

第三章 配合物的化学键理论

配合物的化学键理论是研究中心原子与配体之间结合力本质的学说，它能阐明配合物的配位数、空间构型、热力学稳定性、动力学反应性、光谱及磁性等一系列物理化学性质与这种结合力之间的内在联系。目前这方面的理论主要有：价键理论；晶体场理论（以及改进后的配位场理论）和分子轨道理论。

第一节 价键理论 (VBT)

过渡元素为什么最容易形成配合物？形成的配合物为什么最稳定？这是配合物的化学键理论必须首先解决的问题之一。过渡元素以部分占据的 d 轨道为特征，它既有空的 d 轨道，又有 d 电子。价键理论抓住了这一关键问题。价键理论是 20 世纪 30 年代由 L. Pauling 及其学生发展起来的，它是把 Sidgwick 的配位键理论、简单静电理论和杂化轨道理论结合起来的一种学说。至 50 年代，它是配位化学中一种盛行的理论。

一、价键理论的基本要点

1. 中心离子或原子通过提供与配位数相等数目的杂化了的空轨道接受来自配体的孤电子对（或 π 键电子对）形成配位共价键。
2. 杂化轨道与空间构型的关系

为了增强成键能力，中心原子能量相近的空的价格轨道要通过适当的方式线性组合成具有更强方向性的、符合 σ 对称性要求的等价杂化轨道。过渡金属的价轨道为 $(n-1)d$ 、 ns 和 np 或 ns 、 np 和 nd 等九个轨道。主要的杂化轨道类型为 sp （直线型）、 sp^2 （三角形）、 sp^3 （四面体）、 dsp^2 （平面四边形）、 dsp^3 （三角双锥）和 d^2sp^3 （八面体）等。杂化轨道与空间构型的关系总结于表 3-1。

表 3-1 杂化轨道与空间构型的关系

配位数	杂化轨道类型	空间构型(配位多面体)	实例
2	sp	直线型	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$, $[\text{Cu}(\text{CN})_2]$,
3	sp^2	三角形	$[\text{CuCl}_3]^{2-}$, $[\text{HgI}_3]^-$
4	sp^3	四面体	$\text{Ni}(\text{CO})_4$, $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$
4	dsp^2 (sp^2d)	平面四边形	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ (sp^2d)
5	dsp^3 (d^3sp)	三角双锥	$\text{Fe}(\text{CO})_5$, $[\text{CuCl}_5]^{3-}$
5	d^2sp^2 (d^4s)	四方锥	$\text{VO}(\text{acac})_2$, $[\text{TiF}_5]^{2-}$ (d^4s)
6	d^2sp^3 (sp^3d^2)	八面体	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $\text{Mo}(\text{CO})_6$
6	d^4sp	三方棱柱	$[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Re}(\text{S}_2\text{C}_2\text{Ph}_2)_3]$
7	d^3sp^3	五角双锥	$[\text{ZrF}_7]^{3-}$
8	d^4sp^3	十二面体	$[\text{Co}(\text{NO}_3)_4]^{2-}$, $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$

3. 内轨和外轨配合物

配合物按中心原子使用 d 轨道的情况分为内轨型和外轨型配合物。用 $(n-1)d$ 、 ns 和 np 杂化轨道成键者为**内轨型配合物**， ns 、 np 和 nd 杂化轨道者为**外轨型配合物**。磁矩常常可以作为区分这两类配合物的标准。中心原子利用哪种方式成键，既和中心原子的电子层结构有关，又和配体中配位原子的电负性有关。若配位原子的电负性很大，如卤素、氧等，不易给出孤对电子，对中心原子的结构影响很小，中心原子的电子层结构不发生变化，这时使用外层空轨道 ns 、 np 和 nd 杂化成键，形成外轨型配合物。如， $[\text{FeF}_6]^{3-}$ 的电子结构为 $[\text{Fe}^{3+}, d^1 d^1 d^1 d^1 d^1 (sp^3 d^2 + 6F)^{12}]$ 。相反，若配位原子的电负性很小，如 C、N 等较易给出孤对电子，对中心原子的影响较大，而使其结构发生变化， $(n-1)d$ 轨道上的单电子被迫成对，留出内层能量较低的空 d 轨道以杂化成键，形成内轨型配合物。如， $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 的电子结构为 $[\text{Fe}^{3+}, d^2 d^2 d^1 (d^2 sp^3 + 6\text{CN})^{12}]$ 。 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 的电子结构为 $[\text{Co}^{3+}, d^2 d^2 d^2 (d^2 sp^3 + 6\text{NH}_3)^{12}]$ ，因而 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 是抗磁性的。 $\text{Cr}(\text{CO})_6$ ，Cr 的基态价电子层结构为 $3d^5 4s^1$ ，在 CO 的影响下，电子重新排布留出内层能量较低的空 d 轨道以 $d^2 sp^3$ 杂化成键形成稳定的零价金属配合物，其电子结构为 $[\text{Cr}, d^2 d^2 d^2 (d^2 sp^3 + 6\text{CO})^{12}]$ ，因而 $\text{Cr}(\text{CO})_6$ 是抗磁性的。对于存在多种电子排布的离子 (d^4 - d^7)，**内轨型配合物是低自旋配合物，外轨型配合物是高自旋配合物。**

由于 nd 轨道的能量比 ns 、 np 高得多， ns 、 np 、 nd 杂化不如 $(n-1)d$ 、 ns 、 np 杂化有效，因此**一般外轨型配合物较不稳定，具有动力学反应性。**

4. 电中性原理和反馈键

根据价键理论，配体提供电子对，将在中心原子上积累负电荷，这样配合物不可能稳定存在，这不符合实验事实。例如，在 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 中，以 $d^2 sp^3$ 杂化轨道接受 6 对由 NH_3 提供的孤对电子。按成键原子平均共享计算，在中心离子上积累了 6 个电子电量的负电荷，如果扣除原有的三个正电荷，则中心离子上净剩余 3 个电子电量的负电荷，这显然不能稳定存在，违反了 Pauling **电中性原理：中心原子上的净电荷量越接近于零，配合物就越稳定。**实际上， $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 相当稳定。Pauling 提出中心原子不可能有高的负电荷积累的两个原因。首先，由于配位原子的电负性比中心金属大，从而配键电子偏向配体一方即配键具有部分离子性，这有助于消除中心原子上积累的负电荷。但是单靠配键的部分离子性全部消除中心原子上积累的负电荷是不可能的。很显然这无法说明特别稳定的羰基配合物。这些配合物的高度稳定性表明必须有其它消除中心原子上积累负电荷的因素。Pauling 提出，中心原子 d 轨道上的电子可以填充到配体的空轨道中，形成由金属到配体的**反馈 π 键**，这是消除中心原子负电荷的主要因素。以 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 为例说明。Ni 的基态价电子层结构为 $3d^8 4s^2$ ，在 CO 的影响下，电子重新排布，内层能量较低的 d 轨道全部填满，以 sp^3 杂化轨道接受 C 上的孤对电子形成 σ 键， $3d$ 轨道上的电子填充到 CO 中空的反键 π^* 轨道上形成**反馈 π 键**。 σ 键与反馈 π 键的**协同作用**增强了 C-Ni 键而削弱了 CO 键。实验测定 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 中 Ni-C 键长为 182pm 比共价半径之和 198pm 缩短 16pm，这与在 C-Ni 间形成双键的推断完全一致。许多配体如 NO_2^- 、 CN^- 、 RNC 、 PR_3 、 AsR_3 等易与中心原子形成反馈 π 键。在金属配合物中，主要有两类反馈 π 键（参见图 3-1）：

(1) 中心原子 $d\pi$ 轨道上的电子反馈到配体上的空 $p\pi$ 轨道中，形成 $d\pi \rightarrow p\pi$ 反馈 π 键

(2) 中心原子 $d\pi$ 轨道上的电子反馈到配体上的空 $d\pi$ 轨道中，形成 $d\pi \rightarrow d\pi$ 反馈 π 键

当配位原子为第二周期元素如 NO_2^- 的 N 或 CN^- 、CO 中的 C 时，形成 $d\pi \rightarrow p\pi$ 反馈 π 键；当配位原子为第三周期元素如 P、As 等时，形成 $d\pi \rightarrow d\pi$ 反馈 π 键。形成反馈 π 键必须具备下列条件：(1) 中心原子与配体之间应形成 σ 键。反馈 π 键不能单独存在。

(2) 中心原子应具有较低的氧化态，且含有一定数目的 d 电子。中心原子的氧化态越低， d 电子的数目越多，反馈作用越强。

(3) 配体必须具有 π 对称性的空轨道

反馈 π 键的形成成功地解释了羰基配合物、亚硝基配合物、氰根配合物及其它许多有机不饱和分子配合物的稳定性。



图 3-1 反馈 π 键示意图

第二节 晶体场理论 (CFT) - 配位场理论 (LFT)

