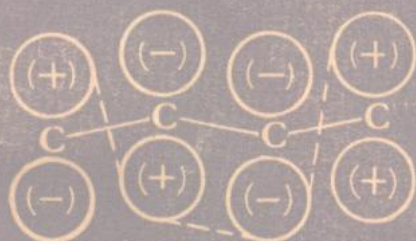




JDHXCS

近代化学丛书



量子有机化学

下

朱永 韩世纲 朱平仇 编著

上海科学技术出版社

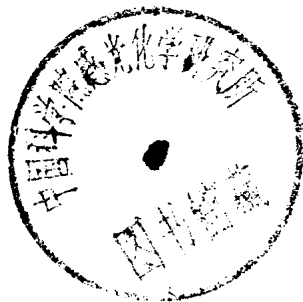
近代化学丛书

量子有机化学

下册

朱 永 韩世纲 朱平仇 编著

KG29/06



上海科学技术出版社

近代化学丛书
量子有机化学
下 册

朱 永 韩世纲 朱平仇 编著

上海科学技术出版社出版

(上海瑞金二路 450 号)

新华书店上海发行所发行 上海商务印刷厂印刷

开本 850×1166 1/32 印张 12.375 字数 328,000

1986 年 9 月第 1 版 1986 年 9 月第 1 次印刷

印数: 1—5,000

统一书号: 13119·1332 定价: 3.05 元

545
2170

目 录

第六章 配位场理论和有机金属络合物	1
§ 6.1 引言	1
§ 6.2 简单的晶体场理论	2
§ 6.3 过渡金属络合物的分子轨道	20
§ 6.4 有机金属 π 络合物	36
§ 6.5 Hoffmann 的等瓣相似理论	48
第七章 光电子能谱和电子自旋共振波谱	75
§ 7.1 引言	75
§ 7.2 光电子能谱的基本原理	75
§ 7.3 PES 和 MO 理论	84
§ 7.4 电子自旋共振的基本原理	115
§ 7.5 ESR 超精细分裂的机理	129
§ 7.6 共轭体系的 ESR 谱和 HMO 理论	134
第八章 化学反应活性	147
§ 8.1 引言	147
§ 8.2 基本过程的速度理论	148
§ 8.3 相关反应的相对速度	158
§ 8.4 孤立分子近似	163
§ 8.5 定域化近似	168
§ 8.6 前线轨道法	177
第九章 反应活性的微扰理论	184
§ 9.1 引言	184
§ 9.2 反应活性微扰理论的基本原理	186
§ 9.3 软硬酸碱原理	196
§ 9.4 双重反应性能	203
§ 9.5 亲电芳香取代	211
§ 9.6 双中心和单中心电子转移过程的选择	222

§ 9.7 α -效应	230
§ 9.8 Hammett线性关系的MO解释	231
§ 9.9 自由基反应	238
第十章 周环反应理论	250
§ 10.1 引言	250
§ 10.2 前线轨道理论	254
§ 10.3 轨道对称守恒原理	287
§ 10.4 Möbius-Hückel 概念	307
§ 10.5 微扰处理法	327
§ 10.6 对称禁阻反应的催化	331
第十一章 光的吸收和光化学	339
§ 11.1 引言	339
§ 11.2 分子的电子激发	340
§ 11.3 分子内和分子间的光物理过程	357
§ 11.4 光化学反应	372
主要参考书目	388

第六章 配位场理论和 有机金属络合物

§ 6.1 引 言

过渡金属的络合物，特别是有机金属络合物在多种意义上是一潜在的领域。如 p. 49 [1] ~ [9] 所示的一些络合物，在 30 年前尚属未知，但现今有机化学家已能合成出许多新的结构型式。在这些结构中，是一些稳定程度十分不同的有机或无机分子（被称为配位体）与一个或多个过渡金属原（离）子络合。如何认识这些络合物分子的电子结构、几何选择和反应性能，是现代化学中的一个重大理论课题。

