

## 铜氨配离子结构与稳定性的理论研究

王旭洋<sup>1,2</sup>, 张嘉沛<sup>1,2</sup>, 赵立睿<sup>2</sup>, 徐晓文<sup>1</sup>, 邹桂征<sup>1</sup>, 张斌<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup> 山东大学化学与化工学院, 济南 250100

<sup>2</sup> 山东大学泰山学堂, 济南 250100

**摘要:** 铜(II)氨配离子是分析化学教学中配位平衡及配合物的分布特征部分较为经典的配离子之一。现行教材大多只给出了部分铜氨配离子的稳定常数, 也并未解释铜氨配离子配位数与稳定性之间的关系。本文使用密度泛函理论, 首先通过结构优化给出了铜氨配离子稳定性与配位数和结构的关系, 而后进一步通过分析分子内部结构给出了一种回归结构本质的定性解释, 既有助于改进教学效果, 同时将理论计算应用于分析化学教学过程中, 也可增加学生对理论计算的兴趣。

**关键词:** 配位化合物; 铜氨配离子; 稳定常数; 配位场理论; 计算化学

**中图分类号:** G64; O6

## Theoretical Study on the Structure and Stability of Copper-Ammonia Coordination Ions

Xuyang Wang<sup>1,2</sup>, Jiawei Zhang<sup>1,2</sup>, Lirui Zhao<sup>2</sup>, Xiaowen Xu<sup>1</sup>, Guizheng Zou<sup>1</sup>, Bin Zhang<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup> School of Chemistry and Chemical Engineering, Shandong University, Jinan 250100, China.

<sup>2</sup> Taishan College, Shandong University, Jinan 250100, China.

**Abstract:** The copper(II)-ammonia coordination ion represents a quintessential model for understanding the coordination equilibrium and distribution characteristics of coordination compounds in the teaching of analytical chemistry. Current textbooks, however, often limit their scope to providing stability constants for select copper-ammonia coordination ions, without delving into the correlation between their coordination numbers and stability. This study leverages density functional theory to firstly establish a connection between the stability of copper-ammonia coordination ions and their coordination numbers, achieved through structural optimization. Subsequently, it offers a qualitative interpretation by examining the molecule spatial configuration, shedding light on the fundamental nature of these structures. This research not only enhances the effectiveness of pedagogical approaches, but also cultivates students' interest in the application of the theoretical calculations within the realm of analytical chemistry.

**Key Words:** Coordination compounds; Copper-ammonia coordination ions; Stability constants; Ligand field theory; Computational chemistry

铜(II)氨配离子是分析化学教学中讲解配位平衡及配合物的分布特征部分时较为经典的配离子之一。作为简单配体配合物, 铜离子理论上可以与氨分子形成配位数从1到6的配离子, 但现行教材大多只给出了配位数从1到5的铜氨配离子的稳定常数。如武汉大学主编的《分析化学》第六版上册在叙述铜氨配合物的分布曲线特征时(179页图6-4)<sup>[1]</sup>, 图中仅给出了配位数1到4配离子的分布曲线规

收稿: 2023-09-19; 录用: 2023-11-15; 网络发表: 2023-11-21

\*通讯作者, Email: binzhang68@sdu.edu.cn

基金资助: 山东大学教育教学改革研究项目(2023Y105, 2022Y071)

律, 并未给出配位数5和6配离子的分布曲线, 文中也没有相应解释, 学生对此会产生一些疑惑。当铜氨配离子的配位数为1–4时, 累积稳定常数增大; 配位数为4–5时, 累计稳定常数减小, 而对于六氨合铜(II)配离子而言, 更是只能在液氨环境下存在, 由此可以推断六氨合铜(II)配离子的累积稳定常数更低。但对于累积稳定常数随氨配位数增加而先升高后降低的原因尚无明确解释。

针对上述问题, 本文从配位场理论的角度, 采用密度泛函理论, 对不同配位数的铜氨配离子的单点能、吉布斯自由能与空间构象进行理论计算, 以此更加科学解释铜氨配离子稳定常数随配位数的变化原因, 弥补现行理论教学中的这一缺陷。同时引导并激励本科生在学习过程中善于发现问题, 提高分析问题和解决问题的能力, 深刻理解物质结构与性质的内在关系, 强调通过量子化学计算结果进一步加深对化学基础知识的理解和运用。

