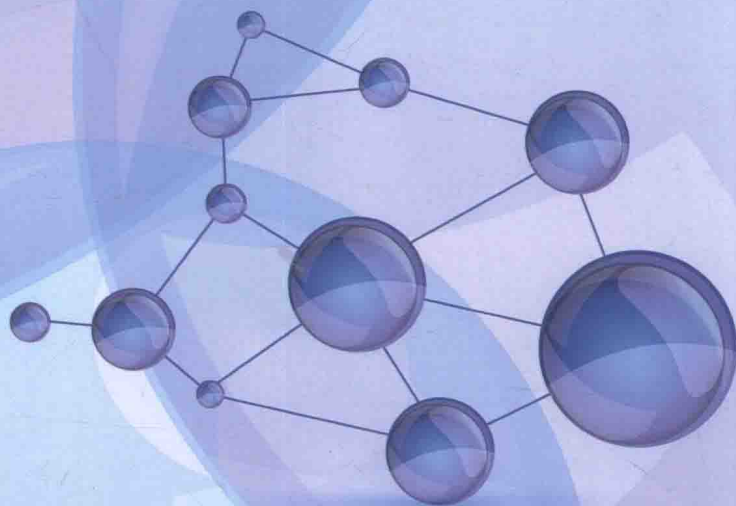


配位化学

成飞翔 ◎ 主 编
杨玉亭 贺池先 任明丽 王丽苹 ◎ 副主编



科学出版社

配位化学

成飞翔 主编

杨玉亭 贺池先 任明丽 王丽革 副主编

科学出版社

北京

内 容 简 介

配位化学正以崭新的面貌快速地发展着,它的成果已渗入科学和应用的诸多领域。本书在编写过程中,注意收集配位化学相关研究方向国内外最新研究进展,对涉及的章节都进行了详细的阐述和举例,突出了相关化学知识的科普性、前沿性和应用性,使读者能够对当今配位化学研究领域的最新成就、发展状况有所了解。本书内容包括:配位化合物,发光金属配合物,配合物的磁性,铁电体配合物,金属有机骨架材料催化剂的基本概念、研究现状及其应用,同时还介绍了生物无机化学的研究现状以及发光配合物分子识别化学。

本书可供高等学校和研究机构的配位化学及相关研究方向研究人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

配位化学 / 成飞翔主编. —北京: 科学出版社, 2017. 4

ISBN 978-7-03-052601-4

I. ①配… II. ①成… III. ①络合物化学 IV. ①O641.4

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2017) 第 078643 号

责任编辑: 霍志国 / 责任校对: 张小霞

责任印制: 张 伟 / 封面设计: 东方人华

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

北京建宏印刷有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2017年4月第 一 版 开本: 720×1000 1/16

2017年4月第一次印刷 印张: 13 3/4 插页: 3

字数: 280 000

定价: 80.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

前 言

当代配位化学沿着广度、深度和应用三个方向发展。随着配位化合物研究的不断深入,科学工作者不再仅仅关注其合成规律和丰富的结构,其在光学、电学、磁学、药学、催化、生物活性、冶金等方面的研究也取得了巨大的进展,其中有些已经应用到实际生活中。本书在写作过程中既考虑了配位化学及具体研究方向基础知识的介绍,又注意总结相关研究方向的最新进展。作者选择了配合物在发光、磁性、铁电、金属有机骨架材料催化剂、生物无机化学、分子识别等领域进行介绍,使读者能够对当今这些研究领域的最新成就、发展状况有所了解。

本书编写分工如下:成飞翔(第1、7章),任明丽(第2章),杨玉亭(第3、4章),王丽苹(第5章),贺池先(第6章),全书由成飞翔统稿。

本书共7章:第1章介绍配合物的基本概念、价键理论、晶体场理论、合成方法及表征手段;第2章对8-羟基喹啉类金属配合物、稀土配合物和过渡金属配合物的发光机理和应用进行简要介绍;第3章从分子基磁性材料的类型、合成策略、研究进展等方面进行介绍;第4章介绍了铁电体配合物的概念、基本类型及研究进展;第5章阐述金属有机骨架材料在多类型催化反应中的应用;第6章简要介绍了生物体中的元素及其作用、生物无机配合物的种类、配合物在药物和生物成像中的研究进展;第7章阐述发光配合物在分子识别方面的原理、应用及研究进展。

