

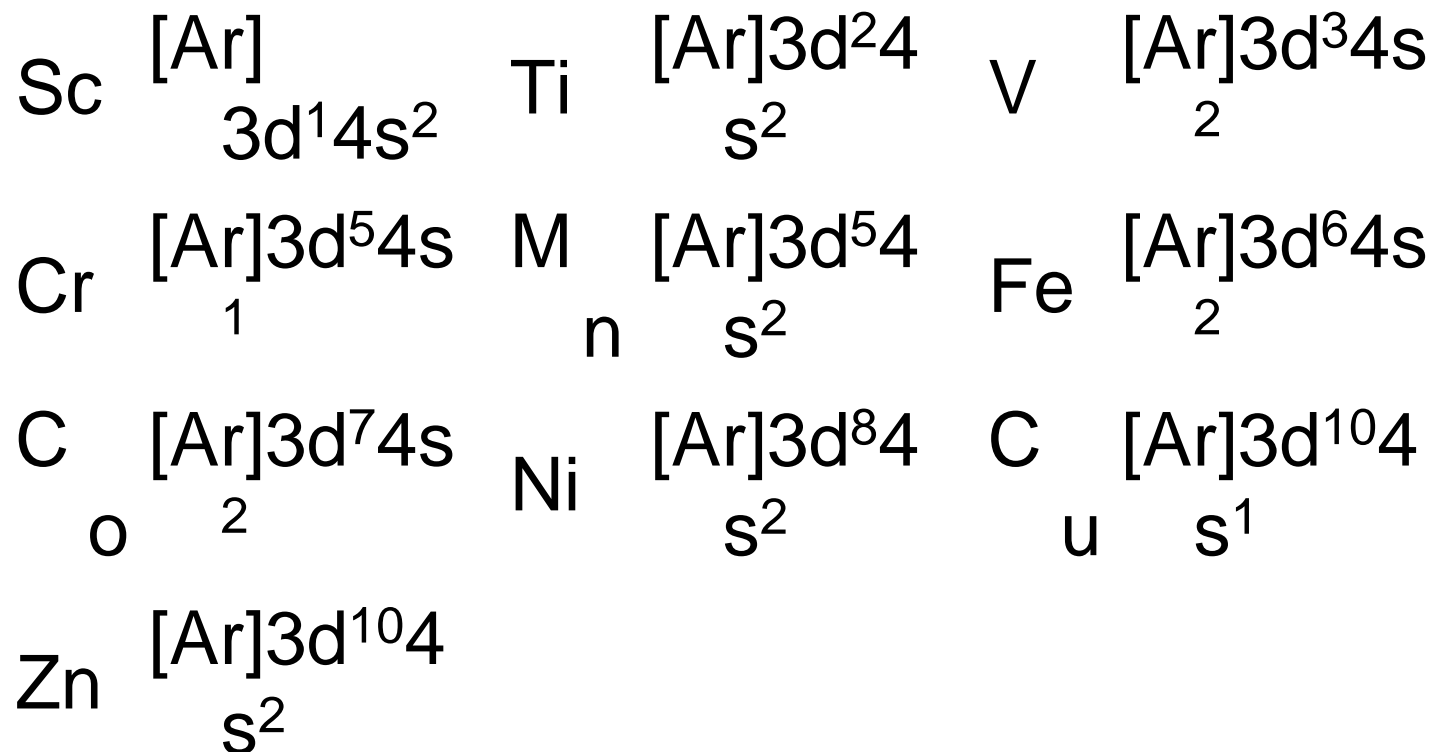
# 過渡金屬與配位化學

Transition Metals and  
Coordination Chemistry

# 過渡金屬元素的定義

- 在週期表上，過渡金屬元素介於鹼金屬 (alkali)、鹼土金屬 (alkali earth) 與非金屬 (non metal) 之間
- 過渡金屬元素的價電子填在  $d$  軌域
- 第一列過渡金屬元素價電子填在  $3d$  軌域
- 過渡金屬元素可以存在許多氧化態
- 鈦三價與鋅兩價 ( $\text{Sc}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ) 之電子組態分別為  $d^0$  與  $d^{10}$  不被視為過渡金屬元素

# 第一列過渡金屬元素的電子組態



# 過渡金屬元素的氧化價數

- 過渡元素的氧化價數變化很大
- 大部分的過渡元素都有許多不同的氧化價數
- 最高的氧化價數可達+8 (Os)
- 一般穩定的氧化價數是+3

# 第一週期過渡金屬元素的氧化價數

<b>Sc</b>			<b>+3</b>				
<b>Ti</b>	<b>+1</b>	<b>+2</b>	<b>+3</b>	<b>+4</b>			
<b>V</b>	<b>+1</b>	<b>+2</b>	<b>+3</b>	<b>+4</b>	<b>+5</b>		
<b>Cr</b>	<b>+1</b>	<b>+2</b>	<b>+3</b>	<b>+4</b>	<b>+5</b>	<b>+6</b>	
<b>Mn</b>	<b>+1</b>	<b>+2</b>	<b>+3</b>	<b>+4</b>	<b>+5</b>	<b>+6</b>	<b>+7</b>
<b>Fe</b>	<b>+1</b>	<b>+2</b>	<b>+3</b>	<b>+4</b>	<b>+5</b>	<b>+6</b>	
<b>Co</b>	<b>+1</b>	<b>+2</b>	<b>+3</b>	<b>+4</b>	<b>+5</b>		
<b>Ni</b>	<b>+1</b>	<b>+2</b>	<b>+3</b>	<b>+4</b>			
<b>Cu</b>	<b>+1</b>	<b>+2</b>	<b>+3</b>				

# 過渡金屬元素的一些物理性質

- 電荷與離子半徑比值大；
- 金屬質硬密度高；
- 沸點與熔點都很高；
- 形成的化合物通常具順磁性；
- 表現諸多的氧化態；
- 形成的離子或化合物有顏色；
- 形成的化合物具有催化化學反應性質；
- 形成穩定的化合物

# 過渡金屬元素的物理性質

element	Density /gcm <sup>-3</sup>	m.p./°C	b.p./°C	radius/pm	Ionization energy/ kJ mol <sup>-1</sup>
Sc	2.99	1541	2831	164	631
Ti	4.50	1660	3287	147	658
V	5.96	1890	3380	135	650
Cr	7.20	1857	2670	129	653
Mn	7.20	1244	1962	137	717
Fe	7.86	1535	2750	126	759
Co	8.90	1495	2870	125	758
Ni	8.90	1455	2730	125	737
Cu	8.92	1083	2567	128	746
Zn	7.14	420	907	137	906

# 配位化合物的例子

以 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ 為例

$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  是陽離子錯合物用中括號括出

$\text{SO}_4^{2-}$  是陰離子

四個  $\text{NH}_3$  配位基與銅離子 copper (II) ion 配位.

配位數為四

中性配位化合物 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]$  配位數是6.

有4個中性  $\text{NH}_3$  與2個  $\text{Cl}^-$  配位基.



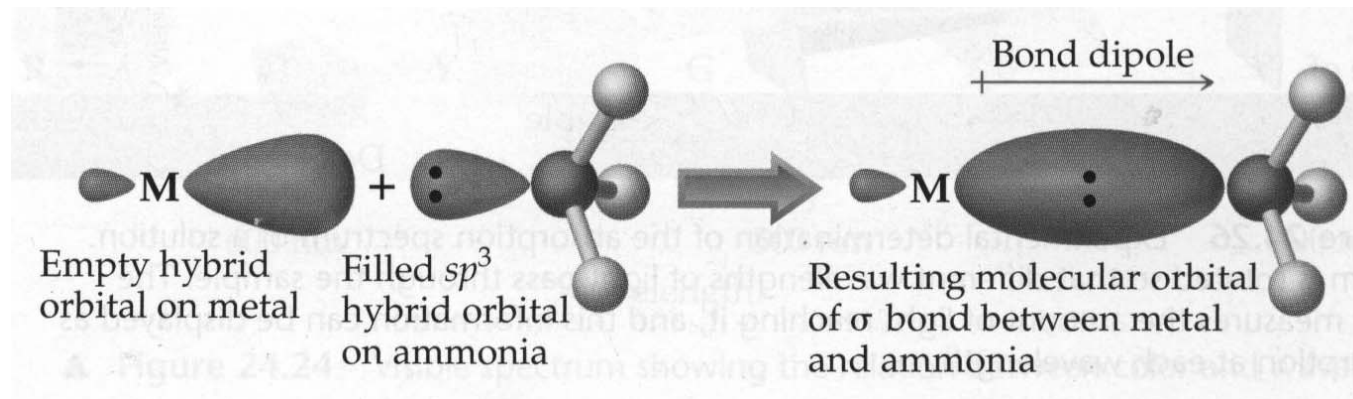
# 配位化合物 (Coordination Complex)的定義

- 配位化合物是路易氏酸鹼(Lewis Acid-Base)反應的產物
- 中性或陰離子的配位基(ligands)以配位共價鍵(coordinate covalent bonds)與中心金屬鍵結
- 配位共價鍵是形成共價鍵的兩原子中其中的一個原子提供兩個電子形成化學鍵
- 一般共價鍵兩原子各提供一個電子彼此共用，來形成化學鍵

# 配位化合物的定義

- 配位基是路易氏鹼- 至少提供一對電子對給金屬原子或離子.
- 配位基又稱為錯合試劑(Complexing agents)
- 金屬原子或離子是路易氏酸- 接受路易氏鹼提供的電子對
- 配位化合物包含中心金屬與周圍之配位基
- 中心金屬配位數目 (Coordination number)
- 配位基可以提供兩個以上原子與中心金屬鍵結

