

对称性和配合物的构型

II. 混合配体配合物

钱可萍 忻新泉 张海燕

(南京大学化学系)

从库仑定律出发, 采用最优化法, 计算了 $ML_aL'_b$ 型配合物各种几何异构体的几何构型稳定化能。在计算中考虑了配体 L 、 L' 的相对电荷。

计算结果表明, 对称性是决定构型的首要因素。具体构型与配体的相对电荷有关。

在若干配合物中, 中心原子的 d^n 构型决定其构型的骨架。

配体对构型的作用也应予考虑。对共价性程度大的配合物, 应考虑轨道重叠对构型的影响。

关键词: 对称性 配合物 混合配体

配合物遵循能量最低原理, 从取其空间构型。前文从配合物的几何构型稳定化能、中心原子的 d^n 构型以及配体对称性等方面讨论了包含相同配体 (L) 的金属 (M) 配合物的构型⁽¹⁾, 阐明了决定 ML_n 构型的因素, 找出了规律性。

对于包含混合配体 (L 和 L' 等) 的配合物 ($ML_aL'_b$), 它们的空间构型也同样遵循整个体系能量最低原理。后面的讨论将表明, 在影响配合物构型的诸因素中, 对称性是决定空间构型的最主要因素。

对称性与混合配体配合物空间构型之间的关系已有一些探讨⁽²⁾⁻⁽³⁾。其中有的是从具体的配合物出发, 提出可能的构型。如 Lewis 和 Lippard 从对 $[Mo(CNR)_6]I$ 的讨论中得出了 ML_6L' 为 $C_{2v}(1:4:2)$ 或 $C_{3v}(1:3:3)$ 。而有的则是列出某 $ML_aL'_b$ 各种可能几何异构体, 从中选出对称性高的作为应取构型。如 Wood, 讨论了 $C.N.$ (配位数) 为 5 的 $ML_aL'_b$, 提出对 ML_4L' 应取 C_{4v} 和 C_{3v} , 对 $ML_3L'_2$ 应取 D_{3h} 和 C_{2v} 。这些讨论虽然在对称性和 $ML_aL'_b$ 的空间构型之间总结了一定的关系, 但它们偏于定性, 又无法说明许多具体配合物的实际构型。例如 ML_6L' , 除了 C_{2v} 和 C_{3v} 外, 还有五角双锥型。如 $[Er[OC(NHMe)_2]_6(H_2O)]^{3+}$, 其中 H_2O 占据“赤道”位置。又如 $ML_3L'_2$ 有两种形状的 C_{2v} 。一种为三角双锥型的 C_{2v} [用 $C_{2v}(D_{3h})$ 表示], 另一种是四方锥形的 C_{2v} [用 $C_{2v}(C_{4v})$ 表示]。对于具体的配合物到底取哪一种构型在能量上更为有利, 这都有待于进一步地探讨。

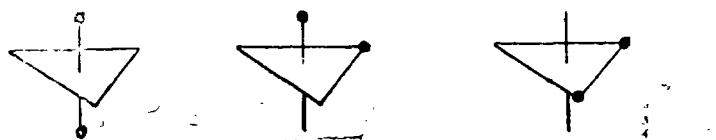
本文对 $C.N. = 4-7$ 的每一种 $ML_aL'_b$ 型配合物进行了计算。从较定量的概念来阐明对称性是决定配合物构型的首要因素。

MLaLb' 的几何构型稳定化能的计算方法

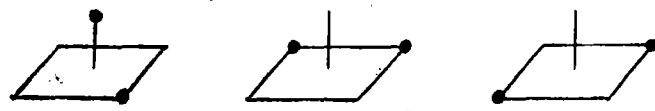
为了计算方便,本文仅对含两种配体的混合配合物(即 MLaLb')进行计算。(对MLaLb'计算所得的结论可推广到两种以上配体的混合配合物)。

1. 列出 $C.N. = 4-7$ 的 MLaLb' 的各种几何异构体

前文根据对 MLn 几何构型稳定化能的计算已选出各种 $C.N.$ 的相应构型^[1]。MLaLb' 可看作是 MLn 的进一步“取代”,故把 MLn 所取的构型作为 MLaLb' 所取的构型骨架。如 ML_3L_2' , 其骨架 ML_5 可取 D_{3h} 和 C_{4v} 。前者可有三种几何异构体:



其对称性分别为 D_{3h} 、 C_s 和 C_{2v} 。表示为 $D_{3h}[3; D_{3h}(1), C_s(1), C_{2v}(1)]$ 。后者也有三种几何异构体:



对称性分别为 C_s 、 C_s 和 C_{2v} 。表示为 $C_{4v}[3; C_s(2), C_{2v}(1)]$ 。

用这样的方式列出 $C.N. = 4-7$ 的 MLaLb' 的几何异构体。(表1)

表 1¹⁾ MLaLb' 各种构型的几何异构体数目

Table 1 Numbers of Geometric Isomers for Different structures of MLaLb'

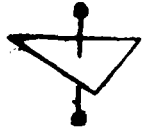
配位数 coordination number	类型 types	构型(对应的MLn的构型)和几何异构体数目(列于括弧内) structures and numbers of geometric isomer
4	ML_2L_2'	$D_{2h}[2]$
5	ML_4L' ML_3L_2'	$D_{3h}[2], C_{4v}[2]$ $D_{3h}[3], C_{4v}[3]$
6	ML_5L' ML_4L_2'	$Oh[2]$ $Oh[2]$
7	ML_6L' ML_5L_2' ML_4L_3'	$D_{3h}[2], C_{2v}[3], C_{3v}[3]$ $D_{3h}[4], C_{2v}[8], C_{3v}[6]$ $D_{3h}[5], C_{2v}[12], C_{3v}[10]$

1) 对于 $C.N. = 2-3$ 的 MLL' 和 ML_2L' , 无几何异构体, 对于 $C.N. > 7$ 的配合物暂不讨论。

2. 几何构型稳定化能的计算

按前文对 MLn 的处理方法^[1], 计算MLaLb' 的各种几何异构体的几何构型稳定化能, 不同处在于对 MLaLb' 考虑 $L_1 L'$ 的相对电荷, 把 L 的电荷仍取作1 (单位电荷) 而 L' 则

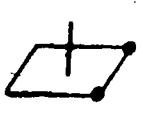
取一系列相对值 q (一般取 0.5—2.0) 分别进行计算。因此 $F \propto \sum_{i < j} \frac{e_i e_j}{r_{ij}^2}$, 对各个几何异构体列出相应的 F 表达式, 在 F 表达式中出现参数 q 。例如 ML_3L_2 , 其各种几何异构体的 F 表达式如下:

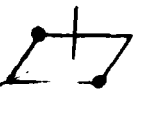
a. 
$$F = \frac{3q}{2[1 - \cos\theta]} + \frac{3}{3\sin^2\theta} + \frac{3q}{2[1 + \cos\theta]} + \frac{q^2}{4}$$

b. 
$$F = \frac{2q + q^2}{2[1 - \cos\theta]} + \frac{2 + 1q}{3\sin^2\theta} + \frac{2 + q}{2[1 + \cos\theta]} + \frac{q}{4}$$

c. 
$$F = \frac{1 + 2q}{2[1 - \cos\theta]} + \frac{2q + q^2}{3\sin^2\theta} + \frac{1 + 2q}{2[1 + \cos\theta]} + \frac{1}{4}$$

d. 
$$F = \frac{3q + q^2}{2[1 - \cos\theta]} + \frac{2 + 2q}{2\sin^2\theta} + \frac{1 + q}{4\sin^2\theta}$$

e. 
$$F = \frac{2 + 2q}{2[1 - \sin\theta]} + \frac{1 + 2q + q^2}{2\sin^2\theta} + \frac{2q}{4\sin^2\theta}$$

f. 
$$F = \frac{2 + 2q}{2[1 - \cos\theta]} + \frac{4q}{2\sin^2\theta} + \frac{1 + q^2}{4\sin^2\theta}$$