50 年代以来, 配合物化学键理论的重要进展是晶体场理论的重新兴起及其进一步发展成为配位场理论。晶体场理论是 1929 年 H.Behe 提出, 30 年代中又为 VanVleck 所发展, 与 Pauling 的价键理论处于同一时代。但在 1950 年以后, 才广泛用于处理配合物的化学键问题。晶体场理论是一种静电理论, 它把配合物中中心原子与配体之间的相互作用, 看作类似于离子晶体中阴、阳离子间的相互作用。但配体的存在使中心原子五重简并的 d 轨道解除简并裂分成两个或多个能级。 d 电子进入分裂后的轨道比处于未分裂轨道时的总能量降低, 获得晶体场稳定化能 (CFSE)。这种因 d 轨道裂分给配合物带来的额外稳定化作用是晶体场理论中化学键的特点。

一、晶体场中 d 轨道能级的裂分

过渡金属的自由离子有五个简并的 d 轨道, 它们在空间的分布不同, 在一定对称性配体静电场的作用下, 它们将解除简并而发生裂分。将不同对称场中 d 轨道的裂分情况分别叙述如下。

1. 正八面体场

为了说明中心离子的 d 轨道在八面体场中的能级裂分, 考虑一个假想实验。假设一个 d^1 构型的正离子处于一个球壳的中心, 球壳表面均匀分布着 $6q$ 的负电荷, 由于负电荷的分布是球形对称的, 不管这个电子处于哪个轨道, 它所受到的排斥作用是相同的。即 d 轨道能量虽然升高, 但仍然保持五重简并。改变负电荷在球壳上的分布, 把它们集中在球的内接正八面体的六个顶点上, 每个顶点的电量为 q 。由于球壳上的总电量仍是 $6q$ 的负电荷, 不改变 d 轨道的总能量。但单电子处在不同 d 轨道上受到的排斥作用不再相同。其中 $d_{x^2-y^2}$ 和 d_{z^2} 轨道的极大值正好指向八面体的顶点, 处于迎头相碰的状态, 因而单电子在这类轨道上受到的排斥较球形场大, 轨道能量升高, 这组轨道称为 e_g 轨道。相反, d_{xy} 、 d_{xz} 、和 d_{yz} 轨道的极大值指向八面体顶点的间隙, 单电子所受到的排斥较小。与球形场相比 d_{xy} 、 d_{xz} 、和 d_{yz} 轨道的能量有所降低, 这组轨道称为 t_{2g} 轨道。由于各轨道总能量保持不变, e_g 轨道能量的升高总值必然等于 t_{2g} 轨道能量的下降总值。这就是重心守恒原理-原来简并的轨道在外电场作用下如果发生分裂, 则分裂后所有轨道能量改变值的代数和为零。

设自由离子中每个 d 轨道的能量为 E_0 球形场中每个 d 轨道的能量上升为 E_s 。选取 E_s 为能量零点, 并将 e_g 和 t_{2g} 轨道的能量差称为分裂能用 $10Dq$ 或 Δ_0 表示, 则

$$2E_{e_g} + 3E_{t_{2g}} = 0$$

$$E_{e_g} - E_{t_{2g}} = 10Dq = \Delta_0$$

联立两式解得: $E_{e_g} = 3/5\Delta_0 = 6 Dq$, $E_{t_{2g}} = -2/5\Delta_0 = -4Dq$ 。结论总结于图 3-2。

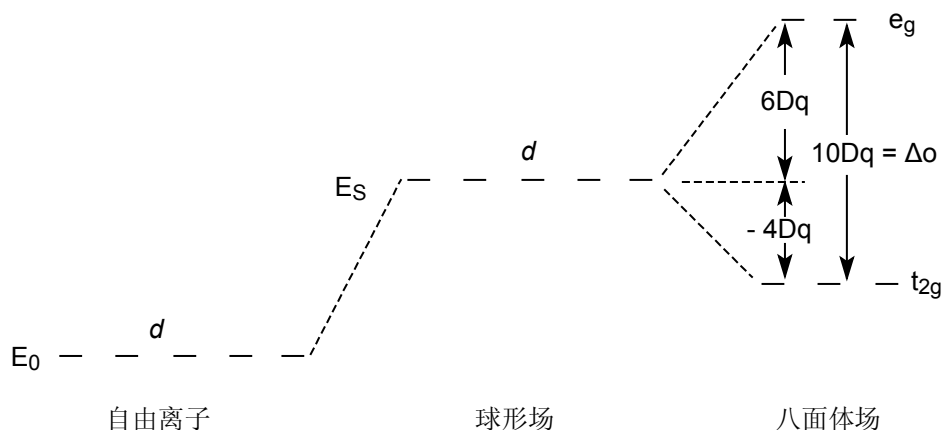


图 3-2 八面体场中 d 轨道能级的分裂

2. 正四面体场

在正四面体场中，中心原子五个简并的 d 轨道解除简并裂分成两组，一组包括 d_{xy} 、 d_{xz} 和 d_{yz} 三个轨道，以 t_2 表示；另一组包括 $d_{x^2-y^2}$ 和 d_{z^2} 两个轨道，以 e 表示。 t_2 轨道即 d_{xy} 、 d_{xz} 和 d_{yz} 三个轨道的极大值分别指向立方体棱边的中点，距离配体较近，受到的排斥作用较强，相对于球形对称场能级升高；而 e 轨道即 $d_{x^2-y^2}$ 和 d_{z^2} 两个轨道的极大值分别指向立方体的面心，距离配体较远，受到的排斥作用较弱，相对于球形对称场能级降低，参见图 3-3。由于四面体场中 t_2 及 e 轨道都在一定程度上避开了配体，没有像八面体场中 d 轨道与配体迎头相碰的情况，因而其分裂能 $\Delta_t < \Delta_o$ ，计算表明，当金属离子与配体二者之间的距离和八面体场相同时， $\Delta_t = 4/9 \Delta_o$ 。同样，根据能量重心守恒原理，可以求出 t_2 及 e 轨道的相对能量。

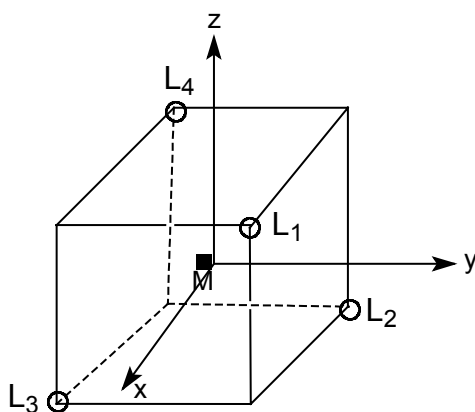


图 3-3 四面体场中配体的位置

$$2E_e + 3E_{t_2} = 0$$

$$E_{t_2} - E_e = 4/9 \Delta_o = 4.45 Dq = \Delta_t$$

联立两式解得： $E_e = -3/5 \Delta_t = -2.67 Dq$ ， $E_{t_2} = 2/5 \Delta_t = 1.78 Dq$ 。结论总结于图 3-4。

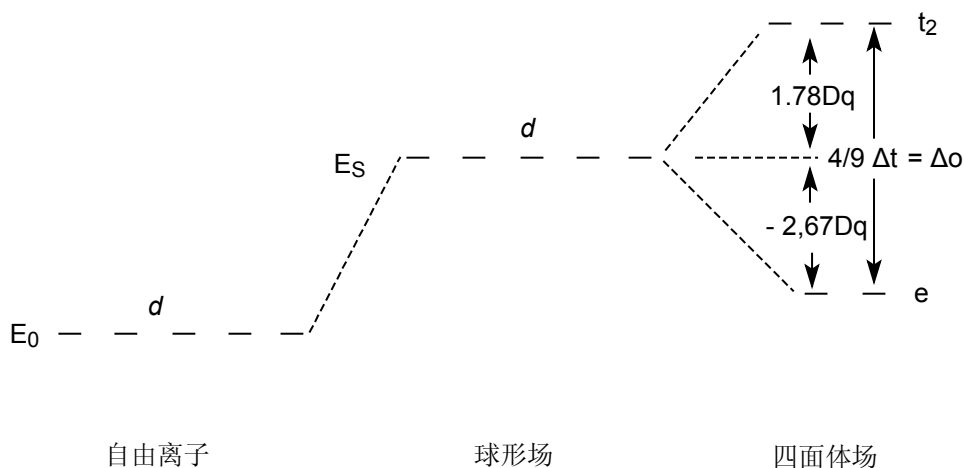


图 3-4 四面体场中 d 轨道能级的分裂

3. 其它对称场

在过渡金属配合物中常见的其它场有平面四边形、三角双锥和四方锥等。用类似的方法可以确定 d 轨道在其它晶体场下的裂分。结果总结于表 3-2。

表 3-2 不同对称性晶体场中 d 轨道的能级 (Dq 单位)