在解释络合物结构和性质上，比较成功的理论是配位场理论。这个理论源始于 1930 年 van Vleck 的工作。他认为过渡金属离子和配位体之间的静电吸引是络合物稳定的原因，化学键力类似于维系离子晶体中的静电力，所以被称为晶体场理论。晶体场理论是一种静电理论。晶体场理论不能反映全部的客观实际。除开静电作用，过渡金属的轨道和配位体轨道之间的重叠也往往十分重要。也就是说，原来认为完全在过渡金属 M 轨道上的电子可以部分转移至配位体 L 的轨道上；反之，配位体 L 的电子也可部分转移至金属 M 的轨道上，从而赋与络合物中形成某种形式的 M-L 共价键的特征。这种成键效应可以用分子轨道法来描述。在某些情况下，例如当配位体是很好的电子授予体或电子接受体时，金属和配位体之间的轨道重叠或共价键的形成也许比静电效应更为重要。同时考虑这两类微扰就得到通称的配位场理论。实际上，从 1950 年开始，人们就提出了将分子轨道法和晶体场理论相结合的配位场理论。

七十年代以来, R. Hoffmann 等为了认识形形色色的有机金属络合物的复杂结构以及它们和通常的有机分子之间可能存在的相互联系, 他们把络合物 ML_n 在概念上“分解”为包含金属的无机碎片 ML_{n-1} (或 ML_{n-2} 等) 和配位体 (往往是有机配位体), 研究它们“再结合”为分子时碎片轨道和配位体轨道间的相互作用。这个方法被称为碎片近似 (Fragment Approach), 它成功地揭示了无机碎片和通常的有机分子碎片 (如 CH_3 、 CH_2 等) 之间的结构相似性, 从而为一直被分离的无机和有机化学这两大领域之间的沟通做出了重大的突破。Hoffmann 的这个理论被认为是对化学结构了解的发展过程中的里程碑。他的理论模型和研究成果加强了实验化学家的预见性, 对新分子的设计和合成是个鼓舞。

本章首先介绍配位场理论的基本原理。在此基础上再介绍过渡金属的有机金属络合物和 Hoffmann 的等瓣相似理论。

§6.2 简单的晶体场理论

自由原子或离子中, 假定作用于电子的势场是球形对称的 (中心势场模型), 它的 p 、 d 、 f 轨道分别是三重、五重和七重简并的。在络合物中, 过渡金属原 (离) 子周围排布着配位体, 我们可以简单地将每个配位体看成一个点电荷 (阴离子配位体) 或负极指向中央金属的点偶极 (偶极配位体), 这些点电荷或点偶极按某种几何方式排布产生一个有一定对称性的附加势场——配位场。早期的晶体场理论把配位场对中央金属的作用看成一种静电性质的微扰, 微扰的一个最重要结果是原来自由金属的那些简并状态一般要分裂成两个或两个以上的非等价状态——简并能级的分裂。

如果说碳化合物的特征在于 p 轨道, 那么过渡金属化合物的特征在于 d 轨道。例如第一过渡族元素都有 $3d$ 价电子, 表 6-1 给出第一过渡族元素的 +2 和 +3 价离子的 $3d$ 电子数。这些离子在最低能态无任何 $4s$ 或 $4p$ 电子。因此, 作为第一级近似, 我们只考虑在配位场的影响下过渡金属 d 轨道能级的分裂。实验也证明,

表 6-1 第一过渡族的二价和三价正离子的 3d 电子数

	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
M ²⁺	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
M ³⁺	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9

过渡金属络合物的许多性质,特别是磁学性质和光学性质,主要和络合物的 d 能级分裂有关。

1. 八面体场中 d 轨道能级的分裂

以八面体络合物 ML_6 为例, 六个配位体形成一个八面体场。我们用一个简单的物理模型来说明八面体对称性场对过渡金属 d 轨道能级的影响。选择金属为坐标原点, 六个配位体位于三根直角坐标轴上(图 6-1)。