采用最优化法 (三点二次插值法) 求出各个几何异构体的 F 最小值 (对应于一个 q 就有一个 F 最小值), 同时也求出对应于 F 最小值的 θ 。

对于 $C.N.$ 相同的各种几何异构体, 当 q 值相等时, $M-L$ 的引力相同, 故 F 值 ($L-L$ 间斥力的相对值) 可作为几何构型稳定化量的度量。比较相应的 F 值, 从中选出 $MLaLb'$ 几何构型稳定化能低的构型。

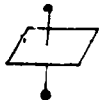
计算结果和实例

计算了 $C.N. = 4-7$ 的 $MLaLb'$ 型配合物的各种几何异构体 (共 69 种) 的 F 值。数据分别以表列出, 并与实例对照。

1. $C.N. = 4$ 和 $C.N. = 6$ $MLaLb'$ 的 F 值

按上节所述方法计算, 结果列于表 2

表 2 $C.N. = 4$ 和 6 的 ML_aL_b' 的 F 值Table 2 F Values of ML_aL_b' when $C.N. = 4$ and 6

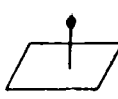
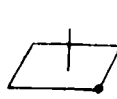
$C.N.$ $\begin{matrix} \text{类 型} \\ \text{type} \\ F \\ q \end{matrix}$			6			
	ML_2L_4		ML_4L_2		ML_4L_4	
						
0.5	1.3125	1.3463	4.5025	4.6250	3.6875	3.7108
0.7	1.7725	1.7849	5.4225	5.4450	4.8375	4.8461
0.9	2.2525	2.2539	6.3025	6.3050	6.0875	6.0885
1.0	2.5000	2.5000	6.7500	6.7500	6.7500	6.7500
1.2	3.0100	3.0155	7.6600	7.6700	8.1500	8.1539
1.4	3.5400	3.5621	8.5900	8.6300	9.6500	9.6653
1.6	4.0900	4.1393	9.5400	9.6300	11.2500	11.2841
1.8	4.6600	4.7471	10.5100	10.6700	12.9500	13.0102
2.0	5.2500	5.3850	11.5000	11.7500	14.7500	14.8430

由表 2 可见, 反式构型均较对应的顺式构型稳定。这一结论在其它 $C.N.$ 的情况下也如此。

2. $C.N. = 5$

(1) ML_4L' 几何构型稳定化能的相对值列于表 3

表 3 ML_4L' 的 F 值Table 3 F Values of ML_4L'

$\begin{matrix} \text{几何异构体} \\ \text{Geometric isomers} \\ F \\ q \end{matrix}$				
0.5	3.331	3.471	3.427	3.400
0.7	3.371	3.750	3.770	3.747
0.9	4.073	4.083	4.033	4.098
1.0	4.250	4.250	4.266	4.246
1.2	4.594	4.583	4.586	4.611
1.4	4.930	4.917	4.900	4.955
1.6	5.258	5.250	5.208	5.300
1.8	5.580	5.583	5.512	5.614
2.0	5.890	5.917	5.812	5.989

表中下方划线的数字为同一 q 值的几种构型中 F 值最小者,其对应的构型也最稳定(下同)。计算结果表明, ML_4L' 应取 C_{4v} 、 C_{3v} 或 C_{2v} 对称性。它们与 L 和 L' 相对电荷的关系是: $L' < L$ 时为 C_{3v} ; $L' > L$ 时为 C_{4v} ; L' 接近 L (L' 比 L 略大)时为 C_{2v} 。实例见表4。

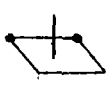
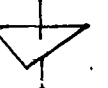
据此可进一步推论:当 L' 所带的电荷 $< L$,也即 $M-L'$ 的静电引力 $< M-L$,则 $M-L'$ 的键长 $> M-L$ 时应为 C_{3v} ;反之,当 $M-L'$ 的键长 $< M-L$,应取 C_{4v} 。将推论与实例的键长数据比较,二者颇为一致。

配合物 $Mn(CO)_4NO$ 甚饶兴味,其构型为 C_{2v} 。计算结果是,当 L' 所带的电荷略于 L 时

表4 ML_4L' 的实例Table 4 Examples of ML_4L'

