

应用配位场理论研究 β 二酮类合钴(II)络合物电子光谱能级和分子构型*

计亮年 杨学强 黄锦汪

(化学系)

某些 β 二酮类合钴(II)络合物在溶液中具有可逆络合氧分子的能力。中心离子钴(II)的电子转移到氧的 π 轨道,伴随发生钴(II)的直接氧化。利用该类络合物中心离子钴(II)的可逆氧化还原特性作为高效高选择性催化剂和生物模拟氧载体已有报导⁽¹⁾。但钴(II)的氧化特性在湿法冶金萃取钴的过程中应尽量设法避免,因为生成了稳定的钴(III)络合物后,会给反萃操作带来极大困难,使萃取剂⁽²⁾不能循环使用。由此可见,研究络合物中心离子钴(II)的氧化机理不但具有重要的理论意义而且具有重大的实用价值。

我们选择了二乙酰丙酮二水合钴(II)[Co(acac)₂·2H₂O]和二-2-噁吩甲酰三氟丙酮二水合钴(II)[Co(TTA)₂·2H₂O]作为研究对象,用配位场理论研究方法,测定两种络合物的电子光谱、紫外光谱、红外光谱,计算了分裂能 $10Dq$, Racah 电子排斥参数 B , 电子云重排比 β , 配位体的 f 场因子和偶合常数 λ 。并且用磁化率法和电子光谱证实[Co(acac)₂·2H₂O]络合物在乙醇溶液中钴(II)能自动氧化为钴(III),而二-2-噁吩甲酰三氟丙酮二水合钴(II)络合物在同样条件下却不会自动氧化。本文着重研究和讨论这两个络合物的电子光谱能级和在溶液中的分子构型。关于 $10Dq$ 、 B 、 β 、 f 和 λ 的计算,关于 β 二酮类二水合钴载氧体络合物在乙醇中聚合作用和载氧动力学将另行讨论。

实验和结果

一、样品制备纯化和鉴定

[Co(acac)₂·2H₂O]和[Co(TTA)₂·2H₂O]的合成分别按文献[3]和[4]进行。产品经无水乙醇(AR)重结晶数次。用Hitachi-260-50红外分光光度计(KBr压片法),在250-4000 cm^{-1} 范围内测定结果为: [Co(acac)₂·2H₂O]—3400 cm^{-1} ($\nu_{\text{O-H}}$ 氢键缔合), 1660 cm^{-1} ($\delta_{\text{O-H}}$)故证明含有H₂O; 3080 cm^{-1} ($\nu_{\text{C-H}}$), 778 cm^{-1} ($\rho_{\text{C-H}}$ 面外), 故证明有 $>\text{C}=\text{CH}_2$; 2990 cm^{-1} 和2930 cm^{-1} 分别为 ν_{CH} 和 ν_{CH_2} 对称和反对称振动, 1600 cm^{-1} 为 $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ 和

* 本文曾于一九八二年六月在第二次中、日、美金属有机—无机化学学术讨论会上交流。参加本工作的还有杨景鹏、潘纯华等。

$\nu_{C...O}$ 即烯醇和烯共轭酮, 1520cm^{-1} 为 $\nu_{C...O}$ 加 δ_{C-H} , 682cm^{-1} 为环变形加 ν_{C-O} , 665cm^{-1} 为 δ_{C-CH_2} 加 ν_{C-O} , 435cm^{-1} 为 ν_{C-O} 。结合化学分析结果(见后)初步证明晶体样品为 $[\text{Co}(\text{acac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 。 $[\text{Co}(\text{TТА})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ — 3600cm^{-1} 为自由 ν_{O-H} , 结合磁化率和电子光谱初步推测该络合物为反式八面体分子, H_2O 在轴向且部分呈现自由态 $O-H$; 在 3100cm^{-1} 和 690cm^{-1} 分别呈现噁吩 ν_{C-H} 面外和 ρ_{C-H} 面外。TТА在 1665cm^{-1} 和 1640cm^{-1} 处分别呈现两羰基偶合引起的分裂双峰。TТА和钴(Ⅱ)形成螯合物后, $C=O$ 键能减弱, 并使得吸收峰出现在 1600cm^{-1} 和 1580cm^{-1} 。 $M \cdot \text{Yaqub}^{[6]}$ 对β二酮合钴(Ⅱ)取代基变化引起羰基频率移动作过仔细研究, 根据他们提出的理论, 我们认为 CF_3 拉电子基团会使羰基频率增加, 但噁吩共轭基团使得羰基频率减少, 由于后者作用大于前者, 使得羰基吸收峰减少到 1580cm^{-1} ; 在 1360cm^{-1} 以及 1160cm^{-1} 和 1140cm^{-1} 处分别出现 $\nu_{\text{CF}_3}^s$ 和 $\nu_{\text{CF}_3}^{as}$, 在 470cm^{-1} 处出现 ν_{C-O} , 结合化学分析结果(见后)初步证明晶体样品为 $[\text{Co}(\text{TТА})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 。

