

## 配位数为四的配合物为何有 两种不同的空间构型?

王毓明 俞国祯

(化 学 系)

### 摘 要

确定配位数为四的配合物的空间构型,单纯依据配位体之间相互排斥作用来说明是不全面的。本文试以配位场理论观点,综合考虑晶体场稳定化能,配位体之间的相互排斥作用和配合物的多聚倾向等三个因素,提出定量的判断标准。

配合物的配位数同为四,为什么有的配合物的空间构型为正四面体,有的为平面正方形呢?在价键(杂化)理论中明确地指出: $sp^3$ 杂化的构型为正四面体, $dsp^2$ 杂化的构型为平面正方形,这是为什么?对此,价键理论难以圆满解释。

配位化学几何构型的定性描述是依据电子对之间的排斥作用来说明,为了使各配位体之间(亦即成键电子对之间)的相互排斥力为最小,而处于最稳定的状态,配位体应趋向于尽量互相远离,并对称地排列在中心离子的周围,从而得出配位数为二是直线型,配位数为三是平面三角形,配位数为四是正四面体等。用这种电子对之间的排斥观点来说明配位数为四的配合物的几何构型,应得出只有一种几何构型,即正四面体构型。为什么又有平面正方形构型存在呢?

从能量的高低比较看,价键法计算不能预料对于给定的金属离子和配位体,哪种构型能量较低。实际上,平面正方形构型比正四面体稳定,这是价键理论无法解释的,原因是:静电模型把金属离子与配位体之间的相互作用按照点电荷或偶极子来加以描述,它虽然合理地解释了周期表中第二、第三周期金属元素的共价化合物,但对过渡元素则不能圆满解释其配合物的立体构型。因为过渡金属中,电子开始占据d轨道,必须考虑配合物中金属d电子受配位体产生的电荷场的影响,因此,必须用分子轨道理论或配位场理论来说明。事实上,大多数定量的研究工作正是基于该理论。下面试以配位场理论加以说明。

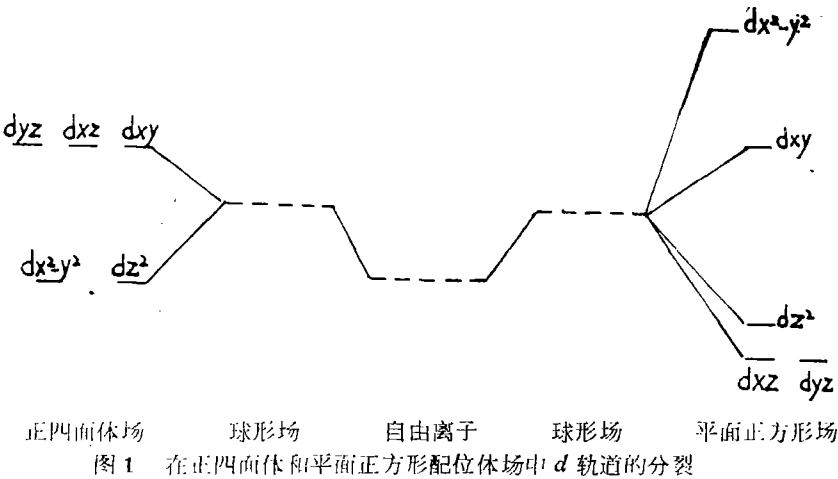
周期表中第二、第三周期的金属元素形成的四配位的配合物,其空间排布,以配位体之间相互排斥作用为主要考虑因素,为使排斥作用最小,取正四面体构型,如 $[AlCl_4]^-$ 、 $[BeF_4]^{2-}$ 等。第四周期及后面的过渡元素,由于有d轨道电子的填充,因而在确定过渡

本文1984年9月28日收到。

金属离子是形成正四面体形还是平面正方形配合物时，应考虑的主要因素是：

- (1)晶体场稳定化能；
- (2)配位体之间的相互排斥作用（与配位体的“体积”和电负性有关）；
- (3)化合物的多聚倾向。现分别讨论如下：

最早的静电模型，虽然成功地说明了四配位和六配位的配合物，为什么分别为正四面体和正八面体构型，但不能满意地说明平面正方形构型的存在。必须通过晶体场理论以及后来发展的配位场理论说明，就是考虑配合物中金属  $d$  电子受配位体产生的电荷场的影响，使原来认为简并的  $d$  轨道发生分裂，这种分裂在正四面体和平面正方形配位体场中是不同的，（图 1）。



