

# 过渡金属和主族元素杂化轨道机制差异的研究\*

廖荣宝, 朱云, 师瑞娟, 刘俊龙, 凡素华, 李慧泉, 崔玉民

(阜阳师范学院 化学与材料工程学院, 安徽 阜阳 236000)

**摘要:**结合 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 、 $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 、 $\text{IO}_6^{5-}$ 、 $\text{IF}_4^-$ 等多个案例分子的结构,讨论了主族元素原子与过渡金属元素原子作为中心原子时的杂化轨道差异。结果表明:1)中心原子属于主族元素时,杂化轨道中可以尽量多地填充孤电子对;而中心原子属于过渡金属时,杂化轨道中一般不能填入孤电子对。2)中心原子属于主族元素时,周围的价层电子对数量与杂化轨道数量一致;而中心原子属于过渡金属时,周围的价层电子对数量一般多于杂化轨道数量。研究结果有助于加深理解对杂化轨道本质的理解。

**关键词:**杂化轨道;主族元素;过渡金属;价层电子

**中图分类号:**O641

**文献标志码:**A

**文章编号:**1672-6693(2016)05-0148-04

周期表中的元素除了镧系、锕系和稀有气体外可划分为主族元素和过渡金属元素。主族元素又可划分为含有d价层轨道的主族元素和不含d价层轨道的主族元素,但主族元素的价层d轨道是空轨道。过渡金属元素的价层电子一般填充在最外层的s轨道和次外层的d轨道中,因此最外层s轨道和次外层d轨道都是价层轨道。过渡金属容易生成配合物,在过渡金属配合物中一般过渡金属的最外层p轨道可参与成键<sup>[1-5]</sup>,因此过渡金属元素的最外层p轨道也是价层轨道。

为了论述更加简洁清晰,本研究尽量不涉及含有不饱和键和体系总电子数为奇数的分子,这两类分子的电子结构将在后续工作中讨论。研究以常见的主族元素化合物 $\text{IO}_6^{5-}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{IO}_3^-$ 、 $\text{IF}_2^-$ 和 $\text{IF}_4^-$ 为例,分析中心原子属于主族元素时的杂化轨道和电子结构特征;以 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 、 $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 、 $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ 和 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 为例,分析中心原子属于过渡金属时的杂化轨道和电子结构特征。由于化学工作者对本研究涉及的主族元素化合物的几何结构和电子结构均很熟悉,所以本研究不再给出上述化合物的几何结构、轨道杂化方式和价层电子排布等对应的参考文献。关于过渡金属元素原子作为中心原子的情况,已有文献中指出 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 为直线型<sup>[6-7]</sup>;  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 为正四面体型<sup>[8]</sup>;  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ 的中心原子Ni采用 $\text{dsp}^2$ 杂化形成平面四方型结构<sup>[1,9-10]</sup>;  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 的中心原子Co采用 $\text{d}^2\text{sp}^3$ 杂化,分子结构为八面体型<sup>[1,11]</sup>。另需说明的是,本研究中“中心原子”指 $\text{AB}_n$ 型化合物中的A原子。但在某些情况下,A原子并不位于化合物的中心,比如锥形分子 $\text{IO}_3^-$ 中的I原子并不位于分子结构的中心。但为了表述方便,在这种情况下依然笼统地称为“中心原子”。本研究将通过以上分子电子结构的分析,从中归纳出主族元素与过渡金属元素在形成杂化轨道过程中的性质差异,以便研究者加深对杂化轨道本质的理解。

## 1 过渡金属元素与主族元素杂化轨道的差异

### 1.1 主族元素的杂化轨道和电子结构

$\text{IO}_6^{5-}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 和 $\text{IO}_3^-$ 离子中,配体O原子不能提供电子给中心原子。因此 $\text{IO}_6^{5-}$ 离子中心原子I周围有12个价层电子, $\text{SO}_4^{2-}$ 离子中心原子S周围有8个价层电子, $\text{IO}_3^-$ 离子中的I周围有8个价层电子。 $\text{IO}_6^{5-}$ 离子的I原子采用 $\text{sp}^3\text{d}^2$ 杂化生成6个杂化轨道以容纳12个价层电子, $\text{SO}_4^{2-}$ 离子的S原子采用 $\text{sp}^3$ 杂化生成4个杂化轨道容纳8个价层电子, $\text{IO}_3^-$ 离子的I原子采用 $\text{sp}^3$ 杂化生成4个杂化轨道容纳8个价层电子。它们的结构

