

第三章 络合物的化学键理论

§ 3-1 晶体场理论



1. 晶体场模型

(1) 基本观点

中心离子(或原子)和周围配体之间的相互作用纯粹是静电作用
形成的化学键不具有共价键的性质

(类似于离子晶体中正、负离子间的静电作用)

实际上，中心离子(原子)和配体的轨道有重叠



化学键含有共价键成分



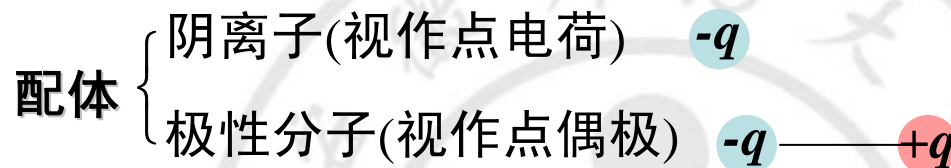
进一步用分子轨道理论处理这种轨道的重叠



配位场理论 (晶体场理论 + 分子轨道理论)

1. 晶体场模型

(2) 配位场效应



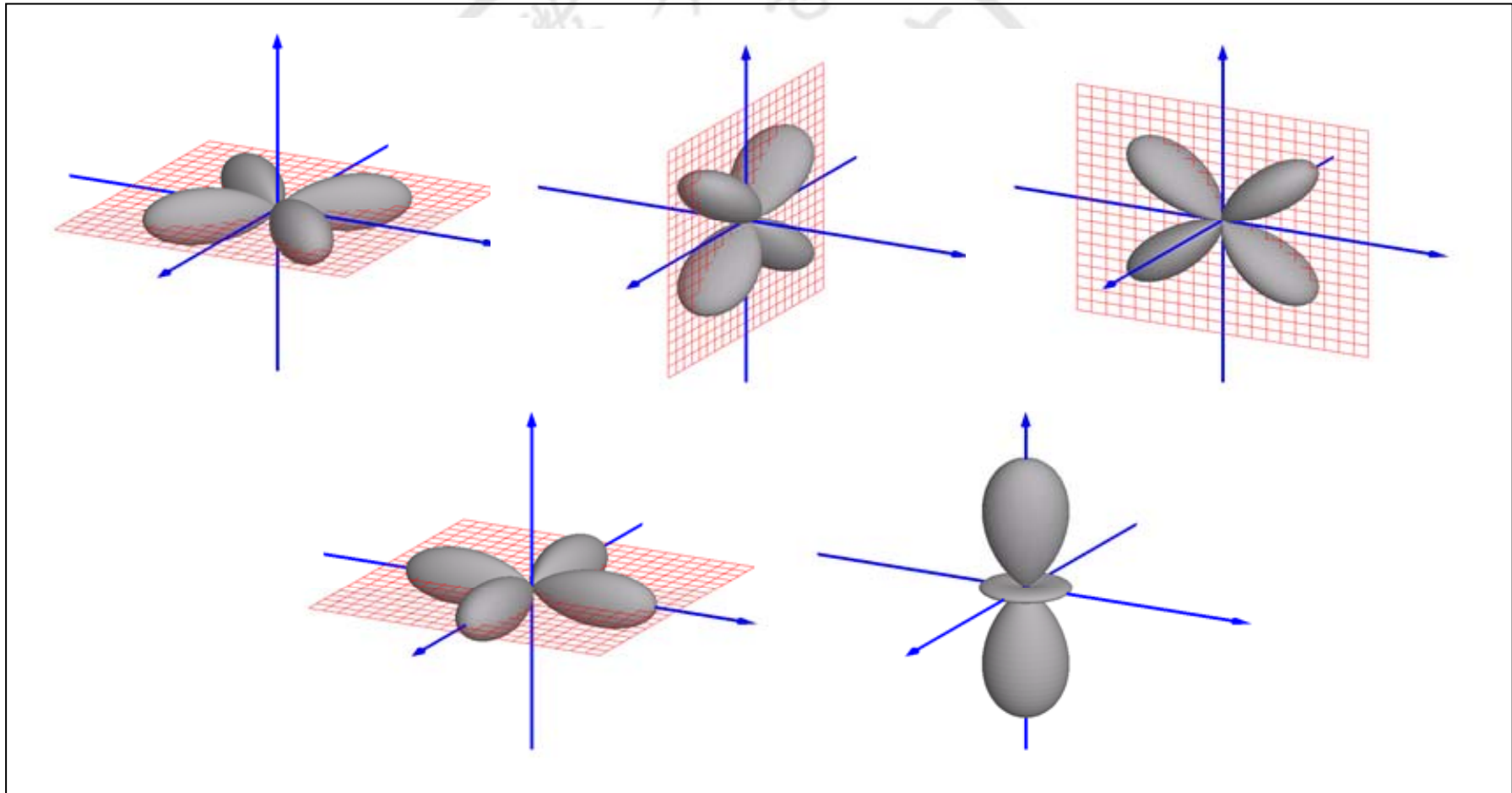
过渡金属离子(原子) \leftrightarrow 原子核 + 内层电子 + 价层 d 电子

只考虑配体对 d 电子的静电作用

1. 晶体场模型

- 自由的过渡金属离子: 5个 d 轨道的能量相同(简并)、空间取向不同

d 轨道的角度分布图 (图中标出了角度因子的符号)



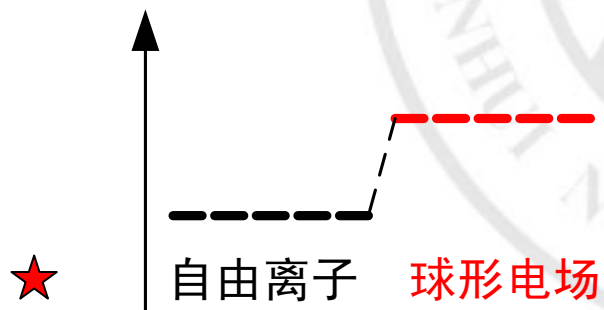
1. 晶体场模型

- 配体的电场作用下的过渡金属离子:

球形场 (把配体的作用进行平均)

带负电的球壳

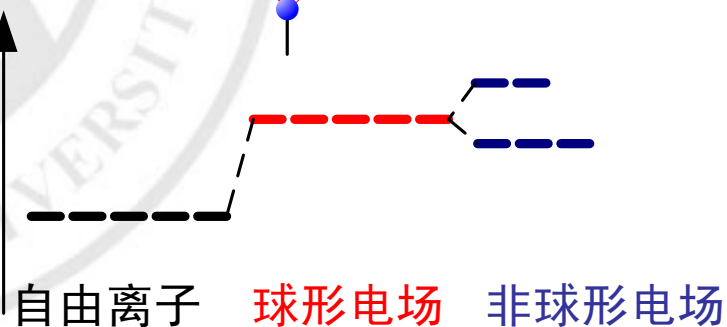
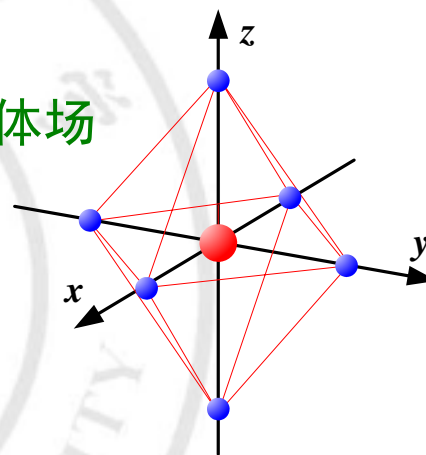
M^{n+}



d 轨道能量升高程度相同

非球形场 (实际的静电作用)

八面体场



d 轨道能量升高程度不同

1. 晶体场模型

5个 d 轨道的空间取向不同



不同 d 轨道上，电子受到的静电作用不同



电子能量升高的程度不同



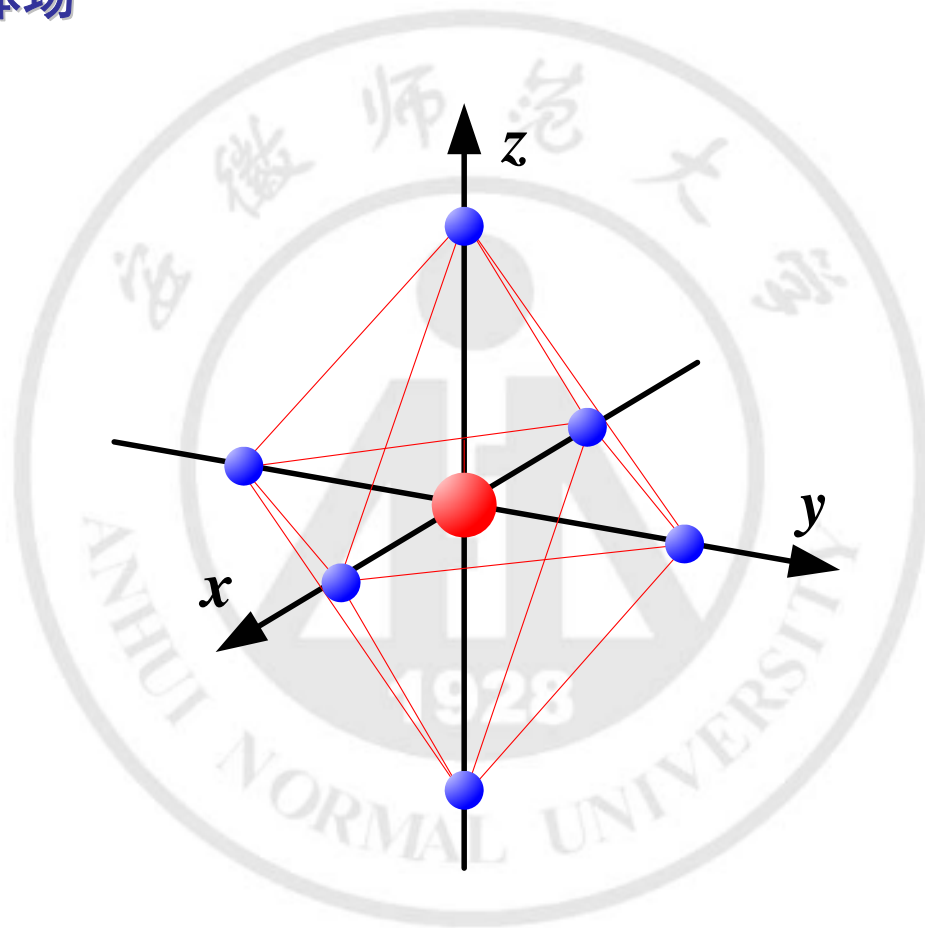
d 轨道分裂成能量不同的几组轨道

★ 配位场效应

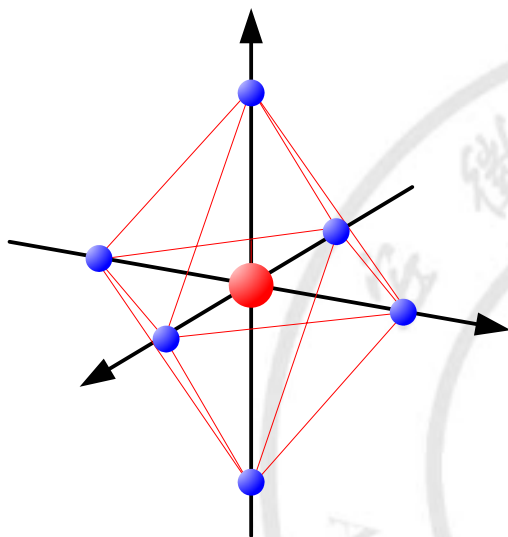
中心原子(或离子)原本简并的 d 轨道能级，在配体的作用下产生分裂

2. d 轨道的能级分裂

(1) 正八面体场

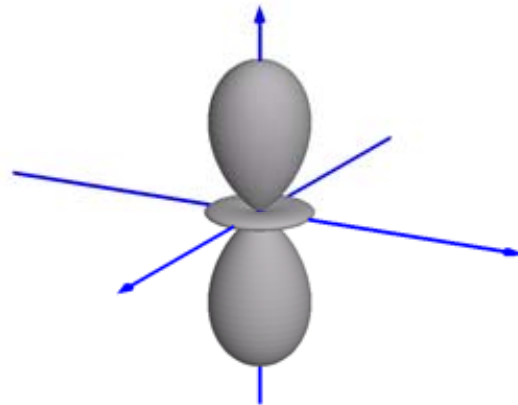
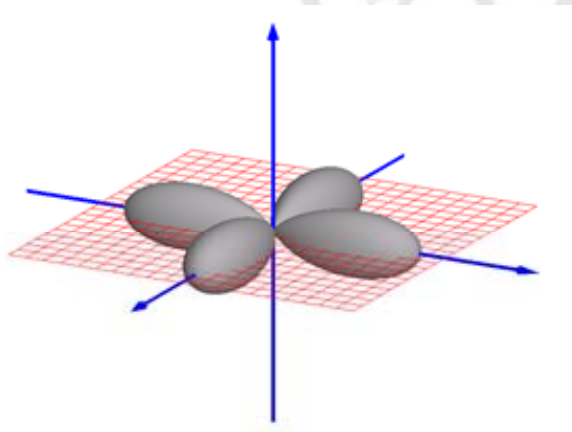


2. d 轨道的能级分裂

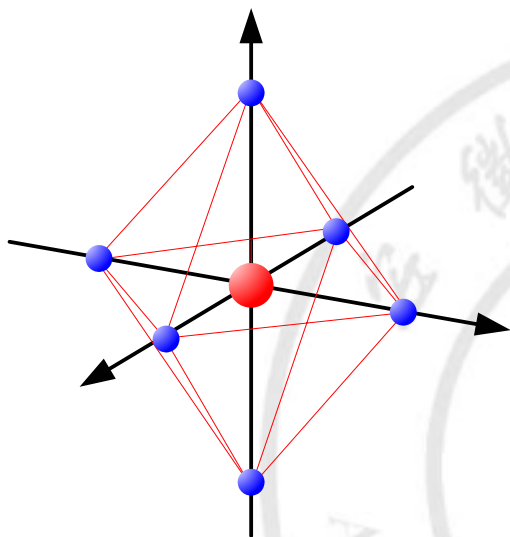


$d_{x^2-y^2}$ 、 d_{z^2}

叶瓣与六个配体正对，受电场的作用大
↓
能量高于在球形场中的平均值



2. d 轨道的能级分裂

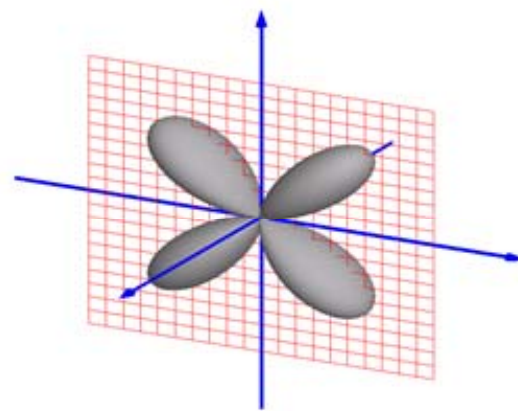
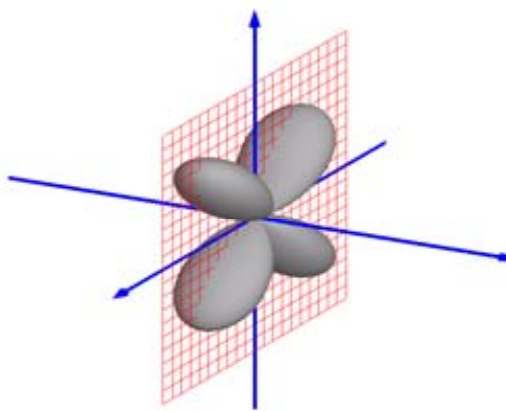
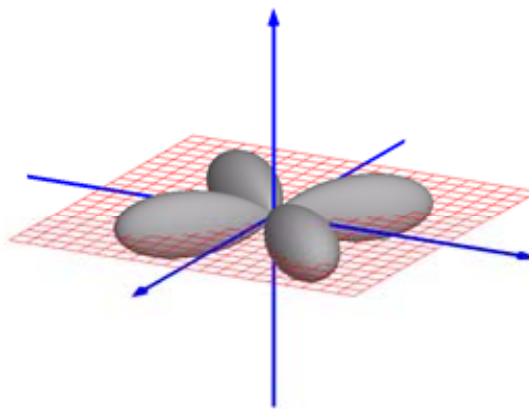


