

知识介绍

具有相似内界的络合物及其颜色和构型

章 慧 陈再鸿 朱亚先 刘新锦

(厦门大学化学系 福建 361005)

摘要 通过对 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ 与 $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$ 等络合物颜色的分析,探讨了不同络合物内界的相似性,说明了络合物颜色不同的起因;用电子光谱、CD 光谱等实验数据分析了具有相似内界的系列络合物 $[\text{Co}(\text{N})_6]^{3+}$ 和 $\text{cis}-(\text{N})-[\text{Co}(\text{N}_2\text{O}_4)]^-$ 的颜色和构型,纠正了某些错误观点。

在王正工等的“钴()氨配合物及配离子的颜色”一文中^[1]有一段话:“笔者未能合成 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$,但所合成的 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ 与前者有相似的内界,两者均为二价配离子,其颜色也应相近”。作者认为,这种说法值得商榷,否则将对学生学习配位化学产生误导。

关于络合物的颜色,作者曾经发表过两篇文章^[2~3],其内容亦涉及到钴()/()络合物。本文将从配位化学的基本概念出发,对一些钴()/()络合物的颜色和构型作出进一步探讨。前文^[2]已对产生跃迁强度的机理作出详细探讨,此处不再赘述。

1 关于络合物内界的相似性

1.1 络合物内界的定义

武汉大学等校主编的《无机化学》教材^[4]对络合物的内界是这样定义的:“中心离子与配位体构成了配合物的内配位层(或称内界),通常把它们放在方括弧内。内界中配位体的总数(单基的)叫配位数,……”。而徐光宪先生在《物质结构》一书^[5]中则把络合物的内界定义为络合单元:“凡是由含有孤对电子或 键组成的分子或离子(称为配体)与具有空的价电子轨道的原子或离子(统称中心原子)按一定的组成和空间构型结合成的结构单元”。由此可见,络合物的内界(或络合单元)是由中心离子及配体两部分组成的。考虑不同络合物内界的相似性,不但要同时考虑中心原子和配体,而且还要考虑整个络合单元的组成和空间构型。

1.2 关于络合物内界的相似性

目前对于络合物内界的相似性并没有现成的定义。根据作者多年从事配位化学教学与科研的经验,是否可以把“相似的内界”理解为:不同络合单元的中心金属及其所带电荷数是相同的,而且中心金属具有相同的配位数,其周围有着相似的配位环境(配位原子相同、空间构型基本相同)。虽然更严格地从群论的观点来看,它们的对称性可能是不同的。

1.3 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ 与 $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$ 的内界并不相似

我们可以说 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ (O_h)、 $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ (D_3)、 $[\text{Co}(\text{phen})_3]^{3+}$ (D_3)、 $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{3+}$ (D_3) 的内界是相似的,因为它们都可以看作准八面体构型的 $[\text{Co}(\text{N})_6]^{3+}$;同理, $[\text{Co}(\text{edta})]^-$ ($1-\text{edta}^{4-}$ = 乙二胺四乙酸根)、 $[\text{Co}(\text{cdta})]^-$ (cdta^{4-} = 环己二胺四乙酸根)、 $[\text{Co}(\text{pdta})]^-$

(pdta⁴⁻ = 丙二胺四乙酸根)、*urfac*-[Co(ida)₂]⁻ (2 ida²⁻ = 亚氨基二乙酸根)、C₁-*cis*-(N)-[Co(gly)₂(ox)]⁻ (3 gly⁻ = 甘氨酸根)、[Co(ox)₂(en)]⁻ (4a ox²⁻ = 草酸根)、[Co(mal)₂(en)]⁻ (4b mal²⁻ = 丙二酸根)等络合物的内界也是相似的,因为它们都可以看作两个N处于顺位的准八面体构型 *cis*-(N)-[Co N₂O₄]⁻ (图1)。但却不能认为具有八面体构型的[Co(NH₃)₆]Cl₂和[Co(NH₃)₆]Cl₃的内界是相似的,因为它们的中心金属和配体虽然相同,却具有不同的氧化态;同样不能将[Co(NH₃)₆]Cl₂与[CoCl(NH₃)₅]Cl₂看作有相似的内界,因为它们中心金属氧化态和配位原子都不尽相同。*cis*-[CoCl₂(NH₃)₄]⁺ (蓝紫色)和 *trans*-[CoCl₂(NH₃)₄]⁺ (绿色)一类的络合物,它们的内界似乎是相同的,但却有不同的几何构型,在此不作为具有相似内界的络合物来讨论。