配合物 complex	几何构型 geometric structure	键长 bond distance		参考文献
		轴 axie	"赤道" equator	
$TiOCl_2^-$	C_{4v}	1.79	2.34	[6]
$VO(NCS)_2^-$	C_{4v}	1.62(3)	2.04(3)	[7]
$VO(H_2O)_2^+$	C_{4v}	1.59	2.03(1)	[8]
$ReOBr_2^-$	C_{4v}	1.72(6)	2.49(3)	[9], [10]
$ReN(CN)_2^-$	C_{4v}	1.53	2.13	[11]
$Co[(C_6H_5)_2CHAsO]_2ClO_2^-$	C_{4v}	2.10	2.02	[12]
$Ni(2-甲基咪唑)_2^{2+}$	C_{4v}	2.53	2.14	[13]
$Cu(NH_3)_4H_3O^{2+}$	C_{4v}	2.34(1)	2.03(6)	[14]
$Co(CO)_4H$	C_{3v}	1.59(4), H	—	[15][16]
$Co(CO)_4SiH_3$	C_{3v}	2.381(7), Si: 1.802	1.802	[17]
$Co(Co)_4SiF_3$	C_{3v}	2.236(5) Si: 1.80	1.785	[18]
$Co(CO)_4SiCl_3$	C_{3v}	2.254(3), Si: 1.80	1.76	[19]
$Co(CO)_4App(C_6H_5)_2$	C_{3v}	2.50, Au	1.77	[20]
$Co(CO)_4(C_5H_4F)$	C_{3v}	1.97 1.80	1.82	[21]
$Co(PF_3)_4H$	C_{3v}	2.652	2.652	[22]
$Rh(P(C_6H_5)_3)_4H$	C_{2v}	2.34(5), P	2.39	[23]
$Mn^+(Co)_4NO$	C_{2v}	1.89(1)	1.85(1), C; 1.83(1), N	[24]

表5 $C.N. = 5, ML_5L'_2$

q						
0.5	2.562	2.627	2.563	2.679	2.664	2.596
0.7	3.222	3.257	3.223	3.293	3.274	3.250
0.9	3.902	3.912	3.918	3.934	3.925	3.922
1.0	4.250	4.250	4.250	4.266	4.266	4.266
1.2	4.960	4.918	4.921	4.919	4.976	4.966
1.4	5.675	5.617	5.617	5.661	5.729	5.686
1.6	6.110	6.432	6.328	6.401	6.521	6.427
1.8	7.210	7.218	7.059	7.169	7.353	7.187
2.0	8.000	8.051	7.813	7.965	8.227	7.968

为 C_{2v} , L' 位于三角双锥型的赤道上。由此可以预见, NO 是在三角双锥形的赤道上, 且 $Mn-N$ 的键长应比 $Mn-C$ 的略短。实验数据证明这样的判断是完全正确的。

(2) $ML_3L'_2$ 计算结果列于表 5

从表 5 可以推断, 该类型配合物的构型与 L, L' 相对电荷的关系不大。这与文献 [3] 中提到的“ $ML_3L'_2$ 型的构型与配体相对的电负性关系不大”相一致。 $ML_3L'_2$ 型配合物的实例列于表 6。其实际所取的构型与计算结果一致。 ($[PdBr_2(2-PIPI)_3]$ 为 C_s , 进一步讨论见后。)

3. $C.N. = 7$

$ML_6L'_1$ 的类型有 $ML_6L'_1$ 、 $ML_5L'_2$ 和 $ML_4L'_3$ 。

$ML_6L'_1$ 计算结果列于表 7

表 6 $ML_3L'_2$ 的构型

Table 6 Structures of $ML_3L'_2$

构型 structures	实 例 examples
D_{3h}	$AlH_3[EN(CH_3)_2]_2$ $TiBr_3[EN(CH_3)_2]_2$ $VCl_3[EN(CH_3)_2]_2$ $CrCl_3[EN(CH_3)_2]_2$ $NiBr_3[P(C_6H_5)(CH_3)_2]_2$ $Ni(CN)_2[P(C_6H_5)(CH_3)_2]_2$ $Ni(CN)_2[PH(C_6H_5)(OC_2H_5)_2]_2$ $Os(CO)_3[P(C_6H_5)_2]_2$ $Ni(CN)_2(5EtDBPHOS)_2$ $Cu(NH_3)_2(NCS)_3$
C_{2v}	$RuCl_2[P(C_6H_5)_2]_3$ $CoBr_2[PH(C_6H_5)_2]_3$ $NiI_2[PH(C_6H_5)_2]_3$ $Ni(CN)_2(5-MeDBPHOS)_2$ $Cu(H_2O)_2(C_6H_5OCH_2CO)_2$
C_s	$PdBr_2(2-PIPI)_3$

