

第十讲：多原子分子

金属配合物分子轨道理论

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, NH_3 、 H_2O 的孤对;

π -型：有一个节面通过金属-配体键轴。

例如, X^- , O^{2-} 的 π π 轨道 (p_x, p_y), CO 、 CN^- 、 C_2H_4 的 π 和 π^*

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。

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}
$3d_{x^2-y^2}, 3d_{z^2}$:	e_g
$3d_{xy}, 3d_{yz}, 3d_{xz}$:	t_{2g}

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

1. 配合物的MO方法

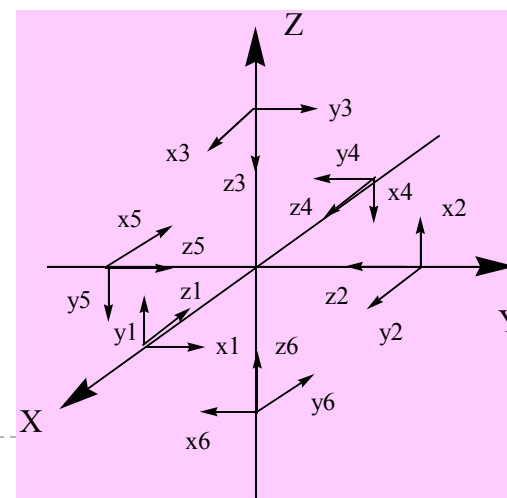
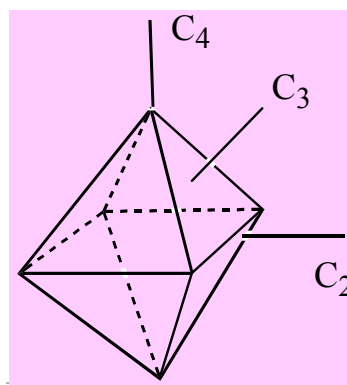
2)、群轨道分类(O_h) (ii) 配体群轨道 (Φ^-)

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	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6S_4$	$6\sigma_d$
$\chi(\Gamma^\sigma)$	6	0	2	2	0	0	0	4	0	2
$\chi(\Gamma^\pi)$	12	0	-4	0	0	0	0	0	0	0

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

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



1. 配合物的MO方法

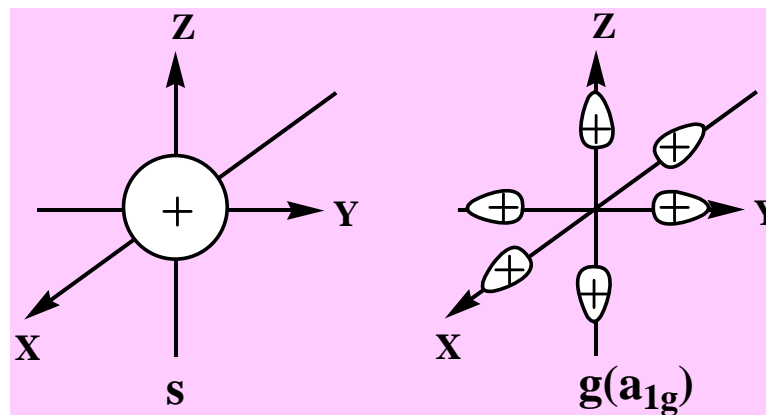
3)、配体的 σ -型 群轨道 (SALC)

投影算子:

$$g_{a_{1g}}^{\sigma} \propto \frac{1}{A} \sum_{\hat{R}} \chi_{a_{1g}}^* (\hat{R}) \sigma_1$$

用视察法，与原子轨道的函数图形对比。

a_{1g}
:



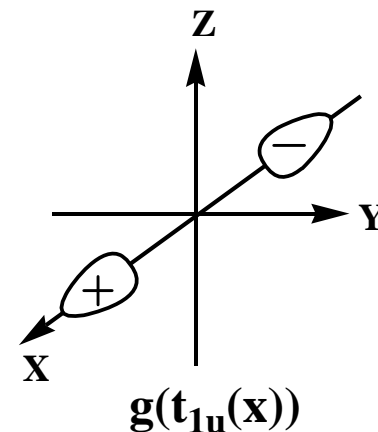
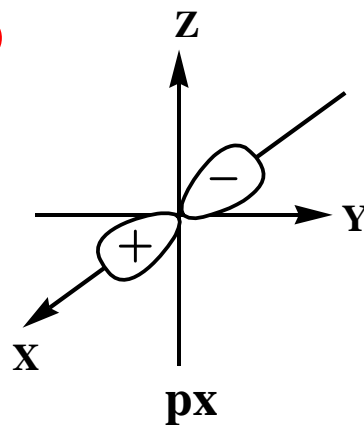
$$g_1^{\sigma} = \frac{1}{\sqrt{6}} (\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4 + \sigma_5 + \sigma_6)$$

1. 配合物的MO方法

3)、配体的 σ -型 群轨道 (SALC)

$$t_{1u}: p_x$$

:



两瓣相等符号相反

----- σ_1, σ_4 有贡献且符号相反

$$g_2^\sigma = \frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_1 - \sigma_4)$$

----- $t_{1u}(x)$

$$g_3^\sigma = \frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_2 - \sigma_5)$$