我们知道 d 轨道按其角度分布可以分为两组: d_{xy} , d_{yz} , d_{zx} 为一组, 它们的轨道极大值伸展在两根坐标轴夹角的平分线上; d_z^2 和 $d_{x^2-y^2}$ 为另一组, 它们的轨道极大值恰好指向坐标轴。图 6-2 给出 d_{yz} 和 $d_{x^2-y^2}$ 的角度分布图。依据图 6-1 选定的坐标系, $d_{x^2-y^2}$ 轨道的极大值正好指向配位体, d_{yz} 轨道的极大值又恰好回避了配位体。若把配位体看成负的点电荷, 则在 $d_{x^2-y^2}$ 轨道上的电子受到配位体较大的排斥, 它比在 d_{yz} 的电子有较高的能量。至于 d_{xy} , d_{yz} 和 d_{zx} 这三个轨道只是它的极大值所在的平面不同, 受到配位体的影响则是等同的, 它们形成一组三重简并轨道。 d_z^2 可以看成是 $d_{x^2-z^2}$ 和 $d_{y^2-z^2}$ 的线性组合 $[(z^2-x^2)+(z^2-y^2)=2z^2-(x^2+y^2)=3z^2-(x^2+y^2+z^2)=3z^2-r^2]$ 。后两个轨道除了极大值所在平面不同, 它的轨道图象以及在八面体场中所受的影响都和 $d_{x^2-y^2}$ 等同, 所以 d_z^2 (可记为 $d_{3z^2-r^2}$) 和 $d_{x^2-y^2}$ 一起形成一组

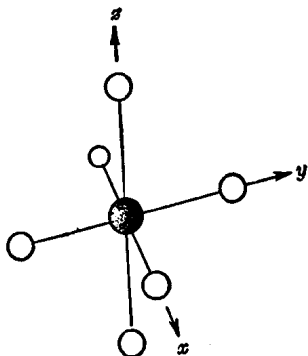


图 6-1 作八面体排布的负电荷环绕着过渡金属离子的静电环境

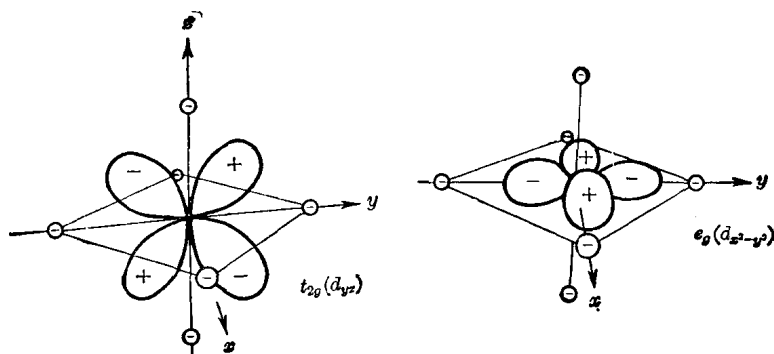


图 6-2 d_{yz} 和 $d_{x^2-y^2}$ 轨道的角度分布和位于轴上的八面体配位体间的关系

二重简并轨道。于是,在八面体场中,原来是五重简并的 d 轨道分裂成两组:一组是高能量的二重简并轨道—— d_{x^2} 和 $d_{x^2-y^2}$, 通称为 e_g 轨道;另一组是低能量的三重简并轨道—— d_{xy} , d_{yz} 和 d_{zx} , 通称为 t_{2g} 轨道。 e_g 和 t_{2g} 是标记正八面体群 O_h 的对称性符号,下面另有交代。

图 6-3 是过渡金属的五个 d 轨道在正八面体场中的分裂图。分裂出的两组 d 轨道的能量间隔记为 Δ_o (下标“o”表示八面体场)。注意在配位场的影响下,五个 d 轨道的能量都有提高,不过 e_g 组轨道($d_{x^2-y^2}$ 和 d_{x^2})提高更多。一般说来,配位场使全体 d 轨道的

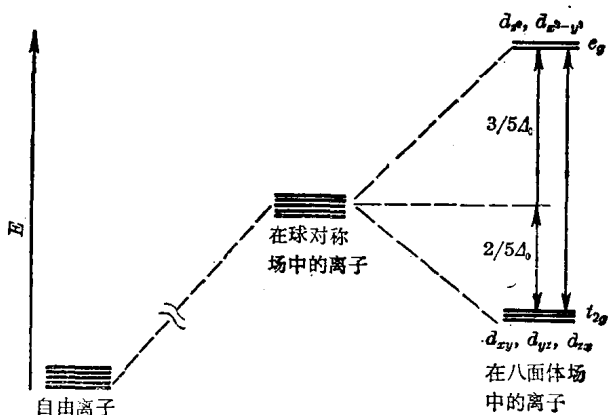


图 6-3 在八面体配位场中 d 轨道的分裂

能量上升 20~40 电子伏, 而能级分裂的能量间隔 Δ_0 仅为 2~3 电子伏. 决定络合物许多性质的是分裂能 Δ_0 和电子在分裂出的轨道上的排布, 所以我们关切的是图 6-3 的右端, 而不考虑全体 d 轨道的平均能量位移.

