

无机化学

熊宇杰

中国科学技术大学化学系

助教：龙冉

Chapter 9 配位化合物

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.

主要参考书

1. 《无机化学教案》，张祖德编，科大出版社
2. 《无机化学》，曹锡章等，高等教育出版社
3. Modern Inorganic Chemistry, William L. Jolly, McGraw-Hill, Inc.
4. Inorganic Chemistry, Gary L. Miessler, Donald A. Tarr (高等教育出版社有影印版)
5. “无机化学精要速览”：译自“P.A. Cox, Instant Notes: Inorganic Chemistry”，科学出版社（科学出版社也有英文影印版）

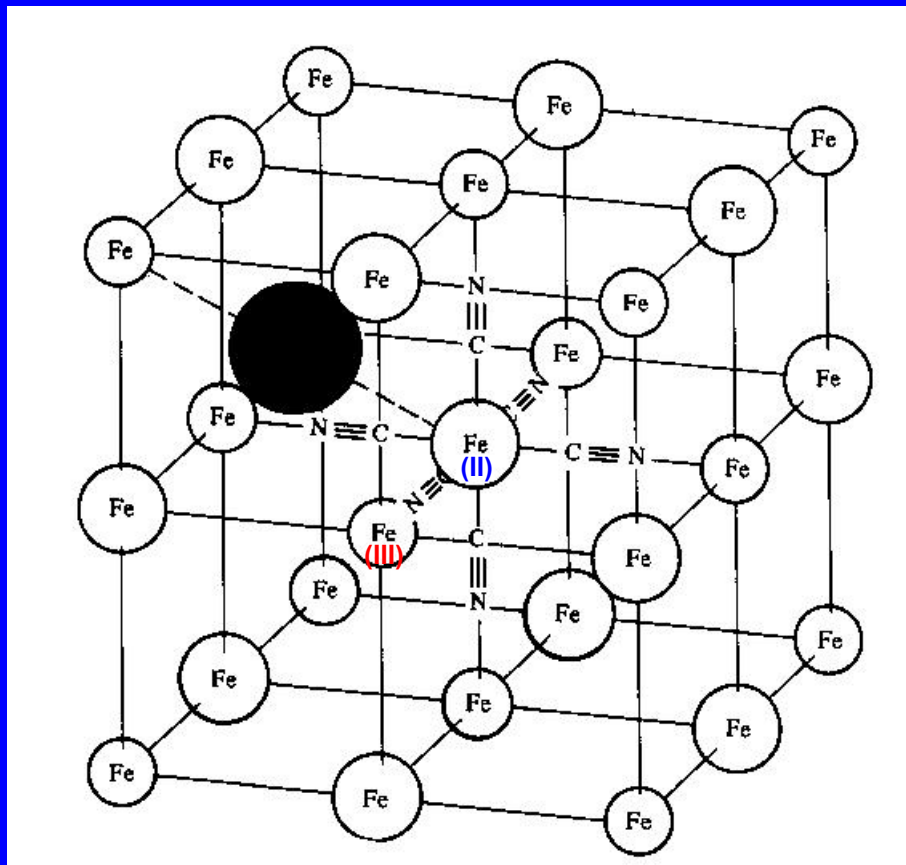
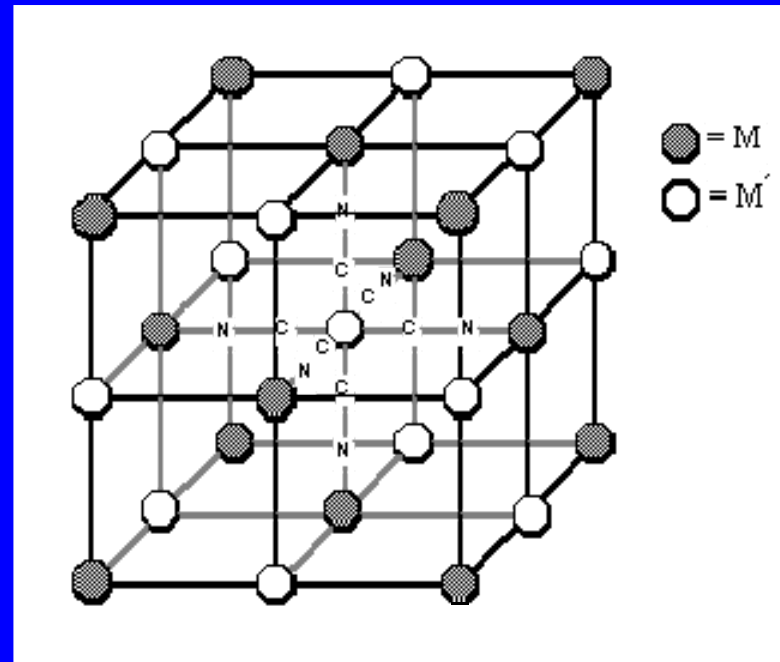
课件下载地址

<http://staff.ustc.edu.cn/~yjxiong/teaching.html>

感谢张祖德和邓兆祥老师

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^+ ，下图中只标出一个）

成分 $M^+ Fe^{3+} [Fe^{2+} (CN)_6] \cdot H_2O$
 结构：立方结构； M^+ 可以是钾、钠或铵。
 普鲁士蓝也可称：米洛丽蓝、铁蓝或柏林蓝。



Prussian Blue structure 11

An idealised structure of Prussian Blue with $M \leftarrow C \equiv N \rightarrow M'$ linkages in 3-D

When $M = Cr$, $M' = Ni$ material is a ferromagnet, $T_c = 90K$
 When $M = V$, $M' = Mn$ material is a ferrimagnet, $T_c = 125K$
 When $M = Cr$, $M' = V$ material is a ferrimagnet, $T_c = 315K$

富士三十六景 神奈川沖
浪裏

舟の波の裏





素胚勾勒青花笔锋浓转淡
瓶身描绘的牡丹一如你初妆
冉冉檀香透过窗心事我了然
宣纸上走笔至此搁一半

釉色渲染仕女图韵味被私藏
而你嫣然的一笑如含苞待放
你的美一缕飘散去到我去不了的地方

色白花青的锦鲤跃然于碗底
临摹宋体落款时却惦记着你
你隐藏在窑烧里千年的秘密
极细腻犹如绣花针落地

窗外芭蕉惹骤雨门环惹铜绿
而我路过那江南小镇惹了你
在泼墨山水画里你从墨色深处被隐去

天青色等烟雨而我在等你
炊烟袅袅升起隔江千万里
在瓶底书汉隶仿前朝的飘逸
就当我为遇见你伏笔

天青色等烟雨而我在等你
月色被打捞起晕开了结局
如传世的青花瓷自顾自美丽你带笑意

青花瓷



普鲁士蓝的发现与生产

18世纪，狄斯巴赫，德国涂料工人

(1) 草木灰和牛血混合焙烧，清亮的溶液 → 黄色的晶体

(2) 放进三氯化铁的溶液中 → 鲜艳的蓝色沉淀



德国的前身普鲁士军队制服

(1871年德意志第二帝国蓝色 — 第一次世界大战前夕土灰色)

20年后，化学家：草木灰中含有碳酸钾，牛血中含有碳和氮两种元素，反应得到亚铁氰化钾

黄色晶体：牛血中制得，称为黄血盐；与三氯化铁反应得到六氰合铁酸铁，普鲁士蓝。



普鲁士蓝的应用

化学实验中：常用生成普鲁士蓝的反应来检验 CN^-



医疗上：铊可置换普鲁士蓝上的铁后形成不溶性物质排出，对治疗经口急慢性铊中毒有一定疗效。用量一般为每日250mg/kg，分4次，溶于50ml 15%甘露醇中口服。

配合物的发现与发展

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。**1793**年橙黄色 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$ 。

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，而且有坚实的理论基础。特别是**Werner**（**1913**年诺贝尔奖）提出的配合物理论。

例：**Werner** 认为 Ma_4b_2 的构型及其异构体的关系如下：

测定实验方法之前：有机化学 苯取代物的同分异构体数目

化学式：平面六边形 三角棱柱 八面体 实验

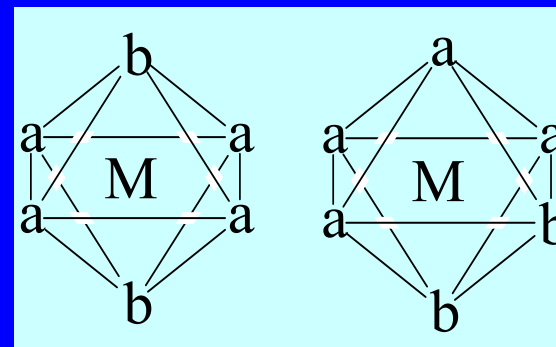
Ma_4b_2 3 3 2 2

故其结构是八面体。

主价 副价 — 氧化数 配位数

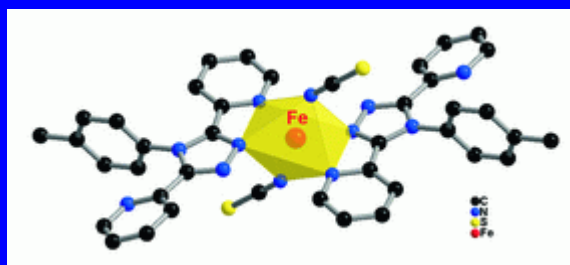
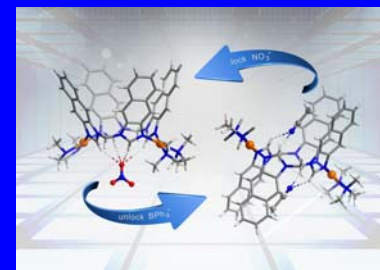
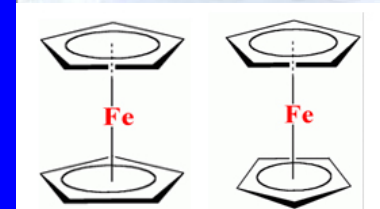
内界 外界

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$

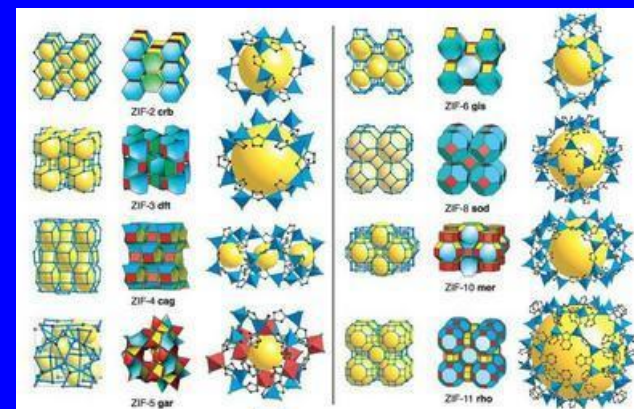


配位化学领域

- ◆ 20世纪40-50年代 高纯物制备和稀土分离
我国徐光宪院士和严纯华院士：萃取剂和络合剂，季铵盐DTPA“推拉”体系，镨钕分离系数世界纪录高达4
- ◆ 20世纪60年代 金属有机化合物
- ◆ 20世纪70年代 分子生物学
- ◆ 超分子化学与分子自组装
- ◆ 当前：金属-有机骨架结构（MOF）



配合物分子磁体
发光材料



§ 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($\text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}, \text{X}$)和离域 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/络合物。 有机化学/生物无机化学

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 (本身电中性), 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) ML_n n 配体数

(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

ML_n

金属 (metal, M) , Lewis酸, 电子对的受体

族:	4	5	6	7	8	9	10	11	12
金属:	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
	$(n-1)s^2nd^2$	d^3	d^4	d^5	d^6	d^7	d^8	d^9	d^{10}

配体 (ligand, L) , Lewis碱, 电子对的给体

$:NH_3$ $:CN^-$ $:Cl^-$ EDTA

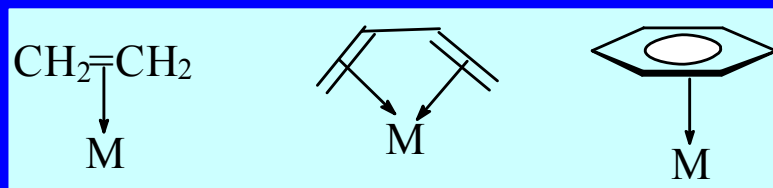
三、配合物的分类:

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

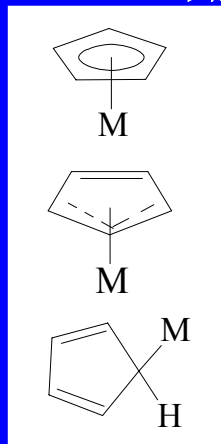


2 π -complexes:

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: FeCp_2



若把 C_5H_5 看作中性分子, 提供5个电子; 若看作带负电荷, 则提供6个 π 电子, 该负电荷来自中心体 $\eta^5-\text{C}_5\text{H}_5$



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



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 NH_3

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

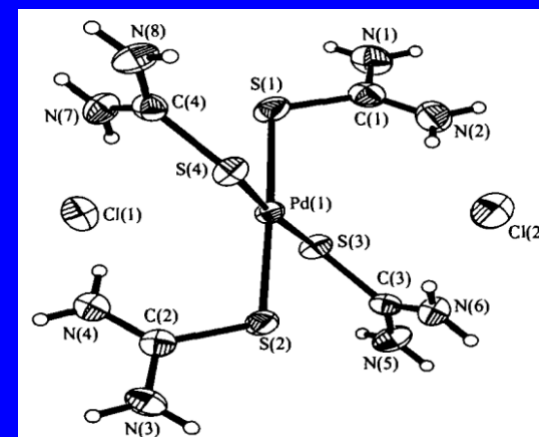
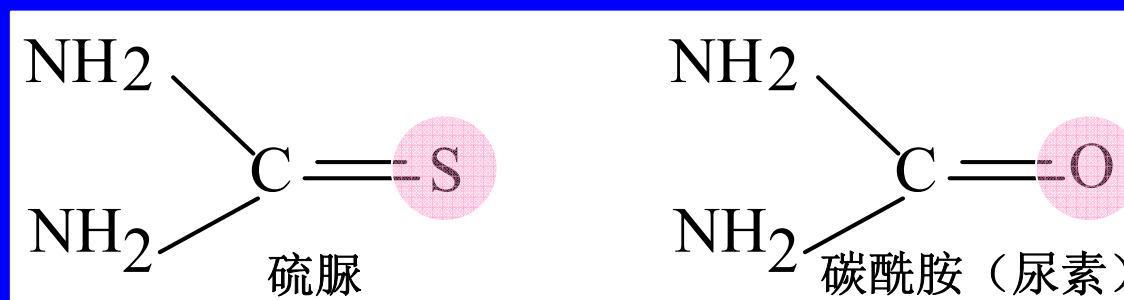
(2) 双基配体：乙二胺（**en**）草酸根（**oxalato**）氨基乙酸根（**gly**）联吡啶（**bpy**）

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

单基配体

F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、

NH_3 、 NR_3 、 PR_3 、 PPh_3 、 $P(OR)_3$ 、

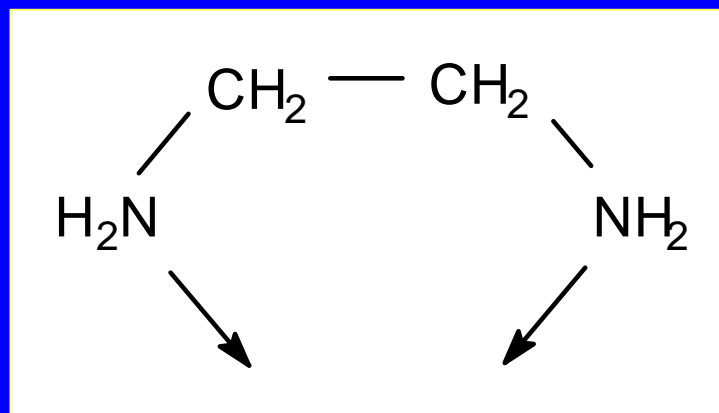


双/多基配体

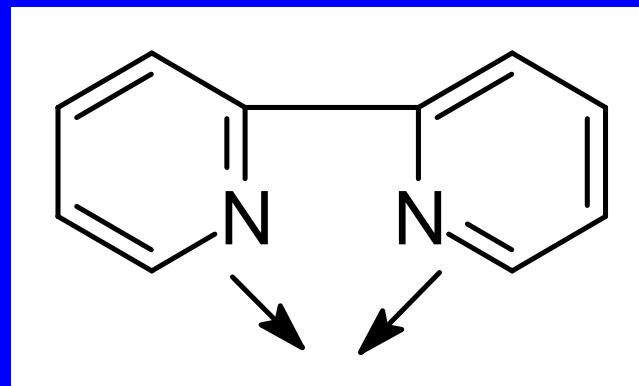
乙二胺 (en)、EDTA、联吡啶(bpy)、邻菲咯啉(phen)、

β 双酮

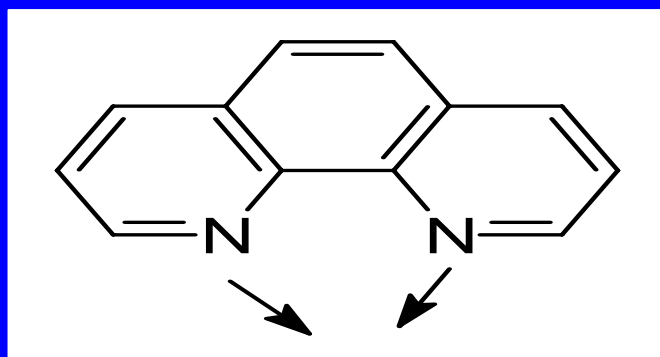
双齿配体



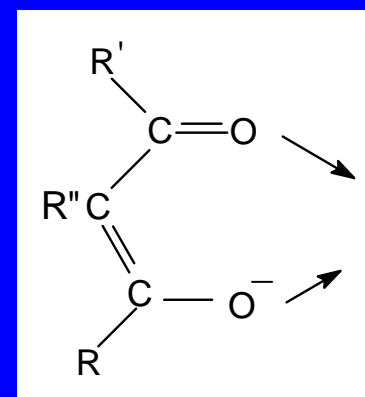
乙二胺(en)



联吡啶(bpy)

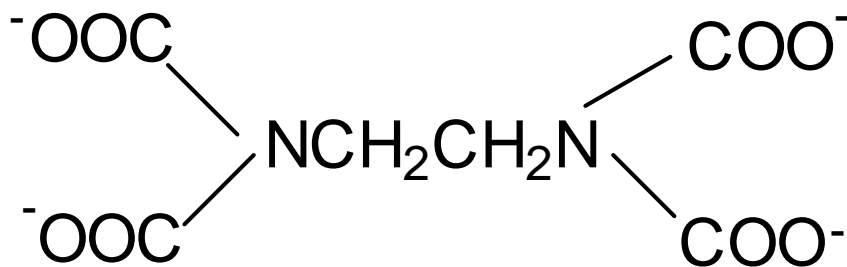


1,10-二氮菲 (邻菲咯啉)

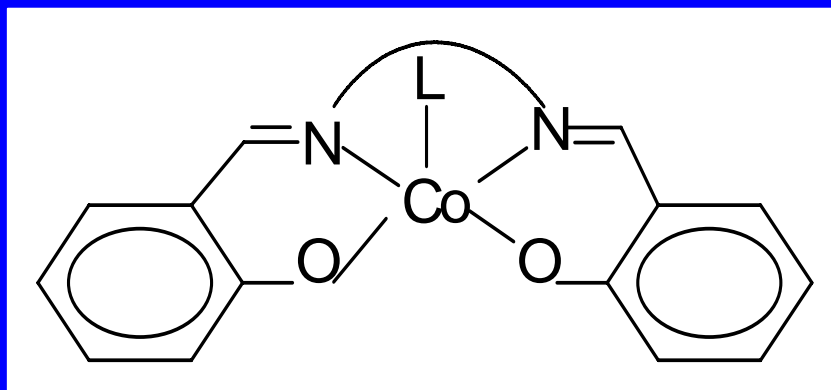


β 双酮

多齿配体

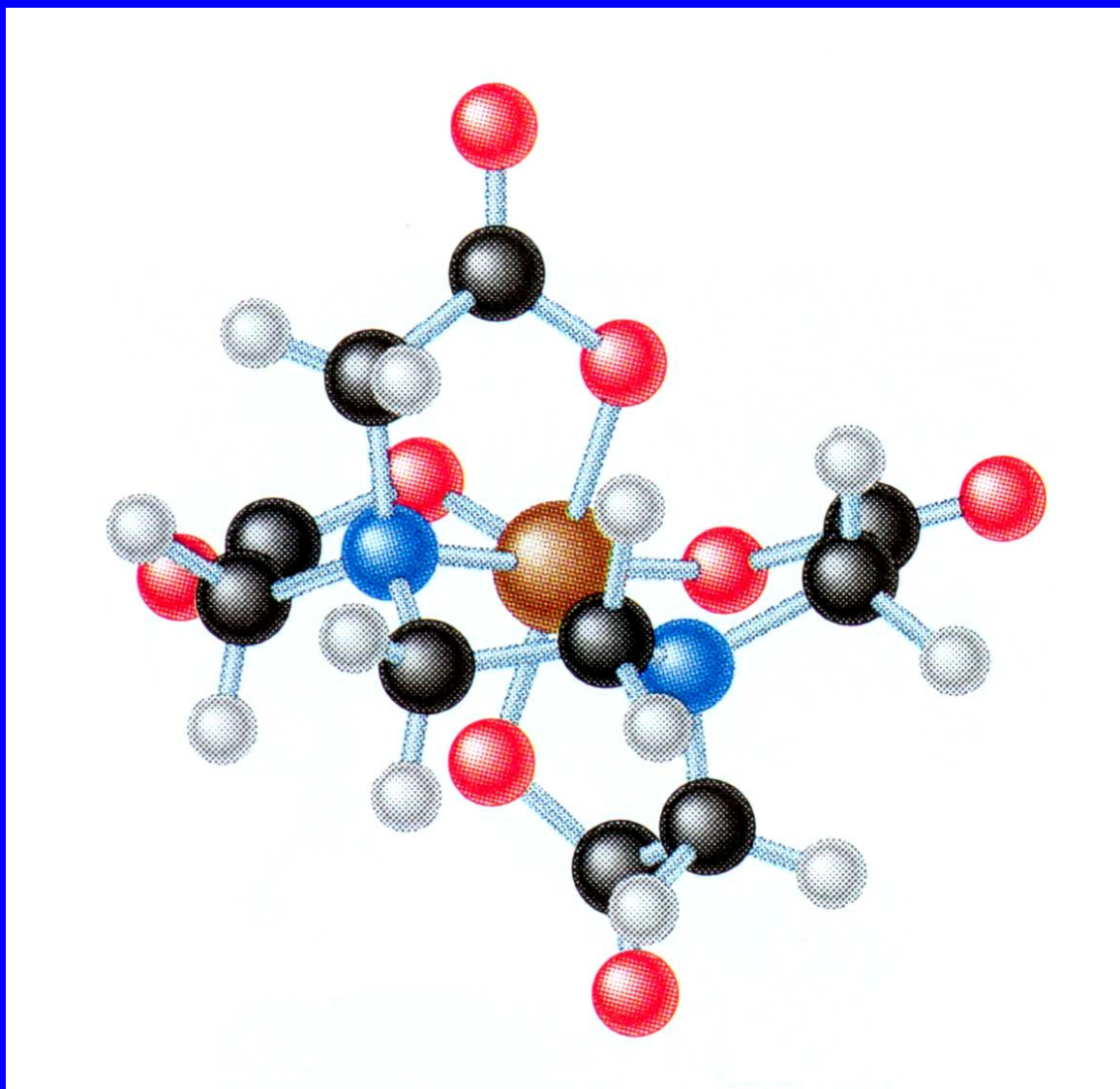


六齿配体
EDTA



四齿配体
二水杨醛缩乙二
胺合钴Co(Salen)

基本概念



EDTA配合物的结构

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 \times 每个配体的配位原子数
3. 确定配位数的经验规则-----EAN规则 (Effective atomic number) 或十八电子 (九轨道) 规则

(1) 含义:

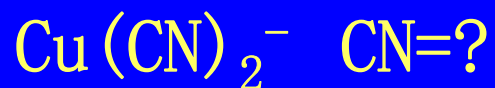
- a. 中心体的电子数加上配体提供给中心体的电子数=某一稀有气体的电子构型 (36, 54, 86) ---EAN规则
- b. 中心体的价电子数+配体提供的电子数=

$18, (n-1)d^{10}ns^2np^6$, 十八电子规则
中心体的价轨道上充满电子

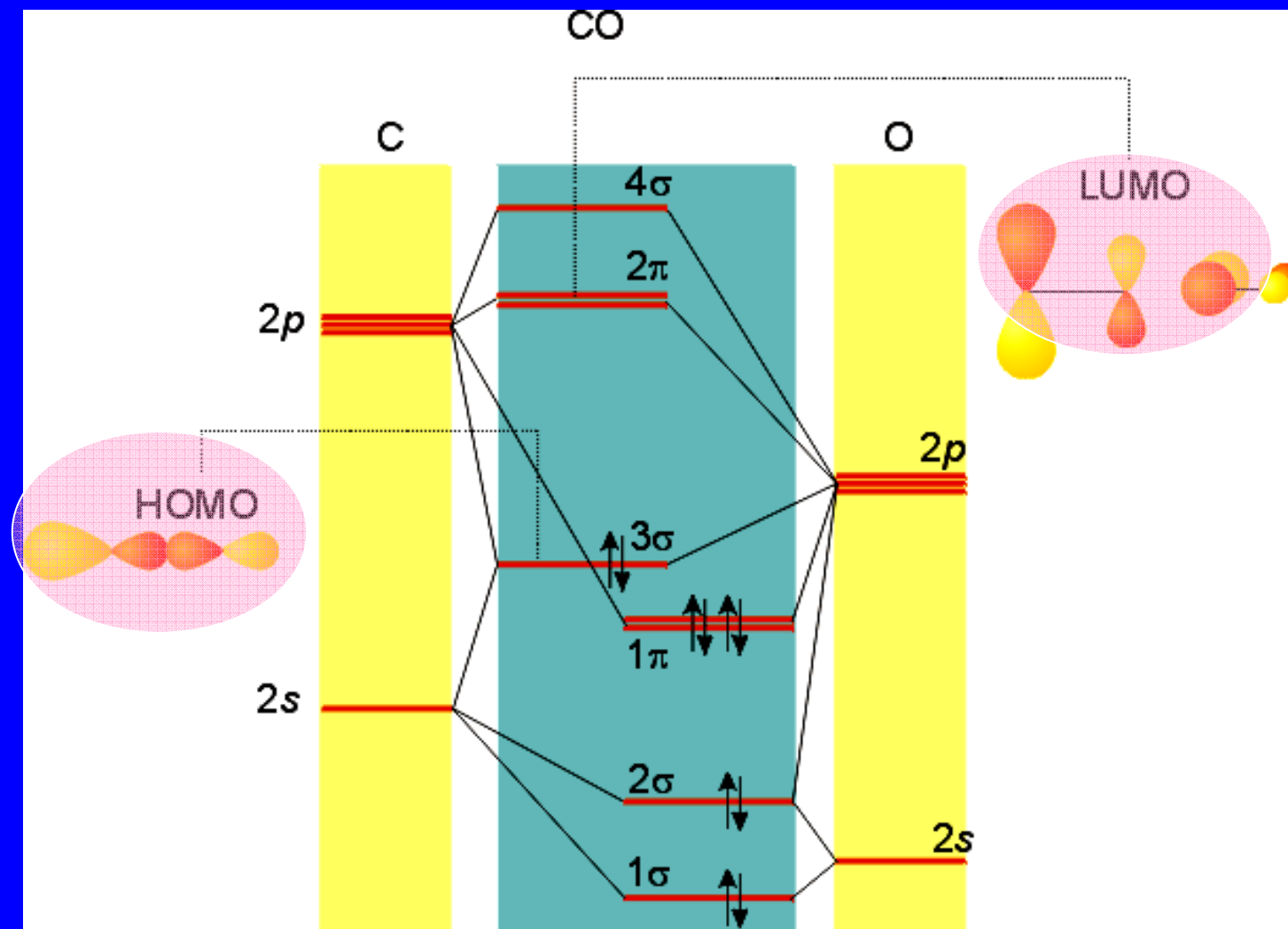
● 配位数 (coordination number, CN) 和配位点

配位数 ≠ 化学计量比

配位数 ≠ 配体数

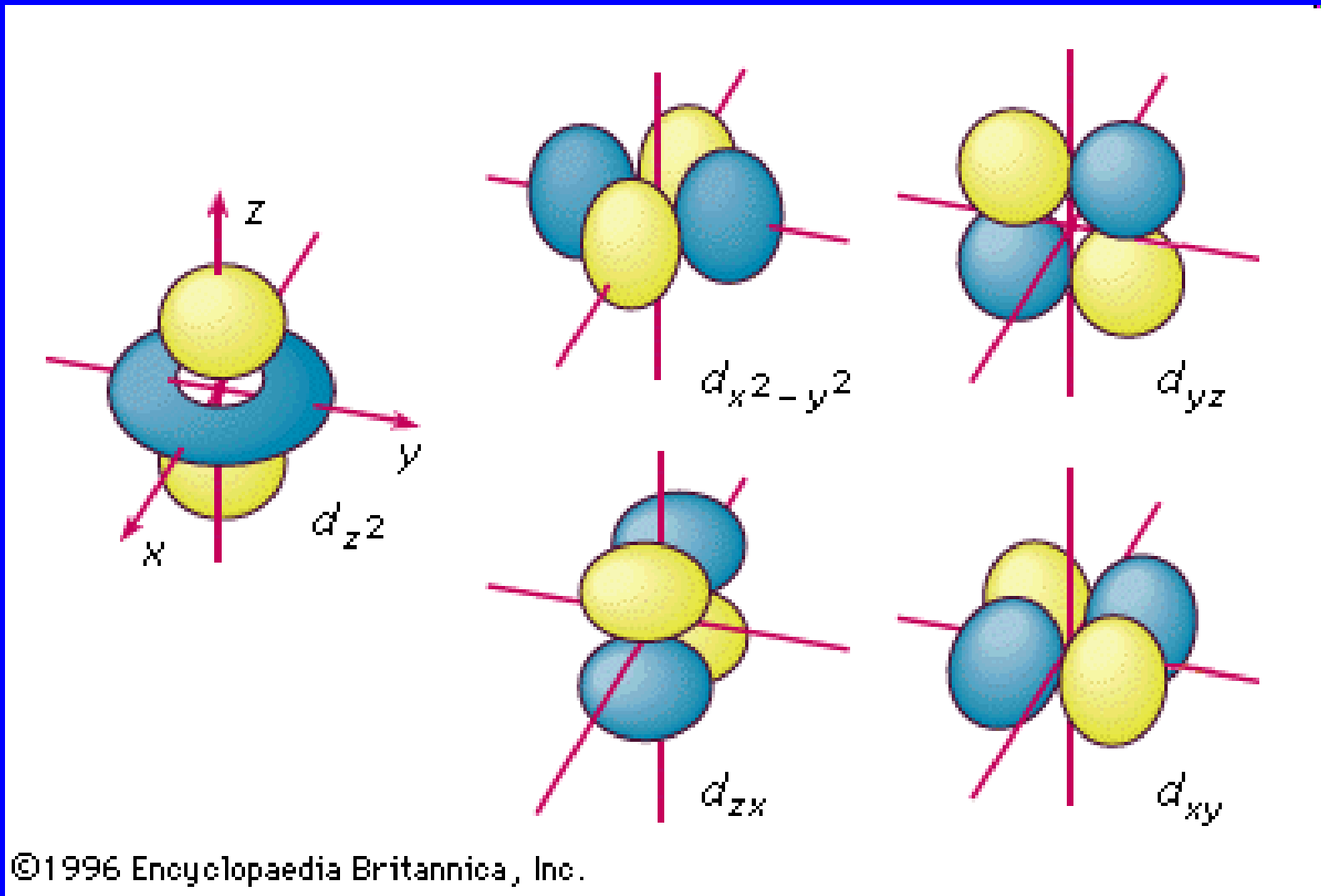


基本概念



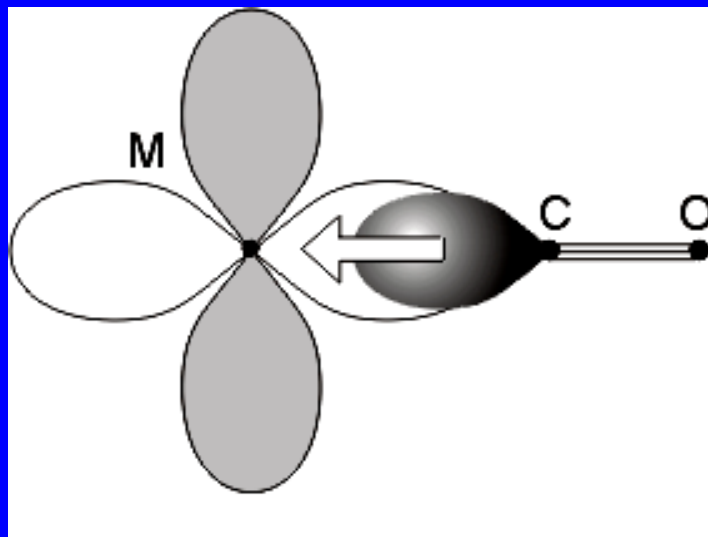
CO的HOMO为 σ 给体(碱) CO的LUMO为 π 受体(酸)

CO 的分子轨道能级图

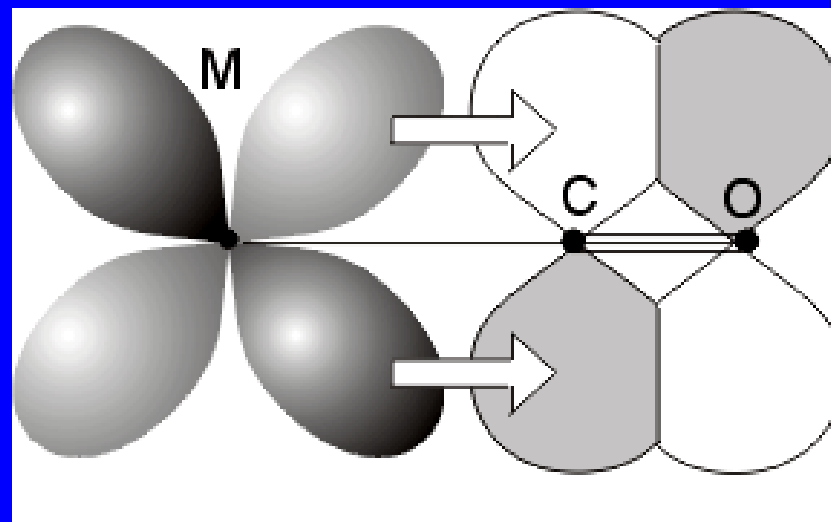


d轨道示意图

基本概念



CO的HOMO为 σ 给体(碱)



CO的LUMO为 π 受体(酸)

金属羰基化合物的反馈键(back bond)生成示意图



基本概念

(2)应用

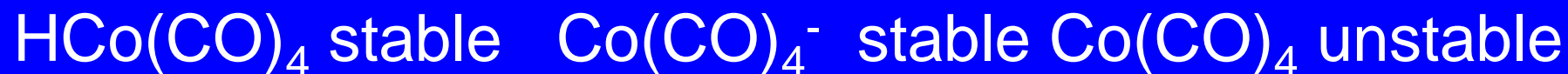
a.确定配位数:



$$8+2x+3y=18$$

$$x=5,y=0; x=2,y=2.$$

b.判断配合物是否稳定:





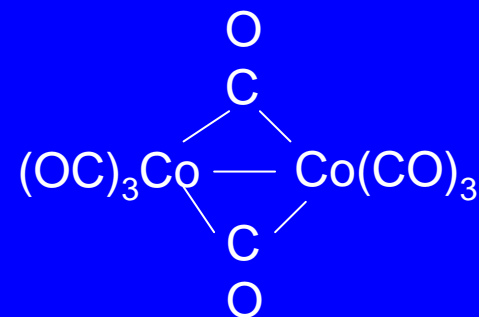
基本概念

c. 可以判断中性羰基配合物是否双聚

明确一下：存在一个 **Mn-Mn** 键（一个电子），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。

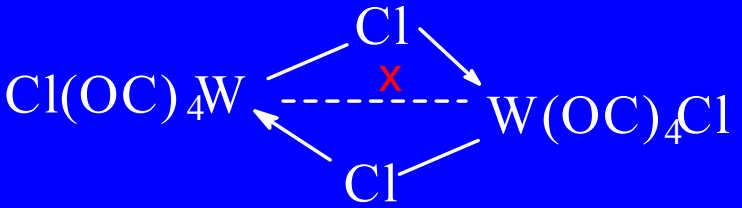


十八电子规则并不能判断是否存在 **CO** 桥（因为不影响提供的电子总数）。

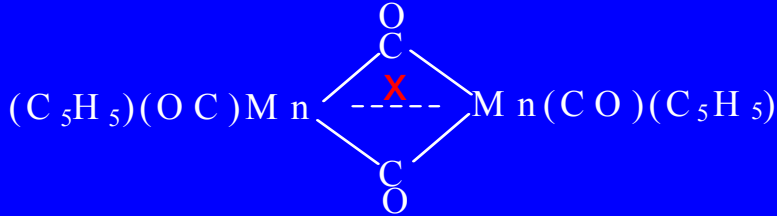
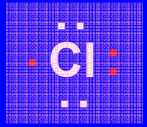


基本概念

d. 判断双核配合物的金属原子之间是否存在金属键



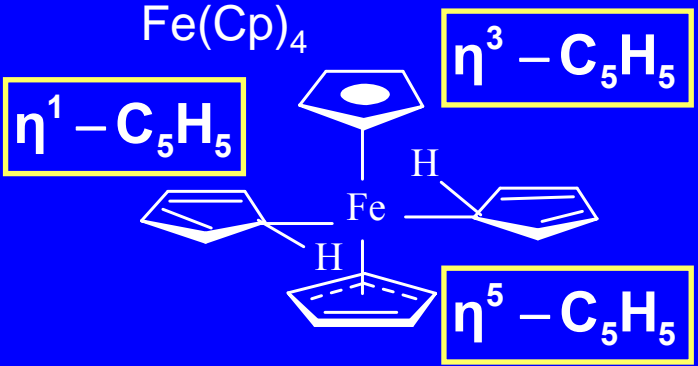
$1 + 2 \times 4 + 6 + 1 + 2 + x = 18$
 $x = 0$, 无金属键



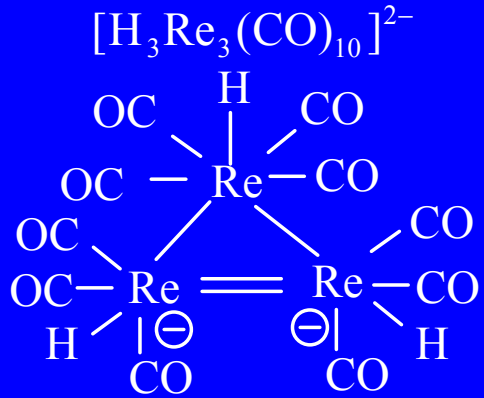
$5 + 2 + 7 + 1 + 1 + x = 18$
 $x = 2$ 有两重金属键

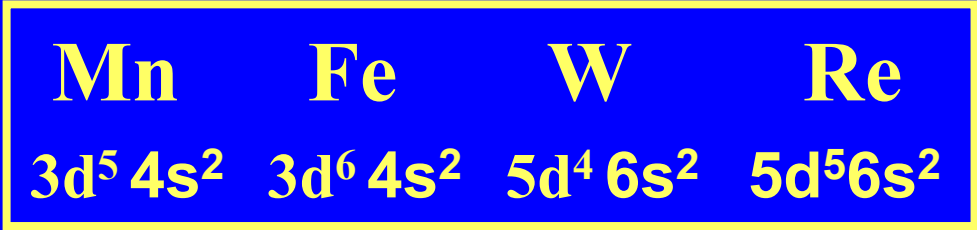
e. 正确书写定结构式:

$8 + 3 + 1 \times 2 + 5 = 18$



$3(H) + 7 \times 3 + 2 \times 10(CO) + 2(-) + 2 \times 4 = 54$



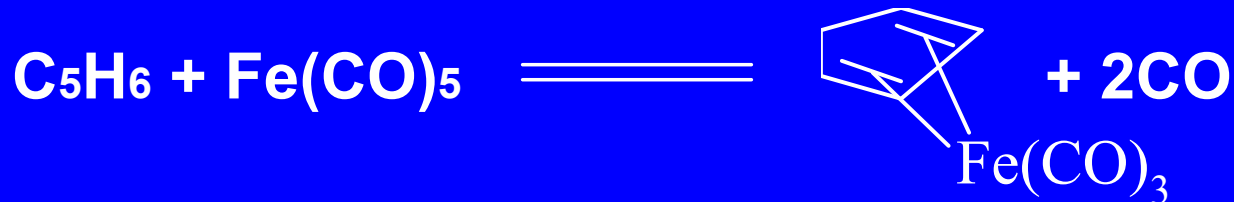


f. 正确书写反应方程式:



$$6 + 2 \times 6 = 18$$

$$6 + 3 \times 4 = 18$$



$$8 + 2 \times 5 = 18$$

$$8 + 2 \times 3 + 4 = 18$$

存在一个 **Re-Re** 键
 $7 \times 2 + 2 \times 10 + 2 = 36$
 氧化数:
 $2\text{Re}: (+7 \rightarrow 0) \times 2 = -14$
 $7\text{C}: (+2 \rightarrow +4) \times 7 = 14$

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

（1）内界的命名：(数目)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)

多种配体时：配体的命名顺序？

乙烯为什么打括号？

[PtCl₂(NH₃)(C₂H₄)]: 二氯·氨·(乙烯)合铂(II)

基本概念

(2) 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NH₃和H₂O, 应先命名NH₃ 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

(3) 配体的名称

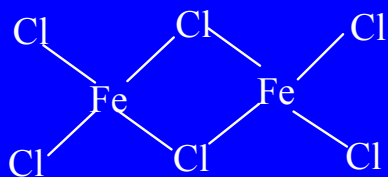
- a. 英文的数字前缀 mono(一) di(二) tri(三) tetra(四) penta(五) hexa(六) hepta(七) octa(八) nona(九) deca(十)
- b. SCN 硫氰酸根 thiocyano; SCN 异硫氰酸根 isothiocyano; NO₂ 硝基 nitro; ONO 亚硝酸根 nitrito; NO 亚硝酰基 nitrosyl; CO 羰基 carbonyl; CN 氰根 cyano; CN 异氰根 isocyano

3. 多核配合物的命名

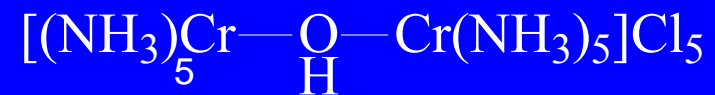
在桥基配体名称前面加上希腊字母, μ

(OC)₃Fe(μ -CO)₃Fe(CO)₃ 三(μ -羰基)·二[三羰基合铁(0)]

基本概念



二(μ-氯)·二[二氯合铁(III)]



氯化μ-羟·二[五氨合铬(III)]

§ 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

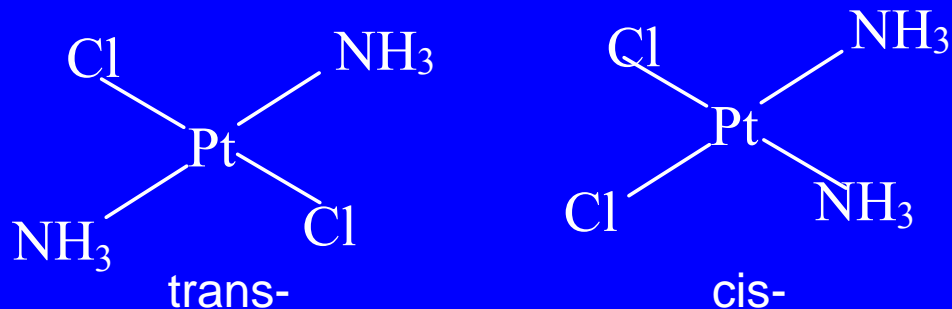
2.分类 (classification)

(1) 化学结构异构现象 (Chemical structure isomerism)

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异构现象，例如：
[Co(NH₃)₅(NO₂)] 硝基 和 **[Co(NH₃)₅(ONO)]** 亚硝酸根

(2) 立体异构现象 (stereo isomerism)

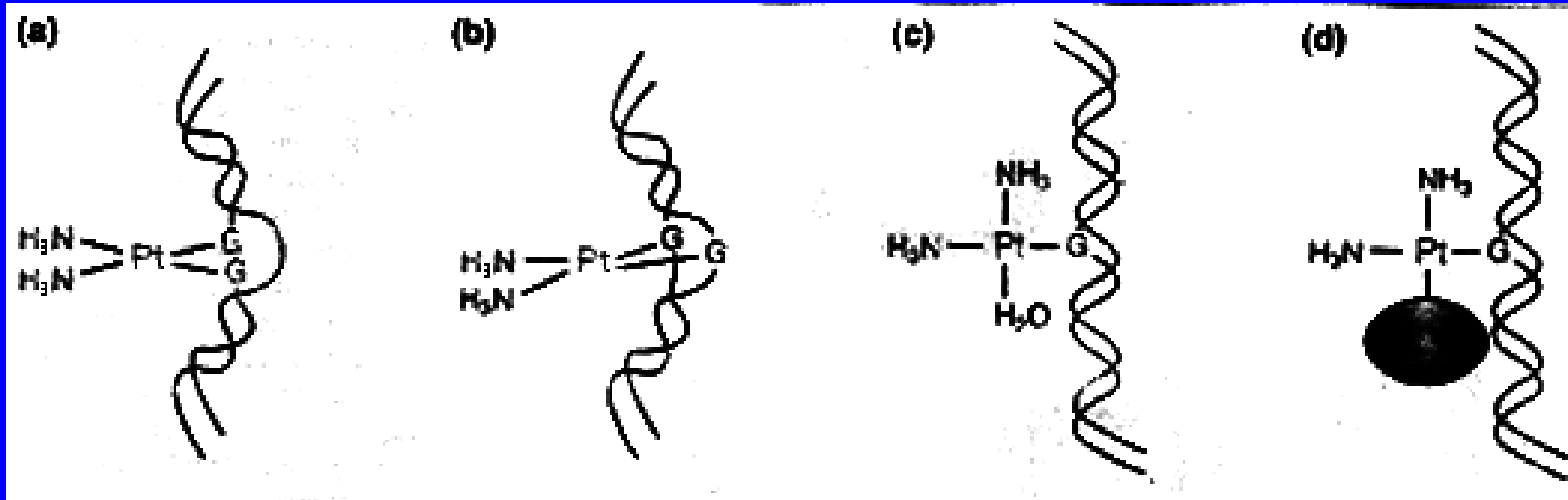
化学组成相同，空间排列不同而引起的异构现象称为立体异构现象。例如：



有机化学命名:

顺式异构体：两个相同原子或基团在双键或环的同侧的为顺式异构体，也用 **cis-** 来表示。

反式异构体：两个相同原子或基团在双键或环的两侧的为反式异构体，也用 **trans-** 来表示。



The most prevalent form is the 1,2-intrastrand crosslink. In this adduct, the platinum is covalently bound to the N7 position of adjacent purine bases. The inactive isomer of cisplatin, trans-DDP, cannot form this ubiquitous 1,2-intrastrand crosslink, suggesting that such a lesion might be responsible for the biological activity of cis-DDP. In the 1,2-intrastrand crosslink, the DNA is unwound and bent towards the major groove.

