

# 第11章 配位化合物

## 11.0 引言（第六章已介绍）

## 11.1 配合物的基本概念（第六章已介绍）

## 11.2 配合物的类型、命名和异构

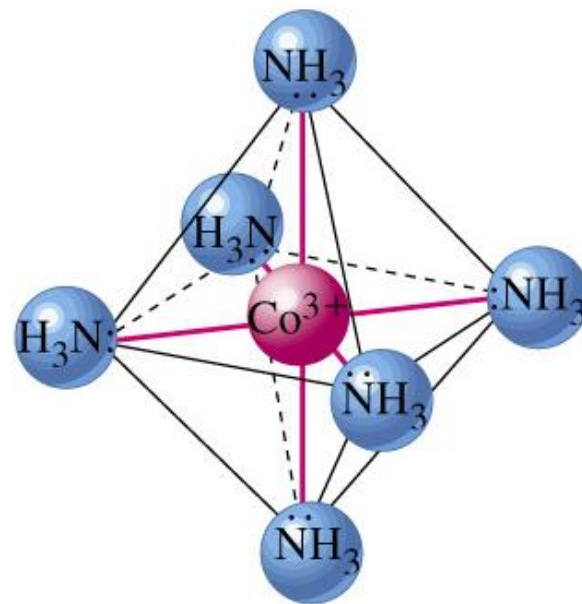
### 11.2.1 配合物的类型（第六章已介绍）

### 11.2.2 配合物的命名（第六章已介绍）

### 11.2.3 配合物的异构

## 11.3 晶体场理论

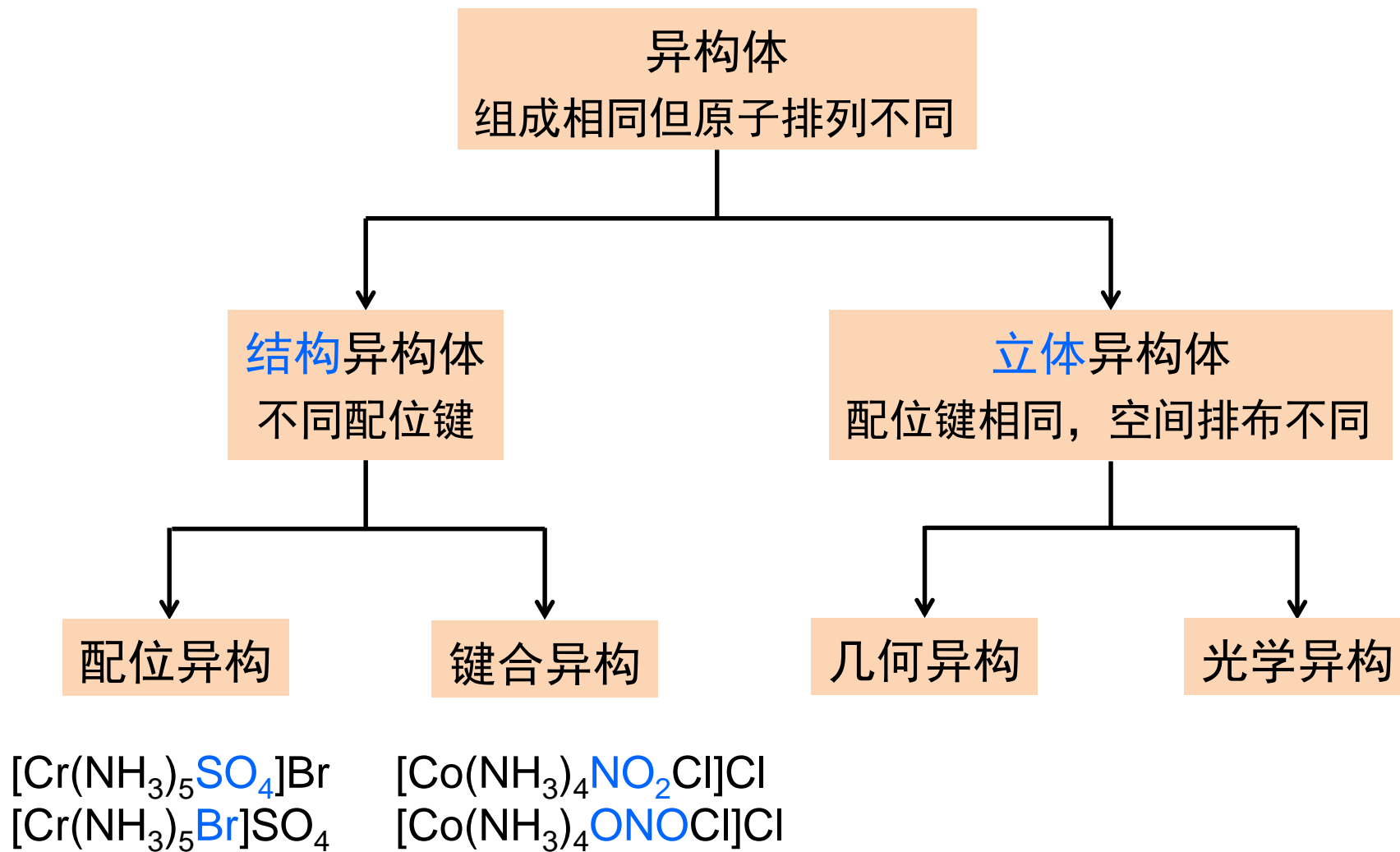
- 1) d电子能级结构在配体场中的分裂
- 2) 配合物的颜色
- 3) 配合物的磁性