这两种配位体场中心离子  $d$  轨道能级分裂的相对数值见表 1。

表 1 正四面体场和平面正方形场中  $d$  轨道能级分裂的相对数值（以  $Dq$  为单位）

配位数	晶体场类型	$dx^2 - y^2$	$dz^2$	$dxy$	$dyz$	$dxz$
4	正四面体	-2.67	-2.67	1.78	1.78	1.78
4	平面正方形	12.28	-4.28	2.28	-5.14	-5.14

根据分裂后  $d$  轨道的相对能量，可以计算出过渡金属  $d$  轨道的总能量，此能量比未分裂前要低一些，因此，它给配合物带来额外的稳定性。这种由于  $d$  电子进入分裂的轨道后，相对于处在轨道未分裂时的总能量下降值称为晶体场稳定化能，以 CFSE 表示。由于在弱场和强场作用下  $d$  电子的排布不同，所以 CFSE 的数值也不同。根据规定  $d$  轨道在正八面体配位体场中的分裂值  $\Delta$  为  $10Dq$ ，以此推算出正四面体场和平面正方形场的分裂值，从而分别计算出含有  $d^n$  电子的离子，在不同情况下的 CFSE 值，其结果列于表 2 中。

表 2 正四面体和平面正方形配合物的 CFSE 值 (单位:  $-Dq$ ) \*

d 电 子 数	弱 场		强 场		场	
	平面正方形	正四面体	差 值	平面正方形	正四面体	差 值
	(1)	(2)	(1)-(2)	(1)	(2)	(1)-(2)
0	0	0	0	0	0	0
1	5.14	2.67	2.47	5.14	2.67	2.47
2	10.28	5.34	4.94	10.28	5.34	4.94
3	14.56	3.56	11.00	14.56	8.01	6.55
4	12.28	1.78	10.50	19.70	10.68	9.72
5	0	0	0	24.84	8.90	15.94
6	5.14	2.67	2.47	29.12	7.12	22.00
7	10.28	5.34	4.94	16.84	5.34	21.50
8	14.56	3.56	11.00	24.56	3.56	21.00
9	12.28	1.78	10.50	12.28	1.78	10.50
10	0	0	0	0	0	0