Other platinum-DNA adducts including the monofunctional and the 1,3- and longer range intrastrand, interstrand and protein-DNA crosslinks; each of these adducts form a distinct structural element that interacts with DNA differently.

二、化学结构异构现象：

共五类：

Ionization isomerism

Hydrate isomerism

Linkage isomerism

Coordination isomerism

Polymerization isomerism

1. Ionization isomerism 电离异构

(1) 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.

(2) eg. 配位个体 外界离子

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{SO}_4$ (white) and $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_4]\text{Br}$ (yellow)

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



2. Hydrate isomerism (Solvent isomerism) 溶剂合异构

(1) 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

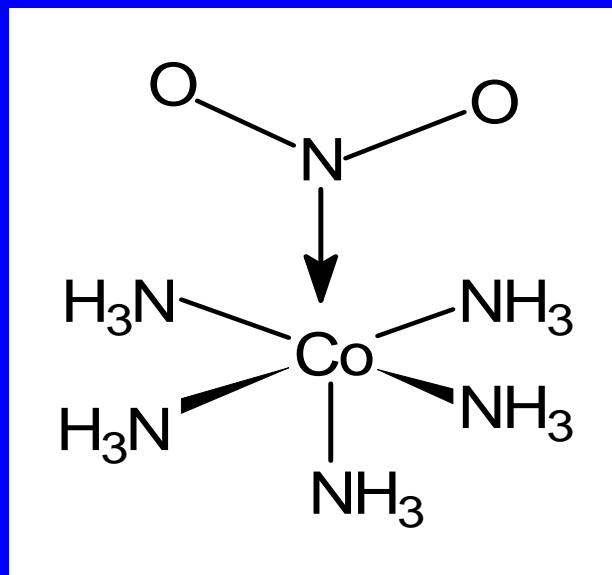
(2) eg.



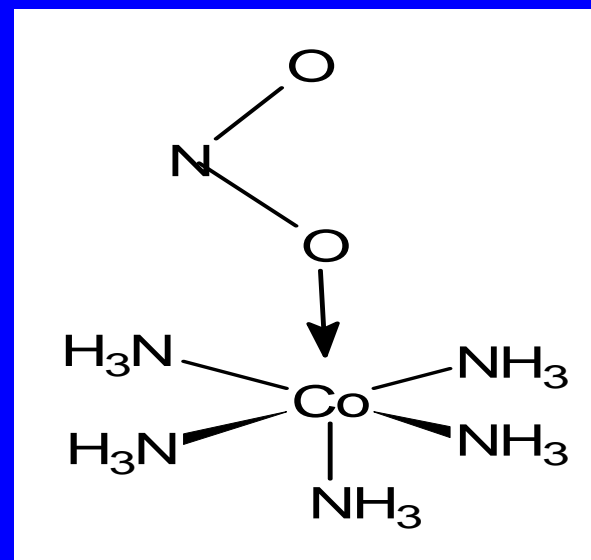
3.Linkage isomerism (键连异构)

异构现象

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



硝基配合物(黄色)



亚硝酸根配合物 (红色)

3.Linkage isomerism (键连异构)

(2) It deals with a few ligands (ambidentate) that are capable of bonding through one type of donor atom in one situation not a different atom in another complex. Some authors refer to this type of isomerism as “structural isomerism” but in as much as all isomerism is basically “structural”, the term linkage isomerism is preferable.

(3) eg.



中心体和配位原子的酸碱软硬度: $[\text{Ta}(\text{NCS})_6]^-$ (硬-硬) $[\text{Pt}(\text{SCN})_6]^{2-}$ (软-软)

其他配体的存在: 反馈 π 配键

空间因素: py 等配体的空间位阻效应



4. 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 正负离子都是配离子

(2) eg. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Cr}(\text{ox})_3]$; $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{ox})_3]$ and $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{Cr}(\text{SCN})_6]$
and $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_4][\text{Cr}(\text{SCN})_2(\text{NH}_3)_4]$

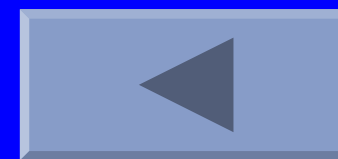
(3) Coordination position isomerism 双核配合物

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

(4) eg.



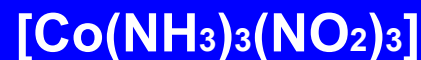
配体在金属离子之间的不同分配



5. 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.

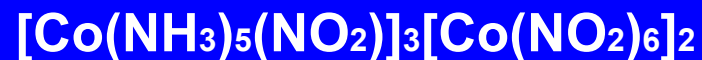
(2) For example, all members of the following series are polymerization isomers:


 $n=1$

 $n=2$

 $n=2$

 $n=3$

 $n=4$

 $n=5$

每个异构体都具有相同的实验式，其化学式都是最简单化学式的某个倍数



异构现象

几何异构现象
光学异构现象

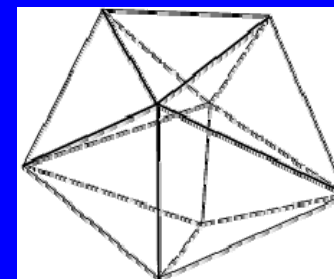
三、立体异构现象 (stereo isomerism)

1. 几何异构现象 (geometrical isomerism)

(1) 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) | $\text{Co}(\text{NCCH}_3)_5^+$ $[\text{Cu}(\text{dipy})_2\text{I}]^+$ |
| 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) | $(\text{NH}_4)_3[\text{ZrF}_7]$ |
| g. 八配位: 立方体 (cube) | C_8H_8 |
| 立方反棱柱 (square anti prism) | $[\text{Zr}(\text{acac})_4]$ |
| 十二面体 (dodecahedron) | $[\text{Zr}(\text{ox})_4]^{4-}$ |

我们将讨论四、五、六配位的几何异构现象



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: $f=2+e-v$

$$F = 2 + C - P$$



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.

异构现象

(2) 决定配合物几何异构体的因素:

a. 空间构型: 例如四面体不存在几何异构。

b. 配体种类: 在配合物中配体种类越多, 几何异构体越多

Ma₆ (一种) **Mabcdef** (15种)

c. 配体的齿数: 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

(3) 几种常见配位数的配合物的几何异构体

四配位: 正四面体: 不存在几何异构体 (但存在光学异构)

平面四方: **M** 中心体 **A,B** 多齿 **a,b** 单齿

配合物类型	Ma₄	Ma₂c₂ Ma₂cd	Mabcd	M(AA)cd	M(AB)cd
几何异构体数目	1	2	3	1	2

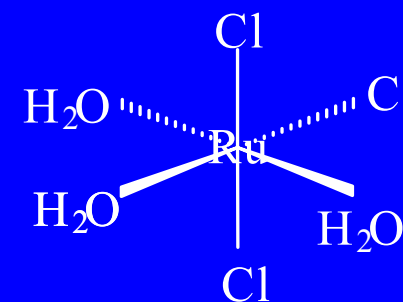
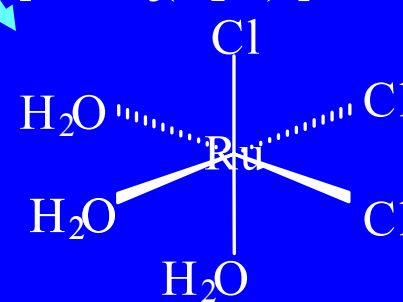
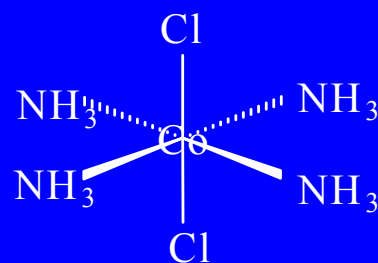
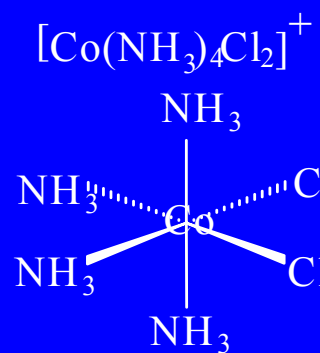
异构现象

b. 五配位:

配合物类型	Ma5	Ma4e	Ma3d2	Ma2c2e	Ma3de	Ma2cde	Mabcde
三角双锥	1	2	3	5	4	7	10
四方锥	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	Ma4e2	Ma4ef	Ma3d3	Ma3def	Ma2c2e2	Mabcdef	M(AB)2ef
异构数目	2	2	2	4	5	15	6



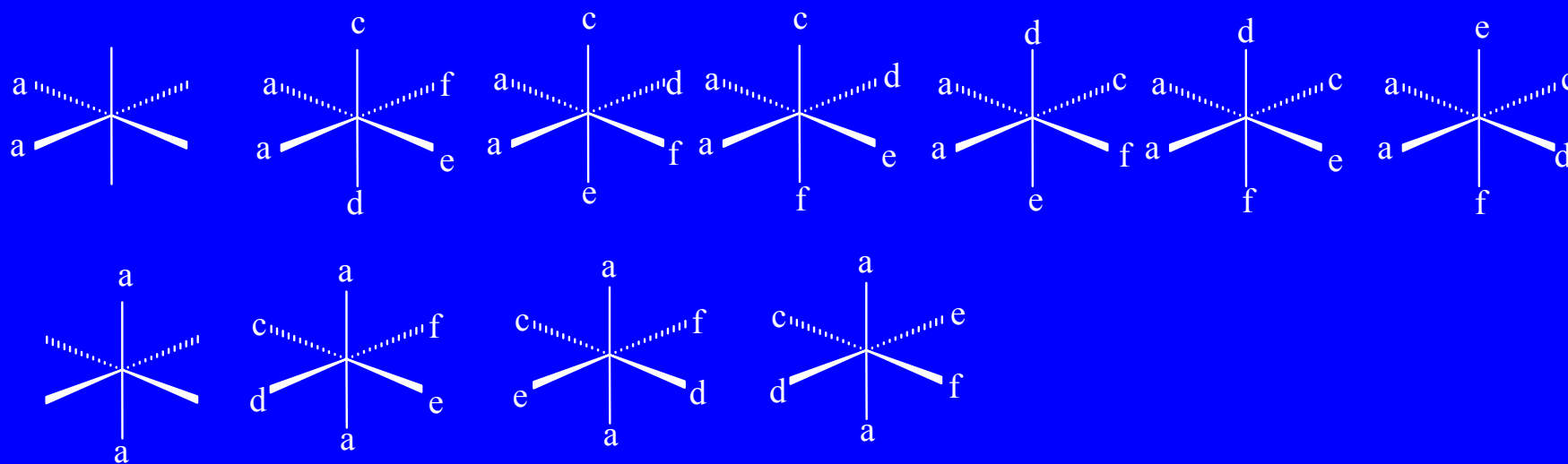
(4) 确定几何异构体的方法----直接图示法

a. 只有单齿配体的配合物

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.

以 Ma_2cdef 为例(9)



异构现象

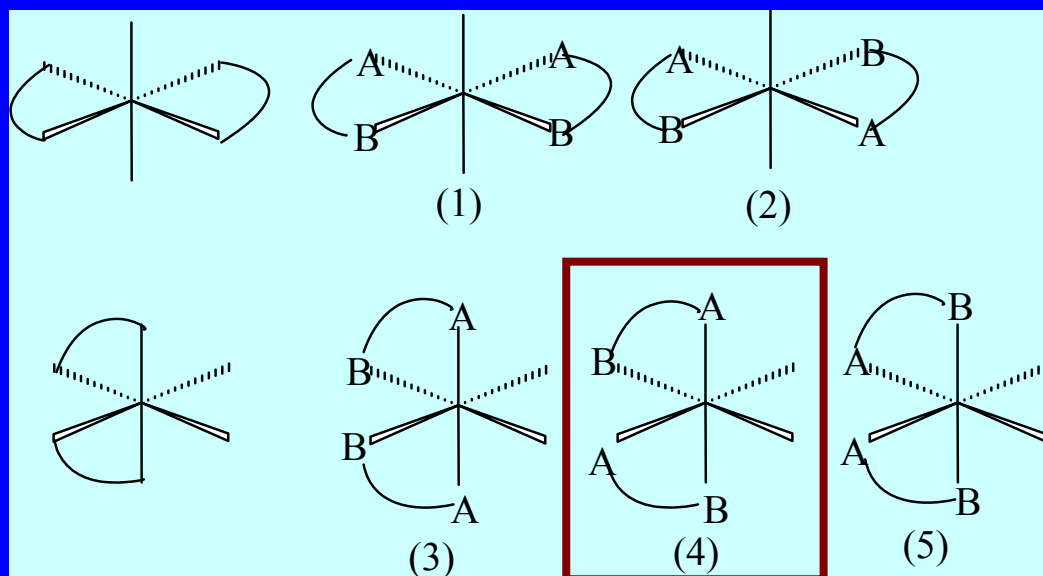
b.既有单齿配体，又有双齿配体的配合物

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。

以 $M(AB)_2ef$ 为例(6)



确定最后的单齿的位置：

(1) 1种

(2) 1种

(3) 1种

(4) 2种

(5) 1种

共 $1+1+1+2+1=6$ 种

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,称两分子为光学异构体,即一对对映体(enantiomer)

分左旋: (-) levorotatory 右旋: (+) dextrorotatory

异构现象

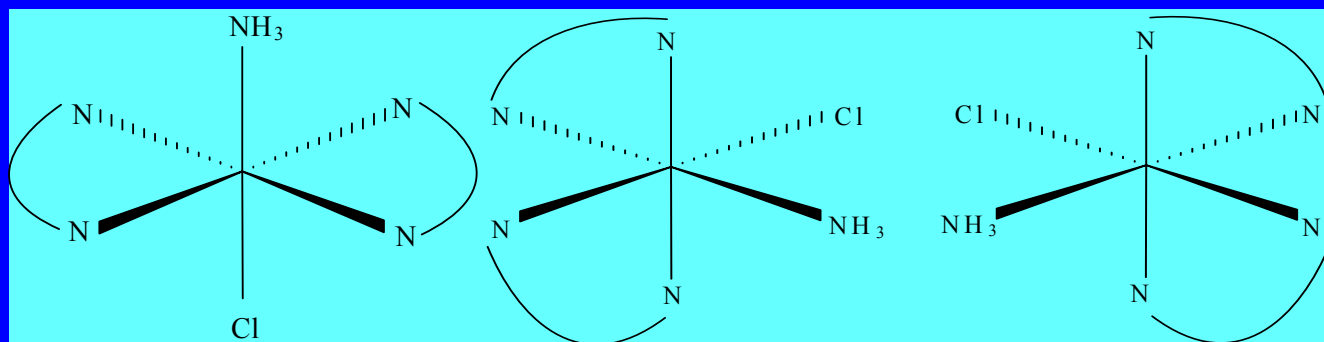
例：天然的 (-) -尼古丁的毒性要比 (+) -尼古丁大得多。在60年代欧洲发生了一个悲剧：外消旋的沙利度胺曾是有力的镇静剂和止吐药，尤其适合在早期妊娠反应中使用。不幸的是，有些曾服用过这种药的孕妇产下了畸形的婴儿，这说明此药有极强烈的致畸性，进一步研究表明，其致畸性是由该药的 (S) 异构体所引起的，而 (R) -异构体被认为即使在高剂量时在动物中也不引起畸变。



异构现象

(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.

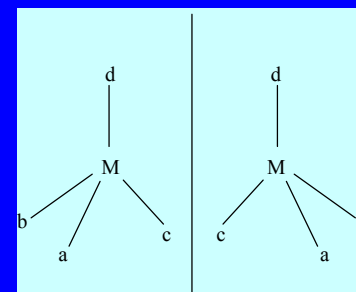


(3) 旋光异构体的类型

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. 自身平面

(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. Ma_2cd 对称面



异构现象

b. 六配位: (八面体)

(1) $M(AA)_3^{3-}$

$[Cr(ox)_3]$

2 (1)

(2) $M(AB)_3$

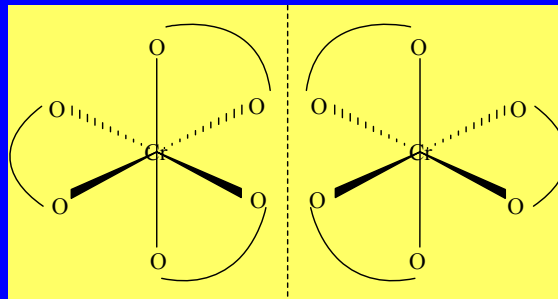
$Co(gly)_3$

4 (2)

(3) $M(AA)_2ab$

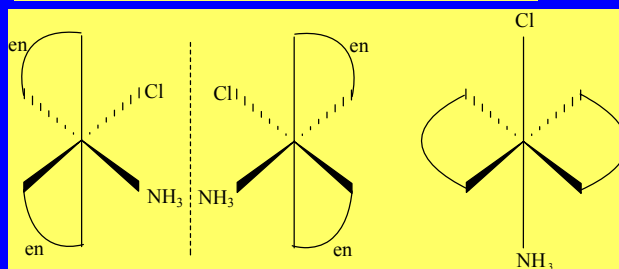
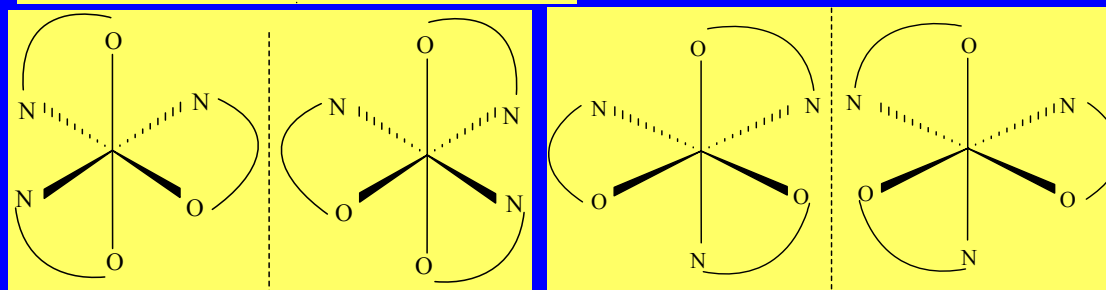
$[Co(en)_2Cl(NH_3)]^{2+}$

3 (1)



两个环不共面、不对称
无对称面和对称中心

平面六方、三棱柱:
有对称面



cis-

顺式

trans-

反式有对称面

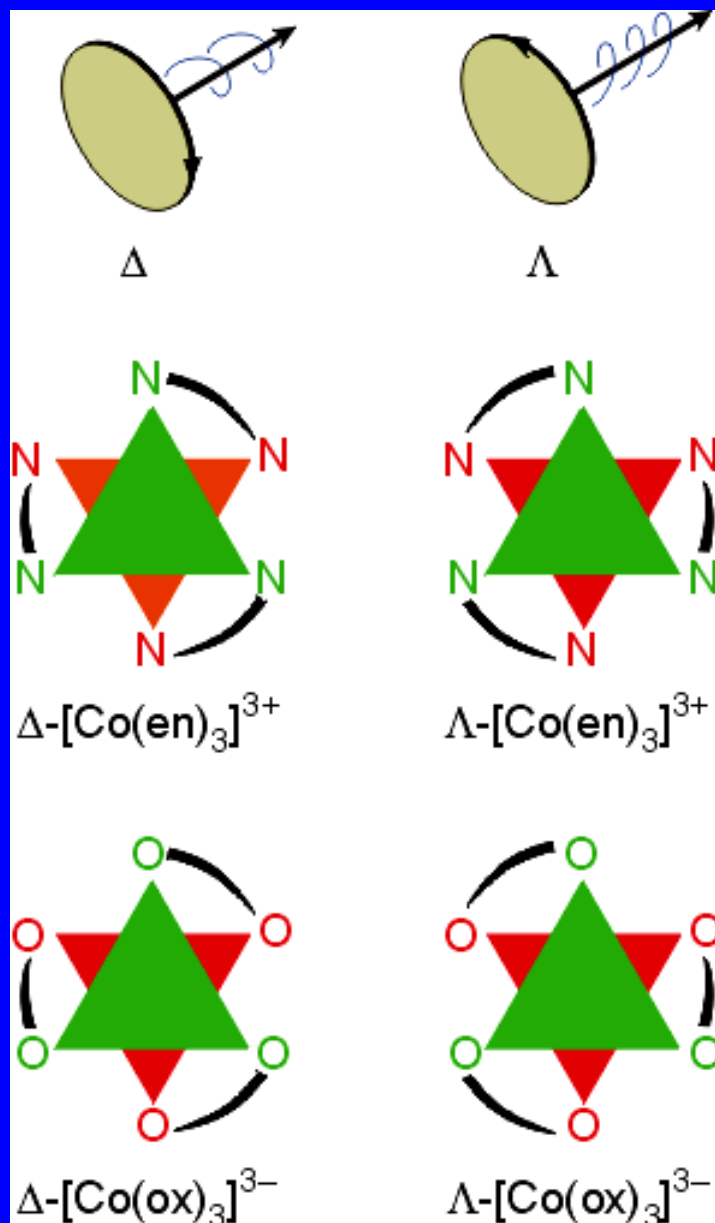
gly: $H_2NCH_2COO^-$

异构现象

Summary: Isomers of Octahedral complexes:

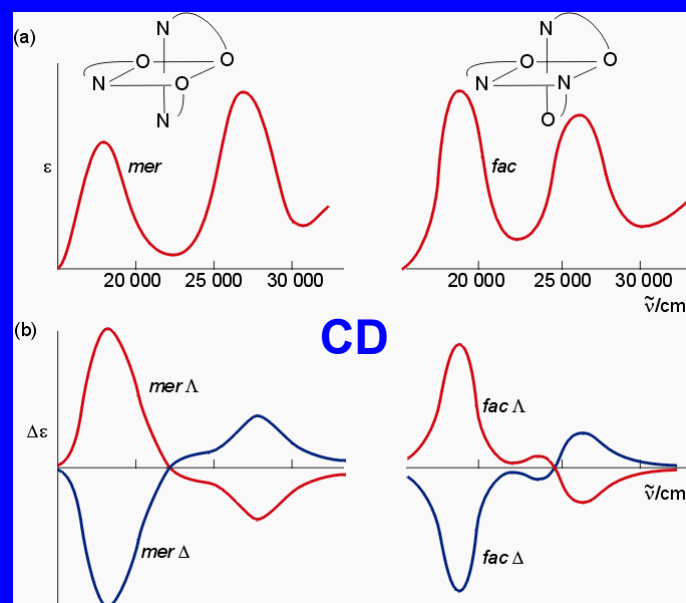
formula	Total number	Pairs of enantiomers	formula	Total number	Pairs of enantiomers
Ma_3d_3	2	0	$\text{M}(\text{AB})_2\text{ef}$	11	5
Ma_3def	5	1	$\text{M}(\text{AB})(\text{CD})\text{ef}$	20	10
Ma_2cdef	15	6	$\text{M}(\text{AB})_3$	4	2
Mabcdef	30	15	$\text{M}(\text{ABA})\text{def}$	9	3
$\text{Ma}_2\text{c}_2\text{e}_2$	6	1	$\text{M}(\text{ABC})_2$	11	5
$\text{Ma}_2\text{c}_2\text{ef}$	8	2	$\text{M}(\text{ABBA})\text{ef}$	7	3
$\text{Ma}_3\text{d}_2\text{f}$	3	0	$\text{M}(\text{ABCBA})\text{f}$	7	3
$\text{M}(\text{AA})(\text{BC})\text{ef}$	10	5			

光活异构体: Co(en)_3^{3+} , Co(ox)_3^{3-} , $\text{Co(en)}_2(\text{NO}_2)_2^{2+}$



沿三重轴向右旋转 Δ

沿三重轴向左旋转 Λ



§ 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**

这一节中，我们讲授配合物的价键理论和晶体场理论。

一、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



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。

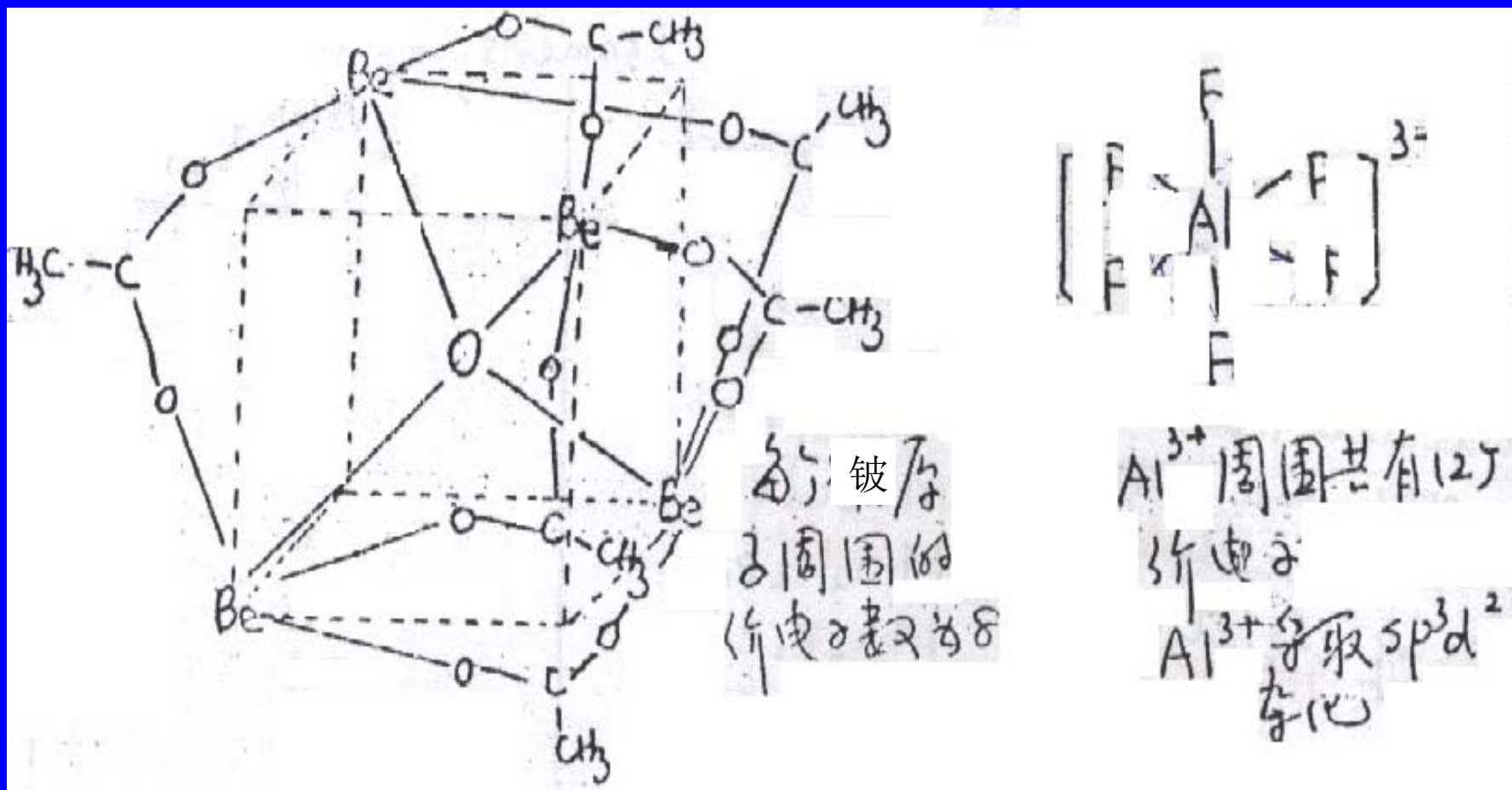
(3) 在形成配合物（或配离子）时，中心体所提供的空轨道必须首先进行杂化，形成能量相同的与配位原子数目相等的新的杂化轨道。

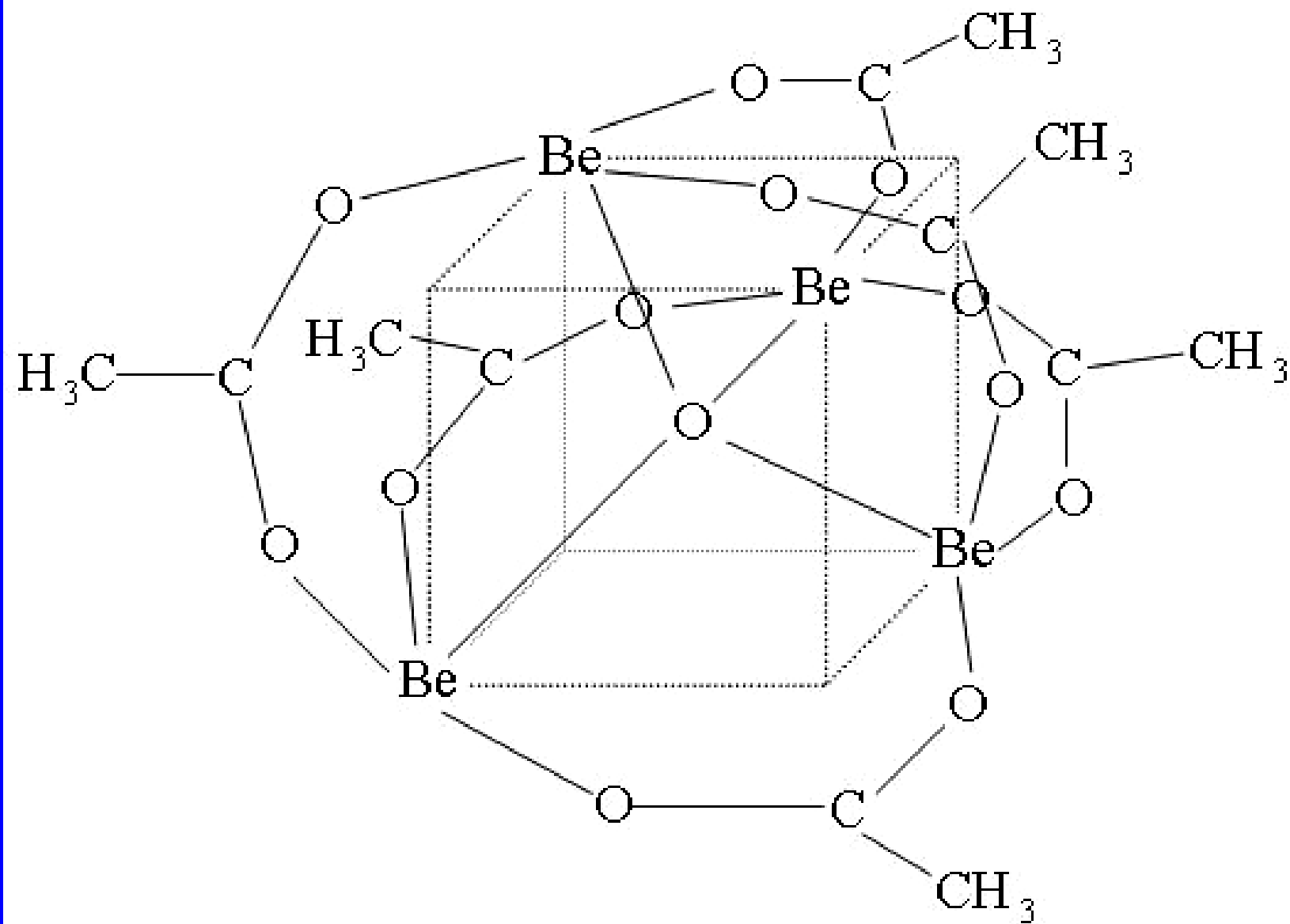
2. 实例:

(1) 主族元素配合物



每个Be原子都采取 sp^3 杂化





(2) 过渡元素配合物

a. (n-1)d¹⁰型中心体



sp³杂化

正四面体



sp²杂化

平面三角形

b. (n-1)d⁸型中心体



sp³杂化

正四面体



dsp²杂化

平面四方



dsp²杂化

平面四方

c. (n-1)d^x型中心体 x < 8



(III) d²sp³

正八面体

x = 5



(III) d²sp³

正八面体

x = 6



(II) sp³d²

正八面体

x = 7



(III) sp³d²

正八面体

x = 5

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**)

内轨型杂化需要能量低, 配合物更稳定

(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, 一定是对于 $(n-1)d^{10}$ 电子构型的四配位配合物。

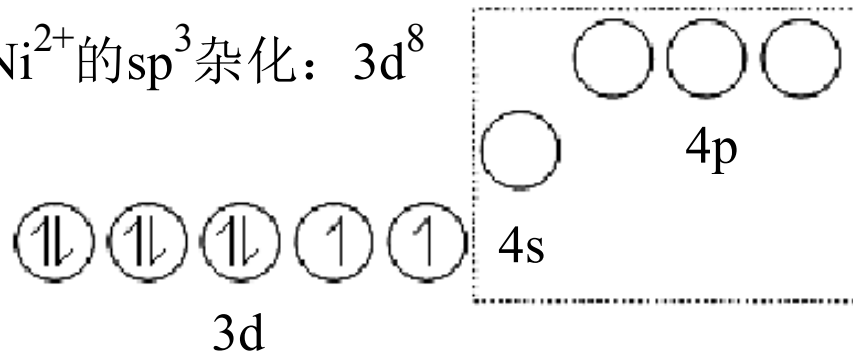
b. 平面四方配合物:

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。

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。

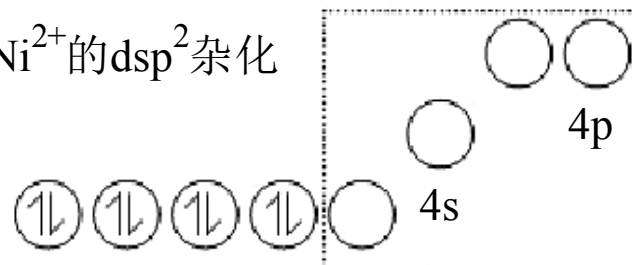
Ni²⁺的sp³杂化: 3d⁸



Ni(NH₃)₄²⁺，正四面体，sp³杂化

Ni(CN)₄²⁻，平面四方，dsp²杂化

Ni²⁺的dsp²杂化



d电子重排 3d

dsp²杂化

Pd²⁺, Pt²⁺?