量子力学要求, 在纯静电场的微扰下, 一组简并轨道分裂时, 应该保持总能量(能级重心)不变. 因此, 若取五个 d 轨道的平均能量为零点, 则有

$$\begin{cases} E_{e_g} - E_{t_{2g}} = \Delta_0 \\ 2E_{e_g} + 3E_{t_{2g}} = 0 \end{cases}$$

由此有
$$E_{e_g} = \frac{3}{5} \Delta_0, \quad E_{t_{2g}} = -\frac{2}{5} \Delta_0$$

即在八面体场中, $d_{x^2-y^2}$ 和 d_{z^2} 能量上升 $3\Delta_0/5$, 余下三个 d 轨道能量下降 $2\Delta_0/5$.

分裂能 Δ_0 是配位场强度的量度, 其值与金属离子和配位体的性质有关, 这些留在以后讨论.

上面我们用直观方法(基于 d 轨道的角度分布和静电模型)导出了在八面体场中五个 d 轨道分裂为两组的结论, 这个结论也可以根据八面体场对称性用群论方法严格得到. 为此, 我们取金属原子的五个 d 轨道作为点群 O_h 的表示基函数, 先求出这个表示 Γ_d 对 O_h 群的所有操作的特征标如下:

O_h	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2'$	i	$8S_6$	$6\sigma_d$	$6S_4$	$3\sigma_h$
Γ_d	5	-1	1	-1	1	5	-1	1	-1	1

运用约化公式式(3-7)并结合 O_h 群的特征标表 6-2, 即可约化 Γ_d 所含的不可约分量是

$$\Gamma_d = e_g + t_{2g}$$

这表明在八面体场中五个 d 轨道分裂成两组: 一组是与 xy , yz , zx 有相同对称性的 d_{xy} , d_{yz} , d_{zx} 三个轨道, 它们按三维表示 t_{2g} 变换; 另一组包括 $d_{x^2-y^2}$ 和 d_{z^2} (对称性如 $3z^2 - r^2$), 它们按二维表示 e_g 变换. 这里按照习惯用小写群论符号标记单电子轨道的对称性. 群

表 6-2 O_h 群的特征标表

O_h	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2'$	i	$8S_6$	$6\sigma_d$	$6C_2$	$3C_4$	$3\sigma_h$	
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2 + z^2$
d_{2g}	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	1	1	
E_g	2	-1	0	0	2	2	-1	0	0	2	2	$(x^2 - y^2, 3z^2 - r^2)$
T_{1g}	3	0	-1	1	-1	3	0	-1	1	-1	-1	(R_x, R_y, R_z)
T_{2g}	3	0	1	-1	-1	3	0	1	-1	-1	-1	(xy, yz, zx)
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	
A_{2u}	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	
E_u	2	-1	0	0	2	-2	1	0	0	-2	-2	
T_{1u}	3	0	-1	1	-1	-3	0	1	-1	1	1	(x, y, z)
T_{2u}	3	0	1	-1	-1	-3	0	-1	1	1	1	

论中已经证明,不可约表示的维数等于能级的简并度。目前的情况是八面体场中的五个 d 轨道分裂为一个标记为 e_g 的二重简并能级 ($d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$) 和另一个标记为 t_{2g} 的三重简并能级 (d_{xy}, d_{yz}, d_{zx})。至于这两个能级的能量哪一个较高以及能量相差多少等问题,就要通过具体的物理模型和详细的量子力学计算而非群论所能及。计算表明,不管金属和配位体之间是静电作用还是发生了共价成键,总是 t_{2g} 轨道组的能量较低。因此,我们不妨取配位场理论(晶体场理论和分子轨道理论的结合)的观点,把分裂值 Δ_0 看成是静电作用和成键效应的综合结果。