d_{xy} 、 d_{xz} 、 d_{yz}

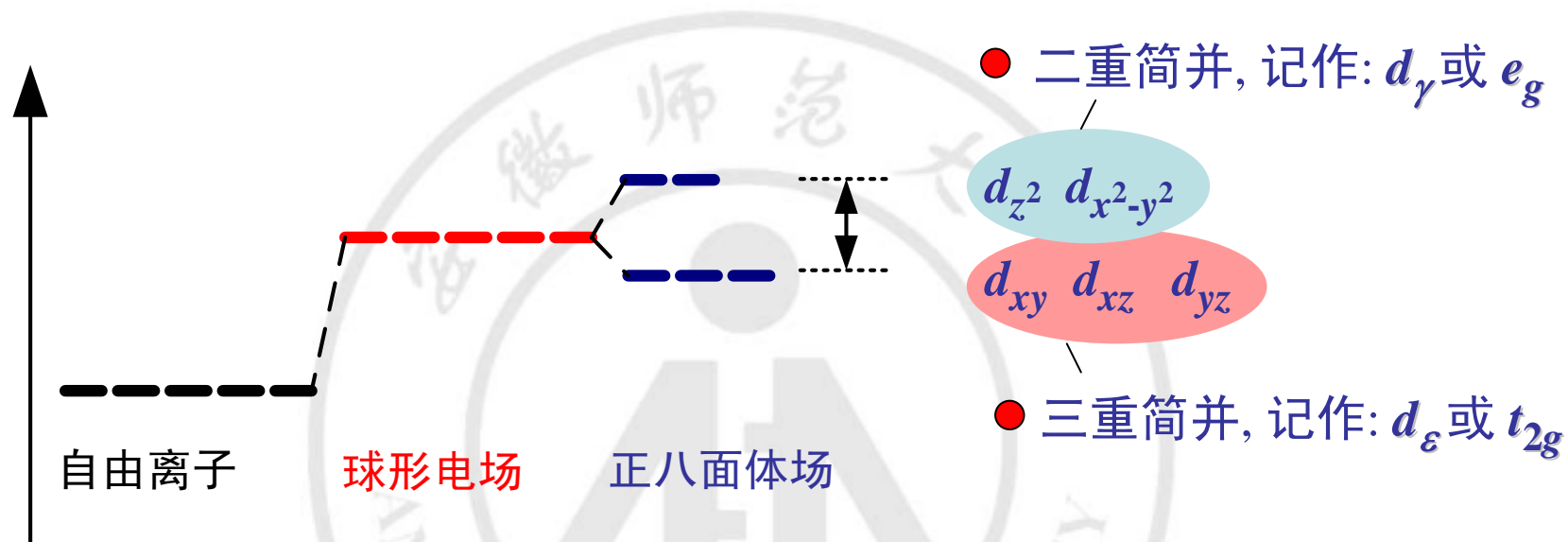
叶瓣夹在配体之间，受电场的作用小



能量低于在球形场中的平均值



2. d 轨道的能级分裂



● E_S : 球形电场中的 d 轨道能量

● Δ_O : 正八面体场中的 d 轨道分裂能

$$\Delta_O = 10D_q$$

电子从低能 d 轨道进入高能 d 轨道所需要的能量 Δ

2. d 轨道的能级分裂

- 正八面体场中的 d 轨道能量

以球形场中的 d 轨道能量为零点: $E_S = 0$

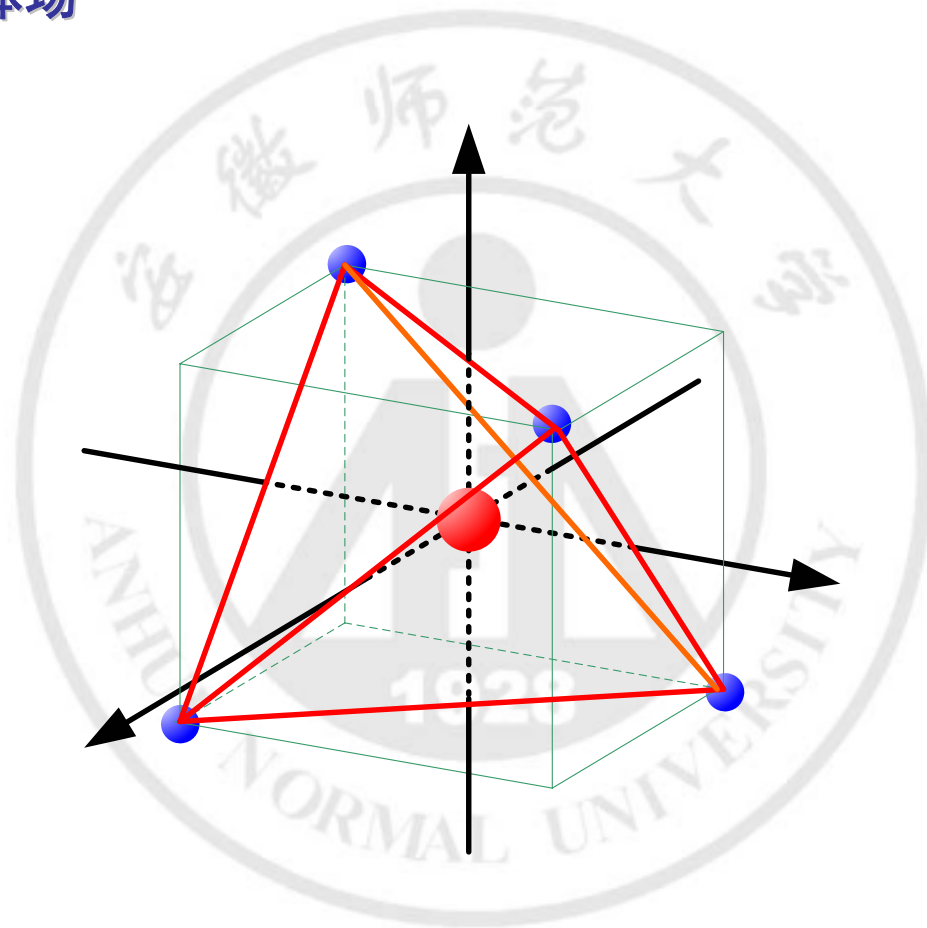
$$\begin{cases} 2E(e_g) + 3E(t_{2g}) = 5E_S = 0 & (\text{总能量} = \text{在球形场中的总能量}) \\ E(e_g) - E(t_{2g}) = \Delta_O = 10D_q & (\text{能量差} = \text{分裂能}) \end{cases}$$



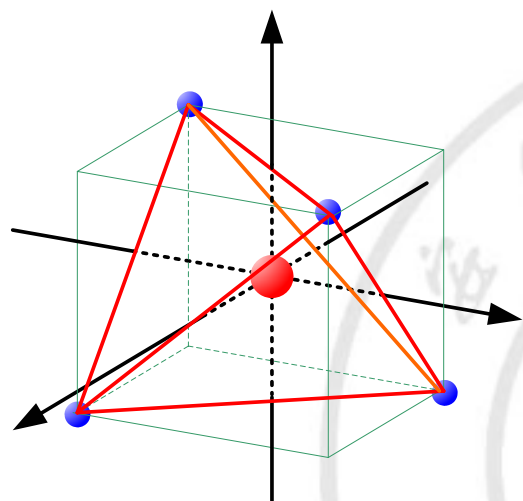
$$\begin{cases} E(e_g) = \frac{3}{5}\Delta_O = 6D_q \\ E(t_{2g}) = -\frac{2}{5}\Delta_O = -4D_q \end{cases}$$

2. d 轨道的能级分裂

(2) 正四面体场



2. d 轨道的能级分裂

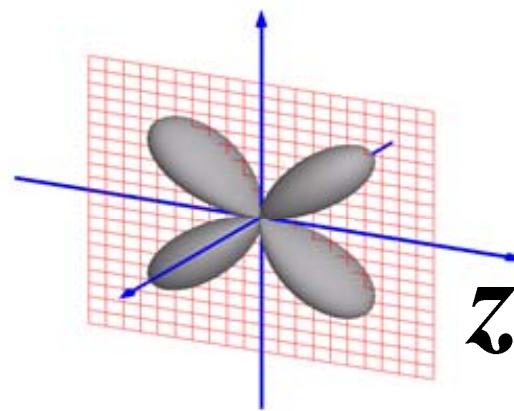
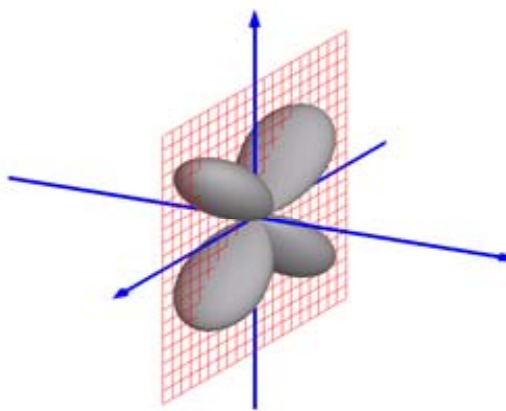
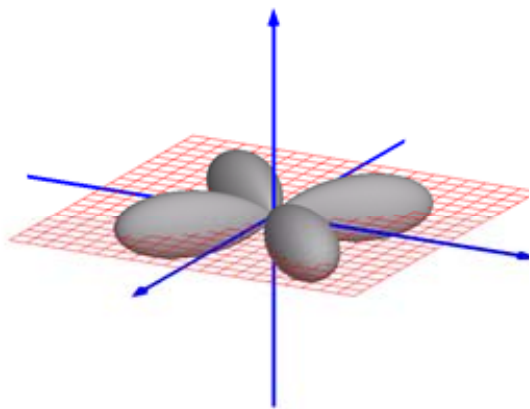


d_{xy} 、 d_{xz} 、 d_{yz}

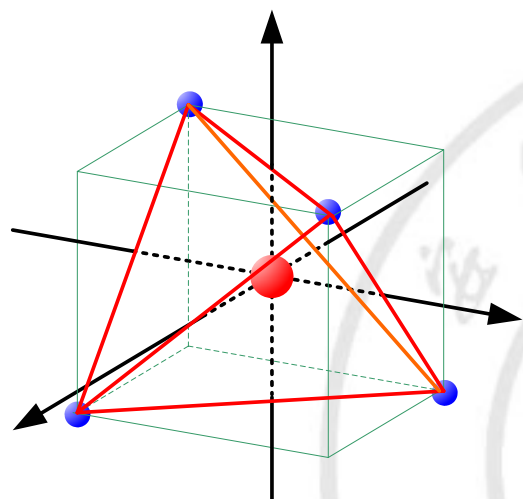
极大值指向边的中点，受电场的作用大



能量高于在球形场中的平均值



2. d 轨道的能级分裂

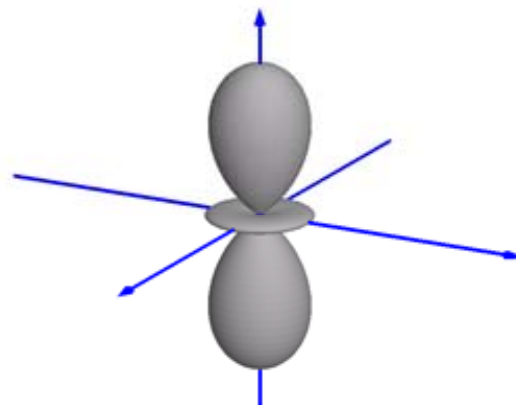
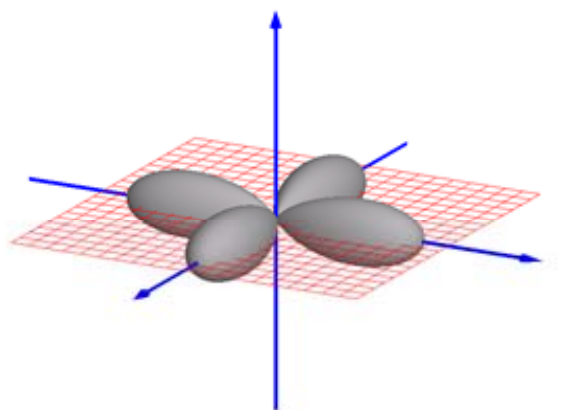