配位数	结构	d_{z^2}	$d_{x^2-y^2}$	d_{xy}	d_{yz}	d_{xz}
1	直线†	5.14	-3.14	-3.14	0.57	0.57
2	角形‡	-2.14	6.14	1.14	-2.57	-2.57
2	直线†	10.28	-6.28	-6.28	1.14	1.14
3	三角平面¶	-3.21	5.46	5.46	-3.86	-3.86
4	四面体	-2.67	-2.67	1.78	1.78	1.78
4	四方平面¶	-4.28	12.28	2.28	-5.14	-5.14
5	三角双锥*	7.07	-0.82	-0.82	-2.72	-2.72
5	四方锥*	0.86	9.14	-0.86	-4.57	-4.57
6	八面体	6.00	6.00	-4.00	-4.00	-4.00
6	三角棱柱	0.96	-5.84	-5.84	5.36	5.36
7	五角双锥	4.93	2.82	2.82	-5.28	-5.28
8	立方体	-5.34	-5.34	3.56	3.56	3.56
8	四方反棱柱	-5.43	-0.89	-0.89	3.56	3.56
9	三帽三棱柱	-2.25	-0.38	-0.38	1.51	1.51
12	二十面体	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

† along z axis. ‡ two ligands at right angles along x and y axes. ¶ in the x-y plane. * trigonal or tetragonal plane in the x-y plane. 特别有趣的是：群论为轨道的裂分提供了简明准确的答案，结果见表 3-3。

表 3-3 不同对称环境中轨道的裂分

轨道类型	l	O_h	T_d	D_{4h}	D_3	D_{2d}
s	0	a_{1g}	a_1	a_{1g}	a_1	a_1
p	1	t_{1u}	t_2	$a_{2u} + e_u$	$a_2 + e$	$b_2 + e$
d	2	$e_g + t_{2g}$	$e + t_2$	$a_{1g} + b_{1g} + b_{2g} + e_g$	$a_1 + 2e$	$a_1 + b_1 + b_2 + e$
f	3	$a_{2u} + t_{1u} + t_{2u}$	$a_2 + t_1 + t_2$	$a_{2u} + b_{1u} + b_{2u} + e_{2u}$	$a_1 + 2a_2 + 2e$	$a_1 + a_2 + b_2 + 2e$
g	4	$a_{1g} + e_g + t_{1g} + t_{2g}$	$a_1 + e + t_1 + t_2$	$2a_{1g} + a_{2g} + b_{1g} + b_{2g} + 2e_g$	$2a_1 + a_2 + 3e$	$2a_1 + a_2 + b_1 + b_2 + 2e$
h	5	$e_u + 2t_{1u} + t_{2u}$	$e + t_1 + 2t_2$	$a_{1u} + 2a_{2u} + b_{1u} + b_{2u} + 3e_u$	$a_1 + 2a_2 + 4e$	$a_1 + a_2 + b_1 + 2b_2 + 3e$
i	6	$a_{1g} + a_{2g} + e_g + t_{1g} + 2t_{2g}$	$a_1 + a_2 + e + t_1 + 2t_2$	$2a_{1g} + a_{2g} + 2b_{1g} + 2b_{2g} + 3e_g$	$3a_1 + 2a_2 + 4e$	$2a_1 + a_2 + 2b_1 + 2b_2 + 3e$

二、晶体场稳定化能 (CFSE)

前已述及, 配体的存在使中心原子五重简并的 d 轨道解除简并裂分成两个或多个能级。 d 电子进入分裂后的轨道比处于未分裂轨道时的总能量降低, 获得晶体场稳定化能 (CFSE)。换言之, d 轨道分裂给配合物带来了额外的稳定化作用。CFSE 的大小与配合物的几何构型、中心原子的 d 电子数目、配体场的强弱和电子成对能的大小等有关。电子成对能就是 2 个电子在占有同一轨道自旋成对时所需要的能量。在配合物中, 由于 d 轨道分裂, 能量最低原理和分裂能要求电子应尽可能填入能量最低的轨道, 而 Hund 规则和成对能要求电子分占不同的轨道且自旋平行。因此当 $\Delta > P$ 时则电子应尽可能填入能量低的轨道, 由于同一轨道中的 2 个电子必须自旋成对, 因而形成配合物的低自旋状态 (LS); 当 $\Delta < P$ 时则电子应尽可能分占不同的轨道且自旋平行, 这形成配合物的高自旋状态 (HS)。通常把 $\Delta > P$ 的配体称为**强场配体**而把 $\Delta < P$ 的配体称为**弱场配体**。各种晶体场中 d^N 离子的晶体场稳定化能 (CFSE) 列于表 3-4。

表 3-4 各种晶体场中 d^N 离子的晶体场稳定化能 (CFSE, 单位 Dq)

d^N	弱场			强场		
	平面正方形	正八面体	正四面体	平面正方形	正八面体	正四面体
d^0	0	0	0	0	0	0
d^1	-5.14	-4	-2.67	-5.14	-4	-2.67
d^2	-10.28	-8	-5.34	-10.28	-8	-5.34
d^3	-14.56	-12	-3.56	-14.56	-12	-8.01+P
d^4	-12.28	-6	-1.78	-19.70+P	-16+P	-10.68+2P
d^5	0	0	0	-24.82+2P	-20+2P	-8.90+2P
d^6	-5.14	-4	-2.67	-29.12+2P	-24+2P	-7.12+P
d^7	-10.28	-8	-5.34	-26.84+P	-18+P	-5.34
d^8	-14.56	-12	-3.56	-24.56+P	-12	-3.56
d^9	-12.28	-6	-1.78	-12.28	-6	-1.78
d^{10}	0	0	0	0	0	0

电子成对能由两部分组成，一部分是电子间固有的静电排斥能，更重要的部分是交换能的损失。在简并轨道中，电子不仅倾向于分占不同的轨道，而且倾向于自旋平行，要使两个电子在一个轨道中自旋成对，使自旋平行变为自旋反平行，须增加能量以弥补交换能的损失。电子成对能的大小是 d 电子数目的函数。它可以用描述电子相互作用的拉卡 (Racah) 参数 B 和 C 来表示，见表 3-5。其中 $C \approx 4B$ 。在配合物中，由于电子云的扩展效应 (参见下面)，电子成对能 P 将比表 3-5 中的自由离子的值低 15-20%。

表 3-5 电子成对能与 d 电子数目的关系

d 电子数目		电子成对能 P
正八面体	正四面体	
4	6	$6B+5C$
5	5	$7.5B+5C$
6	4	$2.5B+4C$
7	3	$4B+4C$

如果 B 和 C 对所有离子有相同值，则在八面体配合物中应有 $P(d^6) < P(d^7) < P(d^4) < P(d^5)$ 。很多事实支持这一结论。例如，除了 $[\text{CoF}_6]^{3-}$ 和 $[\text{CoF}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ 外，所有其它的 $\text{Co}^{3+} (d^6)$ 配合物 $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 、 $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ 等都是低自旋的，而 $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 、 $[\text{Mn}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 、 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 、 $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]^{3+} (d^5)$ 以及 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 、 $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{2+} (d^4)$ 等都是高自旋的。由上述讨论可知， $\Delta_o > P$ 则为强场配体其配合物是低自旋的；而 $\Delta_o < P$ 的配体为弱场配体其配合物是高自旋的。

三、晶体场分裂能 Δ 的大小与光谱化学序列

晶体场分裂能 Δ 的大小同配体场的类型、配体场的强弱以及中心离子的性质和 d 轨道的主量子数等因素有关。

(1) 配体场类型

配体场类型不同，分裂能 Δ 不同。表 3-6 列出了一些八面体配合物由光谱实验测得的 Δ 值。

表 3-6 一些八面体配合物的 Δ_o 值 (cm^{-1})

组态	M^{n+}	6Br^-	6Cl^-	3ox^{2-}	$6\text{H}_2\text{O}$	edta^{4-}	6NH_3	3en	6CN^-
$3d^1$	Ti^{3+}			20300	20400				
$3d^2$	V^{3+}		11000	16500	17700				22000
$3d^3$	V^{2+}				12600				
	Cr^{3+}		13600	17400	17400	18400	21600	21900	26300
$4d^3$	Mo^{3+}		19200		24000				
$3d^4$	Cr^{2+}				13900				
	Mn^{3+}			20100	21000				
$3d^5$	Mn^{2+}				7800	6800		9100	
	Fe^{3+}				13700				35000
$3d^6$	Fe^{2+}				10400	9700			32800
	Co^{3+}			18000	18600	20400	23000	23300	34000
$4d^6$	Rh^{3+}	18900	20300	26300	27000		33900	34400	45500
$5d^6$	Ir^{3+}	23100	24900					41200	
	Pt^{4+}	24000	29000						
$3d^7$	Co^{2+}				9300	10200	10000	11000	
$3d^8$	Ni^{2+}	7000	7300		8500	10100	10800	11600	
$3d^9$	Cu^{2+}				12600	13600	15100	16400	