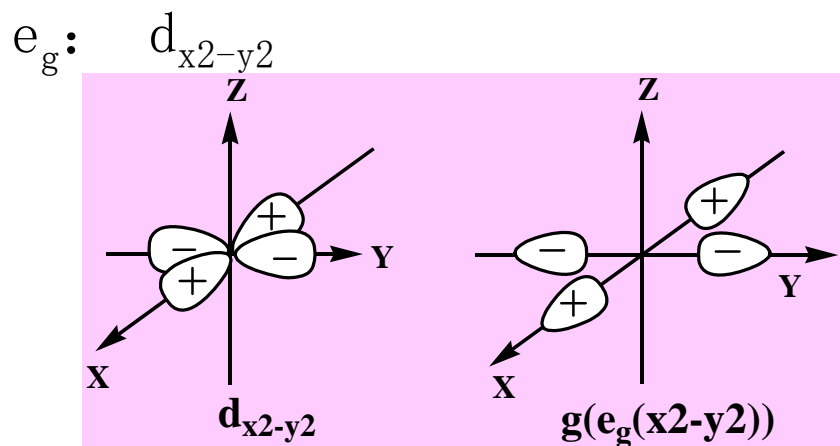
----- $t_{1u}(y)$

$$g_4^\sigma = \frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_3 - \sigma_6)$$

----- $t_{1u}(z)$

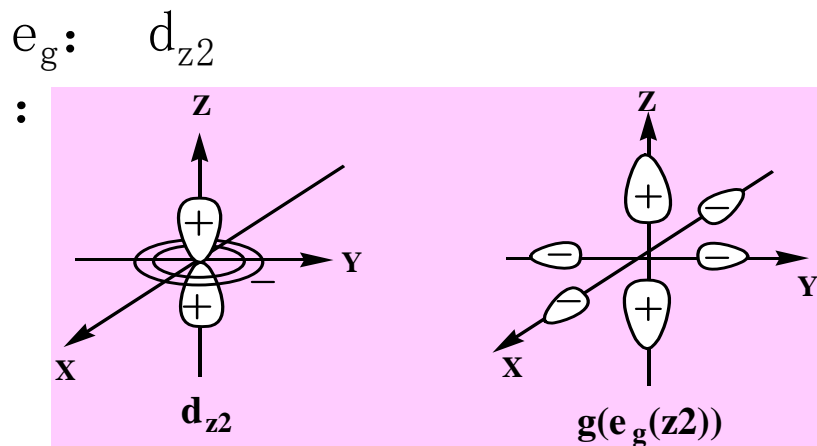
1. 配合物的MO方法

3)、配体的 σ -型 群轨道 (SALC)



四瓣大小相同，符号不同
1, 4, 2, 5有相同贡献，
1, 4为正，2, 5为负

$$g_5^\sigma = \frac{1}{2}(\sigma_1 - \sigma_2 + \sigma_4 - \sigma_5)$$



$$d_{z^2} \propto 2z^2 - x^2 - y^2$$

$$g_6^\sigma = \frac{1}{2\sqrt{3}}(2\sigma_3 + 2\sigma_6 - \sigma_1 - \sigma_2 - \sigma_4 - \sigma_5)$$

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)

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

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

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

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

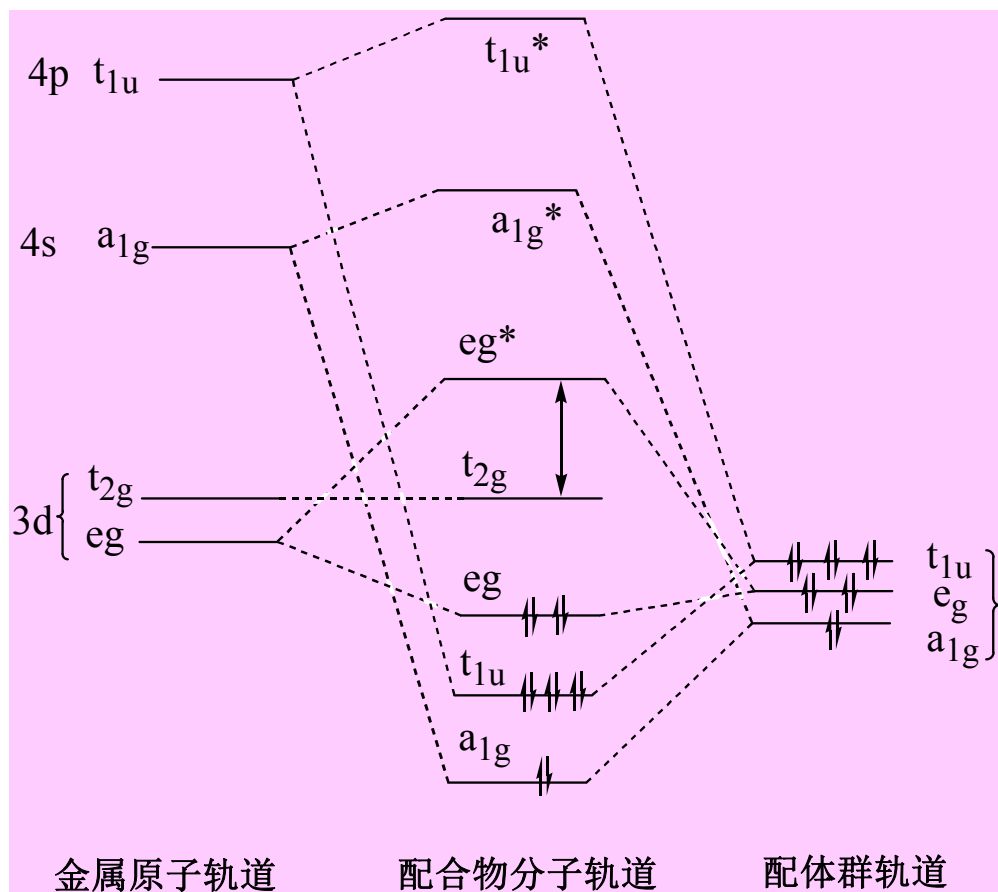
$$\psi_{eg(x^2-y^2)}^* = c_5' d_{x^2-y^2} + c_6' g_5^\sigma \quad \text{—— 反键}$$

