

要 目

第一篇 基 础

1	原子结构	2
2	分子结构	41
3	分子形状和对称性	90
4	固体的结构	130
5	酸和碱	162
6	d 区金属配合物	200
7	氧化和还原	248

第二篇 元素化学

8	金属	282
9	氢及其化合物	338
10	主族元素的金属有机化合物	371
11	硼族和碳族	410

12	氮族和氧族	455
13	卤素和稀有气体	491

第三篇 高等无机化学专题

14	配合物的电子光谱	526
15	d 区配合物的反应机理	560
16	d 区和 f 区的金属有机化合物	597
17	催化作用	648
18	固体的结构和性质	682
19	生物无机化学	717
	阅读材料	757
	附录	769
	简明答案	816
	版权致谢	832
	化学式索引	833
	主题索引	842

目 录

第一篇 基础	1	2.7 分子轨道的构成	63
第1章 原子结构	2	2.8 多原子分子分子轨道概述	68
元素的起源	3	固体的分子轨道理论	75
1.1 轻元素的核合成	4	2.9 分子轨道能带	76
1.2 重元素的核合成	5	2.10 半导性	82
1.3 元素的分类	6	2.11 超导性	85
类氢原子的结构	8	要点	85
1.4 量子力学的若干原理	8	参考书目	86
1.5 原子轨道	14	课外作业	87
多电子原子	22	思考题	88
1.6 轨道近似	22	第3章 分子形状和对称性	90
1.7 构造原理	25	关于分子形状的初步知识	90
1.8 周期表的形式	27	3.1 VSEPR 模型	91
原子参数	27	3.2 分子形状的测定	93
1.9 原子半径与离子半径	27	3.3 分子形状与分子轨道	98
1.10 电离能	30	分子的对称性	100
1.11 电子亲合势	33	3.4 对称性分析导论	100
1.12 电负性	34	3.5 对称性的应用	109
1.13 硬度与软度	37	3.6 轨道对称性	111
要点	37	分子振动的对称性	118
参考书目	38	3.7 振动中的分子: 振动模型	118
课外作业	39	3.8 对称性因素	121
思考题	40	要点	127
第2章 分子结构	41	参考书目	128
电子对键	41	课外作业	128
2.1 Lewis 结构: 简要回顾	42	思考题	129
2.2 键的性质	47	第4章 固体的结构	130
双原子分子的分子轨道	50	晶体结构	131
2.3 理论简介	51	4.1 晶体点阵	131
2.4 同核双原子分子	53	4.2 球堆积	131
2.5 异核双原子分子	58	金属	135
2.6 键的性质	60	4.3 金属元素	135
多原子分子的分子轨道	62	4.4 合金	137

	离子固体	139	6.6	配位场理论	232
4.5	离子固体的特征结构	139		配合物的反应	237
4.6	对结构的解释	144	6.7	配位平衡	237
4.7	晶格焓	149	6.8	配位体取代反应的速率和机理	241
4.8	晶格焓对性质的影响	154		要点	243
	要点	158		参考书目	245
	参考书目	159		课外作业	245
	课外作业	160		思考题	247
	思考题	161	第7章	氧化和还原	248
第5章	酸和碱	162		元素的提取	249
	Brønsted 酸性	163	7.1	还原法提取元素	249
5.1	水溶液中的质子	163	7.2	氧化法提取元素	254
5.2	水溶液中的酸平衡	164		还原电位	255
5.3	溶剂的拉平效应	168	7.3	氧化还原反应	255
	Brønsted 酸度的周期性变化趋势	169	7.4	动力学因素	259
5.4	水合酸强度的周期性变化趋势	170		水溶液中的氧化还原稳定性	263
5.5	简单的氧合酸	171	7.5	与水的反应	263
5.6	无水氧化物	174	7.6	歧化作用	265
5.7	由水合离子形成聚阳离子的聚合作用	175	7.7	大气氧的氧化作用	266
5.8	聚氧阴离子	177		电位数据的图示法	266
	Lewis 酸碱的定义	179	7.8	Latimer 图	266
5.9	Lewis 酸碱的实例	180	7.9	Frost 图	268
5.10	硼族和碳族的 Lewis 酸	182	7.10	电位对 pH 的依赖关系	271
5.11	氮族和氧族的 Lewis 酸	184	7.11	形成配合物对电位的影响	275
5.12	卤素的 Lewis 酸	186		要点	276
	Lewis 酸碱反应	187		参考书目	276
5.13	反应的基本类型	187		课外作业	277
5.14	软硬酸碱	188		思考题	278
5.15	用作溶剂的酸和碱	192	第二篇	元素化学	281
	非均相酸碱反应	194	第8章	金属	282
	要点	194		概述	283
	参考书目	195		s 区金属	285
	课外作业	196	8.1	存在和提取	285
	思考题	198	8.2	氧化还原反应	286
第6章	d 区金属配合物	200	8.3	二元化合物	286
	结构和对称性	201	8.4	配合物的形成	288
6.1	构造	202	8.5	富金属氧化物, 电子化物和碱金属化物 ...	289
6.2	配位体的类型和命名	212		d 区金属	291
6.3	异构现象和手性	217	8.6	存在和提取	291
	成键作用和电子结构	221	8.7	高氧化态	293
6.4	晶体场理论	221	8.8	中间氧化态	302
6.5	四配位配合物	229	8.9	含有金属 - 金属键的 d 区金属化合物 ...	305

8 10	贵金属	311	9 16	水	364
8 11	金属硫化物和硫配合物	313	9 17	硫化氢、硒化氢和碲化氢	364
	第 12 族元素	316	9 18	氢的卤化物	365
8 12	存在和提取	316	9 19	氢键	365
8 13	氧化还原反应	317		要点	369
8 14	配位化学	318		参考书目	368
	p 区金属	318		课外作业	369
8 15	存在和提取	319		思考题	370
8 16	第 13/ 族	320	第 10 章	主族元素的金属有机化合物	371
8 17	锡和铅	322		分类、命名和结构	372
8 18	铋	323	10 1	与氢化物的比较	372
	f 区金属	324	10 2	结构和成键	373
8 19	存在、提取和用途	325	10 3	稳定性	375
8 20	镧系元素	326	10 4	合成	375
8 21	锕系元素	328	10 5	反应模式	378
	要点	333		第 1、第 2 和第 12 族元素的离子	
	参考书目	334		化合物和缺电子化合物	382
	课外作业	334	10 6	碱金属	382
	思考题	336	10 7	碱土金属	385
第 9 章	氢及其化合物	338	10 8	镉族	387
	元素	339		硼族元素的缺电子化合物	388
9 1	核性质	339	10 9	有机硼化合物	388
9 2	氢原子和离子	341	10 10	有机铝化合物	389
9 3	双氢的性质和反应	342	10 11	镓、铟和铊的金属有机化合物	392
	化合物的分类和结构	345		碳族元素的足电子化合物	393
9 4	似盐氢化物	346	10 12	有机硅化合物	393
9 5	金属型氢化物	347	10 13	锗、锡、铅的金属有机化合物	400
9 6	简单分子化合物	348		氮族元素的富电子化合物	402
	氢化物的合成与反应	351	10 14	砷、锑、铋的金属有机化合物	402
9 7	稳定性和合成	351	10 15	连接型和重键化合物	405
9 8	氢化物的反应模式	353		要点	406
	硼族的缺电子氢化物	355		参考书目	407
9 9	二硼烷	357		课外作业	407
9 10	四氢合硼酸根离子	358		思考题	409
9 11	铝和镓的氢化物	360	第 11 章	硼族和碳族	410
	碳族的足电子氢化物	361		元素	411
9 12	硅烷	361		硼族	412
9 13	锗烷、锡烷和铅烷	363	11 1	存在和提取	412
	第 15/ 至第 17/ 族的富电子		11 2	硼与电负性元素形成的化合物	313
	化合物	363	11 3	硼的簇化合物	419
9 14	氨	363		碳族	432
9 15	磷、砷和铋	363	11 4	存在和提取	433

11. 5	碳的同素异形体	433	13 7	碳氟化合物	516
11. 6	碳与电负性元素形成的化合物	437		稀有气体	517
11. 7	碳化物	442	13 8	存在和提取	517
11. 8	硅和锗	444	13 9	化合物	518
11. 9	硅与电负性元素形成的化合物	444		要点	521
11. 10	硅酸盐的结构	445		参考书目	522
11. 11	铝硅酸盐	446		课外作业	522
11. 12	硅化物	450		思考题	523
	要点	451	第三篇	高等无机化学专题	525
	参考书目	452	第 14 章	配合物的电子光谱	526
	课外作业	452		原子的电子光谱	527
	思考题	453	14 1	光谱项	527
第 12 章	氮族和氧族	455	14 2	d^2 组态的谱项	529
	元素	456		配合物的电子光谱	532
	氮族	457	14 3	配位场跃迁	533
12. 1	存在和提取	457	14 4	电荷 - 转移谱带	538
12. 2	氮的活化	460	14 5	选律与光谱强度	542
12. 3	卤化物	461	14 6	发光现象	544
12. 4	氧化物和水溶液的氧化还原化学	463	14 7	f 区配合物的光谱	545
12. 5	氮与磷形成的化合物	472	14 8	圆二色性	546
	氧族	474	14 9	电子顺磁共振	548
12. 6	存在和元素的提取	474		简单簇化合物的成键作用和光谱 ...	550
12. 7	卤化物	476	14 10	ML_5 分子片	550
12. 8	氧和 p 区元素的氧化物	478	14 11	金属间的成键作用与混合价态配合物 ...	551
12. 9	金属氧化物	483		要点	555
12. 10	金属的硫化物、硒化物和碲化物	483		参考书目	556
12. 11	p 区的环状化合物和簇化合物	484		课外作业	556
12. 12	聚阳离子	485		思考题	557
12. 13	电中性杂原子环和簇	486	第 15 章	d 区配合物的反应机理	560
	要点	487		配位体取代反应	561
	参考书目	488	15 1	反应机理的分类	561
	课外作业	489		平面四方配合物的取代反应	564
	思考题	490	15 2	深层机理	564
第 13 章	卤素和稀有气体	491	15 3	化学计量机理	569
	元素	491		八面体配合物的取代反应	570
	卤素	493	15 4	速率定律及其阐释	570
13. 1	存在和提取	493	15 5	深层机理	571
13. 2	性质变化趋势	495	15 6	立体化学	575
13. 3	拟卤素	499	15 7	碱性水解	576
13. 4	卤素互化物	500	15 8	异构化反应	577
13. 5	卤素配合物和多卤化物	503	15 9	化学计量机理: D 中间体	578
13. 6	卤素与氧的化合物	507	15 10	配位体本身卷入取代过程的反应:	

烷基迁移和 CO 插入反应	580	17. 4	实例	656
氧化还原反应机理	581		非均相催化	666
15. 11 氧化还原反应的分类	581	17. 5	非均相催化剂的性质	666
15. 12 氧化还原反应理论	582	17. 6	催化步骤	670
15. 13 氧化加成	586	17. 7	实例	672
光化不反应	588		要点	678
15. 14 瞬发反应和缓发反应	588		参考书目	679
15. 15 d - d 跃迁和电荷转移反应	589		课外作业	679
15. 16 金属 - 金属键体系的跃迁	589		思考题	680
要点	591	第 18 章	固体的结构和性质	682
参考书目	592		一般原理	683
课外作业	592	18. 1	缺陷	683
思考题	593	18. 2	非化学计量化合物	687
第 16 章 d 区和 f 区的金属有机化合物	597	18. 3	原子和离子的扩散	688
成键作用	599		有代表性的氧化物和氟化物	692
16. 1 价电子计数法	599	18. 4	3d 金属的一氧化物	692
16. 2 氧化数和配位体的表观电荷	604	18. 5	氧化态较高的氧化物	695
d 区羰基化合物	604	18. 6	玻璃	704
16. 3 作为配体的一氧化碳	605		有代表性的硫化物及其相关	
16. 4 合成	608		化合物	707
16. 5 结构	609	18. 7	层状 MS ₂ 化合物和嵌入化合物	707
16. 6 性质和反应	612	18. 8	Chevre _l 相	712
其他金属有机化合物	619		要点	714
16. 7 氢和开链烃作为配体的配合物	619		参考书目	714
16. 8 环多烯配合物	626		课外作业	715
16. 9 前 d 区和 f 区元素金属有机化合物的		第 19 章	生物无机化学	717
反应活性	634		泵和起传送作用的蛋白质	722
金属间的成键作用和金属簇		19. 1	离子泵	722
化合物	636	19. 2	氧的传送	726
16. 10 结构	636		用作酸催化剂的酶	731
16. 11 合成	639	19. 3	草酰乙酸脱羧酶	732
16. 12 反应	641	19. 4	羧肽酶	734
要点	643		氧化还原催化	738
参考书目	644	19. 5	铁 - 硫蛋白和非血红素铁	739
课外作业	645	19. 6	细胞色素的电子传送链	740
思考题	646	19. 7	细胞色素 P - 450 酶	744
第 17 章 催化作用	648	19. 8	氮的固定	746
一般原理	649	19. 9	光合作用	747
17. 1 某些基本概念	649		结语	750
17. 2 催化剂的性质	652		要点	750
均相催化	653		参考书目	751
17. 3 催化步骤	653			

课 外 作 业	751	1 元素的电子性质	769
思 考 题	752	2 标准电位	773
阅读材料,附录,答案,版权致谢和索引 ...	755	3 特征标表	795
阅读材料	755	4 对称性匹配轨道	802
1 命名法	755	5 Tanabe - Sugano 图	813
2 核磁共振	760	简明答案	816
3 群论	764	版权致谢	832
4 角动量的耦合	768	化学式索引	833
附录	770	主题索引	842

第一篇 基础

本篇安排七章内容介绍无机化学的基础。

前四章介绍涉及原子、分子和固体物质的相关理论,包括结构、光谱和某些化学性质。由于所有成键模型都建立在原子性质基础上,故将原子结构内容安排在第1章;接下来两章介绍如何从电子结构的角度(第2章)和几何结构的角度(第3章)将第1章建立起来的原子概念运用于分子。我们将会发现分子的对称性可被精确地进行定义,而且分子的许多性质可由对称性作出解释。在分子的电子结构和几何结构基础上建立起来的概念可以延伸应用于固体,第4章将讨论这一主题。

第5章开始介绍化学反应的基本原理,先讨论涉及质子转移的反应和电子对共享(电子对授受)的反应。我们将会看到,许多化学反应都可被归入其中的一类。事实上,后一类反应有助于说明元素(特别是过渡元素)形成的一类化合物——配位化合物——的结构和性质。第6章初步介绍d区配位化合物的结构和反应。第7章介绍另一大类反应——氧化还原反应——以结束本篇的讨论。

第 1 章 原子结构

本章叙述元素的起源、丰度和分类,介绍元素的原子性质以及这些性质如何由原子中电子的行为作解释.为使这种解释达到一定深度,课文将引入量子力学的某些概念.不过这种介绍只是定性的,重点放在图形表示法而不是数学上的严密性.我们还将介绍表征原子性质的几个参数,这些参数可使元素的化学性质和无机化学知识系统化.

元素的起源

1. 1 轻元素的核合成

1. 2 重元素的核合成

1. 3 元素的分类

类氢原子的结构

1. 4 量子力学的若干原理

1. 5 原子轨道

多电子原子

1. 6 轨道近似

1. 7 构造原理

1. 8 周期表的形式

原子参数

1. 9 原子半径与离子半径

1. 10 电离能

1. 11 电子亲合势

1. 12 电负性

1. 13 硬度与软度

要点

参考书目

课外作业

思考题

宇宙正在膨胀的现象导致了这样一种概念:150 亿年之前,目前所能观察到的物质都集中在一个很小的区域内,后来在一次称之为“大爆炸”的事件中爆开.据认为,爆炸刚刚过后的初始温度高达 10^9 K.大爆炸产生的基本粒子动能太大,以致无法以我们今天所知的物质形式相结合.然而,宇宙的温度随着它的膨胀而下降,运动速度减慢了的粒子在各种力的影响下很快“粘结”在一起.强力(一种存在于质子之间、中子之间以及它们相互之间的短程强吸引力)将粒子结合起来形成原子核,而电磁力(一种存在于电荷之间的长程作用力)则将电子束缚在核周围形成原子.我们将讨论化学问题涉及到的一些亚原子粒子的性质总结于表 1. 1.由这些亚原子粒子形成的 100 多种元素以各自不同的原子序数(Z)为特征, Z 是原子核中的质子数.同一元素各种同位素之间

的区别在于不同的质量数(A), A 是核中质子和中子的总数.

表 1. 1 与化学有关的亚原子粒子

粒子	符号	质量/ u *	质量数	电荷/ e * *	自旋
电子	e ⁻	5.486 × 10 ⁻⁴	0	- 1	1/ 2
质子	p	1.0073	1	+ 1	1/ 2
中子	n	1.0087	1	0	1/ 2
光子		0	0	0	1
中微子		0	0	0	1/ 2
正电子	e ⁺	5.486 × 10 ⁻⁴	0	+ 1	1/ 2
粒子		[⁴ He ²⁺ 核]	4	+ 2	0
粒子		[从核中发射出的 e ⁻¹]	0	- 1	1/ 2
粒子		[从核中产生的电磁辐射]	0	0	1

* 原子质量单位: 1u = 1.6605 × 10⁻²⁷ kg

* * 基本电荷: 1.602 × 10⁻¹⁹ C

元素的起源

如果当今的观点正确的话,发生“大爆炸”两小时后温度的下降就足以使大多数物质以 H 原子(89 %)和 He 原子(11 %)的形式存在了.在一定意义上说,从那时以后的变化倒不大.如图 1. 1 所示, H 和 He 至今仍是宇宙中丰度最大的元素.然而,核的变化在宇宙中产生了其他各种元素和无可数计的各种物质.

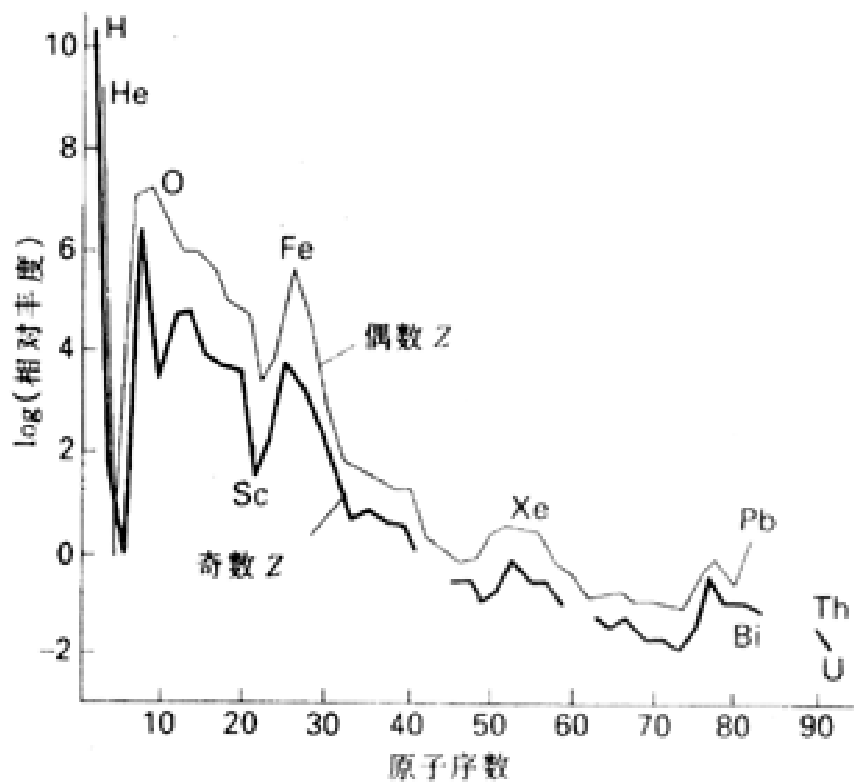
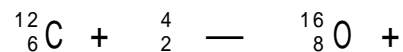


图 1. 1 元素的宇宙丰度. Z 为偶数的元素比与之相邻的 Z 为奇数的元素更稳定. (元素的相对丰度是指该元素相对于 10⁶ 个 Si 原子的原子数)

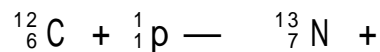
1.1 轻元素的核合成

人们认为最早的星球是由 H 和 He 原子云凝聚形成的,原子云在重力作用下收缩造成星球内部的高温和高密度.随着核的融合开始发生核聚变反应,这种核聚变反应类似于当今正在研究的可控核聚变.轻核融合产生较重元素的过程是放能过程,例如 α 粒子与 C - 12 之间的核融合生成 O - 16 核和一个 γ 射线光子的核反应为

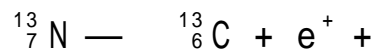


放出的能量为 7.2 MeV.这类反应中核素(原子序数 Z 和质量数 A 都确定的核)的通式可表示为 ${}_Z^A\text{E}$, E 代表元素的化学符号.注意,平衡了的核反应方程中反应物质量数之和(12 + 4)应等于产物质量数之和(16).如果将 e^- (以 β^- 粒子形式出现)和 e^+ 分别看作原子序数为 -1 和 +1 的物种,则反应式两端原子序数的总和也具有上述关系.轻核聚变时在星球内部形成原子序数等于或小于 26(Fe)的各种元素,这些元素实际上是核聚变即通常所谓“核燃烧”的产物.这种涉及 H 核与 He 核的非常复杂的燃烧反应(不应与化学燃烧相混淆)是由 C 核催化的(宇宙膨胀的早期阶段不存在 C 核,那时则发生非催化的 H 核燃烧).燃烧循环中重要的一些反应是:

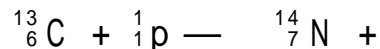
质子(p)被 C - 12 俘获:



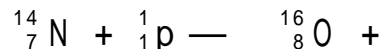
正电子衰变并伴随发射中微子:



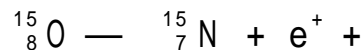
质子被 C - 13 俘获:



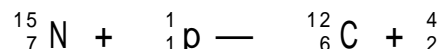
质子被 N - 14 俘获:



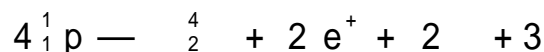
正电子衰变并伴随发射中微子:



质子被 N - 15 俘获:



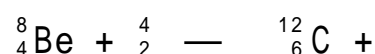
反应的净结果是 4 个质子(即 4 个 ${}^1_1\text{H}$ 核)转变为 1 个 α 粒子(${}^4_2\text{He}$ 核):



上述反应在 5 ~ 10 M K (1 M K = 10^6 K) 的高温区间进行得很快.

大量形成较重元素的条件是:氢核的燃烧已经完成;星球核心收缩使密度升至 10^8 kg m^{-3} (约为水密度的 10^5 倍);温度升至 100 M K.在这种苛刻条件下氢燃烧即开始.

Li、Be 和 B 的低丰度与星球演变的这一阶段所发生的核反应有关.由两个 α 粒子碰撞生成的 ${}^8\text{Be}$ 会与另外一个 α 粒子继续按下式反应:

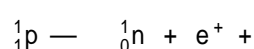


即此阶段不能得到稳定的最终产物 Be,相似的理由也得不到 Li 和 B.这三种元素的起源仍不清楚,但可能与 C、N、O 受高能粒子碰撞而碎裂的过程有关,人们称这种过程为“散裂”.元素也可通过如下所示的一些核反应(俘获中子伴随着发射质子)合成:



1 eV 是将一个电子移过 1 V 电位差所需之能量,即 $1 \text{ eV} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ J}$; $1 \text{ MeV} = 10^6 \text{ eV}$.

正电子是带一个正电荷的电子,其质量为零.发射正电子时核的质量数不变而原子序数减 1,发射一个正电子相应于将核中的一个质子转化为中子:



中微子 ν 相似于一个不带电荷的电子:质量很小(可能为零)的电中性物种.

大气层受宇宙线的轰击所引起的这一反应仍在继续进行,从而使地球上 ^{14}C 的浓度保持稳定.

所有原子核中以 Fe 核最稳定(图 1.2),这与 Fe 具有高的宇宙丰度这一事实相一致.核的稳定性可根据其结合能来判断,结合能是指核本身的能量与构成核的质子和中子单独存在时能量总和之差.结合能也可用核本身的质量与构成核的质子和中子单独存在时质量总和之差表示;因为根据爱因斯坦的相对论,质量与能量之间存在着关系式 $E = mc^2$,式中 c 为光速.因此,如果核的质量与其组成粒子总质量相差 m ,结合能 E 则为

$$E = mc^2$$

例如, ^{56}Fe 的结合能就是 ^{56}Fe 的能量与 26 个质子和 30 个中子总能量之差.图 1.2 示出所有元素的结合能(以每个核子的能量表示),Fe 出现在曲线的极大处.

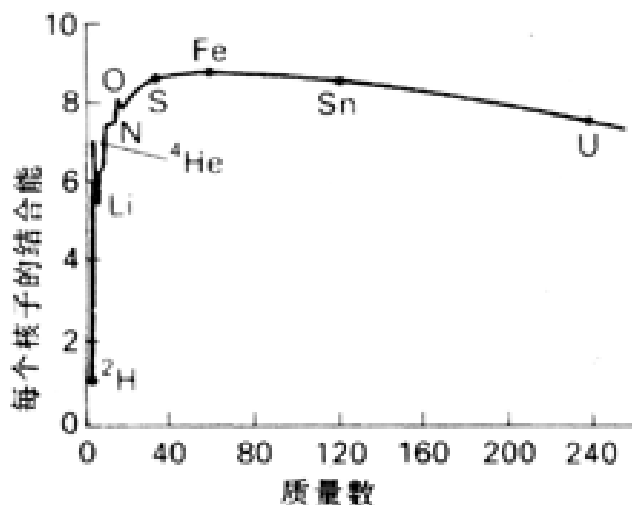
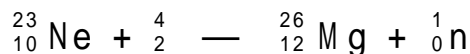


图 1.2 核的结合能.结合能越大,核越稳定,最稳定的核是 ^{56}Fe

1.2 重元素的核合成

比铁重的元素由各种不同的耗能过程产生,其中包括俘获自由中子的核反应.星球演变的早期阶段不存在中子,而是由演变后期的核反应产生的,例如:



在中子通量高的条件下(例如在超新星上),一个核可以连续俘获几个中子成为越来越重的同位素.中子数增加到一定程度后核即发射出一个电子(即 β^- 粒子)使原子序数增加 1,从而形成一种新元素.例如:

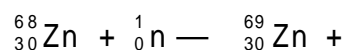


子核核素(本例中是 ^{99}Tc)还可继续吸收中子逐步形成更重的元素.

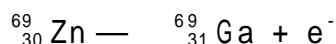
例题 1.1 平衡核反应方程式

题目 据认为“红巨星”星体内部发生着合成重元素的中子俘获反应,例如 $^{68}_{30}\text{Zn}$ 俘获中子形成 $^{69}_{30}\text{Zn}$,后者发生衰变转化为 $^{69}_{31}\text{Ga}$.试写出平衡了的核反应方程式.

答案 中子俘获使核素的质量数增加 1 而原子序数不变:



过剩的能量以光子形式带走.衰变使原子序数增加 1 而质量数不变,由于 Zn 的原子序为 30,子核核素的 Z 应为 31(即 Ga):



(实际反应中同时发射中微子,但不能由题给的数据推知,因为中微子的质量约为 0 而且不带电荷.)

自测题 1.1 写出 $^{80}_{35}\text{Br}$ 俘获中子的核反应方程式.

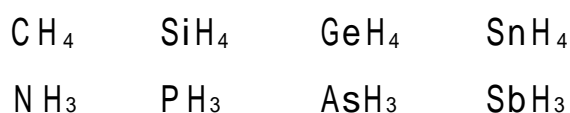
1.3 元素的分类

我们现在叫做元素的某些物质从古代就为人们所熟知,它们包括碳、硫、铁、铜、银、金和汞.到1800年,炼丹家及紧随其后的继承人(即早期的化学家)将元素又增加了大约18个.那时候人们将仅由一种类型原子组成的物质叫元素(当然,同一“类型”现在是指具有相同原子序数的原子).后来陆续出现了一些能将氧化物和其他化合物转化为元素的实验方法(特别是电解法),导致元素数目在19世纪后期迅速增加.这种增长趋势部分得助于原子光谱的发现:原子受热激发后能够发射特定频率的电磁波,这一性质使得对未知元素的识别变得远不像以前那样困难了.

1.3.1 对分类的认识过程

一种非常有用的早期分类方法是将元素粗分为金属和非金属.金属元素(如铁和铜)有代表性的性质包括金属光泽、延性、展性以及室温附近固体的导电性,而非金属元素则往往是气体(氧)、液体(溴)或不导电的固体(硫).后来发现这种分类方法适用于范围更广的性质.例如:金属元素与非金属元素形成的化合物通常为硬的非挥发性的固体(如氯化钠);非金属元素彼此化合往往形成挥发性的分子化合物(如三氯化磷);金属元素彼此化合(或混合)则形成合金,合金的大多数物理性质与金属相似.

后来发现的另一类事实大大有助于元素的分类,即某些元素形成的化合物往往具有组成相似的分子式.例如:



这些元素的其他化合物也出现类似的关系(如 CCl_4 和 SnCl_4 等),这暗示上述相关元素分属两个组.不过,类比的方法算不上一种完美的方法.虽然 SnCl_2 是熔点高达246℃的稳定固体,而 CCl_2 迄今尚未离析出来,无机化学中常常遇到这种情况.类比法毕竟成功地预言了许多新的有趣化合物,由于已知碳和硅属于同一组,烯烃($\text{R}_2\text{C}=\text{CR}_2$)的存在则暗示应该存在类似的硅化合物 $\text{R}_2\text{Si}=\text{SiR}_2$.后一化合物的确存在,但直至1981年才被无机化学家成功地分离出来.

至19世纪中期,不但发现的元素增至60种左右,而且化学性质的大体面貌及许多种组成关系都逐渐为人们所了解.1869年,俄国科学家Dmitri Mendeleev综合当时已知的各种信息,将元素按原子量(现在叫摩尔质量)增加的顺序排列起来并按化学性质相似性将其分组.与Mendeleev主要根据化学性质进行分组的思路不同,德国科学家Lothar Meyer在同一时期从事物理性质的研究并发现随着原子量逐渐增大周期性出现着相近的数值.图1.3示出一个经典的实例,纵坐标为元素的摩尔体积,横坐标为原子序数.他们二人的工作不但导致元素周期表的出现,而且还指出周期表在预言表中尚属空格的那些元素性质时所起的重要作用.从周期性变化趋势进行推断的方法至今仍被无机化学家用来解释性质并提出化学合成的新途径.

1.3.2 现代周期表

读者已经熟悉周期表的一般结构,元素在表中按原子序数而不再按原子量增加的顺序排列.水平的行叫周期,垂直的列叫做族.如图1.4所标明的那样,全表分为四个区,s区和p区的元素

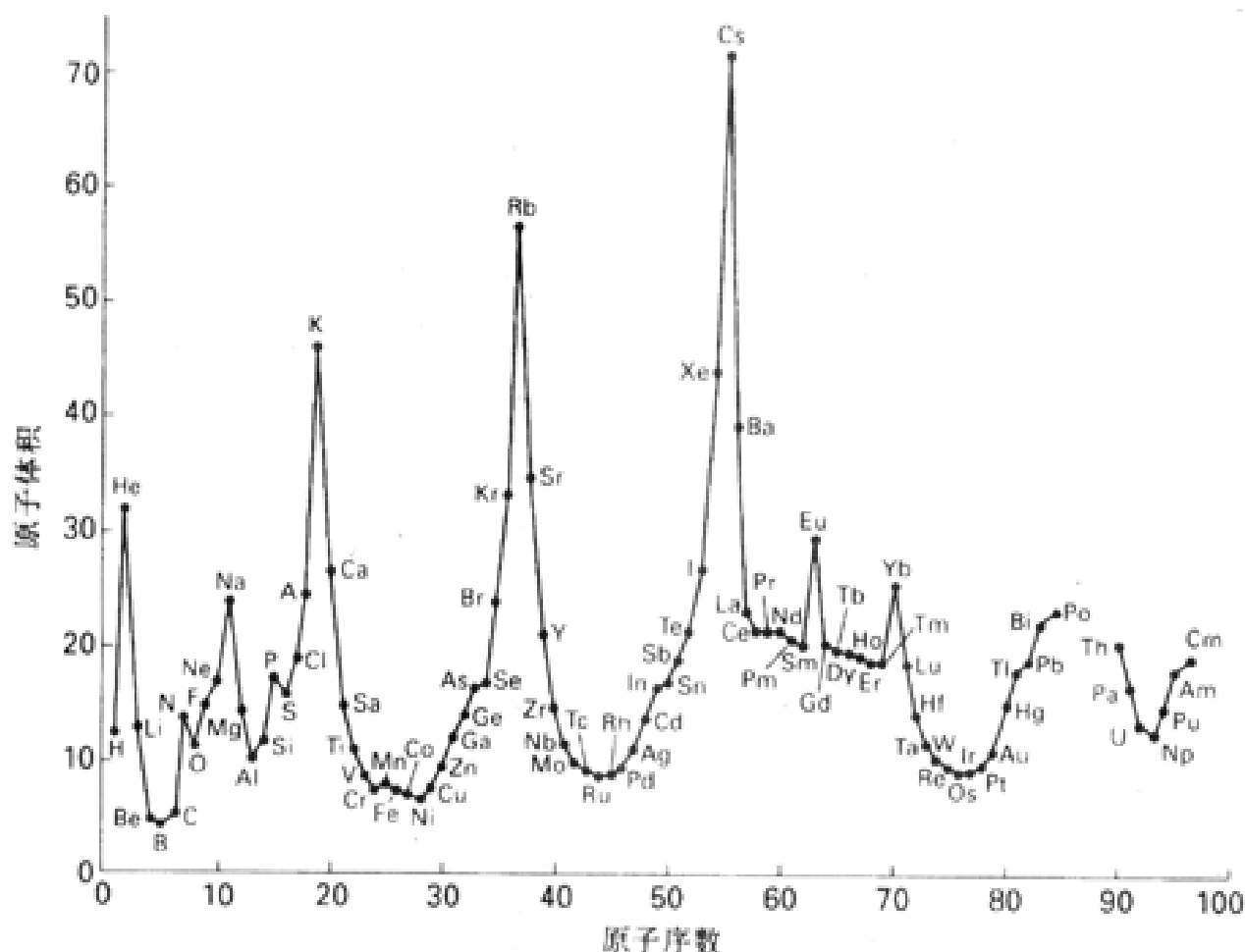


图 1.3 摩尔体积随原子序数增大的周期性变化

合称为主族元素.族的编号系统仍有争议,本图给出 IUPAC 推荐的形式,其中各族标记为 1 至 18, s 区和 p 区各族也用罗马数字 至 标出传统的主族元素编号.

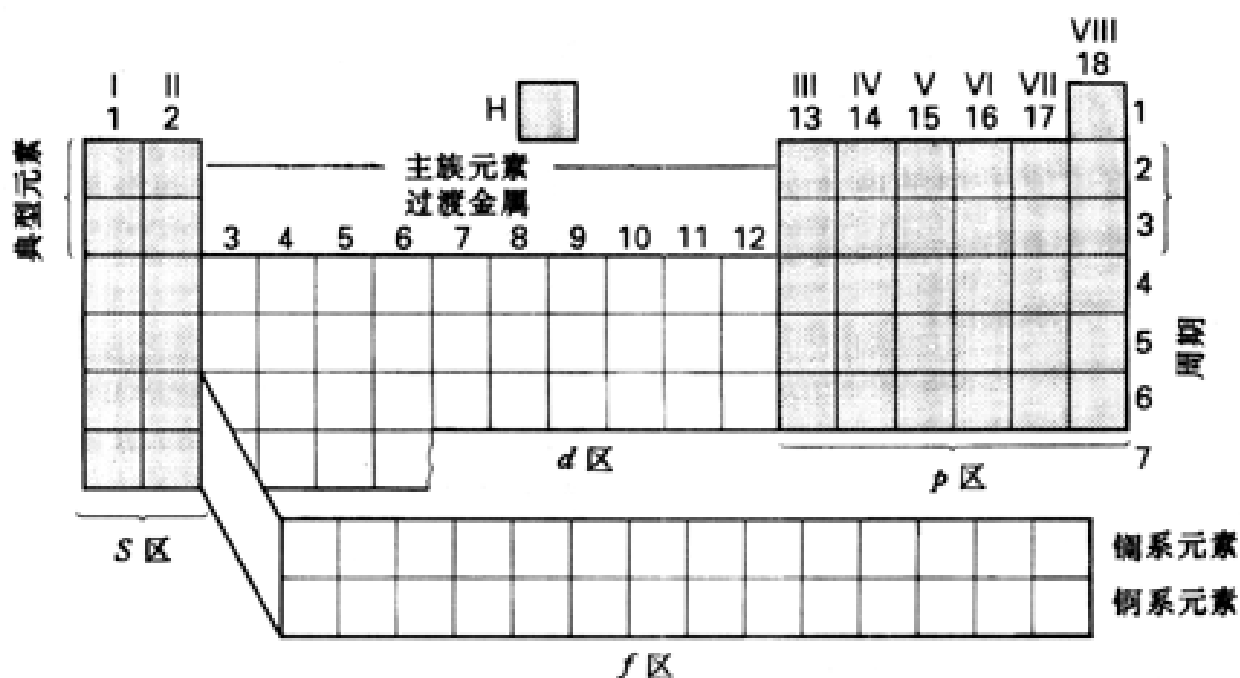


图 1.4 周期表的结构 (阴影区表示主族元素的位置)

IUPAC 是 International Union of Pure and Applied Chemistry (国际纯粹与应用化学联合会) 的缩写, 该会下设协调符号、术语单位等委员会, 与无机化学有关的规则已汇集于 Nomenclature of Inorganic Chemistry 出版 (Blackwell, Oxford, 1990), 通常称之为 'Red Book'.

Mendeleev 时代的科学家不了解原子的结构,也不能解释元素性质的周期性.电子的发现是一个关键进展,这一发现为光谱线的解释(原子光谱产生于原子中电子在确定能级之间的跃迁)敞开了道路.问题是电子为什么总是出现在不连续的确定能级上,20 世纪的科学家正是为解决这一疑难提出了量子力学理论.根据这一理论,周期性(周期表)是原子中电子结构周期性的一种反映.为了理解元素及其化合物的性质,首先需要了解电子在原子中如何排布以及如何改变这种排布.当今对电子结构的描述以量子力学理论为基础,但很大程度上也基于系统分析原子光谱而得的信息.本章概略介绍处理结果,第 14 章还将对来自原子光谱的信息作更深入的分析.

类氢原子的结构

任何原子的结构都具有如下共同特征:

原子序数为 Z 的电中性原子具有 Z 个核外电子,电子的总负电荷抵消了原子核的正电荷.

电子靠静电作用力与核维系在一起,然而多电子原子(电子数大于 1 的原子)的复杂性在于电子之间存在相当强(与电子和核之间的吸引力强度相当)的排斥力.明智的方法是分两步进行讨论.首先讨论类氢原子.像氢原子一样,类氢原子只含一个电子,从而避开了电子间排斥作用造成的复杂影响.类氢原子除氢原子本身外还包括像 He^+ 和 C^{5+} 这样的离子物种.第二步再用类氢原子讨论中引入的概念对多电子原子结构作近似描述.

由于原子的电子结构必须用量子力学的结果表示,这里先介绍量子力学的某些概念.

1.4 量子力学的若干原理

量子力学的基本概念是物质具有类似于波的性质.正如我们将要看到的那样,物质的这种性质意味着微粒(如原子中的电子)可用波函数来描述.波函数是粒子的位置坐标 (x, y, z) 和时间 (t) 的函数.波函数描述原子中的电子分布,因而对解释元素及其化合物的性质至关重要.我们显然需要花点时间叙述波函数的基本特征并了解其含义.

1.4.1 de Broglie 关系式

1924 年,法国物理学家 Louis de Broglie 提出一种全新的概念:一个粒子联系着一个波(这种波就是后来的波函数).他断言,该波的波长(波峰至波峰的距离)与粒子的动量 p (粒子质量与其运动速度的乘积)成反比,表示这种关系的式子叫德布罗意关系式:

$$p = \frac{h}{\lambda}$$

式中 h 为 Planck 常数,这是一个数值为 $6.626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$ 的基本常数.该常数最早是 Max Planck 讨论黑体辐射时引入的.

de Broglie 关系式表明:粒子的动量越大,波函数的波长就越短(图 1.5).这一关系式已经得到证实,在电场中将电子加速到特定速度时显示的衍射特征(一种典型的波动性质)与 de Broglie 关系式的预言相符合.电子的波动性已用于电子衍射实验技术:用约 40 kV 的电势差将电子加速至相应于波长约为 0.05 ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$)的速度,电子束通过气体样品或从表面反射回来得到衍射图.通过对图形的分析可以得到被测物种的键长和键角.

1.4.2 不确定原理

物质的波动性意味着不可能同时精确地确定粒子的位置和动量。不确定原理对化学的重要结果之一是否认核外运动的电子具有像行星绕太阳转动那样的精确轨道。原子结构的行星模型是 Ernest Rutherford 提出的, 后来 Niels Bohr 以其为基础建立了定量的氢原子模型。这种轨道是一个有实际意义的概念, 可以确定电子在每一瞬间的位置和动量。然而, 不确定原理告诉我们做不到这一点, 轨道概念适用于行星, 在此仅仅是因为我们并不试图在不确定原理那样精确的水平上去测量它们的位置和动量。

1.4.3 薛定谔方程

奥地利物理学家 Erwin Schrödinger 以德布罗意关于“微粒具有波性”的革命性概念为基础提出了一个方程式 (1926 年), 对方程求解即可得到实际的波函数。人们发现, 求解自由微粒 (如电子束中的电子) 的薛定谔方程时可以得到无限个波长, 波函数的这些波长就是德布罗意公式确定的数值。然而, 如果求解涉及的微粒被局限于很小区域内或被吸引在某一中心附近 (如原子中的电子), 则只有某些能量一定的解才是合理的。换言之, 这种运动微粒的能量是量子化的, 只能具有某些不连续的值。后面我们将会了解某些其他性质 (例如角动量) 也是量子化的。薛定谔方程对电子、原子和分子的讨论起着如此重要的作用, 以致即使我们不需要精确求解, 至少也应该了解其形式。对质量为 m 、在势能为 V 的区间沿一维方向运动的一个粒子而言, 方程的形式是:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V = E$$

式中 $\hbar = h/2\pi$ 。虽然最好将薛定谔方程看作一个基本假定, 但从第一项即可看出它的某种合理性。这一项与 d^2/dx^2 成正比, 本质上表示粒子的动能。该方程以量子力学术语简洁明了地表达了这样一个事实: 总能量 (E) 是动能和势能 (V) 的总和。

1.4.4 量子化

用来说明能量 (薛定谔方程的解) 量子化的最简单的体系是所谓‘箱中的粒子’ (被限制在势能恒定的一维区间、两端箱壁不可逾越的一个粒子)。这种系统中允许的波函数与提琴弦发生振动时允许的状态非常相似: 两壁的振幅必须为零, 两壁之间驻波的半波长数目为整数 (图 1.6)。

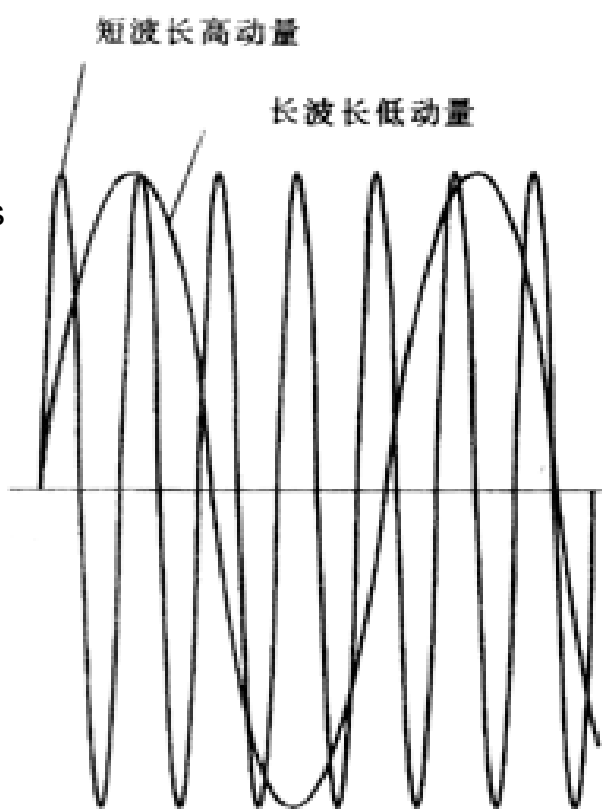


图 1.5 对自由运动粒子的波函数而言, 线性动量低时波长长, 而线性动量高时波长短

这一结论被 Werner Heisenberg 定量地表达为不确定原理: 如果粒子的位置不确定量为 Δx 而动量的不确定量为 Δp , 则两个不确定量的乘积必须满足下述关系式:

$$\Delta p \cdot \Delta x \geq \hbar/2$$

基本常数 \hbar 代表 $h/2\pi$, $\hbar = 1.052 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$ 。

注意到 de Broglie 方程和 d^2/dx^2 正比于波函数的曲率的事实, 就不难理解将第一项看作动能是对的。即随着波长的减小, 粒子的线性动量增大, 因而动能也增大 (动能正比于 p^2)。然而随着波长变短, 波的曲率变得更大, d^2/dx^2 值也增大。即动能正比于 d^2/dx^2 。

为了满足后一特征,波函数的波长必须满足关系式:

$$n \times (\lambda/2) = L$$

式中 n 是整数, L 是箱长. 因此,箱中粒子薛定谔方程的合理解应是波长 $\lambda = 2L/n$ 的波. 这种波的数学形式是

$$\psi = \sin \frac{2\pi x}{\lambda} = \sin \frac{n\pi x}{L}$$

式中 $n = 1, 2, \dots$. n 只是多种量子数(用以标记波函数的整数)中的一种量子数,下面即将看到体系的某些其他性质也由 n 决定. 对一维体系而言,一个具体波函数只需要一个量子数即可表达.

图 1.6 中 $n = 1$ 的波函数在箱壁($x = 0$ 和 $x = L$ 处)为 0,而箱内其他各处均为正值. 对 $n = 2$ 的波函数而言, x 值在 0 至 $(1/2)L$ 之间和 $(1/2)L$ 至 L 之间分别为正值和负值,而在箱的中点穿过 0. 波函数穿过 0 的那一点叫节点, $n = 1$ 的波函数无节点,而 $n = 2$ 的波函数则有一个节点. 如图所示, $n = 3$ 和 $n = 4$ 的波函数分别有 2 个和 3 个节点.

该粒子的允许能量由下式给出:

$$E = \frac{n^2 h^2}{8mL^2}, \quad n = 1, 2, \dots$$

现在我们看到,除了标记波函数外,体系的允许能量也由量子数 n 决定. 对较复杂的原子和分子模仿这种讨论,也不难得到箱中粒子所显示的两个特征:

1. 节点数增加,能量随之增高;
2. 体系越大,相邻能级之间的距离越小.

能够说明第 1 点的是箱中粒子的波函数 ψ_n 有 $(n - 1)$ 个节点,其能量与 n^2 成正比. 我们通过下面的讨论说明第 2 点:如果箱的大小用箱的长度 L 表示,量子数为 $(n + 1)$ 和 n 两个能级的能量差为

$$E = E_{n+1} - E_n = (2n + 1) \frac{h^2}{8mL^2}$$

不难看出,能量差随 L 增大而减小(图 1.7). 后面我们将会看到原子和分子中的能级也存在类似情况,即随着体系的增大能级之间的距离靠得更近. 例如氢原子(体系比较小)中能级之间的距离很大,氢对环境的反应如此迟钝以致不形成任何化合物;而氙原子(体系比较大)中能级之间的距离比较小,对环境的响应强得足以形成若干种化合物.

1.4.5 跃迁

能量量子化的实验证据是光只能以分立的频率被原子吸收或发射,这一现象不难通过下述讨论做解释. 频率为 ν 的光线是一束称为光子的粒子流,每个光子的能量为 $h\nu$. 需要指出的两条要点是

1. 光的频率越高,每个光子的能量就越大;
2. 光强度越大,光线中光子的数目就越多.

因此,原子吸收一个频率为 ν 的光子后能量增加 $h\nu$; 发射一个频率为 ν 的光子后能量减少 $h\nu$. Bohr 频率条件表达了这种关系:即,如果用 ΔE 表示原子能量的改变量,吸收或发射的光的频率则必须满足

$$\Delta E = h\nu$$

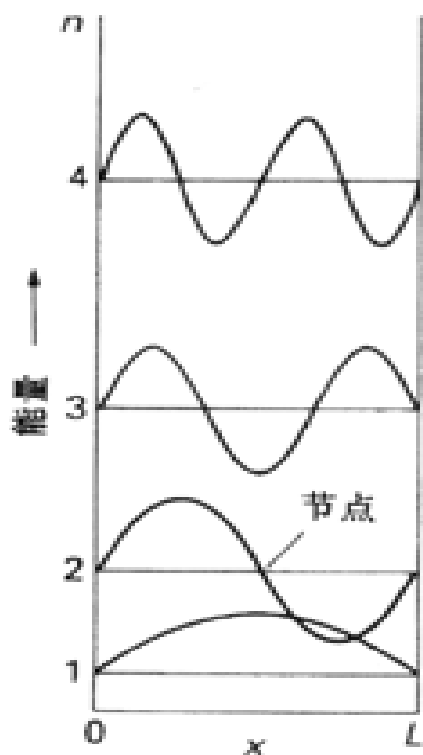


图 1.6 箱中粒子能级最低的四种能量 (水平线). 各能级上的曲线为波函数, 前四个波函数的波长分别为 $2L$, L , $2L/3$ 和 $L/2$. 一般说来, 两壁之间只能有波长为 $2L/n$ 的波 (n 为整数).

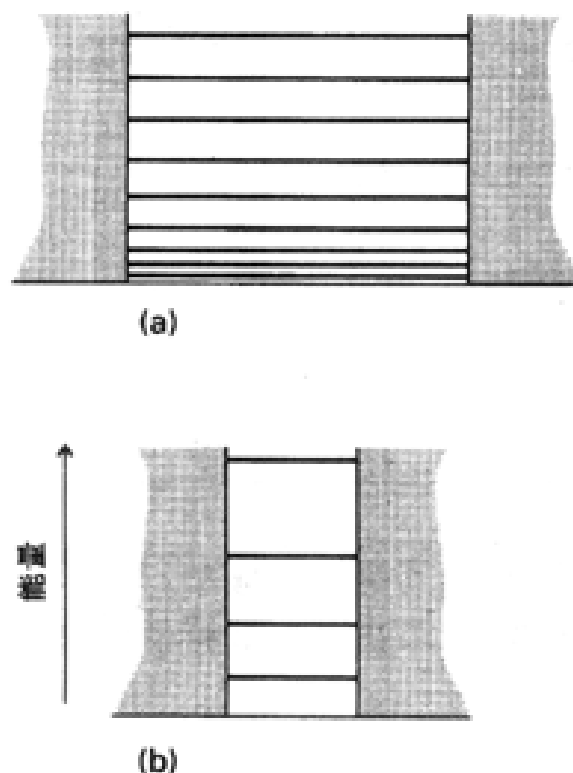


图 1.7 方形箱中粒子能级之间的距离从 (a) 到 (b) 随着箱长度减小而增大

由于受约束的体系 (如原子和分子) 中能量的量子化, 所以只有某些 E 值才是可能的. 换言之, 只有某些 E 值的光才可被原子发射或吸收. 间隔大的两个能级之间的跃迁发射 (或吸收) 高频率的光, 间隔小的两个能级之间的跃迁则发射 (或吸收) 低频率的光. 由于光的频率与波长之间存在下述关系式:

$$= \frac{c}{\lambda}$$

又可以说间隔大的两个能级之间的跃迁发射 (或吸收) 短波长的光, 间隔小的两个能级之间的跃迁发射 (或吸收) 长波长的光. 如果光的波长处于 $400 \sim 800\text{nm}$ 的范围内, 就是人们能够感觉到的可见光. 颜色与波长的关系示于表 1.2, 表中同时给出其他一些信息.

表 1.2 电磁辐射的颜色、频率与波长

颜 色	频 率 $/ 10^{14} \text{ Hz}$	波 长 $/ \text{ nm}$	每个光子的能量 $h / 10^{-19} \text{ J}$	$E / \text{ eV}$
X 射线与 射线	10^3 及更高	3 及更短	660 及更高	420 及更高
紫外辐射	10	300	6.6	4.1
可见光				
紫光	7.1	420	4.7	2.9
蓝光	6.4	470	4.2	2.6
绿光	5.7	530	3.7	2.3
黄光	5.2	580	3.4	2.1

续表

颜 色	频 率 / 10^{14} Hz	波 长 / nm	每个光子的能量 $h / 10^{-19}$ J	E/ eV
橙光	4.8	620	3.2	2.0
红光	4.3	700	2.8	1.8
红外辐射	3.0	1000	2.0	1.3
微波与无线电波	3×10^{-3} 及更低	1 mm 及更长	2.0×10^{-3} 及更低	1.3×10^{-3} 及更低

鉴于光的性质(尤其是它的频率)是能量信息的重要来源,通常就用表示辐射性质的量与单位来表示能级本身.其中最常用的是波数 $\tilde{\nu}$

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{c \cdot \tau}$$

波数的数值为波长倒数,而单位通常用 cm^{-1} ,以 cm^{-1} 为单位的波数可看作 1cm 长度内波长的数目.所以波长越短(频率越高),波数越高.用以研究分子振动的红外光的波数大约在 200 至 4000 cm^{-1} 之间;可见光的波数约为 $2 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$;紫外区的波数接近 10^5 cm^{-1} . Bohr 频率条件用波数表示的形式是

$$E = h c \tilde{\nu}$$

例题 1.2 解释原子跃迁的特征能量

题目 钠街灯发射波长为 588 nm 的特征黄光,这种光的频率是多少?每摩尔光子的能量(以 kJ mol^{-1} 为单位)是多少?

答案 频率是

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = \frac{3.00 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}}{5.88 \times 10^{-7} \text{ m}} = 5.10 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$$

一个光子的能量是

$$E = h \nu = (6.63 \times 10^{-34} \text{ J s}) \times (5.10 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}) = 3.38 \times 10^{-19} \text{ J}$$

每摩尔光子的能量等于单个光子的能量乘以阿伏加德罗常数 N_A :

$$E = (6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}) \times (3.38 \times 10^{-19} \text{ J}) = 2.03 \times 10^5 \text{ J mol}^{-1} \text{ (或 } 203 \text{ kJ mol}^{-1})$$

自测题 1.2 Ar^+ 跃迁中发射的 514nm 的光子被用于产生绿色激光,每摩尔光子的能量是多少?

1.4.6 Born 解释

尽管 de Broglie 将波与粒子相联系,但他当时并不知道他的波指的是什么.这个问题是由德国物理学家 Max Born 阐明的,他提出:空间某点上的波函数 ψ 的平方 (ψ^2) 正比于粒子在该处出现的概率.根据 Born 解释, ψ^2 值大的区域粒子出现的机会高, ψ^2 值为 0 的区域粒子不会出现在那里. ψ^2 的量叫做粒子的概率密度.

如果波函数是复数(即具有实部与虚部),则概率正比于其模的平方即 $\psi \psi^*$,其中 ψ^* 是 ψ 的复共轭.为简单起见,通常假定 ψ 是实函数并相应地写出所有公式.

图 1.8 示出箱中粒子与能量最低的两种状态对应的概率密度,由图可知 $n = 1$ 的状态下粒子在箱中心出现的机会最大,但 $n = 2$ 时粒子最可能出现在中心两侧,正中心无限小的区域内出现的机会则为零.

波函数 ψ 的明确解释是用体积元 d 表达的, d 是空间无限小的一个区域(例如原子中的一个微小区域).如果想知道某一点周围的体积元 d 内电子出现的概率,就要计算该点的 ψ^2 并乘以体积元 d 的大小得到 $\psi^2 d$ (这种方法类似于固体的质量密度乘以所研究的那个区域的体积得到该区域内固体的质量).我们把原子核周围的空间看作分割而成的许多小体积元,将这些体积元中的电子概率求和(积分)则得这个电子的总概率.由于电子在核外空间的总概率是 1,因而波函数必须满足下列关系式:

$$\int \psi^2 d = 1$$

满足这一关系式的波函数称为归一化波函数, Born 的解释只对归一化波函数有效.

上述讨论可得出非常重要的结论:量子力学强调粒子在空间不同区域出现的概率,而不是精确地描述其位置.换言之,量子力学放弃了经典的轨道概念.

1.4.7 波函数的符号

像其他各种波一样,波函数也可能有正振幅区和负振幅区.不同的是,其他波的振幅具有确定的物理意义,而波函数的正、负则没有那种意义.例如水波,其峰位(正振幅)的水量显然多于谷位(负振幅)的水量,而波函数的正振幅区并不意味着电子在那里出现的机会更大些.事实上, Born 解释中强调了 ψ^2 的概念就意味着波函数没有直接的物理意义.如果我们想要对波函数做说明,应该说明的是其大小而不是它的正、负.例如 $n = 2$ 时箱中粒子的波函数在箱的左部和右部分别为正振幅和负振幅,但箱中心两侧的概率密度却相同.我们将会看到原子中电子的波函数也有正区和负区,而电子出现的概率却与波函数在那里的符号无关.

然而,我们不能完全置波函数符号于不顾.波函数符号在计算过程中至关重要,只是在讨论物理意义时才将其忽略而考虑其平方.当两个波函数伸向空间同一区域时符号就显得特别重要,因为一个波函数的正区可以加合于另一波函数的正区得到一个增强的波函数.这种振幅增强现象叫相长干涉(图 1.9),它意味着由波函数描述的粒子在波函数重叠的区域出现的概率明显增大.正如将会看到的那样,波函数的这种性质在解释化学成键作用时非常重要.另一

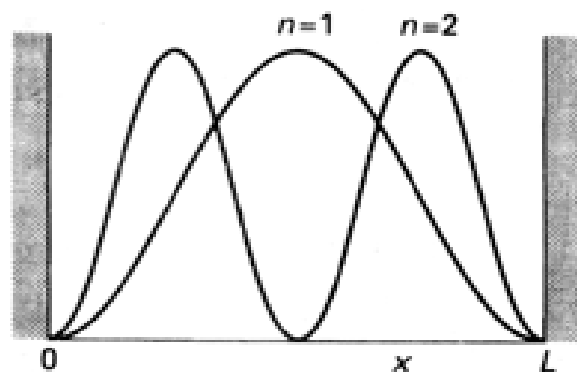


图 1.8 $n = 1$ 和 2 时箱中粒子的概率密度 (注意: $n = 2$ 时粒子在箱的中点出现的概率为零.因为波函数在 $x = L/2$ 时穿过零,该点相应于 ψ^2 的节点.)

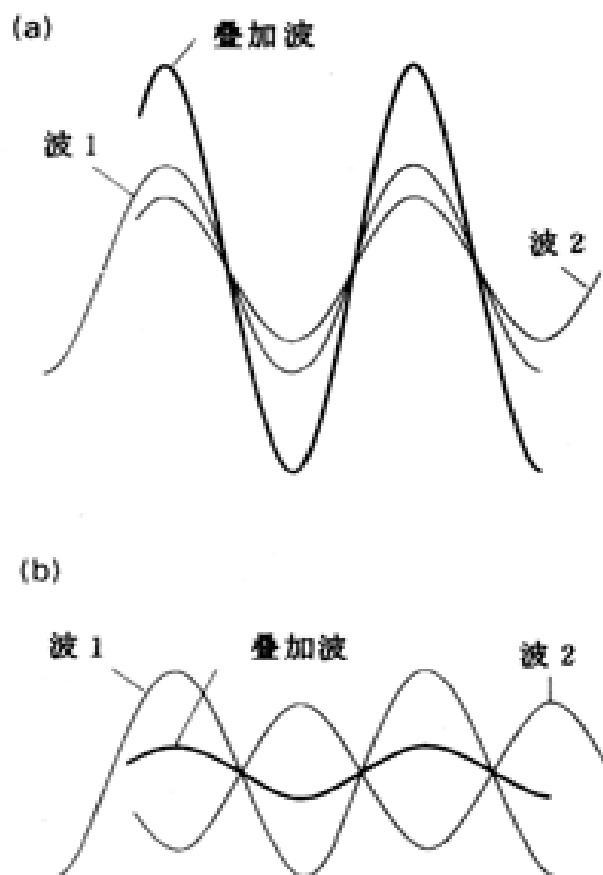


图 1.9 两个波函数伸向空间同一区域时的干涉:(a)符号相同时发生相长干涉,总波函数振幅增大;(b)符号相反时发生相消干涉,总振幅减小.

种情况是,一个波函数的正区可能被第二个波函数的负区所抵消,波函数之间的这种相消干涉将大大减少粒子在该区域出现的概率.

两个波函数 ψ_1 和 ψ_2 相互间干涉的程度用重叠积分 S 表示,重叠积分定义为

$$S = \int \psi_1^* \psi_2 d\tau$$

两个波函数在空间离得较远(如描述两个不同箱中的粒子的波函数)时 $S = 0$,这是因为两个函数一大一小,其乘积总是很小(图 1. 10). 两个波函数非常相似而且在共享的区域内符号相同时 S 可能接近 1(两个相同波函数重合时 S 等于 1). 如果两个波函数在一个区域发生相长干涉而在另一区域发生相消干涉, S 值将接近 0. 箱中一个粒子 $n = 1$ 和 $n = 2$ 的两个波函数的重叠积分正是这种情况. 具有零重叠的两个波函数叫正交波函数. 将重叠积分值看做两个波函数相似程度的一种表征倒是很有帮助的, $S = 1$ 表示两个波函数很相似. $S = 0$ 表示不相似(即正交).

对无机化学而言,大多数情况下并不需要知道波函数的绝对符号,但往往(特别是判断重叠程度时)需要知道两个波函数的相对符号或一个波函数在不同区域内的相对符号. 本书用颜色较暗的和较淡的两种阴影标示相反符号的两种区域,较淡的阴影有时用空白代替.

1. 5 原子轨道

原子中电子的波函数叫原子轨道,类氢原子轨道在解释无机化学事实方面非常重要,有必要花费点时间介绍其形状和意义.

1. 5. 1 类氢原子轨道能级

类氢原子是指原子序数为 Z (电荷为 Ze)的原子核与一个电子(电荷为 $-e$)组成的体系,与核相距 r 的电子势能为

$$V = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

式中 ϵ_0 是个基本常数(真空介电常数),数值为 $8.854 \times 10^{-12} \text{ J}^{-1} \text{ C}^2 \text{ m}^{-1}$. 此式叫做库仑势能,该三维体系的薛定谔方程是

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \psi + V\psi = E\psi$$

式中 V 由前一方程给出. 需要指出的是我们求得的解是对“中心对称”的库仑势能而言的.

与箱中粒子的薛定谔方程只能得到某些合理解一样,

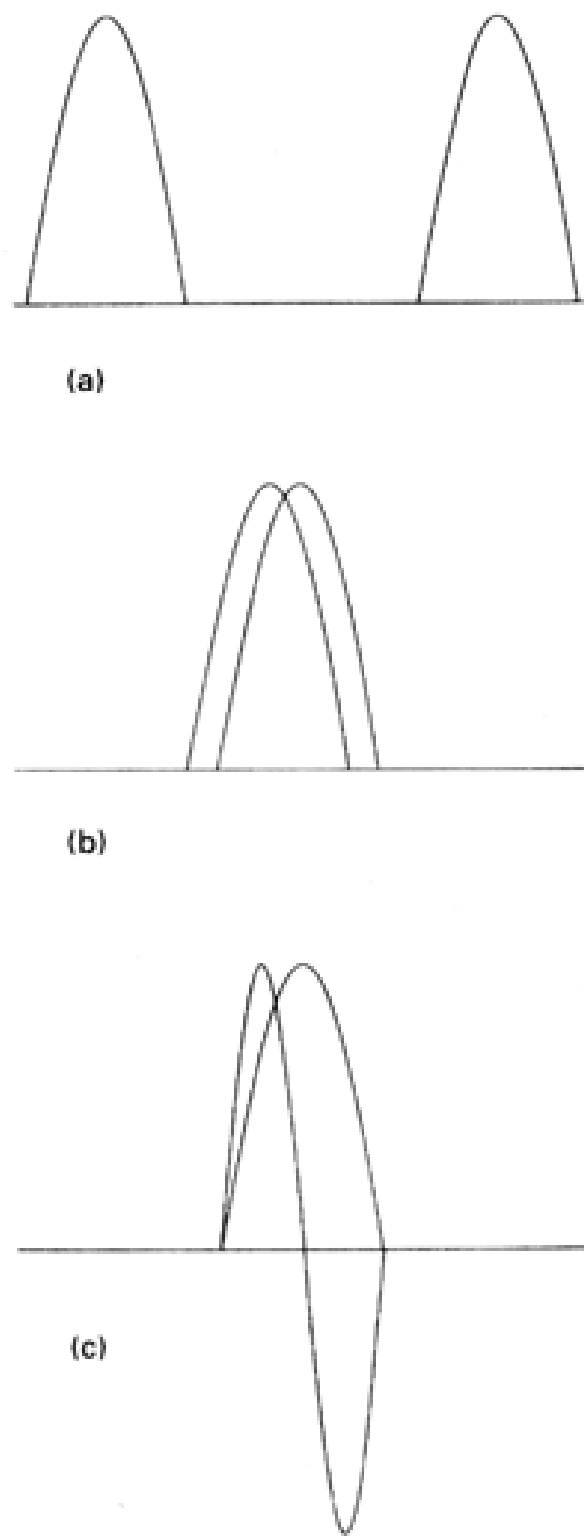


图 1. 10 重叠积分 S 可用以表征两个波函数相似性(这里示出的是箱中粒子的两个波函数). (a) 两个箱距离甚大,以致只能占据空间的不同区域 ($S = 0$); (b) 两个箱靠得很近而且两个波函数彼此相似 ($S = 1$); (c) 两个箱重合在一起,但一个波函数在中心处有节点 ($S = 0$),两个波函数相互正交.

类氢原子的薛定谔方程也只能得到某些合理解. 由于这类原子涉及一个粒子(电子)在三维空间的运动, 所得的解需要三个量子数表达, 这三个量子数分别是 n , l 和 m_l . 类氢原子的允许能量只需主量子数 n 即可表达:

$$E = -\frac{hcR}{n^2} \quad n = 1, 2, \dots$$

零能量相应于核与电子相互远离的一种静止状态, R 叫 Rydberg 常数, 它是由一组常数组合起来的一个常数:

$$R = \frac{m_e e^4}{8 h^3 c^2}$$

其数值为 $1.097 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$, 相应于 13.6 eV . 由于能量与 $1/n^2$ 有关, 因而能级间的距离随能量升高(负值减小)而迅速减小(图 1. 11). $n = \infty$ 时能量为零, 相应于静止的原子核与静止的电子无限远离, 即相应于原子的电离. 高于零能量时电子的运动可取任何能值.

类氢原子中 n 值相同的所有轨道的能量都相同, 这一事实叫简并. 因此, 主量子数规定了原子的一系列电子层(壳层), 或者说规定了多组具有相同 n 值因而也具有相同能量(注意, 这里指类氢原子)的轨道.

1. 5 2 原子的量子数

每一壳层的轨道(亦即具有一定 n 值的轨道)又可分为亚层, 一个壳层的各个亚层以轨道角动量量子数 l 相区别. 对给定的主量子数 n 而言, 量子数 l 可取的值得

$$l = 0, 1, \dots, n - 1$$

总共可取 n 个不同的值. 因此, $n = 2$ 的壳层由两个亚层组成: 一个亚层的 $l = 0$, 另一个亚层的 $l = 1$. 亚层通常用小写字母指称:

$$\begin{array}{cccccc} l: & 0 & 1 & 2 & 3 & 4 \dots \\ & s & p & d & f & g \dots \end{array}$$

可见, $n = 1$ 的壳层仅有一个亚层(s 亚层), $n = 2$ 的壳层有两个亚层(s 和 p 亚层), $n = 3$ 的壳层有 3 个亚层(s , p 和 d 亚层), $n = 4$ 的壳层则有 4 个亚层(s , p , d 和 f 亚层)等等. 对化学上的大多数用途而言, 仅仅需要考虑 s , p , d 和 f 亚层.

量子数为 l 的一个亚层由 $(2l + 1)$ 个独立的轨道组成. 这些独立的轨道由磁量子数 m_l 加以区分, m_l 可取 $(2l + 1)$ 个值:

$$m_l = l, l - 1, l - 2, \dots, -l$$

据此, 原子的 d 亚层由 5 个独立的原子轨道组成, 分别为

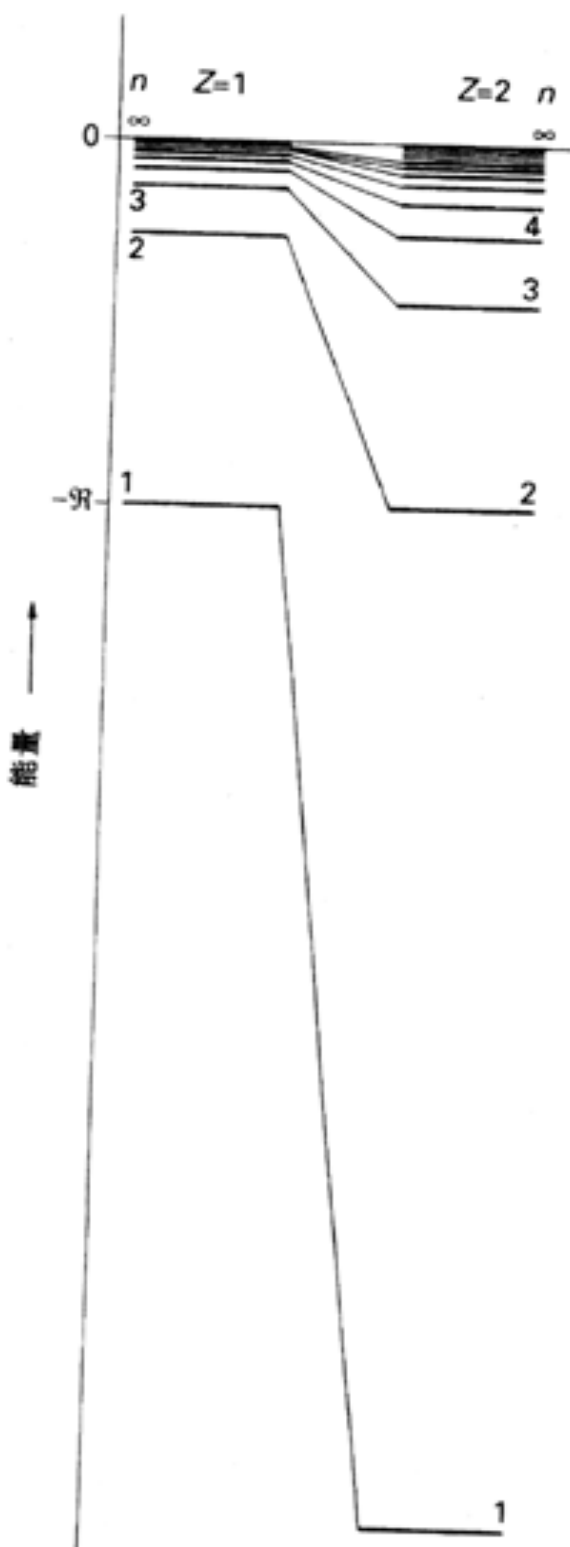


图 1. 11 H 原子 ($Z = 1$) 和 He^+ 离子 ($Z = 2$) 的量子化能级. 类氢原子能级间的距离与 Z^2 成正比.

$$m_l = 2, 1, 0, -1, -2$$

s 亚层只有一个 $m_l = 0$ 的轨道,称为 s 轨道; p 亚层有 3 个轨道,量子数 $m_l = +1, 0$ 和 -1 ,称为 p 轨道; d 亚层有 5 个轨道,称为 d 轨道,等等.

1.5.3 轨道角动量

中心对称体系(例如类氢原子)中角动量(即粒子绕核运动的动量)是量子化的,其量值受下式限制:

$$\text{轨道角动量} = l(l+1) \times$$

此式表明 s 轨道 ($l = 0$) 中的电子绕核运动的角动量为零.角动量随着 l 的增加(从一个亚层到另一个亚层)而增加,所以 d 轨道上的电子比 p 轨道上的电子具有更大的轨道角动量.角动量在决定核外轨道形状方面起重要作用.由于角动量强烈的离心作用,具有角动量的电子不可能过于靠近原子核. s 电子是个例外,轨道角动量为零使它可以接近原子核.我们将会看到,周期表的结构主要与轨道之间的这种差别有关.

Schrödinger 方程的解也表明角动量沿指定的坐标轴只能取某些确定值.如果角动量的大小用矢量长度 $l(l+1)$ 表示, m_l 即为这些矢量在选定的坐标轴(例如外磁场所规定的轴)可能具有的分量(图 1.12).角动量取向限制于某些值是量子化的另一个例子,这种量子化叫做空间量子化.

1.5.4 电子自旋

为了完全确定类氢体系中电子的状态,除 n, l 和 m_l 之外还需要另外两个量子数,这两个量子数与电子的内禀运动(即电子自旋)的角动量有关.这个引人联想的名称暗示着可以认为电子有一种起因于内禀的自旋运动的角动量,很像行星绕太阳公转的同时还绕自己的极轴自转.然而自旋事实上纯粹是一种量子力学性质,不同于经典的自旋概念.

尽管像轨道角动量一样自旋角动量也由量子数(此时用 s)确定(数值为 $s(s+1)$),但电子的 s 值总是取 $1/2$.类似于电子的电荷和质量,自旋值也是电子的一个不可改变的特征.像轨道角动量一样,电子的自旋对于选定的轴而言也只能有某些取向,不同的只是自旋角动量只有两个取向是允许的,用量子数 m_s (取值 $+1/2$ 和 $-1/2$,而不能是其他值)加以区分.两种自旋态通常分别用箭头 (上自旋态)和 (下自旋态)表示.由于第 5 个量子数 s 固定为 $1/2$,通常说类氢体系中一个电子的状态由四个量子数 n, l, m_l 和 m_s 确定.

1.5.5 类氢体系原子轨道的径向形状

类氢体系某些轨道的数学表达式见表 1.3.

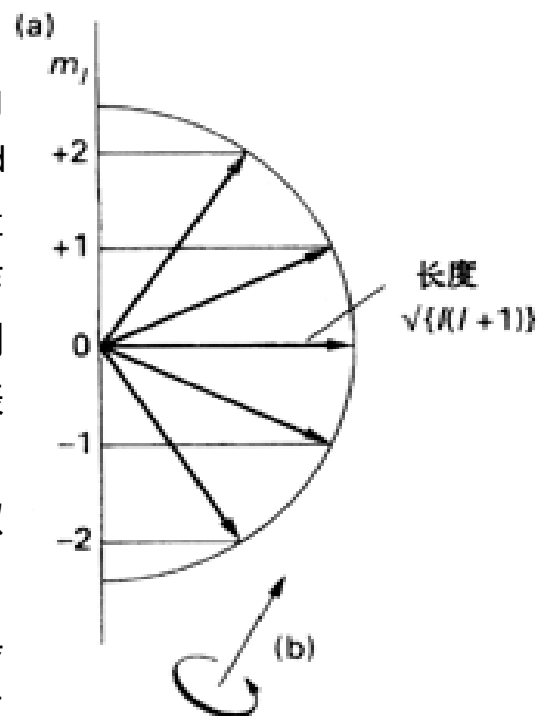


图 1.12 (a) $l = 2$ 时量子数 l 和 m_l 的意义.前者决定轨道角动量的大小(用矢量长度表示),后者确定其 z 分量(用矢量的 $(2l+1)$ 个取向表示);(b) 矢量(此处以 $m_l = +2$ 为例)与运动方向之间的关系.

对电子起排斥作用的离心力与 $l(l+1)/r^3$ 成正比,而起吸引作用的库仑力则与 $1/r$ 成正比.因此,如果 $l = 0$, r 值足够小时离心力变得强于库仑力.如果 $l = 0$,离心力在所有半径处都为零;不论电子距核有多远,感受到的只有库仑吸引力.

表 1.3 类氢体系的轨道

(a) 径向波函数			(b) 角度波函数		
$R_{nl}(r) = f(r) \frac{Z}{a_0}^{3/2} e^{-r/2}$			$Y_{lm}(\theta, \phi) = \frac{1}{4}^{1/2} Y(\theta, \phi)$		
a_0 为 Bohr 半径(0.53 Å), 而 $r = 2Zr/na_0$					
n	l	f(r)	l	m_l	$Y(\theta, \phi)$
1	0	2	0	0	1
2	0	$(1/2)^2(2 - r)$	1	0	$3^{1/2}\cos\theta$
2	1	$(1/2)^6$	1	± 1	$(3/2)^{1/2}\sin\theta e^{\pm i\phi}$
3	0	$(1/9)^3(6 - 6r + r^2)$	2	0	$(5/4)^{1/2}(3\cos^2\theta - 1)$
3	1	$(1/9)^6(4 - r)$	2	± 1	$(15/4)^{1/2}\cos\theta\sin\theta e^{\pm i\phi}$
3	2	$(1/9)^{30}r^2$	2	± 2	$(15/8)^{1/2}\sin^2\theta e^{\pm 2i\phi}$

由于核的库仑势场为球形对称,用图 1.13 定义的球极坐标 r , θ 和 ϕ 表示轨道更方便.这种坐标系中的所有轨道都具有下列形式:

$$R_{n,l,m_l} = R_{n,l}(r) Y_{l,m_l}(\theta, \phi)$$

这个式子(和表 1.3 中有关的项)看起来有点吓人,但实际上只不过表述了这样一个简单概念:类氢体系的轨道可以写成径向坐标函数 R 与角度坐标函数 Y 的乘积.径向波函数 R 决定轨道的径向变化,而角度波函数则描述轨道的角度形状.我们经常使用它们的图形表示而不用表达式本身.

波函数随 r 的变化示于图 1.14 和图 1.15.例如 1s 轨道($n=1, l=0, m_l=0$)是随半径增大呈指数型衰减但却绝不穿过零的波函数.所有轨道在半径足够大时都呈指数型衰减,但有些轨道在最后一次衰减前出现振荡从而具有一个或多个径向节点.2s 轨道($n=2, l=0, m_l=0$)的振荡一次穿越零因而有一个径向节点;3s 轨道两次穿越零因而有两个径向节点.2p 轨道($n=2, l=1$ 的轨道)因径向波函数不通过零而没有径向节点.但 2p 轨道和除 s 轨道以外的所有其他轨道在核处的振幅都为零.虽然可在原子核处发现 s 轨道的电子,但却不能发现其他类型轨道的电子.我们很快将会看到这一看上去不十分重要的细节却是理解周期表的关键概念之一.

给出数学表达式(表 1.3)的目的之一是为上面讨论到的概念提供一点定量基础.例如,由于 2s 径向波函数($R_{2,0}$)正比于因子 $(2 - r)$ 而 r 又正比于 r (见表 1.3),所以立即可知 $r=2$ 时 $R_{2,0}=0$.这就是说, $r=2a_0/Z$ 时有一个径向节点.式中的 a_0 是 Bohr 半径:

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2} = 5.29 \times 10^{-11} \text{ m (0.529 Å)}$$

与此相类似,3s 轨道($n=3, l=0$)有两个径向节点(二次方程 $6 - 6r + r^2 = 0$ 的两个解).表 1.3 还说明为什么 s 轨道($l=0$)在核处($r=0$)不为零,而其余所有轨道在此处都为零.例如 3d 轨道($n=3, l=2$)正比于 r^2 , $r=0$ 时 $R_{3,2}=0$ 为零.

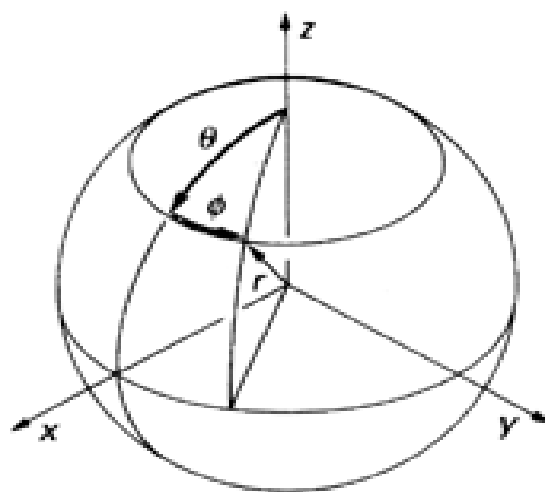


图 1.13 球极坐标(r 是半径, θ 和 ϕ 分别是垂直角和水平角)

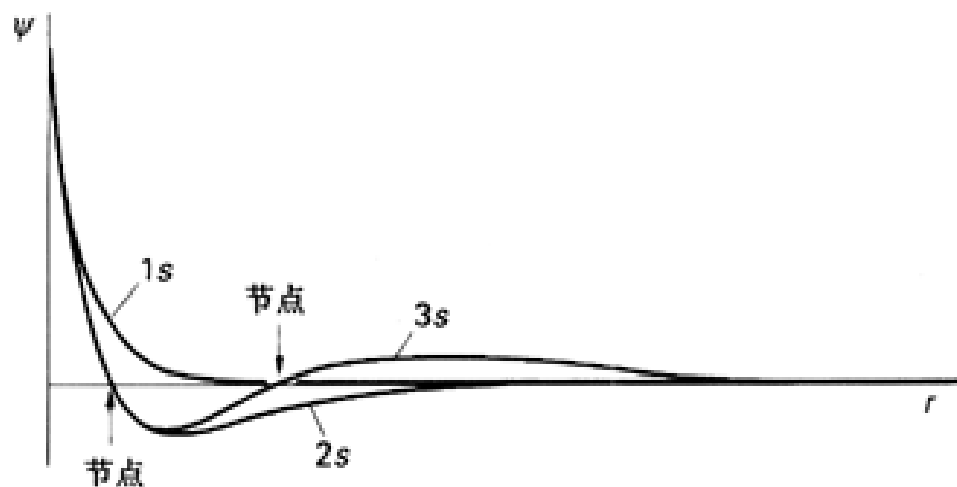


图 1.14 氢原子 1s, 2s, 3s 轨道的振幅随半径 (即与核的距离) 的变化. 注意径向节点的数目分别为 0, 1, 2. 3 个轨道在原子核处 (即 $r = 0$ 处) 均具有非零振幅, 虽然图上表示得不很清楚, 但 2s 和 3s 最靠近原子核的那个节点并不恰好重合.

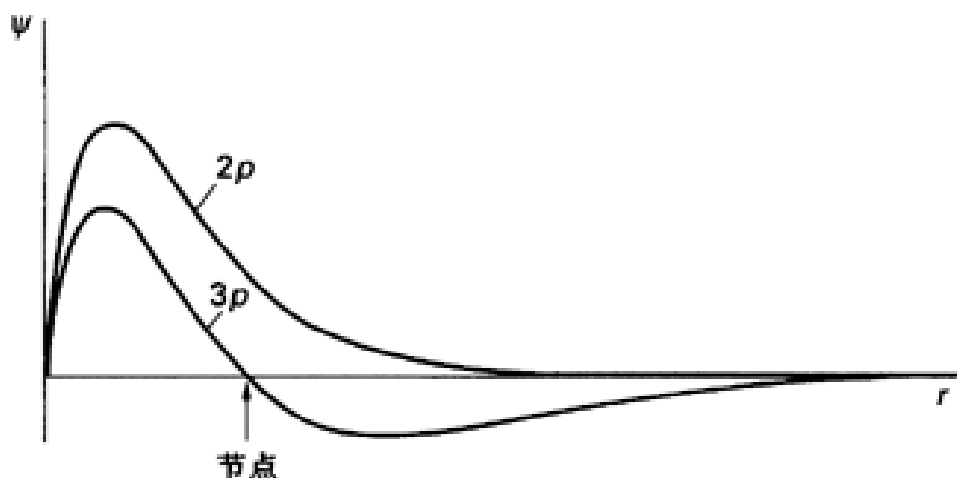


图 1.15 氢原子 2p 和 3p 轨道振幅随半径的变化. 注意, 径向节点的数目分别为 0 和 1, 每个轨道在 $r = 0$ 处都为零振幅.

1.5.6 径向分布函数

由于束缚电子的力来自原子核, 因此我们感兴趣的往往是了解半径一定的空间内电子出现的概率, 这种信息有助于判断电子与核结合的紧密程度. 在半径为 r 、厚度为 dr 的球壳层内电子出现的总概率等于 ψ^2 在全方位角度的积分. 对球形波函数 (与角度无关) 而言, 该积分不难由下式得到:

$$\int_0^{2\pi} \int_0^\pi \psi^2 \sin \theta \, d\theta \, d\phi \, r^2 dr = 4\pi r^2 dr$$

通常将这一结果写成 Pdr , 其中 $P (= 4\pi r^2 \psi^2)$ 称为径向分布函数. 如果知道某一半径 r 处的 P 值 (一旦知道 ψ , P 值即可知), 只要用 dr 乘 P 即可求得厚度为 dr 的球壳内电子出现的概率.

由于 1s 轨道随 r 增大以指数方式衰减, 而 r^2 随 r 增大而增大, 所以轨道的径向分布函数出现一个极大值 (图 1.16). 即, 存在一个最有可能发现电子的距离. 这个距离通常随核电荷增加而减小, 随 n 增加而增大. 类氢体系基态中电子的最概然距离对应于径向分布函数最大值. 该最大值发生在:

$$r = a_0 / Z$$

该式表明最概然半径随原子序数增加而减小.

例题 1.3 解释径向分布函数

题目 图 1.17 示出 2s 和 2p 波函数的径向分布函数, 哪一个轨道在接近原子核的区域电子出现的概率更大些?

答案 2p 轨道的径向分布函数在核附近比 2s 轨道更快地接近零. 这种差别是由下述事实造成的: 2p 轨道因为具有轨道角动量, 从而在核处具有零振幅. 因此, 2s 电子在接近原子核的区域内出现的概率更大些.

自测题 1.3 3d 和 3p 轨道哪一个在接近原子核的区域电子出现的概率更大些?

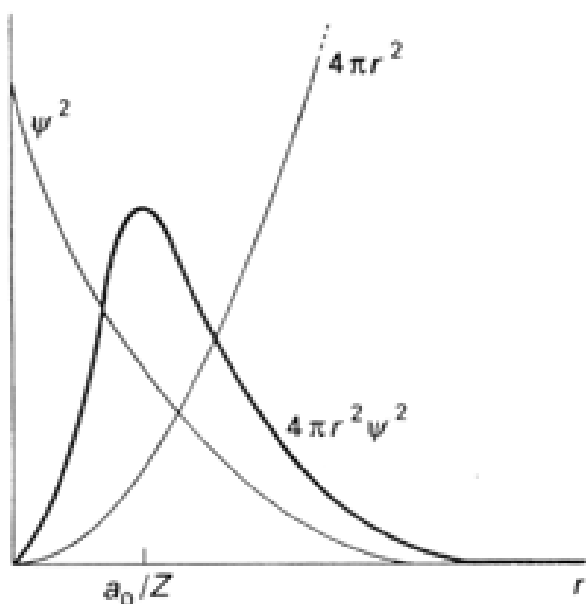


图 1.16 类氢体系 1s 轨道的径向分布函数. $4\pi r^2$ (它随 r 增大而增大) 与 ψ^2 (它随 r 增大按指数方式衰减) 的乘积在 $r = a_0/Z$ 处出现极大值.

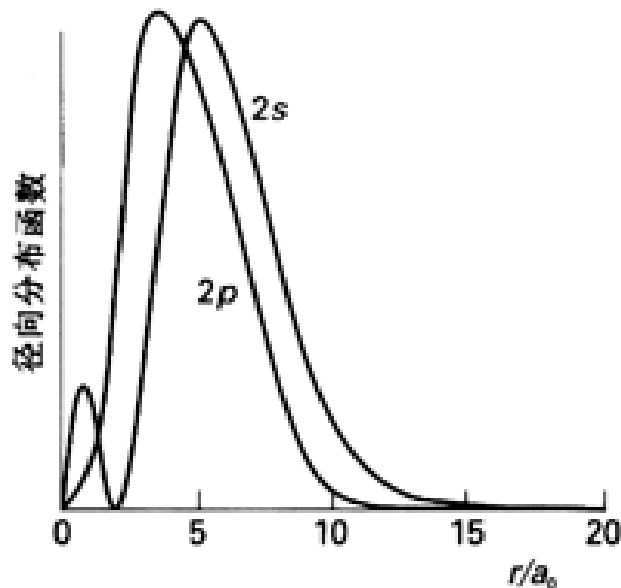


图 1.17 氢的 2s 和 2p 轨道的径向分布函数. 虽然从平均程度 2p 轨道离原子核更近, 但最内部 (即最靠近原子核) 的极大值却是 2s 轨道上的电子产生的.

1.5.7 原子轨道的角度形状

s 轨道在距核相同的距离处 (不论任何方向) 具有同样的振幅, 换言之即 s 轨道为球形对称. 通常将其表示为以核为中心的球, 该球叫做轨道的界面. 界面规定了电子在空间出现概率高 (通常为 90%) 的一个区域. 其他各种类型轨道 ($l \neq 0$ 的轨道) 的振幅随角度变化而变化, 其界面形状较复杂. 这种界面是由空间中 ψ^2 等于某一恒定值的各点连成的, 界面包括的区域捕集了电子出现概率的 90% (或某一注明的其他百分数). 用得最多的图形表示法中 3 个 p 轨道形状相同, 区别仅在于各自平行于一个笛卡尔坐标轴, 分别标记为 p_x 、 p_y 和 p_z . p_x 、 p_y 和 p_z 是实波函数, 因为波函数是实函数. 用 m_l 标记的轨道是复波函数, 即波函数是复函数, 数学表达式中包含了虚量 $i = \sqrt{-1}$. 两种形式的波函数差别在于: 具有确定 m_l 值的复数型轨道是行波, 对应于电子以确定

例如, $m_l = +1$ 和 -1 的轨道分别与 e^i 和 e^{-i} 成正比, 二者都是复波函数. 其线性组合

$$\frac{e^i + e^{-i}}{2} = \cos \quad \text{和} \quad \frac{e^i - e^{-i}}{2i} = \sin$$

都是实波函数, 分别对应于 p_x 和 p_y 轨道. 所以我们看到: 复波函数的轨道角动量有确定的取向 (应理解为有确定的 z 分量, 译注), 而实波函数则是这些取向的混合即叠加. 量子理论的重要特征之一就是 Schrödinger 方程的能量相同的解经线性组合后仍是该方程的合理解.

的方向绕核环流;实数型轨道则是驻波,不对应于方向确定的环流.讨论自由原子时需要复数型轨道,因为电子的环流是自由的.电子集中在空间一定的区域(例如成键电子)时需要用实数型轨道.对于大多数用途而言,我们将只用实数型 p 轨道并用图 1.18 那种图形表示.如图所示,可用阴影的深浅区分波函数振幅的正负:浅灰表示正振幅,而深灰表示负振幅.每个实数型轨道都有一个节面,该面上电子出现的概率为零.节面穿过原子核将正符号区和负符号区分开.

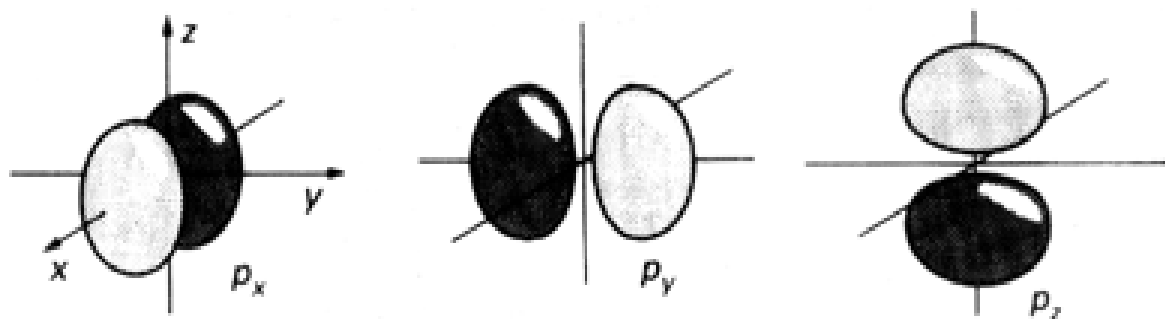


图 1.18 p 轨道的界面.每个轨道有一个通过核的节面,例如 p_z 轨道的节面是 xy 平面.浅色瓣代表振幅为正,深色瓣代表振幅为负.

d 轨道和 f 轨道的形式与标记分别示于图 1.19 和图 1.20,图示的形状和位相为(实的)驻波形式.

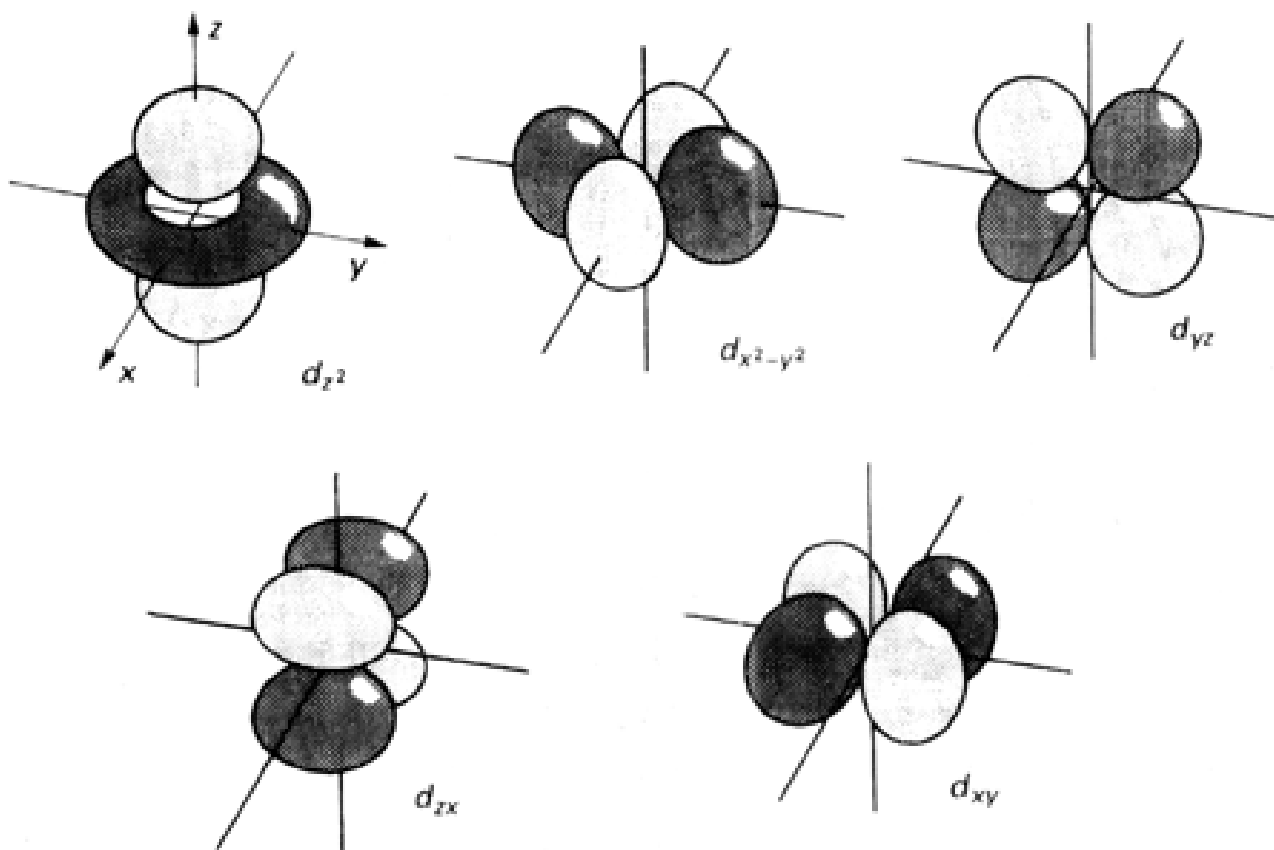


图 1.19 同一壳层 5 个 d 轨道的一种图示法.其中 4 个轨道各有 2 个相互垂直的节面,其交线通过原子核.而 d_z^2 轨道有 2 个在核处相接的锥形节面.(图中 d_{yz} 其实是 $-d_{yz}$.若为保持一致,应将位相调换.不过,重要的是位相的相对关系——译者注)

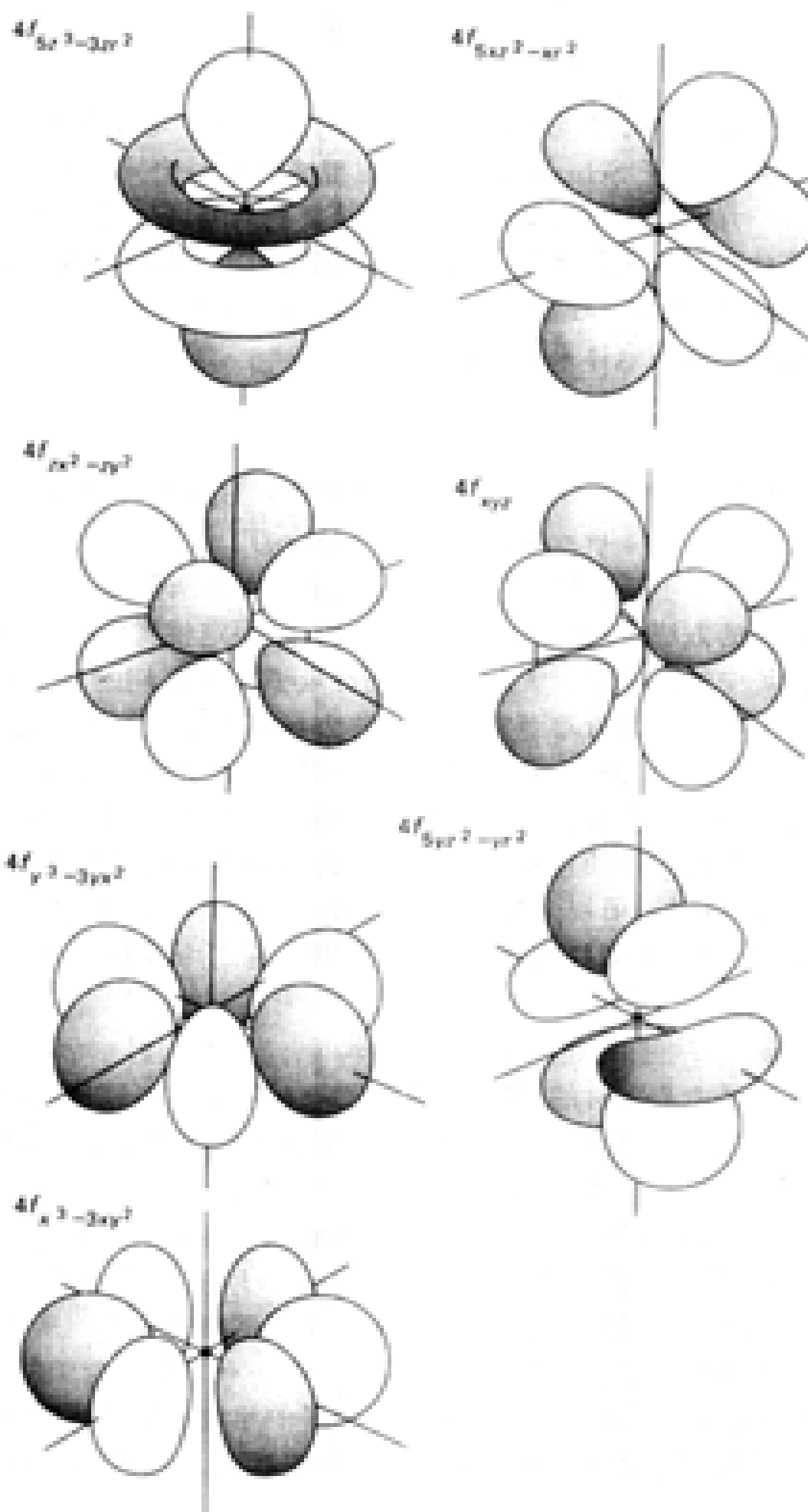


图 1.20 同一壳层内 7 个 f 轨道的一种图示法
(有时还会遇到其他形状不同的表示法)

多电子原子

正如本章一开始指出的那样,多电子原子是指具有多于一个电子的原子;所以两个电子的 He 也是多电子原子. N 电子原子 Schrödinger 方程的精确解是一个同时依赖于所有电子 $3N$ 个坐标的极其复杂的函数. 对这样复杂的函数几乎没有希望找到精确的表达式. 看来随着计算科学的发展有可能通过数字计算提供更精确的能量和概率密度,而数字精确化的代价则是解的形象化更困难. 化学家发现轨道近似是一种非常有用的方法,多电子原子中的每个电子可描述成占据一个类似于我们讨论过的那种类氢体系原子轨道.

1.6 轨道近似

用数学语言讲,轨道近似是将 N 电子原子的真实波函数写成 N 个单电子波函数的乘积:

$$\Psi = \psi(r_1) \psi(r_2) \dots \psi(r_N)$$

这种表达式意味着电子 1 由波函数 $\psi(r_1)$ 描述,电子 2 由波函数 $\psi(r_2)$ 描述等等.

轨道近似以一种近似的方法处理电子间的排斥作用,即假定核周围的电荷是球形分布的,每个电子的运动与核引力场中的其他电子无关,其他所有电子排斥作用的平均效果只是改变核场的大小. 根据静电原理,由电荷球形分布而产生的这种力场等价于由中心点电荷产生的力场. 该点电荷的大小等于球内的总电荷,而球的半径则等于我们所讨论的那一点至中心的距离. 我们在轨道近似中假设每个电子都处于它自己特有的中心势场的作用之下,中心势场等于核势场与该电子之外的其他所有电子平均势场的总和,后者(与讨论中的那个电子的 l 值有关,因为不同轨道中的电子占据空间的不同区域)可视为集中在核上的一个点负电荷. 这种点负电荷使得核作用于指定电子的核电荷由 Ze 减至有效核电荷 $Z_{\text{eff}}e$,这种减少称之为屏蔽,屏蔽参数 σ 是对真实核电荷的修正:

$$Z_{\text{eff}} = Z - \sigma$$

由于所取的平均电场是中心对称的,角度波函数无疑相同于类氢原子轨道的角度波函数. 然而,有效核电荷随核的距离不同而变化,径向波函数将明显不同于类氢原子的径向波函数,波函数的形状和能量随电子分布方式的改变以一种复杂的方式变化.

一旦知道了有效核电荷,就能写出原子轨道的近似形式并对其范围和其他性质做估计. J. C. Slater 首先做了这种研究,提出一套估算任何原子中一个电子的 Z_{eff} 值的规则,并用这种数值写出近似原子轨道. 这种规则的计算结果现在已被表 1.4 中更精确的计算值所代替.

表 1.4 揭示的一个重要特征是:对价电子而言,同一周期有效核电荷随原子序数的增大而增大,但价层 s 轨道电子感受到的有效核电荷大于同一原子中相应 p 轨道感受到的有效核电荷. 需要指出的另一点是第 3 周期元素价电子感受到的有效核电荷只略大于第 2 周期元素,即使前者的核电荷本身大得多.

1.6.1 Pauli 原理

说明基态(能量最低的状态)氦原子的电子结构相当容易. 根据轨道近似法,两个电子都占据与类氢原子 $1s$ 轨道相同的球形对称轨道,只是径向形式更密实而已:有效核电荷为 $1.69e$;与 H 原子的一个电子相比,氦的两个电子被吸引得距核更近些. 某一原子的基态组态描述的是该原子

中的电子处在基态时的轨道.以氦为例,1s轨道中有2个电子,其基态组态表示为 $1s^2$.

表 1.4 有效核电荷 Z_{eff}

	H							He
Z	1							2
1 s	1.00							1.69
	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
Z	3	4	5	6	7	8	9	10
1 s	2.69	3.68	4.68	5.67	6.66	7.66	8.65	9.64
2 s	1.28	1.91	2.58	3.22	3.85	4.49	5.13	5.76
2 p			2.42	3.14	3.83	4.45	5.10	5.76
	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
Z	11	12	13	14	15	16	17	18
1 s	10.63	11.61	12.59	13.57	14.56	15.54	16.52	17.51
2 s	6.57	7.39	8.21	9.02	9.82	10.63	11.43	12.23
2 p	6.80	7.83	8.96	9.94	10.96	11.98	12.99	14.01
3 s	2.51	3.31	4.12	4.90	5.64	6.37	7.07	7.76
3 p			4.07	4.29	4.89	5.48	6.12	6.76

资料来源: E. Clementi and D. L. Raimondi, Atomic screening constants from SCF functions, IBM Research Note NJ 27 (1963).

对周期表中紧接着的一个原子锂 ($Z = 3$) 而言,我们会遇到一些重要的新特征. 它的基态组态不是 $1s^3$, 之所以不出现这种组态是因为客观上存在一条基本法则, 该法则叫做 Pauli 不相容原理:

占据同一轨道的电子不能多于两个; 如果两个电子占据同一轨道, 它们必须自旋成对.

“成对”一词意味着一个电子的自旋是 \uparrow , 另一个必须是 \downarrow ; 记作 $\uparrow\downarrow$. 该原理的另一种表述方式则注意到了原子中的每个电子是由四个量子数描述这一事实, 这种表述方法是: 不可能有两个电子具有四个全同的量子数. Pauli 原理最早是为了解释氢原子光谱中不存在某些跃迁的现象而提出的.

这就是说, 锂的第 3 个电子只能占据较高壳层 ($n = 2$) 中的一条轨道. 立即出现的问题是这个电子是占据 2s 轨道呢? 还是占据 3 条 2p 轨道中的 1 条? 为了回答这一问题, 我们需要考察这两个亚层的能量. 尽管它们在类氢原子中具有相同能量, 但在多电子原子中并非如此.

1.6.2 钻穿和屏蔽

这里要说明的是 2s 电子的能量为什么比 2p 电子低. 为此首先需要说明有效核电荷怎样影响电子的径向分布特别是怎样影响电子接近原子核的程度的.

对原子中一个指定的电子而言, 钻穿得离核越近, 感受到的 Z_{eff} 值越高 (图 1.21). 记住这一点然后开始讨论两个 1s 电子内壳层之外的 2s 电子. 如果 2s 电子完全处于两个 1s 电子之外, 它

感受到的中心对称的净核电荷应为 $3e - 2e = +e$ (像 H 原子中一样); 即 $Z_{\text{eff}} = 1$. 如果这种描述精确的话, Li 原子中 2s 电子的能量应恰好等于 H 原子中 2s 电子的能量, 即 $-hcR/4 = -3.4 \text{ eV}$. 然而对前者而言实验测得的能量为 -5.4 eV (后面将会看到这个能量数值上等于而符号相反的该原子的电离能, 可通过光谱进行测量). 因此, 尽管理论计算给出该电子与核之间结合力的大小顺序是正确的, 但数值却偏低. 这种误差是由计算所依据的假定造成的, 因为 Li 的 2s 电子并不完全处在 1s 电子之外, 2s 电子钻穿 1s 壳层在后者内部出现非零概率, 感受到的实际核电荷大于 $+e$ (向 $+3e$ 靠近了一些). 而且 2s 电子通过钻穿作用造成的能量下降大于 2p 电子. 正如已经看到的那样, 后者不像 2s 电子与原子核靠得那样近. 现在可以得出结论: 2s 电子的能量低于 2p 电子 (即结合得更紧), Li 的基态电子组态为 $1s^2 2s^1$.

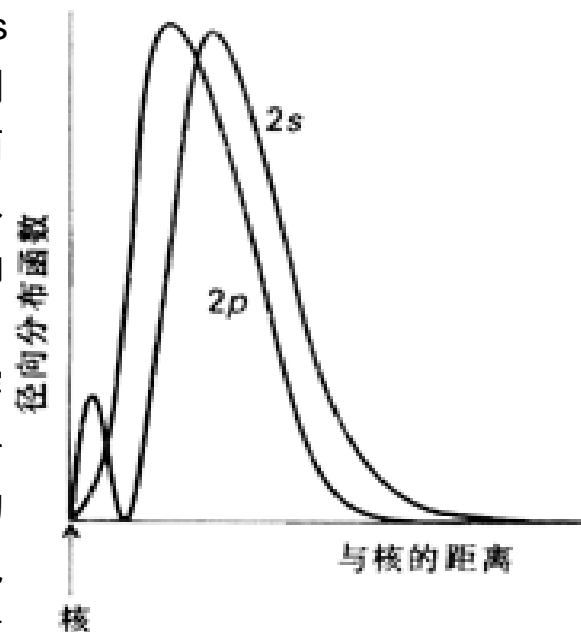


图 1.21 2s 电子对内层电子的钻穿能力大于 2p 电子, 即前者受到的屏蔽较小.

在继续讨论之前, 这里先介绍一些术语. 原子中最外层被占的 s 轨道和 p 轨道叫价轨道, 价轨道是属于价层的. 例如 Li 原子的价轨道为 2s 轨道, 价层则是 $n = 2$ 的壳层. 处于价层内部的壳层 (例如 Li 的 $n = 1$ 的壳层) 叫心层, 心层的轨道则叫心层轨道. 对 Li 而言, 心层的电子组态为 $1s^2$, 由于该组态与 He 的组态相同, 故有时将其表示为 [He], 而将 Li 的电子组态表示为 $[\text{He}]2s^1$. 这种表示强调 Li 在类氦心层之外有一个 2s 电子. 如果所有的心层电子都成对 (这也是通常出现的情况), 这种心层叫作闭合心层.

前述能量关系 (即 2s 低于 2p) 是多电子原子的共同特征. 由表 1.4 可以看出这种关系, 其中给出了许多原子基态电子组态中价层原子轨道所感受到的有效核电荷 (记住: 有效核电荷越高, 电子被拉得越紧). 一般说来:

同一周期中有效核电荷的总趋势是自左而右逐渐增大, 这是因为逐渐增高的核电荷通常不能被同时增加了的一个电子所抵消.

价层 ns 电子被屏蔽的程度通常低于 np 电子, 例如 F 原子中的 2s 电子感受到的 $Z_{\text{eff}} = 5.13$, 对 2p 电子而言 Z_{eff} 则等于 5.10. 与此相类似, np 轨道电子感受到的 Z_{eff} 大于 nd 轨道电子. 由于同一壳层中 s 轨道的钻穿能力最大而 f 轨道的钻穿能力最小, 从而导致多电子原子轨道能量具有如下顺序:

$$ns < np < nd < nf$$

电中性原子中钻穿和屏蔽的总效果可由图 1.22 示出的能级图表示. 如图所示, 这种效应相当脆弱, 轨道能级顺序强烈依赖于原子中电子的数目. 例如 K 和 Ca 的 4s 电子的钻穿效应非常显著, 它们的 4s 轨道能级低于 3d. 然而从 Sc 至 Zn, 中性原子的 3d 又低于 4s 了, 因此最外层电子毫无疑问是 4s 和 4p 电子.

周期表中各元素原子轨道能量变化示于图 1.23. 从 Ga ($Z = 31$) 开始, 3d 轨道能级明显低于 4s 轨道, 最外层电子明确地属于 4s 和 4p 亚层的电子, 这些元素的 3d 轨道不再被看做价轨道.

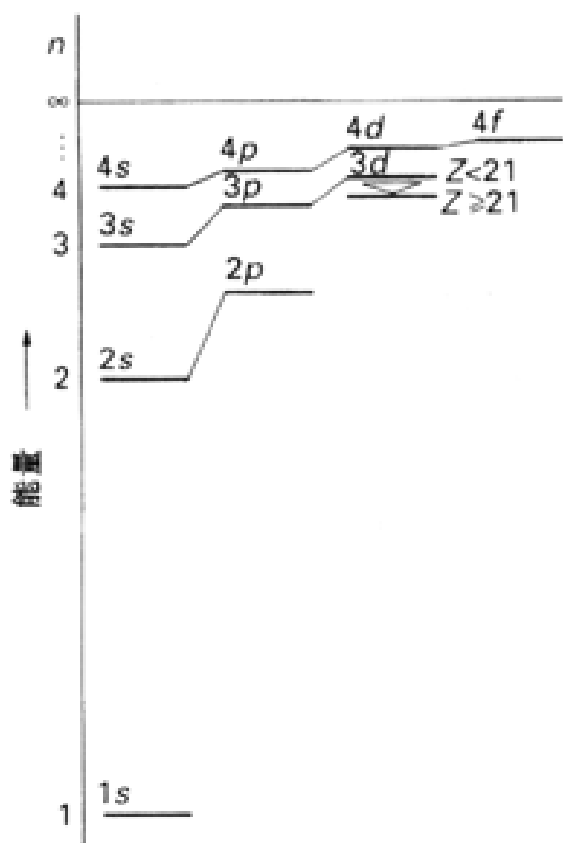


图 1.22 $Z < 21$ 的多电子原子 (自 H 至 Ca) 能级示意图 ($Z = 21$ 即从 Sc 开始的原子能级次序有变化)

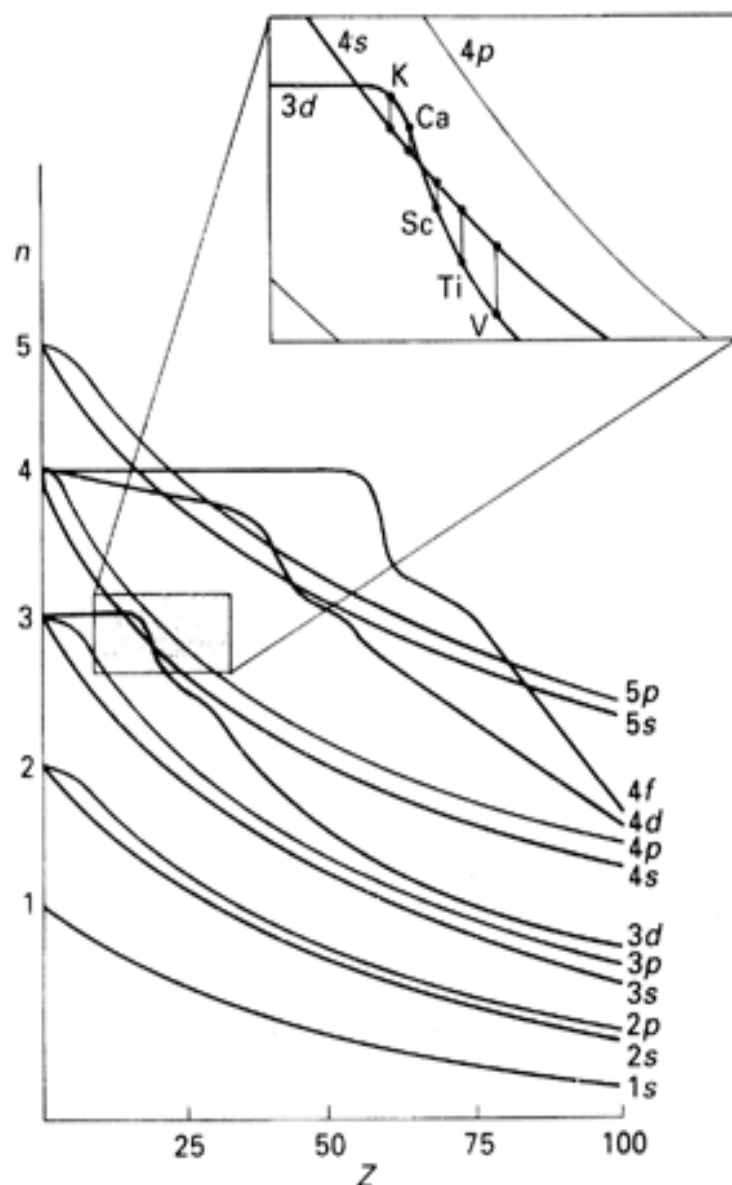


图 1.23 周期表中多电子原子的能级. 右上角的方框内是 $Z = 20$ 附近的原子能级次序的放大图.

1.7 构造原理

由实验测定的多电子原子基态电子组态参见附录 1. 为了对其作说明, 我们不但要考虑钻穿和屏蔽作用对轨道能量的影响, 而且要考虑 Pauli 原理. 构造原理是建立基态电子组态的一种程序. 下面将要介绍的构造原理并非绝对可靠, 但却提供了讨论问题的一个出发点. 正如将会看到的那样, 它也为周期表提供了理论构架.

1.7.1 基态电子组态

根据构造原理, 电子填入中性原子轨道的顺序部分取决于主量子数, 也取决于钻穿和屏蔽效应:

$$1s \ 2s \ 2p \ 3s \ 3p \ 4s \ 3d \ 4p \dots$$

根据 Pauli 原理, 每个轨道上可填充两个电子 (一个 p 亚层可容纳 6 个电子, 而 d 亚层为 10 个). 例如前 5 种元素的组态是

H	He	Li	Be	B
$1s^1$	$1s^2$	$1s^2 2s^1$	$1s^2 2s^2$	$1s^2 2s^2 2p^1$

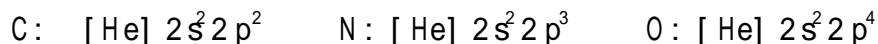
如果可填充的轨道多于 1(例如 B 和 C 开始填充 2p 轨道时),就需要用到 Hund 规则:

当能量相同的轨道多于一个时,电子分占轨道,自旋平行(,).

“分占轨道”的事实可以这样理解:占据空间不同区域时电子间的排斥力比较小.“自旋平行”则与称之为自旋相关的量子力学效应有关:两个自旋平行的电子具有彼此分开的趋势,并因此而减少相互之间的排斥.

例题 1.4 说明有效核电荷的变化趋势

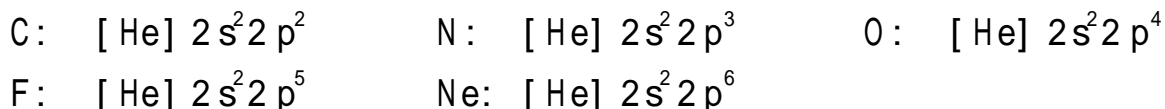
题目 已知从 N 到 O, 2p 电子 Z_{eff} 的增值小于从 C 到 N(见表 1.4),试提出一种理由解释之.三种原子的价组态是



答案 从 C 到 N,增加的电子填入空的 2p 轨道.而从 N 到 O,则必须填入已被一个电子占据的轨道,从而受到较强的排斥.比起由 C 至 N,由 N 至 O 随原子序数增加而增加的核电荷更多地被抵消.

自测题 1.4 试说明从 B 到 C, 2p 电子 Z_{eff} 的增值大于从 Li 到 Be 2s 电子的 Z_{eff} 的增值.

因此, C 的组态是 $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1$ (哪一个 p 轨道先被占据是随意的,通常采用的顺序是 p_x, p_y, p_z) 或 $1s^2 2s^2 2p^2$. 如果认出 $1s^2$ 就是类氦心层,即得到更简单的一种表示法: $[\text{He}] 2s^2 2p^2$. 这样就可将该原子的电子结构看做 2 个成对的 2s 电子和 2 个自旋平行的 2p 电子围绕类氦闭合心层组成的,本周期其余元素的电子组态也类似.



氖的 $1s^2 2s^2 2p^6$ 也是闭壳层,用 $[\text{Ne}]$ 表示.

类氦心层增加一个电子得到 Na 的组态,记作 $[\text{Ne}] 3s^1$,表明闭壳层外有一个电子.从 Na 开始的序列至 Ar 结束,Ar 的组态为 $[\text{Ne}] 3s^2 3p^6$,记作 $[\text{Ar}]$. 接下来应该占据 4s 轨道,所以 K 的组态与 Na 相似,闭壳层外面有一个电子,记作 $[\text{Ar}] 4s^1$. 对 Ca 而言,新增加的一个电子也进入 4s 轨道,成为 $[\text{Ar}] 4s^2$,与 Mg 相类似.下一个元素 Sc 占据 3d 轨道,周期表的 d 区从此开始.

按照构造原理的正常规则, d 区元素应该填充 d 轨道.然而,图 1.22 和图 1.23 示出的原子轨道能级并未充分考虑电子之间的排斥.影响能量的一个特别重要的因素是,同一条 d 轨道上出现 2 个电子时电子间的相互排斥力大于 2 个电子占据同一条 s 轨道的排斥力.对大多数 d 区元素而言,基态光谱测定的结果(和详细的计算结果)表明占据较高能级的轨道(4s 轨道)更有利.对此所作的解释是,占据较高能级轨道(4s)时能够减小电子之间的排斥力.这里重要的是要考虑影响组态能量的所有因素,而不是只考虑单电子轨道的能量.光谱数据表明 3d 元素基态组态为 $3d^n 4s^2$,尽管单独的 3d 轨道能量较低,4s 轨道却处于全充满状态.

有些元素减少一个 s 电子形成半满或全满 d 亚层会使总能量更低.因此,接近 d 区中部的原子(如 Cr)的基态组态可能是 $d^5 s^1$ 而不是 $d^4 s^2$,而接近 d 区尾部的原子(如 Cu)的基态组态可能是 $d^{10} s^1$ 而不是 $d^9 s^2$,f 区也存在类似的复杂情况,例如 Gd 的电子组态是 $[\text{Xe}] 4f^7 5d^1 6s^2$.

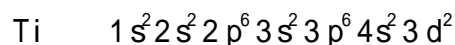
如果 3d 轨道能量大大低于 4s,由于竞争平衡不再那么脆弱,上述复杂情况就会消失. d 区元素的阳离子就是如此,移去电子可以减弱电子-电子排斥作用的复杂效应,所有的阳离子都具有 d^n 组态,例如 Fe^{2+} 离子具有 d^6 组态,类氩闭心层外面有 6 个 d 电子.后面一些章节(从第 6

章开始)我们将会看到 d 金属离子组态的巨大重要性,因为 d 区化合物的某些重要性质正是以离子能量的细微调整为基础. d 区离子的组态在化学上比中性原子的组态更重要.

例题 1.5 推导电子组态

题目 给出 Ti 原子和 Ti^{3+} 离子的基态电子组态

答案 按上述指定的顺序将 22 个电子排入轨道(任一轨道不多于 2 个电子)即得中性原子的组态:



其中的两个 3d 电子分占不同轨道,自旋平行.然而由于 Ca 之后的 3d 能量低于 4s,所以将组态记作 $[\text{Ar}] 3d^2 4s^2$,以反映这种顺序的反转.移去 s 电子和所需数目的 d 电子即可得到阳离子组态,总计需要移去 3 个电子(2 个 s 和 1 个 d 电子),因而 Ti^{3+} 的组态为 $[\text{Ar}] 3d^1$.

自测题 1.5 写出 Ni 和 Ni^{2+} 的电子组态.

1.8 周期表的形式

周期表的每个周期对应于完成一个 s 和一个 p 亚层,周期号就是此二亚层所属的主量子数 n 的值.

价层电子数与族号密切相关,但确切的关系依赖于族号 G(以及所采用的编号系统).在 IUPAC 所推荐的 1~18 编号系统中:

区	价电子数
s, d	G(d 区元素的“价电子”包括最外 d 电子)
p	G - 10

按照罗马数字编号系统, s 和 p 区的族号则等于 s 亚层与 p 亚层价电子的总数.硒属于 p 区第 16 族,价电子数为 $16 - 10 = 6$; 铊属于第 族, s 与 p 价电子总数为 3.

原子参数

原子的某些特征性质随原子序数发生周期性变化,例如原子的体积以及与除去或加合一个电子相关的能量等.这些性质对解释元素的化学性质非常有用,不但可用来解释实验现象,而且可用来判断可能具有的化学性质和结构而不必求助于数据表.

1.9 原子半径与离子半径

元素最有用的原子性质之一是其原子和离子的大小.如同后面将会看到的那样,几何因素是许多固体和孤立分子物种结构的关键,而且离子化过程中移去电子所需要的能量与电子离核的距离密切相关.

量子力学理论导不出原子和离子的半径,因为径向分布函数是随与核距离增大逐渐下降的.尽管得不到精确的半径,我们还是可以设想电子数多的原子比电子数少的原子大,诸如此类的考虑引导化学家用多种不同方法根据经验确定原子的半径.

金属元素的金属半径定义为固态金属中两个最邻近金属原子中心间距离的一半(1 更精确的定义见节 4. 3). 与之相类似, 非金属元素的共价半径定义为分子中相互邻接的相同元素原子核间距离的一半. 读者不难从表 1.5 和图 1.24 看出半径的周期性变化趋势, 我们将金属半径和共价半径一起称之为原子半径. 元素的离子半径与邻接的阴、阳离子核间距有关, 将这个距离划分给阴、阳离子的基础则多少有些任意性. 常用的一种方法是取 O^{2-} 离子半径为 1.40 (2 精确定义见节 4.6). 例如从 MgO 固体中邻接的 Mg^{2+} 与 O^{2-} 的核间距减去 1.40 即得 Mg^{2+} 离子半径. 某些离子半径参见表 1. 6.

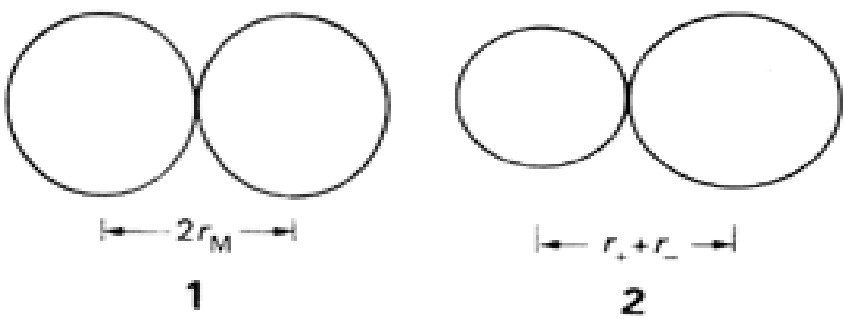


表 1.5 金属半径* (单位)

Li	Be													
1.57	1.12													
Na	Mg											Al		
1.91	1.60											1.43		
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga		
2.35	1.97	1.64	1.47	1.35	1.29	1.27	1.26	1.25	1.25	1.28	1.37	1.53		
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	
2.50	2.15	1.82	1.60	1.47	1.40	1.35	1.34	1.34	1.37	1.44	1.52	1.67	1.58	
Cs	Ba	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi
2.72	2.24	1.72	1.59	1.47	1.41	1.37	1.35	1.36	1.39	1.44	1.55	1.71	1.75	1.82

* 表值来自配位数为 12 的金属(参见节 4.3).
 引自: A. F. Wells, Structural inorganic chemistry, 5th ed. Clarendon Press, Oxford(1984).

表 1.6 离子半径* (单位)

Li ⁺ (4)	Be ²⁺ (4)	B ³⁺ (4)	N ³⁻	O ²⁻ (6)	F ⁻ (6)
0.59	0.27	0.12	1.71	1.40	1.33
Na ⁺ (6)	Mg ²⁺ (6)	Al ³⁺ (6)	P ³⁻	S ²⁻ (6)	Cl ⁻ (6)
1.02	0.72	0.53	2.12	1.84	1.81
K ⁺ (6)	Ca ²⁺ (6)	Ga ³⁺ (6)	As ³⁻	Se ²⁻ (6)	Br ⁻ (6)
1.38	1.00	0.62	2.22	1.98	1.96
Rb ⁺ (6)	Sr ²⁺ (6)	In ³⁺ (6)		Te ²⁻ (6)	I ⁻ (6)
1.49	1.16	0.79		2.21	2.20
Cs ⁺ (6)	Ba ²⁺ (6)	Tl ³⁺ (6)		Po ²⁻	At ⁻ (6)
1.70	1.36	0.88			

* 括号中的数字是离子的配位数, 未注明配位数的离子半径是估计值.
 引自: R. D. Shannon and C. T. Prewitt, Acta Crystallogr., A32, 751(1976).

原子可以通过单键、双键、叁键相结合, 不同的键级将导致不同的共价半径. 图 1.24 的共价半径是原子间的单键半径. 重键半径小于单键半径.

表 1.5 的数据显示同族自上而下原子半径增大, s 区和 p 区同一周期自左向右原子半径减小. 这种变化趋势不难由原子的电子结构得到解释: 同族自上而下价电子相继处于主量子数更高的轨道中, 因此占据更大的轨道. 同一周期自左至右电子相继加入原子的同一壳层, 而吸引电子的有效核电荷却在增加, 结果形成更密实的原子(表 1.5 与图 1.24). 应该牢记这种变化趋势, 因为许多种化学性质的变化趋势与之相关.

上述趋势在第 6 周期显示出一种有趣而重要的变化. 从图 1.24 可以看出, 第三过渡系元素的金属半径与第二过渡系元素非常相似, 例如铷和钨的半径分别为 1.40 和 1.41 ; 由于原子中的电子数比第二过渡系元素的电子数多得多, 预期的半径本应更大些. 这种现象是由所谓的“镧系收缩”引起的, 第三过渡系元素之前插入了 f 区的 14 种元素, 这些元素中电子逐个填入 4 f 轨道. 4 f 轨道的屏蔽能力比较差, 逐个增加的电子产生的电子间排斥力不足以抵消增加的核电荷. 由于核电荷增大效应居支配地位, 导致原子半径逐渐减小. 造成收缩的另一因素是电子质量增加造成的相对论效应, 这种效应对大原子序元素的结构有重要影响, 因为这些元素的原子内层电子运动速度极高.

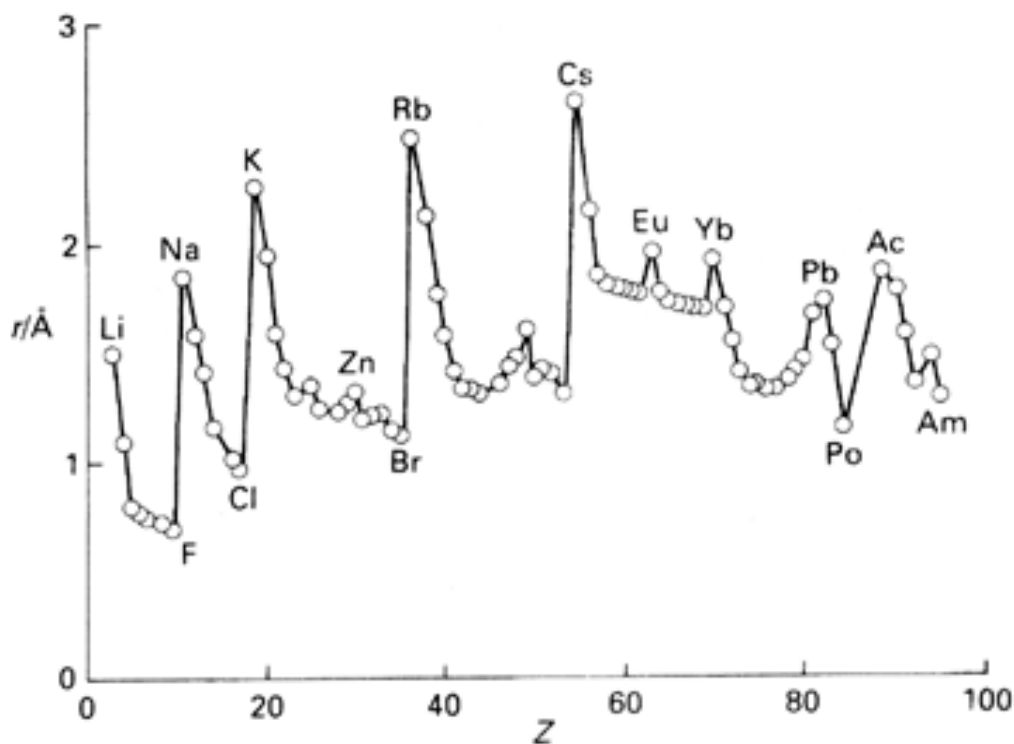


图 1.24 周期表中原子半径的变化, 注意第 6 周期镧系之后发生的收缩. 作图时金属元素用金属半径, 非金属元素用共价半径.

d 区之后的元素也发现类似的收缩. 例如虽然 Al 的原子半径(1.43)比 B(0.88)大得多, 但 Ga 的原子半径(1.53)仅略大于 Al. 像对镧系收缩所作的解释一样, 这种现象可归因于该周期前部元素较弱的屏蔽效应. 由于原子半径对元素化学性质起着至关重要的作用, 乍看上去很小的半径变化事实上却会产生明显的后果. 原子半径变化造成的后果将是本教材后续部分多次遇到的主题. 从表 1.6 得到的规律是:

所有阴离子的半径大于母体原子, 所有阳离子的半径小于(有时远远小于)母体原子.

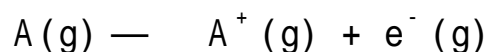
形成阴离子后原子半径的增大是由于与中性原子相比阴离子中电子 - 电子间的排斥作用更

一项仔细的分析[参见: D. R. Lloyd, J. Chem. Educ., 53, 502(1986)]支持下述观点: f 电子的弱屏蔽能力是由其径向分布引起的, 而不是有些时候表述的那样由高级的角度形状引起的.

大些. 中性原子形成阳离子后半径减小的现象部分归因于电子间排斥力减小(因为体系中电子数减少), 也是因为形成阳离子时往往失去价电子, 只留下密实得多的闭合心层. 只要考虑到这些差别, 就不难由原子半径变化趋势判断离子半径的周期性变化趋势.

1. 10 电离能

从原子中移去一个电子的难易程度是由其电离能 I 度量的, 电离能是从气相原子移去一个电子所需的最小能量.



第一电离能 I_1 表示被中性原子的核束缚得最松的那个电子的电离能, 第二电离能 I_2 是指一价正离子的电离能等等. 电离能可以方便地用电子伏特(eV)来表示, 1eV 是一个电子通过电势差为 1V 的电场时所获得的能量. 由于 $1\text{eV} = e \times 1\text{V}$, 因而不难导出

$$1\text{eV} = 96.49\text{kJ mol}^{-1}$$

H 原子的电离能为 13.6eV , 所以从 H 原子中移去一个电子等价于让一个电子通过电势差为 13.6V 的电场. 热力学计算中使用电离焓更方便, 电离焓即上述反应的标准焓. 摩尔电离焓比电离能大 RT (因为电离过程中 1mol 气相粒子变成了 2mol 粒子). 由于室温下 RT 的数值仅为 2.5kJ mol^{-1} (相当于 0.026eV), 而电离能却为 $10^2 \sim 10^3\text{kJ mol}^{-1}$ (相当于 $1 \sim 10\text{eV}$) 数量级, 所以电离能与电离焓的差别常常可以不予考虑. 本书用电子伏特表示电离能, 而用 kJ mol^{-1} 表示电离焓. 第一电离能主要从基态原子最高占有轨道的能量出发测得的, 其数值的变化趋势是:

周期表中第一电离能的变化非常规律(表 1.7 和图 1.25), 最小值在左下角(Cs附近)而最大值在右上角(He附近).

表 1.7 元素的第一与第二(某些元素还有第三和第四)电离能(单位: eV^*)

H							He
13.60							24.58
							54.40
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
5.39	9.32	8.30	11.26	14.53	13.61	17.42	21.56
75.62	18.21	25.10					
	153.85	37.92					
		259.30					
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
5.14	7.64	5.98	8.15	10.48	10.36	13.01	15.76
47.29	15.03	18.82					
	80.12	28.44					
		119.96					
K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
4.34	6.11	6.00	8.13	9.81	9.75	11.84	14.00

只要电离之后留下的电子不再显著地调整它们在空间的分配, 这一近似就是有效的. 例如 He 的电离能是 He 与 He^+ 的能量差, 由于电子在 He^+ 中比在 He 中结合紧得多, 因而不能将电离能只归于中性原子的单电子轨道能.

K	Ca						
31.81	11.87						
	51.21						
Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
4.18	5.69	5.79	7.33	8.64	9.01	10.45	12.13
27.5	11.03						
Cs	Ba	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
3.89	5.21	6.11	7.42	7.29	8.43	10.75	10.74
25.1	10.00						
	Ra						
	5.28						
	10.15						

* 乘以 96.485 就可化为 kJ mol^{-1} , 附录 1 中给出更多的数据.

引自: C. E. Moore, Atomic energy levels. NBS Circular 467(1949 - 1958).

这种变化模式与构造原理中提到的有效核电荷的模式相一致, 同一亚层内部电子 - 电子排斥效应引起的细微变化也有所反映. 电离能也与原子半径密切相关, 原子半径小的元素电离能通常较高, 这是因为小原子中的电子离核较近因而感受到较强的库仑引力.

电离能的某些不规则现象也不难作解释. 例如 B 的第一电离能小于 Be, 尽管前者的核电荷更高些. 这是因为 B 的最外层电子分布在 2p 轨道上, 不像进入 2s 轨道时 (这当然是一种假定) 束缚得那样紧. O 的电离能小于 N 则另有原因, 如两种原子的组态所表明的那样, O 的电子有两个处于同一个 2p 轨道上, 它们之间强烈的排斥使核电荷更多地被抵消.



例题 1.6 解释电离能的变化

题目 解释 S 的第一电离能为什么小于 P.

答案 两种原子的组态分别是



S 原子的电子有两个处于同一 3p 轨道, 如此紧密地接近引起强烈排斥, 从而使核电荷更多地被抵消.

自测题 1.6 解释 Cl 的第一电离能为什么小于 F.

与 O 相同, F 和 Ne 的电子也是填充在原来已经半满的轨道上, 其电离能较高是由于 Z_{eff} 比较大. 从 Ne 到 Na 的 I_1 急剧下降, 是由于 Na 最外层电子分布在主量子数更大的下一个壳层中.

另一种重要的变化趋势是同一元素的电离能逐级升高: 即第二电离能高于第一电离能, 第三电离能高于第二电离能等等. 这是因为从荷正电物种移去一个电子比从电中性物种移去一个电子需要更多的能量. 当电子从内壳层移去时造成的差值更大, 例如碱金属元素的第二电离能比第一电离能高得多, 这是因为内层轨道上的电子与核之间的引力强得多. Li 的第二电离能 (75.6 eV) 比第一电离能 (5.3 eV) 高出 10 多倍.

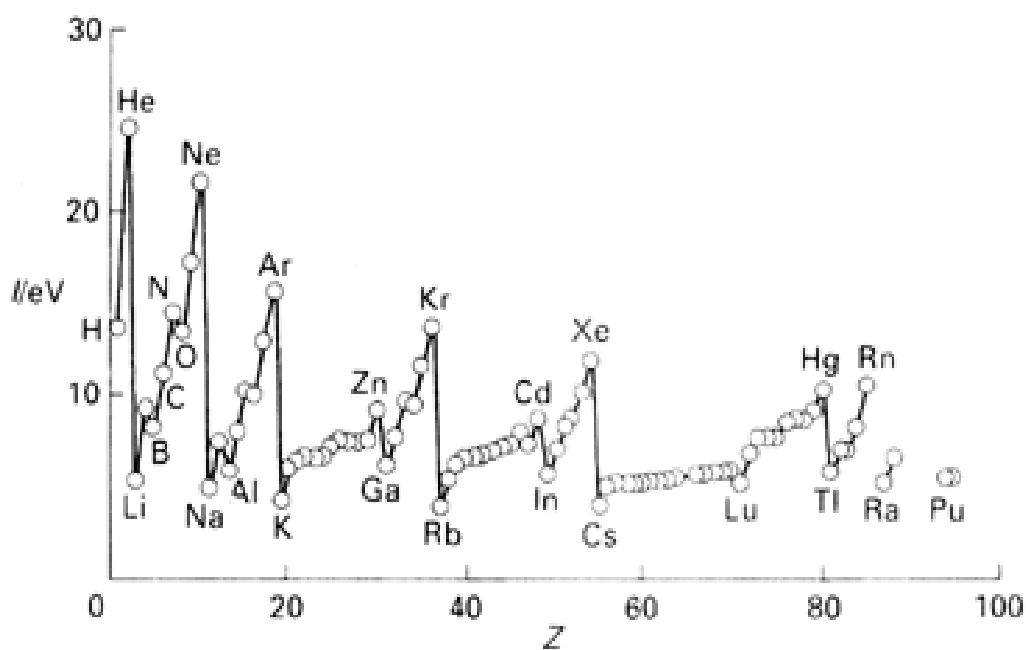


图 1.25 周期表中第一电离能的变化

同族元素自上而下电离能的变化也远不是那么简单. 图 1.26 示出硼族元素的第一、第二和第三电离能. 虽然仍遵循 $I_1 < I_2 < I_3$ 的规律, 但每条曲线的形状却不显单调变化趋势. 这一事实告诉我们: 每当以电离能的微小变化趋势作为讨论问题的依据时, 最好去查阅实际数据而不要随意猜测可能出现的结果.

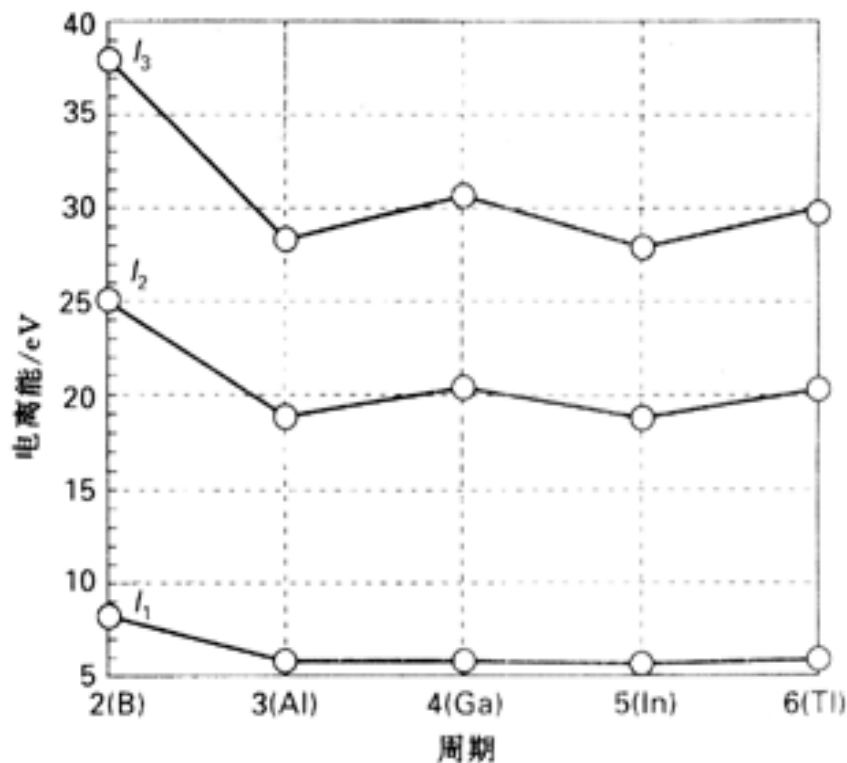


图 1.26 第 13 族元素的第一、第二和第三电离能. 每种元素的电离能都在逐级增加, 但同族自上而下的变化并不完全有规律.

图 1.26 显示的变化模式可能是相关周期前部 d 区和 f 区影响的一种反映. 图 1.27 给出第 13 族到 15 族元素的前三级电离能相加值的变化趋势. 第 13 族和 14 族中第 4 周期元素 (Ga 和 Ge) 的数值高于第 3 周期元素 (Al 和 Si) 的事实可能是 Ga 和 Ge 前面存在 3d 过渡系

从而造成原子(Ga 和 Ge)收缩引起的.第 6 周期元素(Tl 和 Pb)的数值高于第 5 周期元素(In 和 Sn)的事实则可能与第 6 周期前部存在着 4f 系元素有关.然而正如我们看到的那样,分级电离能不显示这种关系,所以也许不能这样简单地作解释.

无机化学上通常将第 6 周期元素形成 E^{3+} 和 E^{4+} 离子比第 5 周期对应元素(特别是 Tl 比 In, Pb 比 Sn)需要更大能量的事实叫做惰性电子对效应,这一名称意味着移去第 6 周期相关元素的 s 电子比较困难以及 s 电子不易参与形成化合物.实验事实支持这种观点,例如存在着许多种 Tl^+ 化合物而 Tl^{3+} 化合物则容易被还原至 Tl^+ ; 同样,形式上的 Pb^{4+} 化合物容易被还原至 Pb^{2+} 化合物.但是,实验上观察到的变化趋势并不意味着这种解释一定正确.需要指出的是:第 4 周期元素(Ga、Ge、As)形成 E^{3+} 离子时前三级电离能的总和事实上高于第 6 周期的对应元素;但化学上却显示不出惰性电子对效应的存在.正如第 2 章将要介绍的那样,考虑成键过程中所有的能量因素至关重要.惰性电子对效应更大程度上可能是这些原子(Tl、Pb、Bi)与其他原子化合时原子半径影响成键能力的一种反映,其次才是原子本身性质的一种体现.即,对“惰性电子对效应”的正确解释可能要涉及这些元素形成的化合物的晶格焓(节 4.7),而不是单个原子本身的电子特征.

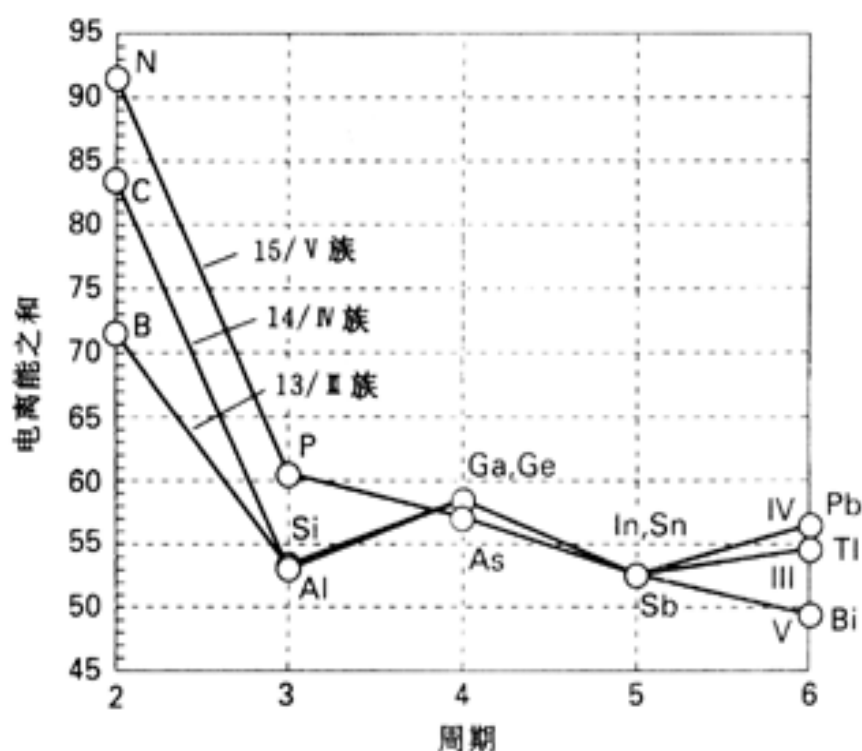
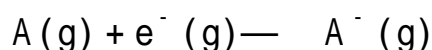


图 1.27 第 13 至第 15 族元素前三级电离能的总和

1.11 电子亲合势

得电子焓 H_{eg} 是气相原子得到一个电子时的焓变:



这一过程可能放热也可能吸热(表 1.8). 尽管在热力学上得电子焓是一个恰当的术语,但讨论大多数无机化学问题时却使用另一个与之密切相关的术语,即元素的电子亲合势 A_e (得电子焓的负值). 若元素 A 的电子亲合势大于元素 B, 则 A 得电子放出的热量多于 B. 如同电离能那样, 得电子焓与得电子能也有区别, 我们以 kJ mol^{-1} 表示前者而以 eV 表示后者.

元素的电子亲合势主要是从基态原子最低未占轨道(或半满轨道)的能量出发测定的, 电离能一节提到的最高占有轨道和这里提到的最低未占轨道合称前线轨道. 形成化学键时电子配布

的许多变化都发生在前线轨道,学生们不难从本教材后续部分了解前线轨道的重要性。

如果电子进入一个原子的壳层后受到强的有效核电荷的吸引,则该元素就有较高的电子亲合势。正如已经解释过的那样,周期表右上角一些元素就是如此。因而可以预料,靠近 F 的元素(特别是氧、氮、氯)应当具有最高的电子亲合势。元素的第二得电子焓(即中性原子加上第二个电子的焓变)总为正值,这是因为电子间的排斥力超过了核的吸引力。

表 1.8 主族元素的电子亲合势(单位 eV *)

H								He
0.754								- 0.5
Li	Be	B	C	N	O	F		Ne
0.618	- 0.5	0.277	1.263	- 0.07	1.461	3.399		- 1.2
					- 8.75			
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl		Ar
0.548	- 0.4	0.441	1.385	0.747	2.077	3.617		- 1.0
					- 5.51			
K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br		Kr
0.502	- 0.3	0.30	1.2	0.81	2.021	3.365		- 1.0
Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I		Xe
0.486	- 0.3	0.3	1.2	1.07	1.971	3.059		- 0.8

* 乘以 96.485 就可转化为 kJ mol^{-1} , 第一个值相应于由中性原子 X 形成离子 X^- ; 第二个值相应于由 X^- 形成 X^{2-} 。

引自: H. Hotop and W. C. Lineberger, J. Phys. Chem. Ref. Data, 14, 731(1985)。

例题 1.7 解释电子亲合势的变化

题目 试解释 Be 的核电荷大于 Li, 但电子亲合势却较小。

答案 这两种原子的电子组态分别是 $[\text{He}]2s^1$ 和 $[\text{He}]2s^2$, 加入的电子进入 Li 的 2s 轨道, 但对 Be 而言就必须进入 2p 轨道。核对 2p 轨道上的电子束缚较松, 事实上 Be 中核电荷被屏蔽得如此完善, 以致得电子必须吸热。

自测题 1.7 试解释 N 的电子亲合势小于 C 的原因。

1.12 电负性

电负性 表示化合物中的原子吸引电子的能力。如果一原子强烈倾向于获得电子, 就说该原子电负性高(例如氟附近那些元素的原子); 如果倾向于失去电子(如碱金属原子), 就说该原子是电正性原子。

化学上用多种不同方法定义电负性, 如何正确解释也在争论之中。人们为定量标度电负性

有关这一争论的情况参见: R. G. Pearson, Acc. Chem. Res., 23, 1(1990) 和 L. C. Allen, Acc. Chem. Res., 23, 175 (1990)。

作出了不少努力, Pauling 电负性 χ_p (表 1.9, 图 1.28) 的概念建立在化学键形成过程中的能量关系上(见第 2 章). 他认为 A - B 键较之 A - A 和 B - B 键平均能量超出的能量() 是由 A - B 键中的离子性成分附加于共价成分之上造成的. 他将电负性差定义为

$$|\chi_A - \chi_B| = 0.102 \times \Delta E / (\text{kJ mol}^{-1})$$

式中

$$\Delta E = E(A - B) - (1/2) \{E(A - A) + E(B - B)\}$$

$E(X - Y)$ 代表 X - Y 键的键能(分子能量与其离解产物能量的相对值). 如果 A - B 键能明显不同于非极性键 A - A 和 B - B 的平均值, 即说明波函数中含有显著的离子性成分, 亦即两原子间电负性差比较大.

Pauling 电负性随元素氧化态升高而增大(表 1.9 中的数据是由相关元素的最高氧化态得到的), 这使得该定义遇到一些复杂情况. Pauling 电负性可用来估价不同电负性元素之间的键焓, 也可用来定性判断键的极性.

表 1.9 Pauling(第一列数据)和 Mulliken 电负性

H							He
2.20							
3.06							
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
0.98	1.57	2.04	2.55	3.04	3.44	3.98	
1.28	1.99	1.83	2.67	3.08	3.22	4.4	4.60
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
0.93	1.31	1.61	1.90	2.19	2.58	3.1	
1.21	1.63	1.37	2.03	2.39	2.65	3.54	3.36
K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
0.82	1.00	1.81	2.01	2.18	2.55	2.96	3.0
1.03	1.30	1.34	1.95	2.26	2.51	3.24	2.98
Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
0.82	0.95	1.78	1.96	2.05	2.10	2.66	2.6
0.99	1.21	1.30	1.83	2.06	2.34	2.88	2.59
Cs	Ba	Tl	Pb	Bi			
0.79	0.89	2.04	2.33	2.02			

Pauling 值: A. L. Allred, J. Inorg. Nucl. Chem., 17, 215 (1961);

L. C. Allen and J. E. Huheey, ibid., 42, 1523 (1980).

Mulliken 值: L. C. Allen, J. Am. Chem. Soc., 111, 9003 (1989).

电负性的其他各种定义可从原子本身的固有性质理解而不依赖于它们在成键过程中的行为. 广泛使用的一种标度是由 A. L. Allred 和 Eugene Rochow 提出的, 他们认为电负性是由原子表面的电场决定的. 正如已经看到的那样, 原子中的一个电子受到某一有效核电荷 Z_{eff} 的吸引, 这样一个原子表面的库仑势能与 Z_{eff}/r 成正比, 即那里的电场与 Z_{eff}/r^2 成正比. Allred - Rochow

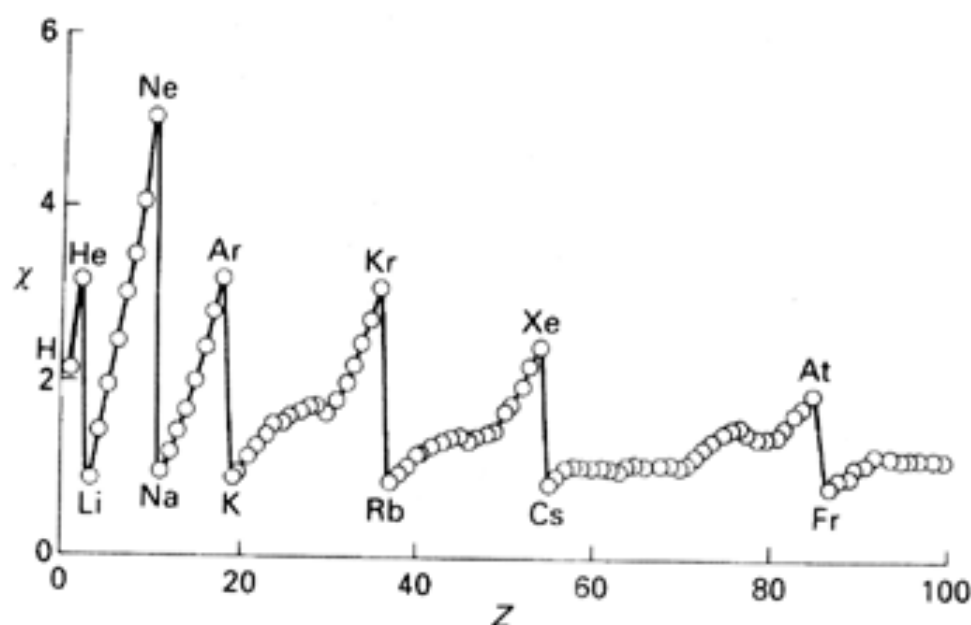


图 1.28 周期表中元素电负性的变化

的电负性(χ_{AR})定义中假定 χ_{AR} 与该电场成正比, r 取相关原子的共价半径:

$$\chi_{AR} = 0.744 + \frac{0.3590 Z_{eff}}{(r')^2}$$

选择计算参数时考虑到了得出的结果尽量与 Pauling 电负性相近. 根据 Allred - Rochow 定义, 电负性高的元素应当是有效核电荷高的和共价半径小的元素, 即氟附近的元素. Allred - Rochow 电负性数值密切对应于 Pauling 电负性, 常用于讨论化合物中电子的分布.

Robert Mulliken 根据原子光谱数据提出另一种定义. 他认为形成化合物时相关原子电子的重新分配与它们形成阳离子(失电子)或阴离子(得电子)的能力相关. 如果原子的电离能和电子亲合势都高, 处于化合物之中时则可能获得电子, 因而归入电负性高的原子; 反之如果电离能和电子亲合势都低, 原子则倾向于失去电子而被归入电正性原子. 这种思路促使将 Mulliken 电负性(χ_M)定义为元素电离能与电子亲合势的平均值:

$$\chi_M = \frac{1}{2}(I + A_e)$$

I 和 A_e 值都高时电负性高, I 和 A_e 值都低时电负性低. 由于电子亲合势和电离能随物种正电荷增加迅速增大, Mulliken 电负性也随电离程度而迅速增高.

Mulliken 定义遇到的问题产生于电离能和电子亲合势定义, 即电离能和电子亲合势都与原子的某一特定状态相联系. 这种状态称之为价态, 指的是作为分子一部分的那种原子的组态(按照第 2 章将要介绍的术语, 价态是指成键过程中 s 和 p 轨道杂化的程度). 这就涉及到某种计算, 因为用于计算 χ_M 的电离能和电子亲合势都应当是对光谱态有贡献的混合值. 我们不讨论这种计算, 只将结果列入表 1.9 以便与 Pauling 值作对比. 两种标度表现出近似的一致性, 具有一定精确度的一个换算式是:

$$\chi_P = 1.35 \chi_M - 1.37$$

由于 F 附近的元素电离能和电子亲合势都较高, 所以它们的 Mulliken 电负性也最大.

χ_M 与原子能级特别是与前线轨道的位置有关(图 1.29). 如果两种前线轨道能级都低(I 和 A_e 都大), 这种情况下电负性也就大.

L. C. Allen 还定义了一种所谓的光谱电负性 χ_s , 该定义以原子中 s 和 p 电子的平均能量为基础:

$$\chi_s = \frac{N_s \epsilon_s + N_p \epsilon_p}{N_s + N_p}$$

能量项 ϵ_s 和 ϵ_p 是由权重的光谱数据得出的. 由于能够得到光谱数据, 因而有可能计算稀有气体的电负性. 因为没有热力学数据可供利用, Pauling 的方法得不到稀有气体的 χ_p .

电负性概念(和数据)具有多种用途, 本教材多处以其作为解释无机化学事实的论据. 例如描述键能、判断键和分子的极性以及解释物质所发生的反应类型等.

1. 13 硬度与软度

前面讲到前线轨道能量的平均值(即电离能与电子亲合势总和的一半)是元素电负性的一种定义. 而前线轨道之间的能级间隙(即中性原子与其阴离子的电离能之差)则是元素化学硬度的一种量度:

$$= \frac{1}{2} (I - A_e)$$

该能隙大时原子硬度大, 两个前线轨道靠得近时原子硬度低或者说原子“软”. 硬度概念最早是从经验的化学因素引入的, 对此将在节 5.14 作介绍.

根据上述定义, 最硬的原子和离子应当是具有高电离能和低电子亲合势的原子和离子. 如果电离能远远大于电子亲合势(这是通常遇到的情况), 硬度就与高电离能相关. 因此, 最硬的原子和离子是 F 附近那些小的原子和离子, 最软的原子和离子则是那些具有低电离能和低电子亲合势的原子和离子, 例如较重的碱金属和较重的卤素. 在同一族内, 轻原子通常较硬而重原子通常则较软. 电负性和硬度在影响反应结果方面起互补作用, 重要的是弄明白具体情况下哪一种因素起支配作用.

硬度的重要性在于它表明了原子对电场(特别是来自邻近原子和离子的电场)的响应度, 这种响应度与极化率()的概念密切相关. 极化率是原子或离子在外电场中变形难易程度的量度, 硬原子是极化率低的物种. 化学上影响原子极化的最重要因素之一来自附近的另一原子, 这种影响使波函数和能量发生的变化导致形成化学键并将原子与另一原子结合在一起, 下章将讨论这一主题.

要 点

1. 氢和氦的形成

氢和氦形成于宇宙膨胀的最早阶段, 它们仍是宇宙中丰度最大的元素.

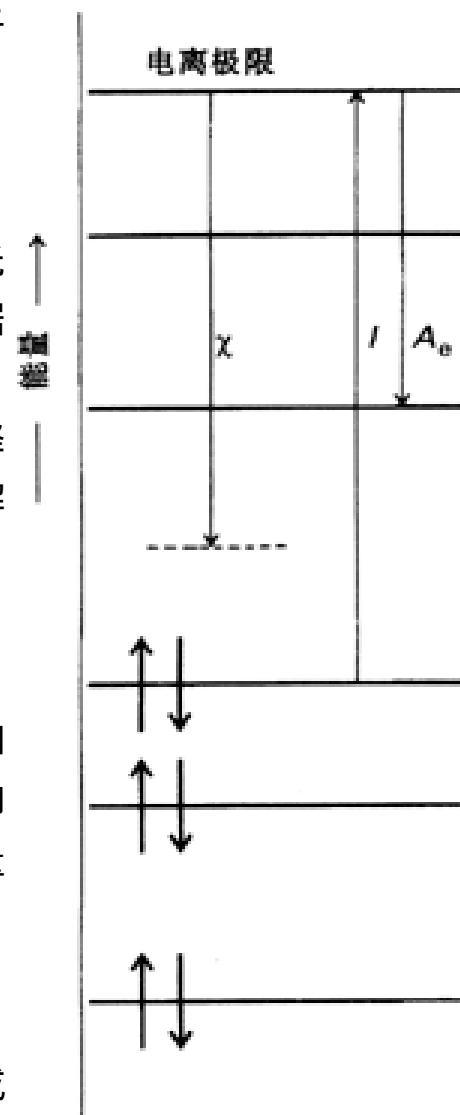


图 1.29 用前线轨道能级解释元素的电负性和硬度

关于硬度及其数值表, 可参阅一篇富有启发性的评述: R. G. Pearson, Inorg. Chem., 27, 734(1988)和一篇入门性的文章(Chem. Brit., 441(1991)).

2. 核融合

轻元素是在星球中合成的,核融合循环导致形成直到原子序数为 26(Fe)的元素.更重的元素不如较小的碎片稳定,它们是经由更复杂的途径合成的.

3. 周期表

周期表最具综合性地归纳出元素之间的关系.表的横行和直列分别叫周期和族.表被划分为 4 个区:s 区和 p 区构成周期表的主族;d 区由过渡元素组成,f 区则由镧系和锕系元素组成.

4. 量子力学

量子力学的主要概念包括:(a)物质具有类似于波的属性;(b)不确定原理;(c)某些性质(特别是能量)的量子化;(d) Pauli 原理.

5. 量子数

求解类氢原子的 Schrödinger 方程可以得到的有确定数值的 3 个量子数 n , l 和 m_l .相应的波函数叫原子轨道,用于描述电子在核外的三维分布.波函数的平方表示电子分布的概率密度.

6. 电子自旋

另一个量子数 m_s (只能取值 $+1/2$ 或 $-1/2$)用于描述轨道中电子的自旋状态.

7. 电子分布

多电子原子中电子的分布可用占据原子轨道的方法进行近似,轨道能量受钻穿和屏蔽效应的影响,ns 轨道的能量低于 np 轨道.

8. 构造原理

根据构造原理,电子占据轨道的顺序是 $1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, \dots$.任一轨道上不能多于 2 个电子,如果可供占据的轨道不止 1 条,则要使用 Hund 规则.

9. 半径变化趋势

金属半径、共价半径和离子半径在同一族中通常由上而下增大,在同一周期中通常自左而右减小,镧系收缩使紧随 f 区元素之后的那些原子的半径低于预期的数值.

10. 电离能和电子亲合势

电离能和电子亲合势分别是原子移去一个电子和给原子添加一个电子所需能量的量度,其周期性变化趋势遵循原子半径和有效核电荷的变化趋势.

11. 电负性

元素的电负性是处在化合物中的该元素原子将电子向自身吸引的能力.同族元素的电负性通常由上而下减小,同周期则自左而右增大.

12. 硬度

元素硬度是原子或离子对电场响应度的量度,这里所指的电场包括由化学键中邻近原子产生的电场.

参 考 书 目

1. P. A. Cox, The elements: their origin, abundance, and distribution. Oxford University Press(1989). 这是一本简明易读的著作.

2. R. J. Puddephatt and P. K. Monaghan, The periodic table of the elements. Oxford University Press(1986). 该书简要叙述了周期表结构和元素性质的变化趋势.
3. P. W. Atkins, Physical chemistry, Oxford University Press and W. H. Freeman & Co., New York(1994). 第11、12章为原子结构原理的导论
4. P. W. Atkins, Quanta: a handbook of concepts. Oxford University Press(1991). 本书用非数学方法说明量子化学概念,编排类似于百科全书.
5. P. Pyykko, Relativistic effects in structural chemistry. Chem. Rev., 88, 563 (1988). 说明了相对论因素在决定元素的化学和物理性质中所起的作用.
6. J. Emsley, The elements. Oxford University Press (1991). 这是一本非常有用的数据资料手册.

课 外 作 业

- 1.1 写出下列核反应的平衡方程式(以电磁波光子 的方式示出发射的过剩能量): (a) $^{14}\text{N} + ^4\text{He}$ 产生 ^{17}O ; (b) $^{12}\text{C} + \text{p}$ 产生 ^{13}N ; (c) $^{14}\text{N} + \text{n}$ 产生 ^3H 和 ^{12}C (最后一个反应产生的放射性 ^3H 使大气高层的 ^3H 浓度保持恒定).
- 1.2 由 ^{22}Ne 与 粒子产生 ^{25}Mg 和中子的反应可能是课文中提到的中子俘获过程的一种中子来源,写出这一核反应的平衡方程式.
- 1.3 不查阅参考书,画出周期表的格式并标明周期和族号,区分 s、p 和 d 区,尽你所知标出元素符号.
- 1.4 He^+ 与 Be^{3+} 的基态能量之比是多少?
- 1.5 H 的电离能为 13.6eV, 其 $n=1$ 与 $n=6$ 的能级差为多大?
- 1.6 角动量量子数和主量子数数值之间存在什么关系?
- 1.7 主量子数为 n 的壳层中有多少条轨道?(提示,从 $n=1, 2, 3$ 开始)
- 1.8 用 2s 和 2p 轨道图形区分下列概念: (a) 径向波函数, (b) 径向分布函数, (c) 角度波函数.
- 1.9 比较钙和锌的第一电离能,用屏蔽作用(随 d 电子数增加而变化)和核电荷增大造成的影响之间的平衡作解释.
- 1.10 比较 Sr、Ba、Ra 的第一电离能,用镧系收缩解释其不规则变化.
- 1.11 第 4 周期部分元素的第二电离能如下:

Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn
11.87	12.80	13.58	14.15	16.50	15.64 eV

试确定它们分别对应于哪个轨道上电子的电离并解释上述数值的变化趋势.

- 1.12 写出下列原子和离子的基态电子组态:
 - (a) C, (b) F, (c) Ca, (d) Ga^{3+} , (e) Bi, (f) Pb^{2+}
- 1.13 写出下列原子和离子的基态电子组态:
 - (a) Sc, (b) V^{3+} , (c) Mn^{2+} , (d) Cr^{2+}
 - (e) Co^{3+} , (f) Cr^{6+} , (g) Cu, (h) Gd^{3+}
- 1.14 写出下列物种的基态电子组态:
 - (a) W, (b) Rh^{3+} , (c) Eu^{3+} , (d) Eu^{2+} , (e) V^{5+} , (f) Mo^{4+}
- 1.15 解释第 3 周期元素下列每种性质的递变规律:
 - (a) 电离能, (b) 电子亲合势, (c) 电负性
- 1.16 对 Nb 和 Ta 这两个第 5 族元素具有相同金属半径这一事实作解释.
- 1.17 讨论第 2 周期自锂至氟电负性变化趋势,你能对该趋势与电离能变化趋势之间的差异作出解释吗?
- 1.18 识别 Be 原子的前线轨道.

1.19 比较电离能、原子半径和电负性的变化趋势,试解释其走向的一致性.

思考题

- 1.1 电子组态为 $ns^2 np^6$ 的原子是球形对称的,电子组态为 $ns^2 np^3$ 的原子也是如此吗?
- 1.2 按照 Born 解释,一个电子出现在体积元 d 中的概率正比于 $\psi^* \psi d$. (a) 基态 H 原子中电子最可能出现的位置在何处? (b) 电子出现的最概然半径是多大? 二者为何不同? (c) 2s 电子的最概然半径为多大?
- 1.3 Rb 和 Ag 的电离能分别为 4.18 eV 和 7.57 eV. 如果 H 原子的电子处于上述两种原子的轨道,试计算其电离能并解释这种计算值为什么不同于 Rb 和 Ag 的电离能.
- 1.4 用 He 放电管产生的光 (58.4 nm) 直接照射 Kr 和 Rb, 发射出来的电子速度分别为 $1.59 \times 10^6 \text{ m s}^{-1}$ 和 $2.45 \times 10^6 \text{ m s}^{-1}$, 试问两种元素的电离能 (以 eV 为单位) 各为多少?
- 1.5 综观早期和现代关于周期表结构的各种建议 (包括比较实用的二维结构以及螺旋式和锥形结构), 根据你的判断评价各种形式的优缺点.
- 1.6 关于应将哪一个元素归入 f 区的问题迄今仍在争论之中. W. B. Jensen 表达了一种观点 (参阅 J. Chem. Educ., 59, 635 (1982)), 试归纳出争论点以及 Jensen 的论据.

第 2 章 分子结构

无机化学的许多实验事实要用成键模型和分子结构模型作解释,参照其他方面的信息(如分子形状、化学键强弱变化趋势、分子的光谱性质和磁性质、化学反应类型等)可以使解释变得更有力.成键作用的图形表示法在化学中用得很普遍,本章将介绍几种模型.不过,从迄今发展的成熟程度而言,只有结合实验现象(如果可能的话再结合一些计算结果)才能提高图形表示法的可靠性.从本章开始,读者几乎可随处遇到恰当运用定性模型、实验结果和计算结果的例子.

电子对键

2.1 Lewis 结构:简要回顾

双原子分子的分子轨道

2.3 理论简介

2.5 异核双原子分子

多原子分子的分子轨道

2.7 分子轨道的构筑

固体的分子轨道理论

2.9 分子轨道能带

2.11 超导性

要点

课外作业

2.2 键的性质

2.4 同核双原子分子

2.6 键的性质

2.8 多原子分子分子轨道概述

2.10 半导性

参考书目

思考题

无机化学中常用理论近似而得到的某些定性概念将丰富多彩的实验事实系统化.用以表示分子中化学键排布方式的结构式至今仍起着十分重要的作用,它还有助于确立某些相关的概念.成键理论最简单的应用是说明由 p 区元素形成的分子的结构,本章的讨论将从这里开始.

电 子 对 键

早期最成功的一个化学键模型是由 G . N . Lewis 于 20 世纪初建立的,该模型将化学键与电子直接相联系,在化学问题的讨论中至今仍相当有用. Lewis 在 1916 年提出一个化学键相应于

一对共用电子,当时却不明白为什么只涉及一对而不是其他数目的电子。这里简要回顾 Lewis 电子对键的基本理论要点及其与之相关的某些概念,读者对其中一些内容不应当感到陌生。后面(节 2.3)将介绍一种简单的量子力学成键理论,读者会发现路易斯当时提出的某些概念可用现代化学理论作解释。

2.1 Lewis 结构:简要回顾

Lewis 假定化学键所涉及的每一对电子处于两个相邻原子之间并为其共享,他用 $A-B$ 表示这种共价键。双键($A=B$)和叁键($A\equiv B$)分别相应于两对和三对共享电子,原子上未被共享的价电子对称孤对。尽管孤对对成键没有直接贡献,但却影响分子的形状和化学性质。

2.1.1 八隅律

Lewis 发现,一个原子如果能够通过共享电子使其价层电子数达到 8(H 原子完成“电子偶”),就能形成各种各样的稳定分子。这就是所谓的八隅律。我们已经知道,s 和 p 亚层上填充 8 个电子达到稀有气体的闭合壳层。八隅律为描绘 Lewis 结构(表明分子中成键模式的图形)提供了一种简便的方法,书写通常分四步完成:

1. 将各原子提供的价电子数相加,以确定该结构包含了多少个价电子。

每个原子都按提供全部价电子(例如 H 提供 1 个,O 提供 6 个等)计算,离子上每个负电荷或正电荷相应于多提供或少提供一个电子。

2. 根据原子相互间的键合关系写出其化学符号。

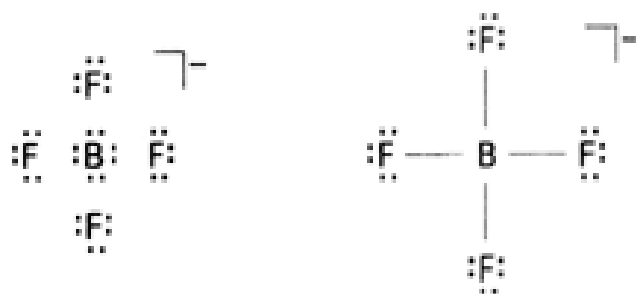
大多数情况下我们知道原子间的键合关系,或者能够作出有根据的猜测。电负性较小的元素通常是分子的中心原子,例如 CO_2 、 SO_4^{2-} 、 PCl_5 中的 C、S、P 原子。

3. 在每一对成键原子之间放一对电子,然后再将其余电子成对地排布在适当位置上(或者作为孤对电子,或者组成多重键),直至每个原子都满足八隅律。
4. 将每个成键电子对用一条短线表示;并假定多原子分子离子的电荷属于该离子整体所有而不属于某一特定的个别原子。

例题 2.1 写 Lewis 结构

题目 写出 BF_4^- 离子的 Lewis 结构。

答案 各原子共提供 $3 + 4 \times 7 = 31$ 个价电子;离子的一价负电荷表明还应外加一个电子。因此必须在 5 个原子周围画上 16 对电子的 32 个圆点,一种答案是:



负电荷属于整个离子而不是个别原子。

电子对键的量子力学基础现在已经相当清楚了。参见 R. F. W. Bader, *Atoms in molecules*, Oxford University Press (1990)。

表 2.1 给出某些常见分子和离子的 Lewis 结构。需要指出的是, Lewis 结构并不代表分子形状,而仅代表成键方式和键的数目。例如 BF_4^- 离子是正四面体,而不是例题 2.1 所描绘的平面结构。然而在简单情况下(尤其是在平面分子情况下),人们往往试图用 Lewis 结构表明原子的相对位置,例如线形 CO_2 分子和角形 O_3 分子被写成:



表 2.1 某些常见分子的 Lewis 结构

分子	Lewis 结构*
H_2	$\text{H} - \text{H}$
N_2, CO	$\text{:N}\equiv\text{N:}$
$\text{O}_3, \text{SO}_2, \text{NO}_2^-$	$\begin{array}{c} \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{:}\ddot{\text{O}}\text{=}\ddot{\text{O}}\text{:} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{:}\ddot{\text{C}}\text{=}\ddot{\text{O}}\text{:} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{:}\ddot{\text{S}}\text{=}\ddot{\text{O}}\text{:} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{:}\ddot{\text{N}}\text{:} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{:}\ddot{\text{O}}\text{=}\ddot{\text{O}}\text{:} \end{array}$
$\text{NH}_3, \text{SO}_3^{2-}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H} - \text{N} - \text{H} \\ \text{:} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:} \\ \text{:}\ddot{\text{O}} - \text{S} - \text{O:} \\ \text{:} \end{array}$
$\text{PO}_4^{3-}, \text{SO}_4^{2-}, \text{ClO}_4^-$	$\begin{array}{c} \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:} \\ \text{:}\ddot{\text{O}} - \text{P} - \text{O:} \\ \text{:} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:} \\ \text{:}\ddot{\text{O}} - \text{S} - \text{O:} \\ \text{:} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:} \\ \text{:}\ddot{\text{O}} - \text{Cl} - \text{O:} \\ \text{:} \end{array}$

* 表中只给出一些典型的共振结构,而且只有双原子和三原子分子的 Lewis 结构式才代表其分子的形状。有些结构中的电子数超过了八隅律的要求,本节稍后将对其作解释(见关于“超价”的讨论)。

2.1.2 形式电荷和氧化数

虽然我们将物种的净电荷归属于整个物种,为了应用上的某种方便仍可按下列定义指定每个原子的形式电荷:

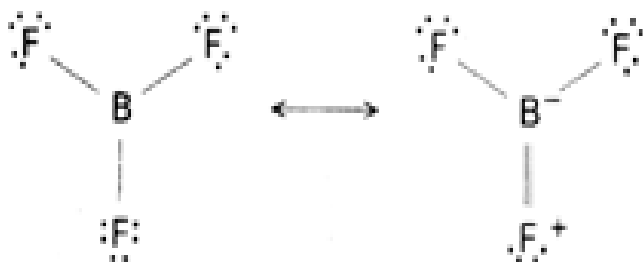
形式电荷 = (母体原子的价电子数目) - (孤对电子的数目) - (1/2 × 共享电子的数目)

形式电荷是自由原子的价电子数与该原子在分子中按一定方法算得的电子数之差。计算方法是: Lewis 结构中的共用电子平均分配给成键原子(即各分得一个电子),而孤对则算给占用孤对的原子本身(图 2.1)。一个原子的形式电荷表示它与其他原子形成理想共价键时获得或失去的电子数。

如果可能写出不只一种 Lewis 结构,则形式电荷有助于在几种可能性之间作出选择,这是因为能量最低的结构通常是各原子形式电荷最小的结构(一般在 +1 和 -1 之间)。例如,我们选择下列两种结构:



中的第一种而舍弃第二种. 由于图中的形式电荷归属于各个原子, 各原子形式电荷的总和应等于物种的净电荷. 能量最低的结构往往是形式负电荷归属于电负性较大的元素而形式正电荷归属于电负性较小的元素的那种结构. 例如在 BF_3 的两种结构



中应该采取前者而不是后者. 虽然前者中的 B 原子未完成八隅体, 但后者电负性大的 F 原子具有形式正电荷.

形式电荷是以“纯共价”成键概念为基础而得到的一个参数, 所谓纯共价是指共用电子对同等程度地属于两个成键原子. 另一种“理想”模型是将共用电子对向电负性较大元素的偏移夸张至完全属于电负性较大的元素一方. 例如将前面图中 NO_3^- 离子的共用电子对全归各自的 O 原子所有, 使 O 的有效离子电荷为 -2; N 原子上不再留价电子, 有效离子电荷为 +5.

用这种夸张方法得到的有效离子电荷叫做元素的氧化数 (O.N.); NO_3^- 中氧的氧化数为 -2, 而氮的氧化数为 +5. 正氧化数往往用罗马数字标示, NO_3^- 中氮的氧化数表示为 N(V); 化学上也说具有某一氧化数的元素处于某一氧化态.

实际操作中氧化数是通过一套规则指定的 (见表 2.2). “氧化数”这个名称产生于下述事实: 除了与氟和与另一个氧原子成键之外, 氧在所有化合物中的氧化数指定为 -2, 化合物中增加氧原子 (例如 NO_2 氧化至 NO_3^-) 意味着增加元素的氧化数 (本例中 N 的氧化数由 +3 增至 +5). 这就是说, 不论从“增加氧原子”的经典定义还是从“失去电子”的现代定义出发, 氧化过程都是氧化数增加的过程; 而还原过程则是氧化数减少的过程.

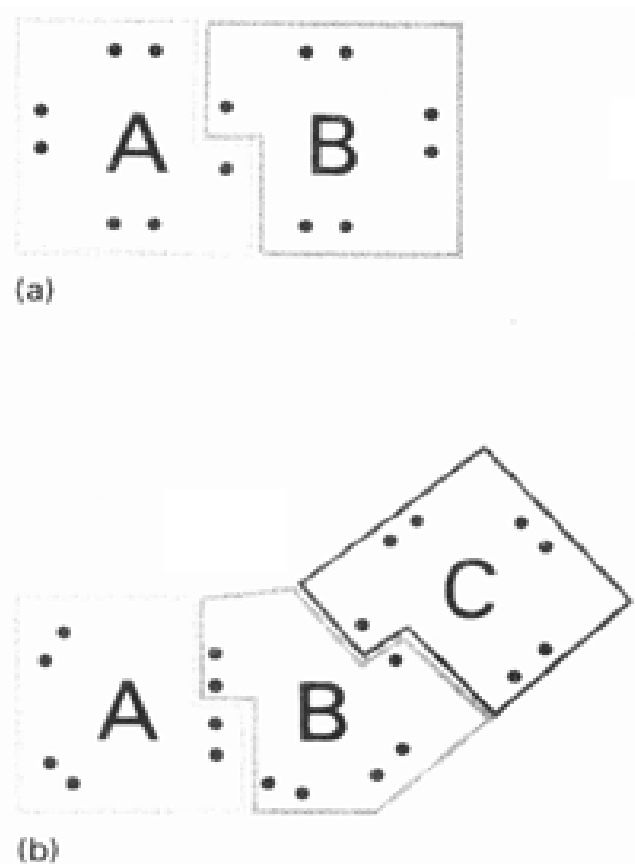


图 2.1 形式电荷计算方法图示. (a) 中的线表示具有 Lewis 结构 A-B 的双原子分子中的成键电子和孤对电子重新分配给每个原子; 而 (b) 则用同样的方法处理 Lewis 结构为 A-B-C 的三原子分子. 每个原子的形式电荷是用这种方法获得的电子数与自由原子 (即电中性原子) 价电子数之差.

表 2.2 确定氧化数的方法*

	氧化数
1. 物种中所有原子氧化数的总和等于物种的总电荷	
2. 单质原子	0
3. 第 1 族原子	+ 1
第 2 族原子	+ 2
第 13/ 族原子 (不包括 B)	+ 3(EX_3), + 1(EX)
第 14/ 族原子 (不包括 C, Si)	+ 4(EX_4), + 2(EX_2)
4. 氢原子	+ 1(与非金属化合) - 1(与金属化合)
5. 氟原子	- 1(所有氟化合物中)
6. 氧原子	- 2(与 F 的化合物中例外) - 1(过氧离子中, O_2^{2-}) - 1/2(超氧离子中, O_2^-) - 1/3(臭氧化物中, O_3)
7. 卤素原子	- 1(大多数化合物中, 与氧以及 与电负性更大的卤素结合时例外)

* 按给出的顺序操作, 直至特定元素的氧化数被确定; 这些规则并非详尽无遗, 但适用于大范围内的常见化合物。

元素的氧化数可用来预言物质可能发生的反应类型. 最高氧化态的元素只能被还原, 而中间氧化态的元素则既可能被氧化又可能被还原. 对单原子离子 (如 Na^+ 和 Cl^-) 而言, 氧化数等于该原子失去或得到的电子数, 氧化数的现代定义基于与氧化和还原相关的概念, 第 7 章将对其作说明.

例题 2.2 确定元素的氧化数

题目 试确定下列物种中指定元素的氧化数: (a) N_3^- 离子中的 N; (b) MnO_4^- 离子中的 Mn.

答案 按表 2.2 中给出的步骤依序进行: (a) 物种总电荷为 - 1, 所有三个原子属同一种元素; 因此其氧化数相同: $3 \times 0.N.(N) = - 1$; $0.N.(N) = - 1/3$. (b) 氧化数总和等于 - 1; $0.N.(Mn) + 4 \times 0.N.(O) = - 1$; 由于氧的氧化数指定为 - 2, 因而 $0.N.(Mn) = (- 1) - \{4 \times (- 2)\} = + 7$. 即 MnO_4^- 是个 Mn() 化合物.

自测题 2.2 试确定下列物种中指定元素的氧化数: (a) O_2^{2-} 的中 O; (b) PO_4^{3-} 中的 P.

2.1.3 共振

许多情况下分子结构不能用简单的 Lewis 结构来描述, 例如上述臭氧的 Lewis 结构给出一个 $O-O$ 键不同于另一个的错误暗示. 事实上两个键长都等于 1.28 , 介于典型的 $O-O$ 单键与 $O=O$ 双键 (分别为 1.40 和 1.21) 之间. Lewis 结构的这一缺陷可由引入共振概念来弥补. 共振概念认为, 原子排布方式确定后, 可将分子的真实结构看作所有可能的 Lewis 结构的混合, 共振用双向箭头表示:



共振被描述为结构的混合,而不是在它们之间交替闪现.用量子力学术语讲,每一种结构的电子分布由一个波函数表示,而分子的真实波函数则是这些波函数的叠加:

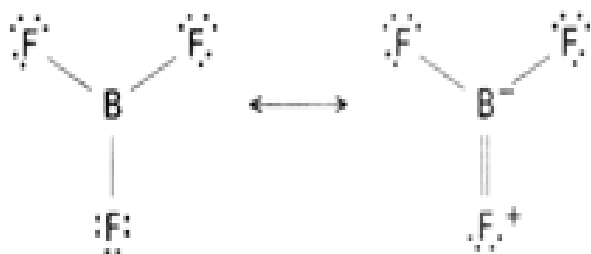
$$= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} + \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

例如,等式右边第一个波函数表示 O_3 中右边一对原子间电子分布成双键.将真实波函数写成贡献相等的两种结构的叠加是因为两种结构具有相同的能量.共振导致两个重要结果:

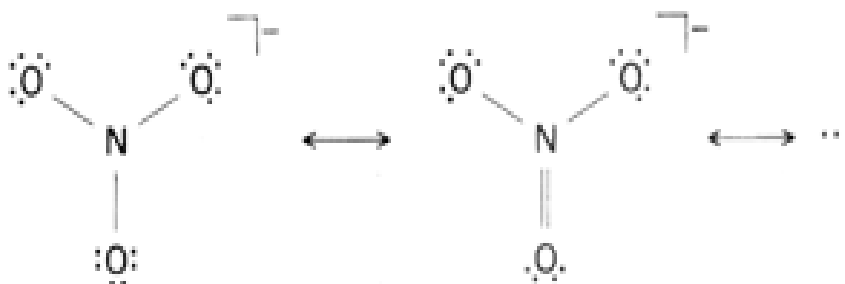
1. 使分子中键的特征平均化;
2. 使分子能量降至每种单个共振结构的能量之下.

例如, O_3 共振杂化体的能量低于其中任何一个结构的能量.如果分子可用能量相等的几种结构描述(像 O_3 那样),共振就显得非常重要.这种情况下能量相同的结构对整体结构的贡献也相等.

能量不同的结构也可以对共振杂化体作贡献.但一般而言,Lewis 结构的能量越高,对整体结构的贡献就越小.例如 BF_3 分子的下列两种结构(还有其他几种结构):



形成共振杂化体时前一种结构占支配地位(因为其形式电荷小于其他结构形式);所以 BF_3 被认为主要含 B—F 单键并混合有少量双键特征.与 BF_3 不同, NO_3^- 离子的类似结构:

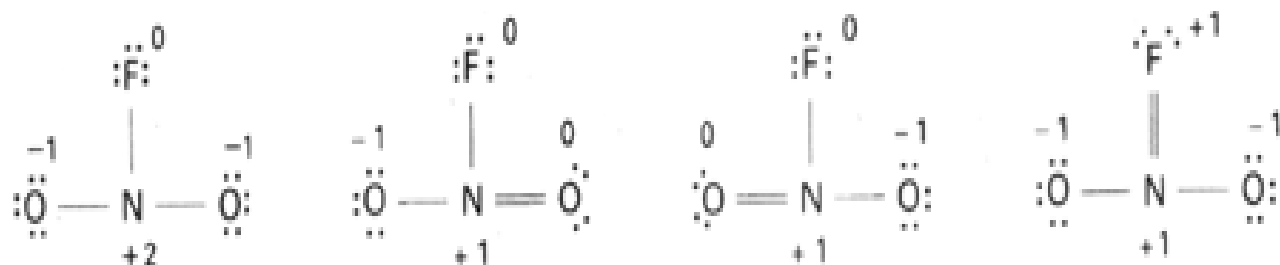


中的三个双键结构起主导作用(如前所述其形式电荷小于第一种结构);所以人们认为该离子具有部分双键特征.

例题 2.3 书写共振结构

题目 写出 NO_2F 的共振结构并识别哪一种占支配地位.

答案 四种共振结构及其形式电荷是:



F 原子具有形式正电荷的物种和 N 原子具有较高形式正电荷的物种不可能是低能量物种,所以含 N—O 双键的两种结构可能在共振杂化中起支配作用.

自测题 2.3 写出 NO_3^- 离子的共振结构.

2.1.4 超价

虽然第 2 周期元素很好地服从八隅律,但第 3 周期和第 3 周期以后的元素却不尽如此.例如,按照 Lewis 学说, PCl_5 中 P 原子价层应有 10 个电子(每个 P—Cl 键相应于一对电子).同样,如果每个 F 原子通过一对电子与中心 S 原子相键合, SF_6 分子中 S 原子周围必定有 12 个价电子. Lewis 结构中至少有一个原子周围多于 8 个价电子的化合物叫超价化合物.

出现超价对第 3 至第 6 周期元素而言是个相当普遍的现象,例如表 2.1 中 SO_3^{2-} 、 PO_4^{3-} 、 SO_4^{2-} 和 ClO_4^- 结构中的 S、P、S 和 Cl 原子.传统的解释认为这些元素的低能级未满 d 轨道能够容纳额外的电子.如果利用 3d 空轨道,P 的价层电子就能超过 8, PCl_5 中至少必需利用一个 3d 轨道.第 2 周期很少出现超价是由于这些元素没有 2d 轨道.然而,一个更为令人信服的理由可能是中心原子体积太小以致周围排布 4 个以上的原子有困难.这意味着有那么一些超价化合物,相关原子是否存在 d 轨道并无紧要.新近的计算结果表明传统解释方法过分强调了 d 轨道在超价化合物(如 SF_6)中所起的作用,节 2.8 中将介绍不用 d 轨道如何说明超价化合物.

2.2 键的性质

键的某些性质在相关元素的不同化合物中大体相同.例如如果知道 H_2O 中 O—H 键的强度,就可将表达该强度的数值用于说明 CH_3OH 中 O—H 键.本节的讨论仅限于两个最重要的特征即键的长度和强度.

2.2.1 键长

键长定义为分子中两个成键原子的平衡核间距.键长可用光谱方法(如气相分子的光谱转动结构)、固体的 X 射线衍射和气体的电子衍射法来测定.一些典型的键长(数量级为 $1 \sim 2 \text{ \AA}$)示于表 2.3.作为合理的一级近似,键长可以表示为各原子的共价半径(r)之和,表 2.4 给出一些共价半径值.

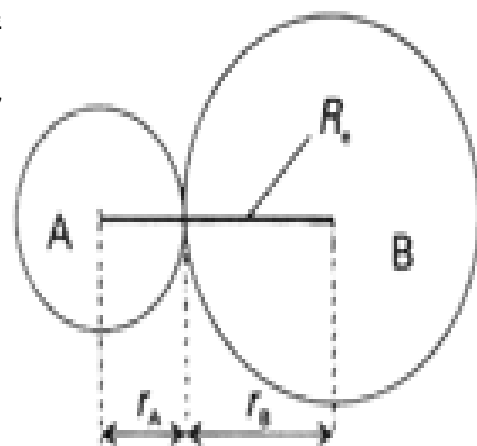


表 2.3 键长

	$R_e/$
H_2	1.06
H_2	0.74
$H F$	0.92
$H C l$	1.27
$H B r$	1.41
$H I$	1.60
N_2	1.09
O_2	1.21
F_2	1.44
$C l_2$	1.99
I_2	2.67

引自: G. Herzberg, Spectra of diatomic molecules,
Van Nostrand, Princeton (1950)

表 2.4 共价半径* ($r_{cov}/$)

H			
0.37			
C	N	O	F
0.77 (1)	0.74 (1)	0.66 (1)	0.64
0.67 (2)	0.65 (2)	0.57 (2)	
0.60 (3)			
	P	S	Cl
	1.10	1.04 (1)	0.99
		0.95 (2)	
	As	Se	Br
	1.21	1.04	1.14
	Sb	Te	I
	1.41	1.37	1.33

* 未加括号注明者都是单键共价半径

文献中给出的共价半径数据可用来预言键长.例如 $P-N$ 键长的计算值是 $1.10 + 0.74 = 1.84$ (许多化合物的实验值接近 1.8).周期表中共价半径的变化规律类似于金属半径和离子半径(节 1.9);基于同样原因,在接近 F 时变到最小.

共价半径近似地等于两个原子实处于接触状态时原子的半径(价电子将两个原子吸引在一起直至原子实之间的排斥力开始起支配作用(图 2.2).它表达了两个成键原子相互接近的程度.两个接触分子中非成键原子的接近程度用元素的 van der Waals 半径表示,它是两个非成键原子的价层相接触时的半径.

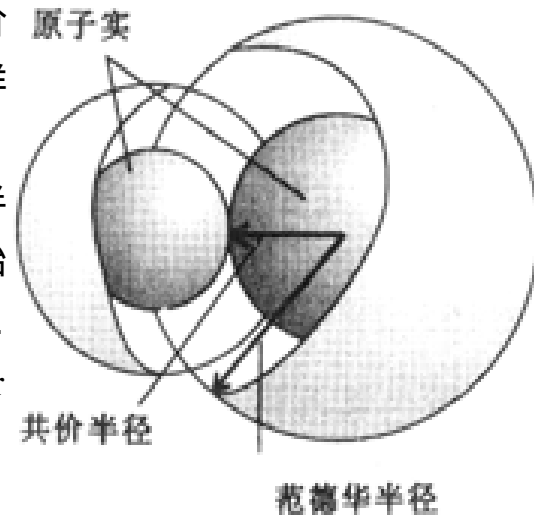
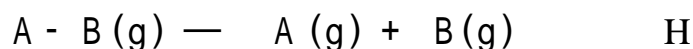


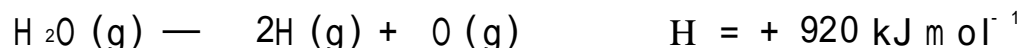
图 2.2 共价半径可理解为原子实的半径,人们总是说共价键中两个原子的原子实处于接触状态, van der Waals 半径是指包括价层在内的原子的总半径.

2.2.2 键强

键的离解焓是量度键强的一种方便的热力学参数,离解焓即下述过程的焓变:



将分子全部变为原子(即原子化)可以测得多原子分子中键的离解焓:



该量值除以发生了离解的键的数目即得到平均键焓(B).本例中 $O-H$ 键的平均键焓等于原子化焓的一半(460 kJ mol^{-1}).

平均键焓可用来粗略估算反应焓.然而只要能够查到,就应优先使用实际物种的数据而不用平均键焓,因为即使同样两个元素之间的键焓也可能差别甚大,使用平均值可能产生误导.例如 SiH_6 中的 $Si-Si$ 键焓为 226 kJ mol^{-1} ,而 $Si(CH_3)_6$ 中却为 322 kJ mol^{-1} .表 2.5 列出一些数

据,只有在不得已的情况下(文献中查不到生成焓数据)才用这种数据粗略地估算反应焓.

表 2.5 平均键焓* (B/kJ mol⁻¹)

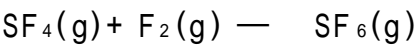
	H	C	N	O	F	Cl	Br	I	S	P	Si
H	436										
C	412	348(1) 612(2) 518(a)									
N	388	305(1) 613(2) 890(3)	163(1) 409(2) 946(3)								
O	463	360(1) 743(2)	157	146(1) 497(2)							
F	565	484	270	185	155						
Cl	431	338	200	203	254	242					
Br	366	276				219	193				
I	299	238				210	178	151			
S	338	259			496	250	212		264		
P	322									201	
Si	318			466							226

* 未加括号注明者都是单键的值,(a)指芳香族化合物.

例题 2.4 用平均键焓估算反应焓

题目 试估算由 SF₄ 生成 SF₆ 的反应焓,已知 25 °C 时 F₂、SF₄、SF₆ 的平均键焓分别为+ 155,+ 343 和+ 327 kJ mol⁻¹.

答案 反应如下:



必需破坏 1 mol F—F 键和 4 mol S—F 键(SF₄ 中),相应的焓变为 155+ (4× 343)= + 1527 kJ. 另一方面必需形成 6 mol S—F 键(SF₆ 键中),相应的焓变为 6× (- 327)= - 1962 kJ.净焓变为

$$\Delta H = + 1527 \text{ kJ} - 1962 \text{ kJ} = - 435 \text{ kJ}$$

因此反应为强放热过程,该反应焓的实验值为 - 434 kJ.

自测题 2.4 估算由 S₈(环状分子)和 H₂ 生成 H₂S 的生成焓.

2.2.3 p 区键焓的变化趋势

p 区键焓的变化规律可归纳如下:

对不带孤对电子的元素 E 而言,同族中 E—X 键焓自上而下减小.例如:

	C—C	Si—C	Ge—C
B/ kJ mol ⁻¹	347	301	242

对带有孤对的元素而言,同族中自上而下键焓也减小,但最上部那种元素往往表现反常,其数值低于第 3 周期同族元素.

下面给出两个例子:

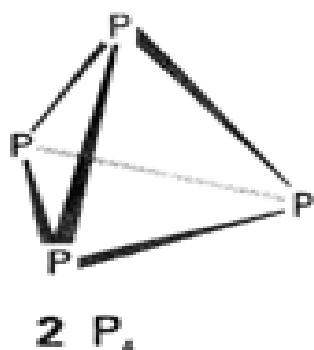
	N—O	<	P—O	>	As—O
B/kJ mol ⁻¹	157		368		330

	C—Cl	Si—Cl	Ge—Cl	Sn—Cl
B/kJ mol ⁻¹	338	401	339	314

含孤对的第2周期元素之间单键较弱的事实往往归因于相邻原子上的孤对靠得较近因而导致较强的排斥力.另一种解释是:密实轨道(这些轨道能级如此接近,以致存在明显的重叠)之间的反键相互作用(后面将会解释这一概念)起了重要作用.

p区的许多特征可借助键焓作解释.例如气态BO的键离解焓为788 kJ mol⁻¹,而B—O单键键焓却为523 kJ mol⁻¹.这表明即使不能满足八隅律,BO中的硼—氧键至少是双键,甚至可能是三键.

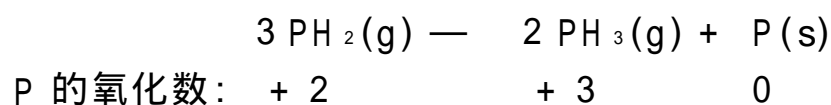
第14族的成链作用(同一元素的原子相互结合形成链)很普遍,烷烃(C_nH_{2n+2})的存在是最有力的一个证据.虽然4个以下碳原子的非环状烷烃在热力学上是稳定的(即不易分解为组成元素),而硅的对应化合物(Si_nH_{2n+2})却易分解为Si(s)和H₂(g).这是因为Si—H键与H—H键相比较弱.由于Cl₂中的Cl—Cl键弱于H₂中的H—H键以及Si—Cl键强于Si—H键,似乎应该存在通式为SiCl_{2n+2}的化合物,事实上已经制备出n值高达10的这类化合物.



对带孤对的原子而言,键强度的变化趋势可通过P—P键(B=201 kJ mol⁻¹)与N—N键(B=163 kJ mol⁻¹)的比较作说明.正如通常所显示的那样,第2周期元素较同族较重元素形成的重键强得多.性质上的这种差别能够说明两元素在通常条件下不同的存在形式:磷为P₄(2)而氮为N₂(N₂).而且,单键键焓与三键键焓的巨大差别能够解释氮的化合物为什么不易成链.例如肼(H₂N—NH₂)是个强吸能化合物(标准生成自由能为+149 kJ mol⁻¹),与更高烷烃相对应的化合物尚属未知.

O₂和S₂的键焓分别为498 kJ mol⁻¹和43.1 kJ mol⁻¹.正如孤对效应所暗示的那样,S—S单键的键焓(263 kJ mol⁻¹)高于O—O单键(142 kJ mol⁻¹).因此,元素硫形成环状结构或具有S—S单键的链结构,而氧则主要以O₂形式存在.硫的成链作用还导致[S—S—S]²⁻和[S—S—S—S—S]²⁻这样的多硫化物的形成,而氧的成链能力只表现在化合物O₄F₂中.

键焓论据用于解释次价化合物的存在具有启发性.次价化合物中形成的化学键的数目低于价规则的允许数,例如PH₂.这个次价化合物是个热力学稳定化合物(不易分解为组成原子),其不稳定性仅表现在发生歧化反应的趋势上,即在同一反应中元素的氧化数既增加又减少:



该反应放热的原因与固态磷(P₄)中P—P键的强度有关.反应物和反应产物中含有相同数目的P—H键(6个),但反应物中却没有P—P键.

双原子分子的分子轨道

我们可将描述原子轨道的方法非常自然地推广到分子轨道,分子轨道描述电子怎样离域于

分子中所有原子并将它们结合成一个稳定的整体.这里仍着重对概念的定性讨论,让学生了解无机化学家是怎样讨论分子的电子结构的.

2.3 理论简介

我们从两个相同原子组成的同核双原子分子如 N_2 、 O_2 和 F_2 入手,同样的思路也适用于双原子离子(如超氧离子 O_2^- 和 Hg_2^{2+} 离子).这种方法也不难扩展到两个不同原子组成的异核双原子分子以及后面将要介绍的多原子分子和由大量原子、离子组成的固体.本节的讨论也包括分子片(如 SF_6 分子的 SF 双原子基团或 H_2O_2 中的 $O-O$ 双原子基团),这是因为用于双原子分子的许多概念也适用于较大分子中的原子对.

2.3.1 理论近似

如同对原子中电子结构的描述一样,这里也从作出轨道近似开始.一个合理的一级近似是分子中 N 个电子的真实波函数 可以写成 N 个单电子波函数 的乘积:

$$\psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \psi(r_1) \psi(r_2) \dots \psi(r_N)$$

电子 1 用波函数 $\psi(r_1)$ 描述,电子 2 用波函数 $\psi(r_2)$ 描述,如此等等.这些单电子波函数就是该理论中的分子轨道.如同对原子一样,单电子波函数的平方给出那个电子在整个分子中的概率分布:分子轨道中的电子出现在轨道振幅大的空间中,不出现在节点和节面.

电子接近一个原子核时,其波函数与那个原子的原子轨道非常相似.例如,靠近氢核时的波函数很像氢原子的 $1s$ 轨道.受此启发,可以作出另一个合理的一级近似:分子轨道可视为每个原子贡献的原子轨道的叠加.这种近似称之为原子轨道线性组合(LCAO),线性组合是指按各种权重系数求和.

分子轨道通常只需用原子的价层轨道构成,因而 H_2 的分子轨道可近似地表示为两个氢原子 $1s$ 轨道的加合:

$$\psi_+ = c_A \psi_{1s}(A) + c_B \psi_{1s}(B)$$

在这种情况下,基组(即用来构成分子轨道的原子轨道)涉及氢原子 A 和 B 上的两个 $1s$ 轨道.线性组合中的系数 c 表示各个原子轨道对分子轨道贡献的大小: c^2 越大,相应的原子轨道对分子轨道的贡献也越大.

能够模拟 H_2 分子 Schrodinger 方程最低能量精确解的线性组合中每个 $1s$ 轨道的贡献相等($c_A^2 = c_B^2$).其结果是该分子轨道中电子出现在两个核附近的概率恰好相等,即 $c_A = c_B = 1$.(本章暂不讨论归一化).

$$\psi_+ = \psi_{1s}(A) + \psi_{1s}(B)$$

这里还要说明,模拟下一个较高能级(紧邻最低能级的那个能级)轨道的线性组合时每个 $1s$ 轨道的贡献也相等($c_A^2 = c_B^2$),但两个系数的符号相反($c_A = +1, c_B = -1$):

$$\psi_- = \psi_{1s}(A) - \psi_{1s}(B)$$

在决定轨道能量方面,分子轨道中原子轨道系数的相对符号起着重要作用.正如将要阐明的

如果 Born 解释适用,波函数 ψ (像所有这一类波函数一样)必须满足

$$\int \psi^2 d\tau = 1$$

只要将 ψ 乘以“归一化常数” N 即可达到这一点.在非数学描述中,为简化起见略去 N 使轨道的形式更清楚.

那样,相对符号告诉我们原子轨道在分子的不同区域是相长干涉还是相消干涉,从而导致电子密度在这些区域中增大还是减小.

这里需要指出另外两点:

1. 从上述讨论不难看出,两个分子轨道由两个原子轨道构成,适当时候读者就会明白下面一条重要原理:

N 个分子轨道是由同一基组的 N 个原子轨道构成的.

例如,若用 O_2 分子中每个 O 原子的全部 4 条价轨道,则 8 条原子轨道构成 8 条分子轨道.

2. 像原子轨道一样,每个分子轨道只能排布自旋配对的两个电子(Pauli 原理).因此,由两个第 2 周期原子形成的双原子分子中由 8 条原子价轨道构成的 8 条分子轨道中可以容纳高达 16 个电子.

2.3.2 成键轨道和反键轨道

分子轨道能量关系的一般模式是:

一条分子轨道的能级处于母体原子轨道的能级之下,另一条则处于其上;剩余的轨道能级分布于这两种极端情况之间.

对我们一直在讨论的 H_2 分子而言,紫外区 109nm 处的吸收峰(归因于电子由低能级轨道向高能级轨道的跃迁)对应的能量(11.4eV)表明了两个分子轨道之间能隙的大小.本节介绍如何用分子轨道理论说明这两个轨道的能量差,下节介绍如何用相似的概念说明复杂分子的光谱.

轨道 σ 是成键轨道,之所以这样称呼是因为电子占据这种轨道后分子能量下降.在化学键的初步讨论中,把 σ 的成键特征归因于两个原子轨道之间的相长干涉使轨道在两核之间的振幅增大(图 2.3(a)).占据 σ 的电子在核间区域概率增大,对两个核产生更强烈的作用力.因此人们认为键强起因于轨道重叠,即一个轨道伸展到另一个轨道已经占据的空间并导致电子在核间区域的概率增大.

轨道 σ^* 是反键轨道,这一称呼意味着电子占据这种轨道会使分子能量升高(高于两个分离的原子).反键轨道中电子能量较高起因于两个原子轨道之间的相消干涉,相消干涉导致振幅抵消和两核之间出现节面(图 2.3(b)).占据 σ^* 的电子密度被排斥在核间区域之外,被迫处于较为不利的位置.一般说来:

核间节面越多,多原子分子的分子轨道能量越高.

能量越高表示电子被排斥在核间区域之外的程度越大.两个轨道的能级示于图 2.4,这种图叫做分子轨道能级图.

Pauli 不相容原理限制了占据任何分子轨道的电子不能多于 2 个,而且 2 个电子必须自旋成对($\uparrow\downarrow$).Pauli 原理能够说明形成化学键时为什么几乎总是涉及一对电子,因为导致分子稳定的那条轨道

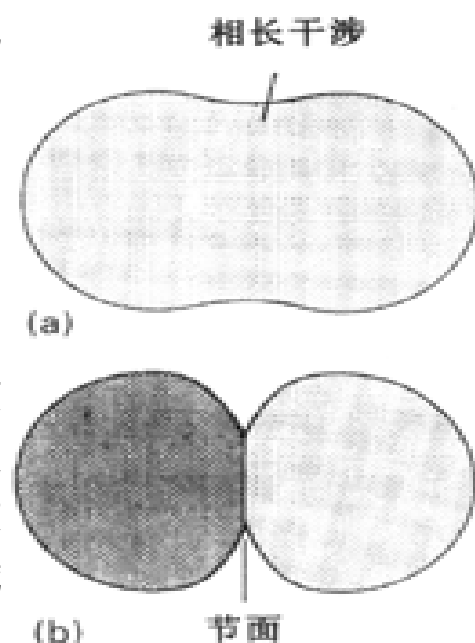


图 2.3 (a) 相邻原子的两个原子轨道之间的相长干涉,核间区域电子密度增加;(b) 相互重叠的轨道位相相反,相消干涉导致产生节面.

上的大电子数为 2. 例如, H_2 的稳定性是由于两个电子占据 σ 轨道, 两个电子对分子能量的降低有两份贡献 (图 2.4). 只有一个电子 (一份贡献) 时体系的稳定性就要下降, 所以 H_2^+ 不如 H_2 稳定, 只能以瞬态存在于气相中. 含有 3 个电子时体系稳定性也会降低, 这是因为第 3 个电子将不得不占据反键轨道 σ^* . 电子数为 4 (两个占据 σ , 两个占据 σ^*) 时不存在净成键效应, H_2 中电子的反键效应完全抵消了 σ 中一对电子的成键效应. 因此不能指望只用 1s 轨道形成稳定的 4 电子分子 (如 He_2).

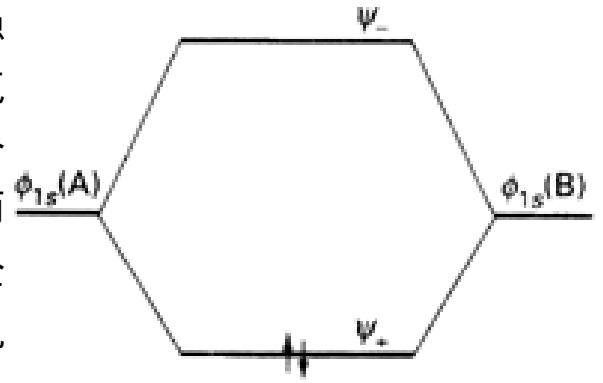


图 2.4 H_2 和类似分子的分子轨道能级图

读者现在不难了解, H_2 分子中 11.4 eV 的跃迁相应于从成键轨道 (即核间区) 移去一个电子重新分配到反键轨道 (核间区的外部).

2.4 同核双原子分子

紫外吸收光谱对分析较 H_2 复杂的双原子分子的电子结构十分有用, 而紫外光电子能谱 (UV - PES) 却能为分子轨道能级提供更直接的实验描绘. 该方法的原理是用硬紫外光 (即高频紫外光, 最常使用的是能量为 21.2 eV 的紫外光) 照射样品并导致发射光电子, 然后测定光电子的动能. 由于频率为 ν 的光子能量为 $h\nu$, 如果它从分子中击出一个电离能为 I 的电子, 则光电子的动能 E_k 为

$$E_k = h\nu - I$$

电子当初所在的能级越低 (即被束缚得越紧), 其电离能就越大, 被击出后其动能就越小 (图 2.5). 由于光电子能谱上的峰对应于从分子不同能级上发射出来的光电子的动能, 所以能够给出分子轨道能级图的具体图像.

N_2 的紫外光电子能谱示于图 2.6. 可以看出光电子显示一系列分立的电离能峰 (能量分别接近于 15.6 eV、16.7 eV 和 18.8 eV), 这一事实强烈暗示分子中电子排布的壳层结构. 所有这些数值都接近原子的电离能 (14.5 eV). 由于电离能对应于从分子中移去价电子, 壳层结构表明原子形成分子时将自身的价电子排布在结合牢固程度稍有差别, 类似于原子壳层那样的分子壳层上. 与 N_2 的最低电离能 (接近 15.6 eV) 对应的谱线是从能量最高的被占轨道上发射的光电子产生的 (该轨道上核对电子的结合力最弱).

较高的电离能 16.7 eV 和 18.8 eV 无疑表明存在着两个能量依次降低的分子轨道 (能量越低, 电子被结合得越紧), 这意味着分子中存在着类似于梯子那样的轨道能级. 分子中可能还存在能级更低的轨道, 由于 21.2 eV 的紫外光不能使其上的电子以光电子形式发射出来, 因而能谱观察不到相应的谱线.

紫外光电子能谱中各组谱线的精细结构是分子电离后处于振动激发态的分子离子产生的. 入射光子的一部分能量用来激发这种振动, 因此可供转化为光电子动能的能量就较小. 每个被激发的振动量子对应于一个动能减少值, 所以光电子显示出一系列动能, 其差值对应于各振动激发态的能量差.

光电子能谱的振动结构对于谱线的归属非常有用. 例如, 如果某一轨道上的电子对核的作用力很强, 失去这种电子使核感受的力有明显变化. 这种电子的电离能将呈现宽谱带. 如果轨道是

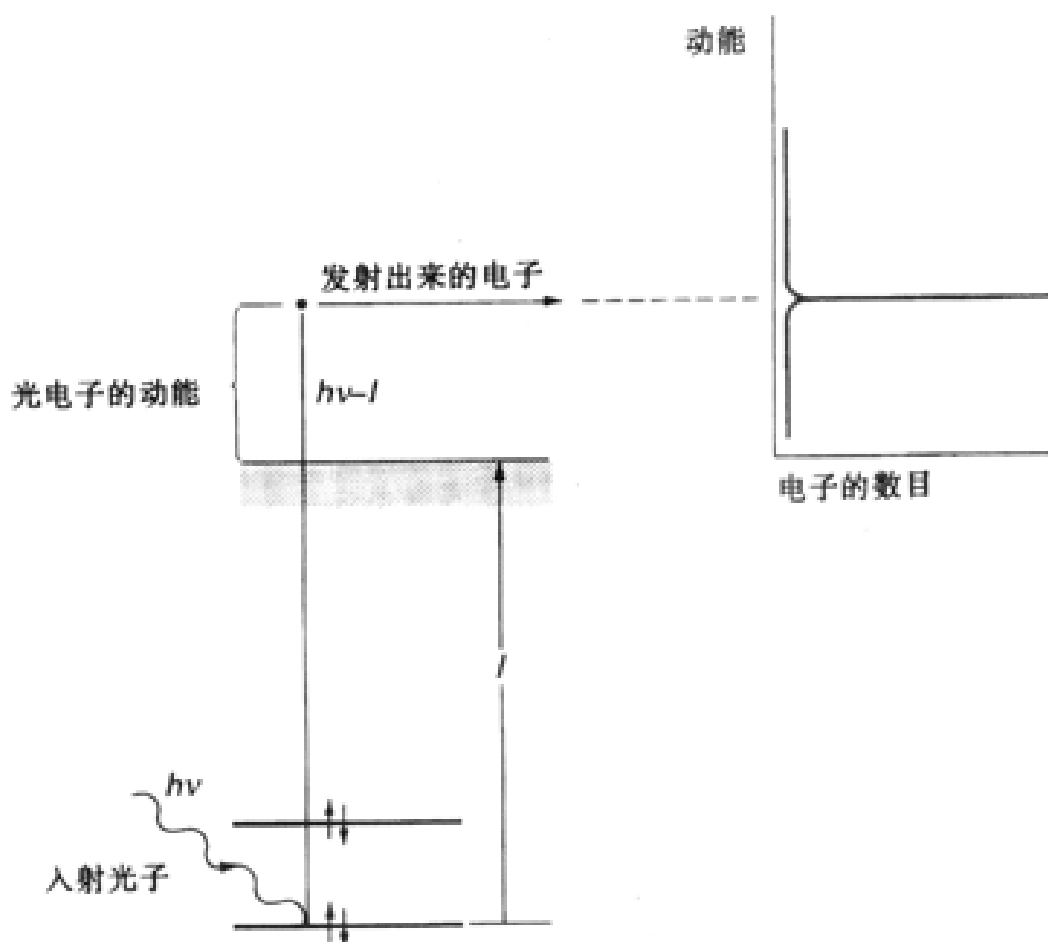


图 2.5 光电子能谱实验.入射光子(能量为 $h\nu$)从电离能为 I 的轨道上击出一个电子并使该电子获得动能 $h\nu - I$.能谱仪能够检测具有不同动能的光电子的数目.

“中性的”(即非键或弱键——译注),由于光电子发射对分子力场的扰动甚微,因而几乎没有振动结构.

下面讨论如何用分子轨道理论说明由光电子能谱(以及其他方法如吸收光谱)所揭示的那些特征.像讨论 H_2 分子一样,这里也将最小基组作为讨论的出发点.

最小基组是用以构成实用分子轨道的最小的一组原子轨道.第 2 周期双原子分子的最小基组由每个原子的 1 个 s 价轨道和 3 个 p 价轨道组成,共计 8 个原子轨道.前面已经提到, N 个原子轨道可用以构成 N 个分子轨道,下面说明怎样用最小基组的 8 个价层原子轨道构成 8 个分子轨道,然后用 Pauli 原理预言分子的基态电子组态.

2.4.1 轨道

原子轨道能级示于图 2.7 的两侧.绕两核连线呈圆柱形对称的两个原子轨道重叠形成 σ 轨道,该核间轴按习惯标作 z 轴.符号 σ 对应于原子轨道的符号 s,表示该轨道有圆柱形对称性(沿着核间轴看去就像 s 轨道).图 2.3 中两个轨道都是 σ 轨道.能够形成 σ 分子轨道的原子轨道包括两个原子上的 2s 和 2p_z 轨道(图 2.8).从这 4 条圆柱形对称的轨道可以构成 4 条 σ 分子轨道,其中 2 条为成键轨道而另 2 条为反键轨道.轨道能级相似于图

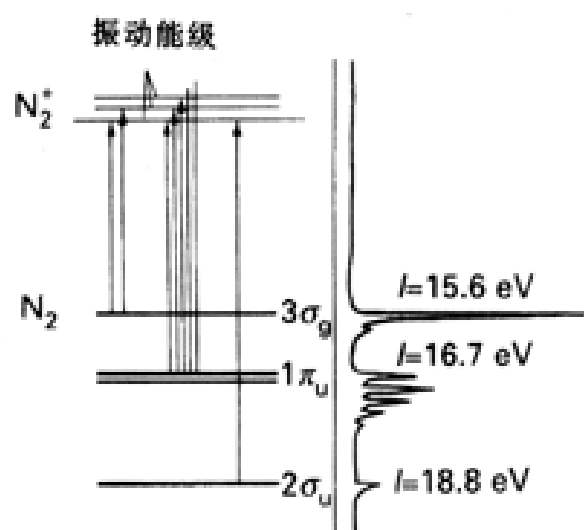


图 2.6 N_2 的紫外光电子能谱.图上的精细结构产生于光子照射过程中生成的正离子的振动能级激发.

2.7 中的能级,只是难以判断中间两条轨道的精确位置.这些轨道按能级由低到高标记为 1,2,....

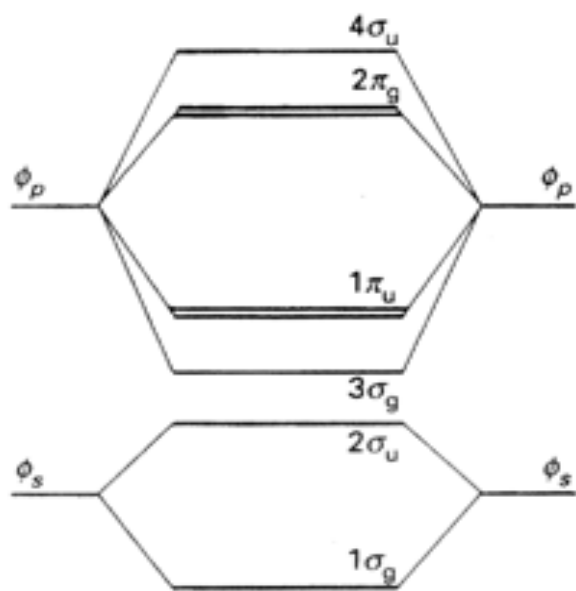


图 2.7 第 2 周期后部元素的分子轨道能级图,该图适用于 O_2 和 F_2 分子.

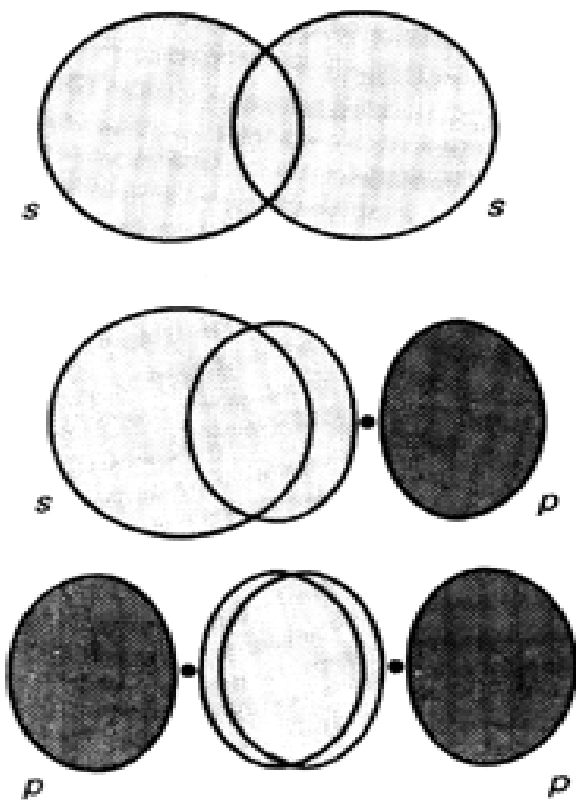


图 2.8 轨道可由各种方式组成,其中包括:(a) s, s 重叠,(b) s, p 重叠,以及(c) p 轨道之间沿核间轴重叠.

每个原子上还余 2 条 $2p$ 轨道(这种轨道含有包括 z 轴在内的节面),它们之间重叠形成 π 轨道(图 2.9).将其叫作 π 轨道是因为沿分子的核间轴看上去样子很像 p 轨道:更确切地讲,它们含有一个包括核间轴在内的节面.两条 $2p_x$ 轨道相互重叠形成成键和反键 π 轨道,两条 $2p_y$ 轨道相互重叠也得到同样结果.这种重叠模式产生两对二重简并能级(图 2.7).

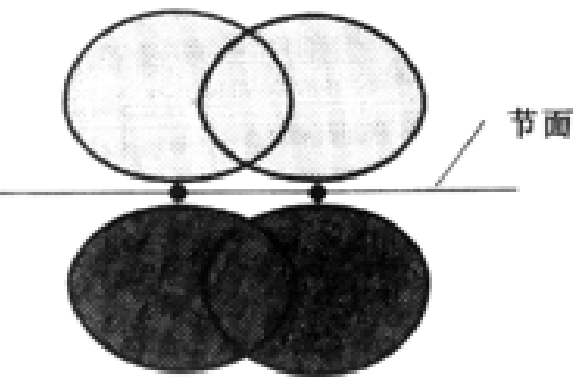


图 2.9 两个 p 轨道重叠形成 π 轨道,该轨道具有将核间轴包括在内的一个节面(这里是垂直于纸面的一个面).

用分子轨道描述双原子分子的方法可归纳如下:

1. 从一个基组中的 N 个原子轨道出发构成 N 个分子轨道(第 2 周期的 $N=8$).
2. 8 条轨道按其对称性分为两组:4 条为 σ 轨道,另外 4 条为 π 轨道.
3. 4 条 π 轨道中包括一对二重简并的成键轨道和一对二重简并的反键轨道.
4. 4 条 σ 轨道的能级跨度很大:1 条为强成键轨道,1 条为强反键轨道,另 2 条轨道的能级处于上述两种极端情况之间.
5. 能级实际位置的确定有赖于电子吸收光谱、光电子能谱或计算方法.

图 2.10 中的轨道能级就是根据光电子能谱和计算结果(即 Schrodinger 方程的数字解)绘制的.由图可以看出: B_2 至 N_2 的轨道能级顺序就是图 2.11 中的顺序,对 O_2 和 F_2 分子而言,3 和 1 轨道的顺序倒了过来(参见图 2.7).

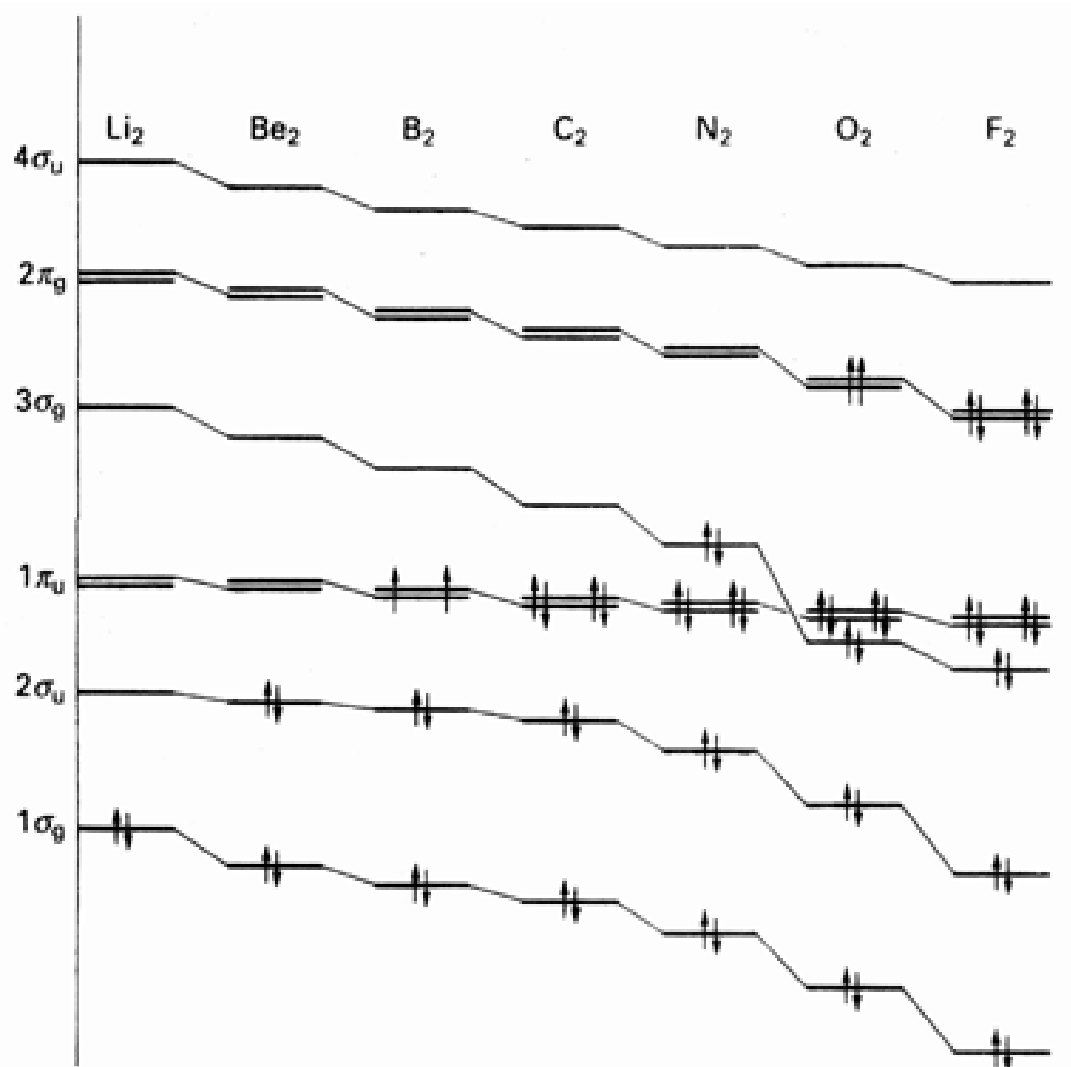


图 2.10 第 2 周期同核双原子分子 (由 Li_2 至 F_2) 轨道能级的变化

能级顺序颠倒的现象与该周期右部元素 $2s$ 和 $2p$ 轨道能级间距离加大有关. 量子力学的一个原理是能量接近的波函数之间混合程度最强. 因此, 随着 s 和 p 轨道能级距离的增大, 分子轨道越来越接近纯 s 轨道和纯 p 轨道的性质. s 与 p 轨道能级之间距离越小, 分子轨道中含有的混合成分就越多.

如果我们讨论的是含有两个相邻 d 金属原子的配合物 (如 $[\text{Cr}_2\text{O}_7]^{2-}$), 还应该考虑 d 轨道成键的可能性. d_{z^2} 轨道相对于核间轴 (z 轴) 呈圆柱形对称, 因此对由 s 和 p_z 形成的轨道有贡献; d_{yz} 和 d_{zx} 轨道沿键轴看上去很像 p 轨道, 因此对由 p_x 和 p_y 形成的轨道有贡献; $d_{x^2-y^2}$ 和 d_{xy} 轨道较特殊, 讨论到现在我们还未遇到过与之相应的轨道. 它们能与另一个原子上的匹配轨道重叠形成一组二重简并的成键和反键轨道 (图 2.12, 轨道具有两个相互垂直的节面, 其交线为分子的核间轴). 由节 8.9 将会看到, 轨道在讨论金属原子间的成键和用四重键描述配合物 (如 $[\text{Cr}_2\text{O}_7]^{2-}$) 时很重要.

对同核双原子分子而言, 标记出分子轨道相对于分子对称中心的反演对称性是非常有用的 (尤其是对于光谱的讨论). 反演操作的程序为: 从分子中任一点出发画一条通向分子中心的直

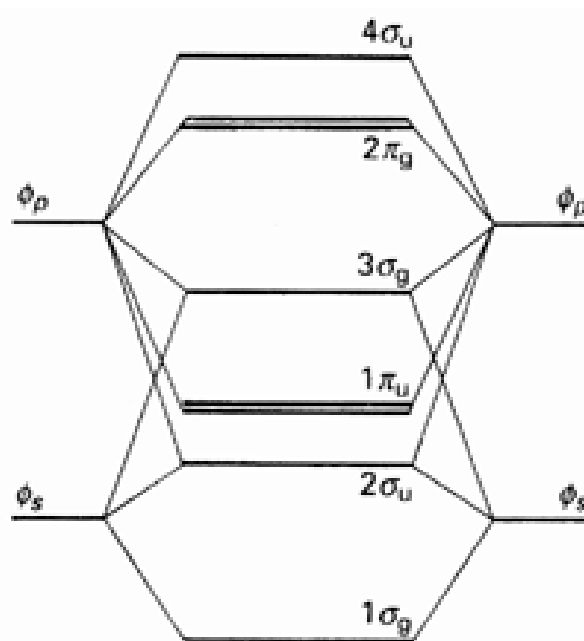


图 2.11 同核双原子分子从 Li_2 到 N_2 的轨道能级顺序

线,然后将该直线延伸至分子中心另一侧与中心等距离的另一点.经反演操作不发生变化的轨道称之为 g(gerade,偶);符号发生变化的轨道则称之为 u(ungerade,奇).因此,成键 轨道是 g,而反键 轨道是 u(3).另一方面,成键 轨道是 u,而反键 轨道则是 g(4).图 2.7 和图 2.10 中已经使用了这些标记.

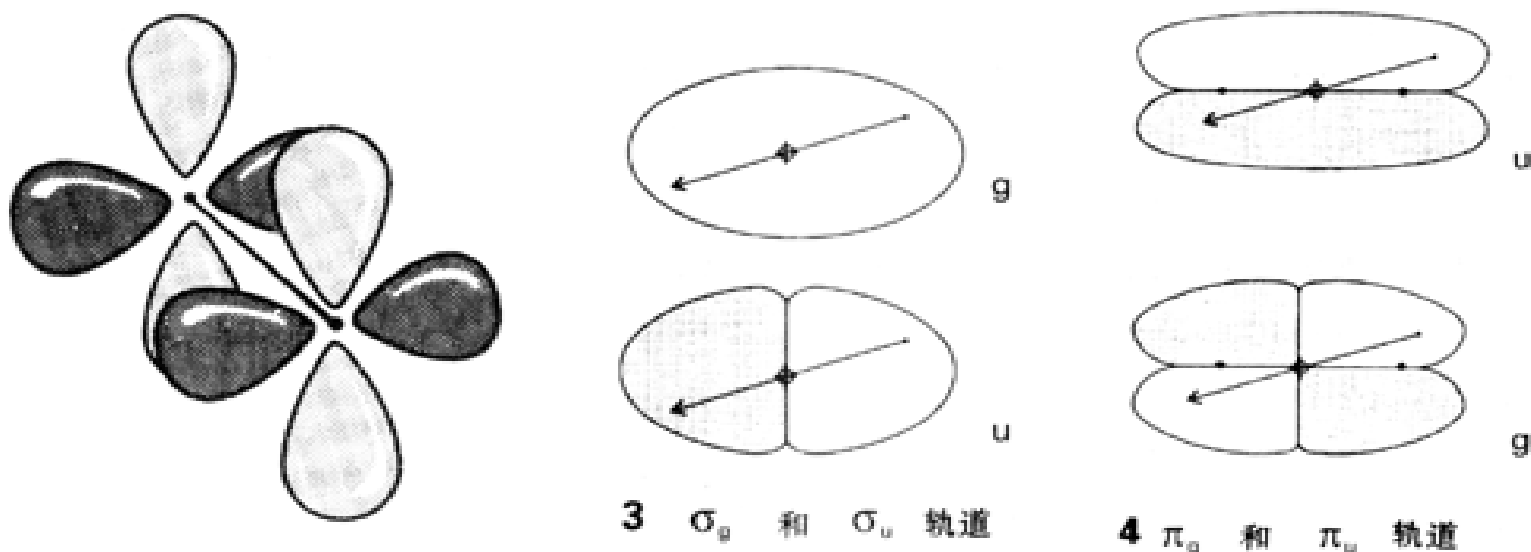
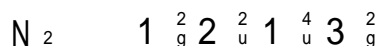


图 2.12 d 轨道重叠形成 轨道

2.4.2 分子中的构造原理

如同对原子的讨论一样,这里也结合能级图讨论分子中的构造原理.图 2.7 和图 2.11 所示的能级增高顺序就是电子占据轨道的顺序.每个轨道最多可以容纳 2 个配对电子,遇到简并轨道时则分占轨道,此时半满轨道中的电子自旋平行.

除了极少数例外,这些规则可导出第 2 周期双原子分子的实际基组态.例如, N_2 分子(具有 10 个价电子)的电子组态是

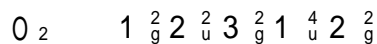


分子电子组态的写法也像原子电子组态一样:轨道按能量增加的顺序排列,每个轨道上的电子数目用上标标明.

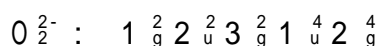
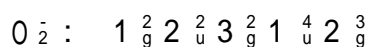
例题 2.5 写出双原子分子的电子组态

题目 写出氧分子 O_2 、超氧基 O_2^- 、过氧基 O_2^{2-} 的基态电子组态.

答案 O_2 分子有 12 个价电子,填入前 10 个价电子得到类似于 N_2 的组态,只是 1_u 与 3_g 能级顺序发生了倒转(参见图 2.10).下一个应该占据的轨道是二重简并的 2_g 轨道,余下的两个电子应以自旋平行的方式分占这两个轨道:



基组态含有两个处于不同 轨道的未成对电子使 O_2 显示顺磁性. 2_g 轨道还可以容纳两个电子.因此



(这里假定氧分子离子的轨道能级顺序与氧分子相同,实际情况可能不是这样.)

自测题 2.5 写出 S_2^{2-} 和 Cl_2 的价电子组态.

最高占有分子轨道(HOMO)是按照构造原理最后被占据的分子轨道,最低未占分子轨道(LUMO)则是紧接其后的能量较高的分子轨道.二者一起构成分子的前线轨道.图 2.10 中 F_2 的 HOMO 是 $2g$, LUMO 是 $4u$; 而 N_2 的 HOMO 是 $3g$, LUMO 是 $2g$. 我们将越来越多地看到前线轨道在结构和动力学研究中所起的特殊作用.

