

# 有关配位化合物的理论

金属离子(绝大多数) + 配位体  $\Rightarrow$  配位化合物

分子间化合物. 配离子... 内界

什么类型的化学键.  $\left\{ \begin{array}{l} \text{共价键} \rightarrow \text{价键理论} \\ \text{离子键(静电作用)} \rightarrow \text{晶体场理论} \end{array} \right.$

## 相关现象

(1) 磁性.  $\mu = \sqrt{n(n+2)} \mu_B$ .  $n$  为 单电子数.  $\left\{ \begin{array}{l} \text{顺} \quad n \neq 0 \\ \text{反} \quad n = 0 \end{array} \right.$

(2) 稳定性. (3) 配位数与空间结构.

(4) 颜色.  $\sim$  有无可跃迁的电子  $\sim$  有空轨道和  $e^-$

## 价键理论

### 1. "键"

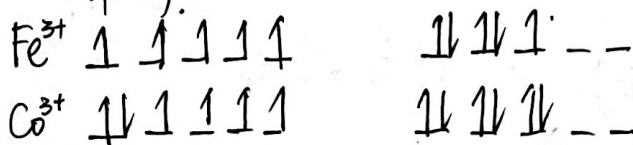
轨道重叠.

配位体电子填入中心原子空轨道

### 2. 对于磁性(单电子)的解释.

配位电负性  $\left\{ \begin{array}{l} \text{大}(F, O) \rightarrow \text{外轨} \rightarrow \text{高自旋} \\ \text{小}(C, N) \rightarrow \text{内轨} \rightarrow \text{低自旋} \end{array} \right.$

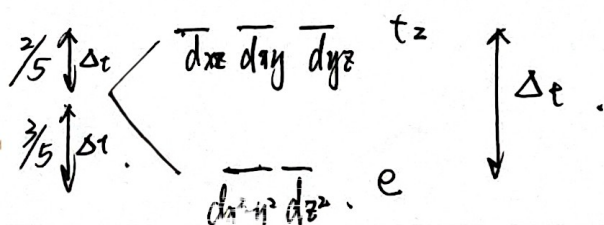
举例.



$F^-/Cl^-/H_2O/NH_3$   $CN^-/NH_3/NO_2^-$

杂化方式  $\left\{ \begin{array}{l} \text{外轨} \quad ns-np-nd \\ \text{内轨} \quad (n-1)d-ns-np \end{array} \right.$

### (2) 四面体场.



## 晶体场理论

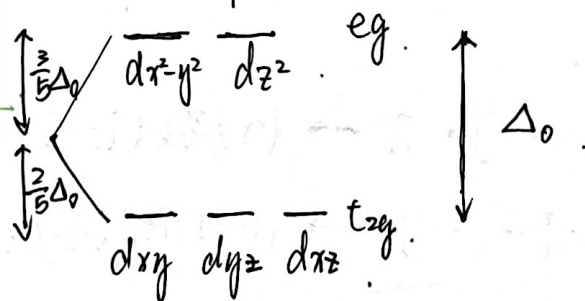
### 1.

静电作用力.

不需要填入电子.

### 2. d 轨道能级分裂.

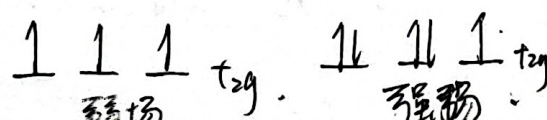
#### (1) 八面体场.



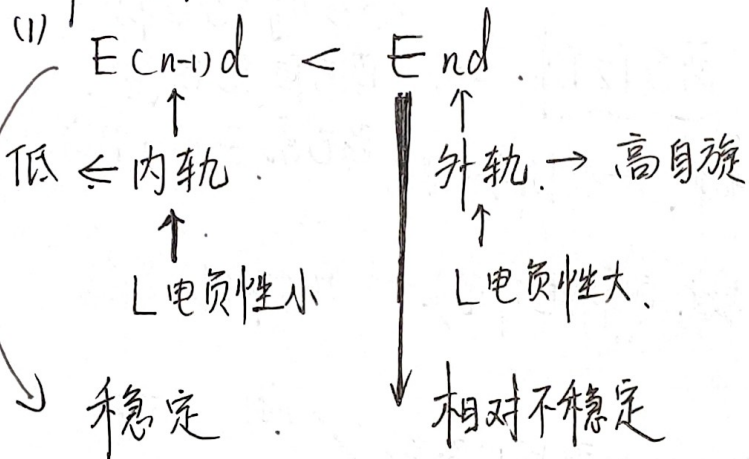
d 电子重新排布. 的两种原则.

