

从配位场到分子轨道

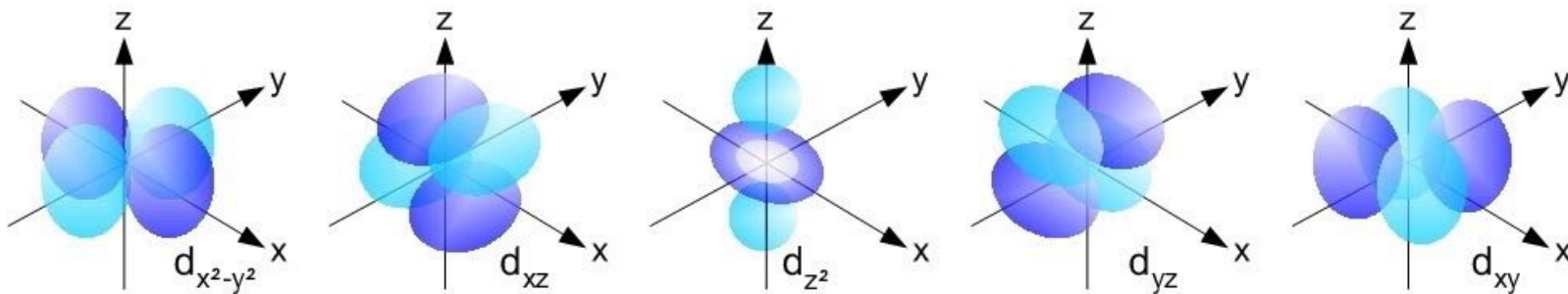
MAR 17



赤血盐鲜艳如血，颜色来源于铁(III)氰酸根。而组成类似的亚铁氰化钾是淡黄色晶体，这种差异于内部的电子结构

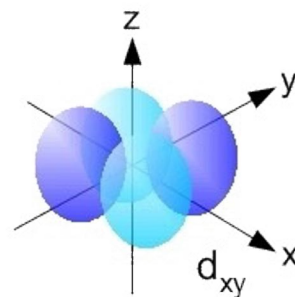
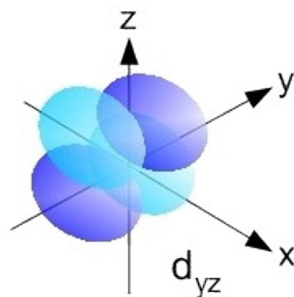
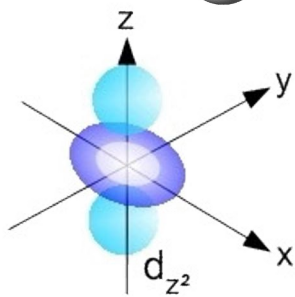
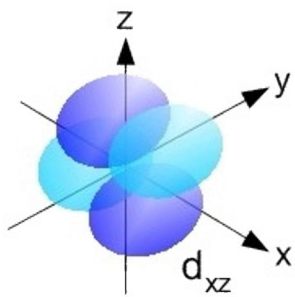
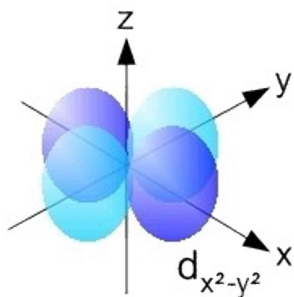
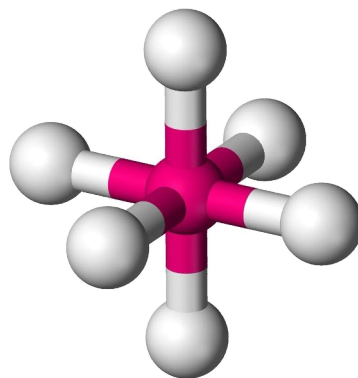
配位场理论回顾

- 配位场理论 = 晶体场理论 + 分子轨道理论
- 晶体场理论是在1930s由汉斯·贝特(1967年诺贝尔物理奖)和约翰·范扶累克(1977年诺贝尔物理奖)提出的理论
- 根据晶体场理论，配合物的相互作用源于金属离子和配体的静电力。
考虑五个**简并**的d轨道 (简并：不同的轨道能量相同)

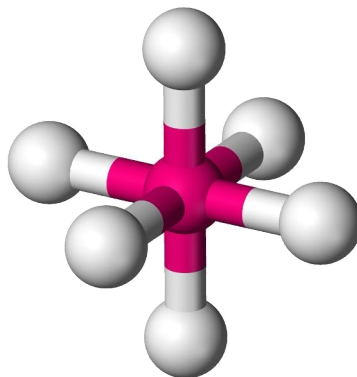


晶体场理论

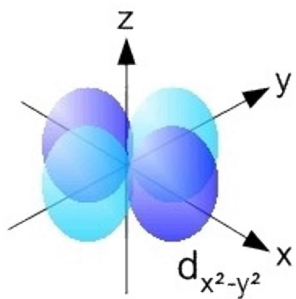
- 配体的电子与d轨道电子有排斥，排斥会增加轨道能量，从而使得d轨道能量发生变化（去简并）。部分轨道能量升高，部分轨道能量降低
- 以八面体场为例，六个配体从x、y、z三个角度接近中心金属



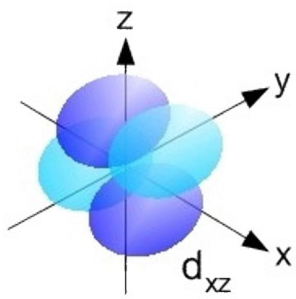
晶体场



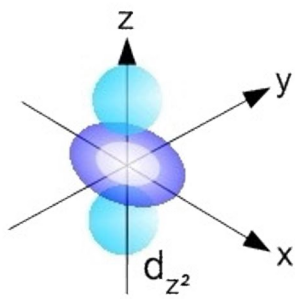
排斥大



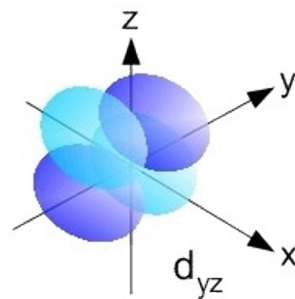
排斥小



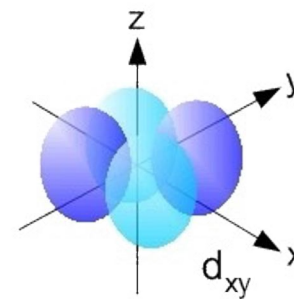
排斥大



排斥小

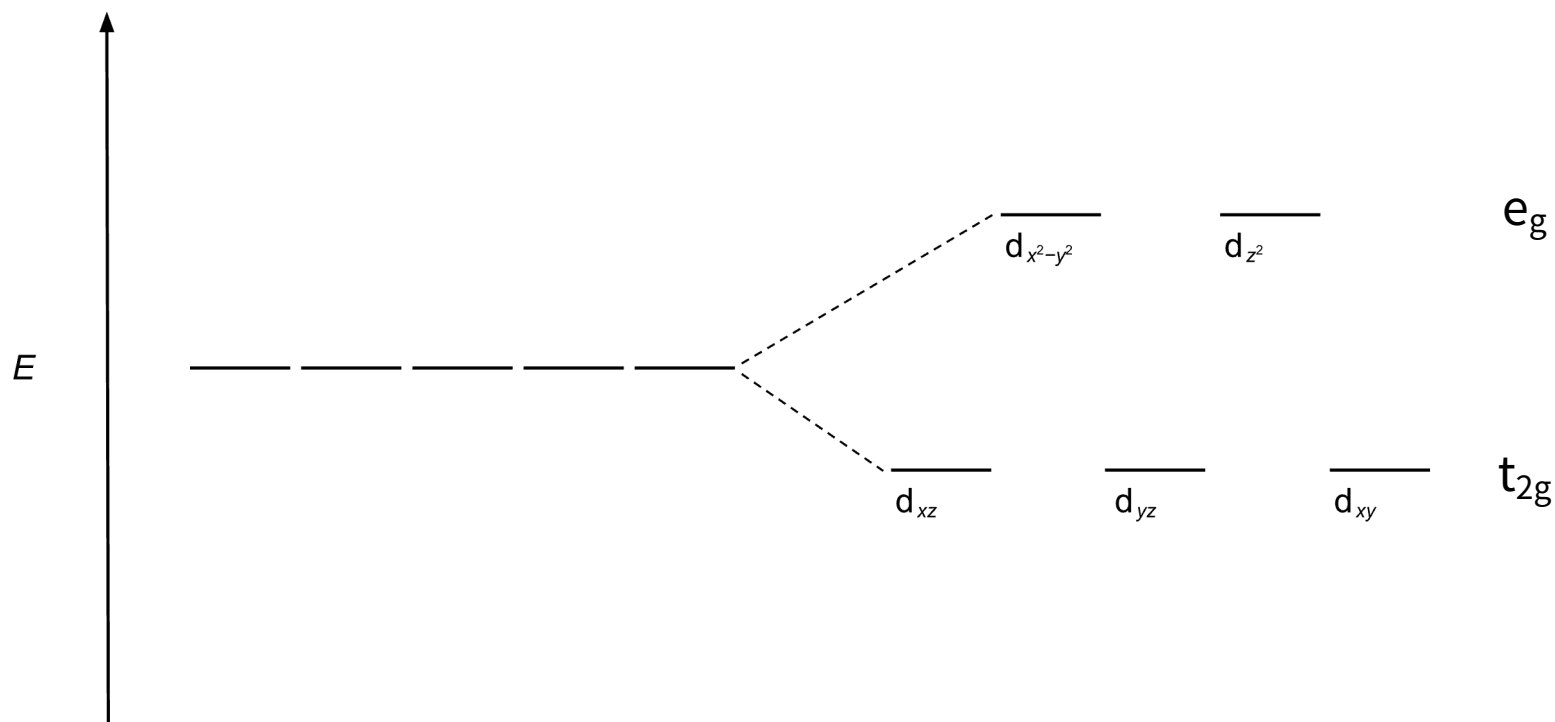


排斥小



晶体场

- 八面体配合物，5个d轨道被裂分为两组，也可记为 t_{2g} 和 e_g
- 两组轨道之间的能量差称为**晶体场分裂能**，用 Δ 表示



晶体场分裂能

- 晶体场分裂能的大小与很多因素有关：
 1. 何种金属离子：第二过渡系具有远大于第一过渡系金属的分裂能
 2. 金属的氧化数：高氧化数会导致更大的分裂能
 3. 配体排列方式：八面体、三方锥
 4. 配位数：八面体、四面体
 5. 配体种类：导致分裂能更大的配体称为强场配体
- 分裂能可通过d-d跃迁对应的光谱测定
- 注意：对于超过一个d电子的离子，不能直接从波长获得 Δ 值，因为存在电子之间的相互排斥

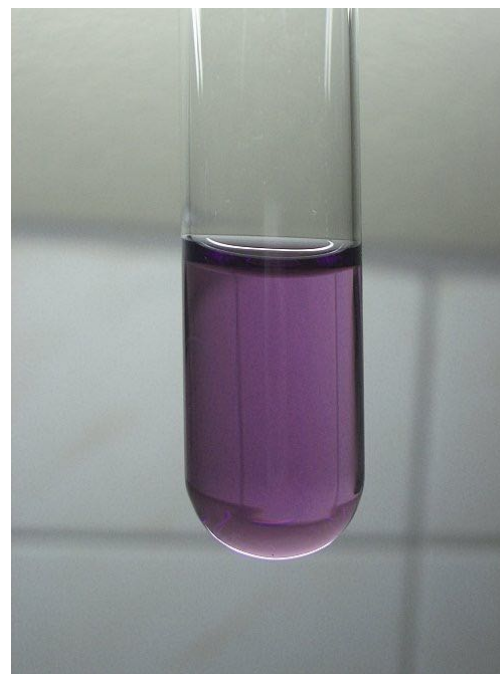
晶体场分裂能

- Q: 六水合钛(III)离子在493 nm处有最大吸收, 请计算分裂能 (以 cm^{-1} 表示), 并给出 cm^{-1} 与 J mol^{-1} 的关系

$$493 \text{ nm} = 20300 \text{ cm}^{-1}$$

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

$$1 \text{ cm}^{-1} = 11.96 \text{ J mol}^{-1}$$



晶体场分裂能

- 第一过渡系+2和+3价金属水合离子 $M(H_2O)_6^{n+}$ 的分裂能如下

金属	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
+2 /cm ⁻¹	12300	9250	≈7850	9350	8400	8600	7850
+3 /cm ⁻¹	18400	17400	15800	14000	16750		

Inorganic Chemistry 5th Edition, G.L. Miessler et al., P374

- Co^{3+} 和 Rh^{3+} 的配合物分裂能如下

配体	H ₂ O	NH ₃	en	CN ⁻
Co^{3+}/cm^{-1}	20700	22900	23200	34800
Rh^{3+}/cm^{-1}	27000	34000	34600	45500

无机化学 第六版, W. O. R. Armstrong, P582

晶体场分裂能

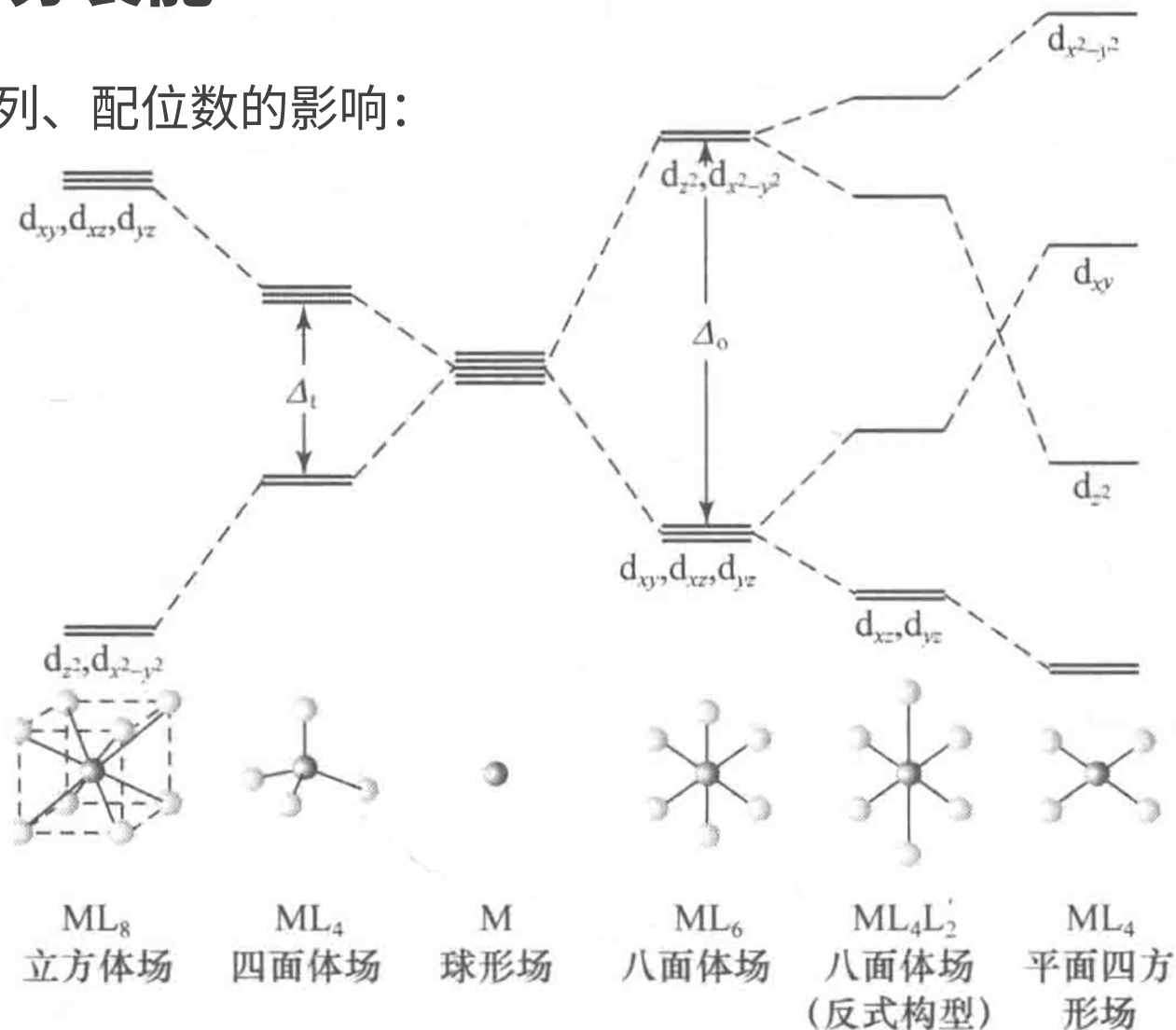
■ 上述数据总结如下：

1. 金属在周期表的位置
2. 第一过渡系与第二过渡系
3. 配体的影响

■ $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 是第一过渡系金属的水合离子中，分裂能最大的

晶体场分裂能

配体排列、配位数的影响：



晶体场分裂能

- 从上图可以看出, $\Delta t \approx 4/9 \Delta o$
- 相比于八面体场, 四面体配合物具有更低的分裂能
- Q: 请定性画出直线场 (出现在 L-Co-L 化合物中) d轨道分裂示意图。
提示: 假定配体在z轴上
- 作用最强: d_{z^2}
- 作用其次: d_{xz} 、 d_{yz}
- 作用最弱: d_{xy} 、 $d_{x^2-y^2}$

低自旋和高自旋

- 电子填入轨道的规则：
 1. 电子以最小化系统能量的方式占据轨道
 2. 洪德最大多重度规则：对于给定的构型，具有最大平行电子数的构型能量最低
 3. 泡利不相容原理：原子中没有两个电子有相同的一组量子数