本书在撰写的过程中参考了大量书籍,但是由于配位化学研究面非常广,编写人员学术水平有限,尚有许多内容及国内外很多课题组的工作没有总结在本书之中,书中难免出现疏漏和不妥之处,敬请广大读者批评指正。

作 者

2017年3月

目 录

前言

第1章 配位化合物	1
1.1 配合物的化学键理论	1
1.1.1 配合物基本概念	1
1.1.2 价键理论	3
1.1.3 晶体场理论	7
1.2 配合物的合成与表征	11
1.2.1 简单加合制备配合物	11
1.2.2 取代与交换反应制备配合物	11
1.2.3 氧化还原反应制备配合物	12
1.2.4 模板法制备配合物	13
1.2.5 水热、溶剂热合成法	14
1.2.6 配合物的表征	15
参考文献	20
第2章 发光金属配合物	22
2.1 发光金属配合物概述	22
2.1.1 发光金属配合物定义	22
2.1.2 发光机制	23
2.1.3 分类	25
2.2 8-羟基喹啉类金属配合物	28
2.2.1 8-羟基喹啉类金属配合物简介	28
2.2.2 发光机制及其性能	28
2.2.3 8-羟基喹啉类配合物研究现状	30
2.3 稀土配合物	35
2.3.1 稀土元素的光学性质	35
2.3.2 稀土配合物发光理论基础	38
2.3.3 发光稀土配合物的应用	41
2.4 过渡金属发光配合物	46
2.4.1 Re(I)发光配合物	46

2.4.2 Ru(II)发光配合物	46
2.4.3 Ir(III)发光配合物	47
2.4.4 Pt(II)发光配合物	48
2.5 Re(I)、Ru(II)、Ir(III)和Pt(II)发光配合物的应用	49
参考文献	63
第3章 配合物的磁性	66
3.1 抗磁体	68
3.2 顺磁体	69
3.3 长程有序分子磁体	70
3.3.1 铁磁体	70
3.3.2 反铁磁体	72
3.3.3 亚铁磁体	74
3.3.4 弱铁磁体和自旋倾斜	75
3.3.5 变磁体	78
3.4 低维磁体	79
3.4.1 单分子磁体	79
3.4.2 单链磁体	84
3.4.3 低维磁体的研究方法	86
3.5 多功能分子基磁性材料	89
3.6 分子基磁性材料的设计合成策略	90
3.6.1 羧基	91
3.6.2 叠氮桥	92
3.6.3 氰基	93
参考文献	96
第4章 铁电体配合物	98
4.1 铁电体配合物基本概念	100
4.1.1 相变	100
4.1.2 极化作用和电畴	103
4.2 铁电材料的性质测试和研究方法	104
4.3 常见的铁电体配合物	105
4.3.1 酒石酸盐系列	105
4.3.2 甲酸盐系列	109
4.3.3 氨基酸系列	116
4.3.4 丙酸盐系列	121

4.3.5 硫酸盐系列	123
4.4 金属-有机框架配合物的多铁性质	127
参考文献	128
第5章 金属有机骨架材料催化剂	131
5.1 MOFs 材料的类型	131
5.1.1 IRMOFs 系列材料	132
5.1.2 ZIFs 系列材料	132
5.1.3 MILs 系列材料	133
5.1.4 CPL 系列材料	134
5.1.5 PCNs 系列材料	134
5.1.6 UIO 系列材料	134
5.2 MOFs 材料的特点	135
5.2.1 比表面积和孔隙率高	135
5.2.2 孔道尺寸可调	136
5.2.3 催化活性位丰富多彩	136
5.3 MOFs 催化剂的应用	137
5.3.1 CO 的氧化	137
5.3.2 CO ₂ 的还原	139
5.3.3 H ₂ O 的氧化	140
5.3.4 烷烃的氧化	141
5.3.5 烯烃的氧化	143
5.3.6 醇的氧化	144
5.3.7 烯烃加氢	146
5.3.8 芳香烃加氢	147
5.3.9 Knoevenagel 反应	148
5.3.10 Suzuki-Miyaura 偶联反应	150
5.3.11 Sonogashira 偶联反应	151
5.3.12 酯交换反应	153
5.3.13 光催化降解有机物	155
5.3.14 不对称催化	157
5.4 结语	158
参考文献	159
第6章 生物无机化学	162
6.1 生物体中的元素及其作用	162

