

第4章

配位化合物与配位键

Coordinated Complex



你为什么学习这一章？

金属离子或原子能够与有些化合物分子形成具有光、电、热、磁特性的材料，为设计合成可控结构的分子功能材料方面提功力强大基础。

- ◆ 有机化学家基于大量可靠的反应规律有效地制备了一系列有机分子和聚合物。
- ◆ 配位化学家**缺乏**选择性和可靠性的高产率反应来制备具有金属配体作用的金属配合物。
- ◆ 配位化学家有可能使用**其键合作用介于弱相互作用和共价键间的配合物**作为分子基块，**通过分子识别、选择性变换和传输等方式而组装成特有构造和功能的体系。**
- ◆ **国内外在分子材料前沿交叉学科，倡导以物理功能为主体的光电功能配合物及其组装研究。**

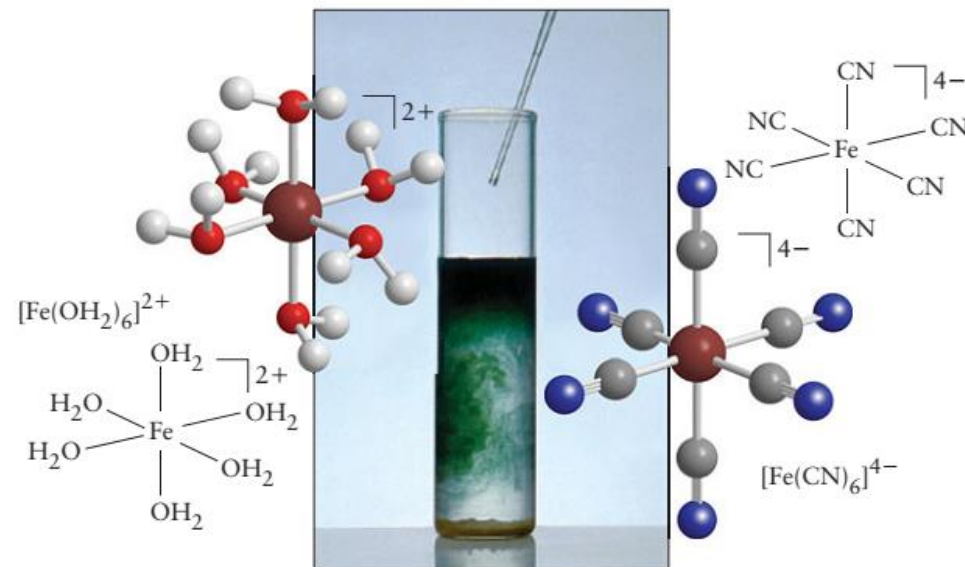


本章内容提要

§ 1 配合物的基本概念

§ 2 配合物的空间构型和磁性

§ 3 配合物的结构理论



复杂化合物的由来

Complex Compound

组成为 $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ 的化合物第一次制备出时，人们认为它是由两个简单化合物(CoCl_3 和 NH_3)形成的一种新类型的化合物。

令化学家迷惑不解：既然简单化合物中的原子都已满足了各自的化合价，是什么驱动力促使它们之间形成新的一类化合物？

由于人们不了解成键作用的本质，故将其称之为“复杂化合物”。



“维尔纳配位学说”的建立

Werner

1893年维尔纳(*Werner A*)教授对这类化合物本性提出了见解,被后人称为维尔纳配位学说。维尔纳获得1913年诺贝尔化学奖。

Werner A 供职于苏黎世大学。他的学说深深地影响着 20 世纪无机化学和化学键理论的发展。

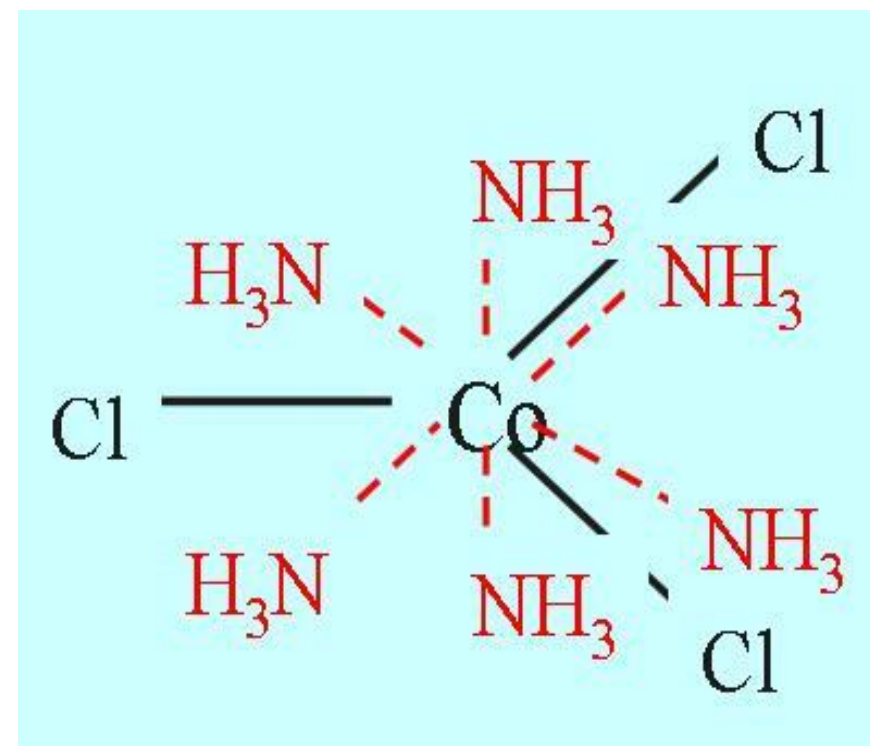


维尔纳 (1866—1919)

配位化学的奠基人

维尔纳学说的要点：

- 大多数化学元素表现出两种类型的化合价，即主价和副价
- 元素形成配合物时倾向于主价和副价都能得到满足
- 元素的副价指向空间确定的方向



维尔纳与约尔更生：

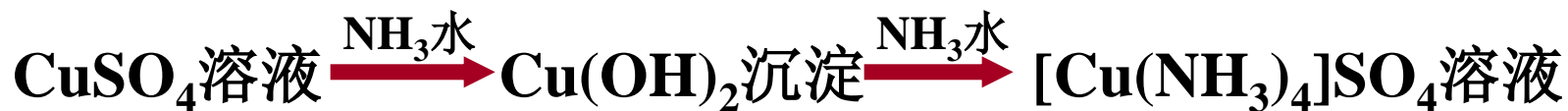
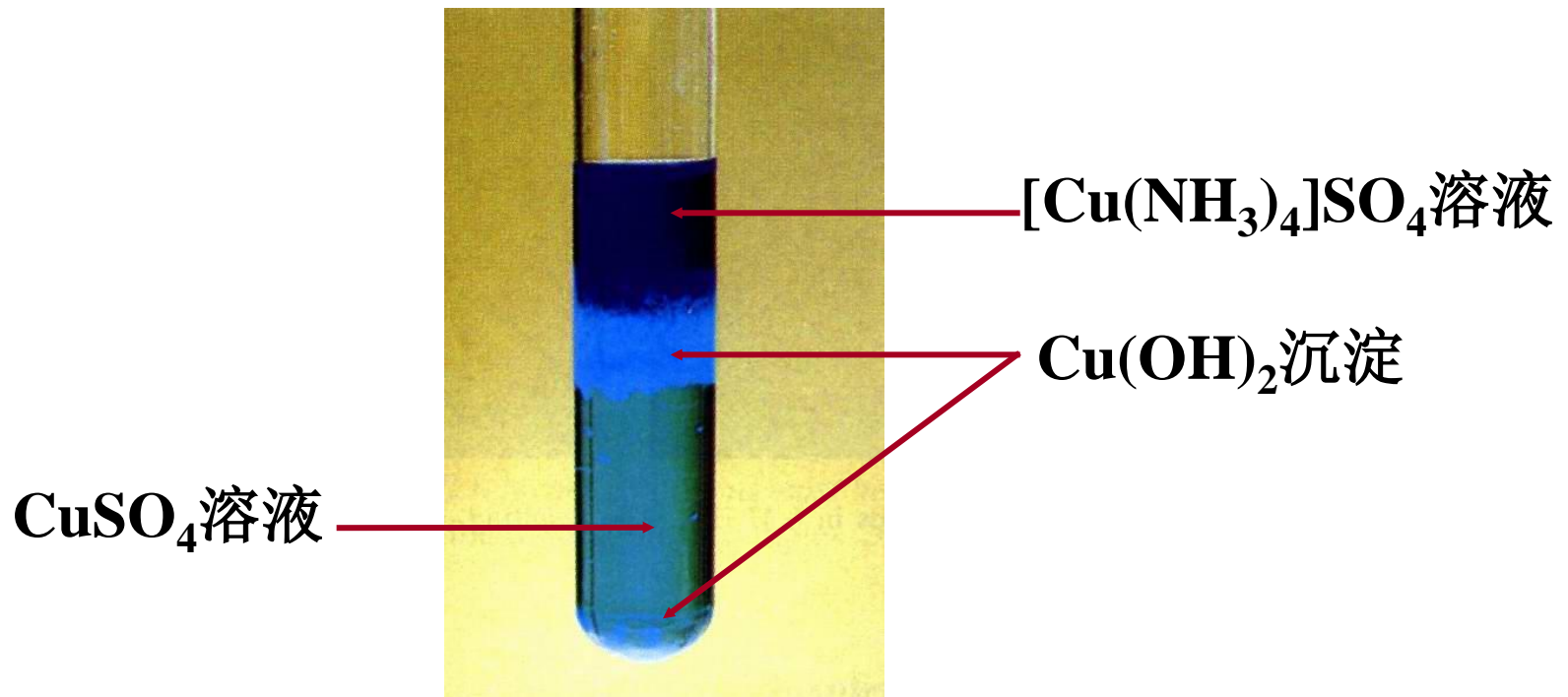
一场学术争论中的故事

1798年塔索尔特制备出 $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ 之后的100年间，化学家们一直试图解开这类化合物成键本质之谜。约尔更生(*S M Jorgensen*, 1837-1914)提出了一种链理论。

后来，维尔纳用假设和实验证明了自己理论的正确，并获得了1913年的诺贝尔化学奖。而约尔更生做了一个有诚信的科学家应该做的事：发表了实验结果，说明自己的理论的错误。



§1 配合物的基本概念



1.1 配合物定义

由可以给出孤对电子的分子或离子与可以接受孤对电子的原子或离子按照一定的组成和空间构型形成的化合物。

1.2 配合物的组成



组成：中心金属离子与几个配体分子或离子形成的配离子。



中心原子和配位体 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$

- 1. 中心原子:** 处于配位实体结构单元中心部位的原子或离子。
- 2. 配体:** 与中心原子结合的分子或离子。
- 3. 配位原子:** 配位体中与中心原子直接键合的原子。



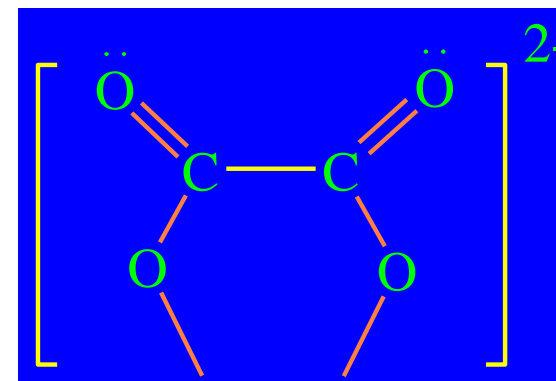
配位体	}	负离子	X^-	SCN^-	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	CN^-
		中性分子	H_2O	NH_3	CO	en



● 单齿配体(*Monodentate ligand*) : 一个配体中只含一个配位原子



● 多齿配体(*Polydentate ligand*) : 一个配体中含有多个配位原子



乙二胺 (en)

乙二酸根 (草酸根)



4. 配位数

与中心离子（或原子）成键的配位原子的总数

例如：



1.3 配合物的命名

命名原则：按照中国化学会无机专业委员会制定的规则命名

配合物命名原则：先阴离子后阳离子，阴、阳离子名称之间加“化”或“酸”字。

配离子命名原则：配位体数——配位体名称（不同配体之间以圆点“·”分开）——中心离子名称——中心原子的氧化数（罗马数字）。

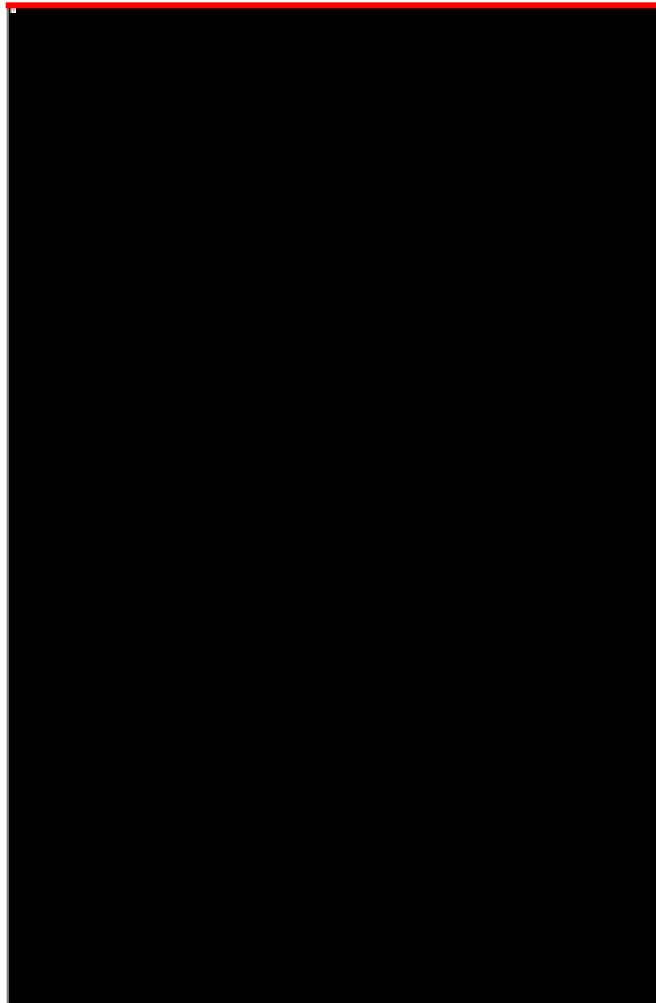
配体命名顺序：

- (1) 先无机后有机，先简单后复杂；
- (2) 先阴离子后中性分子；
- (3) 同类配体，按配位原子元素符号的英文字母顺序排列。

如 先 NH_3 后 H_2O



配合物命名举例



硫酸四氨合铜 (II)

六异硫氰根合铁 (III) 酸钾

六氯合铂 (IV) 酸

氢氧化四氨合铜 (II)

五氯·氨合铂 (IV) 酸钾

硝酸羟基·三水合锌 (II)

(三)氯化五氨·水合钴 (III)

五羰 (基) 合铁

三硝基·三氨合钴 (III)

乙二胺四乙酸根合钙 (II)



注意

- 有些配体具有相同的化学式，但由于配位原子不同，而命名不同

如

配体	配位原子	命名
ONO^-	O	亚硝酸根
NO_2^-	N	硝基
SCN^-	S	硫氰酸根
NCS^-	N	异硫氰酸根



注意

- 某些分子或基团，作配体后读法上有所改变

如	CO	羰基
	OH ⁻	羟基
	NO	亚硝基

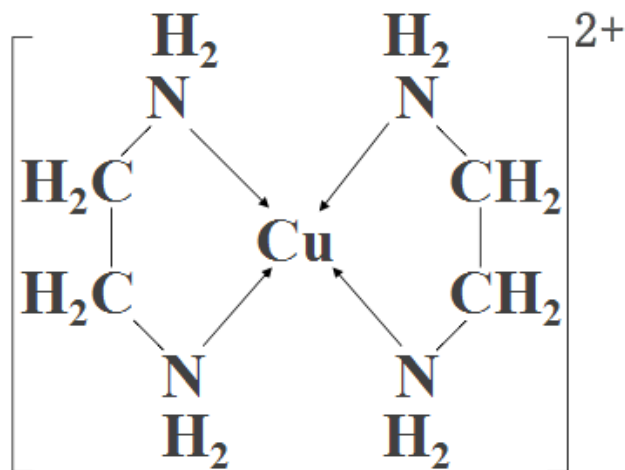


配合物命名总结

类型	化学式	命名
配位酸	$\text{H}[\text{BF}_4]$	四氟合硼(III)酸
	$\text{H}_3[\text{AlF}_6]$	六氟合铝(III)酸
配位碱	$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$	氢氧化四氨合锌(II)
	$[\text{Cr}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5](\text{OH})_2$	氢氧化一羟基·五水合铬(III)
配位盐	$\text{K}[\text{Al}(\text{OH})_4]$	四羟基合铝(III)酸钾
	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_3$	三氯化五氨·一水合钴(III)
	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6][\text{PtCl}_4]$	四氯合铂(II)酸六氨合铂(II)
中性分子	$[\text{Ni}(\text{CO})_4]$	四羰基合镍
	$[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$	二氯·二氨合铂(II)