t_{1u} : (成键)

t_{2g} : (非键, 金属轨道)

1. 配合物的MO方法

能级图 (σ -型轨道作用):

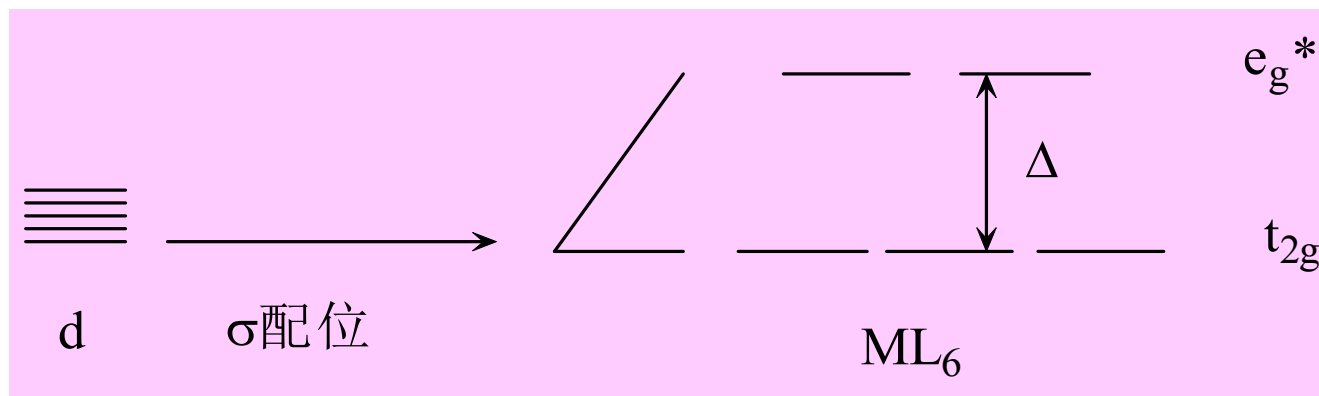


(1) 成键 a_{1g} 和成键 t_{1u} 主要成分来自配体，反键 a_{1g} 和反键 t_{1u} 主要成分来自金属(4s和4p)。

(2) 金属的3d轨道主要对配合物的 t_{2g} 和 e_g^* 分子轨道有贡献。其中 t_{2g} 完全由金属3d轨道构成，而 e_g^* 中金属d轨道有重要贡献。

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。



1. 配合物的MO方法

4)、配合物的 π 型轨道作用

(i) 分类

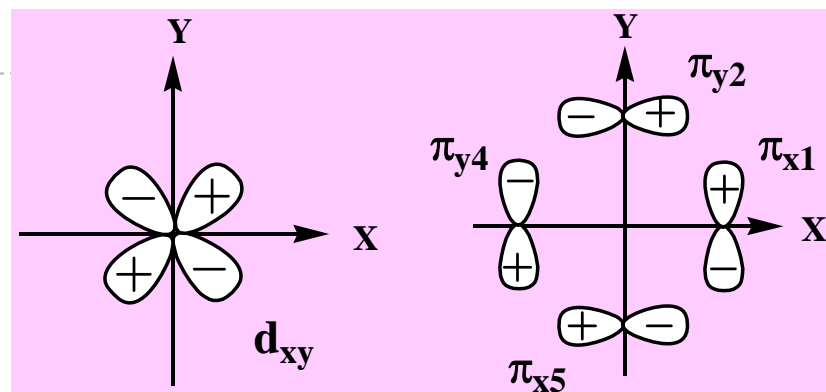
$$\Gamma^{\pi} = t_{1g} + t_{1u} + t_{2g} + t_{2u}$$

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

- 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。)

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)



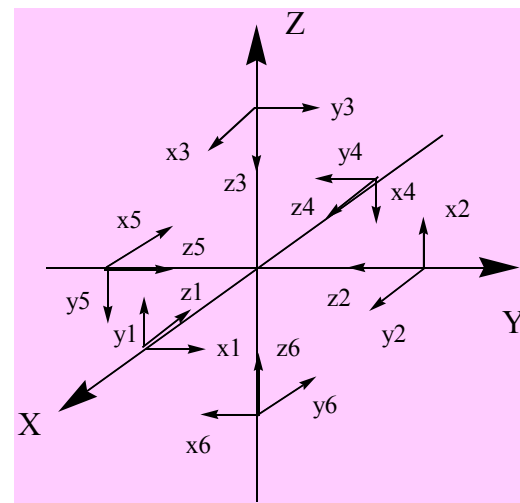
可见:

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

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:

$$\psi_{t_{2g}(xy)} = c_1 d_{xy} + c_2 g_{t_{2g}}^{\pi}(xy) \quad \text{—— 成键}$$

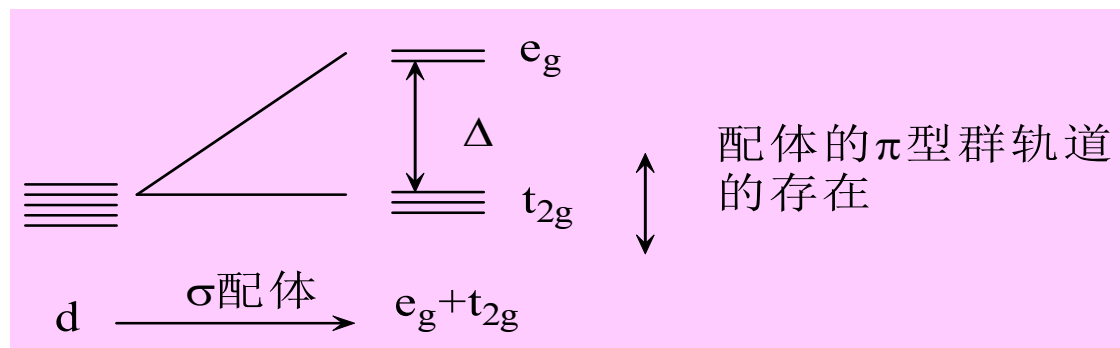
$$\psi_{t_{2g}(xy)}^* = c_1' d_{xy} + c_2' g_{t_{2g}}^{\pi}(xy) \quad \text{—— 反键}$$

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	$(2)^{-1/2}(\sigma_1 - \sigma_4)$ $(2)^{-1/2}(\sigma_2 - \sigma_5)$ $(2)^{-1/2}(\sigma_3 - \sigma_6)$	$1/2(\pi_{y2} + \pi_{x3} - \pi_{x5} - \pi_{y6})$ $1/2(\pi_{x1} + \pi_{y3} - \pi_{y4} - \pi_{x6})$ $1/2(\pi_{y1} + \pi_{x2} - \pi_{x4} - \pi_{y5})$
E_g	$d_{x^2-y^2}$ d_{z^2}	$1/2(\sigma_1 + \sigma_4 - \sigma_2 - \sigma_5)$ $(12)^{-1/2}(2\sigma_3 + 2\sigma_6 - \sigma_1 - \sigma_4 - \sigma_2 - \sigma_5)$	
T_{2g}	dxy dyz dzx		$1/2(\pi_{x1} + \pi_{y2} + \pi_{y4} + \pi_{x5})$ $1/2(\pi_{x2} + \pi_{y3} + \pi_{y5} + \pi_{x6})$ $1/2(\pi_{y1} + \pi_{x3} + \pi_{x4} + \pi_{y6})$
T_{1g}			$1/2(\pi_{x1} - \pi_{y2} + \pi_{y4} - \pi_{x5})$ $1/2(\pi_{x2} - \pi_{y3} + \pi_{y5} - \pi_{x6})$ $1/2(\pi_{y1} - \pi_{x3} + \pi_{x4} - \pi_{y6})$
T_{2u}			$1/2(\pi_{y2} - \pi_{x3} - \pi_{x5} + \pi_{y6})$ $1/2(\pi_{x1} - \pi_{y3} - \pi_{y4} + \pi_{x6})$ $1/2(\pi_{y1} - \pi_{x2} - \pi_{x4} + \pi_{y5})$