Octahedral

## 11.2.3 配合物的异构

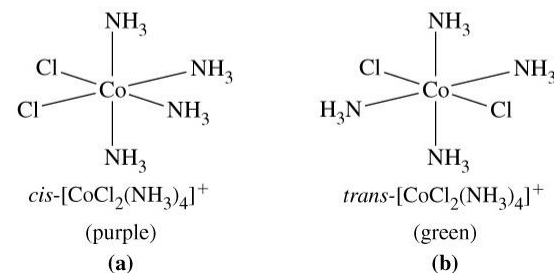
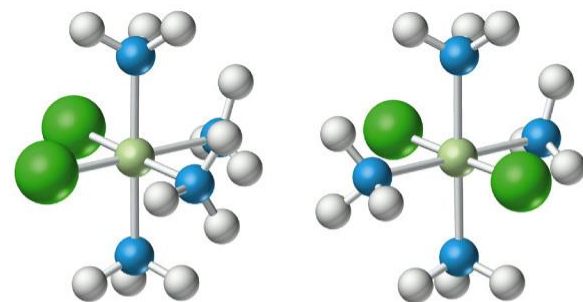
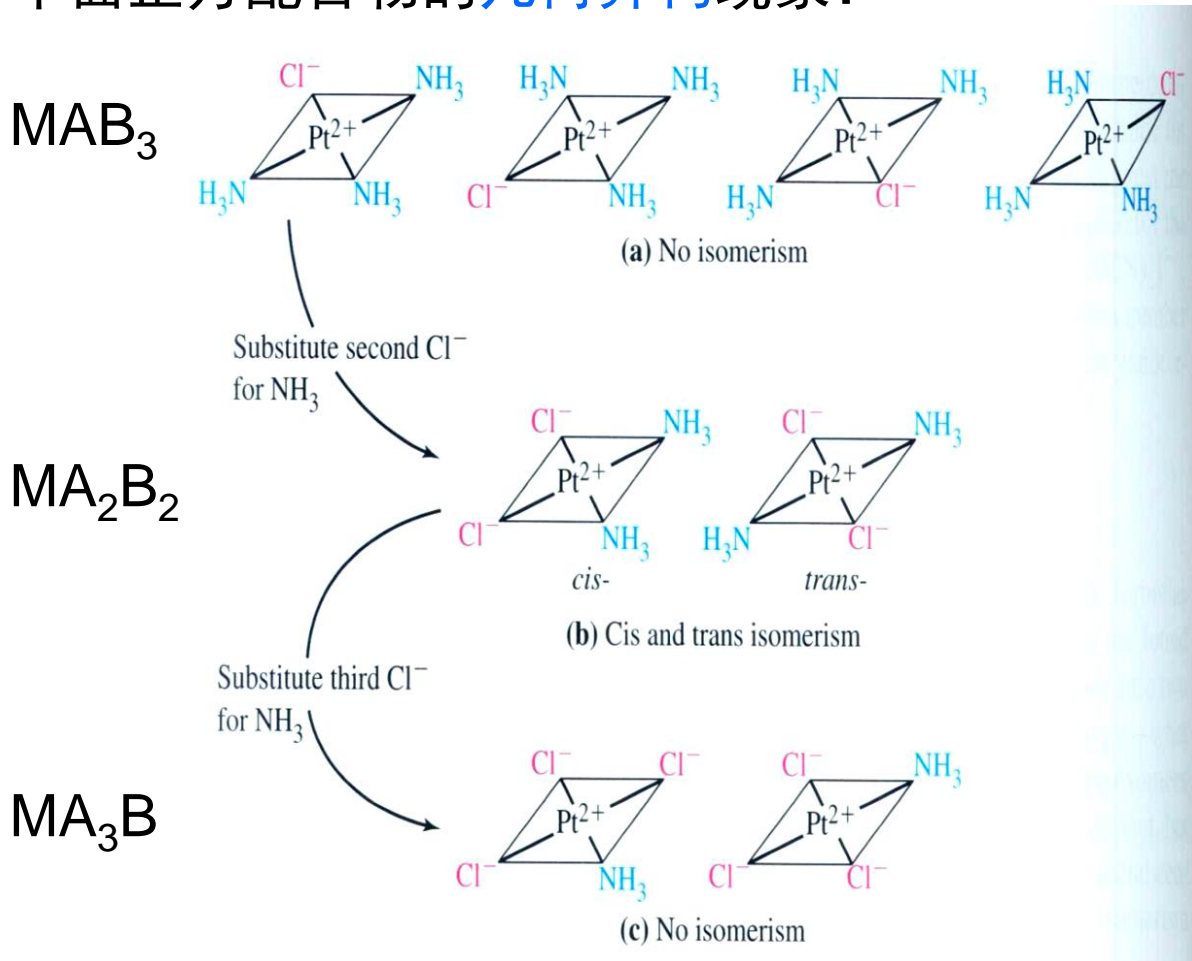
### ➤ 配合物的异构：结构异构和立体异构



## 11.2.3 配合物的异构

**立体异构体**：指配位体相同、内外界相同，而仅是配位体在中心离子/原子周围空间分布不同的一些配合物。又可分为**几何异构**和**光学异构**。

平面正方配合物的**几何异构**现象：

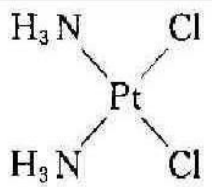
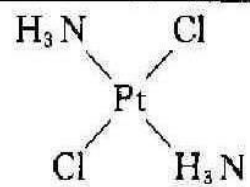
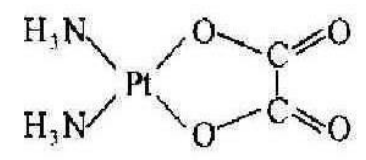


两个Cl分别占据相邻位置，为**顺式结构** (*cis*)

两个Cl分别占据相对位置，为**反式结构** (*trans*)