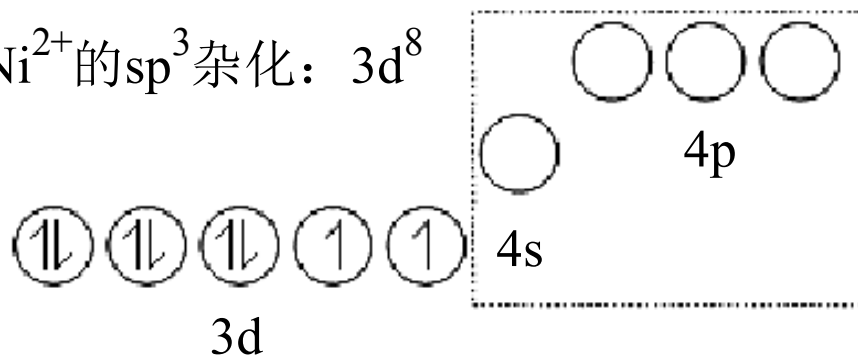
(3) 对于六配位:

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。

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。

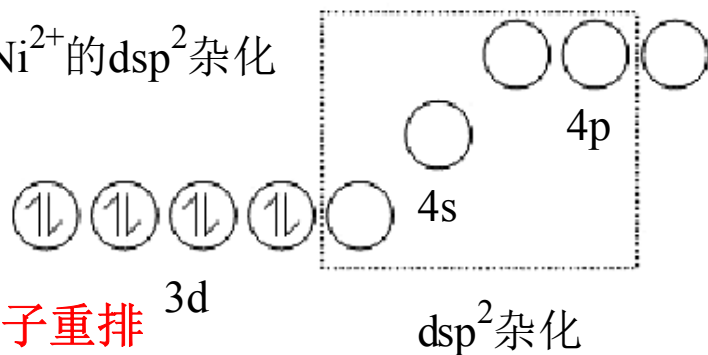
Ni^{2+} 的 sp^3 杂化: $3d^8$



$\text{Ni}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ ，正四面体， sp^3 杂化

$\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ ，平面四方， dsp^2 杂化

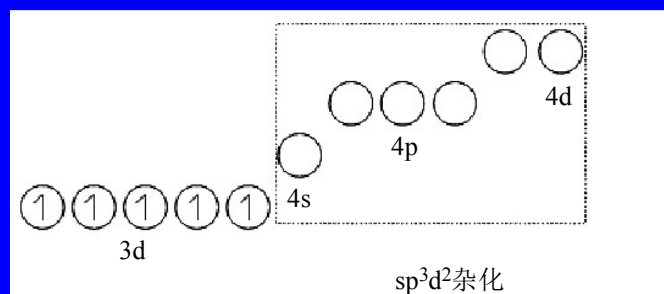
Ni^{2+} 的 dsp^2 杂化



d电子重排

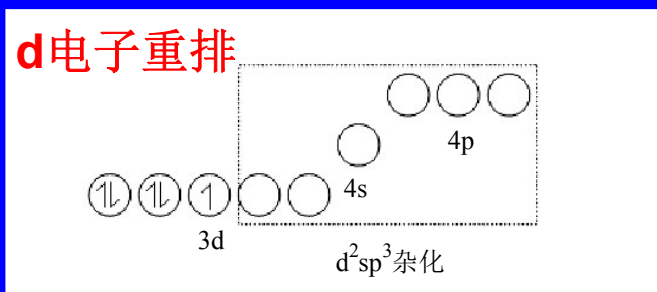
dsp^2 杂化

FeF_6^{3-}



F高电负性，不易授出孤对电子

$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$



d电子重排

d^2sp^3 杂化

C低电负性，较易授出孤对电子

(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若全部配对，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

4. 价键理论的应用:

(1) 可以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 — 四方锥

sp^3d^2 或 d^2sp^3 杂化 — 正八面体

必须说明的是三角双锥与四方锥 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 (d^4 高自旋)、 $Co(CN)_5^{3-}$ 四方锥 (d^7 低自旋), 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^{3+} 和 Co^{2+} 都有一个 $(n-1)d$ 空轨道, 所以 Mn^{3+} 和 Co^{2+} 可以采取 dsp^3 杂化

(2) 可以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： $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ 稳定性大于 $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ 的稳定性，而 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 稳定性大于 FeF_6^{3-} 的稳定性。

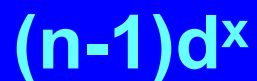


正八面体

正八面体

$$x = 6$$

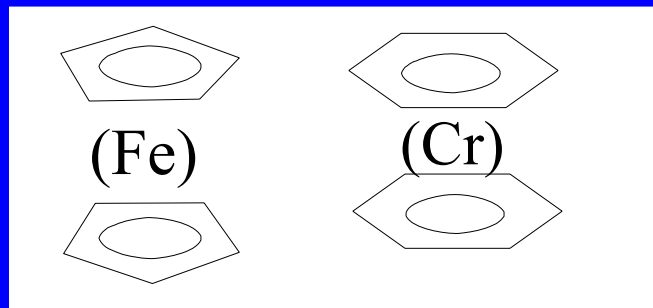
$$x = 7$$



(3) 不能解释第一过渡系列+2氧化态水合配离子的稳定性与 d^x 有如下关系:



(4) 不能解释非经典配合物的



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 H_2O 、 NH_3 等）的负端的静电吸引，类似于离子晶体的作用力。

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。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 $\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 是紫红色的，这理论才得到迅速发展。

1. 晶体场理论的基本要点:

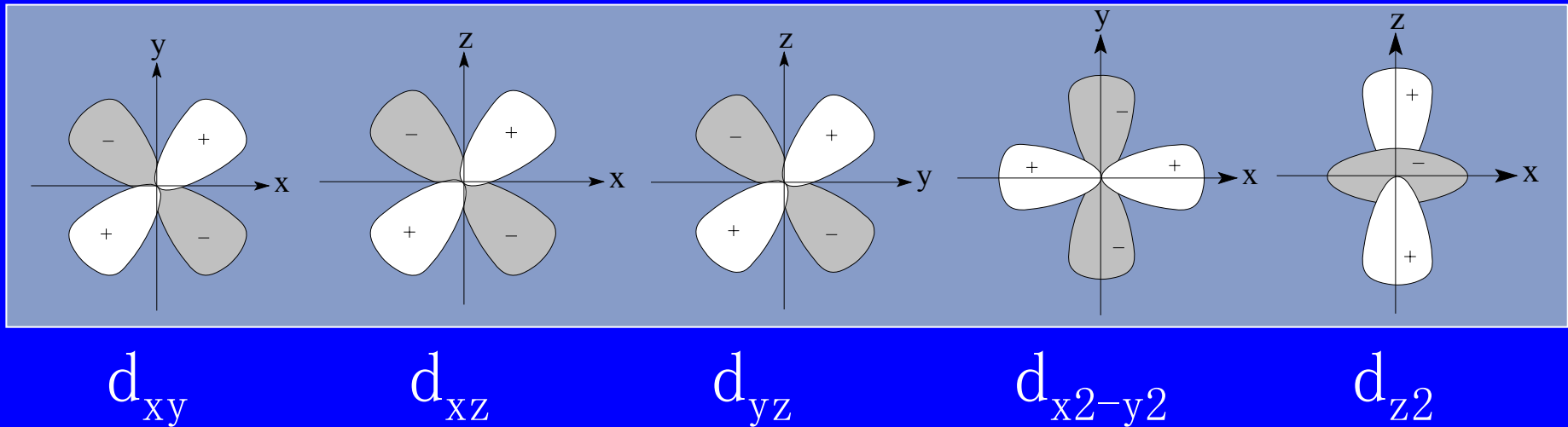
(1) 把中心离子 M^{n+} 看作带正电荷的点电荷, 把配体看作负电荷的点电荷, 只考虑 M^{n+} 与L之间的静电作用, 不考虑任何共价键。

(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), 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。

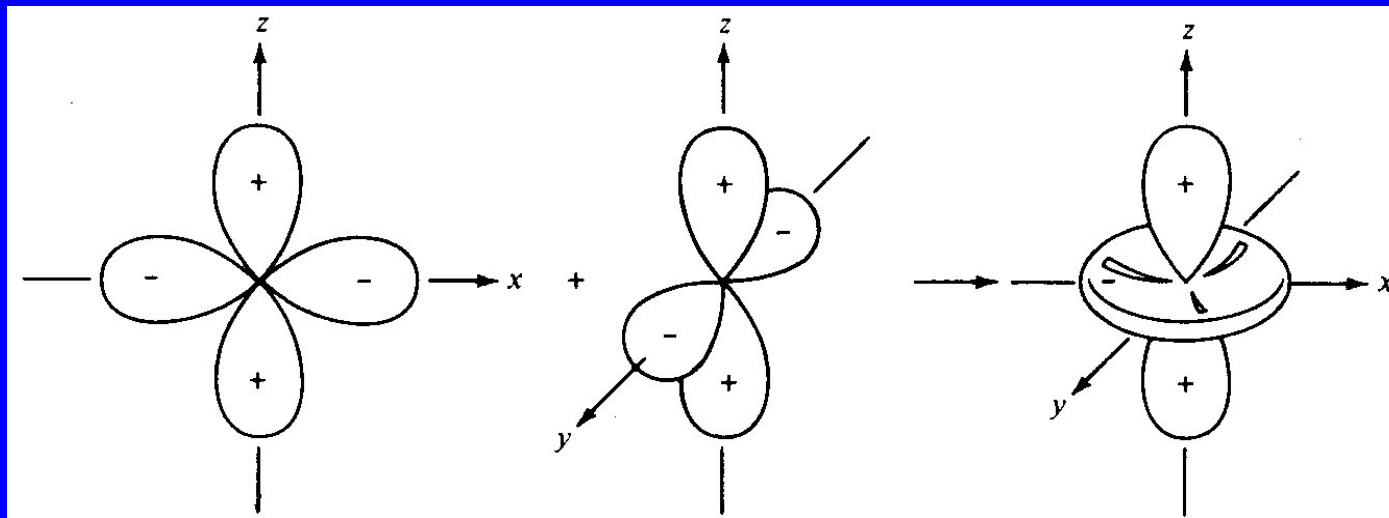
(3) 中心离子 M^{n+} 的价电子[$(n-1)d^x$]在分裂后的d轨道上重新排布, 优先占有能量低的d轨道, 进而获得额外的稳定化能量, 称为晶体场稳定化能 (crystal field stabilization energy, CFSE)

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

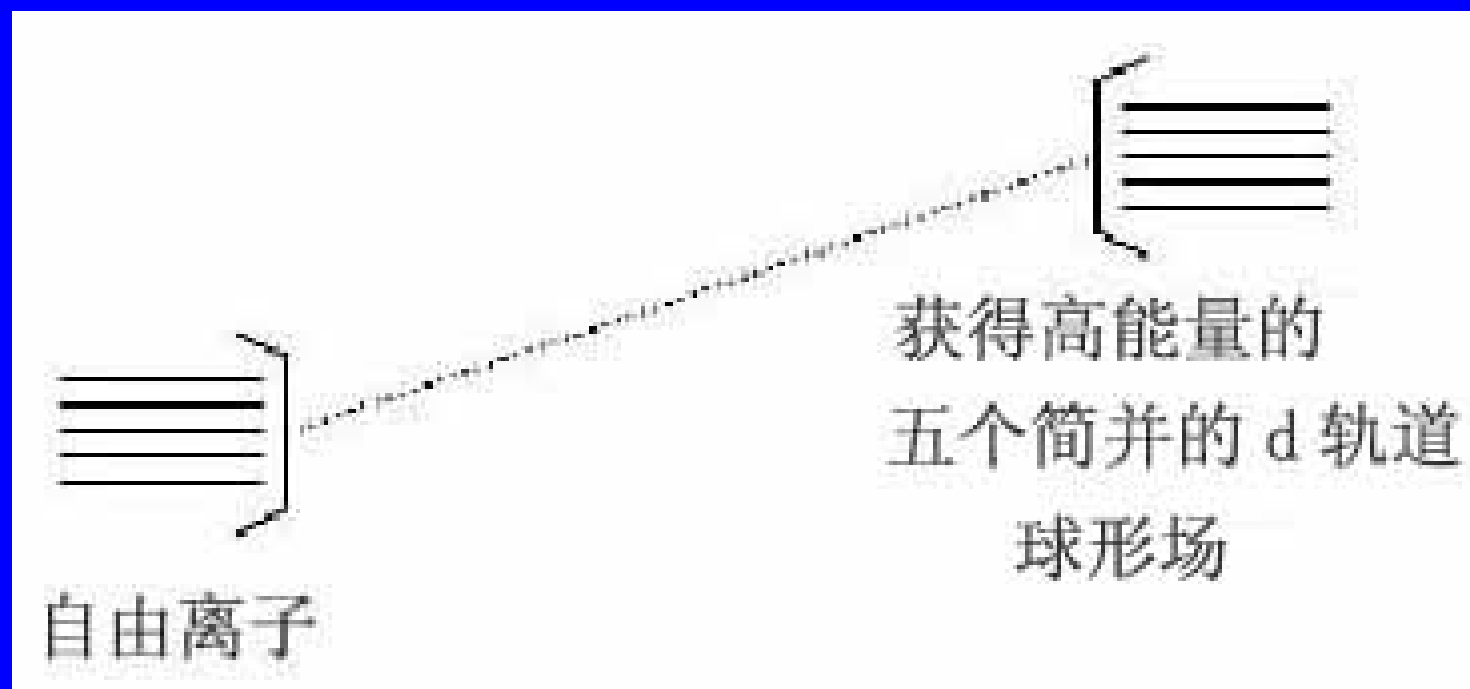


d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} 的角度分布图在空间取向是一致的，所以它们是等价的，而 $d_{x^2-y^2}$ 和 d_{z^2} 看上去似乎是不等价的，实际上它们也是等价的，因为可以看作是 $d_{z^2-x^2}$ 和 $d_{z^2-y^2}$ 的线性组合。



2) 在假想的球形场中 (spherical field)

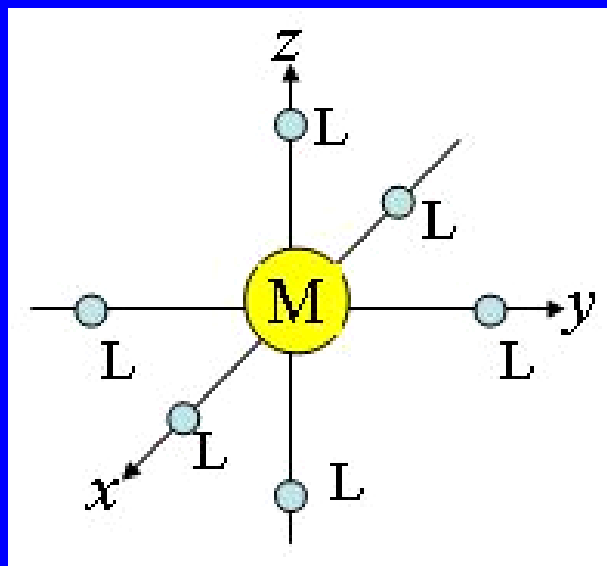
球形场中每个d轨道上的电子受到配体提供电子对的排斥作用相同。



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

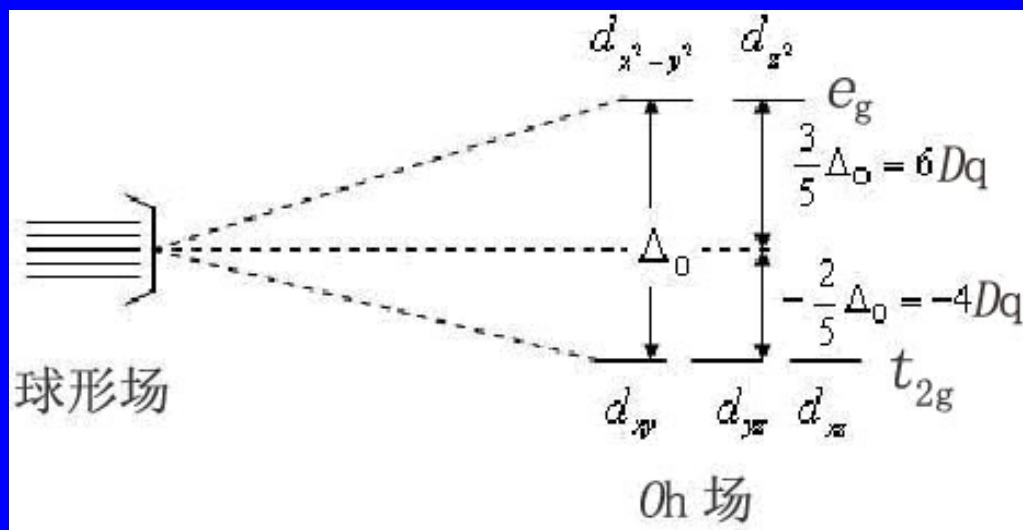
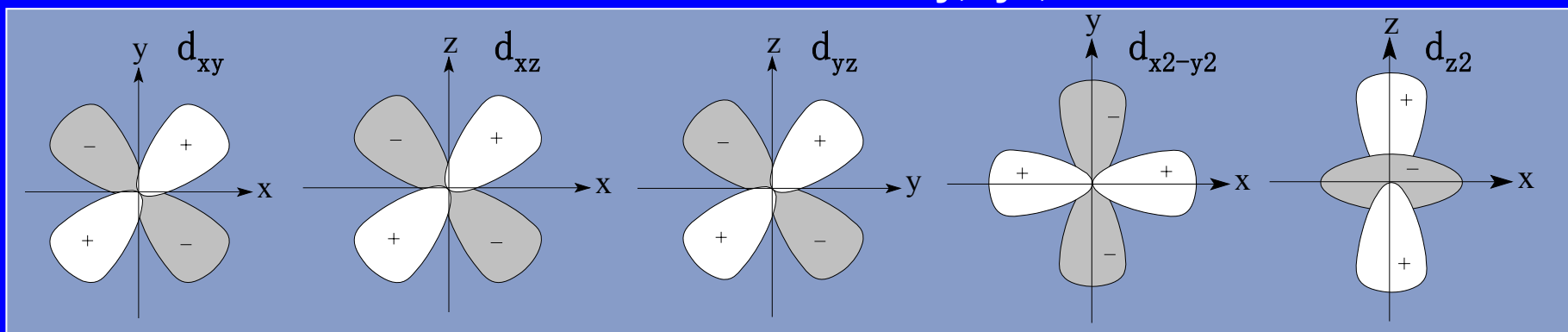
a. 建立坐标:

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 $\pm x$ ， $\pm y$ ， $\pm z$ 轴上且离原点距离为a



b. d轨道的分裂情况:

对中心体M的(n-1)d轨道而言: 从 dz^2 与 dx^2-y^2 的角度分布图来看, 这两个轨道的电子云最大密度处恰好上对着 $\pm x$, $\pm y$, $\pm z$ 上的六个配体, 受到配体电子云的排斥作用增大, 所以 dz^2 与 dx^2-y^2 的能量升高; 从 dxy, dyz, dxz 的角度分布图来看, 这三个轨道的电子云最大密度处指向坐标轴的对角线处, 离 $\pm x$, $\pm y$, $\pm z$ 上的配体的距离远, 受到配体电子云的排斥作用小, 所以 dxy, dyz, dxz 的能量降低。



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

c. 分裂能 (Δ)

(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:

$$4E_{(e_g)} + 6E_{(t_{2g})} = 0 \quad (2)$$

解(1),(2)联立方程:

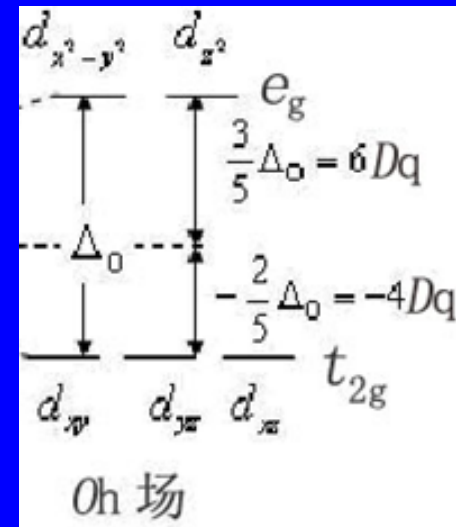
$$E_{(e_g)} = 3/5\Delta_o, \quad E_{(t_{2g})} = -2/5\Delta_o$$

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

d. 晶体场稳定化能 (CFSE)

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

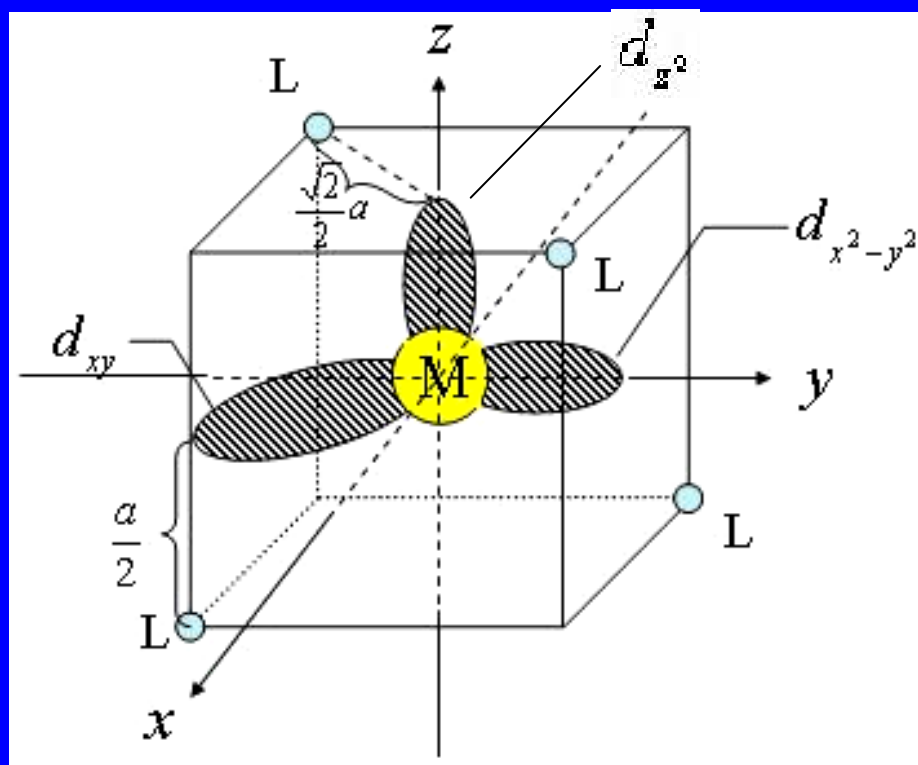
$n_{(t_{2g})}$, $n_{(e_g)}$ 为 t_{2g} , e_g 上的电子数



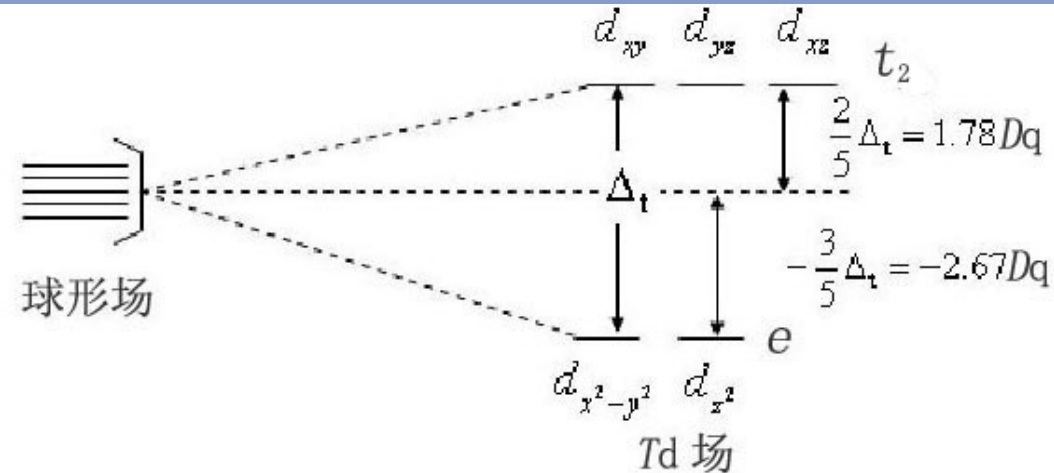
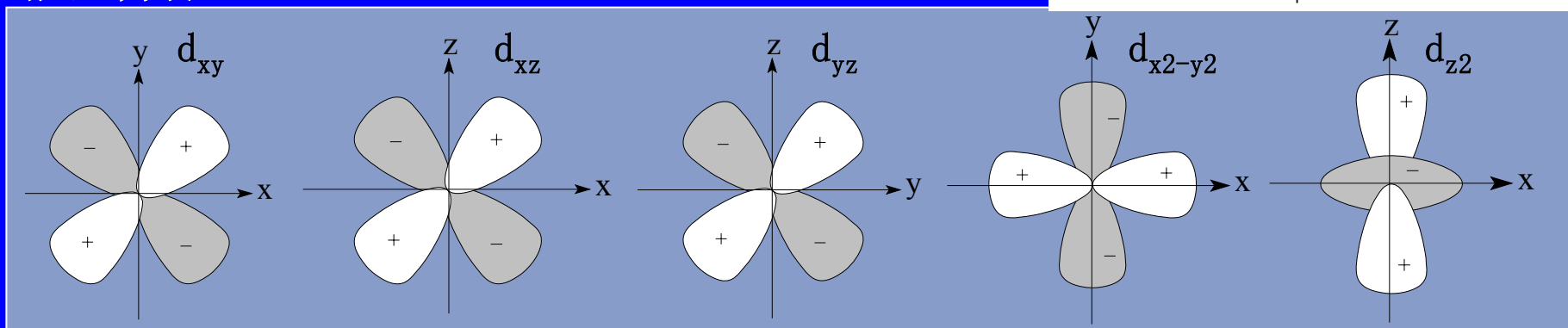
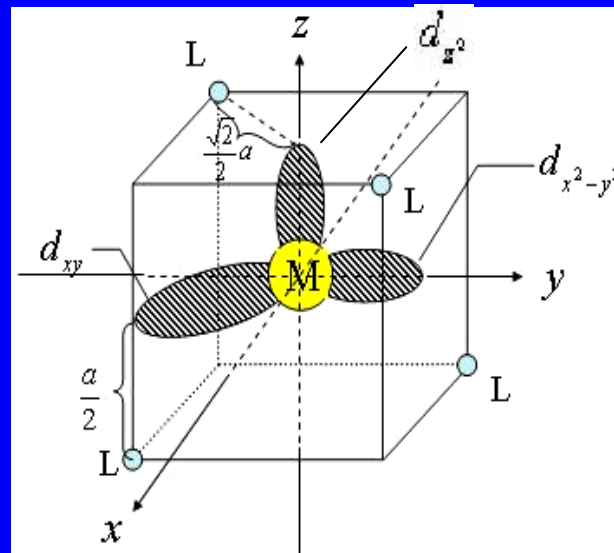
(4) 在正四面体场中 (The tetrahedral field)

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。



dz^2 与 dx^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 $2^{-0.5}a$ ， dxy,dyz,dxz 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 $a/2$ ，所以 dxy,dyz,dxz 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 dz^2 与 dx^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。



c. 分裂能 (Δ)

(i) 定义 $\Delta_t = E_{(t_2)} - E_{(e)}$ (1)

(ii) t_2 与 e 两组 d 轨道的能量

根据能量守恒定律:

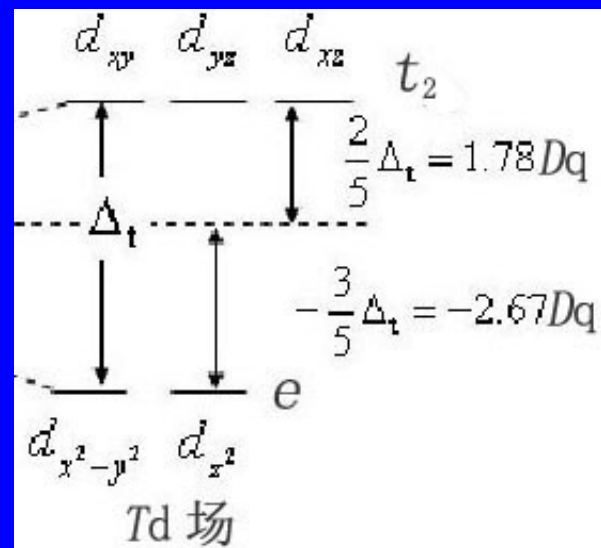
$$6E_{(t_2)} + 4E_{(e)} = 0 \quad (2)$$

解(1),(2)联立方程:

$$E_{(t_2)} = 2/5\Delta_t, \quad E_{(e)} = -3/5\Delta_t$$

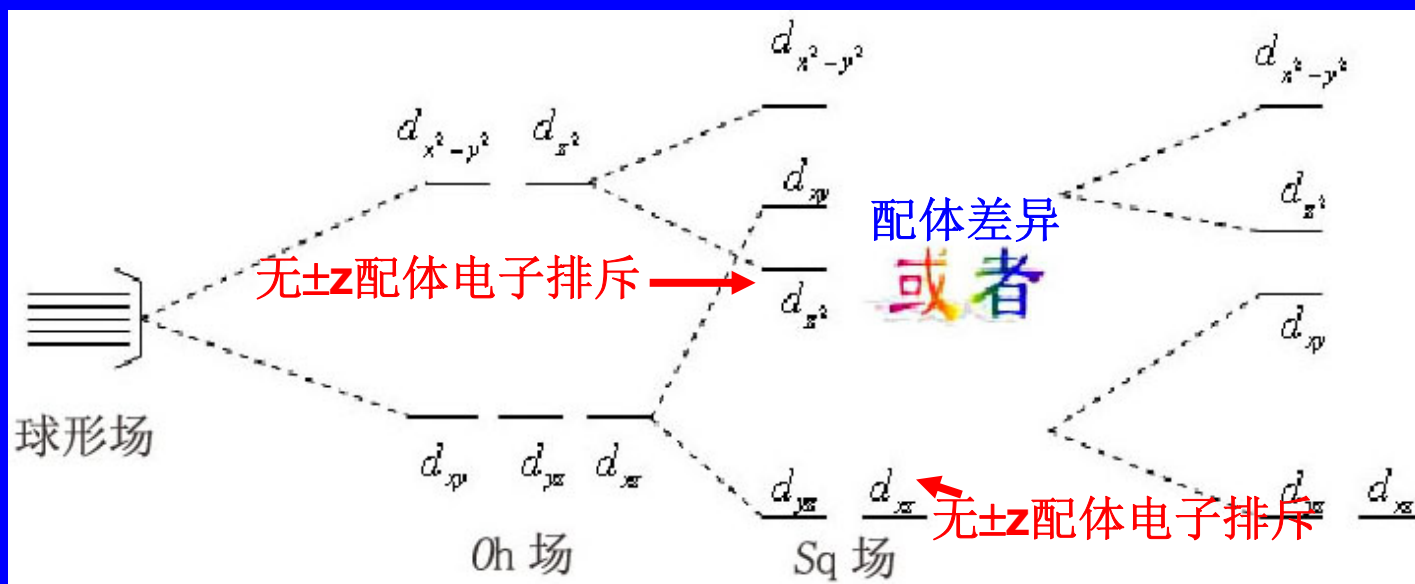
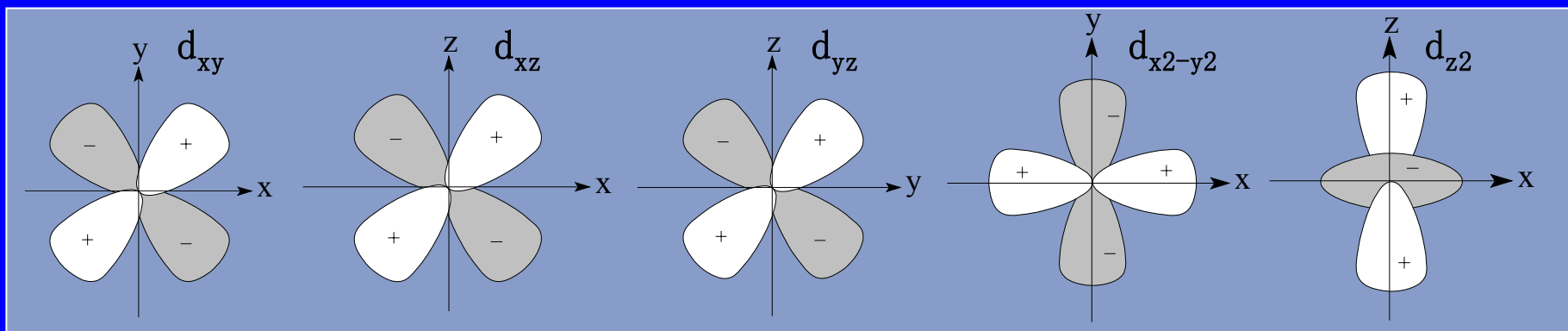
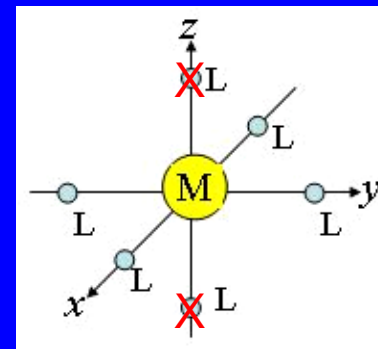
$$\Delta_t = 4/9\Delta_o = 40/9D_q \quad \text{则} \quad E_{(t_2)} = 1.78D_q, \quad E_{(e)} = -2.67D_q$$

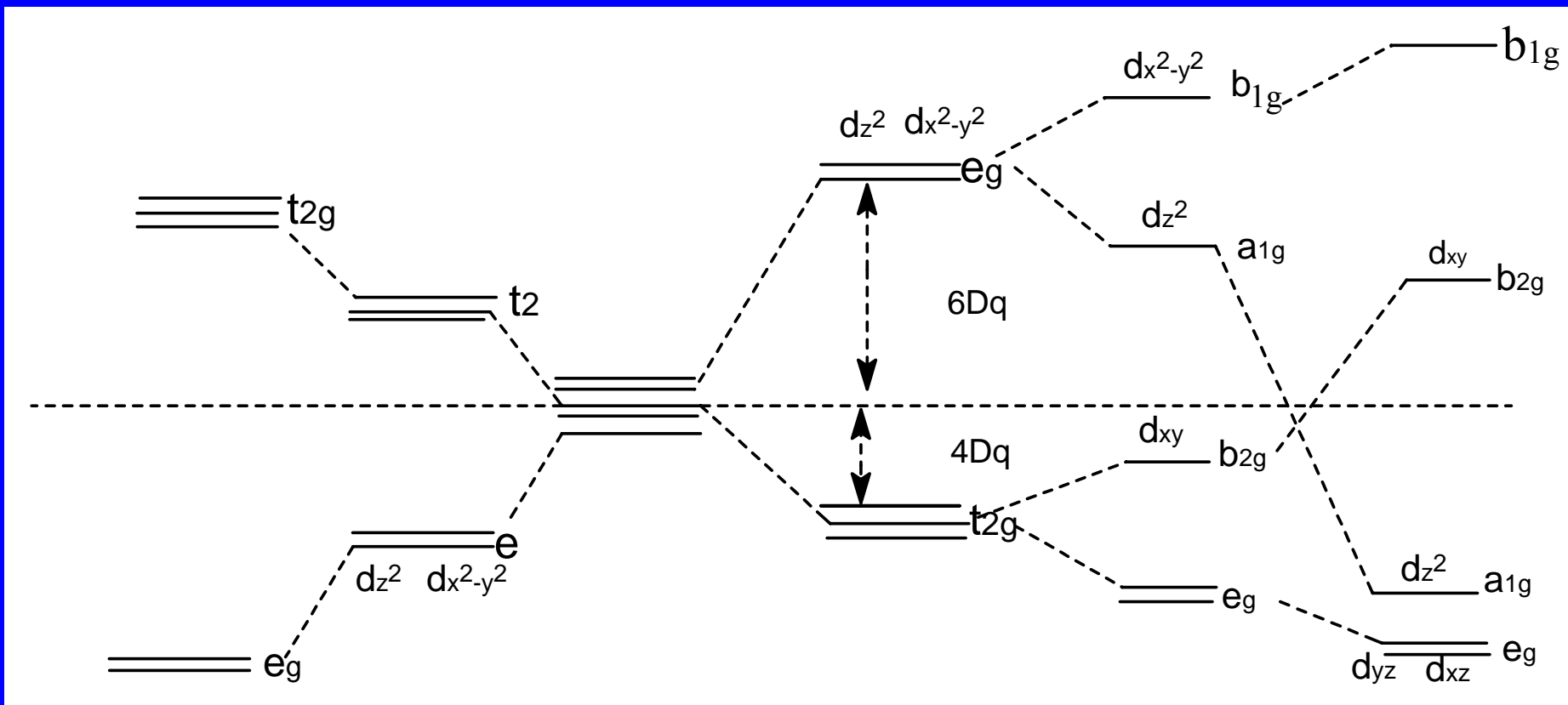
四面体不像八面体场中 d 轨道与 L 迎头相碰强, 因此分裂能低。计算表明: 当金属离子 M^{n+} 和配位体 L 二者之间的距离和八面体场相同的情况下, 四面体场分裂能仅为八面体场的 **4/9**。



(5) 在平面四方场中 (square planar field) Sq

- a. 把正八面体场中的z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：





立方体场

O_h

四面体场

T_d

球形场

八面体场

O_h

四方畸变

D_{4h}

平面四方场

D_{4h}

第一周课程内容回顾

Chapter 9 配位化合物

Coordination compounds

1. 配位化合物的基本概念.

定义、分类、配位数 (**EAN**规则)、命名

2. 配位化合物的异构现象.

化学结构异构: 电离、溶剂合 (水合)、
键连、配位、聚合

立体异构: 几何、光学 (旋光)

3. 配位化合物的化学键理论.

价键理论: 靠配体单方面提供孤电子对与**M**共用
(中心体空轨道杂化)

晶体场理论: 中心阳离子对配位体负端的静电吸引, 产生**d**轨道分裂

§ 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($\text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}, \text{X}$)和离域 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/络合物。

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(本身电中性), 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) ML_n n配体数

(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

二、配合物的分类:

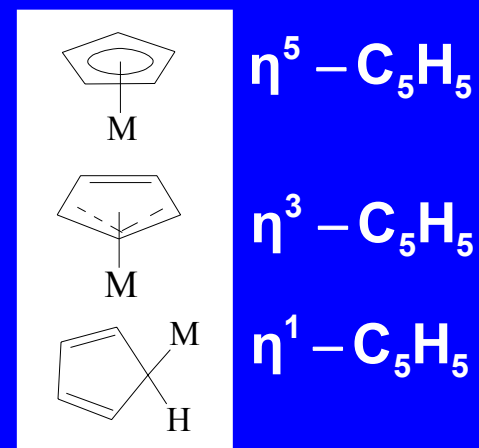
1 Classical complexes: 配体提供孤电子对, 占有中心体的空轨道



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: FeCp_2



基本概念

配位体 (L) 的分类

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 NH_3

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)

三、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

配位数 \neq 化学计量比

配位数 \neq 配体数

2. 确定配位数的经验规则-----EAN规则 (Effective atomic number) 或十八电子 (九轨道) 规则

(1) 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, 54, 86) ---EAN规则

b. 中心体的价电子数 + 配体提供的电子数 =

$18, (n-1)d^{10}ns^2np^6$, 十八电子规则
中心体的价轨道上充满电子

十八电子规则的应用:

基本概念

a. 确定配位数

b. 判断配合物是否稳定

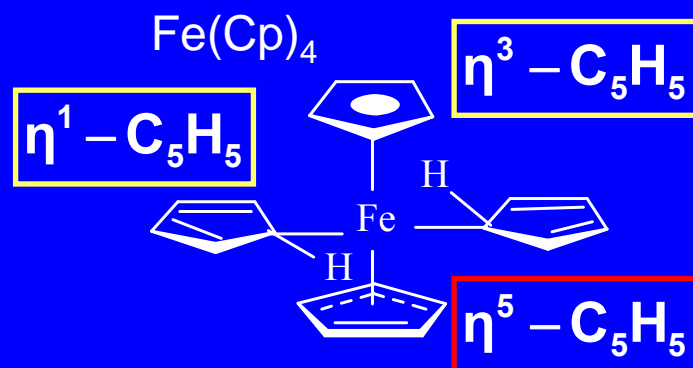
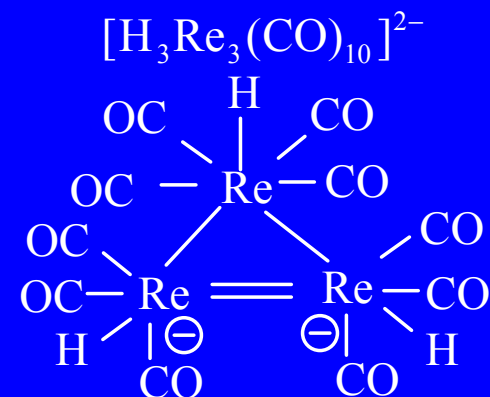
c. 可以判断中性羰基配合物是否双聚

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)。

d. 判断双核配合物的金属原子之间是否存在金属键

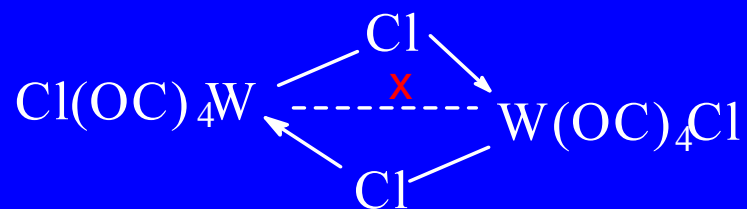
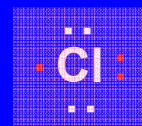
e. 正确书写结构式

f. 正确书写反应方程式



使用十八电子规则时，需要注意：

基本概念



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

X=0, 无金属键

四、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

(1) 内界的命名:

配体数目+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

(2) 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(配位原子英文字母顺序、配体原子数)

c. 配体之间用·

(3) 多核配合物的命名: 在桥基配体名称前面加上希腊字母 μ

(4) 配体名称: 电中性配体保留原来名称, **CO**羰基、**NO**亚硝酰基、**O₂**双氧、**N₂**双氮;

SCN 硫氰酸根、**SNC** 异硫氰酸根; **CN** 氰根、**NC** 异氰根;

NO₂ 硝基、**ONO** 亚硝酸根 键连异构

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

结构和性质不同：同分异构现象

(1) 化学结构异构现象

化学组成相同，原子间的连接方式不同

(2) 立体异构现象

化学组成相同，空间排列不同

1. 电离异构

不同离子/分子在内外界分布

化学结构异构现象



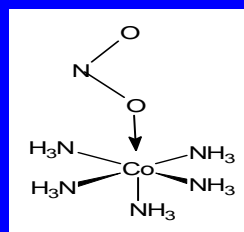
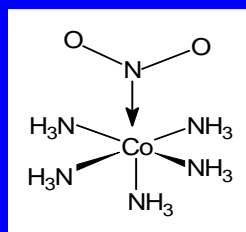
配位体 外界离子

2. 溶剂合（水合）异构

溶剂分子和其他离子/分子在内外界分布



3. 键连异构

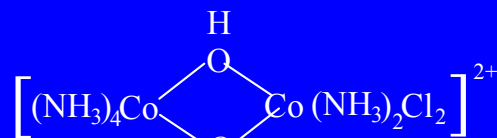


配位体的配位原子

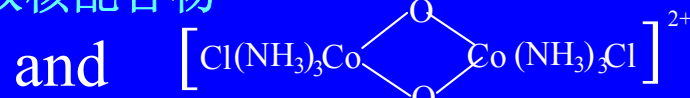
硝基配合物(黄色)

亚硝酸根配合物(红色)

4. 配位异构



双核配合物



配体在金属中心体之间的不同分配

正负离子都是配离子



5. 聚合异构



化学结构异构现象

$[Co(NH_3)_3(NO_2)_3]$	$n=1$
$[Co(NH_3)_6][Co(NO_2)_6]$	$n=2$
$[Co(NH_3)_4(NO_2)_2][Co(NH_3)_2(NO_2)_4]$	$n=2$
$[Co(NH_3)_5(NO_2)][Co(NH_3)_2(NO_2)_4]_2$	$n=3$
$[Co(NH_3)_6][Co(NH_3)_2(NO_2)_4]_3$	$n=4$
$[Co(NH_3)_5(NO_2)]_3[Co(NO_2)_6]_2$	$n=5$

配位异构

每个异构体都具有相同的实验式，其化学式都是最简单化学式的某个倍数

几何构型

立体异构现象

- | | | |
|--------|---|--|
| 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) | $\text{Co}(\text{NCCH}_3)_5^+$ |
| | 四方锥(square pyramid) | $[\text{Cu}(\text{dipy})_2\text{I}]^+$
$\text{VO}[(\text{acac})_2]$ |
| 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) | $(\text{NH}_4)_3[\text{ZrF}_7]$ |
| g.八配位: | 立方体 (cube) | C_8H_8 |
| | 立方反棱柱 (square anti prism) | $[\text{Zr}(\text{acac})_4]$ |
| | 十二面体 (dodecahedron) | $[\text{Zr}(\text{ox})_4]^{4-}$ |

几何异构现象
光学异构现象

决定因素:

- 空间构型: 例如四面体不存在几何异构。
- 配体种类: 配体种类越多, 几何异构体越多
- 配体的齿数: 双齿配体的两个配位原子只能放置在邻位上
- 多齿配体中配位原子的种类 (及环境)

确定几何异构体的方法----直接图示法

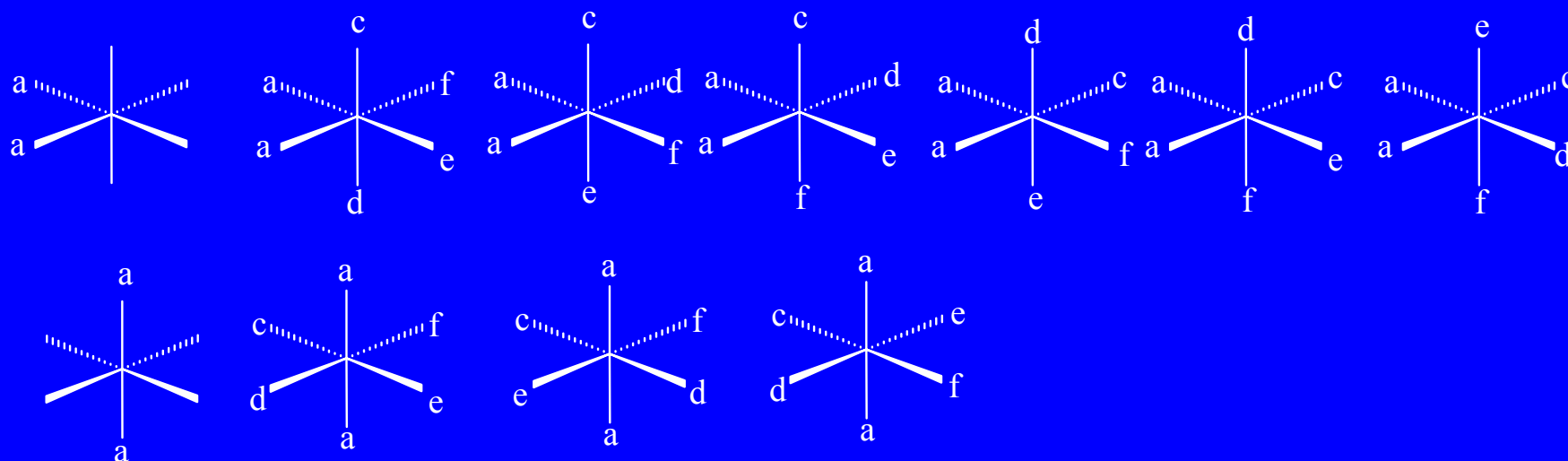
立体异构现象

a. 只有单齿配体的配合物

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.

