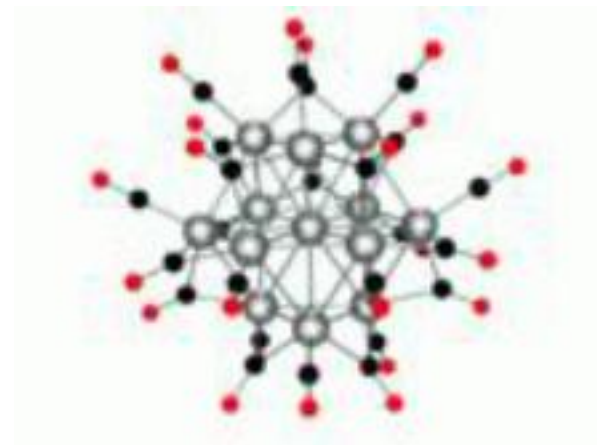


8.2.1 配合物的价键理论 与配离子的空间构型 (一)





配合物中的化学键

是指配合物中的**形成体**与**配体**之间的化学键

目前有以下几种理论：

- (1) 价键理论(VBT)
- (2) 晶体场理论(CFT)
- (3) 分子轨道理论(MOT)
- (4) 配位场理论(LFT)



要点：

1) 形成体与配体形成配合物时，形成体的某些能量相近的空轨道在配体的作用下进行杂化形成数目相同的等性杂化轨道，接受配体提供的孤电子对，形成 σ 配位键。即形成体空的杂化轨道同配位原子的充满孤电子对的原子轨道相互重叠而形成配位键。

2) 形成体杂化轨道类型决定配离子的空间构型磁性和配位键型。



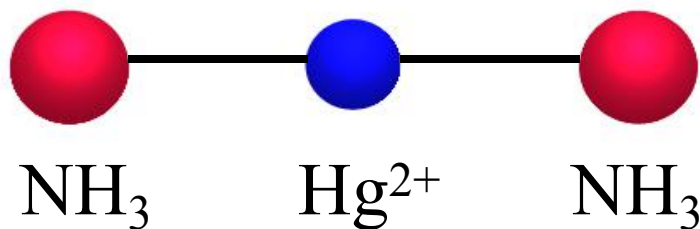
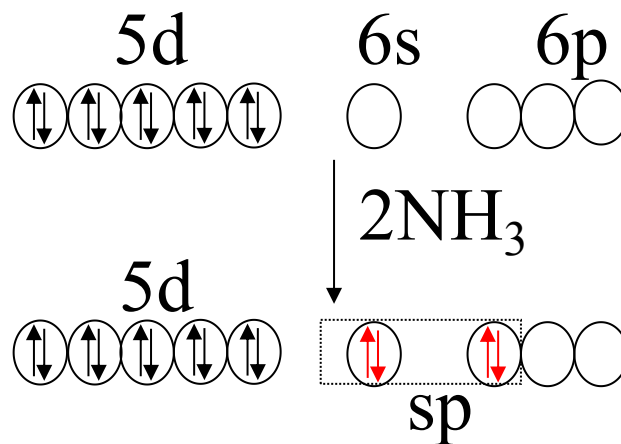
配位数为 2 的配合物

大学化学

$[\text{Hg}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$ 的空间构型为 直线形

Hg^{2+} 价层电子结构为

$[\text{Hg}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$

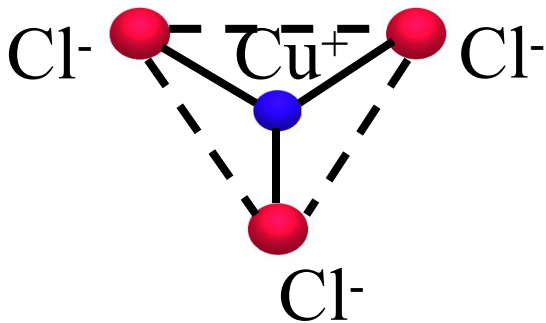
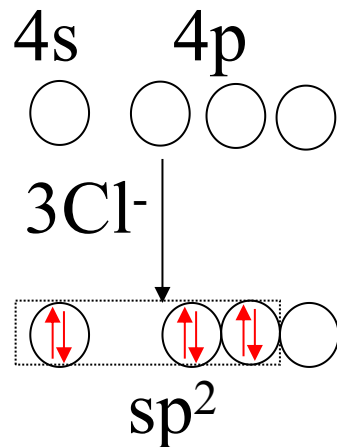
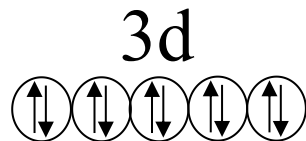
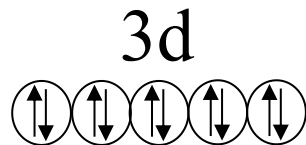




