

文章编号 :1007-649X(2000)02-0028-04

用 VSEPR 理论判断过渡元素配合物构型探讨

王鸿显,赵红坤

(商丘师范学院化学系,河南 商丘 476000)

摘 要 :在分子轨道理论的基础上,提出一种应用 VSEPR 理论判断过渡元素配合物分子构型的方法,并对其在八面体场、四面体场中的应用进行了详细的探讨.结果表明,在配位数为 4、6、8 的配合物中,必须将 VSEPR 理论和其他化学键理论并用,才能得到准确结果. VSEPR 理论是化学键理论中的一种近似模型,将此理论应用于配合物中,是一种新的尝试,目的在于应用简单的方法判断复杂的配合物分子构型.

关键词 :VSEPR 理论;过渡元素;配合物构型

中图分类号 :O 641.122 文献标识码 :A

0 引言

VSEPR(Valence Shell Electron-pair Repulsion)理论是根据自旋相关和电荷相关的概念提出来的^[1],用于解释主族元素共价化合物的分子构型是成功的^[1~3],但利用其推测过渡元素配合物构型的研究鲜见报道^[2~15].过渡元素中次外层的 d 电子也是价电子,在用 VSEPR 理论判断配合物分子(或离子)构型时,如何考虑 d 电子的影响是问题的关键所在.现就各种 d^n 组态配合物的构型作如下探讨.

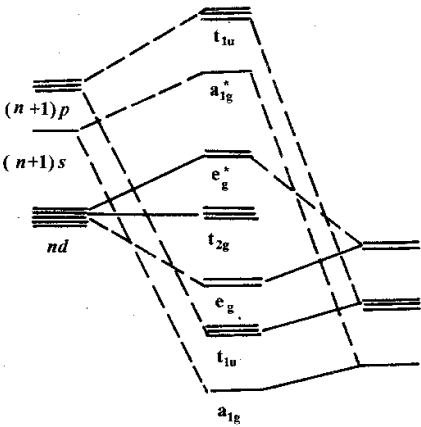
1 八面体场配合物

1.1 分子轨道理论在八面体配合物中的应用

利用分子轨道理论,可以得到如图 1 所示的分子轨道能级图.

根据电子填充规律,6 个最低能级 a_{1g} 、 t_{1u} 和 e_g 应被配位体的 12 个电子所占有,金属离子的 d 电子进入到 t_{2g} 和 e_g^* 中, t_{2g} 和 e_g^* 中 d 电子的分配情况要视分裂能 Δ_0 和成对能 p 的大小而定.当 $p > \Delta_0$ 时,电子成对需要较高的能量,容易跃迁到高能级,倾向于占据轨道,形成高自旋型(HS)的分布; $p < \Delta_0$ 电子不容易跃迁到高能级,形成低自旋型(LS)的分布.在中心离子的电子组态为 d^1 、 d^2 、 d^3 以及 d^8 、 d^9 、 d^{10} 时,不论 p 和 Δ_0 的相对大小如何,对正八面体场只有一种分布方式,不存在高自

旋和低自旋构型问题,而 d^4 、 d^5 、 d^6 、 d^7 则有高自旋和低自旋两种分布.



金属原子 (AO) 配合物 (MO) 配体 (AO)

图 1 八面体配合物分子轨道能级示意图

d 电子的分布不同,电子云径向和角度分布亦不同.如 t_{2g} 中有电子,它们的电子云将指向轴间,而 e_g^* 轨道中占有电子,则它们的电子云将沿轴指向配位体,对配位体产生直接影响.因此 d 电子的分布不同,对配位体的影响不同,配合物的构型也就受到影响.

1.2 d 电子的分布对配合物构型的影响


当未参与成键的 d 电子组态为 d^0 、 d^3 、 d^8 、 d^{10} 或高自旋的 d^5 时,即 $t_{2g}^3 e_g^{*2}$, t_{2g} 轨道为全空、半满或全满,轨道上也是全空、半满或全满.在这种

情况下,电子云的分布匀称,对配位体的空间分布无影响.

若未参与成键的 d 电子组态为 d^1 、 d^2 或高自旋的 $d^6(t_{2g}^4 e_g^{*2})$ 、 $d^7(t_{2g}^5 e_g^{*2})$ 时,其电子云的分布会对配合物的空间构型产生影响.但高自旋的 d^6 、 d^7 组态中 e_g^* 轨道已达半满,电子云的分布匀称,对配合物的空间构型影响不大.至于 t_{2g} 轨道,虽然未达到半满或全满,但因其轨道能级较低,电子云的分布方向在轴间,对配位体的空间分布影响较小,即使 t_{2g} 电子云的不匀称,对配合物的空间构型虽有一些影响,但不会使其改变形状.