6.1.1 生物体中的金属元素及其作用	162
6.1.2 生物体中的非金属元素及其作用	165
6.2 生物无机配合物	166
6.2.1 生物无机配体的分类	166
6.2.2 生物无机配合物种类	168
6.3 配合物在生物体中的应用	171
6.3.1 配合物与 DNA 的作用	171
6.3.2 配合物药物的应用研究	173
6.3.3 配合物在生物成像中的应用	180
参考文献	182
第7章 发光配合物分子识别化学	185
7.1 发光配合物分子识别研究	185
7.1.1 配合物分子识别的原理	185
7.1.2 配合物荧光化学传感器	185
7.2 配合物的发光原理	187
7.2.1 稀土配合物的发光机理	187
7.2.2 过渡金属配合物的发光机理	188
7.3 配合物荧光化学传感器的设计机制及应用	189
7.3.1 配合物荧光化学传感器的设计机制	189
7.3.2 配合物荧光化学传感器在环境生物分析中的应用	197
7.4 配合物荧光化学传感器的发展现状与前景	210
参考文献	211

彩图

第1章 配位化合物

配位化学是无机化学中一门新兴的极其重要的分支学科,所研究的主要研究对象是配位化合物。目前,配位化学在合成、结构、性质、理论研究和应用等方面取得了一系列的进展,它不仅已经渗透到有机化学、分析化学、物理化学和生物化学等领域,而且与这些基础学科融合,产生了具有广阔发展前景的前沿学科,如金属有机化学、生物无机化学等,其研究成果已被广泛用于催化、生物模拟、新型无机材料等诸多具有实际应用前景的领域。本章阐述了配位化合物的基本概念、价键理论、晶体场理论、合成方法及表征手段。

1.1 配合物的化学键理论

1.1.1 配合物基本概念

配位化合物简称配合物,是指由一定数目的可以给出孤对电子或多个不定域电子的离子或分子和利用空轨道接受孤对电子或多个离域电子的原子或离子,按一定的组成和空间结构所形成的化合物。

配合物由内界和外界两部分组成。内界又称配离子,由中心原子与一定数目的中性分子或阴离子以配位键结合形成,中性分子或阴离子又称配位体(简称配体),配体中与中心原子形成配位键的原子称为配位原子,中心原子形成配位键的数目称为配位数。与配离子带相反电荷的其他离子称为外界,内界与外界之间以离子键结合,在溶液中可完全解离。也有一些配位化合物只有内界,没有外界,如 $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ 。

1. 中心原子

中心原子位于配合物的中心,它的基本特征是具有空轨道,可接受配体提供的孤对电子或多个不定域电子形成配位键。中心原子一般是过渡元素的金属原子或离子,如 Ni 、 Fe 、 Fe^{3+} 、 Co^{3+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Hg^{2+} 等。

2. 配体与配位原子

配体是含有孤对电子或多个不定域电子的中性分子或阴离子,如 NH_3 、 H_2O 、

Cl^- 、 CN^- 、 SCN^- 、乙烯、1,3-丁二烯等。形成配离子时,配体的孤对电子填充到中心原子的空轨道而形成配位键。配体中含有孤对电子且与中心原子直接键合的原子,称为配位原子,如 NH_3 中的 N, H_2O 中的 O 等。常见的配位原子有 N、C、O、S、F、Cl、Br、I。

只含有一个配位原子的配体称为单齿配体,如 NH_3 、 H_2O 、 X^- 、 CN^- 、 SCN^- 。含有两个或两个以上的配位原子,与中心原子可同时生成两个或两个以上配位键的配体称为多齿配体。例如,乙二胺($\text{NH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—NH}_2$, en)中两个氨基 N 原子都是配位原子,因此乙二胺为双齿配体。同理,氨基三乙醇中一个氨基 N 原子和三个羟基 O 原子都为配位原子,因此氨基三乙醇为四齿配体。多齿配体通过两个或两个以上配位原子与一个中心原子配位时,可形成环状结构的配合物,这种配合物称为螯合物。如 $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$ 中,两个乙二胺犹如螃蟹的双螯钳住中心原子,形成了两个五元环。

