

第三章

配位化学

内容提要 with 学习指南

在一年级的基础无机化学学习中,我们已经接触过一些配位化学概念和配位化合物,因此本章的学习应该:

1. 复习配位化学的基本概念,如配合物、配位数、内界、外界、配合物的化学式与系统命名等;
2. 学习配合物的异构现象,掌握异构体数目的判断和结构式书写;
3. 掌握配合物的化学成键理论,包括晶体场理论和分子轨道理论;
4. 重点掌握晶体场理论在说明配合物性质上的应用;
5. 一般了解配合物的反应动力学和反应机理。

§ 3-1 配合物的基本概念

3.1.1 配合物

配合物(coordination compound),有时也叫金属络合物(metal complexes)或络合物(complexes),它们是这样一类化合物:它含有中心原子或离子(通常为金属),周围结合有一定数目的称作配体(ligand)的离子或分子。配合物具有一定的稳定性,即使是在溶液中,也能保持络合型体(由中心离子和配体构成的部分)的存在(有时也会发生部分解离)。络合型体可以是阳离子、阴离子或中性分子,决定于中心离子和配体的总电荷。由中心金属离子和配体构成的络合型体称作内界,通常用“[]”符号标出,平衡离子称作外界,它们可以是阳离子,也可

以是阴离子。例如, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ 、 $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ 和 $\text{Cr}(\text{CO})_6$ 等。在配合物 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ 中, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 为内界, Cl^- 为外界。 Co^{3+} 为中心金属离子, NH_3 为配体。配体中直接与中心金属离子连接的原子叫做配位原子, NH_3 分子中 N 原子便是配位原子。与中心金属离子连接的配位原子数叫做配位数, 配位数大小决定于中心离子的电子结构、离子半径和配体的大小与结构等因素。这里 Co^{3+} 的配位数为 6。配合物 $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ 为中性分子, 没有外界离子, Pt^{2+} 的配位数为 4; 配合物 $\text{Cr}(\text{CO})_6$ 中, Cr 为中性原子, CO 为配体, Cr 的配位数为 6。

配合物在化学学科, 尤其是分析化学中具有广泛的应用, 定性鉴定、定量测定中应用了许多配合物和配位反应; 配合物在化工、冶金和电镀工业中占有重要的地位, 湿法冶金和金属电镀中使用了许多配位反应。配合物在生命科学中也很重要, 只要想想植物的光合作用和人体内血液的携氧作用有多重要, 就很容易理解配合物在生命体的重要性。植物的光合作用离不开叶绿素, 而叶绿素就是一个 Mg^{2+} 的配合物; 血液能携带氧气, 靠着血红蛋白, 而血红蛋白的核心部位便是一个 Fe^{2+} 的配合物——血红素基团。

自从瑞士化学家维尔纳(A. Werner)1893 年创立配位学说以来, 配位化学得到了迅速的发展。当前, 配位化学不仅成了无机化学的主干和核心, 而且也是联系和沟通化学各学科的纽带和桥梁。

3.1.2 配合物的命名

配合物的组成比较复杂, 为了方便研究和交流, 书写配合物的化学式和命名配合物时必须遵循一定的规则。中国化学会无机化学专业委员会于 1980 年制定了一套命名规则。这里简要介绍其中一些重要规定, 表 3-1 列出了一些配合物的化学式和系统命名。

表 3-1 某些配合物的化学式与系统命名

配合物	化学式	系统命名	编号
配位酸	$\text{H}_2[\text{SiF}_6]$	六氟合硅酸	(a)
	$\text{H}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	六氰合铁(II)酸	(b)
配位碱	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2](\text{OH})$	氢氧化二氨合银(I)	(c)
配位盐	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$	硫酸四氨合铜(II)	(d)
	$[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}$	一氯化二氯·四水合铬(III)	(e)
	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_3$	三氯化五氨·一水合钴(III)	(f)
	$\text{Cu}_2[\text{SiF}_6]$	六氟合硅酸铜(I)	(g)
	$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	六氰合铁(II)酸钾	(h)
	$\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$	六氯合铂(IV)酸钾	(i)
中性分子配合物	$\text{K}[\text{PtCl}_3(\text{NH}_3)]$	三氯·一氨合铂(II)酸钾	(j)
	$[\text{Fe}(\text{CO})_5]$	五羰基合铁(0)	(k)
	<i>cis</i> - $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$	顺式-二氯·二氨合铂(II)	(l)
	$[\text{CuCl}_2(\text{py})_2]$	二氯·二(吡啶)合铜(II)	(m)

1. 配合物化学式的书写规则

(1) 配合物化学式的书写次序与一般无机化合物相同,即阳离子在前,阴离子在后;

(2) 对配合物内界,先写中心原子的元素符号,然后依次列出阴离子配体,中性分子配体的化学符号。当存在不同阴离子或不同中性分子时,则先列出无机配体,然后列出有机配体,且有机配体通常要用括号括起来,如(m)中的(吡啶);当遇到类似配体时,如 NH_3 和 H_2O ,则按配位原子元素符号英文字母的先后顺序排列,如(f)中, NH_3 写在 H_2O 的前面。

2. 配合物的命名

(1) 配合物的命名正好与配合物化学式的写法相反,即配体名称在先,中心原子名称在后;

(2) 配合物的命名遵循一般无机化合物的命名原则:阴离子名称在前,阳离子名称在后,阴、阳离子之间用“化”字或“酸”字相连。当阴离子为单原子离子时用“化”字,当阴离子为多原子基团时,用“酸”字。

(3) 对于配合物内界,配体名称在先,中心金属原子名称在后。不同配体名称的顺序,与化学式的书写顺序相同。相互之间以中圆点“·”隔开,最后一种配体名称之后加一“合”字;配体个数在配体名称前用中文数字“二”、“三”、“四”等表示。中心原子的氧化态在元素名称之后用写在括号之内的罗马数字表示(中心原子只有一种氧化态时,可以省略)。

3.1.3 配合物的异构现象

分子或离子的化学组成相同而结构不同的现象,称为异构现象(isomerism)。具有相同化学组成但不同结构的分子或离子互称为异构体。互为异构体的分子或离子,在化学和物理性质(颜色、溶解度、化学反应速率、光谱、光学活性等)上存在程度不同的差别。这种结构上的差异往往在溶液中仍然保留着。配合物表现有许多不同形式的异构现象,最重要的两种是几何异构和旋光异构现象,其他异构现象在配合物的结构中也常有出现。应该指出的是,一般而言,只有那些反应速率很慢地配合物才能表现有异构现象,而那些能快速反应的配合物往往会由于重排而仅生成最稳定的异构体。

1. 几何异构(geometrical isomerism)

配合物内界中两种或两种以上配体(或配位原子)在空间排布的方式不同,造成几何异构现象,相同的配体可以配置在相邻的位置上(顺式,*cis*-),也可以配置在相对的位置上(反式,*trans*-),故这种异构现象又叫做顺反异构。配位数为2或3的配合物以及配位数为4的四面体配合物不存在顺反异构,因为在这类结构中,配体之间都是彼此相邻,毫无区别。然而,对于平面四边形和八面

体配合物,顺反异构却很常见。

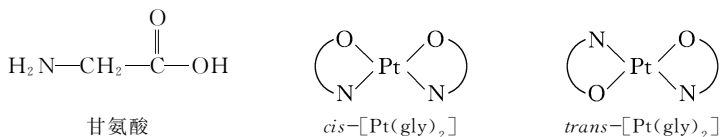
(1) 平面四边形配合物

例如,平面四边形 $M(a_2b_2)$ 型配合物二氯·二氨合铂(II) $[PtCl_2(NH_3)_2]$ 就有顺式-和反式-两种异构体,它们的结构如下图所示:

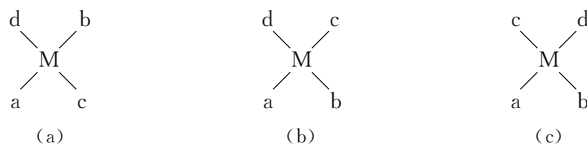


很显然,顺式异构体具有偶极矩($\mu \neq 0$),而反式异构体偶极矩等于零($\mu = 0$)。顺式异构体是橙黄色晶体,溶解度较小(0.252 g/100 g 水, 25 °C),化学性质较活泼,能与乙二胺(en)反应生成 $[Pt(NH_3)_2(en)]Cl_2$; 反式异构体是鲜黄色的晶体,它的溶解度更小(0.0366 g/100 g 水, 25 °C),性质稳定,不与 en 反应。顺式异构体有抗癌活性,是著名的第一代抗癌药物,但反式异构体却毫无抗癌活性。

二甘氨酸合铂(II),也能形成一对顺反异构体。甘氨酸(gly)含有两种不同配位原子(N,O),是另一类 $M(a_2b_2)$ 型配合物,故也有顺反两种结构:



$M(abcd)$ 型配合物存在 3 种几何异构体:



例如,平面四边形配合物 $[Pt(NO_2)(NH_3)(NH_2OH)(py)]^+$ 就属于这种类型。命名这类配合物时,需事先给四个配位位置编号,通常用小写英文字母按顺时针方向编号:

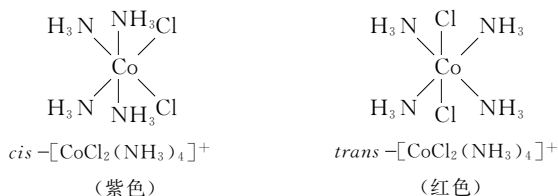


该配合物的名称应为 d-氯·a-硝基·c-氨·b-(吡啶)合铂(II)

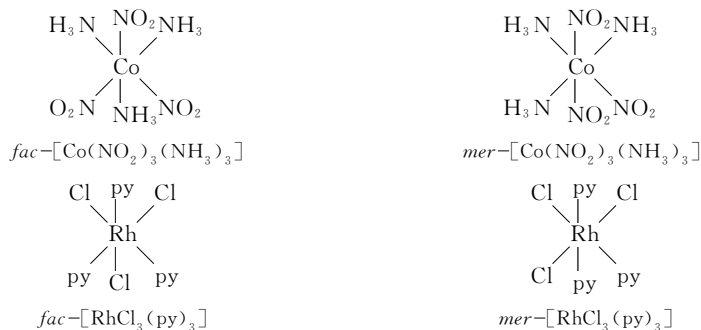
(2) 八面体配合物

$M(a_2b_4)$ 型配合物具有两种几何异构体,即两个 a 处在八面体相邻顶角者

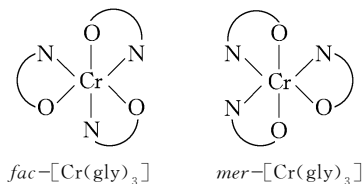
为顺式；处在相对顶角者为反式，如配离子 $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]^+$ 就有一对顺反异构体：



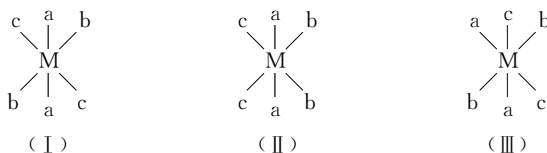
$\text{M}(\text{a}_3\text{b}_3)$ 型配合物也具有两种异构体，一种叫“面式”(fac-), 另一种叫经式(mer-)。如果 3 个相同的配体占据八面体同一个三角面的 3 个顶点者，便是面式，具有 C_{3v} 对称性；如果 3 个相同的配体占据“子午线”位置者，便为经式，具有 C_{2v} 对称性。例如， $[\text{Co}(\text{NO}_2)_3(\text{NH}_3)_3]$ 和 $[\text{RhCl}_3(\text{py})_3]$ 等：

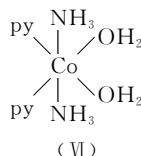
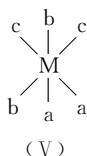
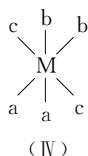


$\text{M}(\text{e}_3)$ 型配合物像 $\text{M}(\text{a}_3\text{b}_3)$ 型配合物一样，也有面式和经式两种几何异构体，这里，e 代表异性双齿配体甘氨酸(gly)。



$\text{M}(\text{a}_2\text{b}_2\text{c}_2)$ 型配合物中含有 3 种不同的配体，分别以 a, b, c 代表，如 $[\text{PtCl}_2(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_3)_2]$ 和 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{py})_2]^{3+}$ 等。

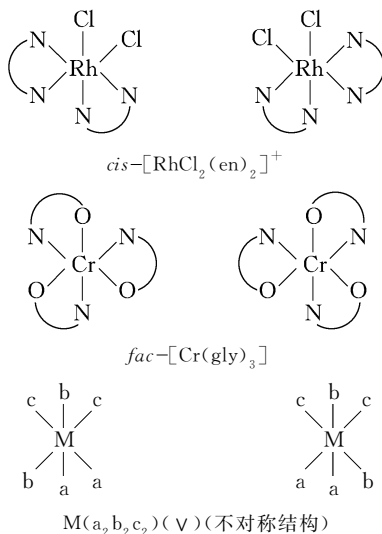




由图可看出,它们共有 5 种几何异构体(I ~ V),第五种异构体由于不存在任意次 S_n 轴,因此还有旋光异构体。结构 VI 即异构体 II,它的命名为 a,f-二氨·b,c-二水·d,e-二(吡啶)合钴(III)离子。

2. 旋光异构体(optical isomerism)

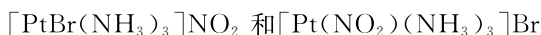
如果配合物分子与其镜像,虽然面对面相似,但不能通过平移和转动真操作使彼此叠合,如同我们的左、右手,只相似,不叠合,它们就互称为对映异构体,分子的这种性质就叫做“手性”。对映异构体的物理性质、化学性质可能相同,但它们旋转偏振光的性质不同,其中一种异构体使偏振光平面向右(+)旋转一个角度,另一种异构体使偏振光平面向左(-)旋转相同角度,就说这两种分子具有旋光性。因此对映异构体又叫旋光异构体。凡能与其镜像叠合的分子就不具有旋光性。前面谈到“不具有任意次旋转-反映轴 S_n 的分子才有旋光性”,也即具有对映异构体。因此,以下配离子具有旋光异构体:



3. 电离异构

当配合物在溶液中电离时,由于内界和外界配体发生交换,生成不同的配离子的异构现象叫做电离异构(ionization isomerism)。一个经典的例子是紫色的 $[CoBr(NH_3)_5]SO_4$ 和红色的 $[Co(SO_4)(NH_3)_5]Br$ 。这里 Br^- 与 SO_4^{2-} 发生相互交换,配合物外界的离子可用沉淀剂沉淀出来,如用 $AgNO_3$ 或 $BaCl_2$ 就可以

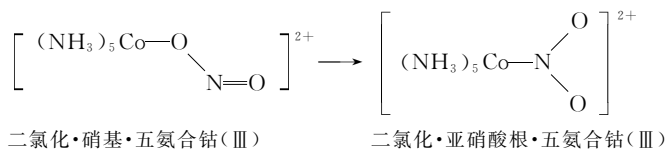
鉴定出这两种异构体。类似的例子还有:



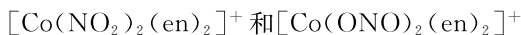
与此类似的情况还有内界与外界发生水分子的交换,这种异构现象又叫水合异构。我们最熟悉的例子是下述 3 个水合物: $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ (灰蓝色)、 $[\text{CrCl}(\text{H}_2\text{O})_5]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (蓝绿色) 和 $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (绿色), 它们各含有 6、5 和 4 个配位水。当时维尔纳就借助于 AgNO_3 的沉淀反应, 对这些化合物进行了详尽的研究。

4. 键合异构

一种以单齿方式配位的配体可能含有多种不同配位原子, 它与某一金属离子配位时, 可以用甲配位原子, 也可以用乙配位原子。这种由于同一配体上参与配位的原子不同而产生的异构现象叫做键合异构(linkage isomerism)。例如, 1894 年由 Jorgensen 发现的 $[\text{Co}(\text{NO}_2)(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$ 和 $[\text{Co}(\text{ONO})(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$ 便为一对异构体。前者通过 N 原子配位, 形成稳定的硝基配合物(黄色); 后者通过 O 原子配位, 形成不稳定的亚硝酸根配合物(淡红色), 常温下放置时, 后者会自发地转变为稳定的硝基配合物, 通过红外光谱实验可以方便地跟踪这一分子内重排反应:



类似的离子还有:



与 NO_2^- 类似的异性双齿配位体还有 CN^- 、 OCN^- 、 SCN^- 等, 它们既可以通过 N 原子也可以通过 S 原子或 C 原子配位。例如:

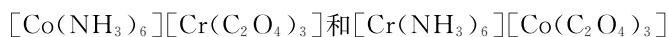


虽然每一种连接方式都有发现, 但一般而言, 在任何一种特定的环境中仅产生其中的一种异构体。第一系列过渡元素往往与 N 原子连接, 而第二和第三系列过渡元素(特别是铂系金属)则多与 S 原子连接。

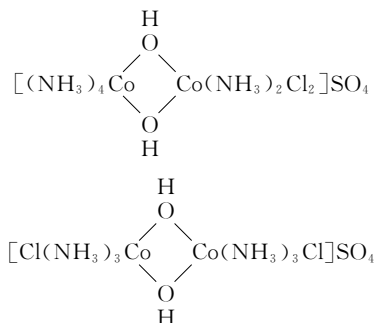
5. 配位异构

含有配阳离子和配阴离子的配合物盐中, 如果在配阳离子和配阴离子之间,

产生中心离子和配体“搭配”方式不同时,就会出现配位异构现象(coordination isomerism)。例如:



一种特殊类型的配位异构现象是在一个桥联配合物中,配体在两个金属离子间分配不同造成的,这种现象有时又叫配位位置异构。例如:

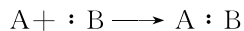


§ 3-2 配合物的制备

配合物的制备方法很多,但主要的方法有加成、取代、氧化还原和热分解等。

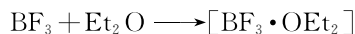
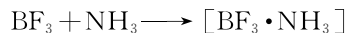
3.2.1 简单加成反应

路易斯酸与路易斯碱直接反应可以得到酸碱加合物型的配合物:



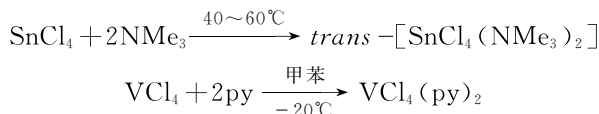
1. 气-气反应

最简单的制备配合物的方法,就是在真空反应器中,控制通入气态反应物的流量,使固体产物直接析出,如白色粉末 $[\text{BF}_3 \cdot \text{NH}_3]$ 和 $[\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2]$ 的生成反应:



2. 液-液反应

如果两个反应物都是固体,最方便的办法是先分别将这两种物质溶解在易于分离的惰性溶剂中,然后混合这两种溶液,以析出产物沉淀。例如:



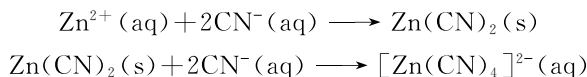
如果可能,应尽量避免非均相(固-气、固-液和固-固)反应,因为非均相反应速率慢,而且很难确保反应完全。当无法避免非均相反应时,也应仔细选择反应条件,使反应能按预想方向进行完全,并注意反应后对产物的纯化。

3. 非均相反应

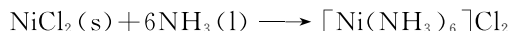
如果一个本不溶于水的固体溶解于配位剂的水溶液中,便可获得溶于水的配合物,如氯化银溶于氨水便生成银氨配离子:



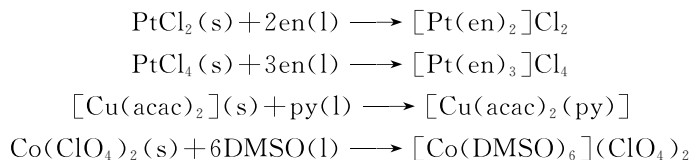
又如往金属离子的水溶液中加入碱金属的氰化物,首先析出胶状沉淀,继续滴加氰化物,沉淀溶解生成配离子:



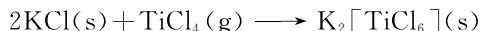
一个金属无水盐和一个大过量的液态配体直接反应也可制得许多金属配合物,这里,大过量的液态配体同时也是反应混合物的溶剂。如制备金属氨合物就可以将金属盐加入到液氨中,室温下蒸发,便可除去过量氨:



同理,在液态的乙二胺、吡啶和二甲基亚砜(DMSO)中,也可制得相应的配合物:



有许多 $[\text{MX}_n]^{m-}$ (X=卤素)型的配阴离子还可通过固-气反应制备,例如:



关键要看生成的产物是否会在固体反应物上形成一层不可穿透的膜。

简单加成反应不涉及金属氧化态的变化,该方法特别适合于中心离子配位数未饱和的反应物。

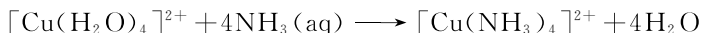
3.2.2 取代反应

过渡元素和主族元素的大多数配合物是经由取代反应制备的。该方法的原

理就是用一适当的配体(通常是位于光谱化学序列右边的配体)取代化合物中的水分子或其他配体(通常是位于光谱化学序列左边的配体)。取代反应中,一般不发生配位数变化。从实验角度讲,有两类特点鲜明的取代反应,一类是活性(labile)配合物的取代反应;另一类是惰性(inert)配合物的取代反应。活性配合物的取代反应进行得很迅速,当混合反应物时,反应几乎立即完成。活性配合物的取代,通常在水溶液中进行,因为绝大多数水合物是活性配合物;惰性配合物的取代反应进行得很慢,实验中通常要使用较大的反应物浓度或(和)加热反应混合物,有时还要使用催化剂等。

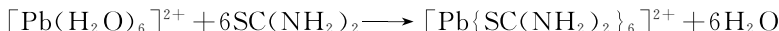
1. 活性配合物的取代反应

往 Cu^{2+} 离子的水溶液中加入过量氨水,立即形成蓝紫色的铜氨配离子:



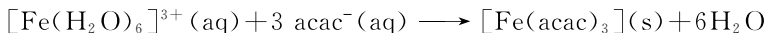
虽然这个反应能迅速完成,但溶液中实际上能够同时存在的物种包括有 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ 、 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$ 、 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ 、 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ 和 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 多种配离子。它们的浓度分布决定于反应物的浓度。依据稳定常数数据,适当选择反应物浓度,就可以使其中某一物种的浓度最大,但当加入乙醇以降低配合物的溶解度时,得到的固体配合物仅含 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ 配离子,说明溶液中配合物的组成往往跟固态时不同。

硫脲与硝酸铅在水溶液中的反应是活性取代反应的另一例子:



反应中硫脲迅速取代配位水,生成的产物中也包含有多种组成的配离子(甚至还含有多聚体),但它们基本上是六配位的配离子。

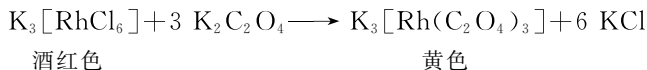
用一个配位能力很强的配体,可以很容易地在水溶液中取代全部配位水分子,生成电中性的不溶于水的配合物。该配合物沉淀可在有机溶剂中重结晶,例如:



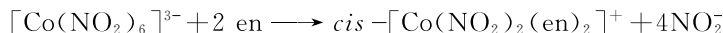
式中, acac^- 为乙酰丙酮阴离子 $[\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CHC}(\text{O})\text{CH}_3]^-$ 。

2. 惰性配合物的取代反应

惰性配合物的取代反应多涉及低自旋型的配合物,反应机理比活性配合物更复杂,实验操作要求更精细。例如,为了制备 $\text{K}_3[\text{Rh}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$,必须使用较浓的 $\text{K}_3[\text{RhCl}_6]$ 水溶液和 $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液,并煮沸 2 h,随后进行浓缩蒸发,方可获得产物晶体:



$K_3[Co(NO_2)_6]$ 是一惰性配合物,它与乙二胺水溶液的取代反应需在加热的条件下方可完成,由于反应进行得较慢,还可以分离出它的中间产物,例如 $[Co(NO_2)_4(en)]^-$ 等:

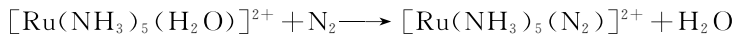


往含有碳酸铵和氨水的 $Co(II)$ 盐(活性)的水溶液中通入空气,使 Co^{2+} 氧化并生成惰性的 $[Co(CO_3)(NH_3)_5]^+$ 配离子,后者与酸式氟化铵水溶液只有在加热到 $90\text{ }^\circ\text{C}$,持续 1 h 可转变为 $[CoF(NH_3)_5]^{2+}$ 配离子:



反应中也生成中间产物 $[Co(NH_3)_5(H_2O)]^{3+}$ 。

简单的配体取代反应,甚至可以用来制备双氮金属配合物(dinitrogen-metal complex)即含氮分子的配合物:



双氮配合物的合成,具有极大的意义。有多种研究表明,通过双氮配合物的生成,削弱 $N\equiv N$ 叁键的强度,为在室温、常压下将 N_2 转化为 NH_3 创造了条件。

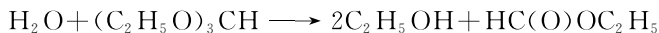
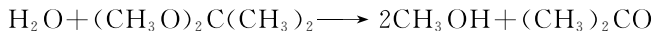
3. 非水介质中的取代反应

在制备某些配合物,特别是金属有机化合物时,需要避免水的存在。一个典型的例子是,如果往铬(III)盐的水溶液中,滴加氨水或乙二胺的水溶液,就会析出胶状的羟基配合物沉淀,而得不到 $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$ 或 $[Cr(en)_3]^{3+}$:



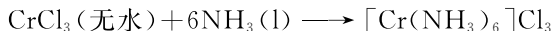
这时,就应该考虑使用金属无水盐在非水介质中合成。

我们已有多种方法可用于制备无水金属氯化物。例如,用氯化亚砷、二甲氧基丙烷或原甲酸三乙酯与水合盐在加热条件下反应,可以除去结合水:

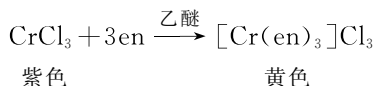


另一制备无水金属盐的非常有用的方法是用金属氧化物与氯代烃反应。高沸点的六氯丙烯 $C(Cl)_2C(Cl)CCl_3$ 是很理想的氯化剂,反应中端基 $-CCl_3$ 变成 $-COCl$ 。

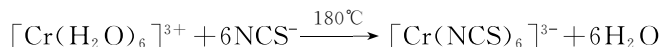
用无水 $CrCl_3$ 与液氨作用,可以制得 $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$:



在乙醚中,使用无水 $CrCl_3$ 与 en 作用,便可顺利制得 $[Cr(en)_3]^{3+}$:



硫氰酸钾在 173 °C 时熔化,熔化的 KNCS 在高于熔点的温度下,可用作溶剂。在该介质中, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 中的水很容易被取代:

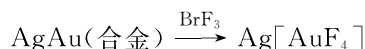


前面提到氯化亚砷跟水一起回流时,可以制得无水金属氯化物。此外,氯化亚砷也是制备金属氯配阴离子的合适试剂:



但在温度过高时,氯化亚砷会慢慢分解产生氯气,这一缺点妨碍了它的更广泛应用。

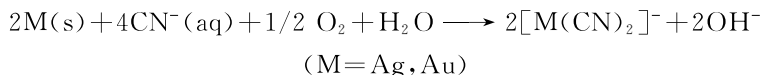
BrF_3 可使大多数盐转化为该元素的最高氟化物,如果同时存在碱金属盐的话,可变为氟配阴离子。 BrF_3 是一个非常强的氟化剂,它甚至可以跟金属和合金反应,例如跟银-金(1:1)合金反应:



3.2.3 氧化还原反应

配合物的制备中,常伴随有中心金属氧化态的变化,其中有的涉及氧化态的升高(氧化),有的涉及氧化态的降低(还原),并在许多情况下伴随有配体的取代过程。

一个熟悉的例子是银或金在氰化物存在下溶解于水的反应,空气中的氧充当氧化剂:

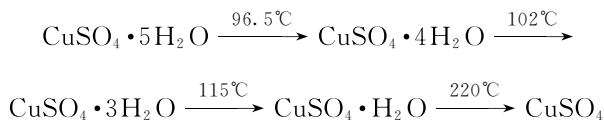


这里涉及的反应是金属单质被氧化,并伴随着金属离子的配位过程。

大量 Co^{3+} 的配合物的制备都是从 Co^{2+} 盐开始,这是因为钴的单盐通常氧化态是+2,只有当钴与某些类型的配体配位时,+3 氧化态才是稳定的。而且 Co^{2+} 盐形成的配合物是活性配合物,取代反应进行得很快;相反地, Co^{3+} 配合物多为惰性配合物,取代反应进行得很慢。

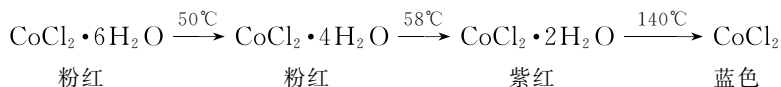
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ 可以 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为起始物质,空气中的氧气为氧化剂,在 $\text{NH}_4\text{Cl} - \text{NH}_3$ 溶液中,用活性炭作催化剂按下式制备:

去,它们原来在内界中的位置由配合物的外界阴离子来占据。最熟悉的离子就是在控温条件下 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 逐步失水的反应:



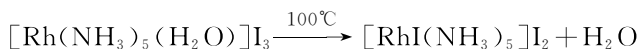
第一步失去的水分子是晶格水,随后失去的水分子来自配位内界, SO_4^{2-} 进入内界取代原配位水的位置。

隐形墨水的例子是另一个固相取代反应的例子。 CoCl_2 水溶液接近无色,当用该溶液在纸上书写时,几乎看不见痕迹,但当受热时发生了下述反应:

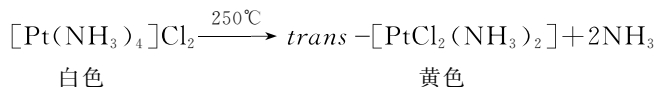


书写的字迹便清晰可见。

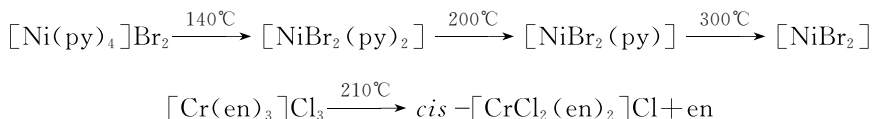
在加温时,配位水常可从氨-水配合物中放出,故常用此法制备卤素-氨配合物。例如:



加热时,有时配位氨(胺)也可从金属氨合物中放出,故可用于制备金属的酸根-氨配合物,如合成 $\text{trans} - [\text{PtA}_2\text{X}_2]$ 型配合物 $\text{trans} - [\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$,便可应用加热放氨的反应:



类似的热分解反应还有:



§ 3-3 配合物中的成键作用与电子结构

配合物的化学键理论主要有三种,即价键理论(valence bond theory)、晶体场-配位场理论(crystal field - ligand field theory)和分子轨道理论(molecular

orbital theory)。1931 年 L. Pauling 建立和发展了以轨道杂化概念为基础的配合物的价键理论。Pauling 的价键理论可以解释大多数情况下配合物的空间构型和磁性,然而用该理论难以说明配合物的吸收光谱、稳定性和结构畸变等问题。1929 年物理学家 Bethe 和 Van Vleck 提出了晶体场理论,成功地解释了晶体物质的颜色和磁性。20 世纪 50 年代以后,该理论才为化学家们普遍接收和广泛应用。晶体场理论由于其物理模型过于简单,忽略了共价键的作用,因而在说明诸如 CO 这样的分子何以能形成稳定配合物等问题上,显得无能为力。经过修订的晶体场理论叫做配位场理论,配位场理论通过参数化的方式将共价键的影响考虑进去,取得了成功。目前应用最广的,更为完善的理论是分子轨道理论。本节主要介绍晶体场理论和分子轨道理论,以及它们在配位化学研究中的应用。

3.3.1 晶体场理论

晶体场理论认为:(1) 中心金属离子具有电子结构,配体可看作是无电子结构的阴离子或偶极子,中心离子与配体之间存在着静电相互吸引作用,如同 NaCl 晶体中的正负电荷的相互作用一样。配合物中的化学键就来自于金属离子的原子核与配体的孤对电子之间的静电吸引作用;(2) 金属离子的电子与配体孤对电子之间的作用是排斥作用。由于配体围绕中心金属离子的分布具有方向性,因此在配体静电场作用下,中心离子原来简并的 5 个 d 轨道发生能级分裂,形成新的能级分布,分裂能大小与配位场构型以及配体、中心离子的性质有关;(3) 电子在中心离子的配位场能级中的占据结果,使配合物获得一个晶体场稳定化能 CFSE(crystal field stabilization energy),晶体场稳定化能的大小与分裂能和中心离子的电子构型有关。

1. d 轨道在八面体场(O_h)中的能级分裂

设有一配合物 ML_6 , 6 个配体围绕中心金属离子对称分布(见图 3-1), 如果设想这 6 个配体一共 12 个电子构成的静电场是球形对称的,那么它对中心金属离子 5 个 d 轨道的作用没有方向性差别,5 个 d 轨道仍然是简并的,但由于静电排斥作用,与气态离子的情况比较,总体上提高了一个 ϵ_0 能量值($\epsilon_0 = 20 \sim 40$ eV)。然而,6 个配体实际上是沿着直角坐标的 x 、 y 、 z 轴方向接近中心金属离子(中心金属离子位于坐标原点),构成一个 O_h 对称性的静电场。由于配体的这种方向性分布,对中心金属离子的不同价轨道影响不同。

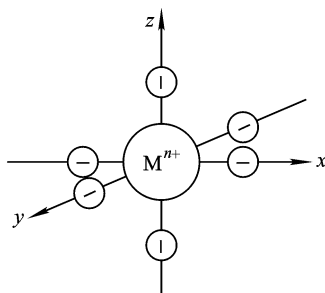


图 3-1 ML_6 型配合物示意图

s 轨道(一维)是球形对称的,受到 6 个方向的配体排斥作用,故相对于自由离子状态,能量提高了,在 O_h 场中,具有 A_{1g} 的对称性,标记为 a_{1g} (小写符号表示原子、分子轨道,大写符号表示对称性或谱项)。3 个 p 轨道 p_x 、 p_y 、 p_z 沿着 x 、 y 、 z 轴方向伸展,受静电场作用相等,能量简并,相对于自由离子状态,能量也提高了。p 轨道在 O_h 场中具有 T_{1u} 对称性,标记为 t_{1u} 。对于 d 轨道情况稍有不同,在 O_h 场中,依据 5 个 d 轨道在空间分布的方向性,可分成两组:一组是它们的轨道瓣沿坐标轴分布,包括 d_{z^2} 、 $d_{x^2-y^2}$,具有 E_g 的对称性,标记为 e_g ;另一组是它们的轨道瓣分布在坐标轴之间,包括 d_{xy} 、 d_{xz} 、 d_{yz} ,具有 T_{2g} 对称性,标记为 t_{2g} 。很显然,前一组受到配体的排斥作用大,相对于假想的球形场,能量升高了;后一组受到配体的排斥作用小,相对于假想的球形场,能量降低了。这样,在 e_g 和 t_{2g} 两组轨道间产生了一个轨道分裂能 Δ_o ($\Delta_o = 1 \sim 3$ eV)。按“重心规则”,由纯静电作用产生的微扰所引起的简并能级的分裂,其能量“净”变化应等于零,则

$$E(e_g) - E(t_{2g}) = \Delta_o, 4E(e_g) + 6E(t_{2g}) = 0$$

解此方程组得:

$$E(e_g) = +3/5 \Delta_o, E(t_{2g}) = -2/5 \Delta_o$$

若令 $\Delta_o = 10 Dq$, 则

$$E(e_g) = +6Dq, E(t_{2g}) = -4Dq$$

图 3-2 为 d 轨道在 O_h 场中的能级分裂示意图。

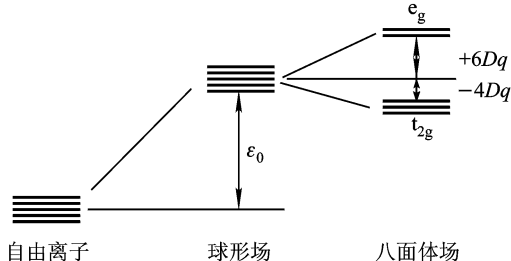
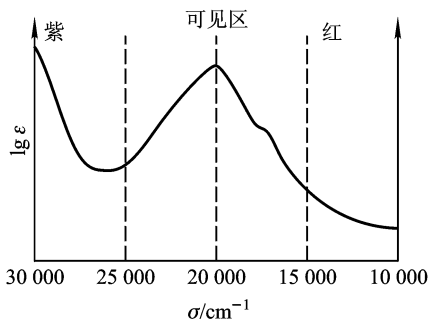


图 3-2 d 轨道在 O_h 场中的能级分裂

Δ_o 可由电子吸收光谱实验求得,对于 d^1 组态的配离子,测得的最大吸收峰波数就是 Δ_o 值。对于 d^n 组态 ($n > 1$) 的配离子,可根据多电子组态配位场能级 (Orgel 图) 求得。

例题 3-1 紫红色的 $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 的可见区吸收光谱如下图所示,其最大吸收峰位置对应于 $20.3 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$,试用晶体场理论解释上述实验结果。

解: $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 为八面体结构配离子, Ti^{3+} 为 d^1 组态结构。基态时的电子结构为



$t_{2g}^1 e_g^0$, 当吸收了可见光中波长相当于 $1/(20.3 \times 10^3 \text{ cm}^{-1})$ 的可见光时, 发生了电子由 t_{2g} 轨道向 e_g 轨道的跃迁, 吸收的能量相当于 Δ_o , 即 d 轨道分裂能。

2. d 轨道在四方畸变八面体场和平面四边形场中的能级分裂

从正八面体出发, 当 z 轴上的两个配体从金属离子往外移开时, 便在 z 轴上下金属离子周围留下两个小空间, x 轴和 y 轴上的配体将同时“乘虚而入”, 更加靠往金属离子, 这时正八面体畸变为拉长的八面体。d 轨道能级将按图 3-3 所示的方式变化:

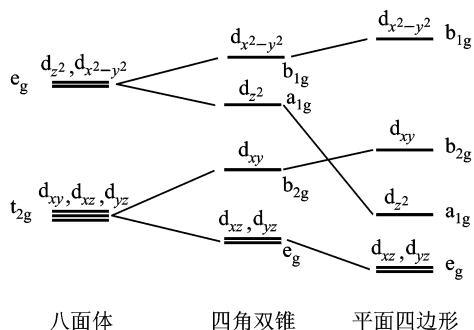


图 3-3 d 轨道在畸变八面体场和平面四边形场中的能级分裂

这时 $d_{x^2-y^2}$ 轨道能量最高, 因为 x 、 y 轴上的配体更加靠拢金属离子; d_{z^2} 轨道能量次之, 因为 d_{z^2} 轨道在 xy 平面上有一个负相位的轨道

圈; d_{xy} 、 d_{xz} 、 d_{yz} 虽然都不直接指向配体, 但由于 xy 平面上的配体更靠近金属离子, 故 d_{xy} 的能量高于 d_{xz} 和 d_{yz} 。

平面四边形可以看作是八面体中 z 轴上的两个配体被无限远地移走的结果, 也即只在 xy 平面上有配体。与拉长的八面体比较, $d_{x^2-y^2}$ 和 d_{xy} 能量继续升高, 而 d_{z^2} 的能量相对降低, d_{xz} 和 d_{yz} 能量最低, 因为 z 轴上没有了配体。

3. d 轨道在四面体场中的能级分裂

如果将四面体内接在一个立方体中, d 轨道的空间取向与配体位置的相互关系便一目了然(见图 3-4)。

由图可知, 四面体配合物中, 四个配体位于立方体中互不相连的四个顶角上。 $d_{x^2-y^2}$ 、 d_{z^2} 轨道指向立方体的面心; d_{xy} 、 d_{xz} 、 d_{yz} 则分别指向立方体棱边的中点。依据简单的几何知识便知, 在 T_d 场中, d_{xy} 、 d_{xz} 、 d_{yz} 轨道瓣顶端离配体的距

离为 $0.5l$ (l 为棱边长), 而 $d_{x^2-y^2}$ 和 d_{z^2} 的轨道瓣顶端离配体的距离为 $\sqrt{2}/2l$ 即 $0.707l$ 。因此, t_2 的能量高于 e (这与 O_h 场的情况相反!)。 t_2 与 e 两组轨道的能级差为 Δ_t (见图 3-5), 相对于球形场, t_2 轨道升高 $2/5\Delta_t$, 而 e 轨道降低 $3/5\Delta_t$ 。

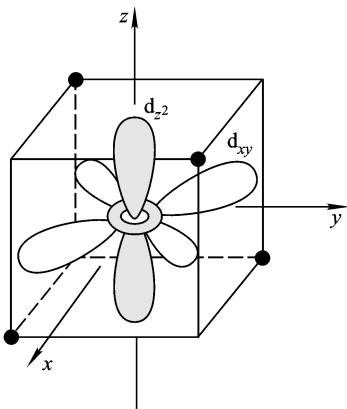


图 3-4 T_d 场中的 d 轨道

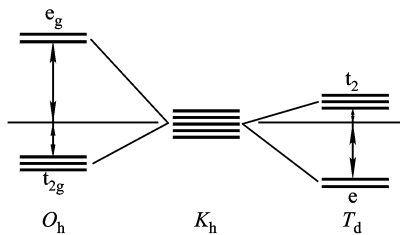


图 3-5 d 轨道在 O_h 和 T_d 场中的能级分裂

由于在四面体场中没有哪个轨道直接指向配体, 且配位数也比八面体场少 2, 故 Δ_t 小于 Δ_o :

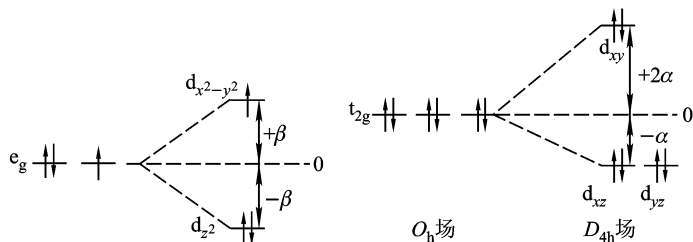
$$\Delta_t = -\frac{4}{9}\Delta_o$$

4. Jahn-Teller 效应

非直线形分子的简并轨道的不对称占据会导致分子畸变, 结果降低了分子的对称性和轨道的简并度, 使体系能量进一步降低, 这一现象叫做 Jahn-Teller 效应。我们以 d^9 组态的 Cu^{2+} 八面体配合物为例来讨论这个问题。

d^9 组态的 Cu^{2+} 八面体配合物和 D_{4h} 畸变配合物的 d 轨道能级示于图 3-6 中。

假设 e_g 轨道采取 d_{z^2} 、 $d_{x^2-y^2}$ 的结构, 即 $d_{x^2-y^2}$ 轨道上短缺一个电子, 那么在 xy 平面上的 d 电子云密度小于 z 轴上的电子云密度, 中心离子对 xy 平面上的 4 个配体的吸引力大于对 z 轴上的两个配体的吸引力, 因此 x 、 y 轴方向上的键比 z 轴方向上的键短, 即六配位的 Cu^{2+} 配合物具有两个较其余 4 个为长的键。此时, 正八面体变成了拉长的八面体 (或四角双锥体)。畸变结果体系获得一个分裂参数 β 的稳定化能, 因为有两个电子降低了一个 β 能量, 一个电子升高了一个 β 能量。倘若采取 d_{z^2} 、 $d_{x^2-y^2}$ 的结构, 畸变的结果将得到一个压扁了的八面体。实验证明, Cu^{2+} 的大多数配合物是拉长的八面体。从图 3-6 也可看出, 对于 d^8 组