以 Ma_2cdef 为例(9)



b. 既有单齿配体, 又有双齿配体的配合物

第一步, 先固定双齿的位置.

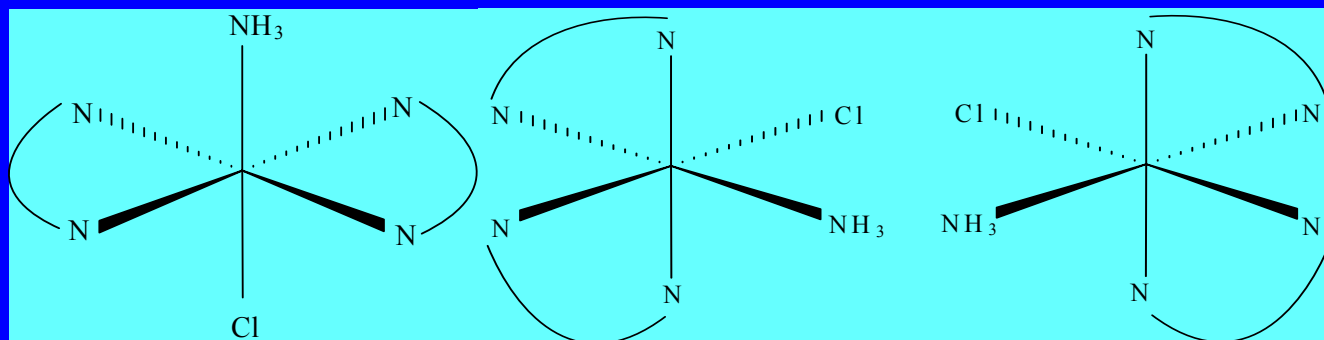
第二步, 确定双齿配体中配位原子的位置.

第三步, 最后确定单齿配体的位置.

光学异构

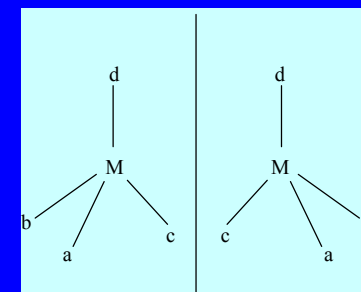
立体异构现象

- a. 手性：对称性互为人的左右手的对称关系,即为镜的对称关系,但它们不能相互重合
- b. 偏振光：光线只在一个平面振动
- c. 旋光活性：对偏振光有作用，能使偏振光向某一方向旋转某一角度
- d. 光学异构体：组成相同、相当实物与镜像关系且互相不能重迭时，分左旋和右旋



判断旋光异构体的方法：存在对称面或对称中心，则一定非手性，没有旋光性，也不存在旋光异构体。

配体本身可能有旋光异构体



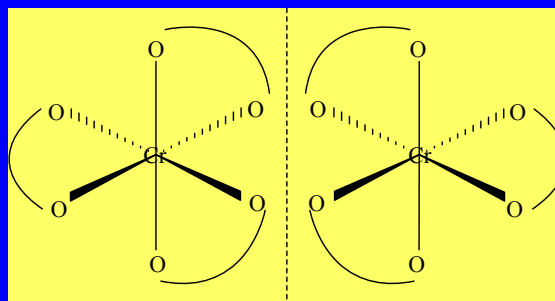
a. 四配位

(1)平面四方配合物: 没有旋光异构体. 自身平面

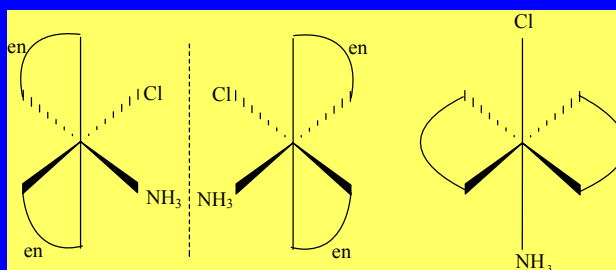
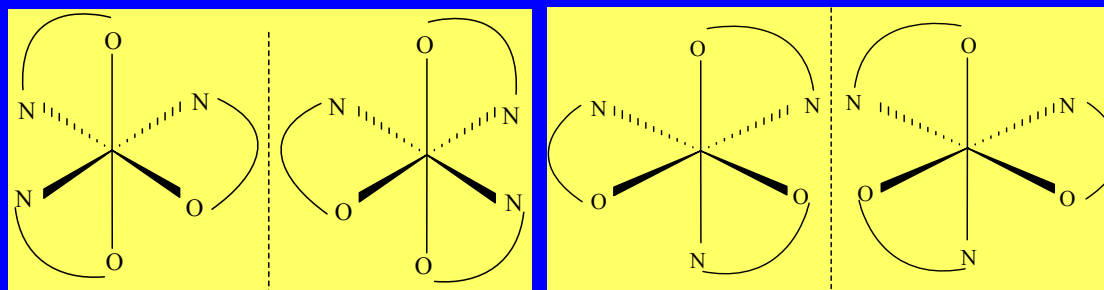
(2)四面体配合物: 只有 $Mabcd$ 四面体配合物才有旋光异构现象. Ma_2cd 对称面

b. 六配位: (八面体)

平面六方、三棱柱:
有对称面



两个环不共面、不对称
无对称面 and 对称中心



反式有对称面

§ 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**

价键理论：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 $M \leftarrow :L$ (σ 配键)，需要中心体空轨道杂化

用于几何构型和简单稳定性的解释

晶体场理论：认为中心阳离子对阴离子或偶极分子（如 H_2O 、 NH_3 等）的负端的静电吸引，类似于离子晶体的作用力，产生d轨道分裂

用于稳定性（高低自旋）和配合物颜色的解释

一、价键理论 (Valence bond theory)

靠配体单方面提供孤电子对与M共用，形成 σ 配键 $M \leftarrow :L$

必要条件：配体L至少含有一对孤电子对，而中心体M必须有空的价轨道并首先进行杂化（形成能量相同的与配位原子数目相等的新的杂化轨道）

两种杂化形式：

1. $(n-1)d$ 、 ns 、 np 杂化，内轨型杂化

2. ns 、 np 、 nd 杂化，外轨型杂化

内轨型杂化需要能量低，配合物更稳定

四配位:

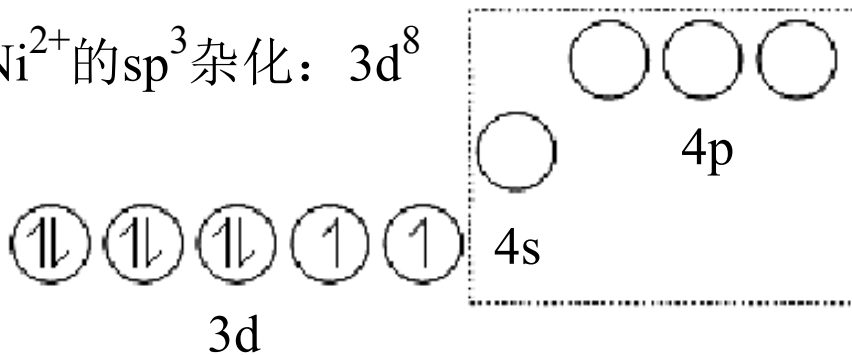
a. 正四面体配合物: **sp³杂化**, 外轨型; (n-1)d¹⁰电子构型的四配位配合物, 一定为四面体

b. 平面四方配合物: **dsp²杂化**

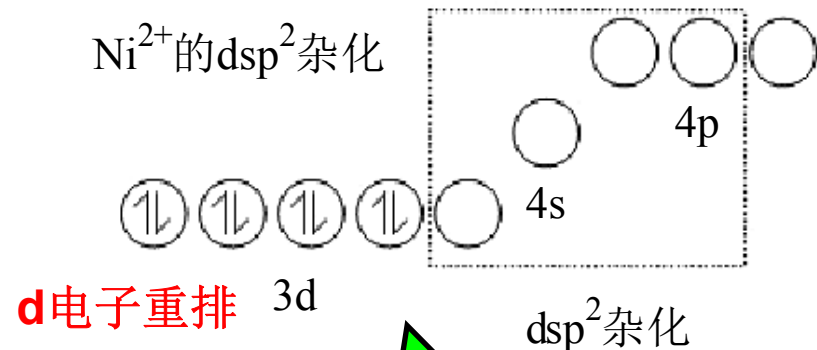
sp²d杂化类型的配合物非常罕见

配体配位原子电负性

Ni²⁺的sp³杂化: 3d⁸



Ni²⁺的dsp²杂化

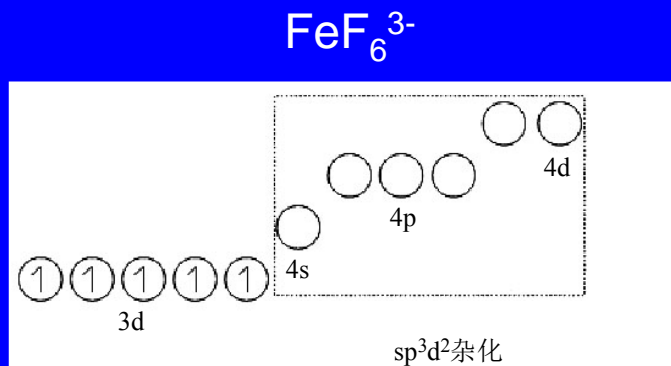


Ni(NH₃)₄²⁺, 正四面体, sp³杂化; Ni(CN)₄²⁻, 平面四方, dsp²杂化

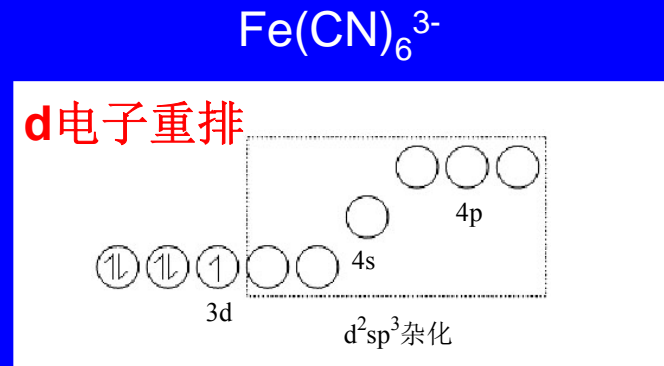
Pd²⁺, Pt²⁺?

六配位： sp^3d^2 或 d^2sp^3 杂化

$(n-1)d^x$ ($x = 4, 5, 6$) 电子构型中心体



F高电负性，不易授出孤对电子



C低电负性，较易授出孤对电子

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

内外轨杂化的判据：**磁矩**

仅考虑自旋角动量对磁矩的贡献，“唯自旋”处理：

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

价键理论的应用:

(1) 确定配合物的几何构型:

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 — 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—可以互相转变

例如: $MnCl_5^{2-}$ (d^4 高自旋)、 $Co(CN)_5^{3-}$ (d^7 低自旋), 都有一个 $(n-1)d$ 空轨道, 可以采取 dsp^3 杂化, 互变为四方锥

(2) 判断配合物的稳定性

同种中心体与配位数的配合物, 内轨型的配合物比外轨型的配合物稳定



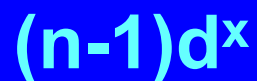
正八面体

$$x = 6$$



正八面体

$$x = 7$$



价键理论的局限性

(1) 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？

(3) 不能解释第一过渡系列+2氧化态水合配离子的稳定性与 d^x 有如下关系：



(4) 不能解释非经典配合物 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ， $\text{Co}_2(\text{CO})_8$

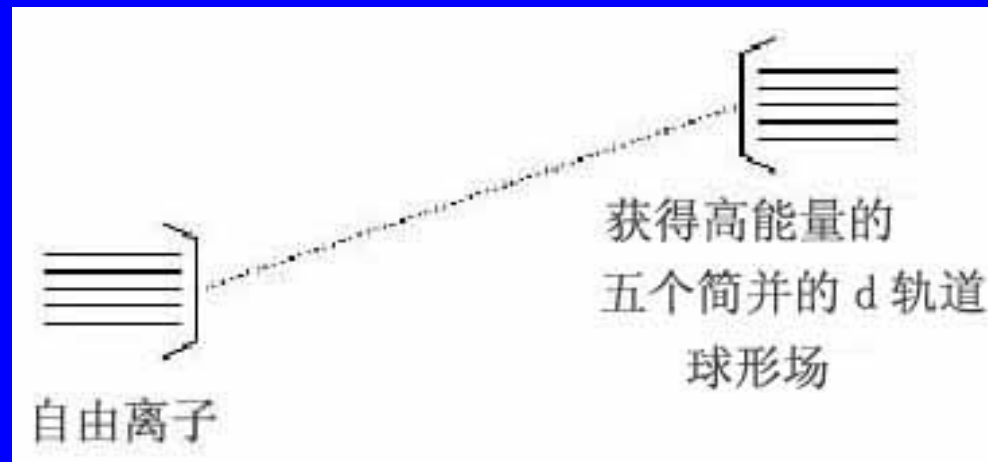
都是稳定的配合物

CO是弱的 σ 给予体，即 $\text{M} \leftarrow \text{CO}$ 的 σ 配键很弱

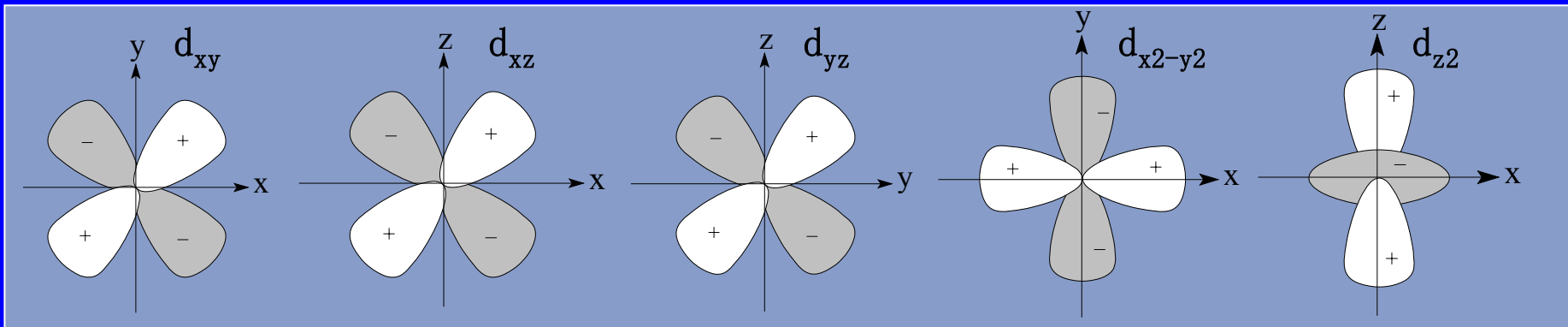
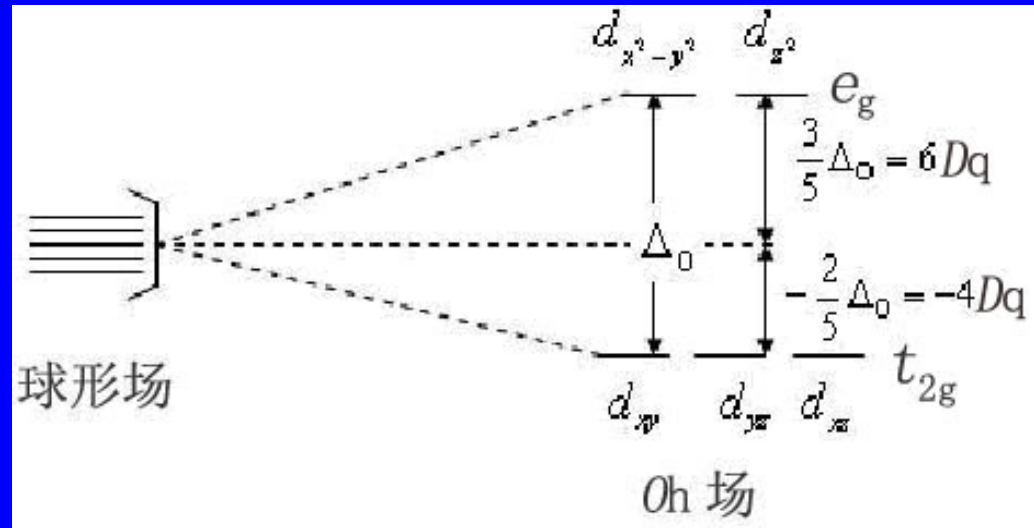
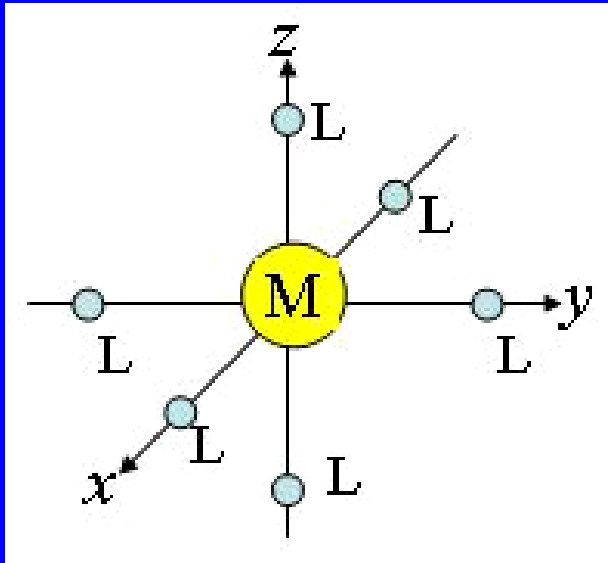
二、晶体场理论(crystal field theory)

中心阳离子对阴离子或偶极分子（如 H_2O 、 NH_3 等）的负端的静电吸引，类似于离子晶体的作用力。

根据配体的空间分布，简并的五个d轨道要发生分裂，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（晶体场稳定化，**CFSE**）



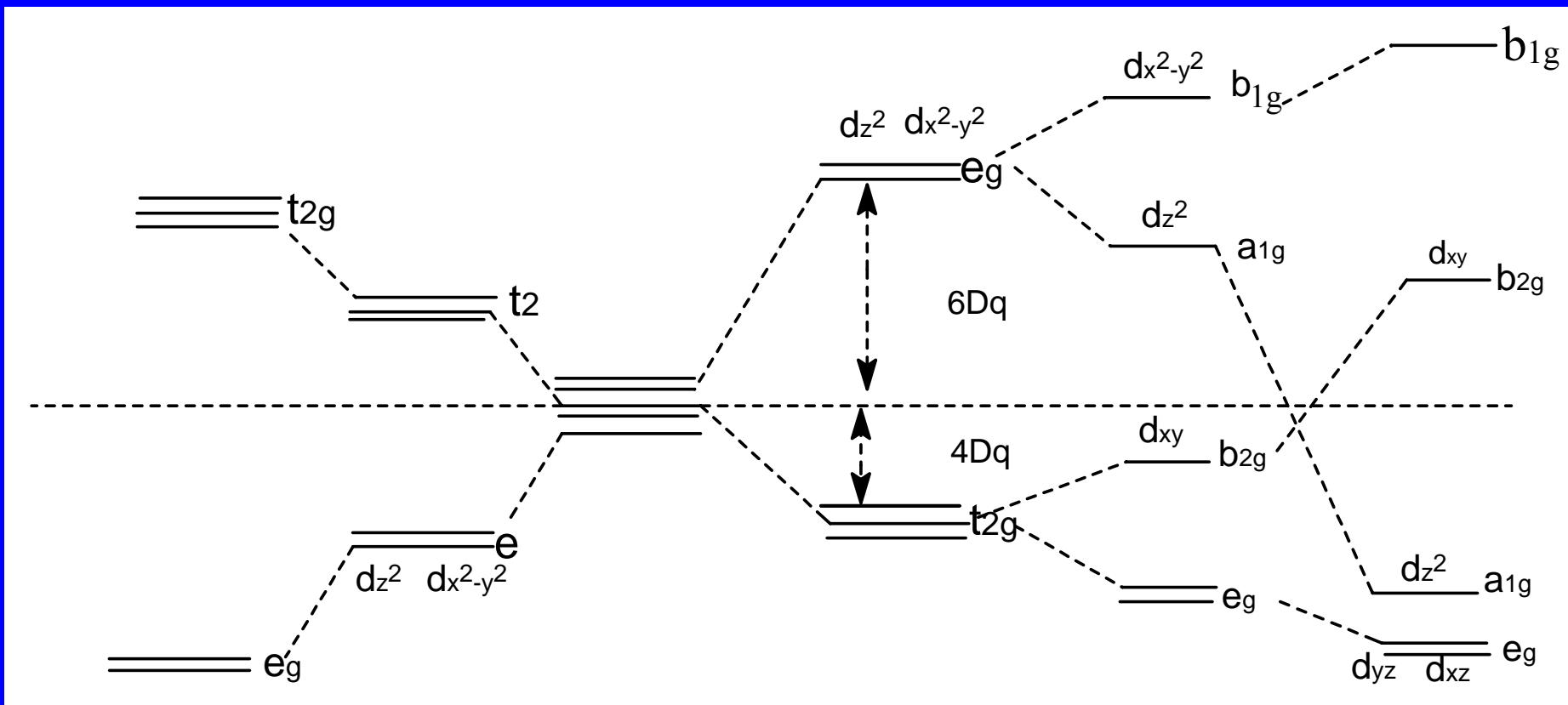
正八面体场



能量守恒定律:

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

$n_{(t_{2g})}$, $n_{(e_g)}$ 为 t_{2g} , e_g 上的电子数



立方体场

O_h

四面体场

T_d

球形场

八面体场

O_h

四方畸变

D_{4h}

平面四方场

D_{4h}

现在开始进入新的课程内容

(6) 总结:

中心体在不同配体场中 (n-1) d轨道的分裂情况:

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

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:

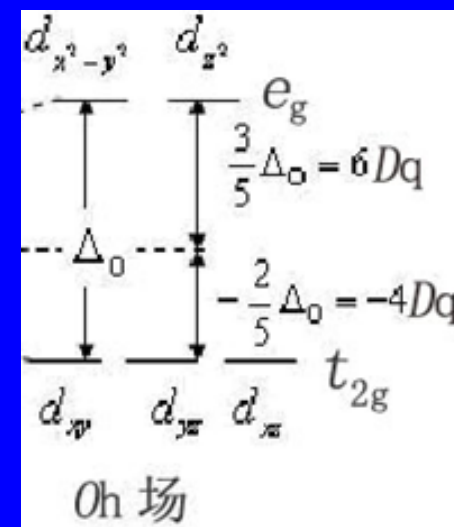
(1) 电子成对能(P): 使电子自旋成对地占有同一轨道必须付出的能量。

(2) 强场与弱场: 当 $\Delta > P$, 即分裂能大于电子成对能, 称为强场, 电子首先排满低能量的d轨道 (可以有成对电子); 当 $\Delta < P$ 时, 即分裂能小于电子成对能, 称为弱场, 电子首先成单地占有所有的d轨道。

前者的电子排布称为低自旋排布, 后者的电子排布称为高自旋排布。

(3) d^n 在正八面体场中的排布:

总结: 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。



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}
$(t_{2g})^5(e_g)^0$	$(t_{2g})^6(e_g)^0$	$(t_{2g})^6(e_g)^1$	$(t_{2g})^6(e_g)^2$	$(t_{2g})^6(e_g)^3$	$(t_{2g})^6(e_g)^4$
$(t_{2g})^3(e_g)^2$	$(t_{2g})^4(e_g)^2$	$(t_{2g})^5(e_g)^2$	$(t_{2g})^6(e_g)^2$	$(t_{2g})^6(e_g)^3$	$(t_{2g})^6(e_g)^4$

(4) d^n 在正八面体中的CFSE

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

这就很好地解释了配合物的稳定性与 $(n-1)d^x$ 的关系。

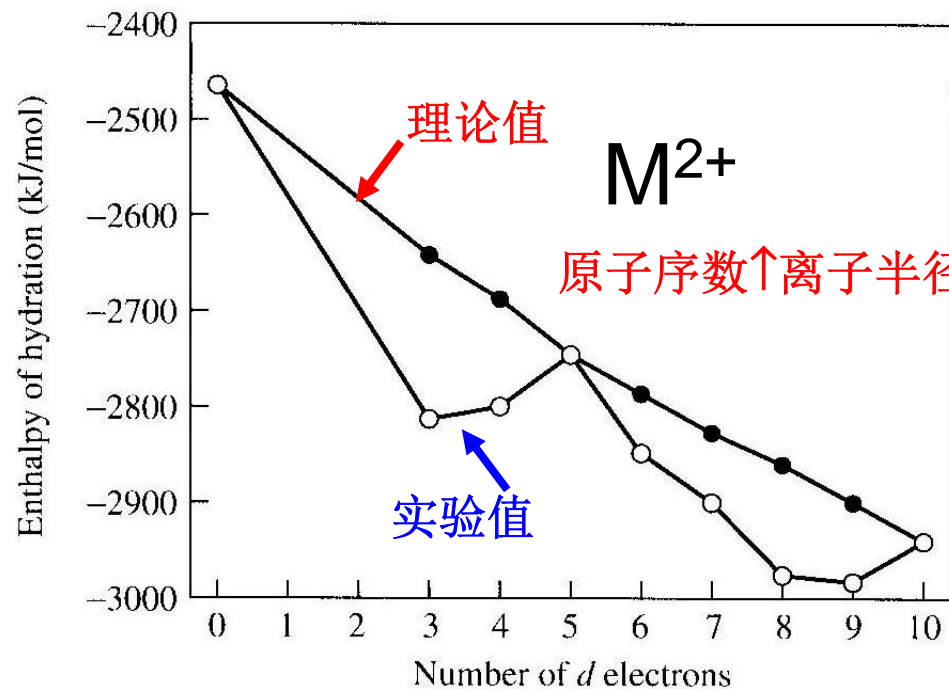
如第一过渡系列+2氧化态水合配离子 $M(H_2O)_6^{2+}$ 稳定性与 $(n-1)d^x$ 在八面体弱场中有如下关系：**解释实验值**

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

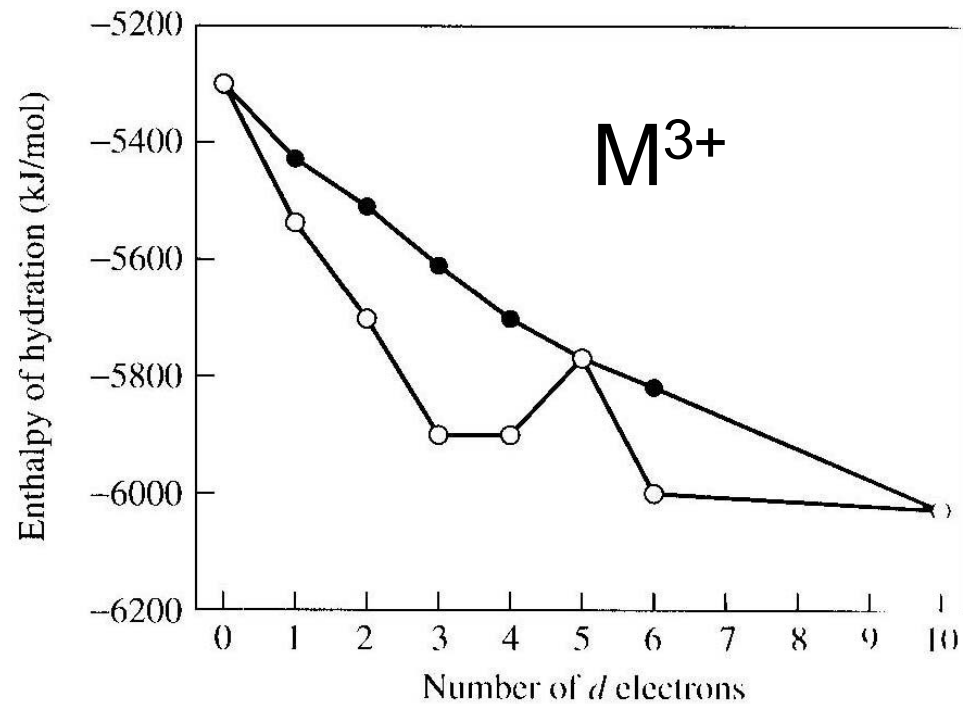
实际上：

$$d^3 < d^4$$

$$d^8 < d^9 \quad ?$$

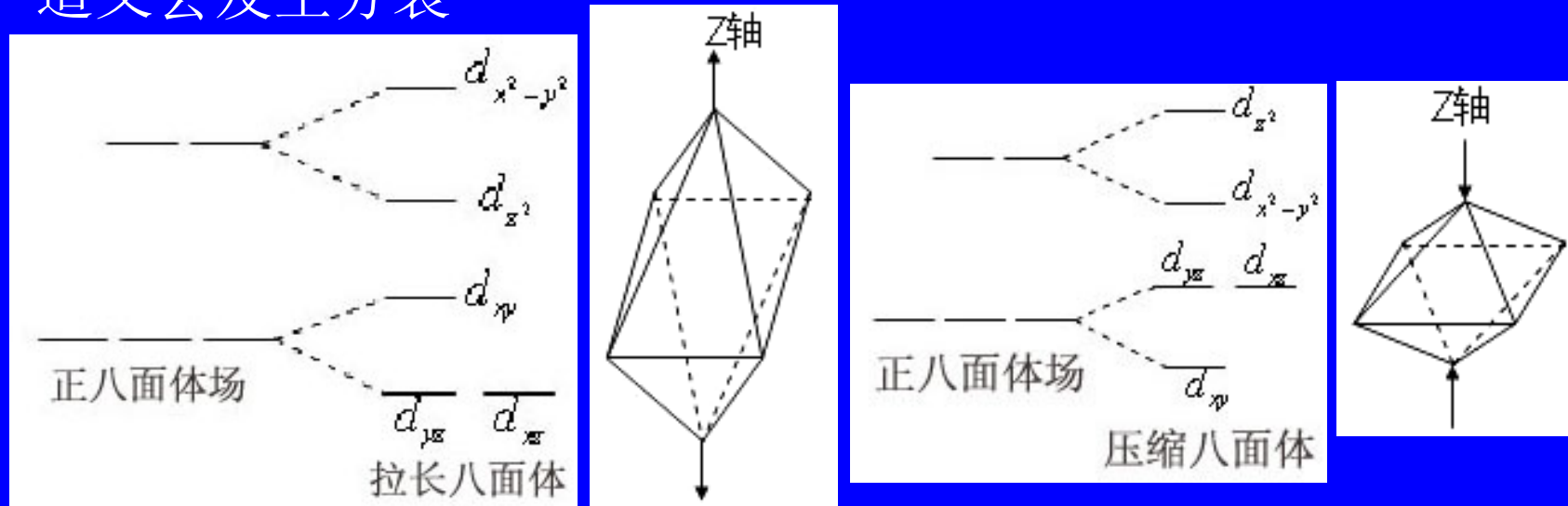


轨道分裂后3d电子重排获得晶体场稳定化能



4. Jahn-Teller 效应 (Jahn-Teller effect)

(1) 问题的提出：对于 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ 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，这既可以解决 **$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}(\text{aq})$ 的几何构型**为什么是平面四方的道理，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。

不是采取 dsp^2 杂化

(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), 配体所受的影响是不对称的, 正八面体的结构会发生畸变, 这种现象称为Jahn-Teller效应

(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

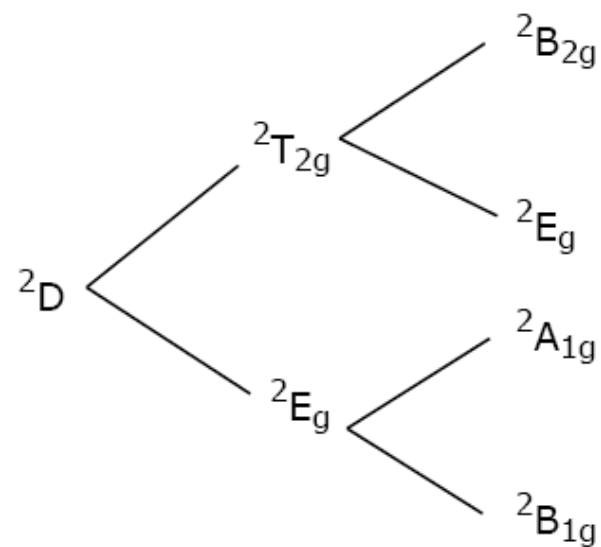
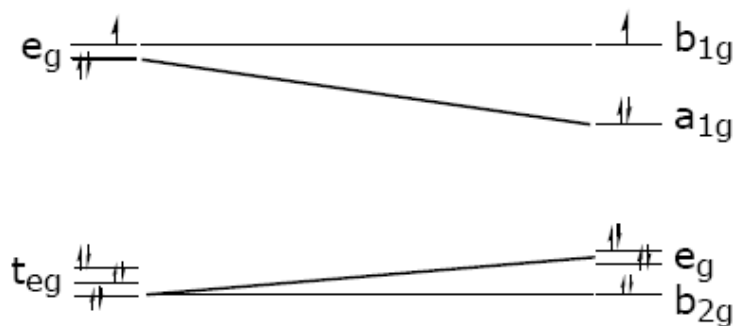
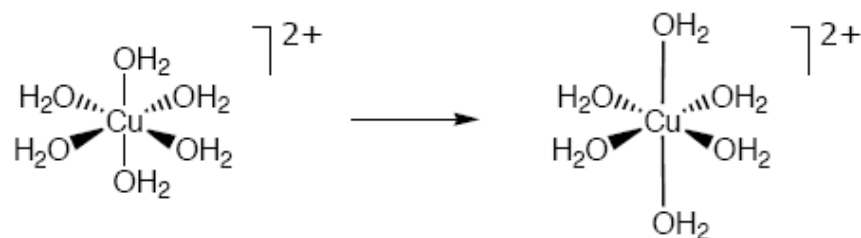
(4) 若Jahn-Teller稳定化能的影响大于CFSE, 则会出现 d^8 电子构型的八面体配合物的稳定性小于 d^9 构型的八面体配合物, d^3 电子构型的八面体配合物小于 d^4 电子构型(高自旋)。

"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

d电子非对称分布时，如果在基态时存在几个简并的能级，是不稳定的。必然会由于几何构型变化，使简并能级消失，稳定其中某一状态。

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



5. 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

b. 中心体(n-1)d轨道中的n越大, Δ 越大

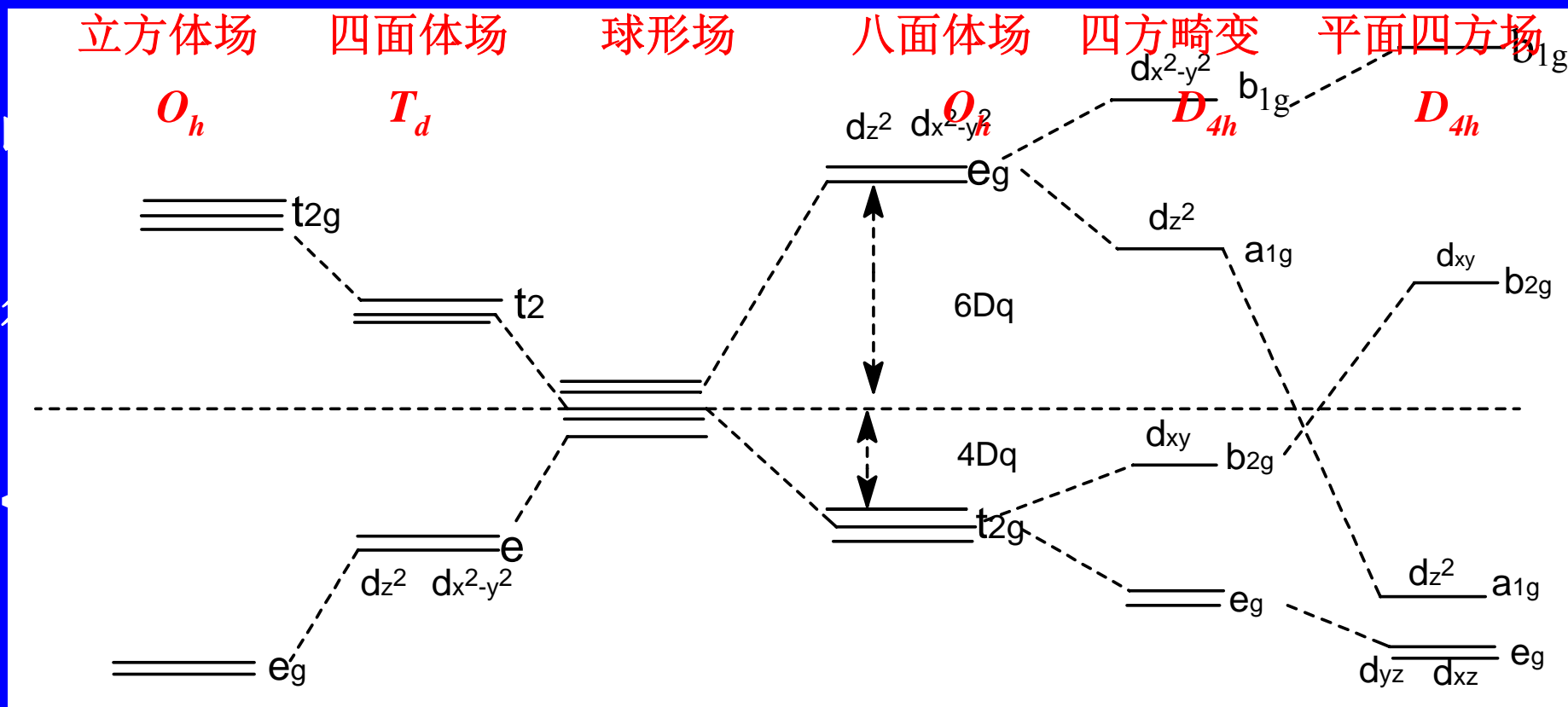
由于3d电子云所占有效空间小于4d、4d小于5d, 所以相同配体, 在相同距离上对3d, 4d, 5d电子云的相互作用不同, 使3d, 4d, 5d轨道分裂程度也不同。有效空间大, 变形性也大, 轨道分裂就大, 分裂能就大。

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 ($\Delta_o > P$), 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。

(2) 配体:

a. 与配体所占几何构型有关: $\Delta_{sq} > \Delta_o > \Delta_t$

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。



6. 晶体场理论的优缺点

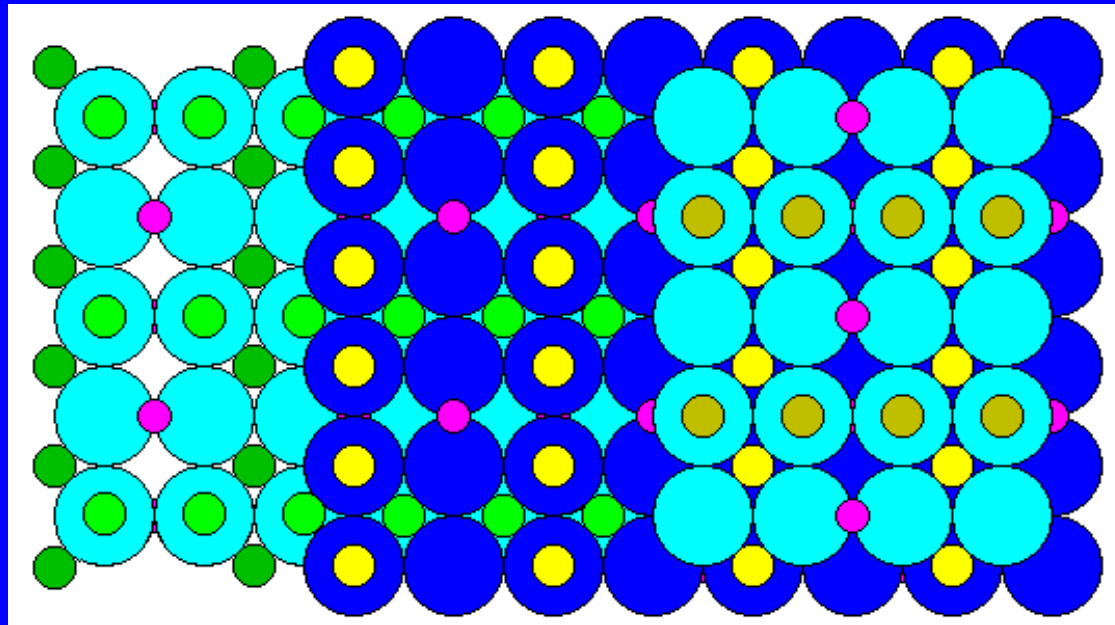
(1) 优点:

a. 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。

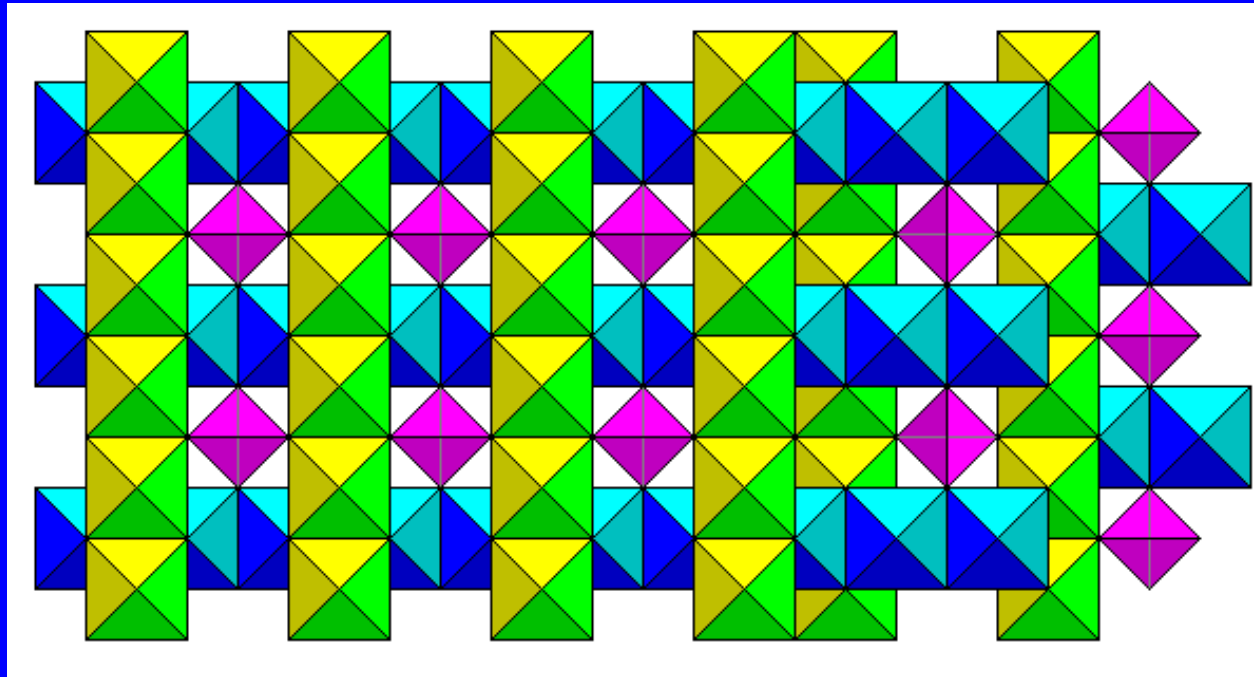
b. 可以根据 $\Delta > P$ 或 $\Delta < P$ 来判断高低自旋配合物，即可以不用 μ （磁矩）来判断。

c. 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。（以 Fe_3O_4 为例）

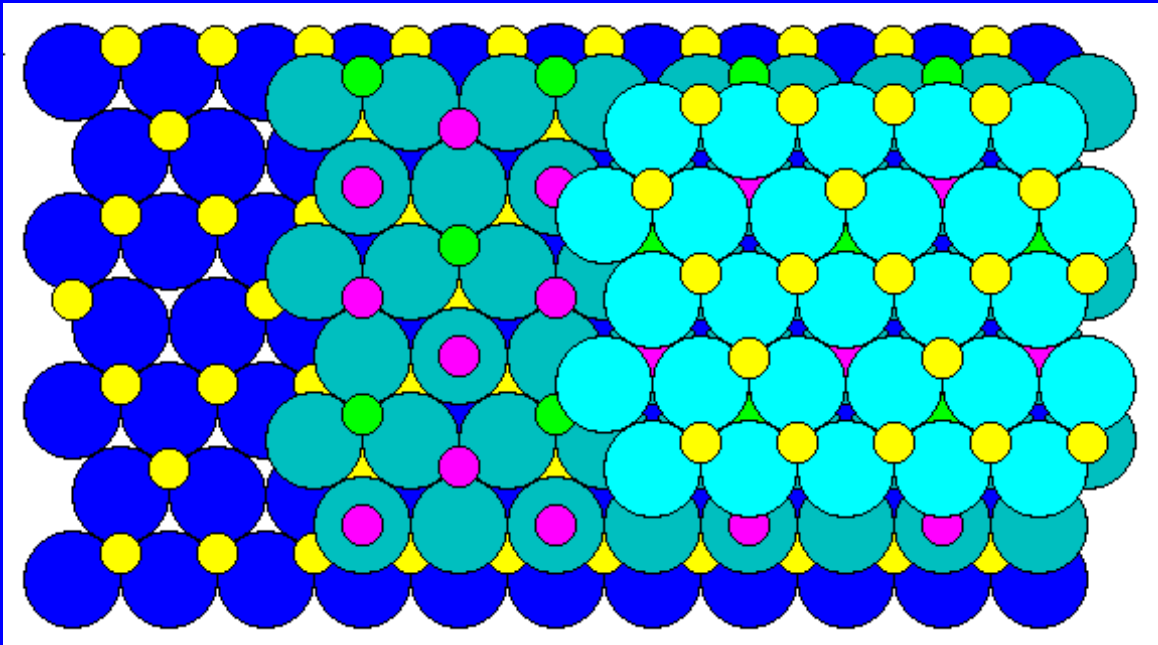
View along Four-fold Symmetry Axis (001 Plane)



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. Atoms in octahedral sites are shown in shades of green and yellow. Atoms in tetrahedral sites are shown in purple. Contrary to expectations based on ionic radius, in spinel the aluminum atoms are in octahedral sites and the magnesiums in the tetrahedral.

