

Chapter 9 配位化合物

The coordination compounds

1. 配位化合物的基本概念



2. 配位化合物的异构现象



3. 配位化合物的化学键理论

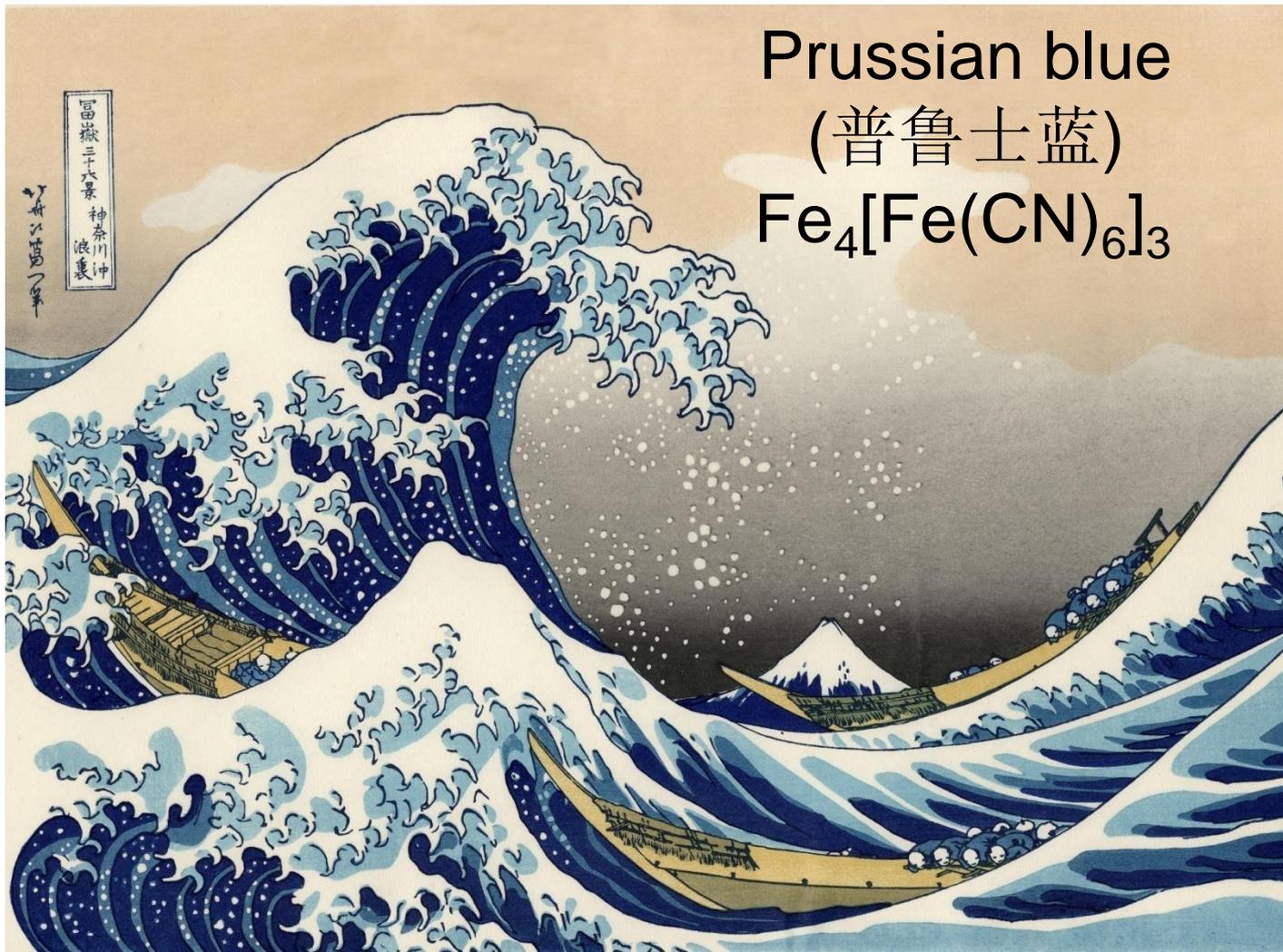


4. 配位平衡和配合物的稳定性



引言

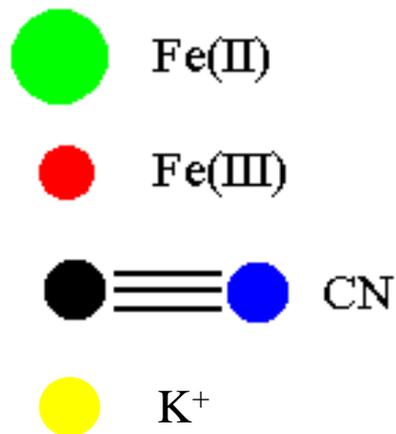
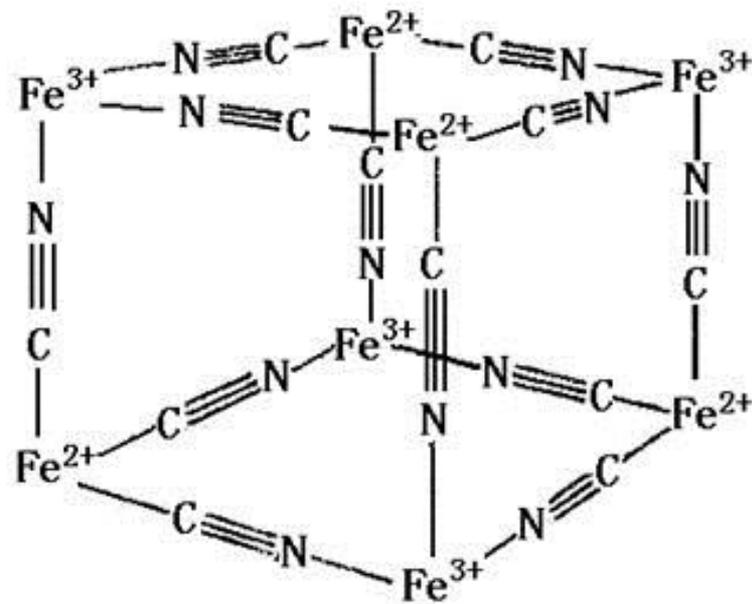
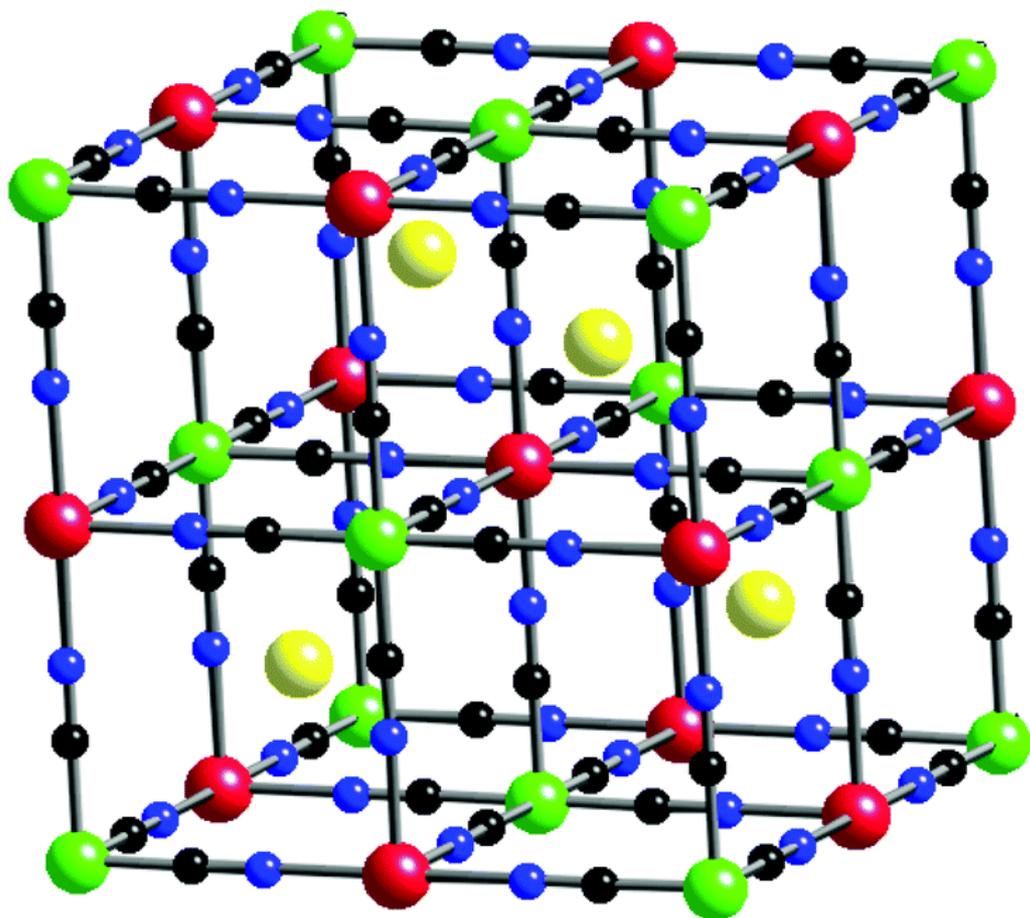
➤ 最早的配合物是偶然、孤立地发现的，它可以追溯到**1693**年发现的铜氨配合物，**1704**年发现的普鲁士蓝以及**1760**年发现的氯铂酸钾等等。







注：每隔一个小立方体
（ $1/8$ 晶胞体积）中含一个
 K^+ （因此共4个 K^+ ）



➤ 配位化学的近代研究始于两位精明的化学家-----**Alfred Werner** 和 **Sophus Mads Jogensen**。他们不仅有精湛的实验技术，而且有厚实的理论基础。特别是**Werner**提出的**配合物理论**。

Compound	Formula	Color
1	$\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$	orange-yellow
2	$\text{CoCl}_3 \cdot 5 \text{NH}_3$	purple
3	$\text{CoCl}_3 \cdot 4 \text{NH}_3$	green
4	$\text{CoCl}_3 \cdot 3 \text{NH}_3$	green

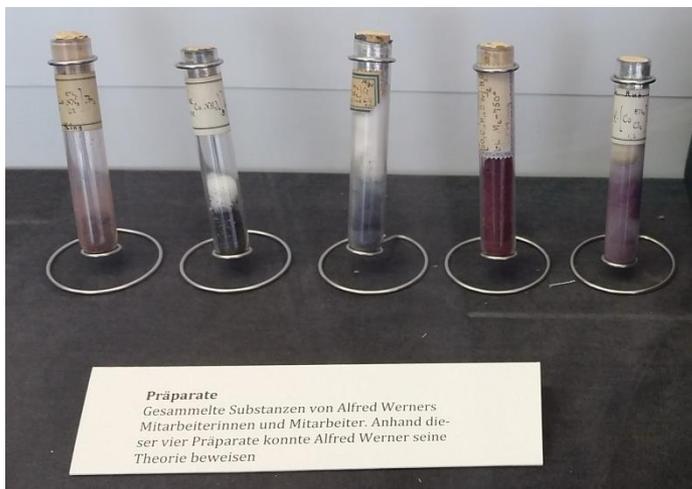
When an aqueous solution of HCl is added to either compounds 1, 2, 3 or 4, NH_3 is not removed.

Compound 1, when treated with an aqueous solution of $\text{Ag}(\text{NO}_3)$ precipitates all the chloride as AgCl .

Compound 2, when treated with an aqueous solution of $\text{Ag}(\text{NO}_3)$ precipitates only 2/3 of the Cl.

Compound 3, when treated with an aqueous solution of $\text{Ag}(\text{NO}_3)$ precipitates only 1/3 of the Cl.

Compound 4, when treated with an aqueous solution of $\text{Ag}(\text{NO}_3)$ precipitates no AgCl .

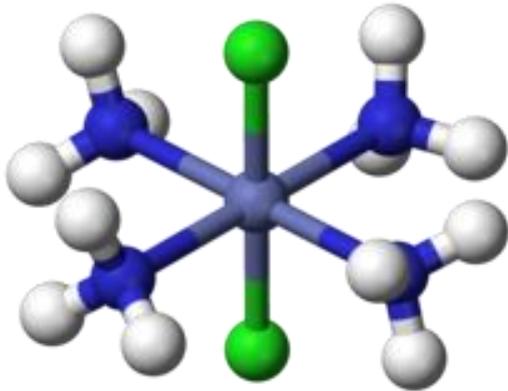
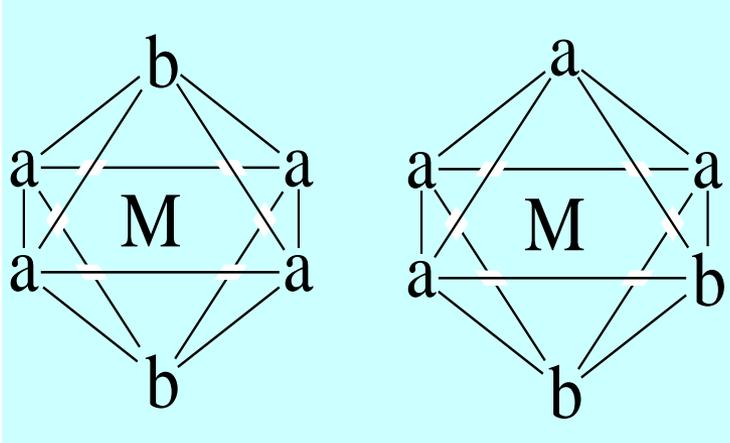


Präparate
Gesammelte Substanzen von Alfred Werners
Mitarbeiterinnen und Mitarbeiter. Anhand dieser vier Präparate konnte Alfred Werner seine
Theorie beweisen

Compound	Formula
1	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$
2	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$
3	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$
4	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$

化学式	平面六边形	三角棱柱	八面体	实验
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$	3	3	2	2

Werner合成出 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$ 的异构体只有两种，而仅有八面体才是两种几何异构体，故 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$ 的几何构型是八面体。



$\text{trans-}[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]^+$

The Nobel Prize in Chemistry 1913
Alfred Werner

The Nobel Prize in Chemistry 1913

Alfred Werner



Alfred Werner



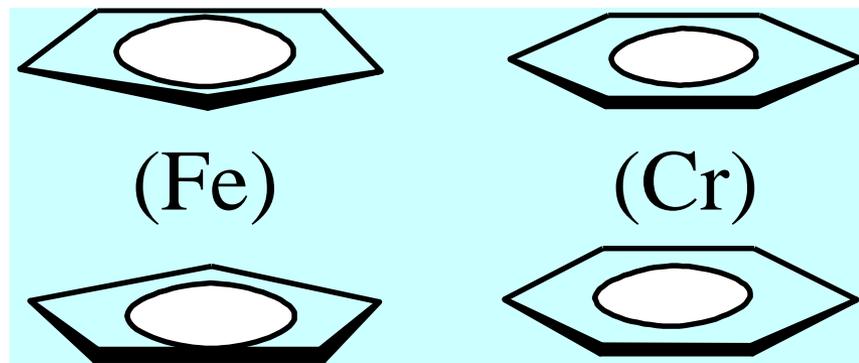
The Nobel Prize in Chemistry 1913 was awarded to Alfred Werner "in recognition of his work on the linkage of atoms in molecules by which he has thrown new light on earlier investigations and opened up new fields of research especially in inorganic chemistry".

§ 1、配合物的基本概念 Basic concepts of complexes

一、配位化合物的定义

由提供孤电子对($\text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}, \text{X}^-$)或 π 电子($\text{CH}_2=\text{CH}_2$)的物种与提供空轨道的物种(金属原子或金属离子)组成的化合物称为配位化合物, 简称为配合物。

例如: $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ $[\text{PtCl}_4]^{2-}$



二、配位化合物的组成

1. 内界 (inner) + 外界 (outer) = 配合物

外界为简单离子。配合物可以无外界, 但不可以无内界。

例如: $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$

2. 内界 = 中心体 (center) + 配位体 (ligand)

(1) 中心体: 提供适当的空轨道的原子或离子, 绝大部分是d区, ds区元素。
用M表示;

(2) 配位体 (L): 简称配体, 提供孤电子对或 π 电子的离子, 离子团或中性分子。

三、配合物的分类:

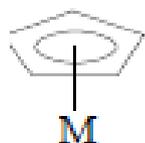
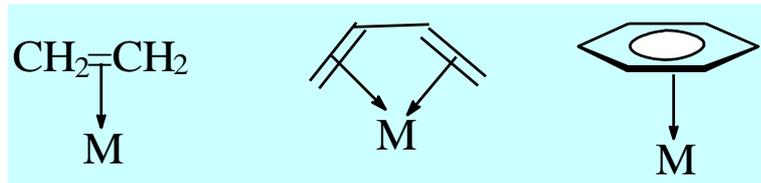
1. Classical complexes: 配体提供孤电子对, 占有中心体的空轨道



2. π -complexes:

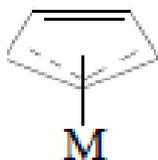
配体提供 π 电子占有中心体的空轨道.

C_5H_5 环戊二烯基, 简称: **Cp** 如: **FeCp₂**

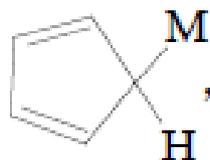


($\eta^5 - \text{C}_5\text{H}_5$), 若把 C_5H_5 看作中性分子, 则提供 5 个 π 电子, 若

看作 C_5H_5^- , 则提供 6 个 π 电子, 该负电荷可看作中心体给 C_5H_5 1 个电子所得。

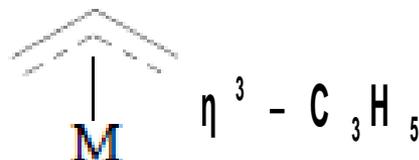


, C_5H_5 提供 3 个 π 电子, 表示成 ($\eta^3 - \text{C}_5\text{H}_5$)



, C_5H_5 提供 1 个电子, 形成 σ 键, 表示成 $\eta^1 - \text{C}_5\text{H}_5$ 或 $\sigma - \text{C}_5\text{H}_5$

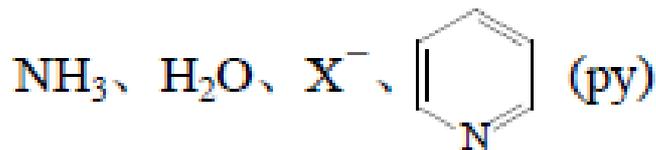
烯丙基: $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2$:



四、配位体 (L) Ligand

1、根据配体中配位原子的不同，配体可分为：

➤ 单基（齿）配体（unidentate ligand）：配体中只含有一个配位原子，例如



➤ 多基（齿）配体（multidentate ligand）：配体中含有两个或两个以上的配位原子

由单齿配体组成的配合物称为简单配合物；由多齿配体组成的配合物，称为螯合物（chelate）。

2、一些常见的配体：

(1)单基配体：

F^-	Cl^-	Br^-	I^-	H_2O	CO	NO	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	OH^-
fluoro	chloro	bromo	iodo	aquo	carbonyl	nitrosyl	Py	hydroxo

(2)双基配体：乙二胺（en）、草酸根（oxalato）、氨基乙酸根（gly）、联吡啶（bpy）

(3)多基配体：乙二胺四乙酸根(ethylenediaminetetracetato)

五、配位数 (coordination number)

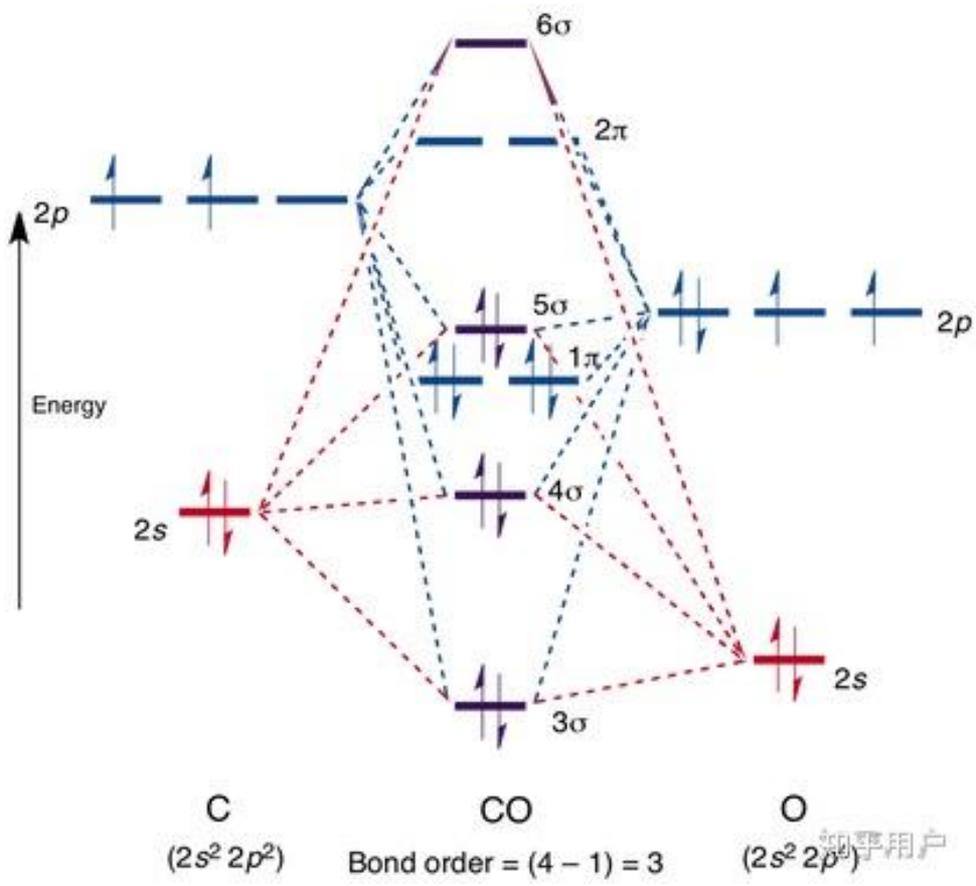
- 1. 中心原子 (或离子) 所接受的配位原子的数目, 称为配位数;
- 2. 若单基配体, 则配位数=配体数;
若多基配体, 则
配位数=配体数×每个配体的配位原子数
- 3. 确定配位数的经验规则-----**EAN规则** (**E**ffective **a**tomic **n**umber) 或**十八电子 (九轨道) 规则**

(1) EAN规则含义:

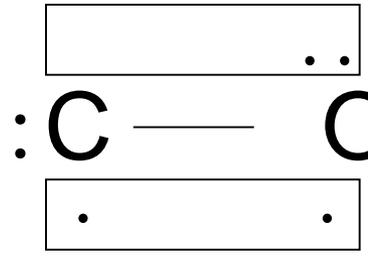
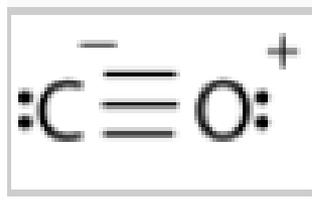
- a. 中心体的电子数加上配体提供给中心体的电子数=某一稀有气体的电子构型 (36 (Kr), 54, 86)
- b. 中心体的价电子数 + 配体提供的电子数 = 18
 $(n-1)d^{10}ns^2np^6 \Rightarrow$ 十八电子规则
- c. 九轨道规则: 五个 $(n-1)d$ 轨道 (或者五个 nd 轨道), 1个 ns 轨道和3个 np 轨道 (9个价轨道) 都充满电子



CO 的分子轨道能级图



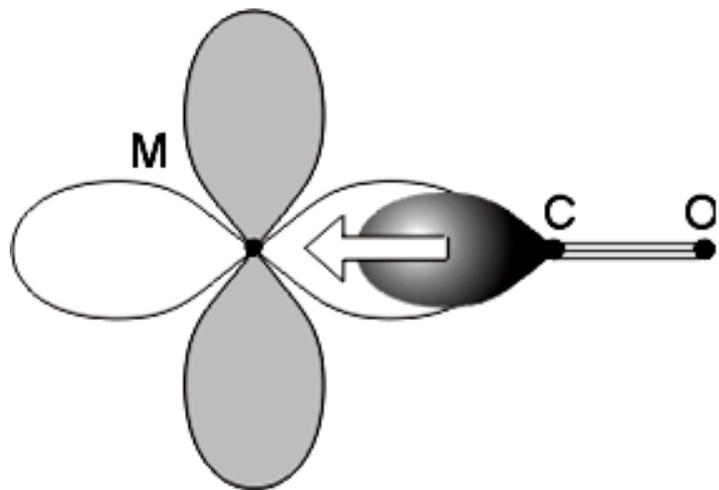
$$(1\sigma)^2 (2\sigma)^2 (3\sigma)^2 (4\sigma)^2 (1\pi)^4 (5\sigma)^2$$



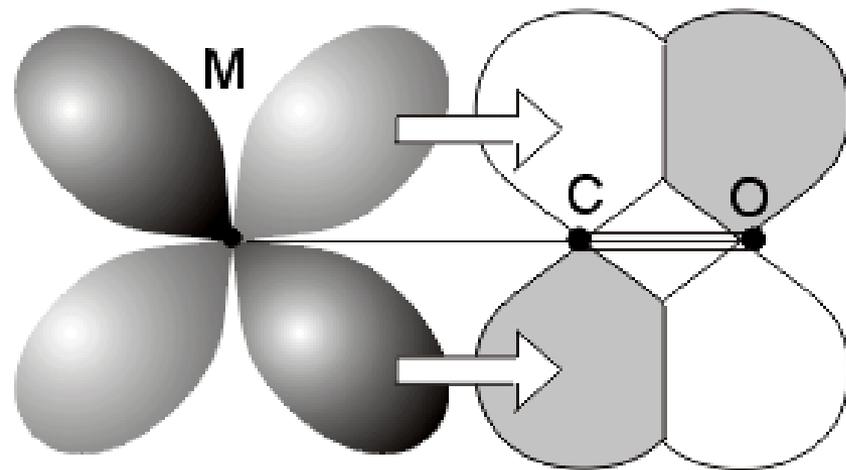
一个 σ 键
两个 π 键



金属羰基化合物的反馈键(back bond)生成示意图

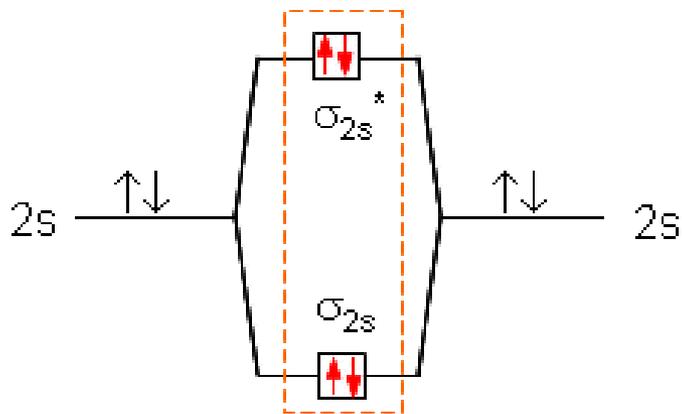
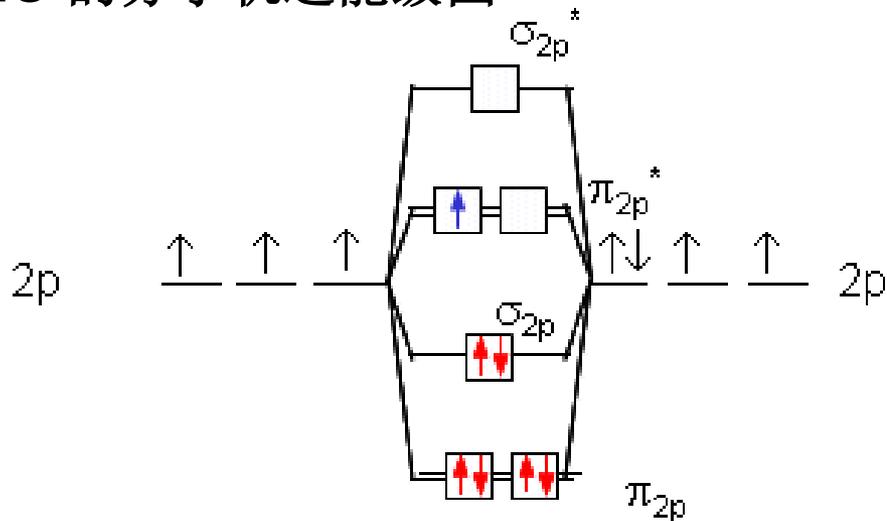


CO的HOMO为 σ 给体(碱)

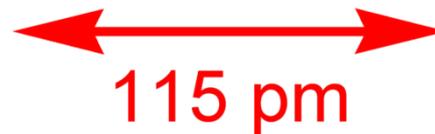
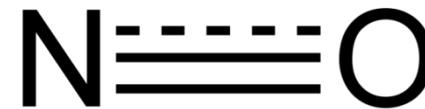


CO的LUMO为 π 受体(酸)

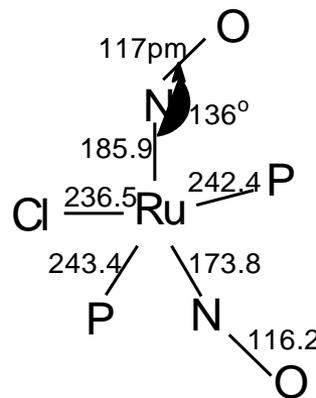
NO 的分子轨道能级图



ground state NO



一个σ键，
一个π键，
一个三电子π键



$\gamma_{NO} = 1687cm^{-1}$

弯曲型

$\gamma_{NO} = 1845cm^{-1}$

直线型

$(1\sigma)^2 (2\sigma)^2 (3\sigma)^2 (4\sigma)^2 (1\pi)^4 (5\sigma)^2 (2\pi)^1$

Electron Counting Schemes for Common Ligands

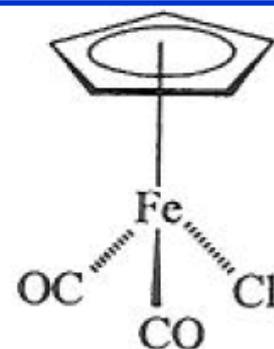
Ligand	Method A	Method B
H	2 (:H ⁺)	1
F, Cl, Br, I	2 (:X:⁻)	1
OH	2 (:O:H⁻)	1
CN	2 (:C≡N:⁻)	1
CH₃	2 (:CH₃⁻)	1
NO (bent M - N - O)	2 (:N = O:⁻)	1
CO, PR₃	2	2
NH₃, H₂O	2	2
= CRR' (carbene)	2	2
H₂C = CH₂	2	2
= O, = S	4 (:O:²⁻, :S:²⁻)	2
NO (linear M - N - O)	2 (:N ≡ O:⁺)	3
η³-C₃H₅	2 (C₃H₅⁺)	3
≡ CR (carbyne)	3	3
≡ N	6 (N³⁻)	3
butadiene	4	4
η⁵-C₅H₅	6 (C₅H₅⁻)	5
η⁶-C₆H₆	6	6
η⁷-C₇H₇	6 (C₇H₇⁺)	7

(Donor pair)

(Neutral ligand)

Method A: Donor Pair Method

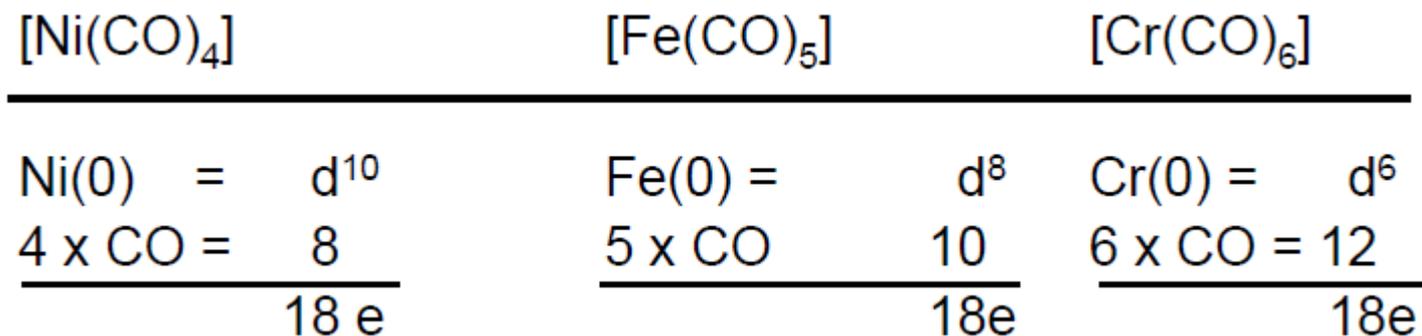
Fe(II)	6 electrons
η⁵-C₅H₅⁻	6 electrons
2 (CO)	4 electrons
Cl⁻	<u>2 electrons</u>
Total = 18 electrons	



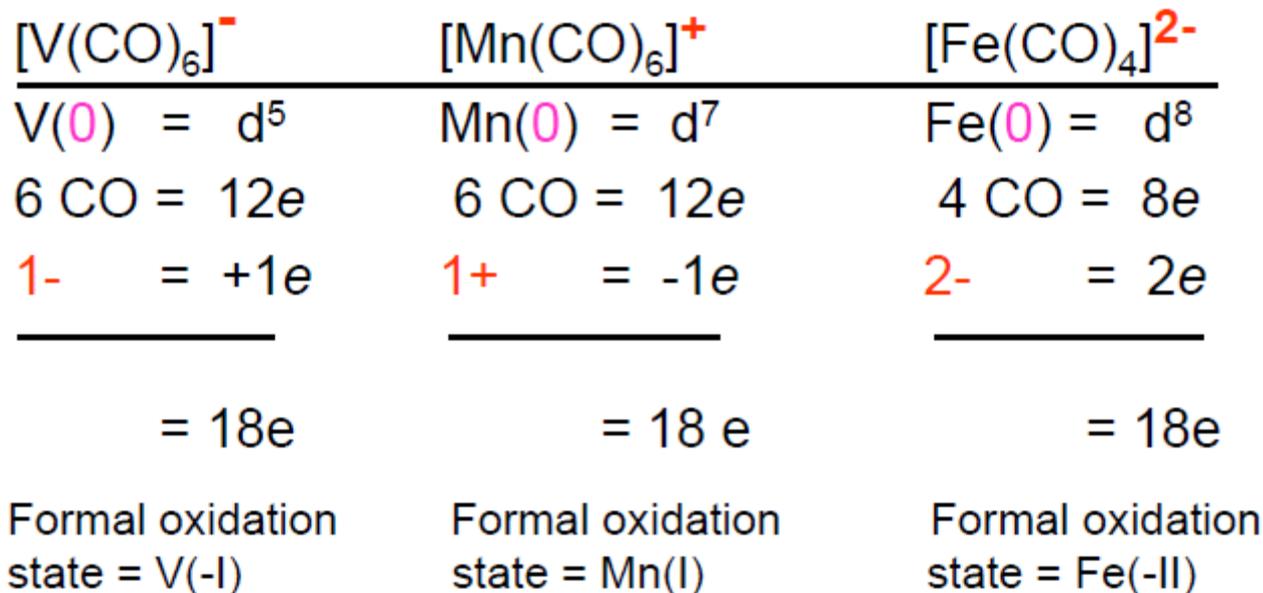
Fe atom	8 electrons
η⁵-C₅H₅	5 electrons
2 (CO)	4 electrons
Cl	<u>1 electron</u>
Total = 18 electrons	

Method B: Neutral Ligand Method

NOTE: In applying the 18-electron rule, metal ions are always considered to be **zero-valent**, not the formal oxidation state!



To obey the 18-electron rule, many carbonyl complexes are anions or cations:

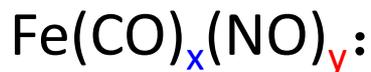


明确一下：存在一个Mn-Mn键，因此，满足十八电子规则。

明确一下：存在一个Co-Co键和两个作为桥联的CO配体（溶液中无桥联CO），由于桥联CO不提供额外的电子（一边提供一个），故仍满足十八电子规则。

(2) EAN规则的应用

a. 确定配位数:



8 ? ?

$$8+2x+3y=18; \quad x=5, y=0; \quad x=2, y=2$$

b. 判断配合物是否稳定:



18e (stable)

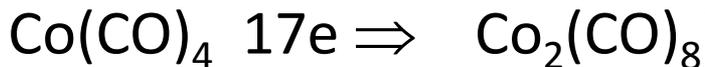
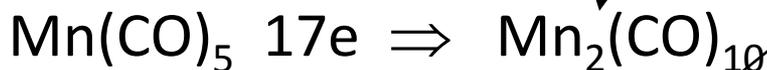


18e (stable)



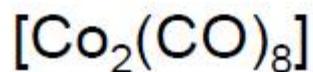
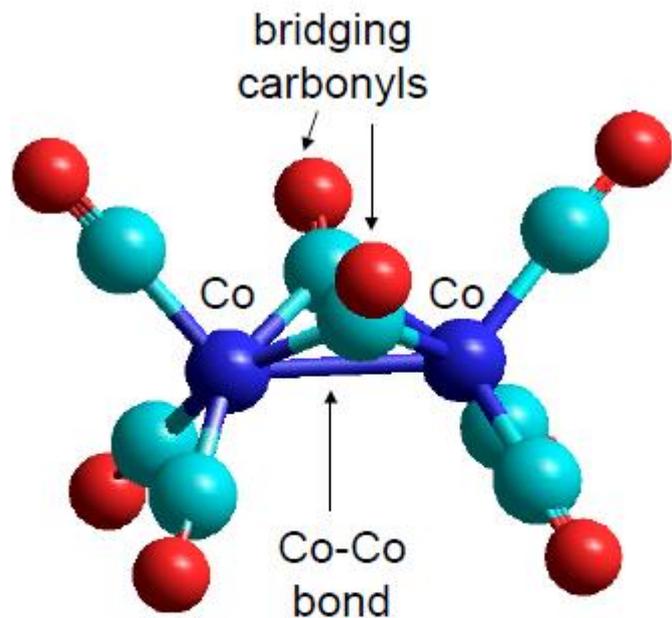
17e (unstable)

c. 可以判断中性羰基配合物是否双聚

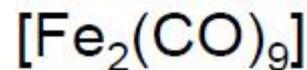
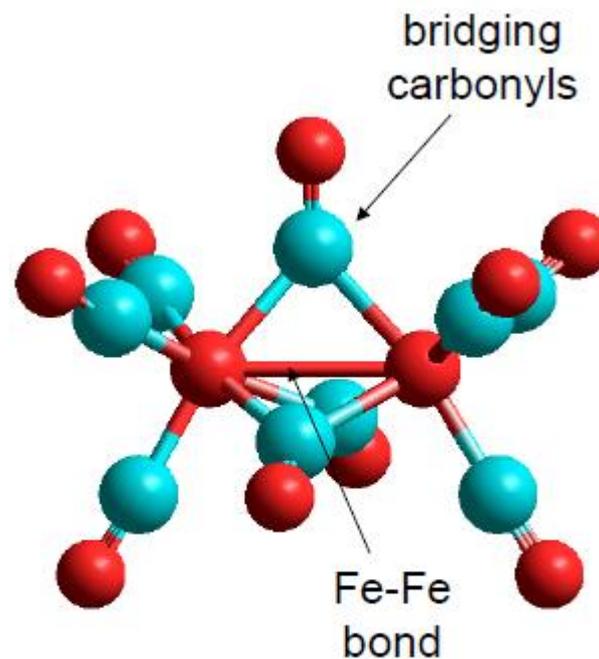


* 对于二聚体，十八电子规则并不能判断是否存在CO桥（因为不影响提供的电子总数）！

Bridging Carbonyls in carbonyl complexes

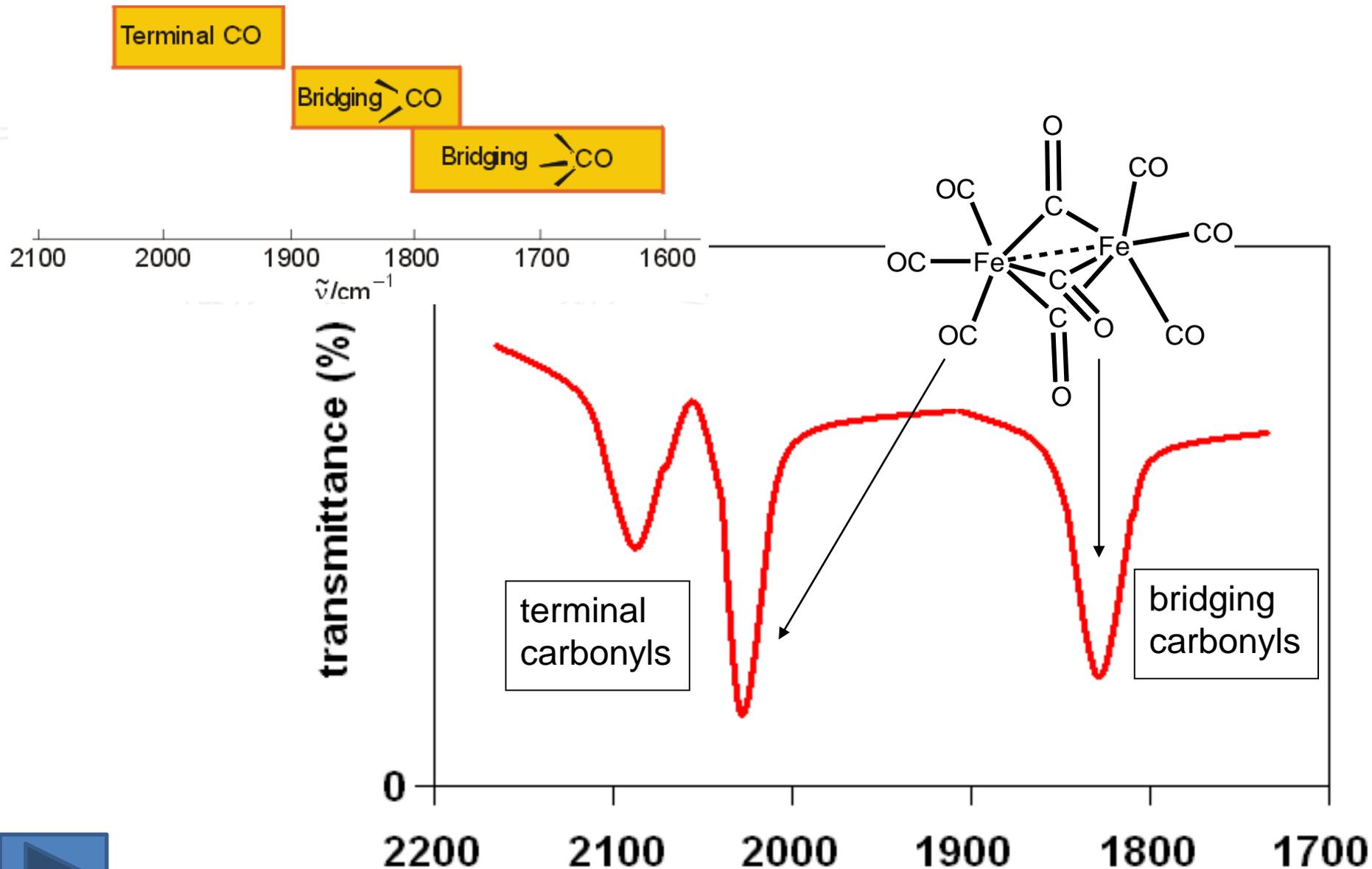


Co(0)	=	d^9
3 CO's	=	6
2 bridge CO's	=	2
Co-Co bond	=	1
<hr/>		18 e

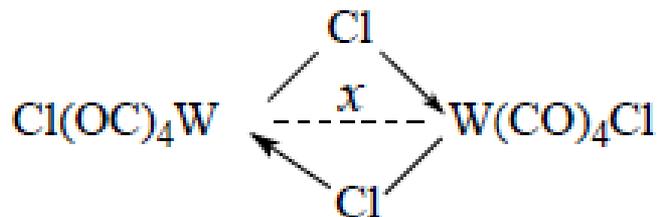


Fe(0)	=	d^8
3 CO's	=	6
3 bridge CO's	=	3
Fe-Fe bond	=	1
<hr/>		18 e

IR spectrum of bridging versus terminal carbonyls in $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$

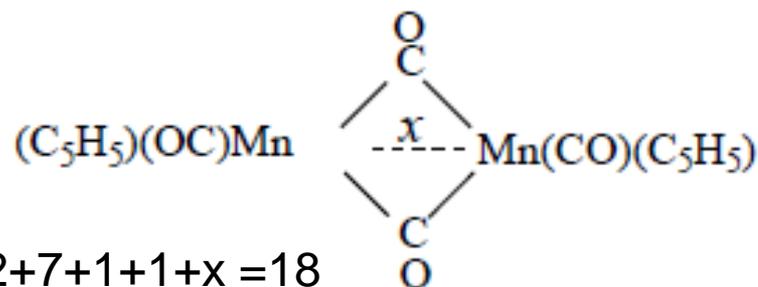


d. 判断双核配合物的金属原子之间是否存在金属键



$$1 + 2 \times 4 + 6 + 1 + 2 + x = 18$$

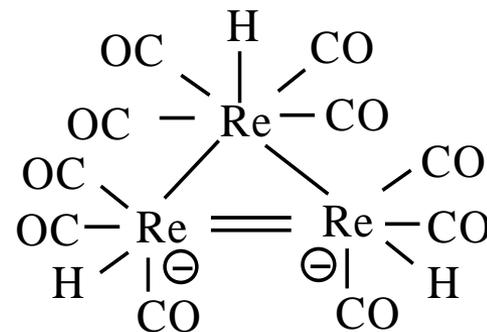
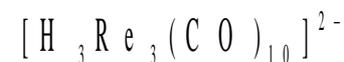
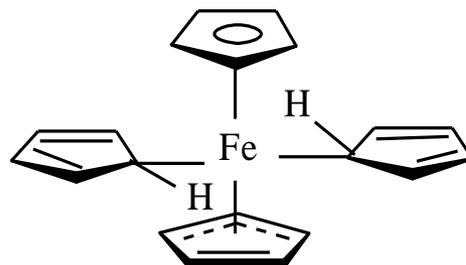
$x = 0$, 无金属键



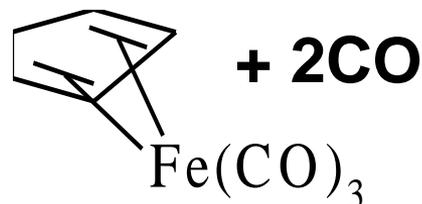
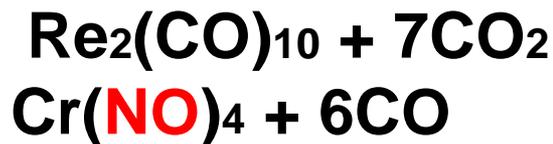
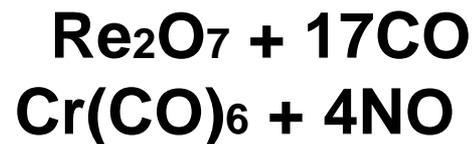
$$5 + 2 + 7 + 1 + 1 + x = 18$$

$x = 2$ 有两重金属键

e. 正确书写结构式:



f. 正确书写反应方程式:



影响配位数大小的因素

➤ 中心离子的性质:

● 中心离子的电荷数越高, 吸引配体的能力越强, 容易形成高配位数。例如, Pt^{4+} 易形成6配位 $[\text{PtCl}_6]^{2-}$, 而 Pt^{2+} 易形成4配位 $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ 。

● 中心离子半径较大时在它的周围可容纳较多的配体, 易形成配位体。例如 Al^{3+} 与 B^{3+} 价态相同, 但离子半径前者大于后者, 因此它们与 F^- 分别形成的配位离子为 $[\text{AlF}_6]^{3-}$ 和 $[\text{BF}_4]^-$; 但是中心离子的半径过大又削弱了它对配位的吸引力, 反而可能会降低配位数。

➤ 配体的性质:

◆ 在一般情况下配位的中心离子都是金属阳离子, 当配体带有较多的负电荷时, 一方面增加了中心离子与配体的静电引力, 但另一方面又增加了配体之间的斥力, 有时配位数会降低。例如, 对 Co^{2+} 来说, 它同配体 CN^- 可形成6配位的 $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}$ 配离子, 而同配体 SO_4^{2-} 只能形成4配位的 $[\text{Co}(\text{SO}_4)_2]^{2-}$ 配离子。

◆ 配体的半径较大时, 在同一中心离子周围所能容纳的配体的数目减少, 故配位数降低。例如, Al^{3+} 离子同卤数离子形成配合物时, 与半径较小的 F^- 离子可形成6配位的 $[\text{AlF}_6]^{3-}$, 而与半径较大的 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 离子则形成4配位的 $[\text{AlCl}_4]^-$ 、 $[\text{AlBr}_4]^-$ 和 $[\text{AlI}_4]^-$ 。

六、配位化合物的命名

1、从总体上:

(1) 某化某:

外界是简单阴离子, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$, 氯化二氯·四氨合铬(III)

(2) 某酸某:

a.外界是含氧酸根离子: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{SO}_4$: 硫酸溴·五氨合钴(III)

b.内界为配阴离子: $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$: 六氰合铁酸钾

2、内界的命名

配体名称+合+中心体名称+ (中心体氧化数) 氧化数用罗马数字表示

例如: $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)(\text{C}_2\text{H}_4)]$: 二氯·氨·(乙烯)合铂(II)

3、配体的命名顺序:

- a.先无机配体后有机配体，有机加括号
- b.先命名阴离子配体，再命名中性分子配体
- c.对于都是中性分子（或阴离子），先命名配体中配位原子排在英文字母顺序前面的配体，例如 NH_3 和 H_2O ，应先命名 NH_3 ，氧原子排在氮原子的后面
- d.若配位原子相同，则先命名原子数少的配体

4、配体的名称:

- a.英文的数字前缀

mono(一) di(二) tri(三) tetra(四) penta(五)

hexa(六) hepta(七) octa(八) nona(九) deca(十)

- b. SCN 硫氰酸根 thiocyno; SCN 异硫氰酸根

isothiocyno; NO₂ 硝基 nitro; ONO 亚硝酸根 nitrito;

NO 亚硝酰基 nitrosyl; CO 羰基 carbonyl;

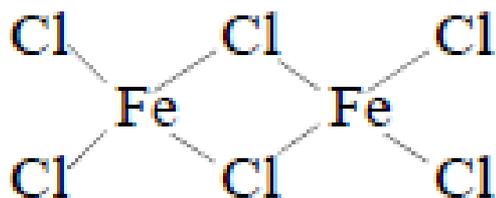
CN 氰根 cyano; CN 异氰根 isocyno

5、多核配合物的命名

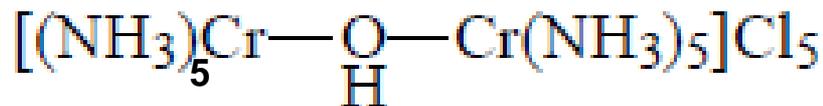
在桥基配体名称前面加上希腊字母 μ



三(μ -羰基)·二[三羰基合铁(0)]



二(μ -氯)·二[二氯合铁(III)]



氯化 μ -羟·二[五氨合铬(III)]

Practice exercise:



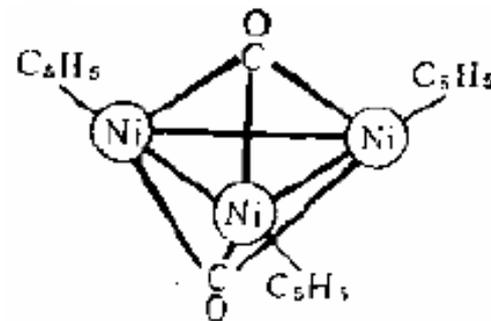
Hapticity

(哈普托数, 齿合度)

配体中有5个相连的原子
和中心原子配位

桥基配体

桥接配体所连接的
中心原子个数



本次作业
(张祖德编著 《无机化学习题》
2011.6版)

Practice exercise (教材P267),
&
Chapter 16. 配合物
(P69)

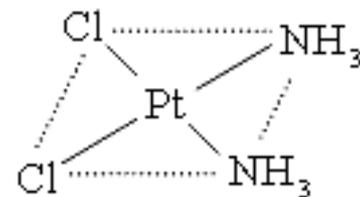
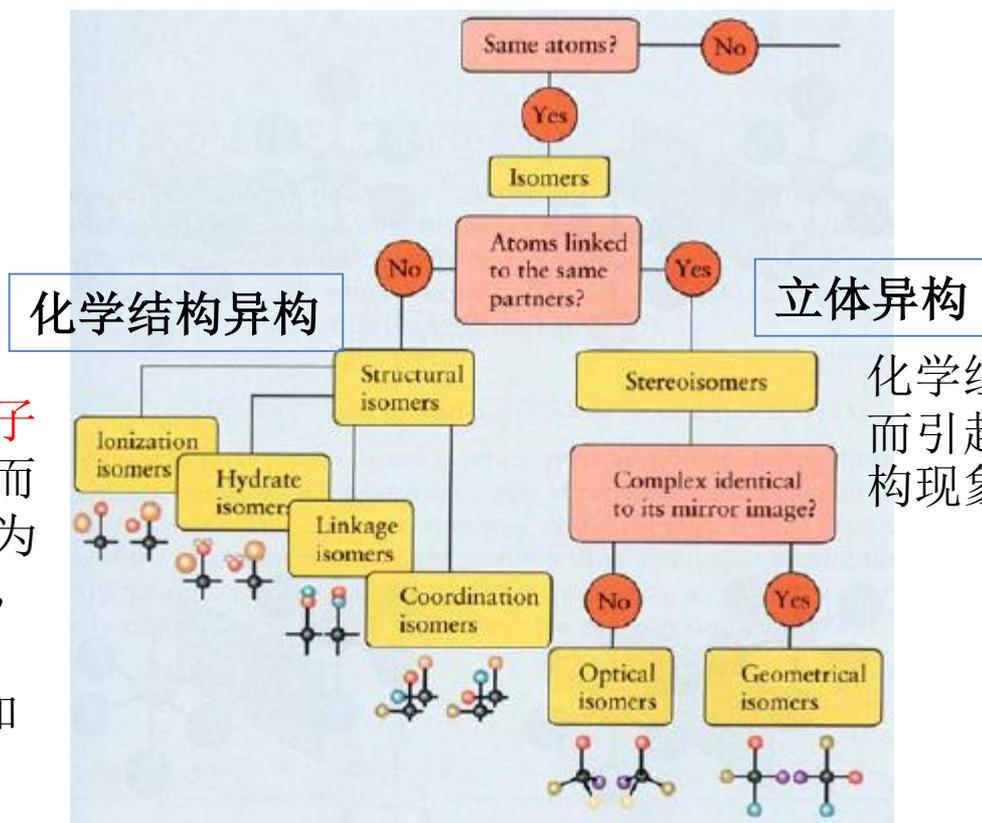
1、2、3、4、9

§ 2 配位化合物的异构现象 the isomerism of complexes

一、总论:

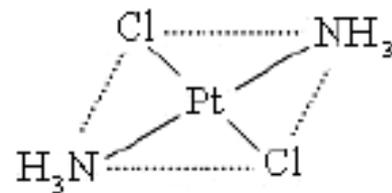
1. 定义:

凡是化学组成相同的若干配合物，因原子间的连接方式或空间排列方式的不同而引起的结构和性质不同的现象，称为配合物的同分异构现象。



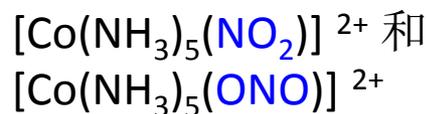
cis - 二氯·二氨合铂(II)

化学组成相同，空间排列不同而引起的异构现象称为立体异构现象。例如： $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$



trans - 二氯·二氨合铂(II)

化学组成相同，原子间的连接方式不同而引起的异构现象称为化学结构异构现象，例如：



二、化学结构异构(chemical structure isomerism)现象：

共五类：

- Ionization isomerism
- Hydrate isomerism
- Linkage isomerism
- Coordination isomerism
- Polymerization isomerism

1. Ionization isomerism (电离异构)

Two coordination compounds which differ in the distribution of ions between **those directly coordinated and counter-ions** present in the crystal lattice are called ionization isomers.



they can be distinguished by agent of Ba^{2+}

2. Hydrate isomerism (Solvent isomerism)

(水合/溶剂合异构)

Hydrate isomerism is similar to ionization isomerism except that an **uncharged ligand changes from being coordinated to a free-lattice position** whilst another ligand moves in the opposite sense.