$d_{x^2-y^2}$ 、 d_{z^2}

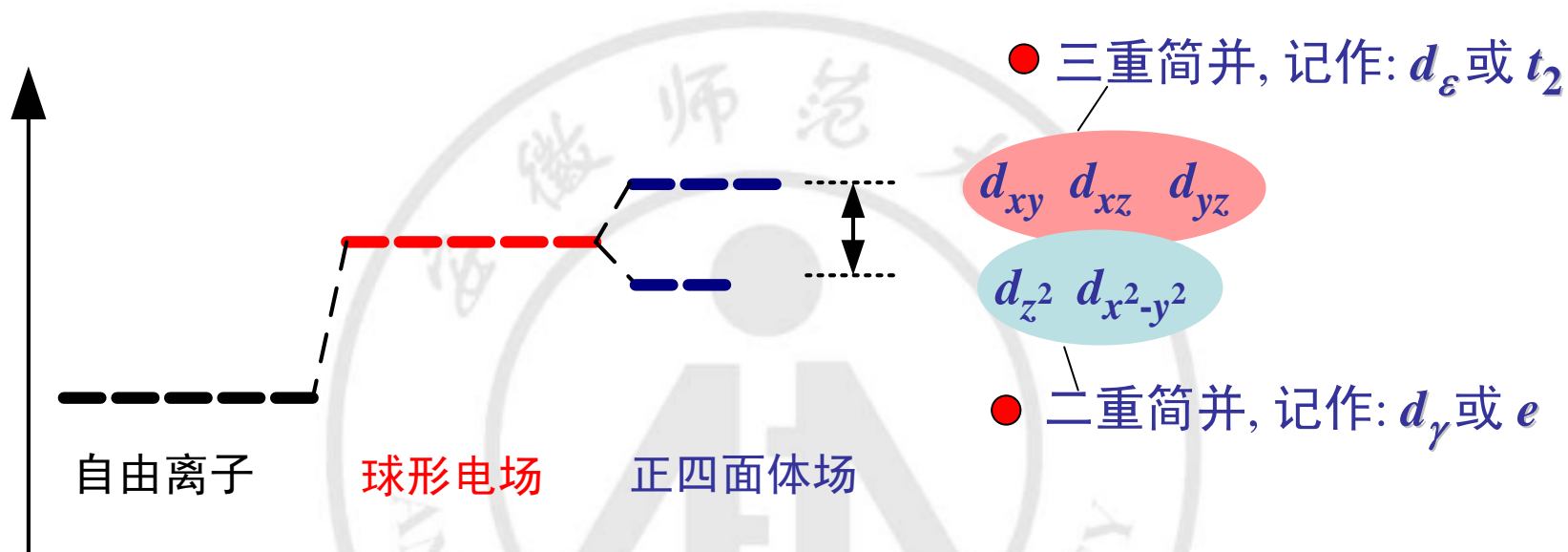
极大值指向面的中心，受电场的作用小



能量低于在球形场中的平均值



2. d 轨道的能级分裂



- Δ_T : 正四面体场中的 d 轨道分裂能

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

$$\Delta_T < \Delta_O$$

只有四个配体 \longrightarrow 静电作用小 \longrightarrow 分裂能小
 d 轨道未直接指向配体 \longrightarrow

2. d 轨道的能级分裂

- 正四面体场中的 d 轨道能量

以球形场中的 d 轨道能量为零点: $E_S = 0$

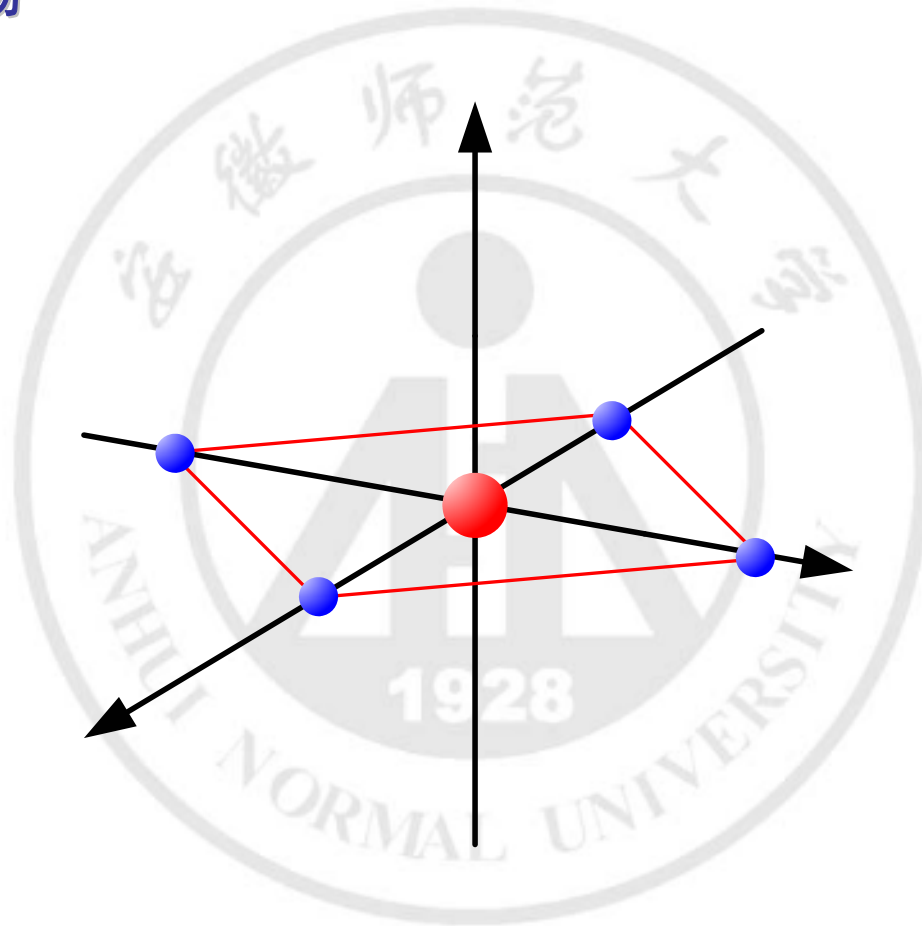
$$\begin{cases} 3E(t_2) + 2E(e) = 5E_S = 0 & (\text{总能量} = \text{在球形场中的总能量}) \\ E(t_2) - E(e) = \Delta_T = \frac{40}{9}D_q & (\text{能量差} = \text{分裂能}) \end{cases}$$



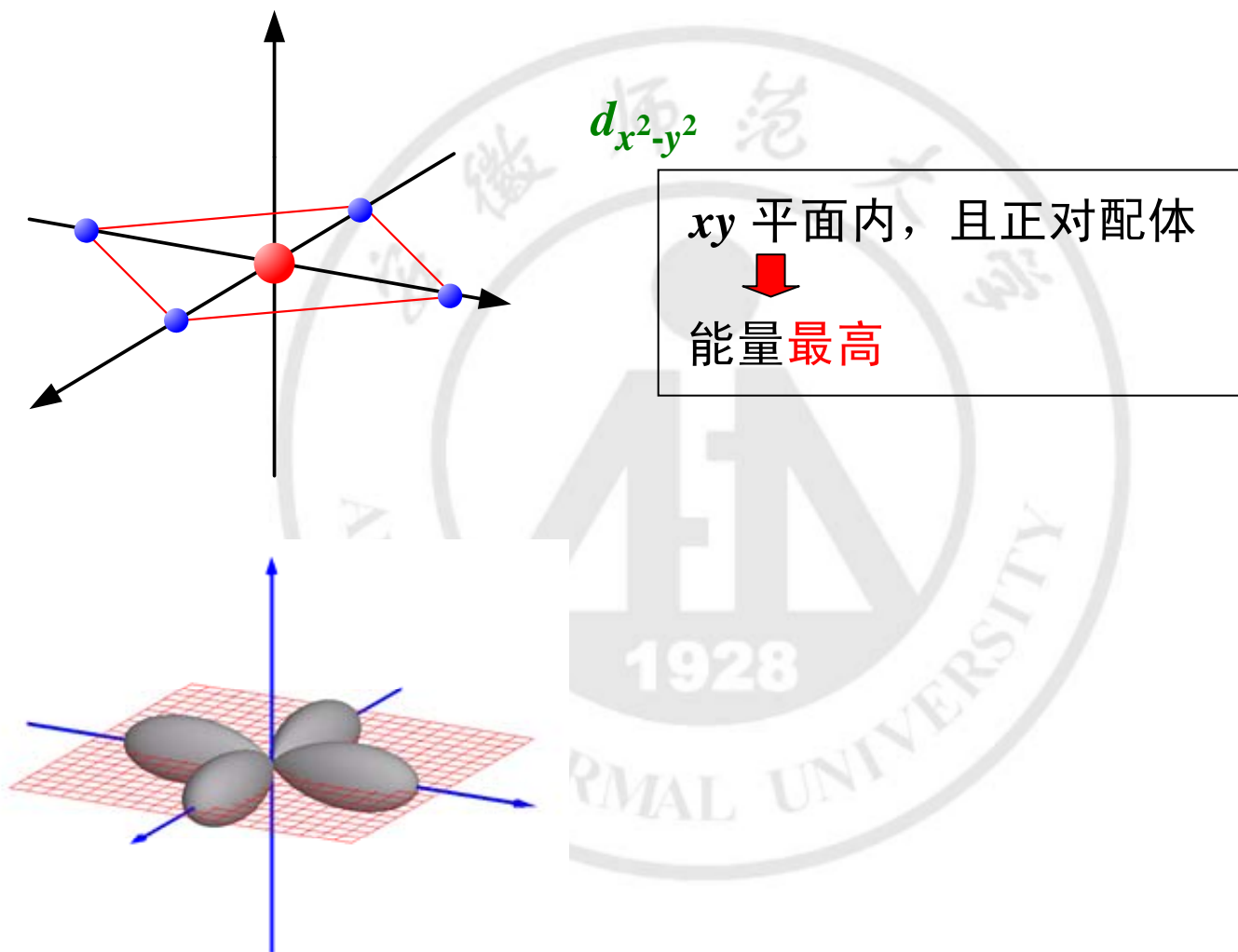
$$\begin{cases} E(t_2) = \frac{2}{5}\Delta_T = 1.78D_q \\ E(e) = -\frac{3}{5}\Delta_T = -2.67D_q \end{cases}$$

2. d 轨道的能级分裂

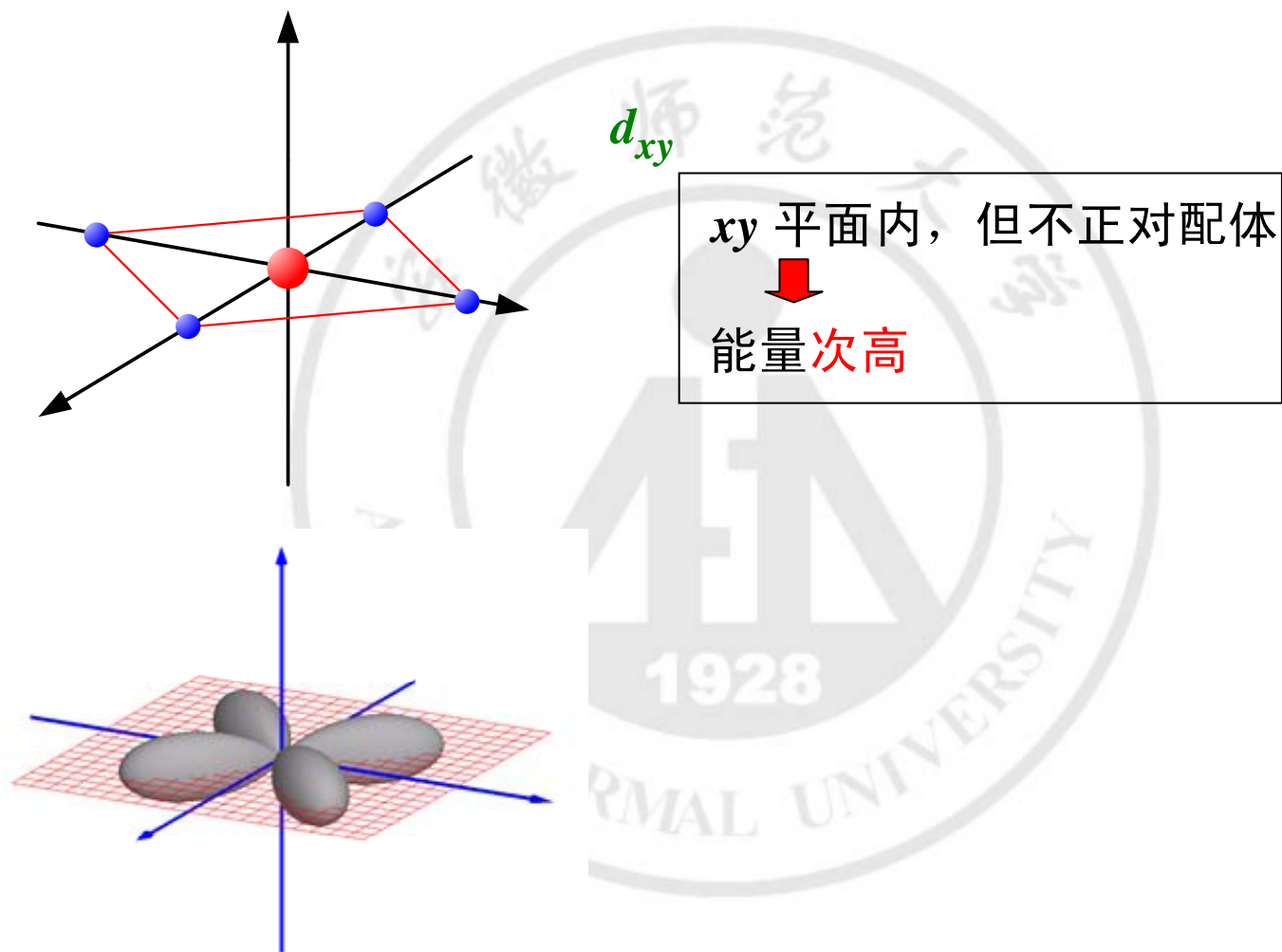
(3) 正方形场



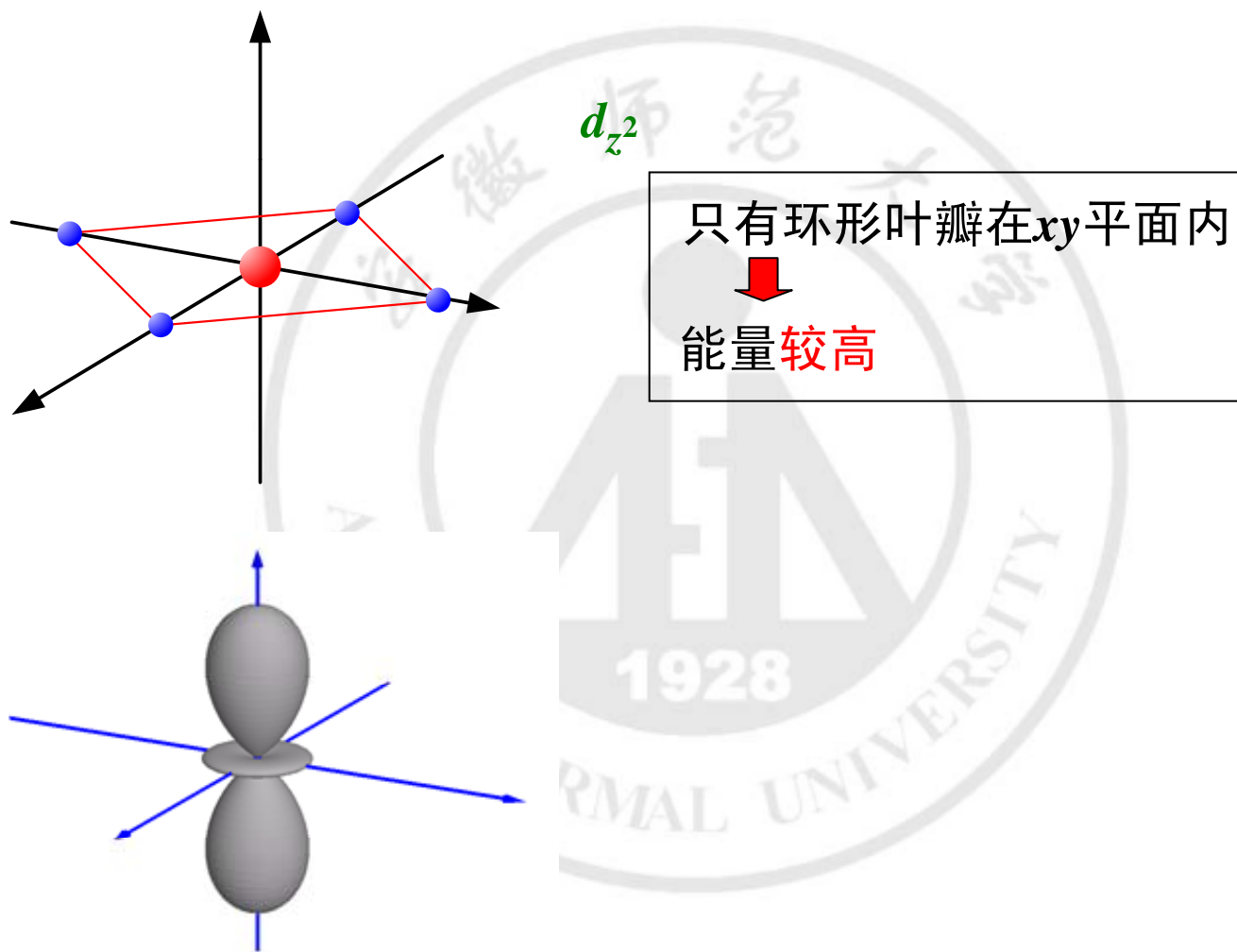
2. d 轨道的能级分裂



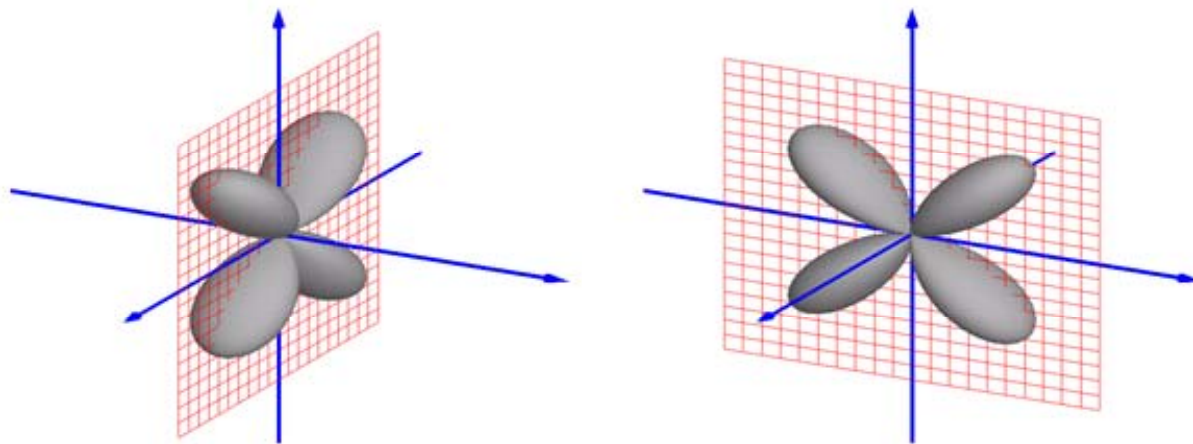
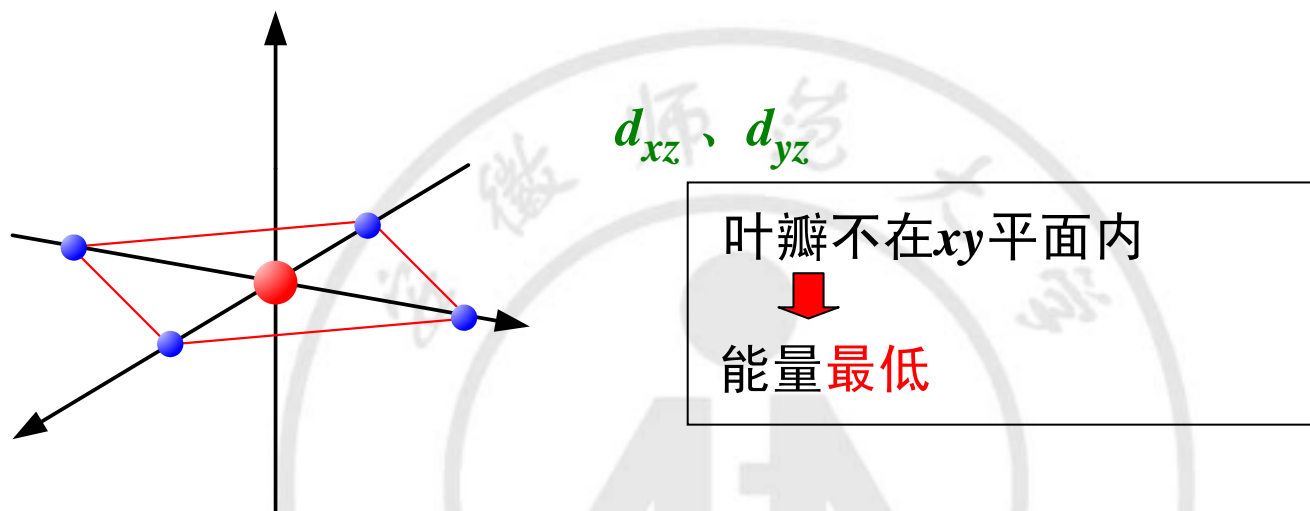
2. d 轨道的能级分裂