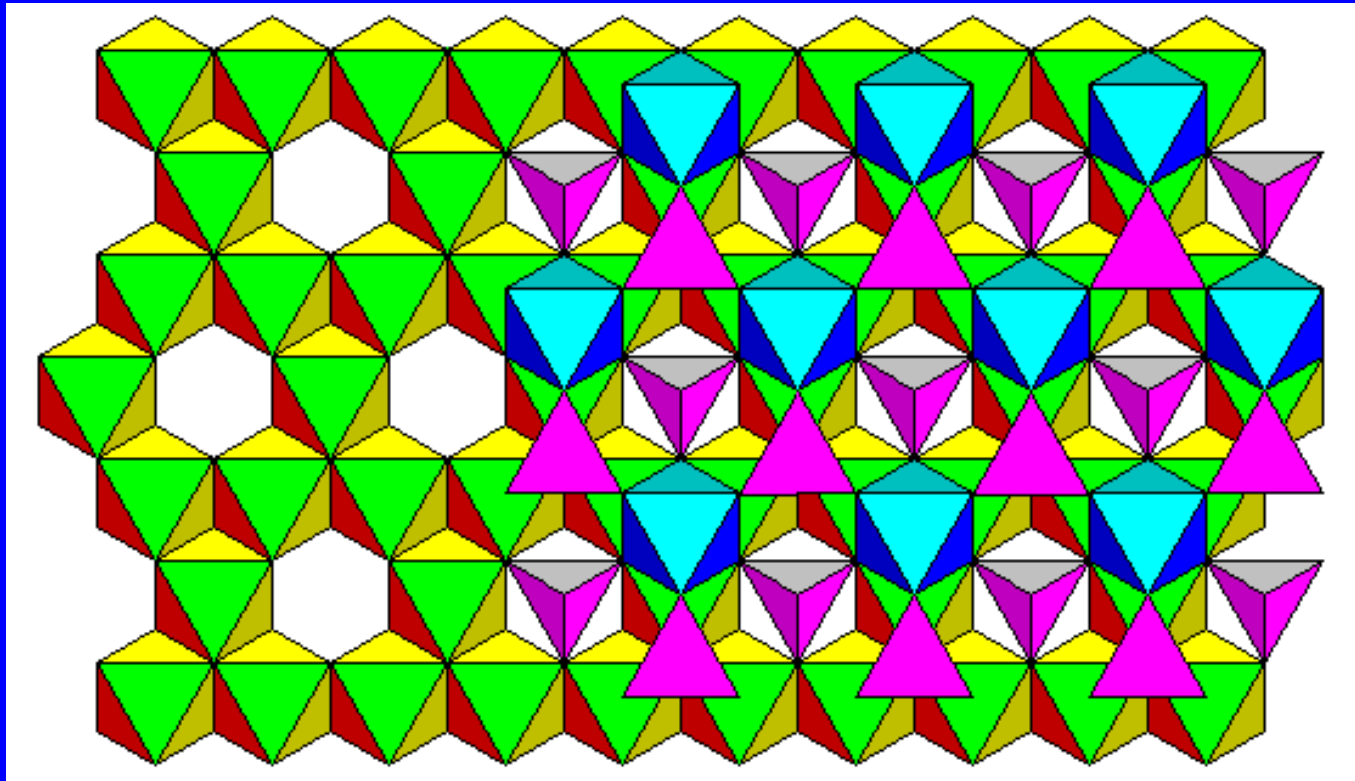


Shown above is a polyhedral representation. Filled octahedra form criss-cross rows, with alternating layers of parallel rows offset as shown on the right side of the diagram. The square holes enclosed by the rows of octahedra are filled with tetrahedra.



View of Close-Packed (111) Planes

A view perpendicular to the close-packed layers (the octahedral or (111) face) looks like this. Octahedral cations are in yellow and green, tetrahedral in purple. Between oxygen layers we find hexagonal patterns of octahedral cations, and hexagonal patterns of tetrahedral cations with an octahedral cation at the center.

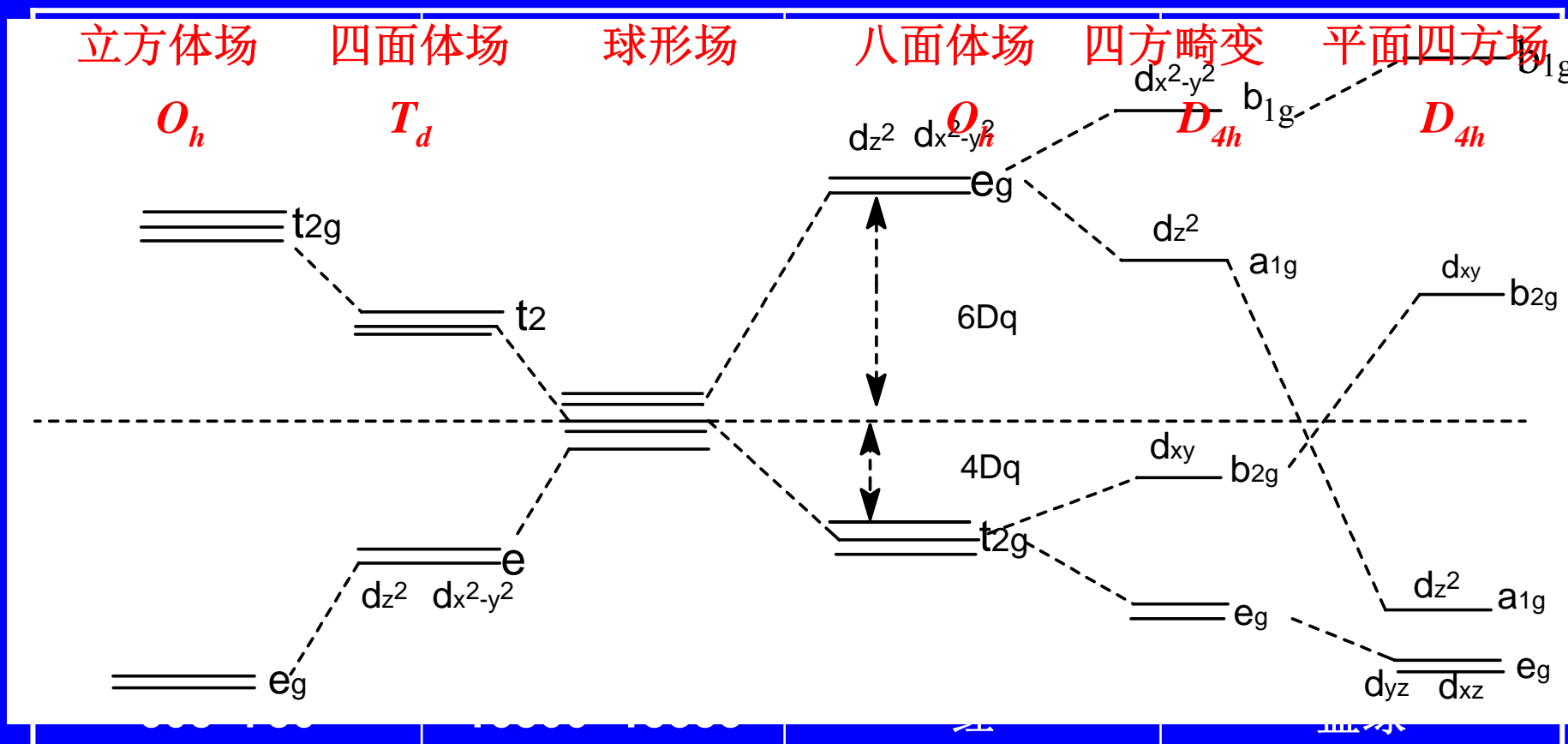


A polyhedral view along the (111) direction

(d) 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。（晶体场分裂能 – 吸收光从低能级向高能级跃迁）

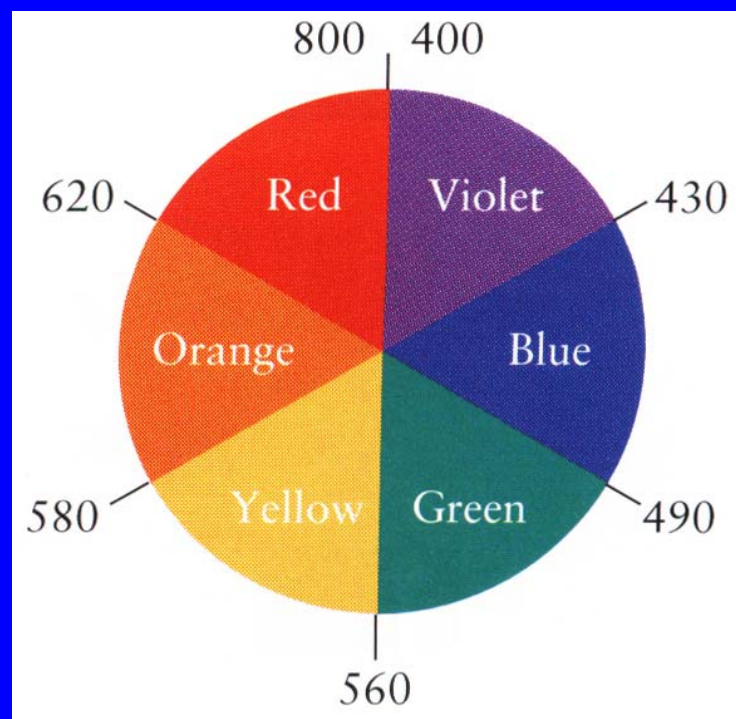
物质吸收的可见光波长与物质颜色的关系：



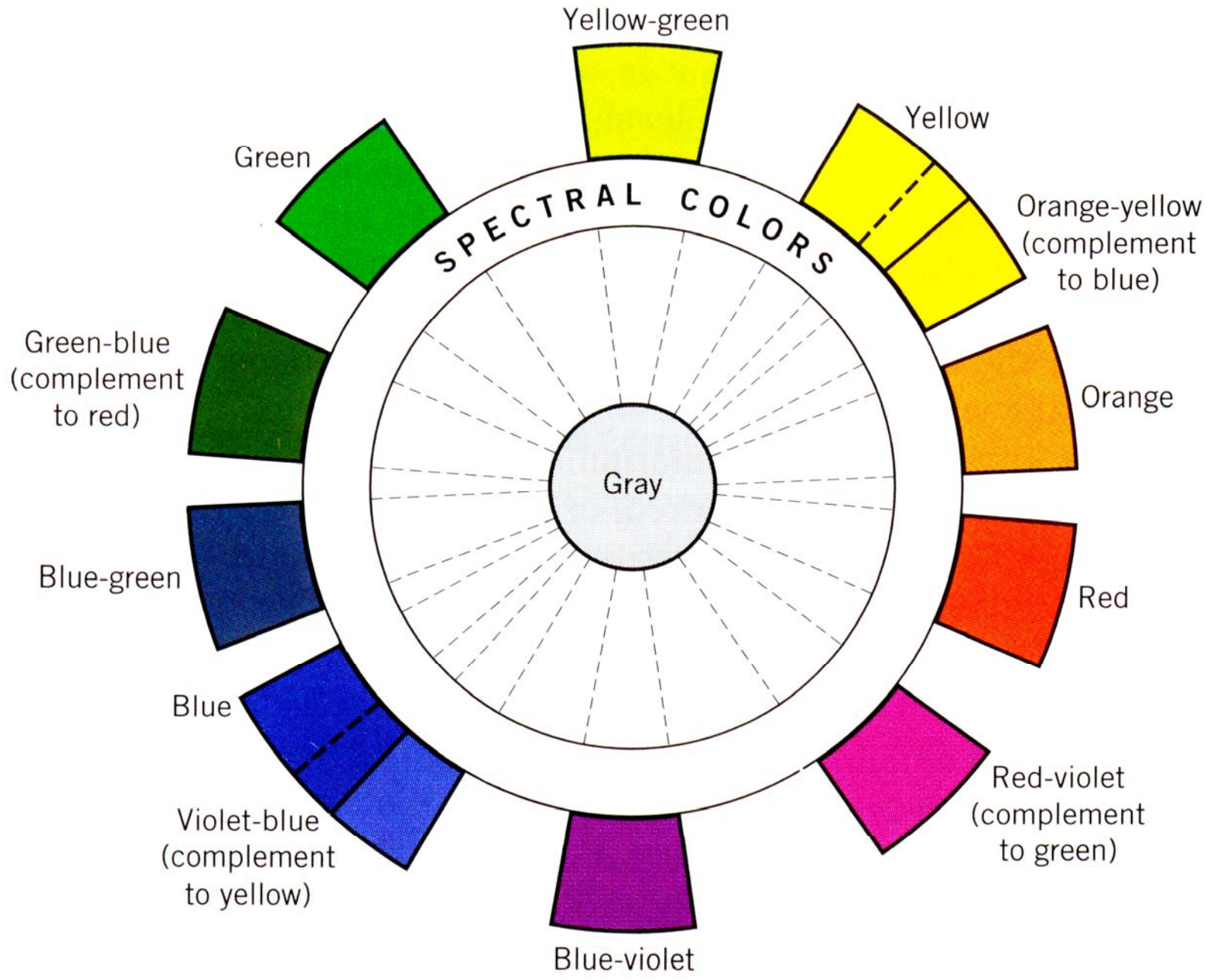
(d) 可以解释配合物的颜色

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：



Color Wheel



(2) 缺点:

a. 不能解释“光谱化学序列”，为什么 H_2O 等中性分子反而比 X^- （卤素离子）的场强大？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。

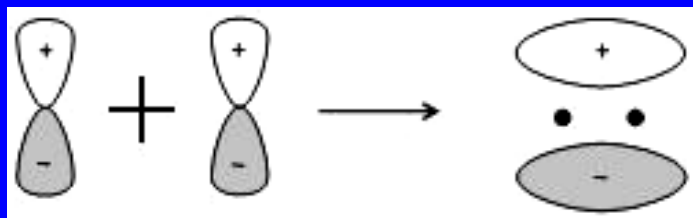
例如： Ferrocene , $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{K}[\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_2)]^-$,
 $[\text{Ag}(\text{C}_2\text{H}_4)]^+$

7. 对于羰基配合物或 π — 配合物的成键讨论

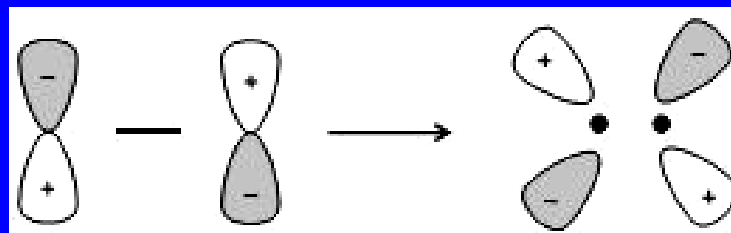
例如: C_2H_4 , C_2H_6 通过 AgNO_3 , C_2H_4 被吸收, 形成 $\text{Ag}(\text{C}_2\text{H}_4)^+$ π — 配合物。

(1) $[\text{Ag}(\text{C}_2\text{H}_4)]^+$ 的成键情况:

a. C_2H_4 的 π 成键轨道和 π^* 反键轨道

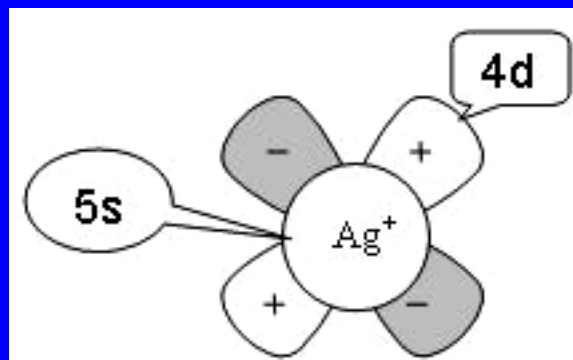


成键轨道



π^* 反键轨道

b. Ag^+ 的 4d 占有电子轨道和 5s 空轨道



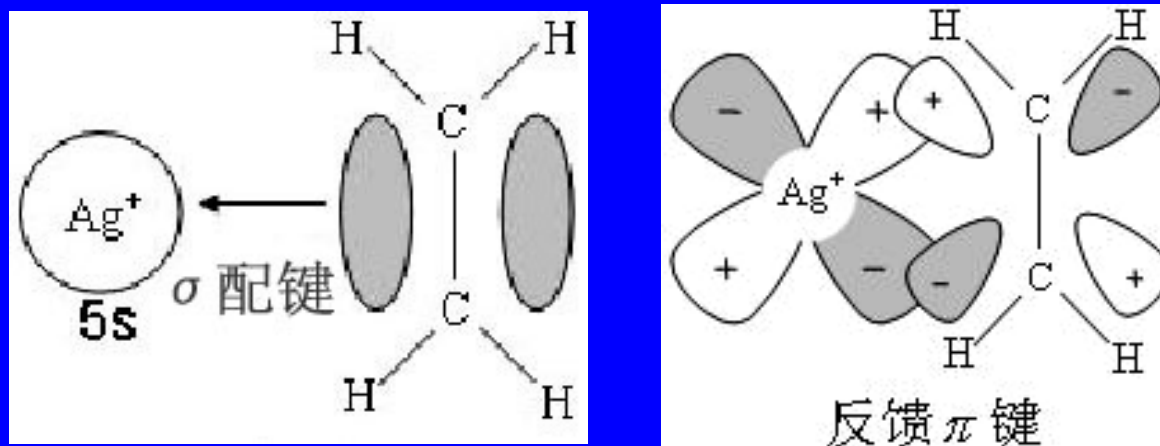
7. 对于羰基配合物或 π —配合物的成键讨论

例如： C_2H_4 ， C_2H_6 通过 AgNO_3 ， C_2H_4 被吸收，形成 $\text{Ag}(\text{C}_2\text{H}_4)^+$ π —配合物。

(1) $[\text{Ag}(\text{C}_2\text{H}_4)]^+$ 的成键情况：

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。

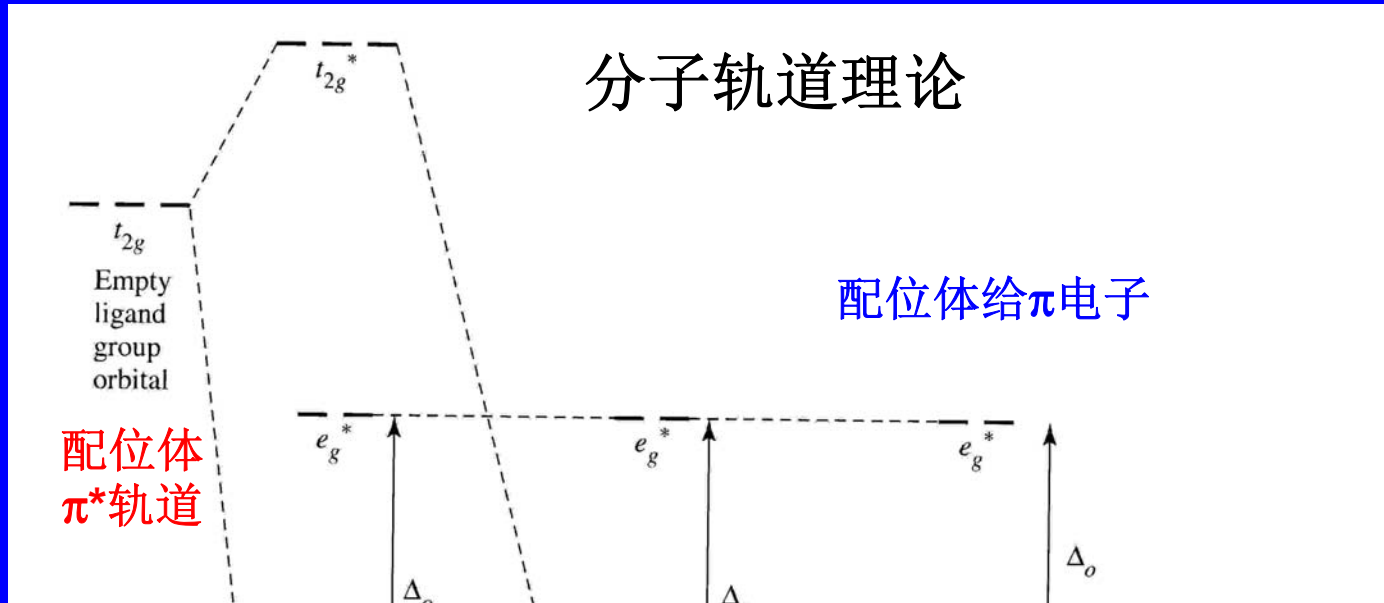


(2) CO、PR₃之所以是强场配体是因为中心体与CO、PR₃形成了反馈π键。CO、PR₃都是弱的σ给予体，即在 $M \leftarrow :C \equiv O$ $M \leftarrow :PR_3$ 成键中，配体给出电子对的能力弱，但由于M上d电子占有CO的π*反键轨道和PR₃的3d空轨道，形成反馈π键，大大增强了CO、PR₃的配位能力。

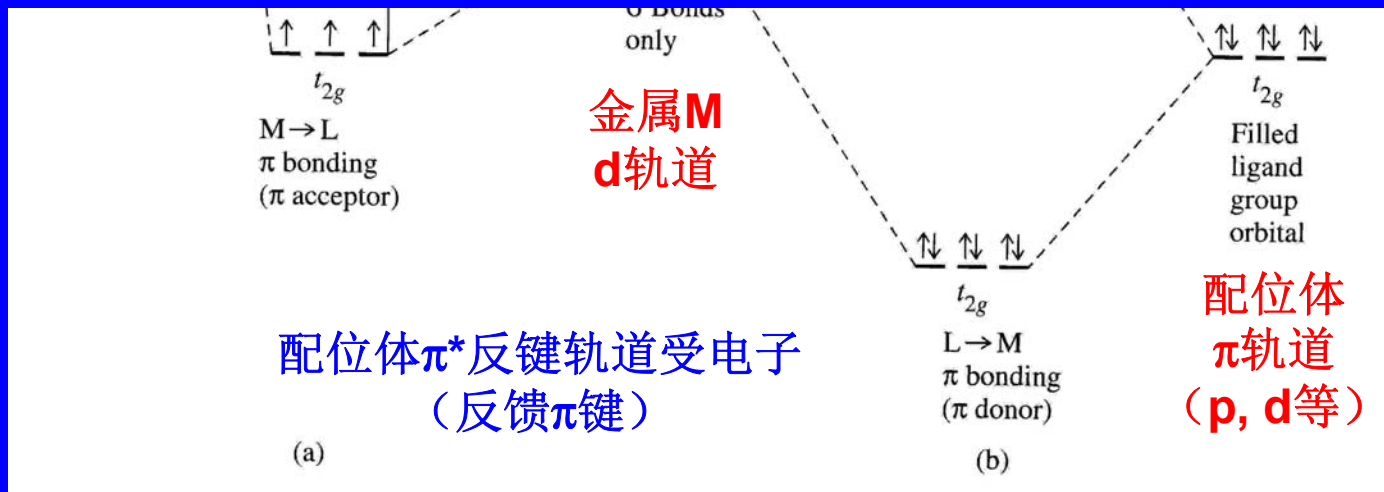
价键理论：配合物的中心体M与配体L之间的结合，一般是靠配体单方面提供孤电子对与M共用，形成配键M ← :L，本质是共价性质的，所以称为σ配键。

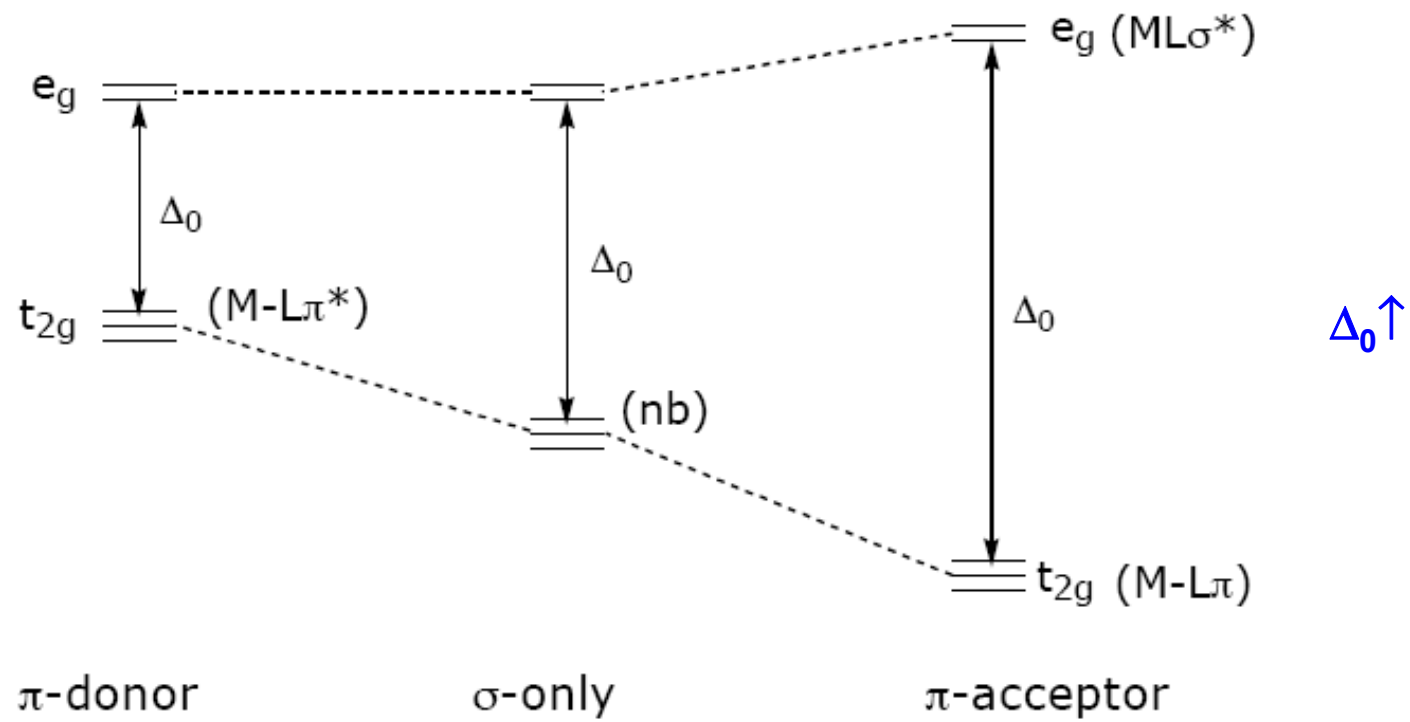
价键理论不考虑配体轨道和中心体轨道相互作用。

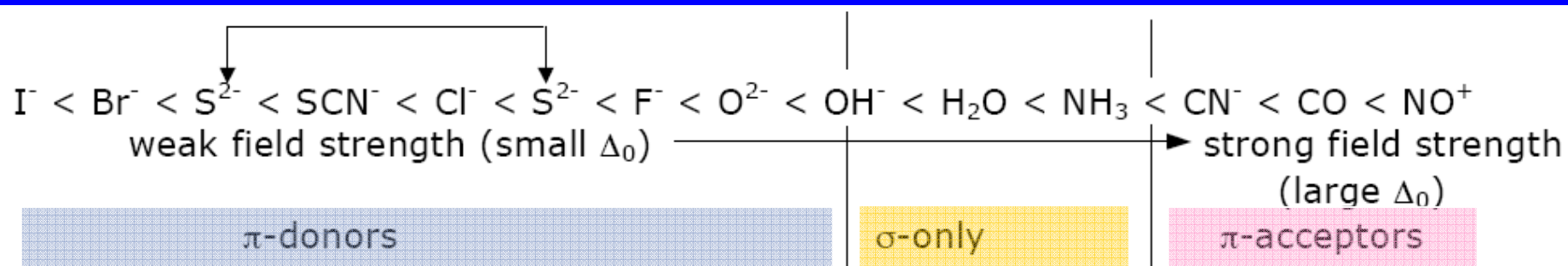
分子轨道理论



有兴趣者可参见《物质结构》
(高等教育出版社)





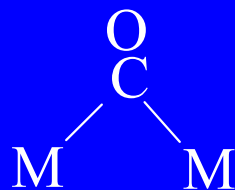


In the above series, the ligand type has been overlaid onto the spectrochemical series. As is readily apparent from the energetic disposition of Δ_0 , π -donors give weak ligand fields, σ -only ligands give intermediate fields and π -acceptors ligands give strong fields.

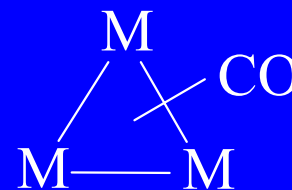
(3) 如何确定与中心体的配位形式：端基配位、边桥基配位或面桥基配位



端基配位



$\mu_2 - \text{CO}$

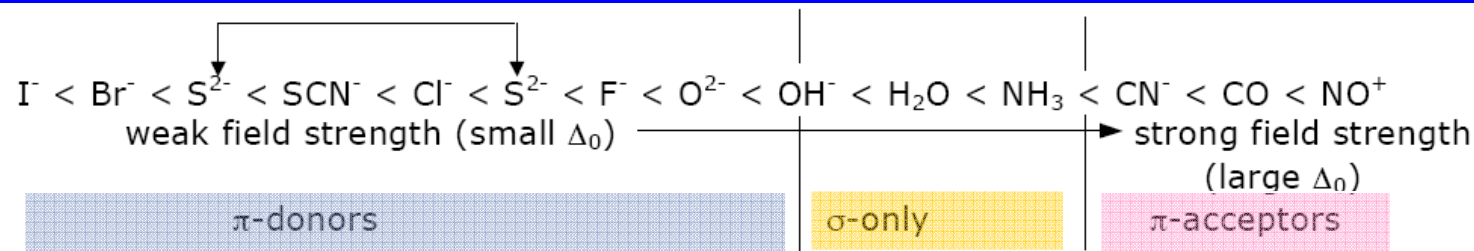


$\mu_3 - \text{CO}$

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: $\mu_3 - \text{CO} > \mu_2 - \text{CO} > \text{端基CO}$, 所以 ν_{CO} 可以指示CO与M的连接方式。

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

8. Δ



谱)

单 目 定性

In the above series, the ligand type has been overlaid onto the spectrochemical series. As is readily apparent from the energetic disposition of Δ_0 , π -donors give weak ligand fields, σ -only ligands give intermediate fields and π -acceptors ligands give strong fields.

	ligand	显色	吸收颜色	Δ_0	excitation
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	强场	紫色	黄色	大	
$\text{Cu}(\text{OH}_2)_4^{2+}$	弱场	蓝色	橙色	小	
$\text{Cr}(\text{NH}_3)_6^{3+}$	强场	橙色	蓝色	大	
$\text{Cr}(\text{OH}_2)_6^{3+}$	弱场	紫色	黄色	小	

d轨道能级分裂（弱场方法）：先考虑d—d 电子的相互作用，再考虑金属离子d电子与L相互作用

d^2 组态45种可能的电子排布方式

m_l 磁量子数					磁量子数总和	自旋量子数总和
					$M_L = \sum m_l$	$M_S = \sum m_s$
2	1	0	-1	-2		
× ×					4	0 (+1/2) + (-1/2)
	× ×				2	0
		× ×			0	0
			× ×		-2	0
				× ×	-4	0
×	×				3	1, 0, 0, -1
×		×			2	1, 0, 0, -1
×			×		1	1, 0, 0, -1
×				×	0	1, 0, 0, -1
	×	×			1	1, 0, 0, -1
	×		×		0	1, 0, 0, -1
	×			×	-1	1, 0, 0, -1
		×	×		-1	1, 0, 0, -1
			×	×	-3	1, 0, 0, -1

如何表达能量相同的微状态？——自由离子光谱项

自由离子光谱项(term) (多电子作用)

d—d 电子的相互作用使d轨道分裂为不同能级, 即不同的光谱项。(用谱学方法得到)

例如:

电子组态 d^1 ,

磁量子数

自旋量子数

$l=2$, $m_l=\pm 2, \pm 1, 0$, 电子的自旋取向 m_s 可分别为 $\pm 1/2$, 因此共有10种排列方式,

在无外场的情况下，这10种排列的能量是简并的，用 $2D$ 表示， D 称为光谱项(term)。光谱项的通式为：

$$2S+1L$$

L 为各个电子轨道角动量的矢量和

$$L=l_1+l_2+l_3+\dots$$

$$L=0, 1, 2, 3, 4, 5\dots,$$

光谱项 $S, P, D, F, G, H\dots$

$(2S+1)$: 自旋多重态(spín multiplicity), S 为总自旋

$(2S+1)(2L+1)$ 多重性因子

两个不成对电子, $(2S+1) = 3$, 三重态(triplet); 3L

一个未成对电子, $(2S+1) = 2$ 二重态(doublet); 2L

无未成对电子, $(2S+1) = 1$ 单重态(singlet) 1L

光谱项表示方法 (几个例子)

磁量子数总和

$$M_L = \pm 4, \pm 3, \pm 2, \pm 1, 0$$

$M_S = 0$ 自旋量子数总和

$$(2S+1)(2L+1) = 9$$

$M_L \backslash M_S$	+ 1	0	- 1
+ 4		1	
+ 3	1	2	1
+ 2	1	3	1
+ 1	2	4	2
0	2	5	2
- 1	2	4	2
- 2	1	3	1
- 3	1	2	1
- 4		1	

$$\frac{{}^1G}{(L=4, S=0)}$$

$M_L \backslash M_S$	+ 1	0	- 1
+ 3	1	1	1
+ 2	1	2	1
+ 1	2	3	2
0	2	4	2
- 1	2	3	2
- 2	1	2	1
- 3	1	1	1

$$\frac{{}^3F}{(L=3, S=1)}$$

$$M_L = \pm 3, \pm 2, \pm 1, 0$$

$$M_S = \pm 1, 0$$

$$(2S+1)(2L+1) = 21$$

$M_L \backslash M_S$	+ 1	0	- 1
+ 2		1	
+ 1	1	2	1
0	1	3	1
- 1	1	2	1
- 2		1	

$$\xrightarrow[(L=2, S=0)]{^1D}$$

$$M_L = \pm 2, \pm 1, 0$$

$$M_S = 0$$

$$(2S+1)(2L+1) = \mathbf{5}$$

$M_L \backslash M_S$	+ 1	0	- 1
+ 1	1	1	1
0	1	2	1
- 1	1	1	1

$$\xrightarrow[(L=1, S=1)]{^3P}$$

$$M_L = \pm 1, 0$$

$$M_S = \pm 1, 0$$

$$(2S+1)(2L+1) = \mathbf{9}$$

$M_L \backslash M_S$	0
0	1

$$\xrightarrow[(L=0, S=0)]{^1S}$$

$$M_L = 0$$

$$M_S = 0$$

$$(2S+1)(2L+1) = \mathbf{1}$$

能量相同的微状态归为一组, 得到自由离子的5个光谱项:

$L=4, M_L = \pm 4, \pm 3, \pm 2, \pm 1, 0, S=0, M_S = 0$ 1G

$L=3, M_L = \pm 3, \pm 2, \pm 1, 0, S=1, M_S = \pm 1, 0$ 3F

$L=2, M_L = \pm 2, \pm 1, 0, S=0, M_S = 0$ 1D

$L=1, M_L = \pm 1, 0, S=1, M_S = \pm 1, 0$ 3P

$L=0, M_L = 0, S=0, M_S = 0$ 1S

The Russell Saunders term symbols for the other free ion configurations are given in the Table below.

