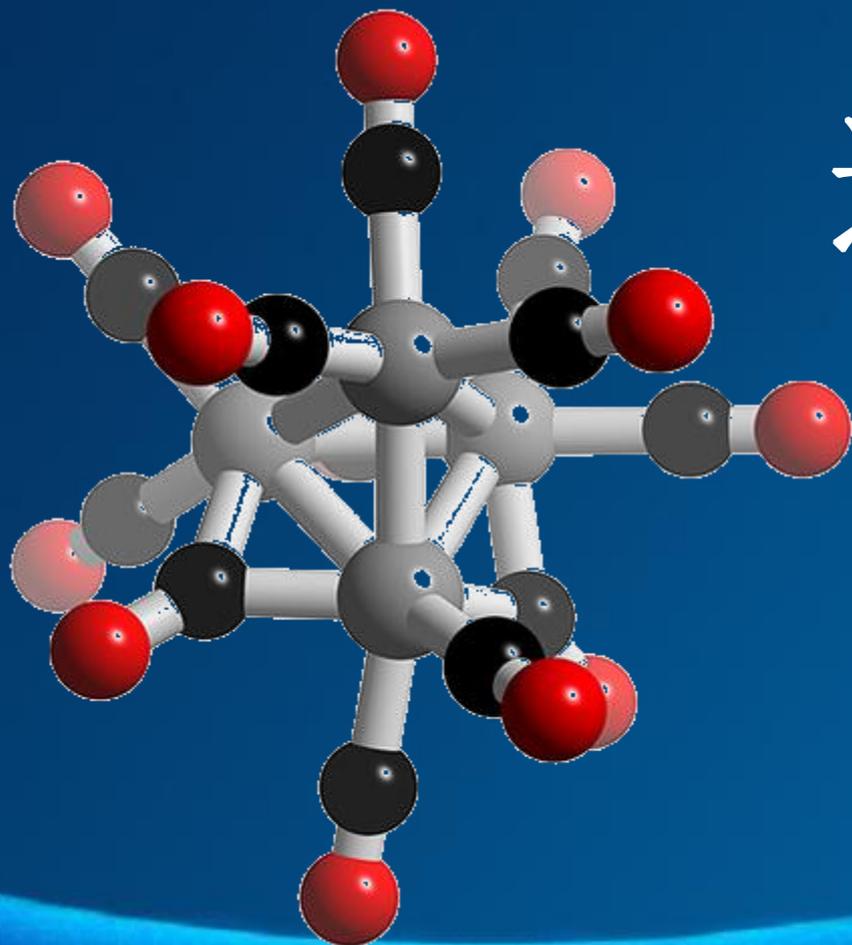


# 第十章

# 过渡金属元素



无机化学

# 第十章 过渡金属元素

- ✿ 10.1 配合物的结构和异构现象
- ✿ 10.2 配合物的价键理论
- ✿ 10.3 配合物的晶体场理论
- ✿ 10.4 3d过渡金属
- ✿ 10.5 4d和5d过渡金属
- ✿ 10.6 d过渡金属的生物功能

# 10.2 配合物的价键理论

★ 10.2.1 基本要点

★ 10.2.2 中心原子轨道杂化类型  
与配合物的磁性

★ 10.2.3 外轨型(高自旋)和内轨型  
(低自旋)配合物

★ 10.2.4 价键理论的局限性

无机化学  
 BACK

## 10.2.1 基本要点

21世纪高等院校教材

配合物的化学键理论主要有静电极化理论, 价键(配位键)理论, 晶体场理论, 配位场理论, 和分子轨道理论.

副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

### 价键理论的主要内容

中心离子(或原子)在成键过程中其能量相近的空价电子轨道进行杂化, 组成具有一定空间构型的新杂化轨道来接受配体的孤电子对形成配合物. 配离子的空间构型, 配位数, 稳定性等主要决定于杂化轨道的数目和类型.

## 10.2.2 中心原子轨道杂化类型与配合物的磁性

中心原子(离子)轨道杂化类型完全由配位数来决定,而杂化类型决定了配合物的空间构型. 它们的关系见前面的表10-1所示.

由于许多配合物中都存在未成对电子,表现出顺磁性.因此可以通过配合物的磁性大小(用磁矩来描述)来辅助推测配合物的空间构型.

