

第十讲：多原子分子

金属配合物分子轨道理论

金属配合物晶体场理论

1. 配合物的MO方法

1)、基本思想

(i) 中心离子的AO与配体的(AO或MO)相互作用形成配合物的成键或反键分子轨道。

(ii) MO的构成：金属、配体的外层轨道对配合物MO有重要贡献。

金属(第一系列过渡元素)：3d, 4s, 4p

配体的AO或MO可分为σ-型和π-型；

σ-型：没有通过金属-配体键轴的节面。
例如，X⁻的p_z孤对轨道，NH₃、H₂O的孤对；

π-型：有一个节面通过金属-配体键轴。
例如，X⁻、O²⁻的π轨道(p_x, p_y)，CO、CN⁻、C₂H₄的π和π*

► 2

金属配合物晶体场理论

1. 配合物的MO方法

(iii) 定性处理步骤

中心原子的AO按照配合物的点群分类(中心原子群轨道)；

配体(AO或MO)按照配合物的点群分类(配体群轨道)；

同对称性的群轨道相互作用，组合成配合物的分子轨道；

能级图、电子组态、性质。

► 3

金属配合物晶体场理论

1. 配合物的MO方法

2)、群轨道分类(O_h)

(i) 中心离子(第一系列过渡元素)

4s	:	a _{1g}
4p _x , 4p _y , 4p _z	:	t _{1u}
3d _{x²-y²} , 3d _{z²}	:	e _g
3d _{xy} , 3d _{yz} , 3d _{xz}	:	t _{2g}

$$\Gamma^M = a_{1g} + t_{1u} + e_g + t_{2g}$$

► 4

金属配合物晶体场理论

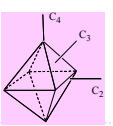
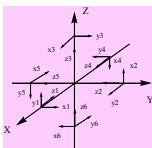
1. 配合物的MO方法

2)、群轨道分类(O_h) (ii) 配体群轨道(Φ⁻)

有6个σ-型配体轨道和12个π-型配体轨道，分别构成O_h群的6维表示和12维表示的基函数集。

O _h	E	8C ₃	3C ₂	6C ₄	6C ₂	i	8S ₆	3C _{2h}	6S ₄	6C ₂
χ(Γ ^σ)	6	0	2	2	0	0	0	4	0	2
χ(Γ ^π)	12	0	-4	0	0	0	0	0	0	0

$$\Gamma^\sigma = a_{1g} + e_g + t_{1u}$$

$$\Gamma^\pi = t_{1g} + t_{1u} + t_{2g} + t_{2u}$$



► 5

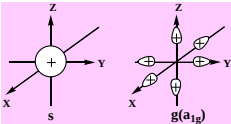
金属配合物晶体场理论

1. 配合物的MO方法

3)、配体的σ-型群轨道(SALC)

投影算子：
$$g_{a_{1g}}^\sigma \propto \frac{1}{A} \sum_R \chi_{a_{1g}}^*(\hat{R}) \sigma_1$$

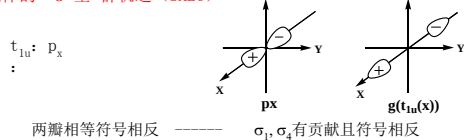
用视察法，与原子轨道的函数图形对比。



$$g_1^\sigma = \frac{1}{\sqrt{6}} (\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4 + \sigma_5 + \sigma_6)$$

► 6

1. 配合物的MO方法

3)、配体的 σ -型 群轨道 (SALC)

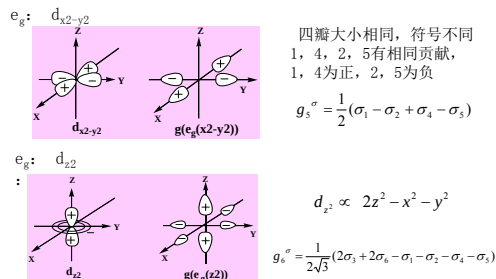
$$g_2^\sigma = \frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_1 - \sigma_4) \quad \text{---} t_{1u}(x)$$

$$g_3^\sigma = \frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_2 - \sigma_5) \quad \text{---} t_{1u}(y)$$

$$g_4^\sigma = \frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_3 - \sigma_6) \quad \text{---} t_{1u}(z)$$

► 7

1. 配合物的MO方法

3)、配体的 σ -型 群轨道 (SALC)

