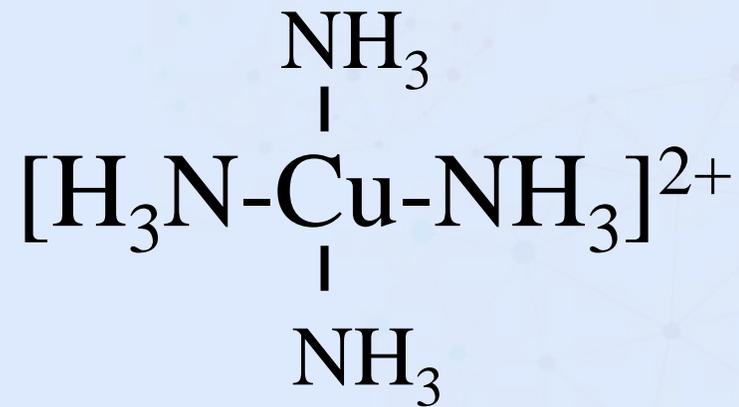




# 大学化学 I

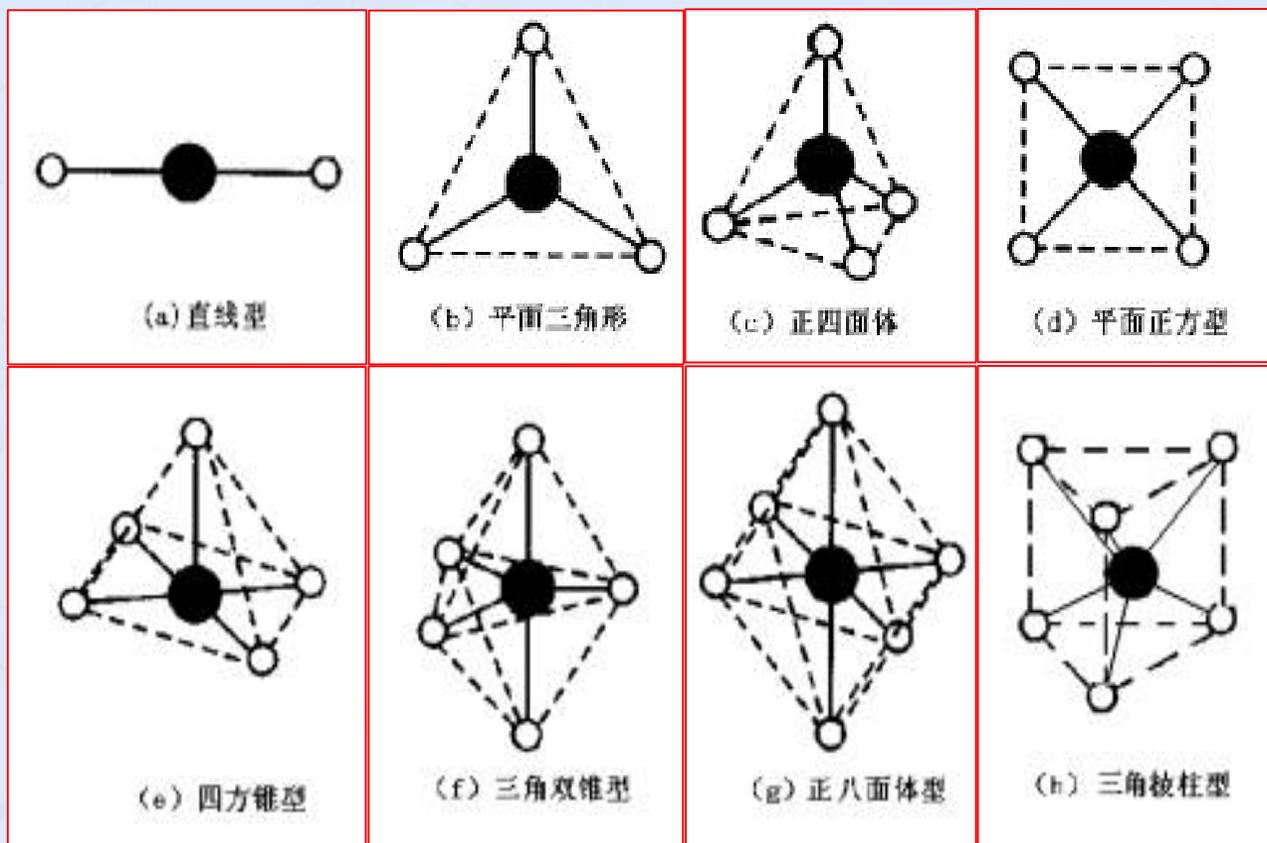
配位键理论

# 配合物的价键理论



# 配合物的空间构型

配合物的空间几何构型不仅与配位数有关，还与中心离子（原子）的杂化方式有关，配合物常见的空间几何构型见图。



## 配合物价键理论的要点

价键理论最早由鲍林 (L. Pauling) 提出，后经他人改进充实而逐步形成。配合物价键理论的要点如下：

- (1) 中心离子与配体之间以配位键相结合。
- (2) 中心离子具有价电子空轨道，可接受孤对电子。
- (3) 由配位原子提供的孤电子对，填入由中心离子提供的空价轨道（杂化）。

#### (4) 中心离子空轨道杂化方式决定配离子的空间构型

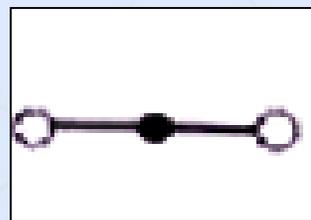
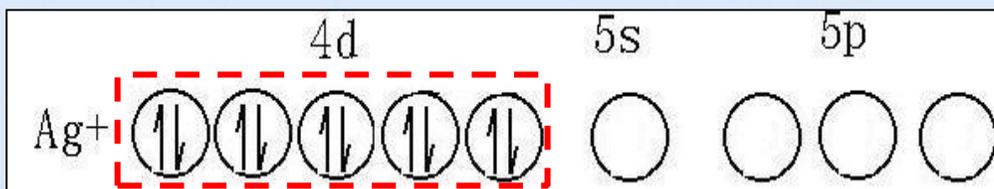
分子式	配位数	杂化方式	空间构型
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	2	SP	直线形
$[\text{Cu}(\text{CN})_3]^-$	3	SP <sup>2</sup>	正三角形
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	4	SP <sup>3</sup>	正四面体
$[\text{Fe}(\text{CO})_5]$	5	dSP <sup>3</sup>	三角双锥
$[\text{FeF}_6]^{3-}$	6	SP <sup>3</sup> d <sup>2</sup>	正八面体

# 1、配离子的空间构型与杂化方式的关系

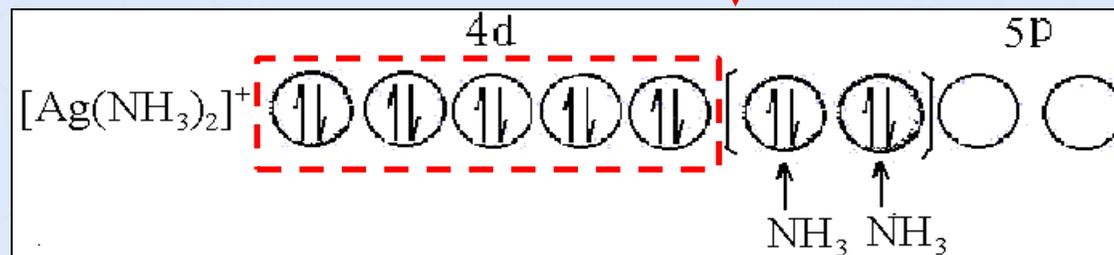
• **sp 杂化 直线型** (外轨型)

• **1、配位数为2的配合物**

例:

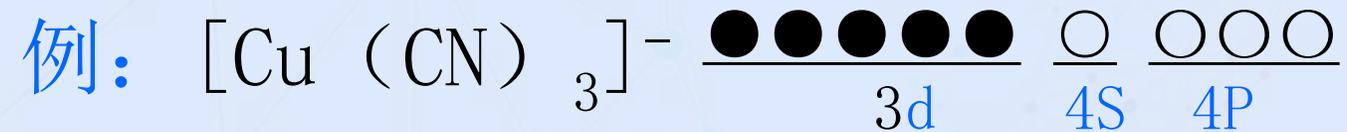


sp 杂化

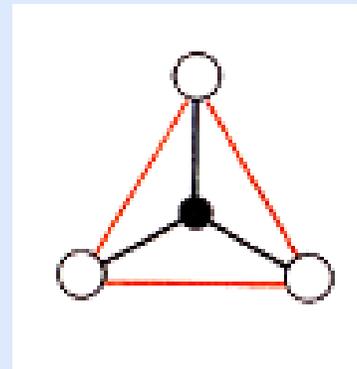


## 2、配位数为3的配合物

**SP<sup>2</sup>杂化---平面三角型**（外轨型）



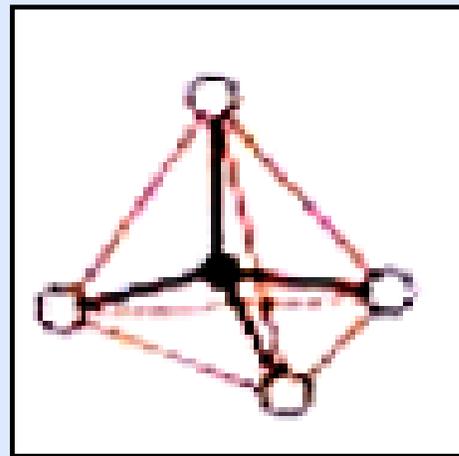
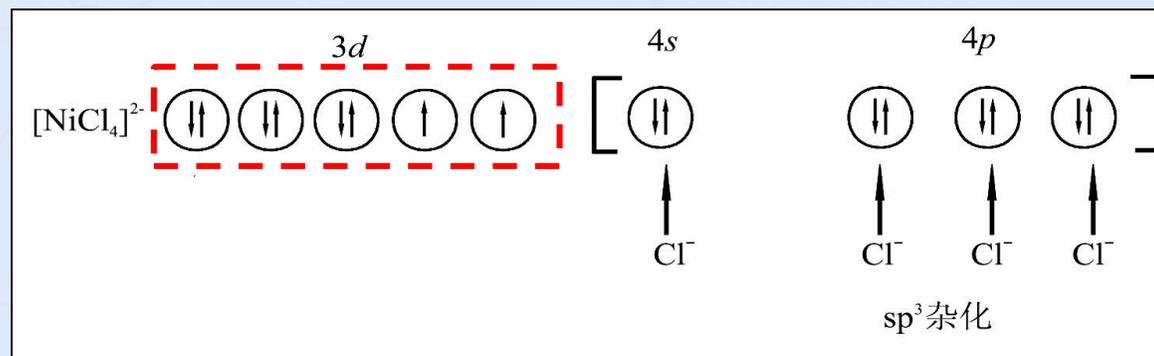
SP<sup>2</sup>杂化