3. 配位数

配合物中配位键的数目或者直接与中心原子结合的配位原子的总数称为配位数。一般为 2、4、6、8,常见的是 2、4、6,如 $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ 中 Ag^+ 的配位数是 2, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 中 Cu^{2+} 的配位数是 4, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$ 中 Cr^{3+} 的配位数是 6。在 $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$ 中 Cu^{2+} 的配位数是 4,因为一个乙二胺分子中有两个配位原子,两个乙二胺则与 Cu^{2+} 形成四个配位键。因此,对于单齿配体的配合物,配位数=配位体的总数;对于多齿配体,配位数为配体数乘以每个配体中所含的配位原子数。如 $[\text{Ca}(\text{EDTA})]^{2-}$ 中,EDTA 为六齿配体, Ca^{2+} 的配位数为 6。

4. 配离子的电荷

配离子所带电荷等于中心离子电荷与所有配体的电荷的代数和。如 $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ 中,配离子的电荷数是: $(+2) + 4 \times (-1) = -2$ 。若已知配离子和配体的电荷数,也可求出中心原子的电荷数,如 $[\text{PtCl}_3(\text{NH}_3)]^-$ 中, NH_3 为中性分子, Cl^- 为 -1,可知 Pt 的电荷数为 +2。由于配合物是电中性的,也可根据外界离子的电荷来确定配离子的电荷,如 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 和 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 中,配离子的电荷数分别为 -3 和 -4。

5. 配位数与空间构型

配合物中的配体均在中心离子的周围按一定的几何构型排列,具有一定的空间构型。配体只有按这种空间构型在中心离子周围排布时,配合物才能处于最稳定的状态。通过一些现代分析检测技术,如单晶衍射法、旋光光度法、偶极矩、磁矩、紫外及可见光谱、红外光谱、核磁共振等,可以确定配合物的空间构型。实验表

明,中心离子的配位数与配合物的空间构型及性质密切相关。配位数不同的配离子的空间构型一般不同;即使配位数相同,由于中心离子和配体种类以及相互作用不同,配离子的空间构型也可能不同。

1.1.2 价键理论

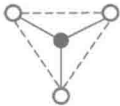
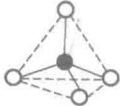
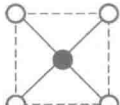
1. 价键理论基本要点

价键理论认为中心原子和配位原子通过共价键结合,其基本要点如下:

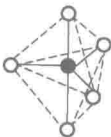
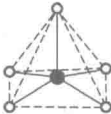
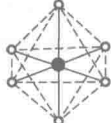
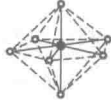
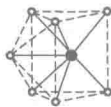
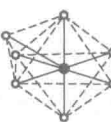
(1) 配合物中的配位原子提供孤对电子,是电子对给予体,而中心原子提供与配位数相同数目的空轨道,是电子对接受体。配位原子的孤对电子填入中心原子的空轨道形成配位键。中心原子所提供的空轨道先进行杂化,形成数目相等、能量相同、具有一定空间伸展方向的杂化轨道,杂化轨道与配位原子的孤对电子沿键轴方向重叠成键。

(2) 中心原子的杂化轨道具有一定的空间取向,这种空间取向决定了配体的排布方式,所以配合物具有一定的空间构型(表 1-1),如 $[\text{FeF}_6]^{3-}$ 中 Fe^{3+} 的 6 个 sp^3d^2 杂化轨道,为了减小相互之间的排斥,空间构型以正八面体取向。

表 1-1 轨道杂化类型与配位个体的几何构型

配位数	杂化类型	几何构型	实例
2	sp	直线形 	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 、 $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ 、 $[\text{CuCl}_2]^-$
3	sp^2	平面等边三角形 	$[\text{CuCl}_3]^{2-}$ 、 $[\text{HgI}_3]^-$
4	sp^3	正四面体形 	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 、 $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ $[\text{HgI}_4]^{2-}$ 、 $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$
	dsp^2	正方形 	$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ 、 $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$