- 第一条最值得注意：最小化轨道能量的排列方式不一定能够最小化系统能量
- 我们必须考虑**配对能**
- **交换能**也是需要考虑的，但其效应没有配对能明显

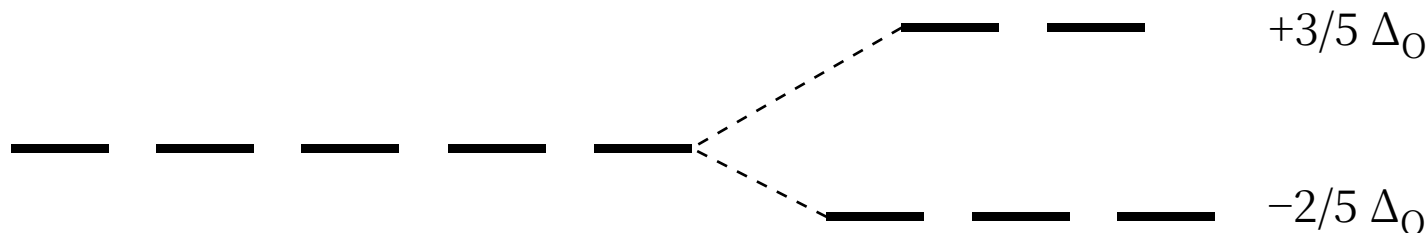
低自旋和高自旋

- d电子数为4-7的八面体配合物，有两种可能的构型：低自旋和高自旋
- **配对能**：当两个电子自旋相反，填入同一个轨道时，会大大增加这两个电子之间的排斥，导致体系能量增加
- 如果4个电子填入八面体场中，有两种可能的填充方法：
 1. 电子全部填入 t_{2g} 轨道，但存在一对电子的排斥作用
 2. 电子填入 t_{2g} 和 e_g 轨道，但有一个电子能量更高



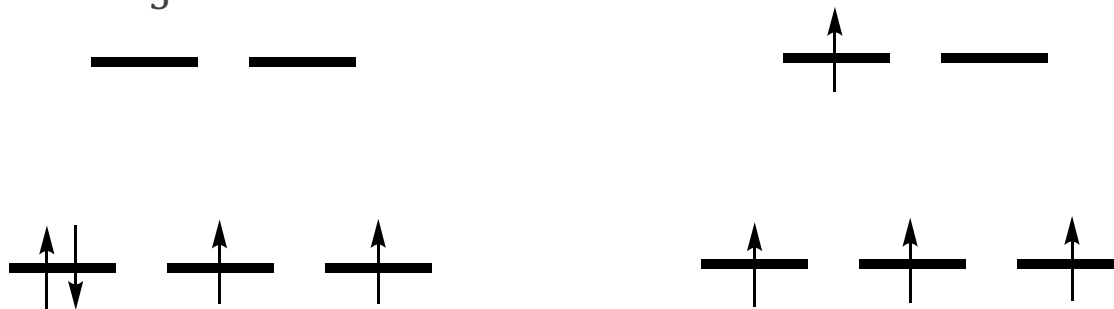
稳定化能

- 考虑八面体配合物，高低自旋的能量差异
- 轨道总能量不变，因此 t_{2g} 的能量为 $-\frac{2}{5}\Delta_o$ ， e_g 的能量为 $+\frac{3}{5}\Delta_o$
- 相比于电子填入未裂分的d轨道，总轨道能量是降低的，这一额外的稳定性叫**配位场稳定化能**
- 3个电子填入八面体场，其 $LFSE = -\frac{6}{5}\Delta_o$



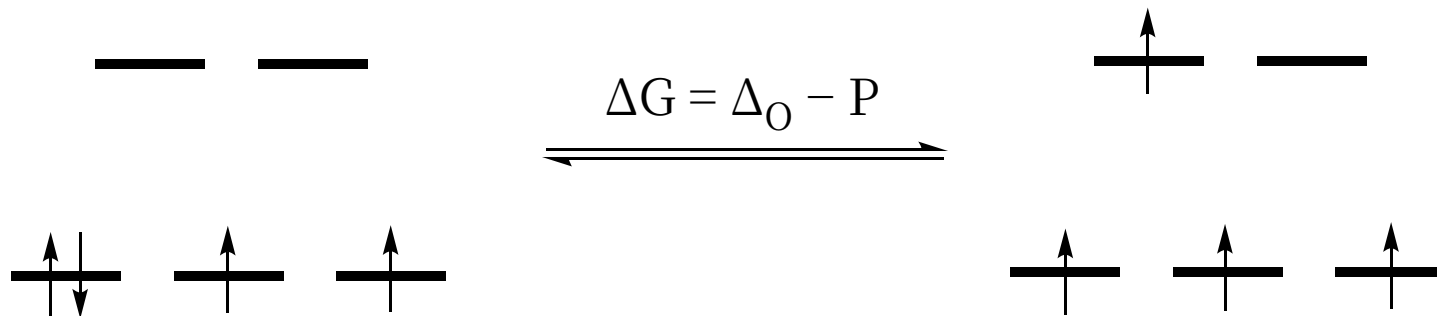
稳定化能

1. 简并轨道中，相同自旋的单电子交换后，波函数符号变为相反。为满足交换反对称性，每存在这样的一对电子会使系统能量下降 X
2. 电子的配对能记为 P
3. 分裂能记为 Δ_o
 - 低自旋能量： $-\frac{8}{5}\Delta_o + P - 3X$
 - 高自旋能量： $-\frac{3}{5}\Delta_o - 3X$



低自旋和高自旋

- 两个构型的能量差为： $P - \Delta_o$
- 如果 $\Delta_o > P$ ，将采用左边的排列
- 如果 $\Delta_o < P$ ，将采用右边的排列
- 通常而言， P 的数值变化范围不大，配合物采取何种构型主要取决于 Δ_o



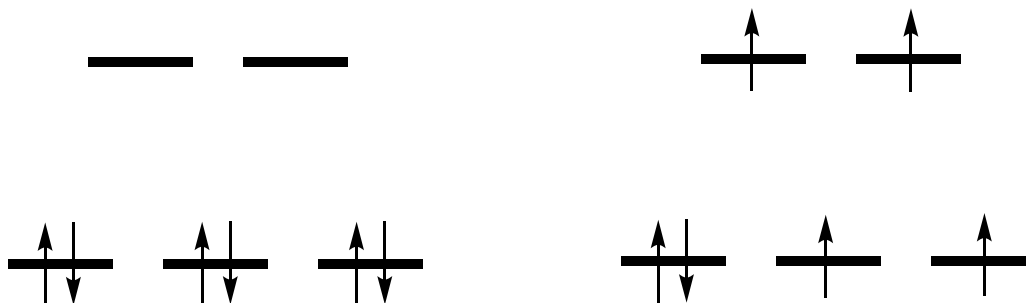
低自旋和高自旋

- 趋势如下：

高自旋	低自旋
低价态离子	高价态离子
第一过渡系	第二、三过渡系
四面体配合物	八面体配合物
弱场配体	强场配体
...	...

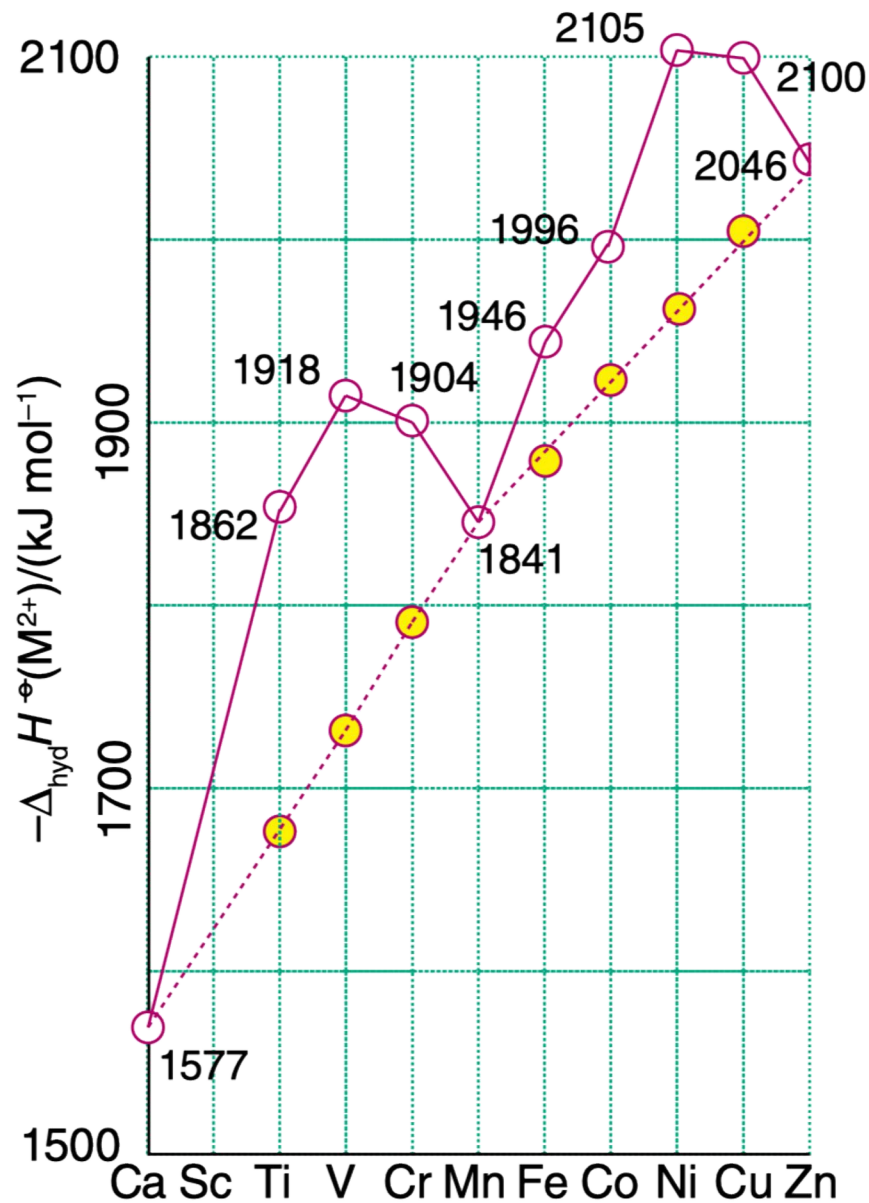
低自旋和高自旋

- Q: 写出d6构型的高低自旋能量差
- 低自旋能量: $-\frac{12}{5}\Delta_o + 3P - 6X$
- 高自旋能量: $-\frac{2}{5}\Delta_o + P - 4X$
- 能量差为: $2\Delta_o - 2P + 2X$



水合焓与LFSE

- 第一过渡系+2价离子水合焓
- 虚线为预测，随着半径减小，放热增加
- 部分金属偏离了虚线，表明水合离子具有额外稳定性
- 黄点为考虑了LFSE后的数据



水合焓与LFSE

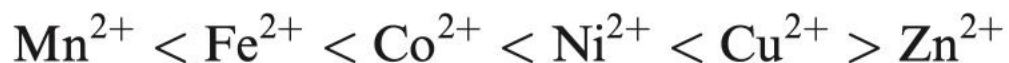
- 上述结果与LFSE稍有些偏差 (100 kJ mol^{-1} 内)，是因为三个因素：
 1. 旋轨耦合：电子自旋角动量和电子绕原子核产生的轨道角动量产生耦合
 2. 弛豫作用：配体靠近金属后，电子重新排布以达到更稳定的状态
 3. 交换能：简并轨道中相同自旋电子导致的交换作用

稳定常数与LFSE

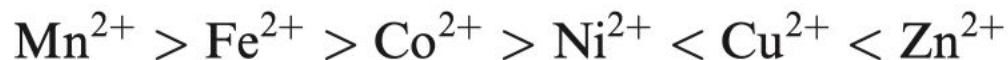
- 第一过渡系二价离子的en/EDTA络合物稳定常数

Metal ion	Mn ²⁺	Fe ²⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺
log β_3 for [M(en) ₃] ²⁺	5.7	9.5	13.8	18.6	18.7	12.1
log β for [M(EDTA)] ²⁻	13.8	14.3	16.3	18.6	18.7	16.1

- Irving-Williams序列



- 离子半径



稳定常数与LFSE

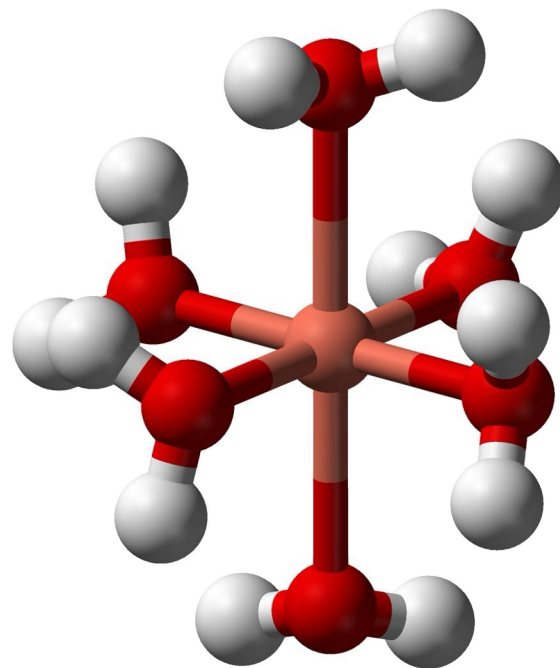
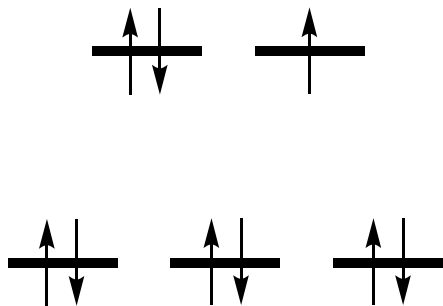
- 第一过渡系二价离子的en/EDTA络合物稳定常数

Metal ion	Mn ²⁺	Fe ²⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺
$\log \beta_3$ for $[\text{M}(\text{en})_3]^{2+}$	5.7	9.5	13.8	18.6	18.7	12.1
$\log \beta$ for $[\text{M}(\text{EDTA})]^{2-}$	13.8	14.3	16.3	18.6	18.7	16.1

- d9构型的Cu²⁺络合物额外稳定，原因是什么？

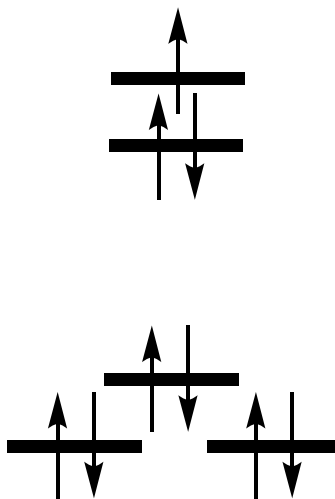
姜泰勒效应

- d9构型的Cu²⁺离子络合物通常具有畸变的八面体构型
- 在理想情况下，轨道排布如下：



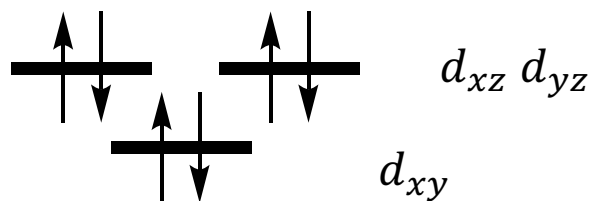
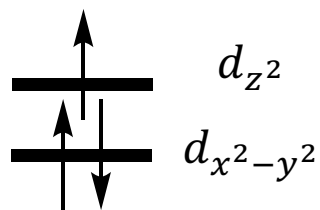
姜泰勒效应

- 在 $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ 中，z轴上的水分子被拉长，导致轨道能量变化
- d_{z^2} 轨道能量降低， d_{xz} 和 d_{yz} 也有下降
- d轨道排布如下，系统能量相比畸变前降低
- 拉长的八面体、平面四方、四方锥具有类似的d轨道分裂情况



姜泰勒效应

- Q: 若 $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ 中, z轴上的水分子被压缩, 请画出轨道能量示意图, 并指明轨道名称

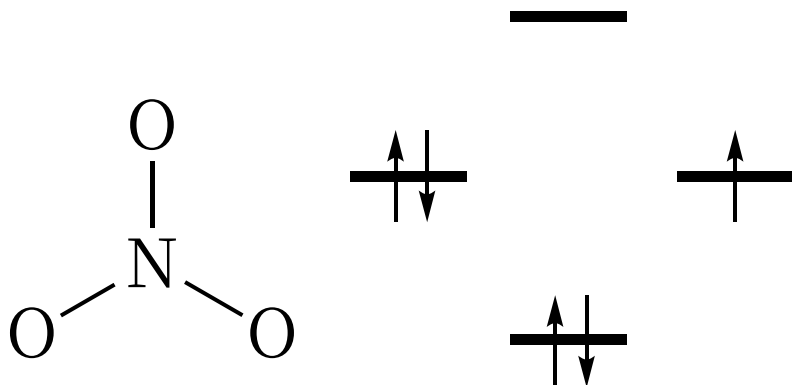


Jahn–Teller effect

Number of d electrons	1	2	3	4		5		6		7		8	9	10
High/Low Spin				HS	LS	HS	LS	HS	LS	HS	LS			
Strength of J–T Effect	w	w		s	w		w	w		w	s		s	

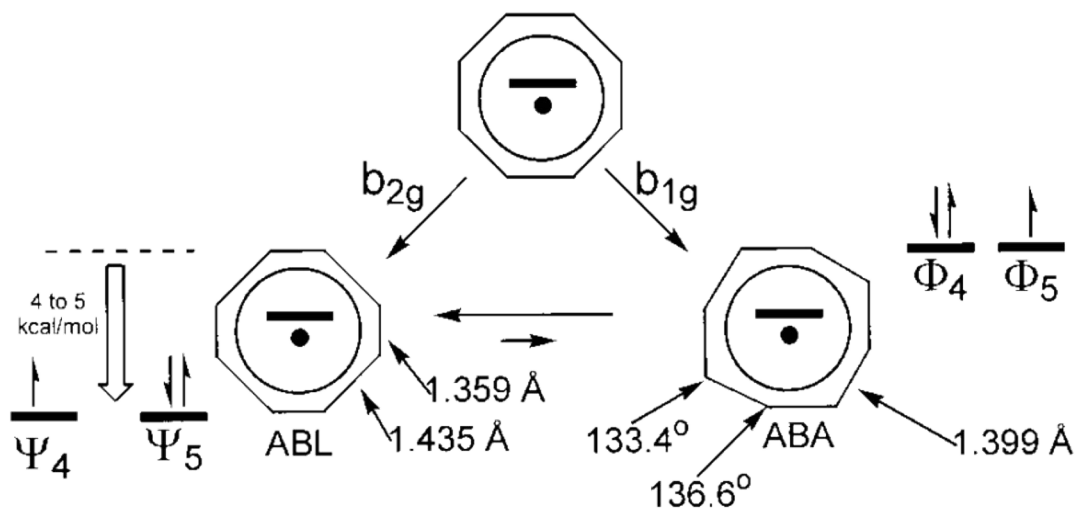
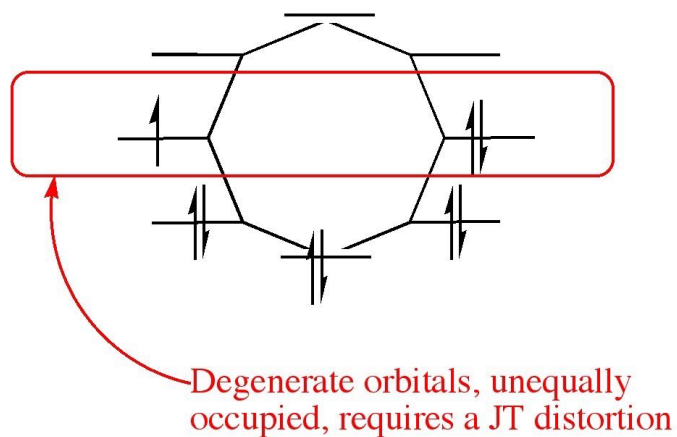
姜泰勒效应