Terms for $3d^n$ free ion configurations

Configuration	# of quantum states	# of energy levels	Ground Term	Excited Terms
d^1, d^9	10	1	2D	-
d^2, d^8	45	5	3F	$^3P, ^1G, ^1D, ^1S$
d^3, d^7	120	8	4F	$^4P, ^2H, ^2G, ^2F, 2 \times ^2D, ^2P$
d^4, d^6	210	16	5D	$^3H, ^3G, 2 \times ^3F, ^3D, 2 \times ^3P, ^1I, 2 \times ^1G, ^1F, 2 \times ^1D, 2 \times ^1S$
d^5	252	16	6S	$^4G, ^4F, ^4D, ^4P, ^2I, ^2H, 2 \times ^2G, 2 \times ^2F, 3 \times ^2D, ^2P, ^2S$

Note that d^n gives the same terms as d^{10-n}

如何确定?

spin-spin coupling

orbit-orbit coupling

spin-orbit coupling

J-J coupling

按照Hund 规则和Pauli原理

1. 对于给定组态 (L 相同), 自旋多重度越大, 能量越低。即自旋平行的电子越多, S 值越大, 能量越低。

Pauli原理: 自旋相同的电子倾向于彼此远离

2. 对于给定多重度 (S 相同), L 大则电子间作用力小; L 小, 电子间作用力大, 能量高。例: 3F 的能量低于 3P 。

L 越大, 能量越低。

d^n	2	1	0	-1	-2	L	S $(1/2) \times 2 + 1$	Ground Term
d^1	↑					2	1/2	$2D$
d^2	↑	↑				3	1	$3F$
d^3	↑	↑	↑			3	3/2	$4F$
d^4	↑	↑	↑	↑		2	2	$5D$
d^5	↑	↑	↑	↑	↑	0	5/2	$6S$
d^6	↑↓	↑	↑	↑	↑	2	2	$5D$
d^7	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	3	3/2	$4F$
d^8	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	3	1	$3F$
d^9	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	2	1/2	$2D$

根据这两点，可推出d²组态的5个谱项的能量顺序为：

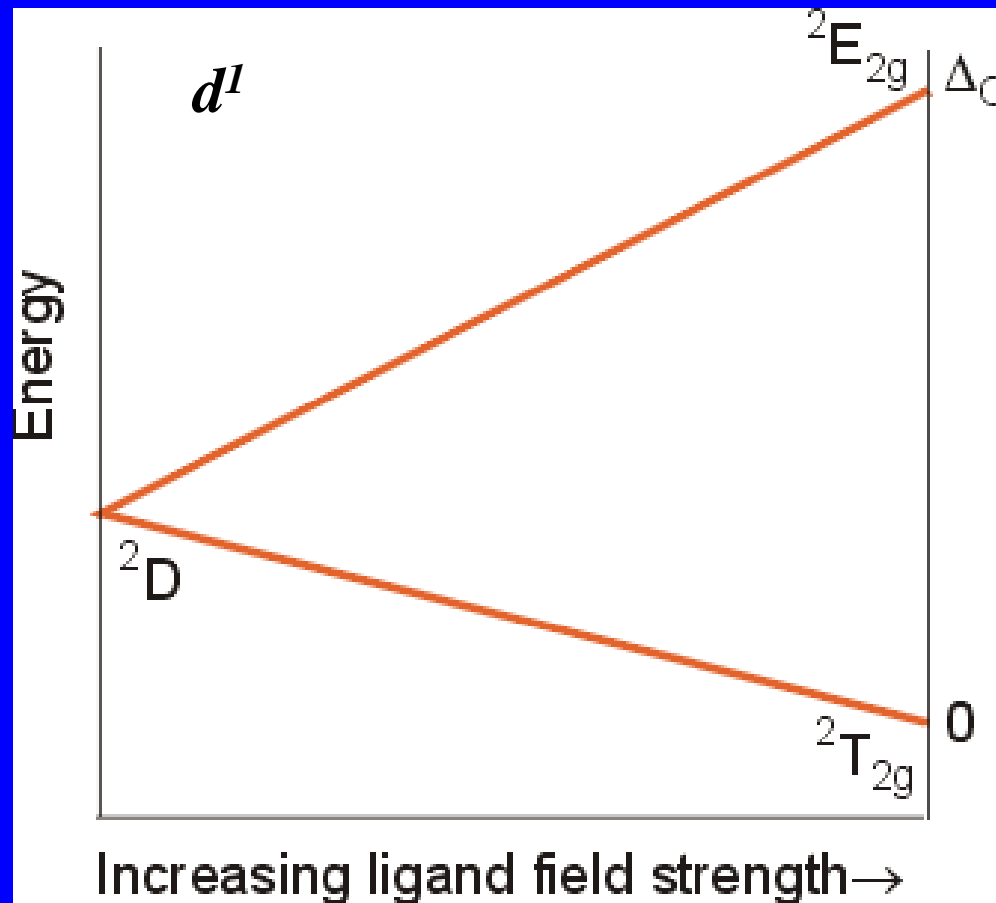
$${}^3F < {}^3P < {}^1G < {}^1D < {}^1S ,$$

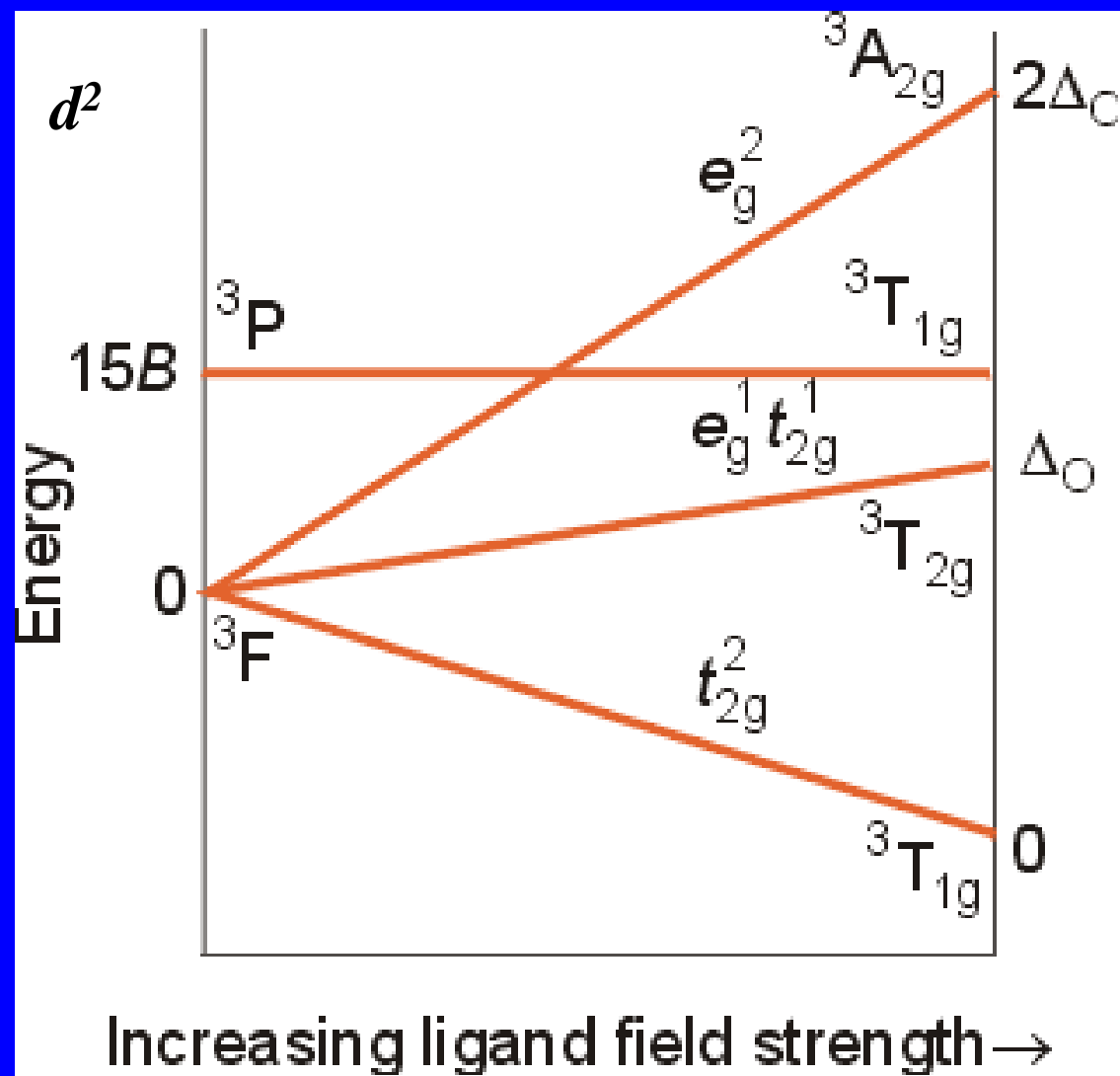
其中³F为基谱项(最大S, 最大L)

但实际观察的d²组态(Ti²⁺)光谱项的能量顺序则为：

$${}^3F < {}^1D < {}^3P < {}^1G < {}^1S$$

配位场中光谱项受配位场作用发生分裂





**The Crystal Field Splitting of Russell-Saunders terms
in high spin octahedral crystal fields.**

Russell-Saunders Terms	Crystal Field Components
S	A_{1g}
P	T_{1g}
D	E_g, T_{2g}
F	A_{2g}, T_{1g}, T_{2g}
G	$A_{1g}, E_g, T_{1g}, T_{2g}$
H	$E_g, 2 \times T_{1g}, T_{2g}$
I	$A_{1g}, A_{2g}, E_g, T_{1g}, T_{2g}$

d^n 组态的光谱项在不同配位场中的分裂(特征标)

光谱项	O_h	T_d	D_{4h}
S	A_{1g}	A_1	A_{1g}
P	T_{1g}	T_1	A_{2g}, E_g
D	E_g, T_{2g}	E, T_2	$A_{1g}, B_{1g}, B_{2g}, E_g$
F	A_{2g}, T_{1g}, T_{2g}	A_2, T_1, T_2	$A_{2g}, B_{1g}, B_{2g}, 2E_g$
G	$A_{1g}, E_g, T_{1g}, T_{2g}$	A_1, E, T_1, T_2	$2A_{1g}, A_{2g}, B_{1g}, B_{2g}, 2E_g$
H	$E_g, 2T_{1g}, T_{2g}$	$E, 2T_1, T_2$	$A_{1g}, 2A_{2g}, B_{1g}, B_{2g}, 3E_g$
I	$A_{1g}, A_{2g}, E_g, T_{1g}, 2T_{2g}$	$A_1, A_2, E, T_1, 2T_2$	$2A_{1g}, A_{2g}, 2B_{1g}, 2B_{2g}, 3E_g$

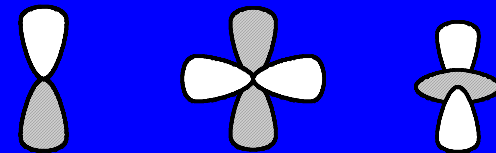
d-d transitions

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 $g \longleftrightarrow g$

Relaxation of Laporte selection rule (parity)

1. 配位场畸变, 或配体结构的不对称性
2. 配合物发生不对称振动

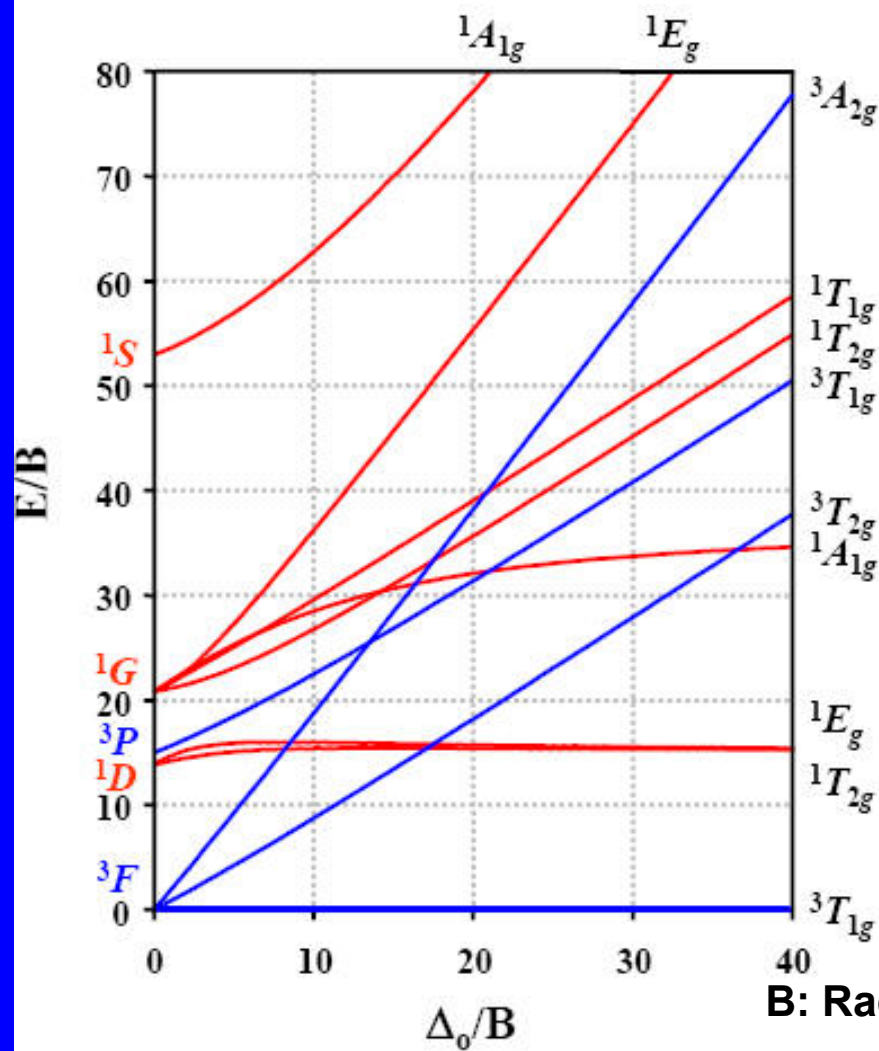
Relaxation of spin selection rule

自旋角动量和轨道角动量耦合

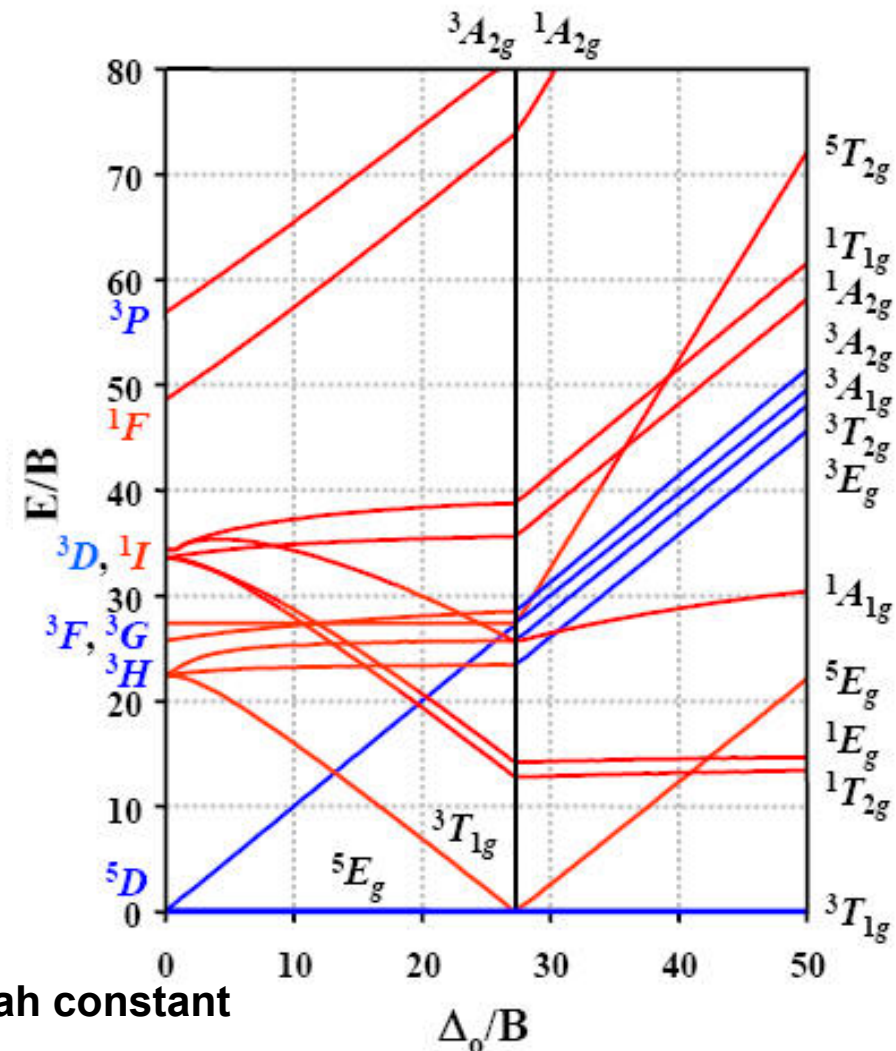
Tanabe-Sugano diagrams

光谱项能级和配位场强度的关系图

d^2 Tanabe-Sugano Diagram
 V^{3+}

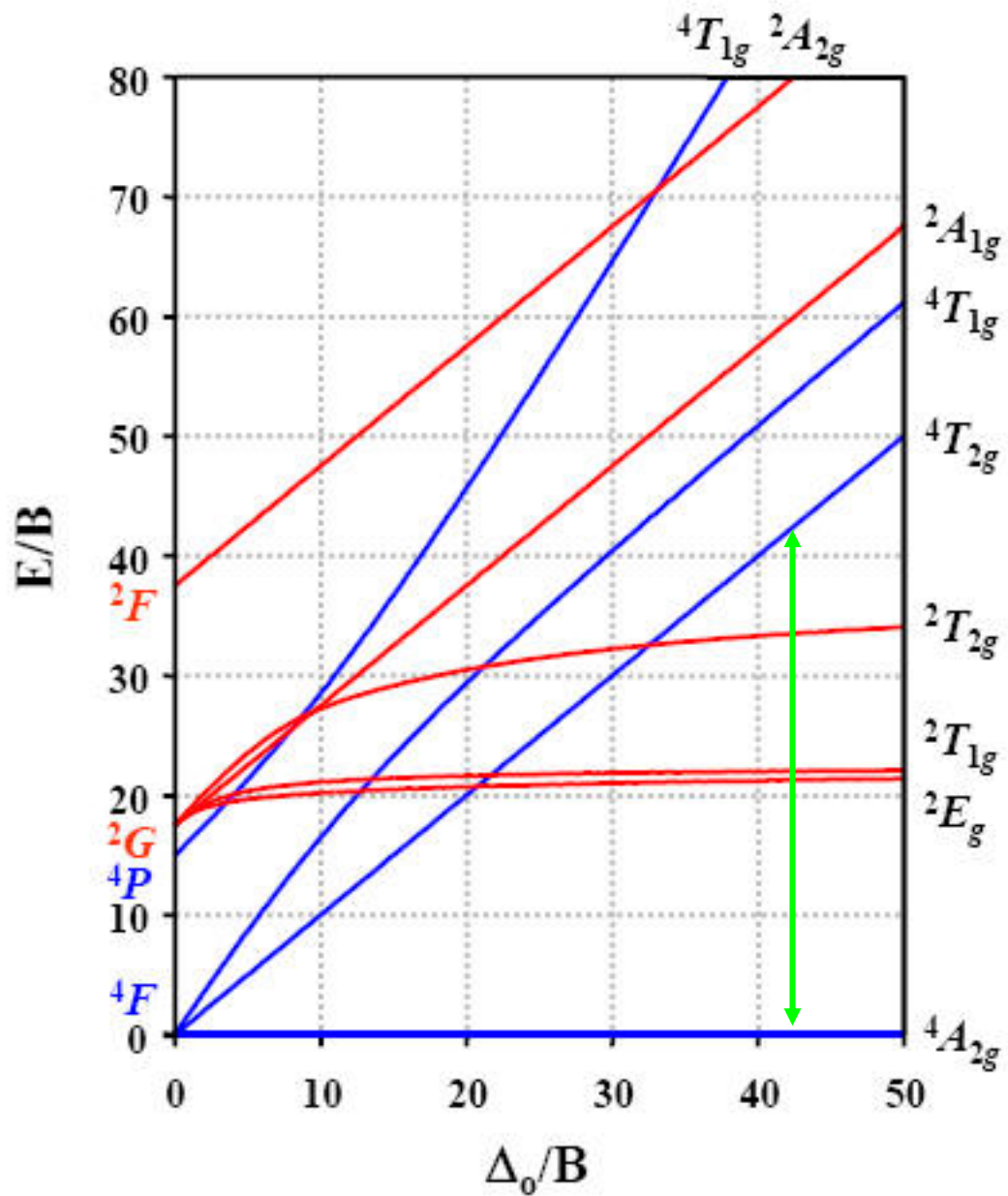


d^4 Tanabe-Sugano Diagram
 Cr^{2+}



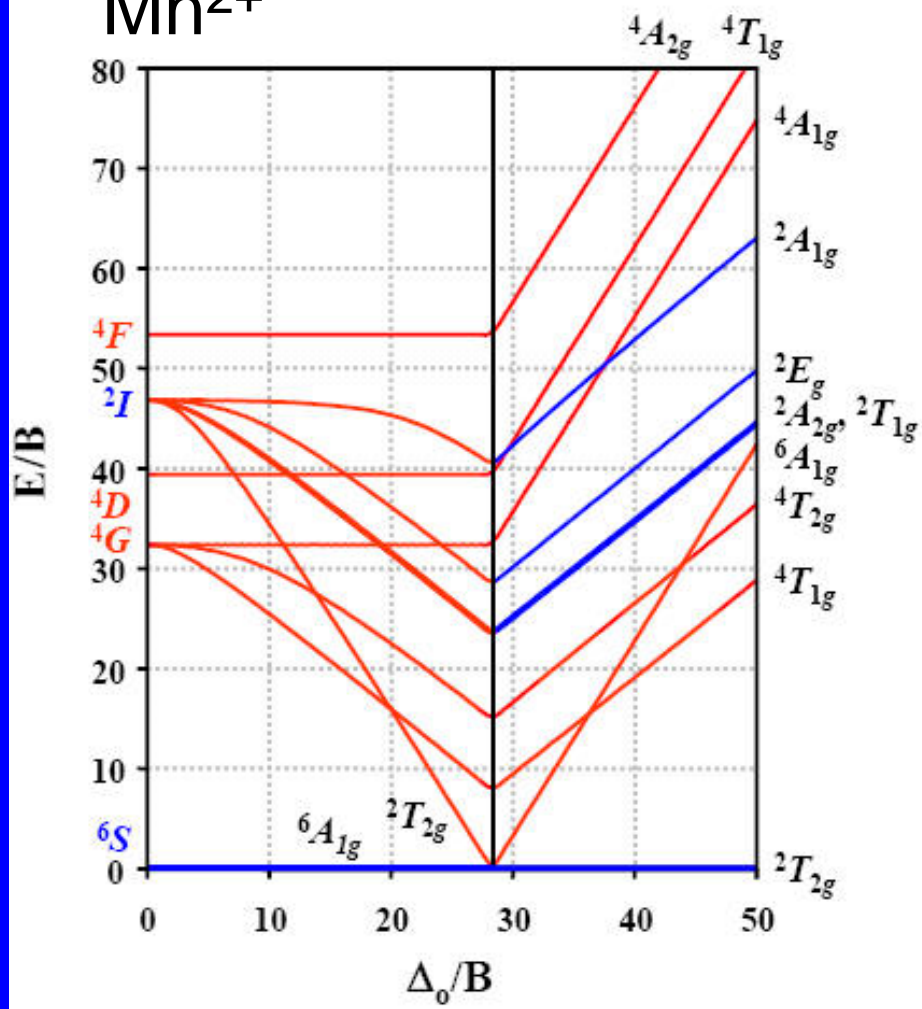
d^3 Tanabe-Sugano Diagram

Cr^{3+}



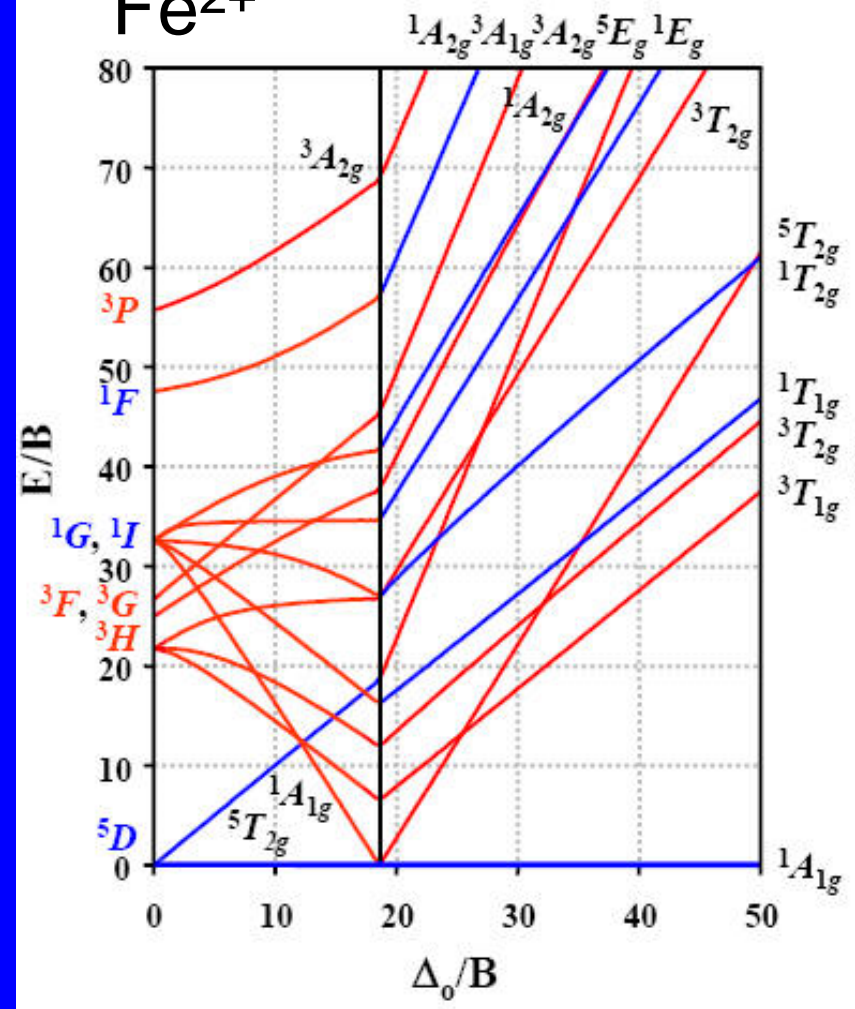
d^5 Tanabe-Sugano Diagram

Mn^{2+}



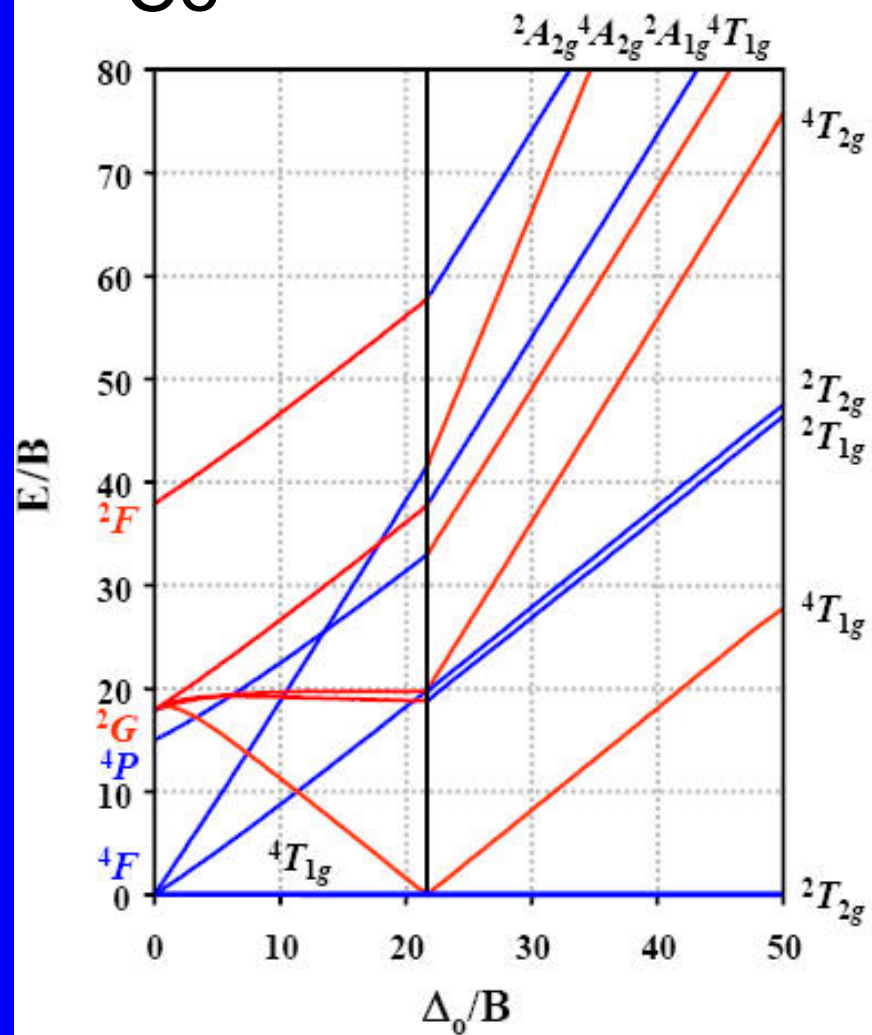
d^6 Tanabe-Sugano Diagram

Fe^{2+}



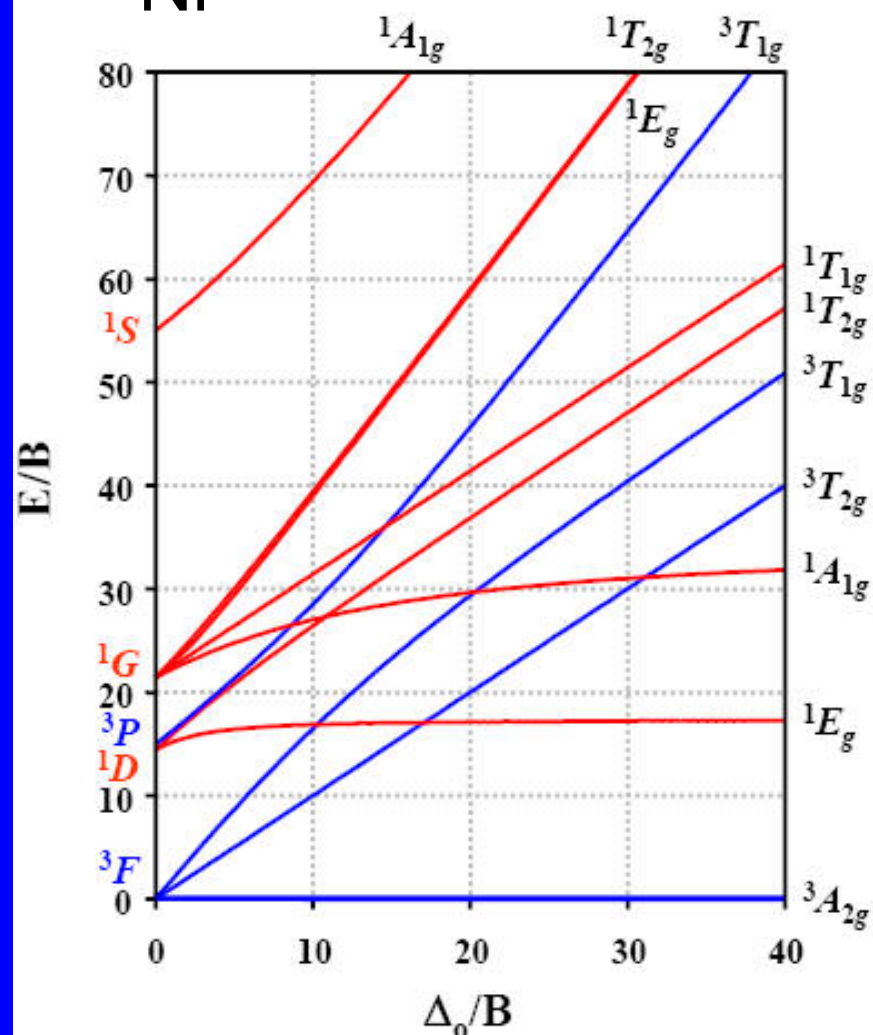
d^7 Tanabe-Sugano Diagram

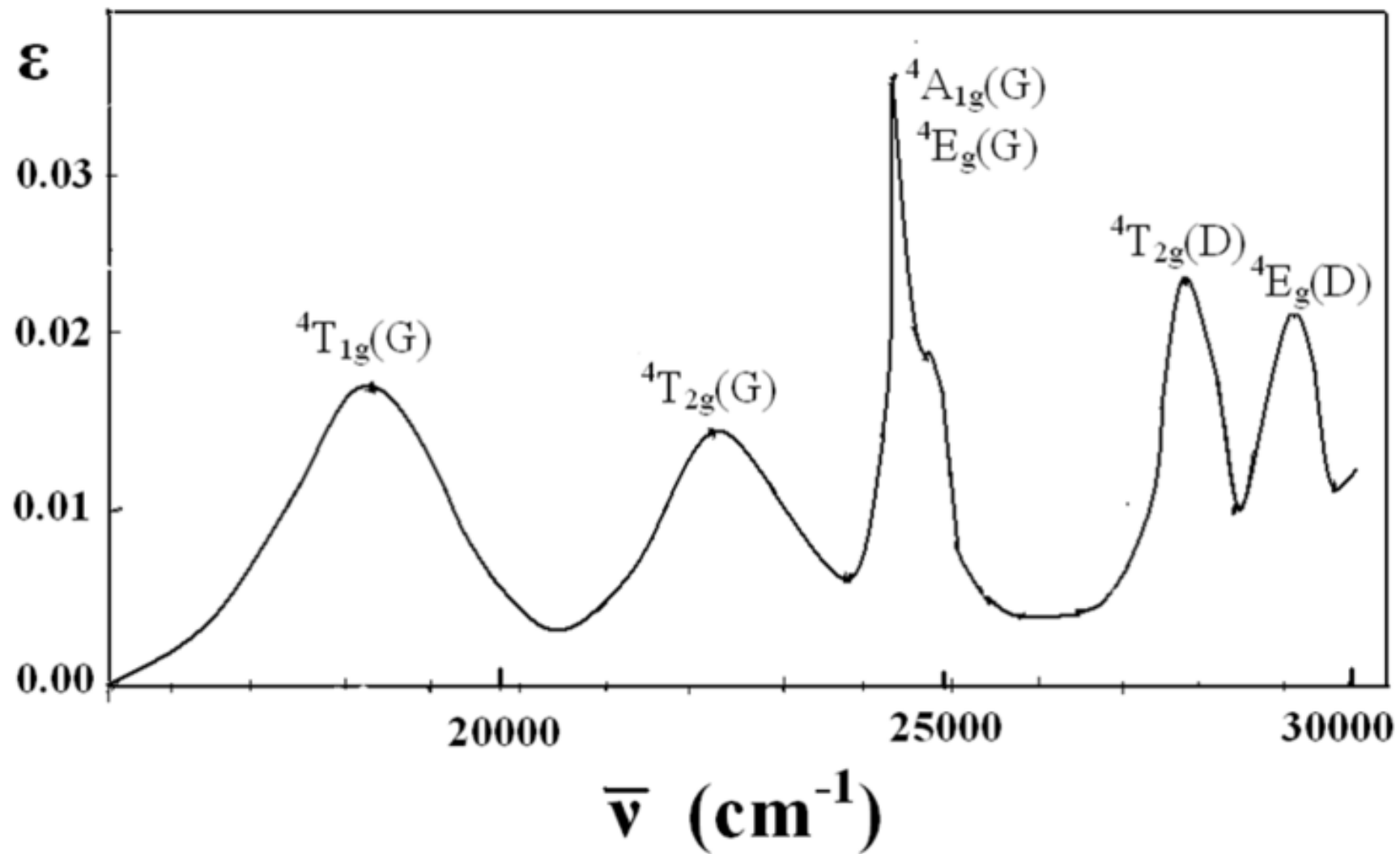
Co^{2+}



d^8 Tanabe-Sugano Diagram

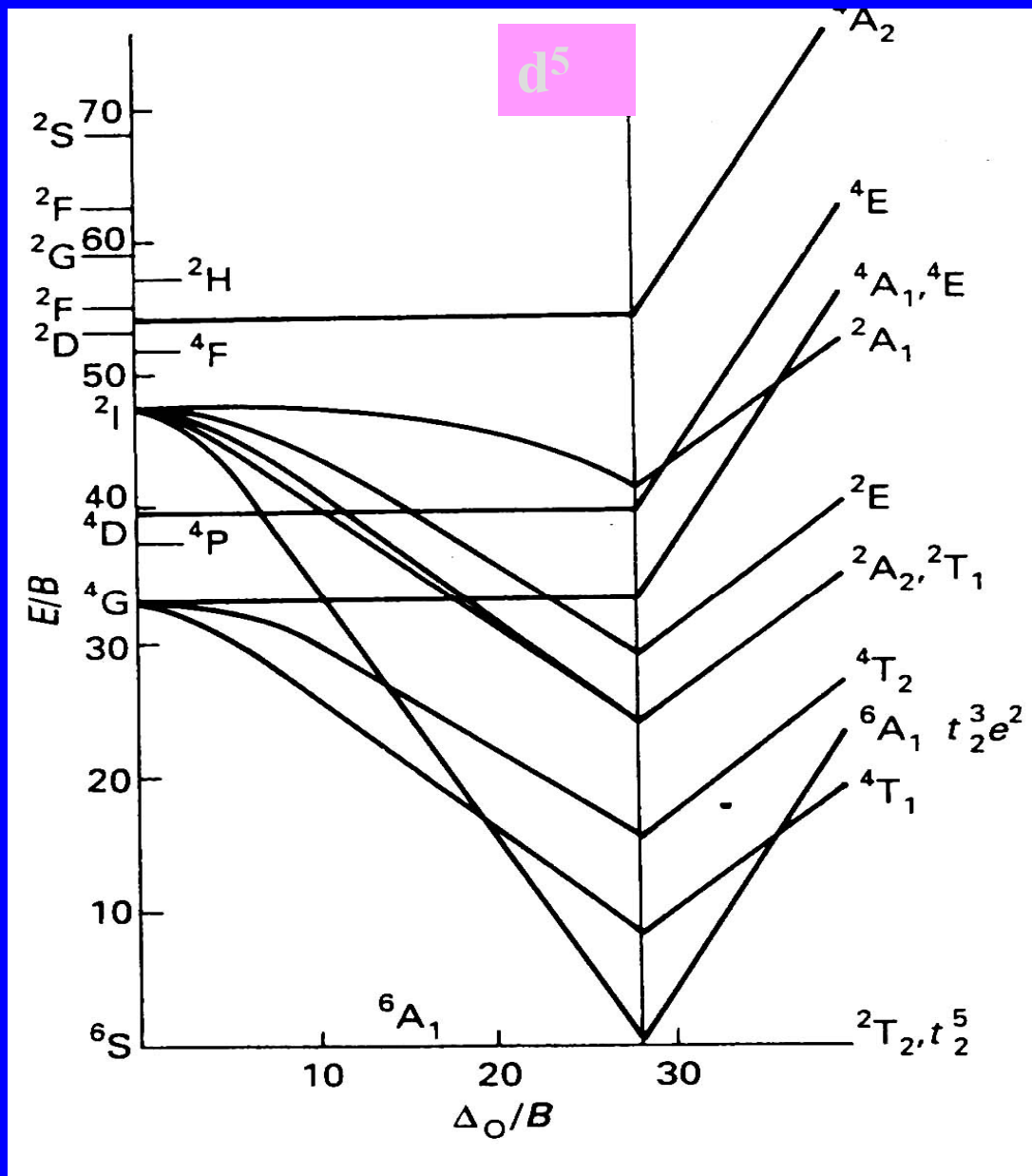
Ni^{2+}



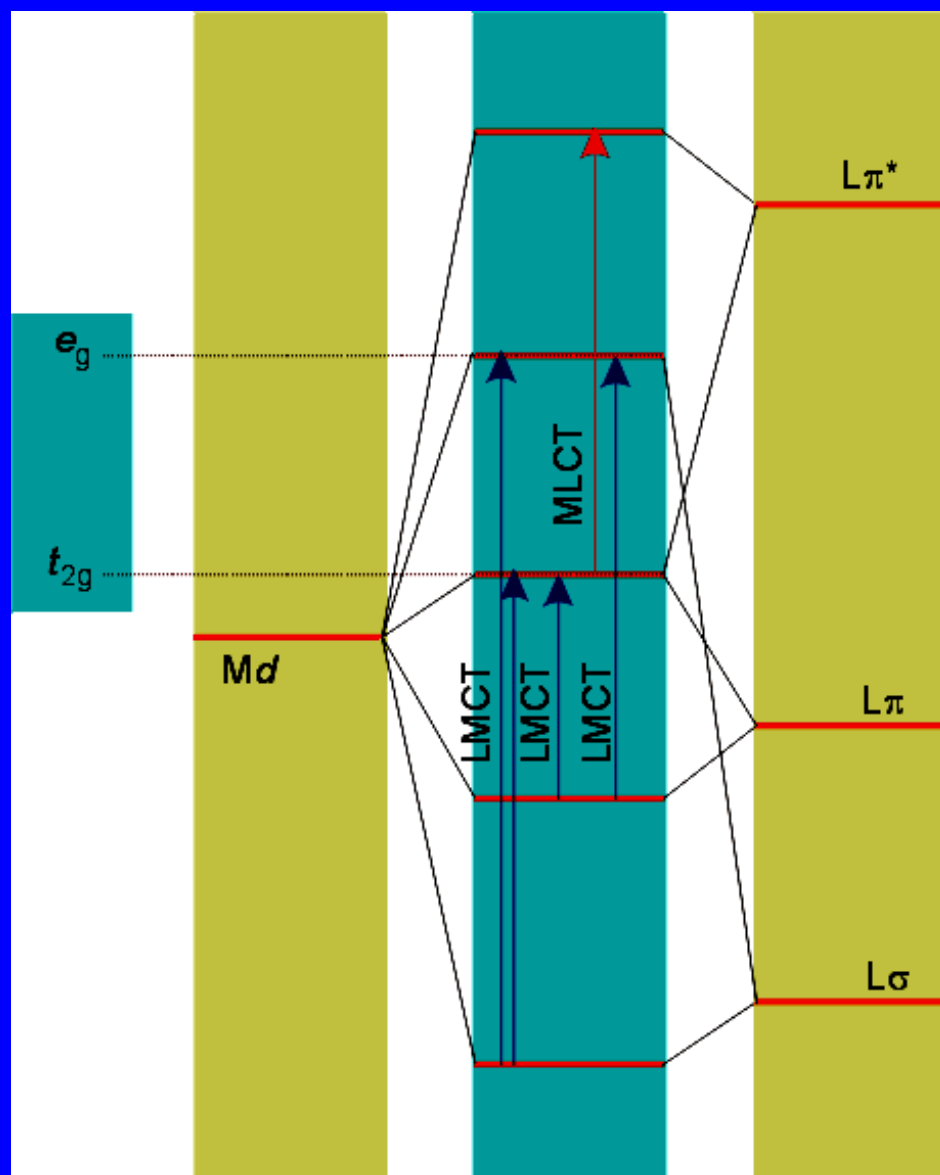


d^5 组态的 $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ 的吸收光谱

讨论: $\text{Mn}(\text{OH}_2)_6^{2+}$ 的颜色



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

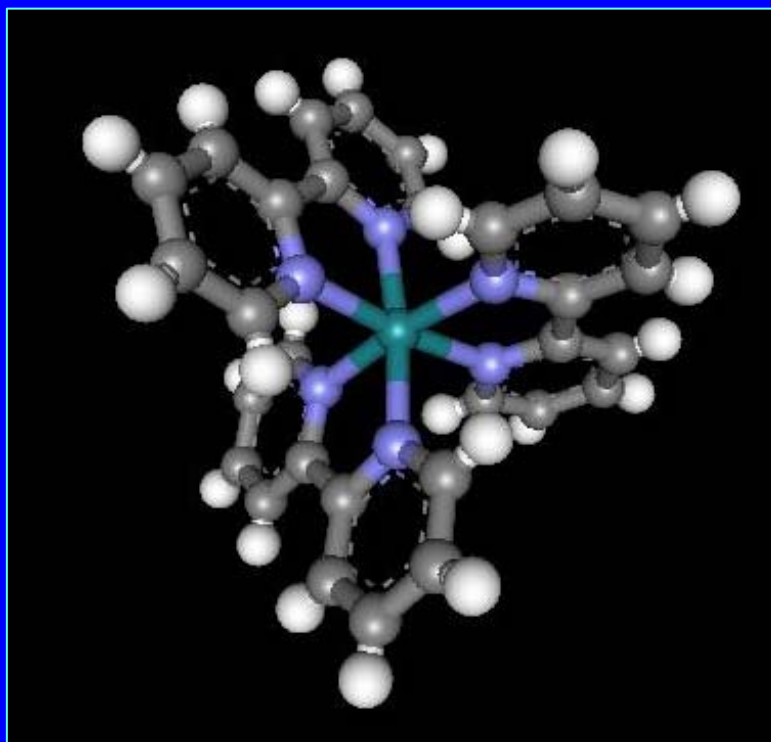
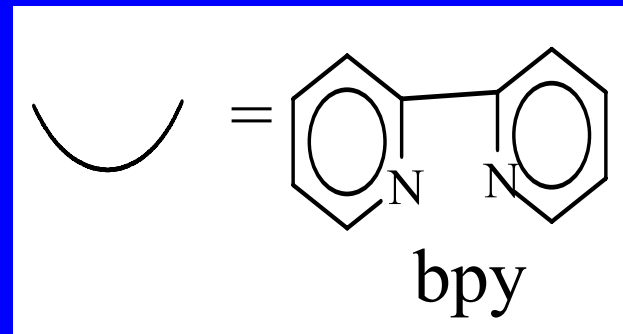
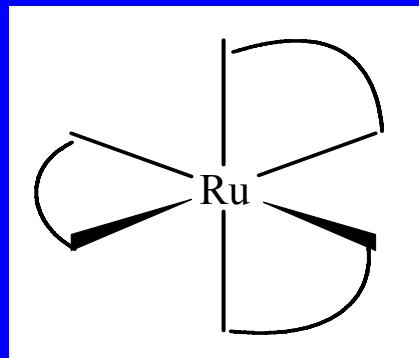
• **LMCT**(配体对金属的电荷迁移)