## 1 计算细节

### 1.1 计算方法

计算化学中使用基组来定义原子的电子结构。如选择合适, 则运算时间与基组大小正相关。6-31G/6-311G Pople系列基组<sup>[2,3]</sup>是最为知名、开发时间最早的全电子基组之一, 其命名直观, 使用自由, 对前四周期元素有定义的同时计算量相对较小。而Ahlichs def2系列基组<sup>[4]</sup>是更加适合于密度泛函理论(DFT)方法计算的一类基组, 其对前四周期元素是全电子基组, 对之后的元素则是赝势基组。在3- $\zeta$ 档次下计算结果优于Pople系列基组。由于铜氨配合物为正电体系, 因而不再添加弥散函数。

在确定基组后, 需要采用合适的理论方法以得到准确的预测结果。DFT是一类低运算成本下计算精度相对较高的理论方法。其中B3LYP<sup>[5]</sup>是较早提出的一类杂化泛函, 也是现在使用最为广泛的一类泛函; 而PBE0<sup>[6]</sup>杂化泛函是一种适用于解决金属离子配合物相关问题的泛函。已经有学者在研究过渡金属-氨配合物的时候使用了相关基组与泛函<sup>[7]</sup>, 得到了相对准确的结果。我们将三种基组(6-311G\*, 6-311G\*\*, def2-TZVP)与两种泛函(B3LYP, PBE0)交叉使用, 对比其计算得到的Cu–N键长与真实值之差以及耗费时间(见表1)。本文使用Gaussian 09w C.01 32-bit<sup>[8]</sup>计算, 设置内存为1400 MB, 运算核数为4, CPU型号为Intel(R) Core(TM) i7-11800H。计算之前已使用B3LYP/6-311G\*方法对模型进行了结构优化。

### 1.2 计算结果

表1 不同理论方法与基组计算结果对比

理论方法/基组	键长(Cu–N)/pm	偏差/pm	运算时间/s
B3LYP/6-311G*	205.4	–1.6	31
B3LYP/6-311G**	205.5	–1.5	96
B3LYP/def2-TZVP	207.8	+0.8	470
PBE0/6-311G*	203.5	–4.5	79
PBE0/6-311G**	203.7	–4.3	143
PBE0/def2-TZVP	205.6	–1.4	500
实验测定值	207.0	–	–

通过比较键长偏差和运算时间, 本文在下文讨论中确定使用B3LYP杂化泛函配合def2-TZVP基组进行理论计算。

## 2 对铜氨配合物的配位数讨论

### 2.1 配位场理论与John-Teller效应<sup>[9]</sup>

配位场理论基于分子轨道理论与晶体场理论发展而来, 综合考虑了键合作用和库仑作用的影

响。配位场理论认为,当中心原子与若干配体形成配合物时,中心原子与配体的轨道会重排成新的对称性匹配、且能量更低的群轨道。其中以正八面体六配位的结构对称性最高,能量降低最大,因而多数水溶液中的离子都会形成此结构。重排后群轨道内填充电子数不同的配位化合物,其结构会发生一定程度的变形,导致部分轨道能量降低,整个体系更加稳定,产生John-Teller效应。

## 2.2 结构优化与自由能计算结果

我们首先对室温下单独的铜离子、氨分子、水分子、四氨合铜离子与二水四氨合铜离子进行了结构优化与能量计算。计算前设置四氨合铜离子分别为正四面体构型与平面正方形两种初始构象。计算结果如表2和表3所示。

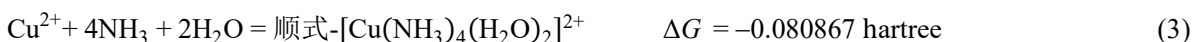
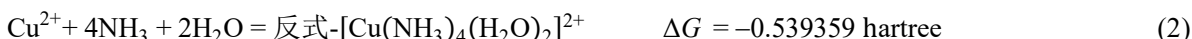
表2 各物种吉布斯自由能

物种	Cu <sup>2+</sup>	NH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	[Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>2+</sup>	[Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup>
G <sub>298 K</sub> /hartree	-1639.499272	-56.569543	-76.459459	-1866.295572	-2019.235721 (反) -2018.777229 (顺)

表3 各物种键长(pm)计算结果

化学键	[Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>2+</sup>	反式[Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup>	顺式[Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup>
Cu-N(xOy)	208	202	204
Cu-N(z)	-	-	207
Cu-O(xOy)	-	-	224
Cu-O(z)	-	307	395

利用所得数据分别对三种配合物离子进行生成自由能计算(1 hartree = 2625.5 kJ·mol<sup>-1</sup>):



通过对生成吉布斯自由能的计算结果与优化后分子空间构象(见图1)的分析,可以得出以下结论:

(1) 四氨合铜离子在水中更倾向于以六配位的形式存在,并且Cu-O键的长度长于Cu-N键的长度。即,四氨合铜离子的空间构型的确发生了改变,与实验结果一致。而这也同时说明,此时键合作用降低的体系能量大于John-Teller效应升高的体系能量。

(2) 四氨合铜离子在水中会以反式构象为唯一优势构象存在。通过优化结果可以发现顺式构象中一个水分子已经显著远离了铜离子,而剩余的五个配体形成了更加接近于三角双锥形的空间结构。通过生成吉布斯自由能我们还可以知道这种构象下形成的分子结构甚至还不如平面正方形的四氨合铜离子稳定。而导致这种情况发生的原因自然是由于顺式结构下的分子对称性更低,且分子内偶极矩显著增大(水分子的偶极矩大于氨分子)。

## 3 对高氨代铜氨配合物的讨论

### 3.1 [Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>x</sub>]<sup>2+</sup>的几何结构优化

使用与四氨合铜离子相同的处理方法,对五氨合铜离子进行计算,结果如表4。

虽然仅通过生成吉布斯自由能可以得到与四氨合铜离子相似的结论,但五氨合铜的结构优化结果却出现了极大的反常,如图2所示,六配位的五氨合铜离子优化结果出现了与顺式四氨合铜离子相似的情况,五个氨分子与铜离子形成了三角双锥的配位结构,而水分子已经远离了铜离子。

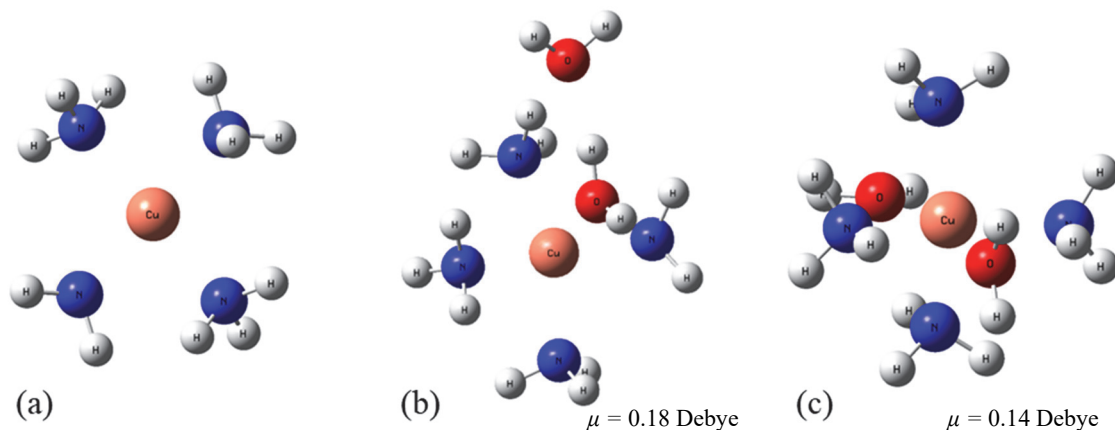


图1 四氨合铜配离子相关物种的优化结果

(a)  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  离子; (b) 顺式 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$  离子; (c) 反式 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$  离子表4  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$  相关物种吉布斯自由能

物种	$\text{Cu}^{2+} + 5\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_5]^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$
$G_{298\text{K}}/\text{hartree}$	-1998.80645	-1999.34388	-1999.354400

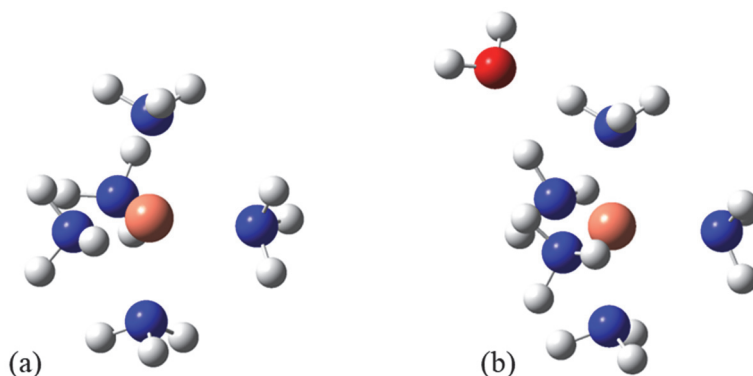


图2 五氨合铜配离子相关物种的优化结果

(a)  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$  离子; (b)  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  离子