缩写符号: 5-EtDBPHOS $Et = C_2H_5$ — $Me = CH_3$ — 2-PIPI.

表 7 $ML_6L'_1$ 的 F 值

Table 7 F Values of $ML_6L'_1$

几何异构体 geometric isomers F								
0.5	8.8302	8.7216	8.7500	8.8077	8.7165	8.6659	8.7925	8.7805
0.7	9.4098	9.3536	9.3500	9.3886	9.3463	9.3293	9.3812	9.3787
0.9	9.9735	9.9621	9.9500	9.9690	9.9690	9.9558	9.9687	9.9687
1.0	10.2500	10.2588	10.2500	10.2588	10.2588	10.2601	10.2601	10.2601
1.2	10.7941	10.8394	10.8500	10.8379	10.8517	10.8528	10.8447	10.8496
1.4	11.3272	11.4052	11.4500	11.4353	11.4163	11.4272	11.4260	11.4136
1.6	11.8509	11.9582	12.0500	11.9916	12.0160	11.9864	12.0063	11.9839
1.8	12.3661	12.5002	12.6500	12.5710	12.5781	12.5329	12.5852	12.5453
2.0	12.8738	13.0325	13.2500	13.1171	13.1399	13.0684	13.1626	13.1699

对 $ML_5L'_2$ 和 $ML_4L'_3$, 因几何异构体数目较多, ($ML_5L'_2$ 为 18, $ML_4L'_3$ 为 27), 故不一一列出, 而只将 F 出现最低值的构型的数据列于表 8

表 8 $ML_5L'_2$ 和 $ML_4L'_3$ 的值
Table 8 F Values of $ML_5L'_2$ and $ML_4L'_3$

几何异构体 geomeric isomers F q	$ML_5L'_2$			$ML_4L'_3$		
0.3	—	—	—	4.9126	4.5754	4.5212
0.4	—	—	—	5.6000	5.3095	5.2972
0.5	7.5625	7.3190	7.2914	6.3125	6.0691	6.0851
0.7	8.6225	8.4749	8.4746	7.8125	7.6648	7.7066
0.9	9.7025	9.6528	9.6618	9.4125	9.3628	9.3921
1.0	10.2500	10.2500	10.2588	10.2500	10.2500	10.2601
1.2	11.3600	11.1611	11.4616	12.0000	12.1010	12.0196
1.4	12.1900	12.6911	12.6782	13.8500	14.0542	13.9111
1.6	13.6400	13.9195	13.9090	15.8000	16.1095	15.8161
1.8	14.8700	15.2269	15.1579	17.8500	18.2669	17.8565
2.0	16.0000	16.5261	16.1238	20.0000	20.6064	19.9125

对 $C.N. = 7$, $MLaLb'$ 的空间构型已经确定的配合物为数不多。现将文献[25]中总结的实例列出。

1. ML_5L'

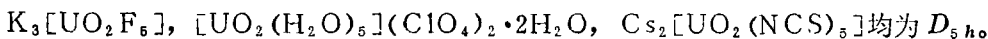


$[Er(OC(NHMe)_2)_6(H_2O)](ClO_4)_3$ 为五角双锥形 (H_2O 占据赤道位置)。

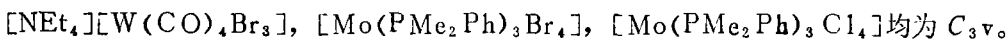
$K[NbOF_6]$: 文献[4]中认为是 C_{3v} , 而文献[7]却认为是五角双锥形倾向于氧位于赤道位置。结构虽未最后确定但总不外乎表 7 中选出的三种之一。