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



$M \rightarrow L$, MLCT

金属氧化谱带

例: OsX_6^{2-} 的吸收峰 (LMCT), $L \rightarrow M$

OsCl_6^{2-} 24,000—30,000 cm^{-1}

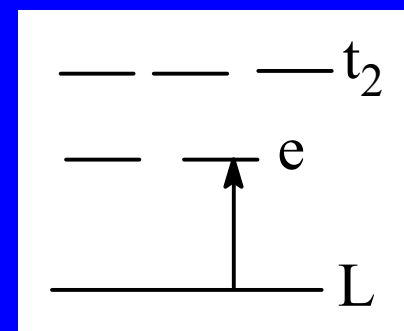
OsBr_6^{2-} 17,000 — 25,000 cm^{-1}

OsI_6^{2-} 11,500 — 18,500 cm^{-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 \uparrow d的能量 \downarrow



***d-d* 跃迁（金属离子自身）**：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

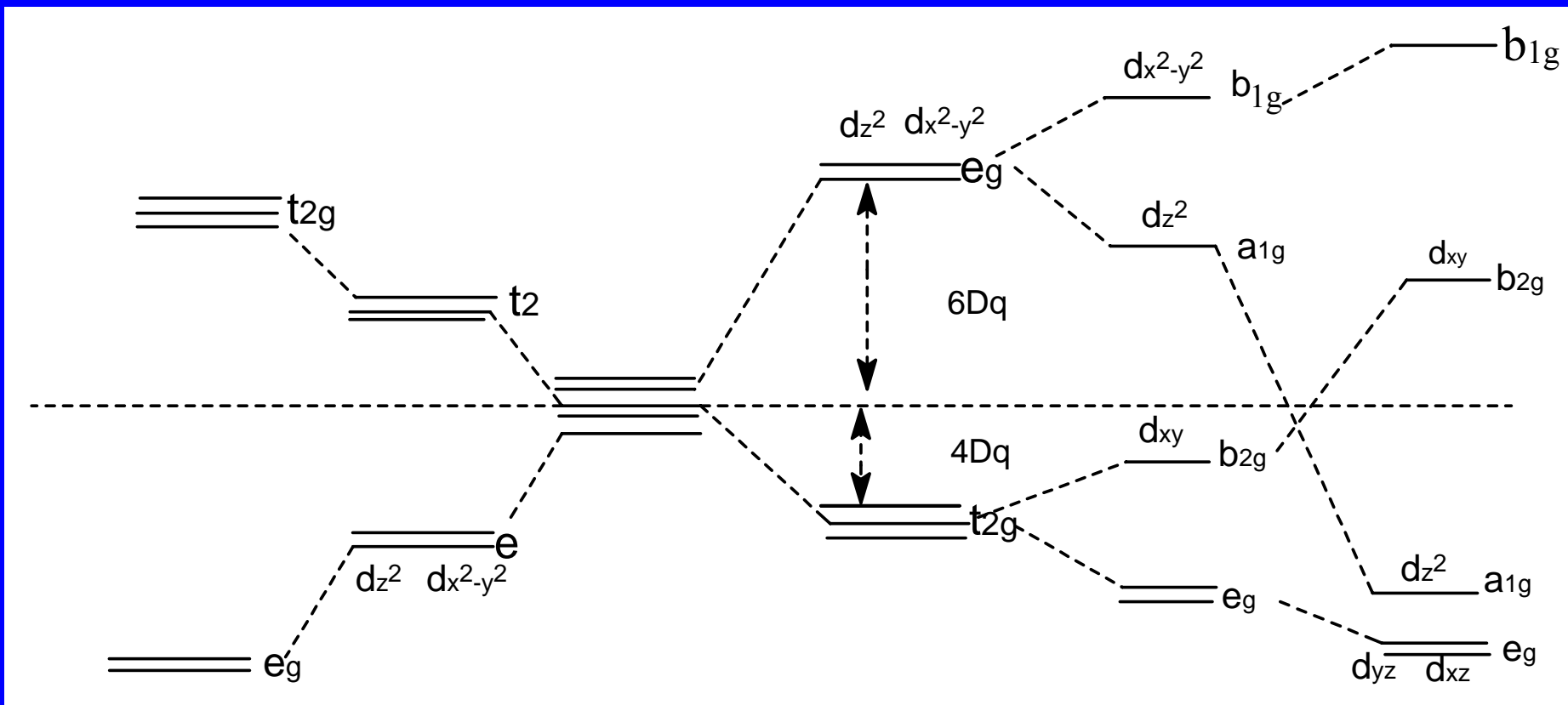
3d配合物的电子光谱强度

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

注：以上部分内容来自姚光庆教授的课件

<http://www.chem.pku.edu.cn/yaogq/course/>

上次课程内容回顾



立方体场

O_h

四面体场

T_d

球形场

八面体场

O_h

四方畸变

D_{4h}

平面四方场

D_{4h}

中心体(n-1)d轨道上的电子在晶体场分裂轨道中的排布:

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。

强场与弱场:

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

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

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}
$(t_{2g})^5(e_g)^0$	$(t_{2g})^6(e_g)^0$	$(t_{2g})^6(e_g)^1$	$(t_{2g})^6(e_g)^2$	$(t_{2g})^6(e_g)^3$	$(t_{2g})^6(e_g)^4$
$(t_{2g})^3(e_g)^2$	$(t_{2g})^4(e_g)^2$	$(t_{2g})^5(e_g)^2$	$(t_{2g})^6(e_g)^2$	$(t_{2g})^6(e_g)^3$	$(t_{2g})^6(e_g)^4$

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

第一过渡系列+2氧化态水合配离子 $M(H_2O)_6^{2+}$ 稳定性与 $(n-1)d^x$ 在八面体弱场中有如下关系: **解释实验值**

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

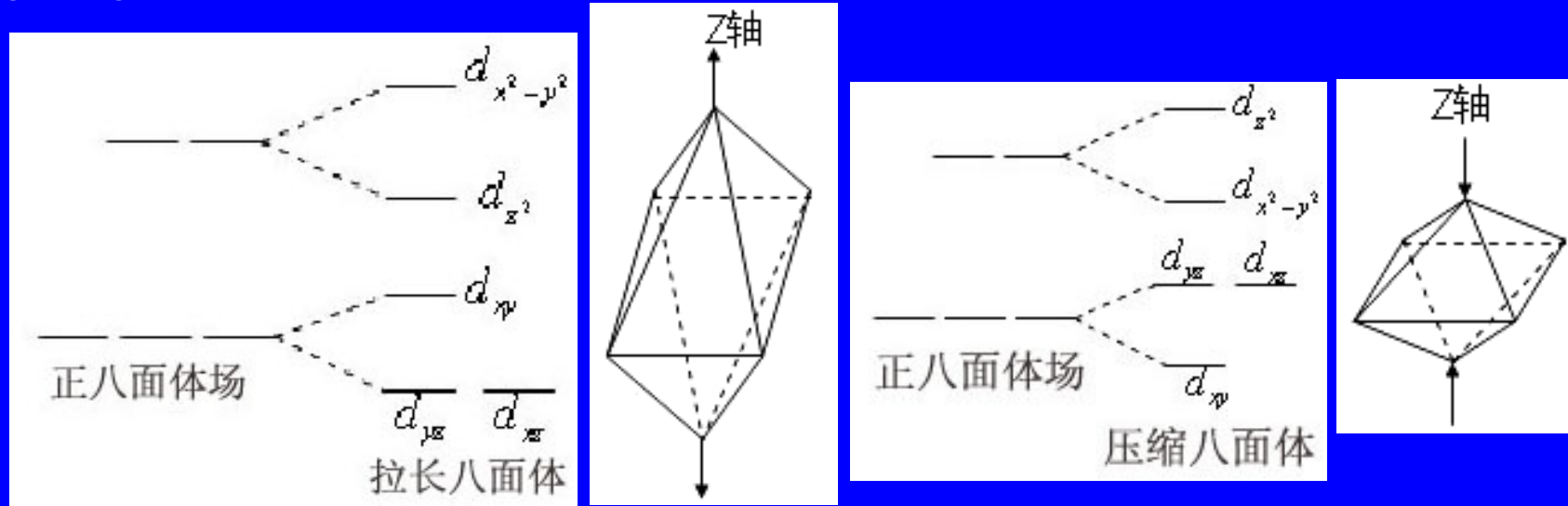
实际上:

$$d^3 < d^4$$

$$d^8 < d^9 \quad ?$$

Jahn-Teller 效应 (Jahn-Teller effect)

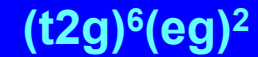
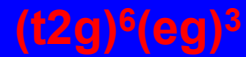
如果正八面体场发生畸变，成为拉长八面体或者压缩八面体， t_{2g} 、 e_g 简并的d轨道会再次发生分裂



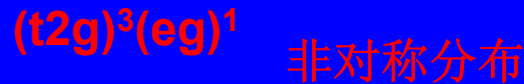
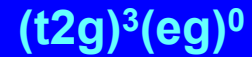
畸变的原因： d电子非对称分布时，如果在基态时存在几个简并的能级，是不稳定的。必然会由于几何构型变化，使简并能级消失，稳定其中某一状态。

在上述分裂的d轨道上排布 d^9 ，最高能级上少一个电子，获得了额外的一份稳定化能，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（水合离子有两个水配体，六配位八面体场）。

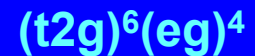
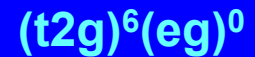
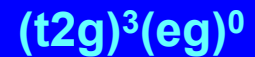
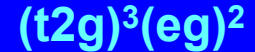
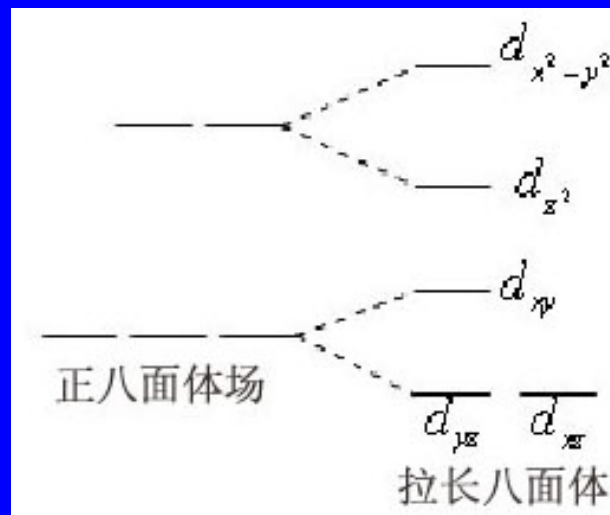
Jahn-Teller稳定化能：中心离子的d电子在Jahn-Teller效应中获得的额外的稳定化能称为Jahn-Teller稳定化能



若Jahn-Teller稳定化能的影响大于CFSE，则会出现d⁸电子构型的八面体配合物的稳定性小于d⁹构型的八面体配合物，d³电子构型的八面体配合物小于d⁴电子构型（高自旋）。



对称分布



3的倍数

2的倍数

影响分裂能 Δ 大小的因素:

(1) 中心体:

a. 中心体电荷越高, Δ 越大 — 受配体排斥作用大

b. 中心体(n-1)d轨道中的n越大, Δ 越大 — d电子云有效空间大, 变形性也大, 轨道分裂就大, 分裂能就大。

在配体相同和配合物几何构型相同的情况下, 第二、三系列过渡元素往往只有低自旋配合物 ($\Delta_o > P$), 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。

(2) 配体:

a. 与配体所占几何构型有关: $\Delta_{sq} > \Delta_o > \Delta_t$

b. 与配位原子种类有关

配体改变时配合物的吸收光谱的变化:

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

按配位对同一金属离子d轨道分裂能力大小排列, 光谱化学序列:

$\text{I}^- < \text{Br}^- < \text{Cl}^- < \text{F}^- < \text{OH}^- < \text{C}_2\text{O}_4^{2-} \sim \text{H}_2\text{O} < \text{NCS}^- < \text{py} < \text{NH}_3 < \text{en} < \text{bipy} < \text{NO}_2^- < \text{CN}^- < \text{CO}$

对于不同的金属离子, 有时次序略有不同

应用：

a. 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

b. 根据 $\Delta > P$ 或 $\Delta < P$ 来判断高低自旋配合物

c. 通过计算CFSE来判断 M_3O_4 是常式尖晶石还是反式尖晶石

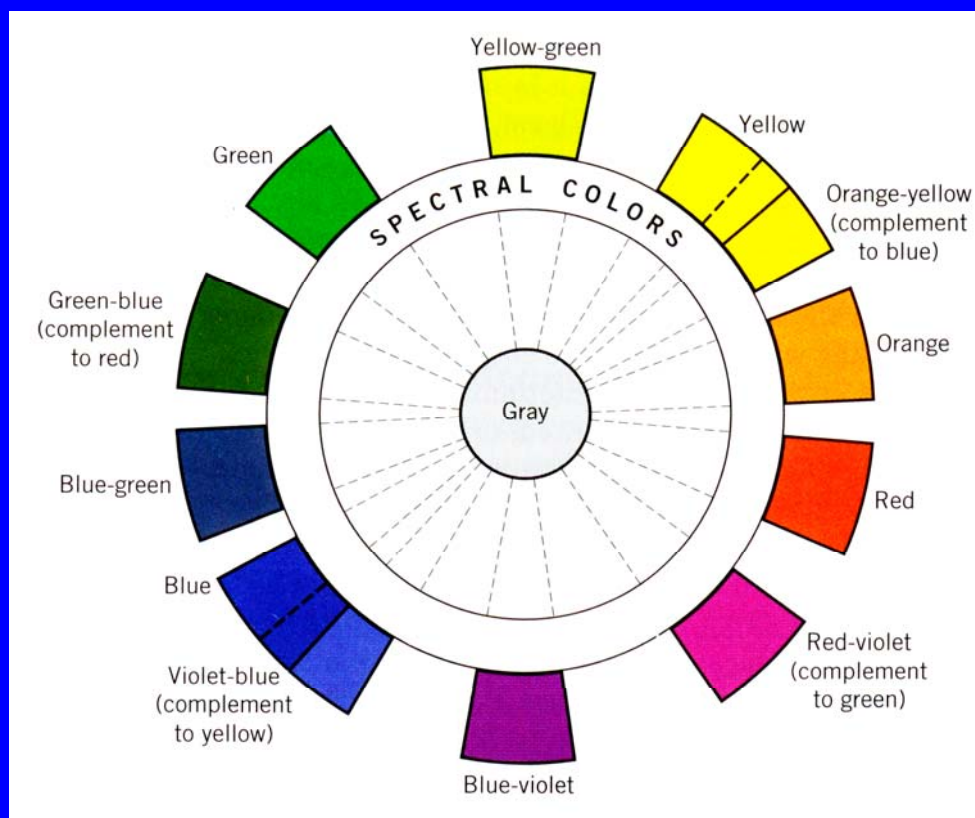
离子价态为两个+3，一个+2

$A[BC]O_4$ ，[]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

d. 解释配合物的颜色

吸收光：从低能级向高能级跃迁 – 晶体场分裂能

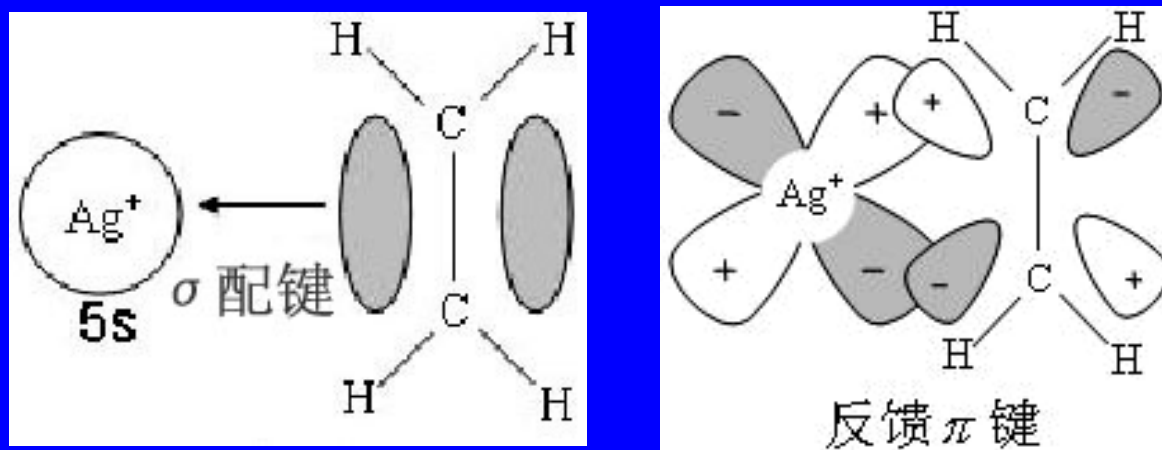
晶体场分裂能 – 吸收光的波长 – 物质显示的颜色（吸收光的互补色）



缺点:

- a. 不能解释“光谱化学序列”
- b. 对于非经典配合物无法解释

C_2H_4 的 π 电子占有 Ag^+ 的 $5s$ 空轨道, 形成 σ 配键

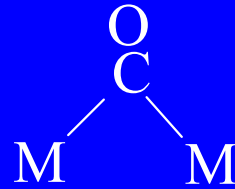


Ag^+ 的 $4d$ 轨道上的 d 电子占有 C_2H_4 的 π^* 反键轨道, 形成反馈 π 键

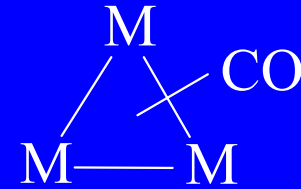
确定与中心体的配位形式：端基配位、边桥基配位或面桥基配位



端基配位



$\mu_2 - \text{CO}$



$\mu_3 - \text{CO}$

红外光谱：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。

反馈 π 键强度为： $\mu_3 - \text{CO} > \mu_2 - \text{CO} > \text{端基CO}$

现在开始进入新的课程内容

§ 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）

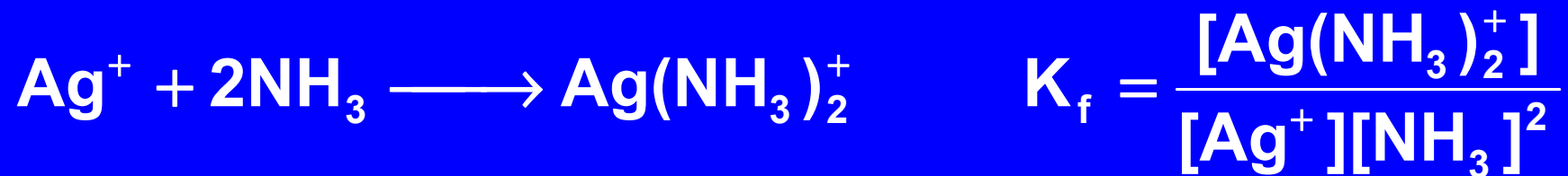
(1) 实验：



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



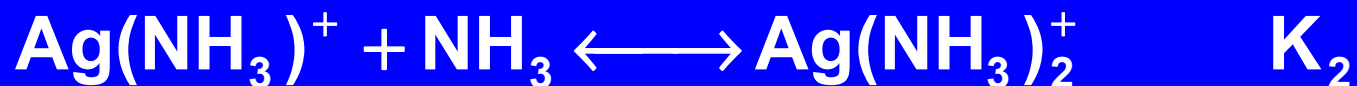
(2) Ag^+ 与 NH_3 之间的平衡—配位平衡



也可以利用离解平衡 (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



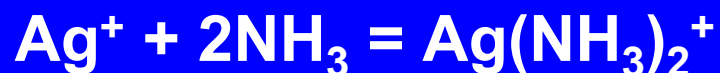
$$\therefore K_f = K_1 \cdot K_2 = \beta_2 \quad \beta = \text{累积平衡常数}$$



2. 配位平衡的计算

例一：试比较0.01MNH₃和0.1MAg(NH₃)₂⁺中，Ag⁺离子浓度为多少mol/dm³? 试比较含0.01MCN⁻和0.1MAg(CN)₂⁻中，Ag⁺离子浓度为多少mol/dm³? $K_{f,Ag(NH_3)_2^+} = 1.6 \times 10^7$, $K_{f,Ag(CN)_2^-} = 1.3 \times 10^{21}$

解：设在Ag(NH₃)₂⁺ ~ NH₃溶液中 $[Ag^+] = x \text{ mol/dm}^3$



平衡时 $x \quad 0.01+2x \quad 0.1-x$

$$K_f = [Ag(NH_3)_2^+] / ([Ag^+][NH_3]^2) = (0.1-x) / [x(0.01+2x)^2]$$

$$K_f \gg 1 \quad x \ll 1 \quad 0.1-x \approx 0.1 \quad 0.01+2x \approx 0.01$$

$$0.1 / [x(0.01)^2] = 1.6e7 \quad x = 0.1 / (1.6e7 \times 1e-4) = 6.25e-5 \text{ (M)}$$

同理： $Ag^+ + 2CN^- = Ag(CN)_2^-$



$$y = 0.1 / [1.3e21(0.01)^2] = 7.69e-19 \text{ (M)}$$

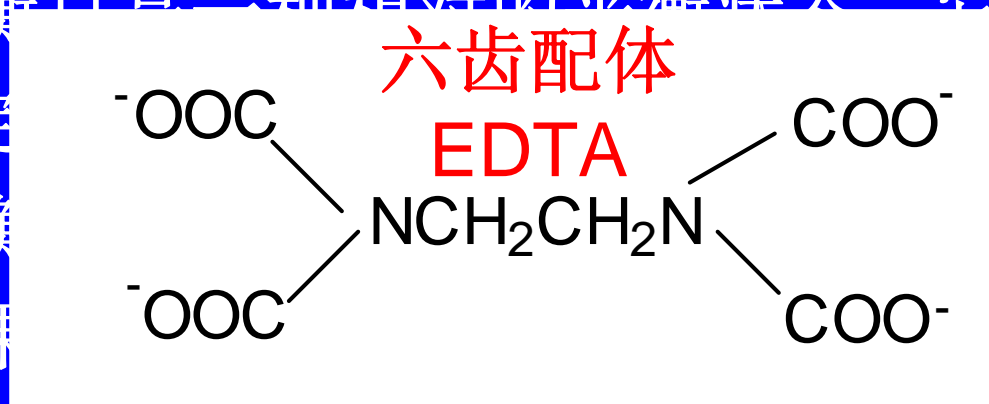
结论：对于相同类型的配合物（或配离子）而言， K_f 越大；配合物越稳定，但对于不同类型的配离子，不能简单地从 K_f 来判断稳定性，而要通过计算来说明。例如 Cu(en)_2^{2+} 的 $K_f=4e19$ ， CuY^{2-} 的 $K_f=6.3e18$ ，但 CuY^{2-} 比 Cu(en)_2^{2+} 稳定。

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

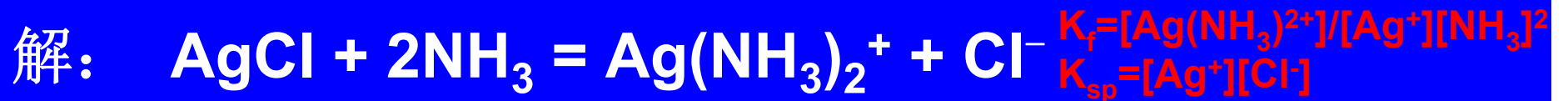
配位平衡只具有一种相对的平衡状态，它同溶液的PH值、沉淀

1. 配位平衡

例：如果
水的最初浓度是多少 mol/dm^{-3} ？



AgCl ，问氨



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

解得平衡: $[\text{NH}_3] = 1.92 \text{ mol/dm}^{-3}$ $0.1 \text{ mol AgCl} \rightarrow 0.1 \text{ mol Cl}^-$
 $K_f \gg 1: 0.1 \text{ mol Ag}(\text{NH}_3)_2^+$

所以,原始的 $[\text{NH}_3] = 1.92 + 0.2 = 2.12$

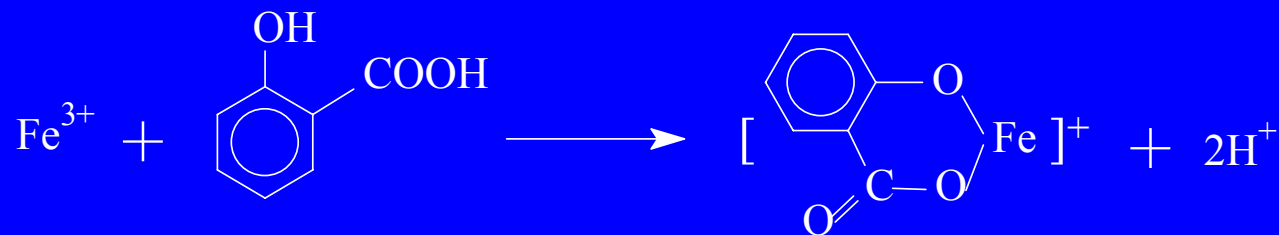
从 $K = K_f \cdot K_{sp}$ 可知 K_f 越大, 则该沉淀越易溶解, 所以该平衡是 K_f 与 K_{sp} 的竞争。

2. 配位平衡与酸碱平衡:

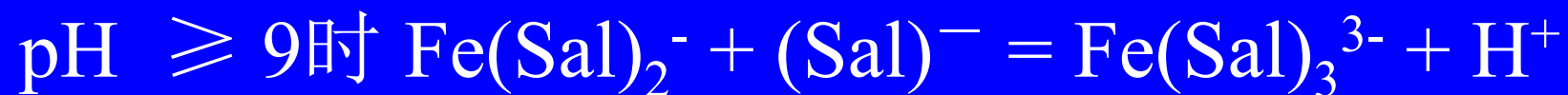
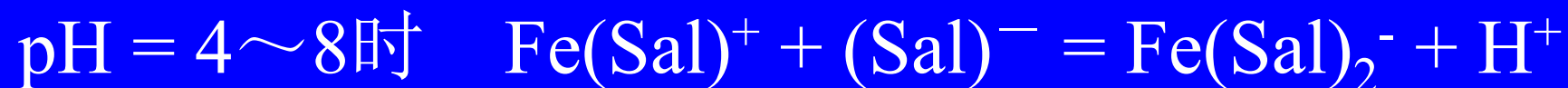
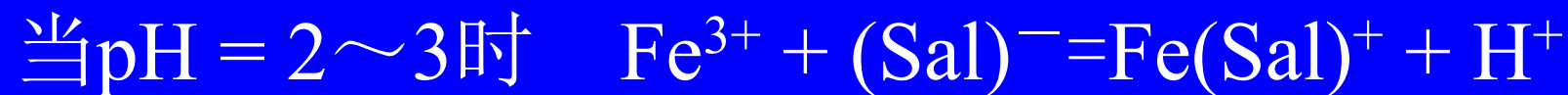
由于许多配体都是弱酸根 (如 F^- , CN^- , SCN^- , CO_3^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, CH_3COO^-), 它们能与外来的酸生成弱酸而使平衡移动。

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。

我们讨论 Fe^{3+} 与水杨酸（）的配位反应与溶液pH的关系。首先要注意 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，则被破坏而生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀。

7 已知 $\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = +0.34 \text{ V}$, $K_{f, [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}} = 4.8 \times 10^{12}$, 求 $\varphi_{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}/\text{Cu}}$ 。

3. 解

$$K_f = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^4} \quad \text{对于 } \varphi_{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}/\text{Cu}} \text{ 而言}$$

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

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

$\varphi_{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}/\text{Cu}} = 1$

$$\varphi_{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}/\text{Cu}} = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} + \frac{0.0592}{2} \lg [\text{Cu}^{2+}]$$

$$= \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} + \frac{0.0592}{2} \lg \frac{1}{K_f} = +0.34 - \frac{0.0592}{2} \times 12.68$$

(2)

$$= -0.035(\text{V})$$

H₃

a. 电对中 **Ox** 型物质生成配离子时, 若 K_f 越大, 则 ϕ^\ominus 越小

$$\Phi_{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}/\text{Cu}} = \Phi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} + (0.0592/2) \lg(1/K_f)$$

b. 电对中 **Red** 型物质生成配离子时, 若 K_f 越大, 则 ϕ^\ominus 越大

c. 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

三、配合物的稳定性

Stability of coordination compound

1. 配合物的稳定性的判据:

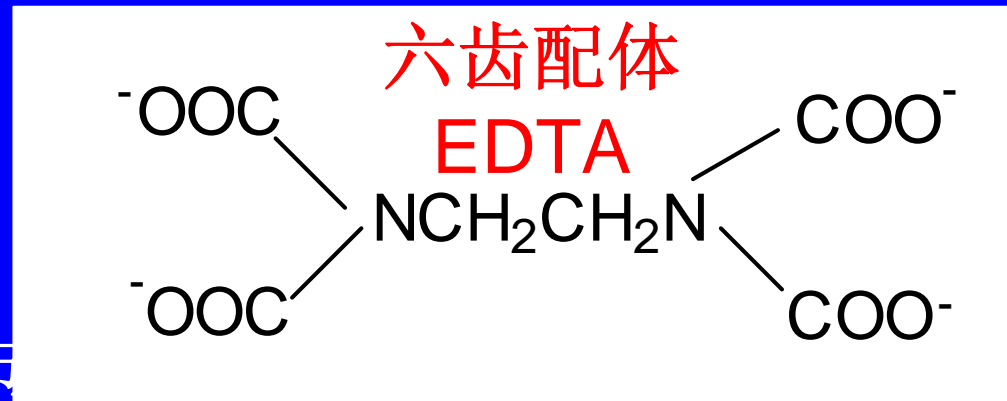
(1) 同类型的配合物（或配离子）（ ML_4 ， ML_6 ），其 K_f 越大，越稳定，但不同类型配合物，要通过计算说明。

例如 $Cu(en)_2^{2+}$ 的 $K_f=4e19$ ， CuY^{2-} 的 $K_f=6.3e18$ ，但 CuY^{2-} 比 $Cu(en)_2^{2+}$ 稳定。

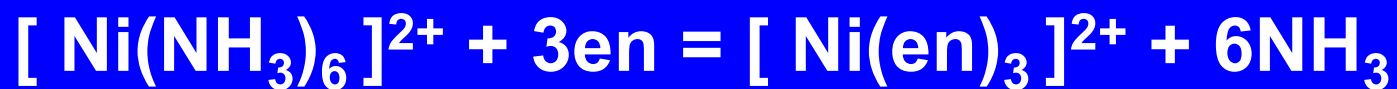
(2) 螯合效应 (chelate effect)

a. 实例 (p310):

说明形成螯合物比形成



b. Explain—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”。

c. 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 (Hard and soft acids and bases)

(1) 实验事实:

a类金属离子 极化能力小、不易变形



(碱金属、碱土金属离子、高价态过渡金属离子)

b类金属离子 极化能力和变形性大、有易于激发的d电子



(重过渡金属离子, 或低氧化态过渡元素离子)

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, 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

Classification of hard and soft acids

Hard acids 极化能力小、不易变形

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^{3+} 、 I^{5+} 、 I^{7+} 、 Cr^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Co^{3+}

Borderline acids

Fe^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Rh^{3+} 、 Ir^{3+} 、 Ru^{3+} 、
 Os^{2+} 、 Sn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Sb^{2+} 、 Pb^{2+}

Soft acids 极化能力和变形性大、有易于激发的d电子

Pd^{2+} 、 Pt^{2+} 、 Pt^{4+} 、 Cu^+ 、 Ag^+ 、 Au^+ 、 Cd^{2+} 、 Hg^{2+} 、
 Hg^+ 、 Br_2 、 Br^+ 、 I_2 、 I^+

Classification of hard and soft bases

Hard bases 不易给出电子的配位体：配位原子电负性高、变形性小、难于氧化

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 bases

$\text{C}_6\text{H}_5(\text{NH})_2$ 、 $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ 、 N_3^- 、 N_2 、 NO_2^- 、 SO_3^{2-}

Soft bases 容易给出电子的配位体：配位原子电负性低、变形性大、易于氧化

H^- 、 R^- 、 C_2H_4 、 C_6H_6 、 CN^- 、 RNC 、 CO 、 SCN^- 、 R_3P 、 $(\text{RO})_3\text{P}$ 、 R_3As 、 R_2S 、 RSH 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、 I^-

硬亲硬，软亲软，软硬交界就不管

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

Hard acids prefer to bind to hard bases and soft acids prefer to bind to soft bases. 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 硬亲硬

