

第三章 络合物的化学键理论

络合物的中心原子(或离子)与配体之间的化学键称为配位键(简称配键)。早期的络合物化学键理论有价键理论,后来发展出配位场理论,配位场理论包括两个部分:晶体场理论和络合物的分子轨道理论。

§3-1 价键理论

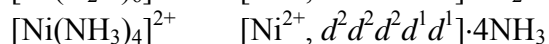
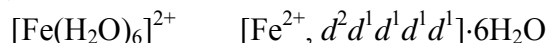
价键理论认为:中心原子(或离子)与配体之间的化学键可分为电价配键和共价配键,相应的络合物称电价络合物和共价络合物。

1. 电价配键和电价络合物

带正电的中心离子与带负电或具有偶极矩的配体之间靠静电引力结合,形成**电价配键**。相应的络合物称为**电价络合物**。

- ◆ 通常,配位原子的电负性和中心原子相差很大时,容易形成电价配键。含有卤素和氧的配体(如 F^- 、 H_2O 等)常与金属离子形成电价配合物。 NH_3 也可与金属离子形成电价配合物。
- ◆ 在电价络合物中,中心离子的电子层结构和自由离子相同,服从洪特规则,络合物中具有较多自旋平行的电子,是高自旋络合物。

【例】 $[FeF_6]^{3-}$ $[Fe^{3+}, d^1d^1d^1d^1d^1d^1] \cdot 6F^-$ (中心离子的电子层结构和自由离子相同)



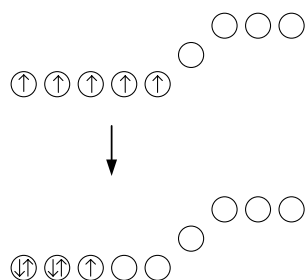
2. 共价配键和共价络合物

中心原子或离子以空的价轨道接受配体的孤对电子,形成**共价配键**。相应的络合物称为**共价络合物**。

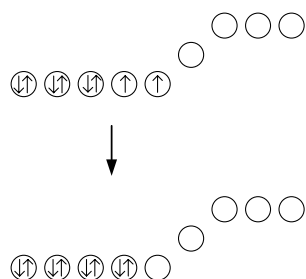
当中心离子为过渡金属离子时,价轨道为 $(n-1)d$ 、 ns 和 np 轨道。其中 $(n-1)d$ 被价电子部分占据, ns 和 np 为空轨道。按照杂化轨道理论,部分空的 d 轨道可以和 s 、 p 轨道组成杂化轨道,常见的杂化轨道为 d^2sp^3 和 dsp^2 杂化。此外,还有 dsp^3 、 d^4sp^3 杂化。 s 和 p 轨道还可以组成 sp 、 sp^2 、 sp^3 等杂化轨道。过渡金属离子杂化轨道类型和配合物几何构型的对应关系如下:

杂化轨道	几何构型
sp	直线形
sp^2	正三角形
sp^3	正四面体
dsp^2	平面正方形
dsp^3	三角双锥
d^2sp^3	正八面体
d^4sp^3	正十二面体

【例】 $[Fe(CN)_6]^{3-}$ 八面体构型

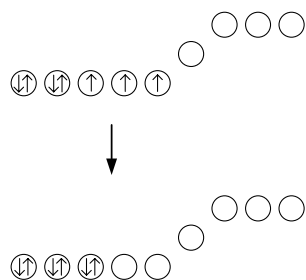


【例】 $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ 平面正方形构型



- ◆ 在上例中，为空出 d 轨道参与杂化， d 电子被挤入较少的 d 轨道中自旋配对，自旋平行的电子减少，所以共价络合物为低自旋络合物。

【例】 $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}$ 正八面体构型



- ◆ 如上例所示，有时少数 d 电子会被激发到较高能级的轨道中。位于高能级的电子容易失去， $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}$ 具有强还原性，容易失去一个电子变成 $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ 。

① 含 d^4 、 d^5 、 d^6 离子的共价络合物，中心离子采取 d^2sp^3 杂化，为八面体几何构型。

② 含 d^7 离子的共价络合物，如 Co^{2+} ，6 个 d 电子重排进入 3 个 d 轨道，剩下一个电子激发到高能级的 $5s$ 轨道上去，中心离子采取 d^2sp^3 杂化，为八面体几何构型。该络合物不稳定，激发到高能轨道上的电子易失去。

③ 含 d^8 离子的共价络合物，中心离子采取 dsp^2 杂化，为平面正方形构型。

④ 含 d^9 离子的共价络合物，如 Cu^{2+} ，一个电子激发到高能级的 $4p$ 轨道上去，中心离子采取 dsp^2 杂化，为平面正方形几何构型。

⑤ 含 d^{10} 离子的共价络合物， d 电子不必重排，中心离子采取 sp 、 sp^2 、 sp^3 杂化等。

3. 络合物的磁性

如果具有自旋未成对电子，络合物具有顺磁性。

通过测络合物的磁化率，可以算磁矩 μ ，

$$\mu = \sqrt{n(n+2)}\mu_B \quad \mu_B, \text{ 为玻尔磁子, } n \text{ 为成对电子数}$$

以此为依据，可以判别电子是否发生重排，并推测络合物的几何构型。

4. 价键理论的缺陷

【问题】实验证实 $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ 的几何构型为正方形，根据价键理论： d 电子在 d 轨道中重排，并且1个 d 电子激发到 $4p$ 轨道中去， Cu^{2+} 采用 dsp^2 杂化。

- ① 卤素离子和金属离子形成电价络合物，怎么会使 d 电子发生重排？
- ② 激发到 $4p$ 轨道中的 d 电子容易失去， Cu^{2+} 易被氧化？

络合物的价键理论虽然能说明络合物的磁矩、空间构型和配位数，但也存在许多不足。如

- ① 不能解释过渡金属络合物所表现出来的颜色。
- ② 不能解释络合物的热稳定性与金属离子中 d 电子数之间的关系。
- ③ 不能解释络合物几何构型的变形。
- ④ 不能解释络合物的电子光谱。
- ⑤ 将络合物截然划分为电价和共价与实验事实不符，电价络合物有时也表现出共价络合物的特征；高自旋态和低自旋态也不能作为电价结合或共价结合的依据。