2. 低自旋和高自旋络合物

过渡金属在自由状态时五个 d 轨道的能量相等。根据 Hund 规则, d 电子将尽可能自旋平行地分占各 d 轨道给出最大的自旋多重度。这是由于电子的自旋相关效应,自旋相同的一对电子难以在空间相互靠得太近,从而排斥能较低。如果迫使两个自旋平行、分占两个轨道的两个电子挤到同一轨道上,则自旋必须配对。自旋配对的一对电子可能相互靠得很近,故排斥能将有增高。这个增高的能量被称为电子成对能 P 。

现在看 d 轨道在八面体场中发生分裂如何影响络合物中过渡

金属的 d 电子排布。若将两个或更多的电子填入被八面体场分裂的 d 轨道组，必须同时考虑两种效应——配位场效应和 d 电子间的相互排斥效应对体系电子能量的影响。我们考虑以下两种极端情况：当配位场效应占优势时，我们称为强场络合物；当电子排斥能占主导地位时，称为弱场络合物。对强场络合物，我们可以精确地指出中心原子的 d 电子在被分裂轨道上的排布如图 6-4(a)。这里是在 Hund 规则下，先将能量较低的三重简并轨道 t_{2g} 全部填满

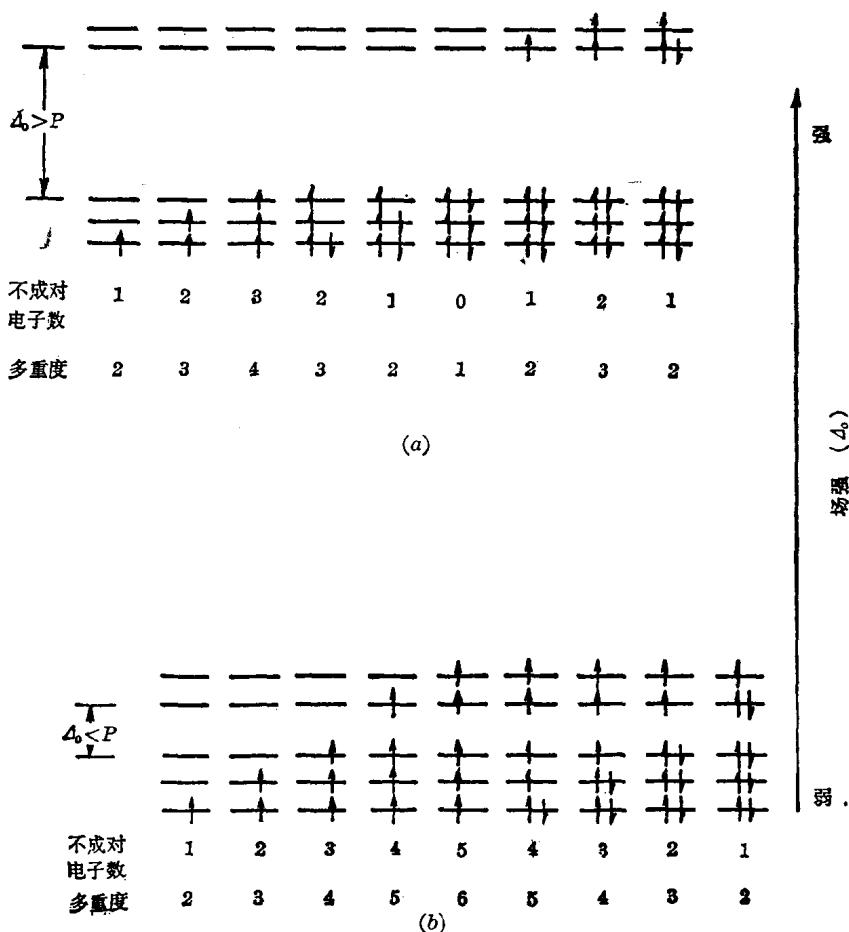


图 6-4 八面体络合物中 d 电子的排布
(a) 强场(低自旋)络合物 (b) 弱场(高自旋)络合物

(共需 6 个电子)以后,再开始在 e_g 轨道上填充. 对弱场络合物,由于电子排斥作用占优势,情况如图 6-4(b). 此时,在 t_{2g} 轨道填入三个电子之后,第四个电子若继续进入已占有一个电子的 t_{2g} 轨道之一并自旋配对,就必须克服电子成对能 P . 在电子排斥能占优势($P > \Delta_0$)的情况下,第四个电子进入较低能量轨道 t_{2g} 所获的稳定化能量不足以抵偿电子成对所需要耗费的能量,这个电子实际上将进入 e_g 而不进入 t_{2g} 轨道,结果能量最低的基态电子组态将是 $(t_{2g})^3(e_g)^1$ 而不是 $(t_{2g})^4$. 第五,第六个电子的情况可作同样考虑. 于是,在弱场络合物中 d 电子在五个 d 轨道上的排布和在自由离子中一样. 表 6-3 对比了两类络合物中 d 电子的排布. 由图 6-4 和表 6-3 看出,对 $d^{1\sim3}$ 和 $d^{8\sim10}$ 电子组态,不管场强如何,电子排布方式都是唯一的. 对 $d^4 \sim d^7$ 组态,强场和弱场络合物中电子排布方式便有区别. 弱场络合物组态中未成对的电子数较多(表 6-3 中方括号内给出未成对电子数),相应地总自旋就较高. 即弱场给出高自旋络合物,强场给出低自旋络合物. 络合物的这两种术语的含意十分清楚:“弱场”和“强场”描述配位场的大小,“高自旋”和“低自旋”则是唯象名称. 电子排斥能和配位场场强的相对大小确定了络合物的自旋或电子组态. 若电子排斥能近于定值,则络合物的电子组态决定于能级分裂值 Δ_0 (图 6-5). 对于小的 Δ_0 值,高自

表 6-3 在八面体场中电子的排布(方括号内给出未成对电子数)

金属离子的 电子组态	弱 场 (高自旋态)	强 场 (低自旋态)	例