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

软亲软

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

软亲软 硬亲硬

c. 可以判断化学反应的方向

$\text{CsI} + \text{LiF} = \text{LiI} + \text{CsF}$ 硬亲硬 反应向左进行

$\text{HgF}_2 + \text{BeI}_2 = \text{BeF}_2 + \text{HgI}_2$ 软亲软 反应向右进行

要注意的是：必须区分酸碱的强度与硬软度两种概念。



硬酸硬碱 硬酸软碱

弱酸 HSO_3^-

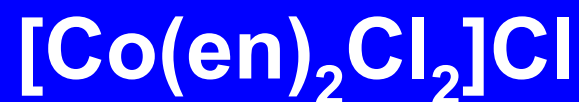
§ 5 配位化合物的应用

一、配位化合物的制备

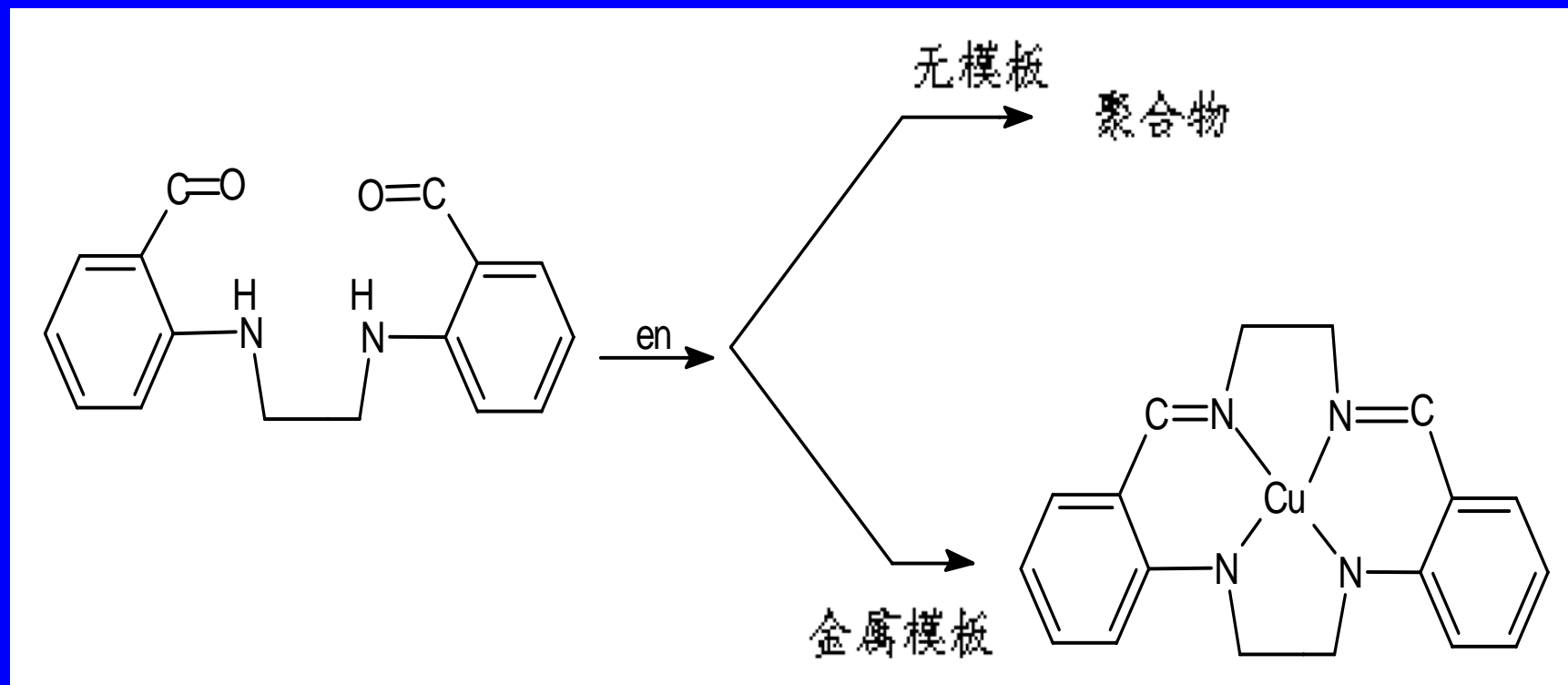
● 水溶液中的取代反应

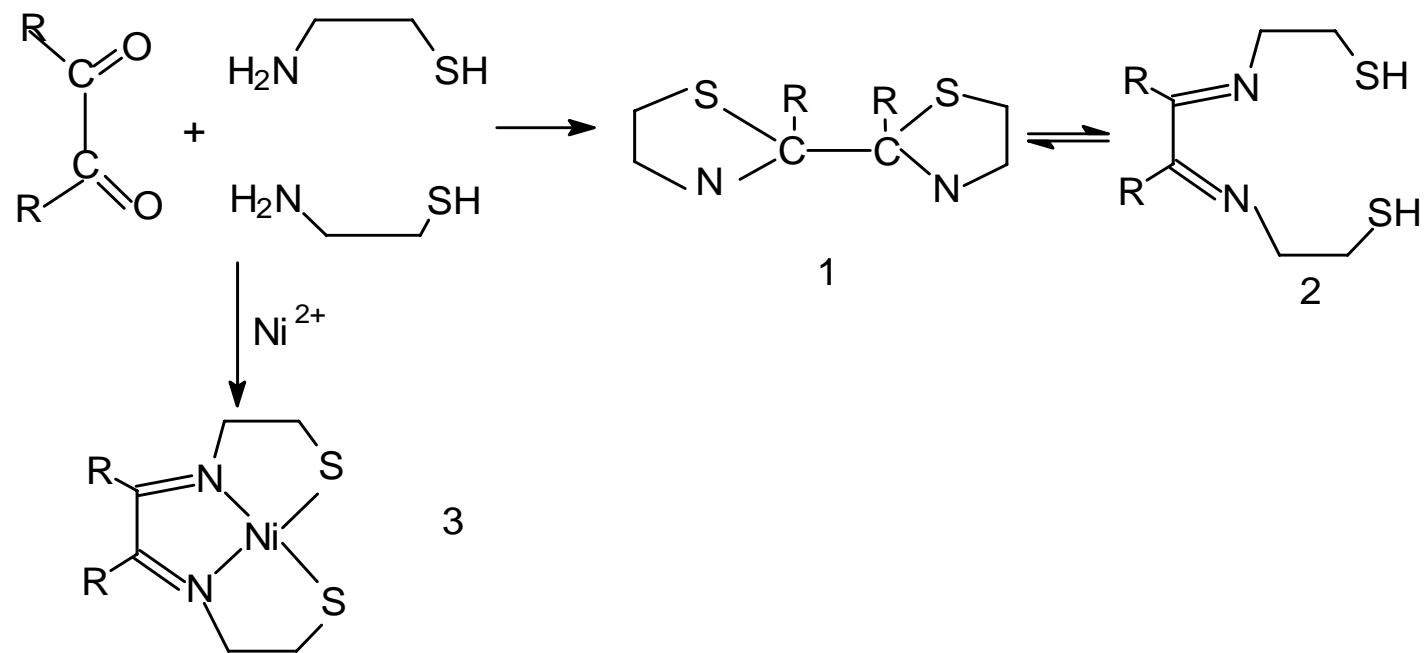


●非水溶剂中的取代反应



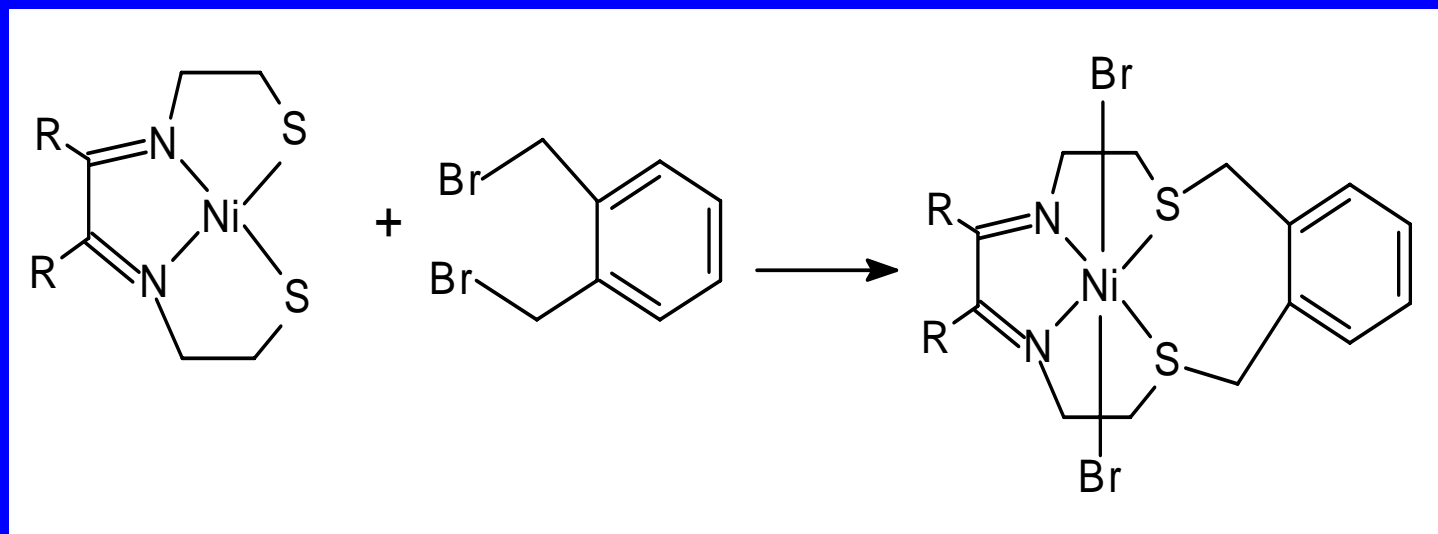
●大环配体配合物的模板（template）合成：





无模板

有模板



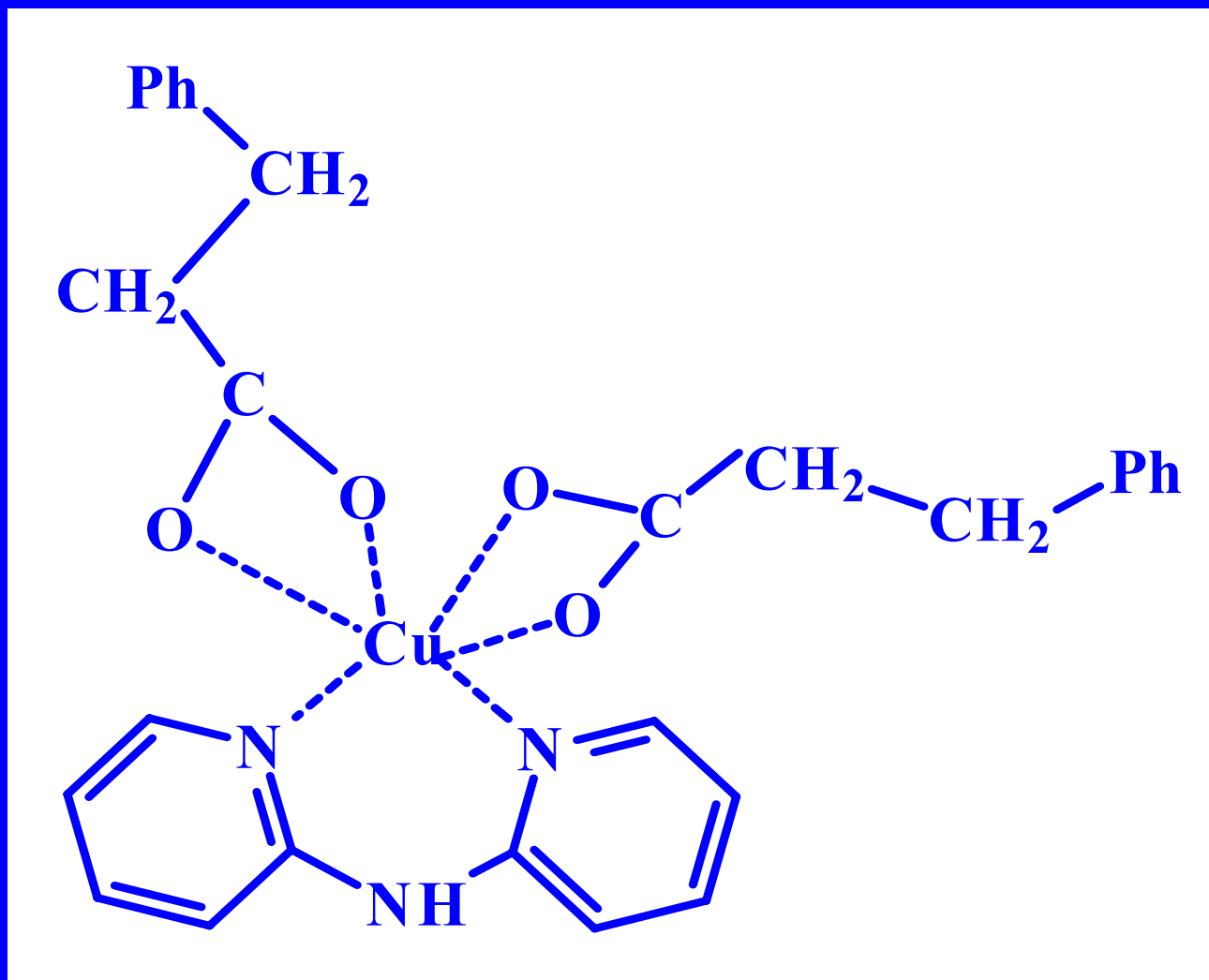
二、配合物的制备和表征举例

- Cu^{2+} 与2, 2'-联吡啶胺 (dpa)和3-苯丙酸(Hppr)的混合配体配合物

合成: $\text{Hppr} + \text{dpa}$ (水和乙醇溶液) \longrightarrow pH~5, $+\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$
水溶液 \longrightarrow 绿色↓

1. 元素分析: $\text{Cu}(\text{dpa})(\text{ppr})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
2. 摩尔电导: 非电解质
3. IR, ν_{py} , ν_{CO} , $\nu_{\text{Cu-N}}$ 峰的移动和分裂 (与纯配体比)
4. X射线单晶衍射, 给出非H的原子坐标、键角和键长

$\text{Cu}(\text{dpa})(\text{ppr})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 结构图 (省略 H_2O)

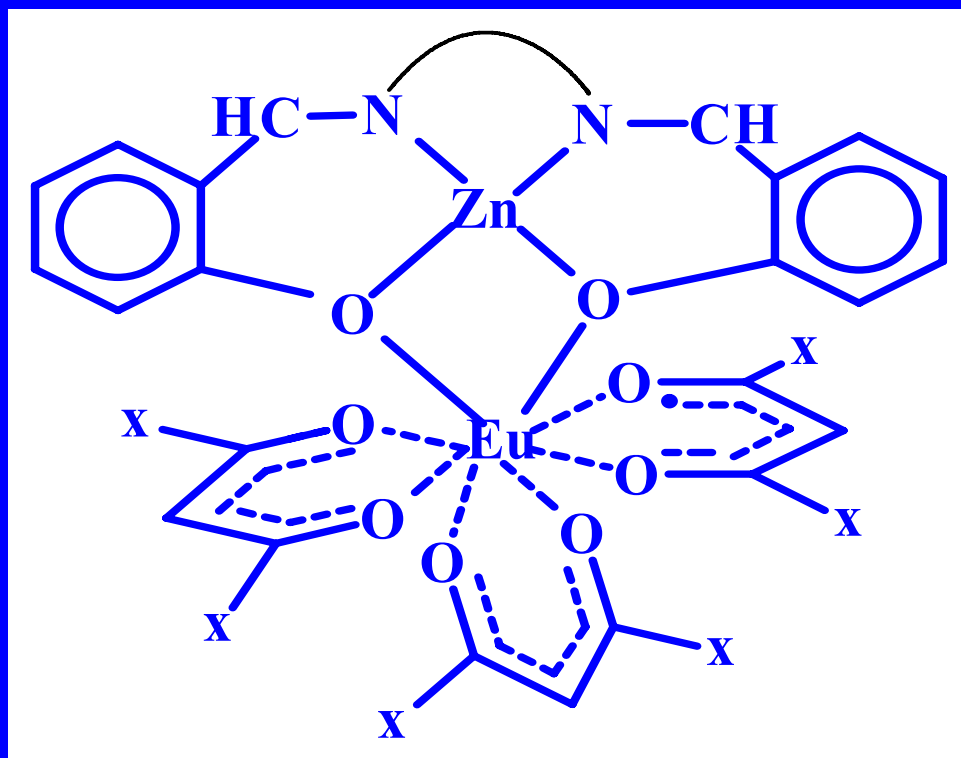


Cu六配位

● 异核混合配体 $\text{Zn}(\text{Salen})\text{EuL}_3$ L: β 双酮

制备: Eu^{3+} , Zn^{2+} , L_1, L_2 , 甲醇、乙醚中回流

表征: 元素分析 电导测试 (非电解质) IR, UV (N=C 键) 双核, 热重和差热分析



Eu: 八配位

Zn: 四配位

μ_3 -O: 桥式

X = CH_3 , CF_3

三、应用： 配位催化反应

- 均相催化反应，有机金属化合物参与，经过一系列反应

- 起催化作用的金属有机化合物必须是配位不饱和 (**coordinative unsaturation**)

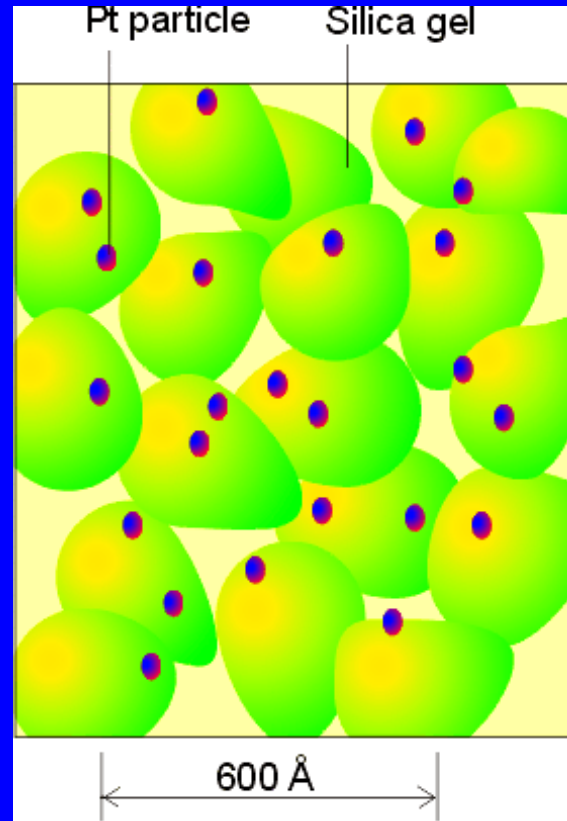
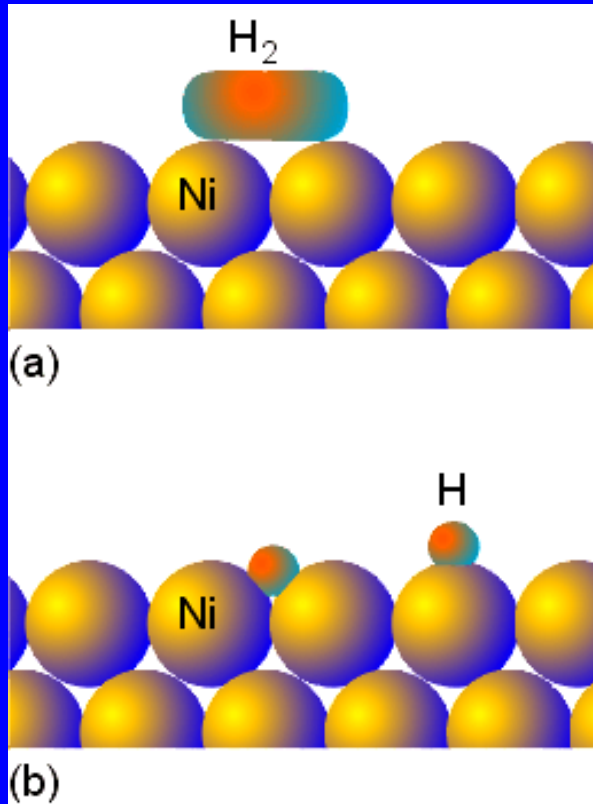
- 起始物有活性 (**activated precursors**)

加热时配体可失去, Tolman锥角大(例如, PPh_3 , 145°)

- 配体L的大小决定配位数和反应活性



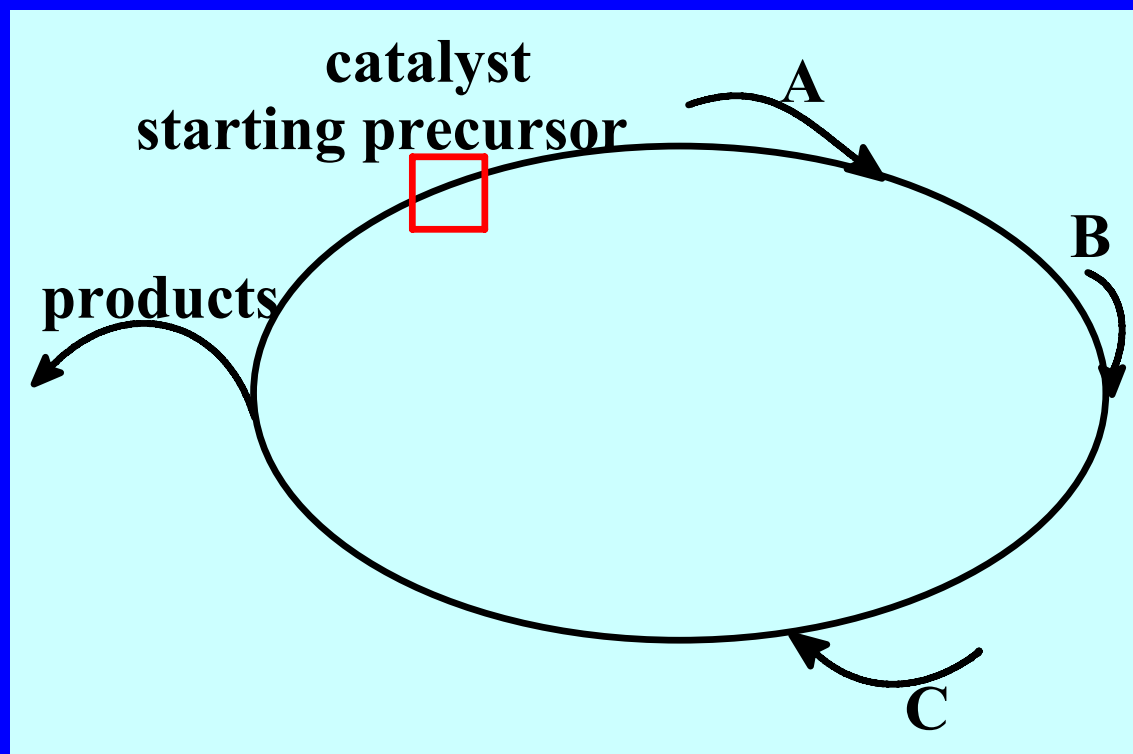
当 $\text{L}=\text{PPh}_3$ 时，溶液中的 NiL_4 全部解离为 NiL_3



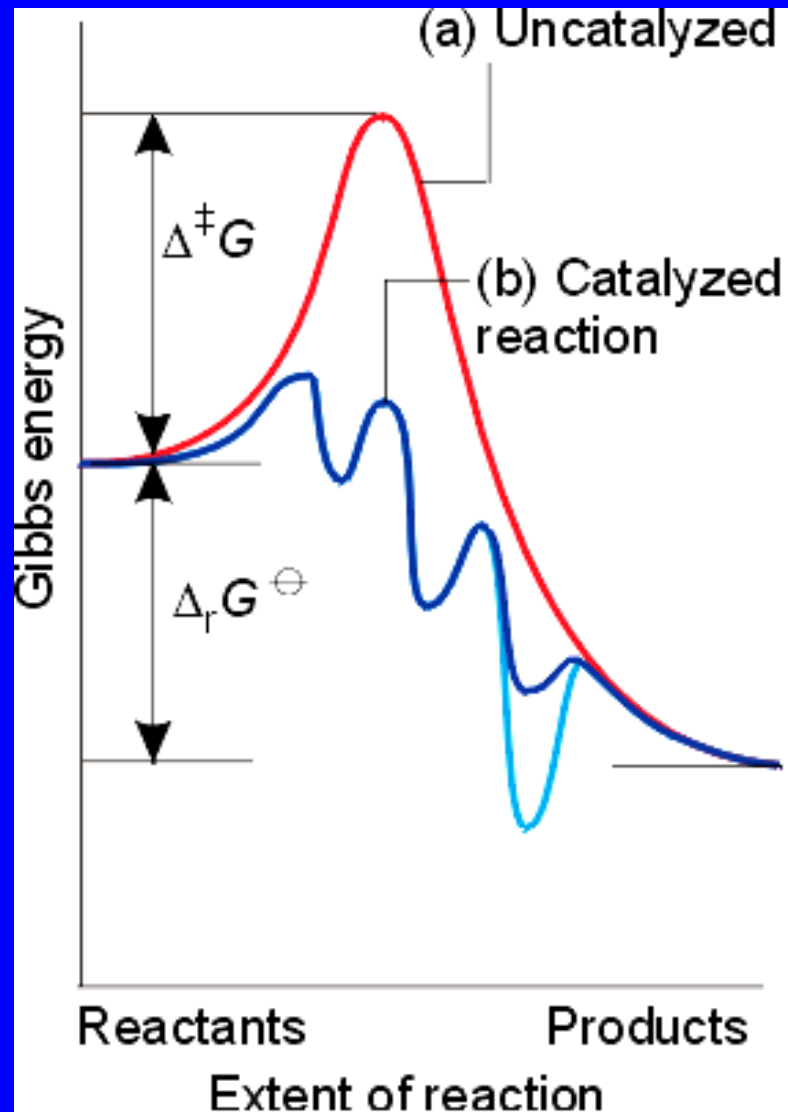
高比表面
载体

多相催化(Heterogeneous or multiphasic) catalysis

均相催化(homogeneous or uniform catalysis)



催化循环



催化反应与非催化反应
的能量关系图

过渡金属有机化合物的基本反应

配体的解离和取代

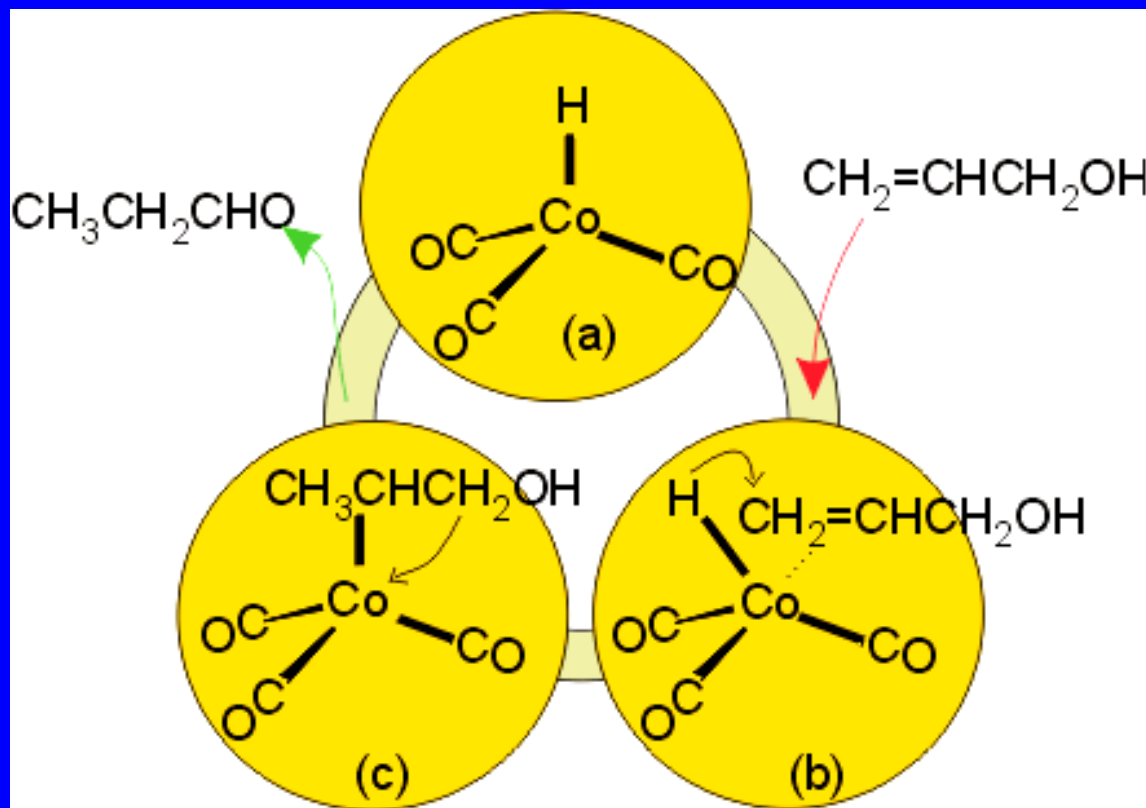
氧化加成

还原消除

插入和迁移

对配体的亲核反应

16e



H转移, 16e

烯烃加成, 18e

用 $\text{Co}(\text{CO})_3\text{H}$ 作催化剂由丙烯醇制备丙醛的催化循环

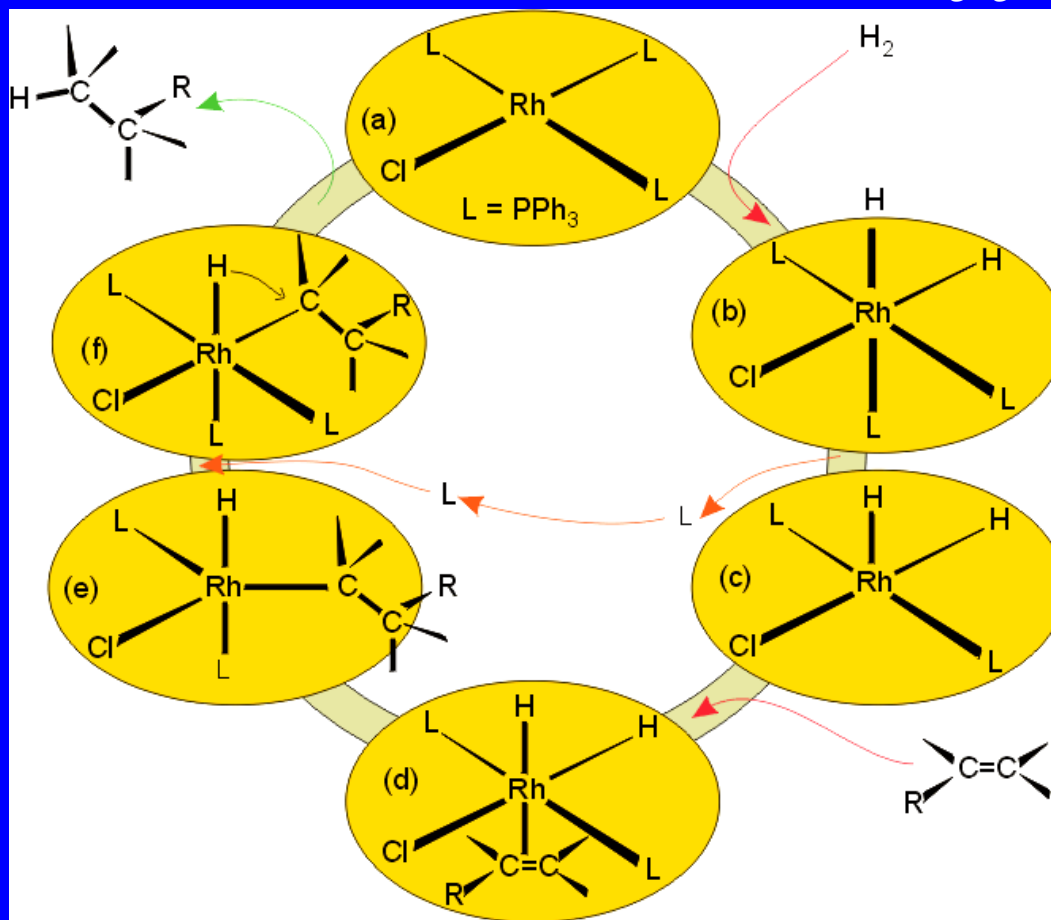


Wilkinson's catalyst : $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$

还原消除

加成

H迁移



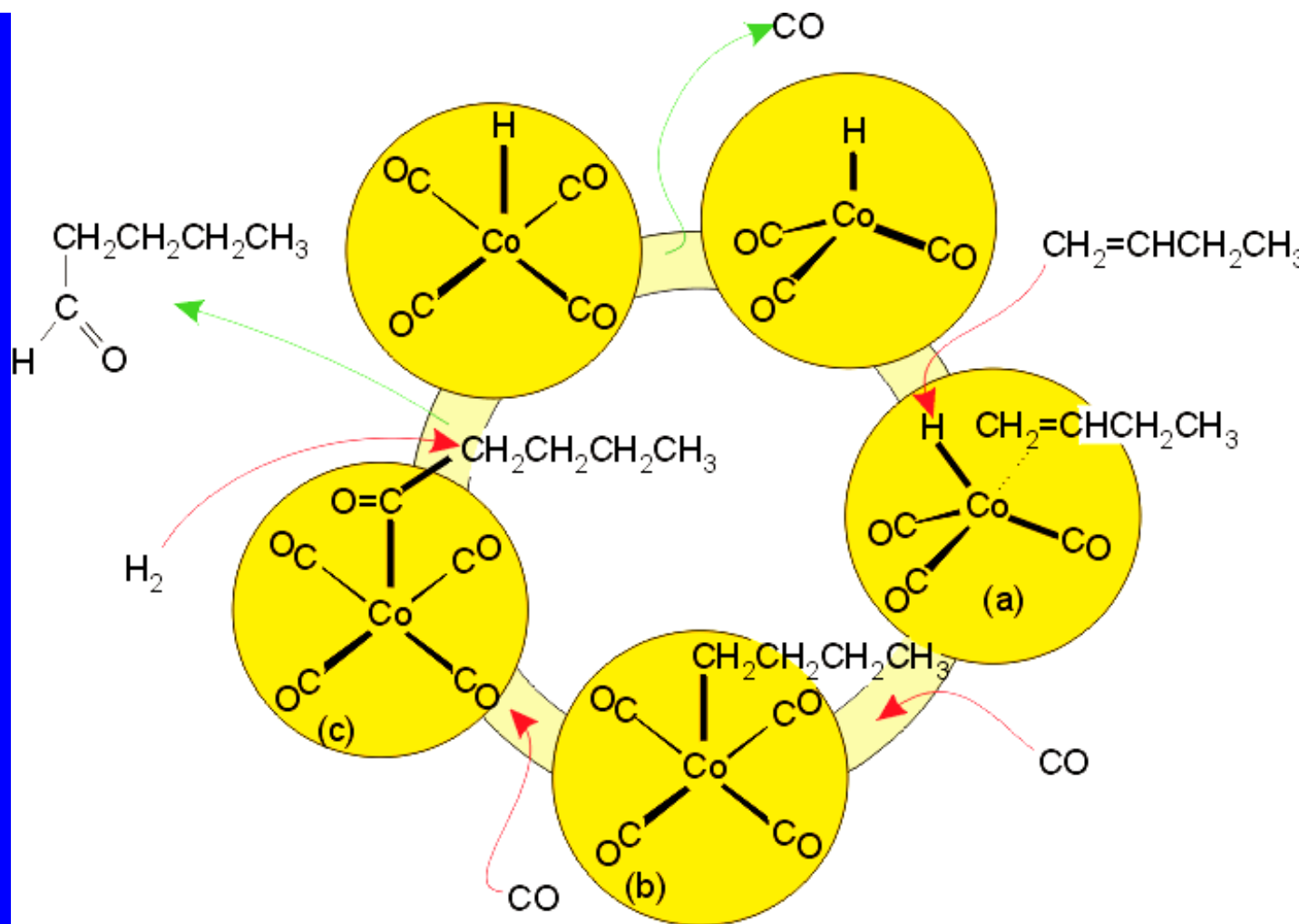
氧化加成

消除

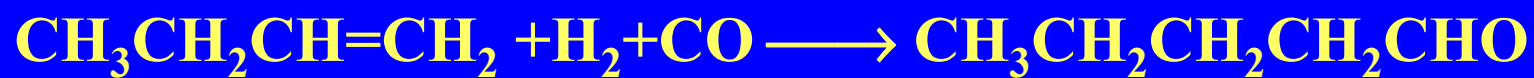
加成

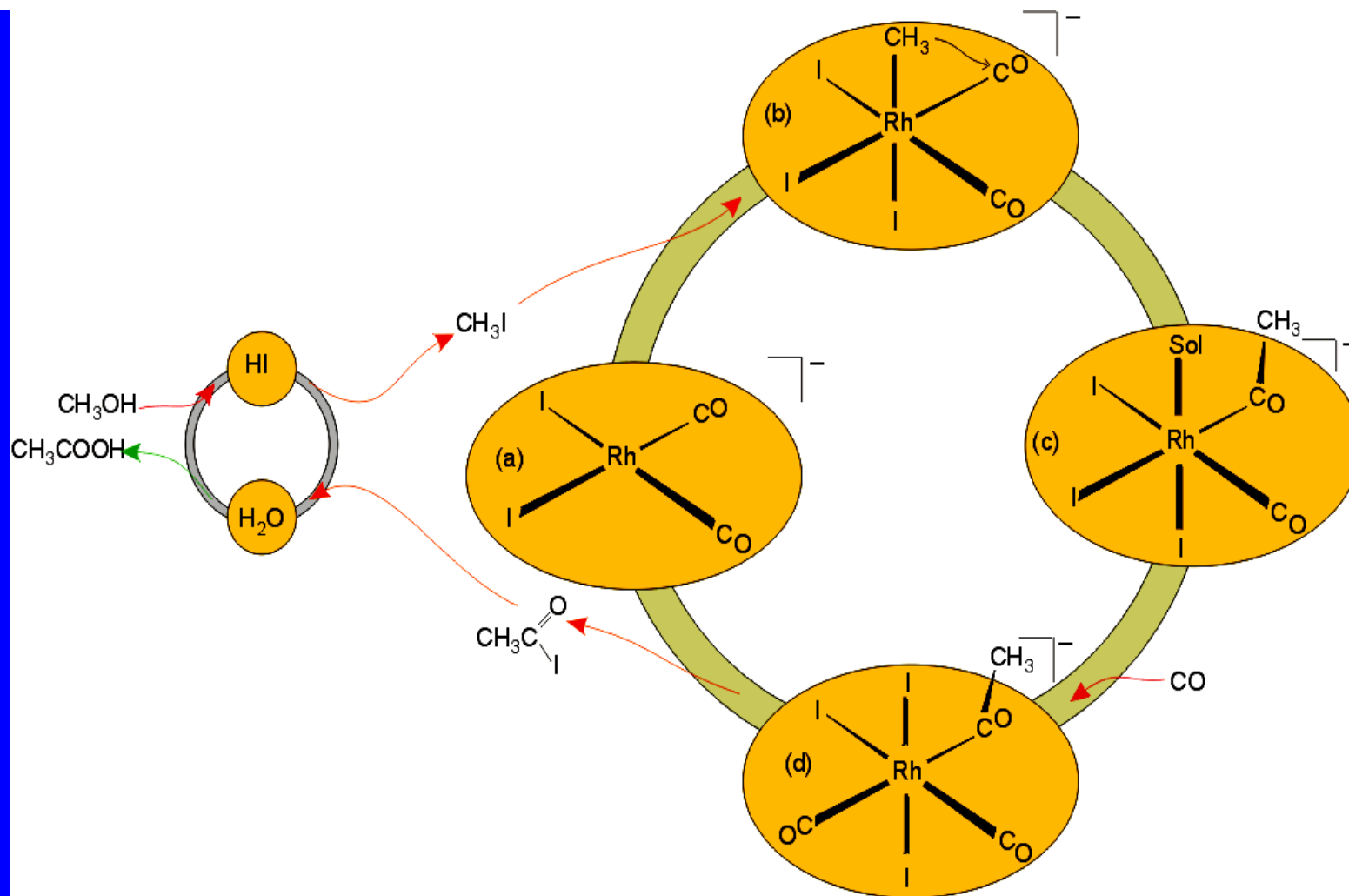
Wilkinson 氢化反应 (hydrogenation)





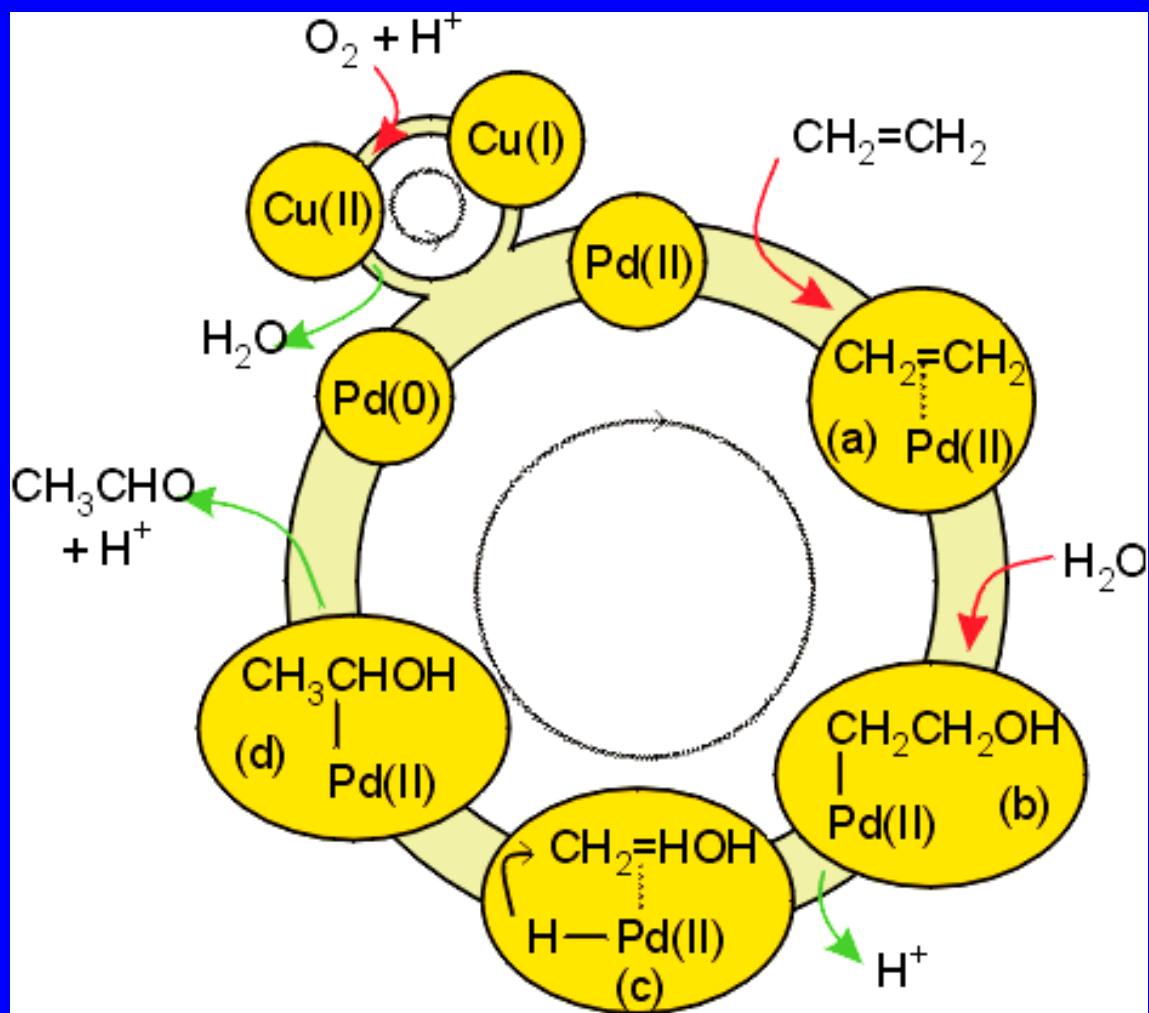
用 $\text{Co(CO)}_3\text{H}$ 作催化剂的加氢甲酰化反应 (hydroformylation)



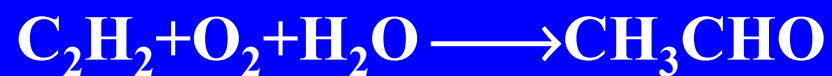


由甲醇(碘甲烷)合成乙酸的催化循环(Monsanto反应)





乙烯氧化为乙醛的催化循环(Wacker过程)



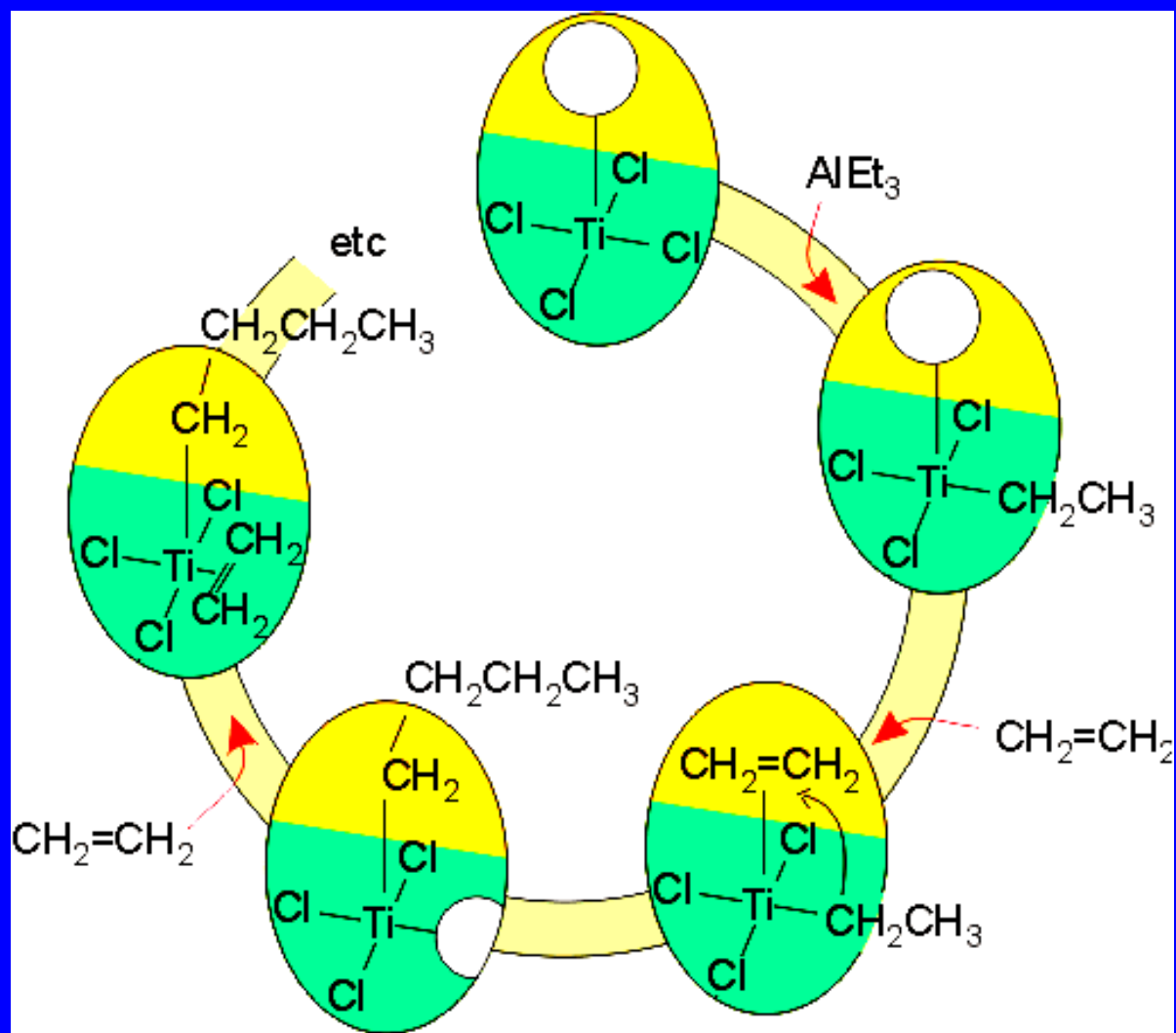
上世纪50年代

德国的Ziegler 发现了乙烯聚合反应的催化剂 $\text{TiCl}_4\text{-AlEt}_3$ ，催化过程中给出 TiCl_3

意大利的Natta 完成了丙烯的立体选择性(stereospecific)聚合

烯烃聚合的Ziegler-Natta 反应过程

Ziegler –Natta 催化剂



$\text{TiCl}_4\text{-AlEt}_3$ 体系催化下的Ziegler-Natta 反应的可能过程