2. $ML_5L'_2$



3. $ML_4L'_3$



从以上列举的实例可见: 除个别配合物外, ($[Mo(CNBu)_6I]$ 为 C_{2v}) 绝大多数的配合物构型均为表 7—8 计算所示的构型。

同样, 计算得出的相对电荷与构型的关系, 在 $C.N. = 7$ 的 $MLaLb'$ 中也有很好的体现。

$[Er[OC(NHMe)_2)_6(H_2O)](ClO_4)_3$ 中, 配位原子均为氧, 虽来自不同的配体, 但仍可认为其所带的电荷相近。表 7 指出, $MLbL'$ 中 L 和 L' 电荷相近时应取五角双锥形, 且

L' 占据赤道位置, 这恰与实际构型相符。

表 8 中得出 L, L' 相对电荷与 $ML_5L'_2$ 的关系为: $L' > L$ 时为 D_{3h} ; $L' < L$ 时为 C_{2v} ; $L' \approx L$ 时取五角双锥形, 2 个 L' 占据赤道位置。对已确定构型的三个配合物: $K_3[UO_2F_5]$, $[UO_2(H_2O)_5](ClO_4)_2 \cdot 2H_2O$, $Cs_2[UO_2(NCS)_5]$ 均为 D_{3h} 。为什么没有其它两种构型? 分析这些配合物的键长数据, 即可得到解答:

$K_3[UO_2F_5]$	$U-O = 1.76 \text{ \AA}$	$U-F = 2.21 \text{ \AA}$
$[UO_2(H_2O)_5](ClO_4)_2 \cdot 2H_2O$	$U-O = 1.71 \text{ \AA}$	$U-OH_2 = 2.45 \text{ \AA}$
$Cs_2[UO_2(NCS)_5]$	$U-O = 1.65 \text{ \AA}$	$U-N = 2.45 \text{ \AA}$

在这三个配合物中, $M-L'$ 的键长都小于 $M-L$, 与计算结果“对 $ML_5L'_2$, $L' > L$ 时应取 D_{3h} 构型”一致。文献[25]中指出, 对 $ML_5L'_2$ 还未曾发现在 $M-L'$ 的有效键长大于 $M-L$ 的例子, 根据计算结果我们可以预言: 如果发现这类配合物, 它们将取 C_{2v} 构型。

同样, 对 $ML_4L'_2$ 的三个配合物实例中, 配体为卤素离子和中性配位基团 (CO , $PMePh$), 它们相对电负性相差大。表 8 表明, 当 L' 和 L 相对电荷相差较大时应取 C_{3v} , 与该三个配合物的实际构型吻合。

讨 论

1. 配合物总是尽可能取对称性高的构型, 在混合配体的配合物中更是如此。

$C.N. = 6$ 的配合物绝大多数为正八面体构型, $C.N. = 4$ 的大多取正四面体。它们的基本构型均属对称性很高的点群 (O_h 和 T_d), 实际存在的配合物也正是 $C.N. = 6$ 和 $C.N. = 4$ 的配合物最多最普遍。

前文指出^[1], 对 ML_4 和 ML_6 的配合物构型规律性比较明显。而对 ML_5 和 ML_7 , 因几种几何构型的稳定化能相近, 常常会由中心原子的 d^n 构型或配体的作用而决定构型的取舍。但对 $C.N. = 5$ 和 $C.N. = 7$ 的混合配体配合物, 对称性对构型取舍的作用就很明显。计算表明, 对 $MLaLb'$ 尽管有多种几何异构体 (如 $ML_4L'_2$ 有 27 种), 但 F 最小值总是出现在对称性高的几种构型中。

2. 混合配体配合物的几何构型与配体—金属离子间的结合力大小有关

计算中得出构型与配体相对电荷的关系很好地反映在具体配合物的 $M-L$ 和 $M-L'$ 的相对键长上, 因此可以认为 $MLaLb'$ 型的构型与 $M-L'$ 和 $M-L$ 相对作用力的大小有关。配合物的成键特征是配位共价键, 即 $MLaLb'$ 的构型与 $M-L'$ 和 $M-L$ 共价性的相对程度有关。例如对于 ML_4L' , 当 $M-L'$ 的共价性 $> M-L$ 时取 C_{4v} , 事实也是包含键长比较短的重键 ($M=O$) 的配合物 (如 VO^{2+} 的配合物) 往往取 C_{4v} 构型。这是构型与共价性程度关系的一个很好的体现。