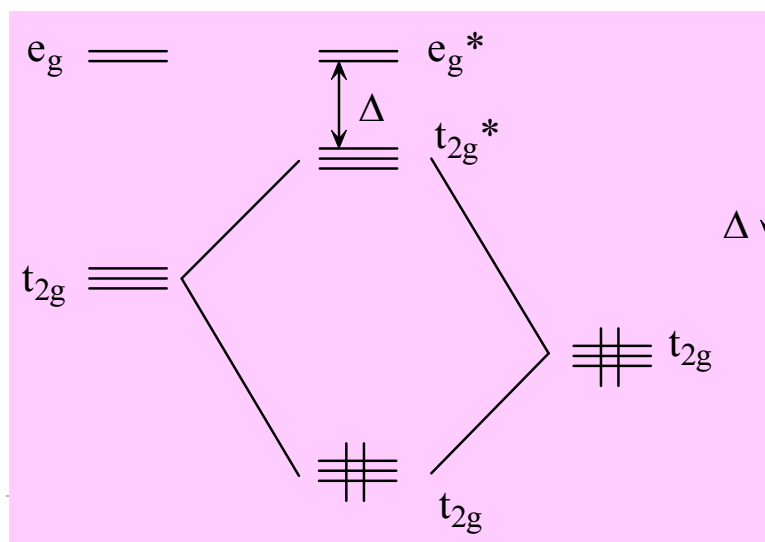
1. 配合物的MO方法

(ii) π 型轨道作用对 Δ 的影响



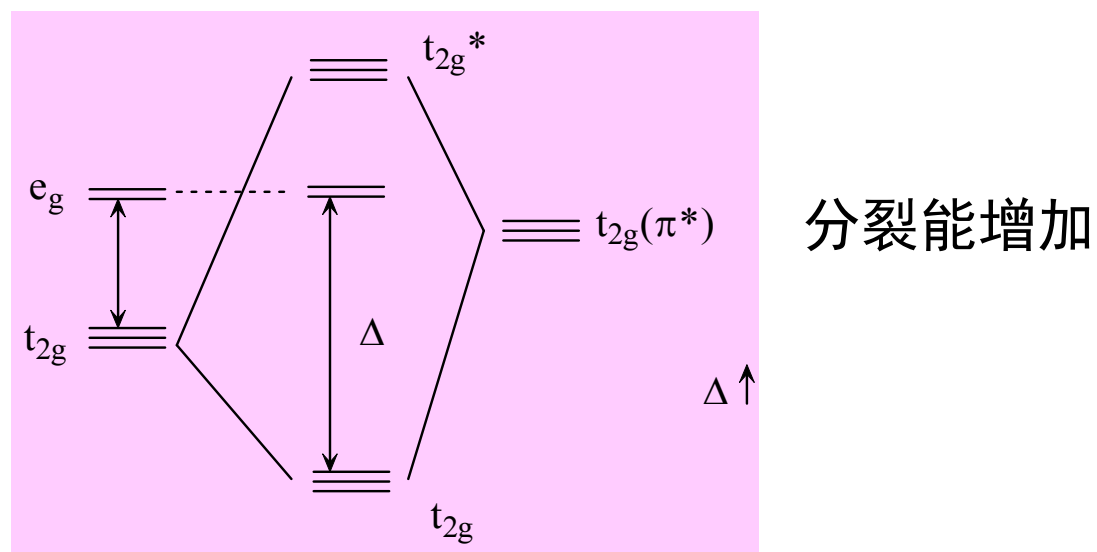
若配体为 π 给予体 —— 配体有充满的，低于金属 $t_{2g}(d)$ 的 π 轨道。
 例如： F^- 、 O^{2-} 等。