d^1	$(t_{2g})^1[1]$		$\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$
d^2	$(t_{2g})^2[2]$		$\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$
d^3	$(t_{2g})^3[3]$		$\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$
d^4	$(t_{2g})^3(e_g)^1[4]$	$(t_{2g})^4[2]$	$\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}; \text{Mn}(\text{CN})_6^{3-}$
d^5	$(t_{2g})^3(e_g)^2[5]$	$(t_{2g})^5[1]$	$\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}; \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$
d^6	$(t_{2g})^4(e_g)^2[4]$	$(t_{2g})^6[0]$	$\text{CoF}_6^{3-}; \text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$
d^7	$(t_{2g})^5(e_g)^2[3]$	$(t_{2g})^6(e_g)^1[1]$	$\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}; \text{Co}(\text{NO}_2)_6^{4-}$
d^8	$(t_{2g})^6(e_g)^2[2]$		$\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$
d^9	$(t_{2g})^6(e_g)^3[1]$		$\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$

旋组态稳定。随着 Δ_0 值增加, 两种组态的能量差减小。在某一临界值(Δ_0)两种组态有相同能量。当 Δ_0 继续增大时, 低自旋组态变得较为稳定。因此, 在配位场理论中, 一个给定离子的各种络合物可按其自旋的大小做出明显的区分, 而无须在键型上做细致的区别。

络合物自旋的高低能够从络合物的(顺磁)磁化率测量中反映出来。一切顺磁性(磁化率为小的正值)物质皆有永久磁矩, 它来自这些物质中未配对电子的自旋角动量和电子轨道角动量($l=1, 2, \dots$)所产生的原(分)子磁矩。

这些原(分)子磁矩象小磁铁一样, 在磁场中力图顺着磁场方向取向, 原子分子的热运动又使取向了的磁矩趋向混乱。在一定温度下, 这两个因素达到动态平衡, 原(分)子磁矩部分地顺磁场方向定向排布, 从而使物质内部的磁场增强, 显示顺磁性。