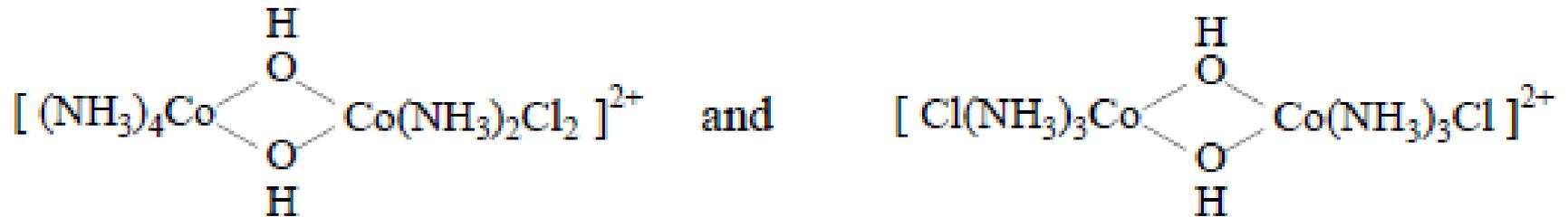
3.Coordination isomerism (配位异构)

(1) This may occur only when the cation and anion of a salt are both complex, the two isomers differing in the **distribution of ligands between the cation and anion**



(2) Coordination position isomerism:

In this form of isomerism, **the distribution of ligands between two coordination centers differs**



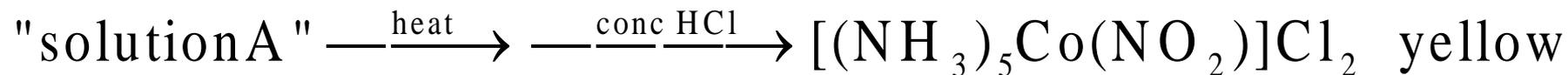
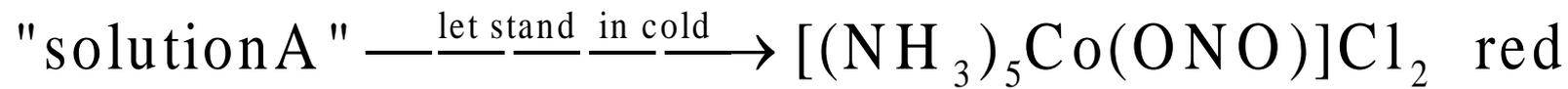
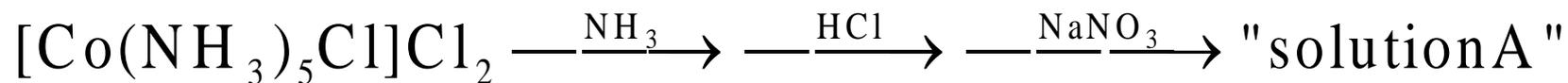
4. Polymerization isomerism (聚合异构)

- (1) Strictly speaking, polymerization isomerism, in which n varies in the complex $[ML_m]_n$, is not isomerism. It is included in this list because it represents an additional way in which an empirical formula may give incomplete information about the nature of a complex.
- (2) For example, all members of the following series are polymerization isomers:

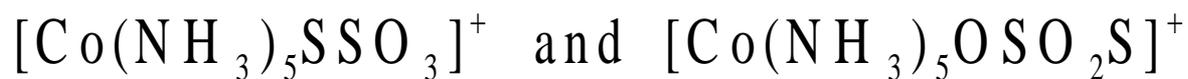


5. Linkage isomerism (键连异构)

(1) The first example of this type of isomerism was provided by Jørgensen, Werner's contemporary



(2) Some authors refer to this type of isomerism as "structural isomerism" but since as all isomerism is basically "structural", the term linkage isomerism is preferable.



ambident ligand (两可配体)

三、立体异构现象 (stereoisomerism)

化学组成相同，而原子之间的空间位置排列不同。

(1) 决定配合物几何异构体的因素：

a. 空间构型：

例如：正四面体不存在几何异构体（∵正四面体的四个顶点是等价的）。空间构型中等价点越多，几何异构体越少。

b. 配体种类：

在配合物中配体种类越多，几何异构体越多。

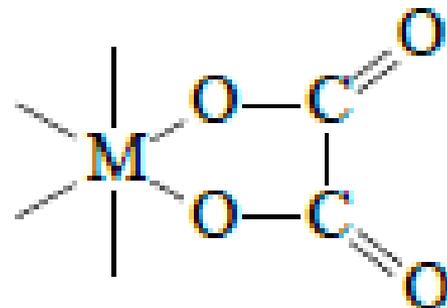
Ma_6 （一种）； $Mabcdef$ （15种）

c. 配体的齿数：

重要原则：双齿配体的两个配位原子只能放置在邻位上，不能放置在对位上（张力太大！）

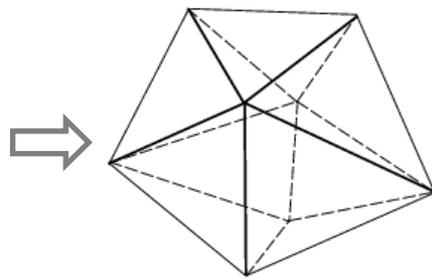
d. 多齿配体中配位原子的种类（及环境）

种类越多，环境越复杂，几何异构体越多。



(2) 配合物的配位数与几何构型的关系

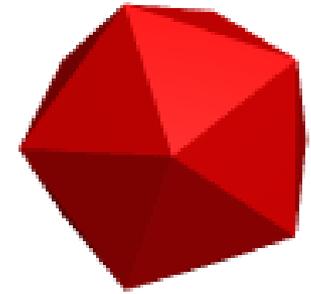
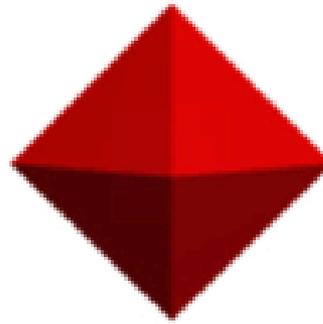
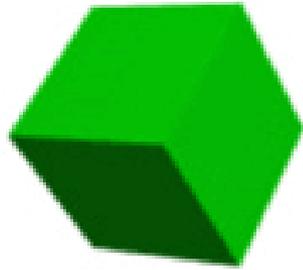
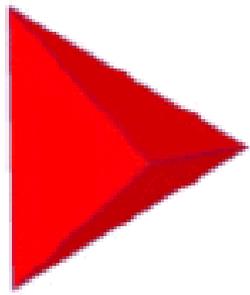
- a. 两配位：直线型 (linear) $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ 、 CuCl_2^-
- b. 三配位：平面三角型 (triangle) $[\text{HgI}_3]^-$
- c. 四配位：平面四方 (square planar) PtCl_4^{2-} ；正四面体 (tetrahedron) $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$
- d. 五配位：三角双锥 (trigonal bipyramid) $[\text{Co}(\text{NCCH}_3)_5]^+$ 、 $[\text{Cu}(\text{bipy})_2\text{I}]^+$
四方锥 (square pyramid) $[\text{VO}(\text{acac})_2]$
- e. 六配位：正八面体 (octahedron) SF_6 、 PCl_6^-
三棱柱 (trigonal prism) $[\text{Re}(\text{S}_2\text{C}_2\text{ph}_2)_3]$
- f. 七配位：五角双锥 (pentagonal bipyramid) $\text{Na}_3[\text{ZrF}_7]$
带帽三棱柱 (the one-face centred trigonal prism) $(\text{NH}_4)_3[\text{ZrF}_7]$
带帽八面体 (the one-face centred octahedron)
- g. 八配位：立方体 (cube) C_8H_8 (立方烷)
四方反棱柱 (square anti prism) $[\text{Zr}(\text{acac})_4]$
十二面体 (dodecahedron) $[\text{Zr}(\text{ox})_4]^{4-}$
六方双锥 (hexagonal bipyramid)



PLATONIC POLYHEDRA: A Platonic Polyhedron has the following basic properties:

- All faces are congruent (identical) planar regular convex polygons: equilateral triangles, squares or regular pentagons;
- All vertex figures are congruent (identical) and regular

The Platonic Polyhedra: $f=2+e-v$



Tetrahedron

Cube

Octahedron

Dodecahedron

Icosahedron

4

6

8

12

20

Triangles. The interior angle of an equilateral triangle is 60 degrees. Thus on a regular polyhedron, only 3, 4, or 5 triangles can meet a vertex. If there were more than 6 their angles would add up to at least 360 degrees which they can't. Consider the possibilities:

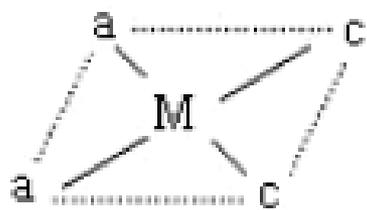
- **3 triangles** meet at each vertex. This gives rise to a **Tetrahedron**.
- **4 triangles** meet at each vertex. This gives rise to an **Octahedron**.
- **5 triangles** meet at each vertex. This gives rise to an **Icosahedron**
- **Squares.** Since the interior angle of a square is 90 degrees, at most three squares can meet at a vertex. This is indeed possible and it gives rise to a **hexahedron** or **cube**.
- **Pentagons.** As in the case of cubes, the only possibility is that three pentagons meet at a vertex. This gives rise to a **Dodecahedron**.
- **Hexagons** or regular polygons with more than six sides cannot form the faces of a regular polyhedron since their interior angles are at least 120 degrees.

(3) 几种常见配位数的配合物的几何异构体

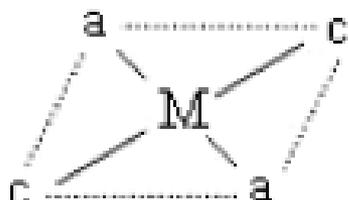
a. 四配位: 正四面体: 不存在几何异构体

平面四方: M — 中心体, $\widehat{AA}, \widehat{AB}$ — 双齿配体, a, b, c — 单齿配体

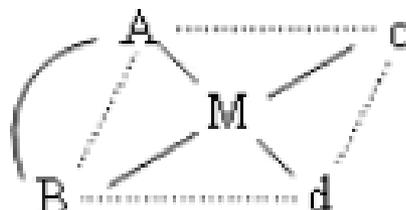
配合物类型	Ma_4	Ma_2c_2 Ma_2cd	$Mabcd$	$M(AA)cd$	$M(AB)cd$
几何异构体数目	1	2	3	1	2



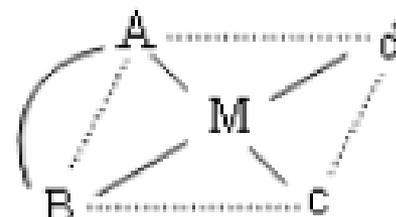
cis —



trans —



$M(AB)cd$



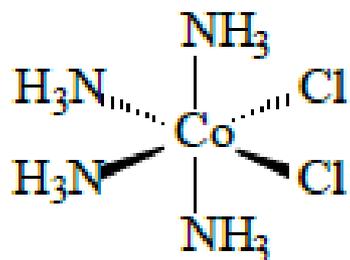
b. 五配位:



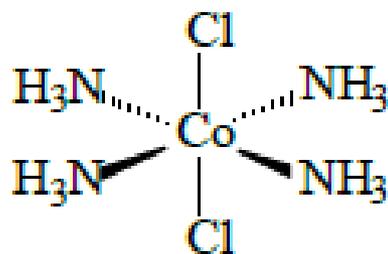
配合物类型	Ma_5	Ma_4e	Ma_3d_2	Ma_2c_2e	Ma_3de	Ma_2cde	$Mabcde$
三角双锥 (tbp)	1	2	3	5	4	7	10
四方锥 (sp)	1	2	3	6	4	9	15

c.六配位：只讨论正八面体构型：

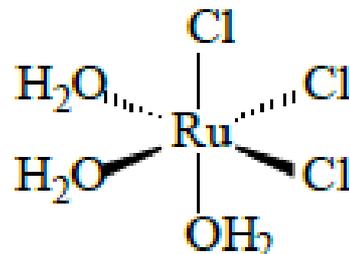
配合物类型	Ma6	Ma5f	Ma4e2	Ma3d3	Ma3def	Ma2cdef
几何异构体数目	1	2	2	2	4	9
配合物类型	Mabcd ef	Ma2c2e2	M(AB)2ef	M(AB)3	M(ABA)def	M(ABC)2
几何异构体数目	15	5	6	2	6	6



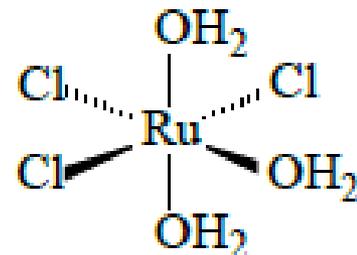
cis -



trans -



fac -



mer -

(4) 确定几何异构体的方法 ---- 直接图示法

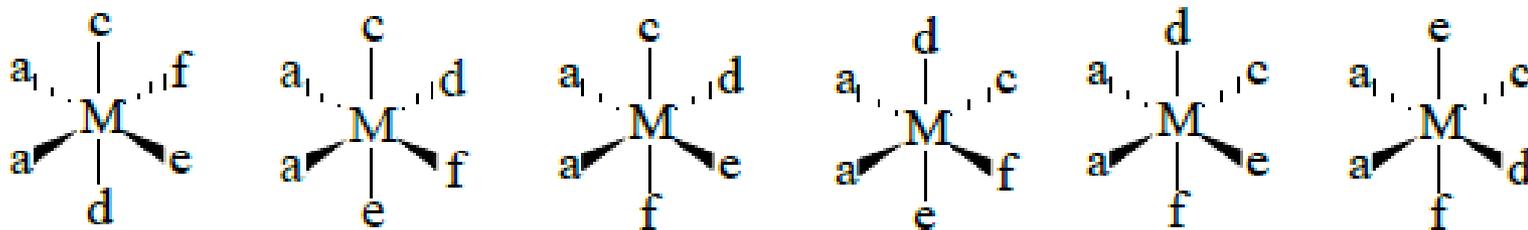
a. 只有单齿配体的配合物：以 Ma_2cdef 为例(9种)

第一步，先确定相同单齿配体的位置.

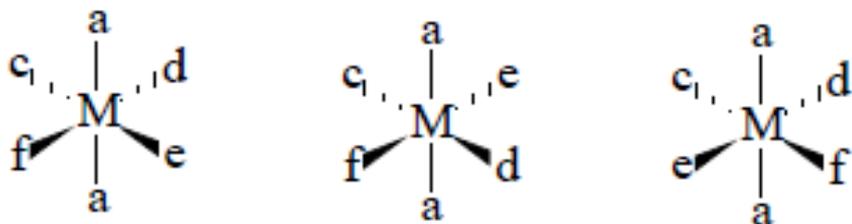


第二步，再确定其他配体的位置.

① (6种) :



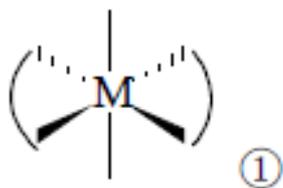
② (3种) :



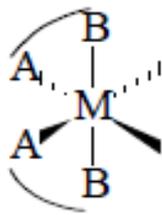
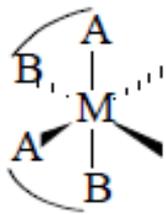
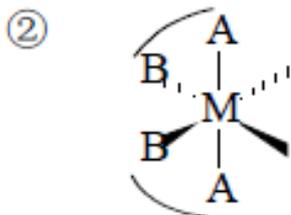
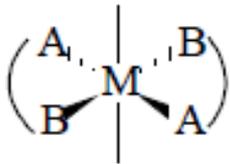
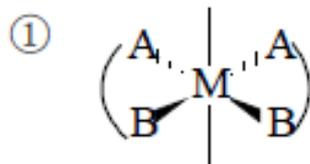
b.既有单齿配体，又有双齿配体的配合物：

以 $M(AB)_2ef$ 为例(6种)

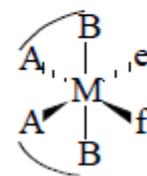
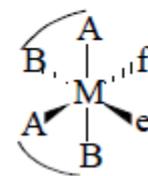
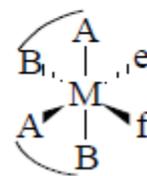
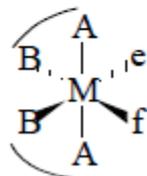
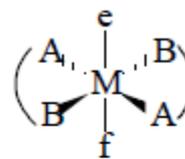
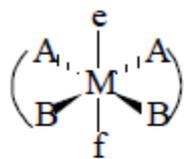
第一步，先固定双齿的位置



第二步，确定双齿配体中配位原子的位置。



第三步，最后确定单齿配体的位置



Coordination			Comments
Number	Geometry	Polyhedron	
1		—	Unimportant
2 Linear		—	Uncommon: found mainly with d ¹⁰ metal ions
3 Trigonal plane			Rare; can be induced by use of sterically bulky ligands
4 Square plane			Common for d ⁸ metal ions otherwise unusual;
4 Tetrahedron			Fairly common, especially for d ¹⁰ and some d ⁵ ions
5 Trigonal bipyramid			Rare } Examples are often similar in structure and energy so may easily interconvert
5 Square pyramid			
6 Octahedron			Very common; usually the most favoured energetically and gives the lowest ligand–ligand repulsions
(Octahedron = trigonal antiprism)			An alternative view of an octahedron down a three-fold rotation axis
6 Trigonal prismatic			Rare, and requires some extra steric or electronic benefit to be favoured over octahedral

Coordination			Comments
Number	Geometry	Polyhedron	
7 Pentagonal bipyramid			Uncommon
7 Monocapped octahedron			Uncommon
8 Dodecahedron			Most sterically efficient geometric arrangement for eight equivalent ligands
8 Square antiprism			Uncommon
8 Cube			Rare; found only with the largest metal ions
8 Hexagonal bipyramid			Quite common for eight-coordinate complexes of metals with <i>trans</i> -dioxo ligands

Most regular coordination polyhedra			
C.N. 9	10	11	12
Tricapped trigonal prism	Bicapped square antiprism	Octadecahedron	Icosahedron

2.配合物的光学异构 (optical isomerism of coordination compounds)

(1) 光学异构体定义

a. 手性分子 (chiral molecular)

当两个分子的对称性互为人的左右手的对称关系，即为镜像的对称关系，但它们不能相互重合

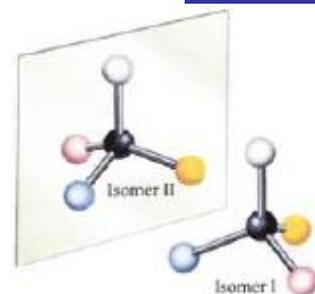
b. **偏振光**：普通光线通过尼科尔晶体，光线只在一个平面振动，这种光称为平面偏振光，简称为偏振光。

c. **旋光活性**：手性分子对偏振光有作用，能使偏振光向某一方向旋转某一角度，这就是光学活性。

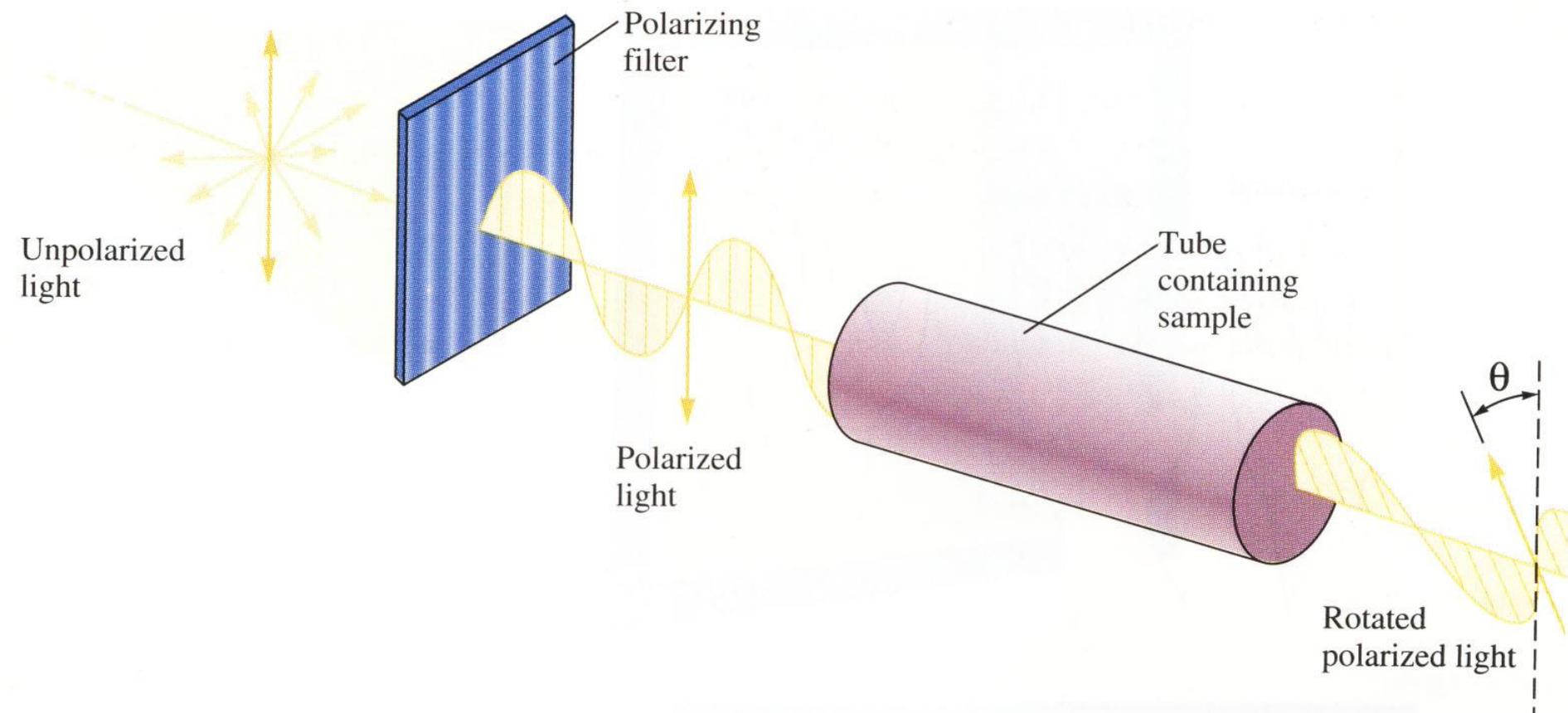
d. **光学异构体的定义**：当组成相同的两个分子，相当实物与镜像关系且互相不能重迭时，称两个分子为光学异构体，即一对**对映体(enantiomer)**。分为

左旋： (-) levorotatory (L)

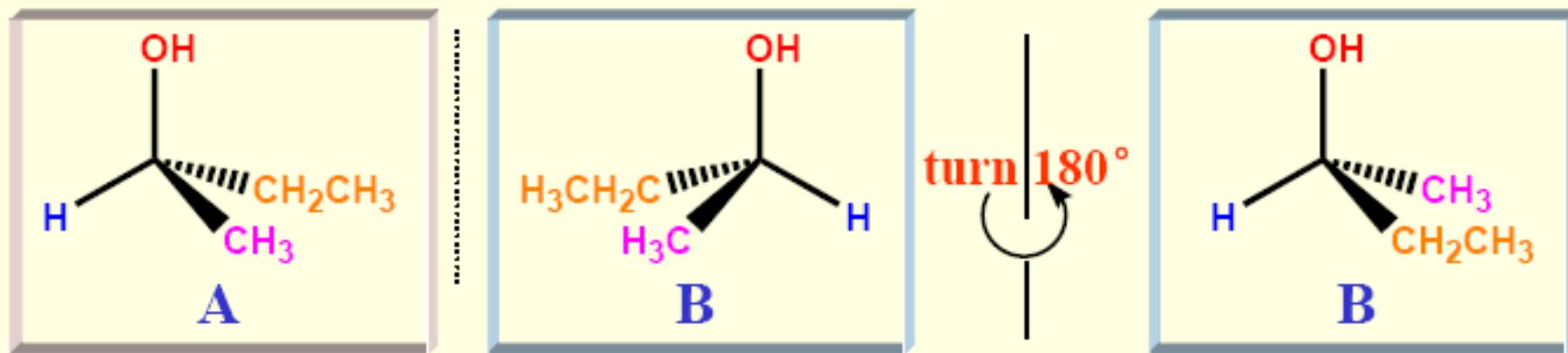
右旋： (+) dextrorotatory (D)



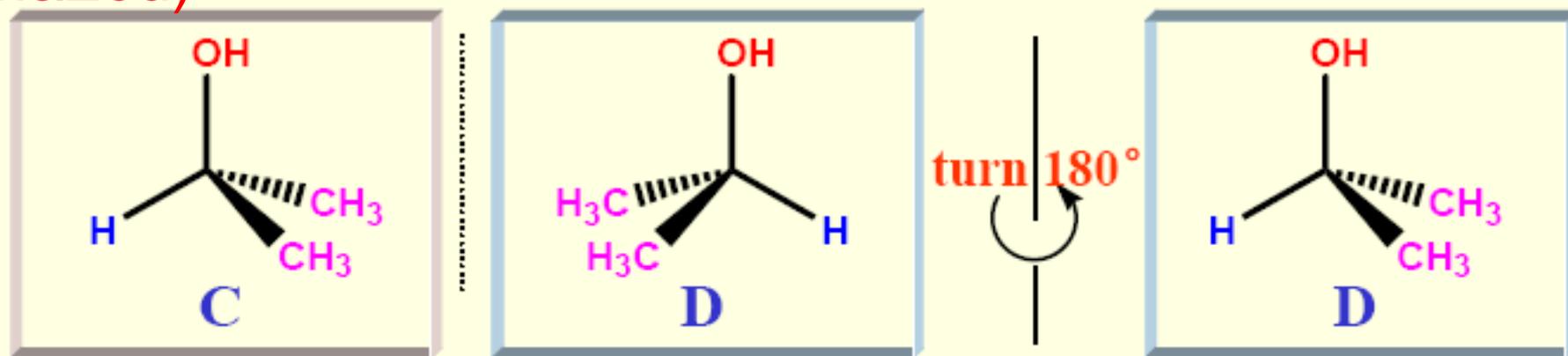
手性分子有光学活性 (旋光性, *optical activity*)



● 手性分子 *chiral molecules*: 有手性现象的分子 (Mabcd)

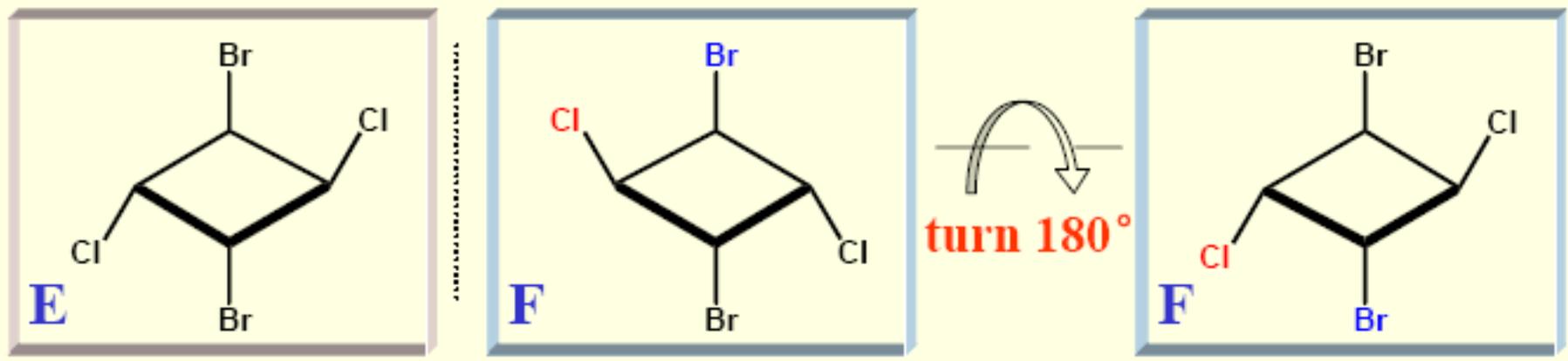


化合物A和B不能重合，A和B不是同一化合物，A是手性分子 (Ma2cd)

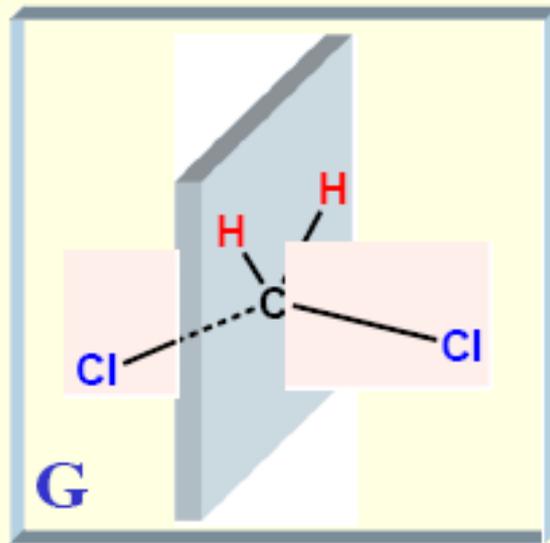
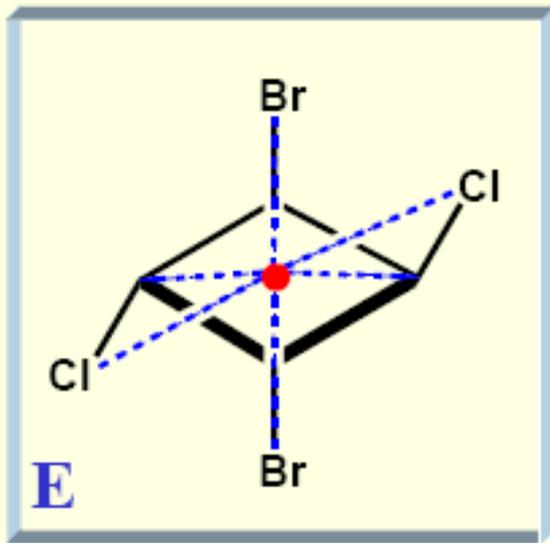
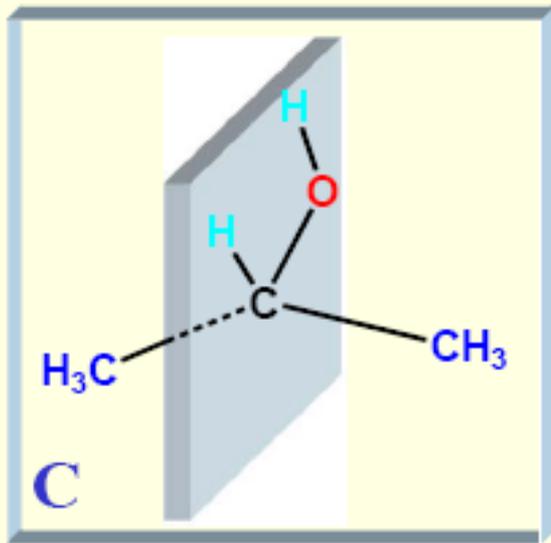


化合物C和D能够重合，C和D是同一化合物，C是非手性分子

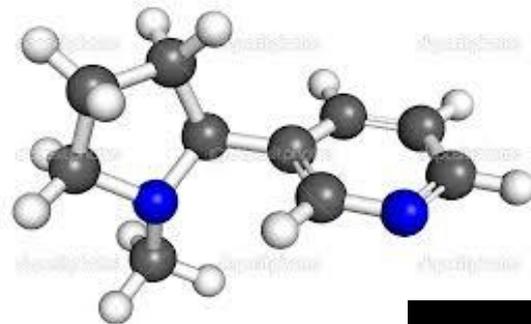
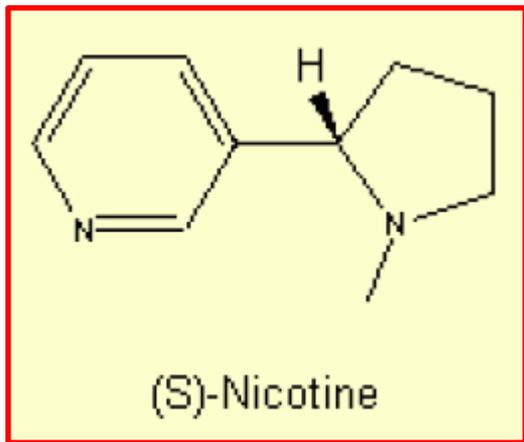
● 非手性分子 *achiral molecules*: 能够和其镜像重合的分子



● 非手性分子特点: 有对称面或对称中心

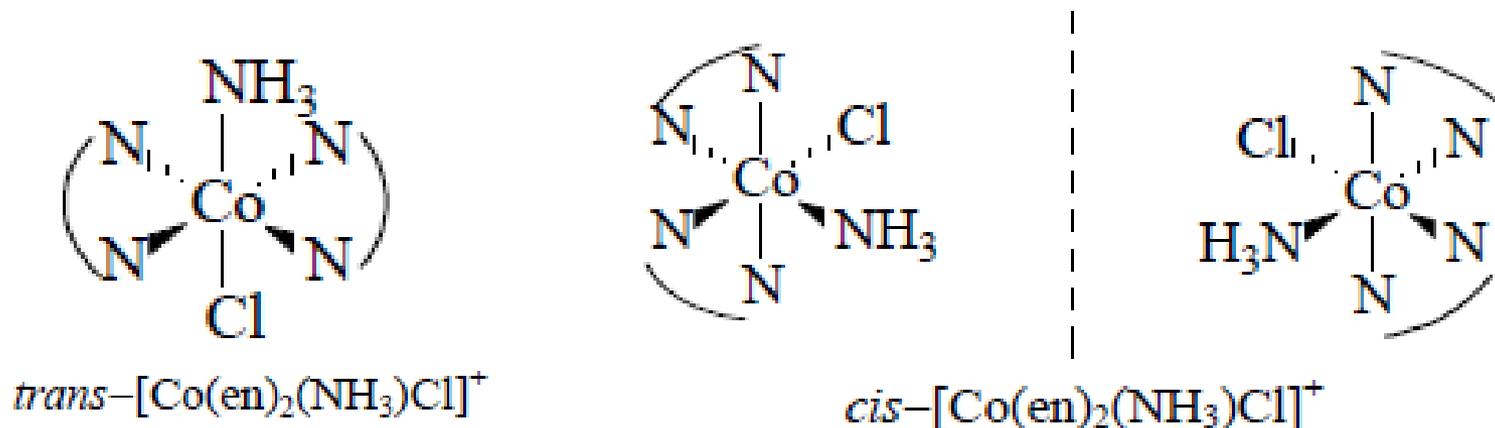


例：天然的S (-) -尼古丁的毒性要比R (+) -尼古丁大得多。在60年代欧洲发生了一个悲剧：外消旋的沙利度胺曾是有力的镇静剂和止吐药，尤其适合在早期妊娠反应中使用。不幸的是，有些曾服用过这种药的孕妇产下了畸形的婴儿，这说明此药有极强烈的致畸性，进一步研究表明，其致畸性是由该药的（S）异构体所引起的，而（R）-异构体被认为即使在高剂量时在动物中也不引起畸变。



(2) 判断旋光异构体的方法:

在数学上已证明: 若分子(或离子)中存在对称面或对称中心, 则该分子一定是非手性的, 没有旋光性, 也不存在旋光异构体.



(3) 旋光异构体的类型

a. 四配位

(1) **平面四方配合物**：除了配体有旋光异构体以外，没有发现异构体

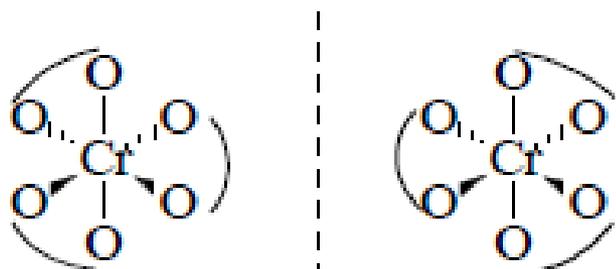
（ \because 平面四方至少有一个对称面，该对称面就是其本身平面）。

(2) **四面体配合物**：除了配体有旋光异构体以外，只有 $Mabcd$ 四面体配合物才有旋光异构现象

（ \because $Mabcd$ 既无对称中心又无对称面，而 Ma_2cd 就存在对称面）。

b. 六配位：讨论八面体配合物

(i) $M(\widehat{AA})_3$ e.g. $[\text{Cr}(\text{ox})_3]^{3-}$ 无对称面和对称中心，所以有对映体。



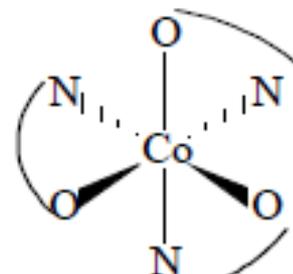
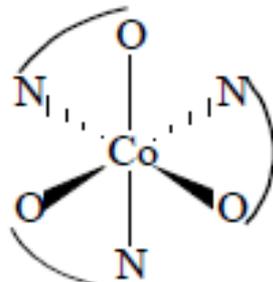
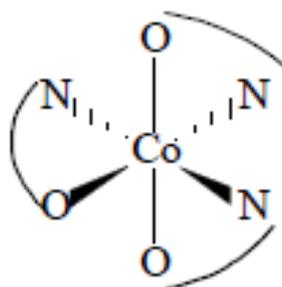
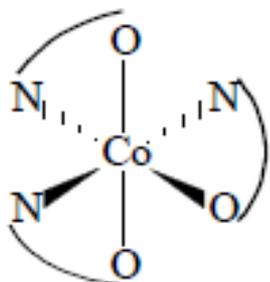
区别 $M(\widehat{AA})_3$ 是正八面体还是平面六方或三棱柱

2 (1)

(ii) $M(\widehat{AB})_3$

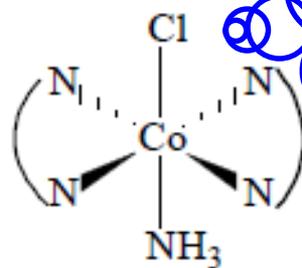
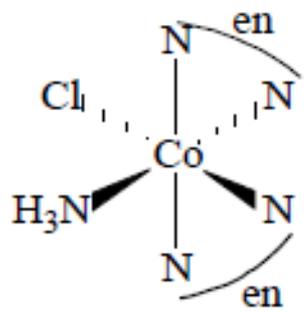
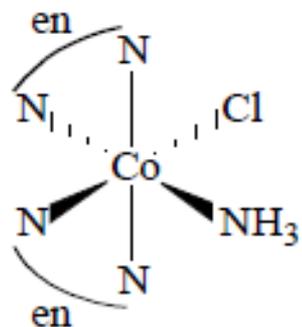
以 $\text{Co}(\text{gly})_3$ 为例

$\text{gly}^- : \text{H}_2\text{NCH}_2\text{COO}^-$



4 (2)

(iii) $[M(\widehat{AA})_2\text{ef}]$ 以 $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}(\text{NH}_3)]^{2+}$ 为例:



3 (1)

可以判断 $[M(\widehat{AA})_2\text{e}_2]$ 或 $[M(\widehat{AA})_2\text{ef}]$ 的几何异构体类型属于顺式（有对映体）还是反式（无对映体）

Summary: Isomers of Octahedral complexes:

Formula	Total number	Pairs of enantiomers	Formula	Total number	Pairs of enantiomers
Ma_3d_3	2	0	$\text{M}(\widehat{\text{AA}})(\widehat{\text{BC}})\text{ef}$	10	5
Ma_3def	5	1	$\text{M}(\widehat{\text{AB}})_2\text{ef}$	11	5
Ma_2cdef	15	6	$\text{M}(\widehat{\text{AB}})(\widehat{\text{CD}})\text{ef}$	20	10
Mabcedf	30	15	$\text{M}(\widehat{\text{AB}})_3$	4	2
$\text{Ma}_2\text{c}_2\text{e}_2$	6	1	$\text{M}(\widehat{\text{A B A}})\text{def}$	9	3
$\text{Ma}_2\text{c}_2\text{ef}$	8	2	$\text{M}(\widehat{\text{A B C}})_2$	11	5
$\text{Ma}_3\text{d}_2\text{f}$	3	0	$\text{M}(\widehat{\text{A B B A}})\text{ef}$	7	3
			$\text{M}(\widehat{\text{A B C B A}})\text{f}$	7	3

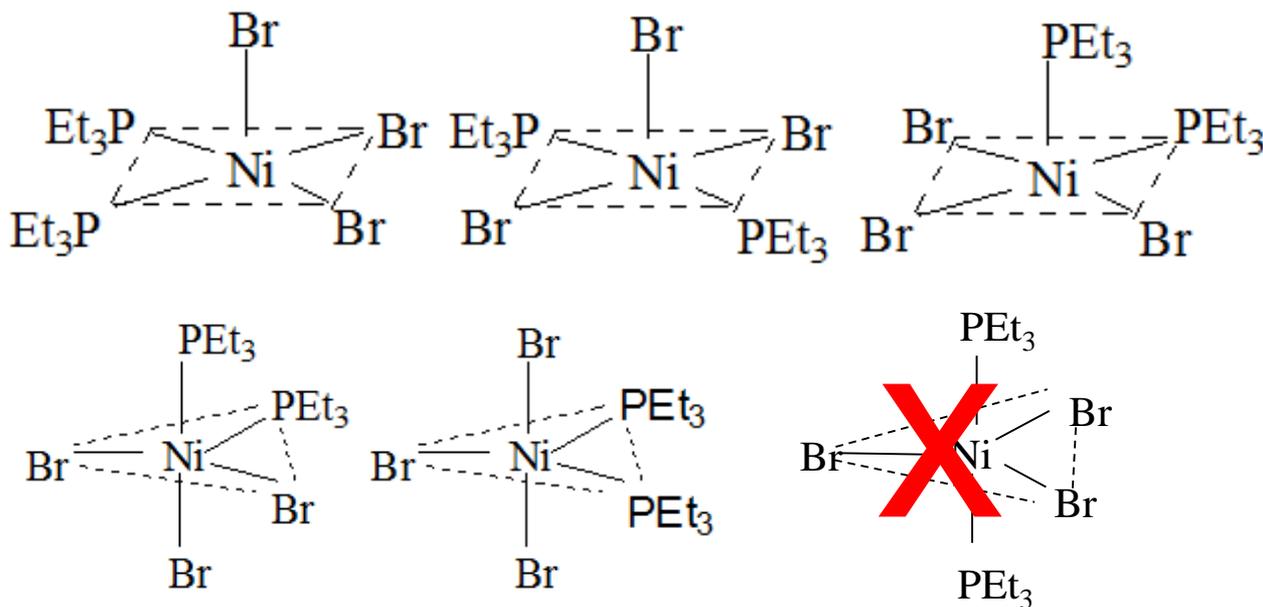
配合物类型	Ma6	Ma5f	Ma4e2	Ma3d3	Ma3def	Ma2cdef
几何异构体数目	1	1	2	2	4	9
配合物类型	Mabcd ef	Ma2c2e2	M(AB)2ef	M(AB)3	M(ABA)def	M(ABC)2
几何异构体数目	15	5	6	2	6	6

c. 五配位:

三角双锥 (trigonal bipyramid); 四方锥 (square pyramid)

例9.3: 配合物A是1936年由Jensen合成的, 它的化学式为 $\text{Ni}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_2\text{Br}_3$ 。化合物呈顺磁性, 有极性, 但难溶于水, 易溶于苯, 其苯溶液不导电, 试画出配合物A所有可能的几何异构体。若存在对映体, 请标明对映关系。

解: 1) 顺磁性 $\Rightarrow \text{Ni}^{3+} (3d^7)$;
2) 有极性 \Rightarrow 对称性构型应舍去;
3) 难溶于水 \Rightarrow 无离子键, 无外界 $\Rightarrow \text{Br}$ 作为配体。



?? ? 是否存在对映体?