# 11.2.3 配合物的异构

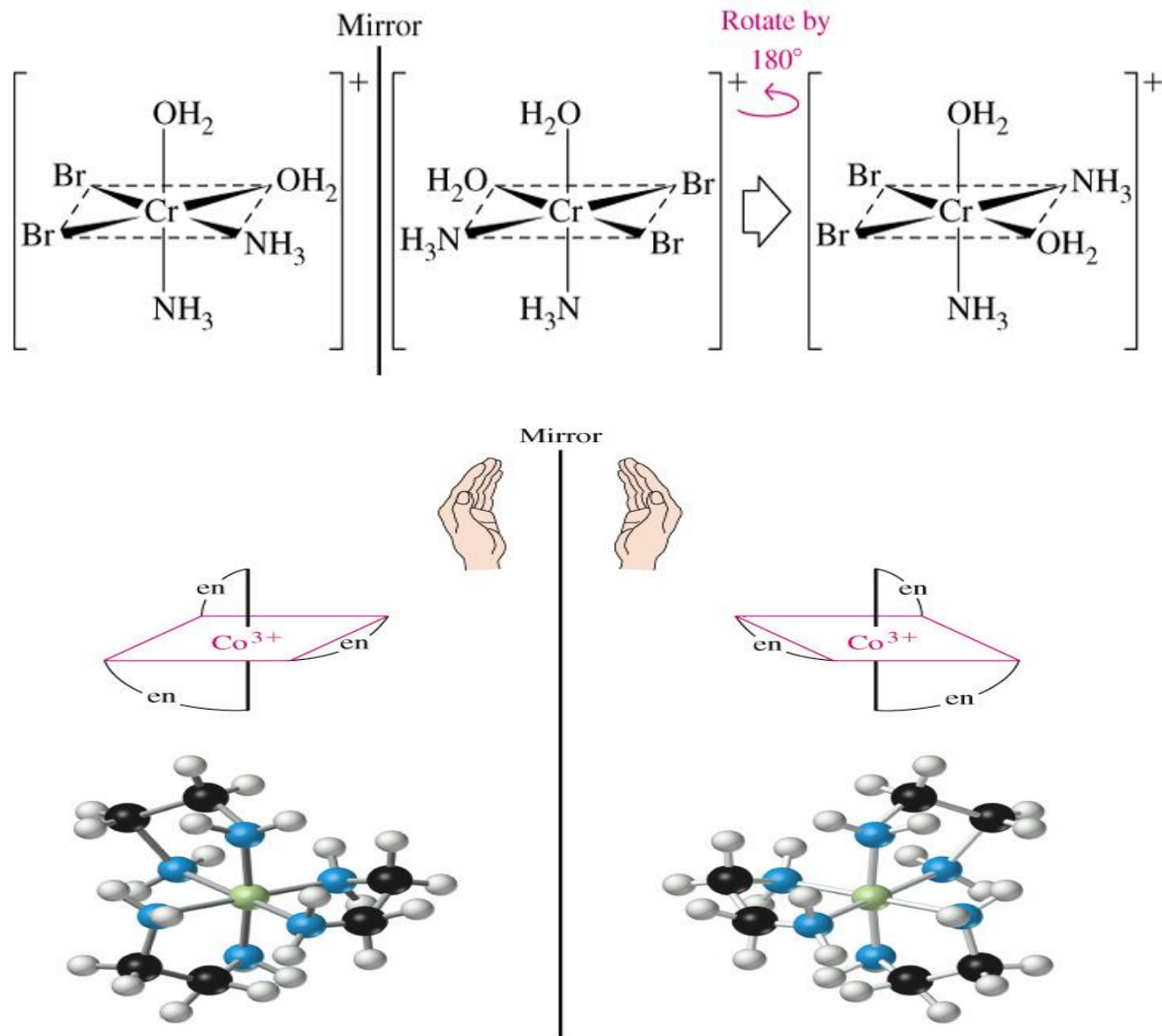
## 顺式、反式 $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ 的性质

	<p>顺式异构</p> 	<p>反式异构</p> 
制备方法	$\text{K}_2[\text{PtCl}_4] \xrightarrow{\text{NH}_3(\text{aq})} \text{K}[\text{PtCl}_3(\text{NH}_3)] + \text{KCl}$ $\xrightarrow{\text{NH}_3(\text{aq})} \text{cis-}[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2] + \text{KCl}$	$\text{K}_2[\text{PtCl}_4] + 4\text{NH}_3(\text{aq}) \longrightarrow [\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 + 2\text{KCl}$ <p style="text-align: center;">↓ 加热到 250 °C 或用 HCl 处理</p> $\text{trans-}[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2] + 2\text{NH}_4\text{Cl}$
颜色	棕黄色	淡黄色
极性	结构不对称, 偶极矩 $\mu \neq 0$	结构对称, $\mu = 0$
溶解度	易溶于极性溶剂中 0.2577 g/100 g $\text{H}_2\text{O}$	难溶于极性溶剂中 0.0366 g/100 g $\text{H}_2\text{O}$
化学反应	<p>邻位的 <math>\text{Cl}^-</math> 先被 <math>\text{OH}^-</math> 取代, 然后被草酸根取代</p> 	<p>不能转变为草酸配位化合物, 因草酸根中 2 个配位氧原子不能取代对位上的 <math>\text{OH}^-</math> 离子</p>

## 11.2.3 配合物的异构

### 光学异构

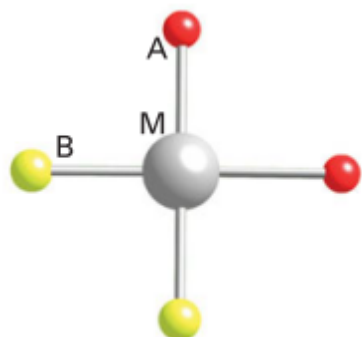
指两种异构体的对称关系类似于一个人的左手和右手，互成镜像关系。此类配合物可使平面偏振光发生方向相反的偏转，其中一种称为右旋旋光异构体，另一种称为左旋旋光异构体。



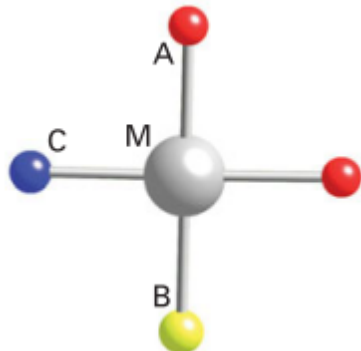
## 11.2.3 配合物的异构

例题：找出下列配合物的立体异构体

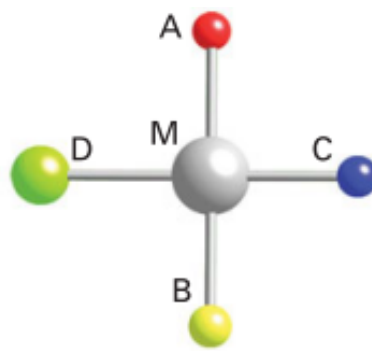
### 平面正方配合物



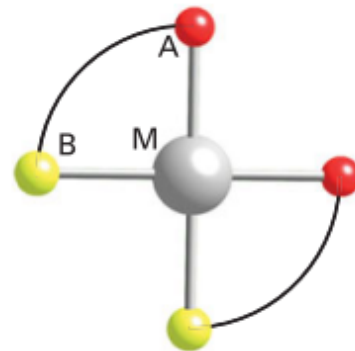
2



2

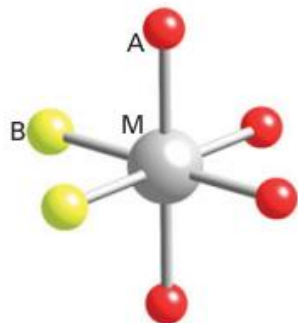


3

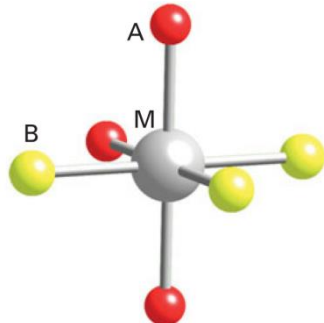


2

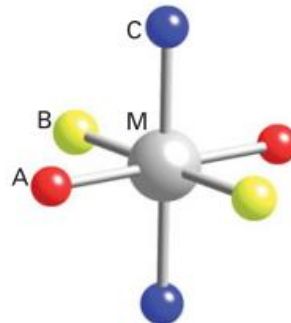
### 八面体配合物



2



2



6 (5+1)