实验表明, 大部分物质的磁矩主要(99% 以上)取决于自旋角动量(由于化学键使轨道“冻结”, 轨道角动量对磁矩无贡献)。因此, 作为一个较好的近似, 可以假定顺磁物质的永久磁矩完全来自自旋磁矩。电子的自旋磁矩 μ 和自旋角动量 S 之间存在着下一关系

$$\mu = -g\beta S \quad (6-1)$$

其中 μ 是未成对电子的自旋磁矩, g 是无量纲的量, 对“纯自旋”来说, $g=2.0023 \approx 2.00$ 。 β 是 Bohr 磁子, 其值为

$$\beta = \frac{e\hbar}{2mc} = 0.9273 \times 10^{-20} \text{ 尔格/高斯}$$

e 和 m 分别是电子的电荷和质量, $\hbar = h/2\pi$, 其中 h 是 Plank 常数, S 表示以 $\hbar$ 为单位的电子自旋角动量, 其模值决定于自旋量子数 S

$$|S| = \sqrt{S(S+1)} \quad (6-2)$$

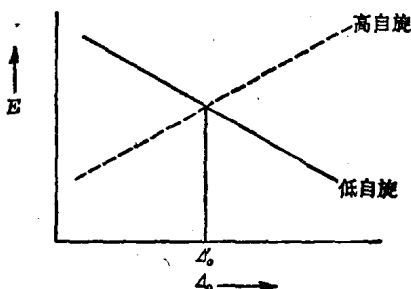


图 6-5 八面体的低自旋和高自旋络合物的能量和场强的关系

每个电子的自旋为 $1/2$, 若有 n 个未成对电子, 则

$$S = \frac{1}{2} n$$

将这些代入式(6-1)得

$$\begin{aligned} |\mu| &= 2.00 \beta \sqrt{S(S+1)} \\ &= 2.00 \beta \sqrt{\frac{n}{2} \left(\frac{n}{2} + 1 \right)} = \sqrt{n(n+2)} \beta \end{aligned} \quad (6-3)$$

此式给出顺磁物质的磁矩和原(分)子中未成对电子数的关系。磁矩 $|\mu|$ 能够从实验测得的磁化率计算出来。晶体场理论可以根据强场或弱场络合物模型预见未成对电子数从而按式(6-3)来预言磁矩。表 6-4 指明, 在多数情况下, 理论预见和实验间的符合很好。

表 6-4 第一过渡金属离子的八面体络合物之磁矩

组 态	中央离子	未成对 电子数	$\sqrt{n(n+2)}$ (β)	$ \mu _{\text{测定}} (\beta)$
d^1	Ti ³⁺	1	1.73	1.65~1.79
d^2	V ³⁺	2	2.83	2.75~2.85
d^3	Cr ³⁺	3	3.87	3.70~3.90
弱场(高自旋)				
d^4	Cr ²⁺	4	4.90	4.75~4.90
d^5	Fe ³⁺	5	5.92	5.70~6.0
d^6	Co ³⁺	4	4.90	4.3
d^7	Co ²⁺	3	3.87	4.30~5.20
强场(低自旋)				
d^4	Cr ²⁺	2	2.83	3.20~3.30
d^5	Fe ³⁺	1	1.73	2.00~2.50
d^6	Co ³⁺	0	0	反磁性
d^7	Co ²⁺	1	1.73	1.8
d^8	Ni ²⁺	2	2.83	2.80~3.50
d^9	Cu ²⁺	1	1.73	1.70~2.20

3. 晶体场稳定化能

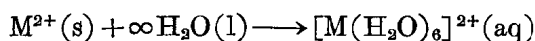
由图 6-3 可见, 在八面体晶体场中, 相对于全部 d 轨道的平均晶体场能量而言, 一个在 t_{2g} 轨道上的电子有 $2\Delta_0/5$ 的稳定化能量, 而一个 e_g 电子有 $3\Delta_0/5$ 去稳定化能量。如果忽略电子排斥能,

表 6-5 强场和弱场的八面体络合物的晶体场稳定化能 (单位: $\Delta_0/5$)

d^n, n	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
强 场	2	4	6	8	10	12	9	6	3	0
弱 场	2	4	6	3	0	2	4	6	3	0