配位数为 3 的配合物

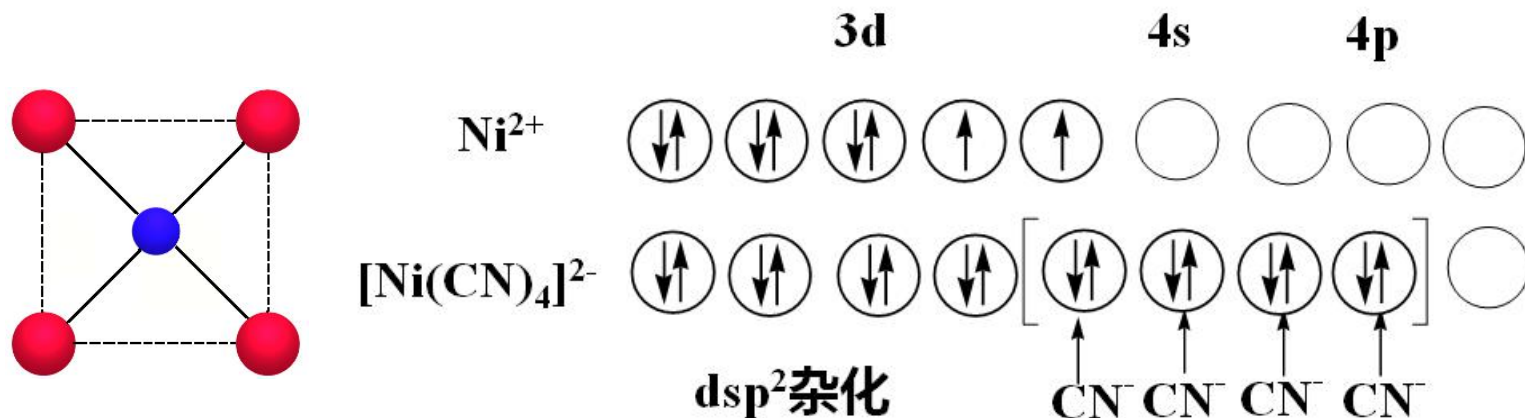
$[\text{CuCl}_3]^{2-}$ 的空间构型为 **正三角形**

Cu^+ 价层电子结构为

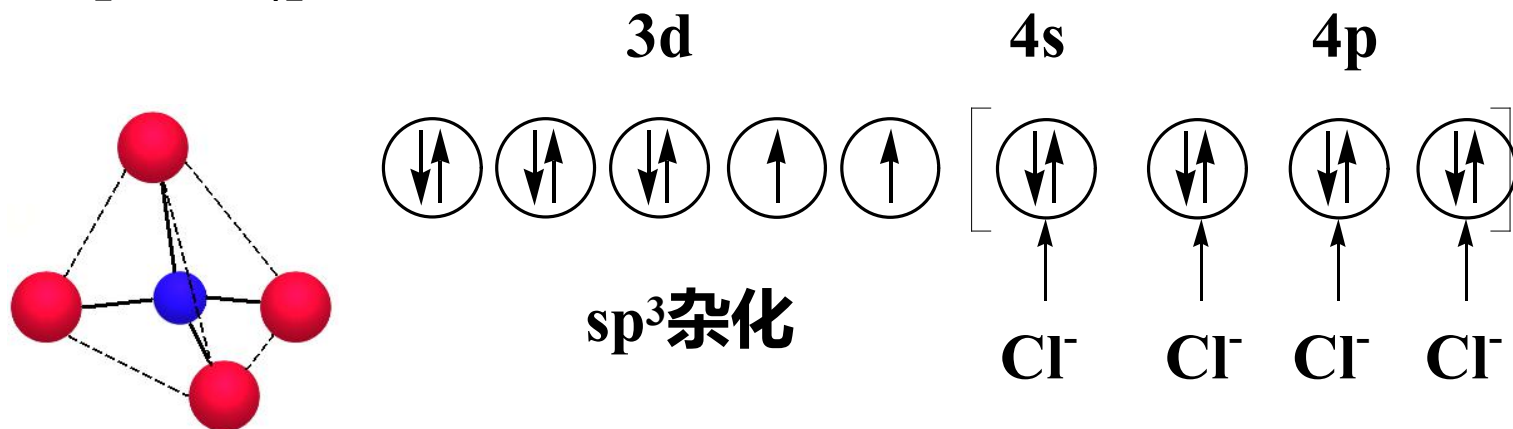


配位数为 4 的配合物

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



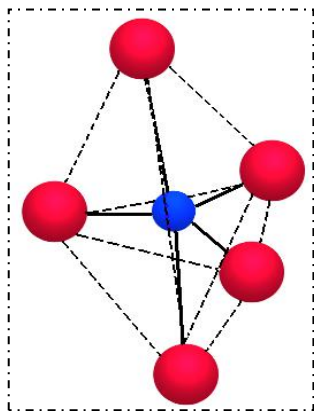
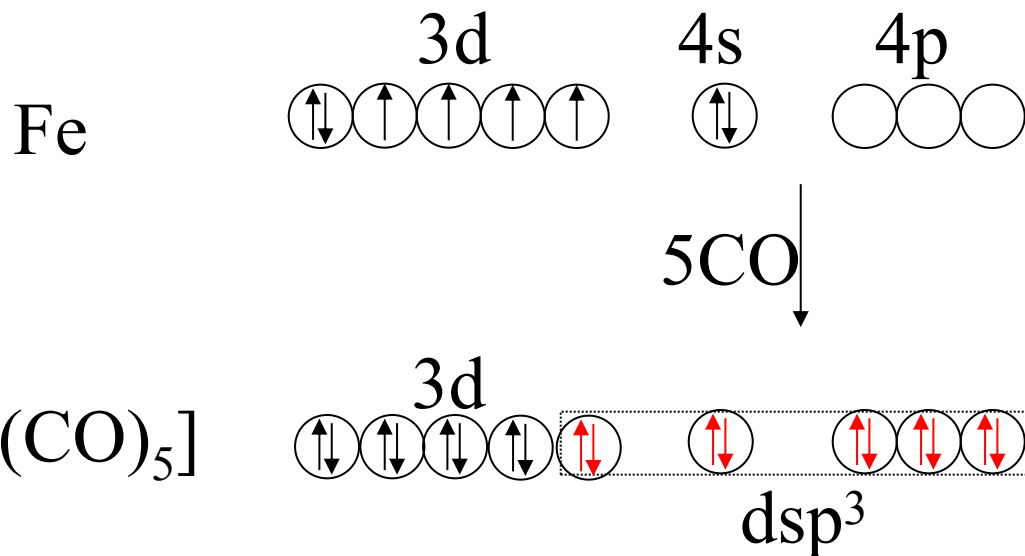
$[\text{NiCl}_4]^{2-}$ 的空间构型为 **四面体**