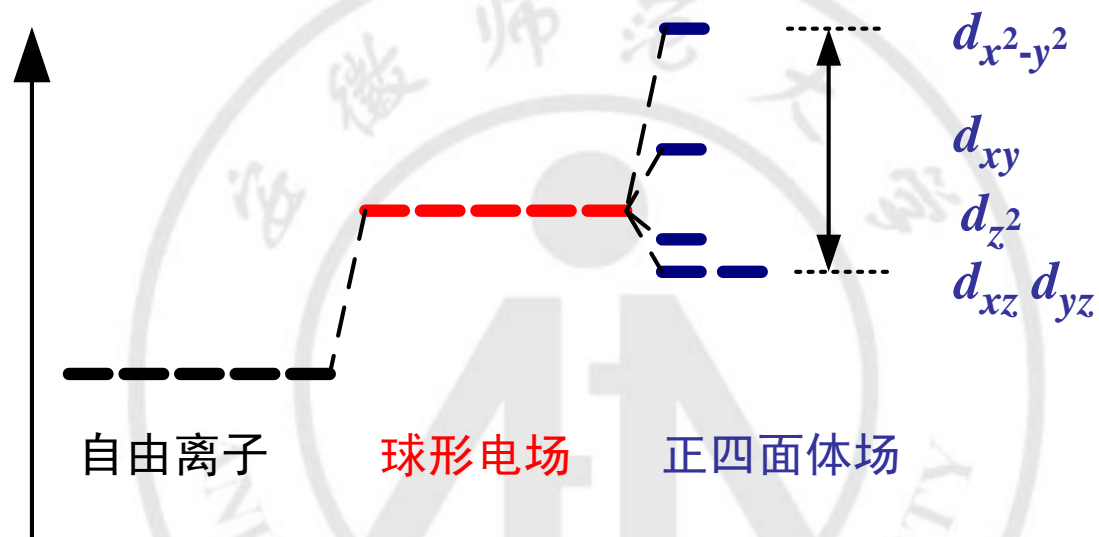
2. d 轨道的能级分裂



2. d 轨道的能级分裂



2. d 轨道的能级分裂



- 正方形场中的 $d_{x^2-y^2}$ 和 d_{xz} 、 d_{yz} 之间的分裂能 Δ_q 较大

$$\Delta_T < \Delta_O < \Delta_q$$

3. d 轨道中的电子排布

(1) 影响分裂能 Δ 大小的因素

★ 金属离子的影响

- 对于同一种金属离子 (配体相同)

金属离子的电荷数越大, 分裂能 Δ 越大



- 对于同族同价的金属离子

周期数 越大, 分裂能 Δ 越大

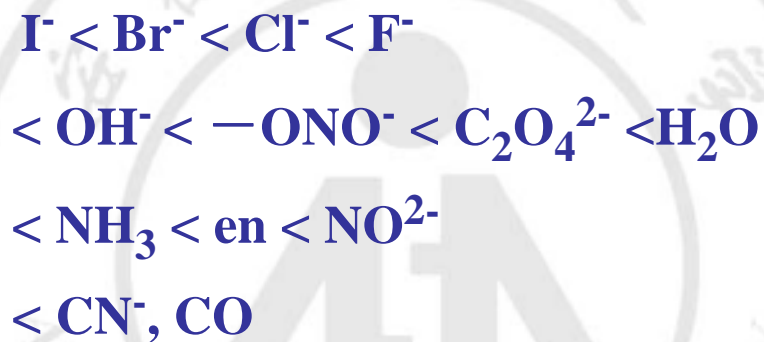
第二周期过渡金属比第一周期过渡金属分裂能增加40~50%

第三周期过渡金属比第二周期过渡金属分裂能增加20~25%

3. d 轨道中的电子排布

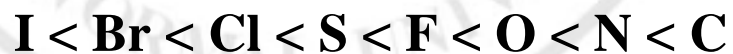
★ 配体的影响

对于同一金属离子，改变配体对分裂能 Δ 的影响如下



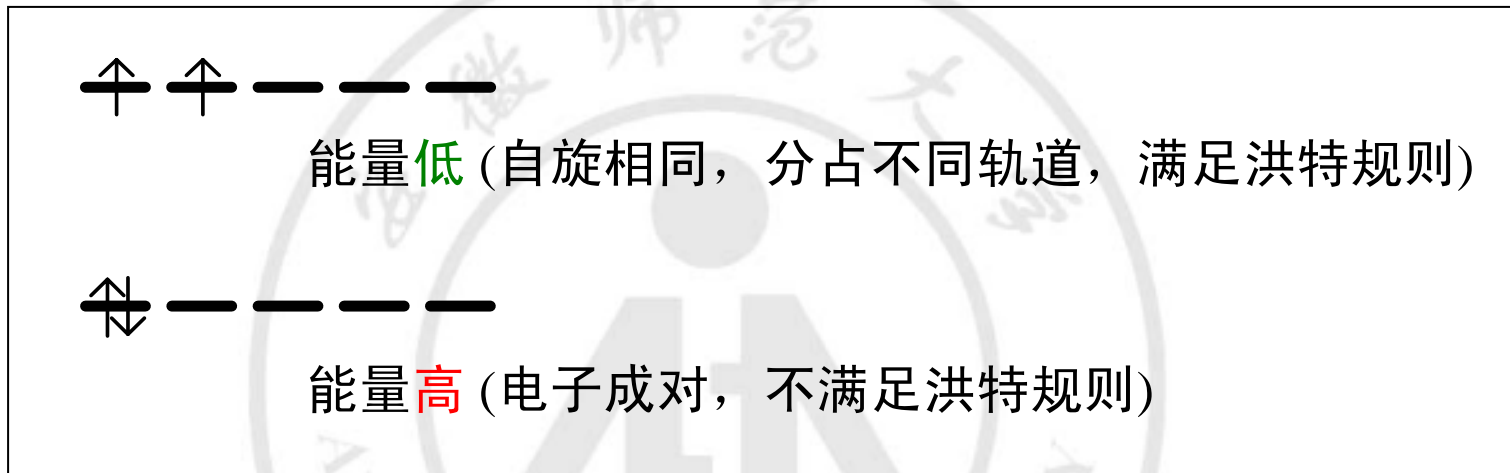
光谱化学序列

Δ 值随配位原子半径的减少而增大



3. d 轨道中的电子排布

(2) 成对能



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



导致能量升高

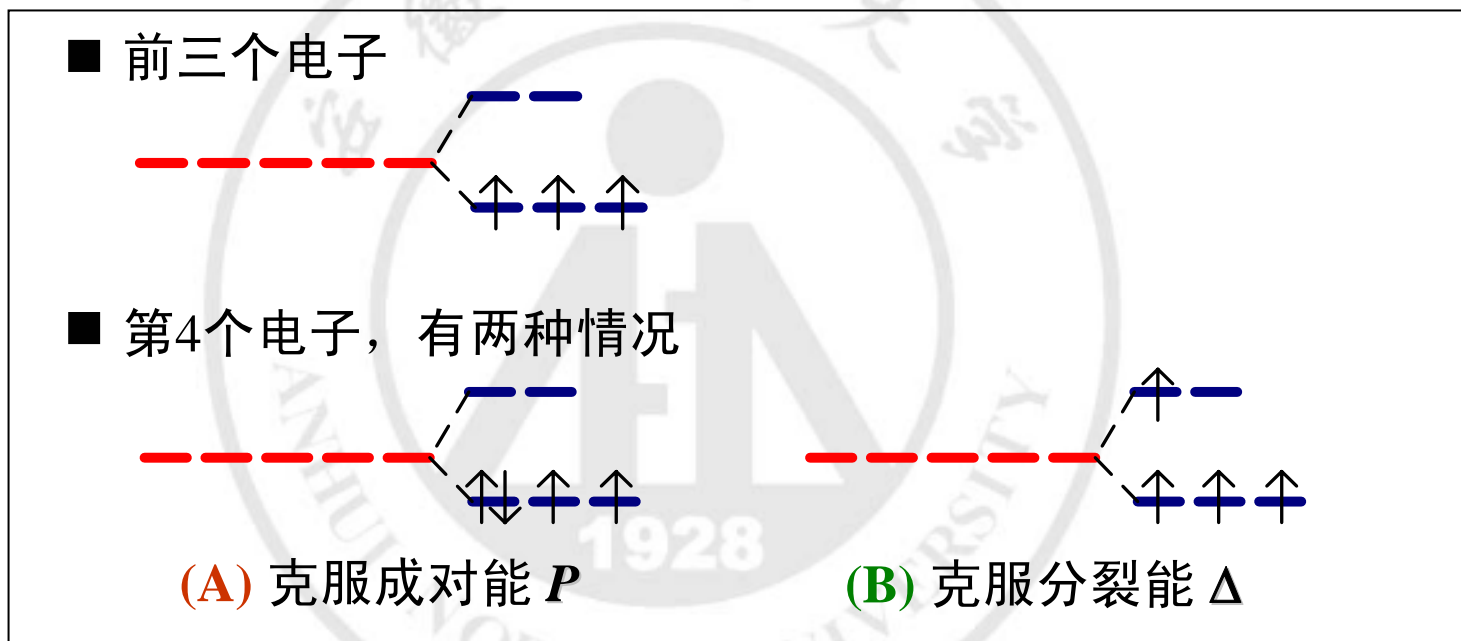


升高的能量称为电子的成对能, 记做 P

3. d 轨道中的电子排布

(3) 电子在分裂后的 d 轨道中的排布

? d^4 组态的过渡金属离子，在八面体场中， d 电子如何排布？



! (A) $\Delta > P$ (强场) \rightarrow 未成对电子数较少 \rightarrow 低自旋态

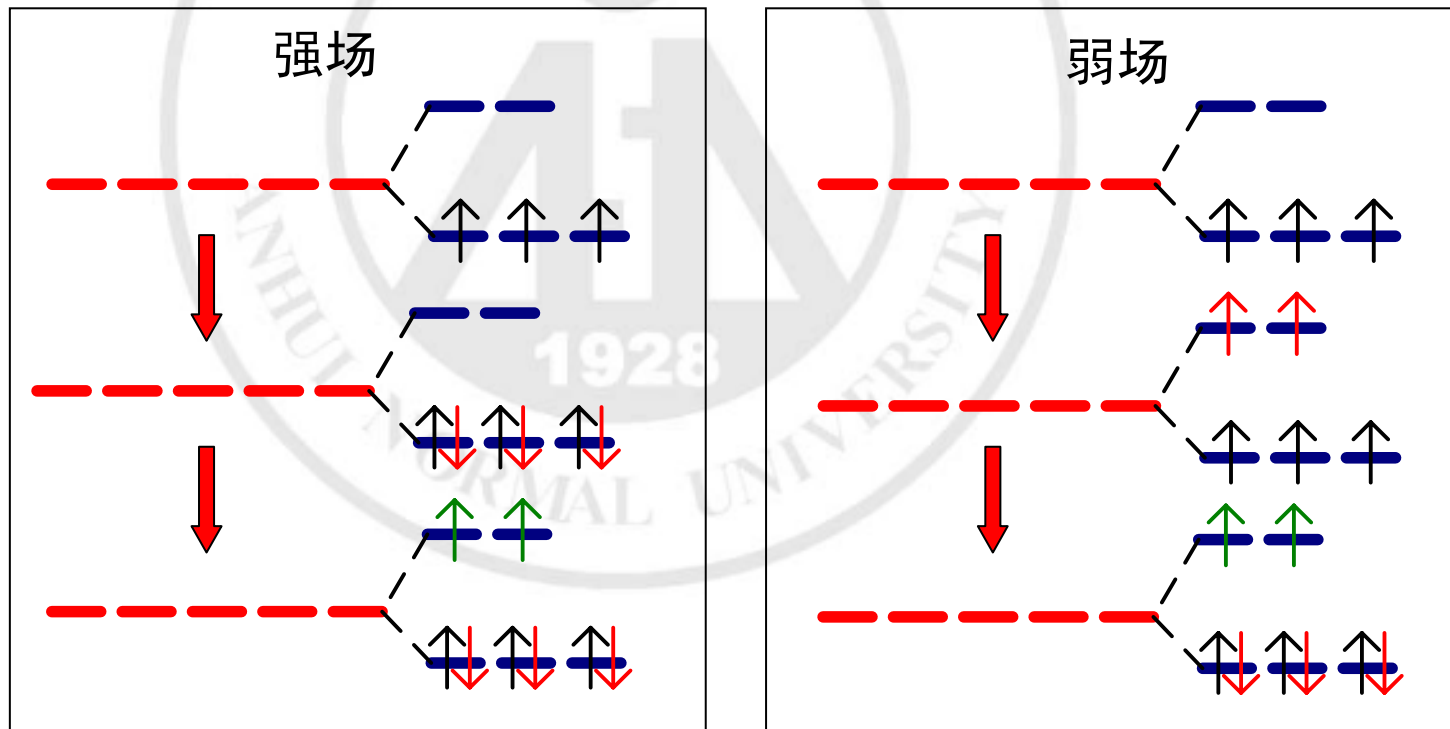
(B) $\Delta < P$ (弱场) \rightarrow 未成对电子数较多 \rightarrow 高自旋态

3. d 轨道中的电子排布

● 八面体络合物

d^1 , d^2 , d^3 和 d^8 , d^9 , d^{10} : 只有一种排布方式

如 d^8 , 无论是强场还是弱场, 电子排布方式相同



3. d 轨道中的电子排布

d^4, d^5, d^6, d^7 :

根据光谱化学序列

□ NO_2^- 、 CN^- 、 CO 等配体，分裂能 Δ 较大



通常 $\Delta > P$



强场低自旋态

□ 卤素离子、 OH^- 、 H_2O 等配体，分裂能 Δ 较小



通常 $\Delta < P$



弱场高自旋态

3. d 轨道中的电子排布

- 四面体络合物

分裂能 Δ_T 小 (是 Δ_O 的 $4/9$)