但这无法解释为何 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ 能量仍然高于 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_5]^{2+} + \text{H}_2\text{O}$ 体系。通过观察Gaussian的优化过程，我们发现了问题所在，如图3所示。

在优化过程中可以发现全过程共出现了三个平台，且平台之间均存在势垒。其中第一个平台对应的是六配位的五氨合铜，第二个平台对应的是五配位的五氨合铜与离去的水分子，第三个平台与第二个平台类似，但水分子的朝向有所改变。此外，三个状态下能量差距大致在0.02 hartree左右，也就意味着三个状态下并无足够明显的转变禁阻，结合水分子的取向可以判断， $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ 能量高于 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_5]^{2+} + \text{H}_2\text{O}$ 体系的原因是当前计算条件下，配离子中的氨配体与溶剂之间的氢键作用被忽略。 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ 相较于 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ 而言，可通过额外的水分子多形成3个O—H $\cdots$ O氢键。查物理化学手册知此氢键键能为18.84 kJ·mol<sup>-1</sup>，因此对应反应的吉布斯自由能变应修正为：



引入与水分子的氢键作用后， $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ 应在计算能量的基础上比 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_5]^{2+} + \text{H}_2\text{O}$ 体系低0.03 hartree，理论计算结果与实验结果相符。

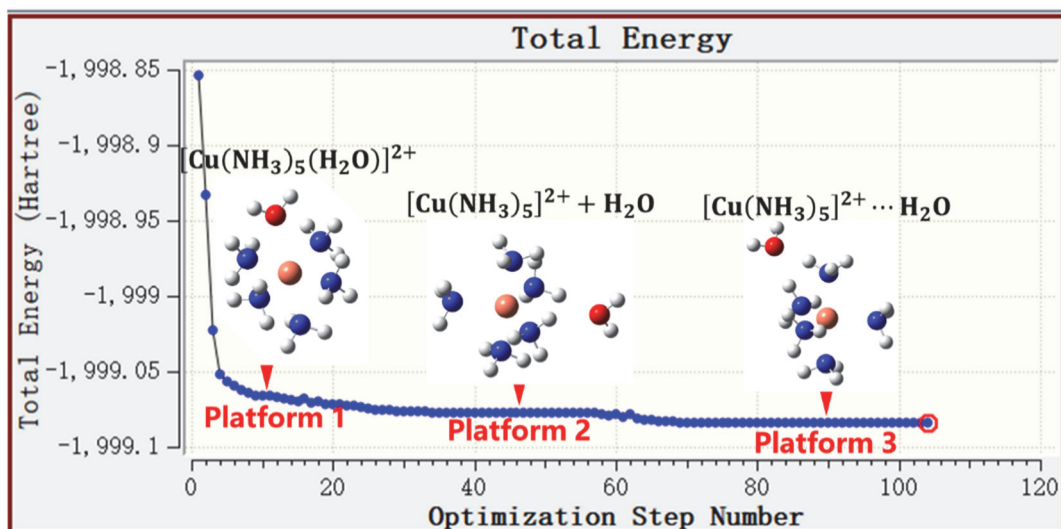


图3 五氨合铜配离子优化过程能量变化

### 3.2 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 的几何结构优化

六氨合铜离子的处理过程和计算结果均与五氨合铜离子相似(见表5)。从吉布斯自由能看来,六氨合铜离子的能量、分子内斥力已经远高于其它构象,如图4所示,而这就给出了六氨合铜离子不稳定的定性解释,即:由于六氨合铜离子体系内电子密度已经较高,键合所带来的能量降低效应已无法抵消电子之间的库仑斥力,因而其能量反而会更高,整个体系会更加不稳定。这与六氨合铜离子仅能在液氨环境中观测到存在的实验现象一致(通过抬高氨的化学势促进平衡的正向移动)。

 表5  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 相关物种吉布斯自由能

物种	$\text{Cu}^{2+} + 6\text{NH}_3$	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_5]^{2+} + \text{NH}_3$
$G_{298\text{ K}}/\text{hartree}$	-1978.91653	-1979.457127	-1979.465436