3. 对称性和相对结合力的大小确定了基本构型后, 由中心原子 d^n 决定的 ML_n 构型往往就作 $MLaLb'$ 所取的构型骨架

以 $ML_3L'_2$ 为例, 从表 5 可知, 其构型取 D_{3h} 和 C_{2v} , C_{2v} 有二种排布。从 F 值来看一般应取 $C_{2v}(D_{3h})$, 表 6 的 C_{2v} 构型实例中多数确为 $C_{2v}(D_{3h})$ 。但 $RuCl_2[P(C_6H_5)_3]_3$ 和 $Ni(CN)_2(5-MeDBPHOS)_3$ 却为 $C_{2v}(C_{4v})$ 。分析一下中心原子的 d^n 构型, Ru^{3+} 为 d^5 , Ni^{2+} 为 d^8 , 均有利于 C_{4v} ^[1], 故 C_{4v} 为这二个配合物构型的骨架。同样对 $PdBr_2(2-PiPi)$,

Pd为 d^8 ，有利于 C_{4v} ，故 $PdBr_2(2-PIPI)_3$ 取 C_s 。

4. 其它因素

(1) 配体的对称性 配合物的对称性尽可能满足配体本身所具有的对称性，这样能使整个体系具有尽可能高的对称性。

由表5可见，对 $ML_3L'_2$ 应为 C_{2v} ，只有在相对电荷 $L' < L$ 时，既可为 D_{3h} 又可为 C_{2v} 。但表6的实例很多为 D_{3h} ，似与计算不符。但仔细分析， D_{3h} 配合物中的配体大多具有 C_3 对称性，为了满足配体的对称性，取 D_{3h} 。

(2) 配体的位阻效应 对F、O、N、H这一类体积比较小的配位原子，一般不需考虑位阻效应。而对大的配位原子，如S、Se、P、As、Cl、Br、I等则位阻效应不能忽略。例如对 $[Mo(CNBu)_6]^{+1}$ 为 C_{2v} ，而从表7的 ML_6L' 中， C_{2v} 没出现 F 的最低值。这是因为在 $[Mo(CNBu)_6]^{+1}$ 中 L' 为 I^- ，体积大。由于位阻效应， I^- 趋于占据构型中最不密集的位置，这样于能量有利。在 D_{6h} 、 C_{3v} 、 C_{2v} 中， C_{2v} 的轴心为最不密集的位置，故 $[Mo(CNBu)_6]^{+1}$ 取 C_{2v} 。（ C_{2v} 的 F 值也较低。）

(3) 形成 π 键的要求 本文关于对称性的讨论局限于静电理论，因此对共价程度特别大的配合物的应用中，需进一步考虑轨道重叠对构型的作用。

例如羰基和磷的配合物中，羰基和磷一般占据有利于 π 键生成的位置。如果有二个或二个以上的羰基或磷，为了避免彼此争夺中心原子的 d 电子，一般避免反式而宜以顺式排列⁽²⁶⁾。例如对 $C.N=7$ 配合物的三种构型中，戴帽八面体最适各这样的要求。一般二个或三个羰基(或P)先占据戴帽的那个三角形位置，这位置最有利于 π 键的形成。如 $[W(CO)_3(PMePh)_3]$ 为戴帽八面体构型。其排布为P:CCC:PPI，而不是按对称性预言的I:CCC:C:PPP排布。原因在于戴帽的位置也有利于 π 键的形成(仅次于戴帽的那个三角形位置)，故被P占据， $[W(CO)_3(PMePh)_3]$ 的构型反映了形成 π 键的要求。这一点在同类的配合物中也有很好的体现。