分子结构的另一个基本特性是分子势能曲线即分子能量随核间距变化的曲线(图 2.13). 图上所示的曲线是基态双原子分子的典型形式, 分子能量(分子中所有电子的联合效应)随两个原子的接近和键的形成而下降. 然而, 核间距小于某个数值时能量又开始上升, 这是因为电子在核间区域的集聚不足以克服核之间的排斥. 曲线的极小点对应于分子的平衡键长 R_0 (在此之前本书将其简单地称之为“键长”), 极小点的深度表示为 D . 极小点越深表明原子键合得越强. 阱的陡度表明分子能量随着键的拉伸或压缩而变化的快慢, 它决定着键的力常数, 并和原子质量一起决定着分子的振动频率.

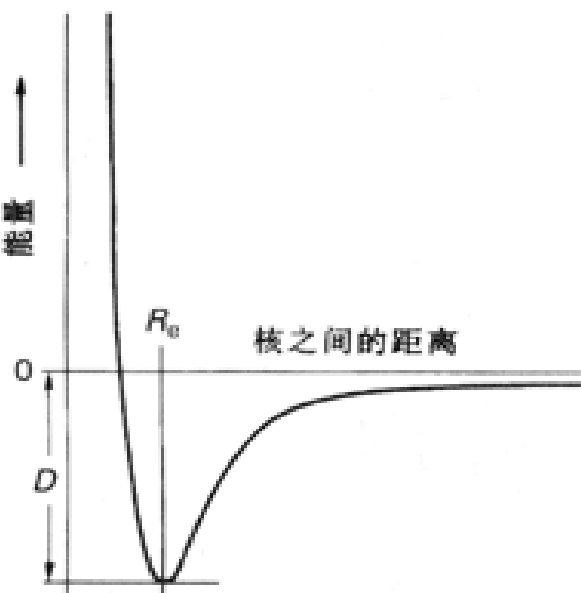


图 2.13 分子势能曲线. 它表明分子总能量怎样随核间距的改变而变化.

2.5 异核双原子分子

与同核双原子分子不同, 异核双原子分子中每个原子轨道对分子轨道的贡献不相等, 而每条分子轨道的形式仍与同核双原子分子相似:

$$= c_A (A) + c_B (B) + \dots$$

未写出来的轨道包括能形成和键的对称性匹配的所有其他轨道, 但它们的贡献较写出来的这两条价轨道小得多. 不同于同核物种的是, 系数 c_A 和 c_B 的量值不再相等. c_A^2 大于 c_B^2 时分子轨道主要由 (A) 组成, 该轨道上的电子在原子 A 附近比在原子 B 附近出现的概率大; c_B^2 大于 c_A^2 时情况恰好相反.

2.5.1 不同原子构筑的分子轨道

通常发生的情况是:

对成键分子轨道的较大贡献来自电负性较大的原子.

这是因为成键电子在这个原子附近(能量上有利的区域)出现的概率更大些. 极性共价键的一种极端情况是形成离子键, 前者的电子对不等程度地为两个原子所共享, 后者的电子对完全由一个原子所控制.

原子轨道对反键分子轨道的贡献正好相反:

电负性较小的原子对反键分子轨道的贡献更大些(图 2.14).

即, 反键电子更多地出现在靠近低电负性原子的轨道中(能量上不利的区域).

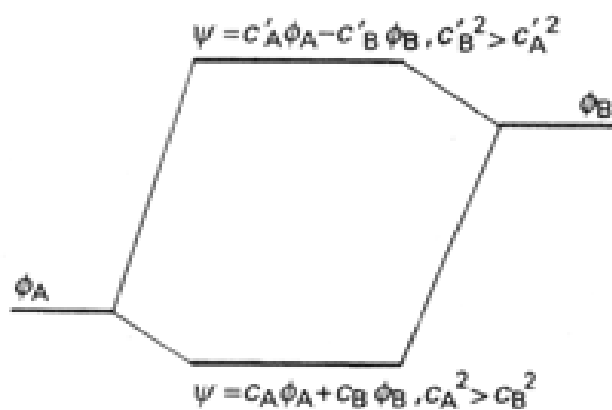


图 2.14 能量不同的两个原子轨道重叠. 能量较低的分子轨道主要由能量较低的原子轨道所组成, 反之亦然. 此外, 这种组合引起的分子轨道能级位移也小于它们具有相同原子轨道能级时产生的位移.

与同核双原子分子的第二点差别是由两个不同原子上两组轨道的能量失配引起的. 前面已经讲到两个能级的相互作用随能级差的增大而减小. 这种依赖关系暗示下述一般原理:

异核分子中由不同原子的轨道重叠引起的能级降低不像同核分子中由相同能级的轨道重叠引起的能级下降那样显著.

然而这并不意味着 A B 键必然弱于 A A 键, 因为其他因素(轨道的大小、接近的程度等)也是重要的. 例如 N_2 的等电子物种 CO 的键焓(1070 kJ mol^{-1})就大于 N_2 (946 kJ mol^{-1}).

2.5.2 氟化氢

作为实例这里先介绍一个简单的异核双原子分子 HF. 可用于形成分子轨道的价轨道是 H 的 1s 轨道与 F 的 2s 和 2p 轨道; 提供给分子轨道的价电子共 8 个(即 $1 + 7$).

HF 的 轨道由 H 的 1s 轨道与 F 的 2s 和 2p_z 轨道重叠组成(z 为核间轴). 3 个原子轨道组成如下形式的 3 个 分子轨道:

$$= c_1 1s(H) + c_2 2s(F) + c_3 2p_z(F)$$

F 原子上留下两个未受影响的轨道 2p_x 和 2p_y, 这是因为他们为 对称, 而 H 原子价轨道没有这种对称性. 轨道在此作为既无成键性质也无反键性质的非键轨道, 局限在单个原子上.

由此产生的能级图示于图 2.15.1 成键轨道主要具有 F 的 2s 轨道的特征(与 F 的高电负性相一致), 2s 能量是如此之低, 以致在由之参与形成的成键轨道中起主要作用. 2 轨道基本上是局限在 F 原子上的非键轨道, 其电子密度大部分位于 F 原子上背着 H 原子的一端, 所以几乎不参与成键. 3 是反键轨道, 主要具有 H 的 1s 轨道的特征: 这个 1s 轨道能量相对较高(与 F 的轨道相比), 对高能级的反键分子轨道的贡献也就大.

8 个价电子中的 2 个进入 1 轨道形成原子间的键. 其余 6 个进入 2 和 1 轨道; 这些轨道基本上是局限在 F 原子上的非键轨道. HF 分子的组态是 $1^2 2^2 1^4$. 一个重要特征是所有电子占据着主要属于 F 的轨道. 因此可以预期 HF 是极性分子(F 原子带部分负电荷), 这种预言与观测到的偶极矩 1.91 D 是一致的. 遗憾的是, 用简单的分子轨道理论计算分子偶极矩并不成功, 甚至进行定性的分析也困难重重.

2.5.3 一氧化碳

一氧化碳(及其等电子的 CN^- 离子)的分子轨道能级图比 HF 复杂些, 因为两个原子都有 2s

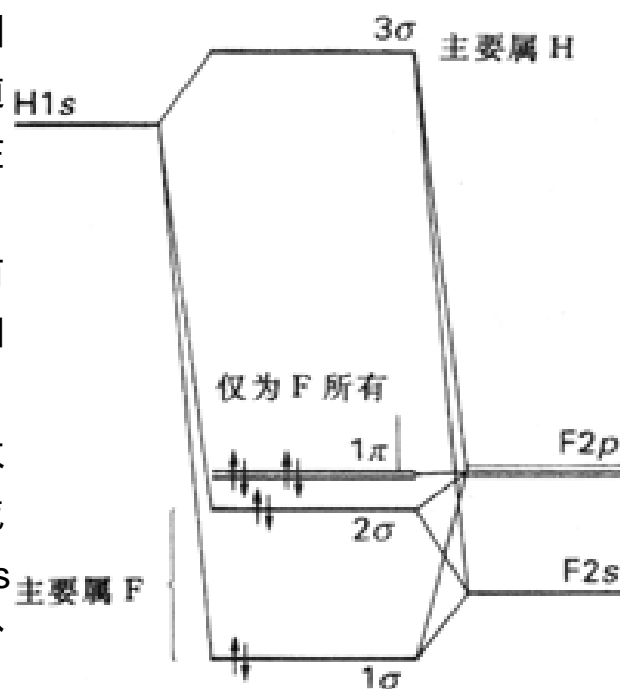


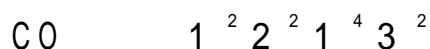
图 2.15 HF 的分子轨道能级图. 原子轨道的相对位置反映了各自的电离能.

在国际单位制(SI)中, 偶极矩的单位是以库仑为单位的电荷与以米为单位的距离的乘积, 即 $C \cdot m$. 然而使用非国际单位制的“德拜”更方便, 其原始定义以静电单位制为基础, 转换关系式是:

$$1 \text{ D} = 3.336 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot m$$

相距 1 的电荷 e 与 $-e$ 产生 4.8 D 的偶极矩. 大多数情况下的偶极矩小于此值, 因为它们由分数电荷所产生; 有代表性的值接近 1 D .

和 2p 轨道参与形成 σ 和 π 轨道. 能级图示于图 2.16, 基态组态为



CO 的 HOMO 是 3, 主要由 C 原子的非键孤对构成. LUMO 是二重简并的一对反键 π^* 轨道, 主要具有 C 原子 2p 轨道的特征. 前线轨道的这种组合方式非常重要, 我们将会明了这就是 d 区元素容易形成金属羰基化合物的原因之一 (第 16 章). 金属羰基化合物中 CO 的 HOMO 孤对轨道参与形成 σ 键, 而 LUMO 反键 π^* 轨道参与形成与金属原子的 π 键.

尽管 C 与 O 之间的电负性差比较大, 但 CO 偶极矩的实验值却很小 (0.1D). 而且, 尽管 C 的电负性比较小, 偶极的负端却在 C 原子上. 这种奇特现象产生于孤对与成键电子对复杂的分配关系. 如果因为成键电子主要集中在 O 原子一侧而推断 O 必然是偶极的负端, 这种推断就是错误的. 判断失误的原因在于忽略了 C 原子上孤对的平衡效应. 分子中反键轨道被占据的情况下, 用电负性判断极性尤其不可靠.

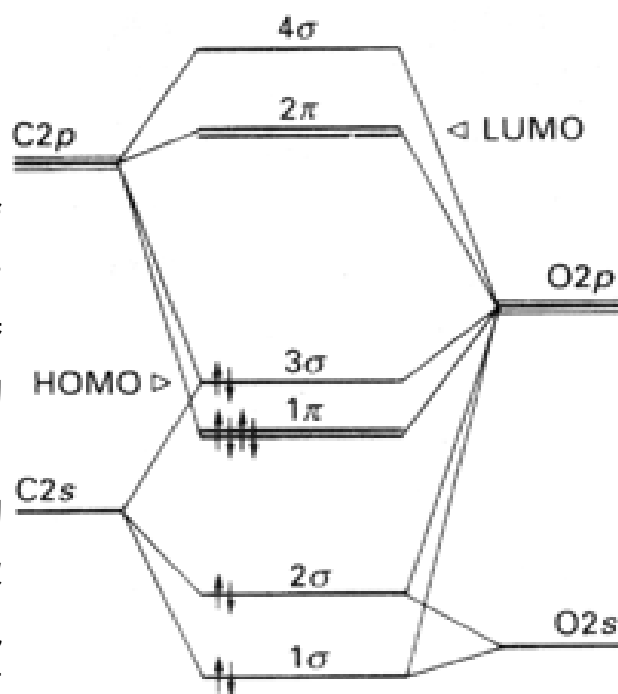
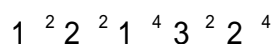


图 2.16 CO 分子轨道能级图

例题 2.6 说明异核双原子分子的结构

题目 卤素原子间形成卤素互化物, ICl 是一个例子. 试写出 ICl 的基态结构.

答案 首先识别用以构成分子轨道的原子轨道, 它们是 Cl 的 3s 和 3p 价轨道以及 I 的 5s 和 5p 价轨道. 像对第 2 周期元素所作的那样安排 σ 和 π 轨道 (图 2.17). 成键轨道主要显示 Cl 的特征 (Cl 的电负性更大), 而反键轨道主要显示 I 的特征. 共有 14 个价电子 (7+ 7) 待填充, 填充后得到的基态组态是:



自测题 2.6 用分子轨道描述次氯酸根离子 ClO^- 的结构.

2.6 键的性质

尽管分子轨道理论与分子的 Lewis 描述看上去大不相同, 但分子轨道理论的确能够说明后者的许多特征. 如前所述, 有助于形成化学键的每条轨道最多只能容纳 2 个电子, 因而形成化学键时几乎总是涉及一对电子. 现在我们引入“键级”以扩充这个概念.

2.6.1 键级

提出键级 (B.O.) 概念是想要从分子轨道角度判断分子中一对原子间的成键数, 也想要说明分子轨道理论的处理与 Lewis 概念之间的联系. 键级实际上等同于共用电子对, 我们在前面将一个共用电子对算作一个“键”. 反键轨道中电子对好像两个原子之间形成的“相反的键”. 更确切地说, 键级定义为“净”成键电子对的数目:

$$\text{B.O.} = (1/2) \times \{ (\text{成键轨道中的电子数目}) - (\text{反键轨道中的电子数目}) \}$$

例如对 $\text{N}_2 (1^2_g 2^2_u 1^4_g 3^2_g)$ 分子而言, 由于 g 和 u 是成键轨道而 u 是反键轨道, 则

$$\text{B.O.} = (1/2) \times (2 + 4 + 2 - 2) = 3$$

键级为 3 对应于三重键分子,这与 Lewis 结构 $\text{N} \equiv \text{N}$ 相一致。 N_2 是离解焓最高的分子之一 ($+946 \text{ kJ mol}^{-1}$),这一事实反映了 N_2 分子的高键级。 N_2 的等电子体 CO 分子的键级也是 3,与 Lewis 结构 $\text{C} \equiv \text{O}$ 相一致。

N_2 失去电子成为分子正离子 N_2^+ ,其键级减小到 2.5,同时伴随着键强的降低(降至 855 kJ mol^{-1})。键长也从 N_2 的 1.09 增到 N_2^+ 的 1.12。 F_2 的键级为 1,符合 Lewis 结构 $\text{F}-\text{F}$,说明两原子间形成单键。

键级的定义考虑到了电子成单占据轨道的可能性,例如 O_2 中 3 个电子占据 $2\sigma_g$ 反键轨道,因而键级是 1.5。等电子分子和离子一般具有相同的键级,例如 F_2 和 O_2^{2-} 的键级都是 1,而 N_2 和 NO^+ 的键级都是 3。

2.6.2 键性质的相关性

键强与键长之间以及它们二者与键级之间都具有相关性。

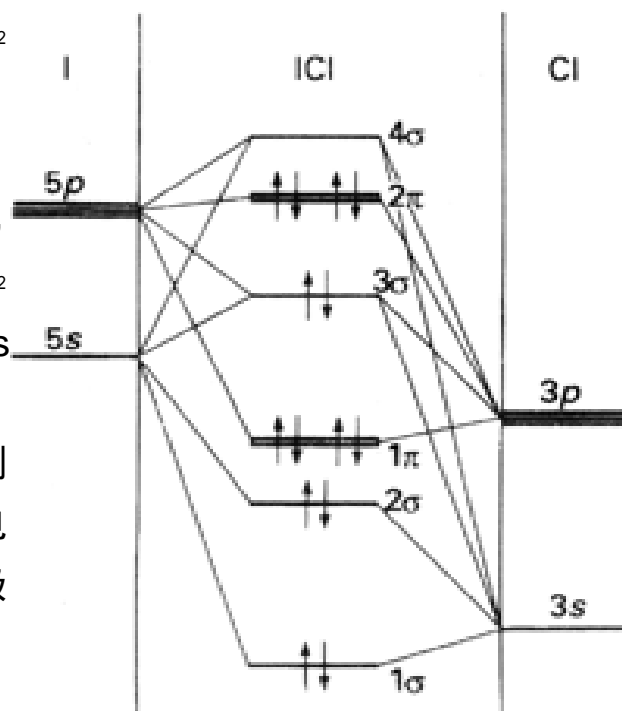


图 2.17 ICl 的分子轨道能级示意图

两个特定原子之间的键焓随键级的增加而增加(图 2.18),而键长则随键级的增加而缩短(图 2.19)。

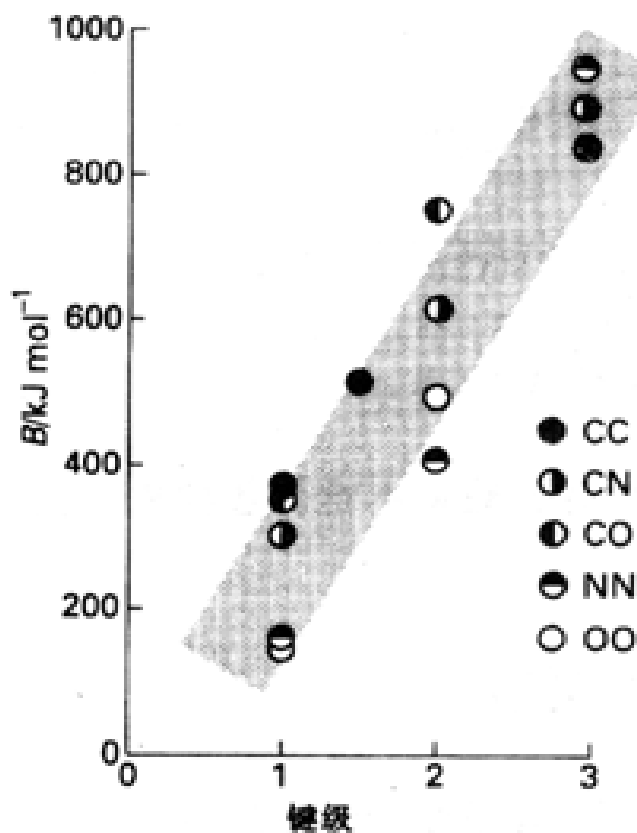


图 2.18 键级/键强相关

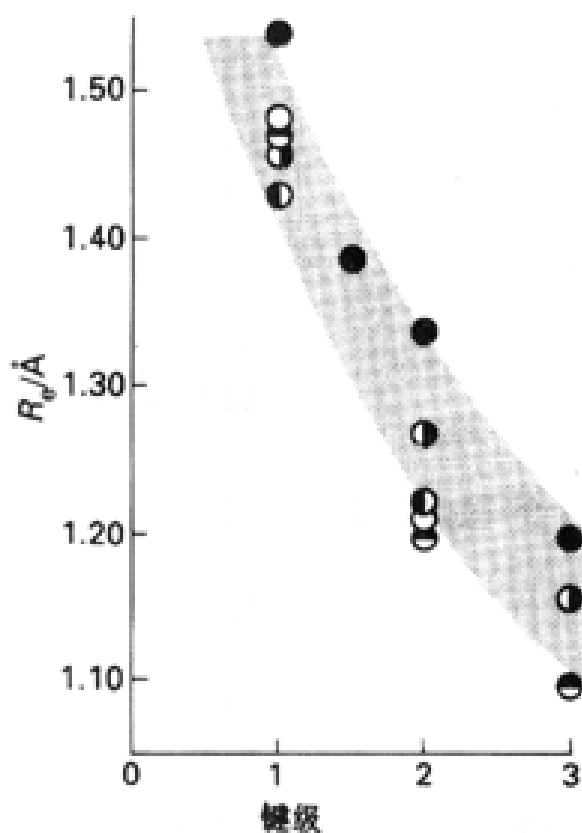


图 2.19 键级/键长相关(符号含义同图 2.18)

键长随键级变化的灵敏程度随元素不同而不同。第 2 周期中 $\text{C}-\text{C}$ 键的灵敏程度相对弱一些, $\text{C}=\text{C}$ 双键强度小于 2 倍 $\text{C}-\text{C}$ 单键的强度。这种差别在有机化学中产生了意义深远的后果,尤其是对于不饱和化合物的反应。它意味着乙烯和乙炔的聚合在能量上都是有利的(但无催化剂存在的情况下速率可能很慢),这一过程中消耗一定数量的重键而形成 $\text{C}-\text{C}$ 单键。

C—C 键的这种性质不能轻率地外推到其他元素的化学键上去。N=N 双键 (409 kJ mol^{-1}) 强度高于 2 倍 N—N 单键 (163 kJ mol^{-1})，而 N≡N 叁键 (945 kJ mol^{-1}) 比 5 倍单键的强度还要强。基于这种趋势，含 N=N 重键的化合物比仅含单键的聚合物或三维化合物更稳定。磷却不是如此，P—P、P=P 和 P≡P 的键焓分别为 200 kJ mol^{-1} 、 310 kJ mol^{-1} 和 490 kJ mol^{-1} 。在这种情况下，单键比相应数目的重键更稳定。例如，白磷中的每个 P 原子以 3 个单键结合成正四面体 P_4 分子，而不是以 P_2 分子的形式存在。

将上述两种与键级的相关结合起来就意味着：

对给定的一对原子而言，其键焓随键长的减小而增加 (图 2.20)。

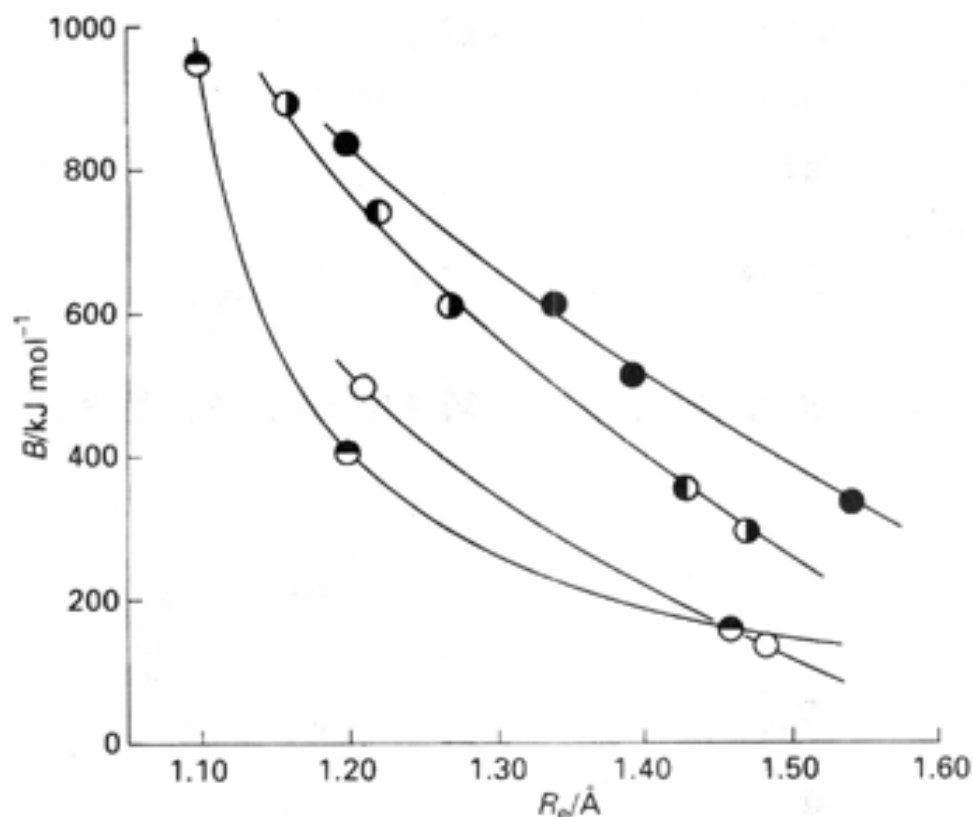


图 2.20 键强/键长相关 (符号的含义同图 2.18)

讨论分子的稳定性时应该记住这一有用的特点，因为键长数据不难从各种相互独立的资料得到。

多原子分子的分子轨道

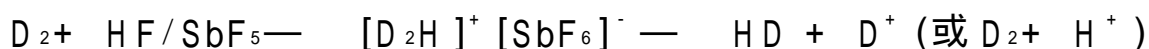
我们可按统一的方式用分子轨道理论讨论三原子分子、有限原子组成的集团和固体的电子结构。三种场合的分子轨道均与双原子分子的分子轨道相类似，唯一重要的差别在于所涉及的分子轨道是由更扩展的原子轨道基组构成的。正如前面讲到的那样，一定要记住： N 个原子轨道可以构成 N 个分子轨道。

节 2.4 中看到，将轨道按形状分组 (分为 σ 轨道和 π 轨道) 可以导出分子轨道能级图的一般结构，同一方法也可用于讨论多原子分子的分子轨道。然而，由于多原子分子的轨道形状比双原子分子复杂些，因而需要更有力的处理方法。因此将多原子分子的讨论分两阶段进行：本章用分子形状的直观概念构成分子轨道，下章讨论分子的形状以及对称性特征在构筑分子轨道中 (和其

他性质讨论中)的应用.本章提到的某些方法将要安排在下章作介绍.

2.7 分子轨道的构成

我们将从最简单的多原子物种 H_3^+ 和 H_3 着手了解多原子分子的某些主要特征.尽管无机化学中几乎不会遇到这两个物种,但由其导出的分子轨道却广泛存在于诸如 NH_3 等其他分子中(或以较隐蔽的形式存在于诸如 BF_3 分子中).瞬态气相 H_3^+ 物种已从光谱上检出,示踪实验表明 H_3^+ 还能以反应中间体存在于溶液中.例如气体 D_2 与 HF 和 SbF_5 的混合物(后面将要介绍这种混合物是一种“超酸”)之间的交换反应可能涉及瞬态中间体 D_2H^+ , 该中间体进一步分解生成 HD 或 D_2 :



与多原子分子相关的一个重要问题是:什么因素支配着它们的形状?

2.7.1 线形 H_3 分子

我们将要用以讨论 H_3 分子的基组是 3 个 H 原子的 3 条 $1s$ 轨道,分别标示为 $1s(\text{A})$ 、 $1s(\text{B})$ 和 $1s(\text{C})$. N 条分子轨道可由 N 条原子轨道构成,在此 $N = 3$. 线形 H_3 分子的 3 条分子轨道是 3 条原子轨道的组合,它们被示于图 2.21. 可以预期一种组合为强成键轨道、一种组合为强反键轨道、而第三种组合处于上述两种极端情况之间. 为简洁起见,我们将继续略去归一化常数,将其归一化形式放在脚注中.

具体计算表明三种组合中最强的成键轨道是

$$1 = 1s(\text{A}) + \frac{1}{2} 1s(\text{B}) + 1s(\text{C})$$

由于 H_A 与 H_B 、 H_B 与 H_C 之间都是成键组合,因而不难理解该轨道为什么是低能轨道. H_A 与 H_C 之间也是成键组合,但由于相互远离而不具有重要性. 1 轨道叫做 1σ 是因为绕分子轴呈圆柱形对称,下一个较高能量的轨道也是 2σ 轨道:

$$2 = 1s(\text{A}) - \frac{1}{2} 1s(\text{C})$$

由于中间的一个原子对分子轨道的形成无贡献而两端的轨道相距又太远(其相互作用可以忽略),该轨道因之称为非键轨道,电子占据时分子能量既不降低也不升高. 这一基组还构成第 3 个 3σ 轨道:

$$3 = 1s(\text{A}) - \frac{1}{2} 1s(\text{B}) + 1s(\text{C})$$

该轨道的两对相邻原子都是反键组合,因而在这 3 个轨道中能量最高. 读者应当记住这 3 条轨道(1、2、3)所显示的一个重要特点:

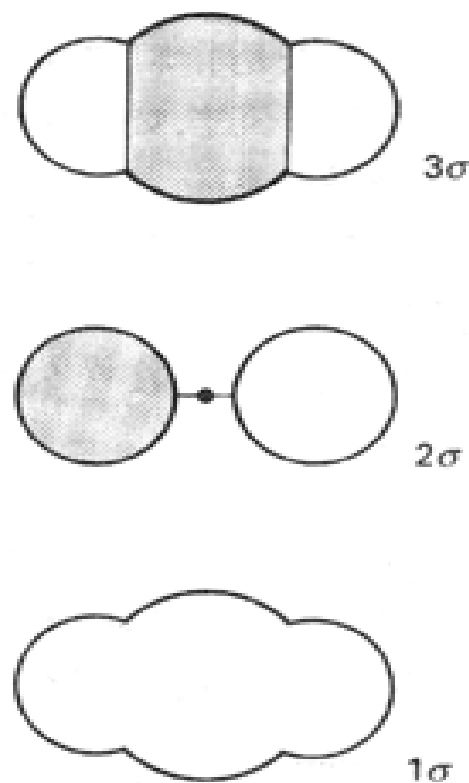


图 2.21 由 H 的 $1s$ 轨道重叠而成的 3 条线形 H_3 分子轨道 (本章图形均以白色与灰色表示相反的波函数符号)

如果忽略轨道重叠,这 3 个轨道的归一化形式是

$$\begin{aligned} 1 &= (1/2) \left(\frac{1}{2} \text{A} + \frac{1}{2} \text{B} + \text{C} \right) \\ 2 &= (1/2) \left(\text{A} - \text{C} \right) \\ 3 &= (1/2) \left(\text{A} - \frac{1}{2} \text{B} + \text{C} \right) \end{aligned}$$

分子轨道的能量通常随着相邻原子间节面数增加而增高。
这是由于随着节面的增加电子越来越被排斥在核间区域之外。

2.7.2 三角形 H_3 分子

假定 H_3 是等边三角形, 3 条分子轨道的形式与线形分子相同, 但线形分子中叫做 2 和 3 的轨道在此具有相同的能量。尽管不能立即明显地看出这种关系, 但群论分析(见第 3 章)表明二者事实上是严格简并的。通过下面一段论述读者可以相信这种关系至少是合理的。

如果三角形分子中 A 和 C 相互贴近(图 2.22), 它们之间形成的 2 轨道为反键组合, 其能量高于线形分子的对应轨道。另一方面, 3 轨道中 A 与 C 之间为成键组合(A 与 B、B 与 C 之间仍是反键), 因而其能量低于线形分子的 3 轨道。随着分子从线形向三角形转化, 这两条轨道的能量相互接近; 当所有 3 个 H-H 距离相等时, 这两个能级也就相等了。

本来是指轨道具有圆柱形 $C_{\infty v}$ 对称性, 因而严格说来在三角形分子中不再适用。不过, 如果我们只关心任何两个相邻原子之间的成键方式, 继续使用符号 σ 和 π 往往非常方便。应当牢记, 非线形多原子分子中使用这些符号时是指轨道的局部对称性, 即相对于某一特定的键轴而不是相对于整个分子的对称性。

根据轨道对称性标记多原子分子轨道的方法将在第 3 章介绍, 现在需要知道的只是:

- a、b 表示非简并轨道
- e 表示二重简并轨道
- t 表示三重简并轨道

这些字母有时需要添加下标或上标, (如 a_1, b, e_g 和 t_2), 这是因为有时必须根据更详尽的对称性分析将不同的 a、b、e 和 t 轨道相区分。所有这些都将在第 3 章作说明。

我们叫做 1 的轨道是非简并轨道则被标作 a; 二重简并轨道 2 和 3 标作 e。因而这些轨道是:

$$\begin{aligned} a_1 &= 1s(A) + 1s(B) + 1s(C) \\ e &= \begin{aligned} &1s(A) - 1s(C) \\ &1s(A) - 2 \cdot 1s(B) + 1s(C) \end{aligned} \end{aligned}$$

键角由 180° (线形) 变为 60° (等边三角形)、线形分子的 σ 轨道演变为等边三角形的 a 和 e 轨道的过程中这 3 条轨道的能量可由计算得到。反映这种变化的图形(图 2.23)称为相关图。我们将会看到, 这类图形对了解多原子分子的形状、光谱和反应有重要作用。

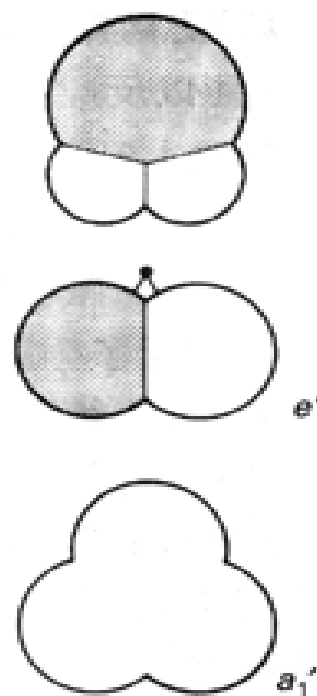


图 2.22 由 H 的 1s 轨道重叠而成的等边三角形 H_3 分子的 3 条分子轨道

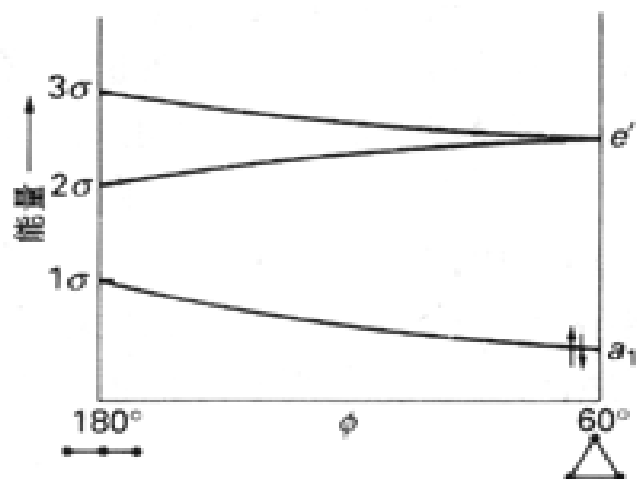


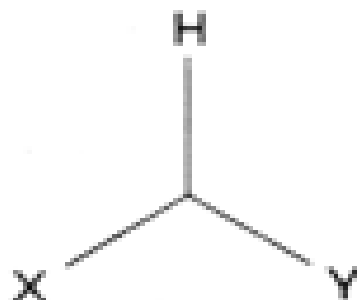
图 2.23 H_3 分子的轨道相关图(该图表明随着由线形向等边三角形转化时轨道能量是怎样变化的)

2.7.3 H_3^+ 的电子组态

既然已经知道分子轨道的形式和相对能量,就不难推断 H_3^+ 这个二电子分子离子在任何键角时的电子组态.

两个电子都应占据最低能级的轨道.线形 H_3^+ 分子为 1^2 组态;等边三角形分子则为 a^2 组态.只有通过详细计算才能确定哪一种几何构型能量最低,然而不妨注意以下事实:所有 3 个原子两两之间的 a 轨道都是成键组合,而 1 轨道中只有 A 与 B、B 与 C 之间为成键组合.这一事实暗示等边三角形结构能量较低.事实正是如此,光谱数据和数字计算都表明 H_3^+ 为等边三角形构型,电子组态为 a^2 .

重要的一点是:如图 2.22 中看到的那样, a 轨道均等地分布于所有 3 个原子,线形分子的 1 也基本如此.因此,两个场合都是两个电子将一簇原子结合在一起.换言之,从成键(或反键)作用影响到多个原子而不局限于两个原子这一意义上讲,上述分子轨道是离域轨道. H_3^+ 分子离子事实上是三中心二电子键(3c- 2e 键;只用 2 个电子将 3 个核结合在一起)中最简单的例子,通常用三“幅条”形式表示其结构(5).3c- 2e 键并不特别令人难以理解,它不过是形成离域分子轨道的自然结果.



2.7.4 原子链和原子环的分子轨道

上述概念很容易推广到 3 个以上原子构成的链和环以构成其分子轨道.为了给后面的讨论打基础,本节先讨论由链上原子的 s 轨道组合而成的 轨道.后面将会看到我们还可以处理某些大分子例如二苯铬,这些分子是由中心金属原子的轨道与和我们将要构筑的轨道相类似的轨道组合而成的.

由 3 个、4 个和 5 个 s 轨道组合而成的这种分子轨道示于图 2.24,3 个 s 轨道组合的情况完全等同于刚刚讨论过的 H_3 体系.线性组合中原子轨道的相对符号用阴影和空白相区分,图中圆圈的大小近似地表示分子轨道中的系数的大小.例如,小圈表示对构成分子轨道贡献小的原子轨道.分子轨道按能级增高的顺序排布,最低能级的轨道安排在底部.这里提醒读者注意节面有规则的排列模式,分子轨道相似于振动弦的谐波的所有线形链都具有这种特征.前面已经介绍过分子轨道的另一共同特征,即能级随节面数的增多而增高.能级最低的轨道中相邻原子间无节面,最高的反键轨道中每对相邻原子间都有节面.

例题 2.7 构成多原子分子的分子轨道

题目 假定形成了 6 原子直线链,试给出构成其分子轨道的那些 s 轨道的线性组合.

答案 一种简单的方法是注意到分子轨道与振动弦波之间的相似性,可以先绘出表示弦的前 6 种振动的正弦波(图 2.25(a)),然后将曲线用表示各个原子的圆圈所代替(图 2.25(b)).圆圈的大小与相应位置上的振幅成正比,取波的符号为符号.

自测题 2.7 试构成 E_g 环的 分子轨道[下面将会看到 分子轨道也可用类似方法处理:圆圈表示作贡献的 p 轨道(从顶部观察)].根据这一说明,本自测题与双环辛四烯合铀的结构有关].

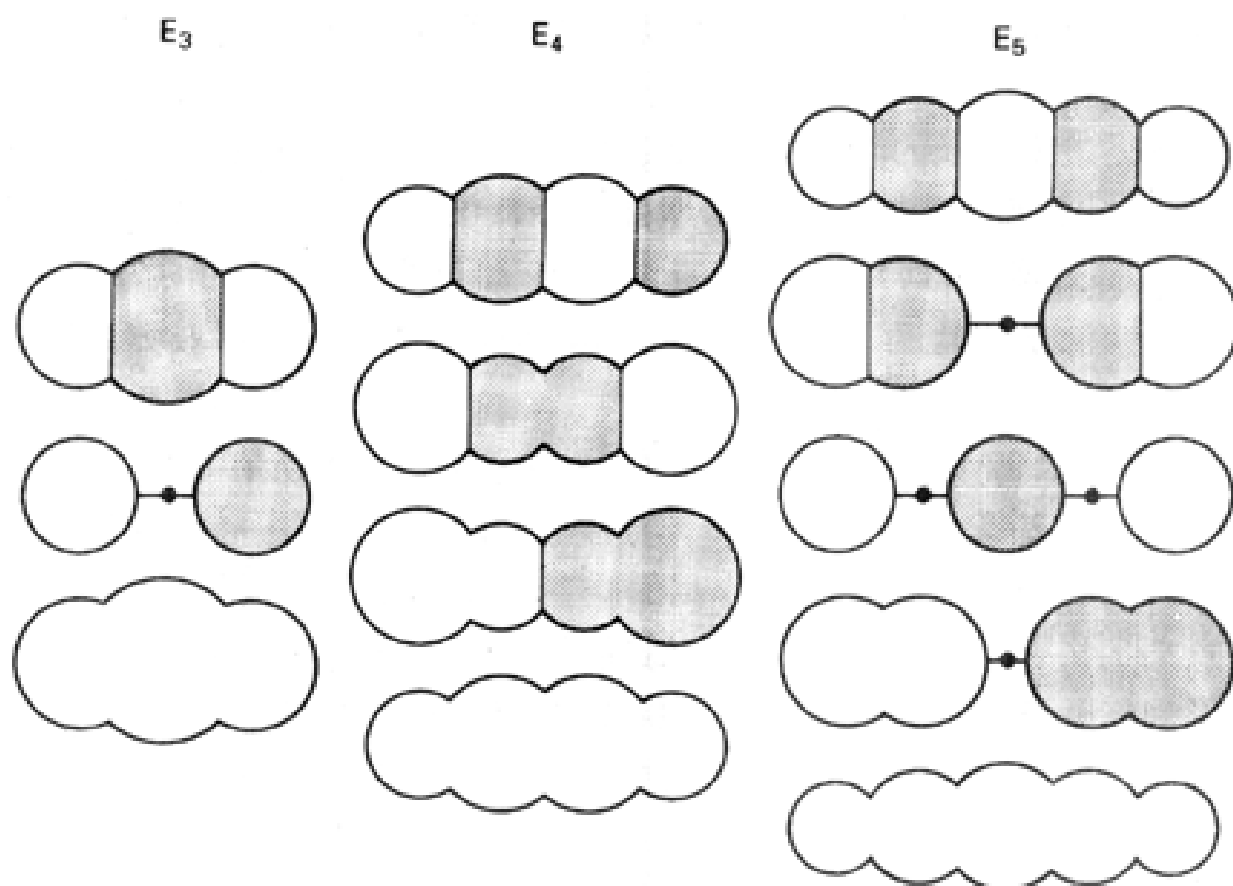


图 2.24 直线形原子链中轨道节面的性质. 白色和灰色表示相反的符号, 原子轨道的大小表示系数的大小. 空圈表示正瓣, 灰圈表示负瓣. 本图适用于沿分子轴的 s 轨道, 也适用于垂直纸面的 p 轨道 (从顶部观察).

注意到下述事实有助于了解分子轨道理论的适用范围: 由原子的 p 轨道重叠形成的轨道形式与图 2.24 中给出的形式基本相同, 不同点仅在于纸面上有一个节面. 这就是说, 只要我们将图看作从顶部观察的轨道并记住纸面上有个节面, 就可用图 2.24 中的轨道讨论轨道. 与之非常相似的一种图形还可用来讨论原子的“之”字形链, 例如用 E_3 (E 表示元素) 的图形讨论“V”字型烯丙基 (CH_2CHCH_2 CH_2CHCH_2) 和亚硝酸根离子 ($\text{O}-\text{N}-\text{O}^-$ $\text{O}-\text{N}-\text{O}^-$) 的轨道.

图 2.26 给出环体系对应的图形: 圆圈既表示 s 轨道, 也表示从顶部观察的 p 轨道, 两种情况下分别得到轨道体系和轨道体系. 环状体系的一个新特征是某些分子轨道为二重简并轨道 (例如三角形 H_3 分子这个最简单的环体系中即存在这种轨道). 环状 E_4 体系中轨道的简并性也许比 E_3 中的简并性更易为人们所理解, 因为分子只要旋转 90° 就能使两个简并轨道中的一个变成另一个. 像链体系一样: 节面越多, 反键特征越大, 轨道的能量也越高.

2.8 多原子分子分子轨道概述

本节介绍某些多原子分子的分子轨道, 并将讨论扩展到三维体系. 首先介绍三种重要情况下的分子轨道分析结果, 目的在于让读者了解对分子的电子结构 (尤其是对分子中成键原因) 而言, 理论必须说明些什么.

NH_3 的光电子能谱 (图 2.27) 给出多原子分子结构理论必须阐明的某些特征. 谱图上出现两个带, 电离能较低的一个带 (处在 11eV 的区域) 具有明显的振动结构, 该结构表明电子从其上

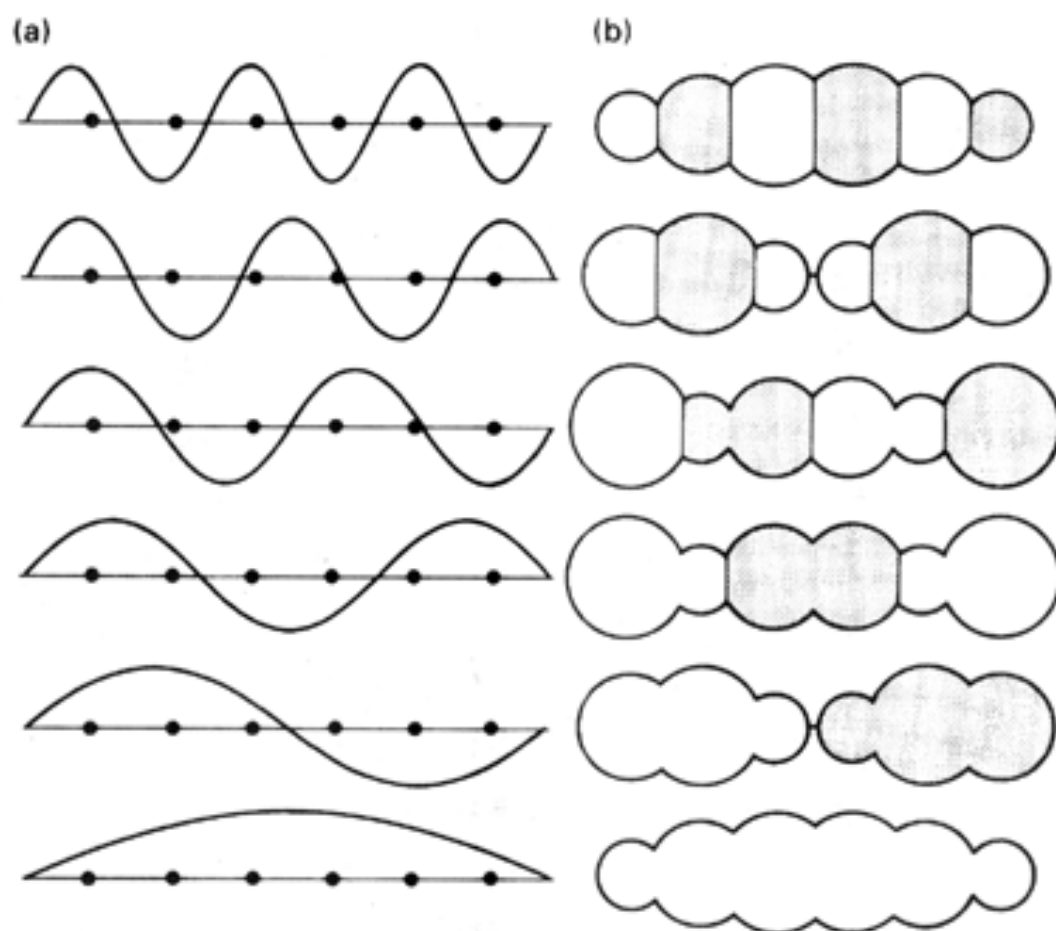


图 2.25 (a) 振动弦的前 6 个谐波, (b) 谐波所表示的分子轨道.

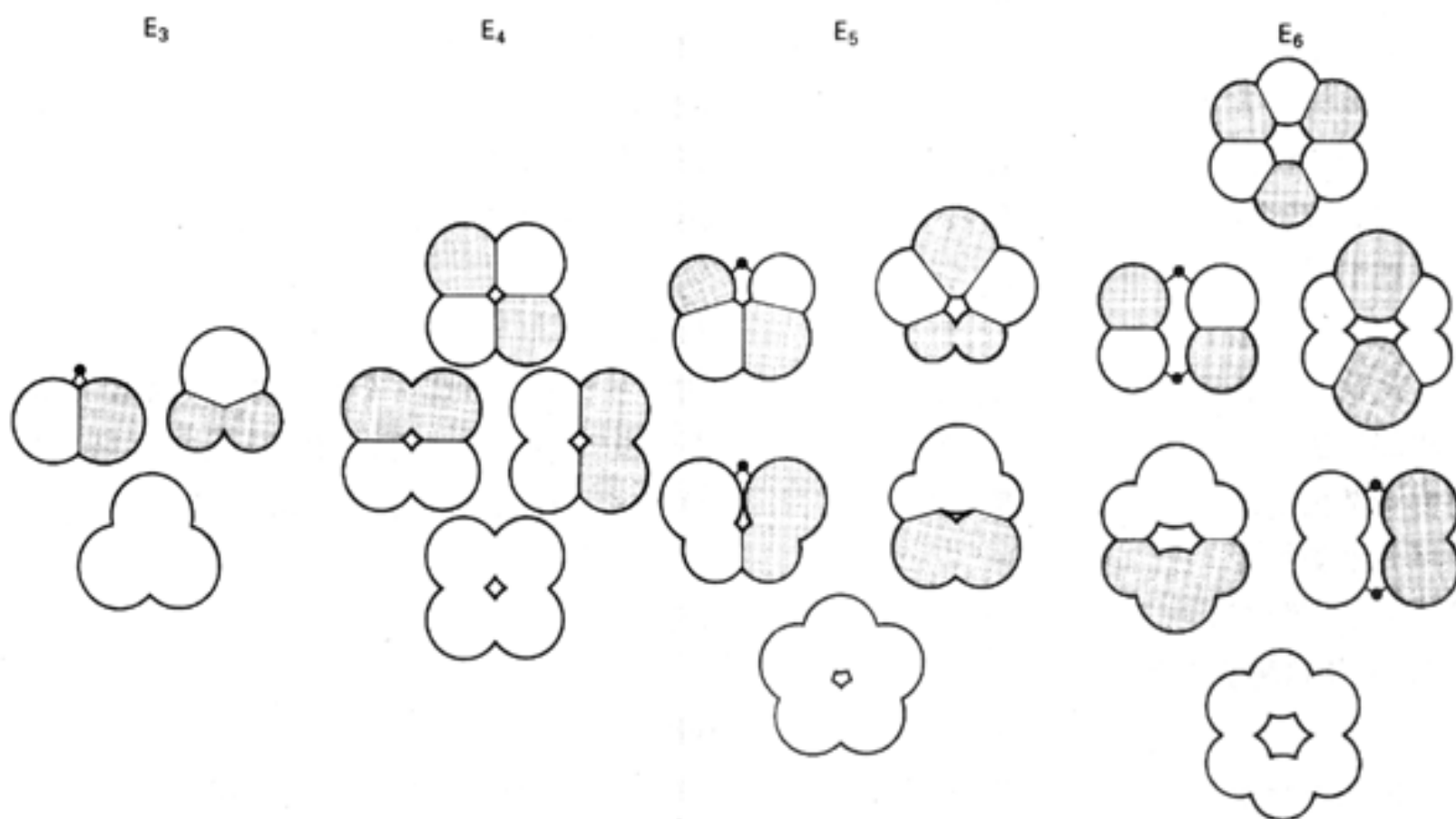


图 2.26 环状分子中 轨道节面的性质(图 2.24 中关于符号含义的说明在此也适用)

射出的那个轨道对决定分子形状起着相当重要的作用. 16 eV 区域的宽带是由结合得更牢固的电子产生的.

2.8.1 分子轨道的形成

H_3 分子的一些特点在后面要讨论的所有其他分子中同样存在. 任何情况下都可将给定对称性的分子轨道(例如线形分子的 σ 轨道)表示为能重叠形成这种对称性分子的所有原子轨道的求和:

$$\psi = \sum_i c_i \phi_i$$

式中 ϕ_i 是原子轨道, i 涉及到分子中各个原子. N 个原子轨道可以组成 N 个分子轨道, 而且:

1. 分子轨道的节面越多, 反键特征越强, 轨道能量也越高.
2. 非紧邻原子上的轨道以同号方式相互作用时(相长干涉)有微弱的成键作用(能量稍有降低), 以异号方式相互作用时(相消干涉)则有微弱的反键作用.

3. 能量较低的原子轨道组成的分子轨道能量也较低. (所以, s 轨道构成的分子轨道要比同一壳层 p 轨道构成的分子轨道能量低.)

例如为了说明 NH_3 分子光电电子能谱的特征, 我们需要构筑能容纳分子中 8 个价电子的分子轨道. 每个分子轨道都是 7 个原子轨道的组合: H 的 3 个 $1s$ 轨道、 N 的 $2s$ 轨道和 3 个 $2p$ 轨道. 7 个原子轨道共组成 7 个分子轨道, 轨道的形式示于图 2.28.

轨道构筑方法在第 3 章作介绍, 但如果沿着 NH_3 分子的重轴(定为 z 轴)方向进行观察则不难得到端倪. $\text{N } 2p_z$ 和 $\text{N } 2s$ 轨道均沿 z 轴呈圆柱形对称. 如果 H 的 3 个 s 轨道以与对方相同的符号重叠(即令图中全都具有相同的阴影), 它们就会与这种圆柱状对称相匹配. 这意味着可以构成下述形式的分子轨道:

$$\psi = c_1 (\text{N } 2s) + c_2 (\text{N } 2p_z) + c_3 \{ (\text{H } 1s_a) + (\text{H } 1s_b) + (\text{H } 1s_c) \}$$

从这 3 个轨道($\text{H } 1s$ 轨道的特定组合算一个轨道)出发可以构筑 3 条分子轨道(系数 c 值各不相同), 这 3 个轨道的形式示于图 2.28. N 与 H 之间没有节面的那条轨道能量最低, N 与 H 之间都有节面的轨道能量最高, 第三条轨道的能量居间. 这 3 条轨道为非简并轨道, 按能量升高的顺序分别被标为 $1a_1$, $2a_1$ 和 $3a_1$.

$\text{N } 2p_x$ 和 $\text{N } 2p_y$ 轨道相对于 z 轴具有 π 对称, 与对称性匹配的 $\text{H } 1s$ 线性组合轨道形成分子轨道. 例如这种叠加的一种形式是:

$$\psi = c_1 (\text{N } p_x) + c_2 \{ (\text{H } 1s_a) - (\text{H } 1s_b) \}$$

由图不难看出, $\text{H } 1s$ 轨道组合的符号与 $\text{N } 2p_x$ 轨道的符号相匹配. $\text{N } 2s$ 轨道不可能贡献于这种叠加, 因此只可能形成两种组合: 一个是 N 与 H 之间没有节面的组合, 另一种则有一个节面. 两个轨道中前者的能量较低些. 与 $\text{N } 2p_y$ 轨道之间也能形成类似的组合, 其结果是这两个轨道与刚刚讨论过的那两个轨道简并(这一结果是由第 3 章将要介绍的对称性论据导出的). 这种组合得到 e 轨道, 按能量增高的顺序标记为 $1e$ 和 $2e$.

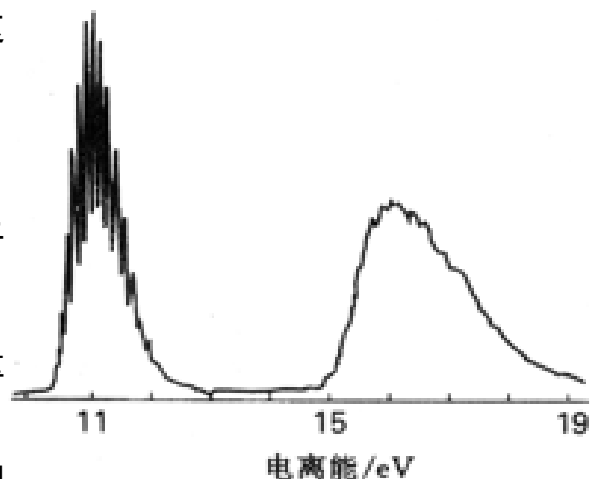


图 2.27 NH_3 的紫外光电子能谱(用 He 的 21 eV 的光电子照射)

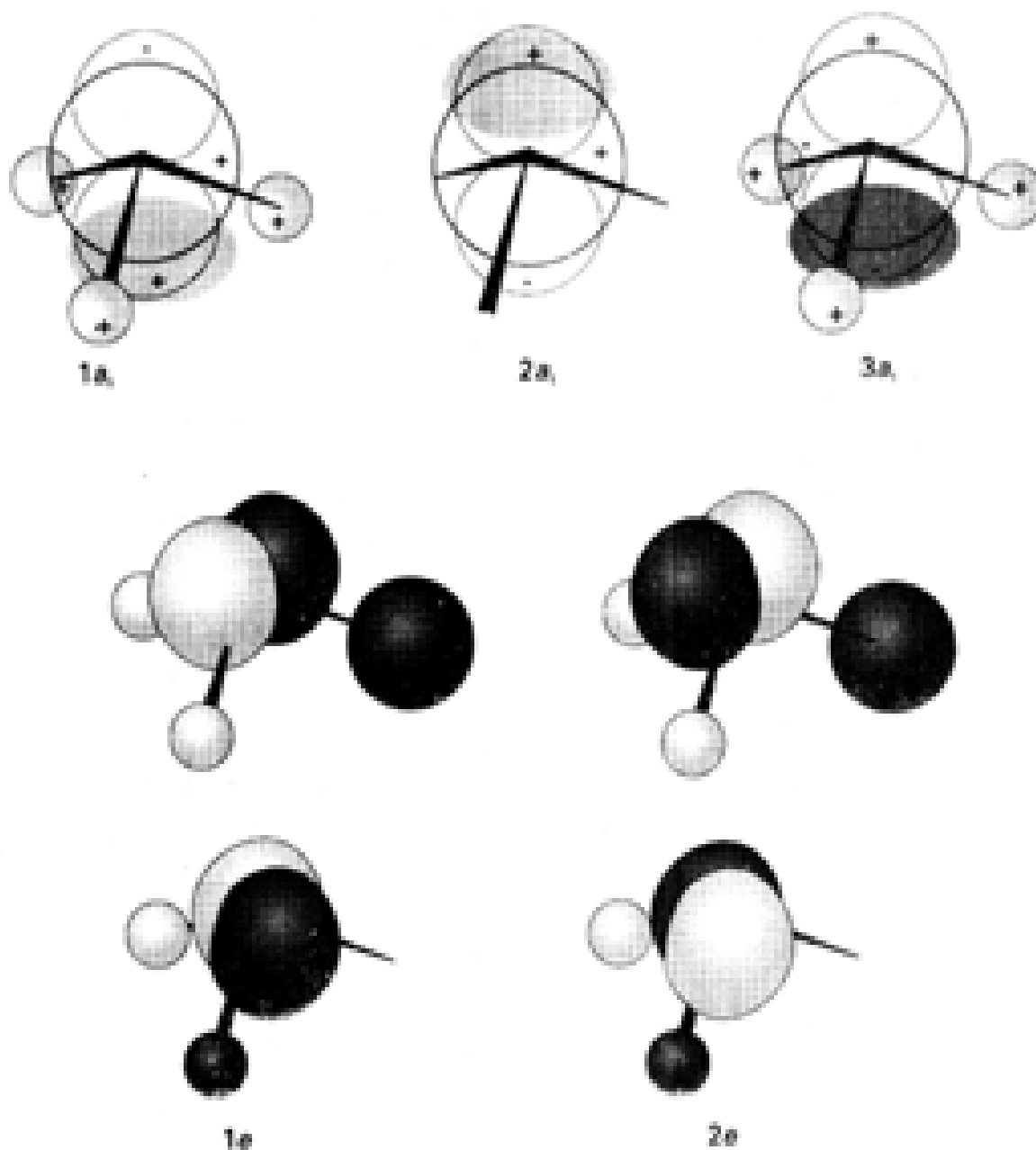


图 2.28 NH_3 的分子轨道. 3 个 a_1 轨道的符号明确地标示在图上, 淡阴影表示由 N 原子上 s 和 p 轨道之间的干涉而产生的轨道振幅的区域. 注意: $1a_1$ 中这种振幅的相位与 $3a_1$ 中相反. e 轨道中的轨道符号用深、浅阴影表示.

该分子轨道能级图的一般形式示于图 2.29. 各条轨道的实际位置 (特别是 a_1 轨道组和 e 轨道组的相对位置) 的确定只能通过计算或光电子能谱实验测定. 我们已经指出 11 eV 和 16 eV 两个峰的可能归属, 它们决定了两个已占轨道的位置. 第 3 个已占轨道超出了 21 eV 光子的能量范围, 不要忘记我们是用这种能量的光子获得能谱的.

光电子能谱与轨道中需要容纳 8 个电子的事实相一致. 这些价电子在不违反 Pauli 原理的前提下按由低到高的能级顺序进入分子轨道: 头两个填满 $1a_1$, 其次 4 个填满二重简并的 $1e$, 最后两个进入 $2a_1$ (计算表明 $2a_1$ 几乎为非键轨道并定域在 N 原子上). 基态电子组态为 $1a_1^2 1e^4 2a_1^2$. 由于电子未占据反键轨道, 因而 NH_3 分子是个稳定物种 (就分子能量低于组成原子能量的意义而言). 习惯上将 NH_3 描述为具有一对孤对电子的分子, 这一点在电子组态中也得到反映 (HOMO 是主要局限于 N 原子上的 $2a_1$ 轨道, 轨道中的两个电子对成键作用的贡献很小). 第 3 章将会看到孤对电子在决定分子形状方面起着很重要的作用, 光电子能谱图上 11 eV 带的强振动结构可对这一事实作解释: 由于 $2a_1$ 上发射电子后减弱了孤对的影响, 因而氨分子离子的形状

与 NH_3 本身明显不同. 因此, 能谱图上的振动结构是光离解作用引起的.

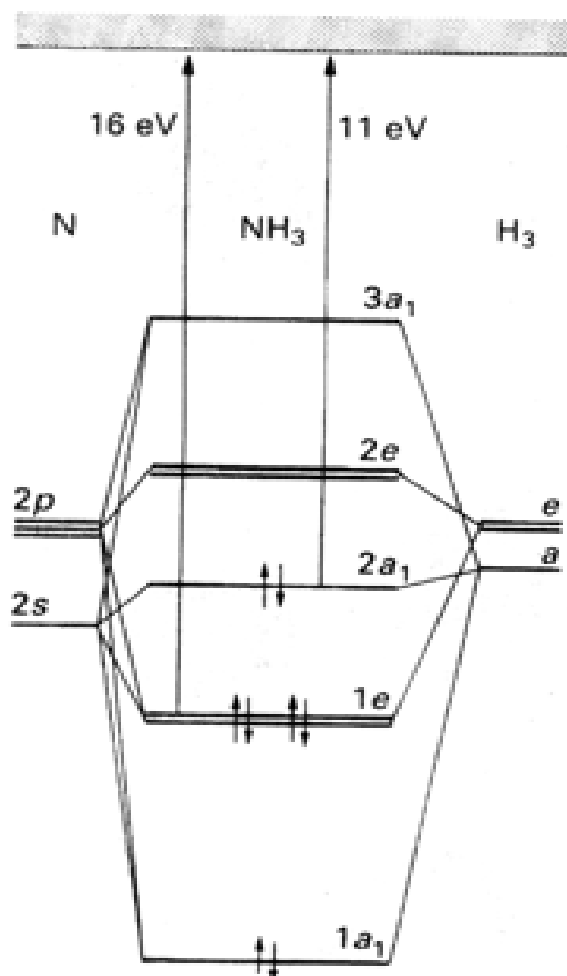


图 2.29 NH_3 的分子轨道能级图 (这种 NH_3 分子是具有它自身正常键角 107° 和键长的氨分子)

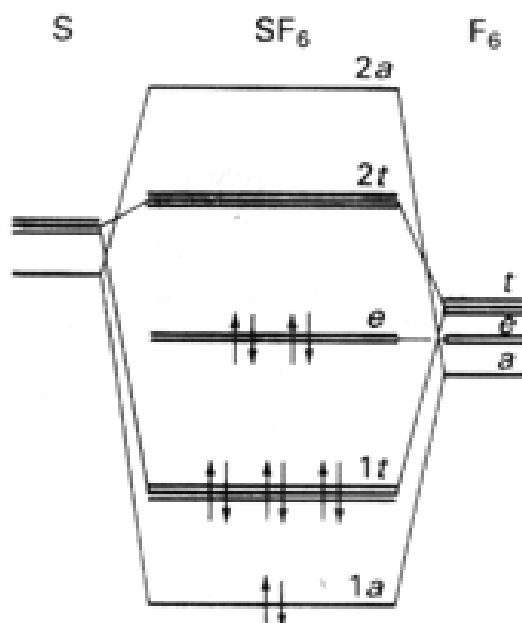


图 2.30 SF_6 的分子轨道能级图

2.8.2 超价

稍微复杂但却能得出一个重要概念的实例是正八面体 SF_6 分子. 足以得出这一概念的一个简单的基组是由 S 原子的价层 s 和 p 轨道以及每个 F 原子中指向 S 原子的一个 p 轨道组成的. 10 个原子轨道构成 10 个分子轨道, 计算表明 成键、反键和非键分子轨道分别为 4 个、4 个和 2 个 (图 2.30). 轨道符号 是:

反键: $2t$ (三重简并)

$2a$ (非简并)

非键: e (二重简并)

成键: $1t$ (三重简并)

$1a$ (非简并)

共涉及 12 个电子要填充: 头两个填 $1a$, 接下来 6 个填 $1t$, 其余 4 个恰好填入一对非键轨道形成 $1a^2 1t^6 e^4$ 组态. 反键轨道未被电子所占据, 因此理论上能够说明为什么形成 SF_6 : 4 个成键与 2 个非键轨道被占据, S-F 键的平均键级为 $2/3$.

对 SF_6 电子结构的详尽分析参见 A. E. Reed and F. Weinhold, J. Am. Chem. Soc., 108, 3506 (1986).
关于分子形状请参阅附录 4 并了解与每种对称类型相对应的轨道图形.

要得出一条重要概念是：超价 SF_6 分子中的成键作用不必用 d 轨道扩大 S 原子的八隅体就能作解释。这并不意味着 d 轨道不能参与成键，只是说中心 S 原子与 6 个 F 原子键合时 d 轨道并不是必需的。由于存在足够的多余轨道（而且并非全是反键轨道）可供电子占用，分子轨道理论更好地解决了为什么形成超价化合物这一难题。因此能否形成超价化合物似乎取决于其他因素，而不取决于有无可供利用的 d 轨道。

2.8.3 缺电子现象

由原子轨道组成分子轨道的观点很容易说明缺电子化合物的存在，所谓缺电子化合物是指电子数不足 Lewis 结构要求的一类化合物。以乙硼烷为例做说明。乙硼烷分子中的 8 个原子提供了 14 个价轨道（每个 B 原子 4 个，6 个 H 原子各 1 个），构成 14 个分子轨道。如果注意到成键和非键轨道约占一半的事实（对容纳原子提供的 12 个价电子富足有余），乙硼烷分子的存在就不足为奇了。

略有不同的一种观点将注意力集中于两个 BHB 分子片，每个分子片中的 3 个原子提供的原子轨道组合成 3 个分子轨道（图 2.31）。涉及 3 个原子的成键轨道容纳 2 个电子使之结合成分子（与 H_3^+ 中发生的情况完全相同）。这样的桥键称为三中心二电子键，记作 $3c-2e$ 。由两个电子将两对原子（BH 和 HB）键合在一起的成键方式对 Lewis 方法是难以想象的。缺电子现象最先是在硼的化合物中被人们认识的，但后来发现这种现象也出现在碳阳离子和本书后面将会遇到的其他类型的化合物中。金属的电子结构也可看作缺电子现象的极端情况。

2.8.4 定域化

Lewis 方法的一个显著特征是与化学直观相一致，这种方法可将多原子分子中两个相邻的原子 A 与 B 看作形成了“ A B 键”。例如，Lewis 理论将 H_2O 分子中的两个 O H 键看作是等价定域结构，各自相应于 O 和 H 之间的一对共用电子。分子轨道理论没有这一特征，离域轨道中的电子对与分子中所有原子相联系。与分子中其他化学键无关而独立存在、对许多不同分子通用的那种“ A B 键”概念在分子轨道理论中似乎消失了。然而我们将要论证：从数学角度看，分子轨道描述与定域描述对于总体电子分布状态几乎是等价的。

论证基于量子理论所表明的这样一事实：如果将轨道进行线性组合，分子的总体电子密度分布状态和能量仍不会改变。分子轨道的情况也同样如此：将已占分子轨道进行线性组合不会改变总体电子分布状态；但对每一个别轨道而言，分布状态则发生了明显变化。

试以 H_2O 分子为例作讨论。图 2.32 绘出两条被占的离域轨道 a_1 和 b_2 。若取二者之和 $a_1 + b_2$ ，则 a_1 轨道的一半被 b_2 的负端所抵消；留下 O 原子和另一个 H 原子之间的一条定域轨道。同理，若取二者之差 $a_1 - b_2$ ，则 a_1 的另一半被抵消；留下另一对原子之间的一条定域轨道。即离域

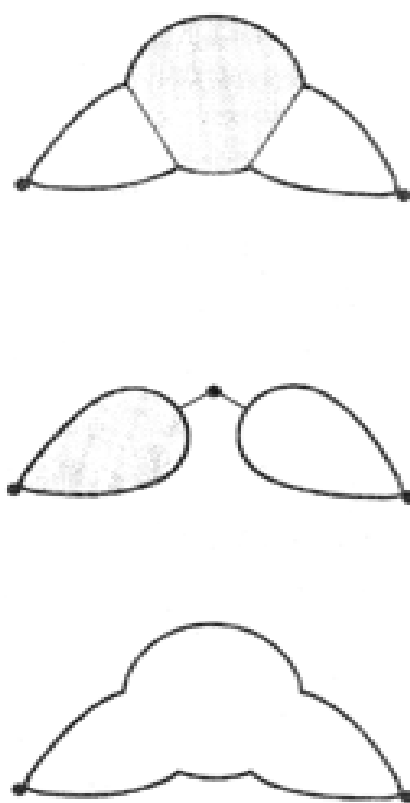


图 2.31 B_2H_6 中由两个 B 轨道与处于其间的—个 H 轨道形成的分子轨道，占据成键轨道的 2 个电子将 3 个原子结合在一起。

轨道的和与差都产生定域轨道(反之亦然). 由于离域与定域两种方法对于总体电子布居的描述是等价的, 很难说哪一种方法更好些. 因此, 当化学证据表明适于使用定域描述时, 使用定域描述就是合理的.

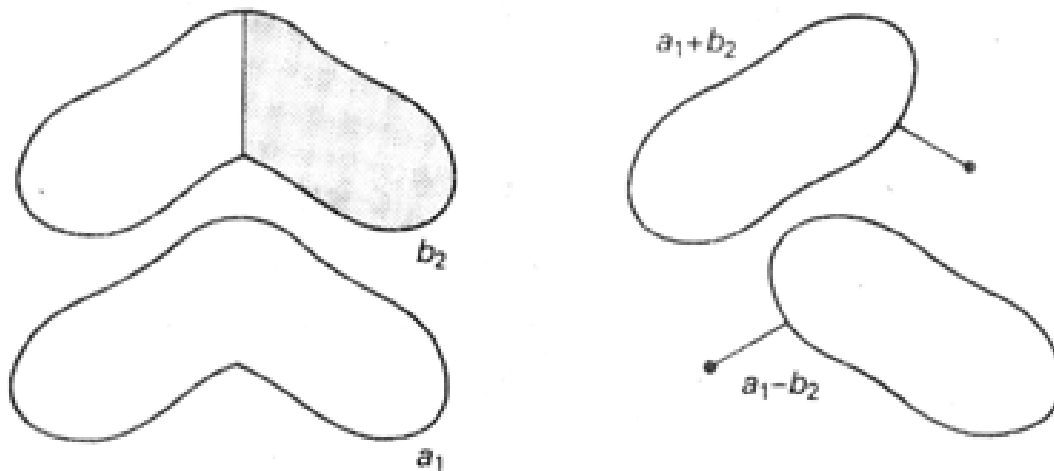


图 2.32 H_2O 分子的两个被占轨道 (a_1, b_2) 及其和 ($a_1 + b_2$) 与差 ($a_1 - b_2$), 和与差两种情况都形成一对原子之间的定域轨道.

表 2.6 说明什么情况下应该选择离域描述或定域描述. 一般说来:

离域描述适用于研究整个分子的综合性质.

这些性质包括电子光谱(紫外和可见跃迁)、光致电离谱、电离能与电子附着能、氧化还原电位等. 与此相反,

定域描述则主要适用于讨论分子中分子片的性质.

这些性质包括键强、键长、键的力常数和化学反应(例如酸碱中和反应)的某些性质. 定域描述最适于这些性质是因为它将注意力集中在某一特定的化学键及其附近的电子分布上.

表 2.6 定域和离域两种描述方法的适用范围

定域描述	离域描述
键强	电子光谱
力常数	光致电离
键长	电子附着能
布朗斯特酸性*	磁性
分子几何形状的 VSEPR 描述**	分子几何形状的 Walsh 描述
	还原电位***

* 参见第 5 章, ** 参见第 3 章, *** 参见第 7 章.

2.8.5 定域键与杂化

杂化作用是指同一原子中原子轨道的混合. 严格地讲它属于“价键理论”的范畴, 但在简单分子轨道描述中常常使用这种概念.

定域分子轨道概念对成键作用的描述可看作是杂化概念的一种延伸. 前面讲过分子轨道通常可由对称性匹配的原子轨道构成, 然而新的思路不再将轨道描述为所有可能的原子轨道的线性组合, 而是将其看作一个原子(例如 H_2O 中的氧原子)上的轨道发生混合(即杂化)后再用这些杂化轨道构筑定域分子轨道. 以 H_2O 分子为例, 每个 $\text{O}-\text{H}$ 键可看作是 $\text{O } 2s$ 和 $\text{O } 2p$ 轨道的杂化轨道与 $\text{H } 1s$ 轨道重叠形成的(图 2.33).

给定原子中的 s 轨道与 p 轨道混合得到在空间具有确定方向的杂化轨道, 这种方向性产生于组成轨道之间的相长干涉和相消干涉. 例如, 干涉导致下述 4 个等价 sp^3 杂化轨道指向四面体的四个角(图 2.34):

$$\begin{aligned} h_1 &= s + p_x + p_y + p_z & h_2 &= s - p_x - p_y + p_z \\ h_3 &= s - p_x + p_y - p_z & h_4 &= s + p_x - p_y - p_z \end{aligned}$$

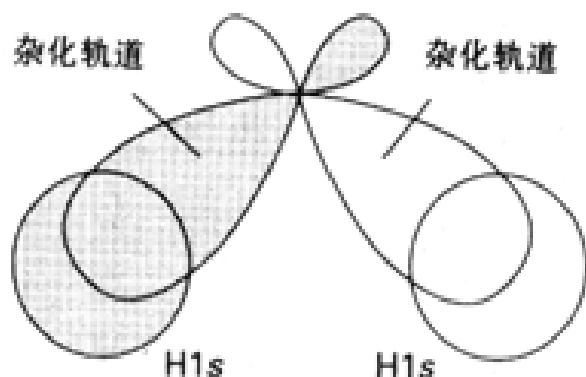


图 2.33 O 原子上的杂化轨道与 H 1s 轨道重叠形成 H_2O 分子中定域 O - H 轨道. 杂化轨道近似于图 2.34 中的 sp^3 杂化轨道.

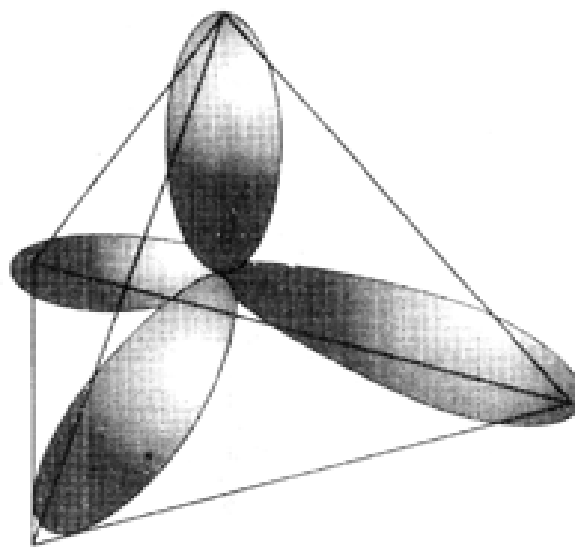


图 2.34 4 条等价的 sp^3 四面体杂化轨道, 每条指向正四面体一个角.

一旦选定了杂化轨道, 就可以构筑分子轨道了. 例如由 C 的每条 sp^3 杂化轨道与直接指向它的 1 条 F 2p 轨道重叠构筑成键和反键定域轨道形成 CF_4 中的 4 个键. 杂化轨道可用来匹配任何几何形状. 由于轨道不能凭空消失, N 条原子轨道混合应当产生 N 条杂化轨道. 为了再现轨道的平面三角形排布(如 BF_3 中的排布), 可由 1 条 s 轨道和处在一个平面上的两条 p 轨道混合产生 3 条 sp^2 杂化轨道. 如果想要了解 BF_3 的电子排布, 即可将每个 B - F 轨道看作是 sp^2 杂化轨道与 1 条 F 2p 轨道重叠形成的. 对形状较为复杂的分子而言, 除 s 和 p 轨道外还需动用 d 轨道才能匹配出键的排布. 为了再现 5 条定域轨道, 除 s 和 p 轨道(共 4 条)外还需动用 1 条 d 轨道. 如表 2.7 所表明的那样, sp^3d 杂化得到指向三角双锥体顶角的 5 条杂化轨道. 如果仍用定域轨道描述, 则可将 PCl_5 分子看作是含有 5 个 P - Cl 键, 它们是由以三角双锥形式排布的 5 条 sp^3d 杂化轨道各与 1 条 Cl 2p 轨道重叠而成的. 同样, 如果想要构成以正八面体方式排布的 6 条定域轨道, 就需要动用 2 条 d 轨道: 得到的 6 条 sp^3d^2 杂化轨道指向所要求的方向.

2.8.6 等叶瓣类似

一种分子片取代分子中的另一种分子片的现象在化学上比比皆是, 例如 $N(CH_3)_3$ 可看作是 NH_3 分子中的 H 原子被 CH_3 分子片取代得来的. 现代术语将结构相似的分子片叫做等叶瓣, 并用符号 \sim 表示它们之间的这种关系.

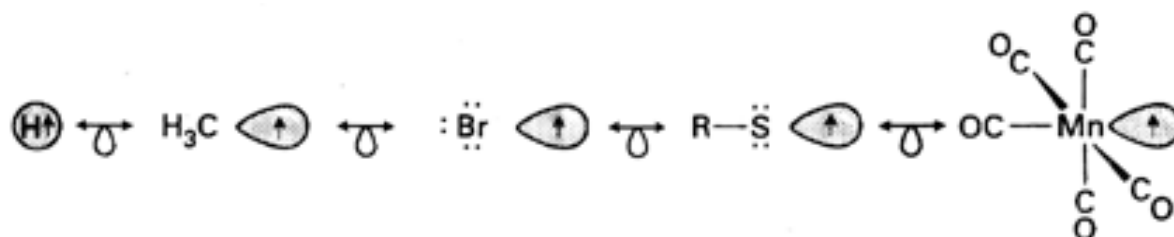
如果两种分子片最重要的轨道具有相同的对称性(例如 H 1s 与 C sp^3 轨道都具有 σ 对称性), 而且具有相近的能量和相同的电子占据状态(例如 H 1s 和 C sp^3 上各有一个电子), 它们就互为等叶瓣. 我们很快就会知道, 根据等瓣性关系得到的判断结果很多情况下不可靠, 但却用来解释许多实验现象.

表 2.4 一些杂化方式

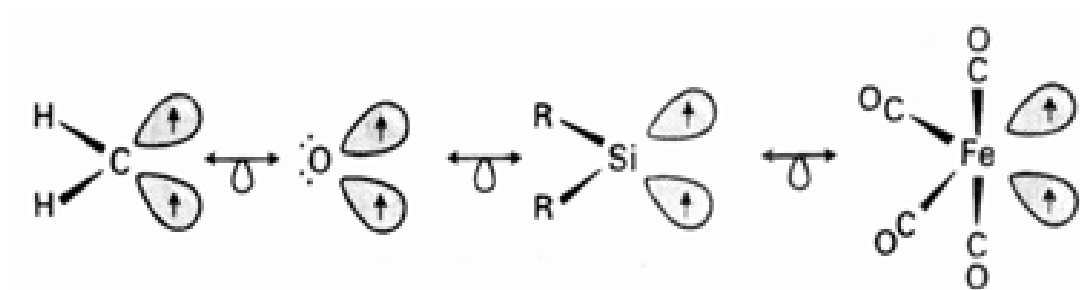
配位数	杂化轨道排布方式	杂化轨道的组成
2	直线形	sp, pd, sd
	角形	sd
3	平面三角形	sp^2, p^2d
	不对称平面	spd
	三角锥形	pd^2
	四面体形	sp^3, sd^3
4	不规则四面体形	sp^2d^2, p^3d, pd^3
	平面四方形	p^2d^2, sp^2d
	三角双锥形	sp^3d, sp^3d^3
	四角锥形	$sp^2d^2, sd^4, pd^4, p^3d^2$
5	平面五边形	p^2d^3
	八面体形	sp^3d^2
	三棱柱形	sp^4d, pd^5
6	反三棱柱形	p^3d^3

资料来源: H. Eyring, J. Walter, and G. E. Kimball; Quantum chemistry. Wiley, New York (1944).

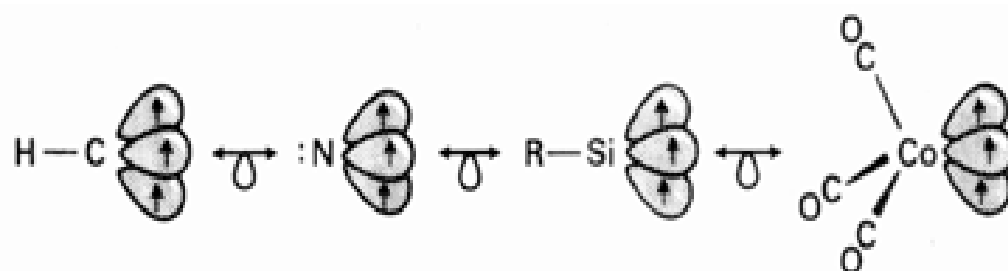
简单的定域轨道概念可用来识别分子片的等瓣性,例如:



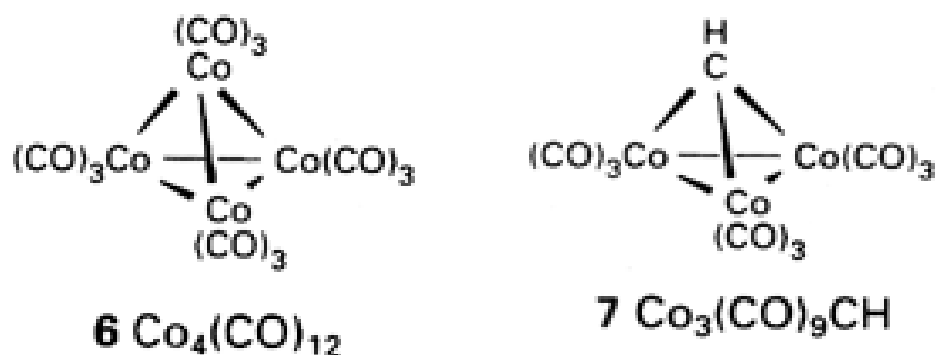
叶瓣中的箭头表示 1 个电子(有些分子片的相应轨道中可能占有两个成对电子). 如果与 H - H 作类比, 不难预期应当存在诸如 $H_3C - Br$ 和 $(OC)_5Mn - CH_3$ 这样的分子. 定域轨道概念也可用于识别某些具有两个可供利用的单占轨道等叶瓣分子片, 例如:



三轨道等叶瓣分子片的例子有:



上述各系列等叶瓣分子片的存在表明可能形成诸如 $cyclo-C_4H_8$ 、 $O(CH_3)_3$ 和 $N(CH_3)_3$ 之类的分子, 这些分子事实上也是存在的. 你也应该能识别出 $Co_4(CO)_{12}$ (6) 和 $Co_3(CO)_9CH$ (7) 中的等叶瓣关系.



然而,应用等叶瓣类似关系时必须谨慎.根据这种关系似乎应当存在 $(\text{OC})_5\text{Mn}-\text{O}-\text{Mn}(\text{CO})_5$ 和 $(\text{OC})_4\text{Fe}-\text{Fe}(\text{CO})_4$ 分子,但化学上迄今未能制备出这两种化合物.如同分子轨道理论本身一样,等叶瓣类似为新化合物的合成提供了一种有用的相关性和暗示,但不能代替实验事实.

固体的分子轨道理论

小分子分子轨道理论可推广用来说明固体(无数目的原子构成的聚集体)的性质.将分子轨道方法用于金属这样的固体相当成功,因为它能够解释金属特有的光泽、良好的导电导热性和延展性.所有这些性质都可用原子向公用“电子海”提供电子的能力来解释,而且都与“电子海”电子的流动性有关.光泽和导电性分别产生于对入射光振荡电场和外加电位差的响应,导热性则是由于电子通过碰撞从一个振动着的原子上获得能量然后传给另一个.由于电子海在固体变形过程中能够迅速重新调整使原子继续结合在一起,从而使金属显示延展性.

半导体也能传导电流.电导率对温度的依赖关系(图 2.35)可作为区分金属与半导体的判据:

金属的电导率随温度升高而下降;

半导体的电导率随温度升高而上升.

金属的电导率在室温下通常高于半导体,但不要将此作为区分两种电导体的判据.绝缘体是一种电导率极低的物质;然而像半导体一样,在可以测量的范围内电导率也随温度升高而上升.因而有时不必将“绝缘体”单独看作一大类,而将固体仅区分为金属和半导体.超导体则是具有零电阻的一类特殊物质.

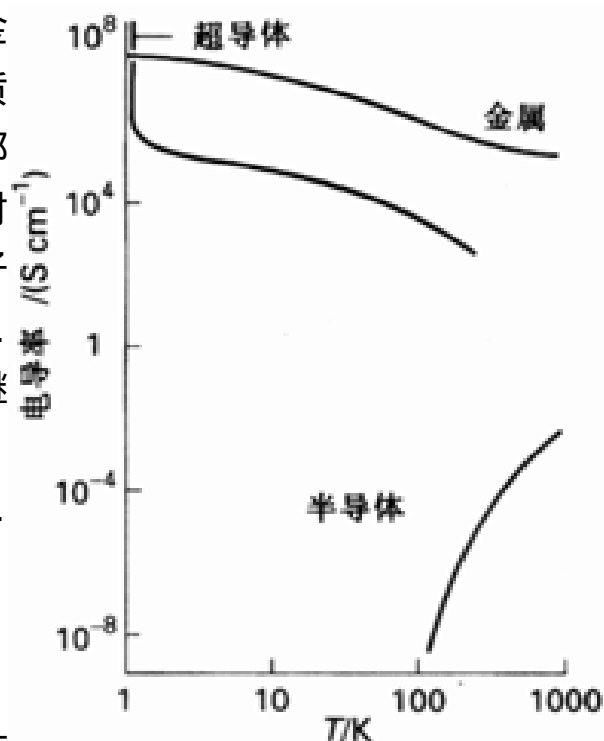


图 2.35 物质的电导率随温度的变化关系可用于区分金属导体、半导体和超导体.

样品的电阻 R 用欧姆(Ω)量度,电导 G 为电阻的倒数,以西门子(S)量度($1\text{S} = 1\Omega^{-1}$).电阻随样品长度 l 增大而增大,随样品截面积 A 的增加而减小:

$$R = \frac{l}{A}$$

式中 ρ 是物质的电阻率,单位是 $\Omega \cdot \text{m}$;电阻率的倒数是电导率,单位是 $\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$ (或 $\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$).

2.9 分子轨道能带

对固体电子结构进行描述的一个重要概念是:由原子所提供的价电子在整个固体构架中运动.一种比较正式的表述方法是将固体看作无限数目的原子组成的大分子,然后把分子轨道理论推广到固体上.根据电子离域观点所作的这种描述也适用于非金属固体(例如离子固体),但用于金属似乎更自然.我们首先说明如何用分子轨道描述金属,然后说明同样的原理也适用于离子型和分子型固体(但得到的结果不同).

2.9.1 轨道重叠形成能带

由许多条原子轨道重叠得到能级密集的分分子轨道,实际上组成一个具有一定能量范围的连续能带(图 2.36).能带之间常常由带隙分开,带隙是指没有任何轨道存在的能量区间.

为了了解能带的形成,让我们考虑由若干个原子组成的一条链,并假定每个原子都有一个 s 轨道与最近邻原子的 s 轨道相重叠(图 2.37 和 2.38).如果该链仅由两个原子组成,就形成 1 条成键和 1 条反键分子轨道;若链上加进第 3 个原子,应形成 3 条分子轨道,中间一条为非键轨道;依次类推,每增加 1 个原子就多形成 1 条分子轨道.

链上有 N 个原子时共有 N 条分子轨道.任何两个相邻原子间都不存在节面时轨道能量最低,任何两个相邻原子间都有节面时轨道能量最高,其余的轨道由下向上依次含有 1 个、2 个、3 个...节面,其能量处于上述两种极端情况之间.

能带总宽度(即使 N 值趋于无穷大的情况下带的总宽度仍保持有限值)取决于相邻原子间相互作用的强度(图 2.38).

这种相互作用力越强(即相邻原子间的重叠程度越大),无节面轨道和全节面轨道(即任一对相邻原子间都有节面的轨道)之间的能级分

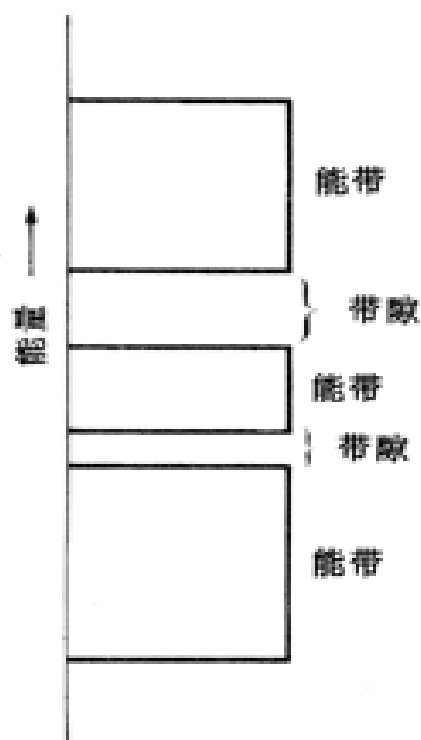


图 2.36 固体电子结构可
被带隙所隔开的一
系列能带表征

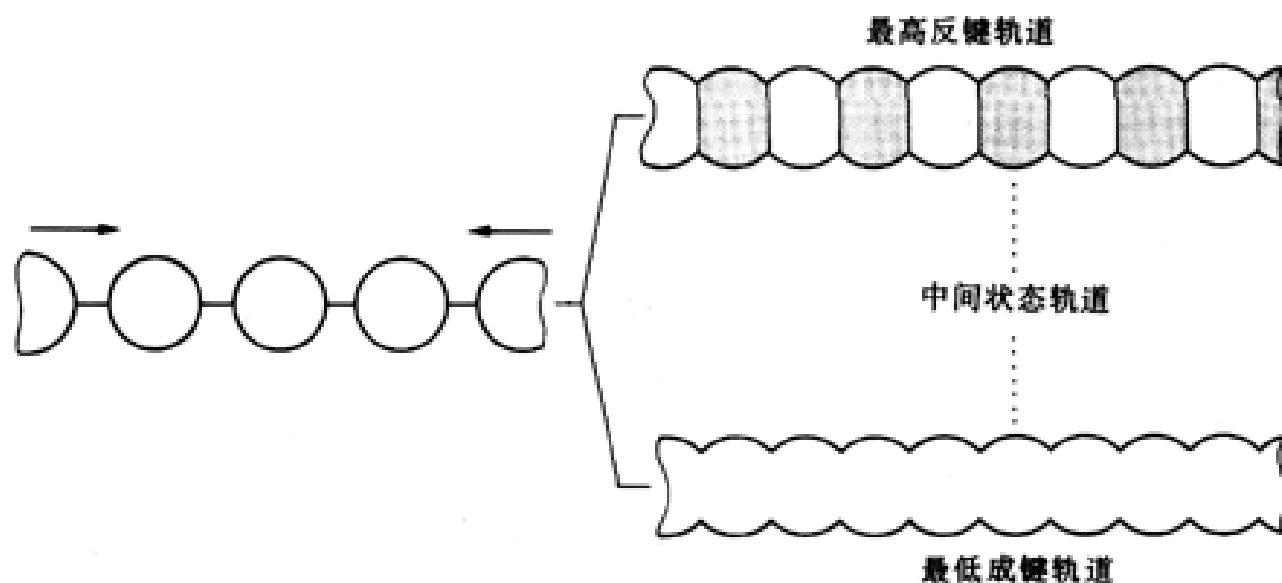


图 2.37 能带可看作是原子依次加到原子链上形成的, N 个原子轨道组成 N 个分子轨道.

裂也越大.然而,不论形成分子轨道的原子轨道数有多少,轨道能级只能在有限的范围内分布(图 2.38).这意味着相邻原子轨道能级之间的间隔随着 N 值趋于无限而逐渐趋于零,否则轨道能级

的分布范围就不可能是有限的.这就是说:

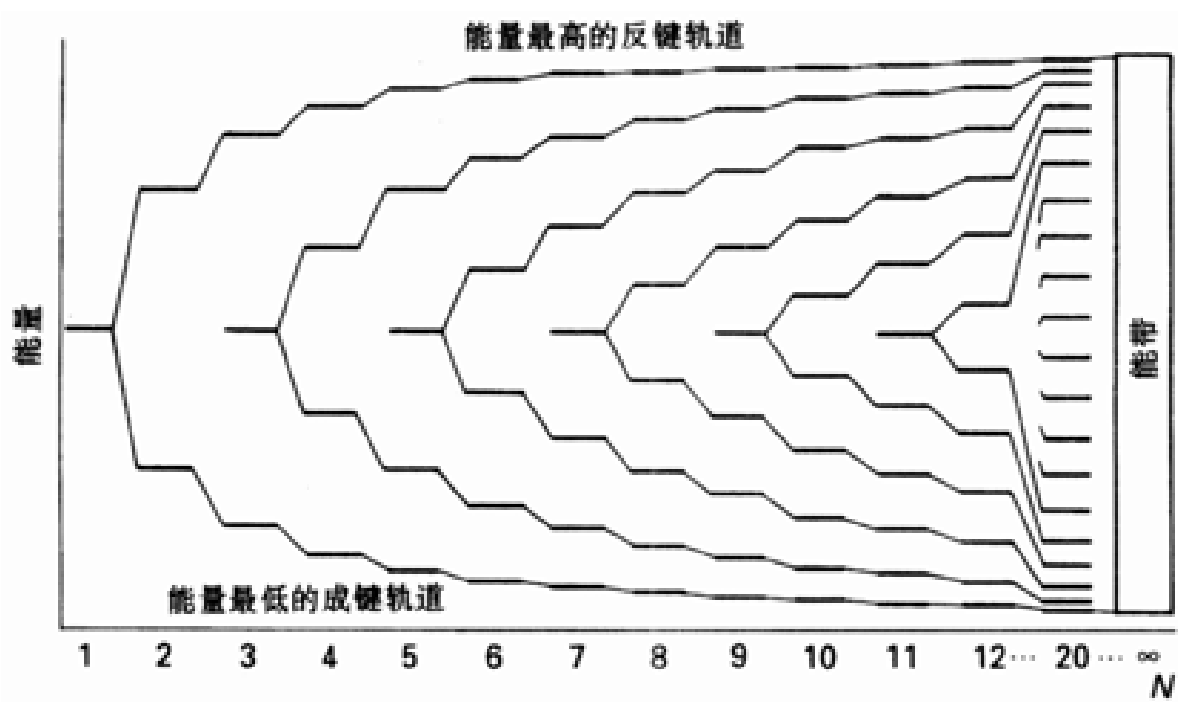


图 2.38 N 个原子结合成链时形成的分子轨道的能级

能带是由一定数量但近乎连续的许多能级组成的.

上述能带由 s 轨道形成,故称之为 s 带.如果有合用的 p 轨道,它们也能重叠而形成 p 带,如图 2.39 所示.

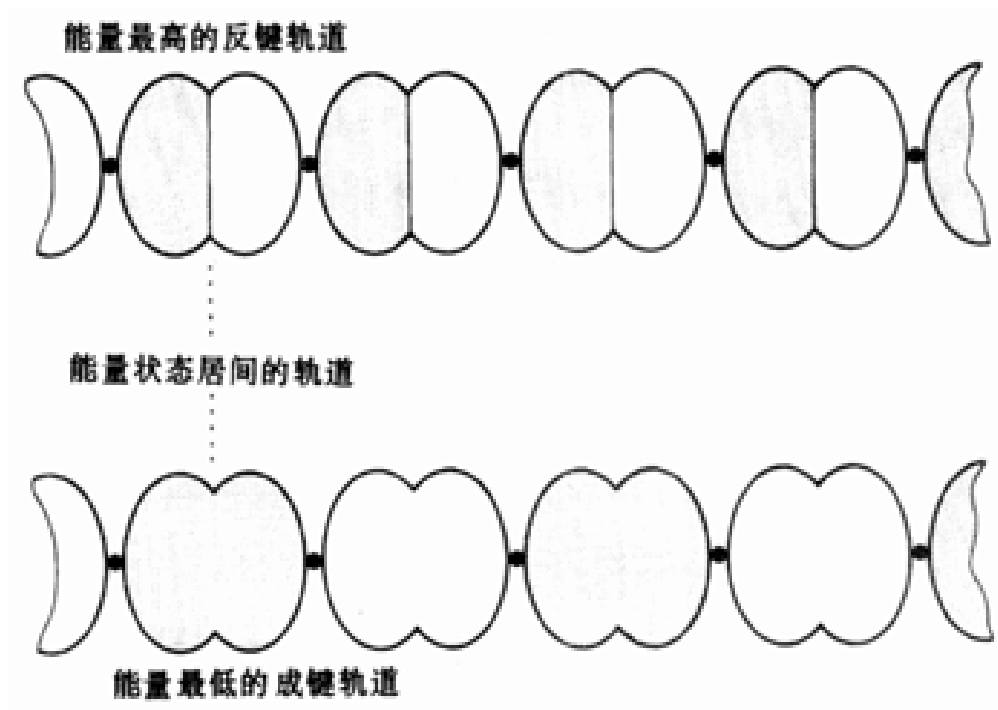


图 2.39 一维固体的 p 能带示例

由于 p 轨道的能量高于同一价层的 s 轨道,s 带与 p 带之间往往出现带隙(图 2.40).然而,如果 s 带和 p 带较宽而且 s 和 p 两种原子轨道的能级相近(实际中往往是这样),两个带就会重叠在一起.与 s 带和 p 带相类似,d 轨道相互重叠形成 d 带.

2.9.2 Fermi 能级

在 $T = 0\text{ K}$ 时将电子按照构造原理填入能带的能级,如果每个原子只提供 1 个 s 电子,则最低的 $N/2$ 个能级被占据. $T = 0\text{ K}$ 时最高被占轨道的能级称为 Fermi 能级;它大致位于能带中部(图 2.41).

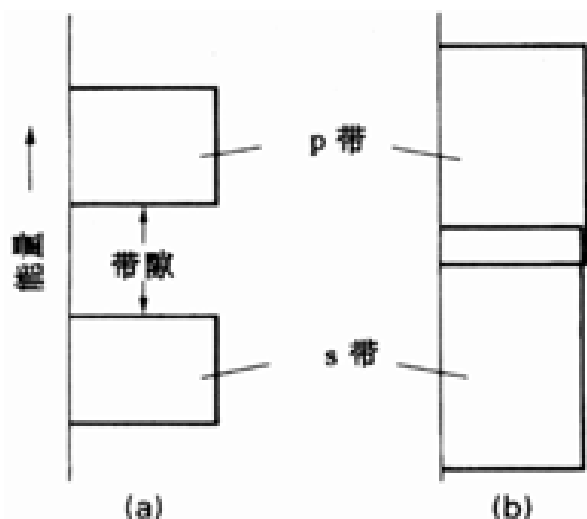


图 2.40 (a) 固体中的 s 带、p 带、以及他们之间的带隙.实际上这种带隙是否存在取决于原子中 s 轨道与 p 轨道的能级间隔以及原子间相互作用的强度.(b) 原子间相互作用很强时能带变宽并可能相互重叠.

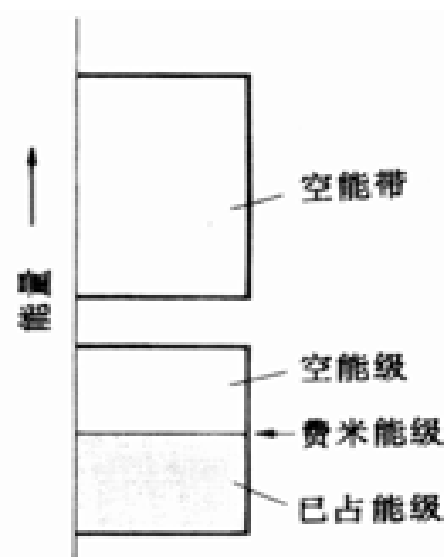


图 2.41 如果 N 个原子各提供一个电子,则 $T = 0\text{ K}$ 时最低的 $N/2$ 个能级被占据,Fermi 能级的位置接近能带中部.

温度高于绝对零度时电子容易布居在较高能级上,这是因为这些能级本来与最高被占能级很接近.轨道布居(P)由 Fermi-Dirac 分布确定,它是 Boltzmann 分布的一种形式,但考虑了热激发的影响和 Pauli 不相容原理的限制,其形式为

$$P = \frac{1}{e^{(E - E_F)/kT} + 1}$$

E_F 为 Fermi 能,即 $P = 1/2$ 时那个能级的能量.Fermi 能与温度有关, $T = 0\text{ K}$ 时就等于 Fermi 能级的能量.Fermi 能随温度上升升高至 Fermi 能级之上,这是因为电子开始占据较高的能态从而 $P = 1/2$ 的能级能量也升高.Fermi-Dirac 分布的图形示于图 2.42.

对远高于 Fermi 能的那些能级而言,分母中的 1 可以忽略,Fermi-Dirac 分布类似于 Boltzmann 分布,随温度升高呈指数型衰减:

$$P \approx e^{-(E - E_F)/kT}$$

如果能带未完全充满,接近 Fermi 面的电子则易于被提至附近的空能级,从而可以相对自由地在固体中运动,这种物质就是电导体.为了便于理解,不妨将能带中各个轨道看作驻波.节 1.5 中讨论 p 轨道的实函数和复函数表示方法时曾经讲过,驻波可视为沿相反方向运动的行波的叠加.没有外加电位差时两个方向的行波是简并的(有相同的能量),从而以相同的布居达到 Fermi 能级(图 2.43(a)).存在外加电位差的情况下向某个方向运动的电子与相反方向运动的电子能量不再相同,两组轨道的布居也不再相等(图 2.43(b)).向某一方向运动的电子数超过相反方向运动的电子数,即电流通过固体.

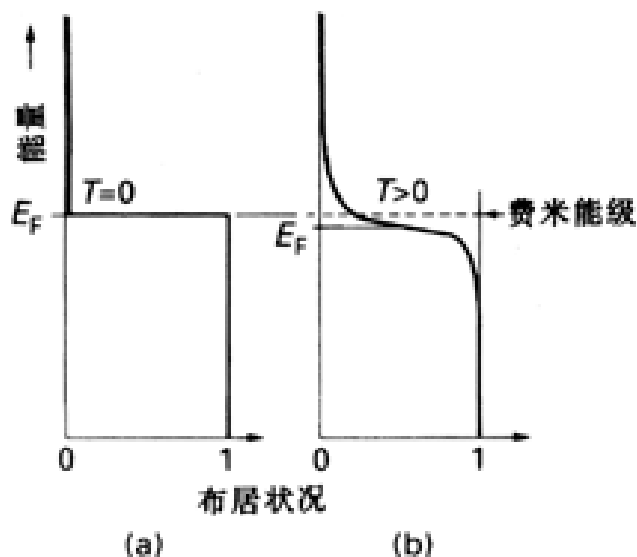


图 2.42 (a) $T = 0 \text{ K}$ 和 (b) $T > 0 \text{ K}$ 时的 Fermi 分布图形. 能级远高于 Fermi 能级时, 布居呈指数型衰减.

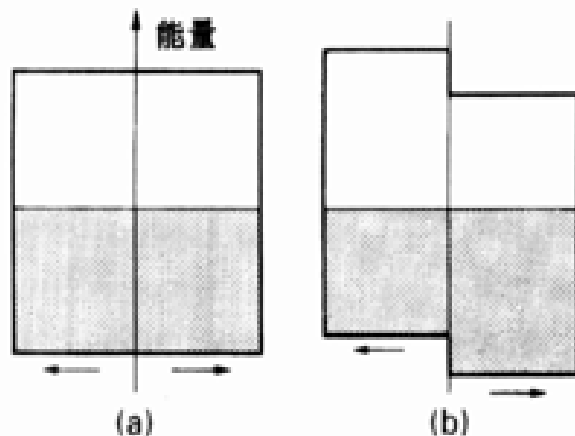


图 2.43 能带的另一种表示方法是分别画出向左和向右运动的电子的轨道. (a) 没有外加电位差时相应的轨道为简并轨道, (b) 有外加电位差时一半能带的能量低于另一半, 其上布居的电子增加, 净结果是产生电流.

我们已经知道, 金属型导电的判据是电导率随温度上升而下降. 假如电导率由电子的 Boltzmann 分布所支配, 则会看到相反的情况. 然而, 只要意识到导带中电子平滑流过固体的能力取决于原子排列的均匀性, 就不难识别出竞争效应: 某一位置上剧烈振动的原子等价于扰乱轨道秩序的一种杂质; 这种扰乱削弱了电子从固体一端流向另一端的能力, 所以 $T > 0 \text{ K}$ 时电导率小于 $T = 0 \text{ K}$ 时的电导率. 如果把电子看作是固体中传播的一种波, 也可以说电子波被“杂质”(即原子振动)所“散射”. 这种载流子散射随温度上升引起的晶格振动加剧而增大, 能够说明金属电导率为什么随温度上升而下降.

2.9.3 态密度

能带中某点的每单位能量范围内的能级数称态密度. 能带中各处的态密度不均匀, 即某些能值的能级较另一些能值的能级更密集. 甚至在一维固体中这种情况也是明显的: 能带中心部位的轨道较之边缘部位稀 (图 2.38). 三维固体中态密度的变化示于图 2.44, 能带中心部位态密度最大, 而边缘则比较稀疏.

这种现象与原子轨道形成特定线性组合时有多少种方式有关. 完全以成键方式组合的分子轨道 (能带下缘) 和完全以反键方式组合的分子轨道 (能带上缘) 都只有一种方式, 而形成能带中部那些分子轨道 (原子沿三维方向排列) 的组合方式却有许多种.

带隙中不存在能级, 所以态密度为零. 某些特殊情况下满带与空带可能恰好相接, 但结合处的态密度仍为零 (图 2.45). 这一类固体称为半金属. 半金属中只有少量充当载流子的电子, 因而金属性导电能力比较低. 一个重要的实例是石墨, 它在平行于碳原子层的方向上是半金属. 不要将“半金属”一词与本书中另一个与此无关的术语类金属相混淆, 类金属是化学性质介于金属

因为波长不同, 两个带的顶部与底部重合的轨道不是同一个波函数, 这一特征图上没有表示出来, 即占据带底轨道和带顶轨道的电子具有同样的能量但线性动量却不同.

与非金属之间的一类物质.

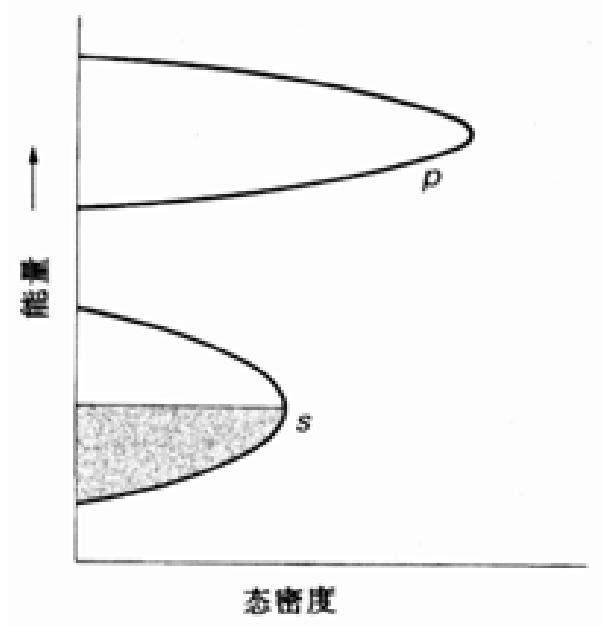


图 2.44 金属中典型的态密度

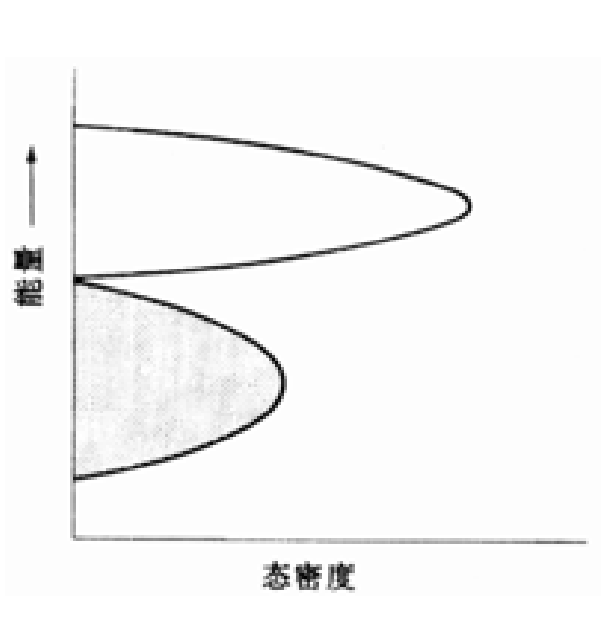


图 2.45 半导体典型的态密度

2.9.4 能带的光电子能谱和 X 射线分析

能带存在的实验证据及其态密度图可从光电子能谱获得,其方法与研究离散状态分子所用的方法大体相同.离散分子的态密度由一系列相互远离的尖峰组成.每个尖峰对应于分立的分子轨道的能量.这些峰在光电子能谱上表现为代表分立电离能的光电子能峰.

对固体而言,通过 X 射线发射谱带也能取得类似信息.受到电子轰击的原子从其内部闭壳层放出电子,价带中的电子落入该内层空穴而产生 X 射线(图 2.46).由于价电子可能来自能带

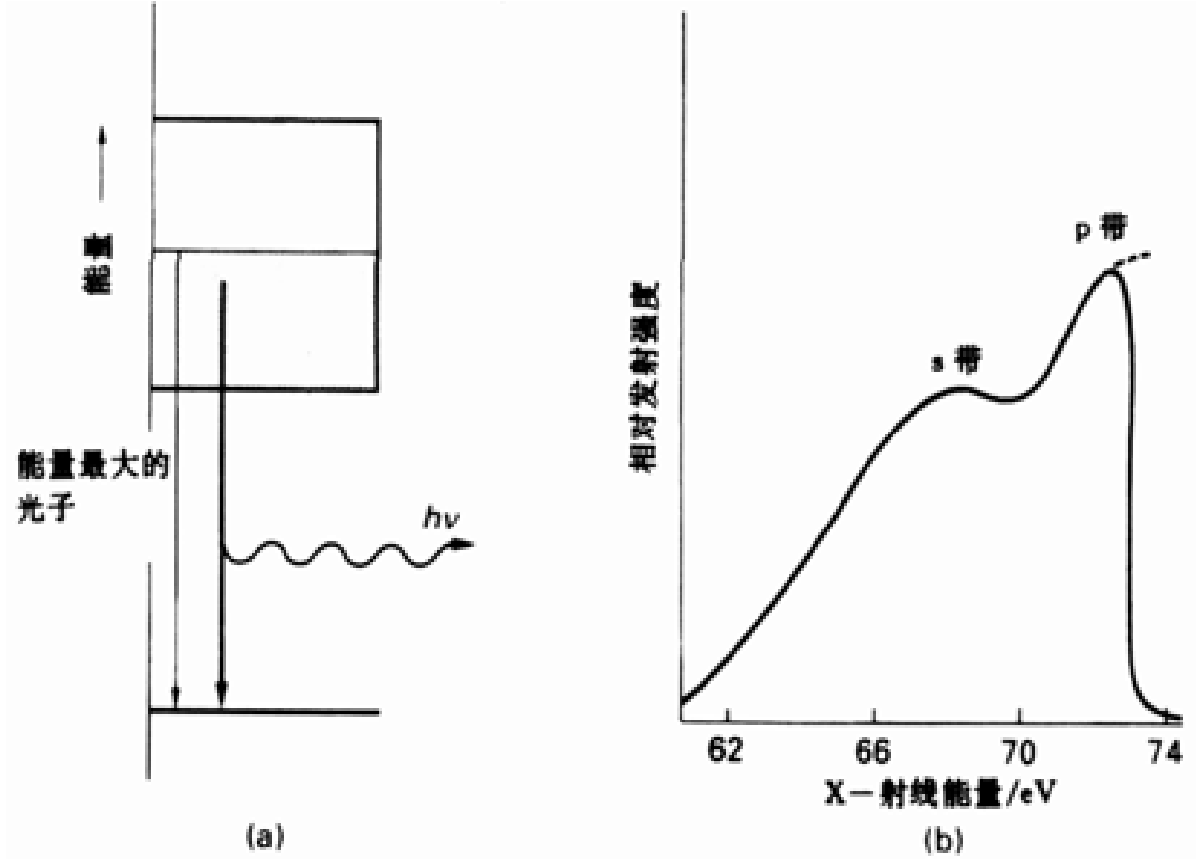


图 2.46 (a) X 射线发射谱带的形成, (b) 一个典型实例(铝)

中的任何被占能级,因而产生的 X 射线通常具有多种频率.价带中能量彼此接近的状态数较多

时得到强发射信号,价带中某一特定能量的状态数较少时则得到弱发射信号.即 X 射线发射带的形状是带中各处态密度不同的一种反映.然而强度与态密度之间并不具有严格的对应关系,因为像任何电磁辐射一样,X 射线发射强度也与选择定则和跃迁概率有关.

X 射线发射带能够给出被占能带中态密度的信息,而未占能带的类似信息则来自 X 射线吸收的数据.

2.9.5 一维固体的特点

近年来人们研究了一系列由金属原子链形成的具有部分填充能带的固体,其中一例有如通常称之为“KCP”的 $K_2Pt(CN)_4Br_{0.3} \cdot 3H_2O$ (图 2.47).

这些“一维固体”并不像迄今所讨论过的物质那样简单,因为根据 Rudolph Peierls 原理, $T = 0 K$ 时任何一维固体都不可能为金属!

该原理与迄今为止的讨论中没有言明的一个假定有关.这个假定是:线状排列的原子具有均匀的间距.然而,一维固体(以及任何固体)的实际间距是由电子分布状态决定的,而不是间距决定了电子分布状态;也不能保证以均匀晶格排列的固体是能量最低的状态.事实上, $T = 0 K$ 时一维固体总是存在一种畸变 Peierls 畸变,它使得固体比间距均匀的理想固体能量更低.

对包含 N 个原子和 N 个价电子的一维固体进行讨论就不难了解发生 Peierls 畸变的原因和畸变产生的影响(图 2.48).这种一维固体中的原子链会畸变为长短键交替出现的链.尽管形成长键在能量上不利,但由于短键的增强补偿长键的削弱富足有余,从而导致能量低于均匀排列的固体. Fermi 面附近的电子此时不再是固体中自由运动的电子,而被限制在形成长键的原子之间. Peierls 畸变在原来导带中部引入一个带隙将填有电子的轨道与空轨道分隔开来,结果得到半导体或绝缘体而不是金属导体.

KCP 的导带主要由 Pt 的 $5d_{z^2}$ 轨道重叠而成.固体中以 Br^- 形式存在的小量 Br 从该 d 带中除去少量电子使之变为导带(否则该带为满带).事实上,掺杂的 KCP 在室温下具有青铜色光泽,沿着 Pt 原子链轴具有很高的电导率.电导率在 150 K 以下急剧下降的现象可由发生 Peierls 畸变作解释:高温下的原子运动使畸变作用趋近于零(间隔均匀化,引入的带隙不复存在),从而使固体表现出金属性.

2.9.6 绝缘体

如果有足够的电子使能带填满而且该满带与邻近空带之间存在较大的带隙(图 2.49),这类物质就是绝缘体.例如在 NaCl 晶体中, N 个 Cl^- 离子彼此几乎接触,其 $3s$ 和 $3p$ 价轨道与近邻 Cl^- 价轨道重叠形成包含 $4N$ 个能级的一条狭窄能带.各个 Na^+ 离子之间也形成一条能带.氯的

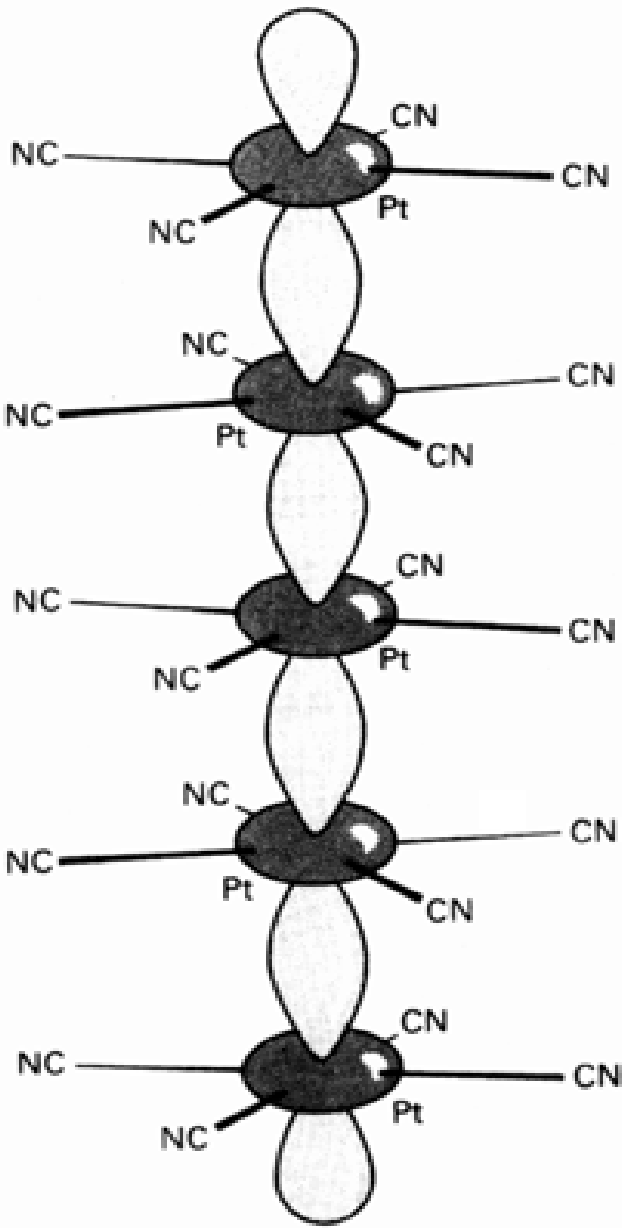


图 2.47 $K_2Pt(CN)_4Br_{0.3} \cdot 3H_2O$ (KCP) 的无限链结构

电负性远大于钠,以致其能带大大低于钠的能带,其间的带隙高达 7 eV . 用来填充能带的 $8N$ 个电子(每个氯原子有 7 个价电子,而每个钠原子有 1 个价电子)全部进入并填满能量较低的氯能带而使钠能带空置.由于室温下 $kT = 0.03 \text{ eV}$,所以电子不易激发至钠能带.

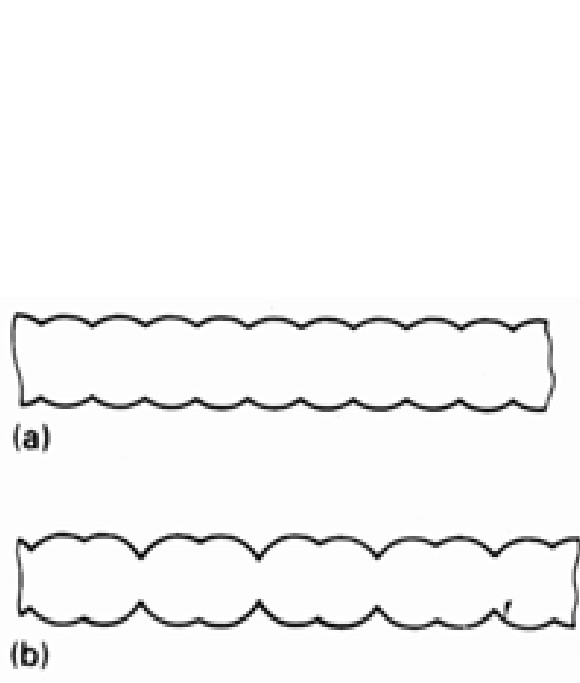


图 2.48 Peierls 畸变的形成:键长交替变化的原子链
比间隔均匀的原子链能量低

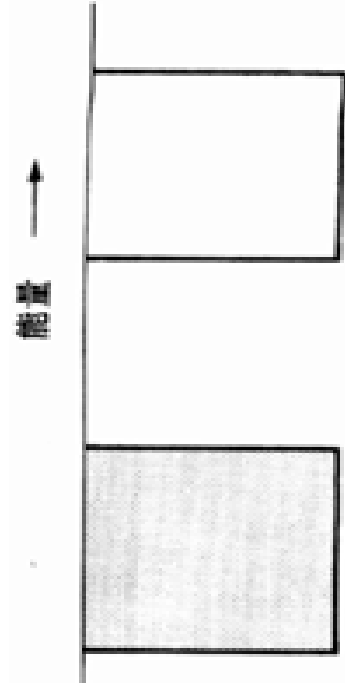


图 2.49 绝缘体的典型结构:
满带与空带之间有一个很宽的带隙

通常把离子型固体或分子型固体看作由分立的离子或分子组成.但按照上述图像,它们似乎又具有能带结构.上述两种图像可以统一起来,因为可以证明满带等价于定域电子密度之和,例如 NaCl 中由 Cl 轨道构成的满带等价于分立的 Cl^- 离子的集合.如同讨论分子时所遇到的那种情况,对光谱(如光电子能谱和 X 射线光谱)性质的描述需要使用离域的能带图像,因为这种过程一次涉及一个电子.

2.10 半导性

半导体的电导率随温度升高而迅速增大,室温下的数值(约 10^3 S cm^{-1})介于金属与绝缘体之间.绝缘体与半导体的界线在于带隙的宽度(表 2.5);给定物质的电导率随温度升高而改变,因而电导率本身不能作为区分绝缘体与半导体的可靠判据.用带隙和电导率作为判据时采用的数值取决于所考虑的用途.

2.10.1 本征半导体

本征半导体的带隙如此之小,以致 Fermi-Dirac 分布使得一些电子布居在上部的空带中(图 2.50).电子的这种分布方式在较高能级中引入负的载流子而在较低能级中留下正的空穴,从而使固体产生导电性.室温下半导体的导电性通常远小于金属导体,这是因为只有极少数电子和空穴可以作为载荷子.上部能带中电子布居的类 Boltzmann 指数型温度关系可以说明半导体的电导率为什么随温度变化而剧烈变化.

表 2.5 某些有代表性的带隙 (25 °C)

物 质	E / eV
碳(金刚石)	5.47
碳化硅	3.00
硅	1.12
锗	0.66
砷化镓	1.42
砷化镉	0.36

引自 :S. A. Schwartz, Kirk - Othmer encyclopedia of chemical technology, Wiley- Interscience, New York (1982). Vol. 20, p 601



图 2.50 本征半导体的带隙如此之小,以致费米分布导致一些电子布居在上部的空带中。

基于载荷子的指数型分布,可以预期半导体电导率对温度具有下述形式的类 Arrhenius 依赖关系:

$$\sigma = \sigma_0 e^{-E_a/kT}$$

只要确定了 $E - E_F$ (该项出现在高温下 Fermi-Dirac 分布方程中,见前)对带隙 E_g 的依赖关系,就能确定活化能 E_a 与 E_g 的关系。

按照能带结构的简化图像,费米能级大致位于较高与较低能带之间的中点(图 2.51)。较高能带中最低能级 E_c 与 E_F 和 E_g 的关系是:

$$E_c - E_F = (1/2)E_g$$

因此,电导率应服从下述关系式:

$$\sigma = \sigma_0 e^{-E_g/2kT}$$

这意味着,半导体电导率对温度的依赖关系可用类 Arrhenius 关系式表达,活化能等于带隙的一半即 $E_a = (1/2)E_g$ 。实际情况确实如此。

例题 2.8 由电导率对温度的依赖关系确定带隙宽度

题目 一个锗样品的电导 G 随温度的变化如下所示,试估算 E_g 值。

T / K	312	354	420
G / S	0.0847	0.429	2.86

答案 由 的方程可知,这种分析类似于求化学反应活化能的分析。由于电导正比于电导率,故可写出

$$G = G_0 e^{-E_g/2kT}$$

取对数得

$$\ln G = \ln G_0 - (E_g/2kT)$$

以 $\ln G$ 对 $1/T$ 做图得斜率为 $-E_g/2k$ 的一条直线。由题给数据所得的斜率为 -4.26×10^3 。已知 $k = 8.614 \times 10^{-5} \text{ eV K}^{-1}$,从而求得 $E_g = 0.73 \text{ eV}$ 。

自测题 2.8 上题中的锗样品在 370 K 的电导为多大?

2.10.2 杂质半导体

如果能通过掺杂引入比基质元素电子更多的其他原子,就能增加电子载流子的数目.由于所需掺质的浓度极低(大约每 10^9 个基质原子中有一个杂质原子),所以掺杂前母体元素必须达到极高的纯度.

若将 As 原子掺入硅晶体,每个替换上来的掺质原子就额外多提供一个电子.从掺质原子取代 Si 原子这个意义上讲,掺杂过程就是置换过程.作为施主杂质的 As 原子如果相互远离,它们的电子将被定域化而且具有狭窄的施主能带(图 2.52(a)).而且,外来原子的能级将高于主晶格价电子的能级,填满电子的掺质能带通常靠近晶格的空能带之下. $T > 0\text{ K}$ 时施主能带上的部分电子受热激发进入空的导带.换言之,热激发使 As 的一个电子转移到邻近 Si 原子的空轨道进而在 Si-Si 重叠形成的分子轨道中通过晶格发生迁移.这样产生的导电性叫作 n 型半导性, n 表示载电荷子为负电子.

另一种置换过程是在硅中掺入电子较少的元素例如镓原子,这种掺质原子能将空穴有效地引入固体.掺质原子通常在 Si 的满带上方附近形成一个非常狭窄的空受主能带(图 2.52(b)).

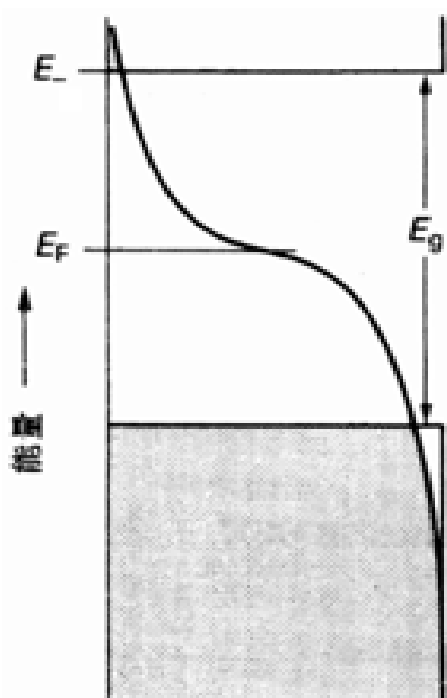


图 2.51 Fermi 分布与带隙的关系

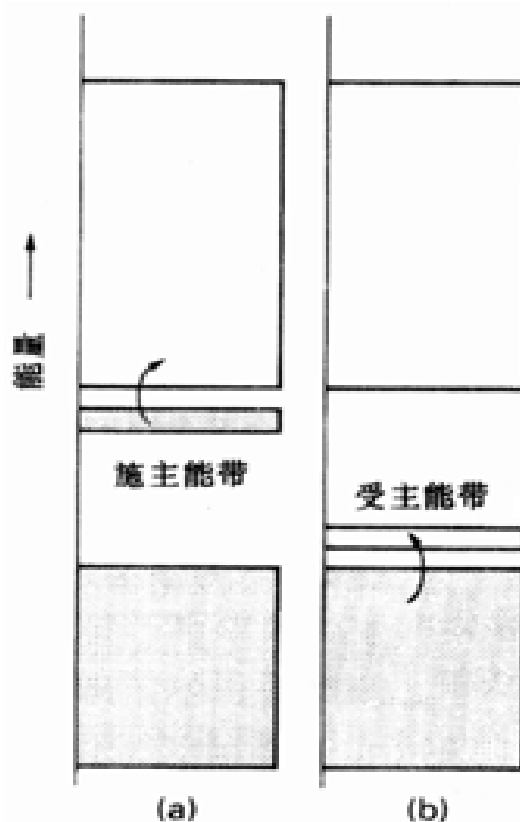


图 2.52 n 型半导体(a)和 p 型半导体(b)的能带结构

受主能带在 $T = 0\text{ K}$ 时为空带,温度升高时可以接受热激发电子.这一过程相当于从 Si 的价带中拉走电子而引入空穴,从而使留在价带中的电子成为流动电子.由于载电荷子实际上是较低能带中的正空穴,所以这种导电性称为 p 型半导性.

一些 d 区金属氧化物(包括 ZnO 和 Fe_2O_3)是 n 型半导体.它们的半导性归因于非化学计量组成和空缺少量氧原子.本应占据定域氧原子轨道(它们给出一个非常狭窄的负氧离子能带,基本上定域在各个 O^{2-} 离子上)的电子占据了金属轨道形成的空导带.固体在氧气中加热时电导率下降是由于空缺随着氧原子的补充而减少,电子从导带拉回至定域的氧原子轨道.

人们发现某些氧化数较低的 d 区金属与氧族或卤素形成的化合物(如 Cu_2O 、 FeO 、 FeS 和

CuI) 是 p 型半导体. 这些非化学计量化合物中电子的空缺等价于某些金属原子的氧化, 在由氧化数较低的金属离子形成的能带中留下空穴. 固体在氧气中加热时电导率增加是由于随着氧化过程的进行金属离子能带中形成了更多的空穴.

2.11 超导性

超导体是一种没有电阻的物质. 1987 年以前发现的超导体 (包括金属、某些氧化物和卤化物) 需要冷至大约 20 K 以下才具有超导性. 1987 年首次发现了“高温”超导体 (HTSC), 120K 显示的超导性已经确证, 更高温度下的超导性偶尔也有报道. 本节简要介绍低温超导机理, 对高温超导体的介绍安排在第 18 章.

低温超导性的核心概念是存在于超导体中的 Cooper 对: 两个电子通过晶格原子的振动位移发生间接相互作用而形成的电子对. 处于固体某个特定区域的第一个电子会把附近的原子核拖向自己, 从而产生局部畸变结构 (图 2.53); 由于这种局部畸变相对集中了正电荷, 从而有利于第二个电子与第一个电子配对. 电子之间这种有效的吸引力使它们以电子对的形式一起运动. 这种局部畸变易于被离子的热运动所破坏, 所以只有在非常低的温度下才能存在有效的吸引力.

固体中运动的 Cooper 对比单个电子受到的散射少. 一个电子造成的畸变吸引着另一个电子, 否则后者可能在碰撞中散射而偏离原来的运动途径. 有人把这种情形比作离散的牛群与套在一起的牛群之间的差别: 离散牛群中的牛遇到乱石会偏离前进方向, 而套在一起的群牛则不受这些障碍物的影响向既定方向前进. 由于 Cooper 对对散射表现稳定, 因而能够携带电荷自由地通过固体而产生超导性.

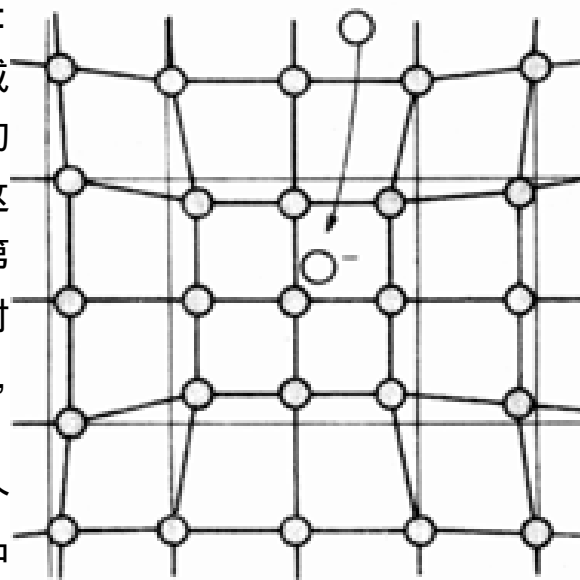


图 2.53 Cooper 对的形成: 一个电子使晶格发生畸变, 第二个电子进入畸变区域后能量降低, 将两个电子有效地结合成一个电子对.

要 点

1. Lewis 结构

共价键最早被描述为共用电子对, Lewis 结构用图形表达这些电子对如何被共用.

2. 形式电荷和氧化数

Lewis 结构中原子的形式电荷是指电子对被成键原子同等程度地共用时原子所带的电荷; 而一个元素的氧化数 (它与物种的 Lewis 结构无关) 则指分子中的电子转移到一个原子或从一个原子移走的程度.

3. 键参数

键的某些性质 (特别是键长和键强) 在不同物种中大体保持不变.

4. 分子轨道

分子轨道理论是描述化学成键作用的重要方法, 它是指伸展向两个或多个原子的波函数, 分子轨道通常由原子轨道的线性组合近似.

5. 成键轨道和反键轨道

对称性匹配的所有原子轨道叠加构成分子轨道. N 条原子轨道形成 N 条分子轨道. 大约一半为成键轨道, 大约一半为反键轨道, 其余为非键轨道. 能量最低的成键轨道和能量最高的反键轨道通常是由能量相同的轨道重叠而得的.

6. 轨道局部对称性的分类

按照绕核间轴的旋转对称性可将轨道分为 σ 轨道、 π 轨道和 δ 轨道.

7. 电子组态

将构造原理用于由原子轨道重叠而形成的分子轨道可以预言分子的基态电子组态.

8. 电子分布

在异核双原子分子中, 对成键轨道更大的贡献来自电负性较大的原子; 而电负性较小的原子主要贡献于反键轨道.

9. 键性质相关

键的某些性质, 特别是键长和键强与键级相关; 键长和键强之间也相关.

10. 电子离域化

多原子分子中的分子轨道是离域轨道, 不论是成键效应还是反键效应均为分子中所有原子共享. 因而一对电子可将两个以上的原子结合在一起.

11. 定域描述

虽然分子轨道是离域的, 但却可能进行数学上等价的定域描述. 描述这种定域轨道的一种方法是与原子上的杂化轨道相重叠. 这些杂化轨道依其含有的成分不同可以具有各种形式的几何排布.

12. 等瓣性

定域键和杂化概念导致等瓣性概念的出现. 等叶瓣类比可用来判断某些成键作用.

13. 能带理论

形成分子轨道的概念可方便地推广至含有无限个原子的固体物质. 固体中轨道的重叠形成由能隙隔开的能带.

14. 电子传导

能带被电子占据的状态和能隙的存在可用来说明固体是属于金属性导体还是半导体.

参 考 书 目

下面三本是关于化学成键作用的简明导论:

1. R. L. DeKock and H. B. Gray, Chemical structure and bonding, Benjamin - Cummings, Menlo Park (1980).
2. T. A. Albright, J. K. Burdett, and M. - H. Whangbo, Orbital interactions in chemistry, Wiley, New York (1985). 这本教科书详尽地讨论了等叶瓣类似原理.
3. J. N. Murrell, S. F. A. Kettle, and J. M. Tedder, The chemical bond, Wiley, New York (1978).
更深入的讨论参见:
 - 4 B. Webster, Chemical bonding theory, Blackwell Scientific, Oxford (1990).
 5. B. M. G. Inarc, Molecular spectroscopy and bonding, Academic Press, New York (1979).
 6. R. M. dW eeney, Coulson's Valence, Oxford University Press (1979).

关于光电子能谱方面的内容可参阅:

7. R. E. Ballard, Photoelectron spectroscopy, Wiley, New York (1978).
 8. J. H. D. Eland, Photoelectron spectra, Open University Press, Milton Keynes (1983).
- 下列三本深度大体相同的教科书对我们已介绍过的固体概念作了进一步详细讨论:
9. P. A. Cox, The electronic structure and chemistry of solids, Oxford University Press (1987).
 10. M. F. C. Ladd, Structure and bonding in solid state chemistry, Wiley, New York (1979).
 11. M. H. B. Stiddard, The elementary language of solid state physics, Academic Press, New York (1975).

课 外 作 业

- 2.1 写出下列分子或离子的 Lewis 结构:
 - (a) $[\text{GeCl}_3]^-$, (b) $[\text{FCO}_2]^-$, (c) CO_3^{2-} , (d) $[\text{AlCl}_4]^-$, (e) NOF
 如果有重要贡献的共振结构不只一个,就将其全部写出.
- 2.2 给出(a) ONC^- , (b) NCO^- 有代表性的共振结构并标出每个原子的形式电荷.各自的共振结构中哪一种可能是作出贡献的主要结构?
- 2.3 (a) 写出 NO_2^- 主要共振形式的 Lewis 结构;(b) 标出形式电荷;(c) 标出各原子的氧化数;(d) 回答是氧化数还是形式电荷适于下列用途:(1) 在几种共振式中确定哪一种主要的;(2) 确定氮可能被氧化还是可能被还原;(3) 确定 N 原子上的实际电荷.
- 2.4 写出下列分子或离子的 Lewis 结构:
 - (a) XeF_4 , (b) PF_5 , (c) BrF_3 , (d) TeCl_4 , (e) ICl_2
- 2.5 利用表 2.4 中的共价半径计算下列分子中的键长,括号中给出实验值供比较.
 - (a) CCl_4 (1.77), (b) SiCl_4 (2.01), (c) GeCl_4 (2.10)
- 2.6 已知 $\text{B}(\text{Si}=\text{O})$ 为 640 kJ mol^{-1} ,试从键焓因素判断硅-氧化合物多半可能含有 $\text{Si}-\text{O}$ 单键四面体网状结构而不是含有 $\text{Si}=\text{O}$ 双键的独立分子.
- 2.7 N 和 P 通常以 N_2 (气态)和 P_4 (固态)形式存在,用单键和多重键的键焓对此现象作解释.
- 2.8 利用表 2.5 的数据计算下列反应的标准焓:

$$2 \text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(\text{g})$$
 实验值为 -484 kJ ,对计算值与实际值的偏离作解释.
- 2.9 用平均键焓判断下列反应的标准反应焓(假定现在尚属未知的物种 O_4^{2-} 中含有类似于 S_4^{2-} 那样的单键链):
 - (a) $\text{S}_2^{2-}(\text{g}) + (1/4) \text{S}_8(\text{g}) \longrightarrow \text{S}_4^{2-}(\text{g})$
 - (b) $\text{O}_2^{2-}(\text{g}) + \text{O}_2 \longrightarrow \text{O}_4^{2-}(\text{g})$
- 2.10 利用分子轨道能级图确定:(a) O_2^- , (b) O_2^+ , (c) BN , (d) NO^- 的未成对电子数目.
- 2.11 借助于图 2.10 写出:(a) Be_2 , (b) B_2 , (c) C_2^- , (d) F_2^+ 的电子组态,并给出各自 HOMO 的形式.
- 2.12 由分子轨道组态确定:(a) S_2 , (b) Cl_2 , (c) NO^- 的 MO 键级,并与 Lewis 结构的键级相比较.(提示: NO 轨道与 O_2 类似)
- 2.13 在下述离子化过程中键级和键长可能发生什么样的变化?
 - (a) $\text{O}_2 \longrightarrow \text{O}_2^+ + \text{e}^-$
 - (b) $\text{N}_2 + \text{e}^- \longrightarrow \text{N}_2^-$
 - (c) $\text{NO} \longrightarrow \text{NO}^+ + \text{e}^-$
- 2.14 (a) 4 个 $1s$ 轨道可能形成多少种独立的线性组合?(b) 给出假想的线性 H_4 分子 $1s$ 轨道线性组合图形.(c) 根据非键相互作用和反键相互作用的数目按能量递增顺序排列这些轨道.
- 2.15 (a) 用每个原子的 $1s$ 轨道并考虑到节面的连续增加,给出线性 $[\text{HHeH}]^{2+}$ 中每条分子轨道的形式;(b)

按能级增大顺序排列分子轨道；(c) 给出分子轨道上的电子布居；(d) $[\text{HHe}]^{2+}$ 在孤立状态或溶液中稳定吗？对你的答案作出解释。

- 2.16 根据课文中关于 NH_3 分子轨道的讨论，求 NH_3 中 NH 的平均键级（先算出净键数，然后除以 NH 基团的数目）。
- 2.17 根据图 2.30 中原子轨道与分子轨道的相对能量说明 SF_6 中前线轨道 $\text{e}(\text{HOMO})$ 和 $2\text{t}(\text{LUMO})$ 主要具有 F 还是 S 的特征。为什么？
- 2.18 下列假定物种是足电子还是缺电子物种？(a) 平面正方形 H_4^{2+} ，(b) 角形 O_3^{2-} 。对您的答案作出解释，并回答它们是否可能实际存在？
- 2.19 试用等瓣性概念给出：(a) 与 CH_3 等叶瓣的氢-氮分子或分子片；(b) 与 O 原子等叶瓣的氢-硼分子或分子片；(c) 与 $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$ 等叶瓣的含氮物种。
- 2.20 (a) 给出区分金属与半导体的能带草图；(b) 试解释为什么可用电导率对温度的依赖关系区分金属与半导体；(c) 能否用电导率对温度的依赖关系区分绝缘体与半导体？
- 2.21 判断下列物质是否可能为 n 型或 p 型半导体：(a) 掺 As 的 Ge；(b) 掺 Ga 的 Ge；(c) 掺 Si 的 Ge。
- 2.22 将 TiO_2 价带中的一个电子激发到导带中需要吸收波长小于 350 nm 的光。试计算价带与导带之间的能隙（以 eV 为单位）。
- 2.23 TiO_2 在氢气中加热时显蓝色，表明红光被吸收。 $\text{Ti}(\quad)$ 还原为 $\text{Ti}(\quad)$ 相当于 n 型掺杂还是 p 型掺杂？
- 2.24 砷化镓是一种有用的半导体。将 Se 掺入 GaAs（在 As 的位置上）属于 n 型掺杂还是 p 型掺杂？
- 2.25 CdS 用作曝光表中的光电导体，其能隙约为 2.4 eV。从 CdS 价带激发一个电子到导带的光波最大波长是多少？
- 2.26 吸收光谱测得 Si 的能隙为 1.12 eV，试计算 Si 在 373 K 和 273 K 的电导率之比。

思考题

- 2.1 利用第 1 章的概念（尤其是径向波函数的钻穿与屏蔽效应）说明单键共价半径沿周期表的变化规律。
- 2.2 存在于地壳内的常见物质中 Si-O 键比 Si-Si 或 Si-H 键更重要，试以键焓为基础对此进行论证。这与 C 的特性有何区别？原因何在？
- 2.3 当 He 原子吸收一个光子成为激发组态 $1s^1 2s^1$ （表示为 He^* ）时可与另一个 He 原子形成弱键得到双原子分子 HeHe^* 。试用分子轨道理论对该物种的成键作用作描述。
- 2.4 构筑 NH_3 的假想平面分子近似轨道能级图。参考附录 4 以确定中心 N 原子上以及处在三角形顶点位置的 H 原子上合适的轨道形式。从原子能级出发，将 N 和 H 轨道放在分子轨道能级图的两侧，然后根据你对成键相互作用和反键相互作用的判断以及母体轨道的能量构筑分子轨道能级图。绘出相应的连线以指示原子轨道对各条分子轨道的贡献。原子轨道相关能级的数据为： $\text{H } 1s = -13.6 \text{ eV}$ ， $\text{N } 2s = -26.0 \text{ eV}$ ， $\text{N } 2p = -13.4 \text{ eV}$ 。
- 2.5 (a) 利用扩展的 Hückel 分子轨道程序 或者利用从授课教师那里得到的这种程序的输入和输出数据构筑分子轨道能级图以相关 MO（由输出数据得到）和 AO（由输入数据得到）的能级并指出下列分子之一的 MO 占据情况： HF （键长 0.92 Å）， HCl （1.27 Å），或 CS （1.53 Å）。(b) 利用输出数据给出被占轨道的形状，用阴影表示 AO 叶瓣的符号，用轨道大小表示其振幅。
- 2.6 使用思考题 2.4 中给出的 H 能量和从 NH_3 分子算得的 H-H 距离（N-H 键长 1.02 Å，H-N-H 键角 107°）对 H_3 进行扩展的 Hückel MO 计算，然后利用思考题 2.4 给出的 N 2s 和 N 2p 轨道的能量数据对

适合这种计算的程序有：QCM P001, from QCPE, Chemistry Department, Indiana University, Bloomington, IN; CACAO, by C. Malei and D.M. Proserpio, J. Chem. Educ., 67, 3399 (1990); PLOT3D, by J. A. Bertrand and M. R. Johnson, School of Chemistry, Georgia Institute of Technology, Atlanta, GA.

NH_3 进行类似的计算. 绘出具有适当对称性符号的分子轨道能级并将它们与合适对称性的 N 轨道和 H_3 轨道相关. 对计算结果与思考题 2.4 的定性描述作比较.

2.7 对图 2.54 中 CO 的 UV 光电子能谱上的谱线进行归属, 并预言 SO 分子 UV 光电子能谱的曲线形式.

2.8 氧化铝“K 层”的 X 射线发射谱示于图 2.46. 之所以有此名称是因为发射起因于价带电子落入“K 层”(n=1 的壳层)受轰击形成的空位; 相应的吸收是由于 K 层电子被激发至导带上产生的. 试问 Al_2O_3 的能隙为多大? Al_2O_3 是绝缘体还是半导体? 能带边缘还是能带中心处的能级更密集? 哪一个峰给出的信息代表了主要来自 O 轨道的能级分布?

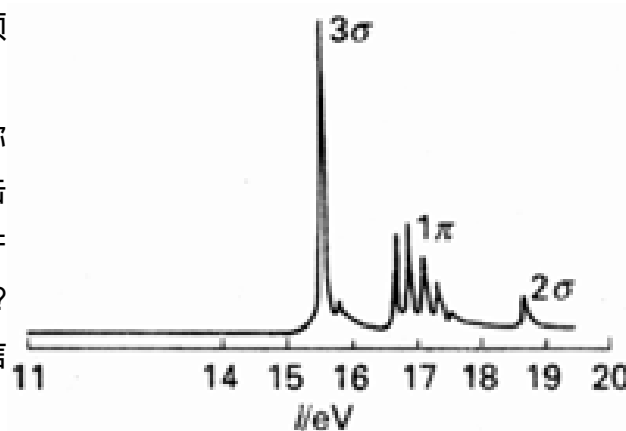


图 2.54 用 21 eV 光子获得的 CO 紫外光电子能谱

2.9 铋在不同温度下的电导率为 $9.1 \times 10^5 \text{ S m}^{-1}$ (273 K), $6.4 \times 10^5 \text{ S m}^{-1}$ (373 K), $7.8 \times 10^5 \text{ S m}^{-1}$ (573 K). 铋属于那类物质? (铋在 271 °C 时熔化)

2.10 VO 的电导率在 125 K 之下随温度上升迅速增高, 在约 125 K 骤升至 $1 \times 10^2 \text{ S m}^{-1}$ 然后缓慢下降, 在 400 K 附近降至约 $5 \times 10 \text{ S m}^{-1}$. 你能对 (a) 低温形式 VO , (b) 高温形式 VO 进行归类吗?

第 3 章 分子形状和对称性

分子形状的概念是无机化学中最重要的概念之一.分子形状不但影响分子的物理性质,而且能给出反应可能怎样发生的启示.本章首先介绍关于分子形状的某些推论,接着将这些推论与分子对称性概念和群论相联系.读者将会看到对称性概念能够预言分子的物理性质和光谱性质,也可用于构筑分子轨道、讨论电子结构并简化对分子振动的讨论.

关于分子形状的初步知识

3.1 VSEPR 模型

3.2 分子形状的测定

3.3 分子形状与分子轨道

分子的对称性

3.4 对称性分析导论

3.5 对称性的应用

3.6 轨道对称性

分子振动的对称性

3.7 振动中的分子:振动模型

3.8 对称性因素

要点

参考书目

课外作业

思考题

在比较简单的情况下,只要指出一个具体分子是线形、正四面体还是其他几何体(表 3.1)并给出键长就足以描述它们的形状了.如果给出的形状本身不能说明键角有多大,则应具体给出其键角.例如 SF_6 是正八面体(1),指出键角显然是多余的(所有键角为 90°).而三角锥形 NH_3 分子则不同,尽管后者的对称性要求三个 H-N-H 键角相等,但符合这一要求的键角可以有无限个,因而将 NH_3 分子描述为三角锥形的同时还必须说明键角为 107° .即使分子形状不对应于任一对称的几何图形,这种图形仍不失为描述分子的一种出发点.例如“跷跷板”形的 SF_4 分子(2)即与三角锥体密切相关.如果分子对称性低于表 3.1 中示出的对称性或者形状更复杂,就有必要给出各原子的坐标.应当记住,分子形状的名称(如线形或四面体等)是由原子的几何排布确定的,并未将孤对电子的位置考虑在内.例如 NH_3 分子是三角锥形而不是四面体, NH_4^+ 离子才是四面体.

关于分子形状的初步知识

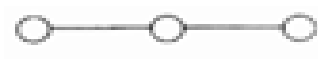

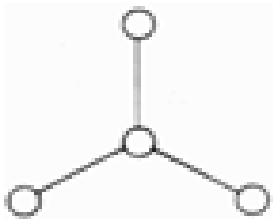

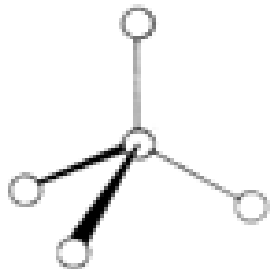
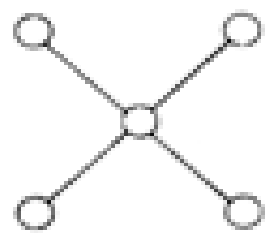
这里介绍用分子的电子结构解释分子形状两种方法.第一种方法以定域于原子价层中的

电子对之间的排斥作用为基础;第二种方法则更多地使用分子轨道理论的语言(轨道中的电子离域于整个分子中).

3.1 VSEPR 模型

价层电子对互斥模型(VSEPR 模型)是 Lewis 思想的简单延伸,这一理论在预言多原子分子形状方面取得令人惊奇的成功.1940 年 Nevil Sidgwick 和 Herbert Powell 最先提出这一概念,后经 Ronald Gillespie 和 Ronald Nyholm 发展为近代学说 .

表 3.1 分子形状的描述

形状的描述	形 状	实 例
直线形		HCN, CO_2
角形		$\text{H}_2\text{O}, \text{O}_3, \text{NO}_2$
平面三角形		$\text{BF}_3, \text{SO}_3, \text{NO}_3^-, \text{CO}_3^{2-}$
三角锥形		$\text{NH}_3, \text{SO}_3^{2-}$
四面体形		$\text{CH}_4, \text{SO}_4^{2-}, \text{NSF}_3^+$
平面正方形		XeF_4

R. J. Gillespie and I. Hargittai, The VSEPR model of molecular geometry, Allyn and Bacon, Needham Heights (1991). 本书对 VSEPR 理论 的现状作了极好的介绍.关于 VSEPR 理论的物理基础和简明扼要的公式参见: R. F. W. Bader, R. J. Gillespie and P. J. MacDougall, J. Am. Chem. Soc., 110, 7329 (1988); R. F. W. Bader, Atoms in molecules, Clarendon Press, Oxford (1990).

形状的描述	形 状	实 例
四角锥形		$\text{Sb}(\text{ph})_5$
三角双锥形		$\text{PCl}_5(\text{g}), \text{SO}_2\text{F}_4^*$
八面体形		$\text{SF}_6, \text{PCl}_6^-, \text{IO}(\text{OH})_5^*$

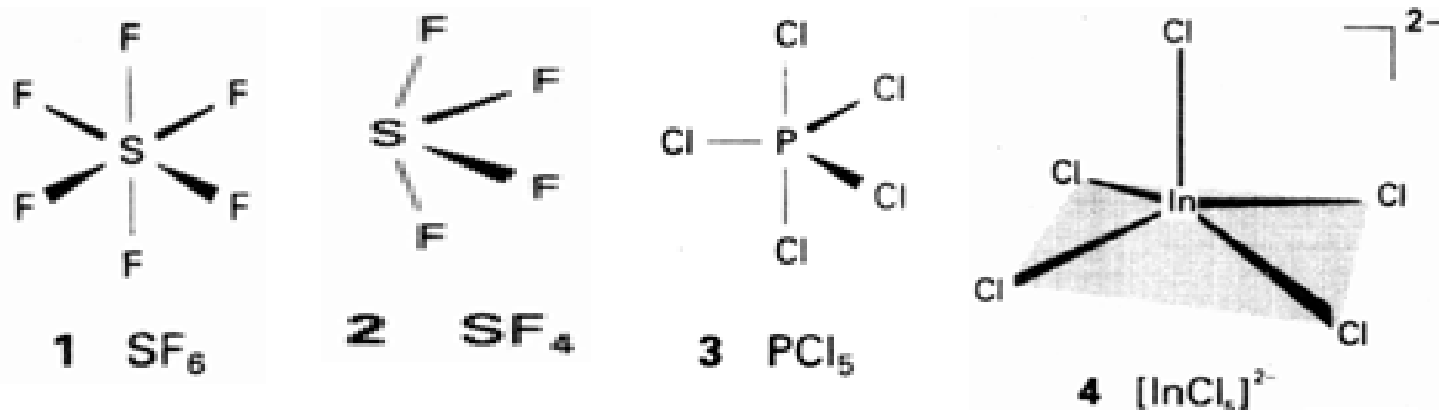
* 近似形状

3.1.1 基本形状

VSEPR 理论的主要假定是：各电子对之间的相互排斥作用使其占据尽可能远离的位置。根据这种模型，3 个电子对伸向等边三角形的三个角，四个电子对伸向正四面体的 4 个角，如此等等（表 3.2）。例如 SF_6 分子（S 原子周围有 6 个电子对）预期为（实际上也为）八面体（1）， PCl_5 分子（5 个电子对）预期为（实际上也为）三角双锥体（3）。尽管 VSEPR 理论取得很大成功，但是作为其立论依据的关于电子密度分布的假定迄今未取得可靠的证据。

某些基本形状的电子排斥能并不比其他形状低很多，所以如果某些因素对能量的贡献使其他形状的总能量更低，分子就会采取其他形状。例如电子对按四方锥排布的能量仅略高于按三角双锥的排布，某些物种（如 4）实际上为四方锥形而不是三角双锥形。

电子对（包括成键电子对和孤对）的排布支配着分子的形状，但正如前面提醒过的那样，形状的名称仅考虑原子的排布而未考虑孤对电子。例如 NH_3 分子有按四面体排布的 4 个电子对，但由于其中一对为孤对，因而分子本身被划归三角锥形，角锥的顶点为孤对所占据。与此相类似， H_2O 的电子对也呈四面体排布，但由于其中两对为孤对，因而分子为角形。



VSEPR 模型将与重键对应的 2 个电子对(双键)和 3 个电子对(叁键)都看作一个“超级对”。例如,预言 $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ 为线形结构是基于 C 原子有两个超级对.这一规则消除了共振结构造成的烦恼,无论 SO_4^{2-} 全部采取 SO 单键八隅体 Lewis 结构还是采取含两个 SO 双键和两个 SO 单键的结构,其结果都是四面体。

具有 7 个电子对的基本形状较难预言,部分原因是相近的能量往往对应于多种不同的排布。p 区重元素的孤对电子对分子形状的影响比较小,例如 $[\text{SeF}_6]^{2-}$ 和 $[\text{TeCl}_6]^{2-}$ 这两个物种都是正八面体,尽管 Se 和 Te 原子上都有一孤对.不影响分子几何形状的孤对叫立体化学惰性孤对。

3.1.2 基本形状的调整

一旦由电子对的数目确认了分子的基本形状,就可根据成键电子对和孤对的静电排斥作用的差别对基本形状做些小调整.通常假定这种排斥作用的大小顺序如下:

孤对/孤对的排斥大于孤对/键对的排斥,而后者又大于键对/键对的排斥。

对这一顺序中反映出来的孤对具有更大的排斥作用的初步解释基于下述推测:平均说来,孤对比键对离核更近,因而对其他电子对的排斥作用比较强.然而这种差别的真正原因并不清楚.需要附带说明的是,如果三角双锥排布的电子对中有一个孤对,该孤对则应优先占据平伏位置,因为平伏位置上的孤对受到键对的排斥比较小(图 3.1)。

H_2O 的键角略小于四面体夹角 (109.5°) 是由两个孤对的排斥作用引起的,这与实际测得的 H-O-H 键角 (104.5°) 相符合.类似的效应可以说明 NH_3 中的 H-N-H 键角为 107° ; NH_4^+ 为正四面体结构,其中所有 4 个键是等价的。

例题 3.1 用 VSEPR 理论预言分子形状

题目 预言 SF_4 分子的形状

答案 先写出 SF_4 的 Lewis 结构:



中心原子周围有 5 对电子呈三角双锥排列方式(表 3.1).孤对占据平伏位置时受到键对的排斥最小.实际结构中的 S-F 键向远离孤对的方向弯曲,得到“跷跷板”结构(两个轴向键好比“板”,两个平伏键好比“支架”,参见 5)。

自测题 3.1 预言 XeF_2 的分子形状

3.2 分子形状的测定

通过单晶 X 射线衍射(补充材料 3.1)或气相小分子的电子衍射和微波光谱可以测定分子的形状.红外和喇曼光谱通常只给出关于分子对称性的信息而不能测定其详细结构.不同的测定方

表 3.2 电子对按照 VSEPR 模型显示的基本排布方式

电子对数目	排布方式
2	直线形
3	平面三角形
4	正四面体形
5	三角双锥形
6	正八面体形

法有时导致明显矛盾的结论,例如 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (6) 的红外和喇曼光谱都表明该分子为三角双锥结构,5 个 CO 分别处于轴向与平伏位置.然而, ^{13}C -NMR 谱(见阅读材料 2)中只观察到一个单峰,表明 5 个 C 处于等同的位置上.

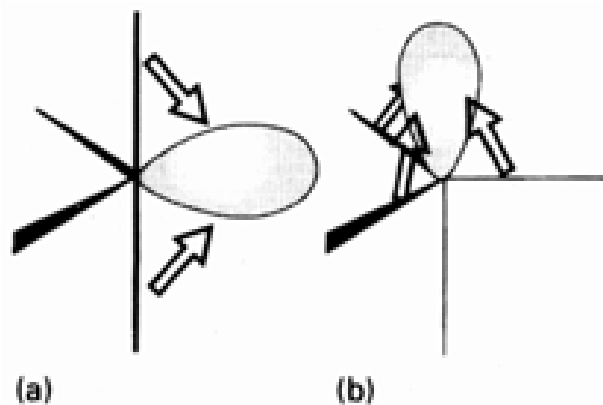
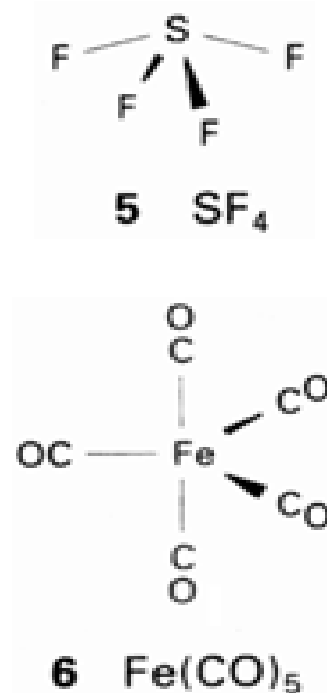


图 3.1 (a) 排在三角双锥平伏位置上的孤对与两个键对发生强作用; (b) 而排在轴向位置的孤对则与三个键对发生强作用.两种排布中前者的能量通常比较低.



补充材料 3.1 X 射线衍射

X 射线衍射是精确测定分子和固体中原子位置时应用最广、不确定性最小的一种方法.由于无机分子和无机固体的结构种类繁多,X 射线结构分析在无机化学中的作用比在有机化学中更重要.对有机分子的结构分析足以够用的光谱数据往往不足以明确地表征新的无机化合物;此外,无机分子中的成键作用更加复杂多变,需要根据键长和键角的信息才能精确地推断化学键的性质.

典型的 X 射线衍射仪(图 B3.1)包括恒定波长的 X 射线源、安放样品单晶的支架和 X 射线检测器.检测器和晶体样品(典型晶粒的边长约为 0.2mm)的转动由计算机控制.晶体相对于入射 X 射线取某些方向时以特定角度发生衍射,衍射强度由衍射束方向上的检测器测量并被记录、存贮下来.通常至少要收集 1 000 个以

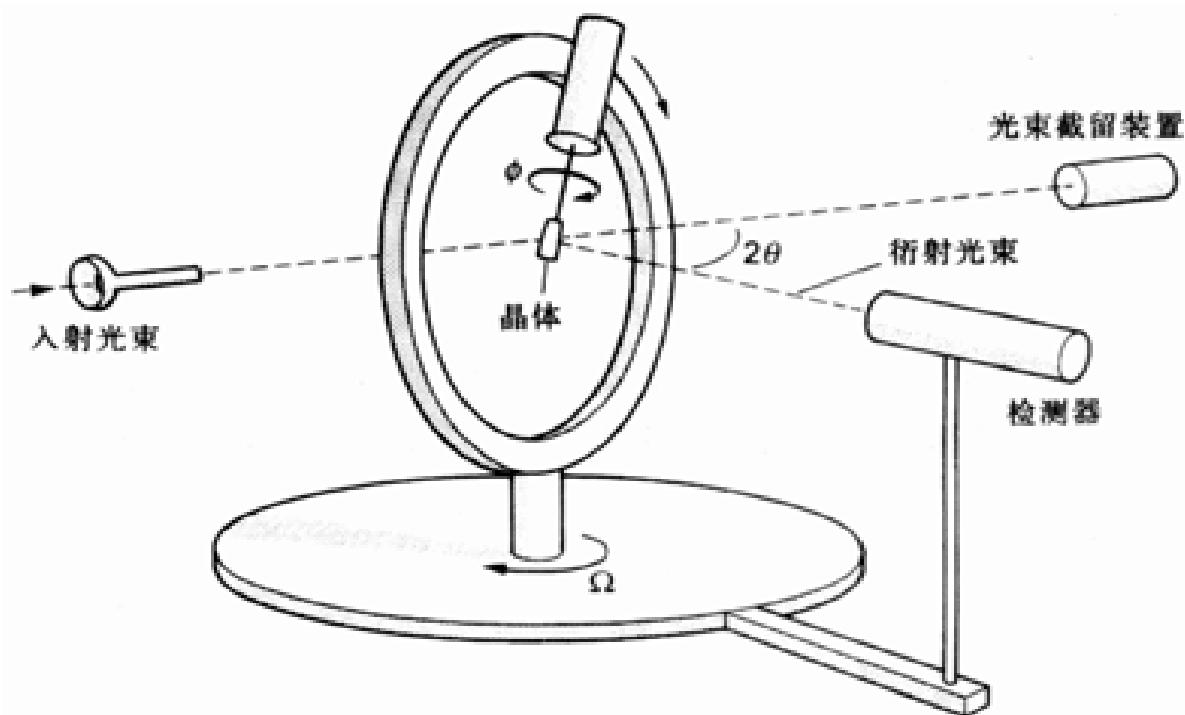


图 B3.1 X 射线衍射仪示意图

上的衍射强度和方向的数据,待测定的每个结构参数(即各个原子的位置和由热运动造成的位置变化范围)需获得 10 个以上的衍射数据.通过“直接法”程序或者根据衍射数据提供的信息结合原子排布的物理知识选定一种尝试结构,通过原子位置的系统位移对尝试结构模型进行调整,直至计算的 X 射线衍射强度与观测值相符合.

图 B3.2 给出 X 射线结构图的一个实例.这种由计算机绘制的图形称为 ORTEP 图(Oak Ridge Thermal Ellipsoid Program,橡树岭热椭球绘图程序).ORTEP 图给出键长与键角,并将原子绘成表示其运动振幅的椭球.由于键角弯曲的回复力通常小于键伸缩的回复力,所以椭球通常在垂直于键的方向上被拉长.这一点从图 B3.2 中 CN- 配体上的 N 原子看得很清楚.

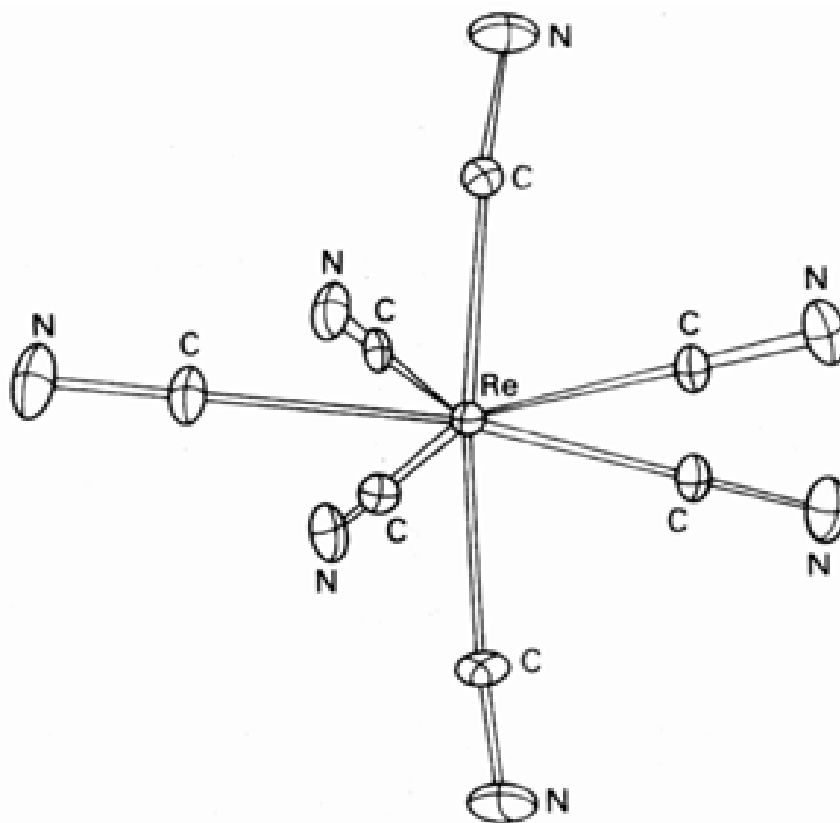


图 B3.2 $K_4[Re(CN)_7] \cdot 2H_2O$ 中 $[Re(CN)_7]^{4-}$ 的 ORTEP 图

参考文献: A. K. Cheetham, Chapter 2 in Solid state chemistry techniques (ed. A. K. Cheetham and P. Day), Oxford University Press(1987); M. F. C. Ladd and R. A. Palmer, Structure determination by X-ray crystallography, Plenum, New York(1985); J. P. Glusker and K. N. Trueblood, Crystal structure analysis: a primer, Oxford University Press(1985).

产生这种矛盾是由于 $Fe(CO)_5$ 分子具有瞬变性(即一种构象能够迅速地变为另一种);而且由于每一种测定方法只能在其特定的时间标度内观测分子.红外和喇曼实验中入射光子与分子发生瞬间相互作用,所得的结果可看作是分子结构在那一瞬间的“快照”.NMR 实验的时间标度则要长得多(我们很快就会更确切地说明这意味着什么),因而谱图代表分子的平均构象.这就不难理解为什么轴向 CO 和平伏 CO 在 NMR 实验中看起来处在等同位置上.

研究被称之为寿命增宽的量子力学效应即可确定结构测定中各种光谱方法的时间标度.根据量子力学原理,态的能量随其寿命的缩短变得越来越难以精确测定.一个态只有永远处于一种能量时才有可能精确测定其能值;寿命越短,态的能量范围越宽(图 3.2).态的寿命()与其能量

范围加宽 E 之间的关系是：

$$\Delta E \propto \frac{h}{\Delta t}$$

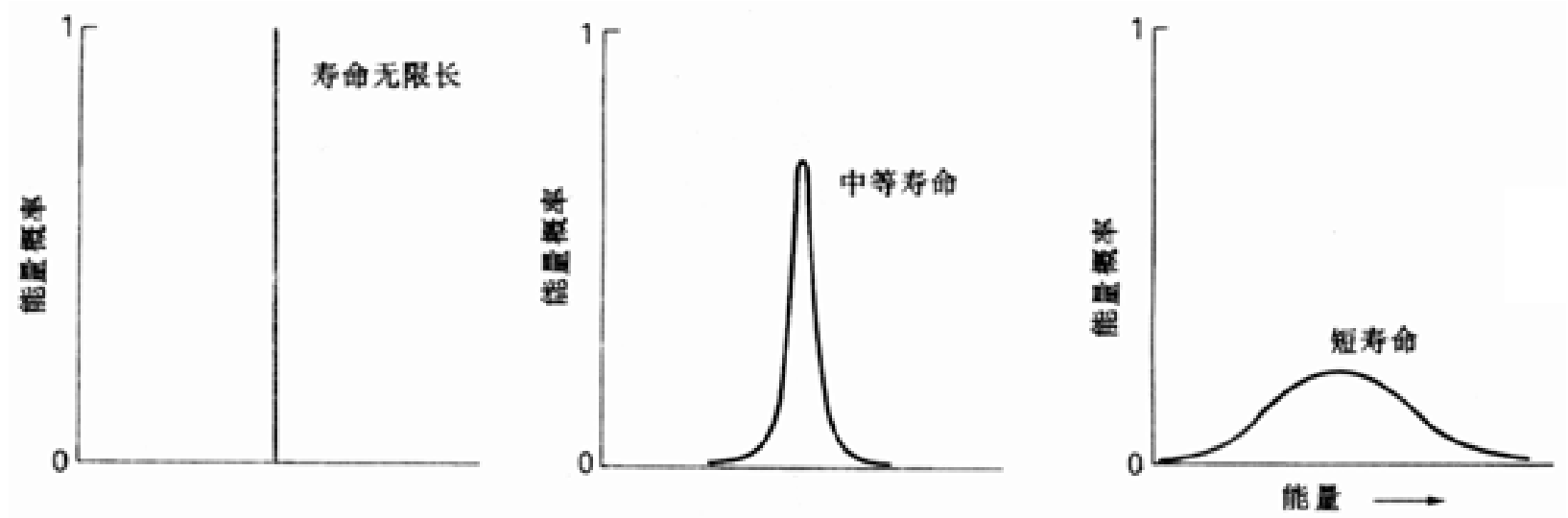


图 3.2 态的寿命与其能量的关系.具有无限长寿命的态有精确可测的能量;短寿命态的能量可能处于一定范围内的任何位置上.

如果用与之等价的频率加宽来表示(根据 $E = h\nu$),则为

$$\Delta \nu \propto \frac{1}{\Delta t} \tag{1}$$

如果一个态只能持续 1 ps,其频率可能位于宽度范围为 160 GHz(1 GHz= 10^9 Hz)的任何位置.

设想静态分子中的一种原子具有两种不等价位置(例如 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 中的轴向和平伏 C 原子),则两种原子在 ν_1 和 ν_2 两种位置的特征频率处产生两个不同的 NMR 信号.然而如果分子能以原子相互交换位置的方式发生重排,则每个共振频率都将按式(1)扩展为一个频率范围,是原子在其中一个位置上停留的时间.当

$$\Delta \nu = \nu_2 - \nu_1$$

时两种位置的区别消失,从而使分子显示更高的对称性.这是因为两种跃迁的频率在这种情况下变得难以区分.将这一条件代入式(1)

$$\Delta \nu = \frac{1}{2(\nu_2 - \nu_1)} \tag{2}$$

就不难看出位置变得不可区分.这种效应可用图 3.3 来说明.

如果在不同位置上存在的寿命短于式(2)给定的值,实验上就无法区分这两种吸收而只能给出二者的平均值.反之,若位置交换如此之慢以致在每个位置上存在的寿命长于式(2)给定的值,就能区分这两种吸收.

一般来说,测试技术的频率越高,对分子中原子坐标的测定越精确.这主要是因为不同基团频率之间的差异在高频率技术(如红外光谱)中通常比较大,因此很短的寿命仍能保证必要的分辨率.表 3.3 总结了常用的无机化学结构分析技术中典型的时间标度.

寿命增宽效应及其数学描述很容易使人联想到位置与动量的不确定原理(节 1.4).然而它们的推导方式完全不同,所以最好将其看作相互无关.参见: P. W. Atkins, Molecular quantum mechanics, Oxford University Press(1983), p96.

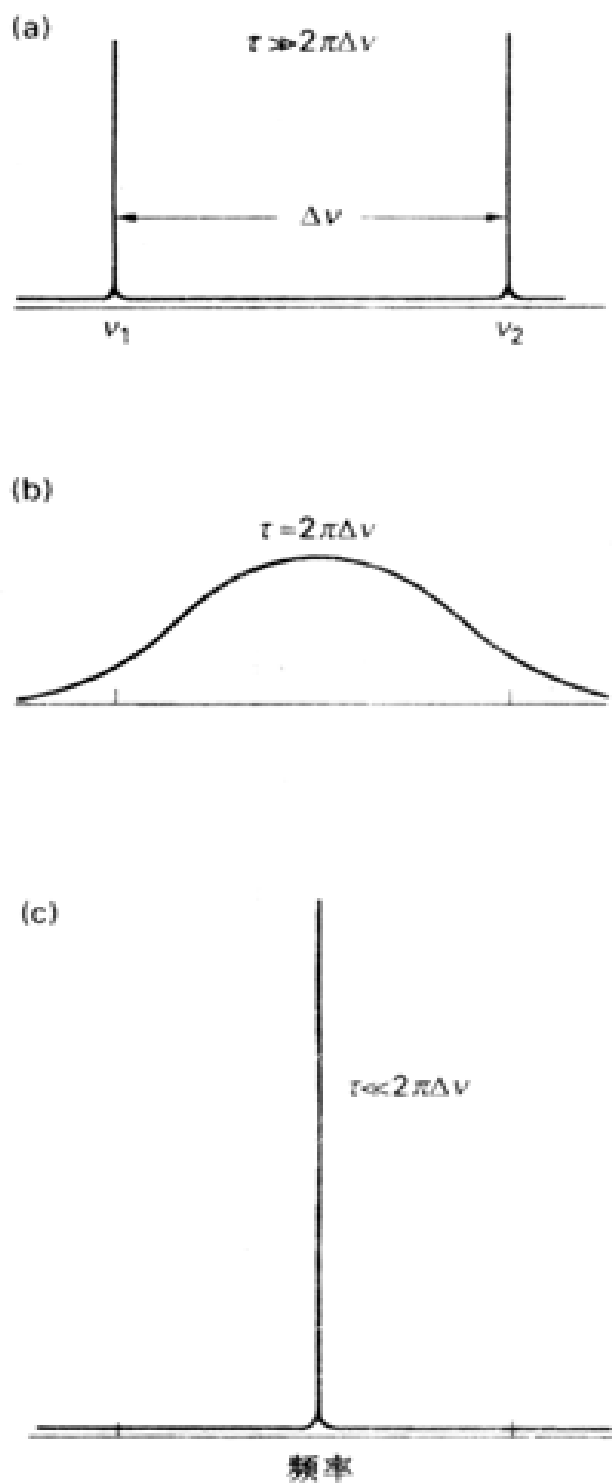


图 3.3 (a) 分子构象的寿命无限长时每种构象都在光谱上显示出窄的吸收峰；
(b) 寿命变短时吸收峰变宽进而合并；(c) 寿命极短时在原来两个吸收峰频率的平均值处出现一个尖锐的单峰。

对 N M R 技术而言,若对应于两种位置的共振频率差为 100 Hz ,那么只有寿命长于 2 ms 时才能将两种构象区别开.相比之下,如果两种位置对应的振动频率差为 10^{12} Hz (相当于波数差为 30 cm^{-1}),即使寿命只有 0.2 ps 也能将其区分开.因此,振动光谱显示的是瞬变分子的近乎瞬间的构象.

例题 3.2 判断测试技术的时间标度

题目 某一瞬变分子中有可以互相交换位置的两个基团,其振动吸收峰位于 1650 cm^{-1} 和 1655 cm^{-1} ,试计算能使两个吸收峰分开的最短态寿命.

答案 如果寿命短于 $1/2$,或者说短于

$$= \frac{1}{2 \times} = \frac{1}{2 \times (2.998 \times 10^{10} \text{ cm s}^{-1}) \times (5 \text{ cm}^{-1})} = 1 \times 10^{-12} \text{ s (或 1 ps)}$$

就无法区分两个吸收峰. 1 ps 仅相当于分子在每种构象上振动大约 10 次所需的时间.

自测题 3.2 某一分子中两种基团在 NMR 吸收峰频率差为 550 Hz, 区分这两个峰的最短寿命是多久?

3.3 分子形状与分子轨道

应当记得第 2 章曾经提到, 分子轨道理论将形成化学键的电子看作是离域于整个分子的. 用离域分子轨道分析分子形状的方法是 A. D. Walsh 在 1953 年发表的一组优秀论文中设计的. 该法将分子形状与被占分子轨道相关联, 而不考虑电子对之间的排斥作用. 像 VSEPR 模型一样, Walsh 也谋求找到一种影响分子形状的支配因素. 两种方法均获成功的事实表明可通过不只一种途径作到这一点. 对分子形状而言, 目前尚未找到一种能把各种有关因素都考虑在内的单一理论.

图 3.4 给出用 Walsh 法讨论三原子分子 H_2X (例如 BeH_2 和 H_2O) 形状的图形, 这类图形叫做 Walsh 图. 该图示出轨道能量与分子几何构型之间的关系, H_2X 分子的 Walsh 图示出每条分子轨道的组成和能量如何随键角的变化 (从 90° 至 180°) 而变化. 事实上, Walsh 图只不过是一种更为详尽的相关图 (参见节 2.7 中 H_3^+ 的相关图).

表 3.3 常用结构分析技术的大致时间标度

结构分析技术	时间标度/s
紫外光谱	10^{-15}
可见光谱	10^{-14}
红外光谱	10^{-13}
振动喇曼光谱	10^{-13}
穆斯堡尔谱	10^{-7}
电子顺磁共振	$10^{-4} \sim 10^{-8}$
核磁共振	$10^{-1} \sim 10^{-9}$
异构体的化学分离	10^2 或更长

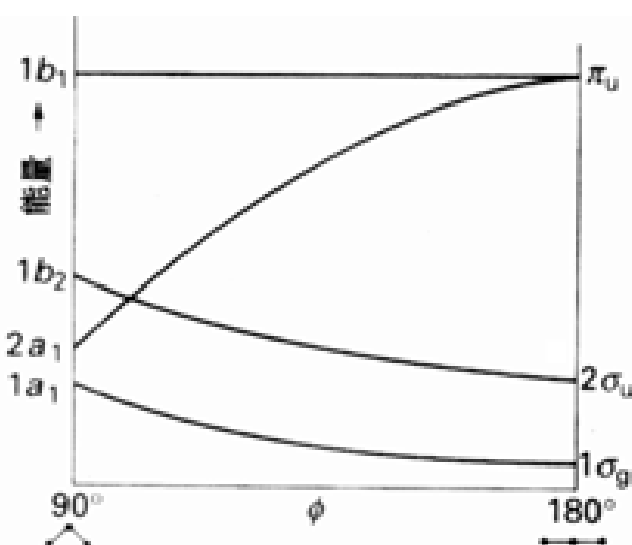


图 3.4 XH_2 分子的 Walsh 图

讨论角形分子要考虑的轨道是:

$$a_1 = C_1 2s + C_2 2p_z + C_3 +$$

$$b_1 = 2p_x$$

$$b_2 = C_4 2p_y + C_5 -$$

(我们继续用字母 a 和 b 标示非简并轨道, 本章后面将解释它们的充分含义.) 线性组合 + 和 - 参见图 3.5. 共有 2 条 a_1 轨道、1 条 b_1 和 1 条 b_2 轨道 (H_2O 分子中只有一个被占轨道), 示于图 3.6 箭头左方.

线形分子中的分子轨道是

$$g = C_1 2s + C_2 +$$

$$u = 2p_x \text{ 和 } 2p_z$$

$$u = C_3 2p_y + C_4$$

键角为 90° 时能量最低的轨道为 $1a_1$, 由 $X 2p_z$ 轨道与 $H 1s$ 的线性组合 + 重叠而成. 随着键角逐渐增大, 两个 $H 1s$ 的重叠减弱而 $X 2s$ 轨道的贡献却增加. 键角为 180° 时 X 原子对 $1a_1$ 轨道的贡献只来自 $X 2s$ (图 3.6). 由 $X 2s$ 取代 $X 2p_z$ 导致轨道能量降低. $1b_2$ 轨道能量同样也在下降, 这是因为 $H-H$ 的异号重叠减少, $H 1s$ 移动到更有利于与 $X 2p_y$ 轨道重叠的位置. 变化最大的是 $2a_1$ 轨道: 90° 分子中它是纯 $X 2s$ 轨道, 而 180° 分子中则与纯 $X 2p_z$ 轨道相关, 因此能量随键角增大急剧上升. 90° 分子中的 $1b_1$ 轨道是垂直于分子平面的非键轨道 $X 2p_x$, 在线形分子中仍保持非键性质, 所以能量几乎不随键角而变化.

分子是否为角形的一个重要特征是 $2a_1$ 轨道是否被占据. 该轨道在角形分子中主要具有 $X 2s$ 轨道的性质, 但在线形分子中则否. 因此, 如果这条轨道被占据, 能量就会下降, 分子为角形. 这就是说, H_2X 分子的形状取决于占据这些轨道的电子数.

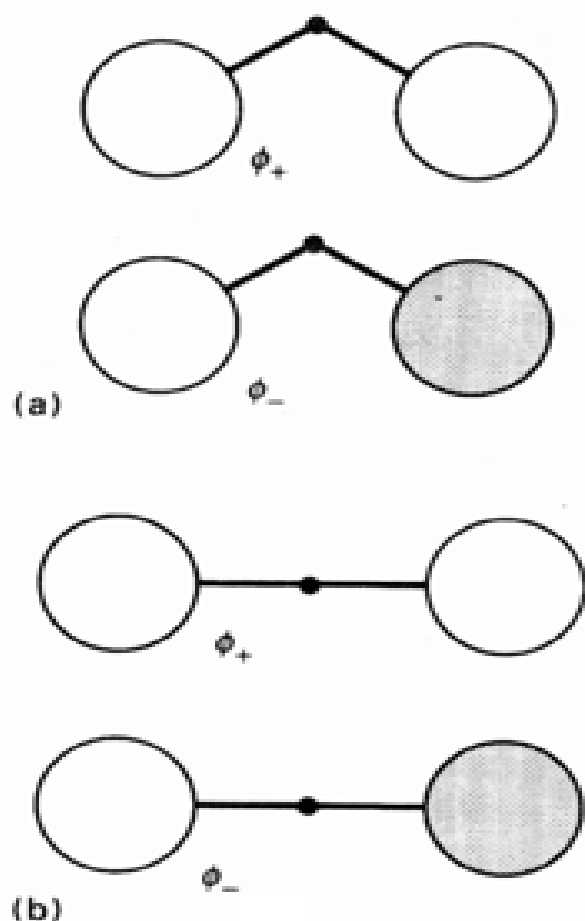


图 3.5 角形 XH_2 分子 (a) 和线形 XH_2 分子 (b) 中用以构成分子轨道的 $H 1s$ 轨道组合

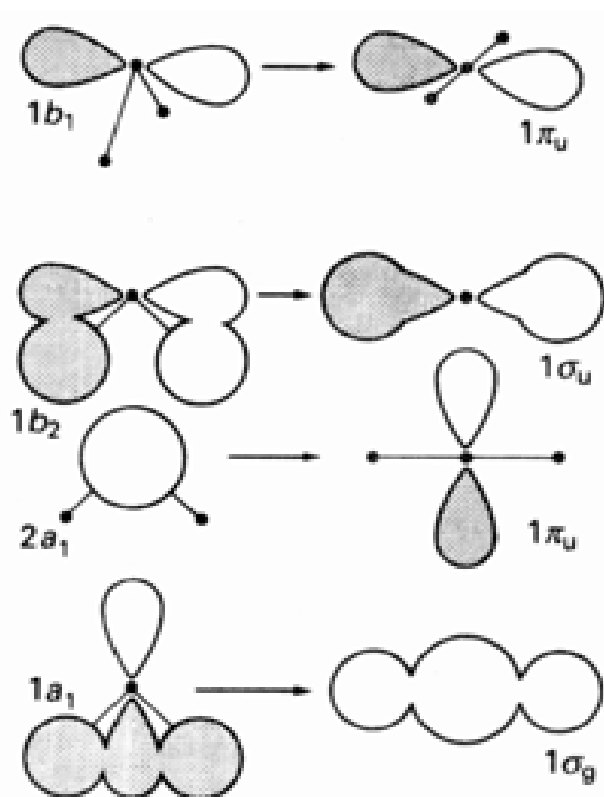


图 3.6 图 3.4 所示的两种极端情况下 XH_2 分子轨道的组成

第 2 周期最简单的 XH_2 分子是瞬态气相 BeH_2 分子 (BeH_2 通常聚合成固态), 该分子有 4 个价电子. 它们应占据两条能量最低的分子轨道: 如果角形分子能量较低, 分子就应为角形. 为了确定分子是否为角形, 先将 4 个价电子填入图 3.4 中对应于任一键角的两条能量最低的分子轨道. 可以看出, 沿横坐标 (键角) 右移时 $HOMO$ 的能量逐渐下降, 键角为 180° 时总能量达到最低点. 因此可以预言 BeH_2 是线形分子 (组态为 $1\sigma_g^2 2\sigma_g^2$). CH_2 中多了两个电子, 必须占据 3 条分子轨道. 这种情况下角形分子的能量最低 (组态 $1a_1^2 2a_1^2 1b_2^2$).

含有 5~8 个价电子的 XH_2 分子通常为角形分子.实验测得的键角为

BeH_2	BH_2	CH_2	NH_2	OH_2
180°	131°	136°	103°	105°

VSEPR 理论和 Walsh 法都可定性说明这些结果,但都未提供定量估算键角的可靠手段.虽然它们不能提供定量数据,但计算量子化学却在逐渐取得成功.现在已可能通过分子轨道计算相当精确地得到小分子(多达十几个原子)的键长和键角.

例题 3.3 利用 Walsh 图预言分子形状

题目 根据 XH_2 分子的 Walsh 图预言 H_2O 分子的形状.

答案 先从图 3.4 的横坐标轴上选一个适中的键角将 8 个电子填入轨道,得到的组态为 $1a_1^2 2a_1^2 1b_2^2 1b_1^2$.由于 $2a_1$ 轨道被占据,可以预期非线性分子比线性分子更稳定.

自测题 3.3 第 3 周期可能存在 XH_2 线性分子吗?如果可能的话,是什么分子?

Walsh 也将他的方法用于氢化物以外的其他分子,但相关图立即变得很复杂.尽管如此,该方法仍不失为对 VSEPR 理论有价值的补充.这是因为它着眼于涉及整个分子的那些轨道的占有情况对分子形状的影响,而不太关心电子对之间那种“定域”的排斥.讨论复杂分子形状的当代化学文献中经常会遇到像 Walsh 图这样的相关图,后面章节中将会看到许多实例.这些实例说明无机化学家怎样从两种极端情况(例如线性和 90° 的 XH_2 分子)出发权衡和确定各种相互竞争的影响因素,然后对处于各种中间状态的实际分子状态作说明.

分子的对称性

分子形状的特征之一是它的“对称性”,对称性的系统讨论叫群论.群论是内容丰富且非常重要的一门学科,但这里将把它的应用局限在对分子进行分类以及引出关于分子性质的某些一般结论.

3.4 对称性分析导论

作为讨论的基础,这里先要较前面课文更为精确地定义分子对称性并提出一套表达这种对称性的符号系统.后续章节将会看到,对称性分析是无机化学中使用得最普遍的方法之一.

3.4.1 对称操作与对称元素

群论的一个基本概念是对称操作.对称操作是一种动作(例如旋转某一角度),经过这种操作后的分子与原来相比在表观上未发生任何变化(例如 H_2O 分子绕 HOH 角的平分线旋转 180° ;而不能是任何较小的角度).每一种对称操作都联系着对称元素,对称元素是对称操作据以进行的点、直线或平面.最重要的对称操作及其相应的对称元素列于表 3.4.进行这些操作时分子中至少有一个点保持不动,正如球体旋转时球心不动一样.这类操作因之叫做“点群对称”操作,其中的恒等操作(符号为 E)是分子中任何一点的位置都不改变的一种操作.

表 3.4 重要的对称操作与对称元素

对称元素	对称操作	符号
	恒等操作 [*]	E
n 重对称轴	旋转 $2\pi/n$	C_n
镜面	反映	
反演中心	反演	i
n 重非真旋转轴 ^{**}	先旋转 $2\pi/n$ 再对垂直于旋转轴 的镜面进行反映	S_n

* 可将整个分子视为对称元素。

** 应注意到下列等价关系： $S_1 = E$, $S_2 = i$ 。

H_2O 分子绕 $H-O-H$ 角平分线旋转 180° ($n=2$) 是一种对称操作, 所以 H_2O 分子有一个“二重”旋转轴 C_2 (图 3.7)。

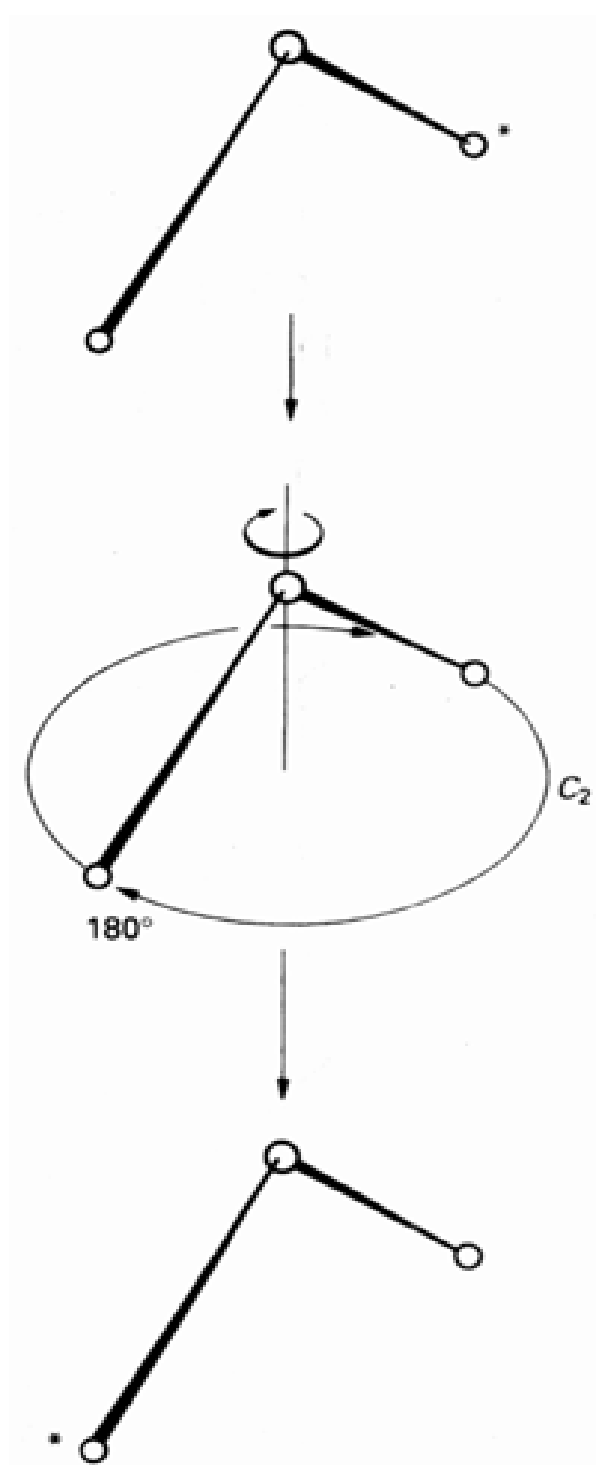


图 3.7 H_2O 可以绕角平分线旋转任意角度, 但只有旋转 180° (C_2) 才能使其表观上保持不变。

一般地讲,如果旋转 $360^\circ/n$ 后分子表观上未发生变化, n 重旋转就是一个对称操作.与之相应的对称元素是一条直线(即 n 重旋转轴 C_n),旋转操作绕此轴进行.三角锥形的 NH_3 分子有一个三重旋转轴(记作 C_3),但与之有关的操作却有两个.其中一个旋转 120° ;另一个旋转 $2 \times 120^\circ$ (图 3.8),分别记作 C_3 和 C_3^2 .我们不必考虑 C_3^3 (即 $3 \times 120^\circ = 360^\circ$ 的旋转),因为它等价于恒等操作.

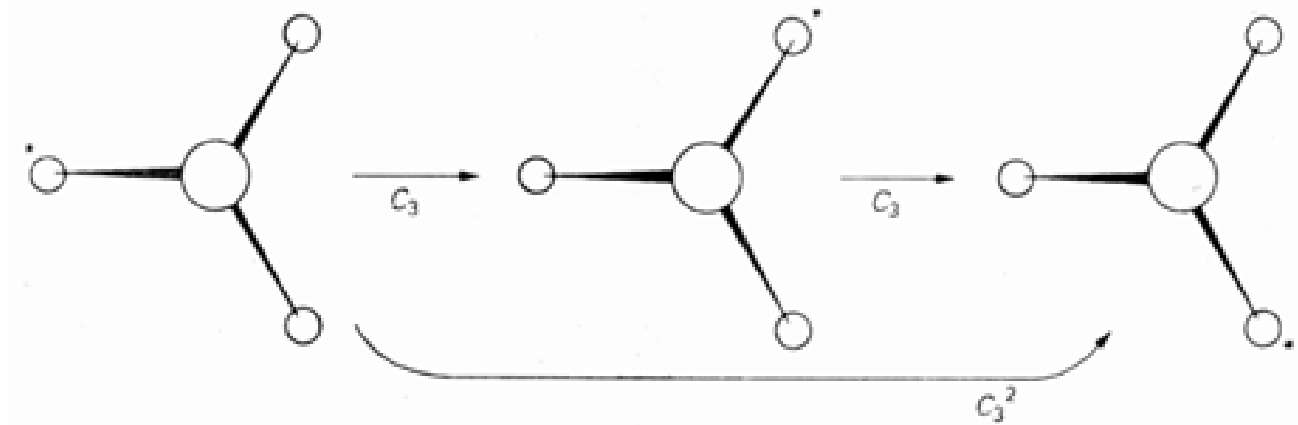


图 3.8 NH_3 的三重旋转轴以及相应的三重旋转.与该轴对应的旋转有两个: $120^\circ (C_3)$ 与 $240^\circ (C_3^2)$ 旋转.

H_2O 分子对图 3.9 所示的两个平面之中任何一个进行反映也是一种对称操作;相应的对称元素是镜面(σ). H_2O 分子有两个镜面,相交于 H-O-H 角的平分线.由于这些平面是竖直的(vertical,就平行于分子旋转轴而言,通常将分子旋转轴取在竖直方向),所以标记为 σ_v 和 σ_v' .

C_6H_6 分子在其平面内有一个镜面 σ_h . h 表示该镜面是“水平的”(horizontal,即分子主旋转轴垂直于这个镜面).该分子还有另外两组(每组 3 个)相交于六重轴的镜面(图 3.10).我们称其中

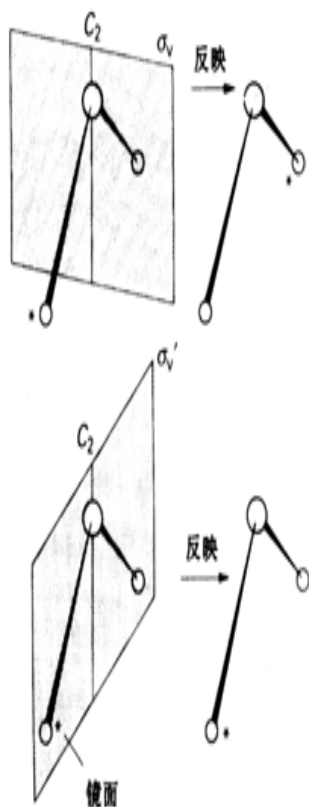


图 3.9 H_2O 的两个竖直镜面 σ_v 和 σ_v' 及其相应的对称操作.两个镜面的交线为 C_2 轴.

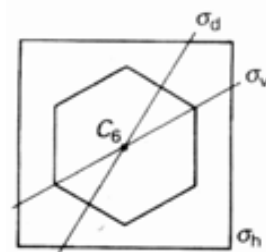


图 3.10 苯环的一些对称元素:一个水平反映面(σ_h)和两组竖直反映面(σ_v 和 σ_d).

一组镜面为“ 竖直的 ”而称另一组为“ 二面的 ”(dihedral). 对称元素 (及其相应的操作) 分别记作 σ_v 和 σ_d , 记作 σ_v 的面通过环的 C 原子, 而记作 σ_d 的面则等分两个 σ_v 面之间的夹角. 其中每组示出一例.

反演 (inversion) 操作是想象分子中每个原子都能通过分子中心的一个点投射到该点另一侧等距离的位置上 (图 3.11). 例如 CO_2 分子中心的那个点是 C 的原子核, 反演操作使两个氧原子交换位置. 正八面体分子 (如 SF_6) 反演操作的结果是中心点两侧的原子互换位置. 反演操作的对称元素为反演中心 i , 投射动作通过这个点才得以进行. CO_2 分子的反演中心在 C 的原子核; SF_6 的反演中心在 S 的原子核. 反演中心不一定需要有原子, 例如 N_2 分子的两个 N 核连线中点是反演中心. H_2O 分子没有这种对称元素, 正四面体分子 (如 $\text{Ni}(\text{CO})_4$) 都没有反演中心. 如图 3.12 所示, 虽然反演和二重旋转有时可达到同一效果, 但通常并非如此. 应当将两种操作清楚地区分开来.

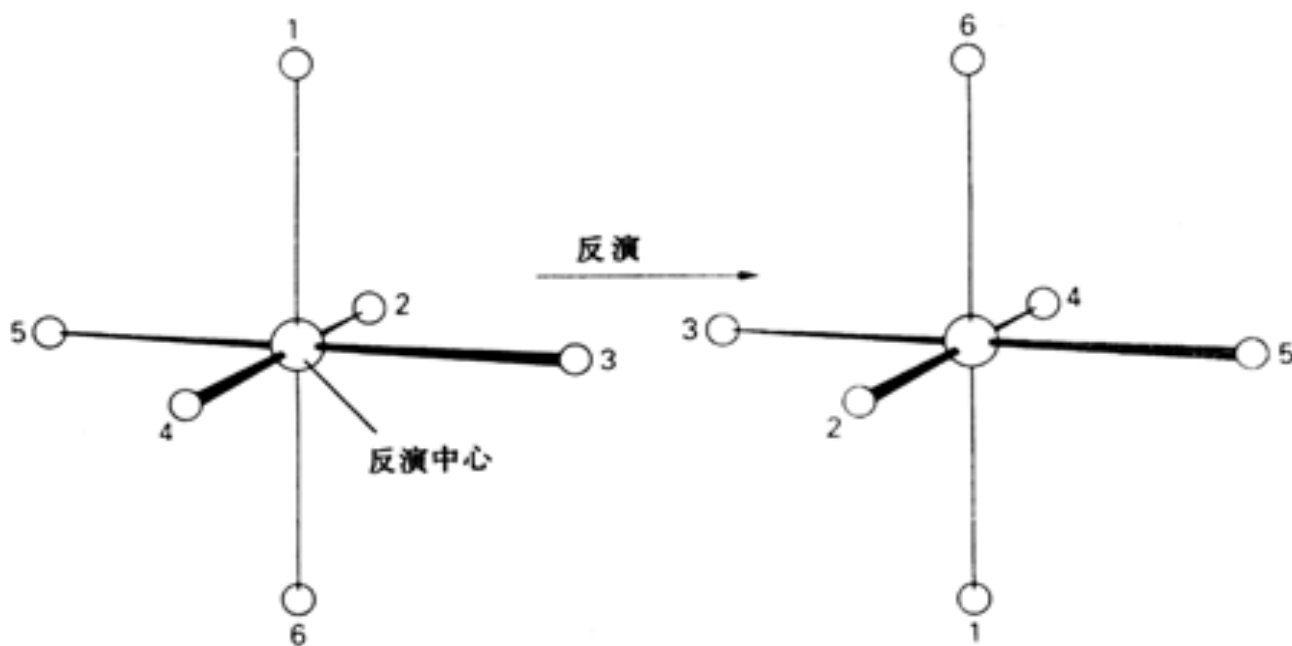


图 3.11 SF_6 的反演操作与反演中心

非真旋转 (improper rotation) 是一种复合操作 (也是分子中最难以识别的操作之一): 先旋转某一个角度, 随后对垂直于该旋转轴的平面进行反映. 图 3.13 示出四面体 CH_4 分子的四重非真旋转, 这种情况下的操作由两步构成: 先绕 HCH 角平分线旋转 90° ; 然后对与该轴垂直的平面进行反映. 单独的 C_4 操作或 σ_h 操作都不是 CH_4 的对称操作. 我们看到, 任何一种单独操作都使分子发生了移动, 但复合操作的总效果使分子无法与原来的分子相区分. 这种四重非真旋转符号为 S_4 . 对称元素——非真旋转轴 S_n (如本例的 S_4) 是相应的 n 重旋转轴与垂直于该轴的镜面的组合.

S_1 轴 (旋转 360° 继之以水平面的反映) 等价于水平面反映本身, 因此 S_1 与 σ_h 是等同的; 通常使用 σ_h 而不用 S_1 . 同样, S_2 轴 (旋转 180° 继之以水平面的反映) 等价于反演 i (图 3.14), 通常使用符号 i 而不用 S_2 .

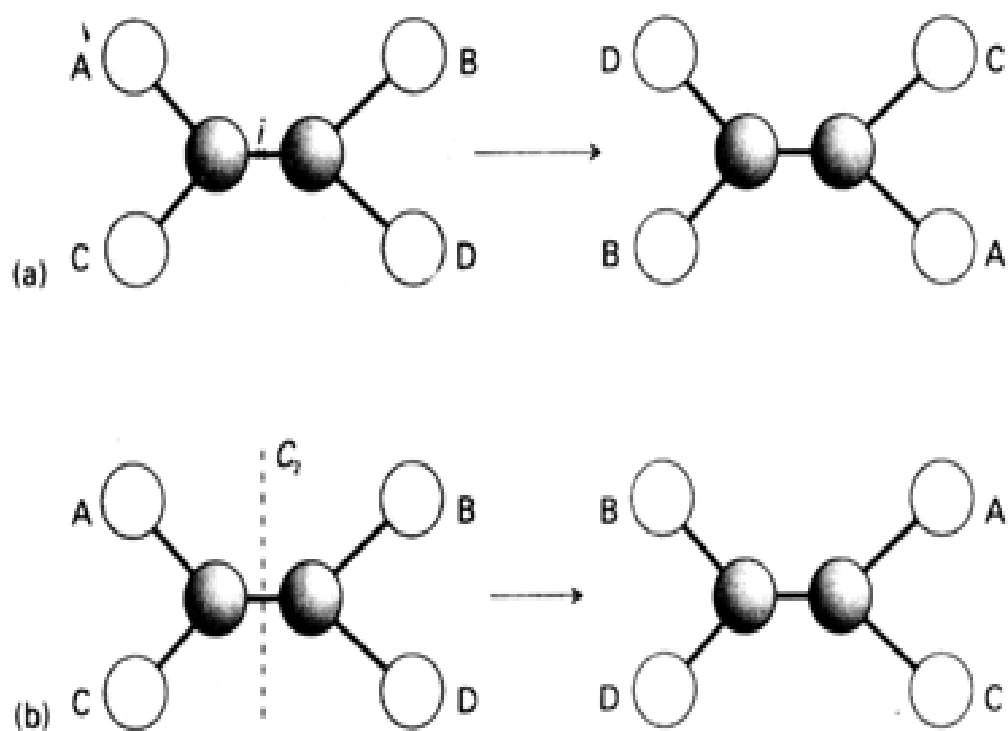


图 3.12 注意不要将反演操作(a)与二重旋转操作(b)相混淆. 两种操作尽管有时能达到同一效果, 但通常并非如此.

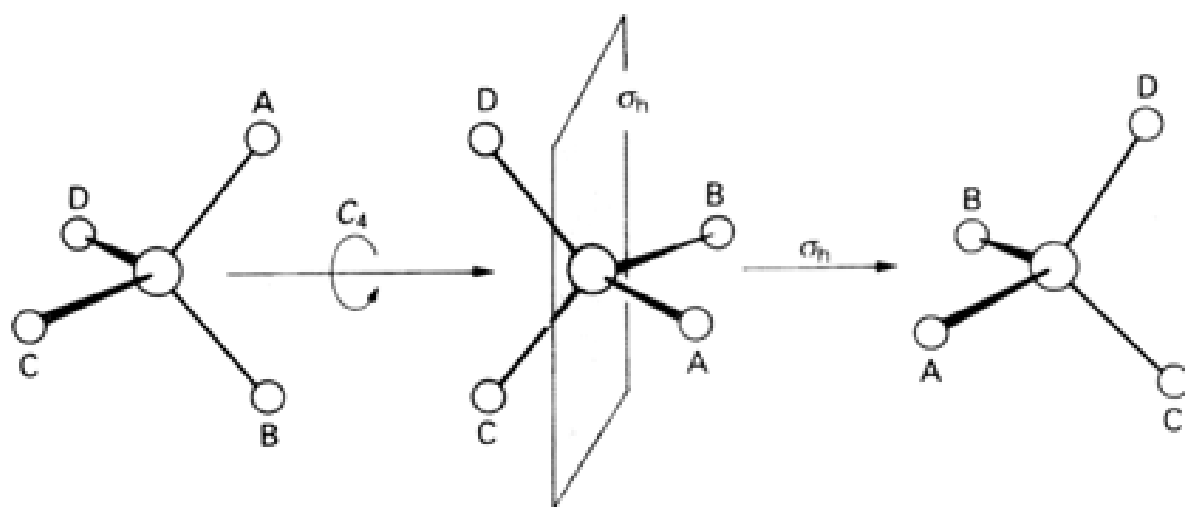


图 3.13 CH₄ 分子的四重非真旋转轴 S₄

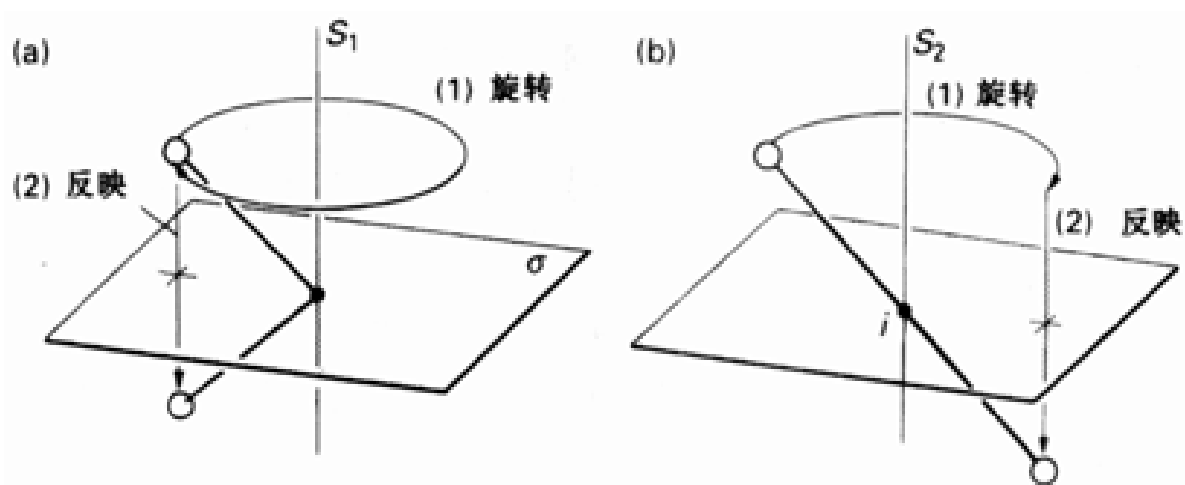
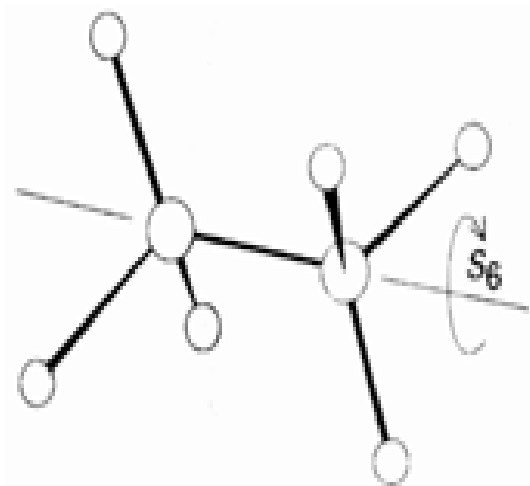


图 3.14 (a) S₁ 轴等价于镜面; (b) S₂ 轴等价于反演中心.

例题 3.4 识别对称元素

题目 CH_3CH_3 的哪一种构象具有 S_6 轴?

答案 我们要找的是这样一种构象:当它绕一个轴旋转 60° 并继之对垂直于该轴的平面反映后分子看上去没有变化.这种构象和轴示于(7);它是分子的“交错式”构象,也是能量最低的构象.



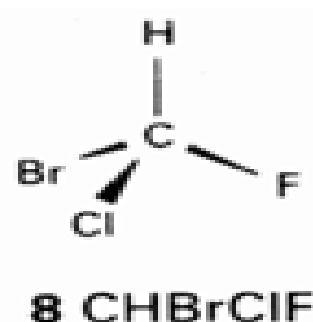
自测题 3.4 识别 NH_3 的 C_3 轴,这样的轴有几个?

3.4.2 分子点群

分子具有的对称元素决定了分子所属的点群.可按如下方法起步对分子进行对称性分析:

将一个分子归属于特定点群先要列出分子的对称元素,然后与每一点群特有的对称元素表进行比较.


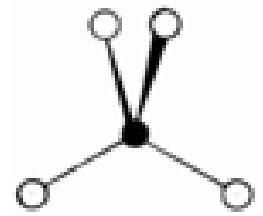


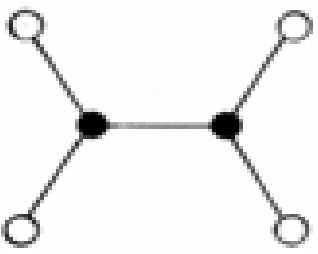
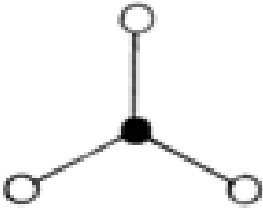
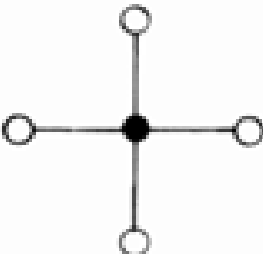
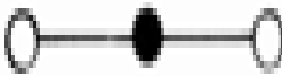
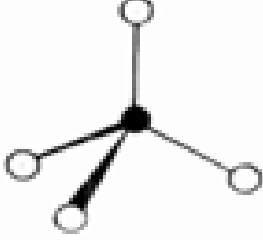
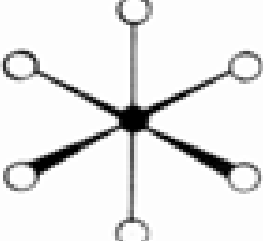
举例来说,如果一个分子(例如 CHBrClF)只有恒等元素,我们就列出这个元素 E 并寻找只含这个元素的群.事实上符合这个条件的群只有 C_1 群,所以 CHBrClF (8)就属于 C_1 群. CH_2BrCl 分子属于对称元素较多的一个群,包括元素 E (所有的群都有这个元素)和一个镜面. E 和 元素构成的群叫做 C_s ,所以 CH_2BrCl 分子属于 C_s 群.



可按这种方法将任何分子归属于与它们的对称元素相匹配的群.表 3.5 列出某些常见的群及其名称.将分子归属于一个点群时需要先列出对称元素,然后与这张表相对照.表中的形状为你归属分子提供了一个很有用的线索,至少简单情况下是如此.

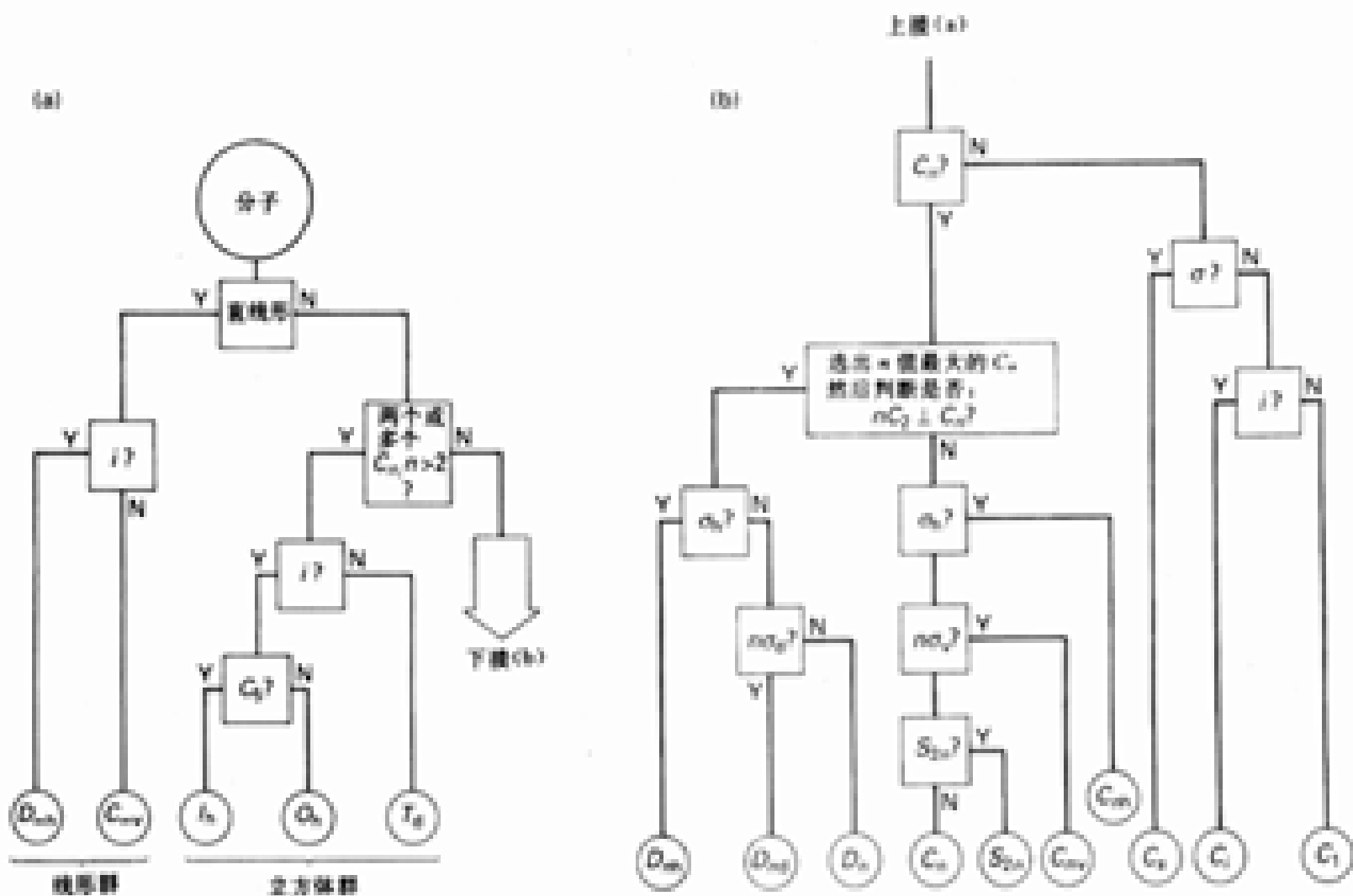
表 3.5 一些常见群的组成*

点群	对称元素	形状	实例
C_1	E		SiBrClFI
C_2	E, C_2		H_2O_2

点群	对称元素	形状	实例
C_s	E, σ		NH_2F
C_{2v}	$E, C_2, 2\sigma_v$		$\text{H}_2\text{O}, \text{SO}_2, \text{Cl}_2$
C_{3v}	$E, C_3, 3\sigma_v$		$\text{NH}_3, \text{PCl}_3, \text{POCl}_3$
$C_{\infty v}$	$E, C_{\infty}, \infty\sigma_v$		$\text{CO}, \text{HCl}, \text{OCS}$
D_{2h}	$E, C_2(x, y, z), \sigma(xy, yz, zx), i$		$\text{N}_2\text{O}_4, \text{B}_2\text{H}_6$
D_{3h}	$E, C_3, 3C_2, 3\sigma_v, \sigma_h, S_6$		$\text{BF}_3, \text{PCl}_5$
D_{4h}	$E, C_4, C_2, 2C_2, 2C_2, i, S_4, \sigma_h, 2\sigma_v, 2\sigma_d$		$\text{XeF}_4, \text{trans-Ma}_4\text{B}_2$
$D_{\infty h}$	$E, C_{\infty}, \infty\sigma_v, i, S_{\infty}, \dots, C_2$		$\text{H}_2, \text{CO}_2, \text{C}_2\text{H}_2$
T_d	$E, 3C_2, 4C_3, 6\sigma_d, 4S_6$		$\text{CH}_4, \text{SiCl}_4$
O_h	$E, 6C_2, 4C_3, 3C_4, 4S_6, 3S_4, i, 3\sigma_h, 3\sigma_d$		SF_6

* 并非各群中所有对称元素都被列出。

根据图 3.15 的网络较易得出正确的点群,其作法是回答图中每个分叉点上提出的问题来决定下一步的走向(注意:需要仔细区分群的名称与对称元素符号以及对应的操作.例如点群名称、对称元素和对称操作都用 C_2 这个符号,但结合上下文的意思还是不难判断具体指的是什么).

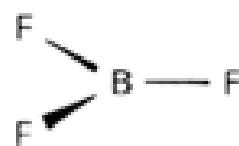




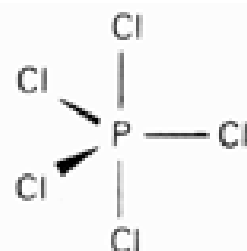
9 $D_{\infty h}$



10 $C_{\infty v}$



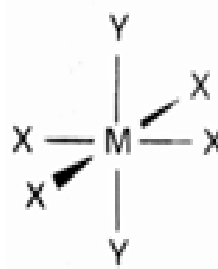
11 BF_3, D_{3h}



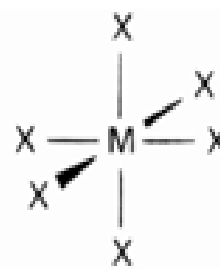
12 PCl_5, D_{3h}



13 $PtCl_4, D_{4h}$



14 D_{4h}



15 O_h

例题 3.5 确定分子的点群

题目 H_2O 和 NH_3 各属于什么点群?

答案 按图 3.15 程序进行, 对称元素示于图 3.16.

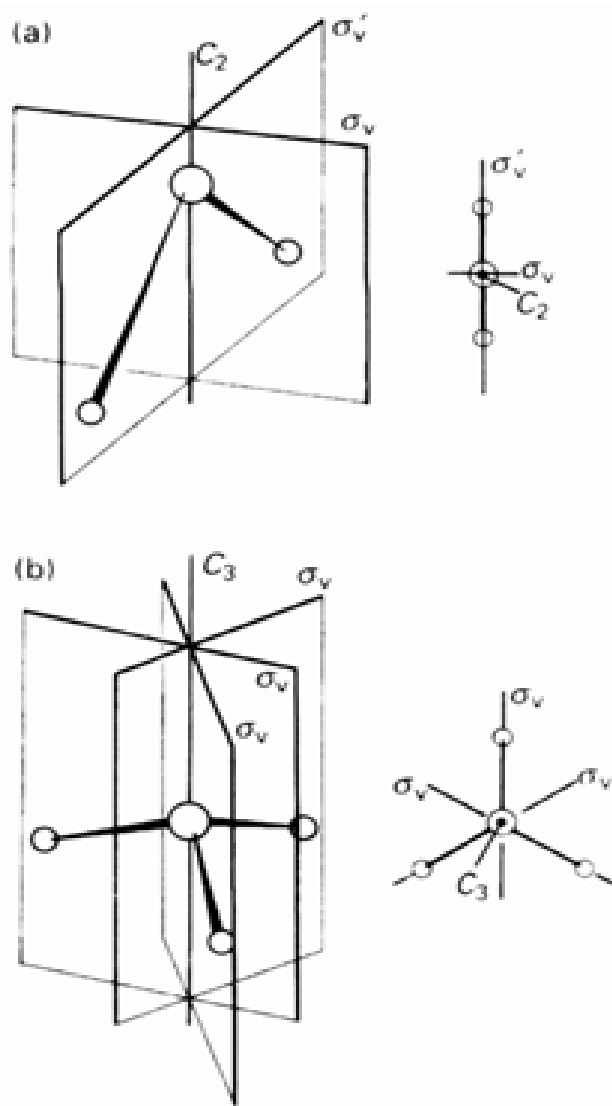


图 3.16 (a) H_2O 和 (b) NH_3 的对称元素.
各图的左部为全图, 而右部为俯视图.

(a) H_2O 有恒等元素(E)、二重旋转轴(C_2)和两个竖直的镜面(σ_v 和 σ_v')。这一组对称元素(E 、 C_2 、 σ_v 和 σ_v')对应于 C_{2v} 群。

(b) NH_3 有恒等元素(E)、一个三重旋转轴(C_3)和三个竖直的镜面($3\sigma_v$)。这一组对称元素(E 、 C_3 、 $3\sigma_v$)对应于 C_{3v} 群。

自测题 3.5 确定分子的点群：

(a) 平面三角形分子 BF_3 , (b) 四面体离子 SO_4^{2-} 。

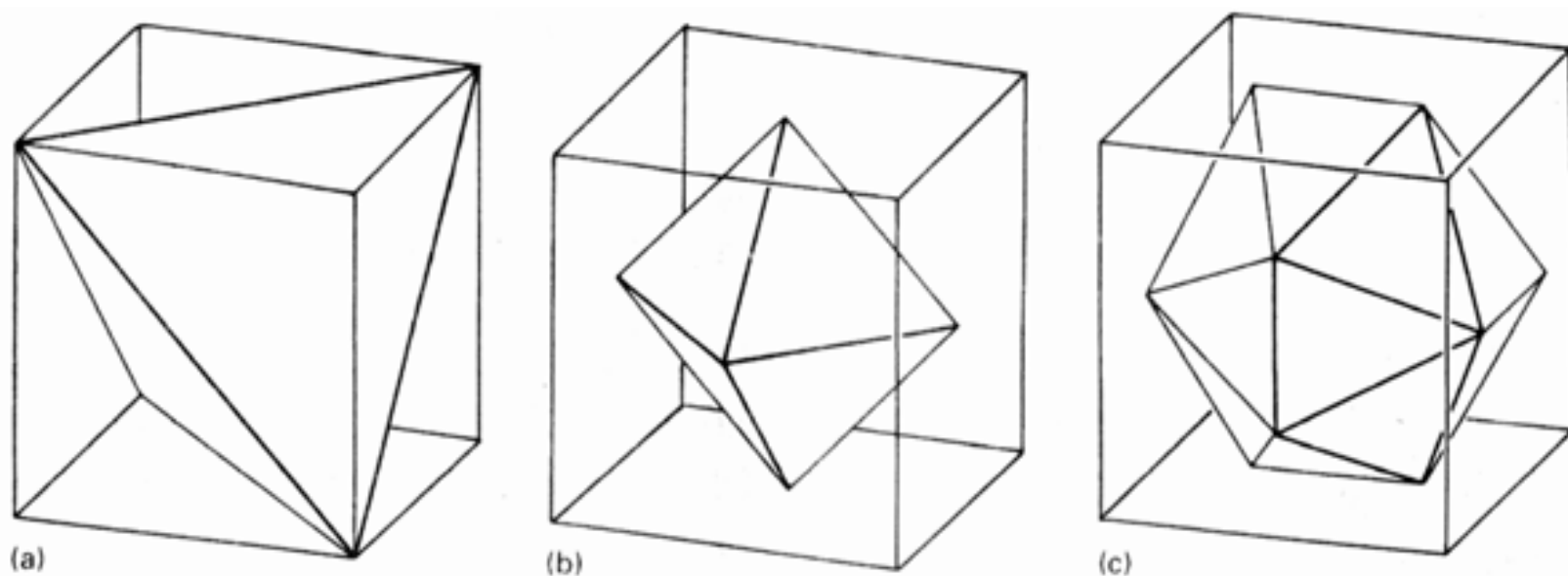


图 3.17 几种对称群的形状：(a) T_d , 四面体；(b) O_h , 八面体；(c) I_h , 二十面体。它们都与立方体的对称性密切相关。

3.5 对称性的应用

本教材要介绍的一个重要用途是构筑并标记分子轨道(节 3.6), 这里先介绍几种简单的应用。分子按点群分类的一种简单应用是预言分子是否具有极性或手性。事实上, 大多数情况下确定分子是否具有这类特性犹如杀鸡而不需动用牛刀。但是, 当结论并非显而易见时, 下述实例将教给你一种方法。对称性也被用于讨论多原子分子的振动, 我们将在讨论振动光谱时作说明。

3.5.1 极性分子

极性分子是具有永久电偶极矩的分子。某些对称元素或者排除分子具有偶极的可能, 或者不允许偶极按某种方向取向。例如有反演中心的分子不可能是极性分子, 因为反演意味着分子中任何一点在反演中心另一侧等距离位置上都有与之相同的电荷分布。虽然没有反演中心的分子可能具有非零偶极矩, 但该偶极矩不可能垂直于该分子可能具有的任何镜面或旋转轴。例如垂直于镜面的偶极要求在镜面两侧有大小相等而符号相反的电荷(图 3.10(a)); 若真的具有偶极, 该平面也就不成其为对称元素了。同样, 分子也不可能有垂直于任何对称轴的永久电偶极矩(图 3.18(b))是因为这种偶极要求对称轴两侧有相反电荷, 而两侧电荷相反的轴也就不是对称元素了。归纳起来:

1. 具有反演中心的分子不可能是极性分子;
2. 分子不可能具有垂直于任何镜面的电偶极矩;
3. 分子不可能具有垂直于任何旋转轴的电偶极矩。

由于对称轴排除了上述这种偶极, 所以凡是既有 C_n 轴又有与之垂直的 C_2 轴或 σ_h 镜面的分子在任何方向上都没有偶极矩(图 3.18(c))。属于 D 点群的各种分子都是这类分子, 所以任何这

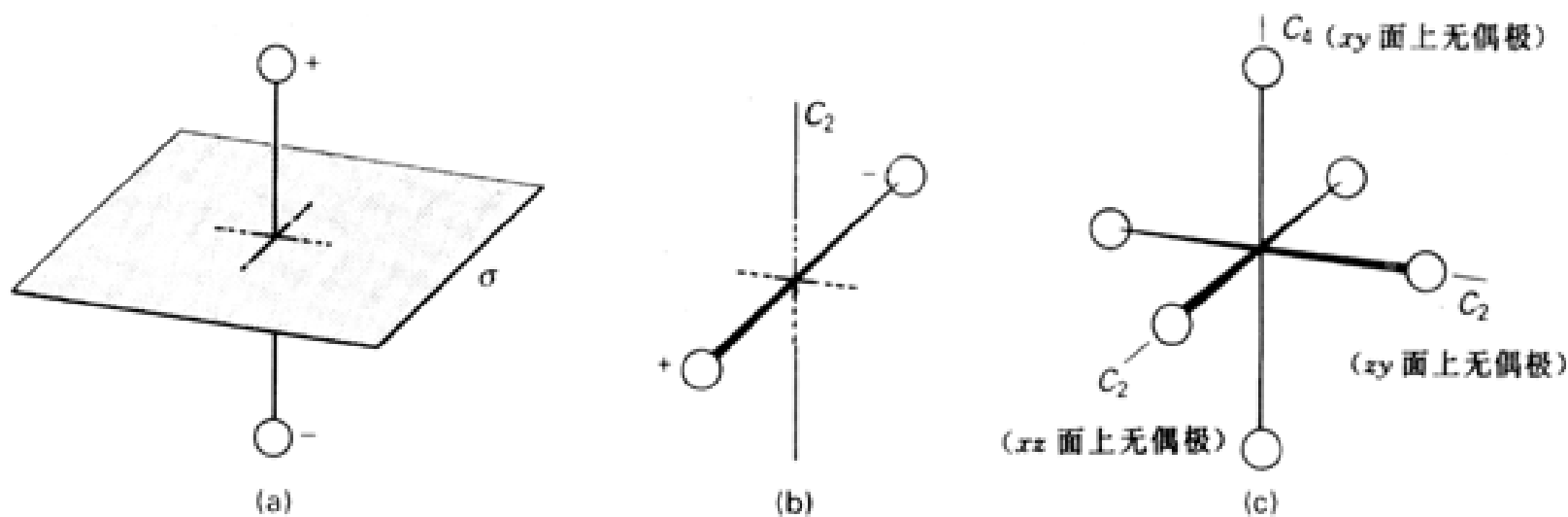


图 3.18 (a) 镜面的存在排除了图示方向上的偶极矩；(b) 对称轴的存在排除了与之垂直的平面上的任何偶极矩；(c) 如果 C_n 对称轴和与之垂直的 C_2 同时存在, 则任何方向上的偶极矩都将被排除。

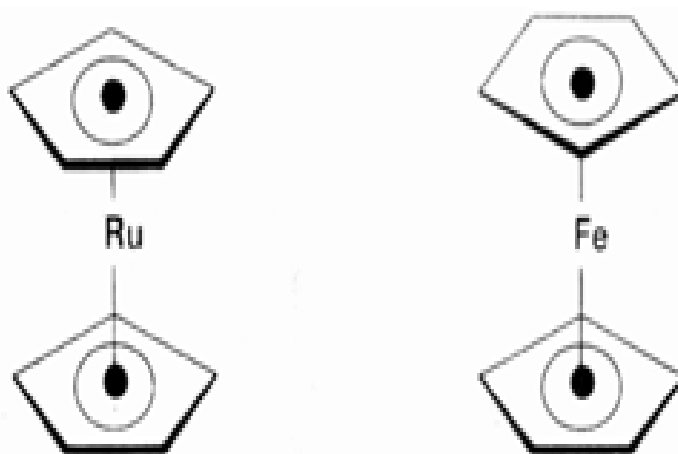
样的分子必然是非极性分子, 例如 BF_3 (D_{3h})。同样, 属于四面体、八面体和二十面体群的分子也必然是非极性分子, 因为它们都具有多个垂直的旋转轴, 排除了分子在任何方向出现偶极的可能性。例如 SF_6 (O_h) 和 CCl_4 (T_d)。总之, 如果分子属于下列点群的任何一种, 就不可能是极性分子了:

1. 含有反演中心的任何群;
2. 任何 D 群 (包括 D_n , D_{nh} 和 D_{nd});
3. 立方体群 (T, O)、二十面体群 (I) 以及它们的变种。

例题 3.6 判断分子是否具有极性

题目 二茂钌分子 (16) 是五角棱柱形, Ru 原子夹在两个 C_5H_5 环之间。该分子是否具有极性?

答案 先确定分子是否属于 D 群或立方群, 因为这类群中任何一个都没有永久偶极矩。根据图 3.15 的各种判断, 五角棱柱属于 D_{5h} 点群, 所以二茂钌必然是非极性分子。



自测题 3.6 二茂铁分子的一种构象 (17) 是反五角棱柱, 其能量比最低能量的构象高出 4 kJ mol^{-1} , 该分子是否为极性分子?

3.5.2 手性分子

分子本身与其镜像之间具有左右手那种关系的分子叫手性分子。手性分子具有旋光性, 可使光的偏振面发生旋转。手性分子与其镜像分子合称为对映异构体。两个对映异构分子使偏振光发生同等程度但方向相反的旋转。

群论上用是否存在非真旋轴 S_n 判断分子能否与其镜像叠合. 具有 S_n 的分子不是手性分子. 含有 S_n 的群包括 D_{nh} 、 D_{nd} 和立方体群, 因此属于 T_d 群的四面体分子不是手性分子. “四面体”碳原子(如 $CHCl_3$ 中的 C 原子)导致光学活性(即旋光性)的事实再一次提醒读者, 群论语言要比非正式语言严格得多: $CHCl_3$ 这样的分子属于 C_1 群而不属 T_d 群, 非正式语言中将其叫做四面体, 但却不是群论中的四面体.

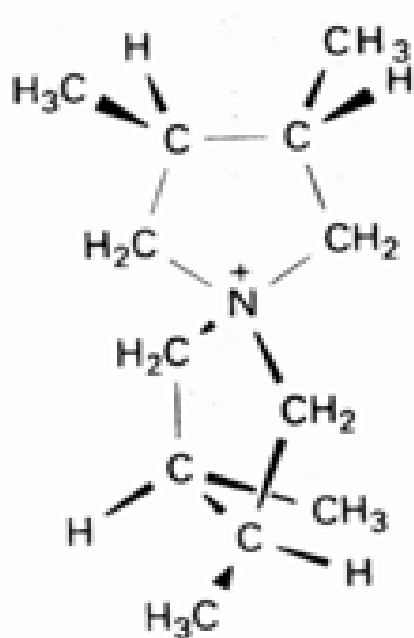
应该警惕那些隐蔽的非真旋轴. 我们已经看到, 单独存在的镜面就是 S_1 轴, 而反演中心等价于 S_2 轴. 所以具有镜面或反演中心的分子就有非真旋轴, 从而就是非手性分子. 总之, 下列情况下分子为非手性分子:

具有非真旋轴的分子;

属于 D_{nh} 或 D_{nd} 群的分子(但 D_n 群可能为手性);

属于立方体群的分子(T 或 O 以及它们的变种).