# 配位共價鍵



金屬提供  
空軌域

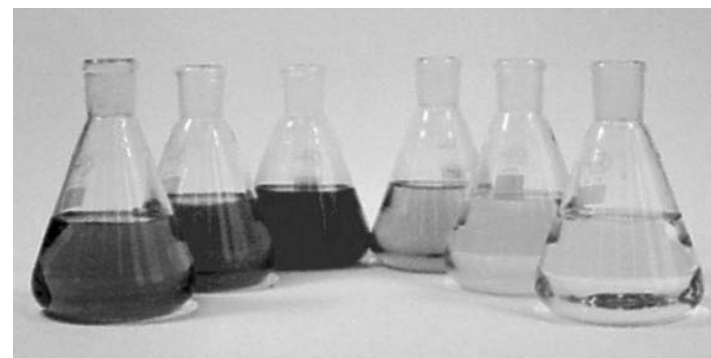
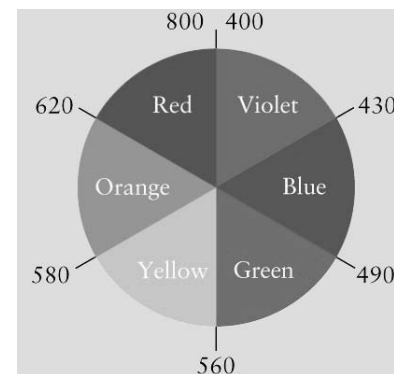
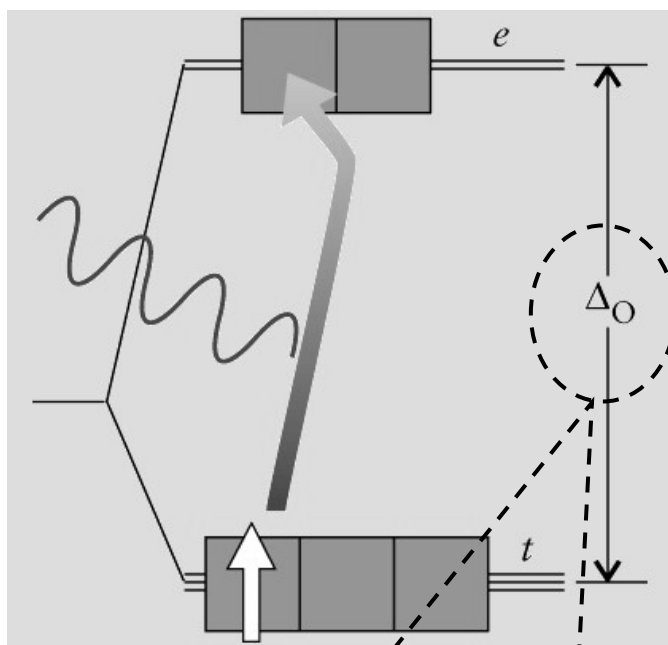
配位基提供  
電子對

形成配位共價鍵  
電子完全由  
配位基提供

# 過渡元素的顏色

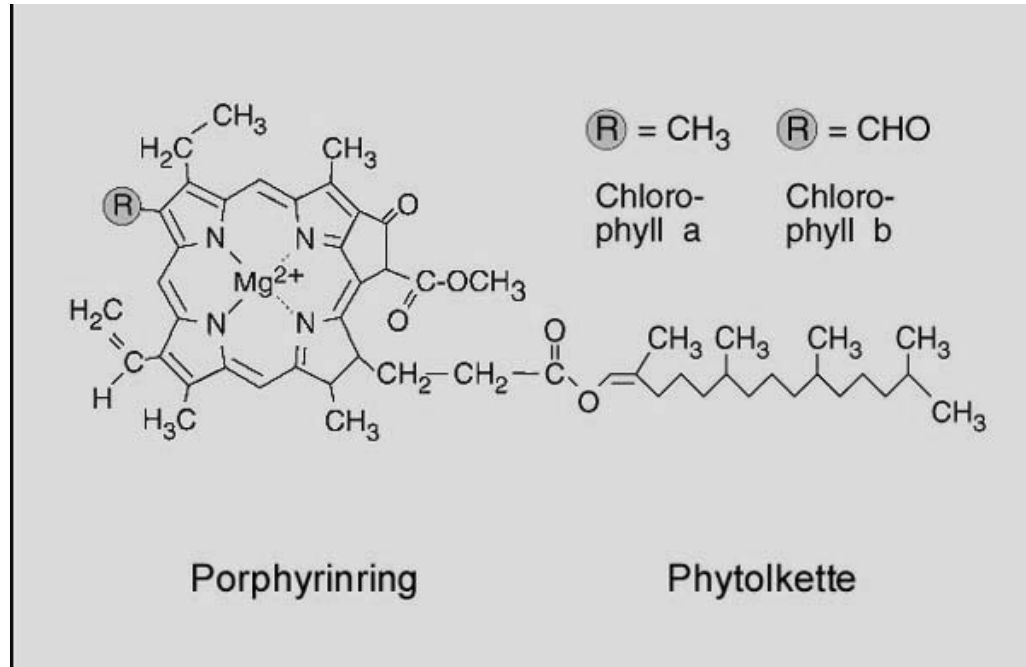
- $\text{Cr}^{3+}$  是綠色;  $\text{Mn}^{3+}$  是紫色;  $\text{Fe}^{2+}$  是藍綠色;
- $\text{Co}^{2+}$  是紫藍色;  $\text{Ni}^{2+}$  是褐色
  
- 形成錯合物還有變化
- $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$  是橘黃色
- $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$  是紫色

# 錯合物的顏色

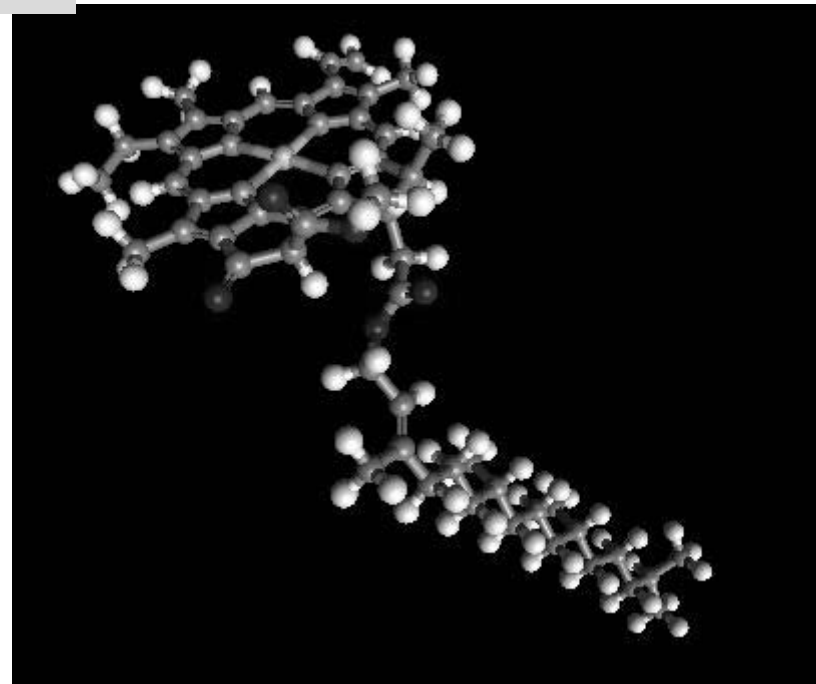


對大部分的錯合物而言，d軌域能量差亦恰巧落在可見光區，所以大部分錯合物都具有顏色，改變配位基就會改變 $\Delta_o$ ，使激發所需能量發生變化，因而可以產生不同顏色之錯合物

# 大自然中的配位化合物



葉綠素 Chlorophyll



# Werner's Theory

- 實驗上發現 $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$  是橘黃色  
 $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$  是紫色
- 且前者游離出三個氯離子後者游離出兩個氯離子
- 過渡金屬有兩種不同形式的價 (valence)
- 一級價 (primary valence) : 金屬離子與相反電荷離子形成離子鍵的能力
- 二級價 (secondary valence) : 金屬離子與路易士鹼形成錯合物離子的能力

# 一級價與二級價



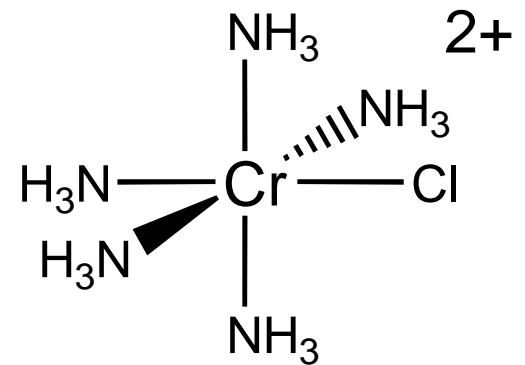
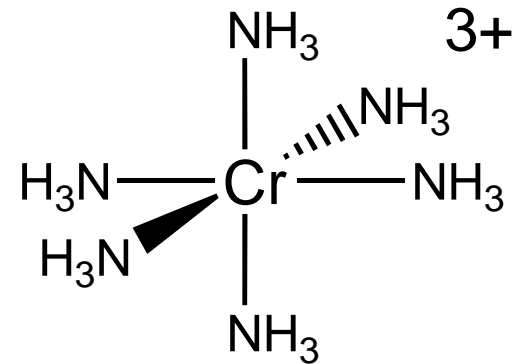
利用二級價  
形成錯合物

陰離子



二級價中的氯離子不  
能被解離

陰離子可以被解離





# 鈷的配位化合物

三價氯化鈷與氨也形成一系列顏色不同的配位化合物

Solid	Color	Ionized Cl <sup>-</sup>	Complex formula
CoCl <sub>3</sub> ·6NH <sub>3</sub>	Yellow	3	[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ]Cl <sub>3</sub>
CoCl <sub>3</sub> ·5NH <sub>3</sub>	Purple	2	[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> Cl]Cl <sub>2</sub>
CoCl <sub>3</sub> ·4NH <sub>3</sub>	Green	1	<i>trans</i> -[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> ]Cl
CoCl <sub>3</sub> ·4NH <sub>3</sub>	Violet	1	<i>cis</i> -[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> ]Cl