(2) 金属离子的电荷和电子构型

属于同一过渡系的金属离子，如果它们的价数相同，则它们与同一配体形成的配合物的 Δ 值变化范围不大。例如，第一过渡系的二价金属离子的六水合物的 Δ 值变化范围约在 $800-14000 \text{ cm}^{-1}$ 。当中心离子的正电荷增大时，与同一配体形成的配合物的 Δ 值增大。一般说来，三价离子的 Δ 值比相应的二价离子的 Δ 值大 40-60%。

(3) 金属离子 d 轨道的主量子数

在同一副族不同过渡系列金属离子的相应配合物中， Δ 值随 d 轨道的主量子数的增加而增大。当由第一过渡系 ($3d$) 到第二过渡系 ($4d$) 再到第三过渡系 ($5d$) Δ 值依次递增 40-50% 和 20-25%。

(4) 配体的本性

将一些常见配体按配体场强度增加的次序排列起来，得到光谱化学序列： $\text{I}^- < \text{Br}^- < \text{Cl}^- < \text{SCN}^- \approx \text{N}_3^- < \text{F}^- \approx \text{CO}(\text{NH}_2)_2 \approx \text{OH}^- \approx \text{ONO}^- \approx \text{HCOO}^- < \text{C}_2\text{O}_4^{2-} < \text{H}_2\text{O} \ll \text{NCS}^- < \text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}^- < \text{edta}^{4-} < \text{py} \approx \text{NH}_3 < \text{en} \approx \text{SO}_3^{2-} < \text{NH}_2\text{OH} < \text{bpy} < \text{phen} < \text{NO}_2^- < \text{H}^- < \text{CH}_3^- < \text{CN}^- < \text{CO}$

上述配体场强度顺序是晶体场理论所不能解释的。 d 轨道的裂分并非纯粹的静电作用，共价因素不可忽略。

考虑到配体场强度是由金属离子和配体决定的事实，Jørgensen 提出可用经验公式估算八面体场的分裂能：

$$\Delta_o = 10Dq = fg$$

f 为配体的特性参数， g 为金属离子的特性参数。常见配体和金属离子的 f 和 g 值见表 3-7。

表 3-7 用于估算 Δ_o 的 f 和 g 值

配体 f		配体 f		配体 f		金属离子 $g/10^3$		金属离子 $g/10^3$	
Br^-	0.72	CH_3COOH	0.94	CH_3CN	1.22	Mn^{2+}	8.0	Mn^{4+}	24
SCN^-	0.75	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	0.97	py	1.23	Ni^{2+}	8.7	Mo^{5+}	24.6
Cl^-	0.78	$\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$	0.98	NH_3	1.25	Co^{2+}	9	Rh^{3+}	27
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{PSe}_2^-$	0.8	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	0.99	en	1.28	V^{2+}	12.0	Pd^{4+}	29
OPCl_3	0.82	H_2O	1.00	dien	1.29	Fe^{3+}	14.0	Tc^{4+}	31
N_3^-	0.83	$\text{CS}(\text{NH}_2)_2$	1.01	SO_3^{2-}	1.30	Cu^{2+}	15.7	Ir^{3+}	32
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{PS}_2^-$	0.85	NCS^-	1.02	dipy	1.33	Cr^{3+}	17.4	Pt^{4+}	36
F^-	0.90	NCSe^-	1.03	NO_2^-	1.40	Co^{3+}	18.2		
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCS}_2^-$	0.90	NC^-	1.15	CN^-	1.70	Ru^{2+}	20		
$(\text{CH}_3)_2\text{SO}$	0.91	CH_3NH_2	1.17			Ag^{3+}	20.4		
$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	0.92	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2^-$	1.18			Ni^{4+}	22		

四、修正的晶体场理论-配体场理论

由于晶体场理论完全忽略了配体与中心离子的共价作用存在明显的缺陷。适当顾及共价作用并保留晶体场理论的对称性处理的合理部分形成配体场理论。对晶体场理论最直接了的修正就是把电子间相互作用的所有参数作为待定参数，它们不等于自由离子的参数值。这些参数中最为重要的是旋-轨偶合常数 λ 和电子间的互斥参数-拉卡 (Racah) 互斥参数 B 和 C 。采用比自由离子小的参数值或者将这些参数作为由实验观测来确定的参数，当采用这种方法时，计算简单和图象简明的优点得到保留同时又估计到轨道重叠的后果。配体场理论既考虑静电作用也考虑共价作用。

共价作用-轨道重叠，导致 d 电子的离域，亦即 d 电子运动范围的增大，导致电子云扩展，这种现象称为电子云伸展效应 (nephelauxetic effect)，其结果是降低中心离子电子间的斥力。拉卡 (Racah) 引入一个 B 值作为衡量电子相互作用的参量，称为拉卡 (Racah) 互斥参数。大多数过渡金属自由离子的 B 值在 1000 cm^{-1} 左右，形成配合物后，由于配体电子向中心离子转移降低了中心离子的有效核电荷，也由于 d 电子向配体离域使配合物中的中心离子的 B 值 (记作 B' 以进行区别) 经常小于自由离子的 B 值 (小 20%)。自由金属离子的 B 值可以通过发射光谱测定而配合物中的中心金属离子 B' 值可由吸收光谱求出。表 3-8 列出了常见金属离子在自由状态和八面体中的 B 值。因此通过修正量 B 值可以估算晶体场理论忽略了的共价相互作用。

表 3-8 自由金属离子的 B 值和八面体配合物中中心金属离子的 B' (cm^{-1})

金属离子	自由金属离子的 B	在八面体配合物中中心金属离子的 B'							
		Br^-	Cl^-	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	H_2O	edta^{4-}	NH_3	en	CN^-
Cr^{3+}	950	-	510	640	750	720	670	620	520
Mn^{2+}	850	-	-	-	790	760	-	750	-
Fe^{3+}	1000	-	-	-	770	-	-	-	-
Co^{3+}	1000	-	-	560	720	660	660	620	440
Rh^{3+}	800	300	400	-	500	-	460	460	-
Ir^{3+}	660	250	300	-	-	-	-	-	-
Co^{2+}	1030	-	-	-	~970	~940	-	-	-
Ni^{2+}	1130	760	780	-	940	870	890	840	-

表 3-9 配体和金属的电子云伸展参数 h_x 和 k_M 值

配体	h_x	金属	k_M
F^-	0.8	Mn(II)	0.07
H_2O	1.0	V(II)	0.1
$\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$	1.2	Ni(II)	0.12
$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	1.2	Mo(III)	0.15
NH_3	1.4	Cr(III)	0.20
en	1.5	Fe(III)	0.24
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	1.5	Rh(III)	0.28
Cl^-	2.0	Ir(III)	0.28
CN^-	2.1	Te(IV)	0.3
Br^-	2.3	Co(III)	0.33
N_3^-	2.4	Mn(IV)	0.5
I^-	2.7	Pt(IV)	0.6
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{PS}_2^-$	2.8	Pd(IV)	0.7
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{PSe}_2^-$	3.0	Ni(IV)	0.8

为了描述这种效应，定义电子云的伸展比 β ：

$$\beta = \frac{B'}{B}$$

按 β 值减小的顺序排列常见配体得到电子云伸展序列： $F^- > H_2O > CO(NH_2)_2 > NH_3 > C_2O_4^{2-} \approx en > NCS^- > Cl^- > NCS^- > Cl^- \approx CN^- > Br^- > (C_2H_5O)_2PS_2^- \approx S^{2-} \approx I^- > (C_2H_5O)_2PSe_2^-$

可见，电子云伸展效应趋势基本上与配位原子的电负性相平行，即

$$F > O > N > Cl > Br > S > I > Se$$

电子云伸展序列相当好地表征了中心金属离子和配体之间形成共价键的趋势。在序列的左端，F和H₂O β 值接近 1，其共价作用不明显，随着 β 值的减小，电子云伸展效应增加，共价性越明显。