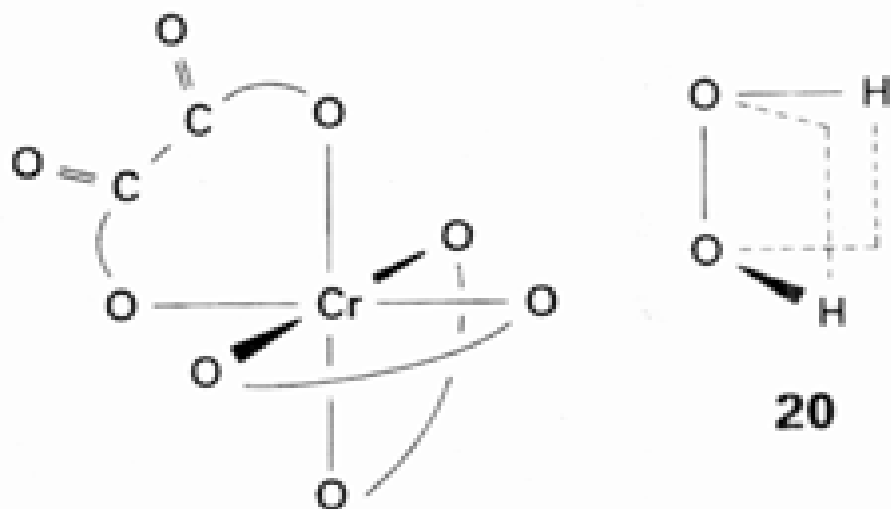
既无反演中心也无镜面(从而既无 S_1 也无 S_2) 的分子通常是手性分子, 但重要的是必须确证更高阶的非真旋轴也不存在. 例如, 季铵离子(18)既无镜面(S_1)也无反演中心(S_2), 但却有一个 S_4 轴(事实上属 S_4 群), 因而是非手性分子.



例题 3.7 判断分子是否为手性分子

题目 配合物离子 $[Cr(ox)_3]^{3-}$ 的结构示于 19, 其中 ox 代表草酸根 $[O_2C-CO_2]^{2-}$. 该分子是否为手性分子?

答案 先从确认点群入手. 由图 3.15 推知该离子属于 D_3 群. 该群由对称元素 E 、 C_3 、 $3C_2$ 组成, 因而不含非真旋轴(包括明显的和隐蔽的). 不含非真旋轴的离子具有手性. 如果该构象足够稳定(即寿命足够长), 就可能具有旋光性.



自测题 3.7 20 中所示的 H_2O_2 是手性分子吗?

3.6 轨道对称性

本节较为详尽地介绍轨道的符号并深入剖析分子轨道的结构. 这里仅采用一种形象的非正规方法向学生介绍群论的概貌, 不打算涉及具体计算. 学生们既应有能力从附录 4 那样的图形出发推出轨道的对称性符号, 反过来也应有能力识别各种对称性符号所表达的含义. 本书后面的讨

论以学生能够定性地看懂分子轨道图为基础. 如果读者对这些说明所依据的计算细节尤其是对称匹配线性组合的构成感兴趣, 可从阅读材料 4 中得到进一步指导.

3.6.1 特征标表和对称性符号

双原子分子(以及线形多原子分子)的分子轨道被标记为 σ , π 等等, 这些符号指的是轨道绕分子主对称轴(或某个键的键轴)的旋转对称性. 轨道旋转任何角度都不变号, 轨道旋转 180° 后符号即改变等等(图 3.19). 根据旋转特性对轨道进行标记的方法可以推广到非线形多原子分子, 但后一种情况下除了考虑旋转之外还要考虑反映和反演.

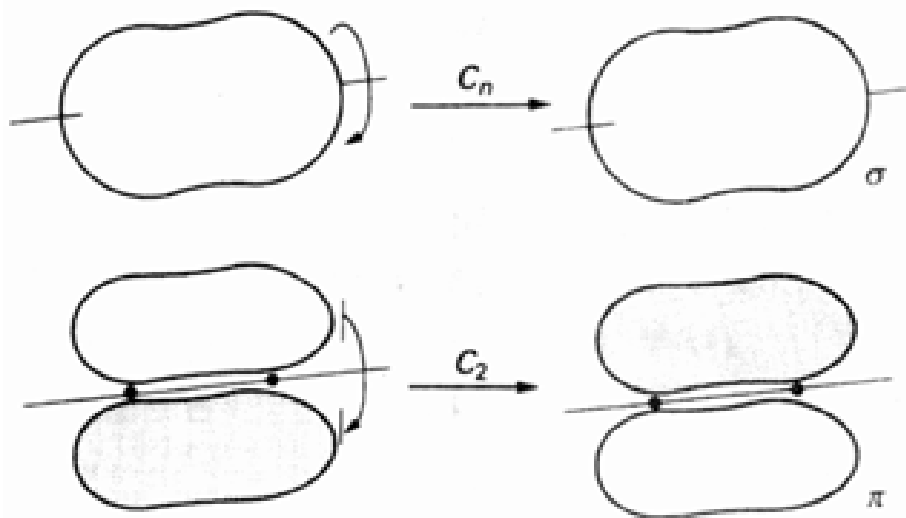


图 3.19 按照绕轴旋转的对称性将轨道分为 σ 和 π : 轨道旋转任何角度都不变, 而 π 轨道旋转 180° 即变号.

此外, 正如可用对称性符号 σ 和 π 指称线形分子中的原子轨道一样(例如, 称 p_z 轨道有 σ 对称性), 对称性符号也可用于指称多原子分子中与对称性相关的那些原子轨道的线性组合(例如 NH_3 分子中的 3 个 H 原子 $1s$ 轨道的某些组合). 这种能将原子轨道分类的能力非常重要, 因为第 2 章已经讲过对称类型不同的轨道不能参与同一个分子轨道. 例如一个原子中具有 σ 对称的 s 轨道与邻近原子上具有 π 对称的 p_x 轨道不能参与同一分子轨道. 归纳起来:

只有那些对称类型相同的原子轨道或原子轨道的组合才能构成相应对称类型的分子轨道.

这种表示意味着对称性符号也可用于对称性相关的那些原子轨道的线性组合. 例如, 对称性符号可被用于 NH_3 分子中的线性组合 $1s(A) + 1s(B) + 1s(C)$, 只有 N 原子上对称性相同的轨道才能与上述组合发生非零净重叠. 建议学生们记住:

通过轨道和轨道组的对称性分析, 就能发现分子轨道的一般形式是与分子片相关的某些单元的组合.

用以构成分子轨道的原子轨道组合被称之为原子轨道的对称性匹配线性组合.

a 、 a_1 、 e 、 e_g 等符号反映了轨道在相应分子点群对称操作下的性质. 特定的符号可参考群的特征标表(标明一个点群中可能存在的不同对称类型的表格)来指定. 当要指定符号 σ 和 π 时就用

C_2	(即旋转 180°)
+ 1	(即符号不变)
- 1	(即符号改变)

这是从特征标表中抽出的一部分,表值+ 1 表示在 C_2 操作下轨道不变号,而- 1 则表示变号.

完整的特征标表中的表值用群论的正式技巧导出并称为特征标. 这些数字用后面将要继续说明的一种方式标明每种对称类型的基本特征. 这里以 C_{3v} 特征标表(表 3.6)为例做说明,其他某些点群的特征标表参见附录 3.

表 3.6 C_{3v} 特征标表*

	E	$2C_3$	$3\sigma_v$		
A_1	1	1	1	z	$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	- 1		R_z
E	2	- 1	0	(x, y)	$(x^2 - y^2, xy), (zx, yz)$ (R_x, R_y)

* (a, b) 表示一对简并轨道,其特征标系指这一对轨道联合以后共同的对称性;符号 R_q 表示绕 q 轴的旋转.

表中的列以该群的对称操作标记.如果同种类型存在几种对称操作,则将其集中于同一列中.例如 C_{3v} 特征标表中的列标 $2C_3$ 表示存在绕一个轴的两个三重旋转.

表中的行(概括了轨道特有的对称性)以对称类型(与 A_1 和 E 类似)标记.对称类型标出了群的“不可约表示”,它们是归属于该群的任何分子可能存在的最基本的对称类型.按照惯例,对称类型用大写字母表示(例如 A_1 和 E),而轨道用相同字母的小写斜体表示(所以,具有 A_1 对称性的轨道被称为 a_1 轨道).此外还应特别注意:不要将恒等操作 E (斜体,列标)与对称类型 E (正体,行标)相混淆.

表右部的字母(如 xy)表示轨道的特征,指示出轨道的角度变化.例如 xy 表示 d_{xy} 轨道.表示 s 轨道的符号多少有点隐蔽性;表中使用了 $x^2 + y^2$,也存在其他表示方法.这样标记的原因,是对称物种而不是轨道对应于表值.用括号括在一起的一对函数表示它们必需成对地进行处理.

以恒等操作 E 为列标的那一列数值指明了轨道简并度.因此, C_{3v} 分子中任何标记为 a_1 或 a_2 的轨道(图 3.20)必然是非简并轨道,在 E 那一列中的特征标为 1.反之,如果已知所研究的是 C_{3v} 分子中的非简并轨道,其对称类型就必然是 A_1 或 A_2 ,而轨道应当标记为 a_1 或 a_2 .同样, C_{3v} 分子中任何一对二重简并轨道必须标记为 e ,且在 E 那一列中的特征标为 2(图 3.21).由于该表 E 列中没有数值为 3 的特征标,立即可知 C_{3v} 分子中不可能有三重简并轨道.

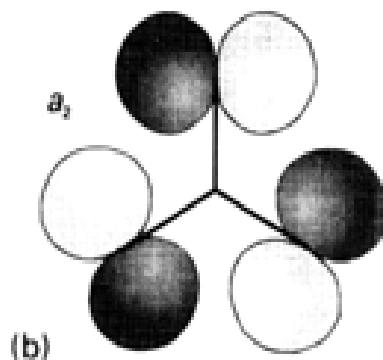
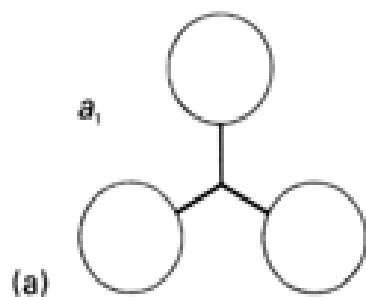


图 3.20 (a)用以构成 NH_3 分子 a_1 轨道的 $\text{H } 1s$ 轨道组合,它们与 $\text{N } 2s$ 和 $\text{N } 2p_z$ 的轨道组合重叠形成 a_1 轨道. N 原子的价轨道中没有任何一个具有形成 a_2 轨道那种合适的对称性,因而 NH_3 分子中不存在 A_2 组合;(b)但 NF_3 分子中 $\text{F } 2p$ 轨道的这种组合能够形成 a_2 轨道.

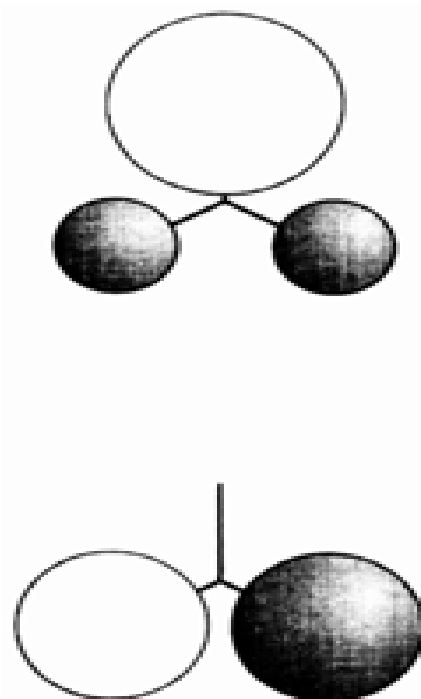


图 3.21 用以构成 NH_3 分子 e 轨道的 $\text{H } 1s$ 轨道的组合,它们与 N 原子上的 p_x 和 p_y 轨道重叠.

例题 3.8 利用特征标表判断简并度

题目 像 BF_3 这样的平面三角形分子能够有三重简并轨道吗?

答案 平面三角形分子属于 D_{3h} 点群.该点群的特征标表(附录 3)表明最大简并度是 2(以 E 为列标的那一列的特征标不大于 2).所以,不可能有三重简并轨道.

自测题 3.8 SF_6 分子是正八面体,其轨道最大的简并度是多少?

解释特征标表时记住下述要点:

就对称类型 A 和 B 而言,除恒等操作 E 以外的其他对称操作的表值指明一个轨道或一组轨道在相应操作下的行为.

具体解释如下:

特征标	含义
1	轨道不变
- 1	轨道改变符号
0	轨道经历更复杂的变化

这就是说,如果比较轨道在每一种对称操作下的变化,再将结果 1 或 - 1 与该点群特征标表逐行相比较,就能确定该轨道属于哪一种对称类型,从而确定该轨道的对称性符号.

对行标为 E 或 T (它们分别指一组二重简并轨道或一组三重简并轨道)的行而言,行内的特征标等于表明各轨道行为的特征标的总和.所以,如果某种对称操作下二重简并轨道中的一个轨道不变而另一个轨道变号,则表值 $= + 1 - 1 = 0$.现在看看为什么第 1 列可以告诉我们简并度:它是简并轨道组内每个轨道的 1 的总和(因为恒等操作下每个轨道都保持不变),所以非简并轨道的 $= + 1$,而二重简并轨道的 $= + 1 + 1 = 2$,等等.

让我们以 H_2O 中 O 原子的 $2p_x$ 轨道为例讨论。 H_2O 是一个 C_{2v} 分子,由 C_{2v} 特征标表(附录 3)可知,该分子中轨道对称类型的符号有 A_1 、 A_2 、 B_1 和 B_2 。只要注意到 p_x 轨道旋转 $180^\circ(C_2)$ 下变号(图 3.22),就不难确定其对称性符号必然是 B_1 或 B_2 ,因为只有这两个符号在 C_2 操作下特征标为 -1。该轨道在反映操作 σ_v 下也改变符号,从而可以确认为 B_1 。我们将会看到,由该轨道构成的任何分子轨道也是 b_1 轨道。与此相类似, $2p_y$ 在 C_2 操作下变号但在 σ_v 操作下不变,所以为 b_2 轨道。

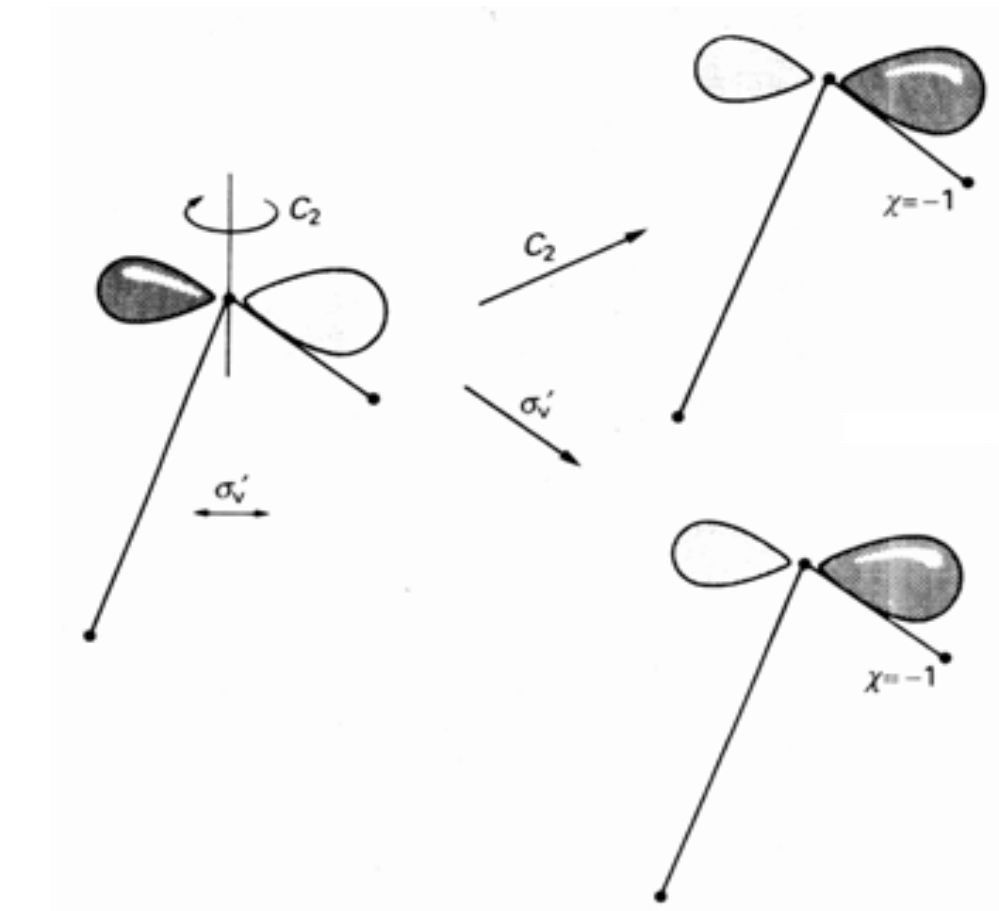


图 3.22 C_{2v} 分子(如 H_2O)中中心原子的 $2p_x$ 轨道在 C_2 旋转操作下变号,这意味着它是 b 轨道;该轨道在 σ_v 反映操作下也变号,因而可确定为 b_1 。

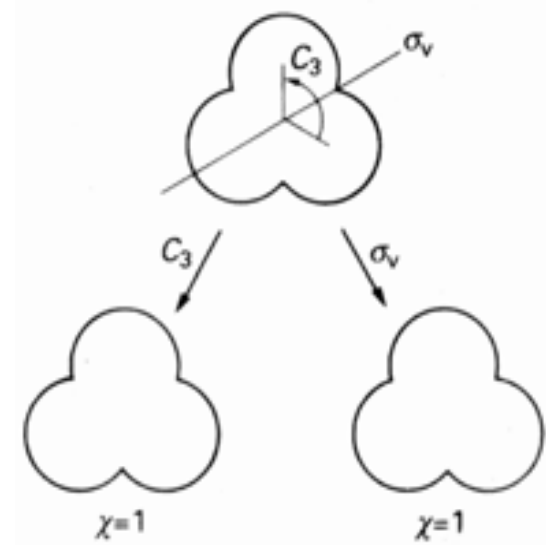


图 3.23 C_{3v} NH_3 分子中 H 原子 3 个 $1s$ 轨道线性组合 $\psi_1 = (A) + (B) + (C)$ 在 C_3 旋转操作和任何竖直反映操作下符号不变。

一个稍微复杂的例子是 $C_{3v}\text{NH}_3$ 分子(图 3.23)中 3 个 H $1s$ 的线性组合 $\psi_1 = (A) + (B) + (C)$ 的对称性分类。 ψ_1 为非简并轨道,只能是 A_1 或 A_2 ;又因在 C_3 旋转操作和任何垂直反映操作下不变号,所以其特征标是

E	$2C_3$	$3\sigma_v$
1	1	1

与特征标表(表 3.6)相对照,可知 ψ_1 为 A_1 对称,因而形成 NH_3 分子中的 a_1 分子轨道。更多的轨道被收入附录 4,与那里提供的图形作比较,不难识别轨道组合的对称类型。

例题 3.9 识别轨道的对称类型

题目 识别 $C_{2v}\text{NO}_2$ 分子中轨道 $\psi = \psi_1 + \psi_2$ 的对称类型(式中 ψ_1 和 ψ_2 分别是两个 O 原子的 $2p_x$ 轨道)。

答案 这一线性组合示于图 3.24. C_2 旋转操作下 变为它自身,意味着特征标为 + 1. σ 反映操作下两个原子轨道都变号(-),意味着特征标为 - 1. 在 σ 反映操作下 也变号,所以该操作的特征标也是 - 1. 于是

E	C_2	σ	σ
1	1	- 1	- 1

这些值与 A_2 对称性符号相匹配,所以 参与形成 a_2 轨道.

自测题 3.9 识别按平面正方形排布的 4 个 H 原子线性组合分子轨道 $1s(A) - 1s(B) + 1s(C) - 1s(D)$ 的对称类型.

3.6.2 由对称性匹配轨道构成分子轨道

以上讨论可得出群论的一个重要结论:

分子轨道是由相同类型的原子轨道对称性匹配线性组合构成的.

以 z 轴为键轴的线形分子中的 s 与 p_z 轨道都具有 对称性,因而可以形成分子轨道. s 与 p_x 轨道的对称性不同(分别 和),因而不能形成分子轨道(图 3.25). 如图所示,相长干涉区的贡献被相消干涉区的贡献所抵消.

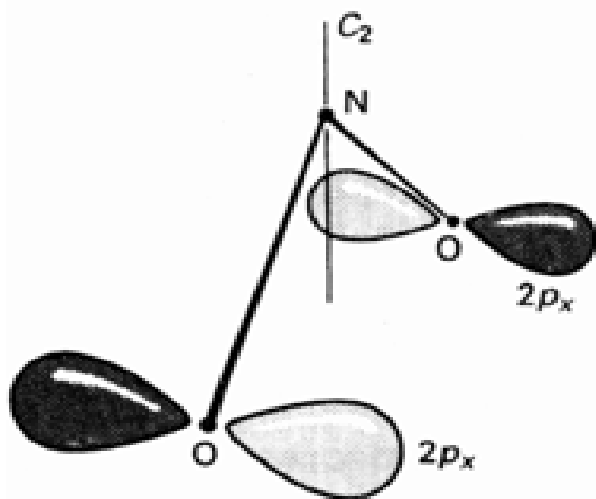


图 3.24 本例题中两个 O 原子 $2p_x$ 轨道的线性组合.

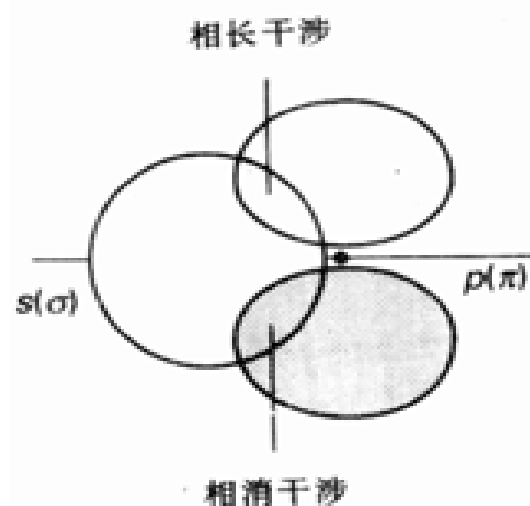


图 3.25 具有 对称性的 s 轨道与具有 对称性的 p 轨道没有净重叠,因为原子轨道之间同号区域的相长干涉与异号区域的相消干涉相抵消.

这里再次通过对 NH_3 分子的讨论来了解上述对称性匹配这个重要结论如何在非线性分子中起作用. 前面提到 NH_3 中的 1 组合具有 A_1 对称性(附录 4), 正如 C_{3v} 特征标表右侧所表明的那样, N 的 $2s$ 与 $2p_z$ 轨道也具有同一组对称标记, 即这些原子轨道也具有 A_1 对称性. 它们与 1 对称性相同, 所以都能参与形成 a_1 分子轨道. 由此形成的 3 个分子轨道全都具有下列形式:

$$a_1 = C_1 2s(N) + C_2 2p_z(N) + C_3 \{ (A) + (B) + (C) \}$$

这样的线性组合只有三种可能(因为 H 组合 $(A) + (B) + (C)$ 被视为一个轨道), 按能量递增的顺序(节面数增加的顺序)分别标记为 $1a_1$ 、 $2a_1$ 和 $3a_1$.

已知 C_{3v} 中对称性匹配组合 2 和 3 为 E 对称, 特征标表表明 N 的 $2p_x$ 和 $2p_y$ 轨道也如此. 只要注意到两个 $2p$ 轨道联合起来的行为与 2 和 3 联合起来的行为完全相同就能证实这一点(图

3.26).

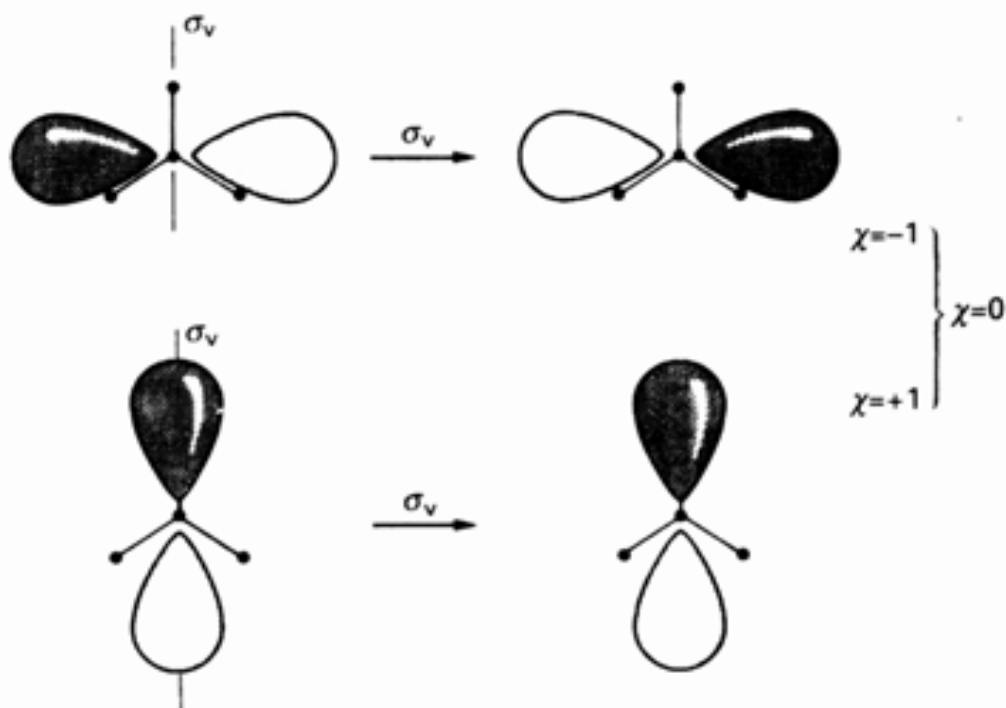


图 3.26 σ_v 反映操作下 NH_3 中 $\text{N } 2p_x$ 轨道变号而 $2p_y$ 轨道不变. 因此这一对简并轨道在该操作下的特征标为 0. 本图中的 xy 平面为纸面.

由此推断 ψ_2 和 ψ_3 能够与此 2 个 p 轨道组合形成成键与反键二重简并 e 分子轨道, 这些轨道的形式是:

$$\psi_e = \{c_1 \psi_{2p_x}(\text{N}) + c_2 \psi_{2p_y}(\text{N}) + c_3 \psi_{2p_x}(\text{N}) + c_4 \psi_{2p_y}(\text{N})\}$$

一对成键轨道标记为 $1e$, 一对反键轨道标记为 $2e$.

例题 3.10 识别对称性匹配线性组合

题目 H_2O (C_{2v} 点群) 中 $\text{H } 1s$ 轨道形成两个对称性匹配线性组合:

$$\psi_+ = \psi_1 + \psi_2 \text{ 和 } \psi_- = \psi_1 - \psi_2 \quad (21)$$

它们的对称性符号是什么? 它们与 O 的什么轨道重叠形成分子轨道?

答案 C_2 操作下 ψ_+ 不变号而 ψ_- 变号, 特征标分别为 +1 和 -1. 反映操作下 ψ_+ 不变号, 而 σ_v 操作下 ψ_- 变号, 对该操作的特征标为 -1. 因此特征标表为

	E	C_2	σ_v	σ_v
ψ_+	1	1	1	1
ψ_-	1	-1	-1	1

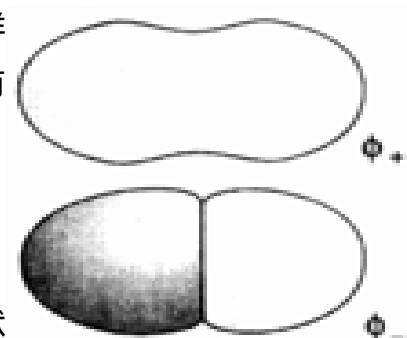
该表表明这两个轨道的对称类型分别为 A_1 与 B_2 , 参照附录 4 可直接得出同样的结论, 根据特征标表右部可知 $\text{O } 2s$ 和 $\text{O } 2p_z$ 也具有 A_1 对称性而 $\text{O } 2p_y$ 具有 B_2 对称性. 因此能够形成的线性组合为

$$a_1 = c_1 \psi_{2s}(\text{O}) + c_2 \psi_{2p_z}(\text{O}) + c_3 \psi_+$$

$$b_2 = c_4 \psi_{2p_y}(\text{O}) + c_5 \psi_-$$

根据三个系数不同的相对符号, a_1 轨道可能具有成键特征、反键特征和中间状态的特征. 同样, 根据两个系数不同的相对符号, b_2 轨道之一为成键轨道, 另一个为反键轨道.

自测题 3.10 CH_4 中 4 个 H 原子 (A, B, C, D) 的对称性匹配线性组合为 $\psi = (A) + (B) + (C) + (D)$, 这



群论不能导出轨道的能量(注:可以确定简并度). 计算能量必须求助于量子力学, 从实验上进行估算则要用到光电子能谱之类的实验技术. 即使如此, 在简单的例子中仍可用前面叙述的一般规则(节 2.7 和节 3.3)判断轨道的相对能量. 例如 NH_3 分子中由低能级的 N 2s 轨道组成的 $1a_1$ 轨道能级最低, 与之对应的反键轨道 $3a_1$ 可能最高. $1a_1$ 之上的次高轨道为成键轨道 e, 再往上是 $2a_1$ 轨道(基本上为非键轨道), 图 3.27 的能级图就是这样得到的.

对不很复杂的分子而言, 构筑定性分子轨道图的一般程序可归纳如下:

1. 归属分子的点群.
2. 查阅附录 4 中对称性匹配线性组合(SALC)的形状.
3. 按能量增高的顺序安排每个分子片的 SALC, 先考虑它们与何种轨道(s 轨道, p 轨道, 还是 d 轨道)有关(按 $s < p < d$ 排序), 然后考虑核间节面的数目.
4. 将两个分子片对称类型相同的 SALC 相组合, N 个 SALC 构成 N 个分子轨道.
5. 根据重叠情况和母体轨道的相对能量判断分子轨道的相对能量, 在分子轨道能级图上绘出能级.(如果需要, 也可同时给出分子轨道的来源.)

图 3.27 NH_3 分子的分子轨道能级示意图及其基态电子组态

分子振动的对称性

分子振动是指分子几何形状偏离平衡状态发生微小的周期性畸变. 分子振动是红外光谱(IR)和喇曼光谱的基础, 引入分子对称性概念可使红外和喇曼光谱的解释大大简化.

3.7 振动中的分子: 振动模型

先从量子理论观点讨论分子振动的某些一般原理.

3.7.1 振动能级

分子振动能也是量子化的, 即振动中的分子只能具有某些特定的能量. 分子中的化学键好比弹簧, 拉长一段距离(x)会产生一种回复力. 回复力(F)与离开平衡位置的位移成正比:

$$F = -kx$$

式中的比例常数叫做键的力常数: 键越强, 力常数越大. 受这种回复力作用而运动的粒子叫做谐振子. 对质量为 m 的谐振子求解 Schrodinger 方程的结果表明允许的能量为

$$E_v = (v + 1/2) \quad v = 0, 1, 2, \dots$$

图 3.28 给出这些能级. 上式中的 ν 为

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}}$$

它具有频率量纲. 注意, 力常数大(强键)而谐振子质量小(假定分子振动过程中只有轻原子在移动)时频率 ν 值就较高. 用于 E_v 表达式的质量 m 是振动分子的有效质量. 对质量分别为 m_A 和 m_B 的原子组成的双原子分子而言:

$$\frac{1}{m} = \frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B}$$

直观上不难看出该表达式的合理性: 如果分子中的一个原子很重(如, $m_A \gg m_B$, 从而 $m \approx m_B$), 振动则可看作仅由另一个原子移动造成的. 即振动能级主要只取决于较轻的哪个原子的质量.

谐振子能级有两个重要特征. 一是存在着一种零点能, 零点能是 $v=0$ 的能级的能量.

$$E_0 = \frac{1}{2} h \nu$$

这种无法消除的最小能量与键的强弱和振动原子的质量有关: 键强大(k 值大)而振动原子质量小(m 值小)时零点能大. 另一个特征是两个相邻能级之间的距离(例如 $v=0$ 和 $v=1$ 的两个能级之间的距离) E 为

$$E = h \nu$$

像零点振动能一样, 键强大而振动原子质量小时能级间隔大. 振动跃迁能通常用波数 $\tilde{\nu}$ 表示, 根据 $E = hc \tilde{\nu}$ 不难得到:

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{m}}$$

值一般变化在 200cm^{-1} 至 3500cm^{-1} 之间, 位于电磁波谱的红外区. 表 3.7 给出某些双原子分子有代表性的振动波数和由其导出的力常数.

表 3.7 双原子分子的振动波数和力常数

分子	$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$	$k / (\text{N m}^{-1})$
HCl	2885	4.8×10^2
Cl ₂	557	3.2×10^2
Br ₂	321	2.4×10^2
CO	2143	1.9×10^4
NO	1876	1.6×10^4

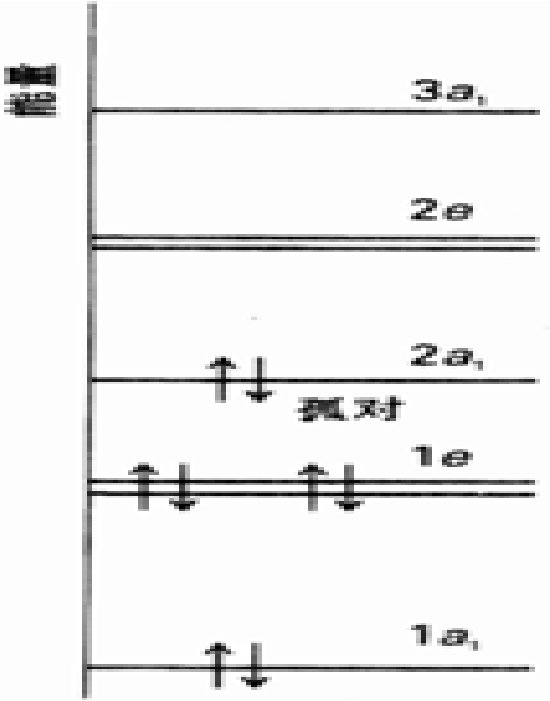


图 3.28 谐振子的能级. 所有能级之间的距离都相等, 零点振动能是这种距离的一半. 这些距离随着键的力常数增大和振动分子有效质量的减小而增大.

3.7.2 简正振动

多原子分子振动比双原子分子复杂得多.双原子分子只有一种振动方式(伸展振动),而多原子分子则有多种方式.

对 N 个原子组成的多原子分子而言,其独立振动方式的数目可从理论上计算出来.每个原子运动均可描述为它在空间相互垂直的三个方向的位移,即多原子分子中的 N 个原子可以表达为 $3N$ 个位移.其中一组共 3 个位移导致整个分子在空间的运动,相应于分子质量中心的平动;另一组共 3 个位移导致分子绕其质量中心转动(图 3.29).留下 $(3N - 6)$ 种位移相应于分子的振动,即分子本身发生变形而质量中心和分子的取向都保持不变.线形分子是一种特殊情况,与非线形分子相比少了一种转动方式(沿分子轴的转动),因而共有 $(3N - 5)$ 种振动.归纳起来:

由 N 个原子组成的非线形分子有 $(3N - 6)$ 种振动方式,而线形分子有 $(3N - 5)$ 种.

例如线形三原子分子 CO_2 和角形三原子分子 H_2O 的振动方式分别为 4 种 $(3 \times 3 - 5)$ 和 3 种 $(3 \times 3 - 6)$;而正八面体 SF_6 分子则有 15 种 $(3 \times 7 - 6)$.

非线形分子的 $(3N - 6)$ 种(和线形分子的 $3N - 5$ 种)振动方式可用多种方法进行描述,最有力的方法之一是根据对称性因素并结合以力常数为基础进行的计算识别分子的简正模式.分子(谐振子)的简正模式是描述原子的特定集体运动且相互独立的运动模式;相互独立是指任何一种简正模式受激时都不会影响另一种.图 3.30 示出 H_2O 分子的 3 种独立振动模式,3 个图形均表示振动的极限点(传统术语叫转折点).图中仅给出一个相位的相对位移方向,而未给出原子摆回它们原来位置时相反的位移方向.每种模式都有其特有的振动频率, H_2O 的振动波数同时给在该图中.

尽管简正模式描述分子中所有原子的集体运动,但许多情况下可将其看作键的伸展和键的弯曲.例如图 3.30 中两种模式(1 和 3)的振动波数相近,这是因为这两种模式主要均涉及 $\text{O}-\text{H}$ 键的伸展.如果振动可主要归属于伸展或弯曲当中的某一种,就可将图谱上的峰近似地看作伸展振动峰(区)或弯曲振动峰(区).例如 $\text{O}-\text{H}$ 的伸展振动峰, $\text{C}-\text{O}$ 的伸展振动峰, $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ 的弯曲振动峰等等.

表 3.8 给出几种无机物种红外谱上吸收区的特征波数,这些特征波数叫做基波数(口语中叫“基频”).记住这些基波数对基团和整个分子的识别都非常有用.

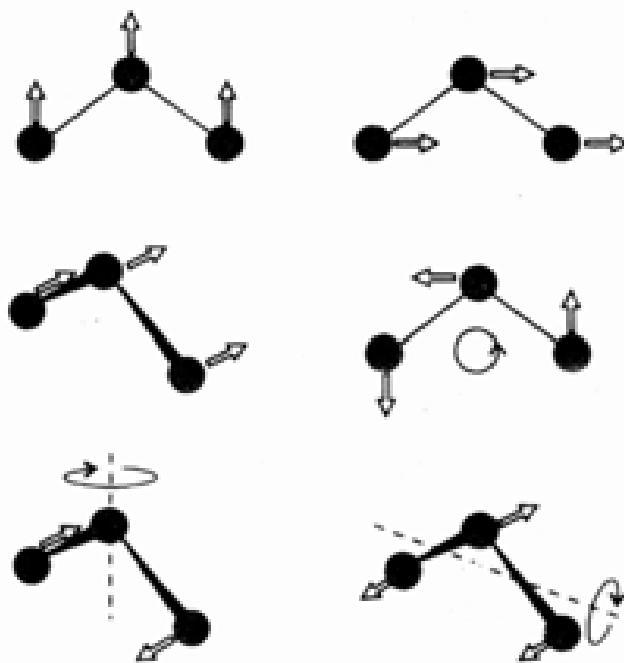


图 3.29 非线形分子中计算原子位移数的方法.原子位移共 9 种,这里仅示出 6 种.其中一组 3 种位移导致分子在空间平动,另一组 3 种位移导致分子转动.余下的 3 种位移(见图 3.30)导致分子振动:质量中心和分子取向都不变.

表 3.8 无机分子中的某些重要基团的基波数

基团	波数 / cm^{-1}
端基 C N	2200 ~ 2000
端基 C O	2150 ~ 1850
桥基 C O	1850 ~ 1700
d 区氢化物中的端基 M H	1950 ~ 1750
超氧基 O O	1200 ~ 1100
过氧基 O O	920 ~ 750
d 区卤化物中的 M X (X = Cl, Br, I)	450 ~ 150
金属 - 金属键	250 ~ 150*

* 如果金属原子是重原子而且键很弱, M - M 的振动波数可能低得多.

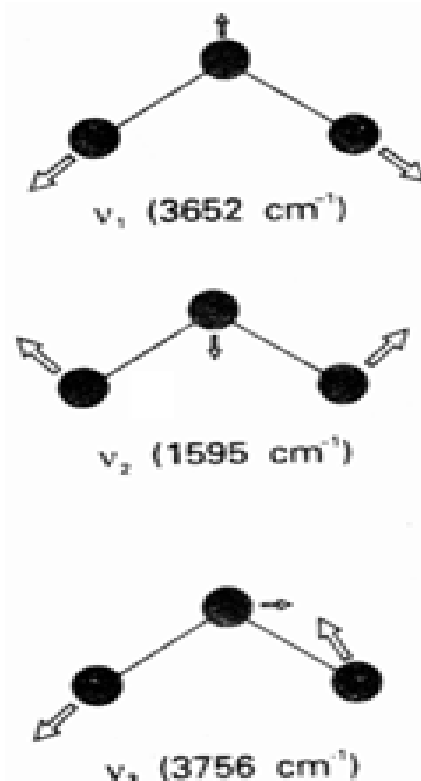


图 3.30 H_2O 的三种简正振动及其振动波数

3.8 对称性因素

现在回过头来讨论分子的对称性对分析红外光谱 (IR) 和喇曼光谱有些什么帮助. 通常从两个方面考虑对称性信息: 一方面是从整个分子所属的点群获得的信息, 另一方面还可从每个简正模式的对称性获得一些附加的信息.

IR 和喇曼光谱的一般原理参见补充材料 3.2. 需要提醒的是, 只有导致分子电偶极矩变化的振动才能发生红外吸收. 与之相类似, 只有分子极化率发生改变的振动才能发生喇曼跃迁. 对 IR 和喇曼光谱有贡献的振动分别叫做 IR 活性振动和喇曼活性振动; 对其无贡献的振动则叫非活性振动.

3.8.1 从点群获得的信息: 不相容规则

直观上不难看出图 3.30 中的 3 种位移都导致 H_2O 分子偶极矩的变化, 即所有 3 种模式都属 IR 活性振动. 判断某种方式是否具有喇曼活性比较困难些, 而对称性分析方法有助于判断某一特定的分子畸变是否改变分子的极化率. 事实上, H_2O 分子的 3 种振动方式也都具有喇曼活性. 判断是否具有活性方面遇到的困难已部分地为“不相容规则”的引入所克服, 该规则的表述方式如下:

如果分子具有反演中心, 它的振动模式中没有一种能同时具有 IR 活性和喇曼活性 (也可能对 IR 和喇曼均为非活性).

H_2O 分子没有反演中心, 所有 3 种方式既有 IR 活性又有喇曼活性.

让我们讨论 CO_2 这个线形三原子分子, 它的 C 原子处于反演中心. CO_2 的 4 种简正方式示于图 3.31. 其中一种涉及两个氧原子的对称伸展运动 (叫做对称伸展). 这种振动过程中分子的电偶极矩一直不变 (即保持为 0), 因而是 IR 非活性振动, 但却不排除具有喇曼活性 (实际上具有喇曼活性). 另一种方式叫反对称伸展, C 原子的运动方向相反于两个 O 原子. 这种运动过程中电偶极矩不时变化 (即不再为 0), 因而具有 IR 活性. 由于 CO_2 分子具有反演中心, 由不相容规则

可知不可能再有喇曼活性.两种弯曲方式都使偶极矩发生变化(偏离0),因此具有 IR 活性.由不相容规则可知两种弯曲方式也都是喇曼非活性的.

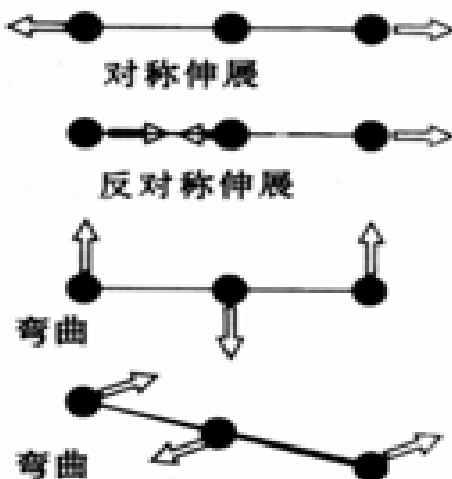


图 3.31 CO_2 的四种简正方式.两种弯曲方式具有相同的频率,除对称伸展之外的其余三种方式都能使电偶极矩发生变化.

例题 3.11 学习使用不相容规则

题目 SF_6 的对称“呼吸”方式(即对称伸展,这里是一种形象比喻——译注)具有喇曼活性,能否在 IR 谱上检测到它的存在?

答案 该分子属于 O_h 群,具有一个反演中心(S 原子位置).对称呼吸方式既然具有喇曼活性,根据不相容规则就不能再有 IR 活性了.

自测题 3.11 N_2O 的弯曲方式具有 IR 活性,它是否具有喇曼活性吗?

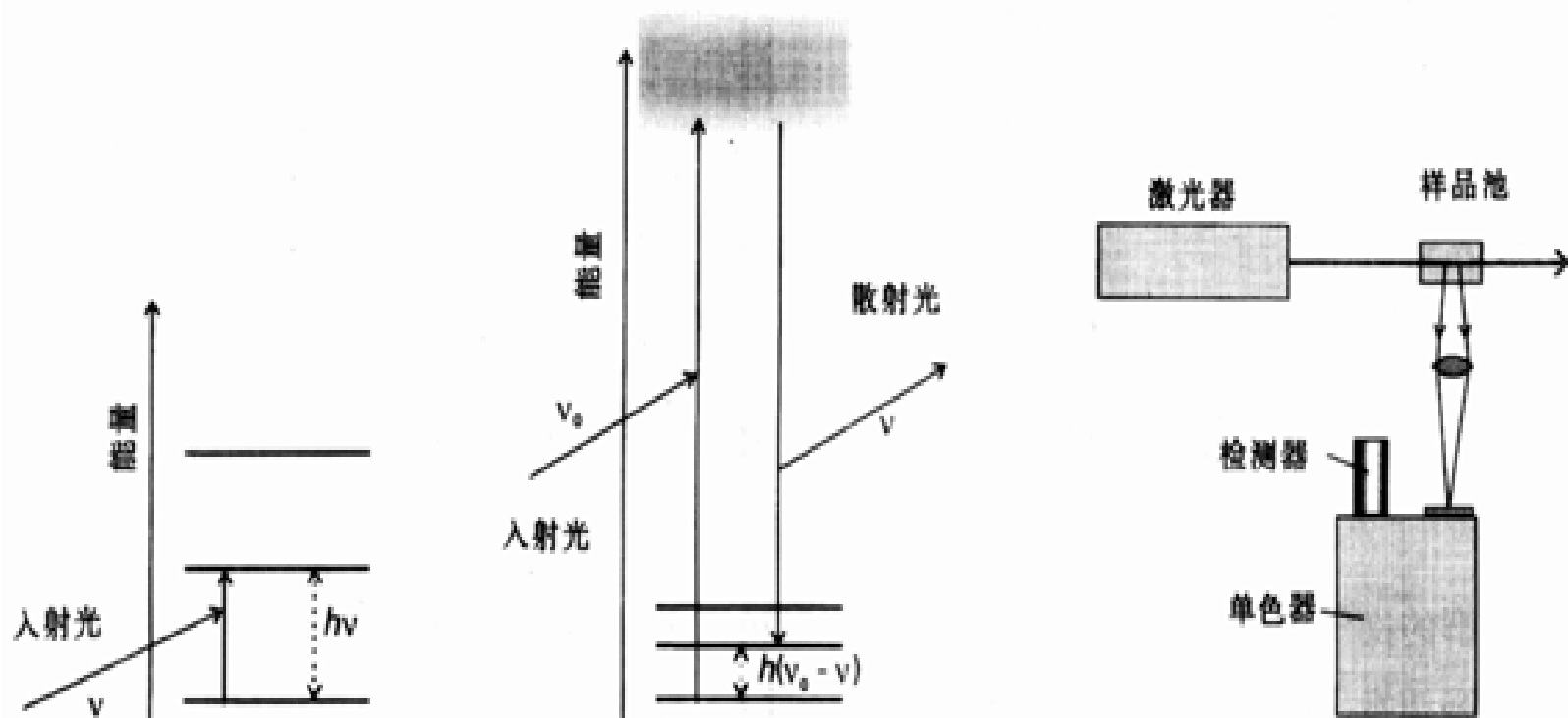
补充材料 3.2 红外光谱和喇曼光谱

红外(IR)和喇曼光谱主要用于测定分子和固体中振动能级之间的跃迁能.虽然两种方法均测定分子和固体中原子的振动频率,但原理却全然不同.

红外吸收过程中(见图 B3.3)红外光的光子完全被吸收,分子或固体被激发至更高的振动能级.为了使这种吸收得以发生,光子的能量必需与振动状态之间的能量差相匹配.喇曼光谱则不同,它通常使用可见光.可见光光子的能量远大于分子或固体的振动跃迁能,因而其能量不能被吸收.入射光遇样品发生散射,光子在散射过程中失去自身的部分能量,失去的能量则相当于分子的振动跃迁能.由于失去部分能量,散射的可见光光子向低频率方向移动(图 B3.4).

当今实验室广泛使用傅里叶变换红外(FTIR)光谱仪,这种仪器不但灵敏度高,而且具有数学处理能力.仪器利用宽带光源产生的两束光线之间的干涉效应,检测干涉信号并通过数字处理将其转换为频率的函数.测定中将入射红外光对准液体、气体或固体样品;固体样品或者以粉末形式悬浮于油中,或者压成 KBr 片.红外仪产生的光谱通常显示为透光百分率对波数的图形.

喇曼光谱仪中以频率为 ν_0 的单色激光光源照射样品(图 B3.5).在合适的角度(相对于入射光而言)上收集频率为 ν 的散射光并使其进入单色器.单色器在一定的频率区间(从入射激光的频率附近至更低的频率)进行扫描,散射光与入射光的频率差即等于样品的振动跃迁频率.



喇曼效应是如此微弱,以致大约每 10^{12} 个入射光子中只有 1 个发生喇曼散射.该法能够用于实际测定应归功于非常强的可见激光以及高效率的光电倍增管检测器.

喇曼实验通常比红外更麻烦而且费用也更高,化学家往往顾不得这些而设法收集喇曼数据涉及到多种原因,其中包括:

1. 对简单分子对称性的识别而言,结合使用 IR 和喇曼数据比只用其中的一种得到的结论更明确;
2. 喇曼位移的光是偏振光,这一额外信息对识别分子的振动对称性很有用;
3. 对水溶液和单晶的研究而言,喇曼光谱往往比 IR 光谱更成功.

参考资料: E. A. N. Ebsworth, D. W. H. Rankin, and S. Cradock, Structural methods in inorganic chemistry, Blackwell, Oxford (1991), Chapter 5; K. Nakamoto, Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds, Wiley, New York (1986).

3.8.2 从简正模式对称性获得的信息

前面提到,往往仅从直观上就能判断某一振动模式是否改变电偶极即是否具有 IR 活性.如果直观判断不可靠(例如由于分子比较复杂或者振动模式不容易辨认),则要使用对称性分析.下面以两个平面四方形物种 (22) 和 (23) 为例说明这种程序.顺式物种具有 C_{2v} 对称,而反式物种则为 D_{2h} .两个物种都在 $200 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ 之间的 Pd-Cl 伸展区出现吸收峰,由不相容规则立即可知反式异构体的两种振动模式不可能既有 IR 活性又有喇曼活性.然而,为了确定哪种模式具有 IR 活性和哪种模式具有喇曼活性,则需要考虑振动模式本身的特征标.

Pd-Cl 基团的对称和反对称伸展示于图 3.32,其中整个 NH_3 分子被当作一个点.为了确定振动方式的活性,首先要将其按点群归入各自的对称类型.归属方法类似于用 SALC 对分子

与这些物种对应的 Pt 化合物具有很大的社会意义和实用价值,因为顺铂异构体用于治疗某种类型的癌症,而反式异构体却没有这种作用.

轨道进行的对称性分析 .

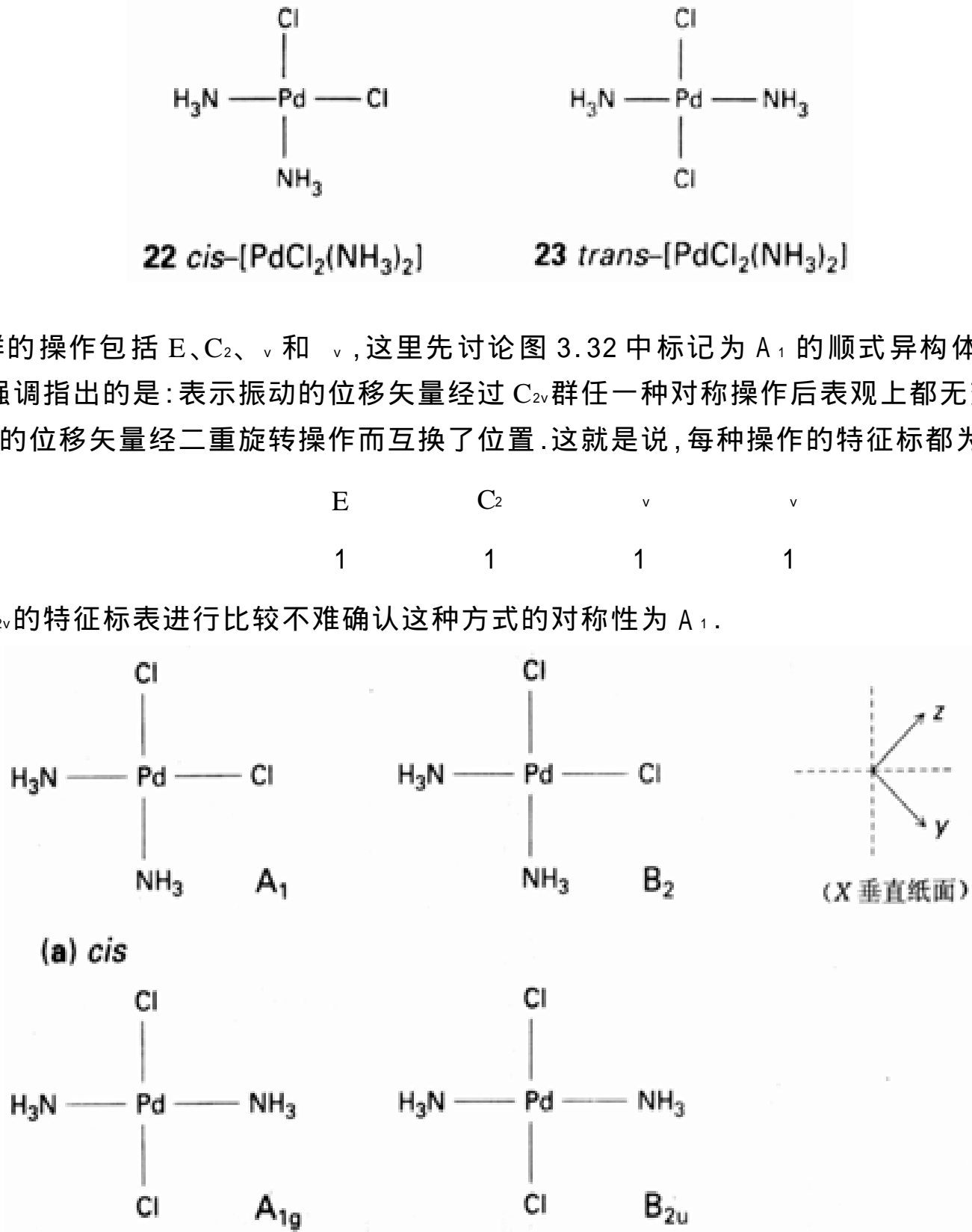


图 3.32 平面正方形配合物 [PdCl₂(NH₃)₂] 分子中某些 Pd—Cl 伸展方式, Pd 原子 (分子的质量中心) 的运动在图中未示出 .

再讨论反对称方式. 恒等操作 E 的结果位移矢量不变; σ_v 操作也同样, 因为它处在包含两个 Cl 原子的面上. 然而 C_2 和 σ_v' 这两种操作都使两个指向相反的矢量交换位置, 因此将总位移转变为原来的 - 1 倍.

将对称性匹配分子轨道与简正方式作类比的一篇很有助益的文章参见: J. G. Verkade, J. Chem. Educ., 64, 411 (1987).

E	C_2	σ_v	σ_v'
1	- 1	- 1	1

将该组特征标与 C_{2v} 特征标表作比较不难识别这种振动方式的对称类型为 B_2 . 反式异构体也可作类似分析, 不过使用的是 D_{2h} 群. 分析结果表明对称和反对称 $Pd-CI$ 伸展的对称类型分别为 A_g 和 B_{2u} .

例题 3.12 识别振动位移的对称性

题目 图 3.32 中的反式异构体具有 D_{2h} 对称, 试论证其反对称伸展的对称类型为 B_{2u} .

答案 D_{2h} 的操作是 $E, C_2(x), C_2(y), C_2(z), i, (xy), (yz), (zx)$. 其中 $E, C_2(y), (xy)$ 和 (yz) 操作后位移矢量不变, 因此特征标为 +1. 其余几种操作使矢量方向反转, 因此特征标为 -1.

E	$C_2(x)$	$C_2(y)$	$C_2(z)$	i	(xy)	(yz)	(zx)
1	-1	1	-1	-1	1	1	-1

将这组特征标与 D_{2h} 特征标表作比较表明对称类型为 B_{2u} .

自测题 3.12 试论证反式异构体对称伸展的对称类型为 A_g .

为了确定某一振动能否使分子电偶极矩发生变化, 必须考虑该偶极矢量的对称性:

如果振动模式的对称性与电偶极矢量分量的对称性相同, 该方式即具有 IR 活性.

为了使用这一规律, 需要知道偶极矢量的分量与函数 x, y 和 z 具有同样的对称性, 这些函数列在特征标表的右部. 例如在 C_{2v} 中 z 是 A_1 而 y 是 B_2 , 因此 C_{2v} 中的 A_1 和 B_2 振动都具有 IR 活性. 在 D_{2h} 中 x, y 和 z 分别是 B_{3u}, B_{2u} 和 B_{1u} , 因此反式异构体中只有 B_{2u} 振动具有 IR 活性.

采用类似的规律可以判断振动模式是否具有喇曼活性:

如果振动模式的对称性与分子极化率一个分量的对称性相同, 该方式即具有喇曼活性.

为了使用这一规律, 需要知道极化率的分量与函数 x^2, y^2, z^2, xy, yz 和 zx 具有同样的对称性, 这些乘积也列在特征标表右部. 例如在 C_{2v} 群中对称性为 A_1, A_2, B_1 和 B_2 的振动模式是喇曼活性的; 而 D_{2h} 群中只有 A_g, B_{1g}, B_{2g} 和 B_{3g} 具有喇曼活性. 顺式和反式异构体的区别在实验上可显示出来: 在 $Pd-CI$ 伸展区, 顺式(C_{2v})异构体在 IR 和喇曼谱上都有两个带, 而反式(D_{2h})异构体在两种谱的不同振动频率上各有一个带. 两种异构体的 IR 谱示于图 3.33.

3.8.3 从振动光谱归属分子对称性

振动光谱的一个重要用途是归属分子对称性并从而确定其形状. 由于 CO 伸展振动产生 $1850 \sim 2100 \text{ cm}^{-1}$ 之间的强特征吸收峰, 因而这种方法对金属羰基化合物显得特别重要.

最先被表征的金属羰基化合物是 $Ni(CO)_4$. 该四面体(T_d)分子以及表示 4 个 CO 伸展振动的矢量示于图 3.34. 由于存在 4 个 CO , 由 CO 伸展振动而产生的整个分子的振动模式将是 4 个位移矢量之组合.

正如上面讲到的那样, 识别这种位移矢量的线性组合与构筑分子轨道时识别原子轨道的 SALC 需要解决的问题相类似, 由附录 4 可知那 4 个原子的 s 轨道给出一个 A_1 SALC 和 3 个 T_2 SALC, CO 位移类似的线性组合见图 3.34.

对照 T_d 的特征标表不难看出, $x^2 + y^2 + z^2$ 这种组合按 A_1 变换, 表明 A_1 方式具有喇曼活性而无 IR 活性. 相反, x, y, z 和乘积 xy, yz, zx 按 T_2 变换, 因此 T_2 方式既具喇曼活性又具 IR 活

性.因此,如果在 C O 伸展区出现一个 IR 带和 2 个喇曼带,则可认定羰基化合物为正四面体 .

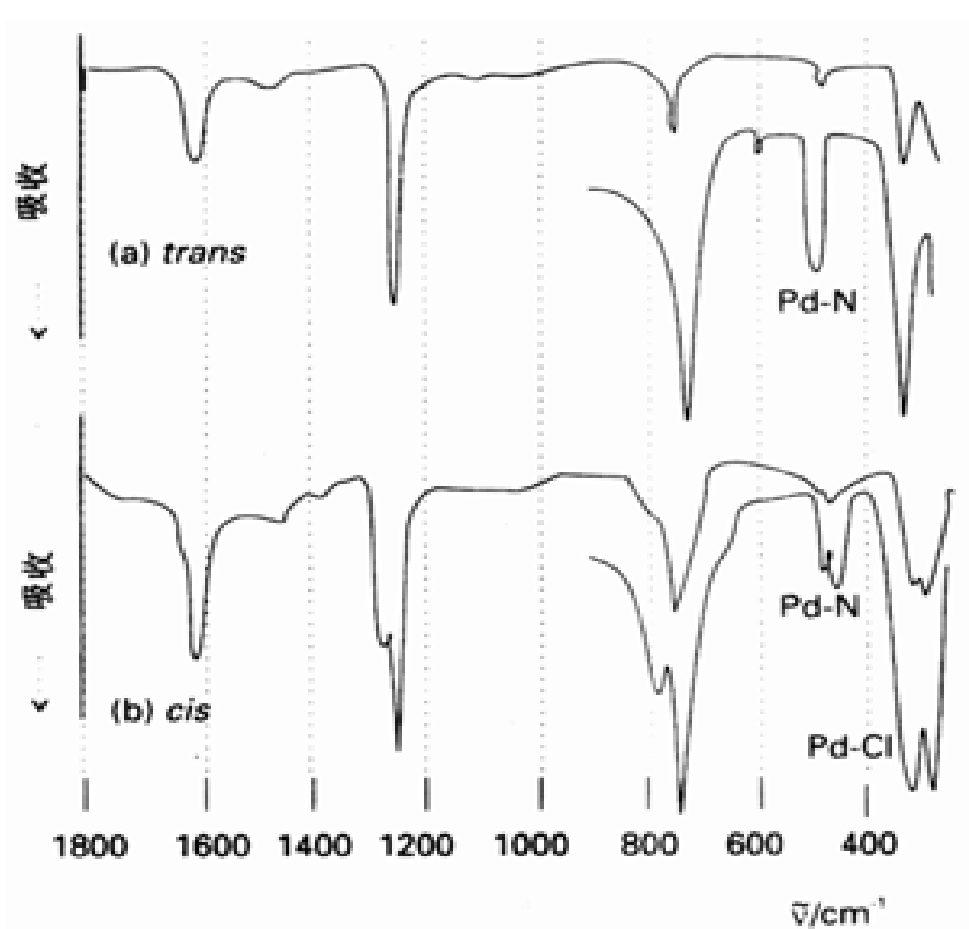


图 3.33 顺式 - $[\text{PdCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ 和反式 - $[\text{PdCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ 的 IR 谱

引自: R. Layton, D. W. Sink, J. R. Durig, J. Inorg. Nucl. chem., 28, 1965(1966).

例题 3.13 预言正八面体 AB_6 分子的 IR 带

题目 试描述具有 O_h 群 A_{1g} 和 T_{1u} 对称类型的 A - B 振动的线性组合形式.

答案 先识别八面体排列中由 s 轨道构成的 SALC (参见附录 4), 符号表示它们的相对位相. A - B 键位移与之相类似, 得到的线性组合见图 3.35.

自测题 3.13 SF_6 唯一的吸收带产生于 A_{1g} 还是 T_{1u} 方式的振动? (原题未指明是 IR 还是喇曼带, 联系例题 3.11 看, 是指喇曼带——译者注.)

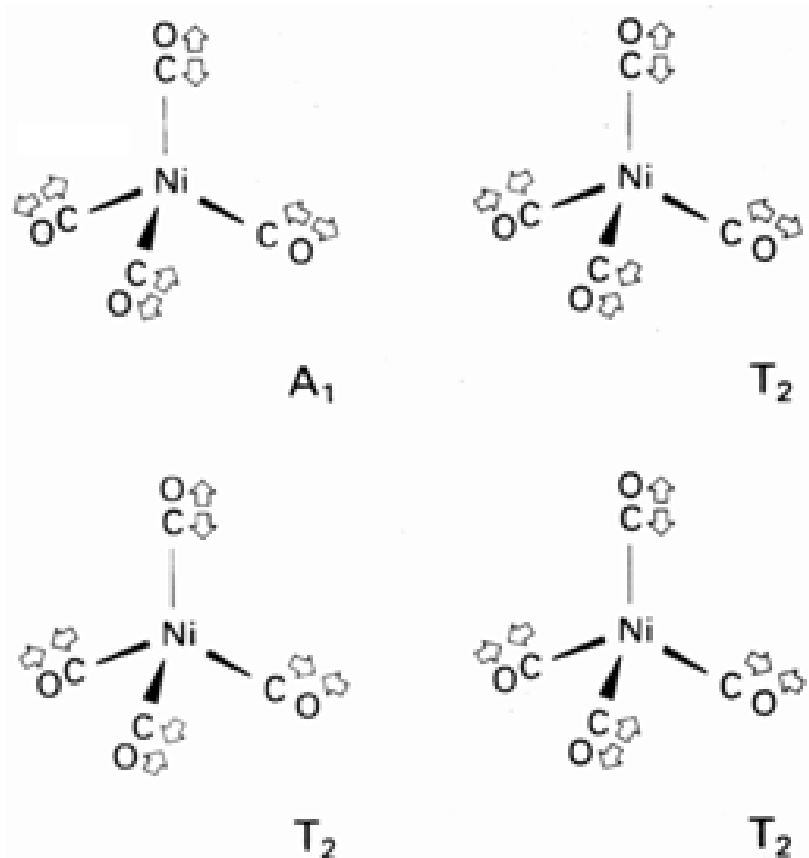


图 3.34 与 C O 键伸展振动相应的 $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ 分子的振动方式. A_1 方式为非简并, T_2 方式为三重简并(将位移的相关相与附录 4 中同样对称性的 SALC 的相关相作比较).

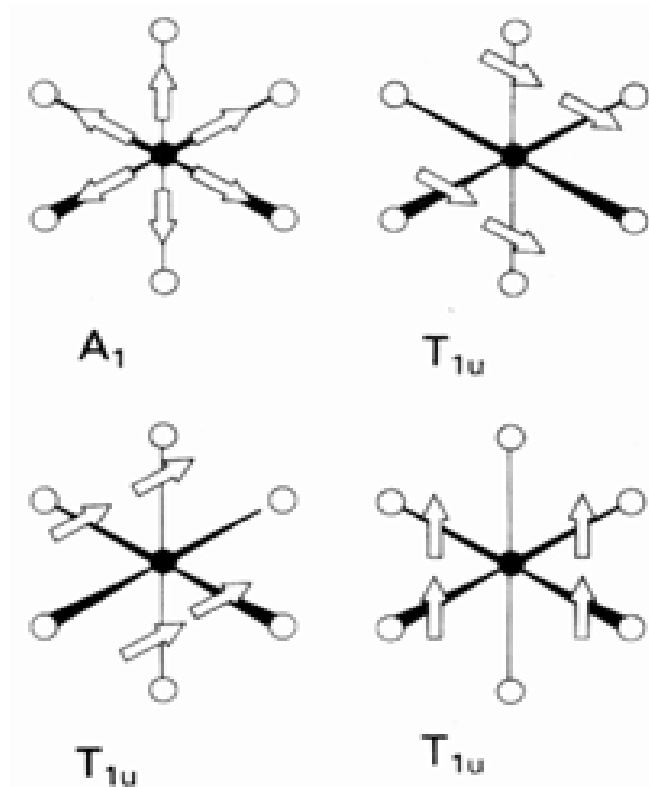


图 3.35 正八面体 AB_6 分子的 A_1 和 T_{1u} A - B 伸展方式. A 原子(分子的质量中心)的运动在图上未示出(它在 A_1 方式中是静止的).

要 点

1. VSEPR 模型

该模型用以解释分子的形状,其假定是价层电子对相互间的排斥作用使之尽可能占据相互远离的位置.孤对比键对具有更大的排斥力,孤对的存在导致实际分子形状偏离基本形状作适当调整.

2. 瞬变性

如果不同的测试手段得到不同的形状,该分子可能就是瞬变分子.测试手段的分辨能力与构象的寿命有关.

3. 分子轨道与分子形状

Walsh 法是在离域分子轨道概念基础上解释分子形状的一种尝试.该法涉及一种轨道相关图,最低能量状态的分子形状可从能量随键角的变化推知.

4. 点群归属

首先识别分子所具有的对称元素,然后按图 3.15 的程序归属该分子的点群.

5. 极性和手性

分子的某些性质(特别是分子的极性和手性)仅通过识别点群就可推断出来;而其他一些性质(特别是轨道组成、简正方式和选律)的推断则需使用特征标表进行更详细的分析.

6. 对称性匹配线性组合

构筑分子轨道的起始步骤是使用特征标表构成原子轨道的对称性匹配线性组合:只有对称

类型相同的 SALC 之间才能发生非零重叠.附录 4 给出了多种 SALC 的图形.

7. 振动模式

分子振动可方便地表示为简正模式.由 N 个原子组成的非线性分子有 $(3N - 6)$ 种振动模式,而线形分子则有 $(3N - 5)$ 种.

8. 红外和喇曼活性

如果某一简正模式能引起分子电偶极矩的变化,该模式则具有红外活性;如果振动过程中极化率发生变化,则具有喇曼活性.如果该分子具有反演中心,则分子的任何振动模式不可能既具红外活性又具喇曼活性.

参 考 书 目

1. R. J. Gillespie, Molecular geometry, Van Nostrand - Reinhold, New York (1972). 该书较详细地介绍了 VSEPR 理论.
2. R. J. Gillespie and I. Hargittai, The VSEPR model of molecular geometry, Allyn and Bacon, Needham Heights (1991). 这是一本导论性教科书,其中包括了该模型的量子力学基础.
3. B. M. Gimarc, Molecular Structure and bonding, Academic Press, New York (1979).
4. J. K. Burdett, Molecular shapes: Theoretical models of inorganic stereochemistry, Wiley, New York (1980).

以下 3 本书介绍结构分析技术:

5. E. A. V. Dbsworth, D. W. H. Rankin, and S. Cradock, Structural methods in inorganic chemistry, Blackwell Scientific, Oxford (1991). 除 X 射线衍射外本书还包括了光谱技术(如 NMR 和振动光谱)的原理.
6. K. Nakamoto, Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds, Wiley, New York (1986). 这是一本专业性较强的教科书,介绍振动光谱并收集了非常有用的数据.
7. R. S. Drago, Physical methods for chemists, Saunders, Philadelphia (1992). 这是一本很好的通用参考书.

以下 4 本书是关于点群和特征标表在化学中应用的入门性著作:

8. S. F. A. Kettle, Symmetry and structure, Wiley, New York (1985).
9. B. E. Douglas and C. A. Hollingsworth, Symmetry in bonding and spectra, Academic Press, New York (1985).
10. D. C. Harris and M. D. Bertolucci, Symmetry and spectroscopy, Oxford University Press (1978).
11. F. A. Cotton, Chemical applications of group theory, Wiley, New York (1990).

课 外 作 业

3.1 据您判断下列各物种具有何种形状?

(a) SO_3 , (b) SO_3^{2-} , (c) IF_5

3.2 固体五氯化磷是 PCl_4^+ 阳离子与 PCl_6^- 阴离子的离子化合物,但其蒸气却是分子化合物.试问固体中的两种离子是什么形状?

3.3 按照对寿命增宽效应敏感程度递增的顺序排列下述实验方法:

X 射线光电电子能谱; 红外振动光谱; 核磁共振谱(NMR); 可见和紫外电子光谱.

3.4 某一分子在两种构象之间变化,两种构象的红外吸收相差: (a) 10cm^{-1} , (b) 250Hz . 如果要求两个吸收峰可以被解析,两种构象的最短寿命应是多少秒?

- 3.5 某一瞬态分子在 90 MHz 核磁共振仪的氢谱上出现 $\tau = 2.00$ 的两个峰, 其互变的最大速率为多少?
- 3.6 画出下列分子中对称元素的草图:
 (a) NH_3 分子的 C_3 轴和 σ_v 对称面;
 (b) 平面正方形 $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ 离子的 C_4 轴和 σ_h 对称面.
- 3.7 下列哪些分子(或离子)具有反演中心? 哪些具有 S_4 轴?
 (a) CO_2 , (b) C_2H_2 , (c) BF_3 , (d) SO_4^{2-}
- 3.8 确定下列分子或离子的对称元素和点群:
 (a) NH_2Cl , (b) CO_3^{2-} , (c) SiF_4 , (d) HCN , (e) SiFCBrI , (f) BrF_4
- 3.9 确定下列原子轨道的对称元素:
 (a) s 轨道, (b) p 轨道, (c) d_{xy} 轨道, (d) d_{z^2} 轨道
- 3.10 (a) 试说明哪些对称元素的存在使分子没有偶极矩? (b) 用对称性判据确定题 3.8 中哪些分子(或离子)是极性分子.
- 3.11 (a) 说明手性的对称性判据; (b) 指出题 3.8 中哪些分子(或离子)具有光学活性.
- 3.12 (a) 确定 SO_3^{2-} 离子的对称群; (b) 该离子的分子轨道的最大简并度是多少? (c) 如果硫原子轨道是 3s 和 3p, 它们之中哪一个轨道对简并度最大的分子轨道有贡献?
- 3.13 (a) 确定 PF_5 分子的点群(若有必要, 可利用 VSEPR 理论确定几何形状); (b) 其分子轨道的最大简并度是多少? (c) P 的哪一个 3p 轨道对这种简并度的分子轨道有贡献?
- 3.14 金属配合物 MH_4L_2 中 4 个 H 原子绕中心原子呈平面正方形排列. (a) 画出 H 1s 轨道的对称匹配线性组合(参考附录 4); (b) 确定该配合物的点群并指明每个对称匹配线性组合的对称性符号. (c) 金属原子的哪些 d 轨道具有与 H 的线性组合形成分子轨道相匹配的对称性?
- 3.15 (a) SO_3 分子在其原子核平面内有多少种振动方式? (b) 在垂直于分子平面的方向上有多少种振动方式?
- 3.16 已知 (a) SF_6 , (b) BF_3 两个分子既有 IR 活性又有喇曼活性, 它们的振动对称性是什么?
- 3.17 既无 IR 活性又无喇曼活性的 C_{6v} 分子振动方式的对称性是什么?

思考题

- 3.1 IF_3O_2 分子(I 为中心原子)可能有几种异构体? 哪一种可能最稳定? 写出每种异构体的点群符号.
- 3.2 化学家经常借助群论解释红外光谱. 例如 NH_4^+ 有 4 个 N-H 键, 因此有 4 种可能的伸展振动方式. 数种振动方式可能对应于相同的频率, 即可能存在着简并. 扫视特征标表即可知简并有无可能性. (a) 对正四面体 NH_4^+ 离子是否有必要考虑简并的可能性? (b) NH_2D_2^+ 的振动频率有可能简并吗?
- 3.3 图 3.36 示出 CH_3^+ 的能级. 按照这种描述 CH_3^+ 属于什么点群? H 1s 的哪种线性组合参与了 a_1 ? C 的哪些轨道参与了 a_1 ? H 的哪些线性组合参与了成键的 e 轨道对? 哪些 C 轨道参与了 e? 哪些 C 轨道参与了 e? H 的线性组合能参与 e 吗? 将两个 H 1s 轨道分别置于 z 轴正负方向, 相应地改变每种对称类型的线性组合并构成新的 a 线性组合. 是否有容纳 10 个电子的成键与非键(或弱反键)轨道? C 可以成为超价吗?(提示: 参见附录 3 和 4.)
- 3.4 构成平面正方形 $\text{H}_4(\text{D}_{4h})$ 与线形 $\text{H}_4(\text{D}_{\infty h})$ 分子轨道相关的 Walsh 图.
- 3.5 构成平面三角形 $\text{XH}_3(\text{D}_{3h})$ 与三角锥形 $\text{XH}_3(\text{C}_{3v})$ 分子轨道相关的 Walsh 图.

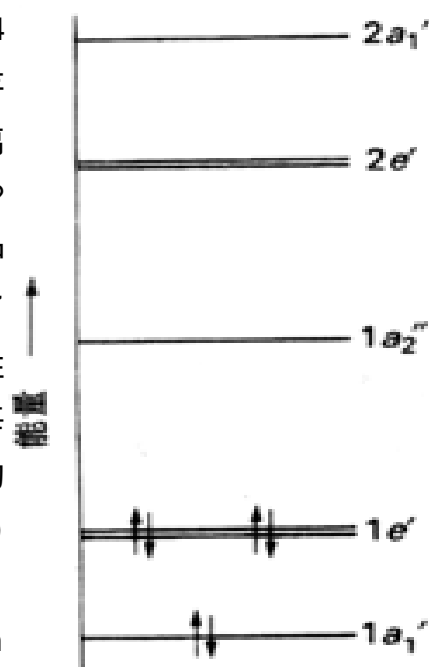


图 3.36 平面形 CH_3^+ 的分子轨道能级示意图

第 4 章 固体的结构

本章概略介绍固体中原子和离子的排布方式,并探讨给定固体为什么优先采取某种方式而不采取另一种.首先介绍最简单的模型,这种模型用圆球代表原子并将固体结构看作球的密堆积.密堆积模型适于描述许多金属的结构,也是讨论合金和离子固体的出发点.我们还将看到,许多离子型固体的结构可用为数不多的几种常见结构表达,这些结构在许多情况下也与球的堆积方式相关;固体中的化学键仅具有部分共价特征の場合很可能采取这类结构.

本章后部分讨论两个原子参数:离子半径和静电参数.这些参数有助于了解给定固体为什么优先采取某种特定结构而不采取另一种.前者在第 1 章作过初步介绍,后者涉及晶体形成过程中的能量关系.本章课文中用这两个参数解释固体形成和分解过程的许多性质,后续各章中将会看到这种参数在电荷-电荷相互作用占支配地位的许多场合起作用.

晶体结构

4.1 晶体点阵

4.2 球堆积

金属

4.3 金属元素

4.4 合金

离子固体

4.5 离子固体的特征结构

4.6 对结构的解释

4.7 晶格焓

4.8 晶格焓对性质的影响

要点

参考书目

课外作业

思考题

固体中原子和离子热力学上最稳定的堆积方式应该是给定温度和压力下 Gibbs 自由能最小的排布方式.估算 Gibbs 自由能通常较困难,但通过离子间库仑作用力分析离子型固体的能量关系则是可能的.这种分析面临的困难部分是由于影响晶体结构的各种力之间常常达成脆弱的均衡(即条件改变时占支配地位的作用力容易由一种变为另一种,或者说任一种作用力都不占绝对的支配地位),使许多晶态固体表现出同质多晶现象,有些固体则随着温度或压力变化发生相变产生不同的结构.各类固体都显示同质多晶现象,例如元素磷形成黑磷和白磷,碳酸钙形成方解石和霞石,等等.

晶体结构

这里介绍描述晶体结构要用到的某些概念和得到简单堆积模型所使用的方法。

4.1 晶体点阵

讨论晶体结构最好从晶胞开始.晶胞是晶体的一部分,将其重复并置就可复现整个晶体(图 4.1).或者说,堆积在一起的晶胞之间只以平移操作(而不是通过旋转、反映或反演操作)相联系.晶胞的选择不限于一种方式,但通常优先选择能够充分显示原子排列对称性的那一种.图 4.1 的两种晶胞中优先选择(a)而不是(b).

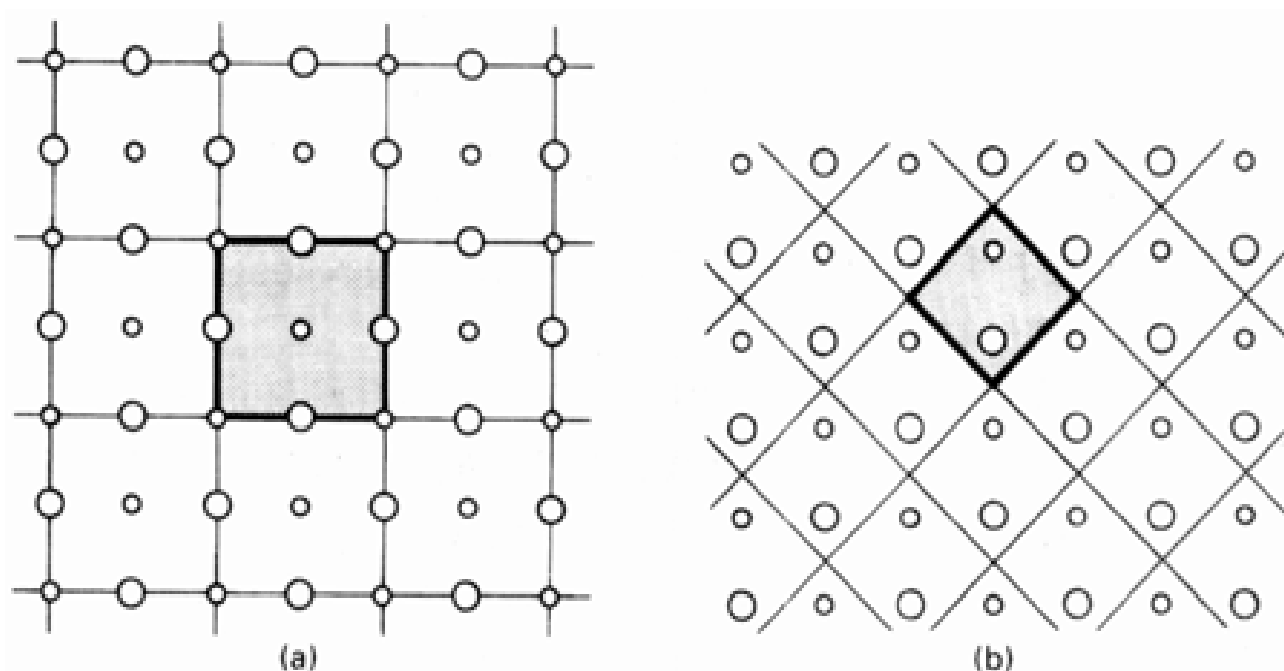


图 4.1 二维固体中晶胞的两种选择方式.两种晶胞重复平移都能复现整个晶体,但通常优先选择(a)而不是(b),因为前者显示了最大的结构对称性.

晶体中原子、离子或分子的分布方式可用点的排列(称为点阵)来描述,点阵点不一定要取在原子中心,也可以取在构成实际晶体的不对称单位的某种位置上.图 4.2 点阵中每个点阵点都代表 M^+ 和 X^- 离子对(这是一个不对称单位)的位置.当然也可取在正离子上、负离子上,或者与正负离子相关的任意一点上.点阵点与不对称单位之间的关系完全是任意的;然而一旦选定就不能随意改变.

用直线将点阵点相连形成的平行六面体格子将晶体分成晶胞.这种连接方式也有某种任意性,只要形成的晶胞通过平移能够重现整个晶体即可.

4.2 球堆积

许多固体的结构可用球(代表原子或离子)堆积描述,最简单的情况是金属.金属单质的所有原子都相同,其结构可看作等径圆球堆积.只要不存在特殊键合力造成的特殊局部结构,金属原子总是按几何条件所允许的方式尽可能密地堆积在一起从而形成密堆积结构.密堆积结构是最大限度利用空间的结构,其中每个球都具有几何条件所允许的最大配位数.除讨论金属外,密堆

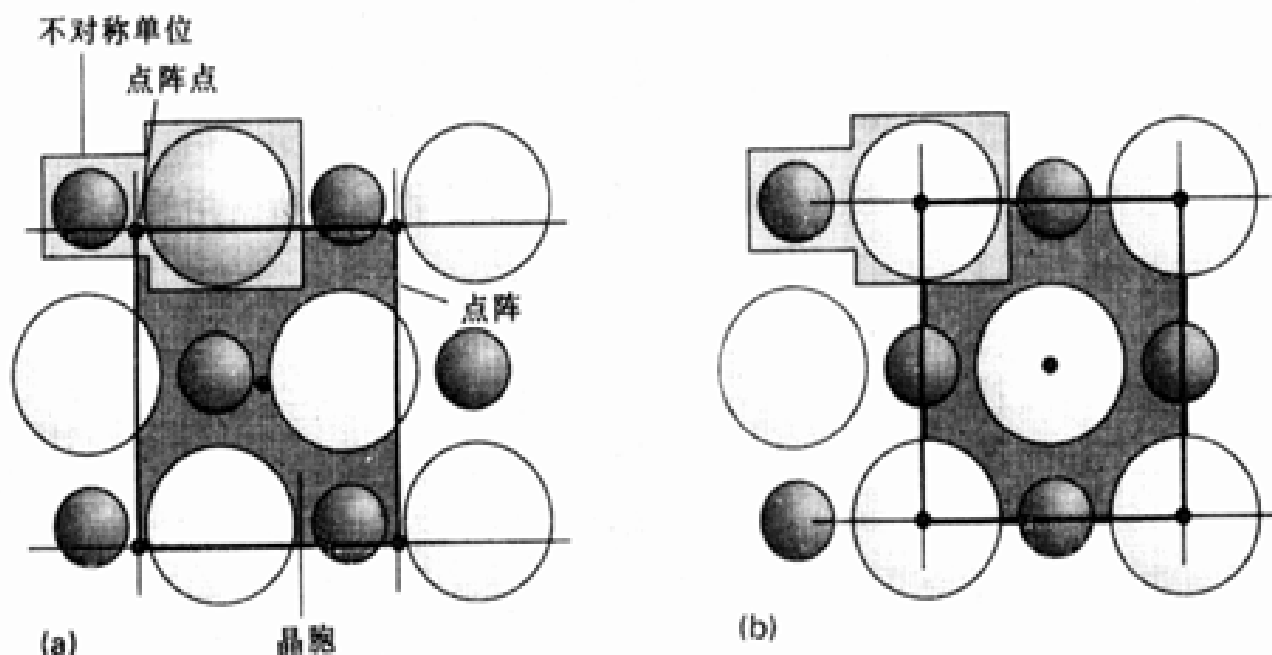


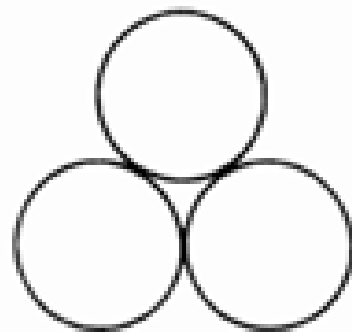
图 4.2 每个点阵点都代表一个不对称单位,此处为 Na^+Cl^- 。(a)取在 Na^+ 离子与 Cl^- 离子之间, (b)取在 Cl^- 离子上,两种取法效果相同。

积结构也可作为讨论其他物质的出发点。

晶格中任一给定原子或离子周围最近邻的原子或离子的数目叫配位数(C.N.)。金属中原子的配位数通常较大(典型值为 8 或 12),离子型固体中的配位数适中(典型值为 4~8),而分子型固体中的配位数则较小(典型值为 1~6)。三类固体的密度在某种程序上能够反映出这种变化:密度最大的物质(金属)采取最紧密堆积方式,从而配位数也最大。人们认为所有元素在高压下都将按密堆积方式排列从而变为金属,但尚未完全得到实验证实。

4.2.1 球的密堆积

等径圆球密堆积结构常用彼此重叠的密置层描述。让我们从密置层本身的结构开始作剖析:两个相接触圆球的凹陷处放上第 3 个球形成三角形(1),各个凹陷处继续放置圆球则形成密置层。由相互接触的圆球构成的密置层中每个球都与最邻近的 6 个球接触(图 4.3),这种排布在图中用无阴影的圆表示。



第 2 层圆球对准第 1 层的凹陷处(注意不是全部凹陷处),第 3 层有两种可供选择的叠置方式。两种方式形成两种多型体,多型体是指二维结构(这里是指密置层)彼此相同但在第 3 个方向上彼此不同的结构。这是两种非常重要的多型体,其配位数都是 12。后面将会看到还会形成其他不同的多型体。

ABAB...堆积方式(第 3 层球对准第 1 层球)给出的晶格具有六方晶胞,故称之为六方密堆积(缩写为 hcp,图 4.4(a))。另一种多型体中第 3 层球对准第 1 层的空隙:第 1 层空隙的半数为第 2 层球所覆盖,第 3 层球对准剩余的另一半。这种 ABCABC...堆积方式给出的晶格具有面心立方晶胞(图 4.4(b)),故称之为立方密堆积(缩写为 ccp),或更具体地指明为面心立方(缩写为 fcc),该名称的由来见后。

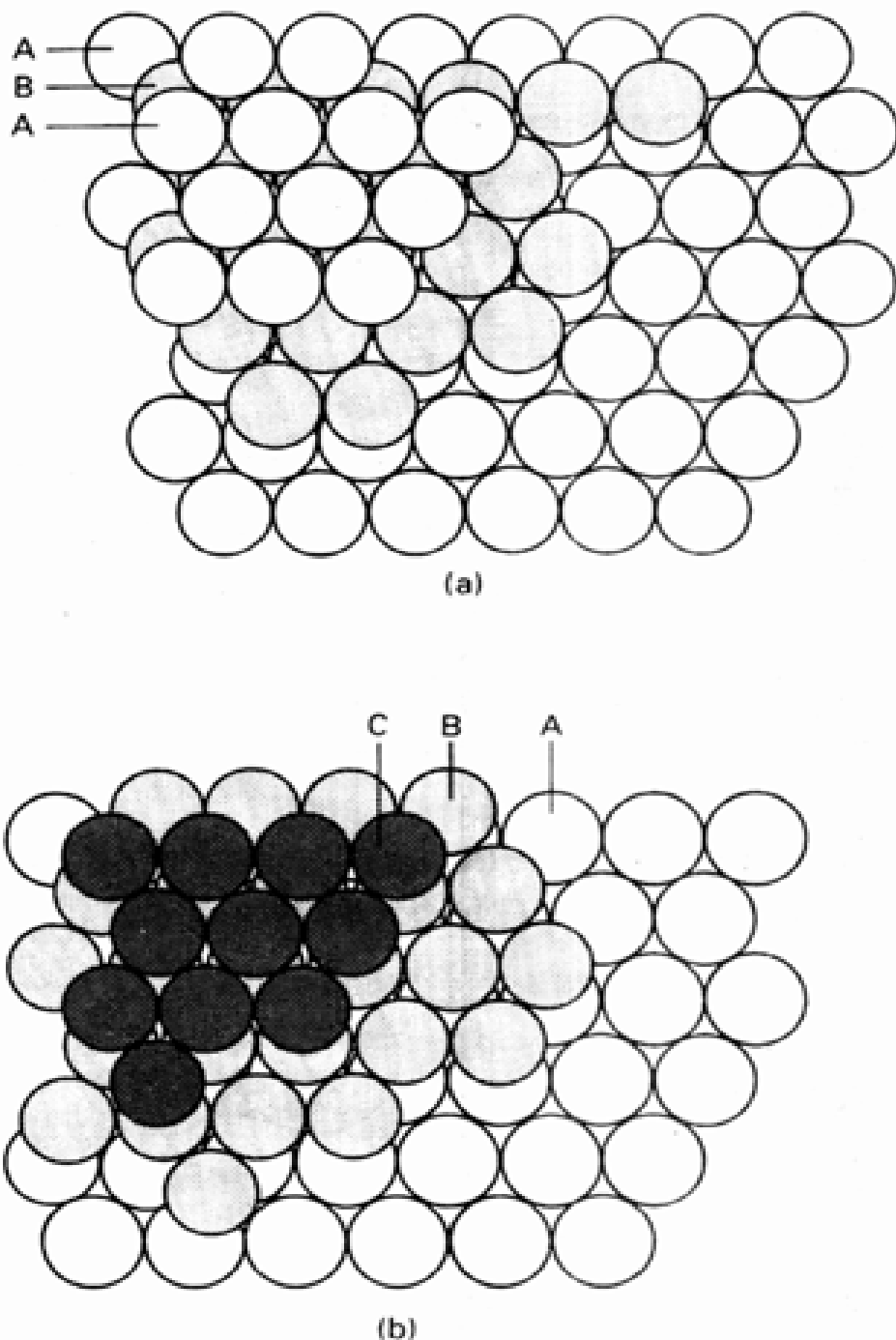


图 4.3 两种密堆积多型体的形成：(a) 第 3 层球对准第 1 层球，给出 ABA 结构；(b) 第 3 层的球对准第 1 层的空隙，给出 ABC 结构。深浅不同的阴影表示等径圆球形成的不同密置层。

4.2.2 密堆积结构的空隙

密堆积结构的特征之一是其中存在两种类型的空隙。此处所谓的空隙指未被占据的空间。这种空间在真实固体中并非真空，因为电子密度不会像刚性球所表示的那样在那里突然消失。这些空隙具有重要意义，许多结构（其中包括某些合金的结构和为数众多的离子化合物的结构）可看作是额外的原子或离子占据密堆积结构的空隙形成的。

一种空隙叫做八面体空隙（如图 4.5(a) 阴影所示），它处于相邻两层中两个指向不同的平面三角形之间。如果晶体由 N 个原子构成，其中就有 N 个八面体空隙。图 4.6(a) 示出面心立方点阵中的八面体空隙，不难看出这种空隙具有八面体对称性，即空隙周围最邻近的六个点阵点呈八面体方式分布。如果圆球的半径为 r ，则八面体空隙中可容纳下半径不大于 $0.414r$ 即 $(\sqrt{2} - 1)r$ 的另一个原子。

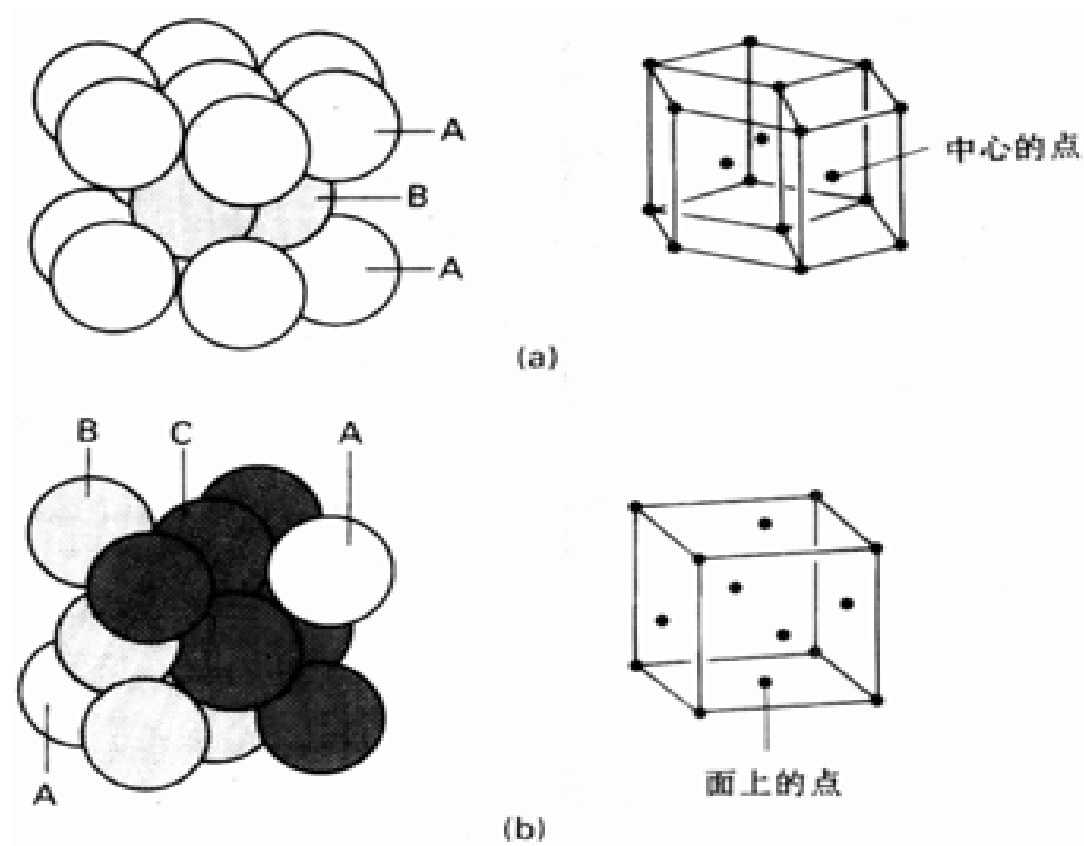


图 4.4 (a) ABA B...密堆积固体的六方(hcp)晶胞, (b) ABCA BC...多型体的立方(fcc)晶胞.球的色调相应于图 4.3 所示的密置层.

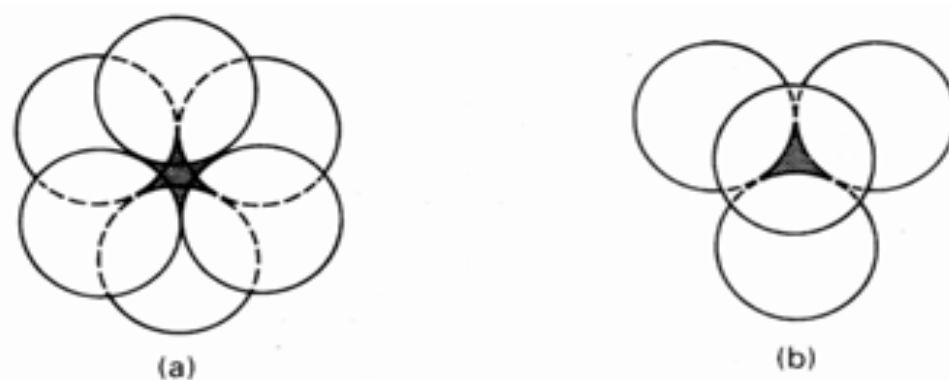


图 4.5 (a) 六个球之间的八面体空隙; (b) 四个球之间的四面体空隙.

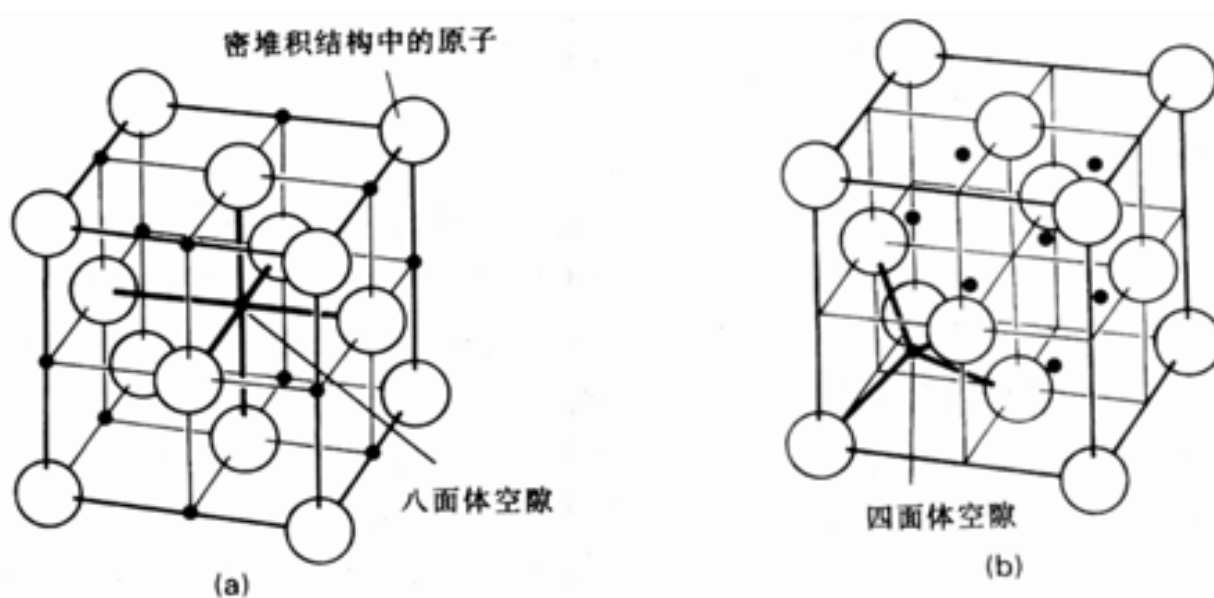


图 4.6 fcc 结构中八面体空隙(a)和四面体空隙(b)的位置,这些空隙得名于周围原子的排布方式.

另一种空隙叫做四面体空隙(T ,如图 4.5(b)阴影所示):三个相互接触的圆球构成平面三角形,凹陷处再放一个圆球就形成这种空隙.晶体中四面体空隙的尖顶可能向上(T)或向下(T),向上和向下的空隙各 N 个(共 2N 个),可容纳的其他原子的半径不大于 0.225r.图 4.6(b)示出 fcc 点阵中四面体空隙的位置,它还表明这种空隙周围四个最邻近的点阵点呈四面体分布.如果密堆积的母体结构有所松弛,则空隙中可容纳的其他原子也会较大些.

金 属

X 射线衍射研究(见补充材料 3.1)表明许多金属具有密堆积结构.密堆积结构容易达到最大配位数,如果考虑到金属原子间形成方向性共价键的倾向比较弱,采取密堆积结构的事实就不难理解了.密堆积还导致了金属的高密度,事实上 d 区下部 Ir 和 Os 附近的元素都是常温常压下密度最大的固体.不同温度和压力下广泛存在的多晶现象也可用金属中键的方向性较低作解释.以铁为例,铁在加热时发生多种固-固相变,低温下通常(但并非总是)以较密的堆积方式较稳定,高温下则以堆积不那么紧密的结构较稳定.下面将简要讨论金属的这种性质.

4.3 金属元素

金属结构相对容易描述只是因为给定元素的原子可表示为等径圆球,而单质金属却表现出各自结构的特异性:不但密堆积结构中形成多种多型体,而且也非所有单质金属都具有密堆积结构(表 4.1).

表 4.1 25 和 1bar 条件下某些金属元素的晶体结构

晶 体 结 构	元 素
六方密堆积 (hcp)	Be,Cd,Co,M g,T i,Zn
立方密堆积 (fcc)	Ag,Al,Au,Ca,Cu,N i,Pb,Pt
体心立方 (bcc)	Ba,Cr,Fe,W ,碱金属
简单立方 (立方- P)	Po

4.3.1 密堆积金属

一种具体金属在常见密堆积 (hcp 和 fcc) 中采取哪一种(假定采取其中之一的话)与多种因素有关,例如元素的性质、原子与次近邻原子间的相互作用以及原子轨道某种方向性的残余影响等.密堆积结构并非只能是规则的 A B A B ... 或 A B C A B C ... 多型体.尽管这两种极端情况最常见,但实际上还存在着许多种其他多型体,这是因为原子层可按更复杂的方式来重叠.例如钴的多型体:钴的多型性较复杂,500 以上为 fcc 结构,冷却时变为层间随机堆积的介稳结构 (A B A C B A B A B C ...).某些钴样品 (SiC 也是如此)的多型性并非随机,而是每隔数百层重复一次.这种现象很难用价力来解释,长程重复可能是晶体螺线生长的结果,这种生长方式要求数百圈才出现一次重复堆积.

4.3.2 非密堆积结构

并非所有的金属都为密堆积结构.某些其他堆积方式也能较为有效地利用空间;即使金属具

有密堆积结构,高温下原子的大幅度振动常常也会导致相变从而形成堆积不太紧密的结构.

常见的一种是体心立方(立方- I 或 bcc),立方格子的中心和每个角上各有一个点阵点(图 4.7).具有这种结构的金属配位数为 8,尽管不像 fcc 和 hcp 结构(配位数为 12)那样密集,但差别不大.这是因为中心原子还与距离比最近原子仅大 15% 的 6 个次近原子接近.bcc 和密堆积结构的未占用空间分别为 32% 和 26% .

最不常见的金属结构是简单立方(立方- P)结构(图 4.8),原子排布在立方体的顶角,配位数仅为 6. - Po(Po 的一种形式)是元素在标准条件下具有简单立方结构的唯一实例,固态 Hg 的结构可看作是沿简单立方的一条体对角线拉长的结果.

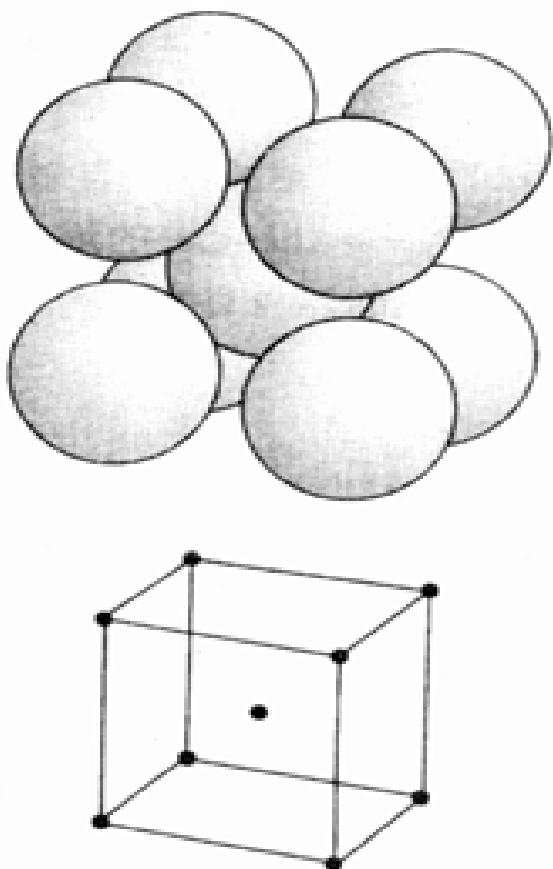


图 4.7 体心立方晶胞及其点阵点

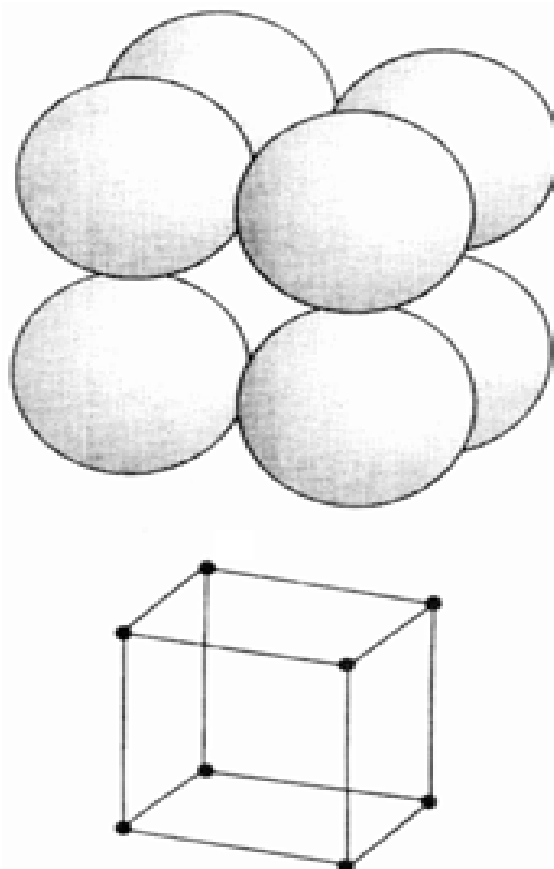


图 4.8 简单立方晶胞及其点阵点

结构更复杂的金属往往可以看作上述各种结构发生微小畸变的结果.例如,Zn 和 Cd 的结构近似于 hcp,但密置层之间的距离比纯正的 hcp 稍大些.这一事实暗示同一密置层内原子之间存在较强的成键作用,这种成键作用使层内原子结合得更紧密,而将相邻密置层上的原子挤到距离较远的位置上.

4.3.3 金属的多晶现象

金属的多型体通常(但并非总是)按温度升高的顺序标记为 α , β ,某些金属在高温下还可回复为低温结构.例如 bcc 结构的 α -Fe 在 906 $^{\circ}\text{C}$ 以下稳定, fcc 结构的 γ -Fe 在 1401 $^{\circ}\text{C}$ 以下稳定,温度继续上升直至到达熔点(1530 $^{\circ}\text{C}$)之前 δ -Fe 又变成稳定相.hcp 结构的 ϵ -Fe 是在高压下形成的.

锡的室温多型体是白锡(β -Sn).白锡在 14.2 $^{\circ}\text{C}$ 以下变为灰锡(α -Sn),但这种转变只有在低得多的温度下长期放置才以明显的速率进行.灰锡具有类金刚石结构(图 4.9).

白锡的结构很独特,每个原子有 4 个最邻近的配位原子,但距离较灰锡中为大,这一事实符合预料中的高温结构.然而白锡的密度(7.31 g cm^{-3})又明显大于灰锡(5.75 g cm^{-3}).对此所作

的解释是：白锡中的次近邻配位原子比灰锡中更近，导致固体总体上更密实。更有趣的是晶体结构的差别能够影响化学性质：白锡溶于浓盐酸形成氯化亚锡而灰锡溶于浓盐酸形成氯化锡。

低温下的密堆积金属在高温下往往变为 bcc 结构，这是因为原子振动加剧降低了堆积的紧密程度。许多金属（例如 Ca、Ti 和 Mn）的转变温度高于室温，另一些金属（例如 Li 和 Na）却低于室温。每条轨道上价电子较少时有利于形成 bcc 结构这一事实暗示：将金属阳离子按密堆积方式拉在一起需要大量电子形成密集的“电子海”，而碱金属在室温下缺乏足够的价电子做到这一点。

4.3.4 金属的原子半径

金属元素原子半径非正式地定义为室温常压下金属晶体中两个邻接金属原子核间距的一半。然而人们发现这个距离通常随配位数增大而增大。在对同质多晶元素和合金的核间距进行广泛研究的基础上，V. Goldschmidt 发现不同配位数原子的平均相对半径如下：

配位数	12	8	6	4
相对半径	1	0.97	0.96	0.88

由于不同元素性质的比较需要一个统一的基准，因而通常把核间距的实验值换算为密堆积（配位数为 12）条件下的数值。例如，配位数为 8 时 Na 原子半径的实验值为 1.85，乘以 1.03（即 1/0.97）得到的 1.91 就是假定 Na 采取密堆积结构时的半径。校正后的 Goldschmidt 半径列于表 1.5，讨论原子半径周期性（节 1.9）时用的就是这种值。变化趋势的基本特征是：

- 沿一族向下，原子半径通常增大；
- 沿一个周期向右，原子半径通常减小。

节 1.9 提到原子半径揭示了第 6 周期镧系收缩的存在，即镧系后元素的原子半径小于按前一周期简单外推所得值，我们将这种收缩归因于 f 电子较弱的屏蔽效应。同一周期 d 区元素自左向右也发生类似收缩。

4.4 合金

合金是将熔融组分混合然后冷却而制得的金属混合物。既可能是均匀的固溶体（一种金属原子无序地分布在另一种原子间）；也可能是金属化合物（组成确定并具有某种内部结构）。有时将固溶体分为置换固溶体和填隙固溶体：前者是溶剂原子的某些位置被溶质原子占据形成的（图 4.10(a)）；后者中溶质原子占据了溶剂原子之间的空隙（图 4.10(b)）。这种区分显得有些牵强，因为填隙原子往往处于点阵中确定的位置上（图 4.10(c)），从而也可看作置换固溶体。另一种观点可能更好些，这种观点认为固溶体是一种新结构，而这种新结构与原来点阵结构大体相一致。

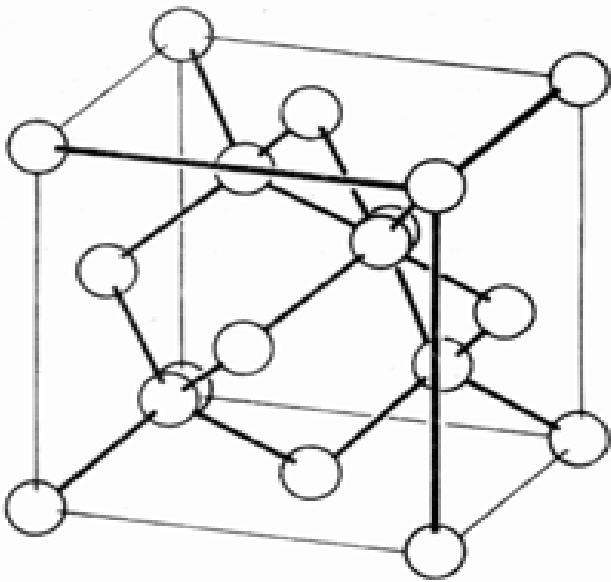


图 4.9 - 锡的结构。注意它与图 4.6 (b) 中 fcc 晶胞的关系：fcc 晶胞的一半四面体空隙中放入额外的 Sn 原子就成为 - Sn。金刚石、硅和锗也具有这种结构。

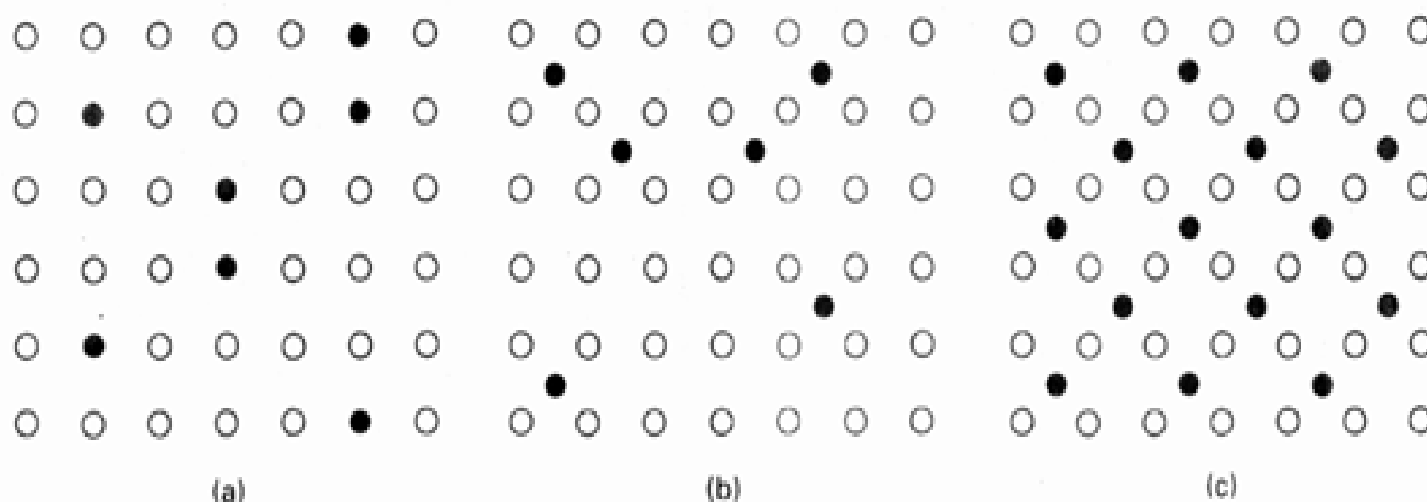


图 4.10 置换固溶体(a)与填隙固溶体(b)合金.某些情况下填隙固溶体合金可看作由另一种点阵而得的置换固溶体(c).

4.4.1 置换式合金

形成置换固溶体通常要满足下列三个条件:

1. 元素的原子半径彼此相差不大于 15% ;
2. 两种纯金属的晶体结构相同(这意味着两种原子间各个方向上的力相似);
3. 两种原子具有相似的电正性(否则更倾向于形成化合物).

例如,尽管 Na 与 K 的化学性质相似且都是 bcc 结构,但由于 Na 原子的金属半径(1.91)比 K (2.35)小 19% ,所以两种金属不形成固溶体. d 区尾部的相邻元素 Cu 与 Ni 具有相似的电正性特征、相近的原子半径(Ni 1.25 ,Cu 1.28 ,相差仅 2.3%)和相同的晶体结构(都是 fcc),因而能形成无限固溶体,其组成可由纯 Ni 连续变化到纯 Cu. 另两个相邻元素 Cu 与 Zn 的化学性质和原子半径(Zn 1.37 ,比 Cu 大 7%)都相似,但因晶体结构不同(Zn 是 hcp)而只能部分混溶形成有限固溶体.

4.4.2 非金属的填隙固溶体

如果作为溶质的非金属原子(如硼和碳)小到可以进入溶剂结构的空隙,就可能形成填隙固溶体. 作为溶剂的基质固体形成固溶体后保持原有的金属晶体点阵. 金属原子与间隙原子可能具有简单的整数比(如 Fe_3C 中); 间隙原子也可能随机分布于金属晶格可供利用的空隙中. 前一类物质是真正的化合物,后一类物质是固溶体.

体积因素有助于判断是否可能形成固溶体. 既能进入密堆积固体的空隙又不引起明显畸变的最大的溶质原子是那种刚好能填满八面体空隙的原子. 如前所述,这种原子的半径为 $0.414r$. 因此,根据纯粹的几何原理,H、B、C 或 N 原子填入密堆积金属空隙后如果要求晶体结构保持不变,金属原子半径必须分别不小于 0.90 、1.95 、1.88 和 1.80 . 然而,第一过渡系靠近镍的元素(原子半径接近 1.3)却能与 B、C、N 生成一大批填隙固溶体. 人们推断其中存在金属- 非金属之间的键合作用,最好将这类物质看作与非金属形成的化合物(参见第 11 和第 12 章).

4.4.3 金属间化合物

如上所述,我们将金属与非金属之间形成的一大批填隙固溶体看作化合物,这毕竟与化学家的直觉相一致(因为金属元素与非金属元素之间的电负性差比较大). 尽管不同金属元素的电负性相近,两种金属之间形成的某些固溶体最好也被看作真正的化合物. 例如某些液态金属混合物

冷却时形成具有确定结构,但往往是与母体结构无关的相.这种相称之为金属间化合物,例如 - 黄铜(CuZn)和组成为 MgZn_2 、 Cu_3Au 、 Na_5Zn_2 的化合物.

Zintl 相(因 E. Zintl 首先描述其特征而得名)是强电正性元素(碱金属与碱土金属)与电正性较弱的金属(以后 d 区和前 p 区元素为代表)形成的金属间化合物,如 NaTl 、 Mg_2Sn 、 CaZn_2 和 LiZn . 它们的电子结构与价电子由电正性较大的元素向电正性较小的元素的转移有关,因而其组成有时能够反映金属的常见价态(如 Mg_2Sn , 但 CaZn_2 则否).

如果注意到它们当中的某些化合物与我们熟悉的某些物质具有等电子关系这一事实,也许能获得结构方面的一些有用信息.例如铊化钠: NaTl 中的 Tl 从 Na 上接受一个电子形成 Tl^- , 后者与 C 原子等电子(只考虑价层). NaTl 中的 Tl 原子事实上也具有金刚石中 C 原子那样的排布方式. NaTl 像金刚石那样具有满带,它也是无色非金属固体. 尽管等电子类比可解释某些事实,但用于判断时则必需十分谨慎.例如 LiZn 中由 Li 至 Zn 的电子转移得不到类 C 结构,而其中的 Zn 原子却具有类金刚石晶格. 与 NaTl 不同, LiZn 中 Zn 的类金刚石能带不是满带, LiZn 有颜色而且是金属性导体. CaZn_2 中 Ca 的电子也向 Zn 的能带迁移, Zn 原子形成六角形类石墨层状结构,而 Ca^{2+} 处于层与层之间.

离子固体

现在讨论离子固体,离子固体可近似地看作是由阳离子和阴离子组成的固体. 化学上往往将某些性质(如质脆、中等的熔点、在极性溶剂中易溶等)作为识别离子固体(如氯化钠和硝酸铵)的判据. 然而例外不少:如 MgO 是熔点极高的离子固体,但在水中却难溶; NH_4NO_3 是离子固体,而熔点仅 170°C . 这些反常表明需要给“离子固体”下个更严格的定义.

由于离子晶格中的配位数通常比较低,因而 X 射线衍射能够提供某些信息以说明样品是否为离子固体. 正如前面讨论过的那样,配位数较低与离子固体密度较低的事实相符合. 尽管配位数的高低有助于将金属键与离子键相区分,但却不能区分离子键与共价键:共价固体的配位数也较低(如金刚石的 $\text{C.N.} = 4$),因而需要找到一种比配位数更基本的判据. 现在回到成键作用的离子模型上来:离子模型将固体看作以库仑作用力(包括吸引力和排斥力)为主的由相反电荷圆球组成的集合体,固体是否属离子固体应当取决于它是否显示这种成键模型所预言的那些性质. 如果根据这种模型计算的热力学性质与实际结果相一致,则固体可能就是离子固体. 需要提醒的是,已经发现了许多实例,它们符合离子模型只是一种巧合. 因此只靠计算数据进行判断可能产生误导.

如同讨论金属一样,我们先用球堆积模型介绍最常见的几种结构(与金属模型不同,它们不再是等径圆球而且带有两种不同的电荷),然后说明怎样用晶体形成过程中的能量关系对这些结构作解释. 下面将要介绍的结构是用 X 射线衍射法定的.

4.5 离子固体的特征结构

本节介绍的几种结构可以代表许多种固体的实际结构,例如“岩盐结构”不但代表 NaCl 矿物的结构,而且也是一大批其他固体的特征(表 4.2). 我们要介绍的许多结构可看作是阴离子(有时是阳离子)堆积成 fcc 或 hcp 而异号离子占据其中的八面体或四面体空隙.

表 4.2 具有特定晶体结构的化合物

晶体结构	实 例 *
反萤石型	K_2O , K_2S , Li_2O , Na_2O , Na_2Se , Na_2S
氯化铯型	$CsCl$, CaS , $TlSb$, $CsCN$, $CuZn$
萤石型 (CaF_2 型)	CaF_2 , UO_2 , $BaCl_2$, HgF_2 , PbO_2
红镍矿型 ($NiAs$ 型)	$NiAs$, NiS , FeS , $PtSn$, CoS
钙钛矿型 ($CaTiO_3$ 型)	$CaTiO_3$, $BaTiO_3$, $SrTiO_3$
岩盐型 ($NaCl$ 型)	$NaCl$, $LiCl$, KBr , RbI , $AgCl$, $AgBr$, MgO , CaO , TiO , FeO , NiO , $SnAs$, UC , ScN
金红石型 (TiO_2 型)	TiO_2 , MnO_2 , SnO_2 , WO_2 , MgF_2 , NiF_2
闪锌矿型 (立方 ZnS 型)	ZnS , $CuCl$, CdS , HgS , GaP , $InAs$
纤维锌矿型 (六方 ZnS 型)	ZnS , ZnO , BeO , MnS , AgI^{**} , AlN , SiC , NH_4F

* 晶体结构以黑体字所表示的化合物命名。

** AgI 也以闪锌矿结构存在, 但这种结构属介稳结构。

学习以下内容时参考图 4.6 有助于理解所述结构与图示的空隙类型如何相联系. 为容纳异号离子通常需将密置层扩张, 但这种扩张往往只是对阴离子排布的一种微扰. 所以, 讨论离子晶体结构时密堆积结构仍不失为一个很好的出发点.

4.5.1 岩盐结构

岩盐结构(图 4.11)可看作是大体积的 Cl^- 阴离子形成 fcc 阵列, 阳离子占据阵列中的所有八面体空隙. 也可将其看作用 Na^+ 离子形成 fcc 阵列, 阴离子占据其中的八面体空隙.

从图上可以看出, 每个离子都被 6 个异号离子以八面体方式包围, 因而每种离子的配位数都是 6. 通常说这种结构具有“(6,6)-配位”, 括号中第一个数字代表阳离子的配位数, 第二个则代表阴离子的配位数.

最靠近中心离子的 6 个离子位于晶胞的面心, 而且都带有相反电荷. 12 个次近离子位于棱心, 带有与中心离子相同的电荷. 再远一点的 8 个离子位于晶胞顶点, 电荷与中心离子相反.

计算一个晶胞中各种离子的数目时必须考虑到任何不完全位于晶胞内部的离子都为相邻晶胞所共享:

1. 体: 晶胞中心的那个离子完全属于该晶胞, 算作 1;
2. 面: 面上的一个离子为两个晶胞共享, 对指定晶胞的贡献为 $1/2$;
3. 棱: 棱上的离子为四个晶胞共享, 对指定晶胞的贡献为 $1/4$;
4. 角: 顶角上的离子为八个晶胞共享, 对指定晶胞的贡献为 $1/8$.

图 4.11 的晶胞中共含 4 个 Na^+ 离子和 4 个 Cl^- 离子, 即每个晶胞含 4 个 $NaCl$ 式单元.

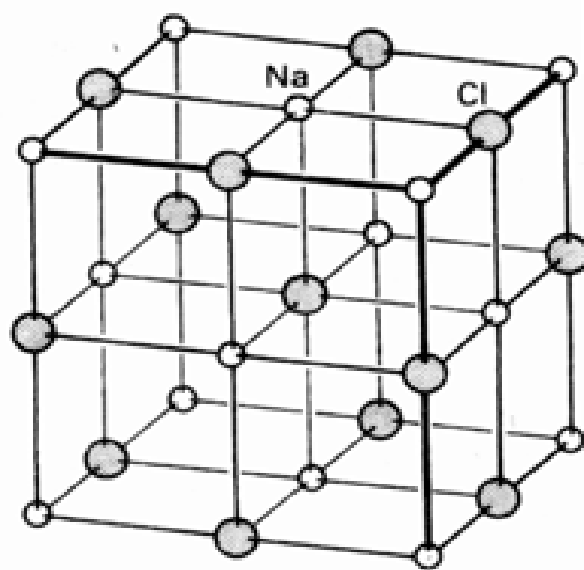


图 4.11 岩盐结构. 注意, 它与图 4.6 (a) 中 fcc 结构的关系是每个八面体空隙中有一个阴离子. 或者说阴离子形成晶格, 阳离子占据其中的八面体空隙.

4.5.2 氯化铯结构

氯化铯结构是比岩盐结构远为少见的一种结构。 CsCl 、 CsBr 、 CsI 以及与其组成离子半径相似的某些离子的化合物(其中包括 NH_4Cl) 具有这种结构(表 4.2)。氯化铯结构(图 4.12)为立方晶胞, 每个点阵点都被卤素阴离子占据, 金属阳离子位于晶胞中心(或者相反)。两种离子的配位数都是 8。由于两种离子半径如此相近, 以致可以形成这种能量上非常有利的(8,8)堆积(即一个给定离子周围邻接着为数众多的相反离子)。注意, 氯化铯晶格不是体心格子, 因为晶格是用不对称单位的位置定义的, 而 CsCl 晶胞中心与顶角占据着不同的原子。不对称单位应该是 Cs^+ 离子和与它邻近的 8 个 Cl^- 离子组成的整体。

4.5.3 闪锌矿结构

闪锌矿(ZnS)结构(图 4.13)以扩张的 fcc 阴离子晶格为基础, 阳离子占据了其中半数的四面体空隙。由于每种离子周围有 4 个最邻近的(异号)离子, 因而是(4,4)-配位。

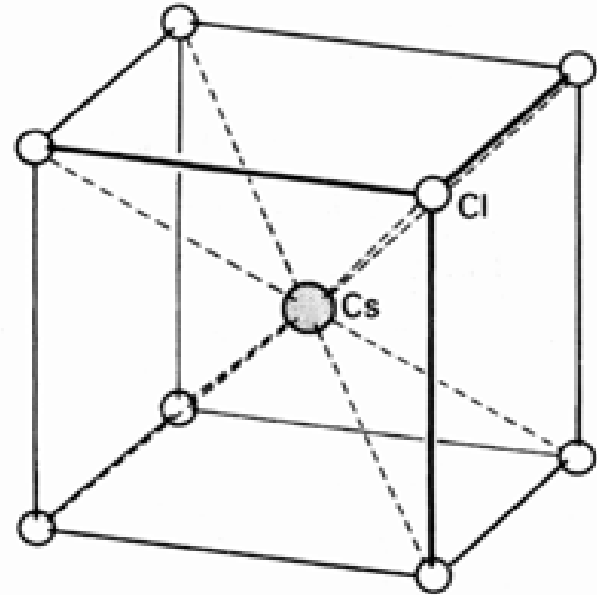


图 4.12 氯化铯结构. 注意顶角上的离子为 8 个晶胞共享, 因而被 8 个最近的中心离子所包围。

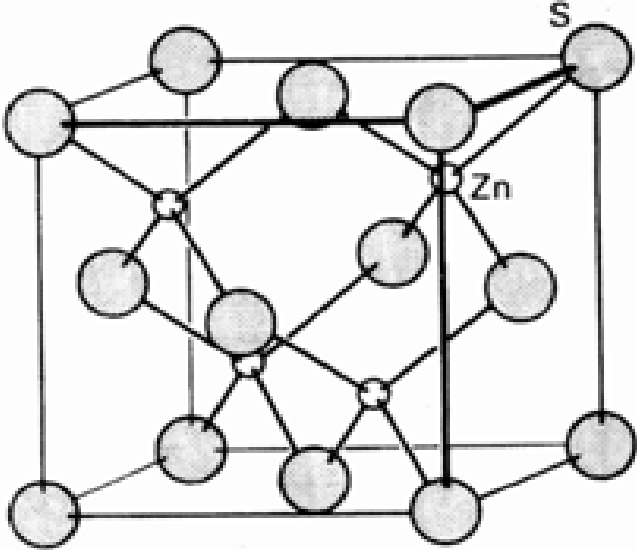


图 4.13 闪锌矿结构. 注意该图与图 4.6(b) 中 fcc 结构的关系: 半数的四面体空隙被 Zn^{2+} 离子占据。

例题 4.1 计算晶胞中离子的数目

题目 图 4.13 的晶胞中有多少个离子?

答案 完全位于晶胞内部的每个离子全属该晶胞所有, 算作 1; 面上的每个离子为邻接的两个晶胞共享, 算作 1/2; 棱上的每个离子为四个晶胞共享, 算作 1/4; 顶角上每个离子被八个晶胞共享, 算作 1/8。闪锌矿结构中的离子数计算如下:

位置(享有分数)	离子数	贡献
体(1)	4	4
面(1/2)	6	3
棱(1/4)	0	0
角(1/8)	8	1
		总计 8

阳离子和阴离子各 4 个, 该比例与 ZnS 化学式相一致。

4.5.4 萤石结构和反萤石结构

化学式为 CaF_2 的矿物叫萤石, 矿物学家赐给这个名称是因为用他们手头的喷管火焰加热时可将萤石 (m.p. 1423) 熔化为流体, 从而与宝石相区分. 萤石结构见图 4.14.

这种结构中阴离子 (数目为阳离子的 2 倍) 占据了两种类型的四面体空隙 (学生应当回忆起 N 个原子产生 $2N$ 个四面体空隙).

反萤石结构 (如 K_2O 的结构) 中阴阳离子的位置恰好与萤石结构相反: K_2O 结构中的 O^{2-} 离子形成扩张的 fcc 排列, K^+ 占据两种类型的四面体空隙.

萤石结构中四面体空隙内的阴离子具有 4 个最近的阳离子, 阳离子周围以立方形式排布 8 个阴离子, 因此晶格为 (8, 4) 配位. 这与阴离子数等于阳离子数 2 倍的化学组成相一致, 与反萤石结构中的 (4, 8)- 配位正好相反.

4.5.5 纤锌矿型结构

纤锌矿结构 (图 4.15) 是硫化锌的另一种多型体. 与闪锌矿不同, 它是从扩张的 hcp 阴离子排布而不是从 fcc 排布导出的. 不过, 阳离子占据其中的一种四面体空隙这一事实倒是与闪锌矿相似. 该结构为 (4, 4)- 配位, ZnO 、 AgI 、 SiC 的一种晶形以及其他某些化合物 (表 4.2) 具有这种结构. 将纤锌矿与闪锌矿进行比较可知: 两种矿物中阴、阳离子最近邻离子的局部对称性相同, 而次近邻离子的局部对称性则不同.

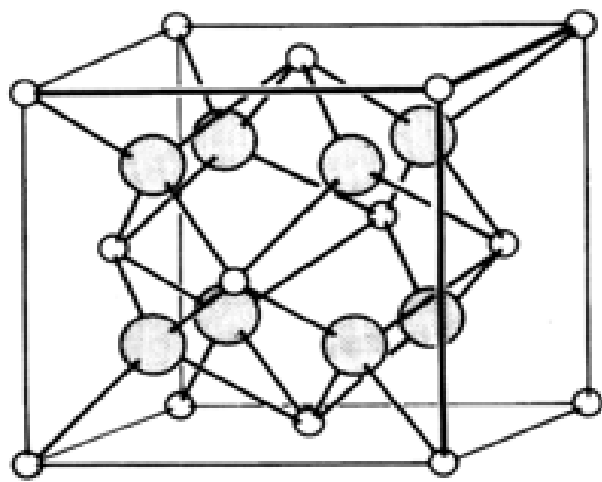


图 4.14 萤石结构中的 Ca^{2+} 离子 () 为 fcc 排列, 所有四面体空隙被 F^- 离子 () 占据.

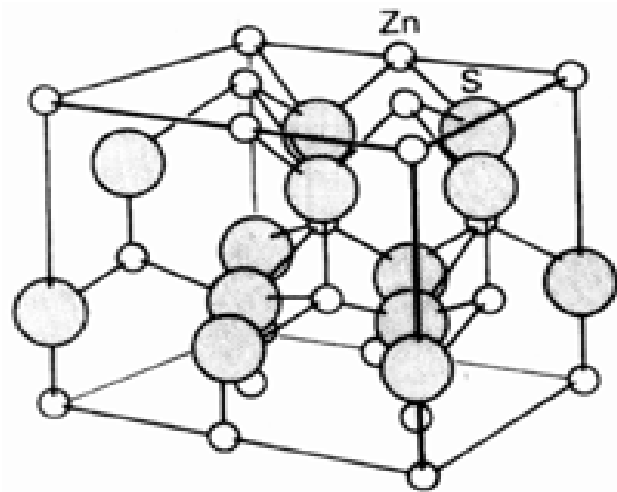


图 4.15 纤锌矿结构, 从 hcp 结构 (图 4.4(a)) 导出.

4.5.6 红镍矿型结构

红镍矿 (NiAs) 结构 (图 4.16) 也以扩张并畸变了 hcp 阴离子排布为基础, 但 Ni 阳离子位于 As 阴离子围成的八面体空隙中而 As 离子位于 Ni 离子形成的正三角棱柱中心.

NiS 、 FeS 和许多其他硫化物也具有这种结构. 该结构是软阳离子与软阴离子形成的 MX 化合物的典型结构, 这暗示离子间一定的共价成分有利于形成 NiAs 结构. 然而需要指出, 这种结构的化合物中没有一个实际形成规则的 hcp 排布, 这是因为或者层与层之间靠得较近导致金属-金属成键作用, 或者金属-金属成键作用导致层间靠得较近.

4.5.7 金红石结构

金红石(图 4.17)是二氧化钛的一种矿物.金红石结构也是 hcp 阴离子晶格,但阳离子只占据半数的八面体空隙.这一事实导致晶体的四方结构,它反映出 Ti 具有获得八面体配位的强烈倾向.金红石结构由 TiO_6 八面体组成,氧原子为邻近的 Ti 原子所共享.每个 Ti 原子周围有 6 个 O 原子,而每个 O 原子周围有 3 个 Ti 原子,因此为 (6,3)- 配位.锡的主要矿物锡石(SnO_2)以及许多氟化物具有金红石结构(表 4.2).

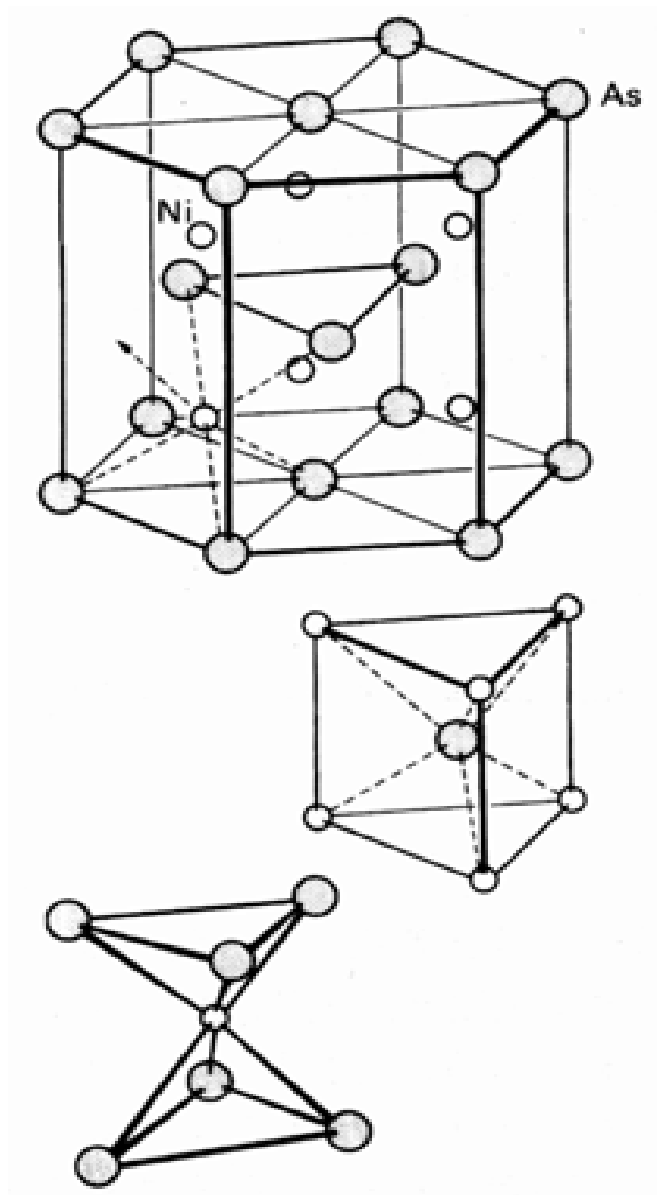


图 4.16 红镍矿结构——由 hcp(图 4.4(a))导出的另一种结构.注意:As 和 Ni 的局部对称性分别为正三角棱柱和反三角棱柱.

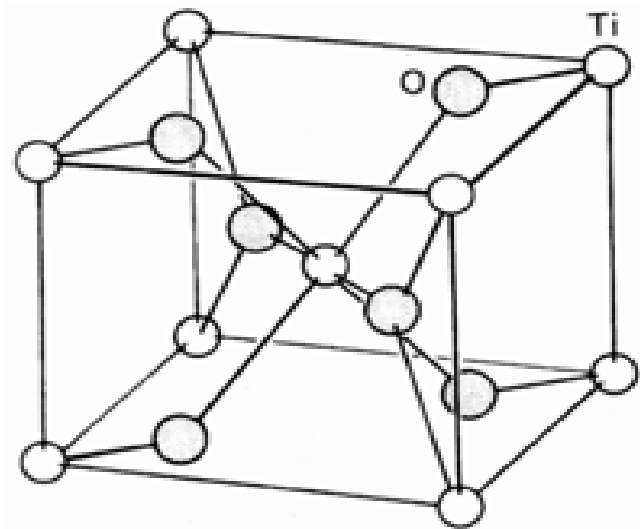


图 4.17 金红石(TiO_2 的一种晶型)结构

4.5.8 钙钛矿结构

钙钛矿(CaTiO_3)结构是许多 ABX_3 型固体(尤其是氧化物)结构的代表(表 4.2).理想的形式为立方结构:每个 A 原子周围有 12 个 O 原子而每个 B 原子周围有 6 个 O 原子(图 4.18).A 和 B 两种离子的电荷总数必须等于 $6(\text{A}^{2+} \text{B}^{4+}$ 或 $\text{A}^{3+} \text{B}^{3+})$,其中还包括分子式为 $\text{A}(\text{B}_{0.5}\text{B}_{0.5})\text{O}_3$ 的混合氧化物,如 $\text{La}(\text{Ni}_{0.5}\text{Ir}_{0.5})\text{O}_3$.许多具有压电现象、铁电现象、高温超导性等有趣的电学性质的材料与钙钛矿结构密切相关(见第 18 章).

例题 4.2 解释多型体结构

题目 钙钛矿结构中 Ti 原子的配位数是多少?

答案 这里需要想象将 8 个图 4.18 中那样的晶胞堆在一起(1 个 Ti 原子被 8 个晶胞共用)的图像. 这种结构的一部分示于图 4.19, 不难看出中心 Ti 原子周围有 6 个氧原子, 因此 Ti 的配位数为 6.

自测题 4.2 钙钛矿结构中 Ca 原子的配位数是几?

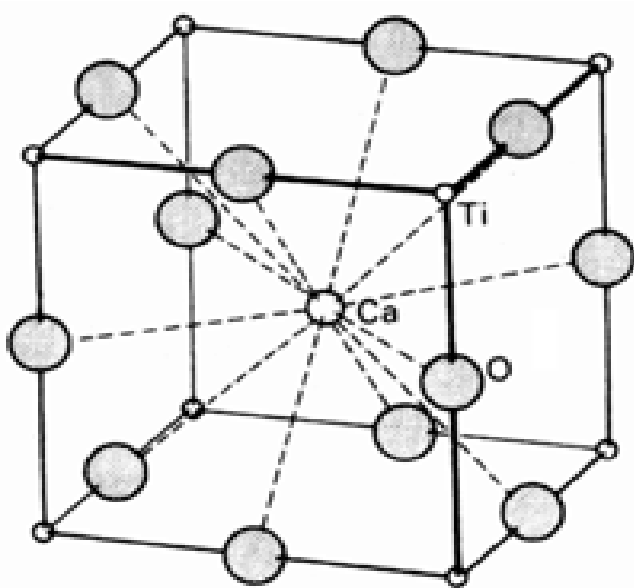


图 4.18 钙钛矿结构. 钙钛矿本身是 CaTiO_3 , 通式 ABX_3 中的 A 是 Ca 而 B 是 Ti.

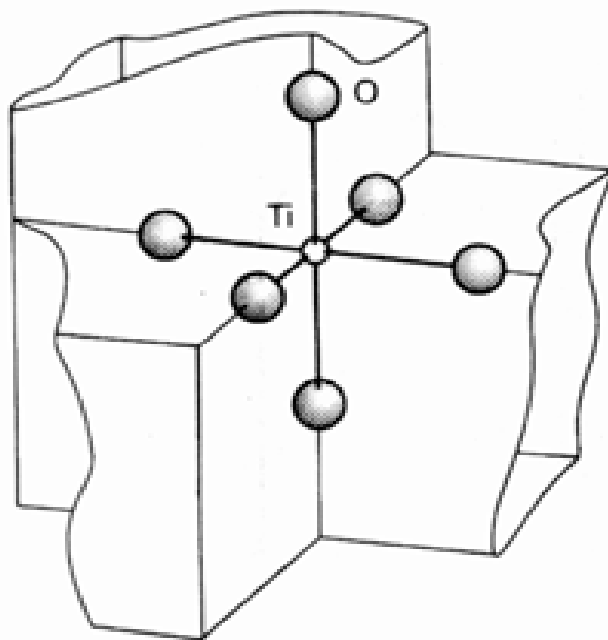


图 4.19 钙钛矿结构中 Ti 原子的局部配位环境

4.6 对结构的解释

第 2 章曾经讲到: 所有固体均可用能带概念中的离域轨道进行理论处理. 不过, 正如节 2.9 讲过的那样, 满带情况下定域描述可得到同样的结果, 而且往往更方便. 对离子固体而言, 可近似认为满带(主要由阴离子轨道组成, 参见节 2.9 关于 NaCl 带结构的讨论) 由阴离子轨道中的电子占据, 而空带(主要由阳离子轨道组成) 表示被空出的阳离子轨道. 这就是说, 在传统的定域概念中, 价电子由电正性较大的原子转移至电负性较大的原子分别形成阳离子和阴离子. 离子模型可以简单而有效地处理这类离子固体的热力学性质. 然而用荷电圆球之间的库仑作用模型进行处理可能太粗糙. 即使传统上认为是‘典型的’离子固体(例如碱金属卤化物) 仍存在显著的共价特征, 因而由离子模型作出的预言可能因固体中共价成分多于离子成分而偏离实验事实.

4.6.1 离子半径

首先遇到的一个难题是离子半径的含义. 如节 1.9 所述, 必须设法将最邻近的两个核之间的距离按比例划归阳离子和阴离子. 最直接的方法是假设一种离子的半径, 然后利用该值导出一组适用于所有其他离子的自洽的离子半径. O^{2-} 离子既能与种类繁多的元素相结合, 也具有足够的化学硬度(即不易被极化), 因而不少手册中的离子半径都是根据 $r(\text{O}^{2-}) = 1.40$ 导出的. 该值不仅导出一套自洽的半径, 而且满足 Linus Pauling 提出的许多理论判据. 然而不妨有言在先,

关于定义和测量离子半径的一篇有益的历史回顾参见 R. D. Shannon and C. T. Prewitt, *Acta Crystallogr.*, B25, 925 (1969).

这个值并非神圣不可侵犯. Goldschmidt 编纂的数据以 $r(\text{O}^{2-}) = 1.32$ 为基础, 而 J. C. Slater 甚至利用 $r(\text{O}^{2-}) = 0.60$ 发表了一套自洽的离子半径.

离子半径的概念对于诸如预言晶胞大小以及矿物中离子的相互取代这样一类目的而言无疑是有用的, 但只有选用同一套数据时结果才有可靠性. 将来源不同的数据混用是非常危险的!

最先为 Goldschmidt 注意到的另一种复杂性是离子半径随离子配位数不同而变化. 如图 4.20 所示, 离子半径随配位数增大而增大 (原子半径也如此). 因此, 对离子半径进行比较时应使用同一种配位数 (通常是 6) 得来的数值.

X 射线衍射技术的发展使早期研究工作者遇到的问题得到部分解决, 人们有可能测量相邻离子间的电荷密度, 找出极小值并将其作为离子间的分界线. 然而如图 4.21 所示, 电子密度具有一个很宽的极小区, 极小值的精确位置很易受实验不精确性以及两个相邻离子本身性质的影响.

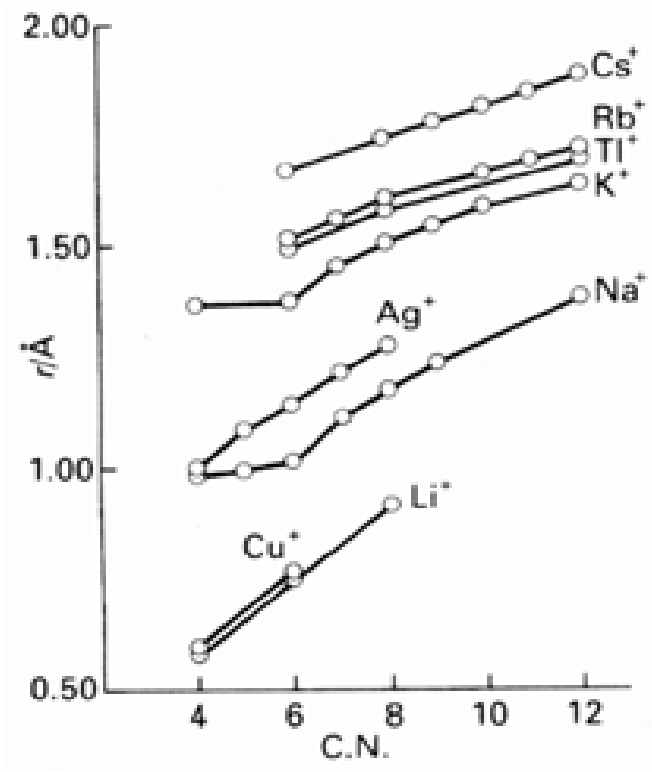


图 4.20 离子半径随配位数的变化

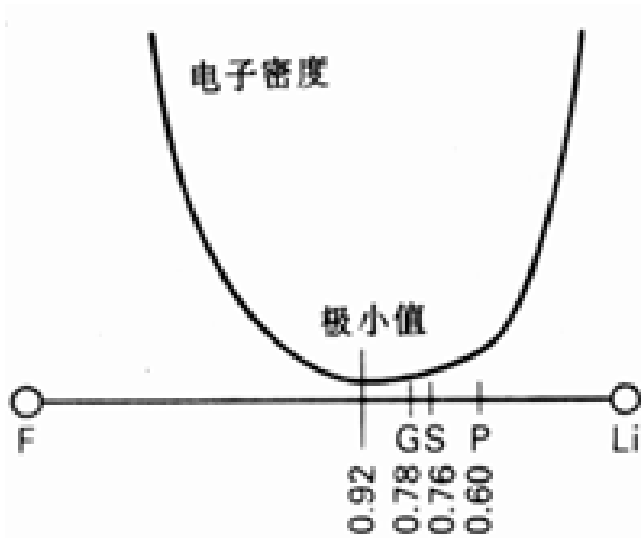


图 4.21 LiF 中电子密度沿键轴的变化. P、G 和 S 各点分别代表 Pauling 半径、最初的 (1927 年) Goldschmidt 半径和 Shannon 半径.

既然如此, 再考虑到无机化学中的习惯, 以自洽方式参数化了的离子半径可能比离子在某些结合状态下仔细的量子力学计算值更有用. 通过数千种化合物 (特别是氧化物和氟化物) 的 X 射线衍射数据的分析已经汇编出大批自洽的离子半径可供查阅, 表 4.3 列出其中的一部分.

表 4.3 离子半径 (单位 \AA)^{*}

Li^+	Be^{2+}	B^{3+}	O^{2-}	F^-
			1.35 (2)	1.28 (2)
0.59 (4)	0.27 (4)	0.12 (4)	1.38 (4)	1.31 (4)
0.76 (6)			1.40 (6)	1.33 (6)
			1.42 (8)	

Na ⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	Cl ⁻	
0.99(4)	0.49(4)	0.39(4)		
1.02(6)	0.72(6)	0.53(6)	1.67(6)	
1.16(8)	0.89(8)			
K ⁺	Ca ²⁺	Ga ³⁺		
1.38(6)	1.00(6)	0.62(6)		
1.51(8)	1.12(8)			
1.59(10)	1.28(10)			
1.60(12)	1.35(12)			
Rb ⁺	Sr ²⁺	In ³⁺	Sn ²⁺	Sn ⁴⁺
1.49(6)	1.16(6)	0.79(6)		0.69(6)
1.60(8)	1.25(8)	0.92(8)	1.22(8)	
1.73(12)	1.44(12)			
Cs ⁺	Ba ²⁺			
1.67(6)	1.49(6)			
1.74(8)	1.56(8)			
1.88(12)	1.75(12)			

* 括号中的数字为离子的配位数.引自:R. D. Shannon, Acta Crystallogr., A32, 751(1976).六配位的 NH₄⁺ 离子半径约为 1.46 .

离子半径的变化趋势与原子半径相同:

1. 同一族中自上而下递增,如:

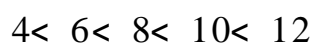


(镧系收缩使 5d 金属离子半径与相应的 4d 金属离子比较增加不明显)

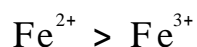
2. 同一周期电荷相同的离子自左至右半径递减,如:



3. 如果离子可以具有不同的配位数,则离子半径随配位数增加而增加:



4. 同一元素如果配位数相同而氧化态不同,则离子半径随正电荷增加而减小,如:



5. 阳离子半径通常小于阴离子,这是因为正电荷意味着电子数减小,核对电子的吸引力相对于电子间的排斥力而言占优势.

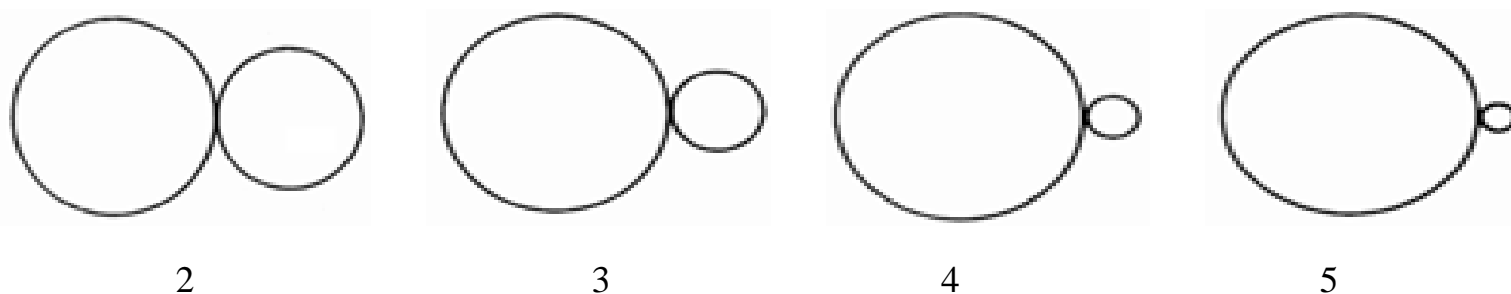
4.6.2 半径比

离子的半径比是无机化学文献(特别是教科书)中广泛使用的一个参数.半径比 是指较小离子的半径 r_- 与较大离子半径 r_+ 之比:

$$= \frac{r_-}{r_+}$$

多数情况下 r_- 是阳离子半径而 r_+ 是阴离子半径.从非等径圆球堆积的几何规则不难算出容许某种配位数的最小半径比:

配位数	8	6	4	3
半径比	> 0.7	$0.4 \sim 0.7$	$0.2 \sim 0.4$	$0.1 \sim 0.2$
参见图	2	3	4	5



如果半径比小于最小值,则相反电荷的离子无法接触而是相同电荷的离子相接触.根据简单的静电原理,这种情况下降低配位数将有利于实现异号离子间的接触.随着 M^+ 离子半径的增加,周围可以堆积更多的阴离子.正如前面看到的那样,NaCl 为 (6,6) - 配位而 CsCl 为 (8,8) - 配位.

半径比一直被用于判断某些化合物可能采取的结构.然而由于离子半径具有如此大的任意性(而且随配位数变化而变化),使人们怀疑该法取得的成功说不定出于巧合.这种方法判断碱金属卤化物和碱土金属氧化物之类的简单结构可靠性较小,而对复杂氟化物、氧化物以及(高度离子化的)含氧阴离子盐较可靠.人们用半径比规则定量描述“大阳离子通常具有大配位数”这样一种客观事实,但这种定量化也许有点过分.

4.6.3 结构分布图

就算半径比概念的应用具有冒险性,在收集足够的经验数据并找出其分布模式的基础上仍可对结构作出一定程度的合理解释.这就是绘制结构分布图的基本思想.这种经验分布图反映了晶体结构对两种相关元素电负性差 和两个原子价层的平均主量子数的依赖关系.表达了固体中化学键的特征即离子性或共价性成分的多少,沿着横轴自左至右键的离子性特征随的增大而增大.平均主量子数则涉及离子半径,沿着竖轴自下而上相应于平均离子半径的增大.

由于原子能级随原子增大变得越来越靠近,因而原子的软度也增大(参见节 1.13).因此,结构分布图的竖轴由下向上相应于成键原子体积和软度增加的方向.总之:

结构分布图表示了晶体结构与键的性质(通过横轴电负性差表达)和相应原子的平均软度(通过竖轴平均主量子数表达)的关系.

图 4.22 和图 4.23 分别列举了 MX 型和 MX_2 型化合物的结构分布图,图 4.22 表明我们正在讨论的结构落在图上不同的区域内. 大的元素以 (6,6) 方式配位,如岩盐结构; 小的元素(因而可能有一定的共价成分)配位数较小. GaN 在图上处于共价性比 ZnO 更大的区域,因为前者的 明显比较小.

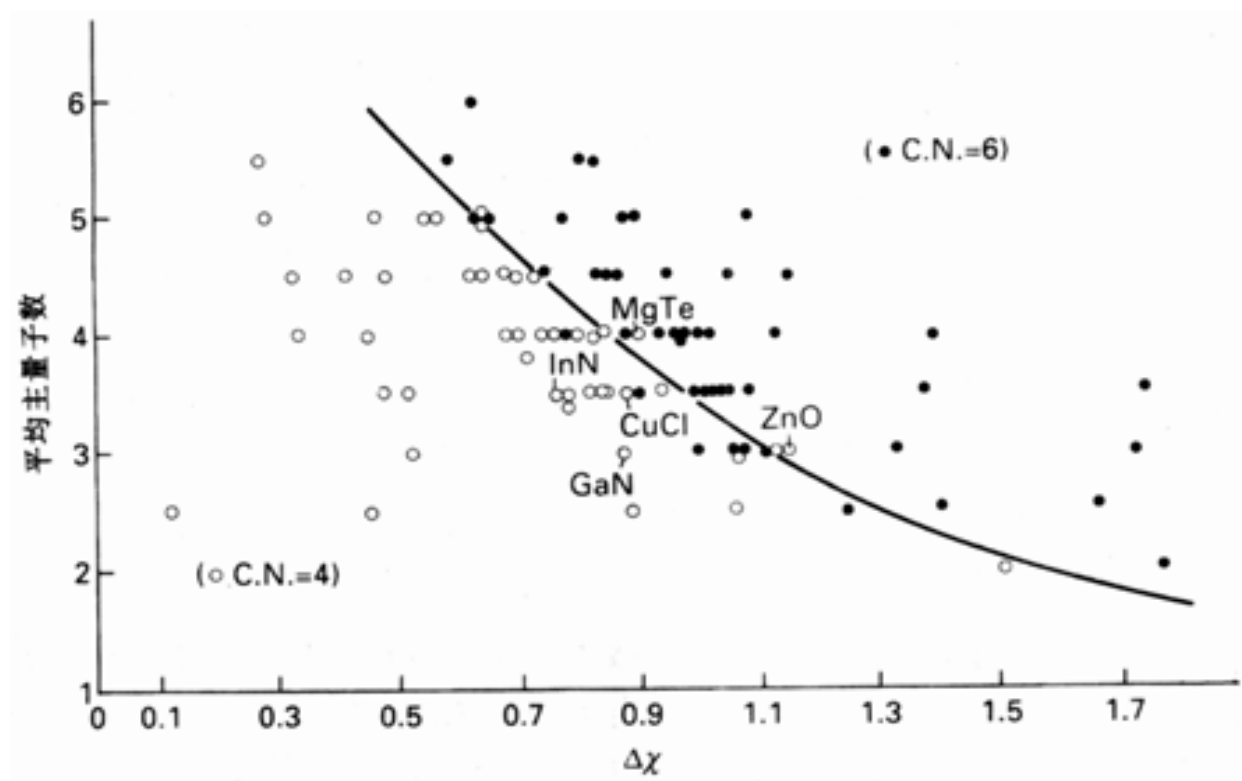


图 4.22 MX 型化合物的结构分布图. 每一点都由阴、阳离子电负性差与平均主量子数 n 两个坐标所确定, 点在图中所处的位置表明由这两种性质所规定的配位数. 引自: E. M. Mooser and W. B. Pearson, *Acta Crystallogr.*, 12, 1015 (1959)

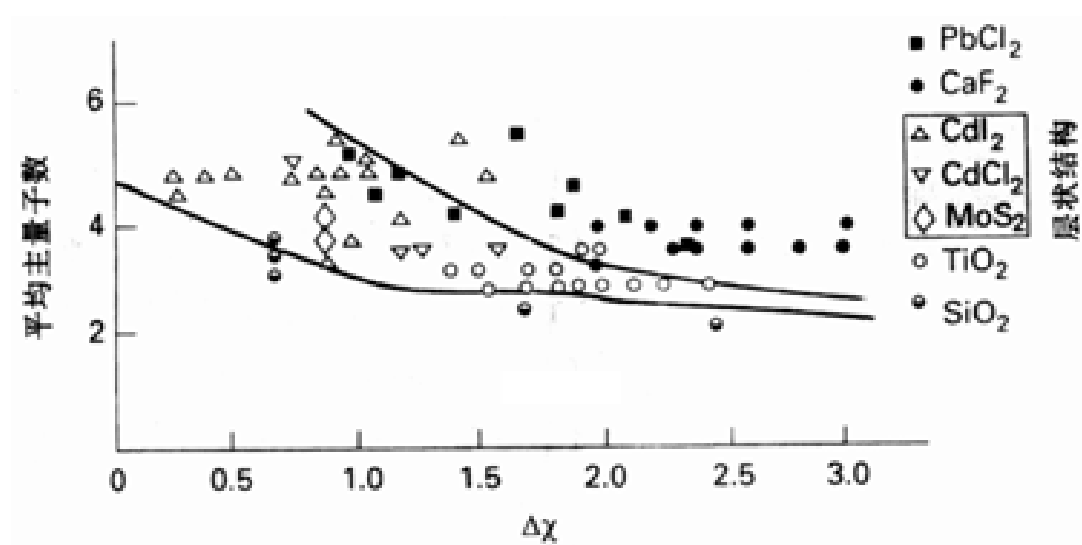


图 4.23 MX_2 型化合物的结构分布图 (来源同上)

例题 4.3 结构分布图的应用

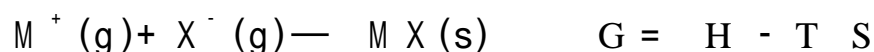
题目 试判断 MgS 具有哪一种晶体结构.

答案 Mg 和 S 的电负性分别为 1.3 和 2.6, 即 $\Delta\chi = 1.3$. 平均主量子数为 3 (因为 Mg 和 S 都在第 3 周期). $\Delta\chi = 1.3, n = 3$ 的点恰恰落入结构分布图上 $C.N. = 6$ 的区域, 与观察到的 MgS 的岩盐结构相符合.

自测题 4.3 试判断 $RbCl$ 的配位环境.

4.7 晶格焓

恒温恒压条件下晶体点阵稳定性的判据(从而也是晶体采取某种结构而不采取其他结构的热力学判据)是晶格的 Gibbs 生成自由能:

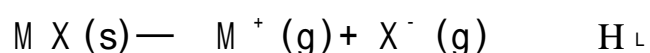


如果形成结构 A 比形成结构 B 的 G 更负, 给定条件下 B 将自发地向 A 转变, 从而可预期该固体具有结构 A.

由气相离子形成晶格的过程强烈放热, 以致在室温或接近室温的条件下可以忽略熵的贡献 ($T = 0K$ 时这一点严格地正确). 所以, 对晶格热力学性质的讨论通常 (至少一开始是这样) 将注意力集中于晶格焓. 我们可以由此确定哪一种结构的形成过程放热最强烈并将其确认为热力学上最稳定的结构形式.

4.7.1 晶格焓

晶格焓 H_L 是由固态生成气态离子的标准焓变:



由于破坏晶格需要吸热, 所以晶格焓总是正值. 若忽略熵变, 可以预期化合物最稳定的晶体结构是给定条件下晶格焓最大的结构.

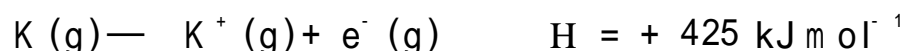
借助于热力学中的 Born-Haber 循环不难从其他焓值求得晶格焓. 图 4.24 示出 KCl 的 Born-Haber 循环, 构成循环的步骤中包括了形成晶格这一步. 化合物分解为元素的标准焓是其标准生成焓 (H_f) 的负值, 而标准晶格生成焓则是晶格焓的负值. 对固体元素而言, 标准原子化焓 H (原子化) 就是标准升华焓, 如:



对气体元素而言, 标准原子化焓即标准离解焓, 如:



标准离子化焓对阳离子和阴离子的形成过程而言分别是电离能和得电子焓, 如:



晶格焓的求算基于以下原理: 它是封闭循环中唯一的未知数, 而整个循环焓变的总和为零 (因为焓是状态函数):

$$H(\text{原子化}) + H(\text{离子化}) + (-H_L) + (-H_f) = 0$$

$$\text{即 } H_L = H(\text{原子化}) + H(\text{离子化}) - H_f$$

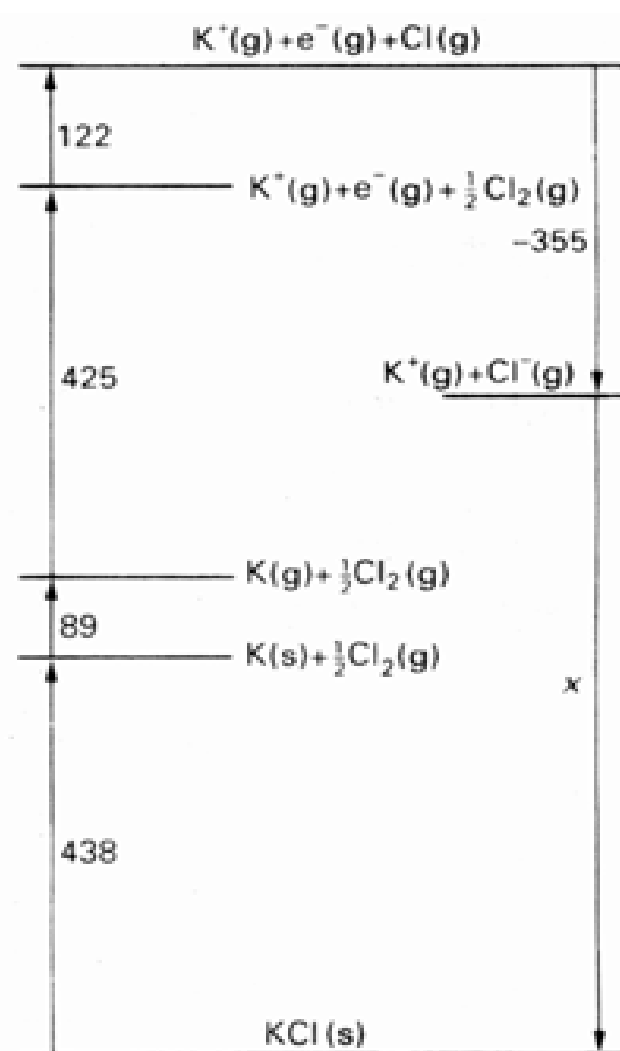


图 4.24 KCl 的 Born-Haber 循环 (晶格焓等于 $-x$)

例题 4.4 利用 Born-Haber 循环计算晶格焓

题目 用 Born-Haber 循环和下列数据计算 KCl(s) 的晶格焓:

	$H / (\text{kJ mol}^{-1})$
K (s)的升华	+ 89
K (g)的电离	+ 425
Cl ₂ (g)的离解	+ 244
Cl(g)得电子	- 355
KCl(s)的生成	- 438

答案 相关的循环参见图 4.24. 第一步是固态 K 的升华:

	$H / (\text{kJ mol}^{-1})$
K (s) — K (g)	+ 89

然后电离:

K (g) — K ⁺ (g) + e ⁻ (g)	+ 425
---	-------

Cl₂ 离解为 Cl 原子后得电子成为 Cl⁻ 离子:

(1/2) Cl ₂ — Cl (g)	+ 122
Cl (g) + e ⁻ — Cl ⁻ (g)	- 355

由气态离子生成固体:

K ⁺ (g) + Cl ⁻ (g) — KCl (s)	- H _L
--	------------------

通过 KCl(s) 分解为单质而完成循环 (这一步是单质生成晶体的逆过程):

KCl(s) — K (s) + (1/2)Cl ₂ (g)	+ 438
---	-------

总焓变为 - H_L + 719 kJ mol⁻¹. 由于总焓变必须等于 0, 所以 H_L = 719 kJ mol⁻¹.

自测题 4.4 由下列数据计算溴化镁的晶格焓:

	$H / (\text{kJ mol}^{-1})$
Mg(s)的升华	+ 148
Mg(g)的电离	+ 2187
Br ₂ (l)的汽化	+ 31
Br ₂ (g)的离解	+ 193
Br(g)得电子	- 331
MgBr ₂ (s)的生成	- 524

一旦求出晶格焓, 就能用它判断固体中的成键特征. 基于离子间靠库仑力组成晶格的假设而计算的晶格焓如果符合实验值, 就可认为该化合物基本上可采用离子模型; 反之, 若计算值不符合实验值则表明存在一定程度的共价成分. 正如前面提醒过的那样, 这种计算得到的数值可能产生误导, 因而不能用这种方法证实固体的成键特征.

4.7.2 库仑作用对晶格焓的贡献

计算假想中的离子固体的晶格焓时需要考虑多种因素对能量的贡献,包括离子之间的吸引和排斥.如果假定固体处在绝对温度零度,则除晶体的零点能外由原子振动而产生的动能可以忽略不计.晶体的总库仑势能是电荷为 z_A 、 z_B ,相距 r_{AB} 的离子的单个库仑势能项之和.

$$V_{AB} = \frac{(z_A e) \times (z_B e)}{4 \pi \epsilon_0 r_{AB}}$$

式中 ϵ_0 是真空介电常数,数值为 $8.85 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ J}^{-1} \text{ m}^{-1}$ (在精确计算中应采用介质的实际介电常数).求和操作涉及固体中的每一对离子.求和过程收敛得很慢,这是因为最邻近的离子之间给出数值很大的负能量项,次邻近离子间给出数值稍小的正能量项,等等.总结果仍是阴、阳离子之间的吸引占优势,从而对固体能量提供了有利的(负值)贡献.

例如,电荷分别为 $z_A = +z$ 和 $z_B = -z$ 的阳、阴离子以等间距在一维方向上交替排列时某一给定离子与其余所有离子的作用正比于下式:

$$-\frac{2z^2}{d} + \frac{2z^2}{2d} - \frac{2z^2}{3d} + \frac{2z^2}{4d} - \dots = -\frac{2z^2}{d} \left(1 - \frac{1}{2} + \frac{1}{3} - \frac{1}{4} + \dots\right) \\ = -\frac{2z^2}{d} \ln 2$$

式中的因子 2 来自中心离子的两侧为同一种离子这一事实.由该例不难看出除了离子电荷之外,和值仅取决于点阵型式和一个简单的标度参数(最近邻离子间的距离 d).现在可以写出:

$$V = \frac{e^2}{4 \pi \epsilon_0} \times \frac{z^2}{d} \times 2 \ln 2$$

第一项是基本常数的集合;第二项随离子的性质和晶格大小不同而不同;第三项($2 \ln 2 = 1.386$)表明晶格的对称性特征(该例中为直线),是 Madelung 常数 A 最简单的一例.在简单固体中,Madelung 常数随晶体型式不同而不同,与离子间的距离无关.

一般来说,任意结构的晶体中每摩尔式量的总势能为

$$V_m = N_A \frac{e^2}{4 \pi \epsilon_0} \frac{z_A z_B}{d} \times A$$

式中 N_A 为 Avogadro 常数(在此即每摩尔式量数), z_A 和 z_B 是离子的电荷:由于阳离子的电荷为正而阴离子的电荷为负,因而 V 值为负.相对于彼此远离的气体质点而言, V 值为负相应于势能降低.几种晶格的 Madelung 常数计算值列于表 4.4.

表 4.4 Madelung 常数*

结构型式	A	结构型式	A
CsCl 型	1.763	金红石型	2.408
萤石型	2.519	闪锌矿型	1.638
岩盐型	1.748	纤锌矿型	1.641

* 表中数值为本书(节 4.7)描述的几何因子 A .某些文献给出包含离子电荷数在内的另一套值(例如 CaF_2 的 Madelung 常数为 5.039),因此,使用 A 值前必须首先核实其定义.

A 值变化的总趋势是随配位数增加而增大.该趋势反映了这样一个事实:最邻近的离子贡献最大,而配位数越大的离子其最邻近离子就越多.岩盐结构(配位数为 6)和氯化铯结构(配位数

为 8) 的 A 值能够说明这种趋势. 但这并不一定意味着 CsCl 结构中相互作用更强, 因为势能还与晶格大小有关. 当离子大得足以采取 8 配位而使晶格中的 d 值变得如此之大以致抵消了 Madelung 常数的微小增量, 结果势能反而不利.

对晶格焓的另一种有益贡献来自离子和分子之间的范德华引力 (使电中性物种形成凝聚相的分子间弱相互作用力). 范德华引力的主要成分常常是色散力 (亦称为“伦敦力”), 即分子中周期性变化着的瞬间电偶极之间的相互作用力. 色散作用的势能与分子间距离的六次方成反比, 因此可以预期晶体作为一个整体其色散作用势能随晶格大小的六次方变化:

$$V = - \frac{N_A C}{d^6}$$

不同物质具有不同的常数 C . 这种贡献对极化率小的离子而言仅约为库仑作用的 1%, 因而计算离子固体晶格焓时可忽略不计.

4.7.3 重叠引起的排斥作用

两个闭壳层离子接触时对总能量的另一种贡献来自离子电子云重叠引起的排斥. 由于轨道呈指数型衰减而在远离核处趋于零而且排斥作用又取决于轨道重叠, 可以合理地设想它们对势能的贡献有如下形式:

$$V = + N_A C e^{-d/d^*}$$

式中 C 和 d^* 为常数. 我们很快将会看到 C 会被消去, 因而不必知道具体数值. 常数 d^* 可通过测量晶体压缩性来估算, 它反映了离子受外力压缩而靠近时势能的增加. 尽管这样得到的 d^* 值有一个分布范围, 但取用 0.345 往往与实验结果相符合.

4.7.4 Born - Mayer 方程

吸引作用和排斥作用对固体总势能的贡献可用图 4.25 中的曲线描述. 总势能曲线在平衡晶格参数处具有最小值, 该最小值可通过对下式的处理求得:

$$V = N_A \frac{e^2}{4 \pi \epsilon_0 d} \sum_{A,B} \frac{Z_A Z_B}{d} \times A + N_A C e^{-d/d^*}$$

其极小值可从 $dV/dd = 0$ 求出, 此时

$$N_A C e^{-d/d^*} = - N_A \frac{e^2}{4 \pi \epsilon_0} \sum_{A,B} Z_A Z_B \times \frac{A d^*}{d^2}$$

将该式代入前式即得 Born - Mayer 方程:

$$V = \frac{N_A \sum_{A,B} Z_A Z_B e^2}{4 \pi \epsilon_0 d} \times \left(1 - \frac{d^*}{d} \right) A$$

这里的 d 可使用晶格大小的实验值. 当 $T = 0 \text{ K}$ 时不存在动能的贡献, 我们可将这个最小势能看作晶体的摩尔内能 (相对于彼此远离的离子而言), 即 V 的负值可看作晶格焓 (严格说来, 这里忽略了 $T = 0 \text{ K}$ 时晶格的零点振动能).

如前所述, 晶格焓的实验值与按上述离子模型的计算值之间的符合程度是固体中离子性成分的一种量度. 二者大体符合时意味着固体为离子性的, 不符合时则说明具有相当的共价成分. 表 4.5 给出一些数据.

表 4.5 晶格焓的实验值与计算值

$H / (\text{kJ mol}^{-1})$				$H / (\text{kJ mol}^{-1})$			
化合物	计算值	实验值	计算值/实验值(%)	化合物	计算值	实验值	计算值/实验值(%)
LiF ^a	1033	1037	99.6	CsBr ^b	632	654	96.6
LiCl ^a	845	852	99.2	CsI ^b	601	620	96.9
LiBr ^a	798	815	97.9	AgF ^a	920	969	94.9
LiI ^a	740	761	97.2	AgCl ^a	833	912	91.3
CsF ^a	748	750	99.7	AgBr ^a	816	900	90.7
CsCl ^b	652	676	96.4				

a 为岩盐结构；b 为 CsCl 结构。

引自：D. Cubicciotti, J. Chem. Phys., 31, 1646(1951). 表中的计算值由更完善的离子模型求得, 模型中包含了比 Born - Mayer 方程更多的校正项。

一般说来, 两个中性原子的 σ 大于 2 的情况下离子模型比较有效, σ 小于 1 时共价成键作用占支配地位. 然而不要忘记, 电负性判据忽略了离子(产生于原子之间的电子转移)硬度的作用. 因此碱金属卤化物晶格焓的计算值与实验值大致相符, 由高电负性 F 原子形成的硬卤素离子(F^-)符合得最好, 由低电负性 I 原子形成的软卤素离子(I^-)符合得较差. 现在尚不清楚应该用原子的电负性作判据? 还是应当用离子的硬度作判据? 差别最大的是软阳离子与软阴离子形成的化合物, 这些化合物以共价键为主的可能性更大. 这里再次遇到同样的问题: 两个母体原子的电负性差比较小, 不清楚应该是用电负性还是用硬度作判据.

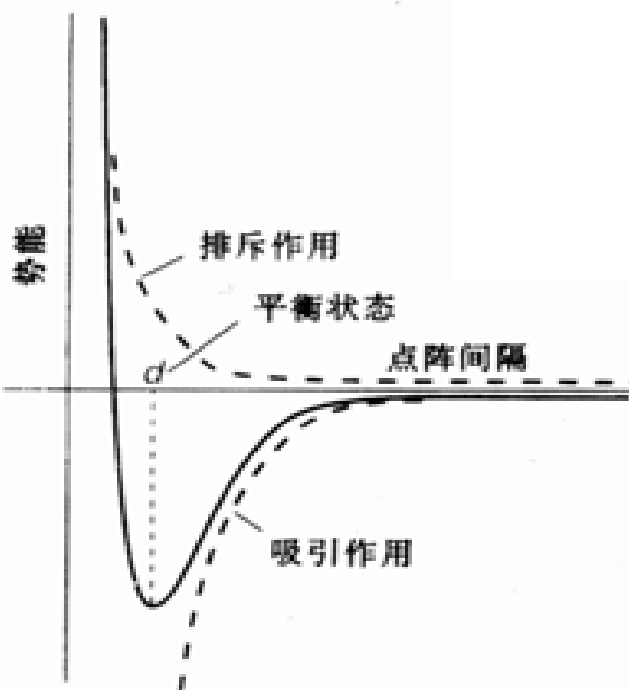


图 4.25 对晶体中离子势能的贡献

4.7.5 Kapustinskii 方程

俄国化学家 A. F. Kapustinskii 发现: 许多种结构的 Madelung 常数与其化学式中离子数 (n) 之比近乎一个定值; 而且这样求出的数值随配位数增加而增大. 如前所述, 离子半径也随配位数增加而增大, 因而可以预期比值 A/nd 随结构的变化不会大. 于是他假定: 任一离子型固体的真实结构都有一种在能量上与之等价的假想的岩盐结构. 既然如此, 该固体的晶格焓应能借助于 Madelung 常数和 (6,6)- 配位的相应离子半径来计算, 这就是 Kapustinskii 方程:

$$H_L = \frac{-nZ_A Z_B}{d} \left(1 - \frac{d^*}{d} \right) K$$

式中 $d = r_A + r_B$, $K = 1.21 \text{ MJ mol}^{-1}$, n 是化学式中的离子数.

Kapustinskii 方程使我们能确定非球形分子离子“半径”的含意: 调整其数值直至晶格焓的计算值符合 Born - Haber 循环给出的实验值. 由此得到的一套自洽参数称为热化学半径 (表 4.6), 热化学半径可用于估算晶格焓, 并从而估算许多化合物的生成焓.

表 4.6 离子的热化学半径(单位)

主族元素								
BeF ₄ ²⁻	BF ₄ ⁻	CO ₃ ²⁻	NO ₃ ⁻	OH ⁻				
2.45	2.28	1.85	1.89	1.40				
		CN ⁻	NO ₂ ⁻	O ₂ ²⁻				
		1.82	1.55	1.80				
			PO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻	ClO ₄ ⁻	CrO ₄ ²⁻	MnO ₄ ⁻	
			2.38	2.30	2.36	2.30	2.40	
			AsO ₄ ³⁻	SeO ₄ ²⁻		MoO ₄ ²⁻		
			2.48	2.43		2.54		
			SbO ₄ ³⁻	TeO ₄ ²⁻	IO ₄ ⁻			
			2.60	2.54	2.49			
					IO ₃ ⁻			
					1.82			
配离子								
		[TiCl ₆] ²⁻	[IrCl ₆] ²⁻	[SiF ₆] ²⁻	[GeCl ₆] ²⁻			
		2.48	2.54	1.94	2.43			
		[TiBr ₆] ²⁻	[PtCl ₆] ²⁻	[GeF ₆] ²⁻	[SnCl ₆] ²⁻			
		2.61	2.59	2.01	2.47			
		[ZrCl ₆] ²⁻			[PbCl ₆] ²⁻			
		2.47			2.48			

引自: A. F. Kapustinskii, Q. Rev. Chem. Soc., 20, 203(1956).

例题 4.5 Kapustinskii 方程的应用

题目 估算 KNO₃ 的晶格焓。

答案 为使用该方程, 我们需要知道化学式中的离子数(n= 2)、离子电荷{z(K⁺)= + 1, z(NO₃⁻)= - 1}和热化学半径之和(1.38 + 1.89 = 3.27)。对单原子物种而言取表 4.3 中的离子半径。取 d^{*} = 0.345, 将这些数值代入方程即得:

$$H_L = \frac{(-2) \times (+1) \times (-1)}{3.27} \times \left(1 - \frac{0.345}{3.27}\right) \times 1.21 \text{ MJ mol}^{-1} = 662 \text{ kJ mol}^{-1}$$

自测题 4.5 计算 CaSO₄ 的晶格焓。

4.8 晶格焓对性质的影响

Born - M a y e r 方程表明, 对给定的晶格类型(从而有确定的 A 值)而言, 晶格焓随离子电荷(即随 z_A z_B)的增加而增大, 晶格焓也随 d 值的减小而增大。能量随静电参数

$$= \frac{z^2}{d}$$

而变化的概念在离子模型适用的范围内广泛地用于无机化学, 本节讨论晶格焓对三种性质的影响以及它与静电参数的关系。

参数 可以与许多种物性相关联, 但不应将其看作电荷 - 电荷相互作用占支配地位的证据。的确, 我们经常发现可以用分子中含有电荷数而分母中含有半径的种种表达式(例如 z²/r², z/r)来描述这种相关性。

4.8.1 离子型固体的热稳定性

这里讨论碳酸盐的热分解温度.例如碳酸镁加热至 300 即分解,而碳酸钙的分解温度却在 800 以上.通常的规律是:

大阳离子能稳定大阴离子(反之亦然),含大阴离子(如 CO_3^{2-})的热不稳定化合物的分解温度随阳离子半径增大而增高.

下面主要阐明如何用晶格焓变化趋势解释阳离子对不稳定阴离子稳定性的影响.我们首先注意到固体无机化合物的热分解温度可根据它们分解为指定产物的 Gibbs 自由能来讨论.然而许多情况下仅考虑反应焓也就足够了,这是因为对于相比较的几种物质而言,反应熵近乎常数.我们将会看到,这类计算大多数着眼于固体反应物与固体产物的晶格焓之差,因为这种差值是支配反应焓的主要因素.晶格焓之差又可用 Kapustinskii 方程来讨论,从而将稳定性的变化趋势与静电参数 相联系.

这里以碳酸盐的热稳定性为例说明这种计算所涉及的内容:



实验结果表明分解温度(即 G 开始成为负值从而有利于分解反应进行的温度)随阳离子半径增加而升高.

根据热力学关系式

$$G = H - TS$$

当

$$T = \frac{H}{S}$$

时达到分解温度.所有碳酸盐的分解熵几乎是常数(支配分解过程的因素都是 CO_2 的形成),所以:

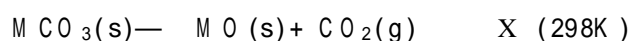
反应焓越大,分解温度就越高.

这种变化趋势可由表 4.7 提供的实验数据得到证实.

表 4.7 碳酸盐分解的有关数据*

	Mg	Ca	Sr	Ba
$G / (\text{kJ mol}^{-1})$	+ 48.3	+ 130.4	+ 183.8	+ 218.1
$H / (\text{kJ mol}^{-1})$	+ 100.6	+ 178.3	+ 234.6	+ 269.3
$S / (\text{kJ mol}^{-1})$	+ 175.0	+ 160.6	+ 171.0	+ 172.1
/	300	840	1100	1300

* 表中数据是对下列反应而言的:



是 CO_2 压力达到 1 bar 时要求的温度,其数值由 298K 的反应焓和熵估算而得.文献中对钙(和铷)报导的实验值不可靠,所用的样品可能受潮.资料来源:Gibbs 自由能数值由 NBS 热化学数据表求出.

分解焓部分取决于分解产物(MO)晶格焓与母体碳酸盐(MCO_3)晶格焓之差.总反应焓为正值(分解反应是吸热反应);如果氧化物的晶格焓明显大于碳酸盐的晶格焓,正值就不会太高.这就是说,氧化物晶格焓高于母体碳酸盐的情况下分解温度会较低.高电荷、小阳离子(如 Mg^{2+})

化合物即是这种情况.下面通过一种夸张了的图形(图 4.26)说明为什么小阳离子导致氧化物晶格焓高于碳酸盐的晶格焓.

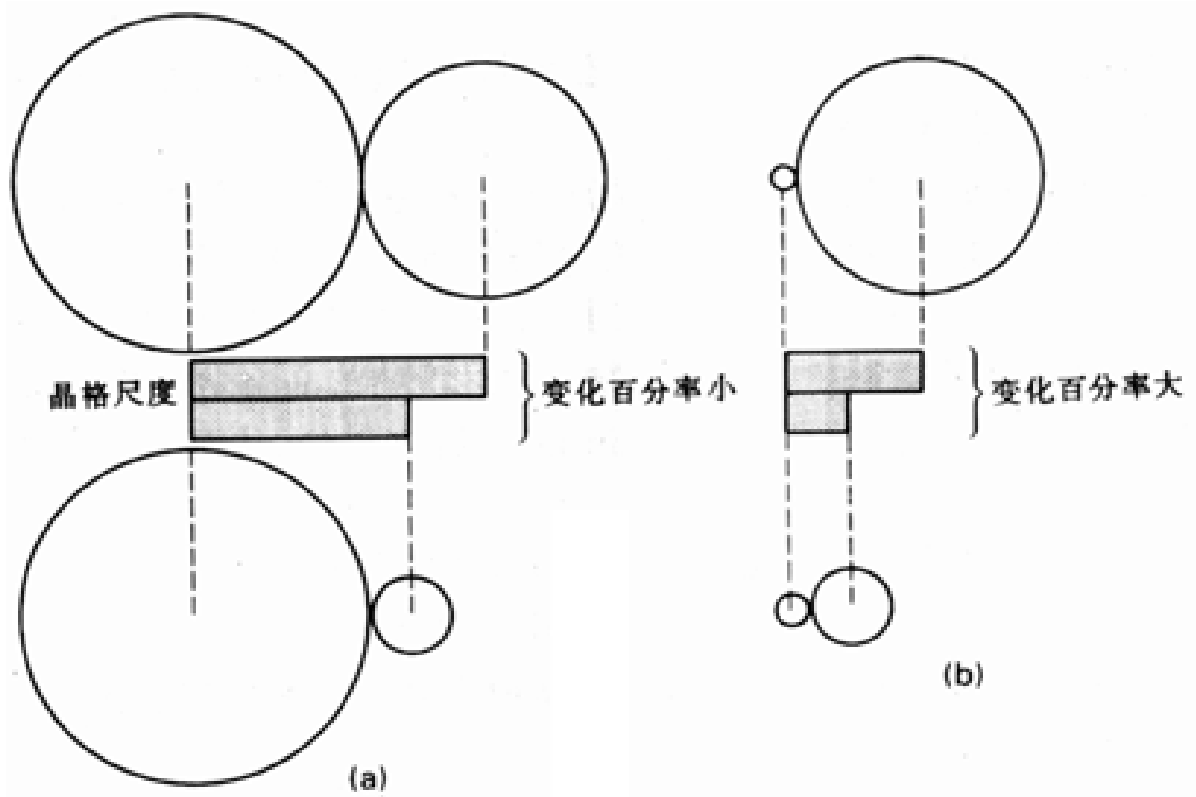


图 4.26 用高度夸张的方法表示阳离子大小不同时晶格参数改变的程度.(a) 阳离子很大,阴离子大小改变(例如 CO_3^{2-} 分解为 O^{2-} 和 CO_2)时晶格尺度的相对变化小;(b) 阳离子很小,阴离子大小改变时晶格尺度的相对变化就很大,此时分解反应在热力学上更有利.

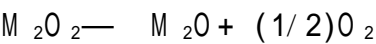
由图可以看出,小阳离子与大阴离子的盐变为氧化物时晶格尺度的相对变化比较大;如果盐中的阳离子比较大,则晶格尺度的相对变化就较小.这种夸张了的图形表明,阳离子很大时阴离子体积的变化几乎不影响晶格的尺度.所以,前一种情况下晶格焓的差值更有利于分解过程.即小阳离子的盐更易分解.

高电荷阳离子会使 MO 与 MCO_3 之间的晶格焓差值扩大,即含有高电荷阳离子的碳酸盐分解温度更低些,例如碱土金属碳酸盐的分解温度低于碱金属碳酸盐.

例题 4.6 稳定性与离子半径的关系

题目 试解释为什么 Li 在氧气中燃烧时生成 Li_2O 而 Na 却生成 Na_2O_2 .

答案 较小的 Li^+ 导致 Li_2O 比 Na_2O 具有更有利的晶格焓, Li_2O_2 较 Na_2O_2 在热力学上更有利于发生下述分解反应:



自测题 4.6 判断碱土金属硫酸盐按下述反应发生分解的温度次序:



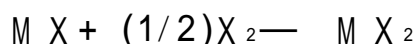
4.8.2 高氧化态和小阴离子

类似的论证可用以说明下述一般现象:

小阴离子能够稳定高氧化态阳离子.

特别是氟比其他卤素有更大的能力稳定高氧化态金属,例如 $\text{Ag}(\quad)$ 、 $\text{Co}(\quad)$ 、 $\text{Mn}(\quad)$ 的已知卤化物只有氟化物.高氧化态金属的较重卤化物稳定性降低的另一事实是 $\text{Cu}(\quad)$ 和 $\text{Fe}(\quad)$ 的碘化物在室温下放置时会分解.氧原子也能有效地稳定高氧化态原子,不只是因为它的体积小,还因为它能接受高达 2 个电子.

为了解释这种现象,让我们考虑下述氧化还原反应:



式中的 X 代表卤素.我们的目的是要说明为什么 $\text{X} = \text{F}$ 时这一过程最有利.如果忽略熵的贡献,这意味着要说明为什么 $\text{X} = \text{F}$ 时分解过程中放出的热量为最多.

对反应焓的贡献之一来自 $(1/2)\text{X}_2$ 向 X^- 的转化. $(1/2)\text{F}_2$ 至 F^- 的转化要求比 $(1/2)\text{Cl}_2$ 至 Cl^- 的转化更有利,这是因为尽管 F 的电子亲合势小于 Cl,但 $\text{F}-\text{F}$ 键焓却比 $\text{Cl}-\text{Cl}$ 键焓低.然而起主要作用的还是晶格焓. M^+X 转化为 M^+X_2 时阳离子电荷由 +1 增至 +2,因而晶格焓也增大.虽然随着阴离子半径的增大两个晶格焓的差值要减小,但对总反应放热的贡献也减小.因此从 F 至 I,晶格能和 X^- 的生成焓两项都导致反应过程放热量减少.只要熵的因素大体不变,就意味着 M^+X 相对于 M^+X_2 的热力学稳定性从 F 至 I 增加.

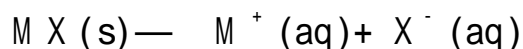
4.8.3 溶解度

晶格焓影响溶解度,但对这一问题的分析要比对反应过程的分析难得多.一条广泛适用的规则是:

由半径相差悬殊的离子形成的盐在水中通常是可溶的;而半径相近的离子形成的盐可溶性最差.即离子大小不匹配的化合物在水中易溶解.

人们熟悉的两列化合物可用来说明这种趋势.碱土金属硫酸盐的溶解度从 Mg 至 Ba 递减,重量分析中用 Ba^{2+} 定量地沉淀 SO_4^{2-} .而碱土金属氢氧化物的溶解度从 Mg 至 Ba 递增:Mg $(\text{OH})_2$ 是难溶的“氧化镁乳”,而 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 却是用于制备 OH^- 溶液的可溶性氢氧化物.前一种情况表明大阴离子需要大阳离子来沉淀,后一种情况表明小阴离子需要小阳离子来沉淀.经验表明 M^+ 离子半径小于 X^- 约 0.8 (或以上)的 M^+X 型离子化合物往往都是最易溶解的化合物.

在对此作出解释之前,应先注意到离子化合物的溶解度依赖于下述过程的 Gibbs 自由能:



原来贡献于晶格焓的那些相互作用在这一过程中被水合作用(溶剂化作用)所代替.不同的是,溶解过程中的焓效应与熵效应的贡献大体均衡而且难以确切估算,特别因为熵变还取决于溶质附近溶剂分子的有序度.图 4.27 表明,焓效应至少在某些情况下是重要的,因为曲线表明盐的溶解焓与组成离子的水合焓之差有关.如果阳离子水合焓大于阴离子(反映了两种离子半径的差别)或相反,该盐的溶解过程就放热(反映了有利的溶解平衡).

焓的变化可由离子模型作解释,晶格焓与离子之间的距离成反比:

$$H_L = \frac{1}{r_+ + r_-}$$

而水合焓则是两个离子单独贡献的加合:

$$H_H = \frac{1}{r_+} + \frac{1}{r_-}$$

如果一个离子半径比较小,水合焓中与该离子有关的那一项的值就较大.晶格焓表达式中小

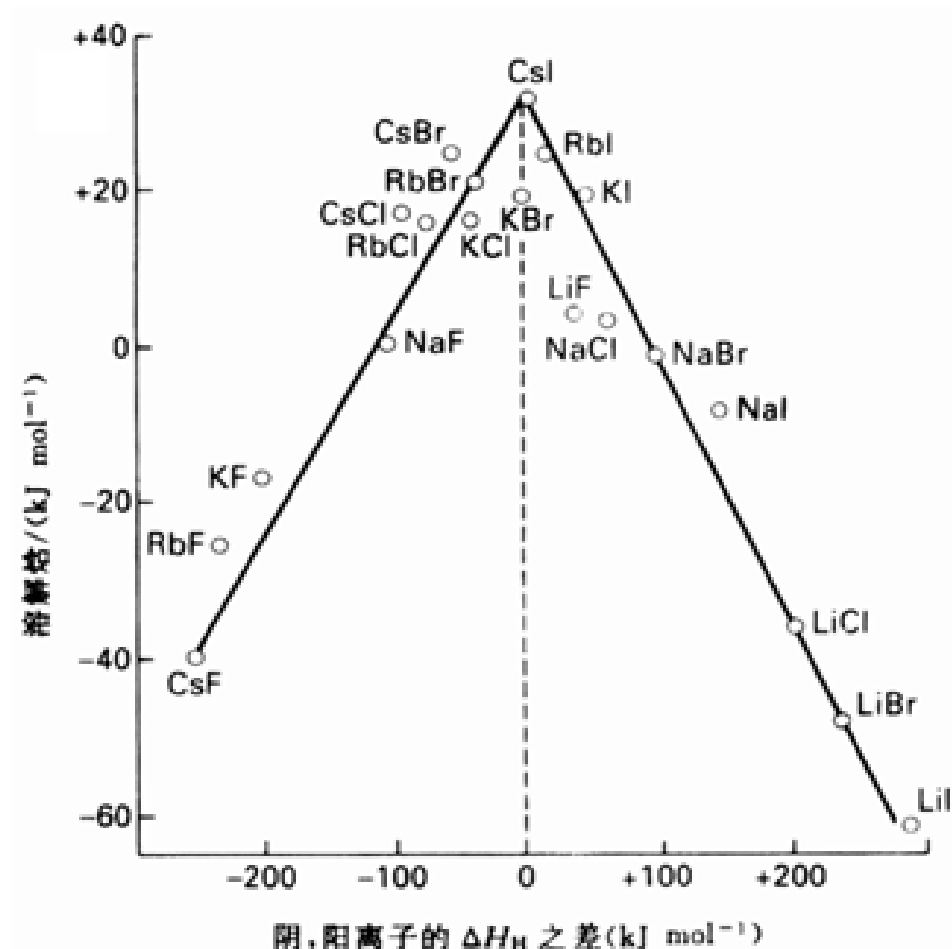


图 4.27 卤化物溶解焓与两种离子的水合焓差值之间的关系:差值越大溶解过程放热越强烈。

离子不能单靠自身将分母变小,即小离子可以导致大水合焓,却不一定能导致高晶格焓.因此,阴阳离子体积的不匹配能导致放热溶解.如果两种离子都较小,晶格焓和水合焓可能都很大,导致溶解过程中的放热效应变弱.

例题 4.7 解释 s 区化合物溶解度变化趋势

题目 讨论碱土金属碳酸盐的溶解度变化趋势。

答案 CO_3^{2-} 阴离子的半径较大而且电荷数值与第 2 族元素阳离子的 M^{2+} 相同,该族碳酸盐中最难溶的应是最大的阳离子 Ra^{2+} 的碳酸盐,而最易溶的应是最小的阳离子 Mg^{2+} 的碳酸盐.虽然碳酸镁较碳酸镭易溶,但它仍属难溶盐之列,溶度积常数仅为 3×10^{-8} 。

自测题 4.7 试判断 NaClO_4 和 KClO_4 哪个在水中更易溶?

要 点

1. 晶胞和晶体点阵

晶胞用于讨论晶态固体的结构,它被看作构成晶体的基本单元.晶体中原子的排列方式用晶体点阵表示。

2. 硬球模型

简单固体的结构有时可用硬球(表示离子)堆积模型表示。

3. 密堆积结构

许多金属具有密堆积结构,圆球堆积方式具有最大空间占有率.许多其他物质的结构可用

空间占用率较低的堆积方式描述,也可描述为密堆积结构中的四面体和八面体空隙被占据.

4. 合金

合金可以是置换型或填隙型.非金属元素也能与金属形成填隙固溶体.

5. 金属间的相

许多对金属能形成金属间化合物,这种化合物具有确定的、与母体化合物无关的结构. Zintl 相是强电正性金属与弱电正性金属结合而成的一种特殊相.

6. 典型的晶体结构

许多离子固体可归入为数不多的几种结构,包括岩盐结构、氯化铯结构、闪锌矿结构、萤石结构、反萤石结构、纤锌矿结构、红镍矿结构、金红石结构和钙钛矿结构.

7. 离子半径

化学上并存几种关于离子半径的定义,按照不同定义而获得的离子半径数据不要混用.大离子半径有利于高配位数.

8. 结构分布图

结构分布图用于从经验上对结构作说明,它的两个轴分别表示电负性差和离子的大小.

9. 晶格焓

晶格焓是固体中键合强度的一种量度,它是由 Born-Haber 循环和热力学数据确定的.如果实验测定的晶格焓与根据离子间库仑作用计算的结果一致,则可能是离子性键合(但不能说一定如此).

10. 晶格焓的变化趋势

包括电荷数和离子半径在内的 Born-Mayer 方程可用以说明晶格焓的变化趋势:大电荷数和小半径导致高晶格焓.

11. 热稳定性- 体积相关

大阳离子能稳定多原子大阴离子(反之亦然);热不稳定化合物(如碳酸盐)的分解温度随阳离子半径增大而升高.

12. 氧化数- 体积相关

小阴离子能稳定高氧化态的阳离子物种.氟稳定高氧化态金属的能力大于其他卤素;氧也有助于稳定高氧化态物种.

13. 溶解度- 体积相关

离子半径差大的化合物通常在水中易溶解;最难溶于水的盐是半径相近的离子形成的化合物.

参 考 书 目

与本书深度大体相当的几本固态无机化学导论性教材如下:

1. M. F. C. Ladd, Structure and bonding in solid state chemistry, Wiley, New York (1979).
2. D. M. Adams, Inorganic solids, Wiley, New York (1974).
3. M. H. B. Stiddard, The elementary language of solid state physics, Academic Press, New York (1975).
4. A. R. West, Solid state chemistry and its applications, Wiley, New York (1984).
5. P. A. Cox, The electronic structure and chemistry of solids. Oxford University Press (1987).

下面是一本标准参考书,书中介绍了大量单质与化合物的结构:

6. A. F. Wells, Structural inorganic chemistry. Clarendon Press, Oxford (1984).

以下是两本有关热力学在无机化学中的应用的导论性教科书:

7. W. E. Dasent, Inorganic energetics, Cambridge University Press (1982).
8. D. A. Johnson, Some thermodynamic aspects of inorganic chemistry. Cambridge University Press (1982).

课 外 作 业

- 4.1 下列哪些密置层排列方式不能形成密堆积晶格?

(a) ABCABC..., (b) ABAC...,
(c) ABBA..., (d) ABCBC...,
(e) ABABC..., (f) ABCCB...

- 4.2 画出等径圆球的一个密置层.在该层之上用符号x和y分别标记出 fcc 格子的 B 层和 C 层原子的中心.
4.3 试证明密堆积晶格的八面体空隙中可以容纳的圆球最大半径等于形成晶格的圆球半径的 0.414 (即 $\sqrt{2}-1$) 倍.(提示:从八面体的一个横截面入手,该平面由 4 个球围成一个正方形.)

- 4.4 (a) 区分多晶型物和多型体这两个术语;(b) 每种给出一个例子.

- 4.5 填隙式合金 WC 具有岩盐结构,试用密堆积结构中的空隙加以描述.

- 4.6 根据温度不同, RbCl 可能以 NaCl 型或 CsCl 型结构存在.(a) 两种结构中阴离子和阳离子的配位数各是多少?(b) 哪一种结构中 Rb 的表观半径较大?

- 4.7 ReO_3 具有立方结构, Re 原子处于晶胞顶角, O 原子处于晶胞每条棱上两个 Re 原子的正中央.给出晶胞结构并确定:(a) 阳离子和阴离子的配位数;(b) 如果一个阳离子被嵌入 ReO_3 结构中心,将得到何种结构?

- 4.8 绘出元素周期表 s 区和 p 区的方格图,将那些能够以单原子阴、阳离子形成离子固体的元素填入方格.

- 4.9 在岩盐结构中:(a) 阴、阳离子的配位数分别是多少?(b) Na^+ 的次近邻位置上有多少个 Na^+ ? (c) 找出其中的 Cl^- 密置层.(提示:这种六方对称的密置层垂直于立方晶胞的三重轴.)

- 4.10 在 CsCl 结构中:(a) 阴、阳离子的配位数分别为多少?(b) Cs^+ 的次近邻位置上有多少个 Cs^+ ?

- 4.11 CsCl 晶胞中 Cs^+ 和 Cl^- 离子各有几个? 闪锌矿晶胞中 Zn^{2+} 和 S^{2-} 离子各有几个?

- 4.12 试论证金红石(图 4.17)的化学计量与结构相符.

- 4.13 图 4.18 给出了 CaTiO_3 的钙钛矿结构.试论证其化学计量与结构相符.

- 4.14 设想从 CsCl 晶格中除去一半 Cs^+ 离子使 Cl^- 周围成为四面体配位.这样得到的 MX_2 是何种结构?

- 4.15 下列晶体的结构为 NaCl 型,括号中给出了立方晶胞的边长,试确定阳离子半径:

$\text{MgSe}(5.45 \text{ \AA})$; $\text{CaSe}(5.91 \text{ \AA})$; $\text{SrSe}(6.23 \text{ \AA})$; $\text{BaSe}(6.62 \text{ \AA})$.

(为了确定 Se^{2-} 离子半径,假设 MgSe 中的 Se^{2-} 离子相互接触.)

- 4.16 利用图 4.22 的结构分布图判断下列化合物中阳离子和阴离子的配位数:

(a) LiF (b) RbBr (c) SrS (d) BeO

实验发现(a)、(b)、(c)为(6, 6)-配位而(d)为(4, 4)-配位,试解释这种差异.

- 4.17 (a) 计算假想化合物 KF_2 (假定为 CaF_2 结构)的生成焓;用 Born-Mayer 方程求出晶格焓并由表 4.3 的离子半径变化趋势外推 K^{2+} 的半径;由表 1.7 和表 1.8 查出有关的电离焓和得电子焓.(b) 晶格焓是有利的,是什么因素妨碍了这种化合物的形成?

- 4.18 利用最近邻阴阳离子间的库仑引力可以解释离子化合物的高晶格焓.试给出下列固体晶格焓增加的顺序并说明理由:

(a) MgO (b) NaCl (c) LiF

(三种固体均为岩盐结构)

- 4.19 下列每对化合物都为同结构化合物,指出各对化合物中哪一个对热更稳定并说明理由:
(a) MgCO_3 , CaCO_3 (热分解产物为 $\text{MO} + \text{CO}_2$);
(b) CsI_3 , $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{I}_3$ (二者都含有 I_3^- , 热分解产物为 $\text{MI} + \text{I}_2$ 且 $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$ 的半径远大于 Cs^+).
- 4.20 下列每对化合物中哪一个在水中的溶解度可能更大些?
(a) SrSO_4 , MgSO_4 ; (b) NaF , NaBF_4 .

思 考 题

- 4.1 在辉钼矿 MoS_2 中, S 原子密置层按 A A A ... 排列, 处于其层间空隙的 Mo 原子为 6 配位. 试说明每个 Mo 原子周围的 S 原子呈三棱柱形排布.
- 4.2 试证明下列晶格中刚性圆球的空间占有最大分数分别是:
(a) 简单立方, 0.52; (b) bcc, 0.68; (c) fcc, 0.74.
- 4.3 X 射线衍射实验表明 NH_4NO_3 在 150 °C 时具有 CsCl 结构. 只有 NO_3^- 的位置对称性及其行为与 Cl^- 相似时, 一个 NO_3^- 才能在保持晶格对称性的前提下取代一个 Cl^- . (a) NO_3^- 占据的格点的局部点群是什么? (b) NO_3^- 的点群对称性是什么? (c) 如何解释高温下的这种结果?
- 4.4 碱土金属的常见氧化数是 +2. 借助于 Born-Mayer 晶格焓方程和 Born-Haber 循环证明 CaCl 是一种放热固体 (Ca^+ 离子半径可用适当的类推法求出). Ca(s) 的升华焓为 176 kJ mol^{-1} , 试用下列反应的焓变解释不存在 CaCl 这一事实:
$$2\text{CaCl(s)} \rightarrow \text{Ca(s)} + \text{CaCl}_2\text{(s)}$$
- 4.5 不同时期对第 3 族应包括哪些元素曾提出过下列两种建议: (a) Sc, Y, La, Ac; (b) Sc, Y, Lu, Lr. 由于离子半径强烈影响金属元素的化学性质, 人们设想它 (即离子半径) 也许可以作为选择 (a) 或 (b) 的一种判据. 试用这一判据说明哪种建议更好些.

第 5 章 酸 和 碱

本章先介绍能参与质子转移反应的酸和碱,继之将酸碱定义扩大至给予体与接受体之间共享电子对的反应.一大批反应可用质子转移过程作解释,并可用物种的酸度常数(物种给质子能力的量度)进行定量描述.后一定义覆盖的物种范围太广,因而难以找到一种定量方法表示其强度.人们试图从两种不同角度解决这一难题:一种方法是这类酸碱归入“软”或“硬”;另一种方法是将热力学数据与酸或碱的一组特征参数相拟合.

Brønsted 酸性

5.1 水溶液中的质子

5.2 水溶液中的酸平衡

5.3 溶剂的拉平效应

Brønsted 酸度的周期性变化趋势

5.4 水合酸强度的周期性变化趋势

5.5 简单的氧合酸

5.6 氧化物

5.7 由水合离子形成聚阳离子

5.8 聚氧阴离子

的聚合作用

Lewis 酸碱的定义

5.9 Lewis 酸碱的实例

5.10 硼族和碳族的 Lewis 酸

5.11 氮族和氧族的 Lewis 酸

5.12 卤素 Lewis 酸

Lewis 酸碱反应

5.13 反应的基本类型

5.14 软硬酸碱

5.15 用作溶剂的酸和碱

非均相酸碱反应

要点

参考书目

课外作业

思考题

年产量最大的化学品是硫酸,占第 5 和第 6 位的则是氨和石灰这样两种碱(1992 年数据).这一事实说明酸碱在化学工业中占据的重要地位.化学实验室里酸和碱同样起着重要作用,常规使用的和用于开发新物质的许多合成和分析反应都属于这样或那样的酸碱中和.酸碱对生态有强烈的影响,例如不同植物群的茂盛生长有赖于土壤的不同酸碱性.

现在被称之为酸碱的物质最先是根据味道和感觉认识的,即酸有酸味而碱有滑腻感.后来 Liebig 提出活性氢概念和 Arrhenius 提出电离概念才从化学观点认识酸和碱.本章只涉及酸碱的现代定义,这些定义利用更全面的观点将广泛的实验事实归纳在一起.

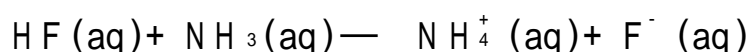
Br nsted 酸性

1923 年,丹麦的 Johannes Br nsted 和英国的 Thomas Low ry 提出:酸碱反应的实质是质子从一个物种向另一物种的转移.任何可以作为质子给予体的物质都应归入酸,任何可以充当质子接受体的物质都应归入碱.质子给予体和质子接受体分别被称为 Br nsted 酸和 Br nsted 碱.定义不涉及发生质子转移的环境,因而在气相和任何溶剂中均适用.

H F 能为另外一种分子提供质子,因而是个 Br nsted 酸.例如溶于水时将质子给予 H₂O 分子:



N H₃ 是个 Br nsted 碱,它能接受酸的一个质子:



水是个两性物质:既是一个 Br nsted 酸,又是一个 Br nsted 碱.对 N H₃ 而言它是酸,对 H₂S 而言则是碱:

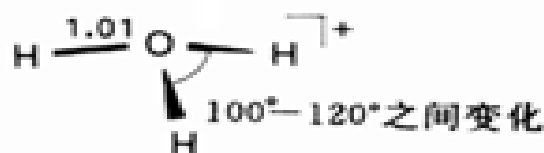


5.1 水溶液中的质子

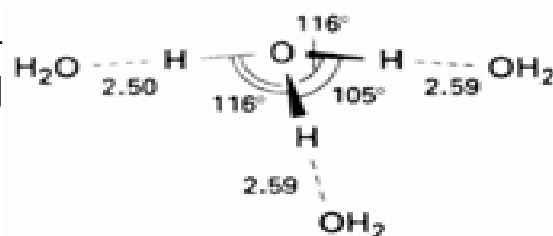
水溶液是酸碱反应最重要的环境,这里首先介绍质子在水中的行为特征.

5.1.1 水合氢离子

酸向水分子转移一个质子生成水合氢离子 H₃O⁺. 从 H₃O⁺ C lO₄⁻ 的晶体结构可以得到水合氢离子(1)的结构参数,然而用其表述溶液中的水合氢离子无疑过于简单化,这是因为它参与了氢键的形成. Manfred E igen 及其合作者建议:如果需要写出水溶液中水合氢离子的式子,最好表示为 H₉O₄⁺ (2). 近期用质谱法研究气相水分子簇的结果表明存在 H⁺ (H₂O)₂₁ 这样的物种,即 H₃O⁺ 周围排列 20 个 H₂O 分子形成正五边形十二面体笼. 这些结构表明水中质子最合适的描述方法随环境不同而不同.



1 H₃O⁺



2 H₉O₄⁺

5.1.2 氢离子在水中的迁移

找不到一种能精确表达水合氢离子组成和结构的化学式,因为质子能从一个 H₂O 分子迅速地转移到另一个 H₂O 分子.

这种认识的早期证据是水溶液中质子的流动性(从其电导率测量)大约是一般离子的 3 倍. Grotthus 机理对此所作的解释是:质子的迁移事实上并非离子穿越溶剂的真实移动而是原子间

的协同重排,即质子从一个 O 原子通过氢键跳到另一个 O 原子(图 5.1).接受质子的分子变成了阳离子,后者的一个质子又可按同样方式迁移到邻近分子上.即迁移是发生在若干个水分子通过氢键而形成的网络上的一种协同过程.

E igen 的工作表明,质子通过跳跃形成 O ... H O 之前滞留在 O H ...O 氢键这一端的半衰期为 1~4 ps(1ps= 10⁻¹²s). O H 键并非活性结构(短寿命结构)的唯一例子,质子从一个电负性原子(如 O、N、Cl...)向另一个原子的这类快速转移很常见.表 5.1 列出了某些质子转移过程的速率常数.

表 5.1 水溶液中质子转移反应的速率常数* (25)

反 应	k / (L mol ⁻¹ s ⁻¹)	k / (L mol ⁻¹ s ⁻¹)
H ₃ O ⁺ + OH ⁻ → H ₂ O + H ₂ O	1.4 × 10 ¹¹	2.5 × 10 ⁻⁵
H ₃ O ⁺ + SO ₄ ²⁻ → HSO ₄ + H ₂ O	1 × 10 ¹¹	7 × 10 ⁷
H ₃ O ⁺ + NH ₃ → NH ₄ ⁺ + H ₂ O	4.3 × 10 ¹⁰	8.4 × 10 ⁵
OH ⁻ + NH ₄ ⁺ → H ₂ O + NH ₃	3.4 × 10 ¹⁰	6 × 10 ⁵

* k 和 k 分别是正反应和逆反应的速率常数.

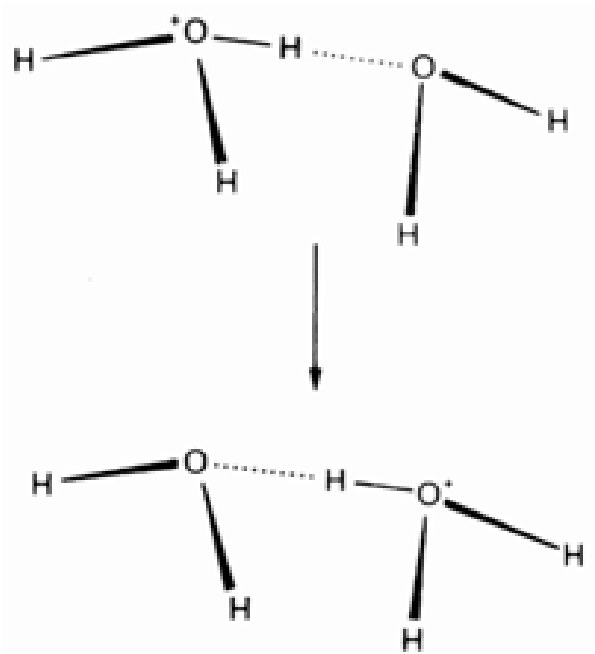
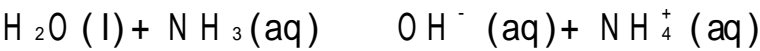


图 5.1 H⁺ 在水中通过共价键和氢键重排进行有效迁移的 Grotthus 机理

5.2 水溶液中的酸平衡

由于正逆两个方向的转移都很快,因而用动态平衡描述水溶液中酸和碱的行为比只用正反应描述更确切.例如:



质子转移平衡是 Br nsted 酸碱化学的核心,因而也是本章讨论的重点.

5.2.1 共轭酸和碱

上述第一个平衡的逆反应中 H_3O^+ 是 Br nsted 酸(提供质子给 F^- 离子), F^- 离子作为质子接受体是个 Br nsted 碱. 同样, 第二个平衡的逆反应中 NH_4^+ 是个 Br nsted 酸(提供质子给 OH^- 离子), OH^- 离子接受质子是个 Br nsted 碱.

Br nsted 平衡的通式可以说明正、逆反应的对称性, 即两个方向的反应都涉及质子从酸向碱的转移:



碱₁ 称为酸₁ 的共轭碱, 酸₂ 称为碱₂ 的共轭酸. 因此 H_3O^+ 是 H_2O 的共轭酸, 而 F^- 是 HF 的共轭碱. 同样, OH^- 是 H_2O 的共轭碱, ClO^- 是 HClO 的共轭碱, 而 NH_4^+ 是 NH_3 的共轭酸. 通常把化学反应式中的反应物称为“酸”和“碱”, 而把产物当作与之对应的共轭物. 酸与共轭酸之间、碱与共轭碱之间没有本质区别: 共轭酸也是酸, 共轭碱也是碱. 因此 HF 是 F^- 的共轭酸, 而 NH_3 是 NH_4^+ 的共轭碱.

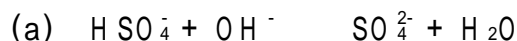
某一物质是酸还是碱, 取决于它所参与的反应. 一个反应中的碱在另一反应中可能作为酸; 反之亦然. 这类两性物种的一个例子如 HSO_4^- , 它是 H_2SO_4 的共轭碱, 由于能给出余下的那个质子, 因而也是酸:



即, HSO_4^- 的共轭碱是 SO_4^{2-} . 与此相类似, 尽管 OH^- 是 H_2O 的共轭碱, 但也能给出余下的质子. 作为酸时 OH^- 的共轭碱是氧离子 O^{2-} .

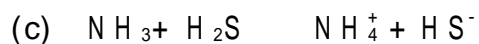
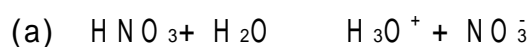
例题 5.1 辨别酸和碱

题目 指出下列各式中的 Br nsted 酸及其共轭碱:



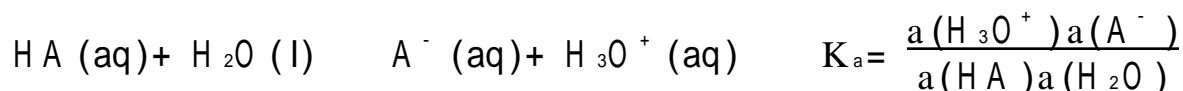
答案 (a) 硫酸氢根离子(HSO_4^-) 提供一个质子给氢氧根, 因此它是酸; 产生的 SO_4^{2-} 离子是其共轭碱. (b) H_2O 提供一个质子给磷酸根离子(碱), 因此 H_2O 是酸而 OH^- 是它的共轭碱. (c) $\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ 是酸(提供质子给甲醇), 它的共轭碱是 $[\text{FeH}(\text{CO})_4]^-$.

自测题 5.1 指出下列各式中的酸、碱、共轭酸和共轭碱:



5.2.2 Br nsted 酸的强度

水溶液中 Br nsted 酸的强度用酸度常数(即酸和 H_2O 之间质子转移反应的平衡常数)表示:

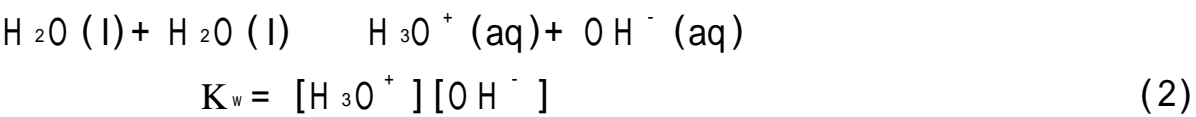


式中 $a(\text{X})$ 是 X 的活度, 即平衡状态下溶液中的有效热力学浓度. 因为纯水(和 1bar 压力下的任

何纯液体)的活度是 1, 稀溶液中水的活度也接近 1, 故通常近似地让 $a(\text{H}_2\text{O}) = 1$. 如果不需要进行精确的热力学计算或者溶液的浓度非常低 (小于 $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) 时, 溶质的活度经常用摩尔浓度 $[X]$ 来代替. 本书采用了这两种近似处理而使用下式:

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \tag{1}$$

水作为 Br nsted 酸时的质子转移用水的质子自递常数 K_w 描述:



由于摩尔浓度和酸度常数的变化区间跨越多个数量级, 因而以常用对数描述更方便. 即:

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] \quad \text{p}K_a = -\log K_a \quad \text{p}K_w = -\log K_w$$

25 时的 $\text{p}K_w = 14.00$. 表 5.2 列出了一些常见酸的酸度常数, $\text{p}K_a$ 为负值 (相应于 $K_a > 1$, 而通常 $K_a \ll 1$) 的物质被列为强酸, 强酸的质子转移平衡有利于向水传递质子. $\text{p}K_a$ 为正值 (相应于 $K_a < 1$) 的物质被列为弱酸, 弱酸的质子转移平衡不利于 HA 的电离. 强酸的共轭碱是弱碱, 它们从 H_3O^+ 那里接受质子在热力学上是不利的. 要记着一个特征: 酸越弱, 其共轭碱就越强.

5.2.3 多元酸

多元酸 (可提供一个以上质子的物质) 的逐级酸度常数可用类似的方法定义. 二元酸 H_2A (例如 H_2S) 能相继提供两个质子, 因而有两个酸度常数:

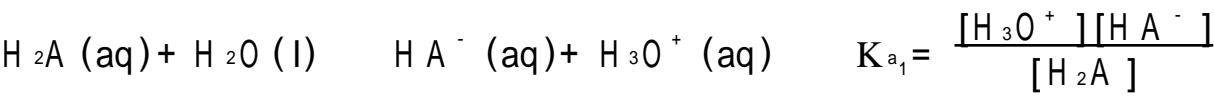


表 5.2 25 水溶液中的酸度常数

酸	HA	A ⁻	K _a	pK _a
氢碘酸	HI	I ⁻	10 ¹¹	- 11
高氯酸	HClO ₄	ClO ₄ ⁻	10 ¹⁰	- 10
氢溴酸	HBr	Br ⁻	10 ⁹	- 9
氢氯酸	HCl	Cl ⁻	10 ⁷	- 7
硫酸	H ₂ SO ₄	HSO ₄ ⁻	10 ²	- 2
水合氢离子	H ₃ O ⁺	H ₂ O	1	0.0
亚硫酸	H ₂ SO ₃	HSO ₃ ⁻	1.5× 10 ^{- 2}	1.81
硫酸氢根离子	HSO ₄ ⁻	SO ₄ ²⁻	1.2× 10 ^{- 2}	1.92
磷酸	H ₃ PO ₄	H ₂ PO ₄ ⁻	7.5× 10 ^{- 3}	2.12
氢氟酸	HF	F ⁻	3.5× 10 ^{- 4}	3.45
吡啶 鎓离子	H ₅ C ₅ N ⁺	C ₅ H ₅ N	5.6× 10 ^{- 6}	5.25
碳酸	H ₂ CO ₃	HCO ₃ ⁻	4.3× 10 ^{- 7}	6.37
硫化氢	H ₂ S	HS ⁻	9.1× 10 ^{- 8}	7.04
硼酸 [*]	B(OH) ₃	B(OH) ₄ ⁻	7.2× 10 ^{- 10}	9.14

酸	H A	A^-	K_a	$\text{p}K_a$
铵离子	NH_4^+	NH_3	5.6×10^{-10}	9.25
氢氰酸	HCN	CN^-	4.9×10^{-10}	9.31
碳酸氢根离子	HCO_3^-	CO_3^{2-}	4.8×10^{-11}	10.32
磷酸氢根离子	H_2PO_4^-	HPO_4^{2-}	3.0×10^{-12}	11.53
硫氢根离子	HS^-	S^{2-}	1.1×10^{-12}	11.96
磷酸氢根离子	HPO_4^{2-}	PO_4^{3-}	2.2×10^{-13}	12.67

* 质子转移平衡是： $\text{B}(\text{OH})_3(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{B}(\text{OH})_4^-(\text{aq})$

$$\text{H A}^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{A}^{2-}(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) \quad K_{a_2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^{2-}]}{[\text{H A}^-]}$$

K_{a_2} 总是小于 K_{a_1} (因此 $\text{p}K_{a_2}$ 总是大于 $\text{p}K_{a_1}$). 含氧酸的 $\text{p}K_{a_2}$ 通常比 $\text{p}K_{a_1}$ 约大 5 个单位, 相应于平衡常数约低 10^5 , 这种降低与中心原子的性质没有多大关系. 根据静电模型, 从一个带负电荷的基团上移去质子与从电中性基团上移去质子相比必须做出附加的静电功, 因而不利于电离.

多元酸的相关物种在多级酸碱平衡中的浓度可用分布图描述, 图 5.2 表示 (X) 随 pH 变化的情况. 例如 H_3PO_4 能相继放出 3 个质子生成 H_2PO_4^- 、 HPO_4^{2-} 和 PO_4^{3-} , 当 X 为 H_3PO_4 这个物种时:

$$(\text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{[\text{H}_3\text{PO}_4]}{[\text{H}_3\text{PO}_4] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{PO}_4^{3-}]}$$

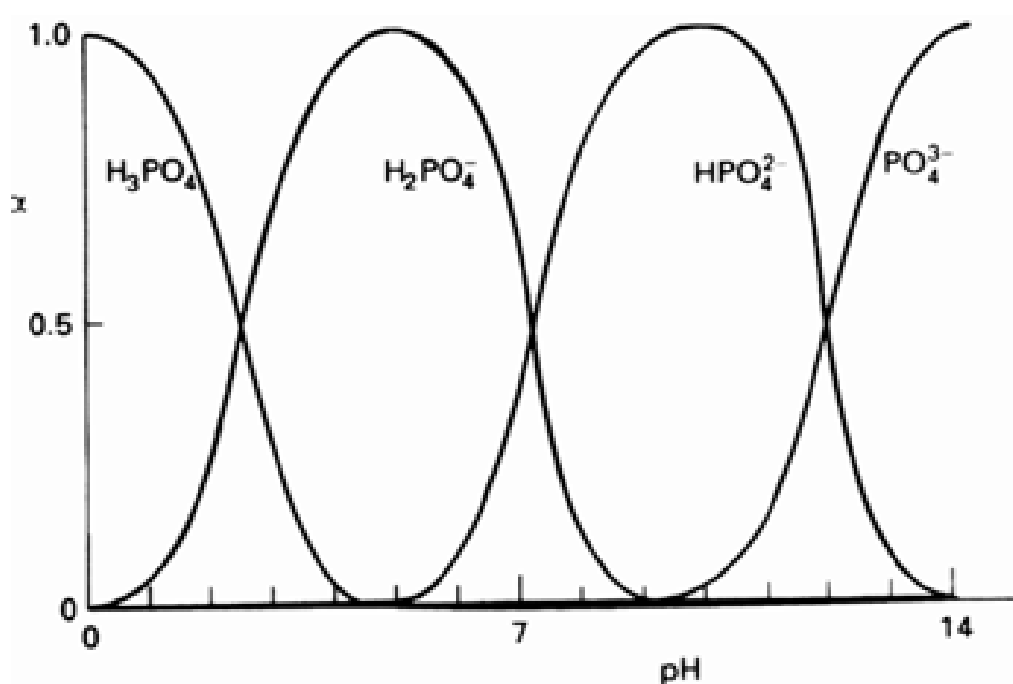


图 5.2 磷酸的各种型体随 pH 变化的分布图

曲线给出任一 pH 下每种酸与其共轭碱的相对含量. 反过来, 也能给出物种在某平衡浓度下的 pH 值. 不难看出, 如果 $\text{pH} < \text{p}K_{a_1}$, 完全质子化的 H_3PO_4 分子为主要物种; 如果 $\text{pH} > \text{p}K_{a_3}$, 主

要物种则为 PO_4^{3-} 离子; 如果 pH 值处于相关 pK_a 值之间, 则中间物种占优势.

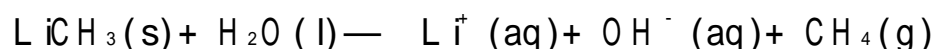
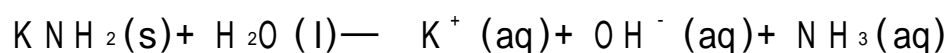
5.3 溶剂的拉平效应

由于溶剂本身可能是个酸或碱, 给定溶剂中可以进行研究的酸度范围就会受到限制. 例如水中的弱酸在碱性溶剂中可能成为强酸. 强酸几乎给出了它的全部质子, 因而不可能按其强度来排序. 同样, 水中的弱碱在酸性溶剂中可能成为强碱, 强碱几乎全部与质子相结合, 因而也不能按其强度排出顺序来. 下面将会看到, 能否测知某一酸(或碱)在给定溶剂中的强度, 取决于溶剂的质子自递常数.

5.3.1 水的分辨区

任何酸性比 H_3O^+ 强的酸在水中能将其质子转移给 H_2O 形成 H_3O^+ . 因此水溶液中不存在任何比 H_3O^+ 强的酸. 在水中进行的任何实验都不能告诉我们 HBr 和 HI 哪个酸性更强些, 因为它们的质子转移都近乎完全而生成 H_3O^+ . 水能把所有比 H_3O^+ 强的酸降至 H_3O^+ 的酸度叫做水的拉平效应. 水不能区分 HBr 和 HI 的强度, 但在碱性弱于水的溶剂(如 HAc)中则可以区分, 因为 HBr 和 HI 在其中为弱酸. 正是根据这种方法发现 HI 的酸性强于 HBr .

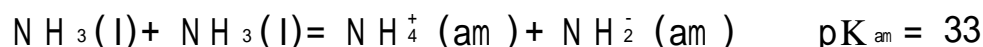
水对碱也有类似的效应. 其强度足以同水完全反应生成 OH^- 离子的任何碱(B)都将被拉平; 因此 OH^- 是能在水溶液中存在的最强碱. 由于这一原因, 我们不能用溶解其盐的方法在水中 NH_2^- 或 CH_3^- 做研究, 因为二者都将定量地生成 OH^- 离子, 自身通过质子化反应生成 NH_3 和 CH_4 :



pK_a 为负值($K_a > 1$)的酸将被水所拉平. $\text{pK}_a = 14$ 的任何酸的共轭碱都是强碱, 同样也将被水所拉平. 酸强度不能被水拉平的区间在 $\text{pK}_a = 0$ 至 $\text{pK}_a = 14$ 之间. 注意, 这个区间的宽度为 pK_w .

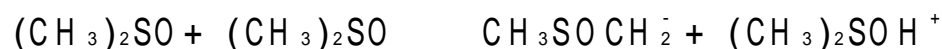
5.3.2 非水溶剂的分辨区

溶剂对酸碱强度的分辨范围就是它们各自的质子自递常数. $\text{pK}_w = 14$ 意味着水的分辨区跨越 14 个单位. 对液氨而言:



其分辨区间则要宽得多(am 表示液氨溶液). 溶剂的质子自递常数确定了分辨窗的宽度, 它表征了最大限度的强酸(即溶剂的共轭酸)和最大限度的强碱(即溶剂的共轭碱)之间的反应.

确定强酸(如 HCl)的酸度常数需要从酸性溶剂(如醋酸)中获取数据. 而研究强碱(如 NH_2^-)则需要从碱性溶剂(如液氨)中获得数据. 图 5.3 示出了某些溶剂的分辨窗, 二甲亚砜(DMSO)的分辨窗比较宽是因为反应



的 $\text{pK} (= 37)$ 非常大所致. 因此 DMSO 可以用来研究大范围内的各种酸(从 H_2SO_4 至 PH_3). 注意, 与某些溶剂相比, H_2O 的分辨窗比较窄. 造成这种状况的原因之一是水的介电常数比较高, 高介电常数有利于自离解反应的发生(产生两个离子).

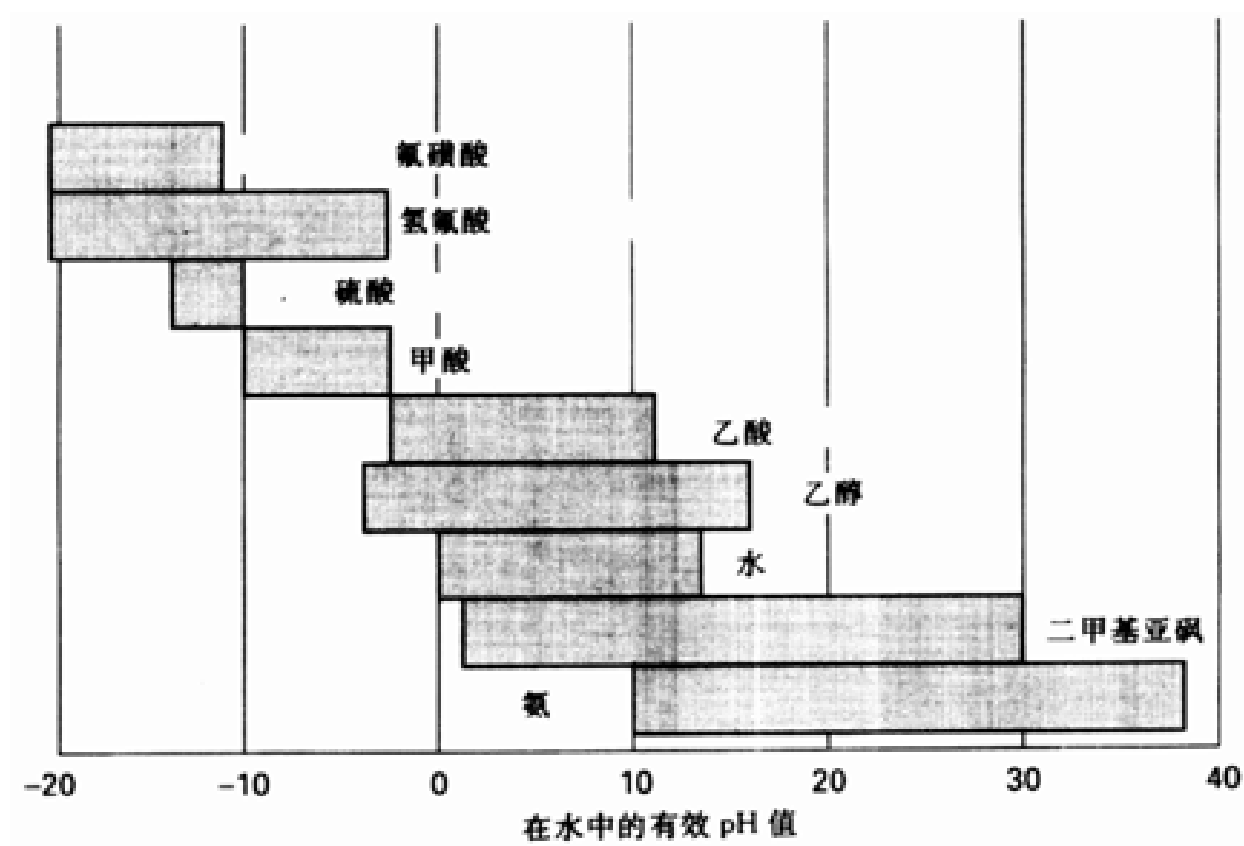


图 5.3 几种溶剂的酸碱分辨窗(窗的宽度等于各自的质子自递常数 pK)

Br nsted 酸度的周期性变化趋势

掌握了 Br nsted 酸性的基本原理后,现在可以讨论周期表不同区域元素形成的化合物的酸度了.讨论局限于水溶液,水溶液中最重要的是那些能给出其羟基质子的酸.为了把这种质子同分子中存在的其他质子相区分,化学上将其称为酸质子.

下面介绍三类羟基酸:

1. 水合酸(Aqua acids)——酸质子在一个与中心金属离子配位的水分子上:

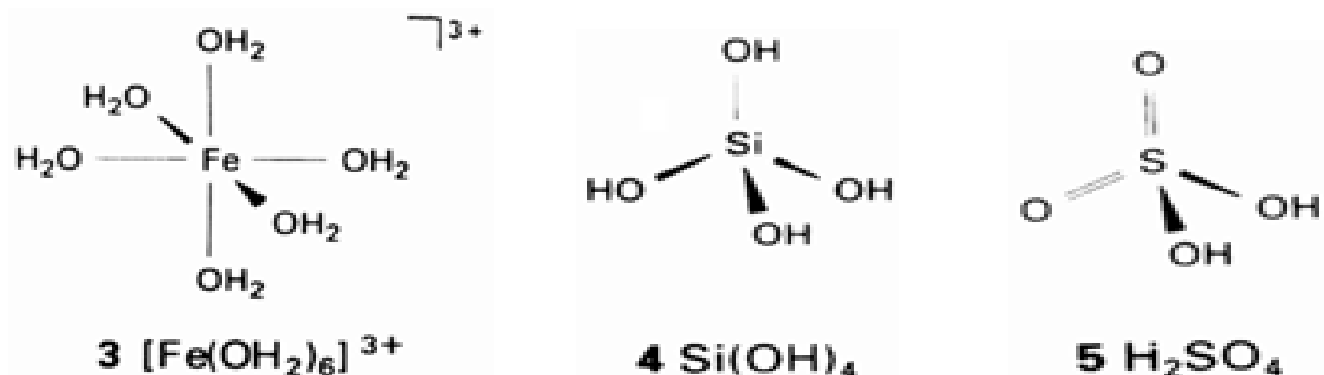


例如:

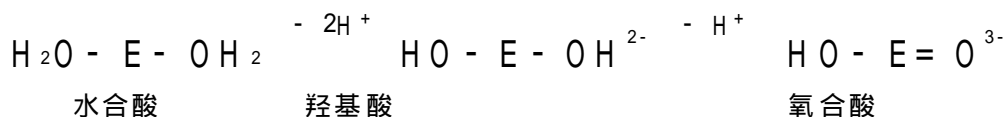


该水合酸(六水合铁离子)的结构如 3 所示.