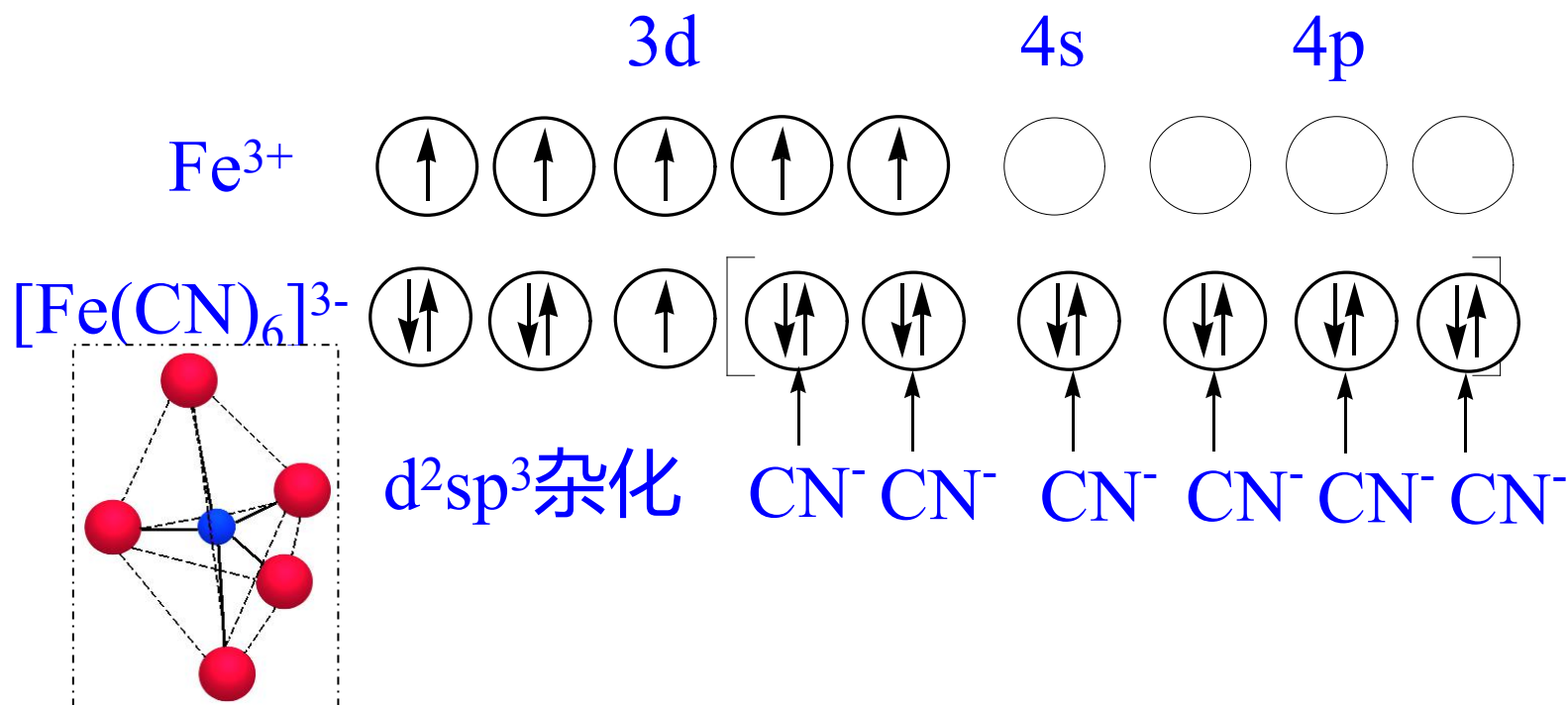
配位数为 5 的配合物

[Fe(CO)₅]的空间构型为 三角双锥体



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。

$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 的空间构型为**正八面体**

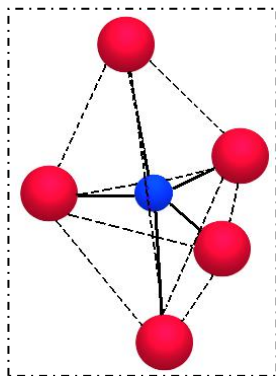