# 配位化合物之命名與數字

字首數字代號

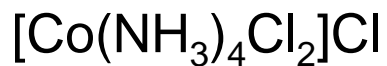
mono 1 di 2 tri 3 tetra 4 penta 5

hexa 6 hepta 7 octa 8 nona 9 deca 10

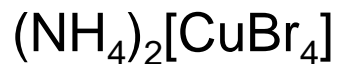
另類字首數字代號

bis, tris, tetrakis, pentakis, hexakis

Example



Tetraamminedichlorocobalt(III)



ammonium tetrabromocuprate(II)

# 中性配位基的英文命名

中性配位基

$\text{H}_2\text{O}$ , aqua

$\text{NH}_3$ , ammine (有機化合物使用 amine)

$\text{CO}$ , carbonyl

$\text{NO}$ , nitrosyl

下列配位基使用正常名稱

$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ , pyradine

$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ , ethylenediamine

$\text{C}_5\text{H}_4\text{N}-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$ , dipyridyl

$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ , triphenylphosphine

$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ , diethylenetriamine

# 陰離子配位基的英文命名

陰離子字尾的“e”配位化合物中改為“o”  
或陰離子字尾的“ide”配位化合物中改為“o”.  
例如:

Cl<sup>-</sup>, chloride -> chloro      OH<sup>-</sup>, hydroxide -> hydroxo      O<sup>2-</sup>, oxide -> oxo  
O<sub>2</sub><sup>-</sup> peroxide, -> peroxo      CN<sup>-</sup>, cyanide -> cyano

N<sub>3</sub><sup>-</sup>, azide -> axido      N<sup>3-</sup>, nitride -> nitrido      NH<sub>2</sub><sup>-</sup>, amide -> amido  
CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, carbonate -> carbonato  
-ONO<sub>2</sub><sup>-</sup>, nitrate -> nitrato (when bonded through O)  
-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, nitrate -> nitro (when bonded through N)  
S<sup>2-</sup>, sulfide -> sulfido      SCN<sup>-</sup>, thiocyanate -> thiocyanato-S  
NCS<sup>-</sup>, thiocyanate -> thiocyanato-N  
-(CH<sub>2</sub>-N(CH<sub>2</sub>COO<sup>-</sup>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, ethylenediaminetetraacetato (EDTA)

# 配位化合物的英文命名

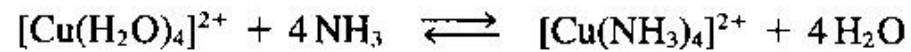
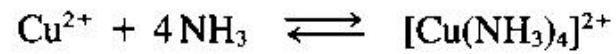
The names of complexes start with the ligands, the anionic ones first, followed with neutral ligands and the metal. If the complex is negative, the name ends with "ate". At the very end are some Roman numerals representing the oxidation state of the metal.

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ , Chloropentaamminecobalt(III) chloride  
 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$ , Dichlorotetraaquochromium(III) chloride  
 $\text{K}[\text{PtCl}_3\text{NH}_3]$ , Potassiumtrichloroammineplatinate(II)  
 $\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2$ , Dichlorodiammineplatinum  
 $\text{Co}(\text{en})_3\text{Cl}_3$ , tris(ethylenediamine)cobalt(III)chloride  
 $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ , tetrakis(phosphorus(III)fluoride)nickel(0)

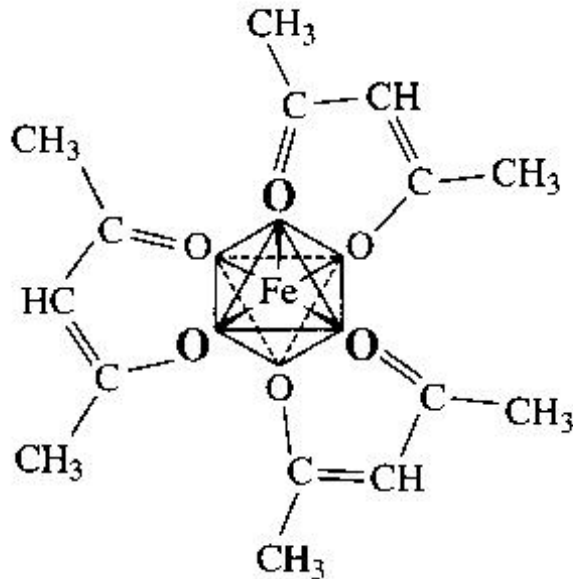
# 配位基

- 配位基中提供電子對的原子叫作donor atom
- 水的氧原子和氨的氮原子都是donor atom
- 配位基有兩個以上的原子提供電子對稱為螯合

# 配位基可以取代

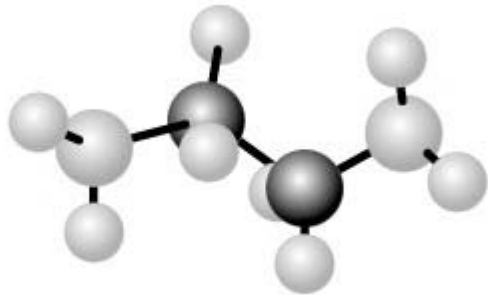


- Metal complex
- Coordination sphere
- Ligands
- Metal chelate



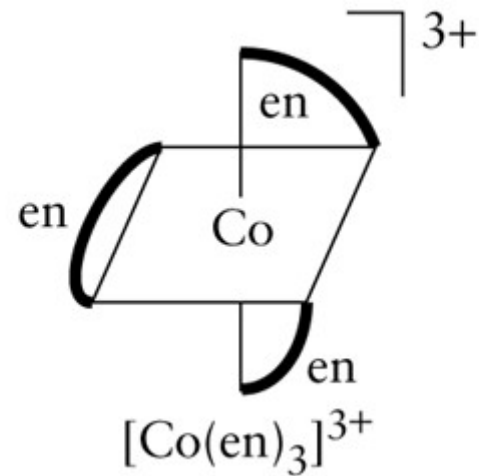
# 乙二胺螯合配位基

2



Ethylenediamine,  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$

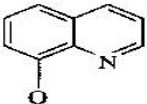
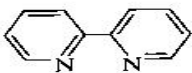
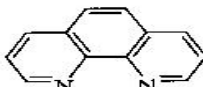
3



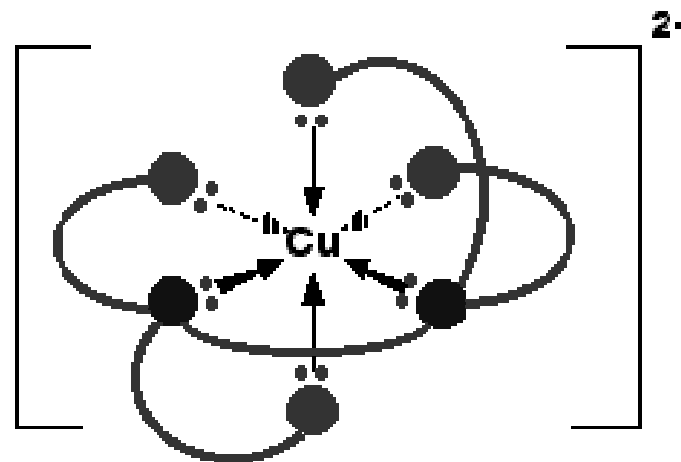
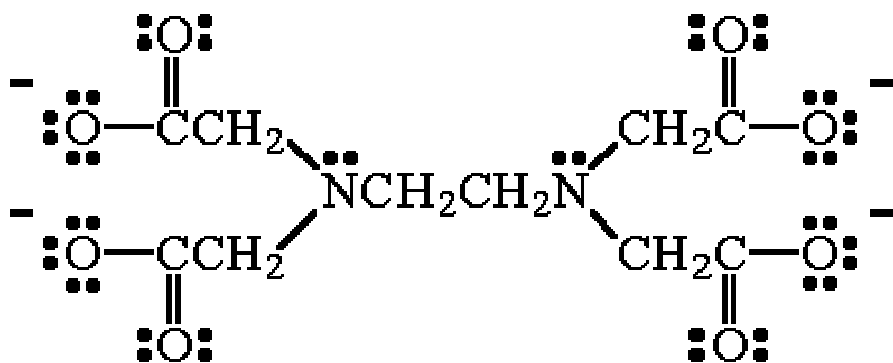


# 各種螯合配位基

**Table 9.1 Some common polydentate ligands**

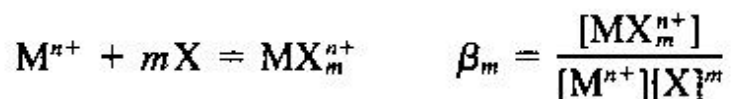
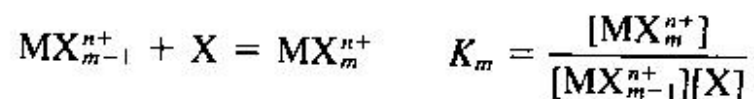
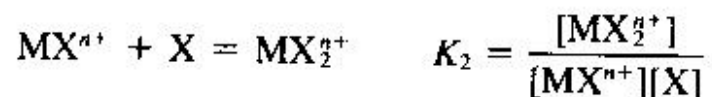
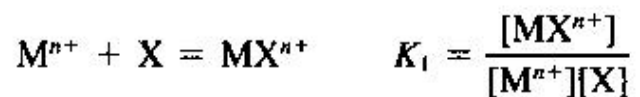
Name	Formula	Abbreviation	Classification <sup>a</sup>
Carbonato	$\text{CO}_3^{2-}$		Didentate
Oxalato	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	ox	Didentate
Ethylenediamine	$\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_2$	en	Didentate
1,2-Propanediamine	$\text{NH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{NH}_2$	pn	Didentate
Acetylacetonato	$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$	acac	Didentate
8-Hydroxyquinolinato		oxine	Didentate
2,2'-Bipyridine		bipy	Didentate
1,10-Phenanthroline		phen	Didentate
Glycinato	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2^-$	gly	Didentate
Diethylenetriamine	$\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_2$	dien	Tridentate
Triethylenetetraamine	$\text{H}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{NHC}_2\text{H}_4\text{NHC}_2\text{H}_4\text{NH}_2$	trien	Tetradentate
Nitrilotriacetato	$\text{N}(\text{CH}_2\text{CO}_2)_3$	nta	Tetradentate
Tetraethylenepentaamine	$\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NHC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_2$	tetraen	Pentadentate
Ethylenediamine-tetraacetato	$[(\text{O}_2\text{CCH}_2)_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_2\text{CO}_2)_2]^{4-}$	edta <sup>b</sup>	Hexadentate