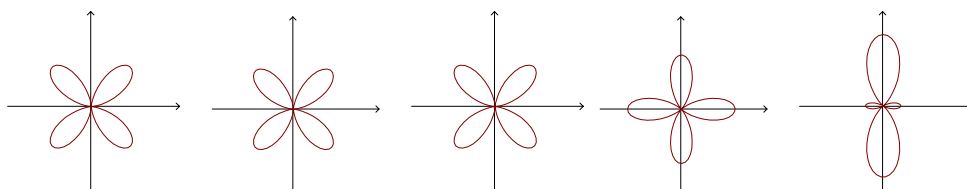
§3-2 晶体场理论

1. 晶体场模型

晶体场理论的基本观点：络合物的中心原子(或离子)和周围配体之间的相互作用是纯粹的静电作用。

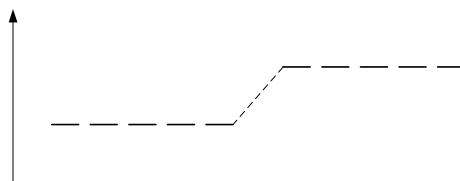
◆ 这种化学键类似于离子晶体中正、负离子间的静电作用，不具有共价键的性质。

在自由的过渡金属离子中，5个 d 轨道是能量简并的，但在空间的取向不同。下面的角度分布图画出了各个 d 轨道的空间取向，



在电场的作用下，原子轨道的能量升高。

- ① 在**球形对称**的电场中，各个 d 轨道能量升高的幅度一致。

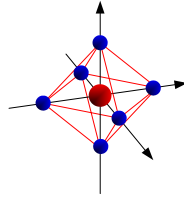


- ② 在**非球形对称**的电场中，由于5个 d 轨道在空间有不同取向，根据电场的对称性不同，各轨道能量升高的幅度可能不同，即，原来的简并的 d 轨道将发生能量分裂，分裂成几组能量不同的 d 轨道。配体形成的静电场是非球形对称的。

配位场效应：中心原子(或离子)的简并的 d 轨道能级在配体的作用下产生分裂。

2. 晶体场中的 d 轨道能级分裂

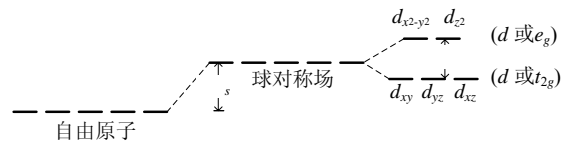
- (1) 正八面体场(O_h)中的 d 轨道能级分裂



① d 轨道的分裂

六个配体沿 x, y, z 轴的正负 6 个方向分布, 以形成电场。配体的孤对电子的负电荷与中心原子 d 轨道中的电子排斥, 导致 d 轨道能量升高。

- 如果将配体的静电排斥作用进行球形平均, 该球形场中, d 轨道能量升高的程度都相同, 为 E_s 。
- 实际上各轨道所受电场作用不同, d_{z^2} 和 $d_{x^2-y^2}$ 的波瓣与六个配体正对, 受电场的作用大, 因此能量的升高程度大于在球形场中能量升高的平均值。而 d_{xy} 、 d_{yz} 、 d_{xz} 不与配体相对, 能量升高的程度相对较少。



高能量的 d_{z^2} 和 $d_{x^2-y^2}$ 轨道(二重简并)统称为 **d_e 或 e_g 轨道**; 能量低的 d_{xy} 、 d_{yz} 、 d_{xz} 轨道(三重简并)统称为 **d_t 或 t_{2g} 轨道**。前者是晶体场理论所用的符号, 后者是分子轨道理论所用的符号。

e_g 和 t_{2g} 轨道的能量差, 或者, 电子从低能 d 轨道进入高能 d 轨道所需要的能量, 称为 **分裂能**, 记做 Δ 或 $10D_q$ 。 D_q 是分裂能 Δ 的 $1/10$ 。八面体中的分裂能记做 Δ_o 。

② d 轨道的能量

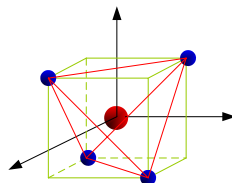
量子力学指出, 在分裂前后, 5 个 d 轨道的总能量不变。以球形场中 d 轨道的能量为零点, 有

$$\begin{cases} E_{e_g} - E_{t_{2g}} = \Delta_o \\ 2E_{e_g} + 3E_{t_{2g}} = 0 \end{cases}$$

解方程组, 得到分裂后两组 d 轨道的能量分别为

$$\begin{cases} E_{e_g} = \frac{3}{5} \Delta_o = 6D_q \\ E_{t_{2g}} = -\frac{2}{5} \Delta_o = -4D_q \end{cases}$$

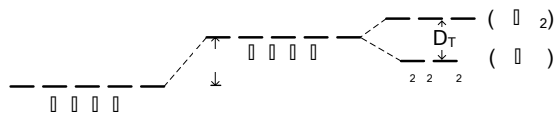
(2) 正四面体场(T_d)中的 d 轨道能级分裂



① d 轨道的分裂

坐标原点位于上图所示的立方体(红色线条)的中心, x, y, z 轴分别沿立方体的三条边方向。配体的位置如上图所示, 形成正四面体场。

- ◆ 在正四面体场中， d_{xy} 、 d_{yz} 、 d_{xz} 离配体近，受电场的作用大，因此能量的升高程度大；而 d_{z^2} 和 $d_{x^2-y^2}$ 的能量则较低。



正四面体场中的分裂能记做 Δ_T 。

- ◆ 正四面体场中只有四个配体，而且金属离子的 d 轨道未直接指向配体，因而，受配体的排斥作用不如在八面体中那么强烈，两组轨道的差别较小，其分裂能 Δ_T 只有 Δ_O 的 $4/9$ 。

$$\Delta_T = \frac{4}{9} \Delta_O = \frac{40}{9} D_q$$

② d 轨道的能量

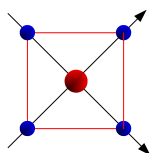
以球形场中 d 轨道的能量为零点，有

$$\begin{cases} E_{t_2} - E_e = \Delta_T \\ 3E_{t_2} + 2E_e = 0 \end{cases}$$

解方程组，得到分裂后两组 d 轨道的能量分别为

$$\begin{cases} E_e = \frac{2}{5} \Delta_T = 1.78 D_q \\ E_{t_2} = -\frac{3}{5} \Delta_T = -2.67 D_q \end{cases}$$