► 8

1. 配合物的MO方法

4)、配合物的 σ -型 轨道作用(配体的 σ -型群轨道与金属中相应的轨道形成MO)

$$a_{1g}: \psi_{a_{1g}} = c_1 s + c_2 g_1^\sigma \quad \text{成键} \quad \psi_{a_{1g}}^* = c_1' s + c_2' g_1^\sigma \quad \text{反键}$$

$$e_g: \psi_{e_g(z^2)} = c_3 d_{z^2} + c_4 g_6^\sigma \quad \text{---} \text{成键}$$

$$\psi_{e_g(z^2)}^* = c_3' d_{z^2} + c_4' g_6^\sigma \quad \text{---} \text{反键}$$

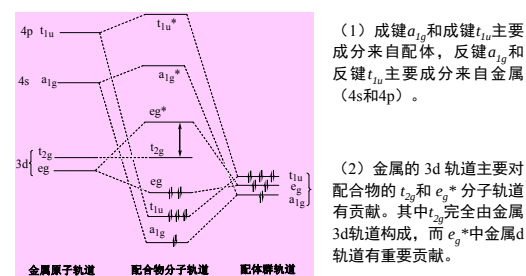
$$\psi_{e_g(x^2-y^2)} = c_5 d_{x^2-y^2} + c_6 g_5^\sigma \quad \text{---} \text{成键}$$

$$\psi_{e_g(x^2-y^2)}^* = c_5' d_{x^2-y^2} + c_6' g_5^\sigma \quad \text{---} \text{反键}$$

$$t_{1u}: (\text{成键}) \quad t_{2g}: (\text{非键, 金属轨道})$$

► 9

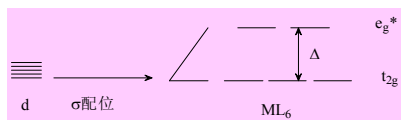
1. 配合物的MO方法

能级图 (σ -型轨道作用):

► 10

1. 配合物的MO方法

可以形象地认为, 在配合物中, 由于 σ -型轨道相互作用使金属d轨道发生分裂, 金属d电子填充在这两组轨道。



► 11

1. 配合物的MO方法

4)、配合物的 π -型 轨道作用

$$(i) \text{ 分类} \quad \Gamma^\pi = t_{1g} + t_{1u} + t_{2g} + t_{2u} \quad \Gamma^M = a_{1g} + t_{1u} + e_g + t_{2g}$$

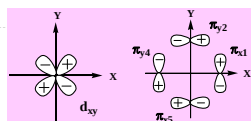
- A、金属的4s与配体不发生 π -型轨道作用;
- B、配体的 $t_{1g}^{(\pi)}$ 和 $t_{2u}^{(\pi)}$ 为非键轨道(不与金属轨道作用);
- C、配体的 $t_{1u}^{(\pi)}$ 参与配合物MO的形成, 但影响较小(它与金属的4p轨道作用);
- D、配体的 $t_{2g}^{(\pi)}$ 与金属的 d_{xy}, d_{yz}, d_{zx} 有相互作用, 对配合物MO的形成有重要影响。
(在纯 σ -型轨道作用情形下, 金属的 d_{xy}, d_{yz}, d_{zx} 是非键的。)

► 12

金属配合物晶体场理论

1. 配合物的MO方法

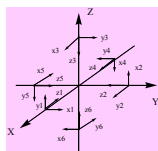
配体群轨道的构成
(视察法, 以 $t_{2g}(\pi)$ 为例)



可见: $g^{\pi}_{t_{2g}(xy)} = \frac{1}{2}(\pi_{x1} + \pi_{y2} + \pi_{y4} + \pi_{x5})$

同理: $g^{\pi}_{t_{2g}(yz)} = \frac{1}{2}(\pi_{x2} + \pi_{y3} + \pi_{y5} + \pi_{x6})$

$g^{\pi}_{t_{2g}(xz)} = \frac{1}{2}(\pi_{x3} + \pi_{y1} + \pi_{y6} + \pi_{x4})$



配合物分子轨道: $\psi_{t_{2g}(xy)} = c_1 d_{xy} + c_2 g^{\pi}_{t_{2g}(xy)}$ — 成键

$\psi_{t_{2g}(xy)}^* = c_1' d_{xy} + c_2' g^{\pi}_{t_{2g}(xy)}$ — 反键

► 13

金属配合物晶体场理论

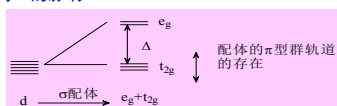
六配位配合物的群轨道 (Oh点群)