磁矩( $\mu$ )与未成对电子数( $n$ )的近似关系(只考虑电子自旋对磁矩的影响)(单位为BM(波尔磁子,也用 $\mu_B$ 表示)

$$\mu = \sqrt{n(n+2)}$$

## 问题

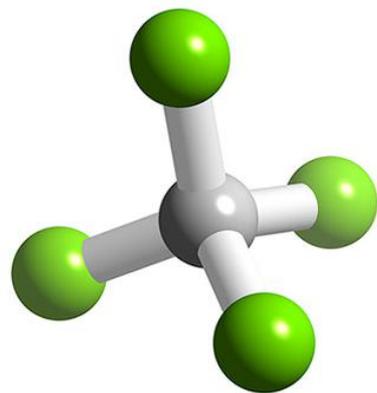
10-3: 实验测得  $[\text{NiCl}_4]^{2-}$  和  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  的磁矩分别为 2.82 BM 和 0 BM, 试推测配离子的杂化类型和空间构型。

解: 由磁矩公式求算出在  $[\text{NiCl}_4]^{2-}$  中  $\text{Ni}^{2+}$  含有 2 个成单电子, 而  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  中  $\text{Ni}^{2+}$  无成单电子。结合  $\text{Ni}^{2+}$  离子的价电子构型, 推出前者中  $\text{Ni}^{2+}$  采取  $\text{sp}^3$  杂化。而在  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  中,  $\text{Ni}^{2+}$  价电子层中电子发生重排, 腾出一条空的 3d 轨道参与杂化, 即采取  $\text{dsp}^2$  杂化, 见下图。

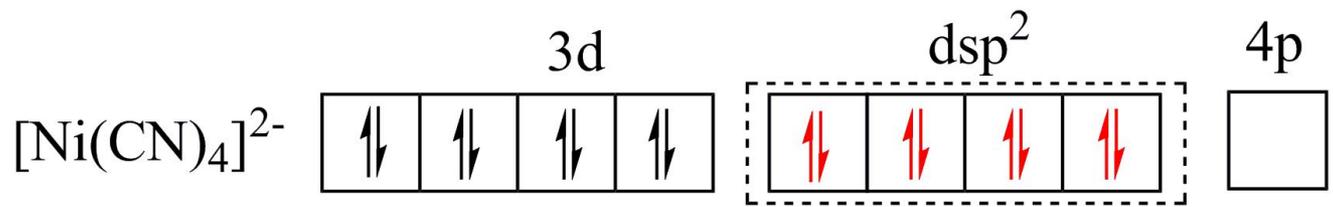
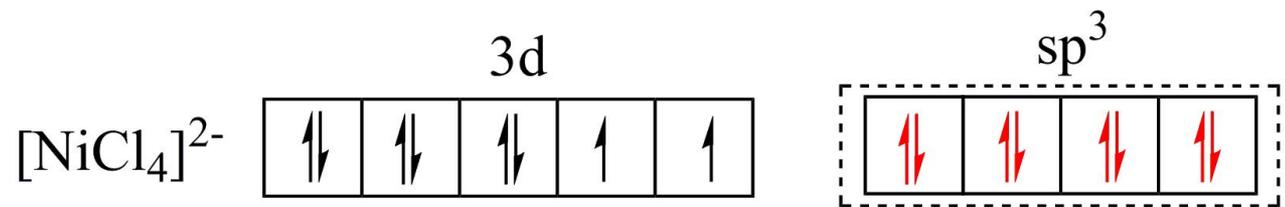
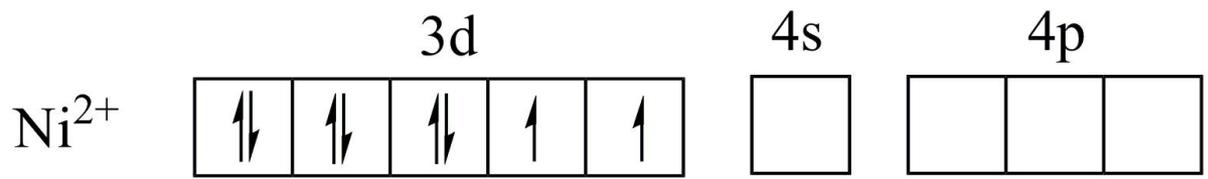
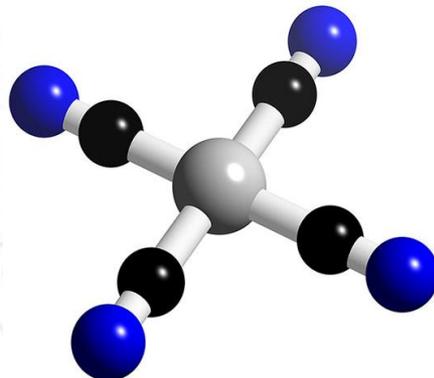
21世纪高等院校教材

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影



李志强 肖声亮 吴云影



所以, [NiCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>的空间构型是正四面体;  
而 [Ni(CN)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>的空间构型呈平面正方形.

## 10.2.3 外轨型(高自旋)和内轨型(低自旋)配合物

无机化学

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万 霞 李志强 钟声亮 吴云影

### 1. 外轨型配合物

中心体凡采用外层的 $ns, np, nd$ 轨道杂化形成的配合物称为外轨型配合物。

卤素,氧等配位原子电负性较高,不易给出孤对电子,它们倾向于占据中心体的最外层轨道,易形成外轨型配合物,如 $[\text{FeF}_6]^{3-}$ .