否。 \because 存在对称面!

本次作业
(张祖德编著<无机化学习题>
2011.6版)

Chapter 16. 配合物
(P69)

5、6、7、8、10

§ 9.3 配合物的化学键理论

The chemical bond theory of complexes

配合物的化学键理论处理中心原子（或离子）与配体之间的键合本质问题，用以阐明中心原子的配位数、配位化合物的立体结构以及配合物的热力学性质、动力学性质、光谱性质和磁性质等。

几十年来，提出来的化学键理论有：

- 静电理论(EST) **Electrostatic Theory**
- 价键理论(VBT) **Valence Bond Theory**
- 晶体场理论(CFT) **Crystal Field Theory**
- 分子轨道理论(MOT) **Molecular Orbital Theory**
- 角重叠模型(AOM) **Angular Overlap Model**

一、价键理论 (Valence bond theory)

复习

▶ 近代价键理论(§ 8.化学键与分子、晶体结构)

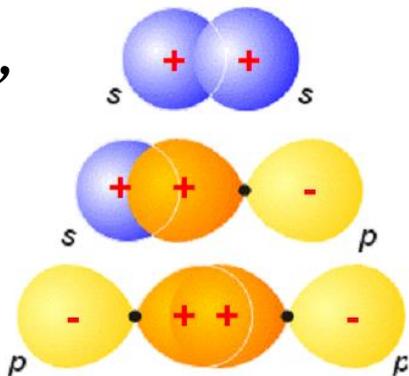
- (1) 电子自旋反平行配对
- (2) 两个原子形成共价键时, 其成键轨道对称性要一致
- (3) 原子轨道能量要相近, 轨道最大重叠

▶ 共价键的特点

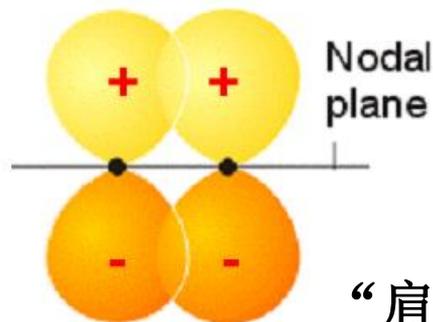
- (1) 饱和性: 一个原子含有几个单电子, 就能与几个自旋相反的单电子配对形成共价键。
- (2) 方向性: 根据原子轨道的最大重叠原理, 共价键的形成将沿着原子轨道 (或者说电子云) 最大重叠的方向进行。

◆ σ 键: 原子轨道的重叠部分对键轴具有圆柱型对称性;

“头碰头”



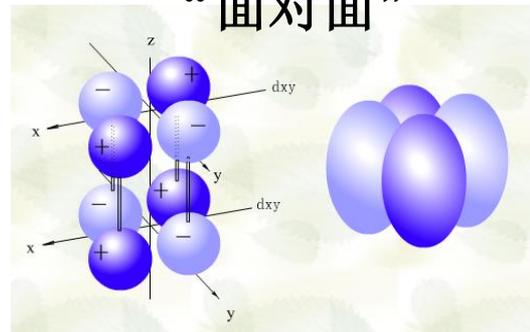
◆ π 键: 原子轨道的重叠部分对键轴所在的某一特定平面具有反对称性;



“肩并肩”

◆ δ 键

“面对面”



一、(配合物的)价键理论 (Valence bond theory)

1. 价键理论的基本内容:

(1) 配合物的中心体M与配体L之间的结合，一般是靠配体单方面提供孤电子对与M共用，形成配键 $M \leftarrow :L$ ，这种键的本质是共价性质的，所以称为 σ 配键。

(2) 形成配位键的必要条件是：配体L至少含有一对孤电子对，而中心体M必须有空的价轨道。

(3) 在形成配合物（或配离子）时，中心体所提供的空轨道必须首先进行杂化，形成能量相同的与配位原子数目相等的新的杂化轨道。

20世纪30年代初
在杂化轨道理论
的基础上提出

The Nobel Prize in
Chemistry 1954



Linus Carl Pauling
Prize share: 1/1

The Nobel Prize in Chemistry 1954 was awarded to Linus Pauling
"for his research into the nature of the chemical bond and its
application to the elucidation of the structure of complex
substances".

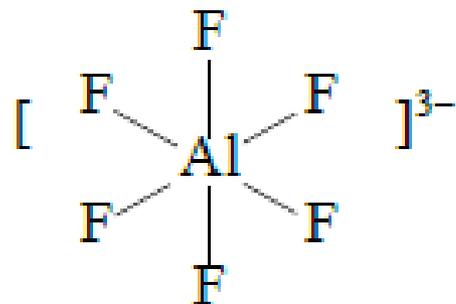
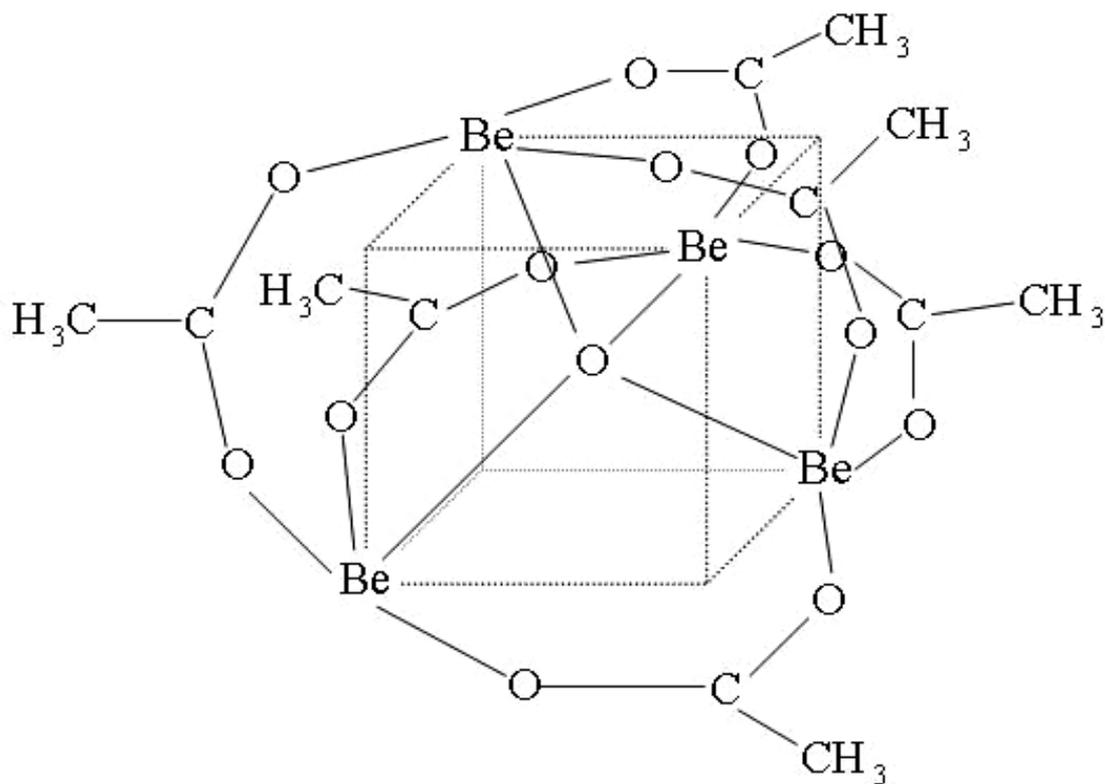


2. 实例:

(1) 主族元素配合物

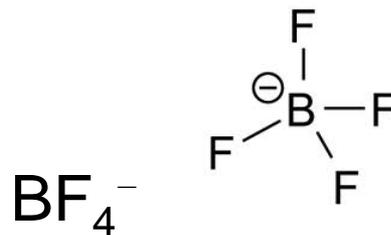


每个Be原子都采取 sp^3 杂化



Al^{3+} 周围共有12个价电子

Al^{3+} 采取 sp^3d^2 杂化



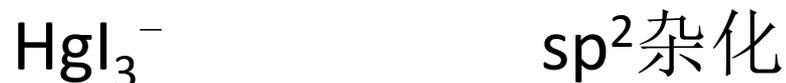
B原子为 sp^3 杂化，正四面体构型

(2) 过渡元素配合物

a. (n-1)d¹⁰型中心体



正四面体



平面三角形

b. (n-1)d⁸型中心体



正四面体



平面四方



平面四方

c. (n-1)d^x型中心体 x < 8



正八面体



正八面体



正八面体



正八面体

3. 讨论:

(1) 配合物的中心体可使用两种杂化形式来形成共价键:

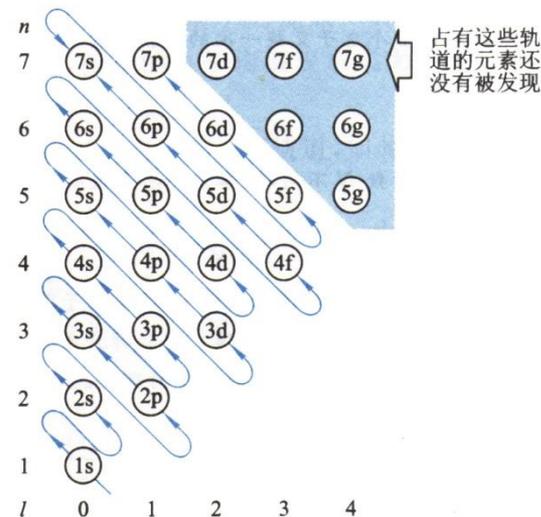
一种杂化形式为 $(n-1)d$ 、 ns 、 np 杂化, 称为内轨型杂化。这种杂化方式形成的配合物称为**内轨型配合物**

(inner complexes) ;

另一种杂化形式为 ns 、 np 、 nd 杂化, 称为外轨型杂化, 这种杂化方式形成的配合物称为**外轨型配合物**

(outer complexes) ;

※ 由于内轨型配合物所需要的能量低于外轨型配合物的, 因此一般来说内轨型配合物比外轨型配合物稳定!



(2) 对于四配位:

a. 正四面体配合物:

中心体一定采取 sp^3 杂化, 一定是外轨型
子构型的四配位配合物, 一定为四面体

因为 $E(np) < E(nd)$,
舍去低能价轨道而
用高能价轨道的杂
化是不合理的。

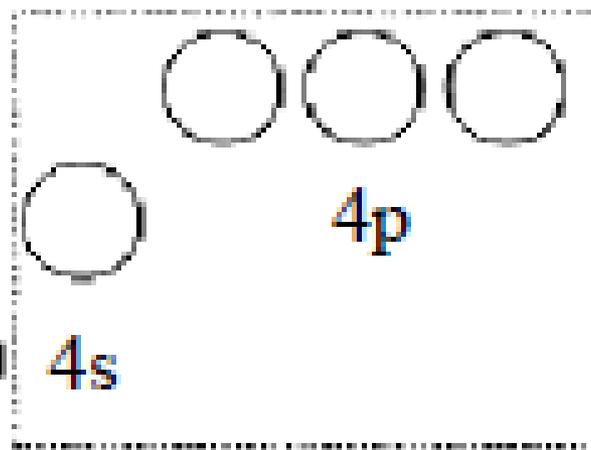
b. 平面四方配合物:

中心体可以采取 dsp^2 杂化, 也可以采取 sp^2d 杂化, 但 sp^2d 杂化类
型的配合物非常罕见。

※ 对于 $(n-1)d^8$ 电子构型的四配位配合物 $Ni(NH_3)_4^{2+}$ 、 $Ni(CN)_4^{2-}$, 前者
为正四面体, 后者为平面四方, 即前者的 Ni^{2+} 采取 sp^3 杂化, 后者的
 Ni^{2+} 采取 dsp^2 杂化。而 Pd^{2+} , Pt^{2+} 为中心体的四配位配合物一般为平
面四方, 因为它们都采取 dsp^2 杂化。

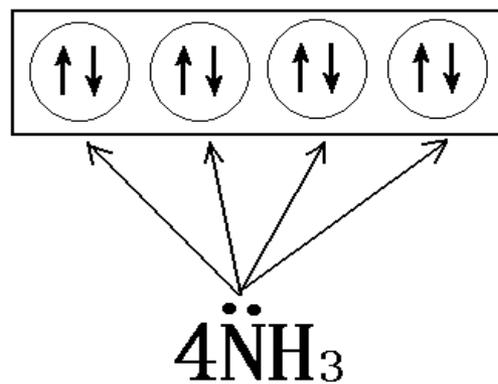
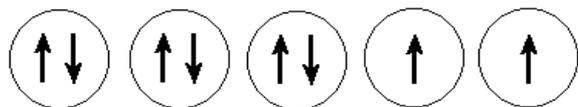


Ni^{2+} 的 sp^3 杂化: $3d^8$

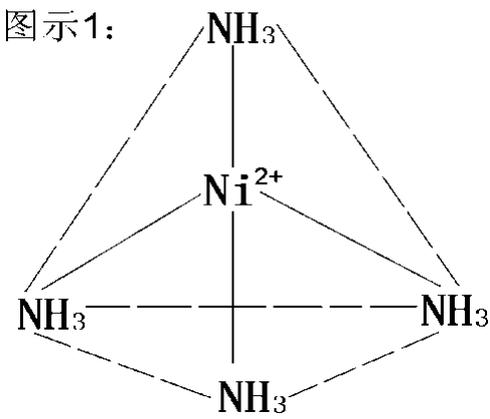


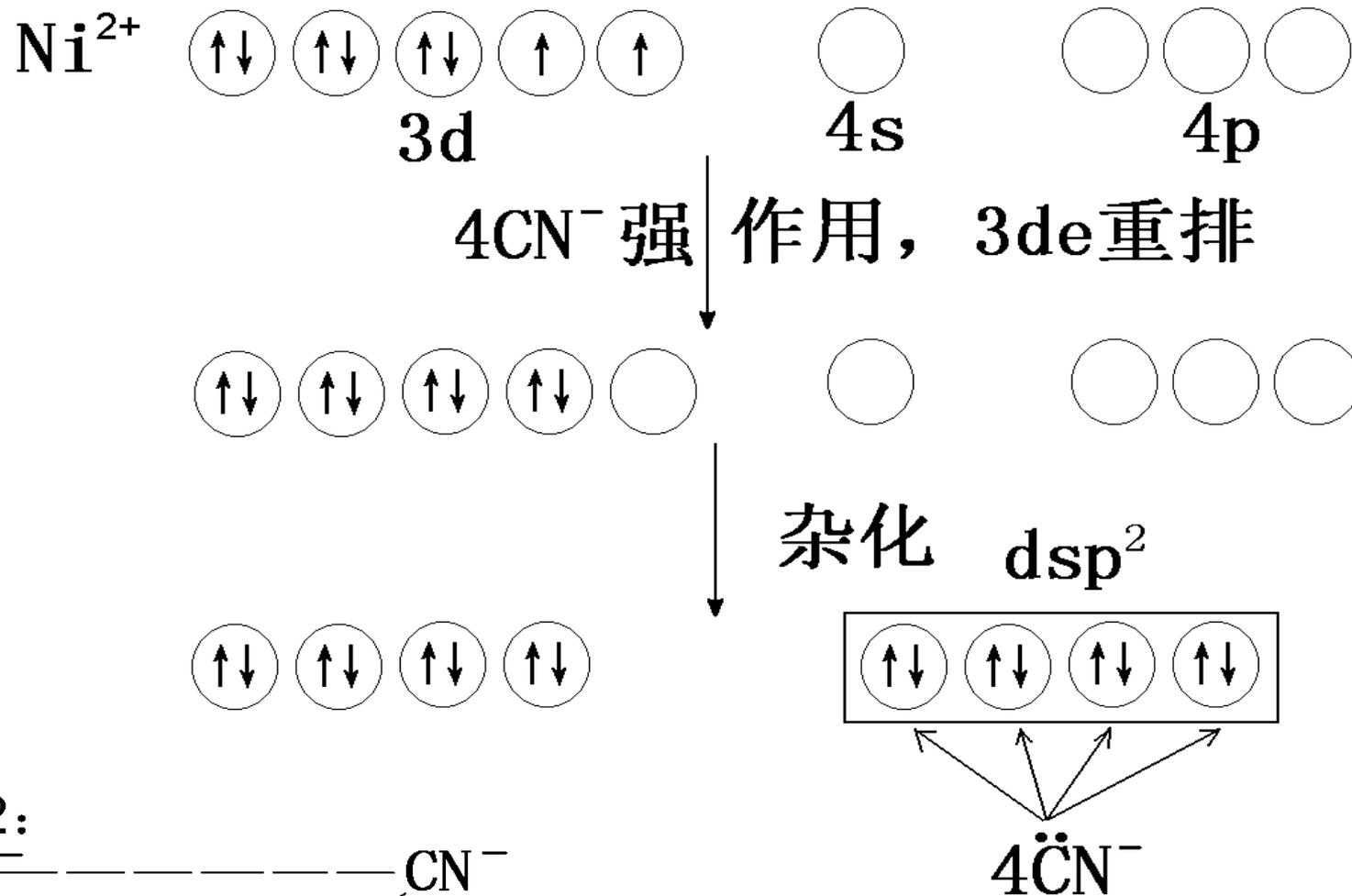
杂化

sp^3

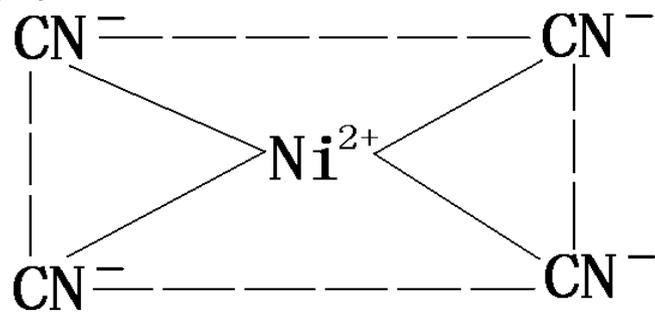


图示1:





图示2:



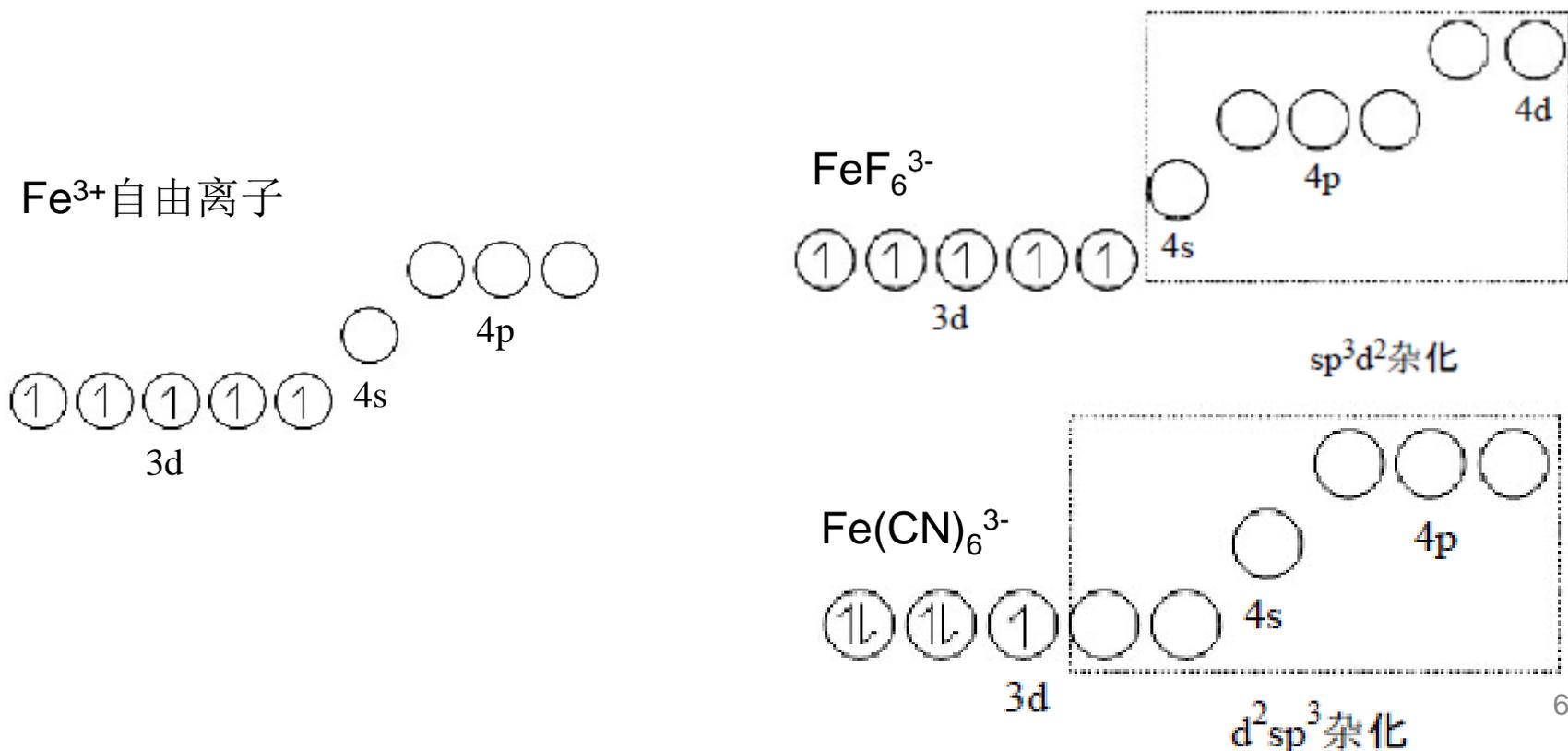
成键结果分析比较:

- | | $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ | $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ |
|--------------|-----------------------------------|---------------------------------|
| • M 用以杂化的轨道: | 4s 4p
ns np | (4-1)d 4s 4p
(n-1)d ns np |
| • 杂化特点: | 全部用外层轨道 | 使用内层轨道和外层轨道 |
| • 成键类型: | 外轨配键 | 内轨配键 |
| • 配合物的类型: | 外轨型 | 内轨型 |
| • 成单电子状态: | 高自旋 | 低自旋 |

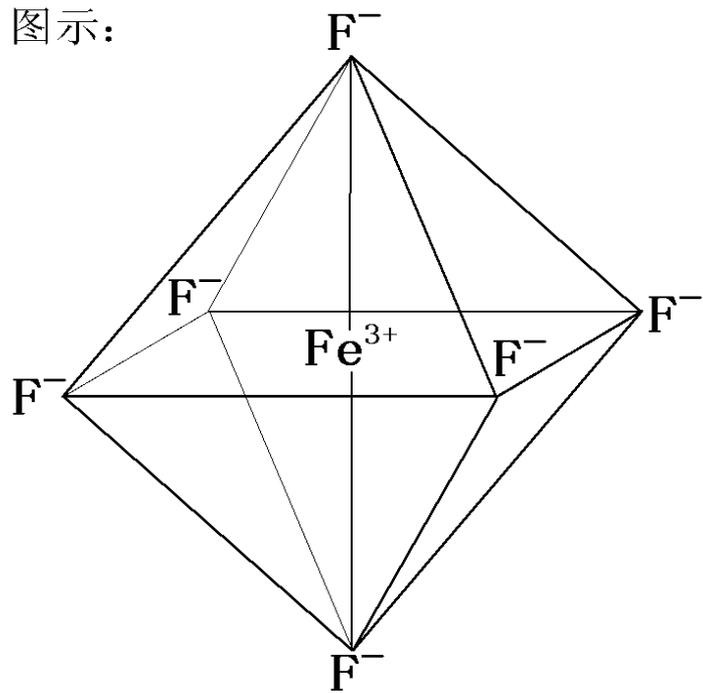
(3) 对于六配位:

中心体既能采取 sp^3d^2 杂化, 也能采取 d^2sp^3 杂化。

※对于 $(n-1)d^x$ ($x = 4, 5, 6$) 电子构型中心体而言, 其六配位配合物采取内轨型杂化还是采取外轨型杂化, 主要取决于配体对中心体价电子是否发生明显的影响而使 $(n-1)d$ 价轨道上的d电子发生重排。

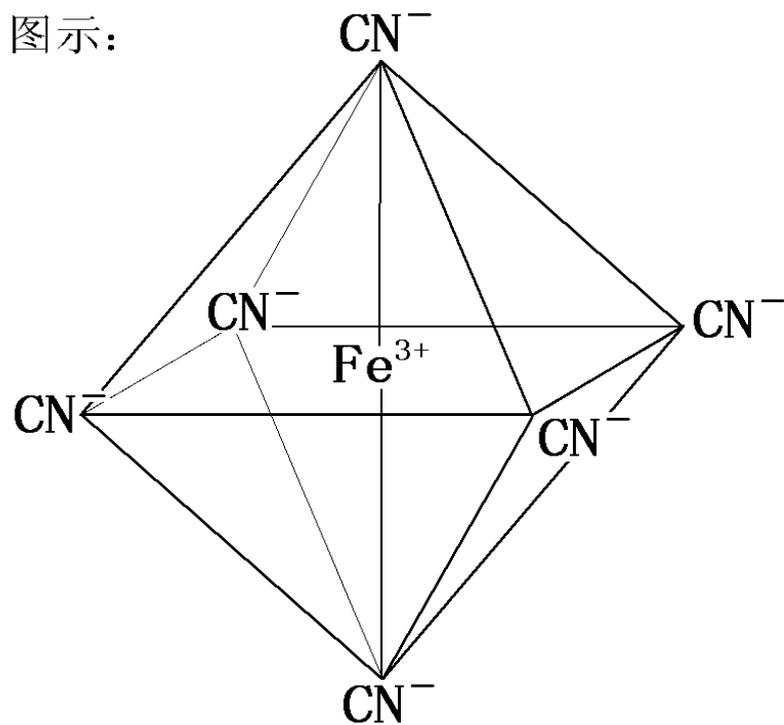


图示:



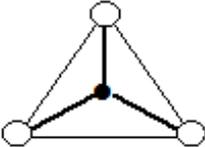
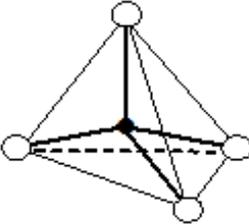
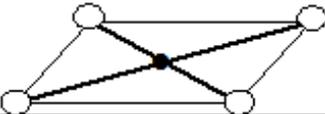
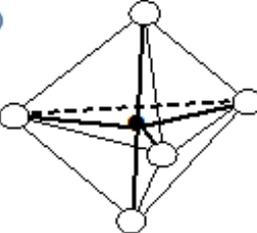
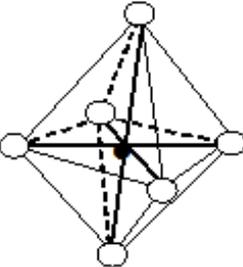
sp^3d^2 杂化

图示:



d^2sp^3 杂化

表 1.4 常见轨道杂化类型与配合物的空间构型

配位数	杂化类型	配离子的空间构型	示 例
2	sp	直线型 (linear) 	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$
3	sp^2	平面三角形 (planar triangle) 	$[\text{HgI}_3]^-$ $[\text{CuCl}_3]^{2-}$ $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$
	sp^3	正四面体 (tetrahedron) 	
4	dsp^2	平面正方形 (square planar) 	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ $[\text{AuF}_4]^-$ $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$
5	dsp^3	三角双锥 (trigonal bipyramid) 	$\text{Fe}(\text{CO})_5$ $[\text{CuCl}_5]^{3-}$
6	sp^3d^2	正八面体 (octahedron) 	$[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ $[\text{FeF}_6]^{3-}$ $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$
	d^2sp^3		$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$

内外轨型取决于:

配位体场(主要因素), 中心原子(次要因素)

(a) 强场配体,如 CN^- 、 CO 、 NO_2^- 等, 易形成内轨型,
弱场配体, 如 X^- 、 H_2O 易形成外轨型

- 象 X^- 、 H_2O 等配位原子电负性较高, 不易给出孤对电子, 它们倾向于占据中心离子的外层轨道, 对内层d电子的排布几乎没有影响。内层电子尽可能分占3d轨道而自旋平行, 因此未成对电子数较多。(外轨型、高自旋型配合物)
- 象 CN^- 、 CO 、 NO_2^- 等配位原子电负性较低, 容易给出孤对电子。它们在接近中心离子时对内层d电子的影响大, 使d电子发生重排。d电子倾向于成对以接受更多的外来电子对, 单电子数少。(内轨型、低自旋型配合物)

(b) 中心原子 d^3 型, 如 Cr^{3+} , 有空 $(n-1)d$ 轨道,
 $(n-1)d^2 ns np^3$ 杂化易形成内轨型

(c) 中心原子 $d^{8\sim 10}$ 型, 如 Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Cu^+
无空 $(n-1)d$ 轨道
 $(ns) (np)^3 (nd)^2$ 杂化易形成外轨型

C.N.	M用以杂化的轨道	杂化轨道	空间构型	类型	示例
2	ns、np	sp	直线型		$\text{Ag}(\text{NH}_3)^{2+}$
4	ns、np	sp^3	正四面体	外轨型	$\text{Ni}(\text{NH}_3)_4^{2+}$
	(n-1)d、 ns、np	dsp^2	平面四方	内轨型	$\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$
6	ns、np、 nd	sp^3d^2	正八面体	外轨型	FeF_6^{3-}
	(n-1)d、 ns、np	d^2sp^3	正八面体	内轨型	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$

	内轨型配合物	外轨型配合物
键型	内轨配键	外轨配键
杂化类型	$(n-1)d$ 、 ns 、 np	ns 、 np 、 nd
轨道能级	低	高
稳定性	大	小
离解性	小	大

(4) 中心离子采取内外轨杂化的判据-----磁矩

a. 配合物分子中的电子如全部配对，则属反磁性（diamagnetism）；反之，当分子中有未成对电子，则属顺磁性（paramagnetism）。因此，研究和测定配合物的磁性，可提供有关中心金属离子电子结构和氧化态等方面的信息。

b. 测量配合物磁性的仪器为磁天平（Magnetic balance）

c. 为求得配合物的未成对电子数，可仅考虑自旋角动量对磁矩的贡献，称“唯自旋”（spin-only）处理：

唯自旋的磁矩 $\mu_s = \sqrt{n(n+2)}$ ， n为未成对电子数。

$$\mu = \sqrt{n(n+2)}$$

μ 与n取值关系:

n :	1	2	3	4	5
μ (B·M) :	1.73	2.83	3.87	4.90	5.92

中心离子d 电子数	配合物	实验磁矩	未成对电 子数	理论磁矩
5	$[\text{FeF}_6]^{3-}$	5.90	5	5.92
5	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	2.40	1	1.73
8	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	2.83	2	2.83
8	$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$	0	0	0

测 μ $\xrightarrow{\text{推}}$ n $\xrightarrow{\text{结合M的d电子组态}}$ 推M的杂化类型 $\xrightarrow{\text{推}}$ 键型
 $\xrightarrow{\text{推}}$ 配合物类型

4. 价键理论的应用:

(1) 确定配合物的几何构型, 即:

sp^3 杂化 —— 正四面体

dsp^2 杂化 —— 平面四方

sp^3d 或 dsp^3 杂化 —— 三角双锥

d^4s 杂化 —— 四方锥

sp^3d^2 或 d^2sp^3 杂化 —— 正八面体

※ 三角双锥与四方锥的结构互换能非常小, 所以它们两者可以互相转变。

例如: $MnCl_5^{2-}$ 四方锥、 $Co(CN)_5^{3-}$ 四方锥, 都不能用杂化轨道理论解释, 而看作三角双锥的互变异构体则很容易理解: 因为 Mn^{2+} 和 Co^{2+} 都有一个 $(n-1)d$ 空轨道, 所以 Mn^{2+} 和 Co^{2+} 可以采取 dsp^3 杂化

(2) 判断配合物的稳定性

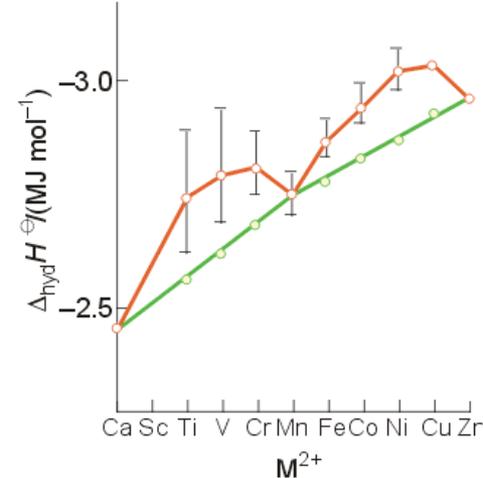
同种中心体与配位数的配合物, 内轨型的配合物的稳定性比外轨型的配合物稳定。

例如: $Co(NH_3)_6^{3+}$ 稳定性大于 $Co(NH_3)_6^{2+}$ 的稳定性;

$Fe(CN)_6^{3-}$ 稳定性大于 FeF_6^{3-} 的稳定性。

5. 价键理论的局限性

(1) 只能解释配合物基态的性质，不能解释其激发态的性质，如**配合物的颜色**。



(2) 不能解释 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 离子为什么是平面四方几何构型而不是采取 dsp^2 杂化？

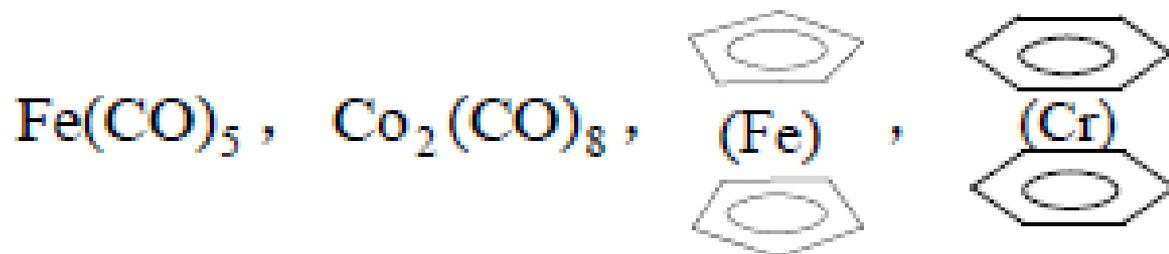
∵不能存在3d空轨道而保持 $\text{Cu}^{2+}(\text{3d}^9)$ 不变。

(3) 不能解释第一过渡系列+2氧化态水合配离子 $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ 的稳定性与 d^x 有如下关系：

$$d^0 < d^1 < d^2 < d^3 > d^4 > d^5 < d^6 < d^7 < d^8 > d^9 > d^{10}$$



(4) 不能解释非经典配合物的成键



都是稳定的配合物。

∵ 已知CO的电离势要比 H_2O 、 NH_3 的电离势高，这意味着CO是弱的 σ 给予体，即 $\text{M} \leftarrow \text{CO}$ ， σ 配键很弱。实际上羰基配合物是稳定性很高的配合物。

二、晶体场理论(crystal field theory)

与价键理论从共价键考虑配位键的情况不同：晶体场理论认为**中心阳离子对阴离子或偶极分子（如H₂O、NH₃等）的负端的静电吸引**，类似于离子晶体中正、负离子之间的相互作用力。

History: 1928年，Bethe首先提出了晶体场理论。Bethe是研究晶体光学的，他从静电场出发，从而揭示了过渡金属元素配合物晶体的一些性质。1932年，van Vleck发展了这一理论。但此理论提出后并没有引起人们足够的重视。直到1953年，由于晶体场理论成功地解释了[Ti(H₂O)₆]³⁺是紫红色的，该理论才得到迅速发展。

 The Nobel Prize in Physics 1967
Hans Bethe

The Nobel Prize in Physics 1967



Hans Albrecht Bethe

The Nobel Prize in Physics 1967 was awarded to Hans Bethe "for his contributions to the theory of nuclear reactions, especially his discoveries concerning the energy production in stars".

 The Nobel Prize in Physics 1977
Philip W. Anderson, Sir Nevill F. Mott, John H. van Vleck

The Nobel Prize in Physics 1977



Philip Warren Anderson



Sir Nevill Francis Mott



John Hasbrouck van Vleck

The Nobel Prize in Physics 1977 was awarded jointly to Philip Warren Anderson, Sir Nevill Francis Mott and John Hasbrouck van Vleck "for their fundamental theoretical investigations of the electronic structure of magnetic and disordered systems".

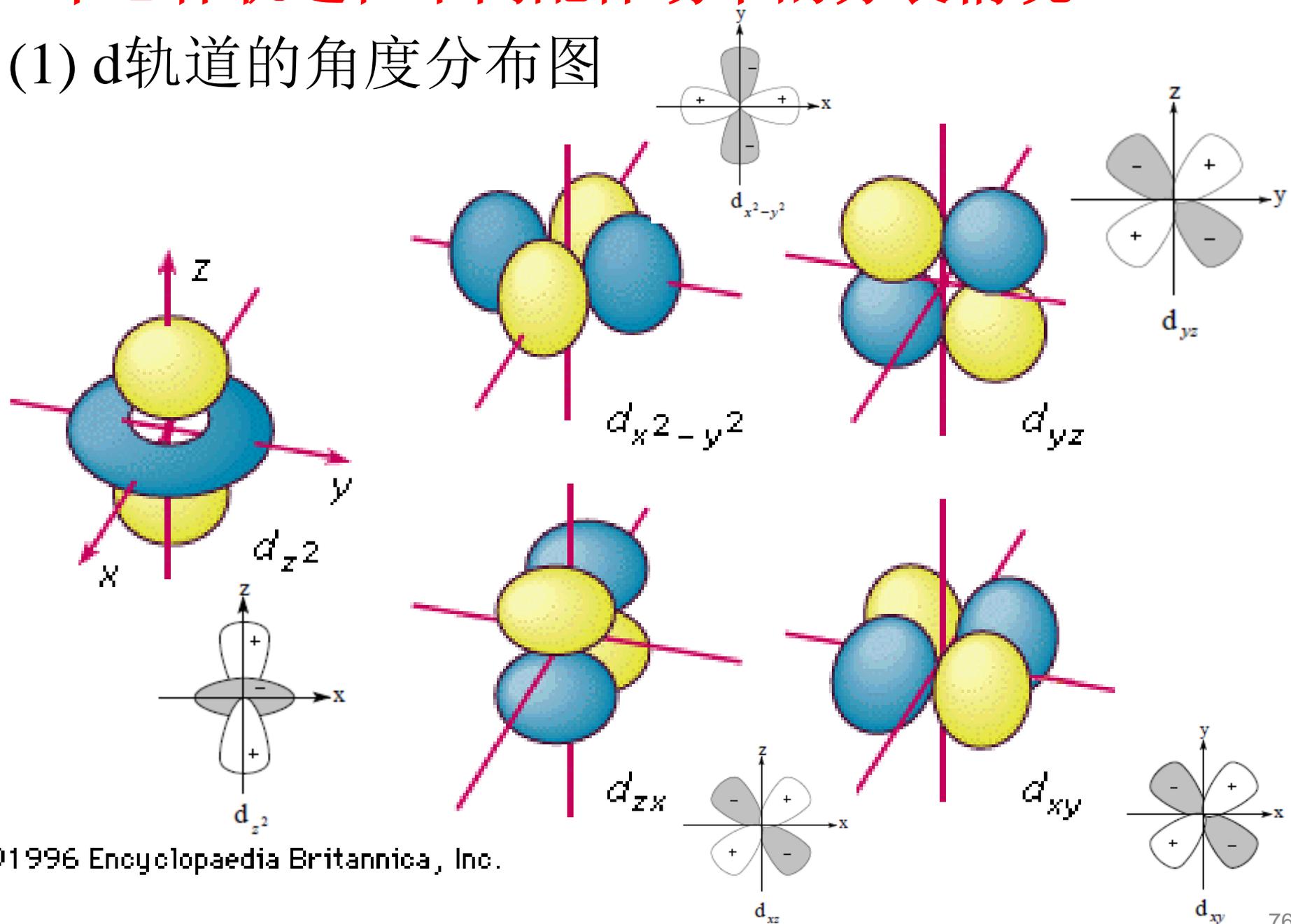
1. 晶体场理论的基本要点:

- (1) 把中心离子 M^{n+} 看作带正电荷的点电荷, 把配体看作带负电荷的点电荷, 只考虑 M^{n+} 与L之间的静电作用, 不考虑任何共价键。
- (2) 配体对中心离子的 $(n-1)d$ 轨道要发生影响 (五个d轨道在自由离子状态中, 虽然空间的分布不同, 但能量是相同的) \Rightarrow 简并的五个d轨道要发生分裂, 分裂情况主要取决于配体的空间分布。
- (3) 中心离子 M^{n+} 的价电子 $[(n-1)d^x]$ 在分裂后的d轨道上重新排布, 优先占有能量低的d轨道, 进而获得额外的稳定化能量, 称为晶体场稳定化能 (crystal field stabilization energy, CFSE) \Rightarrow 中心体与配体的附加成键效应, 此效应越大, 配合物越稳定!

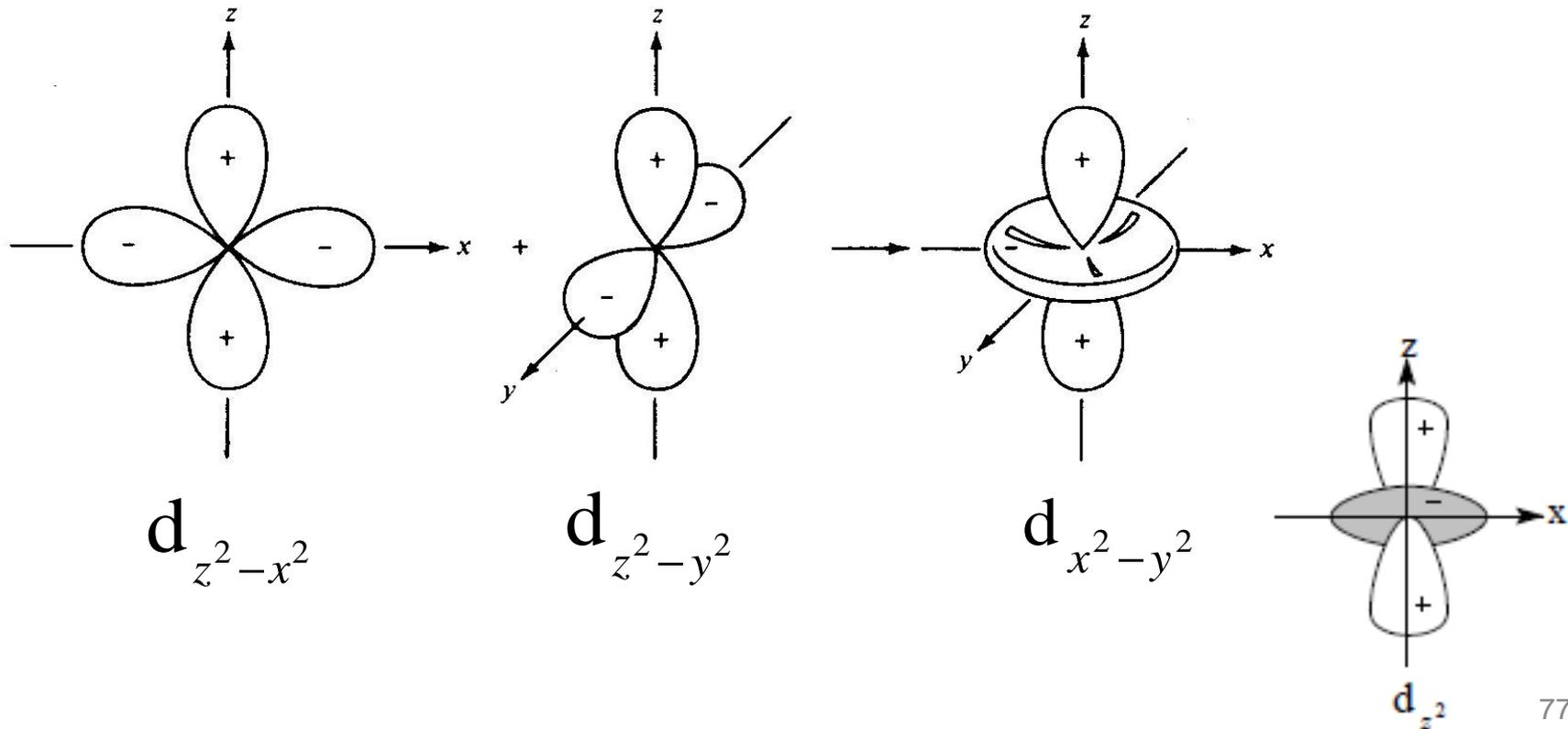
※ 核心: 讨论在不同几何构型的配体负电场作用下, 中心体的 $(n-1)d$ 轨道是如何分裂的。

2. 中心体轨道在不同配体场中的分裂情况

(1) d轨道的角度分布图

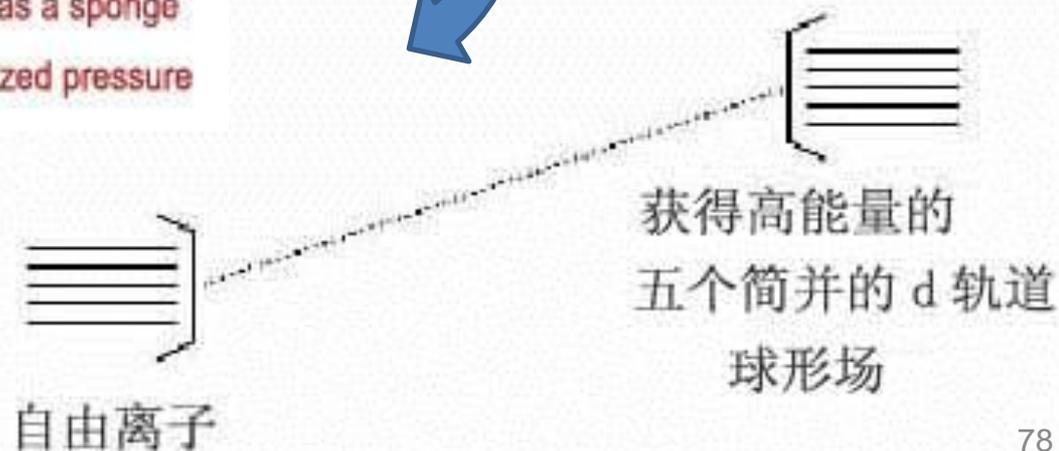
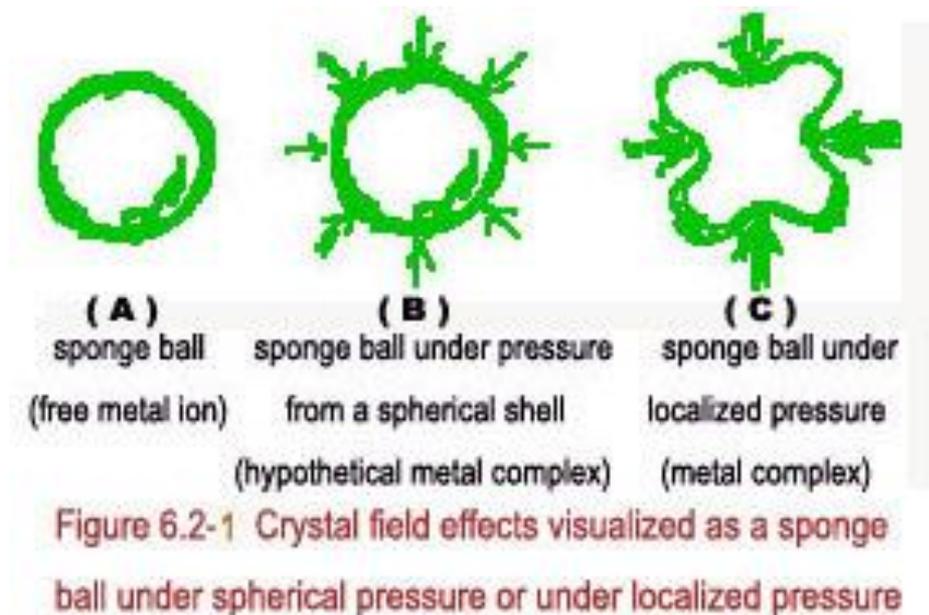


- d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} 的角度分布图在空间取向是一致的，所以它们是等价的；
- $d_{x^2-y^2}$ 和 d_{z^2} 看上去似乎是不等价的，实际上它们也是等价的，因为可以看作是 $d_{z^2-x^2}$ 和 $d_{z^2-y^2}$ 的线性组合。



(2) 在假想的球形场中 (spherical field)

