

第十一章 配合物结构

- ✕ § 11.1 配合物的空间构型、
异构现象和磁性
- ✕ § 11.2 配合物的化学键理论

§ 11.1 配合物的空间构型、 异构现象和磁性

 11.1.1 配合物的空间构型

 11.1.2 配合物的异构现象

 11.1.3 配合物的磁性

 返回

11.1.1 配合物的空间构型

配合物分子或离子的空间构型与配位数的多少密切相关。

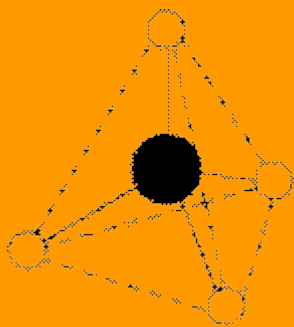
配位数 2



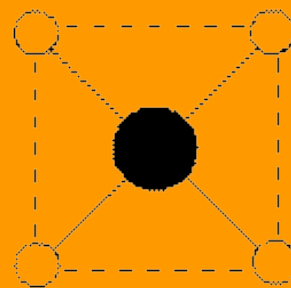
直线形

空间
构型

4

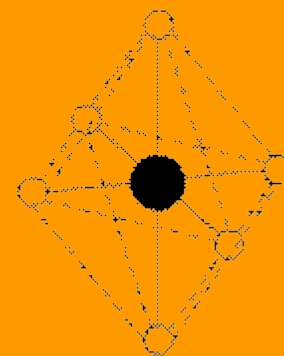


四面体



平面正方形

6



八面体

例

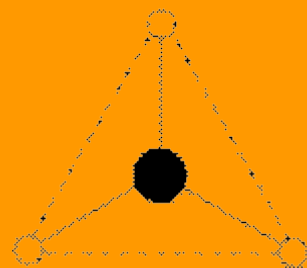


配位数

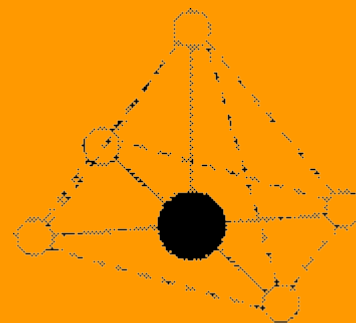
3

5

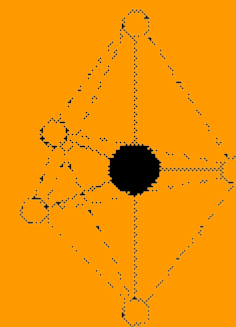
空间
构型



三角形

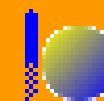


四方锥



三角双锥

例:



11.1.2 配合物的异构现象

1. 几何异构现象:

按照配体对于中心离子的不同位置区分。



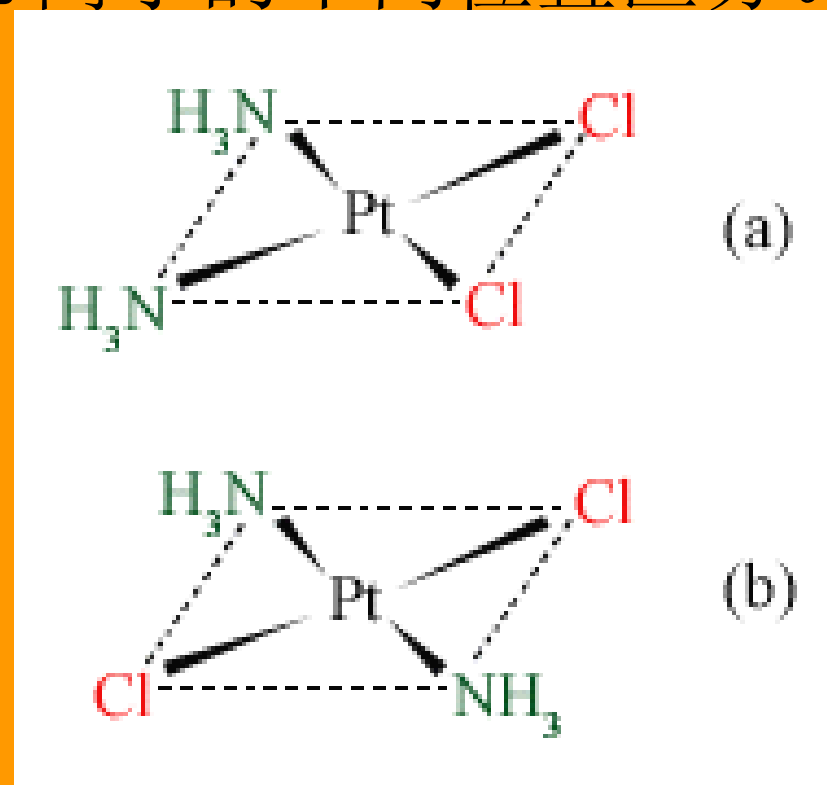
顺式

棕黄色,极性分子



反式

淡黄色,非极性分子



顺式Pt(II)配合物显示抗癌活性。

思考：

① 配位数为4的正四面体结构的配位化合物是否有顺、反异构体？

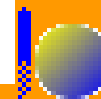
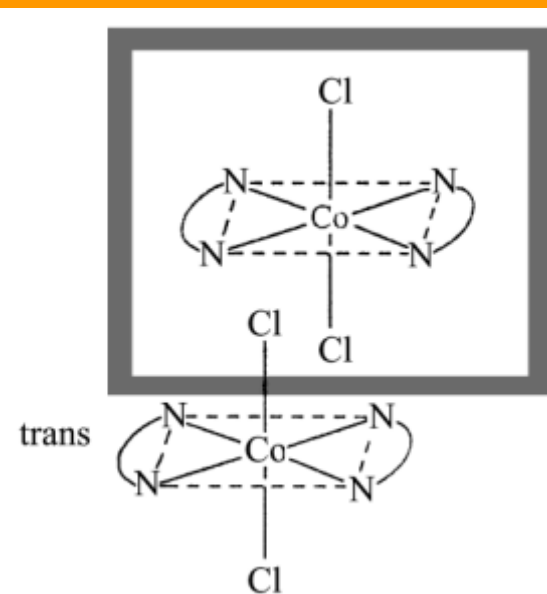
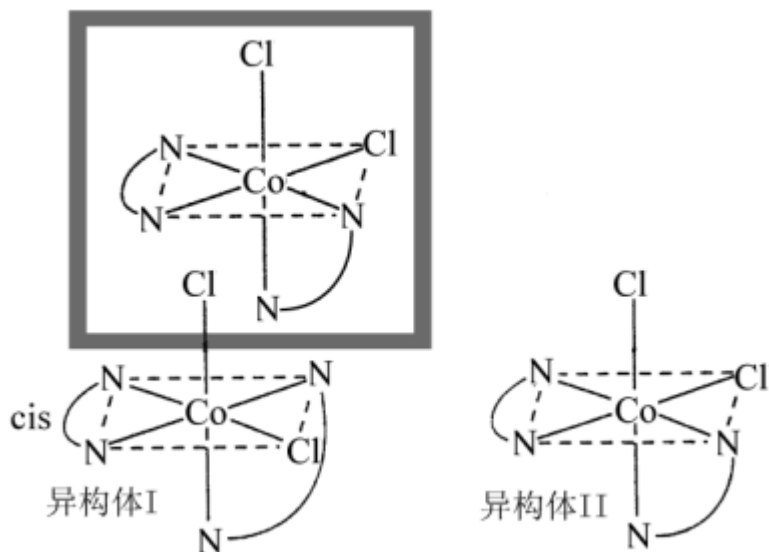
② 配位数为6的八面体结构的配位化合物是否有顺、反异构体？