分裂能减小

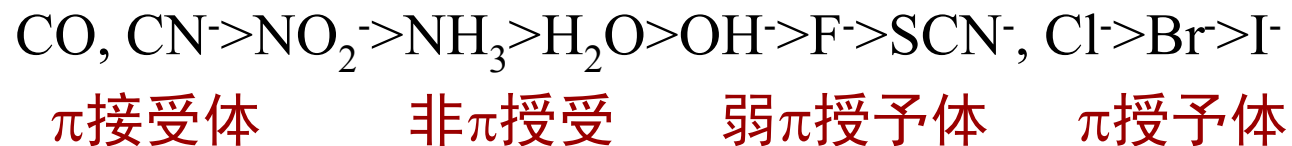


1. 配合物的MO方法

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。

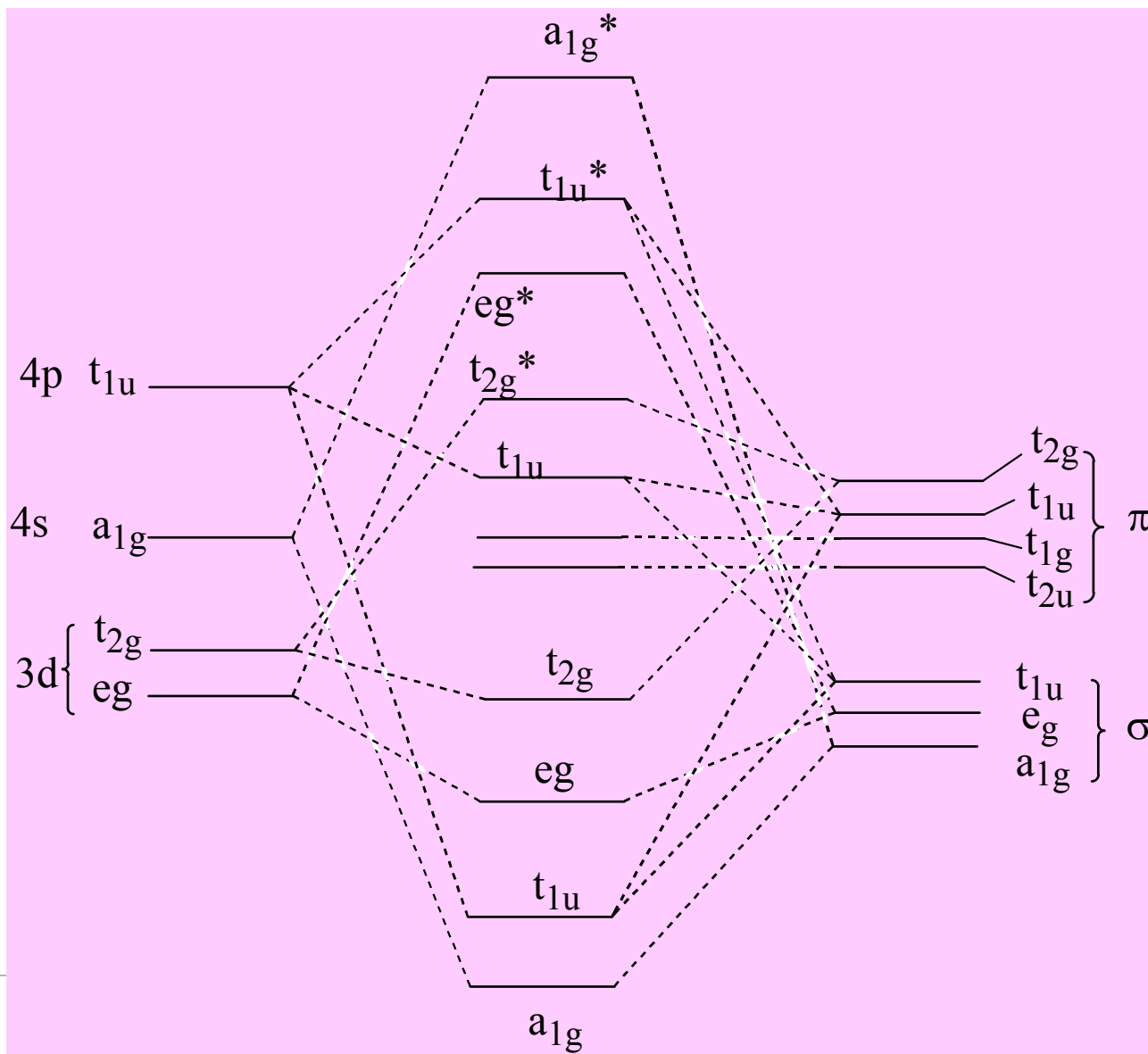


光谱化学系列：



1. 配合物的MO方法

能级图

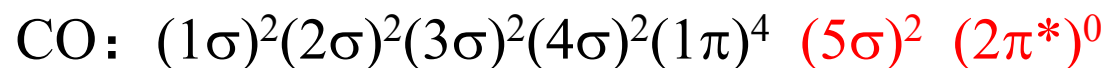


2. $\sigma - \pi$ 配合物

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。

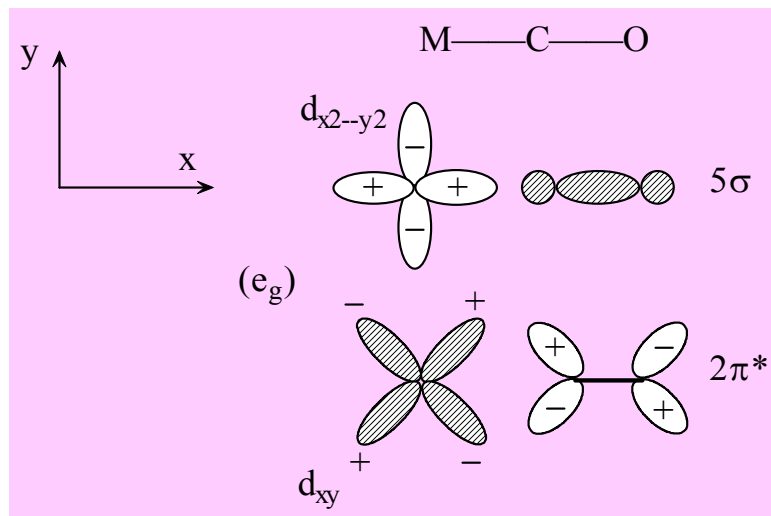
金属羰基配合物 $\text{Cr}(\text{CO})_6$



与金属d轨道强烈的相互作用

2. $\sigma - \pi$ 配合物

金属羰基配合物的成键示意图



$\sigma \square \pi$ 配键（电子授受键）



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：

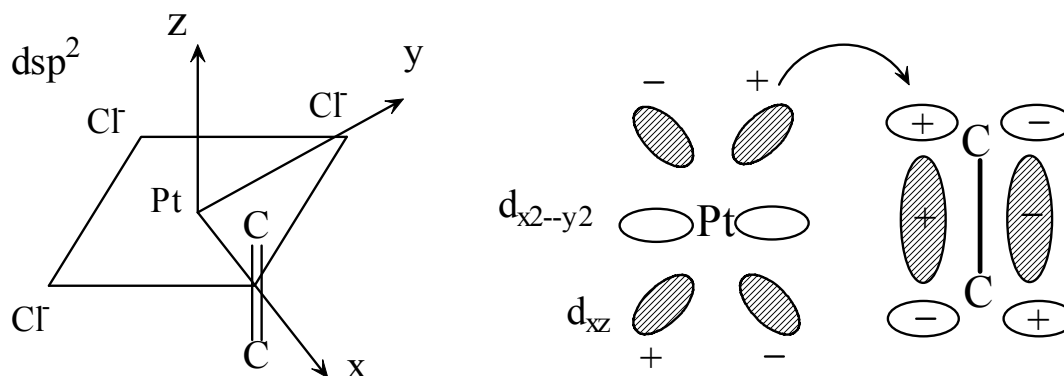
free CO : 2143cm^{-1}

$\text{Ni}(\text{CO})_4$: 2060cm^{-1} , $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$: 1890cm^{-1} , $[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$: 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。