样品进一步用EDTA容量法分析了Co(Ⅱ)含量和碳氢自动分析仪分析了C、H含量(结果见表1), 确证了合成样品为所需之产品。

文献[6]曾报导TТА在溶液中有醇式、水合式和烯醇式。但制成稳定螯合物后全部为烯醇式^[7]。

表1 β二酮类合钴(Ⅱ)络合物(晶体)的元素分析结果

分子式	Co%		C%		H%	
	计算	实验	计算	实验	计算	实验
$[\text{Co}(\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$	20.12	20.08	40.96	40.53	6.19	5.89
$[\text{Co}(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2\text{F}_3\text{S})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$	10.98	10.99	35.76	35.49	2.25	2.96

二、由近红外光谱确定 ν_{01} 值

用MPS-500近红外光谱仪, 在650至2500 $\text{m}\mu$ 波长范围内分别测定浓度为 5.10×10^{-3} M $[\text{Co}(\text{acac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 和浓度为 2.01×10^{-3} M的 $[\text{Co}(\text{TТА})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 无水乙醇溶液的光密度从而确定两个络合物的 ν_{01} 值均为 8475cm^{-1} (见表2)。

三、由可见光谱确定 ν_{02} 、 ν_{031} 、 ν_{032} 和 ν_{033} 等峰值

先用Spectrophotometer DMR11导数光谱仪在400-600 $\text{m}\mu$ 中获得 $[\text{Co}(\text{acac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 和 $[\text{Co}(\text{TТА})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 乙醇溶液的一级和二级导数分解光谱峰值。(见表2)

$[\text{Co}(\text{acac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ 的 ν_{03} 峰产生三分裂, $\nu_{031}(19520\text{cm}^{-1})$ 、 $\nu_{032}(20470\text{cm}^{-1})$ 、 $\nu_{033}(21700\text{cm}^{-1})$ 而 $[\text{Co}(\text{TТА})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 的 ν_{03} 峰产生二分裂, $\nu_{031}(191700\text{cm}^{-1})$ 和 $\nu_{032}(20400\text{cm}^{-1})$ 。为了谨慎地报导实验结果, 我们进一步采用国产751型可见紫外分光光度计, 在400-600 $\text{m}\mu$ 波长范围内, 每间隔2-4 $\text{m}\mu$ 精密地测定了 $[\text{Co}(\text{acac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 和 $[\text{Co}(\text{TТА})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 乙醇溶液的光密度(溶液在配置后立刻测定)。经过反复测定数据都在测定的误

表2 β 二酮类合钴(II)络合物乙醇溶液的导数光谱、近红外光谱和可见吸收光谱
 温度 $25 \pm 1^\circ\text{C}$ [Co(acac) $_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$]浓度为 $5 \times 10^{-3}\text{M}$, [Co(TTA) $_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$]浓度为
 $2 \times 10^{-3}\text{M}$ 导数光谱比色槽一厘米, 可见光谱比色槽三厘米

