



蘇州大學

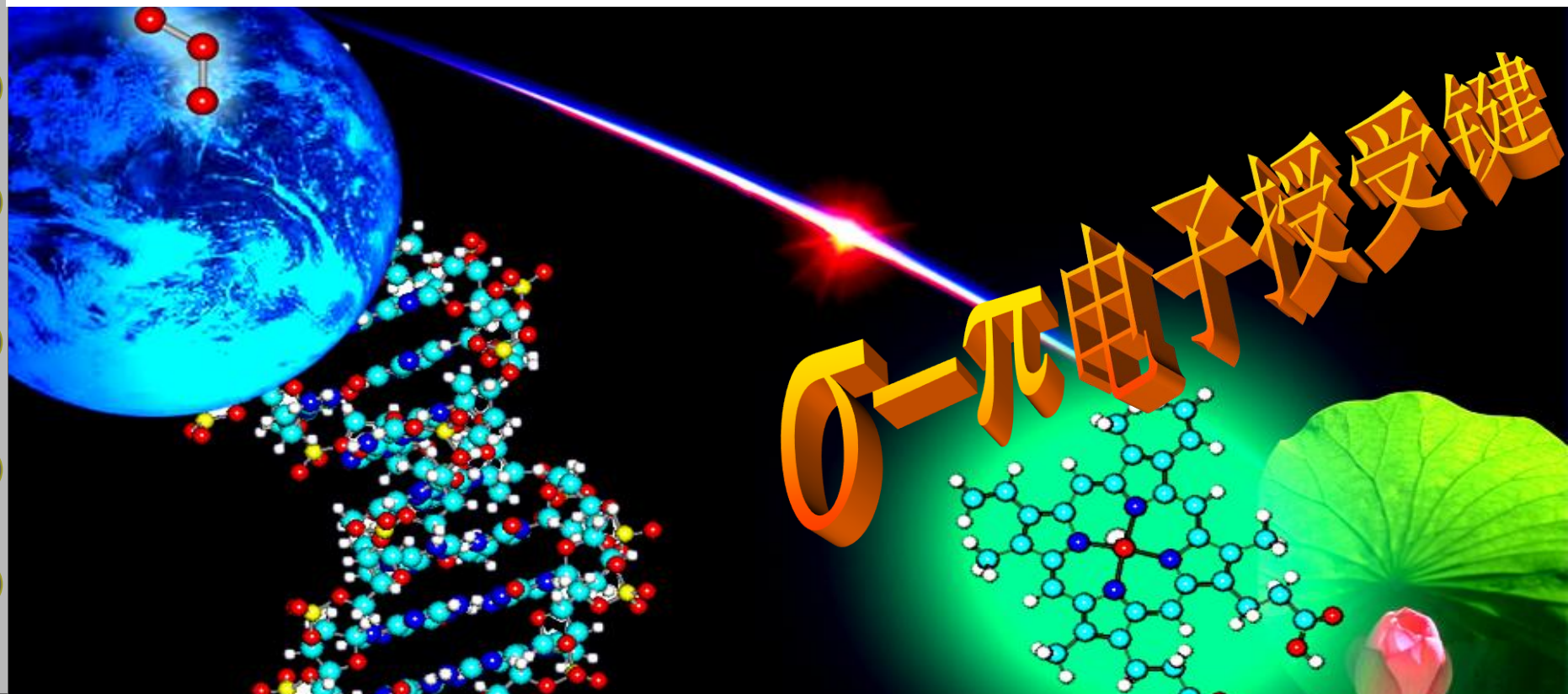
SOOCHOW UNIVERSITY

《结构化学》第六章

樊建芬

第六章 配位化合物和簇合物的结构与性质

Chapter 6 Structures and Properties of Coordinate Compounds and Clusters



σ-π电子授受键

§ 6.1 配位场理论简介

6.1.1 晶体场理论 ▶

6.1.2 配合物的分子轨道理论 ▶

§ 6.2 CO和N₂配位化合物的结构与性质

6.2.1 羰基配合物 ▶

6.2.2 N₂的配合物 ▶

§ 6.3 有机金属配合物的结构与性质

6.3.1 蔡塞盐 ▶

6.3.2 夹心式配合物 ▶

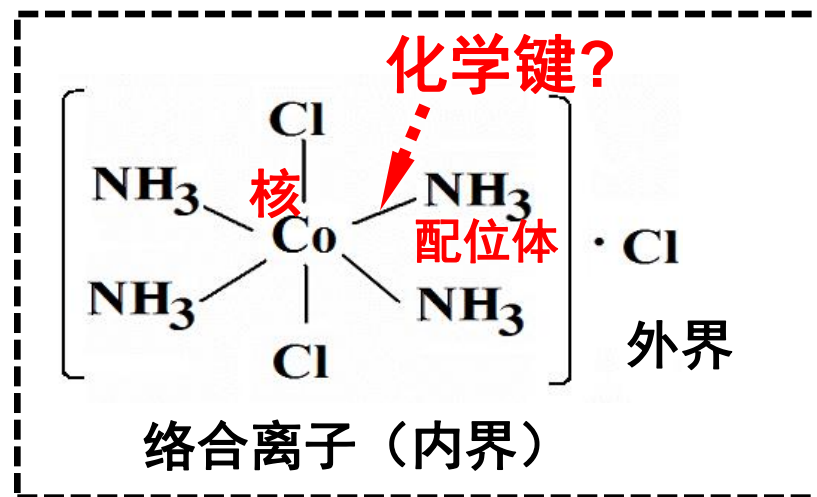
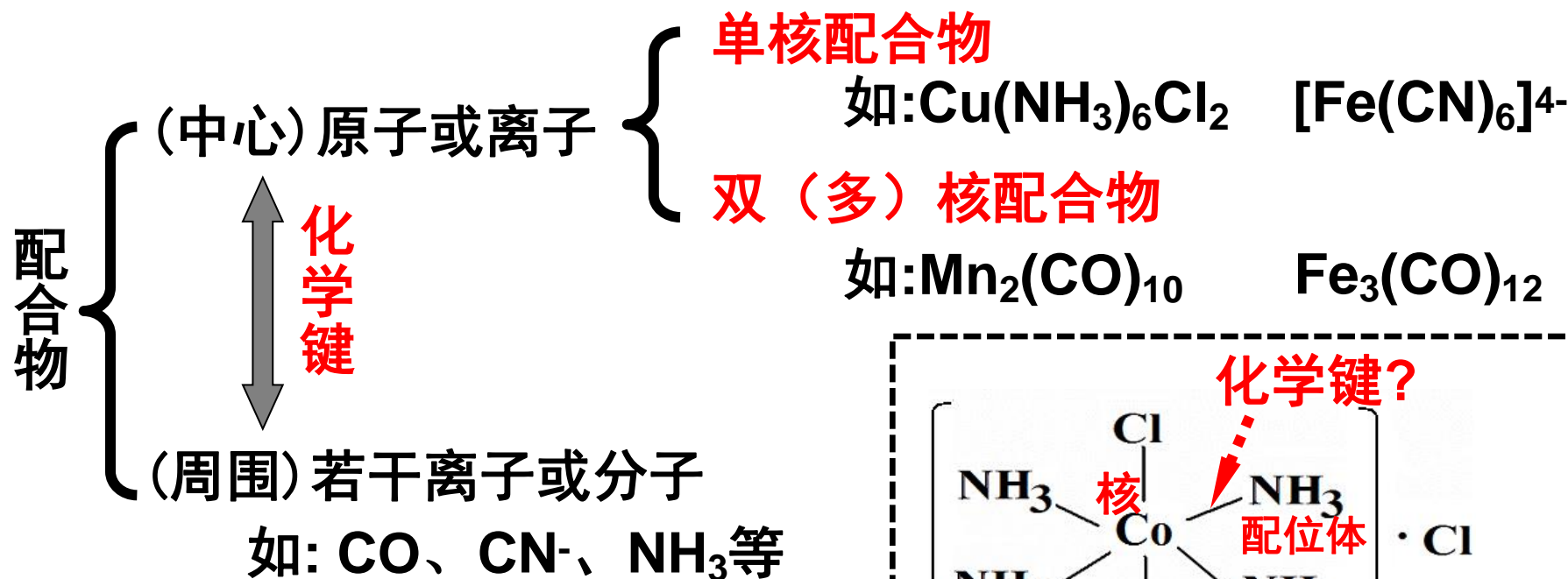
§ 6.4 原子簇化合物的结构与性质

6.4.1 过渡金属簇合物 ▶

6.4.2 富勒烯 ▶



配位化合物是指由中心金属原子或离子 (M) 及周围若干配体 (L—分子或离子) 组成的化合物 (ML_n)





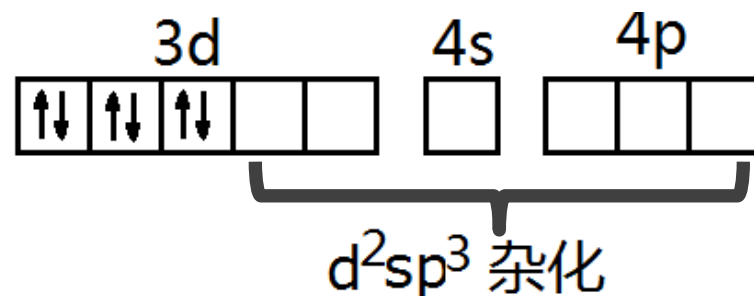
化学键理论研究:

①价键理论 (VBT) 30's Pauling

例如: $[\text{Fe}(\text{CN})_4]^{4-}$

$\text{Fe}^{2+}: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6$

杂化轨道思想



②晶体场理论 (CFT)

离子型配合物

中心离子 $\xleftrightarrow{\text{静电作用}}$ 配位体

③分子轨道理论 (MOT)

核 $\xleftrightarrow{\text{轨道作用}}$ 配位体

三大理论统称为配位场理论.

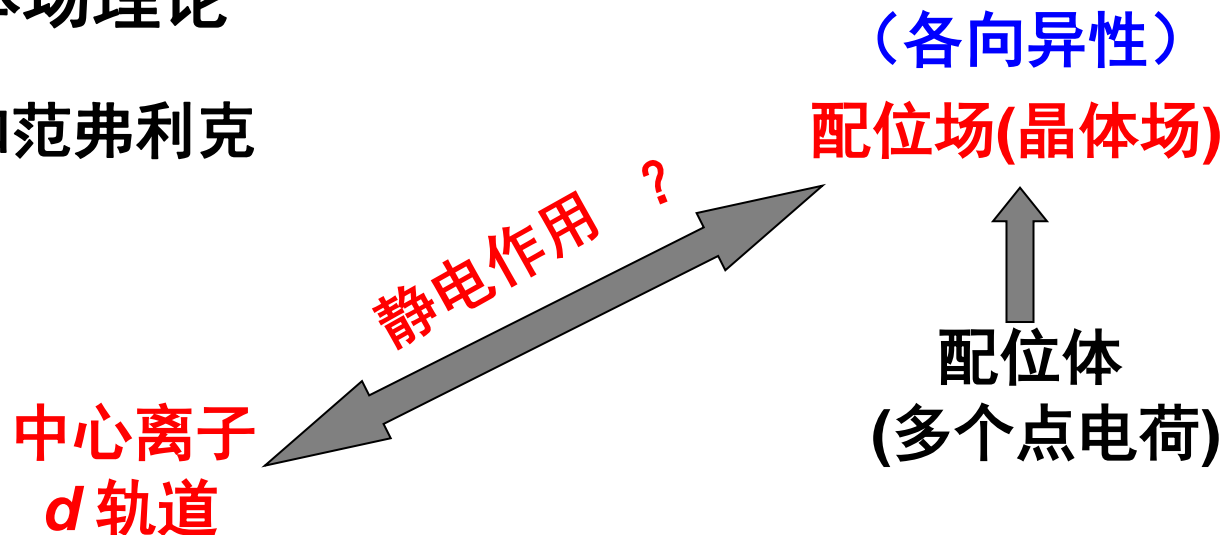


§ 6.1 配位场理论简介

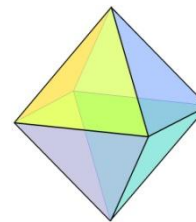
6.1.1 晶体场理论

30's, 倍台和范弗利克

基本思想:



例如: $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 八面体场
 $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ 四面体场
 $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ 平面正方形场





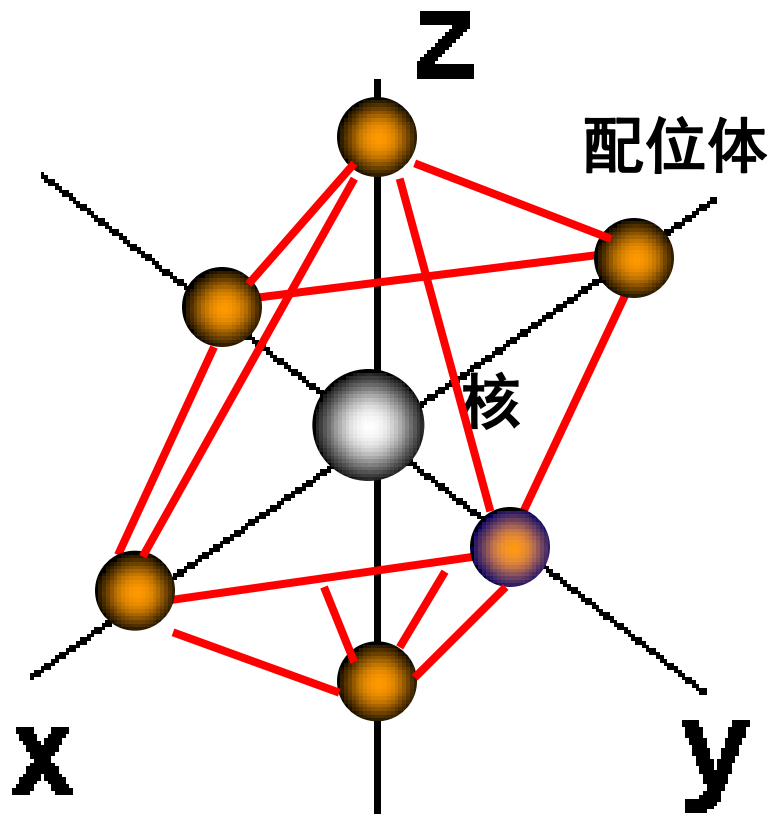
6.1.1.1 d 轨道能级的分裂

(1) 正八面体场

如: $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$

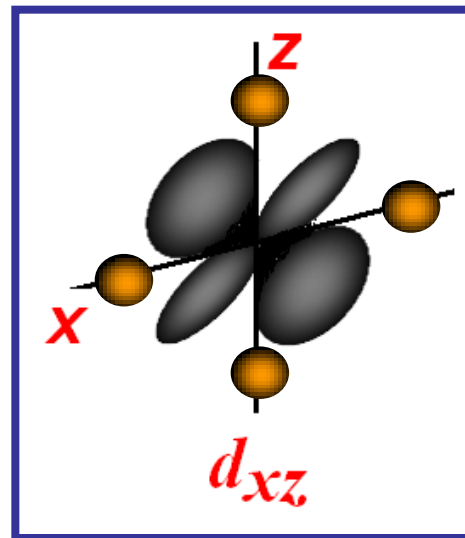
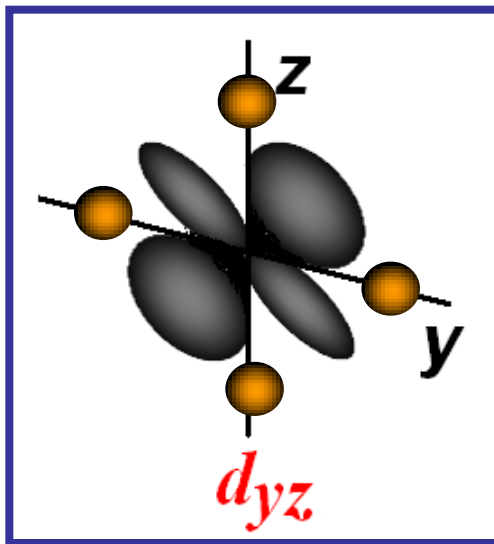
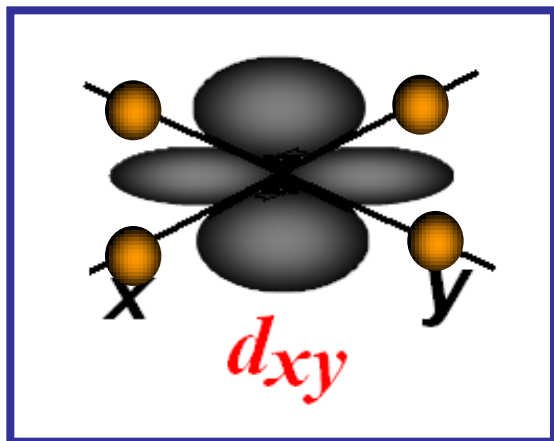
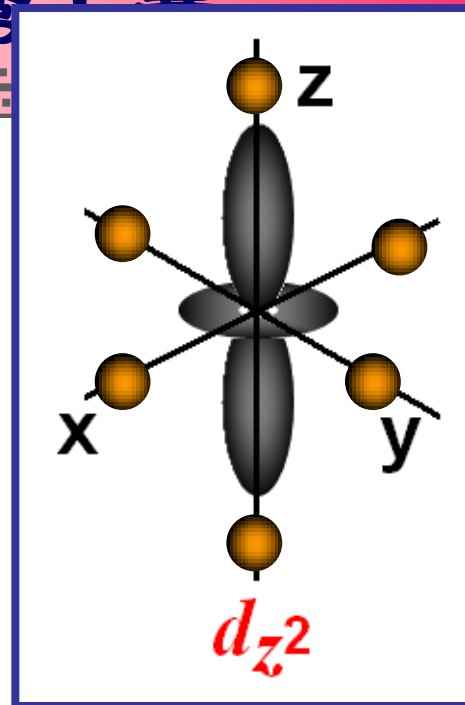
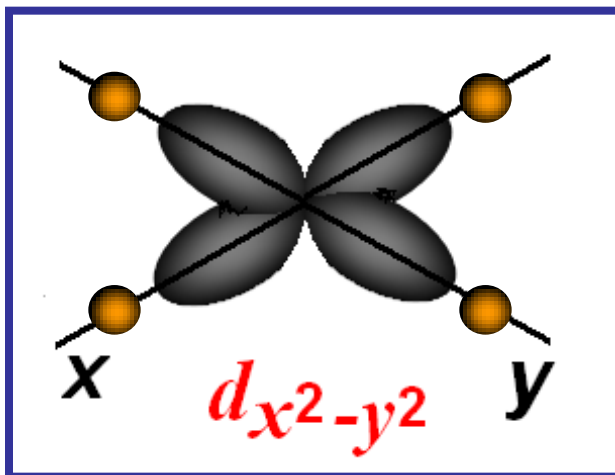
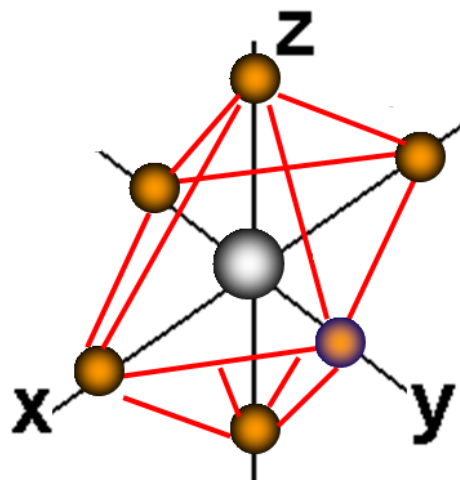
核置于坐标原点

六个配位体置于
X、Y、Z的正负轴上.





M的5个d轨道与配位体的作用





e_g

$d_{x^2-y^2}$ 和 d_{z^2}
轨道电子云的极大值

作用强
对准
配位体

d 轨道能量上升较大

t_{2g}

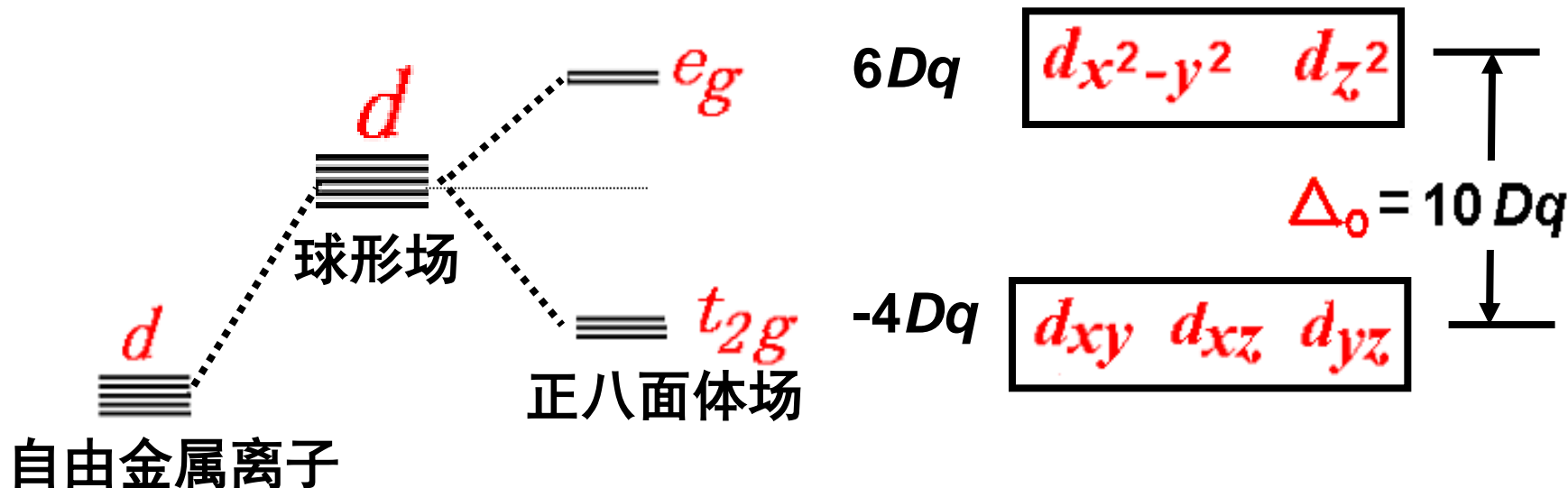
d_{xy} 、 d_{yz} 、 d_{xz}
轨道电子云的极大值

作用弱
不对准
配位体

d 轨道能量上升较小



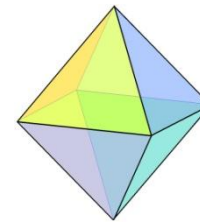
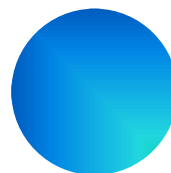
d 轨道在正八面体场中的分裂