\* 收稿日期:2015-10-20 修回日期:2016-06-06 网络出版时间:2016-07-13 14:03

资助项目:国家自然科学基金(No. 21201037);阜阳师范学院科研项目(No. 2015FSKJ04ZD)

作者简介:廖荣宝,男,副教授,博士,研究方向为结构化学,E-mail:liaorongbao1980@163.com

网络出版地址:http://www.cnki.net/kcms/detail/50.1165.N.20160713.1403.024.html

如图1所示。 $\text{IO}_6^{5-}$ 离子中心原子周围的电子对数和拓扑连接数相同,所以没有孤电子对填入到杂化轨道中;而 $\text{IO}_3^-$ 离子的I周围有4对电子和3个拓扑连接,所以有1对孤电子填入到杂化轨道中称为孤电子对。

$\text{IF}_2^-$ 和 $\text{IF}_4^-$ 离子中,每个F原子提供1个价层电子给I原子,再计入分子的负电荷数,这样可得 $\text{IF}_2^-$ 和 $\text{IF}_4^-$ 中的I原子周围分别有10个和12个价层电子。 $\text{IF}_2^-$ 中I采用 $\text{sp}^3\text{d}$ 杂化生成5个杂化轨道容纳10个价层电子, $\text{IF}_4^-$ 的中心原子I采用 $\text{sp}^3\text{d}^2$ 杂化生成6个杂化轨道容纳12个价层电子。它们的电子结构如图2所示。 $\text{IF}_2^-$ 中I周围有5对电子和2个拓扑连接,所以有3对电子作为孤电子对填入I的杂化轨道中。 $\text{IF}_4^-$ 中I周围有6对电子和4个拓扑连接,所以有2对电子作为孤电子对填入I的杂化轨道中。

以上主族元素原子作为中心原子的案例说明,当中心原子周围拓扑连接数等于中心原子周围电子对数(即为中心原子的杂化轨道数)时,中心原子周围无孤电子对出现,中心原子周围的价层电子均填入成键轨道中,比如以上 $\text{IO}_6^{5-}$ 和 $\text{SO}_4^{2-}$ 离子。当中心原子周围拓扑连接数少于中心原子周围电子对数(即为中心原子的杂化轨道数)时,中心原子周围有孤电子对出现,且多出的孤电子对填入杂化轨道中,比如以上 $\text{IO}_3^-$ 、 $\text{IF}_2^-$ 和 $\text{IF}_4^-$ 。另外, $\text{NH}_3$ 和 $\text{H}_2\text{O}$ 分子的中心原子均采用 $\text{sp}^3$ 杂化,它们的电子结构也有上述特征。

## 1.2 过渡金属的杂化轨道

$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 离子是最简单和最常见的配合物<sup>[12]</sup>,依据 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 离子的直线型结构<sup>[6-7]</sup>,可以推知中心原子Ag的杂化轨道类型应为 $\text{sp}$ 杂化。 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 离子中,每个 $\text{NH}_3$ 提供2个价层电子给Ag,Ag自身有11个价层电子,再减去体系所带的正电荷,所以中心原子Ag周围有14个价层电子。Ag的5个4d轨道容纳10个价层电子,形成满壳层结构。剩下的2对价层电子填入到5s和1个5p轨道组成的2个 $\text{sp}$ 杂化轨道中形成直线型结构。 $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 中,中心原子Zn自身有12个价层电子,每个 $\text{NH}_3$ 提供2个电子给中心原子,再减去2个正电荷,可得中心原子Zn周围有18个价层电子。文献中指出 $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 的分子骨架为正四面体结构<sup>[8]</sup>,因此可以断定中心原子的杂化轨道类型应为 $\text{sp}^3$ 杂化。进而得出Zn的5个3d轨道填入10个价层电子,剩下8个填入到Zn的4s和3个4p轨道生成的4个 $\text{sp}^3$ 杂化轨道中。