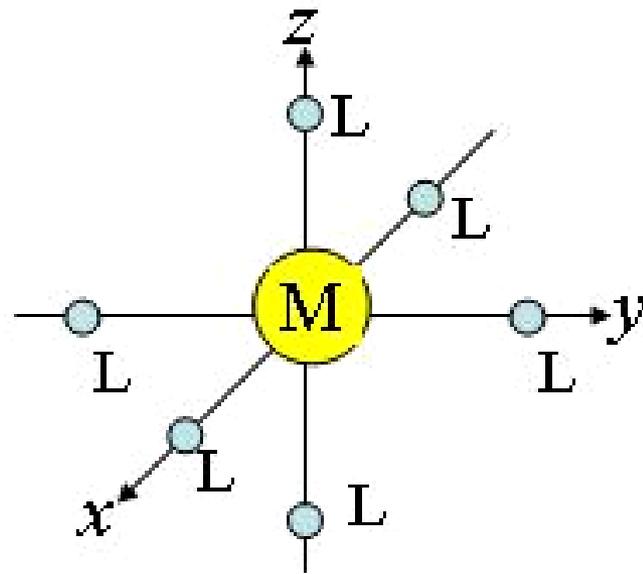
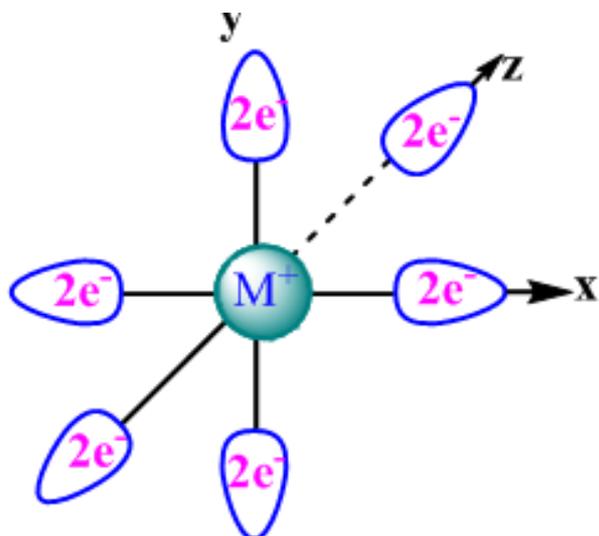
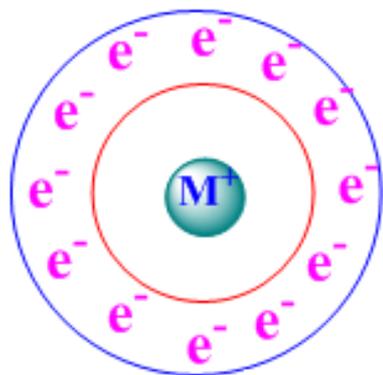
球形场中每个d轨道上的电子受到配体提供电子对的排斥作用相同。



(3) 在正八面体场中 (The octahedral field) O_h

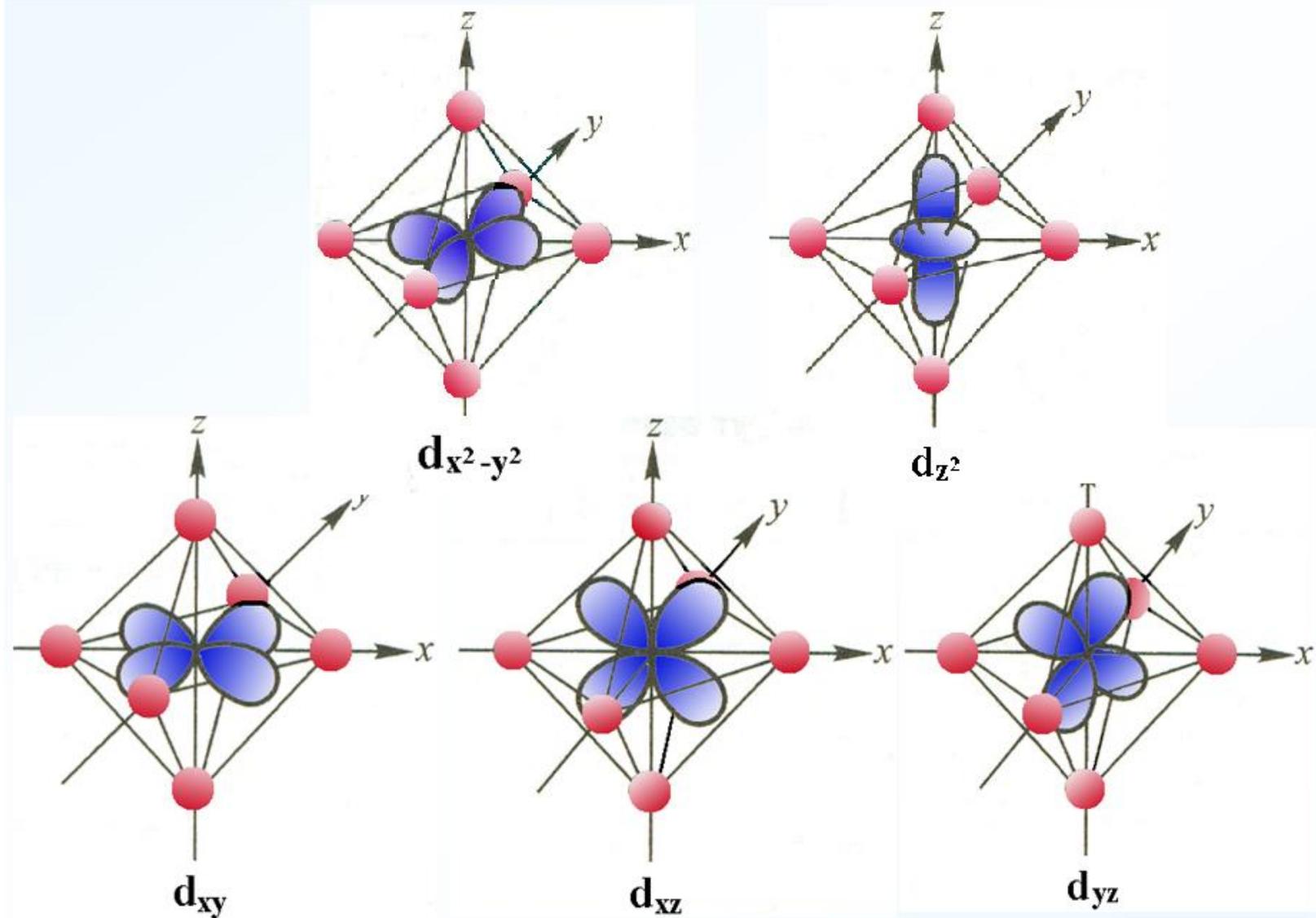
a). 建立坐标:

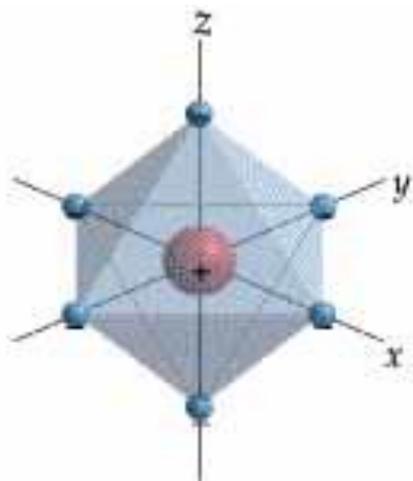
对于八面体配合物 ML_6 ，中心体(M)在坐标轴原点，六个L配体分别在 $\pm x$ ， $\pm y$ ， $\pm z$ 轴上且离原点定长为a



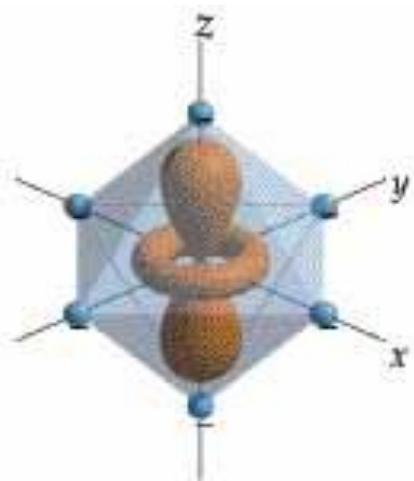
b). d轨道的分裂情况:

对中心体M的(n-1)d轨道而言:



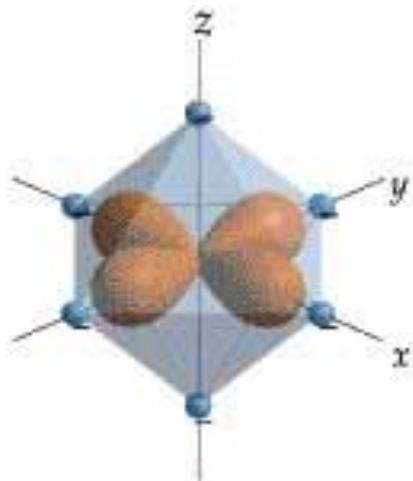


(a)



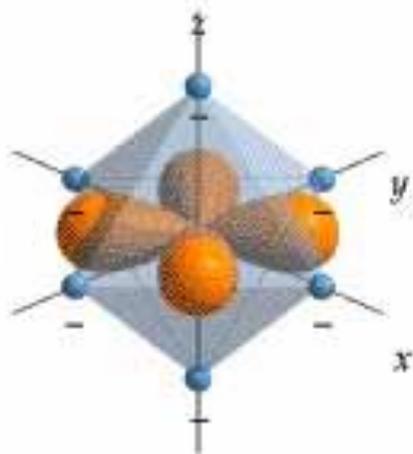
$$d_{z^2}$$

(b)



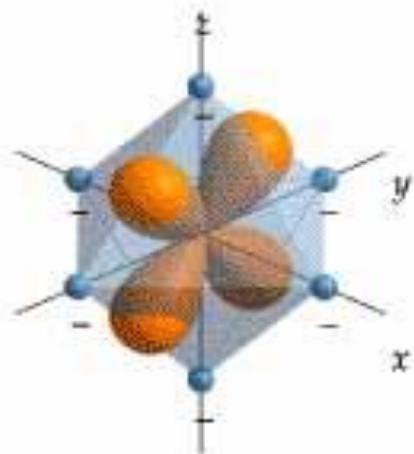
$$d_{x^2 - y^2}$$

(c)



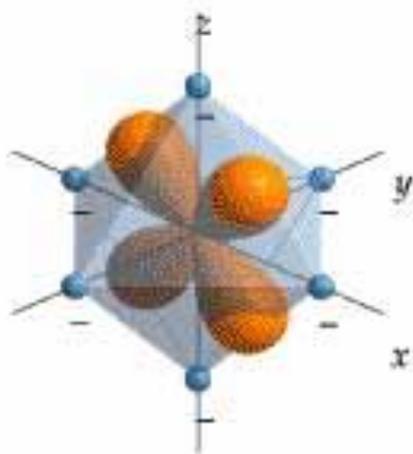
$$d_{xy}$$

(d)



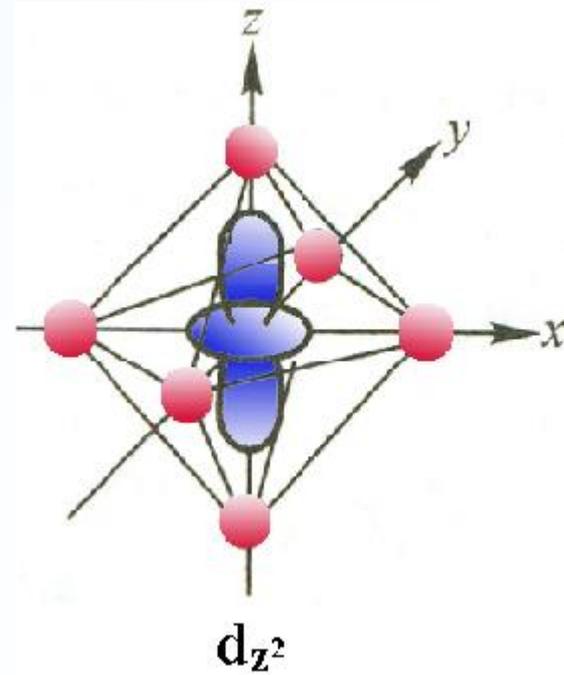
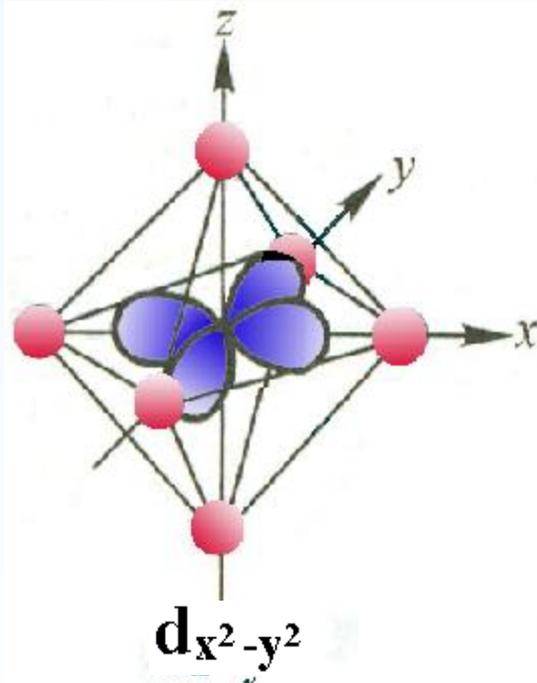
$$d_{yz}$$

(e)

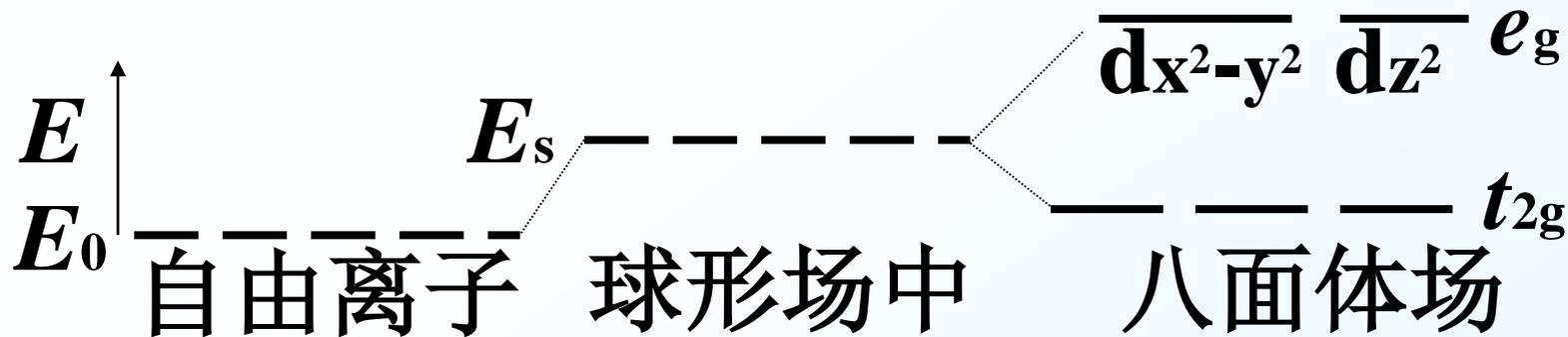


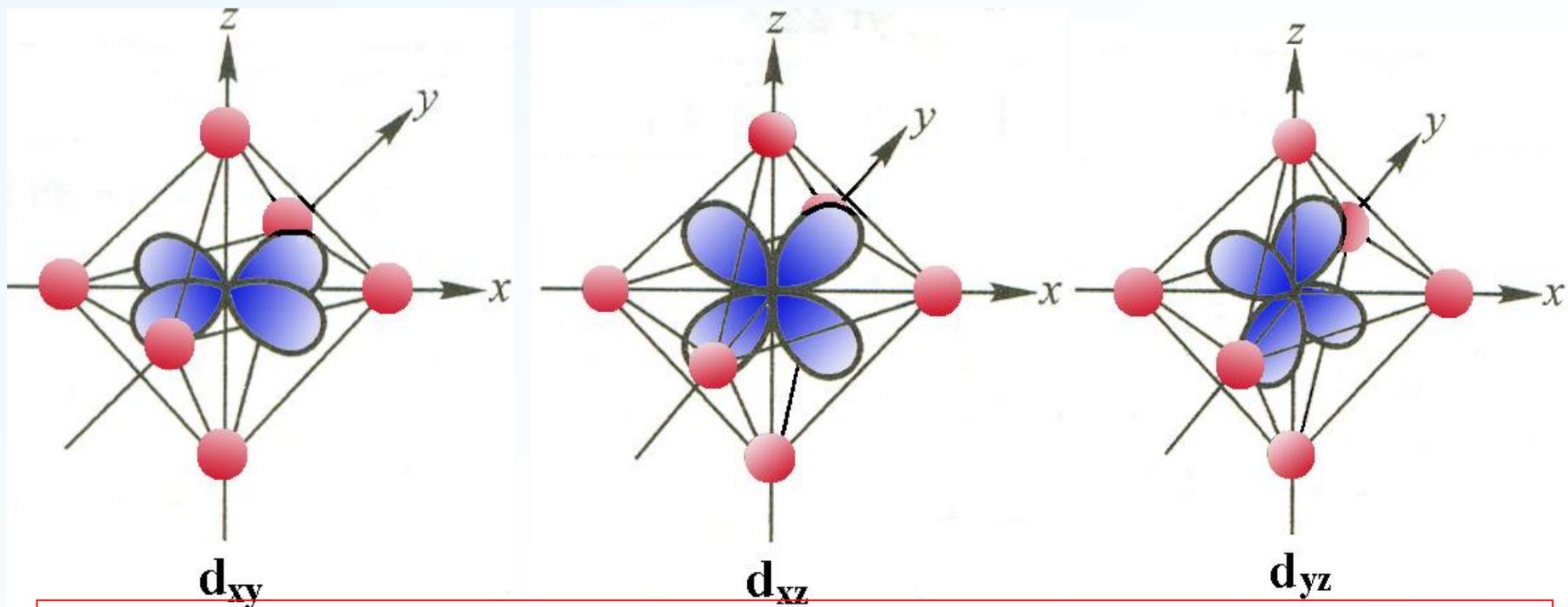
$$d_{xz}$$

(f)

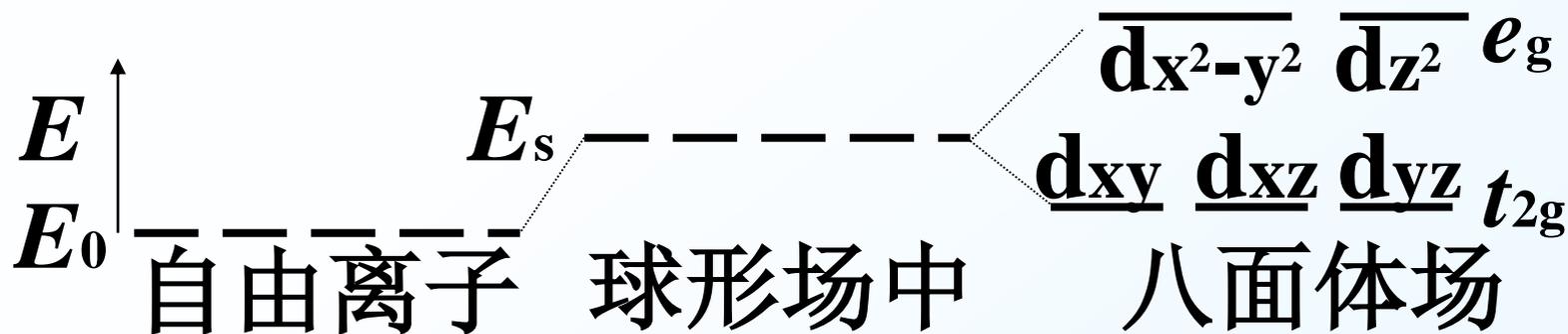


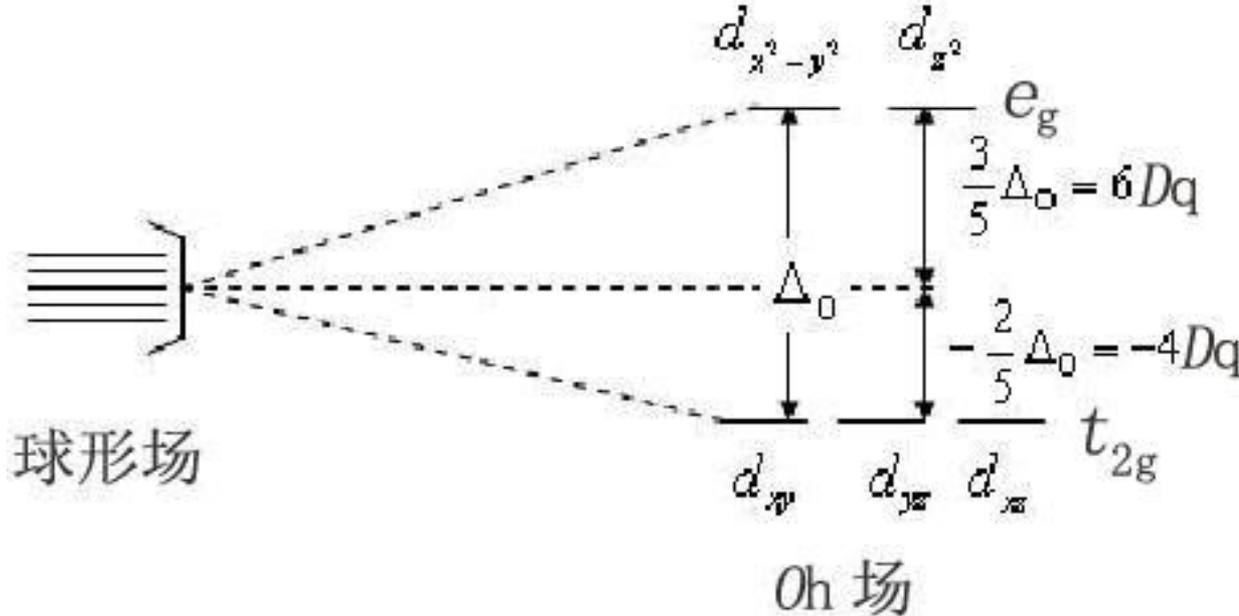
※该二轨道电子云最大密度处位于和配体迎头相碰的位置，其电子受到静电斥力较大，能量升高。





※ 该三轨道插在配体的空隙中间（电子云最大密度处指向对角线），其电子受到静电斥力较小，能量比前二轨道低。





Report on Notation for the Spectra of Polyatomic Molecules*

(Received February 28, 1955)

Mulliken Symbols

- e – 二重简并
- t – 三重简并
- g – 中心对称
- u – 中心反对称
- 1 – 镜面对称
- 2 – 镜面反对称
- a – 主对称轴 C_n 对称
- b – 主对称轴 C_n 反对称

Mulliken Symbols for Irreducible Representations

(R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.*, 1955, 23, 1997; 1956, 24, 1118)

Symbol	Property
A	symmetric with respect to rotation around the principal rotational axis (one dimensional representations)
B	anti-symmetric with respect to rotation around the principal rotational axis (one dimensional representations)
E	degenerate (German: entartet; two dimensional representations, e.g. in systems with higher order principal axes)
subscript 1	symmetric with respect to a vertical mirror plane perpendicular to the principal axis
subscript 2	anti-symmetric with respect to a vertical mirror plane perpendicular to the principal axis
subscript g	symmetric with respect to a center of symmetry (German: "gerade")
subscript u	anti-symmetric with respect to a center of symmetry (German: "ungerade")
prime (')	symmetric with respect to a mirror plane horizontal to the principal rotational axis
double prime ('')	anti-symmetric with respect to a mirror plane horizontal to the principal rotational axis

The standard convention takes the Z-axis as the principal axis of the system and the YZ-plane as the principal plane.

The Nobel Prize in Chemistry 1966
Robert S. Mulliken

The Nobel Prize in Chemistry 1966



Robert S. Mulliken

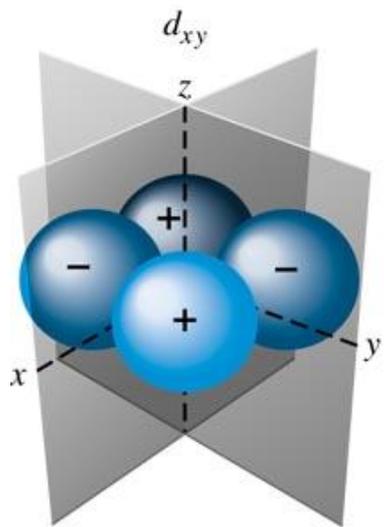
ROBERT S. MULLIKEN*

Spectroscopy, molecular orbitals, and chemical bonding

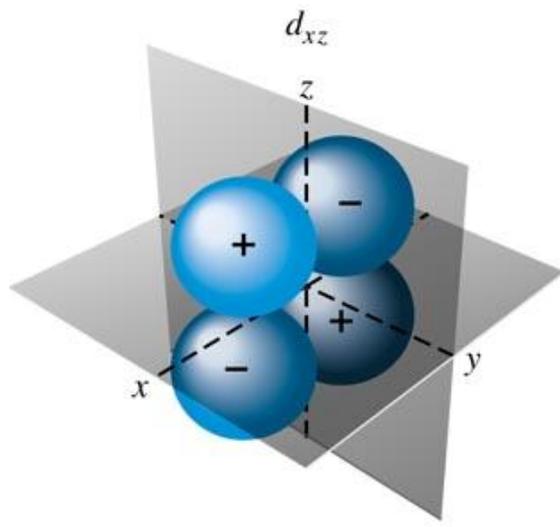
Nobel Lecture, December 12, 1966

The Nobel Prize in Chemistry 1966 was awarded to Robert S. Mulliken "for his fundamental work concerning chemical bonds and the electronic structure of molecules by the molecular orbital method".

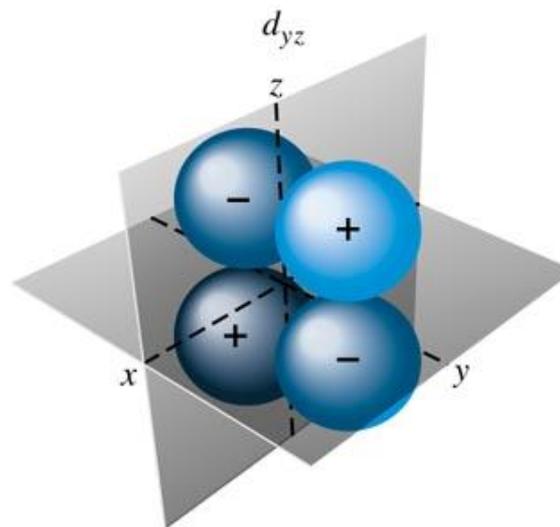




(a)

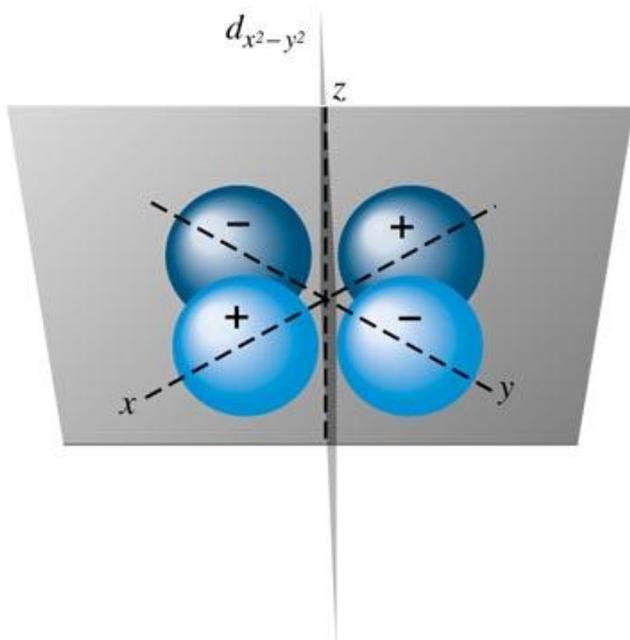


(b)

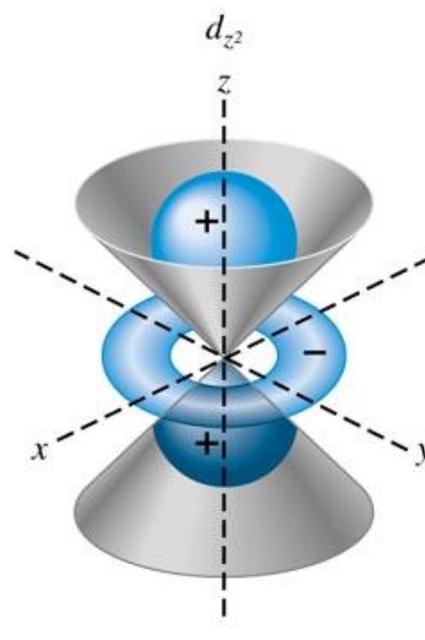


(c)

t_{2g}



(d)



(e)

e_g

c). 分裂能

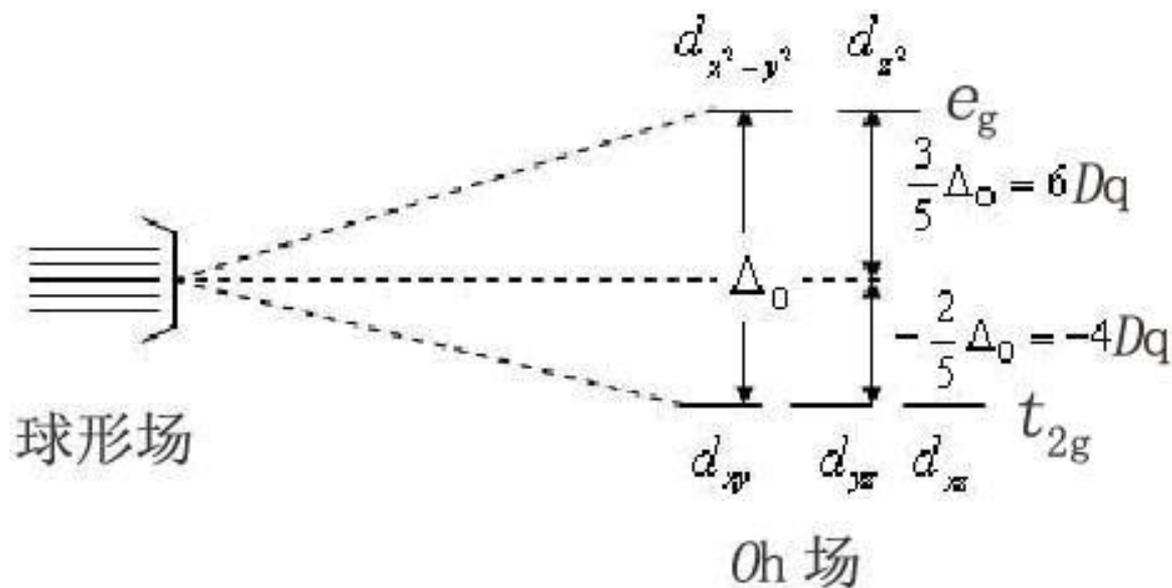
(i) 定义: $\Delta_o = E_{(e_g)} - E_{(t_{2g})}$ (1)

(ii) e_g 与 t_{2g} : 两组d轨道的能量

根据**能量守恒定律**: $4E_{(e_g)} + 6E_{(t_{2g})} = 0$ (2)

由(1)、(2)联立方程, 得: $E_{(e_g)} = \frac{3}{5}\Delta_o$, $E_{(t_{2g})} = -\frac{2}{5}\Delta_o$

令 $\Delta_o = 10Dq$, 则: $E_{(e_g)} = 6Dq$, $E_{(t_{2g})} = -4Dq$



d). 晶体场稳定化能 (crystal field stabilization energy) (CFSE)_o

d电子从未分裂的d轨道进入分裂的d轨道所产生的总能量下降值。

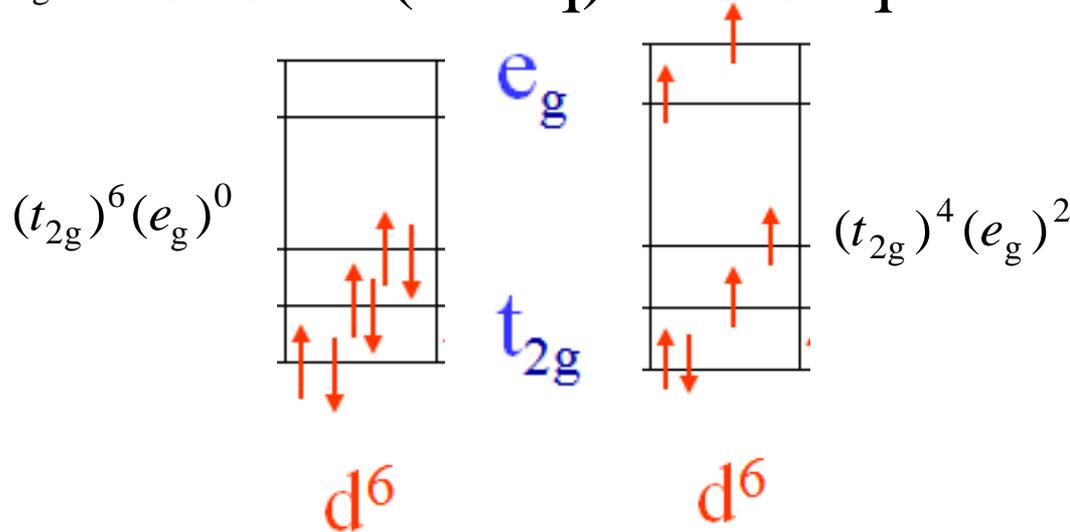
$$(\text{CFSE})_o = (-4Dq) \times n_{(t_{2g})} + 6Dq \times n_{(e_g)}$$

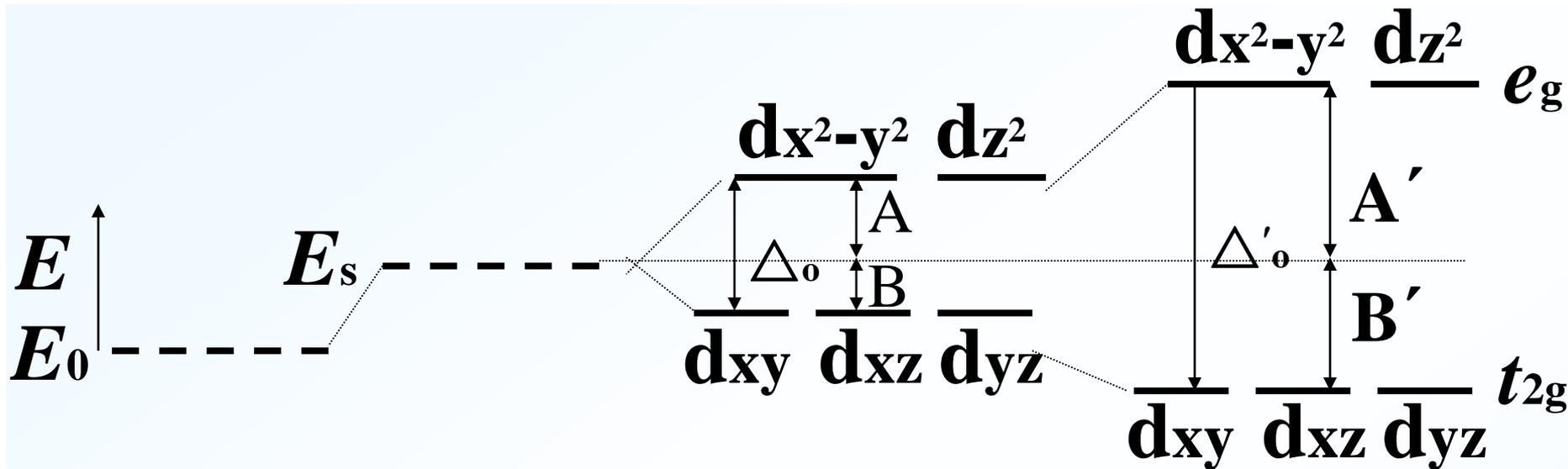
其中 $n_{(t_{2g})}$ 、 $n_{(e_g)}$ 为 t_{2g} 、 e_g 上的电子数。

d⁶:

$$(t_{2g})^6(e_g)^0 \quad \text{CFSE} = (-4Dq) \times 6 = -24Dq$$

$$(t_{2g})^4(e_g)^2 \quad \text{CFSE} = (-4Dq) \times 4 + 6Dq \times 2 = -4Dq$$





自由离子 球形场 弱八面体场 强八面体场

Δ_0 —分裂能: $A = \frac{3}{5}\Delta_0$; $B = \frac{2}{5}\Delta_0$ $A' = \frac{3}{5}\Delta'_0$; $B' = \frac{2}{5}\Delta'_0$ 。

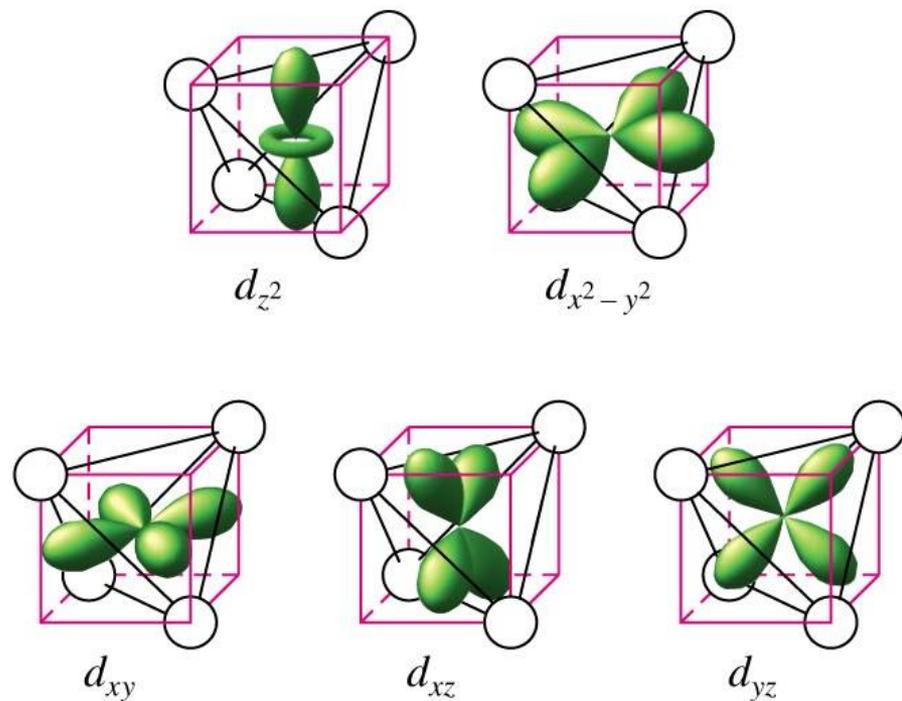
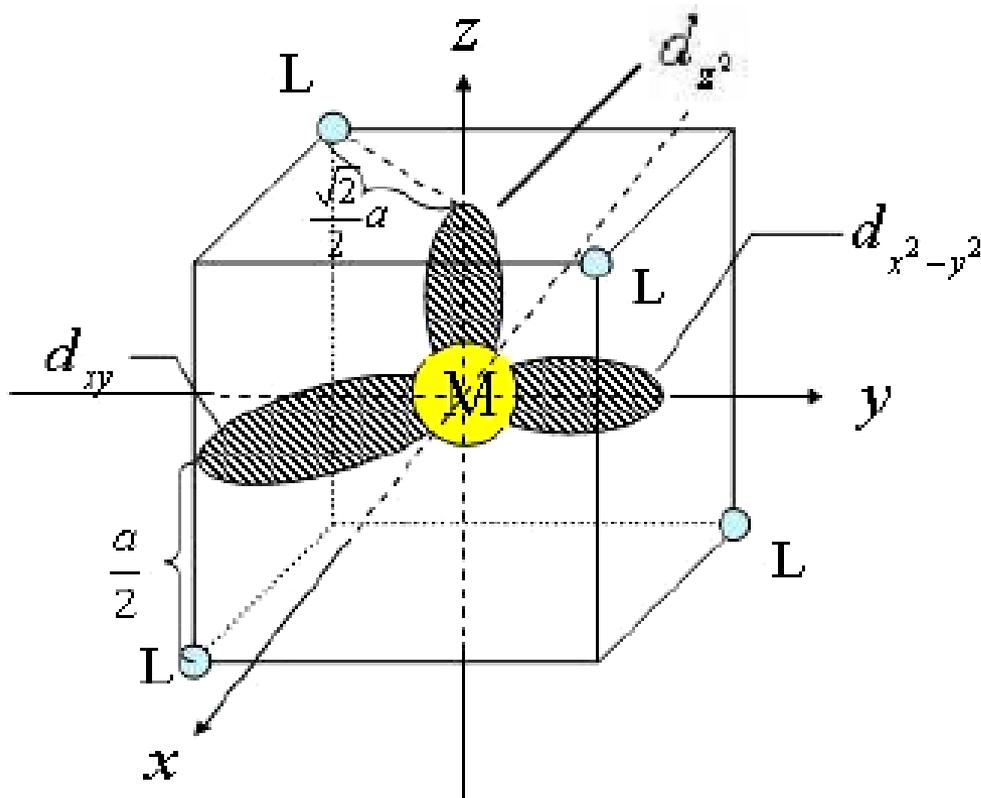
注意

- 配位场越强, d轨道能级分裂程度越大。
- 不同构型的配合物, 中心离子d轨道能级分裂情况不同。

(3) 在正四面体场中 (The tetrahedral field) T_d

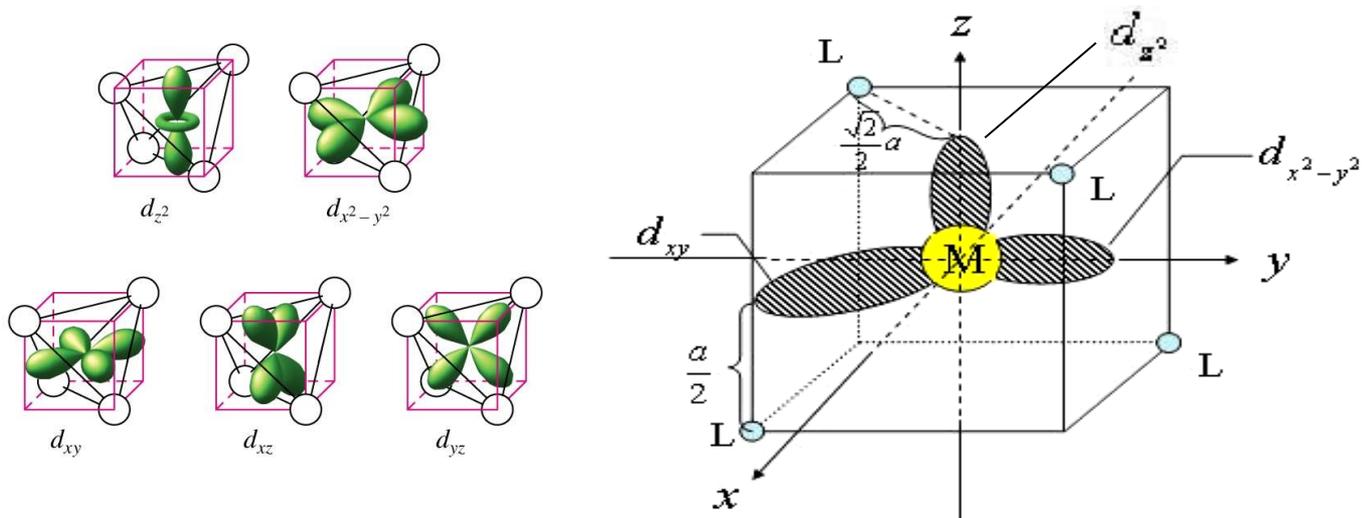
a. 建立坐标:

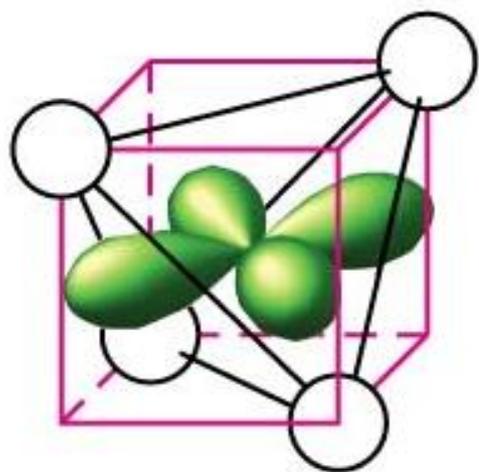
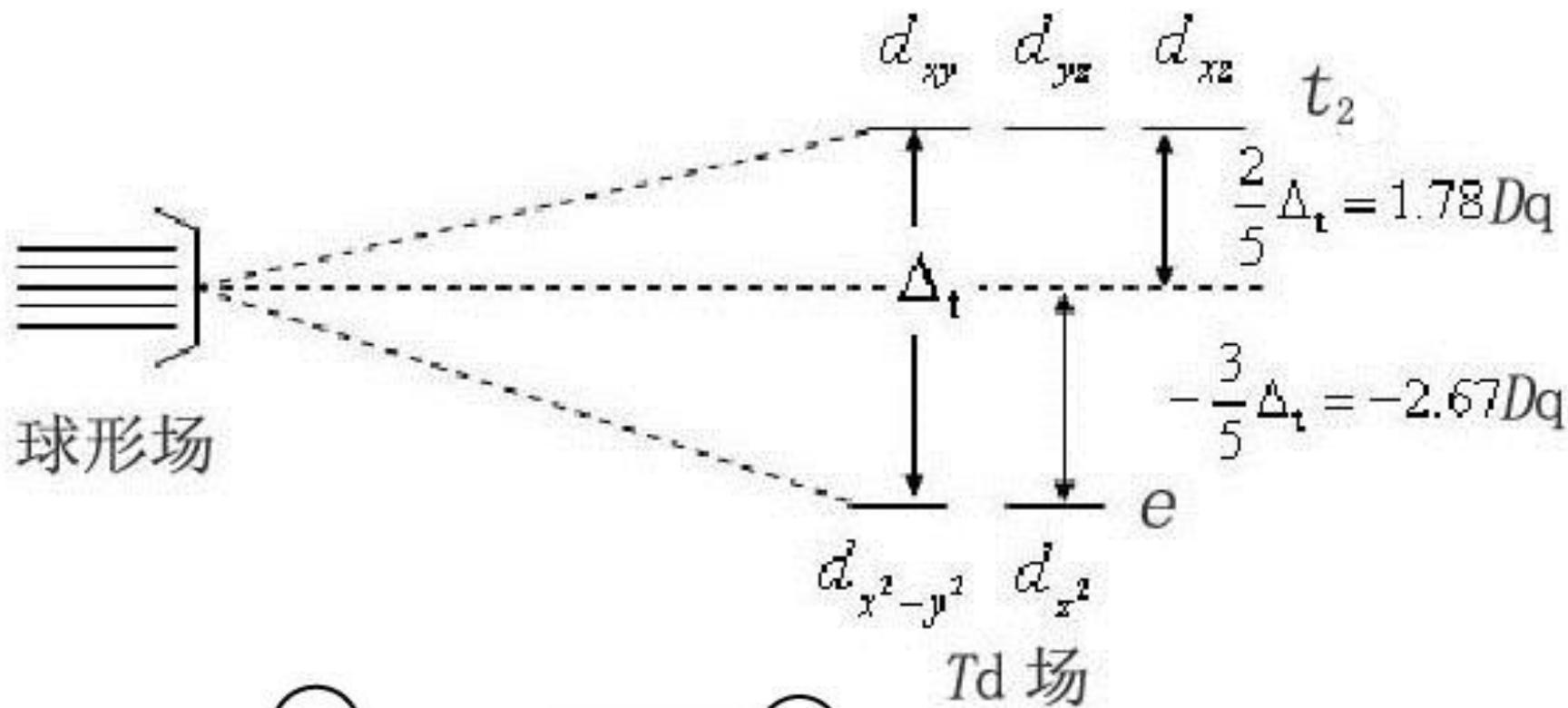
取边长为 a 的立方体，配合物 ML_4 的中心体 M 在立方体心，四个配位体 L 占有立方体四个互不相邻的顶点上，三个坐标轴分别穿过立方体的三对面心。



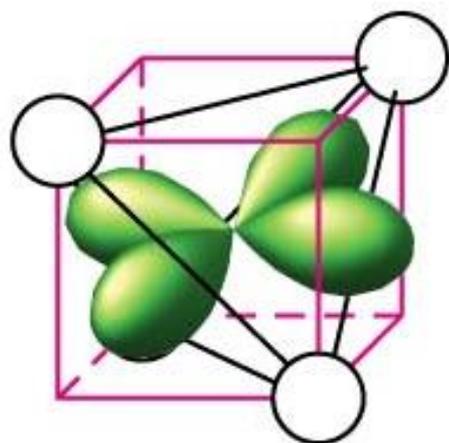
b). d轨道在 T_d 场中的分裂情况:

- d_{z^2} 与 $d_{x^2-y^2}$ 原子轨道的电子云最大密度处离最近的一个配体的距离为 $\frac{\sqrt{2}}{2} a$;
- d_{xy}, d_{yz}, d_{xz} 原子轨道的电子云最大密度处离最近的一个配体的距离为 $a/2$;
- d_{xy}, d_{yz}, d_{xz} 原子轨道的电子受到配位体提供的电子对的排斥作用大, 其原子轨道的能量升高; 而 d_{z^2} 与 $d_{x^2-y^2}$ 原子轨道的电子受到配位体提供的电子对的排斥作用小, 其原子轨道的能量降低。





d_{xy}



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

c). 分裂能

$$(i) \Delta_t = E_{t_2} - E_e \quad (1)$$

(ii) t_2 , e 两组 d 轨道的能量

$$\text{根据能量守恒定律: } 6E_{t_2} + 4E_e = 0 \quad (2)$$

$$\text{联立(1)(2)得: } E_{t_2} = \frac{2}{5}\Delta_t, \quad E_e = -\frac{3}{5}\Delta_t$$

$$\Delta_t \approx \frac{4}{9}\Delta_o = \frac{40}{9}Dq \quad \therefore E_{t_2} = 1.78Dq, \quad E_e = -2.67Dq$$

d). (CFSE)_t

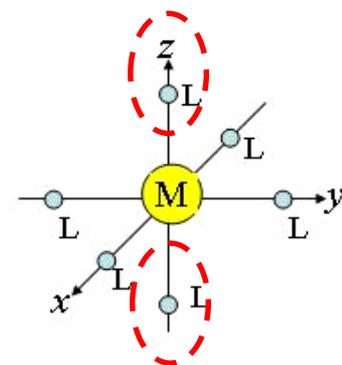
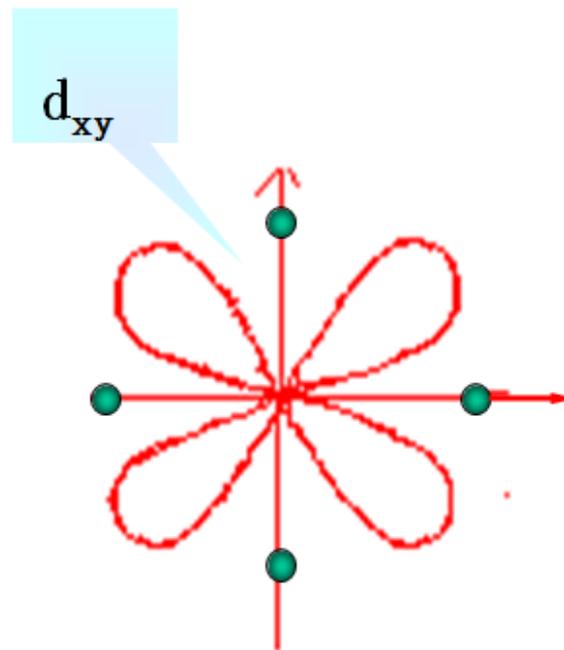
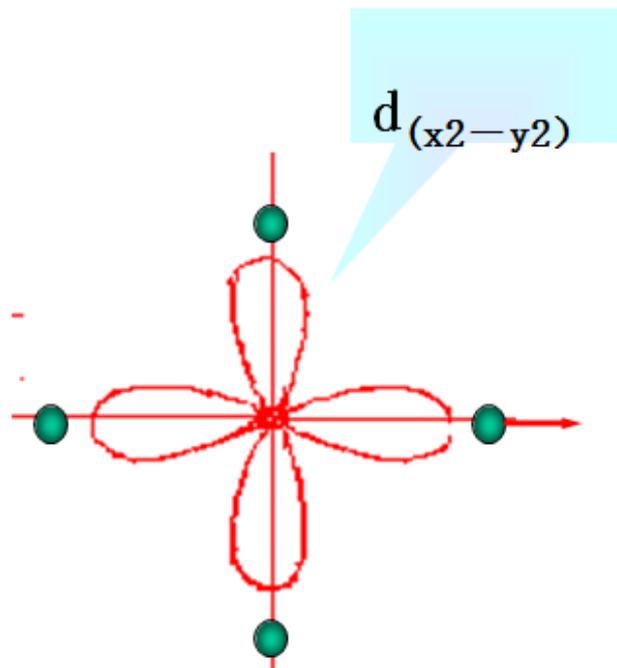
$$(CFSE)_t = (-2.67Dq) \times n_e + 1.78Dq \times n_{t_2}$$

n_e 、 n_{t_2} 为 e 、 t_2 轨道上的电子数。

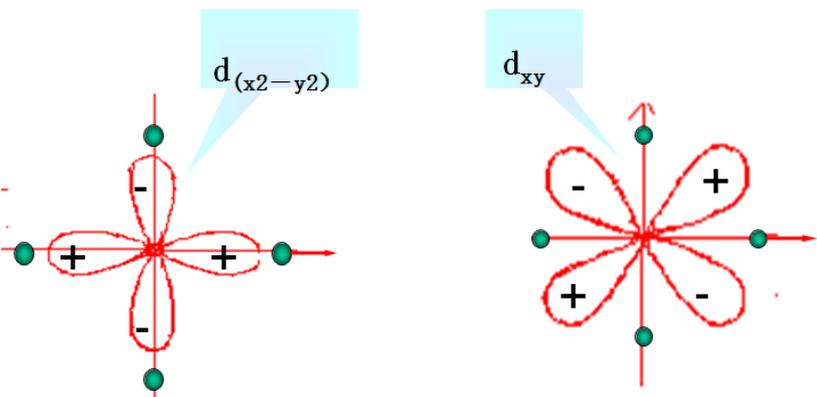
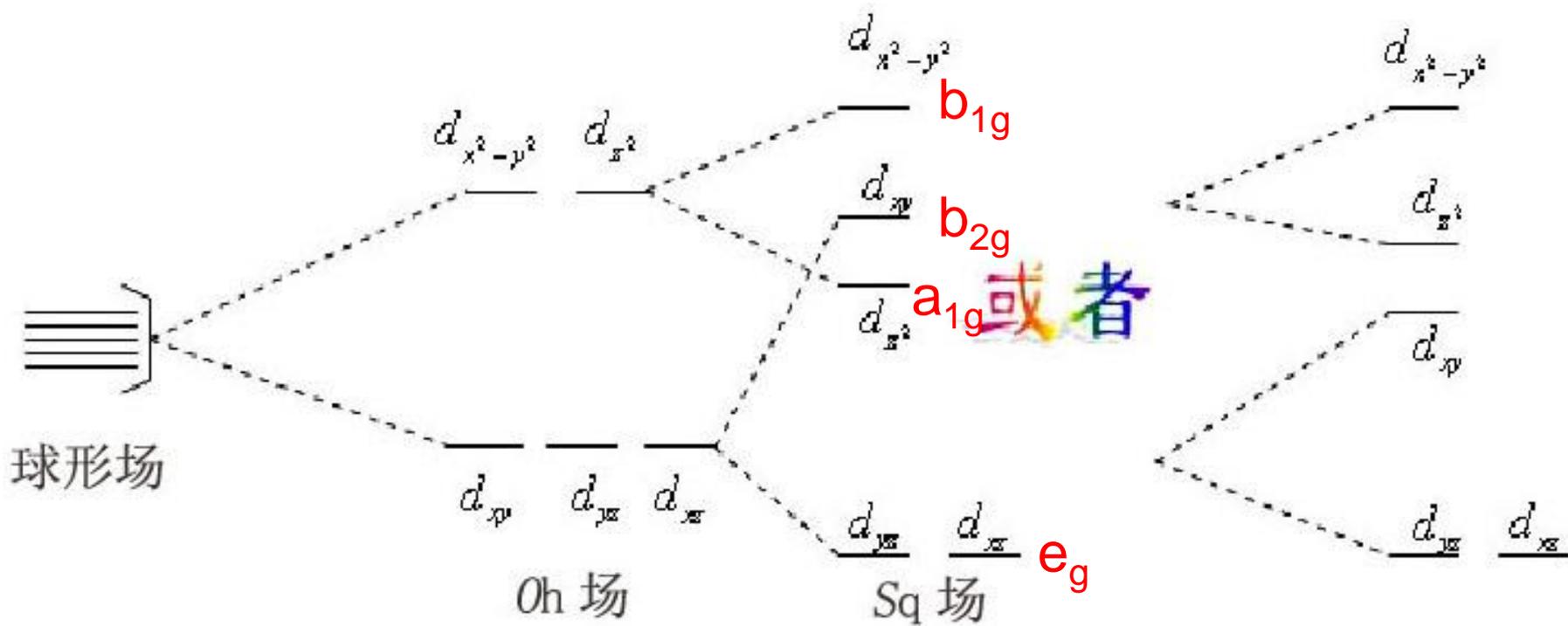
(5) 在平面四方场中 (square planar field) S_q

a). 把正八面体场中的轴上的两个配体(L)去掉, 形成平面四方场配合物

b). d轨道的分裂情况: 分裂成四组:



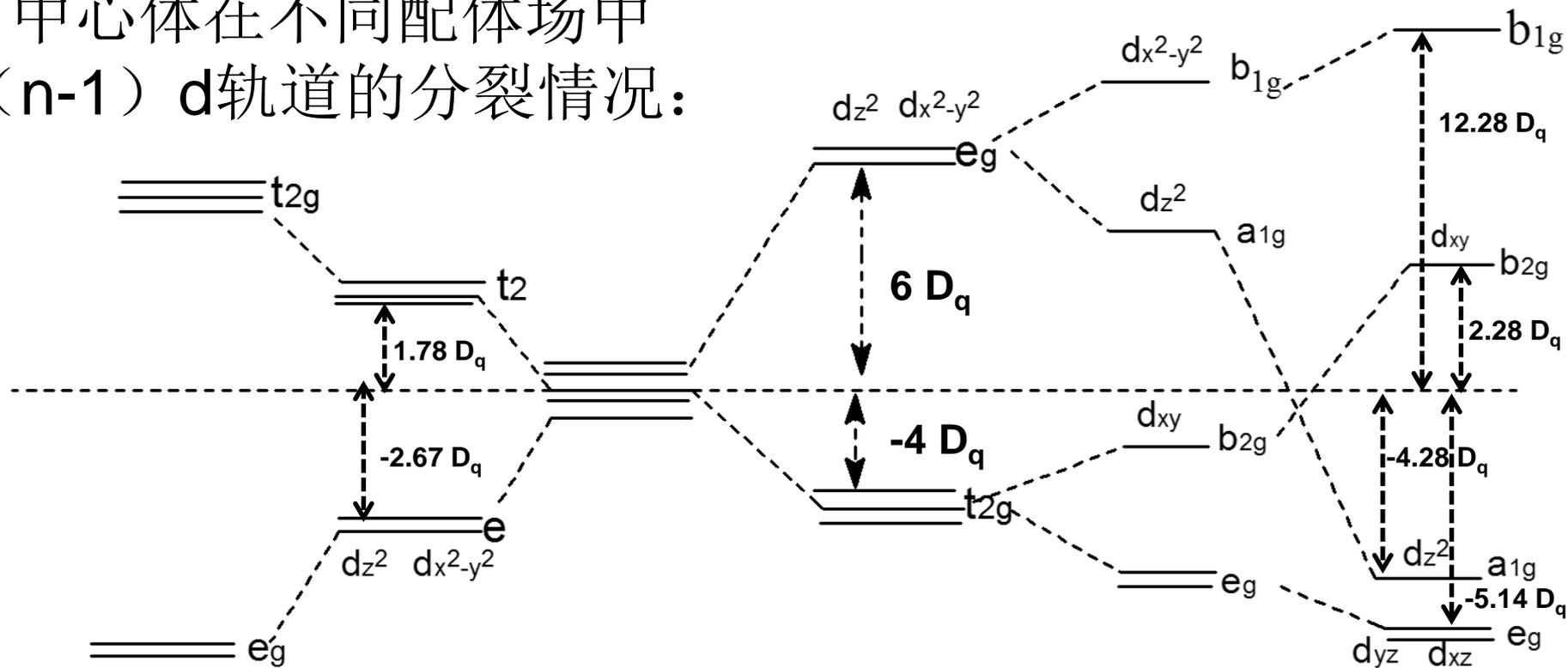
平面正方形中的 $d_{(x^2-y^2)}$ 和 d_{xy} 轨道



平面正方形中的 $d_{(x^2-y^2)}$ 和 d_{xy} 轨道

(5) 总结:

中心体在不同配体场中
(n-1) d轨道的分裂情况:



立方体场

四面体场

球形场

八面体场

四方畸变

平面四方场

O_c

T_d

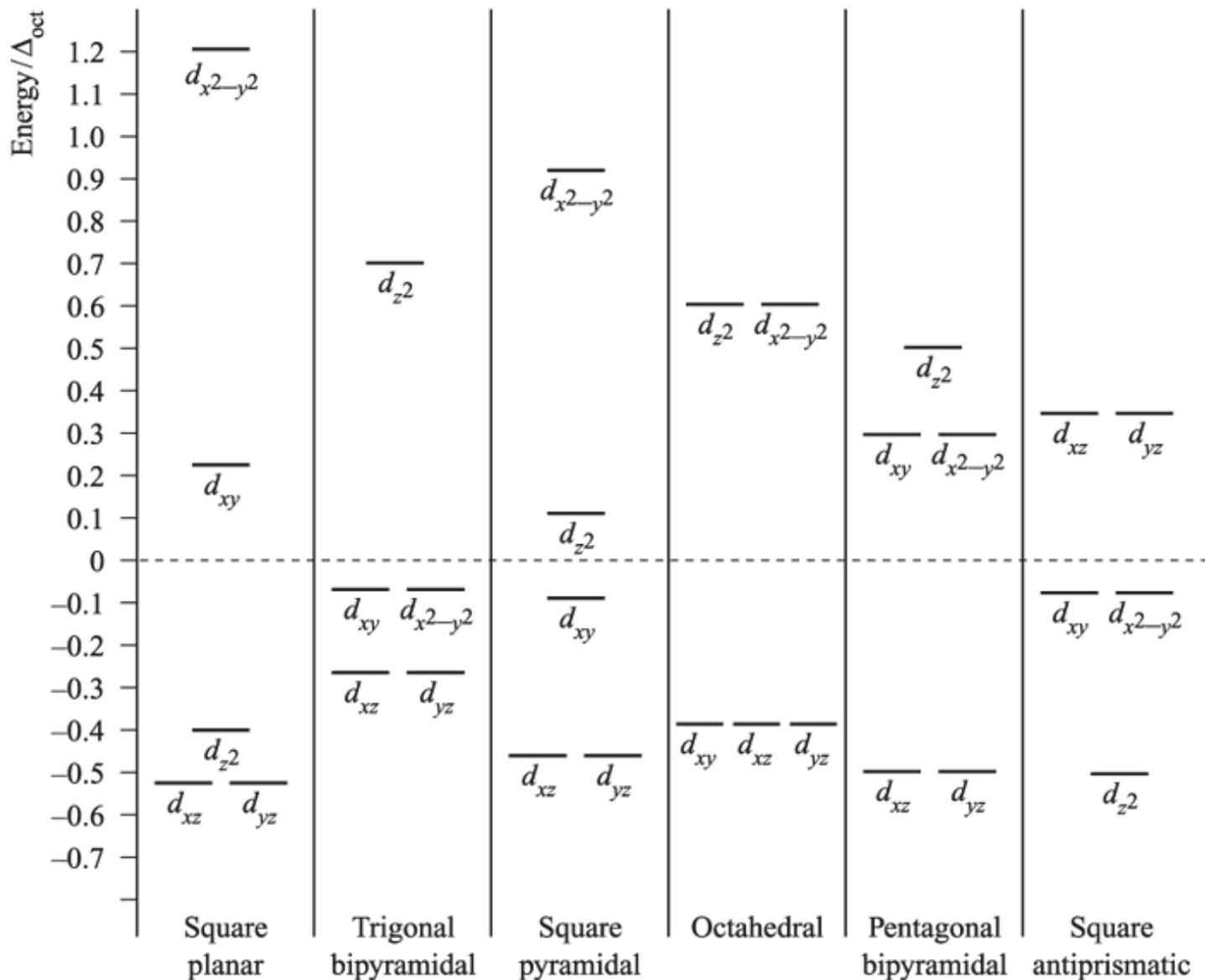
O_h

D_{4h}

D_{4h}

配体场	三角形 三角双锥	平面四方 四方锥型	正四面体	正八面体	立方体
d轨道分裂组数	3	4	2	2	2

Crystal Field Splitting Diagrams



本次作业
(张祖德编著<无机化学习题>
2011.6版)

Chapter 16. 配合物
(P69)

12、 17、 20、 21、 22、 23

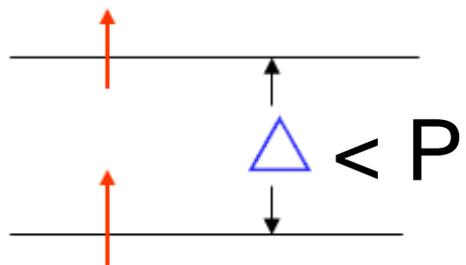
3. 中心体(n-1)d轨道上的电子在晶体场分裂轨道中的排布 服从aufbau原理!

(1) 电子成对能(P): 使电子自旋成对地占有同一轨道必须付出的能量。

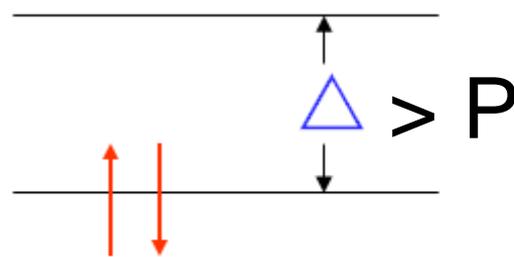
(2) 强场与弱场:

➤ 当 $\Delta > P$, 即分裂能大于电子成对能, 称为强场(**strong field**), 电子首先排满低能量的d轨道 \Rightarrow 低自旋排布

➤ 当 $\Delta < P$ 时, 即分裂能小于电子成对能, 称为弱场(**weak field**), 电子首先成单地占有所有的d轨道 \Rightarrow 高自旋排布



(a) High spin

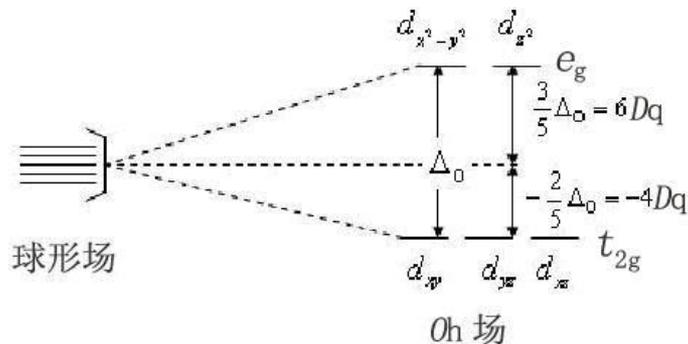


(b) Low spin

(3) d^n 在正八面体场中的排布:

d^n		d^1	d^2	d^3	d^4
低自旋($\Delta_o > P$)		$(t_{2g})^1(e_g)^0$	$(t_{2g})^2(e_g)^0$	$(t_{2g})^3(e_g)^0$	$(t_{2g})^4(e_g)^0$
高自旋($\Delta_o < P$)		$(t_{2g})^1(e_g)^0$	$(t_{2g})^2(e_g)^0$	$(t_{2g})^3(e_g)^0$	$(t_{2g})^3(e_g)^1$
d^5	d^6	d^7	d^8	d^9	d^{10}
$(t_{2g})^5(e_g)^0$	$(t_{2g})^6(e_g)^0$	$(t_{2g})^6(e_g)^1$	$(t_{2g})^6(e_g)^2$	$(t_{2g})^6(e_g)^3$	$(t_{2g})^6(e_g)^4$
$(t_{2g})^3(e_g)^2$	$(t_{2g})^4(e_g)^2$	$(t_{2g})^5(e_g)^2$	$(t_{2g})^6(e_g)^2$	$(t_{2g})^6(e_g)^3$	$(t_{2g})^6(e_g)^4$

- 对于 d^1 、 d^2 、 d^3 、 d^8 、 d^9 、 d^{10} 电子构型的正八面体配合物而言高低自旋的电子排布是一样的。
- 只有 d^4 、 d^5 、 d^6 、 d^7 的电子组态才有可能有两种不同的排布



正八面体配合物d电子排布

d电子数	弱场高自旋				未成对电子数	强场低自旋				未成对电子数	强场中降低的轨道能量
	t_{2g}			e_g		t_{2g}			e_g		
1	↑									1	0
2	↑	↑								2	0
3	↑	↑	↑							3	0
4	↑	↑	↑	↑						2	Δ
5	↑	↑	↑	↑	↑					1	2Δ
6	↑↓	↑	↑	↑	↑					0	2Δ
7	↑↓	↑↓	↑	↑	↑					1	Δ
8	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑					2	0
9	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑					1	0
10	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓					0	0

http://en.wikipedia.org/wiki/Crystal_field_theory

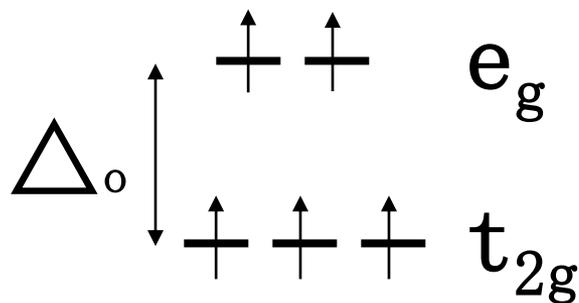
如 $\text{Fe}^{3+}: 3d^5$



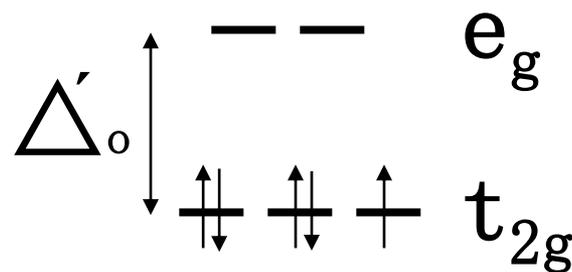
F^- 是弱场

CN^- 是强场

高自旋



低自旋



排布式: $(t_{2g})^3(e_g)^2$

$(t_{2g})^5(e_g)^0$

(4) d^n 在正八面体中的CFSE

$$(\text{CFSE})_o = (-4Dq) \times n_{(t_{2g})} + 6Dq \times n_{(e_g)}$$

d^n	d^0	d^1	d^2	d^3	d^4	d^5
低自旋 ($\Delta_o > P$)	0	-4	-8	-12	-16	-20
高自旋 ($\Delta_o < P$)	0	-4	-8	-12	-6	0
※不考虑成对能P		d^6	d^7	d^8	d^9	d^{10}
		-24	-18	-12	-6	0
		-4	-8	-12	-6	0

※ $\Delta_t \approx 4/9 \Delta_o = 4.45Dq$

CFSE (四面体场) = $(-2.67Dq) \times n_e + 1.78Dq \times n_{t_2}$

d ⁿ	弱场高自旋				强场低自旋			
	电子构型	成对电子数		CFSE	电子构型	成对电子数		CFSE
		m ₁	m ₂			m ₁	m ₂	
d ¹	t _{2g} ¹	0	0	-4Dq	t _{2g} ¹	0	0	-4Dq
d ²	t _{2g} ²	0	0	-8Dq	t _{2g} ²	0	0	-8Dq
d ³	t _{2g} ³	0	0	-12Dq	t _{2g} ³	0	0	-12Dq
d ⁴	t _{2g} ³ e _g ¹	0	0	-6Dq	t _{2g} ⁴	1	0	-16Dq + P
d ⁵	t _{2g} ³ e _g ²	0	0	0Dq	t _{2g} ⁵	2	0	-20Dq + 2P
d ⁶	t _{2g} ⁴ e _g ²	1	1	-4Dq	t _{2g} ⁶	3	1	-24Dq + 2P
d ⁷	t _{2g} ⁵ e _g ²	2	2	-8Dq	t _{2g} ⁶ e _g ¹	3	2	-18Dq + P
d ⁸	t _{2g} ⁶ e _g ²	3	3	-12Dq	t _{2g} ⁶ e _g ²	3	3	-12Dq
d ⁹	t _{2g} ⁶ e _g ³	4	4	-6Dq	t _{2g} ⁶ e _g ³	4	4	-6Dq
d ¹⁰	t _{2g} ⁶ e _g ⁴	5	5	0Dq	t _{2g} ⁶ e _g ⁴	5	5	0Dq

※考虑成对能P: $CFSE = (-4n_1 + 6n_2)Dq + (m_1 - m_2)P$

n₁: t_{2g}轨道中的电子数

n₂: e_g轨道中的电子数

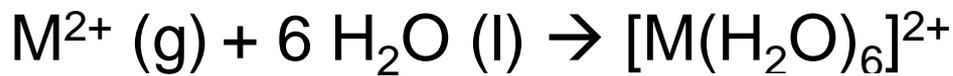
m₁: 八面体场中, 轨道中的成对电子数 (d轨道分裂后)

m₂: 球形体场中, 轨道中的成对电子数

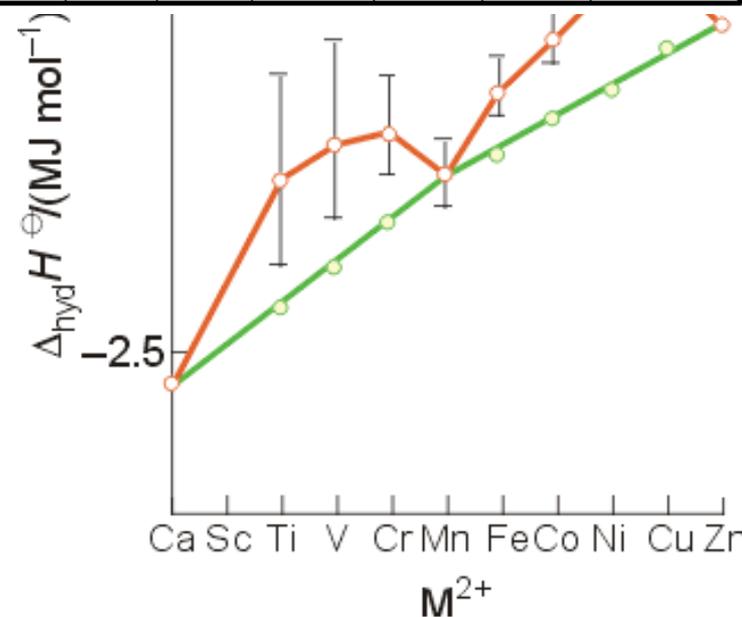
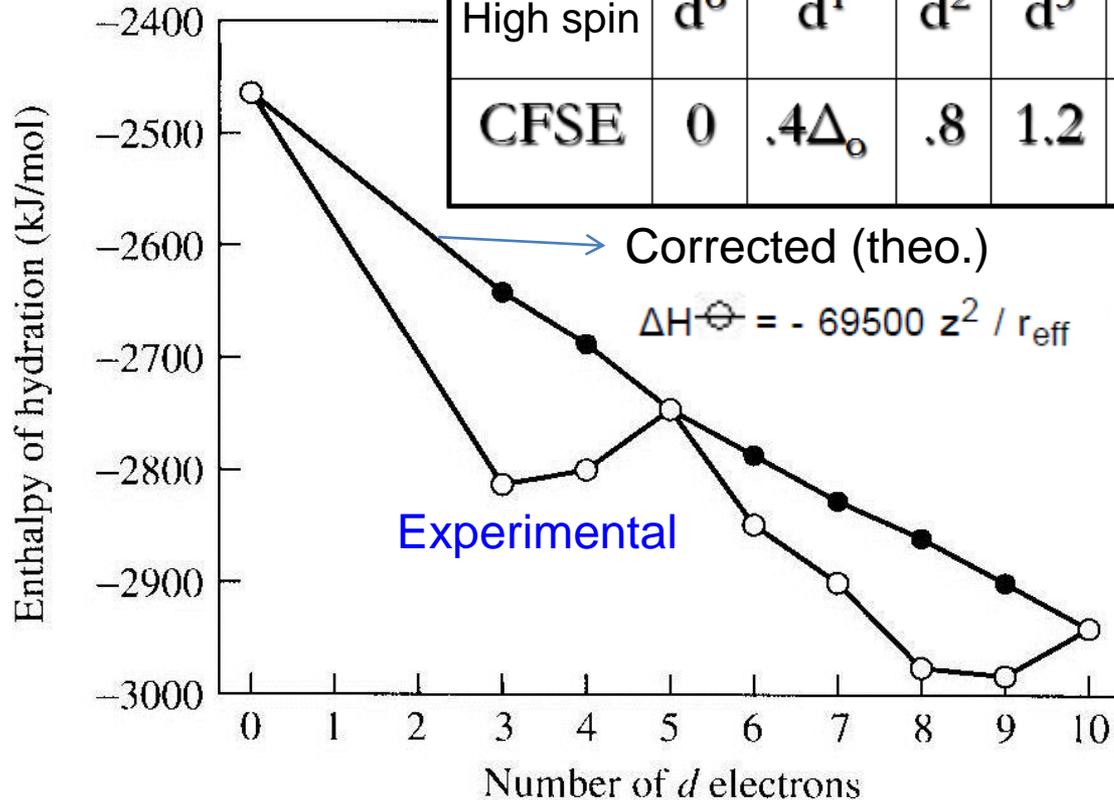
※ 影响CFSE的因素：

- 晶体场的类型
- d电子数目
- 配位体的强弱

CFSE越大，配合物也就越稳定

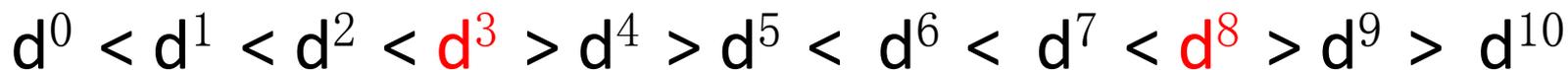


High spin	d ⁰	d ¹	d ²	d ³	d ⁴	d ⁵	d ⁶	d ⁷	d ⁸	d ⁹	d ¹⁰
CFSE	0	.4Δ _o	.8	1.2	.6	0	.4	.8	1.2	.6	0



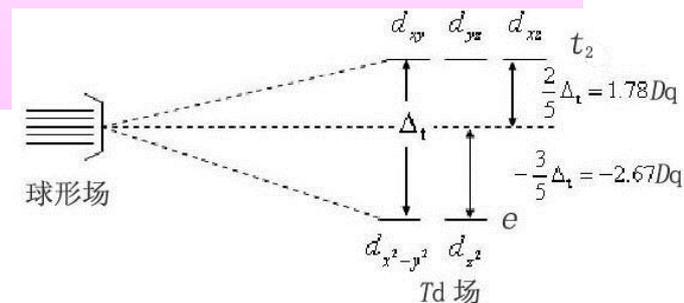
※很好地解释了配合物的稳定性与(n-1)d^x的关系!

如第一过渡系列+2氧化态水合配离子M(H₂O)₆²⁺水和能与(n-1)d^x在八面体弱场中有如下关系:

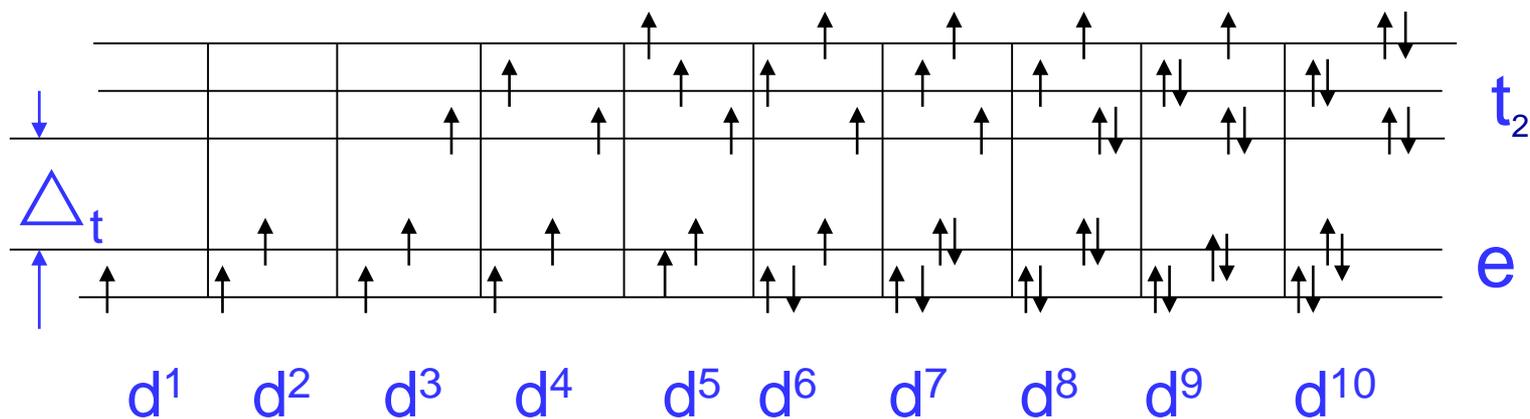


※ 补充：正四面体配合物中d电子的排布

在相同的条件下，d轨道在四面体场作用下的分裂能只是八面体作用下的4/9，这样分裂能是小于成对能的。因而四面体配合物大多是高自旋配合物。



d电子的具体排布情况如下：



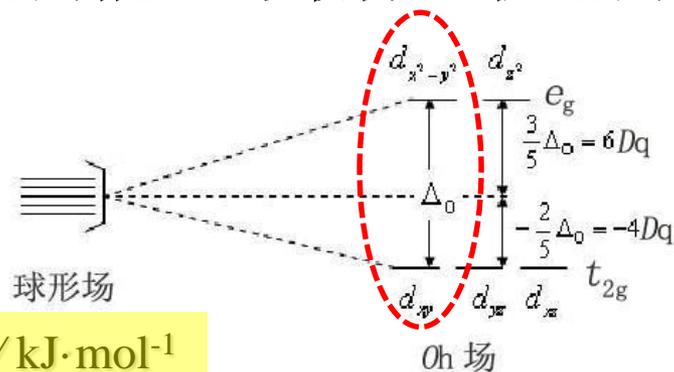
小结:

- 分裂能大于成对能($\Delta_o > P$)——低自旋排布
- 分裂能小于成对能($\Delta_o < P$)——高自旋排布
- 强场L -----高价M \Rightarrow 低自旋
- 弱场L -----低价M \Rightarrow 高自旋
- 四面体配合物一般是高自旋的
- CN^- [强场配体]的配合物一般是低自旋的
- 卤化物（配合物）一般是高自旋的

4. 分裂能 (splitting energy)

d 轨道分裂后, 最高 d 轨道的能量与最低 d 轨道的能量差, 称为分裂能 (Δ)

$$\Delta_o = E_{(e_g)} - E_{(t_{2g})}$$

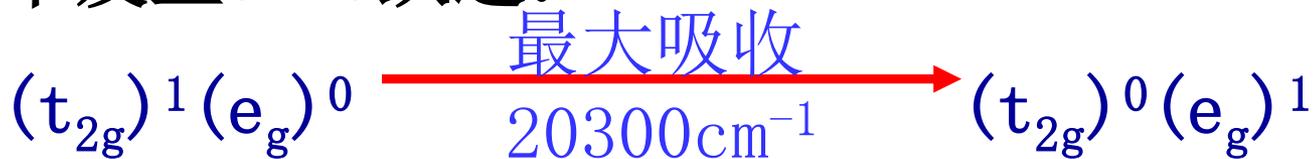


单位: Δ / cm^{-1} Δ / eV $\Delta / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$10000 \text{ cm}^{-1} = 1.24 \text{ eV} = 120 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

(1) 分裂能的大小可由光谱数据推得:

例: Ti^{3+} 具有 d^1 组态, 在 $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 中发生 $d \rightarrow d$ 跃迁:



$$\Rightarrow \Delta = 20300 \text{ cm}^{-1}$$

八面体配合物常见的分裂能 (cm^{-1})

构型	中心离子	配体				
		6Br ⁻	6Cl ⁻	6H ₂ O	6NH ₃	6CN ⁻
3d ¹	Ti ³⁺	-	-	20300	-	-
3d ²	V ³⁺	-	-	17700	-	-
3d ³	Cr ³⁺	-	13600	17400	21600	26300
4d ³	Mo ³⁺	-	19200	-	-	-
3d ⁴	Cr ²⁺	-	-	13900	-	-
3d ⁵	Mn ²⁺	-	-	7800	-	-
3d ⁶	Fe ²⁺	-	-	10400	-	33000
4d ⁶	Rh ³⁺	18900	20300	27000	33900	-
5d ⁶	Ir ³⁺	23100	24900	-	-	-
3d ⁷	Co ²⁺	-	-	9300	10100	-
3d ⁸	Ni ²⁺	7000	7300	8500	10800	-
3d ⁹	Cu ²⁺	-	-	-	15100	-

※ 从表中的实验数据来看，一般说有： $10000\text{cm}^{-1} < \Delta_0 < 30000\text{cm}^{-1}$

⇒ 这样的d-d跃迁常常发生在**可见光或紫外区**。

四面体配合物常见的分裂能 (cm^{-1})

中心离子	配体			
	4Br ⁻	4Cl ⁻	4O ²⁻	4S
Ti ¹⁺	871	758	-	-
V ¹⁺	903	-	-	-
V ³⁺	4911	-	-	-
Cr ¹⁺	-	-	2597	-
Mn ⁷⁺	-	-	2597	-
Mn ⁶⁺	-	-	1903	-
Mn ⁵⁺	-	-	1476	-
Mn ²⁺	363	-	-	-
Fe ³⁺	500	-	-	-
Fe ²⁺	403	-	-	-
Co ²⁺	371	306	3283	-
Ni ²⁺	347	-	-	323

※ 从表中的实验数据来看, 相应配合物中的 Δ_t 值, 显然比 Δ_o 值小的多 ($\approx 4/9\Delta_o$)

4. 影响分裂能大小的因素

(1) 中心体:

a. 中心体电荷越高, Δ 越大



$Z \uparrow \Rightarrow M \rightarrow L$ 距离 $\downarrow \Rightarrow L$ 对 M 的 d 轨道排斥作用 $\uparrow \Rightarrow$

分裂能 $\Delta \uparrow$

b. 中心体(n-1)d轨道中的n(主量子数)越大, Δ 越大:

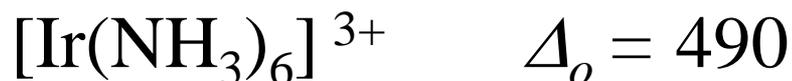
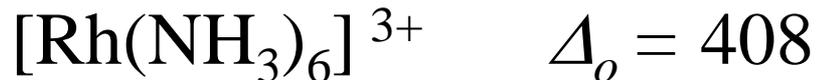
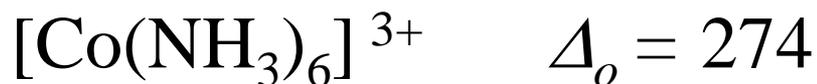
\because 3d电子云所占有效空间小于4d; 4d小于5d。

\therefore 相同配体, 在相同距离上对3d, 4d, 5d电子云的相互作用不同, 使3d, 4d, 5d轨道分裂程度也不同, 有效空间大, 变形性也大, 轨道分裂就大, 分裂能就大。

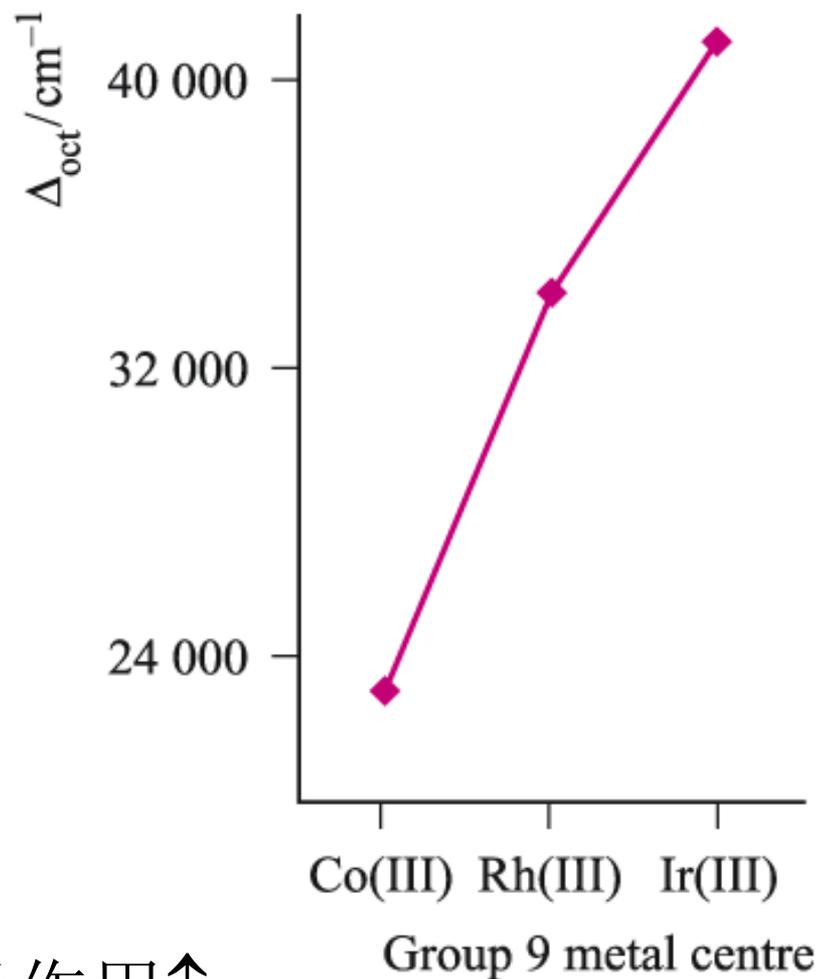
Δ_o (第三过渡系) > Δ_o (第二过渡系) 20 ~ 30% >
 Δ_o (第一过渡系) 40% ~ 50%

※ 在配体相同, 配合物的几何构型也相同的情况下, 由于 Δ_o 的增大, 第二、三系列过渡元素往往只有低自旋配合物, 而第一系列过渡元素既有高自旋配合物, 又有低自旋配合物。

c. 同族元素自上而下增大



$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$



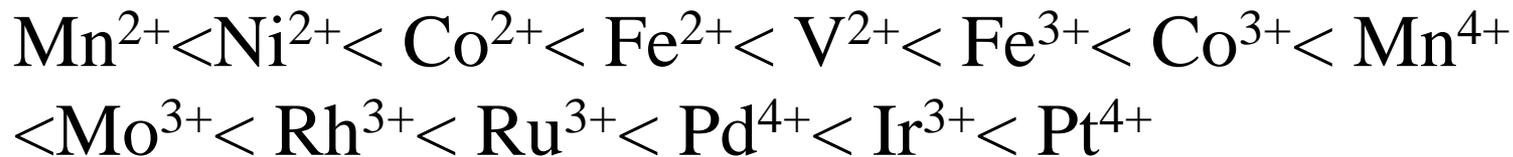
$n \uparrow$, nd 轨道离配体越近, 排斥作用 \uparrow

\Rightarrow 分裂能 $\Delta \uparrow$

M(H₂O)₆的Δ值

金属离子 (M)	V	Cr	Fe	Co
二价	12600	13900	10400	9300
三价	17700	17400	13700	13600

※ 金属的光谱化学序列【不考！】



(2) 配体:

a. 与配体所占几何构型有关:

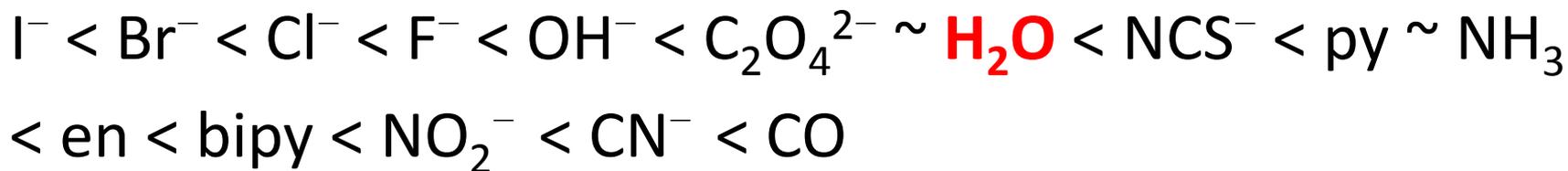
$$\Delta_{sq}(17.42D_q) > \Delta_o(10D_q) > \Delta_t(4.45D_q)$$

b. 与配位原子种类有关: 这可以从配体改变时配合物的吸收光谱的变化看出。

例如: $[\text{Cr}(\text{en})_3]^{3+}$, $[\text{Cr}(\text{ox})_3]^{3-}$, $[\text{CrF}_6]^{3-}$ 配合物的吸收峰的频率为 $\text{F}^- < \text{ox}^{2-} < \text{en}$, 所以配体的强度为 $\text{en} > \text{ox}^{2-} > \text{F}^-$

$$\Delta_{O,[\text{Cr}(\text{en})_3]^{3+}} > \Delta_{O,[\text{Cr}(\text{ox})_3]^{3-}} > \Delta_{O,[\text{CrF}_6]^{3-}}$$

※ 按配体对同一金属离子d轨道分裂能力大小排列, 可得到**光谱化学序列 (spectrochemical series)**: 【熟记!】



※ 对于不同的金属离子, 有时次序略有不同, 需加注意!

c. Δ 值随电子给予体的原子半径的减少而增大。



Jorgensen近似公式:

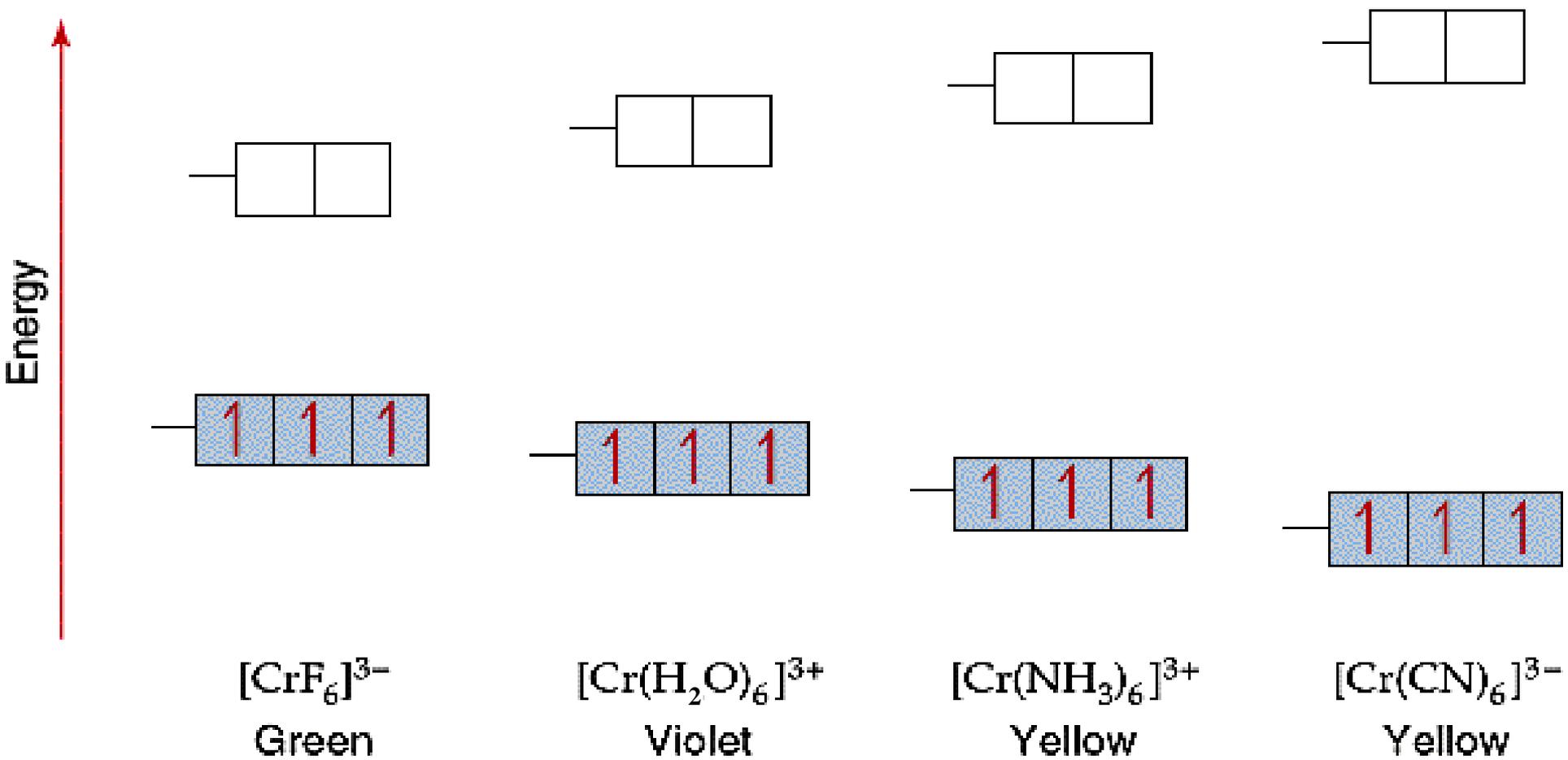
$$\Delta = f(\text{配位体}) \times g(\text{中心离子})$$