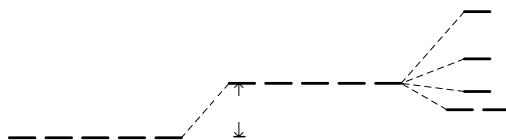
(3) 正方形场中的 d 轨道能级分裂



坐标原点位于正方形中心， x 和 y 轴沿正方形对角线伸展， z 轴垂直于正方形。配体位于正方形的四个顶点上。

- ◆ 在正方形场中， $d_{x^2-y^2}$ 位于 xy 平面内，并正对配体，能量升高的程度最大； d_{xy} 也位于 xy 平面内，但不正对配体，能量次高； d_{z^2} 有一个环形波瓣位于 xy 平面内，其能量低于 d_{xy} ； d_{yz} 和 d_{xz} 受配体的排斥作用最小，能量最低。即，

$$d_{x^2-y^2} > d_{xy} > E_s > d_{z^2} > d_{yz}, d_{xz}$$



- ◆ 在正方形场中， $d_{x^2-y^2}$ 和 d_{xy} 之间的分裂能较大。

3. d 轨道中电子的排布——高自旋态和低自旋态

(1) 影响分裂能 Δ 大小的因素

① 中心离子

A) 中心离子的电荷数：随着金属离子电荷的增加，其对配体的静电作

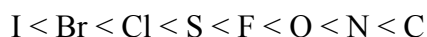
用加强，并且使配体更靠近金属离子，从而对 d 轨道产生较大影响，导致 Δ 值较大。

B) 中心离子所在的周期：对于同族同价的金属离子，周期数越大，则分裂能越大。如，第二周期过渡金属比第一周期过渡金属分裂能增加 40~50%。第三周期过渡金属比第二周期过渡金属分裂能增加 20~25%。

② 配体

当中心离子固定时，分裂能 Δ 随配体而发生变化。配位场强度的顺序如下
 $I^- < Br^- < Cl^- < F^- < OH^- < -ONO^- < C_2O_4^{2-} < H_2O < NH_3 < en < NO_2^- < CN^-, CO$

以上顺序称为**光谱化学序列**。可以看出， Δ 值随配位原子半径的减少而增大：

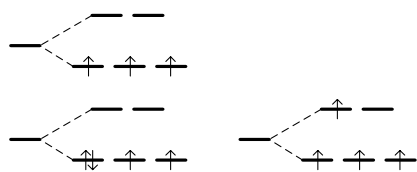


(2) 成对能

依洪特规则，电子分占不同轨道且自旋平行时能量较低。如果迫使本来自旋平行分占不同轨道的两个电子挤到同一轨道上去，必使能量升高，这升高的能量为电子的**成对能**，记做 P 。

(3) 电子在分裂后的 d 轨道中的排布

设一组态为 d^4 的过渡金属离子处于八面体场中， d 电子将由两种可能的排布方式



(1) $\Delta > P$ (强场)

电子尽可能先占据低能的 d 轨道。如上图(A)所示，这种排布方式中，未成对电子数较少，为低自旋态。

(2) $\Delta < P$ (弱场)

电子尽可能分占 5 个不同的 d 轨道。如上图(B)所示，这种排布方式中，未成对电子数较多，为高自旋态。

◆ 在光谱化学序列中， NO_2^- 、 CN^- 、 CO 等配体的分裂能大，常导致 $\Delta > P$ ， d 电子排布方式为**强场低自旋态**。卤素离子、 OH^- 、 H_2O 等配体的分裂能小， $\Delta < P$ ， d 电子排布方式为**弱场高自旋态**。

◆ 不管是强场还是弱场， d^1 ， d^2 ， d^3 和 d^8 ， d^9 ， d^{10} 的电子排布方式只有一种，未成对电子数相同，磁性变化不大，无高自旋态和低自旋态之分。

◆ 四面体络合物中 d 轨道的分裂能小(只有八面体场分裂能的 4/9)，而在配体相同的条件下，成对能变化不大，其分裂能通常小于成对能，因而四面体络合物一般是高自旋的。

◆ 在正方形场中， $d_{x^2-y^2}$ 和 d_{xy} 之间的分裂能较大，一般大于成对能。如 Ni^{2+} 的组态为 d^8 ，其正方形络合物通常为低自旋态。

4. 络合物的紫外可见光谱

金属离子的 d 轨道发生能级分裂，电子由低能的 d 轨道跃迁到高能 d 轨道需吸收能量，所吸收的能量即为分裂能 Δ ，这种跃迁通常称为 **$d-d$ 跃迁**。

$$\Delta = h\nu \quad \nu = \frac{\Delta}{h}$$

d-d 跃迁的频率一般落在近紫外区和可见光区，当部分可见光被吸收，其它的可见光通过或反射，从而形成颜色。因此，过渡金属的络合物一般有颜色。组态为 d^1 到 d^9 的络合物一般有颜色，基本都是由 $d-d$ 跃迁造成的。

5. 晶体场稳定化能——CFSE

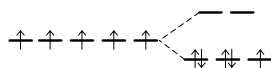
d 电子从未分裂的球形场中的 d 轨道能级 E_s 进入分裂的 d 轨道时，所产生的总能量下降值，称为**晶体场稳定化能**(Crystal Field Stabilization Energy)，用 CFSE 表示。

◆ 晶体场稳定化能是衡量络合物稳定性的一个因素。能量下降的越多，即 CFSE 越大，络合物越稳定。

令球形场中 d 轨道的能量为能量零点，即 $E_s=0$ 。设所有 d 电子在球形场中的总能量为 $E_{球}$ ，在晶体场中的各 d 电子的总能量为 $E_{晶}$ ，则

$$CFSE = E_{球} - E_{晶} = 0 - E_{晶}$$

【例】八面体强场中 d^5 组态的 CFSE

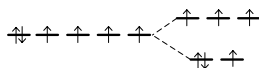


$$E_{球}=0; \quad E_{晶} = \left(-\frac{2}{5}\Delta_o\right) \times 5 + 2P = (-4D_q) \times 5 + 2P = -20D_q + 2P$$

$$CFSE = E_{球} - E_{晶} = 20D_q - 2P$$

◆ 对于强场低自旋态， d 电子从球形场进入晶体场后，电子配对情况发生了变化，计算 CFSE 时需考虑成对能 P 。

【例】正四面体弱场中 d^6 组态的 CFSE



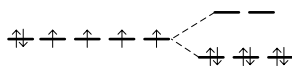
$$E_{球}=0; \quad E_{晶} = \left(-\frac{3}{5}\Delta_T\right) \times 3 + \left(\frac{2}{5}\Delta_T\right) \times 3 = \left(-\frac{3}{5} \times \frac{4}{9}\Delta_o\right) \times 3 + \left(\frac{2}{5} \times \frac{4}{9}\Delta_o\right) \times 3 = -2.7D_q$$

$$CFSE = E_{球} - E_{晶} = 2.7D_q$$

◆ 对于弱场高自旋态， d 电子从球形场进入晶体场后，电子配对情况不变，计算 CFSE 时无需考虑成对能 P 。

【例】 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ，已知 $\Delta = 33800 \text{ cm}^{-1}$ ， $P = 15000 \text{ cm}^{-1}$ ，求 CFSE