### 3、配位数为 4 的配合物

#### (1) $sp^3$ 杂化---正四面体 (外轨型)

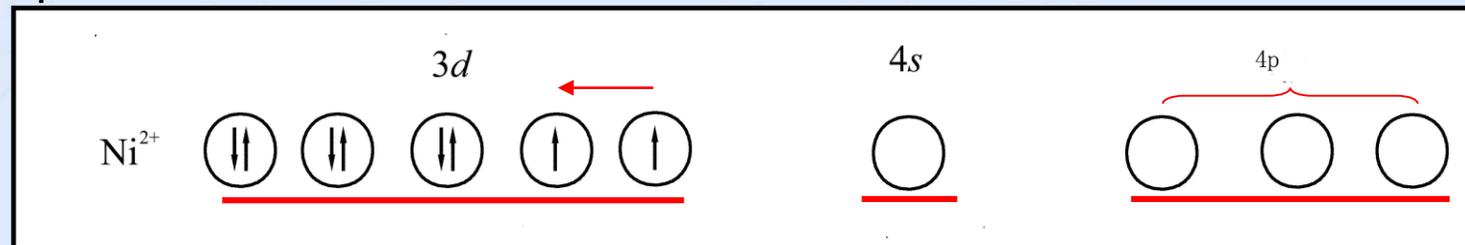
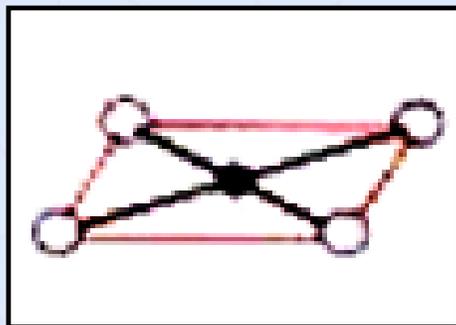
例:  $[\text{NiCl}_4]^{2-}$