$$E_{e_g} - E_{t_{2g}} = \Delta_o \text{ 分裂能} = 10 Dq$$

Dq : 能量单位, 与物质种类有关。

配位场 = 球形场 + 不对称的微扰场

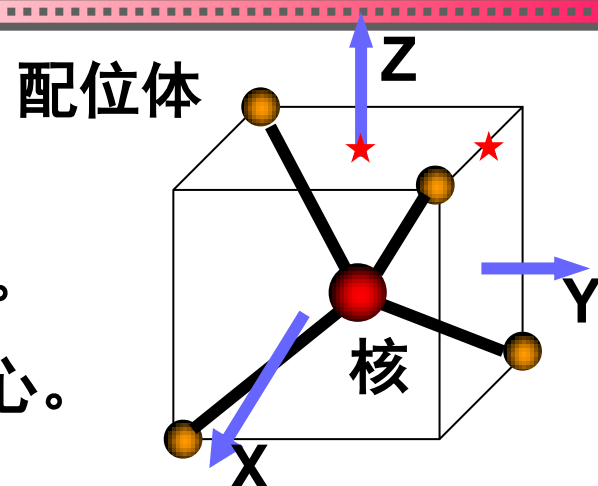




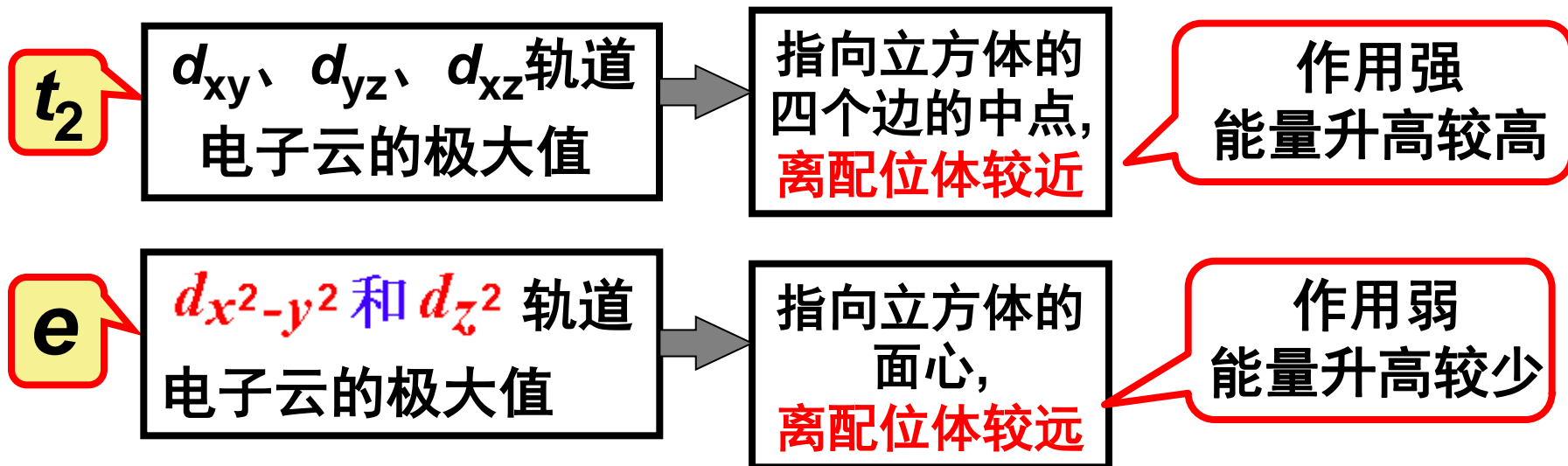
(2)四面体场

例：[CoCl₄]²⁻ 核置于立方体的中心，
配位体位于立方体的顶点。

坐标原点置于核处，X、Y、Z 轴穿过面心。

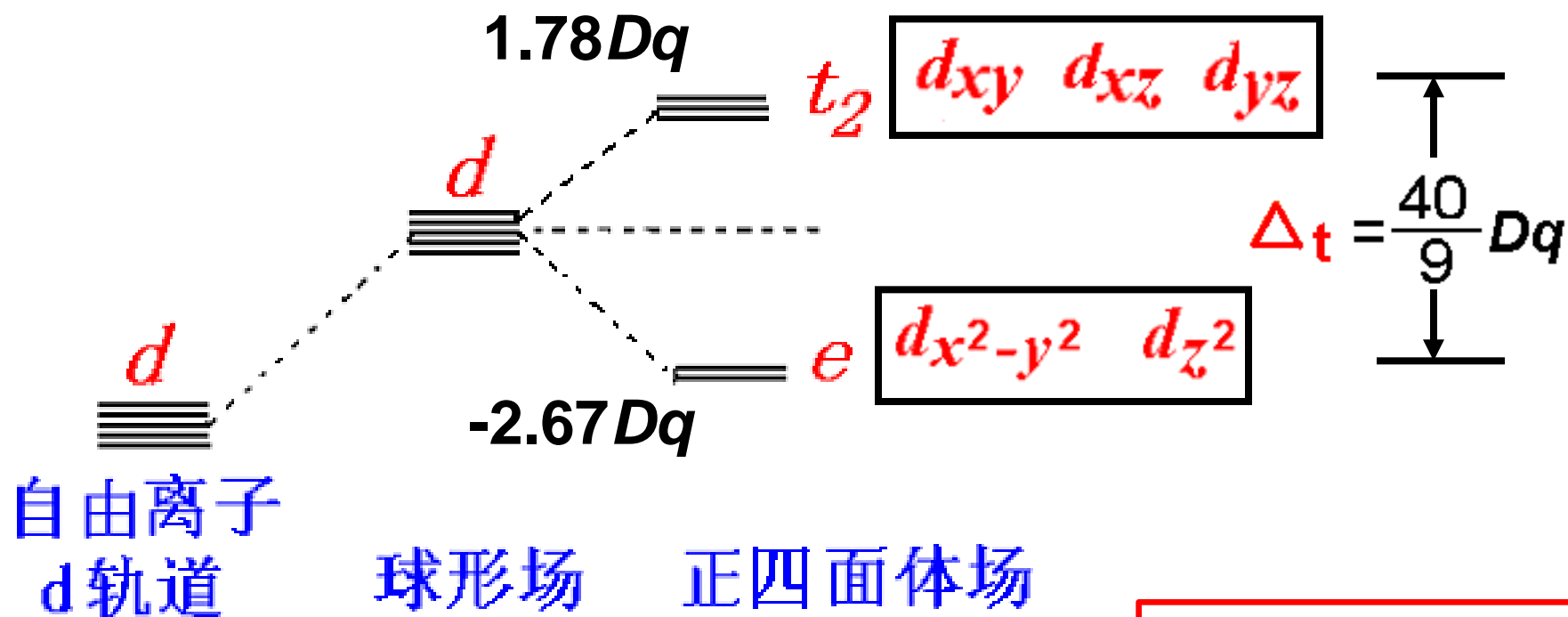


d 轨道与（四面体）配位场作用





d轨道在正四面体场中分裂



分裂能

$$E_{t_2} - E_e = \Delta_t \approx \frac{4}{9} \Delta_o$$

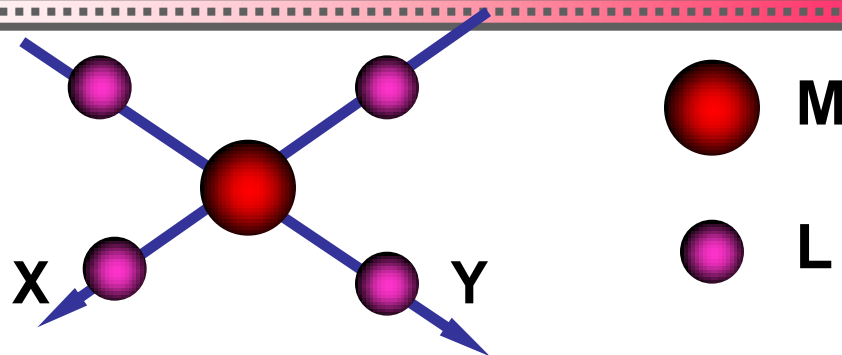
$$\frac{4}{9} \times 4 = 1.78$$

$$\frac{4}{9} \times 6 = 2.67$$



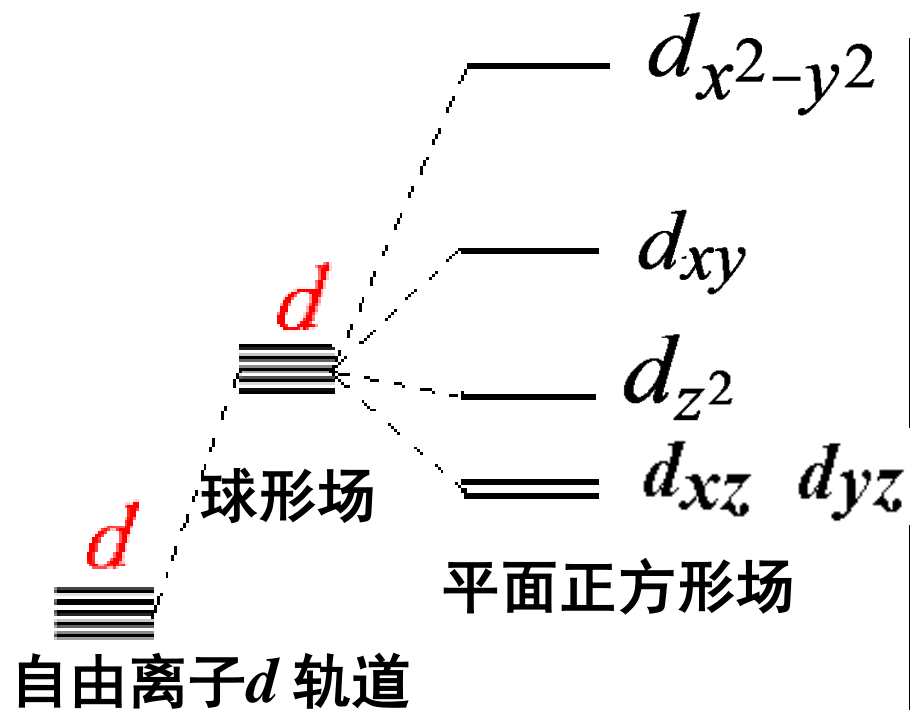
(3)平面正方形场

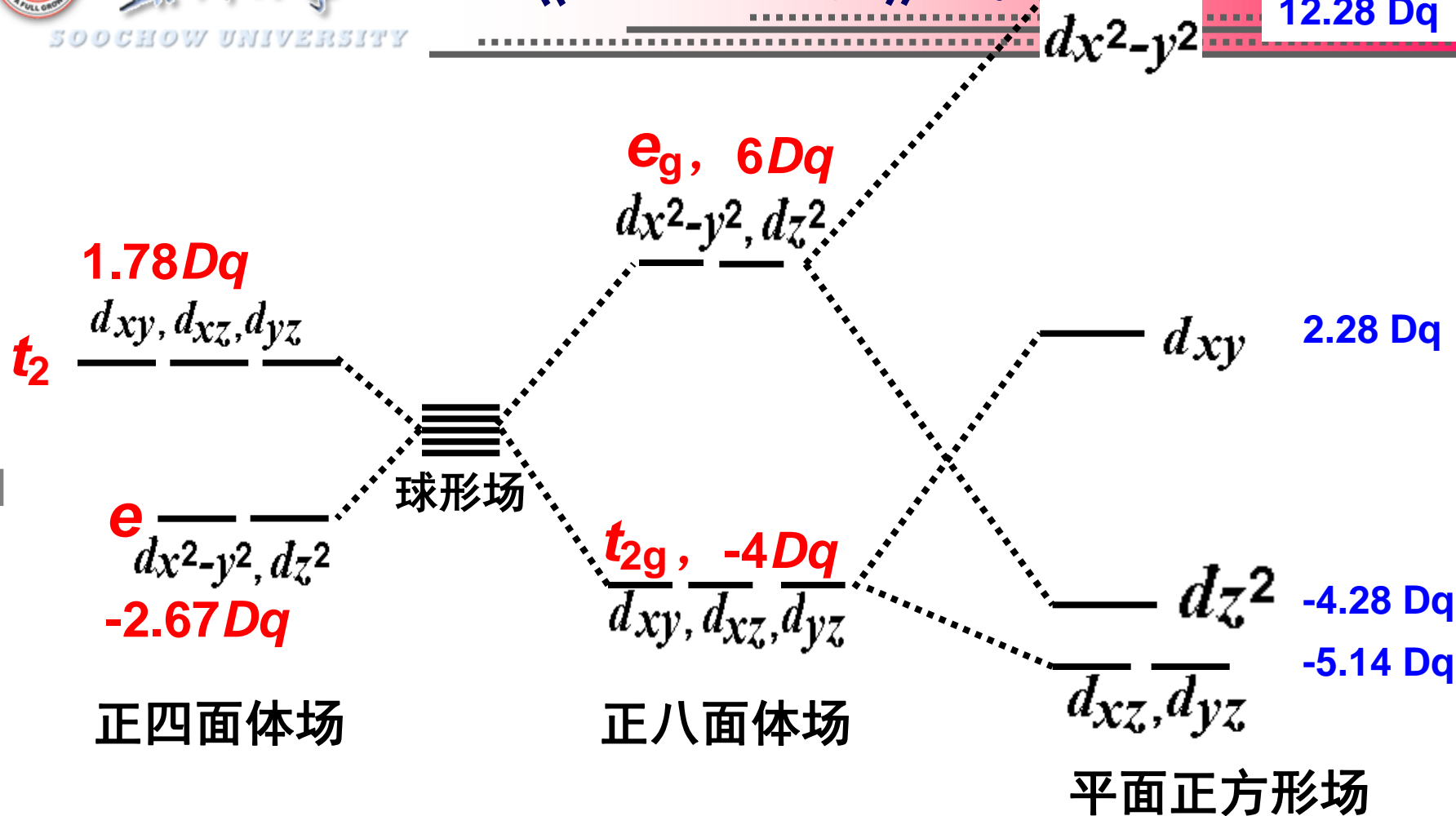
例: $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$



- ① $d_{x^2-y^2}$ 对准配位体 \longrightarrow 作用最强
- ② d_{xy} 在配位体所在平面 \longrightarrow 作用次强
- ③ d_{z^2} 在XY平面有部分电子云 \longrightarrow 作用较弱
- ④ d_{xz} dyz \longrightarrow 作用最弱

d 轨道在平面正方形场的分裂





“重心规则” 如： $6Dq \cdot 2 + (-4Dq) \cdot 3 = 0$ (正八面体场)

$1.78Dq \cdot 3 + (-2.37Dq) \cdot 2 = 0$ (正四面体场)

$12.28Dq + 2.28Dq - 4.28Dq + (-5.14Dq) \cdot 2 = 0$ (平面正方形场)



6.1.1.2 d 轨道中电子的排布

——高自旋态和低自旋态

{ 分裂能
成对能

(1) 分裂能

——高能 d 轨道与低能 d 轨道间的能量差。

① $\Delta_t \approx 4/9 \Delta_o$

② 分裂能 \sim 配位体种类

光谱化学序列

等电子体



卤素
离子

硫氰根
离子

硝酸根
离子

水
中等偏弱

氨
中等

亚硝酸
根离子

氰根
离子

羰基
配体

弱场

强场

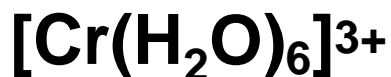


光谱化学序列

P189



$$\Delta_o = 13600 \text{ cm}^{-1}$$



$$\Delta_o = 17400 \text{ cm}^{-1}$$



$$\Delta_o = 21600 \text{ cm}^{-1}$$



$$\Delta_o = 26300 \text{ cm}^{-1}$$

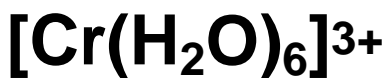
分裂能增大

卤素离子是弱场
H₂O是中等偏弱
NH₃中等
CN⁻强场

③分裂能~中心离子的电荷



$$\Delta_o = 14000 \text{ cm}^{-1}$$



$$\Delta_o = 17400 \text{ cm}^{-1}$$



例: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ $\Delta_o = 10100 \text{ cm}^{-1}$ 弱场

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ $\Delta_o = 23000 \text{ cm}^{-1}$ 强场

(2)成对能 $\uparrow \uparrow \xrightarrow{\text{成对能 } P} \uparrow\downarrow \text{ —}$ 约 21000 cm^{-1}

常被作为强场、
弱场的分界线

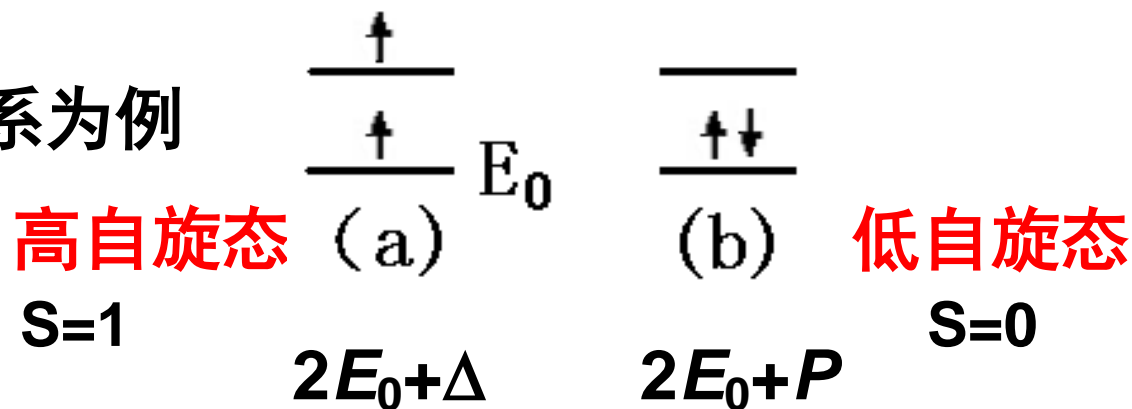
例: $[\text{CrCl}_6]^{3-}$ $\Delta_o = 13600 \text{ cm}^{-1}$ } 弱场
 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ $\Delta_o = 17400 \text{ cm}^{-1}$ }

$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ $\Delta_o = 21600 \text{ cm}^{-1}$ } 强场
 $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ $\Delta_o = 26300 \text{ cm}^{-1}$ }



(3) d 轨道中电子排布

以二电子体系为例



当 $\Delta < P$ (弱场) 时, (a) 稳定 \longrightarrow 弱场高自旋态

当 $\Delta > P$ (强场) 时, (b) 稳定 \longrightarrow 强场低自旋态



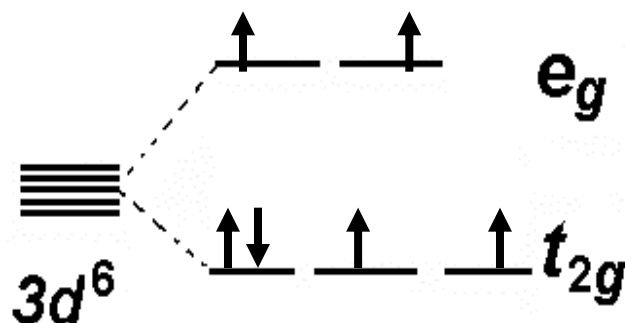
例1: $[\text{CoF}_6]^{3-}$

Co^{3+} , $3d^6$

$\Delta_o = 13000 \text{ cm}^{-1}$

$P = 21000 \text{ cm}^{-1}$

弱场高自旋



电子组态: $(t_{2g})^4 (e_g)^2$

顺磁性

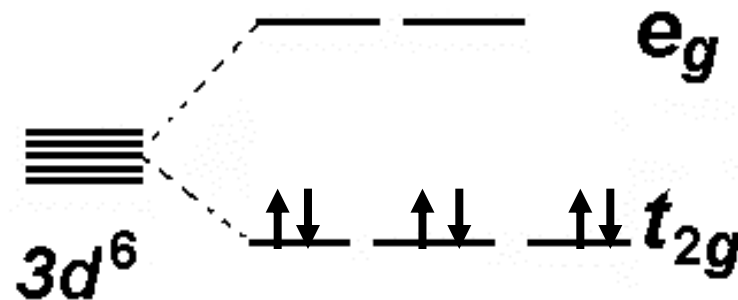
例2: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$

Co^{3+} : $3d^6$

$\Delta_o = 23000 \text{ cm}^{-1}$

$P = 21000 \text{ cm}^{-1}$

强场低自旋

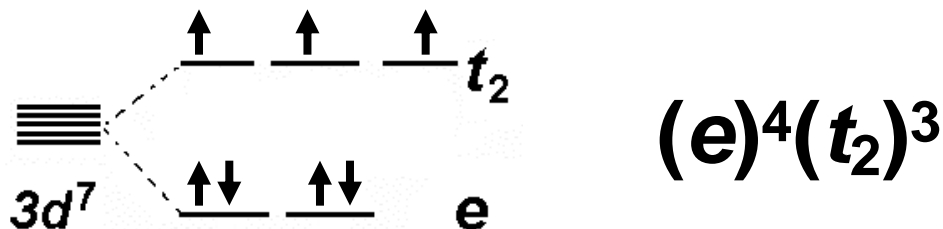


电子组态: $(t_{2g})^6$

抗磁性



例3: $[\text{CoCl}_4]^{2-}$, $\text{Co}^{2+} : 3d^7$ 四面体结构

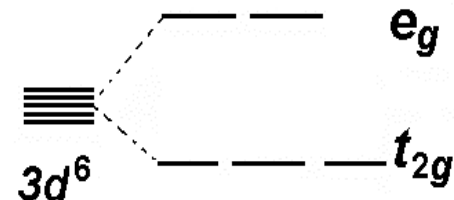


四面体配合物 \rightarrow 高自旋态 Δ_t 较小

八面体配合物 \rightarrow 高、低自旋态 $\xleftarrow{\text{决定}}$ 场的强度



八面体场中 不同d电子组态高自旋与低自旋态的比较



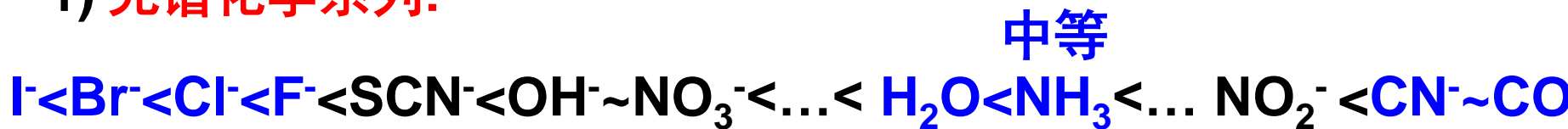
组态	d ¹	d ²	d ³	d ⁴	d ⁵
高自旋	$(t_{2g})^1$	$(t_{2g})^2$	$(t_{2g})^3$	$(t_{2g})^3(e_g)^1$	$(t_{2g})^3(e_g)^2$
低自旋				$(t_{2g})^4$	$(t_{2g})^5$

组态	d ⁶	d ⁷	d ⁸	d ⁹	d ¹⁰
高自旋	$(t_{2g})^4(e_g)^2$	$(t_{2g})^5(e_g)^2$	$(t_{2g})^6(e_g)^2$	$(t_{2g})^6(e_g)^3$	$(t_{2g})^6(e_g)^4$
低自旋	$(t_{2g})^6$	$(t_{2g})^6(e_g)^1$			

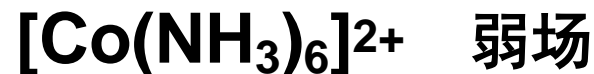
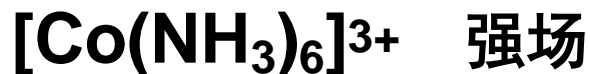


总结：如何判断配位场的强弱

1) 光谱化学系列:



2) 对于中等强度的配位体，则看中心离子的价态数；



3) 四面体场，永远作弱场处理。 $\Delta_t \approx \frac{4}{9} \Delta_o$

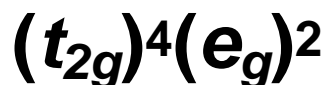


(4)晶体场稳定化能 (CFSE)