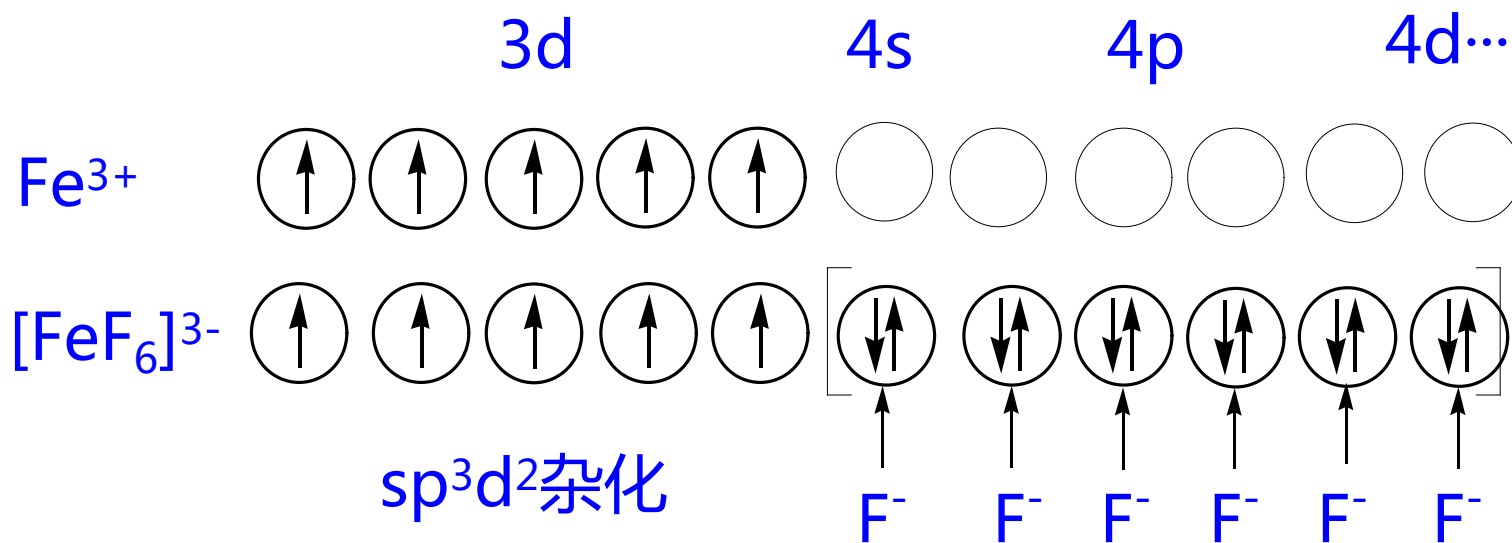




配位数为 6 的配合物

大学化学

$[\text{FeF}_6]^{3-}$ 的空间构型为 **正八面体**





杂化轨道类型与配合物的几何构型 大学化学

杂化类型	配位数	几何构型
◎ sp	2	直线
◎ sp^2	3	平面正三角形
◎ sp^3	4	正四面体
◎ dsp^2	4	平面正方形
◎ dsp^3	5	三角双锥
◎ sp^3d^2	6	正八面体
◎ d^2sp^3	6	正八面体