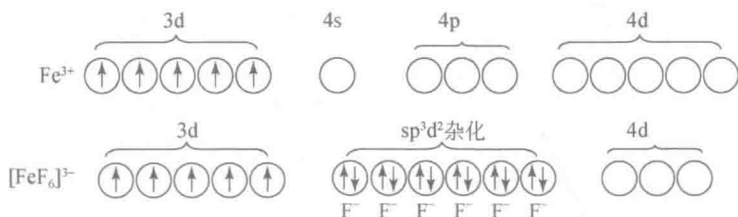
续表

配位数	杂化类型	几何构型	实例
5	dsp^3 sp^3d d^3sd	三角双锥形 	$[Fe(CO)_5]$ 、 $[Mn(CO)_5]^-$ 、 $[CdCl_5]^{2-}$
	d^2sp^2 d^4s	四方锥形 	$[Co(CN)_5]^{3-}$ 、 $[InCl_5]^{2-}$
6	sp^3d^2	正八面体形 	$[FeF_6]^{3-}$ 、 $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ 、 $[CoF_6]^{3-}$
	d^2sp^3		$[Fe(CN)_6]^{3-}$ 、 $[Fe(CN)_6]^{4-}$ 、 $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ 、 $[PtCl_6]^{2-}$
	d^4sp	三角棱柱形 	$[Re(S_2C_2Ph_2)_3]$
7	sp^3d^3	五角双锥形 	$[ZrF_7]^{3-}$ 、 $[UO_2F_5]^{3-}$
	d^4sp^2	单帽三棱柱形 	$[NbF_7]^{2-}$ 、 $[TaF_7]^{2-}$
	d^5sp	单帽八面体形 	$[NbOF_6]^{3-}$

2. 外轨型与内轨型配合物

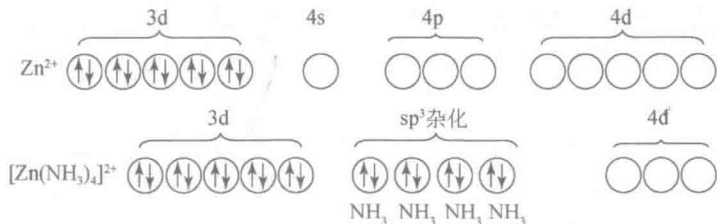
1) 外轨型配合物

若中心原子以最外层轨道(ns, np, nd)进行杂化,用这些杂化轨道和配位原子形成的配位键,则称为外轨配位键,生成的配合物称为外轨型配合物。例如, $[\text{FeF}_6]^{3-}$ 中 Fe^{3+} 的价电子层结构为 $3d^5$, 当 Fe^{3+} 与 F^- 配位形成配离子时, Fe^{3+} 原有的电子层结构不变, 用一个 $4s$ 、三个 $4p$ 和两个 $4d$ 轨道组合成六个 sp^3d^2 杂化轨道, 接受六个 F^- 提供的孤对电子形成六个配位键。



这类配合物还有 $[\text{CoF}_6]^{3-}$ 、 $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 等。形成外轨型配合物时,由于中心原子的电子分布不受配体影响,仍保持原有的电子层构型,所以配合物的中心原子未成对电子数仍与自由离子相同。这类配合物的中心原子电荷较低,或配位原子的电负性较大,如卤素、氧等,它们不易给出孤对电子,对中心原子影响较小,中心原子原有的电子层构型不变,仅用外层空轨道杂化,再与配体结合形成外轨型配合物。

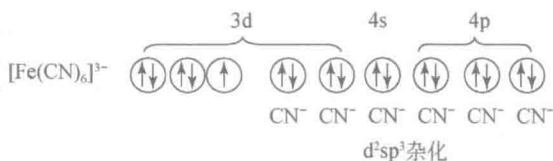
另有一些金属离子,如 Ag^+ 、 Cu^+ 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Hg^{2+} , 其 $(n-1)d$ 轨道全充满,没有可利用的内层轨道,故任何配体与它们结合都只能形成外轨型配合物。如 $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 中 Zn^{2+} 价电子层结构为 $3d^{10}$, 它的最外层 $4s$ 、 $4p$ 、 $4d$ 轨道都空着,在 Zn^{2+} 与 NH_3 形成配合物时, Zn^{2+} 原有的电子层结构不变,用一个 $4s$ 和三个 $4p$ 轨道组成四个 sp^3 杂化轨道,接受四个 NH_3 提供的四对孤对电子形成正四面体配合物。