通常 $\Delta < P$



四面体络合物一般为高自旋态

- 正方形络合物

分裂能 Δ_q 大 ($\Delta_q > \Delta_O$)



通常 $\Delta > P$



正方形络合物一般为低自旋态

3. 络合物的紫外可见光谱

(1) *d-d* 跃迁

金属离子的 *d* 轨道在配体的作用下发生能级分裂



电子可以在能量不同的 *d* 轨道之间跃迁

若分裂为两组能级

电子由低能 *d* 轨道跃迁到高能 *d* 轨道所吸收能量 $E =$ 分裂能 Δ

d-d 跃迁能

$$E = \Delta = h\nu$$

→ 频率

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

→ 波数

$$\tilde{\nu} = \frac{\Delta}{hc}$$

波数与 Δ 成正比，所以常用波数单位 cm^{-1} 作为能量单位

3. 络合物的紫外可见光谱

(2) 络合物的显色机理

$d-d$ 跃迁的频率一般落在近紫外区和可见光区



部分可见光被吸收



其它的可见光通过或反射，形成颜色



组态为 $d^1 - d^9$ 的金属离子络合物，一般有颜色

如, $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$

d^1 , 八面体络合物, 分裂能 $\Delta_o = 20400 \text{ cm}^{-1}$

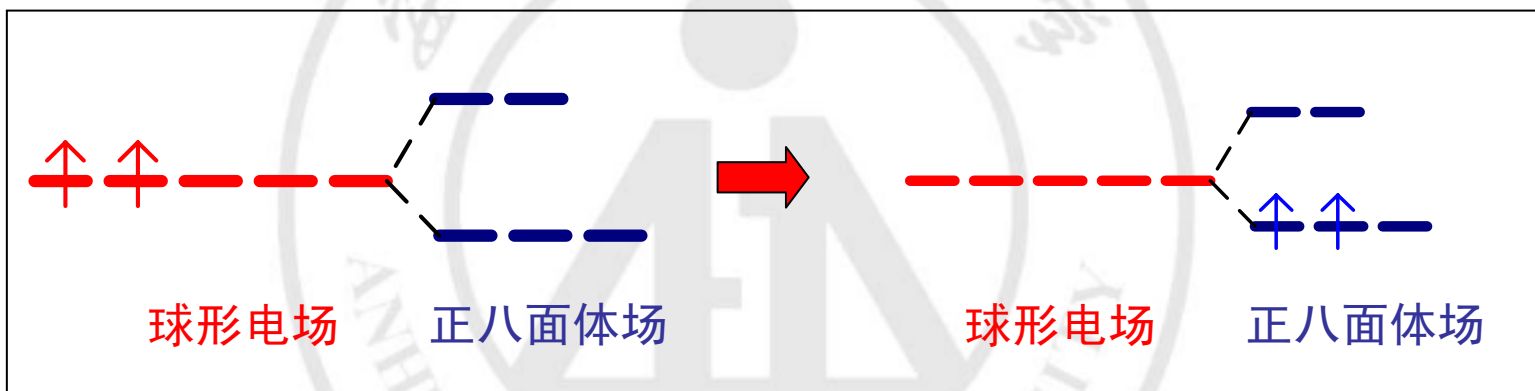
d 电子从 t_{2g} 跃迁到 e_g , 吸收波长为 4927\AA 的光 (兰绿光)

络合物呈现 **紫红色**

4. 晶体场稳定化能 (CFSE)

● 晶体场稳定化能 (Crystal Field Stabilization Energy)

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



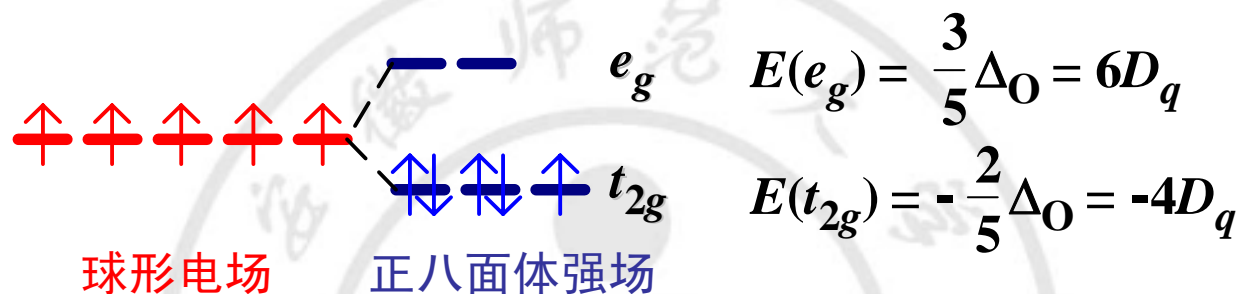
设球形场中 d 轨道的能量为零点

$$\text{CFSE} = E_{\text{球}} - E_{\text{晶}} = 0 - E_{\text{晶}}$$

CFSE越大(能量下降的越多)，络合物越稳定

4. 晶体场稳定化能 (CFSE)

【例】正八面体强场, d^5 组态的CFSE



$$E_{\text{球}} = 0$$

$$E_{\text{晶}} = 5 \times E(t_{2g}) + 2P$$

$$= 5 \times (-4D_q) + 2P$$

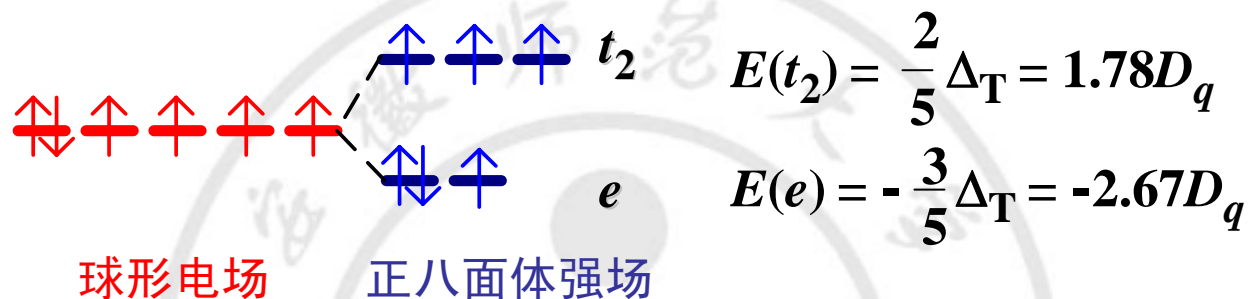
$$= -20D_q + 2P$$

$$\text{CFSE} = E_{\text{球}} - E_{\text{晶}} = 20D_q - 2P$$

- ◆ 强场低自旋态, 电子配对情况发生了变化, 计算CFSE时**需**考虑成对能 **P**

4. 晶体场稳定化能 (CFSE)

【例】正四面体弱场, d^6 组态的CFSE



$$\begin{aligned}
 E_{\text{球}} &= 0 & E_{\text{晶}} &= 3 \times E(e) + 3 \times E(t_2) \\
 & & &= 3 \times (-2.67D_q) + 3 \times (1.78D_q) \\
 & & &= -2.7D_q
 \end{aligned}$$

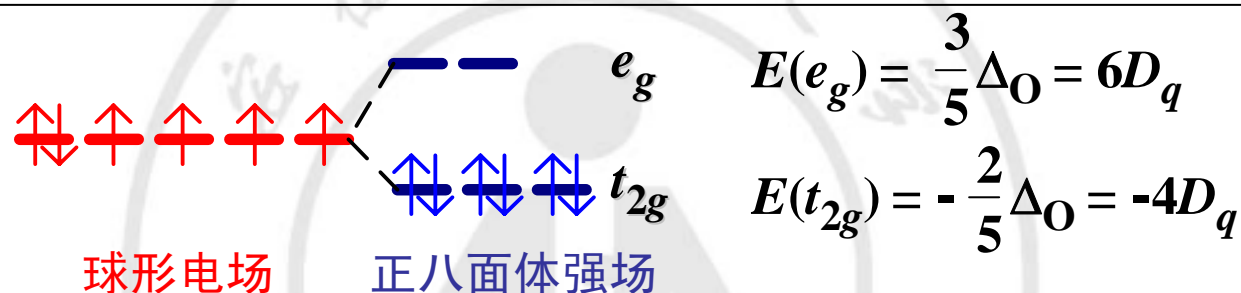
$$\text{CFSE} = E_{\text{球}} - E_{\text{晶}} = 2.7D_q$$

- ◆ 弱场高自旋态, 电子配对情况不变, 计算CFSE时**无需**考虑成对能 P

4. 晶体场稳定化能 (CFSE)

【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 \rightarrow 正八面体强场



$$E_{\text{球}} = 0$$

$$E_{\text{晶}} = 6 \times E(t_{2g}) + 2P$$

$$= 6 \times \left(-\frac{2}{5}\Delta_O\right) + 2P$$

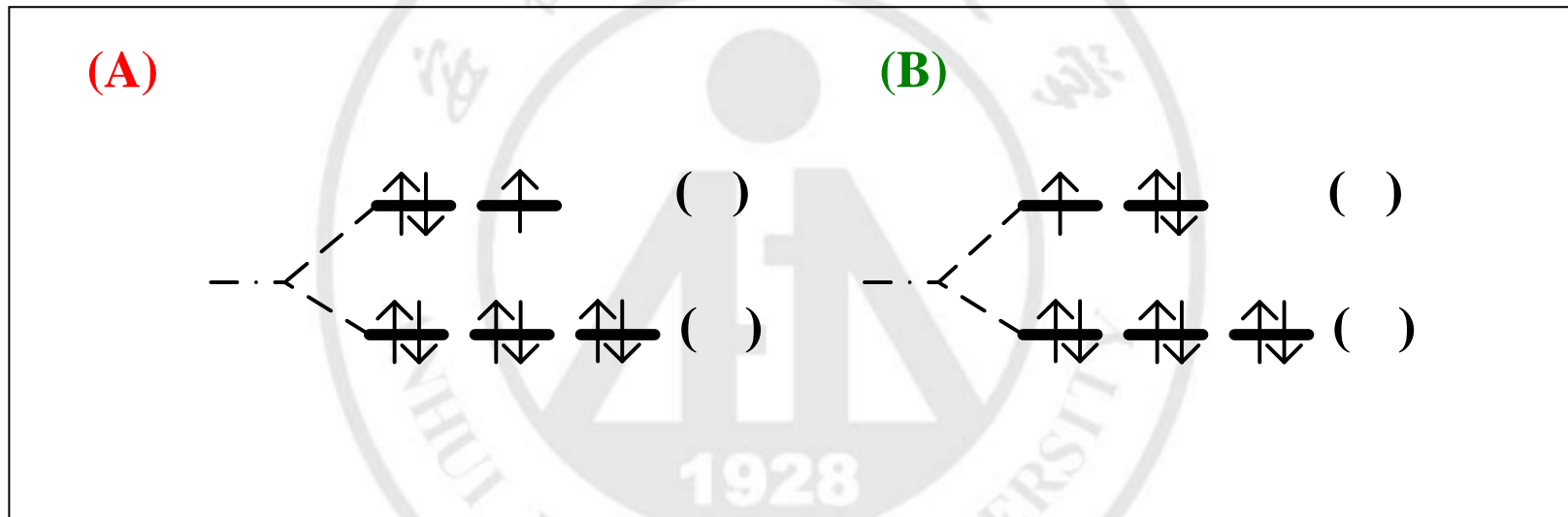
$$= -51120 (\text{cm}^{-1})$$

$$\text{CFSE} = 51120 (\text{cm}^{-1})$$

5. 姜-泰勒 (John-Teller) 效应

$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ d^9 电子组态, 八面体场

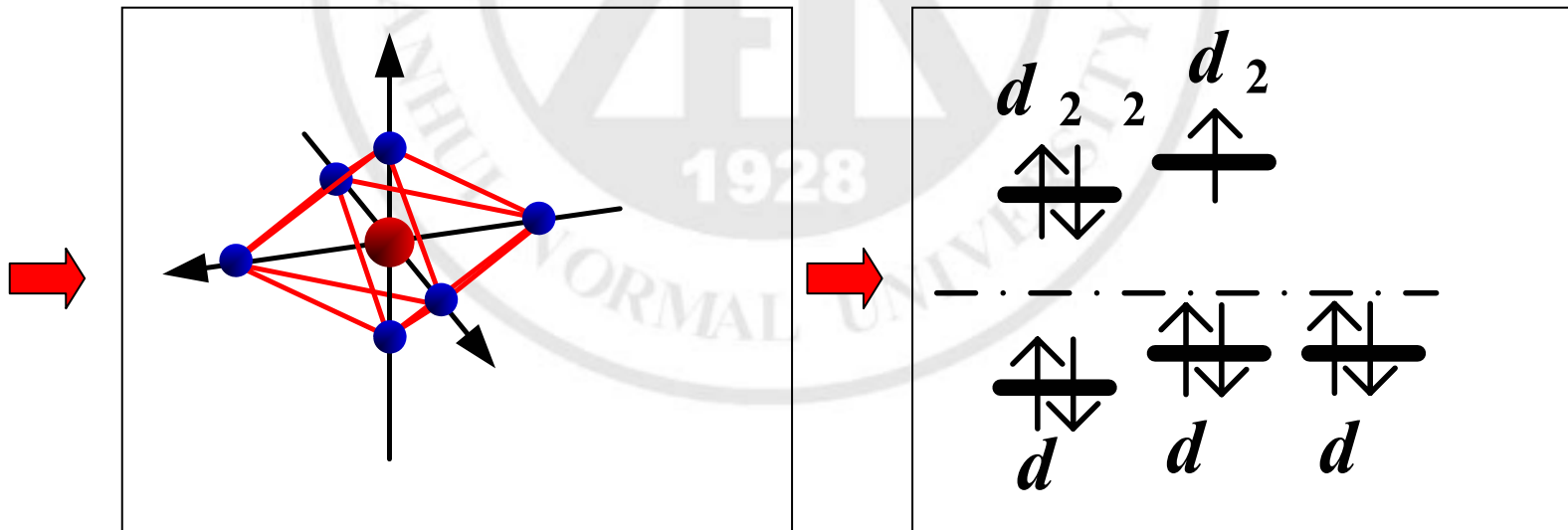
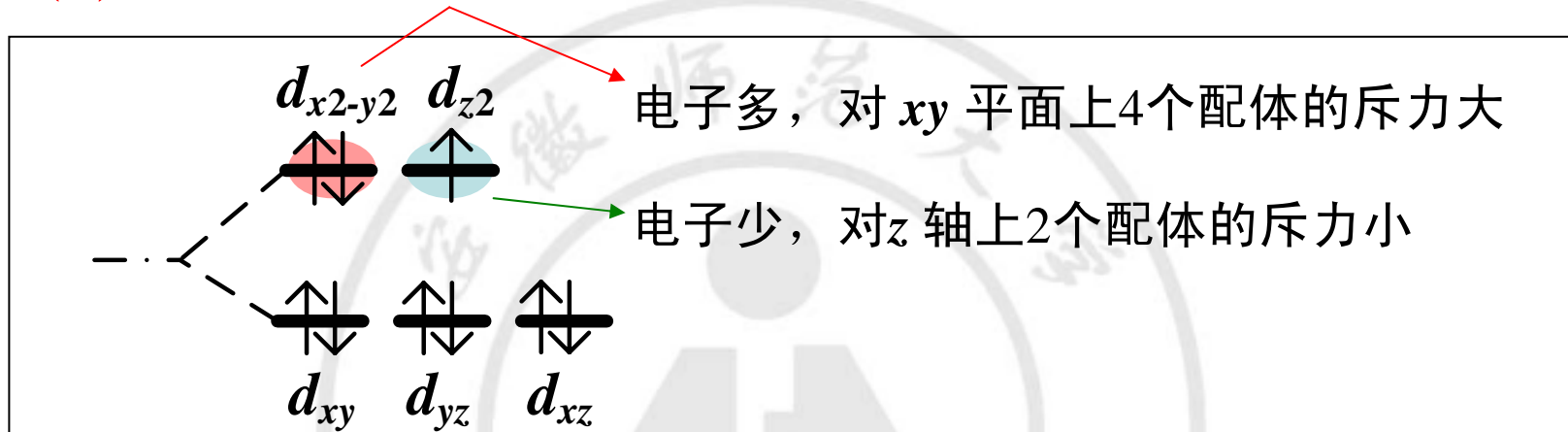
基态有两种电子排布方式