2. 旋光异构现象

由于分子的特殊对称性形成的两种异构体而引起的旋光性相反的现象。

两种旋光异构体互成镜像关系。

例如： $\text{cis-}[\text{CoCl}_2(\text{en})_2]^+$ 具有旋光异构体，为手性分子。



11.1.3 配合物的磁性

磁性：物质在磁场中表现出来的性质。

磁矩： $\mu = \sqrt{n(n+2)}$ (B.M.)玻尔磁子

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

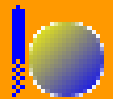
铁磁性：被磁场强烈吸引。例： Fe, Co, Ni

根据 $\mu = \sqrt{n(n+2)}$ 可用未成对电子

数目 n 估算磁矩 μ 。

n	0	1	2	3	4	5
$\mu/\text{B.M.}$	0	1.73	2.83	3.87	4.90	5.92

实例：



§ 11.2 配合物的化学键理论



11.2.1 价键理论



11.2.2 晶体场理论



*11.2.3 分子轨道理论

11.2.1 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

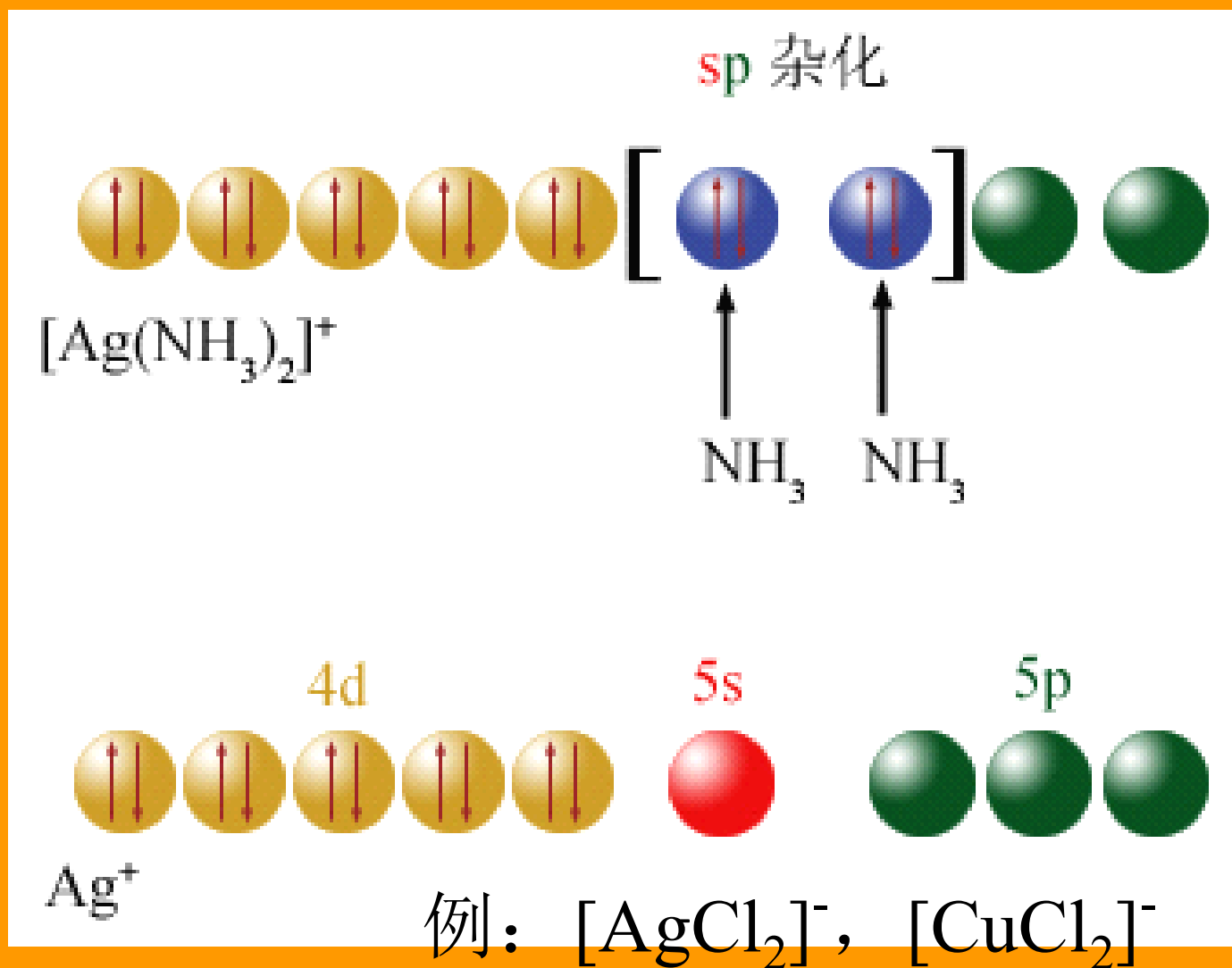
二者形成配位键 $M \leftarrow L$

(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

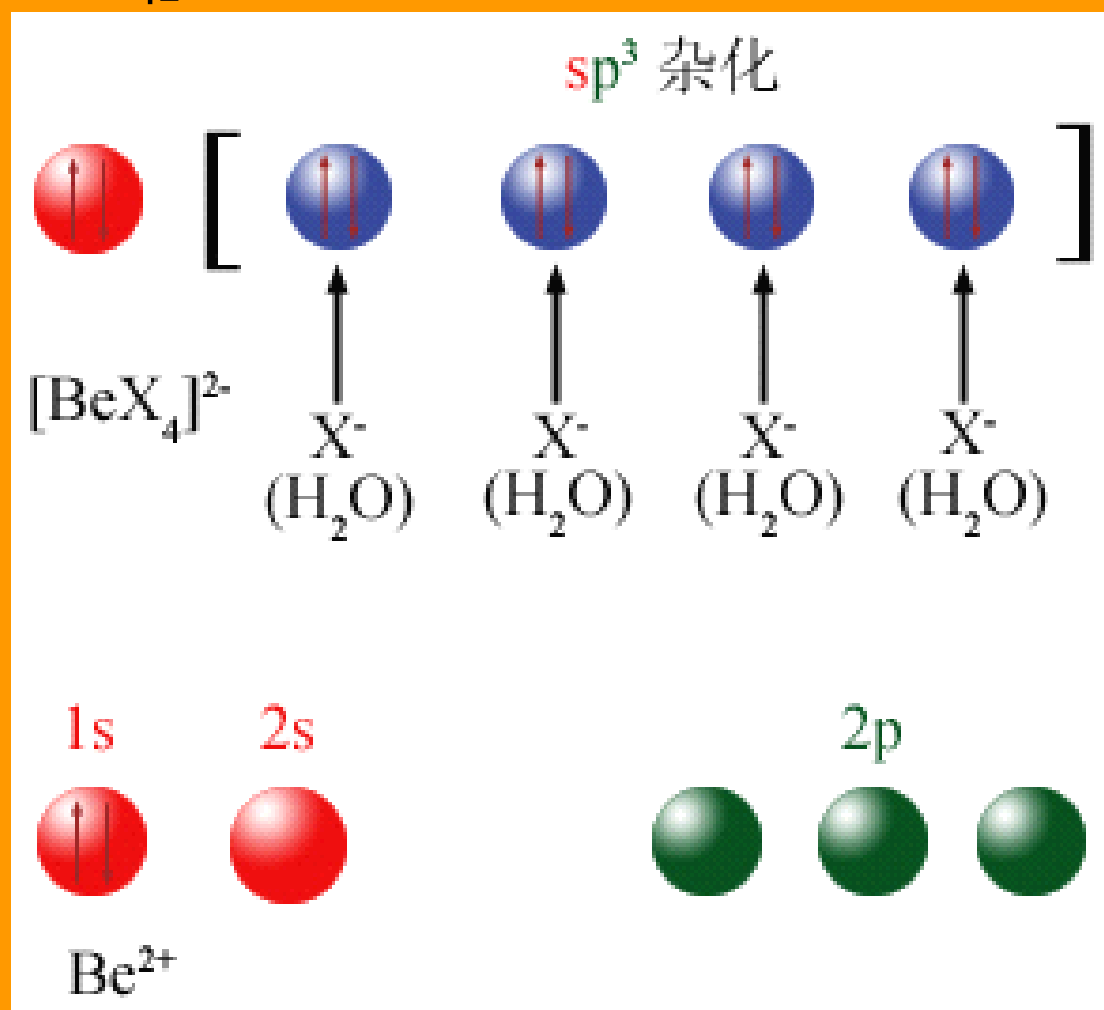
2. 配位数为 2 的配合物

$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 的空间构型为直线形， $\mu = 0$ 。

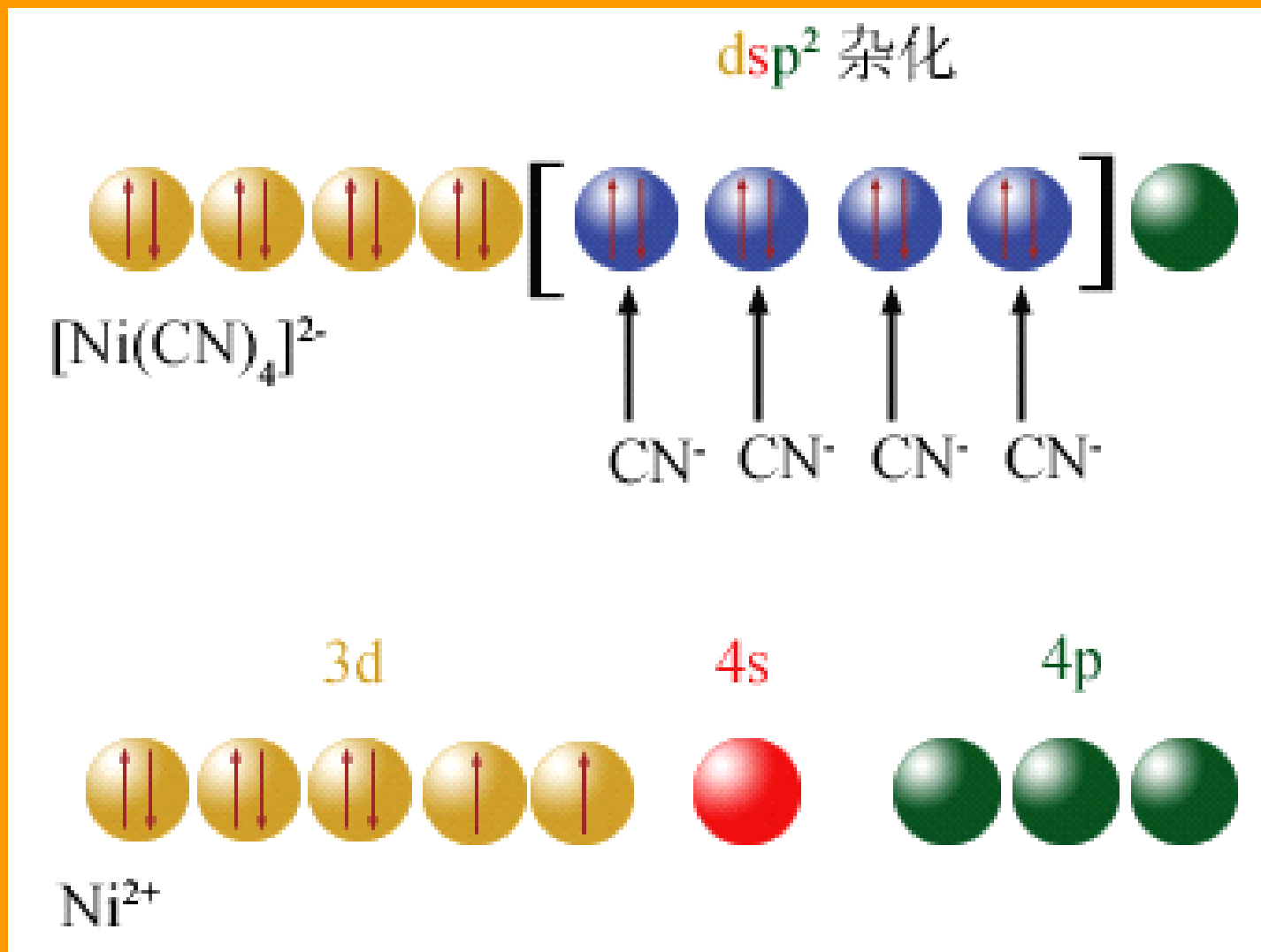


3.配位数为 4 的配合物

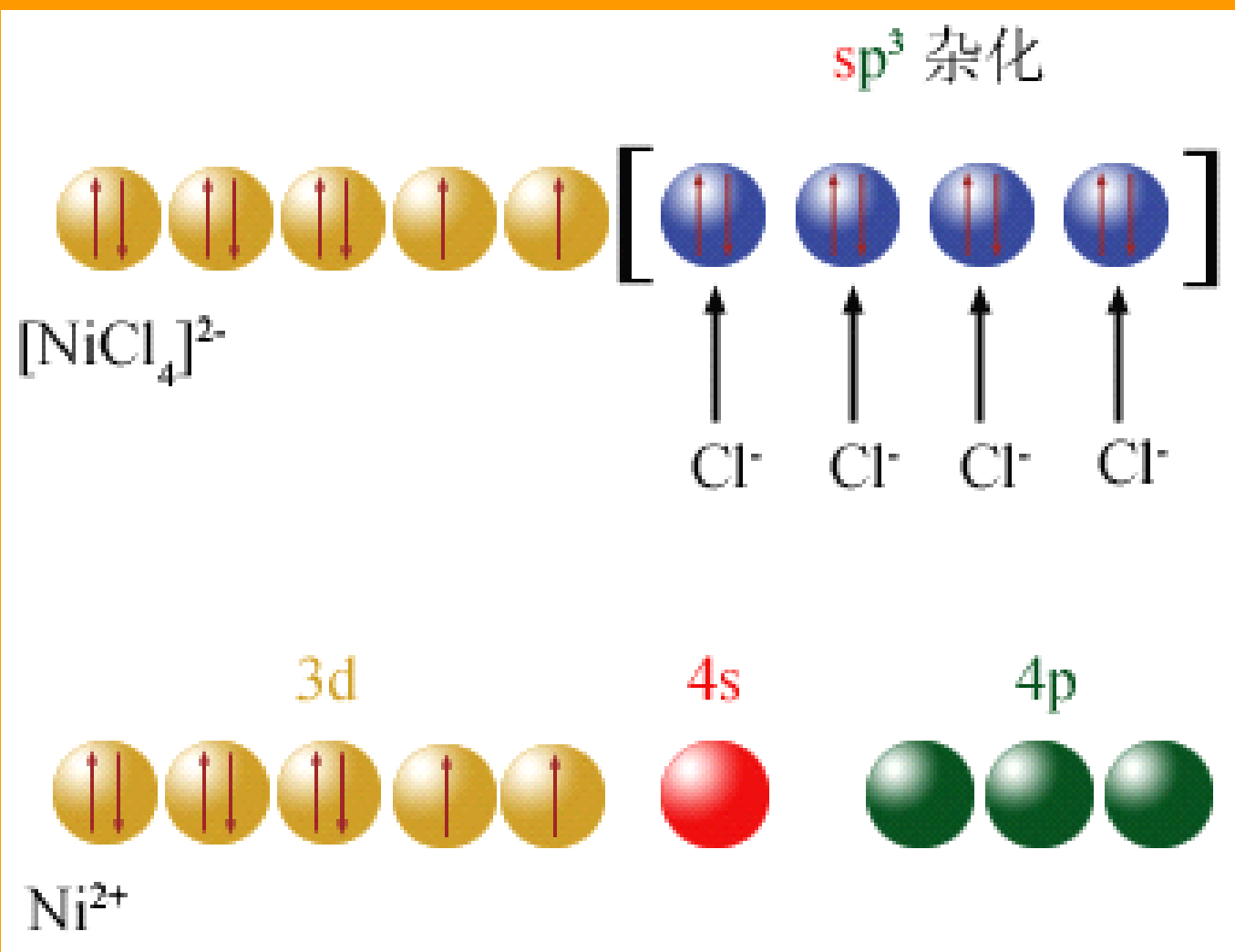
$[\text{BeX}_4]^{2-}$ 的空间构型为四面体。



$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ 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, $\mu = 2.83\text{B.M.}$