- 简单化合物中的J-T效应：NO₃自由基



姜泰勒效应

- 有机化学中的J-T效应：环辛四烯自由基阴离子



无机化学学习：LLM工具

- 学习使用目前的大语言模型作为助教
- 对Gemma3-32b（开源的本地模型）提问：什么是旋轨耦合？



什么是旋轨耦合



旋轨耦合是指电子的自旋角动量与其围绕原子核的轨道角动量之间的相互作用。这种相互作用导致原子能级的分裂，并影响物质的许多物理和化学性质。



无机化学学习：LLM工具

- 对Gemma3-32b提问：解释一下，配合物中金属-配体距离收缩引起的弛豫效应是什么
- 回答部分错误，配体可以不是 π 配体，整体正确



配合物中金属-配体距离收缩引起的弛豫效应指的是，当配体与金属离子配位形成配合物时，配体与金属离子之间的距离会发生收缩。这种收缩会改变配体的电子结构，导致配体的 π 电子云密度增加，从而增强配体与金属离子之间的 π 反向键作用。为了抵消这种增强的反向键作用，金属 d 轨道会发生能量上调，导致金属-配体键的共价性增强，从而实现体系的稳定。这种能量上调和电子结构调整的过程，就是弛豫效应。简单来说，就是配体靠近金属后，电子重新排布以达到更稳定的状态。



无机化学学习：LLM工具

■ 对Gemma3-32b提问：量子力学中交换作用是什么？



在量子力学中，交换作用（Exchange Interaction）是一种纯粹的量子力学效应，源于全同粒子的不可区分性，以及波函数的反对称性要求。它并非经典的相互作用力，而是由于粒子交换而产生的能量变化。

具体来说：

- **全同粒子与不可区分性：**量子力学中，全同的粒子（例如两个电子）是不可区分的。这意味着交换两个粒子的位置，系统的物理性质不应改变。
- **反对称性：**费米子（如电子）的波函数必须是反对称的，即交换两个费米子的位置，波函数改变符号。玻色子（如光子）的波函数是对称的。
- **能量变化：**由于反对称性，当两个电子交换位置时，波函数会改变符号，从而影响系统的能量。这种能量变化就是交换作用。如果两个电子在空间上重叠，交换作用会产生一个与电子自旋相关的有效相互作用，即使没有经典的相互作用力。
- **自旋相关性：**对于两个电子，如果它们的自旋是平行的（自旋单态），交换作用能量较低；如果它们的自旋是反平行的（自旋三重态），交换作用能量较高。
- **海森堡模型：**交换作用是理解磁性材料中原子磁矩相互作用的基础，常用于海森堡模型中描述自旋之间的相互作用。

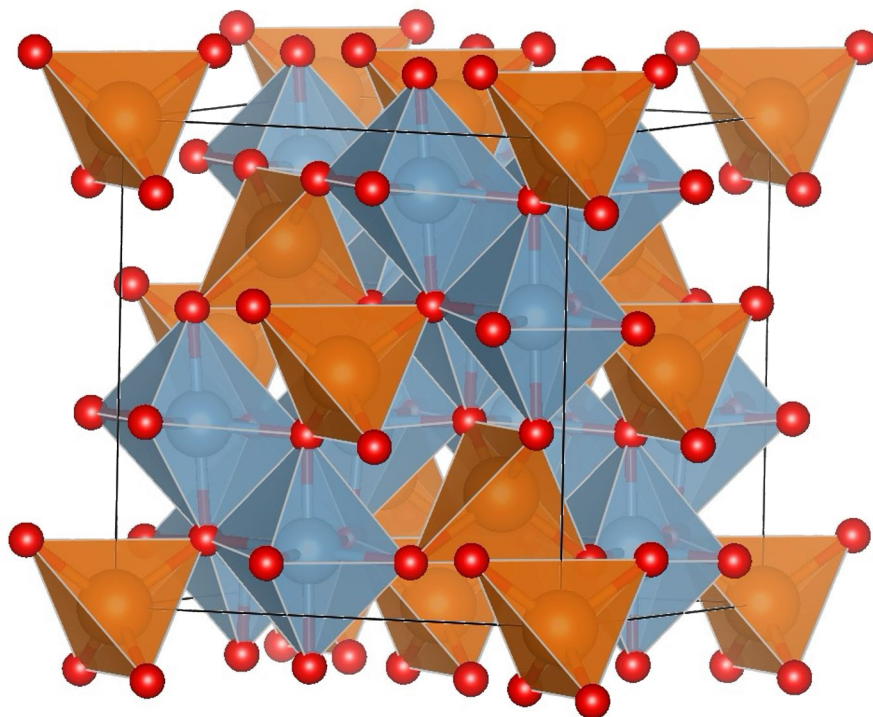
总而言之，交换作用是一种量子力学效应，它通过要求全同粒子的波函数具有特定的对称性，导致粒子之间的有效相互作用，并影响系统的能量。它在理解原子、分子和固体材料的性质中起着重要作用。

无机化学学习：LLM工具

- 云端：Deepseek-R1、通义千问
- 本地：Gemma3、QwQ-32B
- 注意：LLM存在幻觉，对于概念解释（知识库中有的内容）可靠，让LLM进行推理、解答是不可靠的，不要依赖LLM来回答竞赛试题

LFSE的一些应用

- 尖晶石的构型：尖晶石是一类具有化学式 M_3O_4 的物质，其中2/3的金属在O八面体空隙中，1/3金属在O四面体空隙中。化合物 $NiFe_2O_4$ 属于尖晶石结构，请通过LFSE判断Ni占据四面体空隙（称常尖晶石结构）还是八面体空隙（反尖晶石结构）？假设Fe和Ni的 Δ_o 以及 Δ_T 区别不大。



LFSE的一些应用

- 尖晶石的构型：尖晶石是一类具有化学式 M_3O_4 的物质，其中2/3的金属在O八面体空隙中，1/3金属在O四面体空隙中。化合物 $NiFe_2O_4$ 属于尖晶石结构，请通过LFSE判断Ni占据四面体空隙（称常尖晶石结构）还是八面体空隙（反尖晶石结构）？假设Fe和Ni的 Δ_O 以及 Δ_T 区别不大。
- Ni^{2+} 为d8，八面体空隙高自旋LFSE = $\frac{6}{5} \Delta_O$ ，四面体空隙LFSE = $\frac{4}{5} \Delta_T$
- Fe^{3+} 为d5，八面体空隙高自旋LFSE = 0，四面体空隙LFSE = 0
- 因此 Ni^{2+} 占据八面体空隙，为反尖晶石结构
- 其他情况： Co_3O_4 是常尖晶石， Fe_3O_4 是反尖晶石

磁矩

■ 在普通化学课程中，我们知道原子中的电子可用四个量子数描述：

1. 主量子数 n

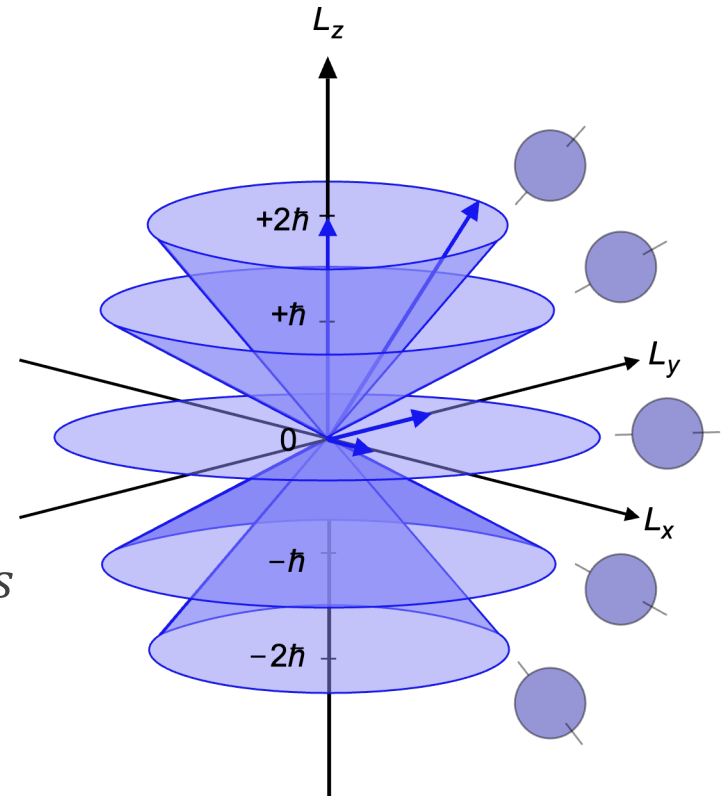
2. 角量子数 l

3. 磁量子数 m_l

4. 电子自旋量子数 m_s

■ 实际上电子自旋有两个量子数：
自旋角量子数 s 和自旋磁量子数 m_s

■ 磁量子数是角量子数的投影，因此 $|m_s| \leq s$



磁矩

- 对于具有多个自旋平行的单电子体系，还存在总角量子数 S

$$S = \sum s$$

- 依据物质在磁场中的行为，可分为：抗磁性、顺磁性、铁磁性、反铁磁性
- 一般而言，金属络合物可能表现出抗磁性和顺磁性，磁矩越大表明物质在磁场中越容易被吸引
- 第一过渡系金属络合物的磁性，主要来源于电子自旋而不是轨道自旋。我们可通过如下公式计算**唯自旋磁矩**：

$$\mu = 2[S(S + 1)]^{\frac{1}{2}} \mu_B$$

- μ_B 是单位，玻尔磁子，可写为B.M.

磁矩

■ 一些离子的理论磁矩和观测结果

Ion	n	S	L	μ_S	μ_{S+L}	Observed
V^{4+}	1	$\frac{1}{2}$	2	1.73	3.00	1.7–1.8
Cu^{2+}	1	$\frac{1}{2}$	2	1.73	3.00	1.7–2.2
V^{3+}	2	1	3	2.83	4.47	2.6–2.8
Ni^{2+}	2	1	3	2.83	4.47	2.8–4.0
Cr^{3+}	3	$\frac{3}{2}$	3	3.87	5.20	~3.8
Co^{2+}	3	$\frac{3}{2}$	3	3.87	5.20	4.1–5.2
Fe^{2+}	4	2	2	4.90	5.48	5.1–5.5
Co^{3+}	4	2	2	4.90	5.48	~5.4
Mn^{2+}	5	$\frac{5}{2}$	0	5.92	5.92	~5.9
Fe^{3+}	5	$\frac{5}{2}$	0	5.92	5.92	~5.9

磁矩

- 对于第二过渡系元素，轨道角动量变得不可忽略，此时的磁矩公式：

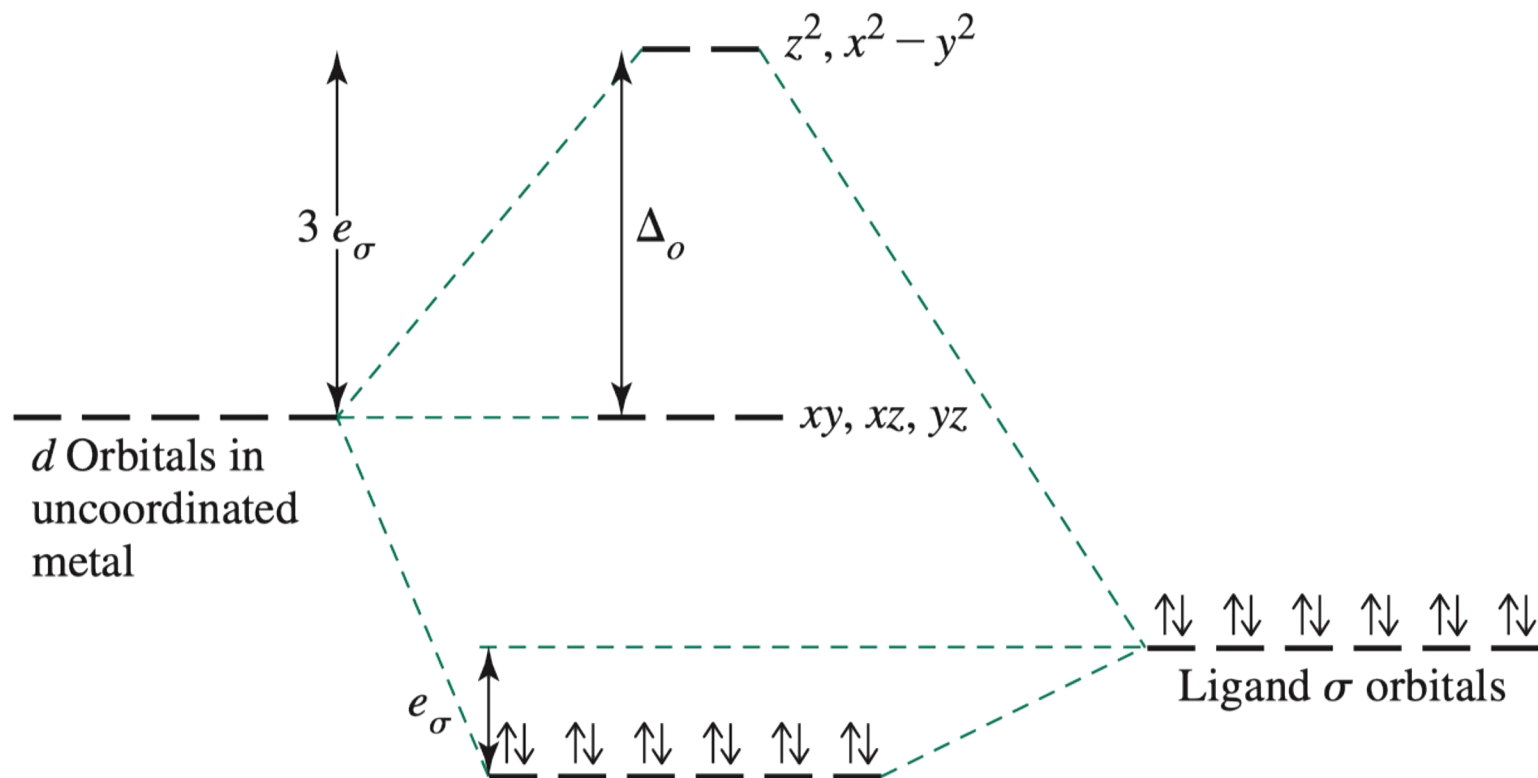
$$\mu = 2 \sqrt{S(S + 1) + \frac{1}{4}L(L + 1)} \mu_B$$

- 因此第二、三过渡系元素不可使用 $2[S(S + 1)]^{\frac{1}{2}}$ 计算
- Q：请计算真空中N原子的磁矩

N原子的构型为[He]2s²2p³，其 $L = 0$ ， $S = 3/2$ ，因此 $S = \sqrt{15}$

配位场理论

- 配位场理论结合了分子轨道与晶体场理论，类似LCAO，这里称为SALC



配位场理论



什么是LCAO



LCAO是线性组合原子轨道（Linear Combination of Atomic Orbitals）的缩写。它是一种用于构建分子轨道的近似方法，是分子轨道理论的基础。简单来说，LCAO认为分子轨道是由原子轨道线性组合而成的。



什么是SALC



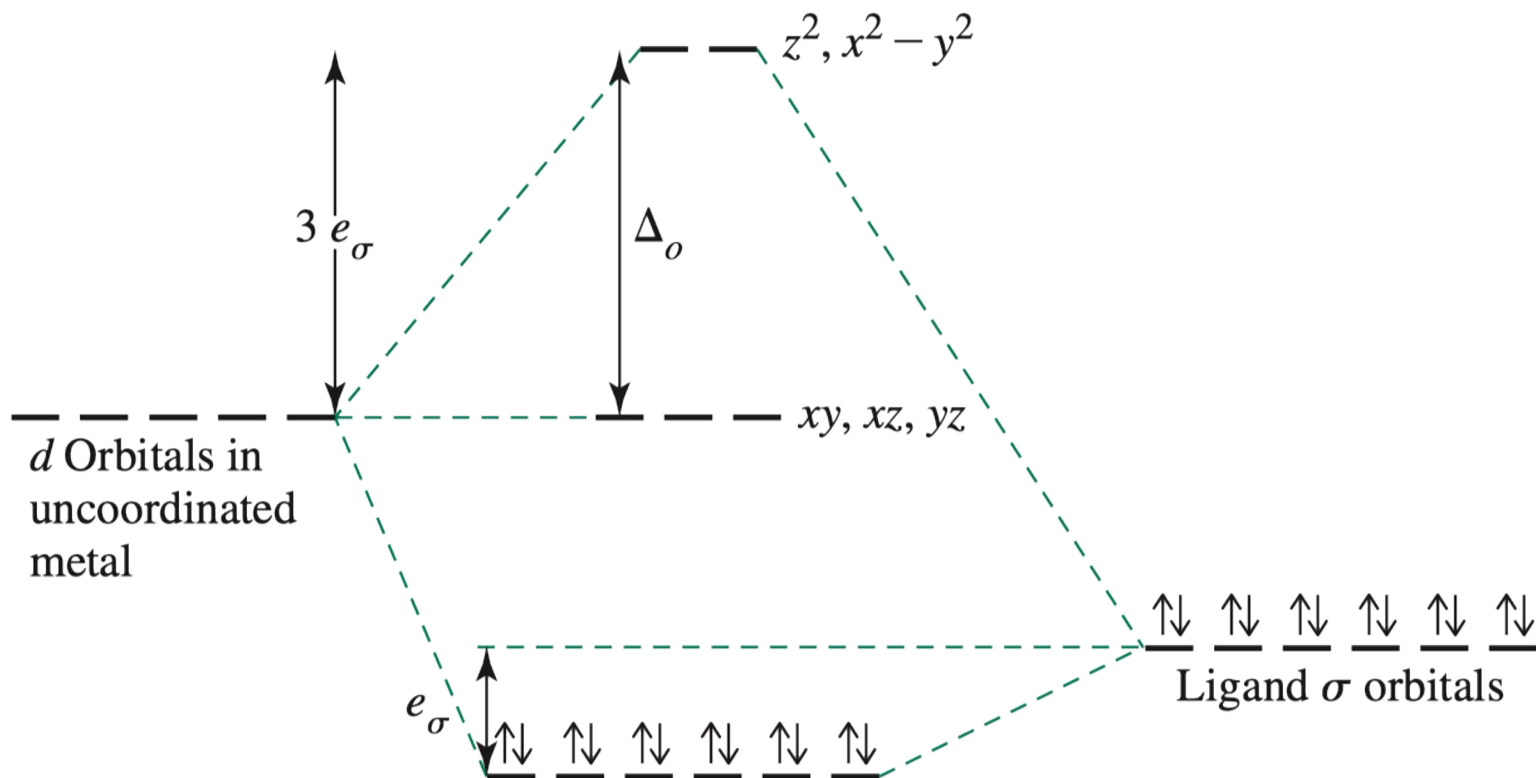
SALC是共价分子轨道对称性适应线性组合（Symmetry Adapted Linear Combination）的缩写。它是LCAO方法的一个扩展，用于考虑分子中的对称性。