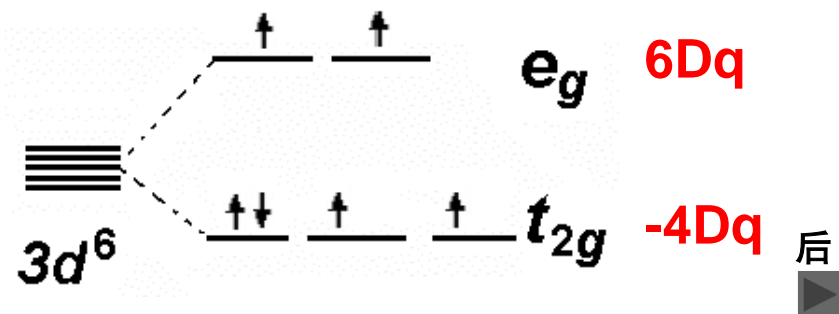
CFSE : d 电子在晶体场中重新排布, 引起的能量变化值。

①高自旋态

例1: d^6 , 八面体场



$$CFSE = 0 - [4 * (-4Dq) + 2 * 6Dq] = 4Dq$$

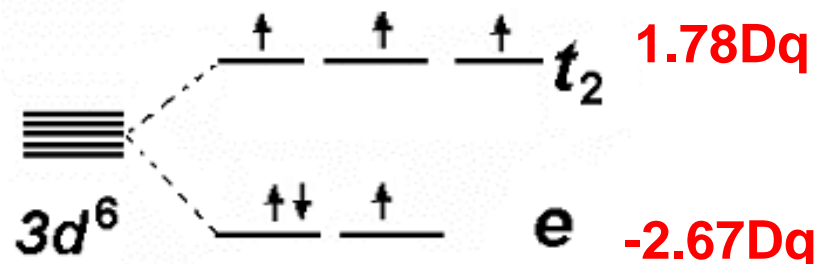


例2: d^6 , 四面体场,

高自旋态



$$CFSE = 0 - [3 * (-2.67Dq) + 3 * 1.78Dq] = 2.67Dq$$

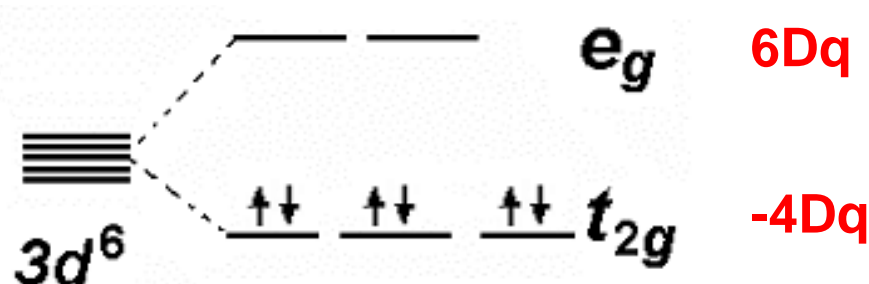




②低自旋态—考虑成对能

例： d^6 八面体场

组态为： $(t_{2g})^6$



$$CFSE = 0 - [6 \cdot (-4Dq) + 2P] = 24Dq - 2P$$

低自旋态比对相应的高自旋态多出的电子对数

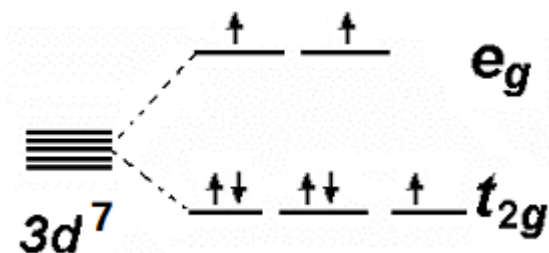
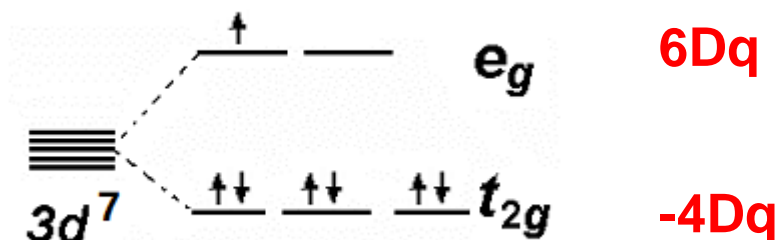
成对电子数：多出2对

原因

对高自旋态计算CFSE时，没有考虑成对能，为使高、低自旋态的CFSE具有可比性，因此这里只需考虑低自旋态比对相应的高自旋态多出的电子对数。



再例： d^7 ，低自旋态，八面体场，



d^7 ，高自旋态，
八面体场，

$$CFSE = 0 - [6 * (-4Dq) + 1 * 6Dq + P] = 18Dq - P$$

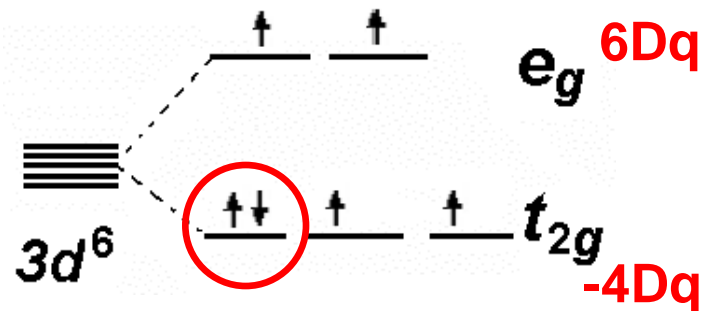
低自旋态比相应的高自旋态
多出一对电子



Notes to the computations of CFSE:

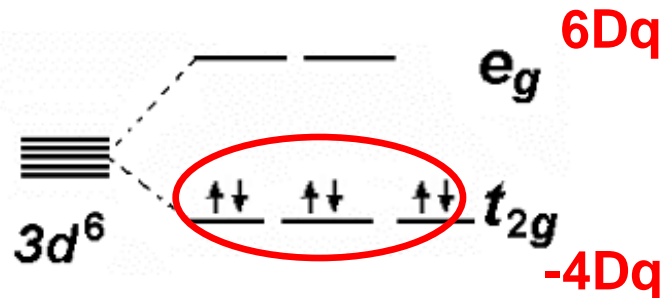
1) 高自旋态，直接计算；

$$CFSE = 0 - [4 * (-4Dq) + 2 * 6Dq] = 4Dq$$



2) 低自旋态，要考虑成对能，与相应的高自旋态多出的“几对电子”

$$CFSE = 0 - [6 * (-4Dq) + 2P] = 24Dq - 2P$$





6.1.1.3 配合物的光谱、水合热及几何特征

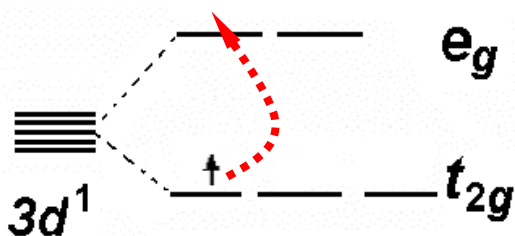
(1) UV光谱

颜色 \leftarrow 吸收可见光 \leftarrow $d-d$ 跃迁

例1: $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$

淡紫色, $\lambda=490 \text{ nm}$

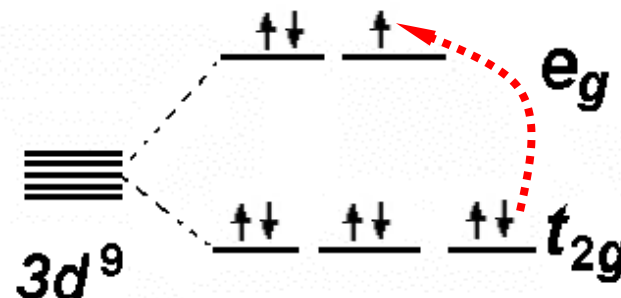
$\text{Ti}^{3+}: 3d^1$



例2: $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$

淡兰色 $\lambda=800 \text{ nm}$

$\text{Cu}^{2+}: 3d^9$

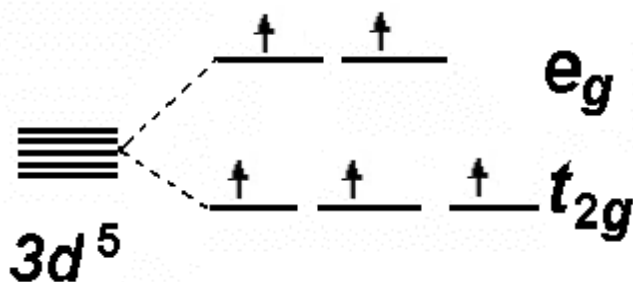


利用吸收光谱峰位 \longrightarrow 分裂能
 $\Delta_o = hc/\lambda$



例3: $[\text{FeF}_6]^{3-}$ 无色?

Fe^{3+} : $3d^5$ 弱场高自旋



不能发生 $d-d$ 跃迁
 无色

电子在跃迁过程中
 自旋状态是不变的

无色 $\left\{ \begin{array}{l} d-d, \text{ 吸收不在可见光区} \\ d-d, \times \end{array} \right.$

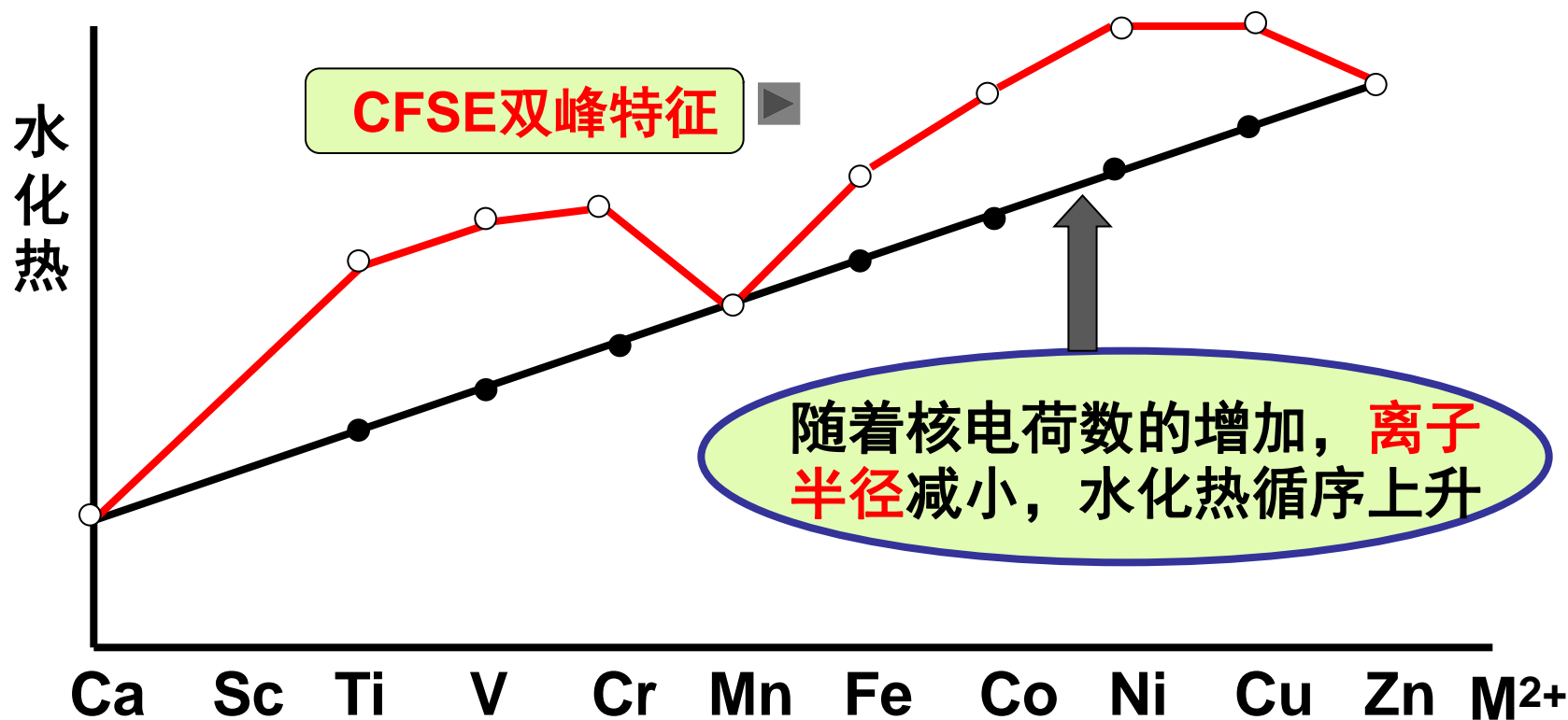
$[\text{FeF}_6]^{3-}$, $\text{CFSE}=0$

$\text{CFSE}=0$ 本质上表示的是这种情况下络合物能量和球形电场完全一样，而不是代表它就没有形成配合物的能力，更何况CFT描述的是库仑力对稳定性的贡献，而真正给配合物提供稳定性的是键能，也就是共价性成分。

联想一下：谱项跃迁选律 ($\Delta S=0\dots$)



(2) 水化热



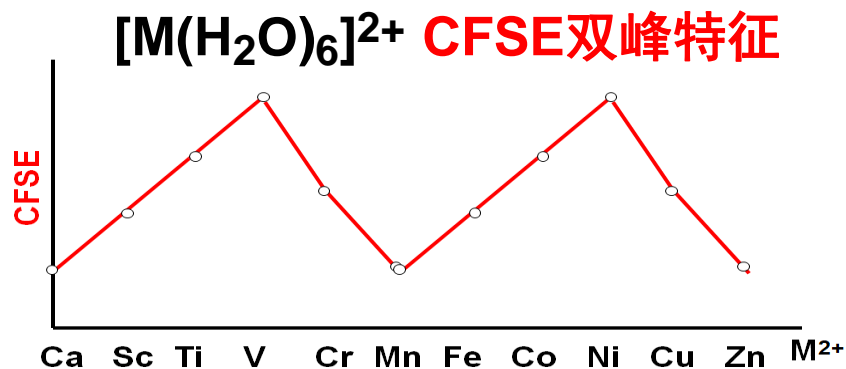
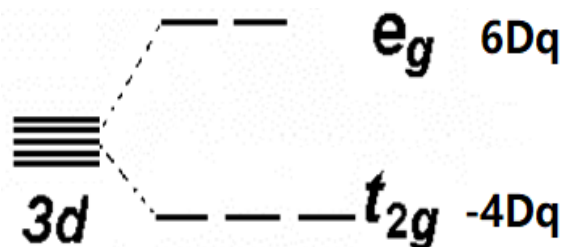
第一系列过渡元素 M^{2+} 水化热双峰曲线



M^{2+} 和 H_2O 形成六配位的配合物 $[M(H_2O)_6]^{2+}$,弱场。

M^{2+}	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn
d电子数目	0	1	2	3	4	5
CFSE	0Dq	4Dq	8Dq	12Dq	6Dq	0Dq

M^{2+}	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
d电子数目	6	7	8	9	10
CFSE	4Dq	8Dq	12Dq	6Dq	0Dq





(3)几何结构特征

八面体配合物
四面体配合物

对称的非线性分子

基态，简并态

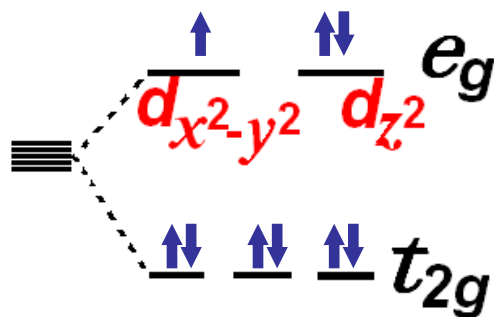
不稳定

消除

构型畸变

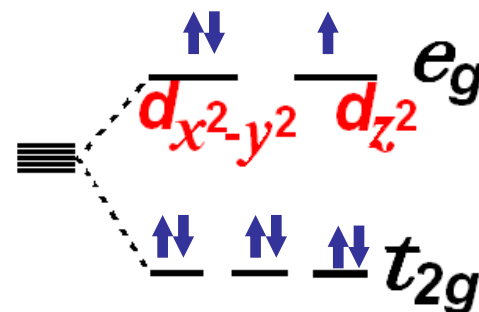
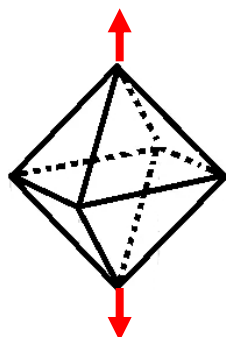
Jahn-Teller畸变

例：[Cu(NH₃)₆]²⁺, d⁹, 八面体场, 两种简并态



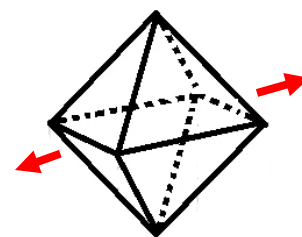
Z轴多一个电子

拉长八面体



XY平面多一个电子

压扁八面体





Notes:

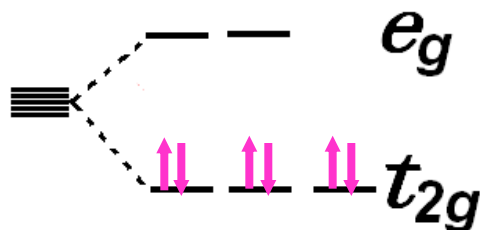
(1)基态, 无简并态, 理想构型

(2)高能轨道上出现简并 \longrightarrow 大畸变

(3)低能轨道上出现简并 \longrightarrow 小畸变

例1: $[\text{Fe}(\text{CN}^-)_6]^{4-}$ d^6

八面体强场

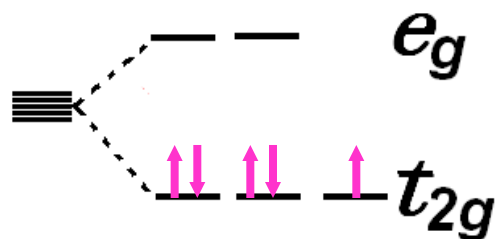


$(t_{2g})^6$, 无简并态

正八面体



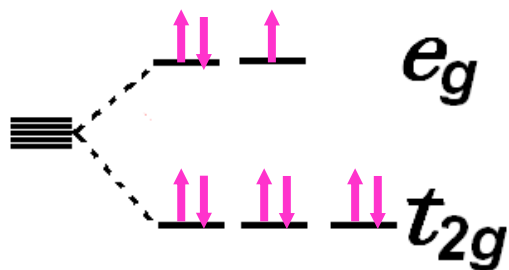
例2: $[\text{Fe}(\text{CN}^-)_6]^{3-}$, d^5 , 八面体强场



$(t_{2g})^5$ 三种简并态

构型 (小) 畸变

例3: $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, d^9 , 八面体弱场

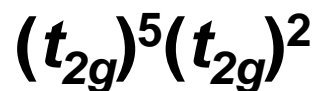
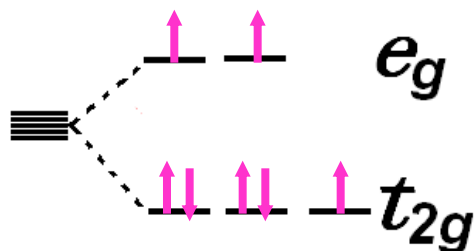


$(t_{2g})^6(e)^3$ 两种简并态

构型 (大) 畸变



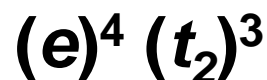
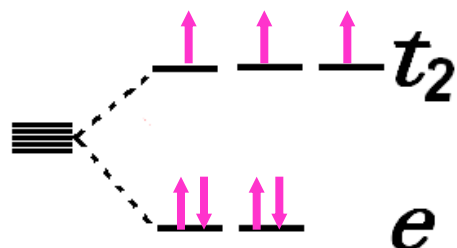
例4: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, d^7 , 八面体弱场



三种简并态

构型 (小) 畸变

例5: $[\text{CoCl}_4]^{2-}$, d^7 , 四面体场 (弱)



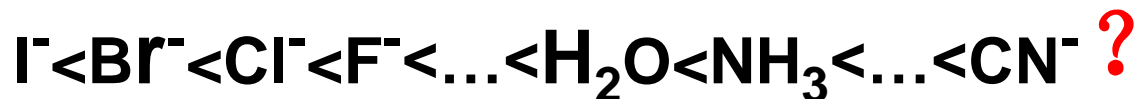
正四面体



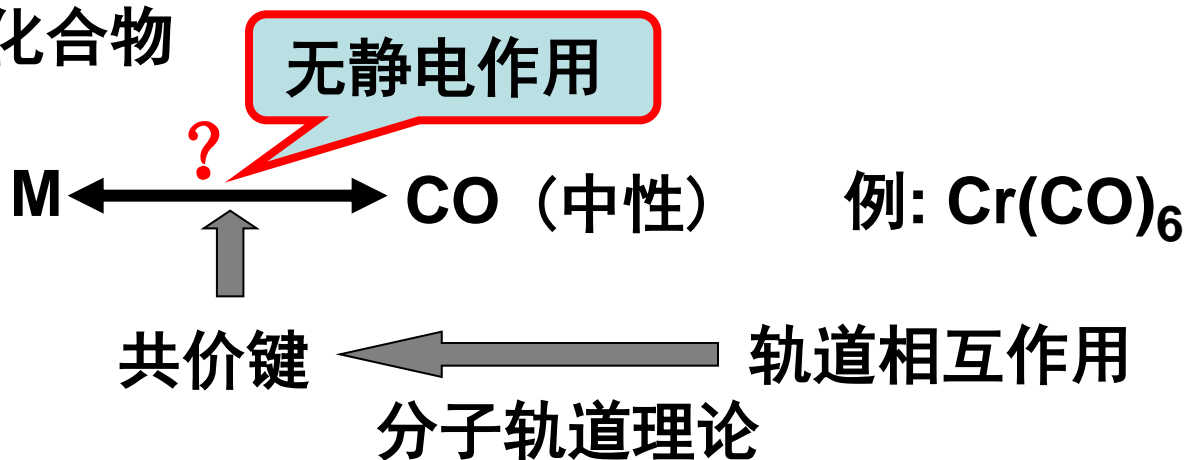
6.1.2 配合物的分子轨道理论

晶体场理论 \longrightarrow 颜色、磁性、稳定性、构型等

(1) 光谱化学系列



(2) 羰基化合物

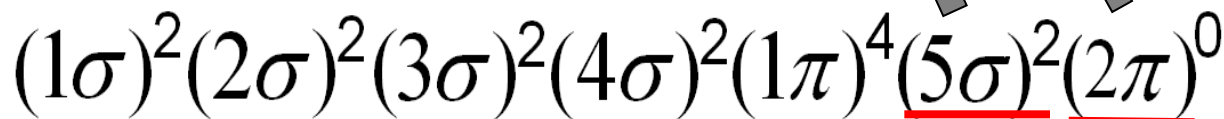




成键三原则： 能量相近，对称性匹配，最大重迭

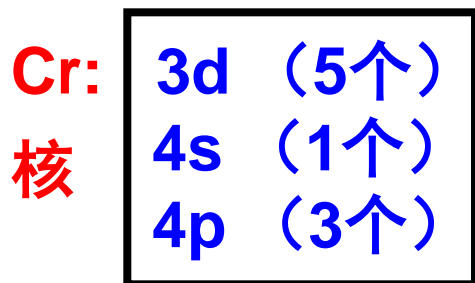
价轨道 $\left\{ \begin{array}{l} \text{过渡金属 } (n-1)d, ns, np \\ \text{配位体 } \sigma \text{ 或 } \pi \text{ 型轨道} \end{array} \right.$