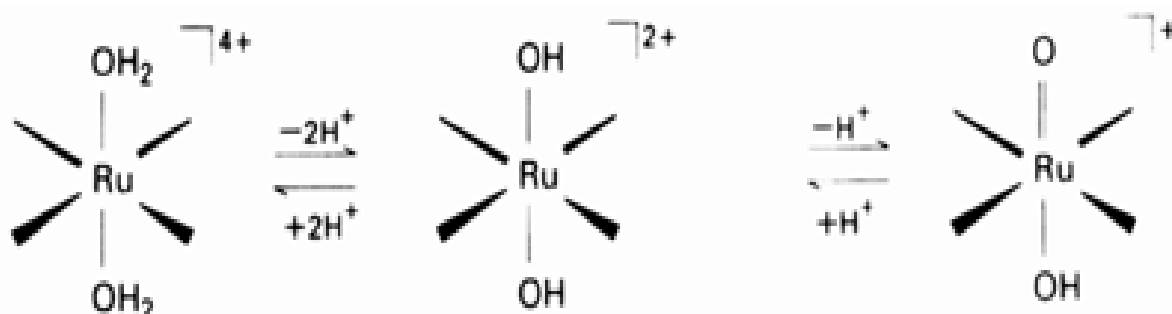
2. 羟基酸(Hydroxoacids)——酸质子在羟基上,且与羟基相连的中心原子上没有氧基($=O$).例如 $Si(OH)_4(4)$, $Si(OH)_4$ 在矿物的形成中有重要作用.
3. 氧合酸(Oxoacids)——酸质子在羟基上,但与羟基相连的中心原子上带有氧基.例如 $H_2SO_4(5)$.



此三类酸看作是水合酸连续脱去质子的不同阶段：



具有中间氧化态的 d 区金属如 Ru()就是一例：



低氧化数的中心原子,s和 d 区元素以及 p 区左部金属形成水合酸;氧化数高的中心元素形成氧合酸;此外,p 区右部元素处于中间氧化态时也可形成氧合酸(例如 HClO_2).

5.4 水合酸强度的周期性变化趋势

水合酸的强度通常随中心原子正电荷的增高和半径的减小而增大.这种变化趋势在某种程度上可用离子模型作解释,该模型将金属阳离子表示为一个带有 z 单位正电荷的球.气相 pK_a 与从距离等于离子半径(r)和水分子直径(d)之和的地方将质子移至无限远处所作的功成正比.由于阳离子电荷越高半径越小越容易移去质子,酸度应该随着 z 的增加和离子半径的减小而增加.可以粗略地认为随静电参数 $\lambda = z^2/(r+d)$ 的增加而增加.如果溶剂化效应大体为常数,该模型预测气相所得的变化趋势将同样适用于溶液.

该离子模型的适用范围可由图 5.4 来判断.对形成离子固体的那些元素(主要是 s 区元素)而言,其 pK_a 值与模型的判断大体一致.d 区的一些离子(如 Fe^{2+} 和 Cr^{3+})分布在曲线附近酸性偏高(pK_a 偏低)的位置,这种偏离表明金属离子对离去质子的排斥作用强于离子模型的预期值.假定阳离子电荷不是完全定域在中心离子而是离域到了配体上(更靠近离去质子),则相当于使 $\text{E}-\text{O}$ 键带有共价性.事实上,倾向于形成共价键的那些离子都严重偏离了离子模型的判断.

d 区和 p 区有些金属(如 Cu^{2+} 和 Sn^{2+})水合酸的强度严重偏离了离子模型的预期结果,主要是因为共价成键作用比离子型成键作用更重要.同一周期自左向右金属轨道与氧轨道的重叠程度逐渐增大,因此 d 区较重金属水合离子倾向于成为较强的酸.

由于 pK_a 与 ΔG 再联系 ΔG 与电功之间的关系,不难得知 pK_a 与 $W_{\text{电}}$.

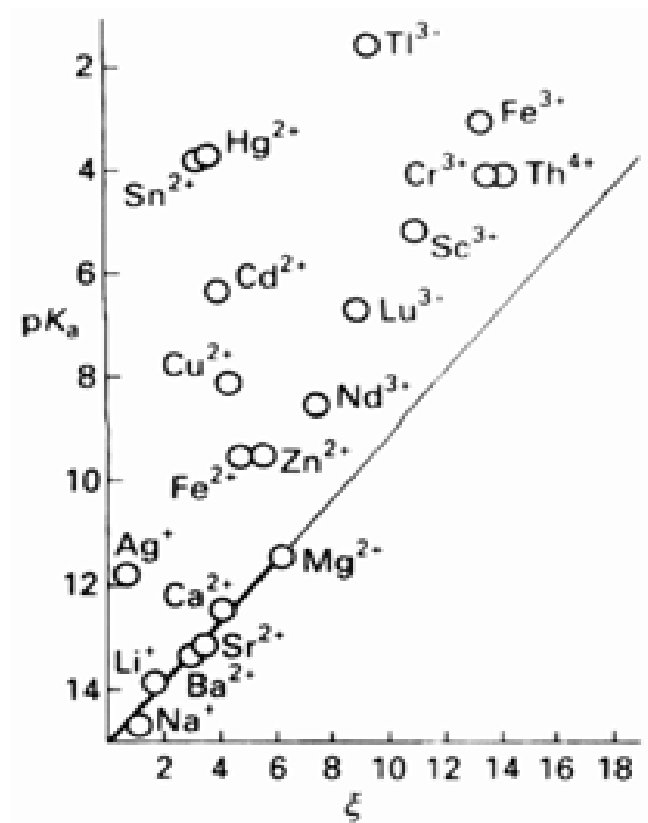
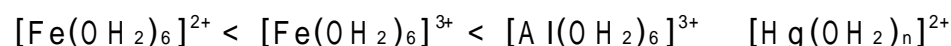


图 5.4 水合离子的酸度常数与静电参数的关系. 注意: 只有低电荷的硬离子符合此关系, 其他所有离子都比预期的酸性强.

例题 5.2 解释水合酸强度的变化趋势

题目 解释下述酸的酸度变化趋势:



答案 由于 Fe^{2+} 半径较大而电荷较低, 其配合物是最弱的酸; 电荷增至 +3 时酸的强度随之增加; Al^{3+} 配合物的酸度较大可由 Al^{3+} 的半径较小作解释. 此系列中反常的是 Hg^{2+} 配合物, 这反映出离子模型不再适用, 因为该配合物中正电荷明显地向氧转移.

自测题 5.2 按照酸度增加的顺序排列下面的离子:



5.5 简单的氧合酸

最简单的氧合酸是单核酸, 单核酸是指含有一个母体元素原子的酸, 例如 H_2CO_3 、 HNO_3 、 H_3PO_4 和 H_2SO_4 . 周期表右上部的高电负性元素和其他具有高氧化数的元素往往形成这类酸. 表 5.3 示出某些结构, 一个有趣的特征是 $\text{B}(\text{OH})_3$ 、 H_2CO_3 和 HNO_3 为平面形分子, 而下面周期中与之类似的物种却不具有平面结构. 如节 2.2 所述, 第 2 周期元素的 sp^2 成键作用更重要, 各原子更容易被束缚在一个平面内.

表 5.3 氧合酸的结构及其酸度常数*

$p=0$	$p=1$	$p=2$	$p=3$
$\text{HO}-\text{Cl}$ 7.2	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{HO}-\text{C}-\text{OH} \end{array}$ 3.6	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O}-\text{N}-\text{OH} \end{array}$ -1.4	
$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \parallel \\ \text{HO}-\text{Si}-\text{OH} \\ \parallel \\ \text{OH} \end{array}$ 10	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{HO}-\text{P}-\text{OH} \\ \parallel \\ \text{OH} \end{array}$ 2.1, 7.4, 12.7	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{HO}-\text{Cl}-\text{O} \end{array}$ 2.9	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O}-\text{S}-\text{OH} \\ \parallel \\ \text{OH} \end{array}$ -2.8, 1.9
$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \parallel \\ \text{HO}-\text{Te}-\text{OH} \\ \parallel \\ \text{OH} \end{array}$ 7.8, 11.2	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{HO}-\text{I}-\text{OH} \\ \parallel \\ \text{OH} \end{array}$ 1.6, 7.0	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{HO}-\text{P}-\text{H} \\ \parallel \\ \text{OH} \end{array}$ 1.8, 6.6	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O}-\text{Cl}-\text{OH} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$ -1.0
$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \parallel \\ \text{HO}-\text{B}-\text{OH} \end{array}$ 9.1 ^a	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{HO}-\text{As}-\text{OH} \\ \parallel \\ \text{OH} \end{array}$ 2.3, 6.9, 11.5	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{HO}-\text{Se}-\text{OH} \end{array}$ 2.8, 8.0	

* p 是未结合质子的氧原子数。

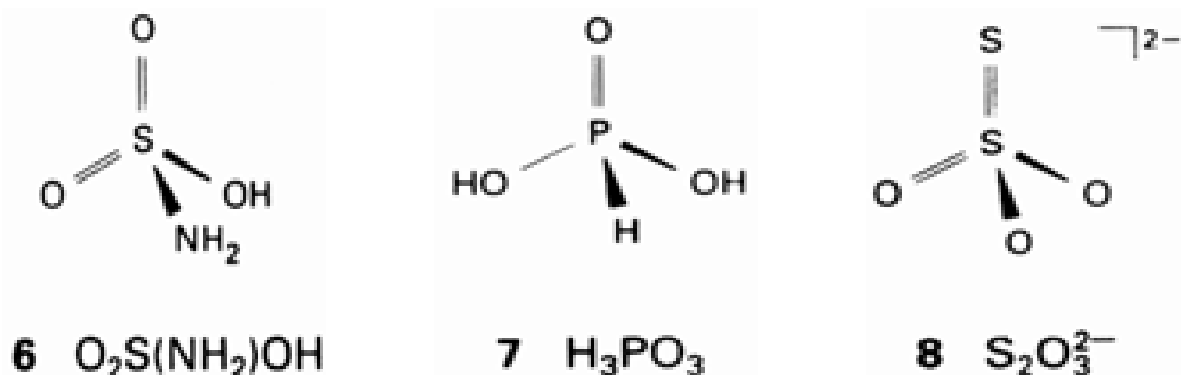
参见表 5.2.

5.5.1 取代的氧合酸

氧合酸的一个或多个羟基可被其他基团取代生成一系列取代氧合酸,如氟磺酸 $\text{O}_2\text{SF}(\text{OH})$ 和氨基磺酸 $\text{O}_2\text{S}(\text{NH}_2)\text{OH}$ (6).高电负性 F 原子吸引中心 S 原子上的电子使后者具有较高的有效正电荷,导致氟磺酸比硫酸更强.相反, NH_2 (其中 N 原子的电负性小于 F)可以通过成键作用向 S 授出电子密度,导致中心原子正电荷减小从而酸性减弱.另一个电子给予体取代基 CH_3 (如在甲基磺酸 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ 中)的影响较小,因为 CH_3 上没有孤对电子.

容易受骗的一个陷阱是:并非所有氧合酸都具有人们熟悉的结构形式,即中心原子与羟基和氧基相结合.中心原子与 H 直接键合的例子偶然也出现,如 H_3PO_3 中的一个 H 原子.亚磷酸事实上是个二元酸,OH 基被 H 取代的结果生成一个 P-H 键(7).P-H 键的质子为非酸性质子,这种结构已为 NMR 和 Raman 光谱研究所证实,其化学式最好写为 $\text{OPH}(\text{OH})_2$.氧基(不是羟基)被取代的情况也可以发生,一个重要的例子是硫代硫酸根离子 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ (8),其中 1 个 S 原子

取代了硫酸根中的 1 个氧原子.



5.5.2 Pauling 规则

Linus Pauling 提出的两条规则可用来判断单核氧合酸的强度:

1. 氧合酸 $\text{O}_p\text{E}(\text{OH})_q$ 的 pK_a 约等于 $8 - 5p$.
2. 对多元酸 ($q > 1$) 而言, 多步质子转移的 pK_a 逐级增加 5 个单位.

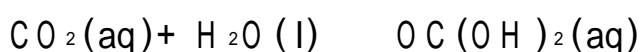
电中性羟基酸 ($p = 0$) 的 $\text{pK}_a \approx 8$; 含一个氧基时 $\text{pK}_a \approx 3$; 含两个氧基时 $\text{pK}_a \approx -2$.

例如硫酸 $\text{O}_2\text{S}(\text{OH})_2$ ($p = 2, q = 2$) 的 $\text{pK}_{a_1} \approx -2$ (表明为强酸), 而 $\text{pK}_{a_2} \approx +3$ (实验值为 1.9).

这些规则的成功可由表 5.3 得以证实, 表中将各种酸按氧基的个数 (p) 分组. 令人惊奇的是, 估算值的误差仅约 ± 1 . 同一组自上而下强度变化不大, 结构变化而产生的复杂影响也许相互抵消从而使这些规则的应用还算有效. 周期表中从左至右某些重要变化以及氧化数变化造成的影响通过电中性酸特有的氧基数目体现出来. 例如第 15/ 族的氧化数为 +5, 电中性酸含 1 个氧基 (如 $\text{OP}(\text{OH})_3$ 中); 第 16/ 族中氧化数为 +6, 电中性酸含 2 个氧基 (如 $\text{O}_2\text{S}(\text{OH})_2$ 中).

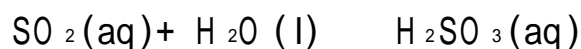
5.5.3 结构异常

Pauling 规则最有趣的用途也许是识别结构异常. 例如, 规则预言碳酸 $\text{OC}(\text{OH})_2$ 的 $\text{pK}_{a_1} = 3$, 而通常报道的 $\text{pK}_{a_1} = 6.4$. 实验值酸度偏小是由于把溶解的 CO_2 浓度当成了 H_2CO_3 浓度. 对下述平衡体系而言:



溶解的 CO_2 实际上仅约 1% 转化为 H_2CO_3 . 将这一因素考虑在内, H_2CO_3 真实的 pK_{a_1} 约为 3.6, 与 Pauling 规则预言的结果一致.

另一反常的例子是实验测得亚硫酸 (H_2SO_3) 的 $\text{pK}_{a_1} = 1.8$. 光谱研究未能在溶液中检出 $\text{OS}(\text{OH})_2$ 分子, 下述反应的平衡常数小于 10^{-9} :

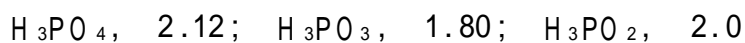


SO_2 的溶解平衡比较复杂, 简单化的分析显然不合适. 已检出的离子包括 HSO_3^- 和 $\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$, 而且有证据表明亚硫酸氢根离子的固体盐中有 1 个 S-H 键.

CO_2 和 SO_2 水溶液的 pK_a 值提醒我们: 不是所有的非金属氧化物都能与水反应形成酸. 又如一氧化碳, 形式上是甲酸的酸酐, 但事实上室温下并不同水反应生成甲酸. 这种情况也出现在金属氧化物中, 例如 OsO_4 在溶液中能以中性分子的形式存在.

例题 5.3 Pauling 规则的应用

题目 根据 pK_a 值判断结构式:



答案 3 个 pK_a 值都接近 Pauling 第一规则中氧基数为 1 的数值, 这表明结构式分别为 $(HO)_3P=O$ 、 $(HO)_2HP=O$ 和 $(HO)H_2P=O$, 第二和第三个结构式是由 H 代替了 P 上的 OH 得来的.

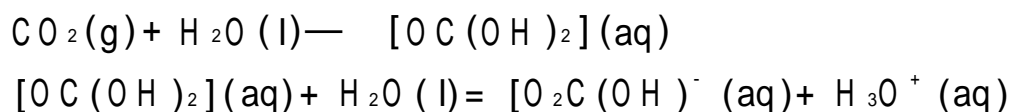
自测题 5.3 判断下列化合物的 pK_a 值: (a) H_3PO_4 , (b) $H_2PO_4^-$, (c) HPO_4^{2-} . (表 5.3 给出了实验值).

5.6 无水氧化物

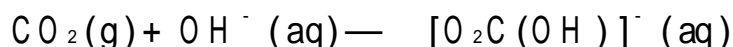
人们把氧合酸看作母体水合酸脱去质子的产物, 反过来也可认为中心元素的氧化物通过水合作用形成水合酸和氧合酸. 后一种观点强调氧化物的酸碱性以及酸碱性元素在周期表中位置的关系.

5.6.1 酸性和碱性氧化物

酸性氧化物是溶于水后能与水分子结合并向溶剂释出质子的氧化物:



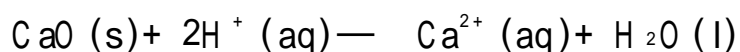
或者说是能同水溶性碱反应的氧化物:



碱性氧化物是溶于水后能接受质子的氧化物:



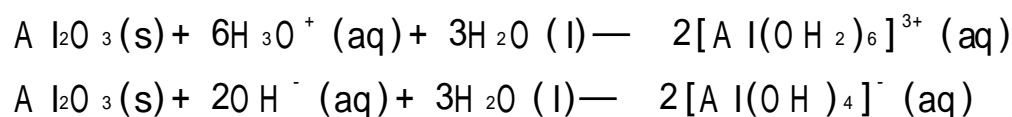
或者说是能同酸反应的氧化物:



由于氧化物的酸碱性往往与其他化学性质有关, 因而许多其他性质可由氧化物的酸碱性知识出发作判断. 一般说来, 碱性氧化物主要是离子型化合物而酸性氧化物主要是共价型化合物.

5.6.2 两性现象

两性氧化物是既能同酸又能同碱反应的氧化物, Al_2O_3 与酸和碱的反应如下:



第 2 族和 13/ 族上部元素(如 BeO , Al_2O_3 和 Ga_2O_3)、d 区一些元素(如 TiO_2 和 V_2O_5) 以及第 14/ 和 15/ 族较重元素(如 SnO_2 和 Sb_2O_5) 形成两性氧化物, 图 5.5 示出具有族氧化数(s 区为 G, p 区为 $18-G$, G 是族序)并能形成两性氧化物的元素在周期表中的位置, 它们位于酸性及碱性氧化物之间的交界区. 此图对认识元素的性质有重要意义.

d 区元素的两性现象与氧化态有关, 图 5.6 示出第一过渡系元素形成两性氧化物的氧化态. 在左部, 从 Ti 至 Mn(或许至 Fe)氧化态为 +4 (高于此值为酸性, 低于此值为碱性); 在右部, 两性现象发生在较低的氧化态: Co、Ni 为 +3, 而 Cu、Zn 为 +2.

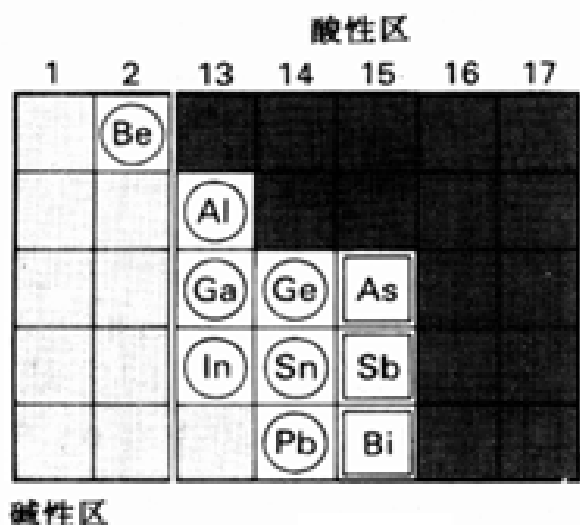


图 5.5 圆圈中的元素即使在其最高氧化态也能生成两性氧化物.方框中的元素在其高氧化态时为酸性氧化物,较低氧化态时为两性氧化物.

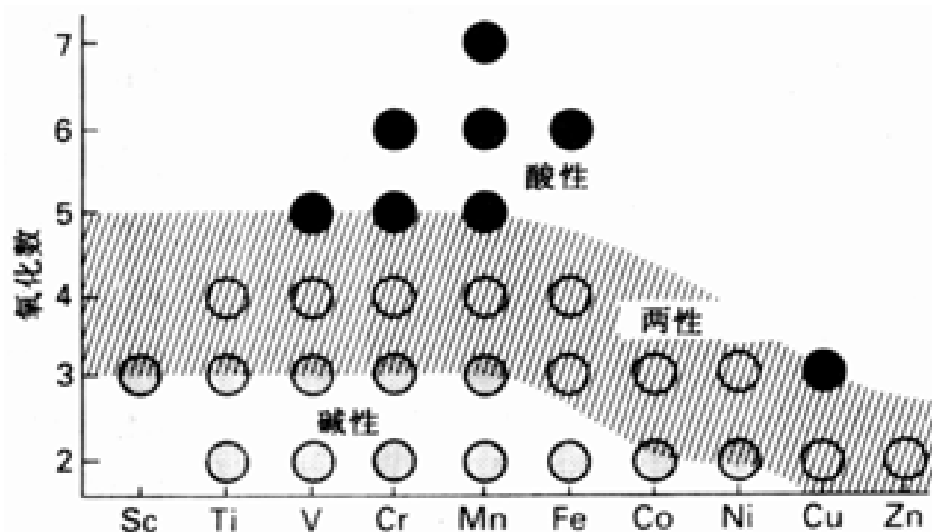


图 5.6 氧化态对 d 区第一排元素氧化物酸碱性的影响.用线覆盖的氧化态是两性的.

例题 5.4 利用氧化物的酸性进行定性分析

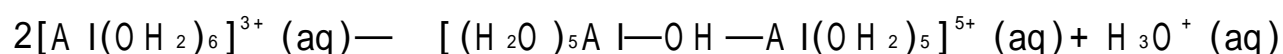
题目 根据传统定性分析方案,将金属离子的溶液氧化再加入氨水使 pH 升高,此时 Fe^{3+} 、 Ce^{3+} 、 Al^{3+} 、 Cr^{3+} 和 V^{3+} 以氢氧化物形式沉淀下来.加入 H_2O_2 和 NaOH 后 Al 、 Cr 和 V 的氢氧化物沉淀重新溶解,试从氧化物酸性的观点讨论这些步骤.

答案 氧化态为 +3 时所有金属氧化物的碱性足以使它们不溶于 pH 10 的溶液中. $\text{Al}(\text{OH})_3$ 是两性的,因此在强碱中重新溶解生成铝酸根离子 $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$. $\text{V}(\text{OH})_3$ 和 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 被氧化为钒酸根离子 $[\text{VO}_4]^{3-}$ 和铬酸根离子 $[\text{CrO}_4]^{2-}$,它们分别是酸性氧化物 V_2O_5 和 CrO_3 形成的阴离子.

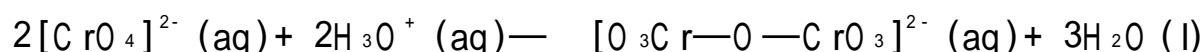
自测题 5.4: 样品中存在 $\text{Ti}(\text{OH})_3$ 离子时情况会怎样?

5.6.3 聚氧化合物的形成

对含 O-H 基的酸而言,最重要的性质之一是形成缩聚物.简单水合阳离子形成聚阳离子的过程伴随着失去 H_3O^+ 离子:



氧阴离子形成聚阴离子的过程伴随有 O 原子质子化并失去 H_2O 分子:



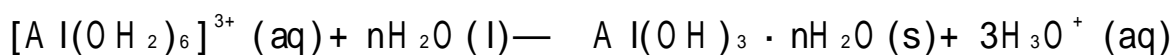
地壳中的氧主要以聚氧化物的形式存在,这一事实能够说明聚氧阴离子的重要性.几乎所有硅酸盐矿物中和用于活细胞能量贮存的磷酸盐聚合物(例如 ATP)中都包含聚氧阴离子.考虑到硅酸盐的重要性,第 11 章还将单独作讨论.

5.7 由水合离子形成聚阳离子的聚合作用

随着溶液 pH 的升高,能生成碱性或两性氧化物的金属水合离子通常发生聚合并沉淀.这种性质可用于分离金属离子,因为不同金属定量沉淀出来的 pH 值各不相同.

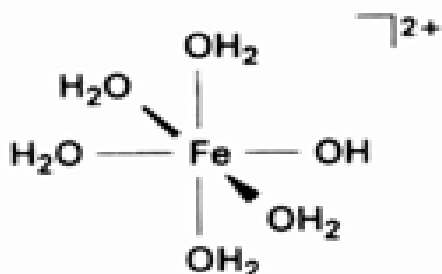
只有碱性最强的金属(第 1 和第 2 族)除水合离子外没有其他重要的溶液物种.然而接近周期表中的两性区域时溶液化学就变得十分丰富.两个最常见的例子是 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 形成的

聚合物.这两种元素在地壳中的丰度都很大,酸溶液中二者分别形成八面体六水合离子 $[Al(OH_2)_6]^{3+}$ 和 $[Fe(OH_2)_6]^{3+}$. 在 $pH > 4$ 的溶液中都以凝胶状水合氧化物形式沉淀:

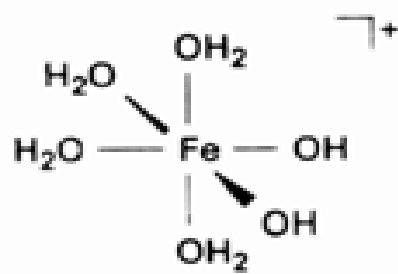


新沉淀出的聚合物通常为胶体,然后缓慢结晶为稳定的矿物形式.

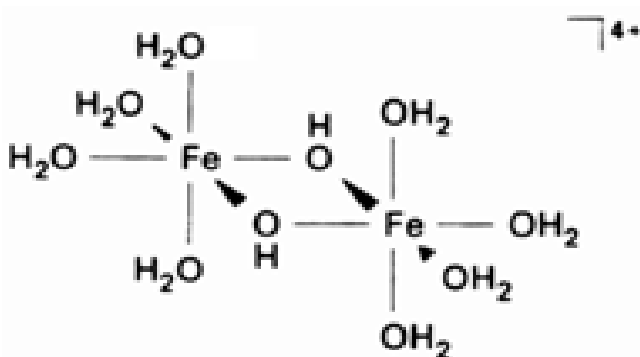
中等 pH 区间(即能以水合离子存在的最高 pH 和发生沉淀的最低 pH 之间的区域)内 $Al(III)$ 表现出与 $Fe(III)$ 不同的性质.除 2 个单体(9,10)、1 个二聚体(11)和 1 个约含有 90 个 Fe 原子的聚合物之外,很少有 Fe 的其他物种被表征.相反, $Al(III)$ 则能形成一系列各自独立的聚阳离子,其中均含由 4 个 O 原子以四面体方式包围着中心 Al^{3+} 离子的单体单元(12),例如 $[AlO_4(Al(OH)_2)_{12}]^{7+}$ 这个“简单”聚阳离子(每个 Al 原子的电荷为 +0.54).图 5.7 给出了它的结构, AlO_6 八面体围绕中心四面体排列.体积较大的 Fe^{3+} 离子无法存在这种结构,已经证实这种含 13 个 Al 原子的聚阳离子不但抑制植物生长,而且对小鲑鱼群极毒.人们认为这种聚阳离子是由酸雨带入湖泊和土壤中的最主要的有毒物种, ^{27}Al -NMR 研究表明它也是酸性有机土壤中主要的含铝物种.



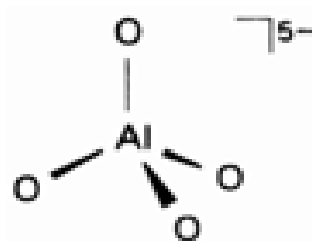
9 $[Fe(OH_2)_5(OH)]^{2+}$



10 $[Fe(OH_2)_4(OH)_2]^+$



11 $[Fe_2(OH_2)_8(OH)_2]^{4+}$



12 $[AlO_4]^{5-}$

与 $Fe(III)$ 的链状聚合物结构不同, $Al(III)$ 聚合物的结构是由 AlO_4 四面体连在四面体的棱边上扩展而成的网状三维结构.铝的聚阳离子及类似离子用来沉淀炼铝厂废水中的阴离子(如 F^-)污染物.随着 pH 的升高,聚阳离子逐渐脱去 H^+ 并导致电荷减少,净电荷为零时的那一点称为零电荷点.由于 $Fe(III)$ 和 $Al(III)$ 都能形成两性氧化物,pH 足够高时导致氧化物重新溶解形成阴离子(图 5.8).

D. Hunter and D. S. Ross, Science, 251, 1056(1991).

N. Parthasathy, J. Buffle and W. Haerdi, Canad. J. Chem., 64, 24(1986).描述了水合氧化物的共沉淀作用和聚阳离子结构与起始废液 pH 的依赖关系.

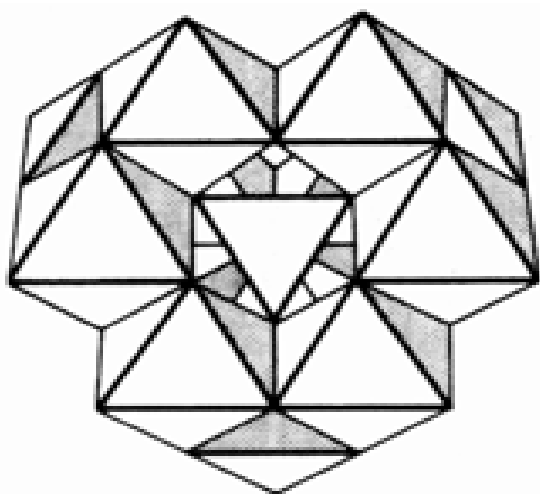


图 5.7 $[Al_{104}(Al(OH)_2)_{12}]^{7+}$ 离子的结构, 中心四面体表示 AlO_4 单元, 周围的八面体表示 AlO_6 基团.

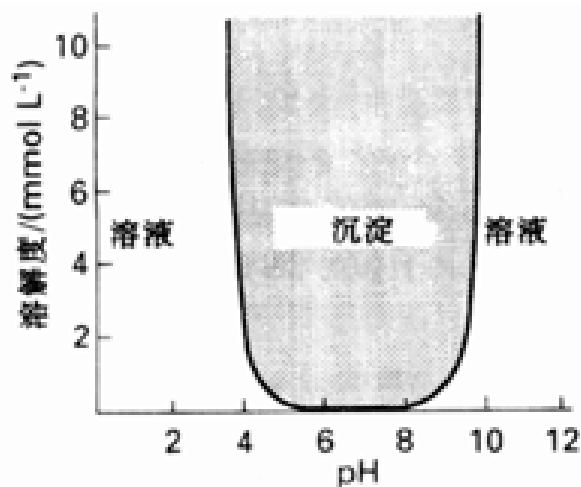
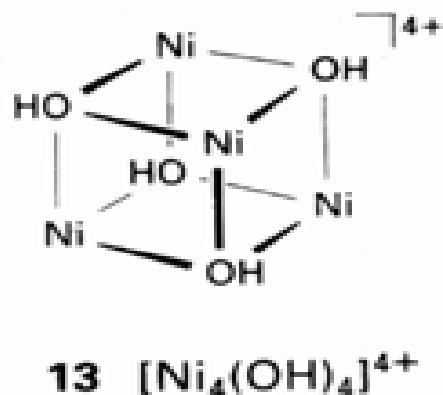


图 5.8 以 $Al(s)$ 的总浓度表示的 Al_2O_3 溶解度随 pH 的变化. 强酸性区 Al 以 $[Al(OH)_6]^{3+}$ 形式存在, 强碱性区 Al 以 $[Al(OH)_4]^-$ 形式存在.

人们对水合离子中的 H_2O 分子被 H_2S 分子取代而得的类似物(姑且叫它“硫化氢合离子”——译者注)知之甚少, 然而可将硫化物(如 Fe_2S_3)看作氧化物的类似物. 已知存在着一族很重要的硫基聚阳离子, 这种离子可看作“硫化氢合离子”的衍生物. 例如 $[Fe_4S_4]^{2+}$, 这种结构的离子在生物细胞的电子传递中起着极为重要的作用(节 19.8). 注意, 该物种类似于 $[Ni_4(OH)_4]^{4+}$ 离子, 后者中的 Ni^{2+} 与 OH^- 交替处于畸变立方体的 8 个角(13).



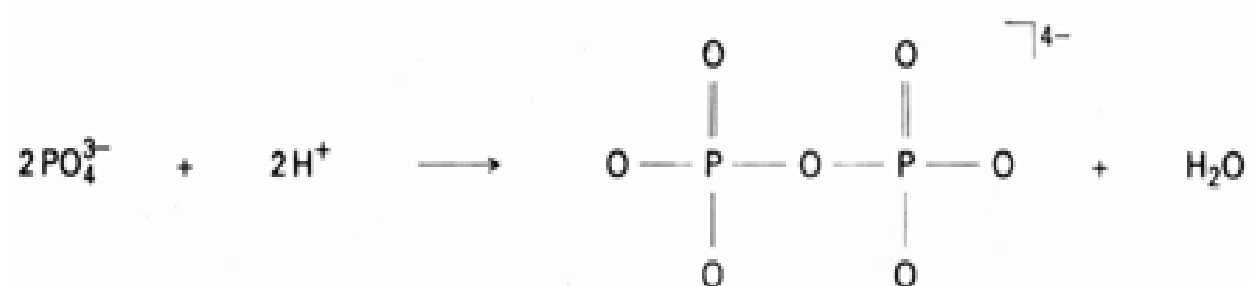
5.8 聚氧阴离子

聚氧阴离子是由高氧化态前 d 区元素的含氧酸形成的. 这种聚合作用对 V ()、 Mo ()、 W () 最特征, 一定程度上也涉及 Nb ()、 Ta () 和 Cr () (参见节 8.7).

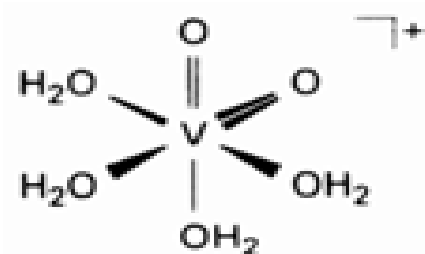
两性氧化物 V_2O_5 溶于强碱形成无色溶液, 主要物种为四面体 $[VO_4]^{3-}$ 离子(无色 PO_4^{3-} 离子的类似物). 随着 pH 的下降, 溶液颜色从桔黄到红色经历一系列变化. 这表明发生了一系列复杂的缩合及水解过程, 形成的离子按碱性至酸性溶液的顺序排列如下: $[V_2O_7]^{4-}$, $[V_3O_9]^{3-}$, $[V_4O_{12}]^{4-}$, $[HV_{10}O_{28}]^{5-}$ 和 $[H_2V_{10}O_{28}]^{4-}$ (见节 8.7). 应当注意, 随着聚阴离子的增长, 每个 V 原子上的负电荷逐渐减小. 强酸性溶液中 $[VO_2]^+$ 的水合离子(14)呈浅黄色.

与 d 区金属的类似物不同, 非金属氧阴离子在溶液中发生聚合通常得到环状或链状物种. 前面已经提到硅酸盐是重要的聚氧阴离子, 本书将在第 11 章详细作讨论. 聚硅酸盐矿物的例子有如 $MgSiO_3$, 这个化合物中含有以 SiO_3^{2-} 为单元无限长链. 本节以磷酸盐为例说明聚氧阴离子的一些特征.

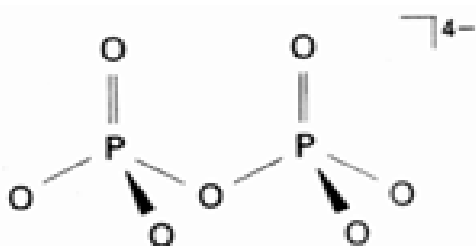
正磷酸根离子 PO_4^{3-} 最简单的聚合反应是:



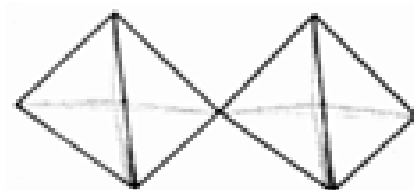
消除水分子的过程中消耗了质子,并使每个P原子上的平均电荷数降至-2.如果用四面体表示磷酸根(4个O原子位于四面体顶角),则二磷酸根离子 $[\text{P}_2\text{O}_7]^{4-}$ (15)可由16来描述.



14 $[\text{VO}_2(\text{OH}_2)_4]^+$



15 $[\text{P}_2\text{O}_7]^{4-}$



16

磷酸可通过固体氧化物 P_4O_{10} 的水解制备,水量不足时先生成化学式为 $[\text{P}_4\text{O}_{12}]^{4-}$ 的偏磷酸根离子(17).然而这仅是许多反应中最简单的一个反应,柱色谱法分离P()氧化物的水解产物表明存在1至9个P原子的链状物种.图5.9示出了一个二维纸色谱,上部的点迹属于线形聚合物,下部的属于环状聚合物. $n=10\sim 50$ 的 P_n 链状聚合物的混合物可以离析出来,这种无定形玻璃与硅酸盐和硼酸盐玻璃相类似.

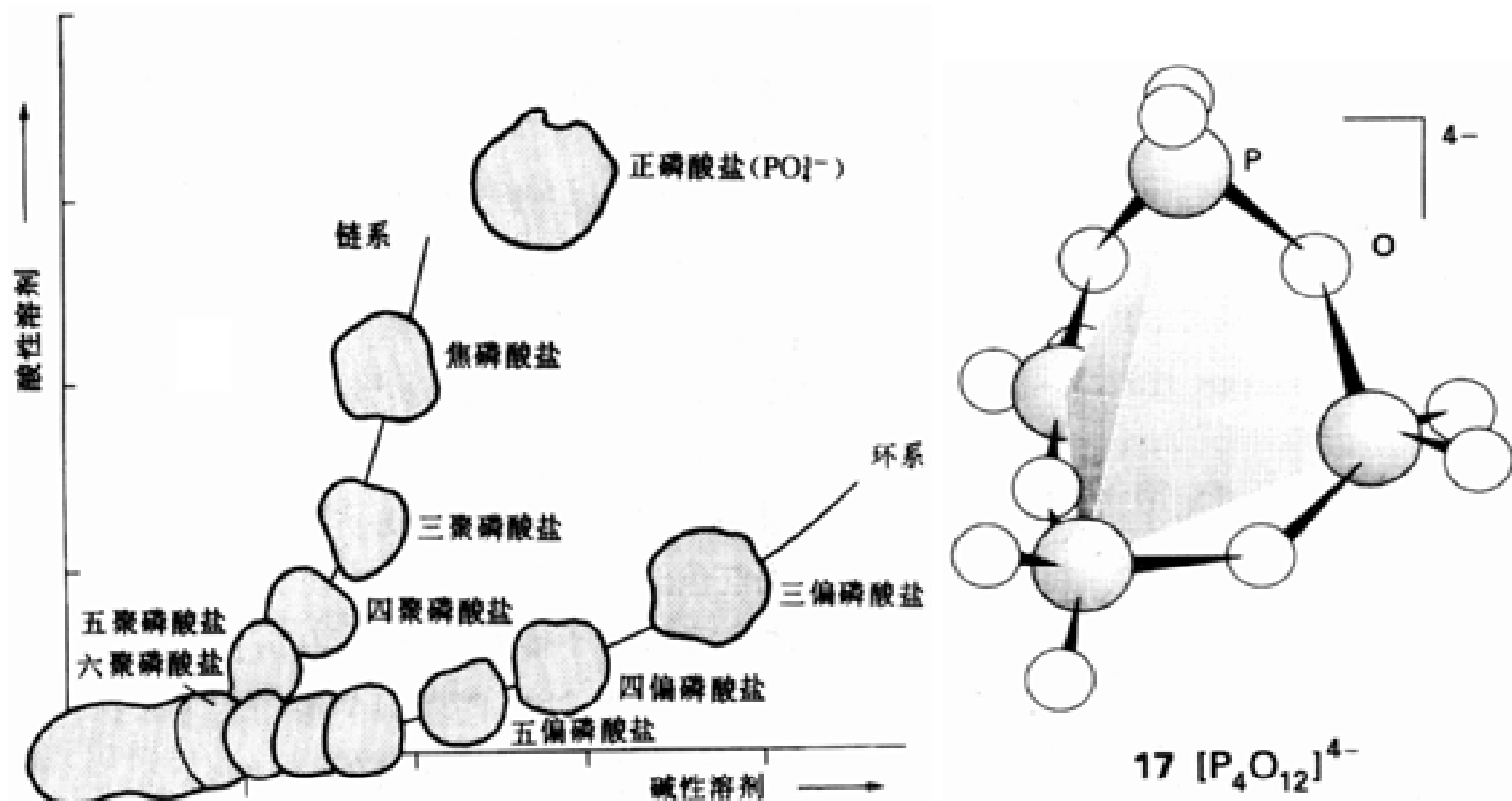


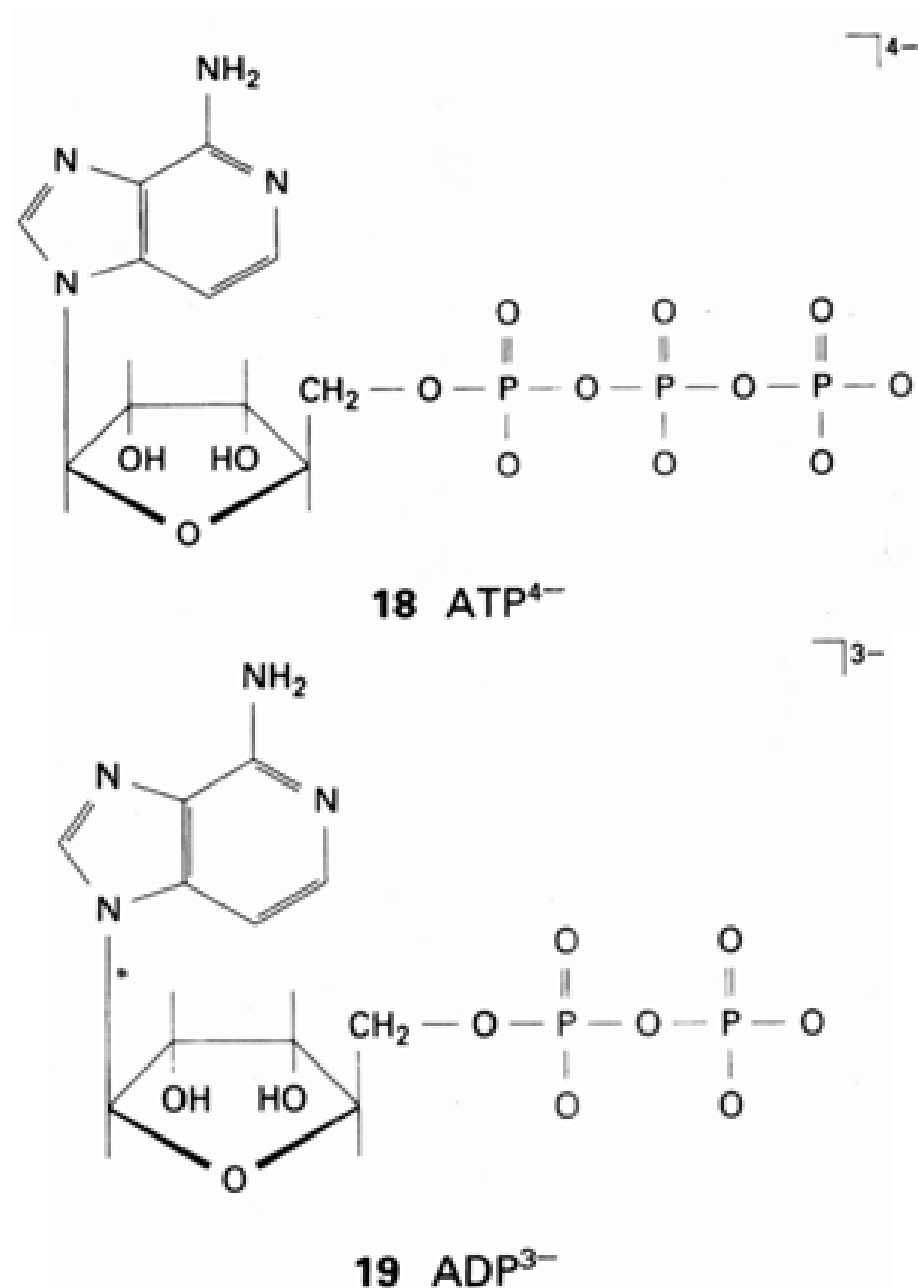
图 5.9 通过缩聚反应形成的一个复杂磷酸盐混合物体系的二维纸色谱. 样品点置于左下端,先用碱性溶剂分离,再用酸性溶剂将链式磷酸盐与环状磷酸盐分开.

本章开始提到聚磷酸盐在生物学上的重要性. $P-O-P$ 键在生理 pH 值(接近 7.4)下易水解, 这种水解过程可用来说明自由能传递机理. 同样, $P-O-P$ 键的形成则是贮存自由能的一种方法. 新陈代谢中能量交换的关键步骤是 ATP (18) 水解为 ADP (19):



$$pH = 7.4 \text{ 时: } G = -41 \text{ kJ mol}^{-1}$$

而新陈代谢中能量贮存则取决于由 ADP 转化为 ATP 的过程.



Lewis 酸碱的定义

B r nsted 酸碱的核心概念涉及物种间的质子转移. 虽然它比其以往的酸碱理论更全面, 但却无法对具有类似特征却不涉及质子转移的物质间的反应作解释. 这一缺点在 B r nsted 概念提出的同年由 G .N .Lew is 提出的另一个概括性更强的酸碱概念所弥补, 但后者直到 1930 年代才开始产生影响.

Lewis 酸和 Lewis 碱分别是指可作为电子对接受体和电子给予体的物质, 各自用 A 和 :B 表示 (常略去可能存在的其余孤对电子). Lew is 酸碱之间的基本反应是形成配合物 $A-B$ 的反应, 其中 A 和 :B 通过共用由碱提供的电子对结合在一起. 需要指出, Lew is 概念中的酸性和碱性这

两个术语只用于讨论与平衡有关的性质。

5.9 Lewis 酸碱的实例

质子能够加合电子对,所以是 Lewis 酸.任何 Brønsted 酸因能提供质子而显 Lewis 酸性.由于质子接受体同时也是电子对给予体,因而所有的 Brønsted 碱都是 Lewis 碱.这就是说,本章前几节的内容可看作是 Lewis 概念的一种特例.然而,由于 Lewis 定义并未限定只涉及质子转移,能归入 Lewis 酸碱的物质范围要比能归入 Brønsted 酸碱的物质范围大得多.

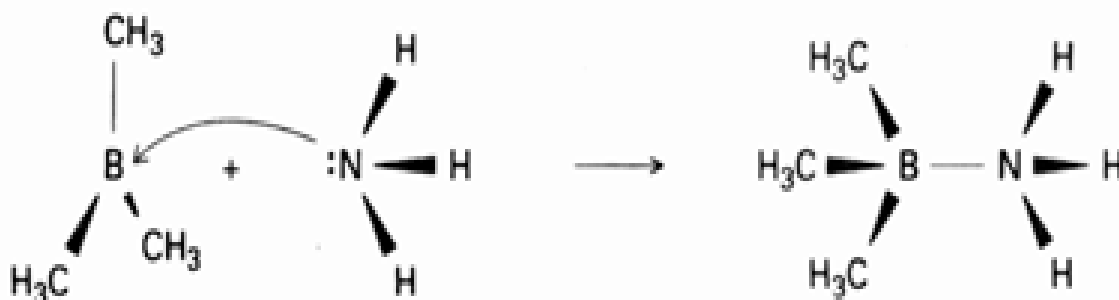
后面讨论中将会遇到 Lewis 酸的许多实例,但首先应注意以下几种情况:

1. 金属阳离子可以接受碱的电子对而成键.

例如 Co^{2+} 离子的水合作用:阳离子 Co^{2+} 是 Lewis 酸, H_2O 分子是 Lewis 碱, H_2O 中氧原子的孤对给予中心阳离子生成 $[\text{Co}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$.这方面的内容将在第 6 章详细作介绍.在此提醒读者注意作为酸的阳离子与碱的电子相互作用形成的配合物,例如 Ag^+ 离子与苯分子形成的配合物(20).

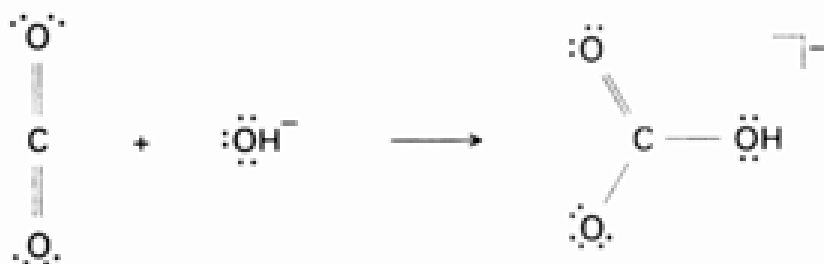
2. 未满足八隅体结构的分子可通过接受电子对达到八隅体结构.

例如 $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ 能接受 NH_3 和其他给予体的孤对电子,所以是 Lewis 酸.



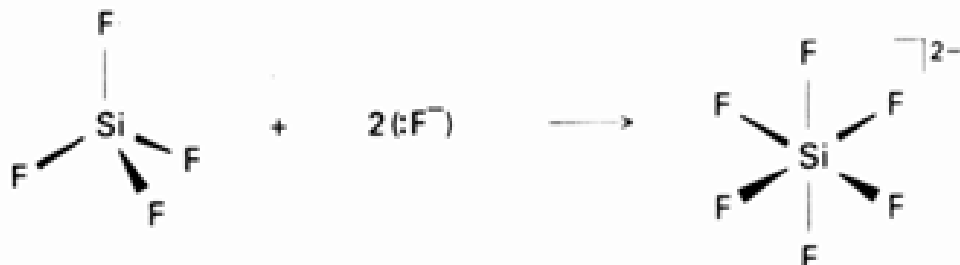
3. 满足八隅体结构的分子或离子可通过价层电子重排而接受外加电子对.

例如 CO_2 能接受 OH^- 离子中 O 原子上的孤对电子形成 HCO_3^- , 因而是个 Lewis 酸.



4. 分子或离子可通过扩展其八隅体结构(或本身足够大)而接受电子对.

例如两个 F^- 离子(Lewis 碱)与 SiF_4 (酸)结合形成配合物 $[\text{SiF}_6]^{2-}$.

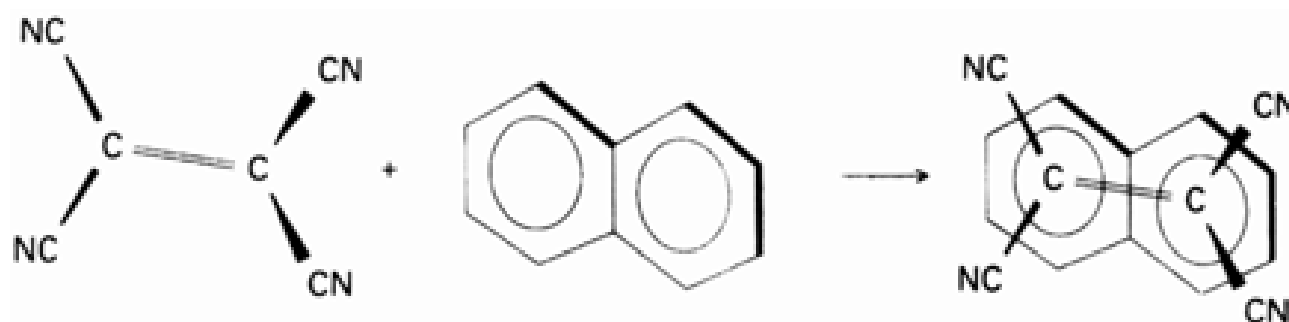


5. 闭合壳层的分子可使用它的一个反键分子轨道容纳外来电子对.

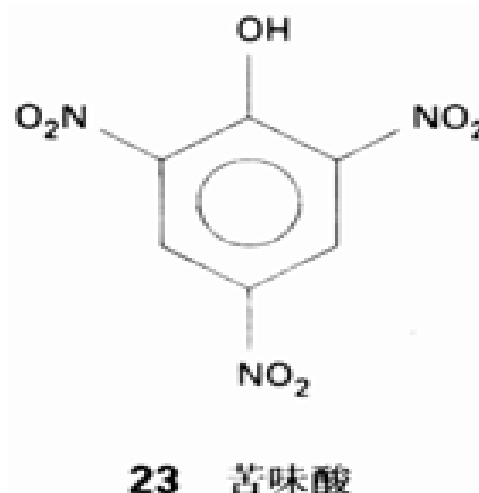
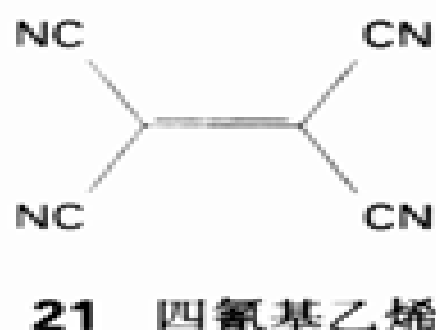
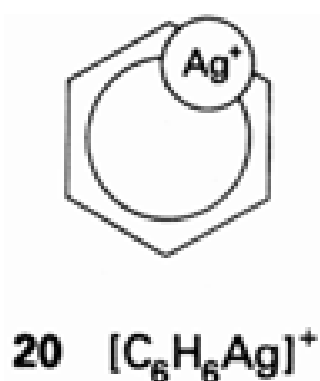
在反应速率的研究中(节 6.8)将电子对给予体和电子对接受体分别叫亲核试剂和亲电试剂.

Brønsted 酸 HA 是 Lewis 酸(H^+)和 Lewis 碱(A^-)形成的配合物,这就是为什么我们说 Brønsted 酸“显示 Lewis 酸性”而不说 Brønsted 酸“是”一种 Lewis 酸的原因.

例如四氰基乙烯(TCNE, 21)的 π^* 轨道能接受一对孤对电子, 因此是个酸.



酸的另两个例子是四氰基亚二甲苯(22)和苦味酸(23).



例题 5.5 识别 Lewis 酸和碱

题目 指出下列反应中的 Lewis 酸和碱:

- (a) $\text{BrF}_3 + \text{F}^- \longrightarrow [\text{BrF}_4]^-$
 (b) $(\text{CH}_3)_2\text{CO} + \text{I}_2 \longrightarrow (\text{CH}_3)_2\text{CO} \cdot \text{I}_2$
 (c) $\text{KH} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{KOH} + \text{H}_2$

答案 (a) 酸(BrF_3)与碱(F^-)加合; (b) 丙酮是碱而 I_2 是酸, 前者将 O 上的一对孤对电子投入 I_2 分子的空反键轨道中; (c) 离子型氢化物(KH)提供碱(H^-)与水中的酸(H^+)结合形成 H_2 和 KOH . 固态 KOH 可看作由碱(OH^-)与非常弱的酸(K^+)形成的化合物.

自测题 5.5 指出下列反应中的酸与碱:

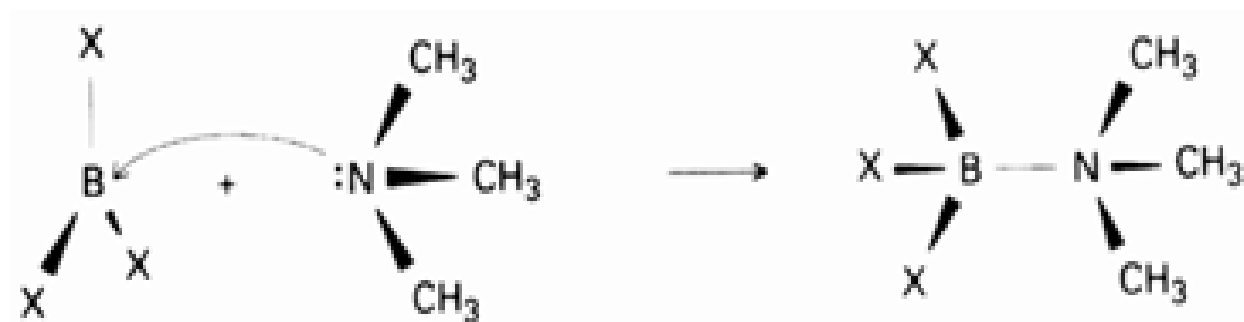
- (a) $\text{FeCl}_3 + \text{Cl}^- \longrightarrow [\text{FeCl}_4]^-$
 (b) $\text{I}^- + \text{I}_2 \longrightarrow \text{I}_3^-$
 (c) $[\text{SnCl}_3]^- + (\text{CO})_5\text{MnCl} \longrightarrow (\text{CO})_5\text{Mn} \cdot \text{SnCl}_3 + \text{Cl}^-$

所有 Brønsted 碱都是 Lewis 碱, 第 6 章将会遇到的配合物中金属离子是 Lewis 酸而配位体

是路易斯碱.在那里将会提供许多实例并描述某些周期性变化趋势,本章后一部分主要介绍 p 区元素的 Lewis 酸.

5.10 硼族和碳族的 Lewis 酸

B 和 Al 的卤化物是最常见的 Lewis 酸.平面结构的 BX_3 和 AlX_3 分子未完成八隅体,垂直于分子平面的空 p 轨道(24)能接受 Lewis 碱的孤对:



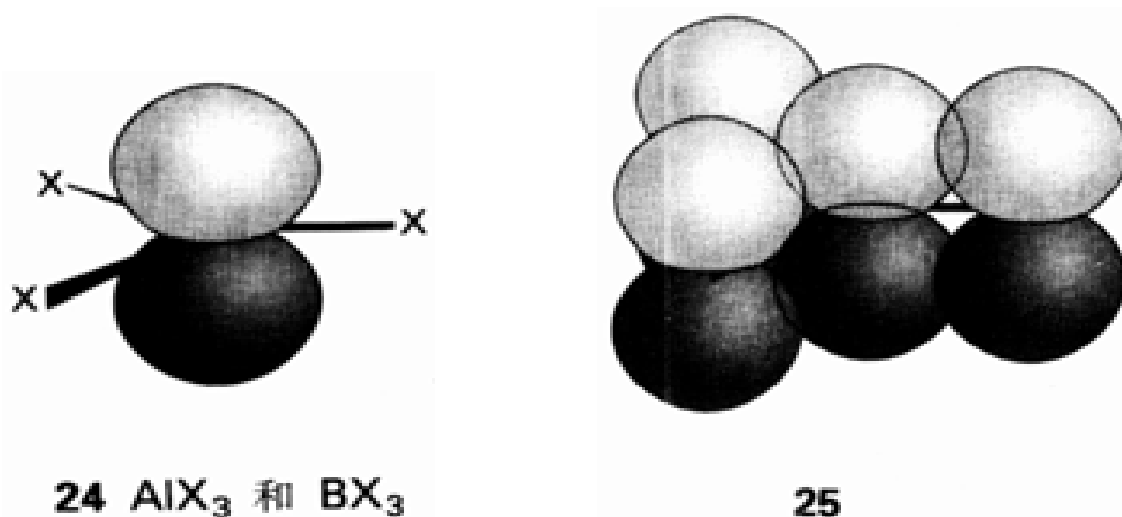
平面结构的分子形成配合物后转变为锥形.

5.10.1 硼的卤化物

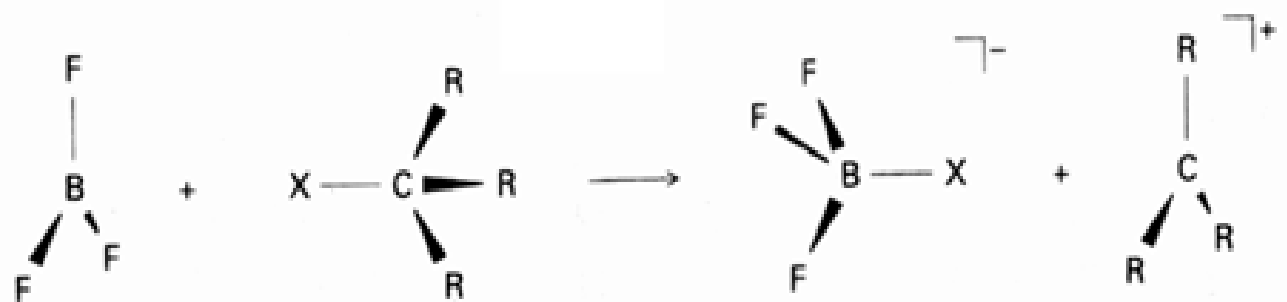
BX_3 形成的配合物的稳定性顺序是:



这一顺序与根据卤素相对电负性判断的顺序相反:F 的吸电子能力最强,似乎应该是 BF_3 中的 B 原子最缺电子而酸性最强.如果注意到 BX_3 分子中的卤素原子能与空的 B 2p 轨道(25)形成 π 键这一事实,就不难解释上述矛盾.形成配合物必须破坏这种 π 键从而使接受体轨道摆脱束缚.从某种意义上讲,配合物的形成反应也是一种置换反应(节 5.13),即与空轨道形成 π 键的卤素(碱)被外来碱(胺)所置换.F 原子半径小,与 B 2p 轨道形成 π 键的能力最强(第 2 周期元素的 p - p 成键作用通常都是最强的),因而 BF_3 分子受胺进攻形成配合物时 π 键最不易被破坏.



三氟化硼广泛用作工业过程的催化剂,这是因为它能拉开键合于碳原子上的碱而产生正碳离子:

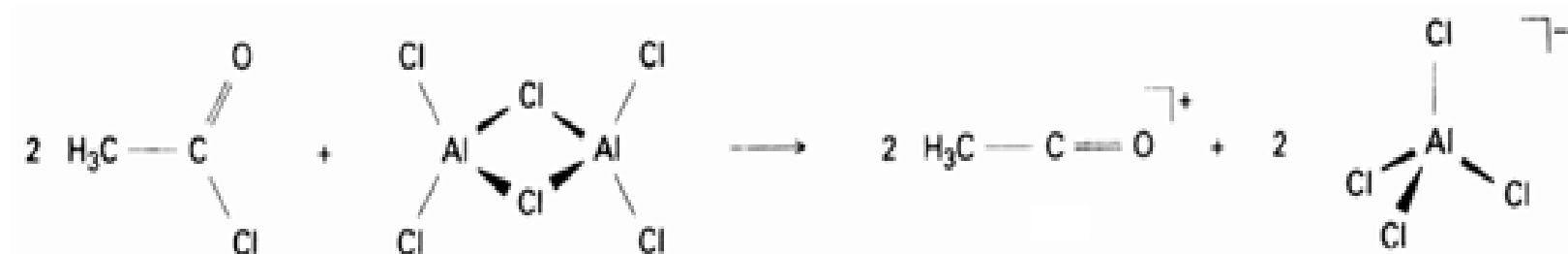


BF_3 为气体,通常使用其乙醚溶液.其实 BF_3 在乙醚中的溶解作用也是 Lewis 酸性的一种反映,它通过溶剂分子中 O 原子上的孤对形成配合物.

5.10.2 铝的卤化物

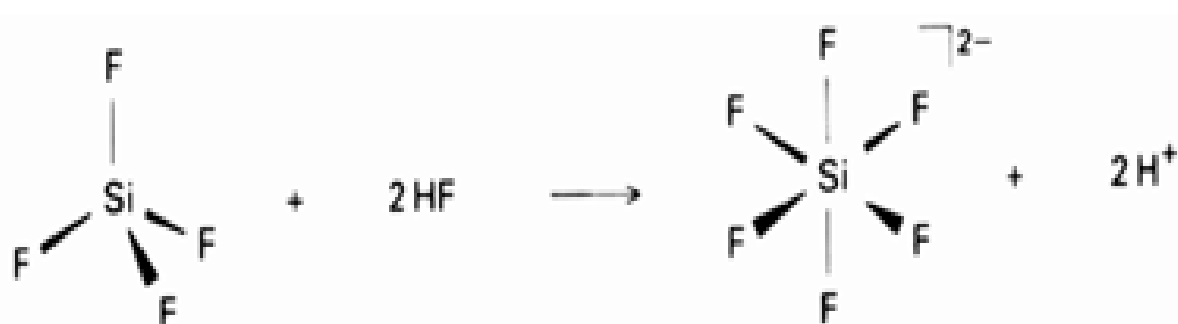
与硼的卤化物不同,铝的卤化物在气相时为二聚体.例如,蒸气状态氯化铝的化学式为 Al_2Cl_6 (26).发生二聚作用的倾向说明:相对于第 2 周期而言,第 3 周期元素 p 轨道参与成键的倾向减弱. Al_2Cl_6 是个“自身酸碱配合物”,每个 Al 原子对键合于另一 Al 原子上的 Cl 原子而言是个酸.

三氯化铝在有机反应中广泛用作 Lewis 酸催化剂,例如 Friedel-Crafts 烷基化反应(在芳环上引入 R 基)和酰基化反应(引入 RCO 基):

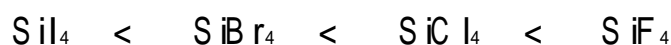


5.10.3 硅和锡的配合物

与碳不同的是, Si 能扩展其八隅体配位层(或因本身足够大)而形成超价:



F^- 是 Lewis 碱,能借助于质子把与 Si 键合的 O^{2-} 置换掉,氢氟酸对玻璃(SiO_2)的腐蚀作用正是基于这种置换. SiX_4 的酸性变化趋势与 BX_3 正相反:



即酸性随卤素吸电子能力由 I 至 F 增加而增强.在配位数大于 4 的 Si 配合物中,配位数 6 (如 $[\text{SiF}_6]^{2-}$) 并非唯一的配位方式.例如 $\text{C}_6\text{H}_5\text{—Si(—OC}_6\text{H}_4\text{O—)}_2$ 是 5 配位三角双锥构型 (27).

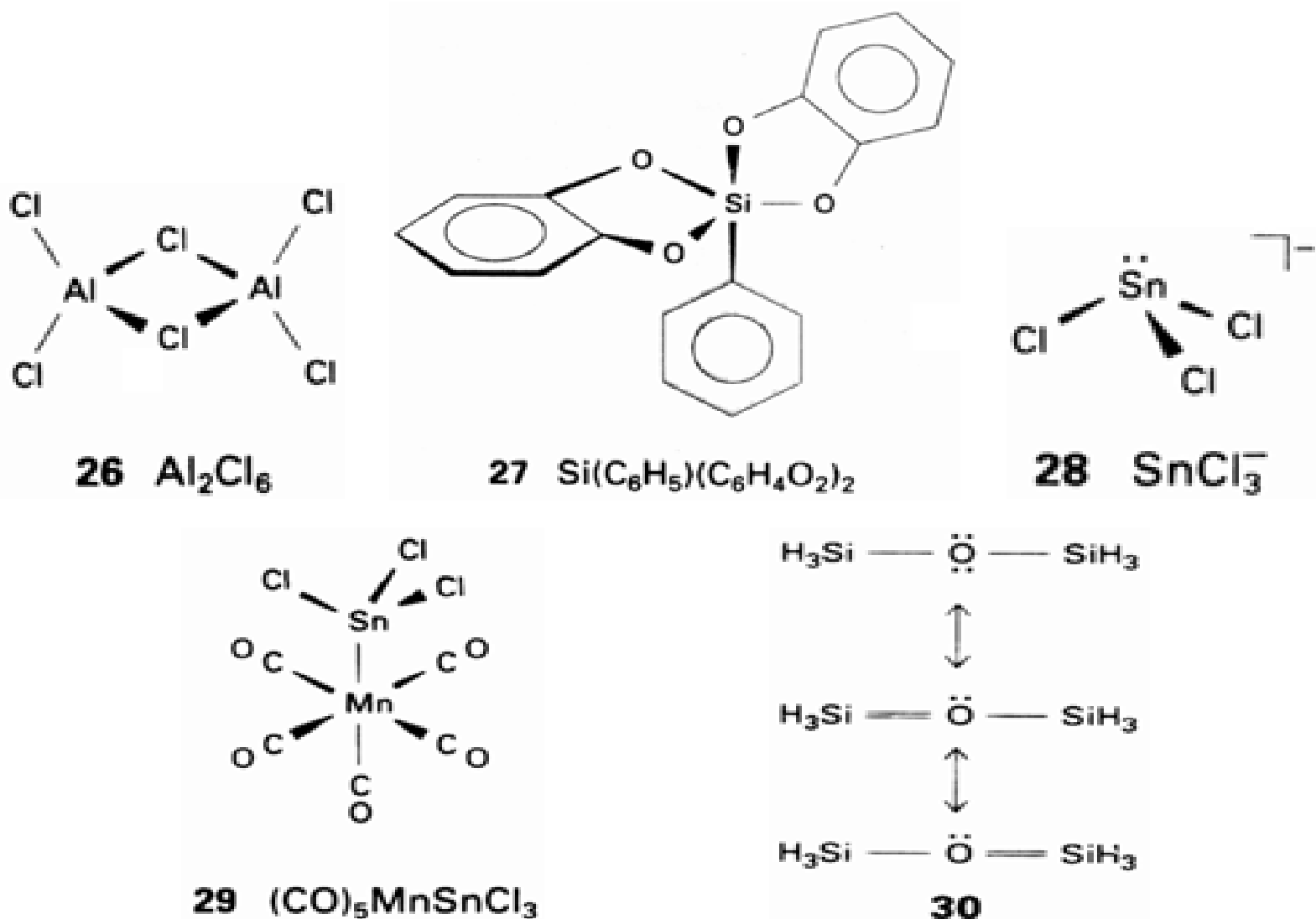
氯化锡()既是 Lewis 酸又是 Lewis 碱,作为酸时与 Cl^- 离子加合形成 $[\text{SnCl}_5]^-$ (28).该配合物含一孤对,有时将其写作 SnCl_5 . SnCl_5 作为碱可形成金属-金属键,例如配合物 $(\text{CO})_5\text{Mn—SnCl}_5$ (29) 中的金属-金属键.这是无机化学中十分引人注目的一类化合物,读者将会在第 8 章看到这一点.

例题 5.6 判断化合物的相对碱性

题目 判断相对 Lewis 碱性: (a) $(\text{H}_3\text{Si})_2\text{O}$ 和 $(\text{H}_3\text{C})_2\text{O}$; (b) $(\text{H}_3\text{Si})_3\text{N}$ 和 $(\text{H}_3\text{C})_3\text{N}$

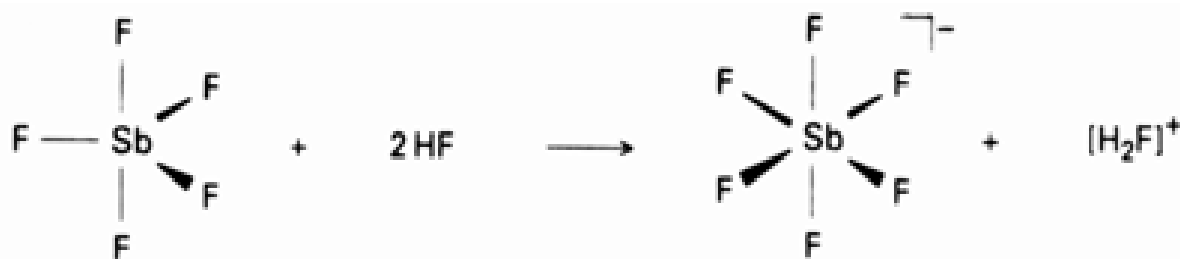
答案 如果 O 或 N 上孤对按 30 所示的方式离域, 二甲硅醚和三甲硅烷基胺应是两对化合物中的弱 Lewis 碱. 这一判断可由下述事实证实: $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ 与二甲醚和三甲胺容易形成配合物, 而硅的对应配合物则不稳定.

自测题 5.6 如果 Si 与 N 上孤对之间的成键作用较明显, 试判断 $(\text{H}_3\text{Si})_3\text{N}$ 和 $(\text{H}_3\text{C})_3\text{N}$ 在结构上会有什么不同?



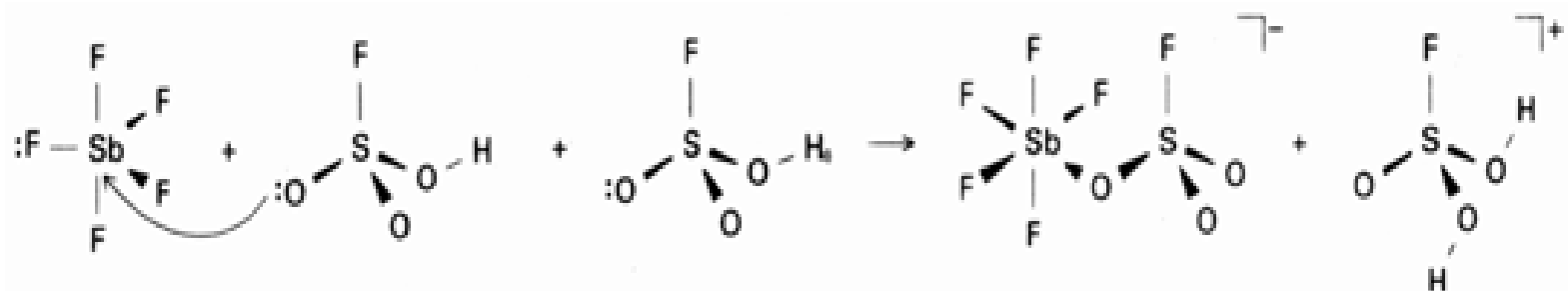
5.11 氮族和氧族的 Lewis 酸

氮族 (15/ 族) 的较重元素形成一些最重要的 Lewis 酸, 其中以 SbF_5 研究得最广泛. SbF_5 被用来产生一些最强的 Brønsted 酸, 如下述反应:

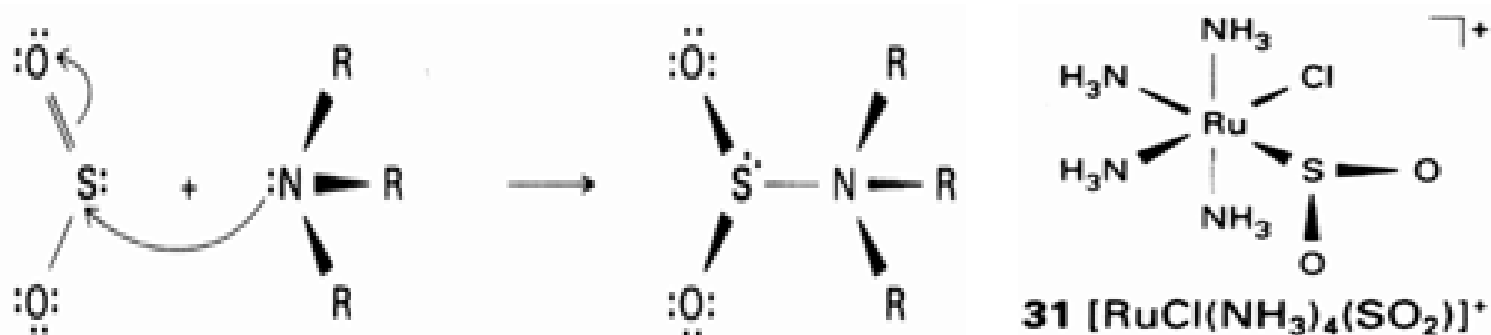


将 SbF_5 溶于 HSO_3F 和 SO_3 组成的混合物中产生超酸, 之所以称为超酸是因为它几乎能使所有的有机化合物质子化. 诸多反应中最简单的一个反应是:

产物中质子化的氟磺酸是个强 Brønsted 酸.

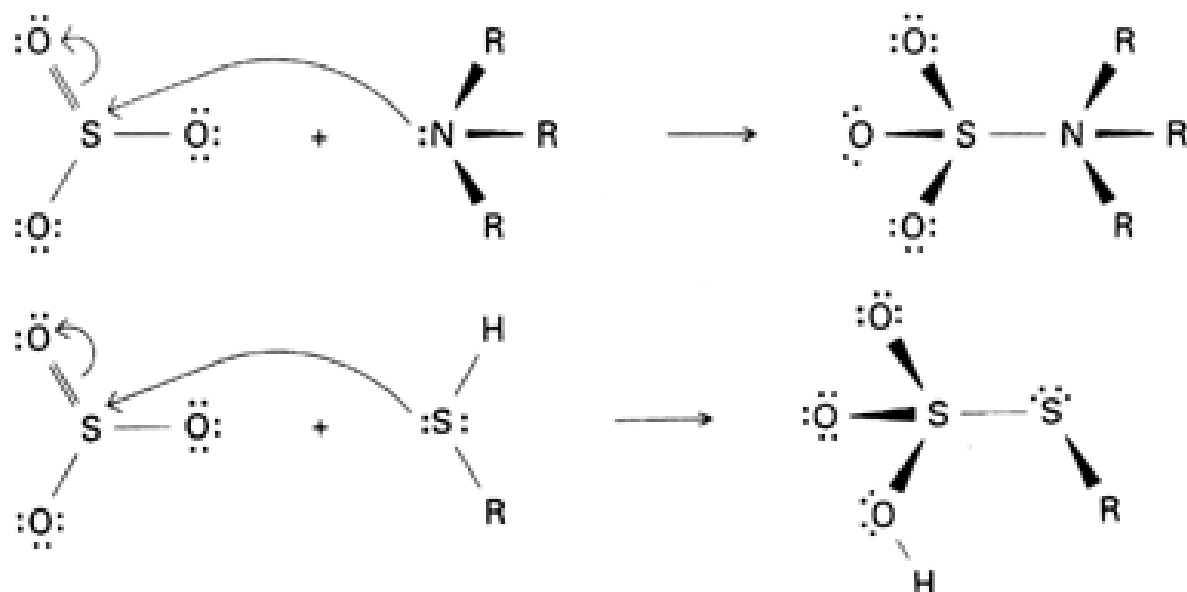


二氧化硫既是 Lewis 酸又是 Lewis 碱. 作为酸时 S 原子充当接受体, 其酸性较弱:

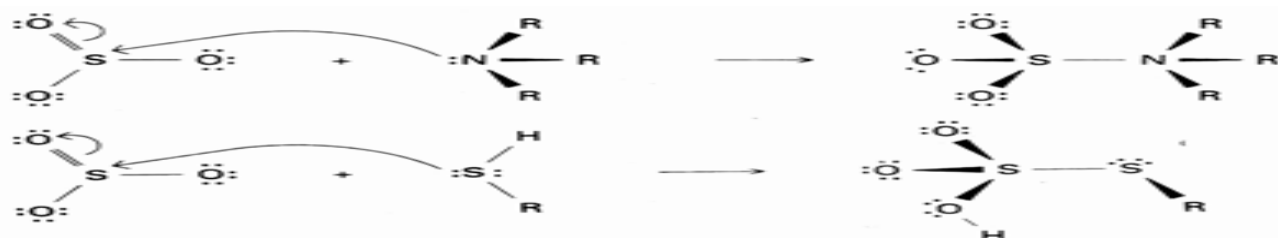


作为碱时 SO_2 能将 S 原子或 O 原子上的孤对电子提供给某种合适的酸分子, 因而是个两可碱. SO_2 与 SbF_5 形成配合物时以 O 原子相结合, 而与 $\text{Ru}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}$ 结合时则以 S 原子充当给予体 (31).

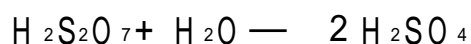
三氧化硫是个强 Lewis 酸, 而其 Lewis 碱性 (O 原子为给予体) 非常弱. 它的酸性可由下列反应作说明:



SO_3 与水生成 H_2SO_4 的反应为一强放热反应, 因而 H_2SO_4 生产过程中需要从反应体系中移去放出的大量热. 这一问题也是利用 SO_3 的 Lewis 酸性解决的. 先将 SO_3 溶于硫酸得到所谓的发烟硫酸 (该反应事实上为配合物形成反应):



所得的配合物发生水解得 H_2SO_4 :

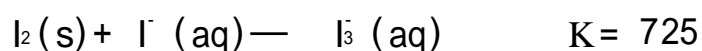


5.12 卤素 Lewis 酸

双原子卤素分子(特别是 I_2 和 Br_2)显示的 Lewis 酸性非常有趣。 I_2 在气态、固态和非极性溶剂(如 $CHCl_3$)中呈紫色,而在水、丙酮或乙醇(均为 Lewis 碱)溶液中呈棕色。如果 $CHCl_3$ 中含有外加的给予体分子如 $(CH_3)_2CO$, I_2 溶于其中后得到的可见光谱、紫外光谱和红外光谱均给出形成 1:1 配合物的明确证据。颜色的改变是因为后面几种溶剂中 O 原子的孤对电子与卤素分子的低能 σ^* 轨道相互作用形成的溶剂-溶质配合物具有较强的光吸收。

Br_2 和 I_2 的强可见吸收光谱产生于满轨道向低能级未满轨道的跃迁。这一事实暗示其空轨道的能级可能很低,从而在形成 Lewis 酸碱配合物时可用作接受体轨道。 Br_2 与丙酮羰基的作用示于图 5.10,其中也标出了与配合物吸收带相对应的跃迁。电子跃迁的起始轨道主要是碱(丙酮)的孤对轨道,而接受跃迁电子的轨道则主要是酸(二卤素分子)的 LUMO。作为一级近似,可以认为跃迁过程中电子由碱移至酸,即所谓的电荷转移跃迁。

三碘离子 (I_3^-) 是卤素酸 (I_2) 与卤素碱 (I^-) 形成的配合物,这一过程能使碘溶于水而用作滴定试剂:



I_3^- 是一种多卤离子,对多卤离子的详尽介绍参见节 13.5。

Lewis 酸碱反应

本节先介绍 Lewis 酸碱反应的类型,接着讨论酸与碱之间相互作用的强度以确定反应进行的驱动力。

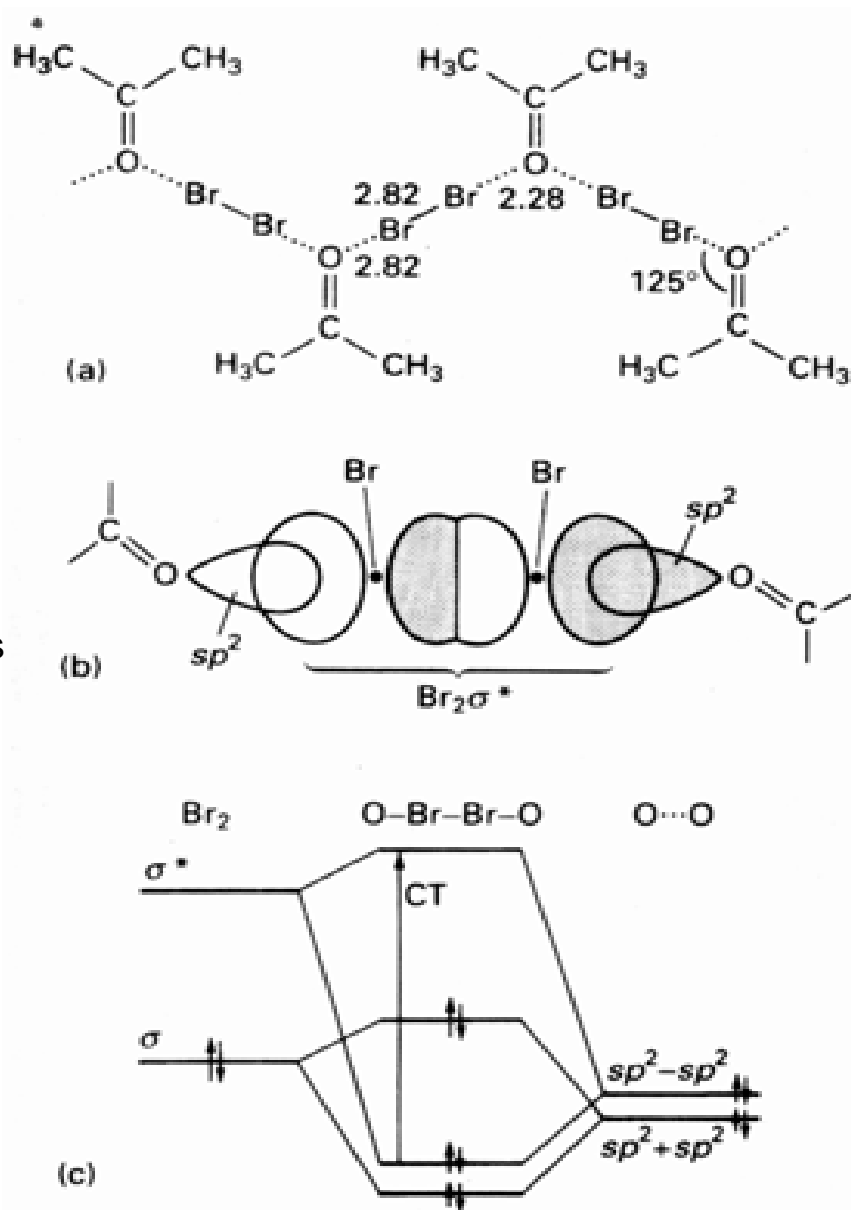
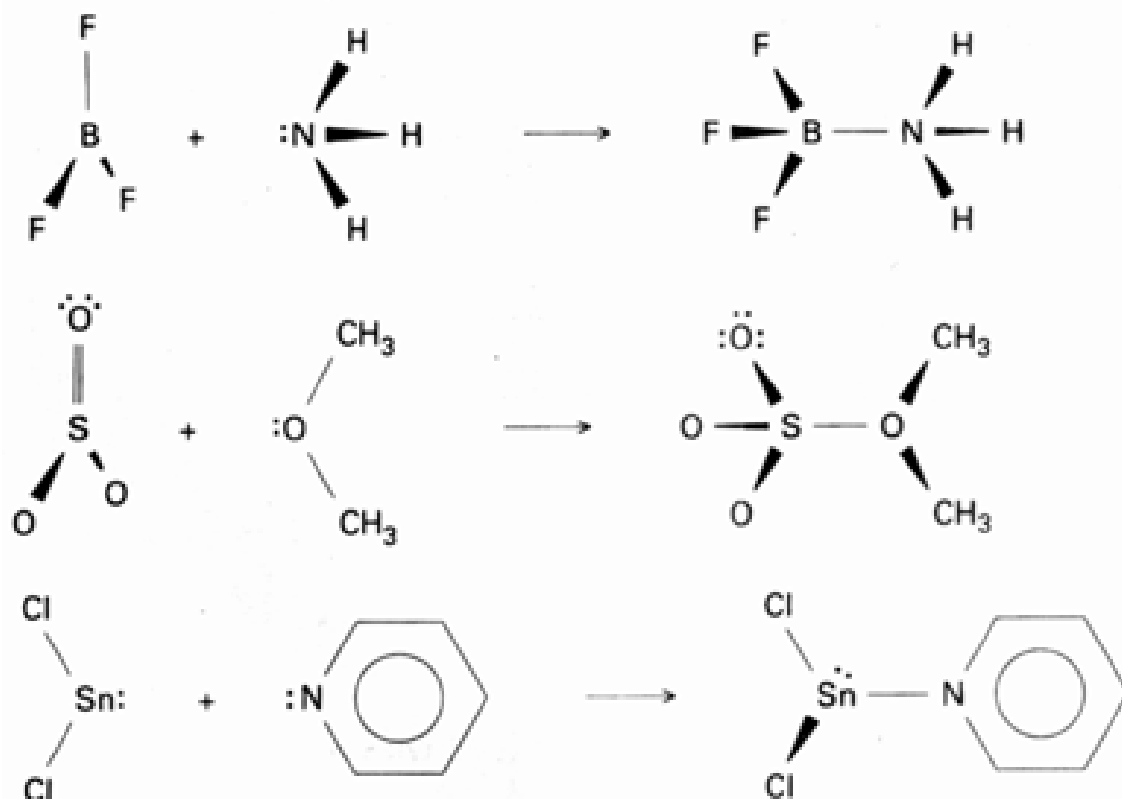


图 5.10 (a) X 射线衍射证实了的 $(CH_3)_2CO \cdot Br_2$ 的结构; (b) 形成配合物时所涉及的轨道重叠; (c) 相关的分子轨道能级图(局部): 一方为 Br_2 的 σ 和 σ^* 轨道; 另一方为两个 O 原子 sp^2 轨道的对称匹配组合, 近紫外区的给体-受体电荷转移跃迁标记为 CT。

这些配合物曾被叫作“给体-受体配合物”和“电荷转移配合物”,但将它们与人们所熟知的 Lewis 酸碱配合物区分开来则是人为的。目前文献中这些术语可互换使用。

5.13 反应的基本类型

气相中最简单的 Lewis 酸碱反应是配合物(或加合物)的形成反应,下面是三个实例:



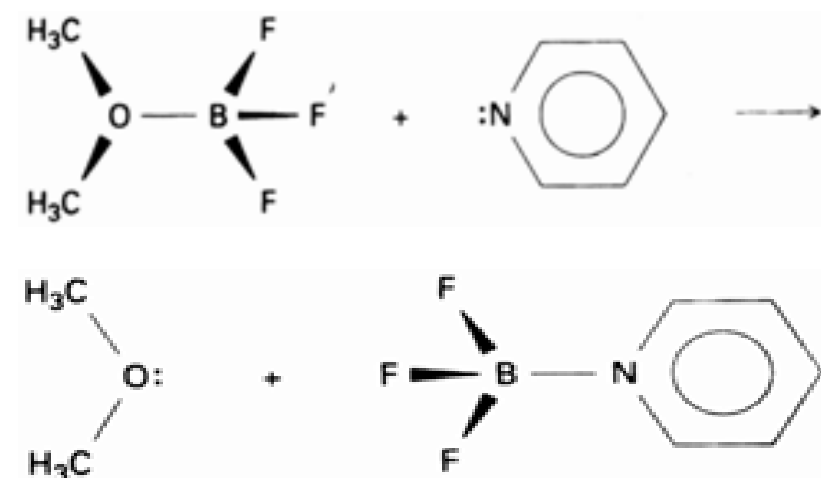
由于三个反应中涉及到的 Lewis 酸和碱在气相或不与它们形成配合物的溶剂中各自都能独立稳定存在,因而容易通过实验进行研究.图 5.11 示出涉及 Lewis 酸碱配合物成键作用的轨道间相互作用.配合物形成过程的放热效应与下述事实有关:碱提供的两个电子分布在新形成的成键轨道上而让新形成的反键轨道空置.

5.13.1 置换反应

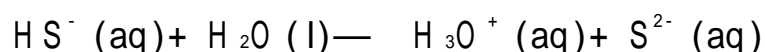
一种 Lewis 碱被另一 Lewis 碱的置换用下列通式表示:



例如:



所有的 Brønsted 质子转移反应都属于此种类型,例如:



反应中 H_2O (Lewis 碱) 将 S^{2-} (Lewis 碱) 从它与酸 (H^+) 形成的配合物中置换出来. Lewis 酸置换 Lewis 酸的反应也能发生,例如:

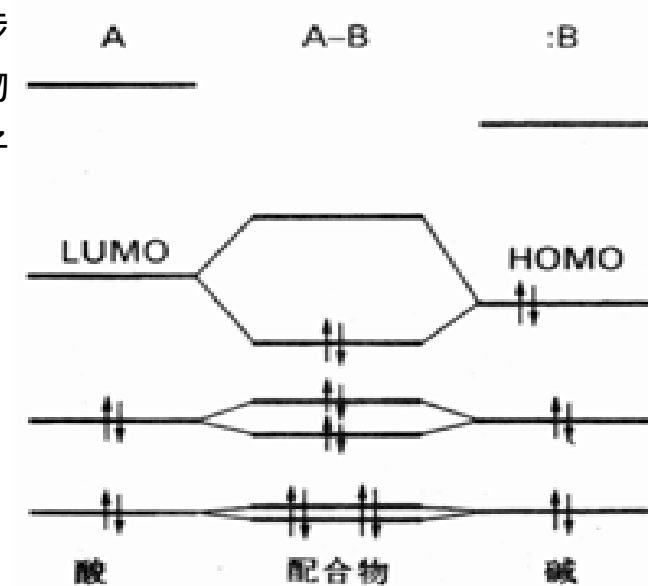
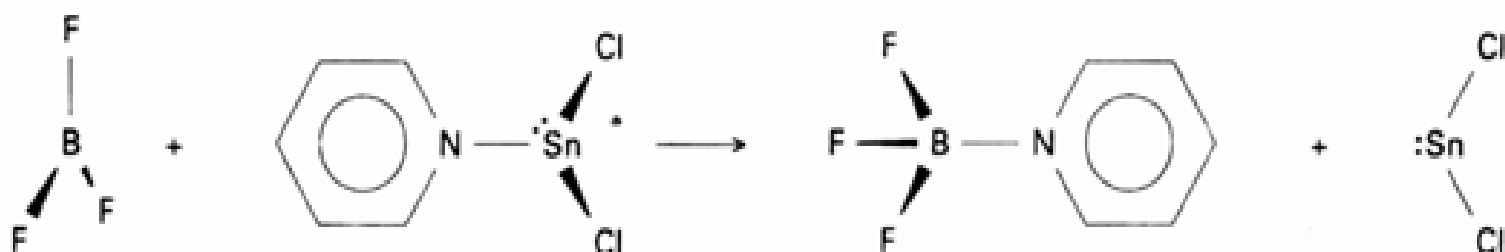


图 5.11 Lewis 酸 A 及碱 B 形成配合物时前线轨道间相互作用的定域分子轨道图



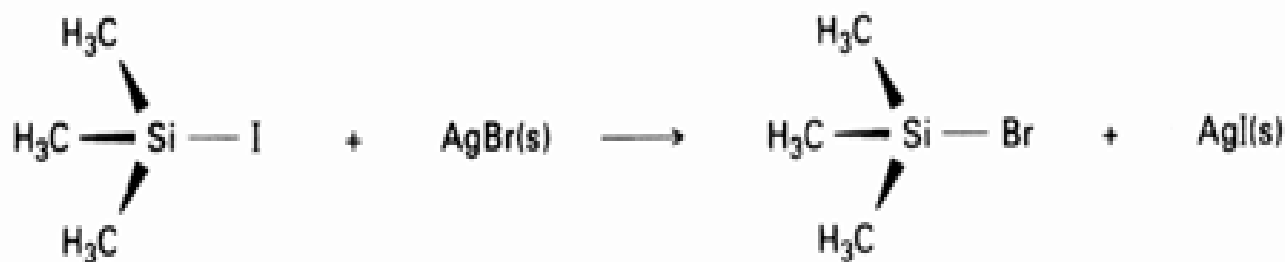
d 区金属配合物的置换反应(一个配位体被另一配位体置换)通常叫取代反应。

5.13.2 复分解反应

复分解反应即配体的交换反应:



反应中酸 A 对 B 的抽出作用有助于 B 对碱 B' 的置换。例如:



碱 Br^- 置换出碱 I^- , 后者被 Ag^+ 离子(酸)从配合物 Me_3SiI 中抽出。

5.14 软硬酸碱

质子(H^+)是讨论 Br nsted 酸碱强度时关键的电子对接受体。Lew is 理论中面临多种多样的接受体,因而必须考虑影响强度的多种因素。讨论非质子酸时人们发现许多物种(如 Al^{3+} 、 Cr^{3+} 和 BF_3)对碱的亲合力顺序与质子对碱的亲合力顺序相似,然而另一些酸(如 Hg^{2+})则观察到不同的顺序。

5.14.1 酸和碱的分类

如果考虑整个周期表范围内元素的酸碱反应,至少可将物质分为“软”、“硬”酸碱两大类。这种分类法是由 R. G. Pearson 提出的,实际上是对 A rland, Chatt 和 Davis 原先命名为“a 类”和“b 类”两类性质的一种归纳和重新命名。“a 类”和“b 类”的区别在于它们与卤素离子(碱)形成配合物所表现出的相反的强度顺序(通过 K_f 测量):

a 类 键强度顺序为: $I^- < Br^- < Cl^- < F^-$

b 类 键强度顺序为: $F^- < Cl^- < Br^- < I^-$

图 5.12 示出 K_f (配合物的形成常数)随不同卤离子碱的变化趋势。当酸为 Hg^{2+} 时自 F^- 至 I^- K_f 值急剧增大,表明 Hg^{2+} 属 b 类即软酸。当酸为 Pb^{2+} 时 K_f 值增加得不是那么快,但仍具有相同的变化趋势,表明 Pb^{2+} 是个边界软酸。酸为 Zn^{2+} 时的变化趋势与 Hg^{2+} 和 Pb^{2+} 相反,它属于 a 类并被归入边界硬酸。酸为 Al^{3+} 时的变化趋势与 Zn^{2+} 相同但曲线陡度较大因而被归入硬酸。

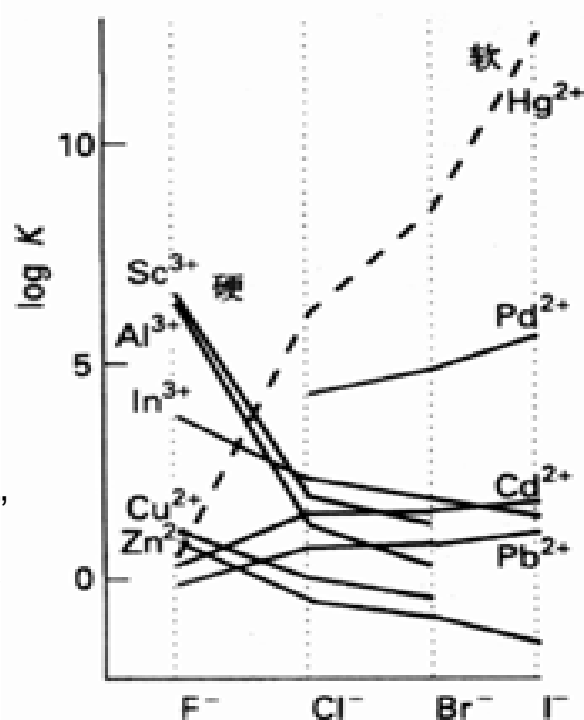


图 5.12 稳定常数的变化趋势和按硬、软、边界酸对阳离子的分类。边界离子(包括边界硬离子和边界软离子)的曲线用灰虚线表示。

引自: J. Burgess, Metal Ions in Solution, Ellis Horwood, Chichester(1988)

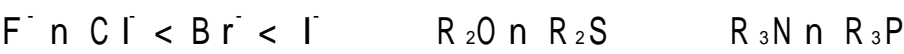
对 Al^{3+} 而言, 离子键合强度随静电参数 (z^2/r) 增加而增加, 符合离子模型成键作用的解释. 对 Hg^{2+} 而言, 离子键合强度随极化率(电子分布对抗扰动的响应度)的增大而增强. 这两种相关性表明硬酸阳离子形成以库仑作用力为主的配合物, 而软酸阳离子形成的配合物具有明显的共价性.

类似的分类法也适用于电中性酸碱分子. 例如酚(Lewis 酸)与 $(C_2H_5)_2O$ 形成的配合物要比与 $(C_2H_5)_2S$ 形成的配合物稳定, 这同 Al^{3+} 更喜欢与 F^- 而不是与 Cl^- 结合的情况相类似. 相反, I_2 (Lewis 酸)与 $(C_2H_5)_2S$ 形成的配合物更稳定. 酚和 Al^{3+} 相似属硬酸, 而 I_2 与 Hg^{2+} 类似属软酸.

一般说来, 硬酸更喜欢与同一族中较轻的碱原子相结合, 与硬酸结合时 K_f 值具有如下顺序:

$F^- \gg Cl^- > Br^-, I^- \quad R_2O \gg R_2S \quad R_3N \gg R_3P$

而软酸却表现出相反的结合趋势, 与软酸结合时 K_f 值的顺序为:



根据硬度的定义不难得出:
硬酸倾向于与硬碱结合
软酸倾向于与软碱结合

用表 5.4 中所归纳的分类讨论酸碱反应时记住这两条规则不无益处.

表 5.4 Lewis 酸碱的分类*

	硬	交界	软
酸	H^+, Li^+, Na^+, K^+ $Be^{2+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}$ $Cr^{2+}, Cr^{3+}, Al^{3+}$ SO_3, BF_3	$Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}$ $Cu^{2+}, Zn^{2+}, Pb^{2+}$ SO_2, BBr_3	$Cu^+, Ag^+, Au^+, Tl^+, Hg^+$ $Pd^{2+}, Cd^{2+}, Pt^{2+}, Hg^{2+}$ BH_3
碱	F^-, OH^-, H_2O, NH_3 $CO_3^{2-}, NO_3^-, O^{2-}$ $SO_4^{2-}, PO_4^{3-}, ClO_4^-$	NO_2^-, SO_3^{2-}, Br^- N_3^-, N_2 C_6H_5N, SCN^-	H^-, R^-, CN^-, CO, I^- SCN^-, R_3P, C_6H_6 R_2S

* 以黑体表示的元素符号为键合原子.

5.14.2 硬度的解释

硬酸和硬碱通常用离子间(或偶极间)的相互作用来描述. 软酸和软碱易极化, 它们之间的结合含有更多的共价成分. 节 1.13 中讲过单原子硬酸和硬碱前线轨道的分离能比较大, 而单原子软酸和软碱前线轨道的分离能比较小. 分子硬软度也用类似方法作说明: 前线分子轨道分离能较小的情况下(图 5.13)电子排布易受外场(可能产生于邻近离子)扰动的影响, 因而分子为软分子; 分离能大的情况下即使受到较强扰动电子也难发生重排. 硬酸不具有低能级 LUMO, 而硬碱却具有低能级的 HOMO. 由于电子结构几乎不受扰动, 它们之间的相互作用主要为静电作用. 相反, 软酸碱对的 LUMO 和 HOMO 能发生较大程度重排从而形成共价键.

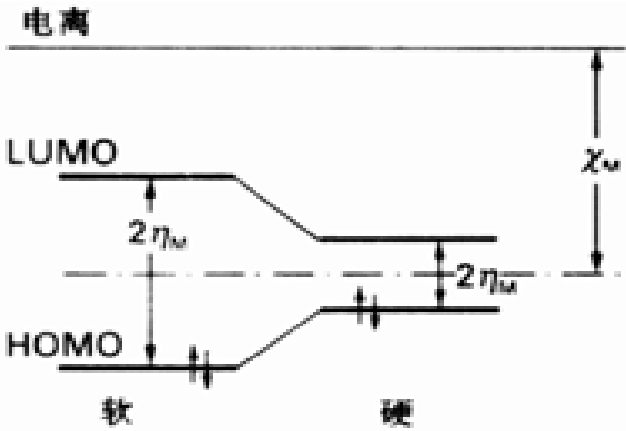


图 5.13 分子前线轨道分离能与分子硬度 η 的关系. 两种分子的绝对分子电负性 χ_w 相同.

尽管用前线分子轨道对硬度所作的解释既简单又明

确,但绝不能忘记:除 A - B 键的强度这一因素外,对配合物生成自由能的贡献还来自其他方面.例如:

1. 酸和碱的取代基重排,这种重排对配合物的形成而言可能是必不可少的;
2. 酸和碱上取代基的空间排斥作用;
3. 酸、碱以及配合物在溶液中的相对溶剂化能.

后面将会看到这些因素明显地影响反应结果.

5.14.3 硬度概念在化学上的应用

硬度和软度概念有助于说明无机化学的许多事实.例如,“硬酸亲硬碱、软酸亲软碱”的规律被用来解释与地球构造有关的 Goldschmidt 分类.亲岩元素(包括硬酸如 Li^+ 、 Mg^{2+} 、 Ti^{4+} 、 Al^{3+} 、 Cr^{3+} 等)在地壳中主要以硅酸盐矿物存在,它们在矿物中与硬碱 O^{2-} 相结合.亲硫元素(包括软酸如 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Sb^{3+} 、 Bi^{3+} 等)主要与软碱 S^{2-} (或 Se^{2-} 、 Te^{2-}) 结合以硫化物(或硒化物、碲化物)矿的形式存在. Zn^{2+} 离子是边界硬酸但却较 Al^{3+} 和 Cr^{3+} 软,故也形成硫化物.

例题 5.7 解释 Goldschmidt 分类

题目 Ni 和 Cu 的常见矿是硫化物矿,而 Al 和 Ca 则分别以氧化物和碳酸盐形式存在.能否用硬度概念对此作解释?

答案 O^{2-} 和 CO_3^{2-} 都是硬碱而 S^{2-} 是软碱,阳离子 Ni^{2+} 和 Cu^{2+} 是比 Al^{3+} 和 Ca^{2+} 软得多的酸.硬亲、硬软亲软的规则可以解释上述现象.

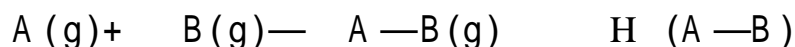
自测题 5.7 在金属 Cd^{2+} 、 Rb^+ 、 Cr^{3+} 、 Pb^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Pd^{2+} 中,哪些可能存在于铝硅酸盐矿中? 哪些可能存在于硫化物矿?

如果分子或离子中能提供电子对的原子多于 1,该分子或离子称作两可碱,例如硫氰根离子 SCN^- . SCN^- 中具有较硬的 N 原子和较软的 S 原子两个结合部位,与硬原子(如 Si)通过 N 结合,与软酸(如低氧化态的金属离子)则通过 S 结合.例如在 $[\text{Pt}(\text{SCN})_4]^{2-}$ 中与 Pt() 结合形成 $\text{Pt}-\text{SCN}$.

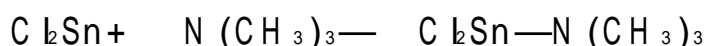
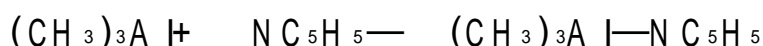
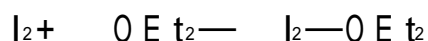
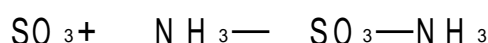
Lewis 观点可用以说明固态和熔盐反应,这些反应往往涉及阴离子碱(如 O^{2-} 、 S^{2-} 、 Cl^-)由一种阳离子酸向另一种阳离子酸的转移.例如 CaO 与 SiO_2 反应生成聚阴离子 $[\text{SiO}_3^{2-}]_n$ 的钙盐,该反应可看作 O^{2-} (碱)从 Ca^{2+} (弱酸)向“ Si^{4+} ”(强酸)的转移.这种模型可用以解释熔渣的形成.铁矿在鼓风炉中被还原生成熔融状态的铁,而熔渣则浮在铁熔体之上.运转中的鼓风炉可看作地球的缩影,按地心-地幔-地壳分层.玻璃和陶瓷制造工艺也涉及类似的熔盐和固态反应,反应过程中碱金属氧化物或氢氧化物的 O^{2-} 离子(碱)转移至硅原子(酸).

5.14.4 热力学酸度参数

代替按软硬分类的另一种重要的处理方法是将电子因素、结构重排因素和空间因素归入一组参数.首先是将下述类型的配合物形成反应的反应焓参数化:



已研究过许多具体反应,下面是几个例子:



人们发现这类反应的标准反应焓可用 Drago-Wayland 方程表示：

$$\Delta H (A-B) / (\text{kJ mol}^{-1}) = E_A E_B + C_A C_B$$

引入的参数 E 和 C 分别代表“静电性”和“共价性”因子，但事实上它们包含了除溶剂化之外的所有因素。表 5.5 所列化合物的参数满足上述方程，其误差小于 $\pm 3 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。读者可从原始文献中找到更多的实例。

表 5.5 某些酸和碱的 Drago-Wayland 参数*

酸	E	C	碱	E	C
五氯化锑	15.1	10.5	丙酮	2.02	4.67
三氟化硼	20.2	3.31	胺	2.78	7.08
碘	2.05	2.05	苯	0.57	1.21
一氯化碘	10.4	1.70	甲硫醚	0.702	15.26
苯酚	8.86	0.904	二甲亚砜	2.76	5.83
二氧化硫	1.88	1.65	甲基胺	2.66	12.0
三氯甲烷	6.18	0.325	对二甲苯	2.23	4.87
三甲苯硼	12.6	3.48	吡啶	2.39	13.10
			三甲基磷	1.72	13.40

* 文献中 E 和 C 给出的 ΔH 单位通常为 kcal mol^{-1} ；本表将其分别乘以 4.184 换算为 kJ mol^{-1} 。

Drago-Wayland 方程十分成功而且十分有用。它给出了 1500 多个酸碱配合物的生成焓，在此基础上还可计算置换反应和复分解反应的反应焓。该方程不仅适用于气相反应，而且适用于非极性、非给予体溶剂中的酸碱反应。其主要缺点是只能用于研究气相或“惰性”溶剂中的物质，这意味着基本上只能应用于研究电中性分子。

5.15 用作溶剂的酸和碱

大多数溶剂或者是电子对给予体，或者是电子对接受体。即溶剂本身或者是 Lewis 碱，或者是 Lewis 酸。溶剂的酸性或碱性在化学上有重要作用（参见补充材料 5.1），它们有助于说明水溶液反应与非水介质反应之间的差别。溶质溶于溶剂时往往先发生置换，后继反应通常也是置换或复分解反应。例如五氟化锑溶于三氟化溴时发生的置换反应为



该反应中 SbF_5 （强 Lewis 酸）将 BrF_3 （较弱的 Lewis 酸）从后者与 F^- 形成的配合物中置换出来。我们可以找到溶剂参与反应的更熟悉的例子，例如 Brønsted 酸可看作质子（ H^+ ）与溶剂分子结合成配合物而存在（如果溶剂为 H_2O ，则配合物为 H_3O^+ ），而反应则可看作酸（即质子）从碱性溶剂分子向另一种碱分子的转移

R. S. Drago, N. Wong, C. Bulgrien, and C. Vogel, *Inorg. Chem.*, 26, 9(1987); R. S. Drago, D. C. Ferris, and N. Wong, *J. Am. Chem. Soc.*, 112, 8953(1990); R. S. Drago, N. Wong, and D. C. Ferris, *J. Am. Chem. Soc.*, 113, 1970(1990).

例题 5.8 用溶剂的 Lewis 碱性对性质作说明

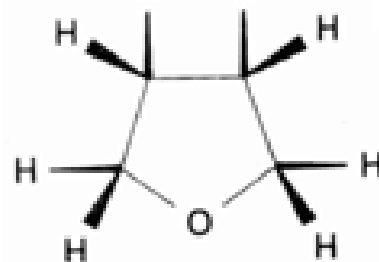
题目 AgClO_4 在苯中的溶解性明显高于在烷烃中的溶解性,试用 Lewis 酸碱性质对此事实作解释.

答案 苯(软碱)的 π 电子可用以与 Ag^+ 离子(软酸)的空轨道形成配合物 $[\text{Ag}-\text{C}_6\text{H}_6]^+$ (参见 20).

自测题 5.8 BF_3 (硬酸)在工业上通常以乙醚 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ (硬碱)溶液的形式使用,试给出 $\text{BF}_3(\text{g})$ 溶于 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ (l)后形成的配合物的结构式.

补充材料 5.1 几种常用的非水溶剂

四氢呋喃 THF (B1)是个非极性环醚(b.p. -66°C),是合成中非常有用的非水溶剂.这个弱硬碱溶剂加金属钠于氮气保护下回流很容易除氧并干燥,合成反应(包括空气敏感化合物的合成反应)完成之后也易通过减压蒸馏从反应混合物中分离.基于这些原因,THF 成为金属有机化合物合成中用得最广的溶剂之一. THF 中的碱性 O 原子可与阳离子配位,这一性质在有些情况下显得很重要.例如制备取代金属羰基化合物 $[\text{M}(\text{CO})_5\text{L}]$ (L = 膦、胺等)的过程中起始物 $[\text{M}(\text{CO})_6]$ 在 THF 溶液中发生光解生成 $[\text{M}(\text{CO})_5(\text{THF})]$ 和 CO,金属羰基中间体 $[\text{M}(\text{CO})_5(\text{THF})]$ 继之与进入试剂(L)反应得产物.其他常用的极性非质子溶剂有乙腈 CH_3CN 和二甲亚砜 $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ (DMSO).



B1 四氢呋喃

氨是个硬强碱,正是这一性质使其能与质子和 d 区酸配位.不应忘记,尽管通常将氨看作碱,却由于本身的质子能参与氢键的形成从而起 Lewis 酸的作用.液氨(b.p. -33°C)用作溶剂时可在杜瓦瓶中进行操作.尽管其相对介电常数($\epsilon = 22$)低于水,许多碱金属的大阴离子盐在其中仍有显著的溶解性.有机化合物在液氨中的溶解性往往高于在水中的溶解性.

液氨中最著名的反应之一是溶剂与溶解的碱金属之间的反应.碱金属的氨溶液显示很强的还原性(节 8.5),电子顺磁共振光谱(节 14.9)研究表明溶液中含有未成对电子.溶液特有的蓝色在近红外区存在一个很宽的吸收带(最大吸收约在 1500nm).金属在氨溶液中电离生成溶剂合电子:



式中 am 代表氨溶液.这种蓝色溶液在低温下可放置一段时间,但缓慢分解生成 H_2 和 NaNH_2 .利用该蓝色溶液还可得到叫做电子化物的化合物(节 8.5).

液体氟化氢(b.p. -19.5°C)是酸性溶剂,具有相当强的 Brønsted 酸性和较高的相对介电常数(与水相近).HF 是离子型物质的优良溶剂,但其高活性(包括对玻璃的腐蚀)和毒性给操作造成困难.实际操作中通常使用聚四氟乙烯或聚氯三氟乙烯材料作容器.

HF 形式上的共轭碱应是 F^- .由于 HF 与 F^- 之间形成氢键的能力比较强,最好将其共轭碱看成 FHF^- .许多氟化物溶于 HF 后都得到这个离子,例如



式中 hf 表示氟化氢溶液.由于 HF 酸性颇强,溶质加合质子的过程通常总伴随着二氟阴离子的形成:

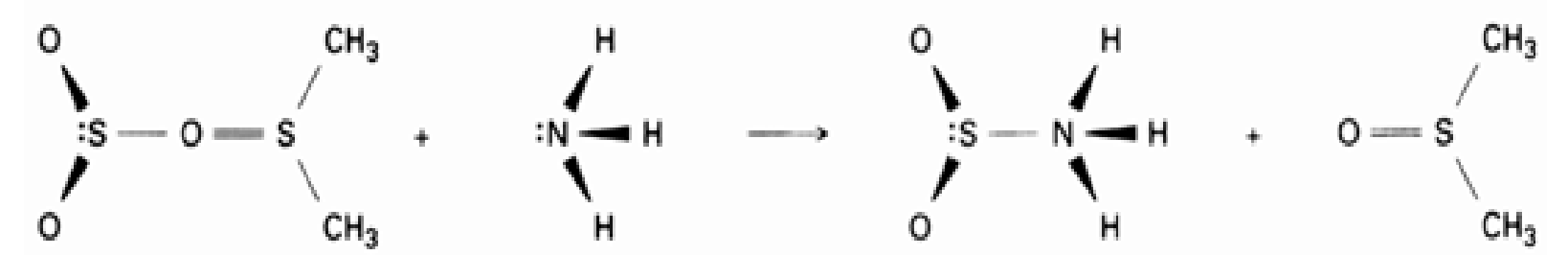


注意第 2 个反应:醋酸在水中是个酸,但在这里却是碱.

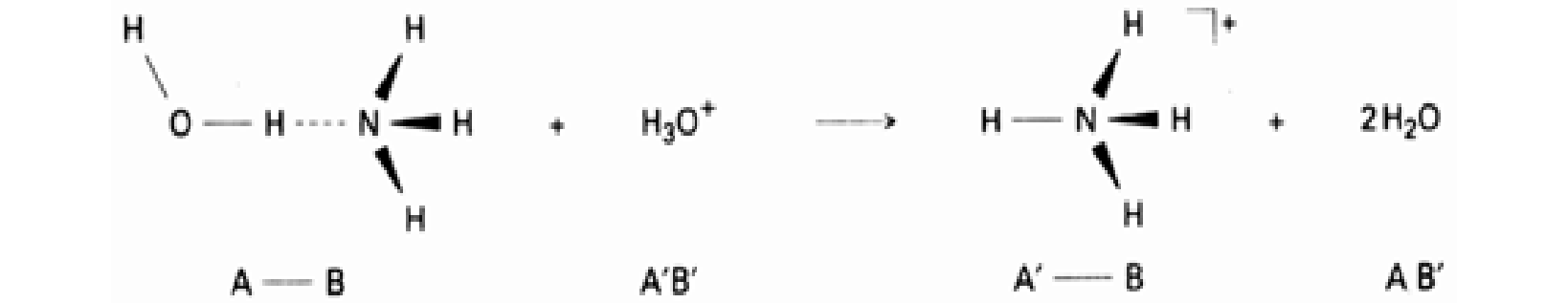
参考文献: W. L. Jolly, The synthesis and characterization of inorganic chemistry, Waveland Press, Prospect Heights(1991); J. J. Lagowski(ed.), The chemistry of nonaqueous solvents, Vols. 1-5, Academic Press, New York(1966-78).

5.15.1 碱性溶剂

常见溶剂大多数具有碱性特征,人们所熟知的多数极性溶剂如水、醇类、醚类、胺类、二甲亚砜(DMSO, (CH₃)₂SO)、二甲基甲酰胺(DMF, (CH₃)₂NCHO)、乙腈(CH₃CN)都是硬Lewis碱. 两可溶剂DMSO中既有硬给予体原子O,又有软给予体原子S. 上述溶剂中的酸碱反应通常为置换反应:

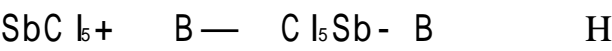


5.15.2 酸性和中性溶剂
氢键的形成过程实际是A—H (Lewis酸)与 B (Lewis碱)形成配合物的过程,习惯上表示为A—H...B. 如果发生质子向碱的转移,酸性溶剂通常则被置换出来:



液态SO₂是能溶解苯(碱)的良好的酸性溶剂. 常见溶剂中只有饱和烃不具有明显的Lewis酸碱性,而σ*轨道是前线轨道的不饱和烃却可能成为酸或碱. 电负性原子取代的烷烃(如卤代烷CHCl₃)中的氢原子也有微弱酸性.

5.15.3 溶剂参数
溶剂的碱度可用该溶剂与参比酸形成配合物的反应焓定量描述. Victor Gutmann 选定强Lewis酸SbCl₅(以1,2-二氯乙烷作溶剂)作为参比酸,其有关反应是:



H⁻ 的负值(由于历史原因,单位仍沿用 kcal mol⁻¹)称为溶剂的给体数(D.N.). 表5.6中收集了一些有代表性的数据. 给体数越高,Lewis碱性越强.

量度溶剂酸性大小的相应参数叫受体数(A.N.). 确定溶剂受体数时以三乙基磷氧化物(C₂H₅)₃PO 作为参比碱. 将其溶于纯溶剂中测量产生的³¹P-NMR化学位移,并将正己烷和SbCl₅中产生的³¹P-NMR化学位移分别规定为0和100. 以这一人为的规定为基准,求得的受体数的数量级接近于给体数(表5.6). 受体数越高,Lewis酸性越强.

表 5.6 给体数、受体数和相对介电常数(25 °C)

溶剂	D.N.	A.N.	ε _r	溶剂	D.N.	A.N.	ε _r
乙酸		52.9	6.2	二甲亚砜	29.8	19.3	45
丙酮	17.0	12.5	20.7	乙醇	19.0	37.1	24.3
苯	0.1	8.2	2.3	吡啶	33.1	14.2	12.3

续表

溶剂	D . N .	A . N .	r	溶剂	D . N .	A . N .	r
四氯化碳		8.6	2.2	四氢呋喃	20.0	8.0	7.3
乙醚	19.2	3.9	4.3	水	18	54.8	81.7

引自: V . Guttman, Coordination chemistry in nonaqueous solutions, Springer- Verlag, Berlin(1968).

非均相酸碱反应

与无机化合物 Lewis 酸性和 Brønsted 酸性有关的某些最重要的反应发生在固体表面,例如表面酸(具有高表面积并具有 Lewis 酸活性中心的固体)用在石油化学工业中作为加氢和脱氢反应的催化剂.土壤化学和天然水化学中起重要作用的许多物质的表面也具有 Brønsted 酸和 Lewis 酸活性部位

二氧化硅表面主要显示 Brønsted 酸性,这是因为—OH 基在表面上结合得十分牢固从而不易产生 Lewis 酸部位.二氧化硅表面本身的 Brønsted 酸度只具中等强度(与醋酸相近),但如前所述铝硅酸盐的 Brønsted 酸性却很强.

借助于硅胶的 Brønsted 酸性部位上进行的有机反应可制备各种有机基团的保护薄层,例如下述表面改性反应:

这种反应使硅胶表面改性产生对某些特定类型分子的亲和力,从而大大扩展了色谱分析中固定相的范围.玻璃表面的 OH 基团也可用类似的方法改性,改性后的玻璃仪器在实验室有时用来研究对质子敏感的化合物.

要 点

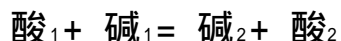
1. Brønsted 酸碱

根据 Brønsted 的定义,酸是质子给予体而碱是质子接受体.

参见一篇有趣的评论: G . Sposito, The surface chemistry of soils, Oxford University Press(1984).

2. 质子转移平衡

B r nsted 平衡是指共轭酸、碱之间在溶液中的平衡：



3. 酸度常数和质子自递常数

B r nsted 酸的强度用其酸度常数 K_a 表达,水的质子自递常数 K_w 表达水分子之间质子转移的程度.

4. 溶剂的拉平效应

任何较 H_3O^+ 更强的酸在水中都被拉平至 H_3O^+ 的强度,任何较 OH^- 更强的碱在水中都被拉平至 OH^- 的强度,其他溶剂(如液氨和甲醇)同样都有拉平效应.

5. 含氧酸的分类

酸性氢原子与氧原子相键合的 B r nsted 酸可分为三类:水合酸、羟基酸和氧合酸.Pauling 规则可用以判断单核含氧酸的强度.

6. 氧化物分类

氧化物包括酸性氧化物、碱性氧化物和两性氧化物.不同元素氧化物的酸碱性按元素在周期表中的位置发生有规律变化,不同氧化态的同一元素形成的氧化物其酸碱性变化也具有规律性.

7. pH 对两性氧化物的影响

随着溶液 pH 值升高,能生成两性氧化物的那些金属水合离子通常先沉淀而后重新溶解.

8. Lewis 酸和碱

根据 Lew is 定义,酸是电子对接受体而碱是电子对给予体.

9. Lewis 酸的种类

Lew is 酸包括配合物中的金属正离子、价层未满足 8 电子结构的分子、虽然满足了 8 电子结构但却能通过电子重排而接受另一对电子的分子、能扩展其 8 电子结构的分子或离子、具有闭壳层但却能利用反键轨道容纳一对电子的分子.

10. Lewis 酸碱反应

三类重要的 Lew is 酸碱反应是配合物形成反应、置换(取代)反应和复分解反应.

11. Lewis 酸碱的强度

Lew is 酸碱强度受电子因素和空间因素的影响,酸碱软硬反映了电子效应的影响.

12. 参数 E 和 C

参数 E 和 C 是配合物形成反应热力学关系的经验性定量表达.

13. 溶剂的性质

溶剂通常是 Lew is 酸或碱,它们作为酸或碱的能力可由溶剂的给体数和受体数表达.

参 考 书 目

1. R . P . Bell, The proton in chemistry. Cornell University Press, Ithaca(1969). 该书引用了有机化学中的许多实例对 B r nsted 酸度作了极好的讨论.
2. C . F . Baes, Jr. and R . E . Messmer, The hydrolysis of cations, Wiley Interscience, New York(1976). 这是一本有关水合离子酸度及聚合作用的综述.

3. J. Burgess, *Ions in solution*, Ellis Horwood, Chichester, U K (1988). 本书讨论离子的溶剂化作用并初步介绍了酸度与聚合作用.
 4. W. Stumm and J. J. Morgan, *Aquatic chemistry*. Wiley Interscience, New York (1981). 该书是关于天然水化学的一本标准教科书.
- 下面 4 本书讨论 Lewis 酸碱, 前两本是一般介绍, 后两本专业性较强:
5. R. S. Drago and N. A. Mayhew, *Acids and bases*, Heath, Boston (1968).
 6. W. B. Jensen, *The Lewis acid-base Concepts*, Wiley, New York (1980).
 7. R. G. Pearson in Chapter 1, A. Scott (ed.), in *Survey of progress in chemistry*, 1, Academic Press, New York (1969).
 8. V. Gutmann, *Coordination chemistry in nonaqueous solutions*, Springer-Verlag, Berlin (1968). 本书详细分析了溶剂的作用.

课 外 作 业

- 5.1 绘出周期表中 s 区和 p 区轮廓图, 并在上面标出: (a) 形成强酸性氧化物的元素; (b) 形成强碱性氧化物的元素; (c) 具有两性现象的区域.
- 5.2 指出下列各种酸的共轭碱:
 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{OH}_2)]^{3+}$, HSO_4^- , CH_3OH , H_2PO_4^- , $\text{Si}(\text{OH})_4$, HS^-
- 5.3 指出下列各种碱的共轭酸:
 $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, HPO_4^{2-} , O^{2-} , CH_3COOH , $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$, CN^-
- 5.4 按照质子亲合势增加的顺序将下列各碱排序:
 HS^- , F^- , I^- , NH_2^-
- 5.5 借助于图 5.3 (考虑溶剂的拉平效应) 指出下列各碱中: (a) 哪一个太强以致无法用实验研究, (b) 哪一个太弱以致无法用实验研究, (c) 哪一个可直接测量碱度.
 (1) CO_3^{2-} , O^{2-} , ClO_4^- 和 NO_3^- (在水溶液中)
 (2) HSO_4^- , NO_3^- 和 ClO_4^- (在 H_2SO_4 中)
- 5.6 HOCN 、 H_2NCN 和 CH_3CN 可分别看作 H_2O 、 NH_3 和 CH_4 的 -CN 衍生物, 它们在水溶液中的 pK_a 值分别近似地等于 4、10.5 和 20 (估计值). 试解释这种变化趋势并与母体酸 H_2O 、 NH_3 和 CH_4 作比较. -CN 是给电子基团还是吸电子基团?
- 5.7 HAsO_4^{2-} 的 pK_a 值为 11.5, 此值符合 Pauling 的两条规则吗?
- 5.8 绘出 $\text{X} = \text{Si}, \text{P}, \text{S}$ 和 Cl 的四氧合阴离子的结构并标明电荷. 总结并解释其共轭酸 pK_a 值的变化趋势.
- 5.9 下列各对中哪一个酸性较强? 并说明理由.
 (a) $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ 和 $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ (b) $[\text{Al}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ 和 $[\text{Ga}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$
 (c) $\text{Si}(\text{OH})_4$ 和 $\text{Ge}(\text{OH})_4$ (d) HClO_3 和 HClO_4
 (e) H_2CrO_4 和 HMnO_4 (f) H_3PO_4 和 H_2SO_4
- 5.10 按酸性最强至两性再至碱性最强的顺序排列下述氧化物:
 Al_2O_3 , B_2O_3 , BaO , CO_2 , Cl_2O_7 , SO_3
- 5.11 按照酸度增强的顺序排列下述各酸:
 HSO_4^- , H_3O^+ , H_4SiO_4 , CH_3GeH_3 , NH_3 , HSO_3F
- 5.12 Na^+ 和 Ag^+ 的离子半径相近, 试问哪一个水合离子的酸性较强? 为什么?
- 5.13 Al 、 As 、 Cu 、 Mo 、 Si 、 B 、 Ti 中哪些元素形成氧化物聚阴离子? 哪些形成氧化物聚阳离子?
- 5.14 一对水合阳离子消除水分子形成 $\text{M}-\text{O}-\text{M}$ 桥时离子中每个 M 原子上电荷变化的一般规则是什么?

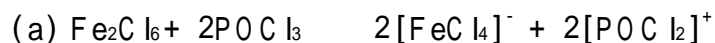
- 5.15 写出由 PO_4^{3-} 形成 $\text{P}_4\text{O}_{12}^{4-}$ 和由 $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ 聚合为 $[(\text{H}_2\text{O})_4\text{Fe}(\text{OH})_2\text{Fe}(\text{OH}_2)_4]^{4+}$ 的平衡方程式.
- 5.16 写出: (a) H_3PO_4 和 Na_2HPO_4 , (b) CO_2 和 CaCO_3 在水溶液中混合时发生的主要反应的平衡方程式.
- 5.17 绘出周期表 p 区的轮廓图, 尽你所能指出哪些元素(不限定氧化态)能形成 Lewis 酸. 写出每种元素有代表性的 Lewis 酸的化学式.
- 5.18 指出下列过程中所涉及的酸和碱. 哪些是配合物形成过程? 哪些是酸碱置换过程? 哪些物种既显 Brønsted 酸性又显 Lewis 酸性?
- (a) $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{HSO}_4^- + \text{H}^+$
- (b) $\text{CH}_3[\text{B}_{12}]^+ \text{Hg}^{2+} \longrightarrow [\text{B}_{12}]^+ + \text{CH}_3\text{Hg}^+$ $[\text{B}_{12}]$ 代表钴卟啉(维生素 B_{12})
- (c) $\text{KCl} + \text{SnCl}_2 \longrightarrow \text{K}^+ + [\text{SnCl}_3]^-$
- (d) $\text{AsF}_3(\text{g}) + \text{SbF}_5(\text{l}) \longrightarrow [\text{AsF}_2]^+ [\text{SbF}_6]^- (\text{s})$
- (e) 乙醇溶于吡啶得到不导电的溶液.
- 5.19 在下述各列化合物中按题目要求进行选择, 并说明所依据的理由.
- (a) 最强的 Lewis 酸:
- BF_3 BCl_3 BBR_3 ; BeCl_2 BCl_3 ; $\text{B}(\text{n-Bu})_3$ $\text{B}(\text{t-Bu})_3$
- (b) 对 $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ 的碱性较强
- Me_3N Et_3N ; $(2\text{-CH}_3)\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$ $(4\text{-CH}_3)\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$
- 5.20 根据硬-软概念判断下列反应中哪些反应的平衡常数大于 1? 未加注明的反应都是在 25 的气相或烃类溶液中进行的.
- (a) $\text{R}_3\text{PBBR}_3 + \text{R}_3\text{NBF}_3 \longrightarrow \text{R}_3\text{PBF}_3 + \text{R}_3\text{NBBR}_3$
- (b) $\text{SO}_2 + (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PHOC}(\text{CH}_3)_3 \longrightarrow (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PSO}_2 + \text{HOC}(\text{CH}_3)_3$
- (c) $\text{CH}_3\text{HgI} + \text{HCl} \longrightarrow \text{CH}_3\text{HgCl} + \text{HI}$
- (d) $[\text{AgCl}_2]^- (\text{aq}) + 2\text{CN}^- (\text{aq}) \longrightarrow [\text{Ag}(\text{CN})_2]^- (\text{aq}) + 2\text{Cl}^- (\text{aq})$
- 5.21 $(\text{CH}_3)_2\text{N} - \text{PF}_2$ 有两个碱性原子 P 和 N, 与 BH_3 和 BF_3 形成配合物时哪一个原子与 B 相结合? 陈述理由.
- 5.22 三甲基硼与 NH_3 、 CH_3NH_2 、 $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ 及 $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ 的反应焓分别为 -58、-74、-81 和 -74 kJ mol^{-1} . 试问与三甲胺的反应焓为何反常?
- 5.23 使用表 5.5 中的 E 和 C 值讨论相对碱性: (a) 丙酮和二甲亚砜, (b) 二甲基硫化物和二甲亚砜. 解释 DM SO 可能具有的两可性.
- 5.24 写出 HF 腐蚀 SiO_2 玻璃的反应方程式, 并用 Lewis 和 Brønsted 酸碱概念解释之.
- 5.25 AsI_3S_3 受潮时发出一种腐败气味, 写出该反应的平衡化学方程式并用酸碱概念讨论之.
- 5.26 叙述下列四种情况下应该使用何种性质的溶剂并各举一例.
- (a) 有利于 I^- 从酸中心上置换 Cl^-
- (b) 有利于使 R_3As 对酸中心的碱性超过 R_3N
- (c) 有利于 Ag^+ 的酸度大于 Al^{3+}
- (d) 促进反应 $2\text{FeCl}_3 + \text{ZnCl}_2 \longrightarrow \text{Zn}^{2+} + 2[\text{FeCl}_4]^-$ 进行
- 5.27 为什么强酸性溶剂(例如 $\text{SbF}_5/\text{HSO}_3\text{F}$)可用来制备像 I_2^+ 和 Se_8^+ 这样的阳离子, 另一方面却用强碱性溶剂稳定诸如 S_4^{2-} 和 Pb_9^{4-} 这类阴离子物种?
- 5.28 节 5.10 介绍了 Lewis 酸 AlCl_3 在苯的酰基化反应中的作用. 试设计氧化铝表面上类似反应的机理.
- 5.29 Hg 的唯一重要矿物是辰砂(HgS), 而 Zn 在自然界却以硫化物、硅酸盐、碳酸盐和氧化物形式存在, 试用酸碱概念解释这一事实.
- 5.30 将下列几个化合物溶于液体氟化氢, 试写出相关的 Brønsted 酸碱平衡方程式:

(a) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, (b) NH_3 , (c) $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$

- 5.31 硅酸盐溶于 HF 的反应是 Lewis 酸碱反应? 还是 Brønsted 酸碱反应? 或者既是 Lewis 酸碱反应又是 Brønsted 酸碱反应?
- 5.32 f 区元素以 M^{2+} 亲石形式存在于硅酸盐矿中, 能否据此判断这些元素的硬度?
- 5.33 考查碳酸盐形成偏硅酸盐的反应:
$$n\text{CaCO}_3(\text{s}) + n\text{SiO}_2(\text{s}) \rightarrow [\text{CaSiO}_3]_n + n\text{CO}_2(\text{g})$$
指出 SiO_2 和 CO_2 哪个酸性强.
- 5.34 接近 800 °C 时用焦硫酸钠可使 TiTa 和 Nb 的矿物转化为可溶物, 一个简化的反应是:
$$\text{TiO}_2 + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Ti}(\text{SO}_4)_2$$
试指出其中的酸和碱.
- 5.35 绘出 AsF_5 及其与 F^- 形成的配合物的分子形状 (如若需要, 可使用 VSEPR 理论), 并指出其点群. X_3BNH_3 和 Al_2Cl_6 的点群各是什么?

思 考 题

- 5.1 为了更好地判断分析化学中强酸滴定弱碱的化学计量点, 一个标准的方法是使用醋酸作溶剂. 解释这一方法所依据的原理.
- 5.2 气相中胺的碱度按 $\text{NH}_3 < \text{CH}_3\text{NH}_2 < (\text{CH}_3)_2\text{NH} < (\text{CH}_3)_3\text{N}$ 顺序有规律地增大. 试讨论 CH_3 的空间效应和电子给予能力在确定这一顺序时所起的作用. 该顺序在水溶液中发生反转, 什么样的溶剂化效应造成这种状况?
- 5.3 不稳定物种 $\text{Si}(\text{OH})_4$ 的酸性弱于 H_2CO_3 , 用平衡方程式说明为什么溶解固体 $\text{M}_2\text{SiO}_4(\text{s})$ 能导致水溶液上方 $\text{CO}_2(\text{g})$ 的压力下降? 解释为什么海洋沉积物中的硅酸盐可以限制空气中 CO_2 浓度的增加.
- 5.4 本章讨论过的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀可用来澄清废水, 这是因为水合氧化物凝胶可以有效地使一些污染物共沉淀而使另一些污染物被吸附. $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的溶度积 $K_{\text{sp}} = [\text{Fe}(\text{OH})_2]^{3+} [\text{OH}^-]^3 = 10^{-38}$. 由于水的质子自递常数 $K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$, 故可将溶度积改写为 $[\text{Fe}^{3+}(\text{aq})]/[\text{H}^+]^3 = 10^4$. (a) 硝酸铁() 加入水中后生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀, 试配平沉淀反应方程式, (b) 在 100L 水中加入 6.6 kg $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 溶液最后的 pH 值和 $[\text{Fe}(\text{OH})_2]^{3+}$ 的物质的量浓度各是多少? (忽略 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 的其他溶解形式)
- 5.5 八面体水合离子 $[\text{M}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ 的 M - O 对称伸展振动频率按 $\text{Ca}^{2+} < \text{Mn}^{2+} < \text{Ni}^{2+}$ 顺序增加, 该顺序与酸度变化趋势有何关系?
- 5.6 将 AlCl_3 溶于碱性极性溶剂 CH_3CN 后得一导电性溶液. 试给出导电物种的化学式并用 Lewis 酸碱概念描述其形成过程.
- 5.7 配合物阴离子 $[\text{FeCl}_4]^-$ 呈黄色而 $[\text{Fe}_2\text{Cl}_6]$ 呈淡红色. 在 1L POCl_3 或 $\text{PO}(\text{OR})_3$ 中溶解 0.1mol $\text{FeCl}_3(\text{s})$ 得到一种淡红色溶液, 该溶液稀释变为黄色, 用 Et_4NCl 滴定 POCl_3 作溶剂的红色溶液, $\text{FeCl}_3/\text{Et}_4\text{NCl}$ 摩尔比为 1 : 1 时颜色发生突变 (由红至黄). 振动光谱表明氧氯化物溶剂与典型的 Lewis 酸通过氧配位的方式形成加合物. 下述两组反应可能解释上述实验事实, 试比较之.



两个平衡过程在稀释时都向产物方向移动.

- 5.8 溶液中金属离子的分离构成定性分析的基础. 传统分离方法中 Au、As、Sb 和 Sn 离子以硫化物形式沉淀, 但加入过量多硫化铵时沉淀重新溶解. 相反, Cu、Pb、Hg、Bi、Cd 的硫化物沉淀后不再溶解. 用本章介

绍的概念表述,第 1 组硫化物在涉及 SH^- 代替 OH^- 的反应中是“两性的”,第 2 组硫化物酸性较弱.根据上述信息确定周期表中两性硫化物的边界线,并与图 5.5 中水合氧化物的两性边界线作比较.我们将 S^{2-} 描述为比 O^{2-} 软的碱,这一描述与上述事实一致吗?

- 5.9 SO_2 和 SOCl_2 能发生放射性标记 S 原子的交换反应.该交换反应可被 Cl^- 和 SbCl_5 催化,试为这两个交换过程提出机理(第 1 步形成一个合适的配合物).
- 5.10 叔丁基溴与 $\text{Ba}(\text{NCS})_2$ 反应的产物为 91% 的 $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{SCN}$.然而如果将 $\text{Ba}(\text{NCS})_2$ 浸入固体 CaF_2 ,则产率升高且产物为 99% $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{NCS}$.试讨论以碱土金属盐类为载体时对 SCN^- 这个两可亲核试剂硬度产生的影响.参阅: T. Kimura, M. Fujita, and T. Ando, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1213 (1990).

第 6 章 d 区金属配合物

Lewis 酸碱概念以及酸碱结合形成配合物的概念对讨论分子和多原子离子的结构非常有用. 这种观点适用于周期表所有各区元素形成的分子, 但特别适合于讨论 d 区元素的化合物. 这是因为许多 d 区化合物可看作是能够独立存在的分子物种.

本章首先介绍 d 区金属配合物几何结构的分类, 然后通过两种方法即晶体场理论方法和配位场理论方法分析其电子结构. 后一种方法是以多原子分子的分子轨道理论(见第 2 章)为基础发展起来的, 两种理论都可很好地说明如何运用一个简单参数即配位场分裂参数将多种性质(包括结构、光谱、磁性质和某些热化学性质)相关联.

结构和对称性

6.1 构造

6.2 配位体的类型和命名

6.3 异构现象和手性

成键作用和电子结构

6.4 晶体场理论

6.5 四配位配合物

6.6 配位场理论

配合物的反应

6.7 配位平衡

6.8 配位体取代反应的速率和机理

要 点

参考书目

课外作业

思考题

本书用“Complex”这个术语表示一组配位体围绕中心原子(或离子)形成的物种, 配位体指能够独立存在的离子或分子. 例如 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 是个“Complex”, 其中 Co^{3+} 离子周围有 6 个 NH_3 分子配位体. 我们用术语“Coordination Compound”表示电中性的“Complex”或某些离子型化合物, 后一种情况下化合物中离子至少有一个是“Complex”. 例如, $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ 和 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ 都叫“Coordination Compound”. (译注: “Complex”一词在这里与“络合物”的概念不是一回事, 它实际上仅指 IUPAC 推荐的“配位实体”. 译文中没有严格区分这两个术语而统统使用了“配合物”, 这样处理是考虑到高年级学生有能力参照这里的说明区分“配合物”一词在具体情况

虽然化学上仍在广泛使用“Complex”这一术语, IUPAC 考虑到该单词还有其他多种含义, 因而推荐用另一术语“Coordination entity”(配位实体)代替.

下究竟指的是什么。)配合物是由 Lewis 酸(中心金属原子)与一组 Lewis 碱(配位体)结合而成的。Lewis 碱配位体中与中心金属键合的原子叫给予体原子(因为成键过程中该原子是提供电子的原子,至少在形式上是如此),而金属原子或离子(即配合物中的 Lewis 酸)则叫接受体原子。s 区和 p 区金属离子也形成配合物(第 8 章),本章则主要介绍含 d 区金属离子的配合物。

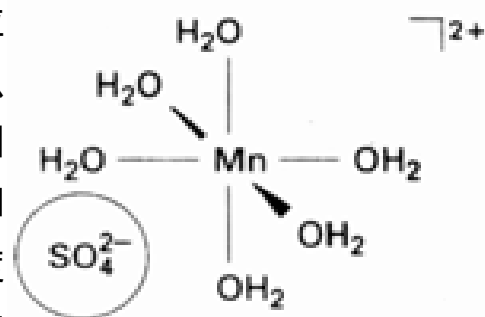
本章介绍有关配合物的两个重要问题:一是几何结构,一是电子结构及其对物种性质的影响。阐明 d 区金属配合物几何结构主要特征的荣誉归于瑞士化学家 Alfred Werner(1866-1919),他原本是学习有机立体化学的。Werner 将光学异构现象、几何异构现象、反应模式和电导数据结合起来提出了他的学说,这项工作即使在当今仍算得上有效地和有想象力地使用化学证据进行推理的典范。然而,配合物的电子结构让 Werner 不可思议,他和他的同代人不理解金属离子为什么有能力结合那么多的配位体。后面这一问题是 1930 年至 1960 年间引入轨道概念之后才得到解决的。

当今可用于研究 d 区金属配合物几何结构的方法远非昔比,单晶 X 射线衍射(见补充材料 3.1)甚至可获得精确的键长、键角和分子形状。核磁共振法(见阅读材料 2)可用来研究寿命长于微秒级的配合物,对寿命很短(毫微秒级,接近于溶液中扩散对的寿命)的配合物进行研究要使用振动光谱和电子光谱。Werner 分析反应模式和异构现象的方法仍可用来推断溶液中长寿命配合物(如 $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ 、 $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 、 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 经典配合物和许多 4d、5d 金属有机化合物)的几何构型以及指导化学合成,而且仍不失为确定结构的有效辅助手段。

结构和对称性

与中心金属离子直接键合的配位体构成配合物的主配位层,该配位层中配位体的数目叫配合物的配位数(CN)。d 区金属配合物配位数的变化范围很大(1 至 12),从而使 d 区金属配合物显示出结构和化学性质的多样性。

我们主要考虑由金属离子和与之键合的配位体组成的主配位层,但不要忘记配合物阳离子还能通过静电力与阴离子配位体(以及通过其他弱作用力与溶剂分子)在不取代原有配位体的情况下相缔合(1)。这种缔合作用的产物叫外界配合物。对 $[\text{Mn}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ 和 SO_4^{2-} 离子体系而言,外界配合物 $[\text{Mn}(\text{OH}_2)_6]^{2+} \text{SO}_4^{2-}$ 的平衡浓度大于 $[\text{Mn}(\text{OH}_2)_5\text{SO}_4]$ 这个内界配合物,后者中的 SO_4^{2-} 配位体是与金属离子直接键合的。应当记住,测定配合物形成平衡的大多数方法都无法将内界和外界配位作用区分开,而只能测定结合的配位体的总和。



1 $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SO}_4$

固体组成并不总能明确给出 d 区金属离子的配位数,因为溶剂分子和其他物种可能只占据结构的某些位置而不与金属发生任何形式的直接键合。例如 X 射线衍射表明 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 中含有电中性配位实体 $[\text{CoCl}_2(\text{OH}_2)_4]$ 和在晶体中占据确定位置的 2 个未配位的 H_2O 分子。这种额外的溶剂分子叫晶格溶剂或结晶溶剂。

6.1 构造

本节主要按配位数分类介绍. 各类都列举一些实例, 并可能涉及到制备方法和识别结构的方法. 三个因素决定着配合物的配位数:

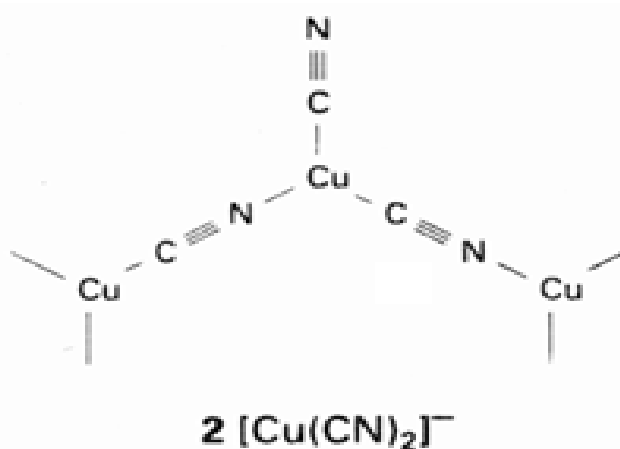
1. 中心原子的大小;
2. 配位体之间的空间相互作用;
3. 电子相互作用.

一般而言, 第 5、6 周期半径大的原子或离子在其形成的配合物中有利于高配位数, 而大体积配位体往往有利于低配位数. 从 d 区的一个周期来看, 左部金属离子 (特别是 d 电子数少的金属离子) 往往有利于高配位数, 而右部金属 (特别是 d 电子数多的金属) 往往具有低配位数. 如果配位体与中心金属形成重键, 即使中心金属的 d 电子数较少也会出现低配位数.

6.1.1 低配位数

高温下在气相已经发现配位数为 1 (ML) 和 2 (ML_2) 的配合物, 普通条件下这种配位数的配合物不多见. 最熟悉的则是第 11 和第 12 族离子如 $Cu()$ 、 $Ag()$ 、 $Au()$ 和 $Hg()$ 形成的线形化合物 (见插表 1). 最熟悉的一个例子是 $[AgCl_2]^-$, 正是形成这个配合物使 $AgCl$ 溶于含过量 Cl^- 离子的水溶液. 另一个例子是毒性很大的 $[Hg(CH_3)_2]$, 细菌的甲基化酶与 $Hg^{2+}(aq)$ 作用形成这个配合物. $Au()$ 形成一系列通式为 $LAuX$ 的线形配合物, 式中 X 为卤素而 L 为电中性 Lewis 碱 (如磷 R_3P 和硫醚 R_2S). $[(R_2S)AuCl]$ 中的硫醚配位体容易被更强的给予体 SR 所取代.

许多二配位配合物容易获得额外配位体形成三配位或四配位配合物, 有些化学式为二配位的固体化合物实际上隐藏着具有较高配位数的多聚体. 这里顺便强调指出, 化学式与实际结构 (这里不妨将“结构”理解为配位数) 之间并不总是明确相关的. 例如固体 $K[Cu(CN)_2]$, 这个形式上的二配位配合物中存在着三配位的 Cu 原子 (2). d 区金属的三配位配合物很少见, MX_3 (X 代表卤素) 通常是配位数较高且配位体被共用的链状或网状化合物.



插表 1 线形配合物

11	12
$Cu(I) \quad X-Cu-X \quad ^-$	
$X = Cl, Br$	
$Ag(I) \quad H_3N-Ag-NH_3 \quad ^+$	
$Au(I) \quad R_3P-Au-PR_3 \quad ^+$	$H_3C-Hg-CH_3$

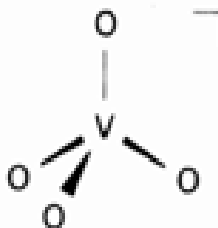
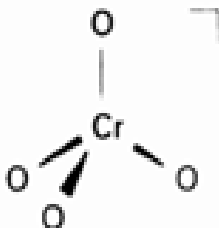
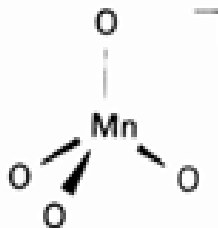
IUPAC 现在给 PH_3 推荐的名称为“phosphane”而不再是“phosphine”.

$Au()$ 配合物被用于治疗风湿性关节炎, 据认为涉及 $Au()$ 与蛋白质中巯基之间的作用. 参见 S. J. Lippard (ed), Platinum, gold, and other chemotherapeutic agents. Chemistry and biochemistry. ACS Symposium Series, No. 209, American Chemical Society, Washington, DC (1983).

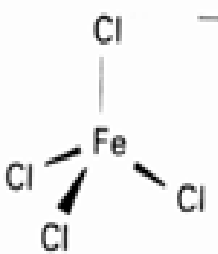
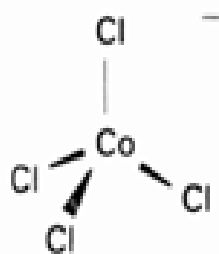
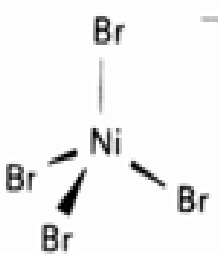
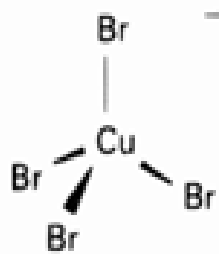
6.1.2 四配位

许多化合物是四配位化合物. 如果中心原子体积小或者配位体体积大(如 Cl^- 、 Br^- 、 I^-), 则会优先形成近似于 T_d 对称的四面体配合物(3)而不形成配位数更高的配合物. 这是因为较小的空间排斥力比之形成较多的金属-配位体键在能量上更有利. 不带孤对电子的 s 区和 p 区元素形成的四配位配合物几乎总是四面体, 例如 $[\text{BeCl}_4]^{2-}$ 、 $[\text{BF}_4]^-$ 和 $[\text{SnCl}_4]$. 3d 左部高氧化态金属的氧阴离子(见插表 2)和 3d 右部 M^{2+} 离子的卤素配合物(见插表 3)经常形成四面体.

插表 2 四面体配合物

5	6	7
		

插表 3 四面体配合物

8	9	10	11
			

Werner 研究了 PtCl_2 与 NH_3 和 HCl 反应形成的四配位 $\text{Pt}(\quad)$ 系列配合物. 通式为 MX_2L_2 的四配位配合物如果为四面体物种, 显然只能有一种异构体. 如果是平面四方形物种(4), 则应有两种异构体. 由于分离出来分子式为 $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ 的两种非电解质化合物, 其结构当然不可能是四面体, 事实上两种化合物都是平面四方形几何异构体, 两个相同配位体处于四方形相邻二顶角的一种叫顺式异构体(5a), 处于对角的一种则叫反式异构体(5b). 配位体相同但空间排布方式不同的事实叫几何异构现象. 几何异构现象远不只局限于学术上的意义: $\text{Pt}(\quad)$ 配合物用于癌症的临床治疗时只有顺式异构体才能与 DNA 上的碱相结合而显示抗癌活性. 一条有用的规律是:

Rh^+ 、 Ir^+ 、 Pd^{2+} 、 Pt^{2+} 、 Au^{3+} (有时还有 Ni^{2+}) 等 d^8 组态金属离子的配合物通常具有平面四方形结构.

例题 6.1 用化学证据鉴别异构体

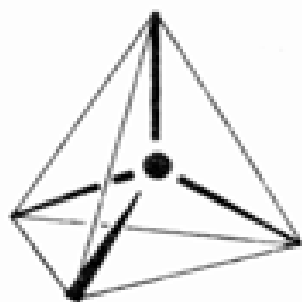
题目 用图 6.1 中的反应式说明怎样区分顺式和反式异构体.

答案 顺式异构体与 Ag_2O 反应失去 Cl^- 得到相应的羟基化合物, 一个草酸根取代两个羟基后横跨在相邻

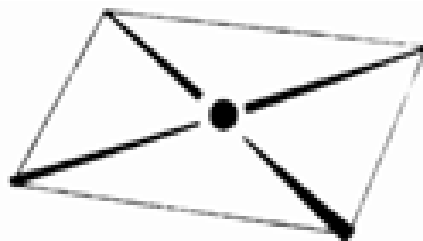
的两个配位位置上.反式异构体也可以失去 Cl^- ,但仅用一个 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 分子不能取代产物中的两个 OH^- 基.对此所作的解释是:草酸分子不能形成横跨平面四方形对角位置的桥.X 射线衍射数据支持这种解释.

自测题 6.1 $[\text{PtBrCl}(\text{PR}_3)_2]$ (PR_3 为三烷基磷)的两种平面四方形异构体具有不同的 ^{31}P -NMR 光谱(图 6.2),其中一个异构体(A)显示单一的 ^{31}P 线,另一个(B)显示两种不同的、但都相似于(A)的 ^{31}P 共振.试判别哪一个是顺式异构体,哪一个是反式异构体.(排除 Pt 的偶合)

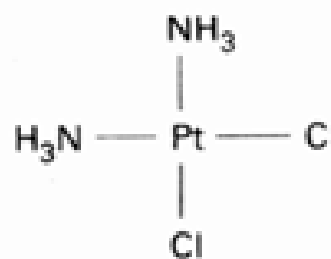
对简单配位体而言,只有 d^8 组态优先采取平面四方形而不是优先形成四面体几何构型(见插表 4).第 4 周期 d 区元素的有些平面四方形配合物通常是那些可以接受金属电子的配位体与金属形成 π 键的配合物.例如 $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ 和 6 所示的配合物.第 5 和第 6 周期 d 区元素的四配位 d^8 配合物几乎全是平面四方形配合物.含有 4 个给予体原子的刚性环状配位体与中心原子配位时也形成平面四方几何构型,下面将要介绍的五配位卟啉配合物中即存在这种环.



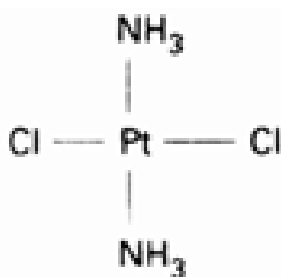
3 四面体配合物, T_d



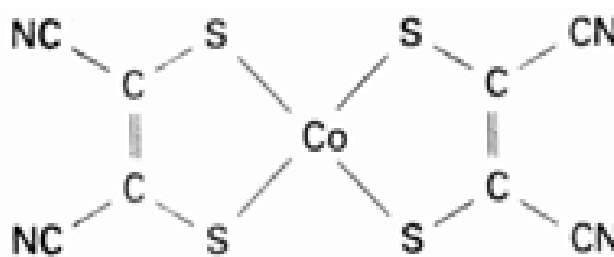
4 平面四方形配合物, D_{4h}



5a *cis*- $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$



5b *trans*- $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$



6 $[\text{Co}(\text{C}_2\text{S}_2(\text{CN})_2)_2]$

6.1.3 五配位

五配位几何体在三角双锥(TBP, 7)与四方锥(SPy, 8)之间存在脆弱的均衡,其任何一种发生微弱畸变就能转化为另一种(图 6.3).图中的三角双锥配合物转化为另一种三角双锥异构体的过程中一对配位体由平伏位置移到轴向位置,而另一对配位体则由轴向位置移至平伏位置.这种位置互换过程叫作 Berry 假旋转.电中性配合物 $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ 就是一个很好的实例:根据红外光谱判断,这个化合物在晶体中和溶液中都具有三角双锥结构,但其溶液中的 ^{13}C -NMR 谱上只显示一种信号(如果考虑到 CO 配位体具有轴向和平伏方向两种位置,似乎应显示两种信号).对此所作的解释是:轴向位置与平伏位置的配位体不停地交换位置,其交换速率快得超出了 NMR 的时间标度,但仍在红外检测技术的时间标度之内(参见节 3.2).人们假定该化合物能够发生快速假旋转.如图 6.3 所示,假旋转过程中经过了四方锥构象.同一 $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$ 晶体中并存着三角双锥和四方锥两种构象(9a 和 9b)的事实突出地说明两种构象的能量是多么接近.

插表 4 平面配合物

9	10	11
$\begin{array}{c} \text{Me}_3\text{P} \quad \text{Cl} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Rh} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Me}_3\text{P} \quad \text{PMe}_3 \end{array}$ <p>Rh(I)</p> $\begin{array}{c} \text{Me}_3\text{P} \quad \text{Cl} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Ir} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{OC} \quad \text{PMe}_3 \end{array}$ <p>Ir(I)</p>	$\begin{array}{c} \text{NC} \quad \text{CN}^- \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Ni} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NC} \quad \text{CN} \end{array} \quad]^{2-}$ <p>Ni(II)*</p> $\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{Cl}^- \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Pd} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Cl} \quad \text{Cl} \end{array} \quad]^{2-}$ <p>Pd(II)</p> $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{N} \quad \text{NH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Pt} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H}_3\text{N} \quad \text{NH}_3 \end{array} \quad]^{2+}$ <p>Pt(II)</p>	$\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{Cl}^- \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Au} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Cl} \quad \text{Cl} \end{array} \quad]^{-}$ <p>Au(III)</p>

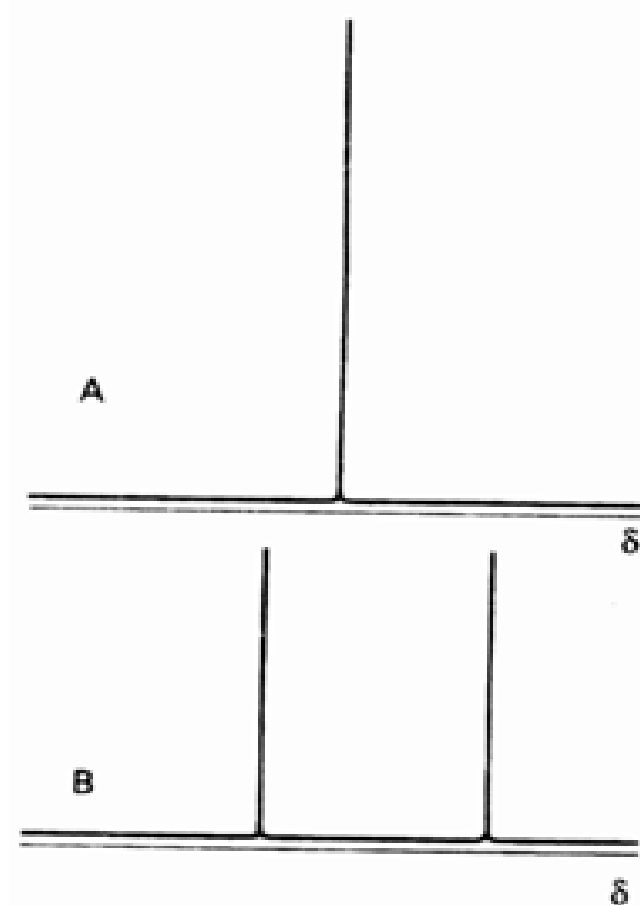
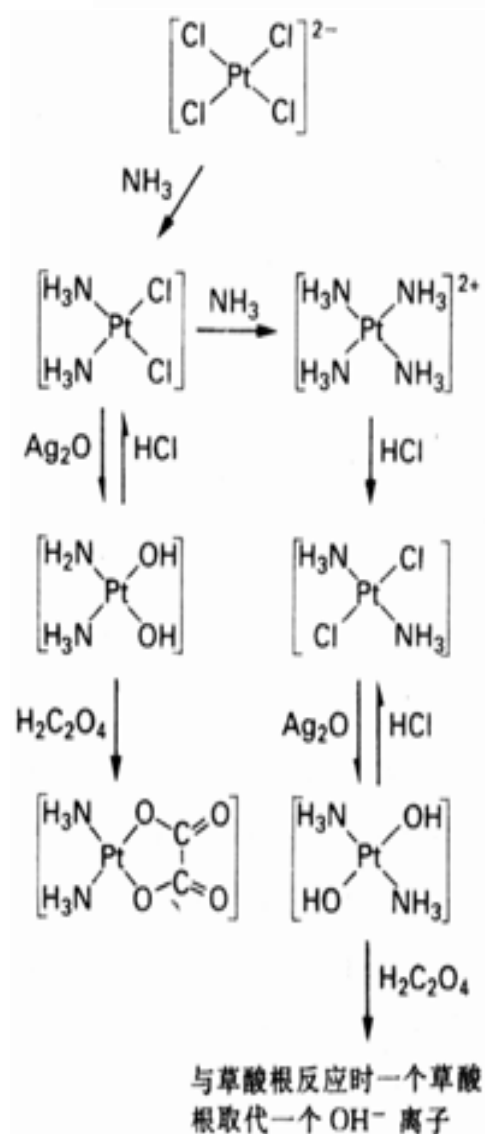


图 6.1 顺式- 和反式- $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ 的制备和两种异构体的化学鉴别方法

图 6.2 Pt(II) 膦配合物异构体的 NMR 光谱

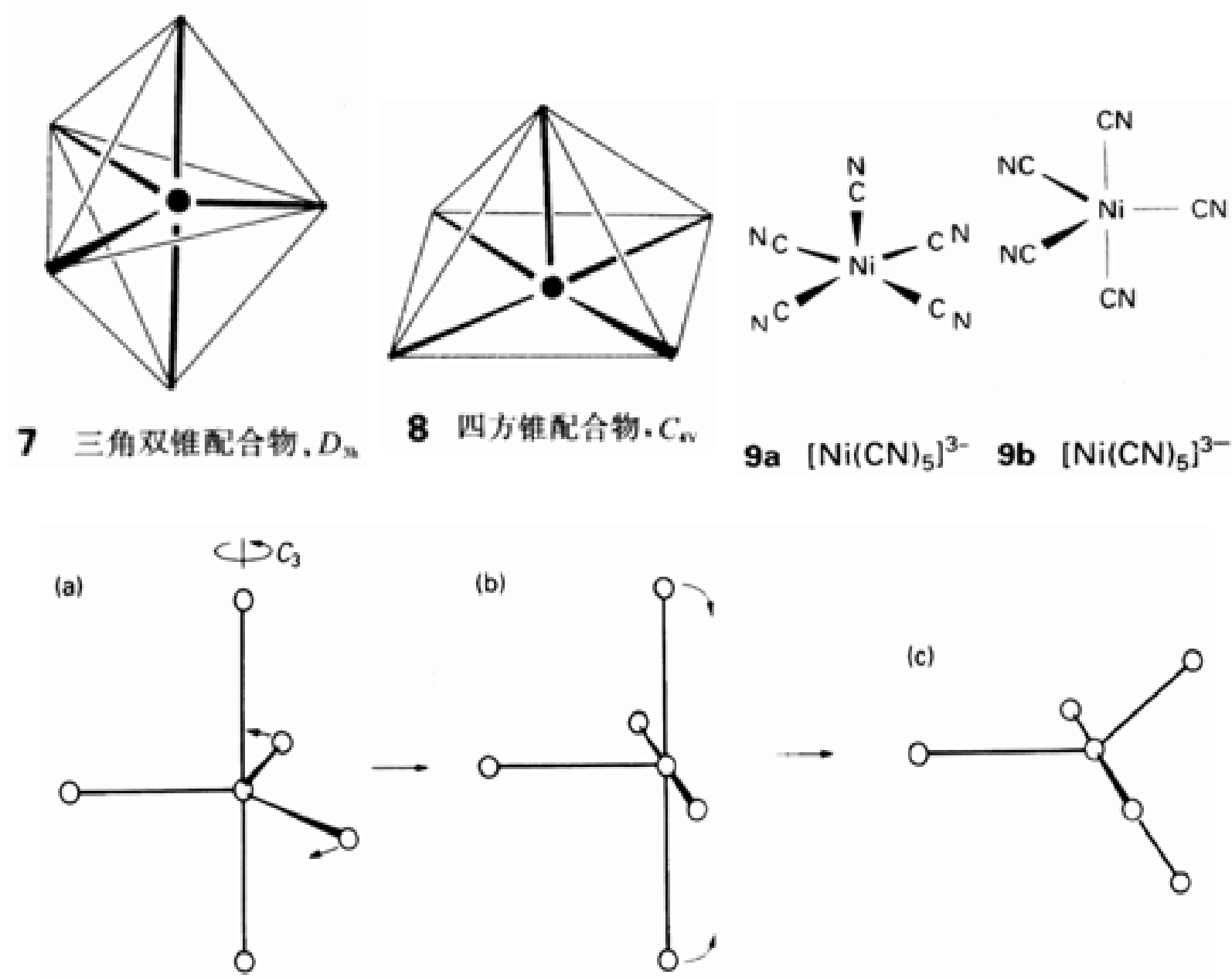


图 6.3 Berry 假旋转. 左部的三角双锥配合物畸变为中部的四方锥异构体, 后者再变成右部的三角双锥体. 左部三角双锥体中处于平伏位置上的两个配位体在右部的三角双锥体中处于轴向位置了. $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ 是这种配合物的一个实例.

根据分子的几何形状以及它们从理想状况畸变的程度可将五配位配合物分为五组(表 6.1). 生物学上有重要意义的卟啉化合物具有四方锥五配位结构——环配位体本身为平面正方形, 第 5 个配位体处于该平面上方. 10 中示出肌红蛋白(输氧蛋白)的活性中心; 正如节 19.2 中将会看到的那样, 其中的 Fe 原子能将 O_2 分子结合为第 6 个配位体. 制备五配位化合物的一种有效方法是选用一种特殊配位体, 该配位体的一个原子在三角双锥的轴向位置与中心原子键合, 配位分子的其余部分像手臂一样向下伸至三个平伏位置(11).

E. L. Muetterties and L. J. Guggenberger, J. Am. chem. Soc., 96, 1748(1974). 作者报导了一个很好的五配位系列以表明从理想的三角双锥体(TBP)到理想的四方锥体(SP)的转化. 所涉及的化合物包括(TBP) $[\text{CdCl}_5]^-$, $[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_5]$, $[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_7\text{NO})_5]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$, $[\text{Nb}(\text{NC}_5\text{H}_{10})_5]$, $[\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_5](\text{SPy})$.

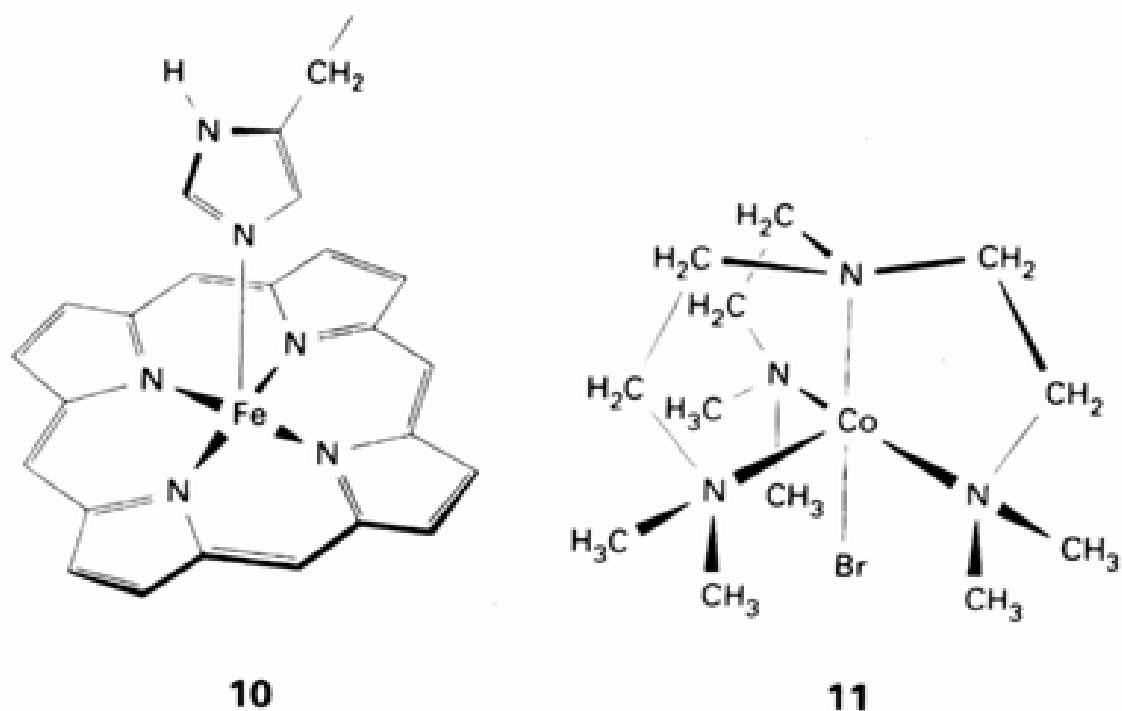


表 6.1 五配位化合物的分类

几何构型	描 述	实 例
正三角双锥体	所有 5 个配位体都相同,无畸变.	$[\text{CuCl}_5]^{3-}$
略微畸变的三角双锥体	平伏位置上三个配位体相同,一个轴向配体是环的一部分,而另一个则不是.	
强畸变的结构	三角双锥与四方锥之间的中间状态.	$[\text{Ni}(\text{CN})_2(\text{PPh}(\text{OEt})_2)_3]$
正四方锥体	金属离子在四方形底面上,第 5 个配体位于底面上方.	
畸变四方锥体	配位体按四方锥关系排布,金属原子在底面上方.	

6.1.4 六配位

d^0 和 d^9 组态金属以六配位方式最常见.例如 + 3 价 3d 金属离子的配合物通常为正八面体 (12),但半径较大的金属离子(例如 f 区 + 3 价金属离子)形成的正八面体配合物少得多. d 区金属正八面体配合物中有代表性的例子如 $[\text{Sc}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ (d^0)、 $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ (d^3)、 $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$ (d^6)、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ (d^5)和 $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ (d^6).甚至 f 区元素的某些卤化物也是六配位(尽管 f 区金属可以形成更高的配位数,其中最常见的是 8 和 9).正八面体结构的重要性在于它是讨论低对称性配合物的出发点(图 6.4).正八面体对称最简单的一种畸变是畸变为四方对称(D_{4h}),相互处于反位的两个配位体明显不同于其余四个配位体的情况下往往发生这种畸变.即使所有的配位体都相同, d^9 组态配合物(特别是 Cu^{2+} 配合物)也会发生明显畸变失去正八面体对称性(O_h).另两种常见的畸变为斜方(D_{2h})和三方(D_{3d})畸变.前一种情况得到一大族结构,它们都是正八面体和三棱柱体(D_{3h})的中间体.

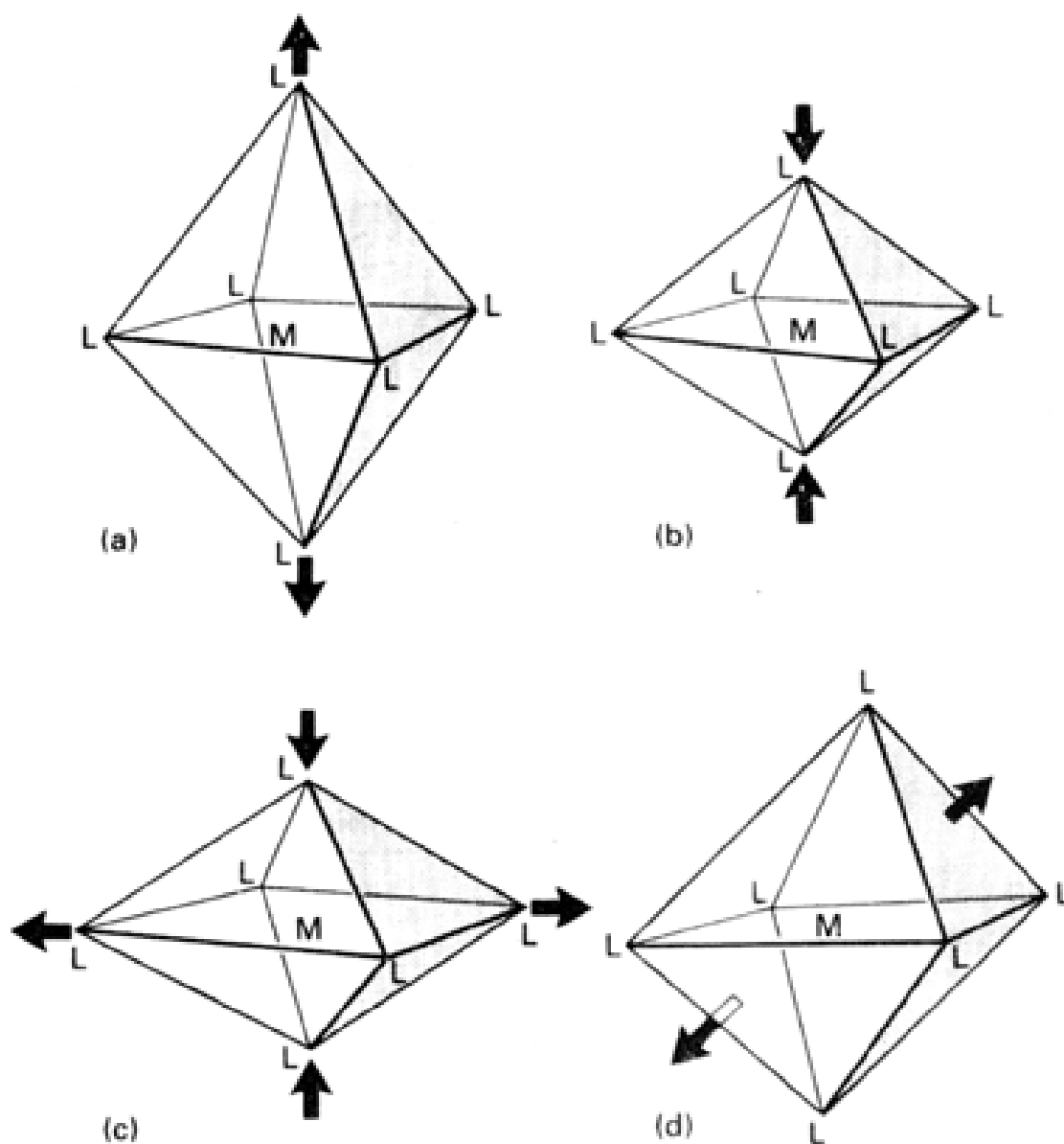
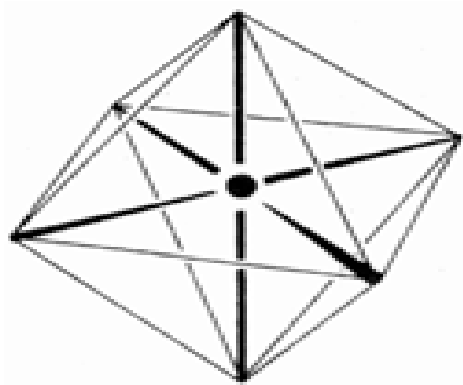


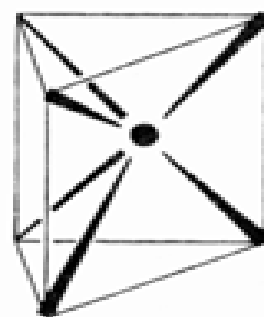
图 6.4 (a)和(b)为正八面体的四方(D_{4h})畸变结构;(c)和(d)分别为斜方(D_{2h})和三方(D_{3h})畸变结构;将(d)中带箭头的两个面再转 60° 可得到三方棱柱体(D_{3h})。

三棱柱结构(13)本身并不多见.最早发现的是 MoS_2 和 WS_2 , 化学式为 $[\text{M}(\text{S}_2\text{C}_2\text{R}_2)_3]$ 的几种配合物也具有这种结构(14, 并见插表 5). 一种观点认为形成这种结构时既要求配位体(给予体)体积非常小, 又要求配位体-配位体之间的相互作用力有利于迫使配合物成为这种结构(含硫配位体往往能满足这种要求). 然而, 新近的理论研究结果表明后一条要求并非绝对必需, 计算结果表明具有 6 个小体积配位体的 d^0 体系倾向于形成三棱柱, 例如最近制备成功的 d^0 配合物如 $[\text{Zr}(\text{CH}_3)_6]^{2-}$.

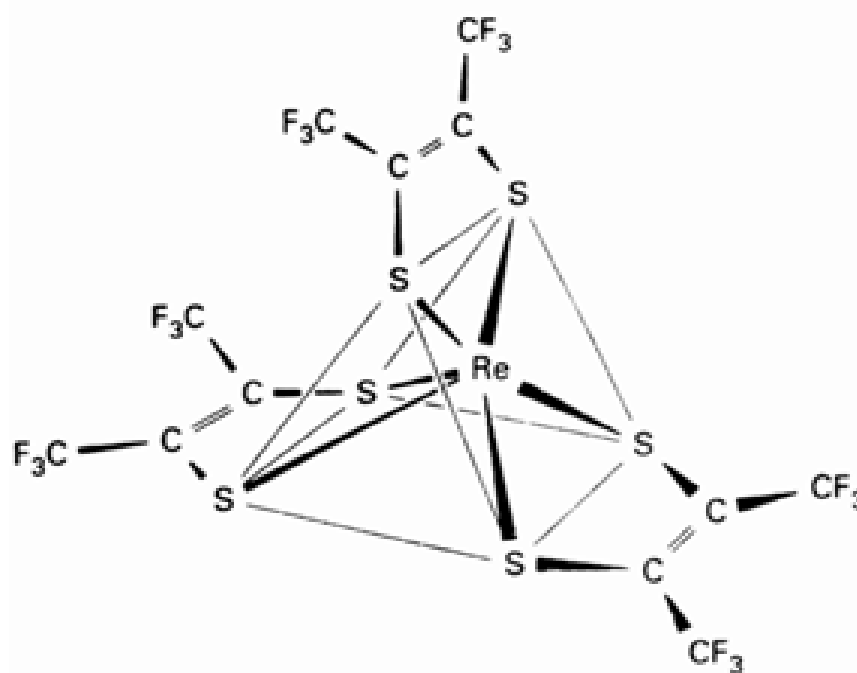
P. M. Morse and G. S. Girolami, J. Am. Chem. Soc., 111, 4114(1989). 本文叙述并解释了六配位三方棱柱锆、钪配合物的结构.



12 八面体配合物, O_h



13 三棱柱体配合物, D_{3h}



14 $[\text{Re}(\text{S}_2\text{C}_2(\text{CF}_3)_2)_3]$

插表 5 三棱柱体配合物

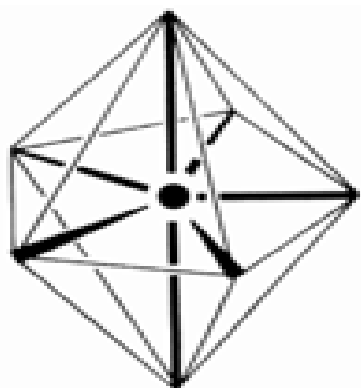
4	5	6
<p>Zr(IV)</p>		<p>Mo(VI)</p>
<p>Hf(IV)</p>		<p>W(VI)</p>

6.1.5 高配位数

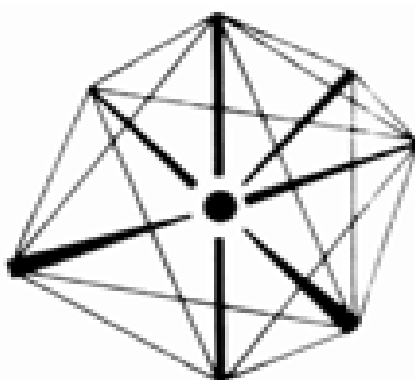
少数 3d 金属配合物和许多 4d、5d 金属配合物中金属的配位数为 7, 较大的金属原子有利于更多的配位体接近它. 与五配位配合物相似, 各种七配位几何构型之间的能量相近. 标准的七配位结构包括五角双锥体 (15)、加冠八面体 (16) 和加冠三棱柱体 (17). 对后两种结构而言, 第 7 个配位体均在一个面的上方. 此外还有许多中间状态的结构, 它们之间很容易相互转化. 例如由 d 区金属形成的 $[\text{Mo}(\text{CNR})_7]^{2+}$ 、 $[\text{ZrF}_7]^{3-}$ 、 $[\text{TaCl}_4(\text{PR}_3)_3]$ 、 $[\text{ReOCl}_6]^{2-}$ 以及 f 区金属形成的 $[\text{UO}_2(\text{OH}_2)_5]^{2+}$. 使较轻元素形成七配位而不形成六配位化合物的一种方法是先合成出具有 5 个给予原子的环状配位体 (18), 然后使该配位体占据结构的平伏位置, 将轴向位置留给另外两个配位体.

八配位化合物也显示非刚性立体化学性质. 同一配合物在一种晶体中为四方反棱柱结构 (19), 而在另一种晶体中则是十二面体 (20); (21) 和 (22) 分别给出两个实例.

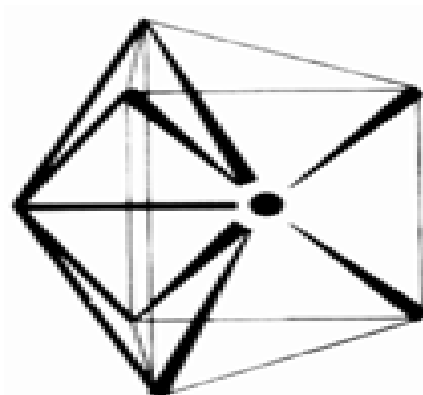
由于较大的离子容许容纳更多的配位体, f 区元素常形成 9 配位配合物. 例如 $[\text{Nd}(\text{OH}_2)_9]^{3+}$ 和固体 MCl_3 , 后者中的 M 代表从 La 到 Gd 各元素. d 区金属 9 配位配合物的一个例子是 $[\text{ReH}_9]^{2-}$ (23), 达到如此高的配位数显然是由于配位体的体积足够小. 配位数为 10 和 12 的化合物主要由 f 区的 M^{3+} 离子形成, d 区元素很少形成这种配合物. 由 Ce() 盐和 HNO_3 反应形成的 $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$ 中每个配位体都以两个氧原子与金属键合 (24), $[\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_4(\text{OH}_2)_2]^{4-}$ 是个 10 配位配合物, 每个 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ (ox) 提供两个氧原子.



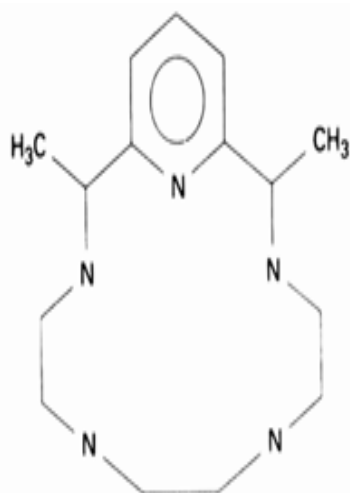
15 五角双锥体, D_{3h}



16 加冠八面体



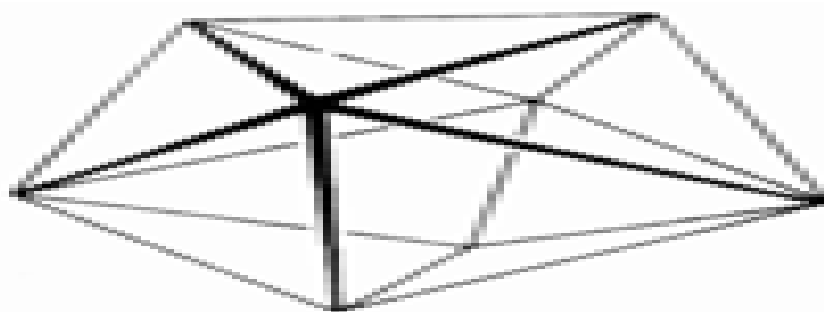
17 加冠三棱柱体



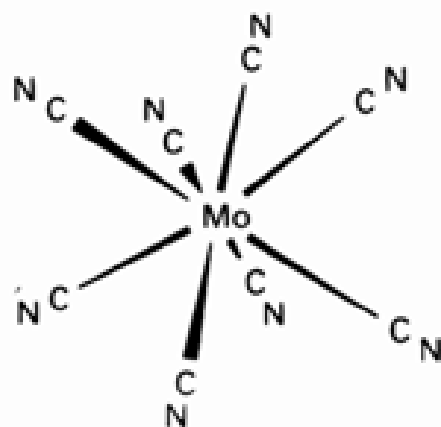
18



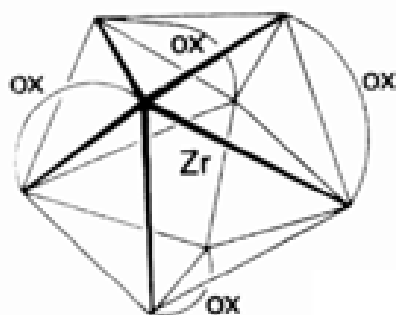
19



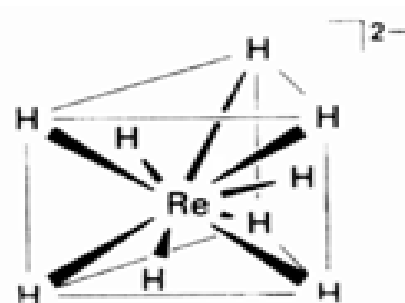
20



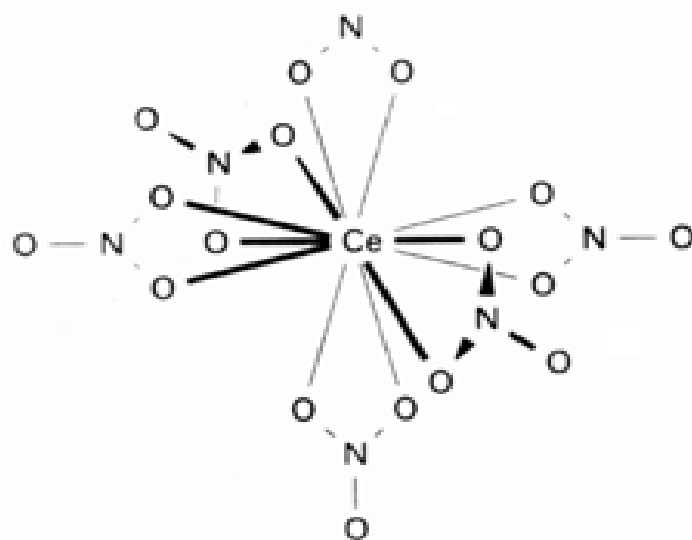
21 $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{3-}$



22 $[\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_4]^{4-}$



23 $[\text{ReH}_9]^{2-} D_{3h}$



24 $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$

6.1.6 多金属配合物

多金属配合物中金属原子的数目多于1(图6.5),近些年人们对这类配合物的合成给予了很大的注意力.金属原子之间要么通过桥配位体相连,要么直接形成金属-金属键,要么两种键合形式并存.含金属-金属键的配合物通常称之为金属簇化合物,不含金属-金属键的多金属配合物又叫笼状配合物(或笼状化合物).

第一过渡系元素能够通过 H_2O 桥、 O^{2-} 桥和 CH_3CO_2^- 桥形成笼状配合物.例如醋酸根离子可将两个 Cu^{2+} 离子桥联在一起(图6.5(a)).图6.5(b)示出4个Fe原子被S原子桥联而形成的立方结构.该结构在生物学上有重要意义,因为它涉及许多生物化学上的氧化还原反应(节19.5).

随着现代结构测定技术(如自动化的X射线衍射和多核NMR技术)的应用,人们发现了含金属-金属键的多金属簇化合物并形成了一个非常活跃的研究领域.一个简单的例子是Hg()阳离子 Hg_2^{2+} 和由其形成的配合物如 $[\text{Hg}_2\text{Cl}_2]$ (图6.5(c)).含CO配位体的金属簇化物的例子见图6.5(d),有关d区金属笼状化合物和簇化物的更多的信息参见节8.9、节15.16和节16.10~16.12.

“cage compound”(中文译为笼状化合物)在无机化学上有多种含义,例如它有时就是“cluster compound”(中文译为簇形化合物或簇形包合物)的同义词.使其含义保持明确显然是重要的.

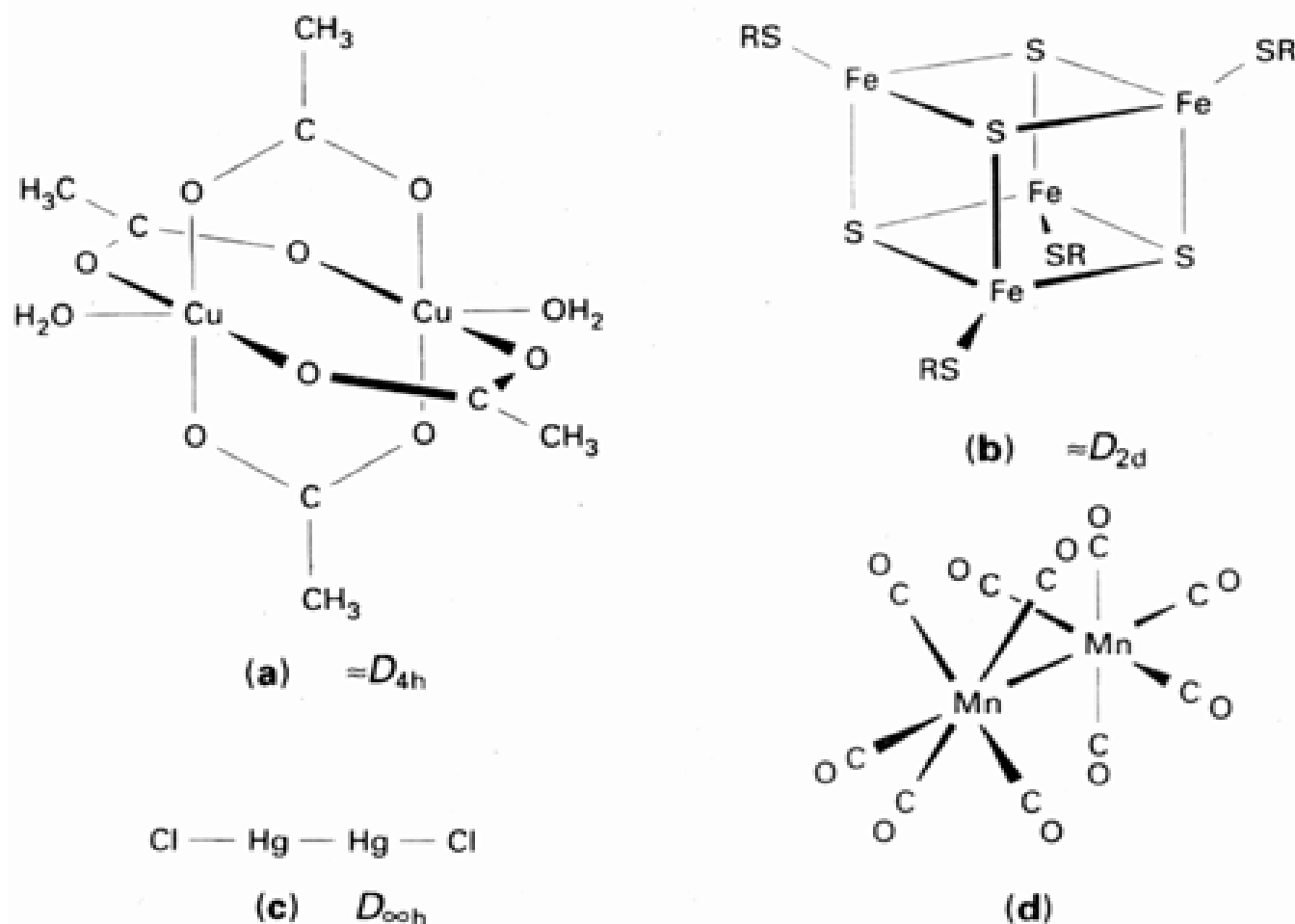


图 6.5 多金属配合物的主要类型：(a) 醋酸铜 () 二聚体，其中的金属 - 金属成键作用几乎可忽略不计；(b) 合成的 Fe-S 配合物，它是生物化学上一种重要的电子转移试剂模型化合物；(c) HgCl_2 ，其中含有明确的 Hg-Hg 键；(d) $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$ ，其中含有一个 Mn-Mn 键。

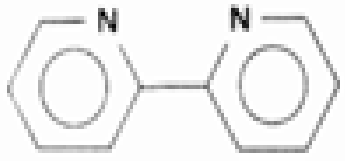
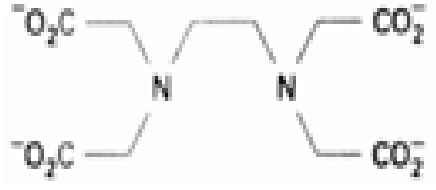
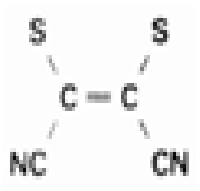
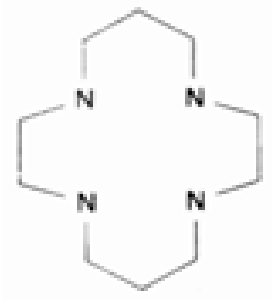
6.2 配位体的类型和命名

本节介绍一些常见配位体和有关命名的几个重要概念，有关详情参见阅读材料 1。先介绍只含单齿配位体的配合物。不同于多齿配位体（配位体的多个原子与金属配位），单齿配位体仅以一个原子与金属原子相键合。

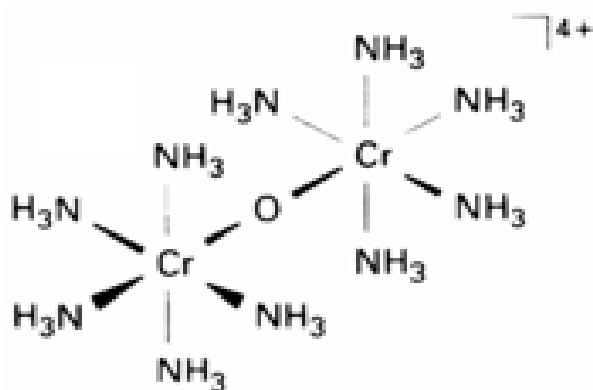
6.2.1 命名

表 6.2 给出某些常见简单配位体的名称和化学式。注意，阴离子配位体的名称以“o”结尾。配合物先以其配位体（表 6.2）的字母顺序命名，配位体名称之后是金属名称。金属名称之后或者用括号标出金属氧化数（如 hexaamminecobalt()）；或者在括号中标出配合物的总电荷（如 hexaamminecobalt(3+)）。如果配合物是阴离子，金属名称（有时用拉丁名）之后加后缀 ate，例如 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 的名称应该是 hexacyanoferrate()。某一配位体在配合物中出现的数目用前缀 mono-、di-、tri- 和 tetra- 等表示。如果可能与配位体名称相混淆，则使用另一套前缀 bis-、tris-、tetrakis- 等，并将配位体的名称放在括号内。例如“dichloro-”的含义是非常明确的，而 bis(ethylenediamine) 则清楚地表明有两个化学式为 $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ 的配位体。桥联两个金属原子的配位体名称之前要标上符号 μ ，例如 μ -oxo-bis(pentaamminechromium())(25)。桥式配合物中金属原子的数目用前缀 di-、tri- 等表示，例如 $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ (26) 的名称应为 octachlorodirhenate()。

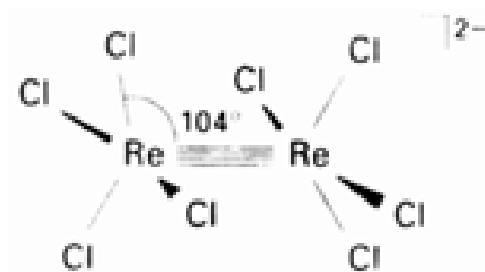
表 6.2 有代表性的配位体及其名称

	名称	化学式	缩写	分类*
乙酰丙酮	Acetylacetonato	$(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)$	acac	B(O)
氨	Ammine	NH_3		M(N)
水	Aqua	OH_2		M(O)
2,2'-联吡啶	2,2'-Bipyridine		bipy	B(N)
溴离子	Bromo	Br^-		M(Br)
碳酸根离子	Carbonato	CO_3^{2-}		M(O) 或 B(O)
羰基	Carbonyl	CO		M(C)
氯离子	Chloro	Cl^-		M(Cl)
氰离子	Cyano	CN^-		M(C)
二乙基三胺	Diethylenetriamine	$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_2$	dien	T(N)
乙二胺	Ethylenediamine	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	en	B(N)
乙二胺四乙酸	Ethylenediaminetetraacetato		EDTA	S(N, O)
氨基乙酸根	Glycinato	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2^-$	gly	B(N, O)
负氢离子	Hydrido	H^-		M
氢氧根	Hydroxo	OH^-		M(O)
二硫顺丁烯二腈	Maleonitriledithiolato		mnt	B(S)
次氨基三乙酸根	Nitrilotriacetato	$\text{N}(\text{CH}_2\text{CO}_2^-)_3$	nta	Te(N, O)
负氧离子	Oxo	O^{2-}		M(O)
草酸根	Oxalato	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	ox	B(O)
亚硝酸根	Nitrito	NO_2^-		M(O)
四氮杂环烷	Tetraazacyclotetradecane		cyclam	Te(N)
硫氰酸根	Thiocyanato	SCN^-		M(S)
异硫氰酸根	Isothiocyanato	SCN^-		M(N)
2,2',2''-三氨基三乙胺	Triamino triethylamine	$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_3$	trien	Te(N)

* M、B、T、Te、S 分别表示单齿、双齿、三齿、四齿和六齿配位体, 括号中给出配位原子。



25 $[(\text{H}_3\text{N})_5\text{Cr}-\text{O}-\text{Cr}(\text{NH}_3)_5]^{4+}$

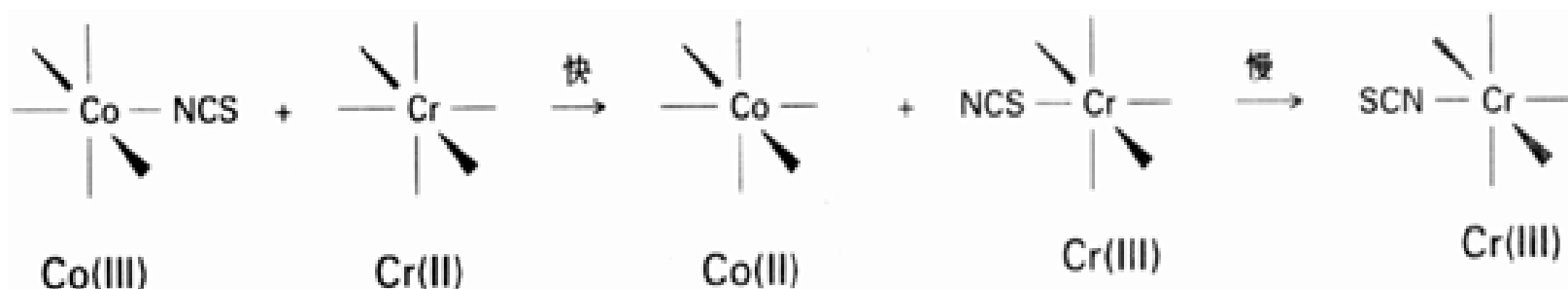


26 $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-} D_{4h}$

不论是否带电荷,配合物的式子都应放在方括号之内;然而中性配合物和氧阴离子在非正式场合往往不用方括号,如将四羰基镍和高锰酸根离子分别写作 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 和 MnO_4^- . 配合物化学式的书写顺序是:金属元素符号-阴离子配位体-中性配位体,例如 $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]^+$. 为了强调反应中所涉及的配位体,上述书写顺序有时会改变. 多原子物种作为配位体时其化学式有时不按正常顺序书写,例如 $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ 中的 OH_2 . 这种写法将配位体的给予原子放在与金属原子相邻的位置上.

6.2.2 两可配位体

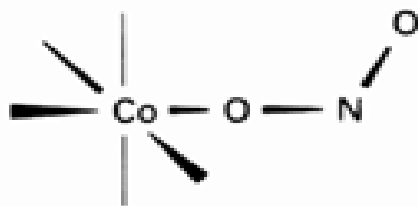
能够改换给予原子的配位体叫两可配位体,例如硫代氰酸根离子既可通过 N 原子与金属键合生成异硫代氰酸配合物,又可通过 S 原子与金属键合生成硫代氰酸配合物. 如下图所示, $\text{Cr}(\text{II})$ 进攻 $\text{Co}(\text{III})-\text{NCS}$ 配合物的快反应步骤中形成了含 $\text{S}-\text{Cr}$ 键的化合物:



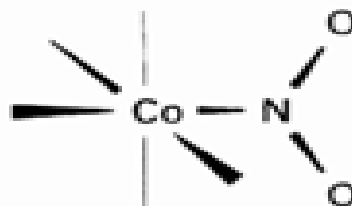
该硫代氰酸配合物不稳定,发生重排得到 $\text{Cr}(\text{III})-\text{NCS}$ 异硫代氰酸配合物. $-\text{NO}_2$ (硝基)和 $-\text{ONO}_2$ (亚硝酸根)、 $-\text{SO}_3^{2-}$ 和 $-\text{OSO}_3^{2-}$ 也是两可配位体.

两可配位体不同的键合方式导致键合异构现象,它指的是同一配位体以不同原子与金属原子相键合. 键合异构现象能够说明 $[\text{CoONO}_2(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ 为什么存在红、黄两种异构体. 红色的一种叫做亚硝酸根配合物,其中与 Co 键合的是氧原子. 该配合物不稳定,静置一段时间后则转变为黄色异构体. 黄色异构体是硝基配合物,配合物分子中含有 $\text{Co}-\text{N}$ 键. 上述两种键合方式分别参见 27 和 28:

J. L. Burmeister 在他的论文“Ambidentate ligands, the schizophrenics of coordination Chemistry”中给出了许多其他有趣的实例. 参见 Coord. Chem. Rev., 105., 77(1990).



27



28

例题 6.2 配合物的命名

题目 命名下列配合物：

(a) $\text{trans- [PtCl}_2(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, (b) $[\text{Ni}(\text{CO})_3(\text{py})]$, (c) $[\text{Cr}(\text{EDTA})]^-$

答案 (a) 配合物包括两个阴离子配位体和 4 个电中性配位体, 因此 Pt 的氧化数为 +4, 按照配位体字母顺序排列的名称为 *trans-tetraamminechloroplatinum* (); (b) 全部配位体都是电中性, 因此 Ni 的氧化数为 0, py 代表吡啶, 该配合物的名称为 *tricarbonylpyridinenickel(0)*; (c) 配合物唯一的配位体为 EDTA, 配位体上的四个负电荷使 Cr () 配合物阴离子的电荷为 -1, 名称为 *ethylenediaminetetraacetatochromate* () .

自测题 6.2 给出下列配合物的化学式：

- (a) *cis-diaquachloroplatinum* ();
- (b) *diamminetetra(isothiocyanato)chromate* ();
- (c) *tris(ethylenediamine)rhodium* () .

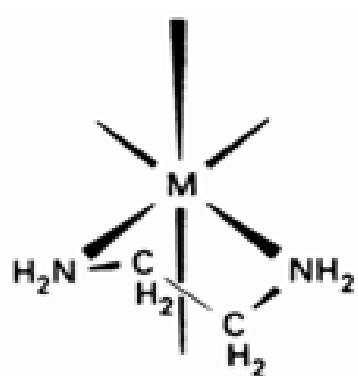
6.2.3 螯合配位体

多齿配位体往往是螯合配位体, 例如乙二胺(en)和乙二胺四乙酸(EDTA). 螯合配位体与金属键合时形成包括金属原子在内的环, 乙二胺形成五元环(29), EDTA 阴离子则是个六齿配位体(30). 螯合配位体形成的环状配合物叫螯合物.

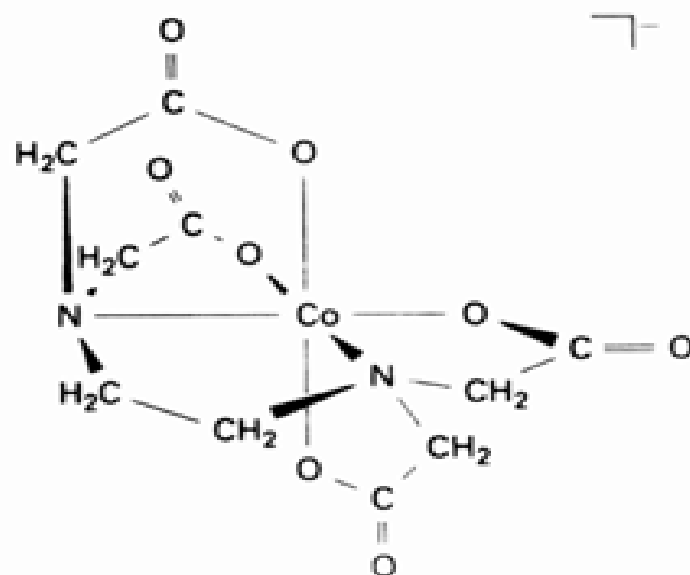
通过螯合作用形成的环可能不只一种构象, 也可能使 LML 角处于张力之下. 正八面体配合物中 LML 角为 90° ; 饱和 C 原子及 N 原子形成的螯合物(如 29) 中五元环打折使配位体分子内部维持四面体键角, 并使 LML 角仍保持 90° . 六元环从立体化学角度理应是稳定的. 发生电子离域(单键与双键共轭)也有利于形成六元环, 例如六元环结构中的 β -二酮是以烯醇式阴离子配位的(31). 另一个重要的例子是乙酰丙酮阴离子 $\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3^-$ (32, acac). 生物化学上很重要的氨基酸也能形成五元环和六元环的螯合物.

螯合配位体张力的大小用螯距(33)表示, 螯距指螯环中两个给予体原子之间的距离. 八面体六配位配合物畸变为三方棱柱体的主要原因之一是螯距与金属-配位体距离之间的比值比较小(34).

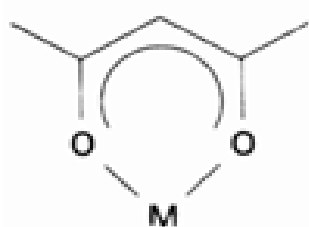
一种特殊的螯合作用发生在金属与大环配位体之间, 这种多齿配位体的给予原子甚至在形成配合物之前就已形成环. 35 示出卟啉环, 这种环在血红蛋白和叶绿素分子中分别与 Fe(结合氧的部位)和 Mg 配位. 许多种电子转移酶为 Fe 的卟啉化合物. 一种饱和配位体叫四氮杂环四癸烷(表 6.2), 人们亲切地将其称之为“Cyclam”.



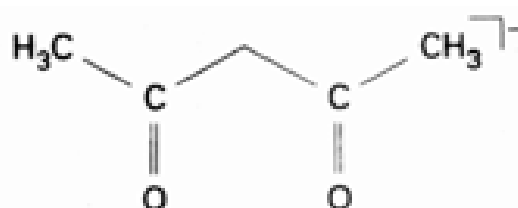
29



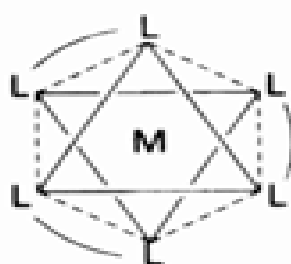
30 [Co(edta)]⁻



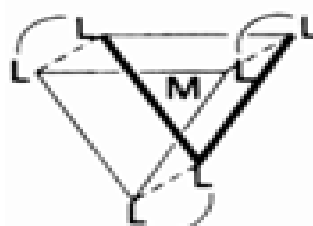
31



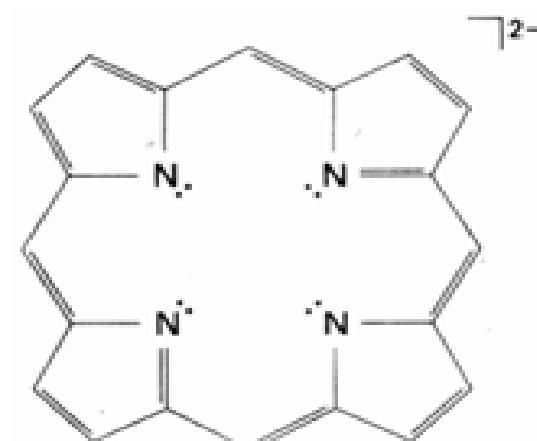
32 乙酰丙酮阴离子



33



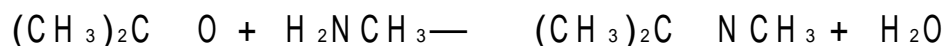
34



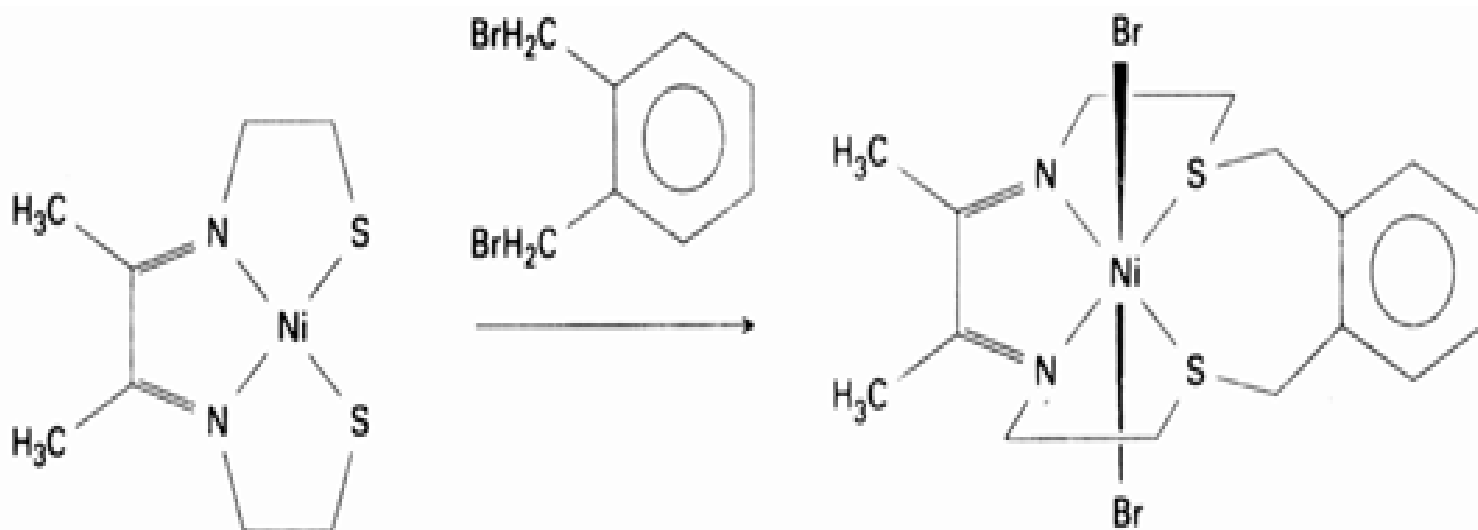
35 卟啉环

6.2.4 模板效应

金属离子(例如 Ni())先与一组配位体结合,然后通过配位体之间的缩合反应形成大环配位体.两个配位体分子之间通过缩合形成化学键,与之同时消除一个小分子(往往是 H₂O 分子).这种称之为模板效应的方法可以得到令人难以想象的大环配位体,通常最有用的缩合反应是胺与酮之间的席夫碱缩合.例如:



反应的产物为席夫碱 $\text{R}_2\text{C}=\text{N}-\text{R}'$ (即亚胺). 这种缩合反应的麻烦在于往往形成某种不希望得到的副产物, 而金属离子的存在却能引导反应生成要求的配位体产物并有利于产物的分离. 利用模板效应进行合成的一个成功的例子是让一个 2,3-丁二酮分子和两个 2-氨基乙硫醇分子先与 $\text{Ni}(\text{II})$ 配位, 混合物发生缩合生成一个平面四方形的 $\text{Ni}(\text{II})$ 配合物. 该配合物再与 1,2-二(溴甲基)苯缩合成大环:



这种类型的任何反应都称之为模板合成, 因为配位体就是在 $\text{Ni}(\text{II})$ 上组装起来的.

模板效应既与热力学因素有关, 也得助于动力学因素. 例如既可能由于配位了的配位体之间发生反应使缩合速率增大, 也可能由于最终的大环产物导致额外的稳定性.

6.3 异构现象和手性

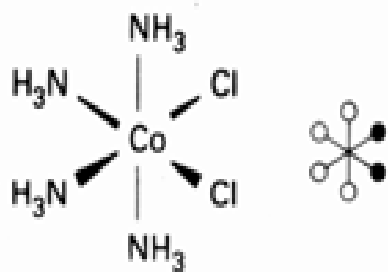
前面提到异构现象的存在和异构体的识别在人们对配合物结构的了解中起着十分重要的作用. 二维的平面四方配合物显示顺式和反式几何异构体, 而三维的八面体配合物出现异构现象的可能性更大.

6.3.1 六配位结构中的几何异构现象

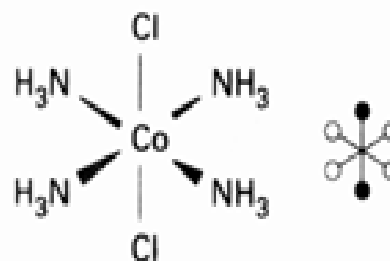
六配位配合物的一种几何异构现象与平面四方配合物相似. 例如, $[\text{M L}_4\text{X}_2]$ 中两个 X 配位体处在八面体相邻顶角得顺式异构体 (36), 处在相对位置则得反式异构体 (37). 前者为 C_{2v} 对称, 而后者则为 D_{4h} 对称.

另一种几何异构现象是在 $[\text{M X}_3\text{Y}_3]$ 配合物中出现的, 两组配位体中均包含三个相同的配位体. 例如 NO_2^- 和 NH_3 存在下 $\text{Co}(\text{II})$ 的氧化产物之一为黄色非电解质 $[\text{Co}(\text{NO}_2)_3(\text{NH}_3)_3]$. 该化合物中的配位体可按两种方式排布: 一种配合物中的 3 个 X 配位体处在一个面上 (38), 而 3 个 Y 配位体则处在与之垂直的面上. 这种异构体叫作经式 (mer) 异构体, 因为每组配位体都可看作处在球体的子午线 (meridian) 上. 另一种配合物中 3 个 X (或 3 个 Y) 配位体相互邻接并占据八面体一个三角面的顶角 (39), 这种异构体叫面式 (fac, facial 的缩写) 异构体. 某些异构体的合成方法参见补充材料 6.1.

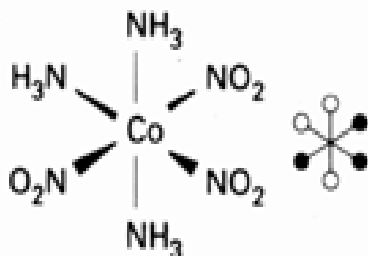
D. J. Sheeran and K. B. Mertes, J. Am. Chem. Soc., 112, 1055 (1990). 以 $\text{Pt}(\text{II})$ 为例说明了模板效应的起因, 形成 $\text{Pt}(\text{II})$ 配合物的反应较慢, 有助于进行这种说明.



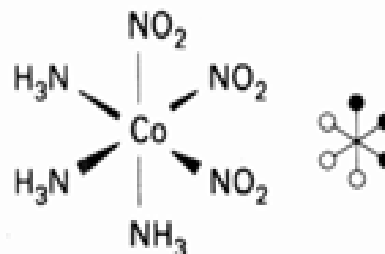
36 *cis*-[CoCl₂(NH₃)₄]⁺



37 *trans*-[CoCl₂(NH₃)₄]⁺



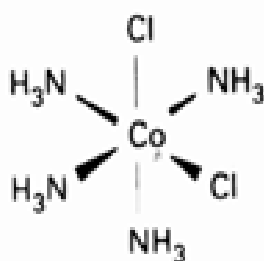
38 *mer*-[Co(NO₂)₃(NH₃)₃]



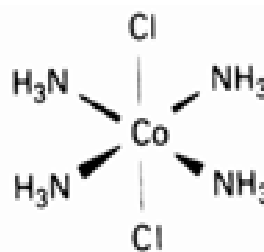
39 *fac*-[Co(NO₂)₃(NH₃)₃]

补充材料 6.1 异构体的合成

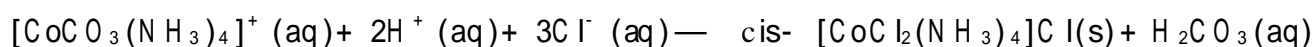
合成指定异构体往往需要稍微改变合成条件.例如,Co()盐的氨溶液中最稳定的 Co()配合物 [Co(NH₃)₆]²⁺ 只能缓慢地被空气氧化为 [Co(NH₃)₆]³⁺; 因而于 Co()盐氨溶液中鼓入空气可以制得既含 NH₃ 配位体也含其他配位体的多种配合物.以碳酸铵为起始物可得到 [CoCO₃(NH₃)₄]⁺, 其中 CO₃²⁻ 是占据两个相邻配位位置的二齿配位体.在酸性溶液中使 CO₃²⁻ 分解可以制得 *cis*-[Co(NH₃)₄Cl₂], 如果使用浓 HCl 则可分离出紫色的 *cis*-[CoCl₂(NH₃)₄Cl](B1):



B1



B2

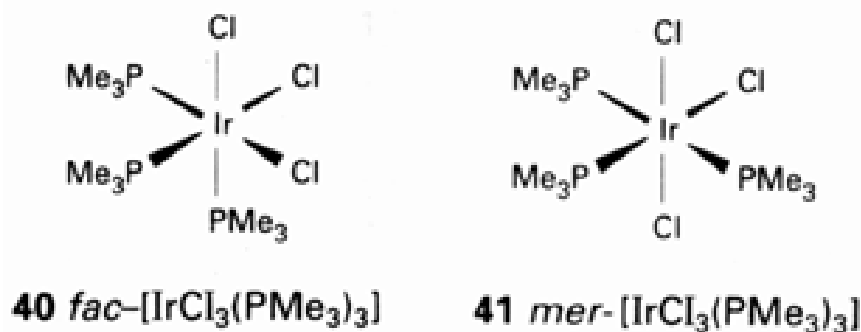


如果使用 HCl 与 H₂SO₄ 的混合物, 则得到亮绿色的异构体 *trans*-[CoCl₂(NH₃)₄Cl](B2).

例题 6.3 判断异构体的类型

题目 四配位平面正方形配合物 [IrCl(PMe₃)₃] 与 Cl₂ 通过氧化加成反应得到两种六配位产物 [IrCl₃(PMe₃)₃]. ³¹P-NMR 光谱表明一个异构体中的 P 原子只有一种化学环境, 而另一个异构体中的 P 原子有两种化学环境. 该产物可能存在何种异构体?

答案 由于配合物的化学式为 [ML₃X₃], 可以指望两种异构体为经式和面式异构体. 40 和 41 的结构分别表示出面式和经式异构体中 3 个 Cl⁻ 的排布. 注意, 与 NMR 数据相一致, 面式异构体所有 P 原子是等价的, 而经式中的 P 原子则存在两种化学环境.



自测题 6.3 Co()氧化物用甘氨酸 $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CO}_2^-$ (gly^-) 溶解后, gly^- 中的 N 原子和一个氧原子与 Co() 配位形成非电解质 $[\text{Co}(\text{gly})_3]$ 经式和面式异构体, 试绘出结构图.

6.3.2 手性和光学异构现象

手性配合物是指无法与自身镜像重叠的一类配合物. 一对具有镜像关系(像人的左右手关系)的配合物如果寿命长得足以彼此分离, 这种现象则叫作光学异构现象. 两个具有镜像关系的异构体构成对映异构对. 由于对映异构对具有旋光活性(一种对映体将偏振光平面按一个方向旋转, 而另一种则将偏振光平面按相反方向旋转同样角度的性质), 因而又称作旋光异构体. 例如 Co() 与乙二胺形成紫色和绿色配合物, 它们分别是 $[\text{CoCl}_2(\text{en})_2]^+$ 的顺式和反式异构体(同时还形成黄色配合物 $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$). 如图 6.6 所示, 顺式异构体具有不能重叠的镜像, 因而是手性配合物. 该配合物由于寿命较长而显示旋光活性. 反式配合物存在一个镜面, 因而是非手性、不具有旋光活性的配合物.

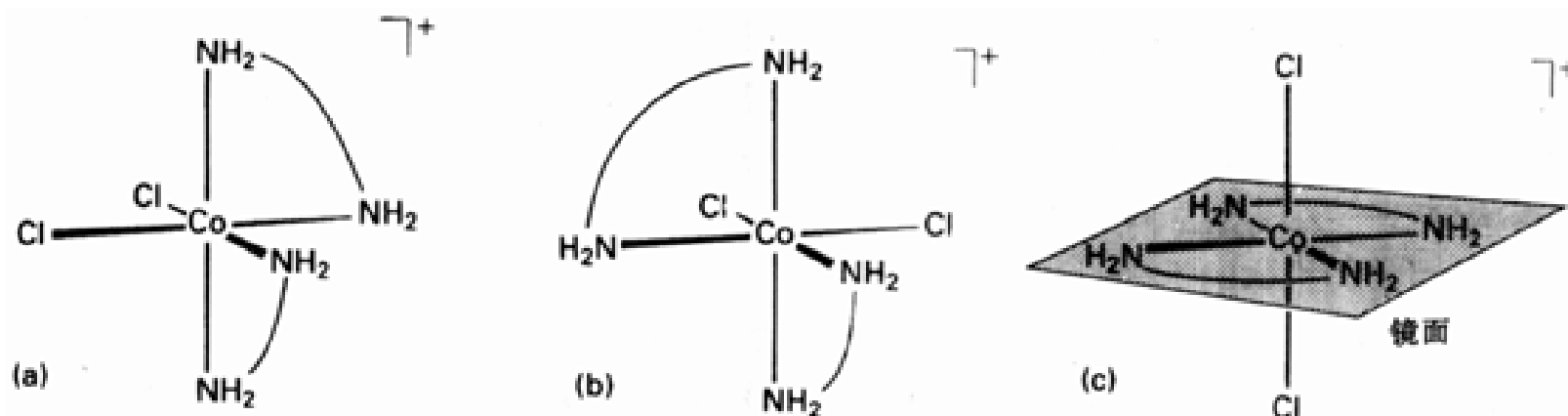


图 6.6 (a)和(b)为 $\text{cis}-[\text{CoCl}_2(\text{en})_2]^+$ 的对映异构体, (c)为非手性的反式异构体. 弧线表示 en 配位体中的 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 桥. 图中也给出了一个镜面, 用它可以检查是否存在 S_1 轴.

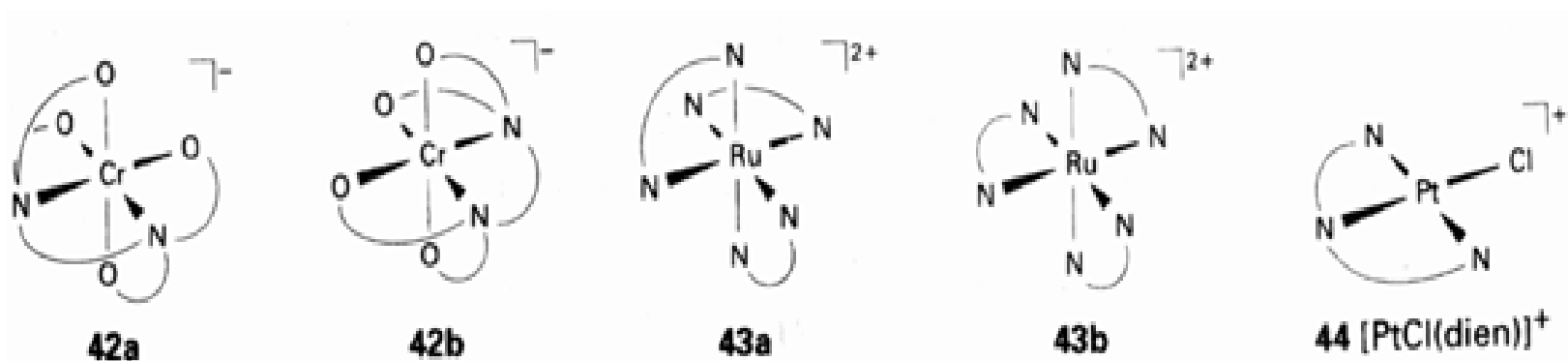
是否存在映轴(符号为 S_n , 指 n 重轴和水平镜面的组合)是区分手性与非手性的判据. 只要存在镜面(与一重映轴 S_1 的效果相同)或反演中心(与二重映轴 S_2 效果相同), 就意味着存在映轴; 只要存在两种对称元素中的任何一种, 配合物就是非手性配合物. 正如节 3.5 指出的那样, 必须特别留意是否存在高次映轴(特别是 S_4), 因为任何映轴的存在都意味着非手性. 第 3 章的结构图 18 中给出了一个实例, 尽管不存在 S_1 或 S_2 轴, 但却存在 S_4 轴.

例题 6.4 识别手性配合物

题目 下列配合物中哪些是手性配合物?

- (a) $[\text{Cr}(\text{edta})]^-$, (b) $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$, (c) $[\text{PtCl}(\text{dien})]^+$

答案 配合物 42 和 43 都没有镜面或反演中心(也不存在高次映轴 S_4), 因而是手性配合物. 配合物 44 有一对称面, 因而是非手性配合物(二乙三胺配位体中的 CH_2 虽不在镜面上, 但能在镜面上上下迅速振动).



自测题 6.4 下列配合物中哪些是手性配合物?

(a) $\text{cis-}[\text{CrCl}_2(\text{ox})_2]^{3-}$, (b) $\text{trans-}[\text{CrCl}_2(\text{ox})_2]^{3-}$, (c) $\text{cis-}[\text{RhH}(\text{CO})(\text{PR}_3)_2]$

手性配合物的绝对构型可用一种想象的图形描述, 图 6.7 是沿正八面体三重旋转轴的透视图. 请注意配位体形成的螺旋线与左右手的关系, 左旋和右旋螺旋线分别用 Δ 和 Λ 表示. 不能将绝对构型的表示方法和异构体使偏振光旋转的方向(由实验确定)混淆起来: 不同的化合物可能使偏振光向不同方向偏转, 同一化合物对不同波长偏振光的旋转方向也可能不同. 指定波长下使偏振面向右旋转(对着光线射来的方向观察)的异构体叫 d- 异构体或 (+) - 异构体, 而向左旋转的异构体则叫 l- 异构体或 (-) - 异构体.

表示. 不能将绝对构型的表示方法和异构体使偏振光旋转的方向(由实验确定)混淆起来: 不同的化合物可能使偏振光向不同方向偏转, 同一化合物对不同波长偏振光的旋转方向也可能不同. 指定波长下使偏振面向右旋转(对着光线射来的方向观察)的异构体叫 d- 异构体或 (+) - 异构体, 而向左旋转的异构体则叫 l- 异构体或 (-) - 异构体.

6.3.3 对映异构体的拆分

除了弱作用力(基本粒子之间的作用力)造成的微小影响之外, 旋光活性是只存在一个手性中心的化合物能够表现出来的唯一性质. 如果手性中心不止一个, 其他物理性质(如溶解度、熔点)就会有所反映. 这是由于这些性质与分子间的相互作用力有关, 不同异构体之间的作用力不相同, 恰像一个给定的螺母与右旋螺栓和左旋螺栓间的作用力不同一样. 因此, 将一对对映体拆分为两种异构体的一种的方法是制备非对映体. 人们关心的是含两个手性中心的异构化合物: 一种情况是两个组分具有同样的绝对构型, 另一种情况是两个组分互为对映体. 非对映体的一个例子如一对对映异构阳离子与一种旋光纯阴离子形成的两种盐, 其组成分别为 $[\text{+} \text{A}][\text{-} \text{B}]$ 和 $[\text{-} \text{A}][\text{-} \text{B}]$. 由于非对映异构体的物理性质(如溶解度)不同, 因而可通过传统方法分离. 操作方法参见补充材料 6.2.

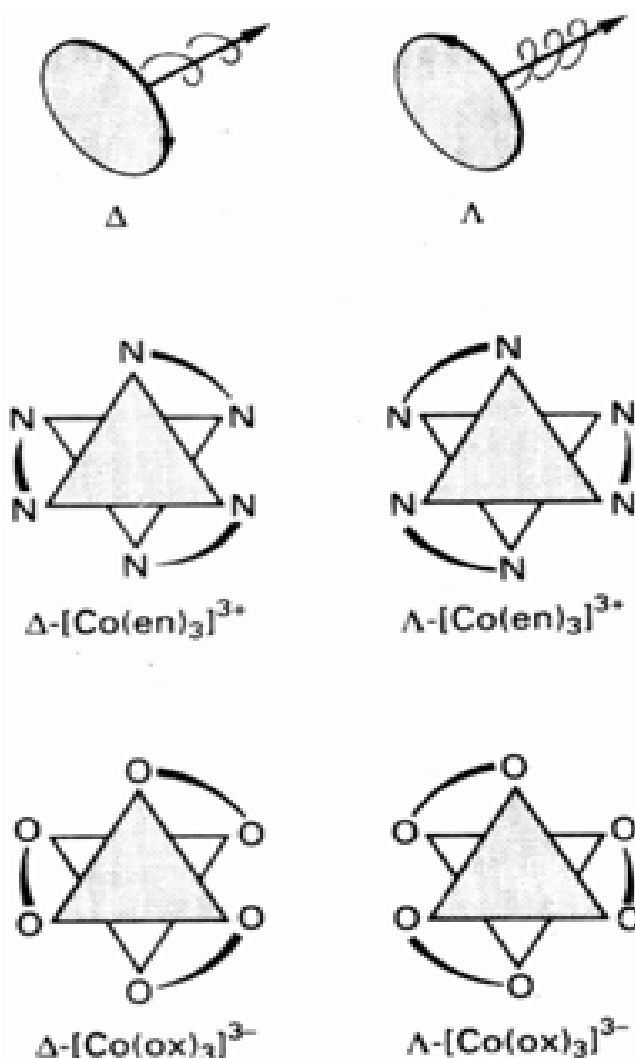
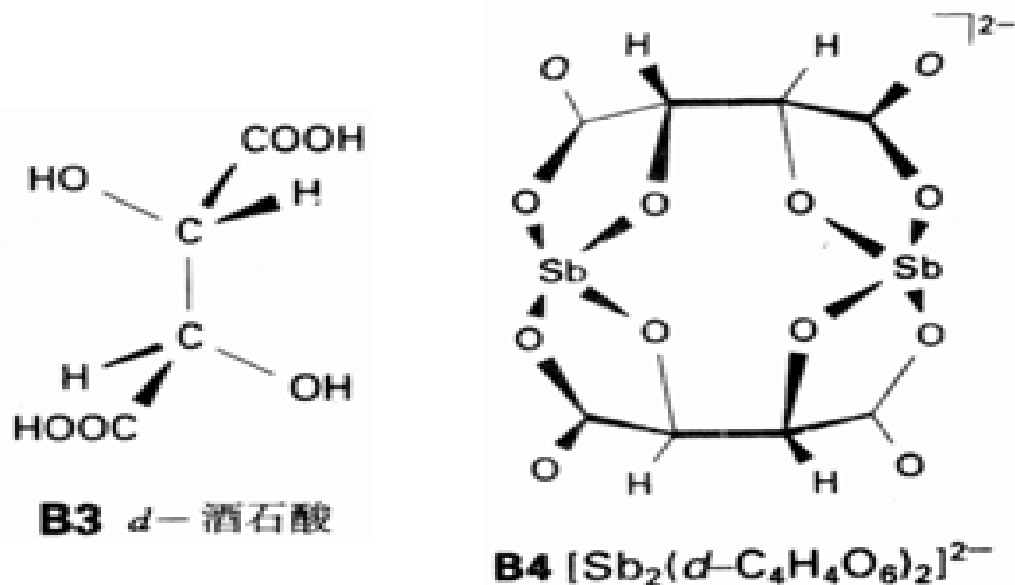


图 6.7 $[\text{M}(\text{L-L})_3]$ 配合物的绝对构型. 如顶部两个图形所示, Δ 和 Λ 分别是右手和左手螺旋.

补充材料 6.2 有代表性的拆分方法

许多天然化合物是手性化合物.经典的拆分方法是分离生物体化学物质中的天然光学活性物种建立的.例如从葡萄中分离 d-酒石酸(羧酸的一种,B3).与锑配位的酒石酸分子是个螯合配位体,因此“锑 d-酒石酸根”阴离子(B4)的 K^+ 盐可用作拆分试剂.该阴离子用于拆分 $[Co(NO_2)_2(en)_2]^+$ 的步骤如下:



将 $Co()$ 配合物的对映体混合物溶于温水,然后加入锑 d-酒石酸钾盐的溶液.立即将混合物冷却以引发结晶,溶解度较小的非对映体 $\{I-[Co(NO_2)_2(en)_2]\}_2\{d-[Sb_2(O_4H_4O_6)_2]\}$ 即以粉状黄色晶体分离出来.滤液中加入溴化物将 d 对映体沉淀出来.将固体非对映体与水和 NaI 一起研磨,则分离出溶解度小的化合物 $I-[Co(NO_2)_2(en)_2]I$,而将锑酒石酸钠留在溶液中.

参考文献: G. Pass and H. Sutcliffe, Practical inorganic chemistry, Chapman and Hall, London (1974); W. L. Jolly, The Synthesis and characterization of inorganic compounds, Waveland Press, Prospect Heights (1991).

成键作用和电子结构

为说明离子晶体中 d 区金属离子的性质建立了关于配合物电子结构的第一个理论.晶体场理论模型将配位体孤对电子当作能对中心金属离子 d 轨道中的电子产生排斥力的点负电荷(或者看作电偶极子的部分负电荷).这种排斥力使 d 轨道分裂为几个组,化学家通过这种分裂说明离子上的未成对电子数,并由此进一步说明配合物的光谱、稳定性和磁性质.这种方法既简单又容易想象,却忽略了配位体与中心金属离子之间的成键相互作用,目前已被配位场理论所代替.配位场理论是分子轨道理论(主要考虑中心离子上 d 轨道的作用以及金属离子 d 轨道与配位体轨道的重叠)的延伸.