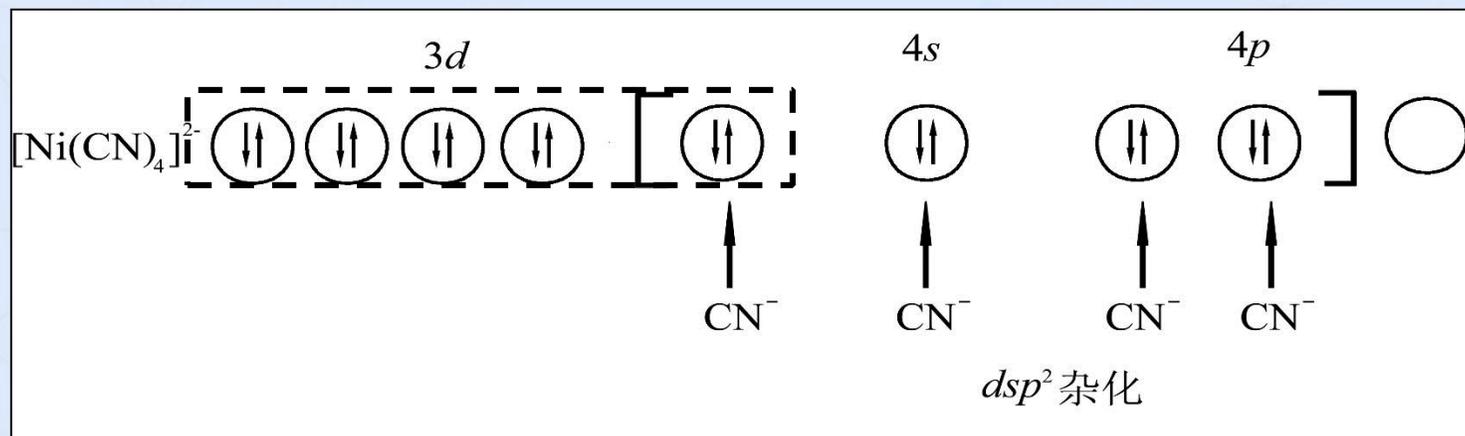
$sp^3$  杂化

## (2) $dsp^2$ 杂化---平面正方形 (内轨型)

例:  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$

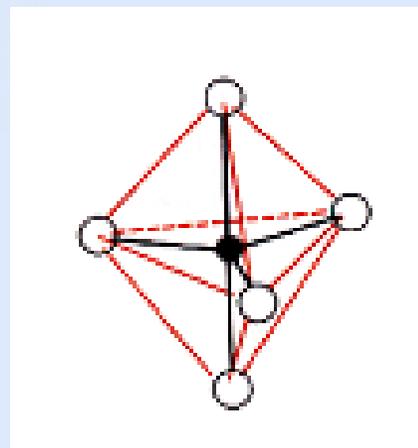