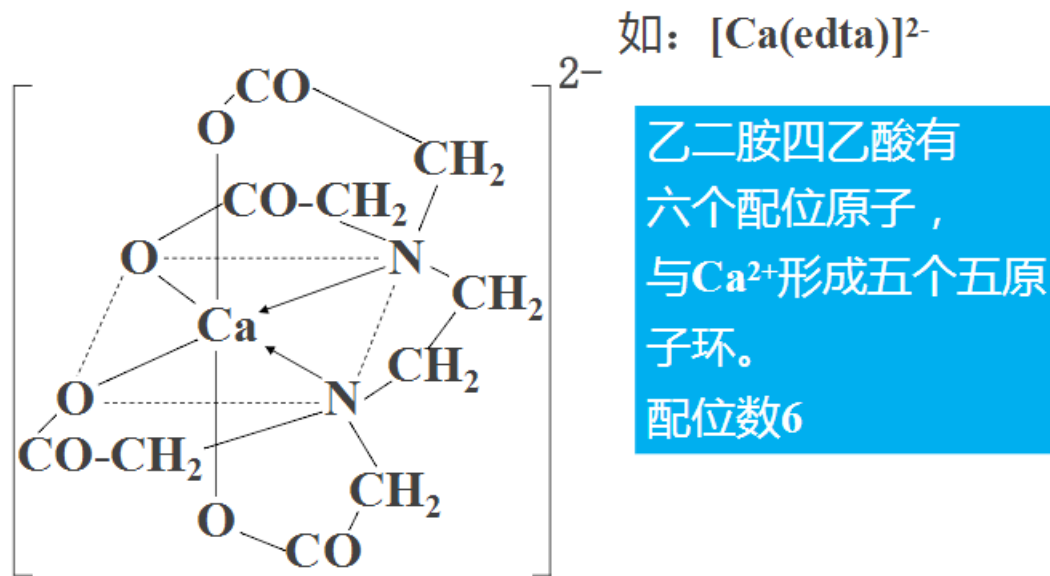
配合物命名总结

由多齿配体与中心离子结合而成的具有环状结构的配合物



如： $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$

乙二胺为双齿配体，与 Cu^{2+} 形成两个五原子环。
Cu配位数4。



如： $[\text{Ca}(\text{edta})]^{2-}$

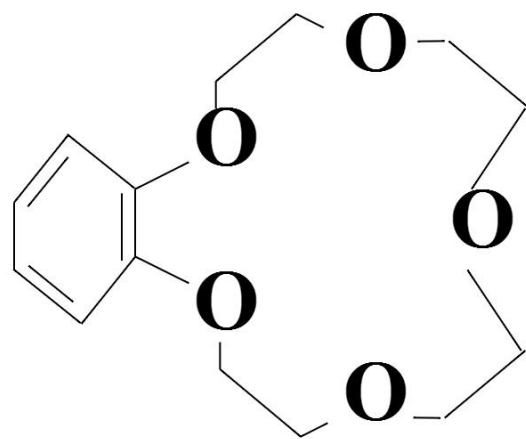
乙二胺四乙酸有六个配位原子，与 Ca^{2+} 形成五个五原子环。
配位数6



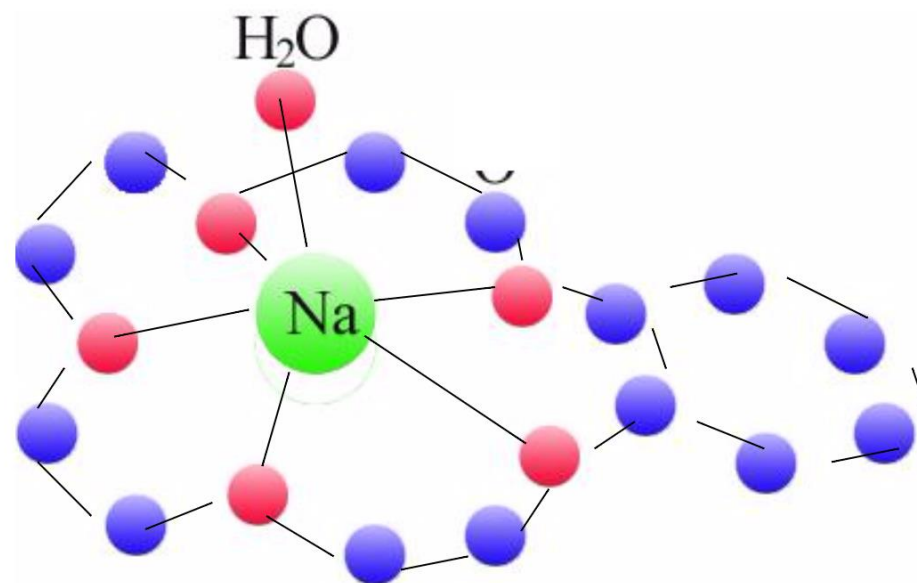
大环配合物

骨架上带有O、N、S、P、As 等多个配位原子的多齿配体所形成的配合物

如 Na^+ 与苯并-15-冠-5形成的配合物



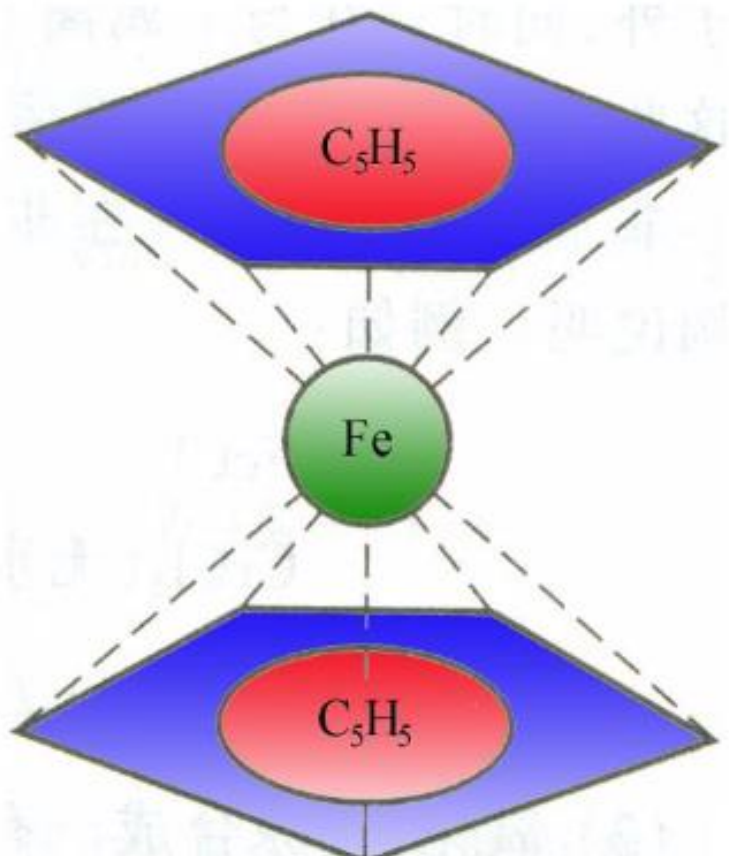
苯并-15-冠-5



夹心配合物

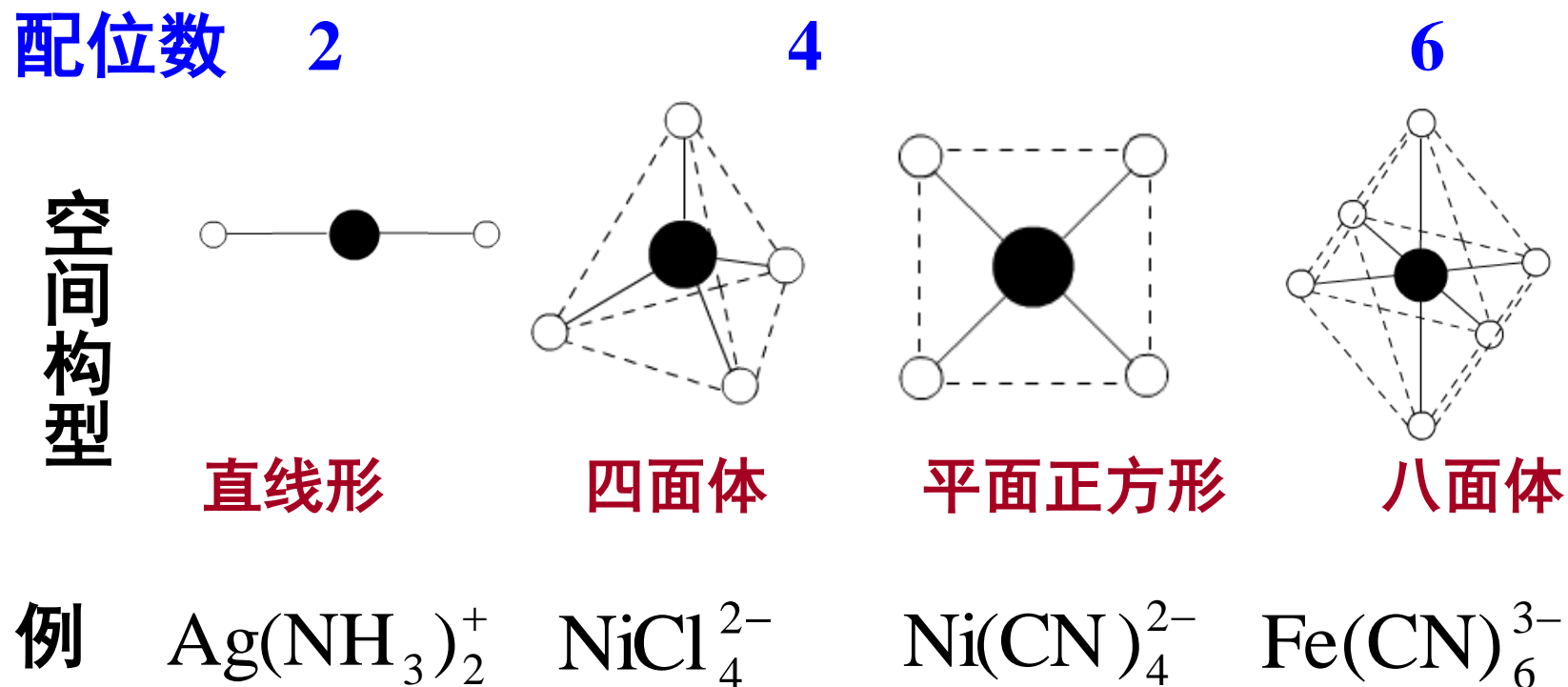
二茂铁— $(C_5H_5)_2Fe$

在茂环内,每个C原子有一个垂直于环平面的2p轨道,5个2p轨道与p电子形成 π^6_5 键,两个茂环的 π 电子与 Fe^{2+} 配位形成夹心配合物



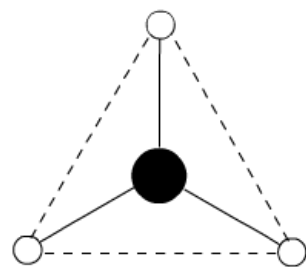
§ 2 配合物的空间构型和磁性

配合物分子或离子的空间构型与配位数的多少密切相关。



配位数 3

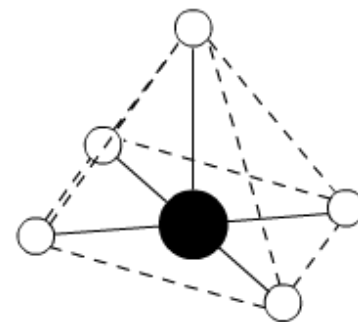
空间构型



三角形

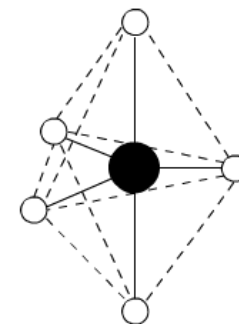
例: HgI_3^-

5



四方锥

例: SbCl_5^{2-}



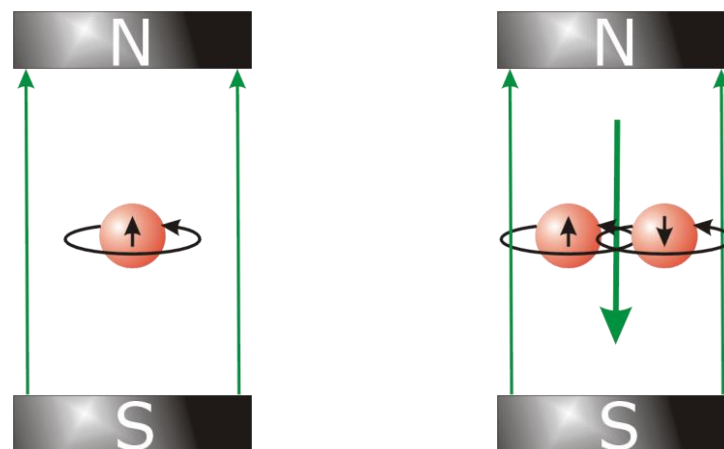
三角双锥

例: $\text{Fe}(\text{CO})_5$



配合物的磁矩与磁性

- 物质的磁性主要由电子的自旋引起。
- 分子中有单电子，是**顺磁性**(paramagnetic)物质；
- 电子都成对，是**反磁性**(diamagnetic)物质。



配合物的磁矩与磁性

磁 矩： $\mu = \sqrt{n(n+2)}$ (B.M.)玻尔磁子

- 磁矩:一般是通过测定配合物的磁矩(μ)来确定外轨配合物和内轨配合物。

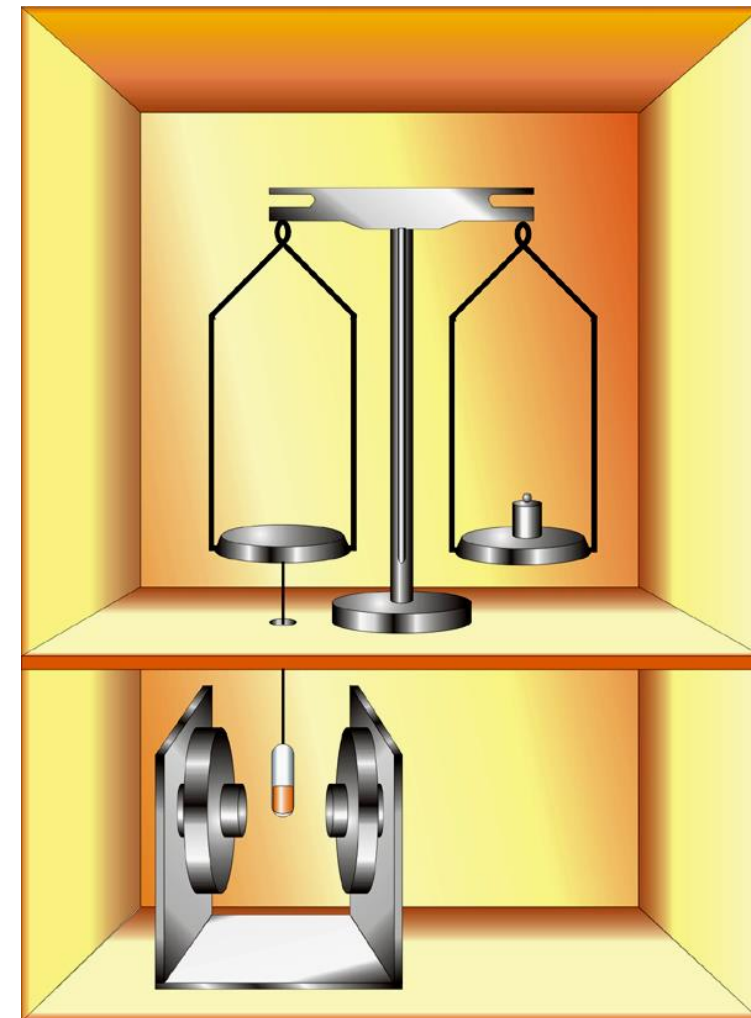
n — 未成对电子数

顺磁性: 被磁场吸引 $\mu > 0, n > 0$ 。

例: O_2, NO, NO_2

反磁性: 被磁场排斥 $\mu = 0, n = 0$ 。例: H_2, N_2

例: $[NiCl_4]^{2-}, \mu=2.83B.M.$



§ 3. 配合物的结构理论

- 价键理论
- 晶体场理论
- 分子轨道理论
- 配位场理论



3.1 价键理论

1. 价键理论的要点:

(1) 形成体(M): 有空轨道, 配位体(L): 有孤对电子,

二者形成配位键 $M \leftarrow L$

(2) 形成体(中心离子)采用杂化轨道成键

(3) 杂化方式与空间构型有关

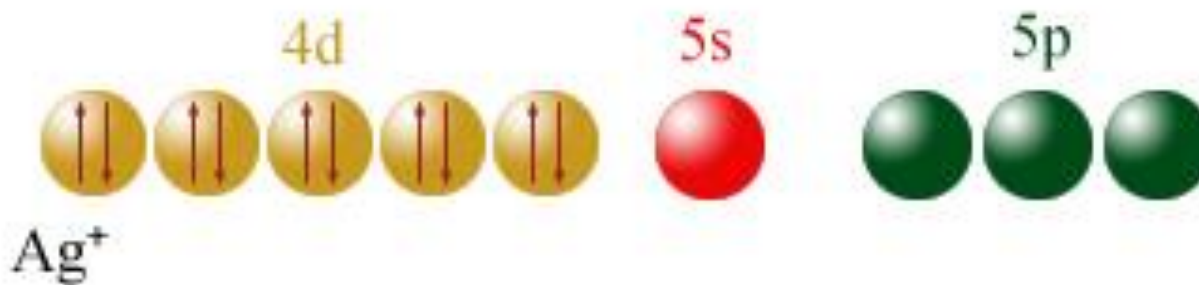
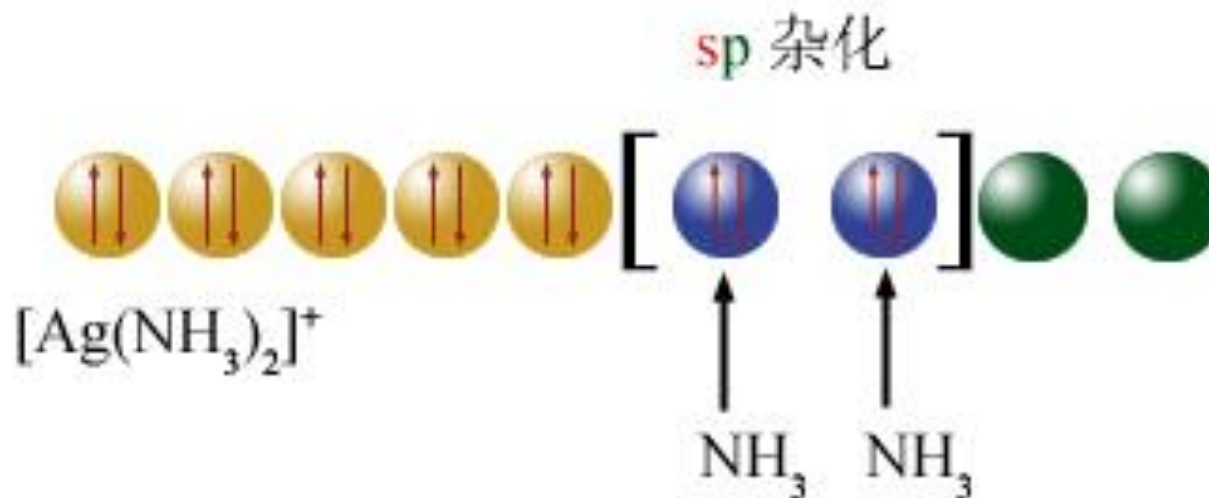


配位数为 2 的配合物



空间构型为直线形

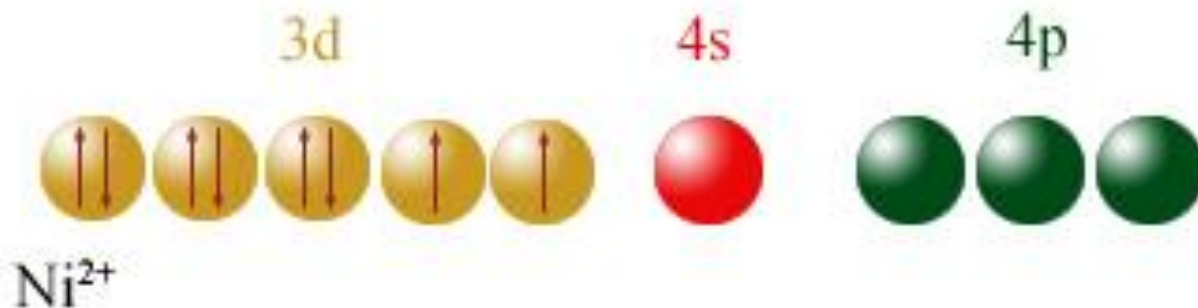
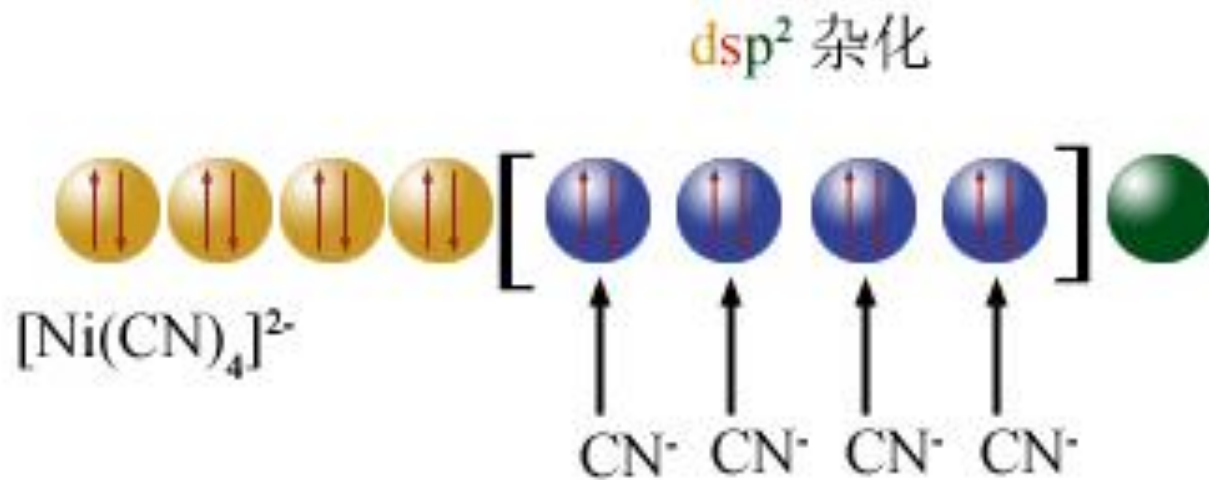
$\mu=0$



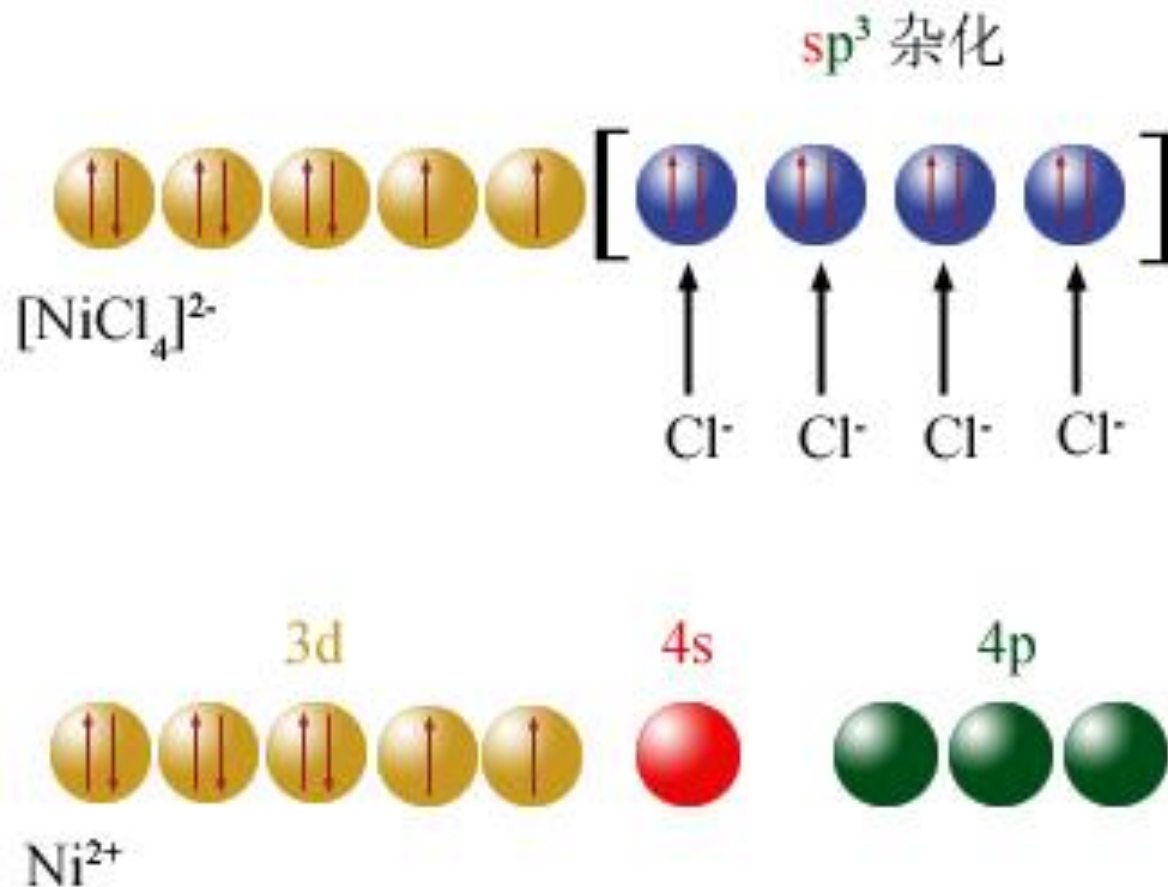
例: $[\text{AgCl}_2]^-$, $[\text{CuCl}_2]^-$



$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ 的空间构型为 **平面正方形**, $\mu=0$



$[\text{NiCl}_4]^{2-}$ 的空间构型为四面体, $\mu=2.83\text{B.M.}$

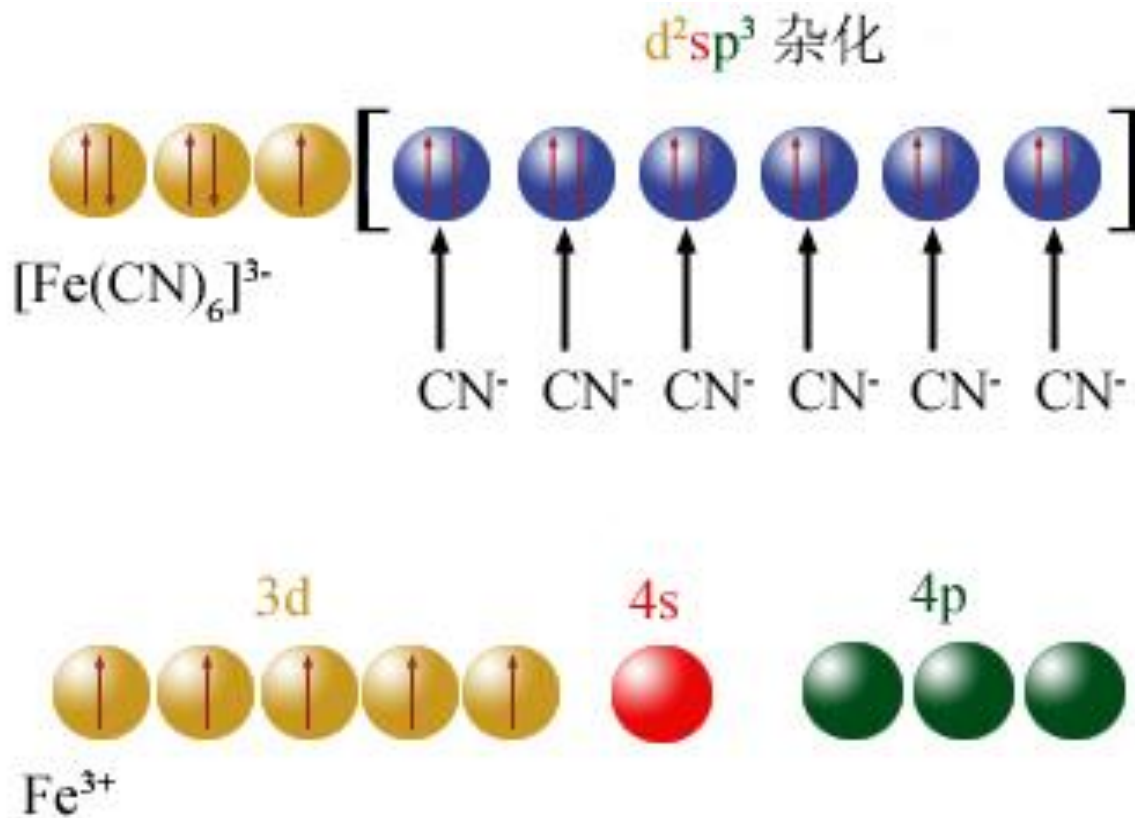


配位数为 6 的配合物

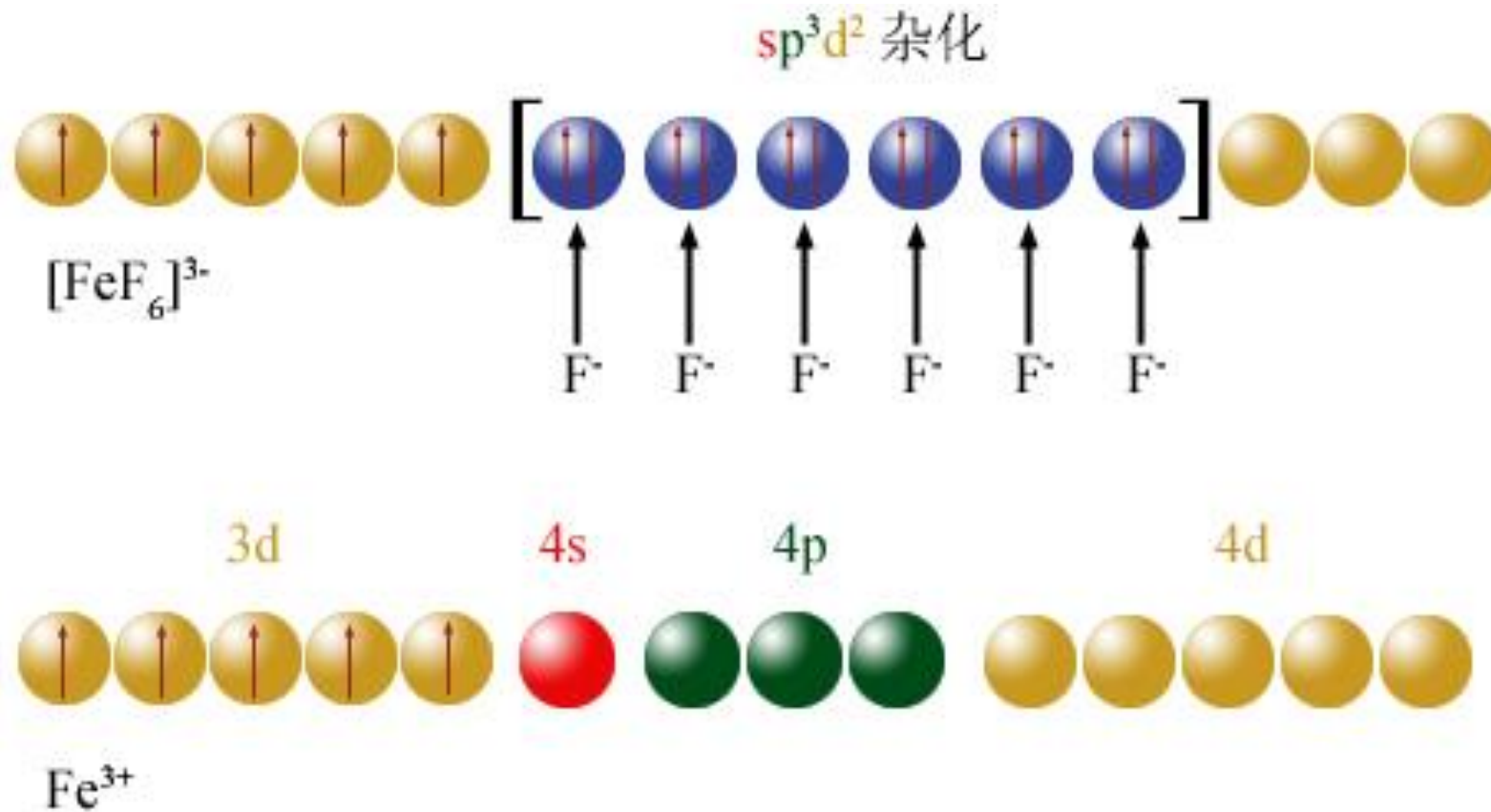
这类配合物绝大多数是八面体构型，形成体可能采取 d^2sp^3 或 sp^3d^2 杂化轨道成键
 例如： $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ， $\mu=2.4\text{B.M.}$