若 d 电子组态为 $d^9(t_{2g}^6 e_g^{*3})$ 或高自旋的 $d^4(t_{2g}^3 e_g^{*1})$ 时,由于 e_g^{*3} 轨道中的 d 电子既非半满也非全满,电子云分布不对称,将使配合物的构型发生明显的畸变,这就是通常所说的 Jahn - Teller 效应^[6].例如 $[Cu(NH_3)_6]^{2+}$ 中, Cu^{2+} 的电子组态为 $t_{2g}^6 e_g^{*3}$,其构型有明显的畸变,其中 4 个 Cu - N 键长为 207 pm,而另两个为 262 pm.

低自旋的 d 电子组态与高自旋组态不同,只有下列 4 种: $d^4(t_{2g}^4)$ 、 $d^5(t_{2g}^5)$ 、 $e^6(t_{2g}^6)$ 和 $d^7(t_{2g}^6 e_g^{*1})$.在这 4 种组态中,前 3 种的 e_g^* 轨道中没有电子占据,只是 t_{2g} 轨道中有电子,而 t_{2g} 中的电子对配位体的空间分布影响较小,配合物基本上是八面体构型.

$d^7(t_{2g}^6 e_g^{*1})$ 组态如 $[NiF_6]^{3-}$,由于 e_g^* 轨道上有一个电子,这将使分子构型发生畸变.对于 d^8 电子组态来说, $t_{2g}^6 e_g^{*2}$ 中的两个 e_g^* 轨道上各有一个电子达半满,电子云分布匀称,配合物的构型为八面体;但有时测得 d^8 组态配合物(如 $[Pt(diars)_2I_2]$, diars 为 ) 的构型也发生畸变,这表明 e_g^* 轨道中的两个电子可能占有同一个 e_g^* 轨道,电子云的不匀称将影响构型,测得 Pt - I 的键长为 350 pm,而 Pt - As 的键长为 238 pm^[8],这属特殊情况.

根据各种情况, d 电子在 t_{2g} 和 e_g^* 轨道中的分布对配合物构型的影响,就可以应用 VSEPR 理论很方便地判断出配合物的空间构型.

1.3 用 VSEPR 理论判断配合物的空间构型

应用 VSEPR 理论,根据 d 电子的各种分布情况,判断配合物的空间构型如表 1 所示.

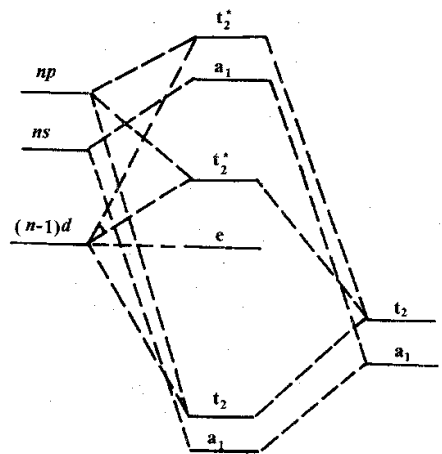
表中所列“稍有”的情况,是指六配位化合物基本上保持了正八面体构型,没有畸变.

表 1 d 电子的不同分布情况与配合物的空间构型

d 电子组态	t_{2g} e_g^* 电子分布	成键电子对数	配合物空间构型	预期变形
d^0	$t_{2g}^0 e_g^{*0}$	6	八面体	无
d^1	$t_{2g}^1 e_g^{*0}$	6	八面体	稍有
d^2	$t_{2g}^2 e_g^{*0}$	6	八面体	稍有
d^3	$t_{2g}^3 e_g^{*0}$	6	八面体	稍有
d^4	弱场 $t_{2g}^3 e_g^{*1}$	6	八面体	畸变
d^4	强场 $t_{2g}^4 e_g^{*0}$	6	八面体	稍有
d^5	弱场 $t_{2g}^3 e_g^{*2}$	6	八面体	无
d^5	强场 $t_{2g}^5 e_g^{*0}$	6	八面体	稍有
d^6	弱场 $t_{2g}^4 e_g^{*2}$	6	八面体	稍有
d^6	强场 $t_{2g}^6 e_g^{*0}$	6	八面体	无
d^7	弱场 $t_{2g}^5 e_g^{*2}$	6	八面体	稍有
d^7	强场 $t_{2g}^6 e_g^{*1}$	6	八面体	畸变
d^8	$t_{2g}^6 e_g^{*2}$	6	八面体	无

2 四面体型配合物

将分子轨道理论应用于四面体配合物,可得到如图 2 所示的分子轨道能级图.在四面体配合物中,受配体的影响,中心金属离子的 d 轨道分裂为 t_2^* 和 e 两组轨道,其中 t_2^* 和 e 轨道能级较高,对配体的影响大,且四面体的配位体场较弱.若 t_2^* 和 e 轨道未达半满或全满,将会引起畸变.至于 e 轨道是否半满或全满,对配合物的构型都影响不大,可不予考虑.



