

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.

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

相关现象

现象.

(1) 顺磁性. $\mu = \sqrt{n(n+2)} \mu_B$. n 有单电子数 $\begin{cases} \text{顺} & n \neq 0 \\ \text{反} & n = 0 \end{cases}$

(2) 稳定性 (3) 配位数与空间结构

(4) 颜色: ~ 有无 可跃迁的电子 ~ 有空轨道和[“] e^-

价键理论

1. 键

軌道重疊

配体电子填入中心原子空轨道

2. 对于磁性(单电子)的解释,

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

举例

Fe^{3+} $\uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow$ $\uparrow \uparrow \uparrow \uparrow$
 Co^{3+} $\uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow$ $\uparrow \uparrow \uparrow \uparrow$

$$F^- / Cl^- / H_2O / NH_3 \quad . \quad CN^- . / NH_3 / NO_2^-$$

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

(2) 四面体场.

$\frac{2}{5} \uparrow \Delta t$
 $\frac{3}{5} \uparrow \Delta t$

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

$\frac{3}{5}\Delta_0$ $\frac{2}{5}\Delta_0$ Δ_0

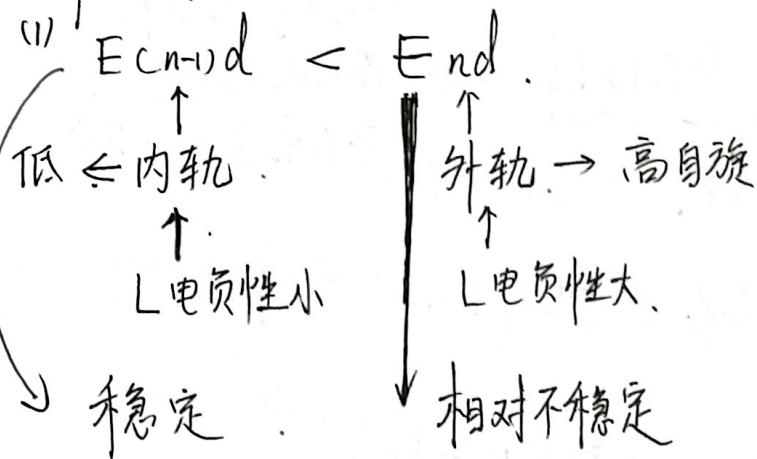
1. 电子重新排布的两条原则

强场 Δ_0 大 (L 电负性小) 先填满 t_{2g} 可以成对 \rightarrow 低自旋

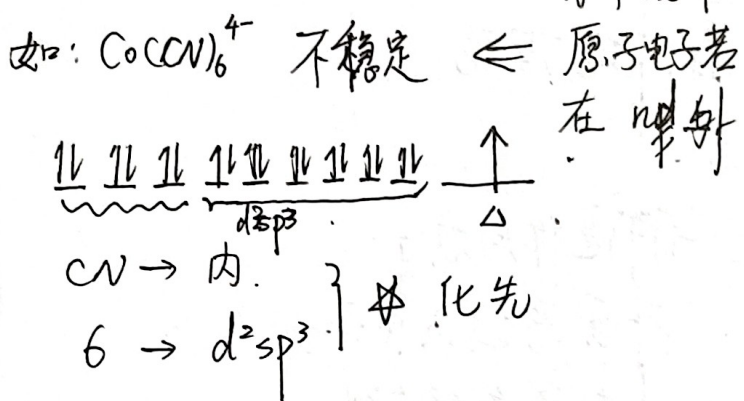
弱场 Δ_0 小, 先以单 e^- 填满成对 \rightarrow 高自旋
(电负性大) 1 1

举例: Fe^{3+} $\uparrow \uparrow$ eg $- -$ eg.
 $\uparrow \uparrow \uparrow$ t_{2g} $\uparrow \uparrow \uparrow$ t_{2g}
 弱场 强场

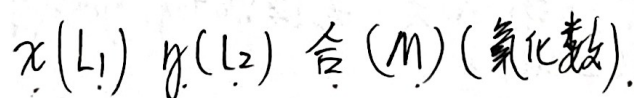
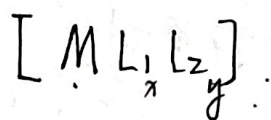
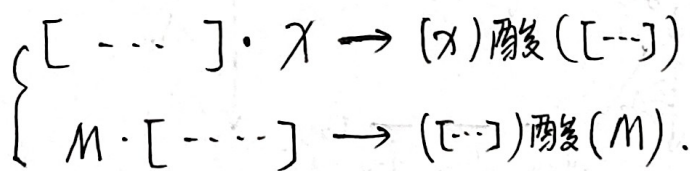
3. 稳定性.