2) 内轨型配合物

若中心原子以次外层轨道和最外层轨道进行杂化,用这些杂化轨道和配位原子形成配位键,称为内轨配位键,生成的配合物称为内轨型配合物。当中心原子电

荷较高(如 Fe^{3+} 、 Co^{3+} 等),或配位原子的电负性较小(如 C、N 等)时,中心原子对配体吸引力强,或配体较易给出孤对电子,对中心原子的影响较大,使其价电子层结构发生变化,($n-1$)d 轨道上的成单电子被强行配对,空出内层能量较低的($n-1$)d 轨道与 ns 、 np 轨道进行杂化,形成数目相同、能量相等的杂化轨道,与配体结合形成内轨型配合物。例如, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 配离子中的 Fe^{3+} 在配体 CN^- 影响下,3d 轨道中的五个成单电子重排占据 3 个 d 轨道,剩余 2 个空的 3d 轨道同外层 4s、4p 轨道形成 6 个 d^2sp^3 杂化轨道与 6 个 CN^- 成键,形成正八面体配合物。内轨型配合物由于使用了($n-1$)d 轨道,形成的配位键的键能较大,稳定性较高。



3. 电中性原理

价键理论遇到的一个问题是,配合物中由于配体提供了孤对电子,使得中心原子上有高的负电荷积累,似乎许多配合物不可能稳定存在。例如, $\text{Cr}(\text{CO})_6$ 等羰基配合物是特殊低价态(零价或负价)金属的配合物,如果只形成 σ 键,原来低价态的中心原子接受电子后要带上较大的负电荷,这就会阻止配体进一步向中心原子授予电子,从而使配合物稳定性下降,但事实上许多羰基配合物是稳定存在的。为了解决这个问题,Pauling 提出了电中性原理:中心原子上的静电荷量越接近于零,配合物越能稳定存在。

根据电中性原理,Pauling 提出了配合物的中心原子不可能有高电荷积累的两个解释:其一,由于配位原子通常都具有比金属中心更高的电负性,因而配位键电子对不是等同地被成键原子共享,而是偏向配体一方,这有助于消除中心原子上的负电荷积累,称为配位键的部分离子性。如果仅靠配位键的部分离子性全部消除中心原子的负电荷积累对羰基配合物来说是不可能的,于是 Pauling 提出第二种解释,即中心原子通过反馈 π 键把 d 电子回授给配体的空轨道,从而减轻中心原子上负电荷的过分集中。

在配合物形成过程中,中心原子与配体形成 σ 键时,如果中心原子的某些 d 轨道(如 d_{xy} 、 d_{yz} 和 d_{zx})有孤对电子,而配体有能量合适且对称性匹配的空 π 分子轨道(如 CO 中有空的 π^* 轨道)或空的 p 或 d 轨道,则中心原子可以反过来将其 d 电子给予配体,形成反馈 π 键。例如,CO 的 π_{2p}^* 为空的反键轨道,与中心原子的 d 轨道有相同的对称性,可以形成如图 1-1 所示的反馈 π 键。

形成反馈 π 键的条件是配体具有空轨道,中心原子具有 d 电子。碱金属、碱土

金属等非过渡金属元素没有 d 电子,不能形成反馈 π 键。 Sn^{2+} 、 Sb^{3+} 、 Pb^{2+} 、 Bi^{3+} 等离子虽有 d 电子,但被 s 电子屏蔽了,也不能形成反馈 π 键,所以它们生成配合物的能力很弱,更不能生成羰基化合物。 In^{3+} 、 Sn^{4+} 、 Sb^{5+} 、 Ge^{4+} 等虽有 d 电子,但由于中心原子的正电荷太高,也不能形成反馈 π 键。故反馈 π 键常存在于低氧化态或零价过渡金属的配合物中,在具有反馈 π 键的配合物中,由于 σ 键和反馈 π 键的协同作用,配合物达到电中性,稳定性增大。