内轨配键。

以内轨配键形成的配合物叫内轨型配合物。



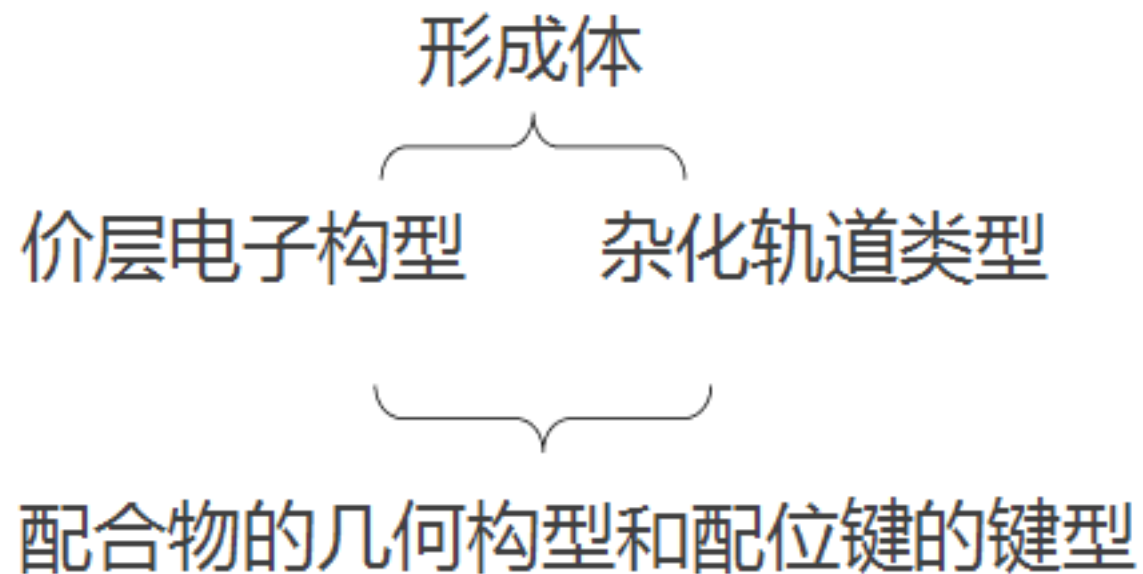
例如： $[\text{FeF}_6]^{3-}$ ， $\mu=5.90\text{B.M.}$



外轨配键。以外轨配键形成的配合物叫外轨型配合物。



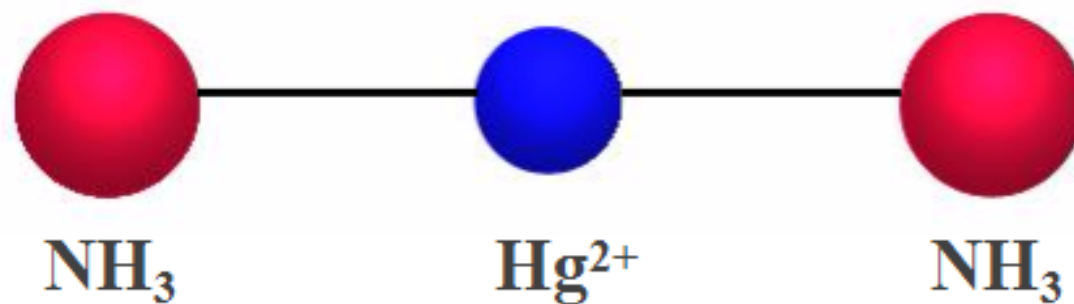
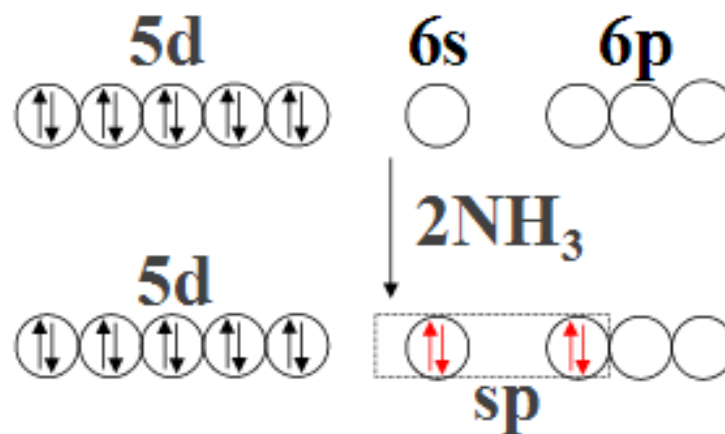
配合物杂化结构



[Hg(NH₃)₂]²⁺——直线形

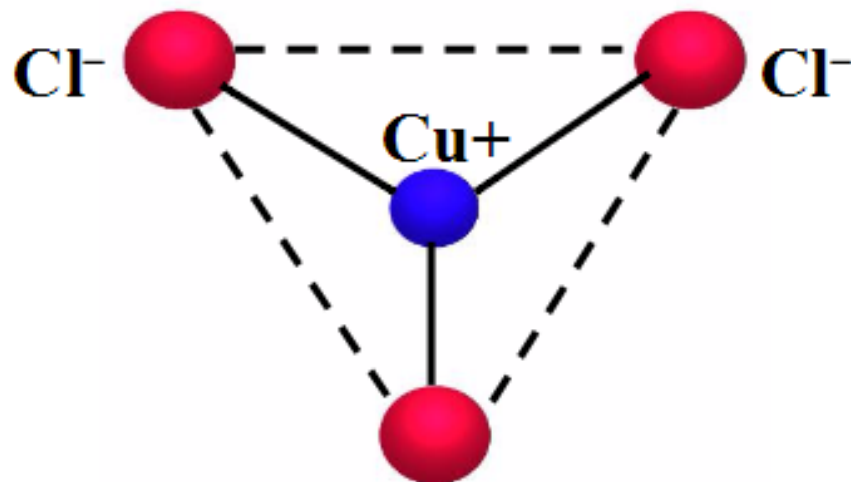
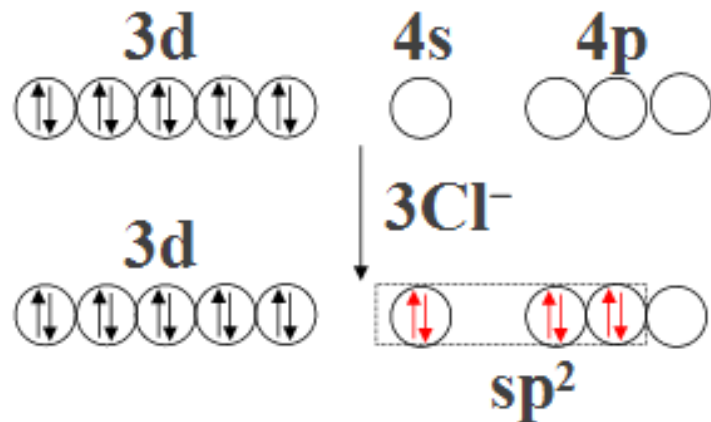
Hg²⁺价层电子结构为

[Hg(NH₃)₂]²⁺



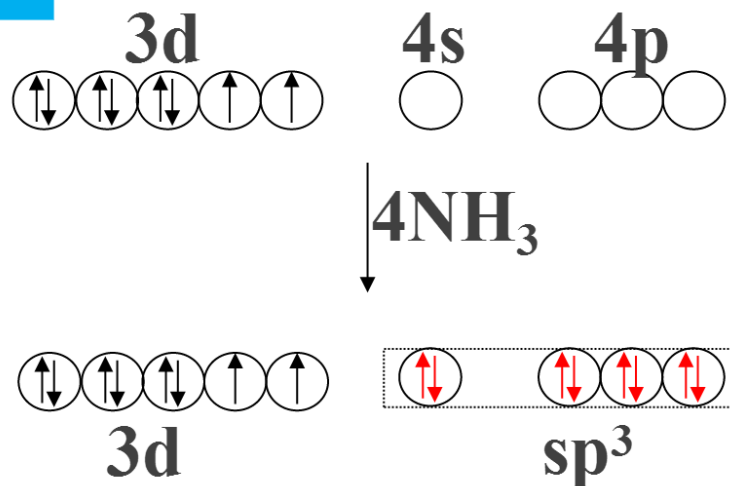
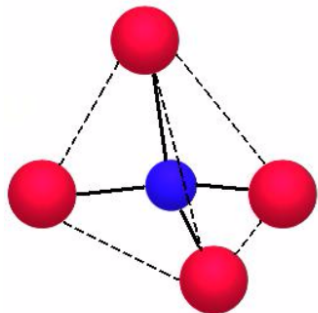
[CuCl₃]²⁻——正三角形

Cu⁺价层电子结构为



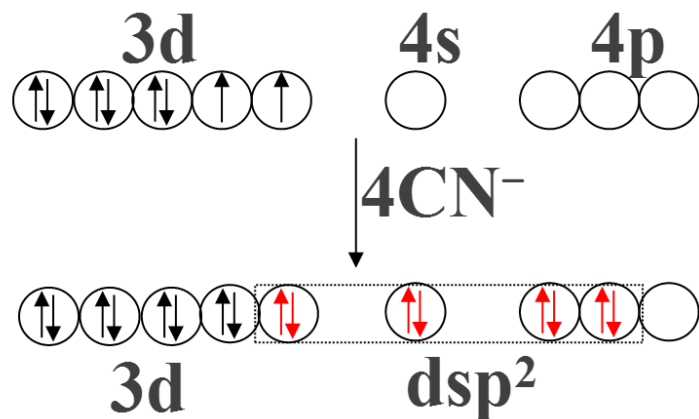
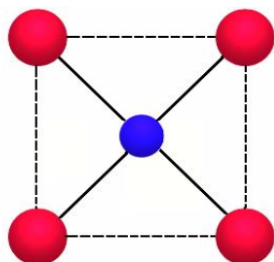
[Ni(NH₃)₄]²⁺——正四面体

Ni²⁺价层电子结构为



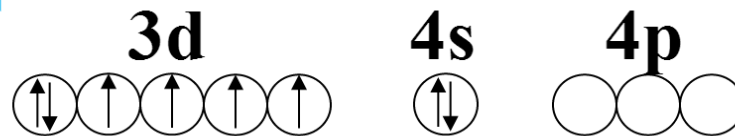
[Ni(CN)₄]²⁻——正方形

Ni²⁺价层电子结构为



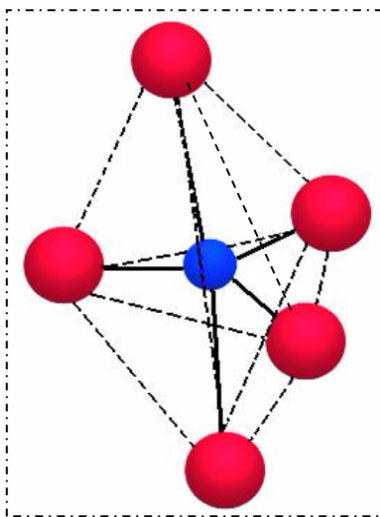
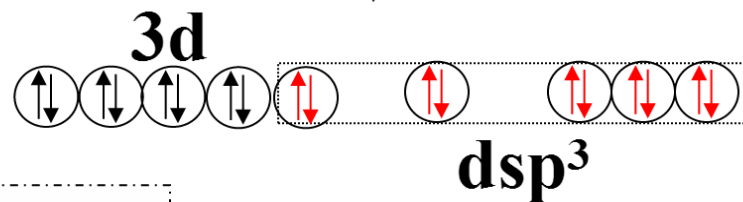
[Fe(CO)₅]——三角双锥体

Fe价层电子结构为

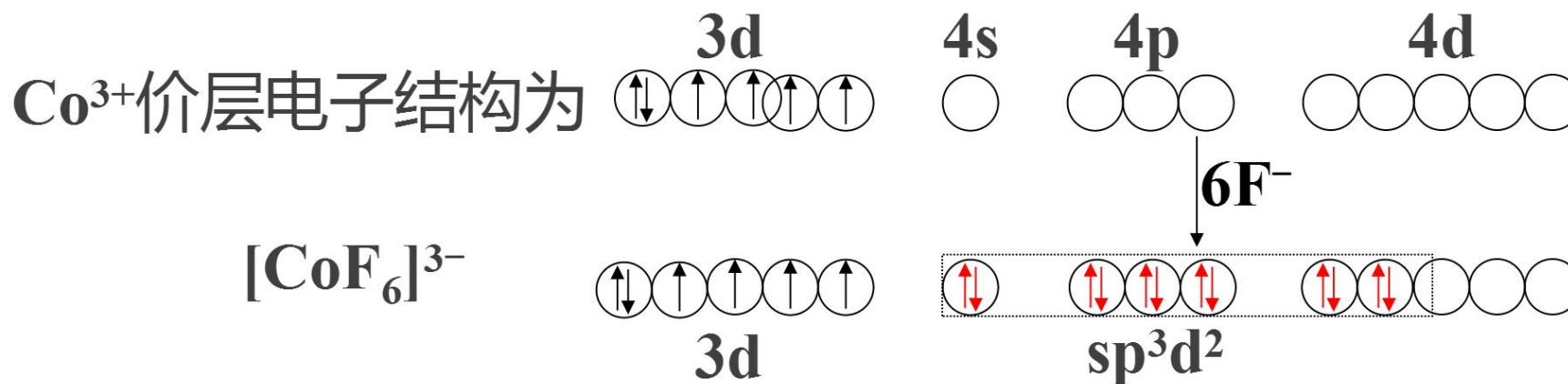


↓ 5CO

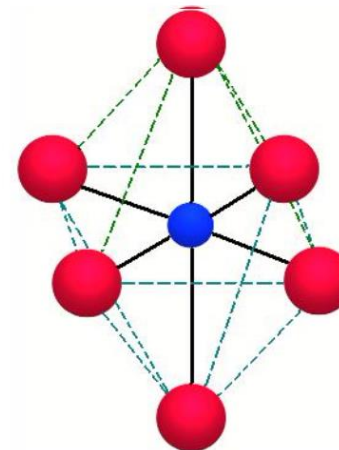
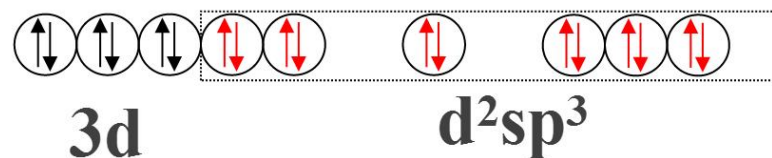
[Fe(CO)₅]



[CoF₆]³⁻——正八面体



[Co(CN)₆]³⁻——正八面体



配位键类型与影响因素

配位键类型——内轨配键、外轨配键

- **内轨配键**：由次外层 $(n-1)d$ 与最外层 ns 、 np 轨道杂化所形成的配位键

由内轨配键形成的配合物---**内轨型配合物**

如 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 、 $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$

- **外轨配键**：全部由最外层 ns 、 np 、 nd 轨道杂化所形成的配位键

由外轨配键形成的配合物---**外轨型配合物**

如 $[\text{FeF}_6]^{3-}$ 、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 、 $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$



配位键类型——内轨配键、外轨配键

影响因素：

- 中心离子的电子构型 →
- 中心离子的电荷
- 配位原子电负性 ↓

□ 中心离子的电子构型

离子的电子构型	形成配合物类型	实例
d^{10}	外轨型	Cu^+ 、 Ag^+ 、 Zn^{2+}
d^8	大多数为内轨型	Ni^{2+} 、 Pt^{2+} 、 Pd^{2+}
$d^4 \sim d^7$	内轨型、外轨型	Fe^{3+} 、 Co^{2+}

电负性	易形成配合物类型	实例
大	外轨型	F、Cl、O
小	内轨型	C(CN^- 、CO)

电荷增多，易形成内轨型配合物

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 外轨型配合物

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 内轨型配合物



- 中心原子或离子与电负性较大的配位原子，形成外轨配键，这种配位键，**离子性成分较大**，又称为电价配键。
- 中心原子或离子与电负性较小的配位原子，形成内轨配键。这种配位键，**离子性成分较小，共价键成分较大**，又称**共价配键**。



配合物的稳定性、磁性与键型的关系

稳定性 同一中心离子形成相同配位数的配离子,
稳定性: 内轨型 > 外轨型

	$[\text{FeF}_6]^{3-}$	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$
杂化轨道	sp^3d^2	d^2sp^3	sp^3	dsp^2
配键类型	外轨型	内轨型	外轨型	内轨型
K_f^\ominus	10^{14}	10^{42}	$10^{7.96}$	$10^{31.3}$



磁性

	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$
Ni^{2+} 的d电子构型	d^8	
杂化轨道	sp^3	dsp^2
配键类型	外轨型	内轨型
未成对电子数	2	0
磁性	顺磁性	反磁性
$\mu/\text{B.M.}$	2.83	0



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

n (未成对电子数)	0	1	2	3	4	5
μ (理)/B.M.	0	1.73	2.83	3.87	4.90	5.92

	$[\text{FeF}_6]^{3-}$	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$
μ /B.M.	5.90	2.0
n (未成对电子数)	5	1
Fe^{3+} 的d电子构型	d^5	
杂化轨道	sp^3d^2	d^2sp^3
配键类型	外轨型	内轨型



影响配位数大小的因素

- (1) 中心离子
- (2) 配体
- (3) 外界条件



影响配位数大小的因素

(1) 中心离子

- 电荷——离子电荷越高，配位数越大
- 半径——半径越大，其周围可容纳的配体较多，配位数大

如 配离子	$[\text{PtCl}_4]^{2-}$	$[\text{PtCl}_6]^{2-}$
中心离子	Pt^{2+}	Pt^{4+}
配位数	4	6

如 配离子	$[\text{AlF}_6]^{3-}$	$[\text{BF}_4]^-$
半径	$r(\text{Al}^{3+}) > r(\text{B}^{3+})$	
配位数	6	4

但半径过大，中心离子对配体的引力减弱，反而会使配位数减小。

如：配离子	$[\text{CdCl}_6]^{4-}$	$[\text{HgCl}_4]^{2-}$
配位数	6	4



常见金属离子(M^{m+})的配位数(n)

M^+	n	M^{2+}	n	M^{3+}	n	M^{4+}	n
Cu^+	2、4	Cu^{2+}	4、6	Fe^{3+}	6	Pt^{4+}	6
Ag^+	2	Zn^{2+}	4、6	Cr^{3+}	6		
Au^+	2、4	Co^{2+}	4、6	Co^{3+}	6		
		Pt^{2+}	4	Sc^{3+}	6		
		Hg^{2+}	2、4	Au^{3+}	4		
		Ni^{2+}	4、6	Al^{3+}	4、6		



影响配位数大小的因素

(2) 配体

- 电荷——电荷越多，配体间斥力增大，配位数越小
- 半径——半径越大，中心离子所能容纳配体数减少，配位数越小

如	配离子	$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	$[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$
	配体	NH_3	OH^-
	配位数	6	4

如	配离子	$[\text{AlF}_6]^{3-}$	$[\text{AlCl}_4]^-$
	配体	F^-	Cl^-
	配位数	6	4



影响配位数大小的因素

- (1) 中心离子
- (2) 配体
- (3) 外界条件

增大配体浓度

降低反应温度

有利于形成高配位数的配合物



价键理论优缺点

1. 很好的解释了配合物的形成过程、配位数、几何构型、稳定性（内轨型>外轨型）和磁性。
2. 除磁矩可以计算外，其余性质仅定性描述。
3. 不能解释一些配合物的稳定性。
4. 不能解释配合物的电子吸收光谱（紫外-可见吸收光谱）和颜色。



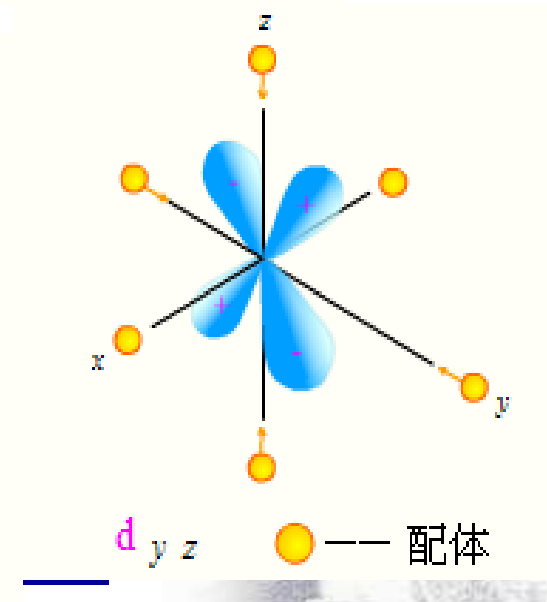
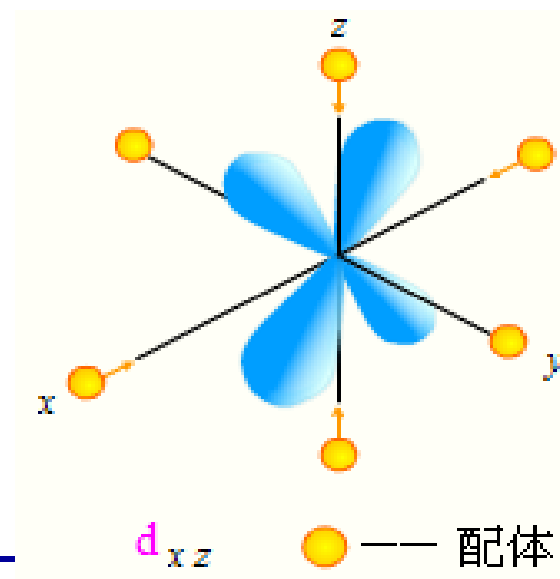
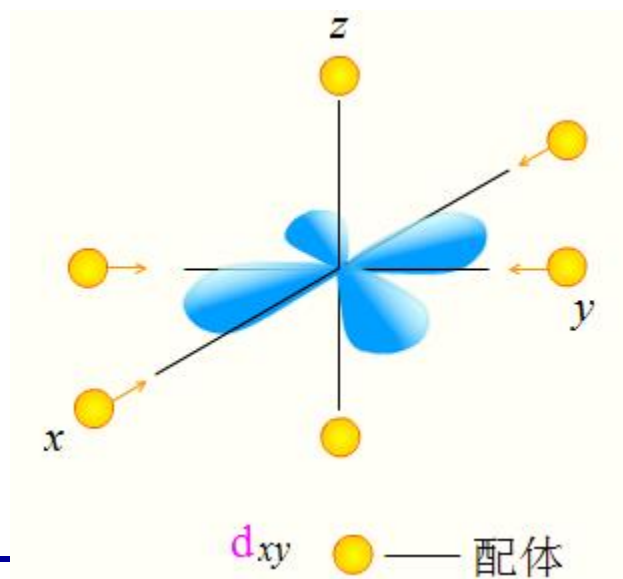
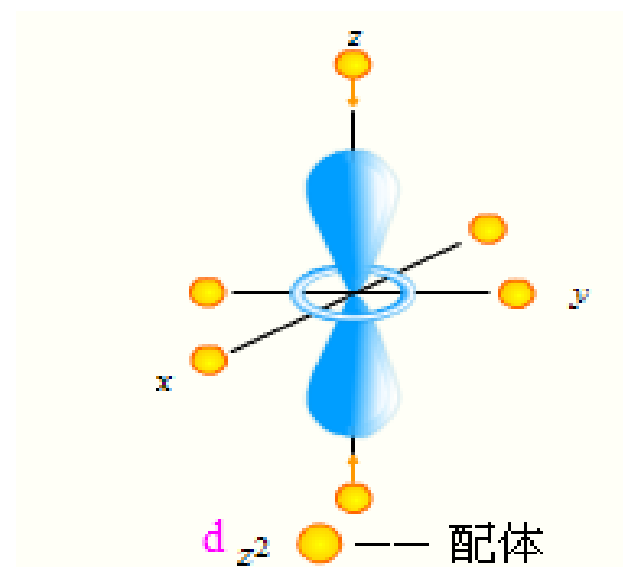
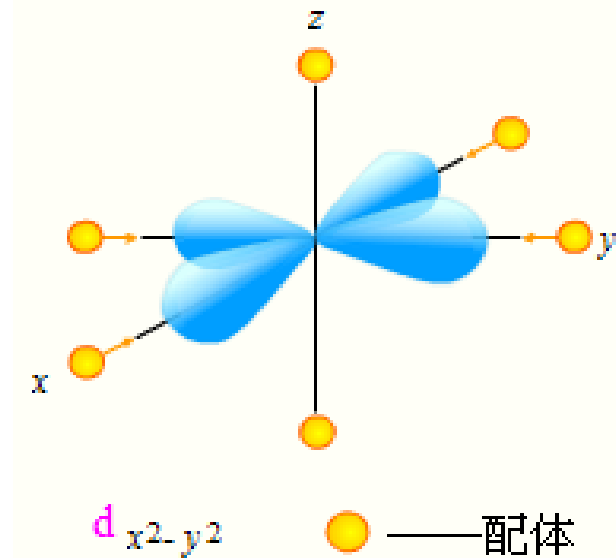
3.2 晶体场理论 *Crystal field theory*