- 若是理想的正八面体, 两种排布方式的能量相同 (二重简并)
- 实际上, 不可能保持为理想八面体, 必然会变形

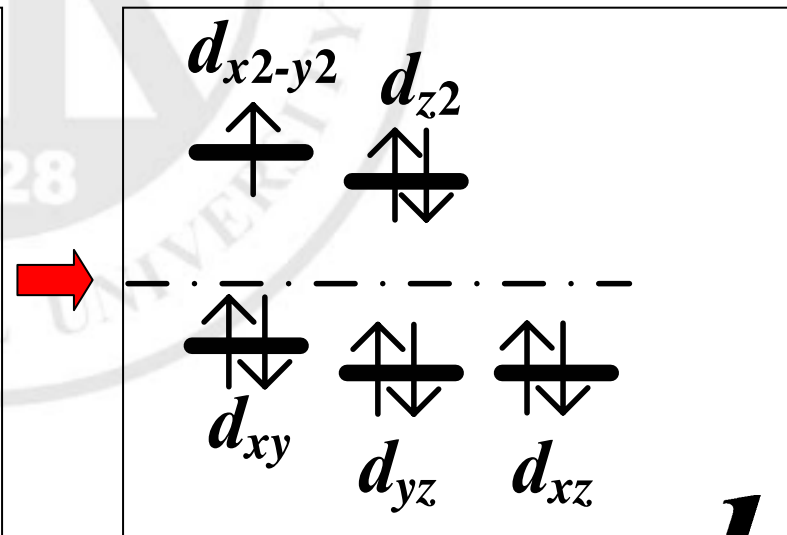
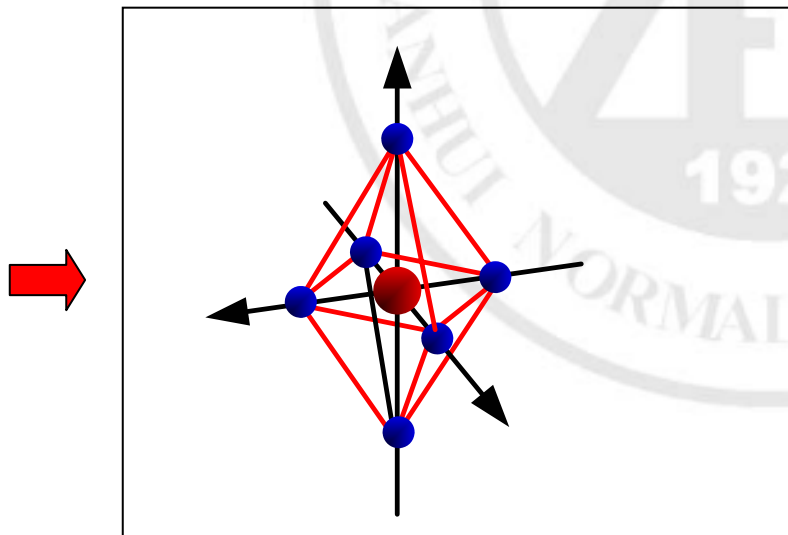
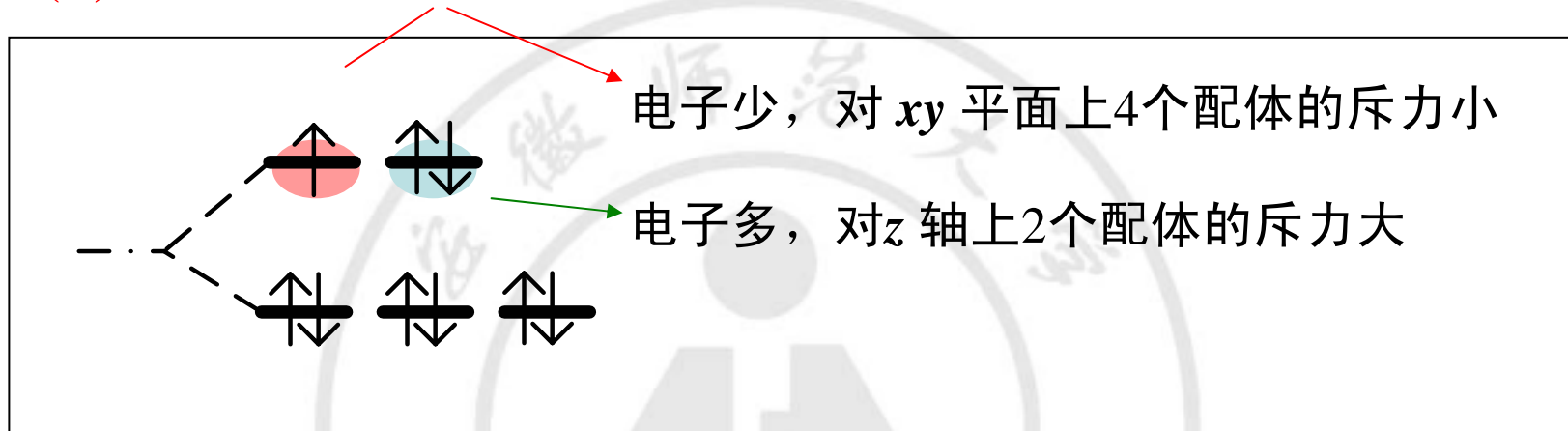
5. 姜-泰勒 (John-Teller) 效应

(A)



5. 姜-泰勒 (John-Teller) 效应

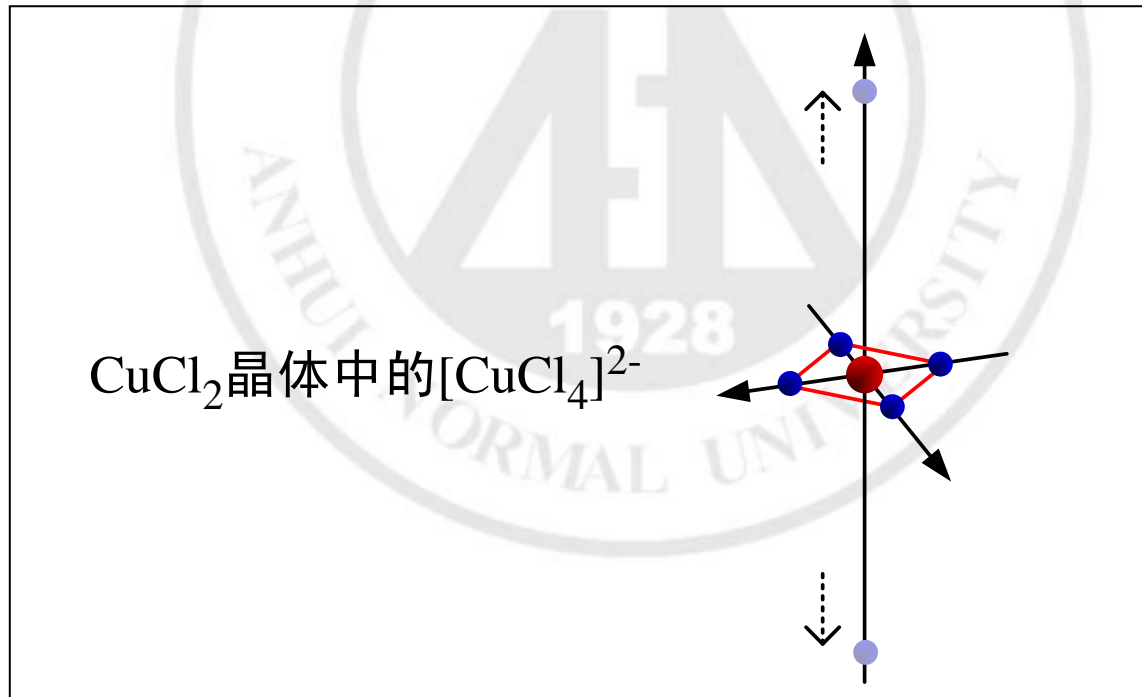
(B)



$d_{x^2-y^2}$

5. 姜-泰勒 (John-Teller) 效应

- ◆ 无论是上面哪种变形，两种电子排布方式的能量不同(非简并)
- ◆ 实验表明，对于 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ，拉长八面体比压扁八面体稳定
- ◆ 拉长八面体的极端情况：
z 方向上的两个配体远离中心离子，形成四配位正方形场



5. 姜-泰勒 (John-Teller) 效应

(1) 姜-泰勒效应和姜-泰勒稳定化能

- 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，由于几何构型的畸变导致基态的能级能量降低，
从而使体系获得的额外的稳定化能(能量降低值)

5. 姜-泰勒 (John-Teller) 效应

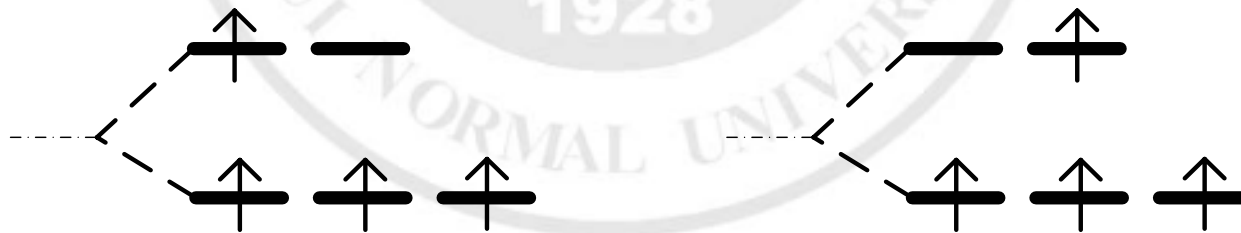
(2) 畸变的程度

★ 八面体络合物

- ◆ 大畸变：基态的简并性来源于高能 e_g 轨道上的电子排布 (e_g 轨道上, 电子未半满或未全满)

d^4 组态, 八面体弱场 [高自旋, $(t_{2g})^3(e_g)^1$]

简并性来源于高能轨道上的电子排布, 大畸变



5. 姜-泰勒 (John-Teller) 效应

- ◆ 小畸变：基态的简并性来源于低能的 t_{2g} 轨道上的电子排布 (t_{2g} 轨道上, 电子未半满或未全满)

d^4 组态, 八面体强场 [低自旋, $(t_{2g})^4$]

简并性来源于低能轨道上的电子排布, 小畸变



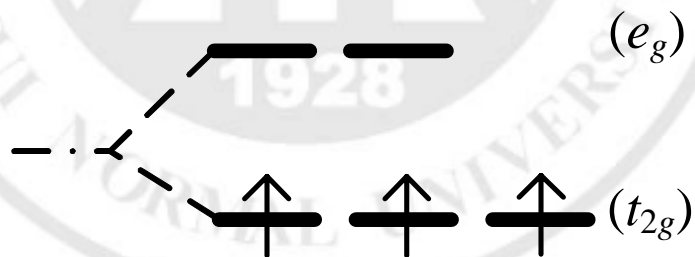
5. 姜-泰勒 (John-Teller) 效应

◆ 不发生畸变： d 电子结构不产生简并性

(t_{2g} 轨道和 e_g 轨道上, 均为空、半满或全满)

d^3 组态, 八面体场 $[(t_{2g})^3]$

无简并, 不发生畸变, 理想的正八面体



八面体的畸变	电子构型
大畸变	d^4 [弱场, $(t_{2g})^3(e_g)^1$] d^7 [强场, $(t_{2g})^6(e_g)^1$] d^9 [$(t_{2g})^6(e_g)^3$]
小畸变	d^1 [$(t_{2g})^1$] d^2 [$(t_{2g})^2$] d^4 [强场, $(t_{2g})^4$] d^5 [强场, $(t_{2g})^5$] d^6 [弱场, $(t_{2g})^4(e_g)^2$] d^7 [弱场, $(t_{2g})^5(e_g)^2$]
不发生畸变(正八面体)	d^0 d^3 [$(t_{2g})^3$] d^5 [弱场, $(t_{2g})^3(e_g)^2$] d^6 [强场, $(t_{2g})^6$] d^8 [$(t_{2g})^6(e_g)^2$]

5. 姜-泰勒 (John-Teller) 效应

★ 四面体络合物

- ◆ 简并性来源于高能的 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，畸变很小，可以忽略

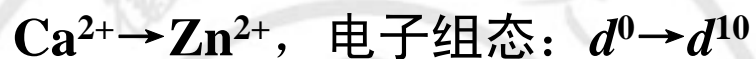
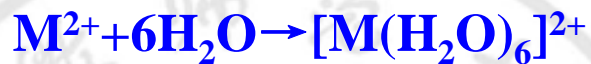
能发生变形的 d 电子组态为：

d^3 、 d^4 [四面体场中通常为高自旋]

d^8 、 d^9

6. 络合物的热力学稳定性

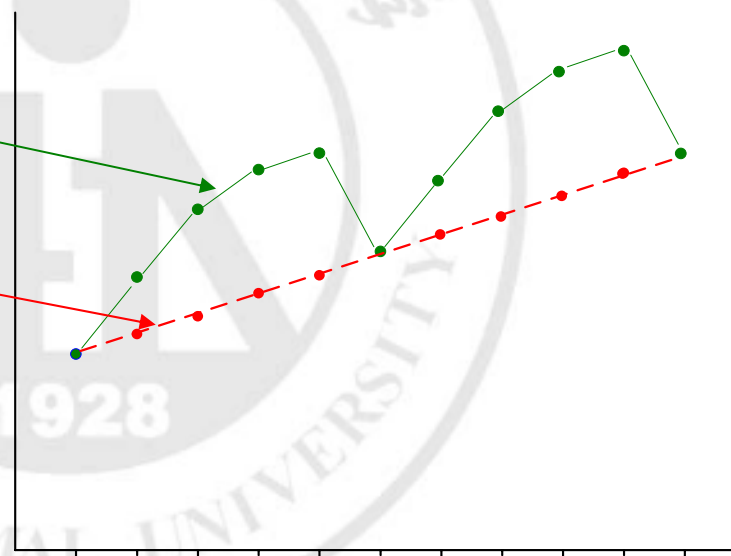
● 金属离子的水合热曲线



实验结果：双峰曲线

热力学计算结果：

水合热随 d 电子数逐渐增加，得到平缓上升的曲线



实验结果和热力学计算结果不一致

6. 络合物的热力学稳定性

● 晶体场稳定化能

根据CFSE，修正水合热 $|\Delta H|$ 的计算结果，将给出双峰形式的曲线。

$$|\Delta H|' = |\Delta H| + \text{CFSE}$$

$[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 为八面体弱场



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

d^3 、 d^8 ：顶峰

6. 络合物的热力学稳定性

- 姜-泰勒稳定化能

❗ d^3 和 d^8 的CFSE值最大，为什么实验曲线中最大的水合热位于 d^4 和 d^9 ?