β 值也可以根据配体和金属的电子云伸展参数 h_x 和 k_M 由下式进行估算：

$$(1 - \beta) = h_x k_M$$

配体和金属的电子云伸展参数 h_x 和 k_M 值列入表 3-9。

五、晶体场理论的应用

(一) 配合物的磁性

过渡金属配合物的磁性取决于金属离子 d 轨道上的未成对电子数，而 d 轨道上电子的排布则取决于轨道分裂能 Δ 和电子成对能 P 的相对大小。

1. 八面体配合物

当中心离子具有 d^{1-3} 电子结构时，电子总是自旋平行地进入简并的 t_{2g} 轨道，不管场强如何只有一种电子排布 t_{2g}^{1-3} （未成对电子数分别为 1、2、3）。对于 d^{8-10} 离子的配合物也只有一种排布即 $t_{2g}^6 e_g^2$ 、 $t_{2g}^6 e_g^3$ 、 $t_{2g}^6 e_g^4$ 。但对于 d^{4-7} 离子的配合物，有两种可能的排布：弱场，高自旋即 $t_{2g}^3 e_g^1$ （四个未成对电子）、 $t_{2g}^3 e_g^2$ （五个未成对电子）、 $t_{2g}^4 e_g^2$ （四个未成对电子）、 $t_{2g}^5 e_g^2$ （三个未成对电子）；强场，低自旋即 t_{2g}^4 （两个未成对电子）、 t_{2g}^5 （一个未成对电子）、 t_{2g}^6 （零个未成对电子）、 $t_{2g}^6 e_g^1$ （一个未成对电子）。表 3-10 列出晶体场理论对 d^{4-7} 离子的配合物的磁性预测。与实验结果相比较，两者完全一致。

表 3-10 晶体场理论对 d^{4-7} 离子的配合物的磁性预测。

d^N	离子	P (cm ⁻¹) †	配体	Δ_0 (cm ⁻¹)	自旋状态	
					理论	实测
d^4	Cr ²⁺	23500	6H ₂ O	13900	高	高
	Mn ³⁺	28000	6H ₂ O	21000	高	高
d^5	Mn ²⁺	25500	6H ₂ O	7800	高	高
	Fe ³⁺	30000	6H ₂ O	13700	高	高
d^6	Fe ²⁺	17600	6H ₂ O	10400	高	高
	Fe ²⁺	17600	6CN ⁻	33000	低	低
	Co ³⁺	21000	6F ⁻	13000	高	高
	Co ³⁺	21000	6NH ₃	23000	低	低
d^7	Co ²⁺	22500	6H ₂ O	9300	高	高

†由于电子云扩展效应，在配合物中电子成对能比自由离子低 20%，即使如此，也不妨碍正确自旋状态的推断。

2. 四面体配合物

根据图 3-4, 在正四面体场中, 中心离子 d 轨道裂分成能量较低的二重简并的 e 轨道和能量较高的三重简并的 t_2 轨道。可以推断对于 d^1 、 d^2 、 d^7 、 d^8 、 d^9 离子的配合物只有一种排布即 e^1 (一个未成对电子)、 e^2 (两个未成对电子)、 $e^4 t_2^3$ (三个未成对电子)、 $e^4 t_2^4$ (两个未成对电子)、 $e^4 t_2^5$ (一个未成对电子)。而 d^{3-6} 离子的配合物原则上有两种可能的排布: 弱场, 高自旋即 $e^2 t_2^1$ (三个未成对电子)、 $e^2 t_2^2$ (四个未成对电子)、 $e^2 t_2^3$ (五个未成对电子)、 $e^3 t_2^3$ (四个未成对电子); 强场, 低自旋即 e^3 (一个未成对电子)、 e^4 (零个未成对电子)、 $e^4 t_2^1$ (一个未成对电子)、 $e^4 t_2^2$ (两个未成对电子)。但四面体场的分裂能 Δ_t 只有八面体场分裂能的 $4/9$, 因而一般不会超过电子成对能 (参见表 3-10), 可以预料四面体配合物一般都是高自旋的。

3. 平面四边形配合物

根据表 3-2, 在平面四边形场中, 中心离子 d 轨道分裂成四组: $e_g (d_{yz}, d_{xz})$ 、 $a_{1g} (d_{z^2})$ 、 $b_{2g} (d_{xy})$ 、 $b_{1g} (d_{x^2-y^2})$, 因而不能用单一参数概括全分裂。次高能级 $b_{2g} (d_{xy})$ 和最高能级 $b_{1g} (d_{x^2-y^2})$ 间隔 Q 一般很大, 且 $Q > P$, 因而 d^8 离子的配合物三个低能级 $e_g (d_{yz}, d_{xz})$ 和 $a_{1g} (d_{z^2})$ 是充满的, 剩余的两个电子应自旋成对地填充到 b_{2g} 轨道得到抗磁性配合物而不是自旋平行地分别填充到 b_{2g} 轨道和 b_{1g} 轨道上得到顺磁性配合物。实验表明对于常见的 d^8 离子如 Ni^{2+} 、 Pd^{2+} 、 Pt^{2+} 、 Rh^+ 、 Ir^+ 、 Au^{3+} 等的平面四边形配合物都是抗磁性的。 $Co^{2+} (d^7)$ 离子的平面四边形配合物的磁矩测定证明它是只有一个未成对电子的低自旋配合物。

4. 高自旋与低自旋的相互转变

当轨道分裂能与电子成对能大致相等时, 将出现高自旋与低自旋的配合物能量相近的情况, 这时改变外界条件 (如温度、溶剂) 就可能造成高自旋与低自旋的相互转变。满足 $\Delta = P$ 的配体所形成的配合物会出现高低自旋状态的相互转变。例如, $Fe^{3+} (d^5)$ 离子的氨羧酸根 (N, N-二烷基二硫代甲酸根) 配合物首先被发现具有这种性质。 $Fe(dtc)_3$ 具有近似八面体配位结构, 六个硫原子占据近似八面体的六个顶点。它的高自旋配合物基态为: $t_{2g}^3 e_g^2$, 它的低自旋配合物基态为: t_{2g}^5 。对于大多数烷基而言, 高低自旋配合物的能量差为几百 cm^{-1} , 相当于 KT (分子热运动) 数量级。在 $100K$ 时, 测定的磁矩为 $2.1\mu_B$ 左右, 对应 t_{2g}^5 , 随着温度的升高, 磁矩增大, 高自旋成分增多。对于 $Fe^{2+} (d^6)$ 离子, 配合物 $[Fe(NCS)_2(phen)_2]$ 观察到自旋的相互转变: $t_{2g}^4 e_g^2$ 与 t_{2g}^6 。

(二) d 轨道分裂的结构效应

1. 过渡金属的离子半径

镧系元素的离子半径是随着核电荷的增加而逐渐减小, 这就是镧系收缩。这是由于 f 电子对核电荷的屏蔽系数小于 1, 有效核电荷顺序增加, 因而半径依次减小。按此推论, 似乎过渡金属离子半径也应如此。过渡金属离子半径并不随原子序数的增加而单调减少。图 3-5 中画出了八面体配合物中测定的第一过渡金属离子半径随原子序数的变化。

当 d 轨道全空或相等地被占据时, 金属离子 d 电子云是球形分布的。由于 d 电子的屏蔽作用小, 有效核电荷依次增大, 故离子半径逐渐减小, d^0 、 d^5 、 d^{10} 离子位于平滑的曲线上。但是其它离子的半径则位于这条平滑曲线的下面, 呈“反双峰”曲线。对 Ti^{2+} 、 V^{2+} 离子, 电子组态为 t_{2g}^2 、 t_{2g}^3 , t_{2g} 电子的屏蔽作用小, 因而随着 t_{2g} 电子的增加, 半径减小, 对 Cr^{2+} 、 Mn^{2+} 离子 $t_{2g}^3 e_g^1$ 、 $t_{2g}^3 e_g^2$, e_g 电子的屏蔽作用大, 因而随着 e_g 电子的增加, 半径增大。依此, 可以解释“反双峰”曲线。

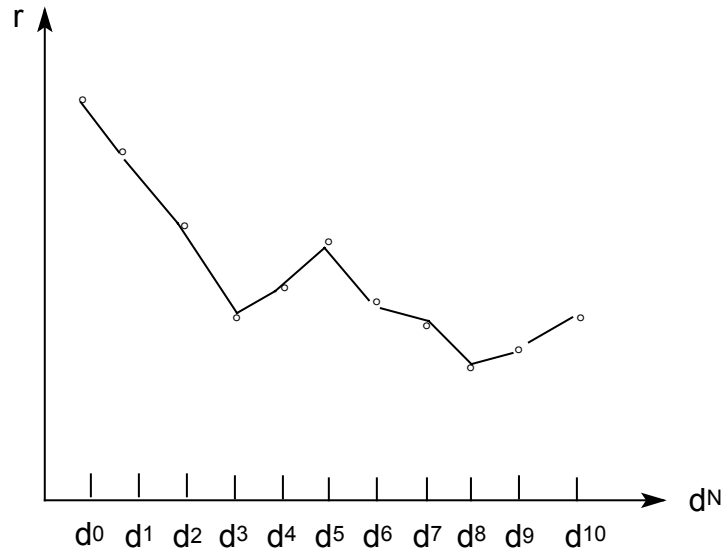


图 3-5 第一过渡金属离子半径随原子序数的变化

2. Jahn-Teller 效应

1937 年, Jahn-Teller 提出: 任何处于简并态的非直线型分子都是不稳定的, 一定会发生几何形状的改变, 以降低分子的对称性并使简并态发生分裂。 $d^9\text{Cu}^{2+}$ 离子的八面体配合物的几何畸变, 利用晶体场理论和 Jahn-Teller 定理进行解释。 $d^9\text{Cu}^{2+}$ 离子存在两种能量相等的排布: $t_{2g}^6 d_{x^2-y^2}^1 d_{z^2}^2$, $t_{2g}^6 d_{x^2-y^2}^2 d_{z^2}^1$ 。第一种排布, 由于 $d_{x^2-y^2}$ 轨道缺少一个电子, 则在 xy 平面上 d 电子对中心离子核电荷的屏蔽效应比在 z 轴上小, 中心离子对 xy 平面上的四个配体的吸引大于对 z 轴上的两个配体的吸引, 从而使 xy 平面上的四个键缩短, z 轴上的两个键伸长, 成为拉长的八面体。通过类似的分析, 第二种排布, 导致压扁的八面体。无论采用哪种几何畸变, 都会引起能级的进一步分裂, 消除简并, 而使一个能级降低, 并获得额外的稳定化能。图 3-6 画出了由八面体构型过渡到平面四边形构型中 d 轨道能级的分裂。