EDTA (ethylenediaminetetraacetate ion)用兩個氮原子與四個帶負價的氧原子螯合可以有六個原子與金屬螯合與金屬形成非常穩定的八面體結構化合物



the  $[\text{Cu(EDTA)}]^{2-}$  ion

# Coordination reaction

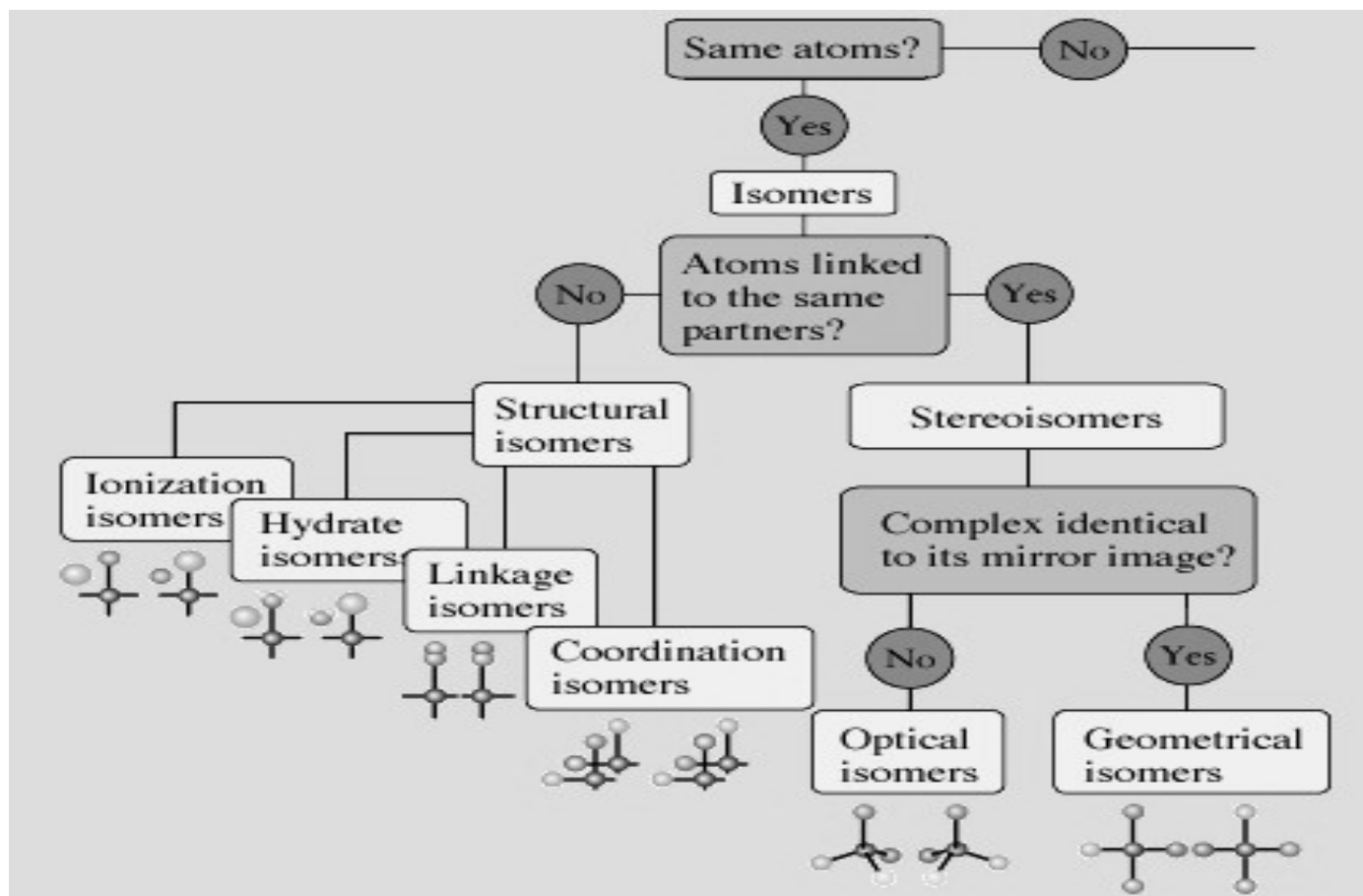


$$\beta_2 = K_1 K_2$$

$$\beta_m = K_1 K_2 \cdots K_m$$

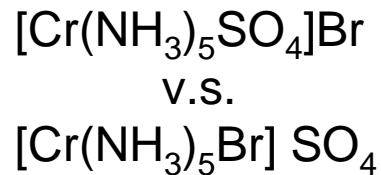
- Lewis acid-base substitution
- Metal is Lewis acid, and ligands are Lewis bases.
- $\beta_m = K_1 K_2 \cdots K_m$
- Stabilities of coordination compounds: more acidity metal and basicity ligands

# 配位化合物的異構物(Isomers)

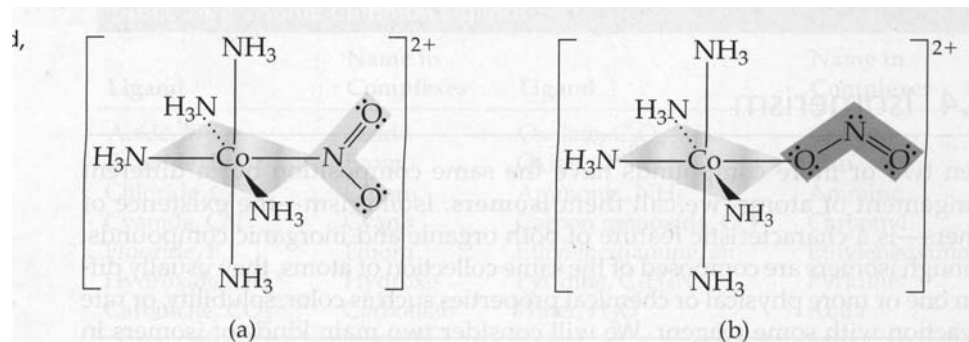
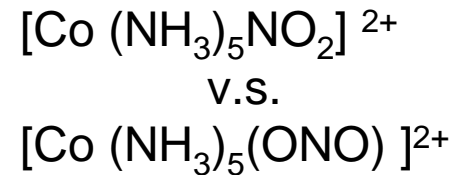


# 結構異構現象 (Structure isomerism)

- 配位異構現象 (coordination isomerism)

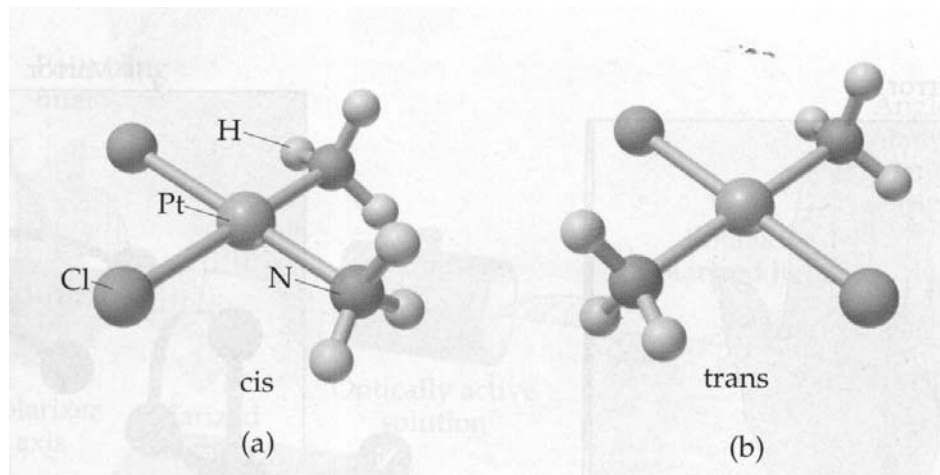


- 結合異構現象 (linkage isomerism)

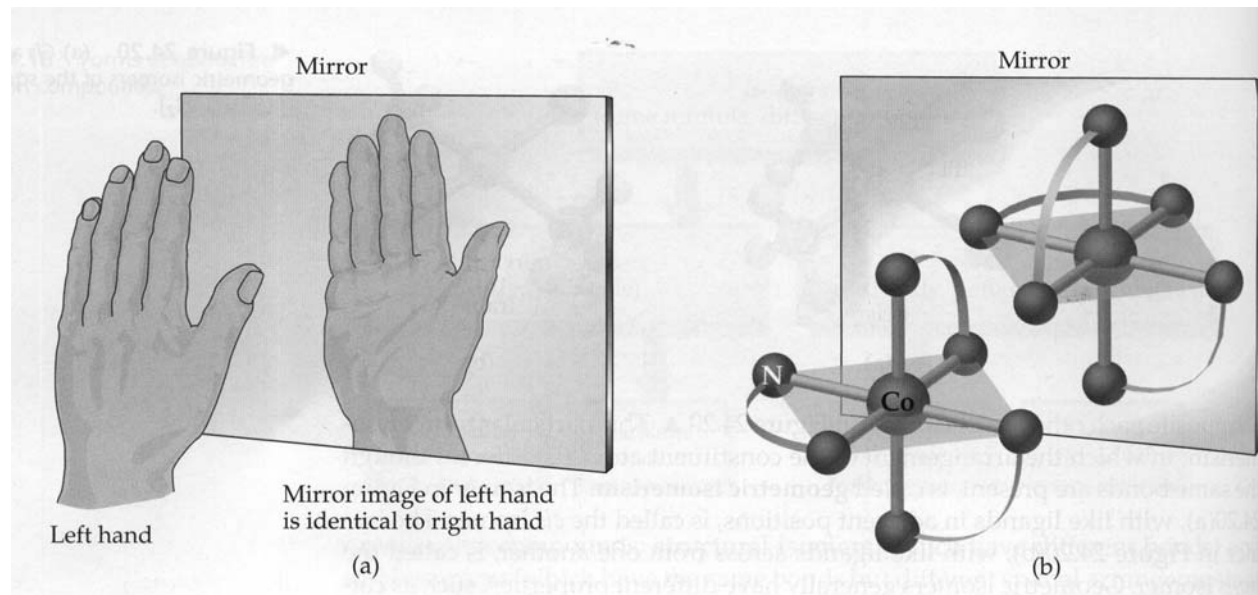


# 立體異構現象 (Stereoisomerism)

- 幾何異構現象 (geometrical isomerism)
- 順-反異構現象 (cis-trans isomerism)
- 光學異構現象 (optical isomerism)
- 鏡像異構物 (enantiomers)