与配位体有关的常数

与中心离子有关的常数

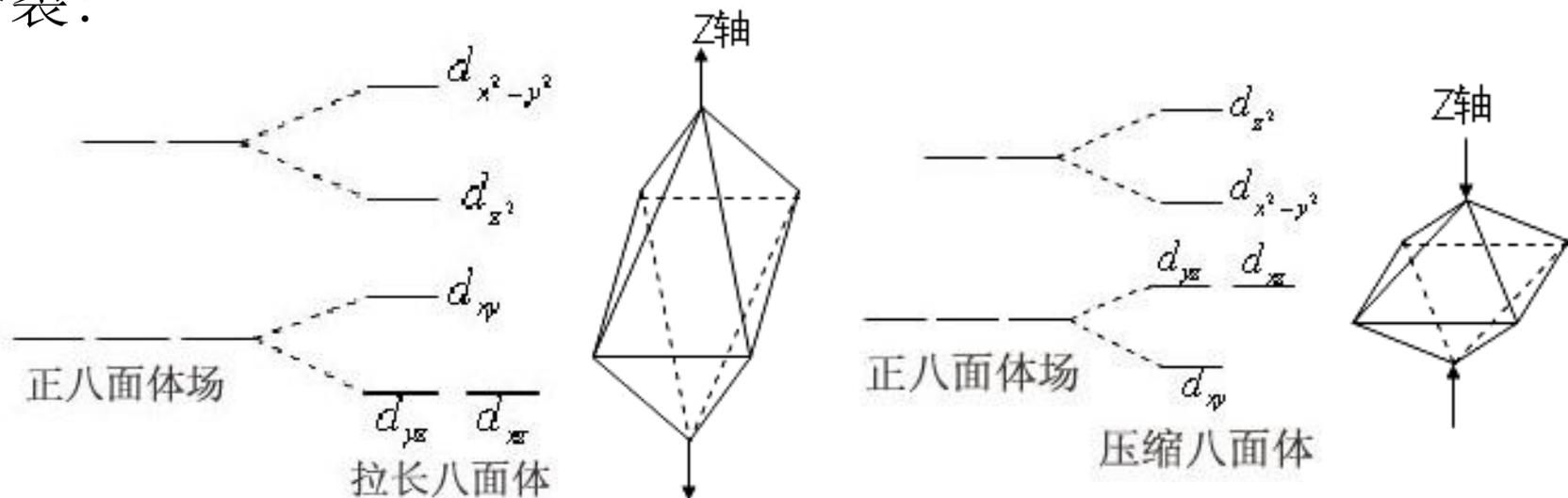
例: 在 $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ 中,
 6个 $(\text{CN})^-$, $f=1.7$,
 Co^{3+} , $g=18200\text{cm}^{-1}$,
 $\therefore \Delta = 1.7 \times 18200\text{cm}^{-1} =$
 30940cm^{-1}
 实验值为 34000cm^{-1}

配 体	f	中 心 金 属	$g/\times 10^{-3}\text{cm}^{-1}$
I^-	0.7	$\text{Mn}(\text{II})$	8.0
Br^-	0.72	$\text{Ni}(\text{II})$	8.9
SCN^-	0.75	$\text{Co}(\text{II})$	9
Cl^-	0.80	$\text{V}(\text{II})$	12.3
F^-	0.9	$\text{Fe}(\text{III})$	14.0
$(\text{NH}_2)_2\text{CO}$	0.92	$\text{Cr}(\text{III})$	17.4
ox^{2-}	0.98	$\text{Co}(\text{III})$	19.00
H_2O	1.00	$\text{Ru}(\text{II})$	20
NH_3	1.25	$\text{Mn}(\text{IV})$	23
en	1.28	$\text{Mo}(\text{III})$	24.0
NH_2OH	1.30	$\text{Rh}(\text{III})$	27.0
bpy	1.33	$\text{Tc}(\text{IV})$	30
phen	1.34	$\text{Ir}(\text{III})$	32
CN^-	约 1.7	$\text{Pt}(\text{IV})$	36



5. Jahn-Teller 效应 (Jahn-Teller effect, 姜(扬)-泰勒效应)

(1) 问题的提出: 对于 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ 而言, 中心体 Cu^{2+} 离子的电子构型为 $3d^9$ 。如果正八面体场发生畸变, 或者成为拉长八面体, 或者成为压缩八面体, 那么, t_{2g} 、 e_g 简并的d轨道又会发生分裂:



在上述分裂的d轨道上排布 d^9 , 显然最高能级上少一个电子, 这样就获得了额外的一份稳定化能, 这既可以解释 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}(\text{aq})$ 的几何构型为什么是**平面四方**, 也可以说明为什么晶体场稳定化能会出现 $d^8 < d^9$ 的现象。

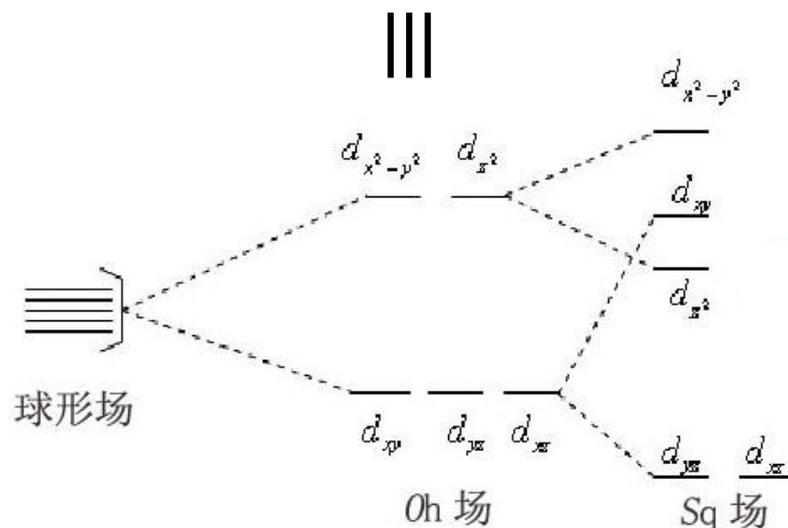
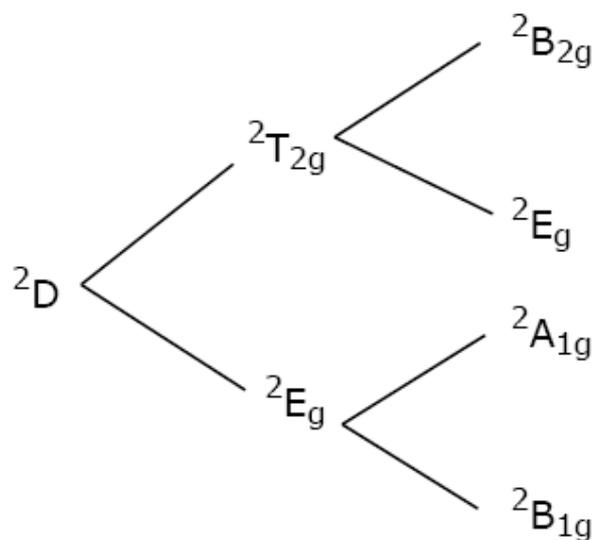
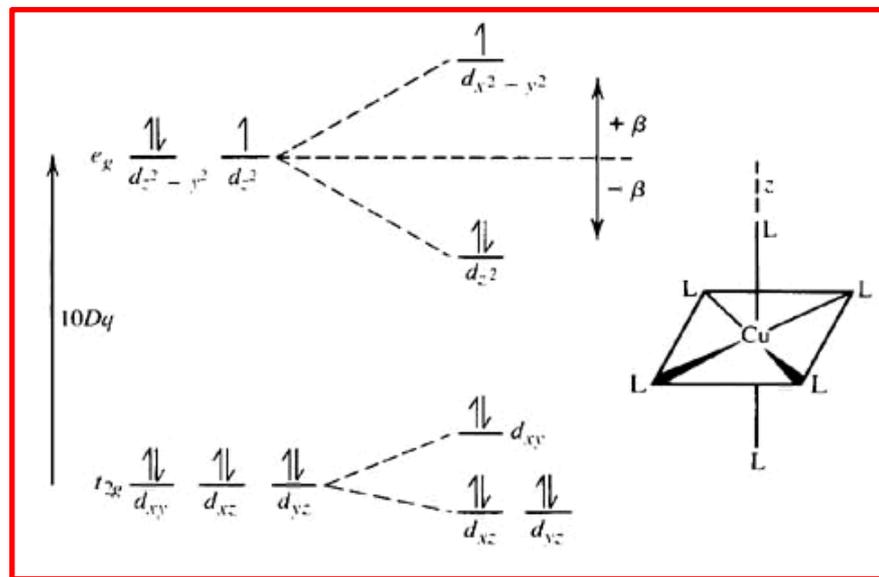
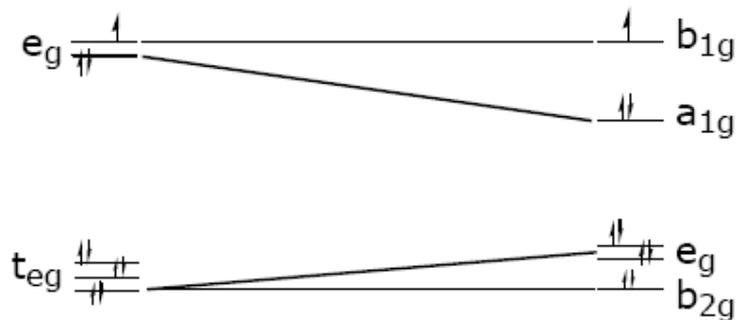
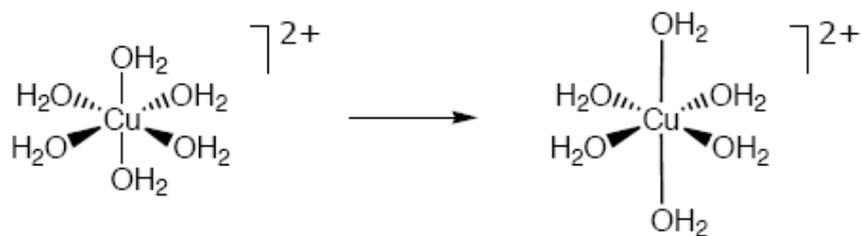
⇒正八面体的这种畸变现象称为**Jahn-Teller效应**。

"any non-linear molecular system in a degenerate electronic state will be unstable and will undergo distortion to form a system of lower symmetry and lower energy thereby removing the degeneracy"

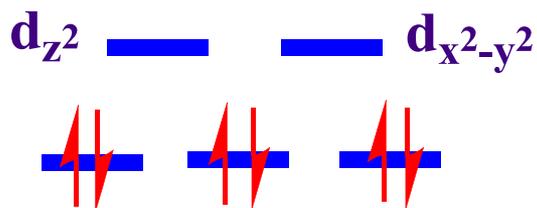
Hermann Arthur Jahn and Edward Teller, 1937

“在非线性分子中，如果一个体系的状态有几个简并能级，则是不稳定的，体系一定要发生畸变，使一个能级降低，一个能级升高，消除这种简并性。”

Jahn-Teller effect - a molecule with an orbitally degenerate ground state will distort to remove the degeneracy and consequently lower its overall energy



(2) 如果中心离子d轨道上d电子云**不对称**($t_{2g}^0e_g^0$ 、
 $t_{2g}^3e_g^0$ 、 $t_{2g}^3e_g^2$ 、 $t_{2g}^6e_g^0$ 、 $t_{2g}^6e_g^2$ 、 $t_{2g}^6e_g^4$ 都属于d电子云
 对称的排布), 配体所受的影响也是不对称的, 正八面体的结构会发生畸变, 发生Jahn-Teller效应;

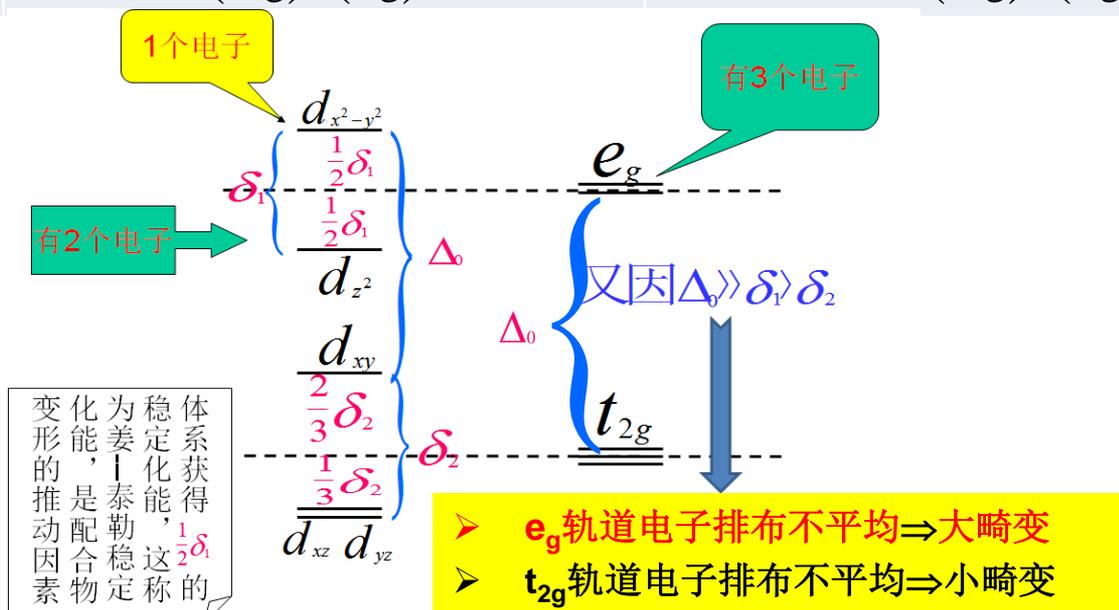




那些电子组态在八面体场中产生畸变，畸变的程度是否相同？

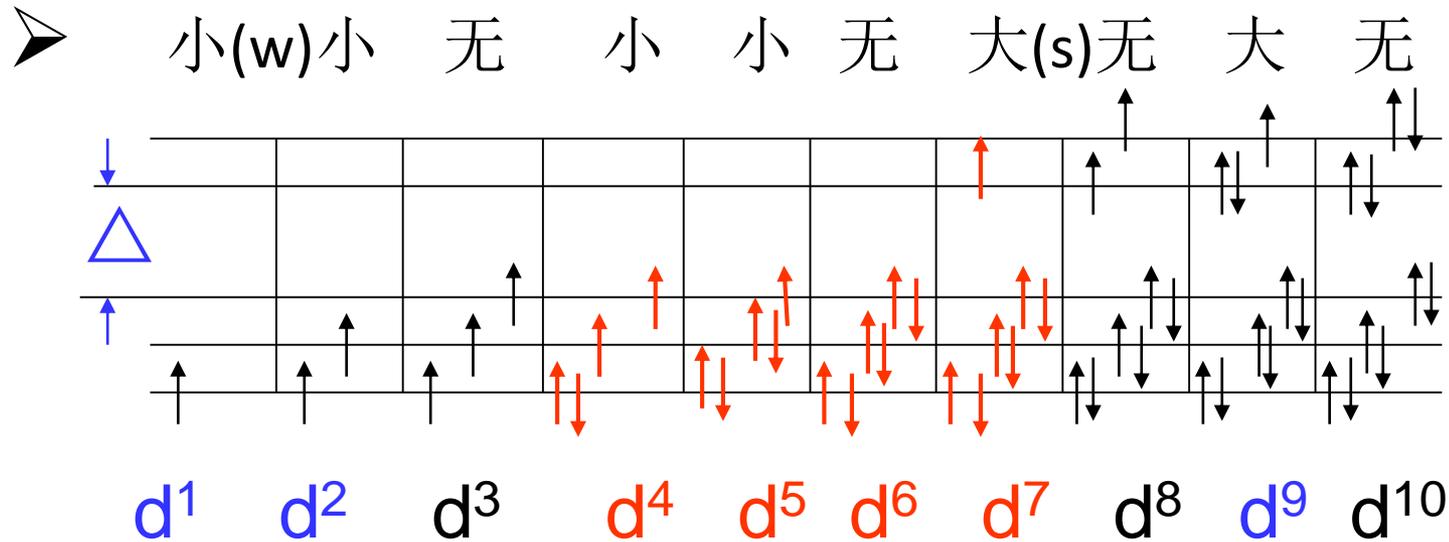
八面体场中产生畸变的电子排布：

八面体畸变	高 自 旋	低 自 旋
小畸变	$(t_{2g})^1(e_g)^0; (t_{2g})^2(e_g)^0$ $(t_{2g})^4(e_g)^2; (t_{2g})^5(e_g)^2$	$(t_{2g})^1(e_g)^0; (t_{2g})^2(e_g)^0$ $(t_{2g})^4(e_g)^0; (t_{2g})^5(e_g)^0$
大畸变	$(t_{2g})^3(e_g)^1;$ $(t_{2g})^6(e_g)^3$	$(t_{2g})^6(e_g)^1;$ $(t_{2g})^6(e_g)^3$



配合物畸变的判断方法

- t_{2g} 轨道电子排布不平均产生小畸变
- e_g 轨道电子排布不平均产生大畸变
- 所有轨道电子排布都平均则无畸变



Jahn-Teller effect

Number of d electrons	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
High spin	w	w		s		w	w		s	
Low spin	w	w		w	w		s		s	

(3) Jahn-Teller稳定化能:

中心离子的d电子在Jahn-Teller效应中获得的额外的稳定化能称为Jahn-Teller稳定化能。

(4) 若Jahn-Teller稳定化能的影响大于CFSE，则会出现 d^8 电子构型的八面体配合物的CFSE小于 d^9 电子构型的八面体配合物， d^3 电子构型的八面体配合物的CFSE小于 d^4 电子构型（弱场，高自旋）**【反常！】**。

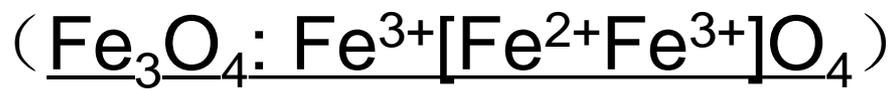
d^n	d^0	d^1	d^2	d^3	d^4	d^5	d^6	d^7	d^8	d^9	d^{10}
低自旋 ($\Delta_o > P$)	0	-4	-8	-12	-16	-20	-24	-18	-12	-6	0
高自旋 ($\Delta_o < P$)	0	-4	-8	-12	-6	0	-4	-8	-12	-6	0

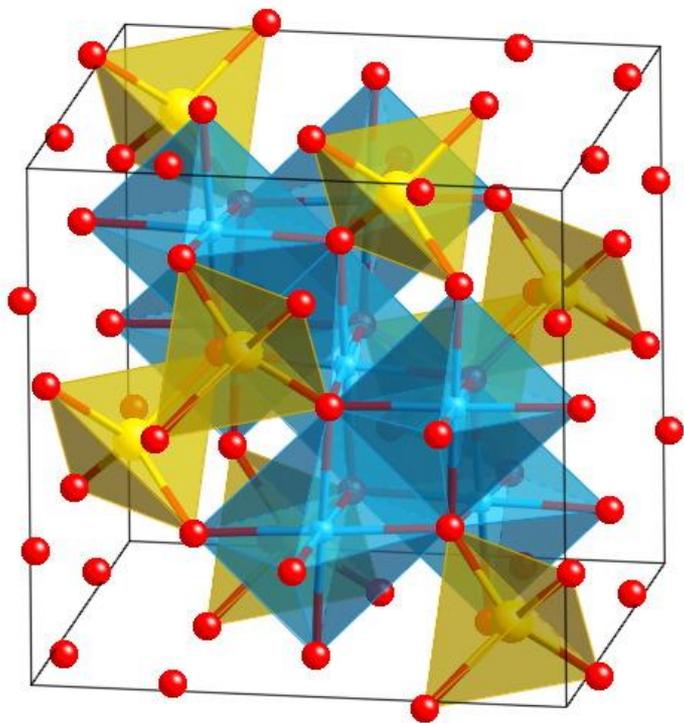
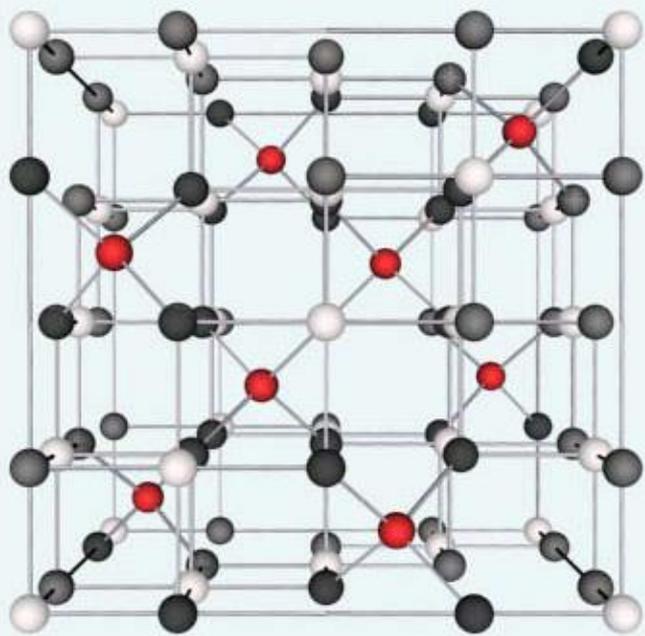
※ Jahn-Teller效应可以预言八面体畸变的发生，指出六个配位键的键长有长、短之分，但不能判断是“拉长”还是“压缩”，必须辅以结构的测定(X-ray单晶)!

6. 晶体场理论的优缺点

(1) 优点:

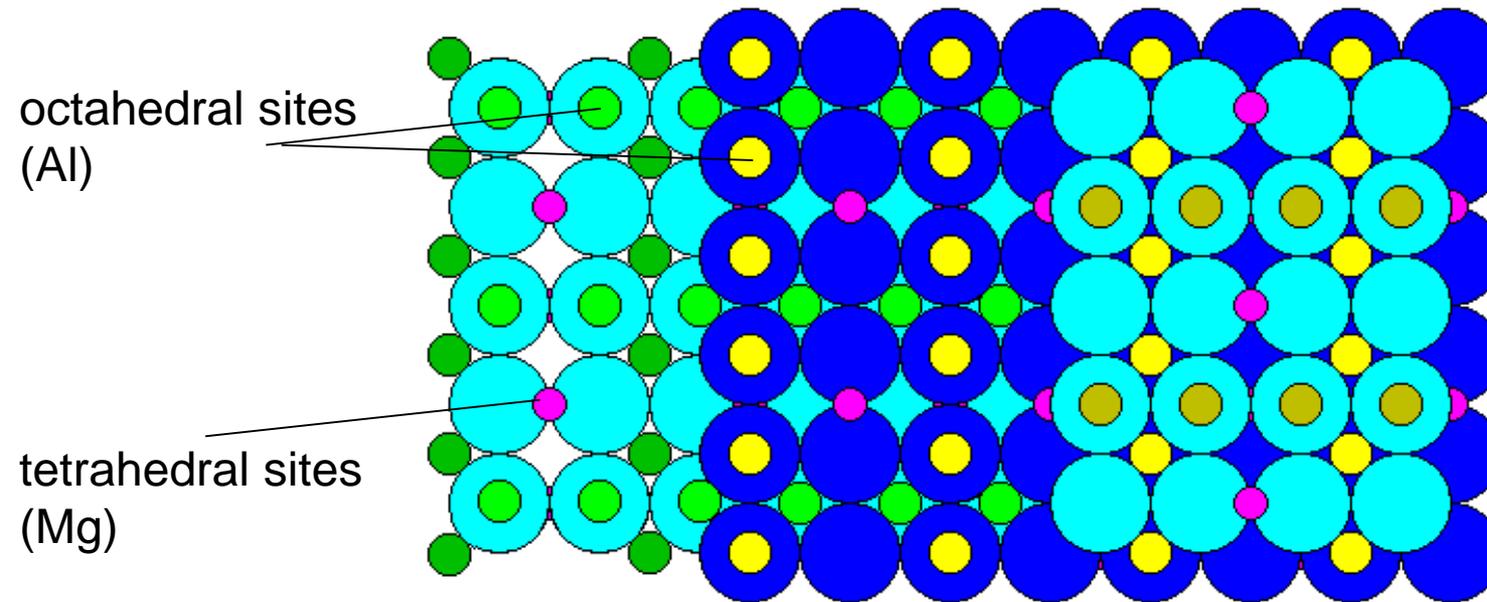
- ✓ 可以解释第一过渡系列 $M(H_2O)_6^{2+}$ 的稳定性与d电子数的关系。
- ✓ 可以根据 $\Delta > P$ 或 $\Delta < P$ 来判断高低自旋配合物，即可以不用 μ （磁矩）来判断（【价键理论】）。
- ✓ 可以通过计算CFSE来判断 M_3O_4 是常式尖晶石(Normal Spinel)还是反式尖晶石(Reverse Spinel)。对于 M_3O_4 离子价态为两个+3，一个+2。 M_3O_4 可以写成 $A[BC]O_4$ ，[]中离子表示在 O^{2-} 堆积的八面体场中，[]外面的离子表示在 O^{2-} 堆积的正四面体场中。若B, C离子都是+3价为常式尖晶石；若B, C离子中有一个是+2价为反式尖晶石。



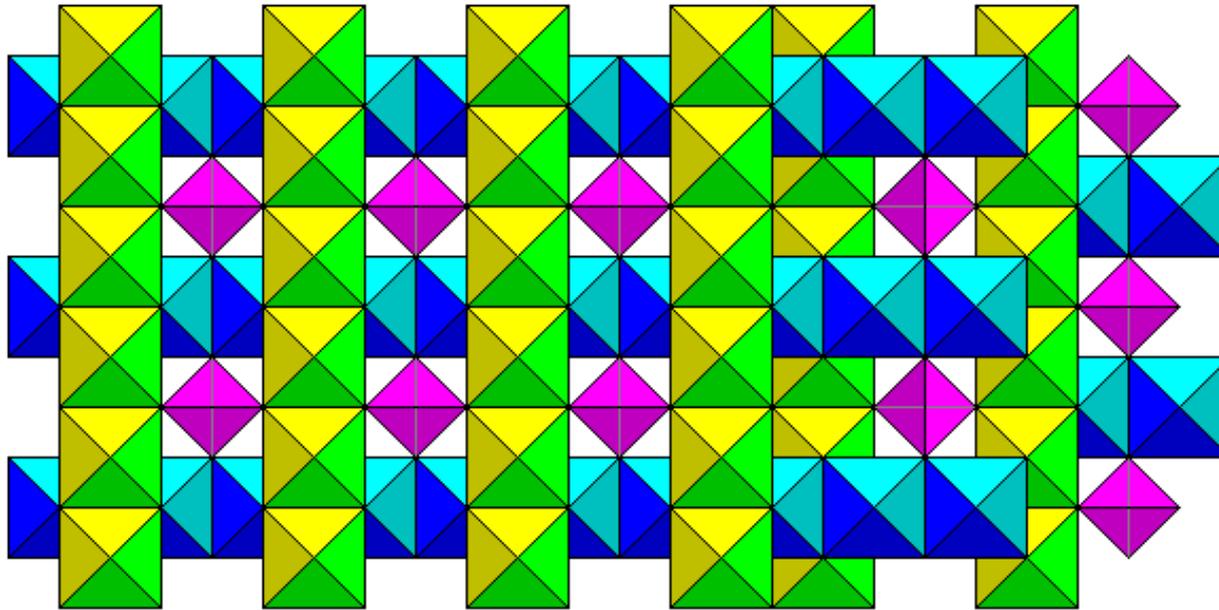


尖晶石 MgAl_2O_4 属立方晶系。在尖晶石结构中， MgO_4 四面体与 AlO_6 八面体共用顶点氧， AlO_6 与邻近八面体 AlO_6 共用棱边，相互联结在一起。尖晶石晶胞较大，氧原子作立方面心堆积 $2 \times 2 \times 2$ 堆成一个大立方晶胞，共有 32 个 O 原子，形成 32 个八面体空隙，其中一半（16 个）被阳离子 $\text{Al}(\text{M}^{3+})$ 占据，64 个四面体空隙，其中 $1/8$ （8 个）被阳离子 $\text{Mg}(\text{M}^{2+})$ 占据。

View along Four-fold Symmetry Axis (001 Plane)



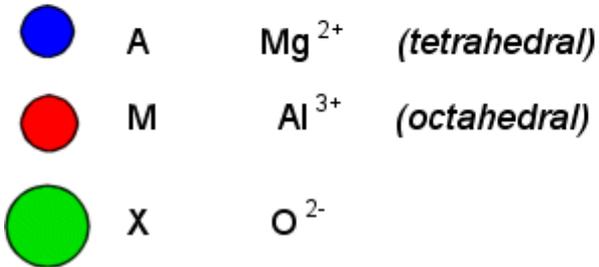
Oxygen atoms in spinel (MgAl_2O_4 , XY_2O_4) have a cubic close-packed structure. Viewed along a fourfold symmetry axis (perpendicular to a face of a cubic unit cell, spinel looks like this.) Three layers of oxygen atoms are shown in alternating shades of blue.



Shown above is a polyhedral representation. Filled octahedra form criss-cross rows, with alternating layers of parallel rows offset as shown on the right side of the diagram. The square holes enclosed by the rows of octahedra are filled with tetrahedra.

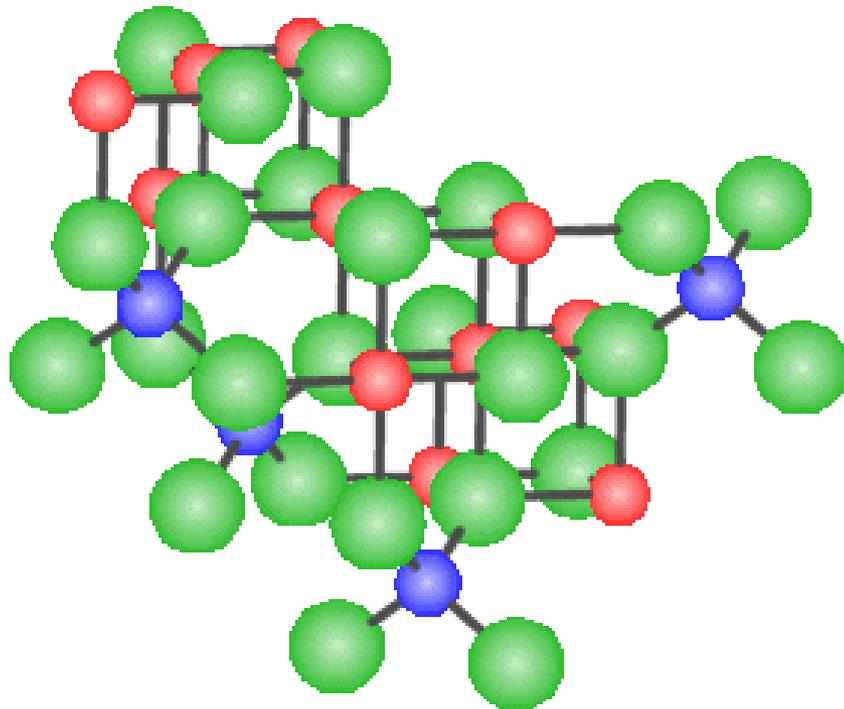
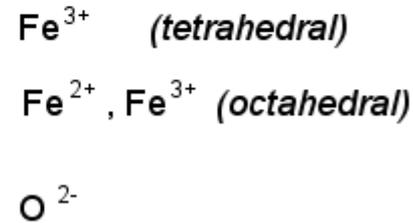
Normal Spinels $A_{tet}(M_2)_{oct}X_4$

eg. spinel, $MgAl_2O_4$

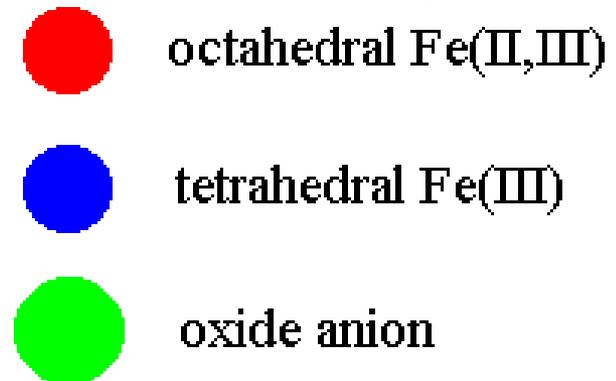
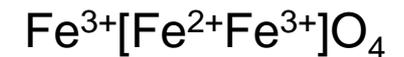


Inverse Spinels $M_{tet}A_{oct}M_{oct}X_4$

eg. magnetite, Fe_3O_4



Magnetite, an inverse spinel
 Fe_3O_4 , or $Fe(FeO_2)_2$

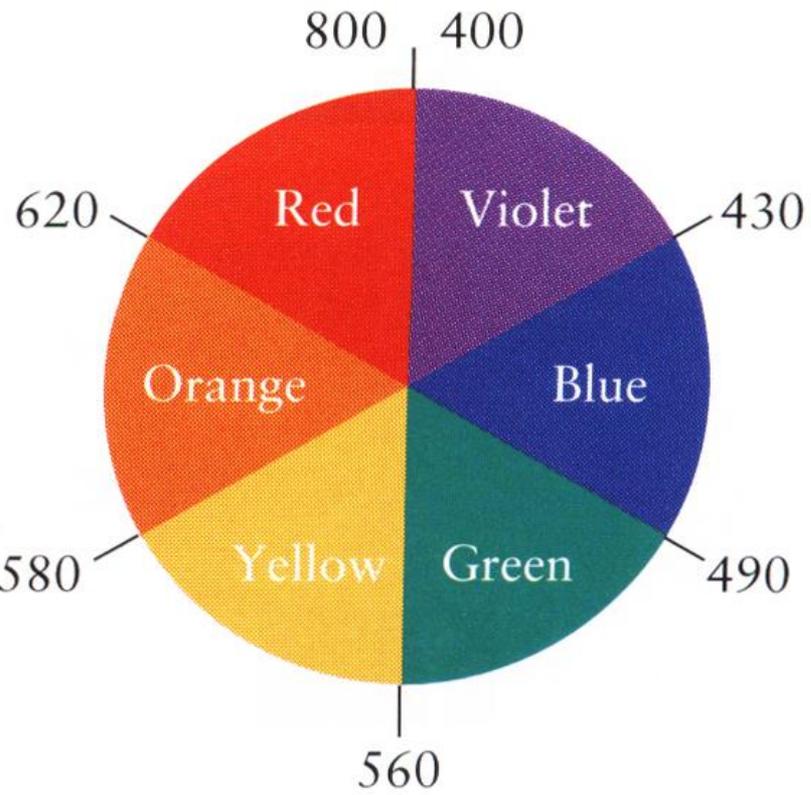


➤ 可以解释配合物的颜色

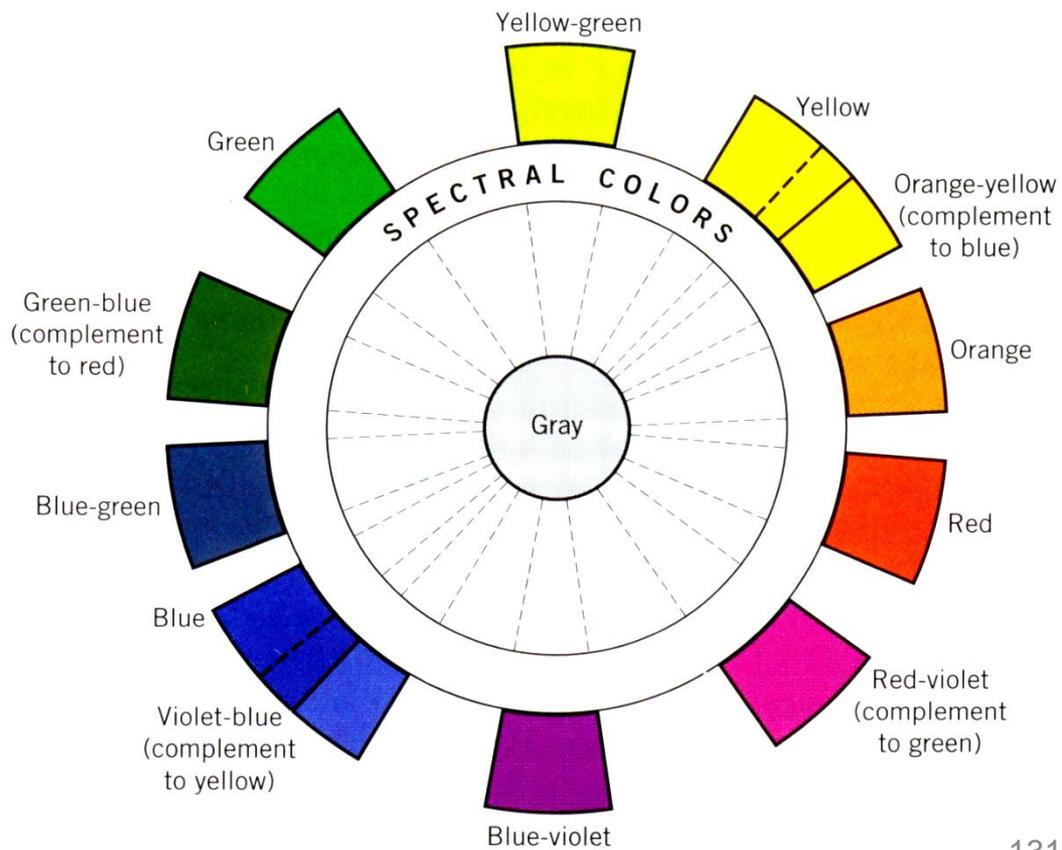
可以求出吸收光的波长，物质显示的颜色是物质吸收光的互补色。

物质吸收的可见光波长与物质颜色的关系：

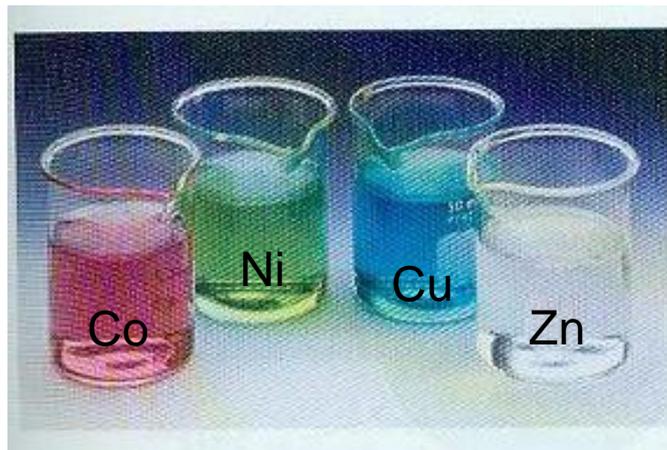
吸收波长(λ)/nm	波数(ν)/ cm^{-1}	被吸收光颜色	观察到物质的颜色
400~435	25000~23000	紫	绿黄
435~480	23000~20800	蓝	黄
480~490	20800~20400	绿蓝	橙
490~500	20400~20000	蓝绿	红
500~560	20000~17900	绿	红紫
560~580	17900~17200	黄绿	紫
580~595	17200~16800	黄	蓝
595~605	16800~16500	橙	绿蓝
605~750	16500~13333	红	蓝绿



Color Wheel

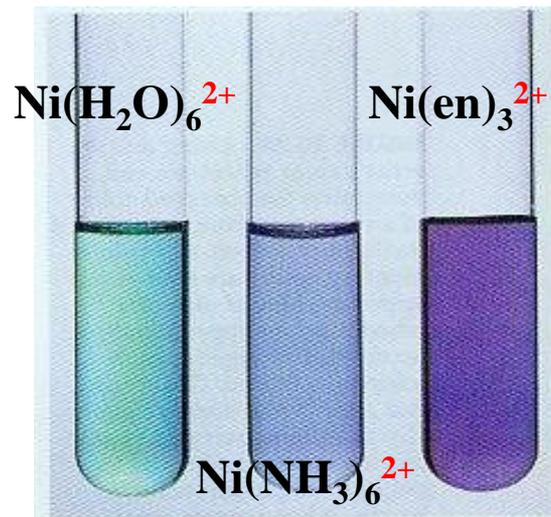
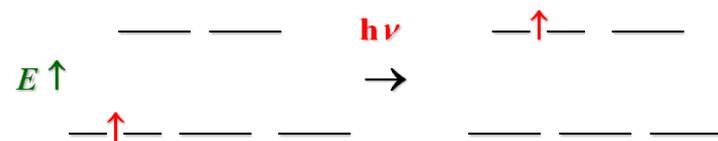


配合物的颜色：发生 $d-d$ 跃迁引起



◀ **FIGURE 20.23** Aqueous solutions of the nitrate salts of cobalt(II), nickel(II), copper(II), and zinc(II) (from left to right).

$\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_x^{2+}$: 无色
无 $d-d$ 跃迁 ($\text{Zn}^{2+} d^{10}$)

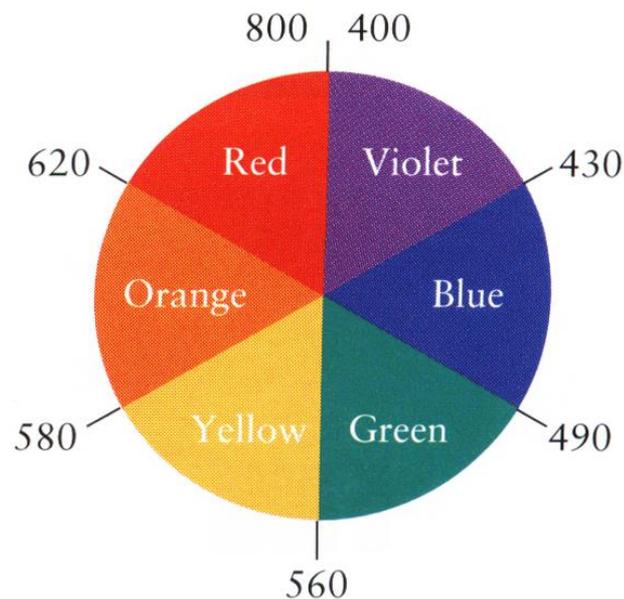
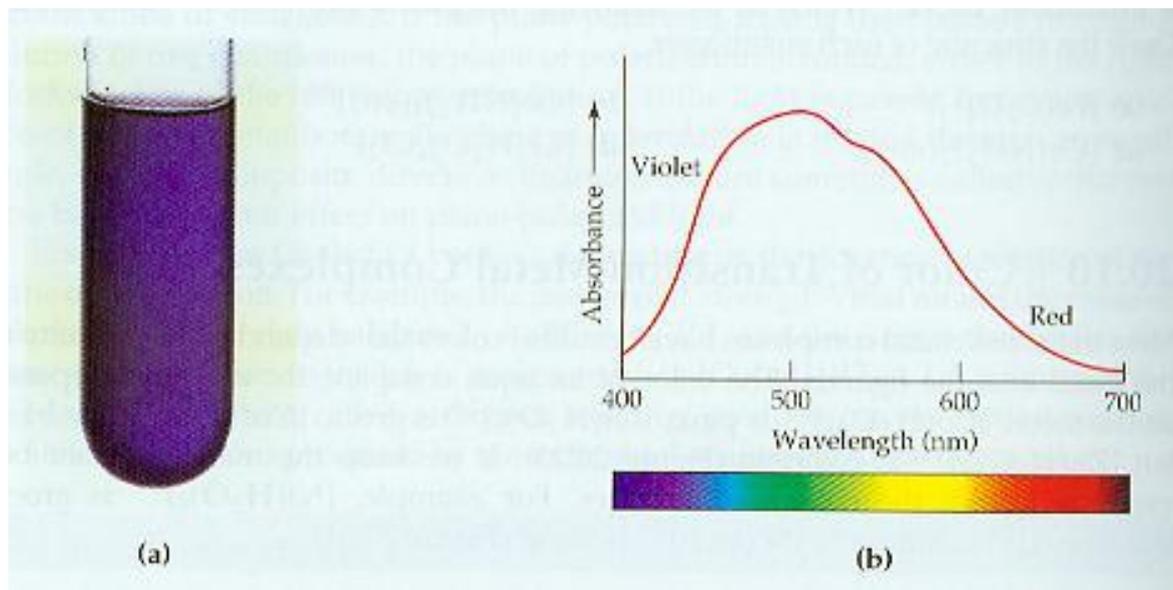


▲ **FIGURE 20.24** Aqueous solutions that contain $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, and $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$ (from left to right). The two solutions on the right were prepared by adding ammonia and ethylenediamine, respectively, to aqueous nickel(II) nitrate.

Absorbed color(s)	Absorbing species	Observed color of transmitted light	Page reference
Red	$[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$	Green	930
Yellow	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	Blue	694
Green	$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	Red	930
Blue	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	Orange	908
Blue	CrO_4^{2-}	Yellow	908

例: $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 的颜色

吸收光 $\lambda \sim 500 \text{ nm}$, 发生 $d-d$ 跃迁 ($t_{2g}^1 \rightarrow e_g^1$) ,
显示互补色(紫红色)



$[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$
电子吸收光谱

配合物的颜色：发生 $d-d$ 跃迁引起

➤ 不同金属的水合离子，虽然配体相同，但 e_g 与 t_{2g} 的能级差不同，发生 $d-d$ 跃迁时吸收可见光波长不同，故显不同颜色。

➤ 中心离子 d 轨道全空 (d^0) 或全满 (d^{10})，不能发生 $d-d$ 跃迁，其水合离子为无色。

如： $[\text{Sc}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 、 $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$

晶体场理论的缺点

晶体场理论 → 颜色、磁性、稳定性、构型等

● **缺点:** 只考虑了中心离子与配体间的静电作用, 未考虑其共价性!

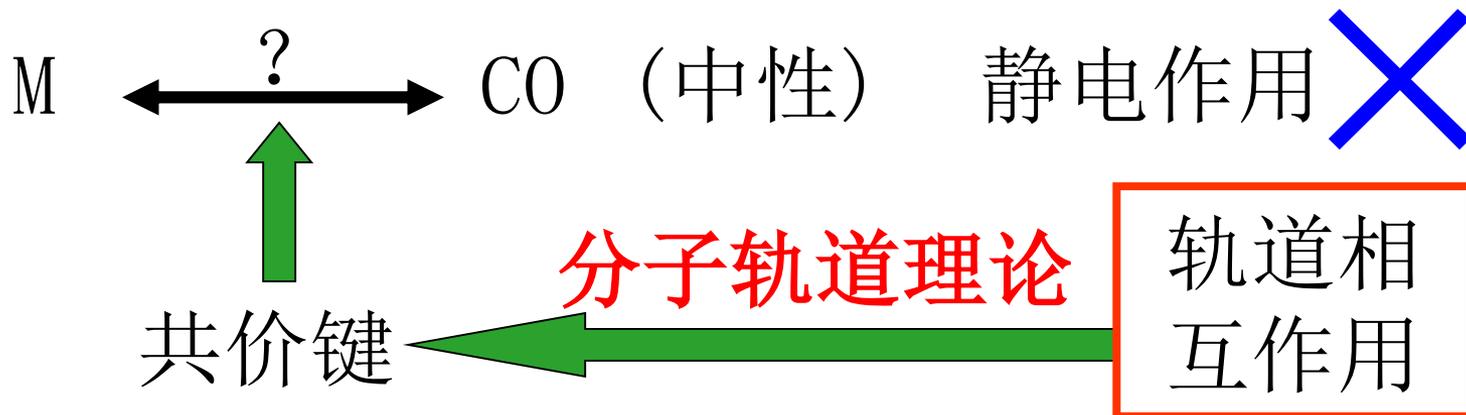
➤ a. 光谱化学序列:



为什么 H_2O 等中性分子反而比 X^- (卤素离子) 的场更强?
为什么 CO 、 PR_3 都是强的配体?