# 11.3 晶体场理论

配合物理论：价键理论、晶体场理论、配位场理论

价键理论基本要点：中心原子或离子提供空轨道，配体提供孤电子对，形成配位键。实际构型与杂化轨道相同。

解释与应用：

- (1) 配离子的几何构型（杂化轨道）
- (2) 电子自旋状态、磁性（未成对电子数）
- (3) 稳定性（内轨型 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 与外轨型 $\text{FeF}_6^{3-}$ ）

物质的磁性：磁矩  $\mu = \sqrt{n(n+2)} \mu_B$  ←—— 波尔磁子 顺磁、反磁性

价键理论的优缺点：

优点：利用杂化轨道较成功的说明了许多配离子的空间结构和配位数，而且解释了高、低自旋配合物的磁性和稳定性差别。

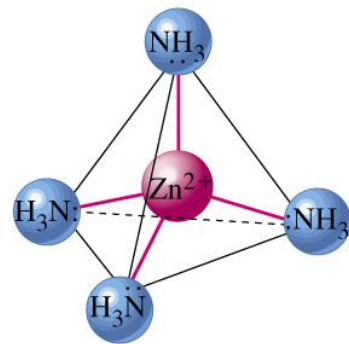
局限性：1) 未能说明高低自旋产生的原因；2) 不能解释配合物的可见和紫外吸收光谱以及过渡金属配合物普遍具有特征颜色的现象；3) 无法解释某些实验事实。



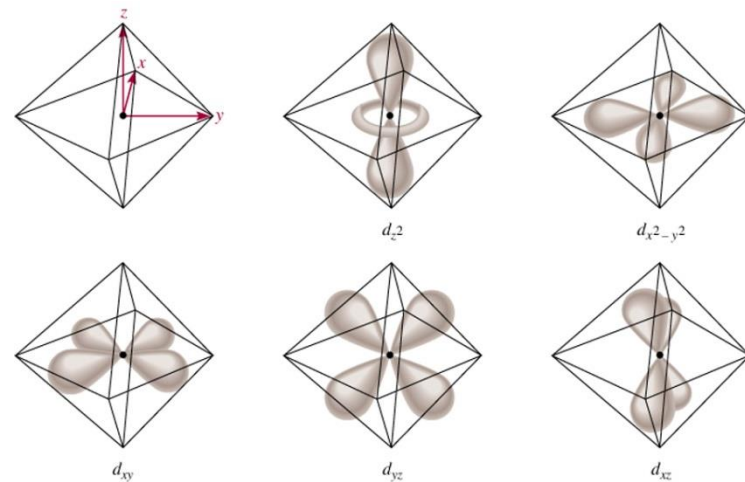
# 11.3 晶体场理论

## ➤ 晶体场理论的基本要点

(1) 配合物中化学键的本质是纯粹的静电作用力。即中心离子和周围配体的相互作用可以被看作离子晶体中正负离子间的相互作用，中心离子与配位负离子或配位极性分子之间由于静电吸引而放出能量，体系能量降低。



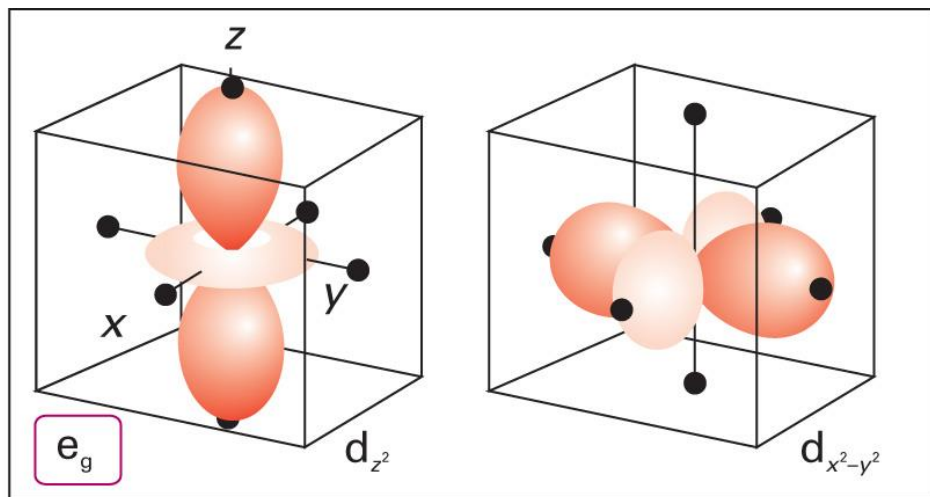
(2) 过渡金属中心离子有5个 d 轨道。当它们受到周围非球形对称的配位负电场(负离子或偶极分子的负端)的作用时，配位体的负电荷与 d 轨道上的电子相互排斥，不仅使得各 d 轨道电子能量普遍升高，而且不同 d 轨道的电子因受到的影响不一样，各轨道能量升高值不同，从而发生 d 轨道能级分裂。