\*  $-Dq$  表示能量降低的相对值

从表 2 清楚地看出, 如果 CFSE 是唯一要考虑的因素, 则除了  $d^0$ 、 $d^5$  (高自旋) 和  $d^{10}$  (它们的 CFSE 为零) 外, 所有配位数为四的配位化合物都是平面正方形的。然而, 配位体之间的相互排斥必须考虑进去。现在根据表 2 数据逐一分析讨论。首先看  $d^0$ 、 $d^5$  (高自旋) 和  $d^{10}$  的 CFSE 为零, 则配位体之间的排斥作用是主要因素。在这种情况下, 为使配位体之间的排斥作用为最小, 配位体应取正四面体排布。例如,  $d^0$  的  $\text{CrO}_4^{2-}$ 、 $\text{MnO}_4^-$ 、 $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 $\text{TiCl}_4$  和  $\text{ZrCl}_4$ ,  $d^5$  (弱场) 的  $[\text{FeCl}_4]^-$ 、 $[\text{MnCl}_4]^{2-}$ ,  $d^{10}$  的  $[\text{M}(\text{CN})_4]^{2-}$  ( $\text{M}=\text{Zn}, \text{Cd}$  和  $\text{Hg}$ )、 $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$ 、 $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$  和  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  等均为正四面体构型。接着看  $d^1$ 、 $d^2$  和弱场 (高自旋) 的  $d^6$ 、 $d^7$  以及强场 (低自旋) 的  $d^3$ 、 $d^4$  的情况, 这里平面正方形和正四面体两者的 CFSE 差值较小, 均小于  $10Dq$ , 因而排斥因素占支配地位, 故其配位体取正四面体构型。例如,  $d^1$  的  $\text{MnO}_4^{2-}$ 、 $\text{VCl}_4$ 、 $\text{V}(\text{NEt}_2)_4$ ,  $d^2$  的  $[\text{MnO}_4]^{3-}$ 、 $[\text{FeO}_4]^{2-}$ 、 $[\text{VCl}_4]^-$  和  $[\text{RuO}_4]^{2-}$ 、 $d^6$  (弱场) 的  $[\text{FeCl}_4]^{2-}$ 、 $[\text{CoCl}_4]^-$ ,  $d^7$  (弱场) 的  $[\text{CoX}_4]^{2-}$  ( $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$  或  $\text{NCS}$ ),  $d^3$  的  $\text{Mn}(\text{l-norbornyl})_4$  (norbornyl 为降冰片基) 等均为正四面体构型。再看平面正方形和正四面体两者 CFSE 差值大于  $10Dq$  的情况, 即  $d^8$ 、 $d^9$  和弱场的  $d^3$ 、 $d^4$  以及强场的  $d^5$ 、 $d^6$ 、 $d^7$ , 这里 CFSE 是主要考虑的因素, CFSE 大, 所形成的配合物稳定, 所以应取平面正方形排布。例如,  $d^8$  的  $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ 、 $[\text{PtCl}_4]^{2-}$  和  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ ,  $d^9$  的  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 、 $[\text{CuPy}_4]^{2+}$ 、 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ ,  $d^5$  (强场) 的  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Mn}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2$ ,  $d^7$  的  $[\text{Rh}\{\text{S}_2\text{C}_2(\text{CN})_2\}_2]^{2-}$ ,  $d^4$  的  $\text{Cr}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2 \cdot (\text{thf})_2$  等皆为平面正方形构型。

此外, 我们再从表 3 提供的资料看, 它清晰地展示出这样一种分布:  $d^0$ 、 $d^1$ 、 $d^2$ 、 $d^{10}$  的配合物为四面体构型;  $d^8$ 、 $d^9$  的大多数配合物为平面正方形构型。

第二个考虑因素是配位体之间的相互排斥作用, 特别是在配位体电负性大或体积庞大时, 其排斥作用是显著的。当 CFSE 相当小时, 这个空间因素特别重要。如在第一过渡系中, 金属离子半径小, 卤素配位体的电负性大, 提供相当弱的配位体场, 使电负性大的卤

表 3 四配位 d-过渡金属配合物的分子构型

族 号	d <sup>0</sup>	d <sup>1</sup>	d <sup>2</sup>	d <sup>3</sup>	d <sup>4</sup>	d <sup>5</sup>	d <sup>6</sup>	d <sup>7</sup>	d <sup>8</sup>	d <sup>9</sup>	d <sup>10</sup>
平面正方形											
VI B				Cr(III)	Cr(II)						
VII B					Mn(II)				Mn(-I)	Mn(-II)	
VIII						Fe(II)	Co(II)		Ni(II)*	Ni(I)	
									Pd(II)*		
									Pt(II)*		
								Rh(II)	Rh(I)*		
								Ir(II)	Ir(I)*		
I B									Cu(III)	Cu(II)	
									Ag(III)	Ag(II)	
									Au(III)*		
四面体											
IV B	Ti(IV)*										
	Zr(IV)*										
V B	V(V)	V(IV)	V(III)								
VI B	Cr(VI)	Cr(V)	Cr(IV)	Cr(III)							
	Mo(VI)										
	W(VI)										
VII B	Mn(VII)	Mn(VI)	Mn(V)								
	Tc(VII)*										
	Re(VII)*										
VIII			Fe(VI)	Fe(V)		Fe(III)	Fe(II)				Fe(-II)
	Ru(VIII)	Ru(VII)	Ru(VI)								Ru(-II)
	Os(VIII)	Os(VII)									Os(-II)
								Co(III)	Co(II)*	Co(I)	Co(0)
											Rh(-I)
											Ir(-I)
									Ni(II)*	Ni(I)	Ni(0)
											Pd(0)
											Pt(0)
I B										Cu(II)	Cu(I)*
											Ag(I)*
											Au(I)