$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ 离子中每个CN提供1个电子给中心金属,中心金属自身有10个价层电子,再加上2个负电荷,可得中心金属Ni周围有16个价层电子(也可把该离子看成由1个 $\text{Ni}^{2+}$ 和4个 $\text{CN}^-$ 组成。 $\text{Ni}^{2+}$ 自身有8个价层电子,每个 $\text{CN}^-$ 提供2个电子给 $\text{Ni}^{2+}$ ,因此 $\text{Ni}^{2+}$ 周围共有16个价层电子)。文献中指出 $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ 离子中心原子Ni采用 $\text{dsp}^2$ 杂化形成平面四方型结构<sup>[1,9-10]</sup>。因此可以得出,中心原子的16个价层电子中有4对填入到4个3d轨道中,剩下的1个3d轨道和4s以及2个4p轨道形成4个 $\text{dsp}^2$ 杂化轨道(还剩下1个4p轨道不参与杂化)。 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 中每个 $\text{NH}_3$ 提供2个电子给中心原子Co,中心原子Co自身有9个价层电子,再减去3个正电荷,可得Co周围有18个价层电子。文献中指出 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 具有八面体骨架结构,采用 $\text{d}^2\text{sp}^3$ 杂化<sup>[1,11]</sup>。因此可得Co周围的18个价层电子中有3对填入到3个3d轨道中,剩下的2个3d轨道和4s以及3个4p轨道构成6个 $\text{d}^2\text{sp}^3$ 杂化轨道并容纳6对电子。

## 1.3 主族元素与过渡金属元素杂化轨道的比较

对比以上主族元素和过渡金属元素的杂化轨道和电子结构,可归纳总结出如下3个方面的规律。首先,中心原子属于主族元素时,杂化轨道中可填入成键电子对,也可填入孤电子对;而中心原子属于过渡金属时,杂化轨道中只可填入成键电子对却不可填入孤电子对。比如 $\text{IF}_2^-$ 和 $\text{IF}_4^-$ 的主族原子I的杂化轨道中有成键电子对也有孤电子对;而对于中心原子属于过渡金属的情况,无任何案例说明杂化轨道中可填入孤电子对。其次,中心原子属于主族元素时,杂化轨道的数量一般等于中心原子周围电子对的数量;而中心原子属于过渡金属时,杂化

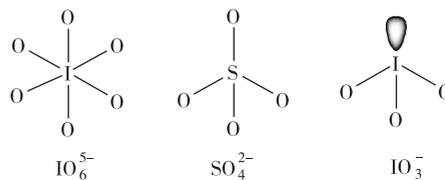


图1  $\text{IO}_6^{5-}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 和 $\text{IO}_3^-$ 离子的电子结构

Fig. 1 The electronic structures of  $\text{IO}_3^-$ ,  $\text{IO}_6^{5-}$ , and  $\text{SO}_4^{2-}$  ionics

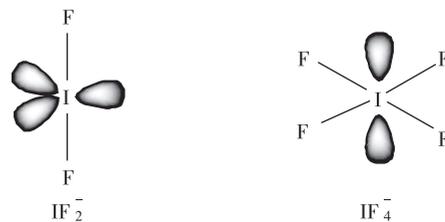


图2  $\text{IF}_2^-$ 和 $\text{IF}_4^-$ 的电子结构

Fig. 2 The electronic structures of  $\text{IF}_2^-$  and  $\text{IF}_4^-$  ionics

轨道的数量少于中心原子周围电子对的数量。比如  $\text{SO}_4^{2-}$  离子中主族原子 S 周围有 4 对价层电子, S 采用  $\text{sp}^3$  杂化生成 4 个杂化轨道, 价层电子对数与杂化轨道数相等。而  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  中过渡金属 Co 周围有 9 对价层电子, Co 仅采用  $\text{d}^2\text{sp}^3$  杂化生成 6 个杂化轨道; 价层电子对数多于杂化轨道数。再者, 主族元素的杂化轨道中可填入孤电子对, 且若主族元素中心原子有孤电子对, 则孤电子对必填入杂化轨道中。但对于过渡金属, 杂化轨道中不可填入孤电子对, 且一般所有孤电子对必填入到次外层的 d 型原子轨道中。比如,  $\text{IO}_3^-$  中主族元素原子 I 周围有 1 对价层电子以孤电子对的形式填入到杂化轨道中, 而  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  中过渡金属元素原子 Co 周围有 5 对价层电子填入到 5 个 3d 原子轨道中。