(2). 配位体 \Rightarrow 内/外轨
配位数.



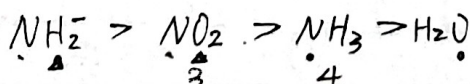
命名.



无机先. 有机后.

离子先 分子后.

阴 先 阳后.



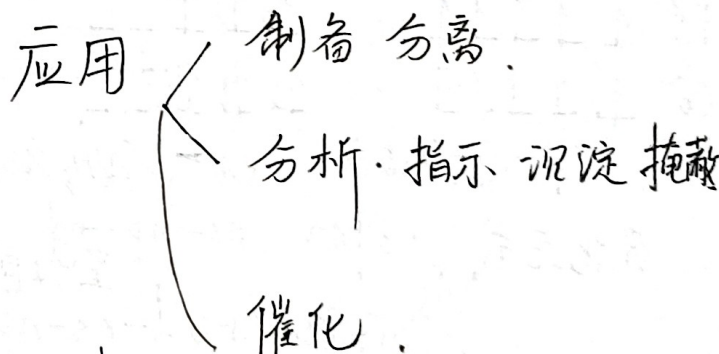
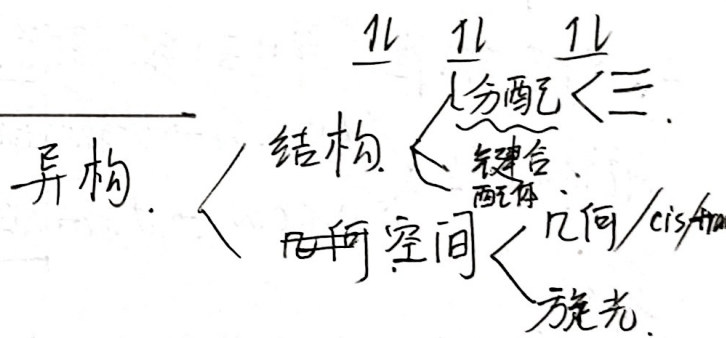
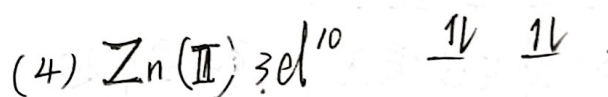
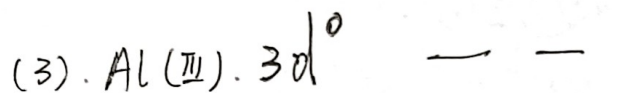
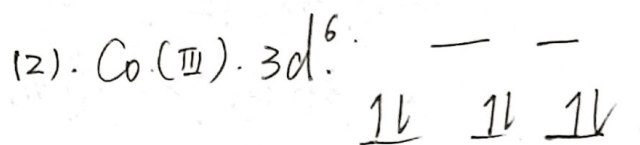
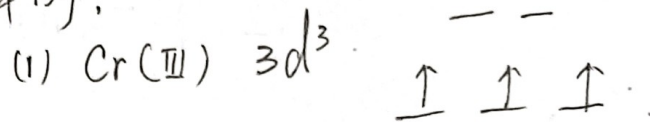
3. 颜色.

$E = h\nu$. 当 ν 在可见光区.

E 与 Δ_t/Δ_o 相近

$d-d$ 跃迁 \Rightarrow 吸收特定光
有空轨道和 e^- (不满) \rightarrow 呈现互补色

举例.



从晶体场理论关于颜色的方面
可以推断价键理论内轨外轨杂化式
eg. 载 O_2 血红蛋白 吸收蓝紫光 $\Delta \uparrow$
低自旋 \Rightarrow 内轨