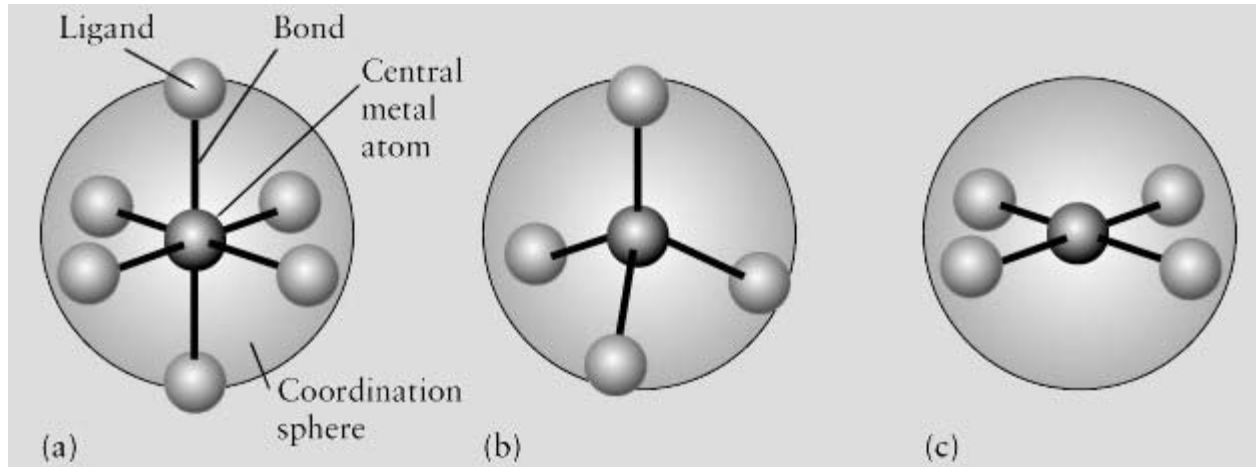
# 鏡像異構物 (enantiomers)



*non-superimposable mirror images*

*enantiomer  
chiral*

# 一般配位化合物的結構



八面體  
Octahedral

四面體  
Tetrahedral

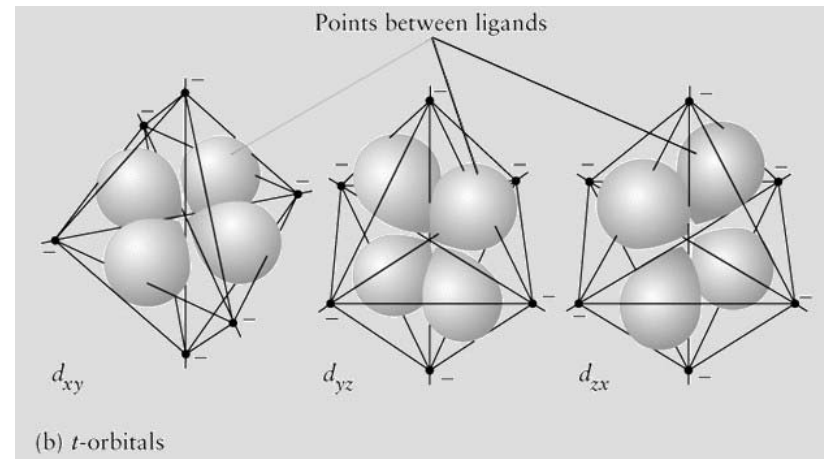
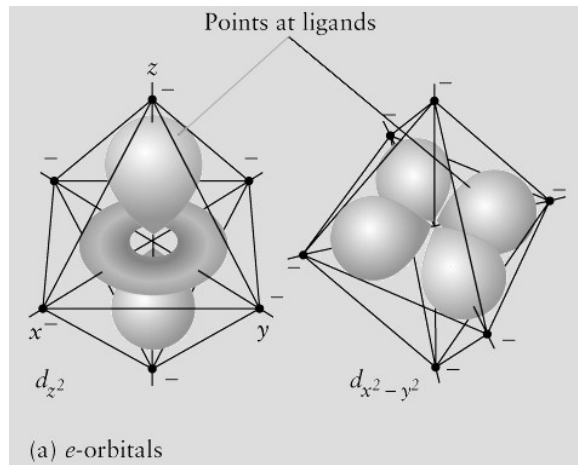
平面四邊形  
Square planer



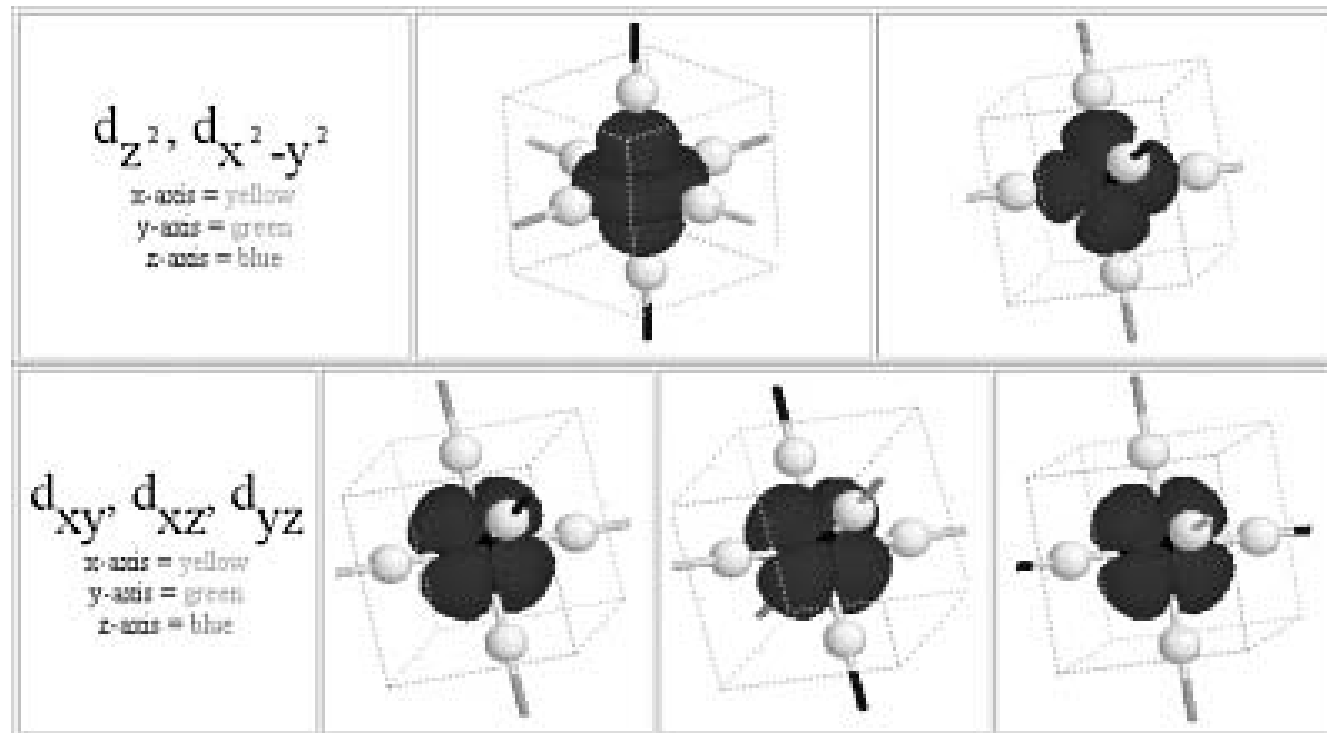
# 結晶場論(Crystal-field theory)

- 基礎觀點：金屬為一帶正電之點電荷  
配位基為一帶負電之點電荷  
金屬與配位基之間的鍵結只考慮  
正負靜電之離子鍵結
- 錯離子形成時，不同 $d$ 軌域能量會變化
- $d$ 軌域能量變化與磁性及顏色的關係
- $e_g$ 與 $t_{2g}$ 軌域量比較：tetrahedral、octahedral、square planar
- 擴充定域鍵結電子模型(The Localized Electron Model)的概念