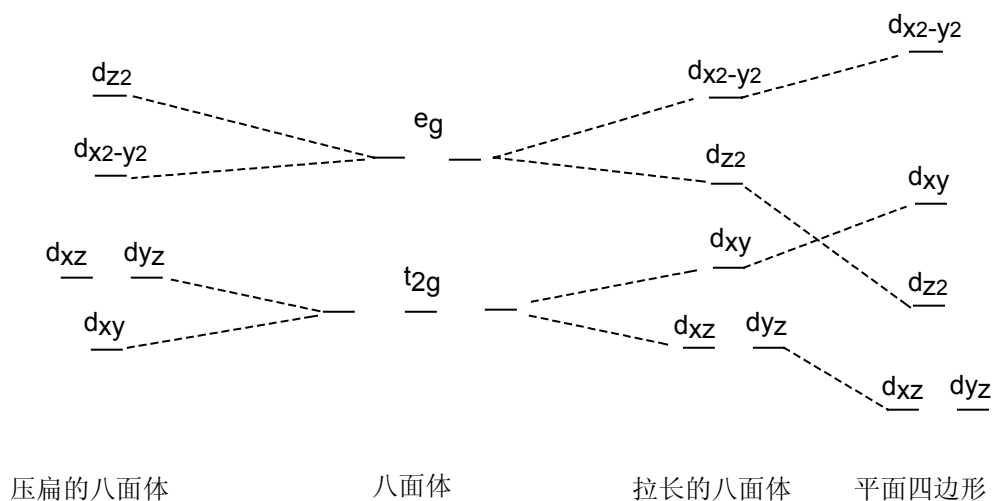


图 3-6 八面体构型过渡到平面四边形构型中 d 轨道能级的分裂

以拉长的八面体为例, 正八面体中 e_g 轨道分裂, $d_{x^2-y^2}$ 轨道能级上升, d_{z^2} 轨道能级下降, 设两者间的能级差为 δ_1 , 根据能量重心守恒原理 $d_{x^2-y^2}$ 轨道能级上升 $\delta_1/2$, d_{z^2} 轨道能级下降 $\delta_1/2$ 。同时 t_{2g} 轨道也发生分裂, d_{xy} 轨道能级上升, d_{xz} 和 d_{yz} 轨道能级下降, 设两者间的能级

差为 δ_2 ，根据能量重心守恒原理 d_{xy} 轨道能级上升 $2\delta_2/3$ ， d_{xz} 和 d_{yz} 轨道能级下降 $\delta_2/3$ 。在八面体场中，由于 t_{2g} 轨道受配体的影响远比 e_g 轨道小，故有， $\delta_2 < \delta_1 \ll \Delta_0$ 。这样， d^9 组态 3 个 e_g 电子在简并消除后的轨道上重新分布，将产生额外的稳定化能：

$$2 \times \left(\frac{\delta_1}{2} \right) - \frac{\delta_1}{2} = \frac{\delta_1}{2}$$

同样，第二种排布，形成压扁的八面体， e_g 和 t_{2g} 轨道发生方向相反的分裂（参见图 3-6）， $d_{x^2-y^2}$ 轨道能级下降， d_{z^2} 轨道能级上升，设两者间的能级差为 δ_1 ，则 d^9 组态也产生额外的稳定化能 $\delta_1/2$ 。可见，Jahn-Teller 定理无法判定究竟发生哪种几何畸变。实验证明，铜的配合物除 K_2CuF_4 外，几乎都是拉长的八面体。这是因为，在无其它因素影响时，形成两个长键和四个短键比形成两个短键和四个长键的总键能大的缘故。

根据 Jahn-Teller 定理，除 d^9 组态外，凡是 d 电子不能满足 t_{2g}^6 或 t_{2g}^3 或 e_g^2 或 e_g^4 分布因而产生简并态的其它八面体配合物都必然产生几何畸变。具有 e_g 简并态者产生大的畸变而具有 t_{2g} 简并态者产生小的畸变。

第三节 分子轨道理论 (MOT)

分子轨道与晶体场理论不同，考虑了原子轨道的重叠和共价键的形成；它也与价键理论不同，认为中心离子的原子轨道与配体轨道组成离域分子轨道。由这个理论同样可以得出 d 轨道能级的分裂的结论。建立配合物分子轨道的过程，原则上和建立简单双原子分子的分子轨道过程相同，也是采用原子轨道的线性组合，能够有效地组成分子轨道的原子轨道，应满足成键三原则：(1) 对称性匹配原则：原子轨道对称性相同才能相互作用组成分子轨道。(2) 能量近似原理：能量相近的原子轨道才能有效地组合成分子轨道。(3) 最大重叠原理：原子轨道的重叠程度越大，组合越有效。这三个条件相互联系又独立存在。其中对称性匹配原则是必要条件，它决定原子轨道能否组合。后两个条件是充分条件，它们决定原子轨道组合的效率。一般说来，由原子轨道线性组合成分子轨道的过程主要有三个步骤：

- (1) 找出在所研究情况下组成分子的各个原子的价轨道并按对称性分类。
- (2) 按对称性匹配原则由原子轨道线性组合成分子轨道。
- (3) 按分子轨道能级高低次序构成分子轨道能级图，并按能量最低原理、Pauli 原理和 Hund 规则逐一填入价电子。

一、正八面体配合物的分子轨道理论

1. 中心原子与配体间的 σ 键

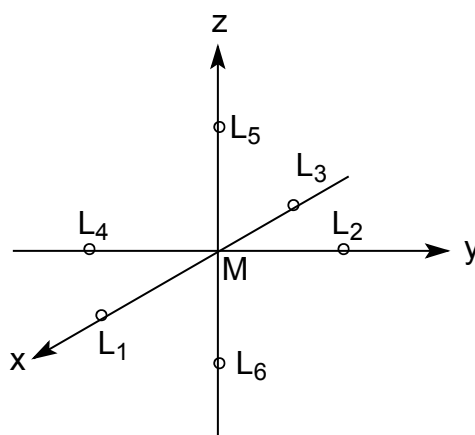


图 3-7 八面体配合物 ML_6 的坐标系和配体编号

(1) 决定中心原子与配体的坐标系

中心原子取右手坐标系，配体取左手坐标系，见图 3-7。

(2) 确定价轨道并按对称性进行分类

过渡金属有九个价轨道，即 $(n-1)d_{xy}$ 、 $(n-1)d_{xz}$ 、 $(n-1)d_{yz}$ 、 $(n-1)d_{x^2-y^2}$ 、 $(n-1)d_{z^2}$ 、 ns 、 np_x 、 np_y 和 np_z 。其中 $(n-1)d_{x^2-y^2}$ 、 $(n-1)d_{z^2}$ 、 ns 、 np_x 、 np_y 和 np_z 六个轨道角度分布的极大值沿三个坐标轴指向配体，因此可以形成 σ 分子轨道而 $(n-1)d_{xy}$ 、 $(n-1)d_{xz}$ 和 $(n-1)d_{yz}$ 角度分布的极大值夹在三个坐标轴之间，能用于形成 π 分子轨道。按照轨道的对称性，中心原子的六个可用于形成 σ 键的原子轨道可分为三类： a_{1g} 轨道、 t_{1u} 轨道和 e_g 轨道。配体的六个 σ 轨道组合

成具有 a_{1g} 对称性的配体群轨道为：
$$\sum_s = \frac{1}{\sqrt{6}}(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4 + \sigma_5 + \sigma_6)$$

与 np_x 、 np_y 和 np_z 相匹配的具有 t_{1u} 对称性的配体群轨道为：

$$\sum_x = \frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_1 - \sigma_3)$$

$$\sum_y = \frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_2 - \sigma_4)$$

$$\sum_z = \frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_5 - \sigma_6)$$