图 3-6 d^9 组态的 Jahn-Teller 效应

态的配合物,畸变结果无稳定化能可得,所以 $[\text{NiL}_6]^{2+}$ 配离子通常具有 O_h 对称性,只有跟非常强的配体如 CN^- 才会形成低自旋的平面四边形配合物。

一般说来,Jahn-Teller 效应只出现在对 t_{2g} 或 e_g 轨道的不对称占据的配离子中。如高自旋的 $d^4(t_{2g}^3 e_g^1)$ 、 d^1 、 d^2 或高自旋的 d^6 和 d^7 组态的配离子中。对于 t_{2g} 或 e_g 的全充满或半充满占据方式,如具有 t_{2g}^3 、 t_{2g}^6 、 $t_{2g}^3 e_g^2$ 、 $t_{2g}^6 e_g^2$ 及 $t_{2g}^6 e_g^4$ 构型的配离子不会发生 Jahn-Teller 效应。

3.3.2 晶体场分裂能与高低自旋构型

1. 晶体场分裂能

大量的关于过渡金属配合物的实验数据是有关 d 轨道的分裂能,而不是关于它们相对于自由离子的能量绝对值。因此讨论中可以方便地删去未知量 ϵ_0 ,把假想的球形场的能量,也即轨道分裂的“重心”线当作基准线,集中研究 d 轨道分裂能 Δ 。表 3-2 列出了某些八面体配合物的 Δ_0 值。

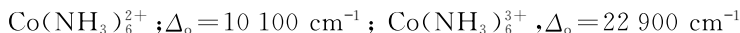
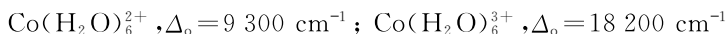
表 3-2 某些八面体配合物的晶体场分裂能 Δ_0

配离子 Δ_0/cm^{-1}	配离子 Δ_0/cm^{-1}	配离子 Δ_0/cm^{-1}
$[\text{CrCl}_6]^{4-} 13\ 000$	$[\text{CrCl}_6]^{3-} 13\ 200$	$[\text{MoCl}_6]^{3-} 19\ 200$
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} 14\ 000$	$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} 17\ 400$	
	$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+} 21\ 500$	
$[\text{Cr}(\text{en})_3]^{2+} 18\ 000$	$[\text{Cr}(\text{en})_3]^{3+} 21\ 900$	
	$[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-} 26\ 600$	
$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} 9\ 300$	$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} 18\ 200$	$[\text{RhCl}_6]^{3-} 20\ 000$ $[\text{IrCl}_6]^{3-} 25\ 000$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+} 10\ 100$	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} 22\ 900$	$[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} 27\ 000$ $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_6]^{3+} 41\ 000$
$[\text{Co}(\text{en})_3]^{2+} 11\ 000$	$[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+} 23\ 200$	$[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6]^{3+} 34\ 100$ $[\text{Ir}(\text{en})_3]^{3+} 41\ 400$
	$[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-} 33\ 500$	$[\text{Rh}(\text{en})_3]^{3+} 34\ 600$
		$[\text{Rh}(\text{CN})_6]^{3-} 45\ 500$
$[\text{MnCl}_6]^{4-} 7\ 500$	$[\text{MnCl}_6]^{3-} 20\ 000$	
$[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} 8\ 500$	$[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} 21\ 000$	
$[\text{Mn}(\text{en})_3]^{2+} 10\ 100$		
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} 8\ 500$	$[\text{FeCl}_6]^{3-} 11\ 000$	
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} 32\ 800$	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} 14\ 300$	
	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} 35\ 000$	

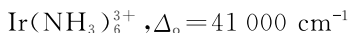
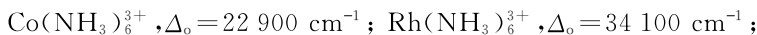
由上述数据可以看出,对于第一系列过渡金属元素的八面体配合物,二价过渡金属离子, Δ_o 值通常为 $5\,000 \sim 15\,000\text{ cm}^{-1}$; 三价过渡金属离子 Δ_o 值通常为 $10\,000 \sim 30\,000\text{ cm}^{-1}$ 。

影响 Δ_o 值的因素较多,归结起来主要是: Δ_o 值大体上跟中心金属离子所带电荷成正比;明显地决定于配体的性质;较小程度地受金属离子性质的影响。

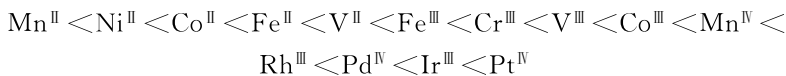
(1) 对于同一种配体构成的相同类型的配位场,中心金属离子带电荷越多,拉引配体越紧,配体对 d 轨道的微扰作用越强。因此随着中心金属离子所带电荷数的增加, Δ_o 值成正比增加。氧化态由 +2 增至 +3,一般 Δ_o 增加 50% 以上,例如:



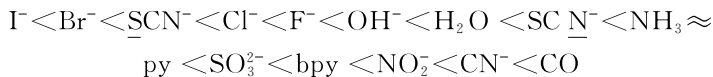
(2) 对于同一配体与价态相同的同一系列过渡金属离子构成的八面体配合物, Δ_o 值差别不大,但在同族过渡金属离子中,由上到下, Δ_o 值逐渐增大,第二、第三系列过渡金属离子配合物的 Δ_o 值,最大可以增加至相应第一系列过渡金属离子配合物的二倍,这是因为 4 d、5 d 轨道在空间的伸展范围比较大,与相对密实的 3d 轨道相比更加有利于成键作用。例如:



综合以上(1)、(2)两条,我们可以给常见金属离子按 Δ_o 值递增顺序排成如下一个表:



(3) 配体的性质,是影响 Δ_o 值的最重要的因素,对于同一金属离子,配体不同时,对 d 轨道的分裂程度不同, Δ_o 值也就不同。例如,发现配合物 $[\text{CoX}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$, 当 $\text{X} = \text{I}^-, \text{Cl}^-, \text{NH}_3$ 时,它们的颜色分别为深紫色、粉红色和黄色,表明它们的最低电子跃迁能(Δ_o)按 $\text{I}^- < \text{Cl}^- < \text{NH}_3$ 顺序递增。日本物理化学家 Tsuchida 在对大量配合物进行吸收光谱研究的基础上,总结出一个按 Δ_o 值递增的次序排列的配体序列,叫做光谱化学序列(带下划线者为配位原子):



在该序列中,排在左边的为较弱的配体, Δ_o 值较小;排在右边的为较强的配体, Δ_o 值较大,因此,如果以右边的配体取代左边的配体,则相应于 Δ_o 值的特征吸收向短波方向移动。例如, Cu^{2+} 的水合离子 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 呈浅蓝色,吸收带

在 $12\,600\text{ cm}^{-1}$ 处,加入氨后生成铜氨配离子,即其中的 H_2O 被 NH_3 取代,呈深蓝紫色,最大吸收在 $15\,100\text{ cm}^{-1}$ 处,而无水 CuSO_4 为无色,因其配体 SO_4^{2-} 分裂 d 轨道能力很小,吸收带落在红外区。

(4) 如前所述,四面体场中,d 轨道分裂能 Δ_t 要小于 Δ_o ($\Delta_t = 4/9 - \Delta_o$)。

表 3-3 列出了某些典型四面体配合物的 Δ_t 值。

表 3-3 某些四面体配合物的 Δ_t 值

配合物	Δ_t/cm^{-1}
VCl_4	9 010
$[\text{CoCl}_4]^{2-}$	3 300
$[\text{CoBr}_4]^{2-}$	2 900
$[\text{CoI}_4]^{2-}$	2 700
$[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$	4 700

2. 高低自旋构型与晶体场稳定化能 CFSE

八面体场中,d 轨道分裂为 t_{2g} 、 e_g 的一个直接结果是,当中心金属离子电子组态为 $d^4 \sim d^7$ 时,就有两种不同的基态电子结构,见图 3-7。

电子为了尽量减小彼此间的排斥作用将采取尽可能远离的方式占据轨道,也即尽量分占不同轨道,这是一种自旋平行电子数最多的方式,称为高自旋方式。高自旋方式的排布,电子间排斥作用小,但有一些电子不得不占据高能量的 e_g 轨道。另一种占据方式是电子尽可能占据低能量的 t_{2g} 轨道,电子从 e_g 到 t_{2g} 轨道的转移,给体系带来一个 Δ 的稳定化能,但由于在 t_{2g} 轨道中需自旋反平行成对,则又给体系带来一个去稳定化能,称作电子成对能 P 。电子采取高自旋抑或低自旋构型决定于 Δ 与 P 值的相对大小,倘若 $\Delta > P$,则电子采取低自旋;反之电子采取高自旋。

P 值与配位场无关,仅决定于中心离子的电子组态。对于自由金属离子, P 值与电子组态有如下关系:

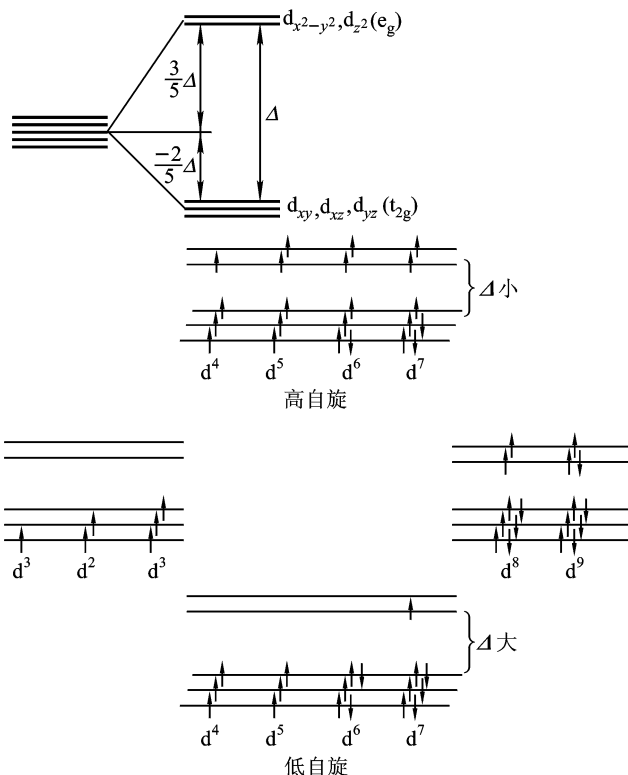
$$P(d^4) = 26B, P(d^5) = 27.5B, P(d^6) = 18.5B, P(d^7) = 20B$$

此处, B 为电子相互作用能,对各种金属离子, B 值大小相等,则有下列顺序:

$$P(d^6) < P(d^7) < P(d^4) < P(d^5)$$

表 3-4 某些金属离子的 P 值

d^n	P/cm^{-1}			
$3d^4$	Cr^{2+}	20 000	Mn^{3+}	23 800
$3d^5$	Mn^{2+}	21 700	Fe^{3+}	26 500
$3d^6$	Fe^{2+}	15 000	Co^{3+}	17 800
$3d^7$	Co^{2+}	19 100		

图 3-7 $d^4 \sim d^7$ 组态的高低自旋构型的电子排布

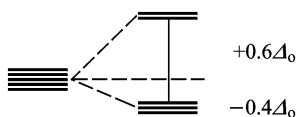
可见 $P(d^6)$ 最小, 因此最容易形成低自旋配合物, 如 Co^{3+} 、 Fe^{2+} 除了 CoF_6^{3-} 和 $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ 外几乎都是低自旋的; $P(d^5)$ 最大, 容易形成高自旋配合物, 如 Mn^{2+} 、 Fe^{3+} 除了 $\text{Mn}(\text{CN})_6^{4-}$ 和 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 外几乎都是高自旋的。

综合以上诸因素, 可推知:

- (1) 四面体配合物几乎都是高自旋的, 因为 Δ_t 值小;
- (2) 所有 F^- 配体的配离子都是高自旋的, 因为 F^- 是弱场配体, Δ 值小;
- (3) 第二、第三系列过渡金属离子配合物几乎都是低自旋的, 因为 d 轨道半径大, Δ 值大;
- (4) 除了 $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 外, 其余金属离子与水的配离子都是高自旋的;
- (5) 所有 CN^- 配合物都是低自旋的, 此外还有 RNC 、phen 等配体的配合物也都是低自旋的, 因为它们是强场配体, Δ 值大;
- (6) d^6 组态金属离子配合物绝大多数是低自旋的, 因为 P 值小; 相反, d^5 组态金属离子配合物绝大多数是高自旋的, 因为 P 值大。

d 轨道分裂的另一个结果是配合物获得一个程度不同的晶体场稳定化能

(crystal field stabilization energy, 简称为 CFSE)。晶体场稳定化能定义为: 中心金属离子在配位场中的电子占据状态能量与球形场中电子占据状态能量之差(见下图):



设有一 d^2 组态的离子, 球形场中, 能量为零。八面体场中, 由于 e_g 轨道的能量比球形场高 $0.6\Delta_o$, 而 t_{2g} 轨道比球形场低 $0.4\Delta_o$, 现在 2 个电子占据 t_{2g} 轨道, 故获得了 $2 \times (-0.4\Delta_o) = -0.8\Delta_o$ (负号表示降低)。因此, CFSE 可按如下方法计算:

(1) 对于自旋状态没有变化的体系, 包括 d^1 、 d^2 、 d^3 、 d^8 、 d^9 、 d^{10} 构型以及在弱场情况下的 d^4 、 d^5 、 d^6 和 d^7 构型。它们的共同特点是, 与球形场比较, 配位场中电子成对情况没有改变, 则

$$\text{CFSE} = -0.4\Delta_o \times n(t_{2g}) + 0.6\Delta_o \times n(e_g) \quad (3-1)$$

例如, 对于 d^8 组态的离子, 则

$$\text{CFSE} = -0.4\Delta_o \times 6 + 0.6\Delta_o \times 2 = -1.2\Delta_o$$

在弱场中, d^7 组态离子形成高自旋配合物, 因此

$$\text{CFSE} = -0.4\Delta_o \times 5 + 0.6\Delta_o \times 2 = -0.8\Delta_o$$

(2) 对于自旋状态发生变化的体系, 如在强场中的 $d^4 \sim d^7$ 组态, 有些电子从 e_g 轨道跑到 t_{2g} , 并与另一电子自旋成对, 此时就需要考虑成对能 P 的变化, 故需要在式(4-1)中增加 $(n_2 P - n_1 P)$ 一项, n_2 代表在 O_h 强场中成对的电子对数, n_1 代表在球形场中成对的电子对数, 这时计算式变为:

$$\text{CFSE} = -0.4\Delta_o \times n(t_{2g}) + 0.6\Delta_o \times n(e_g) + (n_2 - n_1)P \quad (3-2)$$

例如, $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ 属强场, 低自旋配离子, d^6 组态:

$$\text{CFSE} = -0.4\Delta_o \times 6 + 0 + (3 - 1)P = -2.4\Delta_o + 2P$$

表 3-5 总结了各种组态的中心离子在八面体场和四面体场中的 CFSE 值。

如以表 3-5 中的高自旋八面体配合物的 CFSE 数据对 d^n 作图, 可得如图 3-8 所示的双峰曲线。该曲线的特点是具有 2 个极大值和 3 个极小值。最高点位于 d^3 组态的 V^{2+} 、 Cr^{3+} 离子和 d^8 组态的 Ni^{2+} 离子, 它们的 CFSE 均为 $-1.2\Delta_o$ 。最低点位于 d^0 的 Ca^{2+} , d^5 的 Mn^{2+} 、 Fe^{3+} 和 d^{10} 的 Zn^{2+} , 它们的 CFSE

表 3-5 在不同对称性场中的 CFSE(以 $-\Delta_0$ 值表示)

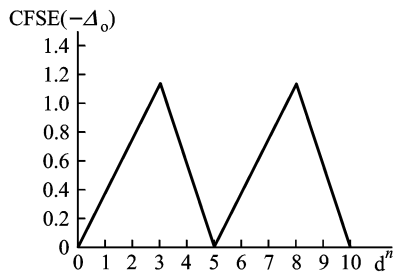
d^n	离子实例	高自旋		低自旋	
		O_h	T_d	O_h	T_d
d^0	Sc^{3+}	0	0	0	0
d^1	Ti^{3+}	2/5	4/15	2/5	4/15
d^2	V^{3+}	4/5	8/15	4/5	8/15
d^3	Cr^{3+}	6/5	16/45	6/5	4/5 + P
d^4	Mn^{3+}	3/5	8/45	8/5 + P	16/15 + 2 P
d^5	$\text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$	0	0	2 + 2 P	8/9 + 2 P
d^6	$\text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{3+}$	2/5	4/15	12/5 + 2 P	32/45 + P
d^7	Co^{2+}	4/5	8/15	9/5 + P	8/15
d^8	Ni^{2+}	6/5	16/45	6/5	16/45
d^9	Cu^{2+}	3/5	8/45	3/5	8/45
d^{10}	Zn^{2+}	0	0	0	0

均为零。虽然 CFSE 的绝对值并不大,通常只占配合物生成焓的百分之几,但它明显地影响着第一系列过渡金属配合物的热力学性质,如影响金属离子水化焓变化规律。

气态金属离子溶于水形成水合离子所产生的热量 $\Delta_h H^\ominus$ 叫做水化焓:



若以 $\Delta_h H^\ominus$ 对 M^{2+} 的原子序数作图(也即对 d^n 作图),也得到一条与图 3-8 所示的相似的双峰曲线(见图 3-9)。高峰出现在 Ni^{2+} 和 V^{2+} 处,低谷出现在 Mn^{2+} 处。这充分说明水化焓的双峰曲线是由 M^{2+} 离子在八面体弱场中 CFSE 的双峰效应造成的。如果对每一离子 M^{2+} ,从 $\Delta_h H^\ominus$ 中扣除 CFSE,则可得到一条近似于 Ca^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Zn^{2+} 连线的平滑曲线。该曲线对应于 M^{2+} 离子在假想的水分子的球形场中的水化焓。

图 3-8 CFSE 对 d^n 的双峰曲线

例题 3-2 试讨论 Co^{3+} 的配离子 CoF_6^{3-} 和 $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 的高低自旋构型,已知

$$\Delta_0 = 13\,000\text{ cm}^{-1}(\text{F}^-), 18\,200\text{ cm}^{-1}(\text{H}_2\text{O}); P = 17\,800\text{ cm}^{-1}$$

解: (1) 若 CoF_6^{3-} 为高自旋构型,则 $\text{CFSE} = -0.4\Delta_0 = -0.4 \times 13\,000\text{ cm}^{-1} = -5\,200\text{ cm}^{-1}$;
若 CoF_6^{3-} 为低自旋构型,则 $\text{CFSE} = -2.4\Delta_0 + 2P = -2.4 \times 13\,000\text{ cm}^{-1} + 2 \times 17\,800\text{ cm}^{-1} = +4\,400\text{ cm}^{-1}$,显然, CoF_6^{3-} 取高自旋构型时,热力学上更稳定。

若 $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 为高自旋构型,则 $\text{CFSE} = -0.4\Delta_0 = -0.4 \times 18\,200\text{ cm}^{-1} = -7\,280\text{ cm}^{-1}$;
若 $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 为低自旋构型,则 $\text{CFSE} = -2.4\Delta_0 + 2P = -2.4 \times 18\,200\text{ cm}^{-1} + 2 \times$

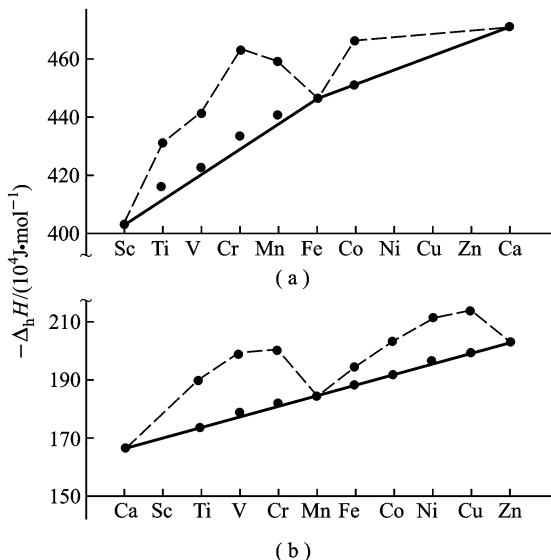


图 3-9 二价(b)和三价(a)过渡金属离子的水化焓 $\Delta_h H^\ominus$ 的双峰效应
(实线对应于不存在 CFSE 时的水化焓变化)

$17\,800\text{ cm}^{-1} = -8\,080\text{ cm}^{-1}$, 显然, $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 取低自旋构型时, 热力学上更稳定。

3. 配合物的磁性

物质按磁性可分为抗磁性物质和顺磁性物质。抗磁性物质能被磁场轻微排斥, 而顺磁性物质则被磁场所吸引, 后者的磁性比前者要大好几个数量级。过渡金属化合物分子中由于通常含有未成对电子, 故常为顺磁性物质。物质的磁性可用 Gouy 天平测量, 磁性大小以摩尔磁化率 χ_m 或克磁化率 χ_g 来度量。 χ_m 定义为一摩尔的物质对外加磁场相互作用的能量, χ_g 定义为每克物质对外加磁场相互作用的能量。摩尔磁化率 χ_m 是实际测量得到的一定量物质的宏观性质, 它是微观性质——电子磁矩 μ 的宏观量度。 χ_m 与 μ 存在如下关系:

$$\mu = 2.84 \sqrt{\chi_m T}$$

式中, T 为热力学温度 K; μ 为磁矩, 在 cgs 制中单位为玻尔磁子 μ_B ($\mu_B = 9.274 \times 10^{-24} \text{ J} \cdot \text{T}^{-1}$); χ_m 为摩尔磁化率, 单位为 $\mu_B^2 \cdot \text{K}^{-1}$ 。