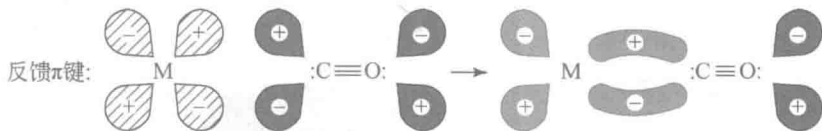


图 1-1 金属羰基配合物中反馈 π 键的形成

1.1.3 晶体场理论

1. 晶体场理论要点

晶体场理论认为,配体与中心原子之间的静电吸引是使配合物稳定的根本原因。由于这个力的本质类似于离子晶体中的作用力,所以该理论取名为晶体场理论。这意味着我们可以将配合物中的中心原子与它周围的原子(或离子)所产生的电场作用看作类似于置于晶格中的一个小空穴上的原子所受到的作用。晶体场理论认为中心原子上的电子基本定域于原先的原子轨道,中心原子与配体之间不发生轨道的重叠,完全忽略了配体与中心原子之间的共价作用。

晶体场理论模型的要点如下:

(1) 在配合物中,金属中心与配体之间的作用类似于离子晶体中正、负离子间的静电作用,这种作用是纯粹的静电排斥和吸引,即不形成共价键。

(2) 金属中心在周围配体的电场作用下,原来能量相同的 5 个简并 d 轨道分裂成能量高低不同的几组轨道,有的轨道能量升高,有的轨道能量降低。

(3) 由于 d 轨道能级的分裂,d 轨道上的电子重新排布,使体系的总能量有所降低,即给配合物带来了额外的稳定化能,形成稳定的配合物。

2. 中心原子 d 轨道的能级分裂

作为中心原子的过渡金属离子,d 轨道共有 $d_{x^2-y^2}$ 、 d_{z^2} 、 d_{xy} 、 d_{yz} 、 d_{zx} 五种形式,它们是一组能量相同的简并轨道,但在空间的伸展方向不同。如果将一个金属

离子放在一个球形对称的负电场的中心,由于 d 轨道在各方向上所受到的排斥作用是相同的,因此 d 轨道的能量会升高,但不分裂,仍为一组简并的 d 轨道。如果将金属离子放在非球形对称的配体负电场中,则情况就不一样了。

1) d 轨道在正八面体场中的能级分裂

晶体场理论表示出了金属离子的 d 电子是怎样受到配体所带负电荷影响的。首先考虑金属离子 M^{n+} 被 6 个按高对称的八面体构型排列的配体配位的情况,如图 1-2 所示。将八面体场的构建假想为 3 个阶段,如图 1-3 中的阶段 I ~ III。