$\left\{ \begin{array}{l} \text{强场} \Delta_o \text{大} \text{先填满 } t_{2g} \text{ 可以成对} \rightarrow \text{低自旋} \\ \text{(L电负性小)} \\ \text{弱场} \Delta_o \text{小} \text{先以单 } e^- \text{ 填满成对} \rightarrow \text{高自旋} \\ \text{(L电负性大)} \end{array} \right.$

举例.  $Fe^{3+}$   $\uparrow \uparrow$   $eg$   $--$   $eg$



### 3. 稳定性.



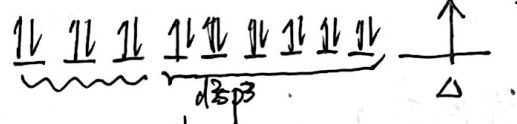
(2). 配体 ⇒ 内/外轨.

配位数.

杂化形式

↓  
余下的中心  
原子电子若  
在 外

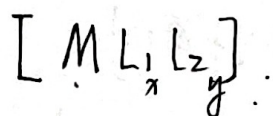
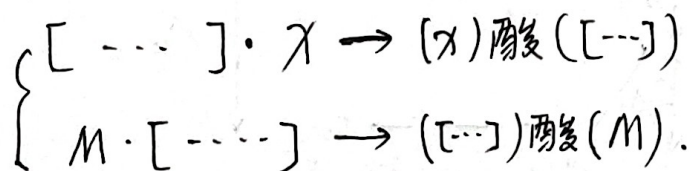
如:  $Co(CN)_6^{4-}$  不稳定



CN → 内.

6 →  $d^2sp^3$  } 化先

### 命名.



$x(L_1) y(L_2)$  合 (M) (氧化数).

无机先 · 有机后.

离子先 分子后.

阴 先 阳 后.

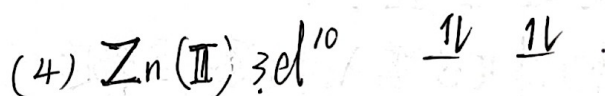
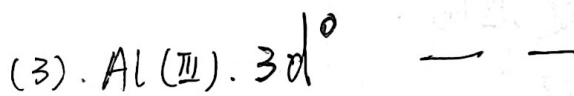
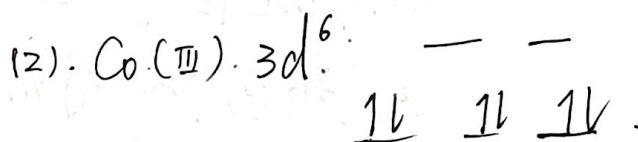
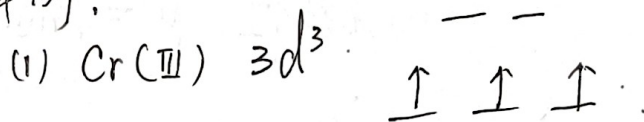
### 3. 颜色.

$\epsilon = h\nu$ . 当  $\nu$  在可见光区.

$\epsilon$  与  $\Delta_t/\Delta_o$  相近

$d-d$  跃迁 ⇒ 吸收特定光  
有 空轨道 和  $e^-$  (不满)  
↓  
呈现 互补色.

举例.



异构.  $\begin{cases} \text{结构} \begin{cases} \text{分配} < 3 \\ \text{键合} \\ \text{配体} \end{cases} \\ \text{几何空间} \begin{cases} \text{几何/cis/trans} \\ \text{旋光} \end{cases} \end{cases}$

应用  $\begin{cases} \text{制备 分离} \\ \text{分析 指示 沉淀 掩蔽} \\ \text{催化} \end{cases}$