## 2. 内轨型配合物

21世纪高等院校教材

中心体使用内层的 $(n-1)d$ 空轨道参加杂化所形成的配合物称为内轨型配合物。C(如 $\text{CN}^-$ ),N(如 $\text{NO}_2^-$ )等配位原子电负性较低而容易给出孤对电子,它们可使 $(n-1)d$ 电子发生重排而空出部分 $(n-1)d$ 轨道参与杂化,易形成内轨型配合物。

由于 $(n-1)d$ 轨道的能量比 $nd$ 轨道低,因此,对同一个中心体而言,一般所形成的内轨型配合物比外轨型稳定。

## 结论

21世纪高等院校教材

配合物是形成内轨型还是外轨型与中心离子的价层电子构型和配位体的性质有关。

对于具有8e构型,18e构型(如 I B的 $M^+$ 离子和 II B的 $M^{2+}$ 离子)和(18+2)e构型(如  $Pb^{2+}$ ,  $Sn^{2+}$ 等)的中心离子,因内层价电子轨道已全充满,不能参与杂化成键,故只能形成外轨型配合物,如  $Zn(NH_3)_4^{2+}$ 。

而对于其它构型的离子(主要是9-17e构型),既可形成内轨型,又可形成外轨型,其影响因素主要是配体的性质。

对于配体性质,配位原子的电负性越小,变形性越大(如CO,CN<sup>-</sup>等强场配体),则提供的孤对电子越易进入中心离子的内层空轨道中成键,即形成内轨型配合物。

相反,电负性大,难于变形的配位原子(如H<sub>2</sub>O,OH<sup>-</sup>,F<sup>-</sup>等弱场配体)易形成外轨型配合物,如Fe(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub><sup>3+</sup>等。

### 3. 高自旋和低自旋配合物

21世纪高等院校教材

某些配合物常因具有未成对电子而显顺磁性,且未成对电子数目越多,顺磁磁矩越大.因此把这种形成配合物以后仍有较多成单电子的配合物称为高自旋配合物。

副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

某些配合物中未成对的电子数目很少,磁性很低,有些甚至为反磁性物质,因此把这种形成配合物以后没有或很少成单电子的配合物称为低自旋配合物。

注意:高低自旋配合物是相对的,只是对同一中心离子而言。

科学出版社

## 4. 判断配合物空间构型的方法

高等院校教材

1. 由已知条件(如磁矩 $\mu$ )或潜在的条件(如配体的强弱)推出中心离子的成单电子数,并正确写出中心离子的价电子层轨道排布式。

副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

2. 由中心离子的配位数结合价电子层轨道排布式确定杂化类型[这里关键是确认是使用 $(n-1)d$ 轨道还是 $nd$ 轨道参与杂化]。

3. 由杂化类型确定配合物空间构型(参照下表)

杂化类型	sp	sp <sup>2</sup>	sp <sup>3</sup>	dsp <sup>2</sup>	sp <sup>3</sup> d或 dsp <sup>3</sup>	sp <sup>3</sup> d <sup>2</sup> 或 d <sup>2</sup> sp <sup>3</sup>
空间构型	直线型	平面三角形	正四面体	平面正方形	三角双锥	正八面体

4. 由杂化类型确定是内轨型还是外轨型[只要使用了(n-1)d轨道参与杂化就是内轨型配合物, 否则为外轨型配合物]; 成单电子数为0或1等低电子数的为低自旋配合物, 成单电子数多的(一般>2)为高自旋配合物。

# 问题

10-4: 根据价键理论分析下列配离子的结构, 并完成下表.

配离子	磁距 /BM	杂化轨道类型	空间构型	内轨或外轨型	高自旋或低自旋
$[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{4-}$	1.8				
$[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$	0				
$[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$	5.9				
$\text{Ni}(\text{CO})_4$	0				
$\text{Fe}(\text{CO})_5$	0				

## 10.2.4 价键理论的局限性

1. 价键理论不能定量或半定量地说明配合物的稳定性. 如不能说明第4周期过渡金属八面体型配离子的稳定性次序为:

$$d^0 < d^1 < d^2 < d^3 < d^4 > d^5 < d^6 < d^7 < d^8 < d^9 > d^{10}.$$

2. 不能解释配合物的特征光谱, 也无法解释过渡金属配离子为何有不同的颜色.

3. 很难满意地解释夹心型配合物, 如二茂铁, 二苯铬等的结构.

4. 对Cu(II)离子在一些配离子中的电子分布情况不能作合理的说明. 如 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ 经X射线实验确定为平面正方形, 而以 $dsp^2$ 杂化来解释无法说明 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ 很稳定.