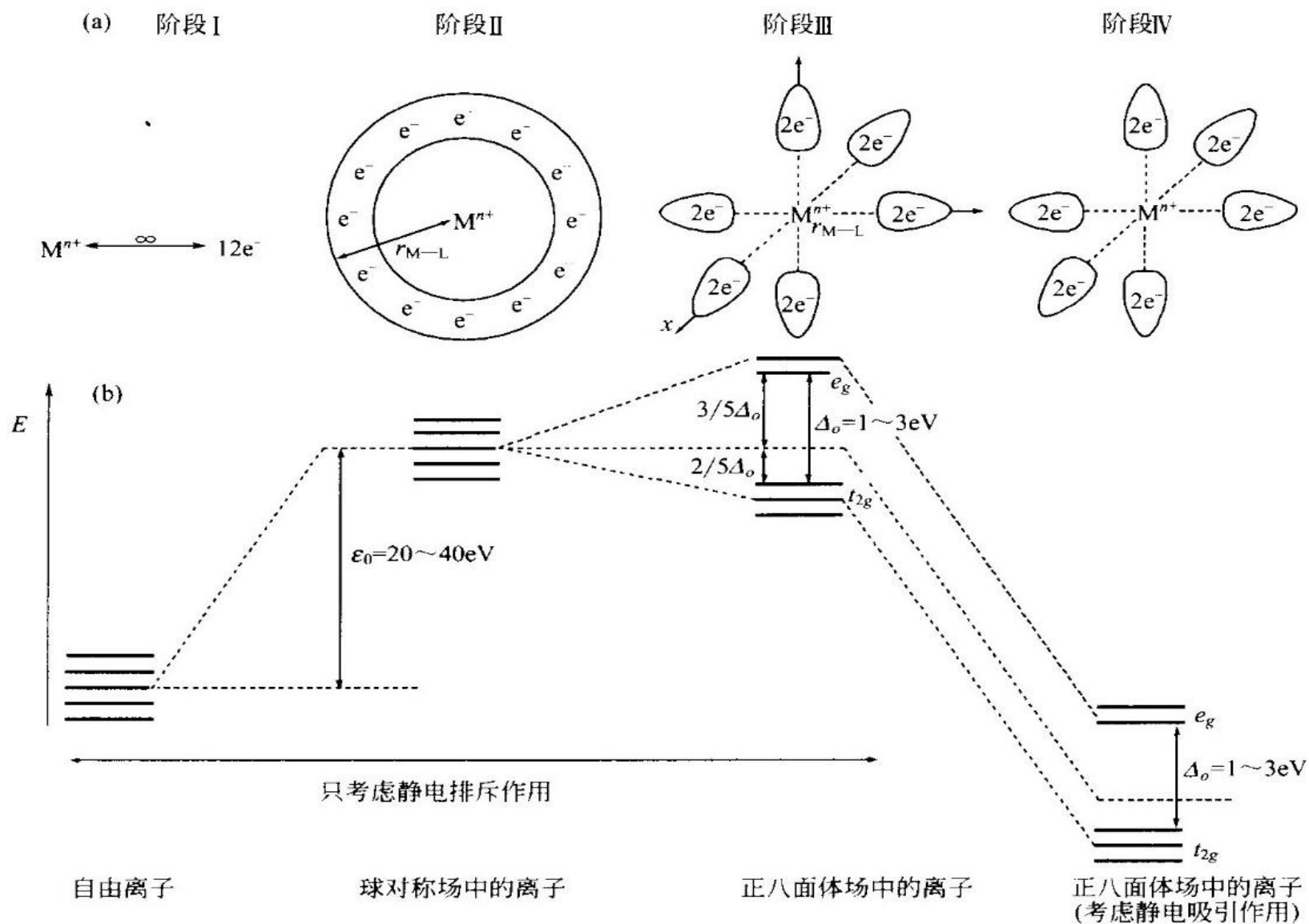
1. 晶体场理论的基本要点

- 在配合物中，中心离子M处于带电的配位体L形成的静电场中，二者完全靠静电作用结合在一起；
- **晶体场对M的d 电子产生排斥作用，使M的d 轨道发生能级分裂；**
- 分裂类型与化合物的空间构型有关；
- 电子首先填入分裂后的低能量d轨道中。

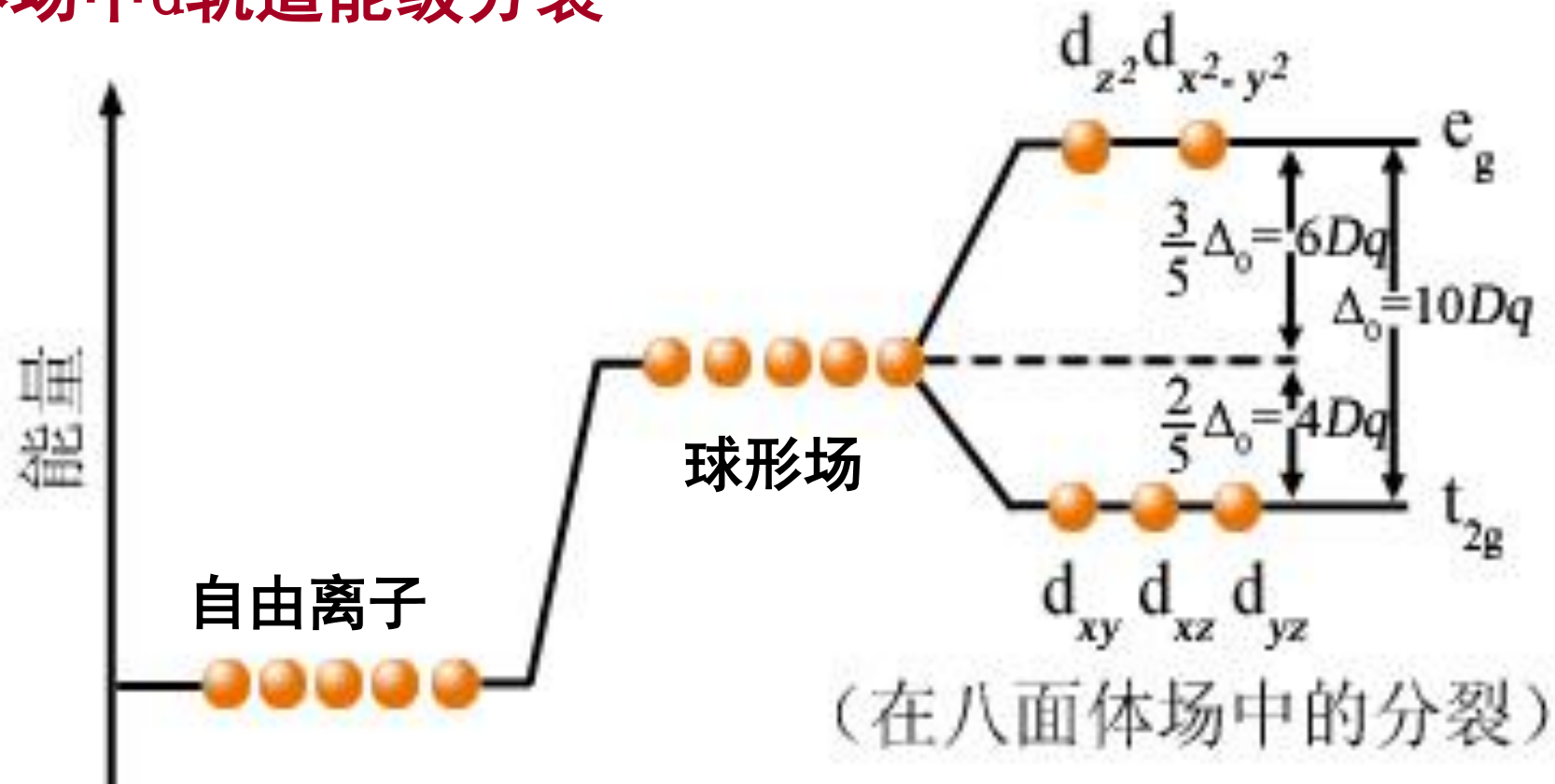


例：中心离子d轨道在八面体场中的分裂





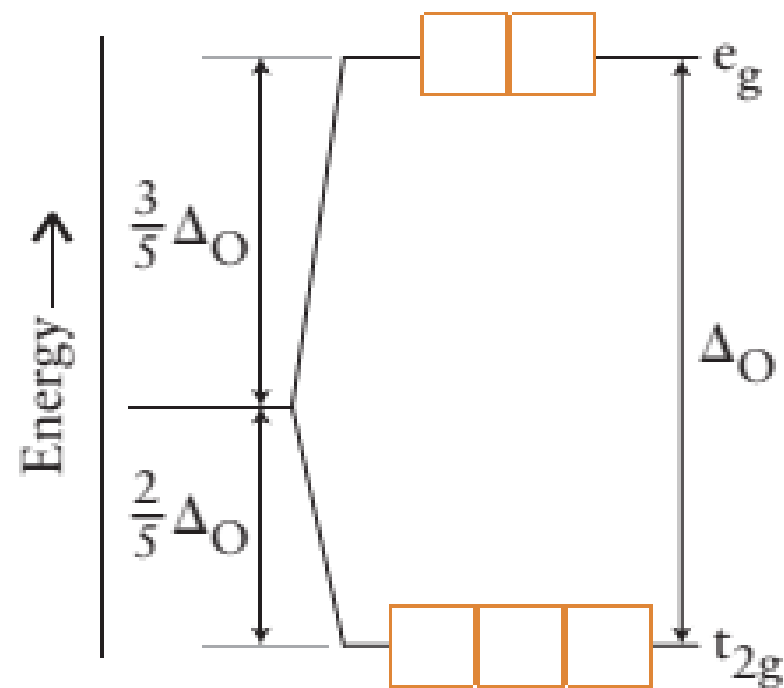
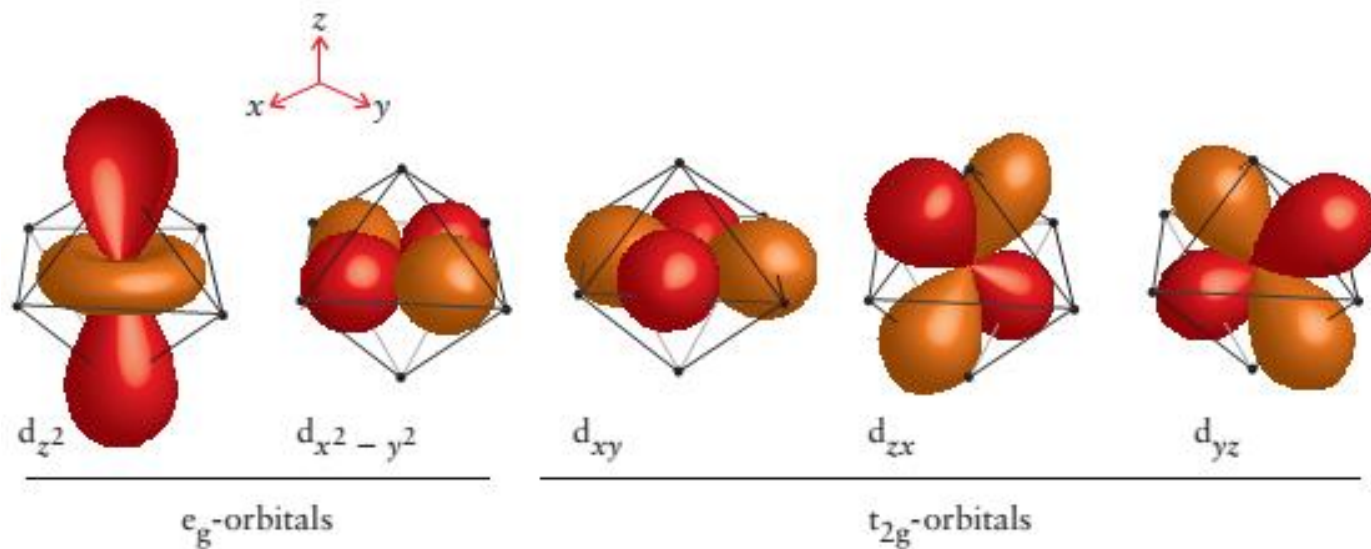
2. 八面体场中d轨道能级分裂



$$\Delta_o = E(e_g) - E(t_{2g}) = 10Dq$$

晶体场分裂能





$$\Delta_0 = E(e_g) - E(t_{2g}) = 10Dq$$

晶体场分裂能



晶体场分裂能及稳定化能

由于晶体场分裂能定义为两组轨道能量之差,

$$E(e_g) - E(t_{2g}) = \Delta_0$$

在能级分裂过程中不存在总能量的得失:

$$2E(e_g) + 3E(t_{2g}) = 0$$

联立求解得:

$$E(e_g) = +0.6\Delta_0$$

$$E(t_{2g}) = -0.4\Delta_0$$

- 定义: 晶体场稳定化能 (*Crystal field stabilization energy, CFSE*)

是指电子占据分裂的d轨道后而产生的高于平均能量的额外稳定能。



3. 影响 Δ 的因素(中心离子, 配位体, 晶体场)

● 中心离子M对 Δ 的影响:

电荷 Z 增大, Δ_0 增大:

	$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$
$\Delta_0 / \text{cm}^{-1}$	17600	14000

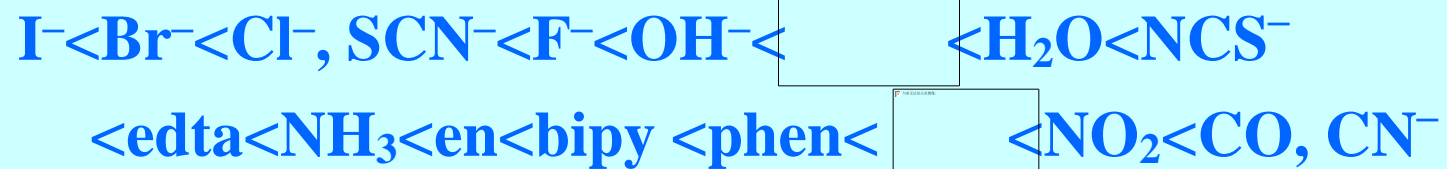
主量子数 n 增大, Δ_0 增大:

	$[\text{CrCl}_6]^{3-}$	$[\text{MoCl}_6]^{3-}$
$\Delta_0 / \text{cm}^{-1}$	13600	19200



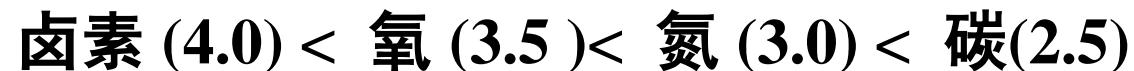
● 配位体对 Δ 的影响(弱场配位体和强场配位体):

不同配位体所产生的 Δ_0 不同, 因而 Δ_0 是配位体晶体场强度的量度。将配位体晶体场按强弱顺序排得的序列叫光谱化学序列(*Spectrochemical series*):



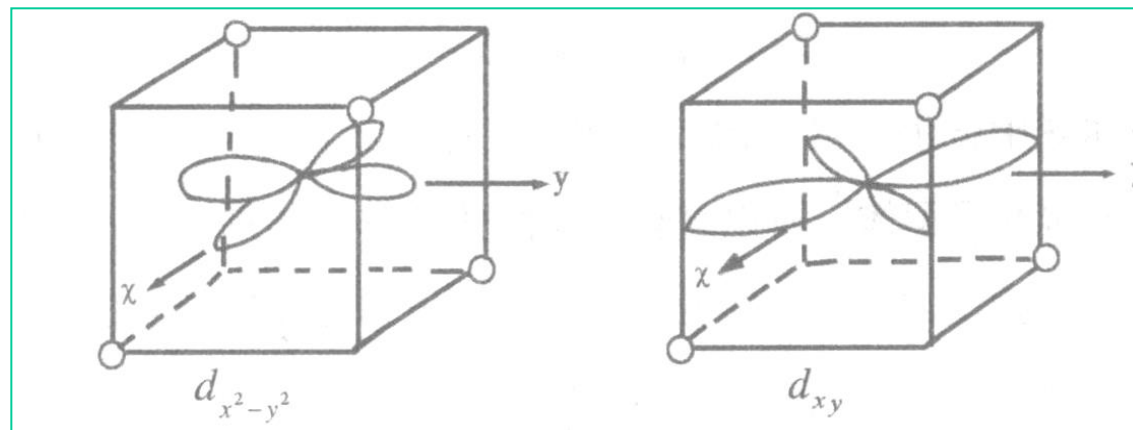
	$[CoF_6]^{3-}$	$[Co(NH_3)_6]^{3+}$	$[Co(CN)_6]^{3-}$
$\Delta_0 / \text{cm}^{-1}$	18600	22900	34000

初步看作是配位原子电负性的排列:

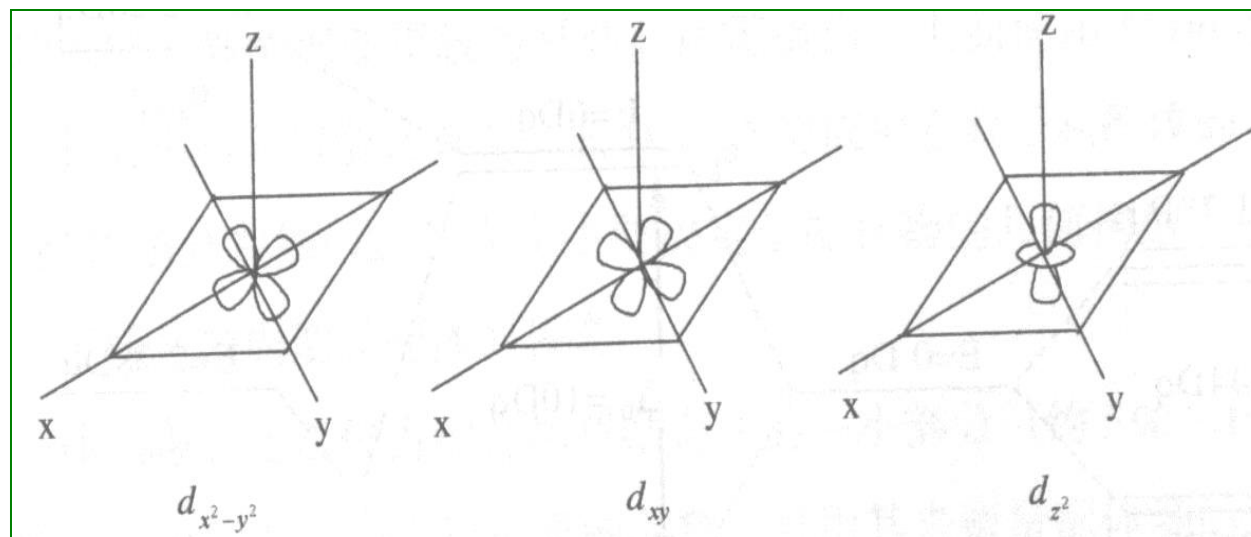


● 空间构型对 Δ 的影响:

正四面体场

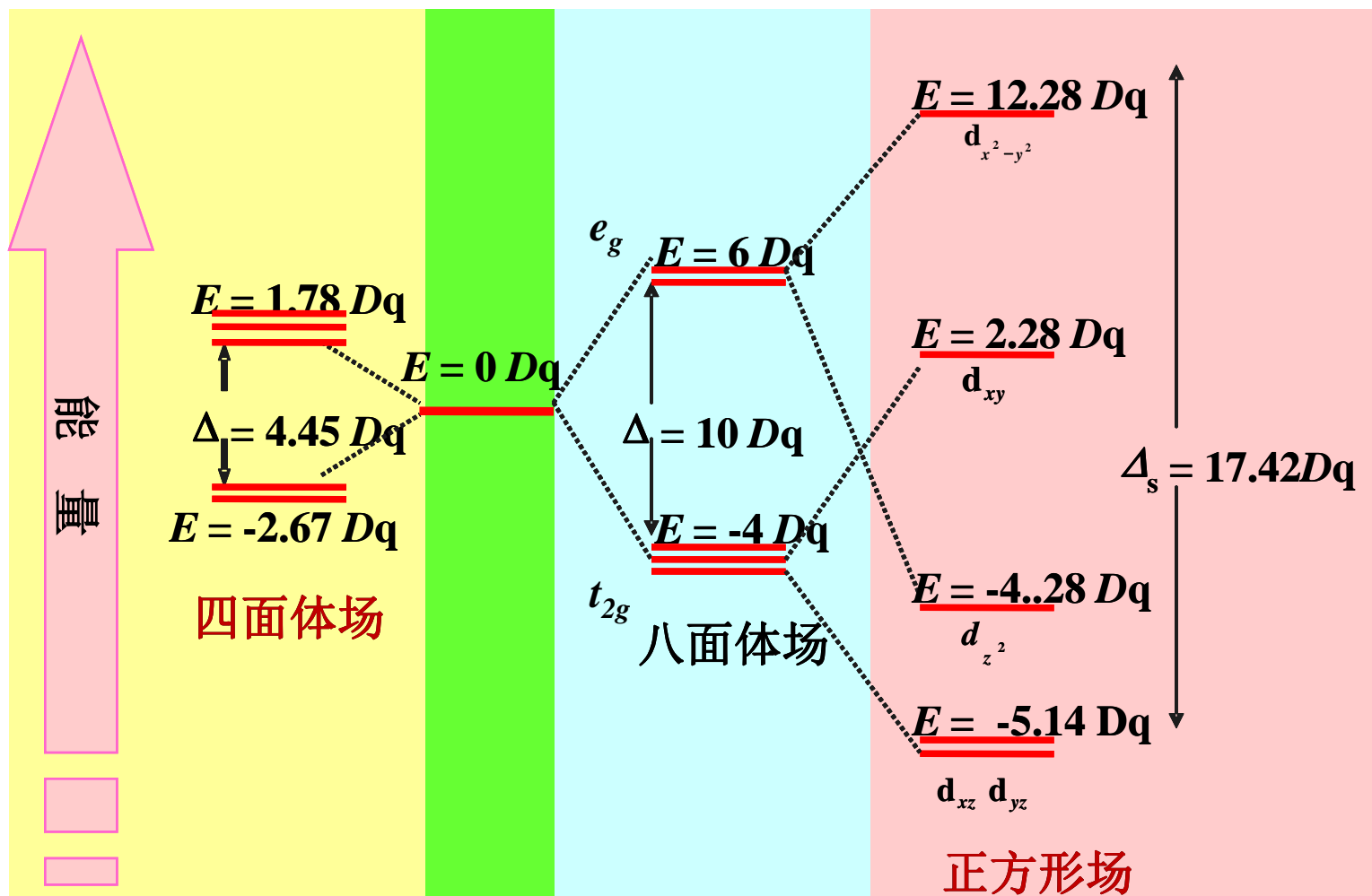


平面正方形场



● 晶体场类型的影响

不同晶体场中 Δ 的相对大小示意图



Δ_0 值可分为配位体的贡献 (f) 和中心离子的贡献 (g) 之积

$$\text{即: } \Delta_0 = f \times g$$

JÖrgensen 给出八面体场的 f 和 g 的数值。

八面体场的 f 值和 g 值

f 值				g 值 (单位: 1000cm ⁻¹)			
Br ⁻	0.72	C ₂ O ₄ ²⁻	0.99	Mn ²⁺	8.0	Ru ²⁺	20
SCN ⁻	0.73	H ₂ O	1.00	Ni ²⁺	8.7	Mn ⁴⁺	23
Cl ⁻	0.78	NCS ⁻	1.02	Co ²⁺	9	Mo ³⁺	24.6
F ⁻	0.9	py	1.23	V ²⁺	12.0	Rh ³⁺	27.0
尿素	0.92	NH ₃	1.25	Fe ³⁺	14.0	Tc ⁴⁺	30
HAc	0.94	en	1.28	Cr ³⁺	17.4	Ir ³⁺	32
乙醇	0.97	CN ⁻	1.7	Co ³⁺	18.2	Pt ⁴⁺	36