# 八面體之結晶場 Octahedral crystal field



# $d$ 軌域與配位基之空間關係



# 八面體錯合物金屬五個d軌域之分裂

- 能量分裂表示為 $\Delta$ ， $10Dq$
- 電子傾向佔據較低能量的軌域

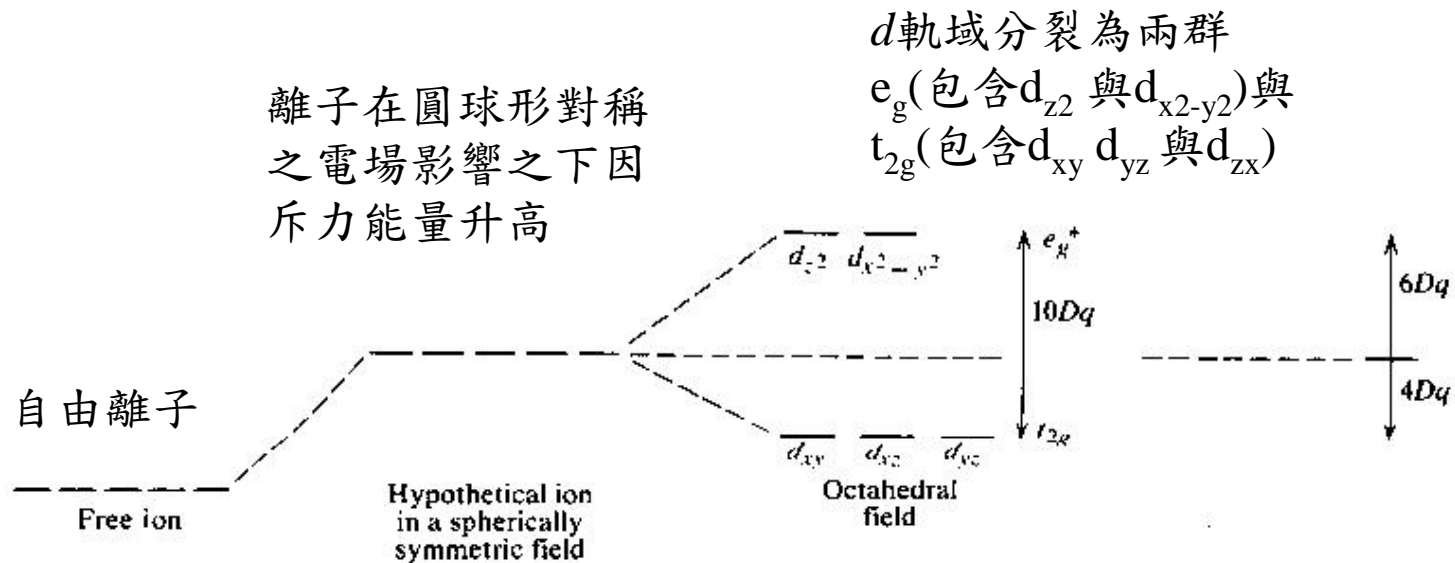


Figure 9.9 Splitting of the  $d$  energy levels in an octahedral complex.

# 配位場穩定能

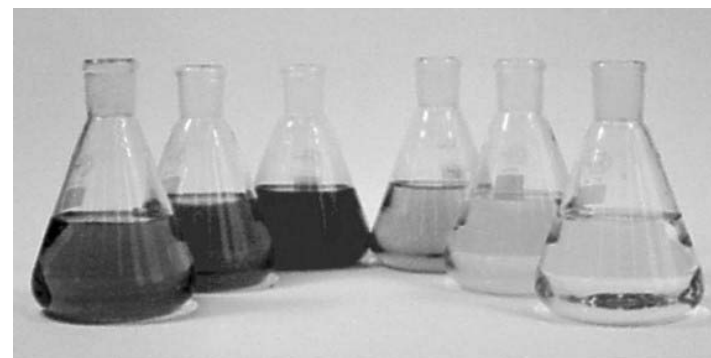
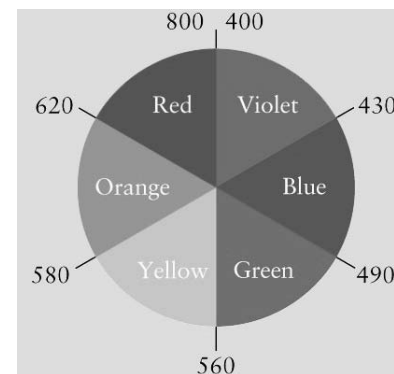
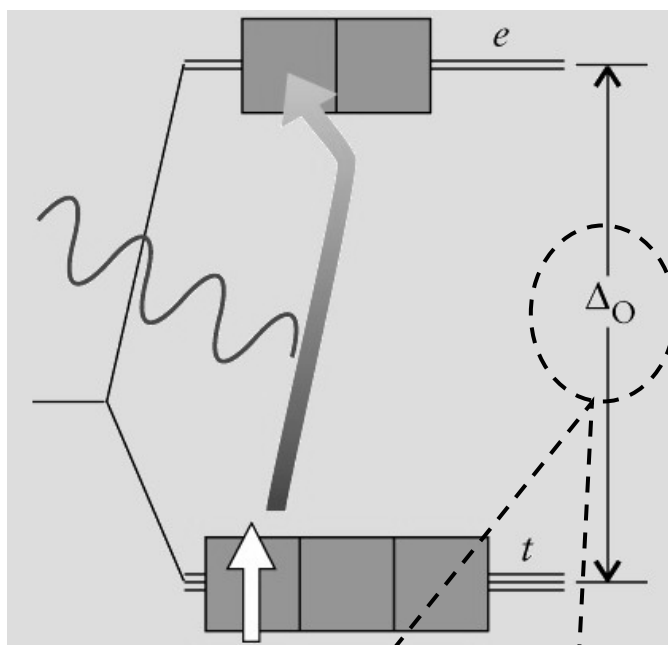
## Ligand-field stabilization energy (LFSE)

**Table 9.10** Ligand-field stabilization energy of octahedral complexes

Configu- ration	Examples	Strong field				Weak field			
		$t_{2g}$	$e_g$	Number of unpaired $e$	LFSE	$t_{2g}$	$e_g$	Number of unpaired $e$	LFSE <sup>a</sup>
$d^0$	Ca <sup>2+</sup> , Sc <sup>3+</sup>	0	0	0	0	0	0	0	0
$d^1$	Ti <sup>3+</sup>	1	0	1	$-4Dq$	1	0	1	$-4Dq$
$d^2$	V <sup>3+</sup>	2	0	2	$-8$	2	0	2	$-8$
$d^3$	Cr <sup>3+</sup> , V <sup>2+</sup>	3	0	3	$-12$	3	0	3	$-12$
$d^4$	Cr <sup>2+</sup> , Mn <sup>3+</sup>	4	0	2	$-16 + p$	3	1	4	$-6$
$d^5$	Mn <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup>	5	0	1	$-20 + 2p$	3	2	5	0
$d^6$	Fe <sup>2+</sup> , Co <sup>3+</sup>	6	0	0	$-24 + 3p$	4	2	4 + P	$-4$
$d^7$	Co <sup>2+</sup>	6	1	1	$-18$	5	2	3 + 2P	$-8$
$d^8$	Ni <sup>2+</sup>	6	2	2	$-12$	6	2	2 + 3P	$-12$
$d^9$	Cu <sup>2+</sup>	6	3	1	$-6$	6	3	1	$-6$
$d^{10}$	Cu <sup>+</sup> , Zn <sup>2+</sup>	6	4	0	0	6	4	0	0

<sup>a</sup>  $Dq$  is smaller for weak-field ligands.

# 錯合物的顏色



對大部分的錯合物而言，d軌域能量差亦恰巧落在可見光區，所以大部分錯合物都具有顏色，改變配位基就會改變 $\Delta O$ ，使激發所需能量發生變化，因而可以產生不同顏色之錯合物

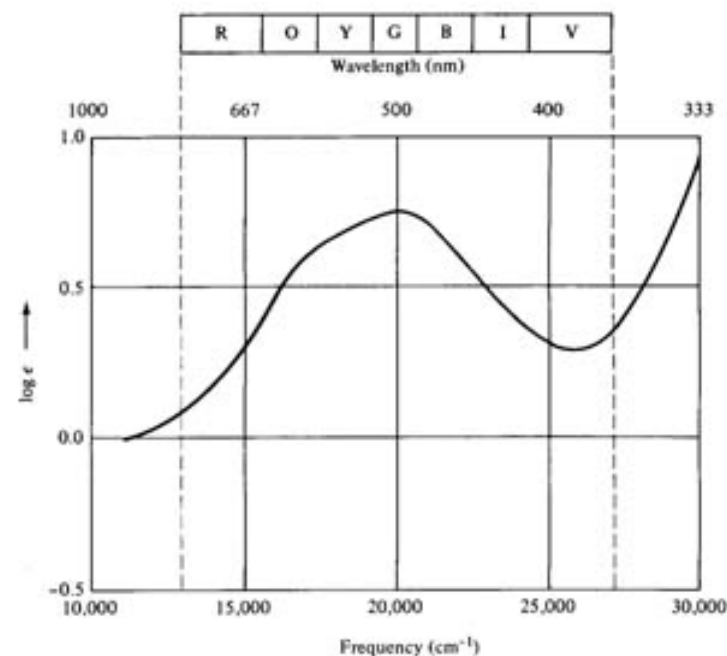
# 配位化合物的光譜

$[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 的光譜



紫外光與可見光吸收光譜有以吸收峯最大值在  $20300 \text{ cm}^{-1}$  相對於  $d$  軌域分裂中  $\Delta_0 = 243 \text{ kJ/mol}$ .