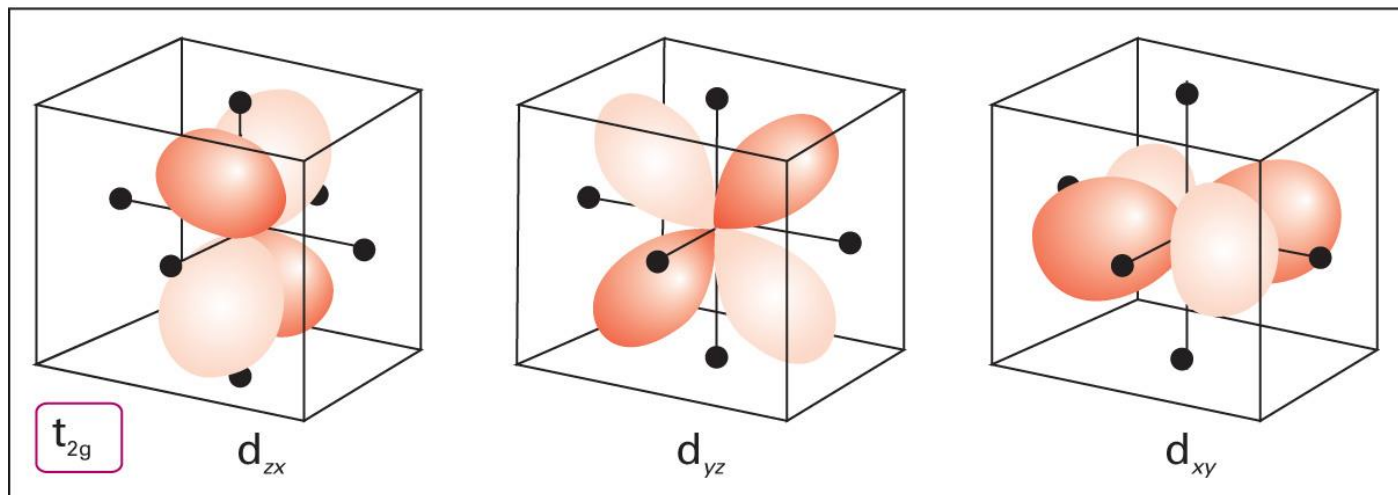


# 11.3 晶体场理论

## 八面体场中 d 轨道和配体的相对取向

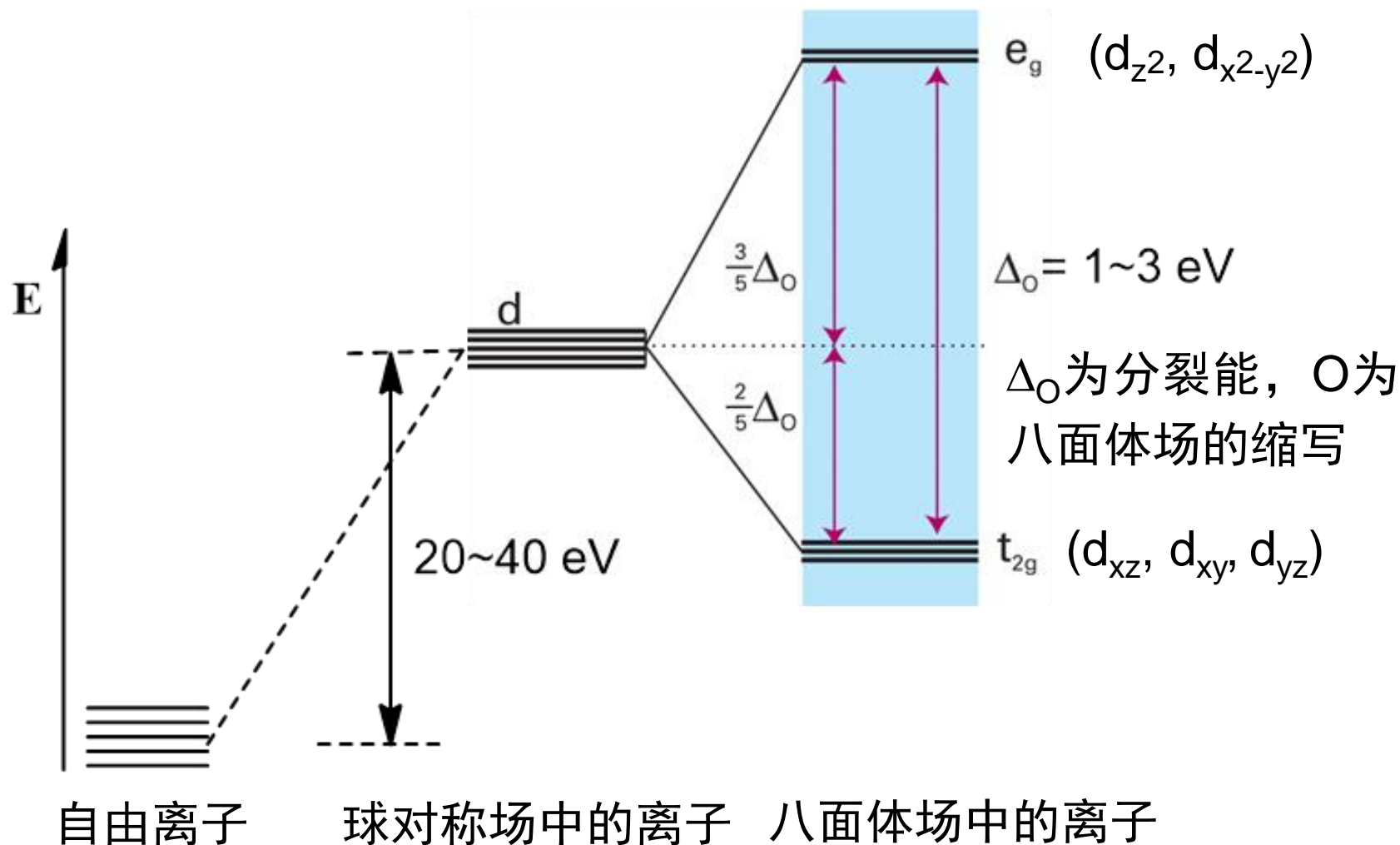


当受到带负电荷的配体的静电作用时，过渡金属离子的d轨道的电子处在不同轨道所受的排斥力不同。



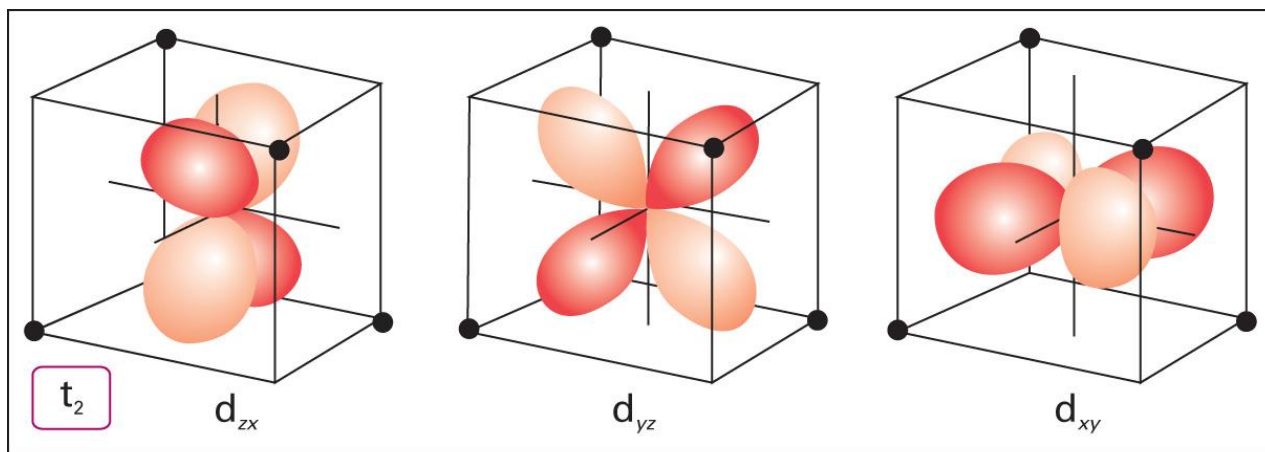
# 11.3 晶体场理论

## 八面体场中 d 轨道的能级分裂



# 11.3 晶体场理论

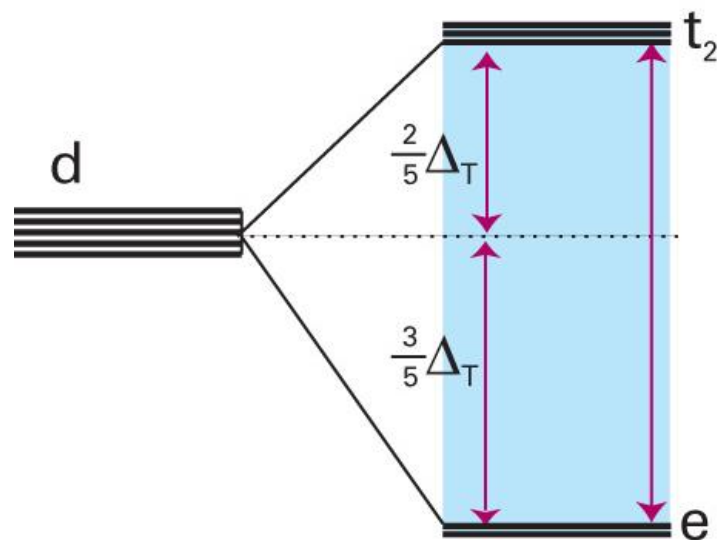
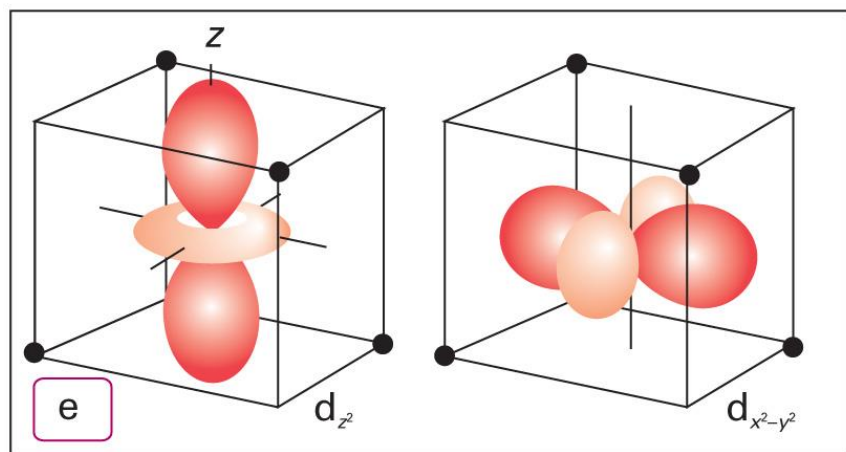
## 四面体场中 d 轨道和配体的相对取向及 d 轨道能级分裂



$$\Delta_T = 4/9\Delta_O$$

主要原因:

1. 配体减少;
2. 作用方向。