4. 晶体场理论的应用

A) 解释配合物的磁性和稳定性

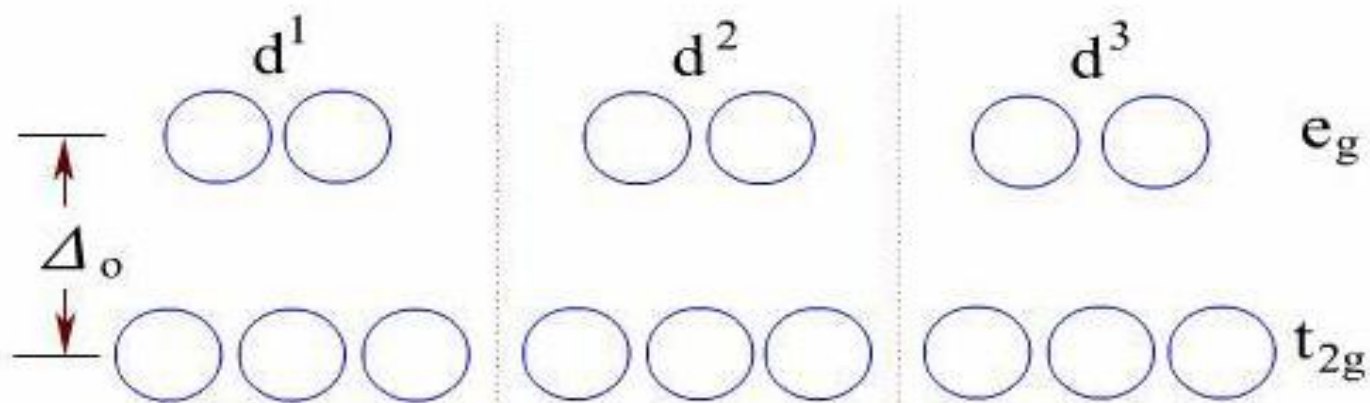
d电子在中心离子的轨道中如何分布？

根据排列后成单电子的多少相应的有“高自旋配合物(*High-spin complex*)”和“低自旋配合物(*Low-spin complex*)”之分。

排布原则：

- 能量最低原理
- Hund规则
- Pauli不相容原理





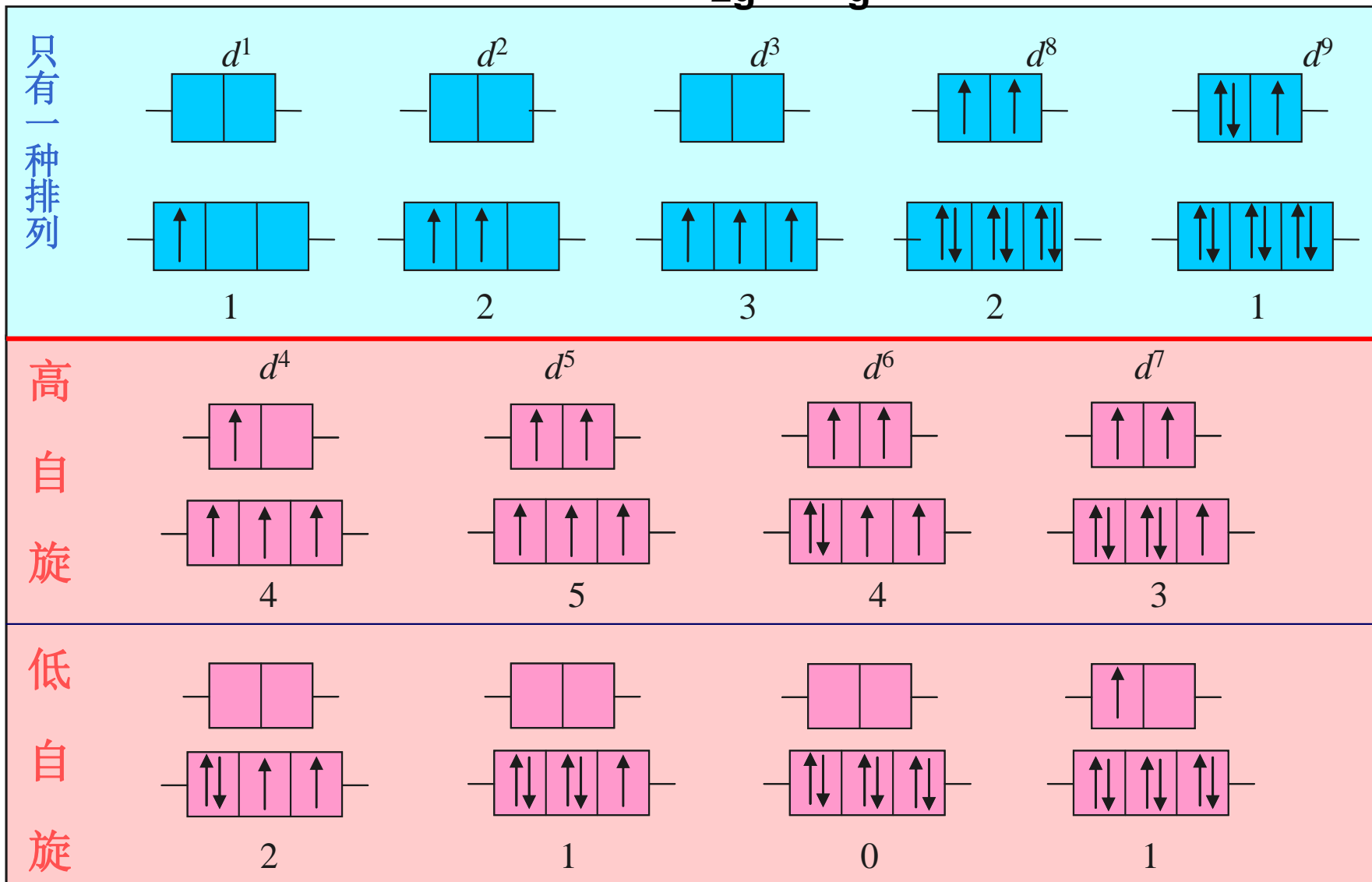
电子成对能(P):

强场: $\Delta_o > P$, 低自旋, 稳定性高。

弱场: $\Delta_o < P$, 高自旋, 稳定性差。



八面体场中电子在 t_{2g} 和 e_g 轨道中的分布



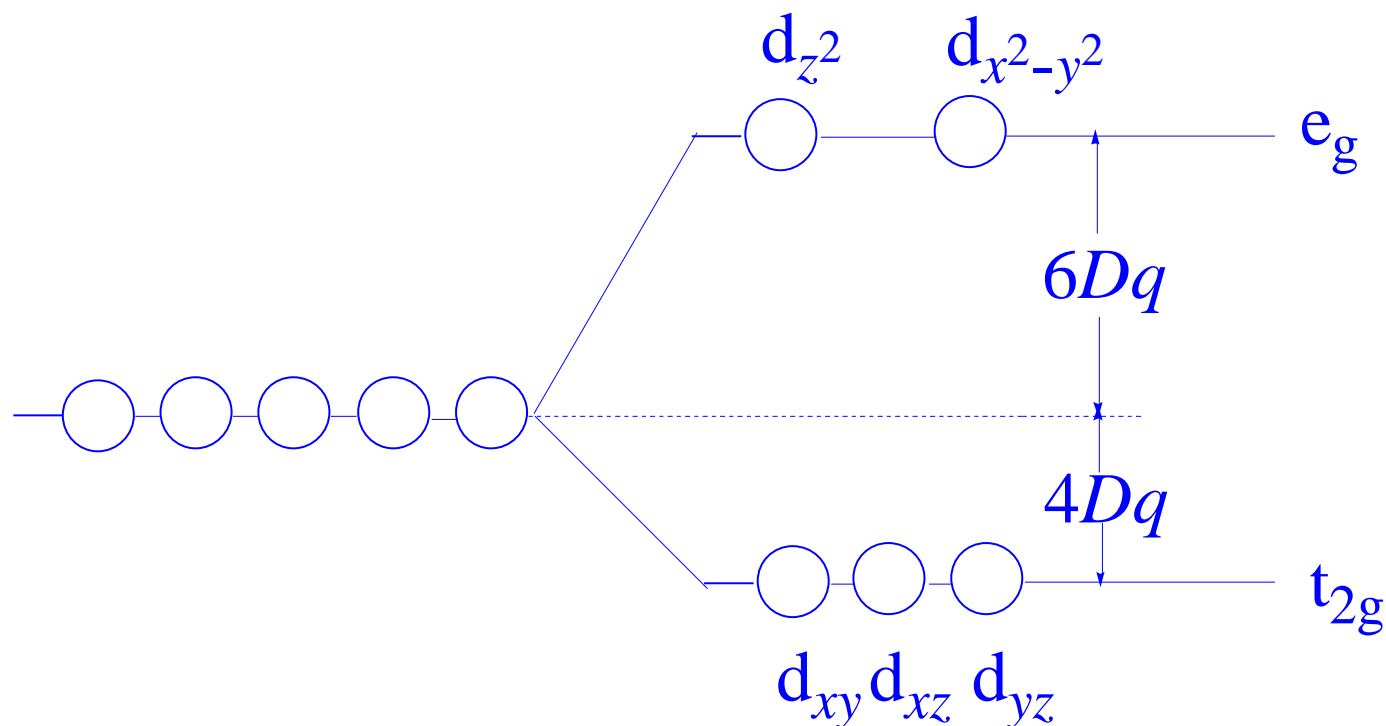
例:

	$[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$	$[\text{CoF}_6]^{3-}$
Δ_o / J	67.524×10^{-20}	25.818×10^{-20}
P / J	35.350×10^{-20}	35.350×10^{-20}
场	强	弱
Co^{3+} 的价电子构型	$3d^6$	$3d^6$
八面体场中 d 电子排布	$t_{2g}^6 e_g^0$	$t_{2g}^4 e_g^2$
未成对电子数	0	4
实测磁矩/B.M	0	5.26
自旋状态	低自旋	高自旋
价键理论	内轨型	外轨型
杂化方式	$d^2 sp^3$	$sp^3 d^2$



B) 晶体场稳定化能(CFSE)的计算

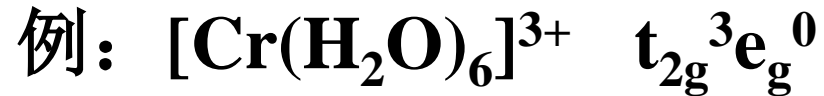
d电子从未分裂的d轨道进入分裂后的d轨道，所产生的总能量下降值。



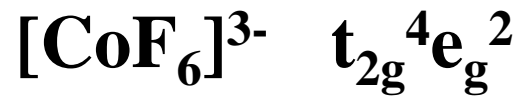
• CFSE的计算

$$\begin{aligned} \text{CFSE} &= n_1 E(t_{2g}) + n_2 E(e_g) \\ &= n_1(-4Dq) + n_2(6Dq) \quad (\text{弱场}) \end{aligned}$$

式中 n_1 为 t_{2g} 轨道中的电子数
 n_2 为 e_g 轨道中的电子数



$$\text{CFSE} = 3 \times (-4Dq) = -12Dq$$

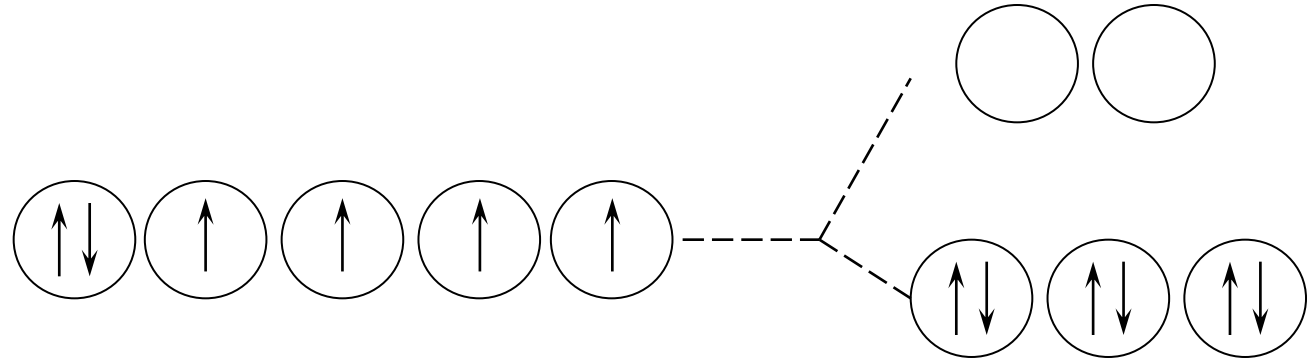


$$\text{CFSE} = 4 \times (-4Dq) + 2 \times 6Dq = -4Dq$$



$[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ 的 CFSE = ?

强场, $t_{2g}^6 e_g^0$



$$\text{CFSE} = 6 \times (-4Dq) + 2P = -24Dq + 2P$$

通式: $\text{CFSE} = (-4n_1 + 6n_2)Dq + (m_1 - m_2)P$

式中 m_1 为八面体场中 d 轨道中的成对电子数,
 m_2 为球形场中 d 轨道中的成对电子数。



八面体场的CFSE

d^n	弱 场				强 场			
	构型	电子对数		CFSE	构型	电子对数		CFSE
		m_1	m_2			m_1	m_2	
d^1		0	0	$-4Dq$		0	0	$-4Dq$
d^2		0	0	$-8Dq$		0	0	$-8Dq$
d^3		0	0	$-12Dq$		0	0	$-12Dq$
d^4		0	0	$-6 Dq$		1	0	$-16 Dq+P$
d^5		0	0	$0 Dq$		2	0	$-20 Dq+2P$
d^6		1	1	$-4 Dq$		3	1	$-24 Dq+2P$
d^7		2	2	$-8 Dq$		3	2	$-18 Dq+P$
d^8		3	3	$-12Dq$		3	3	$-12Dq$
d^9		4	4	$-6 Dq$		4	4	$-6 Dq$
d^{10}		5	5	$0 Dq$		5	5	$0 Dq$

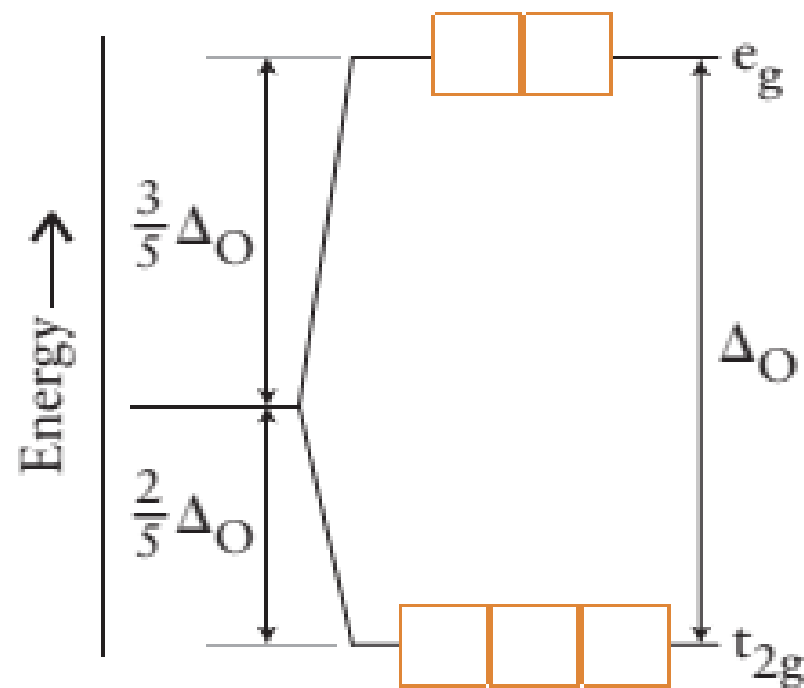
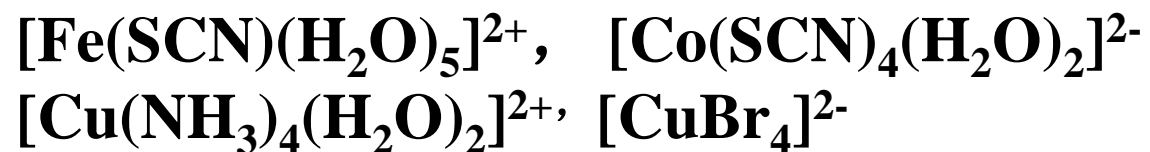
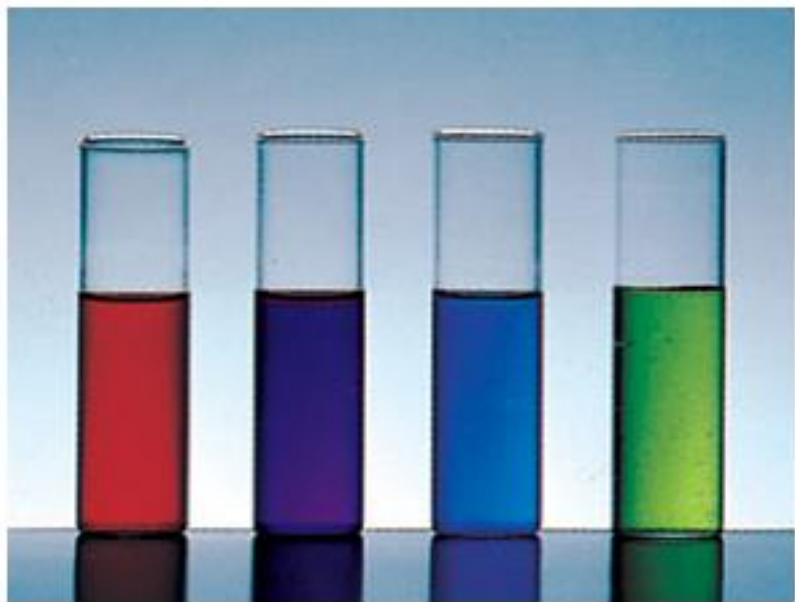
• 影响CFSE的因素

- ① d电子数目
- ② 配位体的强弱
- ③ 晶体场的类型

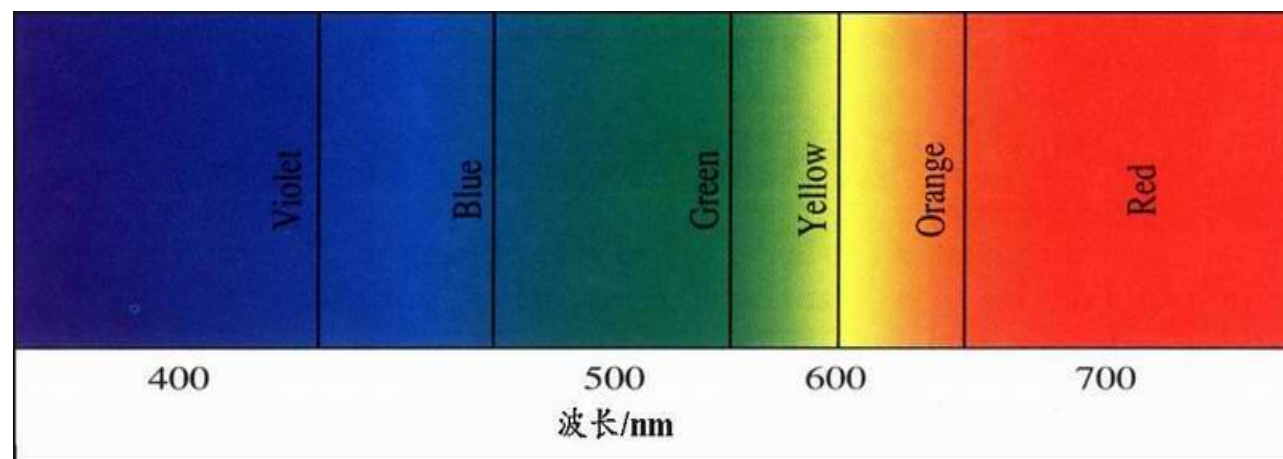
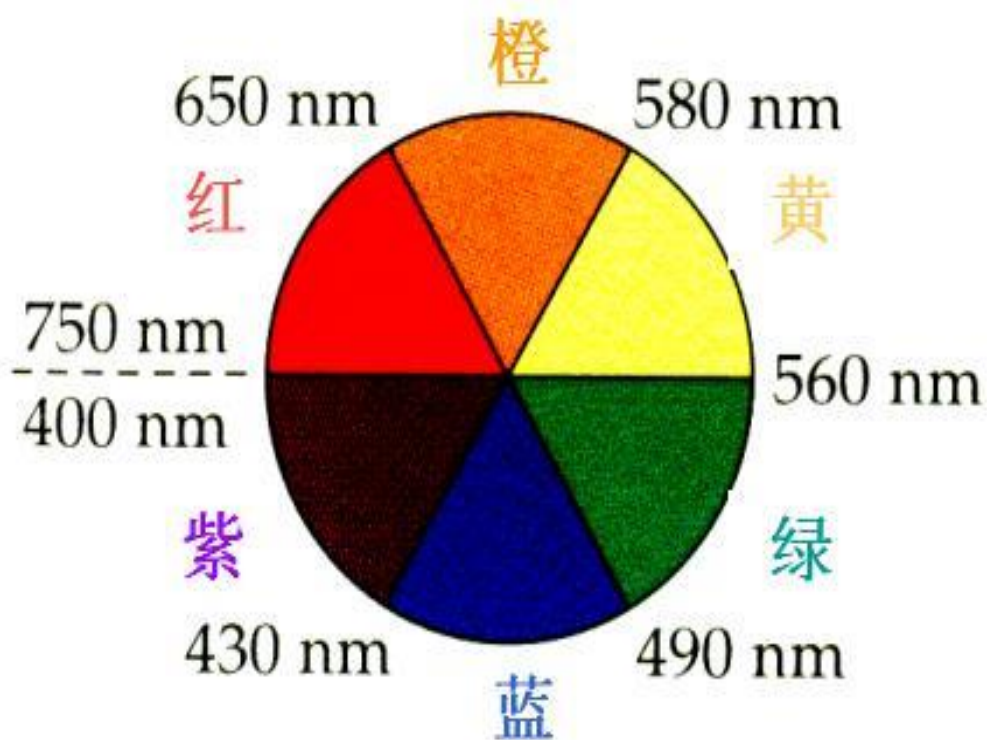


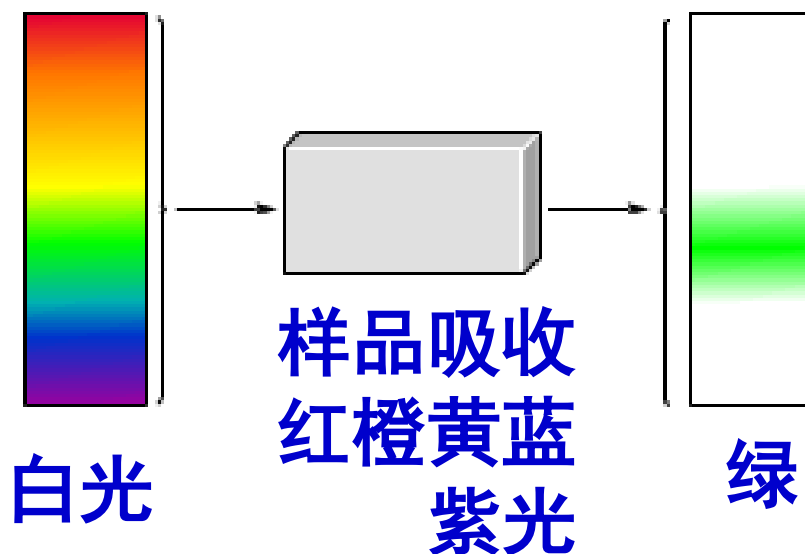
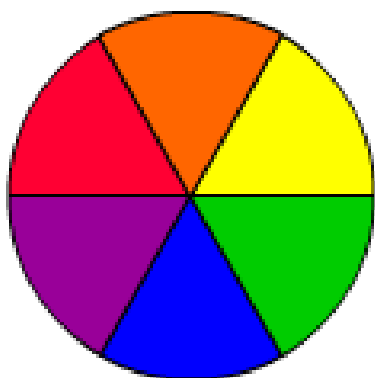
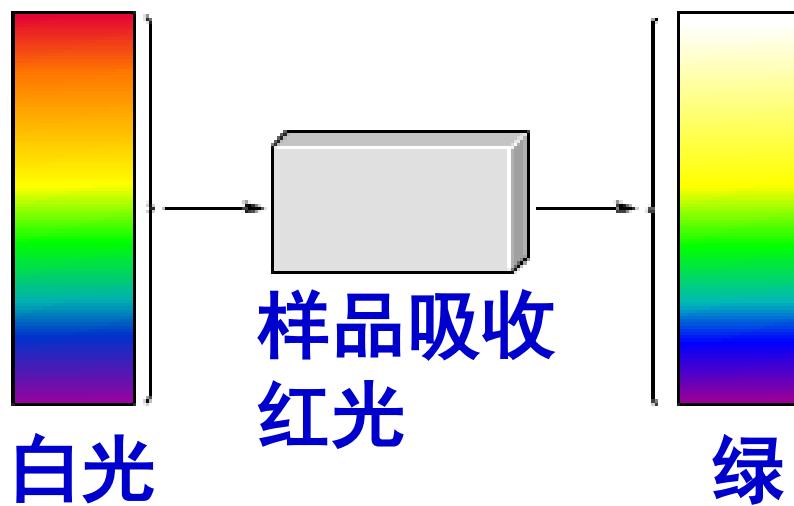
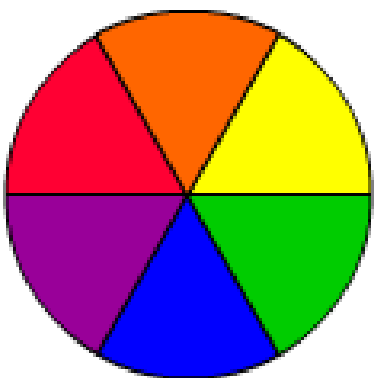
C) 解释配合物的颜色

许多过渡金属配合物的颜色产生于d电子在晶体场分裂而得的两组d轨道之间的跃迁（d-d跃迁）。

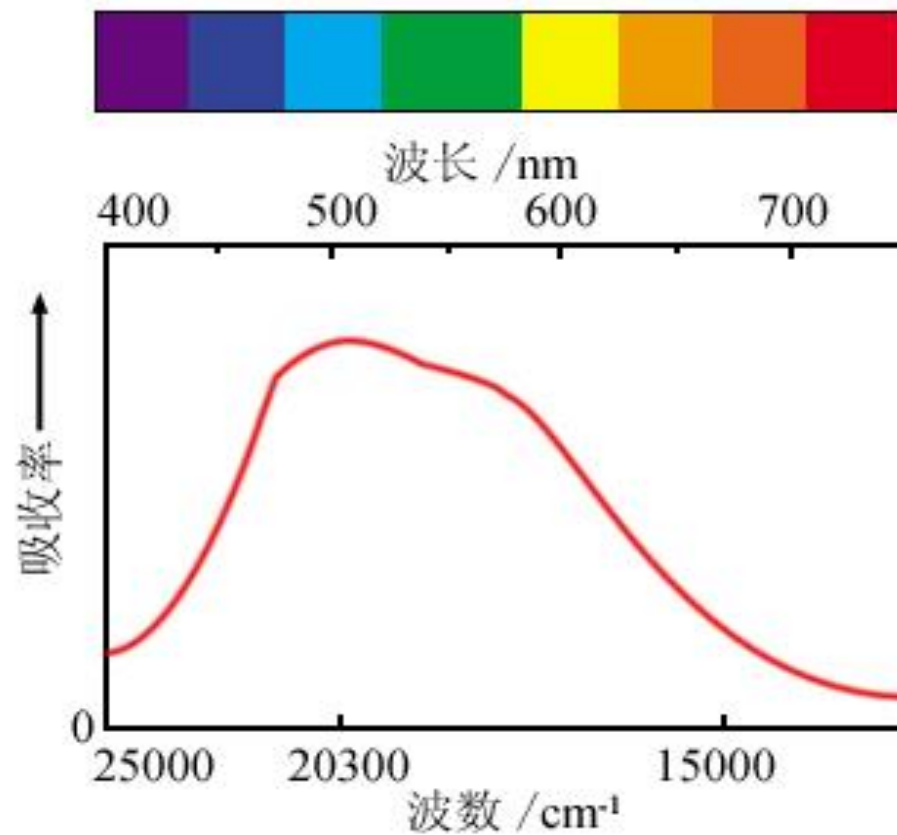
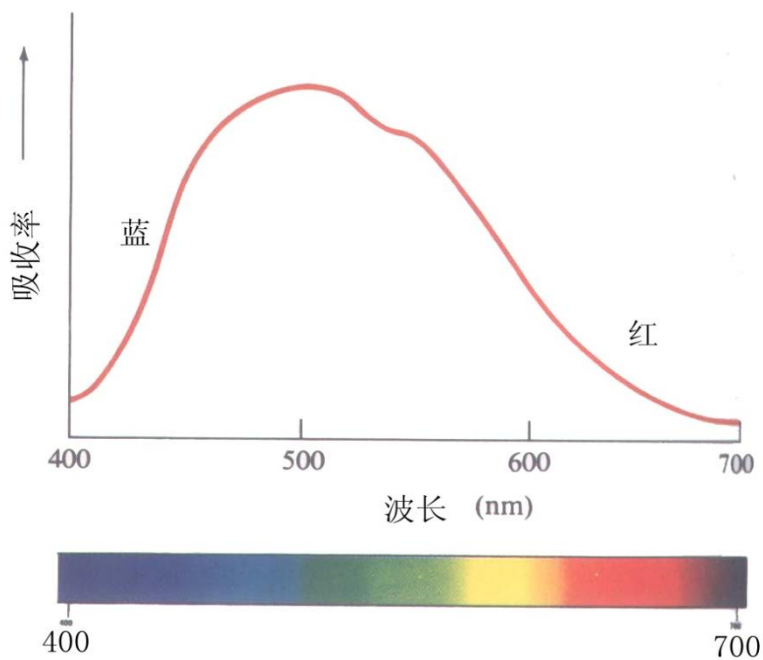