❗ 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



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



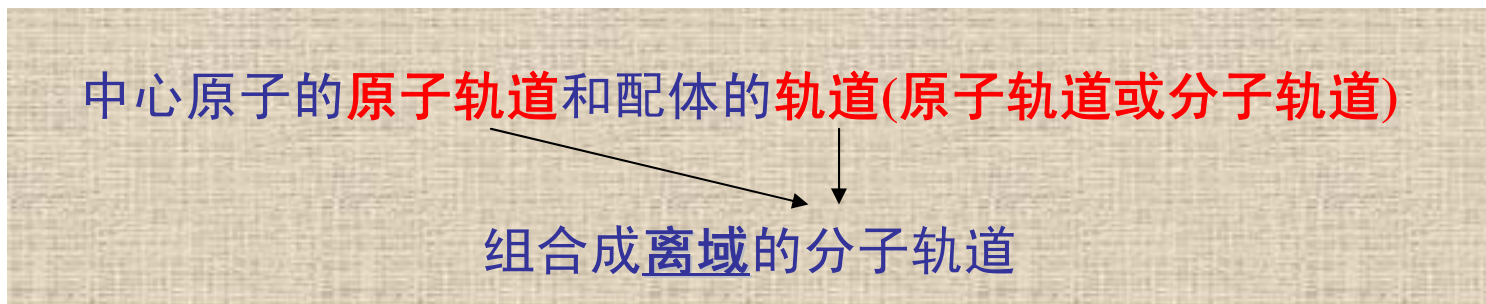
实验曲线上最大水合热位于 d^4 和 d^9 。

第三章 络合物的化学键理论

§ 3-2 络合物的分子轨道理论



1. 分子轨道理论的基本观点



用分子轨道理论处理复杂分子时，

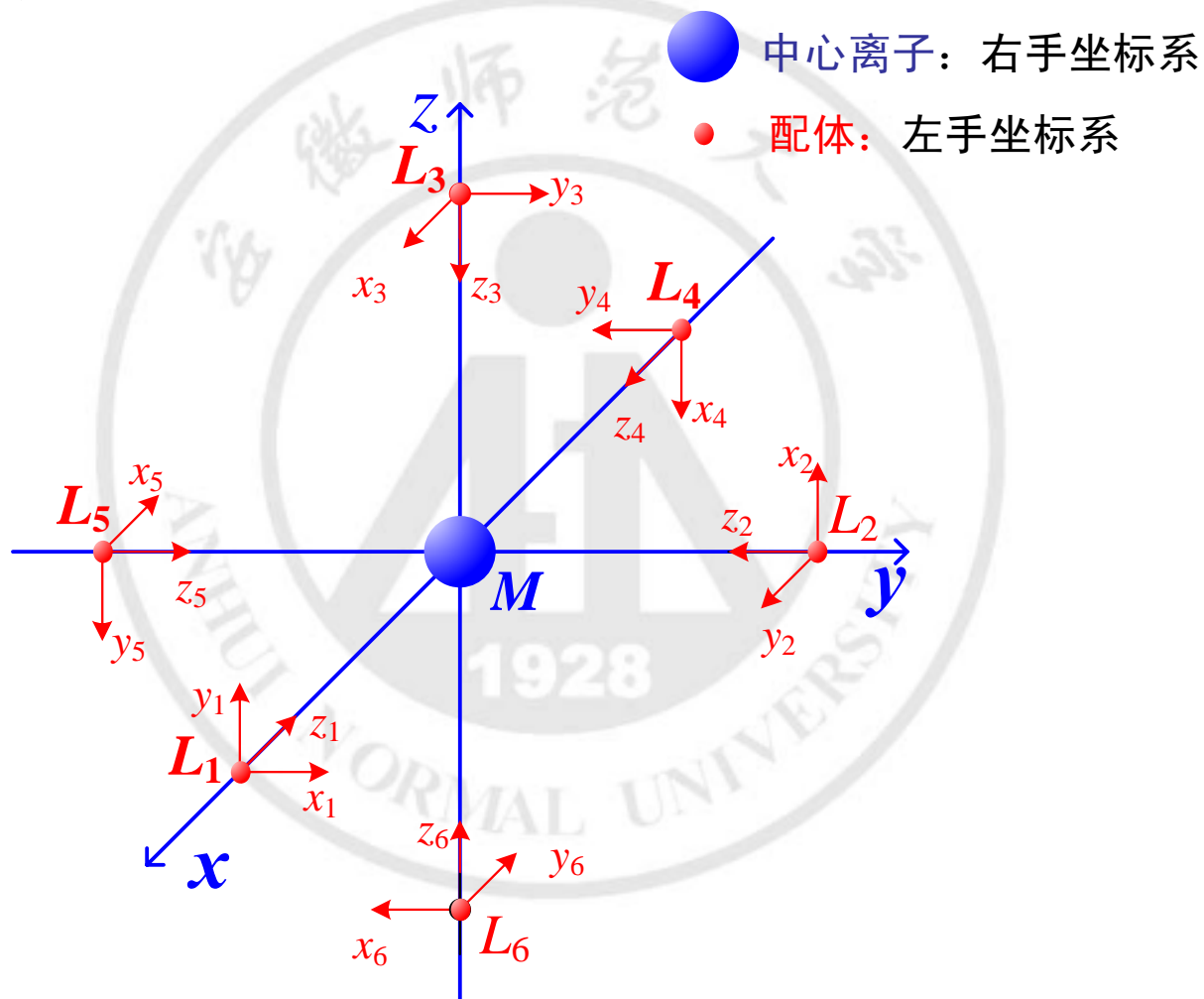
只需要考虑中心原子和配体的价轨道(外层轨道)

形成的离域分子轨道，按照对称性，可分为 σ 分子轨道和 π 分子轨道

“头碰头” “肩并肩”

1. 正八面体络合物(ML₆)中的 σ 分子轨道

(1) 坐标系



1. 正八面体络合物(ML6)中的 σ 分子轨道

(2) 中心原子(或离子)和配体的价轨道

① 中心原子

九个价轨道: 5个 $(n-1)d$

1个 ns

3个 np

- $(n-1)d_{x^2-y^2}$ 、 $(n-1)d_{z^2}$ 、 ns 、 np_x 、 np_y 、 np_z

指向六个配体, 能够以“头碰头”的方式形成 σ 分子轨道

- $(n-1)d_{xy}$ 、 $(n-1)d_{xz}$ 、 $(n-1)d_{yz}$

不指向配体, 只能参与形成 π 分子轨道

1. 正八面体络合物(ML6)中的 σ 分子轨道

② 配体

每个配体提供一个指向金属离子的价轨道(参与形成 σ 键)

↓
记做 $\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_6$

F⁻: $2p_z$ 原子轨道

H₂O: sp^2 杂化原子轨道(孤对电子)

NH₃: sp^3 杂化原子轨道(孤对电子)

N₂: $(1\sigma_g)^2 (1\sigma_u)^2 (2\sigma_g)^2 (2\sigma_u)^2 (1\pi_u)^4 (3\sigma_g)^2$ 中的 $3\sigma_g$ 分子轨道

1. 正八面体络合物(ML₆)中的σ分子轨道

(3) 金属离子价轨道的对称形态

正八面体属于 O_h 点群，该点群中包括48个对称操作

s: 独自属于一个对称形态

s 轨道是非简并的。

在 O_h 群的任一对称操作下变换，s轨道不会发生变化

1. 正八面体络合物(ML6)中的 σ 分子轨道

p_x 、 p_y 、 p_z : 属于同一对称形态

这三个波函数是能量简并的

可以找到对称操作, 使得它们之间相互变换

如, 将 p_x 绕 z 轴(C_4 轴)逆时针旋转 90° , 变换为 p_y

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3个波函数的线性组合,

$$c_1 p_x + c_2 p_y + c_3 p_z$$

1. 正八面体络合物(ML6)中的 σ 分子轨道

$d_{x^2-y^2}$ 、 d_{z^2} : 属于同一对称形态

这两个波函数是能量简并的

两个轨道的形状虽然不同,

但它们可表示为 $d_{z^2-x^2} \pm d_{z^2-y^2}$ (线性组合)

和3个 p 轨道类似, $d_{z^2-x^2}$ 和 $d_{z^2-y^2}$ 形状相同

可以找到对称操作, 使得两者之间相互变换

可以证明,

对任意一个按 O_h 群对称操作进行变换, 总是给出两者的线性组合

1. 正八面体络合物(ML6)中的 σ 分子轨道

d_{xy} 、 d_{xz} 、 d_{yz} ：属于同一对称形态

这三个波函数是能量简并的

对任意一个按 O_h 群对称操作进行变换，总是给出它们的线性组合

它们和前面的 $d_{x^2-y^2}$ 、 d_{z^2} 不属于同一对称形态

按对称操作变换，总是得到 d_{xy} 、 d_{yz} 、 d_{xz} 的线性组合，

而不涉及 d_{z^2} 、 $d_{x^2-y^2}$

1. 正八面体络合物(ML6)中的 σ 分子轨道

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

对称形态的标记:

- 简并性

简并性	1	2	3	4	5
字母	<i>a</i> 或 <i>b</i>	<i>e</i>	<i>t</i>	<i>g</i>	<i>h</i>

若两组轨道的简并度相同，用下标数字1,2..进行区分

- 有无对称中心

*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。

1. 正八面体络合物(ML₆)中的σ分子轨道

将金属离子的价轨道根据对称形态进行标记:

$$s: a_{1g}$$

$$P_x, P_y, P_z: t_{1u}$$

$$d_{x^2-y^2}, d_{z^2}: e_g$$

$$d_{xy}, d_{yz}, d_{xz}: t_{2g}$$

1. 正八面体络合物(ML₆)中的 σ 分子轨道

(4) 配体的群轨道 (对称性匹配轨道)

要组合成有效的 σ 分子轨道，配体和金属离子价轨道的对称性必须一致

单独一个配体轨道，对称性和金属离子价轨道不一致

需要将6个配体的轨道按照中心离子的对称形态进行线性组合，

给出6个新的群轨道 (对称性匹配轨道)

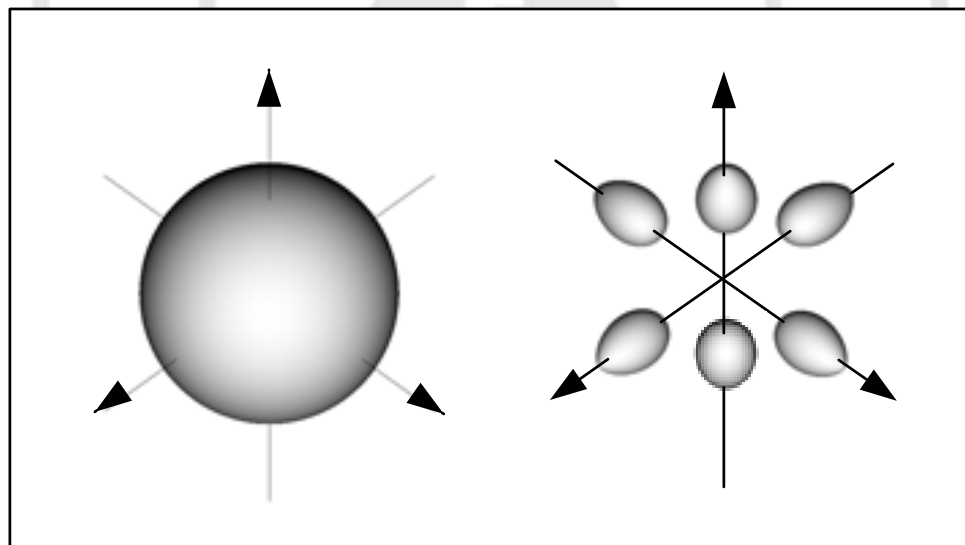
1. 正八面体络合物(ML₆)中的σ分子轨道

① 根据中心离子 s 轨道的对称形态 a_{1g}

将六个配体的轨道作如下线性组合,

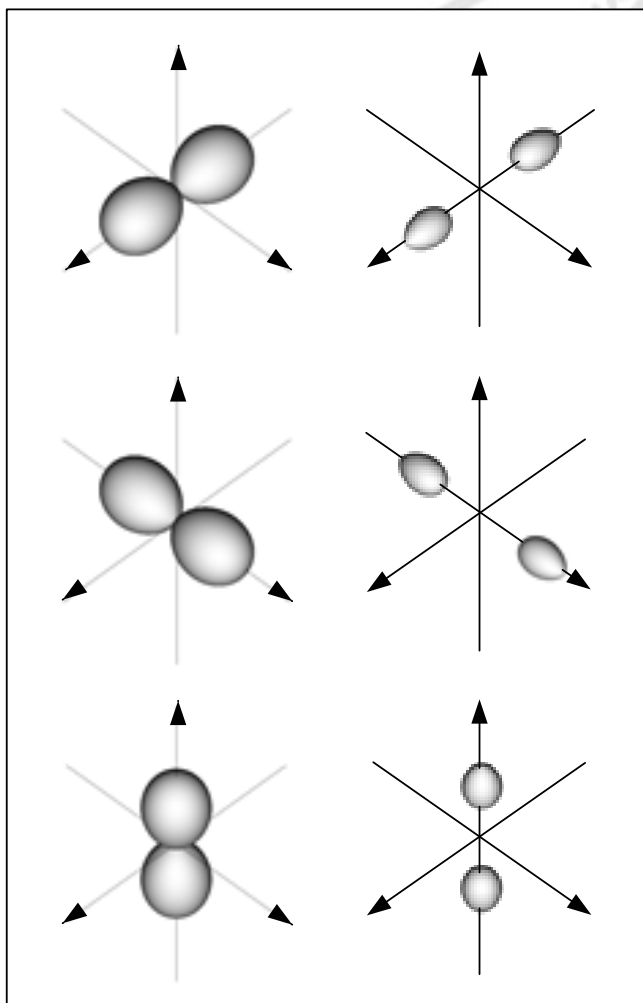
给出相应的配体群轨道 (前面乘以归一化系数)

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



1. 正八面体络合物(ML6)中的 σ 分子轨道

② 根据中心离子 p_x, p_y, p_z 轨道的对称形态 t_{1u}



配体群轨道

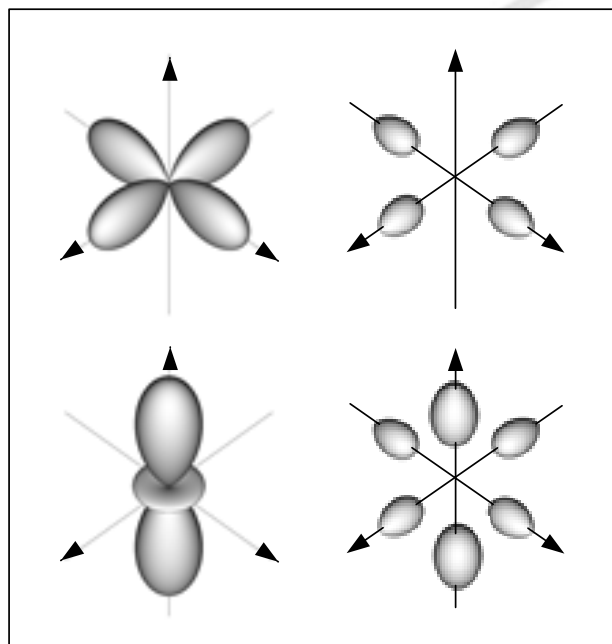
$$\psi_{px} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_1 - \sigma_4)$$

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

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

1. 正八面体络合物(ML6)中的 σ 分子轨道

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



配体群轨道

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

$$\psi_{d_{z^2}} = \frac{1}{2\sqrt{3}}(2\sigma_3 + 2\sigma_6 - \sigma_1 - \sigma_4 - \sigma_2 - \sigma_5)$$