具体来说，SALC是指将原子轨道以特定方式线性组合，形成具有明确对称性的分子轨道。这些组合确保了分子轨道与分子的点群对称性相适应，从而简化了分子轨道理论的计算和理解。通过SALC，可以预测分子轨道的能量和形状，以及它们如何参与化学键的形成。

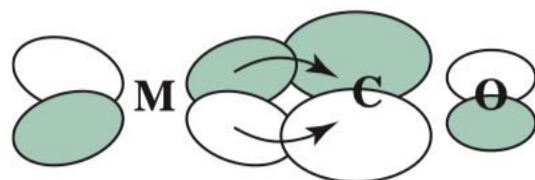
配位场理论

- 下图为 σ 配体与金属形成八面体配合物的分子轨道

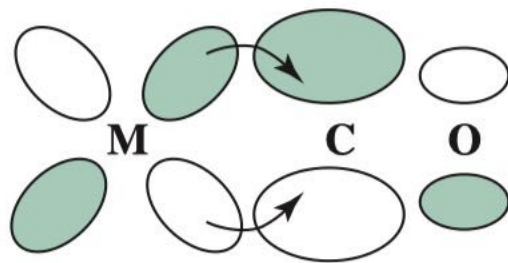


配位场理论

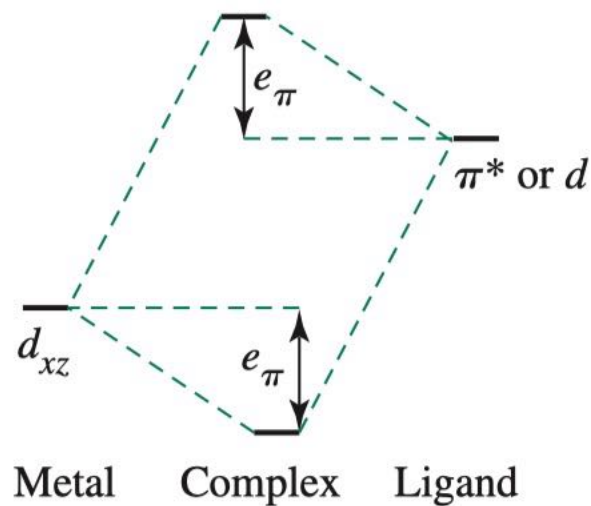
- π 配体能与xy、yz、xz等轨道作用，导致能量变化
- 对于CO、CN、 PR_3 这些配体，主要作用是金属给出电子，进入 π^* 轨道：



π Acceptance

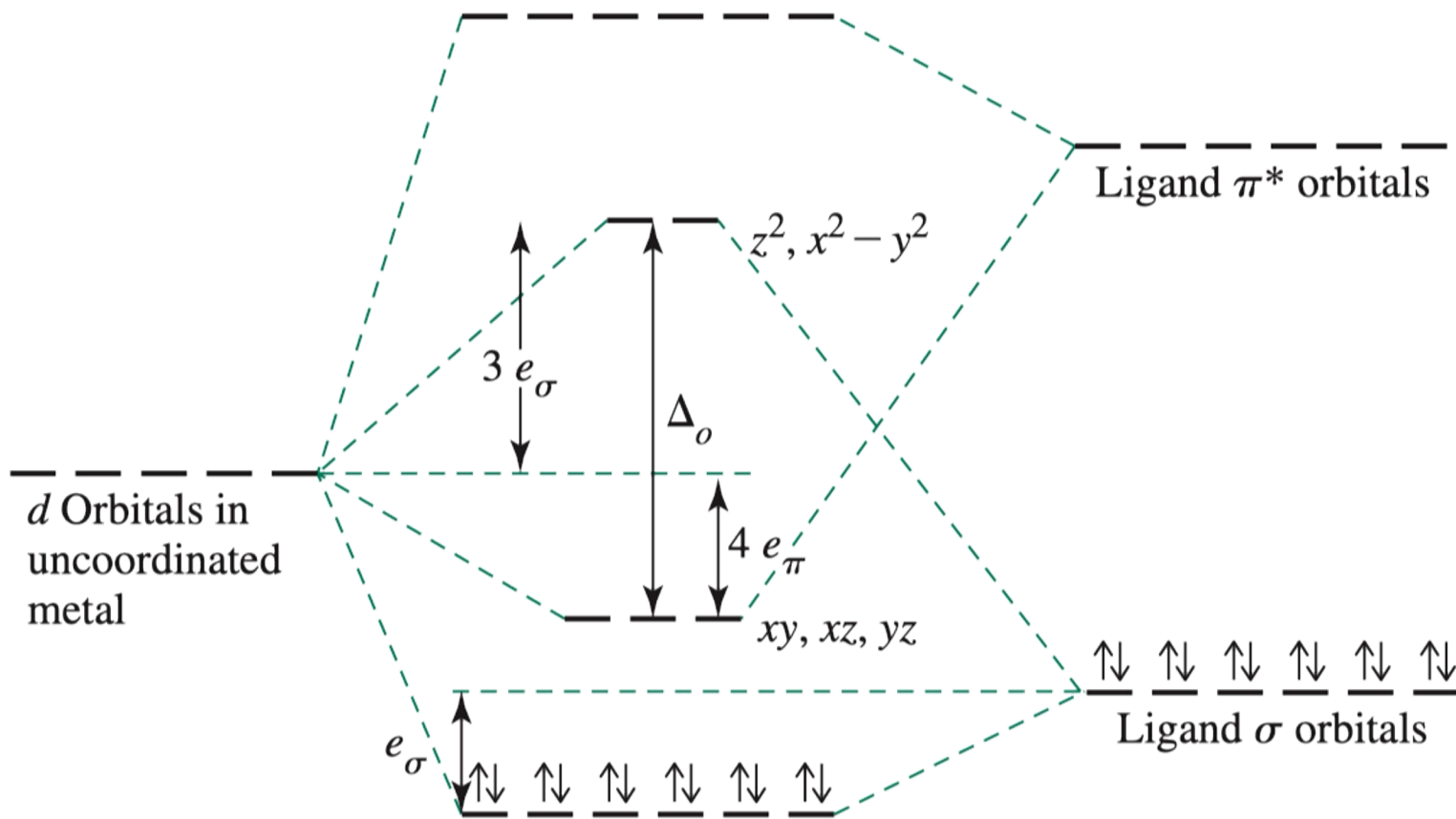


π Acceptance



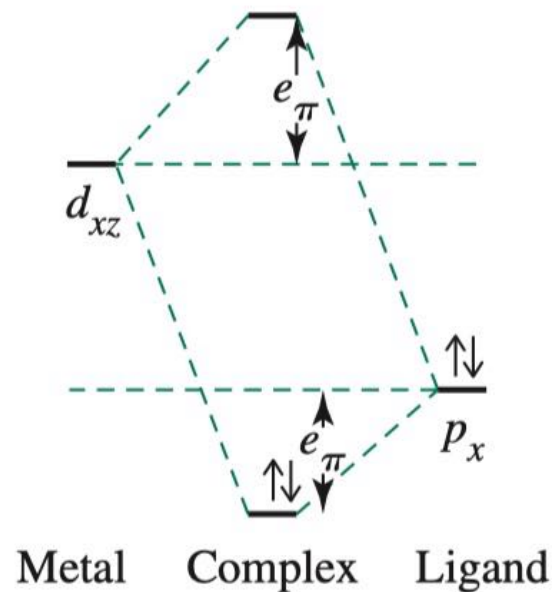
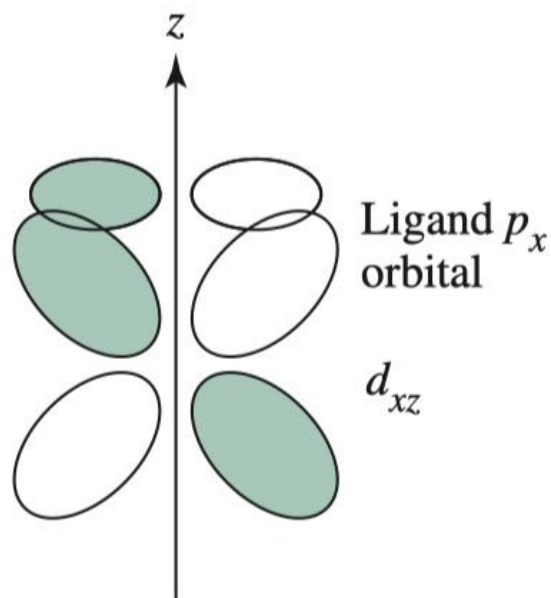
配位场理论

- 这将导致 Δ_o 更大，因为 d_{xy} 等轨道能量下降：



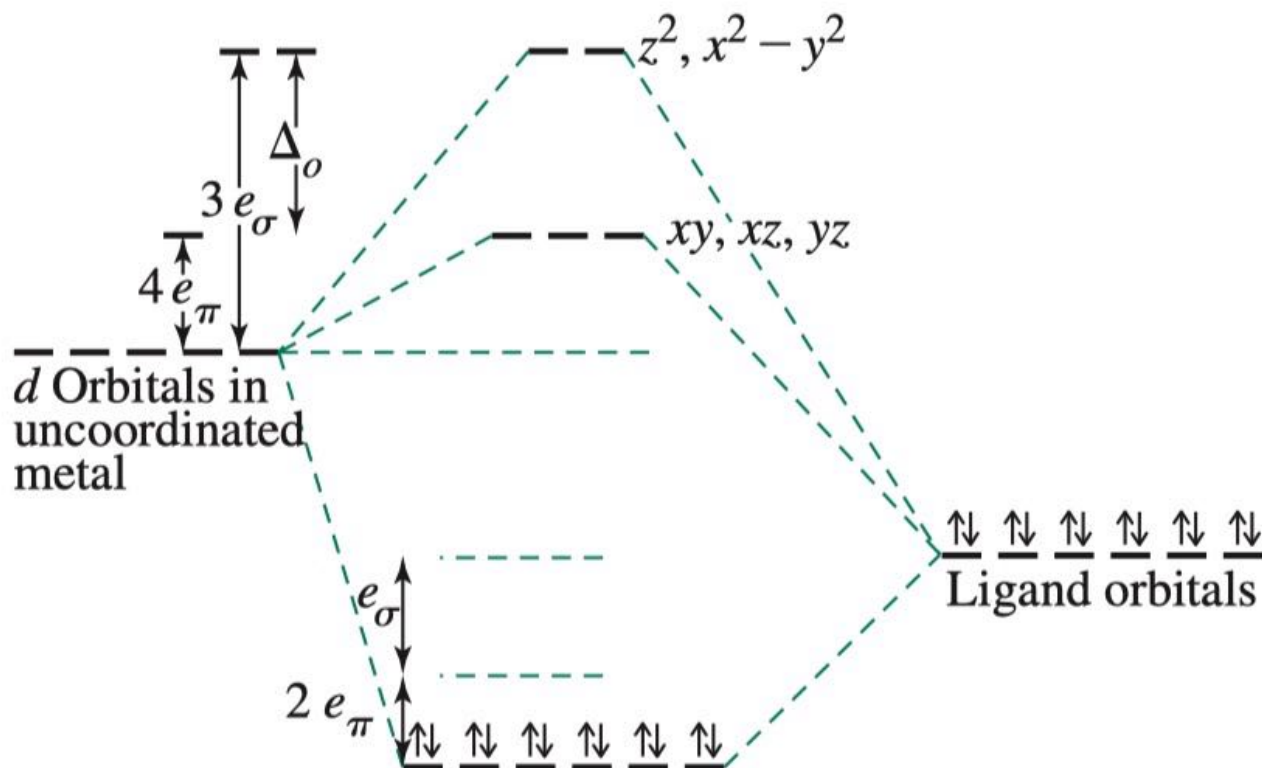
配位场理论

- 对于卤素离子等配体，主要作用是配体给出电子，进入d轨道：



配位场理论

- 这将导致 Δ_o 更小，因为 d_{xy} 等轨道能量升高：



光谱化学序列

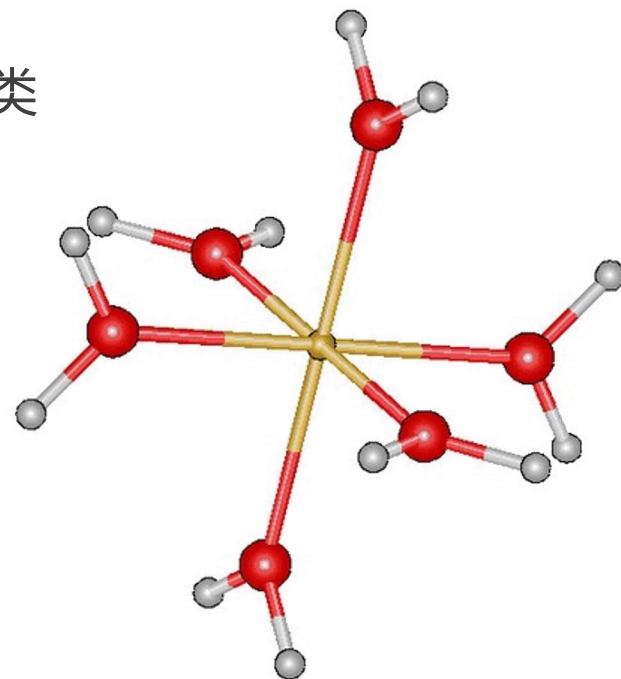
■ 已讨论过的三种情况如下，我们把配体分为三类

1. π 给体：最小的 Δ ，如卤素离子、羟基
2. σ 给体：适中的 Δ ，如水、氨
3. π 受体：最大的 Δ ，如CO、CN⁻、PR₃

■ Q：水是否是 π 给体

水是弱的 π 给体

而OH⁻的 π 给电子能力更强



CO, CN⁻ > phen > NO₂⁻ > en > NH₃ > NCS⁻ > H₂O > F⁻ > RCO₂⁻ > OH⁻ > Cl⁻ > Br⁻ > I⁻ Low spin Strong field Large Δ π acceptors	σ donor only	High spin Weak field Small Δ π donors
--	---------------------------------------	--

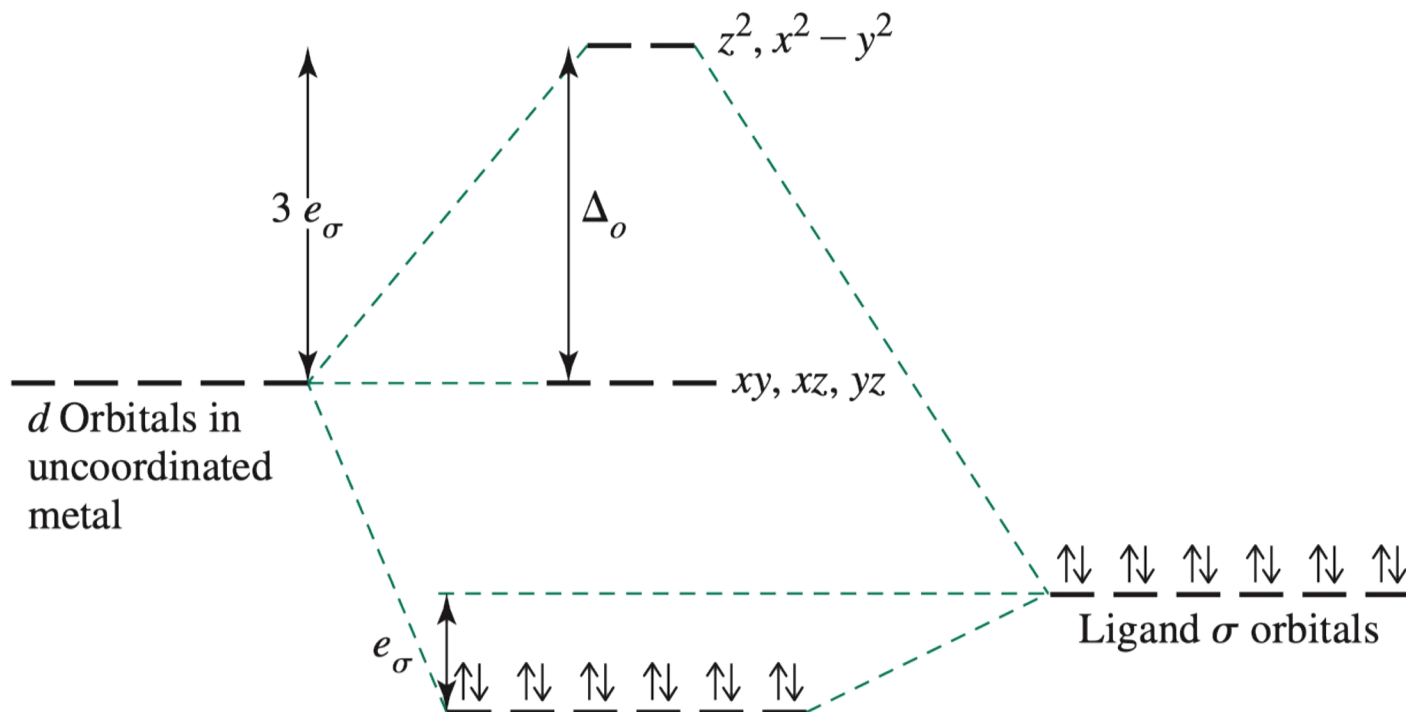
光谱化学序列

- Q: 为什么NH₃是比H₂O更强场的配体
- (我们先不考虑水的π给体作用)
- NH₃的σ电子能量更高, 与金属d轨道更接近, 导致更大的Δ_o

CO, CN ⁻	>	phen	>	NO ₂ ⁻	>	en	>	NH ₃	>	NCS ⁻	>	H ₂ O	>	F ⁻	>	RCO ₂ ⁻	>	OH ⁻	>	Cl ⁻	>	Br ⁻	>	I ⁻
Low spin												High spin												
Strong field												Weak field												
Large Δ												Small Δ												
π acceptors												π donors												
												σ donor only												