络合物	ν_{0i}	一级导数光谱		二级导数光谱		近红外和Gaussian分解可见光谱				O_k	按 C_2 和 D_{4h} 分裂光谱项	
		cm^{-1}	$\text{m}\mu$	cm^{-1}	$\text{m}\mu$	cm^{-1}	$\text{m}\mu$	$\delta_{0i}/\text{cm}^{-1}$	ϵ 升/克分子厘米			
[Co(acac) $_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$]	ν_{01}					8475	1180				$^4\text{T}_{2g}(^4\text{F})$	$^4\text{T}_{2g}(^4\text{F})$
	ν_{02}	18587	538	18519	540	18300	546.4	1559	18.71		$^4\text{A}_{2g}(^4\text{F})$	$^4\text{A}_{2g}(^4\text{F})$
	ν_{031}	19802	505	19763	506	19520	512.2	516	8.32		$^4\text{B}_{1g}(^4\text{P})$	$^4\text{B}_{1g}(^4\text{P})$
	ν_{032}	20790	481	20747	482	20470	488.5	518.4	15.85		$^4\text{B}_{2g}(^4\text{P})$	$^4\text{B}_{2g}(^4\text{P})$
	ν_{033}	22075	453	22124	452	21700	461	627	18.37		$^4\text{T}_{1g}(^4\text{P})$	$^4\text{T}_{1g}(^4\text{P})$
	$\nu_{03\text{总}}$					20450	489		17.88			$^4\text{T}_{1g}(^4\text{P})$
[Co(TTA) $_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$]	ν_{01}					8475	1180				$^4\text{T}_{2g}(^4\text{F})$	$^4\text{T}_{2g}(^4\text{F})$
	ν_{02}	18621	537	18450	542	18350	545	1019	47.64		$^4\text{A}_{2g}(^4\text{F})$	$^4\text{A}_{2g}(^4\text{F})$
	ν_{031}	19763	506	19724	507	19700	508	596	44.67		$^4\text{A}_{2g}(^4\text{P})$	$^4\text{A}_{2g}(^4\text{P})$
	ν_{032}	20450	489	20534	487	20400	490	393	51.29		$^4\text{T}_{1g}(^4\text{P})$	$^4\text{T}_{1g}(^4\text{P})$
	$\nu_{03\text{总}}$					20284	493		71.24		$^4\text{T}_{1g}(^4\text{P})$	$^4\text{T}_{1g}(^4\text{P})$

注 δ_{0i} 为半波宽度。

差范围之内。然后按Gaussian方法处理实验数据，将电子光谱分解为单一的 ν_{02} 、 ν_{081} 、 ν_{082} 和 ν_{083} 波峰。详细分解程序列于另文，此处不再赘述。

最后按Jørgensen⁽⁸⁾提出的公式

$$\Sigma e_i = \Sigma e_{oi} \exp \left[- \left(\frac{\nu_i - \nu_{oi}}{\delta_{oi}} \right) \cdot \ln 2 \right]$$

对每个波进行验证，除了在583mμ(17153cm⁻¹)以上由于 ν_1 峰的迭加和在495mμ(20202cm⁻¹)以下由于紫外区K带 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁的迭加外，全部分解程序误差均在±2%以内。由Gaussian法分解得到的单一峰值与导数光谱分解的峰值偏差不大(见表2)。

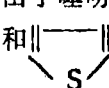
四、紫外光谱

用Unican Sp 1800分光光度计测定acac和[Co(acac)₂·2H₂O]以及TTA和[Co(TTA)₂·2H₂O]在乙醇中于190~400mμ光密度值，进一步用国产751型紫外可见分光光度计(间隔读数24mμ)作精密测定，结果列于表3。

表3 β二酮类合钴(Ⅱ)络合物在无水乙醇中的紫外光谱
温度28±1°C.石英比色槽一厘米。

螯合剂	ν_i		电子跃迁 能级	ϵ 升/摩厘米	螯合物	ν_i		电子跃迁 能级	ϵ 升/摩厘米
	cm ⁻¹	mμ				cm ⁻¹	mμ		
acac	36101	277	K带 $\pi \rightarrow \pi^*$	17.3 × 10 ³	[Co(acac) ₂ ·2H ₂ O]	34843	287	t _{2g} → π*	22.1 × 10 ³
	37453	267	π → π*	8.7 × 10 ³		36900	271	π → π*	14.6 × 10 ³
TTA	34364	291	π → π*	7.1 × 10 ³	[Co(TTA) ₂ ·2H ₂ O]				
			(乙醇羟合)						
	29586	338	K带 $\pi \rightarrow \pi^*$	6.5 × 10 ³		29585	338	t _{2g} → π*	33.6 × 10 ³