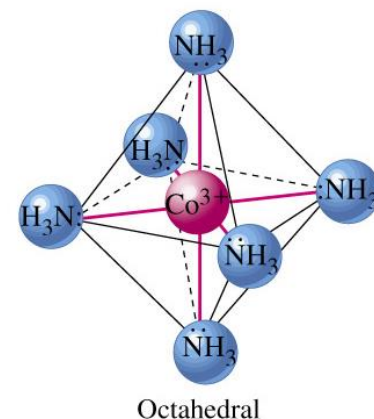


# 11.3 晶体场理论

## (3) 分裂能的影响因素

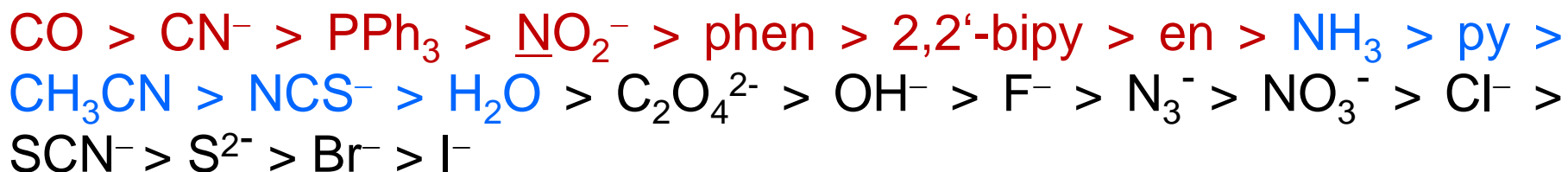
### ➤ 中心离子的影响

同一种构型的配合物，分裂能的大小与中心离子/原子的种类、价态、在周期表中的位置有关。一般来说，中心离子电荷越高，半径越大，分裂能也越大。



### ➤ 配位体的影响

在构型与中心离子/原子相同时，分裂能还与配体的电荷和半径密切相关。根据光谱实验数据结合理论计算，可以归纳出不同配体配位场强弱的顺序如下所示(强场配体则分裂能大，弱场配体分裂能小)：



大体上可以把 $\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{NH}_3$ 作为分界而将各种配位体分成“强场配位体”和“弱场配位体”。对不同的中心离子，该顺序有所差异。