原子的磁矩与电子的轨道运动、自旋运动存在如下关系:

$$\mu_{L+S} = \sqrt{4S(S+1) + L(L+1)}$$

式中, S 为总自旋量子数, L 为总角量子数。对于第一系列过渡金属离子配合物, 轨道角动量 L 对磁矩的贡献很小(或说“被冻结”), 因此后一项 $L(L+1)$ 贡献可以忽略, 这样便只与自旋有关, 得唯自旋公式:

$$\mu_S = \sqrt{4S(S+1)} \mu_B$$

由于 $S = \sum_n s_i = n \times \frac{1}{2}$ (n 代表未成对电子数), 将 S 值代入上式得:

$$\mu_S = \sqrt{n(n+2)} \mu_B$$

利用上式, 由 μ_S 值可求出未成对电子数, 因而也就能确定配合物的高低自旋构型。

例如, 实验测得 $K_3[Fe(CN)_6]$ 和 $K_3[FeF_6]$ 的 χ_m (25 °C) 值(经逆磁项校正后)分别为 1.41×10^{-3} , $14.6 \times 10^{-3} \mu_B^2 \cdot K^{-1}$, 利用公式 $\mu = 2.84 \sqrt{\chi_m T}$, 求出 μ 值为:

$$K_3[Fe(CN)_6]: \quad \mu = 1.84 \mu_B$$

$$K_3[FeF_6]: \quad \mu = 5.92 \mu_B$$

将上述 μ 值代入公式 $\mu_S = \sqrt{n(n+2)} \mu_B$, 分别得 $n \approx 1$ 和 $n = 5$ 。这说明配合物 $K_3[Fe(CN)_6]$ 分子中未成对电子数为 1, 为低自旋构型; 而配合物 $K_3[FeF_6]$ 分子中未成对电子数为 5, 为高自旋构型。我们还注意到。如果 $n=1$, 用唯自旋公式算得的 μ 值应等于 1.73, 但实测值为 1.84, 说明实际上电子的轨道运动对磁矩也有一点贡献, 虽然贡献并不大。

3.3.3 配位场理论

1. 晶体场理论的缺陷

晶体场理论在构建一个关于配合物中 d 电子行为的模型上有重要意义, 它可以定性地说明配合物的吸收光谱、稳定性、磁学性质以及结构畸变等许多问题, 但它对于化学键所提供的信息价值不大, 它在定量方面更存在不少问题。例如, 它不能很好说明光谱化学序列问题, 如果晶体场效应完全是由点电荷引起的话, 那么负离子配体对 d 轨道的影响应该大于中性配体, 但实际上 I^- 、 Br^- 、 S^{2-} 、 F^- 等位于序列的左边; 同理 OH^- 也应该在 H_2O 的右边, 而 NH_3 应该在 H_2O 的左边, 因为水的偶极矩大于氨 [$\mu(H_2O) = 6.17 \times 10^{-30} C \cdot m$, $\mu(NH_3) = 4.90 \times 10^{-30} C \cdot m$], 实际情况却正相反。晶体场理论更不能解释为什么电中性的 CO 能跟许多金属原子形成稳定的金属羰基化合物。这是由于该理论构建的物理模型过于简单, 完全忽略了配位体与中心离子之间的共价作用, 尤其忽略了配合物中的 π 成键作用, 因而在应用上具有较大局限性。中心离子-配体键的离子特性越少, 偏差越大。对典型的共价金属配合物的某些性质的讨论, 甚至完全不能应用。

2. 配位场理论

修正的晶体场理论称为配位场理论^①。配位场理论认为, 配体的存在使中

^① 有的作者称分子轨道理论为配位场理论

心金属离子与配体之间存在某种化学键作用,成键作用既包括静电作用,也包括共价作用,既有 σ 成键作用,也有 π 成键作用。但金属离子d电子仍然局限在金属原子核附近运动,而不进入配体范围,但在配位场负电荷的影响下,使中心金属离子的d轨道能级分裂。

共价作用意味着在配合物中,中心金属离子d电子占据的轨道应该有别于自由金属离子中d电子占据的轨道,因此,电子的排斥能及其他相关能量也应该有所不同,在配位场中这些能量项被变成成为一些参数,通过这些参数使理论值与实验结果很好符合。

在配位场中, Δ 就是八面体金属配合物的配位场分裂参数,影响它的数值大小的因素也比我们在晶体场理论中分析的要复杂得多。首先 Δ 值大小决定于配体的静电场作用;其次,决定于配体-金属 σ 成键作用,因为金属 e_g 轨道的能量受 σ 成键作用的影响;最后,决定于配体-金属 π 成键作用,因为 π 成键作用影响金属 t_{2g} 轨道的能量。

共价作用的主要后果就是产生轨道重叠,轨道重叠导致d轨道离域,d电子运动范围增大,也即导致d电子云扩展,这种现象叫做电子云扩展效应(nephelauxetic effect)。电子云扩展效应的直接后果就是d电子间的排斥作用减小。在配合物中,一般价电子间的排斥能比自由离子的小约20%。Racah曾引入一个B值作为衡量电子相互作用的一个参量,称作Racah参数。因此可以通过修正B值来考虑晶体场理论忽略了的共价作用。配合物中心离子的B'值可通过吸收光谱测得,自由离子的B值可由发射光谱求得。配位场理论对晶体场理论的修正可以通过将由自由离子发射光谱测得的B值乘以80%~85%加以校正,以获得配合物的相应的B'值。Jörgenson引入一个参数 β 用以表示B'相对于B减小的程度:

$$\beta = \frac{B'_{\text{配位}}}{B_{\text{自由}}}$$

这里, β 值越小,电子云扩展效应越大,共价性越明显; β 值越接近于1,共价作用越不明显,静电作用就越明显。

3.3.4 分子轨道理论

1. 分子轨道理论要点

对配合物分子轨道的描述方法与对一般多原子分子的描述基本相似,即认为中心金属离子与配体之间构成分子轨道,电子在整个分子轨道中运动,根据成键轨道、反键轨道能量的不同使能级发生分裂。严格地讲,组成分子轨道时应该包括组成分子的全部原子轨道。对配合物来说,这将是一个庞大的数字。这给分子轨道的计算带来相当大的困难。对于研究配合物的目的来说,我们主要对

基态和能量较低的激发态感兴趣,故通常只需考虑金属原子外层价态原子轨道(称价态近似)。对第一系列过渡金属原子来说,只需考虑 3d、4p、4s 一共 9 个轨道。对 ML_6 型八面体配合物,如果只考虑 σ 成键,那么只有 6 个配体轨道,给出 15 个原子轨道;如果再考虑 π 成键作用,再加 12 个配体轨道;进而再考虑到分子的对称性,只有属于相同对称性的原子轨道才能互相组合成分子轨道,这样以来,需要考虑的轨道数就大大减少了。

对于 ML_k 配合物来说,它的单电子状态即可表示为:

$$\psi(\Gamma_j) = a_j \chi(\Gamma_j) + \sum_k b_{kj} \phi_k(\Gamma_j)$$

式中, $\psi(\Gamma_j)$ 属于不可约表示 Γ_j 的分子轨道; $\chi(\Gamma_j)$ 为金属离子或原子的属于不可约表示 Γ_j 的原子轨道; $\sum_k b_{kj} \phi_k(\Gamma_j)$ 为具有 Γ_j 对称类型的配体的原子轨道的线性组合,即配体群轨道(ligand group orbitals)。因此,组成分子轨道的程序是:(1) 将中心离子或原子的价轨道按所属点群的对称性分组;(2) 把配体的原子价轨道或分子轨道(σ 和 π)按所属点群的对称性组成群轨道;(3) 能量相近,对称性匹配的中心离子价轨道与配体群轨道组成分子轨道;(4) 估算分子轨道的能级,构建分子轨道能级图;(5) 与实验数据对比,进行核实和优化。

轨道能量计算的基本问题是解久期行列式:

$$|H_{ij} - ES_{ij}| = 0$$

为了求解 E ,需要先给出分子轨道的表示,然后计算对角矩阵元 H_{ij} 和非对角矩阵元 H_{ij} 以及重叠积分 S_{ij} ,解 n 阶方程,得到 n 个 E_k 。按分子轨道能级高低排列起来,就得到分子轨道能级图。对这些矩阵元的计算已有种种近似方法,具体计算过程超出本课程的要求,有关完全的理论计算,读者可参阅本章末所列参考书。下面介绍的是半定量处理过程及根据实验数据进行的经验估算。

2. 八面体配合物的 σ 成键作用

(1) 确定坐标系

为了下面应用群论的方便,我们需首先确定配合物中心离子和配位原子的坐标系,并对配体编号,其基本原则是:构成配合物的中心离子和配位原子都有自己的坐标系,并以各原子中心为坐标原点。中心离子取右手坐标系;6 个配体编号 1、2、3 分别处在中心离子坐标轴 x 、 y 、 z 的正方向上;4、5、6 分别处在中心离子坐标轴 x 、 y 、 z 的负方向上;配位原子取左手坐标系,且令 z 轴均指向中心离子,如图 3-10 所示。

例如,在 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 配离子中,中心金属离子 Co^{3+} 的价轨道在 O_h 场中分别属于如下对称性(不可约表示):

金属离子	对称性
4s	A_{1g}
$4p_x, 4p_y, 4p_z$	T_{1u}
$3d_{xy}, 3d_{xz}, 3d_{yz}$	T_{2g}
$3d_{x^2-y^2}, 3d_{z^2}$	E_g

(2) 八面体配合物的 σ 成键

配体 NH_3 中, 既不含 π 键, 也不含 d 轨道, NH_3 的氮原子以 sp^3 轨道杂化, 其中 3 个杂化轨道与 H 成键, 还有一个 sp^3 轨道杂化为孤对电子所占据。6 个配体的杂化轨道(σ 轨道)在八面体场中如图 3-10 所示, 分别沿坐标轴方向指向中心原子形成 σ 配键。

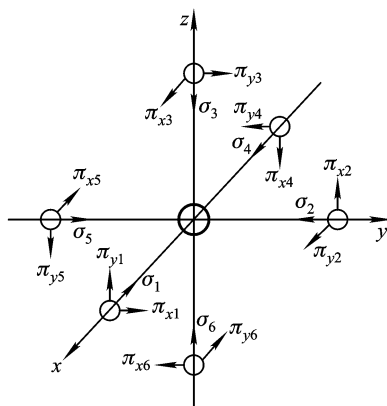


图 3-10 八面体配合物的
坐标系和配体编号

为了获得由这 6 个杂化轨道所组成的配体群轨道, 我们将 O_h 群的对称操作 R 作用于这 6 个杂化轨道便可得到如下表所示的可约表示的特征标。

对配体的 6 个 σ 轨道施以 O_h 群的全部对称操作后得到:

E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2^2$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$
6	0	0	2	2	0	0	0	4	2

利用群分解公式将这个可约表示分解为不可约表示: A_{1g} 、 T_{1u} 、 E_g 这 6 个配体群轨道可以与具有相同对称类型的金属价轨道组成分子轨道。

为了确定每个配体群轨道是由哪些配体的 σ 轨道参加以及如何组合, 严格的方法需要借助于投影算符(参见 § 2.5.4), 但投影算符法很耗时, 我们在这里只介绍一种简单直观的图形观察法。从图 3-11 可很容易求出分别属于 A_{1g} 、 T_{1u} 、 E_g 对称类型的 σ 轨道的线性组合。金属离子的 4s 轨道具有球对称性, 所以 6 个配体的 σ 轨道都可以与 4s 轨道发生重叠, 并且 4s 轨道在所有方向上的 ψ 值都是正值, 所以 6 个 σ 都取正值, 即构成具有 A_{1g} 对称类型的 a_{1g} 群轨道 $\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4 + \sigma_5 + \sigma_6$ 。能够与 $4p_x$ 发生重叠的配体轨道是 σ_1 和 σ_4 (图 3-11), $4p_x$ 在 $+x$ 坐标方向 ψ 值为正值, 在 $-x$ 坐标方向 ψ 值为负值, 显然与 $4p_x$ 具有相同对称性的配体群轨道是 $\sigma_1 - \sigma_4$ 。同理可知, 与 $4p_y$ 具有相同对称性的配体群轨道是 $\sigma_2 - \sigma_5$, 与 $4p_z$ 具有相同对称性的配体群轨道是 $\sigma_3 - \sigma_6$ 。能够与 $d_{x^2-y^2}$ 和 d_{z^2} 重叠的配体群轨道的组成稍复杂一点, 但依据相同的原理仍可得到, 上述结果汇总于表 3-6 和图 3-11 中。

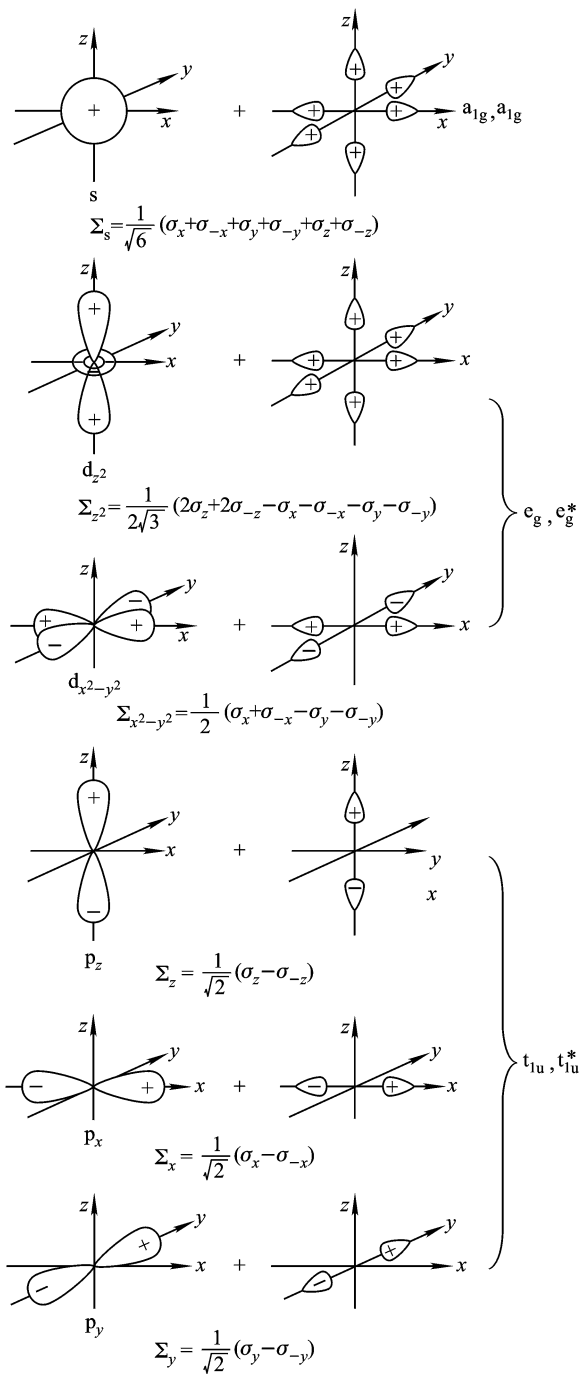
图 3-11 由原子轨道、群轨道组合成 σ 分子轨道

表 3-6 ML₆ 配合物 σ 群轨道分类

对称性	中心离子价轨道	配体 σ 群轨道	分子轨道
A _{1g}	4s	$\frac{1}{\sqrt{6}}(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4 + \sigma_5 + \sigma_6)$	a _{1g} , a _{1g} [*]
E _g	d _{x²-y²}	$\frac{1}{2}(\sigma_1 - \sigma_2 + \sigma_4 - \sigma_5)$	e _g , e _g [*]
	d _{z²}	$\frac{1}{2\sqrt{3}}(2\sigma_3 + 2\sigma_6 - \sigma_1 - \sigma_2 - \sigma_4 - \sigma_5)$	
T _{1u}	p _x	$\frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_1 - \sigma_4)$	t _{1u} , t _{1u} [*]
	p _y	$\frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_2 - \sigma_5)$	
	p _z	$\frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_3 - \sigma_6)$	
T _{2g}	d _{xy}		t _{2g}
	d _{yz}		
	d _{xz}		

金属离子的 s 轨道与群轨道 Σ_a 组成两个分子轨道, 一个是成键轨道 a_{1g}, 一个是反键轨道 a_{1g}^{*}, 成键轨道 a_{1g} 示于图 3-12 中:

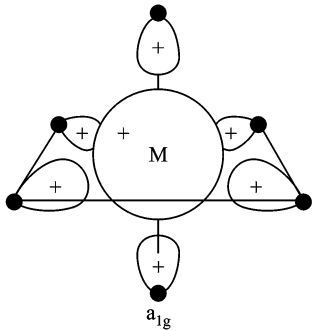


图 3-12 金属 s 轨道与群轨道 Σ_a 组成的分子轨道

金属离子的 d_{x²-y²} 和 d_{z²} 轨道分别与群轨道 Σ_{z²} 和 Σ_{x²-y²} 各组成一个成键轨道, 一个反键轨道。因为 d_{x²-y²} 和 d_{z²} 是简并的, Σ_{z²} 和 Σ_{x²-y²} 也是简并的, 所以组成的分子轨道也是二重简并的, 成键轨道记作 e_g, 反键轨道记作 e_g^{*}, 成键轨道 e_g 示于图 3-13。

p_x、p_y、p_z 和 Σ_x、Σ_y、Σ_z 分别是三重简并的, 因此组成三重简并分子轨道, 成键的记作 t_{1u}, 反键的记作 t_{1u}^{*}。其中一个 t_{1u} 轨道如图 3-14 所示。

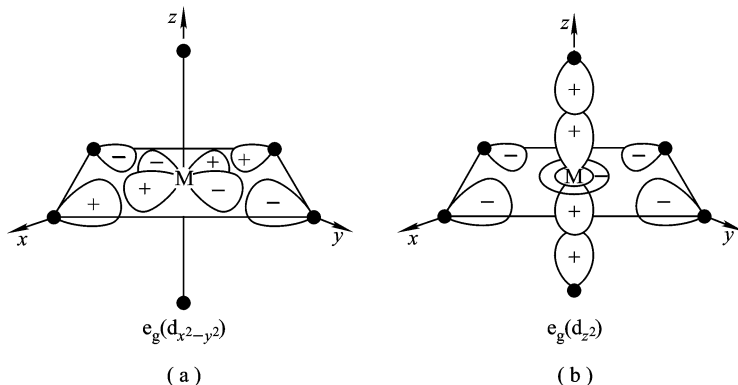


图 3-13 金属 $d_{x^2-y^2}$ (a) 和 d_{z^2} (b) 与相应的配体 e_g 群轨道组成的分子轨道

金属离子的 d_{xy} 、 d_{xz} 、 d_{yz} 价轨道无对应的 σ 群轨道, 所以 t_{2g} 在这里是非键轨道。按计算得到的能级高低画出的分子轨道能级图如图 3-15 所示。

图 3-15 中能量低的分子轨道(原子轨道的线性组合)(a_{1g} , t_{1u} , e_g)主要具有能量与之相近的组成轨道的特性, 如对于 NH_3 和大多数其他配体而言, 配体 σ 轨道来自能级低于金属 d 轨道的原子价轨道, 这意味着 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 中的 6 个成键分子轨道主要具有配体的性质, 也即 6 个成键分子轨道, 共 12 个电子来自 NH_3 分子 N 原子的 6 对孤对电子。

除了这 12 个电子, 配合物中的其余价电子来自金属离子, 它们依次占据非键轨道和反键轨道, 例如 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 中的 t_{2g} 和 e_g^* 轨道, 这两组轨道主要具有金属离子的特性, 也即中心金属的电子仍主要保留在金属离子上。配合物中的非键

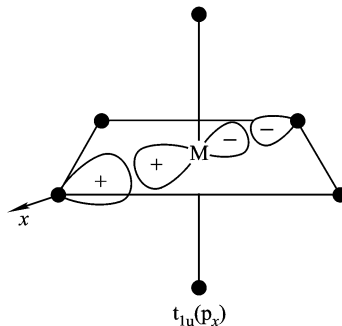
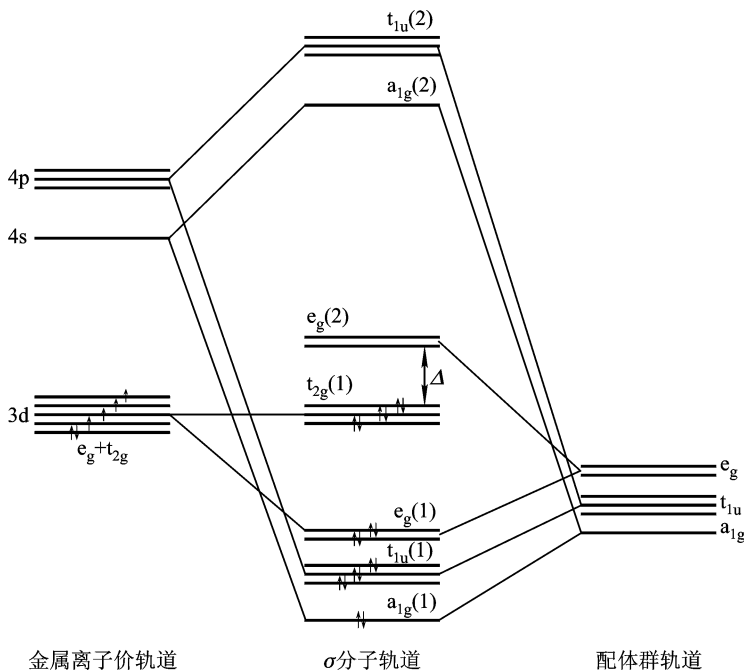