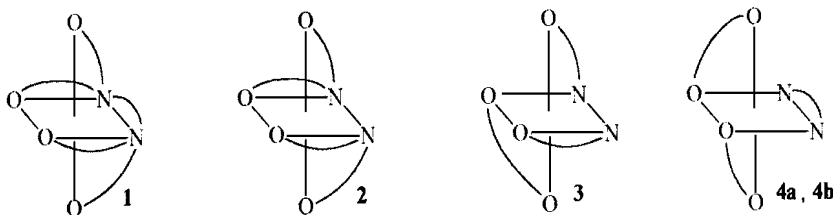


图1 *cis*-(N)-[Co N₂O₄]⁻ 系列络合物的绝对构型

2 什么样的络合物可能具有相似的颜色?

2.1 络合物颜色不同的起因

以上定义的意义在于:具有相似内界的络合物往往可能具有相似的电子光谱和 CD 光谱,可以作为系列络合物来研究。因为络合物的颜色不同与 *d-d* 跃迁能有关^[2],而 *d-d* 跃迁能的大小则与配体、中心金属、络合物的构型有关^[2,5]。一般规律是:配体场越强,中心金属的价态越高,络合物为平面正方形或八面体构型,其 *d-d* 跃迁能也就越大。只有在中心金属及其价态、配位原子、配位数相同,空间构型相似的情况下,其 *d-d* 跃迁能才相当。

对[Co(NH₃)₆]Cl₂和[Co(NH₃)₆]Cl₃而言,其他条件相同,只有中心金属离子的氧化态不同,其 *d-d* 跃迁能却有很大差别。因为随着中心离子氧化态的增加, ν_{max} 值增大。氧化态由二价到三价,一般 ν_{max} 值增加 50%。例如:

$$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} \quad \nu_{max} = 9300 \text{ cm}^{-1}$$

$$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} \quad \nu_{max} = 18600 \text{ cm}^{-1}$$

$$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+} \quad \nu_{max} = 10100 \text{ cm}^{-1}$$

$$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} \quad \nu_{max} = 23000 \text{ cm}^{-1}$$

其次,由于氧化态的变化,中心金属所含的 *d* 电子数是不同的,其自由离子谱项在八面体场中分裂形式亦不同,谱项之间的跃迁方式也随之不同。再者,由于络合物所呈现的颜色主要由可见区最大吸收峰 ν_{max} 的位置所决定^[2],由氧化态的差别导致跃迁能的差别使得可观测到的 ν_{max} 并不是相同类型的吸收带 ν_n (*n* 代表第 *n* 个吸收带)。再比较[Co(NH₃)₆]Cl₂与[CoCl(NH₃)₅]Cl₂,除了中心金属 Co 价态不同外,前者为 6 个 N 配位,而后者为 5 个 N 配位,故不能将它们称作具有相似的内界。有关数据如表 1 所示。

表 1 一些钴络合物的可见光谱数据及性质

络合物(点群)	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}(\)$	λ_{max} 的指定	跃迁形式	颜色	参考
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+} (O_h)$	496(11) ₃	$^4T_{1g}(P)$ $^4T_{1g}(F)$	振动电子偶合允许	蔷薇色	[2,6~8]
$[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+} (C_{4v})$	534(51) ₁	$^1E(T_1)$ 1A_1	对称性允许	紫红色	[3,6~8]
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} (O_h)$	477(48) ₁	$^1T_{1g}$ $^1A_{1g}$	振动电子偶合允许	橙黄色	[2,6~8]
$[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+} (D_3)$	464(88) ₁	$^1E(T_1)$ 1A_1 $^1A_2(T_1)$ 1A_1	对称性允许	橙黄色	[2,6~8]
$[\text{Co}(\text{phen})_3]^{3+} (D_3)$	455(99) ₁	同上	对称性允许	黄色	[2,6]
$[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{3+} (D_3)$	450(74) ₁	同上	对称性允许	黄色	[6]

因为 $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}(\)$ 取自不同参考文献,所列数据可能有微小差别。

2.2 相似内界的系列络合物一般有相似的颜色

由表 1 可见,系列络合物 $[\text{Co}(\text{N})_6]^{3+}$ 均为黄色或橙黄色。对系列络合物 $\text{cis}^-(\text{N})-[\text{CoN}_2\text{O}_4]^-$ 的光谱性质已作出充分的研究^[9-12],表 2 只列出其中一些络合物的数据。可以看到它们的特征吸收带的位置相差不大,故均为紫色或红紫色。如果不考虑吸收强度的差别,它们在可见区都出现两个结构对称的吸收峰,说明它们是具有“相似内界”的系列络合物。