\* 主要实例。

本表录自 T. Moeller, Inorganic Chemistry, P.406, (1982)。

离子之间的排斥足够超过 CFSE 的损失。例如,  $d^8$  的  $[\text{NiX}_4]^{2-}$  ( $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$  和  $\text{I}$ ) 和  $d^9$  的  $[\text{CuX}_4]^{2-}$  ( $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$ ), 取正四面体排布。还有含叔膦及其它庞大配位体的某些配合物, 如  $d^8$  的  $\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ 、 $\text{CoBr}(\text{PR}_3)_3$  (注: R 为烷基或芳基团)、 $[\text{Rh}(\text{PMe}_3)_4]^+$ ,  $d^9$  的  $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_3\text{Br}$ 、 $\text{Co}(\text{PMe}_3)_4$ 、 $\text{IrNO}(\text{PPh}_3)_3$  等亦取四面体构型。

第三个因素是考虑化合物 (特别是第二、第三过渡系的较重元素形成的化合物) 的多聚倾向。如  $d^1$  的  $\text{NbI}_4$  是多聚体, 它具有八面体形配位的铌原子以及通过公用边而形成链,  $d^3$  的  $\text{TcCl}_4$  通过相邻铌原子之间共用一对氯桥而呈八面体排布,  $d^4$  的  $[\text{ReCl}_4]^-$  是双聚体。

除此之外, 有时在平面正方形和正四面体之间相互争夺中, 达到某种妥协。如在上面谈及的大多数  $\text{Ni}(\text{II})$  配合物 ( $d^8$ ) 是平面正方形构型, 当配位体是电负性大的卤素以及为庞大的叔膦配位体时, 其配合物是四面体构型。但在有庞大的配位体时, 平面正方形与四面体形结构之间有巧妙的平衡, 一个特别有趣的化合物是  $\text{NiBr}_2 \cdot 2\text{PPh}_2\text{Benzyl}$ , 它是一种绿色顺磁性配合物 ( $\mu=2.7\text{BM}$ ), 晶体结构揭示出在每个晶胞中存在两个四面体镍和一个平面

四方镍。

综上所述, 确定配位数为四的配合物的几何构型, 对于在周期表中第二、第三周期的金属离子形成的配合物, 以配位体相互排斥作用为主要考虑因素, 取四面体排布; 对于过渡金属离子形成的配合物取何构型应考虑的主要因素是: (1) CFSE, (2) 配位体之间的相互排斥作用, (3) 化合物的多聚倾向。若平面正方形与正四面体的 CFSE 差值大于  $10Dq$ , 强场配位且体积不大, 则以 CFSE 为主要考虑因素, 取平面正方形构型; 若 CFSE 差值小于  $10Dq$ , 弱场配位体或配位体“体积”庞大, 则以考虑配位体之间相互排斥作用为主, 取四面体构型。第二和第三过渡系的较重元素形成的  $ML_4$  配合物总是多聚体。对于构型发生畸变的配合物本文未加以讨论。

注 文中 Et — 乙基(ethyl), Me — 甲基(methyl), Ph — 苯基(phenyl), Py — 吡啶(pyridine), thf — 四氢呋喃(tetrahydrofuran)。

### 参 考 文 献

- [1] F. A. Cotton and G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 4th Ed, Wiley-Interscience, (1980), 693—967.
- [2] T. Moeller, *Inorganic Chemistry*, Wiley-Interscience, (1982), 406.
- [3] E. 卡特迈尔, G.W.A 富勒斯著, 宁世光译, 原子价与分子结构, 人民教育出版社, (1981), 259—268.
- [4] 张祥麟, 络合物化学, 冶金工业出版社, (1979)。

## Why Have Two Geometrical Arrangements in the 4-Coordinate Complexes?

Wang Yuming Yu Guozhen

### Abstract

In the determination of the geometries of the 4-Coordinate Complexes, it is difficult to explain the fact exclusively merely in terms of the mutual repulsion between the ligands. In this article we propose a quantitative criterion of prediction from the point of view of Ligand Field Theory, Combining the factors due to CFSE (Crystal Field Stabilization Energies), mutual repulsion between the ligands and polymerization of complexes.