与 $(n-1)d_{x^2-y^2}$ 、 $(n-1)d_{z^2}$ 相匹配的具有 e_g 对称性的配体群轨道为：

$$\sum_{x^2-y^2} = \frac{1}{2}(\sigma_1 + \sigma_3 - \sigma_2 - \sigma_4)$$

$$\sum_{z^2} = \frac{1}{\sqrt{12}}(2\sigma_5 + 2\sigma_6 - \sigma_1 - \sigma_3 - \sigma_2 - \sigma_4)$$

(3) 按分子轨道能级高低次序构成分子轨道能级图

中心原子的六个原子轨道与上述六个配体群轨道线性组合，形成 12 个分子轨道，其中 6 个是成键轨道，6 个是反键轨道。考虑到过渡金属九个价轨道的能级次序： $(n-1)d < ns < np$ 以及假定配体的 σ 轨道能级低于金属 d 轨道的能级，得到如下能级图。从图 3-8 可以看出，六个 σ 成键分子轨道即 a_{1g} 、 t_{1u} 和 e_g 轨道具有较多的配体轨道特性而非键轨道 t_{2g} 轨道和反键 e_g^* 轨道则具有金属离子的 t_{2g} 轨道和 e_g 轨道的性质。因此 e_g^* 轨道和 t_{2g} 轨道的能级差相当于晶体场中的 e_g 轨道和 t_{2g} 轨道的能级差 Δ_0 。从分子轨道理论也可以得出 d 轨道能级分裂的结论。来自配体的 12 个电子和来自金属离子的 N 个 d 电子，总共 12+N 个电子填入分子轨道能级图，六个 σ 成键分子轨道即 a_{1g} 、 t_{1u} 和 e_g 轨道被 12 个电子占据，剩余 N 个电子则分布于 e_g^* 轨道和 t_{2g} 轨道。以配合物 $[\text{CoF}_6]^{3-}$ 和 $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 为例，说明电子在分子轨道能级图中的填充。对于 $[\text{CoF}_6]^{3-}$ ， $\Delta_0 < P$ ，18 个价电子的排布为 $a_{1g}^2 t_{1u}^6 e_g^4 t_{2g}^4 e_g^{*2}$ ，形成高自旋配合物，而对于 $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ， $\Delta_0 > P$ ，18 个价电子的排布为 $a_{1g}^2 t_{1u}^6 e_g^4 t_{2g}^6$ ，形成低自旋配合物。

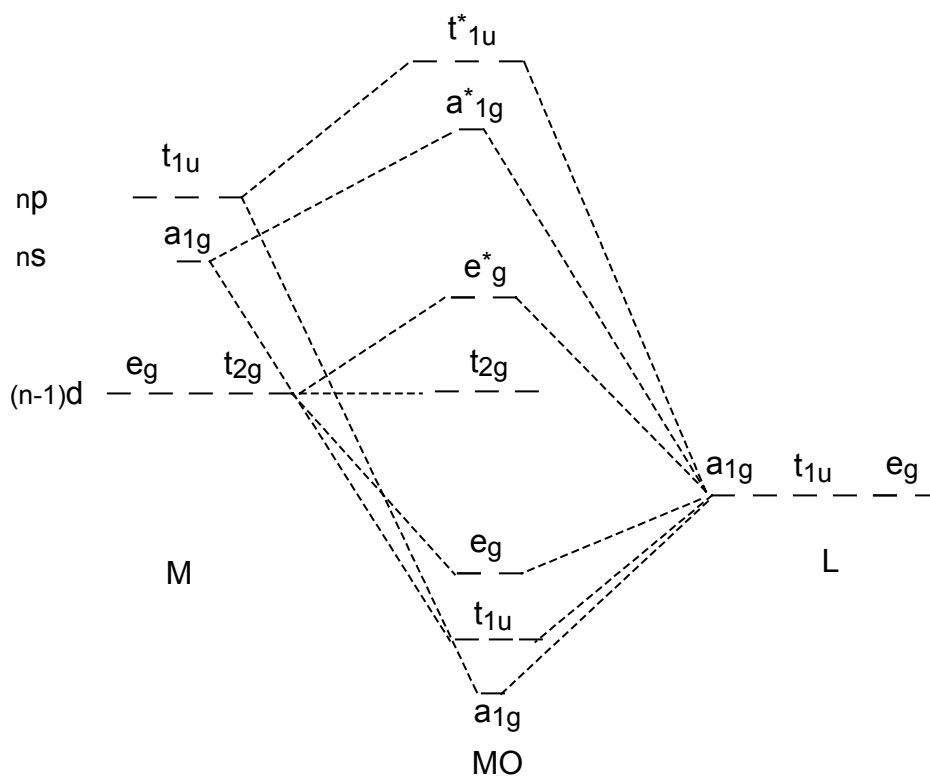


图 3-8 八面体配合物 ML_6 的 σ 分子轨道能级图

2. 中心原子与配体间的 π 键

π 键要弱于 σ 键，可以预料 π 键的形成会使图 3-8 有变化，但不会很大。

在考虑 π 键时，首先找出中心原子和配体的 π 价轨道。根据对称性条件，中心原子具有 π 对称性的价轨道有两类： t_{2g} ， $(n-1)d_{xy}$ 、 $(n-1)d_{xz}$ 和 $(n-1)d_{yz}$ ； t_{1u} ， np_x 、 np_y 和 np_z 。对每个配体而言，有两个能形成 π 键的轨道（如 p_x 和 p_y ），则 6 个配体共有 12 个 π 轨道。它们可以组成对称性为 t_{2g} 、 t_{1u} 、 t_{1g} 、 t_{2u} 四组三重简并的 π 轨道。由于中心原子没有对称性为 t_{1g} 、 t_{2u} 的 π 轨道，所以配体的在配合物中是非键的。另外，中心原子中属于 t_{1u} 对称性的 p 轨道已用于形成强的 σ 键，可以不予考虑。因此中心原子中只有对称性为 t_{2g} 的轨道与配体的 t_{2g} 轨道形成 π 分子轨道。由配体的 $p\pi$ 轨道组合形成具有 t_{2g} 对称性的 π 群轨道具有如下形式：

$$\Sigma_{xy} = \frac{1}{2}(\pi_{1x} + \pi_{2y} + \pi_{3y} + \pi_{4x})$$

$$\Sigma_{yz} = \frac{1}{2}(\pi_{2x} + \pi_{4y} + \pi_{5y} + \pi_{6x})$$

$$\Sigma_{xz} = \frac{1}{2}(\pi_{1y} + \pi_{3x} + \pi_{5x} + \pi_{6y})$$

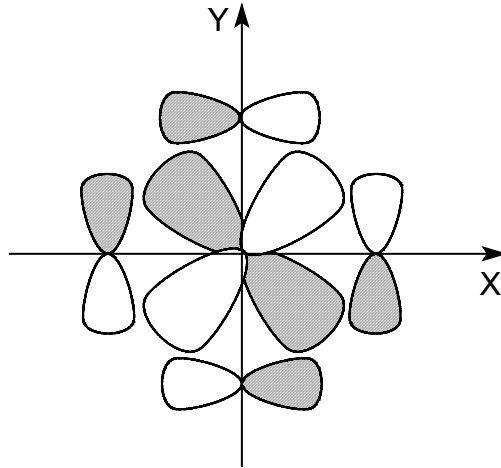


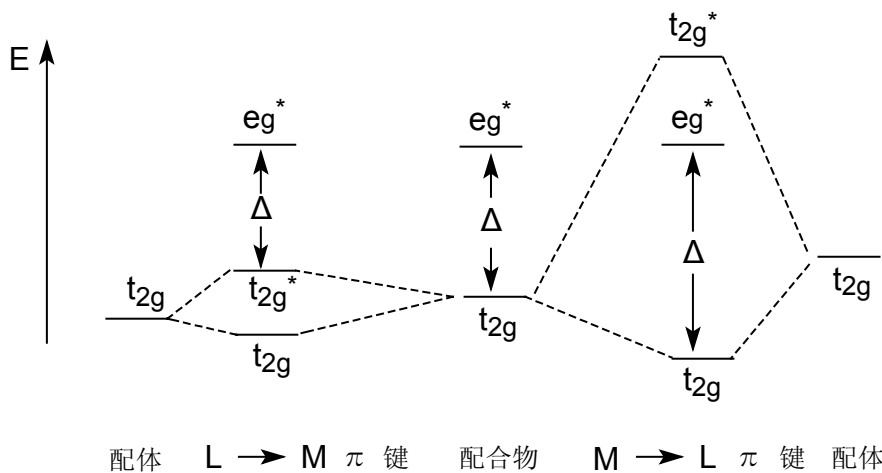
图 3-9 d_{xy} 与 t_{2g} 对称性的 π 群轨道 Σ_{xy} 的重叠