6.4 晶体场理论

晶体场理论模型将八面体配合物的 6 个配位体放在立体直角坐标的轴上(图 6.8),金属离子放在坐标原点.两个 d 轨道(d_{z^2} 和 $d_{x^2-y^2}$; e_g 对称)沿坐标轴直接指向配位体,其余 3 条 d 轨道(d_{xy} , d_{yz} , d_{zx} ; t_{2g} 对称)指向两两配位体之间.前一种情况下轨道电子显然受到配位体负电荷更大的排斥力.群论证明 e_g 轨道为二重简并轨道(虽然两条轨道的图形不同)而 t_{2g} 轨道为三重简并轨

道.这种简单模型能够导出图 6.9 的能级图,其中 t_{2g} 轨道能级低于 e_g . 两组轨道之间的距离叫作配位场分裂参数 Δ_o (下角“o”表示八面体晶体场).

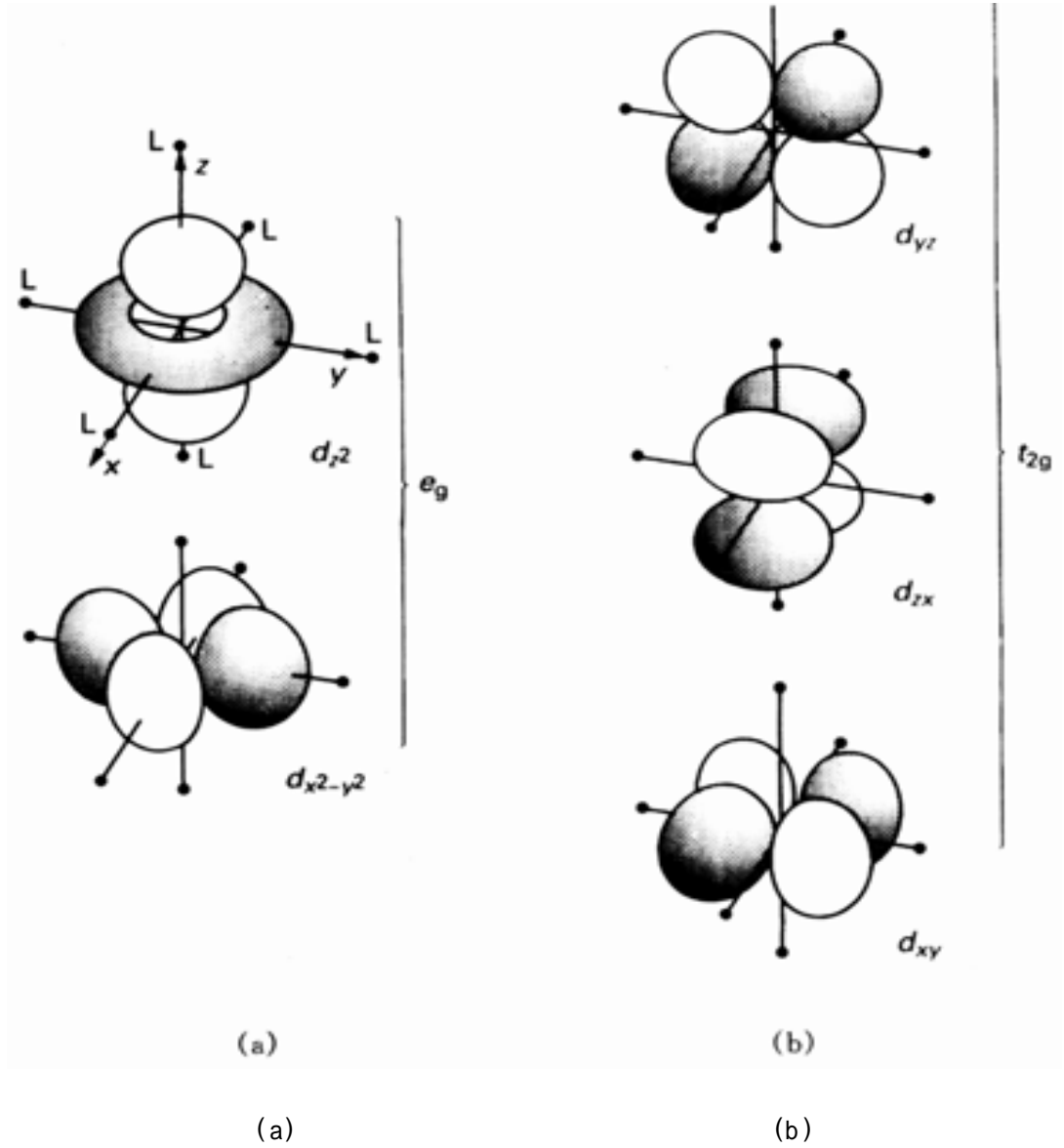


图 6.8 5 条 d 轨道相对于八面体配位体的取向：(a) 二重简并 e_g 轨道；
(b) 三重简并 t_{2g} 轨道。

晶体场理论可用以说明配合物的电子光谱.图 6.10 给出 d^1 组态离子 $[Ti(OH_2)_6]^{3+}$ 的吸收

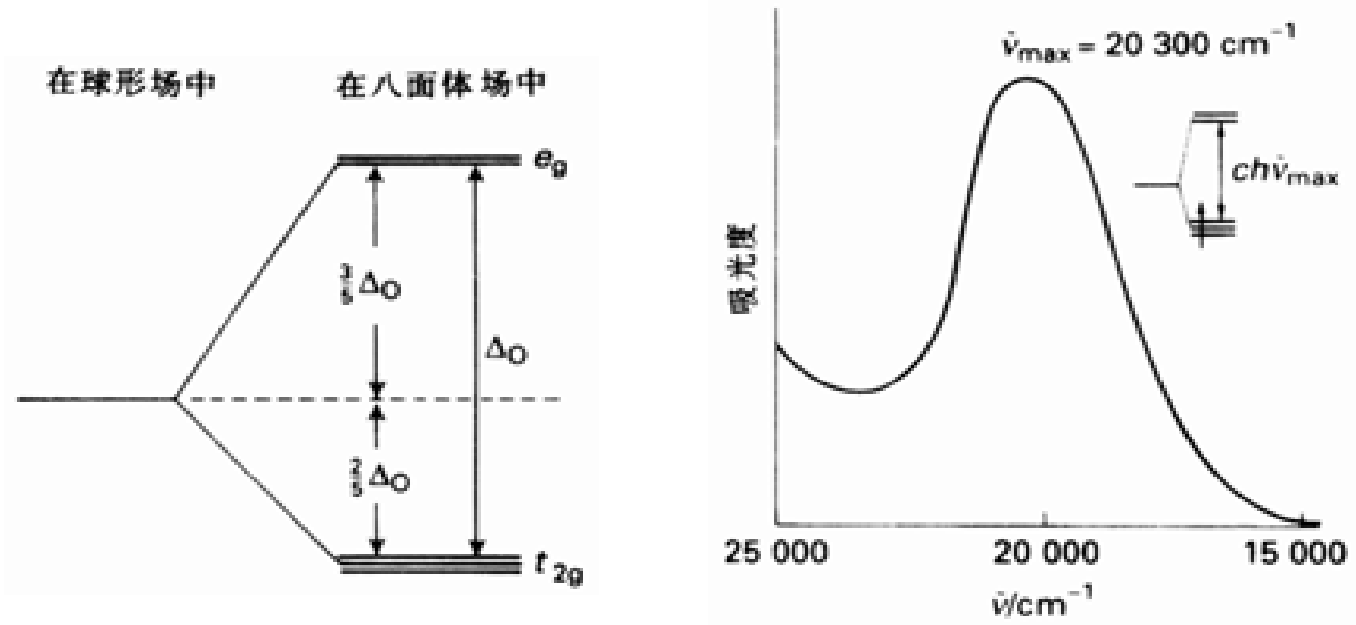


图 6.9 八面体晶体场中 d 轨道的相对能级

图 6.10 $[Ti(OH_2)_6]^{3+}$ 的吸收光谱

光谱,最大吸收位置为 20300 cm^{-1} . 该峰归属于 $e_g \leftarrow t_{2g}$ 跃迁,能量较高的轨道书写在前,以便与光

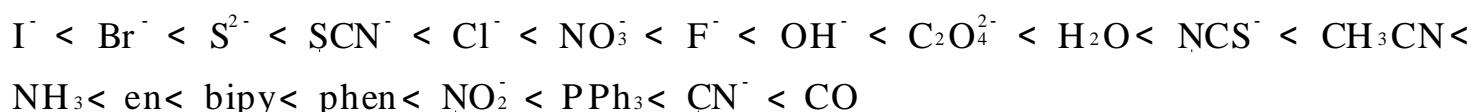
• 222 •

谱学上的表示方法一致. 20300 cm^{-1} 可看作配合物的 Δ_o . d 电子数大于 1 时获得 Δ_o 值要困难得多, 这是因为跃迁能不仅与轨道能量 (即我们所关心的能量) 有关, 而且依赖于电子间的排斥能. 这方面的内容将在第 14 章进一步讨论, 表 6.3 的 Δ_o 值就是用第 14 章叙述的方法得到的.

6.4.1 配位场分裂参数

配位场分裂参数随配位体性质不同发生有规律的变化. 日本化学家 R. Tsuchida 首先注意到配合物的吸收光谱随配位体不同表现出某种规律性. 例如配合物 $[\text{CoX}(\text{NH}_3)_5]^{n+}$ ($X = \text{I}^-$, Br^- , Cl^- , H_2O , NH_3) 的颜色, X 为 I^- 、 Cl^- 和 NH_3 时分别为深紫色、粉红色和黄色. 这一现象表明最低的电子跃迁能 (即 Δ_o) 按上述顺序增大. 这一发现具有一定的普遍意义, 同样的配位体排序适用于所有中心金属原子.

Tsuchida 据此提出了配位体的光谱化学序列, 将配合物中的配位体按跃迁能增大的顺序排列:



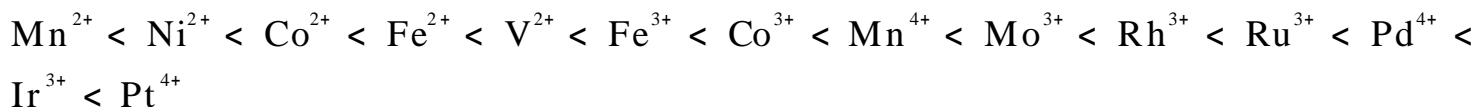
(元素符号下边的短线标出两可配位体中的给予原子)

举例说, 序列表明同一金属离子的六氰合配合物比六氨合配合物发生光吸收的能量高得多.

不同中心金属的 Δ_o 值也表现出某种规律性. 如果不指定金属原子通常很难说一个具体的配位体是“强场”或“弱场”. 中心金属离子的 Δ_o 值表现出两条重要规律:

1. 同一元素随氧化态升高而增大;
2. 同族元素自上而下增大.

后一条规律表明伸展范围较大的 4d 和 5d 轨道与相对密实的 3d 轨道相比更有利于成键作用. 部分金属离子的近似光谱化学序列如下:



6.4.2 配位场稳定能

上述来自实验的信息可以第 4 周期 M^{2+} 离子的水合焓变化趋势作说明:



参见图 6.11, 将实心圆点连在一起的那条直线 (近似直线) 表示变化的总趋势: 随着离子半径的减小, 中心金属离子与配位水分子之间的成键作用增强. 我们主要关心将空心圆点连在一起的波形线, 波形线的产生与配合物中 d 轨道的占据情况有关.

习惯上取 d 轨道的平均能量为零 (读者不要忘记, 同周期元素的实际平均值自左向右向能量较低的方向移动). 由于存在 3 条 t_{2g} 轨道和 2 条 e_g 轨道, t_{2g} 轨道能量应比平均能量低 $2/5 \Delta_o$, 而 e_g 轨道能量则高出 $(3/5) \Delta_o$. 因此相对于平均能量而言, t_{2g} 和 e_g 轨道的能量分别应为 $-0.4 \Delta_o$ 和 $+0.6 \Delta_o$, $t_{2g}^x e_g^y$ 组态相对于轨道平均能量的净能量 (即配位场稳定能, LFSE) 为

$$\text{LFSE} = (-0.4x + 0.6y) \Delta_o$$

LFSE 的数值见表 6.3.

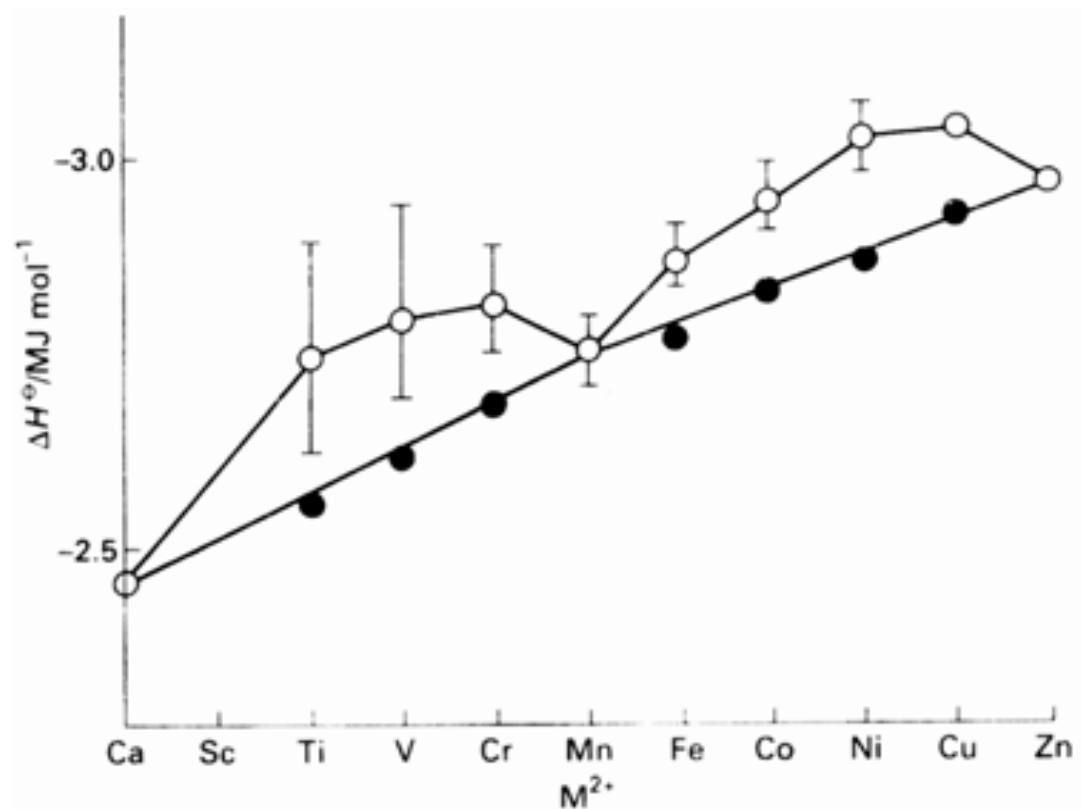


图 6.11 第一过渡系 M^{2+} 离子的水合焓. 从实验值中减去配位场稳定能得到图上的直线.

表 6.3 配位场稳定能*

d^n	实 例	八 面 体		四 面 体	
		N	LFSE	N	LFSE
d^0	Ca^{2+}, Sc^{3+}	0	0	0	0
d^1	Ti^{3+}	1	0.4	1	0.6
d^2	V^{3+}	2	0.8	2	1.2
d^3	Cr^{3+}, V^{2+}	3	1.2	3	0.8
		强 场		弱 场	
d^4	Cr^{2+}, Mn^{3+}	2	1.6	4	0.6
d^5	Mn^{2+}, Fe^{3+}	1	2.0	5	0
d^6	Fe^{2+}, Co^{3+}	0	2.4	4	0.4
d^7	Co^{2+}	1	1.8	3	0.8
d^8	Ni^{2+}	2	1.2	2	0.8
d^9	Cu^{2+}	1	0.6	1	0.4
d^{10}	Cu^+, Zn^{2+}	0	0	0	0

* N 代表未成对电子数;LFSE 的单位为 Δ_o (八面体)或 Δ_t (四面体),两者的换算关系是 $\Delta_t = 0.45 \Delta_o$

下面几节我们将介绍如何运用配位场分裂参数 Δ_o 和配位场稳定能说明配合物的许多其他性质.为了确定 d 配合物的基态电子组态,可将构造原理用于图 6.12 中的能级图.电子的填充在这里同样应该服从 Pauli 不相容原理和 Hund 规则.

6.4.3 弱场和强场

d^n 配合物中的前 3 个电子分别占据一条 t_{2g} 成键轨道(自旋平行). 例如 Ti^{2+} 和 V^{2+} 离子分别具有 d^2 和 d^3 电子组态, d 电子占据了能量低的 t_{2g} 轨道(45 和 46), 配合物分别获得 $0.8 \Delta_o$ (Ti^{2+} , $2 \times 0.4 \Delta_o$) 和 $1.2 \Delta_o$ (V^{2+} , $3 \times 0.4 \Delta_o$) 的稳定能. Cr^{2+} 离子所需的第 4 个电子可能进入一条 t_{2g} 轨道并与已有的那个电子配对(47); 但这样作必须克服强的库仑斥力, 这种斥力叫作成对能 P . 该电子也可能进入一条 e_g 轨道(48), 其结果虽然避免了成对造成的障碍, 但能量却高出 Δ_o . 第一种情况(t_{2g}^4)的 LFSE 为 $1.6 \Delta_o$, 而净稳定能为 $(1.6 \Delta_o - P)$; 第二种情况($t_{2g}^3 e_g^1$)的 LFSE 为 $0.6 \Delta_o$ ($3 \times 0.4 \Delta_o - 0.6 \Delta_o$), 这里不存在成对能. 究竟采取哪一种组态取决于 $(1.6 \Delta_o - P)$ 和 $0.6 \Delta_o$ 哪一个数值大.

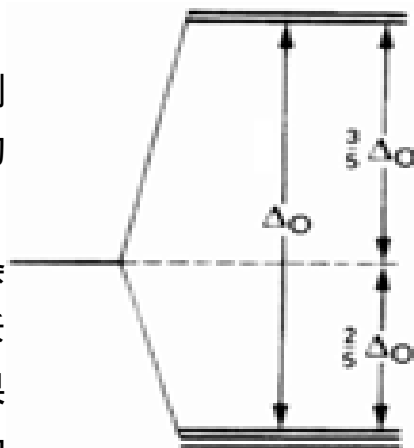
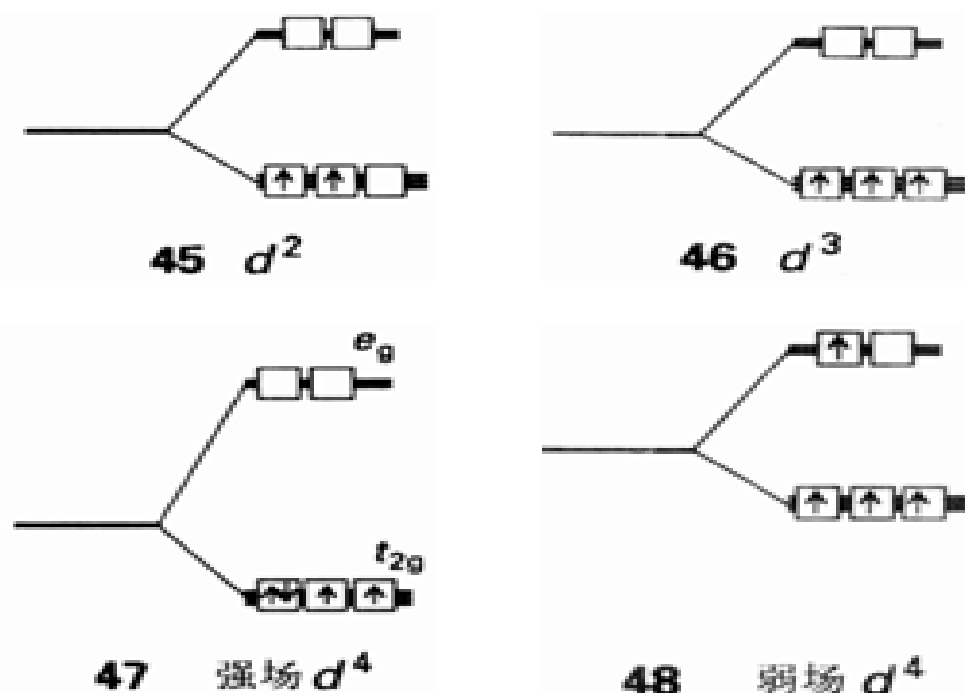


图 6.12 晶体场分析中使用的轨道能级图



$\Delta_o < P$ (称为弱场情况, 图 6.13(a)) 时占据上部轨道更有利(电子间斥力小), 电子组态应为 $t_{2g}^3 e_g^1$; $\Delta_o > P$ (称为强场情况, 图 6.13(b)) 时电子成对更有利(占据上部轨道需付出更多能量), 电子组态应为 t_{2g}^4 . 例如基态 $[Cr(OH_2)_6]^{2+}$ 离子的电子组态为 $t_{2g}^3 e_g^1$ (图 6.13(a)), 而 $[Cr(CN)_6]^{4-}$ 离子的电子组态则为 t_{2g}^4 (图 6.13(b)). $[RuCl_6]^{2-}$ 离子具有 t_{2g}^4 组态这一事实表明 4d 和 5d 金属的 Δ_o 值较 3d 金属高. 因此 4d 和 5d 金属的配合物一般有利于形成强配位场应有的电子组态. 例如 $[Ru(ox)_3]^{3-}$ 的电子组态为 t_{2g}^5 , 所有 5 个电子全占据低能级轨道; 而 $[Fe(ox)_3]^{3-}$ 的组态为 $t_{2g}^3 e_g^2$, 其中两个电子占据能量略高的轨道从而避免了成对能的障碍.

由于不存在 LFSE 与成对能之间的竞争, d^1 、 d^2 、 d^3 配合物的基态电子组态只有一种选择, 即分别为 t_{2g}^1 、 t_{2g}^2 和 t_{2g}^3 . d^4 和 d^5 配合物中可能存在这种竞争, 因为较大的配位场分裂参数有利于占据低能级轨道产生 t_{2g}^4 或 t_{2g}^5 组态; 而较小的配位场参数则有利于电子占据上部轨道产生 $t_{2g}^3 e_g^1$ 或 $t_{2g}^2 e_g^2$ 组态. 后一种情况下所有电子占据了不同轨道而且自旋平行.

如果有两种组态可供选择, 自旋平行的电子数较少的一种叫低自旋组态, 自旋平行的电子数多的一种则叫高自旋组态. d^4 和 d^5 配合物可能是低自旋(如果 Δ_o 值大)也可能是高自旋(如果 Δ_o 值小)(见表 6.3). d^6 和 d^7 配合物也有高低自旋之分: Δ_o 值大时得低自旋组态 t_{2g}^6 (无未成对电子)和 $t_{2g}^5 e_g^1$ (一个单电子); Δ_o 值小时得高自旋组态 $t_{2g}^4 e_g^2$ (4 个未成对电子)和 $t_{2g}^3 e_g^3$ (3 个未成对电

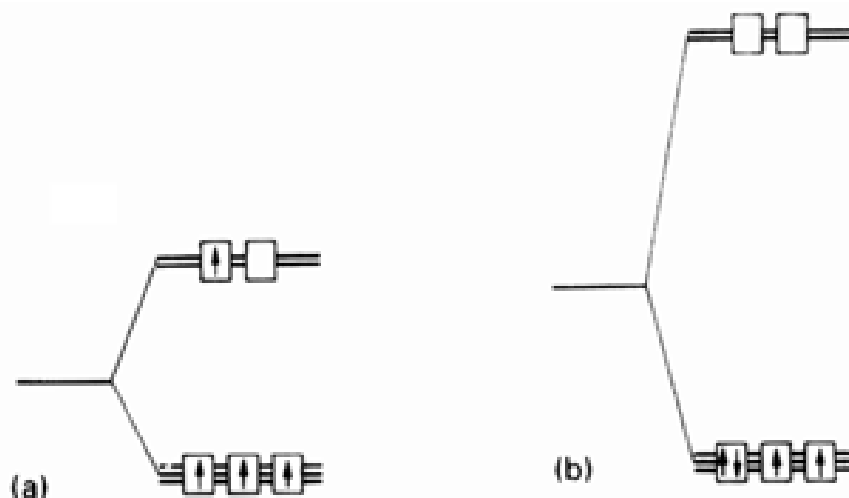


图 6.13 d^4 配合物的电子组态: (a) 弱场, 高自旋 $t_{2g}^3 e_g^1$;
(b) 强场, 低自旋 t_{2g}^4 .

子)。 Δ_o 值的大小既与金属的性质有关, 也与配位体的性质有关; 自旋成对能则随金属不同而不同。因此, 不可能具体确定光谱化学序列中配合物从哪个物种开始由高自旋变成低自旋。现在只能说光谱化学序列中的强场配位体 (如 CN^-) 与 3d 金属形成低自旋配合物, 而弱场配位体 (如 F^-) 与 3d 金属形成的配合物通常为高自旋。4d 和 5d 金属的配合物以低自旋更常见, 因为与 3d 离子相比它们的 Δ_o 值较大而 P 值却较小。

$n = 8, 9, 10$ 的八面体 d^n 配合物没有高、低自旋之分 (表 6.3)。

6.4.4 磁性测量

实验上通过磁性质的测定以区分高自旋和低自旋配合物。倾向于远离磁场的配合物归入反磁性配合物, 倾向于靠近磁场的则归入顺磁性配合物 (见补充材料 6.3)。

补充材料 6.3 磁化率的测定

被磁场吸引或受磁场排斥的程度可由磁场打开后装置中样品表现出的重量变化测定, 相关装置叫“Gouy 天平” (图 B6.1)。样品表现出的重量变化是顺磁项 (由未成对电子产生) 和反磁项 (所有物质都有的性质) 的净结果。如果存在未成对电子, 顺磁项的贡献通常比反磁项大得多。作用在样品上的力与磁场梯度成正比, 所以样品通常要伸出磁场以便易受场梯度的影响。直接测得的磁化率必须对其中包含的反磁项进行校正, 校正时选用的样品不能含未成对电子, 且电子总数应尽可能接近被测样品的电子总数。

现代技术测量磁化率使用所谓的超导量子干涉装置 (SQUID)。SQUID 利用了磁通量子化和电路中连接的超导体 (其中包含着电子必须穿过的弱导电环节) 电流回线的性质。在磁场回路中流动的电流由磁通量值决定, SQUID 用作非常灵敏的磁量计。

参考文献: W. E. Hatfield, Magnetic measurements, in Solid state chemistry, ed. A. K. Cheetham and P. Day, Oxford University Press (1987); L. N. Mulay and I. L. Mulay, Static magnetic techniques and applications.

Techniques of physical chemistry, B, 133 (1989)。

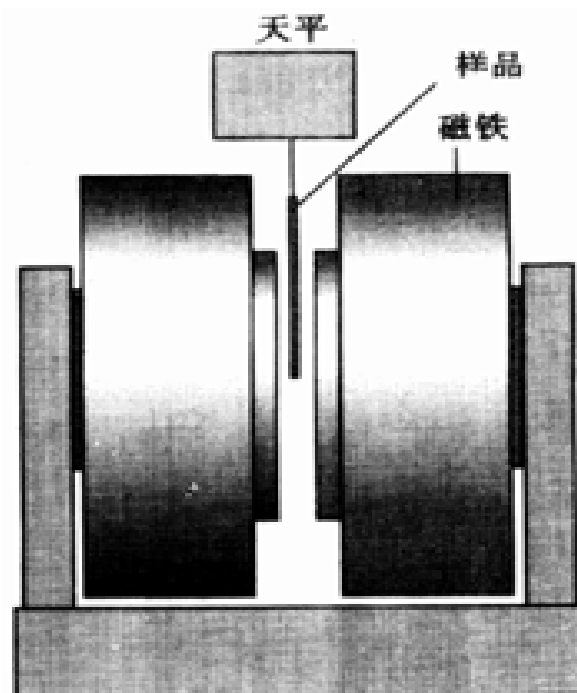


图 B6.1 Gouy 天平示意图

自由原子或离子中轨道角动量和自旋角动量都产生磁矩; 配合物中原子或离子的轨道角动量可能由于电子周围环境的相互作用而消失 (专业术语叫“冻结”), 但电子自旋仍存在, 从而产生

对 d 区金属配合物很特征的唯自旋顺磁性. 配合物的唯自旋磁矩 (μ) 与总自旋量子数 S 间的关系是:

$$\mu = 2\{S(S+1)\}^{1/2} \mu_B$$

式中 μ_B 为玻尔磁子:

$$\mu_B = \frac{e}{2m_e} = 9.274 \times 10^{-24} \text{ J T}^{-1}$$

由于每个未成对电子的自旋量子数为 $1/2$, 因而 $S = (1/2) N$ (N 代表未成对电子数). 故:

$$\mu = \{N(N+2)\}^{1/2} \mu_B$$

d 区金属配合物的磁矩通常可由其中的未成对电子数作解释, 因而可通过测量磁矩区分高自旋和低自旋配合物. 例如测量 d^6 配合物的磁矩就可确定电子组态是高自旋的 $t_{2g}^4 e_g^2 (S=2)$ 还是低自旋的 $t_{2g}^6 (S=0)$.

表 6.4 给出 $t_{2g}^x e_g^y$ 组态唯自旋磁矩的计算值, 并列出一一些 3d 金属离子配合物的实测值供比较. 大多数 3d 和某些 4d 配合物的实测值与计算值相当接近, 意味着可用这种方法确定未成对电子数并从而确定配合物的基态电子组态. 例如实验测得顺磁性化合物 $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ 的磁矩为 $5.3 \mu_B$, 接近于表 6.4 中未成对电子数为 5 时的计算值, 该化合物为高自旋 $t_{2g}^3 e_g^2$ 组态.

表 6.4 唯自旋磁矩

离子	n	S	μ/μ_B	
			计算值	实验值
Tl^{3+}	1	$1/2$	1.73	1.7 ~ 1.8
V^{3+}	2	1	2.83	2.7 ~ 2.9
Cr^{3+}	3	$3/2$	3.87	3.8
Mn^{3+}	4	2	4.90	4.8 ~ 4.9
Fe^{3+}	5	$5/2$	5.92	5.9

例题 6.5 由磁矩推断电子组态

题目 八面体 $\text{Co}(\quad)$ 配合物的磁矩为 $4.0 \mu_B$, 试推断其电子组态.

答案 $d^7\text{Co}(\quad)$ 配合物可能有两种组态: $t_{2g}^5 e_g^2$ (3 个未成对电子, 高自旋) 和 $t_{2g}^6 e_g^1$ (1 个未成对电子, 低自旋), 相应的唯自旋磁矩分别为 3.87 和 $1.73 \mu_B$ (表 6.4). 根据题目给出的信息, 该配合物应为高自旋 $t_{2g}^5 e_g^2$ 组态.

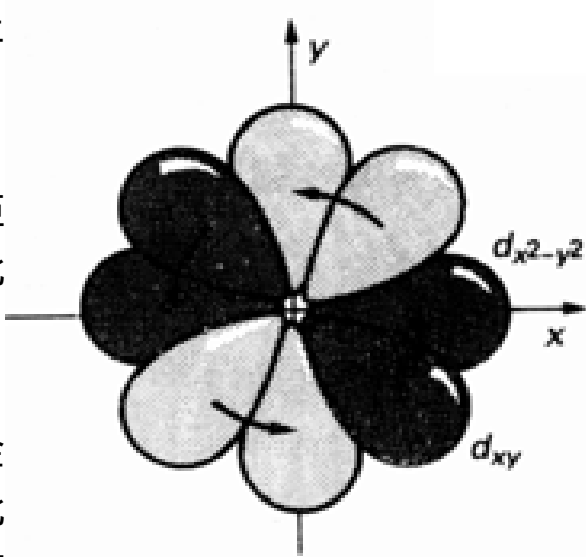
自测题 6.5 配合物 $[\text{Mn}(\text{NCS})_6]^{4-}$ 的磁矩为 $6.06 \mu_B$, 试推断其电子组态.

磁矩测量给出的结果有时并不像例题 6.5 中那样明确, 例如, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 的磁矩为 $2.3 \mu_B$, 处于 1 个未成对电子和 2 个未成对电子唯自旋磁矩 ($1.7 \mu_B$ 和 $2.8 \mu_B$) 之间. 这一事实表明唯自旋的假定对该配合物不再有效, 必需考虑轨道磁贡献.

如果轨道角动量对磁性质有贡献 (即磁矩明显偏离唯自旋磁矩), 则必定存在与未成对自旋所占据的那条轨道的能量相近的一条空轨道或半满轨道. 只有这样, 电子才可能利用这条轨道在整个配合物构架中流动从而产生角动量和磁矩 (图 6.14).

更为明确地讲, 即必须有一条与已占据轨道具有旋转对称关系的轨道 (如 d_{xy} 轨道与 $d_{x^2-y^2}$ 轨

道的旋转对称关系是绕轴旋转 45°(图 6.14), 而且该轨道上不存在与第一个电子自旋相同的电子. 3 条 t_{2g} 轨道 (d_{xy} , d_{yz} , d_{zx}) 中的任何 1 条或两条含有奇数电子就能满足上述条件. 低自旋 d^5 配合物和高自旋 $3d^6$ 、 $3d^7$ 配合物通常与唯自旋磁矩的偏离比较大; 其他 $3d$ 配合物中电子轨道角动量的贡献彼此抵消, 其磁矩接近唯自旋值.



6.4.5 热化学结果与配位场分裂参数的关系

现在回过头来对图 6.11 作解释. 我们已经注意到 $3d$ 金属离子自左至右水合焓的增加对应于离子半径的减小, 因此离子与配位体给予原子之间的相互作用力也应按同一顺序而增强. 偏离直线的波形水合焓曲线反映了配位场稳定能的类似变化, 如表 6.3 所示:

LFSE 从 d^1 至 d^3 增大, d^3 至 d^5 下降, d^5 至 d^8 又增大.

正如下节将要介绍的那样, d^9 是一种特殊情况. 图 6.11 中的实心圆点是从 H_h 中减去高自旋 LFSE (表 6.5 中的光谱值) 得到的. 我们看到, 由光谱数据算得的 LFSE 能很好地说明配合物额外的配位体结合能.

图 6.14 存在对称性合适的低能级轨道时, 外场可诱导电子在配合物中运行从而产生轨道角动量. 本图示出外场垂直于 xy 面 (即纸面) 产生的电子运行方式.

表 6.5 ML_6 配合物的配位场分裂参数*

离子		配 位 体				
		Cl^-	H_2O	NH_3	en	CN^-
d^3	Cr^{3+}	13.7	17.4	21.5	21.9	26.6
d^5	Mn^{2+}	7.5	8.5		10.1	30
	Fe^{3+}	11.0	14.3			(35)
d^6	Fe^{2+}		10.4			(32.8)
	Co^{3+}		(20.7)	(22.9)	(23.2)	(34.8)
	Rh^{3+}	(20.4)	(27.0)	(34.0)	(34.6)	(45.5)
d^8	Ni^{2+}	7.5	8.5	10.8	11.5	

* 数值应乘以 1000 cm^{-1} , 括号中的值来自低自旋配合物.

引自: H. B. Gray, *Electrons and Chemical bonding*. Benjamin, Menlo Park (1965).

例题 6.6 用 LFSE 说明热化学性质

题目 下列氧化物(金属离子全为八面体配位)的晶格焓如下:

CaO	TiO	VO	MnO	
3460	3878	3913	3810	kJ mol^{-1}

试用 LFSE 解释这种变化规律(已知 O^{2-} 是弱场配位体).

答案 从 CaO (d^0) 到 MnO (d^5) 总的趋势是晶格能增大, 这两个氧化物的 LFSE 都为 0. 由于 O^{2-} 是个弱场配位体, TiO (d^2) 和 VO (d^3) 的 LFSE 分别为 0.8 ° 和 1.2 ° (表 6.3). 假定该系列中所有的 $^\circ$ 为常数, LFSE 对晶格焓的贡献和晶格焓实验值的变化规律完全一致.

自测题 6.6 试解释下述八面体氟化物晶格焓的变化规律：

M nF ₂	F eF ₂	C oF ₂	N iF ₂	Z nF ₂	
2780	2926	2976	3060	2985	kJ m ol ⁻¹

6.5 四配位配合物

除八面体配合物外,最常见的配合物则是正四面体和平面正方形四配位配合物.如前所述,氧化态为+ 2 的 3d 金属与氯、溴、碘离子形成的配合物通常为四面体(如[N iCl₄]²⁻),而 4d⁸ 和 5d⁹ 金属的配合物通常则为平面正方形(如[P tCl₄]²⁻).

6.5.1 四面体配位的化合物

四面体晶体场也将 d 轨道分裂为两组,一组为二重简并轨道,另一组为三重简并轨道.与八面体配合物的主要差别是两组轨道能级顺序相反:四面体晶体场中二重简并的 e 轨道位于三重简并的 t₂ 轨道的下方.仔细分析轨道的空间指向可以解释这种差别(图 6.15):两个 e 轨道指向两个配位体之间的位置(亦即两个配位体的部分负电荷之间的位置),而 3 条 t₂ 轨道的指向却更靠近配位体.四面体配合物与八面体配合物之间另一差别是前者的配位场分裂参数 τ 小于后者的 Δ_o .这一差别本在预料之中,因为四面体配合物中配位体的数目少;但 $\tau < 2/3 \Delta_o$ 的事实却不易作解释,似乎与八面体配合物中 d_{z²}和 d_{x²-y²}轨道直接指向配位体的事实有关.因此,最常见的四面体配合物都是弱场配合物.

配位场稳定能的计算方法与八面体配合物的计算方法相同,差别仅在于电子填充的顺序(e 在 t₂ 之前)和每条轨道对总能量的贡献(一个 e 轨道电子贡献- (3/5) τ , 一个 t₂ 轨道电子贡献+ (2/5) τ).某些计算结果参见表 6.3,另一些配合物的 τ 值列入表 6.6.

6.5.2 四方配合物和平面正方形配合物

Cu()配合物往往发生明显畸变而不再具有正八面体对称性,其能量也低于正八面体配位场稳定作用的计算值.低自旋 d⁷ 配合物(电子组态为 t_{2g}⁶e_g¹)也可能出现类似畸变,但这种情况较少见.

四方配合物和平面正方形配合物可以方便地从正八面体配合物的畸变出发作讨论.四方畸变(相应于 z 轴拉长,x 和 y 轴压缩)使 e_g(d_{z²})轨道的能量降低(图 6.16),但却使 e_g(d_{x²-y²})轨道的能量上升.因此,如果有 1 个、2 个或 3 个电子占据 e_g 轨道(d⁷、d⁸、d⁹ 配合物中出现这种情

表 6.6 典型四面体配合物的 τ

配合物	τ / cm^{-1}
V Cl ₄	9010
[CoCl ₄] ²⁻	3300
[CoBr ₄] ²⁻	2900
[CoI ₄] ²⁻	2700
[Co(NCS) ₄] ²⁻	4700

由于四面体配合物中没有反演中心,因而轨道名称中不包括宇称符号 g 和 u.

况), 能量上可能有利于发生四方畸变. 例如 d^9 配合物(组态为 $t_{2g}^6 e_g^3$) 发生这种畸变使两个电子变得更稳定而使一个电子变得更不稳定.

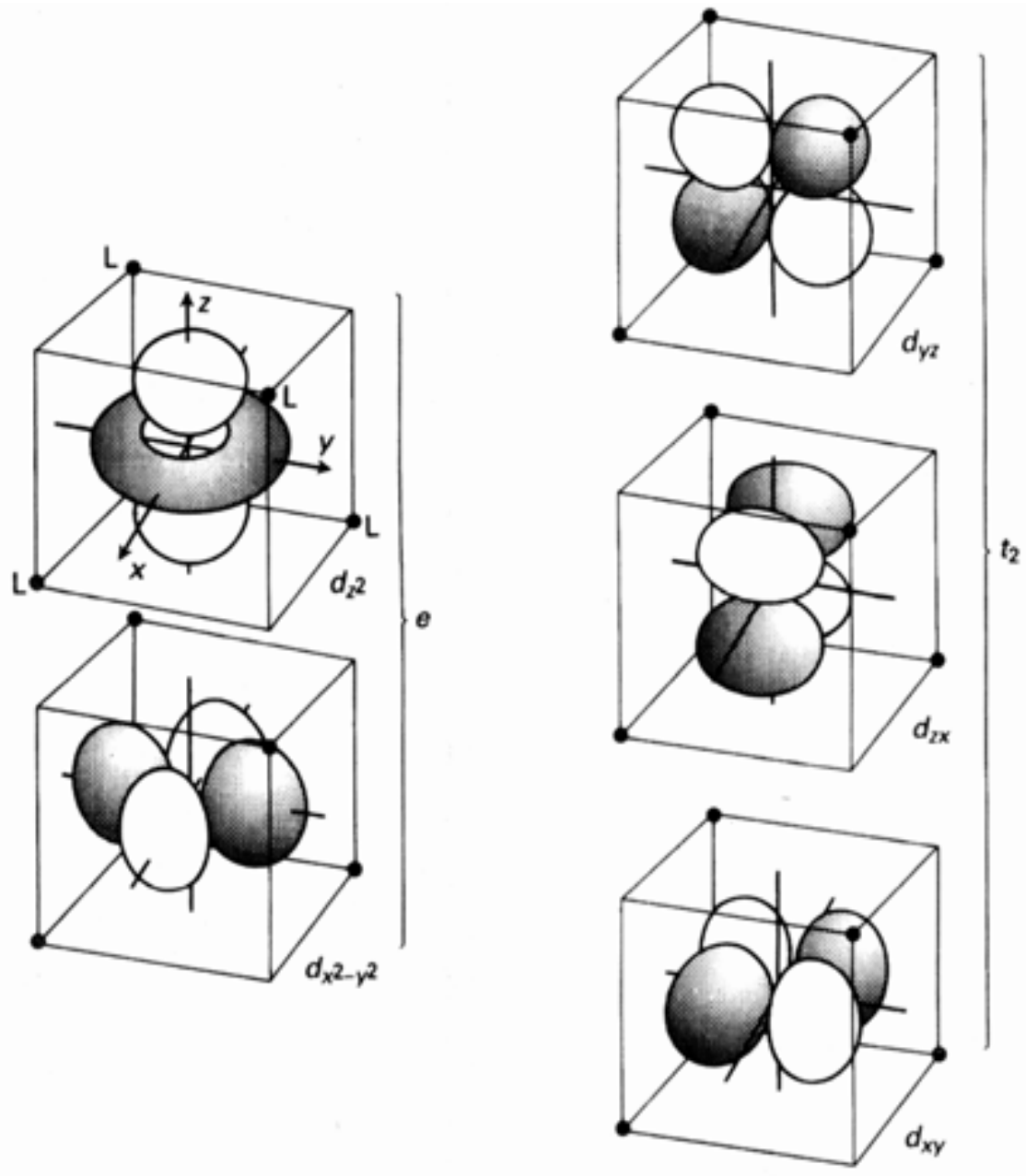


图 6.15 四面体晶体场使 d 轨道分裂为两组, 一对 e_g 轨道 (其指向离配位体较远) 的能级处于三重简并 t_{2g} 轨道之下.

$d^8 (t_{2g}^6 e_g^2)$ 配合物的畸变可能大得足以使两个 e_g 电子在 d_{z^2} 轨道成对, 这种畸变往往导致 z 轴上失去两个配位体形成平面正方形配合物, 例如 $Rh()$ 、 $Ir()$ 、 $Pt()$ 、 $Pd()$ 和 $Au()$ 的配合物. $4d^8$ 和 $5d^8$ 金属主要形成平面正方形配合物的事实与该二系列化合物配位场分裂参数数值较高有关, 较高的配位场分裂参数使低自旋平面正方形配合物配位场稳定能比较高. 相反, $3d$ 金属配合物如 $[NiX_4]^{2-}$ (X 为卤素) 通常为四面体, 这是因为该系列配合物的配位场分裂参数一般都很小. 只有配位体的场强很高时 LFSE 才会大得足以有利于形成平面正方形配合物, 例如 $[Ni(CN)_4]^{2-}$.

平面正方形配合物的 d 轨道分裂参见图 6.17, 三个不同轨道分裂参数的总和用 Δ_{sp} 表示, 其数值大于 Δ_o . 根据简单的理论计算, 对同种金属和同种配位体形成的八面体和平面正方形配合物而言, $\Delta_{sp} = 1.3 \Delta_o$.

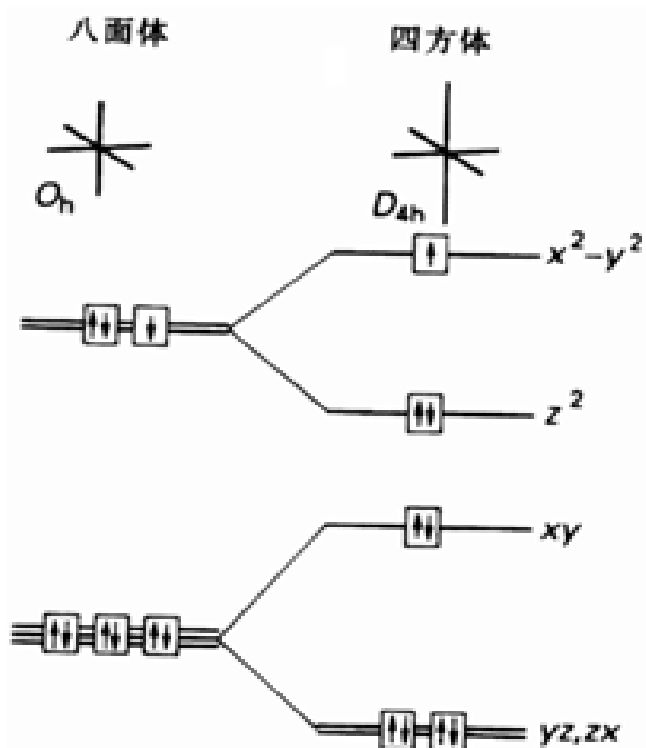


图 6.16 四方畸变效应(x 和 y 方向压缩, z 方向拉长)对 d 轨道能级的影响.同时示出 d^9 配合物电子填充的情况.

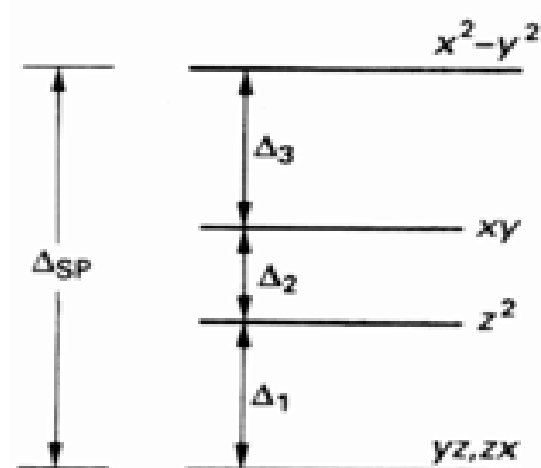


图 6.17 平面正方形配合物的轨道分裂参数

6.5.3 Jahn- Teller 效应

上面叙述的四方畸变是 Jahn- Teller 效应的一个具体实例. Jahn- Teller 原理是:

如果一个非线性分子的基态电子组态是简并的, 该分子将会发生畸变消除简并性从而使能量变得更低.

八面体 d^9 配合物是简并配合物, 那个未成对电子既可处在 $d_{x^2-y^2}$ 轨道上, 也可处在 d_{z^2} 轨道上. 四方畸变导致 d_{z^2} 组态的能量降低. 进一步畸变为平面正方形配合物后(电子在 d_{z^2} 轨道中成对)简并性消失并降低了配合物的能量, 可看作是 Jahn- Teller 原理导致的极端情况. 需要指出的是, Jahn- Teller 原理不是指轨道本身的简并性, 而是指这些轨道被占时所产生的组态简并性.

Jahn- Teller 原理只能判断哪一种几何体不稳定, 但却不能判断优先发生哪种畸变. 上面介绍的例子涉及互为反位的两个键的拉长和同一平面上四个键的压缩, 另一种畸变方式(轴向的键压缩, 面上的键拉长)也能消除简并性. 按何种方式发生畸变实际上是个能量问题而不是对称性问题. 然而, 由于轴向拉长只减弱两个键而平面内拉长减弱四个键, 所以轴向拉长比轴向压缩更常见.

Jahn- Teller 原理有时会遇到明显例外, 例如某些 $Cu()$ 配合物似乎不发生畸变. 表现出来的对称性可能只是表面现象, 观察到的结果可能与测量手段的时标和结构的瞬变性有关(节 3.2). 例如, 以 $[Zn(OH_2)_6][SiF_6]$ 作为基质晶体时 $[Cu(OH_2)_6]^{2+}$ 离子在室温下的电子顺磁共振谱(EPR)显示出单一的各向同性吸收谱线, 表明 Cu^{2+} 离子具有高对称性的八面体环境. 然而, 如果三个等价轴之间的畸变交替快于它们共振频率的差值, 实验上观察到的光谱线将处于畸变物种所产生的三条光谱线平均值的位置上. 由于 EPR 光谱的共振频率差值为 $1M Hz$ 数量级, 只要畸变体每种取向的寿命低于 $1 \mu s$, 实验上就观察到瞬变性的平均化光谱信号.

畸变方向变换的现象叫动态 Jahn - Teller 效应,其变换速率与测量温度有关.温度低于 20K 时 $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ 的 EPR 光谱上观察到静态畸变(更精确地说,是在共振实验时标内的一种有效静止),不同化学环境中观察到明显不同的信号.

6.6 配位场理论

晶体场理论提供了一种简单模型,只用实验上测得的 Δ_o 值就能对光谱作解释.只要稍加留意就会发现该理论的缺点,例如尽管 CO 分子不带电荷甚至偶极矩也很小,但它使轨道产生的分裂却很大.

作为分子轨道理论的延伸,配位场理论克服了这个缺点并满意地说明了 Δ_o .正如下面将要看到的那样,该理论本质上是晶体场理论的一种改进,晶体场理论引入的一些概念在讨论中继续有效.

对配合物分子轨道进行描述的基本方法与第 2 章描述多原子分子成键作用的方法相类似:识别出金属和配位体的价轨道;确定轨道的对称性;根据经验能值并考虑重叠因素以估出分子轨道的相对能级.通过与实验数据(特别是吸收光谱和光电子能谱实验数据)的比较可对估出的相对能级进行核实并将其调整得更精确.

6.6.1 成键作用

对配位场理论的系统讨论可从一个假想的八面体配合物着手,其中每个配位体只有一条指向中心金属原子并沿 M - L 轴具有 σ 对称性的价轨道.这类配位体的例子有如等叶瓣的 NH_3 分子和 F^- 离子.

按其对称性可将八面体 (O_h) 环境中的金属轨道分为四组(图 6.18 和附录 4):

金属轨道	对称性符号
s	a_{1g} (非简并)
p_x, p_y, p_z	t_{1u} (三重简并)
d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}	t_{2g} (三重简并)
$d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$	e_g (二重简并)

六条配位体轨道有六种对称性匹配的线性组合.这些组合方式可由附录 4 中查得,这里同时示于图 6.18.

六种组合中的一种(非归一化的)为非简并 a_{1g} 线性组合:

$$a_{1g}: \quad 1+ \quad 2+ \quad 3+ \quad 4+ \quad 5+ \quad 6$$

另三种组合形成一组 t_{1u} 轨道:

$$t_{1u}: \quad 1- \quad 3, \quad 2- \quad 4, \quad 5- \quad 6$$

余下的两种组合形成一对 e_g 轨道:

$$e_g: \quad 1- \quad 2+ \quad 3- \quad 4, \quad 2 \quad 6+ \quad 2 \quad 5- \quad 1- \quad 2- \quad 3- \quad 4$$

式中的 $1, 2, \dots$ 代表配位体的 σ 轨道.配位体 π 轨道不存在金属 t_{2g} 轨道那种对称性的线性组

高分辨 PES 数据只能从气相配合物得到,因此只限于不带电荷的配合物.详见 J. H. D. Eland, Photoelectron spectroscopy. Open University Press, Milton Keynes(1983).

合,因而 t_{2g} 轨道不参与形成 σ 键。

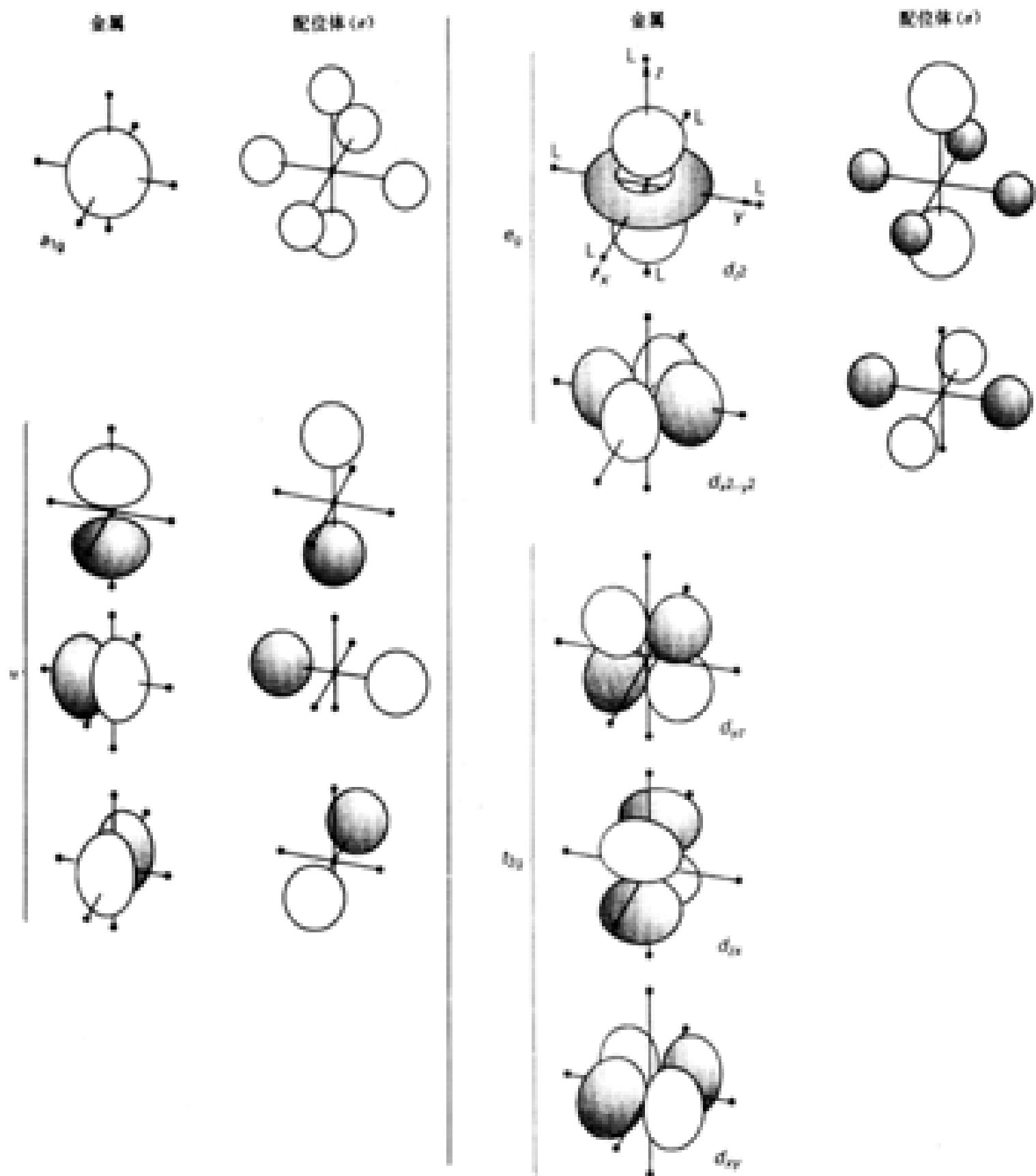


图 6.18 八面体配合物中的配位体 轨道(用圆球表示)对称性匹配的组合，其他点群的对称性匹配轨道参见附录 4。

对称匹配线性组合轨道(忽略重叠)的归一化形式是：

$$a_{1g}: (1/6)^{1/2} (1^+ 2^+ 3^+ 4^+ 5^+ 6^+)$$

$$t_{1u}: (1/2)^{1/2} (1^- 3^-), (1/2)^{1/2} (2^- 4^-), (1/2)^{1/2} (5^- 6^-)$$

$$e_g: (1/4)^{1/2} (1^- 2^+ 3^- 4^-), (1/12)^{1/2} (2^+ 6^+ 2^+ 5^- 1^- 2^- 3^- 4^-)$$

构成分子轨道的方法是让金属离子和配位体上具有相同对称性的轨道进行对称性匹配组合. 根据得到的能值 (调节至与实验数据一致) 进行计算则得图 6.19 的分子轨道能级图.

第 2 章讲过, 能量最低的线性组合轨道主要具有贡献于这种组合的原子轨道 (能量最低的原子轨道) 的特征, 例如对 NH_3 、 F^- 和大多数其他配位体而言, 配位体轨道来自能级低于金属 d 轨道的原子价轨道, 这意味着配合物的 6 条成键分子轨道主要具有配位体的性质. 6 条成键轨道能够容纳配位体 6 对 (12 个) 孤对电子.

除这 12 个电子以外的价电子数取决于中心金属离子提供的 d 电子数. 这些额外的电子占据非键 d 轨道 (t_g 轨道) 和 d 轨道与配位体轨道的反键组合轨道 (上部的 e_g 轨道). 这两组轨道主要具有金属离子的特征, 因而中心金属提供的电子仍主要保留在金属离子上. 简言之, 配合物的前线轨道是非键 t_g 轨道 (如果只考虑成键作用, t_g 轨道本质上具有纯金属轨道的特征) 和反键 e_g 轨道 (主要具有金属轨道特征). 八面体

配位场分裂参数 Δ_o . 在此相应于 $\text{HOMO} - \text{LUMO}$ 分离能. 晶体场理论中 Δ_o 纯粹是金属 d 轨道的分裂, 而分子轨道理论中的 $\text{HOMO} - \text{LUMO}$ 分离能则近似配位体引起的金属 d 轨道分裂.

光电子能谱 (节 2.4) 能为配合物的成键作用提供更多的信息. 图 6.20 给出气相 $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$ 分子的光电子能谱, 由于 Mo 提供 6 个电子而配位体 (CO) 提供 12 个电子, 配合物基态电子组态应为 $a_{1g}^2 t_{1u}^2 e_g^4 t_{2g}^6$. 最高占用分子轨道为 3 条 t_g 轨道 (主要在 Mo 原子周围), 其能量相应于最低电离能 (约 8 eV). 14eV 附近的一组电离能归属于 Mo-CO 成键轨道. 14eV 这个值与 CO 本身的电离能接近, 因而具有这个能量的峰也产生于 CO 本身的轨道.

6.6.2 其他配位数的分子轨道

上述讨论可得出如下结论: 八面体配合物中由配位体和中心金属原子提供的大多数电子可填在成键分子轨道中. 曾使 Werner 和他的同龄人迷惑不解的一个问题是金属离子为什么能与那么多的配位体相键合. 配位场理论解决了这一问题: 通过价层中可供利用的若干条金属 d 轨道组成足够的离域分子轨道从而容纳金属与配位体成键所需的全部电子.

具体讲, d 金属原子可用多达 9 条价轨道 (1 条 s, 3 条 p, 5 条 d 轨道) 形成分子轨道. 在配位数为 N (只考虑取向适当的 N 条配位体轨道, N 值不大于 9) 时形成 N 条成键轨道和 N 条反键轨道, 留下 $(9 - N)$ 条未用的金属轨道为非键轨道. 具有 N 个金属-配位体键的配合物的分子轨道模式如下:

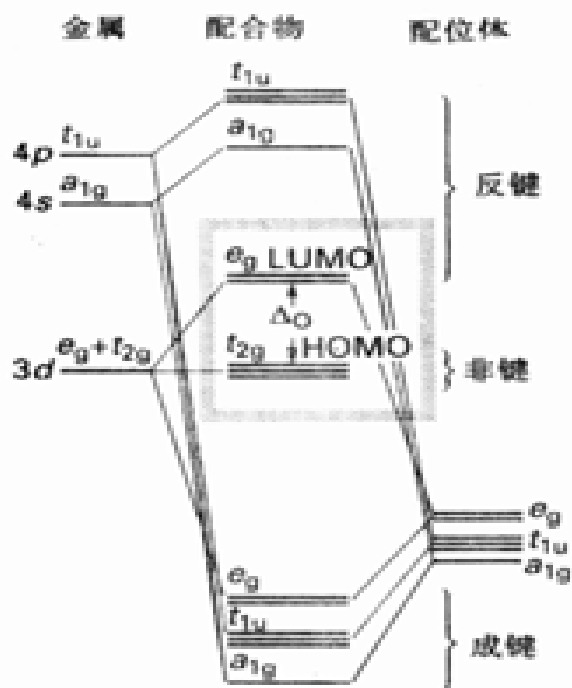


图 6.19 典型八面体配合物的分子轨道能级, 灰色方框中的轨道为前线轨道.

事实上我们已经遇到没有 d 轨道也可能形成超价的情况. 关于 d 轨道的作用以及 d 区和主族配合物之间关系的一篇说明参见: M. Gerloch, Coord. Chem. Rev., 99, 117 (1990).

金属轨道	分子轨道	配位体轨道
	N 条反键轨道	
9 条轨道	—— (9 - N) 条非键轨道	—— N 条轨道
	N 条成键轨道	

如果配位数为 6, 图上相应于 6 条成键轨道、3 条非键轨道和 6 条反键轨道。

6.6.3 成键作用

如果配位体含有相对于 M - L 轴的对称轨道(例如卤素离子的两个 p 轨道), 就可与金属 t_{2g} 轨道成键(图 6.21). 这种成键效应对 σ 值的影响取决于配位体轨道是电子给予体还是电子接受体. 本节通过一种简化了的论据(这种论据以 M - X 简单碎片中成键效应为基础)说明成键效应的本质(还有一种更完善的处理方法即 SALCs 法, 该法考虑了所有配位原子中所有可供利用的轨道). 讨论中将涉及节 2.5 介绍过的两个一般原理: 1. 强烈重叠的原子轨道发生强烈混合, 得到的成键和反键分子轨道的能量显著地低于和高于原子轨道; 2. 能量相近的原子轨道之间能发生强相互作用, 而能量相差较大的原子轨道之间只能发生轻度混合, 即使它们的重叠比较大。

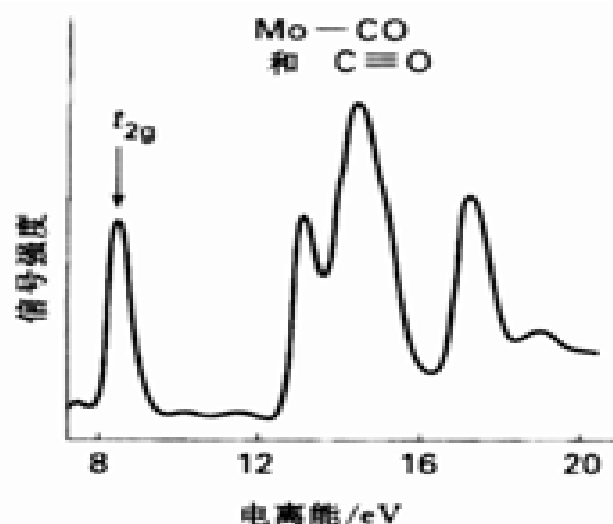


图 6.20 $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$ 的 He(I) (30.4nm) 光电子能谱. 由于 Mo 提供 6 个电子而 CO 提供 12 个电子, 图 6.14 表示的组态为 $a_{1g}^2 t_{1u}^6 e_g^4 t_{2g}^6$. 引自: B. R. Higginson, D. R. Lloyd, P. Burroughs, D. M. Gibson, and A. F. Orchard, J. Chem. Soc., Faraday Trans., 69, 1659(1973).

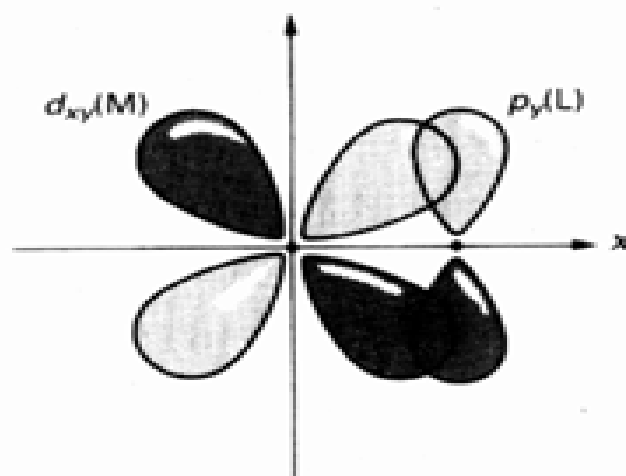


图 6.21 金属 d_{xy} 轨道与垂直于 M - L 轴的配位体 p 轨道之间的重叠

具有充满的对称轨道(相对于 M - L 轴对称)的配位体叫 π -给予体配位体. 这些轨道的能量相似于金属 d 轨道, 配位体也不含有低能级空轨道. Cl^- 、 I^- 、 H_2O 等都属于这类配位体, 它们都位于光谱化学序列的前部. 下面将会明了考虑成键能力有助于解释配位体在该序列中的位置. π -给予体配位体中满轨道的能级低于部分充满的金属 d 轨道, 因此它们与中心离子的 t_{2g} 轨道形成分子轨道时成键组合的能级处于配位体轨道能级之下, 而反键组合的能级则处于自由金属离子 d 轨道能级之上(图 6.22(a)). 配位体提供的孤对电子占据并填满成键组合轨道, 原先在中心金属 d 轨道上的电子则占据反键 t_{2g} 轨道. 净结果是, 迄今为止一直是非键轨道的金

属 t_{2g} 轨道变成了反键轨道, 升高后的能量更接近主要为金属轨道特征的反键 e_g 轨道. 即, 强 π -给予体配位体的作用使 Δ_o 减小.

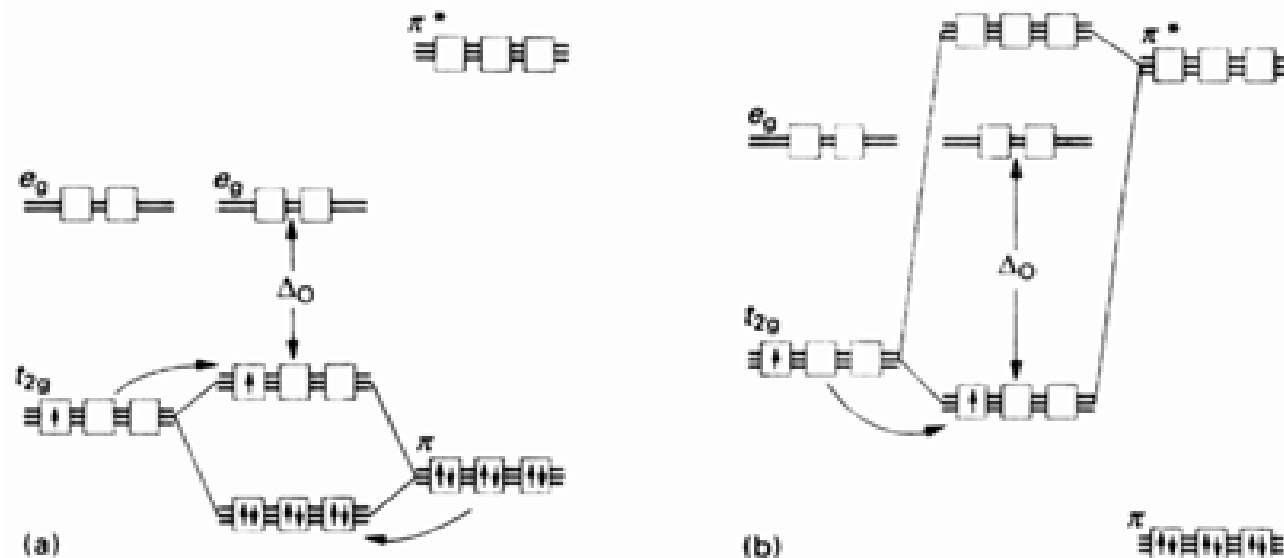


图 6.22 π -成键效应对配位场分裂参数的影响: (a) 作为 π -给予体的配位体使 Δ_o 下降; (b) 作为 π -接受体的配位体使 Δ_o 增大.

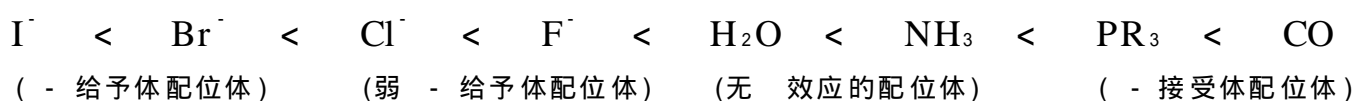
现在回头讨论能以其 π 轨道接受电子的配位体. 这类配位体位于光谱化学序列的后部, 并能使配合物产生较大的配位场分裂. π -接受体配位体是指既具有充满的低能级 (低于金属 t_{2g} 轨道) π 轨道又具有可供电子占用的低能级空 π^* 轨道的配位体. π -接受体轨道通常是配位体 (如 CO, N_2) 的反键空轨道, 其能级处于金属 d 轨道能级之上. 当这些配位体空 π^* 轨道与金属 t_{2g} 轨道能量接近并发生较强的金属-配位体 π 重叠时, 金属上的一小部分电子密度将会离域至配位体. 例如 CO 的 π^* 轨道 (图 2.16) 在 C 原子上具有最大振幅, 而且具有合适的对称性与金属 t_{2g} 轨道重叠. 相反, CO 的满成键 π 轨道能级较低而且主要定域在 O 原子上 (因为 O 原子电负性大), 因而 CO 的 π -给予体特征非常弱, 在大多数 (如果不是全部的话) d 区金属羰基化合物中只是个净接受体.

由于大多数配位体上的 π -接受体轨道能量高于金属 d 轨道, 它们与金属 (其中的 t_{2g} 轨道主要具有金属轨道特征) 形成分子轨道时能量下降 (图 6.22(b)). 即, π -接受体配位体的作用使 Δ_o 值增大.

现在可对 π -成键作用作一简单归纳: 配位体在光谱化学序列中的顺序部分反映了它们参与 M-L π 成键的能力, 例如 CH_3^- 和 H^- 在光谱化学序列中的位置都很靠后, 因为它们都是很强的 π -给予体. 然而存在明显的 π -成键效应时也强烈影响 Δ_o , 正是这种 π -成键效应使 CO (强 π -接受体) 在光谱化学序列中大大靠后而使 OH^- (强 π -给予体) 大大靠前. 光谱化学序列的总顺序可由各种 π -成键效应作解释 (存在少数重要的例外), 通常的解释如下:

_____ Δ_o 增大 _____

π -给予体配位体 < 弱 π -给予体配位体 < 无 π -成键效应的配位体 < π -接受体配位体
与各类配位体对应的有代表性的配位体是:



重要的例外包括 CH_3^- 和 H^- , 它们既非 π -给予体配位体也非 π -接受体配位体, 成键作用显然很重要.

配合物的反应

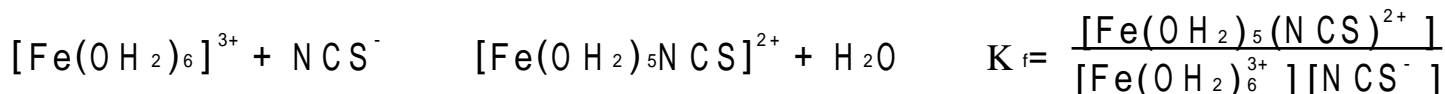
对 d 区金属配合物反应的研究几乎总是在溶液中进行的. 由于存在着溶剂分子的竞争, 金属与另一种配位体形成配合物的反应实质上是取代反应, 即外来基团取代业已存在的配位体 (溶剂分子). 外来基团叫做进入基团, 被取代的配位体叫作离去基团, 两者分别用 Y 和 X 表示. 这样看来, 取代反应实际上就是 Lewis 置换反应:



形成配合物的热力学和动力学研究都有助于了解配合物的反应, 本节将从这两个方面作介绍. 反应动力学方面更为详尽的讨论安排在第 15 章.

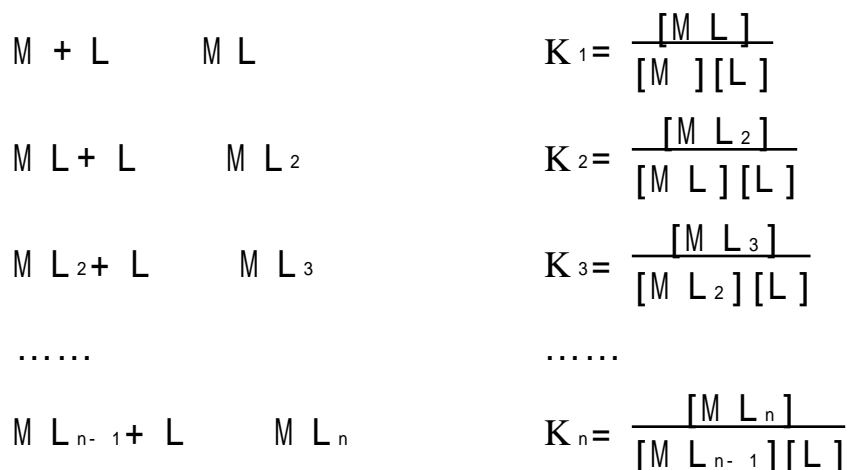
6.7 配位平衡

这里以 $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 与 NCS^- 生成配合物阳离子 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{NCS})]^{2+}$ 的反应为例, 形成的红色配合物在分析化学上用来检验 Fe^{3+} 或 NCS^- :



平衡常数 K_f 叫配合物的形成常数, 稀溶液中 H_2O 的浓度可看作常数而归入 K_f .

如果被取代的配位体数目大于 1, 对稳定性的讨论就不那么简单了. 即使不考虑顺反异构现象, 由 $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 形成 $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 的反应就达 6 步之多. 配合物 M L_n 的逐级形成常数为:



这些常数可用来探讨结构与反应活性之间的关系, 而最终产物 (M L_n) 浓度的计算则要用总形成常数 K_n :

$$K_n = \frac{[\text{M L}_n]}{[\text{M}][\text{L}]^n}$$

总形成常数是逐级形成常数的乘积:

$$K_n = K_1 K_2 K_3 \dots K_n$$

有时也使用离解常数 K_d , K_d 定义为 K_f 的倒数:

$$\text{M L} \rightleftharpoons \text{M} + \text{L} \quad K_d = \frac{[\text{M}][\text{L}]}{[\text{M L}]}$$

配合物的 K_d 与酸的 K_a 形式相同,这种表示有利于将金属配合物与 Br nsted 酸作比较.如果把质子看作配合物中的一般阳离子, K_d 和 K_a 就可以在一起列表.

6.7.1 逐级形成常数的变化规律

逐级形成常数通常按下列顺序减小:

$$K_1 > K_2 > K_3 \dots > K_n$$

这种变化规律不难作解释,试比较下述两步反应:



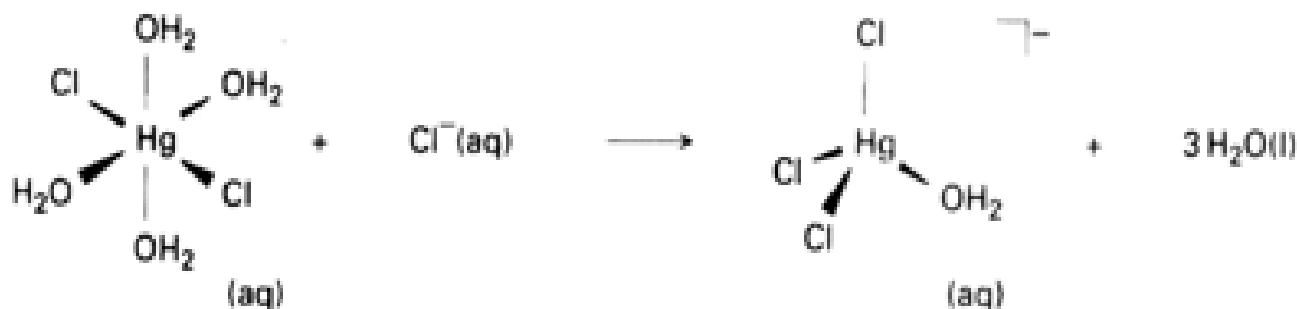
可被置换的 H_2O 分子随 n 值增大而减小;而随着键合于金属的 L 配位体的增加,逆反应变得越来越重要.只要反应焓无多大变化,形成常数随 n 值的增大将越来越有利于形成反应物. $[Ni(OH_2)_6]^{2+}$ 至 $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ 的形成常数表明用熵作出的这种解释大体正确(表 6.7),该系列六步反应的焓变相差不超过 $2 kJ mol^{-1}$ (16.7 到 $18.0 kJ mol^{-1}$).

表 6.7 镍()氨配合物的形成常数

n	pK _f	K_n/K_{n-1}	
		实验结果	统计计算结果*
1	- 2.72		
2	- 2.17	0.28	0.42
3	- 1.66	0.31	0.53
4	- 1.12	0.29	0.56
5	- 0.67	0.35	0.53
6	- 0.03	0.2	0.42

* 假定反应焓恒定的条件下根据可被置换的配位体数目算出的比值.

如果出现相反的顺序($K_n < K_{n+1}$),通常表明随着更多配位体与金属键合,配合物的结构和成键状况发生了重要变化.例如, $Fe()$ 与三个联吡啶形成的配合物比与两个联吡啶形成的配合物稳定得多,这一事实可能与弱场 $t_{2g}^4 e_g^2$ 电子组态向强场 t_{2g}^6 电子组态的转变有关. $Hg()$ 的卤素配合物与上述情况形成鲜明对照, K_3/K_2 比值约为 $1/7$.与 K_2 相比, K_3 降低如此之大无法用统计概念作解释,也许表明开始形成四配位配合物:

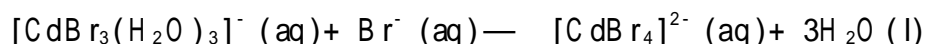


例题 6.7 解释不规则变化的逐级形成常数

题目 Cd^{2+} 与 Br^- 之间形成配合物的逐级形成常数如下: $K_1 = 1.56, K_2 = 0.54, K_3 = 0.06, K_4 = 0.37$, 试解释 K_4 为什么大于 K_3 ?

答案 反常现象表明结构发生了变化.水合配合物通常为六配位配合物而卤素配合物通常为四面体.含 3

个 Br^- 的配合物增加第 4 个 Br^- 的反应是:

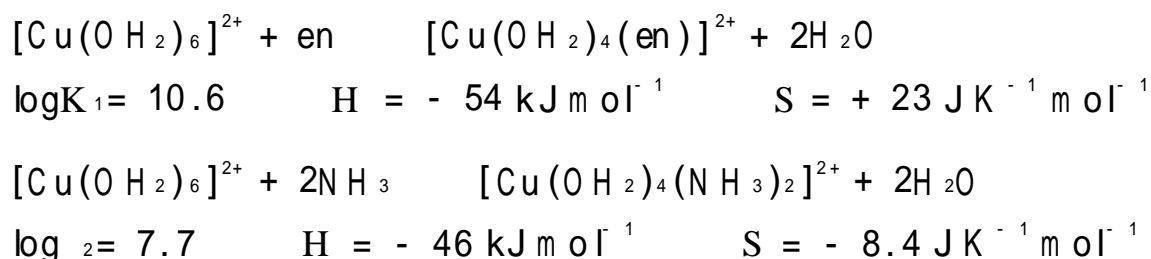


从配位层中释放出 3 个 H_2O 分子,熵的因素有利于该步反应从而导致 K 值增大.

自测题 6.7 四配位平面正方形 $\text{Fe}(\text{ })$ 卟啉配合物的轴向位置还可结合两个配位体.配位数最大的配合物 $[\text{FePL}_2]$ 为低自旋,而 $[\text{FePL}]$ 则为高自旋.试解释第二步形成常数为什么大于第一步?

6.7.2 螯合效应

对下述两类反应的比较发现,前一类反应的 K_1 通常大于后一类反应的 K_2 :



两类反应都形成相同的两个 $\text{Cu}-\text{N}$ 键,但显然更有利于形成螯合物.螯合效应是指螯合物比相应的非螯合物具有更大的稳定性.

稀溶液中的螯合效应主要是由反应熵的差别引起的.螯合反应使溶液中的独立分子数增大,但非螯合反应前后溶液中的质点数无变化.在溶液中测定的熵变值支持这种解释,前一反应具有更大的正熵变.

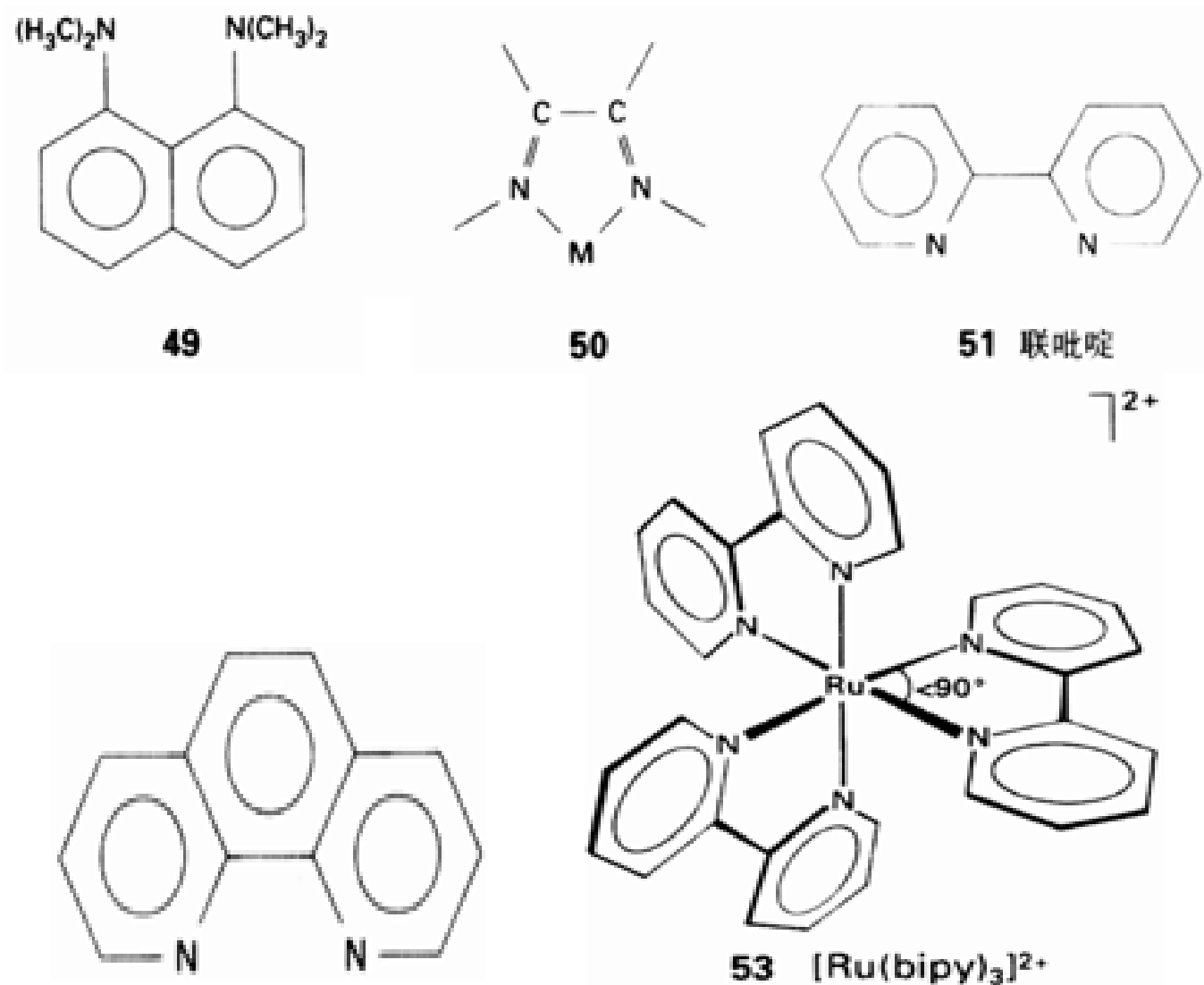
螯合效应具有很大的实际重要性.配位滴定中使用的大多数试剂为多齿螯合剂(如 EDTA),金属生物分子中大都结合有螯合配位体.如果测得的形成常数在 10^{12} 至 10^{25} 之间,就表明存在螯合效应.

6.7.3 空间效应

空间效应对形成常数也有重要影响,特别对螯合物的形成更是如此.正如节 6.2 已经解释过的那样,五元螯环通常最稳定.六元螯环的稳定性尚好,存在电子离域作用的情况下容易形成这种环.

配位体碱性原子附近的空穴比较拥挤但其空穴仍大得足以容纳质子的情况下会观察到一种有趣的趋势.如果将空间因素考虑在内,金属配合物的形成常数与配位体的 Brønsted 碱性之间显示出良好的相关性.图 6.23 示出取代吡啶碱的这种关系.图上两条直线的斜率相同,但配位 N 原子附近的 R 基团使相关配合物的稳定性下降.一个非常典型的例子是配位体 49,该化合物与质子的结合力很强,但由于空间障碍太大而不能与任何其他阳离子相结合.人们将其称之为“质子海绵”.

二亚胺配位体(50)如联吡啶(51)和邻菲咯啉(52)只能形成五元环,其配合物的高度稳定性可能是由于它们既能作为 碱,又能作为 酸起作用.作为 酸时金属的满 d 轨道与配位体的空环 轨道之间形成 键.金属 t_g 轨道上有电子存在时有利于这种成键作用,此时金属作为 碱向环配位体提供电子. $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ (53) 是这种成键作用的一个实例,螯距太小使配合物发生畸变而不再是八面体.



6.7.4 Irving- Williams 序列

图 6.24 给出第 4 周期某些二价金属离子 (M^{2+}) $\log K_f$ 的变化, Irving- Williams 序列总结了形成常数的这种变化规律:

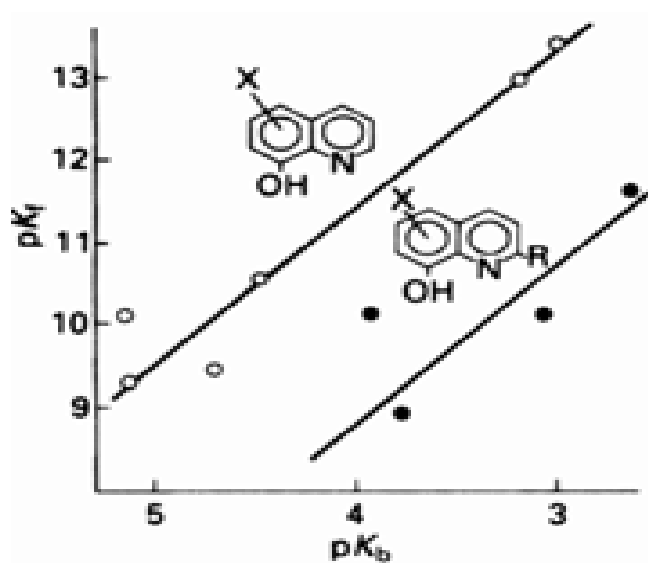


图 6.23 两系列取代 8-羟基喹啉与 Cu^{2+} 形成配合物时形成常数 pK_f 与 Br nsted 碱性之间的关系. 空间障碍大的配位体系列用黑点表示.

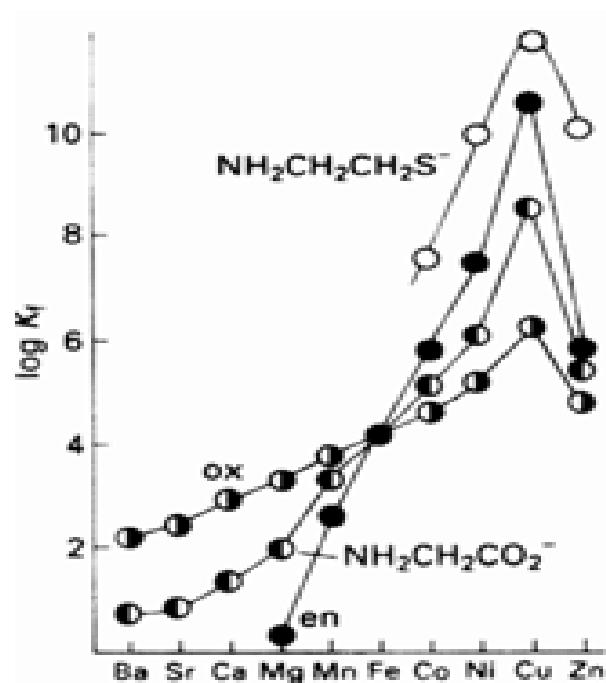
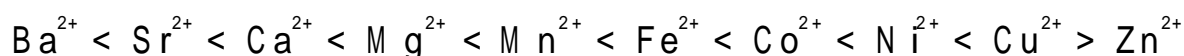


图 6.24 Irving- W illiam s 序列中 M^{2+} 离子形成常数的变化.



对不同配位体而言,上述顺序一般不发生变化.

Irving - Williams 序列可大体看作是静电效应的反映.然而 Mn^{2+} 后面的那些离子 ($d^6\text{Fe}(\quad)$ 、 $d^7\text{Co}(\quad)$ 、 $d^8\text{Ni}(\quad)$ 、 $d^9\text{Cu}(\quad)$) 的形成常数都显著大于静电效应的预期值.这种额外的稳定性正比于表 6.3 中 $d^6 \sim d^9$ 配合物的配位场稳定能,但有一个重要例外:尽管 $\text{Cu}(\quad)$ 中有一个反键 e_g 电子,其稳定性却大于 $\text{Ni}(\quad)$ 配合物.这是由于 Jahn - Teller 畸变的结果,这种畸变提高了 Cu^{2+} 配合物的 K_f ,畸变后四方配合物平面上的四个配位体结合得相当强,而轴向位置上的两个配位体则结合得比较弱.

6.8 配位体取代反应的速率和机理

配位化学中的反应速率与配位平衡同等重要.如果异构体的配位体取代过程和异构体相互转化过程都很快,就不可能离析出那么多的 $\text{Co}(\quad)$ 和 $\text{Pt}(\quad)$ 氨配合物异构体.人所共知,这些化合物在配位化学的发展中起过多么重要的作用.

6.8.1 活性和惰性

长寿命(至少 1min)的配合物叫惰性配合物,能发生快速平衡反应的配合物则叫活性配合物.第一过渡系元素八面体配合物的活性与电子组态之间存在一种有趣的关系:强场 d^3 和 d^6 配合物(例如 $\text{Cr}(\quad)$ 和 $\text{Co}(\quad)$ 配合物)通常显惰性,而其他组态的配合物通常显活性.

图 6.25 示出重要水合金属离子的特征寿命.最短的仅约 1ns(大体相当于分子在溶液中扩散分子直径那么长的距离所需的时间),最长的可达数年.有些物种的寿命要用地质纪年表示(图上未示出).

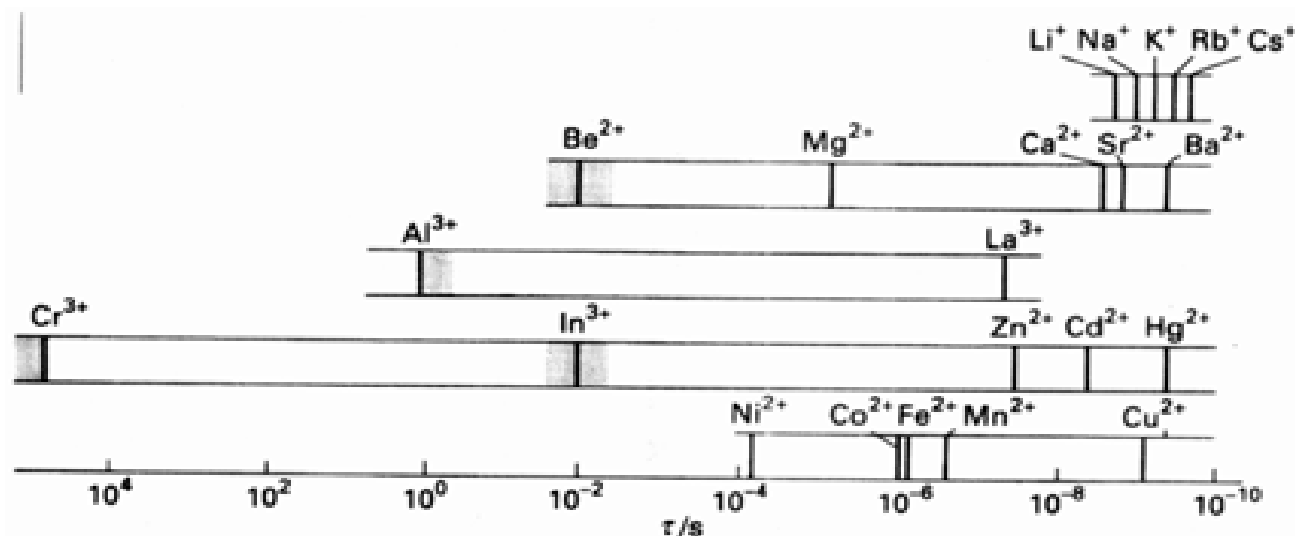


图 6.25 六水合配合物中水分子交换的特征寿命

许多规律有助于我们判断配合物的活性:

除体积最小的 Be^{2+} 和 Mg^{2+} 外,s 区其他离子的配合物都是活性配合物.第一过渡系二价金属配合物都具有相当的活性,其中以畸变的 $\text{Cu}(\quad)$ 配合物活性为最大.低氧化态 d^{10} 离子 (Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+}) 的活性也很高. $\text{M}(\quad)$ 配合物的活性明显小一些,f 区 $\text{M}(\quad)$ 离子都形成活性很高的配合物.第一过渡系金属中最不活泼的 $\text{M}(\quad)$ 和 $\text{M}(\quad)$ 离子是 LFSE 最大的那些离子.第二和第三过渡系元素配合物常常显惰性,这一事实反映了 LFSE 较高和金属 - 配位体键比较强.

6.8.2 亲核性

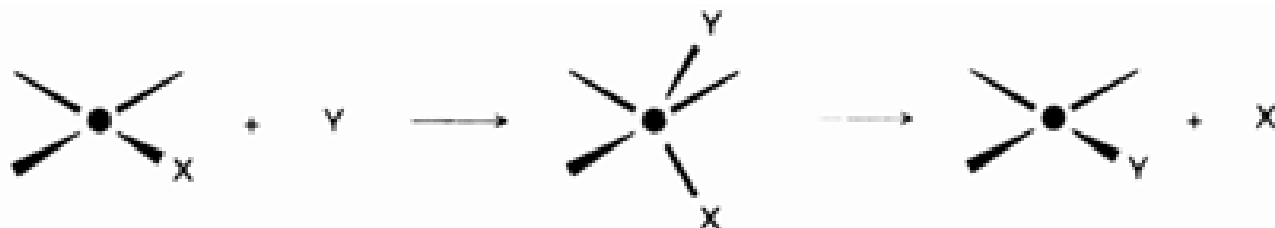
由于溶液中的配合物形成反应都是取代反应,对取代反应机理有点初步概念有助于了解配合物的活性和惰性.

取代反应中活化能垒的大小取决于两个主要因素:一是拉开金属离子与离去基团之间的化学键所需的能量,一是金属离子与进入基团形成化学键时所释放的能量.与热力学中的碱性概念相对应,动力学中将进入基团对正电中心的亲合力叫作亲核性.确定物种的相对碱性需要比较酸碱反应的平衡常数,而确定亲核性则要比比较取代反应的速率常数.进入基团的反应越快,其亲核性也越大.

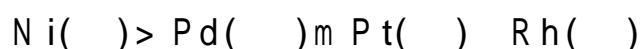
与酸性相对应的动力学性质叫作亲电性(对负电中心的亲合力).Lewis 酸与进入基团的反应越快,该酸的亲电性就越大.研究各种配位体对取代反应速率的影响可获得关于取代反应机理的最有力的信息.

6.8.3 缔合反应

平面四方形 $\text{Pt}(\quad)$ 配合物通常发生二级取代反应,对配合物和进入基团的浓度分别为一级.这类反应的速率常数随亲核试剂不同显示出大范围变化,例如反式- $[\text{Pt}(\text{py})_2\text{Cl}_2]$ 与各种进入基团(Y)反应生成反式- $[\text{Pt}(\text{py})_2\text{ClY}]$ 的速率常数(单位为 $\text{L mol}^{-1}\text{s}^{-1}$)从 4.7×10^{-4} (NH_3)、 3.7×10^{-3} (Br^-)、 0.107 (I^-) 直到 6.00 (硫脲),变化幅度达 10^4 数量级.相反,离去基团由 Cl^- 变到 I^- 时反应速率常数只变化了 3.5 倍.一般说来,进入基团对反应速率的影响超过离去基团的影响时则表明作为进入基团的亲核试剂是决定总活化能的主要因素.可以预期缔合取代反应(活化配合物配位数大于反应物配位数的一类反应)具有这种动力学行为.取代反应过程中顺式和反式异构体仍保持原来立体化学特征的事实表明平面四方形配合物的活化配合物近似于三角双锥体:



很难总结出关于缔合取代反应速率的一般性规律,这是因为提出任何规律都必需明确指定所涉及的起始配合物和亲核试剂.在进入基团和离去基团都相似的情况下, d^8 金属配合物的活性通常按下述顺序减小:



但大多数 d^8 体系的反应活性都不高.

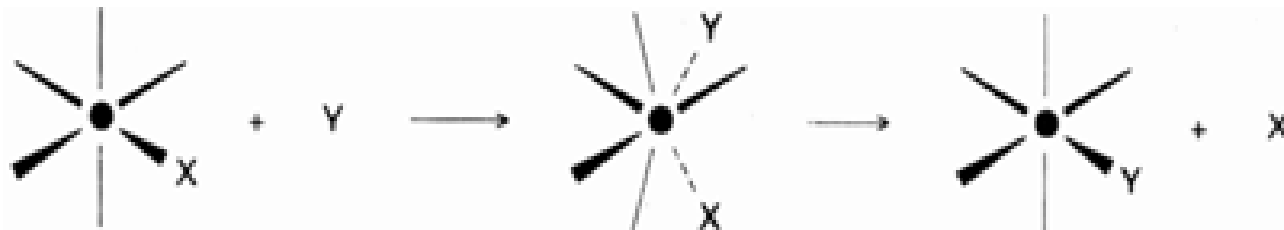
6.8.4 离解反应

八面体 $\text{Ni}(\quad)$ 配合物的形成反应是八面体配合物的典型反应之一.反应总级数为二级,对 $\text{Ni}^{2+}(\text{aq})$ 和进入基团的浓度分别为一级.与平面四方形配合物的情况不同,改变进入基团时速率常数的变化幅度不大.例如 $[\text{Ni}(\text{SO}_4)(\text{OH}_2)_4]$ 和 $[\text{Ni}(\text{OH}_2)_4(\text{phen})]^{2+}$ 形成反应的速率常数相差仅 10 倍,前者速率常数较高是由于 Ni^{2+} 和 SO_4^{2-} 之间的静电吸引力,这种吸引力增加了彼此在

可以总结出来的一条有趣规律是:反位于离去基团的配位体对活性有重要影响,其作用与作为进入基团的亲核试剂相当.节 15.2 中将讨论这种“反位效应”.

溶液中相遇的可能性.这一主题将在第 15 章详细作介绍.

本例中决定取代反应活化能的主要因素是拉开金属与离去基团之间的化学键,进入基团只起次要作用.这类反应叫作离解取代反应,离解取代反应中活化配合物的配位数低于反应物的配位数,反应途径可表示如下:



实际上,反应速率对进入基团变化不敏感的现象是认定离解特征的主要依据.以此为判据,大多数八面体配合物似乎发生离解取代而不是缔合取代.这就是说,活性大小是配合物本身的一种性质,叙述八面体配合物的活性时不必指定具体的进入基团.图 6.25 中半径小、电荷高的金属离子形成的水合物的活性小于半径大、电荷低的金属离子形成的水合物.这种关系与主要涉及化学键断裂的离解取代机理相一致.

配合物的惰性与 LFSE 之间的关系解释起来较复杂,但不妨记住事实本身:强场 $d^6\text{Co}(\text{ })$ 和 $d^3\text{Cr}(\text{ })$ 配合物显惰性,弱场 $d^3\text{V}(\text{ })$ 和 $d^8\text{Ni}(\text{ })$ 配合物的活性明显低于其他高自旋配合物.上述四个配合物的 LFSE 都较大,这一特征将在第 15 章进一步作讨论.

要 点

1. 配合物(Complex)
“Complex”是配位体围绕中心原子形成的集合体,以特定的配位数和几何构型为特征.配位体和中心原子的作用分别相当于 Lewis 碱和 Lewis 酸.
2. 配位几何构型
重要的配位数包括 2 到 12 的整数,d 区离子最常见的配位数为 4、5 和 6.最常见的几何构型有正四面体、平面正方形、三角双锥体、四方锥体和正八面体.
3. 异构现象
配位体围绕金属原子不同的空间排列导致几何异构现象和旋光异构现象.
4. 配位场分裂
配合物的成键作用可用晶体场理论模型作解释.该理论将配位体描述为部分负电荷,这种负电荷导出了配位场分裂参数的概念(八面体和四面体配合物的配位场分裂参数分别用 Δ_o 和 Δ_t 表示).
5. 光谱化学序列
配位场分裂参数的大小决定配位体在光谱化学序列中的排序.
6. 八面体配合物的电子组态
将建造原理用于 d 轨道即可写出配合物的电子组态.如果配位场分裂参数大,则填充低能级轨道组(八面体配位实体中为 t_{2g} 轨道)有利于得到能量最低的配合物,如果配位场分裂参数小,则在低能级轨道组电子配对之前先填充能级较高的轨道组(八面体对称中的 e_g 轨道)在能量上更有利.
7. 高自旋和低自旋配合物

配位场分裂参数大于电子成对能时形成低自旋配合物,反之则形成高自旋配合物.有时可通过配合物磁化率的测定确定自旋未成对电子数.

8. 配位场分裂参数

以配合物中 d 电子的平均能量为参比而得到的某一具体电子组态的能量叫作配位场稳定能.配位场稳定能能够解释配合物水合焓变化趋势,也提供了一种将热力学性质与光谱数据相关联的方法.

9. 四面体配合物的电子组态

几乎所有四面体配合物都是高自旋配合物.四面体配合物的电子组态可从下面两个角度作解释:配位场分裂参数较小; e_g 轨道的能级低于 t_{2g} 轨道.

10. 配位场理论

配位场理论的成键模型涉及分子轨道,这些分子轨道是由中心金属的 d 轨道与配位体的 SALCs 重叠形成的.配位场分裂参数在此即为配合物前线轨道的分离能.

11. 成键作用

配位场理论考虑了配位体与金属离子之间的 成键效应. - 给予体配位体使配位场分裂参数减小,而 接受体配位体则使之增大.

12. 光谱化学序列

- 成键效应影响配位体在光谱化学序列中的位置: - 给予体配位体排在序列的前部,而 接受体配位体则排在序列的后部.很强的 - 给予体(如 CH_3^- , H^- 等)在序列中的位置也靠后.

13. 配位场分裂参数与光谱性质、磁性质和热化学性质的关系

配位场分裂参数可用以解释 d 区金属配合物的光谱性质、磁性质和某些热化学性质.

14. 形成常数

配合物的热力学稳定性用逐级形成常数的总形成常数表示.逐级形成常数 K_n 通常随 n 值增大而减小.

15. 螯合效应

螯合配合物通常较其对应的非螯合物种更稳定.

16. Irving-Williams 序列

Irving-Williams 序列表达了配合物热力学稳定性随中心离子不同而发生的变化.

17. 亲电试剂和亲核试剂

进入基团分为亲电试剂(亲合电子)和亲核试剂(亲合正电荷);通过对取代反应速率常数的比较可判断亲电性或亲核性的相对强度.

18. 缔合取代反应

缔合取代反应中活化配合物的配位数大于起始反应物的配位数.

19. 离解取代反应

活化配合物的配位数低于起始反应物的配位数,大多数八面体配合物发生离解取代而不发生缔合取代.

20. 相对活泼性

低电荷、大半径阳离子的水合离子(形成的键相对较弱)通常比高电荷、小半径离子的水合

物活泼。

参 考 书 目

1. R. Dekock and H. B. Gray, Chemical structure and bonding. Benjamin-Cummings, Menlo Park (1980).
2. F. Basolo and R. Johnson, Coordination chemistry, Science Reviews, Northwood (1987).
3. S. F. A. Kettle, Coordination chemistry. Science Reviews, Northwood (1987). 以上三本教科书包括了本章引用的许多资料。
4. G. Wilkinson, R. D. Gillard, and J. McCleverty (eds), Comprehensive coordination chemistry, Pergamon Press, Oxford (1987). 这是一本非常有用的通用参考书. 共 7 卷, 第 1 卷内容包括历史、配位数和几何构型、配位场理论和反应。

课 外 作 业

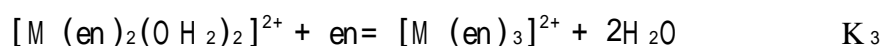
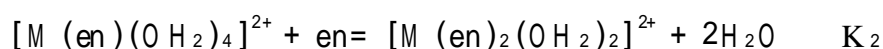
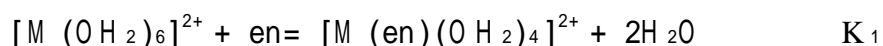
- 6.1 按周期表的形式写出 d 区元素的元素符号并指出能形成四面体卤素配合物 $[MX_4]^{2-}$ 的元素。
- 6.2 (a) 绘出 d 区的周期表方框, 在相应格子内填入能形成平面四方形配合物的元素的元素符号及其氧化态; (b) 给出三例平面四方形配合物的化学式。
- 6.3 (a) 给出大多数六配位配合物所具有的两种结构; (b) 两种结构中哪一种不常见? (c) 给出三例常见六配位配合物的化学式。
- 6.4 给下列配合物命名并给出其结构:
(a) $[Ni(CO)_4]$; (b) $[Ni(CN)_4]^{2-}$; (c) $[CoCl_4]^{2-}$; (d) $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$
- 6.5 绘出含有 (a) en, (b) ox^{2-} , (c) phen, (d) $EDTA^{4-}$ 配位体的配合物的结构。
- 6.6 绘出下列配合物的结构并命名: (a) 典型的平面四方形四配位配合物; (b) 典型的三方棱柱六配位配合物; (c) 典型的配位数为 2 的配合物。
- 6.7 写出下列各配合物的化学式:
(a) pentaamminechlorocobalt() chloride;
(b) hexaaquairon(3+) nitrate;
(c) cis-dichlorobis(ethylenediamine)ruthenium ();
(d) μ -hydroxobis[pentaamminechromium ()] chloride
- 6.8 给下列八面体配合物离子命名, 配合物 (c) 是顺式还是反式?
(a) cis- $[CrCl_2(NH_3)_4]^+$; (b) trans- $[Cr(NCS)_4(NH_3)_2]^-$; (c) $[Co(C_2O_4)(en)_2]^+$
- 6.9 绘出下列配合物可能存在的异构体:
(a) 八面体 $[RuCl_2(NH_3)_4]$; (b) 平面四方形 $[IrH(CO)(PR_3)_2]$;
(c) 四面体 $[CoCl_3(OH_2)]^-$; (d) 八面体 $[IrCl_3(PEt_3)_3]$;
(e) 八面体 $[CoCl_2(en)(NH_3)_2]^+$
- 6.10 $Na_2[IrCl_6]$ 在 CO 气氛和二甘醇溶液中与三苯基膦反应生成 trans- $[IrCl(CO)(PPh_3)_2]$ (Vaska 化合物)。CO 过量时生成五配位物种, 在乙醇中与 $NaBH_4$ 反应生成 $[IrH(CO)(PPh_3)_2]$ 。试给出三个配合物的组成并命名。
- 6.11 下列配合物中哪些是手性配合物? 绘出手性配合物的对映异构体, 辨认非手性配合物结构中的对称平面。
(a) $[Cr(ox)_3]^{3-}$, (b) cis- $[PtCl_2(en)]$, (c) cis- $[RhCl_2(NH_3)_4]^+$,
(d) $[Ru(bipy)_3]^{2+}$, (e) $[Co(edta)]^-$, (f) fac- $[Co(NO_2)_3(trien)]$,
(g) mer- $[Co(NO_2)_3(trien)]$
- 6.12 一粉红色固体的经验式为 $CoCl_3 \cdot 5NH_3 \cdot H_2O$, 其溶液也显粉红色, 用 $AgNO_3$ 溶液滴定时迅速生成 3

mol AgCl . 粉红色固体加热失去 $1 \text{ mol H}_2\text{O}$ 生成紫色固体, 其中 NH_3 : Cl : Co 的比例不变. 紫色固体能迅速失去其两个 Cl^- , 溶解后用 AgNO_3 滴定时缓慢地放出其中的一个 Cl^- . 试推断并绘出两个八面体配合物的结构并命名.

- 6.13 市售水合氯化铬的组成为 $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. 该固体溶于沸水后变为紫色, 所得溶液的摩尔电导率与 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ 溶液的摩尔电导率相似. 而 $\text{CrCl}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 是绿色固体, 溶液的摩尔电导率比较低. 将绿色配合物的稀溶液酸化后静置几小时则变紫, 试用结构图对这种现象作解释.
- 6.14 原来表示为 $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ 的配合物后来证明是反式异构体 (顺式标示为 cis), 它与固体 Ag_2O 缓慢反应生成 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{OH}_2)_2]^{2+}$, 后者不能与乙二胺反应生成螯合配合物. 试绘出二水合配合物的结构并命名.
- 6.15 经验式为 $\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ 的“第三种异构体”(即不同于 cis 和 trans 的另一种异构体, 见上题)为一不溶性固体, 与 AgNO_3 溶液研磨时生成含 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$ 的溶液及组成为 $\text{Ag}_2[\text{PtCl}_4]$ 的固相. 试绘出这 3 个 Pt () 化合物的结构并命名.
- 6.16 1934 年 Jensen 制备了与 $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ 对应的膦和肼的衍生物, 他报导的 trans -异构体的偶极矩为零, 试给出膦、肼配合物这种异构体的结构.
- 6.17 描述上题中提到的反式和顺式异构体的 ^{31}P -NMR 光谱的差别.
- 6.18 (a) 指出 NMR 的什么参数可用来区分 $[\text{W}(\text{CO})_4(\text{PMe}_3)_2]$ 的顺反异构体? (b) NMR 光谱的什么特征可用来区分 $[\text{M}(\text{CO})_3(\text{PR}_3)_2]$ 中膦配位体处于轴向位置的三角双锥配合物和膦配位体处于平伏位置的三角双锥配合物?
- 6.19 膦配位体位于 $\text{trans}-[\text{W}(\text{CO})_4(\text{PR}_3)_2]$ 配合物的 z 轴上, 试绘出能与金属 d_{z^2} 轨道组合的 2 个 P 原子轨道的对称性匹配线性组合以及可能形成的成键和反键轨道.
- 6.20 利用光谱化学序列确定下列配合物哪些是强场? 哪些是弱场? 并确定电子组态 (用 $t_{2g}^m e_g^n$ 或 $e^m t_2^n$ 的形式)、未成对 d 电子数和配位场稳定能 (以 Δ_o 或 Δ_t 为单位).
- (a) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, (b) $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$, (c) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, (d) $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$,
(e) $[\text{W}(\text{CO})_6]$, (f) 四面体 $[\text{FeCl}_4]^{2-}$, (g) 四面体 $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$
- 6.21 配位体 H^- 和 PPh_3 的场强相近, 均处于光谱化学序列的高场位置. 试回答: 只有 H^- 配位体 (膦配位体显示酸性) 才可能是强场配位体吗? 怎样解释上述两个配位体的场强?
- 6.22 估算题 6.20 的配合物中唯自旋对磁矩的贡献.
- 6.23 配合物 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 、 $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (两者均为 O_h 对称) 和 $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ 的溶液具有三种不同的颜色 (粉红色、黄色和蓝色), 根据光谱化学序列和 Δ_o 或 Δ_t 的大小确定每个化合物各为何种颜色.
- 6.24 下列氧化物都具有岩盐结构, 试解释它们的晶格焓 (单位为 kJ mol^{-1}) 的大小, 回答该问题时不要忽略了 3d 系列元素自左至右性质的变化趋势.
- CaO (3461), TiO (3878), VO (3913), MnO (3810), FeO (3921), CoO (3988), NiO (4071)
- 6.25 如果阴离子是弱配位的 ClO_4^- 离子, 则含 4 个给予体原子的电中性大环配位体与 Ni () 形成一反磁性低自旋 d^8 配合物. 如果 ClO_4^- 离子被两个 SCN^- 离子所代替, 配合物则变为含 2 个未成对电子的高自旋紫色配合物. 试从结构上对此变化作解释.
- 6.26 用 Jahn-Teller 原理判断 $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ 的结构.
- 6.27 $d^1 \text{ Ti}^{3+}(\text{aq})$ 离子的光谱是由 $e_g \rightarrow t_{2g}$ 单电子跃迁产生的, 图 6.10 中不对称吸收峰表明所涉及的态数大于 1. 可否用 Jahn-Teller 原理解释这一现象?
- 6.28 由 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{OH}_2)]^{3+}$ 形成 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^{2+}$ ($\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^- , N_3^- 和 SCN^-) 的速率常数变化不到 2 倍, 该取代反应是哪种机理?
- 6.29 如果取代反应为缔合机理, 为什么难以用它表征水合离子的活性?

思 考 题

- 6.1 将 $\text{Co}(\quad)$ 碳酸盐和 NH_4Cl 的水溶液进行空气氧化生成一种粉红色氯化物, 其中 NH_3 和 Co 的比例为 4 : 1. 该盐溶液中加入 HCl 即迅速放出气体, 溶液加热时缓慢变紫. 将紫色溶液蒸干得到 $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$. 在浓盐酸中加热该化合物离析出组成为 $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot \text{HCl}$ 的绿色盐. 写出继空气氧化之后的所有反应过程的反应方程式, 给出尽可能多的有关异构现象的信息并解释原因. 如果已知 $[\text{CoCl}_2(\text{en})_2]^+$ (可拆分为对映异构体) 为紫色, 对你回答问题会有帮助吗?
- 6.2 考虑对称性降低时八面体轨道的分裂, 绘出 $\text{trans-}[\text{ML}_4\text{X}_2]$ 中 成键作用的对称性匹配线性组合和分子轨道能级图 (假定配位体 X 在光谱化学序列中的位置比配位体 L 低).
- 6.3 参考附录 4 绘出平面四方形配合物中 成键作用的对称性匹配线性组合和分子轨道能级图. 该配合物为 D_{4h} 群. 要考虑配位体与 d_{z^2} 轨道小的重叠. 什么叫 成键效应?
- 6.4 在含有 NH_3 和 NaNO_2 的溶液中对 $\text{Co}(\quad)$ 盐进行空气氧化析出黄色固体 $[\text{Co}(\text{NO}_2)_3(\text{NH}_3)_3]$. 该化合物在溶液中显示的微弱导电性是由存在于溶液中的杂质引起的. Werner 用 HCl 处理该化合物得到另一种配合物 $\text{trans-}[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_3(\text{OH}_2)]^+$, 只有用一种不同的方法才能制得 $\text{cis-}[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_3(\text{OH}_2)]^+$. 黄色物质的结构是面式还是经式? 为了得出你的结论, 必需作出什么假定?
- 6.5 $[\text{ZrCl}_4(\text{dppe})]$ (dppe 是双齿膦配位体) 与 $\text{Mg}(\text{CH}_3)_2$ 反应生成 $[\text{Zr}(\text{CH}_3)_4(\text{dppe})]$. NMR 光谱表明所有 CH_3 为等价, 给出该配合物的八面体和三棱柱体结构, 并说明 NMR 的结论为什么支持三棱柱结构. (参阅: P. M. Morse and G. S. Girolami, J. Am. Chem. Soc., 111, 4114(1989).)
- 6.6 写出 $\text{Ni}(\quad)$ 存在时氨基苯甲醛自身缩合 (模板合成反应) 形成三氮杂和四氯杂大环的反应方程式并配平. (参阅: G. A. Melson and D. H. Busch, J. Am. Chem. Soc., 86, 4830(1964).)
- 6.7 拆分试剂 $\text{d- cis-}[\text{Co}(\text{NO}_2)_2(\text{en})_2]\text{Br}$ 与 AgNO_3 一起在水中研磨转化为可溶性硝酸盐, 叙述如何用该物种拆分 $\text{K}[\text{Co}(\text{EDTA})]$ 的 d 和 l 对映体组成的外消旋混合物? $[\text{l- Co}(\text{EDTA})]^-$ 对映体形成溶解度较小的非对映体. (参见: F. P. Dwyer, and F. L. Garvan, Inorg. Synth., 6, 192(1965).)
- 6.8 图 6.16 和 6.17 给出八面体和平面四方形配合物前线轨道的关系, 试绘出二配位线性配合物类似的图形.
- 6.9 在能结晶出来硅酸盐矿物的熔浆中, 金属离子可能为四配位. 橄榄石晶体中 $\text{M}(\quad)$ 的配位结构为八面体. 分配系数 (定义为 $K_p = [\text{M}(\quad)]_{\text{橄榄石}} / [\text{M}(\quad)]_{\text{熔体}}$) 的大小顺序为: $\text{Ni}(\quad) > \text{Co}(\quad) > \text{Fe}(\quad) > \text{Mn}(\quad)$. 试用配位场理论对该顺序作解释 (参见: I. M. Dale and P. Henderson, 24th Int. Geol. Congress, Sect., 10, 105(1972).)
- 6.10 乙二胺与 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 离子的逐级反应平衡常数如下:



离子	$\log K_1$	$\log K_2$	$\log K_3$
Co^{2+}	5.89	4.83	3.10
Ni^{2+}	7.52	6.28	4.26
Cu^{2+}	10.55	9.05	- 1.0

这些数据是否支持课文中叙述的关于逐级形成常数的变化规律和 Irving - Williams 序列? 解释 Cu^{2+} 的 K_3 值为什么这样低?

第 7 章 氧化和还原

这里以对第 3 类重要的化学反应即氧化还原反应的介绍结束第一篇,这类反应涉及电子由一种物质转移至另一种.对氧化还原的早期了解与从矿物中提取元素的工艺密切相关,其中有些工艺至今仍然具有现实重要性.我们从研究得比较透彻的热力学角度着手讨论,分析溶液中的氧化还原反应时除热力学因素外还需考虑动力学因素.首先考虑反应在热力学上是否可行,然后考虑在动力学上是否实际.

溶液中的氧化还原可用电化学方法进行研究,有关数据在许多情况下都以电位的形式表示.本章将要介绍如何使用这些数据,此外还将介绍几种简洁的热力学图解方法以及如何使用这些图形讨论天然水系中的平衡.

元素的提取

7.1 还原法提取元素

7.2 氧化法提取元素

还原电位

7.3 氧化还原反应

7.4 动力学因素

水溶液中的氧化还原稳定性

7.5 与水的反应

7.6 歧化作用

7.7 大气氧的氧化作用

电位数据的图示法

7.8 Latimer 图

7.9 Frost 图

7.10 电位对 pH 的依赖关系

7.11 形成配合物对电位的影响

要点

参考书目

课外作业

思考题

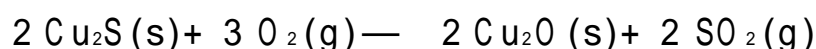
许多化学反应涉及电子得失.得电子的过程叫还原,失电子的过程叫氧化,总过程叫作氧化还原.提供电子的物质叫还原剂,得到电子的物质叫氧化剂.这里看得出氧化还原反应与质子转移反应的相似性,不同的是质子由 Br nsted 酸转移至 Br nsted 碱,而电子(一个或多个)则由还原剂转移至氧化剂(有时可能伴随着原子转移).需要注意的是,氧化还原反应中的许多共价物种电子转移的程度很小,全然不像酸碱反应中的质子转移得那样实在和完全.因此,分析氧化还原反应时不要总是考虑电子的实际转移,采用氧化数变化的概念(节 2.1)似乎更合适.

元素的提取

人们最先是将氧化物转化为元素的过程(失去氧)叫还原,而将相反的过程(元素与氧化合生成氧化物)叫氧化.现在用电子转移的概念定义氧化还原,但上述两种过程仍是许多工业过程的基础.

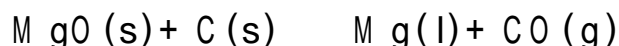
7.1 还原法提取元素

自光合作用 10 亿年前成为地球上的重要过程以来,氧就成为大气的一种成分.许多金属都是以氧化物的形式找到的.大约公元前 4000 年,人们开始在原始炼炉能够达到的温度下从铜矿“熔炼”铜,矿石熔体与还原剂(如碳)一起加热被还原.由于许多重要的金属矿物都是硫化物,“熔炼”之前先在空气中“焙烧”将其转化为氧化物.例如:



约公元前 1000 年(铁器时期开始),人们才能获得足够高的温度还原那些较难还原的金属矿.直到 19 世纪末,碳一直是最重要的还原剂.当时无法生产只有在更高温度下才能生成的金属,尽管这些金属的矿物在自然界的丰度不算低.

电解法是工艺上的一次突破,这次突破使铝成为重要的结构金属而不再是实验室珍品.廉价电力还扩大了碳的还原范围,因为电炉能够达到的温度比碳燃烧炉(如鼓风炉)高得多.尽管 Pidgeon 法(氧化物的电热还原)使用的还原剂仍为碳,更高的温度使镁成为一种 20 世纪金属.



以碳为还原剂时反应对温度的依赖关系可由简单的热力学因素来解释,下面将对此作讨论.

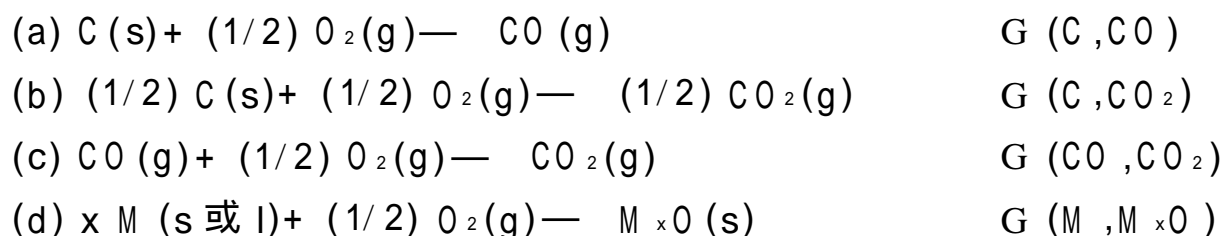
7.1.1 热力学分析

热力学论据可用来判断哪些反应在通常条件下是自发生反应(反应的 Gibbs 自由能为负值),也可用于选择最经济的还原剂和最有利的反应条件.判断反应自发性时一般情况下只考虑标准 Gibbs 自由能 G° 也就足够了,因为标准 Gibbs 自由能与平衡常数之间具有下述关系:

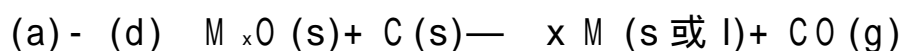
$$G^\circ = -RT \ln K$$

G° 为负值相应于 $K > 1$,即反应在热力学上是“允许的”.由于高温下的反应往往很快,通常可以认为热力学上允许的反应实际上都能发生.应该指出,工业上的化学过程很少真正达到平衡.如果使产物不断离开反应体系, $K < 1$ 的过程也可用于工业生产.

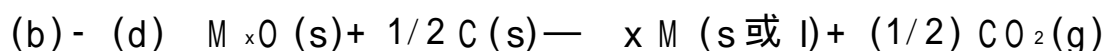
为了使碳还原金属氧化物的反应得到负的 G° 值,下列(a)、(b)、(c)三个反应至少有一个反应必须比反应(d)具有更负的标准自由能:



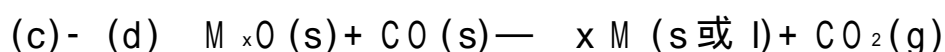
如果这样,下列三个也至少有一个反应自由能必为负值,即反应是自发的:



$$G = G(C, CO) - G(M, M_xO)$$



$$G = G(C, CO_2) - G(M, M_xO)$$



$$G = G(CO, CO_2) - G(M, M_xO)$$

这类信息通常用 Ellingham 图(如图 7.1)表示,图中的纵坐标和横坐标分别为反应的 G 和温度.

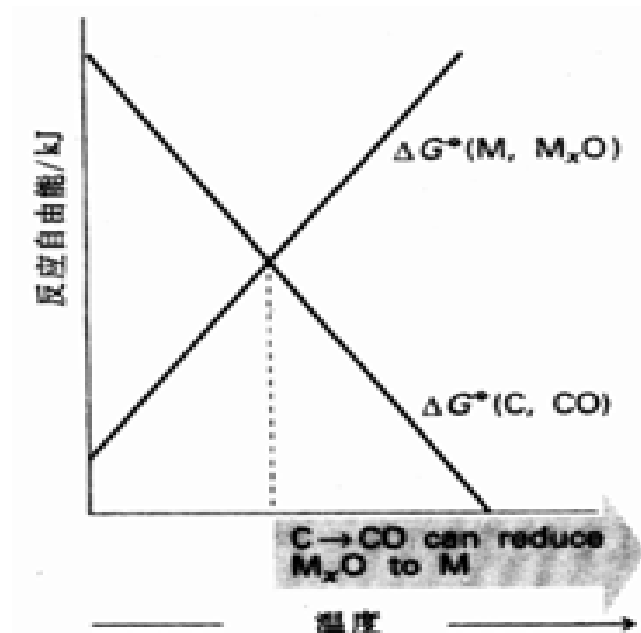


图 7.1 金属氧化物和 CO 标准生成自由能随温度的变化.温度高于两条线交叉点温度时由碳形成 CO 的过程可将金属氧化物还原为金属.具体地说,温度上升至交叉点温度时原来小于 1 的 K 值变得大于 1.

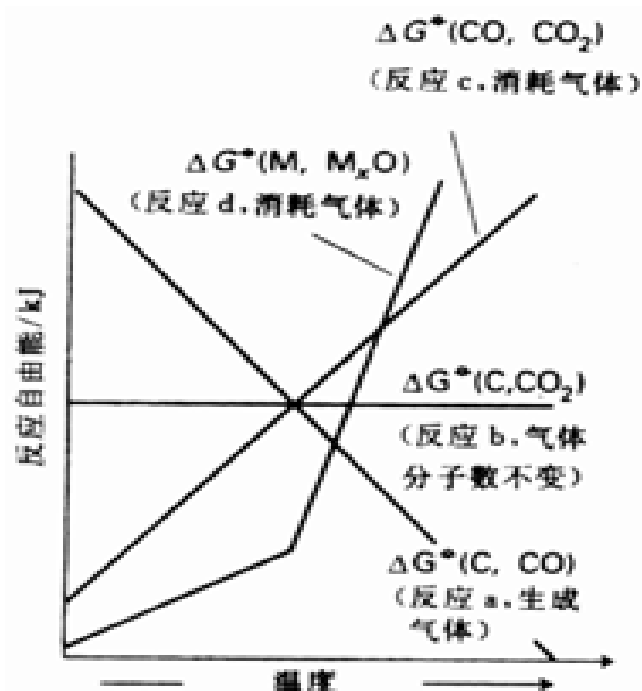


图 7.2 表示金属氧化物生成反应和涉及碳素的三个氧化反应的 Ellingham 图.曲线的斜率主要取决于反应过程的净结果是生成还是消耗气体.相变会导致斜率改变,因为物质的熵变发生了变化.

热力学关系式:

$$G = H - TS$$

有助于理解 Ellingham 图.如果将反应焓和反应熵看成与温度无关的两个函数,则图上线段的斜率应等于 $-S$.由于气体的标准熵比固体大得多,反应(d)的标准熵应该为负值(消耗气体的反应),即直线为正斜率(图 7.2).线段的转折(即线段改变斜率)与金属发生相变有关,特别是与金属熔化过程相关的熵变有关.

(a)的反应熵为正值(1 mol CO 代替了 $1/2 \text{ mol O}_2$,净结果是形成气体),因而图上的线段为负斜率.(b)的反应熵近似地为零(注意反应式中气体物种的化学计量关系),因而线段斜率也近似为零(平行于横坐标).(c)的反应熵为负值,表示在图上为正斜率.

在 (C, CO) 线段处于金属氧化物线段(图 7.1)之上的温度区间内 $G(C, CO) - G(M, M_xO)$ 为正值,因而还原反应(a)~(d)不自发.然而 (C, CO) 线段处于金属氧化物线段之下的温

度区间内该反应则是自发反应. 类似的讨论也适用于反应(b) - (d)和反应(c) - (d)(图 7.2). 总之:

- (C,CO) 线段位于金属氧化物线段之下的温度区间内: 碳可用于还原金属氧化物而本身被氧化为 CO;
- (C,CO₂) 线段位于金属氧化物线段之下的温度区间内: 碳可用于还原金属氧化物而本身被氧化为 CO₂;
- (CO,CO₂) 线段位于金属氧化物线段之下的温度区间内: CO 可用于还原金属氧化物而本身被氧化为 CO₂.

图 7.3 可用来讨论几种常见金属的高温冶炼. 图上给出的所有金属原则上都可通过这种热冶术(即与还原剂一起加热的技术)制备, 但实际上却受到一些限制. 热冶法生产铝的努力(主要在日本进行, 那里的电力过于昂贵)因 Al_2O_3 在极高温下的挥发性而受挫, 用于炼钛则遇到另一种困难(产物为 TiC 而不是金属钛). 目前实际上主要用于生产镁、铁、钴、镍、锌和各种铁合金.

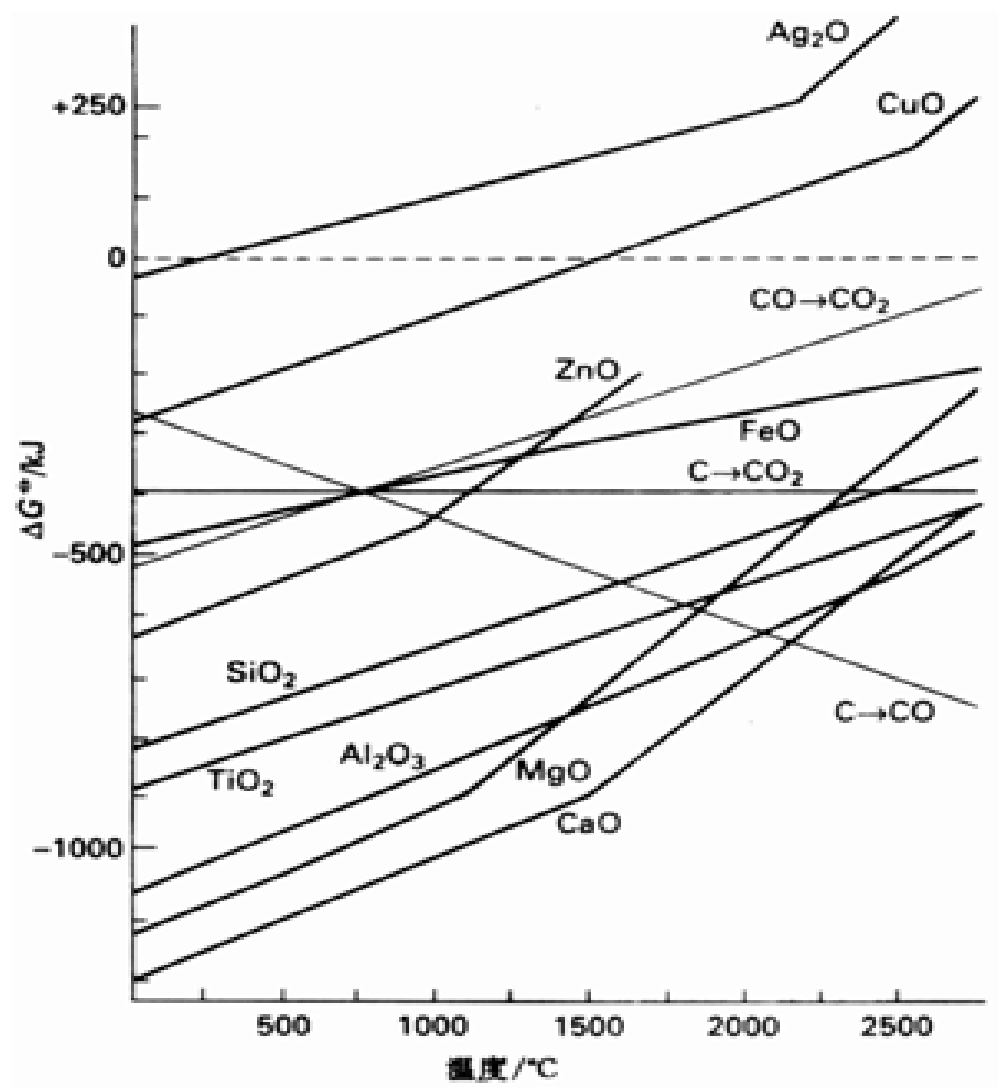
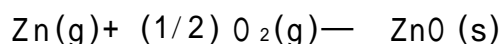


图 7.3 还原金属氧化物的 Ellingham 图, G 是由金属生成氧化物和课文中介绍的 C 和 CO 氧化过程的标准自由能.

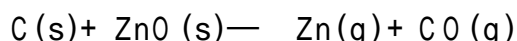
例题 7.1 学会使用 Ellingham 图

题目 ZnO 被 C 还原为金属的最低温度是多少? 写出该温度下的总反应方程式.

答案 图 7.3 中 (C, CO) 的线段在 950 附近开始处于 ZnO 线段之下, 因此 950 以上还原金属氧化物的反应是自发的. 与之相关的反应是反应 (a) 和反应:



两者相减得到总反应:



由于锌在 907 沸腾, 故在反应式中标为气态 (图 7.3 中可看到该温度附近线段的转折).

自测题 7.1 MgO 被 C 还原的最低温度是多少? 写出总反应方程式.

同样原理也适用于使用其他还原剂的还原反应, 例如可用 Ellingham 图判断某一金属 M 可否用来还原另一金属 M 的氧化物. 此时同样需要注意反应温度区间内 M 氧化物的线段是否位于 M 氧化物线段之下, 因为 M 的作用在这里相当于 C . 当

$$G = G(\text{M}, \text{氧化物}) - G(\text{M}, \text{M}_x\text{O})$$

为负值时, 反应:

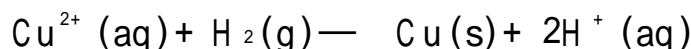


就应该能进行. 例如低于 2200 时图 7.3 中 Mg 的线段位于 Si 的线段之下, 因而 2200 以下 Mg 可以还原 SiO_2 , 事实上粗硅就是利用该反应生产的.

7.1.2 化学还原法

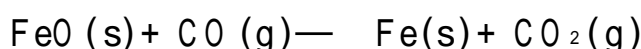
工业上用还原法提取金属不能只考虑热力学因素, 一个重要原因是矿石和碳都是固体, 而粗粒固体之间的反应大多都很慢. 现在许多工业过程采用气-固或液-固反应, 不但要求反应速率比较快, 而且必须考虑经济地利用资源以及避免污染环境等问题. 这里介绍三个重要实例, 分别代表容易还原、中等容易还原和很难还原的三种类型.

Cu 矿还原是困难最小的还原反应之一, Cu 的火法冶炼仍广泛使用焙烧和熔炼过程. 人们正在寻求一种新方法以避免焙烧过程中产生的大量 SO_2 对环境的污染, 一个颇有希望的进展是湿法冶炼, 即用 H_2 或铁屑还原水溶液中的 Cu^{2+} . 先用酸浸或在细菌作用下使低品位矿中的铜以 Cu^{2+} 进入水溶液, 然后用 H_2 或 Fe 屑还原. 用 H_2 还原的反应为

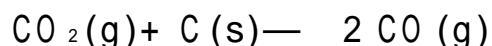


该法除了改善环境之外, 还能经济地利用低品位矿.

铁的冶炼比铜难 (注意铜器时代先于铁器时代的历史事实). 从经济观点, 以碳还原的高温冶金中最重要的应用是炼铁. 鼓风炉 (图 7.4) 仍是炼铁的主要装置, 将铁矿 (Fe_2O_3 , Fe_3O_4)、焦炭 (C) 和石灰石装炉并鼓入热空气加热, 焦炭在炉内较低部位燃烧 (生成 CO) 将炉温升至 2000. 从炉顶下降的 Fe_2O_3 与由下部上升的 CO 热气流相遇, $\text{Fe}(\text{O})$ 氧化物先被还原为 Fe_3O_4 然后接着在 500~700 还原为 FeO , CO 按反应 (c) 氧化为 CO_2 . 与此同时石灰石转化为 CaO , 从而增加了废气中 CO_2 的含量. 由 FeO 还原为 Fe 的反应是在鼓风炉中部区域于 1000~1200 之间完成的:



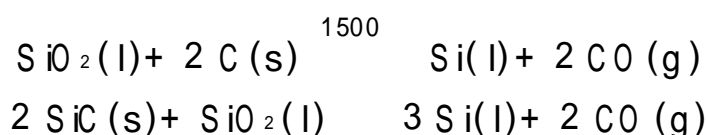
反应:



确保了 CO 的充分供应. 炉中发生的一系列气-固反应使矿石与焦炭两种固相间的总反应得以完成.

石灰(由石灰石分解产生)的作用是在炉温最高(位置最低)的区域与矿石中的硅酸盐反应形成熔融的炉渣. 由于铁中含有溶解的碳, 因而在比纯铁熔点低 400 的温度就熔化. 沉在炉底的铁熔体(密度最大的物相)流出炉体固化为“铸铁”, 其中碳的质量百分数约为 4%. 铸铁炼钢涉及一系列降低含碳量的反应, 并加入其他金属使之与铁形成合金.

硅真正算得上 20 世纪元素. 从氧化物冶炼 Si 比炼 Fe 和炼 Cu 都困难, 用高纯焦炭还原石英砂(或砂子)可制备纯度为 96% ~ 99% 的硅. Ellingham 图表明反应温度必须高于 1500. 还原过程在电弧炉内进行, 加入过量 SiO₂ 以防止 SiC 在炉内积存:



半导体纯硅的制备必须先制得一种挥发性化合物(如 SiCl₄). 挥发性化合物经分级蒸馏提纯后用纯 H₂ 还原为元素, 然后熔化拉单晶. 这一方法叫作 Czochralski 法.

Ellingham 图表明 Al₂O₃ 在 2000 以上才能被 C 直接还原. 不但在经济上不可取, 而且被高温化学中遇到的某些共同问题(如氧化物的挥发性)所困扰. 铝的现代化生产使用电解还原即所谓的 Hall-Heroult 法, 该法是由 Charles Hall(美国)和 Paul Heroult(法国)于 1886 年各自独立发明的.

电解还原可看作是将氧化物的还原过程与另一个 G 更负的反应(或物理过程)相匹配并通过电极和外电路而驱动的. 从外部获得的自由能可用下面的热力学关系式计算:

$$G = -nFE$$

式中 n 是电子转移的数值(摩尔), F 是法拉第常数 (96.5 kC mol⁻¹), E 是两电极之间的电位差. 由于内部和外部过程总 Gibbs 自由能是:

$$G + G(\text{外部过程}) = G - nFE_{\text{外}}$$

因而只要外电源的电位差超过

$$E_{\text{外}} = \frac{G}{nF}$$

还原过程在热力学上就是自发的.

铝土矿含有 SiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃ 和少量 TiO₂. NaOH 溶液处理矿石可将 Al₂O₃ 和 SiO₂ 与 Fe₂O₃ 分离(Fe₂O₃ 需要更浓的碱才溶解). 所得溶液用 CO₂ 中和时 Al(OH)₃ 沉淀出来而硅酸盐留在溶液中. Al(OH)₃ 和冰晶石(Na₃AlF₆)熔体在钢制阴极发生电解还原. 石墨作为阳极参与了

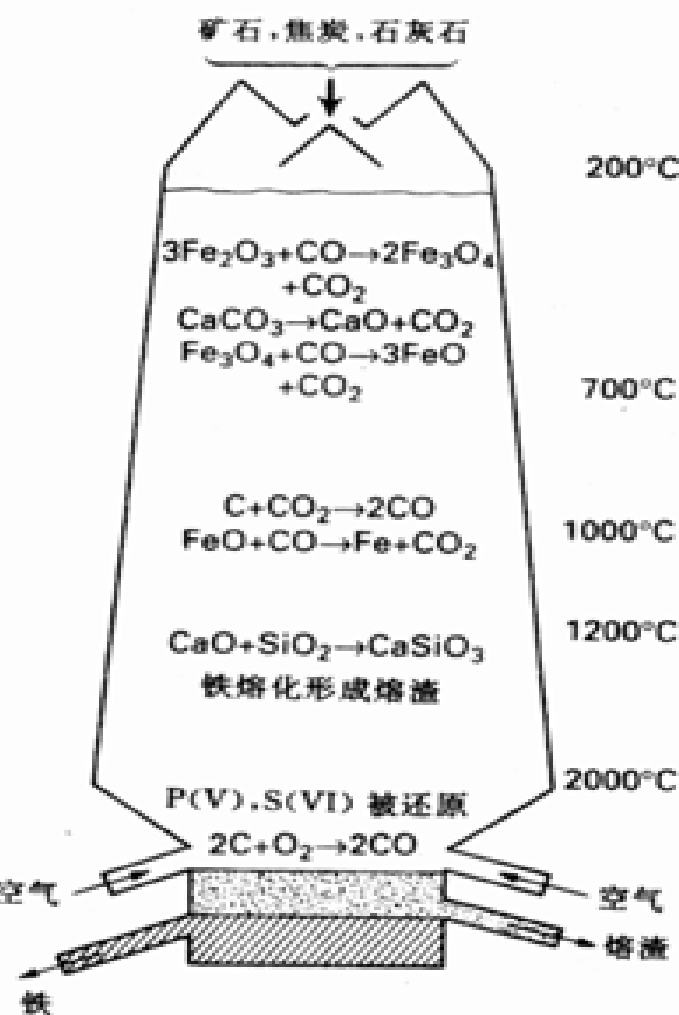


图 7.4 鼓风炉示意图, 图上表示出典型的组成和温度剖面.

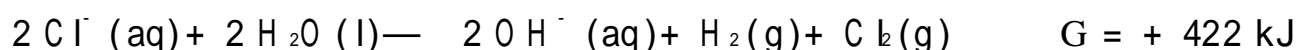
下述总反应,因而必须经常更换.



工业上使用的电压和电流密度分别为 4.5V 和 1 A cm^{-2} . 电流密度并不大,但乘以电极总面积得到的电流却相当可观. 由于功率是电流和电压的乘积 ($P = IV$), 电解法生产铝的功率消耗特别大. 因此铝冶厂通常建在电力便宜的地区(例如魁北克)而不是建在铝土矿产地(例如牙买加).

7.2 氧化法提取元素

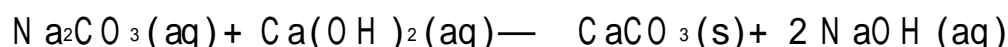
氧化法主要用于提取卤素. Cl^- 在水中发生氧化的标准反应自由能为一很高的正值:



这意味着它的氧化要用电解法. 上述反应的 $n = 2 \text{ mol}$, 由公式 $E(\text{外}) = + G / 2F$ 不难算得电解所需的最小电压为 2.2V. 竞争反应

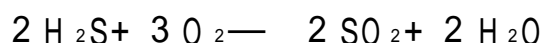


似乎会造成一点问题, 因为根据计算该反应 ($n = 4 \text{ mol}$) 在外电压为 1.2V 时就能发生. 电解食盐水事实上得到 Cl_2 气、 H_2 气和 NaOH 水溶液而不是 O_2 , 这是由于氧的超电位(节 7.4)较高使水的氧化(即电解法制 O_2)速率非常慢. 工业上面临的一个问题是需要同时开发 Cl_2 和 NaOH 的应用范围尽可能保持市场平衡. 由于氯的使用带来环境污染, 已经出现了减少其使用范围的呼声. 在这种情况下, 人们开始考虑制备 NaOH 的代替方案. 例如:

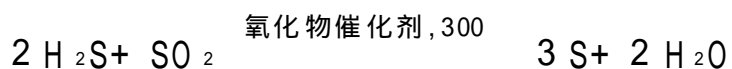


电解氟化物水溶液时得到氧而不是得到氟. 氟的制备方法是电解无水的 HF/KF 混合物, 该体系在 72 °C 时熔化并导电. Br^- 和 I^- 较易被氧化, 工业用 Cl_2 氧化相应的卤化物(水溶液)可以制得 Br_2 和 I_2 .

工业上通过空气分级蒸馏制备 O_2 , 也许移民于其他星球时才需使用化学法. 元素硫既存在于自然界, 又可通过 H_2S (“酸性”天然气中的 H_2S 被乙醇胺 $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ 溶液吸收)的氧化来制备, 该过程在工业上叫作 Claus 法. Claus 法涉及两步反应: 先将部分 H_2S 氧化为 SO_2 :

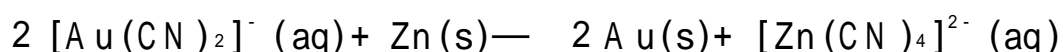


然后以 Al_2O_3 或 Fe_2O_3 为催化剂让产生的 SO_2 与体系中的 H_2S 反应得产物:



Claus 法避免了对环境的污染, 否则就难免要将毒性气体 H_2S 燃烧转化为对环境有害的 SO_2 .

通过氧化法制备的重要金属元素只涉及在自然界以元素状态存在的那些金属元素例如金. “淘金”的办法很难从低品位矿中将金的微粒分离出来. 使 Au 溶解需要靠氧化, 与 CN^- 形成配合物 $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ 可促进氧化过程. 该配合物被活泼金属(如 Zn)还原得到金:



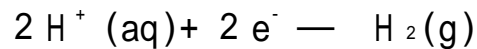
还原电位

上节介绍的要点之一是: 一个反应可以用来驱动另一个反应, 只要总反应的自由能为负值. 鼓风炉反应由碳或一氧化碳的氧化反应驱动, 还原剂(如 CO)在反应中直接接触被还原的氧化

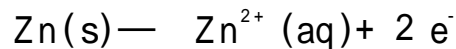
物(如 Fe_2O_3). 电化学冶金中的还原剂与被还原物种是分开的, 导致非自发氧化还原过程得以进行的驱动反应(或物理过程)不在现场(例如驱动电解的物理过程在发电站).

7.3 氧化还原反应

氧化还原反应可看作是概念中的两个半反应之和. 还原半反应中物质得到电子如:

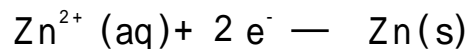


而氧化半反应中物质失去电子如:



式中未标明电子的状态, 这是因为将反应分为两个半反应只是一种概念而不可能真正将两个过程分开.

半反应中被氧化和被还原的物种构成一个电对. 书写时被还原物种放在被氧化物种之前而且不标明状态. 例如上述两个半反应的电对写作 H^+/H_2 和 Zn^{2+}/Zn . 通常习惯于将所有半反应都写成还原半反应, 这使人联想起用共轭酸的性质讨论 Br nsted 碱, 当时所有物质都是作为酸来讨论的. 由于氧化是还原的逆过程, 故将上述第 2 个半反应写成:



总反应为电子数匹配的两个还原半反应之差. 讨论 E llingham 图时出现过类似情况, 当时所有反应都写成氧化反应, 总反应是 0 原子数匹配的两个反应之差.

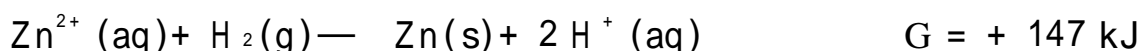
7.3.1 标准电位

每个还原半反应都有其 G , 总反应的 G 是两个半反应 G 之差. 总反应进行的方向相应于总 G 为负值的方向.

由于实际反应中两个还原半反应总是成对发生的, 因而实验上只能测得他们的标准自由能之差. 人们可以选定一个半反应并令其 $G = 0$, 从而测得其他半反应 G 的相对值. 习惯上选择 H^+ 还原的半反应为标准:



下述总反应的 G 可由实验测得:



既然 H^+ 还原半反应的 G 定为零, Zn^{2+} 还原半反应的 G 则为:



总反应自由能可通过图 7.5 的 galvanic 电池(我们关心的是电池中驱动电流流过外电路的那个反应)测定, 实验上直接得到两电极间的电位差. 如果必要, 可通过公式 $G = - nFE$ 将其换算为自由能. 数据表中通常使用标准条件下直接测量所使用的单位(V).

实际测量中必须确保电池的运转是热力学可逆的, 这意味着要在电流小至可以忽略不计的情况下测定电位差.

标准条件是指所有物质的活度为 1, 气体物质的压力为 1bar. 对这里的讨论而言, 用 1atm 代替 1bar 产生的差别可忽略不计. 记住, 对涉及 H^+ 离子的反应而言, 标准条件相应的 pH 值为 0.

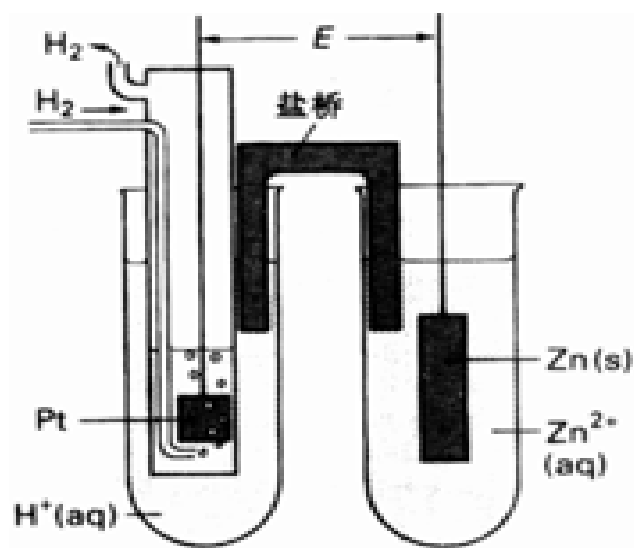


图 7.5 自发电池示意图.标准电池电位 E 是电池不产生电流而且所有物质都处于标准状态时的电位差.

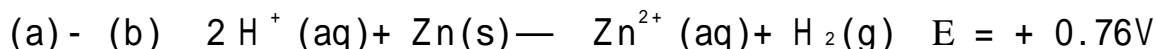
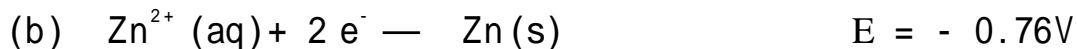
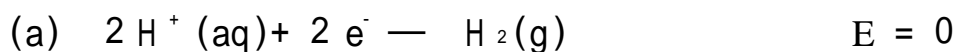
与半反应 G 相应的电位用 E 表示, E 叫标准电位(有时则称之为标准还原电位,以强调它是还原半反应的电位).由于将 H^+ 还原半反应的 G 定为零是人为的, H^+ / H_2 电对的标准电位也为零(在任何温度下).



对 Zn^{2+} / Zn 电对 ($n = 2 \text{ mol}$) 而言:



总反应的 E 等于构成它的两个还原半反应的 E 之差:



前面提到 $G < 0$ 时反应在热力学上是允许的. 由于公式 $G = - nFE$ 的右端带负号, 从而得到另外一种说法即 $E > 0$ 时反应在热力学上是允许的. 上述反应的 $E > 0$, 表明热力学上 Zn 能在标准条件 ($pH = 0$ 的酸性溶液, Zn^{2+} 离子的活度为 1) 下还原 H^+ . 标准电位为负值的任何电对与 H^+ / H_2 构成的反应都可还原 H^+ .

7.3.2 电化学序列

标准还原电位为负值意味着该电对中的还原型(如 Zn^{2+} / Zn 中的 Zn)在标准条件下的水溶液中是 H^+ 的还原剂. 即, 如果 E (氧化型, 还原型) < 0 , 还原型物种的还原性就强得足以将 H^+ 还原. 表 7.1 给出 25°C 时某些半反应的 E 值, E 值由高到低排出的序列叫电化学序列:

E 正值高的氧化型/还原型(氧化型为强氧化剂)

r

E 负值高的氧化型/还原型(还原型为强还原剂)

电化学序列的一个重要特征是: 电对中的还原型在热力学上能够(动力学上并不总是能够)还原位于它上方的任何一个电对的氧化型. 换言之:

1. E 正值高时氧化型物种是强氧化剂;
2. E 负值大时还原型物种是强还原剂.

上述两条叙述均指热力学趋势(即反应的自发性)而不涉及反应速率, 因而不一定能够直接

用作实际的氧化剂和还原剂.

表 7.1 标准电位简表(25)

电 对	E /V
$F_2(g)+2e^-\longrightarrow 2F^-(aq)$	+ 2.87
$Ce^{4+}(aq)+e^-\longrightarrow Ce^{3+}(aq)$	+ 1.76
$MnO_4^-(aq)+8H^+(aq)+5e^-\longrightarrow Mn^{2+}(aq)+4H_2O(l)$	+ 1.51
$Cl_2(g)+2e^-\longrightarrow 2Cl^-(aq)$	+ 1.36
$O_2(g)+4H^+(aq)+4e^-\longrightarrow 2H_2O(l)$	+ 1.23
$[IrCl_6]^{2-}(aq)+e^-\longrightarrow [IrCl_6]^{3-}(aq)$	+ 0.87
$Fe^{3+}(aq)+e^-\longrightarrow Fe^{2+}(aq)$	+ 0.77
$[PtCl_4]^{2-}(aq)+2e^-\longrightarrow Pt(s)+4Cl^-(aq)$	+ 0.60
$I_3^-(aq)+2e^-\longrightarrow 3I^-(aq)$	+ 0.54
$[Fe(CN)_6]^{3-}(aq)+e^-\longrightarrow [Fe(CN)_6]^{4-}(aq)$	+ 0.36
$AgCl(s)+e^-\longrightarrow Ag(s)+Cl^-(aq)$	+ 0.22
$2H^+(aq)+2e^-\longrightarrow H_2(g)$	0
$AgI(s)+e^-\longrightarrow Ag(s)+I^-(aq)$	- 0.15
$Fe^{2+}(aq)+2e^-\longrightarrow Fe(s)$	- 0.44
$Zn^{2+}(aq)+2e^-\longrightarrow Zn(s)$	- 0.76
$Al^{3+}(aq)+3e^-\longrightarrow Al(s)$	- 1.68
$Ca^{2+}(aq)+2e^-\longrightarrow Ca(s)$	- 2.84
$Li^+(aq)+e^-\longrightarrow Li(s)$	- 3.04

例题 7.2 学会使用电化学序列

题目 分析化学上常用 MnO_4^- 滴定 Fe^{2+} ,在酸性溶液中 Fe^{2+} 、 Cl^- 和 Ce^{3+} 哪个离子可被 MnO_4^- 氧化?

答案 酸性溶液中 MnO_4^- 还原为 Mn^{2+} 的标准电位为+ 1.51V ,由表 7.1 可知上述三种离子的电位分别为 + 0.77、+ 1.36 和+ 1.76V .前两种离子的 E 正值低于 MnO_4^- 因而可以被氧化.用 MnO_4^- 离子滴定 Fe^{2+} 时应当注意不能使 Cl^- 同时迅速被氧化. MnO_4^- 不能氧化 Ce^{3+} ,因为 Ce^{3+} 的标准电位的正值比 MnO_4^- 高.应当注意的是溶液中存在其他离子时可能改变还原电位值并从而改变结论. H^+ 离子存在时特别如此,pH 值对电位的影响将在节 7.10 作讨论.

自测题 7.2 分析化学上另一个常用氧化剂为 $Cr_2O_7^{2-}$ (E = + 1.38V) ,可否用它在酸性溶液中滴定 Fe^{2+} ? Cl^- 存在时是否会有副反应?

7.3.3 Nernst 方程

标准电位是判断标准条件下能否发生自发变化的判据.为了判断非标准条件下反应在特定方向发生的可能性,必须了解相关条件下 G 的数值和符号.为此可使用下述热力学关系式:

$$G= G + RT \ln Q$$

式中的 Q 叫作反应商。对下述反应而言：



$$Q = \frac{[\text{还原型 A}]^a [\text{氧化型 B}]^b}{[\text{氧化型 A}]^a [\text{还原型 B}]^b}$$

如果 G 为负值, 则给定条件下反应自发. 该判据也可用电位 E 表示, 将 $E = -G/nF$ 和 $E = -G/nF$ 两式代入前述热力学关系式即可得到 E 的表达式:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln Q$$

该式叫 Nernst 方程。

$E > 0$ (相应于 $G < 0$) 表示反应为自发反应. 由于平衡状态下 $E = 0$ 而 $Q = K$, 因而可写出温度为 T 时反应的标准电位与其平衡常数之间的一个非常重要的关系式:

$$E^\circ = \frac{RT}{nF} \ln K$$

下面列出电位变化在 -2 V 和 $+2\text{ V}$ 之间时对应的几个 K 值 (计算中采用的 $n = 1\text{ mol}$, $T = 298\text{ K}$):

E / V	$+2$	$+1$	0	-1	-2
K	10^{34}	10^{17}	1	10^{-17}	10^{-34}

虽然电化学数据仅从 $+2$ 变化到 -2 , 平衡常数值却变化 68 个数量级。

如果将 E 看成两个电位之差 (就像 E° 是两个标准电位之差一样), 则可将每个电对的电位写作:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln Q \quad Q = \frac{[\text{还原型}]^a}{[\text{氧化型}]^a}$$

25 时

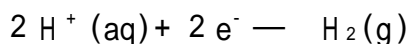
$$E = E^\circ - \frac{0.059\text{ V}}{n} \lg Q$$

式中的 $\lg Q$ 是 Q 取常用对数. 该式表明浓度比每增加一个数量级 ($Q \rightarrow 10Q$), 电位相应降低 $(59/n)\text{ mV}$.

例题 7.3 学会使用 Nernst 方程

题目 氢的压力为 1.00 bar , 温度为 25 时 H^+/H_2 电对的还原电位与 pH 之间有什么关系?

答案 还原半反应为



该电对的 Nernst 方程为

$$E = E^\circ - \frac{0.059\text{ V}}{2} \lg \frac{p(\text{H}_2)}{[\text{H}^+]^2}$$

$p(\text{H}_2) = 1\text{ bar}$ 时,

$$E(\text{H}^+, \text{H}_2) = -59\text{ mV} \times \text{pH}$$

反应商中的浓度 $[X]$ 应理解为相对浓度 (只有数值而没有量纲). 对气相物种的反应而言, 其相对浓度用相对分压代替。

即 pH 每增加 1, 还原电位更负 59 mV .

自测题 7.3 MnO_4^- 在 $\text{pH} = 7$ 的溶液中还原至 Mn^{2+} 的电位是多少?

7.4 动力学因素

热力学判据只能用来分析给定条件下反应的自发性, 却不能告诉自发反应进行的速率. 本节介绍有关溶液中氧化还原反应速率的某些信息.

7.4.1 超电位

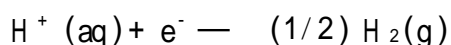
某一电对 (金属离子/ 金属) 的标准电位为负值表明相应金属在标准条件下的水溶液中从热力学上可将 H^+ 或任何比它更正的电对的氧化型还原, 但这并不是说该反应在动力学上一定是可行的. 动力学上判断反应快慢尚无规律可循, 这是因为太多的因素影响反应速率 (第 15 章). 一条非常有用 (但存在某些明显的例外) 的经验规律是: 电对的 E 低于 -0.6 V 的金属在标准条件下都能以显著的速率还原 H^+ . 同样, E 高于 1.83 V ($1.23 \text{ V} + 0.60 \text{ V}$; 1.23 V 是 $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ 的标准电位, 见表 7.1) 的氧化型能使水氧化放出氧. 两种情况下额外的 0.6 V 都是超电位, 实际电位超出零电流电位 0.6 V 以上时反应才能以明显的速率进行.

超电位的存在能够解释某些金属为什么能够还原酸而不能还原 H_2O 本身. 尽管这些金属 (从 Fe 到 Zn) 的还原电位为负值, 但低得还不足以达到还原中性溶液中的 H^+ 离子 ($\text{pH} = 7$ 时 $E(\text{H}^+, \text{H}_2) = -0.41 \text{ V}$) 所需要的 0.6 V 超电位. 如果调节酸度降低 pH 值使 $E(\text{H}^+, \text{H}_2)$ 的正值更高些, 就可使 $E(\text{H}^+, \text{H}_2)$ 与 $E(\text{Fe}^{2+}, \text{Fe})$ 的差值更大些. 差值超过 0.6 V 时金属就能以显著的速率还原 H^+ . 电解法浓缩 D_2O 的依据就是释出 D_2 比释出 H_2 需要更高的超电位.

例题 7.4 学会考虑超电位对反应速率的影响

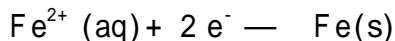
题目 25 下在 $\text{pH} = 7$ 的水溶液中 Fe 能否迅速被氧化为 Fe^{2+} ?

答案 先算出给定条件下两个电对之间的电位差. 假定 H_2 的分压约为 1 bar, 氢电对的半反应和 Nernst 方程为



$$E = 0 + (0.059 \text{ V}) \lg [\text{H}^+] = - (0.059 \text{ V}) \times \text{pH}$$

由于 $\text{pH} = 7.0$, 故 $E = -0.41 \text{ V}$. 同样, 铁电对的半反应和 Nernst 方程是



$$E = -0.44 \text{ V} + (1/2)(0.059 \text{ V}) \lg [\text{Fe}^{2+}]$$

如果 Fe^{2+} 浓度约为 1 mol L^{-1} , 则 $E = -0.44 \text{ V}$. 虽然铁电对的电位比氢电对更负些, 但其差值 (0.03 V) 却小于以显著速率释放 H_2 所需要的 0.6 V 超电位. 这表明反应将非常缓慢.

自测题 7.4 如果表面没有氧化膜, 25 °C 时 Mg 在 $\text{pH} = 7$ 的水中会迅速被氧化. 这个反应的 E 值是多少?

补充材料 7.1 简要介绍了研究无机反应机理的一种方法.

补充材料 7.1 循环伏安法

在无机化学反应研究工作中,如何识别氧化还原反应所涉及的物种(如水合离子、配位实体等)和反应中间体往往显得非常重要.循环伏安法是无机化学家进行这类研究的一种常用方法.

实验在一种三电极装置(图 B 7.1)中进行.工作电极的直径很小(约 1 mm 或 2 mm),其电极电流受制于电化学活性物种向电极扩散的速率.控制流过反电极的电流使铂工作电极的电位对参考电极保持恒定.外加电位以锯齿形变化的方式加至工作电极.图 B 7.2 示出含氧化还原电对 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} / [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 的溶液在铂电极上的循环伏安图.这类图形表示通过电极的电流随电位线性增加然后再线性减小而发生的变化.

实验开始先将电位设定为高阴极(负)值(图 B 7.2 左部),经过一段时间后工作电极附近的 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 将会全部被还原为 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$.由于此时电极附近氧化型物种的浓度非常低,通过的电流将会非常小.然后开始电位扫描.随着电位向电对的 E 值接近,电极表面的 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 开始氧化.电流从图上 A 点开始随 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 配合物被氧化为 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 配合物的过程而上升.电位越过 E 值之后,电极附近所有配合物都被氧化为 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$.当电极附近的 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 物种变得很少时,电流受 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 配合物扩散速率的限制而出现回落,并在高正电位条件下(图的右部)数值变得很小.过程中电流峰值出现在电流-电位曲线上接近(但不是等于) E (电对的电位)的位置上.

电流在右部降至最低后开始反方向电位扫描.随着外加电位逐渐变负,电流开始反方向流动(图上 C 点).曲线的其余部分正好与阳极方向扫描的情形相反.需要注意的是,第一次扫描的峰电流(B 点)位于第二次扫描的峰电流(D 点)右部.这种位置反映了如下事实:只是在越过 E 之后产物物种的浓度才下降.两个峰电流都出现在电位扫描方向 E 之后的电位.两个峰电流值将 E 值夹在中间,因此不难确定产生峰电流的电对.图中相对于 $\text{AgCl} / (\text{Ag}, \text{Cl}^-)$ 的 $E = 0.17 \text{ V}$; 由于 $\text{AgCl} / (\text{Ag}, \text{Cl}^-)$ 电对的 $E = 0.22 \text{ V}$, 因此铁电对相对于标准氢电极(SHE)的 E 为 $+0.39 \text{ V}$.该值被认定为电对 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} / [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 的 E 值.

如果电极上的电子转移反应很快而且电对是可逆的(电极表面的浓度总能迅速等于根据 Nernst 方程算得的数值),则两个扫描方向上的峰电流之间的电位差可从理论上求得.如果电极上的电子转移很慢,两个峰电流分开的程度与可逆电极过程相比会大些.因此,循环伏安图能提供关于电子转移动力学方面的信息.

有些情况下一个方向的反应较简单而相反方向的反应则较复杂.例如 RCO_2 发生氧化得到自由基 $(\text{RCO}_2 \cdot)$,后者又迅速分解为 $(\text{R} \cdot)$ 和 CO_2 .由于这种分解作用使反应不可逆,在外加电位接近 $(\text{RCO}_2 \cdot)$ 氧化过程的标准电位时, $(\text{R} \cdot)$ 和 CO_2 都不会被还原.对这类电对而言,循环伏安图上 E 附近的电位区只出现氧化“波”而不出现还原波(图 B 7.3).

电子转移电对可用 E 附近的峰进行表征,这些峰可用来识别电子转移反应并测量还原电位.阳极峰与阴极峰之间的分离程度用以识别电子转移反应是快反应还是慢反应.如果一个方向上不出现峰值则表明电极反应产物在进行反方向电位扫描之前就已快速转化为其他化学物种.增大电位扫描的速度往往有可能重新找到反向扫描的那个峰,出现这种情况则表明完成电位扫描循环的速度大于不可逆反应的速率.

循环伏安法可用来识别电极上发生的电子转移反应,并判断反应是否为电化学可逆反应.事实上除这里提到的用途外,人们还可从循环伏安图上得到更多的推论.循环伏安法是研究氧化还原反应途径的一种非常有力的手段.

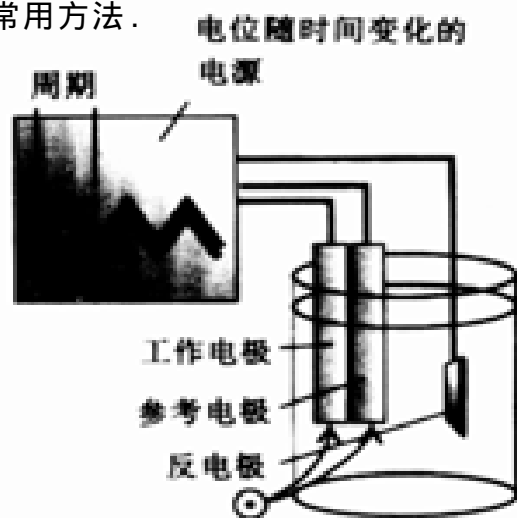


图 B 7.1 循环伏安法的实验装置. 电位随时间变化的每个周期(图上用两个垂直线标出第一个周期)相应于循环伏安图上一个全循环(参见图 B 7.2 和 B 7.3).

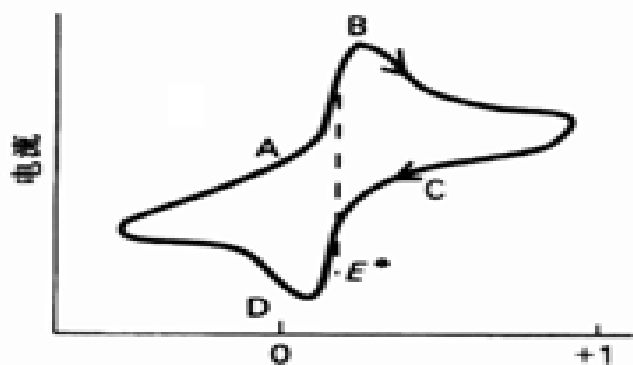


图 B7.2 有代表性的循环伏安图(其要点见课文说明)

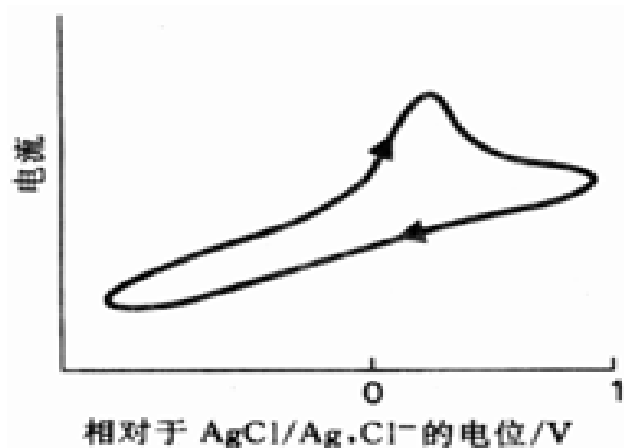


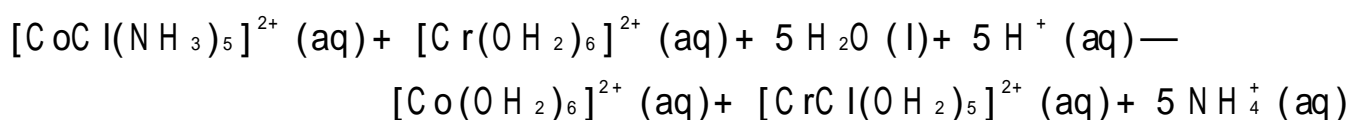
图 B7.3 循环伏安图: 氧化过程比较简单, 但由于氧化产物发生分解导致图上不出现还原波.

参考资料: P. H. Rieget, *Electrochemistry*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs (1987); A. J. Bard and L. R. Faulkner, *Electrochemical methods: Fundamentals and Applications*, Wiley, New York (1980).

7.4.2 电子转移

有些情况下可对超电位从机理上作解释. 溶液中的电子转移往往是外界电子转移, 这类过程中氧化还原中心(即氧化态发生变化的原子)的配位层只发生极小的变化. 该过程描述于图 7.6, 伴随氧化还原过程而发生的金属与配位体间的距离变化极小. 外界电子转移的速率通常较快, 而且往往与两电对标准电位差值的幂数成正比: 即平衡常数越大反应越快. 这种依赖关系的定量表达将在节 15.12 中作讨论.

内界电子转移过程中氧化还原中心的配位层发生了变化. 一个典型例子是 $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ 还原 $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ 的反应:



由于 $\text{Co}(\text{II})$ 配合物中 Cl^- 或 NH_3 的取代速率都很慢, Co 原子的配位体必定随 $\text{Co}(\text{II})$ 配合物(比较活泼的配合物)的生成发生变化.

Cl^- 配位于 $\text{Cr}(\text{III})$ 的事实说明反应机理中可能形成桥 Cl 原子, 因为 Cl^- 进入水合 $\text{Cr}(\text{III})$ 离子 $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ 的速率非常慢(图 7.7). 这类反应中常常可观察到一种现象: 两电对的标准电位差值越大, 反应进行得越快.

氧化剂和还原剂氧化数变化不相等的反应叫非互补性氧化还原反应, 这类反应的速率往往比较慢. 这是因为反应不可能通过一步电子转移完成, 只要这种多步反应中的任何一步反应慢或者重要中间体的浓度低, 整个反应就很慢. p 区氧阴离子被 d 区金属离子氧化的反应往往属于这类反应; 这是由于这些氧阴离子中元素的氧化数往往以 2 为单元发生变化(例如 NO_2^- 和 NO_3^- 中的氧化数分别为 +3 和 +5), 而 d 区金属离子在氧化还原过程中每步往往只转移一个电子. 即使氧阴离子的氧化数以 1 为单元变化, 也可能涉及多步反应. 例如 Fe^{3+} 将 SO_3^{2-} 离子(氧化数为 +4)氧化至连二硫酸根离子 $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ (氧化态为 +5) 的反应就是两步完成的, 第 1 步反应中 Fe^{3+} 将

SO_3^{2-} 离子氧化为自由基,接着发生自由基二聚反应:

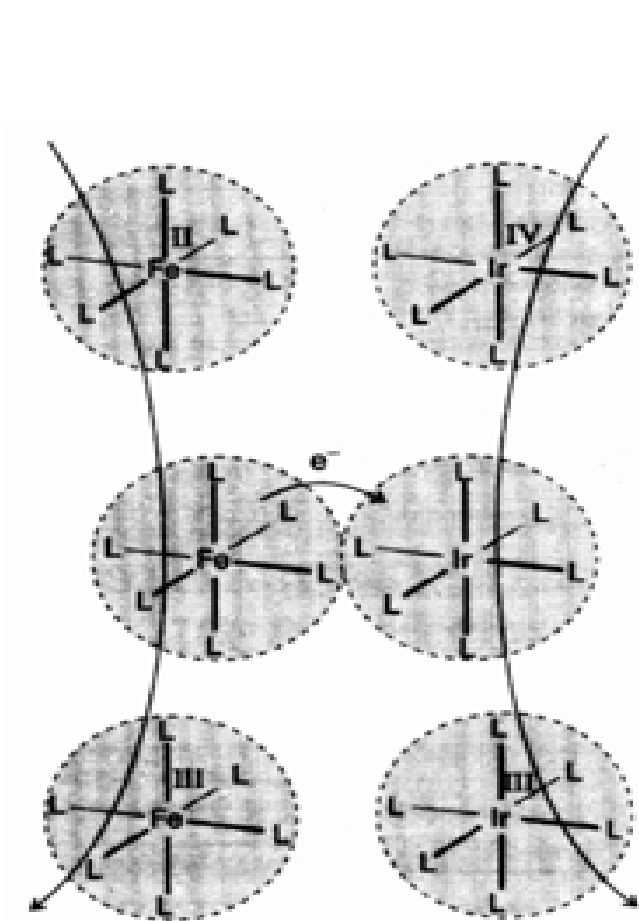
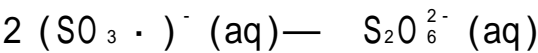


图 7.6 外界氧化还原反应机理示意图.(a) 溶剂中的反应离子通过扩散相遇在一起,彼此接触时电子从一个离子转移到另一个;(b) 产物通过扩散彼此分开,原先各自的配位层(图上用阴影圆表示)原封未动.金属与配位体之间的键长可能经过微小调整,以适应中心金属离子半径的变化.

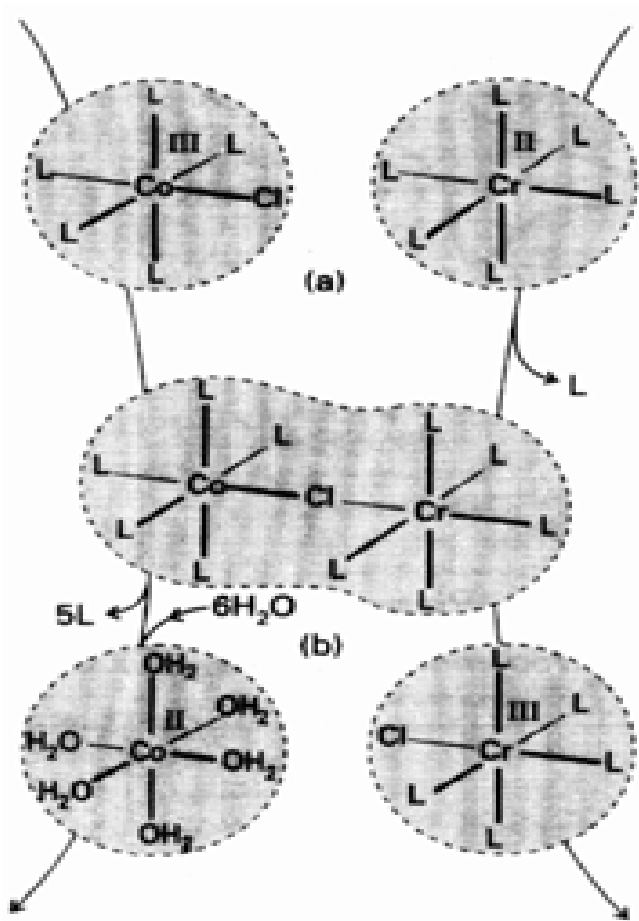
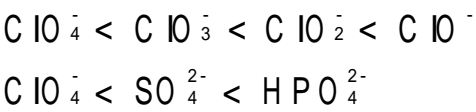


图 7.7 内界氧化还原反应机理示意图.(a) 溶剂中的反应离子通过扩散相遇在一起,相遇后发生了配位体取代反应产生桥式物种;(b) 桥配体(本例中为 Cl^-)从一个配合物带着它的全部电子转移至另一配合物,从而导致配合物中金属原子氧化数变化.本例中形成了取代活泼性较高的 Co(II) 配合物,它能与溶剂分子发生快速配位体取代反应.

7.4.3 经验规律

对多电子转移反应而言,内界电子转移机理提供了不同于自由基途径的另一种重要的反应途径.氧阴离子参与的反应常按这类途径进行.实验发现:

氧阴离子的还原速率随中心原子氧化数不同而明显不同:氧化数越低,反应越快.例如:



中心原子的半径也有重要影响:半径越大,反应越快.例如:

$$\text{ClO}_3^- < \text{BrO}_3^- < \text{IO}_3^-$$

碘酸盐反应速率最快,快得足以用作分析化学上的滴定试剂.

另一条很有用的经验规律是:

O₂、N₂ 和 H₂ 这些常见双原子分子的生成机理和分解机理很复杂,而且反应速率通常都很慢.

水溶液中的氧化还原稳定性

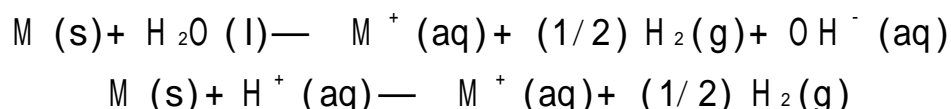
溶液中的离子或分子可能由于其他物种的存在而通过氧化还原反应被破坏.考虑溶液中某一物种的稳定性时不要忘记可能存在的所有反应物:溶剂、其他溶质、溶质本身和溶存氧.本节主要从溶质的热力学不稳定性出发讨论反应类型.当然也要讨论反应速率,但反应速率的变化趋势通常不如热力学稳定性变化趋势那样有规律.

7.5 与水的反应

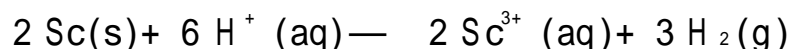
水可作为氧化剂被还原为 H₂,也可作为还原剂被氧化为 O₂.在水中能够稳定存在的物种其电位必须介于上述两个过程的电位之间.

7.5.1 被水氧化的反应

金属与水(或水溶液中的酸)的反应实际上是金属被水或 H⁺ 氧化的反应,总反应具有下述两种形式之一:



对生成较高电荷的金属而言也具有类似的形式.从热力学角度考虑,除 Be 之外的其他 s 区金属和第一过渡系中从第 4 至少至第 7 族的金属(Ti, V, Cr, Mn)都能发生这类的反应.许多其他金属也能发生类似反应,但反应过程中转移的电子数不同.第 3 族金属的一个例子是:

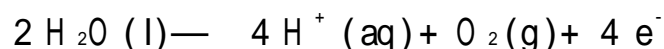


只要金属离子还原至金属的标准电位为负值,金属就会在 $c = 1 \text{ mol L}^{-1}$ 的酸中被氧化而放出 H₂.然而有些反应可能很慢,这种情况下就要考虑超电位的作用(见前).

虽然 Mg 和 Al 与潮湿空气之间的反应在热力学上是允许的,但两种金属材料在 H₂O 和氧存在的条件下都可使用若干年.这是由于表面形成一层非常稳定的 MgO 和 Al₂O₃ 保护膜. Fe、Cu 和 Zn 也发生类似的钝化过程.所谓“阳极氧化”是将金属作为电解池的阳极部分氧化后表面形成一层平滑而坚硬的保护膜,阳极氧化法用于铝的保护特别有效.

7.5.2 被水还原的反应

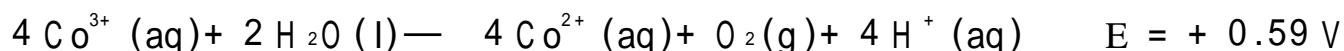
下述半反应中水是还原剂:



该氧化半反应是下述还原半反应的逆反应:



E 具有如此高的正值表明酸化了的的水为弱还原剂,只有遇到强氧化剂才会起还原作用.例如将 Co³⁺ (aq) ($E(\text{Co}^{3+}, \text{Co}^{2+}) = 1.82 \text{ V}$) 还原放出 O₂.



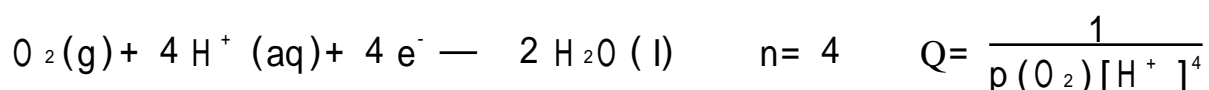
该 E 值非常接近于产生明显反应速率需要的 0.6V 超电位.由于反应过程中产生 H⁺,将酸性溶液改变为中性或碱性有利于氧化过程.

只有为数不多的几种氧化剂(另一个例子是 Ag^{2+})能使水氧化并以明显的速率放出 O_2 ,这是因为热力学上可以起反应的许多试剂的超电位都太高.事实上,水溶液中常用的几种氧化还原电对的标准电位都高于+ 1.23 V,例如 $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ (+ 1.72 V)、酸性溶液中的 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ (+ 1.38 V)和酸性溶液中的 $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ (+ 1.51 V).产生超电位的原因与 O_2 生成和释出有关,转移 4 个电子所需的活化能和形成氧-氧双键所需的活化能都较高.尽管无机化学家明知氧化还原反应的速率受制于氧-氧键的形成速率,却仍在着力寻找有效的释氧催化剂.对 Ru 配合物催化剂的研究已取得了一些进展.电解水中使用的各种阳极涂层实际上就是催化剂,但人们对其机理仍缺乏了解.植物通过光合作用放出 O_2 的过程中酶的催化作用更加不可思议,现在认为这一过程是由含锰物种通过四步反应将 H_2O 氧化的(参见节 19.9).看来大自然的确具有非凡的本领,比较而言,生物化学家和生物无机化学家阐明这类复杂光合过程的努力进展得十分缓慢了.

7.5.3 水的稳定范围

能迅速将水还原为 H_2 的还原剂和氧化为 O_2 的氧化剂难以在水溶液中稳定存在.水的稳定范围由还原电位和 pH 两种坐标规定(图 7.8),坐标规定的区域内水在热力学上对氧化和还原都是稳定的.

通过相关半反应的 E 值对 pH 的依赖关系可以找到稳定范围的边界. $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ 电对的半反应是:



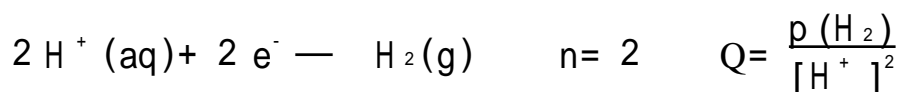
式中 $p(\text{O}_2)$ 是氧的分压,因而

$$E = E^\circ + \frac{RT}{4F} \ln\{p(\text{O}_2)[\text{H}^+]^4\}$$

如果 O_2 的分压为 1 bar, 25 °C 时上式可写为

$$E = 1.23 \text{ V} - 0.059 \text{ V} \times \text{pH}$$

电位高于此值的任何物种都可将水氧化放出 O_2 , 因而该式确定了稳定范围的上部边界线. $\text{H}^+(\text{aq})$ 还原为 H_2 的半反应为



因而

$$E = E^\circ - \frac{RT}{2F} \ln \frac{p(\text{H}_2)}{[\text{H}^+]^2}$$

如果 H_2 的分压为 1 bar, 25 °C 时上式可写为

$$E = -0.059 \text{ V} \times \text{pH}$$

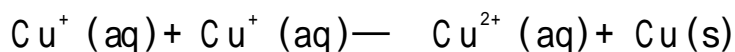
电位低于此值的任何物种在热力学上都可将 $\text{H}^+(\text{aq})$ 还原放出 H_2 , 因而该式确定了稳定范围的下部边界线.为了简化讨论,化学家通常将水中 $\text{H}^+(\text{aq})$ 的还原叫作“水的还原”.

热力学上在水中稳定的电对位于图 7.8 中两条斜线限定的范围之内.位于稳定范围之外的电对不稳定,这种电对中或者包括了太强的还原剂(位于放出 H_2 的线之下),或者包含了太强的氧化剂(位于放出 O_2 的线之上).湖水与河水的 pH 值通常在 4~9 之间, pH = 4 和 pH = 9 的位置

上的两条垂直线与两条斜线共同规定的区域表示天然水的稳定区. 节 7.10 将要介绍的这类图形广泛地用于地球化学.

7.6 歧化作用

由于 $E(\text{Cu}^+, \text{Cu}) (+0.52\text{V})$ 和 $E(\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}^+) (+0.16\text{V})$ 都处在天然水的稳定区之内, 水既不能被 Cu^+ 氧化也不能被 Cu^+ 所还原. 尽管如此, Cu^+ 在水中仍不能稳定存在, 这是因为它容易发生歧化反应. 歧化反应是指某一元素的氧化数同时升高和降低的反应. 换句话说, 发生歧化的元素本身既是氧化剂, 也是还原剂:



由于 $E = 0.52\text{V} - 0.16\text{V} = +0.36\text{V}$, 故反应为自发反应. 通过关系式 $E = (RT/nF) \ln K$ 可定量地确定其平衡位置:

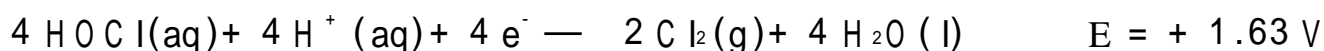
$$0.36\text{V} = \frac{0.059}{n} \lg K$$

反应中转移了一个电子, 所以 $K = 1.3 \times 10^6$

次氯酸也能发生歧化:



该反应是下述两个半反应之差:



总反应的 $E = 1.63\text{V} - 1.43\text{V} = +0.20\text{V}$, 即 $K = 3 \times 10^{13}$.

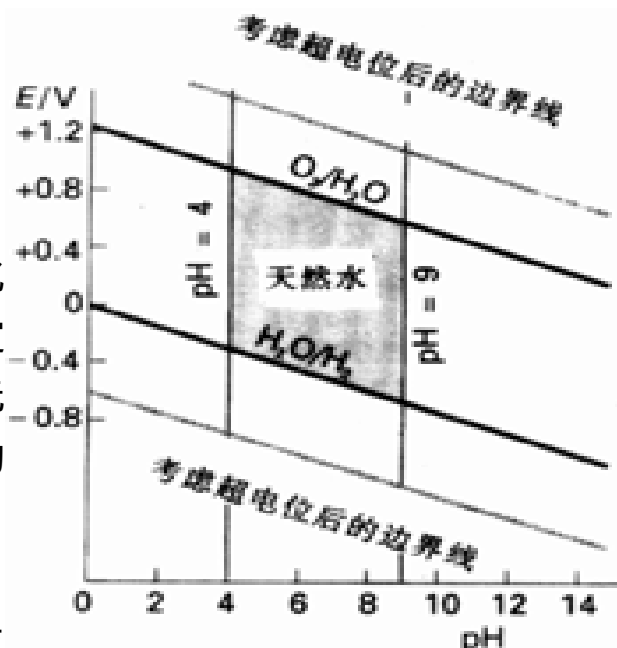


图 7.8 水的稳定范围. 纵坐标表示氧化还原电对在水中的还原电位: 还原电位高于上部那条线时可使 H_2O 氧化, 还原电位低于下部那条线时可使 H_2O 还原. 两条灰线是考虑超电位之后的分界线, 两条垂直虚线表示出天然水的正常 pH 范围. 因此, 灰色区域表示天然水的稳定范围.

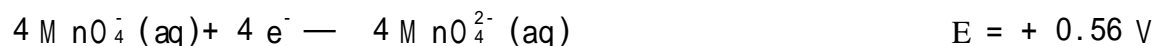
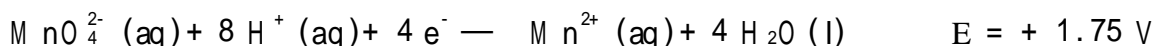
例题 7.5 了解歧化作用的重要性

题目 MnO_4^{2-} 离子在酸性溶液中能否发生歧化生成 MnO_4^- 和 Mn^{2+} ?

答案 总反应涉及 1 个 $\text{Mn}(\text{IV})$ 还原为 $\text{Mn}(\text{II})$, 为保持平衡必须有 4 个 $\text{Mn}(\text{IV})$ 氧化为 $\text{Mn}(\text{VII})$:



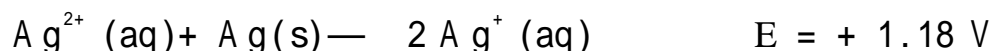
该反应可看作下述两个还原半反应之差:



两个标准电位之差为 $+1.19\text{V}$, 因而歧化过程趋于完全 ($n = 4\text{mol}$, $K = 5 \times 10^{80}$). 实际上高浓度的 MnO_4^{2-} 只能从碱性溶液中而不能从酸性溶液中制备.

自测题 7.5 电对 $(\text{Fe}^{2+}, \text{Fe})$ 和电对 $(\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+})$ 的标准电位分别为 -0.41V 和 $+0.77\text{V}$, 标准条件下 Fe^{2+} 能否歧化?

歧化作用的反过程叫反歧化, 这种过程中同一元素不同氧化态的两物种相互反应生成具有中间氧化态的产物. 例如:



如此大的正电位表明 Ag^{2+} 和 Ag 在水溶液中转化为 $\text{Ag}(\text{aq})$ 的反应很完全 ($K = 9 \times 10^{19}$).

7.7 大气氧的氧化作用

对暴露于空气中的溶液而言,必须考虑溶质与溶存氧之间发生反应的可能性.以 Fe^{2+} 的溶液为例, Fe^{2+}/Fe 和 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 的标准电位分别为 -0.44V 和 $+0.77\text{V}$,他们都处于水的稳定区之内,意味着 Fe^{2+} 在水溶液中是稳定的.还可推知金属 Fe 也应该只能被 $\text{H}^+(\text{aq})$ 氧化至 $\text{Fe}(\text{aq})$,后者在标准条件下热力学上不能进一步氧化至 $\text{Fe}(\text{aq})$.然而 O_2 的存在使情况发生变化,事实上地壳中铁的最常见的氧化态为 $+3$,水系沉积物中的大部分 Fe 也以 $\text{Fe}(\text{aq})$ 形式存在.下述反应的电位表明 Fe^{2+} 被 O_2 氧化的反应是自发反应:

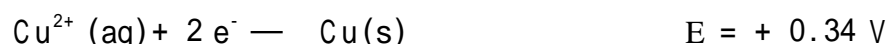
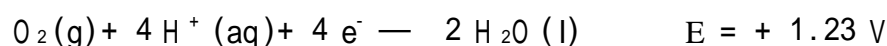


然而 $+0.46\text{V}$ 不能提供快速反应所需要的超电位,无催化剂的情况下大气对水溶液中 $\text{Fe}(\text{aq})$ 氧化速率很慢,实验室操作 Fe^{2+} 的水溶液时不必采取复杂的预防措施.

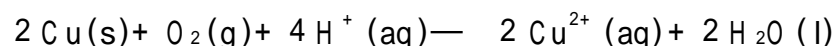
例题 7.6 了解大气氧化作用的重要性

题目 铜包屋顶被氧化为绿色是潮湿空气中大气氧化作用的另一个例子.试计算 Cu 被 O_2 氧化的电位.

答案 还原半反应为

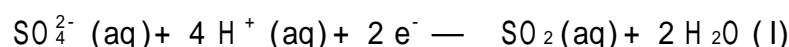


差值 $E = +0.89\text{V}$,因而大气将铜氧化的反应是自发反应:



然而铜包的屋顶事实上经久耐用,这是因为其绿色表面是一种钝化层(在 CO_2 和 SO_2 存在条件下由大气氧化形成的水合碳酸铜和硫酸铜;靠海地区铜绿中还含有 Cl^- 离子).

自测题 7.6 下述 $\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$ 还原为 $\text{SO}_2(\text{aq})$ 的反应其标准电位为 $+0.16\text{V}$:



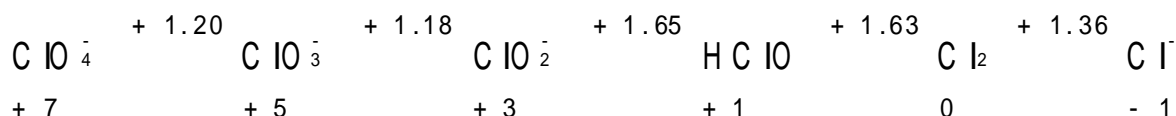
试问云雾中的 SO_2 可能会发生什么反应?

电位数据的图示法

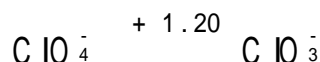
不止一种图形可用以表示同一元素不同氧化态化合物的相对热力学稳定性,本章介绍其中的两种.一种叫 Latimer 图,这种图按一个个元素分别给出定量数据;另一种叫 Frost 图,这种图定性表达同一元素不同氧化态的相对热力学稳定性.

7.8 Latimer 图

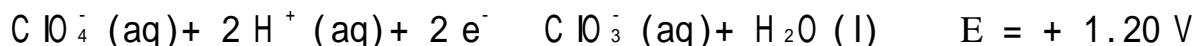
图示法中最简单的一种是由 W endell Latim er 提出的,他是将热力学用于溶液无机化学的先驱之一.元素的 Latim er 图中物种按氧化态由高到低自左至右排列,氧化态标在对应物种的下方(有时也标在上方),标准电位(以 V 为单位)写在不同氧化态物种之间连线的上方.例如氯在酸性溶液中的 Latim er 图为



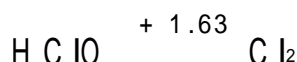
对 Latimer 图的简要说明如下:



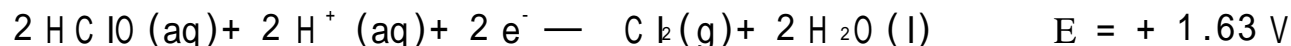
表示下述还原半反应及其标准电位:



而

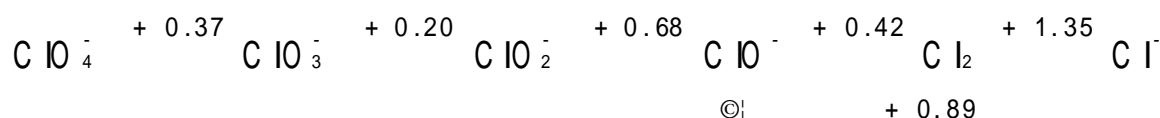


则表示另一个还原半反应及其标准电位:

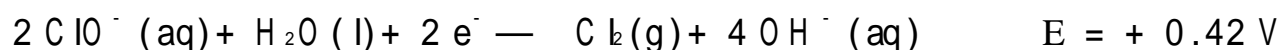


上述两例中将 Latimer 图改写为半反应时将酸性溶液中存在的其他主要物种 H_2O 和 H^+ 也包括在内,配平电荷时加上了适当数目的电子.

氯在碱性溶液中的 Latimer 图是:



注意 Cl_2/Cl^- 电对的数值与酸性溶液中的数值相同,这是因为半反应中不涉及质子转移.碱性溶液中存在的其他主要物种为 OH^- 和 H_2O ,它们也出现在平衡半反应中.例如 ClO^-/Cl_2 电对的半反应是:



上述 Latimer 图中还包括了不相邻电对 (ClO^-/Cl^-) 的还原电位.对常用电对而言给出这种信息只是为了方便,后面将会明了这样做显然是多余的.

不难看出 Latimer 图以十分简洁的形式给出了许多信息,而且以特别清晰的方式表示出各物种之间的关系.附录 2 中的电位数据即以 Latimer 图的形式给出,这既由于它的形式简洁,而且由于按元素安排更容易查找.

从 Latimer 图提供的信息可算出不相邻电对的标准电位.这种计算是依据:

$$(1) \quad G = - nFE;$$

$$(2) \quad \text{连续两步的总 } G \text{ 等于各步数值之和: } G = G_1 + G_2.$$

具体计算方法是:将各自的 E 值乘以相关的因子 $- nF$ 得 G ;将得到的 G 相加后除以 $- nF$ (n 为总电子转移数)使之转化为不相邻电对的 E .

$$- nFE = - n_1FE_1 - n_2FE_2$$

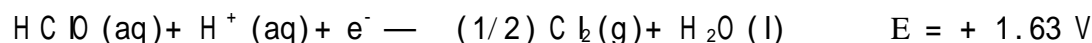
由于 (F) 可以消去而且 $n = n_1 + n_2$,净结果是:

$$E = \frac{n_1E_1 + n_2E_2}{n_1 + n_2}$$

例题 7.7 计算不相邻氧化态物种之间的 E 值

题目 用 Latimer 图计算酸性水溶液中 HClO 还原为 Cl^- 的 E 值.

答案 氯的氧化态先由 $+1$ 变为 0 ($n = 1$),接着由 0 变为 -1 ($n = 1$).根据课文中给出的 Latimer 图可写出:



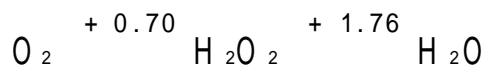


ClO^-/Cl^- 电对的标准电位是:

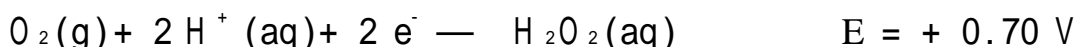
$$E = \frac{E_1 + E_2}{2} = \frac{1.63 + 1.36}{2} = 1.50 \text{ V}$$

自测题 7.7 计算酸性水溶液中 ClO_3^- 还原至 HClO 的 E 值.

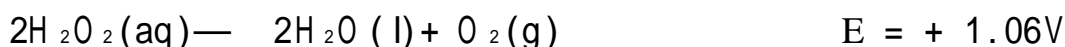
Latimer 图还可用来判别发生自发歧化的物种: 如果某一物种左边的电位低于右边的电位, 该物种则可歧化为与它相邻的物种. 例如 H_2O_2 在酸性条件下可能歧化为 O_2 和 H_2O .



让我们通过下述两个半反应讨论这种倾向:



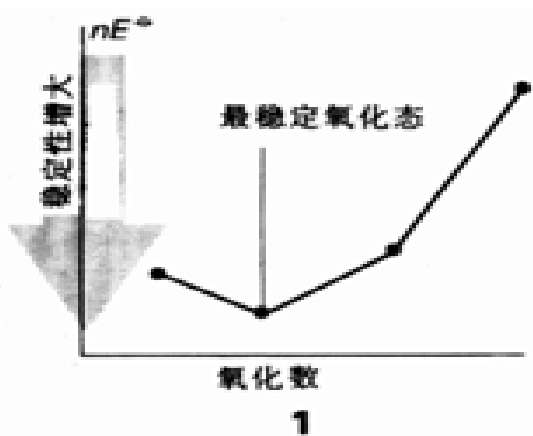
两者之差为



$E > 0$ 表明该歧化过程是自发过程.

7.9 Frost 图

用电对 $\text{X}(N)/\text{X}(0)$ 的 nE 对氧化数 N 作图即得元素 X 的 Frost 图, 图 7.9 给出一个实例. 由于 nE 与物种 $\text{X}(N)$ 转化为元素的标准反应自由能成正比, 因而也可将 Frost 图看作标准生成自由能对氧化态作出的图形. 这意味着元素最稳定的氧化态总是相应于图上位置最低的那个物种(1).



例题 7.8 绘制 Frost 图

题目 从氧的 Latimer 图(下图左)给出的信息绘制 Frost 图.



答案 三个物种中氧的氧化态分别为 0、-1 和 -2. 氧化数由 0 变到 -1 (从 O_2 到 H_2O_2) 时 $E = + 0.70 \text{ V}$ 而且 $n = -1$, 因此 $nE = - 0.70 \text{ V}$. 由于 H_2O 中氧的氧化数为 -2 ($n = -2$) 而且形成 H_2O 的 E 为 $+ 1.23 \text{ V}$, 因此 $nE = - 2.46 \text{ V}$. 将这些结果绘于图 7.10 即得 Frost 图.

自测题 7.8 从 Ti 的 Latimer 图(图 7.10)给出的信息绘制 Frost 图.

Frost 图中任何两点连线的斜率都等于该两点所代表的物种构成的电对的标准电位. 为了了解这一点, 读者不妨回到氧的 Frost 图. 相应于氧化态为 -1 (H_2O_2) 那一点的 $nE = - 0.70 \text{ V}$; 而相应于氧化态为 -2 (H_2O) 那一点的 $nE = - 2.46 \text{ V}$; 相差 $- 1.76 \text{ V}$. 从 H_2O_2 到 H_2O , 氧化态的改变为 -1, 因此线的斜率为 $(- 1.76 \text{ V}) / (- 1) = + 1.76 \text{ V}$.

Frost 图最大的优点之一是它定性地给出了一个元素化学性质的轮廓印象, 后面章节将频频

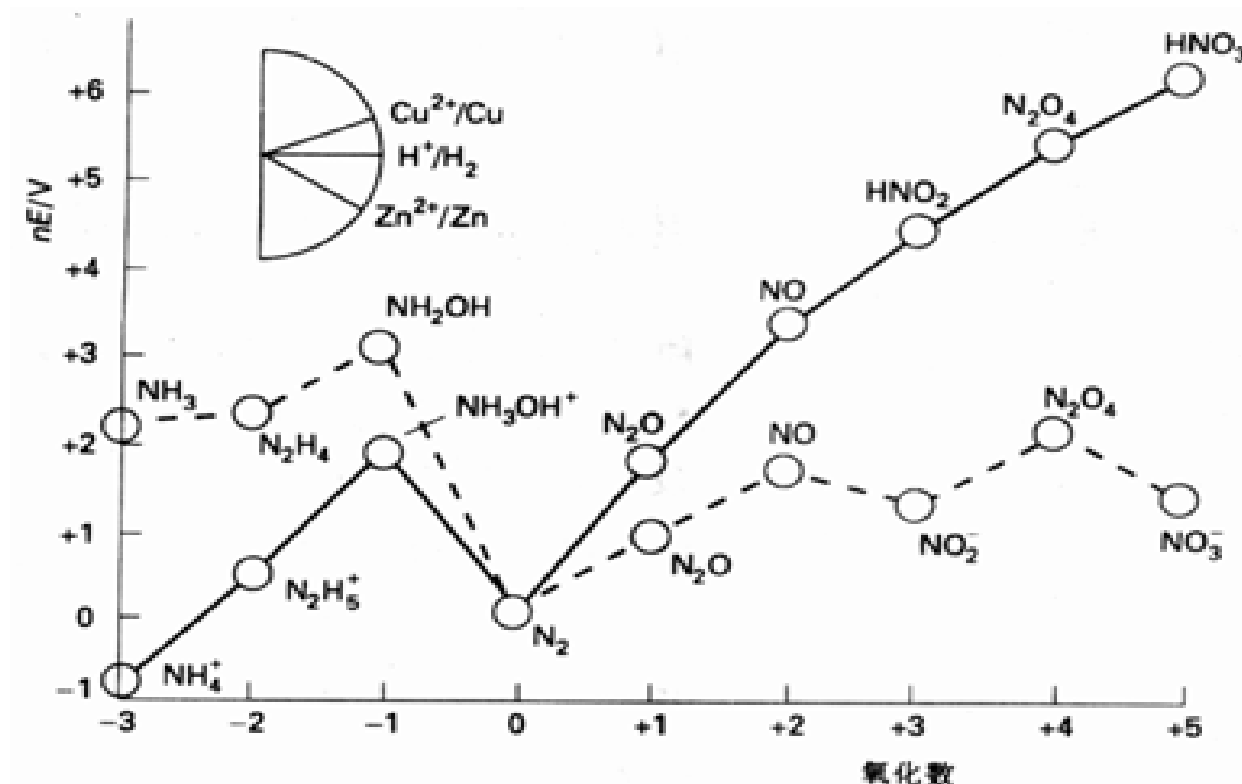


图 7.9 氮的 Frost 图. 线的斜率越陡, 电对的标准还原电位越高. 实线和虚线分别表示标准条件 ($\text{pH} = 0$) 下和 $\text{pH} = 14$ 时的结果. 插在左上角的图形强调指出 H^+ / H_2 电对的斜率为零, 并标出两个常见金属电对的斜率.

使用它们表达同一族元素氧化还原性质的变化趋势. 然而如果涉及数字计算, 使用 Latimer 图和其他表格形式给出的标准电位显然更方便.

为了了解 Frost 图所包含的定性信息, 记住下述特征将会十分有用: 图上两点之间的连线越陡, 相应电对的电位越高 (2). 这就意味着比较相应线段的斜率就能判断任两个电对组成的反应的自发性. 讨论两个电对组成的氧化还原反应时应当记住两个要点 (3):

1. 斜率较大 (即 E° 正值较大) 的那个电对中的氧化剂容易发生还原;
2. 斜率较小 (即 E° 正值较小) 的那个电对中的还原剂容易发生氧化.

例如图 7.9 中 HNO_3 与低氧化态之间的连线斜率很陡说明它在标准条件下是强氧化剂. 将图中左上角 $\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$ 电对与 N 的电对作比较可以看出, HNO_3 / NO 的斜率比 $\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$ 电对的斜率更正, 因此 HNO_3 可将 Cu 氧化至 Cu^{2+} .

第 3 条规律 (4) 是:

3. 离子或分子在 Frost 图中如果处于其两侧物种的连线上方, 该分子或离子就会发生歧化反应.

对这条规律所作的解释见 (5), 图上中间物种的反应自由能高于两侧物种的平均自由能, 表明中间物种容易歧化为两侧物种. 例如图 7.9 中的 NH_2OH , 该化合物不稳定, 歧化生成 NH_3 和 N_2 . 前面已经提及氮化学复杂性的一个方面表现在形成 N_2 的速率很慢, 正是这一原因导致

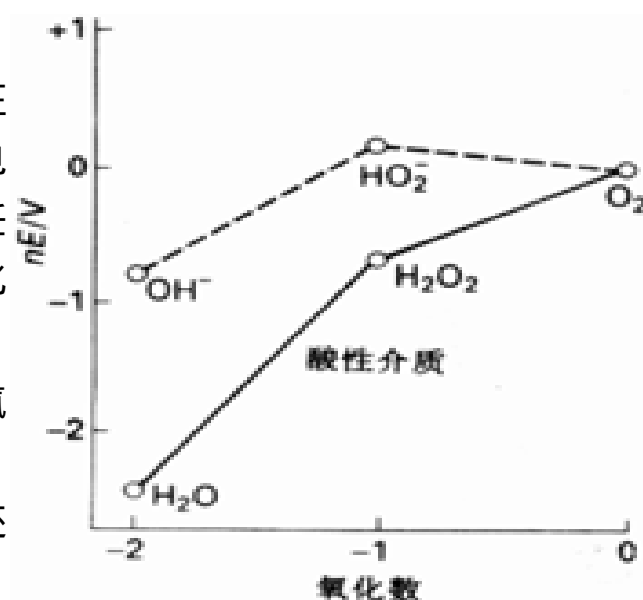


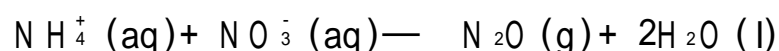
图 7.10 酸性 (实线) 和碱性溶液 (虚线) 中氧的 Frost 图

NH_2OH 的歧化事实上难以发生.

第 4 条规律(6)与反歧化过程相关:

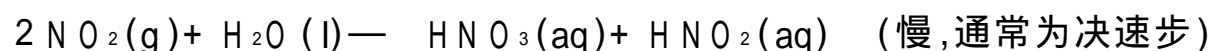
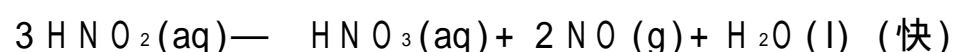
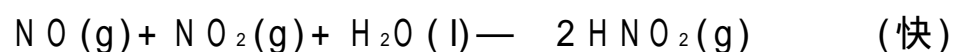
4. 如果中间物种在图上处于其两侧物种的连线下方, 两侧物种则倾向于发生反歧化转化为中间物种.

这是因为两侧物种的平均自由能高于中间物种(7), 因而反歧化过程在热力学上是有利的. 例如 NH_4NO_3 中 N 的氧化数分别为 - 3 和 + 5, 由于 N_2O (氧化数为中间值+ 1) 处于 NH_4^+ 和 NO_3^- 连线下方, 因而 NH_4^+ 和 NO_3^- 之间的反歧化反应是自发反应:



该反应在溶液中通常并不发生(动力学原因), 然而在固态时一旦引发就可能爆炸. 事实上 NH_4NO_3 常用于代替甘油炸药以炸裂岩石.

如果三个物种的点几乎处在同一条直线上, 任何一个物种都不可能成为唯一产物. 例如下面三个反应:



它们是工业上经 NH_3 氧化法合成 HNO_3 过程中的重要反应.

例题 7.9 利用 Frost 图判断离子的稳定性

题目 图 7.11 示出 Mn 的 Frost 图,讨论水溶液中 Mn³⁺ 的稳定性.

图 7.11 酸性溶液中锰物种的 Frost 图

答案 Mn³⁺ 处于 Mn²⁺ 和 MnO₂ 连线上方,应该能够发生歧化反应.由于是单电子转移,因而反应可能比较快.事实上 Mn³⁺ 离子在水溶液中不稳定.

自测题 7.9 酸性溶液中以 MnO₄⁻ 为氧化剂时产物中的锰具有何种氧化态?

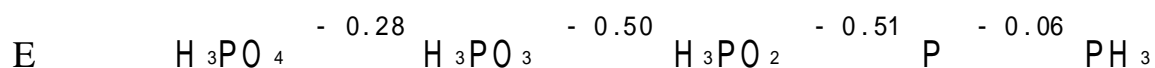
7.10 电位对 pH 的依赖关系

迄今为止我们主要讨论 pH = 0 的水溶液中的 Latimer 图和 Frost 图,用同样方法可得到其他条件下的图.附录 2 中给出的 Latimer 图通常是 pH = 0 和 pH = 14 时的数据.

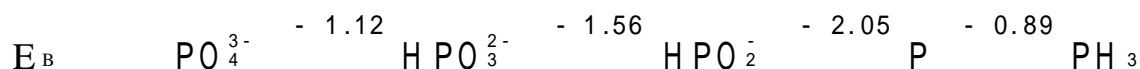
7.10.1 条件 Latimer 图

碱性溶液中的 Latimer 图(如图 7.9 上的点线)是用 pH = 14(pOH = 0)时的还原电位作出的,电位符号用 E_B.与酸性溶液中的一个重要差别是 NO₂⁻ 的点不再处于两侧两点的连线上方,意味着不再发生歧化反应.实际上,金属亚硝酸盐能够离析出来而 HNO₂ 则不能.

强酸性和碱性溶液中的数据在有些情况下差别很大,例如磷的含氧阴离子:



非水溶剂中可供利用的电位数据十分有限.需用液氨中的数据时可参阅: W. L. Jolly, J. Chem. Educ., 33, 572 (1956).



这个例子能够说明含氧阴离子一个重要的共同点：氧原子数减少的还原过程需要消耗 H^+ ，所有含氧阴离子在酸性溶液中比在碱性溶液中是更强的氧化剂。

中性溶液中 ($\text{pH} = 7$) 的还原电位用 E_w 表示。细胞液的 pH 被缓冲作用保持在 7 附近，因而 E_w 对讨论生物化学问题特别重要。

例题 7.10 学会使用条件图

题目 KNO_2 在碱性溶液中稳定，但将溶液酸化时则放出气体。该气体遇空气变为棕色，试问这是一个什么反应？

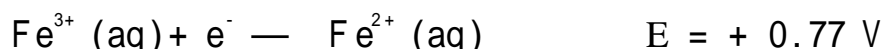
答案 图 7.9 上 NO_2^- 在碱性溶液中处于 NO 和 NO_3^- 连线下方，因而不发生歧化。酸化之后 NO_2^- 的点上升至 HNO_2 的位置。 NO 、 HNO_2 和 N_2O_4 之间连线的斜率表明三个物种处于平衡状态。棕色气体为 NO_2 ，是由溶液中放出的 NO 与空气反应生成的。氧化数为 +2 的物种 (NO) 在溶液中倾向于发生歧化，实际上不能歧化为 N_2O 和 HNO_2 是由于离开了溶液。

自测题 7.10 参考图 7.9，比较 NO_3^- 在酸性和碱性溶液中作为氧化剂时的强度。

7.10.2 Pourbaix 图

Pourbaix 图用来讨论氧化还原活性与 Brønsted 酸性之间的关系。图中的区域表示每个物种能够稳定存在的 pH 和电位条件。图 7.12 是铁的 Pourbaix 简化图，略去了像桥氧二聚体那样的次要物种。该图对天然水中含铁物种的讨论非常有用（见后），这里先介绍如何通过有关反应绘出 Pourbaix 图。

第一个要讨论的还原半反应是：



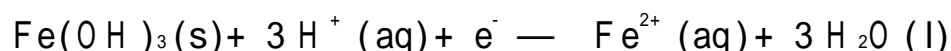
该半反应中未出现 H^+ 离子。如果同时忽略 pH 对铁离子活度的影响，则电位值应与 pH 无关，表示在图上应为一条平行于横坐标的线（左上角的粗线）。如果体系中存在一个电对其还原电位处于这条线段上方（即正值更大，氧化性更强的电位），则氧化型物种 Fe^{3+} 将是能够稳定存在的主要物种。因此可将该线段看作将 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 的稳定区分隔开来的边界线。

再讨论第二个反应：



该反应不是氧化还原反应，但溶液 pH 却影响着反应物的状态。即 $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$ 与 $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$ 两物种的稳定范围与溶液 pH 有关。图上的分界线（左上角的垂直线）所在的 pH 是对应于 $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$ 平衡浓度为 $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ （天然洁水大体为这个数量级）时的 pH 。该 pH 条件下 $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$ 浓度极小，因而不受任何可能存在的氧化还原电对的影响。

需要讨论的第三个反应是：



该半反应显然与 pH 有关，Nernst 方程清晰地表示出这种关系：

$$E = E^\circ - 0.059 \text{ V} \lg \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{H}^+]^3} = E^\circ - 0.059 \text{ V} \lg [\text{Fe}^{2+}] - (0.177 \text{ V}) \times \text{pH}$$

该式表明电位随 pH 值增大呈直线下降（中部的粗斜线，该线是在 Fe^{2+} 浓度为 $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ 时得

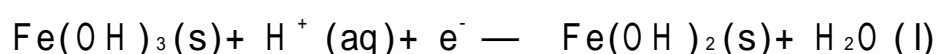
到的). 线段上方的区域界定了氧化型物种 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 稳定的电位和 pH 条件; 线段下方的区域则界定了还原型物种 Fe^{2+} 稳定的电位和 pH 条件. 图上不难看出, 酸性介质中使 Fe^{2+} 氧化并以 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 形式沉淀出来比在碱性介质中需要使用更强的氧化剂. 一条普遍适用的规则是: 对 H^+ 离子参与的氧化还原反应(作为酸而不是作为氧化剂 k 译注)而言, 如果 H^+ 离子出现在还原半反应左端, 图上边界线的走向自左至右下降(如本图). 如果 H^+ 离子出现在右端, 边界线则取相反走向.

pH = 9 的垂直线(右下部的粗线)也是一条分界线, 下述反应中的反应物和产物分别在线左侧和右侧的区域内稳定:



该反应不是氧化还原反应, 垂直线所在的位置对应于 Fe^{2+} 的平衡浓度为 $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ 时的 pH.

另一条线(右下部的粗斜线)将 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 和 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 的稳定区分开, 相关的半反应是:



该半反应的还原电位随 pH 而变化, 但与 $\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe}^{2+}$ 电对的线段相比斜率比较小. 这是因为半反应中涉及的 H^+ 离子数比较少, 如果写出 Nernst 方程并与上述第三个反应的 Nernst 方程作对照, 两条线段斜率之间的关系可以看得更清楚.

$$E = E^\circ - \frac{RT}{F} \ln \frac{1}{[\text{H}^+]} = E^\circ - (0.136 \text{ V}) \times \text{pH}$$

最上方和最下方的细斜线是 H_2O 的稳定区的边界线(参照图 7.8). 前面已经提到, 比上方一条线电位更正的任何电对会使 H_2O 氧化为 O_2 , 比下方一条线电位更负的任何电对会使 H_2O 还原为 H_2 . 因此, 讨论铁的氧化还原反应时需要考虑的所有电对都处于 H_2O 的稳定区之内.

7.10.3 天然水

Pourbaix 图可用来解释天然水的化学行为. 水与空气接触时被 O_2 饱和, 其中的许多物种都可被这种强氧化剂($E = +1.23 \text{ V}$)所氧化. 缺氧条件下(特别是作为还原剂的有机物存在时)可发现更多的还原型物种. 控制着天然水 pH 值的主要体系是 $\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{CO}_3 - \text{HCO}_3^- - \text{CO}_3^{2-}$ 双质子体系, 酸和碱分别来源于大气中的 CO_2 和溶解的碳酸盐. 生物过程也十分重要: 呼吸作用消耗 O_2 并放出 CO_2 , 这个酸性氧化物使 pH 下降从而使还原电位更负; 相反的过程(光合作用)消耗 CO_2 放出 O_2 , 酸的消耗使 pH 上升从而使还原电位负值减小. 图 7.13 中给出有代表性的天然水的 pH 值和存在于水中的氧化还原电对电位.

由图 7.12 可知 Fe^{3+} 只能在氧化性环境的水中稳定存在. 供氧充分且 pH 低(低于 4)时铁以 Fe^{3+} 形式存在, 由于天然水很少能达到如此高的酸性, 其中发现 Fe^{3+} 的可能性很小. 不溶性 Fe_2O_3 中的铁如果被还原就可进入溶液, 水质条件处于图中斜分界线之下时发生这种情况. 可以看出: 随着 pH 升高, Fe^{2+} 的形成有赖于存在还原性更强的电对, 富氧天然水中形成 Fe^{2+} 的可能性很小. 比较图 7.12 和 7.13 可以看出, 沼泽水和有机物丰富的充水土壤(pH 4.5, E 值分别接近 +0.03 V 和 -0.1 V)中的 $\text{Fe}(\quad)$ 物种被还原后以溶解的 Fe^{2+} 存在.

图 7.12 存在于自然界的某些重要铁化合物的 Pourbaix 简化图. 两条垂直虚线表示出天然水的正常 pH 范围.

图 7.13 各种天然水体的 pH 和电位区间. 上、下两条斜线是水的稳定区的边界线.

Pourbaix 图还可用以了解水中发生的物理过程. 温度梯度能阻止湖水的垂直混合. 浅层水为氧所饱和, 铁形成不溶性 Fe_2O_3 微粒下沉. 深层水含氧量低, 如果有有机物或其他还原剂存在充足, Fe_2O_3 将被还原形成 Fe^{2+} 而溶解. Fe^{2+} 向表层扩散遇氧后被氧化重新形成 Fe_2O_3 .

例题 7.11 学会使用 Pourbaix 图

题目 图 7.14 是 Mn 的部分 Pourbaix 图. 固体 MnO_2 和与它相应的水合氧化物在何种环境中稳定?

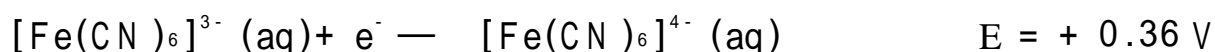
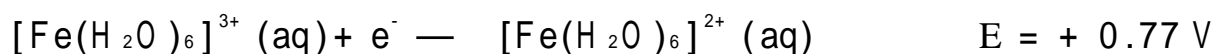
图 7.14 Mn 的部分 Pourbaix 图, 垂直虚线的含义同图 7.12

答案 E 大于 +0.6 V 时热力学上才有利于形成 MnO_2 . 温和还原性条件下的稳定物种是 $\text{Mn}^{2+}(\text{aq})$. 充分与空气接触的水体中(在空气与水的交界处, E 接近于 $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ 电对的值) MnO_2 才能存在.

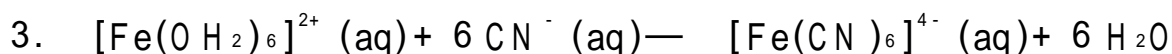
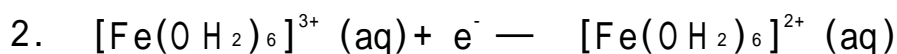
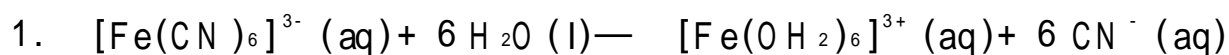
自测题 7.11 用图 7.12 和 7.13 讨论充水土壤中找到 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的可能性.

7.11 形成配合物对电位的影响

由于配合物 ML_6 接受和放出电子的能力不同于相应的水合离子,因而金属形成配合物会影响还原电位.例如:



两个半反应的 E 显示 $[Fe(CN)_6]^{3-}$ 比 $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ 难还原.为了理解这种差别,不妨将氰配合物的还原看作下述三步反应的加合:



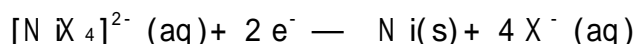
两个水合离子 ($[Fe(OH_2)_6]^{3+}$ 和 $[Fe(OH_2)_6]^{2+}$) 中的配位水分子被 CN^- 取代后都变得更稳定,但比较起来 $[Fe(CN)_6]^{3-}$ 的稳定的程度更大些.因而反应 1 和反应 2 的净贡献有利于生成总反应(被比较的两个半反应中的后一个)的反应物,即 $[Fe(CN)_6]^{3-}$ 较 $[Fe(OH_2)_6]^{3+}$ 难还原.

本例要说明的中心问题是:金属高氧化态形成的配合物更稳定时有利于还原型氧化(还原电位更负);金属低氧化态形成的配合物更稳定时有利于氧化型还原(还原电位更正).

例题 7.12 了解配位作用对电位的影响

题目 一般情况下 CN^- 配合物比对应的 Br^- 配合物更稳定.回答 $[Ni(CN)_4]^{2-}$ 和 $[NiBr_4]^{2-}$ 哪一个还原为 $Ni(s)$ 的电位更负些?

答案 相关的还原半反应是:



配合物越稳定,越不易发生还原.由于 $[Ni(CN)_4]^{2-}$ 较 $[NiBr_4]^{2-}$ 稳定,因而具有更负的还原电位,即较难还原.

自测题 7.12 $[Ni(en)_3]^{2+}/Ni(s)$ 和 $[Ni(NH_3)_6]^{2+}/Ni(s)$ 哪一个电对的还原电位较高?

要 点

1. 氧化和还原

氧化是失去电子,还原是得到电子.这一定义覆盖了最先关于氧化还原的定义.

2. 金属提取中的热力学问题

许多元素在自然界以氧化物形式或以容易转化为氧化物的硫化物形式存在.金属氧化物还原反应的热力学问题可通过 Ellingham 图作讨论.

3. 工业上提取元素的方法

对容易还原的物种采取低温碳还原(如炼锌),较难还原的物种采取较高温度下的碳还原(如炼铁),更难还原的物种采取高温(电弧炉)碳还原(如炼镁)或电解还原(如炼铝).有些元素(如卤素)以还原态形式存在于自然界,因而采用氧化法.最常采用的氧化法是电解.

4. 还原半反应和标准电位

溶液中氧化还原反应热力学问题的讨论经常用到标准电位表,这类表通常给出还原半反应及其标准电位 E° 。电化学电池的总标准电位与电池反应的 G° 成正比。Nernst 方程表达了电位对浓度的依赖关系。

5. 溶液中的氧化还原稳定性

某物种在溶液中的稳定性是指该物种与介质发生氧化或还原的热力学趋势。这种稳定性有时也指是否容易发生歧化反应。

6. 超电位

氧化还原反应的实际过程往往由动力学因素决定。一般只有超电位达到一定数值时反应才能有显著的速率。

7. 反应机理

氧化还原反应机理涉及外界电子转移、内界电子转移和原子转移。

8. Latimer 图、Frost 图和 Pourbaix 图

Latimer 图按一个个元素提供 E° 值;Frost 图提供了元素氧化态的稳定性变化趋势;而 Pourbaix 图则表达了物种稳定存在的 pH 和电位范围。

9. pH 条件和配位作用对氧化还原过程的影响

如果氧化还原过程伴随着质子转移或配合物形成,电位则随 pH 的不同和形成配合物的稳定程度不同而变化。

10. 天然水系

天然水系的性质可按其 pH 和电位的变化范围方便地进行分类,并用 Pourbaix 图的形式表示。

参 考 书 目

1. T. W. Swaddle, Applied inorganic chemistry, University of Calgary Press(1990). 本书对冶金过程中某些实际问题作了很好的介绍,也讨论了溶液中的氧化还原反应(包括动力学、电解和腐蚀)。
2. A. J. Bard, R. Parsons, and R. Jordan, Standard potentials in aqueous solution, M. Dekker, New York (1985). 本书收集了重要的电位数据,还讨论了反应速率。
3. S. G. Bratsch, Standard electrode potentials and temperature coefficients in water at 298.15K, J. Phys. Chem. Ref. Data, 18, 1(1989)。
4. D. M. Stanbury, Potentials for radical species, Adv. Inorg. Chem., 33, 69(1989)。
5. I. Baran, Thermochemical data of pure substances, Vols 1 and 2, VCH, Weinheim (1989)。这是一本综合性参考书,收入了无机物质在不同温度下的热力学数据。
6. P. H. Rieger, Electrochemistry, Prentice-Hall, Englewood Cliffs(1987)。本书内容为电化学方法及其说明。
7. M. Pourbaix, Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solution, Pergamon Press, Oxford(1966)。本书提供了许多元素的 Pourbaix 图。
8. R. M. Garrels and C. L. Christ, Solutions, minerals, and equilibria, Harper and Row, New York (1965)。本书是地球水化学的一本标准教材,通篇使用 Pourbaix 图讨论化学平衡对地质过程的影响。
9. W. Stumm and J. J. Morgan, Aquatic chemistry, Wiley, New York(1981)。本书为天然水化学的一本标准参考书。
10. D. C. Harris, Introduction to analytical chemistry, W. H. Freeman, New York(1987)。本书第 14 和 16

章简要介绍了电化学电池和电化学测量。

下列两本新近出版的教科书介绍无机反应机理：

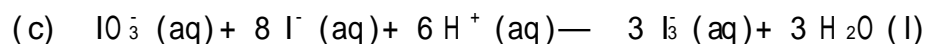
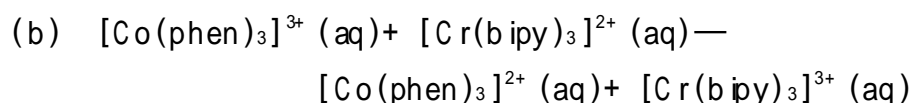
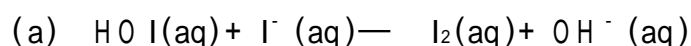
11. R. B. Jordan, Reaction mechanisms of inorganic and organometallic systems, Oxford University Press (1991).
12. R. G. Wilkins, Kinetics and mechanism of reactions of transition metal complexes, VCH, New York (1991).

课 外 作 业

- 7.1 参考图 7.3, 回答能否找到适当的条件用 Al 还原 MgO , 并进行讨论。
- 7.2 根据标准电位数据, 电解 NaCl 水溶液时阳极放出的应该是氧而不是氯。事实上只产生痕量氧, 为什么?
- 7.3 根据附录 2 中的数据, 给出能实现下列化学转化的合适试剂并写出反应方程式:
(a) 将 HCl 氧化为氯气; (b) 将 $\text{Cr}(\text{aq})$ 还原为 $\text{Cr}(\text{aq})$;
(c) 将 $\text{Ag}^+(\text{aq})$ 还原为 $\text{Ag}(\text{s})$; (d) 将 I_2 还原为 I^- 。
- 7.4 参考附录 2 中的标准还原电位数据, 写出与空气接触的酸性水溶液中下列各物种的反应方程式。如果物种是稳定的, 就写“不反应”。
(a) Cr^{2+} , (b) Fe^{2+} , (c) Cl^- , (d) HOCl , (e) $\text{Zn}(\text{s})$
- 7.5 参考附录 2 中的信息写出下列物种在供氧充足的酸性水溶液中可能发生的反应(包括歧化反应)的化学方程式并平衡:
(a) Fe^{2+} , (b) Ru^{2+} , (c) HClO_2 , (d) $\text{Br}_2(\text{l})$
- 7.6 写出下列两个反应的 Nernst 方程(以 pH 形式表达), 并计算 $\text{pH} = 7$ 、 $p(\text{O}_2) = 0.20 \text{ bar}$ (氧在空气中的分压)时 O_2 的还原电位。
(a) 氧的还原: $\text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$
(b) Fe_2O_3 的还原: $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \longrightarrow 2\text{Fe}(\text{s}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{l})$
- 7.7 已知下列半反应在碱性溶液中的电位:
 $\text{CrO}_4^{2-}(\text{aq}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 3\text{e}^- \longrightarrow \text{Cr}(\text{OH})_3(\text{s}) + 5\text{OH}^-(\text{aq})$
 $E = -0.11 \text{ V}$
 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+(\text{aq}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Cu}(\text{s}) + 2\text{NH}_3(\text{aq}) \quad E = -0.10 \text{ V}$
假定存在适当催化剂时能发生可逆反应, 试计算碱性溶液中还原 CrO_4^{2-} 和 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ 的 E 、 G 和 K 值。为什么两个 E 值如此相近的情况下 G 和 K 值却相差悬殊?
- 7.8 参考图 7.15 回答下列问题: (a) Cl_2 溶解于碱性水溶液能否发生歧化? (b) 溶于酸性水溶液呢? (c) HClO_3 在酸性和碱性水溶液中都不发生歧化, 试问他们分别是动力学现象还是热力学现象?
- 7.9 根据标准电位数据, 写出下述实验中可能发生的主要反应的方程式: (a) NaOH 水溶液中鼓入 N_2O ; (b) NaI_3 水溶液中加入金属 Zn ; (c) HClO_3 水溶液中加入少量 I_2 。
- 7.10 指出实现下述转化过程的酸碱性条件:
(a) $\text{Mn}^{2+} \longrightarrow \text{MnO}_4^-$, (b) $\text{ClO}_4^- \longrightarrow \text{ClO}_3^-$,
(c) $\text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{O}_2$, (d) $\text{I}_2 \longrightarrow 2\text{I}^-$
- 7.11 讨论下述反应可能是简单外界电子转移、简单原子转移或多步

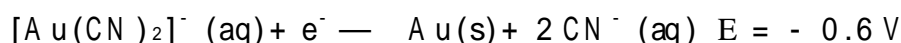
图 7.15 氯的 Frost 图。实线和虚线分别表示标准条件下 ($\text{pH} = 0$) 和 $\text{pH} = 14$ 时的结果。

机理:

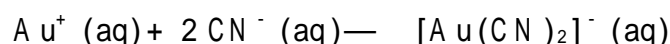


7.12 用氯的 Latimer 图确定 ClO_2^- 在酸性水溶液中还原为 Cl^- 的电位, 写出半反应的平衡方程式.

7.13 已知下述两个半反应的标准电位为



试计算下述反应的平衡常数:



7.14 由图 7.13 求 $\text{pH} = 6$ 的湖水(与空气接触)的近似电位. 用所得的数值并参考附录 2 中的 Latimer 图判断下列各元素在平衡条件下物种的形式: (a) Fe , (b) Mn , (c) S .

7.15 在缺氧的湖水中(湖底) Fe^{2+} 和 H_2S 都是重要物种. 如果 $\text{pH} = 6$, 这种环境中 E 的最大值是多少?

7.16 EDTA 与硬酸中心原子形成稳定配合物, 这种配位作用怎样影响 M^{2+} 还原为 M 的过程? (M 代表第一过渡系的金属).

7.17 图 7.12 中哪条分界线是 Fe^{2+} 浓度选定为 $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ 的条件下得到的?

7.18 如何用循环伏安图确定水溶液中的金属离子是与配位体结合而不是与水分子结合的形式存在?

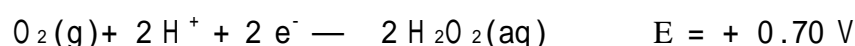
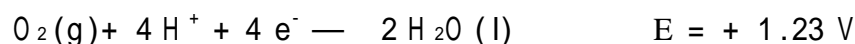
7.19 为什么溶解 CO_2 较多的水在大气氧存在的条件下对铁具有强腐蚀性?

思考题

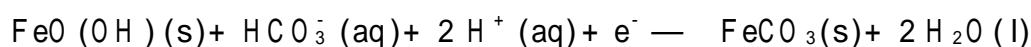
7.1 利用标准电位数据说明 HCl 存在时 MnO_4^- 不能用作定量测定 Fe^{2+} 的氧化剂, 而溶液中加入足够的 Mn^{2+} 和 PO_4^{3-} 后却能适于这一用途? (提示: PO_4^{3-} 与 Fe^{3+} 配位使之稳定)

7.2 R. A. Binstead 和 T. J. Meyer 报道了 $[\text{Ru}(\text{OH})(\text{bipy})_2(\text{py})]^{2+}$ 还原为 $[\text{Ru}(\text{OH})(\text{bipy})_2(\text{py})]^{2+}$ 的反应 {参见 J. Am. Chem. Soc., 109, 3287(1987)}. 这项研究表明, D_2O 代替 H_2O 作溶剂时明显影响反应速率. 这种现象为反应机理提供了什么信息? 该结果与本章介绍的简单电子转移和简单原子转移有什么关系?

7.3 O_2 通常是一种慢速氧化剂, 试从下面两个还原电位出发从机理上予以解释:

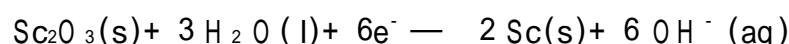


7.4 许多厌氧细菌能利用非 O_2 氧化剂(如 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Fe^{3+} 等)获取能量. 已知半反应



的 $E = +1.67 \text{ V}$, 试问与 1.00 g O_2 产生同样多自由能产率的 Fe 的质量是多少?

