

为什么 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ 与 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 的颜色不同?

章 慧

(厦门大学化学系 361005)

摘要 结合对 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ 与 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 的颜色的比较,阐述配体场理论中有关电子组态、能级、轨道、配体场谱项及谱项间跃迁等基本概念及难点。即使不做严格的量子化学计算,从直观的物理模型、简单的分子轨道理论、群论方法及有关谱图中也能获得有用信息。

“为什么 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ 与 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 的颜色不同?”是 R. L. Decock 与 H. B. Gray 在其结构化学专著^[1]中的有关配位化学思考题。虽然两个络离子都是典型的经典络合物,但是对前者的电子光谱图(尤其是对 $d-d$ 跃迁)的讨论却不多见^[2]。在配位化学教学中讲授配体场理论一章时,结合 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^{2+}$ 的紫外可见光谱图的研究选解这道题目,能够很好地配合课堂教学,阐述配体场理论中有关电子组态、能级、轨道、配体场谱项及谱项间跃迁等基本概念及难点,使学生开发创造性思维,融会贯通并活用所学知识;即使不做严格的量子化学计算,从直观的物理模型、简单的分子轨道理论、群论方法出发由有关谱图中也能获得有用信息。

一、有关基本概念

1. 电子组态 络合物(分子或离子)的电子组态可定义为络合物中的电子在其分子轨道上按一定规则所作的排布。例如 $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ 、 $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ 的基态电子组态可分别简写为 $(t_{2g})^3(e_g)^2$ 与 $(t_{2g})^4(e_g)^2$ 。

2. 能级 由体系(分子或离子)总能量所决定的排布电子的能量高低顺序。

3. 配体场谱项 过渡金属自由离子谱项在不同对称性配位环境中分裂所产生的分量谱项称为配体场谱项。换言之,配体场谱项是处于某一对称性环境下的同一电子组态中由于电子间互斥作用可以有所不同而产生的能量不同的状态,这些状态的总自旋角动量、总轨道角动量都有所不同。每一个谱项都代表着该组态中所有 n 个 d 电子的一种排布方式,即谱项代表着整个体系的一种运动状态,也称谱项波函数^[3](用大写符号标记)。每一个谱项相当于一个能级。

4. 轨道 量子力学中,轨道是对经典物理学中“轨道”概念的扬弃,代表单电子体系的某种运动状态,是单电子波函数(用小写符号标记)。对于多电子分子(或离子),当把其它电子和核形成的势场当作平均场来处理时,轨道也用来近似表示体系中某个单电子的运动状态^[4]。

5. 轨道与谱项分属不同的概念 应注意单电子轨道与多电子谱项的区别和联系。例如, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ (d^6)的中心离子 Co^{3+} 的五个 d 轨道在八面体场中分裂成两组轨道 t_{2g} 和 e_g , 其基态电子组态 $(t_{2g})^6$ 的配体场谱项是 $^1A_{1g}$, 表示低自旋态 6 个 d 电子只有一种排布方式;而其第一激发态 $(t_{2g})^5(e_g)^1$ 组态的配体场谱项有 $^1T_{1g}$ 、 $^3T_{1g}$ 、 $^1T_{2g}$ 和 $^3T_{2g}$ 四种状态,表示处在 $(t_{2g})^5(e_g)^1$ 组态的 6 个 d 电子有四种能量不同的排布方式。以上状态(谱项)形成不同的能级(但群论本身不能判断新能级的顺序),按选择定则从一种状态变化到另一种状态,就引起不同能量的谱项

间跃迁。因此,在多电子体系中,谱项和轨道是两个完全不同的概念。严格地说,多电子体系的 $d-d$ 跃迁,要用配体场谱项间的跃迁描述,而配体场谱项的能级高低的定量数据,可由量子力学处理获得^[2,3]。对于“单”电子(包括单空穴)体系,轨道符号与谱项符号在形式上一致,可用轨道间跃迁表示 $d-d$ 跃迁(例如 d^1 和 d^9 体系)。作为极粗略的近似,在本科配位化学教学中有时也用轨道间跃迁处理多电子体系。