➤ b. 对于非经典配合物无法解释:

例如: Ferrocene, $Fe(CO)_5$, $K[PtCl_3(C_2H_2)]^-$, $[Ag(C_2H_4)]^+$



本次作业
(张祖德编著<无机化学习题>
2011.6版)

Chapter 16. 配合物
(P69)

11、24 (须推导过程)、
25、27、28

【※补充内容】

分子轨道理论

采用原子轨道线性组合形成分子轨道：

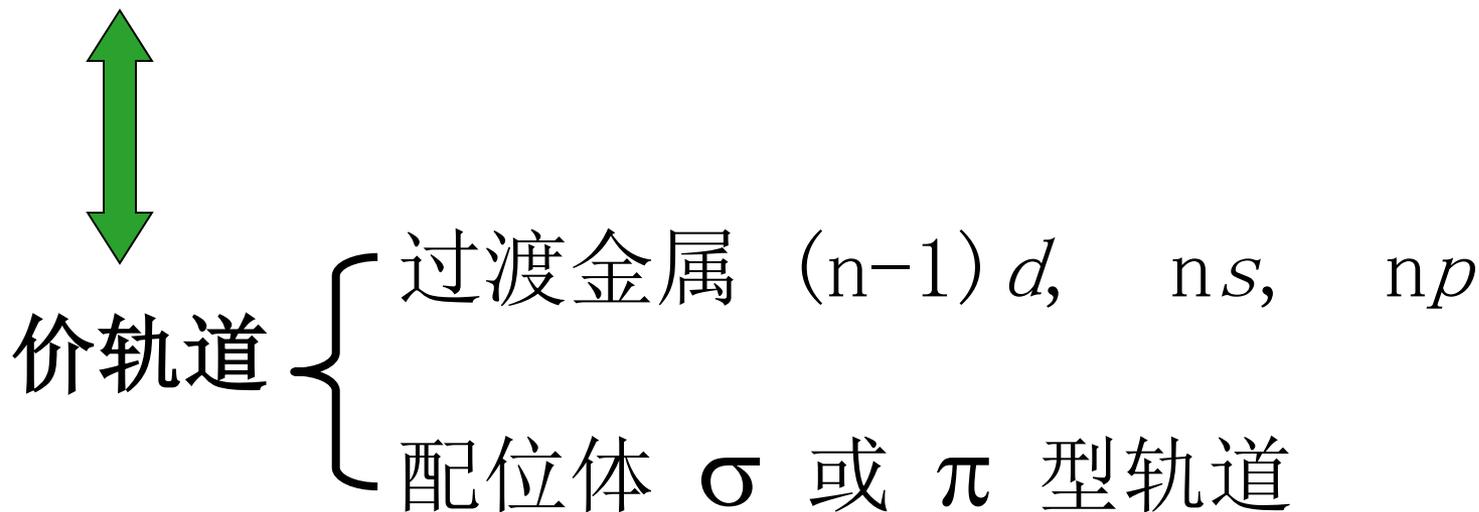
- (1) 找出组成分子的各个原子轨道，并按照对称性分类；
- (2) 根据对称性匹配原则，由原子轨道线性组合成分子轨道，按分子轨道能级高低构成轨道能级图，电子遵循能量最低原理、泡利原理、洪特规则逐一填入分子轨道。

➤ 配合物的分子轨道理论认为：

中心离子与配位体之间不仅以静电作用相互作用着，而且有共价键的形成 \Rightarrow 中心离子的原子轨道与配体轨道组成离域分子轨道。

成键三原则:

能量相近, 对称性匹配, 最大重叠



例: CO分子:



例: $\text{Cr}(\text{CO})_6$

Cr核

3d	(5个)
4s	(1个)
4p	(3个)

作用

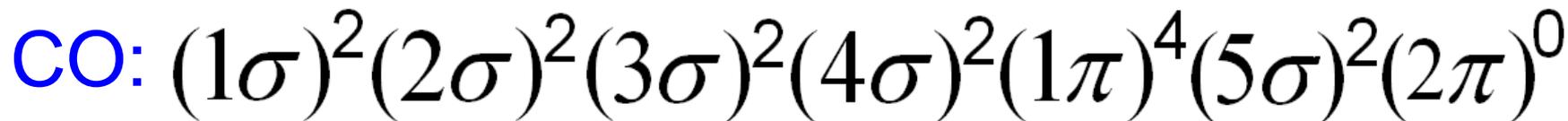
新的分子轨道

$\sigma\text{-MO} \rightarrow \sigma\text{-配键}$
 $\pi\text{-MO} \rightarrow \pi\text{-配键}$

配位体

6个 σ 型群轨道
12个 π 型群轨道

6个 5σ
12个 2π } 6个CO

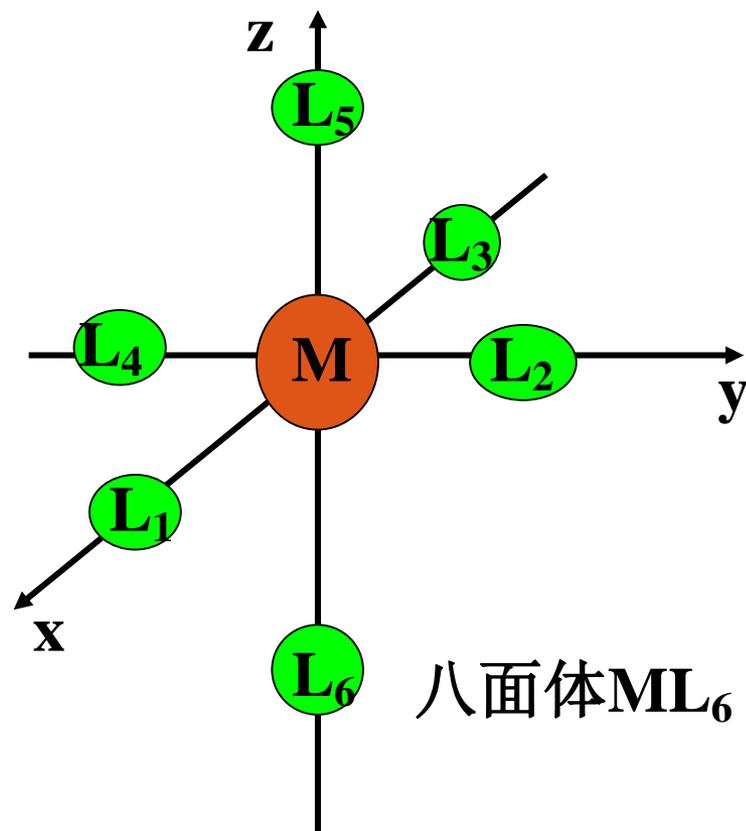


ML₆八面体配位化合物的分子轨道

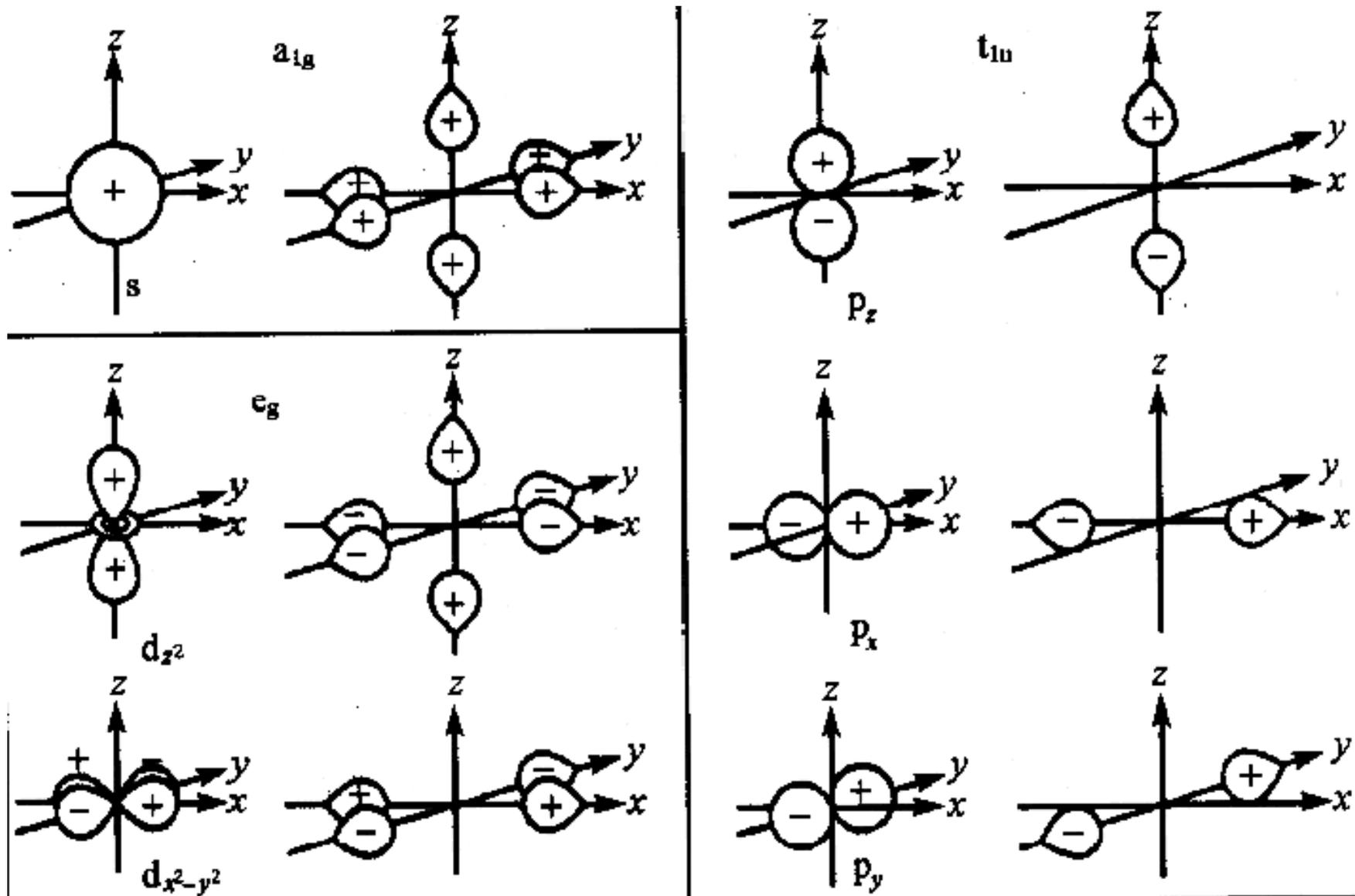
正八面体配位化合物ML₆，金属原子处于对称中心，成O_h群对称性
直角坐标系，设：金属M原子处于坐标原点，配位体L处于坐标轴上

构成分子轨道的原子轨道

$$\begin{array}{l} \text{M} \left\{ \begin{array}{l} \text{M与L构成}\sigma\text{分子轨道} \\ \sigma: s, p_x, p_y, p_z, d_{x^2-y^2}, d_{z^2} \\ \text{M与L构成}\pi\text{分子轨道} \\ \pi: d_{xy}, d_{yz}, d_{xz} \end{array} \right. \\ \\ \text{L} \left\{ \begin{array}{l} xyz\text{坐标轴正方向: } \sigma_1, \sigma_2, \sigma_3 \\ xyz\text{坐标轴负方向: } \sigma_4, \sigma_5, \sigma_6 \end{array} \right. \end{array}$$



中心原子轨道及配位体群轨道



ML₆八面体场的分子轨道

φ_M	$c_L \varphi_L$	表示
4s	$\pm \frac{1}{\sqrt{6}}(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4 + \sigma_5 + \sigma_6)$	a_{1g}, a_{1g}^*
$3d_{x^2-y^2}$	$\pm \frac{1}{2}(\sigma_1 - \sigma_2 + \sigma_4 - \sigma_5)$	} e_g, e_{g}^*
$3d_{z^2}$	$\pm \frac{1}{2\sqrt{3}}(2\sigma_5 + 2\sigma_6 - \sigma_1 - \sigma_2 - \sigma_3 - \sigma_4)$	
4p _x	$\pm \frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_1 - \sigma_4)$	} t_{1u}, t_{1u}^*
4p _y	$\pm \frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_2 - \sigma_5)$	
4p _z	$\pm \frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_3 - \sigma_6)$	
$3d_{xy}$		} t_{2g}
$3d_{yz}$		
$3d_{xz}$		

配位体
(σ 群轨道)

L_1^σ

L_2^σ

L_3^σ

L_4^σ

L_5^σ

L_6^σ

⋮

⋮

⋮

⋮

⋮

⋮

中心原子

s

p_y

d_{z^2}

p_x

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

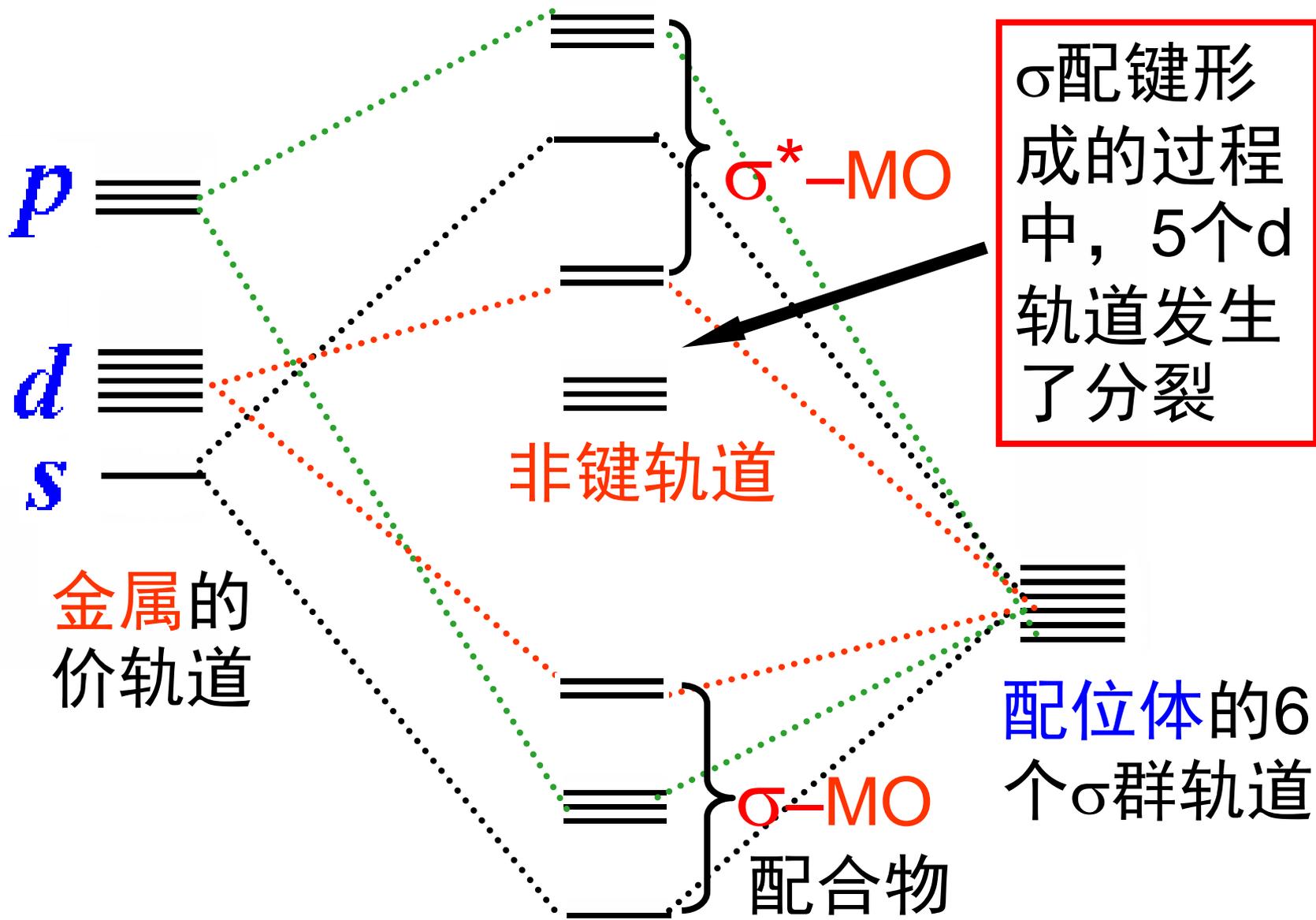
p_z

→ { 6个 σ^* -MO反键轨道
6个 σ -MO成键轨道

M ← σ -配键 → L

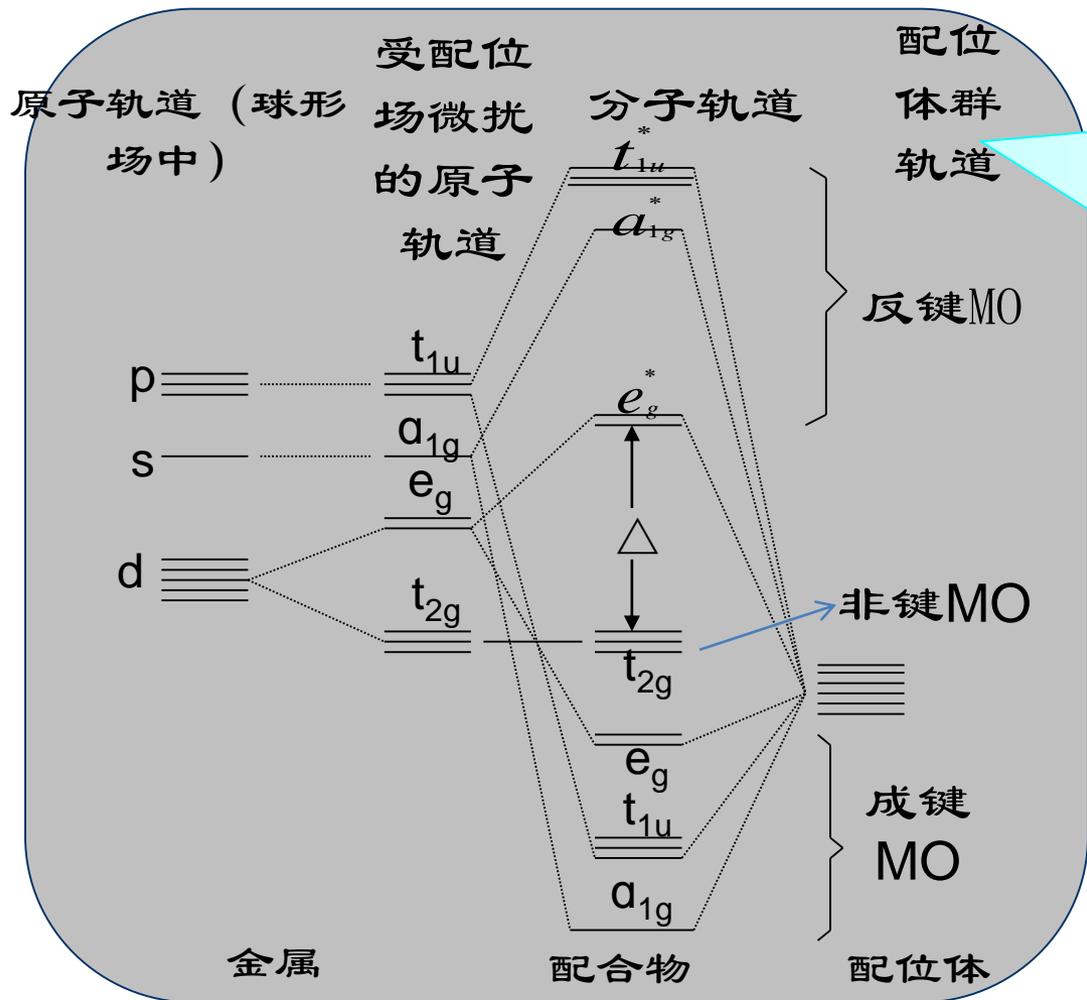
配位体
12电子

与M共享



L→M的 σ -配键的形成

配合物的分子轨道能级图



由左图可见，成键分子轨道中电子主要具有配位体电子的性质，反键轨道中电子主要具有金属电子的性质。所以： e_g^* 轨道主要是中心离子的轨道，而 t_{2g} 轨道本来就是中心离子的轨道。这两个轨道的能量差为：

$$E_{e_g^*} - E_{t_{2g}} = \Delta_0 (10 Dq)$$

- ✓M的电子在非键轨道 t_{2g} 和反键轨道 e_g^*
- ✓L的电子在成键轨道 a_{1g} 、 t_{1u} 、 e_g

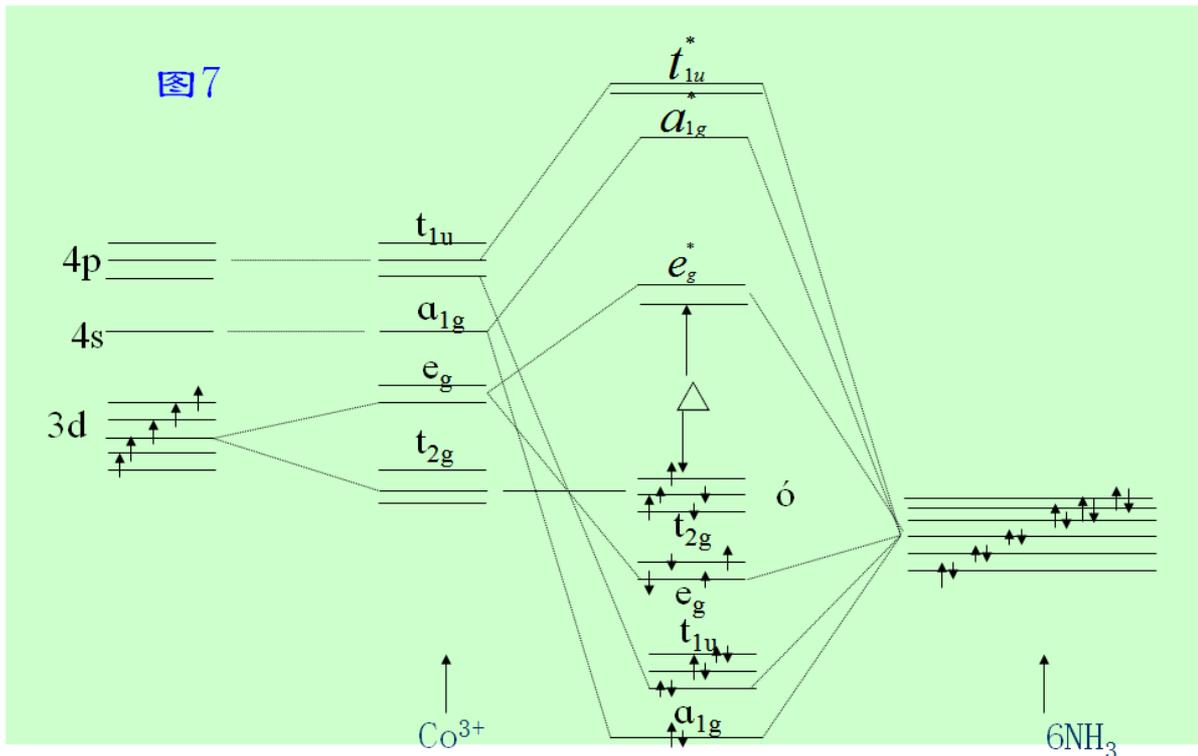
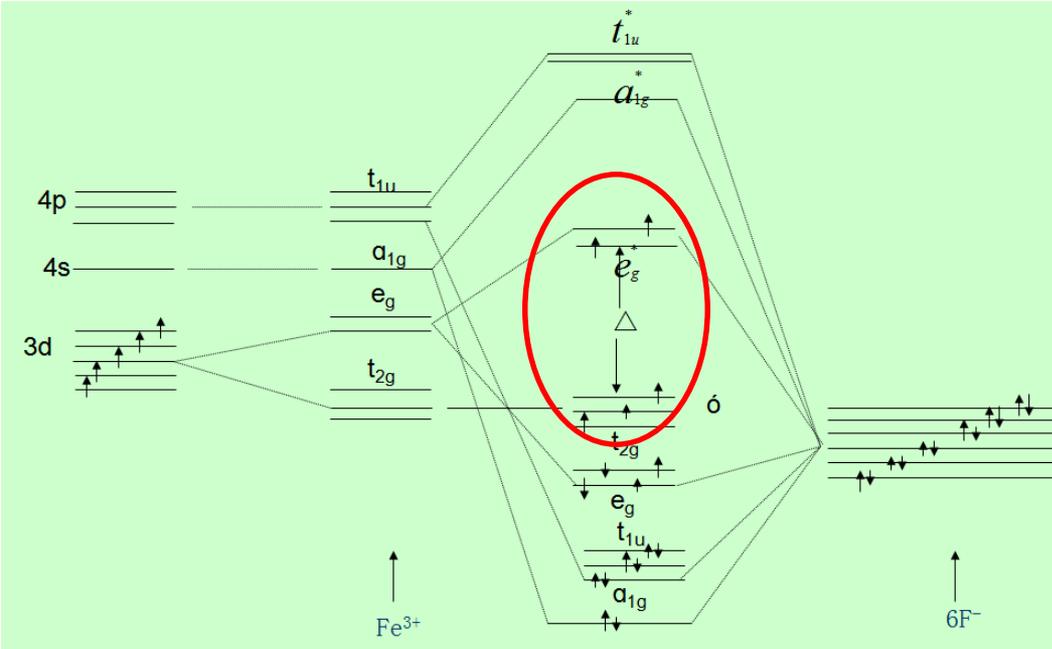
※ 分子轨道理论不象晶体场理论那样只考虑静电作用。也得到了d轨道能级分裂，说明配位场效应是适用于过渡金属配合物的一般原理。

其差别在于：

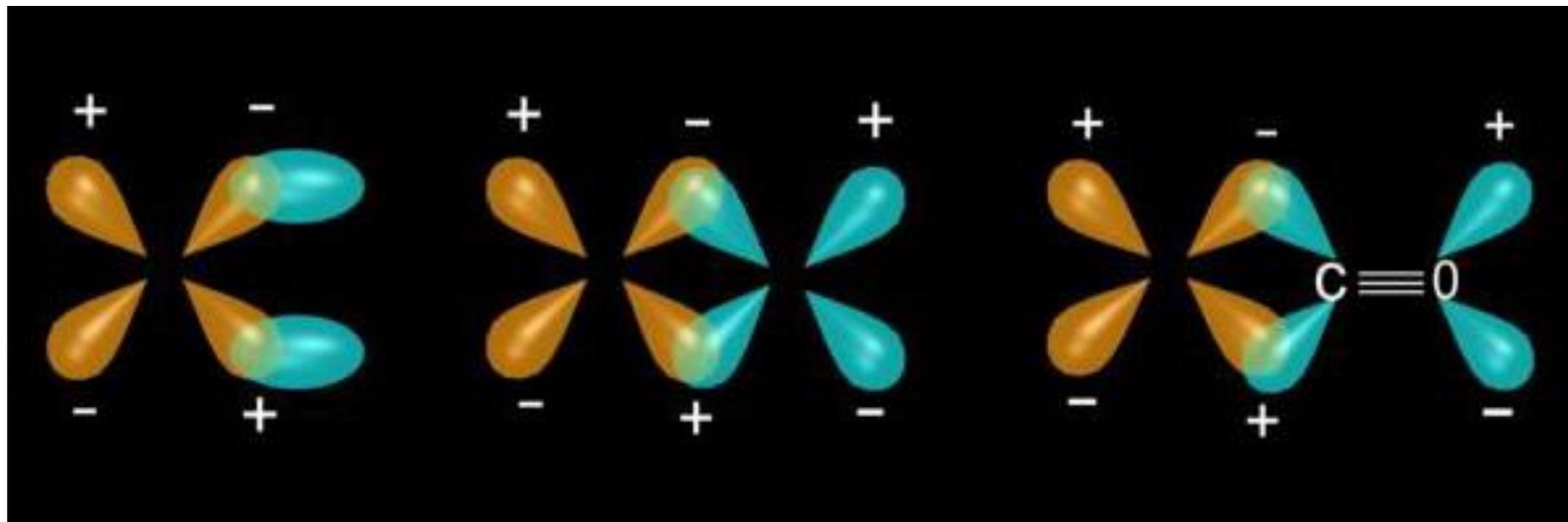
在晶体场理论中：
$$\Delta_0 = E_{e_g} - E_{t_{2g}}$$

分子轨道理论中：
$$\Delta_0 = E_{e_g^*} - E_{t_{2g}}$$

遇到中性配体，例如N₂、CO等与中性原子结合而成的配合物，晶体场理论完全失效，只能用分子轨道理论加以说明。



正八面体配合物 π -配键

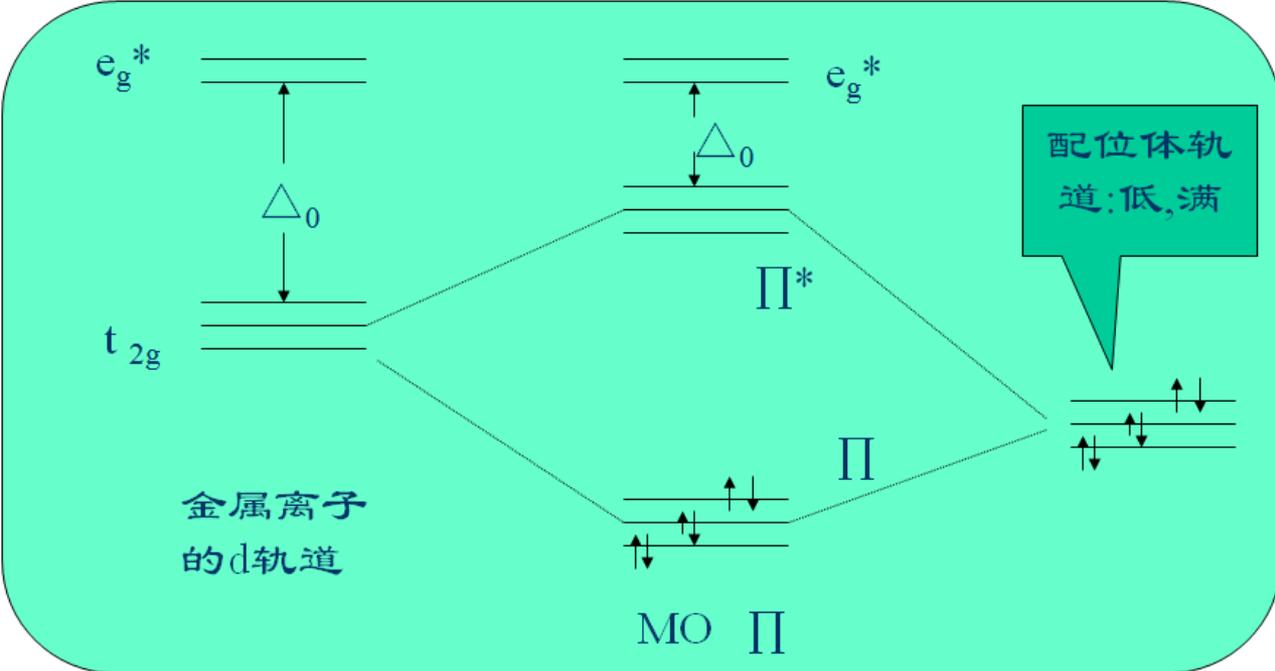


中心体 t_{2g} 轨道与配位体p, d, π^* 轨道的键合作用



(1) 形成配体 \rightarrow 金属的 π 配键，致使 Δ 值减小，属弱配体。
条件是：配体的 π 轨道能级较低，且占满。

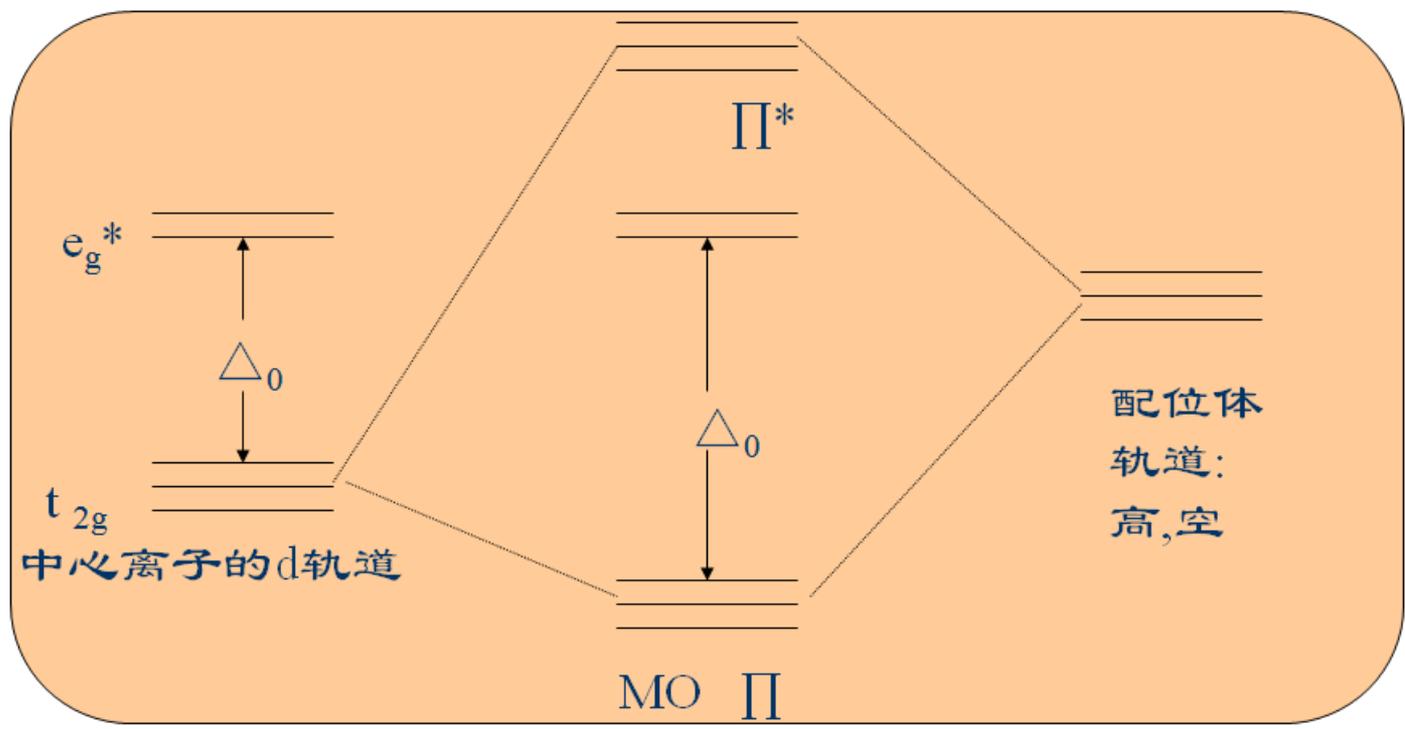
(2) 形成金属 \rightarrow 配体的 π 配键【反馈】，致使 Δ 值增大，属强配体。
条件是：配体的 π 轨道能级较高，且空。

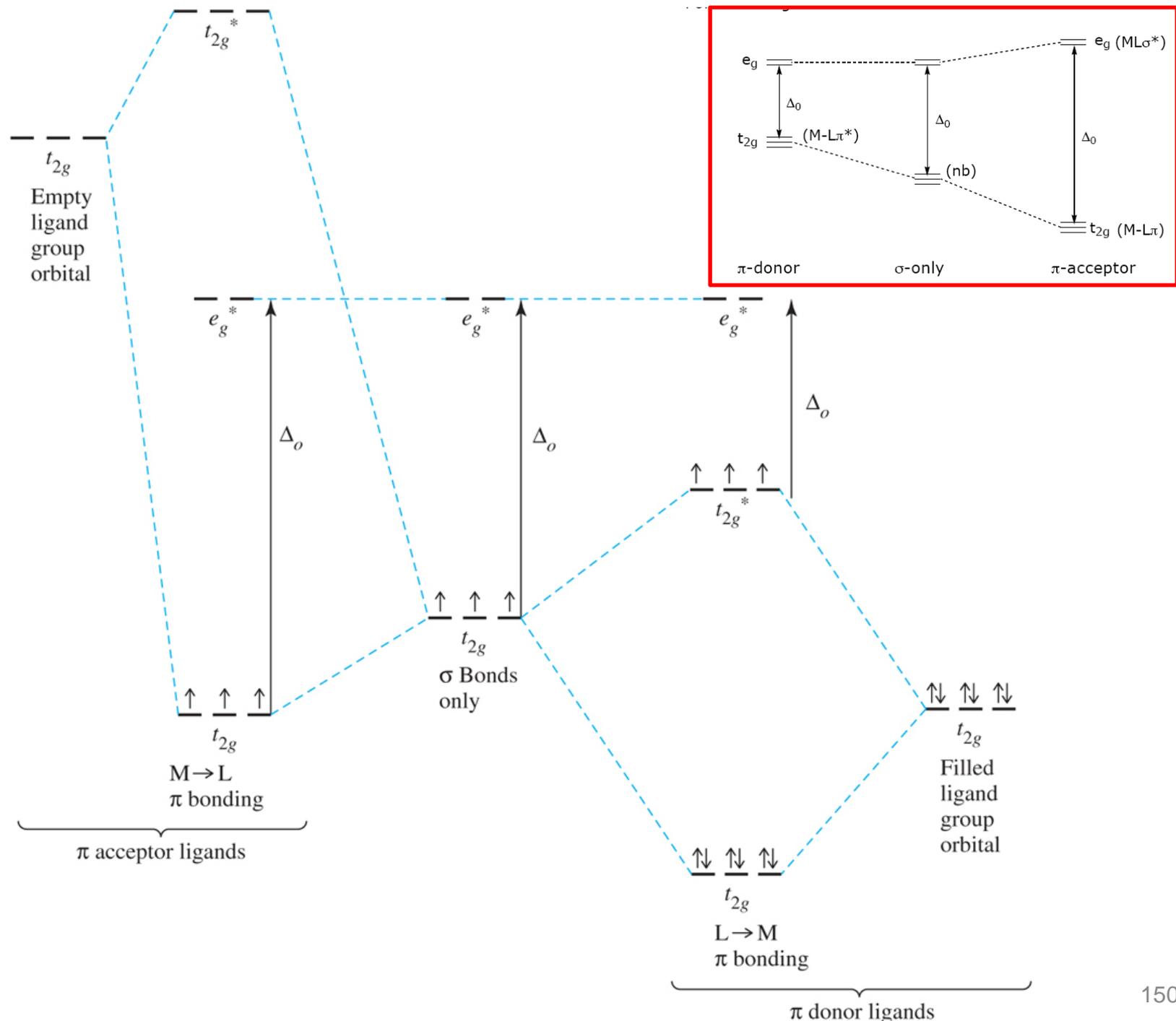


➤ 因为 π 分子轨道的形成，使 Δ 值减小，这类络合物都是**高自旋**的，如卤离子， H_2O 均属这类配体**（弱！）**。

◆ Δ 值增大，强场低自旋。 CN^- ， CO 属这类配位体**（强！）**。

◆ NH_3 等配体没有 π 轨道，故属中等配位体。



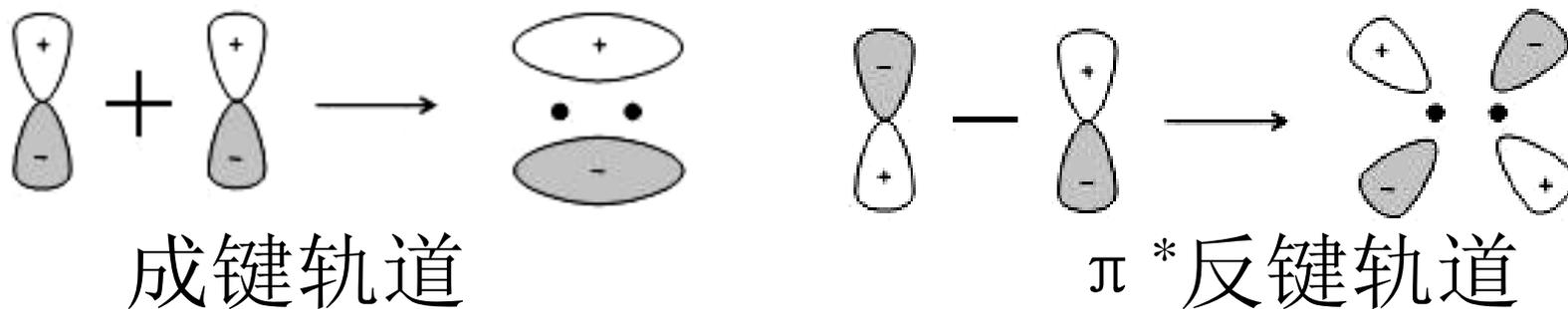


※ 对于羰基配合物或 π -配合物的成键讨论

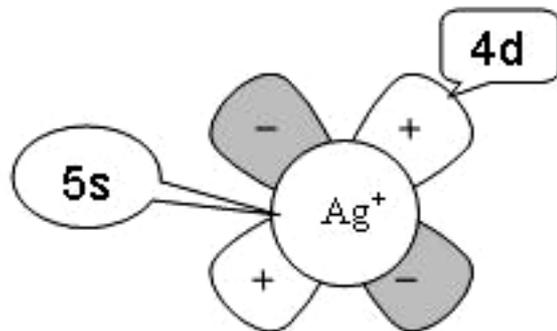
例如： C_2H_4 , C_2H_6 通过 $AgNO_3(aq)$, C_2H_4 被吸收，形成 $Ag(C_2H_4)^+$ π 配合物。

(1). $[Ag(C_2H_4)]^+$ 的成键情况：

a. C_2H_4 的 π 成键轨道和 π^* 反键轨道

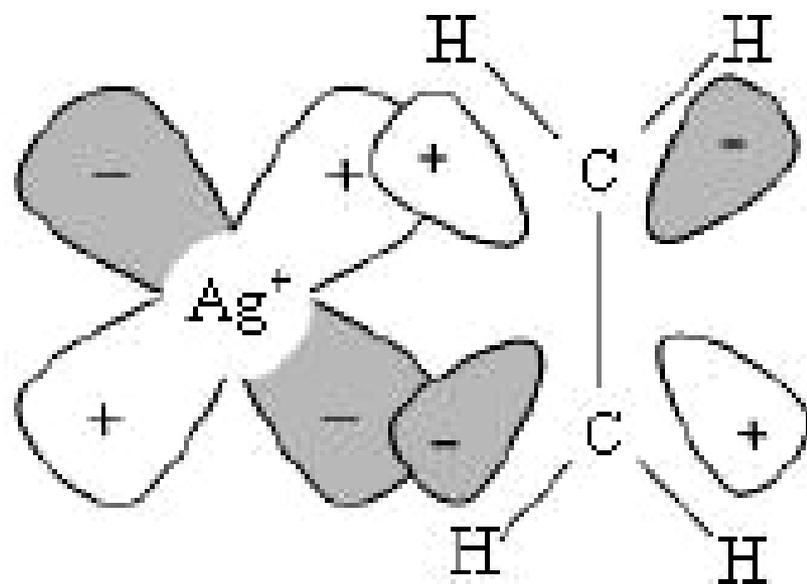
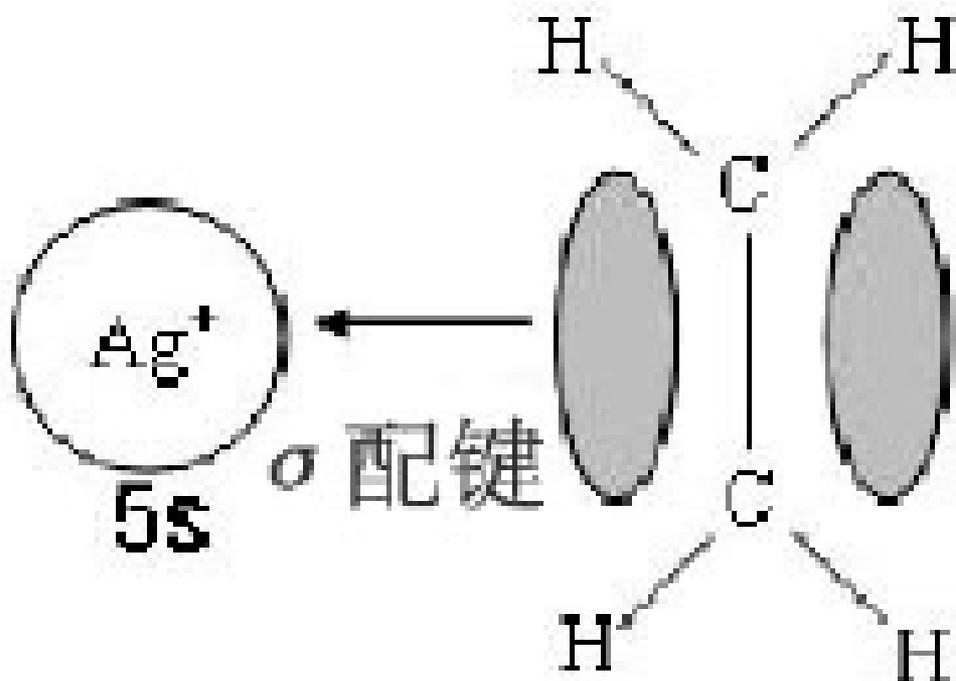


b. Ag^+ 的4d占有电子轨道和5s空轨道



c. Ag^+ 和 C_2H_4 的成键

C_2H_4 的 π 电子占有 Ag^+ 的 $5s$ 空轨道，形成 σ 配键。 Ag^+ 的 $4d$ 轨道上的 d 电子占有 C_2H_4 的 π^* 反键轨道，形成反馈 π 键。



反馈 π 键

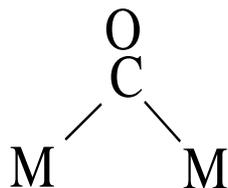
(2) CO、PR₃之所以是**强场配体**是因为中心体与CO、PR₃形成了**反馈 π 键**。CO、PR₃都是弱的σ给予体，即在 $M \leftarrow :C \equiv O$, $M \leftarrow :PR_3$ 成键中，配体给出电子对的能力弱，但由于M上d电子占有CO的 π* 反键轨道和PR₃的3d空轨道，形成反馈 π 键，大大增强了CO、PR₃的配位能力。

(3) 确定CO与中心体M的配位形式:

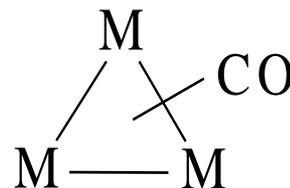
端基配位、边桥基配位或面桥基配位



端基配位



$\mu_2 - CO$



$\mu_3 - CO$

可以通过红外光谱来测定 ν_{CO} (CO的红外伸缩振动频率)。与自由的 ν_{CO} 相比, CO与M形成反馈 π 键, 金属原子的d电子占有CO的 π^* 反键空轨道, 使CO的键级变小, CO的键长变长, ν_{CO} 变小。因为反馈 π 键强度为: $\mu_3 - CO > \mu_2 - CO > \text{端基CO}$, 所以 ν_{CO} 可以指示CO与M的连接方式。

注: 在自由CO中, $\nu_{CO} = 2143\text{cm}^{-1}$, 端基CO中, $\nu_{CO} = 2125 \sim 1900\text{cm}^{-1}$, 边桥基CO中, $\nu_{CO} = 1850 \sim 1700\text{cm}^{-1}$, 面桥基CO中, $\nu_{CO} \sim 1625\text{cm}^{-1}$ 。

一些羰基化合物的性质

化合物	颜色及状态	熔点/K	点群	其他性质
$V(CO)_6$	黑色固体	d. 343	O_h	真空中升华；顺磁性, V-C 键长 200.8 pm
$Cr(CO)_6$	白色晶体	d. 403	O_h	易升华, Cr-C 键长 191.3 pm
$Mo(CO)_6$	白色晶体	—	O_h	易升华, Mo-C 键长 206 pm
$W(CO)_6$	白色晶体	—	O_h	易升华, W-C 键长 206 pm
$Fe(CO)_5$	淡黄色液体	253	D_{3h}	b.p. 403 K
$Ru(CO)_5$	无色液体	251	D_{3h}	挥发性强
$Os(CO)_5$	无色液体	258	D_{3h}	挥发性强, 难制得纯净物
$Ni(CO)_4$	无色液体	258	T_d	b.p. 316 K, 易燃, 剧毒, Ni-C 键长 183.8 pm
$Mn_2(CO)_{10}$	黄色固体	427	D_{4d}	易升华, Mn-Mn 键长 293 pm
$Tc_2(CO)_{10}$	白色固体	432	D_{4d}	
$Re_2(CO)_{10}$	白色固体	450	D_{4d}	
$Fe_2(CO)_9$	金黄色固体	d. 373	D_{3h}	Fe-Fe 键长 246 pm
$Os_2(CO)_9$	橙黄色固体	337-340		
$Co_2(CO)_8$	橙红色固体	d. 324	C_{2v} 或 D_{3d}	D_{3d} , Co-Co 键长 254 pm
$Rh_2(CO)_8$	橙色固体	440		低温和高 CO 压力下稳定
$Ir_2(CO)_8$	黄绿色固体			低温和高 CO 压力下稳定

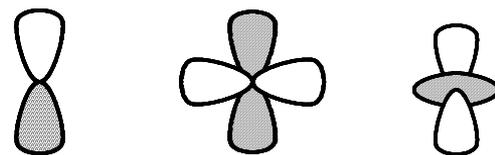
※ 补充【不考】：d - d transitions

1. 自旋选律 (Spin selection rule), 自旋多重态($2S+1$)相同的能级之间的跃迁为允许跃迁

单重态 $\uparrow\downarrow$ 不能跃迁为三重态 $\uparrow\uparrow$

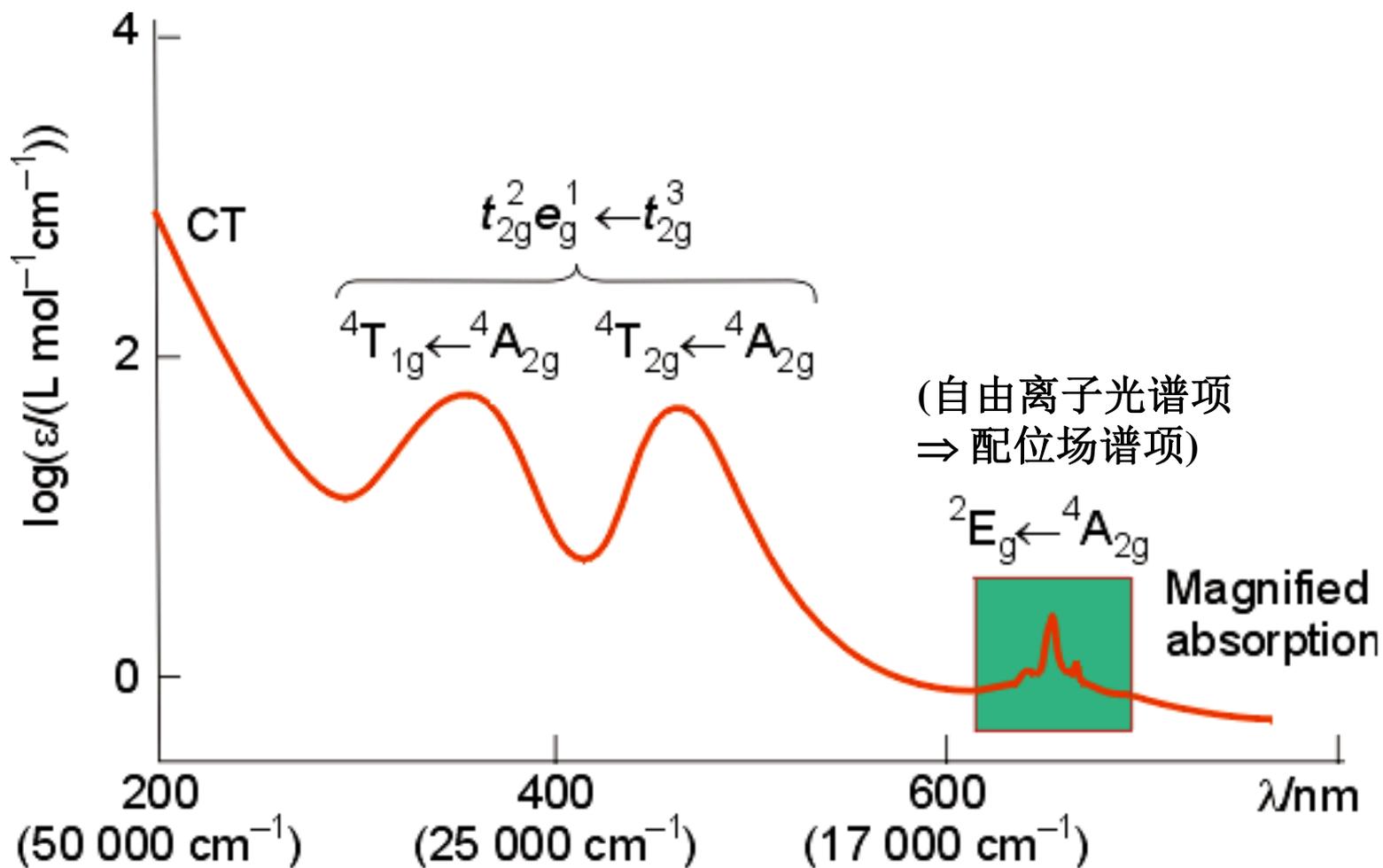
2. 宇称选律 (Laporte selection rule) $g(\text{偶}) \longleftrightarrow u(\text{奇})$ 允许跃迁