2. $\sigma - \pi$ 配合物

例：Zeiss盐 $[\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]^-$ 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。



2. $\sigma - \pi$ 配合物

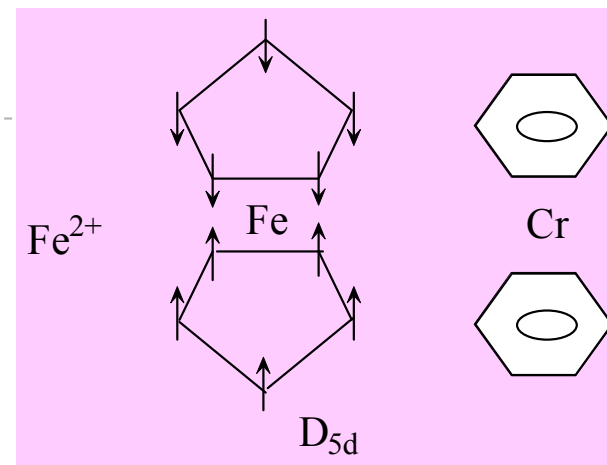
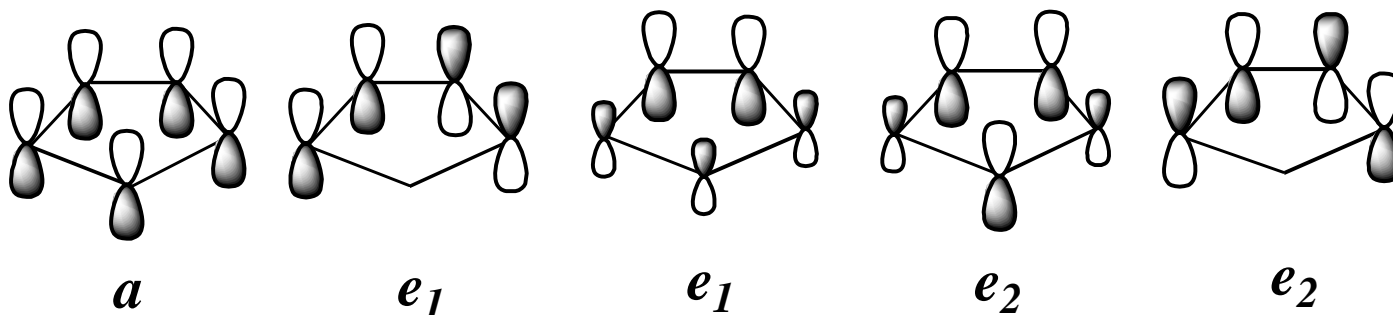
例：夹心化合物（二茂铁）

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

双戊二烯基：

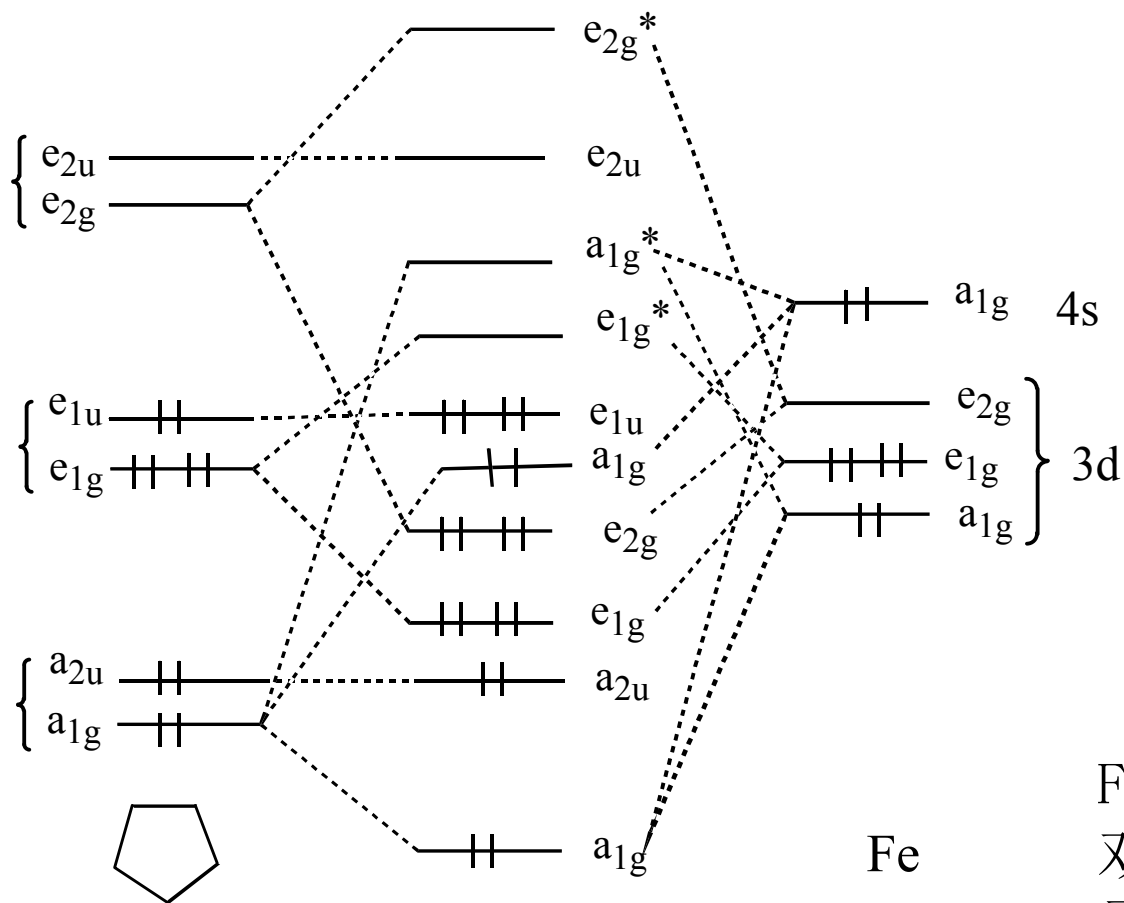
$$\Gamma(10p\pi) = a_{1g} + a_{2u} + e_{1g} + e_{1u} + e_{2g} + e_{2u}$$