7.5 许多标准电位数据不是直接来自电池电位的测定而是来自热化学计算. 试通过下述半反应说明这种热化学计算方法:



	$\text{Sc}^{3+}(\text{aq})$	$\text{OH}^-(\text{aq})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$\text{Sc}_2\text{O}_3(\text{s})$	$\text{Sc}(\text{s})$
$H / \text{kJ mol}^{-1}$	-614.2	-230.0	-285.8	-1908.7	0
$S / \text{JK}^{-1} \text{mol}^{-1}$	-255.2	-10.75	+69.91	+77.0	+34.76

7.6 溶剂可能强烈影响离子(如 OH^-)的还原电位. (a) 根据 D. T. Sawyer 和 J. L. Roberts 的观点 {参见

Acc. Chem. Res., 21, 469 (1988)} 讨论溶剂由水改变为乙腈时电对 $\cdot\text{OH}/\text{OH}^-$ 电位的变化. (b) 定性解释 OH^- 在两种溶剂中溶剂化作用的差别.

- 7.7 涉及原子转移的反应既可用氧化还原的概念表达,也可用亲核取代的概念表达.用这两种观点叙述 NO_2^- 与 ClO^- 在水溶液中生成 NO_3^- 和 Cl^- 的反应机理.{参阅: D. W. Johnson and D. W. Margerum, Inorg. Chem., 30, 4845(1991)}

第二篇 元素化学

本篇介绍元素性质按周期表中族和列的变化趋势.同族自上而下、同列自左而右过渡时某些化学和物理性质显现单调的规律性变化,但并不尽然.尽管存在着多种不规则性,周期表仍不失为掌握元素性质的一种重要工具.读者将会看到,这里将要介绍的许多变化趋势可用前面介绍的结构模型、成键模型和反应活性模型做解释.需要特别提醒的是,无机化学中提出的解释也许会被将来发现的实验结果推翻或被更精确的理论所代替;而有关反应和结构方面的绝大部分事实终归还将是事实.

本篇首章概略而系统地对金属元素(在周期表元素中占大多数)作介绍,它们的化学性质还将分散在配合物、金属有机化合物、催化作用和生物无机化学的各章中讨论.其余各章讨论 p 区元素主要是 p 区元素的非金属.尽管非金属元素的数目比金属元素少得多,但性质变化的范围却很大.非金属元素在化学、地学和生命科学中起着十分重要的作用.

第 8 章 金 属

周期表中大多数元素为金属元素,它们在现代工业和新材料、新技术研究中具有至关重要的意义.s、p、d、f 各区内部金属元素显示出性质的规律性变化,而各区之间却显示出明显的差别.本章介绍性质的变化趋势,其中最重要的性质之一是其氧化态的稳定性.金属从矿物中提取的难易程度以及金属及其化合物在实验室的操作都与氧化态的稳定性有关.另一重要性质是金属对配位体的选择性以及配位体在金属离子周围的排列方式.学生们将会了解到,简单二元化合物(如金属卤化物、氧化物)往往表现出性质的规律性变化,而处于低氧化态的金属则不然.后一种情况下,我们会遇到诸如金属-金属之间成键这样一些十分有趣的性质.

s 区、d 区和 f 区元素都是金属元素,p 区 30 种元素中划归金属的元素通常是 7 种(铝、镓、铟、铊、锡、铅、铋,见图 8.1).这里强调“通常”是因为 p 区中金属与非金属之间的对角线难以划定,有时也将锗和钋当金属.

概述	
s 区金属	
8.1 存在和提取	8.2 氧化还原反应
8.3 二元化合物	8.4 配合物的形成
8.5 富金属氧化物,电子化物和碱金属氧化物	
d 区金属	
8.6 存在和提取	8.7 高氧化态
8.8 中间氧化态	
8.9 含有金属-金属键的 d 区金属化合物	8.10 贵金属
8.11 金属硫化物和硫配合物	
第 12 族元素	
8.12 存在和提取	8.13 氧化还原反应
8.14 配位化学	
p 区金属	
8.15 存在和提取	8.16 第 13/ 族
8.17 锡和铅	8.18 铋
f 区金属	
8.19 存在、提取和用途	8.20 镧系元素
8.21 锕系元素	
要 点	参考书目
课外作业	思考题

概 述

尽管大多数金属具有延性、展性和较高的导电、导热性,但其量值变化范围相当宽.这种状况的出现也与金属原子之间结合力的强弱有关,图 8.2 的升华焓从一个侧面显示了这种结合力.第 1 族和第 12 族金属的升华焓最低,金属钠和汞蒸气用于充填荧光灯和街灯.升华焓最高的金属处于 4d 和 5d 系列的中部,而钨则是所有金属中最高的.金属钨在高温下挥发极慢故被用作白炽灯丝的材料.

[illegible]

图 8.1 金属元素(符号用黑体字)在周期表中的分布

许多金属显示两种特征的化学性质： $+1$ 和 $+2$ 氧化态形成碱性氧化物和氢氧化物；酸性水溶液中形成简单（水合）阳离子。大多数金属能与氧起反应，但各自显示不同的反应速率和热力学自发性。铯暴露于空气立即燃烧，而铝和铁则相当稳定。铝和铁是重要的结构金属，常温下对大气显示的稳定性与其表面形成的保护性氧化膜有关。通常条件下不与氧起反应的金属只有 d 区右下部的贵金属（图 8.3），人们最熟悉的例子是金和铂。钌显然是个例外，暴露在空气中时即使室温下也能闻到 OsO_4 的气味。d 区中部元素显示化学性质的多样性，这种现象与形成多种氧化态和多种配合物的能力有关。

有关金属元素化学性质的传统观点建立在对离子型固体和仅含一个中心金属离子的配合物进行研究的基础之上.随着结构测定技术的发展,人们发现许多 d 区金属化合物中金属-金属 ($M-M$) 间的距离较短,甚至小于纯金属中 $M-M$ 的距离.这些发现激励化学家通过 X 射线结构测定研究可能含有 $M-M$ 键的化合物,并进而设计合成出更多这样的簇化合物.迄今已知的金属簇化物(非金属也形成簇化物)分布在周期表中的每个区(图 8.4),其中以 d 区为最多.

s		d										p		
Li	Be													
161	322													
Na	Mg											Al		
108	144											333		
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga		
90	179	381	470	515	397	285	415	423	422	339	131	272		
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	
80	165	420	563	753	659	661	660	558	373	265	112	237	301	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi
79	185	431	619	782	851	778	780	669	565	368	61	181	195	209

图 8.2 s 区、d 区和 p 区金属元素的气化焓(单位: kJ mol^{-1})

7	8	9	10	11	12	Al
Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga
Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In
Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl

图 8.3 贵金属在周期表中的位置

图 8.4 将簇化物按配位体类型分类. 尽管图中给出的界线并不十分精确, 但毕竟给出了金属结合配位体的主要倾向并提供了重要的成键信息. 例如, 烷基锂化合物(见第 10 章)中的烷基往往通过二电子多中心键与金属簇相结合. 前 d 区元素和镧系元素簇化物中通常含有 π -给予体配位体(如 Br^-), 而 d 区右部的金属簇化物中通常则含 π -接受体配位体(如 CO). 前一类配位体通过 σ -电子给予作用填入贫电子金属原子的某些低能级轨道, 后一类配位体则能从富电子金属原子上移去部分电荷密度. 许多 p 区元素成簇时不需配位体即可完成每个原子的价层, 从而形成所谓的“裸簇”(naked clusters), 例如 Pb_5^{2+} 和 Sn_9^{4+} 这样的离子簇(见节 4.4).

尽管金属元素的化学性质千变万化, 但在同一区内却显示出相当一致和相当规律的变化趋势. 这里包括氧化态的稳定性、形成配位化合物的倾向以及各种氧化态与卤素和硫族元素形成的二元化合物的性质等, 下面将分区作叙述.

[illegible]

图 8.4 形成不同特征簇化物的元素在周期表中的分布.注意碳被归入两大类(例如 C_{4H_4} 和 C_{60} 分别被归入一类).引自:
D. M. P. Mingos and D. J. Wales, Introduction to cluster Chemistry, Prentice Hall, Englewood Cliffs (1990).

S 区金属

碱金属(第 1 族)和碱土金属(第 2 族)阳离子通常存在于矿物和天然水体中,有些还是生物体液(如血液)的重要成分.价格相对低廉的金属(锂、钠、钾、钙)常用作非水体系化学反应的还原剂.碱金属和碱土金属的特征氧化态分别为+ 1 和+ 2,与各自的族号相一致.无水无氧条件下可以制得低氧化态的非寻常化合物,例如含钠负离子(Na^-)的钠化物.s 区金属离子结合配位体的能力比较弱,直到近些年才成功地表征了为数不多的配合物.然而,由于发现了能够捕获阳离子的多齿配位体,导致对 s 区金属配合物研究工作的活力得以恢复.

8.1 存在和提取

第 1、第 2 族金属在地壳中的丰度相差甚大. 钙、钠、镁、钾的丰度在金属中分别排第 5、第 6、第 7 和第 8 位, 而铯和钷的丰度则极低 (图 8.5). 锂和铍较低的丰度可由核合成反应作解释 (见

Li	Na	K	Rb	Cs
1.30	4.36	4.23	1.85	0.20

第 2 族

Be	Mg	Ca	Sr	Ba
0.30	4.45	4.71	2.65	2.58

图 8.5 第 1 和第 2 族元素在地壳中的丰度,表示为每 100 kg 样品中金属克数的对数(以 10 为底).由于图中的纵坐标取了对数,因而各元素丰度的差别表面看起来不是很大.

节 1.1), 该区重元素的低丰度则与铁后元素核结合能的下降有关.

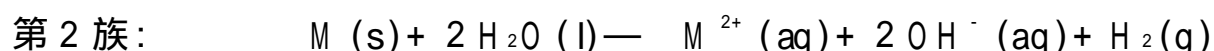
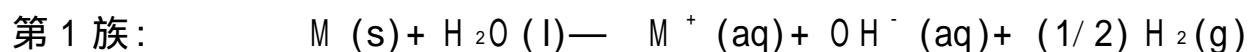
表 8.1 列出工业上重要的第 1、第 2 族金属的主要资源和提取方法. 由于它们全都具有高还原性, 因而只能通过费用相对较高的技术来提取. 例如熔盐电解、用其他碱金属作还原剂的还原过程或高温下的金属还原.

表 8.1 某些工业上重要的 s 区金属的矿物资源和提取方法

金属	天然资源	提 取 方 法
锂	锂辉石, $\text{LiAl}(\text{SiO}_3)_2$	电解 $\text{LiCl} + \text{KCl}$ 熔体
钠	岩盐, NaCl 海水和盐卤	电解熔融的 NaCl
钾	钾石盐, KCl 盐卤	金属钠与 KCl 在 850 °C 反应
铍	绿柱石, $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$	电解熔融的 BeCl_2
镁	白云石, $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	$2 \text{MgCaO}_2(\text{l}) + \text{FeSi}(\text{l}) \xrightarrow{1150^\circ\text{C}} \text{Mg}(\text{g}) + \text{Fe}(\text{l}) + \text{Ca}_2\text{SiO}_4(\text{l})$
钙	石灰石, CaCO_3	电解熔融的 CaCl_2

8.2 氧化还原反应

碱金属和碱土金属的标准还原电位(表 8.2)暗示它们都能被水所氧化:



钠和钠以下碱金属元素的反应是如此迅速和如此强烈地放热, 以致产生的氢立即燃烧. 反应如此剧烈还与金属的低熔点有关, 金属一旦熔化, 水则可始终与其清洁的熔体表面相接触. 表面氧化膜的形成使第 2 族的铍和镁不能继续被氧化, 它们在水和空气中保持稳定.

碱金属的标准还原电位数据表现出令人惊奇的彼此接近($\sim 3\text{V}$), 这一事实可由某些热化学步骤的能量相互抵消做解释(图 8.6). 该族元素自上而下升华焓和电离焓都减小(即更有利于被氧化), 而水合焓则随离子半径增大而下降(导致更难被氧化).

8.3 二元化合物

尽管水溶液中的电位数据往往能暗示 s 区元素形成化合物的倾向, 但固态中这些阳离子与阴离子之间的作用可能明显区别于金属阳离子与水分子间的作用力. 因此, 形成化合物的倾向并不总能与标准电位相关联. 例如, 第 1 族元素的标准电位相互接近, 却只有锂形成稳定的氮化物(Li_3N). 后面还将介绍 s 区元素与氧反应时所表现的个性.

卤化物的化学比较简单, 所有碱金属都能与卤素形成二元化合物. 碱金属的离子型化合物具有两种典型结构即岩盐结构和氯化铯结构, 节 4.5 曾对此作过讨论. 大多数碱金属卤化物为(6, 6)-配位的岩盐结构, CsCl 、 CsBr 和 CsI 却为堆积得较密的(8, 8)-配位的氯化铯结构. 钠、钾、铷卤化物的岩盐结构在高压下发生相变转化为氯化铯结构.

表 8.2 s 区元素的标准还原电位 E

第 1 族	E / V	第 2 族	E / V
Li	- 3.04	Be	- 1.97
Na	- 2.71	Mg	- 2.36
K	- 2.93	Ca	- 2.84
Rb	- 2.92	Sr	- 2.89
Cs	- 2.92	Ba	- 2.92

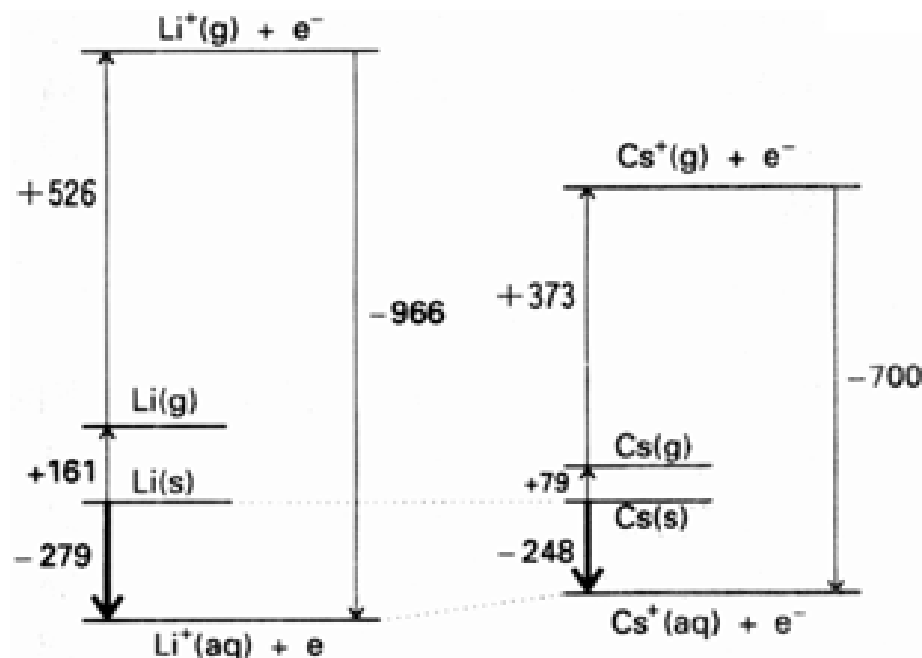
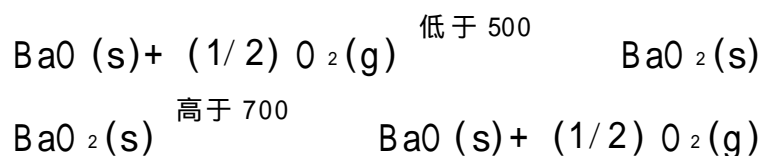


图 8.6 锂和铯的氧化半反应 ($M(s) \rightarrow M^+(aq) + e^-$) 的热化学循环 (注意: 形成 $M^+(g)$ 时较大的差值被 M^+ 较大的水合焓差值所抵消)。

s 区金属在各自的氧化物和硫化物中

也显示族氧化态. 其中的阴离子可能成链, 例如 Na_2O_2 和 KO_2 中分别含有成链的过氧离子 O_2^{2-} 和超氧离子 O_2^- . 第 2 族较大的金属离子也形成过氧化物, 例如过氧化钡 BaO_2 . 该化合物可在适当的温度条件下形成而在更高的温度下分解, 一度曾用作反复使用的生氧剂:



大体积碱金属和碱土金属阳离子对大体积过氧和超氧阴离子的稳定作用曾在节 4.8 中作为实例说明大阳离子为什么能稳定大阴离子.

碱金属阳离子的大多数简单盐易溶于水, 重要的例外则涉及大阳离子 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 形成的大阴离子盐. 节 4.8 曾用该例说明离子化合物的晶格焓与阴、阳离子相对半径之间的关系. 例如, 重碱金属高氯酸盐的溶解度较轻碱金属高氯酸盐低得多: $CsClO_4$ 和 $LiClO_4$ 饱和溶液的浓度分别为 0.09 mol L^{-1} 和 4.5 mol L^{-1} , 钾、铷、铯的四苯基硼酸盐甚至更难溶. 较重的碱土金属阳离子与大体积二价阴离子也形成难溶盐, 最熟悉的一个例子是硫酸钡. 碱土金属硫酸盐溶解度自上而下减小的趋势十分明显: $MgSO_4$ 易溶, 而饱和溶液中 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 和 $BaSO_4$ 的浓度分别为 $5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ 和 $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.

X 射线结构测定表明 Li^+ 离子往往具有四配位或六配位环境. 例如 Li_2O 为反萤石结构, 配位数为 4; LiF 为岩盐结构, 配位数为 6. 大体积碱金属离子常见配位数的变化范围甚至更大.

由于倾向形成共价键, 铍化合物的结构不同于其他碱土金属化合物. 最常见的结构单元是铍原子处于中心位置的四面体, 例如 BeO 的低温形式为纤锌矿结构, 其中的 Be 原子即为四面体配

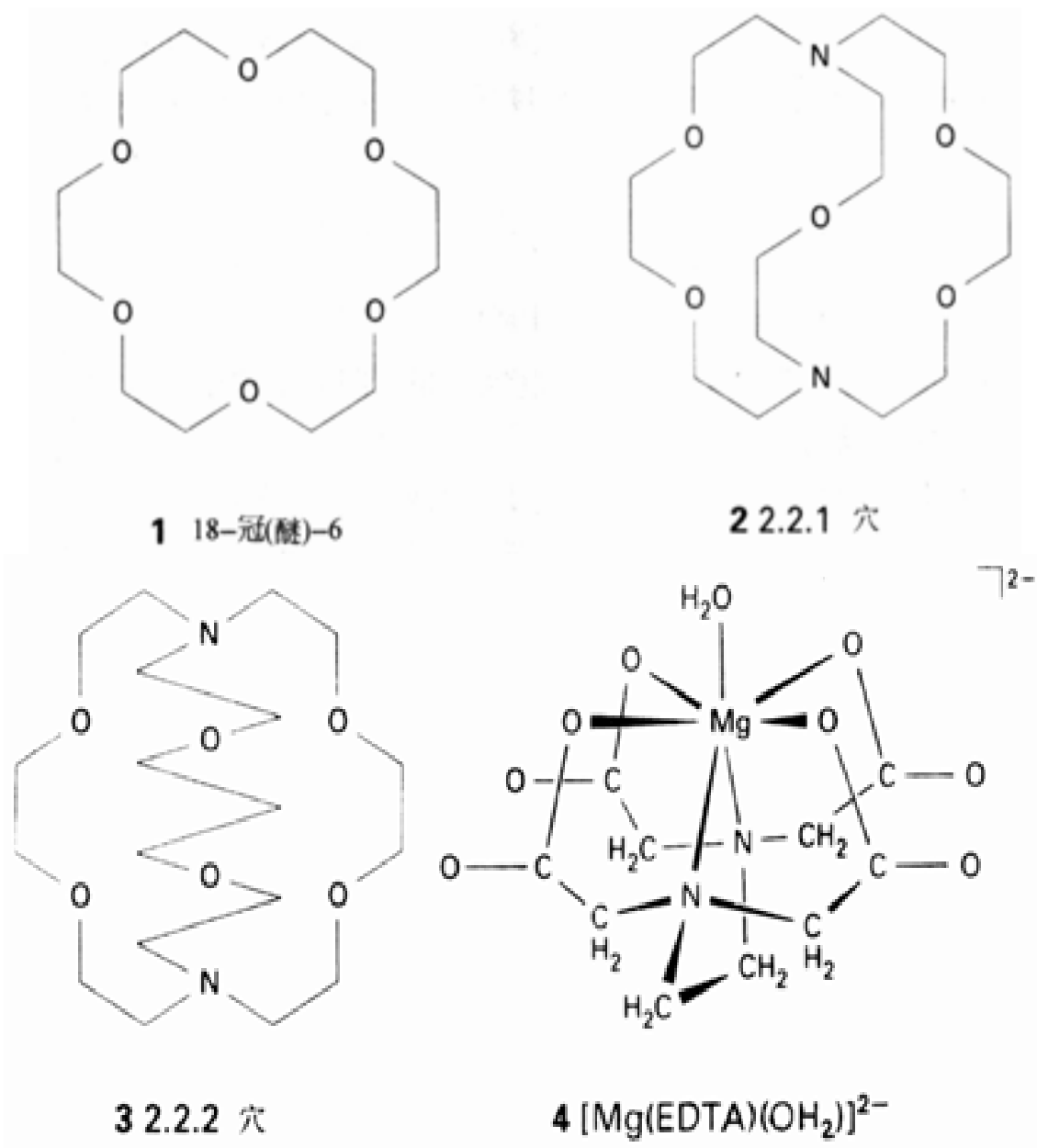
大体积阴离子与小体积高电荷阳离子构成的离子型固体不稳定, 这种规律不适用于许多含高氧化态金属原子的共价体系. 人们已经成功地分离并表征了许多种诸如 $[Cr(O_2)_2O(py)]$ 这样的 $Cr(III)$ 过氧配合物, 本章后面将要讨论的 d 区元素多硫配合物也属这种情况.

位. BeO 陶瓷显示出一种奇特的性质, 这种陶瓷集高导热性和低导电性于一体. 如果铍化合物不具毒性, 该性质可能找到许多实际应用. 与 BeO 不同, 所有大体积碱土金属离子的简单氧化物都具有岩盐结构的六配位方式.

8.4 配合物的形成

s 区金属的大多数配合物是金属离子与小体积的、含硬给予体原子(如 O 原子和 N 原子)的配位体通过库仑作用力形成的. 因此, 化学上将第 1、第 2 族阳离子归入硬酸. 一般说来, 离子越小电荷越高形成的配合物越稳定. 例如 Be^{2+} 和 Mg^{2+} 与硬配体形成的配合物往往是稳定的, 其他 s 区金属离子的对应配合物则易分解. 这些配合物的动力学稳定性趋势类似于热力学稳定性.

第 1 族阳离子和第 2 族大阳离子(Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+})最著名的配合物是与多齿配体形成的配合物. 单齿配体对这些阳离子的配位能力比较弱, 这既是因为库仑作用力比较小, 也因为缺乏明显的共价成键作用. 碱金属离子的冠醚(如 18-冠-6, 1)配合物在非水溶液中可无限期稳定存在, 与双环结构穴状配体(如 2 和 3 所示的两种配体)形成的配合物稳定得甚至能存在于水溶液中. 穴状配体显示对不同金属离子的空间选择性, 影响这种选择性的主要因素是阳离子体积与配位体空穴大小的匹配程度(图 8.7).



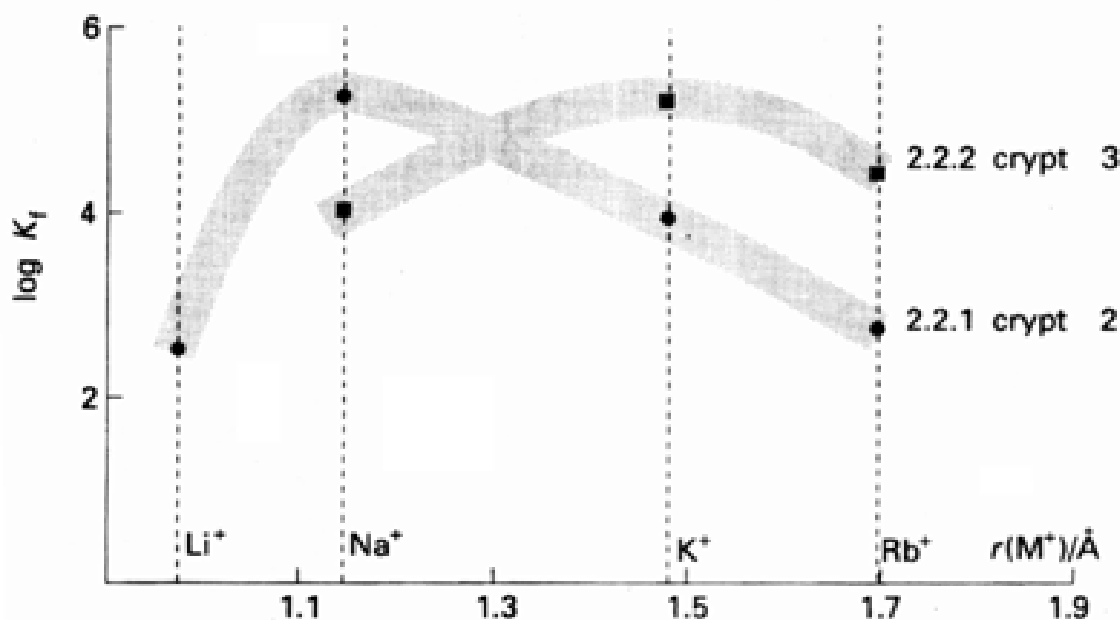


图 8.7 碱金属穴配体配合物的稳定性. 纵坐标为形成常数的对数, 横坐标为阳离子半径. 注意, 较小的 2.2.1 穴配体与 Na^+ 形成的配合物更稳定, 而较大的 2.2.2 穴配体与 K^+ 形成的配合物最稳定.

第 2 族金属阳离子也能与冠醚或穴状配体形成配合物, 但与带电荷的多齿配体 (如 EDTA) 形成的配合物更稳定. 碱土金属 EDTA 配合物的稳定常数按 $\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ba}^{2+}$ 的顺序减小. 对这一奇特顺序的解释相当复杂, 而且超出了本课程的讨论范围. 固态 Mg^{2+} EDTA 配合物中 Mg^{2+} 的配位数为 7(4), 其中一个配位位置为 H_2O 分子所占据. 钙配合物中 Ca^{2+} 的配位数为 7 或 8, 随反离子不同可能配位 1 个或 2 个 H_2O 分子. 自然界存在着许多 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 离子配合物, 最熟悉的叶绿素中即含 Mg^{2+} 离子 (见节 19.9).

与同族其他元素相比, 铍化合物显示更多的共价特征. 铍与某些普通配位体形成的配合物相当稳定, 例如碱式醋酸铍 $\text{Be}_4\text{O}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_6(5)$. 中心氧原子周围按四面体方式排布 4 个 Be 原子, Be 原子两两间又被醋酸根所桥联. 该化合物可通过碳酸铍与醋酸反应制备:



碱式醋酸铍为无色可升华的分子型化合物, 易溶于氯仿并可从氯仿溶液中重结晶.

例题 8.1 解释 s 区化学行为的变化趋势

题目 用简单成键模型解释为什么钡能形成过氧化物而铍则不能.

答案 大阴离子通常可被大阳离子所稳定 (节 4.8), 因而铍的过氧化物应当不如钡的过氧化物稳定. 事实上钡在空气中能自发生成过氧化物而铍只形成 BeO .

自测题 8.1 为下列各组金属离子选择最合适的配位体, 并给出各组中配合物的稳定顺序.

金属离子: (a) Li^+ , Na^+ , Rb^+ , Cs^+ ; (b) Cu^{2+} , Fe^{3+}

配位体: 2.2.2.穴; EDTA; OH^-

8.5 富金属氧化物, 电子化物和碱金属化物

s 区金属低于族氧化态的化合物在特殊条件下 (严格排除空气、湿气和其他氧化剂) 才能形成. 例如供氧不足时金属铷和铯形成一系列富金属氧化物. 这些暗色化合物 (图 8.4 中将其当作

簇化物)为活泼性很高的金属性导体,具有诸如 Rb_6O 、 Rb_9O_2 、 Cs_4O 、 Cs_7O 这样一些看上去相当陌生的化学式。 Rb_9O_2 的结构可作为解释这类特殊化合物组成方式的一种线索,该化合物中的两个 O 原子分别以八面体方式联系着 6 个 Rb 原子,两个相邻八面体共用一个面(图 8.8)。人们将

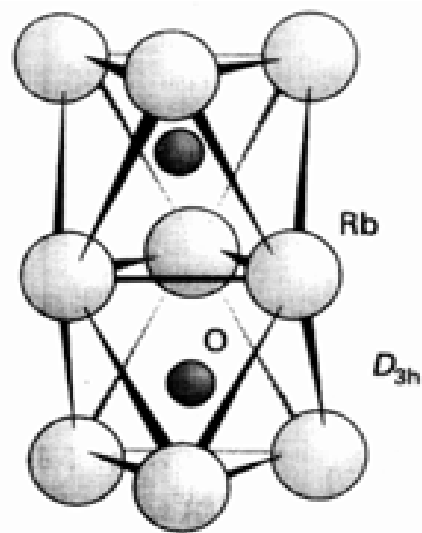
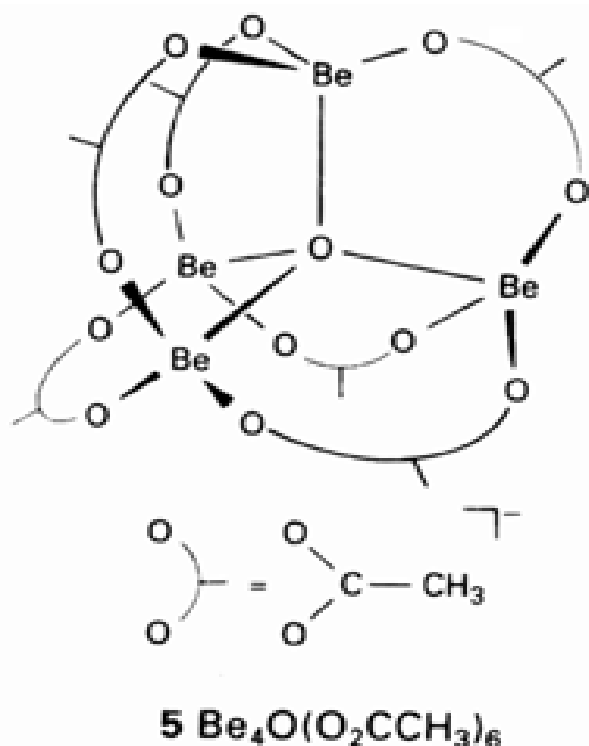
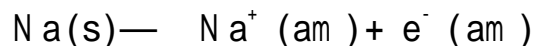


图 8.8 Rb_9O_2 的结构.该簇化物中每个 O 原子被八面体排布的 Rb 所包围.

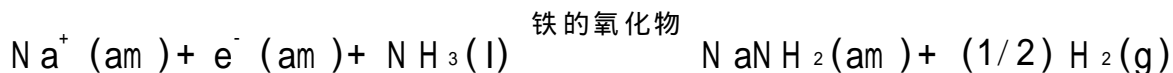
这类簇化物的存在归因于 M^+ 与 O^{2-} 之间的库仑作用力和离域于金属骨架的较弱的 $\text{M}-\text{M}$ 键.化合物的金属性导电能力暗示价电子的离域超出了 Rb_9O_2 单个簇的范围.

钠在液氨中溶解行为的研究中,人们表征了另一类十分有趣的化合物.钠溶于纯的无水液氨(不放出氢)得到的稀溶液呈深蓝色,金属氨溶液这种颜色是由近红外区的强吸收带带尾产生的.具有低升华焓的其他电正性金属(如 Ca 和 Eu)溶于液氨得到的溶液颜色与金属种类无关,多项实验表明,产生这种颜色的吸收带是由一组氨分子构成的空腔中的一个电子跃迁引起的.空腔中电子的能级与球形井中质点的能级相类似(节 1.4).

钠溶于液氨得到稀溶液的过程可用下述方程式表示:

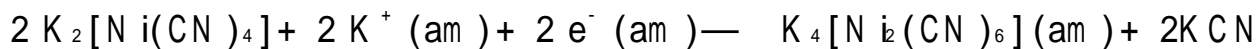


式中“am”表示氨溶液.只要不接触空气,这种溶液可在液氨沸点温度(-33°C)长时间保存.需要指出的是该体系属介稳体系,某些 d 区金属化合物可催化其分解过程:



浓度较高的溶液显青铜色.光谱和电导测定表明体系中的电子离域于整个溶液,与金属中的电子颇相似.

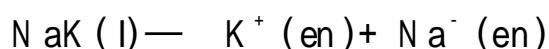
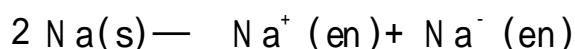
蓝色稀溶液是优良还原剂,钾的液氨溶液还原 $\text{Ni}(\text{II})$ 可制得不寻常的 $\text{Ni}(\text{I})$ 配合物 $[\text{Ni}_2(\text{CN})_6]^{4-}$:



A. Simon, Clusters of valence-poor metals: structure, bonding, and properties. Angew. Chem., Int. Edn. Engl., 27, 159(1988).

隔绝空气条件下该反应可在液氨沸点温度下完成。

碱金属也可溶于醚和烷基胺,所得溶液的吸收光谱随金属不同而不同。后面这一事实暗示,光谱的产生与碱金属负离子 M^- (如负钠离子 Na^-) 向溶剂的电荷转移有关。支持碱金属负离子存在的其他证据是物种 M^- 显示的反磁性,该物种应具有自旋成对的 s^2 价电子构型。与这种解释相一致的另一实验现象是,由溶解钠钾合金而得的溶液光谱与钠溶液的光谱相同。用乙二胺(en)作溶剂时观察不到与金属种类无关的那种谱带,据此可将溶解过程的方程写为



阳离子与穴状配体的反应可用于制备诸如 $[Na(2.2.2)]^+ [Na]^-$ 这样的固体钠化物,化学式中(2.2.2)表示 3 中的穴配体。X 射线结构测定表明晶体中存在 $[Na(2.2.2)]^+$ 正离子和 Na^- 负离子,处于晶体间隙中的 Na^- 离子的表观半径大于 I^- 离子。钠化物和其他碱金属化物的制备能够说明溶剂和配位试剂对金属化学性质的强烈影响。人们甚至能够从溶液中离析出含有溶剂化电子的固体(即所谓的电子化物)并获得其 X 射线晶体结构。图 8.9 给出一个实例,其中电子的位置是推测出来的。

s 区元素还能形成一些对有机合成和无机合成非常有用的金属有机化合物,例如人们熟悉的格氏试剂(如 CH_3MgBr)和甲基锂 $Li(CH_3)_4$ 。第 10 章将要详细介绍这类化合物。

d 区金属

d 区元素的重要特征之一是其氧化态的多样性。不但形成配合物(第 6 章)、金属有机化合物(第 16 章)和有利的固体化合物(第 18 章)的能力比较强,而且还能参与许多重要的催化过程(第 17 章)和生物化学过程(第 19 章)。正是这些因素导致它们的化学性质丰富多彩且十分有趣,本章主要介绍氧化态稳定性变化规律和某些代表性化合物的性质。

8.6 存在和提取

3d 过渡系左部几种元素在自然界主要以金属氧化物或金属含氧酸盐形式存在,列于表 8.3 的重要矿物资源能够说明这一特征。所有这些元素中以生产钛的还原过程最困难,在电化学技术建立前,只能采用价格昂贵的还原剂钠或镁。碳用作生产铬、锰、铁的还原剂,其价格显然低得多。铁之后的 3d 金属钴、镍、铜以硫化物和砷化物形式存在,这一现象可由该系列右部正二价金属

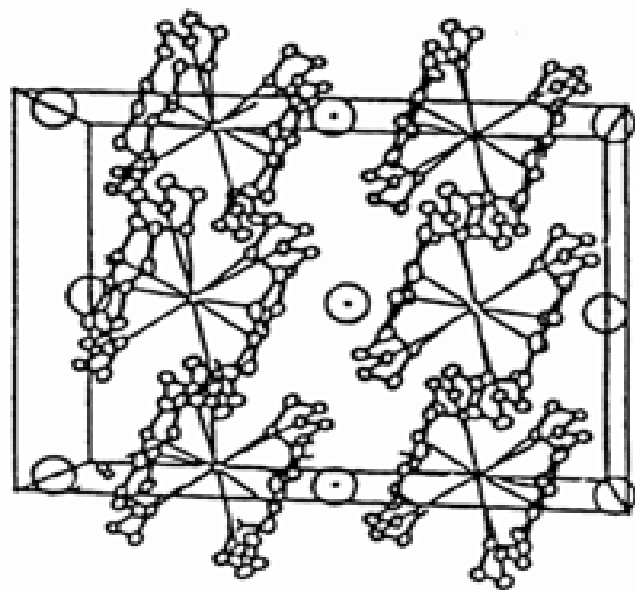


图 8.9 $[Cs(18-冠-6)_2]^+ e^-$ 晶体结构的 ORTEP 图,代表 e^- 可能出现的位置。引自: S. B. Dawes, D. L. Ward, R. H. Huang, and J. L. Dye, *J. Am. Chem. Soc.*, 108, 3534 (1986)。

离子具有较强的软酸特征作解释.大批量的铜用作导电材料,通常以电解法精炼粗铜使之达到高电导所需的纯度(图 8.10).

表 8.3 某些重要 d 区金属的矿物资源和提取方法

金属	主要矿物	提取方法	注
钛	钛铁矿, FeTiO_3	$\text{TiO}_2 + 2\text{C} + 2\text{Cl}_2 \longrightarrow \text{TiCl}_4 + 2\text{CO}$	
	金红石, TiO_2	继之用 Na 或 Mg 还原 TiCl_4	
铬	铬铁矿, FeCr_2O_4	$\text{FeCr}_2\text{O}_4 + 4\text{C} \longrightarrow \text{Fe} + 2\text{Cr} + 4\text{CO}$	(a)
钼	辉钼矿, MoS_2	$2\text{MoS}_2 + 7\text{O}_2 \longrightarrow 2\text{MoO}_3 + 4\text{SO}_2$	
		继之用 Fe 或 H_2 还原:	
		$\text{MoO}_3 + 2\text{Fe} \longrightarrow \text{Mo} + \text{Fe}_2\text{O}_3$	
		$\text{MoO}_3 + 3\text{H}_2 \longrightarrow \text{Mo} + 3\text{H}_2\text{O}$	
钨	白钨矿, CaWO_4	$\text{CaWO}_4 + 2\text{HCl} \longrightarrow \text{WO}_3 + \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$	
	钨锰铁矿, $\text{FeMn}(\text{WO}_4)_2$	继之用 H_2 还原: $\text{WO}_3 + 3\text{H}_2 \longrightarrow \text{W} + 3\text{H}_2\text{O}$	
锰	软锰矿, MnO_2	$\text{MnO}_2 + \text{C} \longrightarrow \text{Mn} + \text{CO}_2$	(c)
铁	赤铁矿, Fe_2O_3	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{CO} \longrightarrow 2\text{Fe} + 3\text{CO}_2$	
	磁铁矿, Fe_3O_4		
	褐铁矿, $\text{FeO}(\text{OH})$		
钴	辉砷钴矿, CoAsS	生产铜和镍的副产品	
	砷钴矿, CoAs_2		
	硫钴矿, Co_3S_4		
镍	镍黄铁矿, $(\text{Fe,Ni})_9\text{S}_8$	$2\text{NiS} + 3\text{O}_2 \longrightarrow 2\text{NiO} + 2\text{SO}_2$	(d)
铜	黄铜矿, CuFeS_2	$2\text{CuFeS}_2 + 2\text{SiO}_2 + 4\text{O}_2 \longrightarrow \text{Cu}_2\text{S} + 2\text{FeSiO}_3 + 3\text{SO}_2$	
	辉铜矿, Cu_2S		

(a) 制造不锈钢直接使用铬铁合金. (b) 制造切削钢使用铁钼合金. (c) 与 Fe_2O_3 一起在鼓风炉中生产合金. (d) 先将矿物熔融制得 NiS 并以物理方法分离; NiO 与氧化铁一起在鼓风炉中生产钢; 用电解法或通过 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ (即 Mond 法) 提纯镍.

由表 8.3 不难看出, 用还原法生产钼(前 4d 金属)和钨(前 5d 金属)也较困难. 这一事实与后面将要提到的钼和钨高氧化态较稳定的事实相一致. d 区右下部的铂系金属(Ru 和 Os, Rh 和 Ir, Pd 和 Pt)以硫化物和砷化物矿存在于自然界, 且通常与铜、镍、钴伴生. 它们通常由电解精炼铜和镍所得的阳极泥中提取.

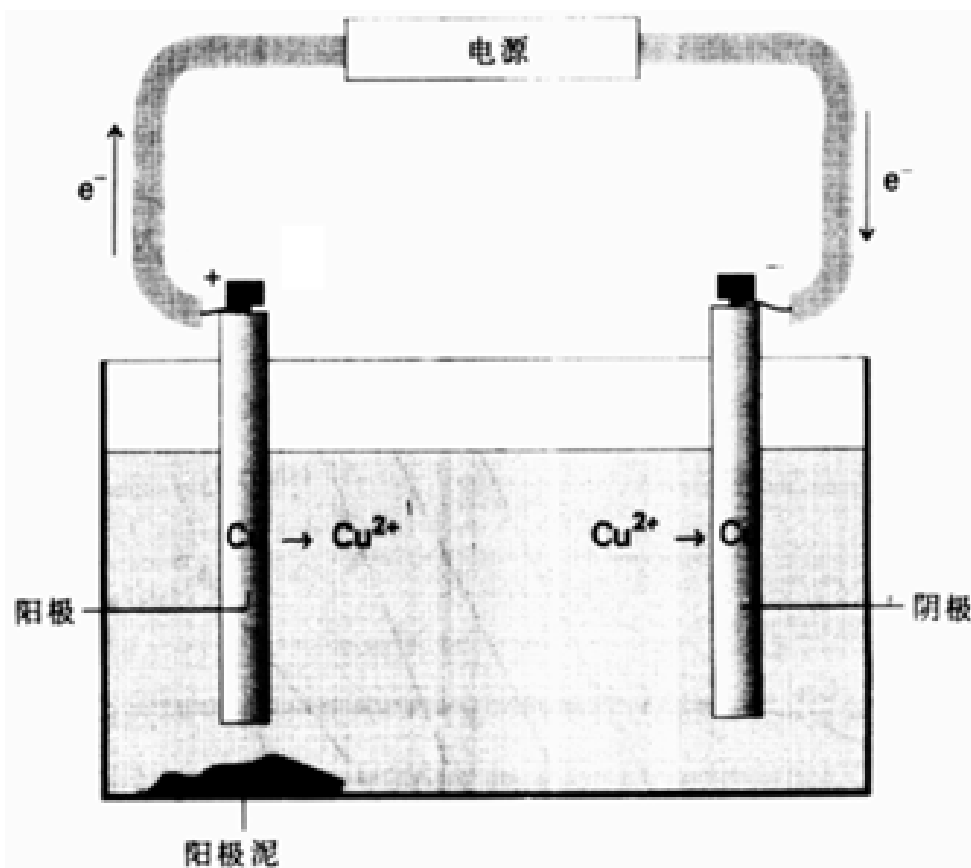


图 8.10 铜的电解精炼示意图. 阳极溶解的粗铜在阴极以纯铜析出, 贵金属留在阳极泥中. 电正性高的金属 (如镍和钴) 在电解液中富集.

8.7 高氧化态

这里将高氧化态 d 区金属化合物的讨论主要限在那些含电负性配位体 (如卤素配体、氧配体和硫配体) 的化合物. 由于习惯上将金属结合的非金属指定为负氧化态, 某些化合物中的过渡金属可能显示很高的形式氧化态. 例如 $[\text{ReH}_9]^{2-}$ 和 $\text{W}(\text{CH}_3)_6$ 中 Re 和 W 的形式氧化态分别为 +7 和 +6. 然而这些化合物并非通常意义上的氧化剂, 最好将其当作金属有机化合物来讨论 (第 16 章).

8.7.1 3d 金属氧化态变化趋势

如果所有的最外层 s 电子和 d 电子都参与成键, d 区元素的最高氧化态应与族号相一致. 这种情况下具有族氧化态, 迄今的研究表明 d 区左部元素能够达到族氧化态而右部元素则不能. 例如第 3 族元素 (Sc、Y、La) 在水溶液中只以 +3 氧化态存在, 金属在其形成的绝大多数配合物中也具有这种氧化态; 第 9 族元素 (Co、Rh、Ir)、第 10 族元素 (Ni、Pd、Pt) 和第 11 族元素 (Cu、Ag、Au) 从未达到各自的族氧化态 +9、+10 和 +11.

图 8.11 中 3d 金属的 Frost 图清楚地表示出相关金属族氧化态热力学稳定性的变化趋势. 钪、钛、钒的族氧化态落在图上较低的部位, 表明金属单质和金属的任何中间氧化态容易氧化至族氧化态; 铬和锰的族氧化态 (分别为 +6 和 +7) 落在较高部位, 说明相关化合物易于被还原; 图 8.11 还表明第 4 周期第 8 至第 12 族元素 (铁、钴、镍、铜、锌) 达不到族氧化态.

3d 元素与卤素和氧形成的二元化合物也可说明族氧化态稳定性的这种变化趋势. 人们可以制得钪和钛的族氧化态氯化物 (ScCl_3 和 TiCl_4), 而钒、铬的族氧化态氯化物却只能是氟化物 (VF_5 和 CrF_6), 即后一种情况下只能使用比氯更强的氧化剂 (F_2). 对铬之后的第 4 周期过渡金

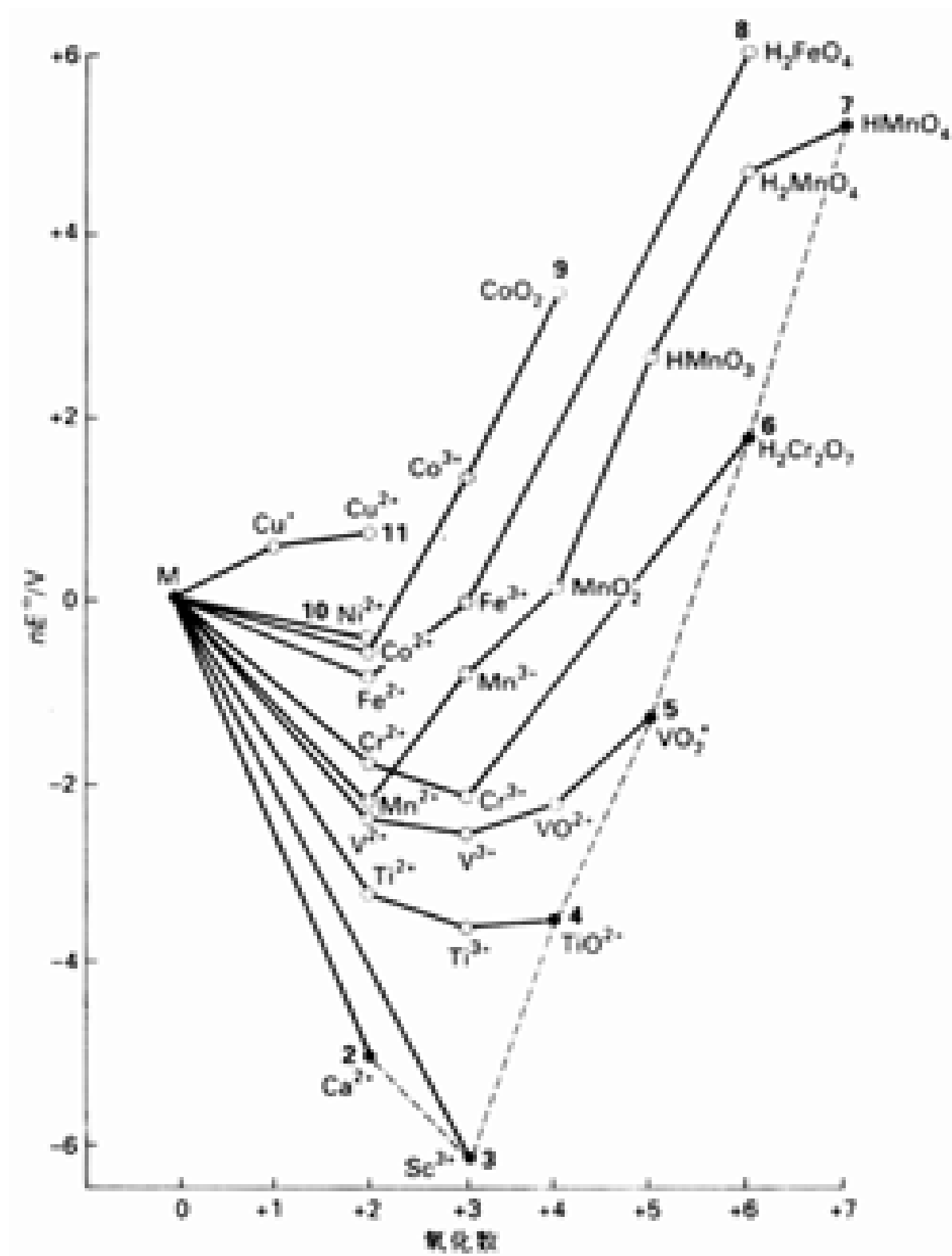


图 8.11 酸性溶液中 ($\text{pH} = 0$) d 区第一过渡系元素的 Frost 图, 用黑体表示的数字为族氧化态, 虚线将族氧化态相连接。

属而言, 即使 F_2 也不能将其氧化至族氧化态, MnF_7 和 FeF_8 的制备均不成功。氧比氟更易将一些金属氧化至族氧化态。对实现同一氧化态而言, 金属离子周围需要排布的氧原子不像氟原子那样多。人们熟悉的一个例子是 KMnO_4 中 Mn 的氧化态为 +7, 有人声称 FeO_4 也是存在的。

正如 Frost 图推断的那样, 相关的含氧阴离子都是强氧化剂。对铬酸根 CrO_4^{2-} 、高锰酸根 MnO_4^- 和铁酸根 FeO_4^{2-} (参见补充材料 8.1) 的合成和性质研究表明, 第 6、第 7 和第 8 族能够达到的最高氧化态的稳定性依次下降。

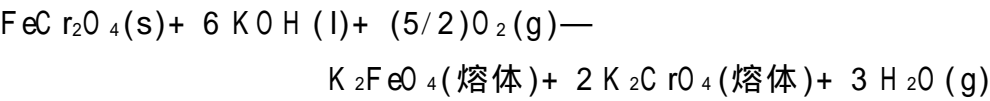
在 KOH 熔体中空气不能将 MnO_2 中的锰氧化至族氧化态, 只得到深绿色 $\text{Mn}(\quad)$ 化合物锰酸钾 (K_2MnO_4)。这里提供了又一个实例, 说明将第 4 周期铬后过渡元素氧化至最高氧化态是比较困难的。 MnO_4^{2-} 在酸性水溶液中发生歧化生成 MnO_2 和深紫色 MnO_4^- , 这两个产物中锰的氧

化态分别为+ 4 和+ 7.

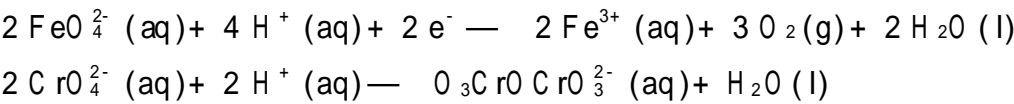


补充材料 8.1 重铬酸盐的制备

大气中的氧在 K O H 熔体中可将铬铁矿 (FeC r₂O₄) 中 Fe 和 C r 的氧化态(分别为+ 2 和+ 3)转化为+ 6,对 C r 而言达到了族氧化态:



冷却后的熔体用水沥取然后过滤即得含两种氧阴离子的溶液. 利用 Fe() 较 C r() 更强的氧化性将两者分离. FeO₄²⁻ 在滤液酸化的过程中被还原, 而 C rO₄²⁻ 则转化为 C r₂O₇²⁻ (后面这一转化属简单的酸碱反应):



8.7.2 同一族中氧化态的变化趋势

同族过渡元素氧化态变化的总趋势可归纳如下:

第 4 至第 10 族元素自上而下高氧化态稳定性增大, 稳定性的最大变化发生在第一、第二过渡系元素之间.

以铬族为例(见图 8.12), M o() 和 W () 物种落在图上 C r() 物种 H₂C r₂O₇ 之下, 表明 M o 和 W 的族氧化态更稳定. 三者在图中的相对位置也表明稳定性的最大变化发生在第一过渡系的 C r 物种与第二过渡系的 M o 物种之间.

同族氧化态稳定性的这一规律也可由各族元素卤化物的化学式得到证实(表 8.4).

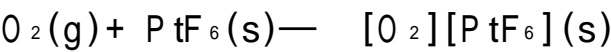
表 8.4 d 区元素二元卤化物的最高氧化态*

族							
4	5	6	7	8	9	10	11
T iI ₄	V F ₅	C rF ₅ ^{* *}	M nF ₄	F eB r ₃	C oF ₃	N iF ₄	C uB r ₂
Z rI ₄	N bI ₅	M oF ₆	T cC l ₆	R uF ₆	R hF ₆	P dF ₄	A gF ₃
H fI ₄	T aI ₅	W B r ₆	R eF ₇	O sF ₆	I rF ₆	P tF ₆	A uC l ₅

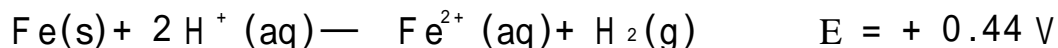
* 表中列出电负性最小的卤素离子所形成的最高氧化态的化合物.

* * C rF₆ 在经过钝化处理的蒙乃尔合金容器中可稳定存在数天.

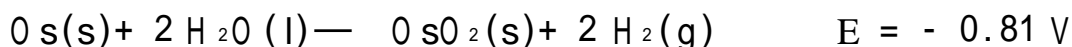
将金属氧化至最高氧化态的试剂在单质卤素中以氟最有效, 而第 7 族最高氧化态的氟化物分别为 M nF₄、T cF₆ 和 R eF₇ 的事实则表明 4d 和 5d 金属相对于 3d 金属而言更易被氧化. 第 6 至第 10 族都已制备出某些较重元素的六氟化物(第 10 族中为 P tF₆). W F₆ 是个很弱的氧化剂, 而 P tF₆ 的氧化性强得足以将 O₂ 氧化为 O₂⁺. 这些事实与元素氧化态自左至右的稳定性变化规律相一致.



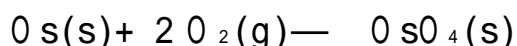
金属达到最高氧化态的能力与其氧化至中间氧化态的难易程度没有必然联系. 例如元素铁在标准条件下很容易被 $\text{H}^+(\text{aq})$ 所氧化:



但迄今却未找到任何能将其氧化至族氧化态的氧化剂(见前). 同族两个较重元素(Ru 和 Os)在酸性水溶液中很难被 $\text{H}^+(\text{aq})$ 所氧化:



但却被氧氧化至+8氧化态(RuO_4 和 OsO_4), 如:



钨和钼的四氧化物均为低熔点、高挥发性、有毒的分子化合物. 他们可用作选择性氧化剂, 例如四氧化钨可将烯烃氧化为二醇:

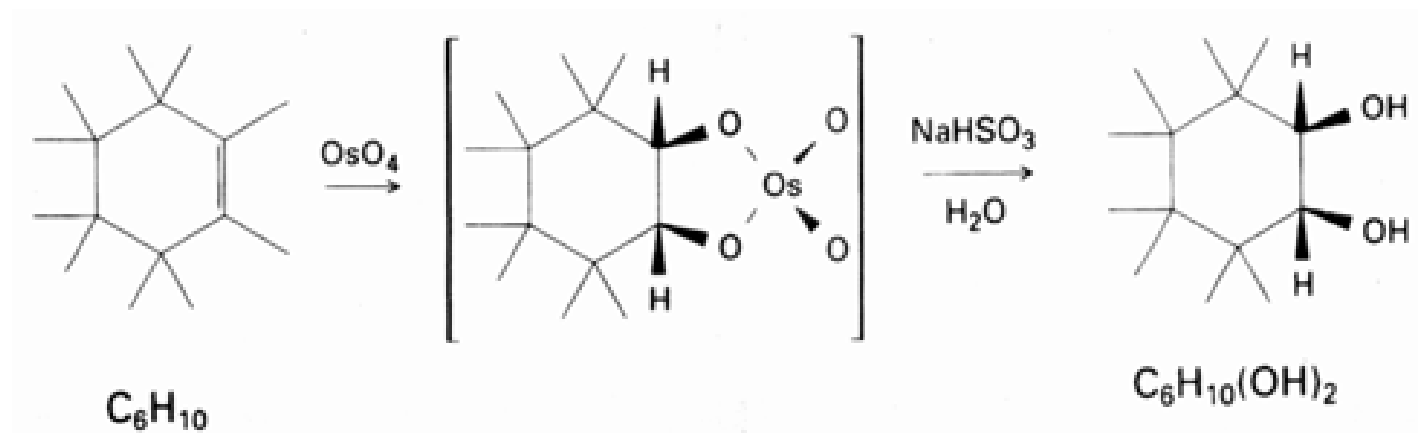


图 8.12 上钼和钨(特别是钨)的正氧化态的 Frost 曲线很平缓, 表明二元素都不易形成对铬而言非常特征的+3氧化态. 单核配合物中钼和钨的+2、+3、+4、+5、+6氧化态很常见; 正如后面将会介绍的那样, +2和+3氧化态形成许多含有 $\text{M}-\text{M}$ 键的双核和多核配合物.

8.7.3 同族元素的配位数

正如从原子半径和离子半径角度所预期的那样, 4d 和 5d 元素的配位数通常比同族 3d 元素高. 这种趋势可由前 d 区金属的氟配合物和氰配合物作说明(表 8.5). 对 F^- 离子这个密实配位体而言, 3d 金属倾向于形成六配位配合物, 而同一氧化态较大的 4d 和 5d 金属则倾向于形成七配位和九配位配合物. 八氰络钼酸根配合物能够说明与密实配位体形成高配位数配合物的倾向, 这些配合物可通过电化学方法或化学方法相互转化:

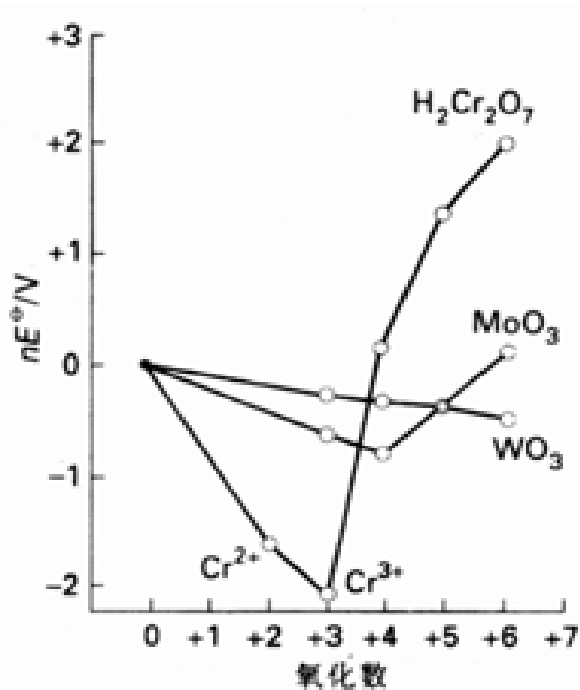
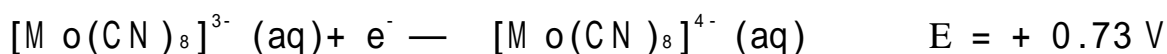


图 8.12 铬族(第 6 族)元素在酸性溶液中 ($\text{pH} = 0$) 的 Frost 图

表 8.5 某些前 d 区元素在氟配合物和氟配合物中的配位数

族	配 合 物 (配位数)		
	3d	4d	5d
3	$[\text{NH}_4]_3[\text{ScF}_6]$ (6)	NaYF_4 (9)	NaLaF_4 (9)
4	$\text{Na}_2[\text{TiF}_6]$ (6)	$\text{Na}_3[\text{ZrF}_7]$ (7)	$\text{Na}_3[\text{HfF}_7]$ (7)
5	$\text{K}[\text{VF}_6]$ (6)	$\text{K}_2[\text{NbF}_7]$ (7)	$\text{K}_3[\text{TaF}_8]$ (8)
	$\text{K}_2[\text{V}(\text{CN})_7] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (7)	$\text{K}_5[\text{Nb}(\text{CN})_8]$ (8)	

8.7.4 氧配体及相关配体的配合物

氧存在于水环境和大气之中,氧原子还是许多有机分子中的给予体原子.这一事实使含氧配体在金属元素化学中(特别是在前 d 区高氧化态金属的化学中)显得十分重要.本节主要讨论氧配体以及氧配体使金属显示高氧化态的能力.另一重要问题是氧配体与水配体之间通过酸碱平衡所显示的联系,讨论还将涉及与氧配体互为等电子体的配位体.先讨论只含一个中心金属原子的简单氧配合物,然后讨论多金属氧合配合物.后一类配合物是由氧配体桥联起来的两个或多个中心金属原子组成的.

单核氧合配合物 高氧化态金属在水溶液中的典型存在形式是氧阴离子,例如 MnO_4^- 和 CrO_4^{2-} .与之形成对照的是低氧化态金属通常以水合离子形式存在,例如 $[\text{Mn}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ 和 $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$.这类事实可归纳为如下规律:

溶液 pH 升高和中心金属原子氧化态升高有利于配位水分子转化为配位氧原子.

低氧化态金属以水合离子形式存在是由于低价阳离子对水分子中氧原子上电子的吸引力比较小.高氧化态金属离子强烈吸引氧原子,这种作用力减少了氧原子上的电子密度从而也就降低了氧原子的 Br nsted 碱性,即降低了对质子的亲合力.pH 和氧化态的综合影响用 Pourbaix 图表达(节 7.10),图 8.13 的例子所涉及的配合物含有一个起稳定作用的四齿配位体(L),它保证了配合物的几何构型在条件发生变化时基本保持不变.pH = 2 的溶液中水配位的配合物 $\text{cis-}[\text{RuLCI}(\text{OH}_2)]^+$ (6) 在电位低于 + 0.40 V 的区域都是稳定的,高于 + 0.40 V 则发生氧化生成 Ru()的水配位配合物 $\text{cis-}[\text{RuLCI}(\text{OH}_2)]^{2+}$.同样 pH 条件下如果 E 上升至 + 0.95 V (意味着更强的氧化性条件),则同时发生金属原子的氧化和配位水分子的脱质子反应,生成 Ru()的氧配位物种 $\text{cis-}[\text{RuLCI}(\text{O})]^+$.电位继续升高至约 + 1.4 V 时进一步氧化生成 Ru()的氧

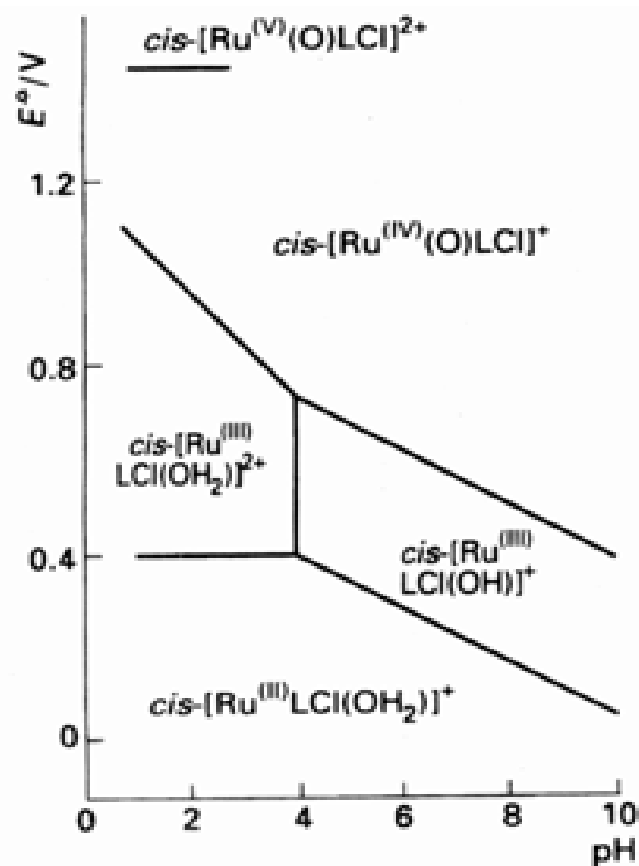


图 8.13 $\text{cis-}[\text{RuLCI}(\text{OH}_2)]^{2+}$ 和相关物种的 Pourbaix 图.式中 L 为 4 齿配位体,其结构示于 6.引自: C. - K. Li, W. - T. Tang, C. - M. Chi, K. - Y. Wong, R. - J. Wang, and T. C. W. Mak, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1909 (1991).

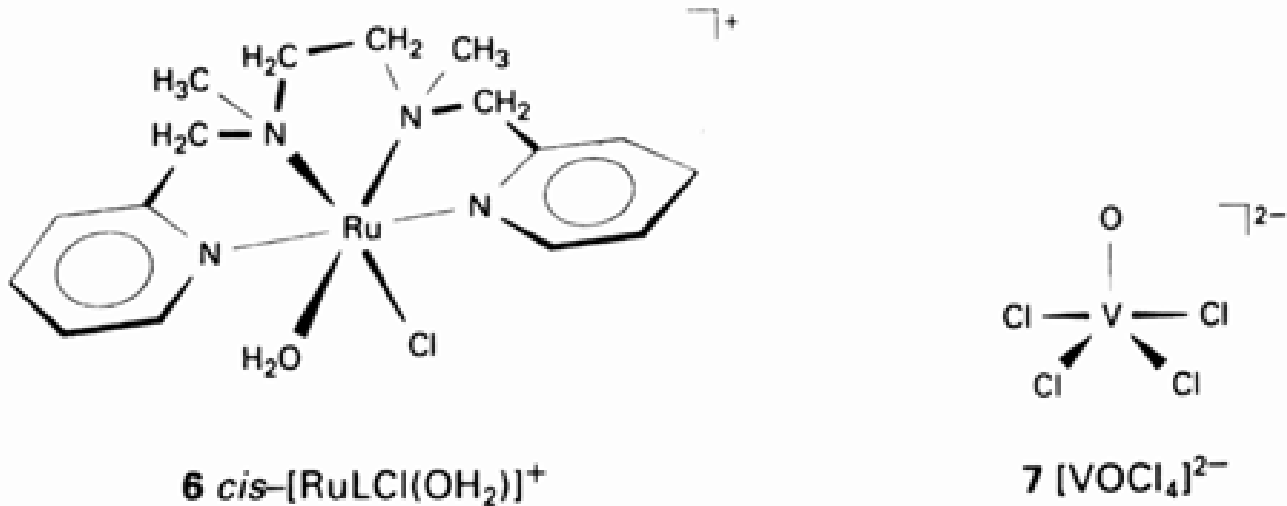
配位物种 $\text{cis- [RuLCI(O)]}^{2+}$. pH 升高有利于配位水分子脱去质子形成羟基配合物或氧配位配合物. 例如 pH = 8 时 Ru() 的水配位物种脱去一个质子生成 $\text{cis- [RuLCI(OH)]}^+$, 后者转化为氧配位 Ru() 物种所要求的电位较 pH = 2 时实现同一转化的电位低.

表 8.6 列出一些氧配位配合物. 研究发现了许多含有氧钒基半体(VO^{2+})的配合物 , 其中钒的氧化态(+ 4)仅低于族氧化态. 钒氧基配合物通常含有 4 个其他配位体, 其几何构型为四方锥体(7). 许多这样的 d^1 配合物显蓝色(相应于配位场 $d-d$ 跃迁), 而且可在氧配体的反位以很弱的结合力结合第 6 个配位体. $[\text{VO}(\text{acac})_2]$ 中 VO 基的 V—O 键长(1.58)小于钒与 acac 配体间的 4 个 V—O 键(1.97). 这一事实与 V - O 键较高的伸缩振动频率($940 \sim 980 \text{ cm}^{-1}$)均表明 V—O 之间的多重成键作用. 图 8.14 描述了多重键中涉及的 $d-p$ 轨道重叠. 与氧之间的这种强烈的多重成键作用似乎可用来解释氧配体的反位效应, 这种效应不利于在 O 的反位结合另一个配位体 .

表 8.6 某些常见的单氧配位和二氧配位配合物

族	元 素	结 构	化学式
5	V (),d ¹	四方锥体	[V (O)(acac) ₂] , [V (O)C l ₄] ²⁻
	V (),d ⁰	顺 式八面体	[V (O) ₂ (O H ₂) ₄] ⁺
6	M o(),d ⁰ ; W (),d ⁰	四面体	[M (O) ₂ (C l) ₂]
7,8	R e(),d ² ; O s(),d ²	反 式八面体	[R e(O) ₂ (py) ₄] ⁺
			[R e(O) ₂ (CN) ₄] ³⁻
			[O s(O) ₂ (C l) ₄] ²⁻

最高氧化态的钒形成一大系列氧合配合物, 其中许多为多氧物种(见后). 溶解度有限的 V_2O_5 溶于水后形成 $[\text{V}(\text{O})_2(\text{OH}_2)_4]^+$, 这个最简单的氧合配合物稳定存在于酸性水溶液中. 该淡黄色配合物具有顺式几何构型(8), 这里再一次观察到氧配体对反位产生的影响. 显然顺式构型有利于将 成键过程中两个氧配体之间的竞争降至最小. 如图 8.15 所示, 反式构型中的两个 O^{2-} 配体将与同样的两个 d 轨道重叠, 而顺式构型中则争夺一条 d 轨道, 每个 O 又各自独立地与另一条 d 轨道相作用.



虽然“半体”(moiety)这一术语严格地讲应是指整体的一半, 但却广泛用于表达由整体分成的两个部分中的一个部分. 氧合配位体对反位的影响可参阅: E. M. Shustrovitch, M. A. Porikoshits, and Yu. A. Buslaev, Coord. Chem. Rev., 17, 1(1975).

• 298 •

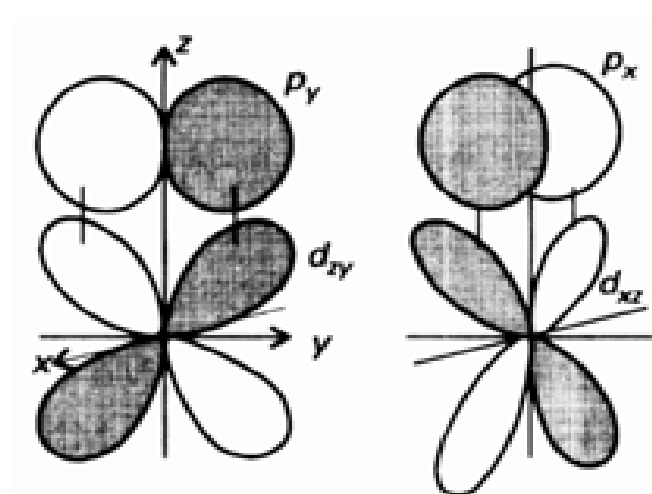
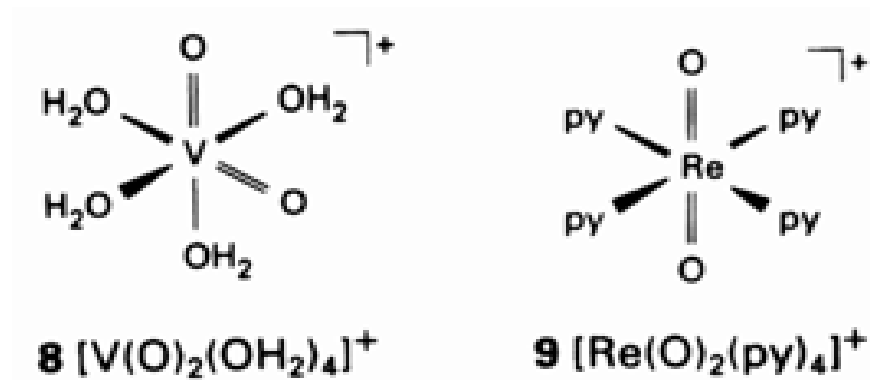


图 8.14 VO^{2+} 半体中氧与钒之间的 d - p 成键作用. 氧和钒的氧化态可分别方便地当作 - 2 和 + 4; 以此为根据, 两个键中的电子则是由 O^{2-} 配位体给予金属 d_{zx} 和 d_{yz} 轨道上的电子对.

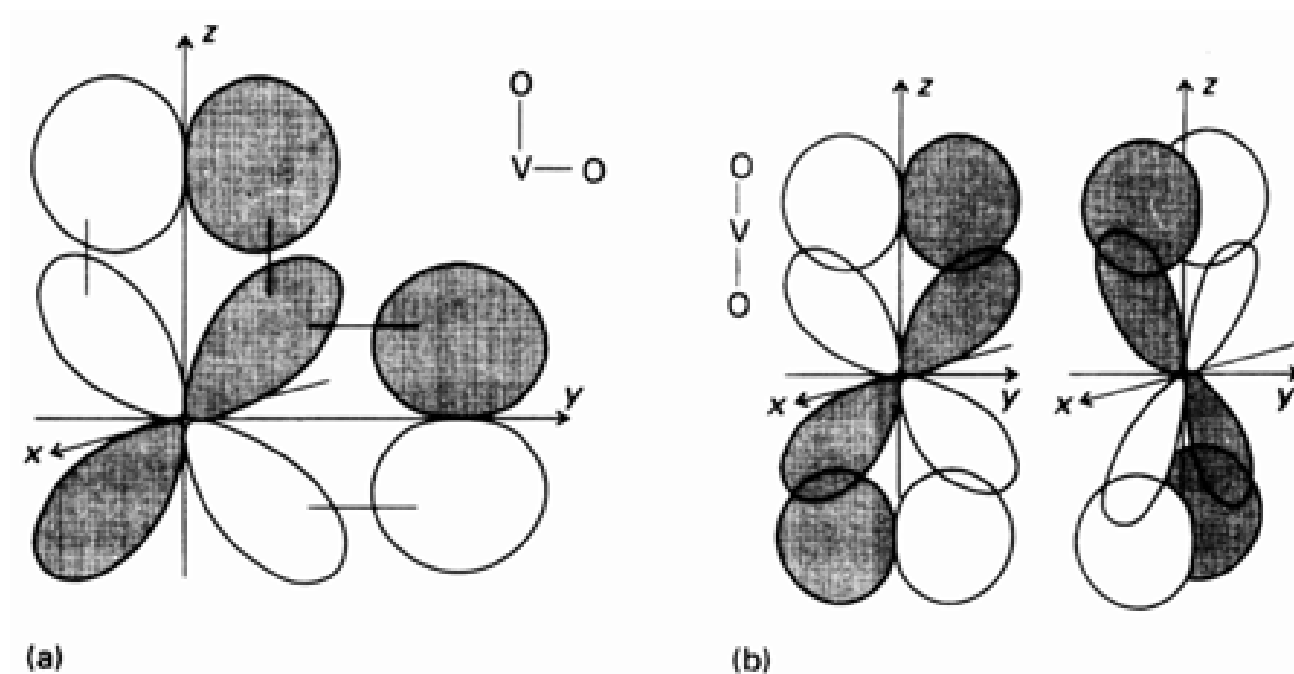


图 8.15 钒的顺式氧配位和反式氧配位两种情况下的竞争: (a) 顺式结构中金属只有 1 个 d 轨道与氧原子上的轨道共用; (b) 反式结构中金属有 2 个 d 轨道与 2 个氧原子上的轨道共用.

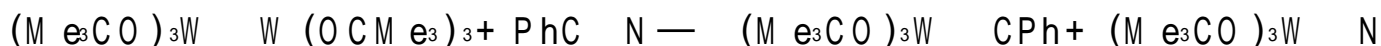
与 d^0 配合物 $[\text{V}(\text{O})_2(\text{OH}_2)_4]^+$ 形成顺式结构的情形不同, d^2 中心金属 $\text{Re}(\quad)$ 和 $\text{Os}(\quad)$ 形成许多反式配合物 (9). 表 8.6 中给出了几个例子. d^2 中心金属有利于形成反式构型这一事实被解释为反式构型能够留出一条可供 2 个 d 电子占用的低能级空轨道. 尽管与顺式构型相比在争

夺 d 轨道时多损失了一些能量,却由于避免了 d^2 电子使体系不稳定化的效应而得到补偿.

氮配合物和次烷基配合物 N^{3-} 和 CR^{3-} 都是 O^{2-} 的等叶瓣物种,它们形成的配合物中 $M-N$ 键和 $M-C$ 键都很短.这一事实暗示,类似于氧合配合物中 $M-O$ 键, $M-N$ 和 $M-C$ 之间也存在多重成键作用.同样,氮配体和次烷基配体也能削弱反位的金属-配体键,这种影响按如下顺序减弱:

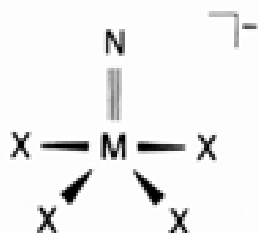


由于 $M-O$ 键弱于该系列中的另外两种键,因而通常将其写为 $M \quad O$.性质非常活泼的化合物 $(Me_3CO)_3W \quad W(OCMe_3)_3$ 能使苯基氰中的 $C-N$ 键断裂同时生成氮配位和次烷基配位的化合物:

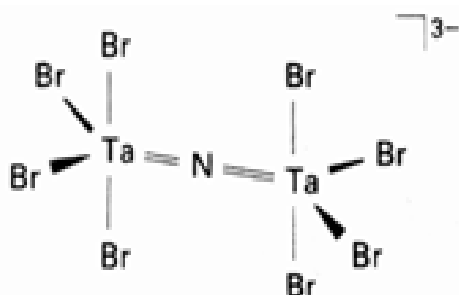


该反应最重要的特征是 $C-N$ 键被破坏,尽管其键能高达 890 kJ mol^{-1} .这一事实说明 $W-C$ 键和 $W-N$ 键的键焓也很大.

第 5 至第 8 族元素形成许多氮配合物,其中以第 6 族的 Mo 和 W 、第 7 族的 Re 、第 8 族的 Ru 和 Os 为最多.已经制备成功一系列四方锥氮配位配合物 $[MNX_4]^-$,式中的 $M = Mo(\quad)$ 、 $Re(\quad)$ 、 $Ru(\quad)$ 和 $Os(\quad)$, $X = F, Cl, Br$ (有些情况下还有 I).这些配合物为四方锥结构(10),其中的 $M-N$ 键相当短($1.57 \sim 1.66 \quad$).个别情况下第 6 个配位位置上可结合一个配位体,但形成的键弱而长.人们还制备成功 $M \quad N \quad M$ (例如 $[Ta_2NB_8]^{3-}$, 11) 这样的物种,但下面将要介绍的聚氧合金属配合物却未制得相应的含氮物种.

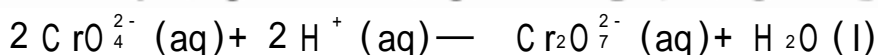
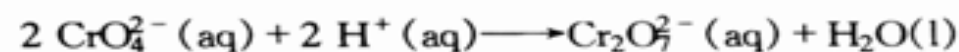
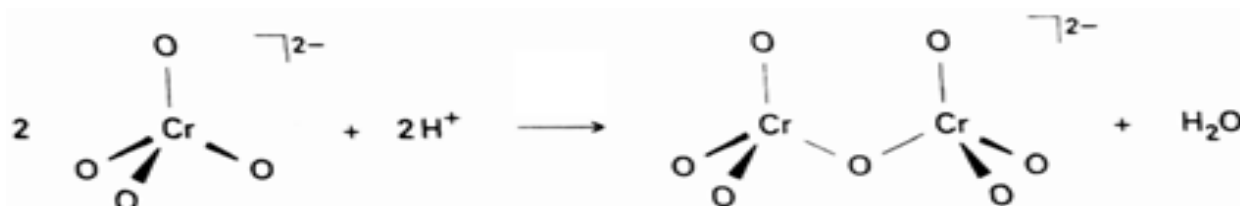


10 $[M(N)X_4]^-$, C_{4v}



11 $[Ta_2(N)Br_8]^{3-}$

聚氧合金属配合物 低 pH 条件下通过氧配体质子化形成的 H_2O 配体可从中心金属原子上消除,从而导致单核氧合配合物发生缩合.最熟悉的一个例子是碱性溶液中的黄色离子 CrO_4^{2-} 与过量酸反应脱水形成含有氧桥的橙色离子 $Cr_2O_7^{2-}$:



$W-W$ 三重键与炔和腈的复分解反应分别生成次烷基和氮合配合物.参阅:R. R. Schrock, M. L. Listmann, and L. G. Sturgeoff, J. Am. Chem. Soc., 104, 4291(1982).

酸性更强的溶液中还能形成链更长的含有氧桥的 $\text{Cr}(\quad)$ 物种. 由于氧四面体通过棱和面的桥联方式会导致金属原子相互靠得过近, 从而限制了 $\text{Cr}(\quad)$ 形成聚氧物种的倾向. 五配位和六配位的金属氧合配合物可通过多面体的顶点或棱边共享氧配体, 各种形式的聚氧合金属配合物便是这样形成的.

第 5、第 6 族中邻近铬的元素(图 8.16)形成六配位聚氧合配合物. 第 5 族元素中以钒形成的这类配合物最多, 其中的钒大多具有 + 5 氧化态, 少数则具有 + 4 氧化态或 + 4 与 + 5 混合氧化态. 简言之, 最著名的第 5、第 6 族聚氧合金属配合物是由 $\text{V}(\quad)$ 、 $\text{Mo}(\quad)$ 和 $\text{W}(\quad)$ 形成的.

多面体可方便地用来表示这类聚氧配离子的结构, 多面体顶角代表 O 原子, 金属原子则处于其中心. $[\text{Cr}_2\text{O}_7]^{2-}$ 离子中两个 CrO_4 四面体共用一个氧原子, 其传统表示法和多面体表示法分别见 12 和 13. 同样, $[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{8-}$ 、 $[\text{Ta}_6\text{O}_{19}]^{8-}$ 、 $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ 和 $[\text{W}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ 离子中的 M_6O_{19} 结构也可用两种方式表示(图 8.17). M_6O_{19} 结构中除端氧原子外还含有两类桥氧原子: 一类为二金属桥 $\text{M}-\text{O}-\text{M}$, 而中心位置的那个 O 原子则为 6 个金属原子所共有. 这种情形从图 8.17(a) 中看得更清楚. 图 8.17(b) 中的配阴离子多面体由 6 个八面体组成(每个八面体与其他四个相邻八面体各共用一个棱边), 结构的总体对称性为 O_h .

4	5	6	7
Ti	$\text{V}^{(\text{V}, \text{VI})}$	$\text{Cr}^{(\text{VI})}$	Mn
Zr	$\text{Nb}^{(\text{V})}$	$\text{Mo}^{(\text{VI})}$	Tc
Hf	$\text{Ta}^{(\text{V})}$	$\text{W}^{(\text{VI})}$	Re

图 8.16 形成聚氧合金属酸根离子的 d 区元素. 阴影区中的元素更易形成这种离子.

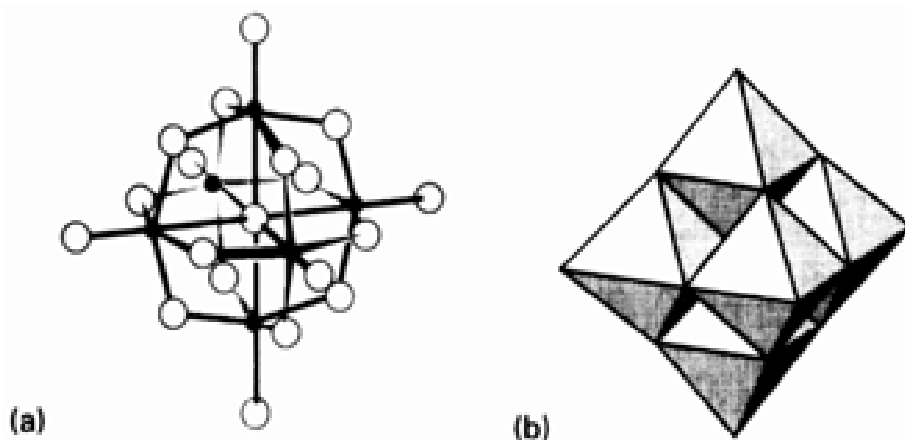
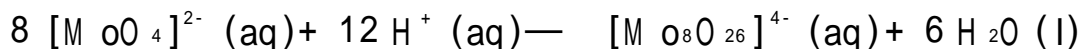
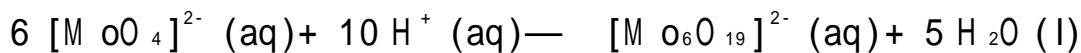


图 8.17 由六个共用棱边的八面体组成的多面体(例如 $[\text{M}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ 离子的多面体): (a) 传统表示法; (b) 多面体表示法.

制备聚氧合金属配阴离子最常用的方法是仔细调节溶液的酸度和浓度, 例如聚氧合钼酸根和聚氧合钨酸根离子即是通过酸化含钼酸根或钨酸根离子的溶液得到的:

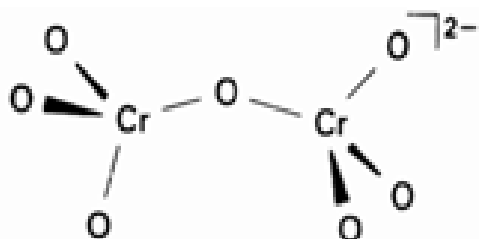


另一个聚氧合金属配离子 $[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{10-}$ 的结构见 14. 正如化学式所显示的那样, 它是加合了两个质子的聚氧合金属配离子. 聚氧合金属配离子易发生质子转移平衡, 并可能伴随缩合或裂解.

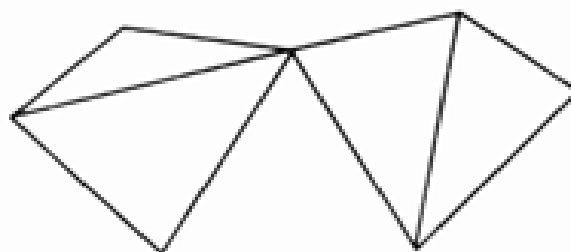
参阅 M. T. Pope, *Heteropoly and isopoly Oxometallates*, Springer Verlag, Berlin (1983); and *Comprehensive coordination chemistry*, Vol. 3, Pergamon Press, Oxford (1987).

V. W. Day and W. G. Klemperer, *Metal oxide chemistry in solution: the early transition metal polyoxyanions*, Science, 228, 533 (1985).

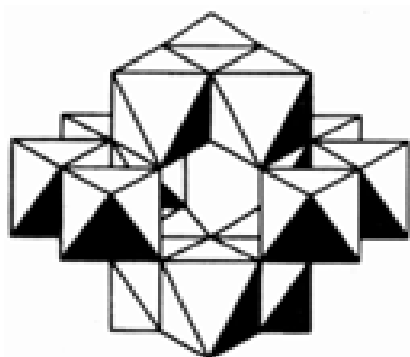
除各种组成的聚氧合钼酸根和聚氧合钨酸根离子外,还存在一大类插入了P、As和其他杂原子的杂多钼酸根和杂多钨酸根离子.例如 $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$,其中含有一个与周围的 MoO_6 八面体共用氧原子的 PO_4^{3-} 四面体(15).许多种杂原子可插入这种结构得到的化合物通式为 $[\text{X}^{n+}\text{Mo}_{12}\text{O}_{40}]^{(8-n)-}$.通式中的 $(n+)$ 表示杂原子的氧化态,X可以是As()、Si()、Ge()或Ti().钨的杂多阴离子中杂原子的种类甚至更多.杂多钼酸根和杂多钨酸根能够发生单电子还原,还原过程中多面体结构保持不变但却伴随出现深蓝色.这种颜色似乎是由外加的那个电子从 $\text{Mo}(\text{ })$ 或 $\text{W}(\text{ })$ 向邻近的 $\text{Mo}(\text{ })$ 或 $\text{W}(\text{ })$ 跃迁引起的.



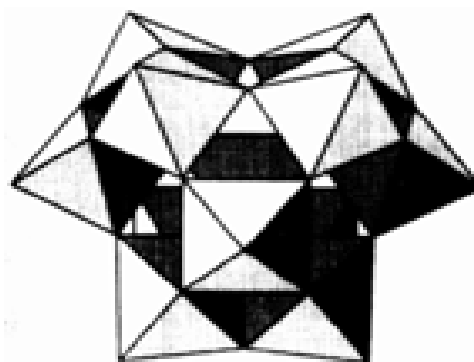
12 $[\text{Cr}_2\text{O}_7]^{2-}$



13 $[\text{Cr}_2\text{O}_7]^{2-}$



14 $[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{10-}$



15 $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$

8.8 中间氧化态

除铜、银、金外,实验尚未观察到过渡金属+1价简单阳离子(M^+)的存在,它们通常会歧化为 M 和 M^{2+} .水溶液中以及与硬配体结合而得的物种中过渡金属的最低氧化态通常为+2.这一概念不适用于含金属-金属键的化合物和金属有机化合物,例如金属羰基化合物 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 和 $\text{Mo}(\text{CO})_6$ (第16章)中金属原子的氧化态为零.

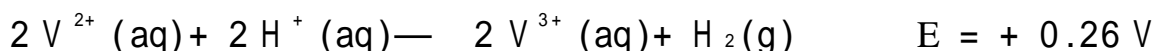
8.8.1 3d 金属的+2 氧化态

正二价水合离子 $\text{M}^{2+}(\text{aq})$ (具体说是八面体配离子 $[\text{M}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$)在3d金属化学中起着十分重要的作用.不少二价水合离子有颜色(Mn^{2+} 粉红色, Fe^{2+} 淡绿色, Co^{2+} 酒红色, Ni^{2+} 绿色, Cu^{2+} 蓝色),据信颜色是由光谱可见区发生的d-d跃迁引起的.

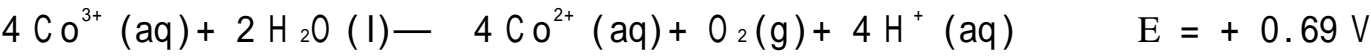
一条重要的规律是:

该系列自左至右形成+2氧化态的趋势增大.

$\text{Sc}^{2+}(\text{aq})$ 最不稳定,迄今尚未检出它的存在.尽管 $\text{Ti}^{2+}(\text{aq})$ 稍为稳定,但不易制得.热力学上不稳定的 $\text{V}^{2+}(\text{aq})$ 和 $\text{Cr}^{2+}(\text{aq})$ 易被 H^+ 所氧化,如:



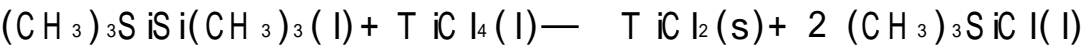
由于释 H₂ 速率很慢,这两个二价离子在无氧条件下的水溶液中稳定存在并被用作还原剂. 铬之后的二价离子(Mn²⁺、Fe²⁺、Co²⁺、Ni²⁺、Cu²⁺)对水稳定,只有 Fe²⁺ 能被空气所氧化. 各种氧化态的铜和镍离子中只有二价是稳定的,钴的情况大体也如此. Co³⁺ (aq)易被 H₂O 还原为 Co²⁺ (aq):



考虑到 d 区各系列元素电离能自左至右逐渐增大的事实(节 1.10),低氧化态稳定性按同一方向增大的趋势就容易理解了.

3d 金属二价离子与卤素离子形成四配位化合物,如棕黄色配合物[NiBr₄]²⁻. 由于四面体排列没有对称中心意味着容许发生 d-d 跃迁,这些配合物的吸光强度大于简单的八面体六水合配合物.[CuX₄]²⁻ 的结构发生了畸变,这种畸变产生于四面体 d⁹ 组态轨道简并性引起的 Jahn-Teller 效应(节 6.5). 磁矩测定结果表明 3d 金属的四面体卤配合物全是高自旋,这种现象与较低的 τ 值相一致.

在固态能够制得的二价离子 M²⁺ 多于水溶液,例如用六甲基二硅烷还原 TiCl₄ 可制得 TiCl₂:



产物 TiCl₂ 易被水和空气所氧化. 除 ScCl₂ 外,其他元素二卤化物的结构都已被测定. 如表 8.7 所示,氟化物为金红石结构,而大多数较重卤离子形成的结构为层状. 两种情况下金属均以八面体方式排列. 结构上的这种区别不难理解:金红石结构与离子型成键有关,而层状结构则涉及更多的共价成键作用. ScCl₂ 中的金属-金属键和 4d、5d 元素相关二卤化物中的 M—M 键将在节 8.9 作讨论.

表 8.7 3d 金属二卤化物的结构*

	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
F	R	R**	R**	R	R	R	R**	
Cl	L	L	R**	L	L	L	L	L
Br	L	L	L	L	L	L	L	L
I	L	L	L	L	L	L	L	L

* R 表示金红石结构,L 表示层状结构(CdI₂,CdCl₂ 或相关结构).

** 结构从理想形式发生了畸变.

引自: A. F. Wells, Structural inorganic Chemistry, Oxford University Press(1984).

许多 3d 金属能形成一氧化物(表 8.8). 它们具有离子型固体所特有的岩盐结构,但性质(第 18 章详细介绍)却表明其结构明显不同于简单的 M²⁺ O²⁻ 离子模型. 例如 TiO 显示金属性导电,而 FeO 中的 Fe 总是低于化学计量. 前 d 区一氧化物是强还原剂,例如 TiO 易被氧和水氧化, MnO 是一种方便的除氧剂,可将惰性气体中低浓度的氧降至 ppb 数量级.

表 8.8 形成 MO 化合物的 d 区金属

族	4	5	6	7	8	9	10
	Ti	V		Mn	Fe	Co	Ni
	Zr						Pd*

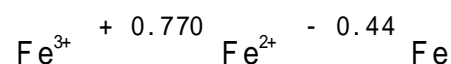
* PtS 结构 (平面正方形, 金属为四配位)。

引自: A. F. Wells, Structural inorganic Chemistry, p537, Oxford University Press (1984)。

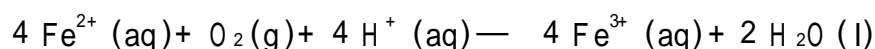
例题 8.2 判断 d 区元素氧化还原稳定性的变化趋势

题目 根据 3d 元素氧化态稳定性规律, 判断哪些 $M^{2+}(aq)$ 离子可用作还原剂, 并选择其中之一写出酸性溶液中被氧化的反应方程式。

答案 由于后 3d 元素最稳定的氧化态为 +2, 强还原剂应当是前 3d 元素的 $Ti^{2+}(aq)$ 、 $V^{2+}(aq)$ 、 $Cr^{2+}(aq)$ 、 $Fe^{2+}(aq)$ 的还原性比较弱, $Co^{2+}(aq)$ 、 $Ni^{2+}(aq)$ 、 $Cu^{2+}(aq)$ 在水中不能被氧化。Fe 的 Latimer 图



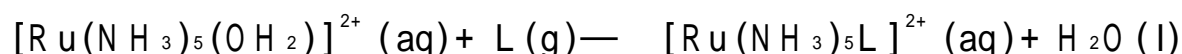
表明 Fe^{3+} 是酸性水溶液中能够实现的最高氧化态。 $Fe^{2+}(aq)$ 被氧化的反应方程式为



自测题 8.2 参考附录 2 中相关的 Latimer 图, 判断氧能将酸性溶液中的 $V^{2+}(aq)$ 氧化至哪个物种, 并指出该物种中钒的氧化态。

8.8.2 4d 和 5d 金属的 +2 氧化态

与 3d 系列不同, 只有为数不多的几种 4d 和 5d 金属形成 $M^{2+}(aq)$, 不久前表征的几种水合离子是 $[Ru(OH_2)_6]^{2+}$ 、 $[Pd(OH_2)_4]^{2+}$ 和 $[Pt(OH_2)_4]^{2+}$ 。两系列金属与 H_2O 之外的其他配体形成许多配合物, 包括非常稳定的 d^6 组态八面体配合物 (如 16) 和数目相对少得多的与大配体形成的四方锥 d^6 组态配合物 (如 17)。 $Pd()$ 和 $Pt()$ 形成许多平面正方形 d^8 组态配合物如 $[PtCl_4]^{2-}$, 节 8.10 将对它们作介绍。 NH_3 存在时用 Zn 还原 $RuCl_3 \cdot 3H_2O$ 可以制得 16 所示的 $Ru()$ 配合物, 该配合物作为起始物用于合成各种含 接受体配体 (如 CO) 的 $Ru()$ 五氨配合物:



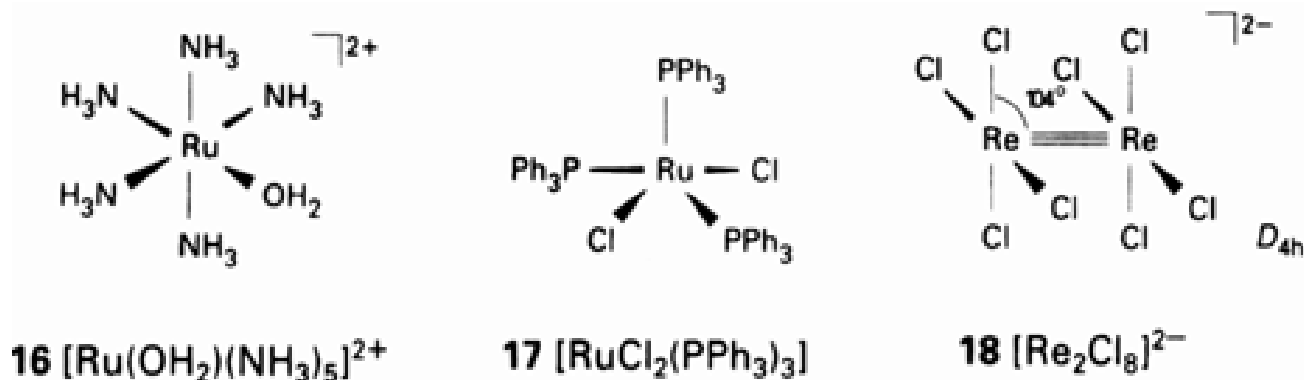
式中的 $L = CO$ 、 N_2 或 N_2O 。 Ru 和 Os 的五氨合物种是很强的 给予体, 因而能与 接受体 CO 和 N_2 形成稳定配合物。氨配位于 4d 和 5d 金属离子形成强配位场, 近似电子组态为 t_{2g}^6 。其中两条 t_{2g} 轨道上的电子具有对 $M-CO$ 键的 对称, 因而能反馈至 接受体配位体。

P. R. Hoffman and K. G. Caulton, J. Am. Chem. Soc., 97, 4221 (1975)。

t_{2g} 这个名称严格来讲只适用于 O_h 配合物, 这里使用它仅是为了讨论方便。配合物的 C_{4v} 对称群的轨道应是 b_2 和 e , 电子组态为 $b_2^2 e^4$ 。键是由 e 轨道的电子形成的。

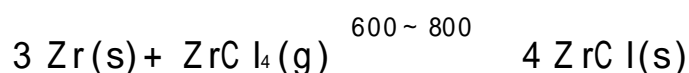
8.9 含有金属-金属键的 d 区金属化合物

低氧化态的前 d 区金属能形成含金属-金属键的物种(图 8.4), 这些簇化合物可被诸如卤素离子和烷氧基离子这样的 π -给予体配体所稳定. 这里既可能涉及分子型簇化合物内的 $M-M$ 键, 也可能涉及固态化合物中扩展的 $M-M$ 键. 如果不存在桥配体(如 18 中的 $[Re_2Cl_8]^{2-}$), 毫无疑问应当存在 $M-M$ 键. 尽管可用传统还原剂(如 H_3PO_2 或稀酸介质中的锌)还原 ReO_4^- 制备 18 所示的化合物, 但最好的还原剂则是苄基氯. 如果结构中存在桥配体, 则需通过仔细研究(例如测定键长和磁性质)才能确定金属之间是否直接成键. 第 16 章将会看到 d 区中部和后部元素形成一大批被 π -接受体配体(特别是 CO)稳定了的金属簇化物.



$M-M$ 键的强度由于大多数金属簇化物成键模式复杂而难以精确测定, 然而有证据(如化合物的稳定性、 $M-M$ 键的力常数等)表明对同一族而言其强度自上而下增大. 这一趋势可能与 d 轨道的空间伸展程度按同一方向增大的事实有关, 从而解释了为什么 4d 和 5d 金属形成的簇化物比 3d 金属多得多. 图 8.2 显示, 4d 和 5d 金属本身的 $M-M$ 键强于 3d 金属, 这种较强的作用力显然也带进了它们的化合物. 与这种事实形成对照, p 区同一族的 $E-E$ 键自上而下逐渐减弱.

并非所有前 d 区元素的簇化物都是分立的分子型簇化物, 事实上存在许多扩展的 $M-M$ 键化合物. 后一类化合物有如钪的多重链状低卤化物 Sc_7Cl_{10} (图 8.18)和 Sc_5Cl_6 以及锆的层状化合物 $ZrCl$ (图 8.19). $ZrCl$ 结构中的两层 Zr 原子处于成键距离之内, 双金属原子层夹在两个 Cl 离子层之间. 由于空气和水分存在时钪和锆的低氧化态总是转化为各自的族氧化态, 因而含金属-金属键的化合物只能在无氧无水条件下制备. $ZrCl$ 是高温下在密封的钽管中用金属锆还原四氯化锆制备的:



不同于前面叙述的扩展的金属-金属键固态化合物, 真正的簇化物往往易溶而且可在溶液中操作. 簇化物中的 π -给予体配体通常处于下述几种不同位置中的一种位置, 即末端位置(19)、桥联两个金属原子的位置(20)和桥联 3 个金属原子的位置(21). 固态簇化物分子间还可被卤素桥原子或硫族桥原子联接. 固体 $MoCl_2$ 由 Cl 桥联接的 Mo 八面体簇组成, 该化合物可在

F. A. Cotton and R. A. Walton, Multiple bonds between metal atoms, Wiley, New York (1993); M. H. Chisholm, The σ - π triple bond between molybdenum and tungsten atoms: developing the chemistry of an inorganic functional group, Angew. Chem., Int. Edn. Engl., 25, 21 (1986).

T. J. Border and R. A. Walton, Inorg. Synth., 23, 116 (1985).

NaAlCl₄ 和 AlCl₃ 混合物熔体中用金属铝于密封的玻璃管中加热还原 MoCl₅ 制备：

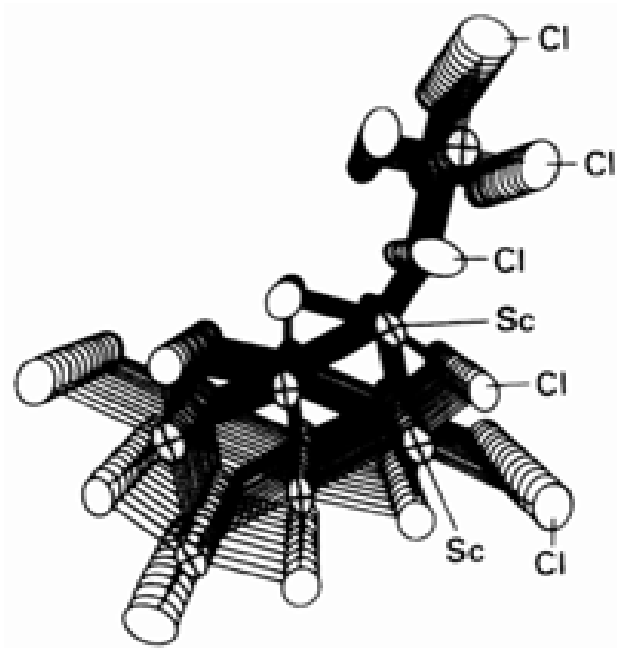
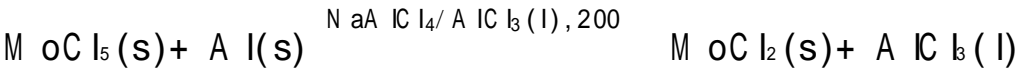


图 8.18 Sc₇Cl₁₀ 的结构. 顶部示出 Sc 原子单链而底部则示出 Sc 原子的多重链. 引自: J. D. Corbett, Acc. Chem. Res., 14, 239 (1981).

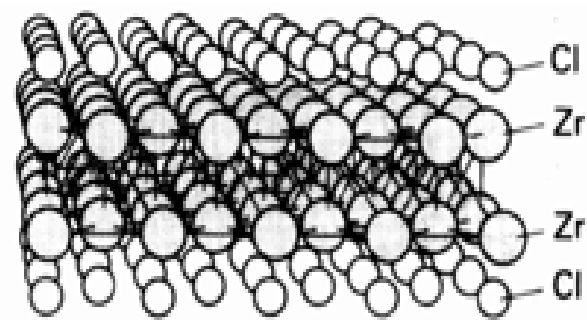
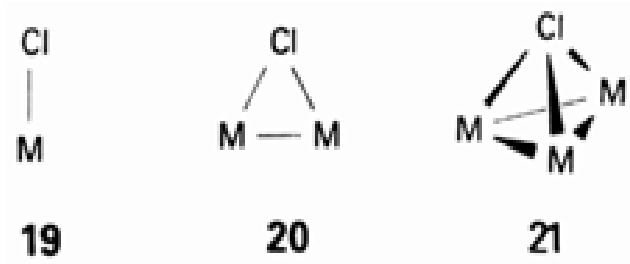


图 8.19 ZrCl 的结构. 金属原子层为类似于石墨那样的六角形网状结构.

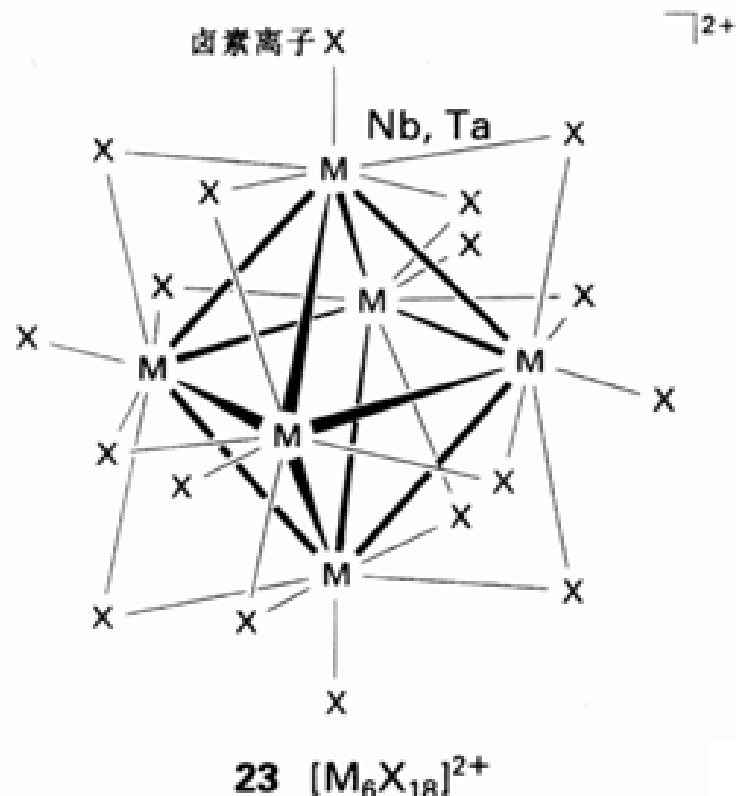
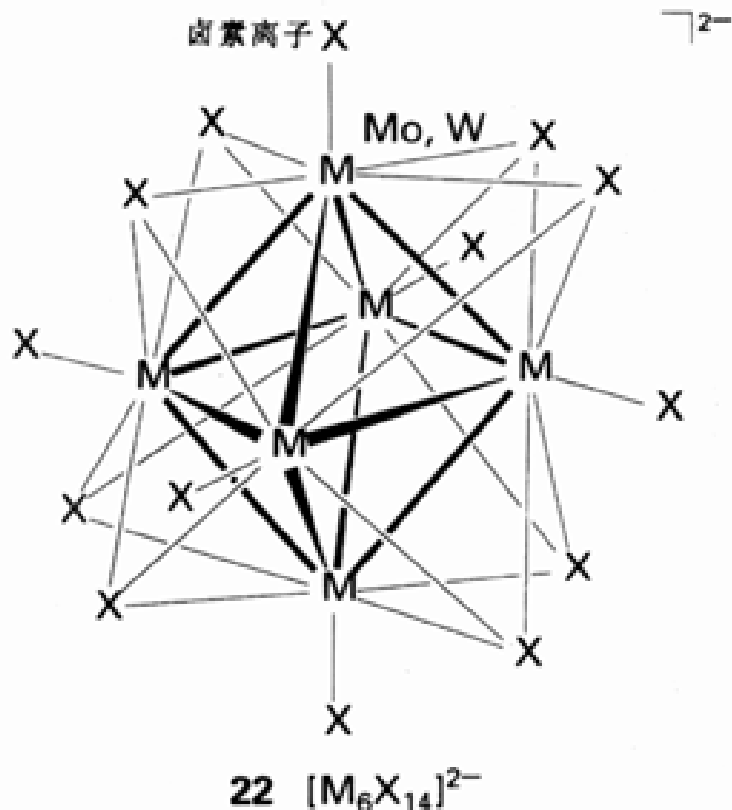


温和条件下 MoCl₂ 的抗氧化能力相当强, 经盐酸处理可得簇阴离子 [Mo₆Cl₁₄]²⁻. 该阴离子中的 Mo 原子按八面体方式排布, 每个金属原子结合一个端氯原子, 每个三角面的 3 个金属原子被一个 Cl 原子桥联(22). 这些端 Cl 原子可被其他卤素原子、烷氧基离子或膦所取代. 钨的类似化合物也存在. 钼和钨的这类化合物一旦形成, 室温下就可在空气和水中进行操作. 这种稳定性据信是由于分解过程的动力学能垒比较高. 化合物中金属氧化态为 + 2, 因而金属价电子可按下述方法计数:

$$(6 - 2) \times 6 = 24$$

这种簇化物还可发生单电子氧化还原.

第 5 族的铌和钽以及第 4 族的锆也存在类似的八面体簇化物, 具有八面体金属骨架的 [Nb₆Cl₁₂L₆]²⁺ 及钽的对应化合物含有 6 个端配体和 12 个桥联两个金属的氯原子(23). 这两个化合物中的金属价电子数为 16, 但可发生多步氧化反应. 第 4 族的一个实例是 [Zr₆Cl₁₈C]⁴⁻, 金属原子和 Cl 原子的排布方式完全相同, 而八面体中心排布了一个 C 原子, 金属价电子数为 14.



三氯化铼是由弱卤桥联接起来的 Re_3Cl_3 簇合物(图 8.20), 人们透彻地研究了以它为起始物而制备的一组三金属簇化物. 同二氯化钨一样, 固态簇化物的簇间桥可被与某些配位体之间的反应所破坏, 例如 Cl^- 与 Re_3Cl_3 反应得到分立的配离子 $[Re_3Cl_2]^{3-}$. 电中性配体(例如烷基膦)也可占据这些配位位置生成通式为 $Re_3Cl_3L_3$ 的簇化物.

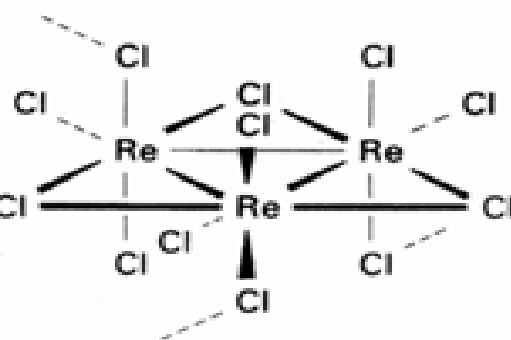
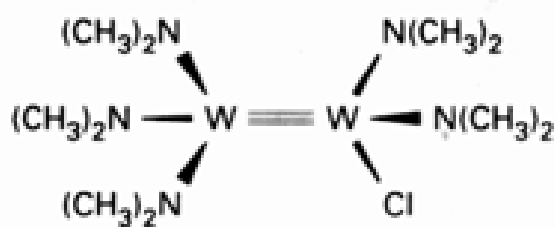
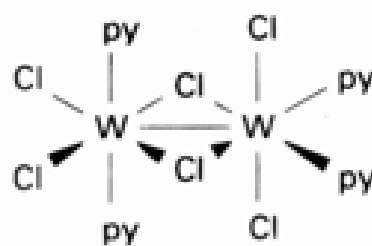


图 8.20 固态 Re_3Cl_3 的结构. 虚线表示与邻近簇分子中 Cl 原子的相互作用.

许多含 $M-M$ 键的双金属化合物也已制得, 常见结构有类乙烷结构(24)、共用一个棱边的双八面体结构(25)、共用一个三角面的双八面体结构(26)和四棱柱结构(18). 这里主要介绍最后一种结构的成键作用, 其 $M-M$ 键的键级处于 1~4 之间. 图 8.21 表明, 两个金属之间的 σ 键可能产生于各金属 d_{z^2} 轨道之间的重叠, π 键可能产生于 d_{zx} 或 d_{yz} 轨道的重叠(也可能形成两个这样的 π 键), 而 δ 键则可能产生于两个不同金属原子上两个面对面 d_{xy} 轨道的重叠(留下的 $d_{x^2-y^2}$ 轨道用于形成 $M-L$ 键). 如果全部成键轨道被占据(图 8.22), 则形成电子组态为 $\uparrow^2 \uparrow^4 \uparrow^2$ 的 $\equiv M$ 四重键. 形成四重键的证据来自下述实验事实: $[Re_2Cl_8]^{2-}$ 具有一种被 Cl 配体遮蔽起来的排列方式, 这从空间角度是不利的. 钨() 的醋酸盐也是四重键化合物(27), 可通过加热钨(0)化合物 $Mo(CO)_6$ 与醋酸的反应来制备:



24 $[((CH_3)_2N)_3WWCl(N(CH_3)_2)_2]$



25 $[W_2(py)_4Cl_6]$

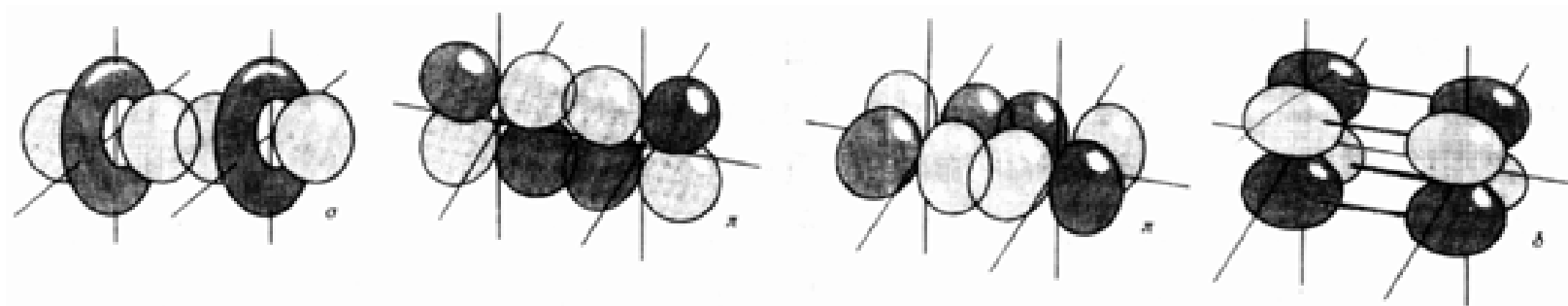
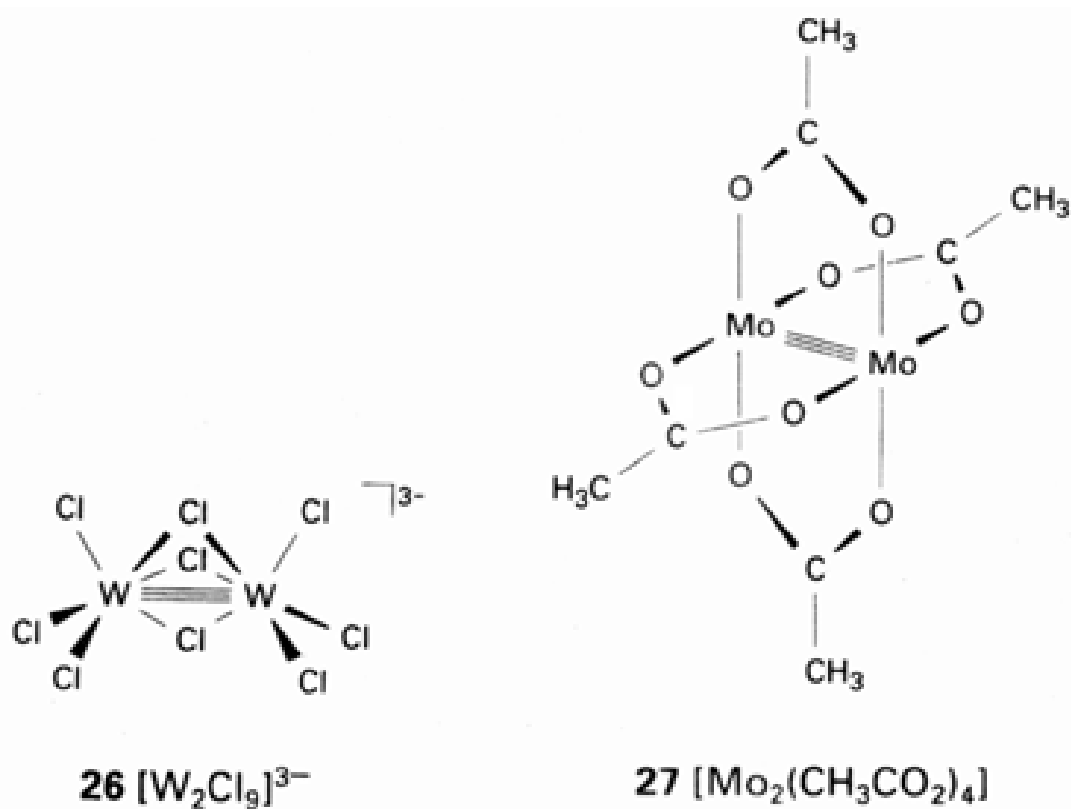
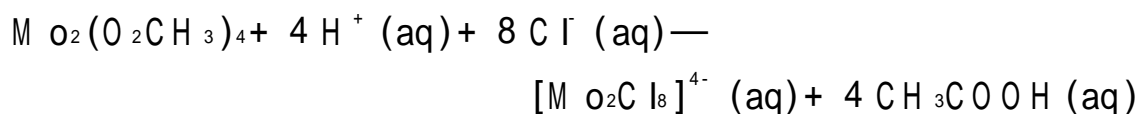


图 8.21 处于 z 轴上的两个 d 区金属之间的 σ 、 π 和 δ 相互作用,图上只示出成键结合。



该化合物可用作制备其他 Mo—Mo 化合物的优良的起始物,例如低于室温的条件下与浓盐酸反应制备含四重键的氯配合物:



如表 8.9 所示, σ 和 π^* 轨道全被占据的情况下得到四棱柱 M—M 三重键体系.这种配合物的数目多于四重键配合物.由于 δ 键很弱,三重键键长往往与四重键相近.许多三重键体系也含桥配体(表 8.9),表中的形式键级 3.5 表明只有 1 个电子占据 δ 或 δ^* 轨道.一旦 σ 和 π^* 轨道被填满,后续电子将填入两个能量较高的 δ 轨道从而导致键级从 2.5 降至 1.

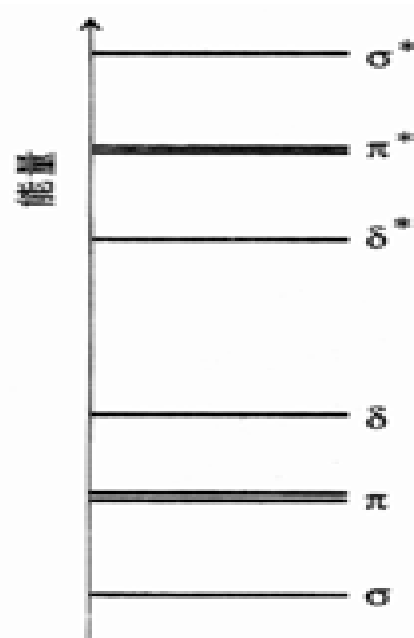
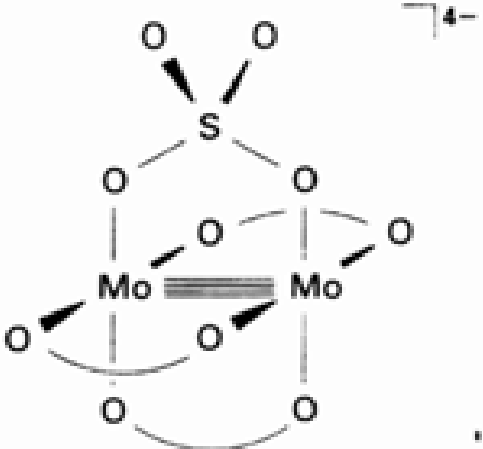
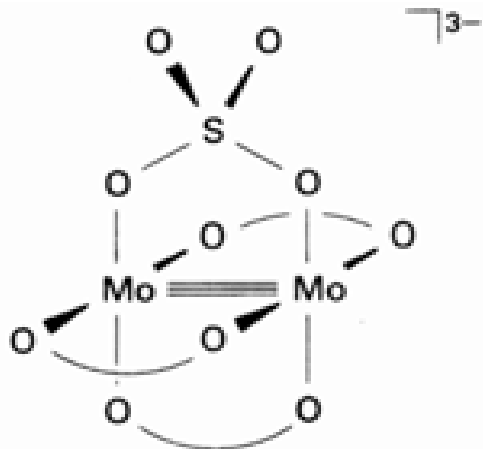
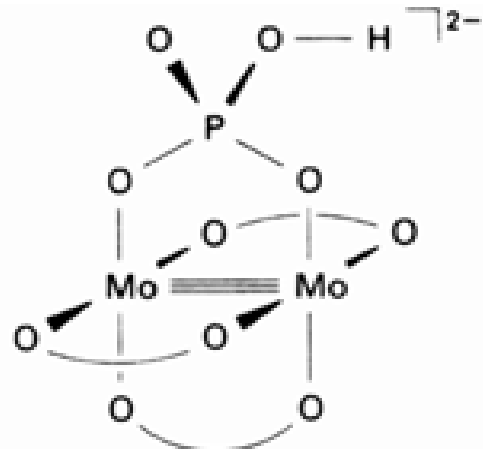
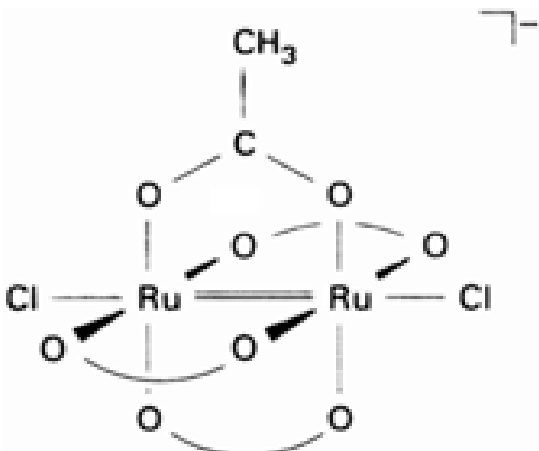
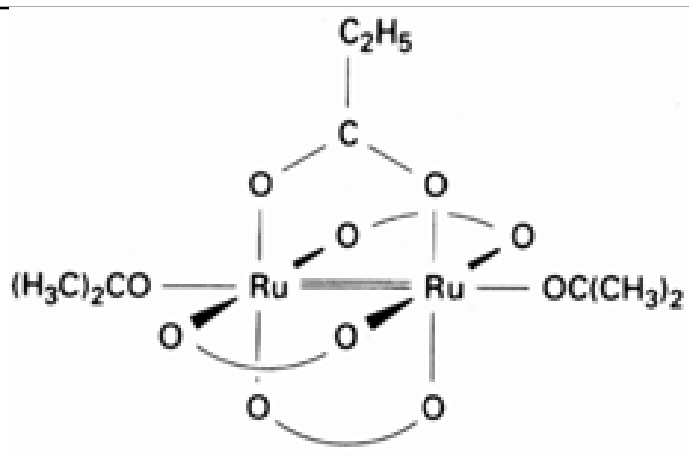
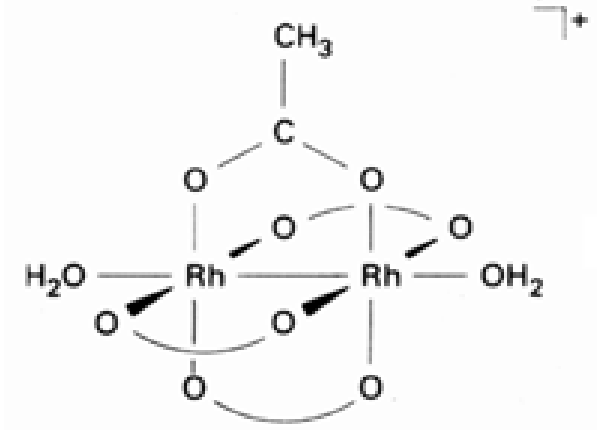
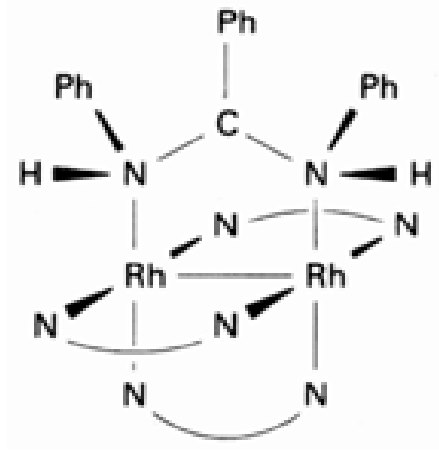


图 8.22 四方棱柱双金属簇化物中 M—M 相互作用的分子轨道能级近似图

表 8.9 含金属-金属键的四棱柱配合物举例

配合物*	电子组态	键级	M - M 键长 /
	2 4 2	4	2.11
	2 4 1	3.5	2.17
	2 4 2 * 2	3	2.22
	2 4 2 . * 2	2.5	2.27

配合物*	电子组态	键级	M - M 键长 /
	2 4 2 * 2 * 2	2	2.26
	2 4 2 * 2 * 3	1.5	2.32
	2 4 2 * 2 * 4	1	2.39

引自: F. A. Cotton and G. Wilkinson, Advanced inorganic chemistry, Wiley, New York (1988) and F. A. Cotton, Chem. Soc. Rev., 12, 35 (1983).

* 如果存在多重桥配体,图上只表示出其中的一个。

像 C—C 重键一样, M—M 重键也是反应的活性中心.但后一类化合物的反应产物比前一类更显示出结构多样性,例如:

参阅综述: Reactivity of metal-metal bonds (ed. M. H. Chisholm), ACS Symposium Series 155, American Chemical Society, Washington, DC (1981); R. E. McCarley, T. R. Ryan, and C. M. C. Torardi, p.41; R. A. Walton, p.207; M. D. Curtis, L. Messerle, N. A. Fotinus, and R. G. Gerlach, p.221; and A. F. Dyke, S. R. Finnimore, S. A. R. Knox, P. J. Naish, A. G. O'Brien, G. H. Riding, and G. E. Taylor, p.259.



式中 Cp 为环戊二烯基 (C_5H_5)。HI 在反应中跨三重键两端加合,但 H 和 I 都桥联着金属原子。这种结果不同于 HX 对炔烃的加合,后一种情况下反应产物为取代烯烃。上述反应产物中含有一个 $\text{M}-\text{H}-\text{M}$ 3c-2e 键(节 2.7),I 原子通过两个传统的 2c-2e 键键合两个 Mo 原子。

由 $\text{M}-\text{M}$ 重键建造较大的金属簇化物也是可能的,例如 $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4]$ 与 $\text{Mo}-\text{Mo}$ 三重键加合时失去两个 PPh_3 配体得到一种三金属簇化物:



例题 8.3 判断金属卤化物可能存在的结构

题目 列出 d 区金属卤化物的主要结构类型,并判断下列卤化物的结构可能属于哪一种?

(a) MnF_2 , (b) WCl_2 , (c) RuF_6 , (d) FeI_2

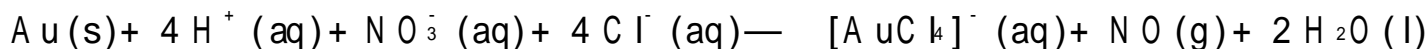
答案 3d 金属的二氟化物具有 AB_2 型离子化合物所特有的金红石结构(MnF_2);较重的卤化物通常为层状(FeI_2);前 4d、5d 金属低氧化态氯化物、溴化物和碘化物含有金属-金属键(WCl_2 的结构可归入这一类,事实上其中含有一个 W_6 簇);过渡金属的六卤化物通常为分子型化合物(RuF_6)。

自测题 8.3 描述 Re_3Cl_9 溶于含 PPh_3 的溶剂中形成的化合物可能具有的结构。

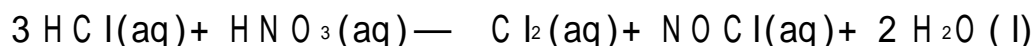
8.10 贵金属

d 区右部金属具有抗氧化性能,其中以 Ag、Au 和 4d、5d 系列的第 8~10 族金属最特征(图 8.23)。后面一组金属因共存于原生铂矿而被称之为铂系金属。考虑到传统用途,铜、银、金又被称之为制币金属。金在自然界以单质存在,银、金和铂系金属也可从电解精炼铜的过程中获得。单一贵金属尽管是在同一过程中提取的,但价格差异甚大。这是因为各自的耗量与丰度不成正比。铑不但广泛用于工业催化过程,而且用于汽车尾气催化转化器(第 17 章),因而成为迄今为止该组金属中价格最高的金属。铑和钯在自然界的丰度接近,但前者的价格比后者(催化过程中的用途不如铑)约高出 40 倍。

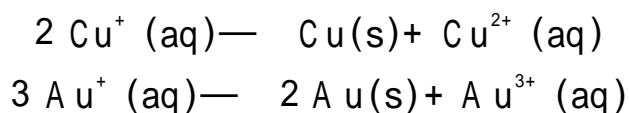
铜、银、金在标准条件下不易被 H^+ 离子氧化,正是由于不活泼性才被(与铂一起)用作珠宝和饰物。能使金和铂氧化的一种古老而有效的试剂叫王水,它是浓盐酸与浓硝酸的 3:1 混合物。王水对金、铂的溶解基于两种功能: NO_3^- 离子提供强氧化力,而 Cl^- 离子则是个配位试剂。总反应为



Cl_2 和 NOCl 被看作溶液中的活性物种,它们是经由下列反应产生的:



第 11 族金属的氧化态变化没有规律. 最常见的铜氧化态为+ 1 和+ 2, 有代表性的银氧化态为+ 1, 对金而言却为+ 1 和+ 3. 简单水合离子 $\text{Cu}^+(\text{aq})$ 和 $\text{Au}^+(\text{aq})$ 在水溶液中发生歧化:



$\text{Cu}(\text{I})$ 、 $\text{Ag}(\text{I})$ 、 $\text{Au}(\text{I})$ 的配合物往往具有线形结构, 例如水溶液中形成的 $[\text{H}_3\text{N Ag NH}_3]^+$. $[\text{X Ag X}]^-$ 的线形结构已为 X 射线晶体衍射所证实. 当今人们多用外层 ns、np 和 $(n-1)d$ 轨道能量的相似性解释这种线形配位现象, 上述能量相近的轨道有利于形成共线的 d_{sp} 杂化 (图 8.24).

7	8	9	10	11	12	Al
Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga
Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In
Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl

铂系金属

制币金属

图 8.23 铂系金属和制币金属在周期表中的位置

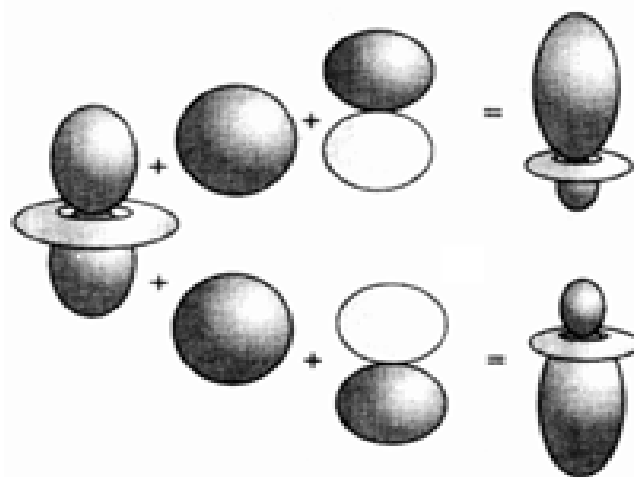
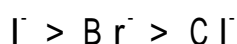


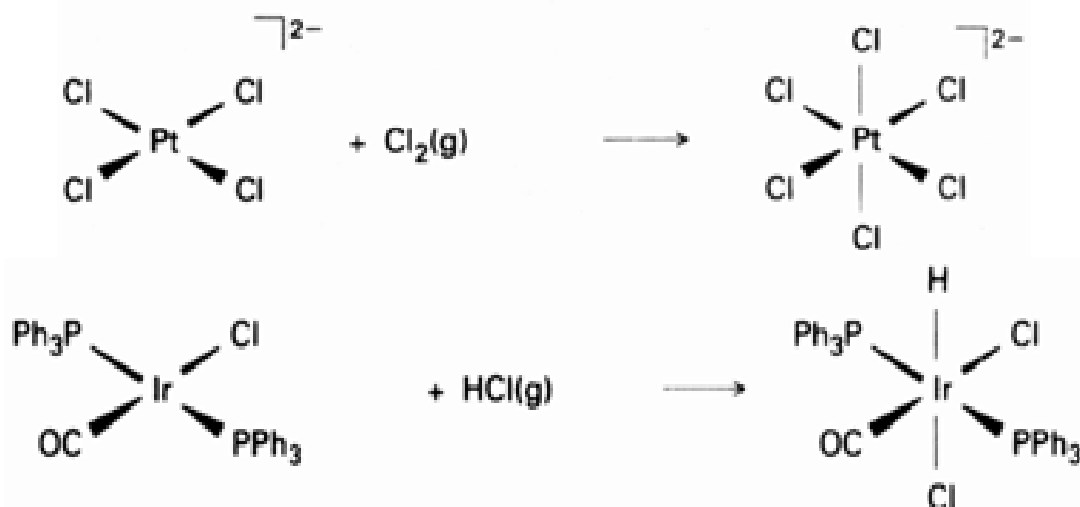
图 8.24 s、 p_z 和 d_{z^2} 轨道之间的杂化. 这里选取的相可得到用于形成强键的一对共线轨道.

Cu^+ 、 Ag^+ 、 Au^+ 离子划归软酸 (之所以较软的另一原因是离子的最高占有轨道与最低未占轨道间的能量差相对比较小), 这一事实可由它们各自对卤素离子亲合力的顺序做说明. 这种顺序是:



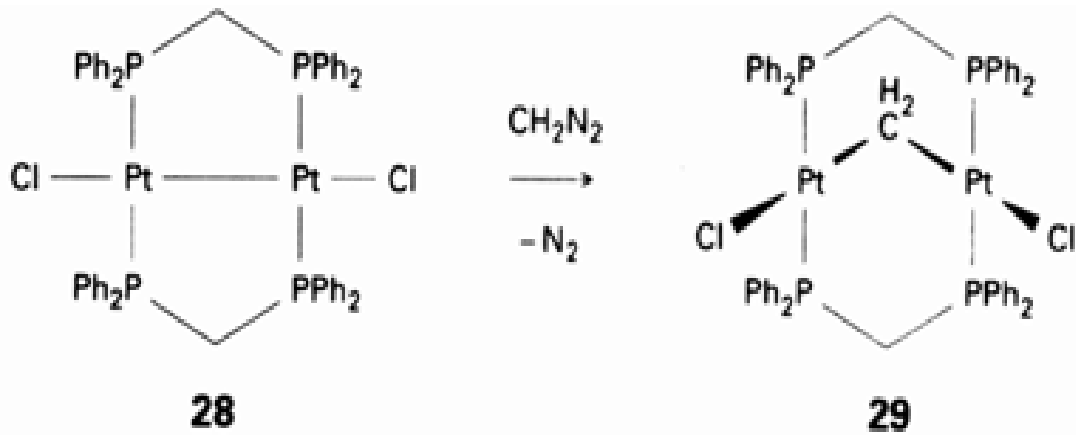
配合物的形成 (例如形成 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ 和 $[\text{AgI}_2]^-$) 提供了稳定水溶液中 + 1 氧化态的一种方法. $\text{Cu}(\text{I})$ 、 $\text{Ag}(\text{I})$ 、 $\text{Au}(\text{I})$ 也存在许多四面体配合物.

d^8 组态的铂系金属和金 (如 $\text{Rh}(\quad)$ 、 $\text{Ir}(\quad)$ 、 $\text{Pd}(\quad)$ 、 $\text{Pt}(\quad)$ 和 $\text{Au}(\quad)$) 常形成平面四方形配合物 (例如 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$). 这些配合物的特征反应是配位体取代反应 (节 6.8) 和氧化加成反应, $\text{Au}(\quad)$ 配合物不发生最后一类反应. 氧化加成反应中配体 $\text{X}-\text{Y}$ 发生断裂, 所得的 X 和 Y 分别占据一个配位位置产生六配位配合物:



叫做“氧化加成”是由于非金属物种 $\text{X}-\text{Y}$ 的加合导致中心原子的形式氧化态增高, 上述两例

中 Pt()和 Ir()的氧化态分别升至 Pt()和 Ir().由于与金属原子相接的非金属原子指定为负氧化态, H₂、HCl 或 CH₃I 的加合都将导致金属原子氧化态增加 2. 铂系金属配合物的催化反应机理中常常涉及这类反应(节 17.3), 铂与有机配体配合物的性质将在第 16 章作讨论. 实验发现了一些有趣的 Pt()和 Pd()配合物, 其中以 M—M 形式键合着的两个金属原子被膦配体所桥联(28). 这些化合物能发生二电子配体插入 M—M 键的反应:



该例中 CH₂ 基团插入 M—M 键得到化合物 29, 后者非正式地称做“ A - 骨架配合物 ”, 两个平面四方 Pt()基团不但通过膦配体而且也通过 CH₂ 相桥联.

8.11 金属硫化物和硫配合物

硫较氧软而且电负性也较低, 因此氧化态变化范围较大而且对 d 区右部的软金属有较强的亲合力. 例如在 H₂S 和 NH₃(用于调节 pH 值)的水溶液中加入 Zn²⁺ (aq)得到 ZnS 沉淀, 而加入 Sc³⁺ (aq)则得 Sc(OH)₃ 沉淀. 由于软金属(如 Ag⁺)硫化物中贡献给晶格焓的共价结合力在水中难以被克服, 这些硫化物在水中通常难溶解. 硫的另一显著特征是倾向形成链离子, 与碱金属形成多种含 S_n²⁻ 离子的化合物. 链长较短的多硫离子可用作 d 区金属离子的螯合剂.

8.11.1 一硫化物

与 MO 相似, d 区中以 3d 元素形成的 MS 化合物最常见(表 8.10); 不同的是, 大多数 MS 具有砷化镍结构(图 4.16). 一氧化物中较硬的阴、阳离子之间的离子性结合有利于形成岩盐结构, 而一硫化物中较软的阴、阳离子更多的共价性结合有利于形成砷化镍结构. 同时, 砷化镍结构的 MS 中总是存在一定程度的 M—M 成键作用, 相应的 M—M 距离也较短.

表 8.10 d 区 MS 化合物的结构*

族	4	5	6	7	8	9	10
	Ti ^{***}	V ^{**}		Mn [#]	Fe ^{**}	Co ^{**}	Ni ^{**}
	Zr [#]	Nb ^{**}					

* 表中未给出第 6 族的一硫化物; 某些较重金属的一硫化物结构较复杂.
* * 砷化镍结构
岩盐结构; 但 MnS 有两种多晶, 除岩盐结构外还有纤锌矿结构.
引自: A. F. Wells, Structural inorganic chemistry, p752, Oxford University Press(1984).

8.11.2 二硫化物

d 区金属的二硫化物分为两大类(表 8.11). 一类为具有 CdI_2 或 MoS_2 结构的层状化合物, 另一类为含分立的 S_2^{2-} 离子的化合物.

表 8.11 d 区 MS_2 化合物的结构*

族	4	5	6	7	8	9	10	11
	Ti [#]			Mn	Fe	Co	Ni	Cu
	Zr [#]	Nb [#]	Mo [#]		Ru	Rh		
	Hf [#]	Ta [#]	W [#]	Re [#]	Os	Ir	Pt [#]	

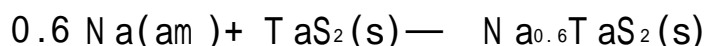
* 不形成二硫化物的元素和形成复杂结构二硫化物的元素未给出.

层状结构; 未标该符号者为黄铁矿或白铁矿结构.

引自: A. F. Wells, Structural inorganic chemistry, p757, Oxford University Press(1984).

层状二硫化物结构中存在一种夹心式板层(两层硫离子中间夹一层金属原子), 这种板层在晶体中上下堆积使一个板层的硫离子层与另一个板层的硫离子层相邻(图 8.25). 这种结构显然不符合简单的离子模型, 它是较软的硫离子与 d 区金属阳离子共价成键的一种标志. 层状结构中的金属离子周围排布了 6 个 S 原子, 有些情况下具有八面体配位环境(例如 PtS_2), 另一些情况下则具有三棱柱配位环境(例如 MoS_2). S—S 之间的成键(表现为每个板层内部 S—S 之间距离较短)有利于形成层状 MoS_2 结构. 许多化合物出现的三棱柱结构明显不同于金属配合物, 后一种情况以配位体的八面体排列方式最常见.

有些层状金属硫化物容易发生嵌入反应, 即离子或分子插入相邻的硫离子层之间. 这类过程往往伴随着氧化还原:



反应中钠溶于液氨(节 8.5)放出一个电子进入 TaS_2 的空带, Na^+ 离子蠕行至两层硫离子之间的位置. 石墨(节 11.5)、各种 d 区金属氧化物和硫化物(节 18.7)也发生类似的嵌入反应. 锂与 TiS_2 之间的嵌入反应已被用于研究制造重量轻的汽车电池; 由于固态反应不涉及明显的结构变化, 使得这种电池易于反复充电.

含有分立 S_2^{2-} 离子的化合物具有黄铁矿(图 8.26)或白铁矿结构. 金属硫化物中形式上的 S_2^{2-} 离子的稳定性比过氧化物中 O_2^{2-} 离子的稳定性大得多, 含有 S_2^{2-} 离子的硫化物也比过氧化物多得多.

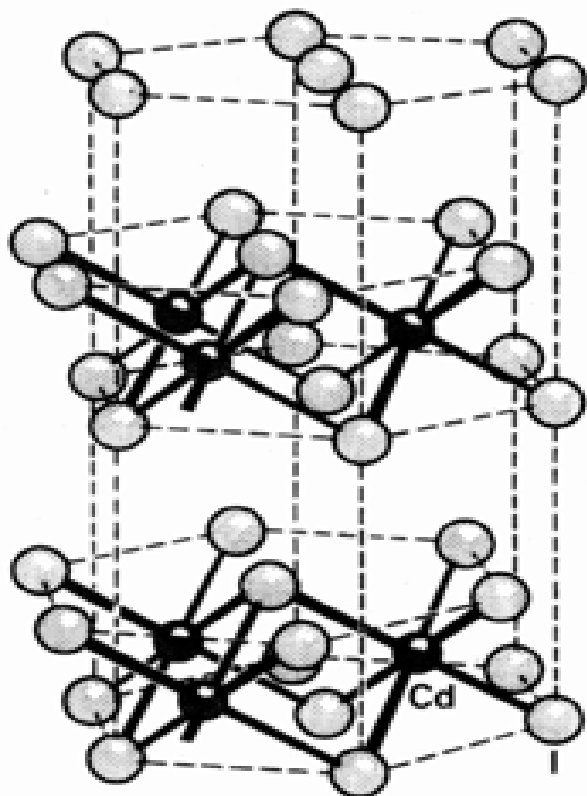


图 8.25 CdI_2 的结构.许多二硫化物都采取这种结构,硫化物结构中具有相互为邻的 S^{2-} 层,其层间不存在金属离子层.

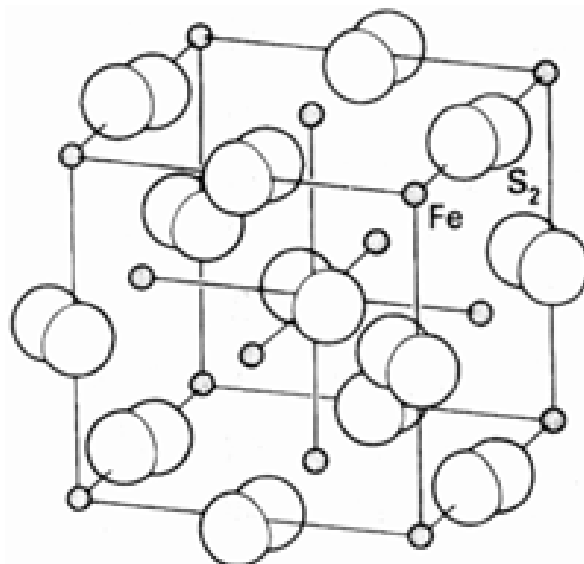


图 8.26 黄铁矿(FeS_2)的结构

例题 8.4 比较两种不同的 d 区金属二硫化物的结构

题目 比较 MoS_2 和 FeS_2 的结构,并用金属离子氧化态对它们的存在作解释.

答案 首先需要判断金属是否可能以 +4 氧化态存在.如果回答是肯定的,两个硫原子将以 S^{2-} 离子存在.如果不易实现 +4 氧化态,金属则可能以 +2 氧化态存在,硫原子为 S—S 键合的 S_2^{2-} 物种.由于 S^{2-} 是个中等强度的还原剂,因而只能与不易被还原的那种氧化态的金属离子相结合.与许多 d 区第 5、6 周期金属一样,钼容易还原为 $\text{Mo}(\text{II})$.因此 $\text{Mo}(\text{II})$ 可与 S^{2-} 离子共存. $\text{Mo}(\text{II})$ 的硫化物(MoS_2)具有典型的金属二硫化物的结构.铁容易氧化至 $\text{Fe}(\text{III})$ 而不是 $\text{Fe}(\text{II})$,因此 $\text{Fe}(\text{II})$ 不能与 S^{2-} 离子共存.化合物可能含 $\text{Fe}(\text{III})$ 和 S_2^{2-} 离子.组成为 FeS_2 的矿物叫黄铁矿,其俗名叫作“愚人金”.俗名表达了它那容易产生误导的色彩.

自测题 8.4 $\text{Mo}(\text{II})$ 硫化物是良好润滑剂,试作出合理解释.

8.11.3 硫配合物

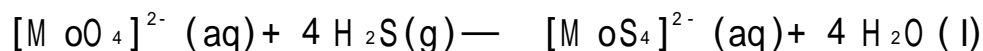
硫的配位化学明显不同于氧,其差别很大程度上与硫原子的成链能力以及选择配位于氧化性不强的中心金属的性质有关.由于发现了 Fe-S 簇配合物存在于电子转移酶和固氮酶结构中(节 19.8),导致这类簇配合物的研究近些年出现非常活跃的局面.图 6.5 曾给出模型化合物 $[\text{Fe}_4\text{S}_4(\text{SR})_4]^{2-}$ 的结构,该化合物不难由几种简单起始物在排除空气的条件下制备:



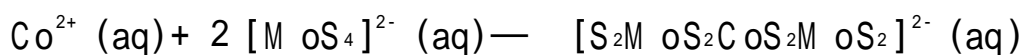
许多不同的 R 基团都能以很高的产率实现这一反应,这一事实表明 $4\text{Fe}-4\text{S}$ 笼结构在热力学上较其他各种可能的结构更稳定. HS^- 为笼提供了硫离子配体, RS^- 离子既是配位体又是还原

剂,而 CH_3O^- 离子的作用相当于碱.立方簇骨架中的 Fe 和 S 原子在顶角位置相间排列,因此一个 S 原子桥联着 3 个 Fe 原子.每个 Fe 原子上键合一个端基 RS^- .即使发生单电子还原反应生成 $[\text{Fe}_4\text{S}_4(\text{SR})_4]^{3-}$,簇化物仍是完整的.在电子转移蛋白(铁氧还蛋白)发生的氧化还原反应中涉及类似的簇化物.

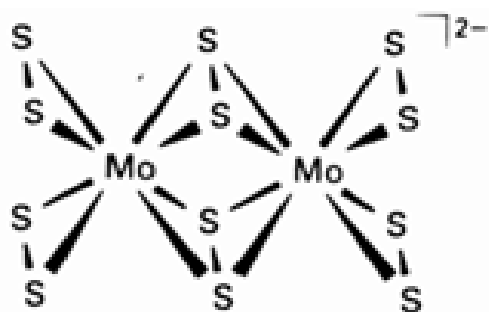
简单的硫代金属酸根配合物如 $[\text{MoS}_4]^{2-}$ 可由 H_2S 气体通过钼酸盐的强碱性溶液合成:



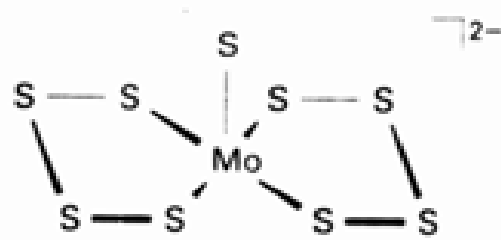
$[\text{WO}_4]^{2-}$ 也存在类似反应.这些四硫代金属酸根阴离子是合成含更多金属原子配合物的基本单元,例如它们可配位于许多二价金属离子如 Co^{2+} 离子和 Zn^{2+} 离子:



元素硫加于 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 溶液而形成的多硫离子(如 S_2^{2-} 和 S_3^{2-})也可用作配位体.例如在 $[\text{Mo}_2(\text{S}_2)_6]^{2-}$ (30)中含有旁侧配位的 S_2^{2-} 配位体,通过多硫化铵与 $[\text{MoO}_4]^{2-}$ 的反应可以制得这个化合物.原子数更多的多硫离子与金属原子配位形成螯环,例如 $[\text{MoS}(\text{S}_4)_2]^{2-}$ (31)中即含有 S_4 螯合配位体.



30 $[\text{Mo}_2(\text{S}_2)_6]^{2-}$



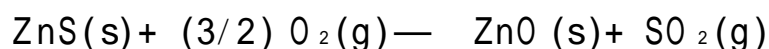
31 $[\text{MoS}(\text{S}_4)_2]^{2-}$

第 12 族元素

第 12 族金属氧化态的稳定性变化趋势明显不同于其他 d 区金属,d 区金属元素抗氧化能力自左向右逐渐增大的趋势在第 12 族突然消失.下面将会看到,该族金属较易被氧化的事实与 d 区尾部 d 轨道能量骤然下降有关.

8.12 存在和提取

锌是第 12 族中丰度最大的元素,在地壳中的分布排第 23 位(紧排在 Cu 之前).镉和汞的丰度低得多,其分布甚至低于大多数镧系元素.它们在自然界主要以硫化物矿存在,其中锌和镉往往共存(表 8.12).硫化锌在空气中焙烧得锌的氧化物,



接着在鼓风炉中用碳还原 ZnO .与图 7.4 中氧化铁的还原过程相似, ZnO 主要在炉里高温区被 CO 所还原.如果镉和锌共存,则先将硫化物矿在空气中焙烧得到金属硫酸盐和氧化物的混合物,接着将混合物溶于 H_2SO_4 再还原. Cd^{2+} 与 Zn^{2+} 的分离基于前者较易被还原.

汞以亮红色矿物辰砂(HgS)存在于自然界,艺术家一度曾以其为颜料(由于汞的毒性,目前

不再有这一用途).用空气焙烧硫化物的方法提取元素汞.

表 8.12 第 12 族金属的存在和提取方法

金属	主 要 矿 物	提 取 方 法
锌	闪 锌 矿 ,ZnS	$\text{ZnS} + (3/2) \text{O}_2 \longrightarrow \text{ZnO} + \text{SO}_2$ $2 \text{ZnO} + \text{C} \longrightarrow 2 \text{Zn} + \text{CO}_2$
镉	以痕量存在于锌矿中	
汞	辰 砂 ,HgS	$\text{HgS} + \text{O}_2 \longrightarrow \text{Hg} + \text{SO}_2$

8.13 氧化还原反应

标准还原电位表明锌和镉较之它们的第 11 族邻居(铜和银)容易氧化得多, Zn^{2+} (- 0.76V) 和 Cd^{2+} (- 0.40 V) 的数值远低于 Cu^{2+} (+ 0.34 V) 和 Ag^+ (+ 0.80 V).从热力学角度考虑,产生两族之间这种差别的第一位原因是第 12 族元素的升华焓比较低(例如 Cu 的升华焓为 338 kJ mol^{-1} ,而 Zn 仅为 131 kJ mol^{-1} ,见图 8.2),一定程度上也由于该族元素较低的电离焓.

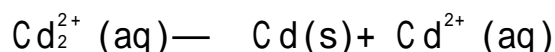
由第 11 族至第 12 族升华焓的下降也反映出 M—M 键强度的减弱,多种证据显示后一族较弱的 M—M 键是由 d 轨道对成键作用贡献较少引起的.第 12 族元素之后 d 轨道能量的下降示于图 1.23.

与其他 d 区元素的另一差别是,第 4 周期的锌与同族较重两种元素(Cd 和 Hg)相比化学性质的差别更大些.例如汞的电正性比锌和镉低得多,它也是唯一能以+ 1 氧化态(Hg_2^{2+} 离子)在水溶液中存在的元素.由于这种稳定性, Hg_2^{2+} 物种较相应的 Zn_2^{2+} 和 Cd_2^{2+} 物种重要得多.

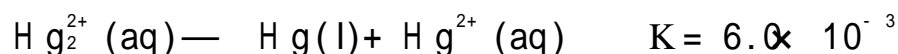
$\text{Hg}(\text{I})$ 以双核阳离子(Hg_2^{2+})形式存在的证据(包括化学的、谱学的和 X 射线结构的证据)最早提供了含金属-金属键物种的实例. Cd_2^{2+} 物种的发现(在 $\text{Cd}_2[\text{AlCl}_4]_2$ 中)晚得多,人们也已从金属锌与熔融 ZnCl_2 的反应中发现了形成 Zn_2^{2+} 物种的光谱证据. Cd_2^{2+} 的化合物 $\text{Cd}_2[\text{AlCl}_4]_2$ 已经被表征,它的存在似乎与大阴离子(AlCl_4^-)有助于稳定大阳离子(Cd_2^{2+})的事实有关(节 4.8). Cd_2^{2+} 化合物的合成要在非水的熔盐介质中进行:



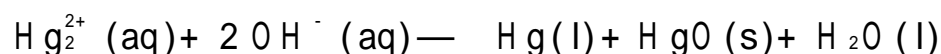
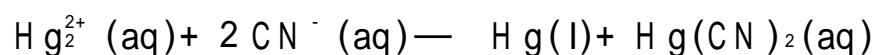
水溶液中的 $\text{Cd}(\text{I})$ 易歧化:



该反应的驱动力来自 Cd^{2+} 离子较高的水合焓. $\text{Hg}(\text{I})$ 与 $\text{Cd}(\text{I})$ 的差别仅在于歧化反应进行的程度,前者的歧化反应程度低得足以测得平衡常数:



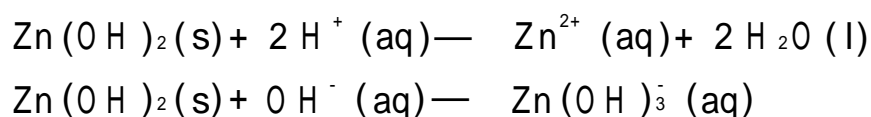
加入配位试剂或沉淀剂可使上述反应右移.例如加入 CN^- 得到稳定的 $\text{Hg}(\text{I})$ 配合物,而加入 OH^- 则生成 HgO :



8.14 配位化学

Hg()形成某些二配位线形配合物,例如Hg(CN)₂、Hg(CH₃)₂和固体HgO中的O - Hg - O. 锌和镉通常显示较高配位数4和6,一个重要例外是它们与Hg()一样也形成线形烷基化合物M(CH₃)₂(节10.8).ZnO中的Zn为四面体配位,而CdO中的Cd则为八面体配位(岩盐结构). Zn²⁺与Cu⁺以及Cd²⁺与Ag⁺相比表现出两个明显特征:两对中的前一物种线形配位的能力较小,而且也是更硬的酸.对这一事实作出的解释是:第12族元素的满d轨道与空s和p轨道之间的能量差比第11族大得多(节1.7).

图5.6显示出低氧化态第4周期过渡元素自左至右逐渐显两性,这里我们发现第12族的锌就是两性的:



Cd(OH)₂也可与OH⁻起反应,但只有较高浓度的碱才能使其溶解.Hg()的氢氧化物不显两性.

闭合的亚层电子组态(d¹⁰)使水溶液中的Zn²⁺、Cd²⁺、Hg²⁺离子为无色,然而它们形成的某些较重的卤化物和硫(属)化物有颜色.例如ZnCl₂和ZnI₂为无色,Cd和Hg只有氯化物为无色,CdI₂为黄色,HgI₂的两种多晶分别为黄色和红色.重卤化物的形成使电荷转移能由光谱的紫外区(无色物质的区域)向可见区移动.由电荷转移跃迁而产生颜色的化合物在实际应用中十分重要(作颜料),因为这种跃迁产生的吸收较d - d跃迁强得多.

p 区金属

为了与其他金属元素的化学性质作对照,本章只讨论铝、镓、铟、铊、锡、铅、铋等p区元素的氧化还原稳定性和配位化学的某些问题.关于这些元素与p区非金属元素的关系安排在第11和12章作介绍.

与d区元素不同的一条规律是:

较重的p区元素有利于形成低氧化态.

第13/ 族金属元素的这种变化趋势见图8.27(a),容易达到最高氧化态的是镓而非铊.铊的稳定氧化态(+1)较族氧化态(+3)低2,第14/ 族(图8.27(b))和第15/ 族重元素也出现同样情况.节1.10曾以其为例说明惰性电子对效应.本书第一次介绍惰性电子对效应时曾提醒读者注意:这种效应不能简单地作解释.也许最好将其归因于p区重元素形成M—X键的键焓比较低,可能还与将其氧化至低氧化态比氧化至高氧化态所需的能量较低的事实有关.该能量需要由形成离子键或共价键的过程提供,如果对某一元素的成键作用比较弱,就难以实现高氧化态.

Tl、Pb、Bi最常见的氧化态分别为+1、+2和+3,他们的族氧化态(+3、+4和+5)化合物容易被还原.p区重元素族氧化态表现的强氧化性也反映在族氧化态二元化合物的数目比较少.例如Tl()卤化物TlX₃中的X只能是F或Cl或Br,而TlI₃则是Tl⁺阳离子与I₃⁻阴离子的化合物.又如PbF₄可稳定存在,PbCl₄在高于室温的条件下不稳定,迄今为止尚未制得PbBr₄和PbI₄.

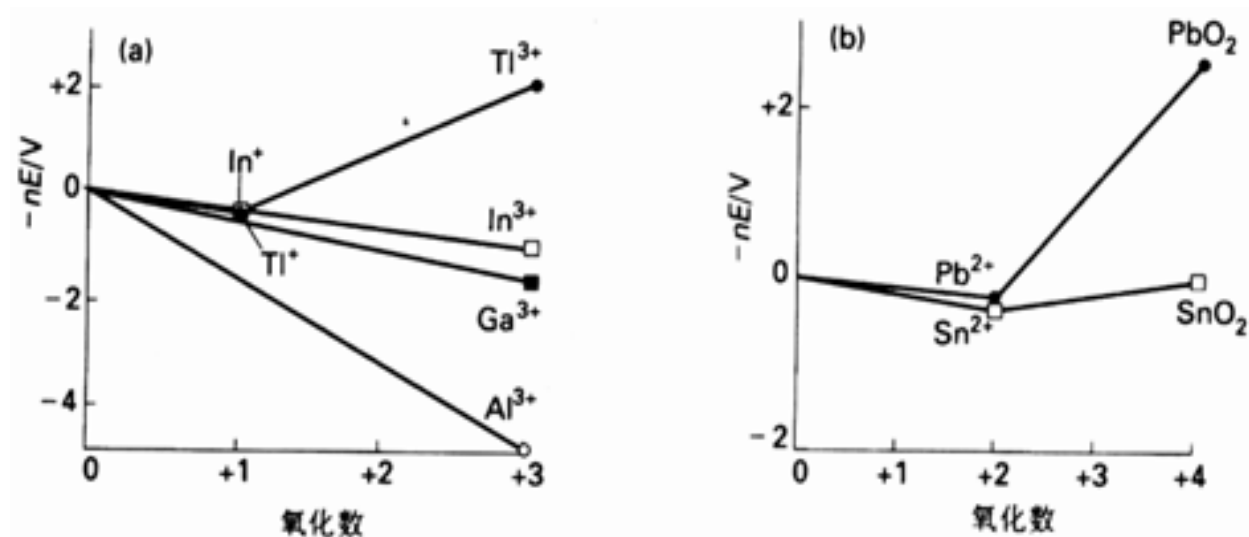


图 8.27 前 p 区金属在酸性溶液中的 Frost 图：(a) 第 13/ 族金属；(b) 第 14/ 族金属

8.15 存在和提取

p 区金属在地壳中的丰度从铝(所有元素中居第 3 位,仅低于氧和硅)至铋(具有稳定同位素的元素中最重的)变化范围甚大. 镓的丰度高于锂、硼、铅及其他许多熟悉的元素,但由于分散存在于含铝和含铁矿物中难以提取而导致价格比较高. 提取困难的原因还在于 $G a^{3+}$ 的半径和酸碱特性特征与 $A l^{3+}$ 和 $F e^{3+}$ 相似,从而造成三元素化学性质的相似性. 有关元素的提取方法归纳在表 8.13,较轻的、电正性较高的金属铝和镓由氧化物提取. 铝的高温电解过程能耗甚高(节 7.1),但由于铝土矿资源丰富以及大规模电解生产的经济效益,因而价格并不高.

表 8.13 第 13/ - 第 15/ 族重要金属的存在和提取方法

金属	主要矿物	提取方法
铝	铝土矿, $A l_2 O_3 \cdot x H_2 O$	电解(霍尔法)
镓	以痕量存在于铝矿和锌矿中	
锡	锡石, $S n O_2$	$S n O_2 + C \rightarrow S n + C O_2$
铅	方铅矿, $P b S$	$P b S + (3/2) O_2 \rightarrow P b O + S O_2$ $2 P b O + C \rightarrow 2 P b + C O_2$
铋	以少量存在于锌、铜和铅的硫化物矿	

本节讨论的几种元素以铊和铋的丰度最低. 第 6 周期三种元素(铊、铅、铋)的存在状况与第 1 章中讨论过的一个事实相一致,即核结合能随原子序数的增加而下降. 铅是一个例外,其丰度比镧系元素和锆都要高. 像汞和镉一样,铅的毒性也对环境造成危害. 不幸的是,以铅、汞、镉为材料的某些日用品(如电池和电开关等)还未找到代用品.

虽然铝在地壳中的丰度很高,但大多分布在经济价值不大的粘土和铝硅酸盐矿物中. 有提取价值的主要矿物是铝土矿,它是铝的水合氧化物. 铝土矿中含有痕量镓,后者往往是铝精炼过程的副产物. 较重的和化学上较软的第 13/ 族元素($I n$ 和 $T l$)与第 14/ 族的锗一起往往是冶炼硫化物矿的副产物(表 8.13). 铋可从辉铋矿($B i_2 S_3$)和铋华($B i_2 O_3$)中提取,但主要也是从铜、锌或铅的熔炼过程中回收.

8.16 第 13/ 族

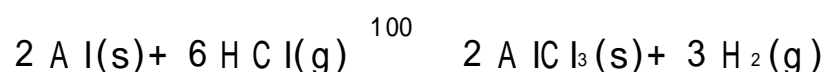
该族金属单质全都具有银色光泽,但其熔点的变化很不规律:

Al	Ga	In	Tl
660	30	157	303

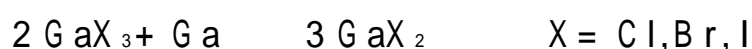
金属镓的熔体中存在 Ga_2 单元,这种非寻常结构可能为解释镓的低熔点提供线索.从机械强度的角度看, Ga 、 In 、 Tl 都属软金属.

8.16.1 族氧化态(+ 3)

卤素与铝和镓直接化合生成卤化物,但用气体 HCl 或 HBr 与金属反应制备相应卤化物更方便.



实验室往往采用所谓的“热管”反应器,一种形式的热管反应器见图 B12.2. 两元素的卤化物均可从市场购得,但不含水解产物的卤化物通常要在实验室合成. $Ga()$ 和 $Ga()$ 的卤化物(如 $GaCl$ 和 $GaCl_2$) 可通过 GaX_3 与金属之间的反歧化反应制备,反应在加热条件下完成:



这个方法不能用于制备低氧化态氟化物,这是因为 F^- 离子半径小, AlF_3 和 GaF_3 固体的熔点和升华焓比其他卤化物高得太多的缘故.高晶格焓也使氟化物在大多数溶剂中难溶解,也不能作为路易斯酸与简单给予体分子起反应.尽管这两个氟化物与多数给予体难反应,但却存在 Na_3AlF_6 和 Na_3GaF_6 这种形式的配合物(其中含有 $[MF_6]^{3-}$ 八面体结构的配离子).较重卤化物的情况不同,不但可溶于多种极性溶剂,而且也是良好的路易斯酸.

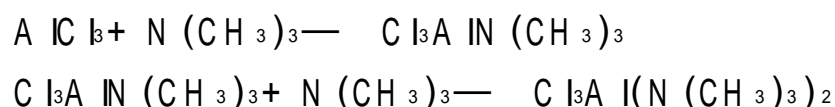
卤化物的相对路易斯酸性能能够反映两个元素的相对化学硬度.对硬路易斯碱(如乙酸乙酯,将其看作硬碱是因为它的 O 原子)而言,卤化物的路易斯酸性随元素软度的增加而减小:



对软路易斯碱(如二甲基硫化物,将其看作软碱是因为它的 S 原子)而言,路易斯酸性则随元素软度的增加而增大:



与较重 p 区元素显示较大配位数的趋势相一致,铝及其同族较重元素的卤化物还可结合一个或更多个路易斯碱显超价:

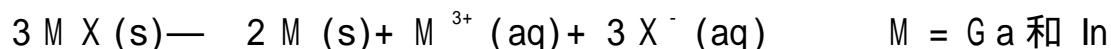


氧化铝的稳定形式 $- Al_2O_3$ 是一种很硬的耐火材料,刚玉(矿物)和蓝宝石(用作宝石)的成分都是 Al_2O_3 . 后者的蓝色是由杂质离子 Fe^{2+} 至 Tl^{4+} 的电荷转移跃迁引起的. $- Al_2O_3$ 和 Ga_2O_3 的结构中 O^{2-} 离子为 hcp 排列,金属离子占据着 $2/3$ 的八面体穴.红宝石也是 $- Al_2O_3$, 只是其中的少量 Al^{3+} 离子被 Cr^{3+} 所取代.与 $[Cr(OH_2)_6]^{3+}$ 特有的紫色和 Cr_2O_3 的绿色不同,红宝石中的 $Cr()$ 是红色.这是由于半径较小的 Al^{3+} 被 Cr^{3+} 所取代,导致 Cr^{3+} 附近的 O 配体被压缩.这种压缩作用增大了配位场参数 Δ_o , 并使自旋允许的 $d-d$ 带发生位移.

低于 900 °C 的条件下使氢氧化铝加热脱水得到 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 这种介稳的多晶体具有很高的表面积. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 可用于色谱分离, 也用作催化剂或催化剂载体. 这类用途与其表面存在的酸部位和碱部位有关(节 17.5).

8.16.2 低氧化态的镓、铟、铊

低于 +3 的铝氧化态难得遇到, $\text{AlCl}(g)$ 只有在很高的温度下才存在, 固态化合物中的 Al^+ 同样不稳定. 人们已经制得若干种 $\text{Ga}(\text{ })$ 和 $\text{In}(\text{ })$ 化合物, 例如 GaI 和 $\text{Ga}[\text{AlCl}_4]$. $\text{Ga}(\text{ })$ 和 $\text{In}(\text{ })$ 表现出很多共同性, 例如在水溶液中均发生歧化:



Tl^+ 不易发生这种歧化反应, 如上所述 Tl 很难达到 +3 氧化态. 化学上已制备成功一些较重元素的混合氧化态化合物, 例如 GaCl_2 、 InCl_2 和 TlCl_2 . 所有这些化合物中似乎含有 M^+ 和 M^{3+} , 结构数据表明 GaCl_2 事实上是 $\text{Ga}^+[\text{GaCl}_4]^-$. 支持 M^{3+} 存在的实验证据是 MX_2 中的 $\text{M}-\text{X}$ 距离比较短(意味着形成 $[\text{MX}_4]^+$ 配离子), 而支持 M^+ 存在的实验证据则是有些 M 原子与卤素离子之间的距离较长而且欠规则.

前面介绍过 d 区元素在低氧化态时为软 Lewis 酸, 而重 p 区元素的情况恰相反. 对硬给予体和软给予体的相对亲合力表明 Tl^+ 是比 Tl^{3+} 更硬的酸, 然而前者事实上仍是一种边界酸. 例如 Tl^+ 可与 K^+ 一起被输入细胞, TlOH 与碱金属氢氧化物相似也可溶于水. 与 K^+ 不同的是, $\text{Tl}(\text{ })$ 的氯化物、溴化物和硫化物在水中难溶. Tl^+ 穿越细胞壁的行为和它与软给予体之间发生反应的能力看来是铊对哺乳动物具有高毒性的原因.

通式为 GaX 、 InX 和 TlX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 的一卤化物均已制备成功. 通常条件下 $\text{Tl}(\text{ })$ 卤化物为绝缘体(离子型化合物的典型性质), 但高温下则形成一种具有明显导电性的新相, 并随温度升高而减小. 如节 2.9 所述, 后一性质是金属性导电的特征. 有趣的是, TlI_3 不是 $\text{Tl}(\text{ })$ 而是 $\text{Tl}(\text{ })$ 的卤化物, 结构数据表明化合物中含 I_3^- 离子. 将含 Tl^{3+} 离子与含 I^- 离子的溶液混合即可制得这个化合物, 反应过程中 Tl^{3+} 离子氧化了 I^- 离子.

$\text{Ga}(\text{ })[\text{Ga}(\text{ })\text{Cl}_4]$ 与 $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{Cl}$ 在非水溶剂中混合得到 $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2[\text{Cl}_3\text{Ga}-\text{GaCl}_3]$, 其中的阴离子含有 $\text{Ga}-\text{Ga}$ 键并具有类似于乙烷那样的结构. 这一事实表明: 形成混合氧化态离子化合物(含 M^{3+} 和 M^+) 与形成含 $\text{M}-\text{M}$ 键的化合物之间不存在很宽的鸿沟.

例题 8.5 判断第 13/ 族卤化物的反应

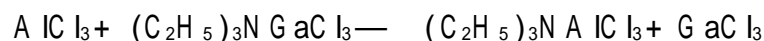
题目 写出下列反应的平衡方程式或指出不发生反应.

(a) AlCl_3 与 $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N GaCl}_3$ (甲苯溶液)

(b) $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N GaCl}_3$ 与 GaF_3 (甲苯溶液)

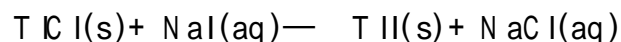
(c) TlCl 与 NaI (水溶液)

答案 (a) 与 $\text{Ga}(\text{ })$ 相比, $\text{Al}(\text{ })$ 是更强、更硬的 Lewis 酸, 因而可望发生下述反应:



(b) 不反应. GaF_3 的晶格焓甚高, 因而不是强 Lewis 酸.

(c) $\text{Tl}(\text{ })$ 是软酸, 在 I^- 与 Cl^- 之间更倾向于选择较软的 I^- :



$\text{Tl}(\text{ })$ 卤化物像银的卤化物一样在水中难溶, 因而上述反应可能进行得很慢.

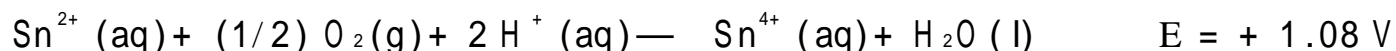
自测题 8.5 写出下列反应的平衡方程式或指出不发生反应.

(a) $(\text{CH}_3)_2\text{SnCl}_2$ 与 GaBr_3 (酸性水溶液)

(b) TiCl_3 与 甲醛 CH_2O (酸性水溶液) (提示: 甲醛易氧化为 CO_2 和 H^+)

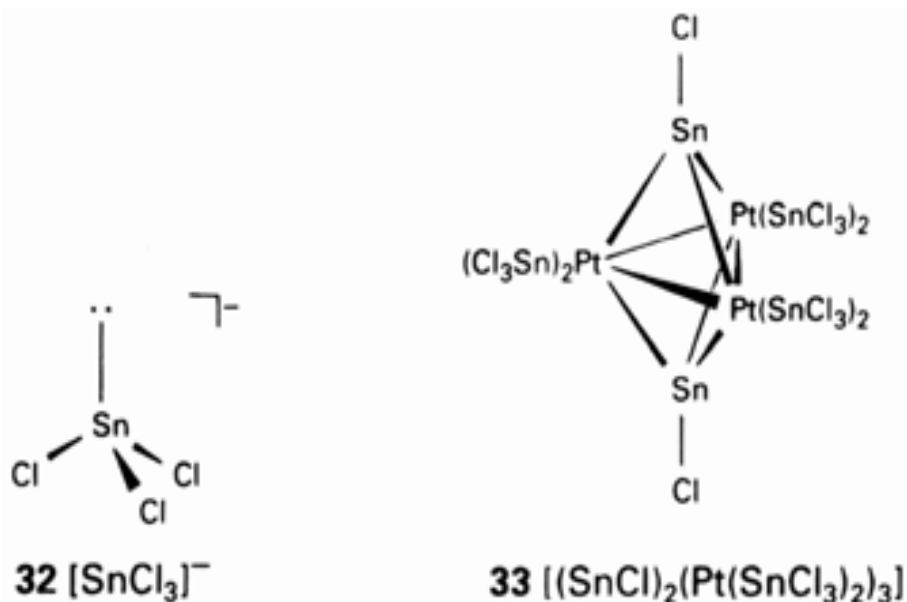
8.17 锡和铅

二价锡盐的水溶液和非水溶液都是很有用的温和还原剂. 必须将其保存在惰性气氛中, 否则将迅速被空气氧化:



锡的二卤化物和四卤化物均已制得. 四氯化物、四溴化物和四碘化物都是分子化合物, 但四氯化物具有离子型固体结构. 造成这种差别的原因是 F^- 半径较小, 从而允许在金属周围实现六配位. 四氯化铅也显示离子型固体结构, 而 PbCl_4 则是个不稳定化合物. 由于惰性电子对效应, 后者在室温下即分解为 PbCl_2 和 Cl_2 . 四溴化铅和四碘化铅迄今尚未制备成功, 因而铅的卤素化学主要是二卤化物的化学. 锡和铅的二卤化物中卤素原子在中心金属原子周围的排布往往偏离简单的正四面体和正八面体配位方式, 这种现象归因于金属原子存在一对具有立体化学活性的孤对电子. 结构畸变的趋势对半径较小的 F^- 配位化合物更明显, 半径较大的卤素离子配位时畸变趋势相对小一些.

$\text{Sn}(\text{II})$ 和 $\text{Sn}(\text{IV})$ 都能形成各种配合物. SnCl_4 在酸性溶液中形成诸如 $[\text{SnCl}_5]^-$ 和 $[\text{SnCl}_6]^{2-}$ 这样的配离子, 在非水溶液中如果有多种给予体能与中等酸性的 SnCl_4 反应生成诸如 $\text{cis-SnCl}_4(\text{O}(\text{PMe}_3)_2)_2$ 这样的配合物. $\text{Sn}(\text{II})$ 在水溶液和非水溶液中形成诸如 $[\text{SnCl}_3]^-$ 这样的三卤合配合物, 其锥形结构表明存在着具有空间化学活性的孤对电子(32). $[\text{SnCl}_3]^-$ 离子可以作为 d 区金属离子的软给予体, 一个不寻常的例子参见 33 中那个具有三角双锥结构的红色簇化物 $\text{Pt}_3\text{Sn}_8\text{Cl}_{20}$.



铅的氧化物不论从基础研究还是从新技术观点都很有意义. 红色 PbO 中的 $\text{Pb}(\text{II})$ 为四配位(图 8.28), 配位于 $\text{Pb}(\text{II})$ 的 O^{2-} 离子处于平面四方形的四个角. 这种结构也可像卤化物那样用金属原子上存在立体化学活性的孤对电子作解释. 铅也形成混合氧化态化合物, 最熟悉的一个例子是红铅(Pb_3O_4), 其中的 $\text{Pb}(\text{II})$ 和 $\text{Pb}(\text{IV})$ 分别具有正八面体配位环境和不规则的六配位环境. 两种不同配位环境的 Pb 原子被归属为不同氧化态, 这样归属的依据是 $\text{Pb}(\text{II})$ 原子形成较短

的 Pb—O 键. 酱紫色的 Pb() 氧化物(PbO_2) 为金红石结构, 它是铅- 酸电池 (见补充材料 8.2) 阴极材料的一种成分.

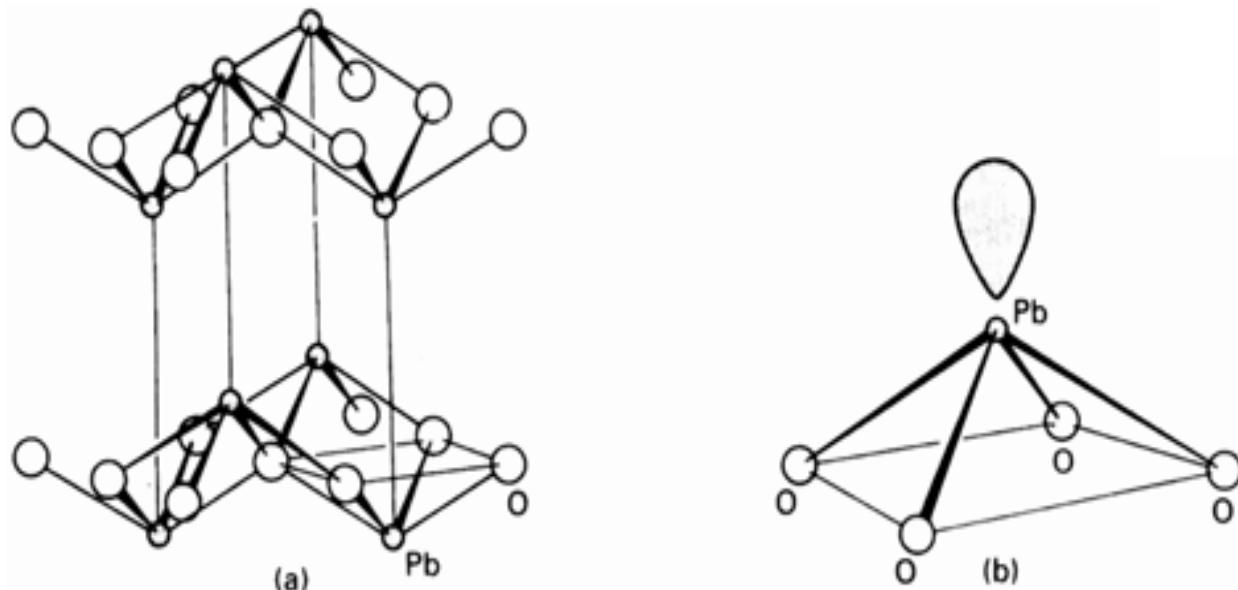
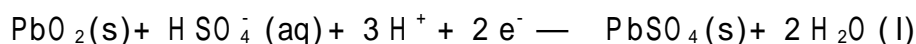


图 8.28 (a) PbO 的结构; (b) PbO 的四方锥排列, 图中示出立体化学活性孤对电子可能的取向.

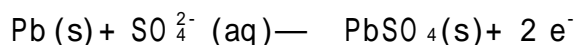
补充材料 8.2 铅- 酸电池

这里讨论铅- 酸电池的化学问题是基于以下考虑: 这种电池是迄今最成功的可反复充电电池; 介绍动力学因素和热力学因素在电池运行中的作用.

电池充电之后阴阳极的活性物质分别为 PbO_2 和金属铅, 电解质则为稀硫酸. 这种设计的特征之一是两极的含铅反应物均不溶解. 电池放电产生电流的过程中阴极 PbO_2 中的 Pb() 还原为 Pb(), 硫酸存在的条件下后者在电极上沉积为不溶性 PbSO_4 :



阳极的 Pb 被氧化至 Pb(), 也在电极上以硫酸盐形式沉积:



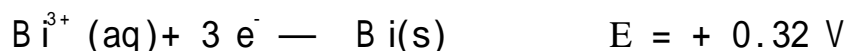
总反应为:

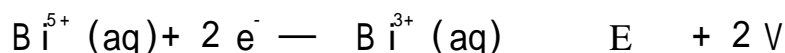


每个电池的电位差约 2 V, 对以水溶液为电解质的电池而言这是一个很高的数值. 它远远超过了水氧化为氧的电位, 后一过程的电位仅 1.23 V. 铅- 酸电池成功的关键在于: PbO_2 将水氧化以及 Pb 将水还原这两种过程的超电位都很高 (意味着反应慢).

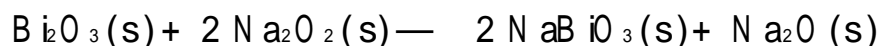
8.18 铋

铋的化学性质充分说明了惰性电子对效应的存在. 铋很难失去其全部 5 个价电子, 大多数化学性质与 + 3 氧化态有关. 通常认为 Bi() 处于软、硬酸的边界上, 支持这种观点的一个例子是 $\text{Bi}(\text{OH})_3$ 和 Bi_2S_3 的溶解度都很低. 酸性水溶液中的近似标准还原电位表明 + 5 氧化态是很强的氧化剂, 元素本身具有中等电正性:





Bi_2O_3 与 Na_2O_2 一起加热可以制得氧化态为 +5 的 NaBiO_3 ：

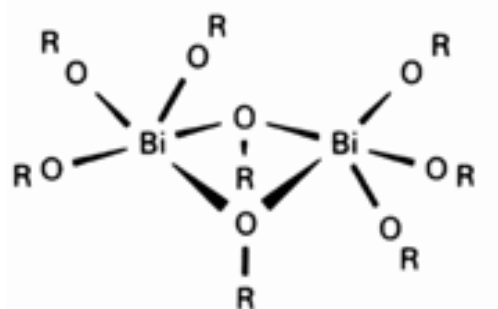


产物 NaBiO_3 溶于非配位酸(如 HClO_4)的水溶液时产生了一种尚未得到表征的介稳 $\text{Bi}(\quad)$ 物种.该物种的化学式可能为 $[\text{Bi}(\text{OH})_6]^-$,上面半反应中将其表示为 Bi^{5+} .

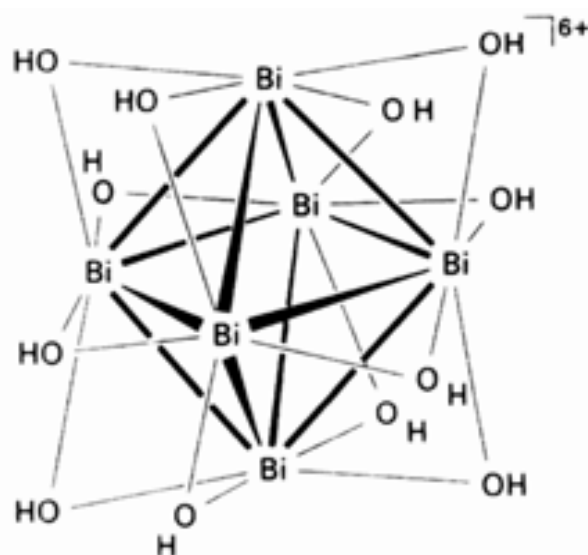
$\text{Bi}(\quad)$ 的配位化学既表现出 $\text{Bi}(\quad)$ 的边界酸性质(对软、硬配位体均表现出亲合力),也表现出形成畸变配位环境的趋势.后一现象被归因于立体化学活性的孤对电子.低氧化态 p 区元素显示畸变结构的能力遵循前面讨论过的 $\text{Pb}(\quad)$ 和 $\text{Sn}(\quad)$ 所表现的那些趋势.即：

1. 低氧化态有利于形成畸变结构,例如气态的 BiF_3 分子为锥形；
2. 较轻的 p 区中心原子形成畸变结构的趋势较大,例如具有畸变结构的 $\text{Sb}(\quad)$ 化合物比 $\text{Bi}(\quad)$ 化合物更常见；
3. 小配体更有利于形成畸变结构,例如 F^- 和烷氧基都属于容易导致畸变的配位体.

近期研究表明,经验式为 $\text{Bi}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OCH}_3)_3$ 的铋的烷氧基固态化合物原来是个 Bi 原子周围按四方锥配位的二聚物(34).配阴离子 $[\text{Bi}_6\text{C}_6]^{2-}$ 中也观察到类似的结构.有趣的是, $\text{Bi}(\quad)$ 在水溶液中形成羟基配合物 $[\text{Bi}_6(\text{OH})_{12}]^{6+}$,其中存在一个 Bi^{3+} 离子按正八面体排列的骨架, OH^- 桥联着八面体每个棱上的 Bi 原子(35).



34 $\text{Bi}_2(\text{OR})_6$ $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_4\text{OCH}_3$



35 $[\text{Bi}_6(\text{OH})_{12}]^{6+}$

f 区金属

镧系的 15 种元素和锕系的 15 种元素分别相应于填充 7 条 4f 和 7 条 5f 轨道(从 f^0 到 f^{14}).4f 元素(即镧系元素)的性质表现出高度的相似性,而 5f 元素(即锕系元素)的化学则显示更大程度的多样性.表示镧系元素和锕系元素总体的符号分别为 Ln 和 An.

So luble and volatile alkoxides of bismuth, M. A. Matchett, M. Y. Chang, and W. E. Buhro, Inorg. Chem., 29, 359 (1990).

8.19 存在、提取和用途

除不具稳定同位素的钷之外,地壳中丰度最低的镧系元素(铽)的丰度与碘相近.前镧系元素的主要矿物是独居石($\text{Ln, Th})\text{PO}_4$,其中除镧系元素之外还含钍.磷钇矿是提取钇和重镧系元素的重要资源,它也是一种磷酸盐矿.镧系元素的常见氧化态为+3(表 8.14),易被氧化为+4 氧化态的铈和易被还原为+2 氧化态的铕容易通过化学方法与其他镧系元素相分离.工业上采取多

表 8.14 镧系元素的名称、符号与性质

原子序数	名称	符号	M^{3+} 的电子组态	E° / V	$(\text{M}^{3+}) / ^\circ$	氧化数 ^{**}
57	镧	La	$[\text{Xe}]$	- 2.38	1.16	3
58	铈	Ce	$[\text{Xe}]4\text{f}^1$	- 2.34	1.14	3, 4
59	镨	Pr	$[\text{Xe}]4\text{f}^2$	- 2.35	0.96	3, 4
60	钕	Nd	$[\text{Xe}]4\text{f}^3$	- 2.32	1.11	2(n), 3
61	钷	Pm	$[\text{Xe}]4\text{f}^4$	- 2.29	1.09	3
62	钐	Sm	$[\text{Xe}]4\text{f}^5$	- 2.30	1.08	2(n), 3
63	铕	Eu	$[\text{Xe}]4\text{f}^6$	- 1.99	1.07	2(a), 3
64	钆	Gd	$[\text{Xe}]4\text{f}^7$	- 2.28	1.05	3
65	铽	Tb	$[\text{Xe}]4\text{f}^8$	- 2.31	1.04	3, 4
66	镝	Dy	$[\text{Xe}]4\text{f}^9$	- 2.29	1.03	2(n), 3
67	钬	Ho	$[\text{Xe}]4\text{f}^{10}$	- 2.33	1.02	3
68	铒	Er	$[\text{Xe}]4\text{f}^{11}$	- 2.32	1.00	3
69	铥	Tm	$[\text{Xe}]4\text{f}^{12}$	- 2.32	0.99	2(n), 3
70	镱	Yb	$[\text{Xe}]4\text{f}^{13}$	- 2.22	0.99	2(a), 3
71	镥	Lu	$[\text{Xe}]4\text{f}^{14}$	- 2.30	0.98	3

* 配位数为 8 的数据.引自:R. D. Shannon, Acta Crystallogr., A32, 751(1976).

** 黑体表示最稳定的氧化态,(a)和(n)分别标明能在水溶液和非水溶液中实现的氧化态.

级液-液萃取分离预先除去铈和铕的其他镧系元素,萃取过程中 Ln^{3+} 离子不同程度地分配在水相和含有配位试剂的有机相.如果需要高纯度的单一镧系元素,通常要采用离子交换色谱分离法(见后).单一镧系金属和混合镧系金属均由电解熔融镧系元素卤化物的方法制得.

包括铈在内的前镧系元素混合金属在商业上被称作“商品镧”,炼钢过程中用“商品镧”除去那些影响钢的机械强度和延性的杂质如氧、氢、硫、磷等.镧系元素化合物具有广泛用途,其中许多应用领域与 f-f 电子跃迁有关.例如氧化铕或正钒酸铕用作电视机或计算机终端荧光屏的红色荧光粉,钕(Nd^{3+})、钐(Sm^{3+})和铈(Ce^{3+})用于固体激光器.

铀($Z=83$)之后的元素都不存在稳定同位素,两种锕系元素钍和钍在自然界具有相当丰度是因为它们具有寿命很长的同位素(表 8.15).其余锕系元素主要通过核反应合成,它们的放射性都高于 Th 和 U (表 8.15).钍的一种重要矿物为沥青铀矿,其近似组成为 UO_2 .钍当今主要用于遍布全世界的数百个核电站的核反应堆.

8.20 镧系元素

镧系元素是第6周期中插于s区和d区之间的一组高电正性金属.它们有时被称为“稀土元素”,这是一个不恰当的名称,因为除钷(不具稳定同位素)之外的其他元素都算不上“稀”.镧系元素标志着元素的基态结构中第一次出现f轨道.与d区同系列元素性质的多样性形成明显对照,镧系元素的化学性质显示出高度相似性.这些性质可归纳如下:

从La到Lu都倾向于形成+3氧化态,这种现象在周期表中是绝无仅有的.

形成+3氧化态的这种倾向可能与4f电子对正电荷的高度敏感性有关,高于+3时将导致4f电子被拉得太紧而无法参与化学反应.需要提醒的是,系列中头尾元素之间的性质变化十分显著.例如 M^{3+} 离子的八配位半径(表8.14)从 La^{3+} (1.16 Å)至 Lu^{3+} (0.98 Å)出现28%的收缩率.这一事实导致 Lu^{3+} 比 La^{3+} 有高得多的水合焓.更深入的热力学分析表明,形成水合离子的Born-Haber循环中的不同能量项(升华焓、溶剂化焓和电离焓)相抵消. La^{3+} 还原为La的标准电位(-2.38 V)与该区另一端 Lu^{3+} 还原至Lu的电位(-2.30V)几乎相等正是上述能量项相互抵消导致的一种巧合.如果离子能够达到f亚层的全空(f^0)、半满(f^7)或全满(f^{14})状态,则可能出现某些重要的非常见氧化态.例如 Ce^{3+} (f^1 组态)容易被氧化至 Ce^{4+} (f^0 组态),后者是个很有用的强氧化剂.另一个重要的非常见氧化态离子为 Eu^{2+} (f^7 组态),它能够将 H_2O 还原.

Ln^{3+} 离子表现出硬酸的性质,例如它们对 F^- 离子和含氧配体具有较高的亲合力,独居石矿中即是与 PO_4^{3-} 结合的.从 La^{3+} 到 Lu^{3+} 离子半径减小的部分原因是随着4f亚层上电子数目的增大有效核电荷(Z_{eff})增加(节1.6),仔细的计算表明相对论效应也对半径的这种减小趋势有贡献.大多数镧系离子为无色,固态配合物的光谱上通常出现比d区配合物窄得多、清楚得多的吸收带.吸收带较窄而且对配位体性质不敏感,这两个特征都表明f轨道的径向伸展程度不如充满的5s和5p轨道那样大.同样的原因也可用来解释离子的磁性质(第14章),即 Ln^{3+} 离子中这些深埋的f电子受配位体的影响很微弱.镧系元素配合物的化学性质不受配位场稳定化能的影响.

镧系元素配合物还表现出另两个特征:配位数往往较高;电子组态的变化较大.配合物空间结构的多样性与下述观点相一致:深埋的f电子不产生明显的空间化学效应,离子周围的配位体采取配体-配体间排斥力最小的那种位置.此外,多齿配体配位时必须满足配体本身空间结构的限制,这种情况类似于s区金属和 Al^{3+} 形成的配合物.例如镧系元素也与冠醚和 β -二酮配体形成许多配合物.水溶液中水合离子 $[Ln(OH_2)_n]^{3+}$ 的配位数对前镧系元素可以高至9,而对半径较小的后镧系元素则为8.测得的这种结果往往具有很大的不精确性,因为这些配离子具有很高的动力学活泼性.在镧系元素的盐类和水合离子之外的其他配合物中也观察到配位数和结构发生变化的现象.例如半径较小的 Yb^{3+} 离子形成七配位配合物 $[Yb(acac)_3(OH_2)]$,而半径较大的 La^{3+} 离子则形成八配位配合物 $[La(acac)_3(OH_2)_2]$.两个配合物分别具有加冠三棱柱和四方反棱柱结构(图8.29).

镧系元素究竟应该包括从La到Yb这14种元素呢,还是从Ce到Lu这14种元素?该问题仍在争论之中,本书讨论中将La至Lu 15个元素全部归入镧系元素.铜系元素也存在类似的争论.参见:W. B. Jensen, J. Chem. Educ., 59, 634(1982).

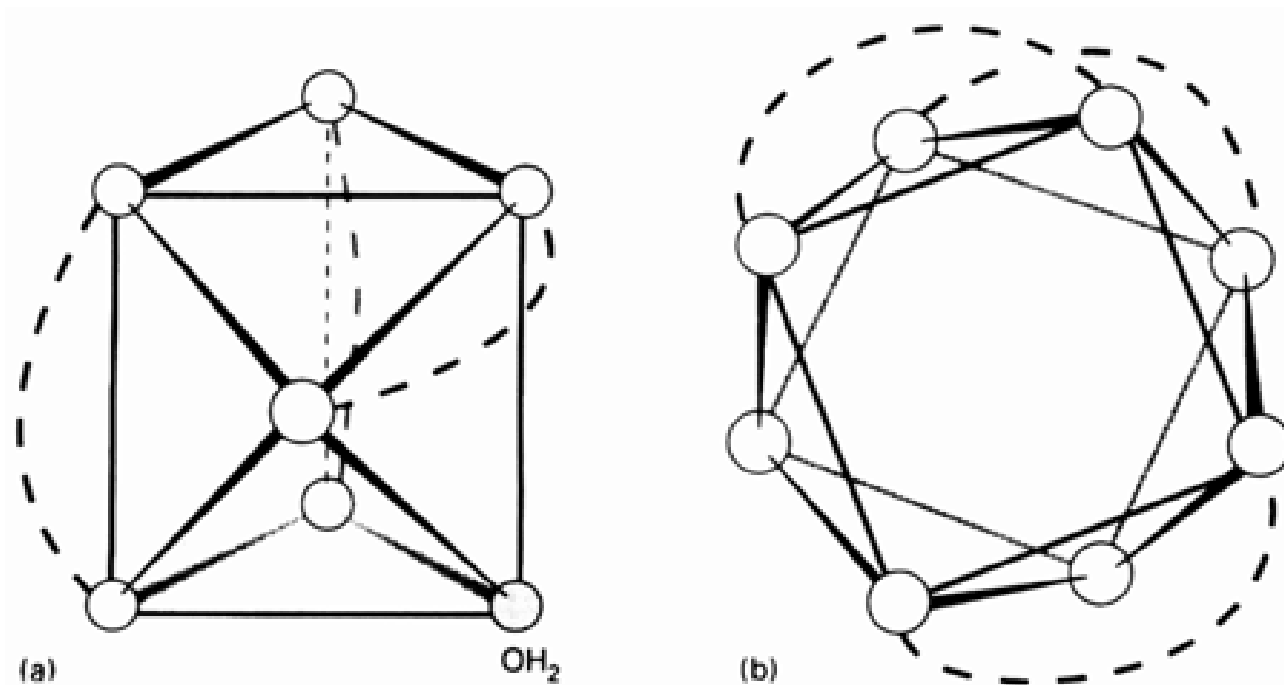


图 8.29 (a) $[\text{Yb}(\text{acac})_3(\text{OH}_2)]$ 中镱周围给予体原子的加冠三棱柱结构. 虚线表示 acac 螯环.
(b) $[\text{La}(\text{acac})_3(\text{OH}_2)_2]$ 中镧周围给予原子的四方反棱柱结构. 虚线表示 acac 螯环.

部分氟化的 β -二酮配位体(36, 绰号为“fod”)与 Ln^{3+} 形成挥发性且溶于有机溶剂的配合物. 这些配合物因其挥发性而被作为前体通过蒸汽沉积的方法合成含有镧系元素的超导体(节 18.5). 可溶于有机溶剂以及存在可供利用的配位位置则意味着可用作 NMR 转移试剂. 被测样品中磁性核的共振信号在样品配位于转移试剂中心离子(如 Eu^{3+})后被中心离子的区域磁场展开(图 8.30). 这一方法适用于测定含有某种给予体基团(这种基团可作为镧系离子的配位体)的多种分子, 与镧系元素离子距离最近的 H 核的信号位移最大.

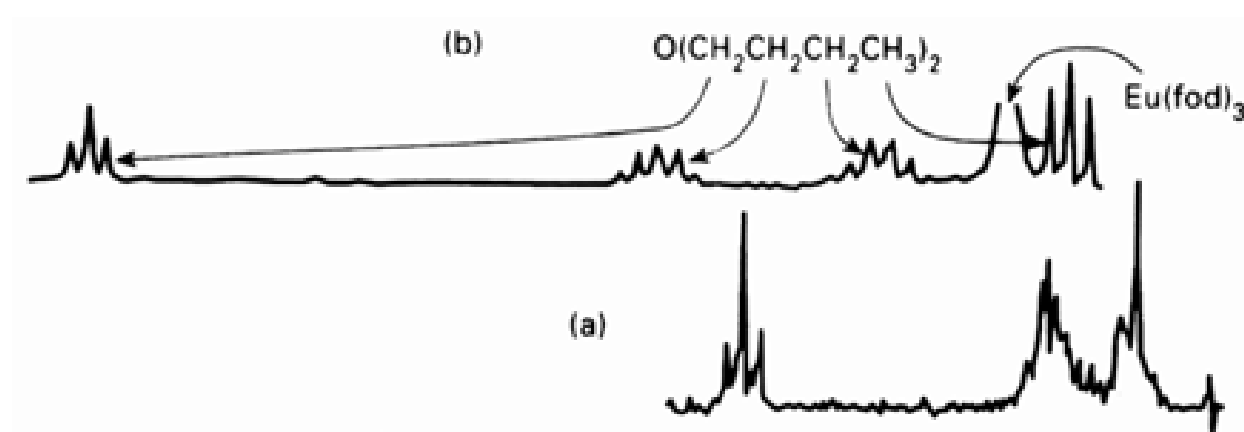
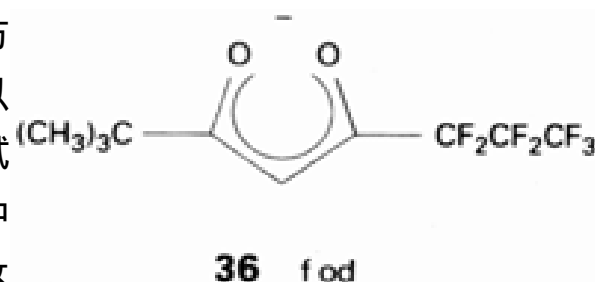


图 8.30 与顺磁性 Eu^{3+} 的配位作用对醚的 ^1H -NMR 谱的影响: (a) $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{O}$ 的 NMR 谱; (b) $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{O}$ 配位于 $[\text{Eu}(\text{fod})_2]$ 之后的 NMR 谱. 注意, 与氧相接的 CH_2 基团的位移最大, 这种基团距配合物的 Eu^{3+} (顺磁性) 最近. 引自: R. E. Sievers (ed), Nuclear magnetic resonance shift reagents, Academic Press, New York (1973).

带负电荷的配体对半径最小的 Ln^{3+} 离子通常具有最高的亲和力,从而导致配合物的稳定常数自左至右增大.这一事实构成色谱法分离三价镧系离子的基础(图 8.31 和补充材料 8.3).离子交换色谱法发展起来之前,人们曾用多次重复操作的分级结晶法分离这些元素.

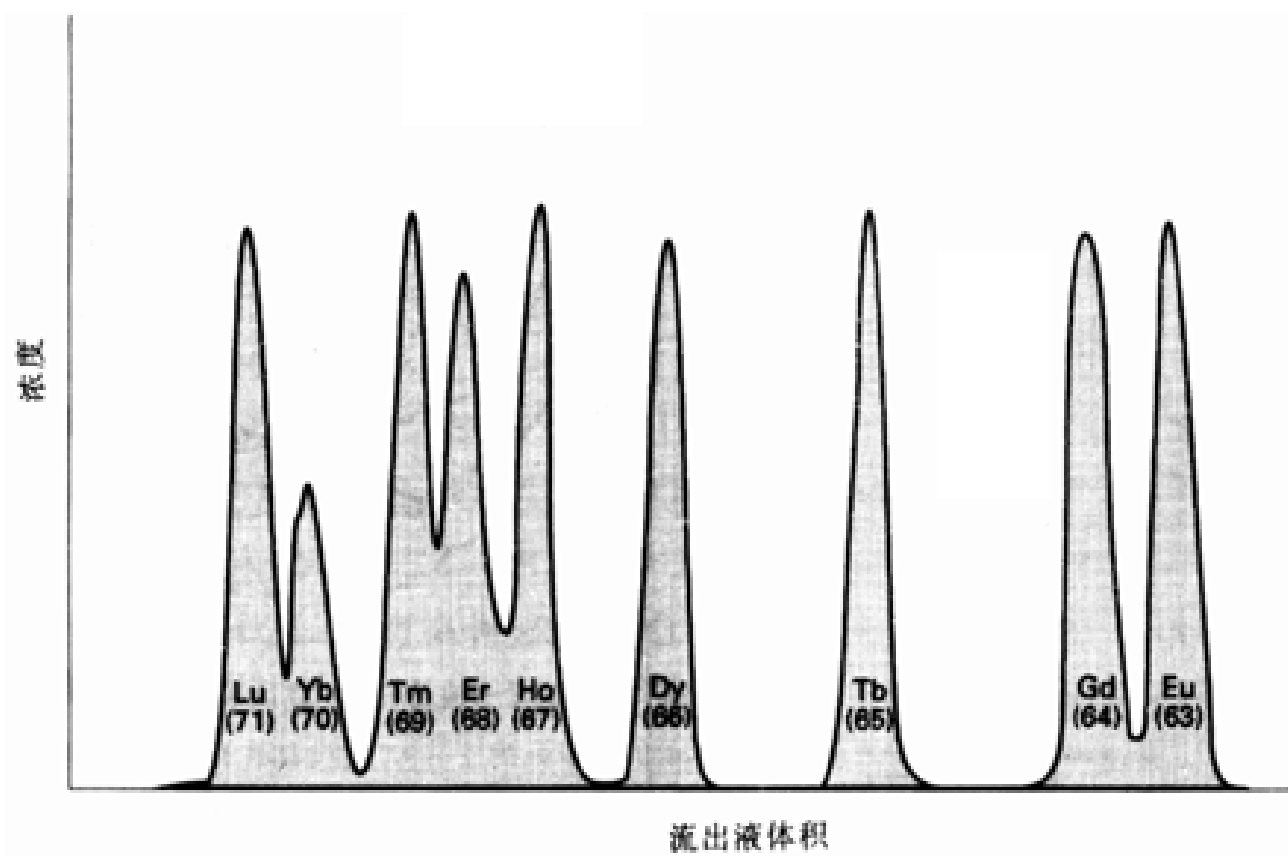
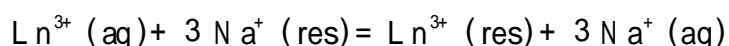


图 8.31 用 2-羟基异丁酸作淋洗剂从离子交换柱上淋洗重镧系离子时的出峰顺序.原子序较大的元素最先被淋洗出来,这是因为它们的离子半径较小因而与淋洗剂形成较稳定的配合物.

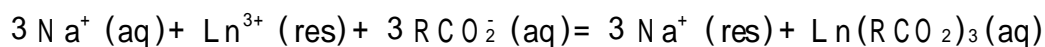
补充材料 8.3 离子交换

先将含有镧系离子的溶液从顶部注入钠盐形式(如聚苯乙烯磺酸钠)的阳离子交换柱, Ln^{3+} 置换 Na^+ 后在柱的上部形成一个吸附带.然后用含有阴离子配体(如酒石酸根、乳酸根和 2-羟基异丁酸根)的溶液缓慢流过柱体使 Ln^{3+} 沿柱下移并相互分离.阴离子螯合配位体在淋洗过程中与 Ln^{3+} 离子形成配合物.配合物离子(正电荷低于 Ln^{3+})与树脂结合得不像 Ln^{3+} 结合得那样强,因而进入树脂附近的溶液中.树脂上的阳离子与溶液中的中性或阴离子配合物之间建立平衡.

开始时柱体顶部的 Na^+ 被 Ln^{3+} 取代:



配位试剂淋洗时形成电中性或带负电荷的镧系配合物.为了维持树脂本身的电中性,镧系配合物离开后留下的位置重新被 Na^+ 占据:



半径最小的 Ln^{3+} 与阴离子配体的结合力最强(配合物的稳定常数最大),因而最先出现在流出液中.

8.21 镧系元素

从镧($Z=89$)至镥($Z=103$)15种元素涉及 5f 亚层电子的填充,从这个意义上可将镧系看

作镧系的对应系列.然而锕系元素化学不显示镧系那种一致性.锕系元素的常见氧化态也是+ 3,但前几种元素却存在多种氧化态.图 8.32 的 Frost 图和表 18.5 的数据表明:

锕系中前几种元素(Th、Pa、U、Np)更倾向于形成高于+ 3 的氧化态;

对+ 5 和+ 6 氧化态而言,主要水合物种是由线形或接近线形的 MO_2^+ 和 MO_2^{2+} 离子形成的.

锕系元素化学的另一特征是:

由于离子半径比较大,因而往往具有较高的配位数.

例如固体 UCl_4 中的铀为 8 配位,固体 UBr_4 中的铀为 7 配位(五角双锥体).

表 8.15 锕系元素的名称、符号和性质

原子序数	名称	符号	质量数	$t_{1/2}$	$r(\text{M}^{3+})/\text{\AA}$	氧化数***
89	锕	Ac	227	21.8 y	1.26	3
90	钍	Th	232	1.41×10^{10} y	-	4
91	镤	Pa	231	3.28×10^4 y	1.18	4, 5
92	铀	U	238	4.47×10^9 y	1.17	3, 4, 5, 6
93	镎	Np	237	2.14×10^6 y	1.15	3, 4, 5, 6, 7
94	钚	Pu	244	8.1×10^7 y	1.14	3, 4, 5, 6
95	镅	Am	243	7.38×10^3 y	1.12	3, 4, 5, 6
96	锔	Cm	247	1.6×10^7 y	1.11	3, 4
97	锿	Bk	247	1.38×10^3 y	1.10	3, 4
98	镅	Cf	249	350 y	1.09	3, 4
99	镱	Es	254	277 d	(1.07)	3, 4
100	镱	Fm	257	100 d		2, 3
101	钆	Md	258	55 d	(1.04)	2, 3
102	锘	No	259	1.0 h		2, 3
103	铹	Lr	260	3 min	(1.02)	3

* 寿命最长的同位素的半衰期.

* * 配位数为 6 的有效离子半径.引自: R. D. Shannon, Acta Crystallogr., A32, 751(1976). 括号中的估计值引自: W. Bruchle, M. Schadel, U. W. Sherer, J. V. Kratz, K. E. Gregorich, D. Lee, R. M. Chasteler, H. L. Hall, R. A. Henderson, and D. L. Hoffman, Inorg. Chim. Acta, 146, 267(1988).

* * * 水溶液中的氧化态,黑体表示主要氧化态.引自: G. T. Seaborg and W. D. Loveland, The elements beyond uranium, p84. Wiley Interscience, New York(1990).

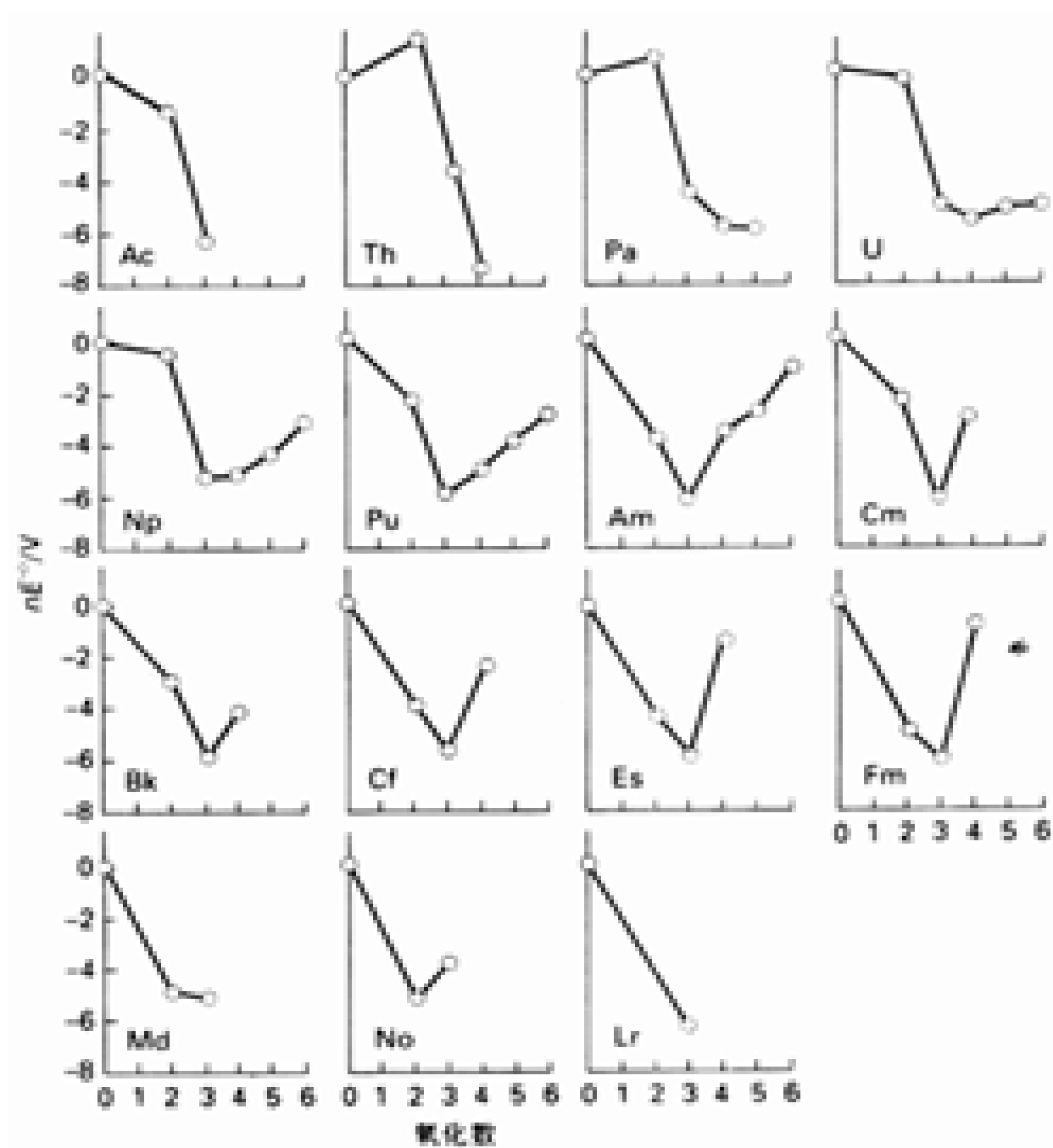
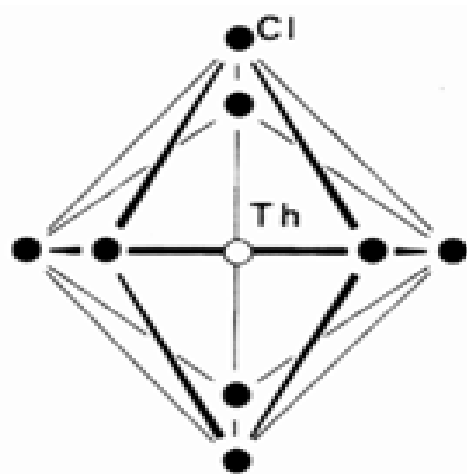


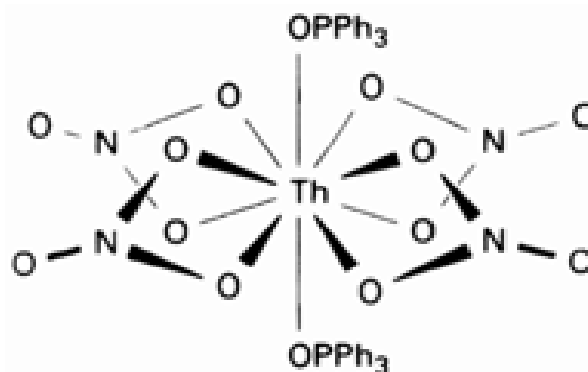
图 8.32 酸性溶液中锕系元素的 Frost 图. 引自: J. J. Katz, G. T. Seaborg, and L. Morss, Chemistry of the actinide elements, 2nd edn., Chapman and Hall, London (1986).

8.21.1 钍和铀

钍和铀的试剂容易购得而且放射性比较低, 因而可用普通的实验室技术操作. 如图 8.32 和表 8.15 所示, 钍在水溶液中唯一稳定的氧化态为 +4. 该氧化态同样也支配着钍的固态化学. 钍在简单 $\text{Th}(\quad)$ 化合物中的配位数通常为 8, 例如 ThO_2 的萤石结构 (钍原子处于立方体顶角 8 个 O^{2-} 离子的中央). ThCl_4 中 Th 的配位数也为 8, 具有 12 面体结构 (37). $\text{Th}(\text{NO}_3)_4(\text{OPPh}_3)_2$ 中 Th 的配位数为 10, 金属周围双齿配位的 4 个 NO_3^- 和两个三苯基膦氧化物按八面体方式排布 (38).



37 ThCl_4



38 $[\text{Th}(\text{NO}_3)_4(\text{OPPh}_3)_2]$

铀的化学性质比钍更丰富,这是因为它能形成+ 3 至+ 6 的全部氧化态(图 8.32),其中以+ 4和+ 6 最常见.+ 3 至+ 6 氧化态都能形成卤化物,配位数随氧化态增加而减小.固体 UCl_3 和 UCl_4 中的铀原子分别为 9 配位和 8 配位,而 $\text{U}(\text{O})_2$ 和 $\text{U}(\text{O})_3$ 的分子型氯化物 U_2Cl_{10} 和 UCl_6 中则为 6 配位.气体 UF_6 用于铀同位素的扩散分离或离心分离.这一用途基于下述两个性质: UF_6 具有高挥发性(57 °C 开始升华);F 只存在一种同位素.

金属铀不形成保护性氧化膜,在空气中长期放置形成各种氧化物的复杂混合物.氧化物中以 UO_3 最重要,它溶于酸形成铀酰离子 UO_2^{2+} .在水中,这个闪亮光的黄色离子能与诸如 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 等许多阴离子形成配合物(图 8.33).与角形的 VO_2^+ 和类似的 d^0 配合物不同,锕系配合物中的 AnO_2^{2+} 离子($\text{An} = \text{U}, \text{Np}, \text{Pu}, \text{Am}$)保持其线形结构.人们现在用 f 轨道的成键作用和相对论效应对这种线形结构作解释.与镧系元素不同,前锕系元素的 f 轨道伸展至成键区域,因而配位体强烈影响锕系的光谱.

铀与其他大多数金属元素的分离采用萃取法,铀酰的硝酸根电中性 $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{OH}_2)_4]$ 配合物从水相萃入有机相(如三丁基磷酸酯的烃溶液).溶剂萃取法也用于锕系元素与核废料中其他裂变产物的分离.

重原子(如 ^{235}U)受中子轰击发生裂变. ^{235}U 受慢中子(低速度运动的中子)轰击产生两个中等质量的核素并释出大量能(参见图 1.2,每个核子的结合能在原子序数 26 之后开始下降).铀核不对称裂变产物的分布曲线呈驼峰形(图 8.34),最大值分别在质量数 95(Mo)和 135(Ba)附近.几乎所有裂变产物都是不稳定核素,最棘手的则是半衰期为数年至数百年之间的那些核素.这些核素衰变速度快得足以显示高放射性,但却不足以使之在可以指望的期限内消失.

分离、储存、封存这类有害裂变产物的棘手任务尚未得到满意的解决.有人建议将铀、钍和其他有用的可裂变产物萃取出来,再将有害核素封入容器深埋于既稳定又无地下水流过的地层中.

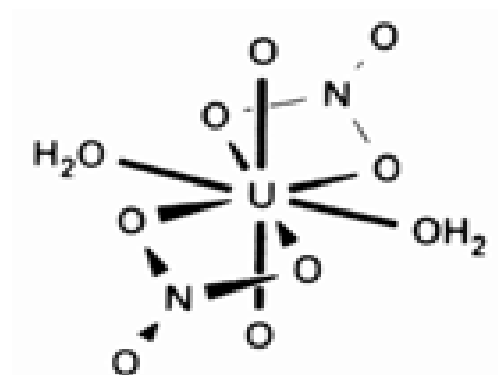


图 8.33 硝酸铀酰二水合物的结构. 六个配体 O 原子处于垂直 O-U-O 轴的一个平面, $[UO_2Cl_4]^{2-}$ 中有 4 个原子处于这种平面上, 许多铀酰配合物在这种平面上有 5 个配位原子.

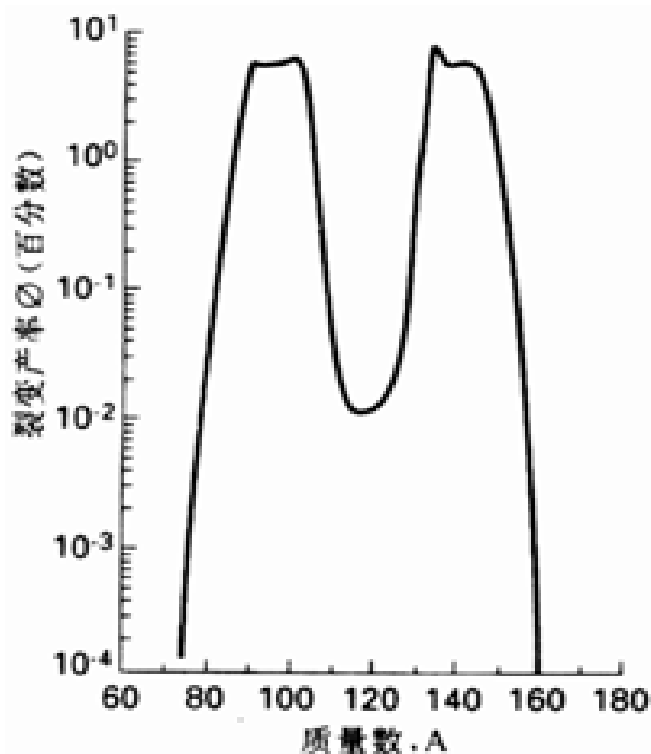


图 8.34 ^{235}U 热中子诱导裂变产物的质量分布曲线. 引自: G. T. Seaborg and W. D. Loveland, The elements beyond uranium, Wiley-Interscience, New York (1990).

例题 8.6 判断锕系元素离子的氧化还原稳定性

题目 参考钍的 Frost 图(图 8.32), 叙述该元素+ 2 和+ 3 氧化态的相对稳定性.

答案 图右部的曲线斜率似乎表明温和的氧化剂即可使钍达到+ 2 氧化态, 但 Th^{2+} 在图上位于 $\text{Th}(0)$ 和钍的高氧化态连线的上方, 即易发生歧化反应. + 3 氧化态容易氧化至+ 4 氧化态, 陡的负斜率表明 Th^{3+} 可被 H_2O 所氧化:



从附录 2 的数据不难判断该反应在热力学上非常有利 ($E = + 3.8 \text{ V}$). 这里的讨论足以说明为什么钍在水溶液中最稳定的氧化态为+ 4.

自测题 8.6 参考 Frost 图和附录 2 的数据, 说明空气存在条件下酸性水溶液中最稳定的含铀的离子物种是什么, 写出化学式.

8.21.2 超镭元素

镭和镭后锕系元素的性质开始变得与镧系相似:

随着原子序数增大, + 3 氧化态逐渐变得比高氧化态更稳定.

Cm 、 Bk 、 Cf 、 Es 的主要氧化态为+ 3, 因而它们相似于镧系元素. 镧系元素与前锕系元素性质的明显区别曾导致锕系元素在周期表中位置的争论. 1945 年之前 U 在周期表中通常排在 W 之下, 因为该元素的最高氧化态为+ 6. 后锕系元素具有稳定的+ 3 氧化态的事实使化学家重新考虑锕系元素的位置. 重锕系元素与重镧系元素的相似性在离子交换分离的淋洗行为上表现很突出, 读者可将图 8.35 与图 8.31 作比较.

由于强放射性和难以得到大量样品,超铀元素的大多数化学性质是在对微克量级甚至数百个原子样品进行实验研究的基础上确定的.例如将锕系离子吸附在 0.2mm 直径的分离柱上并淋洗分离.更重、更不稳定的超铀元素(如 U_{108} , $Z=108$)半衰期短得难以进行化学分离,只能根据元素放出的射线性质作识别.

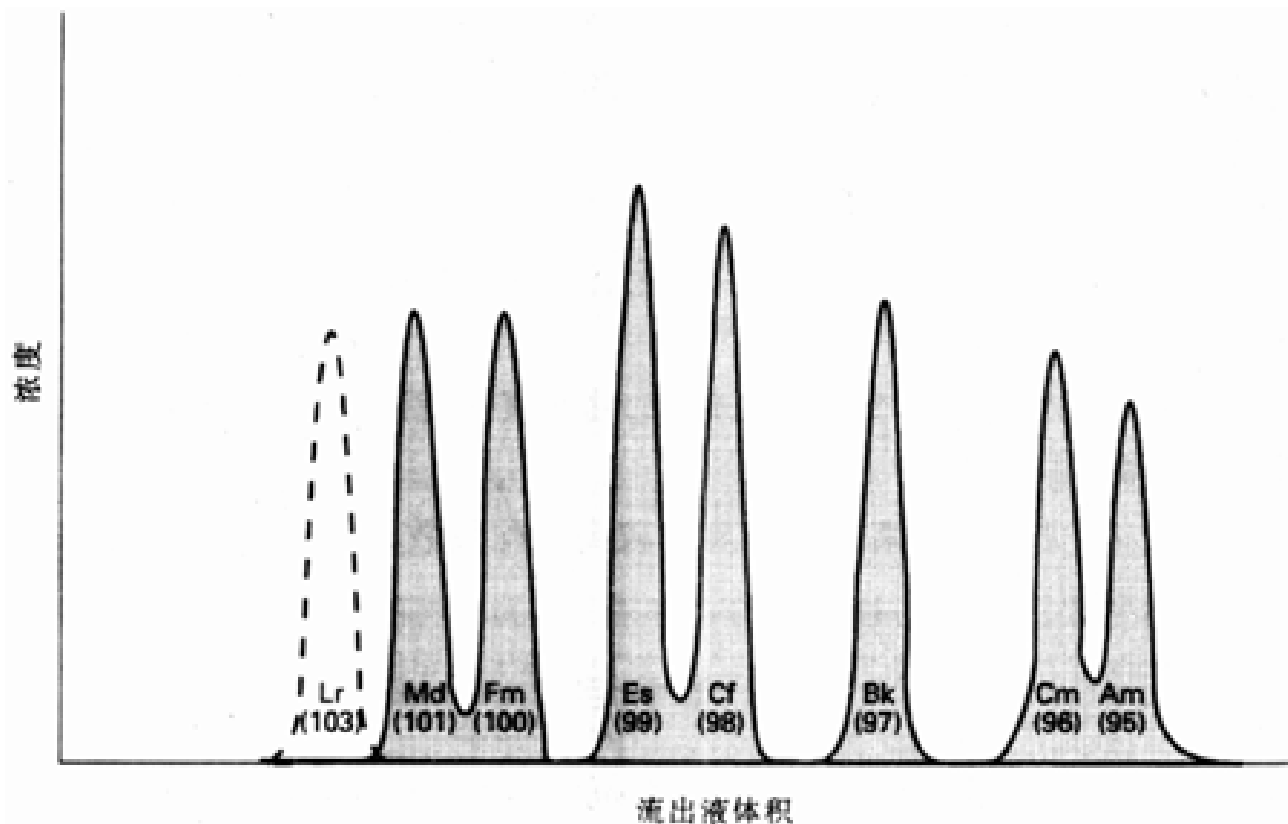


图 8.35 用 2- 羟基异丁酸铵作为淋洗剂从离子交换柱上淋洗重锕系离子时的出峰顺序. 注意出峰顺序与图 8.31 相类似, 与 Ln^{3+} 离子一样, 较重的 (较小的) An^{3+} 先流出. 引自: J. J. Katz, G. T. Seaborg, and L. Morss, *Chemistry of the actinide elements*, 2nd edn., Chapman and Hall, London (1986).

要 点

1. 第 1 和第 2 族金属的性质
s 区元素是低熔点、高电正性、主要形成族氧化态的金属. 铍和镁是两个重要例外, 其机械强度较大且显示动力学不活泼性.
2. 第 1 和第 2 族金属的非水溶液
碱金属溶于低酸性溶剂 (如液氨) 生成强还原性溶液, 这种溶液中含有金属阳离子和溶剂合电子 e^- (so IV), 有时则含 M^- (so IV) 阴离子. 第 2 族较重金属也能制得这种溶液.
3. d 区金属氧化态稳定性
水溶液中 3d 系列右部的金属有利于形成 M^{2+} 离子; 第 4 至第 8 族元素自上而下最高氧化态稳定性增加.
4. d 区金属的配位数
3d 金属阳离子的配位数通常为 4 和 6, 4d 和 5d 金属阳离子往往显示更高的配位数.
5. 聚氧合金属酸根离子
第 5 和第 6 族金属 (特别是钒、钼、钨) 形成聚氧合金属酸根离子, 这种离子通常是由共用

顶点或棱边的 $[M O_6]^{n-}$ 八面体组成的。

6. d 区的金属-金属成键作用

低氧化态 d 区金属形成金属-金属键化合物。前 d 区金属的化合物同时含有 σ -给予体配位体(如卤素离子),后 d 区金属的化合物则同时含有 π -接受体配位体。

7. 贵金属

贵金属和制币金属不易被酸中的氢离子氧化。它们的 d^8 配合物具有平面四方形结构,而 d^6 配合物多为八面体。

8. p 区金属的氧化态

对重 p 区金属铊、铅和铋而言,最稳定的氧化态较族氧化态低 2。

9. f 区金属的氧化态

镧系元素和重镧系元素主要形成+3 氧化态,铈的氧化态以+4 和+6 最重要。

10. f 区金属的配合物

由于离子半径大,4f 和 5f 阳离子通常显示较高的配位数;+5 和+6 氧化态的镧系元素二氧化物具有链形结构。

参 考 书 目

1. G. W. Ilk inson, R. D. G illard, J. M cC leverty (ed), Comprehensive coordination chemistry, Pergam on Press, O xford (1987 et seq). 第一卷为通论,后续各卷介绍各金属元素。
2. A. F. W ells, Structural inorganic chemistry, 5th edn. O xford U niversity Press (1984). 一本很好的独卷参考书,提供了许多金属化合物的材料。
3. U llmann's encycloped ia of industrial chemistry, 5th edn. V CH, W einheim (1985 et seq); Kirk- Othm er Encycloped ia of chemical technology, 3rd edn. W iley- Interscience, New Y ork (1978). 一般地介绍金属元素,重点介绍矿物资源、提取方法和应用。
4. J. C. Bailar, Jr. H. J. Emeleus, R. Nyholm, and A. F. Trotm an- D ickenson (ed), Comprehensive inorganic chemistry, V ols 1- 5. Pergam on Press, O xford (1973). 虽然有点过时,仍然包含了关于金属元素化学性质的许多有用的材料。
5. F. A. Cotton and G. W ilk inson, Advanced inorganic chemistry, 6th edn. W iley- Interscience, New Y ork (1992). 这本教材的第三和第四两篇介绍 d 区和 f 区元素的化学。
6. G. T. Seaborg and W. D. Loveland, The elements beyond uranium, W iley- Interscience, New Y ork (1990). 这本关于超铀元素的初级读物介绍了这些元素的发现,并概略地介绍了分离、检测和化学性质。
7. J. Katz, G. Seaborg and L. M orss, The chemistry of the actinide elements, 2nd edn. Longm an, London (1986). 这是一部综合性的双卷参考书。

课 外 作 业

- 8.1 不用参考资料,写出周期表 s 区元素的化学符号并回答下列各种性质的变化规律:(a) 熔点;(b) 常见阳离子的半径;(c) 过氧化物热分解生成氧化物的趋势。
- 8.2 下列各对物种中哪一个最可能形成目的化合物或者发生所述的过程? 并作出解释。
 - (a) Cs^+ 或 Mg^{2+} , 形成醋酸根配合物;
 - (b) Be 或 Sr, 隔绝空气条件下溶于液氨;
 - (c) Li^+ 或 K^+ , 与 2.2.2 穴形成配合物。

- 8.3 比较下列各对化合物中金属离子的配位环境,并作出解释:
 (a) CaF_2 与 MoS_2 ; (b) CdI_2 与 MoCl_2 ; (c) BeO 与 CaO ;
 (d) $\text{Mo}(\text{O})_2$ 醋酸盐与微碱性溶液中结晶出来的铍的醋酸盐.
- 8.4 不参考周期表,按序写出 d 区第一过渡系元素的化学符号并回答:哪些元素与 C 结合能达到族氧化态? O 能使哪些元素达到族氧化态但这种氧化态却是强氧化剂? N 不能使哪些元素达到族氧化态?
- 8.5 表述 d 区和 p 区金属自上而下族氧化态稳定性变化趋势,用酸性溶液中的标准还原电位数据对第 5 族、第 6 族和第 13/14 族的这种趋势作说明.
- 8.6 写出下列反应的平衡方程式,或者标明“不反应”,用氧化态稳定性趋势作解释.
 (a) $\text{Cr}^{2+}(\text{aq}) + \text{Fe}^{3+}(\text{aq})$
 (b) $\text{CrO}_4^{2-}(\text{aq}) + \text{MnO}_2(\text{s})$
 (c) $\text{MnO}_4^{2-}(\text{aq}) + \text{Cr}^{3+}(\text{aq})$
- 8.7 (a) 通入 H_2S 时, $\text{Ni}^{2+}(\text{aq})$ 和 $\text{Mn}^{2+}(\text{aq})$ 哪一个更可能形成硫化物?
 (b) 用第 4 周期离子酸的软硬变化趋势对你的答案作解释.
 (c) 写出反应的平衡方程式.
- 8.8 最好不参考课文: (a) 绘出周期表 d 区的框架并填入元素符号; (b) 指出哪些金属能形成金红石结构或萤石结构的二氟化物; (c) 指出周期表哪个区域的金属能形成含金属-金属键的卤化物,并举一例.
- 8.9 参考图 8.13:写出 0.2 V 时 $\text{cis-}[\text{RuCl}(\text{OH}_2)]^+$ 由酸性介质调至强碱性介质时发生的那个反应的平衡方程式;写出 0.2 V 和 $\text{pH} = 6$ 条件下同一化合物逐渐转入氧化性更强的环境(直至 1.0 V)连续发生的两个反应的平衡方程式;给出几个实例并说明中心金属氧化态影响配位氧质子化程度的原因.
- 8.10 写出下列几种情况的反应方程式(或者指出其不反应),并陈述理由.
 (a) $\text{MnO}_4^{2-}(\text{aq})$ 与 $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$, 酸性溶液; (b) 由 $\text{KMnO}_4(\text{s})$ 制备 $[\text{MnO}_6]^{2-}(\text{aq})$;
 (c) $\text{ReCl}_5(\text{s})$ 与水溶液中的 KMnO_4 ; (d) MoCl_2 与 $\text{HBr}(\text{aq})$ 加热.
- 8.11 推测下列物种的结构并提出适当的成键模型:
 (a) $[\text{Re}(\text{O})_2(\text{py})_4]^+$, (b) $[\text{V}(\text{O})_2(\text{ox})_2]^{3-}$, (c) $[\text{Mo}(\text{O})_2(\text{CN})_4]^{4-}$,
 (d) $[\text{VOCl}_4]^{2-}$
- 8.12 NiI_2 、 NbCl_4 、 FeF_2 、 PtS 和 WCl_2 中哪一个可能: (a) 具有离子型为主的结构; (b) 具有明显共价性的结构, (c) 是含 M-M 键的化合物? 说明原因并推测结构.
- 8.13 根据金属化学性质的变化趋势写出下列几种情况下的平衡化学方程式或指出不反应,并陈述理由.
 (a) TiO 与盐酸溶液(惰性气氛中); (b) $\text{Ce}^{4+}(\text{aq})$ 与 $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$; (c) Rb_2O_2 与水;
 (d) Na(am)_2 与 CH_3OH .
- 8.14 指出下列四方棱柱配合物中 σ 和 π 成键轨道和反键轨道的电子排布和键级:
 (a) $[\text{Mo}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4]$, (b) $[\text{Cr}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4]$, (c) $[\text{Cu}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4]$
- 8.15 液氨的酸碱化学往往相似于水溶液中的酸碱化学.假定这种情况正确,试写出固体 $\text{Zn}(\text{NH}_2)_2$ 与下列两种物质起反应的化学方程式:
 (a) 液氨中的 NH_4^+ , (b) 液氨中的 KNH_2 .
- 8.16 写出下列各种情况的化学反应方程式或指出其不反应,说明反应和不反应的理由.
 (a) 加 $\text{Hg}^{2+}(\text{aq})$ 于 $\text{Cd}(\text{s})$; (b) $\text{Tl}^{3+}(\text{aq})$ 与 $\text{Ga}(\text{s})$; (c) $[\text{AlF}_6]^{3-}(\text{aq})$ 与 $\text{Tl}^{3+}(\text{aq})$.
- 8.17 (a) 归纳出第 13/14 和 14/15 两族元素氧化态相对稳定性变化趋势,并指出显示惰性电子对效应的元素;
 (b) 根据这些信息完成下列反应方程式或指出其不反应,并说明你的答案如何与回答的变化趋势相符合.
 (1) $\text{Sn}^{2+}(\text{aq}) + \text{PbO}_2(\text{s})$ (过量) (无氧条件下)

- (2) $\text{Tl}^{3+}(\text{aq}) + \text{Al}(\text{s})$ (过量) (无氧条件下)
- (3) $\text{In}^{+}(\text{aq})$ (无氧条件下)
- (4) $\text{Sn}^{2+}(\text{aq}) + \text{O}_2(\text{空气})$
- (5) $\text{Tl}^{+}(\text{aq}) + \text{O}_2(\text{空气})$
- 8.18 应用附录 2 中的数据确定 8.17(b) 中各反应的标准还原电位,看看你在回答 8.17(b) 时作出的定性判断是否正确.
- 8.19 (a) 任选一个镧系金属写出与稀酸反应的方程式; (b) 用氧化还原电位和镧系元素形成最稳定正氧化态的规律说明你的答案; (c) 哪两种元素最容易出现非常见氧化态并说明出现非常见氧化态与电子结构之间的关系.
- 8.20 根据有关化学性质的知识推测铈和镱为什么在离子交换技术发展起来之前是镧系元素中最易分离出来的元素.
- 8.21 叙述 ^{235}U 热中子裂变过程中生成的元素是如何分布的,从核电站反应堆废料得到的下列高放射性核素中哪些辐射危险最大?
- (a) ^{39}Ar , (b) ^{228}Th , (c) ^{90}Sr , (d) ^{144}Ce
- 8.22 解释不同配体 Eu^{3+} 配合物电子光谱的相似性以及配体改变时 Am^{3+} 配合物的电子光谱随之变化的事实.