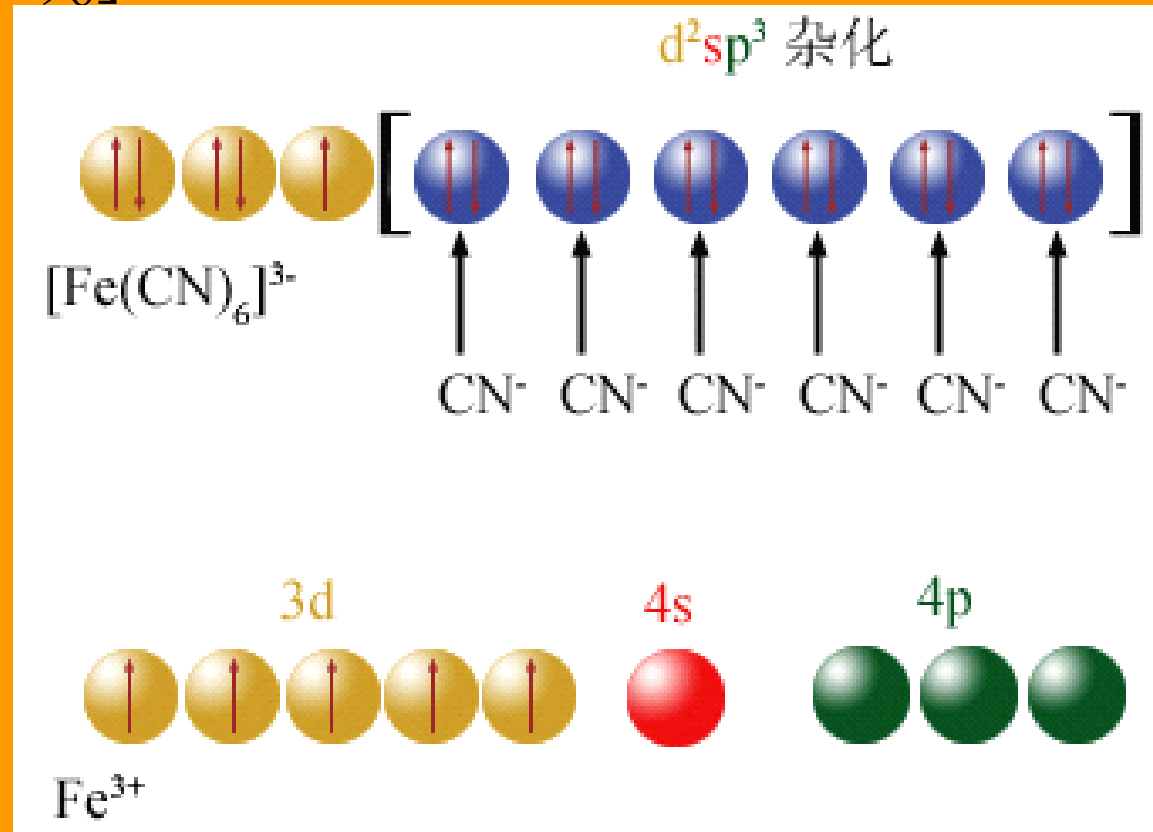
4.配位数为 6 的配合物

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。

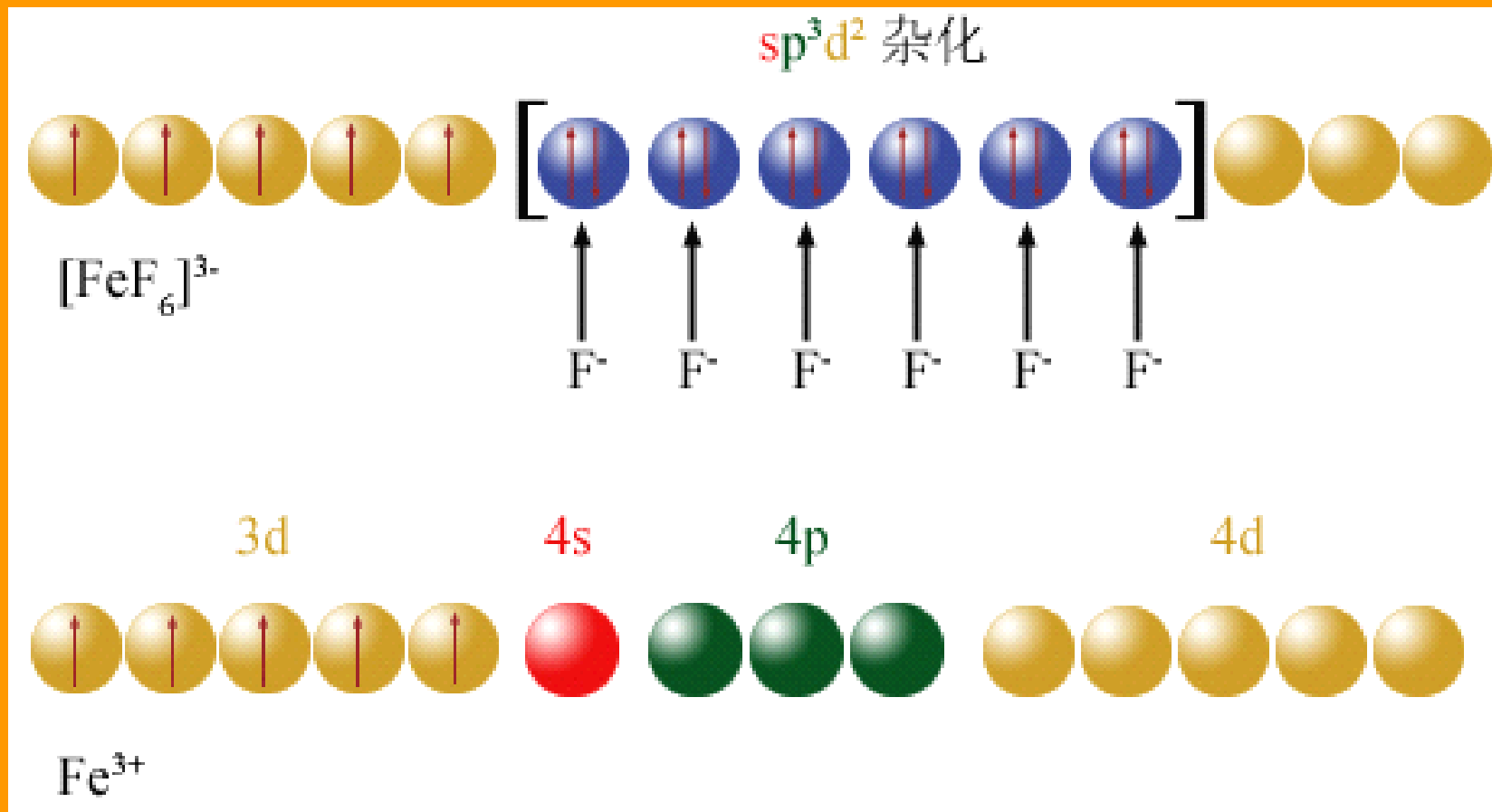
例如： $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ， $\mu = 2.4\text{B.M.}$ ；

内轨配键。

以内轨配键形成的配合物叫内轨型配合物。



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



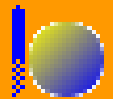
外轨配键。以外轨配键形成的配合物叫外轨型配合物。

同一中心离子的内轨型配合物比外轨型配合物稳定。

$$\lg K_f^\ominus([\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-})=52.6, \quad \lg K_f^\ominus([\text{FeF}_6]^{3-})=14.3$$

对价键理论的评价：

- 很好地解释了配合物的空间构型、磁性、稳定性，直观明了。
- 无法解释配合物的颜色（吸收光谱）。
- 无法解释配合物的稳定性随 M^{n+} 的 d 电子数目的多少而变化。
- Fe^{3+} 的外轨配合物动用了高能量的 4d 轨道似乎不大可能。



11.2.2 晶体场理论

1. 晶体场理论的基本要点

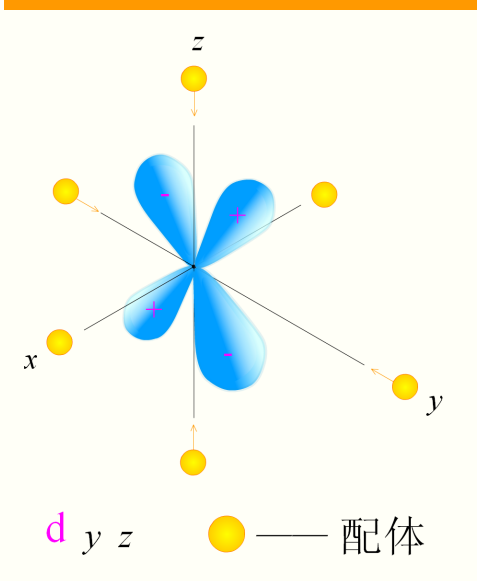
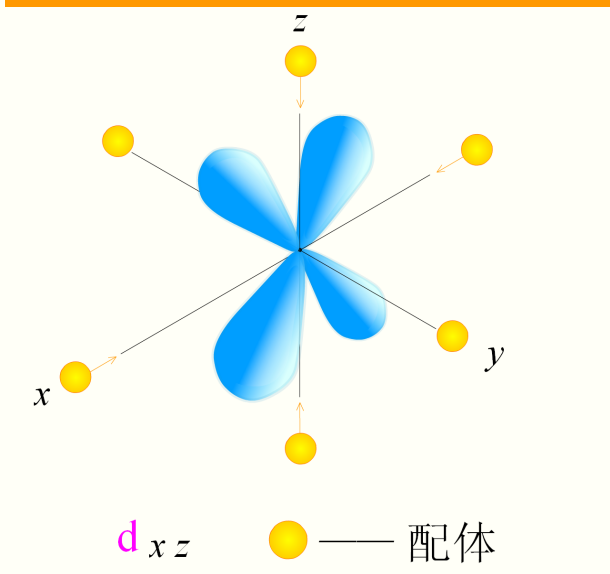
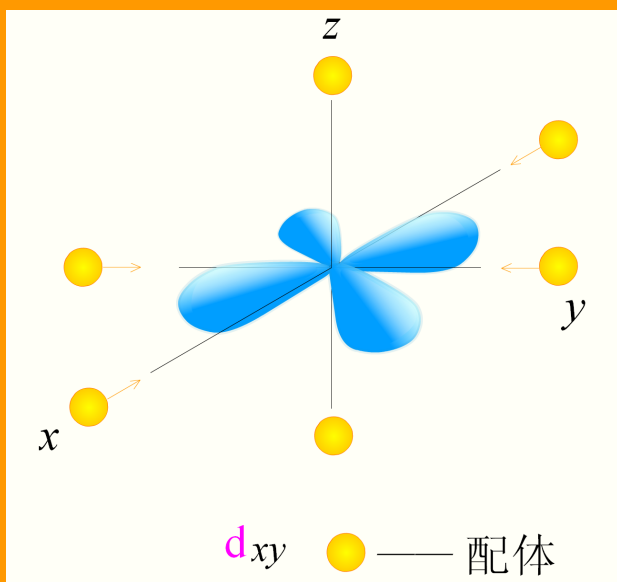
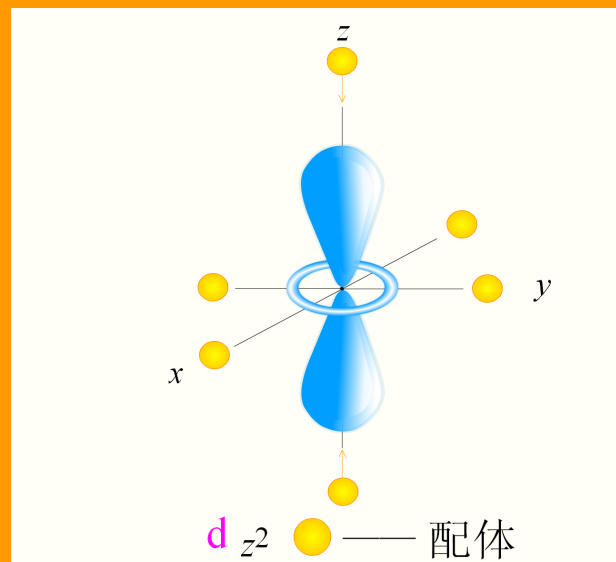
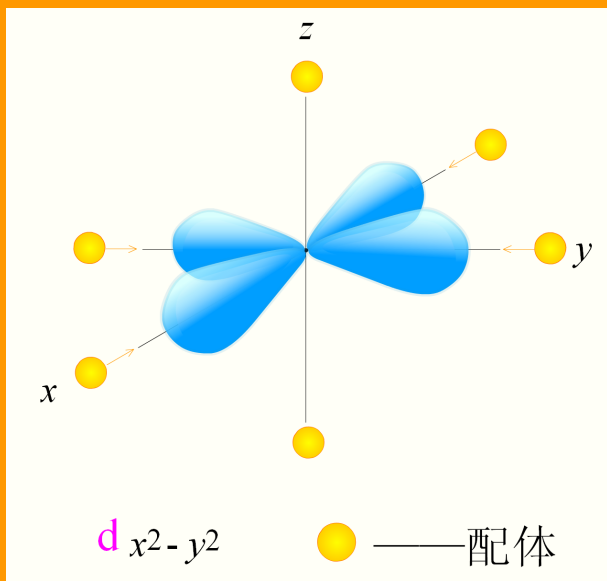
在配合物中，中心离子M处于带电的配位体L形成的静电场中，二者完全靠静电作用结合在一起；