便可算出任何电子组态中 d 电子的总的稳定化能量, 这被称为晶体场稳定化能, 表 6-5 是计算结果。

络合物的某些基态性质能用晶体场稳定化能来解释。例如二价过渡金属离子的水化过程



放出的热量称离子水化热。来自光谱的证据表明, 第一过渡金属二价离子 (Sc^{2+} 除外, 因其水化物不稳定) 水化物的几何构型十分接近正八面体。这些络离子水的水化热随 d 电子数的变化如图 6-6。随着核电荷的增加, 水化热不是平稳地上升, 而是呈现双峰曲线, 这情况正好和弱场(水是中等偏弱场的配位体)络合物的晶体场稳定化能的变化规律相一致(假设 Δ_0 不随离子而变的话)。事实上, 这图可以进一步定性解释如下。实测的水化热是两部分能量贡献之和: 一部分贡献是静电作用, 水化热随离子的核电荷增加而上升; 另一部分贡献来自形成水化离子所带来的稳定化能。的确, 如果从水化热的实测值中扣除按弱场计算的晶体场稳定化能 (Δ_0 可以从水化物的电子光谱求出, $\Delta_0 = 145 \text{ 千焦} \cdot \text{摩尔}^{-1} = 12100 \text{ 厘米}^{-1}$), 得到图中所示的一条平滑曲线, 这正是不存在晶体场时二价离子的水化热随核电荷逐步增加的情况。

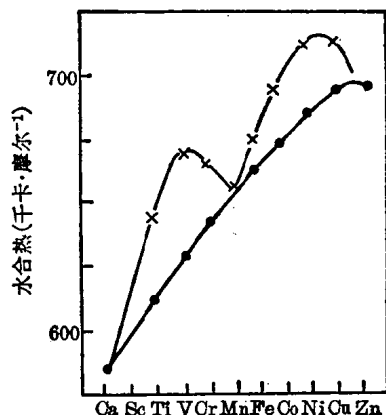


图 6-6 第一过渡系二价离子的实验水化热和校正的水化热

× 实验值
● 对晶体场稳定化能校正后的实验值

络合物的稳定性也可以用稳定化能来解释。例如，一般地同一周期价数相同的过渡金属八面体高自旋络合物的热力学稳定性大致有下列次序：

$$d^1 < d^3 < d^4 > d^5 < d^6 < d^7 < d^8 > d^9 > d^{10}$$

这符合弱场络合物的稳定化能的次序。

4. 影响配位场分裂能的因素

由前节可知，配位场中 d 轨道的分裂能 Δ 决定络合物的电子组态及其稳定性等，它是研究络合物的重要数据。

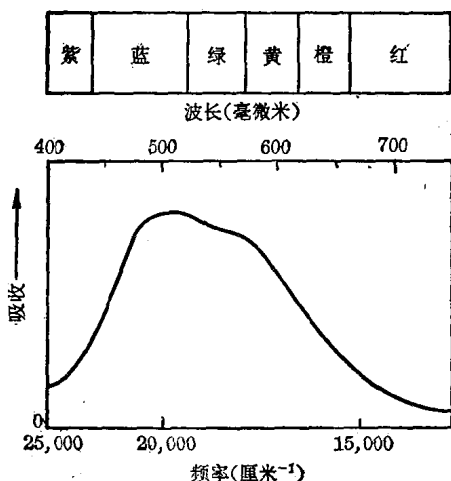


图 6-7 $\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 的吸收光谱

络合物的电子光谱来估计(也可以用微扰理论计算)。例如在八面体络合物的 t_{2g} 能级上的一个电子能够在近红外-近紫外区 ($10000 \sim 30000 \text{ cm}^{-1}$) 吸收光子跃迁到能量较高能级 e_g 的空轨道上产生电子吸收光谱，这种跃迁称为 $g-g$ 跃迁。因为 t_{2g} 和 e_g 几乎仍是金属的 d 轨道，故亦可看作 $d \rightarrow d$ 跃迁。 $g-g$ 跃迁的强度很弱(摩尔吸光度 $\epsilon < 100$)，这是依据光谱选律，宇称相同的两态(即波函数相对于中心反演操作都是对称的 g 或都是反对称的 u 两态)之间的跃迁是禁阻的(见第 11 章)。例如络离子 $\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 的金属离子有 d^1 组态，它的吸收光谱如图 6-7，在 20400 cm^{-1} 处有一弱吸收带就是 $t_{2g} \rightarrow e_g$ 跃迁所生。因此这络离子的 $\Delta_o = 20400 \text{ cm}^{-1}$ (吸收曲线在红光和紫光处的吸收极小，从而允许这两种颜色的光透过，故 $\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 呈淡红-紫色)。其他络合物的 Δ 值也可从其电子光