#### 1.4 杂化轨道与“电子八隅律”和“18 电子结构”的关联

在杂化轨道理论出现之前, 化学家们依据主族元素化合物的特征归纳总结了一个重要的数电子规则, 即“电子八隅率”。与主族元素的“电子八隅率”对应, 过渡金属元素也有自身的数电子规则, 即“18 电子结构”。当主族元素做中心原子时, 周围价电子数量一般为 8; 例如,  $\text{IO}_3^-$  离子的中心原子 I 周围有 8 个价电子。当过渡金属元素做中心原子时, 周围价电子数量一般为 18; 例如,  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  离子的中心原子 Zn 周围有 18 个价电子。

$\text{IO}_3^-$  离子中的 I 原子有 4 个价层轨道, 分别为 5s, 5p<sub>x</sub>, 5p<sub>y</sub>, 5p<sub>z</sub> 轨道。作为主族元素, I 原子的 4 个价层轨道均参与杂化形成  $\text{sp}^3$  杂化轨道。同时 I 原子周围的 8 个价电子可看作 4 对, 分别填入这 4 个杂化轨道中(包括 1 个填充孤电子对的杂化轨道和对应 3 个 I-O 键填充成键电子对的杂化轨道)。因此, 若不考虑孤电子对,  $\text{IO}_3^-$  离子中的 4 个原子形成如图 1 所示的结构。 $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  离子的 Zn 原子有 9 个价层轨道, 包括 5 个 3d 轨道、1 个 4s 轨道和 3 个 4p 轨道。如上所述, 对于过渡金属元素, 并非所有的价层轨道均参与形成杂化轨道。Zn 原子的 1 个 4s 轨道和 3 个 4p 轨道构成  $\text{sp}^3$  杂化轨道, 剩下 5 个价层的 3d 轨道并未参与杂化。Zn 原子周围的 18 个价电子可看作 9 对, 分别填入 4 个杂化轨道和 5 个 3d 轨道中。因此, Zn 原子和周围的 4 个 N 原子形成带心的四面体结构。

由此二例可发现, “电子八隅率”和“18 电子结构”侧重于判断中心原子周围的价电子数量, 而杂化轨道理论侧重于判断分子的几何结构。若把二者融合起来讨论, 则可起到相互映衬的效果, 更能充分表达分子的电子结构。

## 2 结论

通过以上对主族元素和过渡金属元素的对比, 可总结出两个方面的规律。一是主族元素作为中心原子时, 周围的所有价层电子都填入到杂化轨道中, 且价层电子对的数量与杂化轨道数量完全一致; 但过渡金属元素作为中心原子时, 并非它周围所有价层电子都填入到杂化轨道中, 且杂化轨道的数量少于中心原子周围价层电子对的数量。二是主族元素的杂化轨道中可填入孤电子对, 且如有孤电子对则孤电子对必填入杂化轨道中; 但对于过渡金属, 杂化轨道中不可填入孤电子对, 且一般所有孤电子对必填入到次外层的 d 型原子轨道中。

#### 参考文献:

- [1] 杜美玲, 吴云英, 周世雄, 等. 过渡金属配位化合物理论研究进展[J]. 云南民族大学学报: 自然科学版, 2013, 22(S1): 12-15.  
Du M L, Wu Y Y, Zhou S X, et al. Research of the theory discovery about transition metals coordination compounds [J]. Journal of Yunnan University of Nationalities: Natural Science Edition, 2013, 22(S1): 12-15.
- [2] 郭学辉, 王康, 胡百顺, 等. 氨基酸类缓蚀剂缓蚀机理研究进展[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2013, 25(1): 63-66.  
Guo X H, Wang K, Hu B S, et al. The research progress of the amino acid corrosion inhibitor mechanism [J]. Chinese Journal of Corrosion Science and Protection Technology, 2013, 25(1): 63-66.
- [3] 刘涛, 魏冬, 姜波, 等. 阿司匹林铜(II)配合物的合成, 晶体结构和抗肿瘤活性[J]. 应用化学, 2014, 31(3): 296-302.  
Liu T, Wei D, Jiang B, et al. Synthesis, Characterization and antitumor activities of Cu(II)-aspirin complex [J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2014, 31(3): 296-302.
- [4] 李晓倩, 麻娜娜, 李摇雪, 等. 12 顶点碳硼烷 Ni(II) 配合物二阶非线性光学性质的理论研究[J]. 高等学校化学学报, 2013, 34(1): 135-141.  
Li X Q, Ma N N, Li Y X, et al. Theoretical study on second-order nonlinear optical properties of 12-vertex carborane Ni(II) complexes [J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2013, 34(1): 135-141.
- [5] 陈水生, 张淑萍, 乔瑞, 等. 研究型实验教学对学生知识体系的构建[J]. 阜阳师范学院学报: 自然科学版, 2013, 30(1): 88-91.