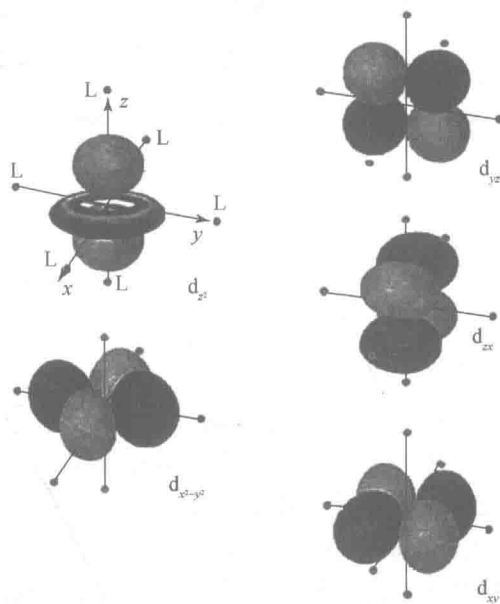


图 1-2 八面体场中 d 轨道和配体 L 的相对取向示意图

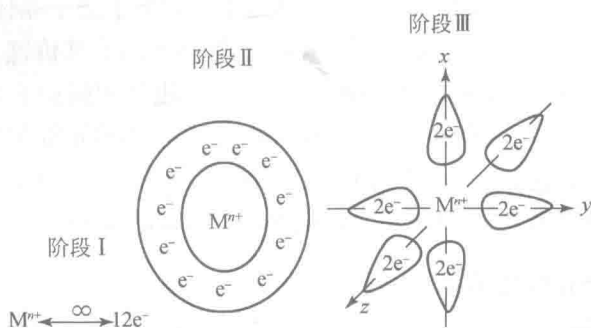


图 1-3 构造八面体场的三个假想阶段

阶段Ⅰ:假设 M^{n+} 是一个 d^1 组态的阳离子(如 Ti^{3+}),配体所提供的 6 对孤对电子相当于 12 个电子的作用,当配体与金属相距无限远时,金属的 d 电子可以等地占据 5 个简并 d 轨道中的任意一个,这就是 d^1 体系自由离子的状态。

阶段Ⅱ:如果由配体组成的带负电荷的静电场是一个以 r_{M-L} 为半径的球形对称场, M^{n+} 处于球壳中心,球壳表面上均匀分布着 $12e^-$ 的负电荷,原来自由离子的 d 电子不论处于哪一个 d 轨道都受到等同的排斥作用,因此 5 个 d 轨道并不改变其简并状态,只是在总体上能量升高。

阶段Ⅲ:当改变负电荷在球壳上的分布,将它们集中在球的内接八面体的 6 个顶点时,每个顶点所分布的电荷为 $2e^-$ 。由于球壳上的总电量仍为 $12e^-$,d 电子受到的总排斥力不会改变,因而不会改变 5 个 d 轨道的总能量,但是单电子处在不同轨道时受到的排斥力不再完全相同,即 5 个 d 轨道不再处于简并状态。根据 d 轨道在空间分布的特点,这 5 个 d 轨道将分为 2 组: e_g 组轨道(d_{z^2} 、 $d_{x^2-y^2}$)的电子云沿坐标轴分布,直接指向配体(偶极子的负端),位于该组轨道中的单电子所受到的排斥力相对较大;而 t_{2g} 组轨道(d_{xy} 、 d_{yz} 、 d_{zx})的电子云分布在坐标轴之间,该组轨道中的单电子所受到的排斥力相对较小,将比 e_g 组轨道有利于电子占据,即在八面体场中 5 个 d 轨道分裂为 2 组。根据量子力学能量重心守恒原理,相对于球对称场的能量, e_g 组轨道能量升高了 $\frac{3}{5}\Delta_0$, t_{2g} 组能量降低了 $\frac{2}{5}\Delta_0$, Δ_0 为 e_g 和 t_{2g} 轨道的能级差,称为八面体场分裂能。

2) d 轨道在正四面体中的能级分裂

当形成四面体配合物时,4 个配体处在四面体的 4 个顶点,如图 1-4 所示。 t_2 组轨道(d_{xy} 、 d_{yz} 、 d_{zx})的电子云极大值指向立方体棱边的中点,距配体较近,受到较强的静电作用; e 组轨道(d_{z^2} 、 $d_{x^2-y^2}$)的电子云极大值指向立方体棱边的面心,距配体较远,受到较弱的静电排斥作用。因此,当过渡金属离子 M^{n+} 被 4 个按四面体排列的配体配位时, d_{z^2} 、 $d_{x^2-y^2}$ 将比 d_{xy} 、 d_{yz} 、 d_{zx} 更有利于电子占据,因此在四面体场的作用下,轨道的分裂情况与八面体场正好相反,过渡金属离子的 5 个 d 轨道分裂成一组能量较高的三重简并 t_2 轨道和一组能量相对较低的二重简并 e 轨道。按照能量重心守恒原理,相对于球对称场, t_2 组轨道能量升高了 $\frac{2}{5}\Delta_t$, e 组能量降低了 $\frac{3}{5}\Delta_t$, Δ_t 为 e 和 t_2 轨道的能级差,称为四面体场的分裂能。由于在四面体场中 5 个 d 轨道都在一定程度上偏离了配体,不像八面体场中配体直接指向金属离子的 d 轨道,因此可以推测: $\Delta_t < \Delta_0$ 。在 $M-L$ 键及其键距大致相同的情况下,通常 $\Delta_t \approx \frac{4}{9}\Delta_0$ 。