任何一种颜色的补色都处在其对顶角位置上





例如：



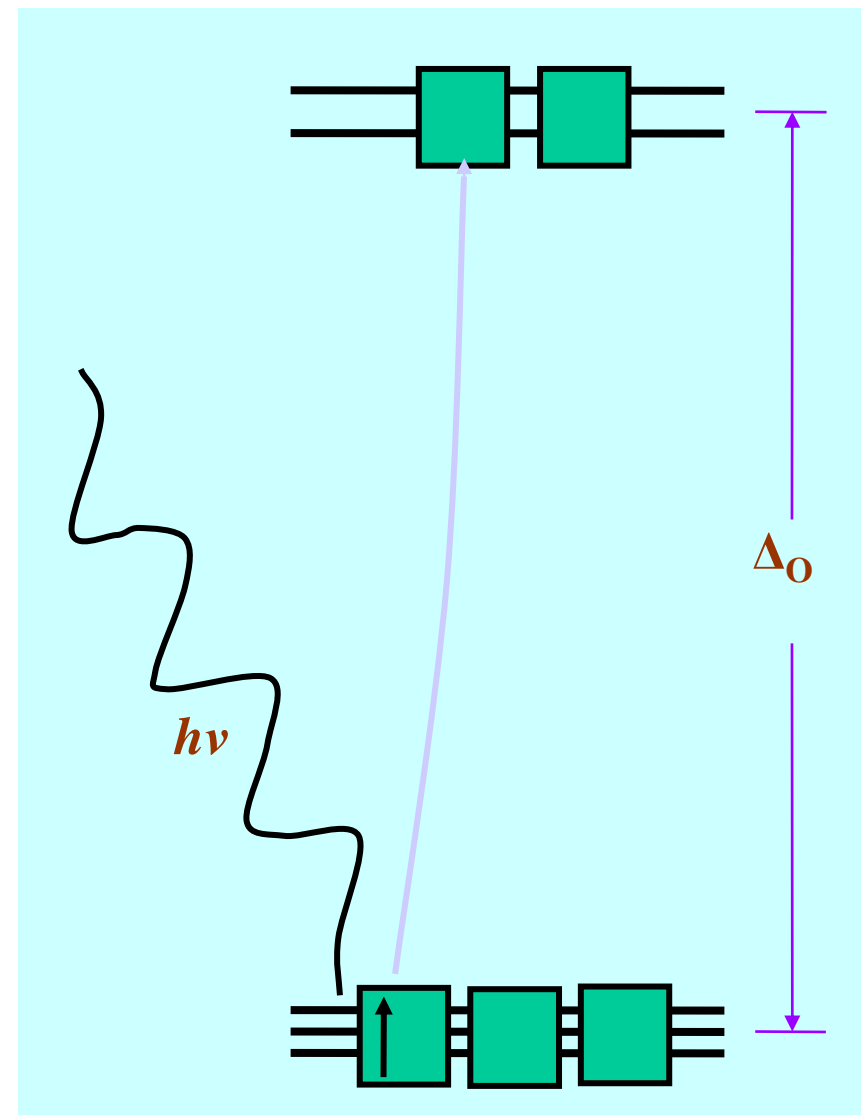
● 配合物离子的颜色d-d跃迁

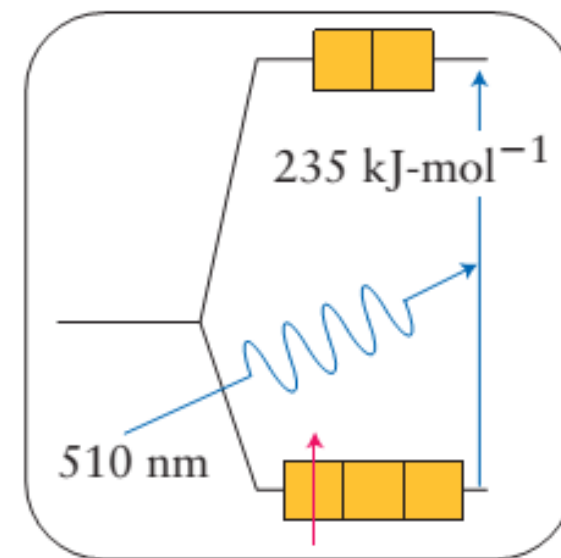
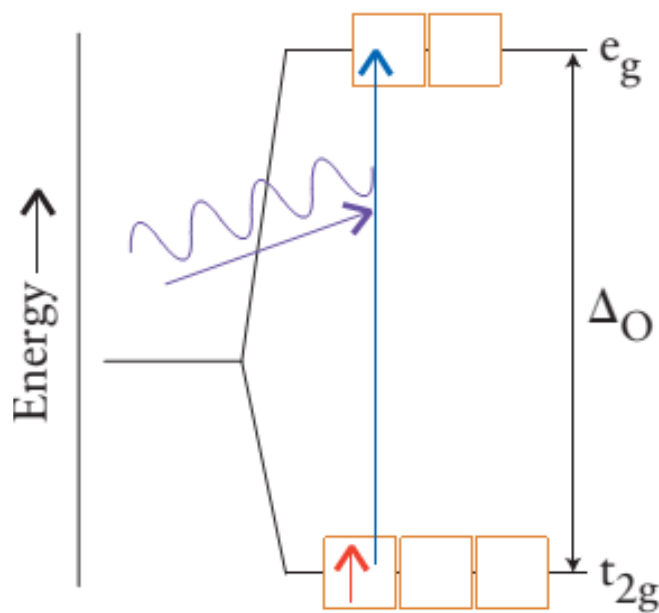
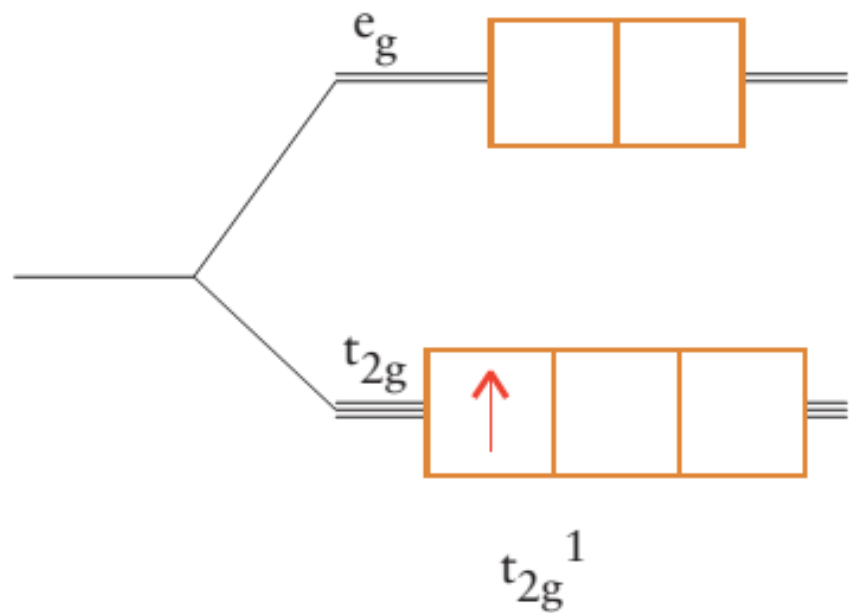
$$1\text{cm}^{-1}=1.19 \times 10^{-2}\text{kJ mol}^{-1}$$

▲ d-d跃迁所吸收光子的频率与分裂能大小有关。

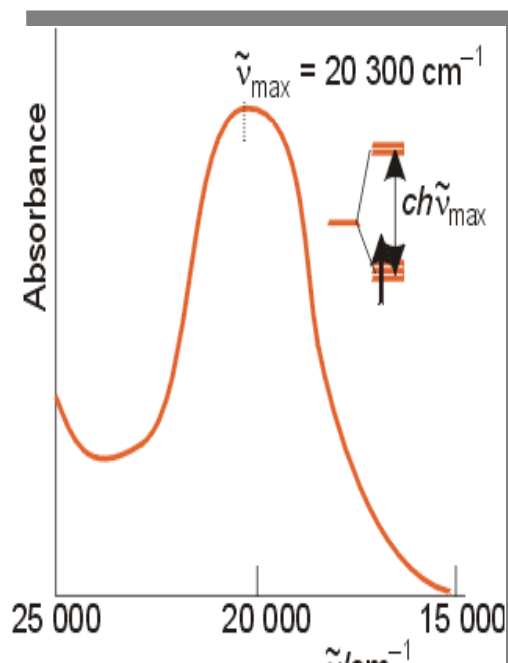
$$\Delta_o = h\nu = hc/\lambda$$

▲ 颜色的深浅与跃迁电子数目有关。





- 所吸收光子的频率与分裂能大小有 $\Delta_o = h\nu = hc/\lambda$
- d-d跃迁颜色的深浅与跃迁电子数目有关。



与其对应的波长为 500 nm左右（相应于可见光的绿色波段。由于绿色光被吸收，您看到的透射光是补色——红色。

[Ti(H₂O)₆]³⁺的吸收光谱图

Ti³⁺ 3d¹ (正八面体场)

日光(492.7nm)



(吸收 $E = 242.79 \text{ kJ mol}^{-1}$)

[波数(= $1/\lambda$) = 20300 cm^{-1}

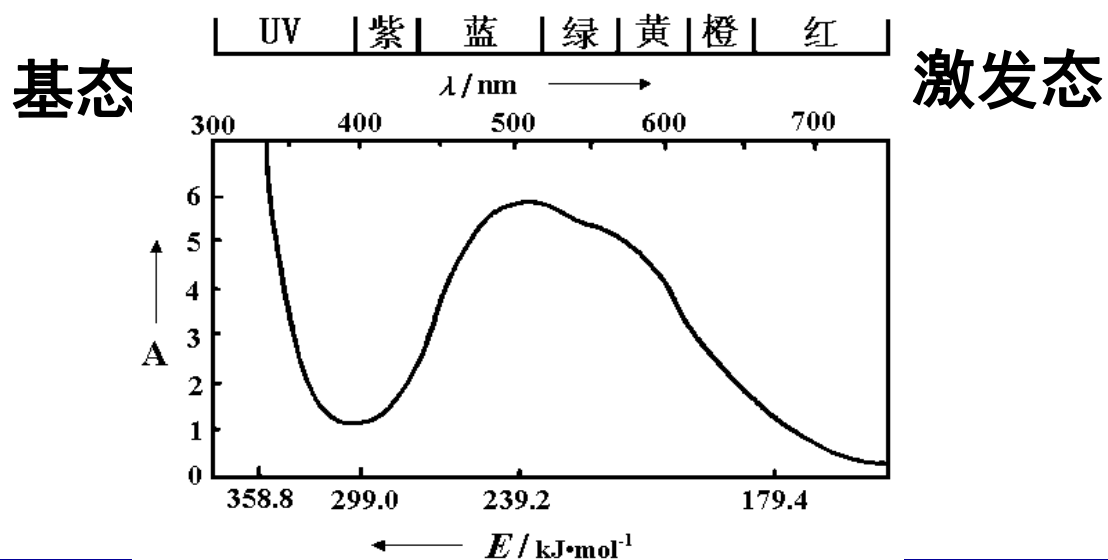
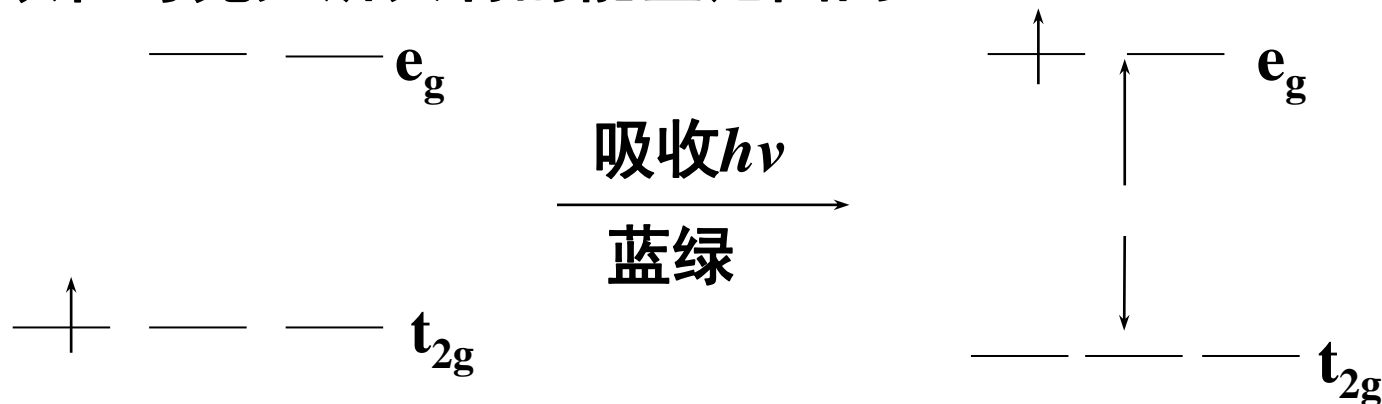
($1 \text{ cm}^{-1} = 11.96 \text{ J mol}^{-1} = \Delta_o$)

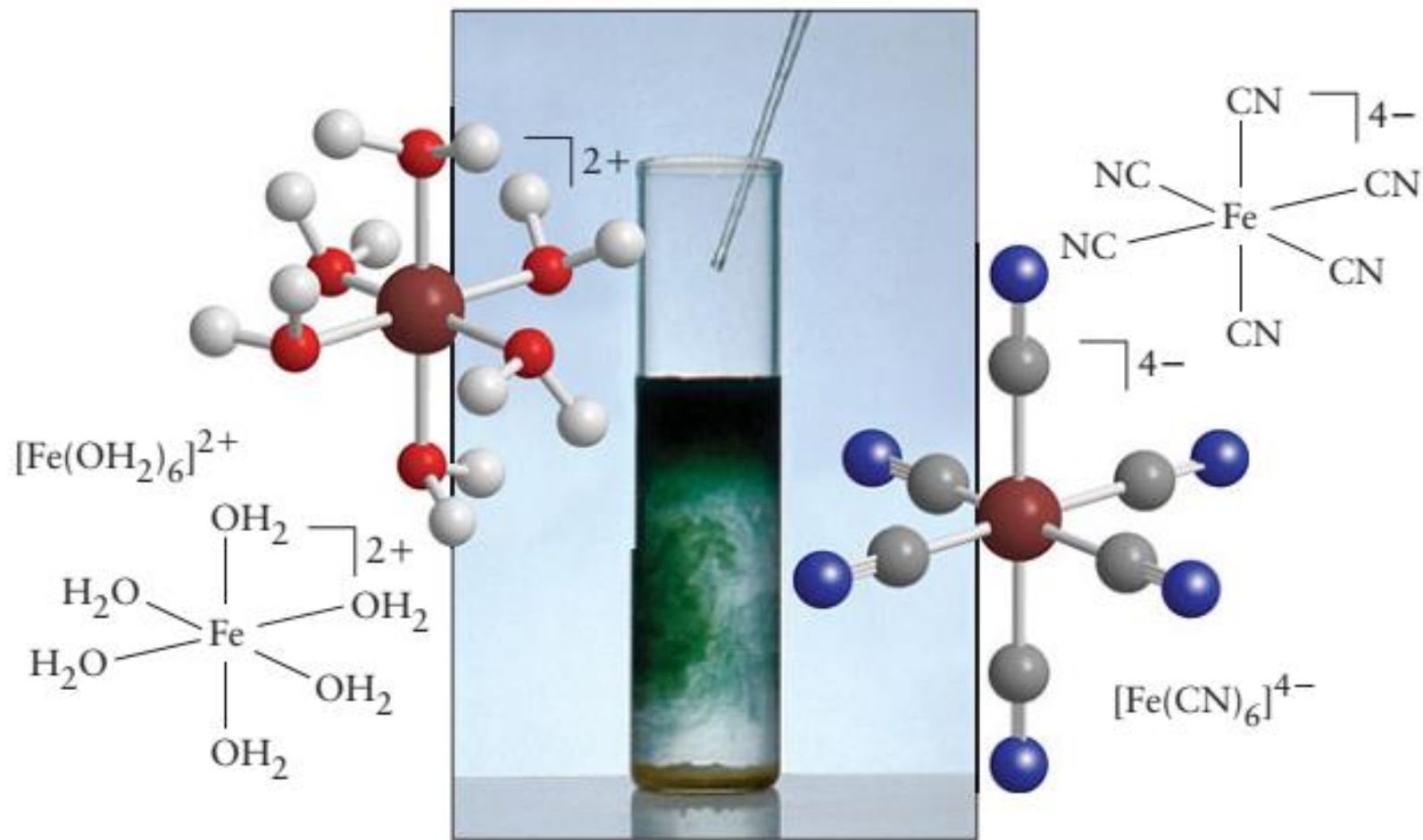
蓝绿色光被吸收，溶液呈红色

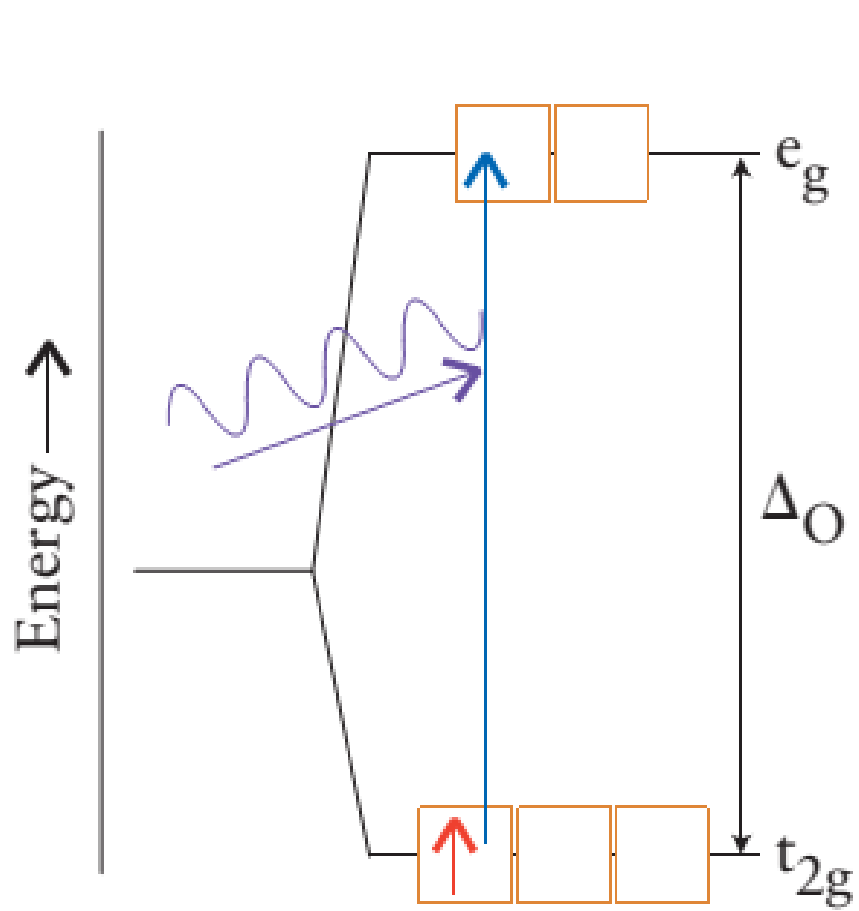


配合物呈现颜色必须具备以下两个条件：

- (1)中心原子的外层d轨道未填满。
- (2)分裂能必须在可见光所具有的能量范围内。







Strong-field ligands



CN⁻, CO

NO₂⁻

en

NH₃

H₂O

ox

OH⁻

F⁻

SCN⁻, Cl⁻

Br⁻

I⁻

Weak-field ligands



晶体场理论的优缺点

- (1) 较圆满地解释了配合物的颜色、磁性等
- (2) 定量的解释配合物的稳定性
- (3) 不能合理解释配体在光谱化学序列中的次序，如不能解释CO分子不带电荷，却使中心原子d轨道 Δ_0 很大。

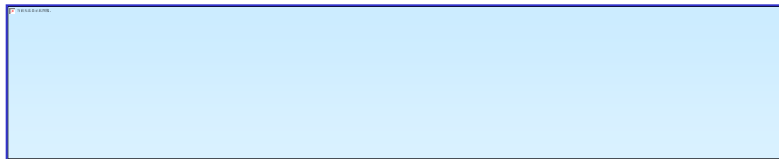
原因分析：由于晶体场理论只考虑中心原子与配体之间的静电作用，着眼于配体对中心原子d轨道的影响，而忽略了金属原子d轨道与配体轨道之间的重叠，不承认共价键的存在。



3.3 分子轨道理论

分子轨道理论的内容：用分子轨道理论的观点和方法处理金属离子和配位体的成键作用。

描述配位化合物分子的状态，主要是M的价层电子波函数 ψ_M 与配体L的分子轨道 ψ_L 组成离域分子轨道。



式中 ψ_M 包括M中(n-1)d, ns, np等价层轨道, ψ_L 可看作是群轨道。

★有效形成分子轨道满足的条件：
对称性匹配，轨道最大重叠，能级高低相近



3.4 配位场理论

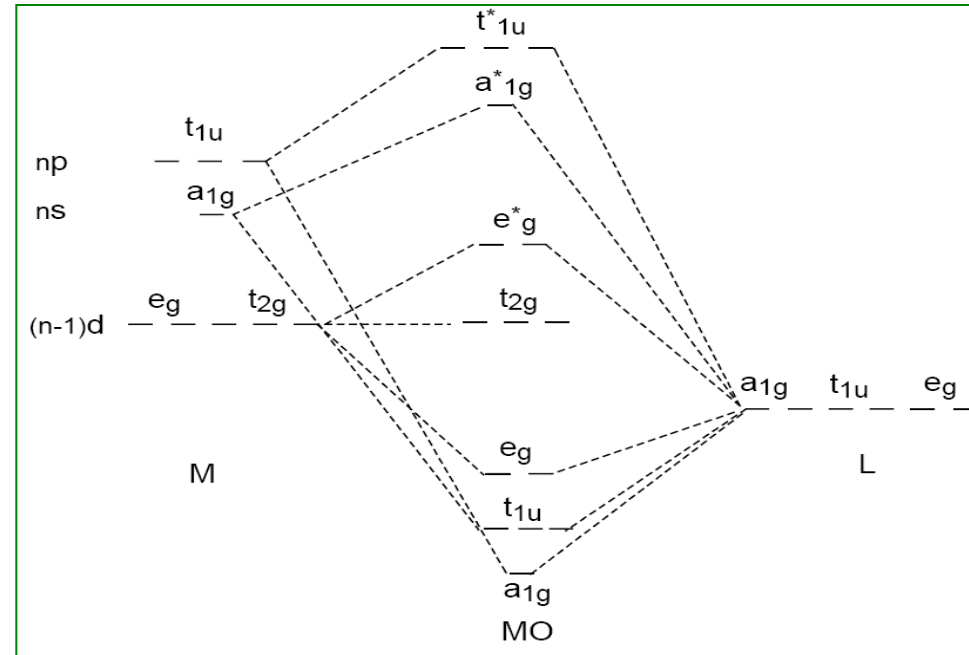
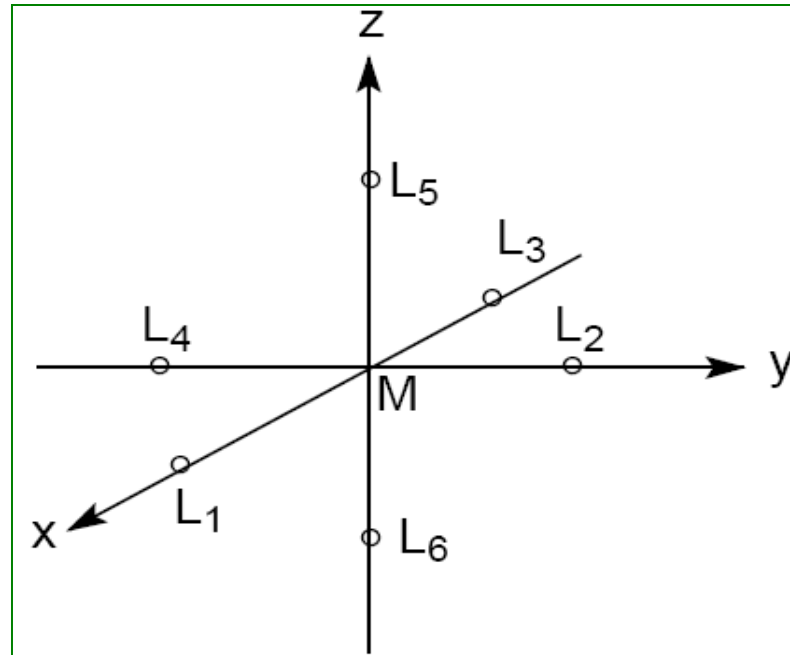
● **配位场理论内容**：是晶体场理论的发展，用以说明和解释配位化合物的结构和性能。其实质是配位化合物的分子轨道理论。