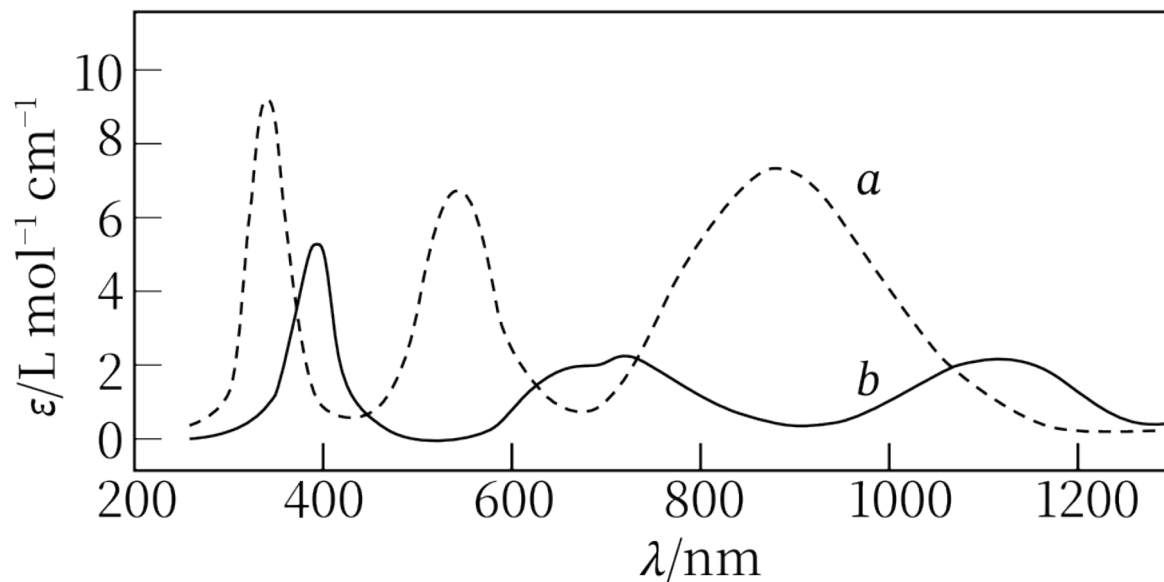
光谱化学序列

- Q: 为什么NH₃是比H₂O更强场的配体
- (我们先不考虑水的π给体作用)
- NH₃的σ电子能量更高, 与金属d轨道更接近, 导致更大的Δ_o。



光谱化学序列

- Q: $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 和 $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$ 的光谱如下，指出虚线对应的物质
- b为水合，a为氨合



配位场反转

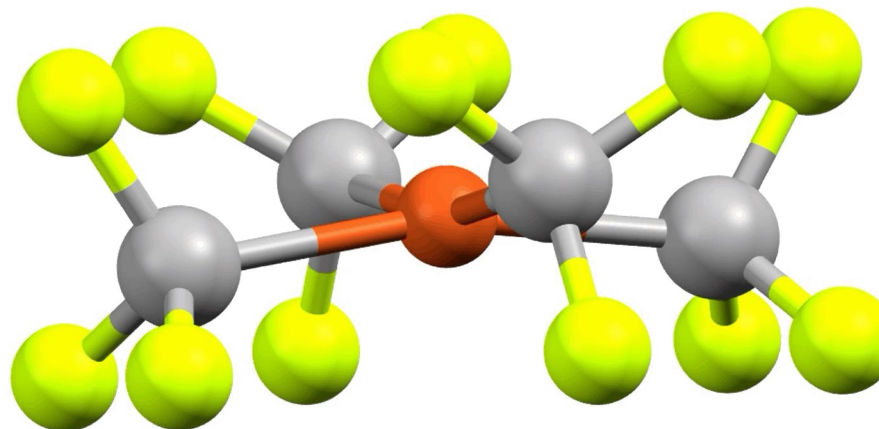
- 正常的 σ 配位化合物，配体能量低，提供电子。金属能量高，接受电子
- 反转情况下：配体能量高，接受电子。金属能量低，给出电子
- Q：左边还是右边的第一过渡系元素更容易出现配位场反转？

Ti or Cu

右侧金属d轨道能量低，且填充有更多电子，所以Cu易出现该现象

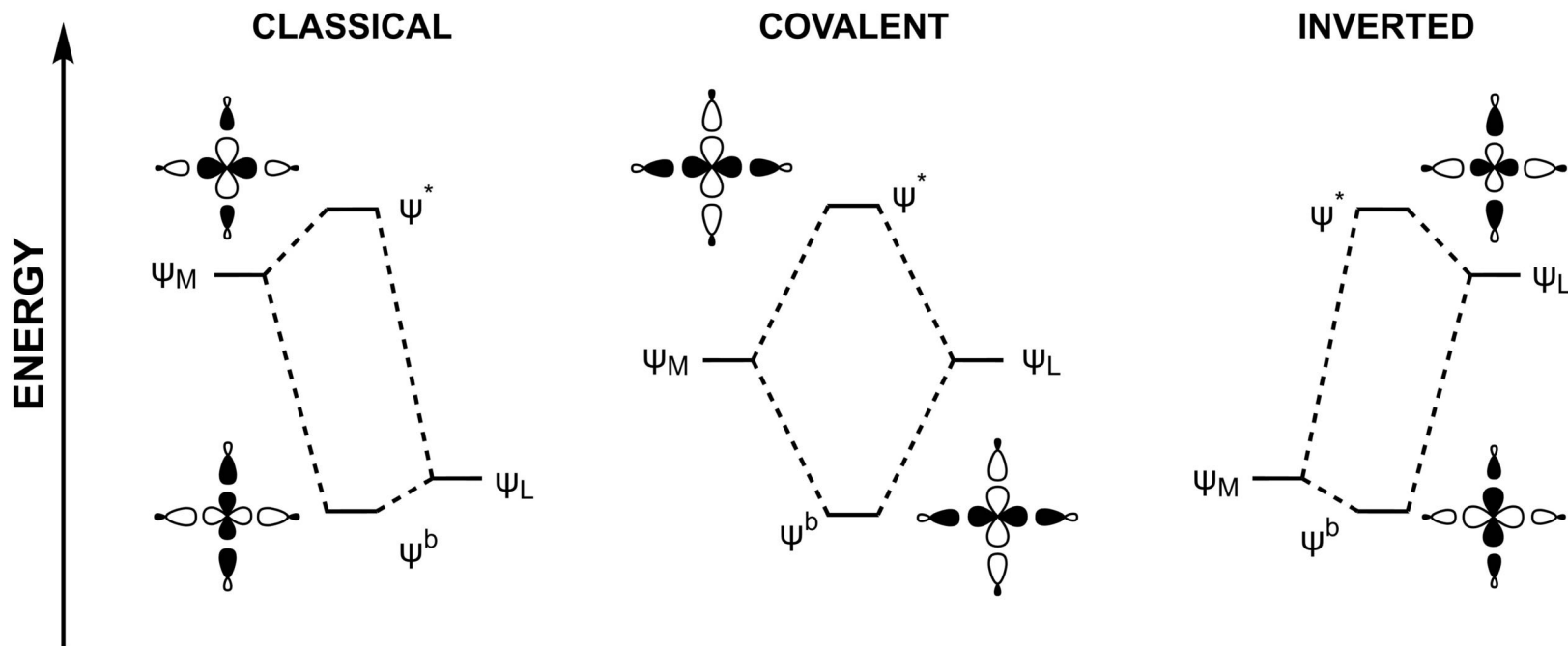
配位场反转

- 配合物 $\text{Cu}(\text{CF}_3)_4^-$ 很有趣，其近似具有平面四方结构
- 最早人们以为Cu为+3价，但更多的实验证据表明其为+1价
- 而每个 CF_3 基团平均为-0.5价



配位场反转

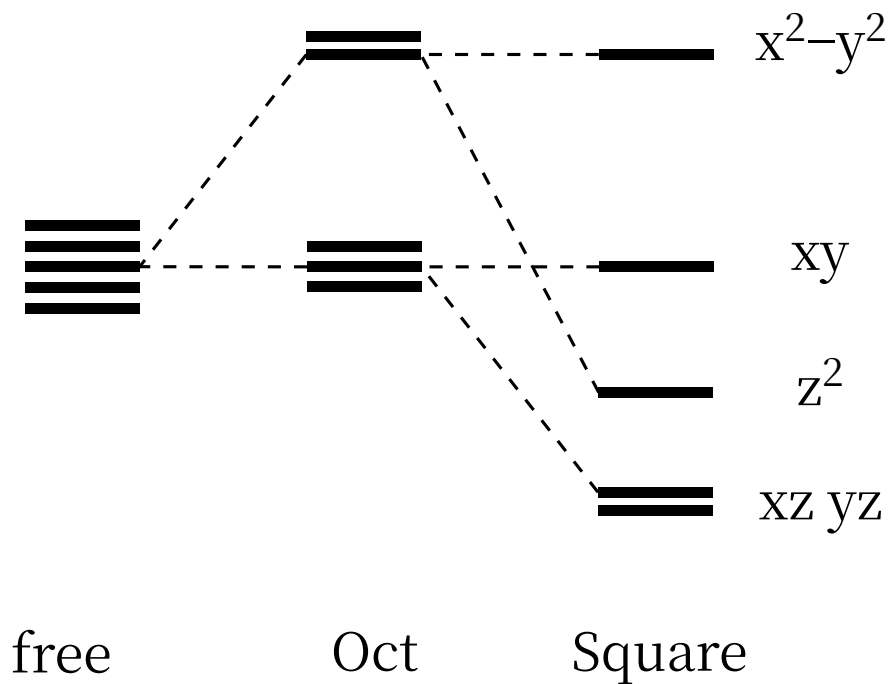
■ 反转的配体场：



配位场反转

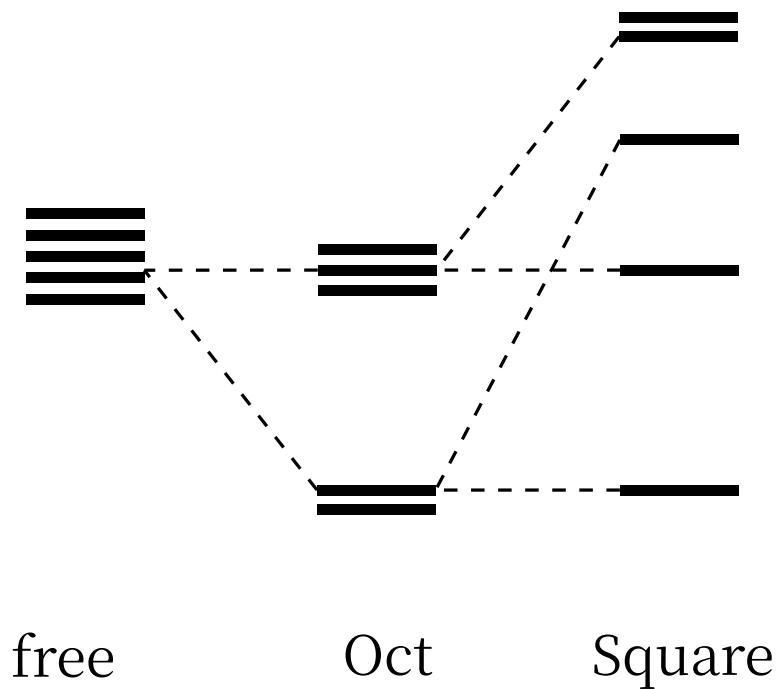
- Q: 请画出 $\text{Cu}(\text{CF}_3)_4^-$ 中d轨道能量分裂情况

已知正常的平面四方配合物:



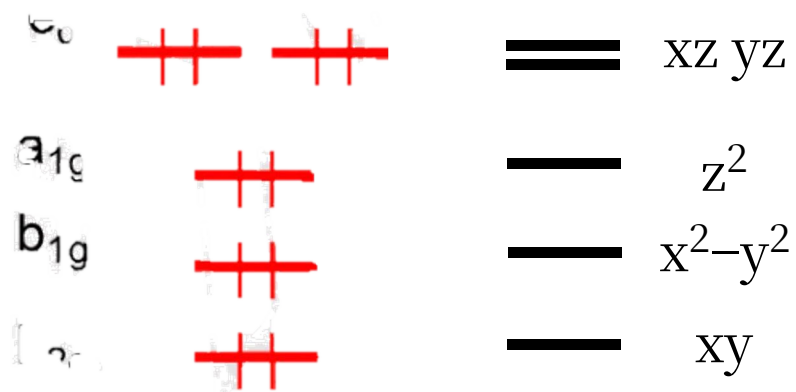
配位场反转

- Q: 请画出 $\text{Cu}(\text{CF}_3)_4^-$ 中d轨道能量分裂情况
简略分析后的结果（当然，实际情况稍有区别）



配位场反转

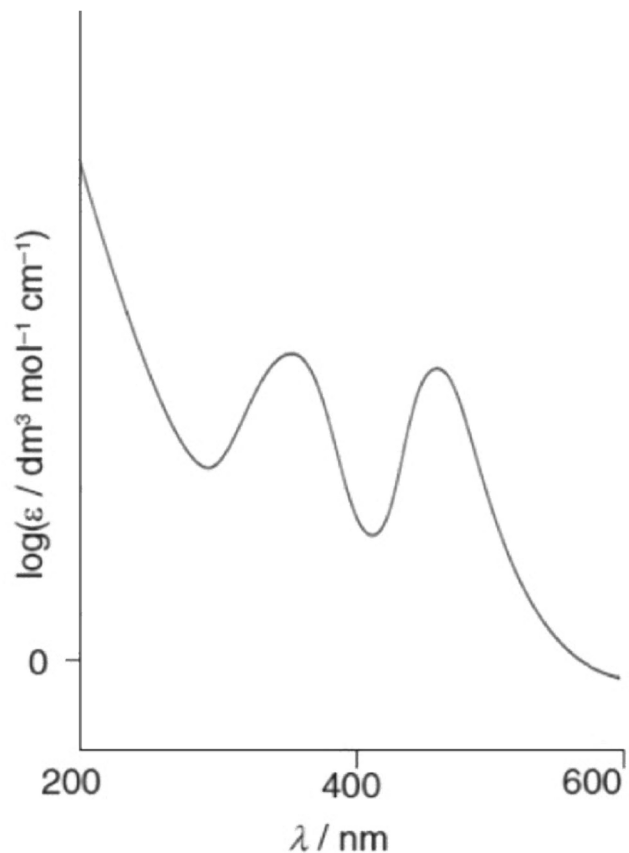
- $\text{Cu}(\text{CF}_3)_4^-$ 的分子轨道实际情况:



10.1021/acs.chemrev.6b00251

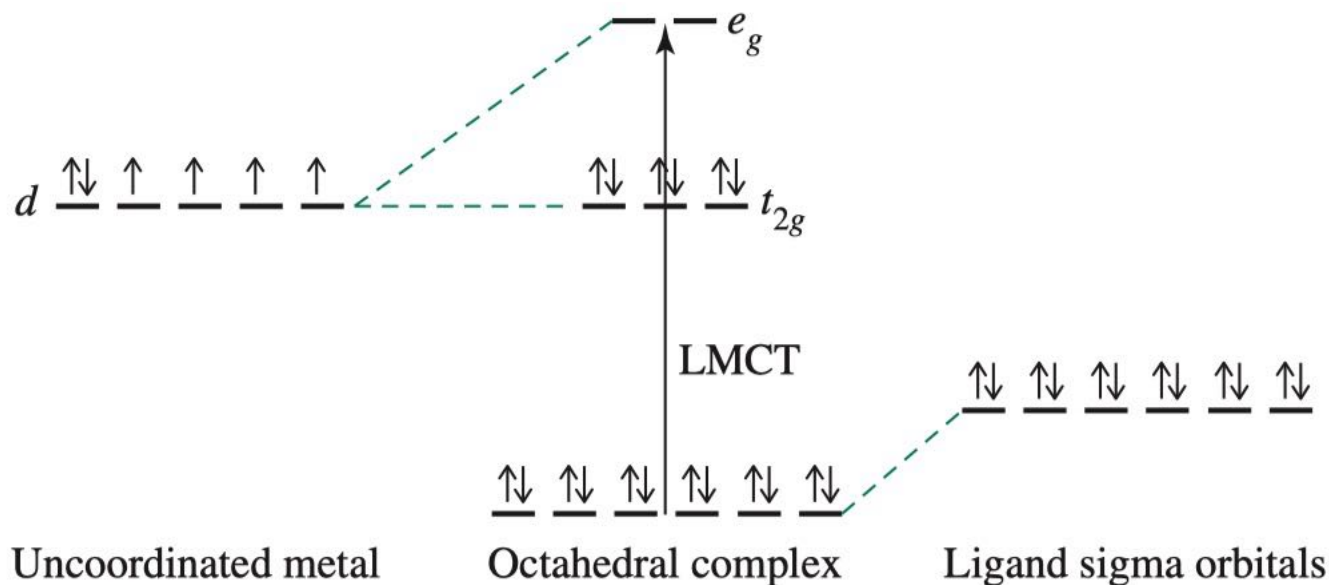
电荷转移

- $\text{Cr}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ 的光谱中有很有趣的现象，存在最大吸收波长超过50000 cm^{-1} 的吸收，而d-d跃迁不可能达到这么高的能量



