

配位化合物立体异构体的确定方法

李改仙

(晋中学院化学化工学院 山西晋中 030600)

摘要 通过研究配位化合物的结构,找到了一种确定配合物几何异构体的简便方法,以及确定异构体是否具有对映异构体的有效方法。初步总结了各种类型单齿和双齿配体配位化合物的立体异构体总数。

配位化合物是一类由中心金属原子(或离子)和配体组成的化合物^[1]。由于配位化合物组成复杂多样,导致了丰富多彩的异构现象。互为异构体的分子或离子在物理性质和化学性质上存在程度不同的差别,因此研究配位化合物的异构现象对于了解配合物的性质是很重要的^[2]。

配位化合物异构现象可分为结构异构和立体异构。其中立体异构又可分为几何异构和对映异构。几何异构是由于不同配体围绕中心离子在空间排布的位置不同而形成的异构体;对映异构(又称手性异构、旋光异构或光学异构)是指存在一对互为镜像但不可重合的异构体,好比左右手一样,互为镜像却不可能在三维空间重合。

一般来讲,配位化合物中心离子的配位数为2、3、4、6,其余不常见。其中配位数为2、3以及配位数为4的四面体配合物不存在几何异构现象,因为这些配位化合物中配体之间都彼此相邻,没有区别。而在配位数为4的平面四边形和配位数为6的八面体配合物中,几何异构现象却很常见。另外,配位数为2、3以及配位数为4的平面四边形配位化合物不存在对映异构现象,因为具有对映异构的充分必要条件是没有任何第二类对称元素(对称中心、对称面、旋转反映轴或旋转反演轴)。在这些配位化合物中,分子所在平面即为对称面。而四面体和八面体配合物可能出现对映异构现象。对于如何确定可能出现的几何异构体和对映异构体数目,在教材中主要是用画图法,这种方法虽然很直观,但对于一些较复杂的配位化合物容易造成重复和混乱。本文通过研究配位化合物的异构体,归纳出一种确定配位化合物几何异构体和对映异构体的简便方法——对角线法。下面用对角线法确定几种较复杂类型配位化合物的立体异构体数目,并与画图法进行比较。

确定配位化合物立体异构体的一般方法是先正确书写配位化合物可能存在的几何异构体,然后判断每一种几何构型是否具有对映异构体,最后根据下式求得立体异构体总数:

$$\text{立体异构体总数} = \text{几何异构体数} + \text{对映异构体数}$$

1 平行四边形配位化合物 $M(abcd)$ 型的立体异构体数目

平行四边形配位化合物不存在对映异构现象。所以只需确定其几何异构体数。有以下两

种确定方法：

画图法：此类配合物中 4 个配体各不相同。第一步先将 a 配置在任意一顶点；由于与 a 相对的顶点只有一个，而与 a 相邻的顶点有两个，因此第二步确定与 a 相对顶点上的配体，有 3 种可能 (b、c 或 d)；第三步余下的两个配体就只能配置在剩下的两个顶点上^[2] (图 1)。

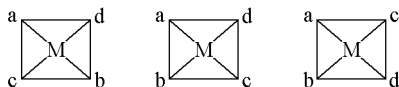


图 1 平行四边形配位化合物 $M(abcd)$ 型的立体异构体

对角线法：此类配合物有两条对角线，只要对角线上的配体不同即为不同的几何异构体。有以下 3 种情况：(ab, cd) (ac, bd) (ad, bc)。

以上两种方法所得结果一致，即 $M(abcd)$ 型的几何异构体数为 3 种。

2 八面体配合物 $M(abcdef)$ 和 $M(a_2bcde)$ 型的立体异构体数目

八面体配位化合物既存在几何异构体，又存在对映异构体。确定其立体异构体的方法如下：

(1) $M(abcdef)$ 型

画图法：此类配合物中 6 个配体各不相同。第一步：先将 a 配置在任一顶点，由于与 a 相对的顶点只有一个，因此第二步确定与 a 相对顶点上的配体，有 5 种可能 (b、c、d、e 或 f)；第三步将余下的 4 个配体配置在位于同一平面的 4 个顶点上，根据图 1 可知有 3 种配置方式；因此 $M(abcdef)$ 总的几何异构数 = $5 \times 3 = 15$ 种。每种几何异构体都不存在镜面或对称中心，所以同样存在 15 种对映异构体，立体异构体为 30 种^[2] (图 2)。