# 11.3 晶体场理论

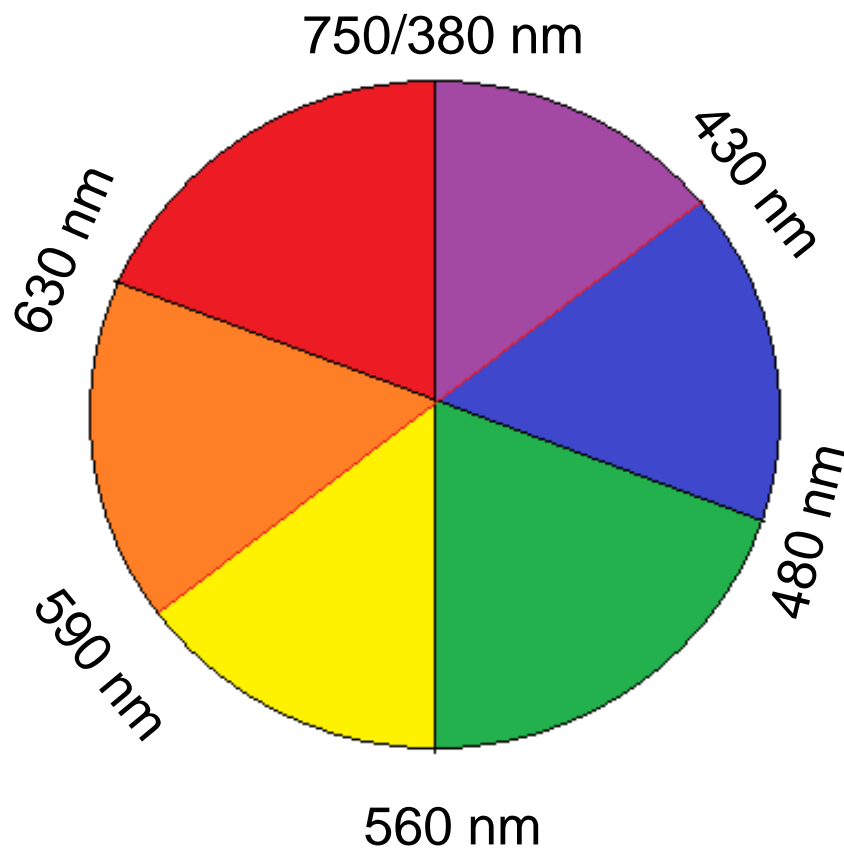
## □ 配合物的颜色

配合物的颜色取决于其吸收光的颜色。我们平常所看到的颜色，其实就是该物质吸收光颜色的互补色。

吸收光的能量恰好等于该分子或离子中电子基态到激发态的能量差：

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

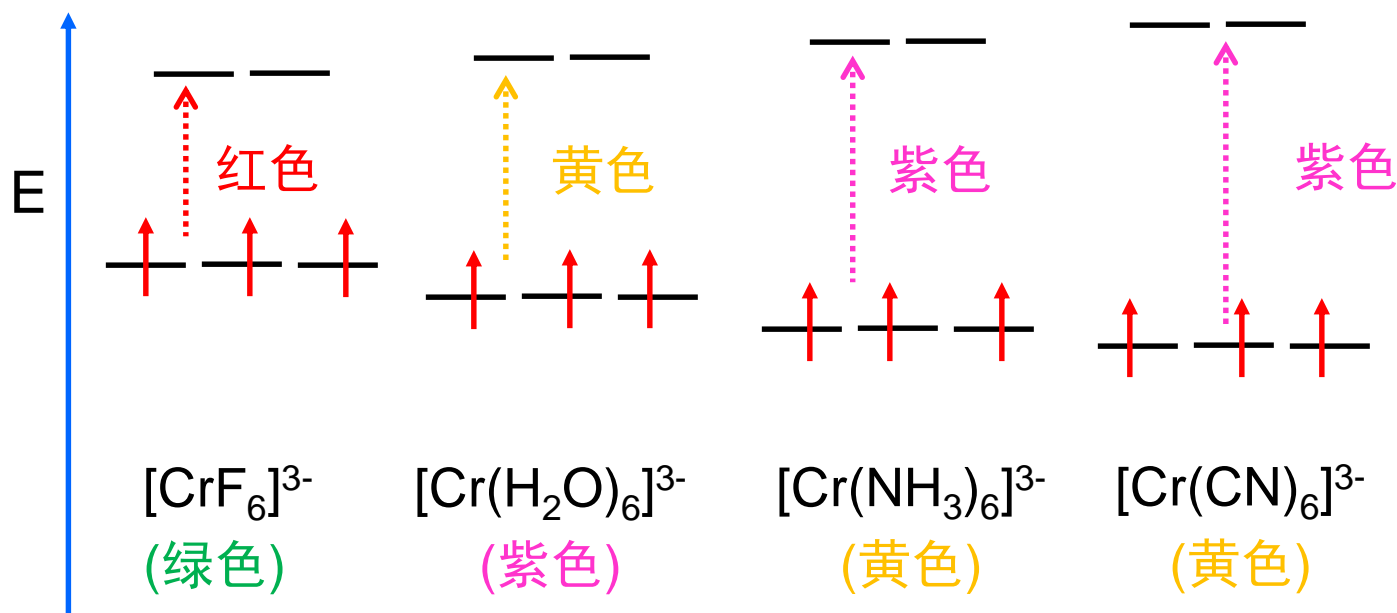
过渡金属配合物的颜色，大多来源于中心离子/原子中电子的d-d跃迁。配合物的分裂能越大，则跃迁吸收的能量越大，吸收光波长越短；配合物的分裂能越小，则跃迁吸收的能量越小，吸收光波长越长。金属离子和配体均能影响分裂能。



## 11.3 晶体场理论

例题：试用晶体场理论解释配离子 $[\text{CrF}_6]^{3-}$  (绿色),  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3-}$  (紫色),  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3-}$  (黄色)和 $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$  (黄色)的颜色及其变化趋势

解：所有配离子中均为 $\text{Cr}^{3+}$  (电子构型 $3d^3$ )，处于六配位的八面体场中  
四种配离子中所用配体的强弱顺序为： $\text{F}^- < \text{H}_2\text{O} < \text{NH}_3 < \text{CN}^-$