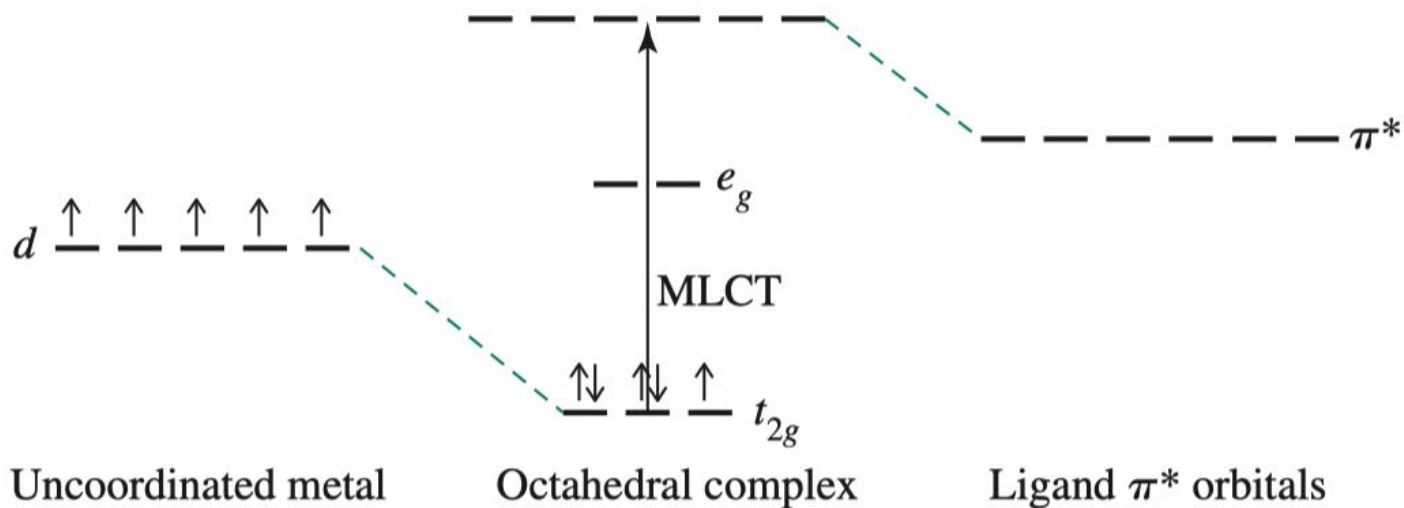
电荷转移

- LMCT跃迁：配体到金属的电荷转移跃迁，即配体的电子转移到金属轨道上
- MLCT跃迁：金属电子转移到配体上



电荷转移

- LMCT跃迁：配体到金属的电荷转移跃迁，即配体的电子转移到金属轨道上
- MLCT跃迁：金属电子转移到配体上，多为联吡啶这类的配体



电荷转移

- Q: MnO_4^- 是比 ReO_4^- 更强的氧化剂，两个离子都有电荷转移吸收， MnO_4^- 的电荷转移导致其呈现深紫色。而 ReO_4^- 的电荷转移吸收在紫外区。请用氧化还原能力解释结果
- 配体为O，电荷转移为LMCT
- Re的5d轨道能量更高，导致所需的能量更大
- 能量越低的LUMO越容易获得电子，所以 MnO_4^- 氧化性更强

电荷转移

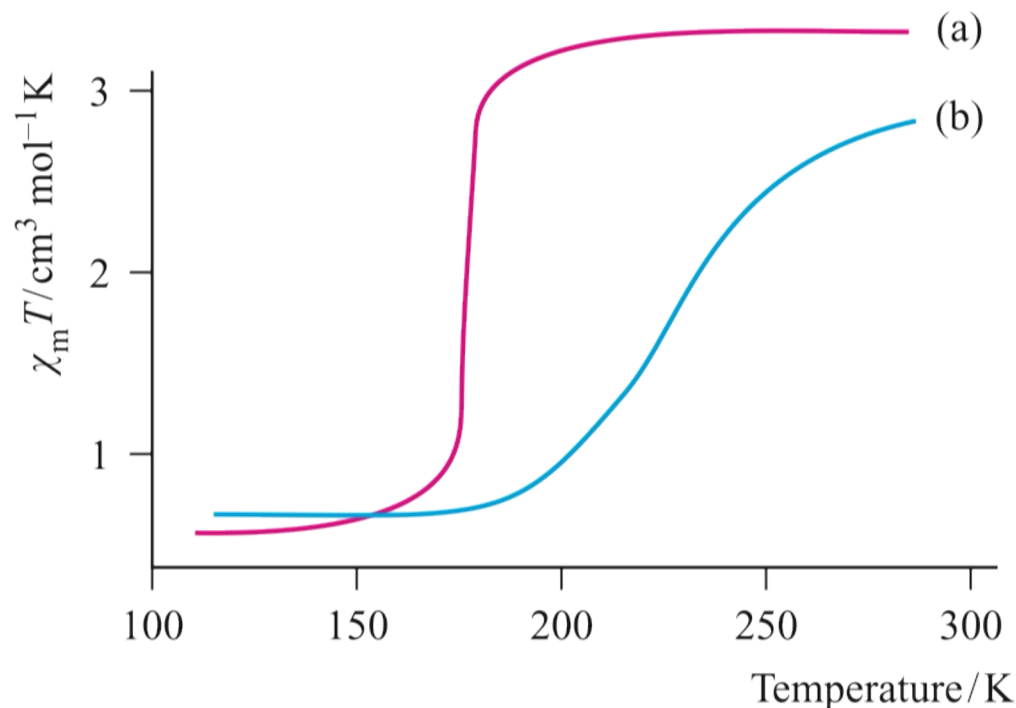
- Q：铁氰化钾离子具有两个电荷转移吸收区，分别位于紫外和可见区域。但亚铁氰化钾只有紫外区域的电荷转移吸收，为什么？
- 发生LMCT
- 亚铁氰化钾低自旋的d6构型，使得 t_{2g} 轨道全满，无法发生LMCT

本章练习题

- 化合物 *trans*-Fe(phen)₂(NCS)₂ 在80 K下磁矩为___ B.M., 升高温度到300 K后磁矩为___ B.M. (phen为邻二氮菲)
- 将0.65和5.2填入空缺处。计算两个温度下的未成对电子数
- Fe²⁺是d6构型, 根据波尔兹曼分布, 温度升高, 粒子占据高能级的概率增加, 构型从低自旋变为高自旋, 磁矩增大
- $n = 0.19$ 以及 4.3 , 为0以及4

本章练习题

- 化合物 *trans*-Fe(phen)₂(NCS)₂ 在80 K下磁矩为0.65 B.M.，升高温度到300 K后磁矩为5.2 B.M.（phen为邻二氮菲）
- 该化合物的磁矩转变温度为175 K，如下图曲线(a)所示



本章练习题

- 化合物 *trans*-Fe(phen)₂(NCS)₂ 的磁矩转变温度为175 K



- 只考虑电子自旋微观态的数量，计算上述反应熵变
- 提示：微观状态数 = $2S + 1$
- 低自旋只有一种微观态， $\Omega = 1$
- 高自旋有5个微观态， $S = 2$ ， $\Omega = 5$
- $\Delta S = R \ln 5 = 13.4 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

本章练习题

- 化合物 *trans*-Fe(phen)₂(NCS)₂ 的磁矩转变温度为175 K



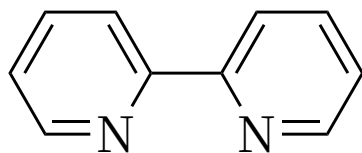
- 光谱研究表明反应的焓变 $\Delta H = 9 \text{ kJ mol}^{-1}$ ，计算反应熵，并与纯自旋熵变 $13.4 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 做比较，如何解释？
- 在175 K下反应达到平衡， $\Delta S = 5 \times 10^2 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
- 说明熵变主要来自于配体而不是中心原子（振动自由度）

配合物结构试题

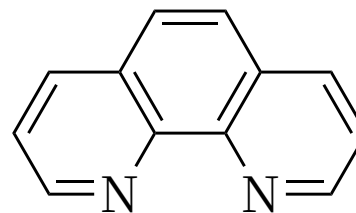
■ 2017年31届初赛第6题（有改变）

Ru(II)配合物 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{phen})](\text{ClO}_4)_2$ 是抗磁性的，写出中心Ru原子的杂化轨道

Ru(II)有6个电子，第三过渡系元素为低自旋， t_{2g} 轨道填有6个电子。
Ru的杂化方式为 d^2sp^3 ，空轨道接受6对配体的电子



bpy



phen

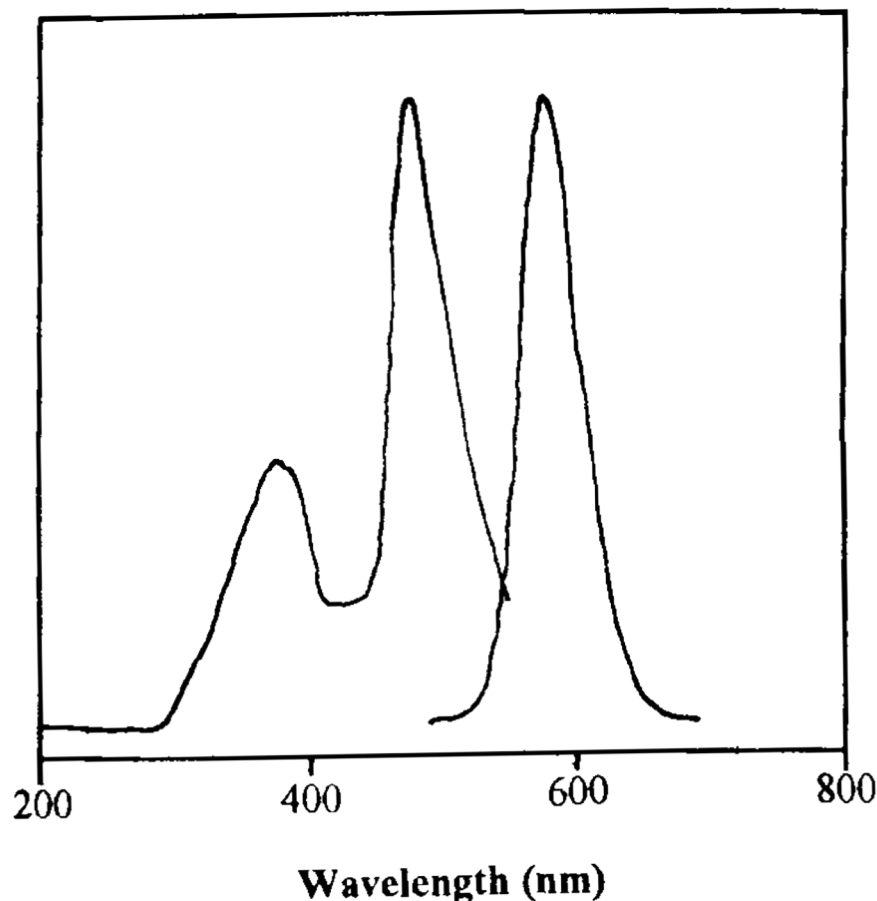
配合物结构试题

- 已知Ru(II)配合物[Ru(bpy)₂(phen*)](ClO₄)₂的激发和发射光谱如下：

指出两条曲线谁为激发，谁为发射

激发光谱有两个峰：两个配体的 π^*

发射光谱只有一个峰，因为被激发到 π^* 的电子可转移到另一个配体的 π^* 上，再发射600 nm的光回到基态



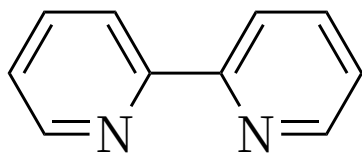
配合物结构试题

- 已知下图中双峰曲线为配合物 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{phen}^*)](\text{ClO}_4)_2$ 的激发光谱
指出bpy和phen分别对应的峰

phen共轭体系更大, π^* 能量低

所以 500 nm对应phen

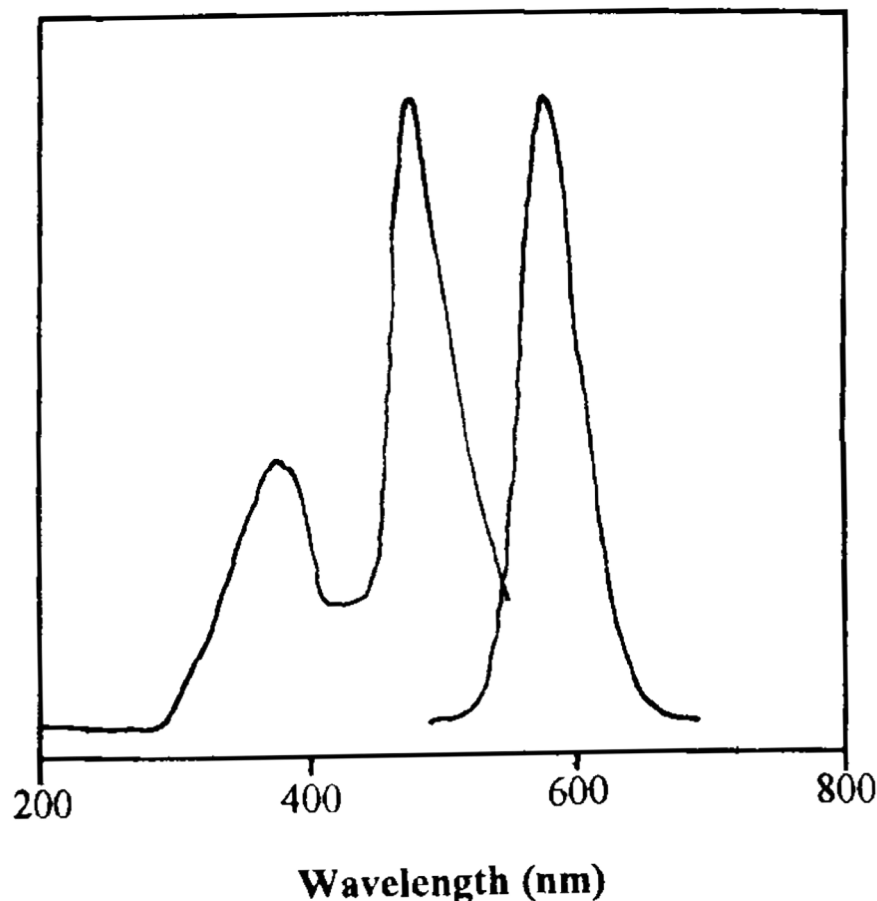
380 nm对应bpy



bpy

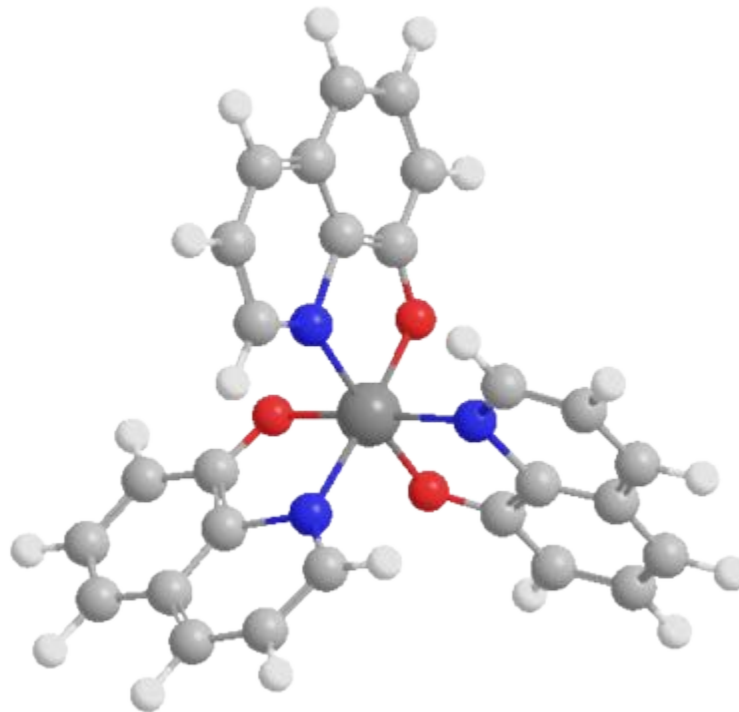


phen



配合物结构试题

- 8-羟基喹啉铝的发光原理
- 配体的 $\pi^* \rightarrow \pi$ 跃迁



配合物结构试题

■ 2020年34届初赛第7题（有改变）

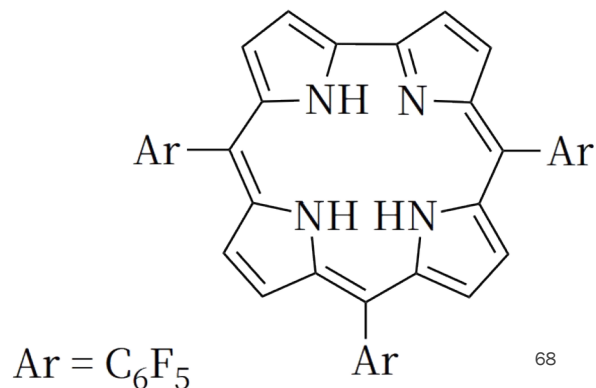
三(五氟苯基)卟咯 **A** 简写为 $H_3(tpfc)$ ，其与金属配位时4个N均参与配位。室温下，空气中， $Cr(CO)_6$ 和 **A** 在甲苯中回流得到顺磁性深红色晶体 **B**，磁矩 $1.72 \mu_B$ ，金属离子的配位几何为四方锥。

在惰性气氛保护下，**B** 与三苯基膦(PPh_3)和三苯基氧膦($OPPh_3$)按1:1:1 在甲苯中反应得到绿色晶体 **C**，**C** 与氧气反应变回 **B**。

在氩气保护下， $CrCl_2$ 和 **A** 在吡啶（简写为 py）中反应，得到深绿色晶体 **D**，**D** 中金属离子为八面体配位，配位原子均为氮原子。