最低 次低 最高
 （高低可由节面数目定性判断）



2. $\sigma - \pi$ 配合物

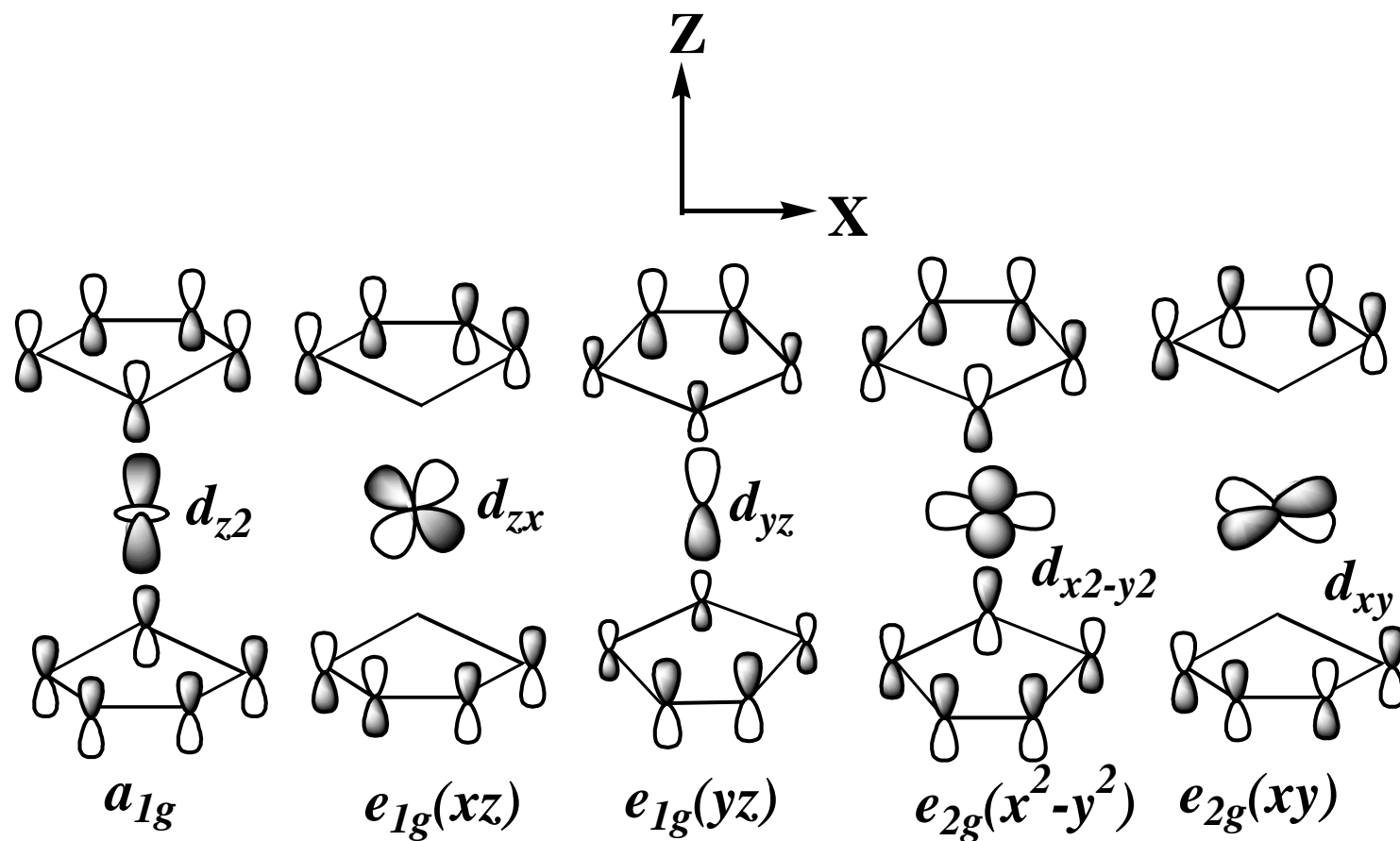
能级简图：



Fe 有8个电子，
双戊二烯基10个电
子，共18个电子

2. $\sigma - \pi$ 配合物

二茂铁成键分子轨道示意图



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、 σ - π 反馈键。

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 $|\Delta'| = 40/9Dq$, 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。