由于 $d_{z^2} = \frac{1}{\sqrt{2}}(d_{z^2-x^2} + d_{z^2-y^2})$

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

1. 正八面体络合物(ML₆)中的σ分子轨道

上面给出三组共六个群轨道，

其对称形态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

1. 正八面体络合物(ML₆)中的σ分子轨道

(5) 分子轨道能级图

金属离子能级顺序

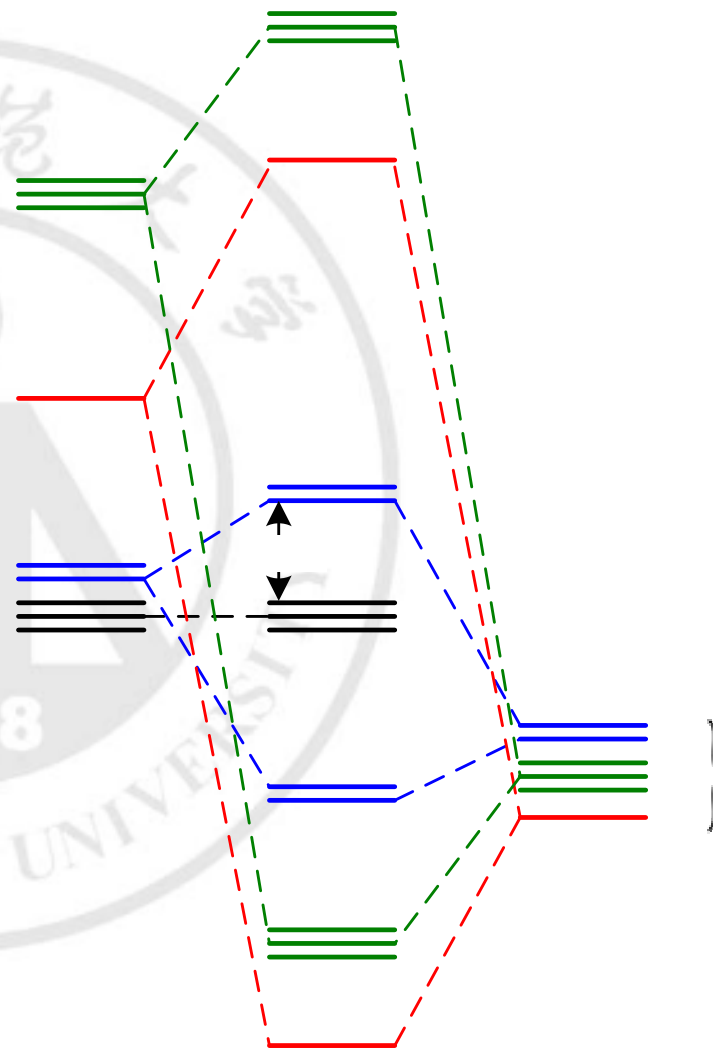
$$(n-1)d < ns < np$$

形成σ分子轨道时

配体轨道能量通常小于 $(n-1)d$

分子轨道也用按照对称形态标记,

标有*号的是反键轨道



1. 正八面体络合物(ML6)中的 σ 分子轨道

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

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

$(n-1)d_{z^2}$ 、 $(n-1)d_{x^2-y^2}$ 轨道与配体轨道的重叠较差,

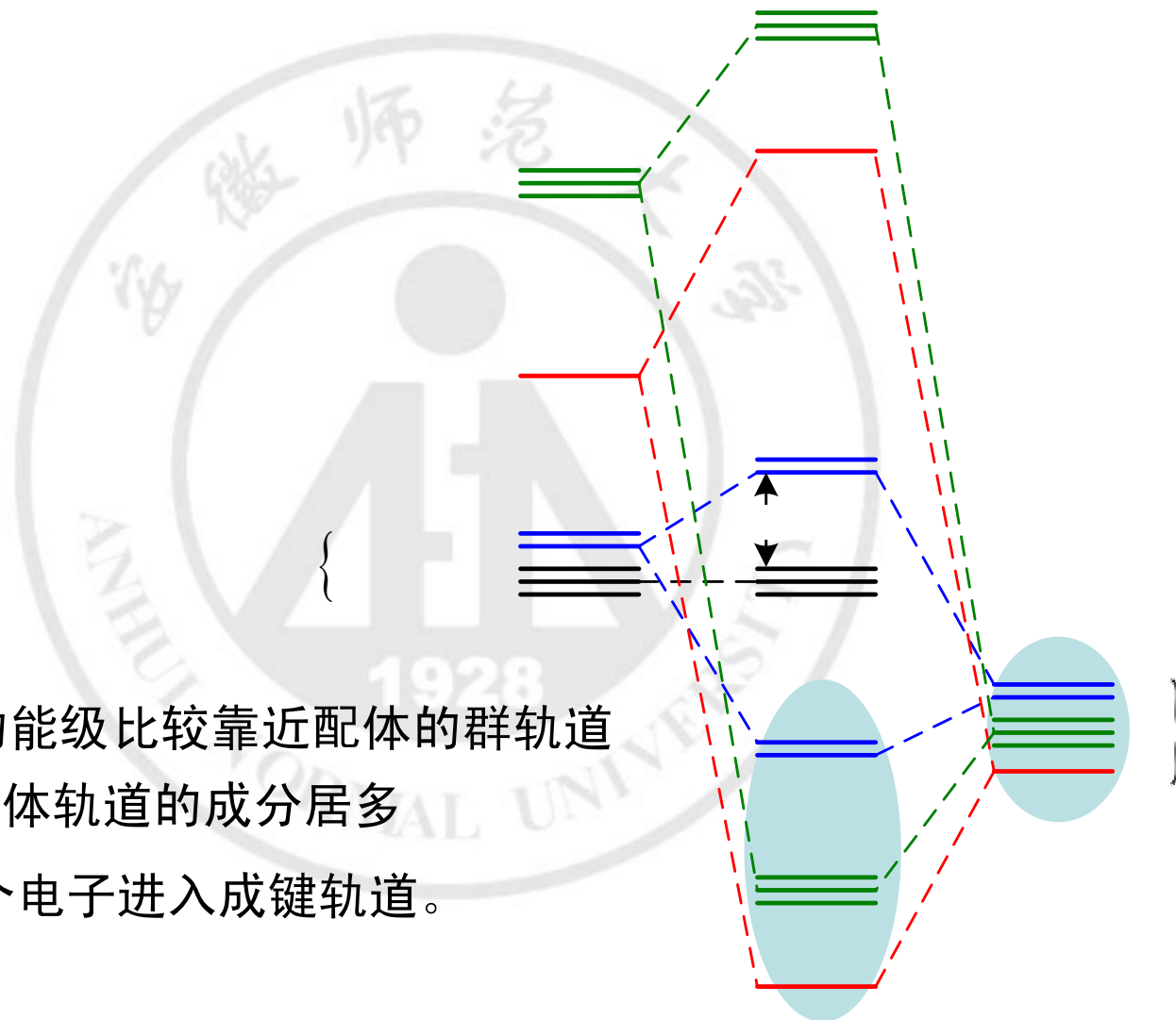
e_g 和 e_g^* 分子轨道的能级分离最小

d_{xy} 、 d_{yz} 、 d_{xz} 轨道没有参与 σ 键合,

t_{2g} 为非键轨道

1. 正八面体络合物(ML₆)中的 σ 分子轨道

- ◆ 六个成键轨道的能级比较靠近配体的群轨道
这些轨道中，配体轨道的成分居多
配体提供的12个电子进入成键轨道。
形成 σ 配键

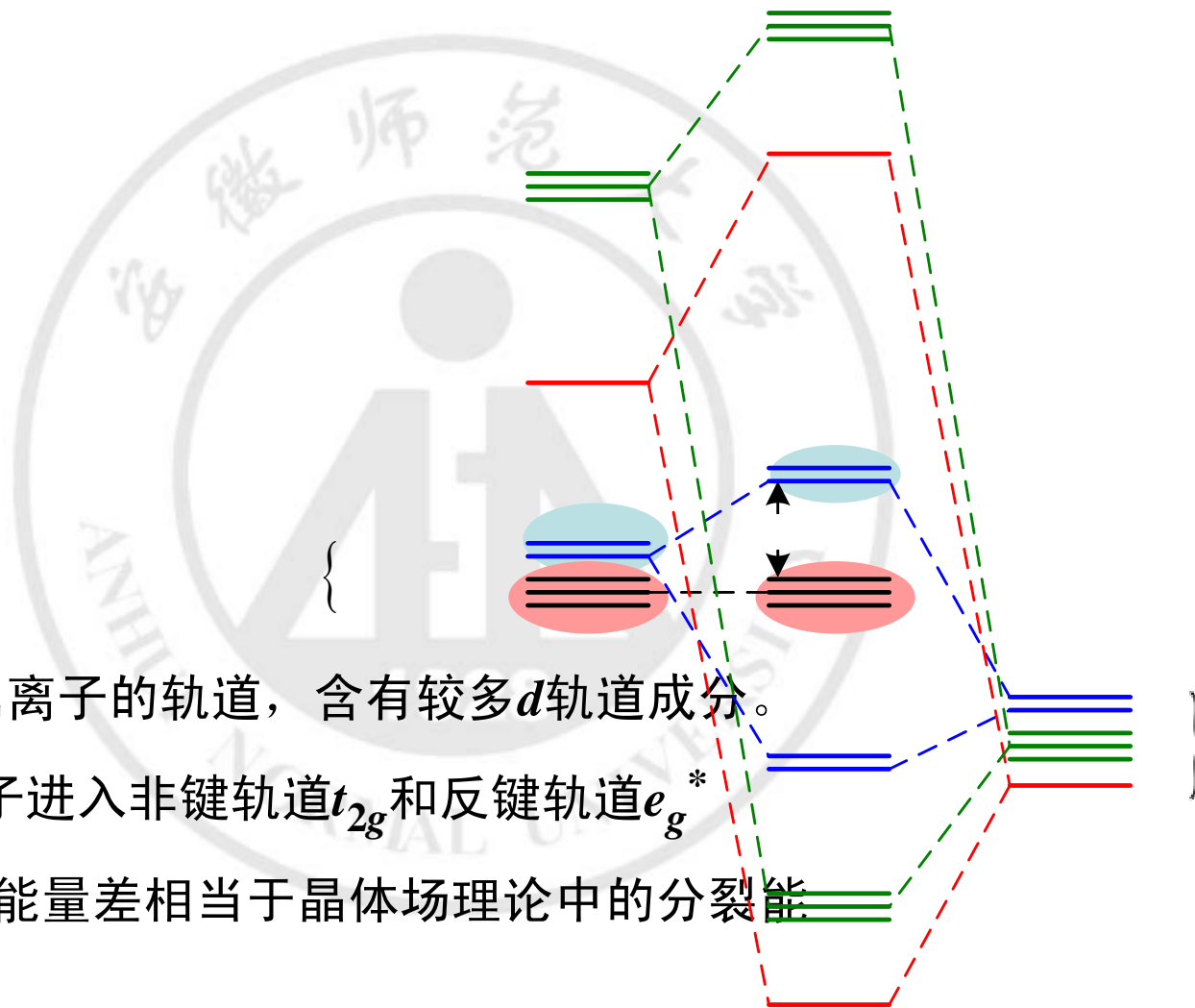


1. 正八面体络合物(ML₆)中的σ分子轨道

◆ e_g^* 能量接近金属离子的轨道，含有较多 d 轨道成分。

金属离子的 d 电子进入非键轨道 t_{2g} 和反键轨道 e_g^*

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. 正八面体络合物(ML6)中的 π 分子轨道

d_{xy}, d_{yz}, d_{xz} (t_{2g})未参与 σ 成键, 但可以参与形成 π 成键

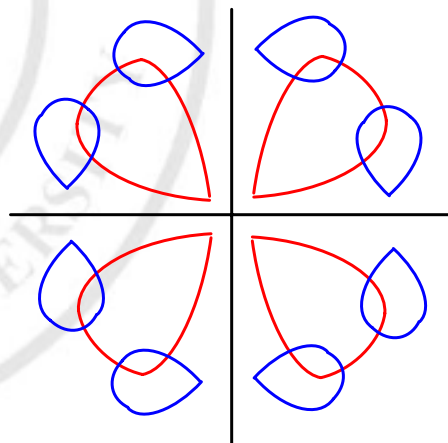
只要配体轨道对称性匹配,

不论是否含有电子, 都能够参与形成 π 分子轨道。

F^- 、 OH^- : $2p_x$ 或 $2p_y$ (充满电子)

PF_3 、 $P(Ph)_3$: $3d$ (空)

N_2 : $1\pi_g$ (空)



2. 正八面体络合物(ML₆)中的 π 分子轨道

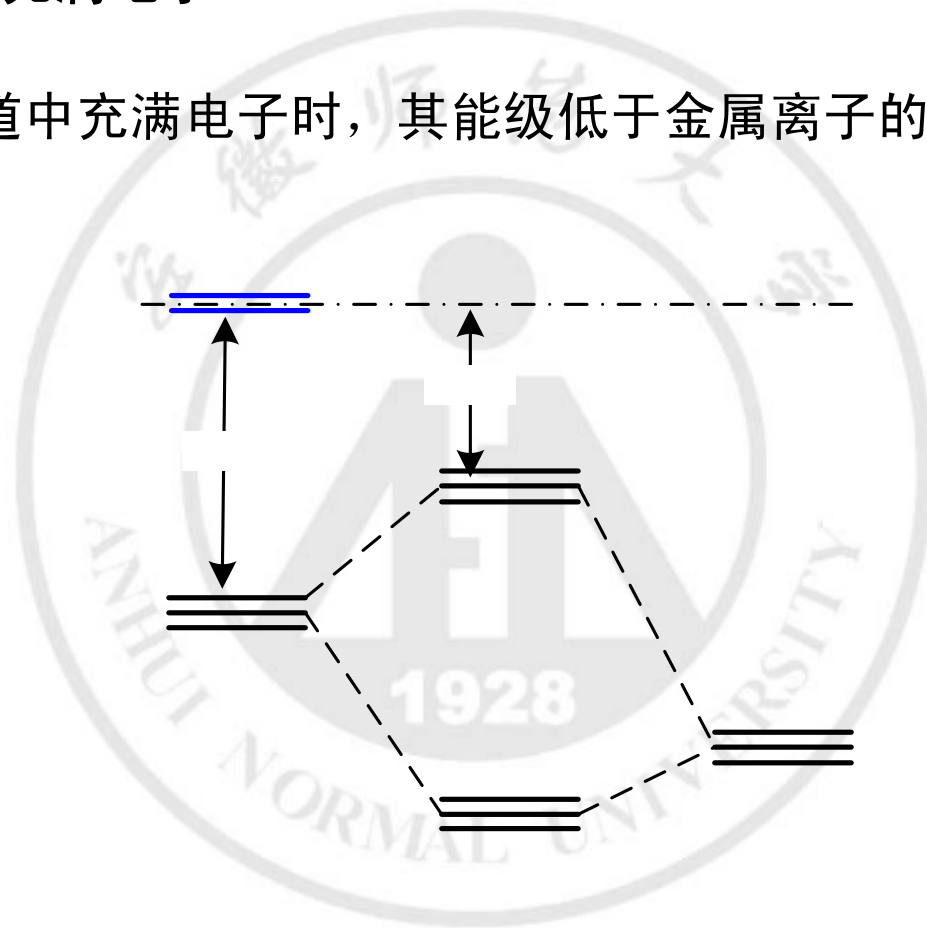
在形成 π 分子轨道前，配体轨道同样要通过线性组合，给出相应的群轨道

金属离子的 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

2. 正八面体络合物(ML₆)中的 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



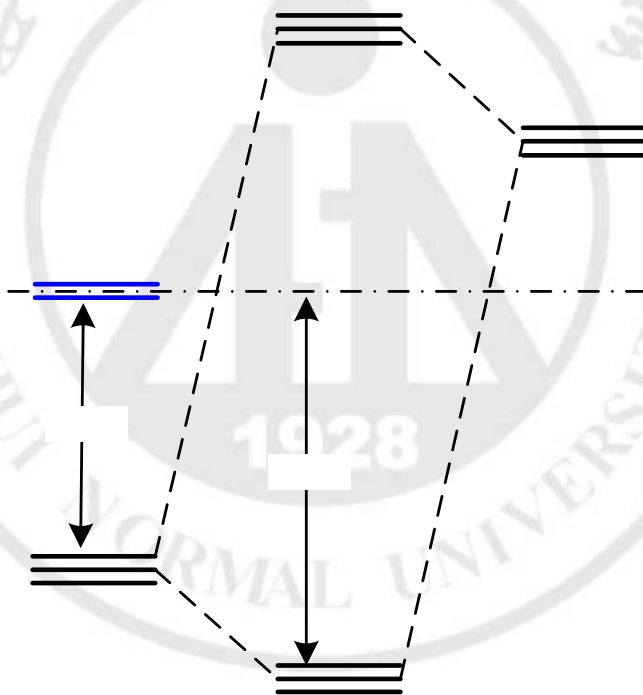
2. 正八面体络合物(ML6)中的 π 分子轨道

- ◆ 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. 正八面体络合物(ML₆)中的 π 分子轨道

(2) 配体轨道中没有电子

配体轨道中没有电子时，其能级高于金属离子的原子轨道



2. 正八面体络合物(ML6)中的 π 分子轨道

- ◆ 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，因而分裂能减小增大

2. 正八面体络合物(ML₆)中的 π 分子轨道

- 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