根据光谱化学序列， CN^- 是强配体，因此 d 电子排布为八面体强场中的低自旋态。



$$CFSE = 0 - \left[\left(-\frac{2}{5}\Delta_o\right) \times 6 + 2P \right] = \frac{12}{5}\Delta_o - 2P = \frac{12}{5} \times 33800 - 2 \times 15000 = 51120 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$$

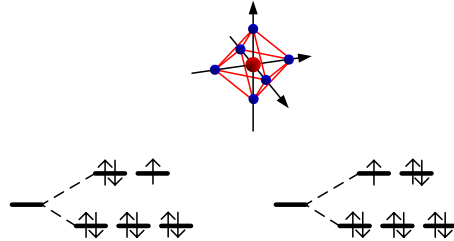
6. 姜-泰勒 (John-Teller) 效应

(1) 姜-泰勒效应和姜-泰勒稳定化能

以水合铜离子 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 为例。

Cu^{2+} 属于 d^9 电子组态，在八面体场中的电子构型为 $(t_{2g})^6(e_g)^3$ ，其中属于 $(t_{2g})^6$ 已经饱和，即 $(d_{xy})^2(d_{yz})^2(d_{xz})^2$ ；而属于 $(e_g)^3$ 有两种可能的排布方式： $(d_{x^2-y^2})^2(d_z)^1$ 或 $(d_{x^2-y^2})^1(d_z)^2$ 。

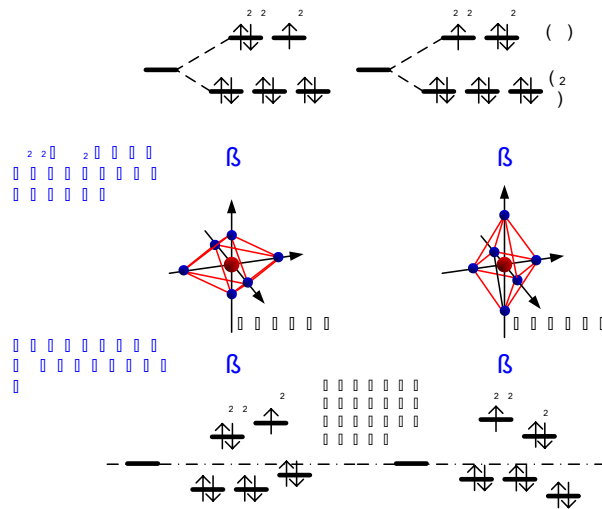
① 如果 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 是理想的八面体构型， d 电子的两种排布方式不会影响体系的能量，基态 $(t_{2g})^6(e_g)^3$ 的能级是二重简并的。



② 实际上， $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 不可能保持理想的八面体构型，必然会发生畸变。

A) $(e_g)^3 = (d_{x^2-y^2})^2(d_z)^1$ 。如下图(A)所示， $d_{x^2-y^2}$ 上的电子多，对 xy 平面上的4个配体的斥力大；而 d_z 的电子多，对 z 轴方向上的4个配体的斥力小，导致八面体发生畸变，形成压扁的八面体。

B) $(e_g)^3 = (d_{x^2-y^2})^1(d_z)^2$ 。如下图(B)所示， z 轴方向上的配体被斥远； xy 平面上的配体靠近，形成拉长的八面体。

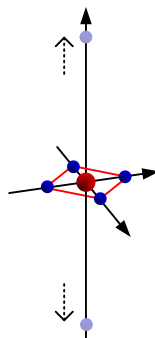


◆ 无论是上面哪种变形，能量最低的能级只有一种电子排布方式，即，基态能级变为非简并。

如，理想八面体的基态有 $(d_{x^2-y^2})^2(d_z)^1$ 和 $(d_{x^2-y^2})^1(d_z)^2$ 两种可能的电子排布，若畸变成压扁八面体构型，基态为 $(d_{x^2-y^2})^2(d_z)^1$ ，能量低于理想八面体的基态能量；而 $(d_{x^2-y^2})^1(d_z)^2$ 的能量升高，成为第一激发态。对于拉长八面体构型也有类似结论。

◆ 实验表明，对于 d^9 组态，拉长八面体比压扁八面体稳定， $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 的几何构型为拉长的八面体。

◆ 拉长八面体的极端情况是： z 方向上的两个配体远离中心离子而失去作用，形成四配位的正方形场。如 CuCl_2 晶体中的 $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ 。



姜-泰勒效应：在对称的非线性分子中，如果体系的基态有几个简并能级，则是不稳定的，体系一定会发生畸变，使一个能级降低，以消除这种简并性。

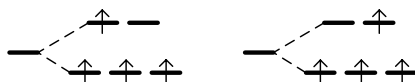
姜-泰勒稳定化能：在姜-泰勒效应中，几何构型的畸变导致基态的能级能量降低，从而使体系获得额外的稳定化能(能量降低值)，称为姜-泰勒稳定化能。

(2) 畸变的程度

① 八面体络合物

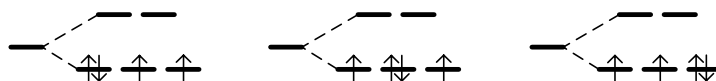
◆ **大畸变：**八面体络合物基态的简并性，如果来源于高能 e_g 轨道上的电子排布，络合物将发生较大的畸变。（ e_g 轨道上的电子未半满或未全满）

【例】 d^4 组态[八面体弱场，高自旋， $(t_{2g})^3(e_g)^1$]：发生大畸变。



◆ **小畸变：**八面体络合物基态的简并性，如果来源于低能 t_{2g} 轨道上的电子排布，络合物将发生较大的畸变。（ t_{2g} 轨道上的电子未半满或未全满， e_g 轨道上为空、半满或全满）