思 考 题

- 8.1 门捷列夫周期表并不是由门捷列夫一次排定为那样明确的形式,在他之前不少人作过尝试.例如 William Odling 于 1864 年提出了一种排法,其中将 H、Ag 和 Au 放在同一族.门捷列夫本人也曾将 Na 排在 Cu、Ag、Au 的上方.从下列几种角度你能找到支持和不支持上述两种排法的论据吗?
- (1) 元素的化学性质(包括元素可达到的氧化态、简单卤化物和氧化物的化学式和物理性质); (2) 原子及其离子的电子组态.
- 8.2 一业余化学爱好者曾声称应该存在一种新的金属元素“grubium”(Gr),该元素具有下列特征:无氧条件下金属单质与 $\text{H}^{+}(\text{aq})$ ($c = 1 \text{ mol L}^{-1}$) 反应生成 $\text{Gr}^{3+}(\text{aq})$ 和 $\text{H}_2(\text{g})$; 无氧条件下 $\text{GrCl}_2(\text{s})$ 溶于 $\text{H}^{+}(\text{aq})$ 浓度为 1 mol L^{-1} 的酸中缓慢地生成 $\text{H}_2(\text{g})$ 和 $\text{Gr}^{3+}(\text{aq})$; $\text{Gr}^{3+}(\text{aq})$ 在空气中放置生成 $\text{GrO}^{2+}(\text{aq})$. 试根据这些信息估计下列各种过程的还原电位的大体范围.
- (a) $\text{Gr}^{3+}(\text{aq})$ 还原为 $\text{Gr}(\text{s})$; (b) $\text{Gr}^{3+}(\text{aq})$ 还原为 $\text{GrCl}_2(\text{s})$;
 (c) $\text{GrO}^{2+}(\text{aq})$ 还原为 $\text{Gr}^{3+}(\text{aq})$.
- 已知元素中哪种元素的性质符合这个业余爱好者对 Gr 的描述?
- 8.3 周期表第 3 族元素在不同时期有过如下几种不同的排法:
- | | | |
|----|----|----|
| B | | |
| Al | | |
| Sc | Sc | Sc |
| Y | Y | Y |
| La | La | Lu |
- 试用下述判据讨论每种排法的优缺点: (a) 水溶液中氧化态的稳定性; (b) 原子半径和 +3 价离子的半径; (c) 原子的电子组态.
- 8.4 高温下许多金属的盐类化合物都显示一定程度的挥发性,其气相物种的结构通常用电子衍射法作研究.你能推测下述气相物种的结构并阐明理由吗?
- (a) TaF_5 ; (b) MoF_6
- 8.5 铀酰离子 $\text{O}_2\text{UO}_2^{2+}$ 的线形结构常用 5f 轨道参与成键作解释.试用图 1.20 中的 f 轨道图形构筑与氧原子

中合适的 p 轨道发生 π - π 成键作用的分子轨道图。

- 8.6 在催化剂 $[\text{Pt}(\text{P}_2\text{O}_5\text{H}_2)_4]^{4-}$ 存在和光照条件下 2- 丙醇能转化为 H_2 和丙酮(参见 E. L. Harley et al, J. Am. Chem. Soc., 109, 5233(1987); D. C. Smith and H. B. Gray, Coord. Chem. Rev., 100, 169 (1990))。

(a) 写出总反应方程式;

(b) 给出这个四方棱柱配合物中 M - M 成键的分子轨道图并说明激发态(光化学过程与这种激发态有关)的性质;

(c) 给出金属配合物中间体和存在这些中间体的证据。

- 8.7 用 H_2SO_4 处理铀矿时开始得到如下组成的溶液: UO_2^{2+} ($c = 0.2 \text{ mol L}^{-1}$), Fe^{3+} ($c = 0.2 \text{ mol L}^{-1}$), 含金属物种主要以硫酸根配合物的形式存在。 UO_2^{2+} 与 SO_4^{2-} 配位的平衡常数为: $\log K_1 = 3.3$, $\log K_2 = 4.3$; Fe^{3+} 与 SO_4^{2-} 配位的形成常数为 $\log K_1 = 2.2$, $\log K_2 = 2.5$ 。将平衡混合物吸附在阴离子交换柱顶部然后用 HClO_4 ($c = 2 \text{ mol L}^{-1}$) 淋洗(提示: ClO_4^- 是个极弱的配位体)。(a) 起始溶液中主要的含金属物种是什么? (b) 写出起始溶液与离子交换树脂相互作用的化学反应方程式(提示: 树脂为高氯酸根型); (c) HClO_4 溶液 ($c = 2 \text{ mol L}^{-1}$) 对溶液中的金属配合物有什么影响? (d) 定性给出流出液中两种金属组分浓度随淋洗时间的变化曲线并作出适当解释。

- 8.8 指出下述说法中哪一种是错的, 提出正确答案并作出适当解释:

(a) 钠溶于氨和胺中生成钠阳离子和溶剂合电子(或钠负离子 Na^-);

(b) 溶解于液氨中的钠将不与 NH_4^+ 反应(因为与溶剂形成强氢键);

(c) $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ 是个较 $\text{V}^{2+}(\text{aq})$ 弱的还原剂, 这一事实与 3d 系列过渡元素氧化态稳定性变化趋势相一致;

(d) WBr_2 具有 CdI_2 的层状结构, 这一事实与溴化物明显的共价成键作用相一致。

- 8.9 铀和钨的最高氧化态均为 +6, 早期的周期表基于这类事实将铀排在钨的下方。1940 年发现了铀之后的元素镎 ($Z = 93$), 其性质与铕 ($Z = 75$) 无任何相似之处, 从而对铀的排位产生了怀疑 (G. T. Seaborg and W. D. Loveland, The elements beyond uranium, p. 9 et seq Wiley-Interscience, New York (1990))。试参考附录 2 中的标准电位数据讨论镎和铕氧化态稳定性的差别。

- 8.10 铀的提取既涉及化学分离技术又涉及物理分离技术, 试根据铀化学的知识设计出从矿物中分离提取核燃料级铀的方案。

第 9 章 氢及其化合物

氢的结构尽管简单,却有着极其丰富的化学内容.事实上前面章节也多次涉及氢,特别是在有关酸和碱的讨论中.本章扼要介绍该元素及其二元化合物的某些性质,二元化合物包括离子型固体化合物、具有金属性的固体化合物及分子型化合物.我们将会看到,化合物的许多反应与它们提供 H^- 阴离子或 H^+ 阳离子的能力有关,而且往往还能判断哪一种趋势可能占优势.本章末简要介绍某些氢化合物形成氢键的性质.

元 素

9.1 核性质

9.2 氢原子和离子

9.3 双氢的性质和反应

化合物的分类和结构

9.4 似盐氢化物

9.5 金属型氢化物

9.6 简单分子化合物

氢化合物的合成与反应

9.7 稳定性和合成

9.8 氢化合物的反应模式

硼族的缺电子氢化物

9.9 二硼烷

9.10 四氢合硼酸根离子

9.11 铝和镓的氢化物

碳族的足电子氢化物

9.12 硅烷

9.13 锗烷、锡烷和铅烷

第 15/ 至第 17/ 族的富电子化合物

9.14 氨

9.15 磷, 砷和铋

9.16 水

9.17 硫化氢, 硒化氢和碲化氢

9.18 氢的卤化物

9.19 氢键

要 点

参考书目

课外作业

思考题

氢是宇宙中丰度最大的元素,在地球上的丰度居第 15 位.地球上丰度的下降显然与星体形成过程中氢的挥发性有关(节 1.1).氢是地壳中最重要的元素之一,存在于矿石、海洋以及所有

生物体.

由于氢原子只有一个电子,人们也许会以为它的化学性质很简单.但实际情况远非如此,氢化学内容相当丰富.尽管只有一个电子,却能同时与一个以上的原子相结合.既可以是个强 Lewis 碱(氢负离子 H^-),也可以是个强 Lewis 酸(氢正离子 H^+ , 质子).

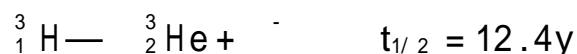
元 素

氢在周期表中的位置难以确定.有时将其放在第 1 族碱金属上方,因为氢和碱金属元素都只有 1 个价电子.但放在此处从化学和物理性质考虑并不完全恰当,特别是氢不是金属.也有人将其放在第 17 族卤素元素上方,因为氢与卤素一样仅需一个电子即能使价层充满.正如下面将会看到的那样,氢的性质的确与卤素存在某些相似之处.

9.1 核性质

氢有三种同位素,质量数分别为 1、2(氘, ^2H 或 D) 和 3(氚, ^3H 或 T). 给这些同位素分别起了个名称是因为它们之间质量差的相对值比较大,从而导致化学和物理性质的差异较明显.

有时称最轻的同位素 ^1H 为氕,三种同位素中以它的丰度为最大.氕在自然界的平均丰度约为 0.016%. 与非放射性的 ^1H 和 ^2H 不同,氚具有放射性.氚核衰变过程中放出一个电子(β^-)生成一种不常见但却稳定的氦同位素:



地表水中每 10^{21} 个氢原子中有 1 个 ^3H 原子,这表明由宇宙射线轰击高层大气所产生的氚和由放射性衰变所损失的氚保持平衡.然而,由于氚被用于制造热核武器(规模仍属保密),对丰度的补充人为地增大了.用裂变反应堆产生的中子轰击锂靶产生氚:



氕和氚在反应机理研究中用作示踪原子以跟踪反应过程,例如用 NMR、IR 或质谱法检测产品和各种中间体的同位素组成就能跟踪氢在不同分子之间的转移.不同的同位素具有不同的核磁共振光谱,将分子中的 CH_3 换成 CD_3 时将会强烈影响化合物分子的振动频率.在氕和氚之间有时更倾向于用氚作示踪原子,因为放射性的检测比光谱法更灵敏.

9.1.1 同位素效应

不同同位素形成的分子通常具有非常相似的物理和化学性质.例如 $^{10}\text{BF}_3$ 和 $^{11}\text{BF}_3$ 的键焓、蒸气压和 Lewis 酸性几乎相同.然而氘代化合物与母体氢化合物之间的关系并非如此,因为氘原子的质量比氢原子大一倍.表 9.1 表明, H_2 与 D_2 的沸点和键焓的差别都十分明显, H_2O 和 D_2O 之间沸点的差异反映了 $\text{O}\cdots\text{D}\cdots\text{O}$ 氢键比 $\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{O}$ 氢键更强些.

只有在极高的压力下氢才有可能成为金属.虽然实验室目前尚不能获得这种高压,但却已十分接近.氢在木星的中心可能以金属形式存在.

	H ₂	D ₂	H ₂ O	D ₂ O
标准沸点/	- 252.8	- 249.7	100.00	101.42
平均键焓/ (kJmol ⁻¹)	436.0	443.3	463.5	470.9

E—D 键和 E—H 键(以及对应的氢键)之间的差异很大程度上是由它们的零点振动能不同引起的. 谐振子的薛定谔方程解表明振动能的最小值为

$$E_0 = (1/2) \quad = (k/\mu)^{1/2}$$

式中的 k 为键的力常数, μ 是有效质量:

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B}$$

m_A 和 m_B 是两个原子的质量. 对质量相同的两个原子而言, $\mu = m/2$. D_2 的有效质量大于 H_2 , 从而具有较低的零点能和较高的键焓(图 9.1). 零点能的差别也可用来说明 E—H 键和 E—D 键强度的差异.

E—H 键和 E—D 键断裂、生成或重排过程的速率差别也可被测知, 测定这种动力学同位素效应常常有助于为反应机理提供证据. 活化配合物中的 H 原子从一个原子转移至另一个原子时常能够观察到这种效应. 涉及氢原子转移的动力学同位素效应叫第一类同位素效应, D 的转移会比 H 的转移慢 10 倍. 例如 H^+ (aq) 通过电化学还原得到 H_2 (g) 的过程中即存在显著的同位素效应. 由于 H_2 的释放速率较 D_2 快, 从而导致 D_2O 在电解过程中浓缩. 不涉及 H 原子转移的动力学同位素效应叫做第二类同位素效应. 例如反式 $[Cr(NCS)_4(NH_3)_2]^-$ 中 Cr—NCS 键的水解. ND_3 作配位体时的水解速率比 NH_3 作配位体时快二倍, 尽管反应并不涉及 N—H 键的断裂. 这种同位素效应是由配合物与溶剂之间氢键 (N—H ... O) 强度的变化以及这种变化影响 $Cr() - NCS^-$ 键离解的难易程度引起的. N—D ... O 键比 N—H ... O 键强度大, D 代配合物的水解速率更大些.

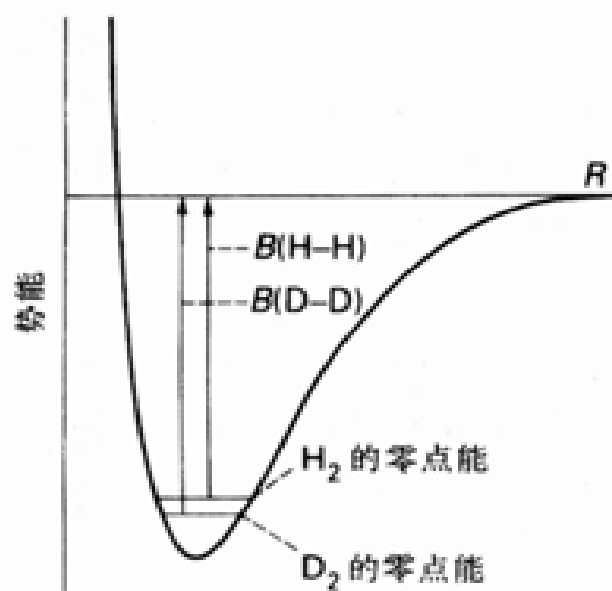


图 9.1 H_2 和 D_2 的分子势能曲线和零点能. 正是由于零点能不同才引起 H_2 和 D_2 具有不同的离解能.

9.1.2 同位素取代与 IR 光谱

由于不同振动能级之间的红外跃迁频率依赖于原子的质量, 以 D 取代 H 时会强烈影响 IR 光谱. 较重的同位素导致较低的频率. 无机化学往往利用这种同位素效应通过谱图比较以确定特定的 IR 跃迁是否涉及氢峰的移动. 按一级近似处理(这种处理的合理性基于氢原子比其他原子轻得多), 振动频率的比值可近似表达为

$$\frac{\nu_D}{\nu_H} = \frac{m_H}{m_D}^{1/2}$$

题目 由 As—H 伸缩振动引起的二烷基胂 R_2AsH 的 IR 谱带为 2080cm^{-1} , 其氘代化合物 R_2AsD 的 IR 谱带却移至 1475cm^{-1} . 这一对数据何以证明 2080cm^{-1} 处的谱带归属于 As—H 伸缩振动?

答案 对 As—D 键而言, 预期的波数是 $2080\text{cm}^{-1} \times (1/2)^{1/2} = 1471\text{cm}^{-1}$, 与观测到的 1475cm^{-1} 非常接近, 因此谱带 2080cm^{-1} 的归属得到确认.

自测题 9.1 在 1840cm^{-1} 处观测到 $[Co(CN)_5(H)]^{3-}$ 化合物中由 Co—H 伸缩振动产生的 IR 谱带, $[Co(CN)_5(D)]^{3-}$ 中相应谱带的波数应是多少?

9.1.3 核自旋与 NMR 谱

氢核的另一重要性质是它的自旋, 1H -NMR 波谱技术就是根据这一性质建立的(参见阅读材料 2). 虽然许多元素的核自旋可用现代 NMR 光谱测得, 但以 1H -NMR 光谱的应用最广泛.

1H -NMR 谱可用于检测化合物中是否有氢原子存在, 也可识别与氢键合的其他原子. 后面这一用途是通过观察化学位移或观察与另一个核之间发生的自旋-自旋偶合实现的(图 9.2). 与标准物(四甲基硅烷)相比, 后 d 区元素的氢配体显示出被强烈屏蔽的 NMR 信号. 从理论角度考虑, 这种屏蔽不能只看作是由于氢配体的质子周围电子密度大, 只有 s 区氢化物中质子周围的电子密度才大到足以将其描述为“ H^- ”实体. 如图 9.2 中看到的那样, 强酸显示出强屏蔽 1H -NMR 信号, 这种情况下用质子周围电子密度的下降作描述看来是恰当的. 1H 与 ^{73}Ge 之间的自旋-自旋偶合(参见阅读材料 2)为化合物 $Ge(CH_3)_3H$ 中 GeH 键的存在提供了明确的证据.

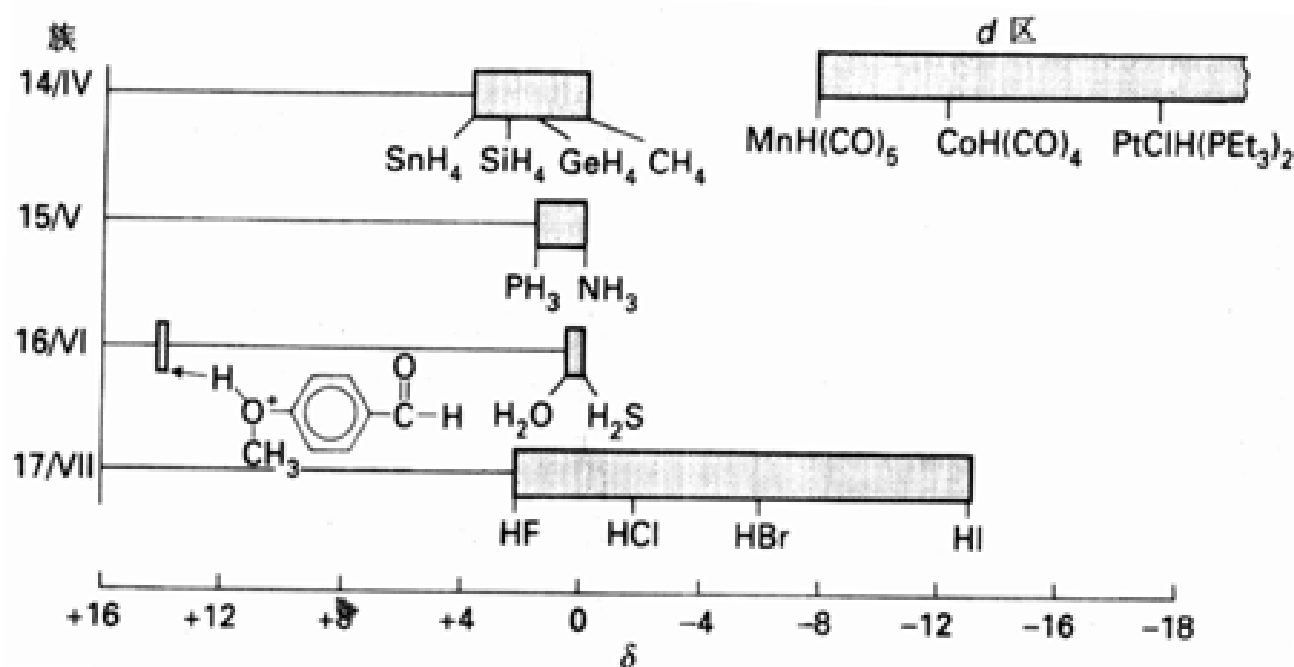


图 9.2 典型的 1H -NMR 化学位移(图上的几个方框只是将类似的化合物标出使之更醒目而没有其他含义).

9.2 氢原子和离子

H 原子具有高电离焓($+1310\text{kJ mol}^{-1}$)和低的但却为正值的电子亲合势(77kJ mol^{-1}). 它的 Pauling 电负性为 2.2. B、C 和 Si 的电负性与 H 接近, 因而形成的 E—H 键极性不会大. s 区元素与氢能形成似盐化合物, 其中的 H 原子获得电子密度并可看作氢负离子 H^- . 相反, 与周期表右部电负性很强的元素形成的 E—H 键最好看作极性共价键, H 原子带有非常小的部分正电荷. 注意:

与金属元素结合时 H 的氧化数指定为 - 1, 与非金属元素结合时则指定为 + 1.

例如:

氧化数:	+ 1 - 1	+ 3 - 1	- 3 + 1	+ 1 - 1
化合物:	NaH	AlH ₃	NH ₃	HCl

虽然氧化数并不表示原子上的电荷, 但它的确能对周期表中氢化合物极性变化趋势提供近似判断.

低压氢气在高(电)压放电时氢分子发生离解、电离、再结合从而形成等离子体, 其中含有可由光谱检测出来的 H 、 H^+ 、 H_2^+ 和 H_3^+ . 游离正离子(H^+ , 质子)具有很高的电荷 - 半径比, 因而是个很强的 Lewis 酸. 在气相中很容易与其他分子和原子相结合, 例如与 He 结合形成 HeH^+ . 凝聚相中 H^+ 总是与 Lewis 碱结合在一起, 在不同 Lewis 碱之间发生转移的本领使它在化学过程中起到一种特殊作用(见第 5 章).

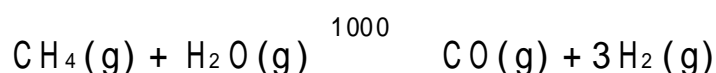
分子正离子 H_2^+ 和 H_3^+ 在溶液中尚未被检出, 仅能瞬间存在于气相中. 节 2.7 中介绍过它们的电子结构. 光谱数据表明 H_3^+ 为等边三角形, 它是三中心二电子键(3 个核被 2 个电子键合在一起的 $3c - 2e$ 键)的一个最简单的实例.

9.3 双氢的性质和反应

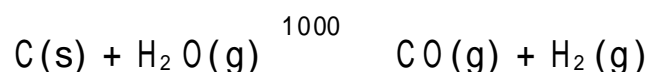
标准情况下元素氢的稳定形式是双氢(H_2), 后面的课文将非正式地简称“氢”. H_2 分子具有高键焓(436 kJ mol^{-1})和短键长(0.74 \AA). 由于电子数少, 分子间力非常弱, 1 atm 条件下冷至 20 K 时气体才能凝聚成液体.

9.3.1 氢(H_2)的生产

氢分子在地壳中的存在量很低, 人们为了满足工业上的需要而大量生产. 最经济的方法是碳、甲烷或 CO 高温下与水反应. 当前工业化生产主要采用蒸气转化法. 该法以水与碳氢化合物(以天然气中的甲烷为代表)在高温下的催化反应为基础:



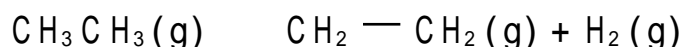
以煤为还原剂的一个类似反应有时叫水煤气反应:



该反应一度曾是制 H_2 的主要方法, 随着自然界碳氢化合物资源逐渐枯竭, 无疑会重新显示它的重要性. 如同用 CO 还原金属氧化物一样(节 7.1), 两个反应的负自由能部分产生于形成强的 CO 键以及有利的熵变. H_2 的产量可通过下述转换反应得以提高:



氢也是电解食盐水生产 Cl_2 和 $NaOH$ 的副产物(节 13.1), 不过只有当电力便宜时电解法才能成为制备 H_2 的主要方法. 氢的另一个重要来源是作为烷烃脱氢生产烯烃(用于石油化学工业)和芳烃(用于高辛烷值汽油)的副产物:



用上述方法生产的氢气通常在与之联合的化工厂(如合成氨厂或炼油厂)中直接使用(见插

图 9 1).

由于质量小而燃烧焓高,氢可作为大型火箭的优良燃料.1970 年代初石油价格猛涨的形势使人们不得不严肃考虑广泛用氢作燃料的可能性,并提出了以氢为主要燃料的氢经济设想.一种方案是以光电池收集太阳能,然后用获得的电能电解水.电解得到的氢贮存起来,需要时可当作燃料燃烧或作为化学反应的原料.由于石油、天然气和煤的价格低廉这种氢经济设想当今尚无法实施,但将来仍可能变为现实.且不谈矿物燃料终归要耗尽这一前景,氢燃料的优点是燃烧时产生水而不产生 CO_2 这样的“温室气体”,不会导致人们将要面临的地球变暖问题.光化学法的可取之处还因其不会像蒸气转化法和转换反应那样生产 H_2 的同时产生 CO_2 .因此氢经济设想的第一步可能是将电解或光化学法生产的氢应用于化学和石油化学工业中.

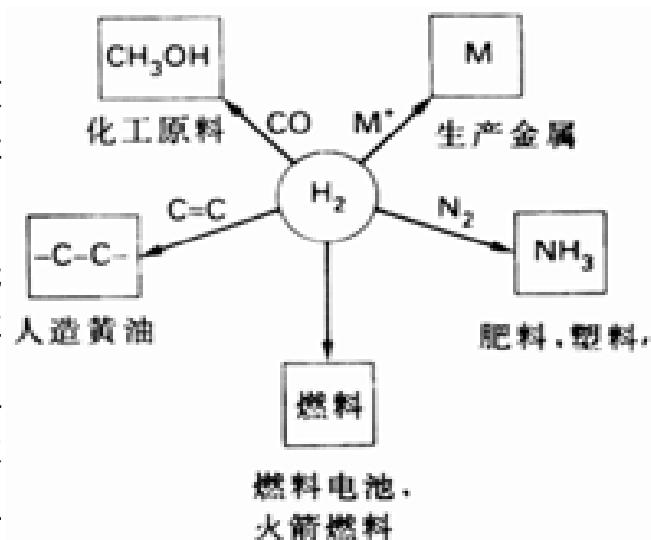


插图 9. 1

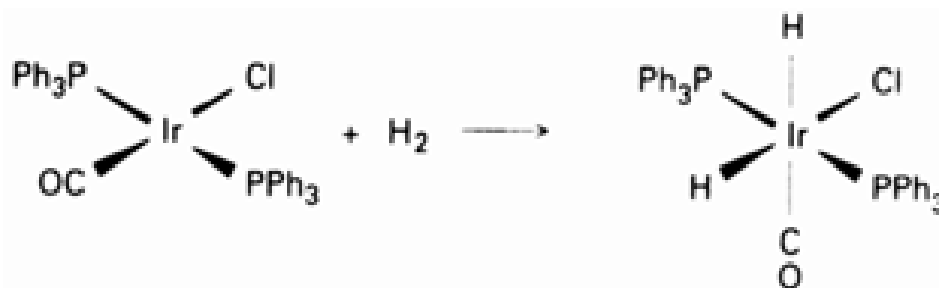
9 3 2 反应机理

氢与大多数其他元素之间的反应十分缓慢,部分原因在于它的高键焓使反应需要较高的活化能.然而某些特殊条件下的反应相当快,这些条件包括:

1. 在金属表面或金属配合物上由均裂离解导致分子活化;
2. 在固体表面或金属离子上发生异裂离解;
3. 引发自由基链反应.

铂表面的化学吸附(1)和配合物中 Ir 原子的配位作用(2)都涉及均裂离解.前一种作用能够解释金属铂粉为什么可以催化烯烃加氢反应,也可解释铂为什么可用作 H_2 、 H^+ 之间电化学转化中的电极材料.由于铂电极上容易形成而汞电极上不易形成表面氢化物,铂电极上产生 H_2 的超电位比汞电极上小得多.

与此相类似, H_2 易键合于诸如配合物 $[\text{IrClCO}(\text{PPh}_3)_2]$ 的 Ir 原子上形成含两个氢配体 (H^-) 的配合物:



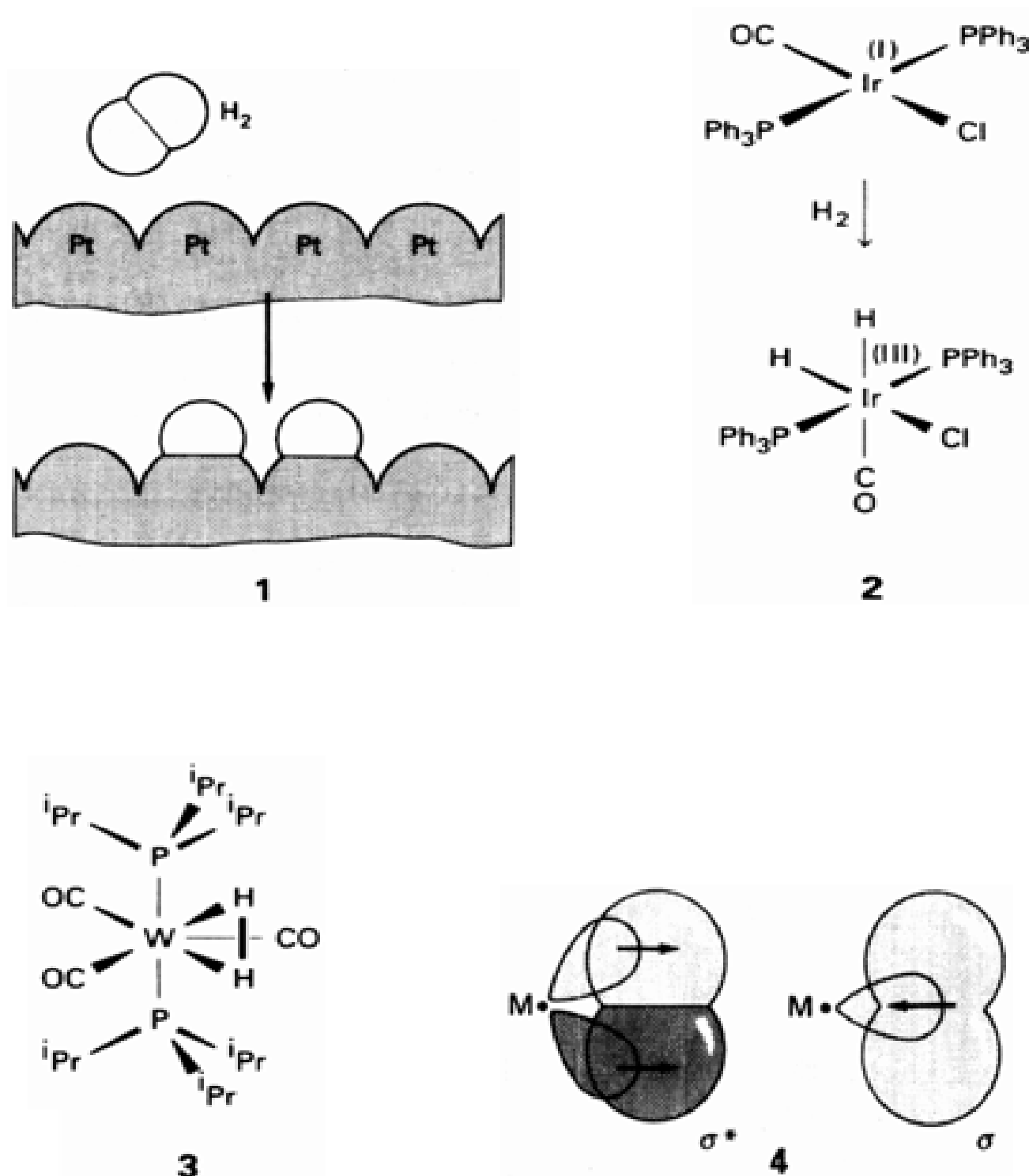
因为加合反应之后中心金属原子的形式氧化数增大,因而称作氧化加成(参见节 8. 10). $\text{Rh}(\text{I})$ 、 $\text{Ir}(\text{I})$ 和 $\text{Pt}(\text{0})$ 配合物的氧化加成反应最常见.讨论氢配合物时不应忘记 H^- 是一个高场

用光化学方法产生 H_2 的研究进展参见: M. Gratzel(ed.), Energy resources through photochemistry and catalysis. Academic Press, New York (1983).

温室气体是存在于大气中的某些物种.这些物种允许太阳的紫外光和可见光射向地面,但却能吸收由地面反射的红外光.其作用相似于温室的玻璃,大气因温室效应而变暖.

配位体, d 区元素形成许多种氢配合物,将在第 16 和第 17 两章作介绍.

新近发现 H_2 分子可以配位于金属原子而不发生 $H-H$ 键的断裂. 第一个这样的化合物是 $[W(CO)_3(H_2)(P^iPr_3)_2]$ (iPr 代表异丙基, $-CH(CH_3)_2$), 这类化合物的总数已达上百个. 这些配合物的意义在于例证了 H_2 分子和二氢配合物之间存在中间体. 分子轨道计算表明, 成键作用既涉及 $H-H$ 键的电子密度给予空的金属 d 轨道, 也涉及一个不同 d 轨道的电子密度通过 反馈成键作用进入 H_2 的 σ^* 空轨道 (4). 这种成键模式类似于 CO 和乙烯与金属原子的成键 (节 6.6 和 16.3). 关于电子密度反馈的假定与观测到的下述现象相一致: 强碱性配体会导致中心金属原子电子密度很高时 $H-H$ 键会断裂. 人们迄今尚未制得前 d 区金属 (第 3, 4, 5 族)、f 区金属和 p 区金属的 H_2 分子配合物.

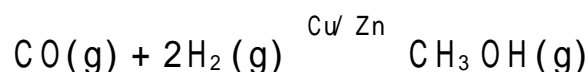


对这一发现及其意义的简要说明参见: G. Kubas, Acc. Chem. Res., 21, 120(1988). 用 NMR 检测 H_2 分子配合物的研究参见: R. H. Crabtree, Acc. Chem. Res., 23, 95(1990).

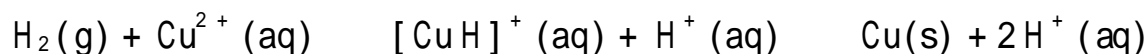
H₂ 与 ZnO 表面的反应是异裂离解的一个例子, 这一过程中似乎产生了与 Zn(II) 键合的 H⁻ 和与 O 结合的质子:



该反应被认为是一氧化碳催化加氢生成甲醇:

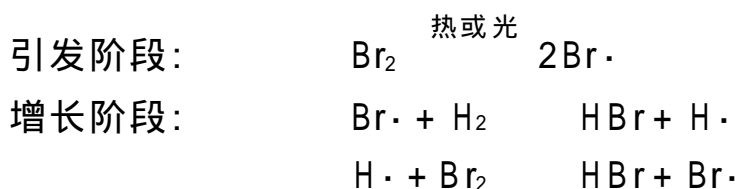


的重要步骤, 全世界广泛利用这一反应生产甲醇. 异裂离解的另一例子是:

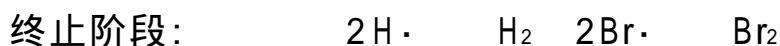


这一过程对湿法冶金中 Cu²⁺ 的还原很重要(节 7.1), [CuH]⁺ 离子只能瞬间存在.

链机理能够解释热引发和光化学引发的 H₂ 和卤素之间的反应. 卤素分子热离解或光化学离解产生的原子是自由基链载体:



旧键消失的同时发生了新键的形成, 因而自由基进攻的活化能很低. 反应一旦引发就能持续进行下去. 自由基重新结合时发生链终止:



H₂ 和 Br₂ 的浓度随反应进程逐渐降低, 反应将近结束时上述链终止过程变得更重要.

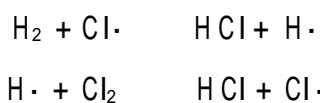
例题 9.2 辨认自由基反应的引发步骤

题目 NO 气体加进 H₂ 和 Cl₂ 的混合体系时引起爆炸, 试提出机理上的解释.

答案 NO 自由基与 Cl₂ 反应形成 Cl 自由基:



产生的 Cl· 自由基引发 H₂ 和 Cl₂ 之间的快速反应, 链增长步骤类似于课文中提到 Br₂ 与 H₂ 反应的历程:



自测题 9.2 某些条件下引入别的自由基为什么会使自由基链反应变慢.

化合物的分类和结构

氢的大多数二元化合物可归入下述三大类中的某一类.

高电正性 s 区金属的氢化物是非挥发性、不导电的晶形固体, 具有这种性质和结构的化合物叫似盐氢化物. d 区及 f 区金属的氢化物通常是非化学计量的导电性固体称作金属型氢化物, p

区元素氢化物大多数是挥发性的分子化合物因而称作分子型氢化物. 图 9. 3 示出各类氢化物在周期表中的分布, 化学上经常用这类图形表示性质的重要变化规律. 但事实上结构类型并非非此即彼, 而是表现出某种连续性. 我们将会看到某些元素的氢化物(例如 Be 和 Al 的氢化物)既非典型的似盐氢化物, 也非典型的分子氢化物.

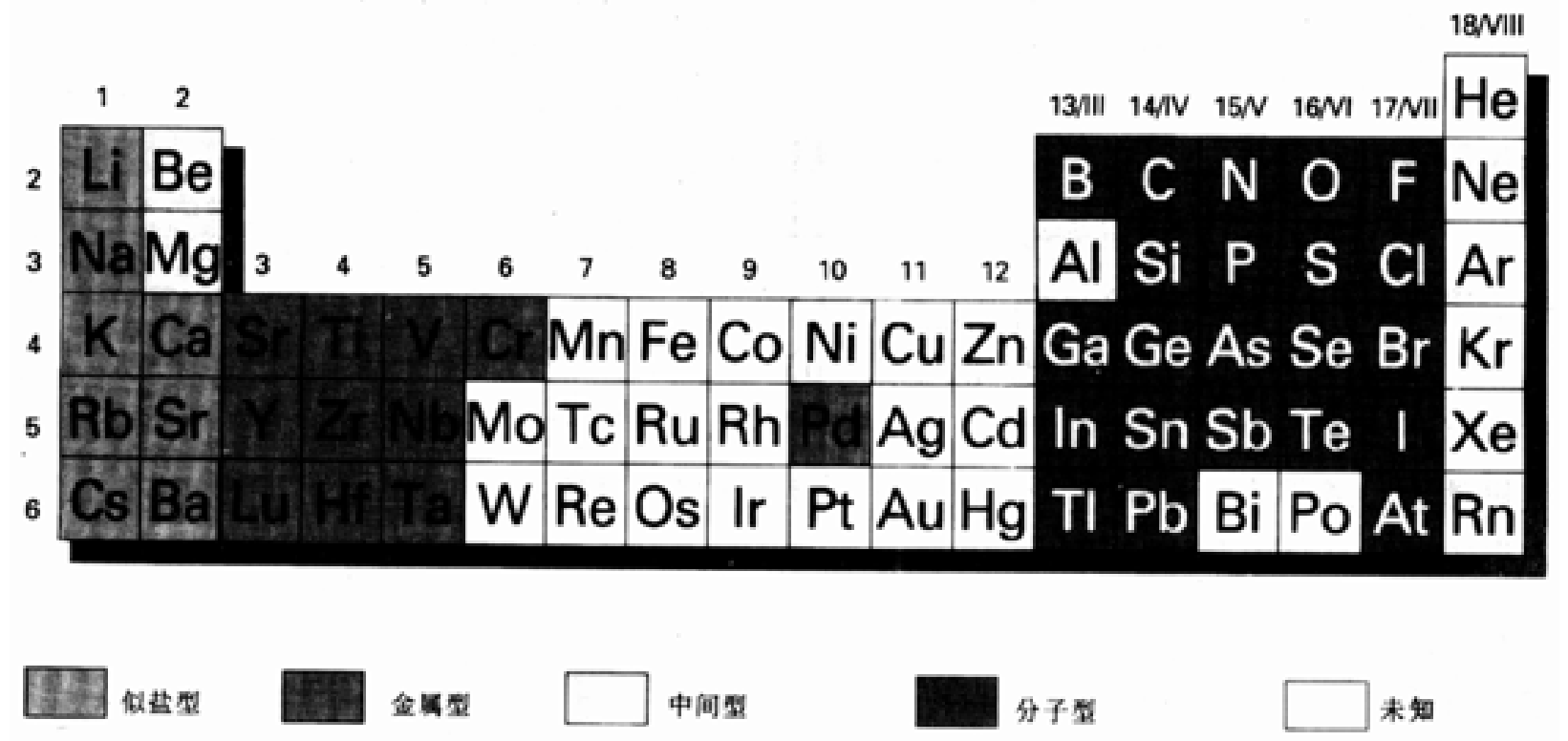


图 9. 3 s区、p区和d区元素二元氢化物的分类. 有些元素(如 Fe, Ru)虽然不生成二元氢化物, 但却生成以氢负离子为配体的金属配合物.

9.4 似盐氢化物

第 1 族氢化物具有岩盐结构, 第 2 族氢化物具有像某些重金属氯化物那样的晶体结构(表 9. 2). 正是根据这种结构(以及它们的化学性质)将除铍之外的 s 区元素氢化合物归入似盐氢化物. 由化合物结构参数算得的 H^- 离子半径变化范围很大, 从 LiH 中的 1. 26Å 到 CsH 中的 1. 54 Å. 这样大的变化范围反映了只有一个正电荷的质子对其周围两个电子的控制力很弱, 这种弱结合力导致 H^- 具有高的可压缩性.

表 9. 2 s区氢化物的结构

化合物	晶体结构
LiH, NaH, KH, RbH, CsH	岩盐
MgH ₂	金红石
CaH ₂ , SrH ₂ , BaH ₂	畸变的 PbCl ₂

引自: A. F. Wells, Structural inorganic chemistry, Oxford University Press(1984).

似盐氢化物不溶于一般的非水溶剂, 但却溶于熔融的碱金属卤化物. 电解熔盐时在阳极产生氢气, 从而提供了 H^- 离子存在的化学证据.



似盐氢化物与水发生剧烈而危险的反应:



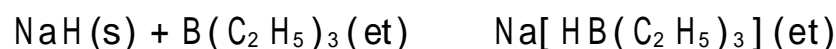
粉状化合物在潮湿空气中燃烧产生难以扑灭的火焰,这是因为金属氢化物在高温下甚至会将 CO_2 还原.当然不能用水扑灭,最好的办法是用惰性固体(如砂子)去覆盖.

氢化物与水之间的反应在实验室用来除去溶剂或惰性气体(如 N_2 , Ar)中的痕量水:



这种场合下多使用氢化钙,不但因为它是所有氢化物中价格最低的,而且可购得便于操作的粒状物.该法不适于脱除大量水,强烈的放热反应产生可燃性的氢.

缺乏合适溶剂限制了似盐氢化物作为试剂的用途,但这一困难已得到部分解决.市场可以购得分散在油中的粉状 NaH , 由于分散状态的表面积很大,因而具有很高的反应活性.碱金属氢化物可方便地用来制备其他含 H^- 的化合物,例如与三烷基硼化合物反应得到 H^- 离子配位的、可溶于极性有机溶剂的配合物. NaH 在反应中既是 H^- 离子源也是还原剂:



式中 et 表示乙醚溶液.

9.5 金属型氢化物

第3至第5族所有 d 区金属和 f 区金属都形成金属型氢化物(图 9.4), 但第6族元素中只有铬形成 CrH . 目前还未制得第7至第9族非合金金属的金属型氢化物, 这一区域有时称之为氢化物空白带. 然而有人声称 H_2 在极高的压力条件下溶于铁, 并认为地球中心存在着一定丰度的铁的氢化物. f 区元素氢化物的极限式为 MH_2 和 MH_3 , 实际上往往与理想化学计量组成偏离很大.

第10族元素(特别是镍和铂)往往用作加氢反应的催化剂, 反应过程中可能形成表面氢化物(节 17.6). 多少有点意外的是在不太高的压力下只有 Pd 才能形成组成为 PdH_x ($x < 1$) 的稳定相, 镍在非常高的压力下生成氢化物相而 Pt 却不能. 显然 Pt—H 键的键焓大得足以使 H—H 键断开, 但却不足以使 Pt—Pt 之间的成键作用消失(如果形成氢化物相, Pt—Pt 之间的成键作用是应当消失的). 这种解释与三种金属升华焓的大小顺序相一致:



升华焓数据反映了键焓的大小.

大多数金属型氢化物为组成可变的金属型导体并因此而得名. 例如 550 °C 时 ZrH_x 的组成变化在 $\text{ZrH}_{1.30}$ 到 $\text{ZrH}_{1.75}$ 之间. ZrH_x 为萤石结构(图 4.14), 其中阴离子位置未被占据的数目随化学计量不同而改变. 可变的化学计量关系和金属型导电可以这样来理解: 产生导电性的离域轨道带能够接纳 H 原子提供的电子, H^+ 离子与金属离子处在这种电子海洋中的平衡位置上. 金属型氢化物的导电性通常随氢的含量而变化, 这种现象可能与加入或除去氢时导带被充满或腾空的程度有关. 例如 CeH_{2-x} 是金属型导体而 CeH_3 (具有满导带) 则是绝缘体.

许多金属型氢化物的另一显著性质是 H 原子在稍高温度下能在固体中快速扩散, 氢穿过钯银合金管壁发生的扩散作用被用来制备超纯 H_2 (图 9.5). H_2 的高流动性和氢化物组成的可变性

粒度更细、反应活性更高的碱金属氢化物可从金属烷基化合物和氢制备. 参见: P. A. A. Klusener, L. Brandsma, H. D. Verkruijsse, P. von Raue Schleyer, T. Friedl, and R. Pi, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 25, 465 (1986).

	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	
MH											
MH ₂											

	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	
MH											
MH ₂											
MH ₃											

	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	
MH											
MH ₂											
MH ₃											

	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	
MH ₂															
MH ₃															

	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	
MH ₂															
MH ₃															

Th₄H₁₅

Np₄H₁₅

图 9.4 d 区和 f 区元素形成的氢化物. 分子式是根据结构类型给出的化学计量极限式, 多数情况下达不到这个极限. 例如从未获得 $x = 1$ 的 PdH_x . 引自: G. G. Libowitz, Solid state chemistry of the binary metal hydrides, Benjamin (1965).

还使得金属型氢化物成为潜在的储氢介体. 金属间化合物 LaNi_5 形成极限组成为 LaNi_5H_6 的氢化物, 单位体积固体中的含氢量比同样体积液氢中 H_2 的含量还要多. 一种市售的低压储氢体系 (组成为 FeTiH_x , $x < 1.95$) 已用于车辆试验, 其价格也不是十分昂贵.

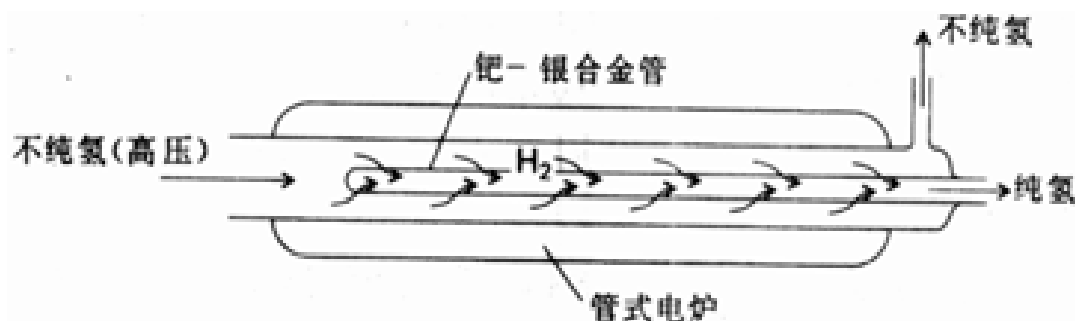


图 9.5 氢气净化器简图. 由于压差和 H 原子在金属 Pd 中的流动性, 氢以原子形式扩散穿过 $\text{Pd} - \text{Ag}$ 合金管而杂质气体则不能.

9.6 简单分子化合物

氢与 p 区元素形成二元分子化合物, 包括人们熟悉的第 2 周期化合物 (CH_4 、 NH_3 、 H_2O 、 HF) 和各族中较重元素的相应化合物.

9.6.1 命名和分类

根据系统命名法, 分子化合物的名称应由元素名称和后缀“ -ane”组成. 例如 PH_3 应叫做“Phosphane”. 然而老一点的名称中使用后缀“ -ine”, 上述 PH_3 被叫做“Phosphine”(见表 9.3).

硫化氢(Sulfane)在原先的术语中叫做“ Hydrogen Sulfide ”, 许多这样的传统名称仍在广泛使用. NH_3 和 H_2O 分别总是叫做“ 氨 ”和“ 水 ”而不叫“ 氮烷 ”(Azane)和“ 氧烷 ”(Oxane).

表 9.3 某些分子型氢化合物

族	化学式	传统名称		IUPAC 名称	
13/	B_2H_6	乙硼烷	Diborane	Diborane(6)	乙硼烷(6)
14/	CH_4	甲烷	Methane	Methane	甲烷
	SiH_4	硅甲烷	Silane	Silane	硅甲烷
	GeH_4	锗甲烷	Germane	Germane	锗甲烷
	SnH_4	锡甲烷	Stannane	Stannane	锡甲烷
15/	NH_3	氨	Ammonia	Azane	
	PH_3	磷化氢	Phosphine	Phosphane	
	AsH_3	砷化氢	Arsine	Arsane	
	SbH_3	锑化氢	Stibine	Stibane	
16/	H_2O	水	Water	Oxidane	
	H_2S	硫化氢	Hydrogen sulfide	Sulfane	
	H_2Se	硒化氢	Hydrogen selenide	Sellane	
	H_2Te	碲化氢	Hydrogen telluride	Tellane	
17/	HF	氟化氢	Hydrogen fluoride	Hydrogen fluoride	氟化氢
	HCl	氯化氢	Hydrogen chloride	Hydrogen chloride	氯化氢
	HBr	溴化氢	Hydrogen bromide	Hydrogen bromide	溴化氢
	HI	碘化氢	Hydrogen iodide	Hydrogen iodide	碘化氢

对分子型氢化物进行分类的一种有用的方法是考虑其 Lewis 结构中电子和化学键的相对数目. 所谓缺电子化合物是指 Lewis 结构中中心原子周围的电子数少于八隅律所要求的电子数的那些化合物. 足电子化合物(electron - precise compound, 此处未译为等电子化合物是为了避免与“ isoelectronic ”的概念相混淆——译注)中中心原子上电子对的数目恰好满足成键需要, 也没有多余的非键电子对. 富电子化合物中中心原子上的电子对多于成键所需的数目, 超出的电子对以非键电子对形式存在.

二硼烷(B_2H_6)是缺电子化合物的典型例子(节 2.8). 按照 Lewis 结构至少需要 14 个价电子才能将 8 个原子结合在一起, 但实际只有 12 个. 二硼烷的结构见 5, 由桥氢原子与两个 B 原子形成 3c - 2e 键. 每个 B 原子符合八隅律, 每个 H 原子都有一对电子, 即每个原子的价层都得到满足. (3c - 2e) 氢桥键弱于 (2c - 2e) 端键, 这一点在二硼烷的化学性质上有反映.

甲烷是个足电子化合物, 第 14/ 族元素(每个元素有 4 个价电子)生成这类二元化合物. 这些化合物具有四面体结构(6), E—H 键键长自上而下增加.

氨是个富电子化合物, 4 个原子仅用 8 个价电子中 6 个就能键合在一起, 余下的两个为非键孤电子对. 存在富电子化合物的部分原因是 H 的电负性太低, 不能使第 15/ 至第 17/ 族元素达到最高氧化状态. 例如 P 与 H 结合时生成富电子的 PH_3 而不是足电子的 PH_5 ; 与电负性较大的 Cl 结合时既生成 PCl_3 也生成 PCl_5 .

9.6.2 性质概述

富电子和足电子化合物的形状可由 VSEPR 理论作判断(节 3.1). CH_4 为四面体(6), NH_3 为锥形(7), H_2O 为角形(8)而 HF 当然为直线形. 然而简单的 VSEPR 规则不能判断 NH_3 与其第 15/ 族同类物之间以及 H_2O 与其第 16/ 族同类物之间键角的变化. 表 9.4 可以看到, 第 2 周

期 NH_3 和 H_2O 分子中的键角略小于四面体键角,而各自同类物的键角却只有 90° 左右.

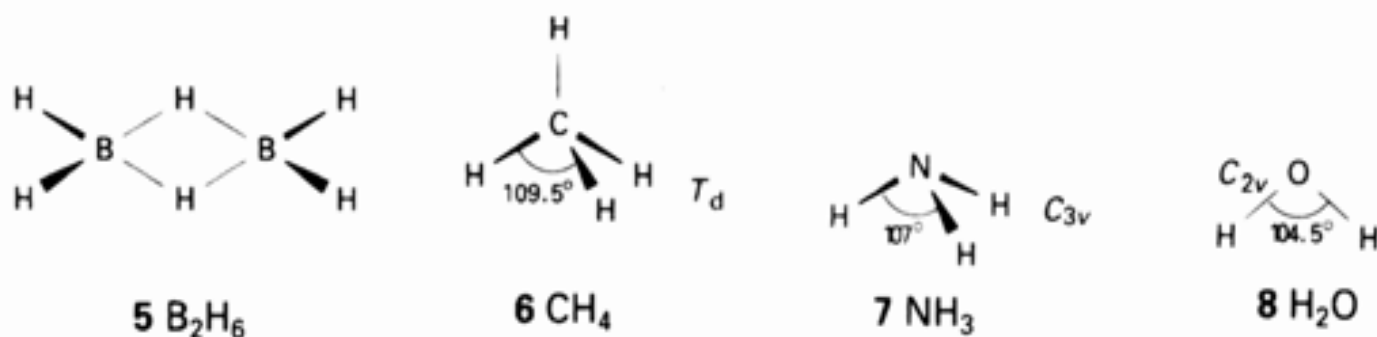
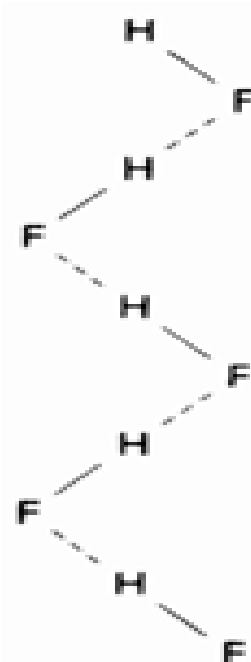


表 9.4 第 15/ 和第 16/ 族元素氢化物的键角 ($^\circ$)

N H_3	106.6	H_2O	104.5
PH_3	93.8	H_2S	92.1
AsH_3	91.8	H_2Se	91
SbH_3	91.3	H_2Te	89

引自: A. F. Wells, Structural inorganic chemistry, Oxford University Press (1984).

富电子化合物中同时存在高电负性原子(N、O 或 F)与孤对电子的一个重要结果是可能导致氢键的形成.氢键最先是为了解释水及其类似液体反常高的介电常数而提出的一种概念,图 9.6 中 H_2O 、 NH_3 和 HF 显示的反常沸点对氢键的存在提供了有力证据.其他有说服力的证据包括冰的敞口网状结构(图 9.7 和节 9.16)、固体 HF 中的链结构(9, 这种链结构甚至在蒸气状态下仍存在)以及用衍射法和 NMR 技术确定的固体中氢原子的位置.如图 9.6 中沸点变化规律所表明的那样, H_2S 、 PH_3 、 HCl 和 p 区较重元素氢化物不形成强氢键.



例题 9.3 氢化合物类型与性质的关系

题目 将下列化合物归类并讨论其物理性质,如果属分子型化合物,请具体指出属于哪一亚类(缺电子、足电子或富电子).



答案 $\text{HfH}_{1.5}$ 和 CsH 两个氢化物为固体.前者是金属型氢化物显示良好的导电性, d 区和 f 区金属往往形成这类氢化物.后者是 s 区金属的似盐型氢化物,是具有岩盐结构的电绝缘体. p 区分子型氢化物 PH_3 和 B_2H_6 具有低的摩尔质量,可以预料具有很高的挥发性(标准状况下实际上是气体).Lewis 结构表明 PH_3 的 P 原子上有一对孤对电子,因而是个富电子氢化物.正如节 2.8 中解释的那样,二硼烷是缺电子氢化物.



自测题 9.3 举出第 2、第 11 和第 16/ 族元素氢化物的实例并进行归类,它们当中有无能参与形成氢键的物种?

W. M. Latimer and W. H. Rhodebush, J. Am. Chem. Soc., 42, 1635(1912). 该文发表后人们花了许多年才充分认识到氢键的重要性.

W. C. Hamilton and J. A. Ibers, Hydrogen bonding in solids. W. A. Benjamin, New York (1968); J. Emsley, Chem. Soc. Rev., 9, 91(1990).

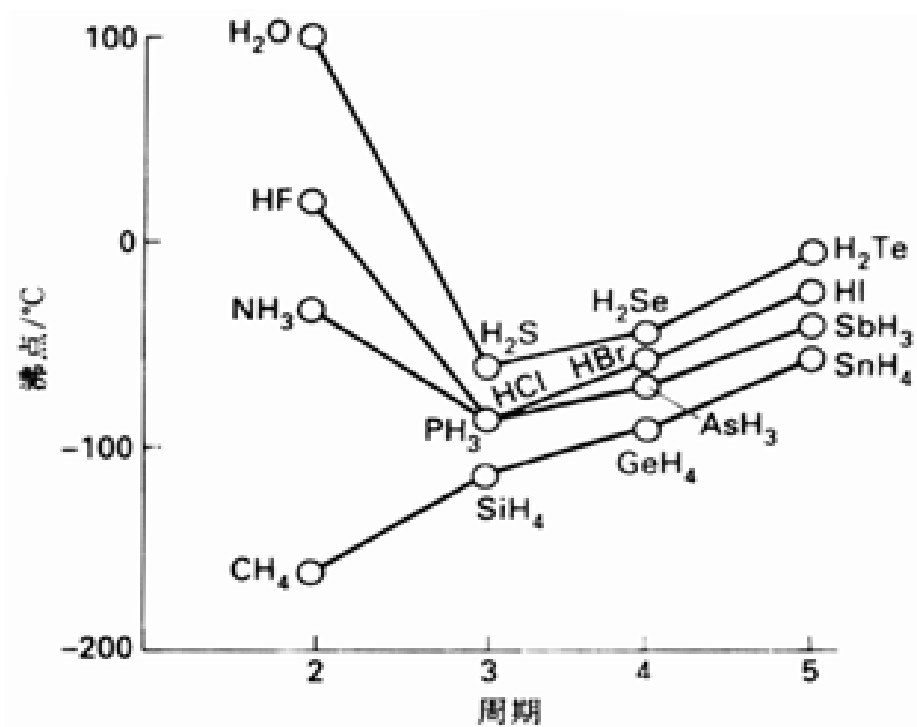


图 9.6 p 区二元氢化化合物的标准沸点

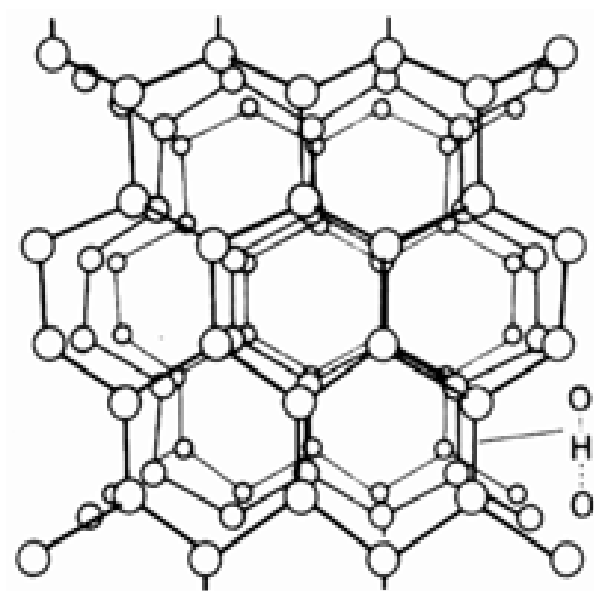


图 9.7 冰的结构. 圆圈表示氧原子, 氢原子位于连接两个氧原子的连线上.

氢化化合物的合成与反应

根据热力学稳定性和极性(具体地讲, 即氢上的部分电荷为 H^+ 还是 H^-) 在周期表中的变化趋势可将氢化化合物的许多化学性质系统化. 不那么容易判断但却十分重要的自由基链反应在氢与氧、卤素发生的气相反应中起着重要作用.

9.7 稳定性和合成

生成自由能为负值(即形成放能化合物)暗示氢与其他元素之间的直接化合反应可能用于合成相关的氢化合物. 对热力学不稳定化合物(吸能化合物)而言, 往往要通过间接路线才能合成. 当然间接合成路线中的每一步反应必须是热力学上有利的反应. 本节将给出一些直观信息以帮

助读者判断哪些反应可能是热力学上有利的反应.

9.7.1 热力学稳定性

表 9.5 的标准生成自由能表明 s 区和 p 区元素氢化物的稳定性有规律地发生变化. s 区氢化物都是放能化合物 ($G_f < 0$), 室温下相对于元素而言这些氢化物在热力学上都是稳定的. BeH_2 可能是一个例外, 不过表中的数据不见得可靠. 硼族的情况有所不同, 其中只有 AlH_3 是放能的. p 区其余各族第一个元素的氢化物 (CH_4 , NH_3 , H_2O 和 HF) 都是稳定的. 同一族中自上而下稳定性逐渐下降, 这种趋势主要反映了 E—H 键自上而下键强减弱的趋势 (图 9.8). 较重元素形成较弱的键, 这一事实通常归因于相对密实的 $\text{H}1s$ 轨道与较松散的重元素 s 和 p 轨道重叠能力比较差. 从第 14 族至卤素, 重元素氢化物的稳定性自左至右逐渐增大. 例如 SnH_4 是个高吸能化合物, 而 HI 则是低吸能化合物.

表 9.5 s 区和 p 区二元氢化物的标准生成自由能 G_f (kJ mol^{-1} , 298 K)

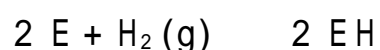
周期	族						
	1	2	13	14	15	16	17
2	LiH(s) - 68.4	$\text{BeH}_2(\text{s})$ (+ 20)	$\text{B}_2\text{H}_6(\text{g})$ + 86.7	$\text{CH}_4(\text{g})$ - 50.7	$\text{NH}_3(\text{g})$ - 16.5	$\text{H}_2\text{O(l)}$ - 237.1	HF(g) - 273.2
3	NaH(s) - 33.5	$\text{MgH}_2(\text{s})$ - 35.9	$\text{AlH}_3(\text{s})$ (- 1)	$\text{SiH}_4(\text{g})$ + 56.9	$\text{PH}_3(\text{g})$ + 13.4	$\text{H}_2\text{S(g)}$ - 33.6	HCl(g) - 95.3
4	KH(s) (- 36)	$\text{CaH}_2(\text{s})$ - 147.2	GaH_3 > 0	$\text{GeH}_4(\text{g})$ + 113.4	$\text{AsH}_3(\text{g})$ + 68.9	$\text{H}_2\text{Se(g)}$ + 15.9	HBr(g) - 53.5
5	RbH(s) (- 30)	$\text{SrH}_2(\text{s})$ (- 141)		$\text{SnH}_4(\text{g})$ + 188.3	$\text{SbH}_3(\text{g})$ + 147.8	$\text{H}_2\text{Te(g)}$ > 0	HI(g) + 1.7
6	CsH(s) (- 32)	$\text{BaH}_2(\text{s})$ (- 140)					

引自: J. Phys. Chem. Ref. Data., 11, Supplement 2 (1982). 括号内的值是由熵项和该书提供的 H_f 值得到的. 熵项的估算方法参见: W. M. Latimer, Oxidation potentials, p359, Prentice - Hall, Englewood Cliffs, NJ (1952).

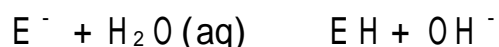
9.7.2 合成

合成二元氢化物的三种常用方法是:

1. 元素直接化合



2. Brønsted 碱的加合质子

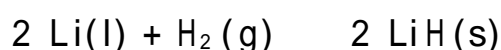


3. 卤化物或拟卤化物与氢化物之间的复分解



(上述通式中的 E 也可能代表高价元素, 其时化学式和化学计量关系都应相应变化.)

直接合成法的一个例子是:



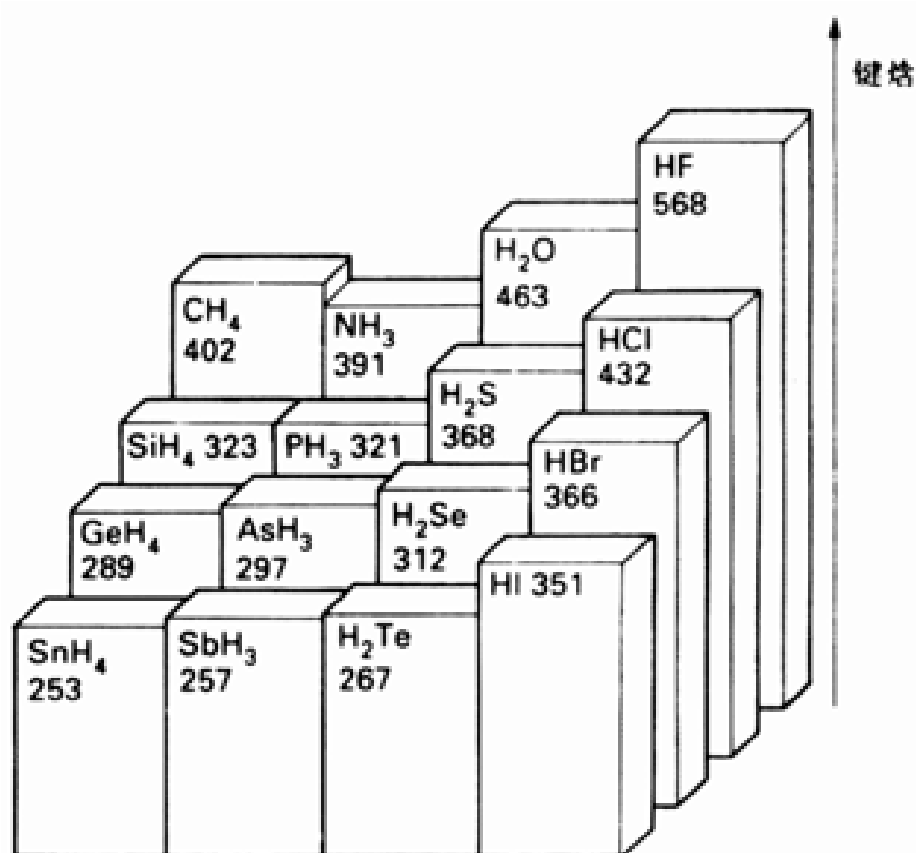
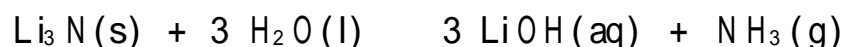


图 9.8 平均键焓(kJ mol⁻¹, 298 K)

工业上用这种方法合成放能化合物,包括 NH₃ 以及 Li、Na 和 Ca 的氢化物.然而某些情况下需要采用强化条件(高压、高温和催化剂)以克服不利的动力学因素.例如 Li 的反应必需在高温下进行,高温能使金属熔化从而破坏能使金属钝化的表面氢化物.许多实验室制备工作中可采用上述 2 和 3 两类反应中的一类,以避免强化条件带来的麻烦.后两类反应也可用来制备吸能化合物.

第二类方法的一个例子是:



反应中的 Brønsted 碱是氮负离子 N³⁻.该反应因起始物价格太高不适于工业上生产 NH₃,但可用于实验室制备 ND₃.反应成功的关键在于质子给予体要强于 N³⁻ 负离子的共轭酸(本例中为 NH₃).水是一个强得足以使 N³⁻ 这个强碱发生质子化的酸;但要使 Cl⁻ 这个弱碱发生质子化则必须使用更强的酸如 H₂SO₄:



下例属复分解反应:



该反应涉及 Si 原子配位层中的 Cl⁻ 为 H⁻ 所置换,至少在形式上是如此. H⁻ 来自电正性较高的元素形成的氢化物(LiH、NaH 和 [AlH₄]⁻),人们往往喜欢选用如 LiAlH₄ 和 NaBH₄ 的负离子 [AlH₄]⁻ 和 [BH₄]⁻.它们可溶于能使碱金属离子发生溶剂化的醚溶剂(如 CH₃OC₂H₄OC₂H₃). [AlH₄]⁻ 是这类配合物中最强的氢负离子给予体(节 9.11).

9.8 氢化合物的反应模式

与前面讨论过的 H—H 键的断裂相似,E—H 键断裂也有三种方式:

1. H⁻ 离子转移导致的异裂



2. 均裂

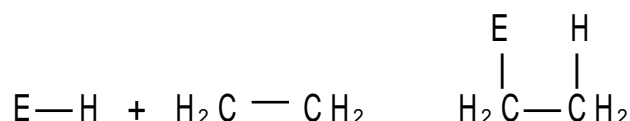


3. 质子转移导致的异裂



溶液反应中不可能生成游离的 H^- 或 H^+ 离子, 离子是通过含有氢桥的配合物转移的.

实践中往往不清楚发生了三种过程中的哪一种, 例如三种过程中的任何一种都可能将 $\text{E}-\text{H}$ 加到双键上:



不过人们还是能够找到反应物性质与反应类型之间的某种关系, 这种关系至少能暗示可能发生了三种过程中的哪一种.

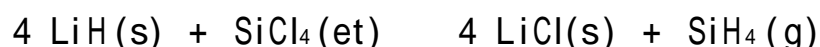
9.8.1 异裂与氢化物的碱性

化合物(能够给出 H^- 离子从而参与过程 1 的化合物)与 Brønsted 酸发生剧烈反应放出 H_2 :

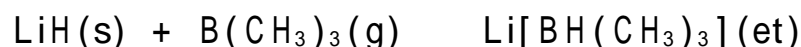


能与弱质子给予体(如本反应中的 H_2O)起反应的化合物具有强碱性, 只能与强质子给予体反应的化合物则具有弱碱性. 周期表左部电正性最强的元素(s 区元素)形成的氢化物碱性最强, 第 13 族以后则迅速减弱. 除质子迁移反应外, 第 1、第 2 族元素的似盐型氢化物的强碱性还表现在下列几种有用的合成反应中转移 H^- 离子的能力:

1. 与卤化物之间发生的复分解反应. 例如粉末状氢化锂与四氯化硅在干燥乙醚(et)中的反应:



2. 加合于 Lewis 酸的反应:



3. 与质子源反应, 这种反应的产物之一为 H_2 :



注意, 只有键合于 O 原子的 H(而不是键合于 C 原子的 H)才有足够的酸性发生这一反应.

上述三类反应之间的组合也很常见. 例如下述反应可看作先通过复分解形成 B_2H_6 , 后者再加合 2 个 H^- 形成 BH_4^- :

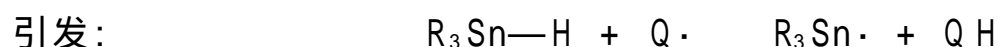


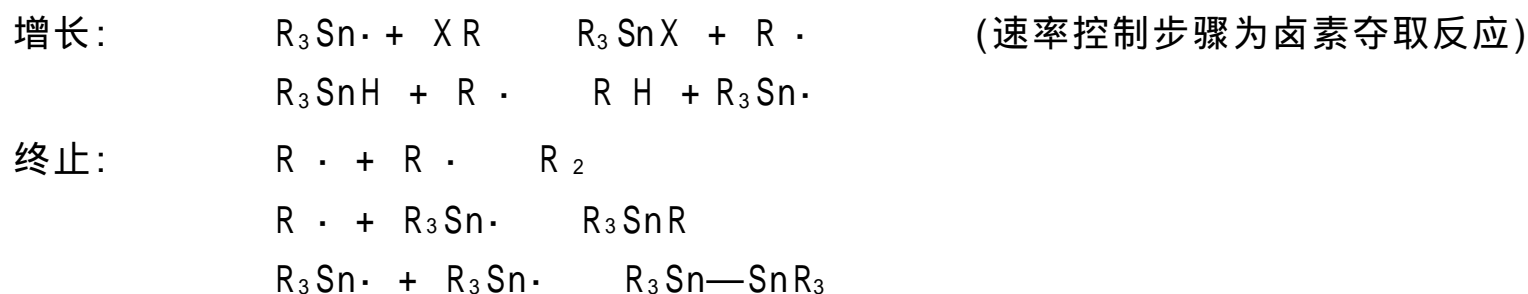
9.8.2 均裂与自由基

某些 p 区元素(尤其是较重元素)的氢化合物似乎容易发生均裂(见过程 2). 例如用自由基引发剂(往往是一种过氧化物, 下面反应式中用 $\text{Q}\cdot$ 表示)能够大大加速三烷基锡烷(R_3SnH)与卤代烷 $\text{R}-\text{X}$ 之间的反应. 总反应是

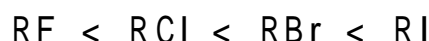


为该反应建议的机理为





各种卤代烷与烷基锡烷反应时的活性顺序如下：



氟代烷与 R_3SnH 不起反应；氯代烷需要加热、光解或使用化学自由基引发剂；溴代烷和碘代烷在室温下能自发反应。这一趋势表明速率控制步骤为卤素的夺取反应。同样对同族元素而言，较重元素的氢化物发生自由基反应的趋势更大些，例如 Sn 的氢化物比 Si 的氢化物更容易发生自由基反应。这种变化趋势是同族化合物 E—H 键强自上而下减弱的一种反映。 E—H 键的伸缩频率(或波数)也按此方向减小：

H_2O	H_2S	H_2Se
3652 和 3756 cm^{-1}	2611 和 2684 cm^{-1}	2260 和 2350 cm^{-1}

9.8.3 异裂与氢化物的酸性

能发生脱质子反应(或过程)的化合物显酸性。换言之，这些化合物就是 Brønsted 酸。节 5.2 叙述了 p 区 Brønsted 酸强度的变化规律：同一周期自左至右增大，同一族自上而下增大。前一趋势的例子有如 CH_4 至 HF 的酸性变化。

例题 9.4 以氢化合物为起始物设计合成路线

题目 拟定一个程序，以 $\text{Li}[\text{AlH}_4]$ 为起始物并选择适当试剂和溶剂合成四乙氧基铝酸锂。

答案 微酸性化合物乙醇与强碱性化合物四氢合铝酸锂反应可制得目标化合物并放出氢，先将 $\text{Li}[\text{AlH}_4]$ 溶于四氢呋喃(thf)，然后滴加乙醇于溶液：



这类反应在惰性气氛(如 N_2 或 Ar)保护下进行，产生的 H_2 被惰气流带入通风橱。

自测题 9.4 拟定一个程序，以 Et_3SnH 为起始物并选择适当试剂合成 Et_3MeSn 。

硼族的缺电子氢化物

德国化学家 Alfred Stock 最先制得纯态硼氢化物，他是 1912 至 1930 年代初期这段时间内从事此项研究的。Stock 当时产生一种想法：硼在周期表中作为碳的邻居，似乎应该能够生成与碳氢化合物类似的系列化合物。他成功地根据这种想法制备并表征了六种硼氢化合物。这种类推法虽然富有成效，但我们将会发现硼化学在许多方面不同于碳化学。另一个引人注目的成就也许是为了操作这些高活性化合物而建立的新技术，特别是真空线技术(见补充材料 9.1)。

每个分子都有两个伸缩振动谱带，一个是对称振动(两个键同相拉长和收缩)，一个是非对称振动(一个键拉长的同时另一个则收缩)。

根据周期表中已知化合物性质的变化规律进行类比的方法可以形成许多开创性合成研究计划. 开创性合成是无机化学研究工作的一个重要方面, 它将会继续不断地制备出新奇的无机化合物. 提出这样的研究计划当然首先要求化学家具有良好的化学直觉, 对预期之外的实验结果具有敏锐的观察力也是取得成功的关键.

补充材料 9.1 化学真空线

化学真空线技术为在不接触空气的条件下操作气体和挥发性液体提供了方便的方法, 广泛用于空气敏感化合物的制备和表征.

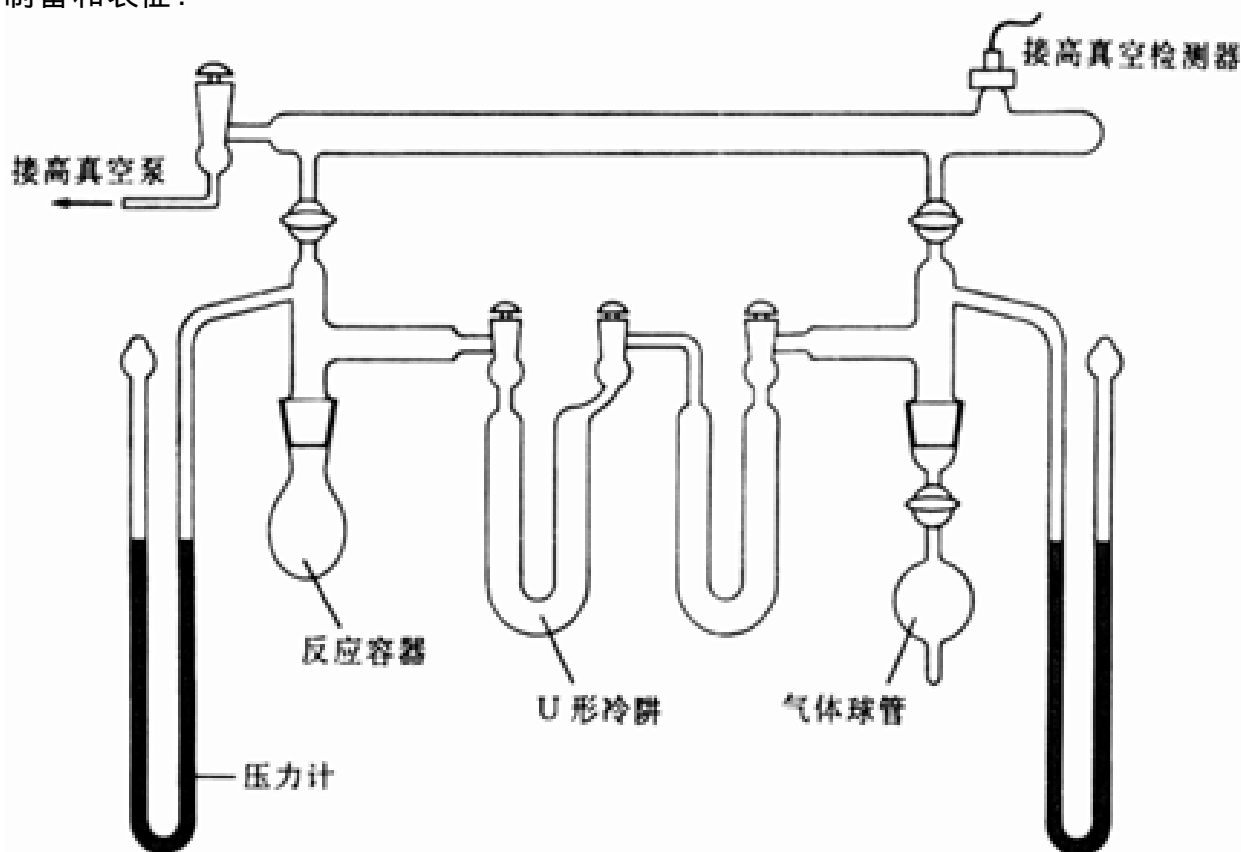


图 9B.1 化学真空线. 适用于可凝气体, 特别是对空气和湿气敏感的气体的制备、表征和定量测定.

如图 9B.1 所示, 真空线由高真空泵系统抽空. 装置一旦被抽空, 即可通过低温冷凝的方法使可凝气体由装置的一个部位转移至另一部位. 例如将右部气体球管中的气体通过冷凝转移至左部反应容器中的固体反应剂上去. 蒸气通过 U 形冷阱时可使不同挥发性的成分得到分离. 第一个冷阱通常保持在 -78°C , 冷阱埋入干冰与某些低凝固点溶剂构成的浆浴中以捕集挥发性最小的组分. 第二个冷阱由装在杜瓦瓶中的液氮维持在约 -196°C , 像 H_2 这种不可凝气体则被泵抽走. 除了抽除空气和操作蒸气样品外, 真空线提供的封闭系统还可用于气态反应物或气态产物的定量测定. 例如将装有气体样品的球管接通旁边的压力计即可测定气体压力. 如果系统的体积作过校正, 就可通过气体定律求得该气体的量. 真空线还可用来测定化合物的性质和纯度. 其方法是在一个或几个固定的温度下测定蒸气压, 然后与手册中查得的蒸气压作对比. NMR、IR 和其他光谱池也可接于真空线, 并用蒸气冷凝法装样.

玻璃真空系统广泛用于挥发性氢化合物、金属有机化合物和卤化物的操作. 由于对玻璃的腐蚀性, 用于操作氟化氢这类高活性氟化物的真空线由镍管与金属阀构成, 水银压力计则改用电子压力转换计.

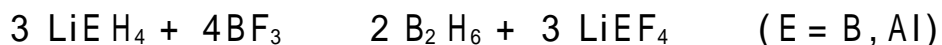
参考资料: R. J. Angelici, *Synthesis and techniques in inorganic chemistry*. Saunders, Philadelphia (1977); D. F. Shriver and M. A. Drezdson, *The manipulation of air sensitive compounds*. Wiley, New York (1986).

9.9 二硼烷

本节介绍二硼烷的某些化学性质,着眼于与其他分子型氢化合物作比较.其他硼氢化合物的结构、成键和反应安排在第 11 章作介绍.

9.9.1 合成

如表 9.5 所示,二硼烷在 25 °C 下是吸能化合物,不能通过元素直接化合的方法制得. Stock 通过硼化镁的质子迁移反应敲开了这一领域的大门,但这一方法已被其他产率更高的合成方法所代替.最简单的硼氢化物二硼烷 B_2H_6 是由卤化硼与 $LiAlH_4$ 或 $LiBH_4$ 在醚中发生的复分解反应制备的:



像 LiH 那样, $LiBH_4$ 和 $LiAlH_4$ 都是良好的 H^- 转移试剂.与 LiH 和 NaH 相比,人们更喜欢使用这两个试剂是因为它们在醚中有较高的溶解度.合成反应在严格排除空气的条件下进行(因为二硼烷遇空气即燃烧,通常是使用真空线).二硼烷在室温下缓慢分解生成含更多硼原子的硼氢化物和一种非挥发性的不溶性黄色固体,这种不溶性固体在硼化学家看来就是有机化学家眼中的“黑焦油”的对应物.

Stock 制备了六种硼氢化物,他们分属于 B_nH_{n+4} (相对较稳定)和 B_nH_{n+6} 两个系列的化合物.例如 pentaborane(11) (B_5H_{11})、tetraborane(10) (B_4H_{10})和 pentaborane(9) (B_5H_9).这类化合物的命名规则是:用前缀表示 B 原子的数目,括号中标出氢原子数.因此二硼烷的系统命名应为 diborane(6);由于不存在 diborane(8),因而总是简称 diborane.

所有硼烷都是无色的反磁性物质,其状态包括气体(B_2 和 B_4 氢化物)、挥发性液体(B_5 和 B_6 氢化物)和可升华的固体($B_{10}H_{14}$).

9.9.2 氧化作用

所有硼氢化物都可燃,较轻的几个(包括二硼烷)遇空气自发反应并伴随剧烈爆炸和绿色闪光(绿光产生于反应中间体 BO 激发态的发射),反应的最终产物为氢氧化物:



不少 p 区元素的氢化物可被空气所氧化,只有 HF 和 H_2O 在空气中不燃烧.有些 p 区氢化物(包括 B_2H_6)与空气接触即燃烧.

较轻的硼烷易水解:



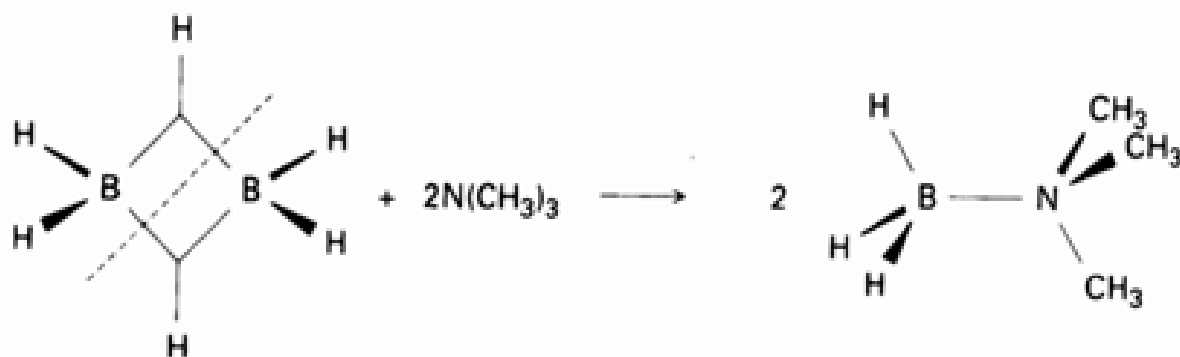
BH_3 是个 Lewis 酸(见下文),该反应的机理中涉及 H_2O 分子(Lewis 碱)的配位. O 原子上带部分正电荷的 H 原子与硼烷中带部分负电荷的 H 原子结合形成 H_2 .

9.9.3 Lewis 酸性

正如水解机理所提示的那样,二硼烷和许多其他较轻的硼氢化物作为 Lewis 酸在与 Lewis 碱的反应中被裂解.迄今观察到的两种裂解模式涉及对称性裂解和非对称性裂解.

Stock 对第 7 个硼氢化物(B_6H_{12})的存在获得了一定的证据,但却不能得到该化合物确实存在的结论. B_6H_{12} (与许多其他硼氢化物)是在他去世之后才被表征的.他于 1933 年就自己的研究工作写了一篇很有趣的文章,其中包括了为操作这些对空气高度敏感的化合物而建立的真空线装置.参见: Hydrides of boron and silicon. Cornell University Press, Ithaca(1957).

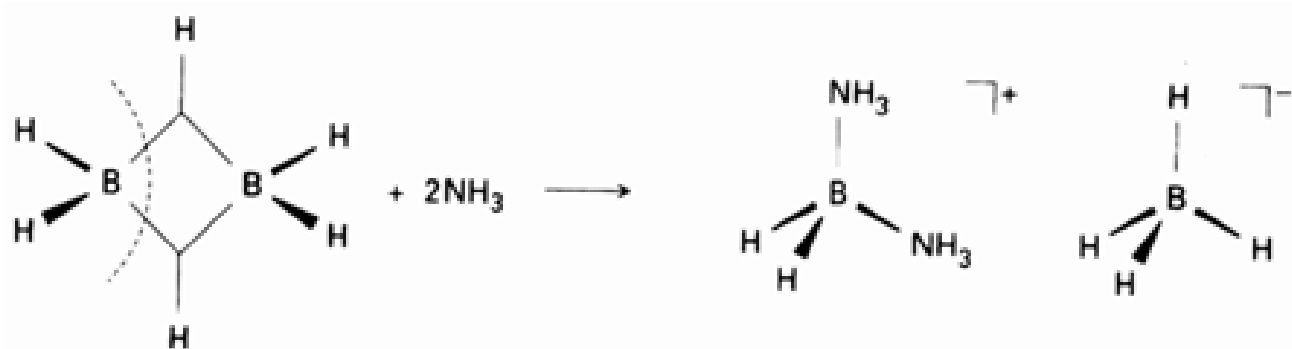
在对称性裂解中, B_2H_6 对称地裂解为两个 BH_3 碎片, 每个碎片再与 Lewis 碱形成配合物 :



已经制备成功许多这样的配合物, 它们之所以引人注目的部分原因在于与碳氢化合物等电子. 例如上述反应产物与 2,2-二甲基丙烷(新戊烷, $C(CH_3)_4$)等电子. 稳定性变化趋势表明 BH_3 是个软 Lewis 酸, 下述交换反应中与硬 N 原子结合的 BH_3 发生转移与较软的 S 原子相结合:



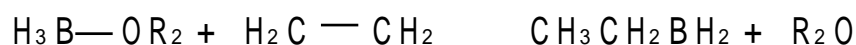
B_2H_6 与 NH_3 反应通过非对称性裂解生成离子性产物:



B_2H_6 及为数不多的其他几个硼氢化物与空间拥挤程度不大(即体积较小)的强碱在低温下反应时往往会观察到这种类型的裂解. 由于存在空间排斥作用, 反应过程中只允许两个小体积配体进攻其中的一个 B 原子.

9.9.4 硼氢化反应

硼氢化是合成化学家的一种重要手段, 所谓硼氢化是指 $H-B$ 键与重键的加合:



有机化学家将硼氢化反应初产物中的 $C-B$ 键看作形成 $C-H$ 键或 $C-OH$ 键的中间体, 后两种键是前者转变而成的. 在无机化学家看来, 硼氢化反应则是制备一系列有机硼烷的便利方法. 硼氢化反应只是 $E-H$ 与重键之间加成反应的一种反应, 与之类似的还有硅氢化反应(节 9.12). 这类反应能够发生在很大程度上是由于 $C-H$ 键的强度大于 $B-H$ 键和 $Si-H$ 键.

9.10 四氢合硼酸根离子

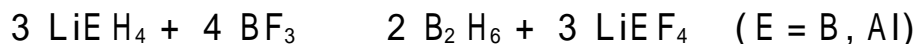
最简单的硼氢化物阴离子是四氢合硼酸根离子 BH_4^- , 它可由 B_2H_6 与 LiH 在醚中反应制得. 我们可将该反应看作 Lewis 酸(BH_3)与强 Lewis 碱(H^-)反应的另一实例. BH_4^- 、 CH_4 和 NH_4^+ 属等电子体, 中心原子上 H 原子的活性与中心原子本身电负性有关:

只要有可能, 本书尽量使用 $\overset{H}{\underset{\cdot}{|}} \text{---}$ 表示 $3c-2e$ 键. 与表示有机分子结构使用的线段不同, 这里三根线段的交叉点上没有原子. 大结构中这种符号会使图形变得杂乱无章, 我们只用线段将中心 H 原子与和它相邻的原子相连, 例如连成 $\overset{H}{\text{---}}$.

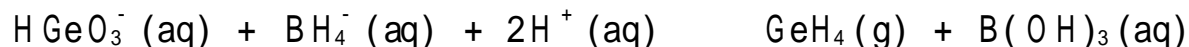
	BH_4^-	CH_4	NH_4^+
性质:	碱性	—	酸性

甲烷在水中既不显酸性也不显碱性。

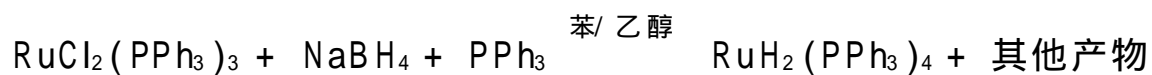
四氢合硼酸钠 NaBH_4 (简称硼氢化钠) 和 LiBH_4 、 KBH_4 等都是用途广泛的实验室试剂和工业试剂, 通常用作温和的 H^- 离子源和还原剂, 也是制备多种硼氢化合物的前体。这类反应大多在极性非水溶剂中进行。前面提到的那个二硼烷的制备反应为:



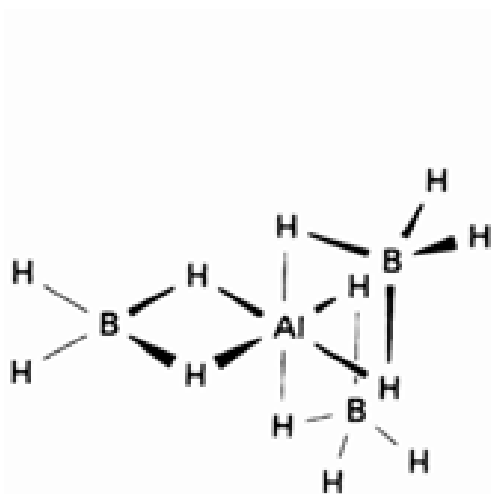
虽然从热力学观点判断产物 B_2H_6 易水解, 但在高 pH 条件下水解进行得非常慢。人们以此为依据设计了水溶液中的合成方法, 例如将 GeO_2 和 KBH_4 溶于 KOH 的水溶液, 然后酸化即可得锗烷:



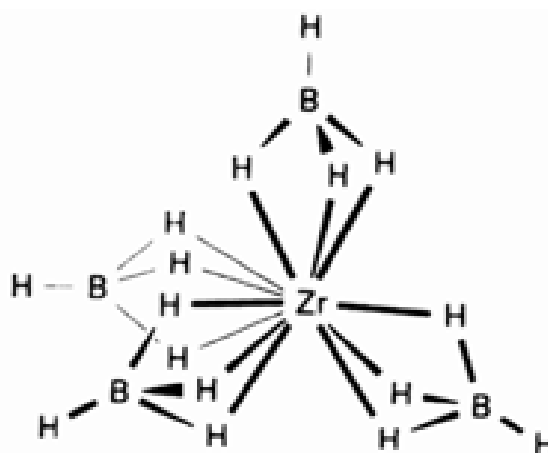
水溶液中的 BH_4^- 也可用作还原剂, 例如能将 Ni^{2+} 和 Cu^{2+} 这样的水合离子还原为金属或金属硼化物。 BH_4^- 离子还可用来向卤配合物(其中同时含有起稳定作用的配位体如膦配体)中引入 H^- 配体, 通过非水溶剂中的复分解反应完成这一过程:



许多这样的复分解反应过程中可能形成瞬间存在的 BH_4^- 配合物。事实上已经制备出许多 BH_4^- 配位的化合物, 特别是与电正性高的金属形成的配合物。例如 $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ (10) 和 $\text{Zr}(\text{BH}_4)_4$ (11)。前者含有类似于二硼烷那样的双重氢桥, 后者则含三重氢桥。这些实例不难看出, 许多化合物可用 $(3c - 2e)$ 键描述。



10 $[\text{Al}(\text{BH}_4)_3]$



11 $[\text{Zr}(\text{BH}_4)_4]$

例题 9.5 预言硼氢化合物的反应产物

题目 用化学反应式表示 $[\text{HN}(\text{CH}_3)_3]\text{Cl}$ 与等化学计量的 LiBH_4 在四氢呋喃 (THF) 中反应的产物。

答案 碱性 BH_4^- 离子与酸性 $[\text{HN}(\text{CH}_3)_3]^+$ 离子相互作用放出氢并生成三甲胺和 BH_3 , 如果不存在其他

Lewis 碱, BH_3 将与 THF 配位. 由于反应一开始就产生了较强的 Lewis 碱三甲胺, 所以总反应将是:

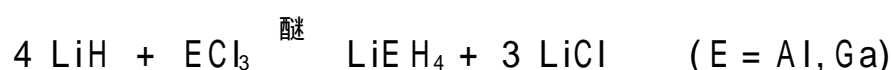


产物分子 $\text{H}_3\text{BN}(\text{CH}_3)_3$ 中硼原子周围的四个基团按四面体方式配位.

自测题 9.5 写出 THF 中 B_2H_6 与丙烯按 1:2 化学计量反应的反应方程式.

9.11 铝和镓的氢化物

In 和 Tl 的氢化物非常活泼. 尽管近期才制得纯的 GaH_3 , 但人们早已知道它的一些衍生物. 铝的二元氢化物比硼少得多. 卤化物与 LiH 之间的复分解反应生成四氢铝锂 LiAlH_4 或四氢镓锂 LiGaH_4 :



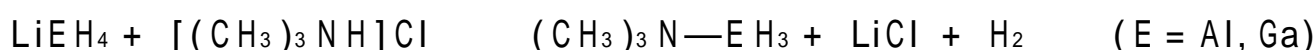
Li 和 Al 与 H_2 直接反应在不同条件下生成 LiAlH_4 或 Li_3AlH_6 , 这里提醒读者注意它们的化学式分别相似于卤素配合物 $[\text{AlCl}_4]^-$ 和 $[\text{AlF}_6]^{3-}$.

四面体离子 $[\text{AlH}_4]^-$ 和 $[\text{GaH}_4]^-$ 的碱性比 $[\text{BH}_4]^-$ 强得多. 这是由于 B 的电负性大于 Al 和 Ga, 它们也是强得多的还原剂. LiAlH_4 市场有售, 广泛用作强的 H^- 离子源和还原剂. AlH_4^- 在与许多非金属卤化物之间发生的复分解反应中作为 H^- 源, 例如 LiAlH_4 与 SiCl_4 在 THF 中反应生成硅烷:



这类重要反应显示的一条规律是: H^- 由电负性较低的元素(本例中的 Al)转移至电负性较高的元素(本例中的 Si). AlH_4^- 是较 BH_4^- 更强的 H^- 离子源, 这一事实可由 Al 的电负性低于 B 作解释. 例如 NaAlH_4 与水发生剧烈反应, 而 NaBH_4 的碱性水溶液则能用于合成化学(见上文).

在有控制的质子迁移反应中, AlH_4^- 和 GaH_4^- 两种离子都会生成氢化物的复合物:



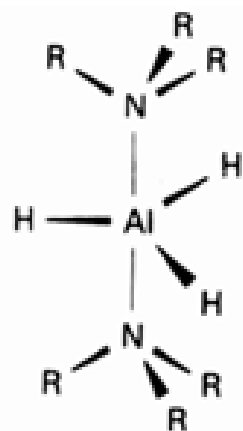
与 BH_3 的复合物形成鲜明对照的是, 这些复合物还可加合第 2 个碱分子形成铝和镓的五配位氢化物(12):



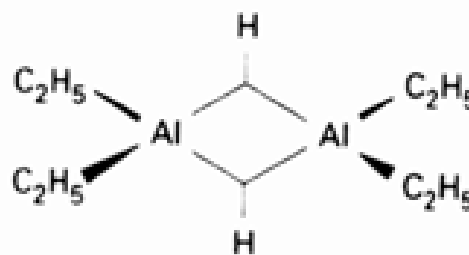
这种现象与第 3 周期和 p 区较重元素形成五配位和六配位超价化合物的趋势相一致(节 2.1).

氢化铝(AlH_3)是固体, 最好将其看作像 s 区金属氢化物那样的似盐化合物. 与 CaH_2 和 NaH (二者均可从商店购得) 不同, AlH_3 在实验室没有多大用场. 众所周知, 像 $\text{Al}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{H}_2$ (13) 这样的烷基铝氢化物是分子型化合物, 分子中含有 $\text{Al}-\text{H}-\text{Al}(3\text{c}-2\text{e})$ 键. 这类氢化物用来偶联烯烃, 像硼氢化反应一样, 第一步反应是 $\text{Al}-\text{H}$ 基团与 $\text{C}=\text{C}$ 双键的加成.

C. R. Pulham, A. J. Downs, M. J. Goode, D. W. H. Rankin, and H. E. Robertson, J. Am. Chem. Soc., 113, 5149(1991).



12 $[(\text{CH}_3)_3\text{N}]_2\text{AlH}_3$, $\text{R} = \text{CH}_3$



13 $\text{Al}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{H}_2$

碳族的足电子氢化物

碳族(第 14 族)的足电子氢化物没有孤对电子,因而不是 Lewis 碱. 没有孤对电子也意味着它们不能通过氢键发生缔合. 此外, 烃中的碳原子没有可以接受电子的低能级空轨道, 所以也不是 Lewis 酸. 碳氢化合物是有机化学家关注的对象, 本节主要介绍硅烷即硅氢化物. 金属和准金属与烃类配体形成的化合物将在第 11、第 16 和第 17 章讨论.

9.12 硅烷

由于较多的电子数和较强的分子间力, 硅烷的挥发性低于对应的碳氢化合物. 例如丙烷 (C_3H_8 , 沸点 -44°C) 在标准状况下是气体, 而三硅烷 (Si_3H_8 , 沸点 53°C) 则是液体. 硅烷的化学性质不如烷烃和其他碳氢化合物报导得那样充分, 部分原因在于硅烷化合物不论从实用角度还是从理论角度都没有重要意义. 此外, 它们的高反应活性使得研究工作较困难. 对硅烷而言, 还未制得与烯烃、炔烃和芳烃相对应的不饱和稳定化合物.

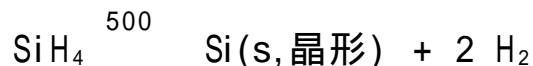
9.12.1 合成

由于偶然使用了含有硅化镁杂质的硼化镁, Stock 意识到自己也在研究硅的氢化物. 他鉴别出了与烷烃对应的四种硅化合物, 即 SiH_4 、 Si_2H_6 、 Si_3H_8 和 Si_4H_{10} . 用现代气相色谱分离技术对产物进行的研究表明, Si_4H_{10} 实际上是类似于丁烷(直链)和 2-甲基丙烷(支链)的两种异构体的混合物. 事实上, 气相色谱至少对 Si_9H_{20} 以下的硅烷分离出了与各种直链和支链烷烃对应的全部化合物.

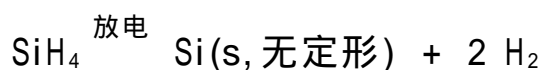
硅烷的热稳定性不如烃, 不太高的温度下即可裂解形成甲硅烷和较大分子硅烷的混合物,



并在 500°C 以上完全分解生成硅和氢. 这些热解反应(即加温降解反应)具有相当大的工业用途, 半导体工业上将甲硅烷用作制备纯结晶硅的原料:



反应过程中 Si 以薄膜形式沉积在加热的物体上. 甲硅烷在放电条件下分解生成无定形硅:



无定形硅用于光电池装置,例如用作袖珍计算器的能源.“无定形硅”事实上是个误称,因为其中含有相当比例的氢.IR 光谱显示 H 是以 Si—H 键形式结合的,得到无定形结构是因为 Si—H 键有碍于形成晶体硅中那种有序的 Si—Si 键.

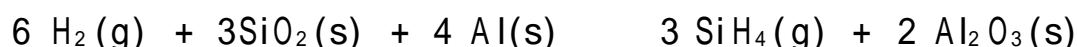
Stock 用硅化物加合质子获得 Si—H 键的方法已失去其重要性,当今实验室通常由 Si—Cl 或 Si—Br 化合物与 LiAlH_4 间的复分解反应来代替:



该法在实验室固然有用,但作为生产硅烷的工业方法则显得过于昂贵.工业上先用较廉价的原料如 HCl 与 Si(或硅铁)反应生成三氯硅烷 HSiCl_3 ,后者加热分解为甲硅烷和四氯硅烷:



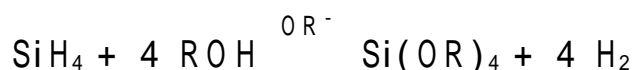
这是一个吸能反应,特别在高温下更如此($\Delta S = -58.5 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$).但从产物中移去高挥发性的 SiH_4 可驱动反应向右进行.工业上也采用铝还原 SiO_2 的方法生产硅烷,反应要求很高的氢气压力并在 NaCl 和 AlCl_3 熔盐混合物介质中完成.理想反应为



9.12.2 反应

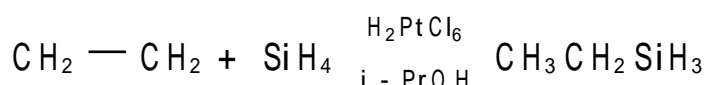
硅烷通常比对应的碳氢化合物具有更大的反应活性.与空气接触时会自燃,与 F_2 、 Cl_2 、 Br_2 发生爆炸反应.溶液中的甲硅烷自身是个还原剂,无氧水溶液中导入甲硅烷可使 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} .

Si—H 键在中性水溶液中难水解,但水解反应在强酸性溶液或存在痕量碱时显著加快.同样,有醇盐(OR^-)催化时会加速其醇解反应:

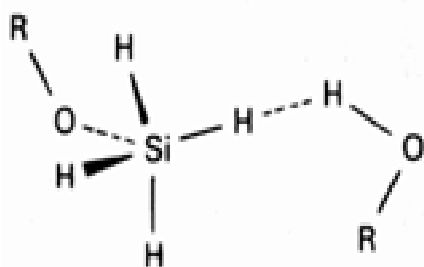


动力学研究表明,反应过程中形成如 14 所示的中间体, OR^- 进攻 Si 原子的同时经由碱性氢原子和酸性氢原子的 $\text{H}\cdots\text{H}$ 键生成 H_2 .

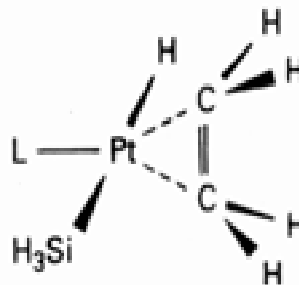
与硼氢化反应相对应,硅也存在硅氢化反应,即 Si—H 键与烯烃和炔烃重键之间的加成反应.这类反应用于工业和实验室合成,但要在能够产生自由基中间体的条件下(300 或 UV 光照)进行.Pt 配合物作催化剂时反应条件要温和得多:



现在认为反应过程中涉及烯烃和甲硅烷都配位于金属原子的一个中间体(15).



14



15

9.13 锗烷、锡烷和铅烷

该族氢化物的稳定性自上而下降低,从而限制了对锡烷和铅烷的化学反应研究.甲锗烷(GeH_4)和甲锡烷(SnH_4)可分别由各自的四氯化物与 LiAlH_4 在 THF 溶液中反应合成,有人声称由 Mg—Pb 合金的质子迁移反应制得了痕量甲铅烷.烷基或芳基配体会增加这三种元素氢化物的稳定性,例如三甲基铅烷(CH_3)₃PbH 在 -30 开始分解,但在室温下仍能保存数小时.

第 15/ 至第 17/ 族的富电子化合物

第 15/ 至第 17/ 族所有电中性二元氢化合物的中心原子上都有孤对电子.正如前面已经讨论的那样,这一事实导致 H_2O 及其同系物的角形结构和 NH_3 的锥形结构. Lewis 碱性和参与形成氢键的能力都与这些孤对电子的存在有关,富电子氢化合物(如卤化氢)的 Br nsted 酸性在节 5.2 讨论过,因而这里不再提及.

这里讨论某些重要富电子氢化合物的工业生产,也将讨论氢与氧反应形成水的反应机理.这样作不仅是因为机理本身十分有趣,而且涉及氢气逸入大气后造成的安全问题.

9.14 氨

全世界用 Haber 法大量生产的氨作为肥料和许多化学产品中氮素的主要来源. N_2 和 H_2 在 Fe 作催化剂(助催化剂为 SiO_2 , MgO 和其他氧化物)的条件下直接化合,反应在高温(约 450)和高压(约 270atm)下进行.高温是为了克服 N_2 的动力学惰性,而高压则用以克服反应温度(450)下不利的平衡常数造成的热力学影响.考虑到当时(20 世纪初期)工业规模的高压技术还是一个新领域,解决如此高难度的化学和工程问题的两位科学家被授予诺贝尔奖金.1918 年的诺贝尔奖金授予 Fritz Haber,合成氨的化学过程是由他建立的.1931 年授予化学工程师 Carl Bosch,是他设计了实施 Haber 流程的第一个工厂.

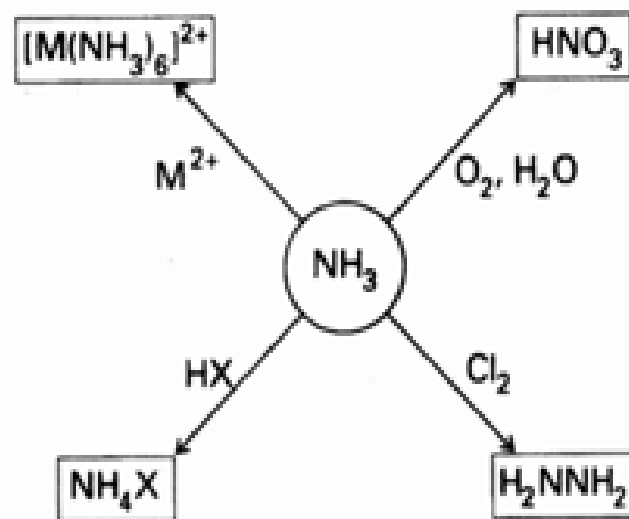


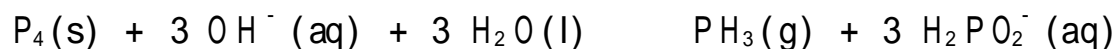
插图 9.2

氨是各种肥料中氮素的主要来源,也用于许多重要含氮化合物的工业生产.插图 9.2 标示出氨的主要应用范围,有关细节将在节 12.2 中作介绍.

9.15 磷、砷和铋

与 NH_3 在氮化学中那种居高临下的地位形成鲜明对照,第 15/ 族重元素的高毒性氢化合物(磷化氢 PH_3 、砷化氢 AsH_3 、锑化氢 SbH_3 和铋化氢 BiH_3)在各自元素的化学中不甚重要. PH_3 和 AsH_3 在半导体工业中用于 Si 的掺杂,也通过化学蒸气沉积法制备如 GaAs 这样的半导体化合物.热沉积法是以相关化合物的热不稳定性为基础建立的.

制备 PH_3 最好的方法也许就是目前使用着的工业合成方法,即白磷在碱性溶液中的歧化反应:



砷化氢和锑化氢则通过某些化合物的质子迁移反应制备, 这些化合物是电正性金属与砷或锑形成的二元化合物:

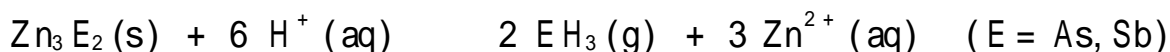


图 9.6 显示形成氢键不是 PH_3 、 AsH_3 和 SbH_3 的特征, 但强酸(如 HI)可使 PH_3 和 AsH_3 加合质子. 第 15 族元素的氢化物全都具有锥形结构, 键角自上而下发生有趣的变化:

NH_3	PH_3	AsH_3	SbH_3
107.8°	93.6°	91.8°	91.3°

自 NH_3 至 PH_3 键角和碱性变化较大的现象与下述概念相一致: NH_3 中的孤对电子和 N—H 键可近似看作 sp^3 杂化轨道; 而 PH_3 中的孤对电子和 P—H 键似乎分别具有较多的 s 轨道成分和 p 轨道成分.

9.16 水

水的成键和性质已在有关章节作过讨论. $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 的标准 Gibbs 自由能为 $-237.1 \text{ kJ mol}^{-1}$, 相对于形成它的元素而言是个热力学稳定的化合物. 人们对氢与氧产生水的反应机理作了深入研究, 速率对压力的依赖关系(图 9.9)表明反应机理的复杂性. 如图所示, 550 下增大总压力可将爆炸反应转变为平缓反应, 进一步升压又变为爆炸反应.

这种复杂性是由分支链反应机理与简单链反应机理共存导致的. 简单链反应过程中自由基载体($\cdot\text{OH}$)随另一个载体($\cdot\text{H}$)的产生而消失:



而分支链反应过程中一个自由基发生反应产生一个以上的自由基载体:



这些链反应载体在正常反应条件下通过与反应器壁碰撞或与能使链反应终止的其他气相物种碰撞被清除. 分支链反应载体的生成速率大于淬灭速率, 从而产生一连串自由基载体使速率急剧增加以至爆炸. 由于很宽范围的氢气分压下都能发生爆炸性燃烧, 空气中氢气的存在具有严重的爆炸危险.

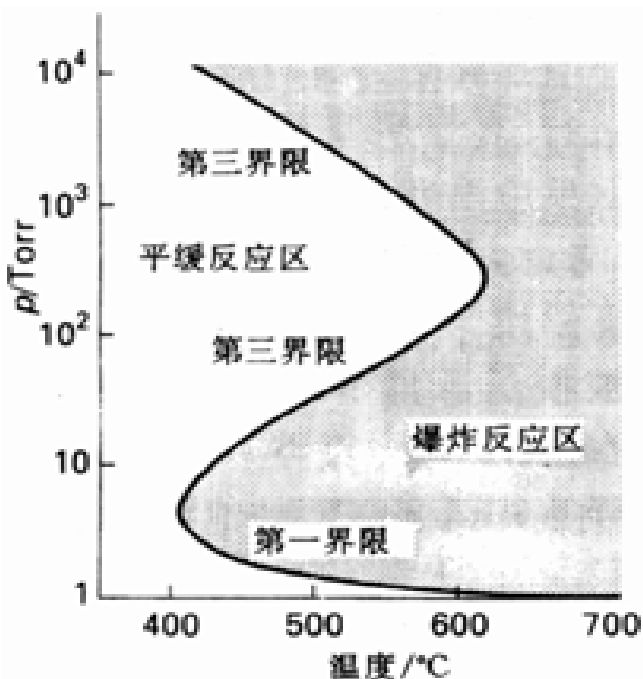
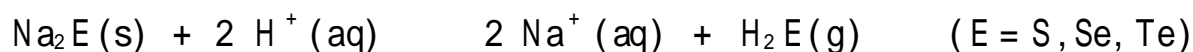


图 9.9 H_2 与 O_2 之间反应状况随压力的变化

9.17 硫化氢、硒化氢和碲化氢

E—H 键键焓由 H_2S 至 H_2Te 逐渐减小(图 9.8), 这一事实也反映在它们的 Gibbs 形成自由能的变化趋势上: 由 H_2S 至 H_2Te 正值逐渐增大, 事实上只有 H_2S 是放热化合物. 三种化合物均可由金属盐的质子化反应制备:

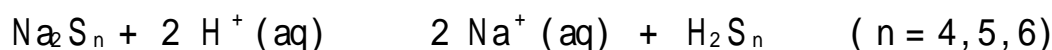


E—H 键之间的键角小于 H_2O 分子中 O—H 键键角:

H_2O	H_2S	H_2Se	H_2Te
104.5°	92.1°	91°	89°

键角的变化趋势表明,该系列中较重化合物的孤对含有较少的 p 轨道特征,第 15/ 族存在类似情况.三种化合物在水溶液中显示的 Br nsted 碱性微不足道,但超强酸却能使 H_2S 加合质子生成 H_3S^+ .

除通式为 EH_2 的简单氢化合物外,通过金属多硫化物的质子化反应还可制得一系列多硫化氢:



多硫化氢中含有 S 原子相互键合的“之”字链,链的两端各键合一个 H 原子.

9.18 氢的卤化物

卤化物可通过自由基链反应由元素直接合成,例如 Br_2 与 H_2 之间的反应.轻卤素(F_2 和 Cl_2) 在很宽范围的反应条件下是爆炸反应,全部的工业 HF 和大部分工业 HCl 是通过卤素离子的质子化反应合成的:



此类反应不能用来制备 HI, 因为浓 H_2SO_4 会将反应产物氧化为 I_2 . 如果仔细调整 H_2SO_4 浓度,该法则可用于制备 HBr.

9.19 氢键

氢键是由两个电负性较大的非金属元素之间的 H 原子形成的.此定义包括 $\text{N—H} \cdots \text{N}$ 和 $\text{O—H} \cdots \text{O}$ 这种人们熟悉的氢键,但不包括硼氢化物中的 B—H—B 氢桥和 $[(\text{OC})_6\text{W H W}(\text{CO})_6]^-$ 中的 W—H—W 键.将后一种情况排除在氢键之外是因为钨是金属.

9.19.1 结构和能量

虽然氢键比传统的化学键弱得多(表 9.6),但对第 2 周期富电子氢化物性质(密度、粘度、蒸气压及酸碱性等)的影响甚大(节 5.3).氢键的存在可由 IR 光谱上 E—H 伸缩振动谱带的加宽并向低波数移动的现象检测(图 9.10).谱带加宽现象似乎与常温下氢键体系发生的热无序有关,这种热无序使 E—H 共价键的局部环境发生微小变化.热力学数据表明氢键的强度变化范围甚大(表 9.6).大多数氢键都很弱,弱氢键两核之间的 H 原子不在正中央.即使两边的成键原子属同一元素也不例外,例如线形 $[\text{ClHCl}]^-$ 离子中的 H 原子.相反, $[\text{FHF}]^-$ 离子中的氢键很强, H 原子似乎处于两个 F 原子的正中央, F—F 核间距(2.26 Å)明显地小于 F 原子范德华半径的 2 倍 ($2 \times 1.35 \text{ Å}$).对非常强的氢键(如 $[\text{FHF}]^-$)而言,势能曲线上通常只有一个极小值;但对弱氢键而言则有两个这样的极小值(图 9.11).后一种情况既可出现在同核之间(例如 $[\text{ClHCl}]^-$),也可出现在异核之间(例如水和胺之间形成的氢键).

表 9.6 氢键键焓与对应的 E—H 共价键键焓的比较 (kJ mol^{-1})

	氢键 (...)		共价键 (—)
HS—H...SH_2	7	S—H	363
$\text{H}_2\text{N—H...NH}_3$	17	N—H	386
HO—H...OH_2	22	O—H	464
F—H...F—H	29	F—H	565
HO—H...Cl^-	55	Cl—H	428
F—H...F^-	165	F—H	565

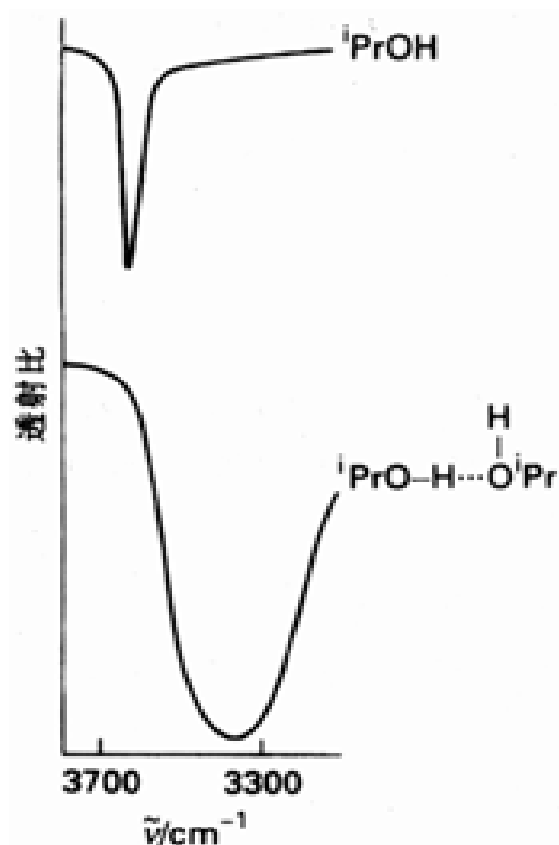


图 9.10 2 - 丙醇的红外光谱.上部曲线是由稀溶液中未缔合的 2 - 丙醇分子产生的;下部曲线表示两个醇分子通过氢键相缔合.缔合作用导致频率下降和 O - H 伸缩振动带变宽.引自: N. B. Coltup, L. H. Daly, and S. E. Wiberley, Intrnduction to Intrared and Raman Spectroscopy. Academic Press, New York (1975).

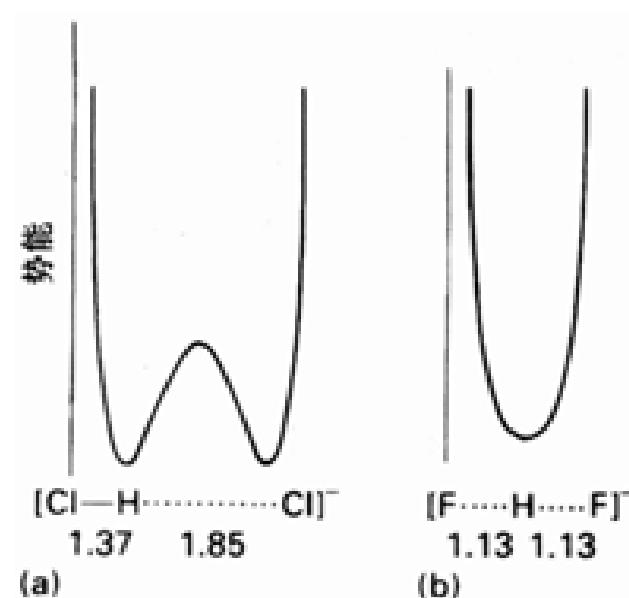


图 9.11 势能随氢键中两个原子间质子位置的变化而变化. (a) 弱氢键的特征是具有两个最小势能; (b) 许多强氢键的特征是有一个最小势能.

气相含氢键配合物结构的研究通常采用微波光谱 .按一级近似处理 ,根据 VSEPR 规则确

A. C. Legon and D. J. Millen, Acc. Chem. Res., 20, 39 (1987). 该文描述了气相氢键键合二聚体的结构并作了简单解释.

更详细的讨论建立于对给予体分子电荷密度梯度和曲率进行分析的基础之上.参见: M. T. Carroll, C. Chang, and R. F. W. Bader, Mol. Phys., 63, 387 (1988).

定的富电子化合物中孤对电子的取向在 HF 配合物中与 HF 轴的取向一致. 例如在与 NH_3 和 PH_3 形成的配合物中 HF 沿 NH_3 和 PH_3 的三重轴取向; 在与 H_2O 形成的配合物中离开 H_2O 分子平面取向; 在 $(\text{HF})_2$ 二聚体中一个 HF 分子的取向离开了另一个 HF 的轴(图 9.12). X 射线单晶结构测定结果往往也得到同样的模式, 例如在冰的结构(图 9.7)和固体 HF 结构(9)中那样. 需要指出的是, 固体中存在的紧束力可能强烈影响弱氢键的取向.

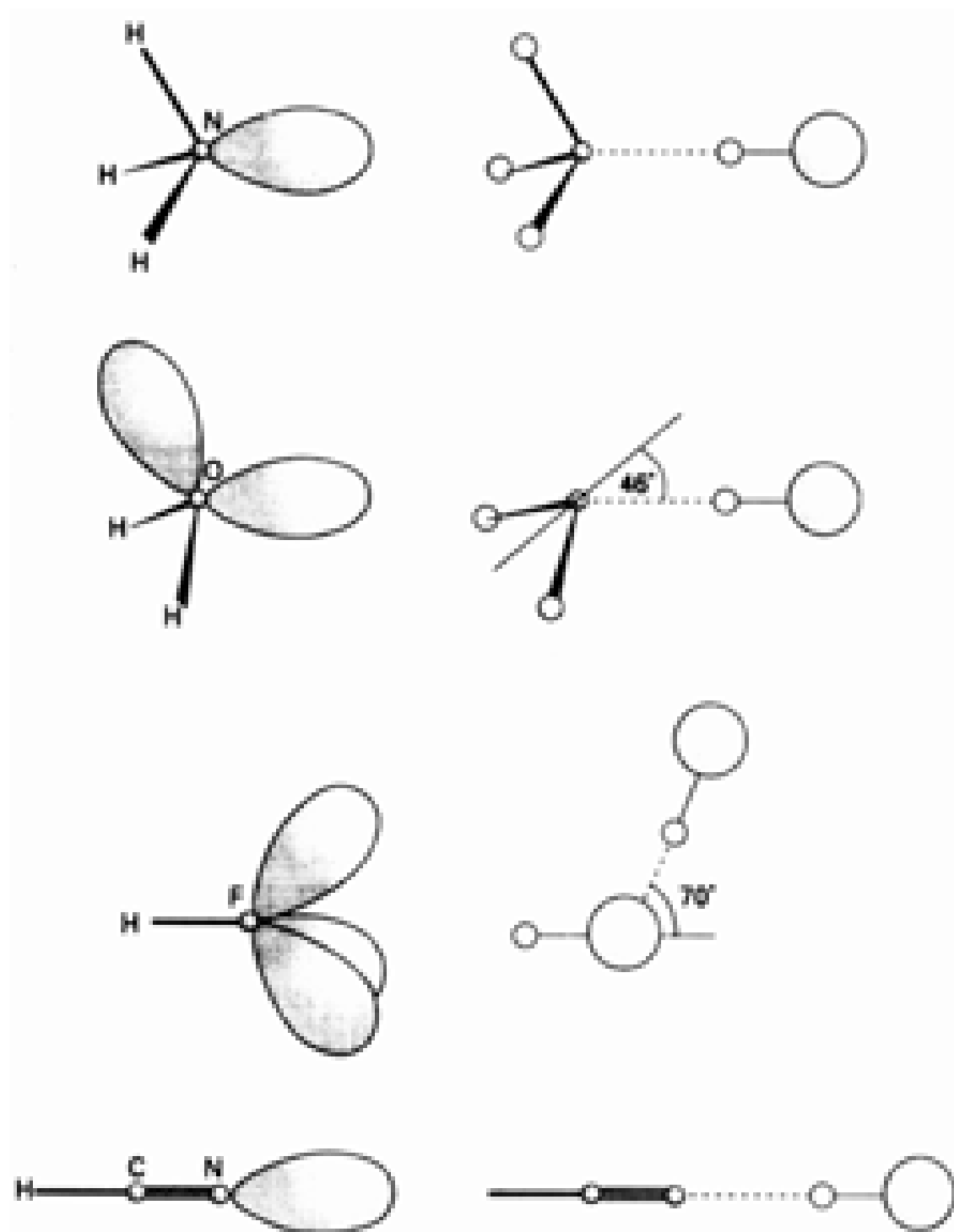


图 9.12 由 VSEPR 规则得到的孤对电子取向(左)与 HF 形成的气相含氢键配合物结构(右)的比较. 转引自: A. C. Legon and D. J. Millen, *Acc. Chem. Res.*, 20, 39(1987).

9.19.2 冰和笼形水合物

氢键最有趣的表现形式之一是冰的结构. 冰在压力 2 kbar 以上有七种不同的相, 而在较低压力下只有一种. 低压相结晶为六方单元晶胞, 其中每个 O 原子被其他四个氧原子以四面体方式所包围. 这些氧原子靠氢键维持在一起, $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ 和 $\text{O}\cdots\text{H}-\text{O}$ 键在固体中无序分布. 得到的

敞口结构能够说明冰的密度为什么比水小,冰在融化时它的网状氢键体系部分发生崩塌.

由氢键结合而成的水分子笼将外来分子或离子包围起来形成笼形水合物.图 9.13 给出一个例子,其组成为 $\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_{7.25}$.该结构中的笼由 14 面体和 12 面体以 3:2 的比例组成.氧原子位于笼的顶角并由氢键维系在一起, Cl_2 分子位于 14 面体内. Ar、Xe 和 CH_4 在高压低温下也形成类似的笼形水合物,但这些水合物的所有多面体似乎都被外来分子占据着.除了这种有趣的结构之外,笼形水合物常常还被用作一种模型解释非极性基团(例如蛋白质)周围水分子的有序排列.高压下地层深处的甲烷形成甲烷的笼形水合物,据估计天然气就是以这种形式存在的.

某些离子化合物也形成笼形水合物,其中阴离子通过氢键结合到骨架中.强氢键接受体 F^- 和 OH^- 常常形成这种笼, $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{F}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 即为一例.

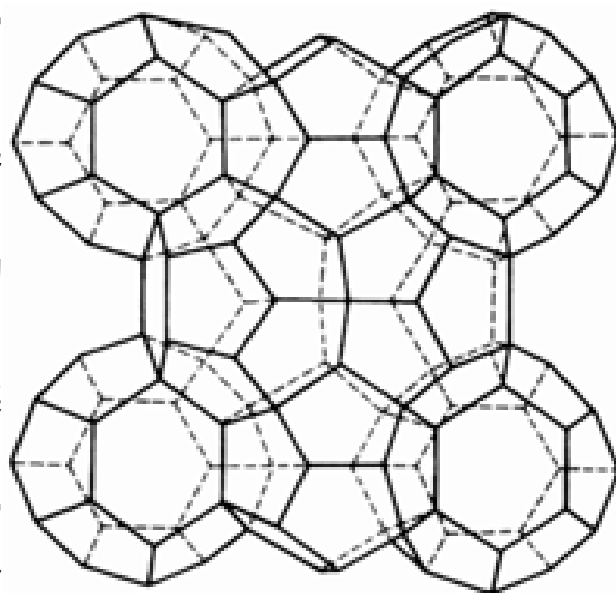


图 9.13 笼形水合物(如 $\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_{7.25}$)中的水分子笼.每个交叉点上占据着 1 个氧原子, H 原子位于连接这些氧原子的连线上.

要 点

1. 同位素效应

同位素取代对氢化合物光谱和反应的影响大于对其他化合物的影响,这是因 H 被 D 或 T 取代后质量变化的百分率较大.

2. H_2 的工业生产方法

工业上目前生产氢的主要方法是蒸气转化法和烷烃脱氢.

3. 分类

氢化合物分为似盐型、金属型和分子型三大类. s 区元素形成似盐型氢化物,许多 d 区和 f 区元素形成金属型氢化物,许多 p 区元素形成分子型氢化物.

4. 稳定性

相对于元素而言,同族 p 区元素氢化物的稳定性自上而下迅速减小.许多 p 区元素氢化物是吸热化合物,因而需通过间接合成路线来制备.

5. 反应模式

H_2 的反应包括在金属表面上或某些富电子金属化合物上的均裂、在固体表面(如 ZnO 表面)发生的异裂以及与许多非金属在气相发生的自由基链反应.

6. 氢化物的合成

氢化物的合成通常采用下列三条路线之一:元素直接化合反应、盐中阴离子的质子化反应和金属氢化物与高电负性元素卤化物之间的复分解反应.

7. 氢键

氢键的存在使 NH_3 、 H_2O 和 HF 显示低挥发性和高介电常数,冰中水分子的有序化和笼形水合物的形成也是氢键引起的.

参 考 书 目

1. A. G. Massey, Main group chemistry, Ellis Horwood, Chichester (1990). 第2章氢化学导论写得不错.
2. N. Greenwood and A. Earnshaw, Chemistry of the elements, Pergamon, Oxford (1984). 第3章介绍氢化物化学.
3. A. F. Wells, Structural inorganic chemistry, Oxford University Press (1984). 第5章给出许多氢化物的结构数据, 第15章介绍水和水合物.
4. Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology. Wiley-Interscience, New York (1980). 第12卷 p930 介绍 H_2 的工业生产, p772 介绍金属氢化物.
5. Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry. VCH, Weinheim (1985). Vol. 20, p143 介绍了氨的合成.
6. E. A. Evans, Tritium. Wiley, New York (1974).
7. K. M. Mackay, Hydrogen compounds of the metallic elements, Spon, London (1966). 这本教材虽然已经过时, 但新教材没有哪一本能比得上它的综合性.
8. E. L. Muetterties (ed.), Boron hydride chemistry, Academic Press, New York (1975).
9. E. L. Muetterties (ed.), Transition metal hydrides. Marcel Dekker, New York (1971). 该书主要论述 d 区氢配合物, 但也涉及更广的领域.
10. M. D. Joesten and L. J. Schaad, Hydrogen bonding. Marcel Dekker, New York (1974).
11. J. Emsley, Very strong hydrogen bonds. In Chem. Soc. Rev., 9, 91 (1980). 10 和 11 对氢键作了很好的叙述.

课 外 作 业

- 9.1 标出下列化合物中元素的氧化态:
(a) H_2S , (b) KH , (c) $[ReH_9]^{2-}$, (d) H_2SO_4 , (e) $H_2PO(OH)$
- 9.2 用化学方程式表示 H_2 的三种主要工业制法和两种较为方便的实验室制法.
- 9.3 给出周期表框架, 填上元素符号并: (a) 标出似盐型、金属型和分子型氢化物的位置; (b) 用箭头标出 p 区元素氢化物 G_r 的变化趋势; (c) 标出能够形成缺电子、足电子和富电子分子型氢化物的族.
- 9.4 给下列氢化合物命名并分类:
(a) BaH_2 ; (b) SiH_4 ; (c) NH_3 ; (d) AsH_3 ; (e) $PdH_{0.9}$; (f) HI
- 9.5 从 9.4 的几种化合物中选出具有下述性质的化合物并用化学方程式作说明:
(a) 碱性 (hydridic character); (b) Brønsted 酸性; (c) 可变组成; (d) Lewis 碱性
- 9.6 按室温和常压下的状态 (液态、固态、气态) 将 9.4 中给出的化合物分类. 哪一种固体可能是电的良导体?
- 9.7 用 Lewis 结构和 VSEPR 理论判断 H_2Se 、 P_2H_4 和 H_3O^+ 的结构并指定其点群. 绘出 P_2H_4 的交叉式结构.
- 9.8 下述反应中哪一反应生成 HD 的比率可能最大? 并作出解释.
(a) $H_2 + D_2$ (在 Pt 表面达到平衡); (b) $D_2O + NaH$; (c) 电解 HD_2O
- 9.9 下列化合物中哪一种最可能与烷基卤化物发生自由基反应? 并解释原因.
 H_2O , NH_3 , $(CH_3)_3SiH$, $(CH_3)_3SnH$
- 9.10 将化合物 H_2O 、 H_2S 和 H_2Se 按下述性质排序:
(a) 酸性增大的顺序, (b) 与硬酸 (如质子) 作用时碱性增大的顺序.
- 9.11 叙述合成二元氢化物的三种常用方法, 并用化学方程式表示.
- 9.12 用化学方程式表示合成下述化合物的实验室方法:
(a) H_2Se , (b) SiD_4 , (c) 由 $Ge(CH_3)_2Cl_2$ 合成 $Ge(CH_3)_2H_2$, (d) SiH_4 的工业合成 (用元素 Si 和 HCl)

为起始物)。

- 9.13 B_2H_6 在空气中稳定吗? 如果不稳定, 请写出反应方程式. 请分步写出将 B_2H_6 从 200 Torr 的气体储管中转移至反应容器(内盛乙醚)的操作步骤.
- 9.14 给出 $[BH_4]^-$ 、 $[AlH_4]^-$ 和 $[GaH_4]^-$ 碱性大小的变化趋势. 哪一个离子是最强的还原剂? 写出 $[GaH_4]^-$ 与过量 $HCl(c=1\text{ mol L}^{-1})$ 反应的方程式.
- 9.15 写出合成 (a) $B(C_2H_5)_3$ 和 (b) Et_3NBH_3 这两个化合物的反应式和反应条件(以 $NaBH_4$ 为起始物, 你可以选择一种烃、合适的溶剂和其他试剂).
- 9.16 给出由粗硅经硅烷制备纯硅的反应方程式.
- 9.17 第 2 周期与第 3 周期 p 区元素氢化物的物理性质和化学性质有哪些主要差别?
- 9.18 在低温和升高 Kr 的压力时, H_2O 与 Kr 生成何种类型的化合物? 并叙述其结构.
- 9.19 给出 H_2O 和 Cl^- 之间氢键的近似势能图, 并绘出 $[FHF]^-$ 中氢键的势能图作对照.

思考题

- 9.1 已知气体 1HCl 的红外伸缩振动波数为 2991 cm^{-1} , 3HCl 应是多少?
- 9.2 参阅阅读材料 2, 定性描述 PH_3 的每组 ^1H-NMR 和 $^{31}P-NMR$ 光谱的分裂方式和相对强度.
- 9.3 (a) H 的电离能和 He 的第一电离能分别为 13.6 eV 和 24.6 eV , 试绘出 HeH^+ 分子离子的分子轨道能级图并指出分子轨道能级与原子能级之间的关系. (b) 估计 $H 1s$ 和 $He 1s$ 轨道对成键轨道的相对贡献并判断该极性分子中部分正电荷的位置. (c) 与常见溶剂或固体表面接触时 HeH^+ 为什么显得不稳定?
- 9.4 硼烷以二聚体 B_2H_6 的形式存在, 而三甲基硼烷却以单体 $B(CH_3)_3$ 的形式存在. 具有中间状态组成的分子式分别为 $B_2H_5(CH_3)$ 、 $B_2H_4(CH_3)_2$ 、 $B_2H_3(CH_3)_3$ 、 $B_2H_2(CH_3)_4$, 根据上述事实叙述几个中间物种可能具有的结构和成键作用.
- 9.5 用 HD 取代配合物中的 H_2 进行的研究表明 $W(CO)_3(PiPr_3)_2(H_2)$ 中的 H_2 未发生 $H-H$ 键断裂(G. Kubas et al., J. Am. Chem. Soc., 106, 451(1984)). 如果双氢配合物中 $H-H$ 的伸缩频率为 2695 cm^{-1} , HD 配合物的相应波数应该是多少? HD 配合物中与 D 偶合产生的 ^1H-NMR 信号应具有何种模式?
- 9.6 氢键可以对许多反应产生影响, 包括 O_2 和金属蛋白的结合与离解速率(G. D. Armstrong and A. G. Sykes, Inorg. Chem., 25, 3135(1986)). 叙述支持(或不支持)蚯蚓血红蛋白、肌红蛋白、血红蛋白等三种金属蛋白中与 O_2 形成氢键的证据.
- 9.7 (a) 将硼烷和氢化铝的结构(见课文)与氢化镓的结构作比较(参考第 360 页注释). (b) 将二硼烷和二镓烷与三甲基胺形成的配合物作比较, 并对其差别作解释.
- 9.8 已经获得 $[Ir(C_5H_5)(H_3)(PR_3)]^+$ 离子存在的光谱证据, 该配合物中存在一个形式上的 H_3^+ 配位体. 如果假定角形 H_3^+ 离子占据一个配位位置并与金属的 e_g 和 t_{2g} 轨道相互作用, 试设计该配合物的成键分子轨道简图. 然而该配合物也可看作偶合常数很大的三氢合物种, 试讨论这种结构的证据(参见 J. Am. Chem. Soc., 113, 6074(1991)及其参考文献, 特别是 J. Am. Chem. Soc., 112, 909 和 920(1990)).
- 9.9 改正下面描述氢化合物的一段文字中的错误: “氢(最轻的元素)能与所有非金属和大多数金属形成热力学上稳定的化合物. 它有质量数分别为 1、2 和 3 的三种同位素, 质量数为 2 的一种具有放射性. 因为 H^- 离子很密实并具有明确的半径, 第 1 和第 2 族元素的氢化物是典型的离子化合物. 非金属氢化物的结构可由 VSEPR 理论得到充分描述. $NaBH_4$ 的碱性强于第 1 族元素的简单氢化物如 NaH , 因而是个多用途试剂. 重元素的氢化物(如锡的氢化物)常发生自由基反应, 部分原因在于 $E-H$ 键键能比较低. 硼的氢化物被称作缺电子化合物, 因为它们容易被 H_2 所还原.”

第 10 章 主族元素的金属有机化合物

主族元素的氢化合物与烷基化合物的化学性质有许多相似之处,造成这种状况的部分原因在于氢与碳的电负性相差不多,元素 - 碳键与元素 - 氢键的强度和极性也相似.本章讨论主族元素的金属有机化合物.由于锌族元素在这方面表现出非常相似的性质,因而一并作讨论.关于 d 区和 f 区金属有机化合物的讨论安排在第 16 章,金属有机化合物在催化过程中的作用安排在第 17 章作介绍.

我们将会看到,大多数金属有机化合物可通过形成 M - C 键的四类反应中的一类来合成;而且用为数不多的几类反应就能合理解释它们所显示的许多性质.我们将反复强调中心原子周围空间拥挤程度对性质所起的重要作用.正是这种因素使某些金属有机化合物表现出抗水解能力,也是这种因素使人们得以合成重元素之间以重键结合的化合物.

分类、命名和结构	
10.1 与氢化合物的比较	10.2 结构和成键
10.3 稳定性	10.4 合成
10.5 氧化	
第 1、第 2 和第 12 族元素的离子化合物和缺电子化合物	
10.6 碱金属	10.7 碱土金属
10.8 锌族	
硼族元素的缺电子化合物	
10.9 有机硼化合物	10.10 有机铝化合物
10.11 镓、铟和铊的金属有机化合物	
碳族元素的足电子化合物	
10.12 有机硅化合物	10.13 锗、锡、铅的金属有机化合物
氮族元素的富电子化合物	
10.14 砷、锑、铋的金属有机化合物	10.15 连接型和重键化合物
要点	参考书目
课外作业	思考题

主族元素金属有机化学的先驱之一,在德国攻读博士学位期间从事过有机砷化合物研究的

英国化学家 E. C. Frankland 于 1848 年最先合成了二甲基锌, 其后的 14 年内又相继合成出了 $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 、 $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 和 $\text{B}(\text{CH}_3)_3$. 是他将有机锌试剂用于有机合成, 也是他将“金属有机化合物”(Organometallic)这一术语引入化学词汇.

锂、镁、硼、铝和硅的有机衍生物本世纪初开始吸引了化学家的注意力, 研究工作取得的进展导致金属有机化合物在若干重要的工业过程中得到应用(如烯烃聚合催化剂和聚硅酮). 从 1960 年代起, 对 d 区元素化合物的开创性研究开始在金属有机化学的发展中占主导地位; 人们重新对主族元素金属有机化学产生兴趣只是近些年的事. 这些研究不但获得了若干新型化合物, 而且深化和扩大了人们对 s 区和 p 区元素化学反应和成键作用的了解.

分类、命名和结构

至少含有一个碳 - 金属 (C—M) 键的化合物叫金属有机化合物 (Organometallic), 词尾 “metallic” 在此既适用于真正的金属, 又适用于诸如硼、硅、砷等准金属. 为了强调不同类型元素金属有机化合物的区别, 我们采用 E—C 和 M—C 两种方式表示化学键. E 通常代表 p 区的准金属, 而 M 则代表电正性金属.

s 区金属有机化合物通常按有机取代基(表 10.1)的名称命名, 例如将 CH_3Li 称作甲基锂. 离子型特征明显的化合物称作盐, 例如称 $\text{Na}[\text{C}_{10}\text{H}_8]$ 为萘化钠. p 区金属有机化合物往往也按有机取代基命名, 如将 $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ 称作三甲基硼. 也可将其看作氢化化合物的衍生物, 如将 $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ 和 $\text{As}(\text{CH}_3)_3$ 分别称作三甲基硼烷、四甲基硅烷和三甲基胂烷.

表 10.1 金属有机化学中常见有机取代基的名称*

化学式	系统命名	非系统命名(和缩写)	
$\text{CH}_3\text{—}$	Methyl	甲基	(Me)
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{—}$	Ethyl	乙基	(Et)
$(\text{CH}_3)_2\text{CH—}$	1 - Methylethyl	1 - 甲基乙基	isopropyl(ⁱ Pr) 异丙基
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{—}$	2 - Propenyl	2 - 丙烯基	Allyl 烯丙基
$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{—}$	2 - Methylpropyl	2 - 甲基丙基	isobutyl(ⁱ Bu) 异丁基
$(\text{CH}_3)_3\text{C—}$	1,1 - Dimethylethyl	1,1 - 二甲基乙基	tert - butyl(^t Bu) 叔丁基
$\text{C}_5\text{H}_5\text{—}$	Cyclopentadienyl	环戊二烯基	(Cp)
$\text{C}_6\text{H}_5\text{—}$	Phenyl	苯基	(Ph)
$\text{H}_2\text{C—}$	Methylene	亚甲基	
HC—	Methyldyne	次甲基	

* 内容更多的表格见阅读材料 1.

10.1 与氢化化合物的比较

许多 E—C 键的极性和强度与 E—H 键相近, 从而导致烷基化合物与对应氢化合物之间在结构和化学性质上的相似性. 对比图 10.1 与图 9.4 不难看出这种相似性, 总趋势可归纳如下:

s 区元素和铝的烷基化合物中含有高极性的 $\text{M}^+ \text{—} \text{C}^-$ 键, 第 14/ 族的足电子化合物和第 15/ 、第 16/ 族富电子金属有机化合物中 M—C 键的极性相对比较低.

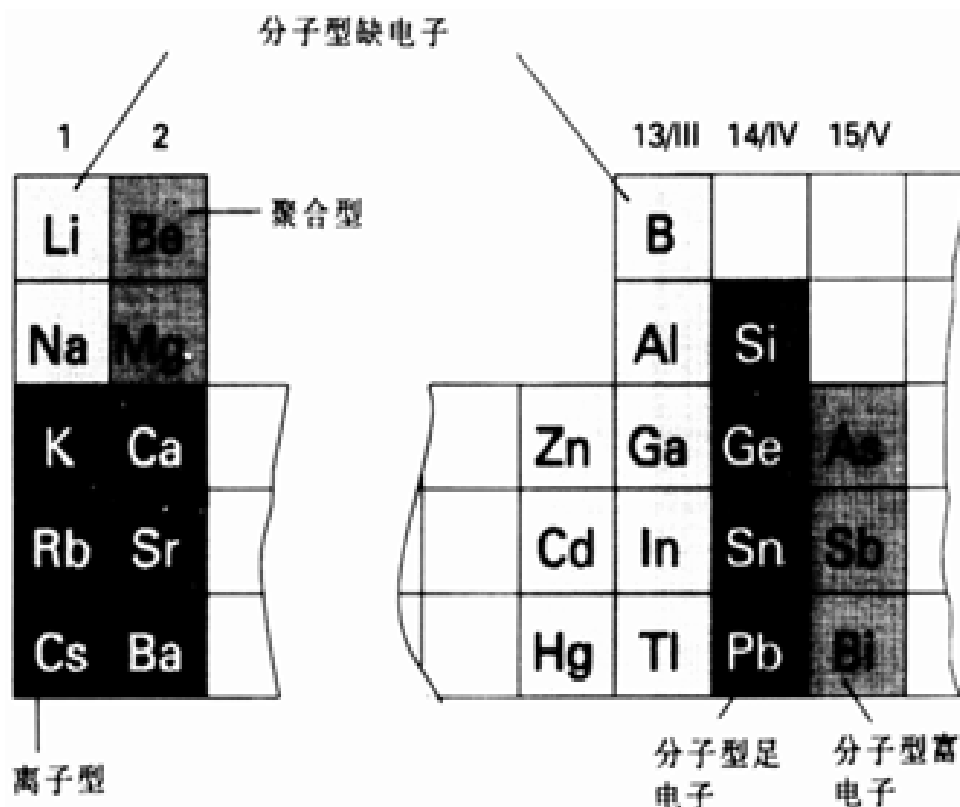


图 10.1 金属与准金属甲基化合物的类型

10.2 结构和成键

金属有机化合物与二元氢化合物之间的差别部分是由烷基形成离子键的倾向较小造成的. 如三甲基铝(1)和甲基锂(2)的分子结构不同于固体 AlH_3 和 LiH 结构的似盐型特征, 甚至离子性更强的甲基钾也结晶为砷化镍结构而不是氯化钾所采取的岩盐结构. 应当记得, 砷化镍结构是软阳离子和软阴离子结合的典型结构(节 4.5). 除似盐形化合物(如 KCH_3)和足电子烷基化合物(如 $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$)外, 还存在一系列缺电子化合物(如六甲基二铝, 1). 后一类化合物中可能含有类似于二硼烷中 $\text{B}-\text{H}-\text{B}$ 桥那样的 $3\text{c} - 2\text{e}$ 键(节 9.9).

10.2.1 s 区金属有机化合物

甲基锂在非极性溶剂中存在一个由 Li 原子组成的正四面体, 每个面上的 3 个 Li 原子为一个甲基所桥联(2). 像处理 $\text{Al}_2(\text{CH}_3)_6$ 分子那样, 可用一组半离域分子轨道方便地描述其成键作用.

如图 10.2 所示, Li_4 四面体每个面上 3 个 Li 2s 轨道与甲基的 1 条 sp^3 杂化轨道以完全对称的方式组合得到 1 条能容纳 1 对电子的轨道, 形成四中心二电子键($4\text{c} - 2\text{e}$ 键). 由于 C 原子轨道的能级低于 Li 原子, 成键电子对将主要分布在甲基一边. 这与分子中的 CH_3^- 显示负碳离子的性质相一致. 对成键作用进行的分析表明, $\text{Li}-\text{CH}_3$ 的作用力中约 90% 为离子性成分. 二甲基铍和二甲基镁为多聚体结构, 金属原子之间存在两个 $3\text{c} - 2\text{e}$ 键的甲基桥(3). 这些事实归纳为:

锂、钠、铍、镁、铝的甲基化合物中存在烷基桥, 并

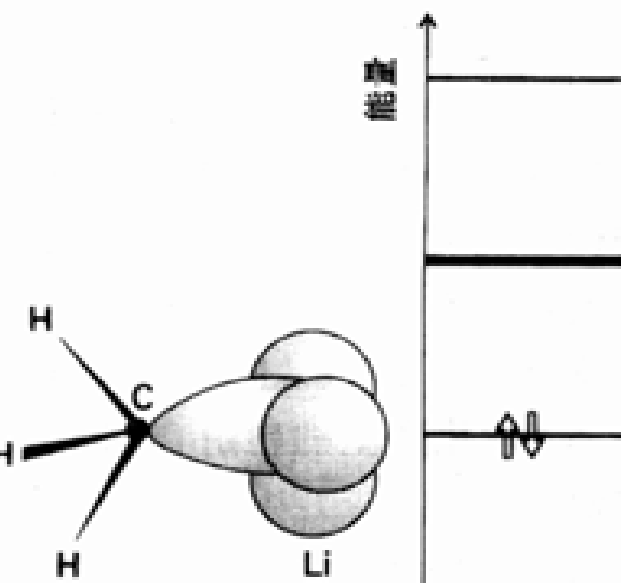
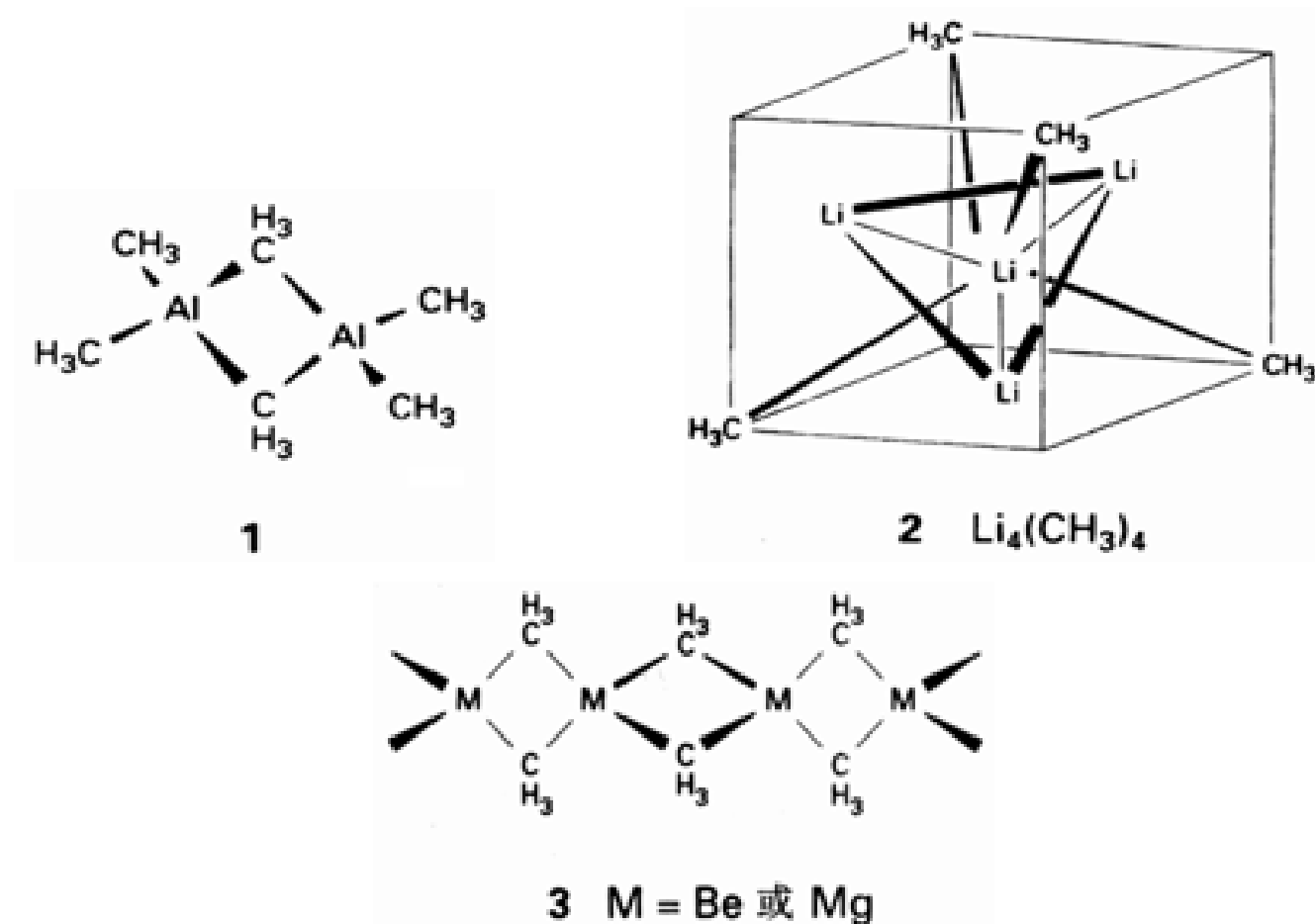


图 10.2 $\text{Li}_4(\text{CH}_3)_4$ 分子中面桥甲基 sp^3 轨道与三角面上 Li 原子的 3 条 2s 轨道相互作用形成完全对称的 $4\text{c} - 2\text{e}$ 键轨道. 次高轨道为二重简并非键轨道, 最上部是反键轨道.

可能涉及多中心二电子成键。



碱金属与环状或多环芳烃形成的某些化合物具有较高的离子型特征,例如前面提到的萘化钠.芳烃的离域 π 轨道可以接受一个电子,萘的反键 π^* 轨道接受 1 个电子形成阴离子自由基 $[\text{C}_{10}\text{H}_8]^-$.这种离域电荷导致阴离子有效半径比较大,因而阴、阳离子之间的库仑作用力比较弱.与此有关,含这类芳香基阴离子的固体盐在极性非质子溶剂如 THF, $((\text{CH}_3)_2\text{N})_3\text{PO}$ 中发生一定程度的离解.

10.2.2 锌族

第 12 族金属形成的 $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$ 和 $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$ (4) 全是线形分子化合物,它们在固态、液态、气态和烃类溶液中都不发生缔合.

锌族元素有两个价电子,线性单体结构表明它们是使用这两个电子形成含 $2c - 2e$ 定域键的分子的(4).与铍和镁的对应化合物不同,它们不能通过烷基桥发生缔合从而完成其价层.注意到以下事实也许对了解它们为什么采取这种结构有帮助: d^{10} 组态的金属(如第 11 族的 Cu ()、 Ag () 和 Au ()) 通常倾向于线性配位(如 $[\text{N} \equiv \text{C} - \text{M} - \text{C} \equiv \text{N}]^+$, $\text{M} = \text{Ag}$ 和 Au).据认为 M^+ 离子通过 pd 杂化产生的轨道有利于两个电子给予体配体以线性方式配位,与图 8.24 中的 spd 杂化颇类似.

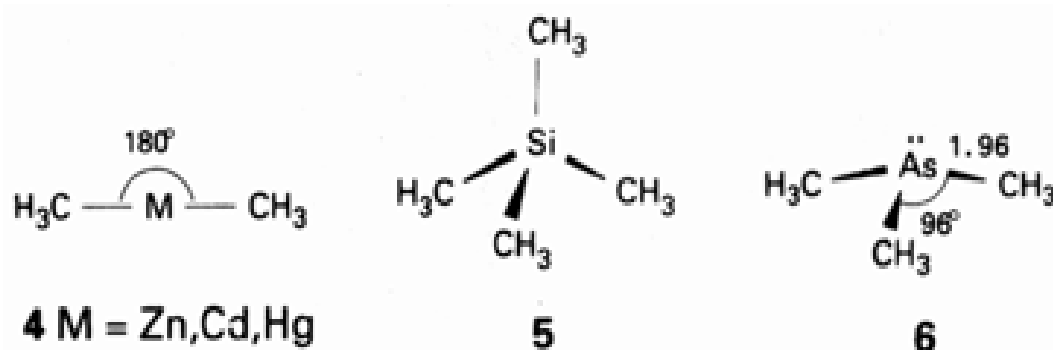
10.2.3 硼族

与以二聚体形式存在的 BH_3 不同,三甲基硼分子化合物是单体.这可能是因为桥甲基之间的排斥力太大,支持这种解释的一个事实是体积较大的铝的确形成二聚体(1),两个 Al 原子和桥甲基提供的轨道形成 $3c - 2e$ 键.尽管 Ga 原子体积大于 Al,而 $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ 却为单体,因而空间效应看来不是影响结构的唯一因素.

10.2.4 碳族和氮族

碳族元素的足电子化合物(如四甲基硅烷,5)和氮族元素的富电子化合物(如三甲基肼,6)可

用普通的 $2c - 2e$ 定域键描述,其几何构型也可用 VSEPR 理论作说明.然而重元素(As 和 Sb)三甲基化合物中 C—E—C 键角接近 90° 的事实说明 VSEPR 理论的最简形式并非适用于一切场合,这不免使人联想起与之相应的氢化物(如 AsH_3 , SbH_3) 的键角(表 9.4).



10.3 稳定性

由于不总能得到金属有机化合物可靠的 Gibbs 生成自由能数据,往往需要求助于表 10.2 中的生成焓来大致判断这些化合物的稳定性(指相对于形成它们的那些元素的稳定性).这种稳定性变化趋势相似于 p 区元素氢化物的稳定性变化趋势.

相对于形成它们的元素而言,第 13/ 至第 15/ 族轻元素的甲基化合物是放热化合物(放热程度自上而下减小);几个最重元素的化合物则是吸热化合物.

重元素金属有机化合物的相对不稳定性部分是由同族自上而下 $M - C$ 键强度减小造成的(图 10.3).主族元素 $E - C$ 键自上而下减弱的趋势在其他类型的化学键(如 $E - H$ 键,图 9.8)中也会遇到.与对应的氢化合物一样,重元素形成的吸热金属有机化合物容易发生 $M - C$ 键的均裂.例如 $Pb(CH_3)_4$ 气体受热时发生均裂生成甲基自由基,二甲基镉则发生爆炸性分解.

10.4 合成

形成 $M - C$ 键的反应共四种类型,即金属与有机卤化物的反应、金属替换反应、复分解反应和加成反应.大多数金属有机化合物可通过其中的一类反应来合成.

表 10.2 p 区元素气态甲基衍生物的标准生成焓($H_f^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$)

周期	12	13/	14/	15/
2		$B(CH_3)_3$ - 124	$C(CH_3)_4$ - 167	$N(CH_3)_3$ - 24
3		$Al(CH_3)_3$ - 74	$Si(CH_3)_4$ - 239	$P(CH_3)_3$ - 101
4	$Zn(CH_3)_2$ + 53	$Ga(CH_3)_3$ 45	$Ge(CH_3)_4$ - 71	$As(CH_3)_3$ 13
5	$Cd(CH_3)_2$ + 101	$In(CH_3)_3$?	$Sn(CH_3)_4$ + 21	$Sb(CH_3)_3$ + 32
6	$Hg(CH_3)_2$ + 94	$Tl(CH_3)_3$ > 0	$Pb(CH_3)_4$ + 136	$Bi(CH_3)_3$ + 194

引自: D. D. Wagman, W. H. Evans, V. B. Parker, R. H. Shumm, I. Halow, S. M. Baiky, K. L. Churney, and R. L. Nuttall, J. Phys. Chem. Ref. Data, 11, Supplement 2(1982); M. E. O'Neill and K. Wade in Comprehensive organometallic chemistry, (ed. G. Wilkinson, F. G. A. Stone, and E. W. Abel), Pergamon, Oxford(1982).

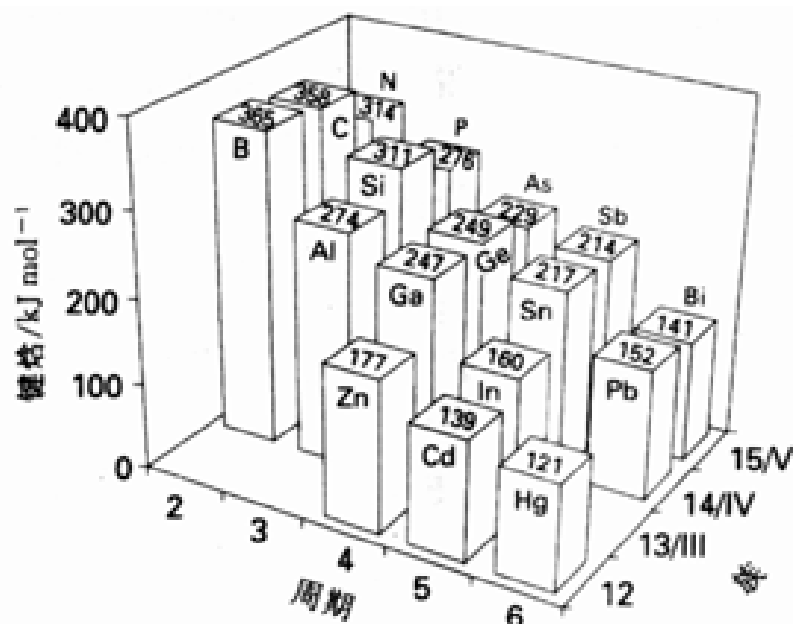


图 10.3 298 K 时 M—CH₃ 键的平均键焓, 绘制本图的数据引自: M. E. O'Neill and K. Wade in Comprehensive organometallic chemistry, (ed. G. Wilkinson, F. G. A. Stone, and E. W. Abel), Vol. 1, 1, Pergamon Press, Oxford (1982).

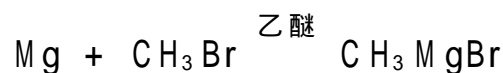
电正性金属 M 与卤代烃(包括烷烃和芳烃)的净反应是:



例如工业上生产甲基锂的反应:



使用其他活泼金属(如 Mg, Al, Zn)时得相应的有机金属卤化物, 人所共知的一个例子是格氏试剂(烷基镁卤化物)的合成:

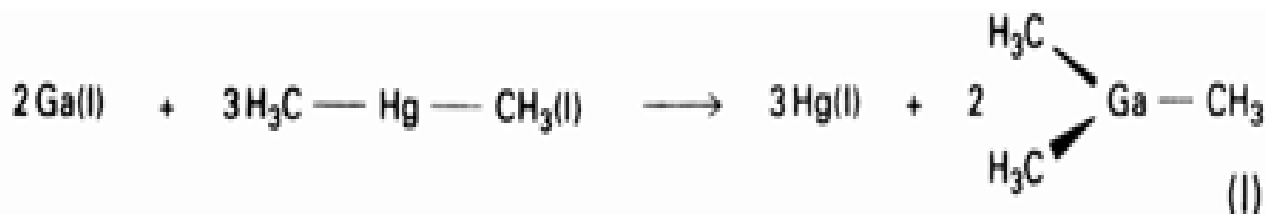


化合物中的金属原子被另一个金属原子取代的反应叫金属替换反应:



上述通式中的 M' 在电位序中的位置比 M (通常是 Hg) 高, 这与化合物中的金属被标准电位更负的另一个金属置换出来的简单无机化学反应相类似. 我们在此将金属替换反应与电位序相联系, 尽管反应进行的条件与测定标准电位的条件相去甚远. 金属替换反应也可用电负性的相对高低作判断: 电负性低的金属倾向于将电负性较高的金属从其金属有机化合物中置换出来, 不过这种判断方法的可靠性低一些.

由于第 1、第 2 和第 13 族所有金属的还原电位比 Hg 负, 因而都能与二甲基汞发生金属替换反应. 如:



反应中镓($E(Ga^{3+}/Ga) = -0.53V$)将汞($E(Hg^{2+}/Hg) = +0.85V$)从二甲基汞中替换出来.

金属有机化合物 MR 与二元卤化物 EX 之间的复分解反应在金属有机化学合成中广泛采

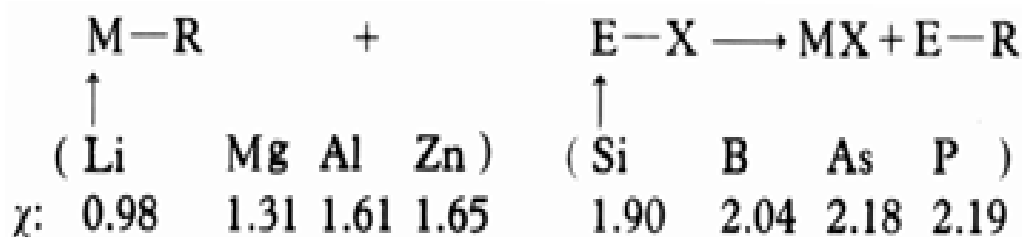
用:



一种近似的但却十分有用的观点认为这里发生了负碳离子(R^-)与卤素离子(X^-)之间的交换.复分解反应是制备一大批元素有机化合物的有效方法,最常用的试剂为锂、镁或铝的烷基化合物和第 13/ 至第 15/ 族元素的卤化物:



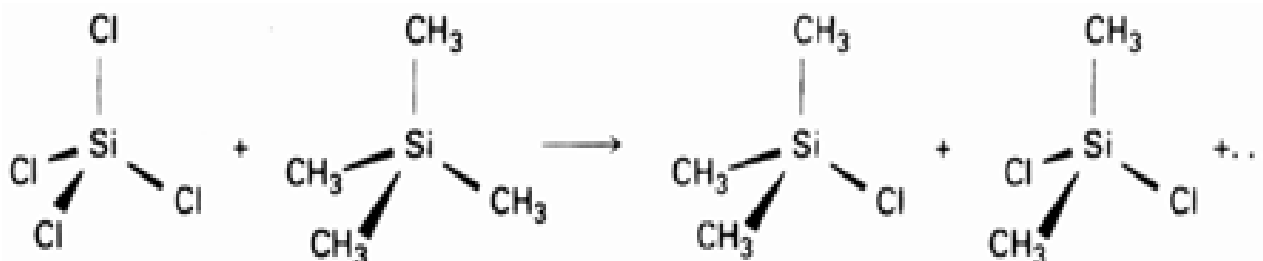
反应发生的趋势可由电负性概念或软硬酸碱概念作判断.从电负性观点,由于烃基形成的共价键强于离子键,因而倾向于选择电负性较大的元素;而卤素则与电正性较大的金属形成离子型化合物.简言之,烷基或芳基倾向于从电负性较低的元素向电负性较高的元素迁移.



两元素电负性接近的情况下可用软硬酸碱概念作判断:较软的元素与有机基团相结合,较硬的元素则与 Cl^- 或 F^- 结合.需要特别注意的是,使用上述两种概念的判断结果时都必须十分谨慎.例如如果体系中存在不溶性产物或反应物,实际结果可能与判断不一致.下述反应中生成的 $HgPhBr$ 不溶于四氢呋喃:



涉及同一种中心原子的复分解反应往往称之为再分配反应,例如四氯化硅和四甲基硅一起加热得到多种氯甲基硅烷的反应:



从熵的角度考虑,形成混合取代基的化合物对反应有利.这是因为与起始物相比产物的混乱度更高些.

例题 10.1 确定反应类型并预言可能发生的具体反应

题目 试确定 $Al_2(CH_3)_6$ 与 $GeCl_4$ 之间可能发生哪种类型的反应.

答案 这是金属有机化合物与金属卤化物之间的反应,所以应当考虑发生复分解的可能性.金属有机化合物中金属原子(Al)的电正性比卤化物中中心原子(Ge)大,因而下述复分解反应在热力学上是有利的:



实验表明这种判断是正确的,该反应提供了一条方便的合成路线.

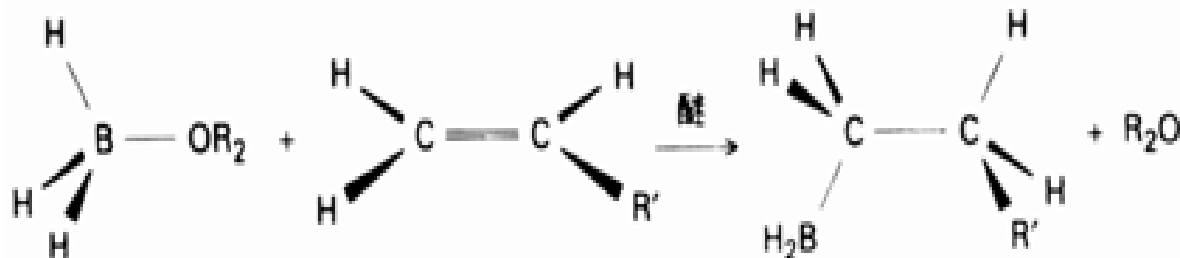
自测题 10.1 金属镁与二甲基汞之间可能发生什么反应?

金属氢化物与烯烃的加成反应可得到烷基金属化合物:

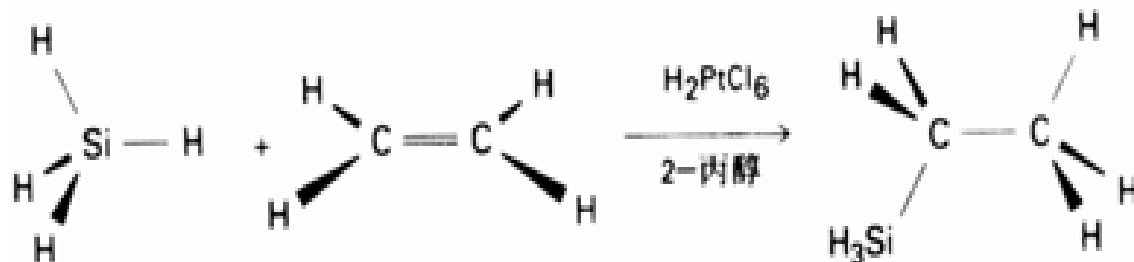


许多含有 E—H 键的化合物都能发生这类反应,这主要是由于 C—H 键的强度大于大多数 E—H 键.第 9 章中已经遇到过几个实例,最重要的是:

1. 硼氢化反应(节 9.9):



2. 硅氢化反应(节 9.12)



在不对称烯烃的硼氢化反应和硅氢化反应中,体积较大的含 B 或含 Si 基团加于空间位阻较小的 C 原子,体积较小的 H 原子则加于空间位阻较大的 C 原子.

10.5 反应模式

电正性元素金属有机化合物的反应受诸多因素支配,例如有机半体的负阴离子特征、中心金属原子上是否存在潜在的配位位置等.

10.5.1 氧化

金属有机化合物都可能是还原剂,电正性元素的金属有机化合物事实上就是强还原剂.不要忘记这种性质暗示存在着着火危险,电正性较高的元素形成的化合物与空气接触即自发燃烧.化合物的强还原性还意味着接触大量氧化剂时可能发生爆炸.

价轨道未充满或者能离解为具有未充满轨道的碎片的电正性元素化合物在空气中自发燃烧,这些化合物包括 $\text{Li}(\text{CH}_3)_4$, $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$, $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ 和 $\text{Al}_2(\text{CH}_3)_6$.挥发性化合物(如烷基硼化合物)应在真空线(见补充材料 9.1)上操作,挥发性较小的空气敏感化合物的操作则要用到惰性气氛技术(补充材料 10.1).有些化合物(如 $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$, $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$)没有低能级空轨道,提高温度才能引发燃烧,这类化合物可在空气中操作.许多金属有机化合物燃烧过程是按自由基链机理发生的(节 9.8).

补充材料 10.1 惰性气氛技术

由于易与氧、湿气和 CO_2 反应,许多金属有机化合物需在惰性气氛下操作.最简单的一种装置叫惰性气氛手套箱(图 B10.1),箱中充以惰气 N_2 、Ar 或 He.箱体正面的一双橡皮手套用来操作置于箱内的化学试剂.手套箱的另两个重要组件为纯惰气源和前室(又叫空气锁),后者用于向箱内放入和从箱内取出物件以保证转移过程不会与外界空气发生交换.由于空气总会通过手套慢慢向箱内扩散,通常要用循环净化装置或不断通入惰气以保持箱内气体的纯度.

操作空敏化合物的另一种方法是使用能够维持惰性气氛的体系,它是能抽除空气和引入惰气的玻璃装

置(图 B10.2).如果装有空敏化合物的容器需要重新连接,只能在惰气流下打开接头.这种装置可用于诸如溶液中的反应、过滤、结晶等标准合成操作.人们将该体系叫作 Schlenk 装置以纪念德国化学家 Wilhelm Schlenk,是他在本世纪初进行的金属有机化学研究工作中最先设计这种装置的.

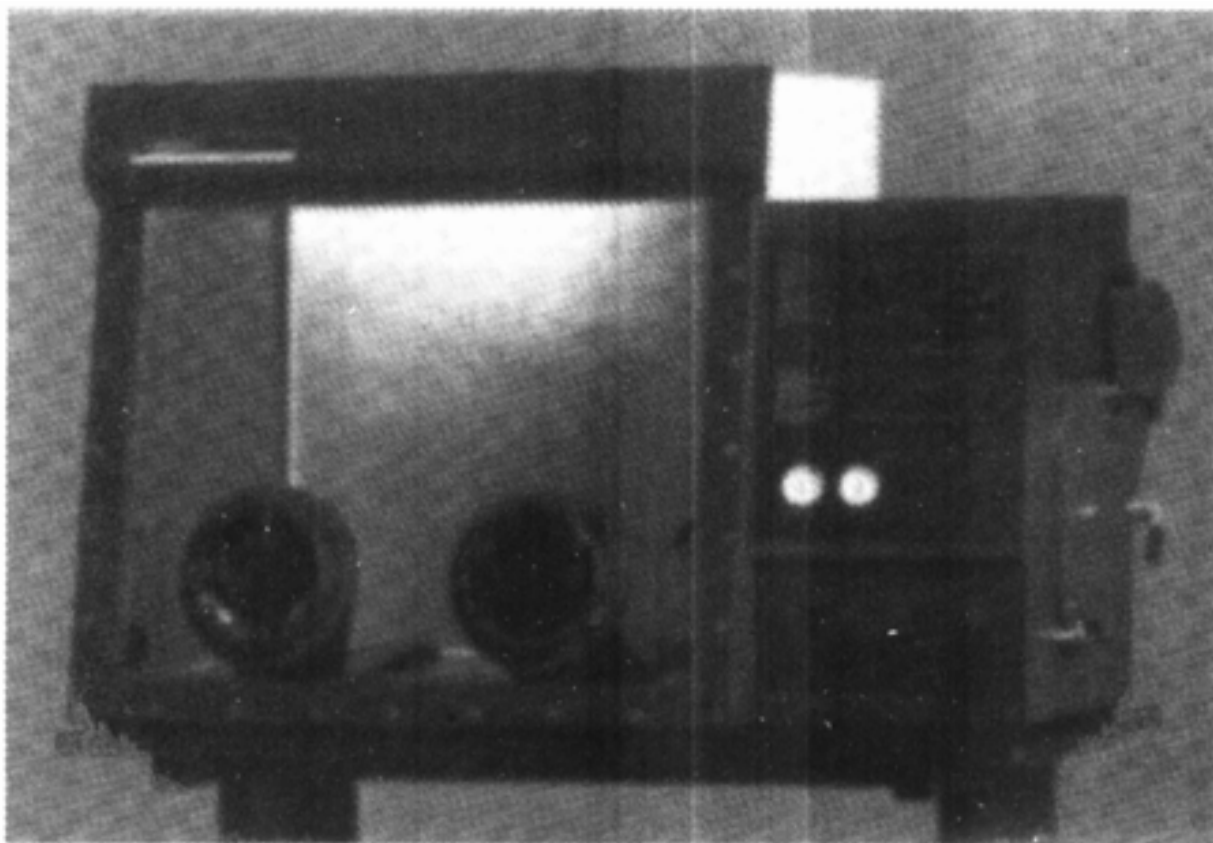


图 B10.1 惰性气氛手套箱.右部为圆柱形空气锁.桌下的箱子里装有真空泵,将物件转入主室之前用来抽空空气锁.箱里还装有一个循环泵和净化柱,用以除去手套箱气体中的 O_2 和 H_2O .复制此图征得了 Labconco 公司的同意.

转移空敏溶液还可使用注射器或金属插管,后者是一种可弯曲的小孔径金属管.操作中容器要用橡皮盖密封,橡皮盖可用注射器针头或磨尖的插管穿透.图 B10.3 示出用插管将溶液从一个容器转至另一容器的方法,两容器之间维持一定的压力差.

参考资料:

1. J. J. Eisch, *Organometallic synthesis*, Vol.2, Academic Press, New York(1981).
2. A. L. Wayda and M. Y. Darensbourg(eds.), *Experimental organometallic chemistry: A Practicum in synthesis and characterization*. ACS Symposium Series 357, American Chemical Society, Washington D C (1988).
3. D. F. Shriver and M. A. Drezdson, *The manipulation of air - sensitive compounds*, Wiley, New York (1986).

10.5.2 亲核性(负碳离子性)

连接于电正性金属之上的有机基团所带的部分负电荷使该基团成为强亲核试剂和 Lewis 碱,这种性质常被称之为该基团的负碳离子性,尽管化合物本身并非离子型化合物.

烷基锂、烷基铝和格氏试剂是实验室合成化学中最常使用的负碳离子试剂,而金属性弱的元素(如 B 和 Si)形成的化合物中负碳离子性则大大降低.本章(见节 10.3)已经叙述过与形成 $M-C$ 键有关的亲核性,图 10.4 表明这一性质在合成化学中还有其他更多的用途.例如金属有机试剂中的 R 进攻酮中的羰碳原子接着水解得叔醇.同样,金属有机化合物与醛反应接着水解可将后者转化为仲醇.可以举出复分解反应制备 p 区金属有机化合物的许多实例, SO_2Cl_2 或 $SOCl_2$

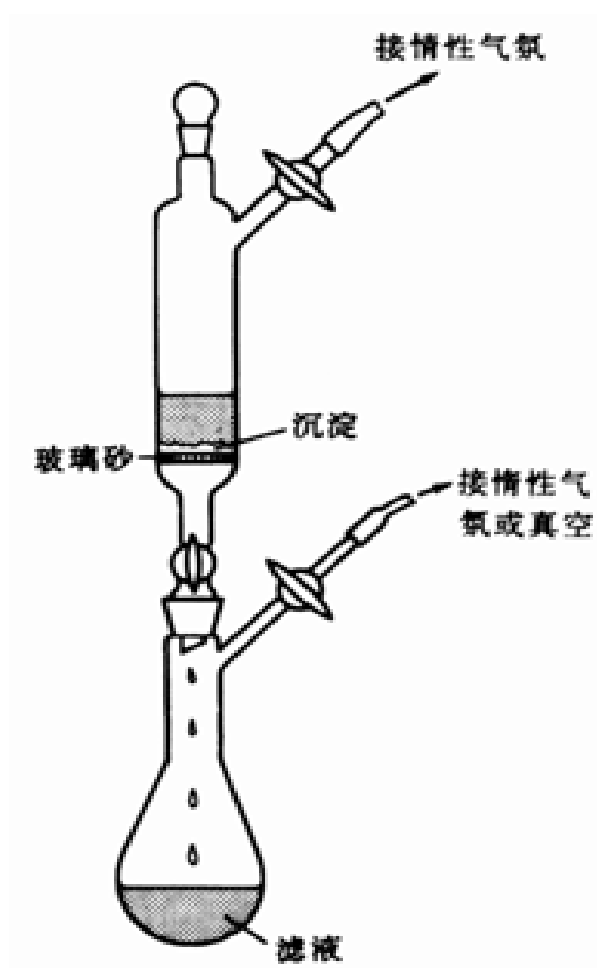


图 B10.2 典型的惰性气氛 Schlenk 装置。
上部的漏斗中装有正在过滤的反应混合物，滤液收集在下部的 Schlenk 管中。

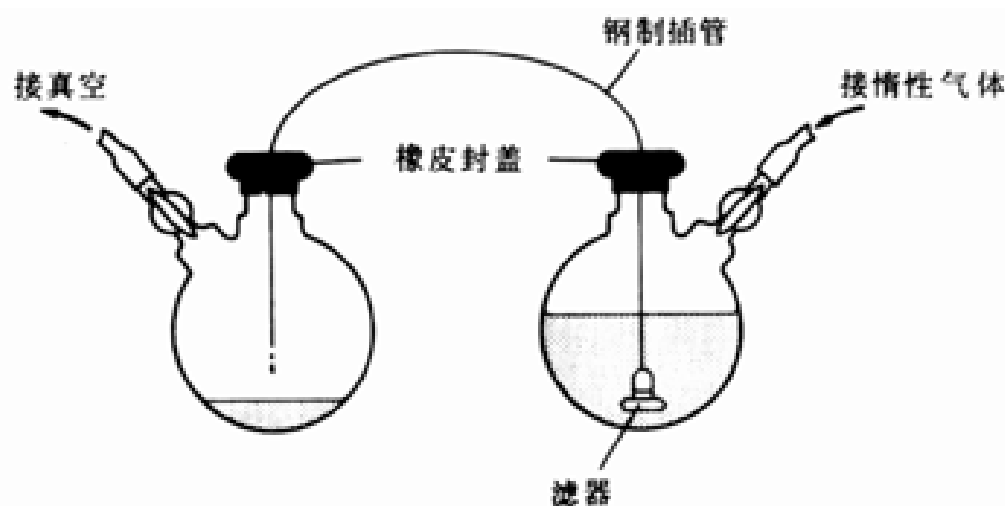


图 B10.3 利用压差和不锈钢插管进行过滤和转移液体

与烷基锂或格氏试剂反应可制备硼或亚硼。本章将对其中的一些反应详细作阐述。

负碳离子性强的基团甚至可与很弱的 Brønsted 酸 (包括水和各种醇) 发生质子转移反应。判断反应快慢的判据与判断该化合物能否与 O_2 反应 (即燃烧) 的判据相似：具有低能级空轨道的金属有机化合物容易生成中间体配合物 (动力学势垒低)，正是这种中间体配合物发生质子转移。根据这种机理，醇中氧原子上的孤对电子配位于三乙基硼的硼原子。中间体配合物形成后，原来醇中的质子转移至乙基生成乙烷：

像大多数化学上总结出来的规律一样，这种表达也有局限性。例如 $B(CH_3)_3$ 迅速被空气氧化但抗水解能力比较强。

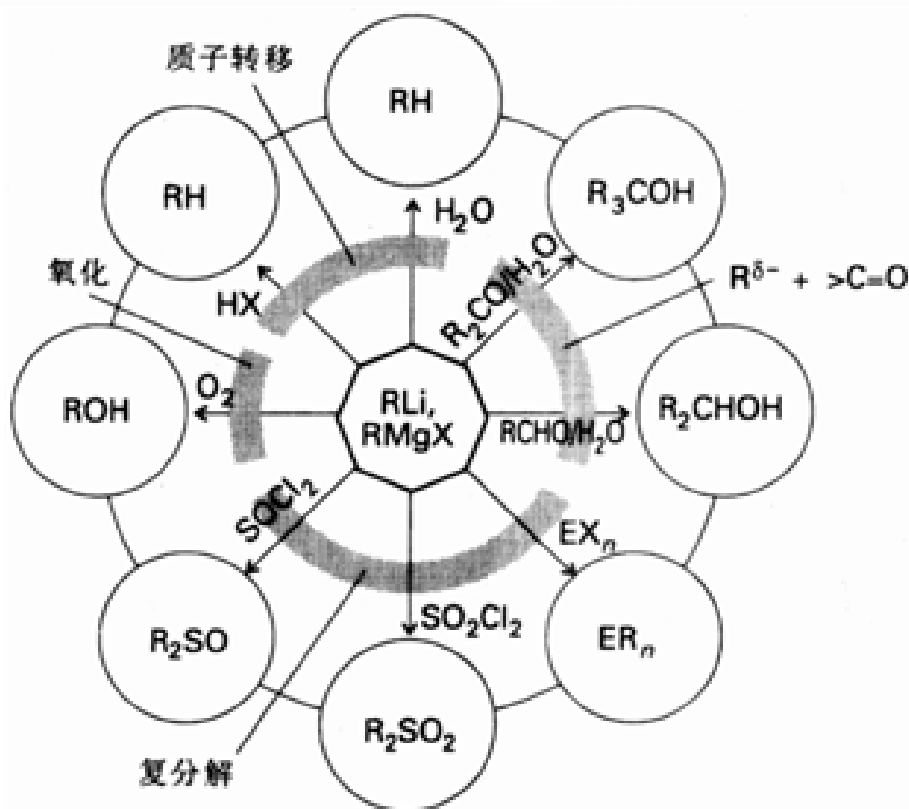
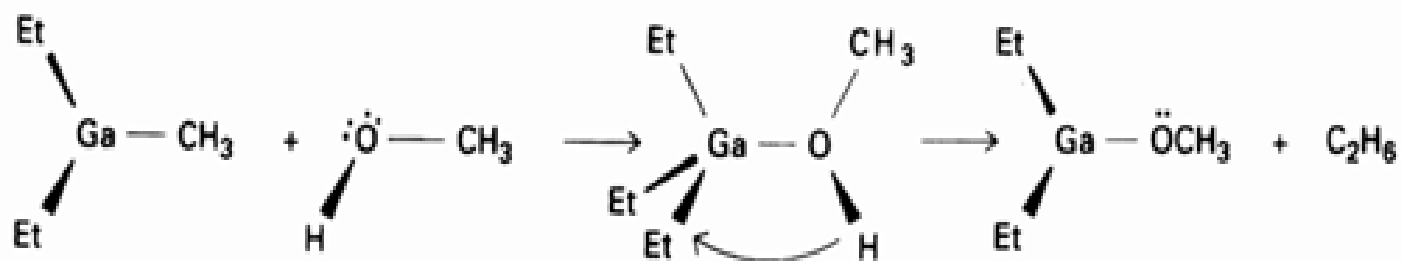
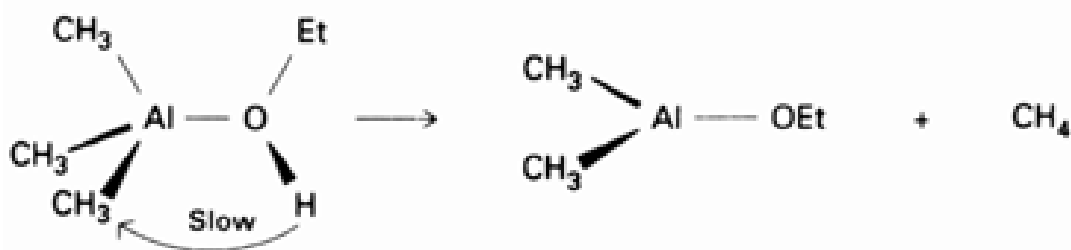


图 10.4 烷基锂和格氏试剂的某些典型反应, 包括质子转移反应, 在羰基上发生的进攻、复分解反应和氧化反应等. 图中 X = 卤素, $E = B, Si, Ge, Sn, Pb, As, Sb$.

同样, 烷基铝化合物与过量乙醇发生剧烈反应生成烷氧基铝化合物:



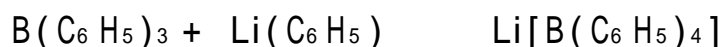
该质子转移反应中似乎也发生了预先配位:



由于质子转移反应中生成烃, 因而三烷基铝化合物和其他电正性元素金属有机化合物着火时都不能用水扑灭. 空间位阻大的醇类(如叔丁醇)与电正性元素的金属有机化合物反应温和, 可方便地用于破坏反应活性高的金属有机化合物废料.

10.5.3 Lewis 酸性

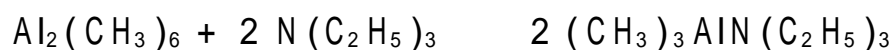
由于金属上存在未占轨道, 缺电子金属有机化合物都是 Lewis 酸. 能够说明这种性质的一个实例是合成金属有机阴离子(如四苯基硼酸根阴离子)的反应:



反应可看作是强碱($C_6H_5^-$)由弱 Lewis 酸(Li^+)转移至一个较强的酸($B()$)的过程.

被有机基团桥联起来的金属有机化合物也可起 Lewis 酸的作用, 反应中发生桥的断裂. 例如

$\text{Al}_2(\text{CH}_3)_6$ 与叔胺反应时甲基桥断裂生成简单 Lewis 酸碱配合物:



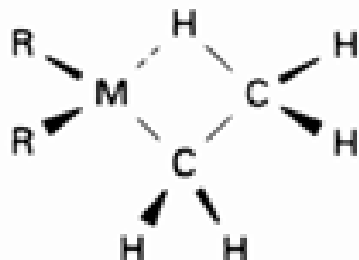
该反应再一次说明 $\text{Al}-\text{CH}_3-\text{Al}$ $3\text{c}-2\text{e}$ 键是弱键. 某些溶剂(如 THF)能与 $\text{Li}_4(\text{CH}_3)_4$ 中的 Li 原子配位, 但这类碱性不大的溶剂不能破坏簇骨架.

10.5.4 β -H 消除

这类反应中金属原子从与之第二邻近的原子(原子)上抽取一个 H 原子:



这是 $\text{M}-\text{H}$ 键与烯烃之间加成反应的逆反应, 某些条件下反应物和产物的平衡浓度都较高. 据信这种反应的机理涉及 β -H 在金属原子配位空位置上配位形成氢桥:



根据此机理似乎只有配位数较低的原子才能发生这种反应, 事实也是三烷基铝化合物发生 β -H 消除, 而四烷基锡化合物不发生 β -H 消除.

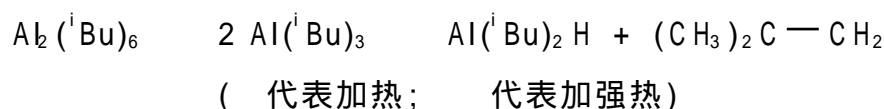
例题 10.2 判断热分解产物

题目 概述 (a) $\text{Bi}(\text{CH}_3)_3$ 和 (b) $\text{Al}_2(\text{iBu})_6$ 的热稳定性并给出各自的热分解反应式.

答案 (a) 与 p 区其他重元素一样, $\text{Bi}-\text{C}$ 键是弱键并容易发生均裂. 均裂得到的甲基自由基或者与周围的分子起反应, 或者生成乙烷:



(b) $\text{Al}_2(\text{iBu})_6$ 二聚体易离解, 高温下还会接着发生 β -H 消除. 烷基中含有 β -H 原子的化合物在能形成稳定的 $\text{M}-\text{H}$ 键的情况下常发生 β -H 消除反应:



自测题 10.2 概述 $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ 发生热分解可能采取的方式.

第 1、第 2 和第 12 族元素的离子化合物和缺电子化合物

本节和下节较详尽地介绍某些金属有机化合物的化学性质. 着重讨论 Li、Mg、Zn、Hg 的金属有机化合物是因为这些化合物不但性质有趣而且在合成中有重要应用.

10.6 碱金属

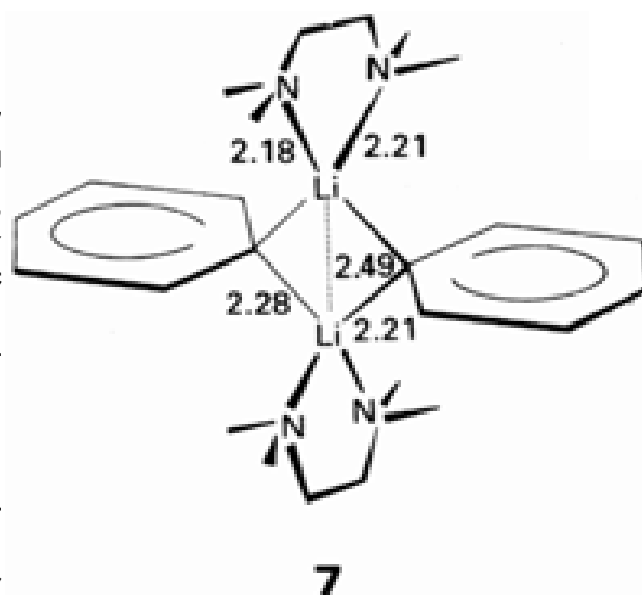
所有第 1 族金属的金属有机衍生物都已制备成功. 简单烷基化合物中迄今以锂的化合物研究得最透彻, 也是最有用的合成试剂.

10.6.1 有机锂化合物

合成上使用的有机锂化合物可从市场以溶液形式购得. 甲基锂通常在乙醚溶液中操作, 而碳链较长的烷基的锂化合物则溶于烃类溶剂. 工业上利用金属与有机卤化物的反应制备烷基锂化合物, 产物常被卤化物所污染. 一种不产生污染的制备方法是:



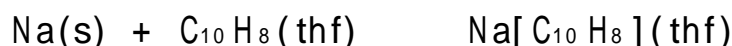
甲基锂在固态和溶液中以四面体簇的形式存在, 其他许多种烷基锂化合物在溶液中是六聚体或六聚体与各种低聚体呈平衡的混合物. 强 Lewis 碱 (如螯合胺试剂) 能破坏这种较大的聚集体. TMEDA 与苯基锂作用生成苯基桥联两个锂原子的配合物, 每个锂原子又配位了一个螯合二胺分子(7).



除常见的有机锂化合物 (锂原子与有机基团比为 1:1) 外, 还存在着多种聚锂有机分子或金属有机化合物. 最简单的一个化合物是二锂甲烷 Li_2CH_2 , 可通过甲基锂的热分解反应制备. 该化合物晶体为畸变反萤石结构 (节 4.5), 但 CH_2 的精确取向尚未确定.

10.6.2 自由基阴离子盐

萘化钠是个金属有机盐类化合物, 其中的 $\text{C}_{10}\text{H}_8^-$ 为一离域的自由基阴离子. 这类化合物不难由芳香化合物与碱金属在极性非质子溶剂中直接反应制得, 溶解在 THF 中的萘与金属钠反应得到萘化钠的暗绿色溶液:



EPR 光谱表明那个未成对电子离域分布在 C_{10}H_8 的反键轨道中.

芳烃的 LUMO 能级越低, 越有利于形成自由基阴离子. 根据简单的分子轨道理论判断, 从苯向更大的共轭烃过渡时 LUMO 能量逐渐降低, 这与一个电子在箱内的能级随箱体增大而降低情况相类似 (节 1.4). 这一判断已为芳烃的还原电位 (表 10.3) 所证实. 由于这个原因, 苯在大多数溶剂中不形成自由基阴离子, 而萘和更大的共轭芳烃则易生成碱金属盐.

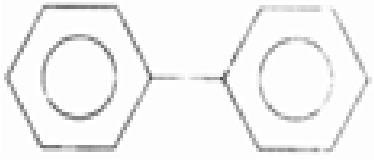

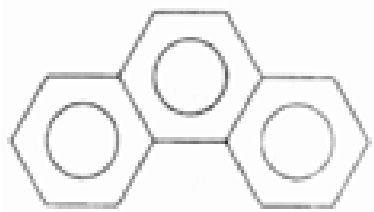

萘化钠及其类似化合物是强还原剂, 人们往往喜欢用这些化合物代替钠是因为与钠本身不同, 它们易溶于醚. 钠作还原剂的反应为多相反应, 钠块表面往往被不活泼的氧化物或不溶解的反应产物所覆盖. 使用上述替代物构成均相反应, 不但反应快而且易控制. 表 10.3 的数据还表明自由基阴离子试剂的另一优点, 即选择适当的芳香基可以“裁制”出具有特定合成需要的还原电位的还原剂.

制备离域阴离子的另一方法是用碱金属或金属烷基化合物使酸性 C—H 键发生还原断裂. 例如强配位试剂 (如 TMEDA) 存在时, 丁基锂使二氢化萘还原生成反磁性的负二价阴离子:

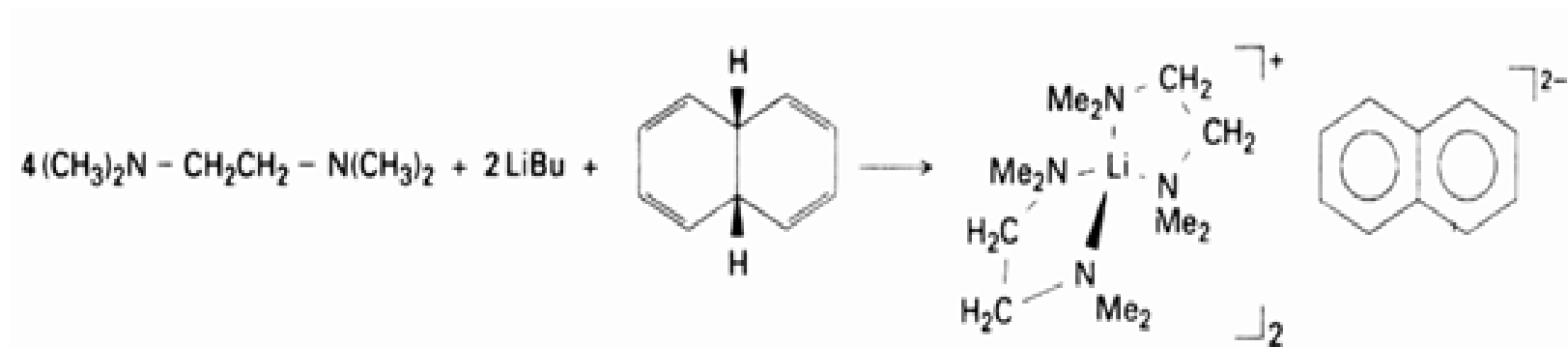
TMEDA 代表 N, N, N, N - 四甲基乙二胺, 人们在 p 区元素金属有机化学的研究中喜欢使用这个配位体. 由于其中不存在乙二胺中的酸性 N - H 键, 与负碳离子金属有机化合物 (如烷基锂化合物) 不发生质子转移反应.

对锂化合物 X 射线结构的讨论参见: W. N. Setzer and P. O. R. Schleyer, Adv. Organomet. Chem, 24, 1385 (1985).

表 10.3 某些共轭烃的标准电位*

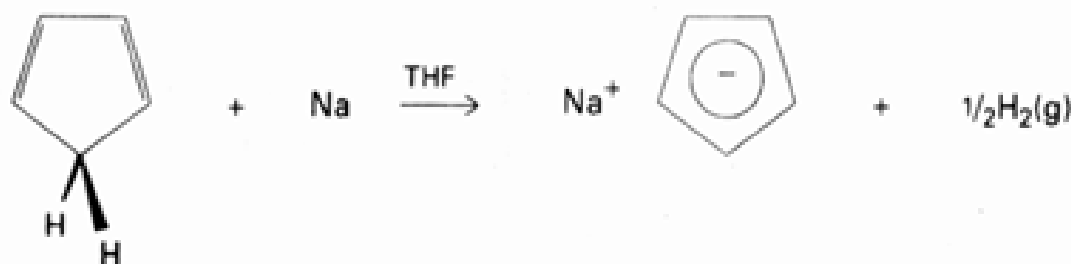
化合物		E^\ominus / V
联苯		+ 0.00
萘		+ 0.09
菲		+ 0.17
蒽		+ 0.78

* 以 1,2 - 二甲氧基乙烷中联苯的值为参比,引自: E. de Beor Adv. Org met. Chem., 2, 115 (1964) .



TMEDA 对反应中产生的 Li^+ 的亲合力有利于降低反应的自由能.

通过环戊二烯中 C—H 键的还原断裂可制得芳香性平面环戊二烯阴离子 C_5H_5^- , 还原剂使用金属钠或 NaH:



反应产物环戊二烯钠容易与多种 p 区元素卤化物发生复分解反应得到 或 键合的环戊二烯基化合物,本章稍后将要对此作介绍.第 16 章将会看到环戊二烯钠也用来合成各种 d 区元素金属有机化合物.

10.7 碱土金属

有机铍化合物和有机镁化合物具有显著的共价特征,而同族重元素的类似化合物具有较强的离子性.后一类化合物尚未得到充分研究.

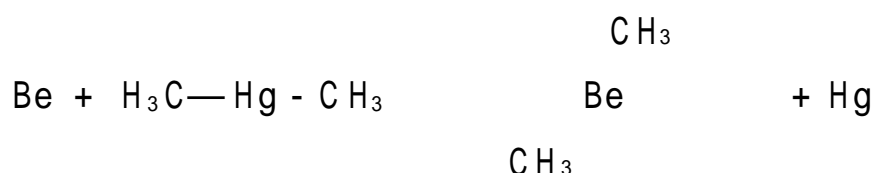
有机铍和镁化合物的特征之一是倾向于采取四配位,三配位的铍化合物也是存在的.二甲基化合物似乎是桥式化合物(3).体积较大的有机基团能降低缔合度,例如苯溶液中的二乙基铍是二聚体,而 $\text{Be}(\text{}^t\text{Bu})_2$ 不聚合.

10.7.1 合成与结构

由于 Mg 的电正性比 Be 高得多,通过格氏试剂的复分解反应可以制备醚合的二烷基铍化合物:



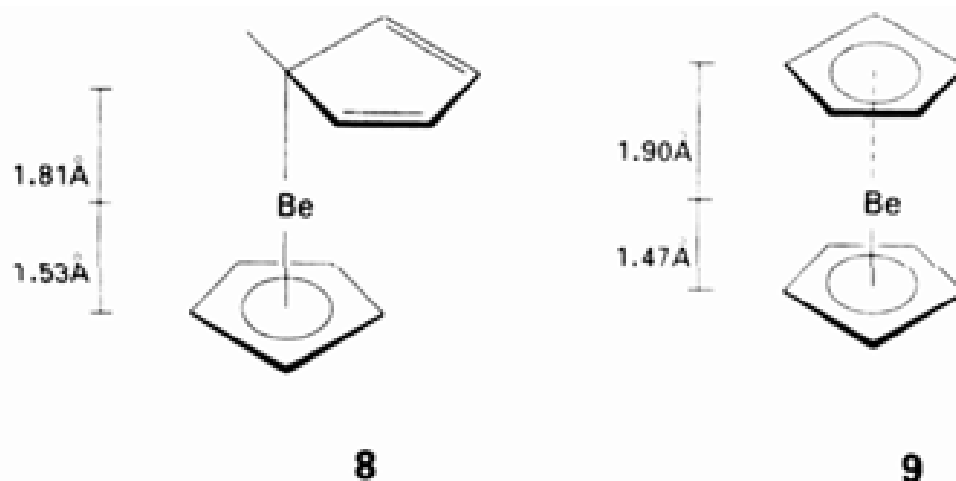
如果需要制备非醚合产物,则用二烷基汞的金属替换反应.这是因为 Be 的电正性比 Hg 高:



二环戊二烯基铍不难通过卤化铍与 $\text{Na}[\text{C}_5\text{H}_5]$ 之间的复分解反应制备.与通常所表现的规律相一致, $[\text{C}_5\text{H}_5]^-$ 离子转移至电负性更高的 Be() 原子:



X 射线晶体结构测定数据表明固态时该化合物为 $^5-\text{C}_5\text{H}_5$ 与 $^1-\text{C}_5\text{H}_5$ 混合配位(8),符号 1 和 5 分别表示单齿键合(只有一个 C 原子与金属键合)和五齿键合(C_5H_5 环上的 5 个 C 原子全与金属原子成键).“齿合”(hapto)这个词在希腊语中的含义是“抓住”,有关概念将在 16 章的导言中详细作介绍.气相中的结构尚未最后确定,可能是不对称夹心结构(8) 由于分子不断发生快速重排(时间标度太小)而无法用电子衍射法解析,也可能是反对称夹心结构(9,两个 C_5H_5 环都是五齿合),但两个环与 Be 原子之间的距离不相等.这种不确定性说明获得气相大分子(可能是瞬变性分子)的结构数据较困难.

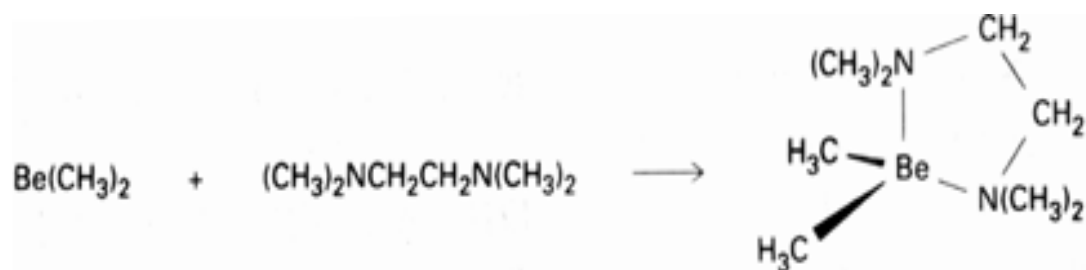
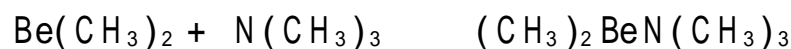


10.7.2 反应

简单的有机铍化合物能与氧、水和其他弱 Br nsted 酸起反应:



二甲基铍也容易与 Lewis 碱形成配合物:



铍化合物因毒性高而没有重要的工业用途.也没有理由一定要用它们作试剂,实验室用于合成反应中间体时也只限于合成其他铍化合物.

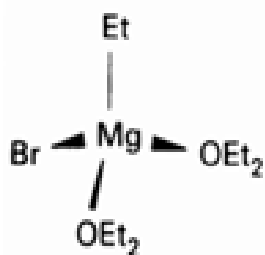
10.7.3 格氏试剂

任何一个学过有机化学的学生都熟悉有机镁化合物是非常有用的负碳离子试剂.最常见的烷基镁卤化物是格氏试剂,可通过卤代烷与金属镁反应制备.反应在乙醚中进行,由于镁表面的氧化膜提高了动力学势垒,通常加入痕量碘作引发剂.

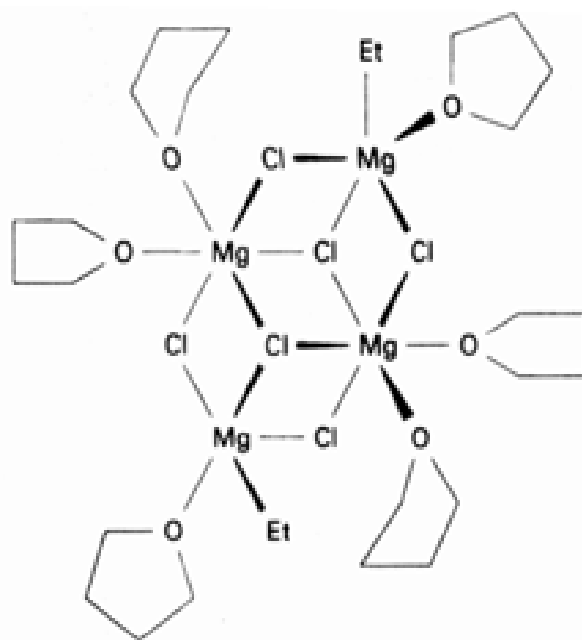
早期由 Wilhelm Schlenk 完成的工作表明,乙醚溶液中存在着再分配平衡.常常称之为 Schlenk 平衡的最简单的例子是:



平衡混合物中加入二氧杂环己烷生成 $\text{MgX}_2 \cdot (\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$ 沉淀,蒸发滤液则得二烷基镁.新近进行的光谱研究表明乙醚溶液中各种烷基卤化物之间存在相当复杂的平衡.与这些实验现象相一致,从乙醚溶液中结晶出来的物种具有多种结构.例如不聚合的四配位镁配合物(10)和大体积的簇化合物(11).后一结构的一个重要特征是优先形成卤原子桥而不是烷基桥.卤桥通过 X^- 提供的孤对电子形成传统的 $2\text{c} - 2\text{e}$ 键,而烷基桥则需要二电子多中心键.讨论铝的化学时还会遇到优先选择 $2\text{c} - 2\text{e}$ 桥键的情况.



10



11

由于格氏试剂是在醚溶液中制备的,因而只能用在 Lewis 碱性不太强的化合物作溶剂的那些反应中.如果产物为 Lewis 酸,醚则与之形成不希望得到的配合物,例如 BF_3 与 CH_3MgX 在乙醚中反应形成的 $(\text{CH}_3)_3\text{BO}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$.遇到这种情况时最好选用烷基铝或烷基锂作试剂,这些试剂

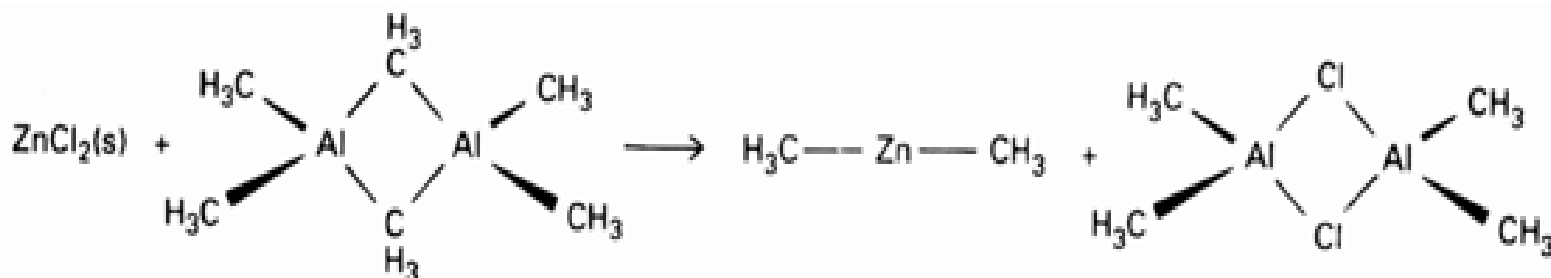
可在烃类溶液中使用。

10.8 锌族

本章前面已经提到, 锌、镉、汞二烷基化合物的一个显著特征是不易通过烷基桥发生缔合。另一特征是二烷基锌化合物的 Lewis 酸性弱; 有机镉化合物甚至更弱; 除特殊情况外, 有机汞化合物不是 Lewis 酸。

10.8.1 有机锌和有机镉化合物

烷基铝或烷基锂的复分解反应可方便地合成出锌的金属有机化合物。用烷基锂作试剂时反应符合根据电负性作出的判断。以烷基铝为试剂时不能根据电负性作出明确判断, 因为铝和锌的电负性(分别为 1.61 和 1.65)太接近。用软硬酸碱概念作出的判断是正确的, 反应中生成了较软的 ZnCH_3 和较硬的 AlCl 原子对或原子团对。

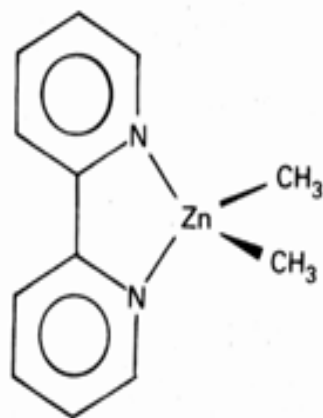


烷基锌能自燃且易水解, 而烷基镉与空气的反应则较慢。由于其温和的 Lewis 酸性, 二烷基锌和二烷基镉能与胺(特别是螯合胺)形成稳定的配合物(12)。C—Zn 键的负碳离子性比 C—Cd 键强, 例如烷基锌能加合于酮($\text{R}_2\text{C}=\text{O}$)羰基的两端, 而 M—C 键极性较小的烷基镉和烷基汞都不发生相应的反应:

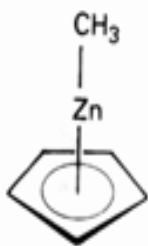


有机锂、有机镁和有机铝的化合物也发生同样的反应, 所有三个化合物中金属的电负性都低于 Zn。

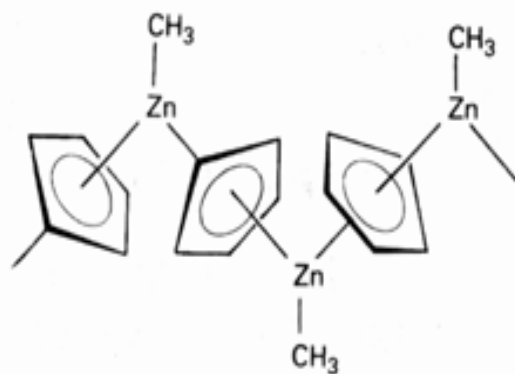
环戊二烯基化合物又一次表现出异常结构: 甲基 - 环戊二烯基锌在气相不缔合, C_5H_5 为五齿配位(13); 在固态则缔合为“之”字链(14), 每个 C_5H_5 与两个 Zn 原子五齿配位。



12



13



14

关于软硬酸碱原理较电负性能够更可靠地判断反应结果的例子参见: R. G. Pearson, J. Chem. Educ., 45, 643 (1968). 使用电负性判断的方便之处在于有数据可用, 电负性数值在周期表中有规律地变化。

10.8.2 有机汞化合物

这类化合物不难由 $\text{Hg}(\quad)$ 的卤化物与强负碳离子试剂(如格氏试剂)或三烷基铝之间的复分解反应制得:

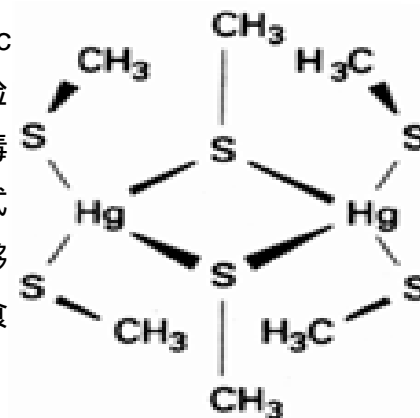


该反应与电负性概念和软硬酸碱概念所作的判断都是一致的.正如已经指出的那样,二烷基汞是一类用途广泛的起始物,通过金属替换反应能够合成许多由电正性较强的金属形成的金属有机化合物.不过由于烷基汞化合物毒性高(见补充材料 10.2),人们往往宁可选用其他合成方法.与二甲基锌对氧的高度敏感性形成强烈对照,二甲基汞可以暴露在空气中.

补充材料 10.2 有机汞化合物的毒性

汞的毒性产生于这个软原子对酶中的巯基($-\text{SH}$)具有极大的亲和力.人们研究了可能与之相关的简单硫-汞化合物,其中含四配位 Hg 原子的化合物最常见(如 B1 所示的化合物).

汞毒对化学早期的科学家曾经带来严重的困扰,包括 18 世纪的 Isaac Newton 和 20 世纪初期的 Alfred Stock. 他们二人都是在通风条件极差的实验室从事汞的研究的.日本 Minamata 居民中发生脑损伤和死亡事件之后,汞毒问题才引起公众的普遍关注.当地塑料厂将含汞废水排入海湾并以某种方式进入鱼体,然后被人们食用而引起这次事件.研究表明,沉积物中的细菌能够将汞甲基化,甲基化物种如 $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$ 和 $[\text{HgCH}_3]^+$ 容易穿透细胞壁而进入食物链.细菌本身似乎能将 $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$ 通过细胞壁排入环境.



B1

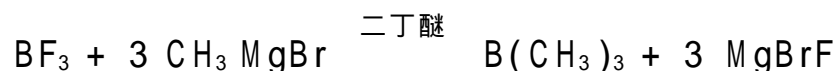
参考资料: P. J. Graig(ed.), *Organometallic Compounds in the Environment*. Wiley, New York(1986); J. G. Wright, M. J. Natan, F. M. MacDonnell, D. Ralston, and T. V. O'Halloran, *Mercury(II) thiolate Chemistry and the mechanism of the heavy metal biosensor*, *Progr. Inorg. Chem.*, 38, 323 (1990).

硼族元素的缺电子化合物

本节将要着重说明以下两个特点:一是第 13 族元素的缺电子金属有机化合物都是分子化合物;二是对金属氧化态为 +3 的化合物而言,只有有机铝化合物通过 $3\text{c} - 2\text{e}$ 键有机桥相缔合.

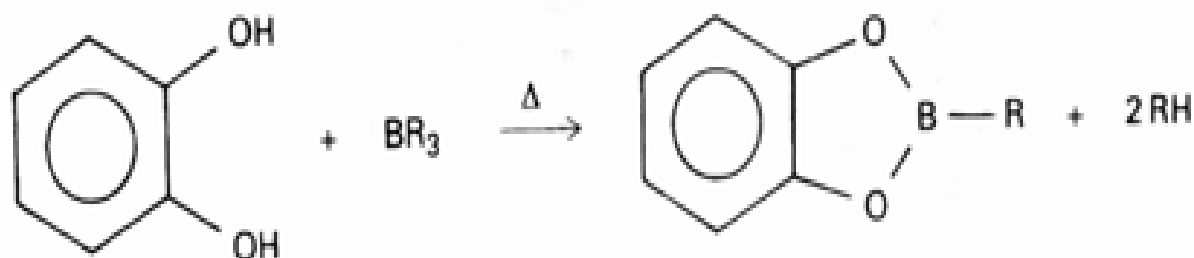
10.9 有机硼化合物

三甲基硼为无色气体(b.p. -22°C)单聚物,遇空气自发燃烧但不易水解.烷基取代的硼烷类化合物可通过卤化硼与低电负性金属的金属有机化合物(如格氏试剂和有机铝化合物)之间的复分解反应合成:



这里选用二丁醚而不用二乙醚作溶剂是因为前者的蒸气压比三甲基硼低得多,从而有利于在真空线上进行“阱至阱”蒸馏分离.这种分离操作成功的另一个关键是二丁醚与三甲基硼之间的缔合非常弱.

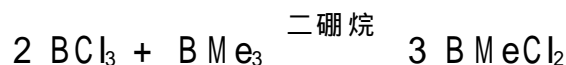
尽管三烷基和三芳基硼都是温和的 Lewis 酸, 却能与强负碳离子试剂反应生成 $[BR_4]^-$ 型阴离子. 最著名的例子是四苯基硼酸根离子 ($R = C_6H_5$). 这个大体积阴离子在中性和碱性水溶液中水解非常缓慢, 被用来沉淀大体积一价阳离子. 例如将 $Na[BPh_4]$ 的水溶液加进含 K^+ 离子的溶液生成不溶性的 $K[BPh_4]$. 该沉淀反应在重量法中用来测定钾, 是大阳离子 - 大阴离子盐在水中溶解度低(节 4.8)的一个实例. 硼可作为杂原子形成杂环化合物, 如 1,2 - 二羟基苯与三烷基硼在高温下的反应:



有机卤化硼的反应活性高于简单的三烷基硼, 一种制备方法是利用三氯化硼与化学计量的烷基铝在烃类溶剂中反应:



另一方法是利用三卤化硼与三烷基取代硼烷之间的再分配反应, 反应以二硼烷为催化剂:



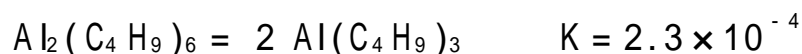
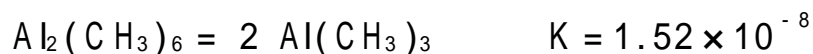
反应产物既可发生质子转移反应(遇 ROH , R_2NH 或其他试剂), 也可发生复分解反应:



其他有机硼烷中含 $B-N$ 键的有机硼烷特别引起人们的兴趣. BN 碎片与 CC 碎片互为等电子体, 含 $B-N$ 键的化合物与含 $C-C$ 键的对应化合物结构通常也相同. 然而, 尽管表现出形式上的相似性, 化学和物理性质却往往明显不同(节 11.2).

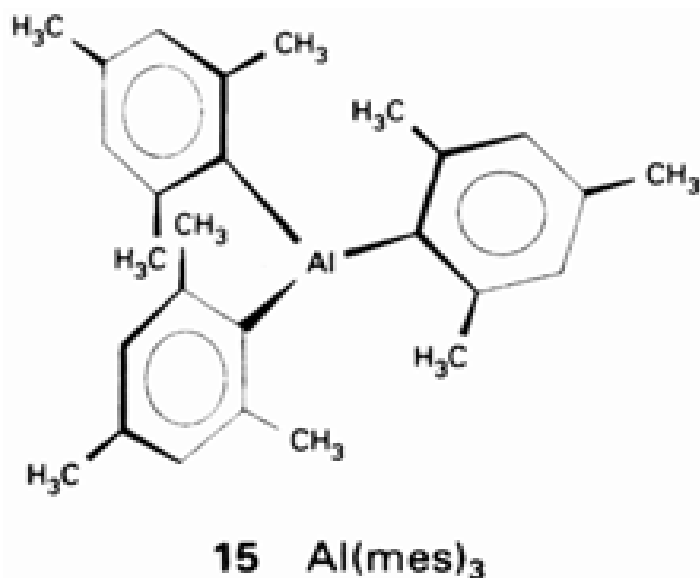
10.10 有机铝化合物

烷基铝化合物(1)中的甲基桥键的显著特征之一是 $Al-C-Al$ 键角小(约 75°). 这些 $3c-2e$ 桥比较弱, 纯液态烷基铝容易离解而且离解程度随烷基体积增大而增加:



上述平衡常数是 25 °C 时以摩尔分数表示的数值. 烷基很大的情况下离解作用接近完全, 例如三 - 2,4,6 - 三甲苯基铝是以单体存在的(15). 这些例子表明空间效应强烈影响烷基铝化合物的结构.

桥基为卤素原子、烷氧基或氨基时 $Al-X-Al$ 键角接近 90° (图 10.5). 与桥烷基不同, 卤素原子可供使用的轨道和电子比较多, 因而能通过 $2c-2e$ 键成桥. 同



经常使用 2,4,6 - 三甲苯基是由于它的体积大, 这个配体在有机硅化学的讨论中(节 10.12)有重要作用.

样,三苯基铝以二聚体形式存在,两个桥式¹-苯基处在与两个铝原子连线相垂直的平面内(图10.6)。采取这种结构部分是由于空间效应,同时也与苯基¹轨道向Al原子提供给予电子使Al—C—Al键增强有关.对成键作用所作的这种说明与下述事实相一致:在桥基位置成桥的能力按下述顺序下降:

(OR, 卤素离子) > 苯基 > 烷基

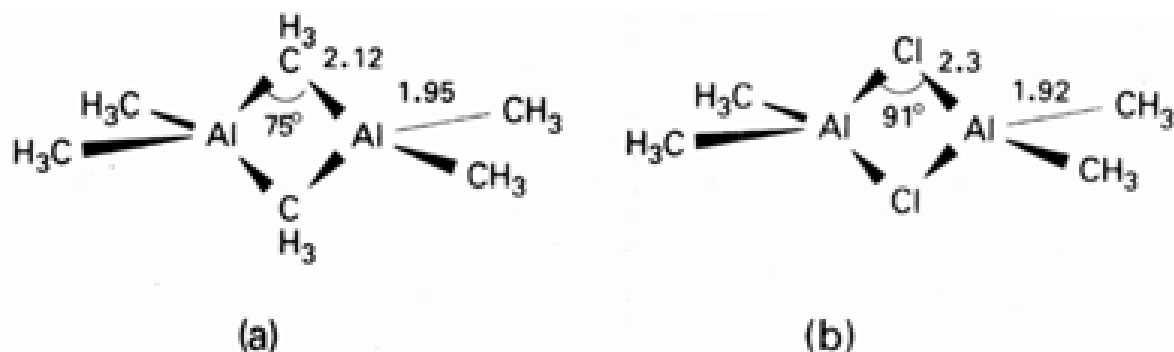


图 10.5 Al_2CH_3 桥中的 3c - 2e 键与 Al_2Cl 桥中的 2c - 2e 键键角比较

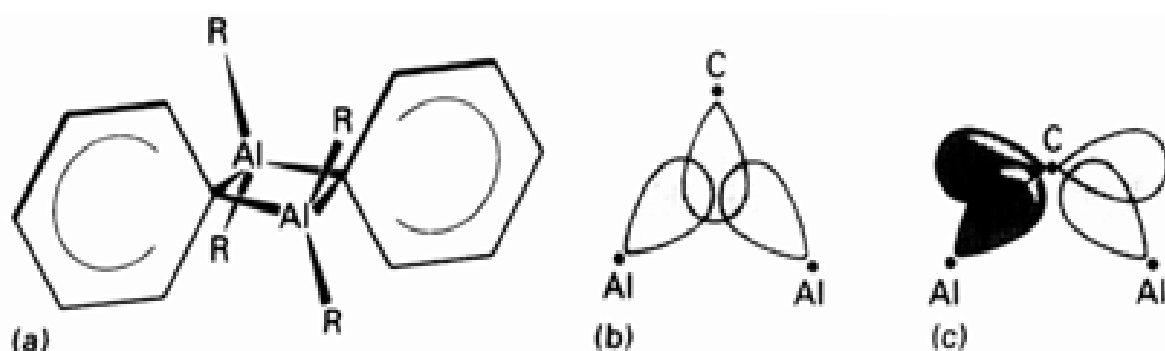
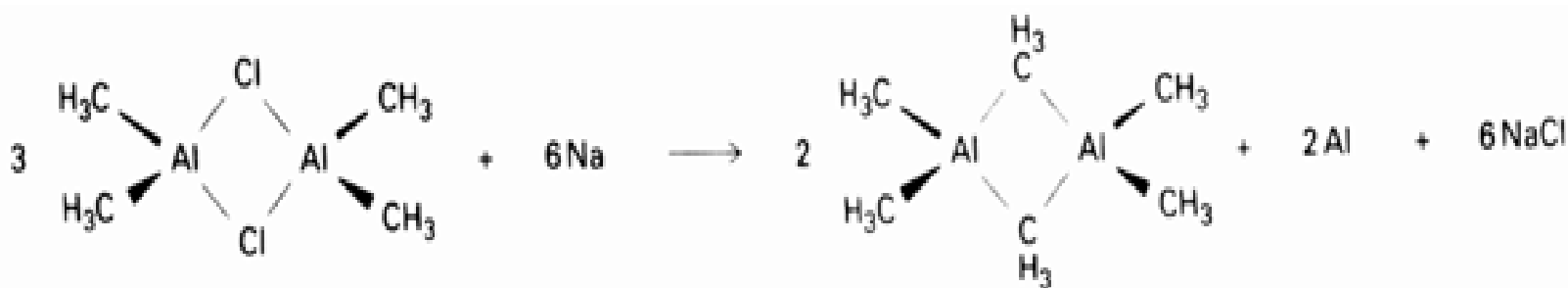


图 10.6 Ph_6Al_2 中苯基桥的结构和成键作用:(a) 桥苯基垂直于 AlCAlC 平面;(b) C 和 Al 轨道对称组合形成的 3c - 2e 键;(c) C 的 p 轨道和 Al 原子轨道反对称组合产生附加相互作用。

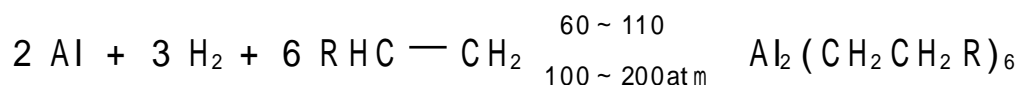
烷基铝化合物由于是烯烃聚合催化剂和化学中间体而得到广泛的研究.它们是价格相对便宜的负碳离子试剂,通过复分解反应以有机基团将卤素取代.实验室通常用二甲基汞的金属替换反应制备三甲基铝:



工业合成中先由金属铝与氯代甲烷反应制得 $\text{Al}_2\text{Cl}_2(\text{CH}_3)_4$, 后者再用 Na 还原:

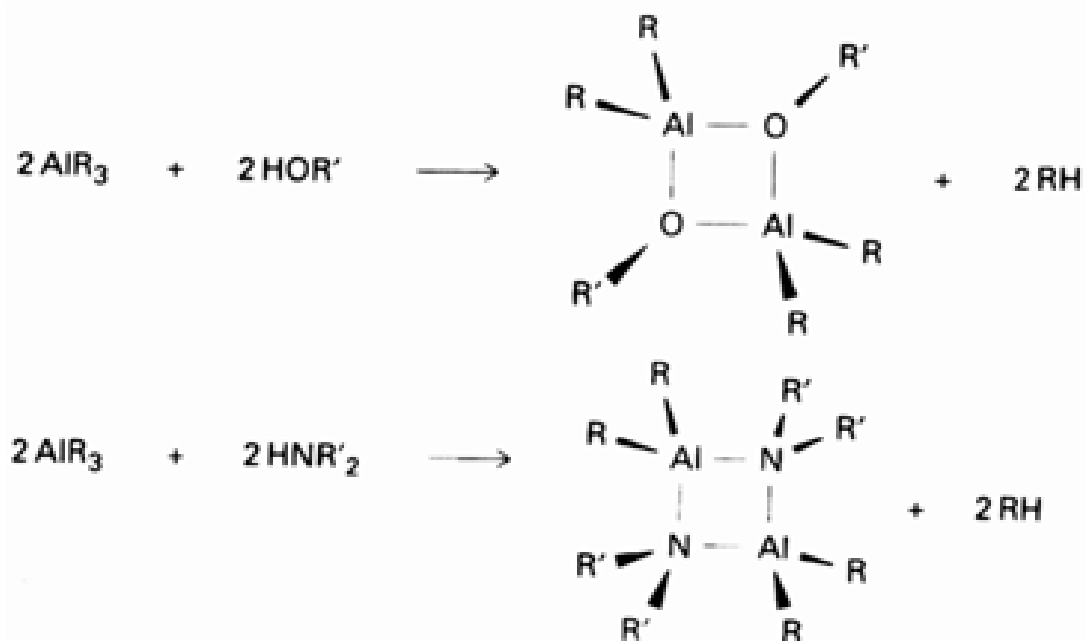


三乙基铝或更高同系物的工业合成方法是以氢、适当的烯烃和金属铝在高压高温下起反应:



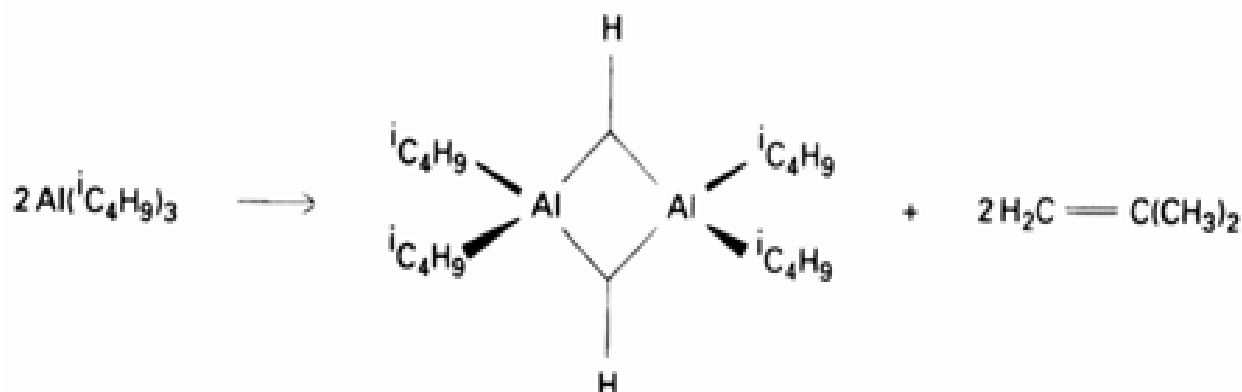
反应中可能先在 Al 表面形成某种 Al—H 物种,然后加成于烯烃 C—C 键的两端.如果没有这种相对经济的合成方法,烷基铝化合物在工业上的应用将会受到很大限制.

Al 的电正性较大,烷基铝化合物的负碳离子性比烷基硼化合物强很多.因而这类化合物对水和氧很敏感而且多数能自燃,液体或溶液中的操作都必须使用惰性气氛技术或真空线技术.需要指出的是,这样高的活性并非没有好处,Al—R 键容易发生质子转移,该性质为制备 Al 的烷氧基化合物和氮化物提供了方便:



烷基铝化合物都是温和的 Lewis 酸,能与醚、胺和阴离子形成配合物.

三乙基铝和更高的同系物加热时能发生 β -H 消除反应(节 10.5)得到二烷基铝氢化物.三异丁基铝发生这种反应的趋势很强:



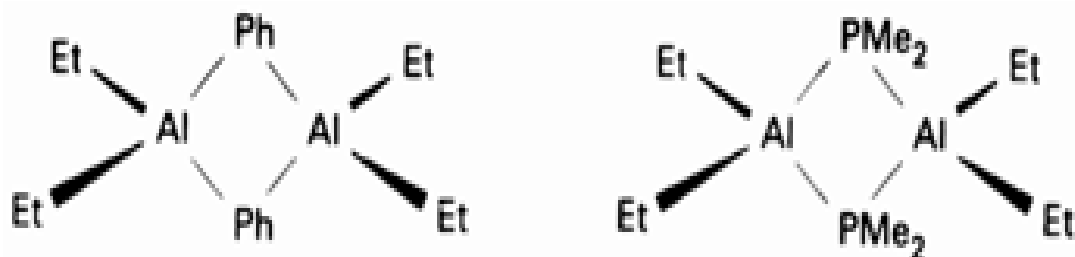
H 以桥基形式存在表明它比烷基形成更强的 3c - 2e 键,这可能是由于体积小的 H 原子更易放在两个 Al 原子之间.

例题 10.3 表达硼和铝的某些金属有机化合物的结构.

题目 根据你所掌握的关于有机硼和有机铝化合物的知识表达下列化合物的结构:

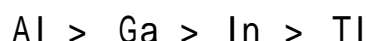
(a) $\text{B}(\text{iPr})_3$, (b) $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Ph}$, (c) $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P}(\text{CH}_3)_2$.