二、用轨道间跃迁解释两个络离子的 λ_{\max}

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ 具有 C_{4v} 对称性,可用直观的物理模型(设 Cl^- 配体位于 z 轴上),参照 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 的配体场能级,画出其定性的 d 轨道分裂图(图 1)。

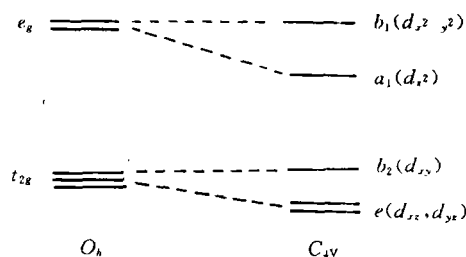


图 1 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} (O_h)$ 与 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+} (C_{4v})$ 的 d 轨道分裂图

已知 $\text{Co}^{3+} (d^6)$ 络合物多为低自旋态, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 能量最低的轨道间跃迁为 $t_{2g} \rightarrow e_g$, 跃迁能为 $10 D_q$, 可指定为 $\lambda_{\max} = 477 \text{ nm}$ 处的吸收峰。对于 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$, 其基态电子组态为 $(e)^4 (b_2)^2$, 由基态到激发态的几个能量不同的跃迁可能是: (1) $e \rightarrow a_1$; (2) $e \rightarrow b_1$; (3) $b_2 \rightarrow a_1$; (4) $b_2 \rightarrow b_1$ 。从络合物的配位环境看, 跃迁能(4)与 $10 D_q$ 相当, 跃迁能(2)大于 $10 D_q$, 跃迁能(3)则较小, 只有跃迁能(1)较符合题意, 可将 $\lambda_{\max} = 534 \text{ nm}$ 处的吸收峰指定为 $e \rightarrow a_1$ 的跃迁。因为 Cl^- 是比 NH_3 更弱的配体, 故最大吸收峰向长波方向移动, 两个络离子的颜色不同, 即 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 为橙黄色, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ 呈红紫色。

三、用配体场谱项指定两个络离子的 $d-d$ 跃迁

更为严谨地应当用群论方法考察 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$, 其电子状态是当 O_h 对称性降低至 C_{4v} 时, 由 O_h 对称性的络合物 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 的各种状态分裂出来的。已知 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 的基态按

O_h	C_{4v}
$^1A_{1g}$	1A_1
$^1T_{1g}$	$^1A_2 + E(T_1)$
$^1T_{2g}$	$^1B_2 + E(T_2)$

$^1A_{1g}$ 变换, 它的两个自旋相同的激发态是 $^1T_{1g}$ 和 $^1T_{2g}$ 。 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 的 $^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{1g}$ 出现在 477 nm (21.01 kK , $1 \text{ kK} = 10^3 \text{ cm}^{-1}$) 处^[5](见图 2(a)), 它是振动-电子偶合允许的^[6]。根据 O_h 群的相关表, O_h 与 C_{4v} 各种状态的对应关系见左表。在 C_{4v} 特征标表中, z 是属于 A_1 表示, (x, y) 同属于 E 表示, 根据电偶极矩跃迁的对称性选择定则^[6,7], 跃迁始态和终态波函数的直积所形成的各种不可约表示如下

跃迁类型		$^1A_1 \rightarrow ^1A_2$	$^1A_1 \rightarrow ^1B_2$	$^1A_1 \rightarrow ^1E$
$\psi_i \psi_j$ 直积		A_2	B_2	E
跃迁 判别	z	禁阻	禁阻	禁阻
	x, y	禁阻	禁阻	允许