【例】 d^4 组态[八面体强场，低自旋， $(t_{2g})^4$]：发生小畸变。



◆ **不发生畸变：**如果 d 电子结构不会产生简并态，就不会发生畸变。（ t_{2g} 和 e_g 轨道均为空、半满或全满）

【例】 d^3 组态[八面体场， $(t_{2g})^3$]：不发生畸变，为理想的正八面体构型。

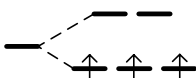


表. 八面体发生畸变的电子结构

八面体的畸变	电子构型
大畸变	d^4 [弱场，高自旋，

小畸变	$(t_{2g})^3(e_g)^1$ d^7 [强场, 低自旋, $(t_{2g})^6(e_g)^1$ $d^9 [(t_{2g})^6(e_g)^3]$ $d^1 [(t_{2g})^1]$ $d^2 [(t_{2g})^2]$ d^4 [强场, 低自旋, $(t_{2g})^4$ d^5 [强场, 低自旋, $(t_{2g})^5$ d^6 [弱场, 高自旋, $(t_{2g})^4(e_g)^2$ d^7 [弱场, 高自旋, $(t_{2g})^5(e_g)^2$
不发生畸变(正八面体)	d^0 $d^3 [(t_{2g})^3]$ d^5 [弱场, 高自旋, $(t_{2g})^3(e_g)^2$ d^6 [强场, 低自旋, $(t_{2g})^6$ $d^8 [(t_{2g})^6(e_g)^2]$

② 四面体络合物

四面体络合物也可发生变形。

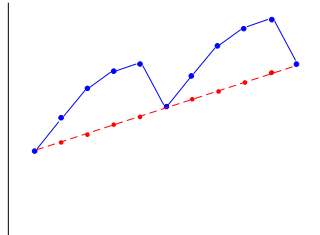
- ◆ 简并性来源于高能 t_2 轨道上的电子排布, 络合物发生畸变。
- ◆ 简并性来源于低能的 e 轨道上的电子排布, 络合物的畸变非常微小, 可以忽略不计。

由于四面体场为弱场(分裂能仅为八面体场的 4/9), 络合物取高自旋态, 因此, 能发生变形的 d 电子组态为: d^3 、 d^4 [四面体场中为高自旋]、 d^8 、 d^9

7. 络合物的热力学稳定性

第一系列过渡元素的二价金属离子是 $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Zn}^{2+}$, 电子组态为 $d^0 \rightarrow d^{10}$ 。

【问题】从 Ca^{2+} 到 Zn^{2+} , 随核电荷的增加, $3d$ 壳层逐步缩小, 中心离子和水分子更为接近, 水合作用增强。根据热力学的计算, 水合热 $|\Delta H|$ 应随 d 电子数逐渐增加, 得到平缓上升的曲线, 如下图虚线所示。但实验结果却显示应为实线所示的双峰曲线。



这一现象可以从稳定化能的角度进行解释。

① 晶体场稳定化能

水合离子 $[M(H_2O)_6]^{2+}$ 为八面体弱场，对 $Ca^{2+} \rightarrow Zn^{2+}$ 计算晶体场稳定化能 CFSE，结果如下

d 电子数目	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
CFSE / D_q	0	4	8	12	6	0	4	8	12	6	0

晶体场稳定化能使体系的总能量下降，导致离子的水合热变大，因此，计算 $|\Delta H|$ 时应根据 CFSE 的值加以修正。 $d^0 \rightarrow d^{10}$ 的 CFSE 呈现双峰变化，对水合热的修正结果导致双峰形式的水合热曲线。

② 姜-泰勒稳定化能

上表中 d^3 和 d^8 的 CFSE 值最大，而实验曲线中最大的水合热属于 d^4 和 d^9 。这是由于姜-泰勒效应会导致某些络合物发生几何畸变，提供了额外的稳定化能，体系能量进一步降低。在八面体弱场中， d^4 和 d^9 发生大畸变，姜-泰勒稳定化能高，因而在 d^4 和 d^9 处出现最大水合热。

8. 晶体场理论的缺陷

晶体场理论用 d 轨道能级分裂和晶体场稳定化能等基本观点解释了许多实验事实，如，络合物的颜色、磁性、立体构型等。但晶体场理论无法解释光谱化学序列、羰基络合物的稳定性等其它实验事实。如，带电的卤素离子的静电作用应大于中性配体 CO，然而却属于弱配体。这些实验现象需用络合物的分子轨道理论来说明。

§3-2 络合物的分子轨道理论

1. 分子轨道理论的基本观点

在晶体场理论中，认为中心原子(或离子)与配体之间的作用完全是静电相互作用，这种静电作用导致中心原子的 d 轨道发生分裂。但是，在很多情况下，配体的电子所参与的共价成键是不能忽略的。

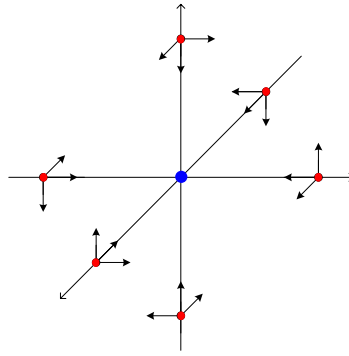
分子轨道理论认为，中心原子的原子轨道和配体的原子轨道(或分子轨道)组合成离域分子轨道。由于形成的分子轨道是离域的，电子在整个配位单元的范围内运动。和晶体场理论相比，从分子轨道理论出发，不仅能够得到更好的结果，而且能够解释晶体场理论无法解释的一些实验事实。只是分子轨道理论的计算冗长繁琐，这里只做简单的定性说明。

对于中心原子和配体的内层轨道，形成分子轨道后，轨道上充满电子，成键和反键的效应相互抵消，因此，用分子轨道理论处理复杂分子时，只需要考虑中心原子和配体的价轨道(外层轨道)。

在络合物中，中心原子和配体之间形成的分子轨道，按照对称性，可分为 σ 分子轨道和 π 分子轨道。下面以正八面体络合物 ML_6 为例，分别对两种类型的分子轨道进行讨论。

2. 过渡金属正八面体络合物(ML_6)中的 σ 分子轨道

(1) 坐标系



为了确定各个价轨道的空间取向，首先需要对八面体络合物 ML_6 定义坐标系。

如上图所示，络合物的坐标系为右手坐标系：

① 中心原子 M 位于坐标原点；

② 六个配体 L 分别位于 x 、 y 、 z 轴的正负方向上，构成八面体的顶点。

将 x 、 y 、 z 正轴上的配体，依次编号为 L_1 、 L_2 、 L_3 ，负轴上配体则标记为 L_4 、 L_5 、 L_6 。对每个配体分别定义一个左手坐标系：