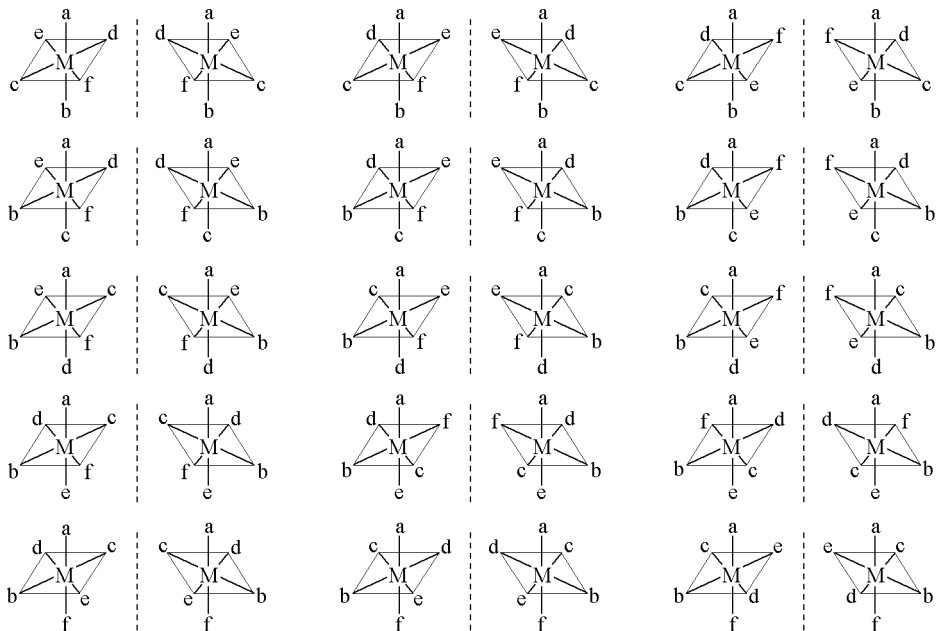


图 2 八面体配位化合物 $M(abcdef)$ 型的立体异构体

对角线法：此类配合物有 3 条对角线，只要 3 条对角线上的配体不同，即为不同的几何异构体，共有 15 种情况：

(ab, cd, ef) (ac, bd, ef) (ad, bc, ef) (ae, bc, df) (af, bc, ed)
 (ab, ce, df) (ac, be, df) (ad, be, cf) (ae, bd, cf) (af, be, cd)
 (ab, cf, ed) (ac, bf, ed) (ad, bf, ce) (ae, bf, cd) (af, bd, ce)

这 15 种情况即为 15 种几何异构体。需要注意的是在比较配体组合是否相同时, 3 条对角线不分书写顺序。

用对角线法判断各种几何异构体是否存在对映异构体的方法是: 若每条对角线上均没有相同的配体, 且没有两条相同的对角线, 即存在对映异构体。因为这样的几何异构体没有对称面或对称中心。反之, 不存在对映异构体^[3]。

由此可见, 以上 15 种几何异构体均存在对映异构体。则 $M(abcdef)$ 型配位化合物共有立体异构体 30 种。显然用对角线法比画图法既简便又准确, 而且用对角线法还可检验画图法所画图形是否重复。

(2) $M(a_2bcde)$ 型

画图法: 此类配合物中有两个相同配体 a 。当两个 a 相对时, 其余的 4 个配体 (b, c, d, e) 配置在剩下的位于同一平面的 4 个顶点上, 根据图 1 可知有 3 种几何构型。当两个 a 相邻时, 剩下的 4 个顶点不在同一平面上, 其中只有 2 个顶点是相对的, 其余的均为相邻, 因此可先确定相对 2 个顶点上的配体, 再将余下的 2 个配体填在余下的 2 个顶点上 (图 3)。

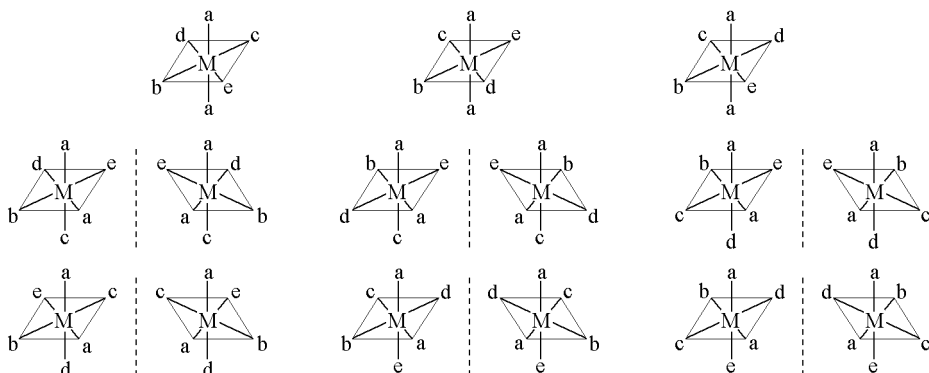


图 3 八面体配位化合物 $M(a_2bcde)$ 型的立体异构体

作图可见 $M(a_2bcde)$ 型的几何异构体数为 9 种, 对映异构体数为 6 种, 立体异构体总数为 15 种。

对角线法: 一组 (aa, bc, de) (aa, bd, ce) (aa, be, cd)