讨 论

关于[Co(TTA)₂·2H₂O]在乙醇溶液中的电子跃迁能级和分子构型迄今尚未报导。根据Lever⁽⁹⁾确定钴(Ⅱ)在弱场高自旋络合物能级的原则，我们认为表2中[Co(acac)₂·2H₂O] ν_{02} 峰比 ν_{01} 峰值大一倍左右，可确定 ν_{02} (18350Cm⁻¹)是⁴T_{1g}(F) → ⁴A_{2g}(F)跃迁，而8475cm⁻¹的 ν_{01} 吸收峰为⁴T_{1g}(F) → ⁴T_{2g}(F)跃迁。 ν_{03} (20284Cm⁻¹)可确认为⁴T_{1g}(F) → ⁴T_{1g}(P)跃迁。[Co(TTA)₂·2H₂O]的 ν_{03} 峰产生二分裂，我们认为这是由于噻吩空间位阻形成扭曲八面体，TTA在赤道平面上，而H₂O在远离轴向位置，CF₃和 

基团对赤道平面上羧基氧影响很少，参照文献⁽¹⁰⁾可近似地把它看作D_{4h}对称性。在配位势场D_{4h}中⁴T_{1g}(p)的能级分裂为不可约表示⁴A_{2g}和⁴E_g(见表2)。

1979年Lodzinska等人⁽¹¹⁾测定了[Co(acac)₂·2H₂O]在乙醇溶液中的10D_q、B和β等参数。我们测定的[Co(acac)₂·2H₂O]的 ν_{03} 三分裂与他们首先报导的 ν_{03} 峰三分裂是一致的。但是他们没有解释分裂之原因，因而没有确定配位势场的对称性。

我们根据实验事实,初步认为 $[\text{Co}(\text{acac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 乙醇溶液 $\nu_{\text{O-O}}$ 峰(${}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{P})$ 跃迁)三分裂是由于以下两个原因引起的;

(1)用Hitachi-260 50红外分光光度计测定 $[\text{Co}(\text{acac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 和 $[\text{Co}(\text{TTA})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 络合物晶体的红外光谱以及它们在乙醇溶液中于不同放置时间的红外光谱。在 2500cm^{-1} 和 2600cm^{-1} 处出现耦合强吸收峰(第二吸收)。Rasmussen^[12]认为该峰标志 β -酮螯合剂烯醇氢和羰基氧共轭形成强氢键。由此曾使我们怀疑由于螯合物离解成螯合剂而产生吸收峰。但络合物浓度在 10^{-5}M 时,溶液紫外光谱的克分子消光系数不变排除了上述设想。A·Lodzinska^[11]从实验证明过 $[\text{Co}(\text{acac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 分子中 H_2O 的O-H和乙酰丙酮的 π 电子之间形成氢键,也使我们怀疑它是产生上述吸收峰的结果。但在晶体中络合物不在 2500cm^{-1} 出现吸收峰,也排除了上述疑点。在红外光谱中我们还发现 $[\text{Co}(\text{acac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 晶体的羰基吸收峰为 1600cm^{-1} ,而在乙醇中却移动到 1500cm^{-1} ,且峰加宽呈现缔合特征峰。因此我们初步认为该峰标志着乙醇的OH和 $[\text{Co}(\text{acac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 赤道平面上的羰基发生强氢键缔合。这可能是由于乙酰丙酮中的 α 位置上两个甲基的斥电子效应,使得羰基氧负电荷积累较多,易与乙醇形成强氢键。而 $[\text{Co}(\text{TTA})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 由于噻吩空间位阻以及 CF_3 基团吸电子作用,使得它的羰基氧不和乙醇形成强氢键。由此可见, $[\text{Co}(\text{acac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 八面体络合物在赤道平面上羰基氧原子和溶剂分子乙醇产生分子间强氢键缔合,随之使配位势场对称性从 D_{2h} 降低为 C_2 。

(2)用MPS-5000近红外光谱仪测定 $[\text{Co}(\text{acac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 在乙醇溶液中的红外光谱图,发现在 5155cm^{-1} 和 5102cm^{-1} 处出现吸收峰且随着络合物浓度(10^{-5}M)降低该峰消失。参照不同体系作者所得结果, Bellamy^[13]认为类似峰标志OH强氢键缔合的第一倍频吸收峰, Pauling^[14]进一步指出第一倍频峰标志形成分子之间强氢键。由于该峰出现和浓度密切相关,我们初步认为在浓度高时(10^{-3}M) $[\text{Co}(\text{acac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 和 $[\text{Co}(\text{TTA})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 的八面体络合物在轴向都有可能通过 H_2O 分子形成分子间强氢键缔合,从而使配位势场对称性降低。由于acac分子具有对称性质,位阻小,故此 $[\text{Co}(\text{acac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 在乙醇中的聚合能力较 $[\text{Co}(\text{TTA})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 强得多,有关聚合度数据和图表均列于另文,此处不再赘述。