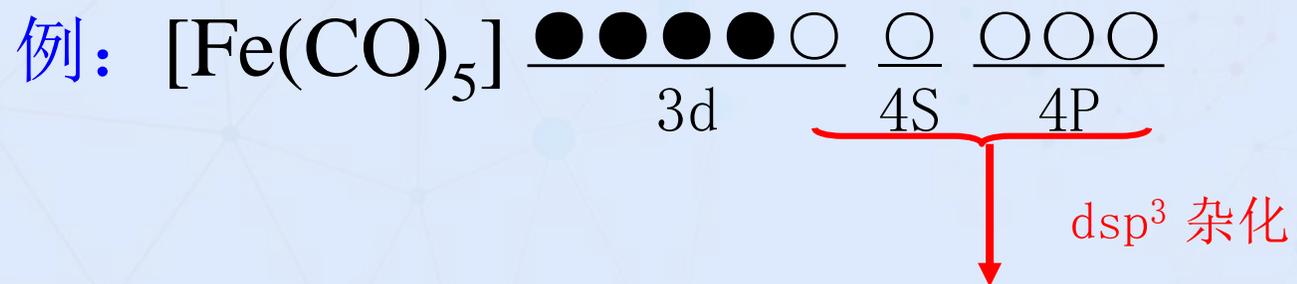


$dsp^2$  杂化



## 4、配位数为 5 的配合物

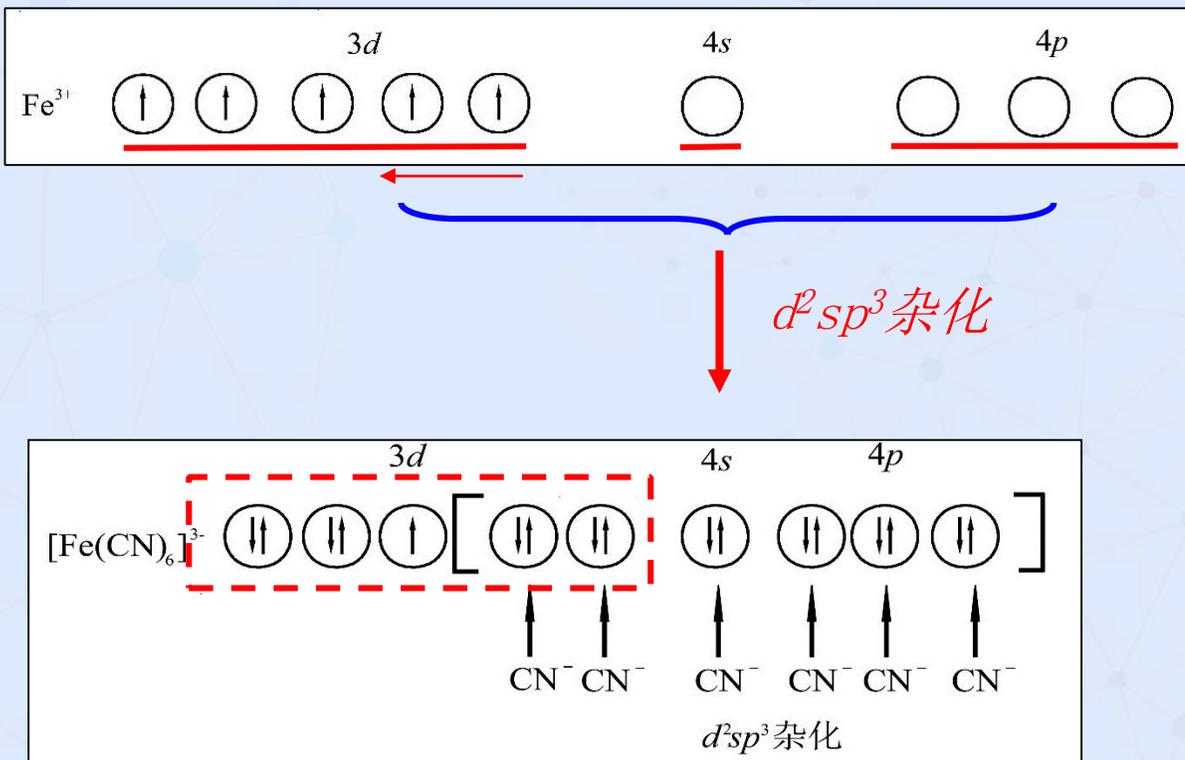
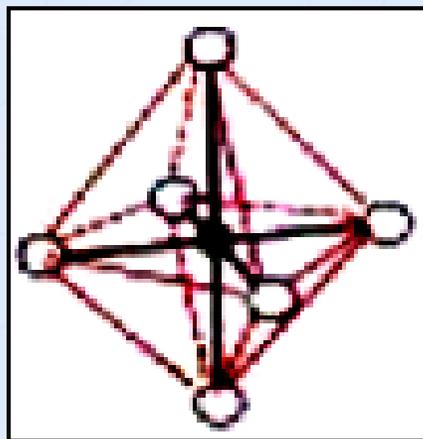
--- $dsp^3$  杂化---三角双锥型 (内轨型)