二组 (ab, ac, de) (ab, ae, dc) (ab, ad, ce)

三组 (ac, ad, be) (ac, ae, bd)

四组 (ae, ad, cb)

其中第一组的 3 种几何异构体都有一条具有相同配体的对角线, 故没有对映异构体。其余 6 种几何异构体都有对映异构体。即立体异构体总数为 15 种。

3 四面体配位化合物的立体异构体数目

四面体配位化合物没有几何异构现象, 且只有 4 个配体都不相同时才存在对映异构现象, 如 $M(abcd)$ 有 2 种立体异构体, 其余均为 1 种立体异构体。

4 双齿八面体配合物 $M(AA)bcde$ 、 $M(AA, AA, bc)$ 、 $M(AA)_3$ 、 $M(AB)cdef$ 型的立体异构体数目

多齿配体是指有多个配位原子的配体。多齿配体又分为双齿、三齿、四齿等^[4]。双齿配合物中的小写字母代表单齿配体,大写字母代表双齿配体中的配位原子。可根据双齿配体是否对称将其看作两个同种或不同种的单齿配体,不同的是双齿配体的两个配位原子不能处于对角线位置,只能在相邻的位置。除此之外,确定多齿配合物立体异构体的方法与确定单齿配合物的方法类似。

(1) $M(AA)bcde$ 型

画图法:具体方法不再赘述,见图 4。

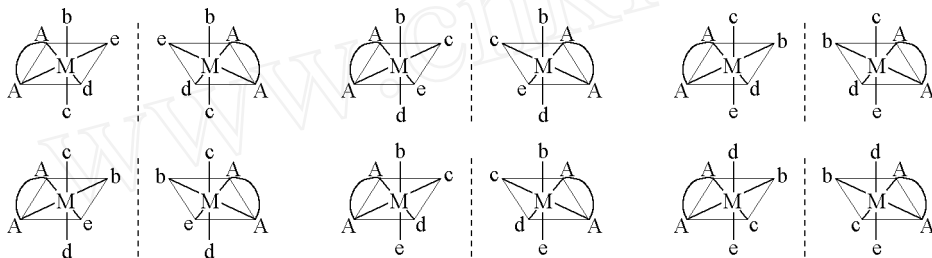


图 4 双齿八面体配位化合物 $M(AA)bcde$ 型的立体异构体

对角线法:一组 (Ab, Ac, de) (Ab, Ad, ce) (Ab, Ae, cd)

二组 (Ac, Ad, be) (Ac, Ae, bd)

三组 (Ad, Ae, bc)

可以看出 $M(AA)bcde$ 型的几何异构体数为 6 种,各种几何异构体均没有具有两个相同配体的对角线,也没有两条相同的对角线,故均存在对映异构体,即立体异构体总数为 12 种。

(2) $M(AA, AA, bc)$ 型

对角线法: (AA, AA, bc) (AA, Ac, Ab)

用对角线法判断两个同齿的双齿配体配位化合物有无对映异构体时,只要两配体的 4 个配位原子出现在 3 条对角线中(即 4 个配位原子不在同一平面),就有对映异构体。

可见, (AA, AA, bc) 无对映异构体;而 (AA, Ac, Ab) 有对映异构体。立体异构体总数 3 种。

(3) $M(AA)_3$ 型

对角线法: (AA, AA, AA)

具有 3 个双齿配体的配合物均有对映异构体。故 $M(AA)_3$ 型只有 1 种几何异构体和 1 种对映异构体,立体异构体数为 2 种。

(4) $M(AB)cdef$ 型

画图法:具体方法不再赘述,见图 5。

对角线法:一组 (Ac, Bd, ef) (Ac, Be, df) (Ac, Bf, de)

二组 (Ad, Bc, ef) (Ad, Be, cf) (Ad, Bf, ce)

三组 (Ae, Bc, df) (Ae, Bd, cf) (Ae, Bf, cd)