① 每个配体的 z_i 轴均指向中心原子 M ；

② 对于络合物坐标系正轴上的配体，配体的 x_i 、 y_i 轴方向与右手坐标系中的其它两个轴方向相同；

③ 对于负轴上的配体， x_i 、 y_i 轴方向与右手坐标系中的其它两个轴方向相反。

(2) 中心原子(或离子)和配体的价轨道

① 中心原子：过渡金属离子有九个价轨道：5个 $(n-1)d$ 、1个 ns 、3个 np 原子轨道。其中， $(n-1)d_{x^2-y^2}$ 、 $(n-1)d_{z^2}$ 、 ns 、 np_x 、 np_y 、 np_z 的最大值分别位于 x 、 y 、 z 轴上，指向六个配体，能够以“头碰头”的方式形成 σ 分子轨道；而其它三个 d 轨道的最大值夹在各坐标轴之间，不指向配体，只能参与形成 π 分子轨道。

② 配体：每个配体提供一个价轨道，每个轨道都必须指向金属离子，才能够形成 σ 键。配体轨道分别记做 $\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_6$ 。注意， σ_i 可以是原子轨道，也可以是分子轨道，如

F: $2p_z$ 原子轨道

H_2O : sp^2 杂化原子轨道(孤对电子)

NH_3 : sp^3 杂化原子轨道(孤对电子)

N_2 : $(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(1\pi_u)^4(3\sigma_g)^2$ 中的 $3\sigma_g$ 分子轨道

(3) 波函数的对称形态

讨论分子对称性的时候已经指出，正八面体中有如下对称元素：1个对称中心(坐标原点)、3个 C_4 轴(x 、 y 、 z 轴)、4个 C_3 轴(通过正对着的两个面的中心)、6个 C_2 轴(连着正对的两条边的中点)、3个对称面(xy 、 yz 、 xz 平面)、6个对称面(垂直于正对着的两条边并通过边的中点)。

正八面体属于 O_h 点群，该点群中包括48个对称操作。如果依据这些对称操作，对金属离子的原子轨道(即单电子空间波函数)进行变换，则

s ：在每一对称操作下变换为自身。 s 波函数是非简并的。

p_x 、 p_y 、 p_z ：这三个波函数是简并的。将 p_x 绕 z 轴逆时针旋转 90° ，变换为

p_y : 将 p_x 对 yz 平面进行反映, 变换为 $-p_x$ 。可以证明, 在点群的全部对称操作下, 对其中任何一个波函数的变换, 得到的波函数总是可以表示为 $c_1p_x+c_2p_y+c_3p_z$, 即 3 个波函数的线性组合。我们称这 3 个简并波函数属于同一对称形态。

$d_{z^2}, d_{x^2-y^2}$: 两个波函数是简并的。这两个轨道的形状虽然看上去不同, 但实际上它们是 $d_{z^2-x^2}$ 和 $d_{z^2-y^2}$ 的线性组合, 即 $d_{z^2-y^2} \pm d_{z^2-x^2} \rightarrow d_{z^2}, d_{x^2-y^2}$ 。可以证明, $d_{z^2-y^2}$ 和 $d_{z^2-x^2}$ 属于同一对称形态, 因此, d_{z^2} 和 $d_{x^2-y^2}$ 也属于同一对称形态, 对其中一个按 O_h 群对称操作进行变换, 总是给出两者的线性组合。

d_{xy}, d_{yz}, d_{xz} : 这三个波函数也是简并的, 并且属于同一对称形态。但它们和上面提到的 2 个 d 轨道不属于同一个对称形态, 如, 对 d_{xy} 进行变换, 总是得到 d_{xy}, d_{yz}, d_{xz} 的线性组合, 而不涉及 $d_{z^2}, d_{x^2-y^2}$ 。

波函数在分子所属点群的对称操作下的变换性质称为**波函数的对称形态**。波函数对称形态的标记遵循如下原则:

① 简并性

根据属于同一对称形态的波函数的简并性, 分别用下表中的字母表示

简并性	1	2	3	4	5
字母	a 或 b	e	t	g	h

有时简并性相同, 但对称形态不同, 则需要用下标 1 或 2 加以区分。

② 分子有无对称中心

若分子有对称中心, 需用下标 g 或 u 注明。 g 表示波函数是中心对称的。 u 表示波函数是中心反对称的。

这些符号实际上是群论中所采用的对称性符号。

(4) 金属离子价轨道的对称形态

根据上述, 金属离子 M 的价轨道可划分为 4 个对称形态, 群论的对称性符号如下:

① $s: a_{1g}$ (s 在分子点群的每一对称操作下变换为自身, 这种对称形态称为**全对称形态**)

② $p_x, p_y, p_z: t_{1u}$

③ $d_{z^2}, d_{x^2-y^2}: e_g$

④ $d_{xy}, d_{yz}, d_{xz}: t_{2g}$

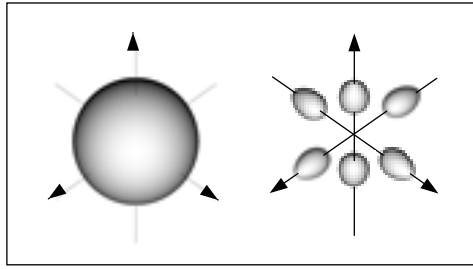
(5) 配体的群轨道(对称性匹配轨道)

金属离子 M 有 6 个价轨道参与 σ 分子轨道的形成。按照对称形态, 它们可分为 3 类。按照对称性匹配的原则, 配体轨道的对称性必须和 M 的价轨道一致, 才能组合成有效的分子轨道。

单独一个配体轨道, 对称性和金属离子价轨道不一致, 因此, 首先需要将配体轨道按照中心离子的对称形态进行线性组合, 给出 6 个新的轨道。

① 根据中心离子 s 轨道的对称形态 a_{1g} , 可以将六个配体轨道作如下线性组合(前面乘以归一化系数):

$$\psi_s = \frac{1}{\sqrt{6}}(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4 + \sigma_5 + \sigma_6)$$