## 5、配位数为 6 的配合物

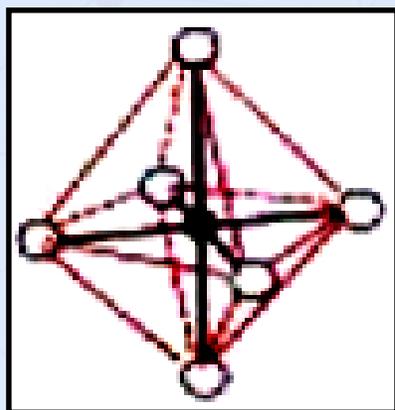
### (1) $d^2sp^3$ 杂化---正八面体 (内轨型)

例:  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$

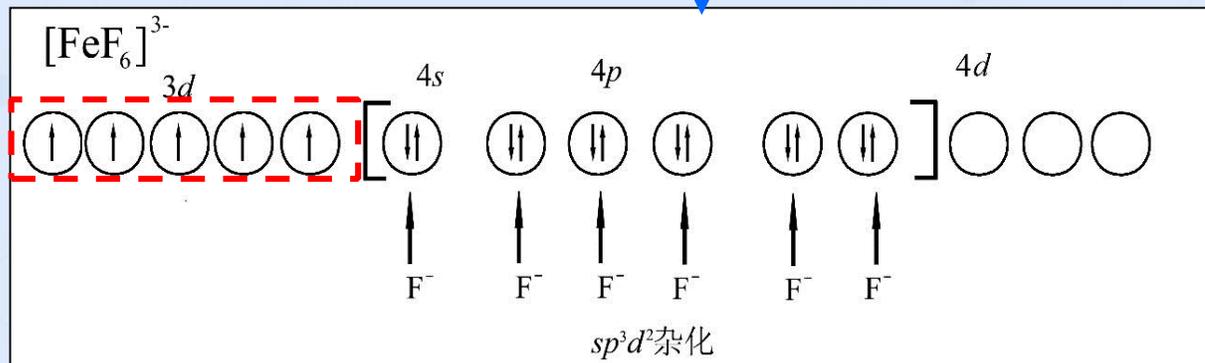


## (2) $sp^3d^2$ 杂化---正八面体 (外轨型)

例:  $[\text{FeF}_6]^{3-}$



$sp^3d^2$  杂化



**为什么**  $[\text{NiCl}_4]^{2-}$  与  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ ，配位数同为4，可是中心离子的空轨道杂化方式却不相同，空间构型也各异？  
 $[\text{FeF}_6]^{3-}$  与  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ，配位数同为6，但杂化方式却不相同？