金属轨道 分子轨道 配体群轨道

图 2 四面体分子轨道能级示意图

在 d^0 、 d^5 、 d^{10} 组态时,电子云分布匀称,对四面体构型无影响.如 d^0 组态的 $TiCl_4$ 、 d^5 组态的 $FeCl_4^-$ 、 d^{10} 组态的 ZnX_4^{2-} 都是正四面体构型^[8].在四面体构型中,第一过渡元素配合物的 Δ_0 一般小于成对能 p 而呈高自旋,因此畸变将发生在 d^3 、 d^4 、 d^8 、 d^9 组态.这是因为此时较高能级的轨道中的电子不是半满或全满,电子云的分布不匀称

的缘故. 如 Cu^{2+} 为 d^9 组态, CuCl_4^{2-} 离子构型由四面体畸变为压扁的四面体. Ni^{2+} 为 d^8 组态, NiCl_4^{2-} 也呈现为畸变的四面体. 但对于配位能力很强的强场配位体的影响, 将发生正方形场的形式分裂, 以致于使配合物分子或离子呈现平面正方形构型. 如 $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ 、 $[\text{Cu}(\text{py})_4]^{2-}$ 就是平面正方形构型^[5], 这属另一种情况. 表 2 列出了在四面体场中 d 电子的不同分布情况下, 应用 VSEPR 理论判断的结果.

表 2 d 电子的不同分布与配合物的空间构型

d 电子组态	e, t_2^* 电子分布	成键电子对数	配合物空间构型	预期变形
d^0	$e^0 t_2^{*0}$	4	四面体	无
d^1	$e^1 t_2^{*0}$	4	四面体	基本无
d^2	$e^2 t_2^{*0}$	4	四面体	无
d^3	$e^2 t_2^{*1}$	4	四面体	畸变
d^4	$e^2 t_2^{*2}$	4	四面体	畸变
d^5	$e^2 t_2^{*3}$	4	四面体	无
d^6	$e^3 t_2^{*3}$	4	四面体	基本无
d^7	$e^4 t_2^{*3}$	4	四面体	无
d^8	$e^4 t_2^{*4}$	4	四面体	畸变
d^9	$e^4 t_2^{*5}$	4	四面体	畸变
d^{10}	$e^4 t_2^{*6}$	4	四面体	无

在四面体配合物中, 根据各种组态的 d 电子在 e, t_2^* 轨道中的不同分布, 应用 VSEPR 理论能准确地判断四面体构型是否发生畸变(强场配位

体不完全适用). 这种判断方法对第一过渡系的金属元素形成的四面体配合物是正确的, 但对第二、三过渡系金属元素, 同样的配体产生的 Δ_0 较大, 即使象 Cl^- 、 Br^- 那样的配位体, 它们所产生的场强已足够强, 都能使四配位的配合物呈现平面正方形的构型. 如 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 、 $[\text{AuX}_4]^-$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$)^[6].

3 其他配合物构型的判断

在应用 VSEPR 理论判断其他配合物构型时, 情况比较复杂. 一方面, 次外层 d 电子虽然是价电子, 但不能象主族元素那样把 $(n-1)$ 层 d 电子看作孤电子对占据一定的位置来处理; 另一方面, 用晶体场理论或分子轨道理论处理 d 轨道和配位体的作用很复杂, 这就限制了 VSEPR 理论、晶体场理论及分子轨道理论的应用. 一个配合物分子或离子究竟采用哪一种结构形式, 往往受到各种因素的影响, 如配位体的电负性、配位体的空间位置、键对和孤电子对的相互排斥作用、键对和 d 电子的相互排斥作用以及配位场稳定化能的相对大小等. 为了简化问题的讨论, 可以摒弃这些复杂的因素, 把配合物作为简单的分子来考虑(只考虑成键电子对), 直接用 VSEPR 理论判断分子构型. 表 3 给出了各配位数的配合物分子用 VSEPR 理论判断的分子构型的结果.