$d-f$, $d-p$ 为宇称允许跃迁 $g \longleftrightarrow u$

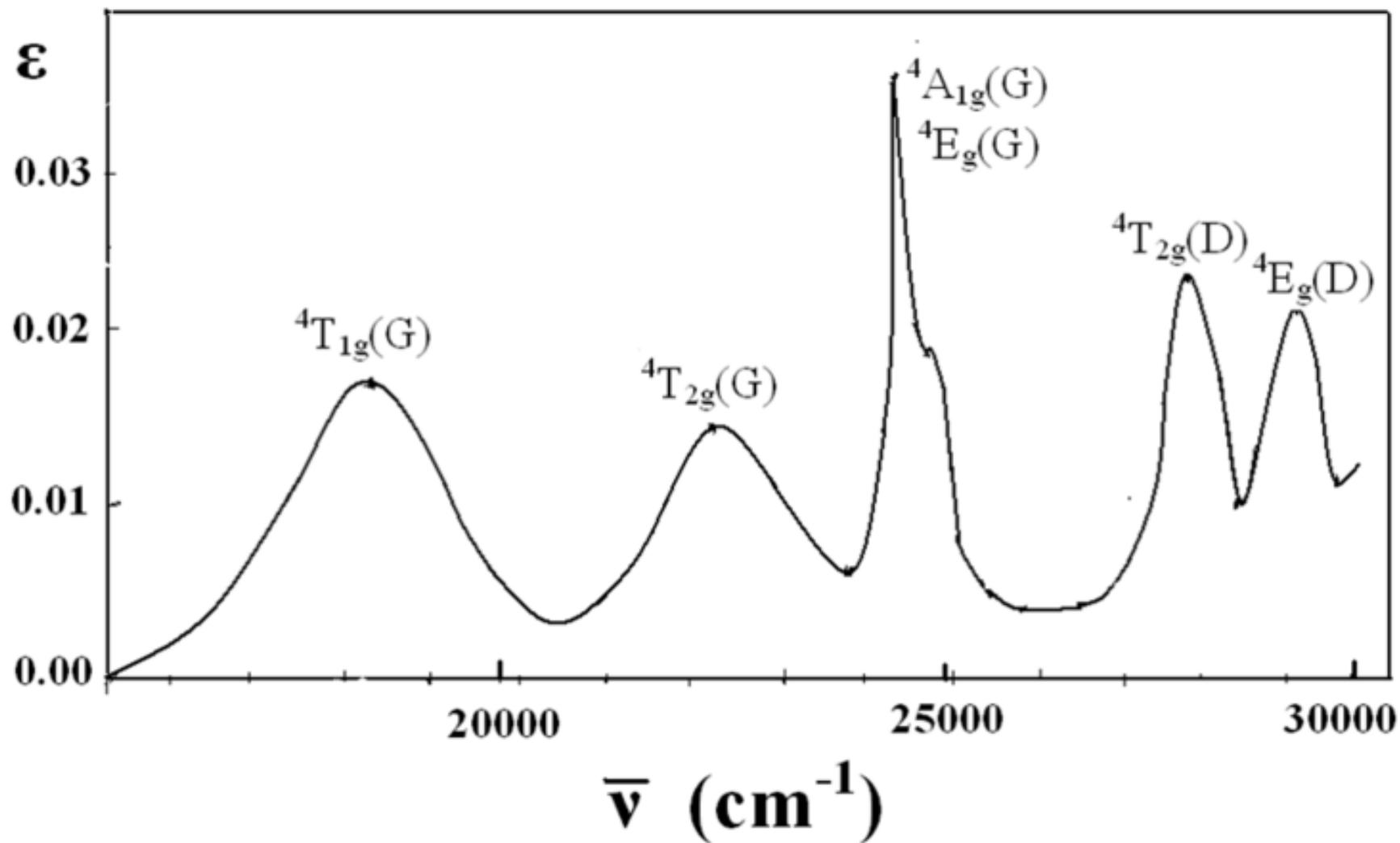


$d-d$ 跃迁为宇称禁阻跃迁 $g \longleftrightarrow g$

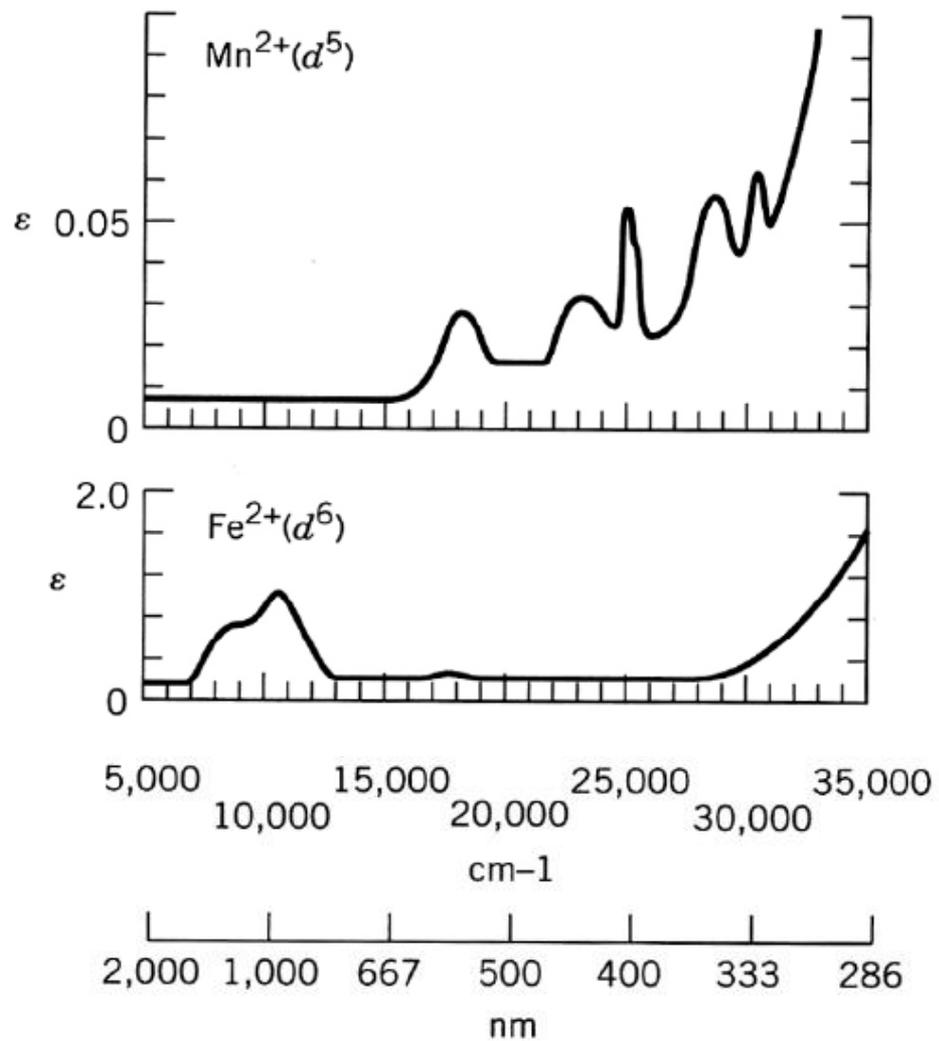
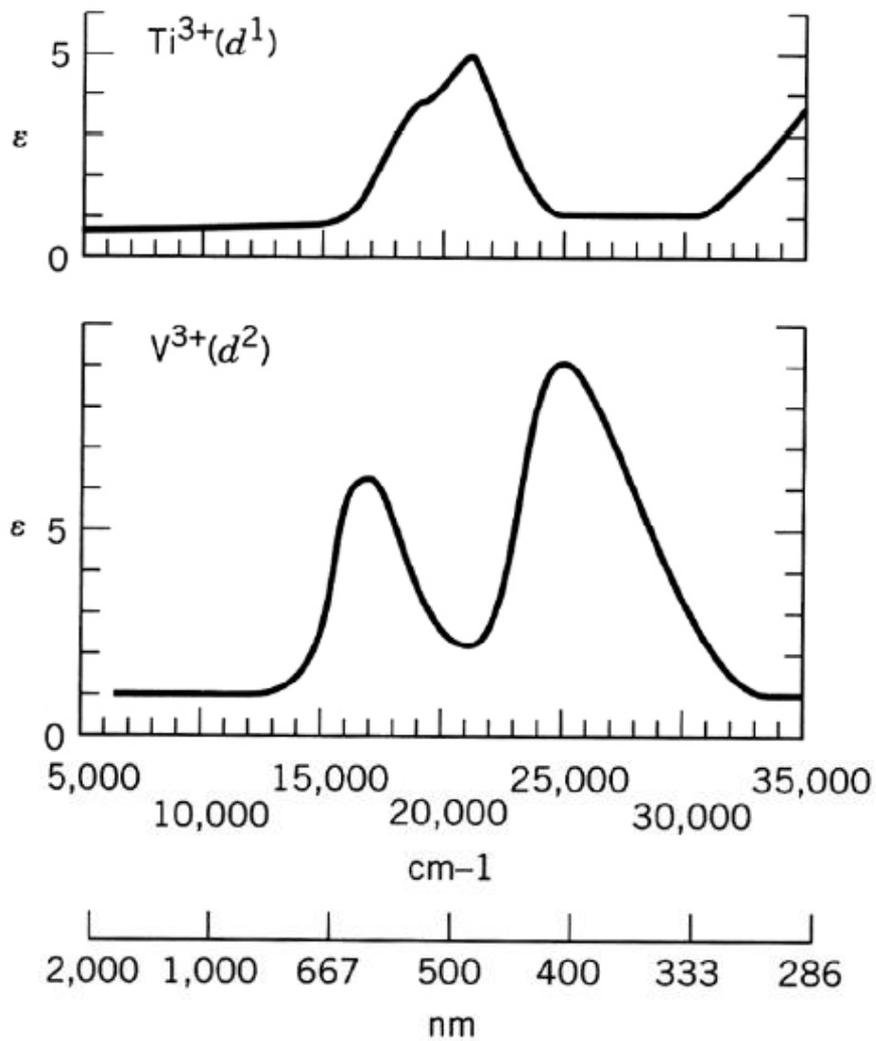
- 上述两条光谱选律, 以自旋选律对光谱的强度影响最大, 其次是轨道选律。
- 如果严格按照这两条选律, 将看不到过渡金属d-d跃迁, 当然也就看不到过渡金属离子的颜色, 因为d-d跃迁是轨道选律所禁阻的。
- 但事实却相反, 过渡金属离子有丰富多彩的颜色, 这是因为上述禁阻往往由于某种原因而使禁阻被部分解除之故。这种禁阻的部分解除称为“松动”
 - 自旋选律松动: 自旋角动量和轨道角动量偶合。在多电子体系中, 由于自旋-轨道偶合而使自旋禁阻得到部分开放。
 - 宇称选律松动: 配位场畸变, 或配体结构的不对称性; 配合物发生不对称振动。如由于某些振动使配合物的对称中心遭到了破坏, d轨道和p轨道的部分混合使 ΔL 不严格等于0等都可使轨道选律的禁阻状态遭部分解除。
- 然而, 虽然上述禁阻被部分解除, 但毕竟d-d跃迁是属于对称性选律所禁阻的, 所以d-d跃迁光谱的强度都不大。

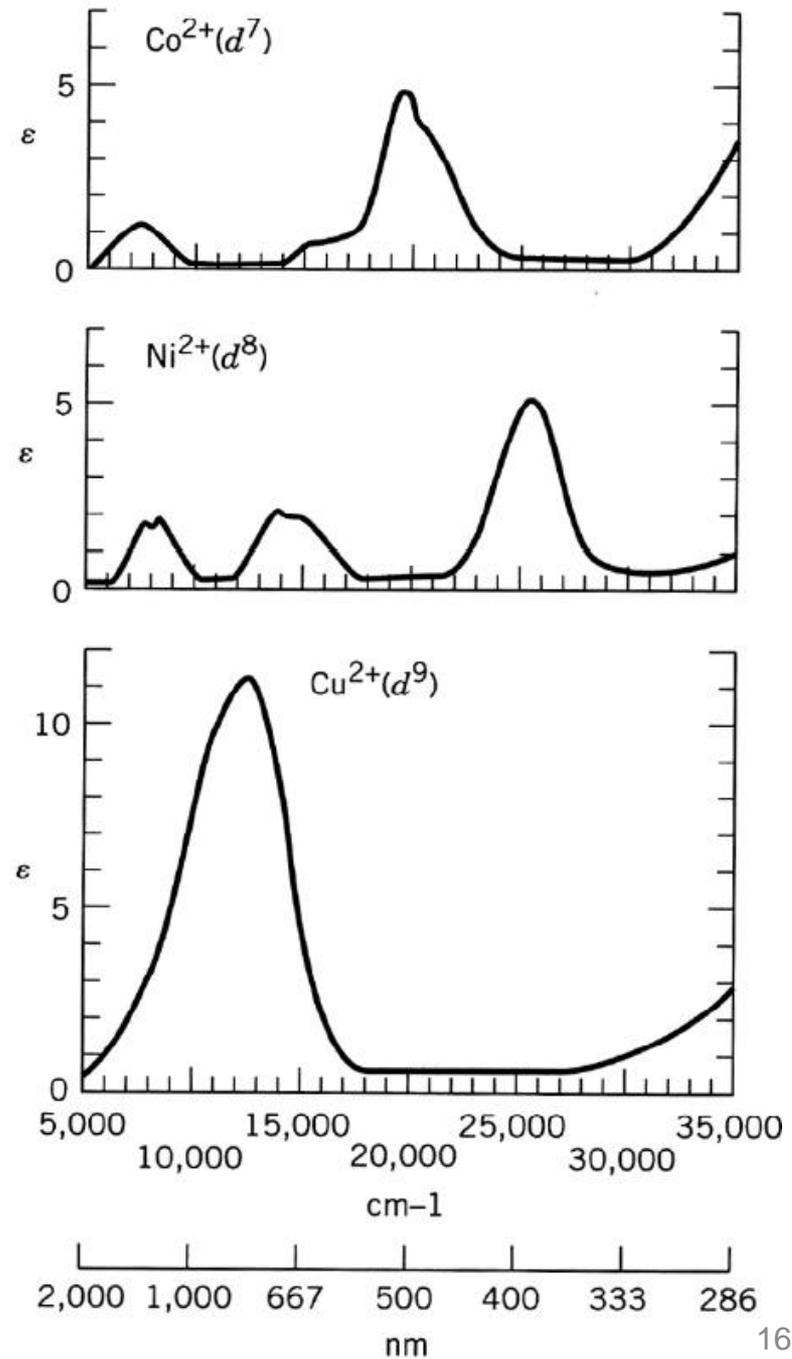
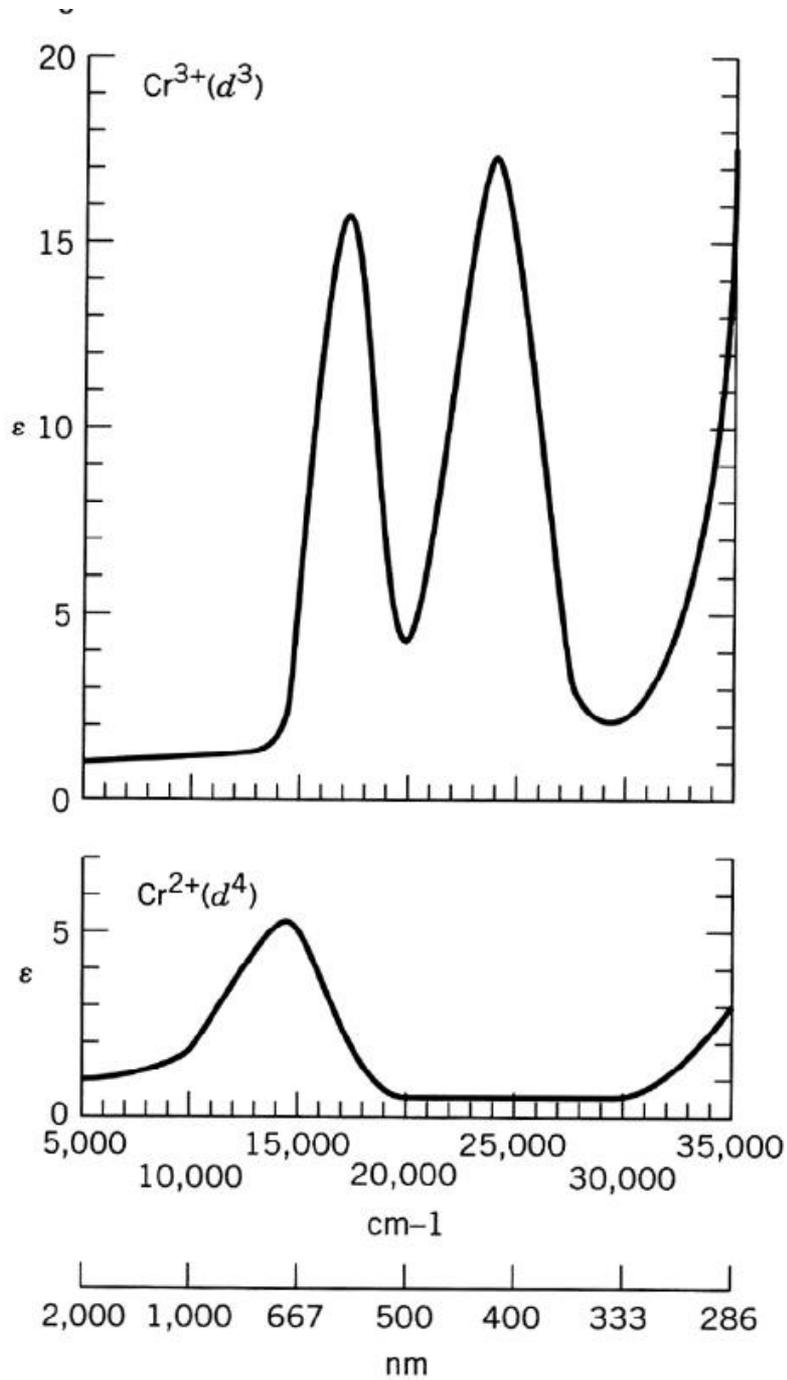


d^3 组态的 $\text{Cr}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ 的吸收光谱

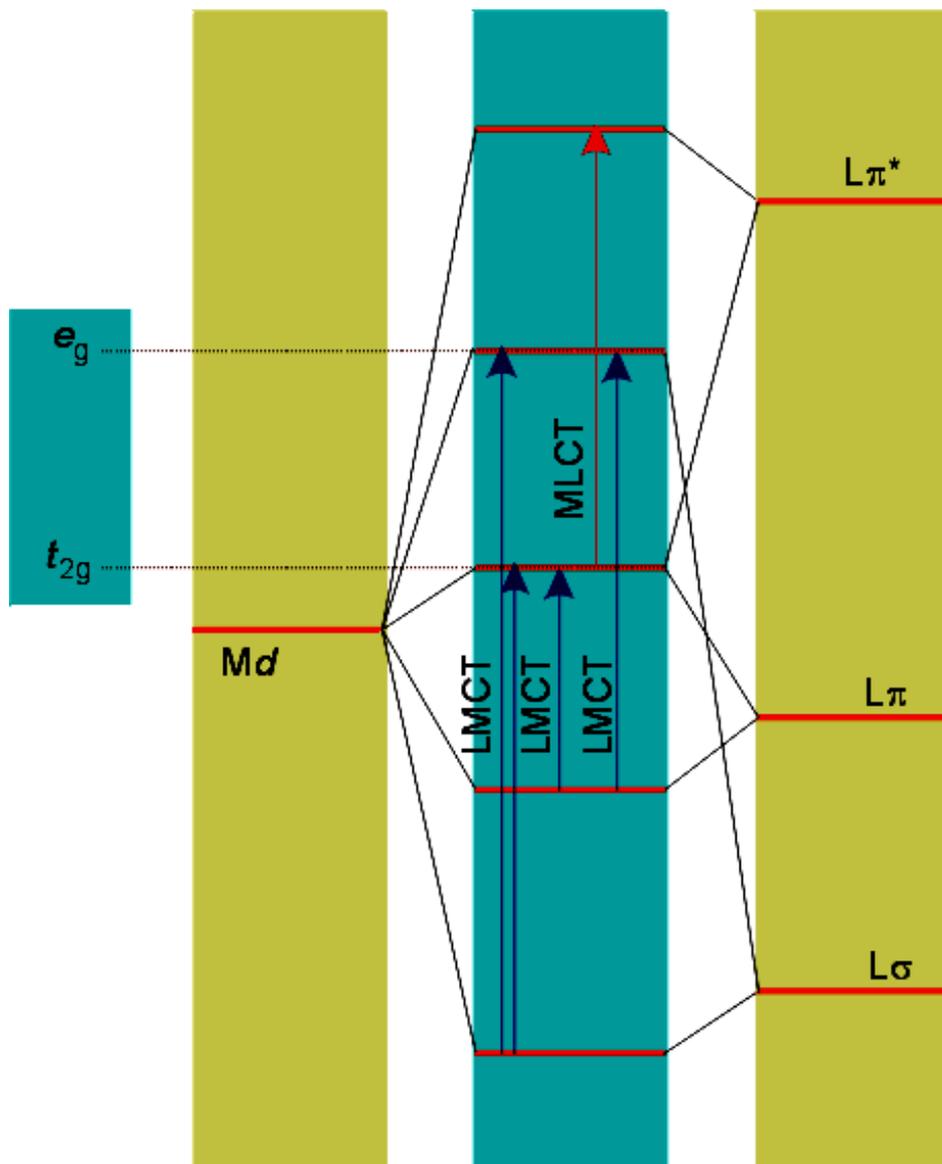


d^5 组态的 $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ 的吸收光谱





电荷迁移光谱 (charge transfer, CT光谱)



八面体配合物的电荷
迁移光谱类型

CT的特点： 能量高, 通常在UV区

➤**LMCT**(配体对金属的电荷迁移)

CrO_4^{2-} , MnO_4^- , VO_4^{3-} , Fe_2O_3

L的 π 电子 \longrightarrow M (高氧化态), **金属还原谱带**

➤**MLCT** (中心金属对配体的电荷迁移), bipy, phen,
 $\text{S}_2\text{C}_2\text{R}_2$ 芳香性配体, CO, CN^- 和 SCN^- 有 π^* 轨道

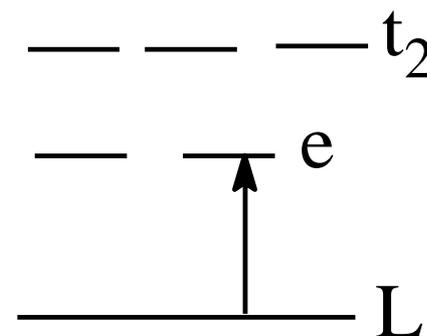
M (低氧化态) 的电子 \longrightarrow L的 π^* 轨道, **金属氧化谱带**

例：OsX₆²⁻的吸收峰 (LMCT), L → M

OsCl₆²⁻ 24,000—30,000cm⁻¹

OsBr₆²⁻ 17,000 — 25,000cm⁻¹

OsI₆²⁻ 11,500 — 18,500cm⁻¹



例：金属含氧酸的颜色

	VO ₄ ³⁻	CrO ₄ ²⁻	MnO ₄ ⁻
显示	无色	黄色	紫色
吸收	紫外	紫色	黄色

金属还原谱带, 电荷↑, d-d跃迁的能量↓

➤ *d-d* 跃迁：电子基态和激发态之间的跃迁，配合物中电荷的分布变化不大

➤ 电荷迁移：M的轨道和L轨道之间的电荷迁移，产生电荷迁移光谱，能量较高（吸收通常在UV和可见区）

※自旋和宇称允许，跃迁几率高，吸收系数大

3d配合物的电子光谱强度

谱带归属	吸收系数 /L mol ⁻¹ cm ⁻¹
自旋禁阻	< 1
宇称禁阻 (<i>d-d</i>)	20 ~ 100
宇称允许 (<i>d-d</i>)	~ 250
对称性允许, CT光谱	1000 ~ 50000

总结：价键理论与晶体场理论中填充电子方式的区别

➤ 价键理论中，填充的是配体的电子；

晶体场理论中，填充的是中心金属 $(n-1)d$ 轨道电子；

➤ 价键理论中的高自旋与低自旋是指中心金属采用 $(n-1)d$ 轨道或 nd 轨道进行杂化，导致配体电子填充方式的不同；

晶体场理论中的高自旋与低自旋是指中心金属的 $(n-1)d$ 轨道在配体的作用下发生分裂， d 电子在分裂后的 d 轨道中采用不同的方式进行重排。

总结：晶体场理论与分子轨道理论比较

1. 对化学键的描述不同：

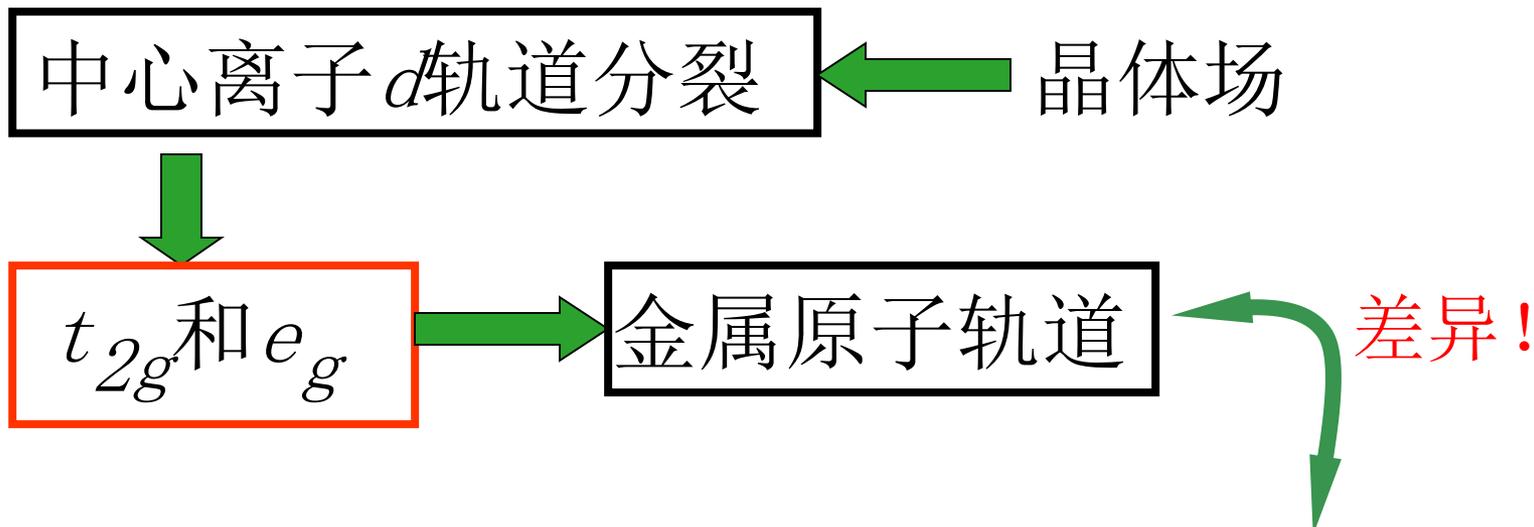


离子型配合物

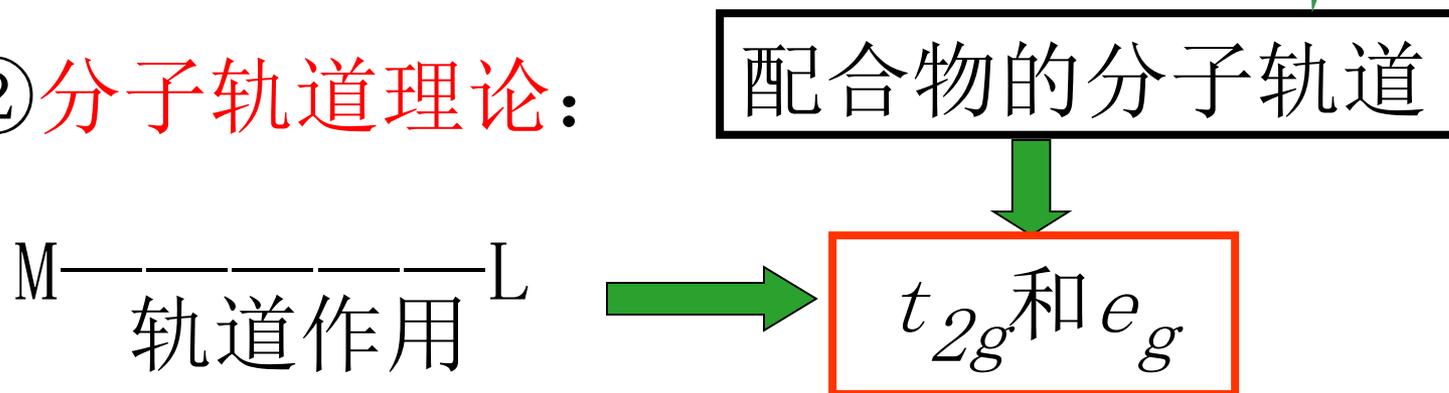


2. t_{2g} 和 e_g 轨道性质不同

① 晶体场理论:



② 分子轨道理论:



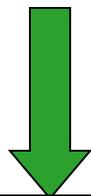
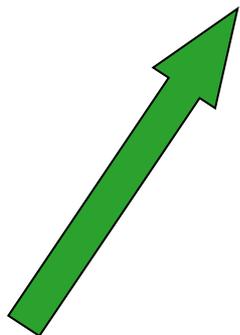
3. 应用范围不同:

① 晶体场理论



配合物的光谱、
磁性，稳定性，
构型等

② 分子轨道理论



光谱化学系列

羰基化合物

N_2 配合物

有机金属配合物

易于上机
实施计算

§ 9.4 配位平衡及配合物的稳定性

Coordination equilibrium and Stability of complexes

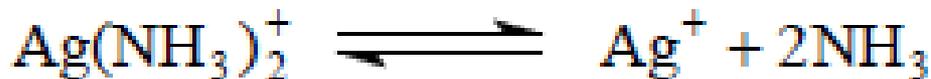
一、配合物（或配离子）的平衡常数

1. 稳定常数（或形成常数）（Stability constant or formation constant）

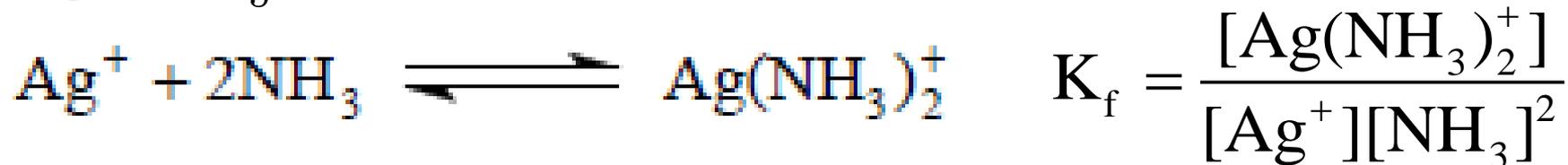
(1) 实验：



说明配离子 $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ 也有电离反应：



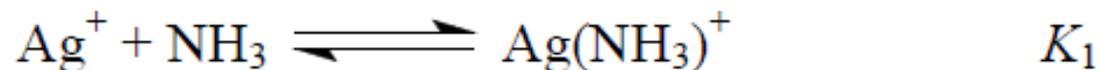
(2) Ag^+ 与 NH_3 之间的平衡——配位平衡



也可以利用离解平衡常数 (K_d) 来表示

$$K_d = \frac{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]} = \frac{1}{K_f}$$

(3) 实际上配离子的形成也是分步进行的, 即



$$\therefore K_f = K_1 \cdot K_2 = \beta_2 \quad \beta \text{ 累积平衡常数(accumulated constant)}$$



$$\beta_n = K_1 K_2 \dots K_n$$

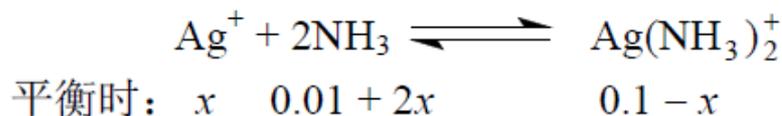
※ K_f = 该配离子的累积平衡常数 β

2. 配位平衡的计算

Sample Exercise 1: 试比较: 含 $0.01\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ NH_3 和 $0.1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ 溶液中 Ag^+ 离子浓度为多少? 含 $0.01\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ CN^- 和 $0.1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ 溶液中 Ag^+ 离子浓度为多少?

(已知: $K_{f,\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+} = 1.6 \times 10^7$, $K_{f,\text{Ag}(\text{CN})_2^-} = 1.3 \times 10^{21}$)

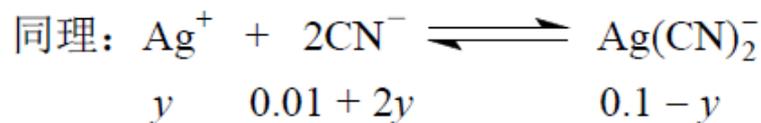
解: 设在 $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ \sim \text{NH}_3$ 溶液中, $[\text{Ag}^+] = x \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$



$$K_f = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2} = \frac{0.1 - x}{x \cdot (0.01 + 2x)^2} = 1.6 \times 10^7$$

$$\because K_f \gg 1 \quad \therefore x \ll 0.01 \quad \text{则 } 0.1 - x \approx 0.1, \quad 0.01 + 2x \approx 0.01$$

$$\therefore \frac{0.1}{x \cdot (0.01)^2} \approx 1.6 \times 10^7, \quad \therefore x = \frac{0.1}{1.6 \times 10^7 \times 10^{-4}} = 6.25 \times 10^{-5} \text{ (mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{)}$$



$$K_f = \frac{[\text{Ag}(\text{CN})_2^-]}{[\text{Ag}^+][\text{CN}^-]^2} = \frac{0.1 - y}{y \cdot (0.01 + 2y)^2} = 1.3 \times 10^{21} \quad \therefore y = \frac{0.1}{1.3 \times 10^{21} \times (0.01)^2} = 7.69 \times 10^{-19} \text{ (mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{)}$$

$$\because K_f \gg 1 \quad \therefore y \ll 0.1 \quad \therefore 0.1 - y \approx 0.1, \quad 0.01 + 2y \approx 0.01$$

结论:

- 对于**相同类型**的配合物（或配离子）而言， K_f 越大，配合物越稳定；
- 对于不同类型的配离子，**不能简单地从 K_f 来判断稳定性**，而要通过计算来说明。

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



二、配位平衡的移动 (The shift of coordination equilibrium)

配位平衡只是一种相对的平衡状态，它同溶液的pH值、沉淀反应、氧化-还原反应等都有密切的联系。

1. 配位平衡和沉淀平衡:

例：如果1升氨水溶液中溶解了0.1mol AgCl，问氨水的最初浓度是多少mol/dm⁻³?

解：
$$\text{AgCl(s)} + 2\text{NH}_3(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$$

$$K = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+][\text{Cl}^-]}{[\text{NH}_3]^2} = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+][\text{Cl}^-] \times [\text{Ag}^+]}{[\text{NH}_3]^2 \times [\text{Ag}^+]}$$
$$= K_f \cdot K_{sp} = 1.67 \times 10^7 \times 1.7 \times 10^{-10} = 2.72 \times 10^{-3}$$

要溶解0.1mol AgCl，溶解后溶液中必然有0.1mol Cl⁻，∴ [Cl⁻] = 0.1 mol·dm⁻³

又∵ K_f >> 1，∴ [Ag(NH₃)₂⁺] ≈ 0.1 mol·dm⁻³

$$\therefore K = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+][\text{Cl}^-]}{[\text{NH}_3]^2} = \frac{(0.1)^2}{[\text{NH}_3]^2} = 2.72 \times 10^{-3}$$

$$\text{解得平衡时: } [\text{NH}_3] = \sqrt{(0.1)^2 / (2.27 \times 10^{-3})} = 1.92 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

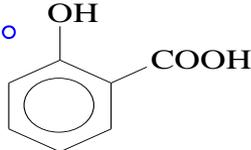
所以，原始的 [NH₃] = 1.92 + 0.2 = 2.12 mol·dm⁻³

从K=K_f·K_{sp}可知，K_f越大，则该沉淀越易溶解，所以该平衡是K_f与K_{sp}的竞争。

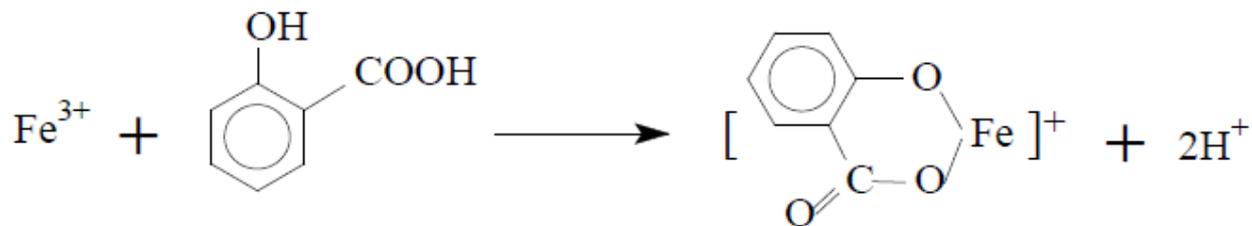
2. 配位平衡与酸碱平衡:

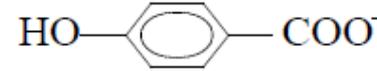
由于许多配体都是弱酸根（如 F^- , CN^- , SCN^- , CO_3^{2-} , $C_2O_4^{2-}$, CH_3COO^- ），它们能与外来的酸生成弱酸而使平衡移动。

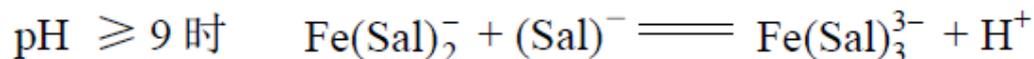
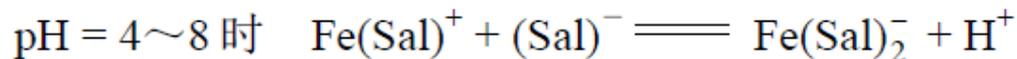
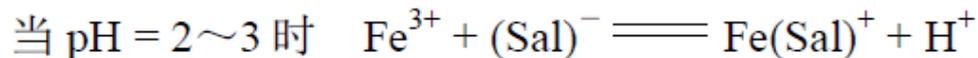
※ 配合物越不稳定，生成的酸越弱（即 K_a 越小），则配离子越容易被加入的酸所离解。

例： Fe^{3+} 与水杨酸（) 的配位反应与溶液pH的关系：

※ Fe^{3+} 是Lewis酸，可以取代COOH基团与OH基团上的H而与水杨酸根配位：



令 Sal^- 代表水杨酸根离子：



但 pH 太大时，则 $\text{Fe}(\text{Sal})_3^{3-}$ 被破坏而生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀。

3. 配位平衡与氧化—还原平衡:

(1) 金属配离子之间的 φ^\ominus 值的计算

a. $\varphi_{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}/\text{Cu}}^\ominus$ 的含义 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}(\text{aq}) + 2e \longrightarrow \text{Cu}(\text{s}) + 4\text{NH}_3(\text{aq})$

φ^\ominus : 在25°C, 1atm条件下, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}] = [\text{NH}_3] = 1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 时的电极电位。

b. 已知 $\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\ominus = +0.34\text{V}$, $K_{\text{f},[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}} = 4.8 \times 10^{12}$, 可以求得 $\varphi_{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}/\text{Cu}}^\ominus$;

反之, 已知 $\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\ominus$ 与 $\varphi_{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}/\text{Cu}}^\ominus$, 也可求得 $K_{\text{f},[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}}$ 。

解: $K_{\text{f}} = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^4}$ 对于 $\varphi_{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}/\text{Cu}}^\ominus$ 而言

$$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}] = [\text{NH}_3] = 1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$$

$$\therefore K_{\text{f}} = \frac{1}{[\text{Cu}^{2+}]} \quad [\text{Cu}^{2+}] = \frac{1}{K_{\text{f}}}$$

$$\begin{aligned}\varphi_{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}/\text{Cu}}^\ominus &= \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\ominus + \frac{0.0592}{2} \lg[\text{Cu}^{2+}] \\ &= \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\ominus + \frac{0.0592}{2} \lg \frac{1}{K_{\text{f}}} = +0.34 - \frac{0.0592}{2} \times 12.68 \\ &= -0.035 \text{ (V)}\end{aligned}$$

(2) 配合物的形成对电极电位的影响

- 电对中Ox型物质生成配离子时，若 K_f 越大，则 φ^\ominus 越小
- 电对中Red型物质生成配离子时，若 K_f 越大，则 φ^\ominus 越大
- 电对中Ox型和Red型物质都形成配离子，要从Ox型、Red型配离子的稳定性来判断 φ^\ominus 是变大还是变小。

$$\varphi_{\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}} = +1.83\text{V} \quad \varphi_{\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}/\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}} = +0.108\text{V}$$

这说明 $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ 比 $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ 稳定，即在 $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+} \sim \text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ 体系中， $[\text{Co}^{3+}]/[\text{Co}^{2+}] \ll 1$ 。

	φ^\ominus	$\lg K_f$	[Cu ⁺]
$\text{Cu}^+ + e \longrightarrow \text{Cu}$	+ 0.52V		
$\text{CuCl}_2^- + e \longrightarrow \text{Cu} + 2\text{Cl}^-$	+ 0.20V	5.5	
$\text{CuBr}_2^- + e \longrightarrow \text{Cu} + 2\text{Br}^-$	+ 0.17V	5.89	
$\text{CuI}_2^- + e \longrightarrow \text{Cu} + 2\text{I}^-$	+ 0.00V	8.85	
$\text{Cu}(\text{CN})_2^- + e \longrightarrow \text{Cu} + 2\text{CN}^-$	- 0.68V	24.0	

↓ 减小
↓ 增大
↓ 减小

三、配合物的稳定性

Stability of coordination compounds

1. 配合物的稳定型的判据:

(1) **同类型**的配合物（或配离子）（ ML_4 ， ML_6 ），其 K_f 越大，越稳定；但不同类型配合物，要通过计算说明。

例如 $Cu(en)_2^{2+}$ 的 $K_f = 4 \times 10^{19}$ ， CuY^{2-} 的 $K_f = 6.3 \times 10^{18}$ ，但 CuY^{2-} 比 $Cu(en)_2^{2+}$ 稳定。

(2) 螯合效应(chelate effect) — **熵增原理** (entropy increasing principles)

Non-chelated complex	lgK
$Ni^{2+} + 2NH_3 \rightleftharpoons [Ni(NH_3)_2]^{2+}$	5.00
$[Ni(NH_3)_2]^{2+} + 2NH_3 \rightleftharpoons [Ni(NH_3)_4]^{2+}$	2.87
$[Ni(NH_3)_4]^{2+} + 2NH_3 \rightleftharpoons [Ni(NH_3)_6]^{2+}$	0.74
Chelated complex	
$Ni^{2+} + en \rightleftharpoons [Ni(en)]^{2+}$	7.51
$[Ni(en)]^{2+} + en \rightleftharpoons [Ni(en)_2]^{2+}$	6.35
$[Ni(en)_2]^{2+} + en \rightleftharpoons [Ni(en)_3]^{2+}$	4.32



形成螯合物比形成简单配合物稳定。

◆ Why? ⇒ Entropy increasing



上式表示反应物为4 mol物种，生成物为7 mol物种，生成物的混乱度大于反应物的混乱度，正反应方向是混乱度增加的方向，即熵增方向，所以螯合物的稳定性大于简单配合物的稳定性，这种效应称为“螯合效应”。

◆ 例外情况：若螯合物中螯环存在张力，该螯合物未必稳定，如 $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^{2+}$ 比 $\text{Ag}(\text{en})^+$ 的 K_f 大得多



2. 影响配合物稳定性的因素

(1) 内因：中心体与配体的本身性质

(2) 外因：溶液的酸度、浓度、温度、压强等因素

3. 硬软酸碱理论 (Theory of hard and soft acids and bases, HSAB)

(1) 实验事实:

➤ a类金属离子:



(碱金属、碱土金属离子、高价态过渡金属离子)

➤ b类金属离子:



(重过渡金属离子, 或低氧化态过渡金属离子)

与a类金属离子形成
配合物的稳定性



与b类金属离子形成
配合物的稳定性



根据与a类、b类金属离子形成配合物的稳定性, 将配体也分成a类、b类。

(2) Pearson建议用“hard”和“soft”来描述(a)类和(b)类

1963年，Pearson提出了硬软酸碱(hard and soft acid base, HSAB)的概念。

※ 根据各类酸碱对外层电子的约束能力不同，将Lewis酸碱分为**软酸、硬酸、软碱、硬碱**，以及介于软硬之间的**交界酸和交界碱**。

硬酸：酸中吸电子原子的体积小，带正电荷多，对外层电子的吸引力强，不易被极化，不易变形，不易发生还原反应。

软酸：酸中吸电子原子的体积大，带正电荷少或不带电荷，对外层电子的吸引力弱，易被极化，易变形，易发生还原反应。

硬碱：碱中给电子原子的体积小，电负性大，对外层电子的吸引力强，不易被极化，不易变形，不易发生氧化反应。

软碱：碱中给电子原子的体积大，电负性小，对外层电子的吸引力弱，易被极化，易变形，易发生氧化反应。

Classification of hard and soft acids

Hard Acids	Hard Bases
H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Sc^{3+} , La^{3+} , Ce^{4+} , Gd^{3+} , Lu^{3+} , Th^{4+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} , Hf^{4+} , $Cl^{(III)}$, $I^{(V)}$, $I^{(VII)}$	NH_3 , RNH_2 , N_2H_4 , H_2O , OH^- , O^{2-} , ROH , R_2O , CH_3COO^- , CO_3^{2-} , NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , ClO_4^- , F^-
Borderline Acids	Borderline Bases
Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Rh^{3+} , Ir^{3+} , Ru^{3+} , Os^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} , Sb^{2+}	$C_6H_5NH_2$, C_5H_5N , N_3^- , N_2 , NO_2^- , SO_3^{2-} , Br^-
Soft Acids	Soft Bases
Pd^{2+} , Pt^{2+} , Pt^{4+} , Cu^+ , Ag^+ , Au^+ , Cd^{2+} , Hg^+ , Hg^{2+} , Br_2 , Br^+ , I_2 , I^+	H^- , R^- , C_2H_4 , C_6H_6 , CN^- , RNC , CO , SCN^- , R_3P , $(RO)_3P$, R_3As , R_2S , RSH , $S_2O_3^{2-}$, I^-

(3) The principle of hard and soft acids and bases

Hard acids prefer to bind to hard bases & soft acids prefer to bind to soft bases.

JOURNAL
OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY
Registered in U. S. Patent Office © Copyright, 1963, by the American Chemical Society
VOLUME 85, NUMBER 22 NOVEMBER 20, 1963

PHYSICAL AND INORGANIC CHEMISTRY

[CONTRIBUTION FROM THE DEPARTMENT OF CHEMISTRY, NORTHWESTERN UNIVERSITY, EVANSTON, ILL.]

Hard and Soft Acids and Bases

BY RALPH G. PEARSON
RECEIVED JUNE 14, 1963

“硬亲硬，软亲软”

硬酸 + 硬碱 形成离子键或极性键 无机反应

软酸 + 软碱 形成共价键 有机反应

软酸 + 硬碱 }
硬酸 + 软碱 } 形成弱键或不稳定的配合物

✂ It should be noted that this statement is not an explanation or a theory, but a simple rule of thumb which enables the user to predict qualitatively the relative stability of acid-base adducts.

(4) Application of HSAB

a. 可以解释自然界中的成矿原因

主族元素的矿物：含氧酸盐、氟化物等, Na_3AlF_6

过渡元素的矿物：硫化物等, CuFeS_2

b. 可以判断化合物的稳定性

例如： CuCl_2 的稳定性小于 CuI_2 ， BeF_2 的稳定性大于 BeI_2

c. 可以判断化学反应的方向



反应向左进行



反应向右进行

※ 必须区分酸碱的强度与硬软度两种概念！

本次作业
(张祖德编著<无机化学习题>
2011.6版)

Chapter 16. 配合物
(P69)

14、19、52、
54、58、59