根据Lever^[15]群论推理报导和群论特征数表,在 C_2 配位势场下中心离子 $\text{Co}(\text{II})$ 的 ${}^4\text{T}_{1g}(\text{P})$ 应分裂为不可约表示 ${}^4\text{B}_{1g}$ 、 ${}^4\text{B}_{2g}$ 和 ${}^4\text{B}_{3g}$,相应能级跃迁分别为 ${}^4\text{T}_{1g} \rightarrow {}^4\text{B}_{1g}$ (19520cm^{-1}), ${}^4\text{T}_{1g} \rightarrow {}^4\text{B}_{2g}$ (20470cm^{-1})和 ${}^4\text{T}_{1g} \rightarrow {}^4\text{B}_{3g}$ (21705cm^{-1})(见表2)。

我们认为 $[\text{Co}(\text{acac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 在乙醇溶液中由于溶剂分子不断运动会使 $[\text{Co}(\text{acac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 中的 H_2O 分子脱落,并与乙醇溶液中溶解的氧分子产生反应,随之 $\text{Co}(\text{II})$ 氧化为 $\text{Co}(\text{III})$ 。而 $[\text{Co}(\text{TTA})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 由于 CF_3 拉电子性质加固了 $\text{Co}(\text{II})$ 和 H_2O 分子的键能,使 H_2O 分子不易脱落。此外由于 $[\text{Co}(\text{TTA})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 在 $338\text{m}\mu$ 紫外区出现一个噻吩和烯醇-酮大 π 键共轭体系的 $K_{\text{带}}\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁,大 π 键中的原子处在同一个平面上,一方面说明这样的平面会加大噻吩的位阻效应,不利于形成氧化后的多核络合物,在防止氧化方面起着一定作用,另一方面在 $[\text{Co}(\text{TTA})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 分子中TTA配位体的 π^* 轨道能级可能比相应acac为低,给钴的 $3d(t_{2g})$ 轨道上的电子进驻 π^* 轨道形成反馈键创造了条件,稳定了羰基和钴的成键作用,因而使晶体中 $\nu_{\text{Co-O}}$ 吸收峰由 $[\text{Co}(\text{acac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 的 $435\text{m}\mu$ 增高

到 $[\text{Co}(\text{TAA})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 的 $470\text{m}\mu$ 。同时 $\text{C}=\text{O}$ 吸收峰却从 1600cm^{-1} 降低到 1580cm^{-1} 。

Зелениов^[16]曾报导 $[\text{Co}(\text{acac}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 的克分子消光系数 ϵ 大于 $[\text{Co}(\text{TAA})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ (TAA为三氟乙酰丙酮)。他们认为这是由于 CF_3 使离子键强度增长而使相应 ϵ 减少。我们在TAA的另一端引入噻吩后即TTA,从表2可见 $[\text{Co}(\text{TTA})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 的 ϵ 反而比 $[\text{Co}(\text{acac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 为大,再次证明噻吩引起位阻使得八面体扭曲以及噻吩的共轭效应都会使 $[\text{Co}(\text{TTA})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 的 ϵ 增大。

$[\text{Co}(\text{acac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 和 $[\text{Co}(\text{TTA})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 在乙醇溶液中分别于 287 和 $271\text{m}\mu$ 紫外区出现吸收峰, todzinska^[15]曾认为该峰为 $t_{2g} \rightarrow \pi^*$ 跃迁。本文证实acac和TTA在乙醇溶液中分别在 $267\text{m}\mu$ 和 $277\text{m}\mu$ 出现吸收峰,由于该带强度大,我们认为应把 $267\text{m}\mu$ 和 $277\text{m}\mu$ 看作 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁较为恰当。TTA在 $291\text{m}\mu$ 出现吸收峰,在形成螯合物后该峰消失,我们推测是否象文献[6]中介绍的TTA生成乙醇羟合螯合剂产生 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁,在形成螯合物后该峰随醇式化合物之消失而消失,这方面还尚待研究。