表 3 配合物中成键电子对数和分子构型

配合物类型	成键电子对数	配合物空间构型	实例
二配位	2	直线形	$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ 、 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$
三配位	3	平面三角形	$[\text{Cu}(\text{CN})_3]^-$ 、 $[\text{P}(\text{pph}_3)_3]^{3+}$
四配位	4	四面体	$[\text{ZnCl}_4]^{2-}$ 、 $[\text{BF}_4]^-$
四配位	4	平面正方形	$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ 、 $[\text{PtCl}_4]^{2-}$
五配位	5	三角双锥	$[\text{CdCl}_5]^{3-}$ 、 $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$
五配位	5	四方锥	$[\text{TiF}_5]^{2-}$ 、 $[\text{SbF}_5]^-$
六配位	6	八面体	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$
六配位	6	三方棱柱	$[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$
七配位	7	五角双锥	$[\text{ZrF}_7]^{3-}$ 、 $[\text{U F}_7]^{3-}$
八配位	8	正十二面体	$[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$ 、 $[\text{W}(\text{CN})_8]^{4-}$

对于配位数为 4、5、6 的配合物, 应用 VSEPR 理论判断分子构型时出现两种构型, 至于是哪一种, 构型是否发生畸变, 要和其他几个理论并用, 才能对配合物的结构作出比较准确的判断.

4 结束语

VSEPR 理论是化学键理论中的一种近似模型, 虽然应用起来很简单, 但只能得到定性结论, 不能得到定量结果. 即使如此, 由于它应用起来简

单, 易于掌握, 在化学键理论中仍能独树一帜. 把 VSEPR 理论应用于配合物中, 是一种新的尝试, 目的在于应用简单的方法判断复杂的配合物分子构型. 但是由于它没有考虑到原子间的许多细节和复杂的相互作用及 $(n-1)$ 层电子的影响, 在判断配位数为 4、5、6 的配合物分子构型时, 必须和其他理论(晶体场理论、分子轨道理论)并用, 才能得出准确的结果.

参考文献：

- [1] 卡特迈尔 E, 富勒斯 G W A. 原子价与分子结构 [M]. 宁世光, 译. 北京: 人民教育出版社, 1977.
- [2] 杨昆山. 配位化学 [M]. 成都: 四川大学出版社, 1990.
- [3] 谢友畅, 邵美成. 结构化学 [M]. 北京: 人民教育出版社, 1979.
- [4] 刘祁涛. 配位场能级分裂式样的一种简易推引方法 [J]. 化学通报, 1984, 28(2): 49-51.
- [5] 张祥麟. 配位化学 [M]. 北京: 高等教育出版社, 1991.
- [6] ORGENSEN C K J. Inorganic Complexes [M]. London: Academic London Press, 1963.
- [7] 周公度. 无机结构化学 [M]. 北京: 科学出版社, 1984.
- [8] 沉斐凤, 陈慧兰, 余运源. 现代无机化学 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1986.
- [9] GILLESPIE R J. Multiple bonds and the VSEPR model [J]. Journal of Chemical Education, 1992, 69(2): 116.
- [10] GILLESPIE R J. Electron densities and the VSEPR model of molecular geometry [J]. Canadian Journal of Chemistry, 1992, 70(3): 742.
- [11] BADER R F, GILLISPIE W, RONALD J, et al. A physical basis for the VSEPR model of molecular geometry [J]. Journal of the American Chemical Society, 1988, 110(22): 7329.
- [12] BYTHEWAY I, GILLESPIE R J. Structures of some transition metal fluorides and oxofluorides and the VSEPR model [J]. Journal of Fluorine Chemistry, 1995, 71(2): 189.
- [13] GILLESPIE R J. The physical basis of the VSEPR model [J]. Structural Chemistry, 1998, 9(2): 73.
- [14] NASH C S, BURSTEN B E. Spin-orbit effects, VSEPR theory, and the electronic structures of heavy and superheavy group IVA hydrides and group VIIIA tetrafluorides—a partial role reversal for elements 114 and 118 [J]. The Journal of Physical Chemistry, 1999, 103(3): 402.
- [15] NASH C S, BURSTERN B E. Spin-orbit coupling versus the VSEPR method on the possibility of a non-planar structure for the super-heavy noble-gas tetrafluoride (118) F₄ [J]. Angewandte Chemie, 1999, 38(12): 151.

Study on Configuration of Complex for Transition Elements by VSEPR Theory

WANG Hong-xian, ZHAO Hong-kun

(Department of Chemistry, Shangqiu Normal Institute, Shangqiu 476000, China)

Abstract: In this paper, a new approach to judge molecular configuration of complex for transition elements by VSEPR theory is put forward on the basis of molecular orbit theory. Its application to octahedral field and tetrahedral field are introduced in detail. Results indicate that the correct molecular configuration of complex can be obtained by VSEPR theory, but for the complex in which the coordination number is 4, 6 and 8 by both VSEPR theory and other chemical bond theory. The VSEPR is simple in use due to approximate model. It is a new attempt to put the VSEPR theory into use for complex. The aim is to judge molecular (or iron) configuration of complex by simple method.

Key words: VSEPR theory; transition element; configuration of complex