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；

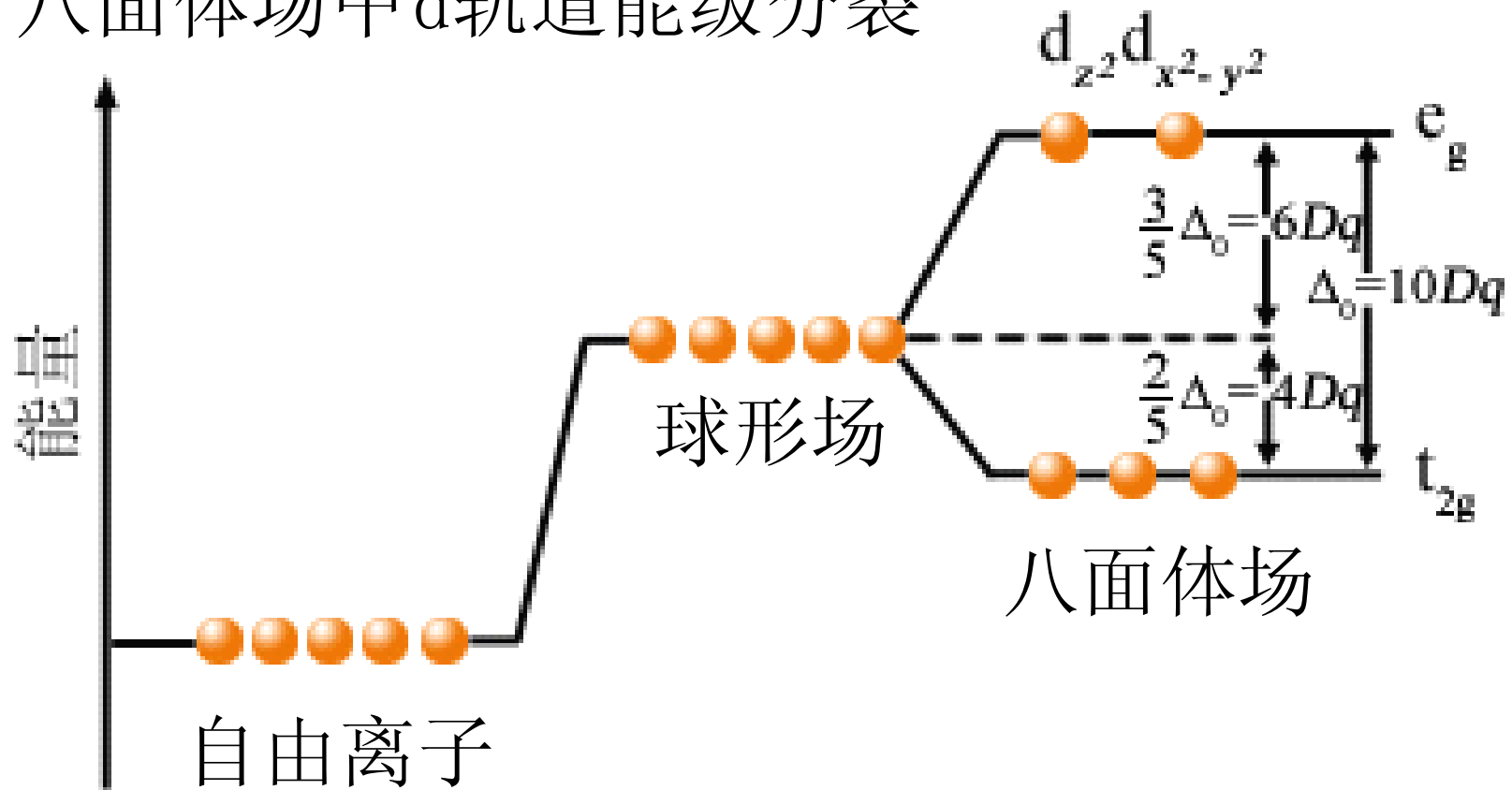
分裂类型与化合物的空间构型有关；晶体场相同，L不同，分裂程度也不同。

2. 八面体场中中心离子d轨道的分裂

在八面体型的配合物中，6个配位体分别占据八面体的6个顶点，由此产生的静电场叫做八面体场。八面体场中d轨道与配体间的作用：



八面体场中d轨道能级分裂



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

根据能量重心不变原则： $2E(e_g) - 3E(t_{2g}) = 0$

$$E(e_g) = \frac{3}{5} \Delta_o, \quad E(t_{2g}) = \frac{2}{5} \Delta_o$$

3. 分裂能及其影响因素

- 中心离子的电荷：电荷 Z 增大， Δ_o 增大；

	$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$
$\Delta_o / \text{cm}^{-1}$	17600	14000
	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$
$\Delta_o / \text{cm}^{-1}$	13700	10400

• 中心离子的周期数：

随周期数的增加而增大。

M的周期	VIB	Δ_o /cm ⁻¹	VIII	Δ_o /cm ⁻¹
四	[CrCl ₆] ³⁻	13600	Co(en) ₃	23300
五	[MoCl ₆] ³⁻	19200	Rh(en) ₃	34400
六			Ir(en) ₃	41200