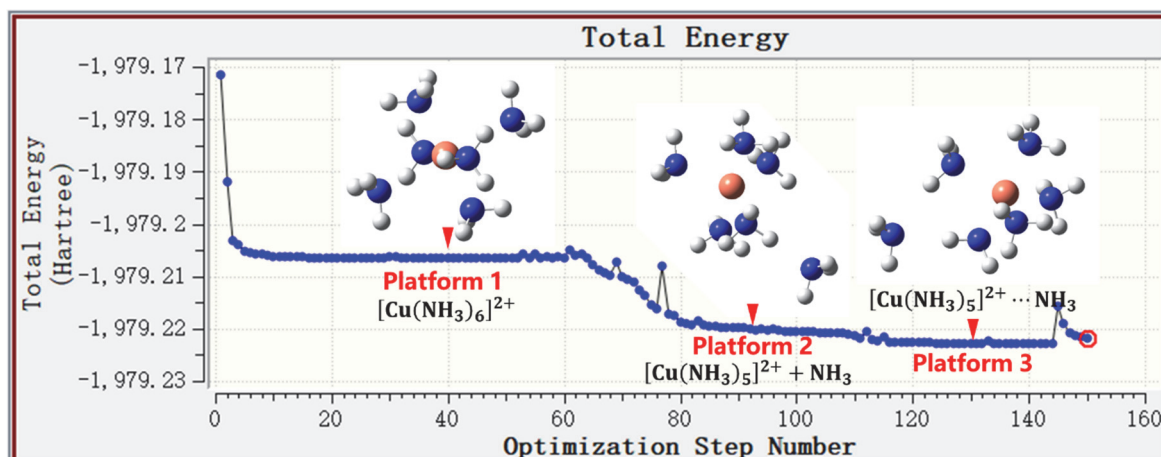


图4 六氨合铜配离子优化过程能量变化

## 4 结果分析

将配离子与溶剂的氢键作用纳入考虑后,得到 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_x(\text{H}_2\text{O})_{6-x}]^{2+}$  ( $x = 4, 5, 6$ )的能量对比(见表6)。

表6 铜氨配离子吉布斯自由能

物种	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+} + 2\text{NH}_3$	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]^{2+} + \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_3$	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$
$G_{298 \text{ K}}/\text{hartree}$	-2132.405293	-2132.398645	-2132.37604

通过对比分析可以发现六氨合铜离子具有最高的自由能，五氨合铜次之，四氨合铜最低。这与前文讨论结果与实验现象一致，计算结果符合实验数据。

由此我们可以得出最终的结论：在铜氨配合物中，有两种作用效果相反的力影响着分子的稳定性。一种是降低体系能量，使分子更加稳定的键合作用；另一种是升高体系能量，使分子更不稳定的库仑排斥作用。当铜氨配合物处于低氨代状态时，由于水分子相较于氨分子配位能力更弱，体积更小，因而键合作用占据主导因素；两种作用在四氨配位时达到平衡，体系能量达到最低，此后斥力占据主导地位，分子能量随着氨代数目的不断进行反而升高。这与其它研究过渡金属配合物离子结构与稳定性关系的文献所报道的结果相吻合<sup>[9]</sup>。

## 5 结语

本文采用密度泛函理论计算，从能量与分子结构的角度解释了铜氨配离子的累积稳定常数随氨配位数增加先增大后减小的现象。创新之处在于运用计算化学将能量的定量分析与电子分布和分子空间结构定性解释相结合，提出了配合物的稳定性主要受键合作用与库仑斥力两种效果相反的作用影响。本文可作为从事分析化学教学的教师进行配位滴定分析教学时解释配合物稳定性的参考，同时为本科生学习配合物提供了一种新的研究手段，有助于提高化学专业学生的逻辑推理与建模分析能力<sup>[8]</sup>，鼓励化学工作者推广理论计算模拟在日常研究中的应用。

## 参 考 文 献

- [1] 武汉大学. 分析化学(下册). 第6版. 北京: 高等教育出版社, 2018: 179.
- [2] Petersson, G. A.; Bennett, A.; Tensfeldt, T. G.; Al-Laham, M. A.; Shirley, W. A.; Mantzaris, J. *J. Chem. Phys.* **1988**, 89 (4), 2193.
- [3] Wachters, A. J. H. *J. Chem. Phys.* **1970**, 52 (3), 1033.
- [4] Schaefer, A.; Horn, H.; Ahlrichs, R. *J. Chem. Phys.* **1992**, 97 (4), 2571.
- [5] Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, 98 (7), 5648.
- [6] Ernzerhof, M.; Perdew, J. P. *J. Chem. Phys.* **1998**, 109 (9), 3313.
- [7] 陈静. 氨性溶液中Zn(II)-NH<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O配合物的量子化学计算研究[博士学位论文]. 长沙: 中南大学, 2014.
- [8] Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Frisch, M. J.; Trucks, G. M.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; *et al. Gaussian 09*, Revision C.1; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, USA, 2009.
- [9] 周公度, 段连运. 结构化学基础. 第5版. 北京: 北京大学出版社, 2017: 200-208.