- Chen S S, Zhang S P, Qiao R, et al. Construction of students' knowledge system based on research-type comprehensive experiment[J]. Journal of Fuyang Teachers College: Natural Science Edition, 2013, 30(1): 88-91.
- [6] 赵华文, 张忠碧. 谈化学教育中的美育[J]. 大学化学, 1999, 14(3): 47-51.
- Zhao H W, Zhang Z B. A discussion on aesthetic education in chemical education[J]. Chinese Journal of College Chemistry, 1999, 14(3): 47-51.
- [7] 杨文昭. 对使用价层电子对互斥模型的一个改进[J]. 化学通报, 1983, 46(3): 40-43.
- Yang W Z. An improvement on the VSEPR model[J]. Chinese Journal of College Chemistry, 1983, 46(3): 40-43.
- [8] 陈静, 尹周澜, 丁治英, 等. 水溶液中  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_m(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+}$  ( $m+n=4$ ) 配合物结构和性质的 DFT 研究[J]. 湖南师范大学: 自然科学学报, 2014, 37(4): 38-41.
- Chen J, Yin Z L, Ding Z Y, et al. A DFT investigation on the electronic structure and properties of  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_m(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+}$  ( $m+n=4$ ) in aqueous solution[J]. Journal of Hunan Normal University: Natural Science Edition, 2014, 37(4): 38-41.
- [9] 吴集贵, 阎兰. 一种主族元素小分子或离子中  $\pi$  键的判断[J]. 大学化学, 2003, 18(1): 35-37.
- Wu J G, Yan L. A delocalized bond identification of the molecules constructed by main group elements[J]. Chinese Journal of College Chemistry, 2003, 18(1): 35-37.
- [10] 尹爱萍. 杂化轨道理论的探讨[J]. 忻州师范学院学报, 2002, 18(6): 59-62.
- Ying A P. Studying of theory of hybrid atomic orbital[J]. Journal of Xinzhou Teachers College, 2002, 18(6): 59-62.
- [11] 王英杰.  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  的结构浅析[J]. 沈阳教育学院学报, 2003, 5(2): 94-96.
- Wang Y J. A discussion on the electronic structure of  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  [J]. Journal of Shenyang Institute of Education, 2003, 5(2): 94-96.
- [12] 杨洪雷. 银氨溶液中的溶质是  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$  吗[J]. 化学教育, 2008, 29(6): 67-68.
- Yang H L. Is the  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$  solute of the silver ammonia solution[J]. Chinese Chemistry Education, 2008, 29(6): 67-68.

## The Difference between the Hybridized Orbital of Transitional Element and Main Group Element

LIAO Rongbao, ZHU Yun, SHI Ruijuan, LIU Junlong, FAN Suhua, LI Huiquan, CUI Yumin

(Department of Chemistry and Material Engineering, Fuyang Teachers College, Fuyang Anhui 236000, China)

**Abstract:** By the electronic structure discussion of  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ ,  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ,  $\text{IO}_6^{5-}$ ,  $\text{IF}_4^-$  and etc., the hybridized orbital difference between the main group element and the transitional element is discussed, and the conclusions can be summarized as following: 1) If the central atom of the hybridized atom is a main group element, the lone electron pair populate in the hybridized orbital. But for the transitional central atom, instead of the hybridized orbital, the lone electron pair of the transitional atom populate in the inner  $(n-1)d$  atomic orbital. 2) If the central atom is a main group element, the number of the hybridized orbital is equal to the number of valence electron pair. However, for the transitional element, the number of the hybridized orbital is less than the number of valence electron pair.

**Key words:** hybrid orbital; main group element; transitional element; valence electron

(责任编辑 方 兴)