7-1 写出 **B**、**C**、**D** 的化学式

7-2 写出 **B**、**C**、**D** 中金属离子的价电子组态



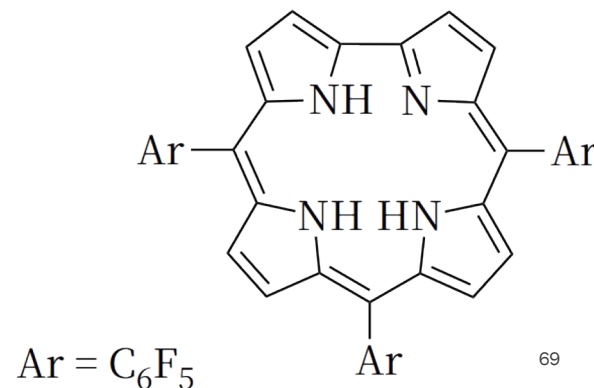
配合物结构试题

- 室温下，空气中， $\text{Cr}(\text{CO})_6$ 和三(五氟苯基)卟咯在甲苯中回流得到顺磁性深红色晶体 **B**，磁矩 $1.72 \mu_{\text{B}}$ ，金属离子的配位几何为四方锥。

磁矩表明有 1 个单电子，四方锥构型意味着 **B** 化学式为 $\text{Cr}(\text{tpfc})\text{L}$
 tpfc带 3 个负电荷，Cr 和 **L** 共带3个正电荷

单电子在金属上（除非你想让超氧作为配体）

四方锥的晶体场分裂情况等同于平面四方
 金属为+3价或+5价



配合物结构试题

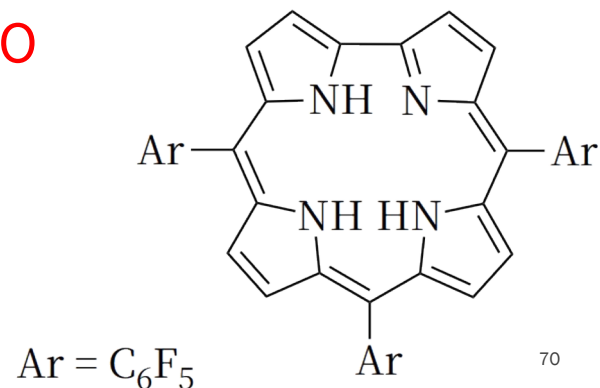
- 室温下，空气中， $\text{Cr}(\text{CO})_6$ 和三(五氟苯基)卟咯在甲苯中回流得到顺磁性深红色晶体 **B**，磁矩 $1.72 \mu_{\text{B}}$ ，金属离子的配位几何为四方锥。

磁矩表明有 1 个单电子，四方锥构型意味着 **B** 化学式为 $\text{Cr}(\text{tpfc})\text{L}$

tpfc带 3 个负电荷，Cr 和 **L** 共带3个正电荷

金属为+3价或+5价

符合要求的物质： $\text{Cr}(\text{tpfc})(\text{OH}_2)$ $\text{Cr}(\text{tpfc})\text{O}$



配合物结构试题

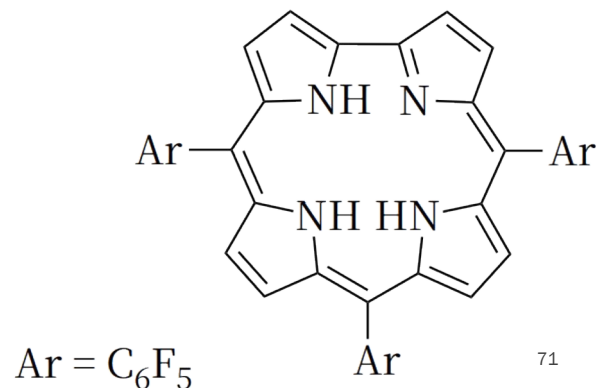
- 室温下，**空气**中， $\text{Cr}(\text{CO})_6$ 和三(五氟苯基)咔咯在甲苯中回流得到顺磁性深红色晶体 **B**，磁矩 $1.72 \mu_{\text{B}}$ ，金属离子的配位几何为四方锥。
- 在惰性气氛保护下，**B** 与三苯基膦(PPh_3)和三苯基氧膦(OPPh_3)按 1:1:1 在甲苯中反应得到绿色晶体 **C**，**C** 与氧气反应变回 **B**。

符合要求的物质： $\text{Cr}(\text{tpfc})(\text{OH}_2)$ $\text{Cr}(\text{tpfc})\text{O}$

考虑 **B** 与 **C** 之间的互相转化

B 为 $\text{Cr}(\text{tpfc})\text{O}$ ，**C** 为 $\text{Cr}(\text{tpfc})(\text{OPPh}_3)_2$ 更合理

B 为+5价，**C** 为+3价



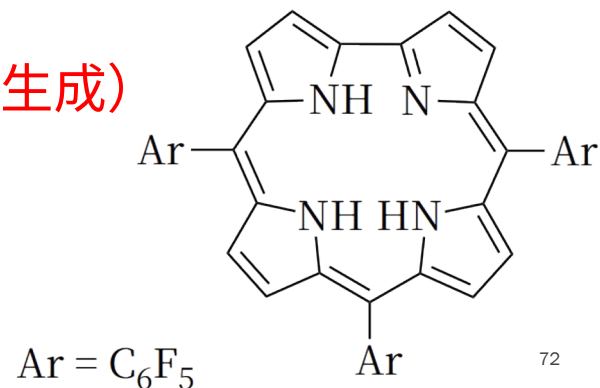
配合物结构试题

- 室温下，**空气**中， $\text{Cr}(\text{CO})_6$ 和三(五氟苯基)卟咯在甲苯中回流得到顺磁性深红色晶体 **B**，磁矩 $1.72 \mu_{\text{B}}$ ，金属离子的配位几何为四方锥。
- 在惰性气氛保护下，**B** 与三苯基膦(PPh_3)和三苯基氧膦(OPPh_3)按 1:1:1 在甲苯中反应得到绿色晶体 **C**，**C** 与氧气反应变回 **B**。
- 在氩气保护下， CrCl_2 和 **A** 在吡啶（简写为 py）中反应，得到深绿色晶体 **D**，**D** 中金属离子为八面体配位，配位原子均为氮原子。

B 为 $\text{Cr}(\text{tpfc})\text{O}$ ，**C** 为 $\text{Cr}(\text{tpfc})(\text{OPPh}_3)_2$

D 为 $\text{Cr}(\text{tpfc})(\text{py})_2$ ，Cr价态从+2变为+3（有 H_2 生成）

B、**C**、**D** 的价电子组态为 d^1 、 d^3 、 d^3



配合物结构试题

- 利用电化学处理， Cr(tpfc)O 可以得电子转化为 Cr(tpfc)O^- ，也可以失去电子转化 Cr(tpfc)O^+ 。与预期的磁性相反， Cr(tpfc)O^+ 依然显示顺磁性。
- 进一步光谱分析发现，与卟咯环配体相关的吸收峰位置发生了显著变化。推测金属离子的价电子组态指出磁性与光谱变化的原因。
- 配体的光谱发生变化，说明氧化还原发生在配体上，金属仍然具有 d^1

配合物结构试题

- 改编自2021年35届初赛第7题

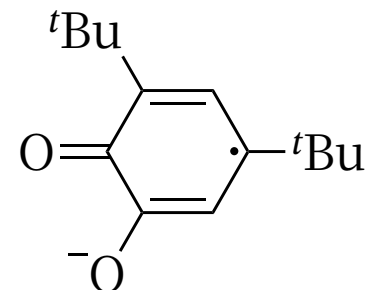
M 的硫酸盐和双齿配体bipy反应后，加入过量KI，得到化合物 $\text{M}(\text{bipy})_3\text{I}_2$ 。 $\text{M}(\text{bipy})_3\text{I}_2$ 与Mg在THF中反应能得到 $\text{M}(\text{bipy})_3$ 。进一步用 LiAlH_4 处理 $\text{M}(\text{bipy})_3$ ，得到 $\text{LiM}(\text{bipy})_3$ 。

$\text{M}(\text{bipy})_3$ 与 I_2 反应，先生成 $\text{M}(\text{bipy})_3\text{I}$ ，再变为 $\text{M}(\text{bipy})_3\text{I}_2$ 。

- 请问，**M**是什么金属？

- bipy与**M**可形成 $[\text{M}(\text{bipy})_3]^{2+}$ 、 $[\text{M}(\text{bipy})_3]^+$ 、 $[\text{M}(\text{bipy})_3]$ 、 $[\text{M}(\text{bipy})_3]^-$
- $[\text{M}(\text{bipy})_3]^{2+}$ 是较为稳定的，bipy是强场配体，络合物采用低自旋
- $[\text{M}(\text{bipy})_3]^{2+}$ 具有 d^3 构型， $[\text{M}(\text{bipy})_3]^-$ 具有 d^6 构型 (t_{2g}^6)，金属为 V

配合物结构试题



■ 2024年38届决赛二第7题（有修改）

3,5-二叔丁基半醌自由基阴离子（简称DTBSQ）是有趣的双齿配体。0.1 mol $\text{Co}_4(\text{DTBSQ})_8$ 与 0.4 mol bipy（联吡啶）反应，得到八面体配合物 $\text{Co}(\text{DTBSQ})_2(\text{bipy})$ ，在低温下磁矩为 $1.92 \mu_{\text{B}}$

升高温度， $\text{Co}(\text{DTBSQ})_2(\text{bipy})$ 的磁矩逐渐增加到 $4.33 \mu_{\text{B}}$ 。我们把低自旋和高自旋的形态分别记为LS和HS。LS的单电子来自于配体，而HS的单电子来自于金属

7-1 估计LS和HS的自旋量子数 s

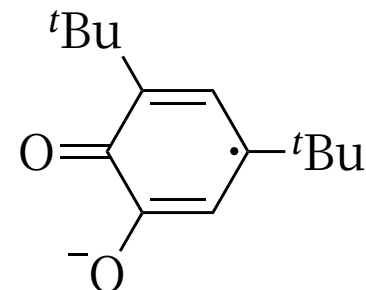
7-2 画出LS和HS的结构，指出Co的氧化数

7-3 从LS转变为HS的过程，Co–O、Co–N的配位键键长如何变化？

7-4 判断反应 $\text{LS} \rightleftharpoons \text{HS}$ 在室温下的焓变、熵变的正负号

配合物结构试题

- DTBSQ是自由基双齿配体



八面体配合物 $\text{Co}(\text{DTBSQ})_2(\text{bipy})$ ，在低温下磁矩为 $1.92 \mu_B$ ，单电子在配体上。升高温度，其磁矩逐渐增加到 $4.33 \mu_B$ ，此时单电子在金属上

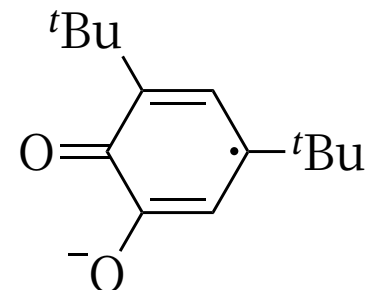
根据磁矩得出未成对电子数：LS $n = 1 \rightarrow$ HS $n = 3$

S是总自旋量子数，为 $n/2$

S为 $1/2$ 以及 $3/2$

配合物结构试题

- DTBSQ是自由基双齿配体



八面体配合物 $\text{Co}(\text{DTBSQ})_2(\text{bipy})$ ，在低温下磁矩为 $1.92 \mu_{\text{B}}$ ，单电子在配体上。升高温度，其磁矩逐渐增加到 $4.33 \mu_{\text{B}}$ ，此时单电子在金属上

未成对电子数：LS $n = 1 \rightarrow$ HS $n = 3$

LS的单电子在配体上：

有一个DTBSQ保持原本的自由基结构

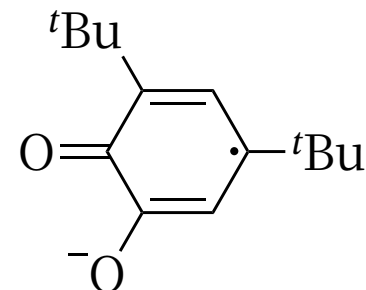
另一个DTBSQ非自由基

金属不存在单电子

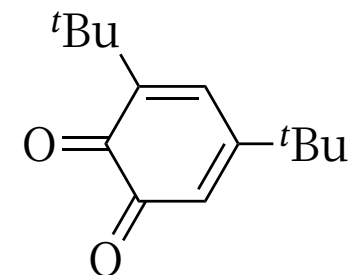
配合物结构试题

■ DTBSQ是自由基双齿配体

八面体配合物 $\text{Co}(\text{DTBSQ})_2(\text{bipy})$ ，在低温下磁矩为 $1.92 \mu_{\text{B}}$ ，单电子在配体上。升高温度，其磁矩逐渐增加到 $4.33 \mu_{\text{B}}$ ，此时单电子在金属上



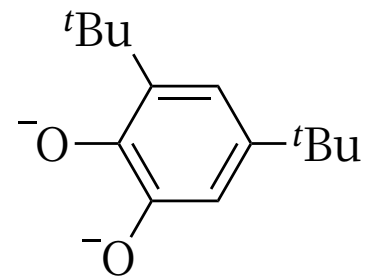
未成对电子数：LS $n = 1 \rightarrow$ HS $n = 3$



有一个DTBSQ保持原本的自由基结构

另一个DTBSQ变为醌式结构/邻苯二酚结构

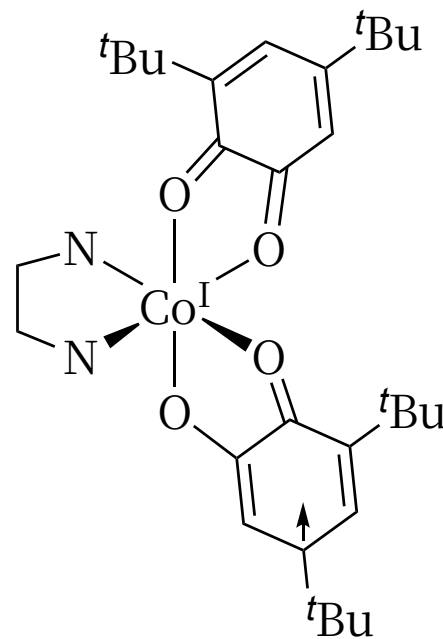
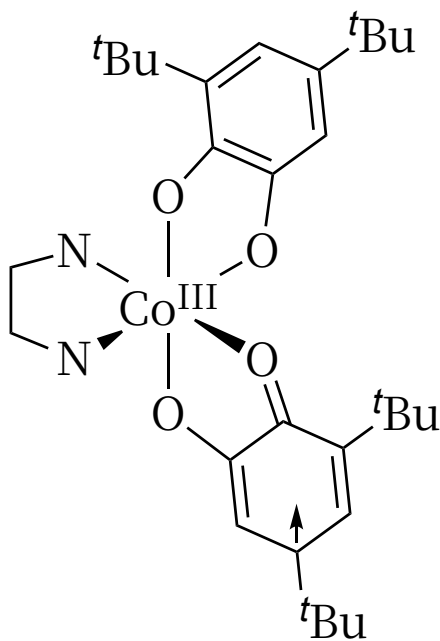
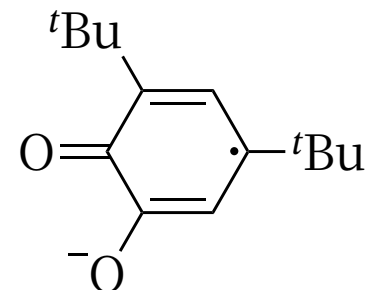
金属不存在单电子



配合物结构试题

- DTBSQ是自由基双齿配体

八面体配合物 $\text{Co}(\text{DTBSQ})_2(\text{bipy})$ ，在低温下磁矩为 $1.92 \mu_{\text{B}}$ ，单电子在配体上。升高温度，其磁矩逐渐增加到 $4.33 \mu_{\text{B}}$ ，此时单电子在金属上

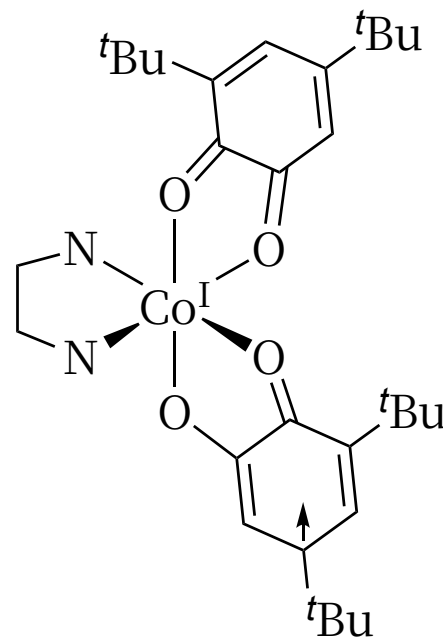
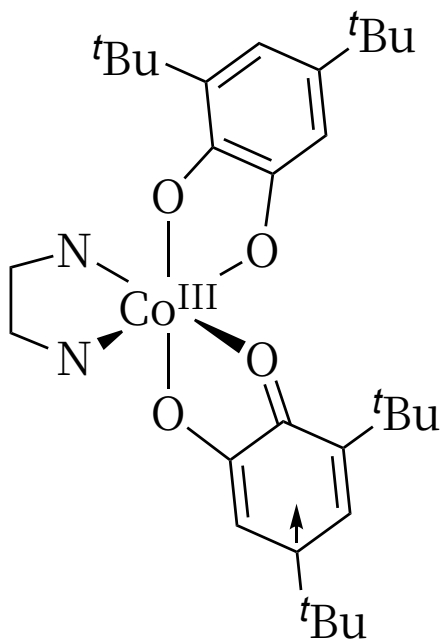
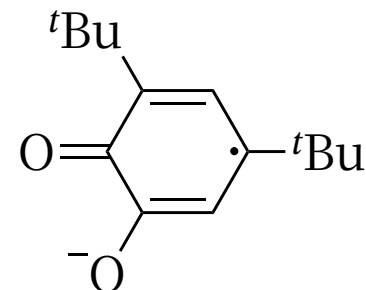