例：CO分子：

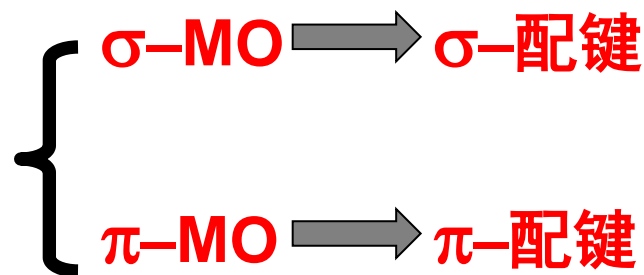




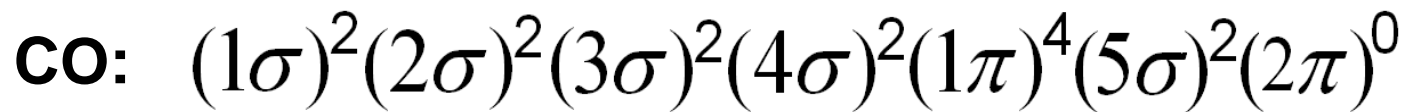
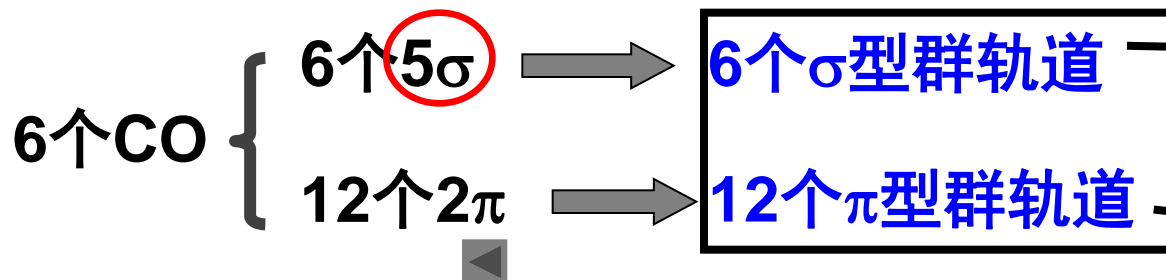
例: $\text{Cr}(\text{CO})_6$



新的分子轨道



配位体



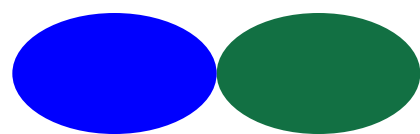


CO分子 5σ 轨道的图像

CO分子: $(1\sigma)^2(2\sigma)^2(3\sigma)^2(4\sigma)^2(1\pi)^4(\underline{5\sigma})^2(2\pi)^0$

N_2 : $(\sigma_{1s})^2(\sigma_{1s}^*)^2(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\pi_{2p_y})^2(\pi_{2p_z})^2(\underline{\sigma_{2p_x}})^2(\pi_{2p_y}^*)^0(\pi_{2p_z}^*)^0$

CO分子的 5σ 轨道: C原子的 $2p_x$ \longleftrightarrow O原子的 $2p_x$ 轨道

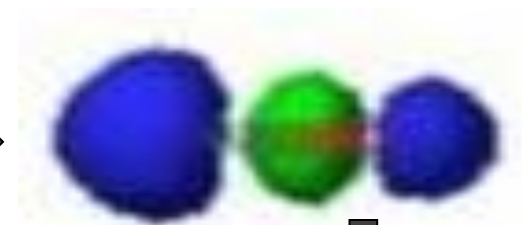


C的 $2p_x$
(成份多一点)

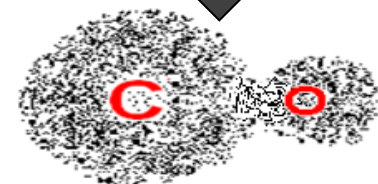
+



O的 $2p_x$
成份少一点



HOMO: 5σ



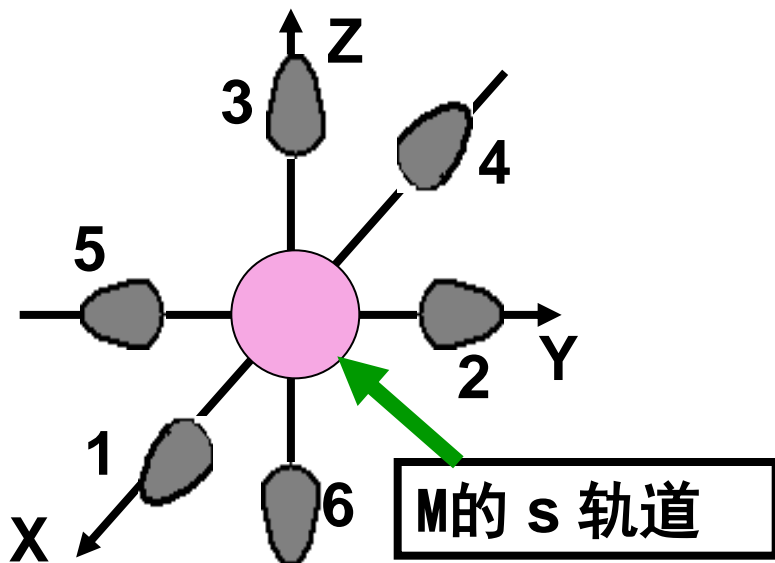


1. 正八面体配合物中的 σ -配键

例: $\text{Cr}(\text{CO})_6$ 6个 σ 型群轨道

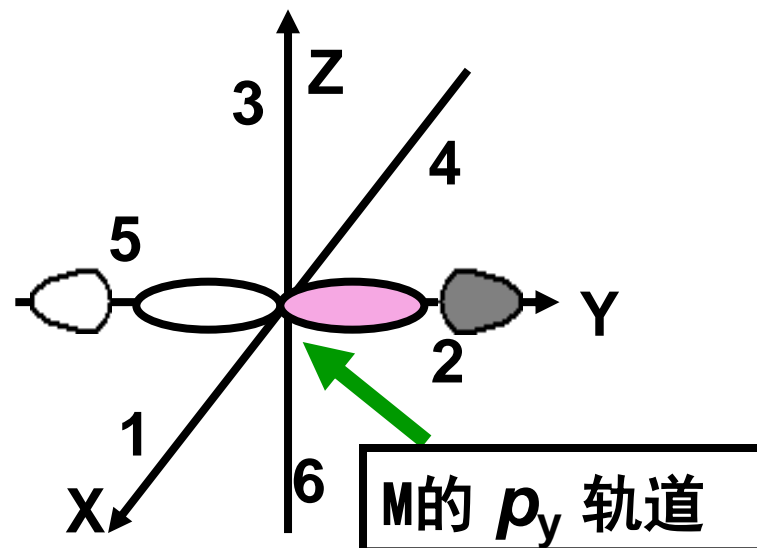
配位体 σ 型群轨道1:

$$L_1^\sigma = \sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4 + \sigma_5 + \sigma_6$$



配位体群轨道2:

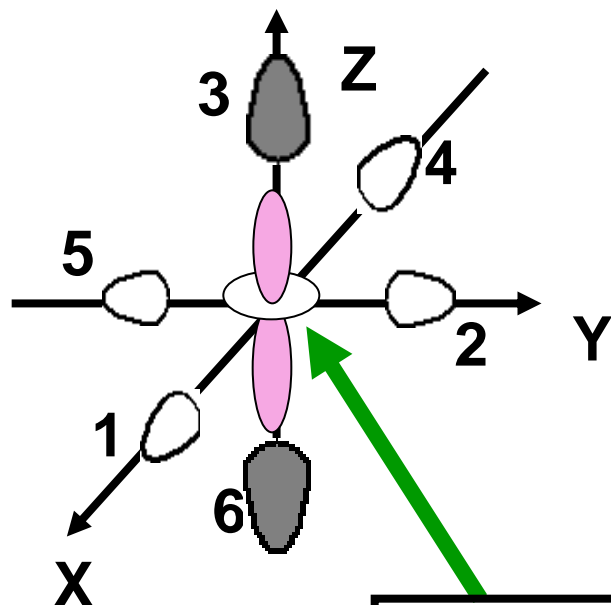
$$L_2^\sigma = \sigma_2 - \sigma_5$$





配位体群轨道3:

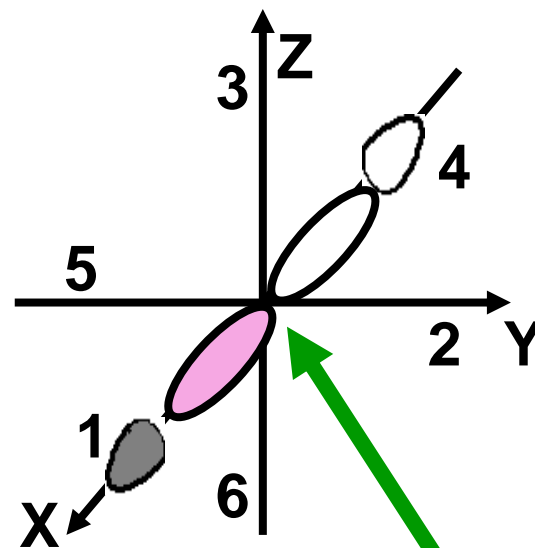
$$L_3^{\sigma} = -\sigma_1 - \sigma_2 + 2\sigma_3 - \sigma_4 - \sigma_5 + 2\sigma_6$$



M的 d_{z^2} 轨道

配位体群轨道4:

$$L_4^{\sigma} = \sigma_1 - \sigma_4$$

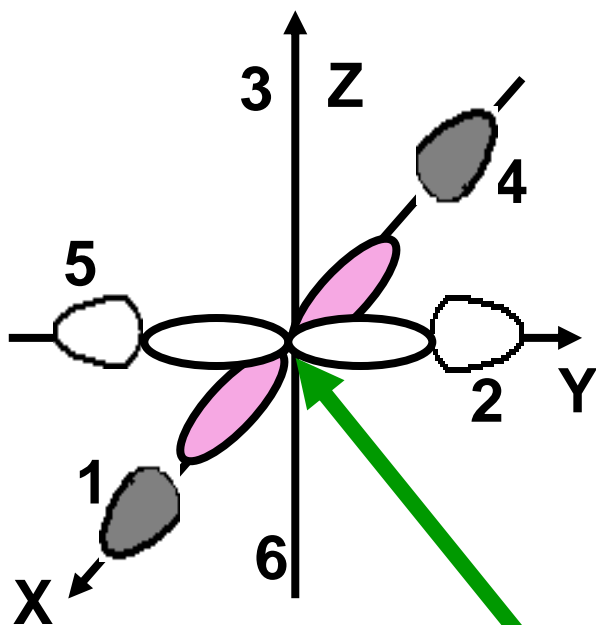


M的 p_x 轨道



配位体群轨道5:

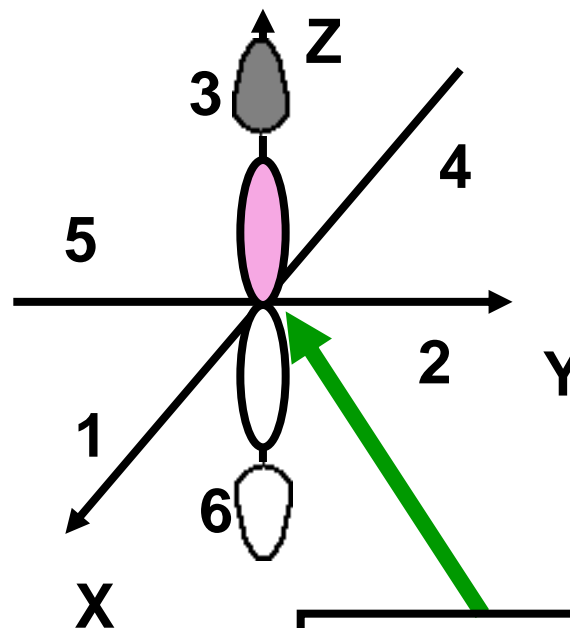
$$L_5^{\sigma} = \sigma_1 - \sigma_2 + \sigma_4 - \sigma_5$$



M的 $d_{x^2-y^2}$ 轨道

配位体群轨道6:

$$L_6^{\sigma} = \sigma_3 - \sigma_6$$



M的 p_z 轨道

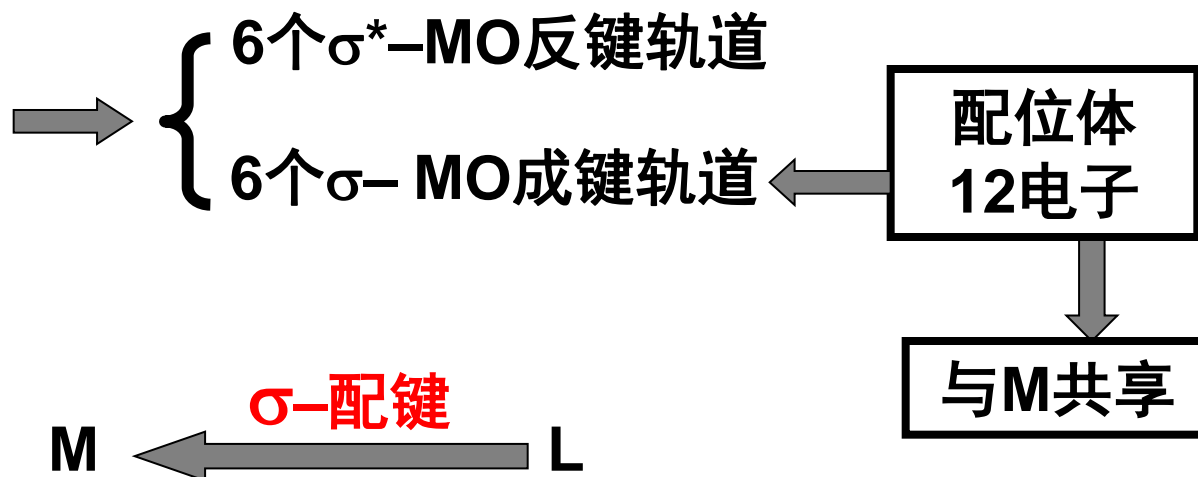


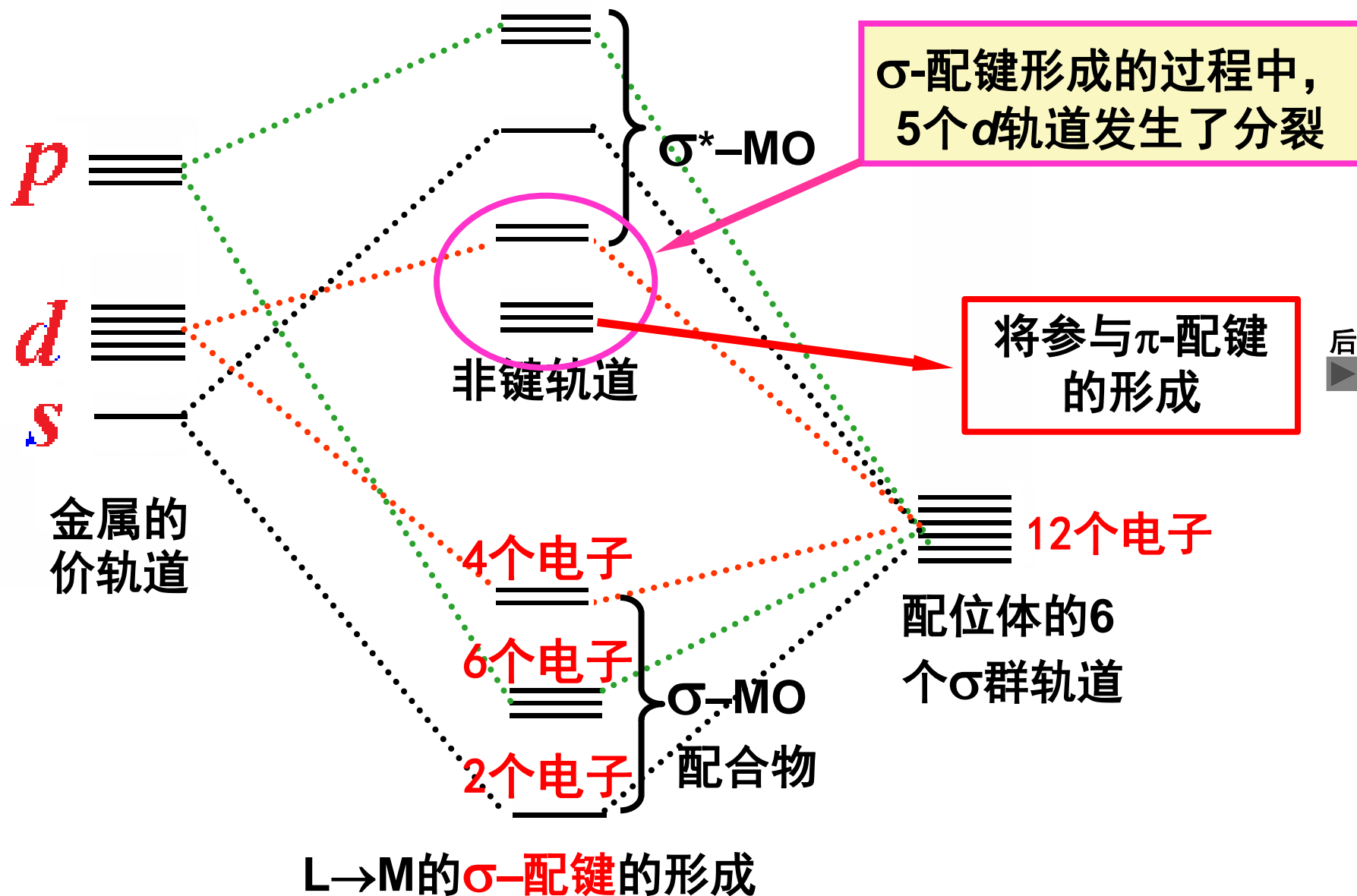
配位体
(σ 群轨道)

L_1^σ L_2^σ L_3^σ L_4^σ L_5^σ L_6^σ

中心原子

s p_y d_{z^2} p_x $d_{x^2-y^2}$ p_z







2. 正八面体配合物 π -配键

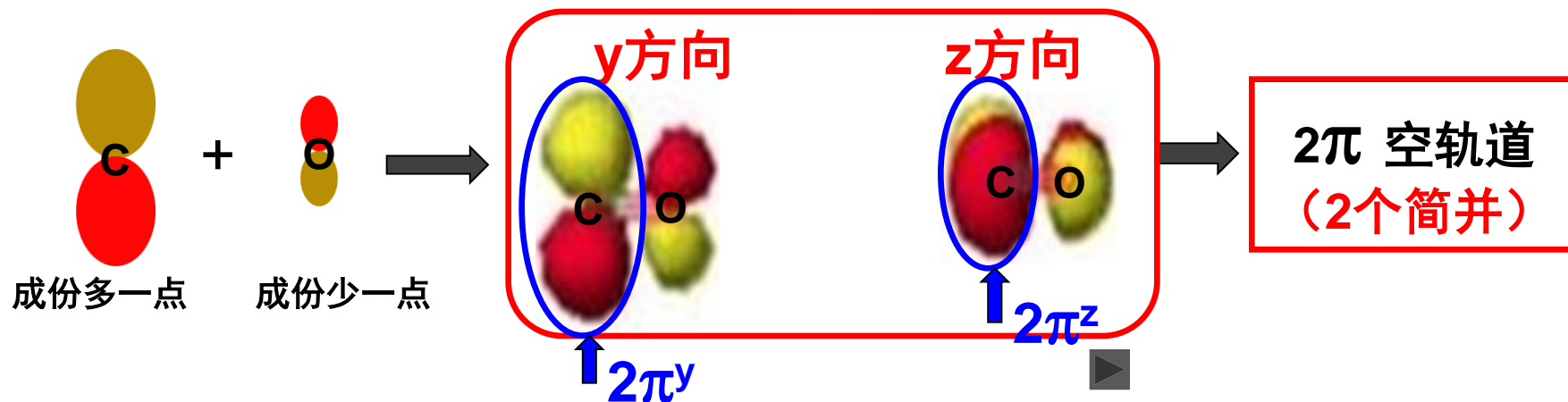
例: $\text{Cr}(\text{CO})_6$

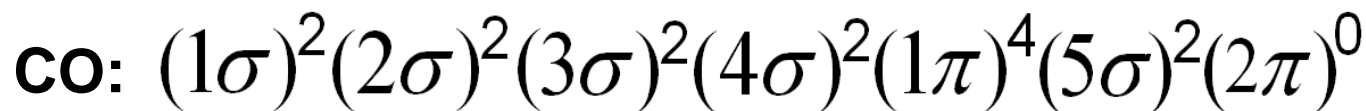
$\text{CO}: (1\sigma)^2(2\sigma)^2(3\sigma)^2(4\sigma)^2(1\pi)^4(5\sigma)^2(2\pi)^0$

$\text{N}_2: (\sigma_{1s})^2(\sigma_{1s}^*)^2(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\pi_{2p_y})^2(\pi_{2p_z})^2(\sigma_{2p_x})^2(\pi_{2p_y}^*)^0(\pi_{2p_z}^*)^0$

(假如x为键轴)

CO分子的 2π 轨道有2个 (简并) :



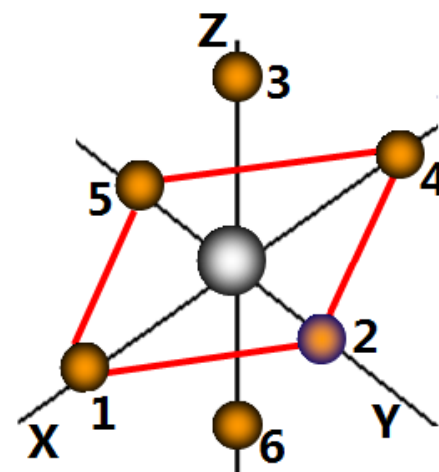


每个CO提供2个 2π 空轨道

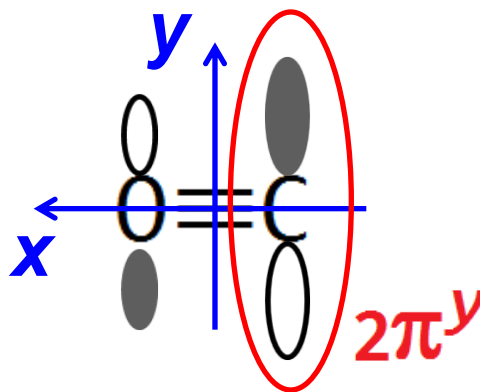
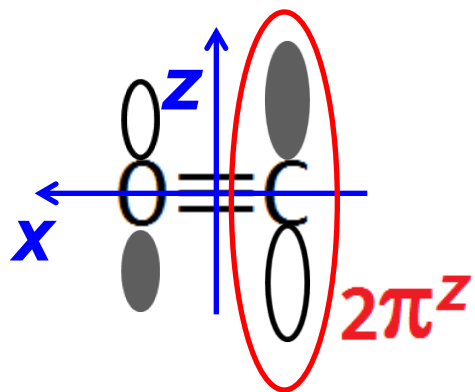
$\text{C}\equiv\text{O}, 2\pi:$ $2\pi^y, 2\pi^z$ (键轴在X)