● **配位场理论处理问题的方法**：

★在处理中心金属原子受其周围配位体所产生的电场作用下，金属原子轨道能级发生变化时，**以分子轨道理论方法为主，根据配位体场的对称性进行简化，并吸收晶体场理论的成果，阐明配位化合物的结构和性质。**



例：用分子轨道理论处理八面体配合物

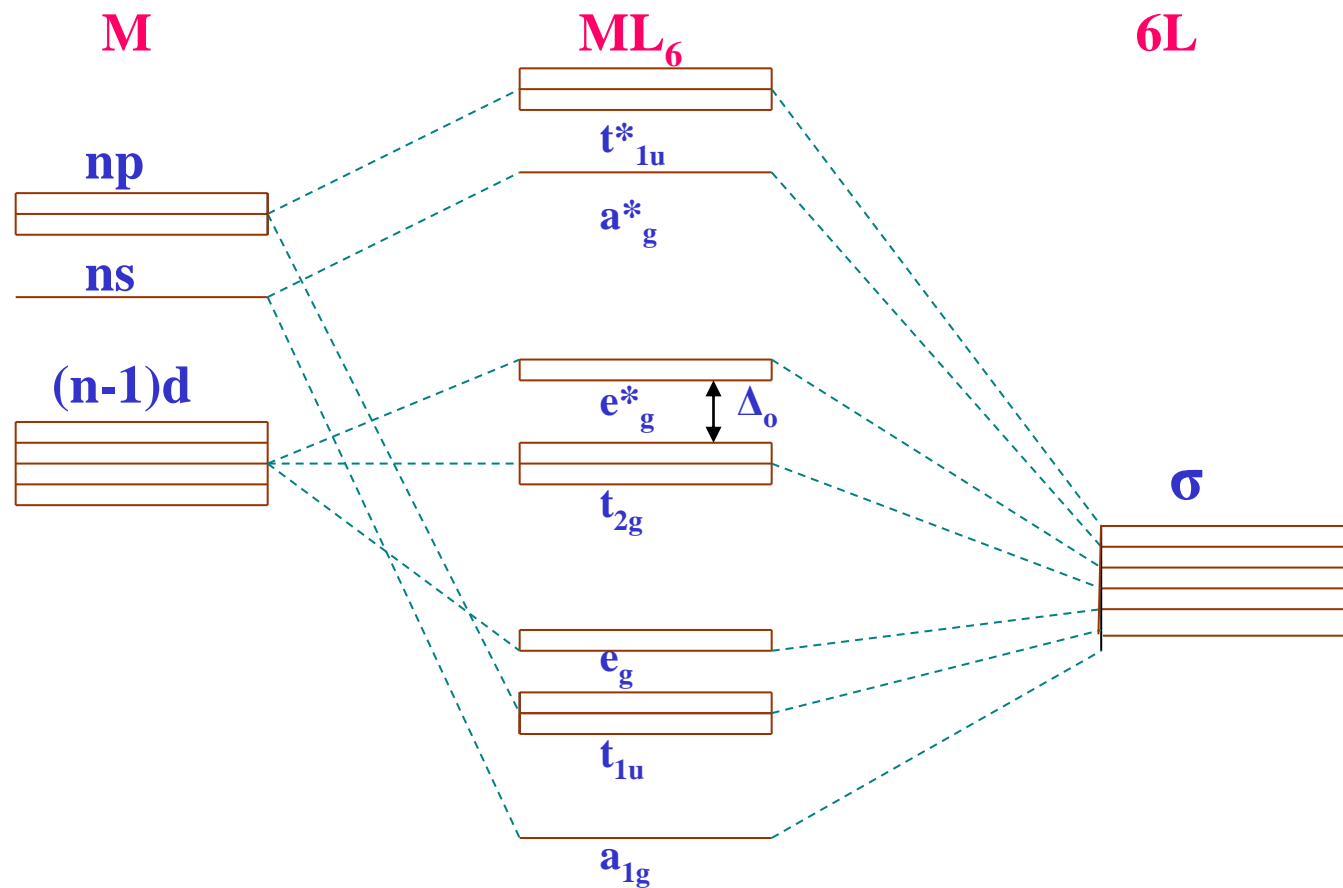


- 按照对称性匹配原则，将中心离子（或原子）的原子价轨道与对称性相同的配体价轨道（ σ 和 π ）线性组合成分子轨道。
- 估算分子轨道的能级，构建分子的轨道能级图。
- 与实验数据对比，进行核实和优化。



ML₆八面体的分子轨道

因L电负性较高而能级低，电子进入成键轨道，相当于配键。M的电子安排在t_{2g}和e_g^{*}轨道上。



5个d轨道分成两组：3个低能级的t_{2g}，2个高能级的e_g^{*}。

t_{2g}和e_g^{*}间的能级间隔称为分裂能Δ₀，它和晶体场理论中t_{2g}和e_g间的Δ₀相当。

t_{2g}与e_g^{*}的5个轨道提供安排中心金属离子的d电子。



八面体场的分裂能 Δ_o

- 八面体场的分裂能 Δ_o 的大小随不同的配位体和中心原子的性质而异。
- 根据光谱数据可测得分裂能 Δ_o 数值，得经验规则：
 - (1) 对同一种金属原子(M)，不同配体的分裂能大小次序为：
 $\text{CO}, \text{CN}^- > \text{NO}_2^- > \text{en} > \text{NH}_3 > \text{py} > \text{H}_2\text{O} > \text{F}^- > \text{OH}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^-$

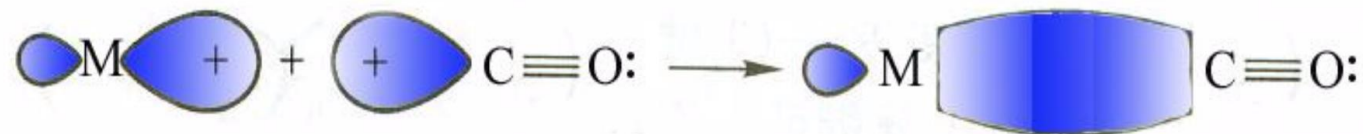


中性CO是强配体???

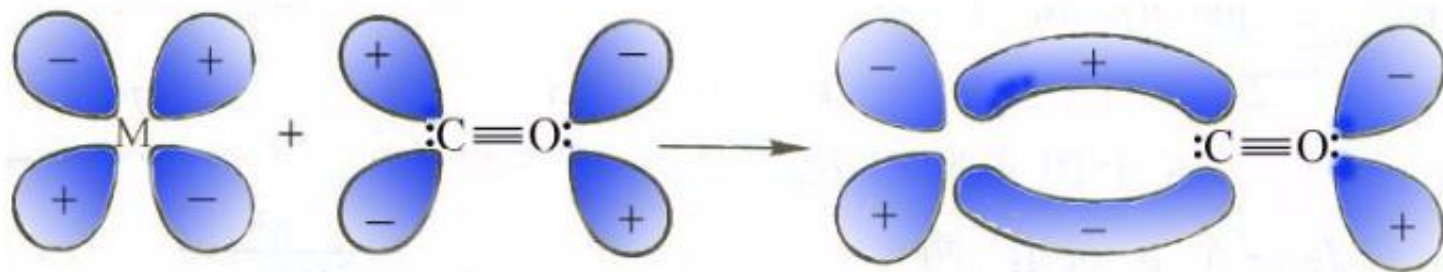
羰基配合物：含有CO为配体的配合物

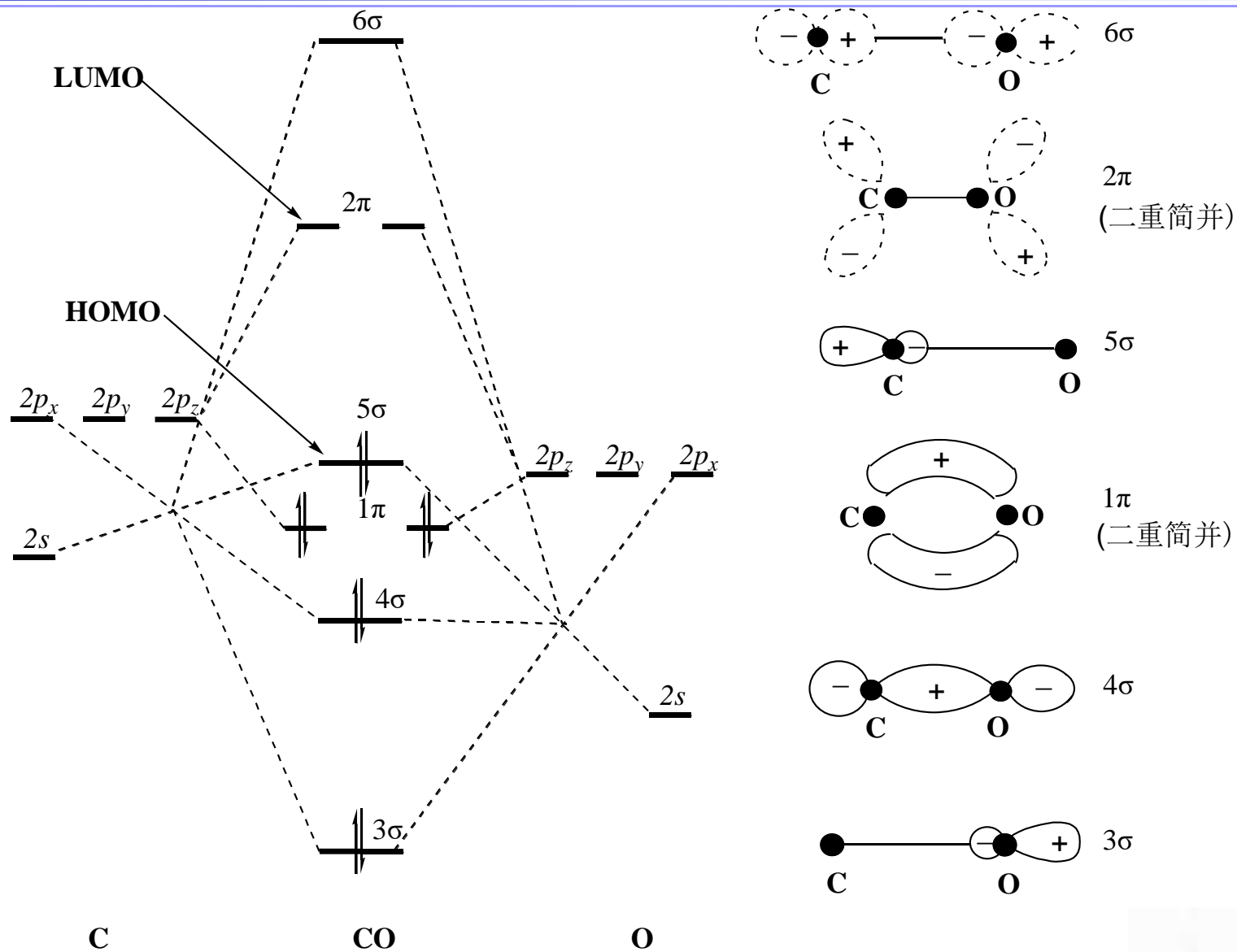
羰基配合物的成键特点

- $M \leftarrow C$ 间的 σ 键——C原子提供孤电子对中心金属原子提供空杂化轨道



- $M \rightarrow C$ 的反馈 π 键——CO分子提供空的 $\pi^*(2p)$ 反馈轨道，金属原子提供d轨道上的孤电子对



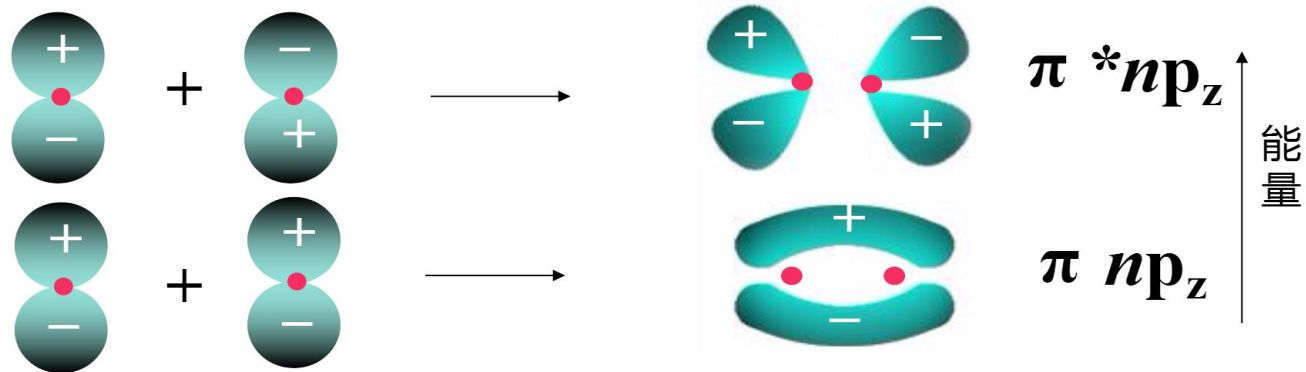


CO分子轨道的能级示意图及电子云分布



分子轨道的形成

p-p原子轨道的组合



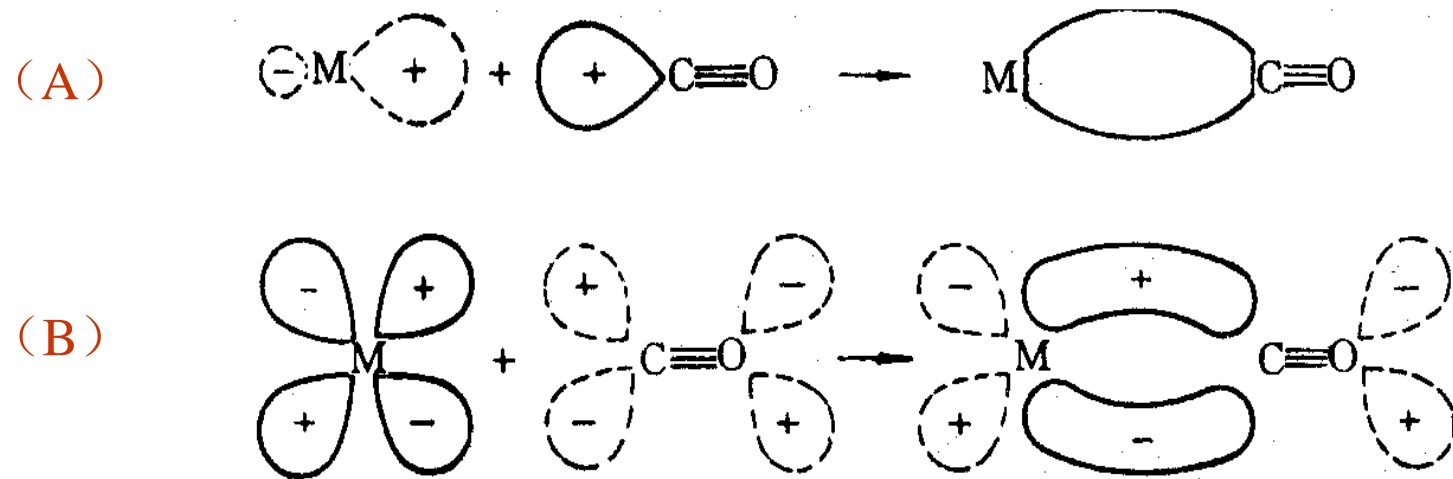
$\pi^* n p_z$	反键轨道	π 轨道	对含键轴 平面反对称
$\pi n p_z$	成键轨道		

CO分子轨道的能级示意图及电子云分布



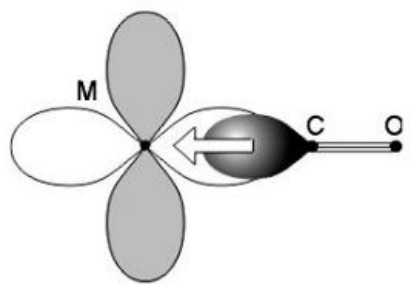
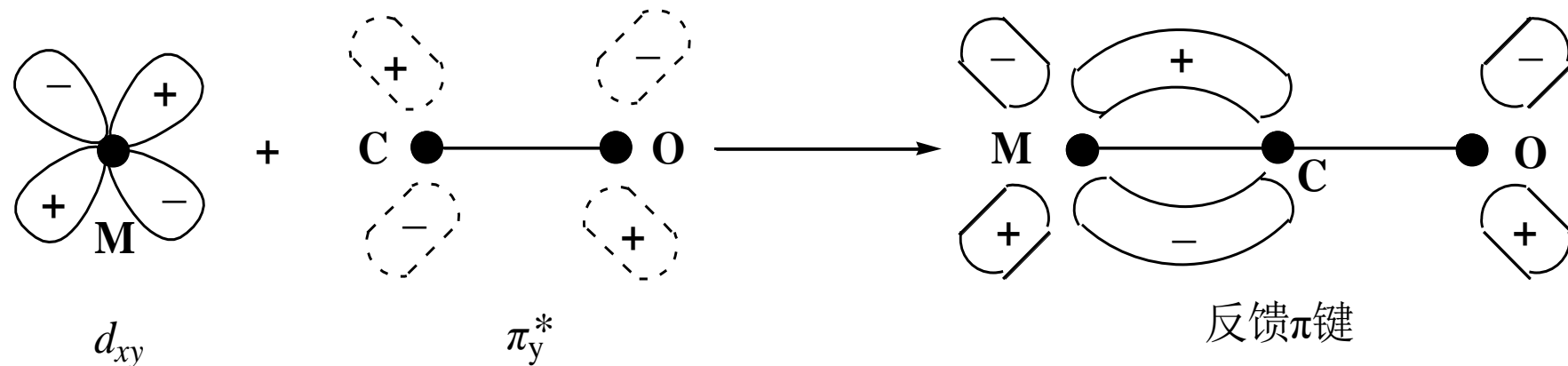
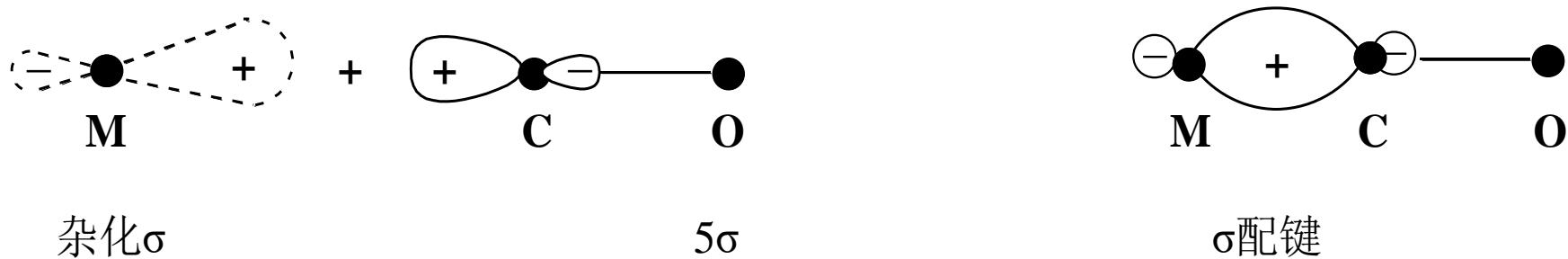
★ **σ - π 键的形成**: 在金属羰基化合物中, CO以碳原子和金属原子相连, M-C-O 在一直线上。

- CO 分子一方面以孤对电子给予中心金属原子的空轨道, 形成 σ 配键;
- 另一方面又有空的反键 π^* 轨道可接受金属原子的 d 电子形成 π 键。
这种 π 键称反馈 π 键。

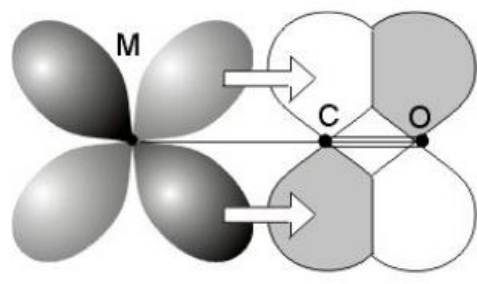


M—C—O 中 σ - π 配键示意图





CO的HOMO为 σ 给体(碱)



CO的LUMO为 π 受体(酸)

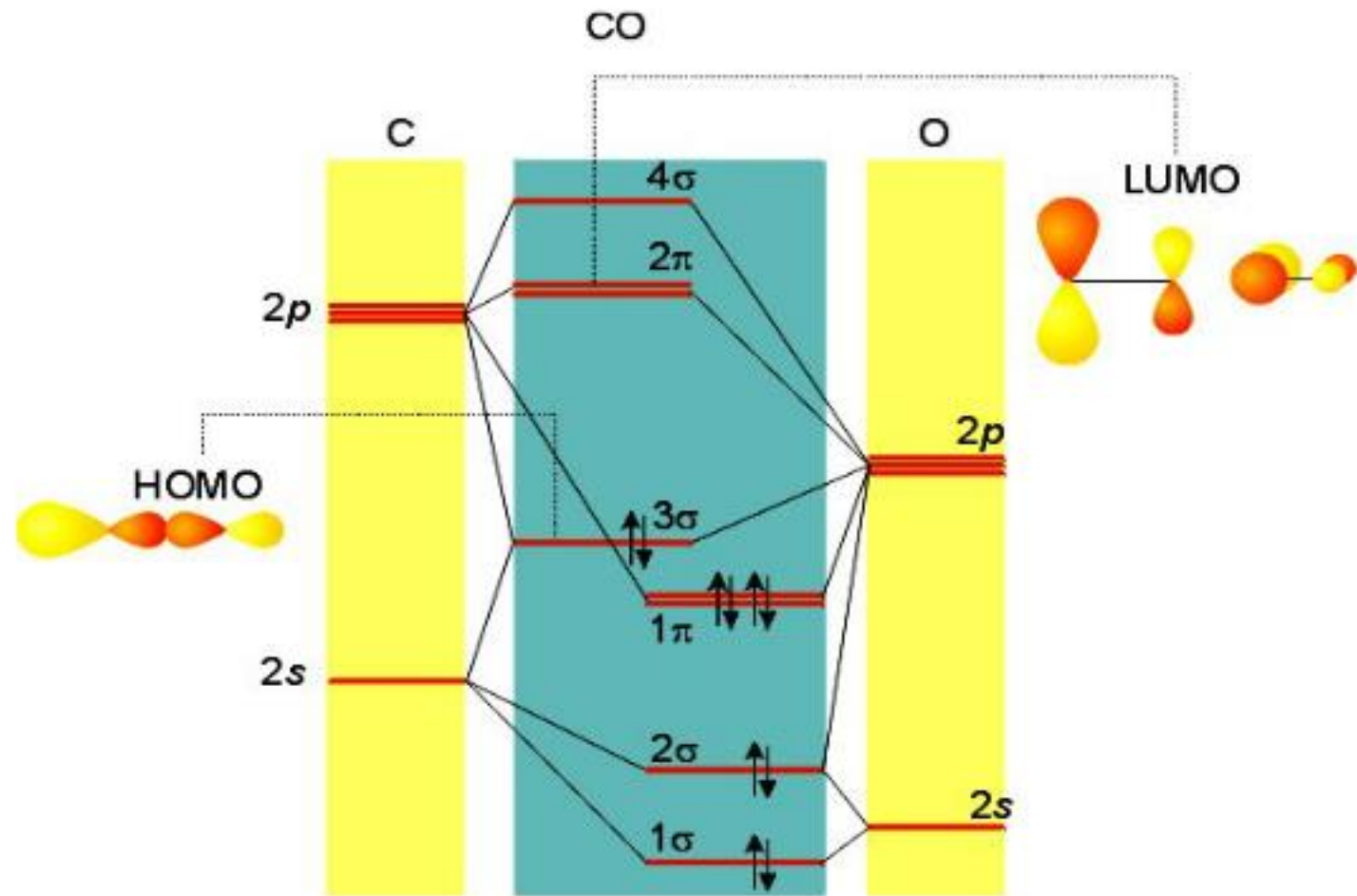
CO分子和过渡金属 σ 键和 π 反馈键的形成



分子轨道理论分析

π 键的形成是影响分裂能大小的重要因素。

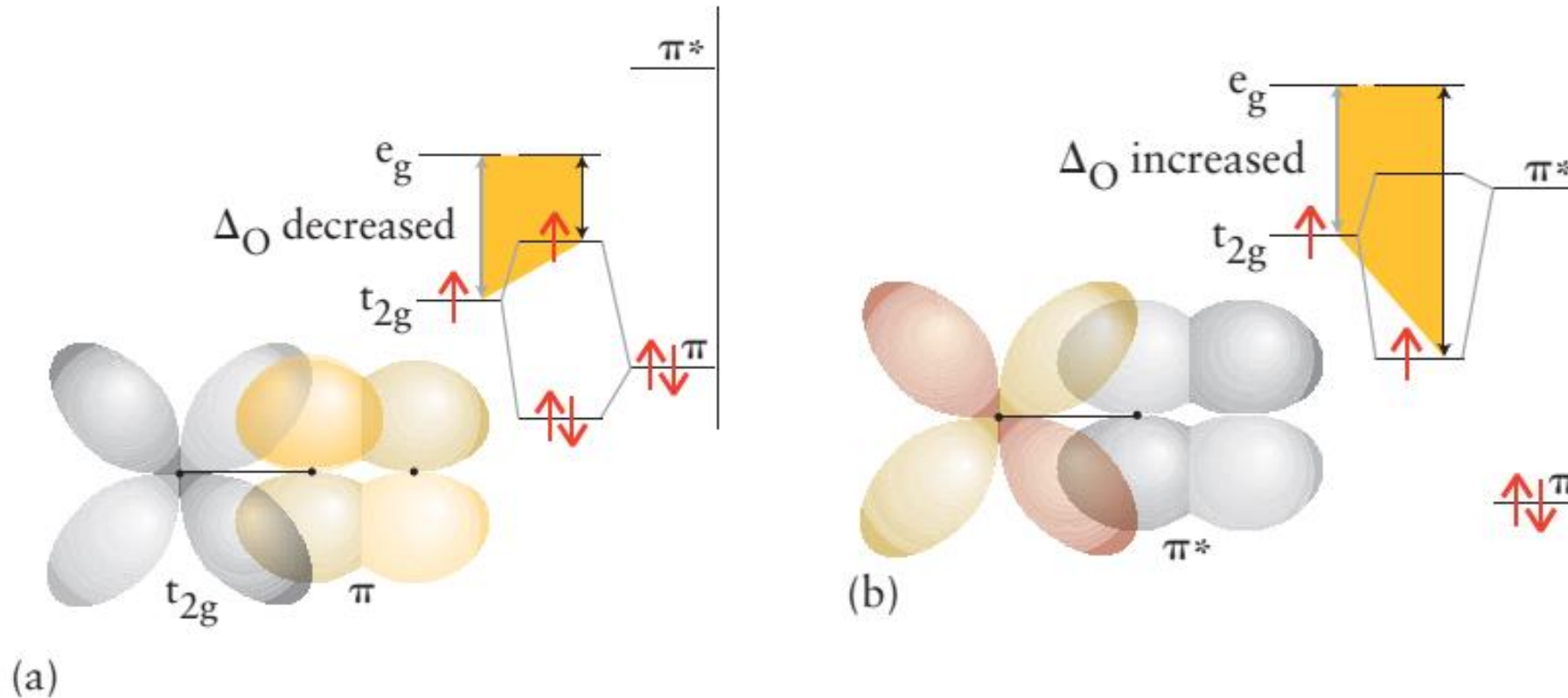
d_{xy} , d_{yz} , d_{xz} 等 t_{2g} 轨道虽不能和配位体L形成 σ 键, 但条件合适时可形成 π 键。



CO的分子轨道示意图(10e)



The effect of π -bonding on ligand field splitting.