**$1000 \text{ cm}^{-1} = 11.96 \text{ kJ/mol}$  or  $2.86 \text{ kcal/mol}$  or  $0.124 \text{ eV}$**



# 配位基的光譜序列

- 光譜序列(Spectrochemical Series) 是將配位基依造它們造成金屬軌域分裂的大小順序排列
- $I^- < Br^- < \underline{SCN}^- \sim Cl^- < F^- < OH^- \sim \underline{ONO}^- < C_2O_4^{2-} < H_2O < \underline{NCS}^- < EDTA^{4-} < NH_3 \sim pyr \sim en < bipy < phen < CN^- \sim CO$



# 配位基的強晶體場與弱晶體場

- 弱場配位 (weak-field case) high spin
- 強場配位 (strong-field case) low spin

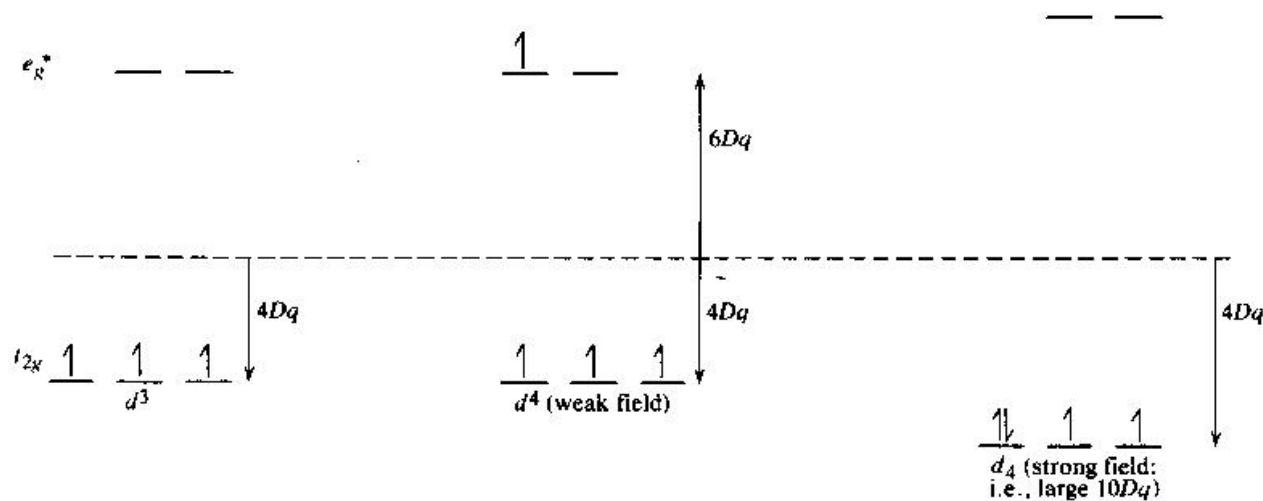


Figure 9.10 Occupation of  $d$  orbitals in octahedral complexes for  $d^3$  and  $d^4$  configurations.

# 電子成對造成斥力

比較兩參數決定

high spin or weak field

low spin or strong field

## Pairing energy (P)

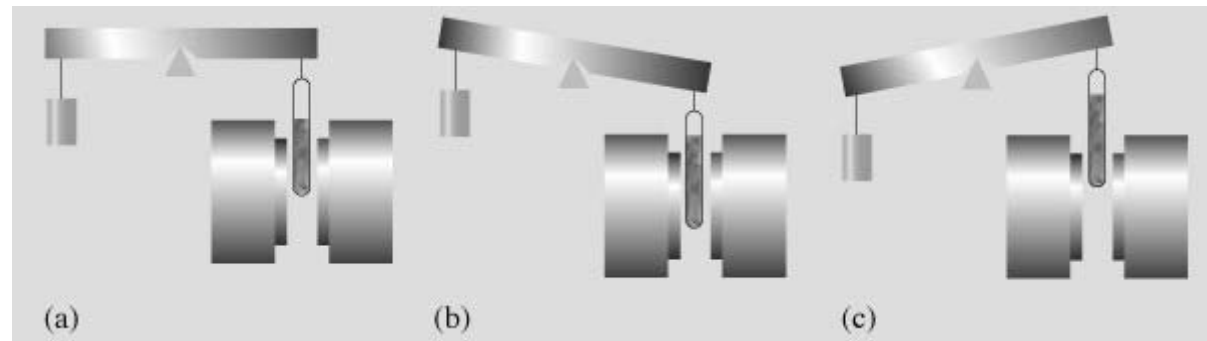
因電子成對造成斥力的能量與

$e_g - t_{2g}$  Splitting (一般稱爲  $\Delta_0$ ,  $10Dq$ )

分裂的能量相比

$\Delta_0 > P$  造成 low spin or strong field

# 分子或配位錯合物的磁性

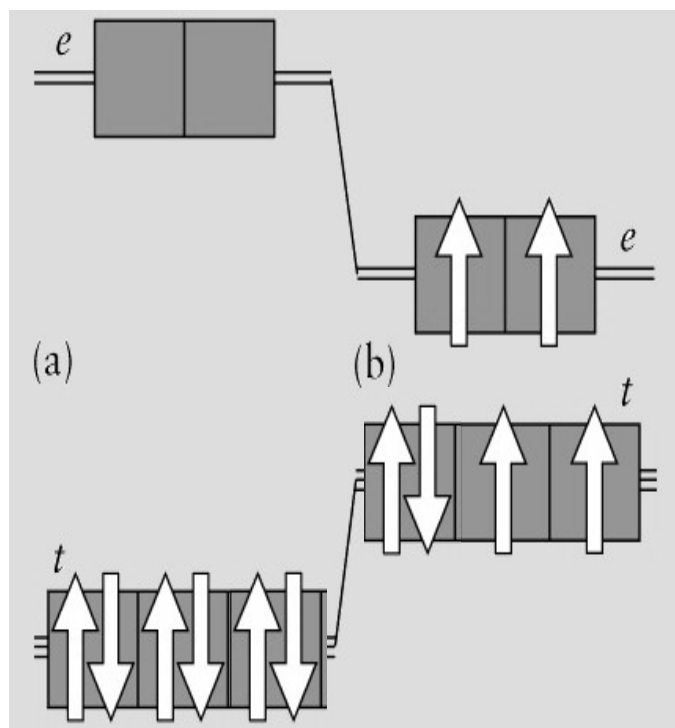


磁場未打開      順磁物質在磁場下      抗磁物質在磁場下

順磁性 (Paramagnetism) : 具有不成對電子者

逆磁性 (Diamagnetism) : 具有成對電子者

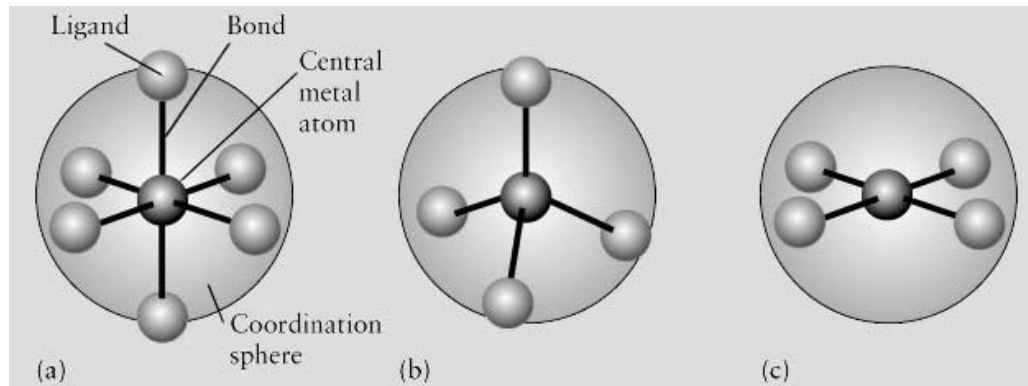
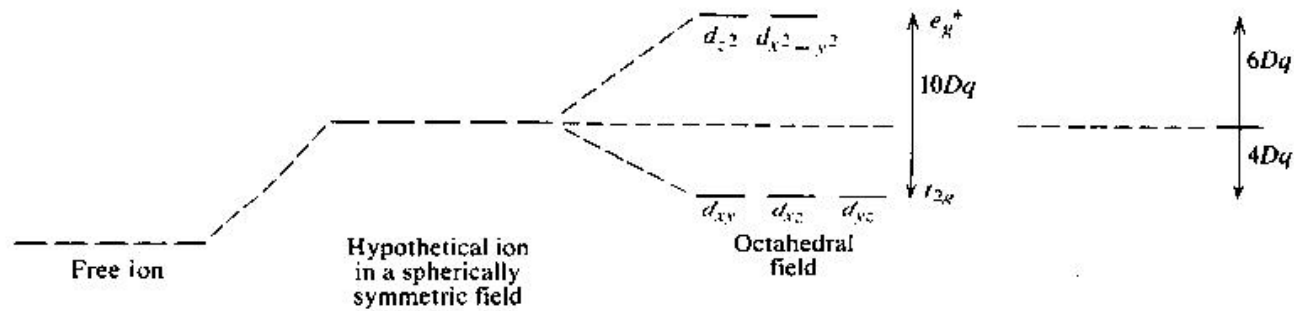
# 錯化合物的磁性與強弱晶體場



- 配位基造成的分裂大，此強場（strong-field case）情況下，電子將成對填入低能量的 $t_{2g}$ 軌域，形成一個反磁性錯合物（電子皆成對），如： $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$
- 配位基造成的分裂較小，此為弱場（weak-field case）情況，電子依HUND's原理填入空軌域，有四個未成對電子，屬於順磁性，如： $[\text{CoF}_6]^{3-}$