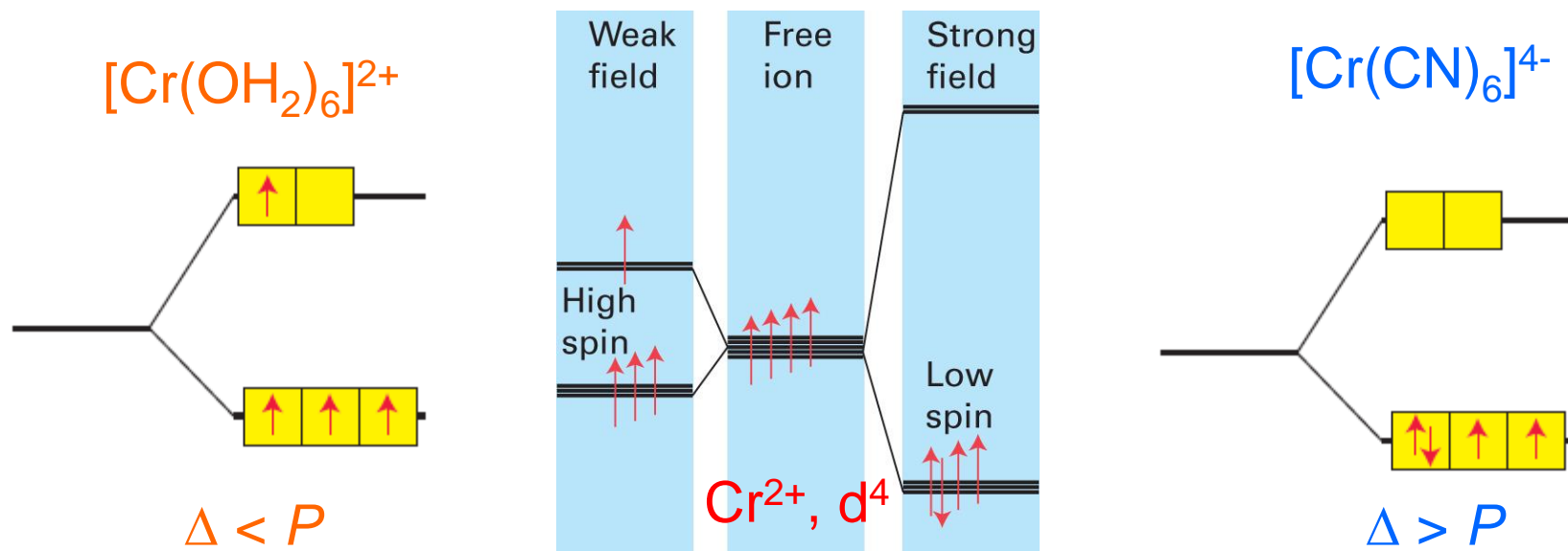


注意：1) 颜色由 $d-d$ 跃迁引起，若 $d$ 中无电子或全满，则一般无颜色  
2) 颜色和颜色的深浅是不同的概念，深浅是取决于吸光的强弱

# 11.3 晶体场理论

## (4) 电子成对能及 d 轨道填充原则

- **电子成对能 (P)**: 当轨道上已有一个电子时, 再进入一个电子按自旋方向相反的方式配对, 也会导致能量升高。这个升高的能量在量子力学中称为“电子成对能” (P)。
- **d 轨道填充原则**: 一般来说, 在弱配体场中,  $\Delta < P$ , 此时 d 电子尽可能占有较多的轨道, 自旋平行而形成**高自旋**配合物; 而在强配体场中,  $\Delta > P$ , d 电子尽可能占据能量较低的轨道形成**低自旋**配合物。



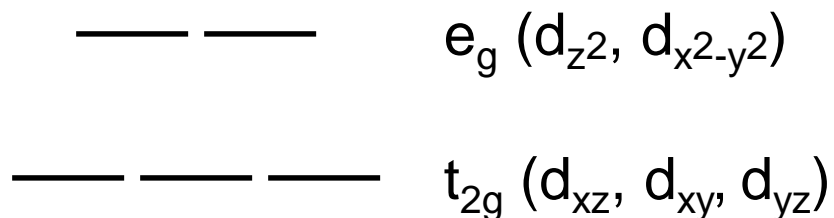


# 11.3 晶体场理论

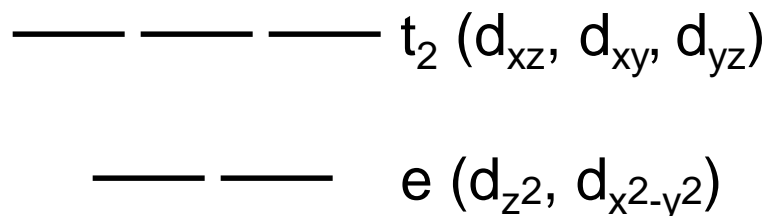
## (4) 电子成对能及 d 轨道填充原则

例题：分别给出八面体场和四面体场配合物 d 电子排布的情况

解：需要考虑八面体场和四面体场的不同，配体场(强场与弱场)的不同，以及 d 电子数的不同分别分析：



八面体场



四面体场

**八面体场：**遵循“强场低自旋，弱场高自旋”的原则(考虑了分裂能 $\Delta_o$ 与电子成对能 $P$ 的大小)。d 电子数为4-7（为什么？）时的排布与配体类型有关。

**四面体场：**四面体场中的分裂能 $\Delta_T = 4/9\Delta_o$ ，一般比成对能 $P$ 小，所以无论配体是强场还是弱场，d 电子都遵循高自旋的排布原则。

# 11.3 晶体场理论

## □ 配合物磁性

配合物的磁性来源主要是未成对的电子及其自旋。不含未成对电子的配合物呈**抗磁性**；含有未成对电子，但自旋间无相互作用或相互作用较弱时，配合物常表现出**顺磁性**。

顺磁性物质的磁化率与温度成反比，服从居里定律： $\chi_m = C/T$

其中C为居里常数， $C = (1/8)g^2 \times S(S+1)$ ：g为朗德因子，自由电子的g因子为2；S为体系的自旋量子数，由不成对电子数确定。

**物质的磁性：** 磁矩  $\mu = \sqrt{n(n+2)} \mu_B$  ←—— 波尔磁子

## ➤ 晶体场理论的优缺点：

在说明磁性和颜色等方面，晶体场理论优于价键理论。但由于该理论只从静电作用模型来考虑问题，不能解释为什么会有强弱配体场之分，且难以说明分裂能大小变化的顺序，因而后续提出了配位场理论。

# 第11章 配位化合物

---

作业十一： 11.1    11.3    11.4    11.6    11.7

Thank you !