$2\pi^x, 2\pi^z$ (键轴在Y)

$2\pi^x, 2\pi^y$ (键轴在Z)

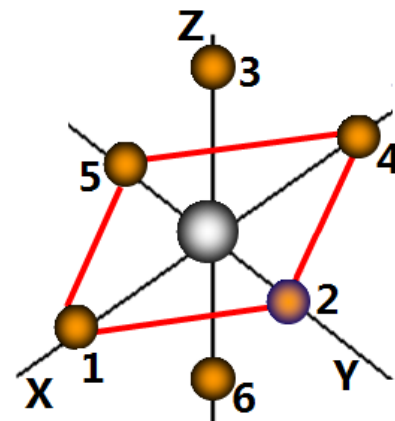
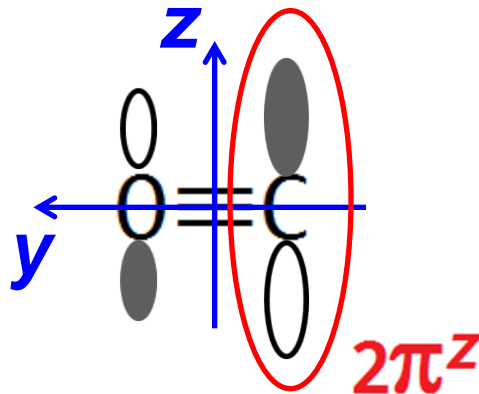
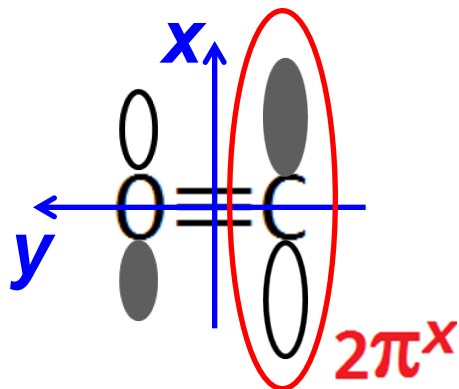


1)处于x轴的1号CO基团, 键轴在x轴, 它的 2π 轨道有 $2\pi^y, 2\pi^z$

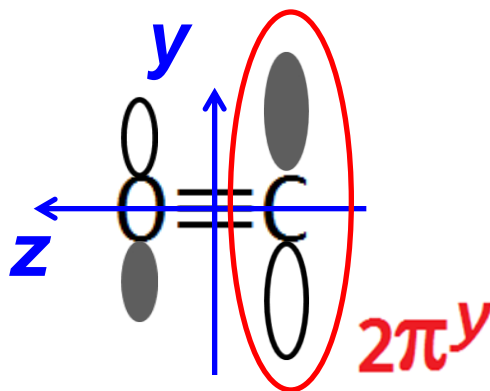
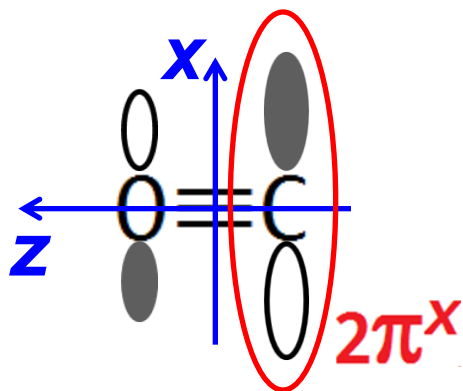




2)处于y轴的2号CO基团，键轴在y轴，它的 2π 轨道有 $2\pi^x, 2\pi^z$



3)处于z轴的3号CO基团，键轴在z轴，它的 2π 轨道有 $2\pi^x, 2\pi^y$



每一个特定方向上的 2π 轨道都只画C原子的那部分





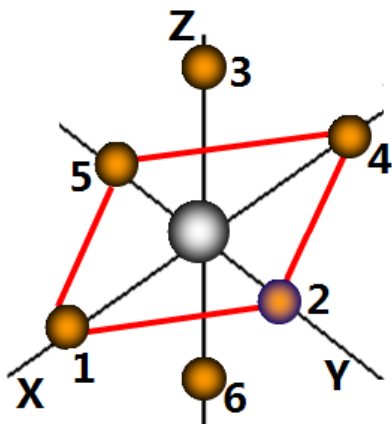
Cr(CO)₆

6个CO \longrightarrow 12个2 π 轨道 \longrightarrow 12个 π 型群轨道

配位体的3个 π 型
群轨道

强交盖

M的 d_{xy} d_{yz} d_{xz}



每一个特定方向上的2 π 轨道都只画C原子的那部分



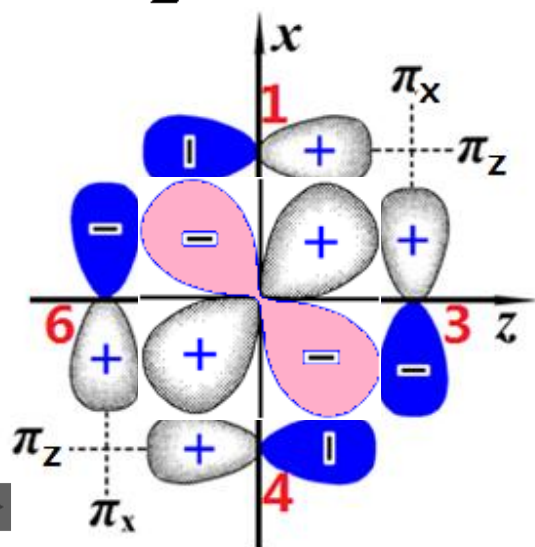
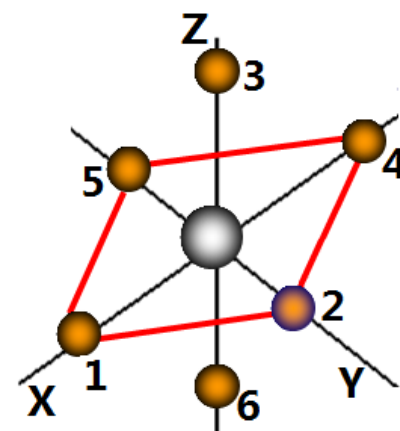


6个CO配体的3个对称性匹配 π 群轨道:

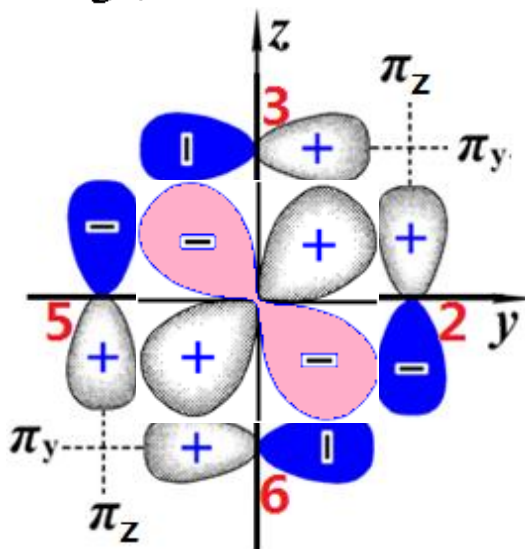
$$L_1^\pi = \frac{1}{2}(\pi_1^z + \pi_3^x - \pi_4^z - \pi_6^x)$$

$$L_2^\pi = \frac{1}{2}(\pi_2^z + \pi_3^y - \pi_5^z - \pi_6^y)$$

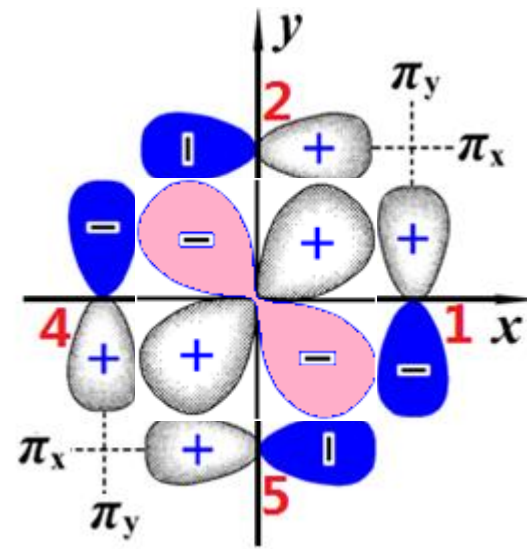
$$L_3^\pi = \frac{1}{2}(\pi_1^y + \pi_2^x - \pi_4^y - \pi_5^x)$$



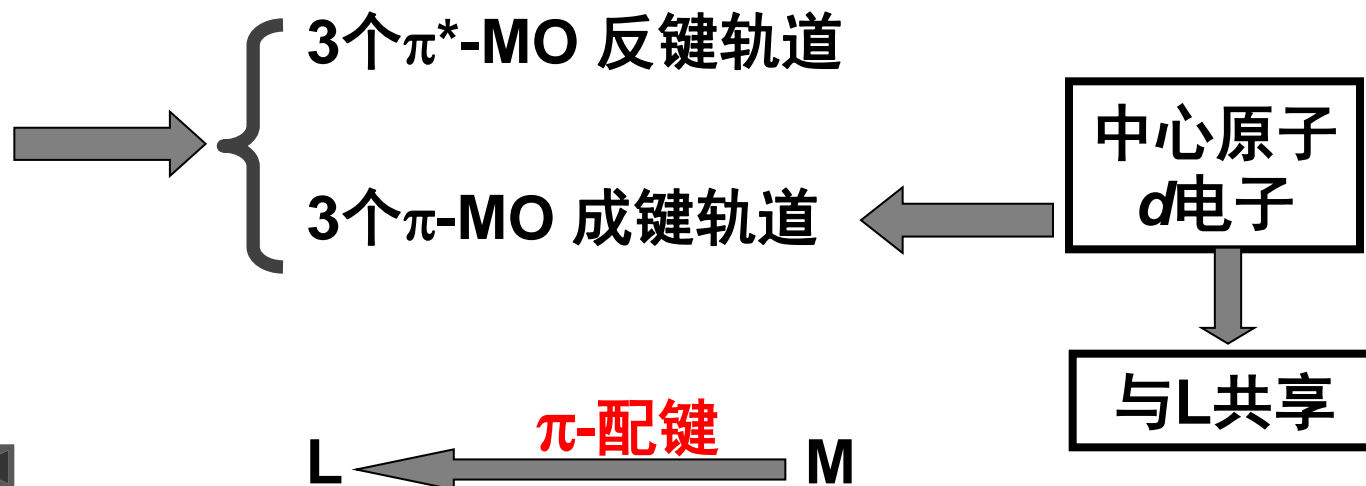
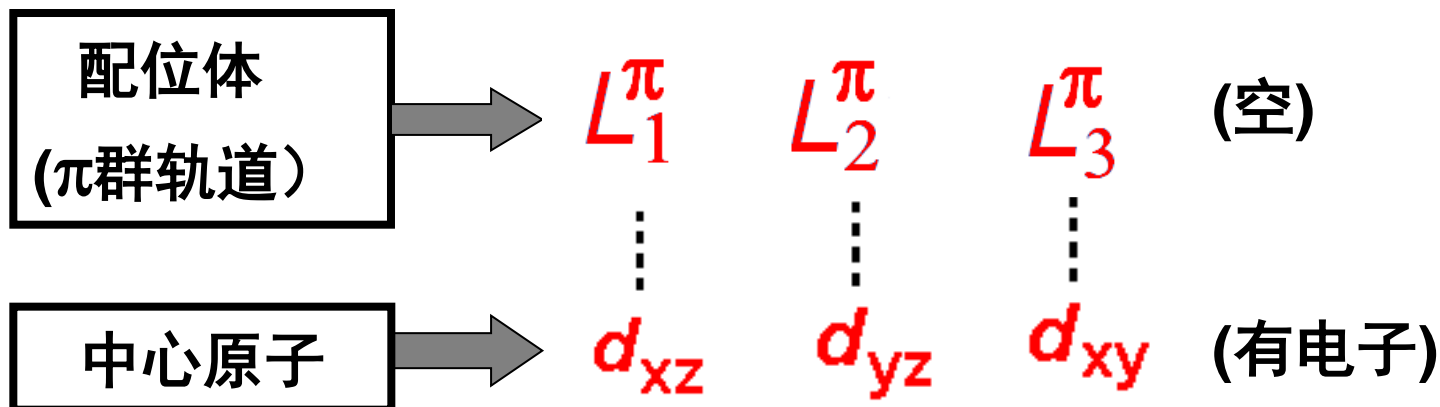
$$L_1^\pi + d_{xz}$$



$$L_2^\pi + d_{yz}$$

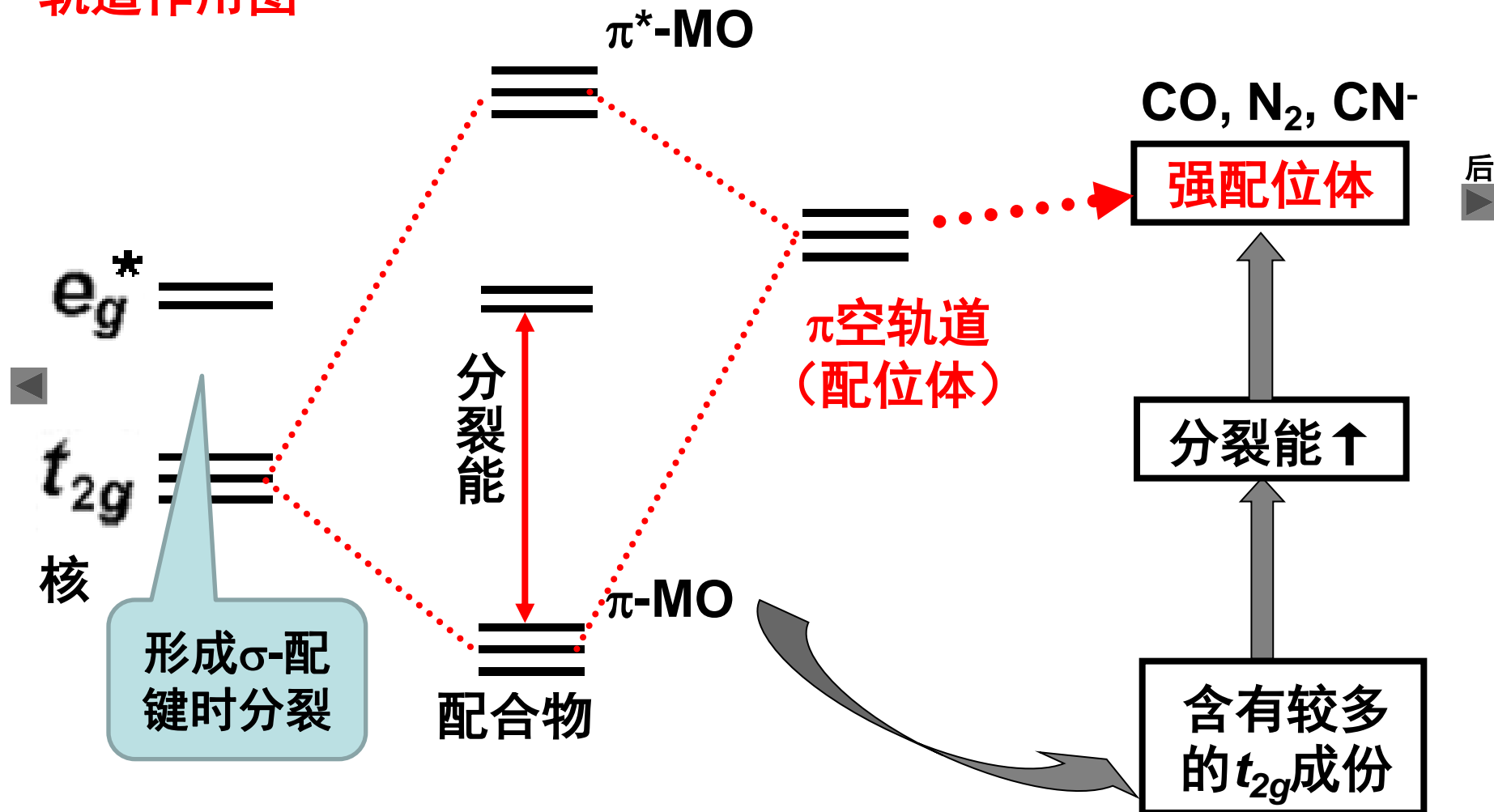


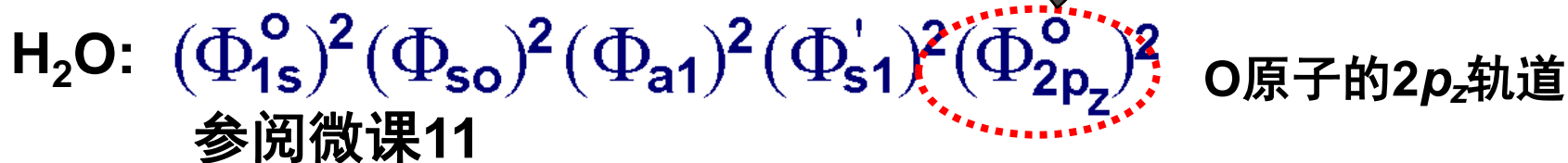
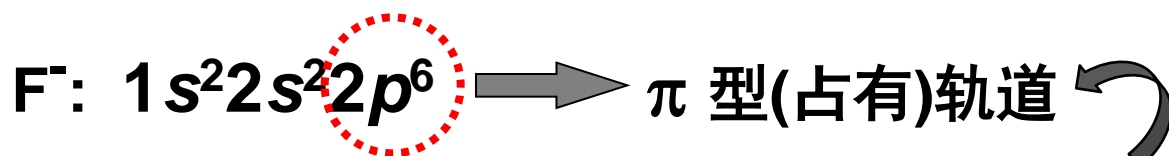
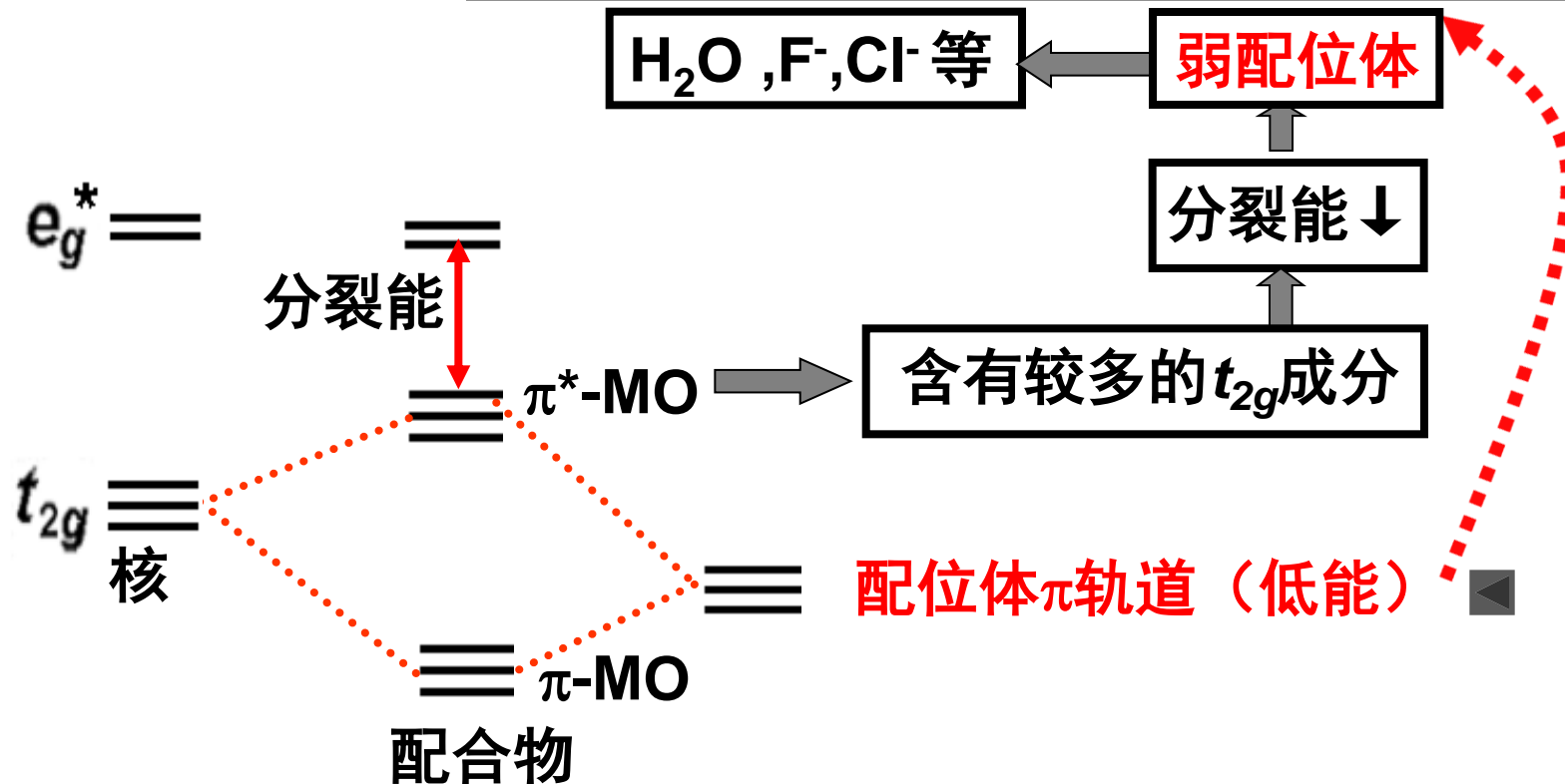
$$L_3^\pi + d_{xy}$$





轨道作用图







总结 to MOT(分子轨道理论):

- ◆MOT侧重于体系中核的原子价轨道与配体的前沿分子轨道之间的相互作用。
- ◆首先分析分子中有哪些前沿轨道（或者价轨道）。
- ◆考察这些轨道之间的作用方式 \longrightarrow σ 、 π 键？
- ◆考察电子流向，以确定配键的方向。
- ◆提供高能 π 空轨道的配位体，为强配位体；
提供低能 π 占据轨道的配位体，为弱配位体。



§ 6.2 CO和N₂配位化合物的结构与性质

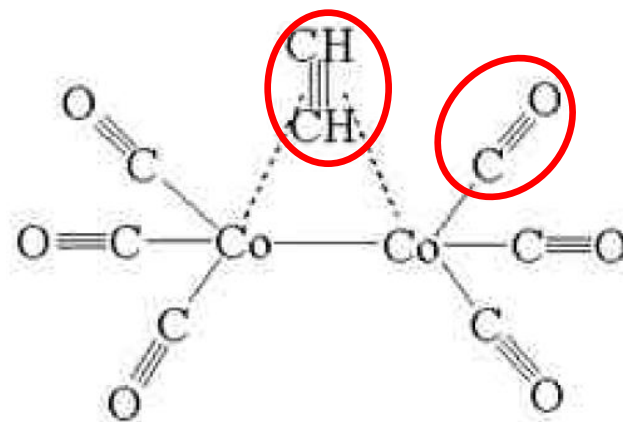
6.2.1 羰基配合物

金属羰基化合物是由过渡金属与CO配位所形成的一类配合物。
中心原子呈现较低的氧化态。

通常，在羰基配合物中，金属呈**零价**，如：Ni(CO)₄、Mn₂(CO)₁₀
但也有呈**负价态的**，如：[Mn(CO)₅]⁻、[Co(CO)₄]⁻、[Fe(CO)₄]²⁻