表 2 系列 $\text{Co}(\)$ 络合物 $\text{cis}^-(\text{N})-[\text{CoN}_2\text{O}_4]^-$ 的吸收光谱和 CD 光谱

络合物	吸收光谱		CD 光谱		参考
	/ nm		/ nm		
- (-) ₅₄₆ ⁻ $[\text{Co}(\text{edta})]^-$ (1) 红紫色	538	347	578	+ 1.50	[9,10]
	375	246	504	- 0.76	
			416	+ 0.29	
- (-) ₅₁₇ ⁻ $\text{urfac}^- [\text{Co}(\text{ida})_2]^-$ (2) 紫色	559	150	592	+ 2.96	[10,11]
	375	134	510	- 3.14	
			413	+ 0.66	
- (-) ₅₄₆ ⁻ $\text{C}_1^- \text{cis}(\text{N})-[\text{Co}(\text{gly})_2(\text{ox})]^-$ (3) 红紫色	546	141	564	+ 2.48	[12]
	388	174	418	+ 0.09	
- (-) ₅₄₆ ⁻ $[\text{Co}(\text{ox})_2(\text{en})]^-$ (4a) 红紫色	541	109	581	+ 2.27	[9]
	383	172	537	- 0.39	
			415	+ 0.15	
- (-) ₅₁₇ ⁻ $[\text{Co}(\text{mal})_2(\text{en})]^-$ (4b) 红紫色	541	95	600	+ 3.09	[9,11]
	385	124	541	- 2.96	
			423	+ 0.91	

无相应数据; 该数据是取其对应体 $-(+)_{546}^+ [\text{Co}(\text{ox})_2(\text{en})]^-$ 数据的相反值。

2.3 对系列络合物 $\text{cis}^-(\text{N})-[\text{CoN}_2\text{O}_4]^-$ 的吸收强度的解释^[9]

表 2 列出的 5 个 $\text{cis}^-(\text{N})-[\text{CoN}_2\text{O}_4]^-$ 型络合物都是缺乏对称中心的光学活性络合物,它们的消光系数显然均大于系列络合物 $[\text{Co}(\text{N})_6]^{3+}$,因为前者的不对称程度更大。比较起来, $1 > 2 > 3 > 4a > 4b$,这与它们的螯环数分别为: $[\text{Co}(\text{edta})]^-$ (5 个)、 $[\text{Co}(\text{ida})_2]^-$ (4 个)、 $3 \sim 4b$ (3 个) 有关;因为螯环数减少使得分子内的张力依次减小,分子的变形程度减小。 $4a >$

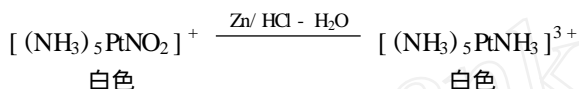
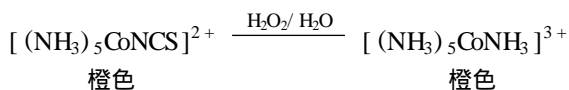
$4b$ 是由于涉及 ox^{2-} 的螯环为五员环, 而由 mal^{2-} 组成的螯环为六员环, 后者的刚性较小。3 和 4 消光系数的差别, 则可能与 gly^- 是不对称的双齿配体有关。

2.4 对系列络合物 $cis-(N)-[Co N_2O_4]^-$ 绝对构型的指定^[9,13]

根据络合物的绝对构型与 CD 光谱关联的经验规则^[13], 如果具有类似立体结构和电子结构的二(双齿)或三(双齿)手性络合物的绝对构型为 Δ , 其 CD 光谱在长波处的第一个吸收峰为正值; 若为 Λ 构型, 则为负值。由此可确定具有三个双齿配体的 3 ~ 4b 均为 Δ 构型。含多齿配体的络合物 1 和 2 的绝对构型难以用简单的关联来确定, 但可以用 Douglas 等提出的“环成对方法”决定该络合物的净手性, 如果净手性为 Δ , 上述关联法亦然。再者, 我们已经确定了与 1 和 2 具有相似内界的模型络合物 3 ~ 4b 的绝对构型, 因此也可以指定 1 和 2 为 Δ 构型。

2.5 “相似的内界”用于说明金属-配体键不断裂的取代反应^[14]

金属-配体键不断裂的取代反应被巧妙地用来合成某些金属络合物, 下面是一些例子:



从上述反应可以看出, 由于在取代反应中络合物的有效配位界(配位原子和构型)并未发生变化, 即产物与反应物具有相似的内界, 因此它们的颜色保持不变。

3 小结

综上所述, 在探讨具有相似颜色和构型的系列络合物时, 一般要考虑它们内界的相似性, 反之亦然。在大多数情况下, 这种关联是正确的。但也有一些例外, 当配位原子相同而配体场强度差别较大时, 也可能导致颜色不同, 例如:



有时具有不同内界的络合物也具有相似的颜色, 这可能只是一种巧合。另外, 当一系列络合物的颜色是由于荷移跃迁而不是 $d-d$ 跃迁所引起的, 它们的内界相似性与颜色之间就没有必然的联系。因此, 在作出这种关联时应当谨慎。通过所分析的络合物内界的相似性及有关数据, 说明 $[Co(NH_3)_6]Cl_2$ 与 $[CoCl(NH_3)_5]Cl_2$ 的内界并不相似, 不能以此作为它们具有“相近颜色”的根据。

参 考 文 献

- 1 王正工, 周凤岐, 常利民. 大学化学, 1993, 8(4): 17
- 2 章慧. 大学化学, 1992, 7(5): 19
- 3 章慧. 大学化学, 1996, 11(2): 49
- 4 武汉大学, 吉林大学. 无机化学. 第三版. 北京: 高等教育出版社, 1994

(下转第 42 页)

样加入大量的水稀释降低有色离子 Cr^{3+} 的浓度,这样,不致于因加入过多的水而使操作不便。

(5) 在样品的“缩分”过程中,可使学生了解误差传递的问题,还可训练学生更加小心和耐心地操作。我们已将上述 3 个半微量滴定实验在 3 个年级试行开出,效果良好,现已编入《分析化学实验》(第二版)教材中^[7]。

表 3 常量法和半微法测铜和维生素 C 结果对照表

项 目	铜合金中铜的测定		维生素 C 含量的测定	
	常量法	半微法	常量法	半微法
个别测定值 (%)	61.57	61.54	60.88	60.38
	61.54	61.48	60.92	60.33
	61.51	61.51	60.71	60.24
	61.51	61.51	60.80	60.42
	61.48	61.57	60.71	60.24
		61.51	60.71	
$\bar{x}/(\%)$	61.52	61.52	60.79	60.32
$s/(\%)$	0.034	0.031	0.094	0.081
n	5	6	6	5
F 检验	$F = 1.22$		$F = 1.34$	
	$F_{表} = 5.19$		$F_{表} = 6.26$	
	$F < F_{表}$		$F < F_{表}$	
t 检验	$t = 0$		$t = 8.75$	
	$t_{0.10,9} = 1.83$		$t_{0.10,9} = 1.83$	
	$t < t_{0.10,9}$		$t > t_{0.10,9}$	

参 考 文 献

- 1 周宁怀,宋学梓主编.微型化学实验.杭州:浙江科学技术出版社,1992
- 2 王洪英,方国春,王高波.大学化学,1996,11(5):38
- 3 朱兵,吴倩.大学化学,1997,12(6):42
- 4 武汉大学主编.分析化学实验.第三版.北京:高等教育出版社,1994
- 5 陈焕光.分析化学实验.广州:中山大学出版社,1991
- 6 武汉大学主编.分析化学.第三版.北京:高等教育出版社,1995
- 7 陈焕光.分析化学实验.第二版.广州:中山大学出版社,1998

(上接第 36 页)

- 5 徐光宪,王祥云.物质结构.第二版.北京:高等教育出版社,1987
- 6 日本化学会编.无机化合物合成手册.第三卷.曹惠民译.北京:化学工业出版社,1988
- 7 Greenwood N N, Earnshaw A. Chemistry of the Elements. Butterworth-Heinemann Ltd, 1995
- 8 Lever A B P. Inorganic Electronic Spectroscopy. 2nd ed. Elsevier Science Pub B V, 1984
- 9 Douglas B E, Haines R A, Brushmiller J G. *Inorg Chem*, 1963, 2(6):1194
- 10 Yoshikawa Y, Kondo A, Yamasaki K. *Inorg Nucl Chem Lett*, 1976, 12:351
- 11 章慧,周朝晖,徐志固.厦门大学学报(自然科学版),1995,34(5):764
- 12 Ama T, Higa M, Koine N, et al. *Bull Chem Soc Jpn*, 1977, 50(10):2632
- 13 游效曾.配位化合物的结构和性质.北京:科学出版社,1992:197
- 14 徐志固.现代配位化学.北京:化学工业出版社,1987:221