通过实验证明在β-二酮类钴萃取剂中,引入 CF_3 基团并不能使 $10Dq$ 减少,主要使萃取剂离解常数增大和使钴(Ⅱ)与 H_2O 分子键能加强,前者使得萃取时酸度提高,后者使萃取过程中心离子不氧化。噻吩官能团的引入又进一步增大了共轭作用和提高了反馈键能。我们认为在噻吩中接入高碳链后一定使得螯合物位阻更大,并可防止氧化和聚合,还能增大螯合物的油性,这些措施在设计β-二酮类萃取剂中,无疑有一定的积极意义。

参 考 文 献

- [1] D. A. Fine, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 35(1973), 12, 4023.
- [2] A. T. Kandil, *J. Radioanal. Chem.*, 52 (1979), 1, 15.
- [3] L. J. Willian, (李士琦等译), 无机合成, 11, 70, 科学出版社, (1977).
- [4] A. Lodzinska et al., *Roczniki Chemii.*, 49(1975), 1.
- [5] M. Yaqub, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 33(1971), 6, 1944.
- [6] H. Shibuya, H. Watarai and N. Suzuki, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 51(1978), 10, 2932.
- [7] R. L. Belford, A. E. Martell and Carin, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, (1956), 2, 11.
- [8] C. K. Jørgensen, *Acta Chem. Scand.*, 8(1954), 1495.
- [9] A. B. P. Lever and D. Odgen, *J. Chem. Soc.*, (1967), 2041.
- [10] С. В. Вонков И Др., *Укр. Хим. Журн.*, 43 (1977), 3, 289.
- [11] A. Lodzinska et al., *Rocz.*, 53(1979), 10, 1961.
- [12] Rasmusen, Tunnicliff and Brattain., *J. Amer. Chem. Soc.*, 71(1949), 1068.
- [13] L. J. Bellamy, (黄维垣等译), 络合物分子的红外光谱, 科学出版社, (1975), 119.
- [14] L. Pauling, (卢嘉锡等译), 化学键的本质, 上海科学出版社, (1966), 474.
- [15] A. B. P. Lever, *J. Chem. Educ.*, 45(1968), 711.
- [16] В. В. Зелениов, А. Лъоглазов, М. З. Гурезпи., *Ж. Н. Х.* (1975), 1, 169.

Application of the Ligand Field Theory to Study the Energy Levels of Electronic Spectra and Molecular Configurations of Complexes of Cobalt(II) with β -Diketones

Ji Liangnian Yang Xueqiang Huang Jinwang

Abstract

The near infrared spectra were utilized to determine the ν_{01} values of $[\text{Co}(\text{acac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ and $[\text{Co}(\text{TTA})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ complex compounds in ethanol solution. Decomposition of derivative spectra obtained from spectrophotometer DMR 11 as well as resolution of visible spectra with Gaussian's method indicate that ν_{03} peak of $[\text{Co}(\text{acac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ in ethanol solution is split into three components and that of $[\text{Co}(\text{TTA})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ is split into two components. According to the ligand field theory, it could be seen that the splitting of ν_{03} peak of $[\text{Co}(\text{acac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ is due to the reduction of the symmetry of this complex compound from O_h to C_2 . Under the ligand potential field in C_2 symmetry, the ${}^4T_{1g}(\text{P})$ of the central ion Co(II) can split into three irreducible representations ${}^4B_{1g}$, ${}^4B_{2g}$ and ${}^4B_{3g}$, which correspond to the transitions: ${}^4T_{1g} - {}^4B_{1g}$ (ν_{031} 19520 cm^{-1}), ${}^4T_{1g} - {}^4B_{2g}$ (ν_{032} 20470 cm^{-1}) and ${}^4T_{1g} - {}^4B_{3g}$ (ν_{033} 21700 cm^{-1}). The splitting of ν_{03} peak of $[\text{Co}(\text{TTA})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ is resulted from the reduction of the symmetry of this complex compound from O_h to D_{4h} . Then, the energy level of ${}^4T_{1g}(\text{P})$ is split into the irreducible representations ${}^4A_{2g}$ and 4E_g , corresponding with the transition ${}^4T_{1g} - {}^4A_{2g}$ (ν_{031} 19700 cm^{-1}) and ${}^4T_{1g} - {}^4E_g$ (ν_{032} 20400 cm^{-1}). From the foregoing descriptions, reduction of symmetry is due to polymerization of the complex molecules as well as the association that is due to strong hydrogen bonding between oxygen atom of carbonyl in $[\text{Co}(\text{acac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ and the solvent ethanol molecules. These have been proved further by means of infrared spectra and near infrared spectra.