金属在与CO配位时，
有时也会同时与其它配体成键，
形成**混配型结构**

如：[Fe(CN)₅CO]³⁻、[(Ph₃P)Fe(CO)₂]





金属羰基化合物通常服从**18电子规则**。

金属原子和所有CO的价电子总数=18

单核配合物

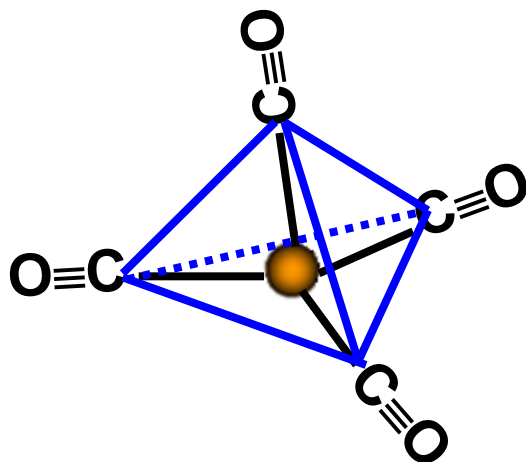
反之，多核配合物，以满足18电子规则。

例: Ni, $3d^8 4s^2$, 10个价电子 \longrightarrow Ni(CO)_4 四面体

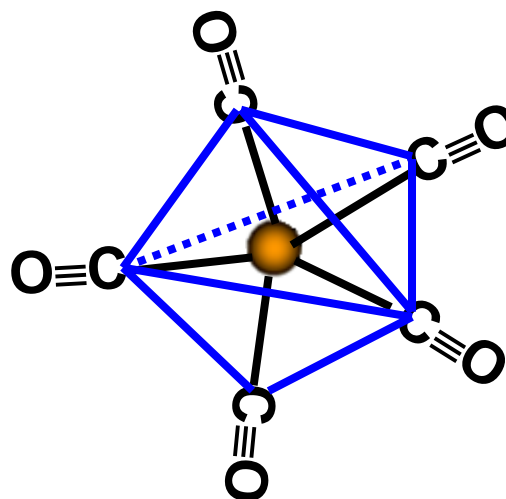
Fe, $3d^6 4s^2$, 8个价电子 \longrightarrow Fe(CO)_5 三角双锥

Mn, $3d^5 4s^2$, 7个价电子 \longrightarrow $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$

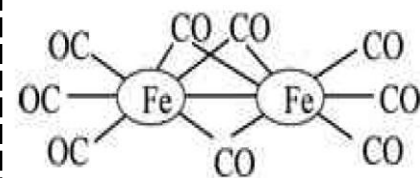
例外，如 V(CO)_6 , 17电子



Ni(CO)_4 四面体

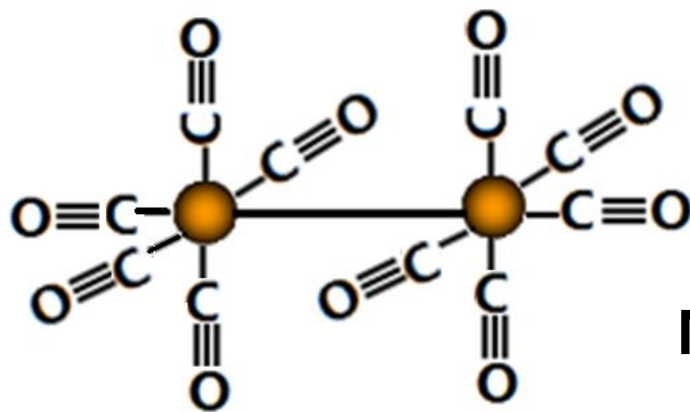


Fe(CO)_5 三角双锥



$\text{Fe}_2(\text{CO})_9$

还有 $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ 等



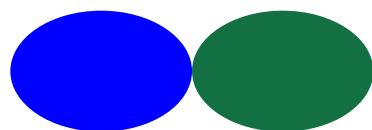
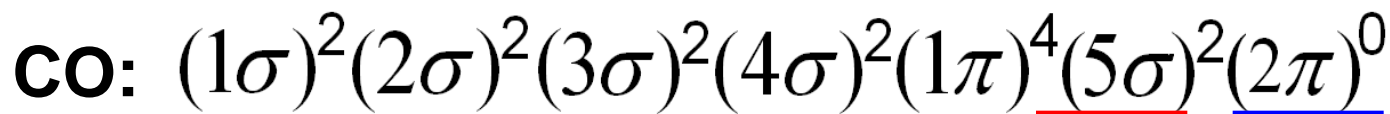
$\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$





羰基化合物中:

HOMO LUMO

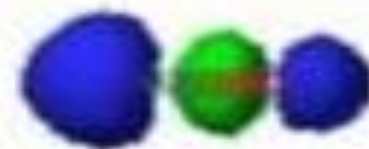


C的 $2p_x$
(成份多一点)

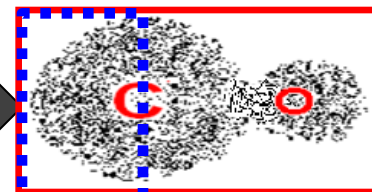
+



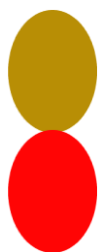
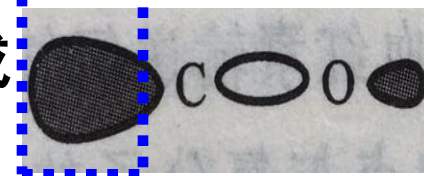
O的 $2p_x$
成份少一点



HOMO: 5σ



或

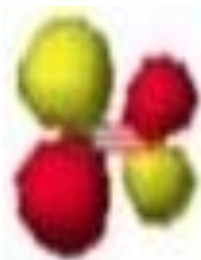


C的 $2p_y$
或 $2p_z$
(成份多一点)

+



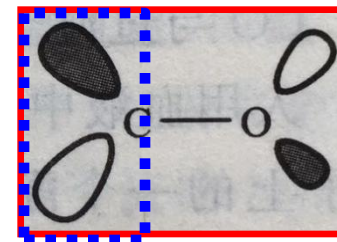
O的 $2p_y$
或 $2p_z$
成份少一点



y方向

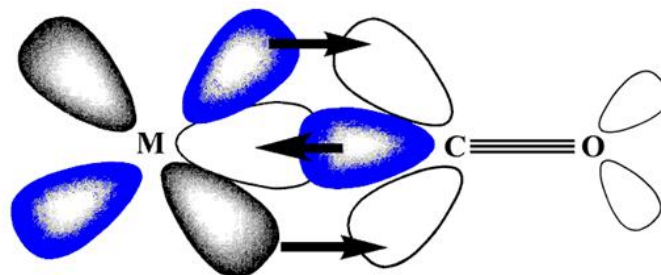
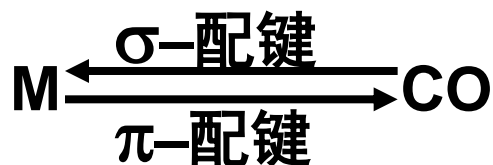


z方向

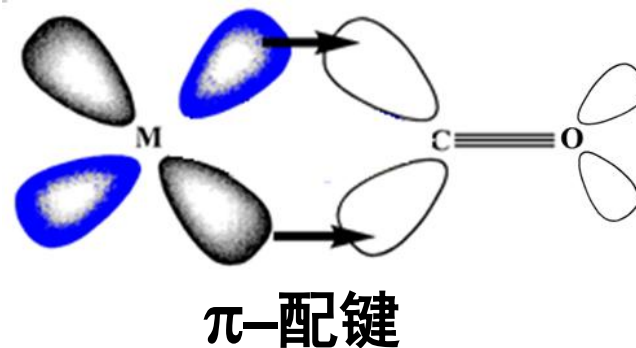
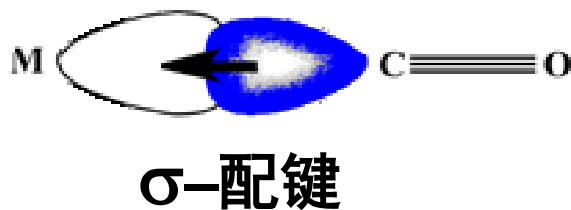




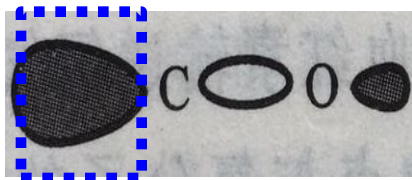
羰基化合物中:



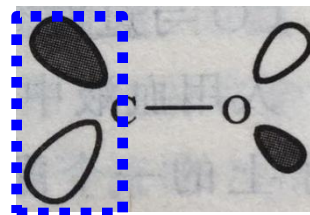
σ - π 电子授受键:
羰基化合物稳定存在的根本原因



CO:



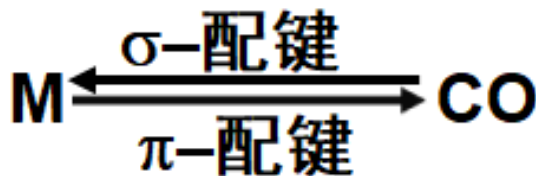
5σ



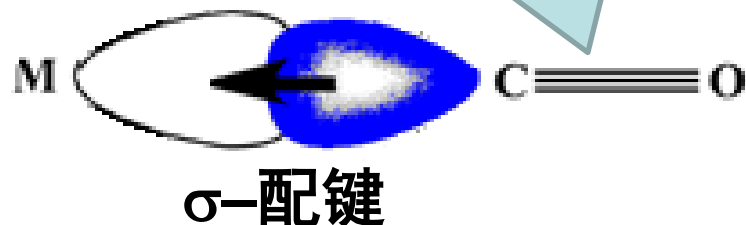
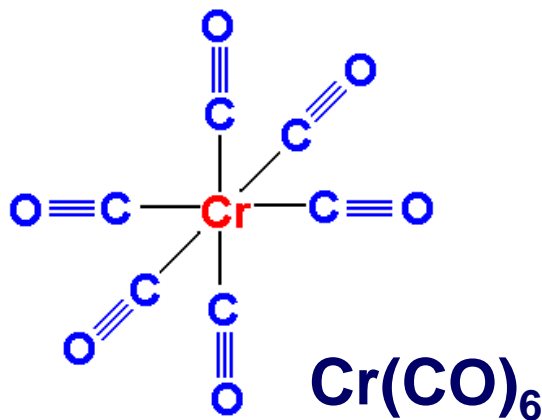
2π



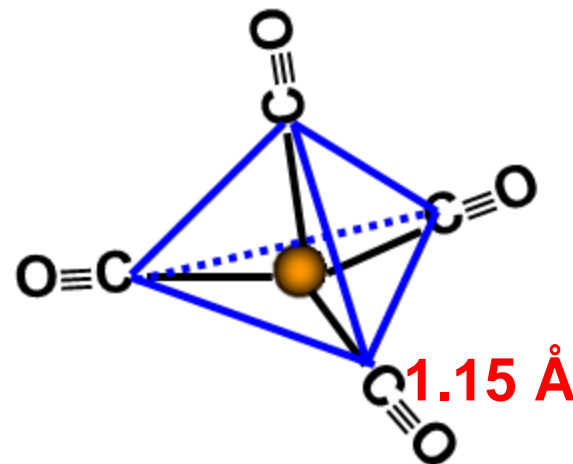
羰基化合物中:



CO: 5σ , 沿键轴



CO键减弱



电子云密
集于C

C与M
直接键连

CO: 端基C配位

CO中C-O键长: 1.13 Å

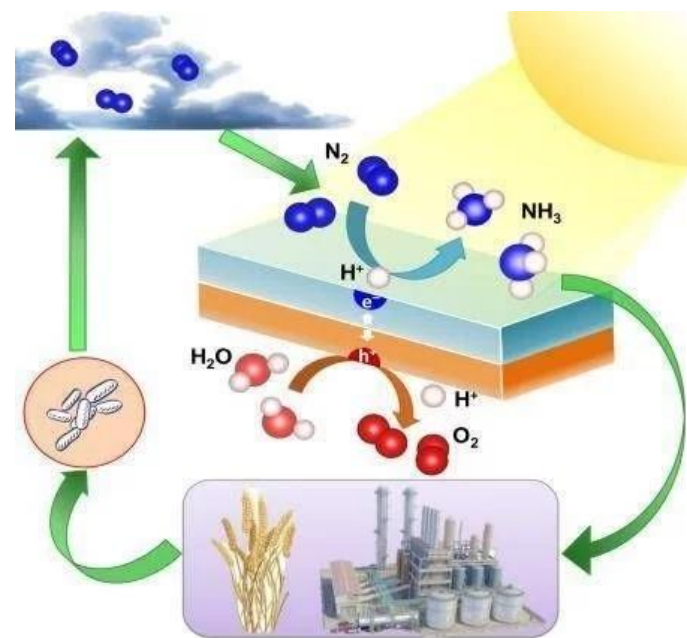
6.2.2 N₂的配合物

二苯基膦

例: Mo₂(N₂)₂(diphos)₂[Ru(NH₃)₅(N₂)₂] Cl₂

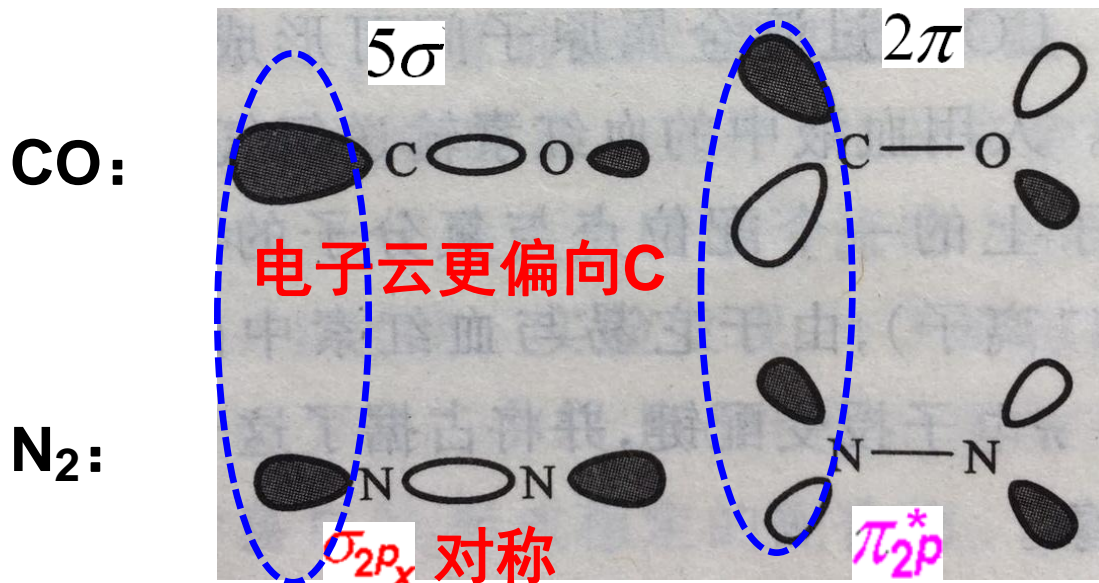
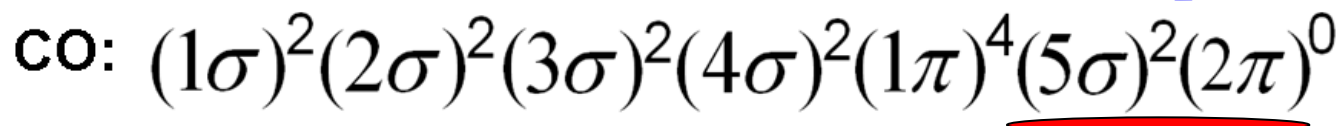
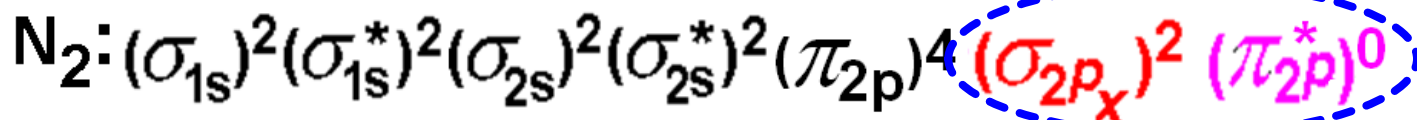
N₂的配合物的制备对于固氮作用具有重要意义。

大气中，游离态的N₂资源十分丰富，而化合态的氮，如氮肥等对农业及国民经济非常重要。所谓的固氮就是将游离态的氮转化成化合态的氮。



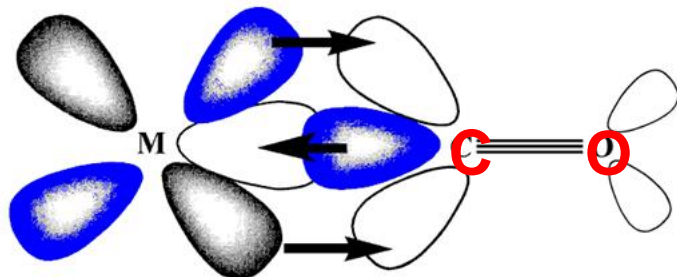
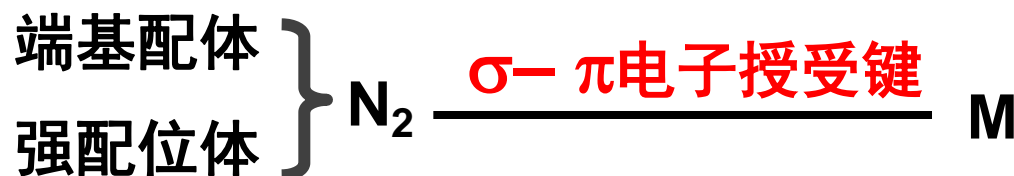


N_2 与 CO 、 CN^- 是等电子体，具有类似的电子结构，
只是 N_2 是同核双分子分子，电子云沿键轴两侧具有对称性。

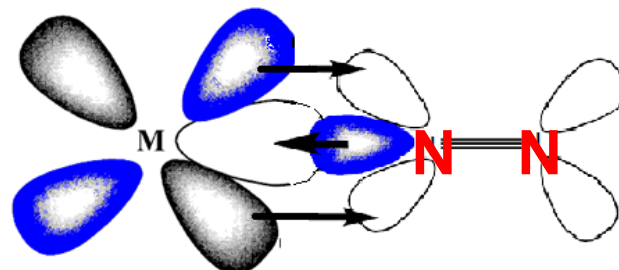


**CO与金属间的
络合能力相对
较强。**

**N_2 与金属间的
络合能力相对
较弱。**



羰基配合物：
 $\sigma-\pi$ 电子授受键（更强）



N_2 分子配合物：
 $\sigma-\pi$ 电子授受键（相比弱一点）

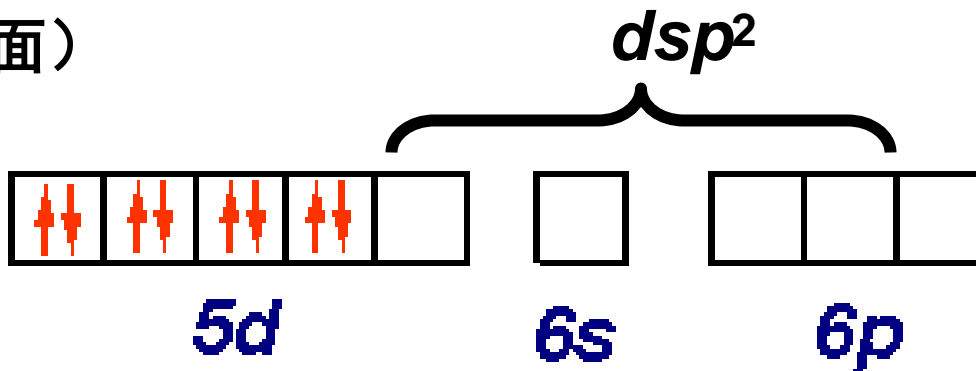
CO 和 N_2 均为强配位体（提供 2π 高能空轨道），均是端基配位；
 N_2 与金属间的络合能力相对较弱。



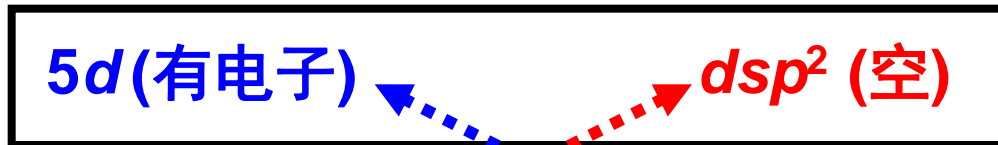


Pt^{2+} : 四配位 (xy平面)

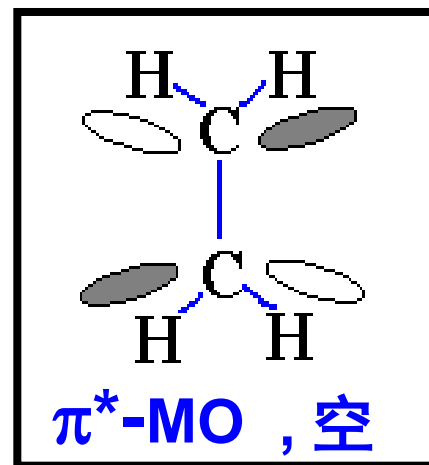
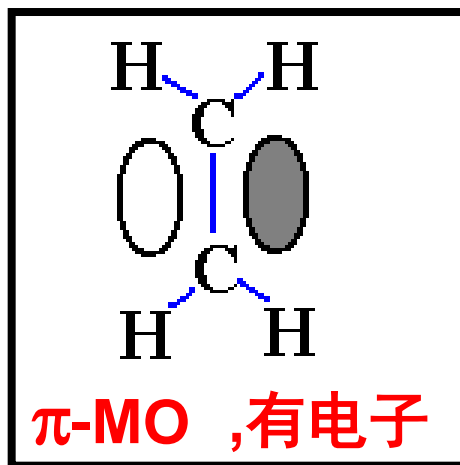
dsp^2