图 3-14 由金属 p_x 与配体 t_{1u} 群轨道组成的 t_{1u} 分子轨道, p_y 、 p_z 组成另外 2 个类似的 t_{1u} 分子轨道

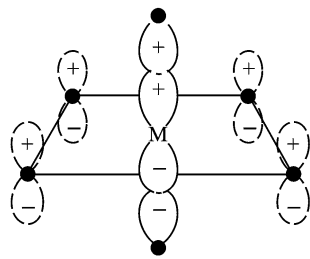
轨道(在 σ 成键作用中, 具有纯金属轨道的特性) t_{2g} 和反键轨道 e_g^* (主要具有金属轨道特性)称为前线轨道。 e_g^* 轨道又称为最低未占据轨道(LUMO), 而 t_{2g} 轨道称为最高占据轨道(HOMO)。配位场理论中的配位场分裂参数 Δ_o , 在此相应于分子轨道理论中的 LUMO-HOMO 分离能。晶体场分裂能 Δ_o 纯属于 d 轨道的分裂, 而 LUMO-HOMO 分离能由于跟更多的成键因素有关, 因而只是近似于 Δ_o 。

3. 八面体配合物的 π 成键作用

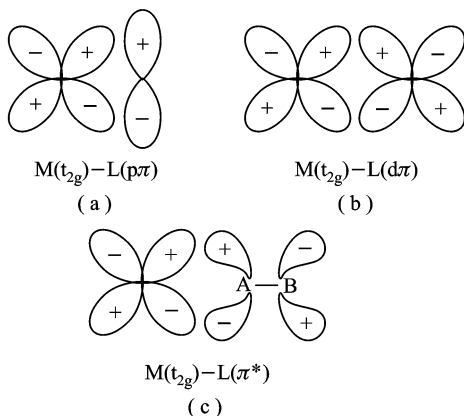
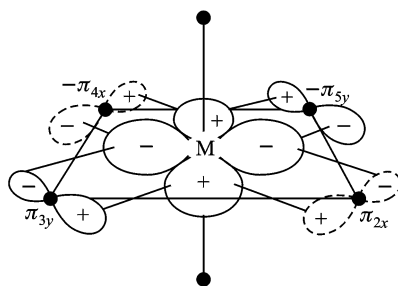
图 3-15 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 的 σ 分子轨道能级

充分理解 π 成键作用,有助于进一步解释光谱化学序列,因为 Δ 值的大小不仅与 σ 成键有关,而且还跟 π 成键有关。

讨论配合物中 π 成键的方法步骤与讨论 σ 成键相同。仿照组成 σ 配体群轨道的方法,组成 π 配体群轨道。设每个配体含有 2 个未参与 σ 成键的 π 轨道,八面体配合物中 12 个 π 轨道按图 4-10 所示定位在 x 、 y 、 z 轴 6 个方向上。由此 12 个 π 轨道一共可组合成 4 组配体群轨道,它们分属于 T_{1g} 、 T_{2g} 、 T_{1u} 、 T_{2u} 对称性。我们还记得,金属的 t_{1u} (p_x 、 p_y 、 p_z) 价轨道已与配体的 Σ_x 、 Σ_y 、 Σ_z 群轨道组合成 σ 成键分子轨道 t_{1u} 和反键 t_{1u}^* 分子轨道,配体的 t_{1u} 群轨道与 t_{1u} (σ 成键) 分子轨道间由于对称性相匹配,存在一定的相互作用(见图 3-16),且一定程度上影响到 t_{1u} (σ 成键) 分子轨道的能级,但由于配合物研究中,我们通常仅关心 $t_{2g} - e_g$ 能量分离,为简便计故可暂不考虑 t_{1u} 群轨道与 t_{1u} σ 成键分子轨道之间的作用;金属离子中无相应的 t_{1g} 和 t_{2u} 价轨道,故 T_{1g} 、 T_{2u} 对称性的 π 群轨道仍保留为配体

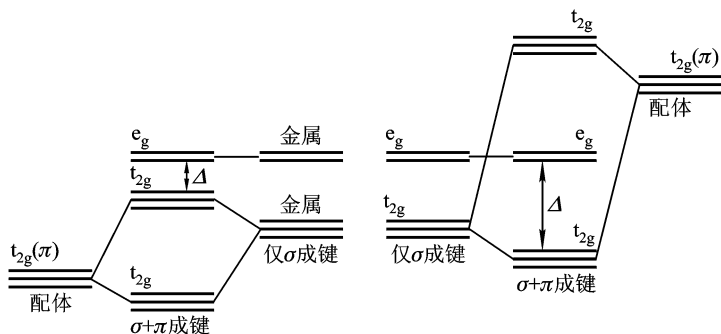
图 3-16 金属 p_z 轨道与配体 $\sigma_{t_{1u}}$ 群轨道和配体 $\pi_{t_{1u}}$ 群轨道的相互作用

道;金属离子的 t_{2g} 价轨道(d_{xy} 、 d_{xz} 、 d_{yz})轨道瓣伸展在 x 、 y 、 z 坐标轴之间,在 σ 成键时成为非键轨道,但它们与 π 配体群轨道中的 t_{2g} 轨道对称性相匹配,故可形成 3 个 π 键,这 3 个具有 T_{2g} 对称性的 π 键分布在 xy 、 xz 、 yz 平面上。由于配体可有 3 种类型的 π 轨道,因而配合物中也有如图 3-17 所示的 3 种不同的 π 成键方式:

图 3-17 3 种不同的 π 成键方式图 3-18 由配体 p 轨道与金属 t_{2g} 价轨道形成的 t_{2g} 分子轨道

(1) 配体 F^- 、 Cl^- 等具有填充的封闭价壳层结构,其 p 轨道垂直于金属-配体 σ 键轴,具有 π 对称性,可与金属离子的 t_{2g} 价轨道(d_{xy} 、 d_{xz} 、 d_{yz})形成 t_{2g} 分子轨道(见图 3-18),同时这些 p 轨道填充有孤对电子,因而能量比中心原子的 t_{2g} 轨道低,这时配体是电子给体。新形成的 t_{2g} 分子轨道比原来配体的 $p\pi$ 原子轨道能量降低了,然而却使原来的非键 t_{2g} 轨道(在 σ 成键作用中)成为反键 t_{2g}^* 分子轨道,比原来的能量升高了,结果造成 Δ_o 值减小(见图 3-19),也即 π 键的形成反而使配合物稳定性降低了,因此 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 等配体位于光谱化学序列的左端。 NH_3 或胺不具有 $p\pi$ 孤对电子,不与中心金属离子形成 π 键, Δ_o 值不减小,所以它们位于序列的中间位置。 H_2O 仅含一对 $p\pi$ 孤对电子,而 OH^- 含有两对 $p\pi$ 孤对电子,因此 OH^- 在光谱化学序列中位于 H_2O 的左边。

(2) P、As、S 等配位原子具有空的 3d 或 4d 轨道,它们具有 π 对称性,而且它们的能量比金属的 3d 轨道高。 π 分子轨道的形成降低了原来的金属 t_{2g} 轨道的能量。而原来的配体 t_{2g} 群轨道,能量升高成为空的 t_{2g}^* 反键分子轨道。由于原来的 e_g 轨道的能量没有变化,这时的前线轨道 HOMO 是 t_{2g} 分子轨道,而 LUMO 便是 e_g 分子轨道,故增大了 Δ_o 值。由于 t_{2g} 分子轨道主要呈金属特性,

图 3-19 配合物中的 π 成键

故此时形成的 π 键是反馈 π 键,即该 π 键是由中心离子提供 d 电子构成的(见图 3-19 右侧)。

(3) 一些含有多重键的配体,如 $\text{C}\equiv\text{O}$ 、 $\text{C}\equiv\text{N}^-$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ 等含有能量较高的空 π^* 分子轨道,这些 π^* 分子轨道也可组成 t_{2g} 群轨道,它们也是中心金属离子(或原子)d 电子的接受体,也可形成 $\text{M}\rightarrow\text{L}$ 的反馈 π 键。形成反馈 π 键的结果使 Δ 值增加(图 3-19),故上述配体多为强场配体,位于光谱化学序列的右端。

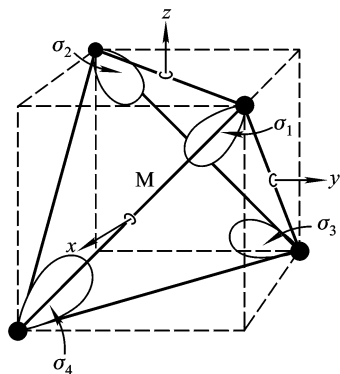
4. 四面体配合物的 σ 成键作用

用分子轨道理论处理四面体配合物中化学成键问题,其方法原理和方法与处理八面体配合物相同,主要区别在于这两种配位场的对称性不同。为了观察方便,我们把一个四面体内接在一个立方体中,在立方体的不相连的 4 个顶点上分布着 4 个配体,4 个配体的 σ 轨道均指向中心金属离子,如图 3-20 所示。

在四面体场中,中心金属离子的价轨道的对称性为:

$$4s \rightarrow A_1; 4p_x, 4p_y, 4p_z \rightarrow T_2; 3d_{xy}, 3d_{yz}, 3d_{zx} \rightarrow T_2; 3d_{z^2}, 3d_{x^2-y^2} \rightarrow E$$

以 4 个 σ 键为向量组,用 T_d 场的所有对称操作 R 作用在这一组向量上,得一可约表示:

图 3-20 四面体配合物中 4 个配体 σ 键的取向

T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$
Γ_4	4	1	0	0	2

约化后便求得对称类型为 A_1 和 T_2 的两组群轨道。按照对称性相匹配的原则分别与金属价轨道组成 σ 分子轨道。图 3-21 为 A_1 和一个 T_2 分子轨道示意图。图 3-22 为四面体配合物的定性 σ 分子轨道能级图。

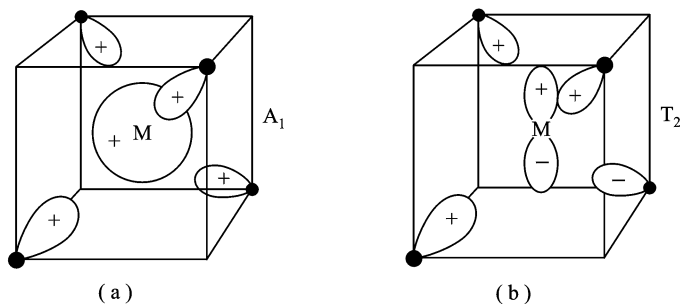


图 3-21 四面体的 A_1 分子轨道和其中的一个 T_2 分子轨道

图 3-22 仅仅绘出了四面体配合物中的 σ 成键情况,联系前面讨论过的晶体场理论,我们能看出,能量较低的 e 轨道(d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$)没有参与成键,倒是能量较高的 t_2 轨道($p_x, p_y, p_z, d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}$)参与了成键。此外,由于 p_x, p_y, p_z 与 d_{xy}, d_{yz}, d_{zx} 属于相同的对称类型(T_2),故在成键过程中发生了 $p-d$ 轨道混合现象,这在随后讨论电子吸收光谱中,具有重要意义。

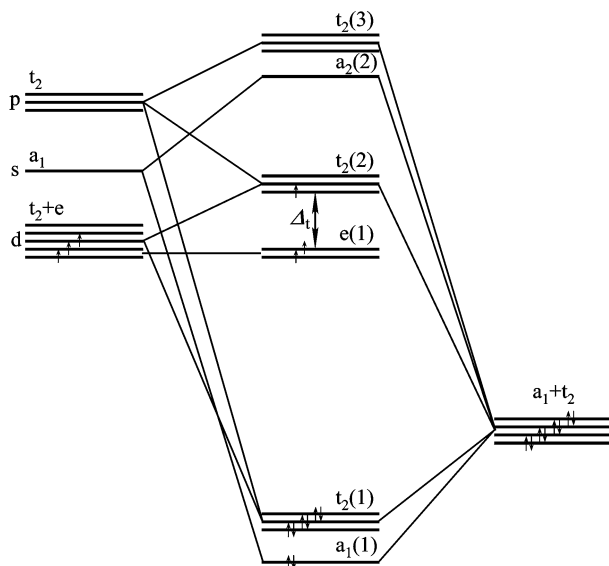


图 3-22 四面体配合物的 σ 轨道能级图

5. 四面体配合物中 π 成键

四面体配合物中的 π 成键问题比较复杂,原因是配体原子的坐标系与中心金属的坐标系互不平衡,图 3-23 所示为四面体配合物中 8 个配体 π 轨道与金属离子价轨道在四面体场中的取向。图中像八面体配合物一样,中心离子取右手坐标系,配体取左手坐标系。

利用群论的方法仍可得到配体的 π 配体群轨道 $T_1 + T_2 + E$ 。根据对称类型相同原子轨道组成分子轨道的原则,可以得到由金属的不曾参与 σ 成键的 $e(d_{z^2}$ 和 $d_{x^2-y^2})$ 轨道和 t_2

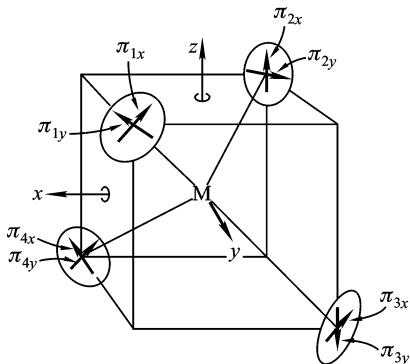


图 3-23 四面体配合物中 π 轨道的坐标定位

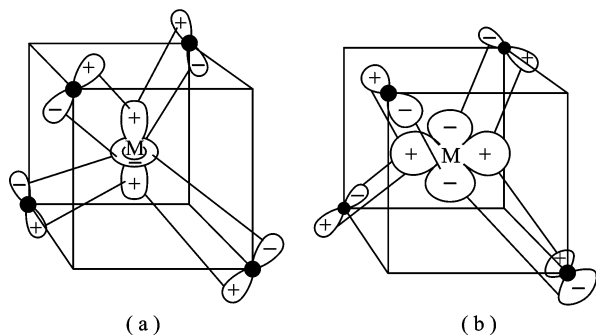


图 3-24 四面体配合物中具 e 对称性的 π 分子轨道

(p_x, p_y, p_z 与 d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}) 轨道和配体的 e 和 t_2 群轨道组成的 π 分子轨道。图 3-24 为金属的 d_{z^2} 和 $d_{x^2-y^2}$ 轨道与配体 e 群轨道组成的 π 分子轨道示意图。而图 3-25 为金属 p_z 轨道与配体 t_2 群轨道组成的 π 分子轨道示意图。

图 3-26 所示为四面体配合物的定性的 σ 和 π 分子轨道能级图。由图可知,配体的 σ 和 π 群轨道中,都有属 t_2 对称类型的轨道,因此金属具有 t_2 对称类型的 d 轨道和 p 轨道既参加 σ 成键,也参加 π 成键,而具有 e 对称类型的 $3d_{z^2}$ 和 $3d_{x^2-y^2}$ 轨道只形成 π 键。换句话说,在四面体配合物中, π 成键涉及所有的金属 d 轨道,不像八面

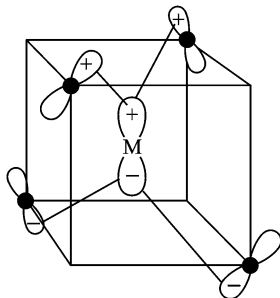


图 3-25 主要由金属 p_z 轨道与配体 t_2 群轨道组成的 π 分子轨道示意图

体配合物中那样只涉及一组。由于 t_2^* 反键分子轨道是 σ 和 π 键的混合轨道, 而 e^* 反键分子轨道是纯的 π 键分子轨道, 因此难以像八面体配合物那样根据金属和配体的 σ 和 π 成键作用来解释分裂能 Δ_t 的变化。

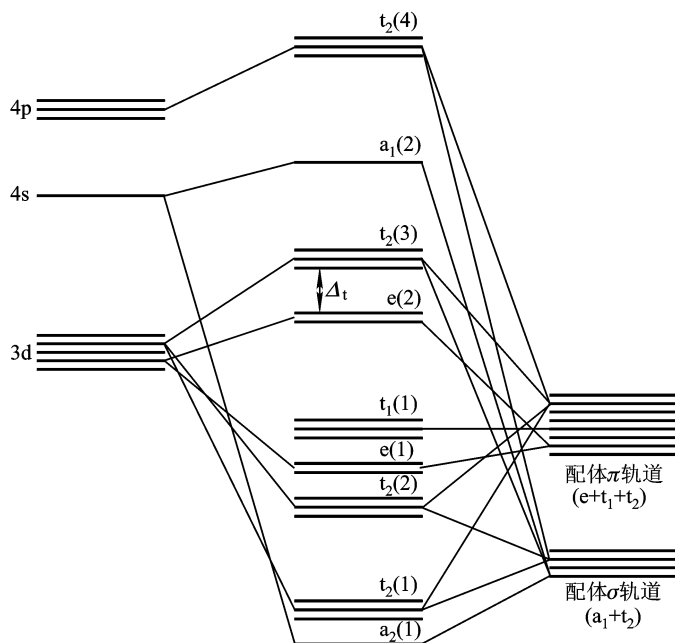


图 3-26 四面体配合物的定性 σ 和 π 分子轨道能级图

§ 3-4 配合物的电子吸收光谱

过渡元素的化合物尤其是配合物能表现出丰富多彩的颜色。物质的颜色是物质对电磁辐射的特征吸收或反射所造成的。某种物质吸收可见光中某一定波长范围的电磁波, 透过其余波长的电磁波, 这时人眼观察到的颜色(称为视色, 如 MO_4^- 的紫色)是所有透过的波长光综合显示的颜色。而如果用仪器, 如分光光度计(红外、可见、紫外等)测得的吸收光谱却反映着物质吸收的光的颜色(光谱色), 这种光谱称作吸收光谱(absorption spectrum)。像霓虹灯发出的各种颜色的光是发光气体(稀有气体)发出的具有一定波长的光, 这种光的颜色即为光谱色, 这种光谱称作发射光谱(emission spectrum)。研究吸收光谱要比研究发射光谱简便得多, 所用的仪器设备也较便宜, 因此最常用的波谱学方法多为可见、

紫外、红外和原子吸收光谱法,然而,原子发射光谱、分子发射(如荧光)光谱在某些特定场合也很重要。

依据电子跃迁的机制,可将配位化合物的电子光谱分为三种类型:(1) 由 $d-d$ 跃迁产生的配位场光谱;(2) 配体至金属离子或金属离子至配体的电荷迁移光谱;(3) 配体内部的电子光谱。

本节仅讨论配位场光谱和电荷迁移光谱,这两种光谱是配合物生色的主要原因。配体内部光谱实为有机化合物的吸收光谱,在相关的有机化学书籍中已有讨论。

过渡金属配合物的电子吸收光谱有两个特点:(1) 电子吸收光谱通常不是线状光谱,而是带状光谱,这跟原子光谱不同,后者是线状光谱。这是因为在配合物中,电子在由基态电子能级向激发态能级跃迁时,常常伴随着振动能级的改变,结果使电子吸收光谱含有振动光谱的精细结构,即在电子跃迁的主峰中寓含着振动吸收峰的精细结构,这些精细结构的包络线就表现为光谱的带状吸收峰(光谱带)。(2) 过渡金属配合物在可见区多数有吸收,但吸收强度很小,通常 $\epsilon < 10^2$ 。然而在近紫外和紫外区,常有强度很大的配体内部吸收带或电荷迁移吸收带, $\epsilon = 10^4 \sim 10^5$ 。

3.4.1 原子和自由离子的微观态与光谱项

电子组态即指明每个轨道上的电子数目的符号,如 p^2 、 d^2 和 f^3 等。某一给定组态中,电子对轨道的各种占据方式叫做该组态的微观态。例如, $2p^2$ 组态的一种微观态就是 $(1^+, 1^-)$, $(m_1 = +1, m_s = +1/2, \text{和 } m_1 = +1, m_s = -1/2)$; 另一种微观态是 $(-1^+, 0^+)$, $(m_1 = -1, m_s = +1/2, \text{和 } m_1 = 0, m_s = +1/2)$, p^2 组态一共有: $(6 \times 5)/2 = 15$ 种微观态。对于 d^2 组态,一共有 $(10 \times 9)/2 = 45$ 种微观态,而对于 d^1 组态,一共有 $5 \times 2 = 10$ 种微观态等。

d^1 组态意味着在 5 个 d 轨道中只有一个电子,故不存在电子间相互作用的问题,若没有外加电场和外加磁场的作用,这 10 种微观态在能量上是相同的,也即是 10 重简并的。

对于多电子离子 d^n 组态,各电子间存在着复杂的相互作用,包括电子间的相互排斥作用以及电子自旋-轨道耦合作用,致使一个组态中的微观态即使没有外加电场和外加磁场的作用,能量上也不再是完全相同了。在光谱学上用光谱项和光谱支项来描述离子的不同能量状态,即将能量相同的微观态归并为一组,构成一个光谱项(不考虑自旋-轨道耦合时)或光谱支项(考虑自旋-轨道耦合时)。并分别给予一个特定的符号 ^{2S+1}L 或 $^{2S+1}L_J$ 。对于较轻的过渡元素 ($Z \leq 30$),我们可利用 Russell-Saunders 耦合法(也称 $L-S$ 耦合法)推导其光谱项(也即分别求出 S 、 L 和 J 值):

$$S = \sum s_i$$

例如,对 d^1 , $S=1/2$; 对 d^2 , $S=s_1+s_2, s_1+s_2-1, |s_1-s_2|=1, 0$ 。

$$L = \sum l_i$$

对 d^1 , $L=l_1=2$; 对 d^2 , $L=l_1+l_2, l_1+l_2-1, l_1+l_2-2, \dots, |l_1-l_2|=4, 3, 2, 1, 0$ 并分别给予一个特定的符号(如同描述原子轨道)以表示其 L 值,则分别为:

$$L=4, 3, 2, 1, 0$$

$$G, F, D, P, S$$

总自旋状态数通常表示为 $2S+1$, $2S+1$, 在光谱学中又被称作谱项的自旋多重度。这时,谱项符号可表为:

$$^{2S+1}L$$

对于 d^1 组态的自由金属离子,只有一个谱项即 2D ; 对于 d^2 组态的自由金属离子,则可得 5 个谱项,它们是 $^3F, ^3P, ^1G, ^1D, ^1S$ 。