O _h	M	L ₆ (σ -type)	L ₆ (π -type)
A _{1g}	s	$(6)^{-1/2}(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4 + \sigma_5 + \sigma_6)$	
T _{1u}	px py pz	$(2)^{-1/2}(\sigma_1 - \sigma_4)$ $(2)^{-1/2}(\sigma_2 - \sigma_5)$ $(2)^{-1/2}(\sigma_3 - \sigma_6)$	$1/2(\pi_{x1} + \pi_{x3} - \pi_{x5} - \pi_{x6})$ $1/2(\pi_{x2} + \pi_{x3} - \pi_{x4} - \pi_{x6})$ $1/2(\pi_{y1} + \pi_{y2} - \pi_{y4} - \pi_{y5})$
E _g	d _{z²-y²} d _{x²-y²}	$1/2(\sigma_1 + \sigma_4 - \sigma_2 - \sigma_5)$ $(12)^{-1/2}(2\sigma_3 + 2\sigma_6 - \sigma_1 - \sigma_4 - \sigma_2 - \sigma_5)$	
T _{2g}	dxy dyz dxz		$1/2(\pi_{x1} + \pi_{x2} + \pi_{x4} + \pi_{x5})$ $1/2(\pi_{x2} + \pi_{x3} + \pi_{x5} + \pi_{x6})$ $1/2(\pi_{y1} + \pi_{y3} + \pi_{y4} + \pi_{y6})$
T _{1g}			$1/2(\pi_{x1} - \pi_{x2} + \pi_{x4} - \pi_{x5})$ $1/2(\pi_{x2} - \pi_{x3} + \pi_{x5} - \pi_{x6})$ $1/2(\pi_{y1} - \pi_{y2} + \pi_{y4} - \pi_{y5})$
T _{2u}			$1/2(\pi_{x1} - \pi_{x3} - \pi_{x5} + \pi_{x6})$ $1/2(\pi_{x1} - \pi_{x2} - \pi_{x4} + \pi_{x6})$ $1/2(\pi_{y1} - \pi_{y2} - \pi_{y4} + \pi_{y5})$

金属配合物晶体场理论

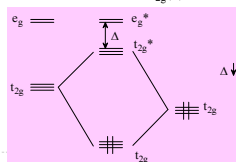
1. 配合物的MO方法

(ii) π 型轨道作用对 Δ 的影响



若配体为 π 给予体 —— 配体有充满的, 低于金属 $t_{2g}(d)$ 的 π 轨道。
例如: F^- , O^{2-} 等。

分裂能减小

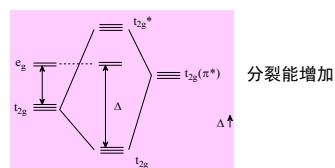


► 15

金属配合物晶体场理论

1. 配合物的MO方法

若配体为 π 接受配体 —— 配体有空的, 能量高于金属 $t_{2g}(d)$ 的 π 轨道。例如: CO , CN^- 等。



光谱化学系列:

$CO, CN^- > NO_2^- > NH_3 > H_2O > OH^- > F^- > SCN^-$

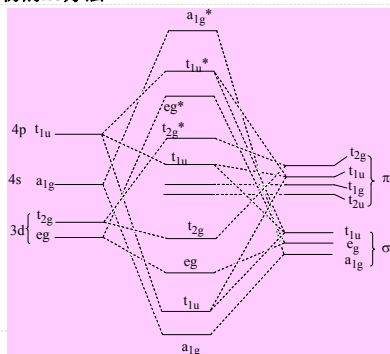
π 接受体 非 π 接受 弱 π 给予体 π 给予体

► 16

金属配合物晶体场理论

1. 配合物的MO方法

能级图



► 17

金属配合物晶体场理论

2. σ - π 配合物

指金属与配体之间既有 σ 型又有 π 型轨道作用的配合物;
在有机金属配合物非常普遍。

这些配合物中, π -型的配体轨道, 常常与金属 d 轨道强烈地相互作用, 从而对配合物的成键有重要影响。

金属羰基配合物 $Cr(CO)_6$

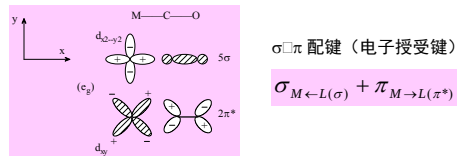
$CO: (1\sigma)^2(2\sigma)^2(3\sigma)^2(4\sigma)^2(1\pi)^4 (5\sigma)^2 (2\pi^*)^0$