• 配位体的影响：光谱化学序列

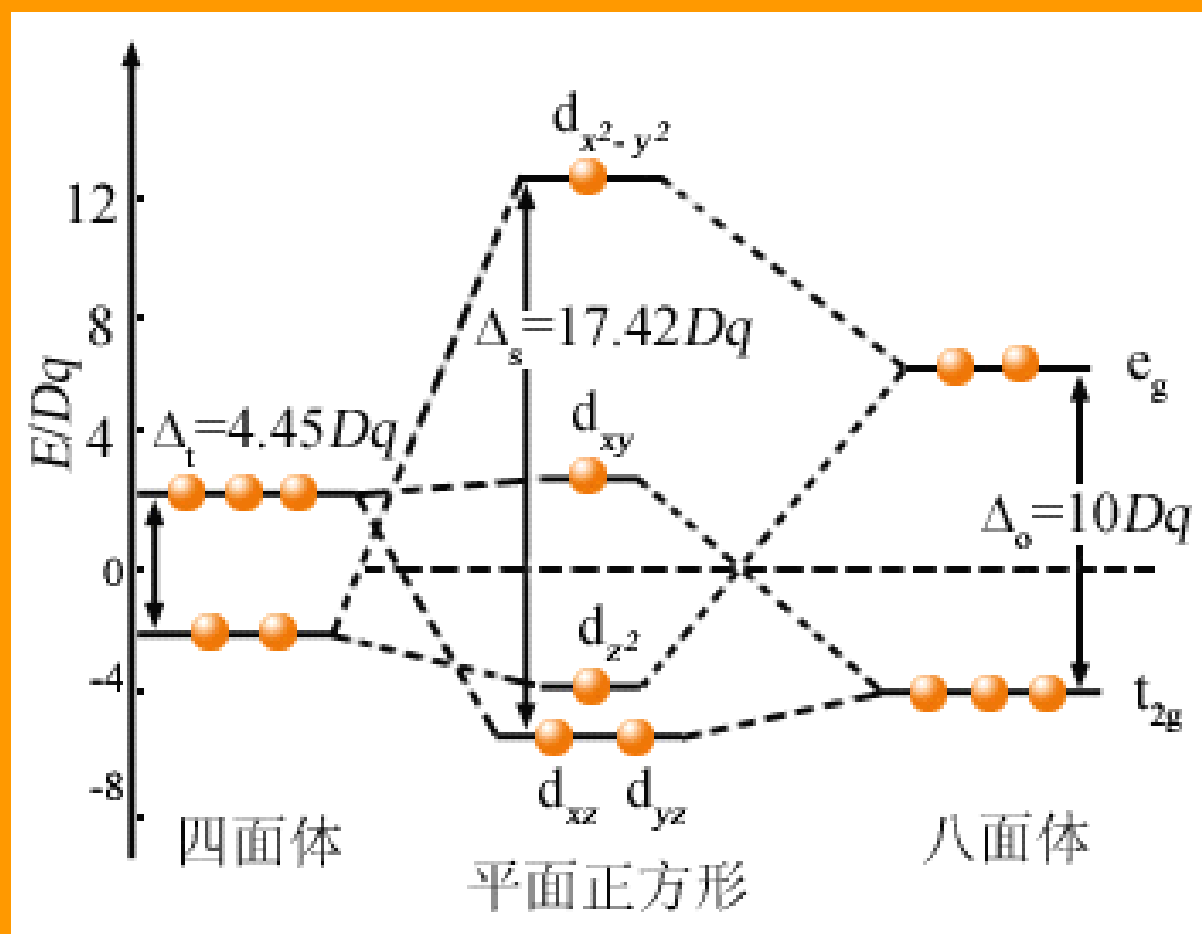
	[Co(H₂O)₆]³⁺	[Co(CN)₆]³⁻		
	[CoF₆]³⁻	[Co(NH₃)₆]³⁺		
$\Delta_o / \text{cm}^{-1}$	13000	18600	22900	34000

各种配体对同一M产生的晶体场分裂能
的值由小到大的顺序：

$\text{I}^- < \text{Br}^- < \text{Cl}^-, \text{SCN}^- < \text{F}^- < \text{OH}^- < \text{C}_2\text{O}_4^{2-} < \text{H}_2\text{O} < \text{NCS}^-$
 $< \text{EDTA} < \text{NH}_3 < \text{en} < \text{bipy} < \text{phen} < \text{SO}_3^{2-} < \text{NO}_2^- < \text{CO},$
 CN^-

• 配合物的几何构型：

在八面体场和四面体场d轨道的分裂情况不同，且 Δ 值也不同。



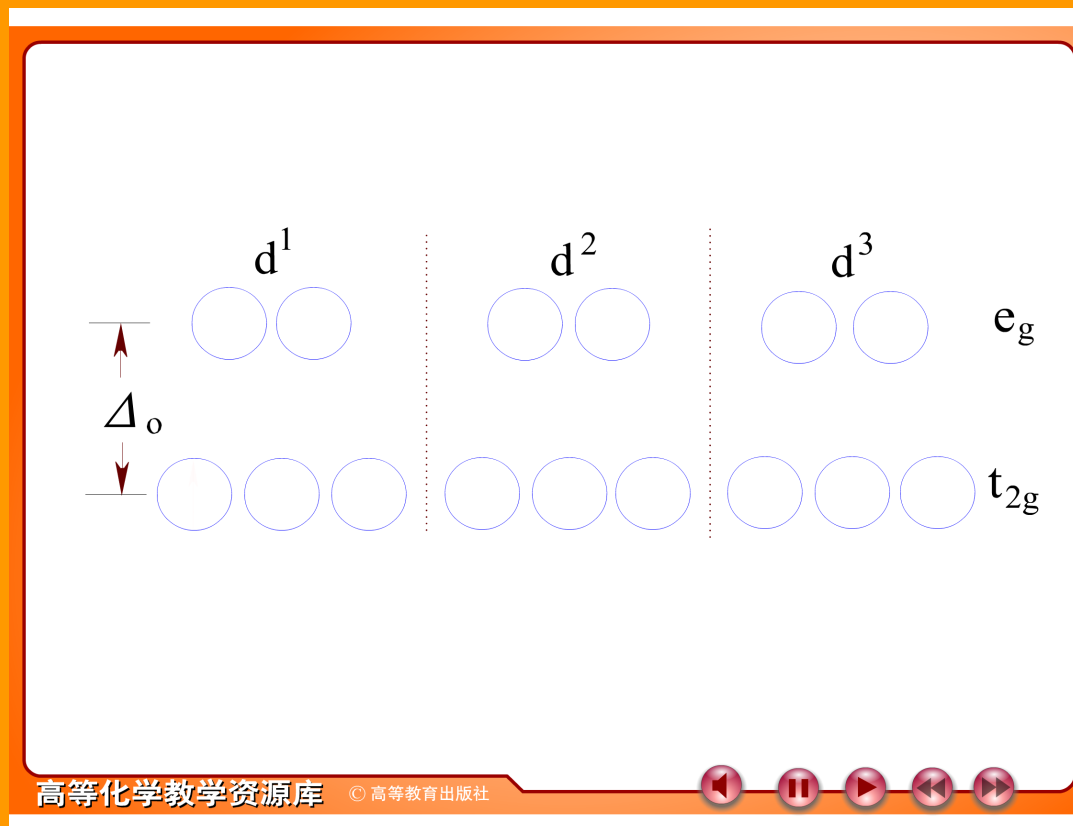
4. 高自旋与低自旋配合物及其 d 电子分布

排布原则：①最低能量原理
②Hund规则
③Pauli不相容原理

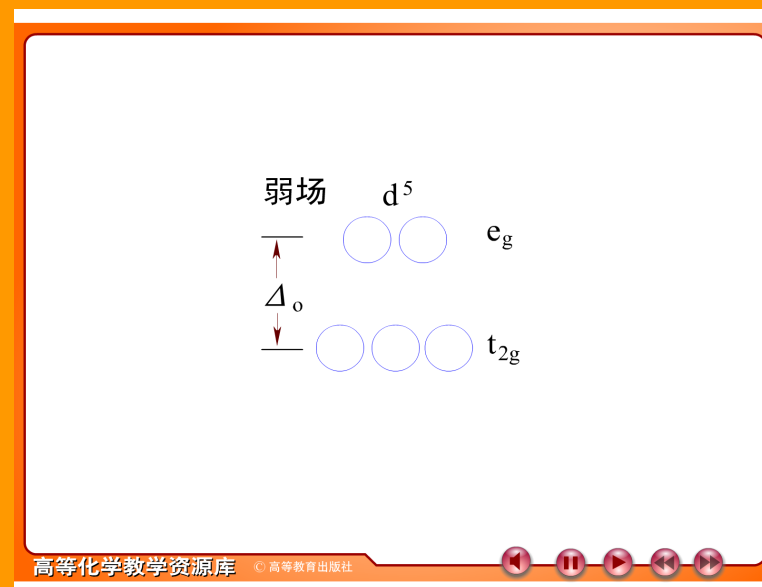
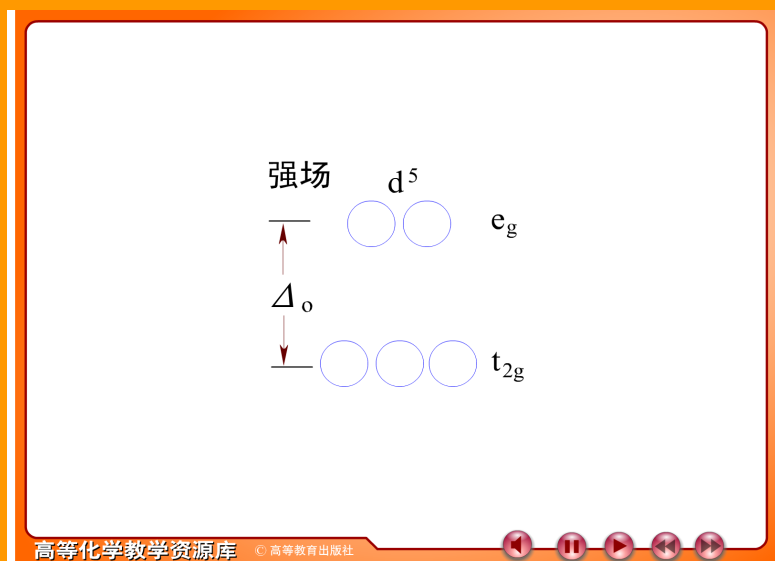
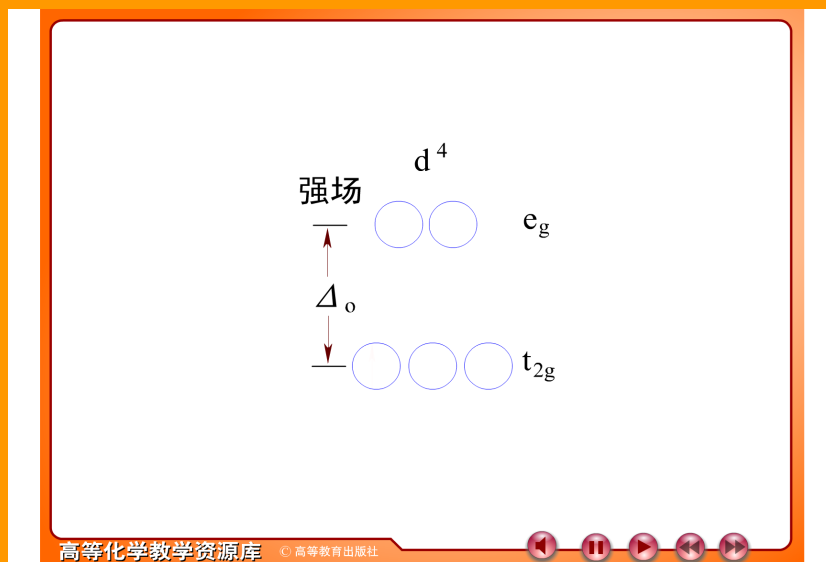
电子成对能(P):
两个电子
进入同一轨道
时需要消耗的能量。