如果再考虑自旋-轨道耦合作用,我们还需要第三个量子数 J :

$$J = L + S$$

$$J = L + S, L + S - 1, L + S - 2, \dots, |L - S|$$

这时,我们便得到光谱支项 $^{2S+1}L_J$ 对于重原子,如 4d、5d 和 4f 金属(如镧系)离子,单个电子的自旋和轨道角动量之间强烈地耦合在一起,产生被称作自旋-轨道耦合的磁相互作用。因此,对于 $Z > 30$ 的重金属离子,应采用 $j-j$ 耦合法从下式推求光谱项的 J 值:

$$j = s + l$$

$$J = \sum j_i$$

表 3-7 为第一系列过渡金属自由离子 d^n 组态的光谱项。

表 3-7 第一系列过渡金属自由离子 d^n 组态的光谱项

d^1, d^9	2D
d^2, d^8	$^3F, ^3P, ^1G, ^1D, ^1S$
d^3, d^7	$^4F, ^4P, ^2H, ^2G, ^2F, ^2D(2), ^2P$
d^4, d^6	$^5D, ^3H, ^3G, ^3F(2), ^3D, ^3P(2), ^1I, ^1G(2), ^1F, ^1D(2), ^1S(2)$
d^5	$^6S, ^4G, ^4F, ^4D, ^4P, ^2I, ^2H, ^2G(2), ^2F(2), ^2D(3), ^2P, ^2S$

上述各组态所对应的谱项代表的能量是各不相同的,其中能量最低的谱项叫做基态谱项(简称基谱项)。根据洪特规则可以确定各组态的基谱项:

- (1) 对指定的组态,自旋多重度 $(2S+1)$ 最大的谱项能量最低;
- (2) 对于给定的自旋多重度 $(2S+1)$ 值, L 值越大,能量越低;
- (3) 对于自旋多重度 $(2S+1)$ 值和 L 值都相同的光谱支项。

对于半满前的组态, J 值越小,能量越低;对于半满后的组态, J 值越大,能量越低,这样各组态的基谱项便是:

$$\begin{array}{cccccc} d^1, d^9 & d^2, d^8 & d^3, d^7 & d^4, d^6 & d^5 \\ {}^2D & {}^3F & {}^4F & {}^5D & {}^6S \end{array}$$

对于 $\text{Eu}^{3+}(4f^6)$ 则基谱项为 7F_0 (${}^7F_0 < {}^7F_1 < {}^7F_2 < \dots < {}^7F_6$); 对于 $\text{Tb}^{3+}(4f^8)$ 基谱项为 7F_6 (${}^7F_0 > {}^7F_1 > {}^7F_2 > \dots > {}^7F_6$)。

3.4.2 光谱项图

根据配位场作用的强弱,运用配位场理论讨论配合物的电子吸收光谱时通常使用两种方法即强场和弱场方法。中间场使用的方法基本与弱场方法相同。

1. 弱场与强场极限(两个极端情况)

在弱场极限中,配体场非常弱,以至只有电子-电子间的排斥作用才是重要的,而配体场的影响可以忽略不计,中心金属的能级可用光谱项来表示。

在强场极限中则相反,配体场是如此之强,以至电子-电子之间的排斥作用可以忽略不计,中心金属的能级可以仅用 Δ 能量项来表征。

而对中间场,可以通过在这两者之间画一相关图来表征,如以下 d^1 和 d^2 组态的能级相关图(图 3-27)所示。

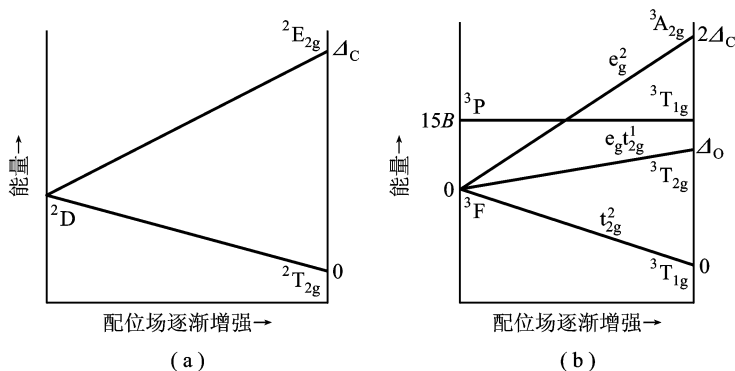


图 3-27 强场与弱场极限相关图(a) d^1 组态和(b) d^2 组态

这里我们只讨论弱场方法。在弱场方法中,首先研究自由金属离子的电子之间的相互作用,这种作用通过自由离子的光谱项表达出来,然后将配位场的影

响当作是对光谱项的微扰作用,即将光谱项分裂为配位场中的能级。在讨论光谱问题中两种光谱项图——Orgel 图和 Tanabe – Sugano 图是非常有用的。

2. Orgel 图和 Tanabe – Sugano 图

Orgel 图标示出基谱项及与基谱项自旋多重度相同的各谱项在弱配位场中的分裂及能量变化情况,它可用于解释自旋允许的电子跃迁光谱;Tanabe – Sugano 图描述弱场和强场中各能量状态变化的情况,可用于解释所有可能的电子跃迁。

(1) Orgel 图

(a) 单电子或拟单电子组态的 Orgel 图

d^1 组态只有一个谱项即 2D 。当配位场强度等于零,即 $Dq=0$ 时,金属离子处于自由离子状态, 2D 谱项不分裂,5 个 d 轨道能量简并, 2D 谱项的能量从原子发射光谱获得,并标示在左边的纵坐标上,现假设将金属离子置于八面体场中,5 个 d 轨道开始分裂成 e_g 和 t_{2g} 两组轨道,与之相似, 2D 谱项也开始分裂成 2E_g 和 $^2T_{2g}$ 两个能级。随着配位场强度 (Dq) 逐渐增大,这种分裂也随着增大,当达到一个无限强的场作用时, d^1 组态可表示成两个分立的构型 t_{2g}^1 和 e_g^1 , t_{2g}^1 包含有 6 个微状态,相当于 $^2T_{2g}$ 谱项; e_g^1 包含有 4 个微状态,相当于 2E_g 谱项。 2E_g 和 $^2T_{2g}$ 两个能级差便是轨道分裂能 Δ ($10Dq$) (见图 3-28)。当 d^1 组态的配合物如 $Ti(H_2O)_6^{3+}$ 吸收能量为 $20\,300\,cm^{-1}$ 的可见光时,便发生从 $^2T_{2g} \rightarrow ^2E_g$ 的电子跃迁,其电子吸收光谱图如图 3-28 所示。

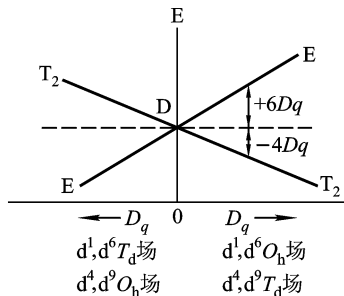


图 3-28 单电子和拟单电子组态在立方场中的 Orgel 图

d^1 , d^9 组态具有相同的一个谱项 2D , 然而 d^9 组态的配合物, 配位场光谱跃迁方式与 d^1 组态相反, 这是由于 d^9 组态相当于完全充满的 d^{10} 组态上存在一个正电性的空穴。一个空穴的静电行为正好与一个电子的静电行为相反。因此 d^9 组态八面体配合物的能级分裂图正好是 d^1 组态八面体配合物能级分裂图的倒反图, 即为图 3-28 的左半部分。电子跃迁是 $^2E_g \rightarrow ^2T_{2g}$ 。

由群论可以证明, 在八面体和四面体立方场中, 谱项的分裂方式是相同的, 即在八面体场和四面体场中, 同一光谱项分裂为相同的能级, 表 3-8 列出了各光谱项在立方场中的谱项分裂方式。但是, 正如在前面讨论 d 轨道分裂时那样, 它们的能级高低次序却正相反, 而且由于四面体中不存在对称中心, 故四面体场中的能级状态符号没有 g、u 之分。由此可知 d^1 组态在四面体中的能级分布正好与它在八面体场中相反, 也即为图 3-28 的左半部分, 而 d^9 组态四面体配合物的能级分裂图则正好是图 3-28 的右半部分。

表 3-8 自由离子谱项在立方场中的分裂

自由离子谱项	配位场中的能级
S	A_1
P	T_1
D	$E + T_2$
F	$A_2 + T_1 + T_2$
G	$A_1 + E + T_1 + T_2$
H	$E + 2T_1 + T_2$

d^5 组态金属离子在弱场中是高自旋的,每个 d 轨道含有一个电子,金属离子的电子结构类似于 d^0 和 d^{10} ,具有球形对称性。从这样一个金属离子中移走一个 d 电子,形成一个弱场 d^4 配合物,类似于从 d^{10} 金属离子中移走一个电子形成 d^9 配合物。另一方面,往 d^5 组态中增加一个电子,形成一个弱场 d^6 配合物,类似于往 d^0 组态中增加一个电子形成 d^1 配合物。因此 d^6 弱场八面体配合物发生 ${}^5T_{2g} \rightarrow {}^5E_g$ 的跃迁,类似于 d^1 八面体配合物的 ${}^2T_{2g} \rightarrow {}^2E_g$ 跃迁。故 d^1 与弱场 d^6 , d^9 与弱场 d^4 配合物可用同一张 Orgel 图来定性描述它们的能级分布情况(见图 3-28)。并且可看出有如下的特点:

① 在同一配位场中, d^n 与 d^{10-n} 组态具有相同的 $2s+1$ 值,相同的配位场能级项,但是相反的能级高低顺序(如 d^1 和 d^9 在 O_h 场中);

② d^n 与 d^{n+5} 组态具有不同的 $2s+1$ 值和不同的配位场能级项,但对于相同的光谱项具有相同的分裂形式(如 d^1 和 d^6);

③ 对于某一给定的组态(如 d^1),在八面体场中的配位场能级顺序正好与在四面体场中相反。

(b) d^2 、 d^8 、 d^3 、 d^7 组态的 Orgel 图 至此,我们仅讨论了单电子或拟单电子组态的情况。在这种体系中,只有一种合理的配位场跃迁,因此在其吸收光谱中只能观测到一个配位场吸收带。对于多于一个电子的组态,配位场能级跃迁要复杂得多。这是因为,电子除了受配位场影响外,电子相互间还存在排斥作用,而且对于弱场来说电子间的作用大于配位场的影响。由于电子的不同占据方式,引起电子间的不同相互作用,从而产生不同的能量状态,也即产生不同的光谱项。例如,我们先来考察 d^2 组态的配合物, d^2 组态自由金属离子一共有 3F 、 3P 、 1D 、 1G 和 1S 5 个光谱项,由于下面要讨论到的选律的原因,只需讨论自旋多重为 3 的相关谱项(3F , 3P)在 O_h 配位场中的分裂情况,依据表 3-8, 3F 将分裂为 ${}^3T_{1g}$ 、 ${}^3T_{2g}$ 和 ${}^3A_{2g}$ 3 个能级, 3P 不分裂,转化为 ${}^3T_{1g}(P)$ 能级。其分裂方式和能级变化趋势见图 3-29 所示。如同 d^1 、 d^9 和 d^4 、 d^6 可用同一张 Orgel 图表示其谱项分裂一样, d^2 、 d^8 和 d^3 、 d^7 也可用同一张 Orgel 图来表示谱项的分裂情况,

而且 d^2 、 d^8 和 d^3 、 d^7 在图像上也表现为倒反关系的,即 d^2 和弱场 d^7 在 O_h 场中的分裂方式同于 d^3 和 d^8 在 T_d 场中的分裂方式; d^2 和弱场 d^7 在 T_d 场中的分裂方式同于 d^3 和 d^8 在 O_h 场中的分裂方式(图 3-29)。

图 3-29 所示的 Orgel 图的左半部分对应于 d^3 、 d^8 在 O_h 场以及 d^2 、 d^7 (弱场)在 T_d 场的谱项分裂图。我们发现 $T_1(F)$ 线的能量随着 Dq 的增加而增加;而 $T_1(P)$ 线不随 Dq 变化,这样,两线外延必定相交。然而相同对称类型的线由于“构型相互作用”原因是禁止相交的。因此它们就彼此变弯曲,互相回避。同样,在 Orgel 图的右半部分,两条 T_1 线在高场强中也变弯曲,互相远离。

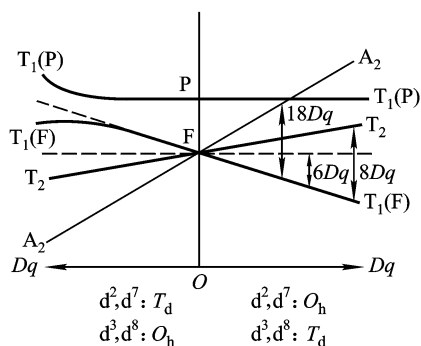


图 3-29 多电子 d^n 组态在立方场中的 Orgel 谱项图

图 3-30 为 $Ni(H_2O)_6^{2+}$ (绿色)

和 $Ni(en)_3^{2+}$ (紫色)配离子的电子吸收光谱图, $Ni(H_2O)_6^{2+}$ 具有 3 个吸收带,分别位于 $9\,000\text{ cm}^{-1}$ 、 $14\,000\text{ cm}^{-1}$ 和 $25\,000\text{ cm}^{-1}$ 处,而配离子 $Ni(en)_3^{2+}$ 的 3 个吸收带都分别比 $Ni(H_2O)_6^{2+}$ 的 3 个相应吸收带频率高一些。 $Ni(H_2O)_6^{2+}$ 在可见光区有两个主吸收带,而在绿光区留下一个“窗口”,因此该溶液的颜色是亮绿色; $Ni(en)_3^{2+}$ 在可见光区只有一个吸收带,留下了蓝光和红光两个“窗口”,故该配合物的颜色为紫色。由图 3-29(左半部)可知,这里的 3 个吸收带应分别对

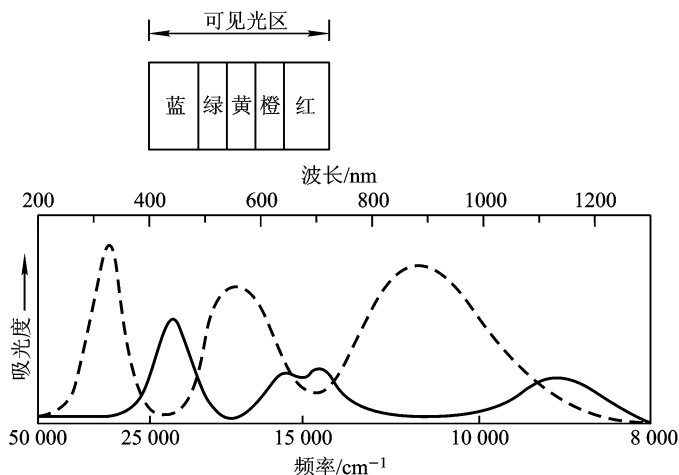


图 3-30 $Ni(H_2O)_6^{2+}$ (实线)和 $Ni(en)_3^{2+}$ (虚线)的电子吸收光谱

线分别代表一个激发态。由于坐标轴所表示的能量均以 B' 作单位, 因此每条能级线所处的位置仅代表相对能量变化, 故可适用于相同电子组态 d^n 的不同离子所形成的各种配合物体系, 因为改变离子或配体时, 也跟着改变着 B' 值。一张 $T-S$ 图左边代表高自旋, 右边代表低自旋, 中间的竖直线代表高低构型的转变点。 $T-S$ 图中给出了所有配位场能级, 这方便与我们讨论自旋禁阻的跃迁。图 3-31 所示为 d^4 组态的 $T-S$ 图, 它可应用于 Cr^{2+} 和 Mn^{3+} 所形成的各种配合物。

对于 d^4 组态, 基态自由离子谱项是 5D , 对于弱场配合物, 基谱项为 5E , 5T_2 为唯一的五重激发态。当场强超过 $Dq/B' \approx 2.8$ 以后, 产生自旋成对, 3T_1 变成基态, 5E 能量增高并变成激发态, 对于强场配合物, 自旋允许的跃迁是从 3T_1 态到任一其他三重态, 这里有多好多三重态, 它们是分别从 3H 、 3P 、 3F 、 3G 甚至能量更高的 3F 、 3P 谱项产生的三重态(图中未全画出)。

3.4.3 选律

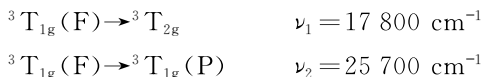
从前面讨论的 Orgel 图或 $T-S$ 图来看, 似乎在各组态配合物的电子光谱中应该可以观测到很多吸收带。例如, 在 d^2 组态的 $V(H_2O)_6^{3+}$ 配离子中, 从基态 $^3T_{1g}$ 往上面的各种可能的能态跃迁都应该对应于一个吸收带。然而实际上在可见区只能观测到两个较强的吸收带。这是因为电偶极跃迁要遵守某些规则, 这些规则称作选择定则或简称选律。

1. 宇称选律

该选律有时称作 Laporte 选律或轨道选律。该选律说, 对于具有对称中心的分子, 允许的状态(谱项)跃迁是 $g \rightarrow u$ 或 $u \rightarrow g$, 而 $g \rightarrow g$ 和 $u \rightarrow u$ 的跃迁是禁阻的。在 O_h 场中, s 、 d 轨道为 g 对称性; p 、 f 轨道为 u 对称性, 因此, $\Delta l \neq 0$ 或 2 轨道间的跃迁是允许的, 即 $\Delta l = 1$ 的跃迁是允许的, 即 $s \rightarrow p$ 、 $p \rightarrow d$ 、 $s \rightarrow d$ 和 $d \rightarrow f$ 等跃迁是禁阻的, 而 $s \rightarrow p$ 、 $p \rightarrow d$ 、 $d \rightarrow f$ 等跃迁是允许的。因此在过渡金属的八面体配合物中, $d-d$ 跃迁($g \rightarrow g$)是禁阻的, 如在 $Ni(H_2O)_6^{2+}$ 中, $d-d$ 跃迁吸收强度 $\epsilon \approx 20$ 。

2. 自旋选律

该选律说, 不同自旋多重度状态之间的跃迁是禁阻的, 即 $\Delta S \neq 0$ 的跃迁是禁阻的, 而 $\Delta S = 0$ 的跃迁是允许的。这就是说允许的跃迁必须是未成对电子数不变化的跃迁。因此虽然 V^{3+} 离子 $V(H_2O)_6^{3+}$ 存在的能级很多, 但从基态 ($^3T_{1g}$) 跃迁能满足 $\Delta S = 0$ 条件的只有三例, 即





在可见光区通常只能观测到两个吸收带。

3. 选律的松动(relaxation)

选律只是严格适用于选律所依据的理想化的模型。然而在下列几种情况下,禁阻的跃迁也能部分地发生,表现出很弱的吸收。也就是说上述选律未能严格遵守,而表现出对选律的某种松动。

(1) d-p 混合 四面体配合物的颜色一般深于相应的八面体配合物。这是由于所谓的“d-p 混合”造成的。因为四面体配合物中不存在对称中心,因而宇称选律的基础(g-u 对称性)不复存在。同时,在 T_d 点群中中心金属离子价轨道中 3 个 p 轨道和 3 个 d 轨道(d_{xy} , d_{xz} , d_{yz})同属于 T_2 不可约表示,因此 d、p 轨道有一定程度的混合,故配合物中的 d-d 跃迁不再是纯的 d→d 跃迁,而含有部分的 d→p 跃迁,所以对宇称选律可以不严格遵守。例如, $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ 的电子吸收光谱具有两个分别位于 $20\,000\text{ cm}^{-1}$ 和 $6\,000\text{ cm}^{-1}$ 的 d-d 跃迁吸收带。它们分别归属于 $A_2 \rightarrow T_1$ 和 $A_2 \rightarrow T_2$ 跃迁,并分别具有摩尔吸光度 600 和 50。前者吸收强度的增大就是由上述松动机理造成的。

(2) 电子-振动耦合(vibronic coupling) 分子是在不停地振动着的,分子振动的模式各种各样,在不同的时刻分子的对称性会有明显的改变。例如,八面体配合物的 u 对称性振动模式就会消除掉分子的对称中心(图 3-32)。由于对称中心不再存在,这时宇称(g-u)选律就会部分地松动,使原为禁阻的电子跃迁仍有很小的概率发生。这一机理叫做电子-振动耦合。

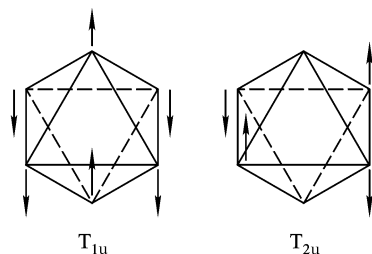


图 3-32 八面体配合物的对称振动模式

(3) 自旋-轨道耦合 依据前面讨论的选律,由单重态($S=0$)至三重态($S=1$)的跃迁应该是禁阻的。但是如果存在自旋-轨道耦合,则单重态和三重态可以具有相同的总角动量(量子数),因而这两个状态可以相互作用,作用的结果,使原来的单重态不再是纯的单重态,原来的三重态也不再是纯三重态,即自旋多重度发生了混合:

$$\begin{aligned}\psi^{\text{gr}} &= a^1\psi + b^3\psi \\ \psi^{\text{ex}} &= b^1\psi + a^3\psi\end{aligned}$$

式中, ${}^1\psi$ 、 ${}^3\psi$ 分别表示纯单重态和纯三重态; a 、 b 为各重态的相对贡献系数。若 $a \gg b$, 则基态基本上是单重态,但含有少量三重态的特性;激发态基本上是三重

态,也含有少量单重态的特性。这样,原为自旋禁阻的跃迁就不再是完全禁阻的。

通过以上对选律的讨论,可以对各种跃迁的强度做出如下归类:

- (1) 自旋允许-宇称允许,也即允许的电偶极跃迁,其强度在 $\epsilon \approx 10^4 \sim 10^5 \text{ L} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
- (2) 自旋允许,但宇称禁阻的跃迁, $\epsilon \approx 10 \sim 10^2 \text{ L} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
- (3) 自旋禁阻的跃迁, $\epsilon \approx 10^{-2} \sim 1 \text{ L} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
- (4) 自旋允许, d-p 混合的跃迁, $\epsilon \approx 5 \times 10^2 \text{ L} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

3.4.4 电荷迁移光谱

我们知道配位场光谱一般比较弱, $\epsilon \leq 100 \text{ L} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。但有一些 π 给体配体配合物在可见和近紫外区有很强的吸收, $\epsilon > 10^3 \text{ L} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。这种吸收光谱就叫做电荷迁移光谱。电荷迁移光谱是由配体轨道与金属轨道之间的电子跃迁产生的,已知主要有两种形式的电荷迁移,一种是配体向金属的电荷迁移;另一种是金属向配体的电荷迁移;此外还有一种金属向金属的电荷迁移。

1. 配体向金属的电荷迁移(LMCT)

含有 $p\pi$ 给予电子的配体如 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 等形成的配合物通常具有很强的吸收带。这种跃迁一定是允许跃迁。它们是电子由填充的配体轨道向空的金属轨道(配体 $\rightarrow$ 金属)的跃迁造成的。例如,在 RuCl_6^{2-} 和 IrBr_6^{2-} 配合物的光谱中,能观测到两组吸收带,这些吸收带被认为电子从配体的弱成键 $p\pi$ 轨道向金属离子的空 t_{2g} 或 e_g 轨道跃迁。在 MnO_4^- 离子中, Mn^{7+} 为 d^0 组态,电子可从配体的弱成键 σ 轨道和 π 轨道分别向金属离子的 e_g 轨道和 t_{2g} 轨道跃迁。因此 MnO_4^- 在可见区有很强的吸收。

图 3-33 为 $[\text{CoX}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ 配离子的光谱,从图可见,该配离子除有配位场吸收带(LF)外,还在紫外区或近紫外区出现很强的电荷迁移吸收带(CT)。 $[\text{CoF}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ 中, CT 带出现在高于 $40 \times 10^3 \text{ K}$ 区域;而在 $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ 中, CT 带出

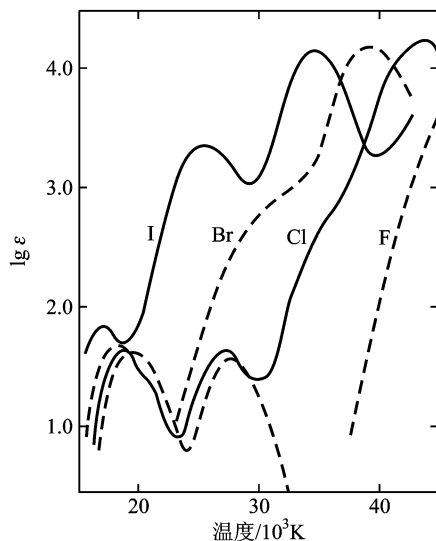


图 3-33 $[\text{CoX}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ 离子的吸收光谱
($\text{X} = \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$)

现在高于 $30 \times 10^3 \text{ K}$ 的区域内,而且可分辨出两个吸收带;在 $[\text{CoBr}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ 中,CT 带能量较低,而 $[\text{CoI}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ 的 CT 带的能量更低,而且有一部分跟 LF 带重叠,并掩盖住了 LF 中的高能量吸收带。从图 3-33,我们还能看到,X 改变时,只引起 LF 带少许移动。然而它对 CT 吸收带的影响要大得多。 $\text{X}^- \rightarrow \text{Co}^{3+}$ 跃迁能量的变化,跟电子从 X^- 移向 Co^{3+} 的难易程度有关。电子越是容易从 X^- 移走(氧化越易), $\text{X}^- \rightarrow \text{Co}^{3+}$ 跃迁的能量越低。电子从 X^- 向 Co^{3+} 的跃迁虽然并不引起净的氧化还原反应(因为激发态的寿命非常短),但它可导致某些配合物的光化学分解。

由于电荷迁移引起颜色变化的另一个例子是 Fe^{3+} 的颜色。在 $\text{pH} < 0$ 时, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 的颜色是淡紫色的,但是大多数高铁化合物如 FeCl_3 、 FeBr_3 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 Fe_2O_3 等却显示出棕色或黄褐色,而且在 pH 比较高时, Fe^{3+} 的水溶液也是黄褐色(发生了部分水解),现在知道,这些都是 Cl^- 、 Br^- 、 OH^- 或 O^{2-} 等阴离子带有的负电荷有一定的比例分布在 Fe^{3+} 离子上,即发生了由阴离子到 Fe^{3+} 的部分电荷转移,产生电荷迁移吸收造成的。

2. 金属向配体的电荷迁移(MLCT)

这种跃迁发生在金属离子具有充满的或接近充满的 t_{2g} 轨道,而配体具有最低空 π 轨道的配合物中。例如,吡啶、联吡啶、1,10-菲咯啉、 CN^- 、CO 和 NO 等配体常含有空 π^* 轨道,而一些富 d 电子金属离子常具有充满或近满的 t_{2g} 轨道。例如, Fe^{2+} 与菲咯啉形成的配合物 $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$ 显很深的红色就是发生了 $\text{M} \rightarrow \text{L}$ 的电荷迁移跃迁,d 电子从 Fe^{2+} 离子部分地转移到菲咯啉的共轭 π^* 轨道中。

3. 金属向金属的电荷迁移(MMCT)

电荷迁移光谱还常发生在混合价态的配合物中。在这类配合物中,电子是在同一元素的不同氧化态离子之间迁移。吸收强度很大,故这类配合物的颜色也很深。例如, $\text{Cs}_2\text{Au}^{\text{I}}\text{Au}^{\text{III}}\text{Cl}_6$ (黑色)、 $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (深蓝色)等。特别是在 $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 中,由于有桥基 CN^- 把 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 连接起来,桥基 CN^- 中软碱 C 原子与软酸 Fe^{2+} 配位,硬碱 N 原子与硬酸 Fe^{3+} 配位, CN^- 成了 Fe^{2+} 与 Fe^{3+} 之间的导电桥梁。过渡元素和 p 区重元素易变价态,故易形成混合价化合物,如 $\text{Cu}(\text{I})\text{Cu}(\text{II})$ 、 $\text{Sn}(\text{II})\text{Sn}(\text{IV})$ 、 $\text{Bi}(\text{III})\text{Bi}(\text{V})$ 、 $\text{Mo}(\text{V})\text{Mo}(\text{VI})$ 、 $\text{Au}(\text{I})\text{Au}(\text{III})$ 、 $\text{Pt}(\text{II})\text{Pt}(\text{IV})$ 、 $\text{Pd}(\text{II})\text{Pd}(\text{IV})$ 等所形成的混合价态化合物都可观测到这类电荷迁移光谱。

§ 3-5 配合物的反应动力学和反应机理

配合物的反应动力学和反应机理的研究,近年来引起了越来越广泛的注意。

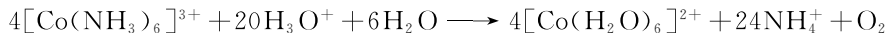
该领域的研究范围相当广泛,包括有取代反应、氧化还原反应、异构化反应、配合物的加成与消除反应以及在配体上进行的反应等。本章只限于讨论配合物的取代反应和氧化还原反应。

3.5.1 配合物的活性与惰性

配离子发生配体交换反应的难易程度,是用动力学上的“活性”与“惰性”概念来描述的。配体交换反应进行得很快的那些配合物,称为活性(labile)配合物,而那些交换反应进行得很慢或实际上观察不到交换的发生的配合物,则称为惰性(inert)配合物。这两类配合物之间并不存在严格的界线。H. Taube 曾建议,在室温下浓度各为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的配合物和反应试剂混合后,若能在一分钟内完成反应的,该配合物就叫做活性配合物;超过一分钟(甚至以小时、日、周和月计),因而可以用普通的化学方法测定反应速率的配合物称为惰性配合物。

配合物的活性与惰性是动力学上的概念,它与热力学上的稳定性概念有区别。从图 3-34 中可以看出,配合物热力学稳定性取决于反应物与产物的能量差 ΔH (反应能);而配合物的活性则依赖于该反应物与活化配合物之间的能量差 ΔE_a (即活化能,一般活化熵的影响较小)。热力学的稳定性与动力学活性相互矛盾的两个典型例子是

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 和 $[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}$ 。六氨合钴(Ⅲ)离子在室温酸性水溶液中,数日内无显著变化,说明配合物是惰性的,然而在热力学上, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 离子对于 H_3O^+ 是不稳定的,下述反应:



向右进行的平衡常数达 10^{25} 的数量级。 $[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}$ 配离子的形成常数 $\beta_4 = 10^{41.4}$,热力学上很稳定,在水溶液中如果用含 ^{14}C 的氰离子来研究四氰合汞(Ⅱ)中 CN^- 的取代速率,会发现交换反应几乎立即完成,说明它在动力学上是活泼的。

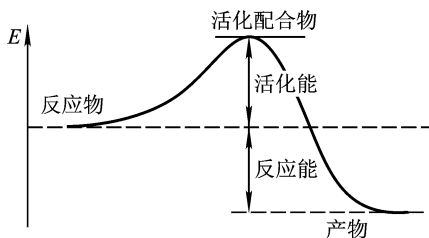


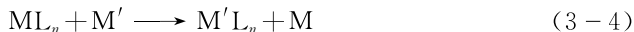
图 3-34 配合物反应的能量变化

3.5.2 配合物取代反应的可能机理

反应速率的大小与其反应机理有关。配合物的反应机理是指反应全过程中所经历的各分步反应的详细历程。机理是一种理论设想,它不是一个一成不变的概念,到目前为止,真正弄清楚的配合物反应的机理为数不多。

1. 配合物的取代反应类型

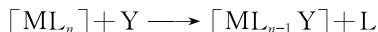
取代反应涉及配合物中原有的 M—L 键的断裂和新的 M—L 键的形成的过程,这种反应可分为两种类型:



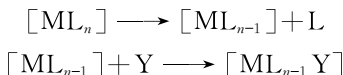
式(3-3)的反应是配体 Y 取代了配体 L,称之为亲核取代反应(nucleophilic substitution reaction),标记为 S_N 反应;式(3-4)的反应是金属离子 M' 取代了中心离子 M,称之为亲电取代反应(electrophilic substitution reaction),标记为 S_E 反应。实际上在配合物中,亲电取代反应较少见,而且机理研究更加不成熟,而亲核取代反应极为普遍,且有着广泛的应用,故这里只讨论亲核取代反应。亲核取代反应中,中心金属原子的氧化态与配位数都不改变,只是配体发生交换。亲核取代反应的机理主要有解离机理(dissociative mechanism)和缔合机理(associative mechanism)。

2. 解离机理

解离机理用 D 表示,如下列亲核取代反应:



可分两步进行:



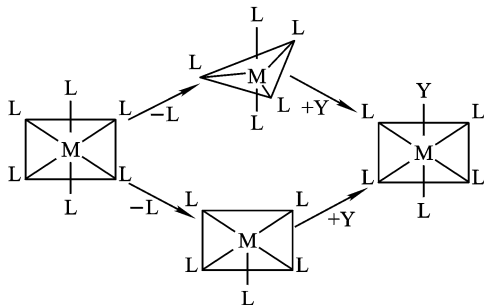
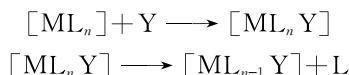
第一步是 M—L 键的断裂,原来的配合物 $[\text{ML}_n]$ 解离而失去一个 L 配体,形成配位数为 $n-1$ 的中间配合物 $[\text{ML}_{n-1}]$,这一步是吸热过程,活化能大时,反应慢。第二步是在中间配合物 $[\text{ML}_{n-1}]$ 所空出的位置上加入一个新的配体 Y,形成新的 M—Y 键,这一步放热,反应快。所以总反应速率决定于第一步。速率方程可表示为:

$$\frac{d[\text{ML}_{n-1}\text{Y}]}{dt} = k[\text{ML}_n]$$

反应速率与 $[\text{ML}_n]$ 的浓度成正比,而与 Y 的浓度无关,是对 ML_n 的一级反应。这是一种单分子亲核取代反应,简写为 $\text{S}_\text{N}1$ (亲核取代一级反应),其速率常数 k 的大小与 M—L 键的断裂难易程度有关,亦即与离去的配体性质有关,而与亲核试剂 Y 的种类和浓度无关。八面体配合物的 $\text{S}_\text{N}1$ 反应的机理见图 3-35。

3. 缔合机理

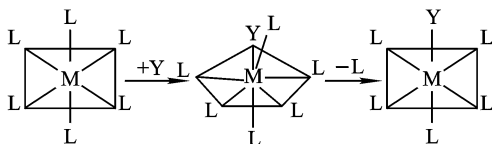
缔合机理可用 A 表示,该机理也包括两步:

图 3-35 八面体配合物的 S_N1 反应机理

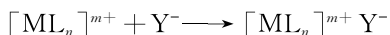
第一步是配合物 $[ML_n]$ 与亲核配体 Y 结合, 形成配位数为 $n+1$ 的中间配合物 $[ML_n Y]$, 这一步慢, 是决速步骤。第二步是中间配合物 $[ML_n Y]$ 很缓慢地解离生成 $[ML_{n-1} Y]$ 及 L 的步骤。总反应速率方程为:

$$\frac{d[ML_{n-1} Y]}{dt} = k[ML_n][Y]$$

反应速率决定于 $[ML_n]$ 和 $[Y]$ 的乘积, 属于二级反应。这类反应是双分子亲核取代反应, 简称为 S_N2 反应(亲核取代二级反应), 其速率常数 k 主要决定于 $M-Y$ 键形成的难易程度, 与亲核配体 Y 的性质有很大关系。八面体配合物的 S_N2 反应机理见图 3-36:

图 3-36 八面体配合物的 S_N2 反应机理

如果 $[ML_n]^{m+}$ 是配阳离子, 而 Y^- 是阴离子时, 通常还存在另一种形式的 S_N2 机理。在这种机理中, Y^- 取代 $[ML_n]^{m+}$ 中的 L 之前, 先与 $[ML_n]^{m+}$ 缔合形成缔合物 $[ML_n]^{m+} Y^-$ (离子对)。缔合物 $[ML_n]^{m+} Y^-$ 与前述中间配合物 $[ML_n Y]$ 不同, Y^- 并没有进入配合物内界。该反应过程中, 先产生下述平衡(称为前平衡, pre-equilibrium):



随后内界里的 L 与外界的 Y⁻ 发生交换:



此步慢,总反应速率决定于 $[\text{ML}_n]^{m+} \text{Y}^-$ 的浓度,而后者又决定于 $\{[\text{ML}_n]^{m+}\}$ 和 $[\text{Y}^-]$ 的乘积,因此,总反应速率方程是一个二级速率方程:

$$\frac{d\{[\text{ML}_{n-1}\text{Y}]^{(m-1)+}\}}{dt} = k\{[\text{ML}_n]^{m+}\}[\text{Y}^-]$$

4. 交换机理

以上讨论的 S_N1、S_N2 机理都是极限情况,可分别称为 S_N1(lim)、S_N2(lim) 机理。在 S_N1(lim) 机理中,只有当 L 解离以后 Y 才进入成键,所以 S_N1(lim) 机理中 M—L 键的断裂是决定因素;在 S_N2(lim) 机理中,只有当 Y 进入内界形成中间配合物 $[\text{ML}_n\text{Y}]$ 之后,L 才解离,所以 S_N2(lim) 机理中 M—Y 键的形成是决定因素。然而大多数反应是按上述两种极限之间的一种所谓中间机理进行的,这种机理称作交换机理(interchange mechanism, I 机理),有时也称中间机理。在 I 机理中,反应速率与进入配体 Y 和离去配体 L 的性质都有关系。若进入配体 Y 对反应速率的影响大于离去配体 L,则这种反应机理又称为 I_a 机理。反之,若离去配体 L 对反应速率的影响大于进入配体 Y,则这种反应机理又称为 I_d 机理。

3.5.3 影响取代反应速率和反应机理的因素

什么样的配合物是活性的,什么样的配合物是惰性的? 什么样的取代反应按 S_N1 机理进行,什么样的取代反应按 S_N2 机理进行? 对于这些动力学上的重要问题目前仍缺乏完全定量的理论说明。以下介绍的简单静电理论、内外轨理论以及晶体场因素等理论,也只能定性地或半定量地说明某些方面的实验事实。

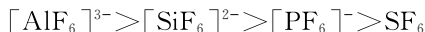
1. 简单静电理论

该理论认为取代反应的主要影响因素是中心离子以及进入和离去配体的电荷和半径大小。对于 S_N1 反应,如果中心离子或离去配体 L 的半径越小,电荷越高,则 M—L 键越牢固,M—L 键越不易断裂,故不利于进行 S_N1 反应,S_N1 的 k 越小。反之,则按 S_N1 反应时速率就大,如 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 和 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 的水交换反应,前者比后者进行得快,因为 $r(\text{Fe}^{2+}) = 76 \text{ pm}$, $r(\text{Fe}^{3+}) = 64 \text{ pm}$ 。同理,由于 $r(\text{Br}^-) = 195 \text{ pm}$, $r(\text{Cl}^-) = 185 \text{ pm}$,故反应:

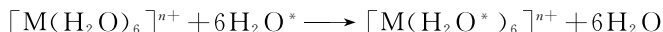


前式要比后式进行得快。对于 S_N2 反应,若进入配体 Y 的半径越小,负电荷越

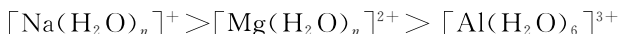
高,越有利于 S_N2 反应的进行,反应速率就大,进入配体半径很大时由于空间位阻, S_N2 反应不易进行。中心离子电荷的增加有着相反的影响,一方面使 $M-Y$ 更易形成,另一方面使 $M-L$ 键不易断裂,究竟影响如何要看两因素影响的相对大小,一般来说,中心金属离子电荷高,半径小,形成的配合物稳定,相应地,这些配合物在动力学上也是惰性的。例如,下列等电子体的取代活性随着中心原子所带电荷的增加而降低:



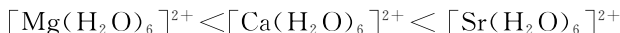
类似地,下列水交换反应:



随着阳离子电荷增高而降低:



对八面体配合物,中心金属离子半径越小,取代反应进行得越慢。例如:



因此对于含相同配体的八面体配合物,一般的规律是 Z/r 值越大,反应进行得越慢,不过对于第一系列二价过渡金属离子,反应最慢的是 $[V(H_2O)_6]^{2+}$ 、 $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$,这是因为弱场(H_2O 为弱场配体)中, V^{2+} 、 Ni^{2+} 获得的 CFSE 最大 ($-1.2\Delta_o$)。

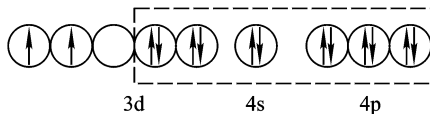
简单静电理论显然只适用于配键主要为静电作用的电价型配合物,不适用于共价型和含 $\sigma-\pi$ 键的配合物。

2. 价键理论

从价键理论出发,配合物的取代反应活性与中心离子电子构型有如下关系:

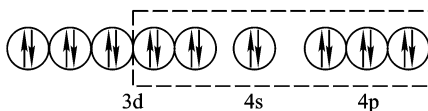
(1) 外轨型配合物一般是活性配合物。例如,弱场的 Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Hg^{2+} 等属 sp^3d^2 外轨型配合物,一般是活性的;

(2) 对于内轨型配合物,其取代反应速率决定于中心离子的 $(n-1)d$ 轨道的电子分布,当 $(n-1)d$ 轨道中至少有一个轨道是空的,则这类配合物是活性配合物,而如果没有空的 $(n-1)d$ 轨道(即每个轨道中至少有一个电子),则这类配合物是惰性的,如 $V(NH_3)_6^{3+}$ 是活性配离子,因为它具有如下的电子结构:



即有一个空的 $3d$ 轨道,而 $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ 是惰性配离子,因为它没有空的 $3d$

轨道:



由此可以推论, d^3 、 d^4 、 d^5 、 d^6 组态的中心金属离子的内轨型配合物, 由于它们的内层 d 轨道各有一个以上的电子, 故都是惰性的; 而 d^0 、 d^1 、 d^2 组态中心金属离子的配合物是活性的。实验结果证明, V^{3+} (d^2) 的 F^- 、 NCS^- 、 CN^- 、 SO_4^{2-} 、 $S_2O_3^{2-}$ 等配合物是活性的, 而 Cr^{3+} (d^3) 的 H_2O 、 F^- 、 Cl^- 、 CN^- 、 NCS^- 、 $C_2O_4^{2-}$ 、 NH_3 等配合物是惰性的。

如果从 S_N2 机理来看, 上述规则是很好理解的, 因为 d^0 、 d^1 、 d^2 组态中心金属离子的配合物, 由于还有空的 $(n-1)d$ 轨道, 易于接受第七个配体的孤对电子, 形成七配位的中间配合物, 故为活性的; 而 d^3 、 d^4 、 d^5 、 d^6 组态中心金属离子内轨型八面体配合物, 第七个配体的进入就比较困难。这第七对孤对电子, 要么加到 nd 轨道(外 d 轨道)上去, 要么迫使成单电子成对(对 d^3 、 d^4 组态), 要么 $(n-1)d$ 轨道中的电子激发到较高的能级上去, 以便腾出一个空的 $(n-1)d$ 轨道。上述各种途径都需要较高的活化能, 故这些配合物是惰性的。

3. 晶体场理论

从晶体场理论可以推知:

(1) 在中心金属离子的 e_g 轨道中含有 d 电子的所有八面体配合物都是活性的, 因为 $d_{x^2-y^2}$ 和 d_{z^2} 轨道指向 6 个配体, 如 $[Ga(C_2O_4)_3]^{3-}$, $d^{10}(t_{2g}^6 e_g^4)$; $[Co(NH_3)_6]^{2+}$, $d^7(t_{2g}^5 e_g^2)$; $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$, $d^9(t_{2g}^6 e_g^3)$; $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$, $d^8(t_{2g}^6 e_g^2)$; $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$, $d^5(t_{2g}^3 e_g^2)$ 。