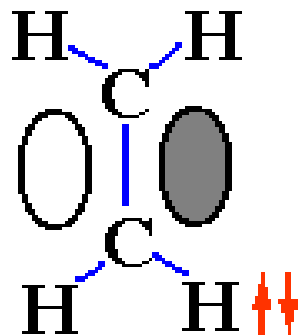


Pt^{2+} 价轨道

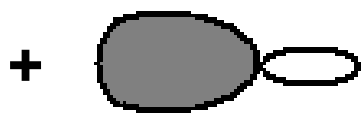


C_2H_4 前沿轨道



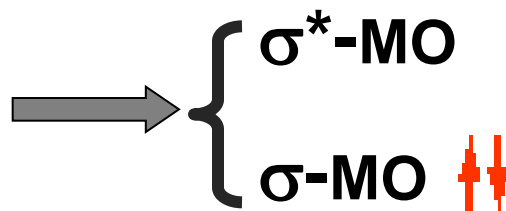


乙烯 π -MO

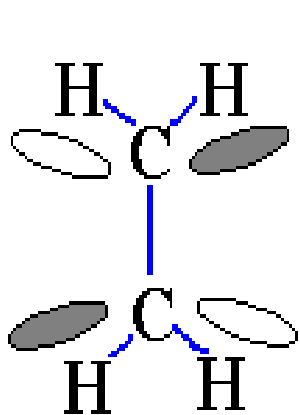


Pt的 dsp^2

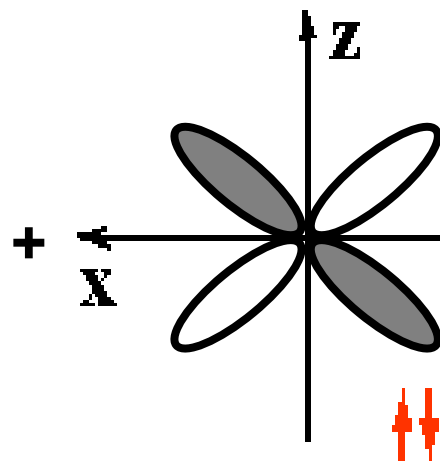
空



三中心 σ -配键
M \longleftrightarrow L
侧基配位

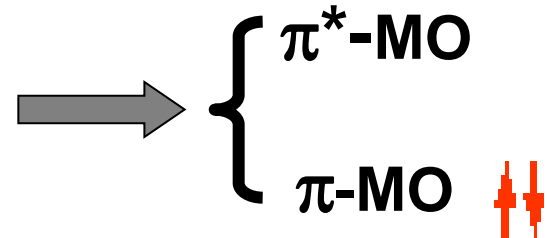


乙烯 π^* 空



Pt的 d_{xz}

↑↓



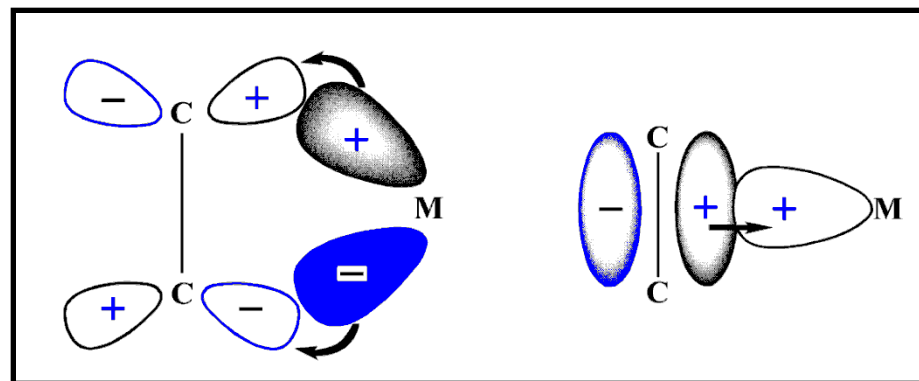
三中心 π -配键
M \longleftrightarrow L



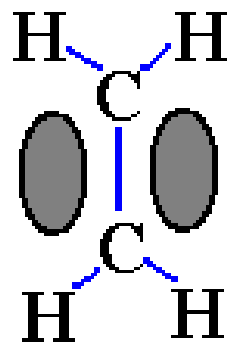
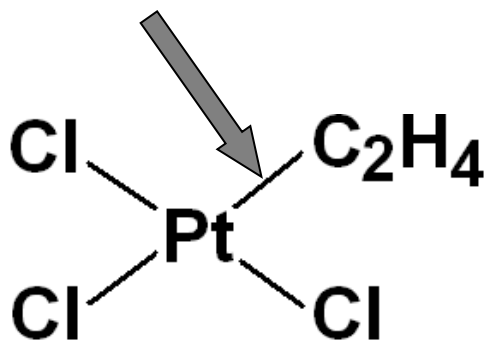
三中心



三中心



σ - π 电子授受键



侧基配位



6.3.2 夹心式配合物

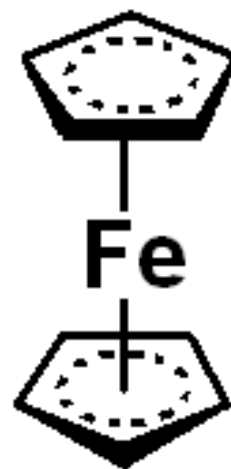
1951 年, Kealy 和Panson在合成富烯(fulvalene) 时, 意外地得到了**二环戊二烯基铁**。

Fisher E O 等用X 射线衍射, 确定其具有 D_{5d} 群。

次年, Wilkinson 和Woodwand 通过红外等手段判断它具有夹心结构 (sandwich structure), 并命名为**二茂铁(ferrocene)**。

Wilkinson 与Fisher 共同获得1973 年诺贝尔化学奖。

二茂铁



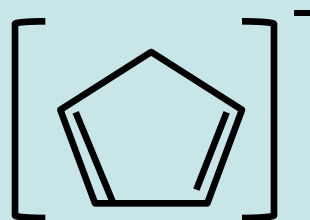
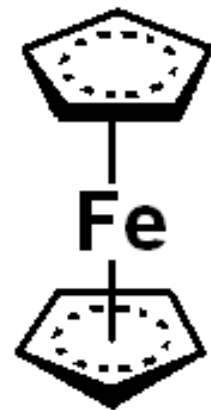
交叉式

D_{5d} 群



穆斯堡尔谱学数据显示，二茂铁中心**铁原子的氧化态为+2**，每个**茂环带有一个单位负电荷**。因此每个环含有6个 π 电子，符合休克尔规则中 **$4n+2$** 电子数的要求（ n 为非负整数），每个环都有芳香性。每个环的6个电子 $\times 2$ ，再加上二价铁离子的6个 d 电子正好等于18，**符合18电子规则**，因此二茂铁非常稳定。

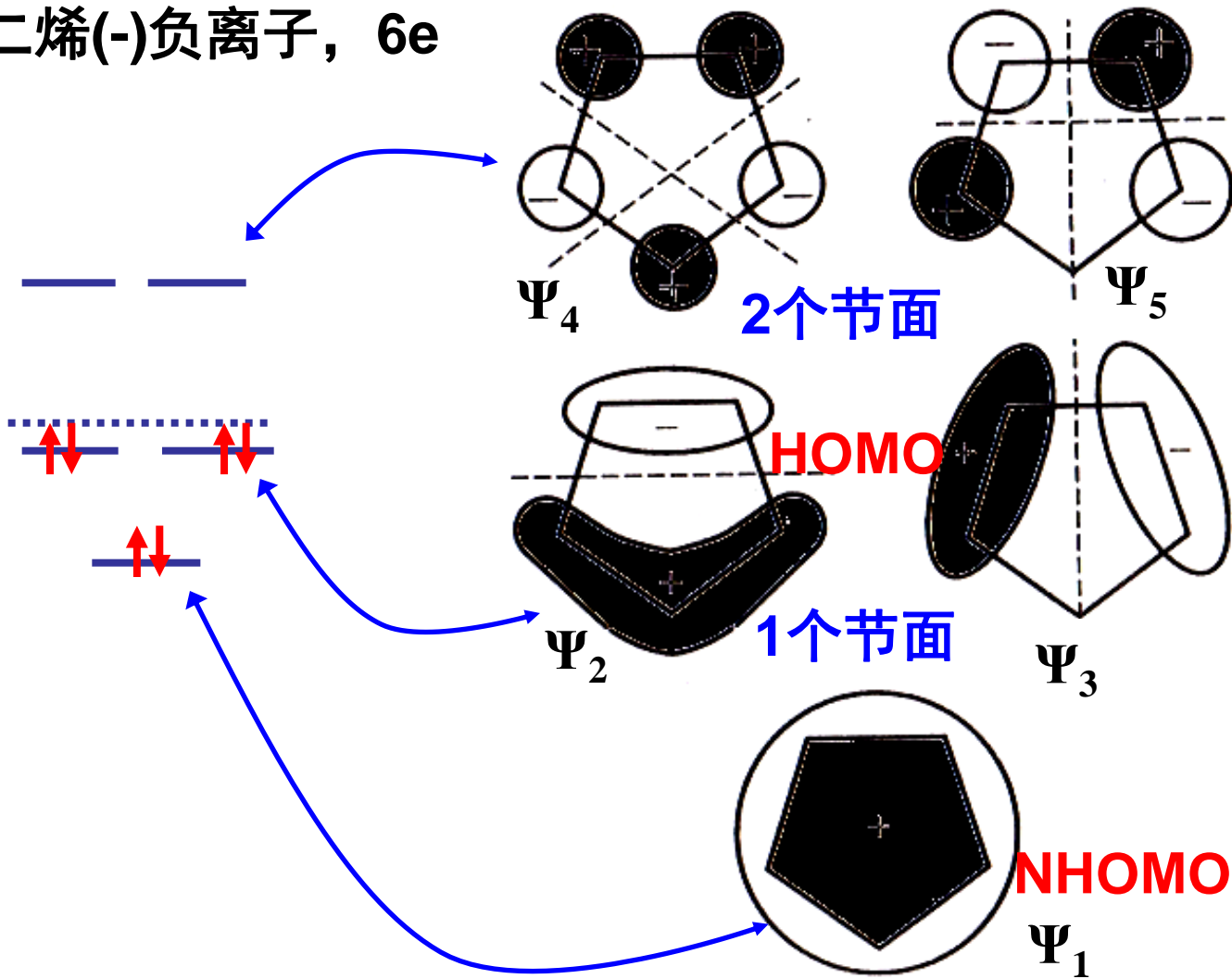
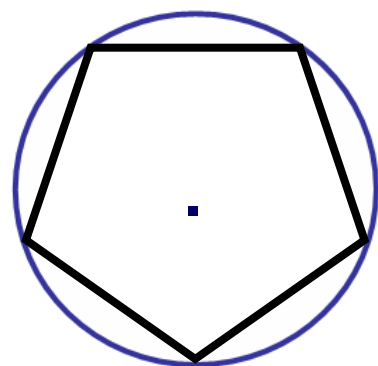
环戊二烯(-)负离子

 Π_5^6  $\text{Fe}^{2+}: 3d^6$ 

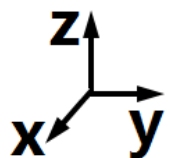
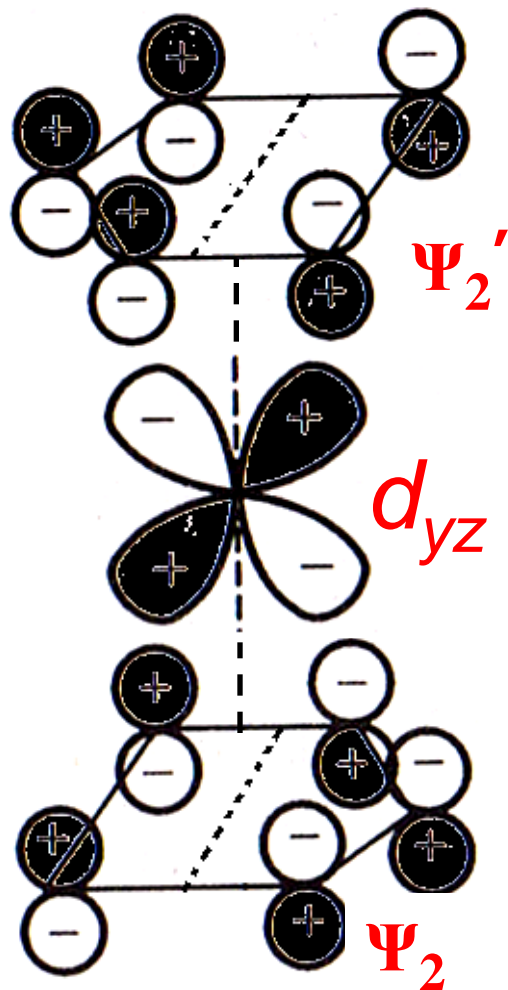
二茂铁的发现展开了环戊二烯基与过渡金属的众多 **π 配合物**的化学，也为**有机金属化学**掀开了新的帷幕。



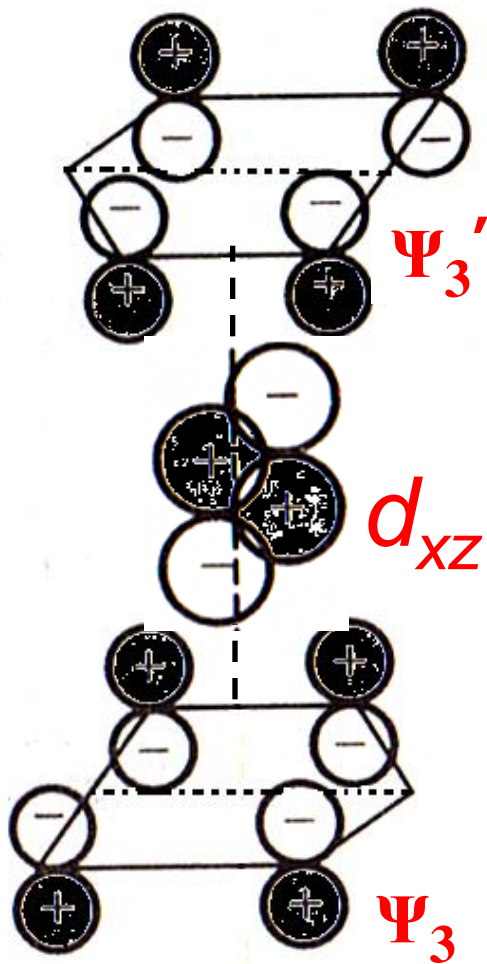
配位体：环戊二烯(-)负离子，6e



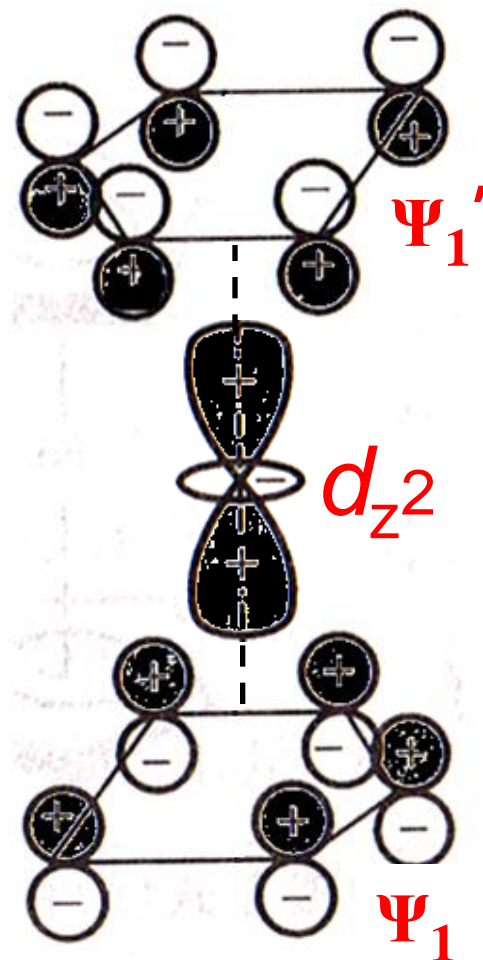
0个节面（除分子平面外）



HOMO



HOMO

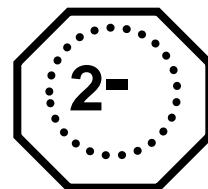
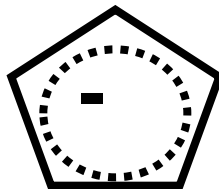
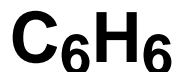
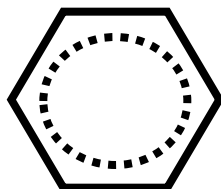


NHOMO



二茂铁合成以后，各种过渡金属如**Fe**、**Co**、**Ni**、**Mn**、**Cr**、**W**、**Ru** 等各种过渡金属与各种共轭环多烯所形成的双层或多层夹心化合物不断合成出来。

配位体：

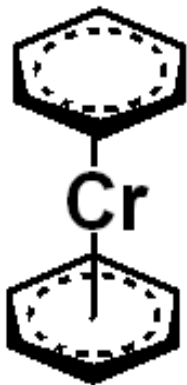


.....

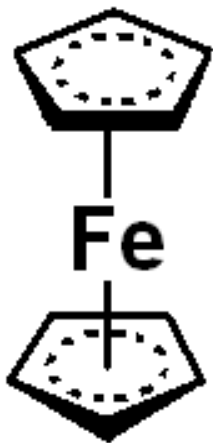
离域大 π 体系——平面



例：二苯铬



二茂铁



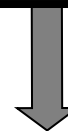
交叉式

D_{5d} 群

三茂铁



键轴垂直于离域 π 体系的平面



夹心结构

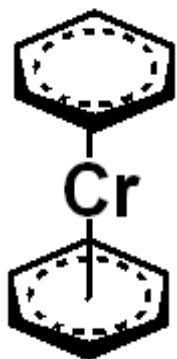
跳

重叠型结构 (D_{5h}) 与交错型结构 (D_{5d}) 间的能垒仅有4 kJ/mol。

各构象均可能存在



二苯铬中苯环
与Cr原子之间
如何成键？



能量

分子轨道

$$E_1 = \alpha + 2\beta$$

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{6}} (\varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3 + \varphi_4 + \varphi_5 + \varphi_6)$$

$$E_2 = \alpha + \beta$$

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{12}} (2\varphi_1 + \varphi_2 - \varphi_3 - 2\varphi_4 - \varphi_5 + \varphi_6)$$

$$E_3 = \alpha + \beta$$

$$\psi_3 = \frac{1}{\sqrt{4}} (\varphi_2 + \varphi_3 - \varphi_5 - \varphi_6)$$

$$E_4 = \alpha - \beta$$

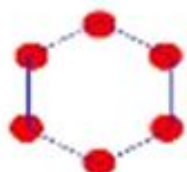
$$\psi_4 = \frac{1}{\sqrt{4}} (\varphi_2 - \varphi_3 + \varphi_5 - \varphi_6)$$

$$E_5 = \alpha - \beta$$

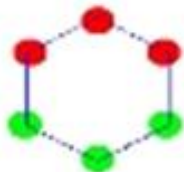
$$\psi_5 = \frac{1}{\sqrt{12}} (2\varphi_1 - \varphi_2 - \varphi_3 + 2\varphi_4 - \varphi_5 - \varphi_6)$$

$$E_6 = \alpha - 2\beta$$

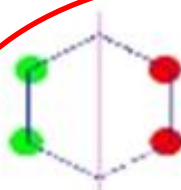
$$\psi_6 = \frac{1}{\sqrt{6}} (\varphi_1 - \varphi_2 + \varphi_3 - \varphi_4 + \varphi_5 - \varphi_6)$$



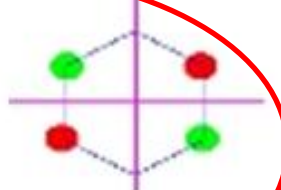
ψ_1



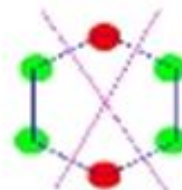
ψ_2



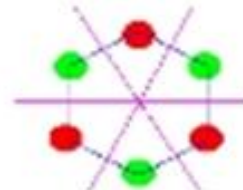
ψ_3



ψ_4



ψ_5



ψ_6



过渡金属夹心化合物广泛用作**光电功能材料、非线性光学材料、不对称有机合成的催化剂**等。

例如： $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{Me})_2][(\text{CN})_2\text{C}=\text{C}(\text{CN})_2]$ 是第一个被发现的金属有机铁磁性化合物。

又如非线性光学材料二茂铁基团的吡啶季胺盐，其粉末**倍频效应**为尿素的220 倍。

手性膦基二茂铁胺的金属配合物可用作β-羟基-α-烷基氨基酸的**不对称合成催化剂**，对映选择性很高。



§ 6.4 原子簇化合物的结构与性质

- 具有金属—金属键的多核化合物
- 具有非金属—非金属键的多核化合物

本节：过渡金属簇合物及碳簇合物C₆₀等。

6.4.1 过渡金属簇合物

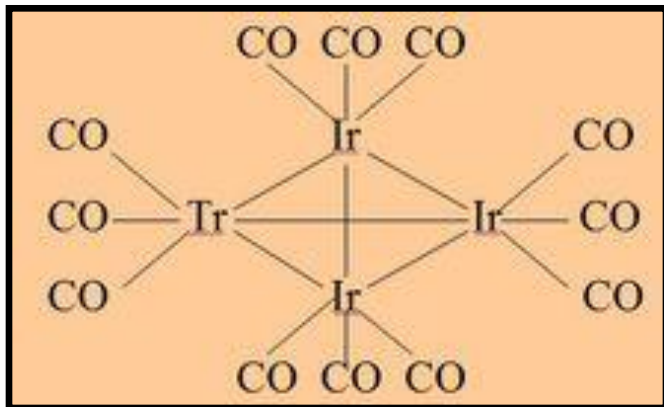
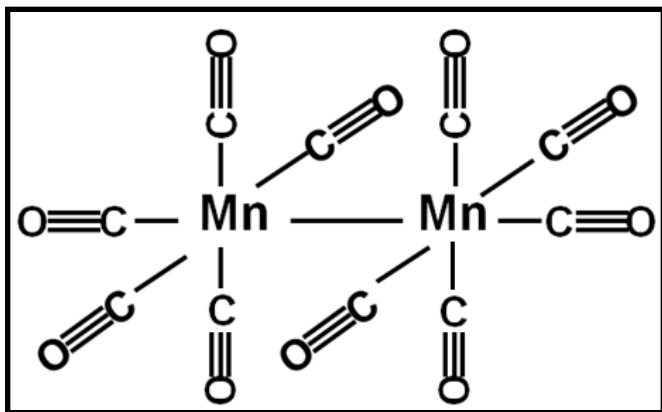
6.4.1.1 三种分类方法

- ① 羰基簇和非羰基簇
 - 羰基簇：Co₄(CO)₁₂
 - 非羰基簇：Mo₆Cl₁₂
- ② 低核簇和高核簇 (高核簇：金属原子数目≥4)
- ③ 同核簇和异核簇
 - 同核簇：Co₄(CO)₁₂、Mn₂(CO)₁₀
 - 异核簇：ReMn(CO)₁₀

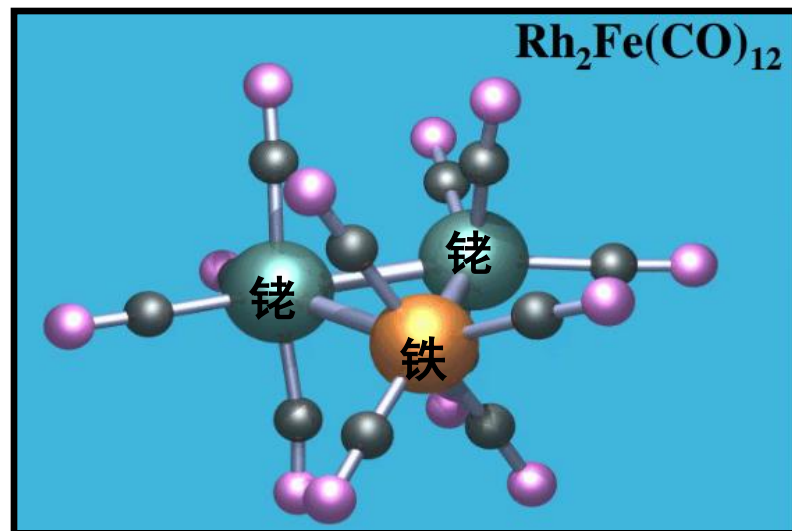


双核簇合物 $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$

属于低、同核羰基簇合物。



属于高、同核羰基簇合物。



属于低、异核羰基簇合物



6.4.1.2 簇合物的18电子规则和核骨架的几何构型

18电子规则:

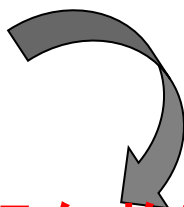
$$N_{M-M} = \frac{1}{2} (18n - N_e)$$

n : 金属原子数 (适用于: $n \leq 4$)

N_e : 配位体提供的配位电子 + 金属价电子

N_{M-M} : 金属键数目

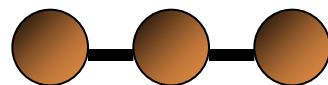
判断簇合物的几何构型



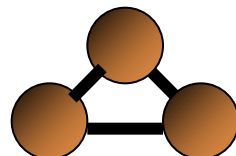


$$n=3 \left\{ \begin{array}{l} N_{M-M}=2 \\ N_{M-M}=3 \end{array} \right.$$

线性

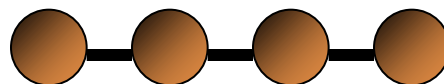


三角形

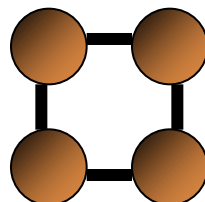


$$n=4 \left\{ \begin{array}{l} N_{M-M}=3 \\ N_{M-M}=4 \\ N_{M-M}=5 \\ N_{M-M}=6 \end{array} \right.$$

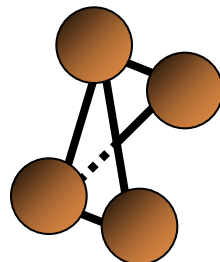
线性



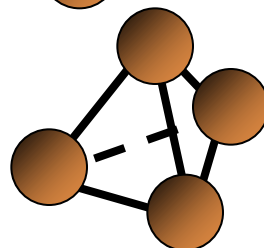
方形



蝶形



四面体形





例1: $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$

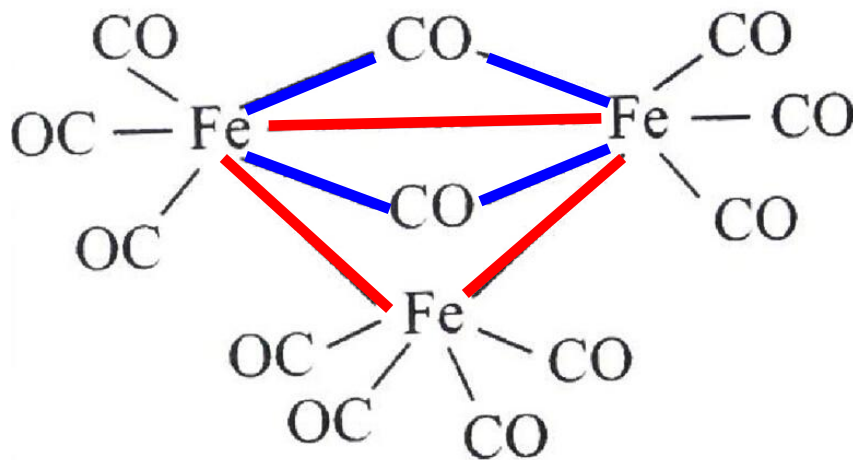
$$N_e = 8 \times 3 + 2 \times 12 = 48$$

$$N_{M-M} = \frac{1}{2} (18n - N_e) = \frac{1}{2} (\underline{18 \times 3} - \underline{48}) = 3$$

Fe: $3d^6 4s^2$, 价电子8个

CO: 各提供2个配位电子

三个Fe原子构成
三角形结构。



Fe原子两两间有金属键，
下方的Fe原子独自结合4个CO，
其它两个Fe原子独自结合3个CO外，
两者间共享2个CO。

关于羰基簇合物，
要求掌握金属骨架结构。





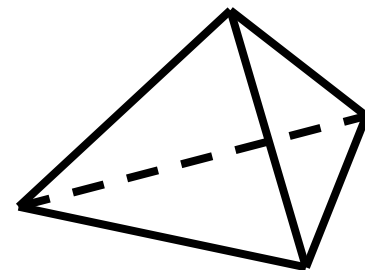
例2: $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$

Ir: $5d^7 6s^2$, 价电子9个

CO: 各提供2个配位电子

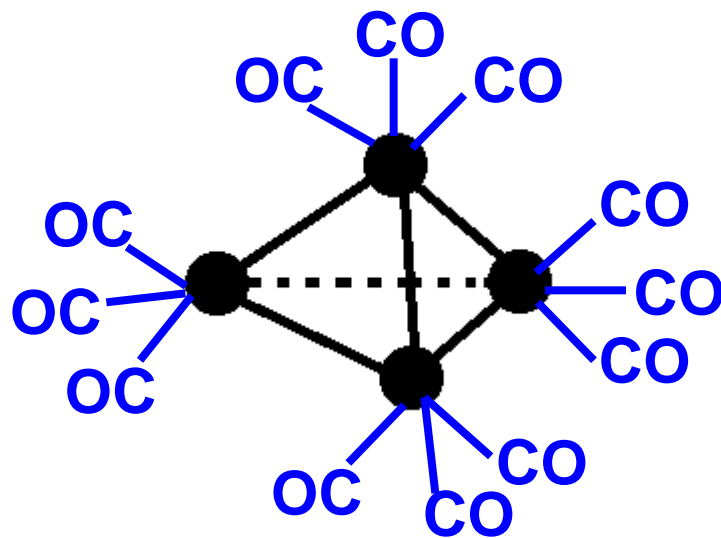
$$N_e = 9 \times 4 + 2 \times 12 = 60$$

$$N_{M-M} = \frac{1}{2} (18n - N_e) = \frac{1}{2} (\underline{18 \times 4} - \underline{60}) = 6$$



四个Ir原子构成一正四面体。

Ir原子两两间有金属键，
每个Ir原子周围独自结合3个CO。



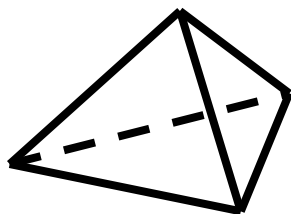


例3: $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$

$$N_e = 9 \times 4 + 2 \times 12 = 60$$

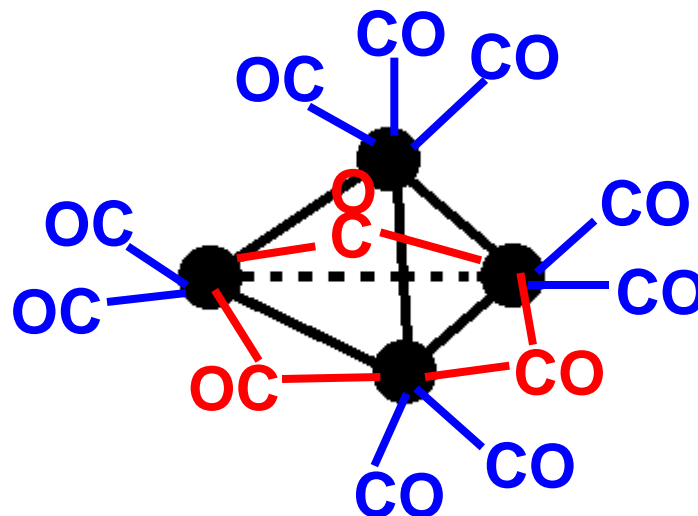
$$N_{M-M} = \frac{1}{2} (18n - N_e) = \frac{1}{2} (\underline{18 \times 4} - \underline{60}) = 6$$

四个Co原子构成一正四面体。



Co: $3d^7 4s^2$, 价电子9个

CO: 各提供2个配位电子



Co原子两两间有金属键,
四面体顶端的Co原子周围独自结合3个CO,
其它三个Co原子独自结合2个CO外, 两两间共享1个CO。



例4: $\text{Os}_5(\text{CO})_{16}$

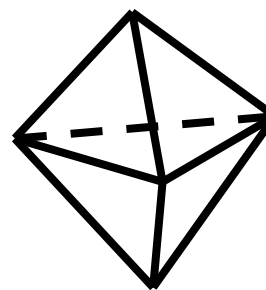
Os: $5d^6 6s^2$, 价电子8个

CO: 提供2个配位电子

$$N_e = 8 \times 5 + 2 \times 16 = 72$$

$$N_{M-M} = \frac{1}{2} (18n - N_e) = \frac{1}{2} (\underline{18 \times 5} - \underline{72}) = 9$$

5个Os原子构成一三角双锥。



其它羰基簇合物 P201 表6.6



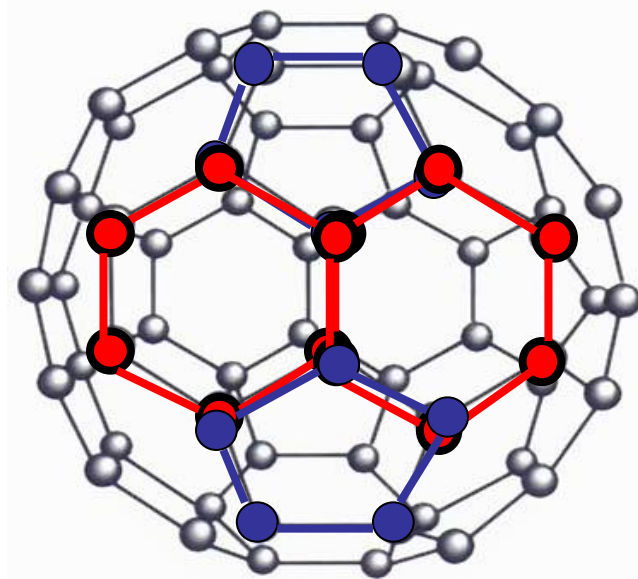
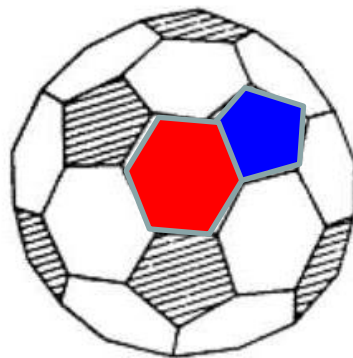
6.4.2 碳笼烯

1985 年, Kroto H W 和 Smalley R E 等用时间飞行质谱在激光轰击石墨所得蒸气中发现了含量最高的 C_{60} , 并建议它为足球状几何构型。1990 年, Kratschmer W 等用红外确定了 C_{60} 分子结构。1996 年, Curl R F Jr、Kroto 和 Smalley 为此荣获诺贝尔化学奖。

C_{60} 结构如足球,

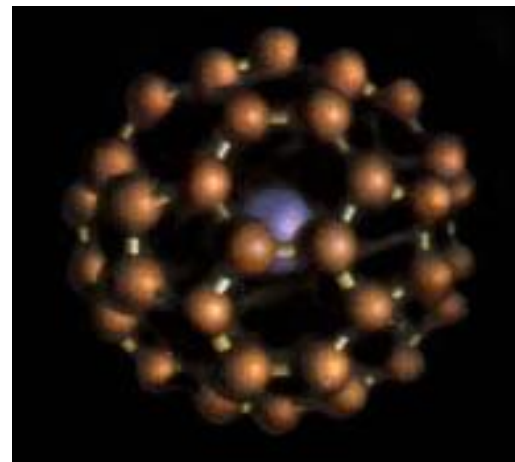
由 12 个五元环和 20 个六元环围成,

碳原子位于这 32 面体的 60 个顶点, 属 I_h 群。

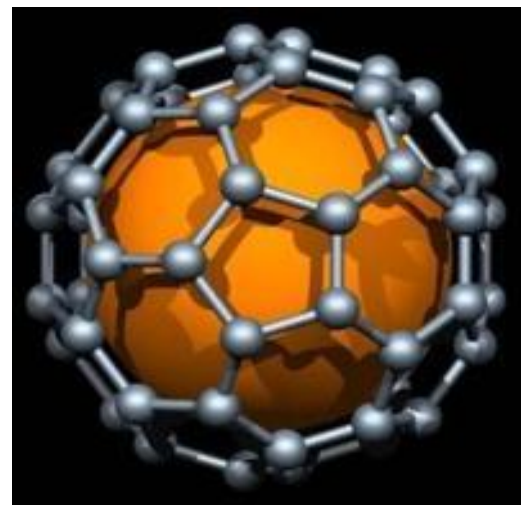




每个C 取 sp^2 杂化，与相邻的3个C形成 σ 键，剩余的垂直于球面的 p 轨道在笼面外“肩并肩”形成**离域 π 键**。

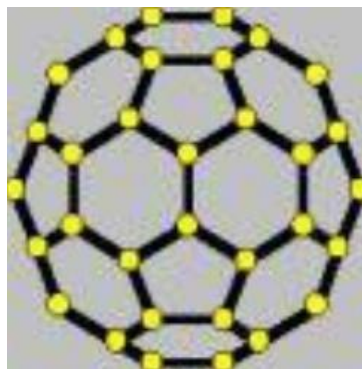


这个离域 π 键的骨架是非平面的，所以**C₆₀的芳香性较弱**，具有较强的反应性，可发生加成、聚合反应。金属原子可进入**笼内**形成C₆₀为外壳的包合物。

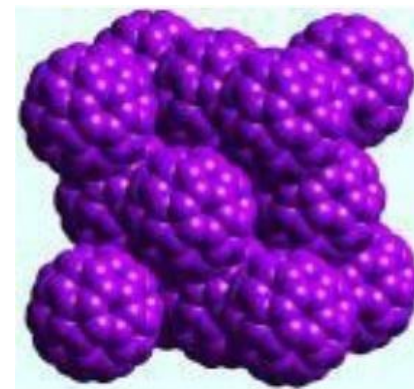




C₆₀分子结构



C₆₀晶体结构

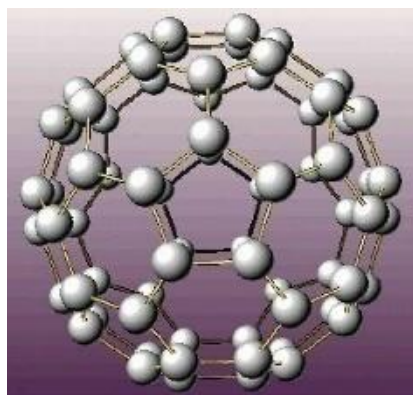
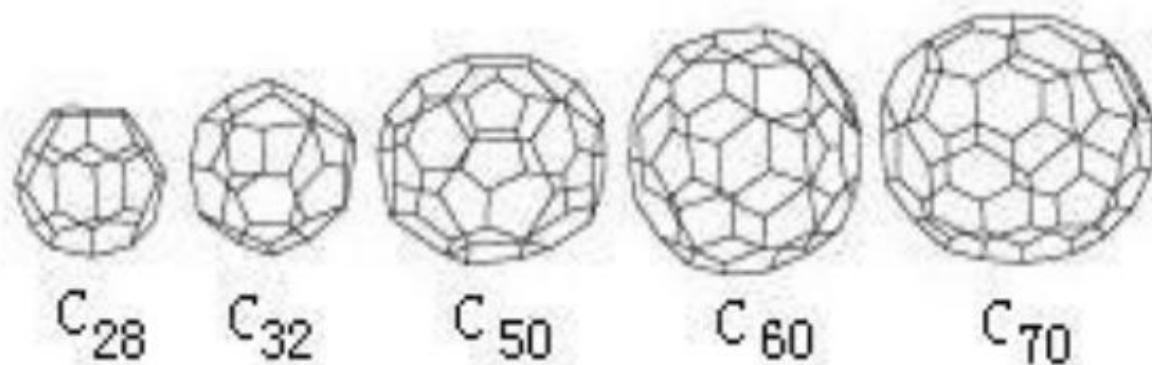


用途:

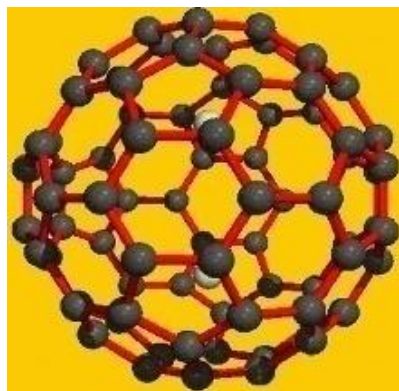
- 1、用于**增强金属特性**;
- 2、用作新型**高效的催化剂**;
- 3、用于气体的贮存: C₆₀所**贮存的氢气**比金属或其合金要多.
- 4、用于制造**光学材料**,有望在光计算、光记忆、光信号处理及控制等方面有所应用;
- 5、用于制造**高分子材料**;
- 6、生物学及**医学**应用: C₆₀的衍生物有可能在防治艾滋病的研究上发挥作用等。



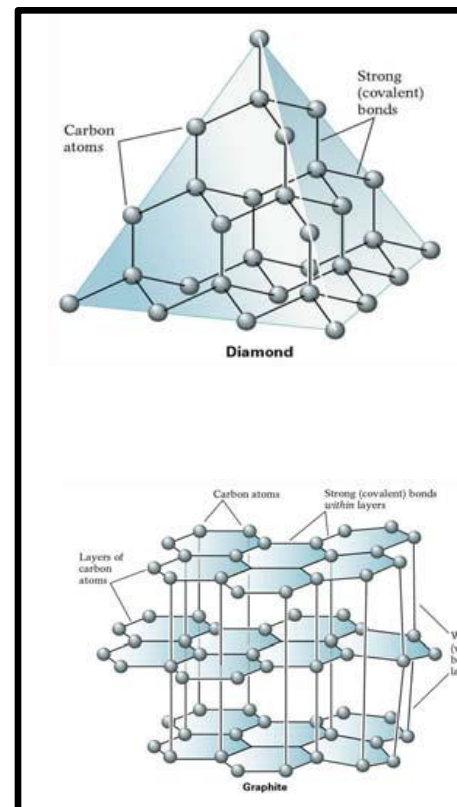
继 C_{60} 之后，后来又相继合成了 C_{28} 、 C_{32} 、 C_{50} 、 C_{70} 等结构。



C_{70}



C_{80}



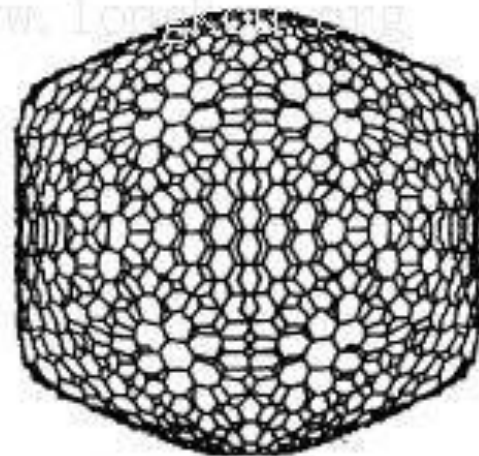
这是人类在金刚石和石墨之后，发现的**碳的第三种结晶形态**——**巴基球(Buckminsterfullerene)**



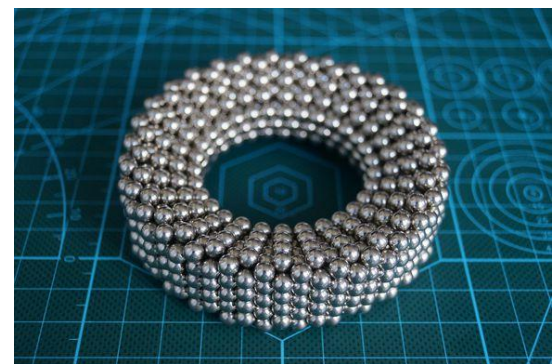
1992 年, Ugrate D 用电子轰击石墨, 发现多达70-80 层同心笼型的巴基葱, 即**多层巴基球**。

1997 年, Jacobsen R L 和 Monthioux M 发现了锥型高碳原子簇, **巴基锥**。

同年, Liu J、Dai H J 和Hafner J H 观察到由碳管卷成的轮胎状的**巴基胎**。

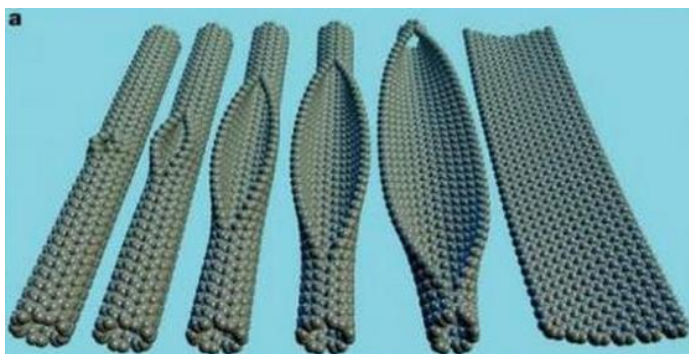
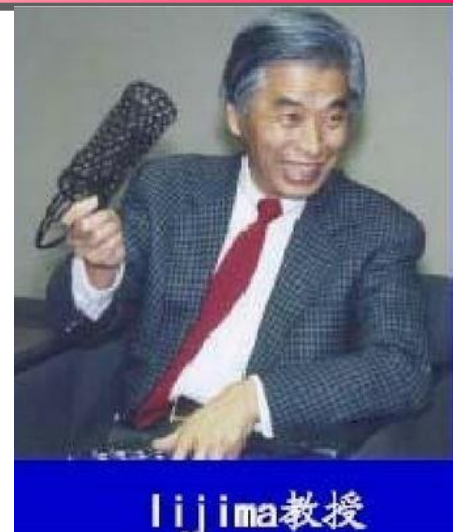


巴基葱结构示意图

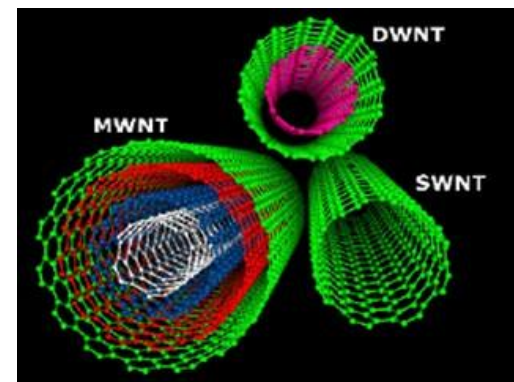




1991 年，日本电器公司的**饭岛澄男**（Iijima S）在研究巴基球分子的时候意外发现了**管型高碳原子簇**，即**纳米碳管或巴基管**，是由石墨碳原子层卷曲而成的碳管，管直径一般为几个nm到几十个nm，管壁厚度仅为几个nm，像铁丝网卷成的一个空心圆柱状“笼形管”。



它非常微小，5万个并排起来才有人的一根头发丝宽，实际上是长度和直径之比很高的纤维。
贵比黄金、细赛人发的“超级纤维”！



单层与多层



作为石墨、金刚石等碳晶体家族的新成员，**碳纳米管**韧性很高，导电性极强，场发射性能优良，兼具金属性和半导体性，强度比钢高100倍，比重只有钢的1/6。因为性能奇特，被科学家称为未来的“**超级纤维**”。

虽然成分和石墨一样，但碳纳米管潜在用途十分诱人：可制成极好的**微细探针和导线**、性能颇佳的**加强材料**、理想的**储氢材料**。它使壁挂电视进一步成为可能，并在将来可能替代硅芯片的**纳米芯片**和纳米电子学中扮演极重要的角色，从而引发计算机行业革命。



蘇州大學

SOOCHOW UNIVERSITY

《结构化学》第六章

樊建芬

Thank you for your attention!

養天北正氣
法古今完人

楊永清題