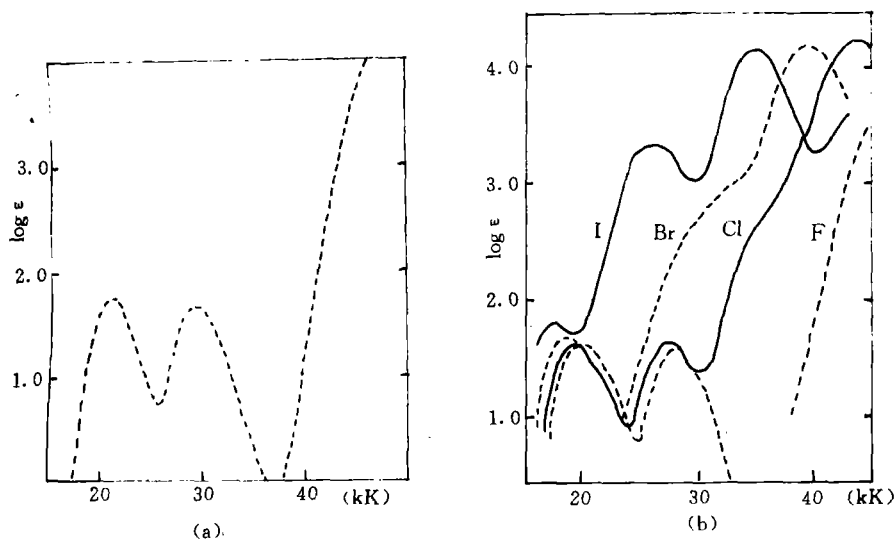


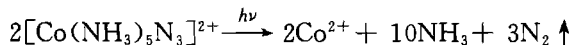
图 2 (a) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 的吸收光谱 (b) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^{2+}$ 的吸收光谱 ($\text{X}^- = \text{卤素离子}$)

在 ${}^1\text{A}_1 \rightarrow {}^1\text{E}$ 跃迁中, $\psi_i\psi_j$ 的直积所属的不可约表示与跃迁矩算符 μ_e 的分量 (x, y) 所属的不可约表示相同, 说明被积函数的直积包含全对称表示 A_1 , 跃迁矩积分不为零。所以只要用谱项波函数的对称性就可判断该跃迁是对称性允许的 (具有 x, y 偏振^[6]), 可将 ${}^1\text{A}_1 \rightarrow {}^1\text{E}(\text{T}_1)$ 指定为 $\lambda_{\text{max}} = 534 \text{ nm}$ (18.72 kK) 的吸收峰; 另一个允许跃迁为 ${}^1\text{A}_1 \rightarrow {}^1\text{E}(\text{T}_2)$, 可指定为 $\lambda = 364 \text{ nm}$ (27.50 kK) 的另一个吸收峰^[2] (见图 2(b))。其它两个自旋允许跃迁皆为对称性禁阻, 可能通过振动-电子耦合等机理获得一些强度^[7], 如出现肩峰的 ${}^1\text{A}_1 \rightarrow {}^1\text{A}_2$ 跃迁^[8] (21.35 kK), ${}^1\text{A}_1 \rightarrow {}^1\text{B}_2$ 跃迁则可能被对称性允许带所掩盖。图 2(b) 证实了上述预测基本正确。

四、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^{2+}$ 紫外可见光谱的有关细节^[2]

1. 在 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^{2+}$ 系列络合物中, 可见光区 λ_{max} ($d-d$ 跃迁) 按 $\text{X}^- = \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$ 顺序略为红移 (见图 2(b)), 这与光谱化学序列一致。

2. 由于能观察到的荷移 (CT) 跃迁一般为允许跃迁, 故它们一般表现出较高的强度 ($\epsilon > 10^3$)。在 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^{2+}$ 中, 随 $\text{X}^- = \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$ 配体的 π 电子给予能力增强, $\text{L} \rightarrow \text{M}$ 带向长波方向移动, 说明配体的还原性增强。 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{F}]^{2+}$ 的 CT 带出现在高于 40 kK 处, 而 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{I}]^{2+}$ 的 CT 带甚至掩盖了该络离子的第二个 $d-d$ 跃迁带, 出现在约 26 kK 处。 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^{2+}$ 中的 $\text{L} \rightarrow \text{M}$ 跃迁相当于基本定域在 X^- 上的一个电子向 $\text{Co}(\text{III})$ 的 d 轨道的转移, 但由于激发态的短寿命, 并无净氧化还原发生。如果 CT 带出现在可见光区或照射光的能量足够高, 体系就可能发生自发的或光化学的氧化-还原反应, 导致络合物的解离。例如 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{N}_3]^{2+}$ 在 30 kK 处有强的 $\text{L} \rightarrow \text{M}$ 带 ($\log \epsilon = 4$), 在酸性介质中, 可以发生下面的光化学反应并放出氮气^[9]:



3. 自旋允许的 $d-d$ 跃迁带通常具有较低的强度^[7]。在可见光区 $\epsilon_{\text{max}} \approx 10 \sim 100$ 的谱带常包括那些稍为变形的八面体络合物 (也称准八面体络合物) 的对称性弱允许跃迁 (如上述的

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ 的 ${}^1A_1 \rightarrow {}^1E$ 跃迁)和正八面体络合物的振动—电子偶合允许跃迁(如 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 的 ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$ 跃迁)。在 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^{2+}$ 系列络合物中, $d-d$ 跃迁的 ϵ_{max} 按 $\text{X}^- = \text{F}^-$ 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 的顺序略为增加(见下表^[10]),说明络合物的变形性(或不对称程度)依次增大。当

X	NH_3	F^-	Cl^-	Br^-	I^-	N_3^-
$\lambda_{\text{max}}(\text{nm})$	477	514	534	549	580	519
ϵ_{max}	48	50	51	59	79	257

X^- 为卤离子时, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^{2+}$ 的 ϵ_{max} 值差别很小,而且与 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 的 ϵ_{max} 相近,表明八面体仍然是它们的有效对称性,即它们的“生色环境”基本相同。而叠氮基五氨合钴(Ⅲ)离子的高 ϵ_{max} 值不但说明该络合离子已明显偏离正八面体构型,还意味着 $\text{Co}(\text{Ⅲ})$ 与“软”配体 N_3^- 之间的共价作用相当强。

参 考 文 献

- Decock R L, Gray H B. *Chemical Structure and Bonding*. Benjamin & Cumming Inc., 1980:413
- Douglas B E, Hollingsworth C A. *Symmetry in Bonding and Spectra*. Academic Press Inc., 1985:260,289—290
- 徐志固编著. 现代配位化学. 化学工业出版社, 1987:57,75
- 周公度编著. 结构化学基础. 北京大学出版社, 1989:108—109
- Siebert H, *Anorg Z. Allgem. Chem.*, 1964;327(1):63
- (美)F. A. 科顿著. 刘春万等译. 群论在化学中的应用. 科学出版社, 1980:103—105,283—292
- 章慧. 大学化学, 1992;7(5):19—23
- Wentworth R A D *et al. Inorg. Chem.*, 1965;4(5):709
- 周永治编著. 分子结构分析. 化学工业出版社, 1991:222—228
- 日本化学会编. 无机化合物合成手册(第三卷). 化学工业出版社, 1988:216—232

(上接第 57 页)

参 考 文 献

- Butler I S, Harrod J F. *Inorganic Chemistry Principles and Applications*. The Benjamin/Cummings Publishing Company, Inc., 1989:37
- Shriver D F, Atkins P W, Langford C H. *Inorganic Chemistry*. Oxford University Press, 1990:25
- 浙江大学普通化学教研组编. 原子结构. 北京:人民教育出版社, 1982:90
- Vanquicken borne L G, Pierloot K, Devoghel D. *Inorg. Chem.*, 1989;28:1805—1813
- Scerri E R. *J. Chem. Educ.*, 1989;66:481
- 张智勇, 廖代正. 化学通报, 1985;(4):51—58
- Masterton W L, Slowinski E J 著. 华彤文, 方锡义等译. 化学原理. 北京:北京大学出版社, 1980:188
- 刘承东. 山东师范大学学报(自然科学版), 1993;8(4)(增刊):215
- Cotton F A, Wilkinson G. *Basic Inorganic Chemistry*. John Wiley & Sons, Inc., 1976:39
- 唐有祺. 大学化学, 1987;2(1):1
- Nielsen J R. *Niels Bohr Collected Works(Vol. N)*. North-Holland Publishing Company, Inc., 1977:69