# 其他幾何形狀錯合物五個d軌域之分裂

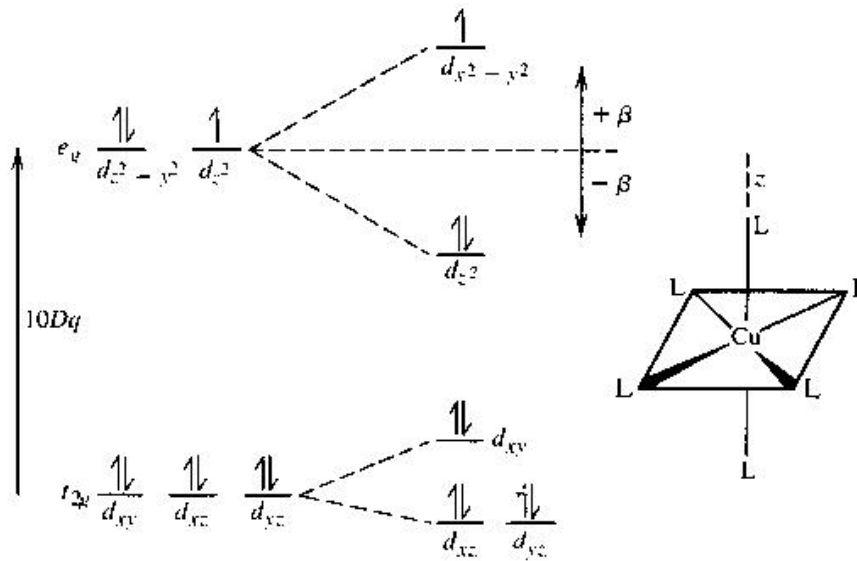
八面體的六個配位基將d軌域分裂成兩個能階



四面體  
平面四邊形  
是否也相同

# 變形的八面體 Jahn-Teller Theorem

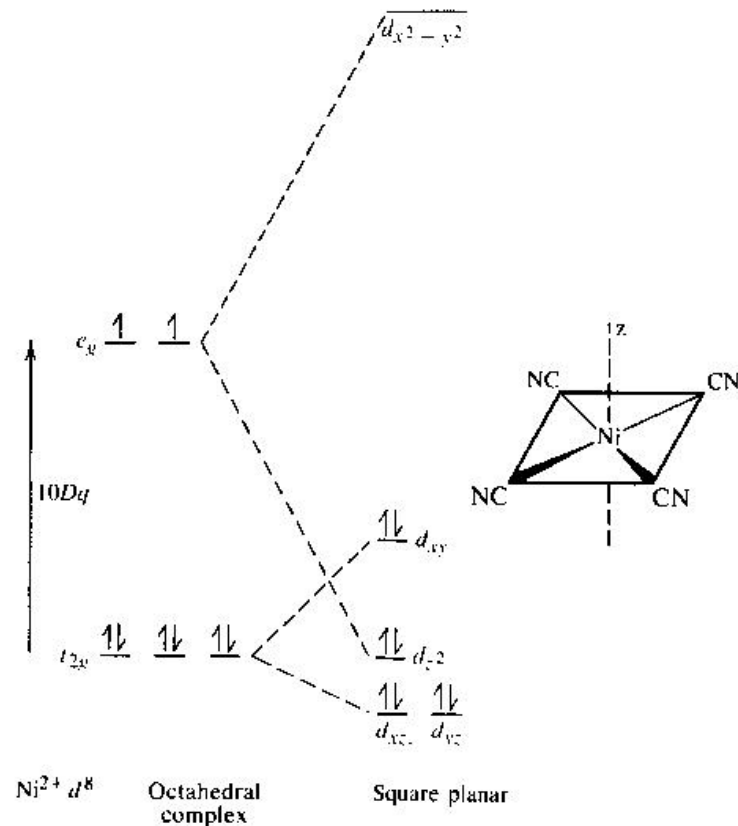
將八面體在Z軸的配位基  
拉長使之遠離金屬造成  
軌域能階繼續分裂



- Distortion will occur whenever the resulting splitting energy levels yields additional stabilization.
- Withdrawing the ligands along z-axis decreases the ligand-ligand repulsion.
- Net additional stabilization =  $+\beta - 2\beta = -\beta$
- No additional stabilization for high-spin  $d^8$ 、 $d^5$  and  $d^0$ 、 $d^{10}$
- Slight distortion is expected for unequal occupancy of the  $t_{2g}$  orbitals, but the effect is small.

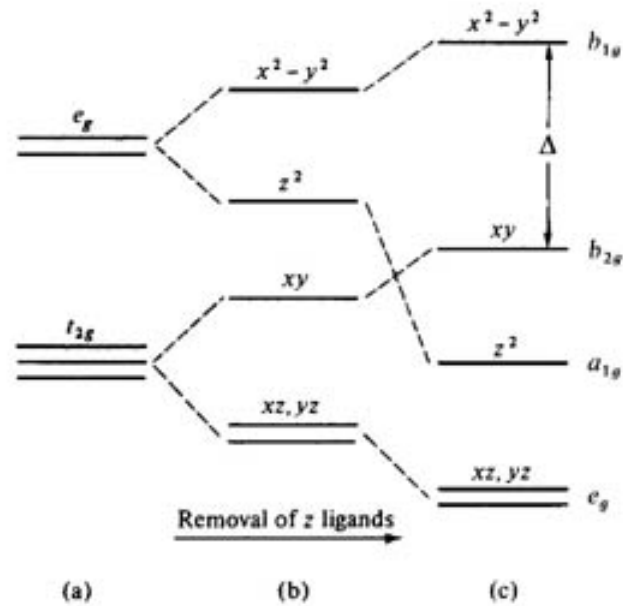
# 平面四邊形配位化合物

## Square Planar Complexes



- z軸的配位基跑到無窮遠的地方就形成平面四邊形
- 有z的d軌域如 $d_{z^2}$ 能階變更低
- 最常見在電子組態 $d^8$ 的化合物
- 最高能階的軌域是空軌域

# 由八面體逐漸變為平面四邊形



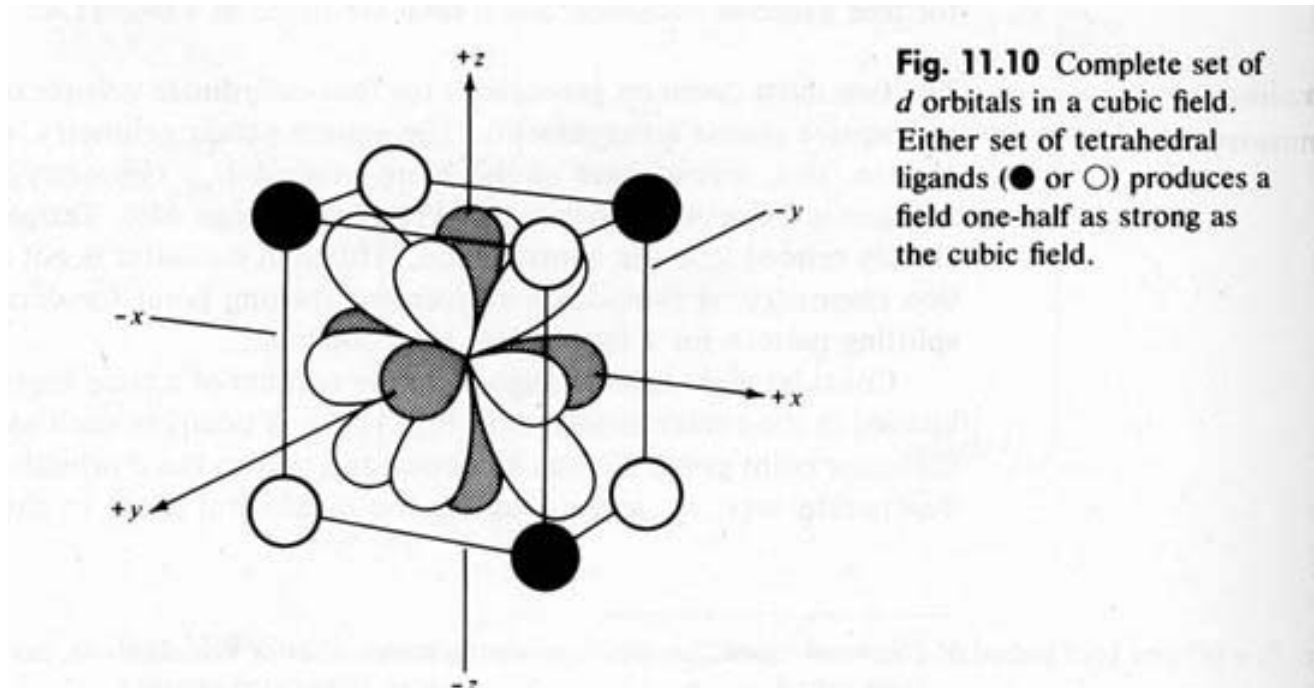
**Fig. 11.12** An octahedral complex (a) undergoing z axis elongation such that it becomes tetragonally distorted (b) and finally reaches the square planar limit (c). The  $a_{1g}$  ( $d_{z^2}$ ) orbital may lie below the  $e_g$  ( $d_{xz}$  and  $d_{yz}$ ) orbitals in the square planar complex.

八面體

平面四邊形

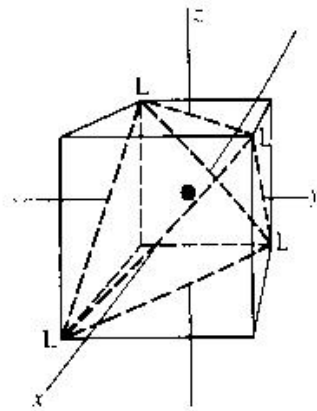
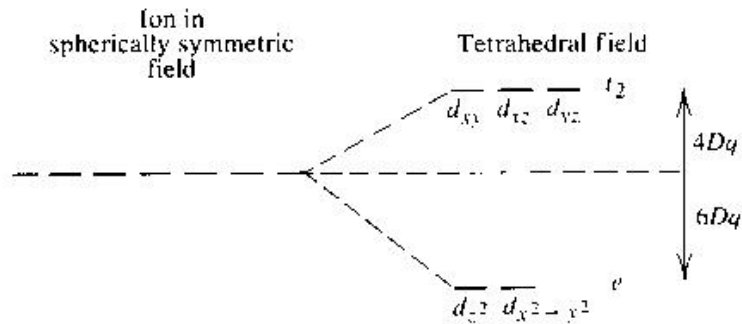


# 四面體 Tetrahedron



# 四面體配位化合物

## Tetrahedral Complexes



- Least ligand-ligand repulsion for a 4-coordinated metal ion.
- The ligand field splitting is smaller because there are only 4 ligands and they do not approach along the direction of any of the d orbitals.
- The higher energy orbitals are  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$  and  $d_{xz}$
- Because of smaller ligand-field splitting, low-spin complexes generally are not encountered and  $Td$  complexes are not expected in cases where the ligand field stabilization is great for  $Oh$  and planar complexes.
- $Td$  complexes are more likely for nonmetals and transition metals with no ligand field stabilization ( $d^0$ , high-spin  $d^5$ , and  $d^{10}$ )

# $d$ 軌域在不同形狀的晶體場分裂情況

