

24. Which complex below is the one with d-d transition that absorbs photons with the highest energy?

- (A) $[\text{CrF}_6]^{3-}$ (B) $[\text{CrCl}_6]^{3-}$ (C) $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3+}$
 (D) $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ (E) $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$

ANS: (C)

命中出處普化第八回 p. 17

* 影響 10Dq 大小之重要因素:

一、金屬種類:

$5d > 4d > 3d$ (d 軌域種類): 通常多數之 4d, 5d 金屬不論配位基為何皆為強場錯合物

二、金屬氧化態:

$M^{3+} > M^{2+}$: 金屬氧化態愈高者, 10Dq 愈大, $2+ \rightarrow 3+$ 可增加 50%Dq

*但電荷增加過多時, 往往 Dq 的增加速率會愈來愈小, 下面的序列說明了判定上的不容易:(愈高正電荷, 愈重的金屬離子 Dq 愈大)

$\text{Mn}^{2+} < \text{V}^{2+} < \text{Co}^{2+} < \text{Fe}^{2+} < \text{Ni}^{2+} < \text{Fe}^{3+} < \text{Co}^{3+} < \text{Mn}^{4+} < \text{Mo}^{3+} < \text{Rh}^{3+} < \text{Ru}^{3+} < \text{Pd}^{4+} < \text{Ir}^{3+} < \text{Pt}^{4+}$

Ref: Atkins 無機

Increasing Δ (Fixed Ligand)

$\text{Mn}^{2+} < \text{Co}^{2+} \sim \text{Ni}^{2+} \sim \text{Fe}^{2+} < \text{V}^{2+} < \text{Fe}^{3+} < \text{Cr}^{3+} < \text{V}^{3+} < \text{Co}^{3+} < \text{Mn}^{4+} < \text{Mo}^{3+} < \text{Rh}^{3+} < \text{Ru}^{3+} < \text{Ir}^{3+} < \text{Re}^{4+} < \text{Pt}^{4+}$

三、分子幾何:

錯合物分子幾何結構亦會影響 10Dq 大小

正八面體六配位錯合物 > 正四面體錯合物之 10Dq

**d1 ~ d9 之四面體錯合物多數為弱場高自旋

EX: CoCl_4^{2-} , Co^{2+} , d7,.....

**d0, d10, d5 之四面體錯合物則必為 sp³ 混成正四面體分子幾何!

EX: TiCl_4 , Ti^{4+} , d0; $\text{Ni}(\text{CO})_4$, $\text{Ni}(0)$, d10,.....

**d8, d9 之四面體錯合物如為強場配位基, 或 4d, 5d 重金屬者, 只要配位基不要太大, 皆為方形平面錯合物!

$\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$, Ni^{2+} , d8, CN^- (strong field ligand)

PdCl_4^{2-} , Pd^{2+} , d8, (4d metal)

PtCl_4^{2-} , Pt^{2+} , d8, (5d metal)

CuCl_4^{2-} , Cu^{2+} , d9 (在室溫下才為方形平面, 高溫下為四面體)

四、配位基種類:

配位基只對 3d 金屬有較大的影響, 可分為強弱場配位基

對配位基之場的強弱給定一個序列: 光譜化學序列(Spectrochemical series)

$\text{CN}^- > \text{NO}_2^- > \text{en} > \text{NH}_3 > \text{H}_2\text{O} > \text{C}_2\text{O}_4^{2-} > \text{HO}^- > \text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$

通常以水及氬為界, 氬以上為強場, 水以下為弱場。