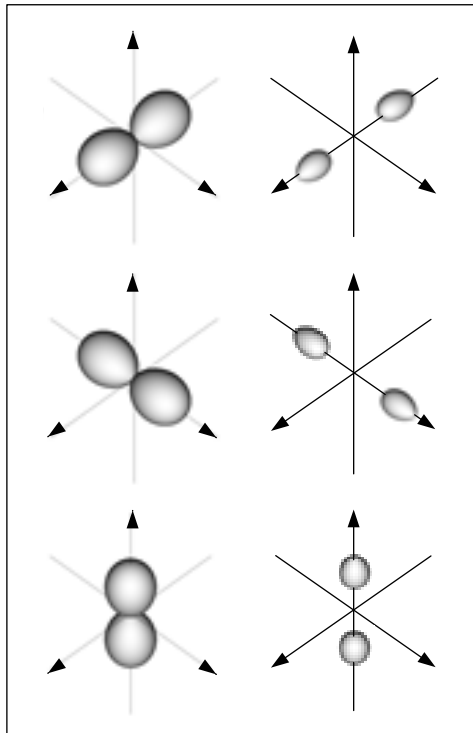


② 根据中心离子 p_x, p_y, p_z 轨道的对称形态 t_1 ,

$$\psi_{p_x} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_1 - \sigma_4)$$

$$\psi_{p_y} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_2 - \sigma_5)$$

$$\psi_{p_z} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_3 - \sigma_6)$$

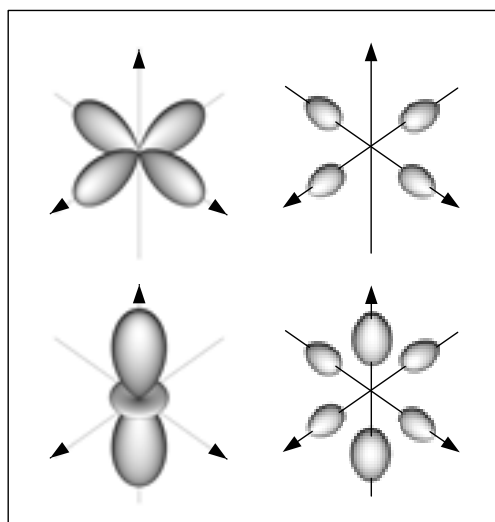


③ 根据中心离子 $d_{z^2}, d_{x^2-y^2}$ 轨道的对称形态 e_g ,

$$\psi_{d_{x^2-y^2}} = \frac{1}{2}(\sigma_1 + \sigma_4 - \sigma_2 - \sigma_5)$$

由于 d_z 是 $d_{z^2-x^2}$ 和 $d_{z^2-y^2}$ 的线性组合, $d_{z^2-x^2} + d_{z^2-y^2} \rightarrow d_z$ 。仿照上面的组合并乘以归一化系数, 有

$$\psi_{d_z} = \frac{1}{2\sqrt{3}}[(\sigma_3 + \sigma_6 - \sigma_2 - \sigma_5) + (\sigma_3 + \sigma_6 - \sigma_1 - \sigma_4)] = \frac{1}{2\sqrt{3}}(2\sigma_3 + 2\sigma_6 - \sigma_1 - \sigma_4 - \sigma_2 - \sigma_5)$$



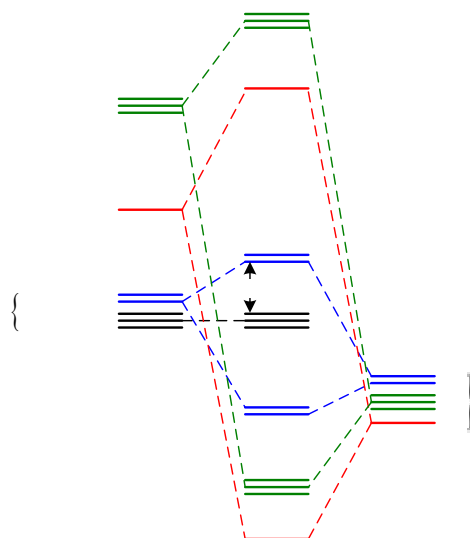
由配体轨道按对称形态进行线性组合得到的轨道称为**配体的群轨道**(对称性匹配轨道)。上面给出了三组共六个群轨道,其对称形态显然和对应的金属离子价轨道相同,同样分别标记为 a_{1g} 、 t_{1u} 、 e_g 。

(6) 分子轨道能级图

金属离子的6个价轨道和配体的6个群轨道线性组合,给出12个 σ 分子轨道,其中6个是成键轨道,6个为反键轨道。

金属离子能级顺序为 $(n-1)d < ns < np$; 对于多数配体,参与形成 σ 分子轨道的配体轨道能量小于 $(n-1)d$ 。

分子轨道也用同样的群论对称性符号标记,标有*号的是反键轨道。分子轨道能级图如下



① ns 轨道与配体轨道重叠最大,因此 a_{1g} 和 a_{1g}^* 在能级上的分离最大。

② np_x 、 np_y 、 np_z 轨道与配体轨道的重叠次之,因此 t_{1u} 和 t_{1u}^* 分子轨道的能级分离次之。

③ $(n-1)d_{z^2}$ 、 $(n-1)d_{x^2-y^2}$ 轨道与配体轨道的重叠较差, e_g 和 e_g^* 分子轨道的能级分离最小。

④ 金属离子属于 t_{2g} 的 3 个原子轨道(即 d_{xy} , d_{yz} , d_{xz})没有参与 σ 键合, 为非键轨道。

- ◆ 六个成键轨道的能级比较靠近配体的群轨道, 配体提供的 12 个电子进入成键轨道。在这些轨道中, 配体轨道的成分居多。由于成键轨道中的电子来自于配体, 形成的是 σ 配键。
- ◆ 金属离子的 d 电子进入非键轨道 t_{2g} 和最低的反键轨道 e_g^* 。 e_g^* 能量接近金属离子的轨道, 这些轨道含有较多 d 轨道成分。 t_{2g} 和 e_g^* 之间的能量差相当于晶体场理论中的分裂能。

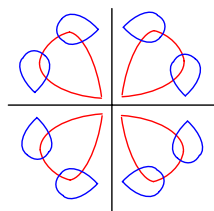
2. 过渡金属正八面体络合物(ML_6)中的 π 分子轨道

在金属离子和配体形成 σ 分子轨道时, d_{xy} , d_{yz} , d_{xz} (t_{2g})未参与成键, 被看作是非键轨道。但如果配体中含有和这三个轨道对称性一致的轨道, 不论这些配体轨道是否含有电子, 都能够和金属离子的 t_{2g} 轨道重叠, 形成 π 分子轨道。如下面这些配体轨道均可参与形成 π 分子轨道