↑ ↑
与金属 d 轨道强烈的相互作用

► 18

2. $\sigma-\pi$ 配合物

金属羰基配合物的成键示意图



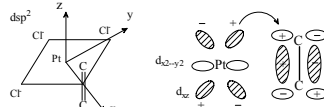
电子在M—C—O整个区域被共有化, 使M—C结合变强, C—O结合变弱

例如, C—O键伸缩振动频率:

free CO: 2143cm^{-1} Ni(CO)₄: 2060cm^{-1} , [Co(CO)₄]: 1890cm^{-1} , [Fe(CO)₅]²⁻: 1790cm^{-1}

振动频率的减小反映了反馈到CO的反键轨道的电子的几率增加。

19

2. $\sigma-\pi$ 配合物例: Zeiss盐 [PtCl₃(C₂H₄)]⁻ 平面四方的配合物乙烯的C=C和C—H键都十分稳定, 其 σ MO能量很低, 而 σ^* 很高, 不参与金属—配体成键, 但其 π 、 π^* MO的能量与金属 d 轨道能级相近, 可以相互作用。Pt的 $d_{x^2-y^2}$ 轨道与乙烯的成键 π 轨道之间发生 σ -型相互作用, Pt的 d_{xz} 轨道与乙烯的反键 π^* 轨道之间发生 π -型相互作用。 $\sigma_{M \leftarrow L(\pi)} + \pi_{M \rightarrow L(\pi^*)}$ 这将削弱C=C双键, 使CC键拉长。

20

2. $\sigma-\pi$ 配合物

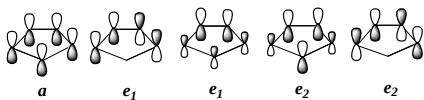
例: 夹心化合物 (二茂铁)

Fe: $\Gamma^M(3d) = a_{1g} + e_{1g} + e_{2g}$

双茂二烯基:

$$\Gamma(10p\pi) = a_{1g} + a_{2u} + e_{1g} + e_{1u} + e_{2g} + e_{2u}$$

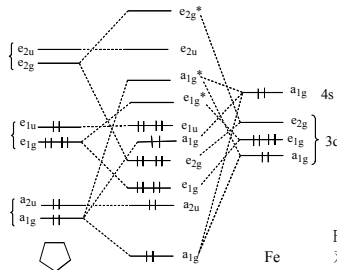
最低 次低 最高
(高低可由节面数目定性判断)



21

2. $\sigma-\pi$ 配合物

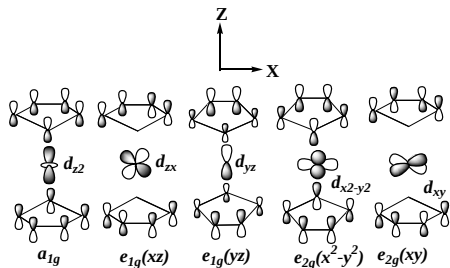
能级简图:

Fe 有8个电子,
双茂二烯基10个电
子, 共18个电子

22

2. $\sigma-\pi$ 配合物

二茂铁成键分子轨道示意图



23

多原子分子——小结

1. 简单多原子分子的MO处理;
2. Hückel分子轨道法 (HMO): Hückel近似、对共轭分子和缺电子分子的处理、共轭能、电荷密度、键级、自由价、分子图;
3. 金属配合物的晶体场理论: 金属d轨道的分裂模式、电子组态、晶体场稳定化能、磁矩、Jahn-Teller效应、光谱化学序列;
4. 金属配合物的分子轨道理论: π -型轨道作用对能级分裂的影响、 $\sigma-\pi$ 反馈键。

24

A42. 试用 σ - π 配键说明 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 中 CO 键长变长的原因。

A43. 若正四面体场能级分裂间隔 $|\Delta^*| = 40/9 Dq$, 试导出 d 轨道分裂能级图。

A44. 试计算 CoF_6^{3-} 和 $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ 的 CFSE 和磁矩。

A45. 分别求出正四面体场强场和弱场中 d^5 , d^6 和 d^7 组态的稳定化能。

A46. 解释五个 d 轨道在平面正方形场中能量的相对高低。

A47. 为什么正八面体络合物弱场的 d^4 组态, 强场的 d^7 组态有 Jahn-Teller 效应。

► 25