强场: $\Delta_o > P$

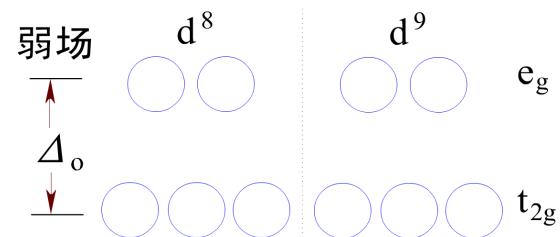
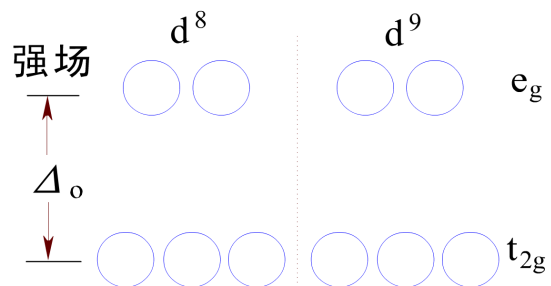
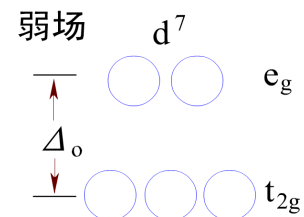
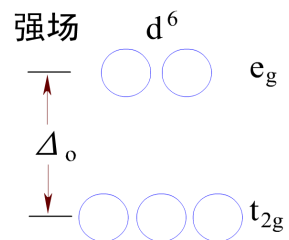
弱场: $\Delta_o < P$



八面体场中电子在 t_{2g} 和 e_g 轨道中的分布



八面体场中电子在 t_{2g} 和 e_g 轨道中的分布



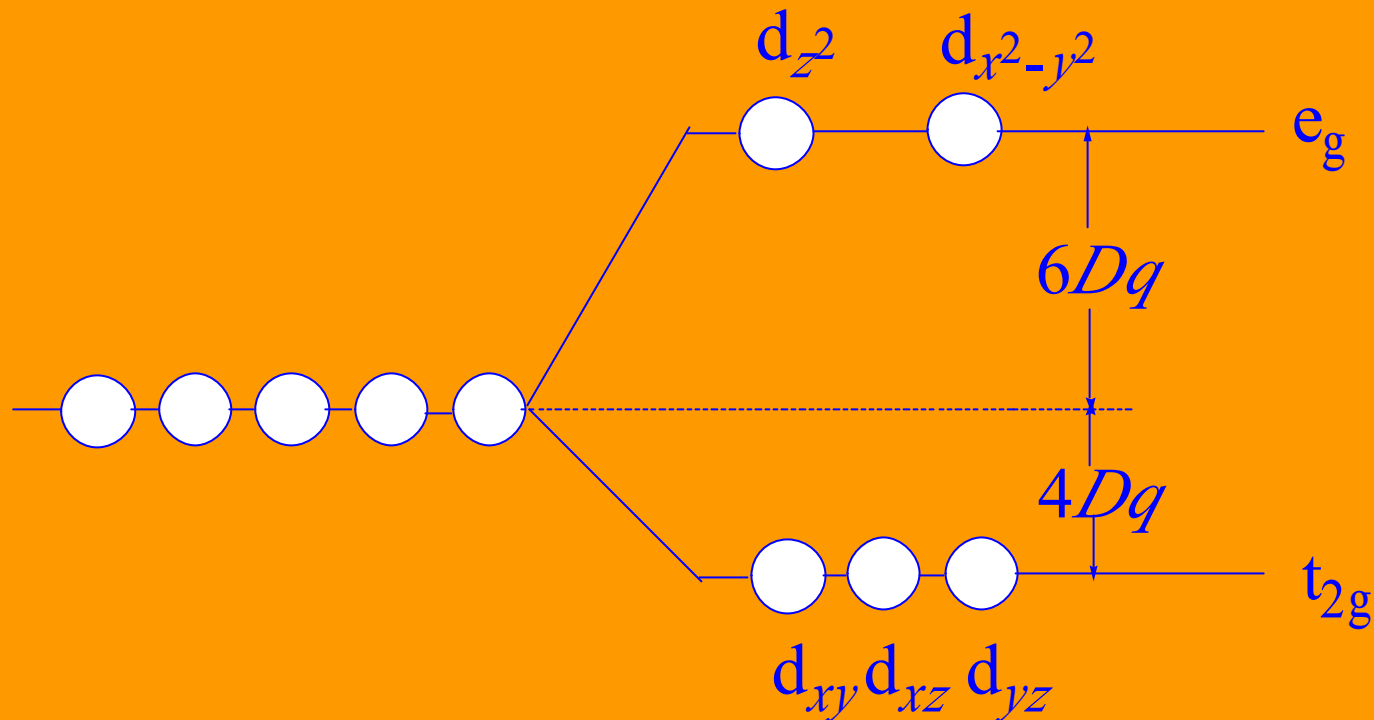
例:

	$[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$	$[\text{CoF}_6]^{3-}$
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	$d^2 sp^3$	$sp^3 d^2$

*5. 晶体场稳定化能(CFSE)

- 晶体场稳定化能 (CFSE) 的定义

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

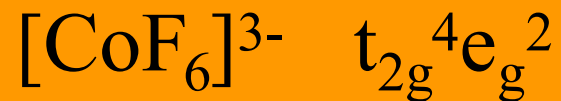
$$\begin{aligned} \text{CFSE} &= n_1 E(t_{2g}) + n_2 E(e_g) \\ &= n_1(-4Dq) + n_2(6Dq) \quad (\text{弱场}) \end{aligned}$$

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



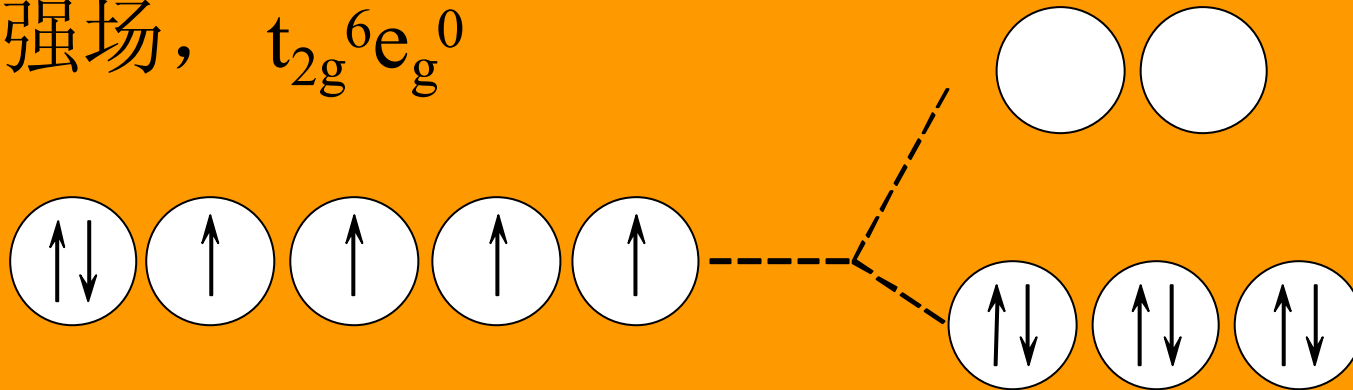
$$\text{CFSE} = 3 \times (-4Dq) = -12Dq$$