F⁻、OH⁻: $2p_x$ 或 $2p_y$ (充满电子)

PF₃、P(Ph)₃: $3d$ (空)

N₂: $1\pi_g$ (空)

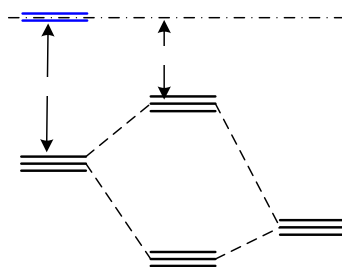


在形成分子轨道前, 配体轨道同样要根据金属离子价轨道的对称性进行线性组合, 给出相应的群轨道。

金属离子的三个 p 轨道(t_{1u})也可与配体群轨道以“肩并肩”的方式形成 π 分子轨道, 但轨道之间的重叠非常小, 对分子性质的影响不显著。这里只讨论 t_{2g} 型 π 分子轨道。

(1) 配体轨道充满电子

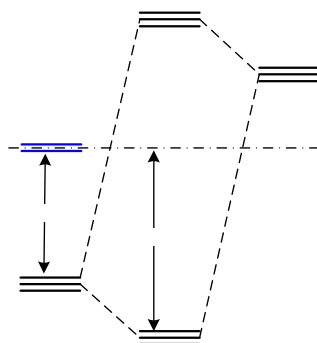
配体轨道中充满电子时, 其能级低于金属离子的原子轨道。



- ◆ 配体轨道能量靠近成键 π 轨道能量, 配体轨道中充满的 6 个电子进入成键轨道 t_{2g} 。由于成键轨道中的电子来自于配体, 形成的是 π 配键
- ◆ 中心离子的 t_{2g} 轨道能量靠近反键 π 轨道能量, d 电子进入反键轨道 t_{2g}^* 。
- ◆ t_{2g}^* 和 e_g^* 之间的能量差减小, 因而分裂能减小。

(2) 配体轨道中没有电子

配体轨道中充满电子时，其能级高于金属离子的原子轨道。



- ◆ 中心离子的 t_{2g} 轨道能量靠近成键 π 轨道能量， d 电子进入成键轨道 t_{2g} 。
- ◆ 成键轨道含有亦含有配体空轨道的成分，可以看作配体接受了电子，这种 π 配键称为反馈 π 配键。
- ◆ t_{2g} 和 e_g^* 之间的能量差增大，因而分裂能增大。

根据上面的讨论，若配体轨道是低能的占据轨道，则形成 π 配键；若配体轨道为高能的空轨道，则形成反馈 π 配键。究竟哪种键占优势，取决于能量相近原则。如 F^- ，既有满的 $2p$ 轨道，又有空的 $3d$ 轨道，其中 $2p$ 轨道能量接近金属离子的 t_{2g} 轨道，因而形成 π 配键。

3. 分子轨道理论对光谱化学序列的解释

晶体场理论认为，八面体场中，静电作用使金属离子的 d 轨道分裂成能量较高 e_g 的和能量较低的 t_{2g} 两组轨道。如果进一步从分子轨道理论的角度考虑，则配体对分裂能的影响有两方面的因素：

(1) σ 配键的效应

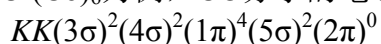
金属离子 e_g 轨道中的 d 电子进入能量更高的反键 σ 分子轨道 e_g^* ，导致分裂能增加。

(2) π 配键的效应

- ① 如果配体是强的 π 电子提供者，配体电子进入成键 π 分子轨道，而金属离子 t_{2g} 轨道中的 d 电子进入能量较高的反键 π 分子轨道 t_{2g}^* ，分裂能减小，属于弱场配体，如卤素离子。
- ② 如果金属离子和配体之间不能形成有效的 π 配键，分裂能居中，属于中强场配体，如 H_2O , NH_3 。
- ③ 如果配体是强的 π 电子接受者，如配体中有空轨道的情形，金属离子 t_{2g} 轨道中的 d 电子进入能量较低的成键 π 分子轨道 t_{2g} ，分裂能增大，属于强场配体，如 CO , CN^- 。

4. σ - π 键(电子授受键) 和羰基络合物结构

以金属羰基络合物 $Cr(CO)_6$ 为例， CO 分子的电子结构为



CO 的最高占据轨道 5σ 有伸向分子外侧的电子云，可以和中心原子 Cr 的 σ 型轨道重叠形成分子轨道(侧基配位)。

若按杂化轨道理论的观点：

- ① 中心原子 Cr 的六个 σ 型轨道($3d_{x^2-y^2}$ 、 $3d_{z^2}$ 、 $4s$ 、 $4p_x$ 、 $4p_y$ 、 $4p_z$)可以形成 d^2sp^3 杂化轨道，这六个空的杂化轨道分别指向正八面体的顶点，与六个配体

CO的 5σ 轨道重叠形成 σ 配键，六个成键轨道的电子由CO的 5σ 提供，相当于配体的电子与中心原子共享，使中心原子Cr带上负电荷。

- ② 为了空出轨道形成 d^2sp^3 ，Cr的 1 个 $4s$ 电子和 3 d 电子进入 d_{xy} 、 d_{xz} 、 d_{yz} 上去，这三个轨道(t_{2g})与配体CO空的 2π 轨道重叠，络合物的成键 π 轨道由中心原子Cr的 t_{2g} 电子占据，相当于把中心Cr原子的 d 电子部分地送回到CO空的 2π 轨道上去，形成反馈 π 键，使中心原子上过量的负电荷减小。

因此，在 $\text{Cr}(\text{CO})_6$ 中既有 σ 配键，又有反馈 π 键，这两种键称为 σ - π 键(或电子授受键)。

由于 σ - π 键的形成，产生了两种效应：

- ① 金属离子和配体之间除了 σ 配键外，还有反馈 π 配键，双重成键加强了两者之间的结合。
- ② 由于反馈 π 键的形成，电子从金属离子的 t_{2g} 轨道返回到配体分子的反键 π 轨道中去，削弱了配体内部的键。如上面的例子中， $\text{Cr}(\text{CO})_6$ 的C-O键长大于自由CO分子的键长。