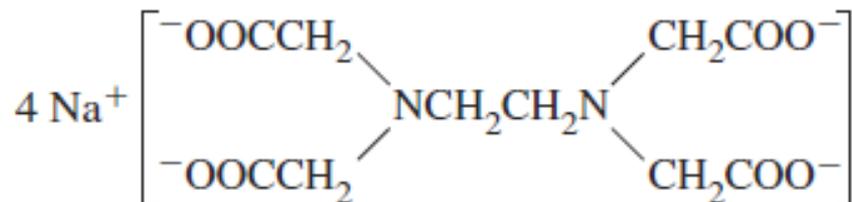
- 结果导致膜中Ag原子的数量大大增加，潜像变得可见；被摄物体的亮区在照片图像中表现为暗区，此时胶片是照相底片
- 这种负片不能暴露在光线下，因为在未曝光的AgBr(s)颗粒中，Ag⁺仍可能还原为Ag，负片必须之后被固定
- 定影步骤要求底片的黑色金属银保留在胶片上，并去除未曝光的AgBr(s)；常见的定影剂是硫代硫酸钠的水溶液；由于络离子[Ag(S₂O₃)]³⁻具有较大的形成常数，因此硫代硫酸钠溶液可溶解AgBr
- 底片被固定后，它可用来产生正片——最后的照片
- 通过将光线通过底片投射到一张相纸上来完成，暗的底片区域几乎不向相纸传输光线，并且在随后对相纸进行显影和定影时会显得较亮；底片的亮区在最终印刷品中会显得较暗
- 最终打印出来的明暗区域就和被摄物体中的一样了

24-11 配位化学的应用

- 在第18-9节中讨论定性阳离子分析时，我们展示了如何利用由 $\text{Ag}^+(\text{aq})$ 和 NH_3 形成的稳定复合离子来分离第一组沉淀物—— $\text{AgCl}(\text{s})$ 、 PbCl_2 或 $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{aq})$
- 在阳离子组3的程序中，需要对 Co^{2+} 进行测试；在 SCN^- 离子存在下， Co^{2+} 形成蓝色硫氰酸根络离子 $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$
- 如果溶液中存在甚至微量的 Fe^{3+} ，就会出现 Fe^{3+} 与 SCN^- 反应生成 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{SCN}]^{2+}$ ，一种颜色强烈的血红色络离子
- 我们可以通过过量的 F^- 处理同时含有 Co^{2+} 和 Fe^{3+} 的溶液， Fe^{3+} 转化为极其稳定的淡黄色 $[\text{FeF}_6]^{3-}$ ，络离子 $[\text{CoF}_4]^{2-}$ 比 $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$ 不稳定得多，不会形成

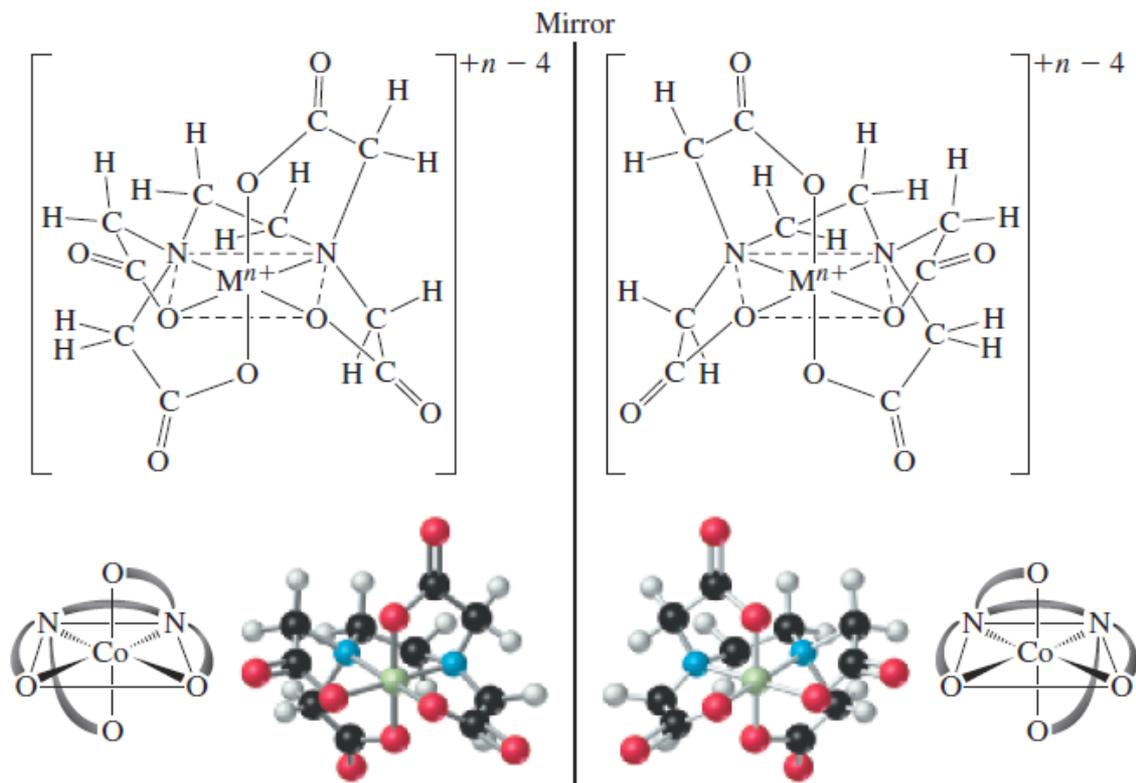
24-11 配位化学的应用

- 金属离子可以作为催化剂，促进制造过程中的不良化学反应，或者它们可能会改变所制造材料的特性
- 许多工业用途，必须从水中去除矿物质杂质；通常，这些杂质仅以痕量存在，并且仅当沉淀物的 K_{sp} 非常小时，金属离子的沉淀才是可行的
- 另一种方法是用螯合剂处理水，广泛使用的螯合剂是乙二胺四乙酸(H_4EDTA)的盐，通常是钠盐
- M^{n+} 与六齿 $EDTA^{4-}$ 阴离子形成的代表性络离子，络合物的高稳定性可归因于五个五元螯合环的存在——螯合效应



24-11 配位化学的应用

- 在EDTA⁴⁻存在下，硬水中的Ca²⁺、Mg²⁺和Fe³⁺无法形成锅垢或沉淀；阳离子被螯合在复合离子中
- EDTA螯合可用于治疗某些金属中毒病例，给铅中毒的人喂食[Ca(EDTA)]²⁻，会发生交换；因为[Pb(EDTA)]²⁻比[Ca(EDTA)]²⁻更稳定
- 类似的方法可用于清除体内放射性同位素，如治疗钷中毒



24-11 配位化学的应用

- 一些植物肥料含有金属的 EDTA 螯合物，例如供植物使用的可溶形式的金属离子；金属离子可以催化导致蛋黄酱和沙拉酱变质的反应，添加EDTA通过螯合作用降低金属离子的浓度
- 叶绿素是一种绿色色素，可吸收阳光并将这种能量储存到；一种叶绿素的结构如图所示；它是一种卟啉，中心金属离子是 Mg^{2+}