(2) 所有含有少于 3 个 d 电子的配合物如 $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$, d^1 ; $[V(phen)_3]^{3+}$, d^2 ; $[Ca(edta)]^{2-}$, d^0 , 都是活性的。

以上两类配合物实际上都是高自旋配合物。

(3) 八面体 d^3 高氧化态配合物以及低自旋的 d^4 、 d^5 和 d^6 八面体配合物, d 电子全分布在 t_{2g} 轨道中, t_{2g} 轨道不指向配体, 这正好与(1)中的情况相反, 故取代速率慢, 如 $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$, $d^3(t_{2g}^3)$; $[Fe(CN)_6]^{3-}$, $d^5(t_{2g}^5)$; $[Co(NO_2)_6]^{3-}$, $d^6(t_{2g}^6)$; $[PtCl_6]^{2-}$, $d^6(t_{2g}^6)$ 等。

(4) 一般说来, 四配位的配合物(四面体和平面四边形)比相应的六配位八面体配合物反应速率快, 如非常稳定的 $[Ni(CN)_4]^{2-}$ 配阴离子可非常迅速地同 $^{14}CN^-$ 发生交换反应, 而稳定性相近的六配位 $[Mn(CN)_6]^{4-}$ 和 $[Co(CN)_6]^{3-}$ 与 CN^- 的交换速率却是慢的。

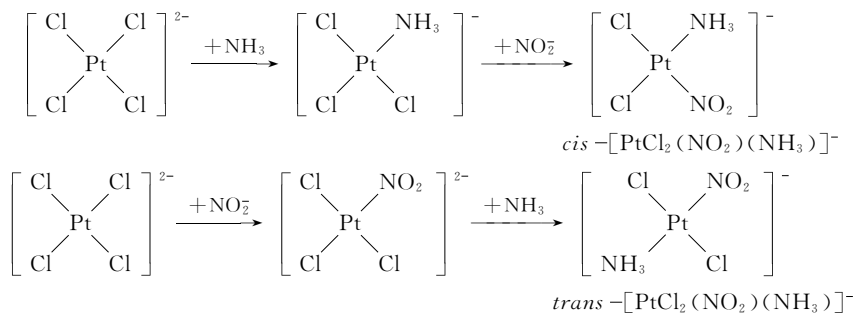
(5) 八面体配合物的取代反应如果按 S_N1 机理进行,那么中间物就是配位数为 5 的四方锥体或三角双锥体配合物;如果按 S_N2 机理进行,则中间物是配位数为 7 的五角双锥体配合物。然而不管是 D 机理还是 A 机理,形成中间配合物的步骤都是决速步骤(慢反应),故可考查八面体配合物和相应的中间配合物的 CFSE 差值,该差值称为晶体场活化能,也即晶体场效应对反应活化能的贡献:

$$CFSE_{oh} - CFSE_{int} = CFAE$$

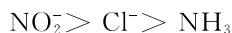
如果配合物的 CFSE 值越大(取绝对值),即配合物越稳定,则 CFAE 值越大,说明配合物构型变化时损失的 CFSE 越多,故需要较大的活化能,取代反应不易进行,相应的配合物就是惰性的;相反地,如果 CFAE 是负值或等于零,说明获得了额外的 CFSE 或无 CFSE 损失,故反应进行得比较快,相应的配合物是活性的。例如, d^3 、 d^8 组态的八面体配合物按 S_N1 和 S_N2 机理进行取代时, CFAE 分别为 $0.20\Delta_o$ ($1.20 - 1.00\Delta_o$) 和 $0.426\Delta_o$ ($1.20 - 0.774\Delta_o$),故反应较慢,相应的配合物为惰性的;而 d^0 、 d^{10} 的 CFAE 为零, d^1 、 d^2 的 CFAE 为负值,故反应较快,相应的配合物是活性的。

3.5.4 反位效应

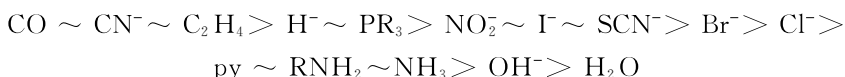
$[PdCl_4]^{2-}$ 、 $[PtCl_4]^{2-}$ 两种配离子可与一系列配体如 Br^- 、 I^- 、 CN^- 、 PR_3 、 NH_3 、 SR_2 等发生取代反应,形成各式各样的配合物。但当取代试剂加入的顺序不同时,得到的产物不同(不同异构体),其规律由所谓“反位效应”(trans-effect)来决定。反位效应的定义为:在平面四边形配合物中,一个已配位的配体对于反位上的配体的取代速率的影响,或者说对于其反位配体的活化作用。例如, $[PtCl_4]^{2-}$ 与 NH_3 及 NO_2^- 发生二次取代反应,由于加入 NH_3 和 NO_2^- 的次序不同,分别得到 *cis*- $[PtCl_2(NO_2)(NH_3)]^-$ 和 *trans*- $[PtCl_2(NO_2)(NH_3)]^-$ 异构体,其反应过程如下:



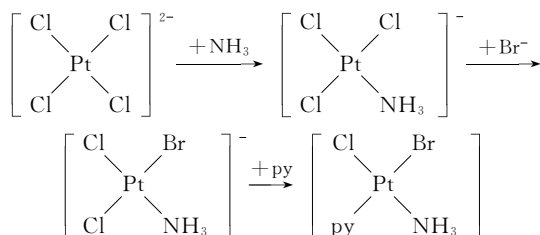
由上述反应结果可知, Cl^- 、 NH_3 和 NO_2^- 存在如下的反位效应次序:



对 Pt(II) 配合物取代反应的一系列研究, 得出了反位效应从大到小的次序为:



排在越前面的取代基, 活化作用越强, 对位上的配体越易离去。反位效应是平面四边形配合物进行取代反应的一个重要特点, 它在说明已知合成方法的原理和制备各种配合物时很有用处。例如, 从 $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ 出发, 按如下步骤反应, 可制得 $[\text{PtClBr}(\text{NH}_3)(\text{py})]$ 中的一个特定的异构体:



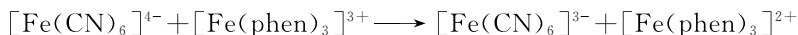
必须指出, 反位效应次序是一个经验次序。它是在研究大量的 Pt(II) 配合物的基础上得到的。至今尚未找到一个对一切金属配合物都适用的反位效应次序。而且, 即使对于 Pt(II) 配合物也常有例外。

3.5.5 电子转移反应机理

1. 外界反应机理(outer sphere mechanism)

溶液中配合物发生氧化还原反应时的电子转移往往是外界电子转移, 这种机理中, 氧化还原中心(即氧化态发生变化的原子)的配位层只发生极小的变化。溶液中的反应离子通过扩散相遇在一起, 在短暂的外界接触中, 电子从一个离子转移到另一个离子。产物通过扩散彼此分开, 原先各自的配位层原封不动, 金属与配体之间的键长可能因中心离子氧化态的变化而产生微小的调整, 以适应中心金属离子半径的新变化, 反应中没有发生化学组成的变化。例如, 将一个 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 溶液和一个 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_4]$ 溶液混合, 如果 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 配离子失去一个电子, 而 $[\text{Fe}(\text{CN})_4]^{3-}$ 得到一个电子, 这时虽然反应混合物组成没有变化, 但发生了电子转移过程。如果我们只将其中一个配阴离子的 CN^- 用 ^{14}C 作标记, 这时便可以研究这个 ^{14}C 原子以多快的速度出现在另一个配阴离子中。研究结果表明, 该反应是一快反应, 其二级速率常数为 $10^3 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ (25°C)。这个速率远远大于配阴离子间配体交换的反应速率, 因此它是一个简单的电子转移反应, 既没有化学组成变化, 也没有热量变化。发生外界电子转移的两个配阴离子, 越是靠得近越有利于电子的转移, 一般认为发生电子转移的两个配

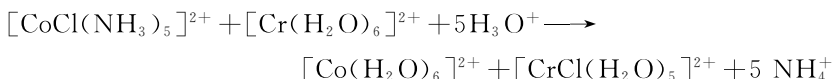
阴离子之间的距离应 ≤ 4 nm。实验研究还发现,含有菲咯啉和 CN^- 配体的配阴离子比相应的含有 H_2O 和 NH_3 配体的配离子电子转移速率更快,因为电子在前两种配体中离域化程度高于后两种,前者可以有效地降低电子转移的能垒。例如:



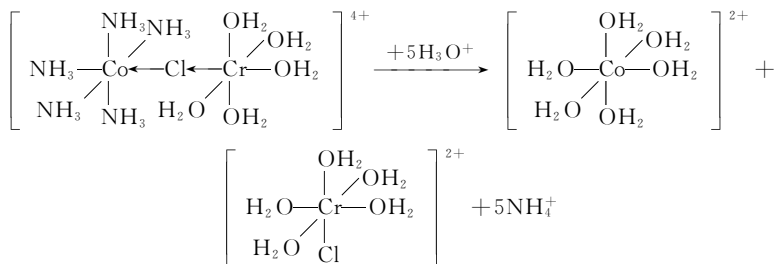
两个反应物都具有惰性的配位层,在极短的氧化还原反应时标内也不可能发生配体取代过程,唯一可能的机理是两个配合物离子通过外界接触实现电子转移。

2. 内界反应机理(inner sphere mechanism)

按此机理进行的电子转移反应,氧化剂和还原剂通过一个桥联基团连接起来,电子通过该桥联基团迁移。例如,下述反应:



这里, Co^{3+} 被还原至 Co^{2+} , Cr^{2+} 被氧化成 Cr^{3+} 。Taube 对该反应的机理进行了详尽的研究,认为氧化剂与还原剂通过 Cl^- 相连,形成一个双核活化配合物, Cl^- 在 Co^{3+} 与 Cr^{2+} 之间架起一座通过电子的桥梁,犹如在 Co 电极和 Cr 电极之间连了一根铜导线,使电子顺利通过, Cr^{2+} 顺利被氧化,由于 Cr^{3+} 吸引 Cl^- 比 Co^{2+} 强很多,结果 Cl^- 进入 Cr^{3+} 配离子内界,由于电子转移是在配合物的内界中进行的,故称为内界机理。



为了证明上述机理,Taube 设计了一个试管实验,证明上述机理的合理性。在 HCl 中用金属 Zn 还原 CrCl_3 制得 CrCl_2 ,将以 ^{36}Cl 标记的配离子 $[\text{Co}^{36}\text{Cl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ 溶解在上述 CrCl_2 盐酸溶液中, $[\text{Co}^{36}\text{Cl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ 经还原后,产物为 $[\text{Cr}^{36}\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ 和 $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$,而且 $[\text{CrCl}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ 中只含 $^{36}\text{Cl}^-$ 不含 $^{35}\text{Cl}^-$,说明 $[\text{CrCl}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ 配离子的 Cl^- 来自 $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$,而不是来自溶液(反应介质)中。这就证明上述机理中确实存在桥联双核活化配合物。实验中还发现,可以充当上述反应桥联基团的阴离子还有 SCN^- 、 N_3^- 、 PO_4^{3-} 、 CH_3COO^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 SO_4^{2-} 等。

参考文献



- 1 Basolo F. Coordination Chemistry. Science Reviews, 1987
- 2 罗勤慧等. 配位化学. 南京:江苏科学技术出版社, 1987
- 3 张祥麟等. 配位化学. 长沙:中南工业大学出版社, 1985
- 4 F. A. 科顿等. 高等无机化学. 第三版中译本. 下册. 第二十章. 1980
- 5 罗杰·德科克等. 化学结构和成键. 合肥:安徽教育出版社, 1980
- 6 Kettle S F A. Physical Inorganic Chemistry, Oxford University Press, 1998
- 7 申泮文主编. 无机化学. 北京:化学工业出版社, 2002
- 8 M. 奥钦, H. H. 雅费著. 对称性轨道和光谱. 徐广智译. 北京:科学出版社
- 9 Douglas B E, Hollingsworth C A. Symmetry in Bonding and Spectra. Academic Press Inc. 1985
- 10 Lever A B P. Inorganic Electronic Spectroscopy. 2nd ed. Elsevier, 1984
- 11 Jolly W L. Modern Inorganic Chemistry. McGrawHill Book Company, 1984
- 12 Huheey J E. Inorganic Chemistry. Harper & Row, 1983

习题



3.1 试判断下列配离子的几何构型和电子结构:

$[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ (抗磁性); $[\text{NiF}_6]^{4-}$ (两个成单电子);

$[\text{CrF}_6]^{4-}$ (4 个成单电子); $[\text{AuCl}_4]^-$ (抗磁性);

$[\text{FeCl}_4]^-$ (5 个成单电子); $[\text{NiF}_6]^{2-}$ (抗磁性)

3.2 画出下列各配合物(配离子)所有可能的异构体:

$[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]^+$, $[\text{Be}(\text{gly})_2]$, $[\text{RhBr}_2(\text{en})_2]^+$, $[\text{PtBr}_2\text{Cl}_2(\text{en})]$

$[\text{Ir}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{Cl}_2]^{3-}$, $[\text{Cr}(\text{gly})_3]$, $[\text{Pt}(\text{gly})_2]$, $\text{gly} = \text{glycine}$, 甘氨酸

3.3 (a) 已知配合物 $[\text{M}(\text{A}-\text{B})_2]$ 和 $[\text{M}(\text{A}-\text{B})_2\text{X}_2]$ 型的配合物都是旋光活性的, 请分别画出它们的几何结构。

3.4 紫红色的 $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 在可见区的吸收光谱如图 3-2 所示, 其最大吸收峰位置对应于 $20.3 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$, 并在该最大吸收峰位置的右边(低频方向)出现一个肩峰, 试用晶体场理论解释上述肩峰的由来。

3.5 下列配离子中哪些属于高自旋构型?

(a) $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$; (b) $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$; (c) $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$;

(d) $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$; (e) CoCl_4^{2-} ; (f) $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$

3.6 下列配合物或配离子中属于低自旋构型的是:

(a) $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$; (b) $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$; (c) $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$; (d) CoF_6^{3-}

3.7 对于 CoF_6^{3-} 配离子, 下面的哪项论述是正确的?

(a) CoF_6^{3-} 的晶体场分裂能大; (b) F^- 为强场配体;

(c) CoF_6^{3-} 是顺磁性的; (d) 所有论述都不正确。

3.8 下列配离子中,哪一种可能产生 Jahn-Teller 效应?

(a) $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$; (b) $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$; (c) $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$; (d) $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$

3.9 试画出配合物 $[\text{Co}(\text{NO}_2)_3(\text{NH}_3)_3]$ 可能存在的几何异构体。

3.10 下列配合物中,哪些具有平面四边形结构:

(a) FeCl_4^{2-} ; (b) $\text{Ni}(\text{CO})_4$; (c) PtCl_4^{2-} ; (d) CoCl_4^{2-}

3.11 完成下列制备配合物的反应:

(a) $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_3 + \text{O}_2 \longrightarrow$

(b) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \longrightarrow$

3.12 给下列配合物命名并画出其结构:

(a) $\text{Ni}(\text{CO})_4$; (b) $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$; (c) $[\text{CoCl}_4]^{2-}$; (d) $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$

3.13 画出下列配合物可能存在的几何异构体:

(a) 八面体 $[\text{RuCl}_2(\text{NH}_3)_4]$; (b) 平面四边形 $[\text{IrH}(\text{CO})(\text{PR}_3)_2]$;

(c) 八面体 $[\text{Co}(\text{NO}_2)_3(\text{NH}_3)_3]$; (d) 八面体 $[\text{CoCl}_2(\text{en})(\text{NH}_3)_2]^+$

3.14 Co^{2+} 的四面体配合物都比 Ni^{2+} 的相应的四面体配合物稳定,但是 Ni^{2+} 的弱场正八面体配合物都比 Co^{2+} 的相应的正八面体配合物稳定。请通过计算说明其原因。

3.15 利用配位场理论知识确定下列配合物的各项性质(填写下表):

(a) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$; (b) $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$; (c) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$; (d) $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$;

(e) $[\text{W}(\text{CO})_6]$; (f) 四面体 $[\text{FeCl}_4]^{2-}$

	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)
强场或弱场						
电子组态						
$t_{2g}^n e_g^n$ 或 $e^m t_{2g}^n$						
未成对电子数						
CFSE						

3.16 写出下列各配合物的结构式:

(a) pentaamminechlorocobalt(III) chloride: _____;

(b) hexaaquairon(3+) nitrate: _____;

(c) cis-dichlorobis(ethylenediamine)ruthenium(III): _____;

(d) μ -hydroxobis(pentaamminechromium(III)) chloride: _____.

3.17 一粉红色固体的实验式为 $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 其溶液也呈粉红色, 用 AgNO_3 溶液滴定时迅速生成 3 mol AgCl 沉淀, 粉红色固体受热失去 1 mol H_2O , 生成紫色固体, 其中 $\text{NH}_3 : \text{Cl} : \text{Co}$ 的比例不变。紫色固体溶解后其溶液的摩尔电导值比粉红色溶液小, 试推断(画图)粉红色和紫色两个八面体配合物的结构, 并分别给以命名。

3.18 画出下列配合物(配离子)可能存在的各种几何异构体和旋光异构体:

(a) $[\text{Cr}(\text{e})_3]$ (e = 甘氨酸根离子, $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COO}^-$); (b) $[\text{Co}(\text{NO}_2)_2\text{Cl}_2(\text{NH}_3)_2]^-$

3.19 已知 M 为配合物的中心原子, A、B、C 为配体, 在具有下列化学式的配合物中, 哪一种配合物有两种几何异构体?

- (a) MA_5B ; (b) MA_6 ; (c) $\text{MA}_2\text{B}_2\text{C}_2$;
(d) MA_2BC (平面四边形); (e) MA_2BC (四面体)

3.20 根据晶体场理论, 依据下列配离子的性质, 写出它们的 d 电子的排布结构, 并计算其磁矩 μ_s 。

配离子	成对能 P/cm^{-1}	Δ/cm^{-1}	d 电子排布	磁矩 $\mu_s (\mu_B)$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	17 800	23 000		
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	26 500	13 700		

3.21 第一系列二价过渡金属离子的晶体半径如下表所示。写出它们在八面体弱场中的 d 电子排布, 并解释离子半径变化的规律。

离子	Ca^{2+}	Ti^{2+}	V^{2+}	Cr^{2+}	Mn^{2+}	Fe^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}
r/pm	99	80	73	80	90	85	80	76	80	83
d^n										
电子排布										

3.22 对比配合物 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SO}_4$ 和 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$:

- (a) 分别说明它们是低自旋还是高自旋配合物;
(b) 画出它们的中心金属离子的 d 电子排布;
(c) 分别计算它们的 LFSE;

3.23 粉红色氯化钴的水溶液中加入过量氨水, 生成的沉淀溶解后得黄色溶液。放置过夜, 溶液变为橙黄色。

- (a) 写出各种颜色溶液中, 配离子的名称和化学式;
(b) 实验测知放置后的橙黄色溶液变成抗磁性, 试画出各种配离子的中心离子的 d 电子排布, 并指出它们的几何构型;
(c) 已知最终的钴离子电子结构属于低自旋构型, 分裂能为 $23\,000\text{ cm}^{-1}$, 试计算其晶体场稳定化能(CFSE)。

3.24 d^n 组态离子的谱项在八面体场中如何分裂。

3.25 什么是 Orgel 图? 什么是 Tanabe – Sugano 图, 以 d^7 组态配离子为例, 说明它们之间的区别。

3.26 谱项之间的电子跃迁需遵循什么样的规则?

3.27 d^1 和 d^9 配离子的谱项和 Orgel 图有什么关系? 它们的吸收光谱有何异同? 为什么?

3.28 说明无水 CuSO_4 、 $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ 和 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 的颜色差异, 并指出产生这些差异的原因。

- 3.29 指出 $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ 和 $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 的颜色有何特征? 说明其原因。
- 3.30 MnO_4^- 中 Mn 为 d^0 组态, 为什么它能有很深的颜色? 说明颜色的来源。
- 3.31 为什么四面体配合物中的 $d-d$ 跃迁吸收带比相应的八面体配合物强?
- 3.32 试举例说明 Fe^{3+} 在高自旋 O_h 配合物中的吸收与在低自旋 O_h 配合物中的吸收, 有何区别?
- 3.33 讨论下列配离子的电子吸收光谱:
 CoF_6^{3-} (高自旋) NiCl_4^{2-} $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ (高自旋)
- 3.34 CrO_4^{2-} 离子是 d^0 配合物, 但它能呈现颜色, (a) 解释显色的原因; (b) 预言它的跃迁能量比 Mn_4^{+} 高还是低?
- 3.35 指出下列各对中, 吸收强度较弱者, 并说明原因。
(a) 对 $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 中的 ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}$ 和 ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^1\text{T}_{1g}$;
(b) 对 $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 中的 ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}$ 和 $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ 中的 ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_1$;
(c) 对 $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 和 $[\text{CrCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ 的第一吸收带的 ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}$;
(d) $[\text{VF}_6]^{3-}$ (d^2) 中的 ${}^3\text{T}_{1g} \rightarrow {}^3\text{T}_{2g}$ 和 ${}^3\text{T}_{1g} \rightarrow {}^3\text{A}_{2g}$ 。
- 3.36 实验测得 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 的电子吸收光谱表现为一个很宽的吸收带, 并且该吸收带是由一个主峰 ($10\,400\text{ cm}^{-1}$) 和一个肩峰 ($8\,300\text{ cm}^{-1}$) 构成。试说明这些吸收带的来源。
- 3.37 实验测得 $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 的电子吸收光谱表现出两个对称分布的吸收带 $16\,500\text{ cm}^{-1}$ 和 $24\,700\text{ cm}^{-1}$ 以及两个非常弱的峰 $8\,000\text{ cm}^{-1}$ 和 $12\,500\text{ cm}^{-1}$, 请说明这些吸收带的归属。