(1) 配体→金属 π 配键

如果配体上的 π 群轨道充满电子且比中心原子 d 轨道的能级低，如 F^- 、 OH^- 等，生成的成键 t_{2g} 轨道主要具有配体的特征，而反键 t_{2g}^* 轨道主要具有金属的特征，而 e_g^* 轨道的能级不受 π 相互作用的影响保持不变，这样 e_g^* 轨道与 t_{2g}^* 轨道的能级差比仅考虑 σ 成键作用时小。

(2) 金属→配体 π 配键

如果配体上的 π 群轨道是空的且比中心原子 d 轨道的能级高，则形成金属→配体 π 配键。如 R_3P 、 R_2S 等，磷和硫原子有空的 $3d$ 轨道，与带正电的金属离子相比，能级比中心原子 d 轨道的能级高，生成的成键 t_{2g} 轨道主要具有金属 t_{2g} 轨道的特征，在能量上比仅考虑 σ 成键作用时低而反键 t_{2g}^* 轨道主要具有配体的特征相对于 π 成键作用前能量上升，但由于这些轨道无电子填充无能量损失。所以这种类型的 π 配键能通过增加键能而稳定配合物。前已述及， e_g^* 轨道的能级不受 π 相互作用的影响保持不变，这样 e_g^* 轨道与 t_{2g} 轨道的能级差比仅考虑 σ 成键作用时大。对于卤素离子 I^- 、 Br^- 、 Cl^- 既有充满的 π 轨道可以充当给予体又有空的 π 轨道可以起接受体的作用而 CN^- 、 CO 、 NO 等既有充满的 π 分子轨道可以充当给予体又有空的 π^* 分子轨道可以起接受体的作用，它们与金属的相互作用哪一种更重要呢？根据它们在光谱化学序列中的位置，可以推测：对于卤素离子 I^- 、 Br^- 、 Cl^- 给予作用重要；而对于 CN^- 、 CO 、 NO 等空的 π^* 分子轨道起接受体的作用重要。



配体 $L \rightarrow M \pi$ 键 配合物 $M \rightarrow L \pi$ 键 配体

图 3-10 形成 π 键时对分裂能的影响

3. 分子轨道理论对光谱化学序列的解释

按照分子轨道理论，影响分裂能的因素是：

(1) 配体与中心原子的 σ 键

若配体的 σ 电子给予能力越强，成键 e_g 分子轨道的能级越低，反键 e_g^* 分子轨道的能级越高，则分裂能越大。如 CH_3^- 和 H^- 有特别强的 σ 电子给予能力，它们的分裂能很大。

(2) 配体与中心原子的 π 键

如果配体是强的 π 接受体，形成金属 \rightarrow 配体 π 配键， t_{2g} 轨道的能级降低分裂能增大。如果配体是强的 π 给予体，形成配体 \rightarrow 金属 π 配键， t_{2g}^* 轨道的能级上升分裂能减小。由此可见，弱的 σ 给予体和强的 π 给予体相结合产生小的分裂能，而强的 σ 给予体和强的 π 接受体相结合产生大的分裂能。这样，分子轨道理论便对光谱化学序列作出了合理的解释：强的 π 给予体 (I^- 、 Br^- 、 Cl^- 、 SCN^-) < 弱的 π 给予体 (F^- 、 OH^-) < 无 π 相互作用 (H_2O 、 NH_3) < 弱的 π 接受体 (phen) < 强的 π 接受体 (CN^- 、 CO)。

二、正四面体配合物的分子轨道理论

组成正四面体配合物分子轨道的步骤与八面体相同。过渡金属有九个价轨道，即 $(n-1)d_{xy}$ 、 $(n-1)d_{xz}$ 、 $(n-1)d_{yz}$ 、 $(n-1)d_{x^2-y^2}$ 、 $(n-1)d_{z^2}$ 、 ns 、 np_x 、 np_y 和 np_z 。由群论可知，在四面体配合物中， ns 具有 a_1 对称性， np_x 、 np_y 和 np_z ， $(n-1)d_{xy}$ 、 $(n-1)d_{xz}$ 和 $(n-1)d_{yz}$ 这两组轨道具有 t_2 对称性， $(n-1)d_{x^2-y^2}$ 、 $(n-1)d_{z^2}$ 具有 e 对称性。形成 σ 键时，中心原子可以采用 ns 和 np_x 、 np_y 、 np_z 轨道，也可以采用 ns 和 $(n-1)d_{xy}$ 、 $(n-1)d_{xz}$ 、 $(n-1)d_{yz}$ 轨道，假定 ns 和 $(n-1)d_{xy}$ 、 $(n-1)d_{xz}$ 、 $(n-1)d_{yz}$ 轨道。

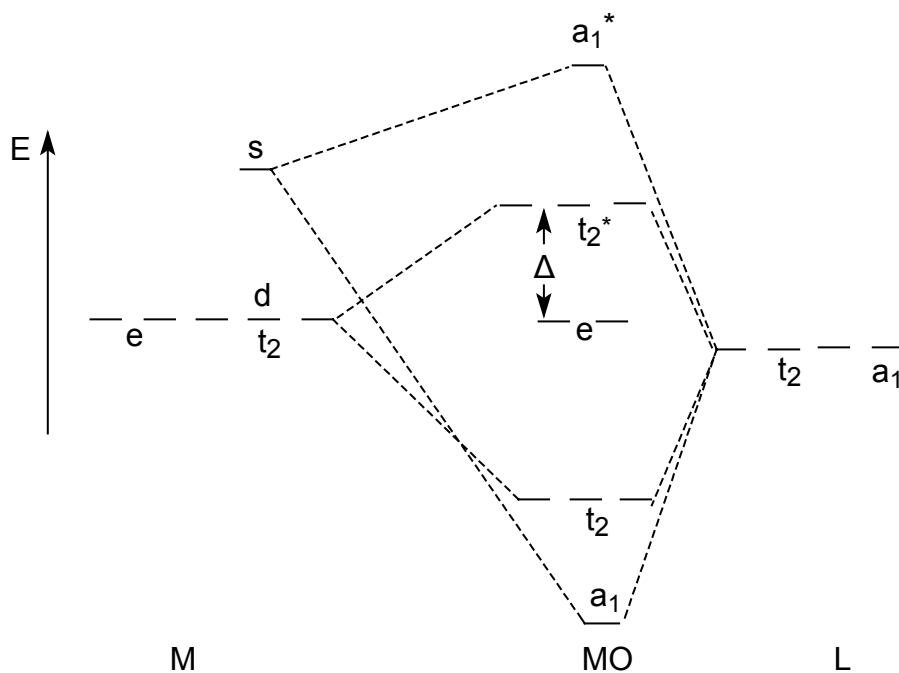


图 3-11 四面体配合物 ML_4 的 σ 分子轨道能级图

中心原子取右手坐标系，配体取左手坐标系（参见图 3-3）。

与中心原子 ns 轨道对称性匹配的 σ 配体群轨道为： $\sum_s = \frac{1}{2}(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4)$

由配体的 p 轨道组合形成具有 t_2 对称性的 σ 群轨道具有如下形式：

$$\sum_{yz(x)} = \frac{1}{2}(\sigma_1 - \sigma_2 + \sigma_3 - \sigma_4)$$

$$\sum_{xz(y)} = \frac{1}{2}(\sigma_1 + \sigma_2 - \sigma_3 - \sigma_4)$$

$$\sum_{xy(z)} = \frac{1}{2}(\sigma_1 + \sigma_2 - \sigma_3 - \sigma_4)$$

中心原子的四个原子轨道与上述配体的四个群轨道线性组合，形成 8 个分子轨道，其中 4 个是成键轨道，4 个是反键轨道。不考虑 π 键时，中心原子的 e 轨道为非键轨道。由此得到四面体配合物的分子轨道能级图（图 3-11）。反键 t_2^* 轨道与非键 e 轨道的能级差相当于晶体场中 t_2 轨道与 e 轨道的能级差 Δ_t 。由于中心原子的 $(n-1)d_{xy}$ 、 $(n-1)d_{xz}$ 、 $(n-1)d_{yz}$ 轨道不直接指向配体，中心原子与配体轨道重叠程度较小，形成较弱的 σ 键，反键 t_2^* 轨道能级上升不大，所以 $\Delta_t < \Delta_o$ 。

习题：

1. 阐述配合物的价键理论和晶体场理论的理论要点。
2. 画出四方锥 (C_{4v}) 和三角双锥 (D_{3h}) 场中 d 轨道的能级分裂图。
3. 计算 d^6 离子在八面体、四面体和平面四边形场中的稳定化能。
4. 根据理论说明下列物质的磁性：(1) $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ ；(2) $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ ；(3) $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 。