螯合效应、晶格能、熵变效应等对配合物的构型都有影响，本文不拟进一步讨论。

致谢：本文承戴安邦教授指导和审阅，谨此致谢。

参 考 文 献

- [1] 钱可萍，张海燕，忻新泉，“对称性和配合物的构型I，等同配体配合物”南京大学学报（待发表）。
- [2] Muetteries, E.L. and Wright, C.M., *Quart.Rev. Chem. Soc.*, **21**, 109 (1967) .
- [3] Wood, J.S., *Prog.Inorg. Chem.*, **16**, 227 (1972).
- [4] Lewis, D.F. and Lippard, S.J., *Inorg.Chem.*, **11**, 621 (1972).
- [5] Drew, M.G.B. and Wilkins, J.P., *J.Chem.Soc. Dalton*, 2664 (1973).
- [6] Hoppe, H. and Hasse, W., *Acta Cryst.*, **B24**, 282 (1968).
- [7] Hazell, A.C., *Acta Cryst.*, **17**, 1155 (1964).
- [8] Ballhausen, C.J., Djurinskij, B.F. and Watson, K.J., *J. Am.*

Chem. Soc., **90**, 3305 (1968).

[9] Cotton, F.A. and Lippard, S.J., *Inorg. Chem.*, **4**, 1621 (1965).

[10] Cotton, F.A. and Lippard, S.J., *Inorg. Chem.*, **5**, 416 (1966).

[11] Davies, W.O., Johnson, N.P., Johnson, P. and Graham, A.J., *Chem. Commun.*, 736 (1969).

[12] Pauling, P.J., Robertson, G.B. and Rodley, G.A., *Nature*, **207**, 73 (1965).

[13] Goodgame, D.M.L., Goodgame, M. and Raynercanham, G.W., *Inorg. Chim. Acta*, **3**, 399 (1969).

[14] Morosin, B., *Acta Cryst.*, **B24**, 19 (1969).

[15] Davison, A., Brinkman, F.E., Coyle, T.D., Faller, J.W. and Farrar, T.C., *Inorg. Chem.*, **6**, 161 (1967).

[16] Sheldrick, G.M., *Chem. Commun.*, 751 (1967).

[17] Sheldrick, G.M., Aylett, B.J., Campbell, J.A., Robiette, A.G. and Simpson, R.N.F., *J. Organometal. Chem.*, **14**, 279 (1968).

[18] Robinson, W.T., Emerson, K. and Ireland, P.R., *Inorg. Chem.*, **9**, 436 (1970).

[19] Ibers, J.A. and Robinson, W.T., *Inorg. Chem.*, **6**, 1208 (1967).

[20] Powell, H.M. and Blundell, T.L., *J. Chem. Soc.*, A, 1685 (1970).

[21] Mason, R. and Hitchcock, P.B., *Chem. Commun.*, 503 (1966).

[22] Ibers, J.A. and Frenz, B.A., *Inorg. Chem.*, **9**, 2403 (1970).

[23] Pauling, P.J. and Baker, R.W., *Chem. Commun.*, 1495 (1969).

[24] Ibers, J.A., Enemark, J.H. and Frenz, B.A., *Inorg. Chem.*, **8**, 1288 (1969).

[25] Kepert, D.L., *Prog. Inorg. Chem.*, **25**, 41 (1979).

[26] Michael, G.B.P., *Prog. Inorg. Chem.*, **23**, 67 (1977).

SYMMETRY AND STRUCTURE OF COORDINATION COMPOUNDS

II. COORDINATION COMPOUNDS OF MIXED LIGANDS

Qian Keping Xin Xinquan Zhang Haiyan

(Department of Chemistry, Nanjing University)

According to Coulomb's law, the geometric stabilization energies for different isomers of $MLaLb'$ type coordination compounds ($C.N. = 4-7$) have been calculated by optimum seeking method. In calculation, the relative charge of ligands has been taken into consideration.

The results of calculation show that symmetry is a prime factor which determines the stereochemistry of compounds. The actual structure is also dependent on the relative charge of ligands.

In some cases, the d^n configuration of central atom determines the frame of structure. Ligand effects should also be considered. For the coordination compounds having rather strong covalent bond, the orbital overlap should be considered, too.

Keywords symmetry coordination compounds mixed ligands