四组 (Af, Bc, de) (Af, Bd, ce) (Af, Be, cd)

12 种几何异构体中均无一条具有相同配体的对角线,也无两条相同的对角线,故它们均

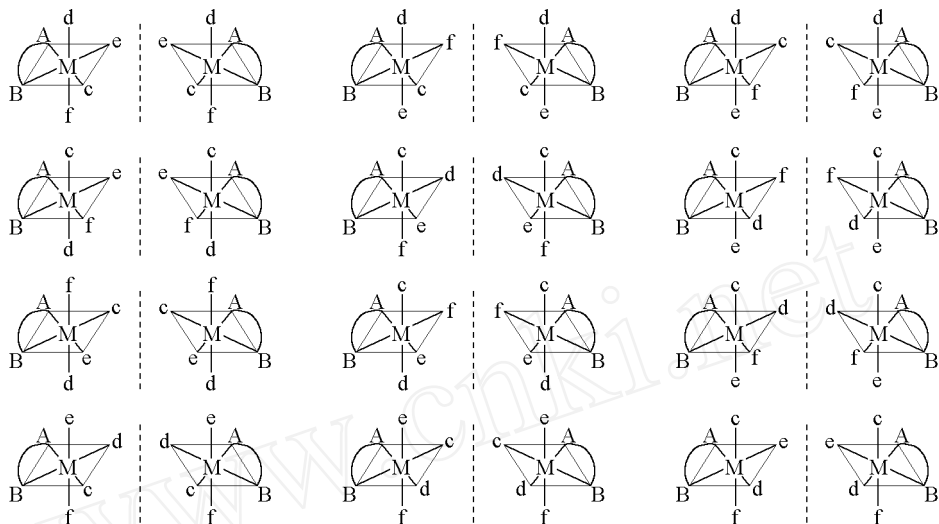


图 5 双齿八面体配位化合物 $M(AB)cdef$ 型的立体异构体

有对映异构体。所以立体异构体有 24 种。

表 1 总结了一些平行四边形和八面体单齿和双齿配合物的立体异构体总数^[5], 可为学生在学习过程中提供一些方便。

表 1 一些平行四边形和八面体配合物的立体异构体总数

类型	立体异构体总数 (几何异构体数 + 对映异构体数)	类型	立体异构体总数 (几何异构体数 + 对映异构体数)
$M(abcd)$	3(3 + 0)	$M(AB)b_2$	1(1 + 0)
$M(a_2bc)$	2(2 + 0)	$M(AB)_2$	2(2 + 0)
$M(a_2b_2)$	2(2 + 0)	$M(AA)bcde$	12(6 + 6)
$M(a_3c)$	1(1 + 0)	$M(AA)b_2cd$	6(4 + 2)
$M(a_4)$	1(1 + 0)	$M(AA)b_2c_2$	4(3 + 1)
$M(abcdef)$	30(15 + 15)	$M(AA)b_3c$	2(2 + 0)
$M(a_2bcde)$	15(9 + 6)	$M(AA)b_4$	1(1 + 0)
$M(a_2b_2cd)$	8(6 + 2)	$M(AA)_2bc$	3(2 + 1)
$M(a_2b_2c_2)$	6(5 + 1)	$M(AA)_2b_2$	3(2 + 1)
$M(a_3bcd)$	5(4 + 1)	$M(AA)_3$	2(1 + 1)
$M(a_3b_2c)$	3(3 + 0)	$M(AB)cdef$	24(12 + 12)
$M(a_3b_3)$	2(2 + 0)	$M(AB)c_2de$	12(7 + 5)
$M(a_4bc)$	2(2 + 0)	$M(AB)c_2d_2$	6(4 + 2)
$M(a_4b_2)$	2(2 + 0)	$M(AB)c_3d$	4(3 + 1)
$M(a_5b)$	1(1 + 0)	$M(AB)c_4$	1(1 + 0)
$M(a_6)$	1(1 + 0)	$M(AB)_2cd$	11(6 + 5)
$M(AA)bc$	1(1 + 0)	$M(AB)_2c_2$	8(5 + 3)
$M(AA)b_2$	1(1 + 0)	$M(AB)_3$	4(2 + 2)
$M(AA)_2$	1(1 + 0)	$M(AA)(AB)_2$	6(3 + 3)
$M(AB)bc$	2(2 + 0)	$M(AA)_2(AB)$	2(1 + 1)

注:各类型配合物中的小写字母代表单齿配体,大写字母代表双齿配体中的配位原子。