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

$[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ 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 为球形体场中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	t_{2g}^1	0	0	$-4Dq$	t_{2g}^1	0	0	$-4Dq$
d^2	t_{2g}^2	0	0	$-8Dq$	t_{2g}^2	0	0	$-8Dq$
d^3	t_{2g}^3	0	0	$-12Dq$	t_{2g}^3	0	0	$-12Dq$
d^4	$t_{2g}^3 e_g^1$	0	0	$-6 Dq$	t_{2g}^4	1	0	$-16 Dq + P$
d^5	$t_{2g}^3 e_g^2$	0	0	$0 Dq$	t_{2g}^5	2	0	$-20 Dq + 2P$
d^6	$t_{2g}^4 e_g^2$	1	1	$-4 Dq$	t_{2g}^6	3	1	$-24 Dq + 2P$
d^7	$t_{2g}^5 e_g^2$	2	2	$-8 Dq$	$t_{2g}^6 e_g^1$	3	2	$-18 Dq + P$
d^8	$t_{2g}^6 e_g^2$	3	3	$-12Dq$	$t_{2g}^6 e_g^2$	3	3	$-12Dq$
d^9	$t_{2g}^6 e_g^3$	4	4	$-6 Dq$	$t_{2g}^6 e_g^3$	4	4	$-6 Dq$
d^{10}	$t_{3g}^6 e_g^4$	5	5	$0 Dq$	$t_{2g}^6 e_g^4$	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

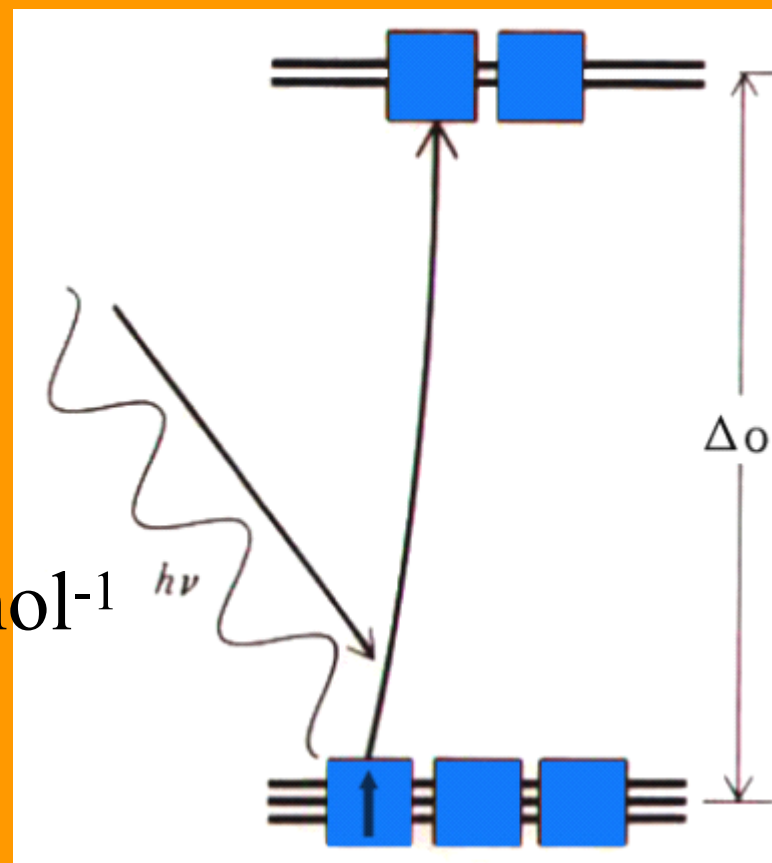
6.配合物的吸收光谱

- 所吸收光子的频率与分裂能大小有关。

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

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

- 颜色的深浅与跃迁电子数目有关。

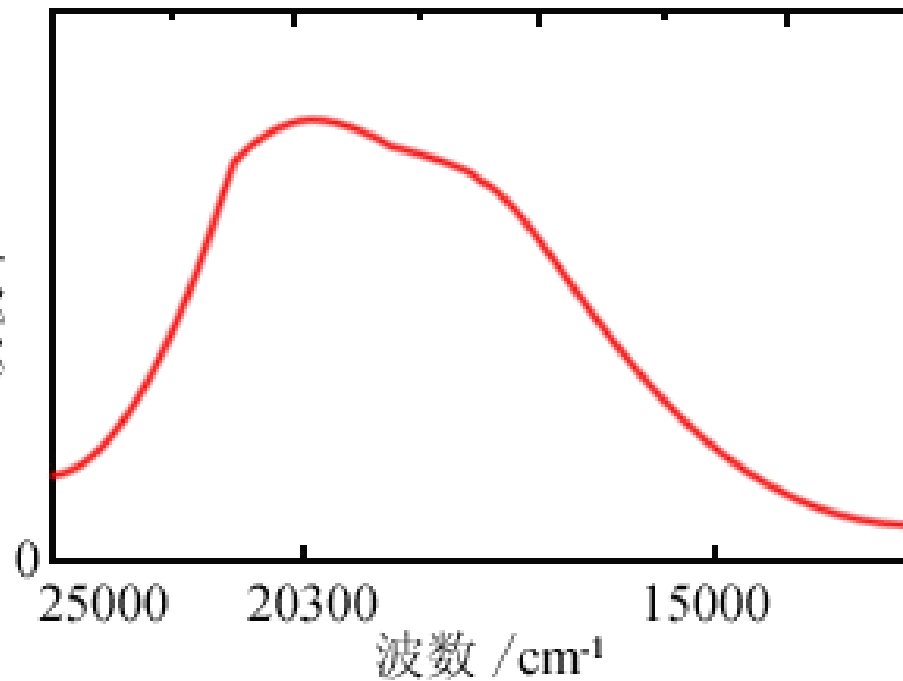


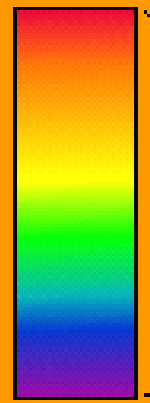
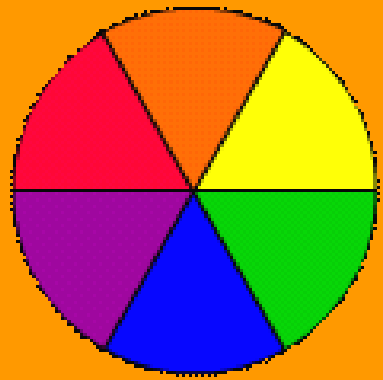
配合物离子的颜色



波长 / nm
400 500 600 700

吸收率

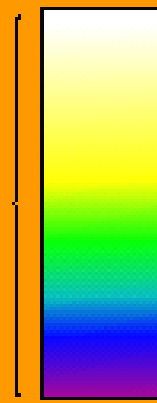




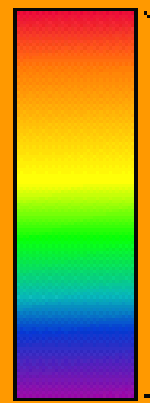
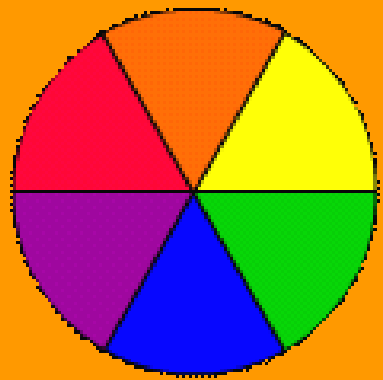
白光



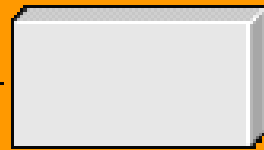
样品
吸收
红光



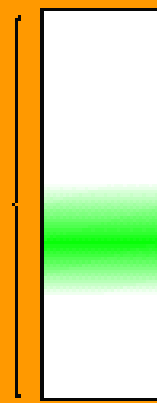
绿



白光



样品吸收
红橙黄蓝
紫光



绿