配合物结构试题

Co³⁺有6个d电子，低自旋结构无单电子

Co⁺有8个d电子，有两个单电子(t_{2g})⁶(e_g)²

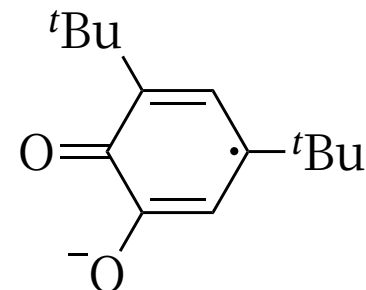
左边的结构正确



配合物结构试题

- DTBSQ是自由基双齿配体

升高温度， $\text{Co}(\text{DTBSQ})_2(\text{bipy})$ 磁矩为 $4.33 \mu_{\text{B}}$ ，3个单电子在金属上



Co^{3+} 是高自旋，无单电子， Co^{2+} 是低自旋

7个电子(t_{2g})⁵(e_g)²，有3个单电子，符合要求

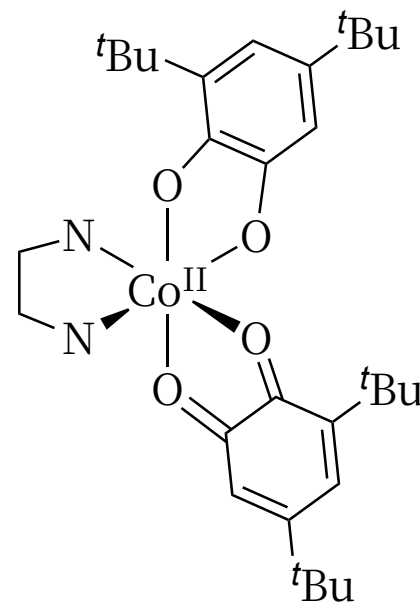
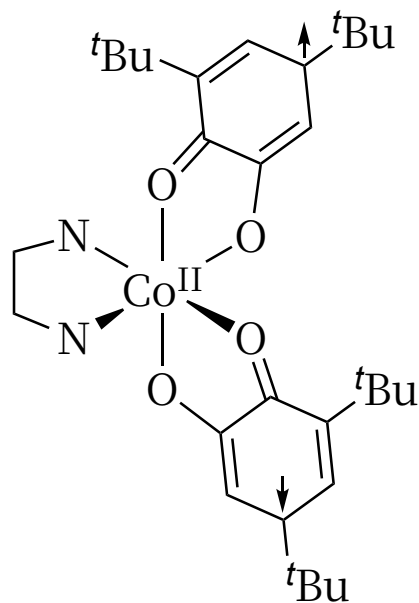
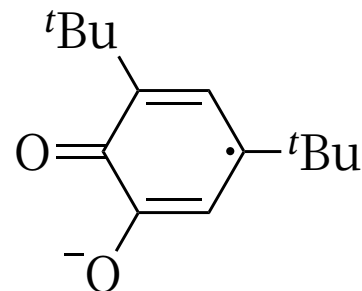
配合物结构试题

- 配体为两个DTBSQ，且不贡献磁矩

两个DTBSQ的自旋相反抵消磁矩

或：一个配体为邻苯二醌、另一个为邻苯二酚结构也符合要求

不过该答案在考试中不给分，但只占卷面分2分

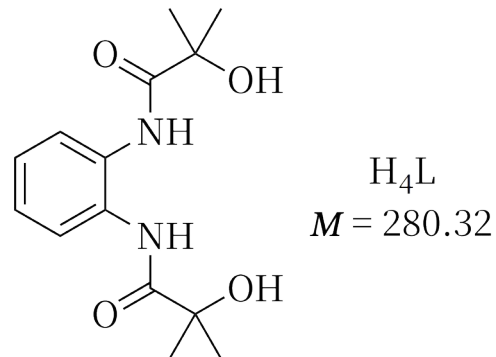


配合物结构试题

■ 2023年金秋营第6题（有改变）

碱性条件下，0.5 mmol H_4L 与 0.5 mmol $Co(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ 在甲醇中反应，并在空气中搅拌1 h，得到配合物 **A**。阳离子为四甲基铵离子，阴离子为Co的络合物。配合物 **A** 可作为水氧化反应的催化剂。

向 **A** 的无水乙腈溶液中加入等当量四甲基氢氧化铵，导致可见光谱出现变化。光谱变化过程存在等色点。指出这一过程发生的变化。



A 的化学式： $[NMe_4][Co^{III}L]$

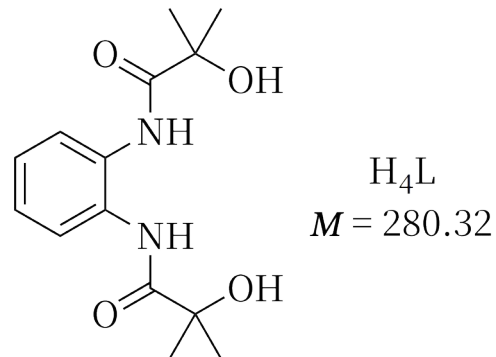
配合物结构试题

■ 2023年金秋营第6题（有改变）

向 **A** 的无水乙腈溶液中加等当量四甲基氢氧化铵，导致可见光谱出现变化。光谱变化过程存在『等色点』。指出这一过程发生的变化。

A 的化学式： $[\text{NMe}_4][\text{Co}^{\text{III}}\text{L}]$ ，配体为 L^{4-}

A 与氢氧根结合，产生新的结构。配体已无活泼氢可失去

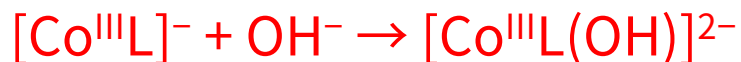


配合物结构试题

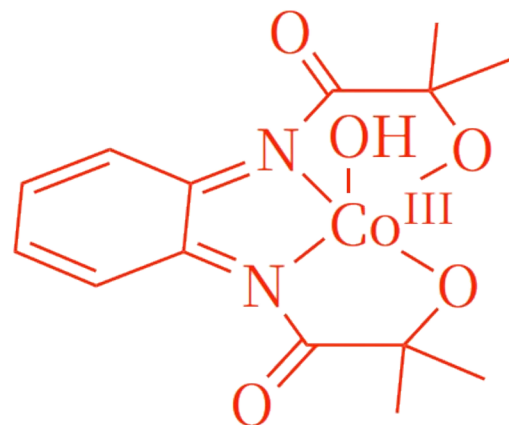
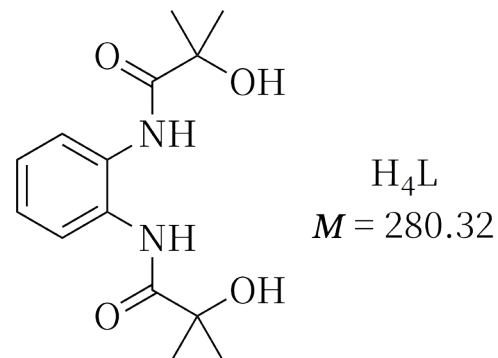
■ 2023年金秋营第6题（有改变）

向 **A** 的无水乙腈溶液中加入等当量四甲基氢氧化铵，导致可见光谱出现变化。光谱变化过程存在『等色点』。指出这一过程发生的变化。

A 的化学式： $[\text{NMe}_4][\text{Co}^{\text{III}}\text{L}]$



四方锥结构

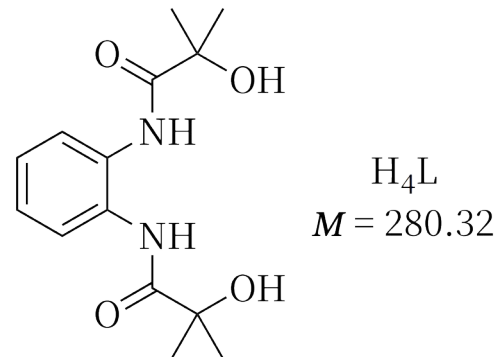


配合物结构试题

- 2023年金秋营第6题（有改变）

A 的化学式： $[\text{NMe}_4][\text{Co}^{\text{III}}\text{L}]$

在无水乙腈中用电极氧化 **A**，在 0.24 与 0.53 V 发生了两次氧化半反应（峰电流约 7.5 μA ），但反应过程中 Co 的氧化数不变。写出这两个半反应的方程式，注意标出 Co 的氧化数和 L 的电荷数。



Co 没有被氧化，说明配体 L 被氧化

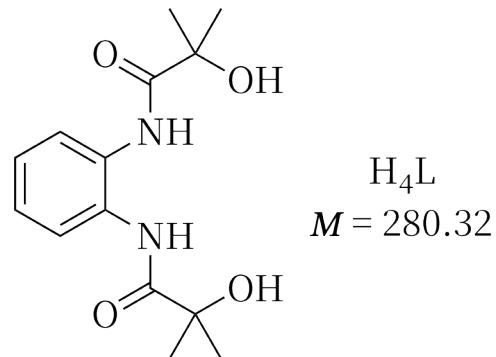


配合物结构试题

- 2023年金秋营第6题（有改变）

A 的化学式： $[\text{NMe}_4][\text{Co}^{\text{III}}\text{L}]$

在无水乙腈+10%水中，用电极氧化 **A**，上述两峰移动至 0.4 与 0.6 V，峰电流几乎不变。但此时将电压升高至 0.90 V，能发现一电流高达 85 μA 的氧化峰。写出最后一个半反应的方程式。



说明在水中才能发生第三次氧化

先要确定加入水后，第二次氧化后 **A** 的形态

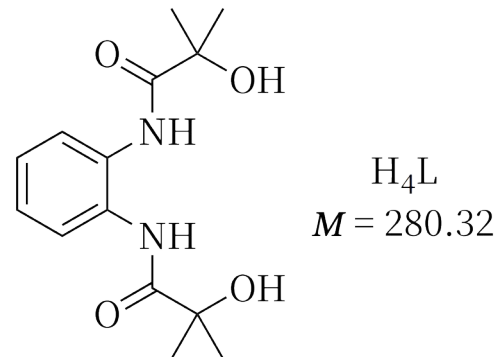
根据第一问信息，可知 $[\text{Co}^{3+}\text{L}^{2-}]^+$ 应当转化为 $[\text{Co}^{3+}\text{L}^{2-} \text{OH}^-]$

配合物结构试题

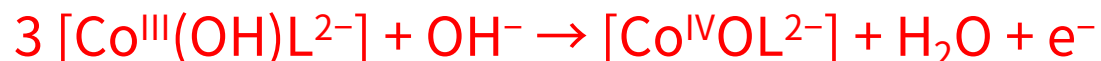
- 2023年金秋营第6题（有改变）

A 的化学式： $[\text{NMe}_4][\text{Co}^{\text{III}}\text{L}]$

在无水乙腈+10%水中，用电极氧化 **A**，上述两峰移动至 0.4 与 0.6 V，峰电流几乎不变。但此时将电压升高至 0.90 V，能发现一电流高达 85 μA 的氧化峰。写出最后一个半反应的方程式。



$[\text{Co}^{3+}\text{L}^{2-} \text{OH}^-]$ 被氧化，产物可能为 $[\text{Co}^{4+}\text{L}^{2-} \text{O}^{2-}]$

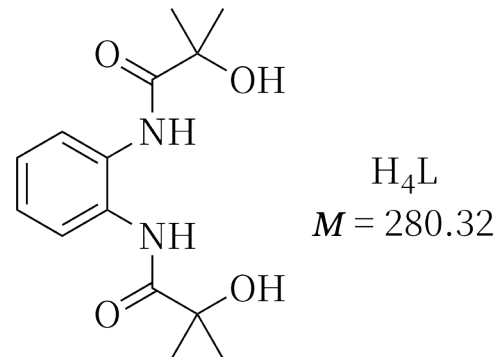


配合物结构试题

- 2023年金秋营第6题（有改变）

A 的化学式： $[\text{NMe}_4][\text{Co}^{\text{III}}\text{L}]$

在无水乙腈中以0.24 V 氧化 **A** 获得中间产物，然后加入四甲基氢氧化铵，得到配阴离子 **B**，画出 **B** 的结构并示出 Co 的氧化态



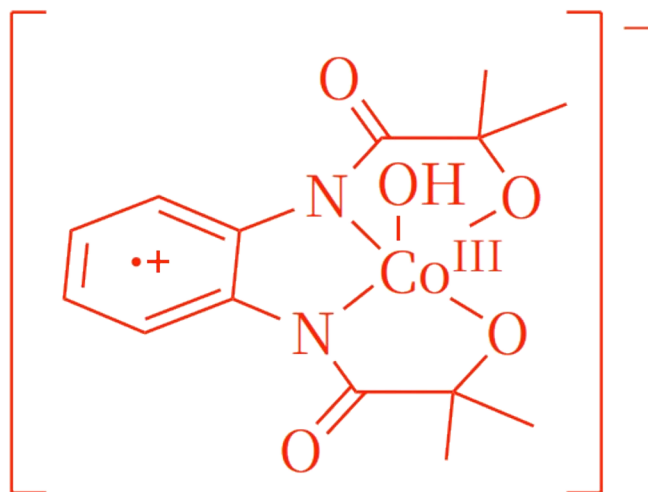
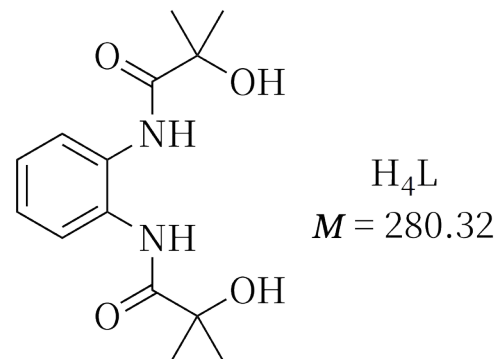
L被氧化为-3价的自由基配体，中间产物与 OH^- 结合得到 **B**
 配体中邻苯二胺结构最容易失去电子

配合物结构试题

- 2023年金秋营第6题（有改变）

A 的化学式： $[\text{NMe}_4][\text{Co}^{\text{III}}\text{L}]$

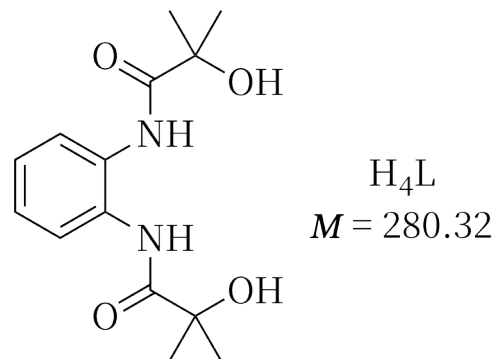
在无水乙腈中以0.24 V 氧化 **A** 获得中间产物，然后加入四甲基氢氧化铵，得到配阴离子 **B**，画出 **B** 的结构并示出 Co 的氧化态



配合物结构试题

- 2023年金秋营第6题（有改变）

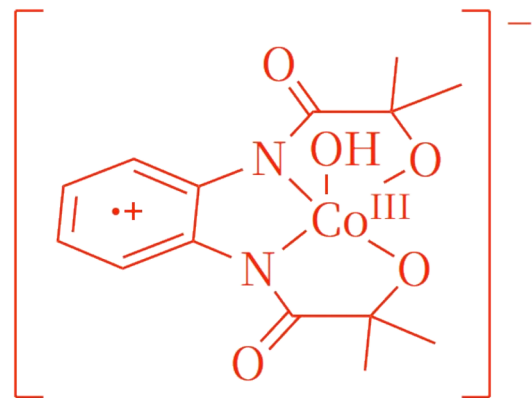
B 可以被继续氧化，形成电中性的 **C**。 **C** 与 OH^- 反应，同时失去 2 个电子形成带有 O—O 键的中间体 **D**



氧化继续发生在配体上

邻苯二胺变为二亚胺的结构

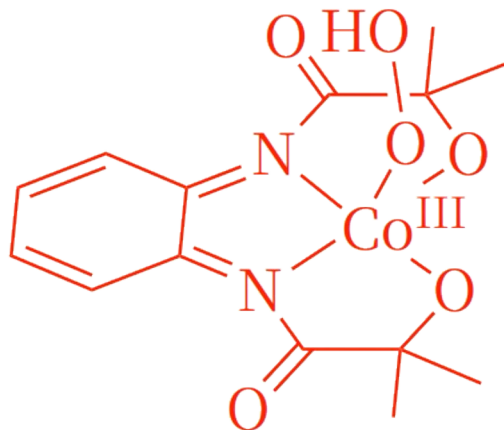
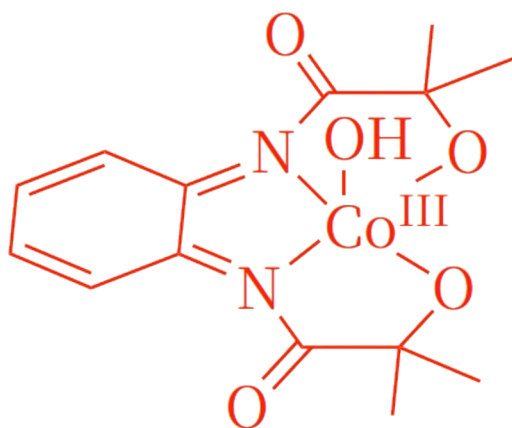
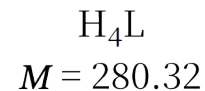
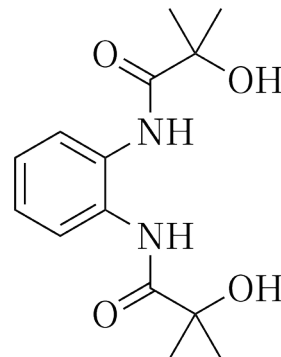
D 中存在过氧结构



配合物结构试题

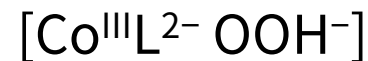
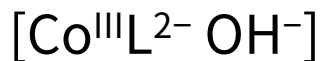
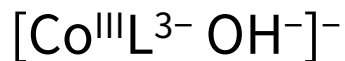
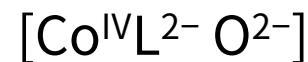
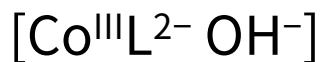
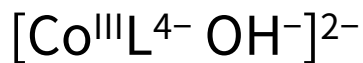
- 2023年金秋营第6题（有改变）

B 可以被继续氧化，形成电中性的 **C**。 **C** 与 OH^- 反应，同时失去 2 个电子形成带有 $\text{O}-\text{O}$ 键的中间体 **D**



配合物结构试题

- 本题涉及到的物质：



并不是所有的物质都是被完全表征的，有物质是作者推测存在的中间产物