- (a) the occupied π -orbital of the ligand is close in energy to the ligand t_{2g} orbitals and they overlap to form bonding and antibonding combinations. The ligand-field splitting is reduced.
- (b) the unoccupied antibonding π^* -orbital of the ligand is close in energy to the ligand t_{2g} orbitals and they overlap to form bonding and antibonding combinations. In this case, the ligand-field splitting is increased.



● CO的等电子体与过渡金属形成的配位化合物:

N_2 、 NO^+ 、 CN^- 等和 CO 是等电子体, 由于结构的相似性, 它们也可和过渡金属形成配位化合物。

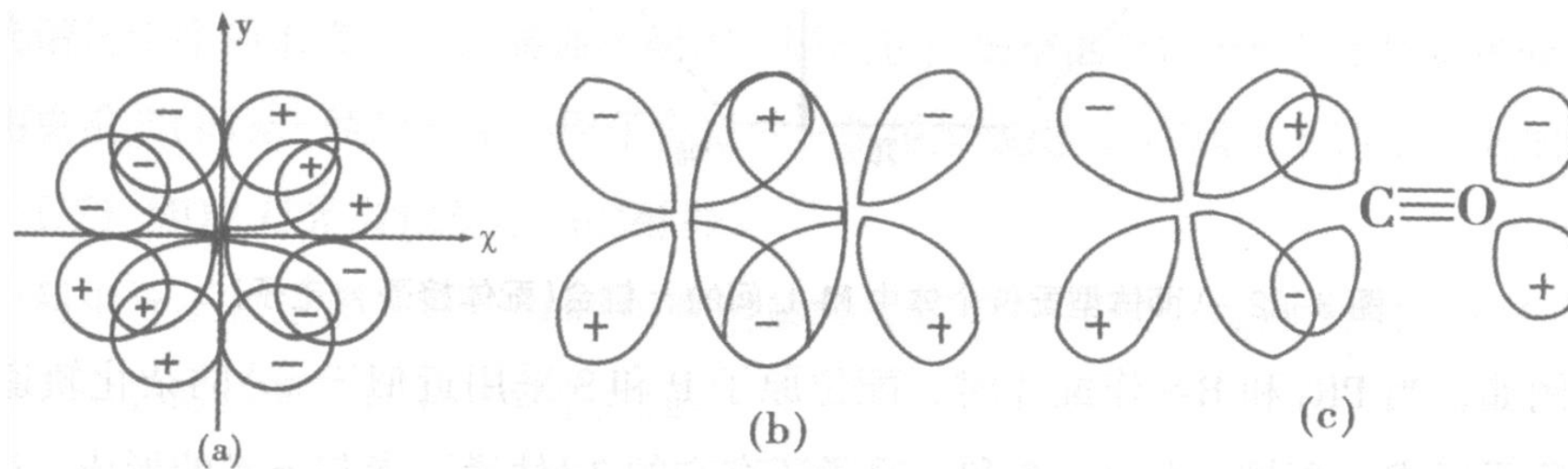
例如, $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{N}_2]\text{Cl}_3$

★ NO与过渡金属形成的配位化合物:

NO比CO多一个电子, 这个电子处在 π^* 轨道上, 当NO和过渡金属配位时, 由于 π^* 轨道参与反馈 π 键的形成, 所以每个NO分子有3个电子参与成键。

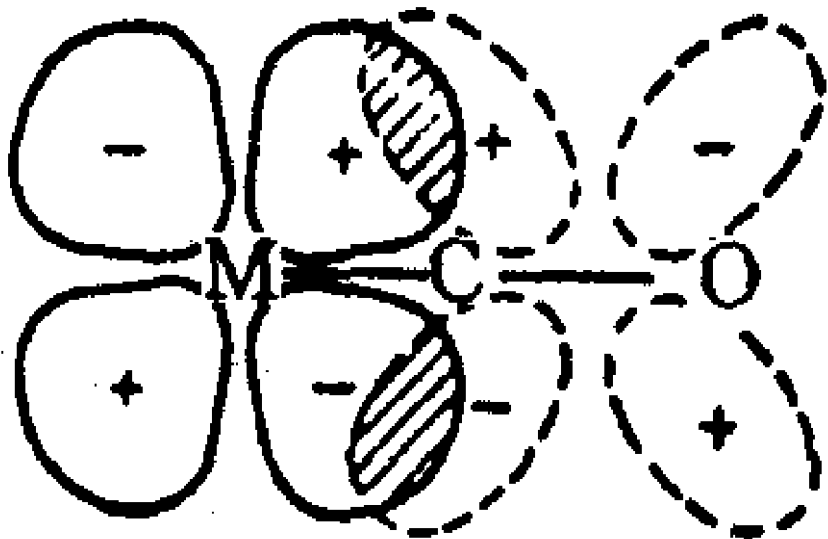


中心离子与配体之间存在 π 相互作用



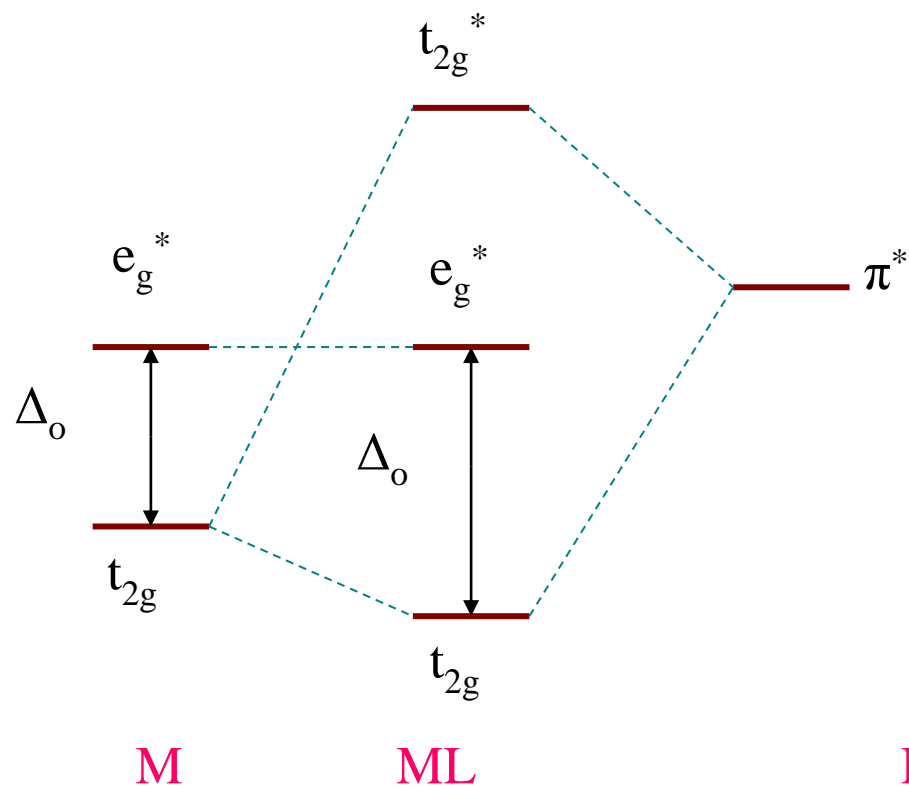
中心原子的 t_{2g} 轨道之一与配体的不同轨道键合成 π 键
 (a) p轨道, (b) d轨道, (c) π^* 轨道





CO和CN⁻通过分子的π*轨道和M的t_{2g}轨道形成π键，扩大了Δ_o，是强场配位体。

轨道叠加，由有电子的d轨道向空轨道提供电子，形成配键。

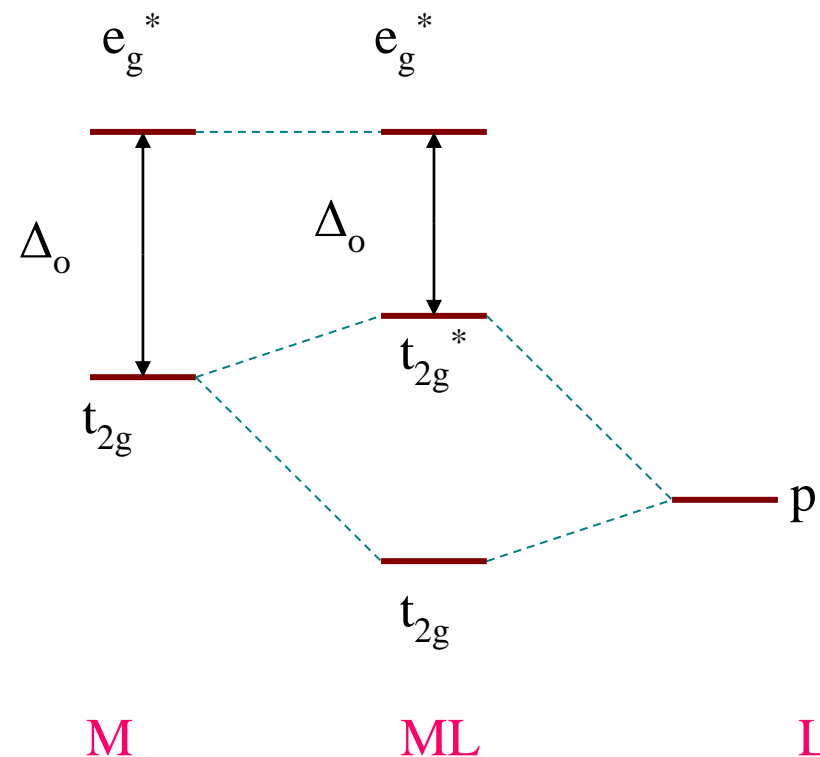
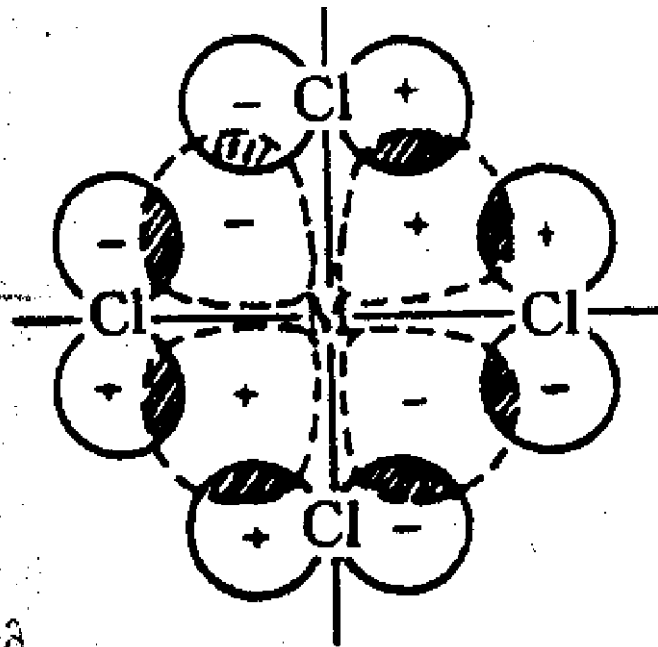


强场配位体扩大了Δ_o。



Cl⁻、F⁻等的p轨道和M的d轨道形成π键，缩小了Δ_o，是弱场配体。

轨道叠加，由有电子的轨道向空轨道提供电子，形成配键。



★仅看配位体L中直接配位的单个原子，Δ_o值随原子序数增大而减少，次序为：

C > N > O > F > S > Cl > Br > I

弱场配位体缩小了Δ_o。



§ 4. 功能配合物

配合物的电子光谱

过渡金属配合物的电子光谱属于分子光谱，是分子中电子在不同能级的分子轨道间跃迁而产生的光谱。

根据电子跃迁的机理，可将过渡金属配合物的电子光谱分为三种：

- ★ d轨道能级之间的跃迁光谱，即配位场光谱；
- ★ 配位体至金属离子或金属离子至配位体之间的电荷迁移光谱；
- ★ 配体内部的电子转移光谱。



电子光谱有两个显著的特点：

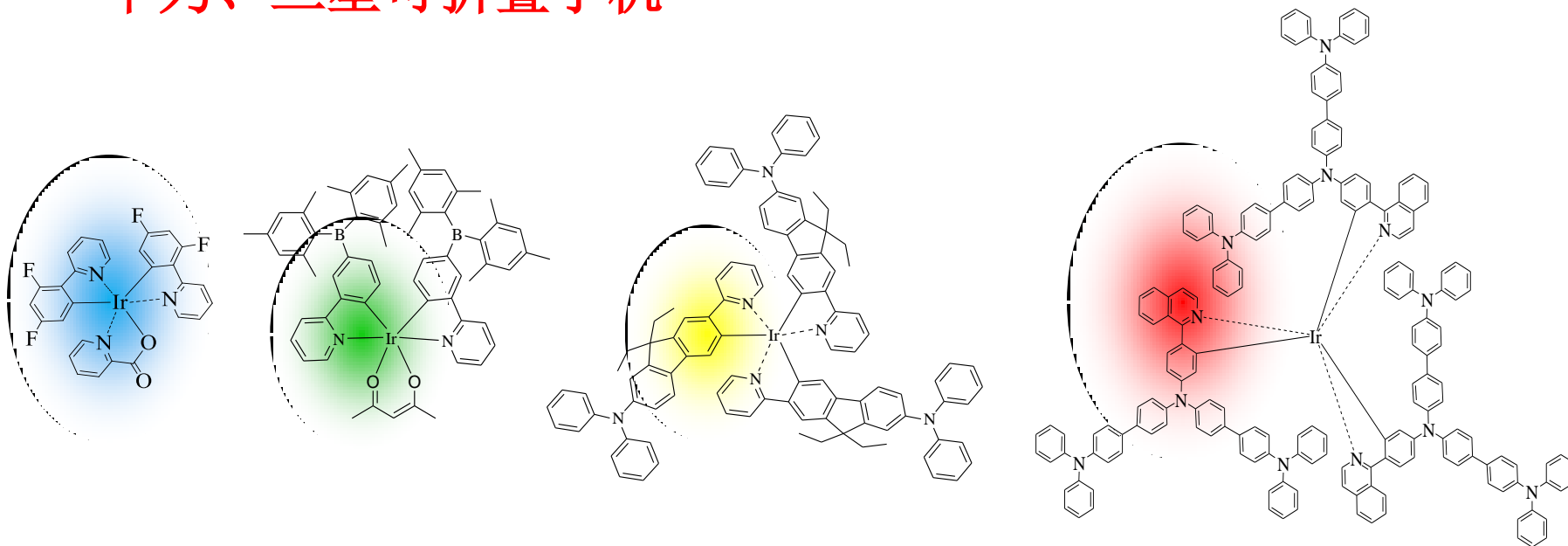
- ①为带状光谱。这是因为电子跃迁时伴随有不同振动精细结构能级间的跃迁。
- ②在可见光区有吸收，但强度不大。在紫外区，常有强度很大的配位体内部吸收带。

过渡金属配合物电子运动所吸收的辐射能量一般处于可见区或紫外区，所以这种电子光谱通常也称为可见光谱及紫外光谱。



➤ Ir(III)配合物及其发光颜色的调控

该类配合物发光分子在新一代柔性显示技术中有重要的应用
—华为、三星可折叠手机



该类配合物发光分子发光颜色的调控对其应用非常关键，**通过改变配体结构可有效实现其发光颜色调控：配体引入吸电子基团发光颜色蓝移；引入供电子基团发光颜色红移。**



配合物——储电：MOF衍生出用于持久锂和钠存储的 CoO-NCNTs二维网络——锂离子电池应用

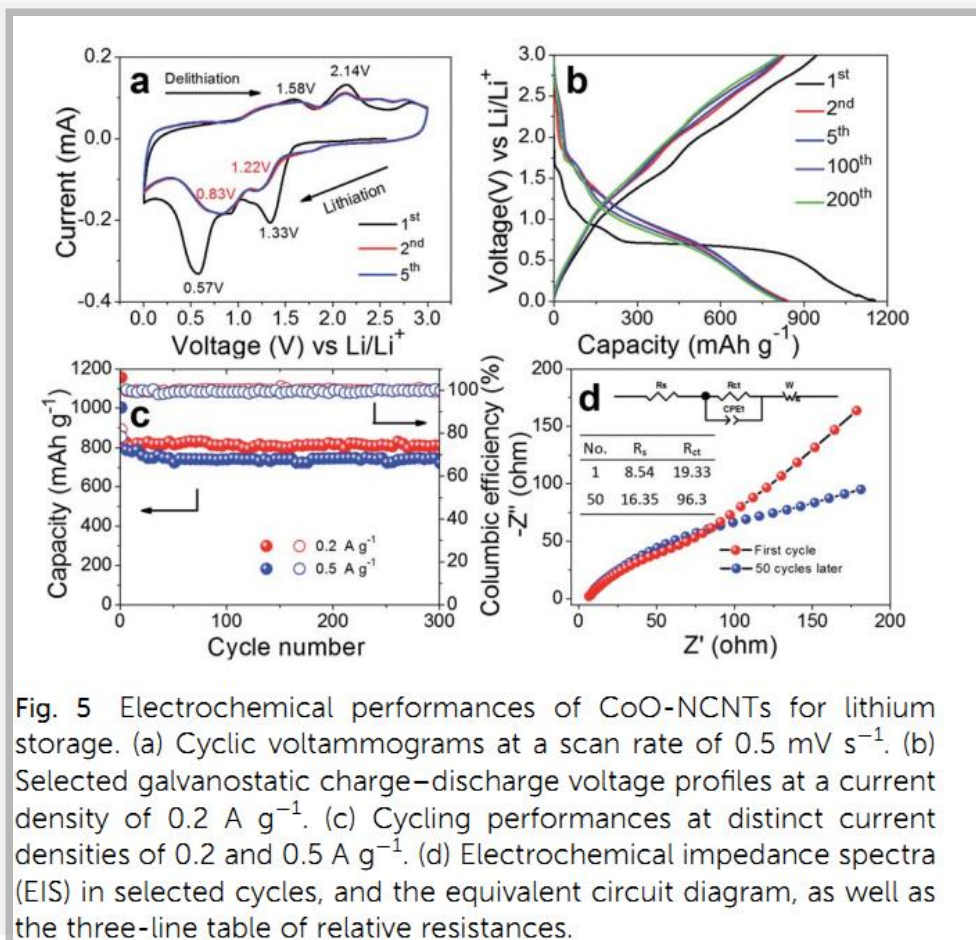
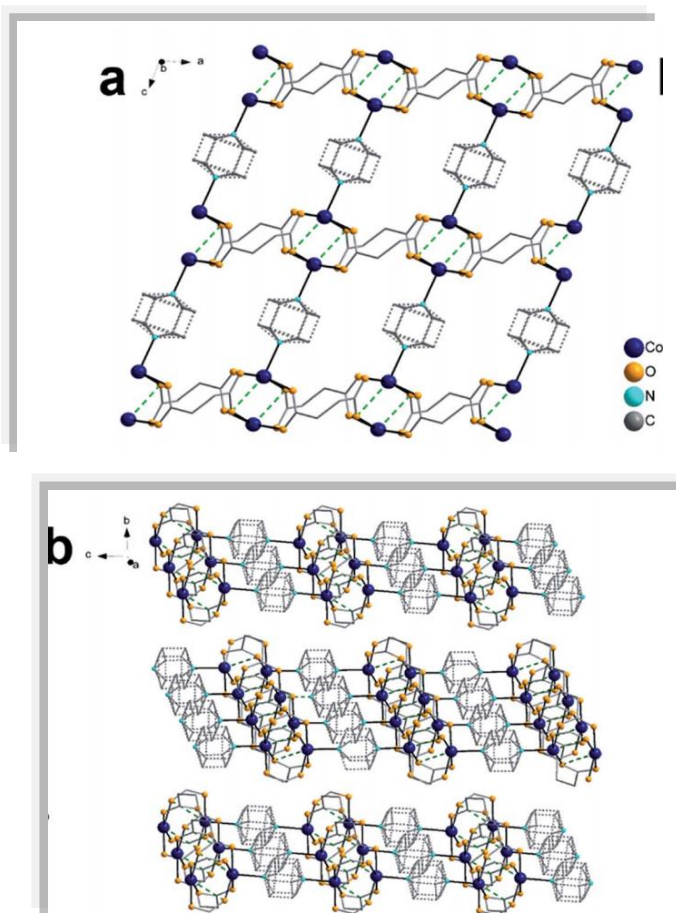


Fig. 5 Electrochemical performances of CoO-NCNTs for lithium storage. (a) Cyclic voltammograms at a scan rate of 0.5 mV s⁻¹. (b) Selected galvanostatic charge–discharge voltage profiles at a current density of 0.2 A g⁻¹. (c) Cycling performances at distinct current densities of 0.2 and 0.5 A g⁻¹. (d) Electrochemical impedance spectra (EIS) in selected cycles, and the equivalent circuit diagram, as well as the three-line table of relative resistances.



➤ 导电配合物 M-M, M- π , π - π

当共轭平面配合物的聚集状态为层状结构，而层状结构中又存在轨道键较大的重叠时，就有可能表现出分子导体的特性。导电类配合物分为M-M, M- π , π - π

M-M: $K_2[Pt(CN)_4]Br_{0.3} \cdot 3H_2O$ (KCP)

酞青(Pc)是一种18 π 电子体系的大环共轭平面配体，酞青配合物通过参杂后可以导电。

M- π : PcCuI, PcNiI等酞青配合物的室温导电率可达到500~2000s/cm，导电呈现明显的各项异性。



➤ **磁性配合物：一维链状锰配合物的合成、结构及磁性研**

邻硝基苯磺酰化丙氨酸配体**2-NBS-AlaH(1)**及其锰的配合物



通过**X-射线单晶衍射**测定了其结构：配体通过氢键形成了一维链状结构；**4,4-bipy**把锰离子连成了一维链状结构。

磁性研究表明,配合物由于分子间的自旋耦合呈现出弱的铁磁性。



配位催化反应

烯烃的氢化	低价金属（铑）
烯烃的加氢甲酰化	Co, Rh
烯烃氧化为醛和酮	PdCl ₂ /CuCl ₂
乙炔的环齐聚	Ni
烯烃的异构化	Ni
烯烃的聚合	Ziegler-Natta 催化剂