答案 (a) 像所有简单烷基硼化合物一样,三异丙基硼是单体,硼原子与键合于它的 3 个碳原子应该处于同一平面内.(b)和(c) 如果接于 Al 原子上的基团体积不是很大,则烷基和芳基铝化合物通过多中心键缔合为二聚体.由于成桥能力按 $\text{PR}_2^- > \text{X}^- > \text{H}^- > \text{Ph}^- > \text{R}^-$ (R 代表烷基)的顺序减弱,这两个化合物的结构分别应当是:



10.11 镓、铟和铊的金属有机化合物

第 13 族上部三种元素的烷基化合物结构各不相同. 如前所述, 三甲基硼为单体 (B 原子配位数为 3), 三甲基铝为二聚物 (Al 原子配位数为 4), 三甲基镓、铟、铊在气相和溶液中都是单体. 正如水解趋势和发生复分解反应趋势所表明的那样, 该族元素三烷基化合物的负碳离子性符合水溶液中的电位顺序:



这一性质可总结如下:

从发生水解的趋势判断, 负碳离子性以 Al 化合物为最强, 并按 $\text{Al}_2\text{R}_6 > \text{GaR}_3 > \text{InR}_3 > \text{TlR}_3$ 的顺序减小.

烷基铝化合物容易发生完全水解:



类似的镓、铟、铊化合物在温和条件下发生水解产生 $\text{M}(\text{CH}_3)_2^+$, 后者本身在酸性溶液中也水解, 水解能力为:



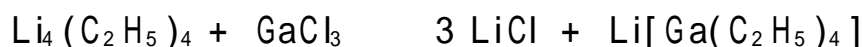
如节 10.9 所述, 三烷基取代硼烷发生水解的条件要苛刻得多.

10.11.1 镓

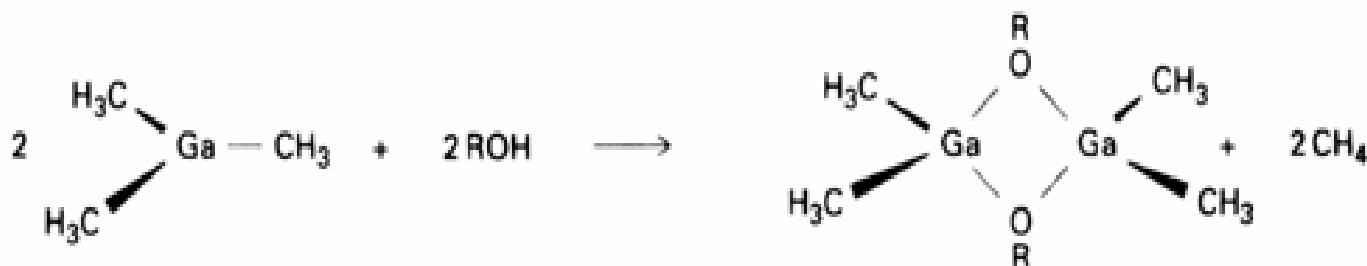
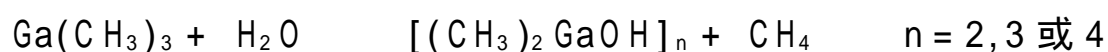
烷基锂与 GaCl_3 在烃类溶剂中反应可制得三烷基镓:



三烷基镓是温和的 Lewis 酸, 在醚中进行复分解反应得到配合物 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \cdot \text{Ga}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$. 与此相似, 甲基锂过量时 Ga 原子能结合第四个烷基形成盐:



三烷基镓能燃烧并能与弱 Br nsted 酸 (如水、醇和硫醇) 起反应. 与负碳离子性随金属原子电负性增大而减小的趋势相一致, 它们对 Br nsted 酸的反应活性小于烷基铝. 未经配平的反应方程式如下:



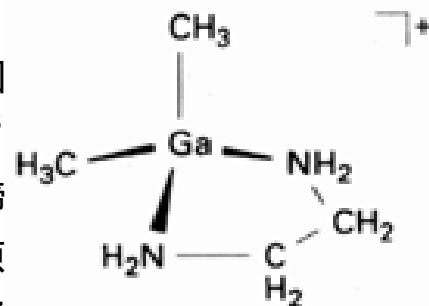
GaR_2 基在一定程度上不易发生质子转移反应, 含 $\text{Ga}(\text{CH}_3)_2^+$ 基的配合物 $[\text{Ga}(\text{CH}_3)_2(\text{en})]^+$ (16) 甚至 $[\text{Ga}(\text{CH}_3)_2(\text{OH}_2)_2]^+$ 可在水溶液中操作.

10.11.2 铟、铊以及族内变化趋势

烷基铟和烷基铊可用类似于制备烷基镓的反应制备. 三甲基铟在气相为单体, 固相键长数据表明即使存在缔合作用那也是很弱的. $\text{Tl}(\text{CH}_3)_3$ 部分水解生成线形 $[\text{CH}_3\text{TlCH}_3]^+$ 离子, 该物种

是 CH_3HgCH_3 的等电子体并与之同结构.

硼族最下部两个元素的金属有机化学是一个研究新领域,这是因为惰性电子对效应导致形成稳定的 $\text{In}(\text{C}_5\text{H}_5)$ 和 $\text{Tl}(\text{C}_5\text{H}_5)$ 化合物.例如 $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{In}$ 和 $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Tl}$, 它们在气相都是单体但在固态则发生缔合.后一化合物是金属有机化学中非常有用的合成试剂,其特点是还原能力不像 $\text{Na}[\text{C}_5\text{H}_5]$ 那样高,而且 TlCl 的不溶性为复分解反应提供了额外的驱动力.缺点是 Tl 的毒性甚至比 Hg 大,反应副产物的处理必须格外谨慎.



16

碳族元素的足电子化合物

本节讨论碳与它的同族元素形成的金属有机化合物.由于 C 的电负性与同族其他元素相近,彼此间形成的化学键极性都不高.与硼族相比,碳族的金属有机化合物不易水解.这种状况可能与键的低极性、四配位中心原子更大的空间保护作用以及没有低能级 LUMO 等因素有关.

10.12 有机硅化合物

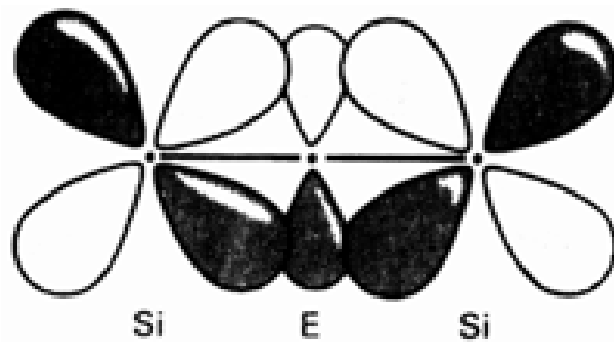
有机硅化合物化学内容十分丰富.这既是由于研究历史比较久,也由于它们具有广泛的工业用途(如用作润滑剂、密封剂和水的拒斥剂).

10.12.1 结构和性质

本节将要阐明的一条特征是:

与电正性较大的元素(如 Al)形成的 $\text{M}-\text{C}$ 键不同, $\text{Si}-\text{C}$ 键表现出很强的抗水解和抗空气氧化的能力.

人们合成了许多种含氧桥的有机硅化合物,例如六甲基二硅氧烷 $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$. 类似于简单的有机硅化合物,该化合物对湿气和空气都是稳定的.与氧原子孤对电子部分离域到 Si 的空 s^* 或 d 轨道有关(17),这些化合物中氧原子的 Lewis 碱性很弱而且 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键角易变形.离域作用降低了 $\text{Si}-\text{O}$ 单键的方向性,从而使结构变得有柔性.这正是聚硅酮在低温下仍保持橡胶那种弹性的原因.



17

离域作用也可用来说明与 Si 结合的氧原子(如 $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 中氧原子)为什么碱性低,答案是碱性氧原子所必须的电子部分被移走. N 原子上孤对电子的离域作用还可用来说明三硅甲基胺 $(\text{SiH}_3)_3\text{N}$ 为什么是平面分子而且碱性相当弱.

与之密切相关的另一个事实是很强的碱(例如强负碳离子试剂)使四甲基硅烷的脱质子反应相对容易些.

关于含 $\text{Si}-\text{N}$ 和 $\text{Si}-\text{O}$ 键的甲硅烷分子有趣的形状参见综述: E. A. V. Ebsworth, Acc. Chem. Res., 20, 295 (1987).



由于形成的共轭碱 $(-\text{CH}_2)^-$ 能将电子密度离域至邻近的 Si 原子, $-\text{CH}_3$ 基在这里显示温和的 Lewis 酸性.

例题 10.4 判断醚和胺的性质

题目 比较下列每组两个化合物与乙醇形成氢键的能力: (a) $(\text{H}_3\text{Si})_2\text{O}$ 和 $(\text{H}_3\text{CCCH}_2)_2\text{O}$; (b) $(\text{H}_3\text{Si})_3\text{N}$ 和 $(\text{H}_3\text{C})_3\text{N}$

答案 对同一种 H 给体(如乙醇)而言, Lewis 碱性越强形成的氢键也越强. 我们曾提到, 与 Si 结合的 O 和 N 较与 C 结合的 O 和 N 的 Lewis 碱性低, 因而可以预期(a)中的乙醚和(b)中的三甲胺形成的氢键更强些.

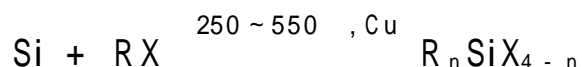
自测题 10.4 (a)组化合物中哪一个的弯曲力常数较低些, 是 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 还是 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$?

10.12.2 Si—C 键的形成

通过格氏试剂或烷基锂试剂与 $\text{E}-\text{Cl}$ 键之间的复分解反应可以非常方便地将烷基接到第 14/ 族元素上:



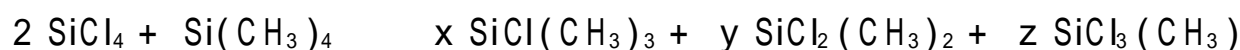
工业上合成聚硅酮橡胶和硅油需要大量甲基氯硅烷, 格氏试剂的价格太高显然不能用于工业生产. 为了满足这种需要, 20 世纪 40 年代初期 Eugene Rochow 在美国通用电器公司服务期间提出了由元素硅与烷基卤(或芳基卤)起反应的所谓的“直接合成法”, 反应以铜作催化剂:



控制反应条件使反应有利于形成二甲基二氯硅烷, 同时也产生其他有用的卤硅烷. 这一方法使聚硅酮树脂由昂贵的实验室珍品成为广泛应用的材料.

10.12.3 再分配反应

这类反应用于合成多种第 14/ 族元素化合物. 反应不难在实验室进行, 工业上也用于制备卤硅烷.



痕量 Lewis 酸(如 AlCl_3)是反应的有效催化剂. 由于 $\text{Si}-\text{Cl}$ 键和 $\text{Si}-\text{CH}_3$ 键先断裂而后再重新形成, 可以预期 SiCl_4 和 $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ 起始物按 1:1 混合时应该得到按统计规律分布的产物混合物. 即 SiCl_4 、 $\text{SiCl}_3(\text{CH}_3)$ 、 $\text{SiCl}_2(\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{SiCl}(\text{CH}_3)_3$ 和 $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ 的比应为 1:4:6:4:1. 然而成键作用和空间作用等方面的因素常使产物分布不符合这种比例.

用有机卤硅烷、卤锆烷和卤锡烷进行的复分解反应对实验室规模的合成非常有用, 特别适用于制备含混合有机取代基的化合物.



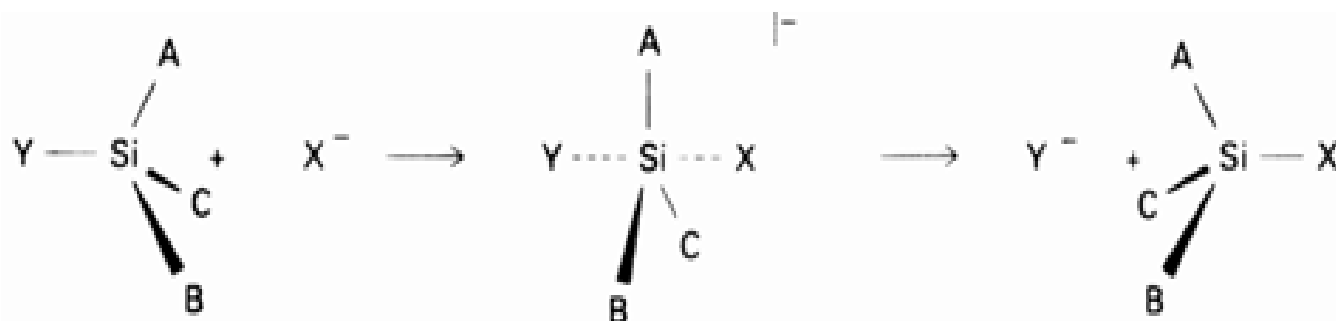
硅化合物取代反应动力学研究表明反应属缔合机理(节 6.8), 通常具有二级反应速率定律:

$$\text{反应速率} = k[\text{SiABCX}][\text{Y}]$$

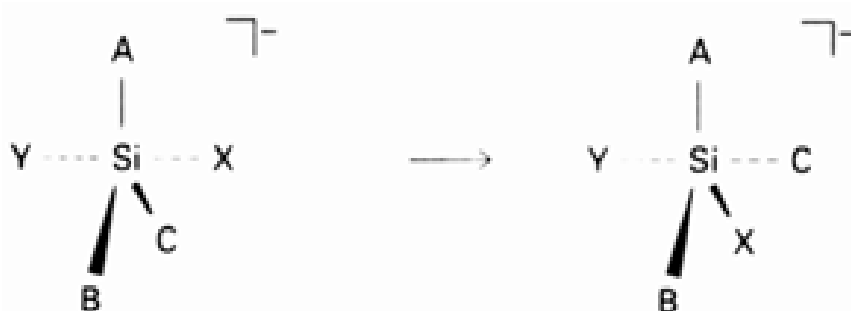
k 值强烈依赖于进入基团 Y 的性质. 硅及其以下元素的化合物比碳化合物更易发生再分配反应的事实也表明 Si 比 C 更易形成五配位活化配合物. 与此相应的是 Si 比 C 存在更多的五配位无

机化合物(碳的五配位化合物主要局限于碳硼烷、金属簇化合物和固体金属碳化物)。

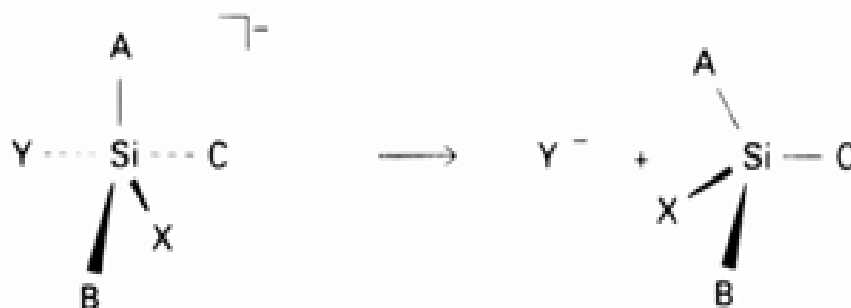
立体化学的研究表明取代反应过程可能伴随着构型的反转或保持.说明构型反转的机理与C上发生的缔合取代机理十分相似(即相似于有机化学中的 S_N2 机理),进入基团和离去基团占据三角双锥活化配合物的轴向位置:



当Y是较差的离去基团(如 H^- 或 OR^-)时通常发生构型的保持.人们认为这种反应涉及五配位中间体的拟旋转(图 6.3),Y处于中间体的拟三重轴上并反位于原来取代基之一:



发生拟旋转之后接着离开中心原子:



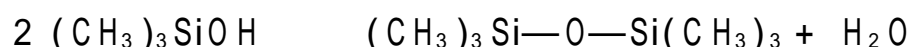
即使反应按缔合机理进行,Si原子形成五配位中间体的能力可导致某些亲核取代反应中发生构型保持.这是因为这种五配位中间体有足够长的寿命发生重排.另一方面,体积较小的C原子立即发生构型反转(五配位活化配合物的稳定性小得多)。

10.12.4 卤甲硅烷的质子转移反应

$Si-X$ 键的质子转移反应是合成一大批化合物的一种非常方便的方法,特别是合成硅氧烷这样一类含有 $Si-O$ 键的化合物.极性的 $Si-Cl$ 键遇 $H-O$ 、 $H-N$ 和 $H-S$ 键时易发生质子转移,而极性较小的 $Si-C$ 键则否.这种差别能够说明为什么水与三甲基氯硅烷反应时生成六甲基二硅氧烷.反应第一步涉及 $Si-Cl$ 键的水解:

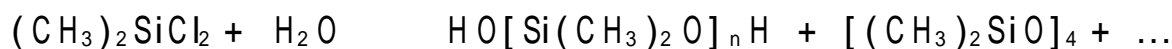


接着发生的慢反应中消除一个水分子形成 $Si-O-Si$ 键:



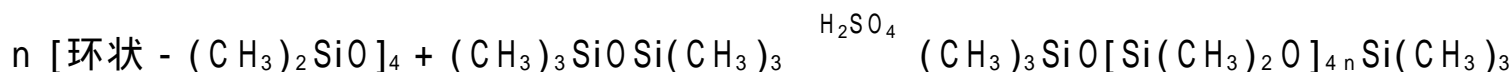
$SiOH$ 化合物的缩合类似于金属羟基化合物转化为聚阳离子(节 5.7),也类似于水溶液中的 $Si(OH)_4$ 通过聚合作用形成硅胶的过程.这些反应都表明 $Si-OH$ 基消除 H_2O 分子的倾向。

二甲基二氯硅水解得到环状(18)和长链化合物:

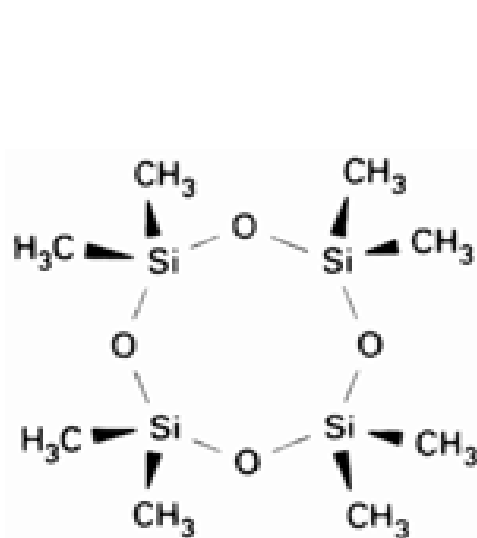


含大体积有机基团的 RSiCl_3 作为起始物时可能得到更为复杂的结构,例如得到笼状化合物(19).遇到 NH_3 、伯胺和仲胺可发生类似反应生成各种硅氮烷(含有 $\text{Si}-\text{N}$ 键的一类化合物),例如过量 $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ 与 NH_3 反应生成 $((\text{CH}_3)_3\text{Si})_2\text{NH}$. 由于 Si 原子周围被大体积基团所包围,这一反应进行得不完全.使用空间位阻较小的起始物 $\text{HSi}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ 则得 $((\text{CH}_3)_2\text{HSi})_3\text{N}$.

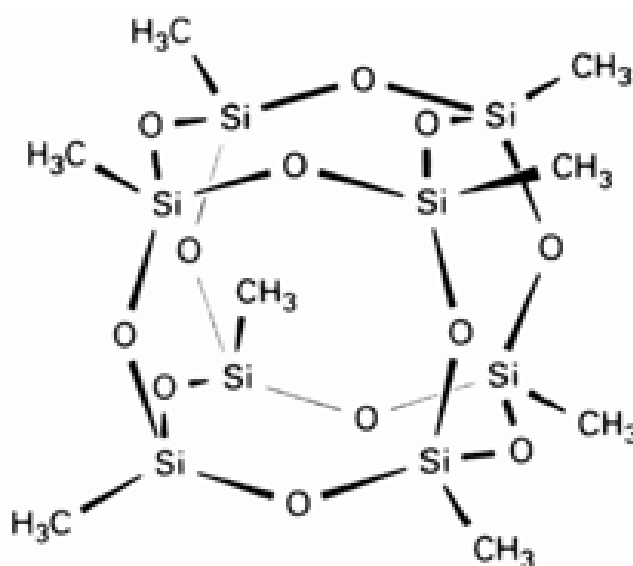
硫酸作为催化剂时硅氧烷发生再分配反应形成聚合物——聚硅酮.



六甲基二硅氧烷在反应中提供末端基团 $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$. 它的比例越高,生成聚合物的摩尔质量就越低.聚硅酮(包括聚二甲基硅氧烷)可以是流体、蜡状体或高弹性体(交联产物),目前已可大规模生产.由于 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键的弯曲力常数比较低,聚硅酮通常被用作在低温下仍能保持柔性的高柔性材料.某些非常有用的性质还包括疏水性和抗空气氧化的能力.除此之外,由于毒性低而用作医疗和整容材料.



18



19

例题 10.5 比较 $\text{Al}-\text{CH}_3$ 键和 $\text{Si}-\text{CH}_3$ 键发生水解断裂的难易

题目 写出三甲基铝和四甲基硅遇水可能发生的反应,用成键作用解释性质上的差别.

答案 与 Al 原子的高电正性有关,有机铝化合物具有相当明显的负碳离子性.这样描述成键作用符合三甲基铝遇水迅速水解的实验事实:

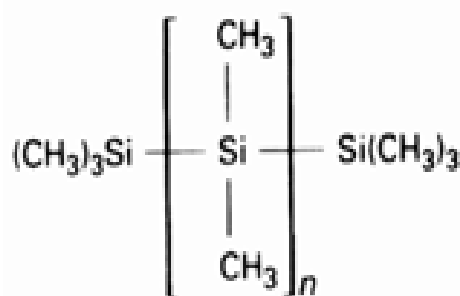
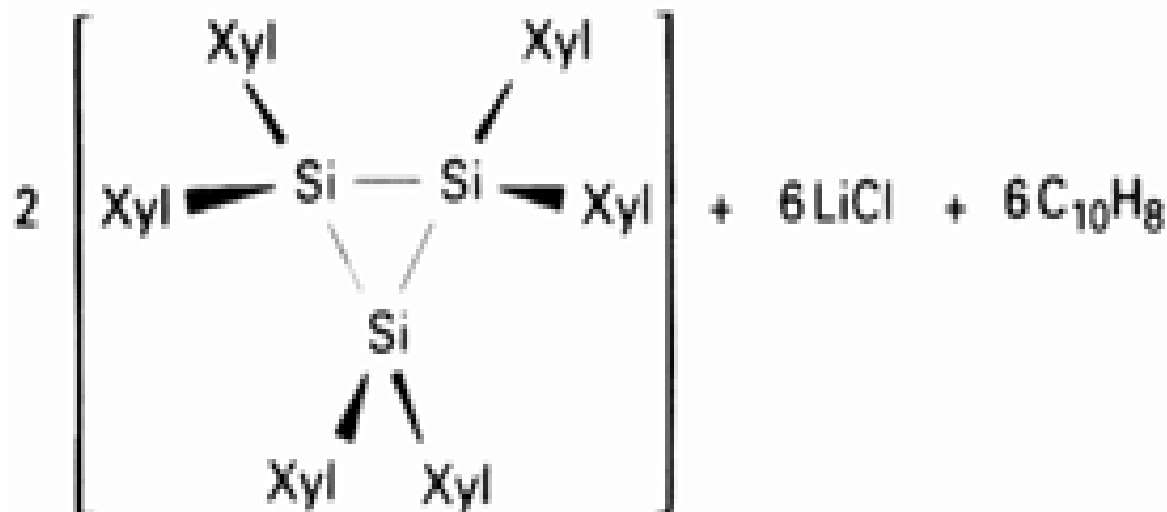


如节 10.5 提到的那样,反应过程可能先发生 H_2O 中 O 原子对烷基铝中铝原子的配位.和 Al 不同, Si 和 C 的电负性相近因而形成低极性共价键. Si 化合物的低极性和相对拥挤的空间以及较低的 Lewis 酸性妨碍了水解之前氧原子的配位.这种抗水解性导致 Si 化合物的某些用途:硅氧烷聚合物用作布料和皮革的防水剂,硅氧烷粘固剂用于电气装置和电子器件时可以隔水.

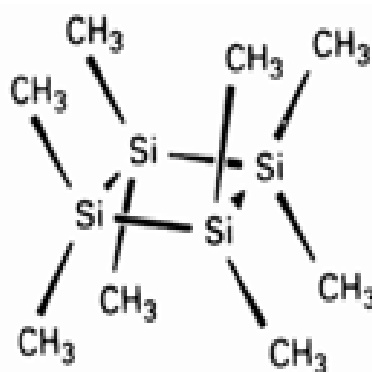
自测题 10.5 从 $\text{Al}-\text{C}$ 键和 $\text{Si}-\text{C}$ 键与 $\text{O}-\text{H}$ 之间反应活性的差别说明怎样选择铝的烷基化合物和硅的烷氧基化合物的合成路线.

10.12.5 硅原子之间的单键

虽然不像含 C—C 单键的有机化合物那样多,但硅却能形成许多连接型金属有机化合物(“连接”在这里是指成链,例如 $R_3Si-SiR_3$ 和 $R_3Si-SiR_2-SiR_3$). Si—Si 键弱于 C—C 键,但并不像人们想像的那样弱.含 Si—Si 键化合物的合成已经取得很大进展.开链、环状、双环和笼状烷基硅化合物都已制备出来(20,21).制备方法为卤化物的还原消除反应:



20



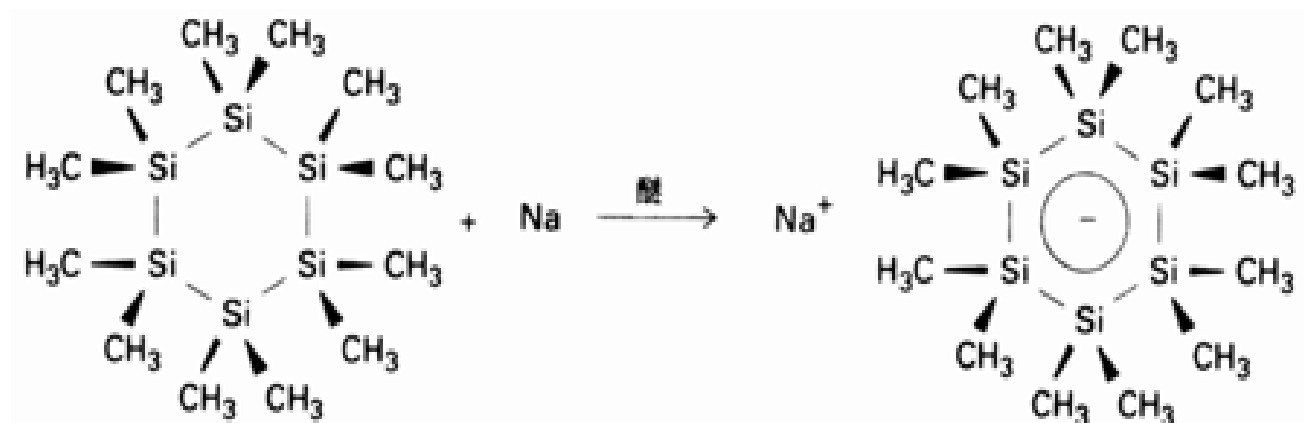
21

式中 Xyl 代表 2,6 - 二甲苯基.反应中强还原剂萘化锂还原 Si—X 键,排开卤离子 X^- 形成 Si—Si 键.该反应的产物对下节讨论 Si—Si 键十分重要.

光谱和化学证据表明 Si 和 Ge 的连接型化合物含有能级相当低的、在链或环范围内离域的空轨道,因而近紫外吸收带能量随链长的增加而降低.近紫外吸收带产生于 Si—Si 链或 Ge—Ge 链中 成键分子轨道上的一个电子向激发态 π^* 轨道的跃迁(后者也沿 Si—Si 或 Ge—Ge 链离域).硅烷链(例如聚二甲基硅烷 $H_3C-(Si(CH_3)_2)_nCH_3$) 在紫外光照射时发生光解的事实也可作同样解释.

与轨道离域性质密切相关的另一种化学性质是饱和硅化合物可通过单电子还原形成自由基阴离子,未成对电子占据离域的 Si—Si π^* 轨道.像表示苯的结构那样这里也用环表示,但这里表示的是 离域而不是 离域:

聚二甲基硅烷可能在光致石印术中用于制造集成电路,光解反应是这种应用的基础.该应用领域中聚二甲基硅烷似乎优于目前使用的光敏多聚物.参见:J. Michl, J. W. Downing, T. Karatsu, A. J. McKinley, G. W. Wallraff, R. Sooriyakumaran, and R. D. Miller, Pure Appl. Chem., 60, 959(1988).

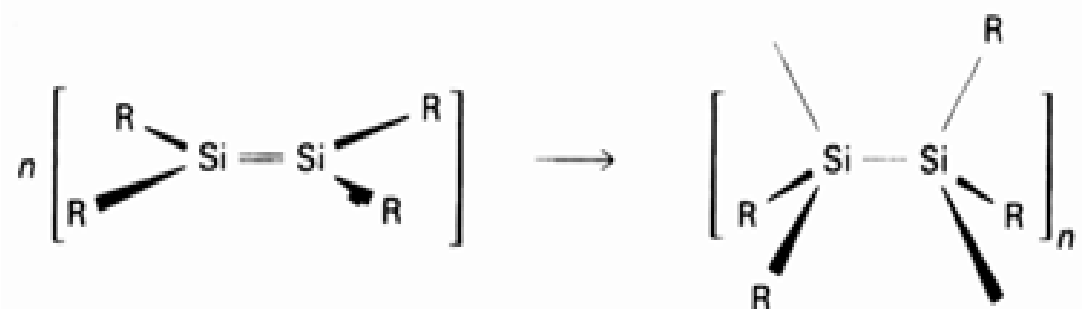


该阴离子的 EPR 光谱表明未成对电子在 6 个 Si 原子上出现的机会相等,这一事实说明电子是完全离域的,至少在本实验的时标内(约 $1\mu\text{s}$)是如此.

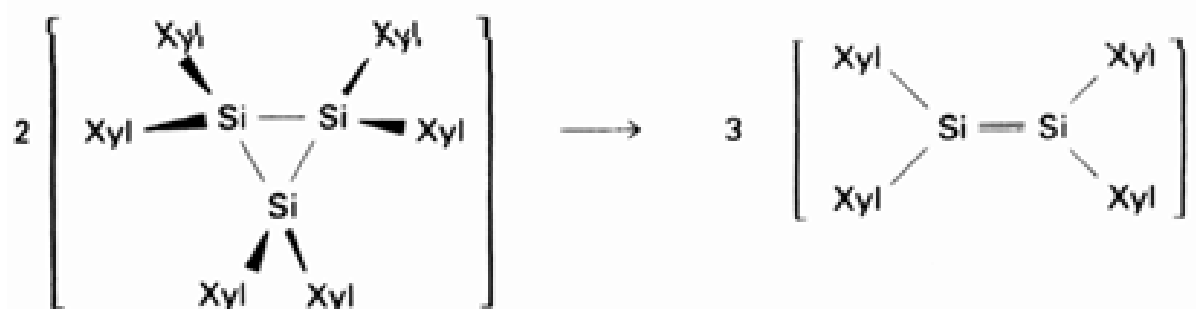
10.12.6 硅原子之间的重键

合成 Si—C 或 Si—Si 键化合物的努力直到最近才成功.像 C—C 键与 C=C 键的关系一样,两个 Si—Si 单键比一个 Si=Si 双键强.因此 Si—C 或 Si—Si 基团发生偶联在能量上有利. C=C 键不易偶联是因为反应的活化能比较高,但对 Si 或 Ge 的重键而言这种动力学上的障碍则要小得多.

在气相和低温惰气基体中检出的瞬间化合物(如 $(\text{CH}_3)_2\text{Si}=\text{CH}_2$)揭示了可能存在 Si 的重键化合物,但其化学性质的研究进行得很有限.这是因为迅速形成二聚体和多聚体:



成功地合成 Si—Si 和锗、锡、磷、砷等双键化合物的关键在于找到能阻滞二聚和多聚作用的大体积取代基.含 Si—C 键和含 Si—Si 键的化合物都已制备成功,这些新化合物不但能加深人们对化学成键作用的了解,而且也显示出有趣的化学性质.将电子激发至 Si—Si 反键轨道后再使 Si—Si 键发生光化学裂解是合成乙硅烯的一条方便的途径,例如带大体积取代基的环三硅烷的光解:



反应得到稳定的乙硅烯,硅原子上的大体积基团阻止了成环作用和聚合作用.

形成双键时 Si—Si 键的缩短已为 X 射线结构测定所证实.例如四(2,4,6-三甲苯基)乙硅烯(图 10.7)的 Si—Si 键长为 2.16\AA ,短于典型 Si—Si 单键约 0.20\AA .乙硅烯和烯烃的一个重要

对硅烯化学的评述参见: A. G. Brook and K. M. Baines, *Adv. Organomet. Chem.*, 25, 1(1906);对乙硅烯化学的一篇很好的评述参见: R. West, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 26, 1201(1986).

差别是 $R_2Si-SiR_2$ 更易被扭曲为非平面分子,我们将会看到第 14 族较重元素形成的类似物中这种倾向甚至更显著.利用成键作用所作的解释将在那里作介绍.

乙硅烯电子吸收光谱的可见区或近紫外区的吸收带往往使化合物显艳色.颜色的出现表明与烯烃相比乙硅烯分子中 σ 轨道与 π^* 轨道能级更接近.烯烃分子中相应的吸收带出现在紫外区(图 10.8).

成键和反键 π 轨道的能量可由溶液中的还原电位推知.与相应的烯烃比较,乙硅烯在较低的正电位下氧化和较低的负电位下还原.如图 10.8 所示, π 和 π^* 轨道能级处于烯烃的相应轨道能级之间.不难理解,乙硅烯是更好的 σ 给予体(充满的 σ 轨道提供电子)和更好的 π 接受体(π^* 轨道接受电子).

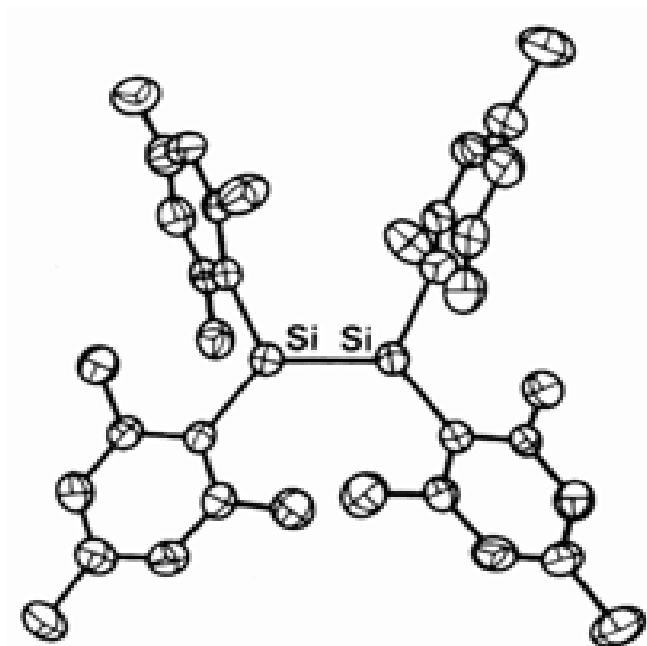


图 10.7 用 X 射线单晶衍射法确定的 $(Mes)_2Si=Si(Mes)_2$ 分子晶体结构.引自: M. J. Fink, M. J. Michalczyk, K. J. Haller, R. West, and J. Michl, *Organometallics*, 3, 793(1983).

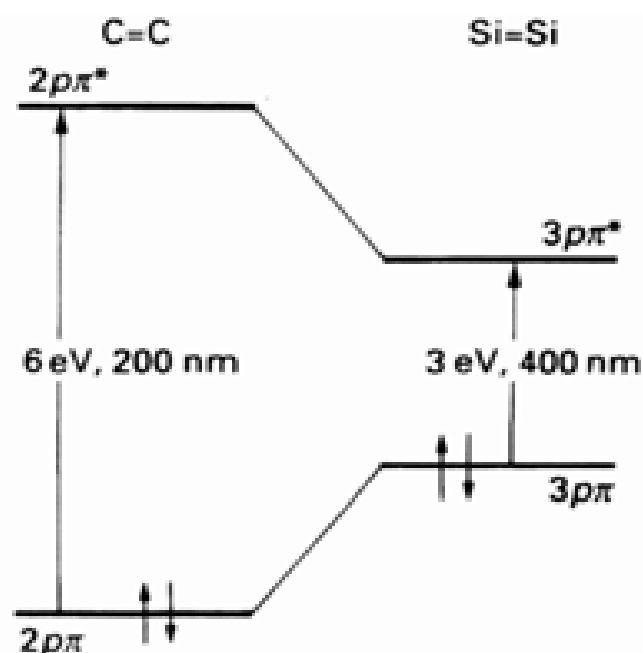
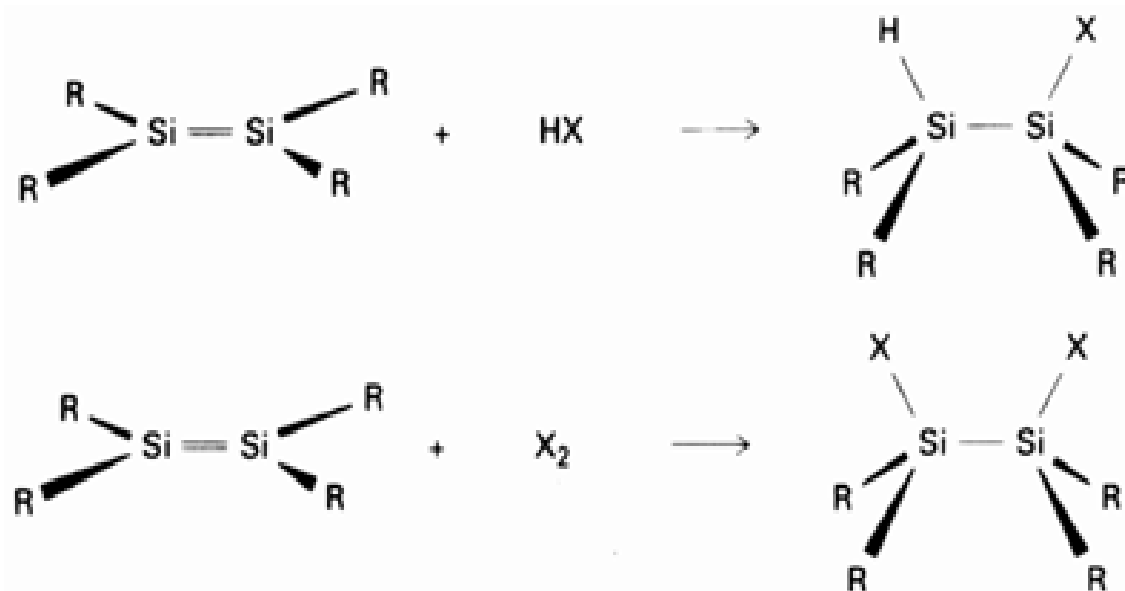
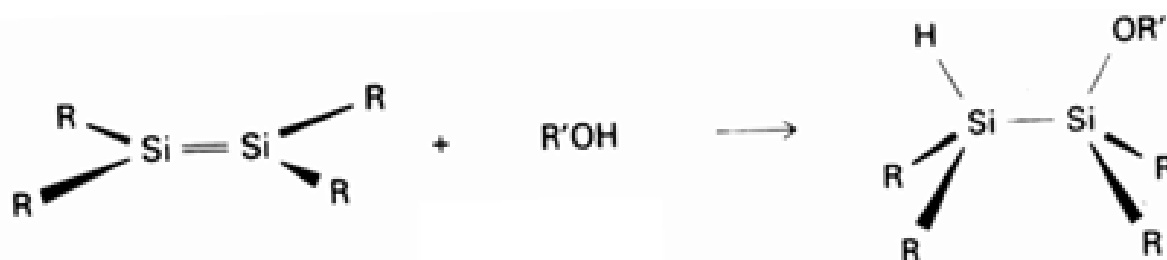


图 10.8 烯烃和乙硅烯的近似能级 引自: R. West, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 26, 1201(1983).

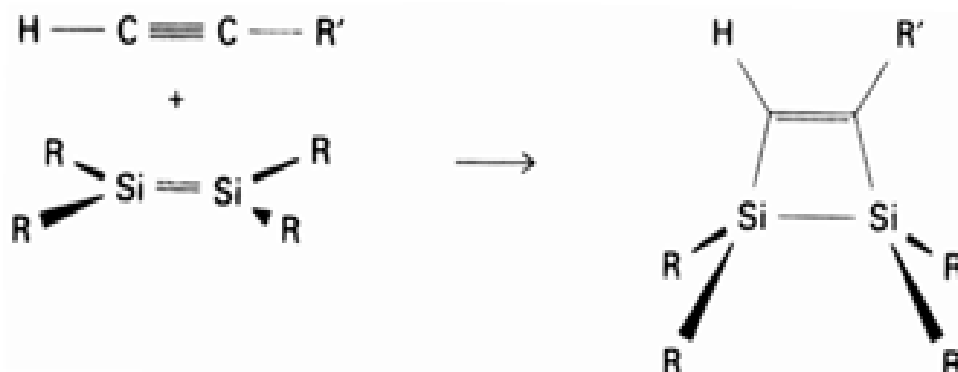
空间障碍小的分子容易接近乙硅烯的 $Si-Si$ 键,因而某些反应与烯烃的反应极相似.例如卤化氢和卤素分子能加合到 $Si-Si$ 双键的两端:



式中 $X = \text{Cl}$ 或 Br . 更令人感兴趣的或许是与烯烃化学的不同点. 与烯烃不同, $\text{R}-\text{OH}$ 能加合到 $\text{Si}-\text{Si}$ 键两端:



乙硅烯也与某些炔烃发生 $(2+2)$ 加成:



将五甲基环戊二烯基配体配位于 Si 原子也是可能的, 这种可能性引导人们合成了硅的形式氧化态为 $+2$ 的第一个金属有机化合物——二(五甲基环戊二烯基)硅. X 射线晶体结构测定表明该化合物存在两种结构(图 10.9).

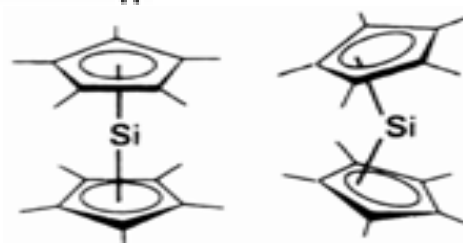


图 10.9 固态二(五甲基环戊二烯基)硅的两种构象

到此已介绍了多种重要的有机硅化合物, 包括最常见的 R_4Si 、新近发现的乙硅烯(带有中等体积配位体)以及形式上的二价化合物 R_2Si (带有大体积配位体五甲基环戊二烯).

10.13 锗、锡、铅的金属有机化合物

有机锡和有机铅化合物(锡烷和铅烷)的许多反应与已经介绍过的有机硅和有机锗化合物的反应相类似. 一个重要差别在于锗、锡和铅能形成 $\text{Ge}(\quad)$ 、 $\text{Sn}(\quad)$ 和 $\text{Pb}(\quad)$ 的金属有机化合物(惰性电子对效应). 该族元素 $\text{E}-\text{C}$ 键强度自上而下迅速减小(图 10.3), 导致它们与有机硅化合物之间的另一鲜明对照. 正是由于后面这个原因, 有机铅化合物通常高于 100°C 就分解.

烷基铅在气相分解形成烷基自由基:



多年来一直基于这一反应用四甲基铅或四乙基铅提高汽油的辛烷值. 四烷基铅在发动机燃烧室中分解产生的烷基自由基是自由基链反应的终止剂, 正是这种终止剂减少了汽油发生爆炸性燃烧的倾向. 然而铅的毒性相当高而且易使废气转化器中的催化剂失活, 世界上已有许多地区不再以有机铅作为汽油添加剂.

有机锡化合物具有多种不同的用途, 从聚氯乙烯塑料的稳定剂到船体的杀菌剂和防污漆. 最近正在对其中的某些应用领域进行仔细审查, 因为锡化合物可能伤害对人类有益的生物体.

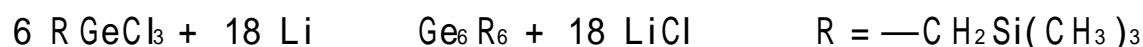
锗烯($\text{R}_2\text{Ge}-\text{CR}_2$)、锡烯($\text{R}_2\text{Sn}-\text{CR}_2$)、乙锗烯($\text{R}_2\text{Ge}-\text{GeR}_2$)和乙锡烯($\text{R}_2\text{Sn}-\text{SnR}_2$)最

近都已制备成功. 像 Si 的相应化合物一样, R 的体积必需足够大以防止缔合. 乙锗烯和乙锡烯显然不是平面化合物, 目前对此提出了几种解释. 其中一种解释将这种非平面性归因于非传统的多重成键方式——一个原子上的 sp^2 轨道与另一个原子上的 p 轨道相重叠(22).

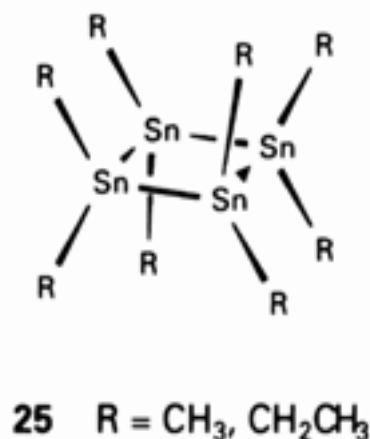
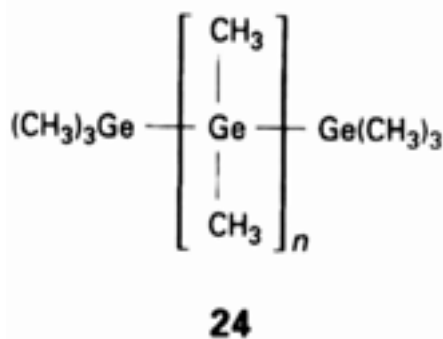
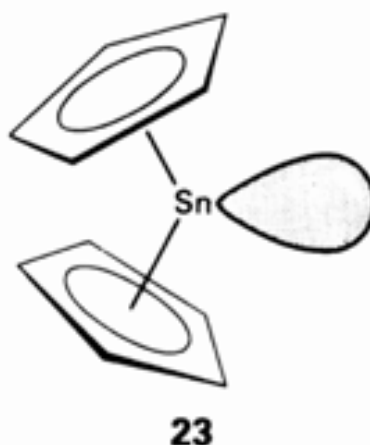
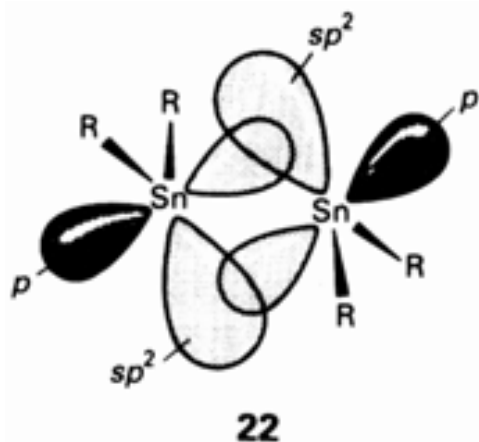
Ge—Ge 和 Sn—Sn 重键比较长, 在溶液中发生离解形成二价化合物 GeR_2 和 SnR_2 . 与本族元素二价状态由上至下稳定性增大的规律相一致, SnR_2 物种较 GeR_2 更稳定. $Sn(\eta^5-C_5H_5)_2$ 和 $Pb(\eta^5-C_5H_5)_2$ 中的 Sn 和 Pb 也是二价, 它们在气相的结构见(23). 这种角形结构表明金属上可能存在具有立体化学活性的孤对电子. $Sn(C_5Ph_5)_2$ 中庞大的五苯基环戊二烯基配位体减小了 Sn 原子上电子对的立体化学活性, X 射线结构测定表明两个 C_5 环共平面.

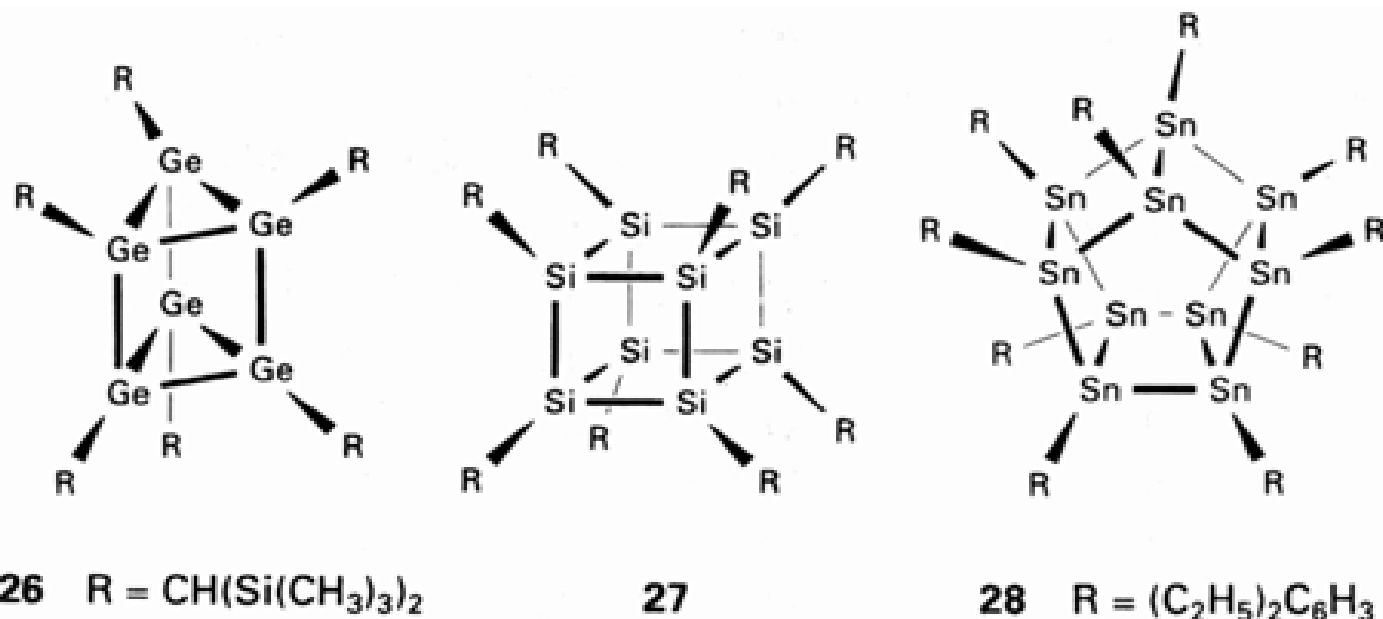
除简单的有机锗和有机锡化合物单体外, 连接型化合物(24)和环状化合物(25)也都制备成功. 这些化合物的合成方法类似于相应的硅化合物, 而反应却更易进行. 活性较大的原因可能是这些较大的原子更容易使化合物转化为潜在的反应物种, 我们已经注意到本族较重的成员更容易参与自由基反应.

碳的多面体化合物(如立方烷及其衍生物 R_4C_4)的热力学稳定性低于芳烃, 但同族其他元素的类似化合物却不然. 迄今尚未发现这些较重元素形成类似于苯那样的结构, 新近倒是制备出一系列封闭多面体化合物, 包括三棱柱体的 Ge_6R_6 (26)、四方棱柱体的 Si_8R_8 (27)和 Sn_8R_8 以及五角棱柱体的 $Sn_{10}R_{10}$ (28). R 基团的体积对采取何种结构似乎有影响, 但仍不清楚是如何影响的. 棱柱状锗烷化合物的制备反应在制备这些多面体化合物的反应中具有代表性:



该反应可看作 $Ge(IV)$ 化合物 $RGeCl_3$ 被还原为 $Ge(0)$ 簇化物.





氮族元素的富电子化合物

第 15 族元素的金属有机化合物显示出某些新特征, 这些新特征包括由中心原子上孤对电子(如: AsR_3 中)而导致的 Lewis 碱性以及中心原子可存在 + 3(如 AsR_3 中)和 + 5(如 AsR_5 中)两种氧化态.

10.14 砷、锑、铋的金属有机化合物

氮和磷这两种明确属于非金属的元素不在本章讨论之列. 近些年人们对本族几种较重元素的有机衍生物做了有意义的工作, 得到一些具有不同寻常成键方式的新型有趣化合物.

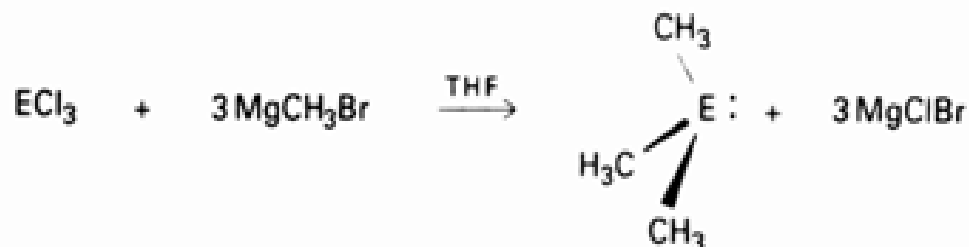
砷、锑、铋在许多金属有机化合物中的氧化态为 + 3 或 + 5, $\text{As}(\text{CH}_3)_3$ (6) 和 $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_5$ (29) 是两个例子. 氧化态为 + 3 的化合物中含有孤对电子, 因而可被看作富电子化合物. 而氧化态为 + 5 的化合物则是足电子化合物.

砷化合物一度曾广泛用于处理细菌感染并用作除草剂和杀菌剂, 砷、锑、铋的金属有机化合物由于毒性太高不再有其他重要的工业用途了. 人们可在实验室通过适当的方法操作这些化合物, 并已制得了许多有趣的化合物.

10.14.1 + 3 氧化态

这里讨论通式为 ER_3 的一大类化合物以及与之相关的有机卤化物和环戊二烯配合物.

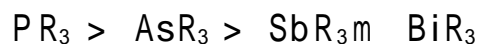
格氏试剂或有机锂试剂与 EX_3 ($\text{E} = \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) 之间的复分解反应可方便地用于制备三烷基和三芳基化合物:



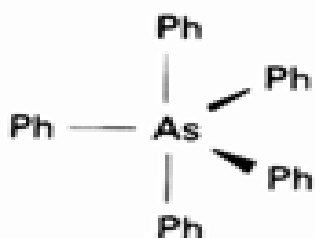
$\text{E}(\text{CH}_3)_3$ 及其同类物为三角锥结构. 烷基取代的砷烷(如三甲基砷)是恶臭、有毒的挥发性物质, 而芳基取代的砷烷对空气较稳定且挥发性也较低.

烷基和芳基砷烷(如三甲基砷烷, 6)都以配体形式出现在 d 区金属配合物中, 这些软 Lewis

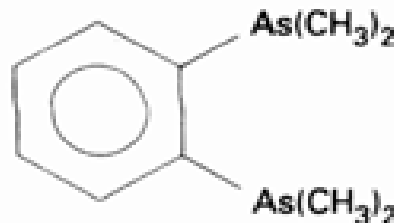
碱对 d 区离子的亲合力通常按下列顺序减弱：



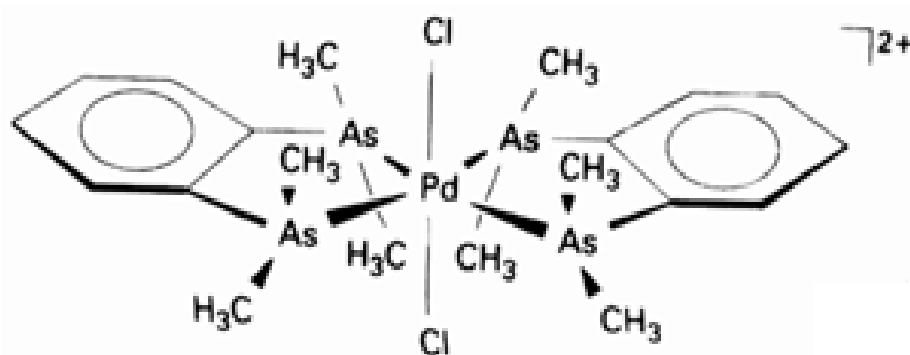
迄今已成功制备了许多烷基或芳基砷烷的配合物,但相应的锑烷配合物却很少.一种有用的配体是称之为双胍(diars)的双齿化合物(如 30),利用这类配体含有软给予原子的特征合成了软物种 Rh()、Ir()、Pd()和 Pt()的许多种烷基砷和芳基砷配合物.需要指出,软硬判据只是一种近似判据,对某些高氧化态金属的胍或胍配合物的形成不应当感到惊奇.例如 Pd()这个非常见氧化态可被双胍配体所稳定(31).



29

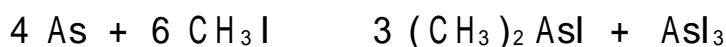


30 $\text{C}_6\text{H}_4(\text{As}(\text{CH}_3)_2)_2$, diars



31

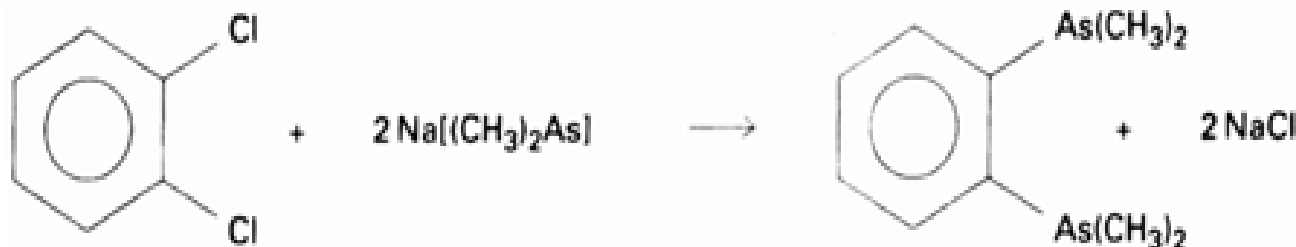
双胍的合成很好地说明了某些常见反应在合成有机砷化合物中的应用.合成反应的起始物为 $(\text{CH}_3)_2\text{AsI}$.由 AsI_3 与格氏试剂(或类似的负碳离子试剂)之间的复分解反应制备上述起始物不甚方便,因为有机基团较小时砷原子上发生的部分取代没有选择性.一种较好的替代方法是用卤代烷 CH_3I 直接与砷的金属型同素异形体起反应:



接着用金属钠与 $(\text{CH}_3)_2\text{AsI}$ 反应得到 $[(\text{CH}_3)_2\text{As}]^-$:



最后用制得的强亲核试剂取代邻二氯苯中的氯:



另一个有趣的 As()化合物是与吡啶对应的砷杂苯(32).该化合物不具有吡啶的 给予能

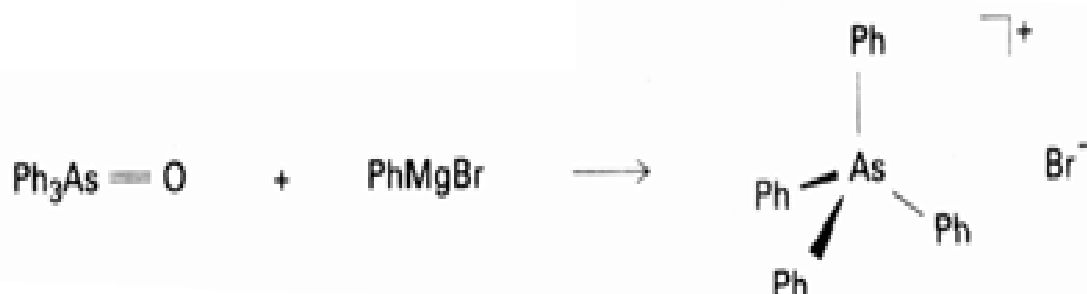
力,但能与 d 区金属形成类似于苯所形成的那种 配合物(33) .

10.14.2 + 5 氧化态

亲核试剂三烷基砷与卤代烷反应得到四烷基砷阳离子的盐,其中砷的氧化态为 + 5:



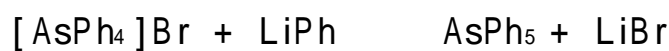
这类反应不能用来制备四苯基砷阳离子 $[\text{AsPh}_4]^+$,因为三苯基砷的亲核性比三甲基砷弱得多.适于制备 $[\text{AsPh}_4]^+$ 的反应是:



这个看上去有点陌生的反应其实是个复分解反应, Ph^- 阴离子取代了结合于 As 原子上的那个形式上的 O^{2-} 阴离子,得到的化合物中砷仍保持 + 5 氧化态.反应中还得到高放热化合物 MgO , MgO 的生成有利于反应的 Gibbs 自由能降低,从而驱动反应进行.

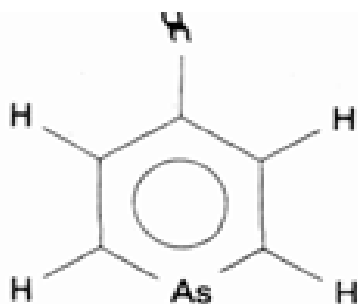
四苯基砷、四苯基铵、四苯基磷这类阳离子在无机合成化学中用来稳定大体积阴离子.四苯基砷离子也是制备其他 $\text{As}(\quad)$ 金属有机化合物的起始物.

例如苯基锂与四苯基砷盐反应得到电中性化合物五苯基砷(29),其中的 As 在形式上是 $\text{As}(\quad)$:

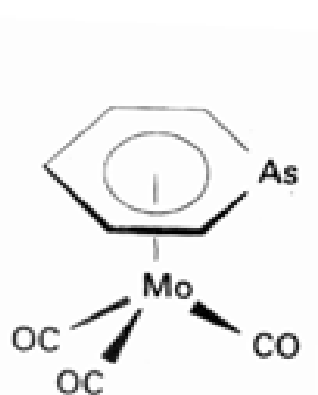


正如 VSEPR 理论所判断的那样,五苯砷是三角双锥体.节 3.1 讲过四方锥体的能量与三角双锥体相近,锑的对应化合物 SbPh_5 事实上就是四方锥.仔细控制实验条件可通过相似的反应得到不稳定的化合物 $\text{As}(\text{CH}_3)_5$.

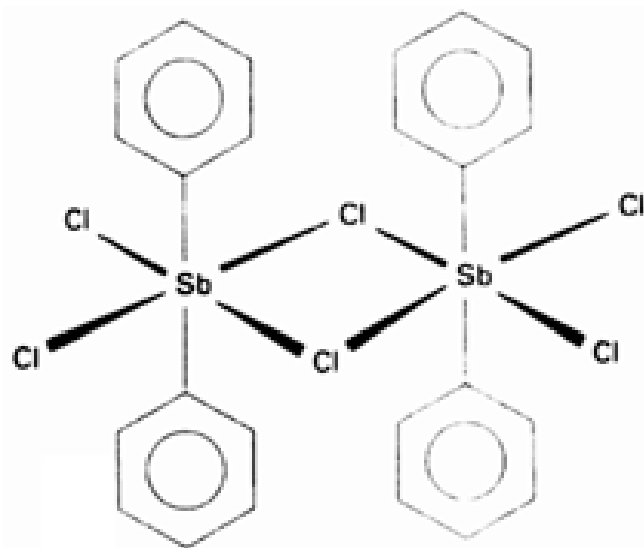
+ 5 氧化态形成许多混合取代基化合物.例如上面看到过 OAsR_3 型化合物,卤素作为取代基的化合物(如 $\text{Sb}_2\text{Ph}_4\text{Cl}_6$)也是已知的.后一化合物分子中每个 Sb 原子均为八面体配位,两个八面体共用了一条边(34).



32 砷杂苯



33



34

例题 10.6 了解氧化态与稳定性之间的关系

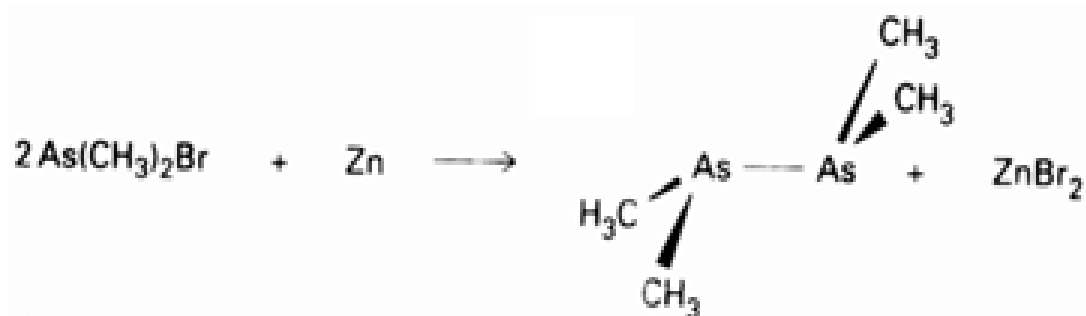
题目 讨论两个相邻元素锗和砷在族氧化态和族氧化态减 2 的氧化态形成的烷基化合物的稳定性。

答案 有机锗化合物中锗的最常见的氧化态为 +4 (即族氧化态), 迄今只制得少数几种 Ge() 的有机锗化合物。然而 As() 化合物 (如 $\text{As}(\text{CH}_3)_5$) 不如 As() 化合物 (如 $\text{As}(\text{CH}_3)_3$) 稳定。对此所作的一种解释是: 同周期中自左至右元素电负性增大, 越来越不易实现各自的高氧化态。这种困难对低电负性取代基 (如 CH_3) 更大些。氧化态稳定性的这种变化趋势与锗和砷的简单无机化合物中遇到的情况相类似。

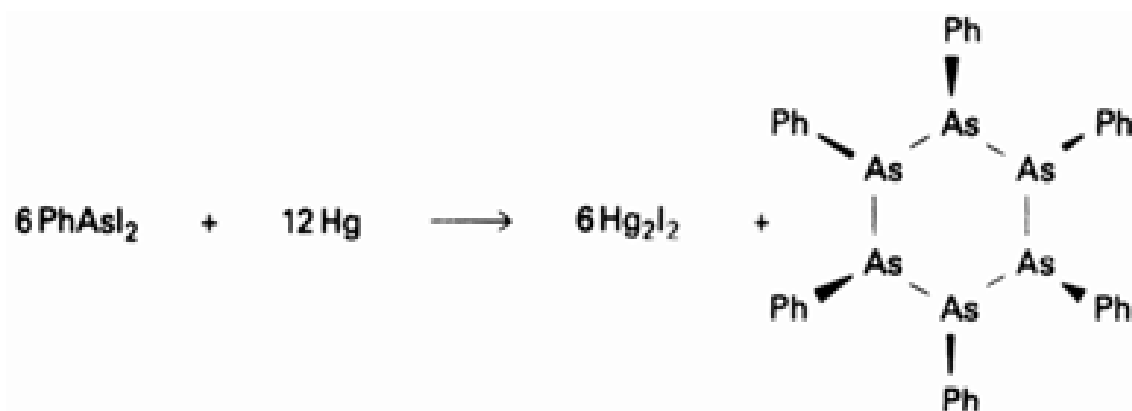
自测题 10.6 对照锗和砷形成的最稳定的氢化合物与甲基化合物的化学式, 用 C 和 H 的相对电负性对其相似点与不同点作解释。

10.15 连接型和重键化合物

连接型化合物四甲基二砷 $(\text{CH}_3)_2\text{AsAs}(\text{CH}_3)_2$ 是最早制备成功的金属有机化合物之一, 它可由 $\text{As}(\text{CH}_3)_2\text{Br}$ 与金属锌反应方便地合成出来:



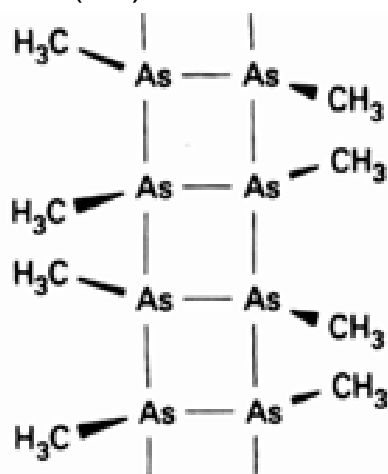
如 $(\text{PhAs})_6$ 这样的环状化合物也已制备成功, 合成反应中从二碘苯基砷夺取碘:



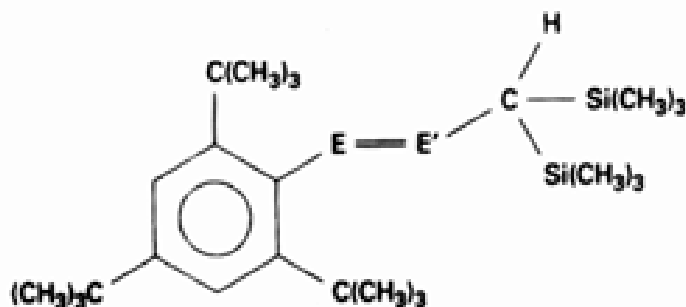
还存在许多其他含 As-As 键的化合物,例如(35)中的那个具有梯状结构的化合物.该化合物用 $\text{Sb}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$ 还原 CH_3AsI_2 制得:



与乙硅烯的情况相似,新近发现大取代基也可阻滞 E—E 基团的聚合和成环作用.这种性质使形式上的双键体系 $\text{RE}=\text{ER}$ (E 可以是 P, As 或 Sb) 型化合物得以存在,其中包括 $\text{P}=\text{As}$ 键和 $\text{P}=\text{Sb}$ 键的化合物(36).



35



36 (E,E') = (P,As),(P,Sb),(As,P)

要 点

1. 分类

s 区元素的金属有机化合物涉及多种键型,包括分子型化合物(或聚锂)、 M^+C^- 键极性很高的铍和镁的化合物、重元素形成的离子性更高的化合物.p 区形成的共价性高的化合物可分为缺电子化合物(第 13/ 族)、足电子化合物(第 14/ 族)和富电子化合物(第 15/ 族).

2. 结构

非常有用的金属有机锂化合物在非配位溶剂或弱配位溶剂中形成簇化物.

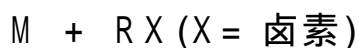
3. 稳定性

同族中金属有机化合物的热力学稳定性由上而下减小.

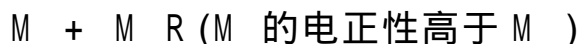
4. 合成

金属有机化合物的主要合成路线是:

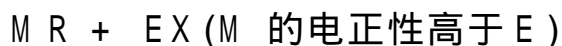
(1) 活泼金属与有机卤化物反应



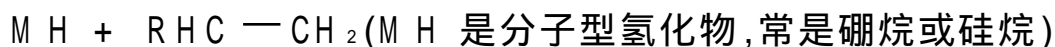
(2) 金属置换反应



(3) 复分解反应



(4) $\text{M}-\text{H}$ 键与烯烃的加成反应



5. s 区的反应活性

s 区金属有机化合物与给出质子的化合物之间具有高反应活性,在与高电负性元素卤化物

之间的复分解反应中是良好的负碳离子源. 有机锂和格氏试剂是合成中用得最频繁的负碳离子试剂.

6. 第 13/ 族的结构

BR_3 和 GaR_3 是不缔合的平面三角形结构, 而 Al 的对应化合物通常通过烷基桥或芳基桥缔合.

7. 第 13/ 族的反应活性

负碳离子性按 $\text{AlR}_3 > \text{GaR}_3 > \text{BR}_3$ 的顺序减弱, 因此在与高电负性元素卤化物发生的复分解反应中最常用的是 AlR_3 .

8. 第 14/ 族的结构

硅、锗和铅形成四面体化合物 MR_4 , 对大体积 R 而言则形成 $\text{R}_2\text{E}-\text{ER}_2$ ($\text{E} = \text{Si, Ge 或 Sn}$).

9. 第 14/ 族的反应活性

缔合取代反应是金属有机化合物(如 SiR_3Br)的特征, 硅化合物较对应的碳化合物具有更高的反应活性是由于 Si 原子体积较大而更易接近.

10. 第 15/ 族的结构

第 15/ 族的化合物 AsR_3 、 SbR_3 和 BiR_3 为三角锥结构, 其中含有立体化学活性的孤对电子. 本族形成的 ER_5 型化合物数目少得多, 它们具有三角双锥或四方锥结构.

11. 第 15/ 族的活性

AsR_3 (较小的程度上还有 SbR_3) 与 d 区许多软金属形成配合物. 这些形式上的 +3 氧化态化合物可被转化为形式上的 +5 物种如 $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{AsO}$ 和 $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}]^+$.

参 考 书 目

1. Ch. Eschenbroich and A. Salzer, *Organometallics*, VCH, Weinheim and New York (1992). 该书对主族元素和 d 区元素金属有机化学作了很好的介绍.
2. G. Wilkinson, F. G. A. Stone, and E. W. Abel (ed.) *Comprehensive organometallic chemistry*. Pergamon, Oxford (1982). 第 1 卷和第 2 卷讨论 s 区和 p 区元素. 第 1 章是由 M. E. O'Neill 和 K. Wade 撰写的, 讨论主族结构与成键的关系 (Vol. 1, p1), 该文是一篇很好的导言. 该书将出新版.
3. B. J. Aylett, *Organometallic compounds*, Chapman and Hall, London (1979). 讨论第 14/ 族和第 15/ 族金属有机化合物.
4. J. J. Eisch, *Organometallic Syntheses*. Vol. 2, Academic Press, New York (1981). 本卷全面介绍合成方法以及重要的 p 区元素有机化合物的详细合成步骤.

课 外 作 业

10.1 指出下列化合物中哪些是金属有机化合物而哪些则不是, 为什么?

(a) $\text{B}(\text{CH}_3)_3$, (b) $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$, (c) $(\text{NaCH}_3)_4$, (d) $\text{SiCl}_4(\text{CH}_3)$, (e) $\text{N}(\text{CH}_3)_3$, (f) NaAlCl_4 , (g) $\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$

10.2 给出 s 区元素、 p 区元素和第 12 族元素的周期表, 在各族元素上方写出典型的甲基化合物的化学式并指出: (a) 离子型甲基化合物的位置, (b) 缺电子、足电子和富电子甲基化合物的位置, (c) p 区 H_f 的变化趋势.

10.3 写出下列化合物的化学式. 不是离子型化合物时请给出另一种名称(如果原来按金属有机化合物命名, 请

给出作为氢化合物衍生物的名称.反之亦然):

(a) 三甲基铋, (b) 四苯基硅烷, (c) 溴化四苯基砷, (d) 四苯基硼酸钾

10.4 给下列化合物命名并分类, 给出每个分子型化合物的结构:

(a) $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, (b) $\text{BCl}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, (c) $\text{Al}_2\text{Cl}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_4$, (d) $\text{Li}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$, (e) RbCH_3

10.6 叙述 B、Al、Ga、In 甲基化合物通过甲基桥发生缔合的趋势, 解释 B 和 Al 之间的差别.

10.5 给出下列各化合物的结构:

(a) 甲基锂, (b) 三甲基硼, (c) 六甲基二铝, (d) 四甲基硅烷, (e) 三甲基砷烷

10.7 下列化合物中哪个(哪些)可作为: (1) 良好的负碳离子亲核试剂, (2) 中心原子温和的 Lewis 酸, (3) 温和的 Lewis 碱, (4) 强还原剂(一个化合物可能具有一种以上的上述性质).

(a) $\text{Li}(\text{CH}_3)_4$, (b) $\text{Zn}(\text{CH}_3)_3$, (c) $(\text{CH}_3)\text{MgBr}$, (d) $\text{B}(\text{CH}_3)_3$, (e) $\text{Al}(\text{CH}_3)_6$, (f) $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$,
(g) $\text{As}(\text{CH}_3)_3$

10.8 选择课外作业 10.7 中适当的化合物用于下列反应并写出平衡的化学方程式:

(a) 负碳离子试剂与 AlCl_3 、 SiPh_2Cl_2 的反应, (b) Lewis 酸与 NH_3 的反应,
(c) Lewis 碱与 Lewis 酸 $[\text{HgCH}_3][\text{BF}_4]$ 的反应.

10.9 为下列各类合成金属有机化合物的反应举例, 回答哪些因素有利于反应进行:

(a) 金属有机卤化物的反应, (b) 金属替换反应, (c) 复分解反应.

10.10 下列各组化合物中哪一个可能是较强的还原剂并说明理由:

(a) $\text{Na}[\text{C}_{10}\text{H}_8]$ 和 $\text{Na}[\text{C}_{14}\text{H}_{10}]$, (b) $\text{Na}[\text{C}_{10}\text{H}_8]$ 和 $\text{Na}_2[\text{C}_{10}\text{H}_8]$ (C_{10}H_8 为萘, $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$ 为蒽).

10.11 回答下述反应可能属于哪种类型并说明理由, 写出平衡的化学方程式(不起反应时用 NR 表示):

(a) Ca 与二甲基汞的反应,
(b) Hg 与二乙基锌的反应,
(c) 甲基锂与三苯基氯硅烷在乙醚中的反应,
(d) 四甲基硅烷与氯化锌在乙醚中的反应,
(e) $\text{HSi}(\text{CH}_3)_3$ 与乙烯在氯铂酸异丙醇溶液中的反应.

10.12 用配平的化学方程式表示:

(a) $\text{SiCl}_2(\text{CH}_3)_2$ 的直接合成, (b) $\text{SiCl}_2(\text{CH}_3)_2$ 的再分配反应.

10.13 以 Si 和氯仿为主要起始物, 写出合成聚二甲基硅氧烷的反应方程式和反应条件.

10.14 叙述第 13/ 族至第 15/ 族金属有机化合物中氧化态的变化趋势(不考虑含有金属-金属键的化合物).

10.15 简要叙述简单金属有机化合物下述各种性质的变化趋势:

(a) 金属-碳键键能; (b) Lewis 酸性; (c) 第 1、2、12、13/、14 / 各族的 Lewis 碱性.

10.16 回答下列问题并说明原因:

(a) 300 °C 时 $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ 和 $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$ 发生热解的相对难易;
(b) $\text{Li}(\text{CH}_3)_4$ 、 $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ 和 $\text{Si}(\text{CH}_3)\text{Cl}_3$ 的相对 Lewis 酸性;
(c) $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ 和 $\text{As}(\text{CH}_3)_3$ 的相对 Lewis 碱性;
(d) $\text{Li}(\text{CH}_3)_4$ 和 $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$ 从 GeCl_4 中取代 Cl 的趋势.

10.17 考虑到对氧和湿气的敏感性, 指出哪种方法(真空线、惰性气氛、Schlenk 装置或敞口烧瓶)最适合操作下列金属有机化合物:

(a) 乙醚中的 $\text{Li}(\text{CH}_3)_4$, (b) 三甲基硼, (c) 三异丁基铝,
(d) AsPh_3 固体, (e) $(\text{CH}_3)_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_3$ (液体).

10.18 “饱和”环状化合物 $\text{Si}_6(\text{CH}_3)_{12}$ 的近紫外区出现一个吸收带, 该化合物可被还原为环状自由基阴离子 $[\text{Si}_6(\text{CH}_3)_{12}]^-$, 这种过程中涉及哪些类型的分子轨道?

- 10.19 给出由 R_2SiCl_2 合成 $R_2Si-SiR_2$ 的反应方程式和实验条件. 为了得到稳定的产物, 应该选用哪种类型的 R 基团?

思 考 题

- 10.1 叙述三甲基铝和三乙基铝的合成方法. 每摩尔三甲基铝的价格比三乙基铝高一个数量级, 解释价格上的这种悬殊.
- 10.2 改正下列叙述中的错误并解释为什么错: (a) Li, Zn, Ge 的甲基化合物通过多中心 $M-C-M$ 键发生缔合是因为分子中的甲基数少于金属原子上的价轨道, (b) ER_4 化合物发生自由基反应的趋势自 Si 至 Pb 增大, 这是由于 $E-C$ 键键焓按同一顺序减小.
- 10.3 化合物 $(C_6H_5)_3Pb-Pb(C_6H_5)_3$ 在 300 °C 以下稳定, 写出该化合物的相关反应并对每个反应作解释: (a) 在液氨中与金属钠, (b) 与 HBr ; (c) 与 $[Pt(C_6H_5)_4]$ (该化合物易失去多达 2 个三苯基膦配位体).
- 10.4 用原子能级的高低判断 $R_2Si-SiR_2$ 和 $R_2Ge-GeR_2$ 键分离能的大小顺序并用具体实例作说明.
- 10.5 尽管四烷基锡不是 Lewis 酸, 但烷基锡的卤化物则是. C. Yoder 及其合作者测定了三苯基磷氧化物与一系列三烷基锡卤化物之间生成配合物的热力学参数, 试总结生成焓的变化规律并提出各种可能合理的解释. (Organometallics, 5, 118 (1986).)
- 10.6 C. Court 等合成了第一个稳定的锆烯化合物 (J. Am. Chem. Soc., 109, 4411 (1987)), 试列出合成中所涉及的反应并解释每个反应为什么都能进行. 叙述该化合物与 Lewis 碱之间的作用, 解释为什么能发生这种作用而简单烯烃与 Lewis 碱却不能发生类似的作用?
- 10.7 用 $Ge(CH_3)_3Cl$, $H_2C=CH(C_6H_5)$ 以及你选择的其他试剂, 根据与 Si 化学性质的类比写出合成 $(CH_3)_3GeCH_2CH_2(C_6H_5)$ 的化学反应方程式并配平.

第 11 章 硼族和碳族

本章和随后的两章介绍 p 区元素, 重点放在非金属元素上. 他们涉及从 Al 这样的金属元素直至 F 这样电负性很高的非金属元素, 其性质变化幅度比 s 区和 d 区元素大得多. 性质的多样性很难用单一模式作讨论. 例如: 元素显示的氧化态的数目沿周期表自左至右增加, 氧化还原性质按同一方向变得越来越重要; 左上部几种元素 (B、C、Si) 的氧化还原性质不甚重要, 但自身却有能结合成链状、环状和簇状化合物. 本区所有元素与氧形成的化合物都很重要, 这三章中我们会频频遇到这些化合物.

12	13	14	15
	B	C	N
	Al	Si	P
Zn	Ga	Ge	As
Cd	In	Sn	Sb
Hg	Tl	Pb	Bi
	III	IV	V

元素

硼族

11.1 存在和提取

11.2 硼与电负性元素形成的化合物

11.3 硼的簇化合物

碳族

11.4 存在和提取

11.5 碳的同素异形体

11.6 碳与电负性元素形成的化合物

11.7 碳化物

11.8 硅和锗

11.9 硅与电负性元素形成的化合物

11.10 硅酸盐的结构

11.11 铝硅酸盐

11.12 硅化物

要点

参考书目

课外作业

思考题

第 13/ 和第 14/ 族元素是自然界和工业上非常重要的元素, 它们显示出有趣而多变的物理和化学性质. 碳是有机化学的关键元素, 同时也能形成许多二元化合物和金属有机化合物 (见第 10 和第 16 章). 像碳与氢、氧的化合物在生物圈占支配地位一样, 而硅 (碳的同族元素) 与氧的化合物则是构成地壳的主要成分. 两族中的其他元素对现代高技术领域 (特别是半导体领域) 具有重要意义.

元 素

两族元素在地壳岩石圈、水圈和大气圈中的丰度差异甚大. 硼的丰度(与锂和铍的丰度相近)与碳、铝和硅相比低得多(图 11.1), 这些轻元素丰度较低这一事实可用节 1.1 的核合成反应作解释. 两族中较重元素丰度较低的事实则与铁后元素核稳定性逐渐减小的趋势有关. 如图 11.1 所表明的那样, 碳族元素的丰度通常高于其前后相邻的硼族和氮族成员, 这是因为质子数为偶数的原子核较之质子数为奇数的原子核更稳定.

硼、碳两族自上而下元素的物理和化学性质差别很大. 两族中最轻的元素都是非金属, 而最重的都是金属. 硼的物理性质相似于对角线位置上的硅, 例如它们的单质都是很硬(指机械性质)的具有半导体性质的固体, 在化合物中也归入硬原子(指化学性质). p 区元素的一个共同特征是全都具有两种或多种性质明显不同的晶形, 这种情况不难以元素硼和元素碳为例作说明(见后). 两族中能以密堆积方式结晶的元素只有铊和铅, 这种结构对许多金属元素具有代表性.

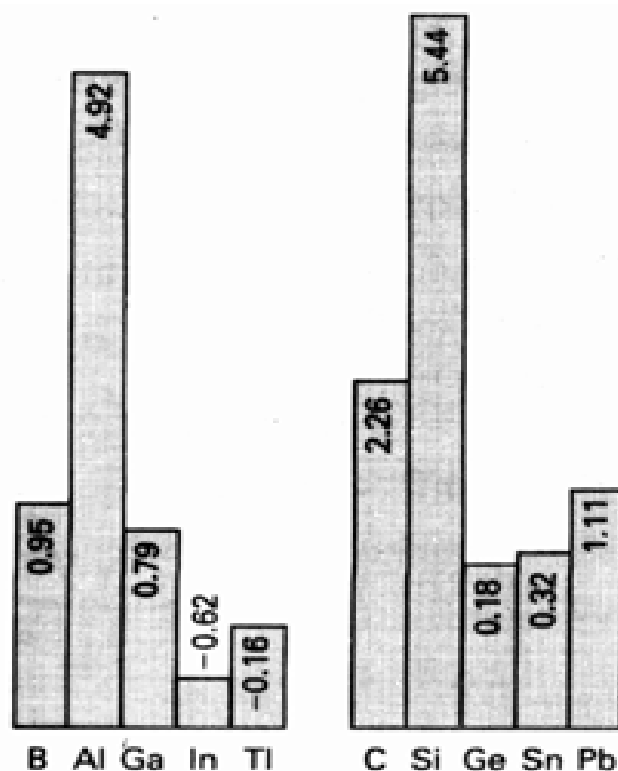


图 11.1 第 13/ 和第 14/ 族元素的丰度(数字为以 ppm 为单位的数值取对数)

表 11.1 硼族和碳族元素的性质

元素	I (kJ mol ⁻¹)	χ^* P	r_{cov}^{**} / Å	$r_{ion}^{\#}$ / Å	外观和性质	常见氧化数 ^{# #}
13/ 族						
B	899	2.04	0.85		暗色, 半导体	3
Al	578	1.61	1.43	0.54	金属	3
Ga	579	1.81	1.53	0.62	金属, 熔点 30	1, 3
In	558	1.78	1.67	0.80	软金属	1, 3
Tl	589	2.04	1.71	0.89	软金属	1, 3
14/ 族						
C	1086	2.55	0.77		硬绝缘体(金刚石) 半金属(石墨)	4
Si	786	1.90	1.17	0.40	硬半导体	4
Ge	760	2.01	1.22	0.53	金属	2, 4
Sn	708	1.96	1.40	0.69	金属	2, 4
Pb	715	2.33	1.75	0.92	软金属	2, 4

* 重新计算的 Pauling 电负性, 参见 A. L. Allred, J. Inorg. Nucl. Chem., 17, 215(1961).

** 共价半径, 引自 M. C. Ball and A. H. Norbury, Physical data for inorganic chemists. Longman, London(1974).

配位数为 6、氧化数等于族号时的离子半径. 引自 R. D. Shannon, Acta crystallogr., A32, 751(1975).

黑体表示最常见的氧化数.

硼 族

硼族元素显示结构上的多样性, 例如元素硼本身即存在硬度很大又能耐高温的多种晶形. 晶体结构已经确定的三种固态元素硼都含有 20 面体 B_{12} 结构单元(图 11.2). 这种 20 面体单元是硼化学中的基本结构单元, 硼化物和硼氢化物结构中也会遇到这种单元. 除硼之外的硼族其余元素都为金属, 它们的化学性质已在第 8 章讨论过. 几个金属中只有镓显示反常结构, 固体中镓原子的 7 个配位原子中有 1 个距离最靠近, 与固体 I_2 的结构颇相似.

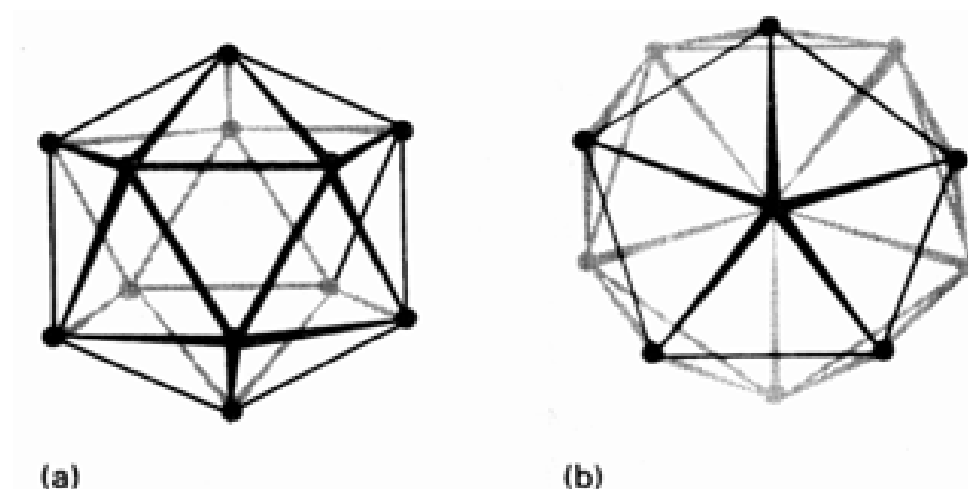


图 11.2 - 菱形硼中 B_{12} 20 面体透视图: (a) 沿晶体三重轴方向, (b) 垂直晶体三重轴方向.

11.1 存在和提取

表 11.2 给出本族非金属元素硼(与第 14/ 族的非金属碳、硅、锗)的主要矿物资源和提取方法. 本族轻元素在自然界以与氧结合的形式存在. 钠的水合硼酸盐(如硼砂 $Na_2 B_4 O_5 (OH)_4 \cdot 8 H_2 O$)是硼的主要矿物资源, 而铝的主要矿物则是铝土矿(各种氧化铝水合物如 $Al_2 O_3 \cdot H_2 O$). 铝的冶炼采用电解法(节 7.1), 由 Ellingham 图不难判断用碳还原 $Al_2 O_3$ 是困难的. 铝广泛用作结构金属且资源丰富, 其生产规模比本族任何其他元素都要大.

表 11.2 第 13/ 和第 14/ 族非金属元素的主要资源和提取方法

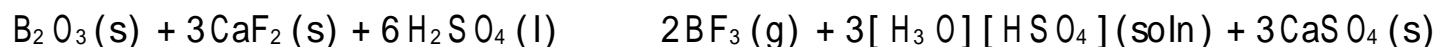
元素	天然资源	提取方法
硼	硼砂	用金属镁还原
碳	煤, 石墨, 烃类化合物	热解
硅	硅石	用碳还原: $SiO_2 + 2 C \rightarrow Si + 2 CO$
锗	炼锌的副产物	GeO_2 用氢还原: $GeO_2 + 4 H_2 \rightarrow Ge + 2 H_2 O$

11.2 硼与电负性元素形成的化合物

本节介绍硼的卤化物(Lewis 酸催化剂和非常有用的试剂)、氧化物、氧阴离子和氮化物.对氮化物的特殊兴趣在于 BN 单元与 CC 单元为等电子体,含 BN 单元的化合物对应于某些碳氢化合物.

11.2.1 卤化物

除 BI_3 以外的其他三卤化硼均可通过元素硼与卤素直接合成,然而制备 BF_3 通常则利用 B_2O_3 与 CaF_2 在 H_2SO_4 中的反应.该反应得助于 H_2SO_4 对水的亲合力和硬硼原子对氟的亲合力:



三卤化硼 BX_3 为平面三角形分子.与本族其他元素的卤化物不同,它们在气态、液态和固态均不缔合.不过三卤化硼能发生卤素原子的交换,交换过程中可能形成类似于气态卤化铝那样的瞬态二聚体(1). BF_3 和 BCl_3 为气体, BBr_3 为挥发性液体,而 BI_3 为固体(表 11.3).物理状态的这种变化趋势与色散力随分子中电子数目增加而增大的因素有关.

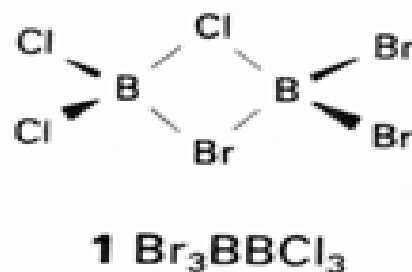
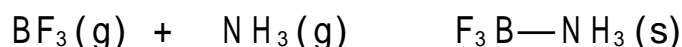


表 11.3 三卤化硼的性质

卤化物	m. p./	b. p./	$G_f / (\text{kJ mol}^{-1})^*$
$\text{BX}_3, \text{X} = \text{F}$	- 127	- 100	- 1112
Cl	- 107	12	- 339
Br	- 46	91	- 232
I	49	210	+ 21

* 25 形成气态卤化物的数据

三卤化硼都是 Lewis 酸,我们已经注意到 $\text{BF}_3 < \text{BCl}_3 < \text{BBr}_3$ 这一 Lewis 酸强度顺序与卤素电负性大小的顺序正相反(节 5.10).对此所作的解释是体积较小的卤素原子与 B 原子间成键作用比较强,B 原子的 p 轨道部分为卤素原子提供的电子所占据(图 11.3).所有三卤化硼都能与合适的碱形成简单 Lewis 配合物,如:



氯化物、溴化物和碘化物遇到能够提供质子的某些物种(如水,各种醇,甚至还有胺)时能发生质子转移反应.如图 11.4 所示,该反应(与复分解反应一起)是制备化学中非常有用的反应.例如 BCl_3 的水解反应:



反应中第一步可能形成配合物 $\text{Cl}_3\text{B}-\text{OH}_2$ (快反应),后者消除 HCl 分子后进一步与水起反应.

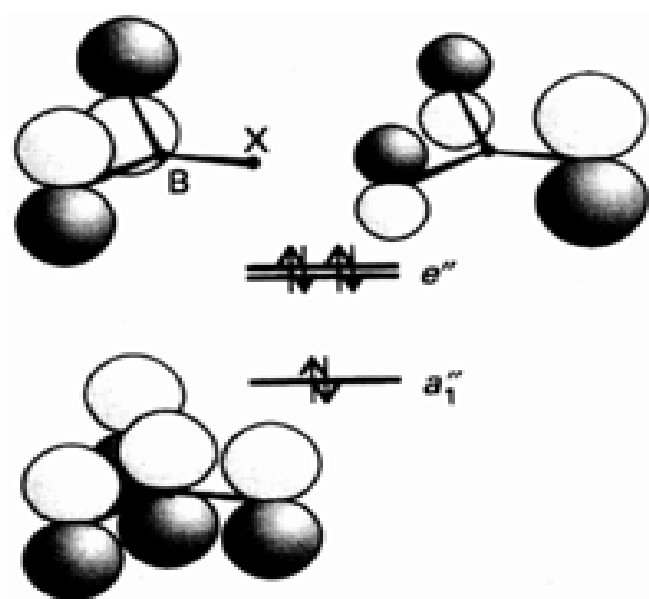


图 11.3 三卤化硼的成键 轨道主要定域在电负性卤原子上, 但在 a_1' 轨道与硼原子的 p 轨道有明显重叠.

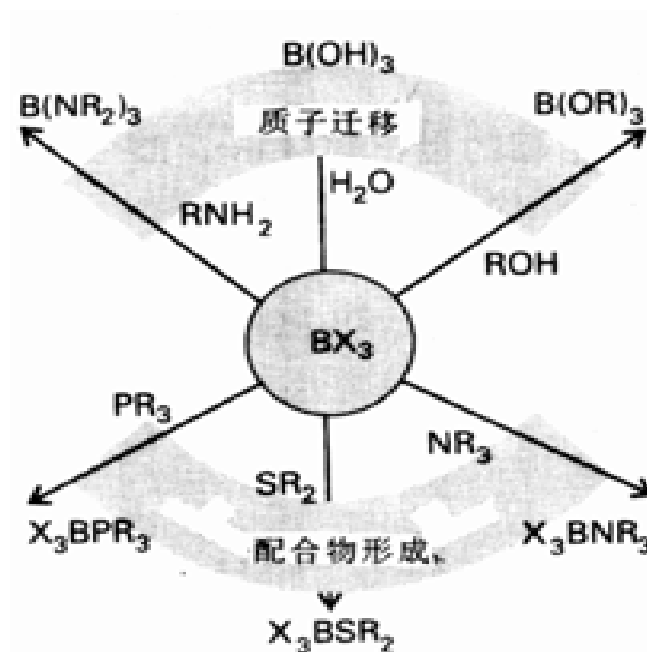
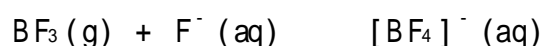


图 11.4 卤化硼的反应 ($X = \text{卤素}$)

例题 11.1 判断三卤化硼的反应产物

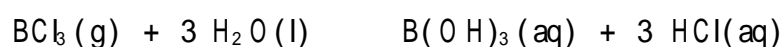
题目 判断下列反应的产物并写出化学方程式: (a) BF_3 与过量 NaF 在酸性水溶液中的反应; (b) BCl_3 与过量 NaCl 在酸性水溶液中的反应; (c) BBr_3 与过量 $\text{NH}(\text{CH}_3)_2$ 在烃类溶剂中的反应.

答案 (a) BF_3 是硬 Lewis 酸, 对 F^- (硬的中强碱) 具有较高的亲合力. 反应形成配合物:



过量的 F^- 和酸是为了防止 pH 过高的条件下形成水解产物如 $[\text{BF}_3\text{OH}]^-$.

(b) 与水解倾向较弱的 $\text{B}-\text{F}$ 键不同, 其他 $\text{B}-\text{X}$ 键极易水解. 可以预料 BCl_3 将发生水解而不是与 Cl^- 配位.



(c) BBr_3 发生质子转移形成 $\text{B}-\text{N}$ 键:

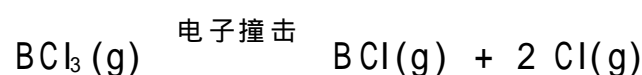


HBr 与过量的二甲胺发生质子加合.

自测题 11.1 用化学方程式表示下列可能发生的反应: (a) BCl_3 与乙醇; (b) BCl_3 与吡啶 (烃类溶液中); (c) BBr_3 与 $\text{F}_3\text{BN}(\text{CH}_3)_3$

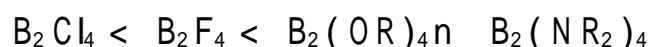
例题 11.1 中的四氟硼酸根阴离子 (BF_4^-) 是个非常弱的 Lewis 碱, 制备化学中用作不发生配位作用的大体积阴离子. 其他四卤硼酸根阴离子 (BCl_4^- 和 BBr_4^-) 要在非水溶剂中制备. 由于 $\text{B}-\text{Cl}$ 键和 $\text{B}-\text{Br}$ 键易发生水解和醇解, 对应的阴离子在水和醇中不稳定.

人们成功地制备了含 $\text{B}-\text{B}$ 键的卤化物, 例如 B_2X_4 ($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) 和四面体簇化合物 B_4Cl_4 . 氯原子清除剂 (如 Hg 蒸气) 存在的条件下使 BCl_3 气体放电可以制得 B_2Cl_4 , 光谱证据表明电子撞击 BCl_3 产生 BCl :

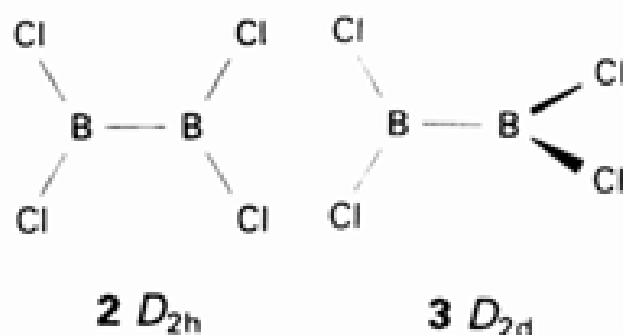


Cl 原子被 Hg 清除以 Hg_2Cl_2 的形式离开体系, BCl 与 BCl_3 反应产生 B_2Cl_4 .

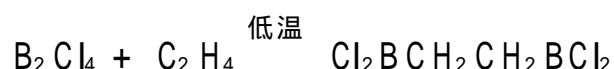
以 B_2Cl_4 为起始物通过复分解反应可以制备其他 B_2X_4 衍生物, 这些衍生物的热稳定性随 X 与 B 形成键的能力增大而增大:



长期以来一直认为 B_2X_4 型化合物的稳定性主要与 X 基团上孤对电子的 π -成键作用有关, 但新近却成功地制备了烷基的二硼化合物. 大体积烷基二硼化合物如 $\text{B}_2(\text{tBu})_4$ 在室温下稳定.



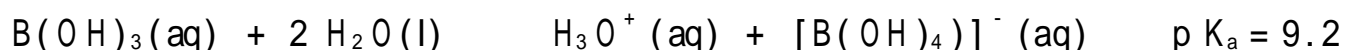
分子型四氯化二硼是一种反应活性很高的挥发性液体. 固态时分子为平面(2), 气态时则为交错式(3). 构型之间的这种旋转作用表明 B—B 之间为单键. 有趣的是, B_2Cl_4 还能加合于 C=C 双键两端:



浅黄色固体 B_4Cl_4 是合成 B_2Cl_4 过程中的副产物, 分子中四个 B 原子形成四面体.

11.2.2 氧化物和含氧化合物

水溶液中的 $\text{B}(\text{OH})_3$ 是个很弱的 Brønsted 酸, 其平衡反应比 p 区后部元素含氧酸所特有的简单 Brønsted 质子转移反应更复杂. 硼酸主要显示 Lewis 酸性, 溶液中的质子实际是与水形成的配合物产生的:



硼、碳两族轻元素的含氧阴离子倾向于失水缩合形成聚离子, 例如中性或碱性浓溶液中发生下述平衡得到的多核阴离子(4):

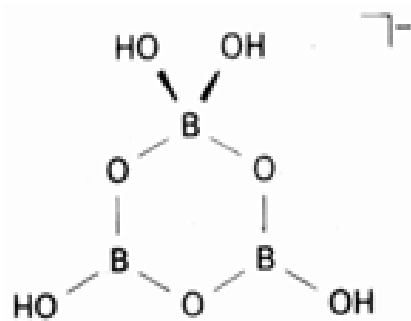


H_2SO_4 存在条件下硼酸与醇反应生成硼酸酯, 硼酸酯是指通式为 $\text{B}(\text{OR})_3$ 的一类化合物:

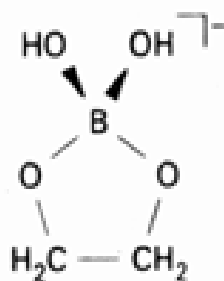


硼酸酯的 Lewis 酸性比三卤化硼弱得多. 像 BF_3 中的 F 原子一样, 这里的 O 原子相当于分子内给予体. O 原子能将电子密度馈予 B 原子的 p 轨道, 从 Lewis 酸性判断 O 原子作为 B 原子的给体比 F 原子更有效. 1,2-二醇形成环状硼酸酯(5), 螯合效应使它形成硼酸酯的倾向特别强.

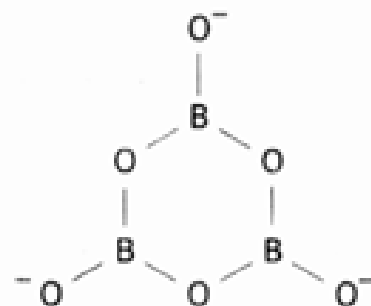
像硅和铝形成的硅酸盐和铝酸盐一样, 硼也形成包括环状和链状物种在内的多种多核硼酸盐. 例如聚氧硼酸根阴离子 $[\text{B}_3\text{O}_6]^{3-}$ (6), 这个阴离子是(4)的共轭碱. 值得注意的一个特征是: 硼酸盐中的硼原子可能是三配位(如 6 中的 B 原子), 也可以是四配位(如 $[\text{B}(\text{OH})_4]^-$ 中的 B 原子和 4 中的一个 B 原子). 聚硼酸根中两个相邻 B 原子共用一个 O 原子(见 4 和 5), 迄今尚未发现两个 B 原子共用两个或 3 个 O 原子的结构.



4 $[B_3O_3(OH)_4]^-$



5

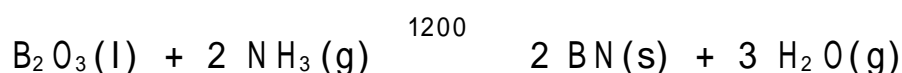


6 $[B_3O_6]^{3-}$

B_2O_3 或金属硼酸盐熔体快速冷却时形成硼酸盐玻璃. 这种玻璃本身并无多大价值, 但硼硅酸盐玻璃(如“Pyrex”)却广泛用作厨房用具和实验室器皿. 这种玻璃的热膨胀系数非常低, 骤冷骤热条件下不易碎裂(节 18.6).

11.2.3 与氮形成的化合物

最简单的二元硼氮化合物不难通过氧化硼与氮化合物在加热条件下合成:

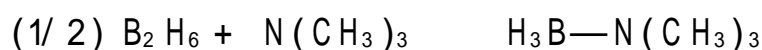


反应产生的氮化硼与通常实验室条件下热力学上的稳定氮化硼相一样, 其结构与石墨结构(节 11.5)相类似. 硼原子和氮原子在六角形组成的平面内交替排列, 面内 B—N 之间的距离(1.45 Å)比面间距离(3.33 Å, 见图 11.5)短得多. 与石墨结构的差异在于面间原子的相对位置: 氮化硼中的六角环上下重叠(上面一层的硼原子正对着下面一层的氮原子), 而石墨中的六角环则上下交错. 分子轨道计算表明氮化硼的这种堆积方式是由于 B 原子和 N 原子分别带有部分正电荷和部分负电荷, 这与 N 较 B 具有更大的电负性这一事实相一致.

像石墨一样, 层状氮化硼可用作润滑材料. 与石墨不同的是后者为无色电绝缘体, 这是因为满带与空带之间的能隙比较大. BN 很少形成插入化合物的事实也与这种较大的能隙有关(节 11.5).

层状氮化硼在高压(60 kbar)高温(2000 °C)下转化为立方氮化硼(图 11.6), 后者虽为金刚石的类似物, 但其机械硬度却由于晶格焓较低而略低于金刚石(图 11.7). 不宜用金刚石作磨料的情况下(例如被磨材料在高温与之反应形成碳化物)可代之以立方氮化硼.

这里将含 B—N 键的某些分子化合物与烃作比较, 进行这种比较的出发点是 BN 结构单元与 CC 结构单元等电子. 含氮 Lewis 碱和含硼 Lewis 酸反应能够合成一系列与饱和碳氢化合物相对应的化合物:



这些氨硼烷虽然与碳氢化合物等电子, 但却具有明显不同的性质. 氨硼烷(H_3N-BH_3)与乙烷(最简单的两个类似物)之间物理性质的差别最显著: 前者室温下为固态(蒸气压仅数托), 后者室温下为气态(-89 °C 才凝聚). 这种差别与分子的极性有关: 乙烷为非极性分子而氨硼烷的偶极矩却很大(5.2 D). 与电负性较大的 N 原子相连的 H 原子带有部分正电荷, 与电负性较小的 B 原子相连的 H 原子则带部分负电荷(7).

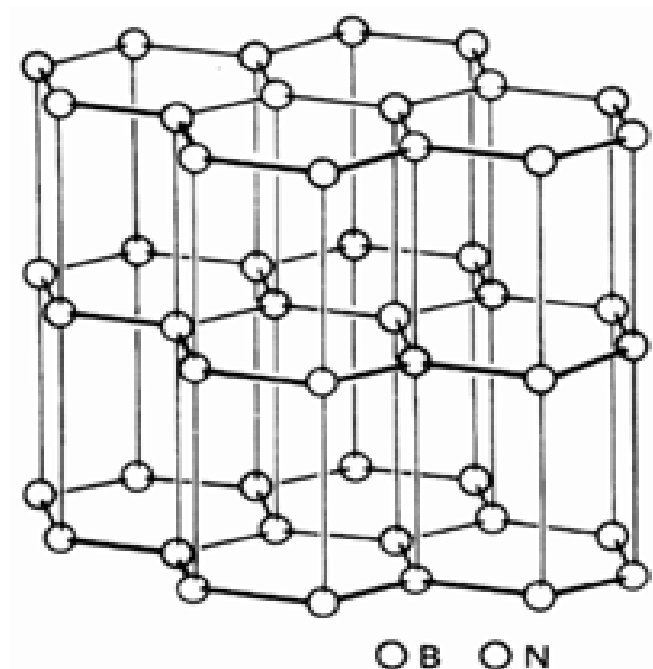


图 11.5 层状六方氮化硼的结构(注意上下层原子处于重叠位置)

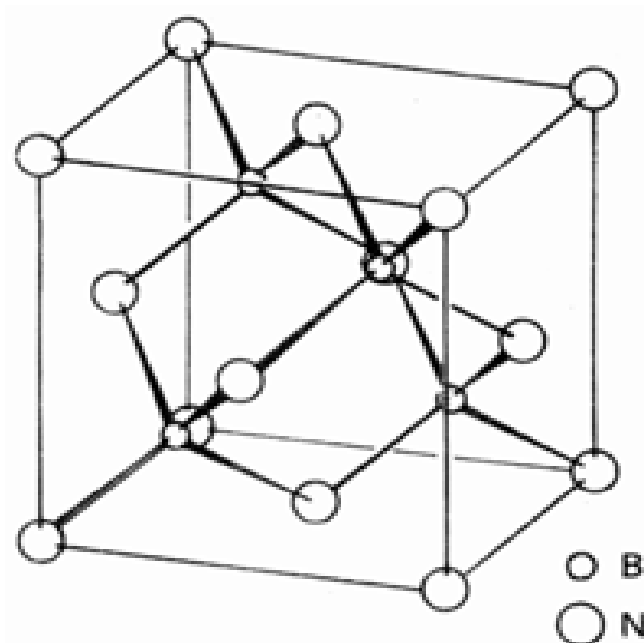


图 11.6 立方氮化硼的闪锌矿结构

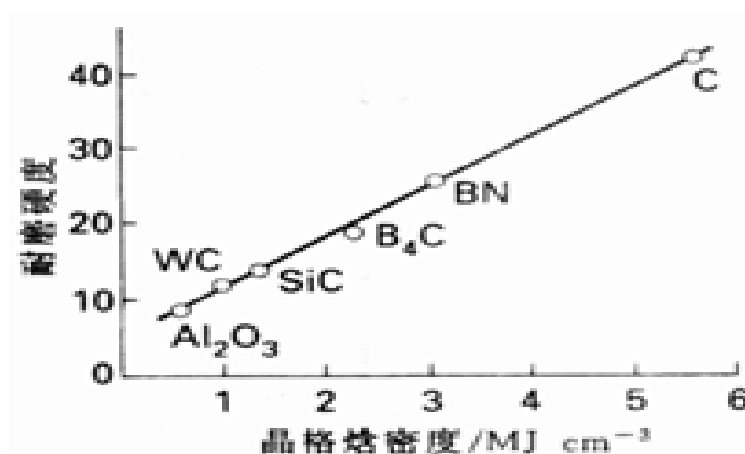
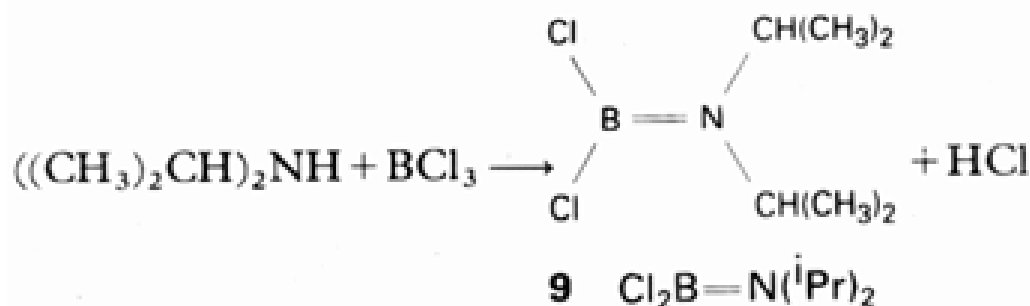


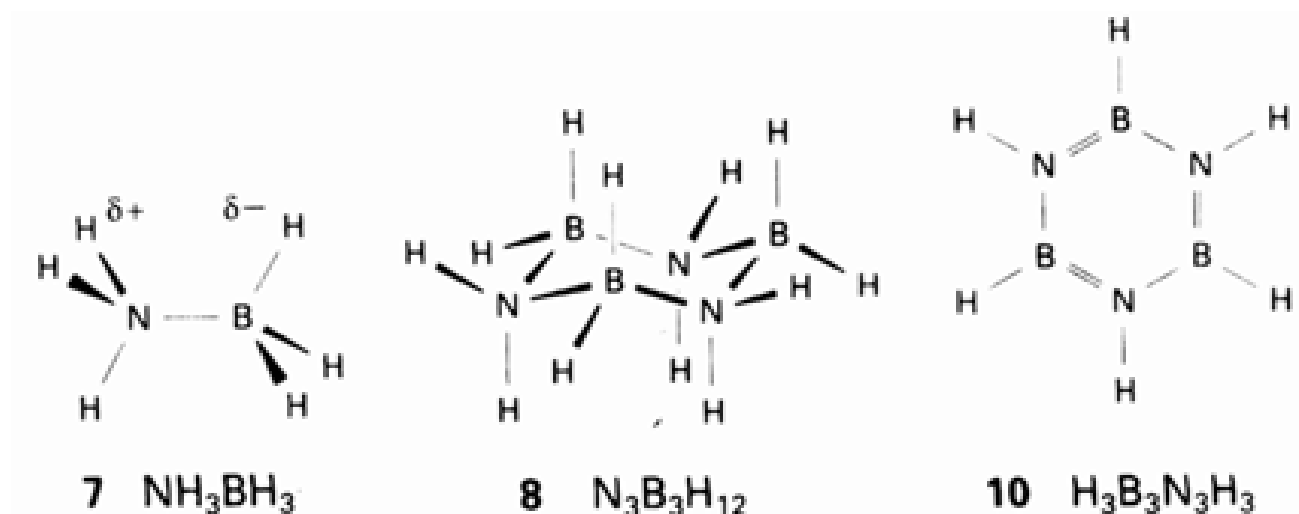
图 11.7 硬度与晶格焓密度(晶格焓除以物质的摩尔体积)之间的关系(C 代表金刚石, BN 代表类金刚石的闪锌矿结构)

化学上制备成功了与氨基酸对应的几种 B—N 化合物, 例如与氨基乙酸($\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$)对应的氮羧基硼烷($\text{H}_3\text{NBH}_2\text{COOH}$)。这类化合物中有些具有明显的生理活性, 包括对某些肿瘤的抑制作用和降低血清胆固醇。

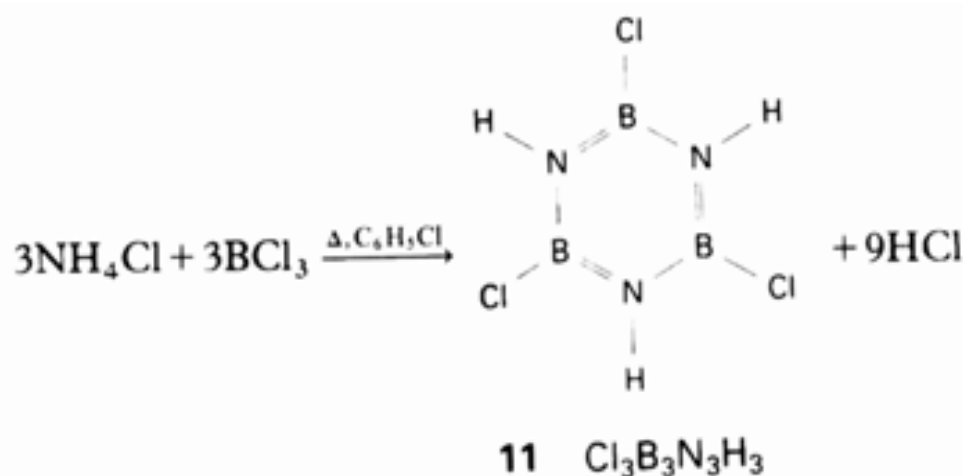
最简单的不饱和硼 - 氮化合物是氨基硼烷($\text{H}_2\text{N}-\text{BH}_2$)。这个乙烯的等电子体因易形成对应于环己烷的化合物(8)而只能瞬间存在。如果将双键屏蔽(N 原子上接有大体积烷基基团而 B 原子上接有 Cl 原子), 氨基硼烷就能以单体存在了(9)。单体氨基硼烷不难由能给出质子的二烷基胺与三卤化硼之间的反应合成:



二甲苯基代替异丙基的化合物也能发生上述反应.



除层状 BN 外, 不饱和的硼氮化合物以苯的等电子、同结构体硼氮苯 $\text{H}_3\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_3$ (10) 最著名, Alfred Stock 于 1926 年用乙硼烷与氨的反应第一次制得这个化合物(节 9.9). 对称性三取代衍生物的制备方法涉及 BCl_3 中 B—Cl 键与铵盐之间的质子转移反应:

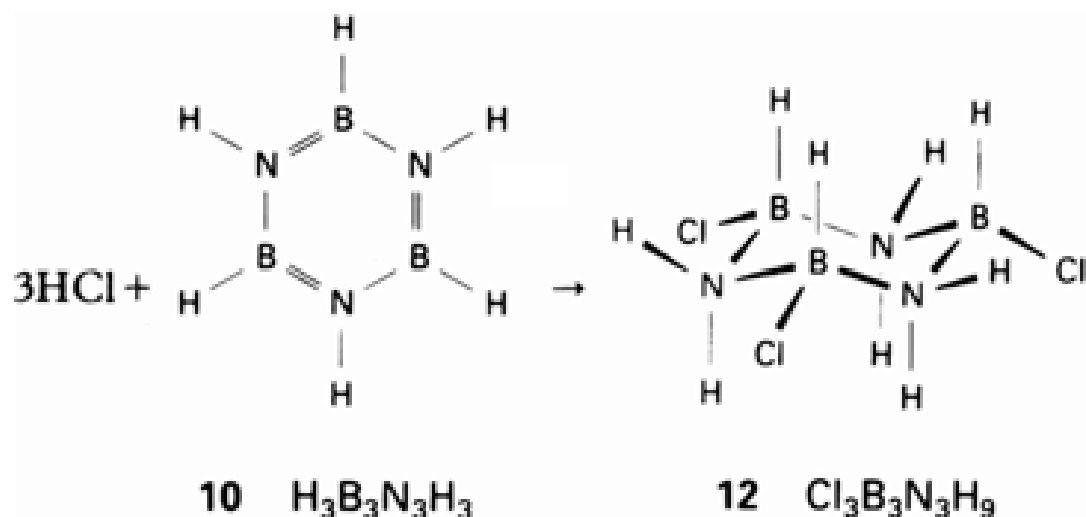


使用伯铵氯化物时得到的硼氮苯产物(11)中 N 上氢原子被烷基所取代.

尽管硼氮苯与苯等电子, 其化学性质却很少显示出相似性. B 与 N 电负性的差别在此再次显示出对性质的影响. 由于电子更多地集中在 N 上, 氯代硼氮苯中 B—Cl 键的活性大大高于氯苯中的 C—Cl 键; 这就使得 B 原子带上部分正电荷从而易受亲核进攻. 这种差别还反映在氯代硼氮苯与格氏试剂(或能给出 H^- 离子的化合物)反应时 Cl 被烷基、芳基或 H^- 所取代. 显示这种差别的另一个例子是 HCl 与硼氮苯容易发生加合反应生成与三氯环己烷对应的化合物(12).

该反应中的亲电试剂(H^+)与带部分负电荷的 N 原子键合, 而亲核试剂(Cl^-)则与带部分正电荷的 B 原子键合.

紫外光谱表明硼氮苯中 π 轨道与 π^* 轨道的分离能大于苯中相应轨道的分离能, 这一事实令人联想到层状 BN 中 π 与 π^* 能带的分离能大大高于石墨中相应能带的分离能. 硼氮苯中较大的分离能不是由较强的 p - p 轨道相互作用造成的, 而与氮、硼、碳的原子轨道能级间距离不同有关.



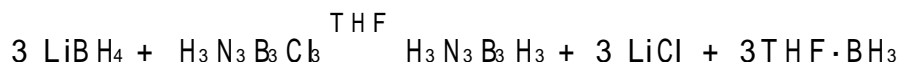
例题 11.2 制备硼氮苯

题目 写出用 NH_4Cl 和你选择的其他试剂合成硼氮苯的化学方程式。

答案 在氯苯中使 NH_4Cl 与三氯化硼一起回流生成 B—三氯代硼氮苯：



B—三氯代硼氮苯中的 Cl 原子被试剂(如 LiBH_4) 中的 H^- 离子取代得到硼氮苯：



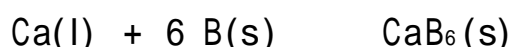
自测题 11.2 以甲基胺和三氯化硼为起始物，设计一个或一组反应制备 N, N', N''-三甲基-B, B', B''-三甲基硼氮苯。

11.3 硼的簇化合物

前节介绍的低价硼卤化物 B_4X_4 暗示硼能形成簇化物。人们对这类化合物的认识是 X 射线衍射技术得到改良的直接结果。首批精确结构是在对金属硼化物和较 B_2H_6 更复杂的硼烷结构进行的研究中得到的；电中性硼烷和硼氢化物阴离子也是最早进行了深入研究的簇化物。簇化物化学的研究目前已涉及周期表每个区的元素(参见图 8.4)。

11.3.1 金属硼化物

元素硼与金属在高温下直接反应能够方便地合成许多金属硼化物。例如钙和某些其他高电正性金属与硼反应得到组成为 MB_6 的一种相：



金属硼化物组成的多样性与其结构的多样性有关。不但存在单个 B 原子物种，也存在链状、平面和皱形网状以及簇状结构。最简单的金属硼化物是含有单个 B^{3-} 离子物种的富金属化合物。它们最常见的组成为 M_2B ，式中 M 代表 3d 系列中部和后部从锰至镍的金属元素。另一类重要的金属硼化物含有平面或皱折六角形网，其组成为 MB_2 (图 11.8)。这类化合物主要由电正性金属形成，包括铝、铀和前 d 区金属(如钪至锰)。

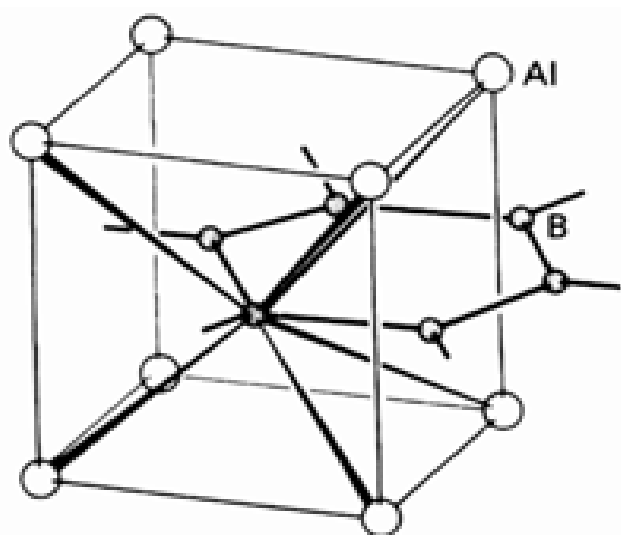


图 11.8 AlB_2 的结构.为了清晰地给出六角形 B 原子层,图上也示出了 Al 立方体之外的某些 B 原子.

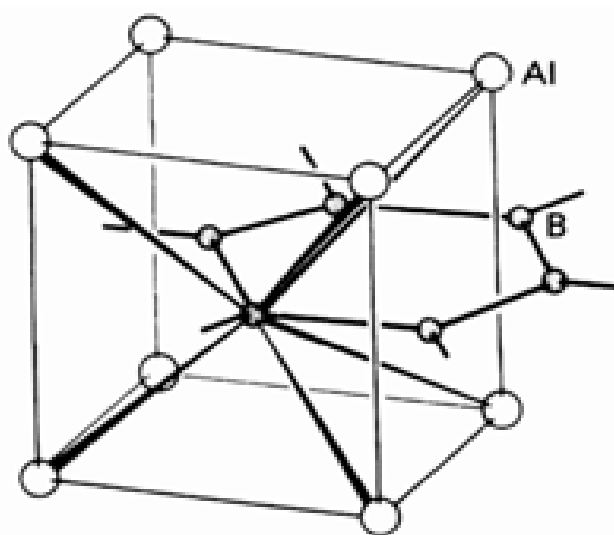
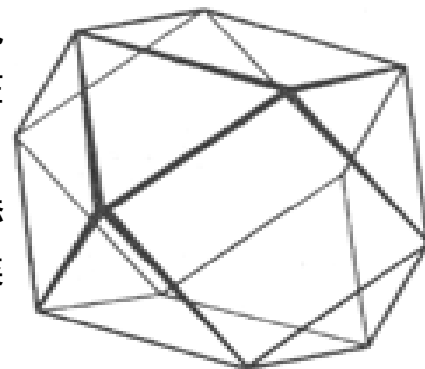


图 11.9 CaB_6 的结构. B_6 八面体与相邻几个 B_6 基团的顶点通过化学键相连. CaB_6 晶体为类似于 CsCl 的立方晶系,以 B_6 八面体为中心周围排布 8 个 Ca.

富硼硼化物(如 MB_6 和 MB_{12} , 式中 M 代表电正性金属)的结构甚至更有趣, 其中的硼原子笼相互连接形成复杂的网状结构. MB_6 (M 代表 Na、K、Ca、Ba、Sr、Eu 和 Yb) 中的 B_6 八面体通过其顶点相互连接形成立方骨架(图 11.9). 虽然这些 B_6 簇骨架所带的电荷对不同阳离子而言分别为 -1、-2 和 -3, 但仍不难看出这些连接在一起的八面体阴离子与闭合式 $[\text{B}_6\text{H}_6]^{2-}$ 阴离子之间的相似性. MB_{12} 中的网状骨架是由相互连接的立方八面体(13)而不是由人们比较熟悉的 20 面体形成的, 某些较重的电正性金属(特别是 f 区金属)形成这类化合物.



13

11.3.2 含更多硼原子的硼烷和硼氢阴离子的成键作用和结构

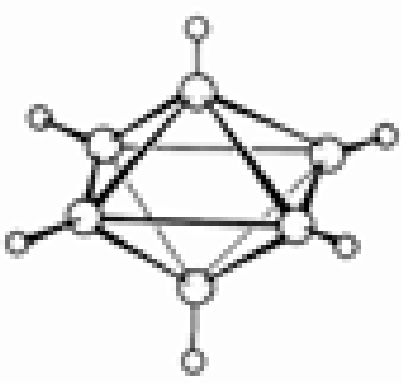
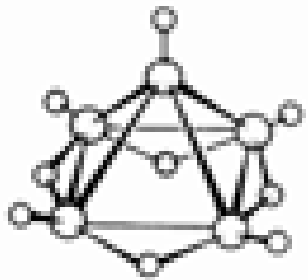
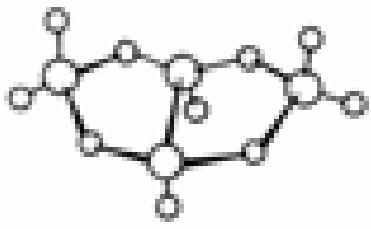
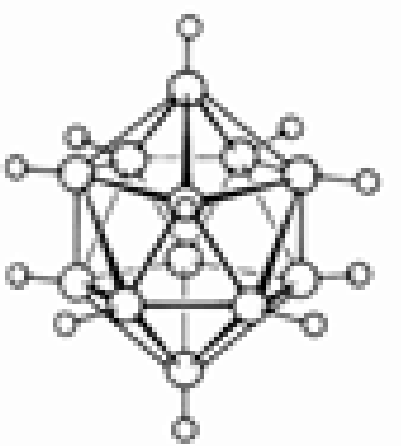
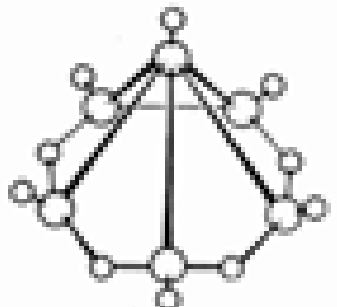
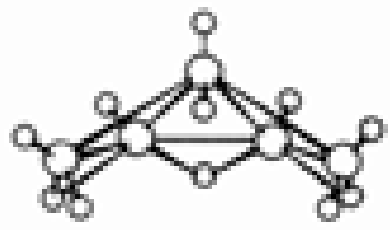
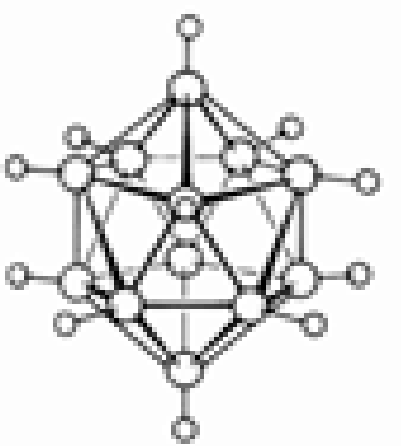
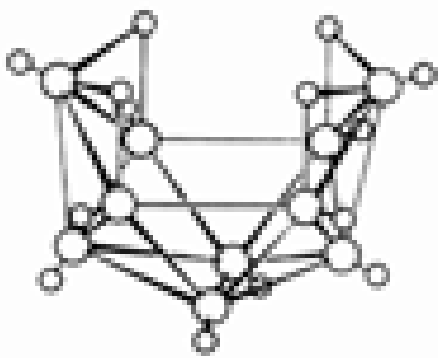
节 9.9 介绍 B_2H_6 的合成与化学性质时就提到含更多硼原子的氢化物. 本节介绍类笼型硼氢化物的结构和性质, 其中包括通式为 B_nH_{n+4} 和 B_nH_{n+6} 的 Alfred Stock 系列化合物以及新近发现的 $[\text{B}_n\text{H}_n]^{2-}$ 闭合多面体. 硼的氢化物具有鸟巢形、蝴蝶形等多种形状, 其中一些示于表 11.4. 它们不能用简单的 Lewis 结构作描述, 从这种意义上讲硼的所有氢化物都是缺电子化合物.

早在牛津大学读本科期间, Christopher Longuet-Higgins 就在一篇有创见性的论文中提出了 $3c-2e$ 键的概念, 这一概念成为硼氢化物现代成键概念的基础. 后来他又提出了用于处理硼多面体的完全离域的分子轨道法, 并预言 20 面体 $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ 离子为稳定物种. 这一预言为后来的事实所证实. 美国化学家 William Lipscomb 和他的学生们用 X 射线单晶衍射测定了多种硼氢化物的结构, 发展了这类复杂化合物的多中心成键概念.

讨论硼的簇化物时最好使用完全离域的分子轨道概念, 但有些情况下使用二硼烷本身那种 $3c-2e$ 键(14)概念也颇有成效. 这些复杂硼烷中的 $3c-2e$ 键既可能是 B—H—B 桥键, 也可能是

处在等边三角形顶点的三个 B 原子通过 sp^3 杂化轨道在三角形中心重叠而形成的键 (15). 为了使结构图更清晰, 下面介绍的结构中通常不再标出这种 3c - 2e 键.

表 11.4 某些硼烷和硼氢阴离子的结构

闭合式- $B_nH_n^{2-}$	巢式- B_nH_{n+4}	巢式- B_nH_{n+6}
		
$[B_4H_4]^{2-} O_h$	B_3H_9 五硼烷 (9) C_{3v}	B_4H_{10} 四硼烷 (10) C_{2v}
		
$[B_6H_6]^{2-} O_h$	B_6H_{10} 六硼烷 (10) C_h	B_5H_{11} 五硼烷 (11) C_h
		
$[B_{12}H_{12}]^{2-} I_h$	$B_{10}H_{14}$ 十硼烷 (14) C_{2v}	

电子数目(按规定的规则计数)、化学式和分子形状之间的相互关系是由英国化学家 Kenneth Wade 于 1970 年确立。Wade 规则适用于所谓的 多面体, 使用这个名称是因为这类多面体是

Wade 本人在标题为“ The Key to cluster shapes ”的一篇文章中对他提出的规则作了十分清晰的说明, 参见 K. Wade, Chem. Brit., 11, 177(1975).

由三角面包围而成的. Wade 规则既可用于由硼烷和硼氢化物阴离子的化学式判断其分子形状, 也可用于含非硼原子的物质如碳硼烷和 p 区其他元素的簇化合物. 后面这一用途是基于 Wade 规则本身也可用提供给骨架的电子数来表示. 这里着重讨论硼的化合物, 只要知道化学式就能判断其形状. 不过为了便于讨论其他簇化物, 我们也将介绍如何计算骨架电子数.

可将 B—H 基团看作构成硼烷和硼氢化物阴离子 多面体的单元(16). B—H 键中的电子不列入计数范围, 除此之外的其余电子均列入骨架电子(不论这些电子从表观上看是否用于维系骨架). 这里所谓的“骨架”是指以 B—H 基为单元的簇化合物的构架. 如果 B 原子上连有两个 H 原子, 只能将两个 B—H 键中的一个算入 BH 单元(用这种奇特的计数方法算得的骨架电子数是与性质相关的一种参数). 例如 B_5H_{11} 分子中带有两个末端 H 原子的 B 原子只能将一个 B—H 键算作 BH 单元, 另一对电子则算入骨架电子. 一个 BH 基提供两个骨架电子(B 原子最外层电子数为 3, H 原子电子数为 1, 共 4 个电子, 其中两个用于形成 B—H 键).

例题 11.3 计算骨架电子数

题目 计算 B_4H_{10} (表 11.5) 分子中的骨架电子数.

答案 4 个 BH 单元提供 8 个(2×4), 不包括在 BH 单元之内的 6 个 H 原子提供 6 个, 共计 14 个. 7 对电子的分布见(17): 两对用于未算入 BH 单元的两个末端 B—H 键; 4 对用于形成 4 个 B—H—B 桥; 一对用于形成分子中部的 B—B 键.

自测题 11.3 计算 B_5H_{11} 分子的骨架电子数.

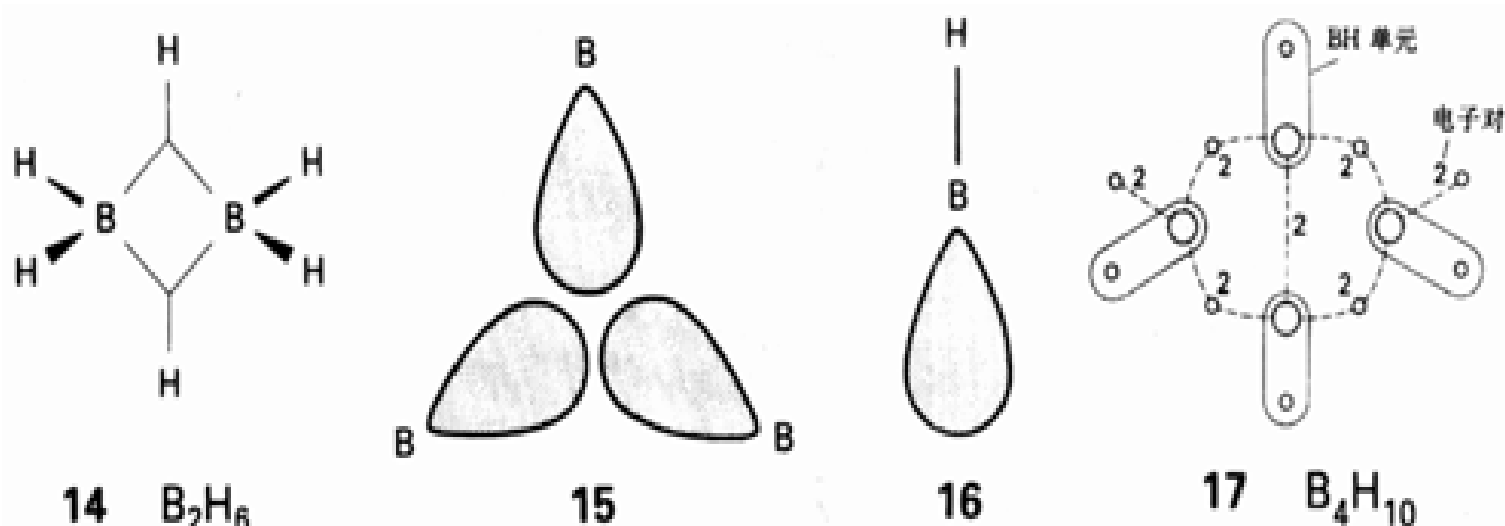


表 11.5 硼的氢化物的分类和电子计数

结构类型	化学式 [*]	骨架电子对	实 例
封闭式	$[B_nH_n]^{2-}$	$n + 1$	$[B_5H_5]^{2-}$ 至 $[B_{12}H_{12}]^{2-}$
巢式	B_nH_{n+4}	$n + 2$	B_2H_6 , B_5H_9 , B_6H_{10}
蛛式	B_nH_{n+6}	$n + 3$	B_4H_{10} , B_5H_{11}
网式 ^{**}	B_nH_{n+8}	$n + 4$	尚无 [#]

* 有些情况下可以除去质子, 例如巢式 B_5H_9 除去质子后的对应物种为 $[B_5H_8]^-$.

** 希腊文为“net”.

存在某些衍生物.

根据 Wade 规则 (表 11.5), 通式为 $[B_n H_n]^{2-}$ 的物种具有闭式 (Closso, 希腊文原意为“笼”) 结构. 这种结构含有 $(n+1)$ 对骨架电子, B 原子处于闭合多面体的各顶角位置, 多面体中不存在 B—H—B 键. 已经合成出 $n = 5 \sim 12$ 的阴离子 (例如三角双锥 $[B_5 H_5]^{2-}$ 离子, 八面体 $[B_6 H_6]^{2-}$ 离子和 20 面体 $[B_{12} H_{12}]^{2-}$ 离子), 这类闭式阴离子和与之对应的碳硼烷 (见下) 通常对热较稳定, 反应活性也不高.

通式为 $B_n H_{n+4}$ 的硼烷具有巢式 (Nido, 拉丁文原意为“鸟巢”) 结构. 这种结构含有 $(n+2)$ 对骨架电子, 例如表 11.4 中的 $B_5 H_9$. 巢式结构可看作缺少一个顶点的闭式结构, 但除了 B—B 键外还可能具有 B—H—B 桥键. 巢式硼烷的热稳定性通常居于闭式硼烷与蛛式硼烷之间.

通式为 $B_n H_{n+6}$ 的硼烷具有蛛式 (Arachno, 希腊文原意为“蜘蛛”) 结构, 这种结构含有 $(n+3)$ 对骨架电子, 例如表 11.4 中的 $B_5 H_{11}$. 蛛式结构可看作缺少两个顶点的闭式结构, 但也可能具有 B—H—B 桥键. 这类结构由看上去好像凌乱的蜘蛛网而得名. $B_5 H_{11}$ 和大多数其他蛛式硼烷在室温对热不稳定, 反应活性也较高.

例题 11.4 学会使用 Wade 规则

题目 从化学式和电子计数结果推断 $[B_5 H_5]^{2-}$ 的结构.

答案 $[B_5 H_5]^{2-}$ 的组成属于 $[B_n H_n]^{2-}$ 型. 如课文所述, 具有这种通式的硼烷以闭式结构为特征. 也可根据骨架电子对的数目作推断: 假定每个硼原子形成一个 B—H 键, 这样的 BH 单元共 5 个; 考虑到它们提供的 5 对电子和两个负电荷, 骨架电子对的总数应为 $5 + 1 = 6$ (或 $n + 1$). 这正是闭式簇化物的特征. 这种闭合多面体只能是 5 个顶点的多面体, 因而无疑为三角双锥体.

自测题 11.4 $B_5 H_9$ 分子中有多少对骨架电子? 绘出其结构并指出结构类型.

人们发现从闭式硼烷中分别取掉一个和两个 BH 单元 (即分别取掉闭合多面体的一个和两个顶点——译注) 然后加上适当数目的电子和 H 原子 (以弥补每个被取掉的 BH 单元所带走的一对骨架电子和取掉负电荷所带走的电子——译注) 可以得到骨架电子数相等的巢式和蛛式簇化物. 如图 11.10, 图中所有结构都有 14 个骨架电子, 但结构随每个 B 原子骨架电子数增大变得越来越开放. 图 11.11 中给出了更多具有这种关系的实例. 这种非常有用的关系为推断分子形状提供了一种方法, 但需特别提醒这种关系并不表示几种结构之间的化学转化方式.

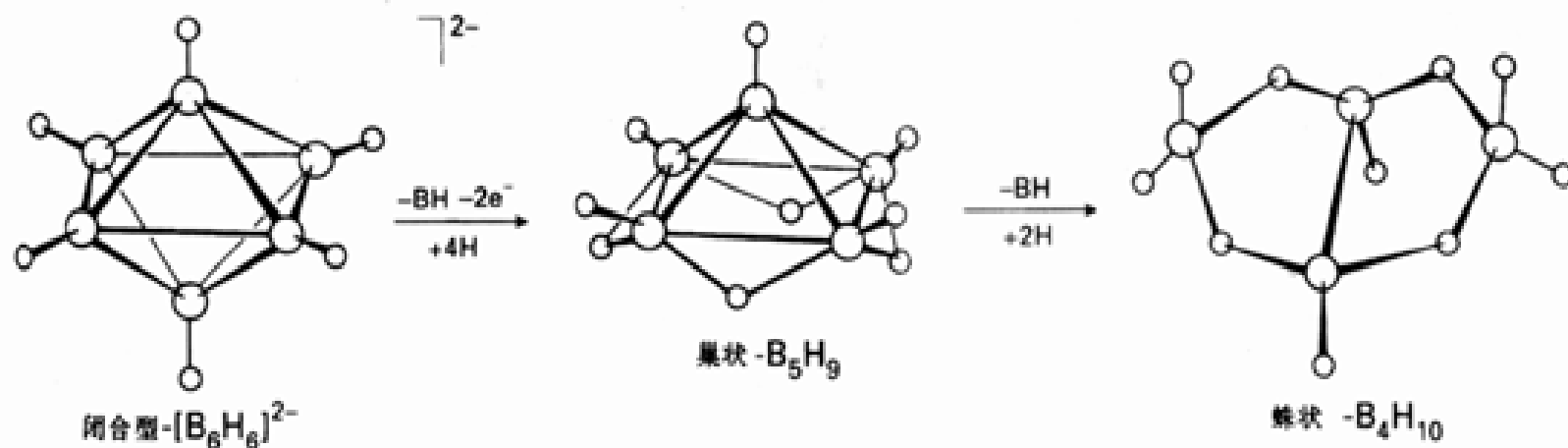


图 11.10 B_6 闭合八面体结构、 B_5 巢式结构和 B_4 蛛式结构之间的关系

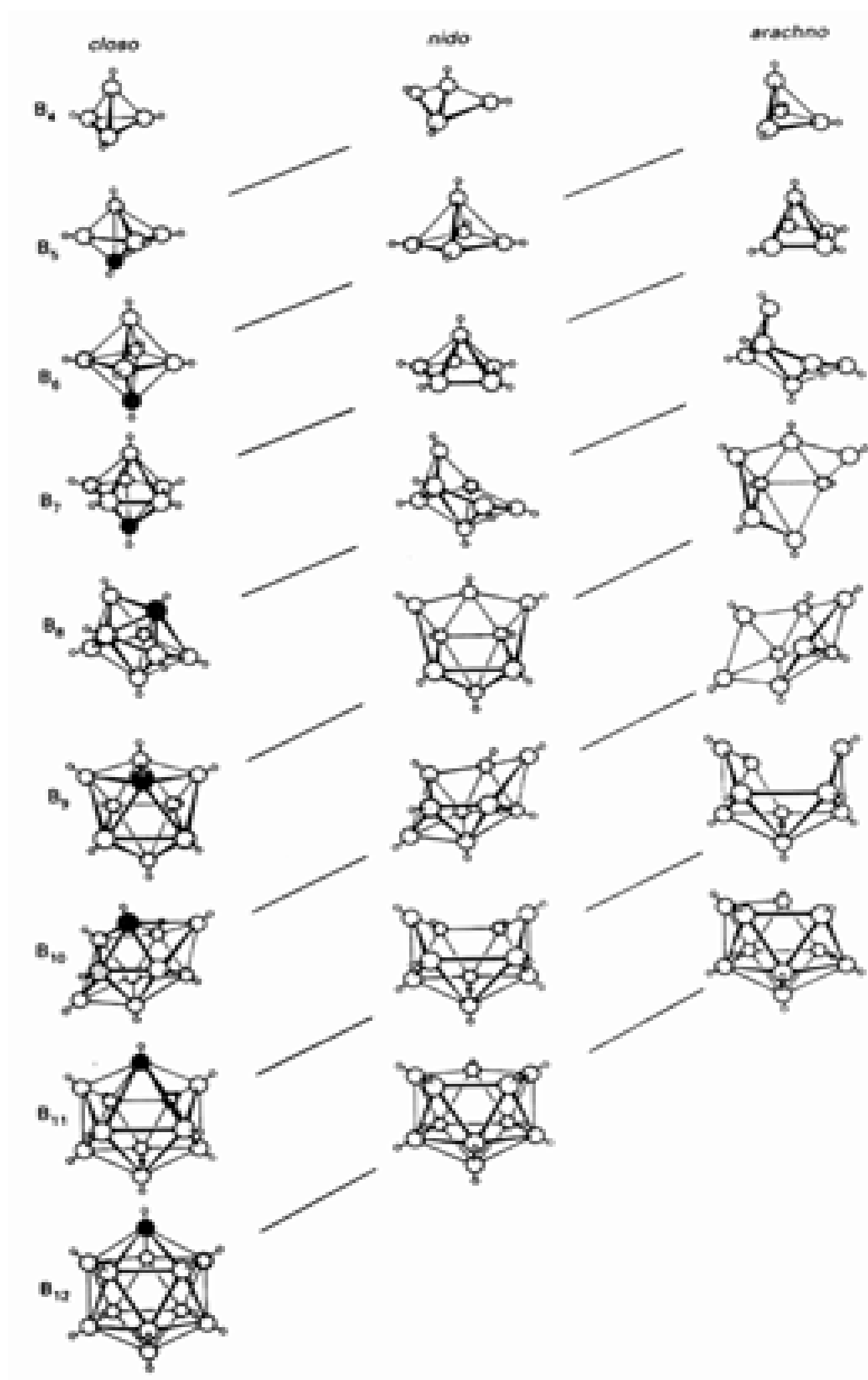


图 11.11 闭合式、巢式、蛛式硼烷(以及杂原子硼烷)结构之间的关系. 骨架电子数相同的物种用对角线相连, 图中省略了电荷和 B—H 键之外的其他氢原子. 实心球表示最先离去的原子, 阴影表示第二步离去的原子. 引自: R. W. Rudolph, *Acc. Chem. Res.*, 9, 446(1976).

Wade 规则的有效性得到分子轨道理论计算结果的支持, 本节以 $(n+1)$ 规则的推论方式为例作说明. 具体说明的是, $[\text{B}_6\text{H}_6]^{2-}$ 这个低能量物种是否具有 Wade 规则所预言的那种闭合八面体构型.

一个 B—H 键使用了 B 原子的一个电子和一条轨道, B 原子的其余 3 条轨道和两个电子用于骨架成键. 3 条轨道中的一条为指向骨架内部的 sp 杂化轨道 (16, 叫作径向轨道), 另两条则是 B 原子的 p 轨道, 即垂直于径向轨道的切向轨道 (18). 附录 4 表列了 B_6H_6 八面体簇中这 18 条轨道形成的 18 种对称匹配线性组合的形状, 图 11.12 给出具有净成键作用的那些组合方式.

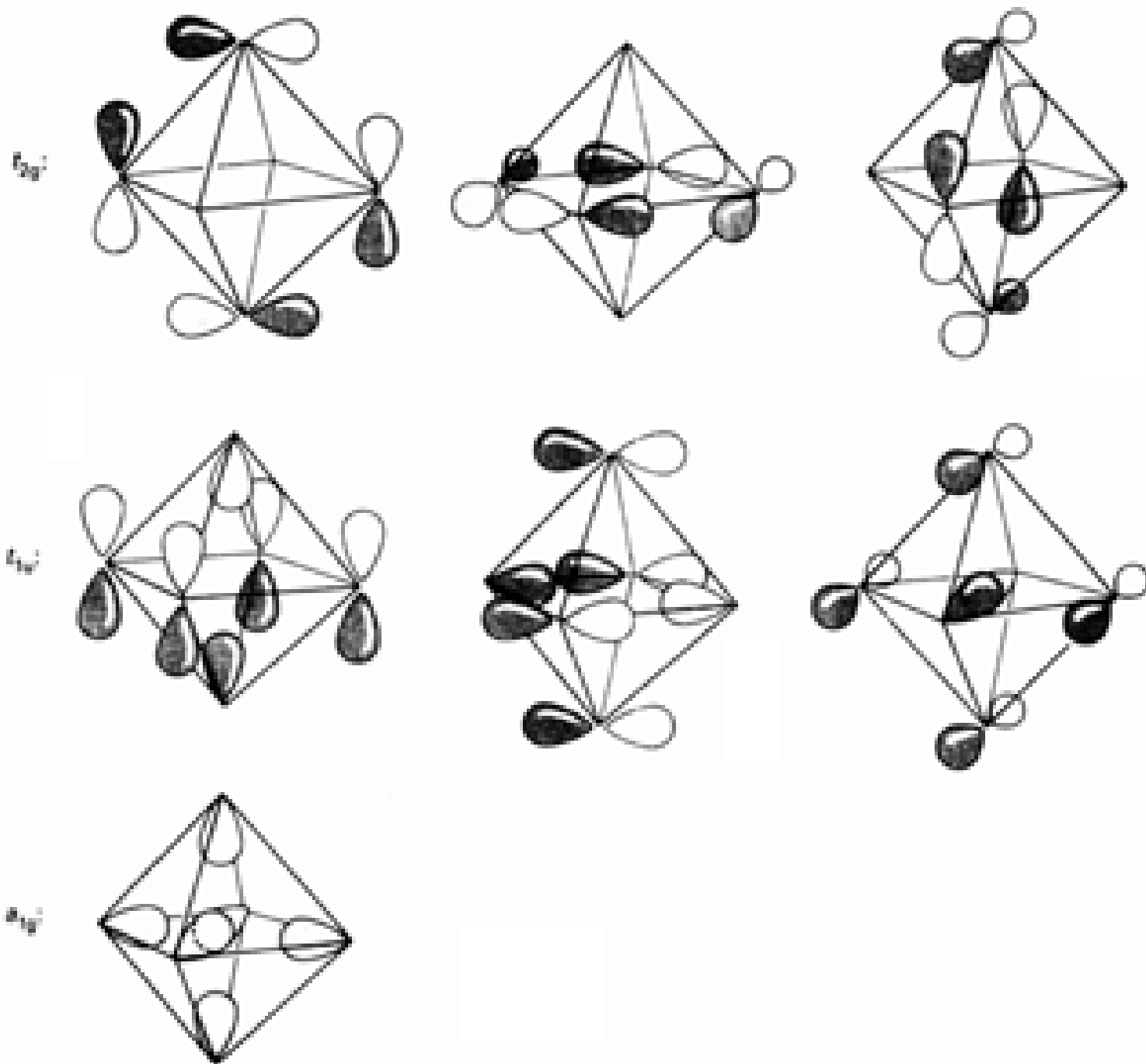
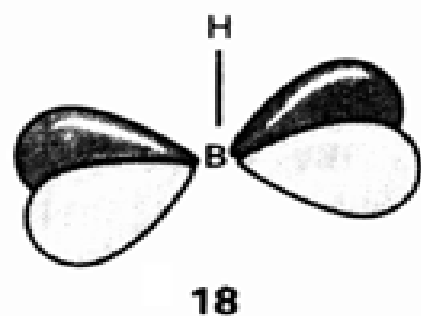


图 11.12 $[\text{B}_6\text{H}_6]^{2-}$ 的径向和切向骨架成键分子轨道
(相对能量为 $a_{1g} < t_{1u} < t_{2g}$)

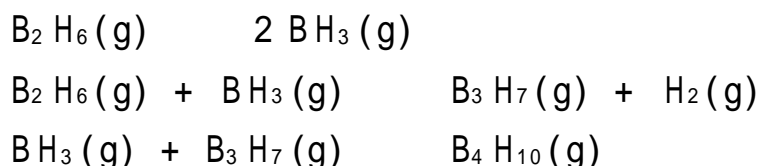
能量最低的轨道是由 6 条径向轨道同相组合而成的 a_{1g} 对称轨道, 计算表明紧邻其上的能量较高的轨道为 t_{1u} 轨道, 每条 t_{1u} 轨道均由 4 条切向和两条径向轨道组合而成. 处于 3 条 t_{1u} 简并轨道上方的是 3 条 t_{2g} 轨道, 这样一来共计有 7 条成键轨道. 离域于整个骨架的 7 条净成键轨

道与主要具有反键性质的其余 11 条轨道之间以较大的能隙相分开(图 11.13).

骨架电子共 7 对:6 个 B 原子各提供一对, - 2 价电荷算一对.7 对电子填满 7 条成键骨架轨道从而得到稳定结构(与 $n+1$ 规则相符合).注意:由于缺少两个电子而无法填满 t_{2g} 轨道,尚未制备成功的电中性八面体 B_6H_6 分子可能不稳定.

11.3.3 含更多硼原子的硼烷和硼氢阴离子的合成

如 Alfred Stock 发现并由其后许多化学家所实践的那样,气体 B_2H_6 的控制热解能够合成许多含更多硼原子的硼烷(包括 B_4H_{10} , B_5H_9 , $B_{10}H_{14}$)和硼氢阴离子化合物.为之建议的机理中关键步骤是 B_2H_6 离解,接着发生 BH_3 与硼烷分子片之间的缩合.例如二硼烷热解得到四硼烷(10)的机理似乎是:

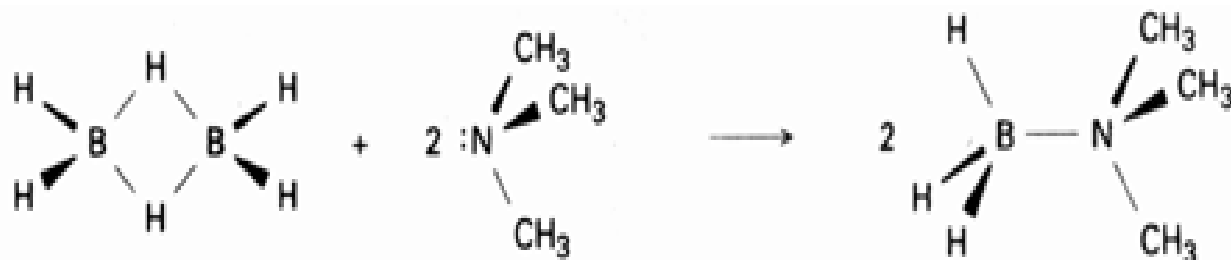


合成 B_4H_{10} 的难度在于该化合物对热极不稳定,这与蛛式化合物的不稳定性相符合.为了提高产率可将热反应器中得到的产物冷至某些物体的低温表面上.对热稳定较高的蛛式化合物而言无需这种冷却操作即可得到较高的产率,因而 B_5H_9 和 $B_{10}H_{14}$ 容易用热解法制备.近些年来这种方法已让位于其他方法(见下述第 3 种反应).

11.3.4 硼烷和硼氢阴离子的反应特征

硼簇化物的特征反应包括 Lewis 裂解反应、脱质子反应、簇扩大反应和质子被亲电试剂取代的反应.

1. Lewis 碱裂解反应在节 9.9 介绍二硼烷时已经述及,例如:



对 B_4H_{10} 而言,某些 B—B 键可能断裂从而形成簇碎片:

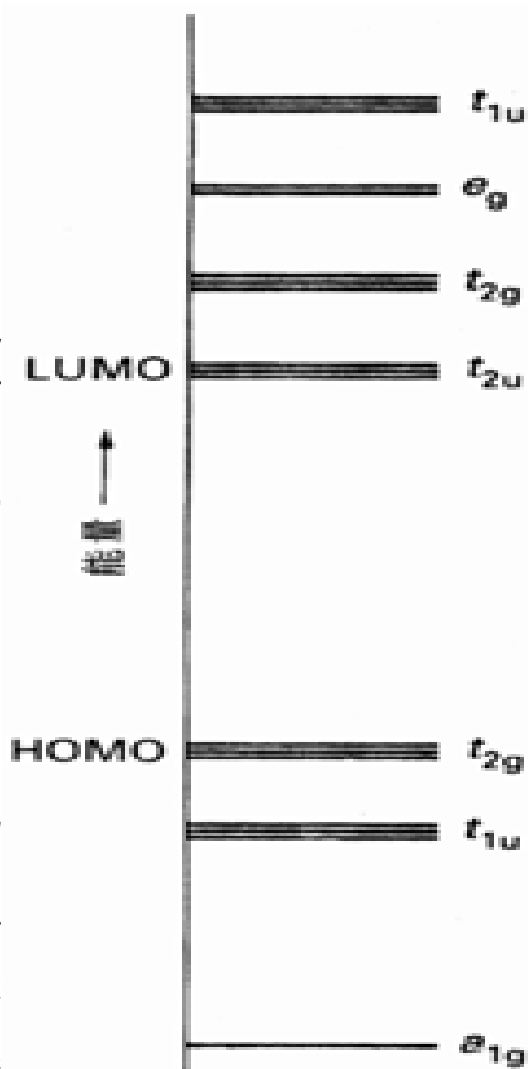
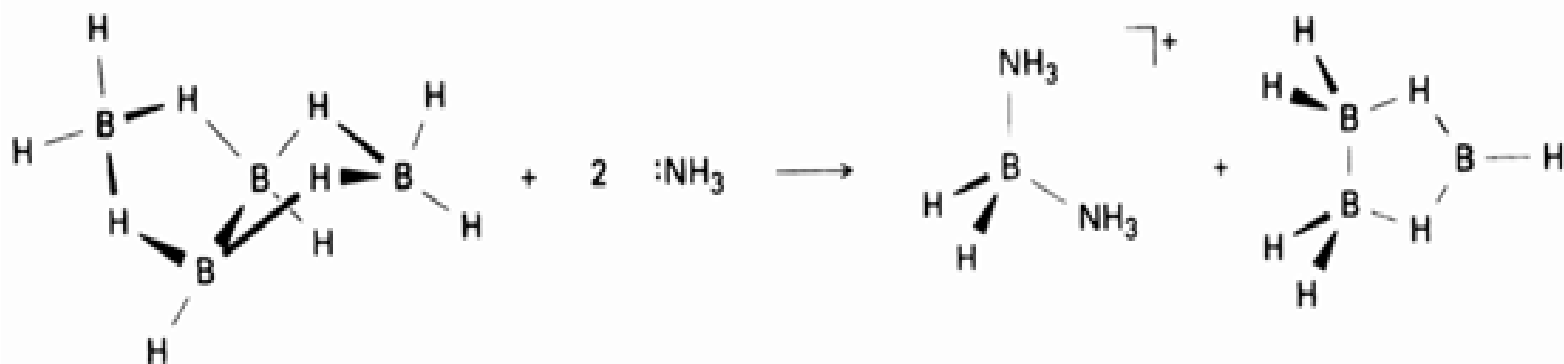
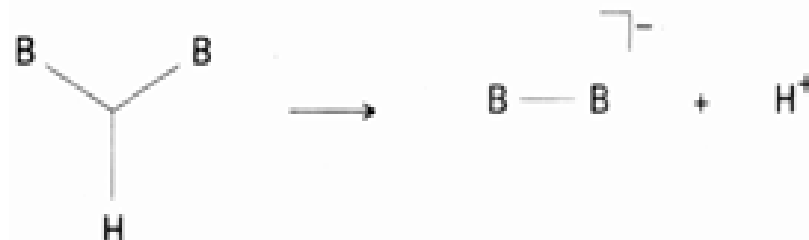


图 11.13 $[B_6H_6]^{2-}$ 的 B 原子骨架分子轨道能级示意图(成键轨道的形成参见图 11.12)

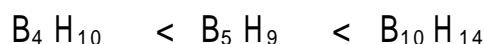
2. 脱质子反应 较大的硼烷 $B_{10}H_{14}$ 不发生断裂而发生如下反应:



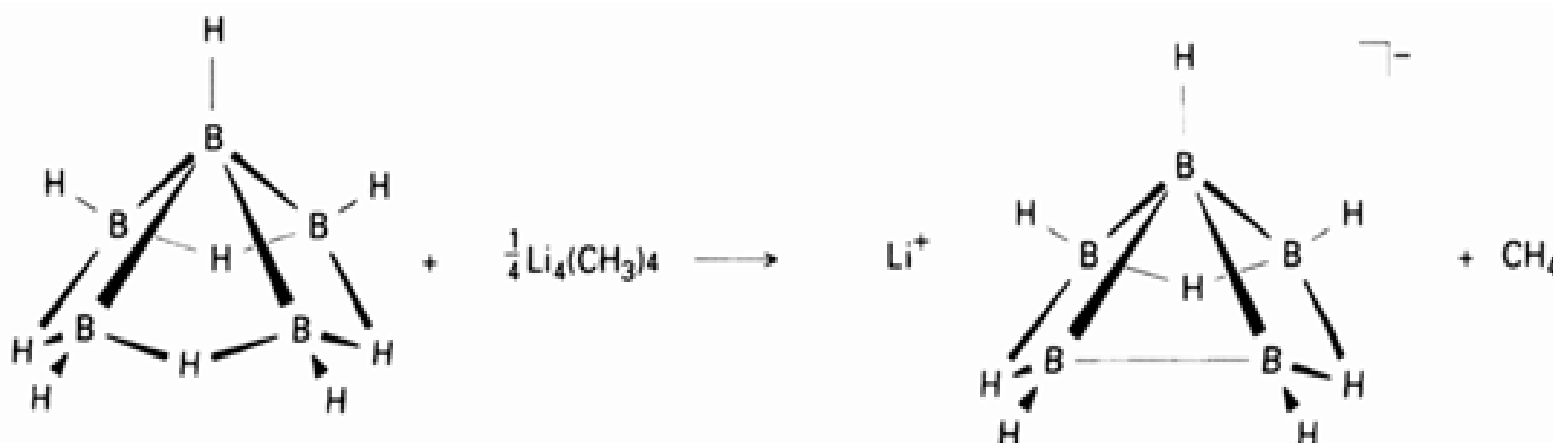
产物阴离子的结构表明 $3c - 2e$ BHB 上脱去了质子, 留下的 B 簇化物中电子计数无变化. B—H—B $3e - 2e$ 键脱去质子产生 $2c - 2e$ B—B 键的过程中成键作用没有明显破坏:



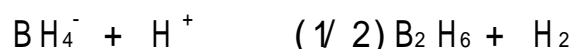
硼氢化物的 Brønsted 酸性大体随分子体积增大而增强:



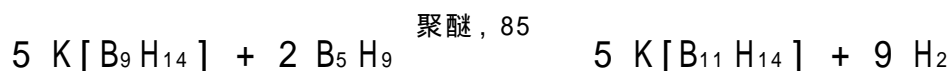
这种变化趋势与大体积簇化物中较大的电荷离域程度有关, 大体相同的解释也适用于苯酚和甲醇(前者酸性较大). 同样, 弱碱三甲基胺可使十硼烷脱质子(见上), 但使 B_5H_9 脱去质子则需使用更强的碱(甲基锂):



较小的硼氢化物阴离子具有碱性特征, $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ 离子能存在于强酸溶液中(事实上甚至可从溶液中结晶出水合氢离子的盐 $(H_3O)_2B_{10}H_{10}$), 而 BH_4^- 则容易给出 H^- 离子:



3. 簇扩大反应 硼烷与硼氢阴离子之间发生的这类反应(又叫簇构筑反应)为合成更高的簇离子提供了一种方便的方法:



类似的反应也可用于构筑其他硼氢离子簇(如 $[B_{10}H_{10}]^{2-}$). 这类反应已用于合成一系列多核硼氢化物. ^{11}B —NMR 光谱(图 11.14)揭示 $[B_{11}H_{14}]^-$ 中的硼骨架由缺顶点的 20 面体组成.

4. H^+ 的亲电取代反应提供了一条制备烷基取代物种和卤代物种的方法. 像 Friedel-Crafts 反应那样, H 的亲电取代需要 Lewis 酸(如氯化铝)催化. 取代通常发生在硼簇化物的封闭部位:

KB_9H_{14} 是由 KH 和 B_5H_9 制得的. 调节 B_5H_9 与 KH 的比例即可通过 KH 的“Single pot reaction”得到目的产物.“pot”是接在化学高真空线上的反应瓶. 详情参见: N. S. Hosmane, J. R. Wermer, Z. Hong, T. D. Getman, and S. G. Shore, Inorg. Chem., 26, 3638(1987).

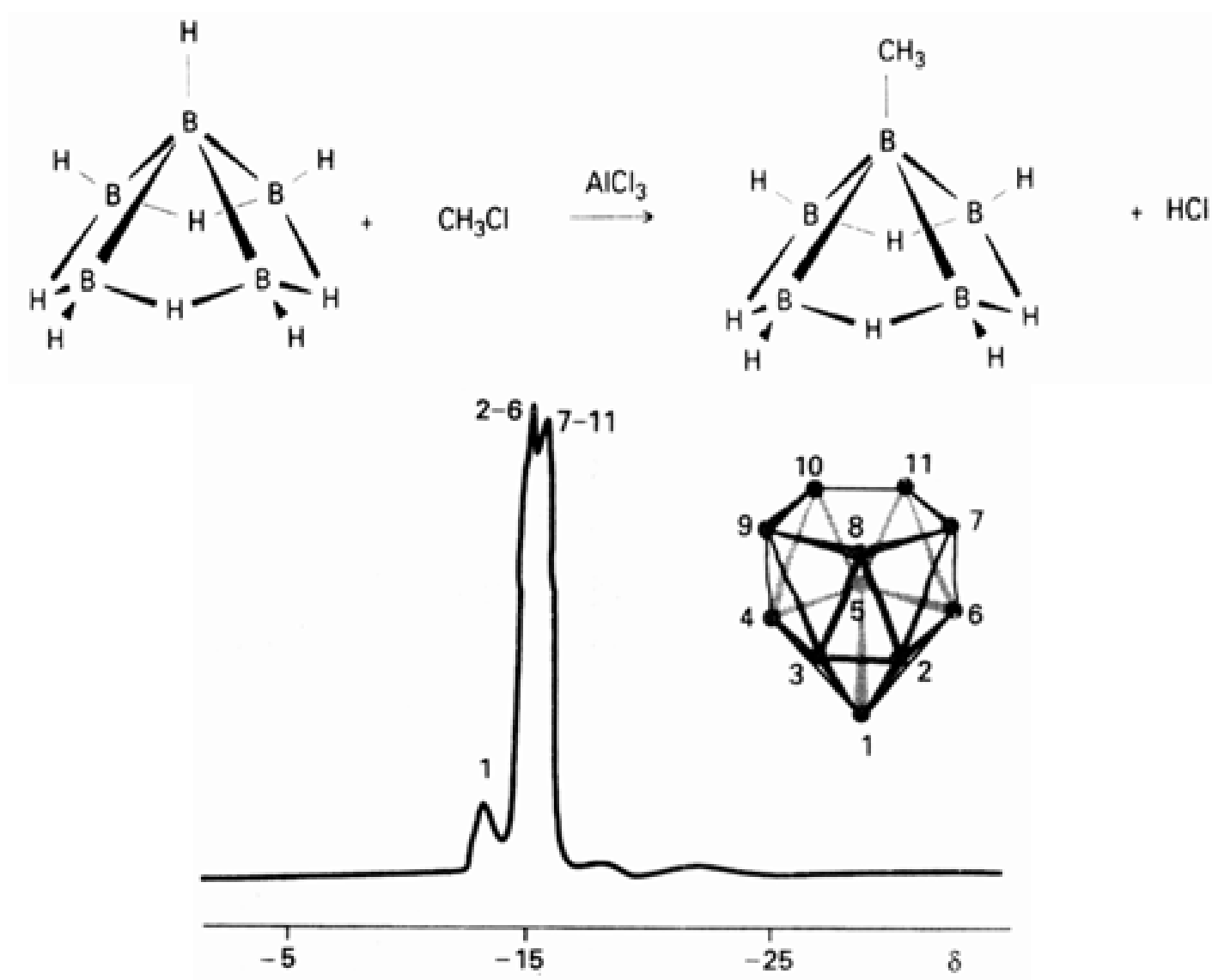


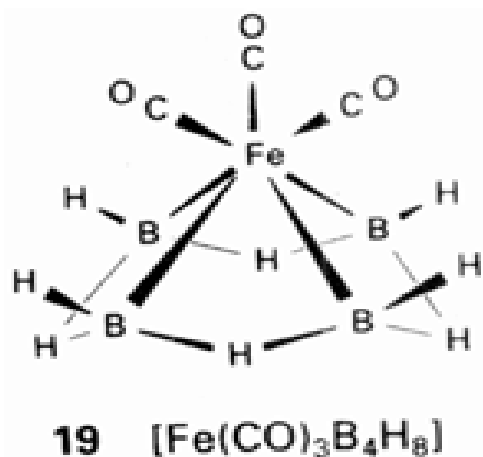
图 1.14 $[B_{11}H_{14}]^-$ 质子去偶合的 ^{11}B -NMR 谱. 1 5 5 的峰比表示巢式结构 (截顶 20 面体结构). 引自: N. S. Hosmane, J. R. Wermer, Z. Hong, T. D. Getman, and S. G. Shore, *Inorg. Chem.*, 26, 3638(1987).

11.3.5 金属硼烷

人们表征了许多金属硼烷或含金属的硼的簇化物. 有些情况下金属通过氢桥接于硼氢化物离子上, 但更常见的则是含直接的金属 - 硼键的物种. 图 11.15 给出主族金属硼烷的一个实例, 这个骨架为 20 面体的化合物可通过 $Na_2[B_{11}H_{13}]$ 中的质子氢与三甲基铝之间的反应制备:



B_5H_9 与 $Fe(CO)_5$ 一起加热得到含金属的五硼烷类似物 (19).



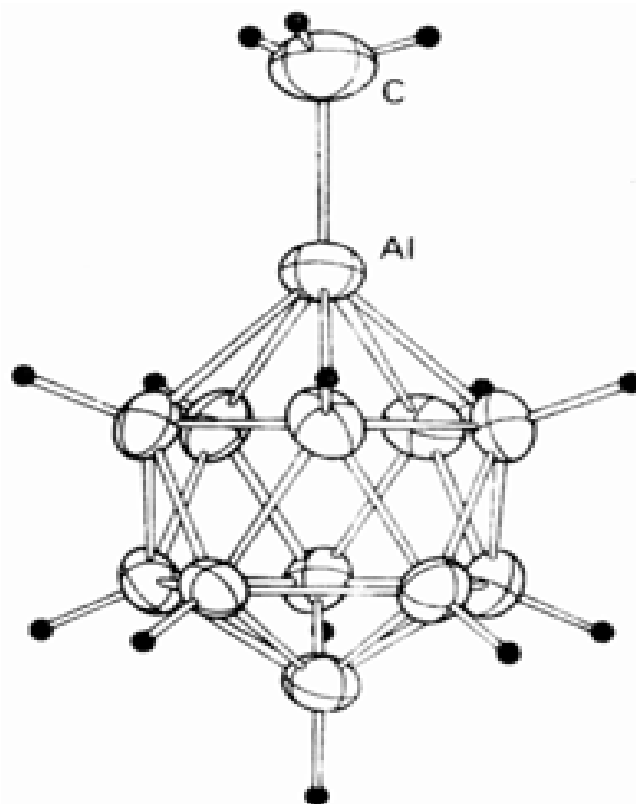


图 11.15 闭合式 - $[B_{11}H_{11}AlCH_3]^{2-}$ 的结构

例题 11.5 给出硼簇化物反应产物的结构

题目 将 $B_{10}H_{14}$ 与 $LiBH_4$ 在聚醚 $CH_3OC_2H_4OCH_3$ 中回流, 试给出反应产物的结构.

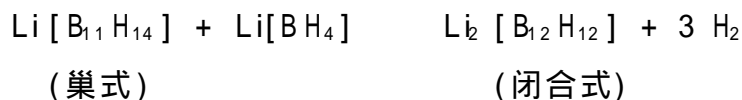
答案 硼簇化物反应产物的判断比较困难.这是因为往往存在多种可能的产物,而实际产物往往又依赖于反应条件.本题中给出的酸性硼烷在比较强烈的条件下与碱性阴离子 BH_4^- 起反应,因而放出 H_2 是可能的:



这组产物表明 BH_3 的电中性配合物可能进而与 $B_{10}H_{13}^-$ 缩合产生更大的硼氢化物阴离子，实际上正是这种结果：



实验还表明 LiBH_4 过量时继续发生簇扩大反应生成非常稳定的 20 面体阴离子 $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$:

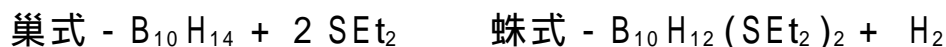


自测题 11.5 试判断 $\text{Li}[\text{B}_{10}\text{H}_{13}]$ 与 $\text{Al}_2(\text{CH}_3)_6$ 反应的产物.

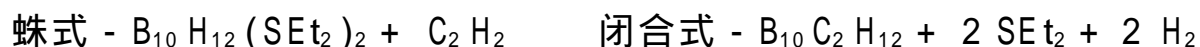
11.3.6 碳硼烷

碳硼烷是簇骨架中既含有 B 原子又含有 C 原子并与多面体硼氢化物密切相关的一大类簇化物. 在此我们将会看到 Wade 电子计数规则的普遍适用性(因为 BH^- 与 CH 互为等电子体和等叶瓣物种, 20) 以及多面体硼氢化物与碳硼烷之间的相互关系. 例如, 存在一个与 $[\text{B}_6\text{H}_6]^{2-}$ (21) 对应的碳硼烷 $\text{B}_4\text{C}_2\text{H}_6$ (22).

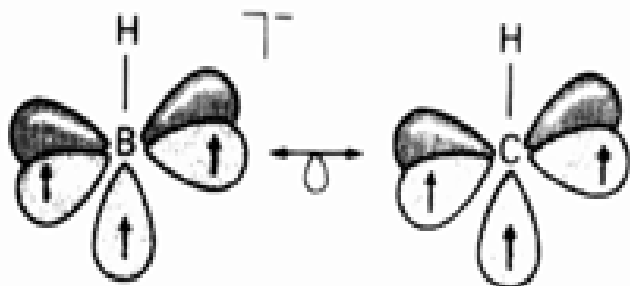
让我们从下面的一个具体反应开始了解碳硼烷这一内容丰富并十分有趣的领域.由十硼烷(14)制备闭合式 $1,2 - B_{10}C_2H_{12}$ (23) 的第一步反应涉及硫醚从十硼烷分子中置换出一个 H_2 分子:



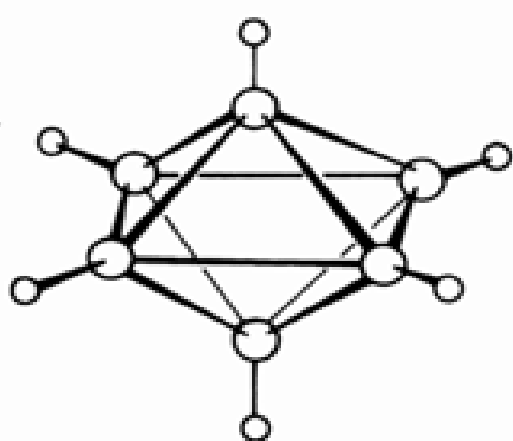
巢式 - $B_{10}H_{14}$ 分子失去一个二电子分子 H_2 并得到两个电子给予体 SEt_2 . 由于净得两个电子而得到蛛式产物, 该产物可通过下述反应转化为闭合式物种:



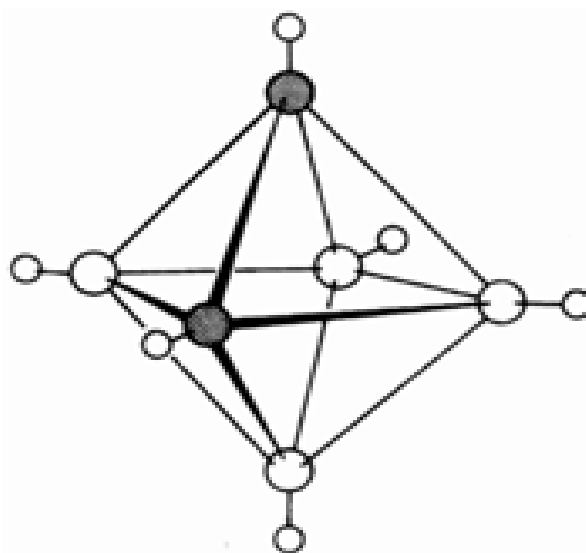
这一反应的电子计数方法如下: 蛛式起始物获得四电子的 C_2H_2 , 但却失去了两个 SEt_2 和两个 H_2 分子中的 8 个电子即净失 4 个电子. 闭合式产物中两个 C 原子处于相邻位置表明他们来自乙炔分子. 该闭合式产物在空气中稳定而且加热也不分解. 惰性气氛中加热至 500 时异构化为 1,7 - $B_{10}C_2H_{12}$ (24), 后者在 700 又异构化为 1,12 - 异构体 (25).



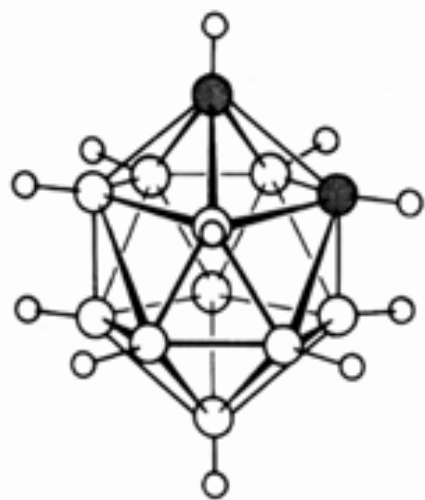
20



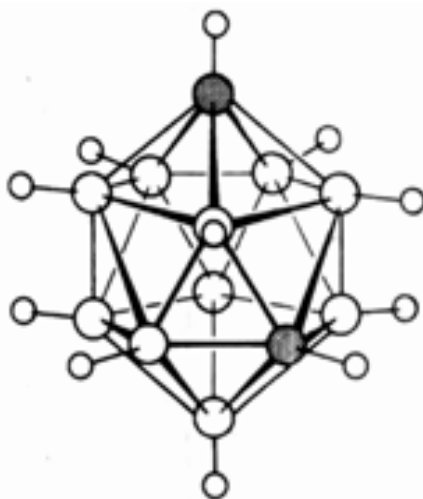
21 闭合式- $[B_6H_6]^{2-}$



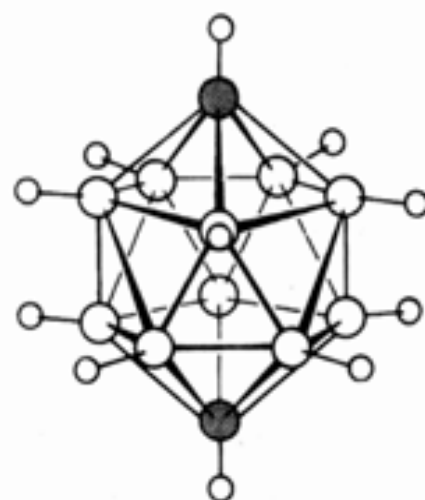
22 闭合式-1,2- $B_4C_2H_6$



23 闭合式-1,2- $B_{10}C_2H_{12}$



24 闭合式-1,7- $B_{10}C_2H_{12}$



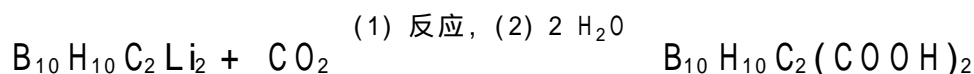
25 闭合式-1,12- $B_{10}C_2H_{12}$

闭合式 - $B_{10}C_2H_{12}$ 簇中与 C 原子相接的 H 原子带有弱酸性, 与丁基锂发生如下反应:



各种二锂代碳硼烷是良好的亲核试剂, 而且能发生有机锂试剂的许多特征反应(节 10.6).

这类化合物因此而用于合成多种碳硼烷的衍生物, 例如与 CO_2 反应生成二羧酸碳硼烷:



同样, 与 I_2 和 NOCl 反应分别生成二碘碳硼烷和 $\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{C}_2(\text{NO})_2$.

1,2 - $\text{B}_{10}\text{C}_2\text{H}_{12}$ 虽然很稳定, 但遇强碱仍可部分发生碎裂接着再与 NaH 发生脱质子反应生成巢式 - $[\text{B}_9\text{C}_2\text{H}_{11}]^{2-}$:



这类反应的重要性在于巢式 - $[\text{B}_9\text{C}_2\text{H}_{11}]^{2-}$ (图 11.16a) 是个极好的配位体. 作为配位体时它酷似金属有机化学中广泛使用的、与之等叶瓣的环戊二烯基阴离子配位体 $[\text{C}_5\text{H}_5]^-$ (图 11.16b):

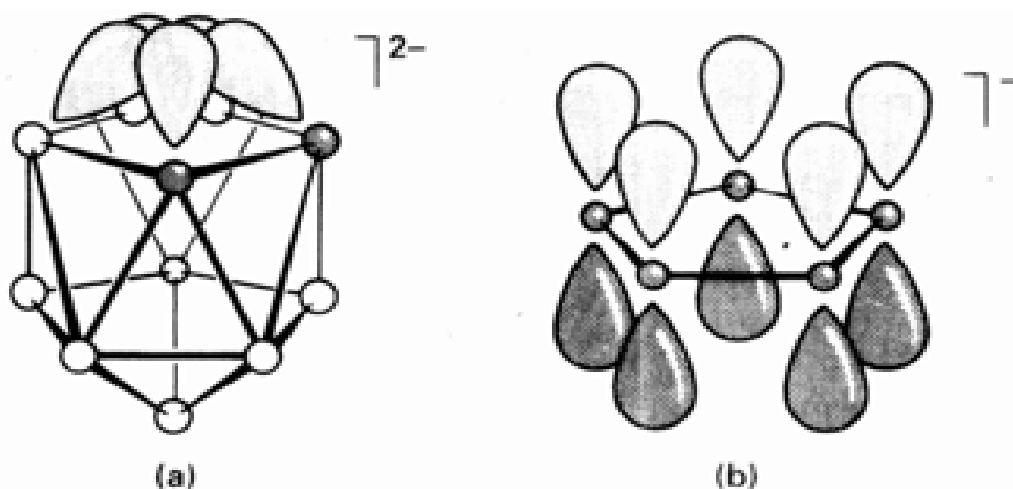
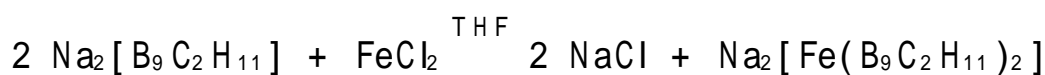


图 11.16 $[\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}]^{2-}$ (a) 和 $[\text{C}_5\text{H}_5]^-$ (b) 之间的等叶瓣关系. 为清晰起见, 图上未绘出 H 原子.

尽管我们并不打算详细讨论这类合成, 但的确通过这种方法合成了许多配位于 d 区金属的碳硼烷化合物. 一个重要的特征是容易形成含碳硼烷配体的多层夹心式化合物(26, 27), 而且高负电荷配位体 $[\text{B}_3\text{C}_2\text{H}_5]^{4-}$ 形成堆积式夹心化合物的趋势较之低负电荷配体(如 C_5H_5^-) 大得多.

例题 11.6 设计碳硼烷衍生物的合成路线

题目 以十硼烷(14)和你选择的其他试剂为起始物, 写出合成 1,2 - $\text{B}_{10}\text{C}_2\text{H}_{10}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$ 的化学反应式.

答案 不难使用二锂衍生物 $\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{C}_2\text{Li}_2$ 在 1,2 - 闭式 - $\text{B}_{10}\text{C}_2\text{H}_{12}$ 的 C 原子上接上取代基. 先由十硼烷制备 1,2 - $\text{B}_{10}\text{C}_2\text{H}_{12}$:



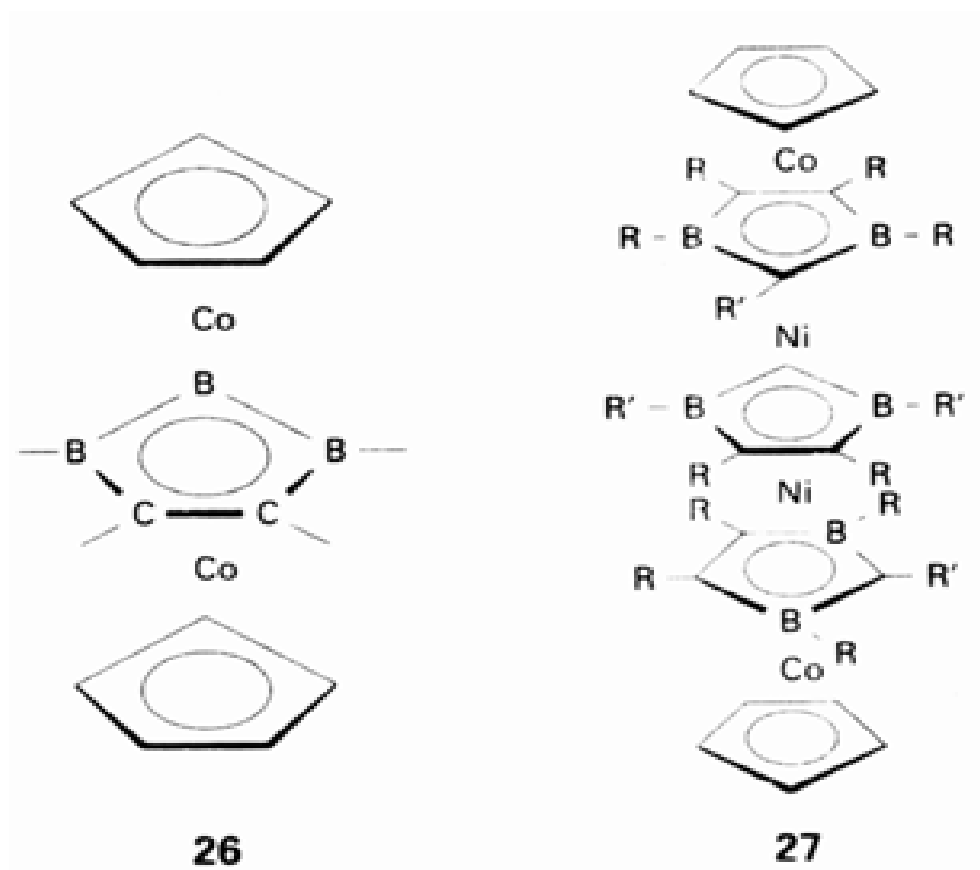
接着进行锂代反应:



得到的亲核碳硼烷与 $\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$ 发生亲核取代反应得目的产物：



自测题 11.6 试以 1,2 - $\text{B}_{10}\text{C}_2\text{H}_{12}$ 和你选择的其他试剂为起始物，设计出 1,7 - $\text{B}_{10}\text{C}_2\text{H}_{10}(\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl})_2$ 的合成路线。



碳 族

包括第 10、第 16 章的金属有机化合物和第 17 章的催化作用在内的许多章节从不同的角度讨论碳，本节着重介绍碳及其同族元素的“无机”化学。

除铅之外的本族其余元素至少都有一种固相具有金刚石结构。具有金刚石结构的锡（灰锡）在室温不稳定，比较稳定的一种相叫白锡。白锡中一个原子周围有另外 6 个锡原子形成强烈畸变的八面体，这种畸变容易使人联想到它在周期表中的近邻元素镓和铟结构中的不对称环境。价带顶部与导带底部之间的带隙（节 2.9）由金刚石（通常认为是绝缘体）至灰锡（低于相变温度即显示金属性）逐渐下降（表 11.6）。

表 11.6 25 时第 14/ 族元素和某些第 ~ 族化合物的带隙

材 料	E_g/eV	材 料	E_g/eV
C(金刚石)	5.47	BN	7.5(近似值)
SiC	3.00	BP	2.0
Si	1.12	GaN	3.36
Ge	0.66	GaP	2.26
Sn	0	GaAs	1.42
		InAs	0.36

引自：S. A. Schwarz, Kirk - Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 20, 601. Wiley - Interscience, New York(1982)。

11.4 存在和提取

纯碳在自然界以金刚石和石墨两种形式存在.此外还有许多不纯的形式例如煤热解而得的焦炭和碳氢化合物不完全燃烧而得的灯黑等.焦炭和灯黑中的碳以多晶形式存在,某些形式将在节 11.5 详细作介绍.

电弧炉中用碳高温还原硅石(SiO_2)的方法提取元素硅(节 7.1),这是生产半导体纯硅的第一步.锗在自然界的丰度很低而且通常不形成单独矿物,主要从锌矿加工过程中回收.锡的生产方法是在电弧炉中以焦炭还原锡石(SnO_2).铅从硫化物矿提取:先将其转化为氧化物然后在鼓风炉中用碳还原.

11.5 碳的同素异形体

除在有机化学中的特殊地位外碳也形成许多无机化合物和金属有机化合物(第 10 和第 16 章).首先讨论元素形式的碳,其中以金刚石、石墨和富勒烯最重要.

11.5.1 金刚石和石墨

最常见的这两种晶形碳性质截然不同.金刚石是有效的绝缘体,而石墨则是电的良导体;已知物质中以金刚石硬度最大因而用作磨料,而滑腻的石墨(不纯,部分被氧化)则用作润滑剂;耐久性、高透明度和高折光率使金刚石成为最有价值的宝石之一,而质软、略带金属光泽的石墨则既不耐久又不具外观吸引力.性质上的这些差异产生于两种晶体的不同结构和成键方式.

金刚石中的每个 C 原子与其周围处于正四面体顶角的 4 个 C 原子形成键长等于 1.54\AA 的单键,从而得到强键合的共价型三维晶体(图 11.17).石墨(图 11.18)则具有层状结构,层内每个 C 原子与最近的 3 个 C 原子相距 1.42\AA .相邻 C 原子之间的键产生于 sp^2 杂化轨道重叠,余下的垂直于平面 p 轨道相互重叠形成面内离域键.面与面之间较大的距离(3.35\AA)表明作用力比较弱.尽管并不完全恰当,人们有时仍将这种作用力叫作范德华力并将面与面之间的区域叫范德华间隙(van der Waals gap).面与面之间容易劈裂导致了石墨的润滑性;由于晶体内部

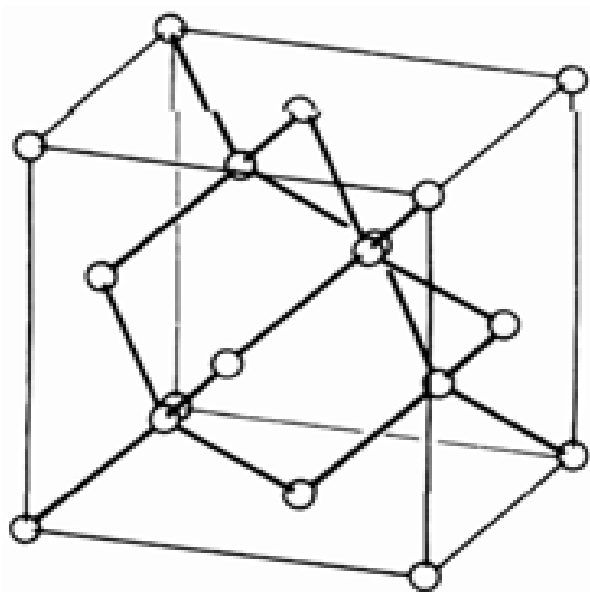


图 11.17 立方金刚石结构

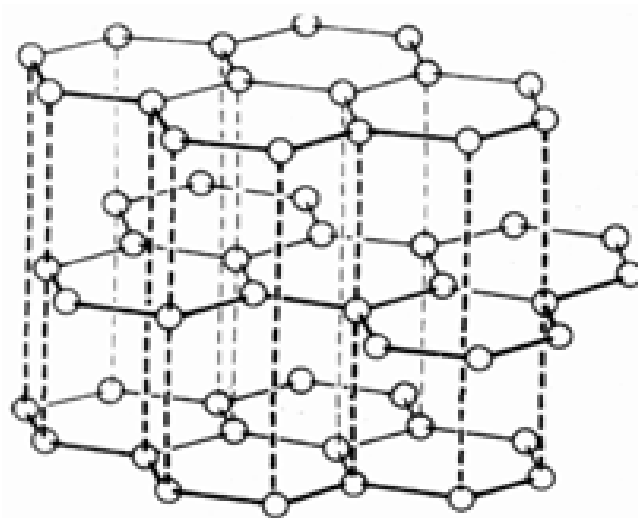


图 11.18 石墨结构.如垂直虚线所标明的那样,隔层而不是邻层碳原子上下对准.

作用力的对称性,劈裂金刚石需要专门技术.

室温常压下金刚石可自发转变为石墨($G = -2.90 \text{ kJ mol}^{-1}$),但转变速率慢得几乎难以觉察.金刚石密度高于石墨,因而高压条件有利于形成金刚石.工业上利用高温、高压在 d 区金属催化条件下大量生产金刚石磨料.高温(1800)高压(70 kbar)下 d 区金属(例如 Ni)能溶解石墨,熔体中则析出溶解度较小的金刚石.合成宝石级金刚石也是可能的,但目前在经济上尚不合算.

金刚石的高压合成不但操作困难而且成本高,因而发展低压合成技术极具吸引力.事实上人们多年前就发现 C 原子能够沉积在加热的表面上形成混有石墨的金刚石微晶.C 原子由甲烷热解的方法产生,有人认为热解过程中同时产生的原子态氢对金刚石微晶的形成有重要作用:原子态氢与石墨反应生成碳氢化合物的反应速率比与金刚石反应生成碳氢化合物的反应速率大,从而使混杂的石墨被消除.金刚石的合成技术虽然尚待改进,但合成的金刚石薄膜已经找到实际用途.例如提高易磨损表面的硬度以制造电子器件.人们还利用爆炸产生的压力由石墨制得金刚石微晶.

石墨的导电性和许多化学性质与其结构中的共轭键密切相关.垂直于六角形平面的方向上电导很低(5 S cm^{-1} , 25)而且随温度上升而增大,这一事实意味着石墨在这个方向上是个半导体.平行于平面方向上的电导高得多($3 \times 10^4 \text{ S cm}^{-1}$, 25)而且随温度上升而下降,这意味着该方向为金属性导电.石墨导电的各向异性现象可用图 11.19 中的简单模型作解释,该模型假定流动电子处在各层的半满 带上.

价带与导带之间很小的分离能在化学上导致的一个结果是:对插入层间的原子或离子而言,石墨既可能是电子给予体也可能是电子接受体.K 原子将其价电子馈予带空轨道使石墨还原,产生的 K^+ 离子穿插在层与层之间.填入带中的电子是流动电子,使碱金属 - 石墨插入型

化合物显示高电导.化合物的化学计量关系依赖于钾的用量和反应条件.不同的化学计量关系具有不同结构,碱金属可按每隔一层碳原子或每隔两层碳原子等方式插入(图 11.20).

石墨与硫酸和硝酸的混合物一起加热形成所谓酸式硫酸石墨则是一个从 带除去电子的氧化过程.该反应从充满的 价带上除去电子, HSO_4^- 插于层与层之间形成近似化学式为 $(\text{C}_{24})^+ \text{SO}_3(\text{OH})^-$ 的反应产物.通过这种氧化插入反应移去满 带上的电子导致了反应产物的电导高于纯石墨.该过程与接受电子的掺杂剂制备 p 型硅的过程相类似(节 2.10).层状石墨化合物不过是一大类所谓插入化合物(节 18.7)中的一种.

11.5.2 碳的簇化物

J. C. Anderson and C. C. Hayman, Low - pressure metastable growth of diamond and "diamond like" phases, Science, 241, 913(1988); M. N. Geis and J. C. Angus, Thin diamond films, Scientific American, 267(4), 64(1992).

准确地说,石墨在该方向上是个半金属(节 2.9).

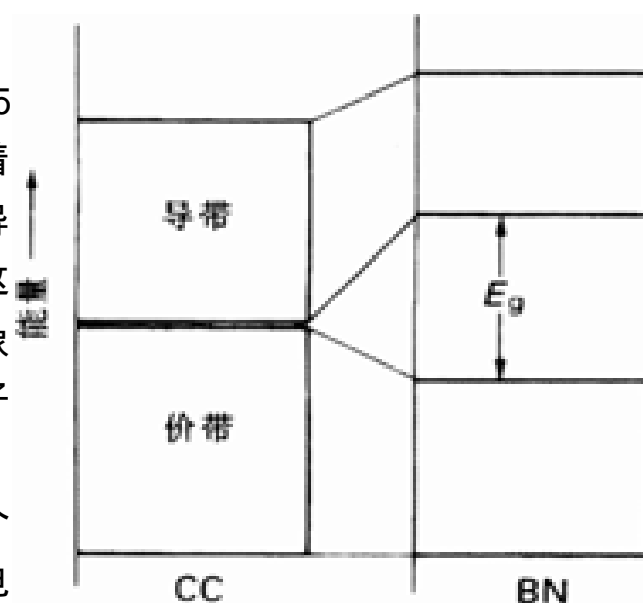


图 11.19 石墨和层状氮化硼的 价带和 导带示意

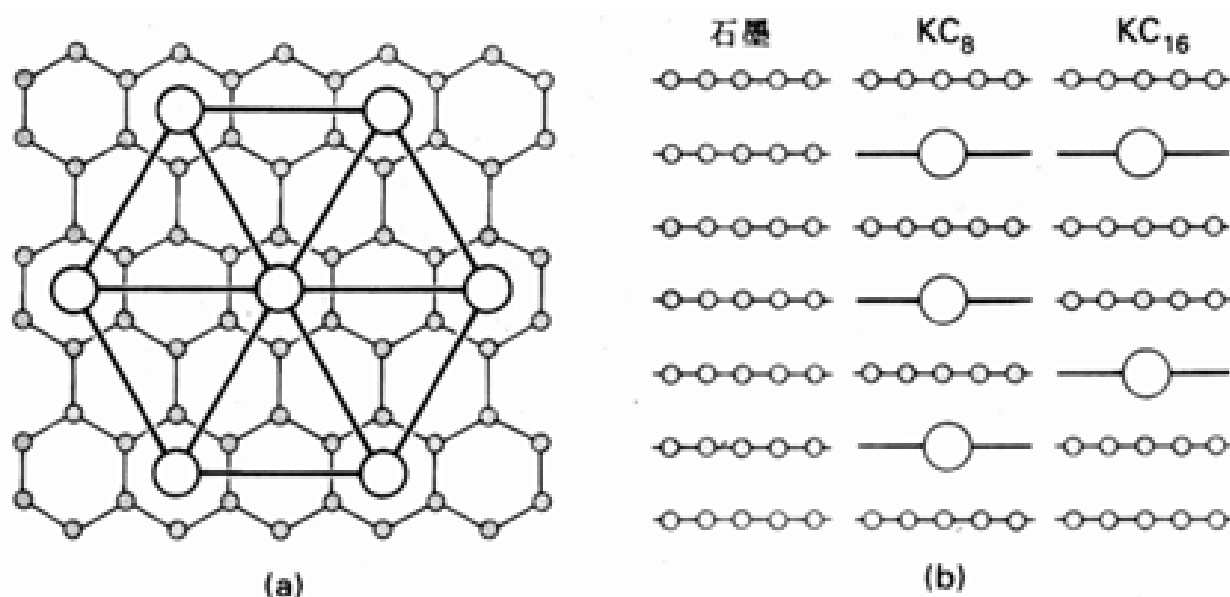


图 11.20 钾 - 石墨化合物. (a) 从垂直于石墨平面层的方向观察, (b) 从平行于石墨平面层的方向观察

尽管金属和非金属簇化物的发现都有数十年历史,但几年前发现足球状 C_{60} 簇的报导仍使科学界和大众新闻媒体兴奋不已.这种状况无疑与碳是一个普通元素的事实有关,人们本不指望这个普通元素还存在发现新结构的可能性.

两个碳电极在惰性气氛中电弧放电时形成的大量烟炱中混杂着一定量的 C_{60} 和含量相对少得多的 C_{70} 、 C_{76} 、 C_{84} 等其他富勒烯.这些富勒烯能溶于烃类溶剂并能从氧化铝柱上进行色谱分离. C_{60} 的结构已通过低温固态 X 射线晶体衍射和气相电子衍射法测定.它由五元和六元碳环组成,气相中分子的总对称性为 20 面体(图 11.21).

富勒烯分子容易发生电化学还原.这种过程归因于电子填入反键轨道,与萘的还原过程大体相同(节 10.6).同样,富勒烯也能与碱金属反应生成诸如组成为 K_3C_{60} 的固体化合物. K_3C_{60} 的结构涉及 C_{60} 簇的 fcc 排列, K^+ 离子则占据一个八面体部位和两个四面体部位(图 11.22).该化合物在 18 K 以下为超导体.

人们在 C_{60} 的大量合成方法建立之后的两年内发现了它的数十个反应,其中许多与烯烃的金属有机化学反应相类似(节 16.7). C_{60} 像乙烯配体那样在富电子铂配合物中以两个碳原子与金属键合(28),四氧化钨与 C_{60} 中 C_2 单元的结合也显示这类模式(29).人们还合成了具有管形结构的碳的新形式,许多介稳形式看来还可能继续被发现.

11.5.3 低结晶度的碳

低结晶度碳的形式很多,例如具有很大大工业用途的碳黑、活性炭和碳纤维.由于得不到适于进行 X 射线分析的单晶,它们的结构尚未完全确定.现有信息表明这些物质的结构与石墨类似,但结晶度和微粒形状不同.

有关 C_{60} 及其相关的一组文章发表在 Acc. Chem. Res., 25, 98 et seq (1992).

将这类碳簇化物叫作富勒烯是因为他们的形状相像于建筑学家 Buckminster Fuller 设计的圆屋顶建筑物.

S. Lu, Y. Lu, M. M. Kappes, and J. A. Ibers, Science, 254, 408(1991); K. Hedberg, L. Berg, D. S. Gethune, C. S. Brown, and D. R. Dorn, Science, 254, 410(1991).

关于这种被叫作“bucky tubes”的发现可参阅:S. Iijima, Nature, 354, 56(1991); S. Iijima, T. Ichihashi, and Y. Ando, Nature, 356, 776(1992).

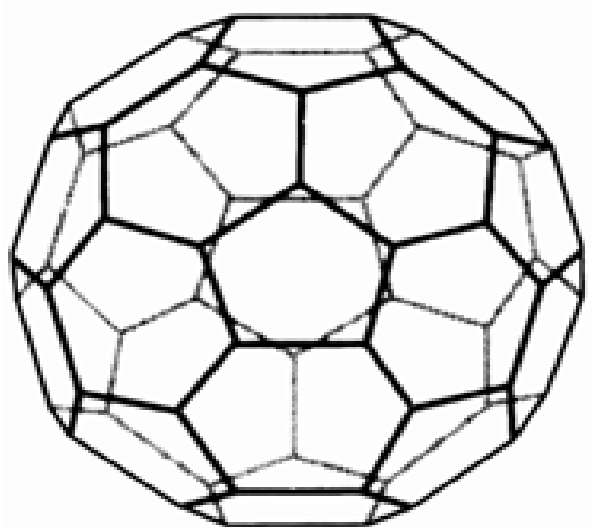


图 11.21 C_{60} 的结构. 每个五边形均被六边形包围, 而每个六边形则邻接着 3 个五边形和 3 个六边形.

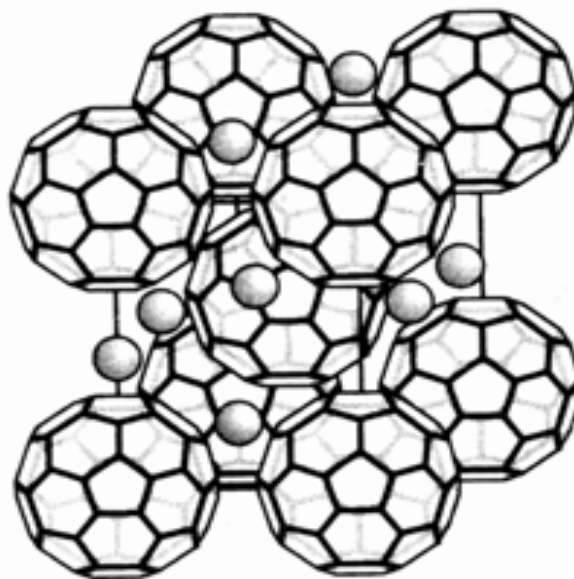
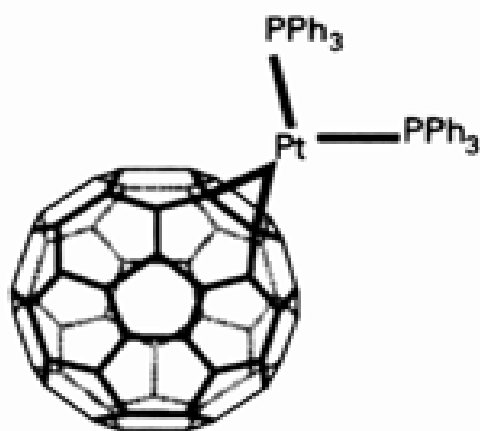
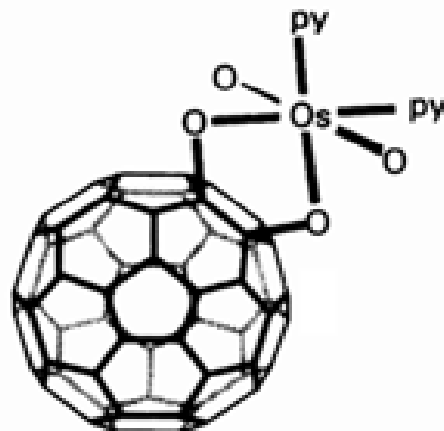


图 11.22 K_3C_{60} 的 fcc 结构. 这里只给出整个单元晶胞的一个碎片 (整个晶胞为 fcc).



28 $[Pt(PPh_3)_2(C_{60})]$



29 $[Os(O)_2(py)_2(OC_{60}O)]$

粒度极细的碳黑是在供氧不足的条件下燃烧碳氢化合物制备的(年产量超过 9×10^9 kg). 为碳黑建议的结构既涉及类似于石墨那种面内排列方式, 又涉及卷曲的多层球(图 11.23). 这种卷曲不免令人联想到富勒烯.

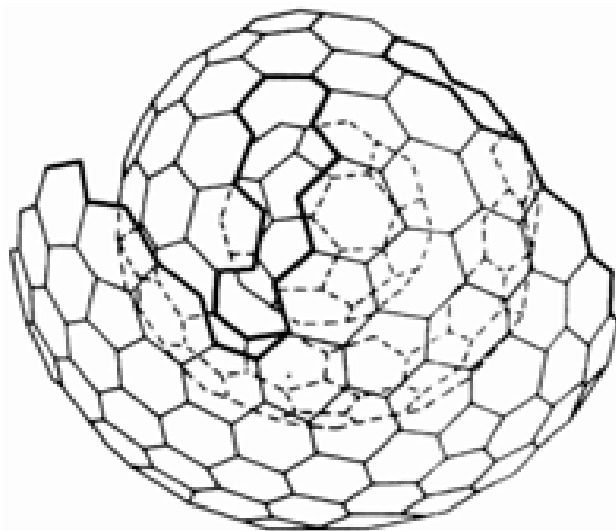
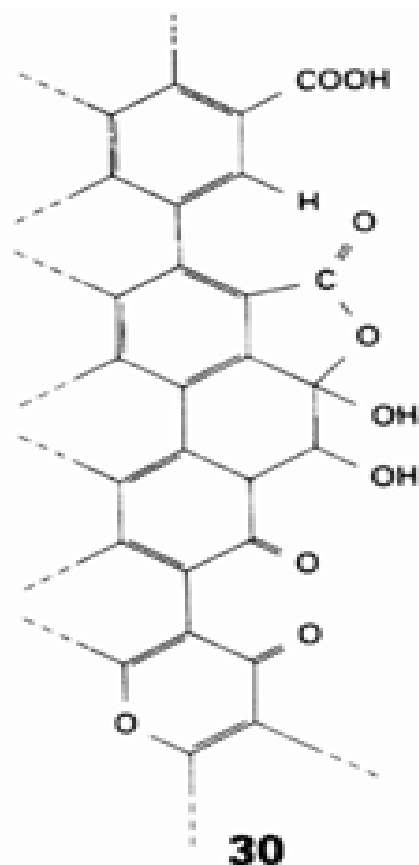


图 11.23 建议的烟炱结构(建议的另一种结构为类石墨结构)

碳黑主要用作印刷油墨的颜料和橡胶制品的填料,汽车轮胎中加入碳黑能大大改善橡胶的耐磨强度,也能减缓阳光下的老化过程.

有机物(如椰壳)的控制热解可用于制备活性碳.活性炭因粒度极小而具有很大的表面积(有些情况下超过 $1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$),这种性质使其成为许多种分子的高效吸附剂.例如吸附饮用水中的有机污染物、空气中的有害气体、反应混合物中的杂质等.有证据显示,六角形平面的某些部位上形成了氧化产物例如羧基和羟基(30),活性碳的表面活性在某种程度上可能与此有关.

沥青纤维或合成纤维的控制热解用于制备碳纤维,碳纤维用于制造诸如网球拍和飞机部件等多种高强度塑料制品.碳纤维的结构与石墨相似,区别在于前者层内具有与纤维轴相平行的带状结构.这种材料所显示的高抗拉强度与层内平面上碳原子间强烈的化学键合作用(与石墨相似)有关.



例题 11.7 比较金刚石与硼的成键作用

题目 元素硼中的 B 原子通常与另外 5 个 B 原子键合,而金刚石中的 C 原子只与另外 4 个 C 原子相键合.试解释这种差别.

答案 硼和碳都有 4 条成键轨道(1 条 s 轨道和 3 条 p 轨道).C 原子有 4 个价电子(每条轨道上 1 个),可利用所有价电子和所有成键轨道形成 $2c - 2e$ 键,因而配位数为 4.B 原子中少一个电子,利用所有 4 条轨道形成的 $3c - 2e$ 键.这些三中心键的形成能使另一个 B 原子进入成键距离之内.

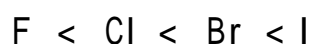
自测题 11.7 石墨与 (a) 钾、(b) 溴反应时电子结构如何变化?

11.6 碳与电负性元素形成的化合物

碳与电负性元素(如 O 和 F)形成许多重要化合物.例如形成的 CO_2 对植物生长至关重要,而碳与氟形成的化合物则广泛用于工业中.对合成化学家而言,碳与较重卤素和硫族元素形成的化合物都是合成其他化合物的重要起始物.

11.6.1 卤化物

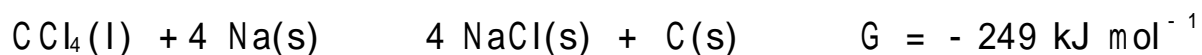
各种四卤化碳显示出性质的明显不同(表 11.7).例如 CF_4 极端稳定且具有高挥发性,而 Cl_4 则是对热不稳定的固体.这些四卤化物和类似的部分卤代烷烃用于制备许多衍生物.制备反应主要涉及一个或多个卤素原子的亲核取代,图 11.24 给出某些在无机化学家看来比较重要而有趣的反应.注意其中金属与碳之间的键形成反应,它们既涉及卤素离子的完全取代也涉及氧化加成.亲核取代的反应速率从氟至碘增大:



所有四卤化物对水解都显示热力学不稳定性:



但 C—F 键水解速率极慢,因而氟碳高聚物(如聚四氟乙烯,即特氟隆)和氟氯碳高聚物的抗水解能力极强.遇强还原剂(如碱金属)时卤代烃可作为氧化剂,例如四氯化碳与钠反应放出大量热:



CCl_4 和其他氯代烃发生的这类反应极其剧烈(爆炸), 切记不能用碱金属(如钠)进行干燥. 聚四氟乙烯与碱金属或强还原性金属有机化合物接触时在表面上也发生类似反应. 氟代烃(和其他含氟分子)显示许多有趣的性质, 例如高挥发性和强烈的吸电子能力(节 13.7).

表 11.7 四卤化碳的性质

	CF_4	CCl_4	CBr_4	CI_4
m. p./	- 187	- 23	90	171(分解)
b. p./	- 128	77	190	约 130(升华)
$G_f / \text{kJ mol}^{-1}$	- 879(g)	- 65.2(l)	+ 47.7(s)	> 0

羰基卤化物(表 11.8)是平面形分子和非常有用的化学中间体. 光氯 OCCl_2 是高毒性气体, 工业上通过氯气与 CO 之间的反应制备:

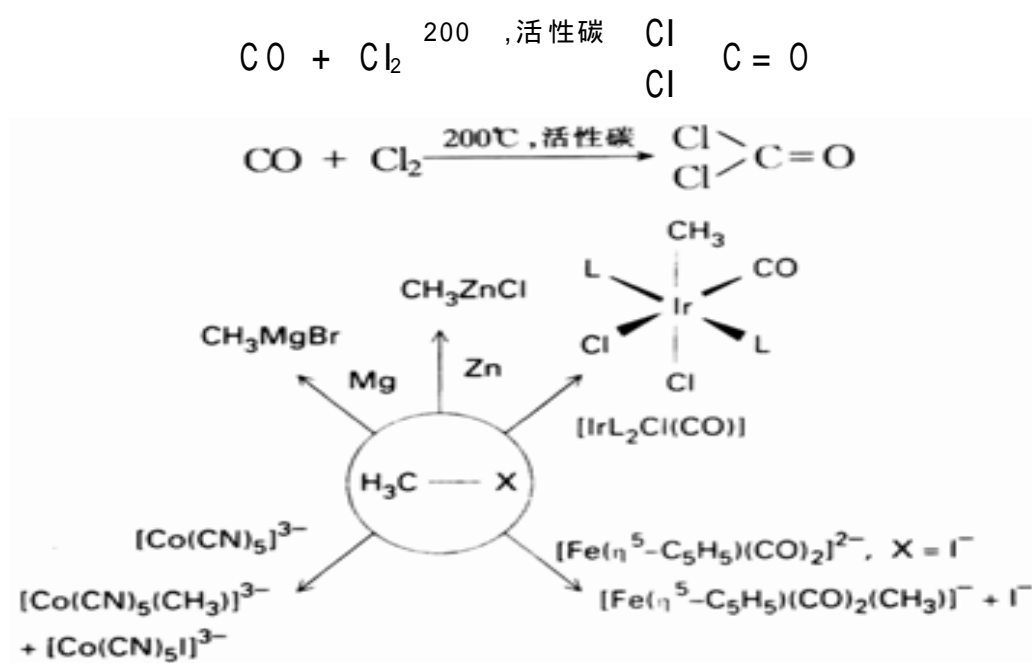


图 11.24 碳 - 卤素(X)键的某些特征反应

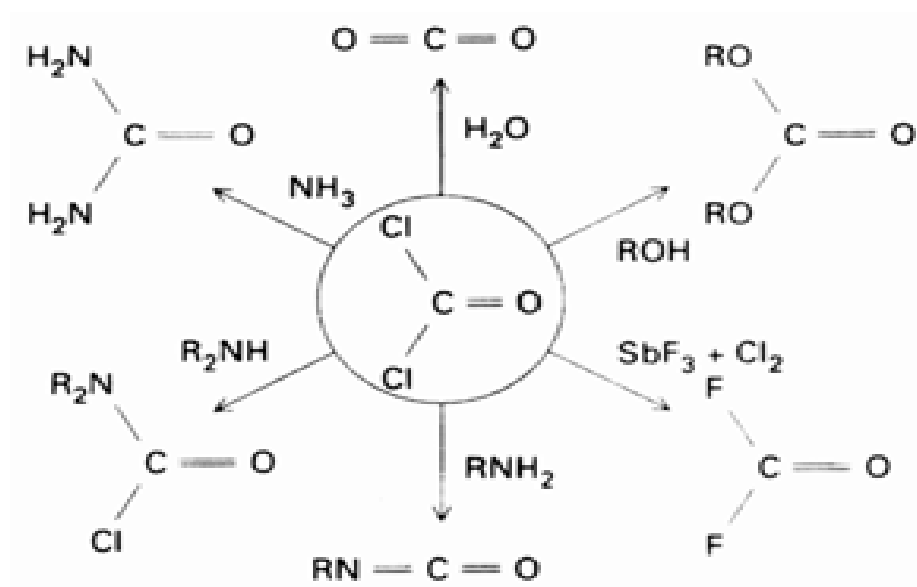


图 11.25 OCCl_2 的某些特征反应

光气的用途主要基于 Cl 容易发生亲核取代生成羰基化合物和异氰酸盐(图 11.25). 水解产物为 CO_2 和 HCl 而不是碳酸(H_2CO_3)的原因可能是后者容易失去水.

表 11.8 羰基卤化物的性质

	COF_2	COCl_2	COBr_2
m. p./	- 114	- 128	
b. p./	- 83	8	65
$G_f/\text{kJ mol}^{-1}$	- 619(g)	- 205(g)	- 111(g)

11.6.2 与氧和硫的化合物

读者也许不大熟悉气体二氧化三碳($\text{O}=\text{C}-\text{C}=\text{C}=\text{O}$)这个化合物,表 11.9 给出包括该化合物在内的三种氧化物的某些物理数据.需要特别指出的是 CO 中的 C—O 键最短而力常数最大,这一事实显然与其三重键 Lewis 结构($\text{C}\equiv\text{O}$)有关(节 2.7).

表 11.9 碳的某些氧化物的性质

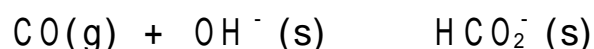
氧化物	m. p./	b. p./	$\nu(\text{CO})/\text{cm}^{-1}$	$k(\text{CO})/\text{N m}^{-1}$	键长/ Å	
					CC	CO
CO	- 199	- 191.5	2145	1860		1.13
OCO	- 78 *		2349, 1318	1550		1.16
OCOCO	- 111	7	2200, 2290		1.28	1.16

* 升华温度, 5atm 条件下 CO_2 在 - 57 °C 熔化.

前面已经介绍过的 CO 用途中包括在鼓风炉中还原金属氧化物(节 7.1 和节 8.6)以及通过变换反应(节 9.3)生产 H_2 :



第 17 章中讨论催化作用时还将介绍用 CO 制备甲醇、乙酸和各种醛的方法.CO 分子的 Brønsted 碱性很弱,遇电中性电子对给予体时表现的 Lewis 酸性也微不足道.尽管如此,高压和高温条件下仍可受强 Lewis 碱的进攻,例如与 OH^- 反应生成甲酸根离子:



同样,与甲氧基离子(CH_3O^-)反应生成乙酸根离子(CH_3CO_2^-).

一氧化碳是低氧化态金属原子极好的配位体,对此将在第 16 章作介绍.它的毒性与这种配位作用有关,CO 优先于 O_2 与血红蛋白分子中的铁离子结合使受害者窒息而死亡.有趣的是,CO 与 B_2H_6 反应生成 H_3BCO ,这种与简单 Lewis 酸发生配位的实例很少见. BF_3 不能形成类似化合物,这一事实促使化学家将 BH_3 和 BF_3 分别归类于软酸和硬酸.

CO_2 与 CO 显示出许多微小但却非常重要的差别.与 CO 相比, CO_2 中的 C—O 键较长且伸缩力常数较小,这可通过 CO 分子中的三键和 CO_2 分子中的双键作解释. CO_2 只是个非常弱的 Lewis 酸,例如在酸性溶液中的水合作用很弱(节 5.10).但高 pH 条件下强碱 OH^- 能配位于 C 原子形成碳酸氢根离子 HCO_3^- .

CO_2 是造成温室效应的几种多原子分子中的一种, 大气中这类多原子分子允许可见光通过但却强烈吸收由地球表面散发的红外光从而妨碍了地球上热的散发(图 11.26). 强有力的证据表明大气中 CO_2 含量因工业化过程而明显增高. 从前大自然本身设法使大气中 CO_2 浓度保持稳定, 这种作用部分是通过碳酸钙在大洋深处的沉淀作用实现的. 但现在 CO_2 向大洋深水层扩散的速率似乎太慢以致无法抵消进入大气的 CO_2 . 虽然大气中温室气体(如 CO_2 , CH_4 , N_2O 和氯氟烃)浓度增高的证据是强有力的, 但仍然不清楚它们是否影响着地球的温度. 确证地球变暖的困难在于自然界本身长期和短期的温度变化比较大, 这种过程可能掩盖了温室气体的影响.

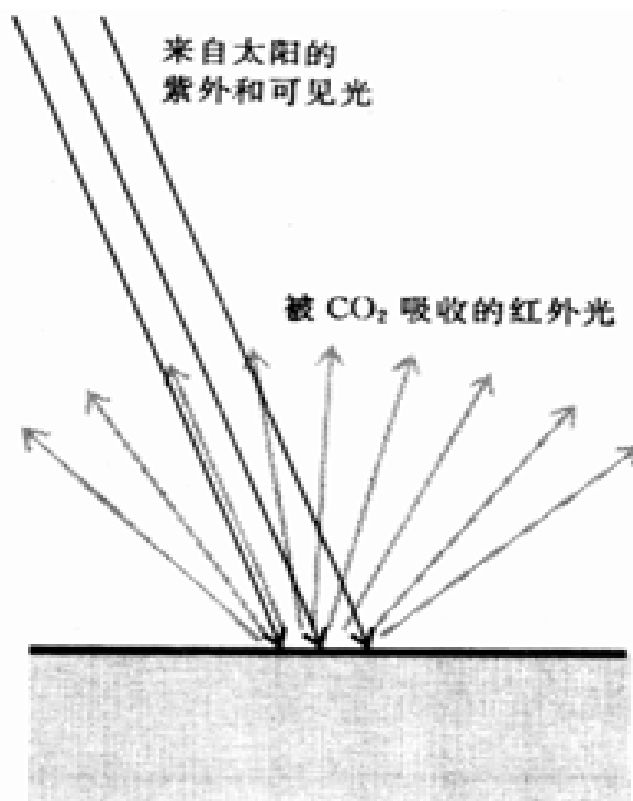


图 11.26 温室效应图示

图 11.27 归纳出 CO_2 的主要化学性质, 这些性质的基础在于它对硬原子给予体显示温和的 Lewis 酸性(如在强碱性溶液中形成 CO_3^{2-}). 上面已经提及 CO_2 形成石灰石的能力导致大气中 CO_2 浓度不致太高. CO_3^{2-} 也可作为配位体形成金属的碳酸根配合物(31). 这些配合物往往是有用的中间体, 因为 CO_3^{2-} 在酸性溶液中可被取代以得到其他方法难以得到的某些配合物:

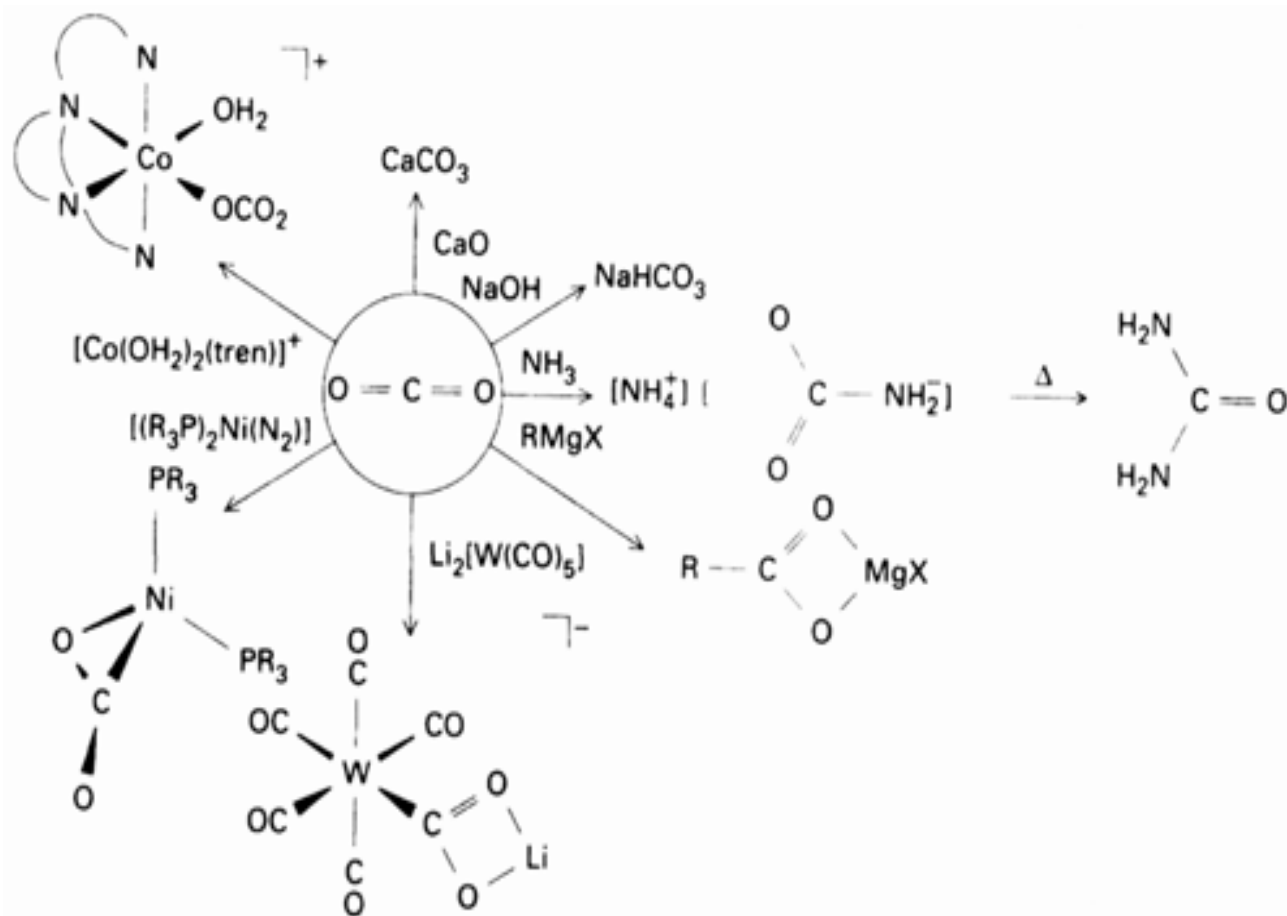
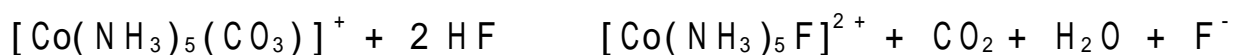


图 11.27 CO_2 的某些特征反应

R. A. Berner and A. C. Lasaga, Modeling the geochemical carbon cycle, Scientific American, 258(3), 74(1988).

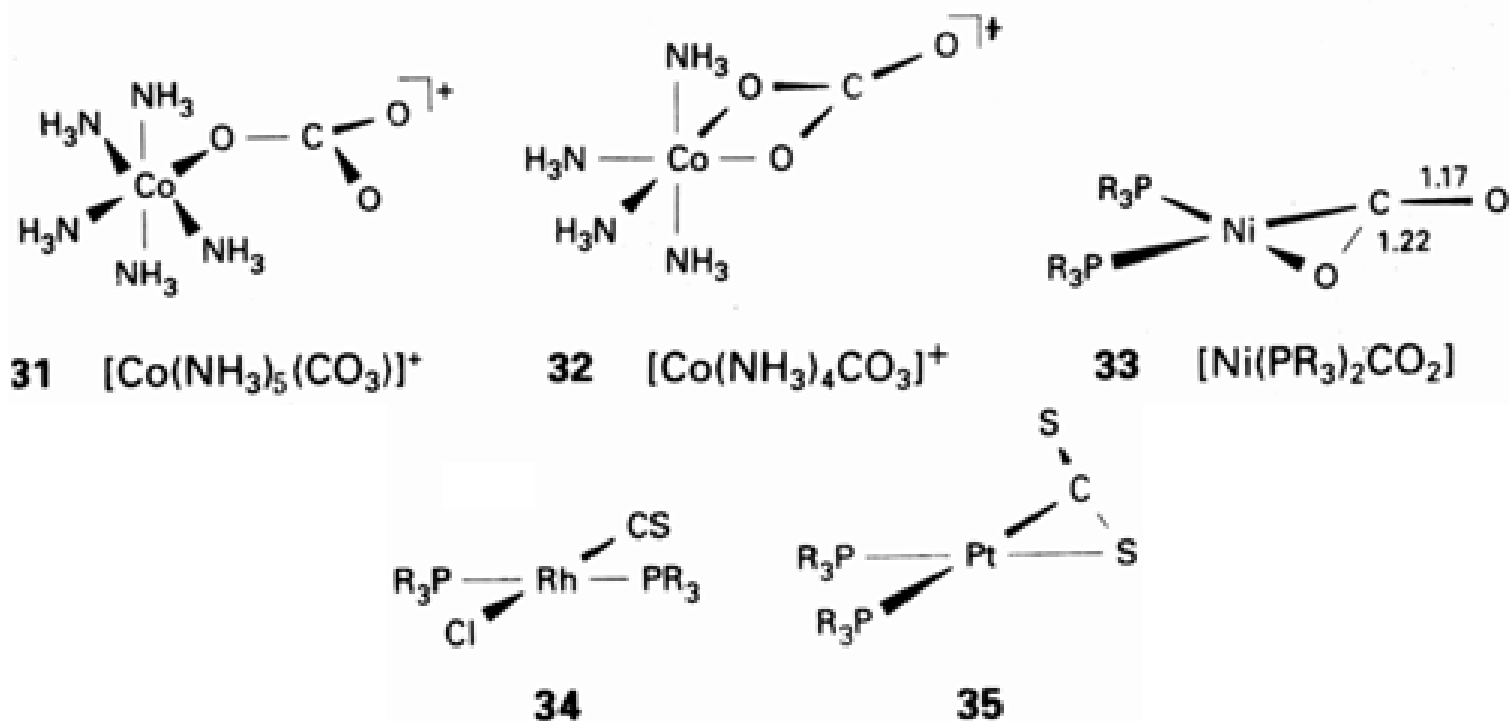
B. Hileman, Web of interactions makes it difficult to untangle global warming data. Chem. and Eng. News, April 27 (1992).



CO_3^{2-} 离子既可作单齿配体(见上)又可作双齿配体,作为双齿配体时螯角很小(32). 从经济观点看, CO_2 的一个重要反应是与 NH_3 生成碳酸铵 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 在高温下可直接转化为尿素 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$. 尿素用作肥料、饲料添加剂和化学中间体. 有机化学中一个常见反应是 CO_2 与负碳离子试剂制备羧酸的反应.

CO_2 的金属配合物也已制备成功(例如 33)但为数不多且不如金属羰基化合物那样重要. 电中性 CO_2 分子在与低氧化态、富电子中心金属原子的作用中是 Lewis 酸, 成键作用主要涉及电子由金属原子馈入 CO_2 的反键轨道.

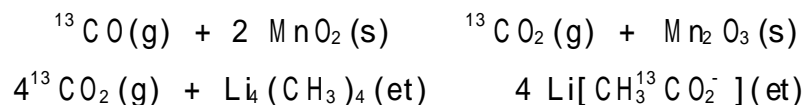
与 CO 和 CO_2 对应的硫化化合物为 CS 和 CS_2 . 前者是个不稳定瞬态分子, 后者则是个吸能化合物 ($G_f = +65 \text{ kJ mol}^{-1}$). CS 和 CS_2 也能形成金属配合物, 其结构与 CO 和 CO_2 配合物的结构相类似(34, 35). CS_2 在碱性水溶液中发生水解形成碳酸根离子 CO_3^{2-} 与三硫代碳酸根离子 CS_3^{2-} 的混合物.



例题 11.8 CO 为起始物的合成

题目 许多 ^{13}C 标记化合物的合成都以 ^{13}CO 作为起始物, 试提出由 ^{13}CO 合成 CH_3CO_2^- 的路线.

答案 CO_2 易受强亲核试剂(如 $\text{Li}(\text{CH}_3)_4$)进攻生成醋酸根离子, 因而可将 ^{13}CO 氧化为 $^{13}\text{CO}_2$ 然后与 $\text{Li}(\text{CH}_3)_4$ 起反应. 第一步反应中的氧化剂使用固体 MnO_2 , 这样可避免对直接氧化时氧过剩的问题作处理:



自测题 11.8 试提出由 ^{13}CO 合成 $\text{D}^{13}\text{CO}_2^-$ 的路线.

11.6.3 与氮形成的化合物

高温催化甲烷与氨的反应用来大量生产氰化氢, 它是合成常见高分子材料(如聚甲基丙烯酸甲酯和聚丙烯腈)的中间体. HCN 的挥发性很高(b. p. 26°C), 与 CN^- 离子相似其毒性也很大. CN^- 的毒性在某些方面与其等电子体 CO 的毒性相似, 两者都能与铁卟啉分子形成配合物. 差别

在于 CO 与血红蛋白中的 Fe 结合引起缺氧,而 CN^- 则与细胞色素 c 中的 Fe 结合而阻塞电子转移。

与电中性配位体 CO 不同, 阴离子配体 CN^- 是个强 Brønsted 碱 ($\text{p}K_{\text{a}} = 9.4$) 和弱得多的 Lewis 酸. 因此 CN^- 主要与正氧化态的金属离子形成配合物, 例如与 Fe^{2+} 配位形成 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$.

11.7 碳化物

碳能与大多数元素形成二元化合物.不少这样的化合物与日常生活密切相关,例如 CO_2 和 Fe_3C (钢的重要组分).碳化物(碳与金属或类金属形成的二元化合物)通常分为三大类:

1. 似盐型碳化物:第 1、第 2 族元素以及元素 Al 形成的离子型固体化合物.
2. 金属型碳化物:具有金属的导电性和光泽, d 区和 f 区元素形成这类化合物.
3. 类金属碳化物: B 和 Si 形成的机械硬度很大的共价型固体化合物.

图 11.28 示出各类碳化物在周期表中的分布. 这种分类方法对研究碳化物的物理性质和化学性质十分有用, 但各类之间的分界线有时并不十分清楚, 无机化学中屡屡遇到这种情况.

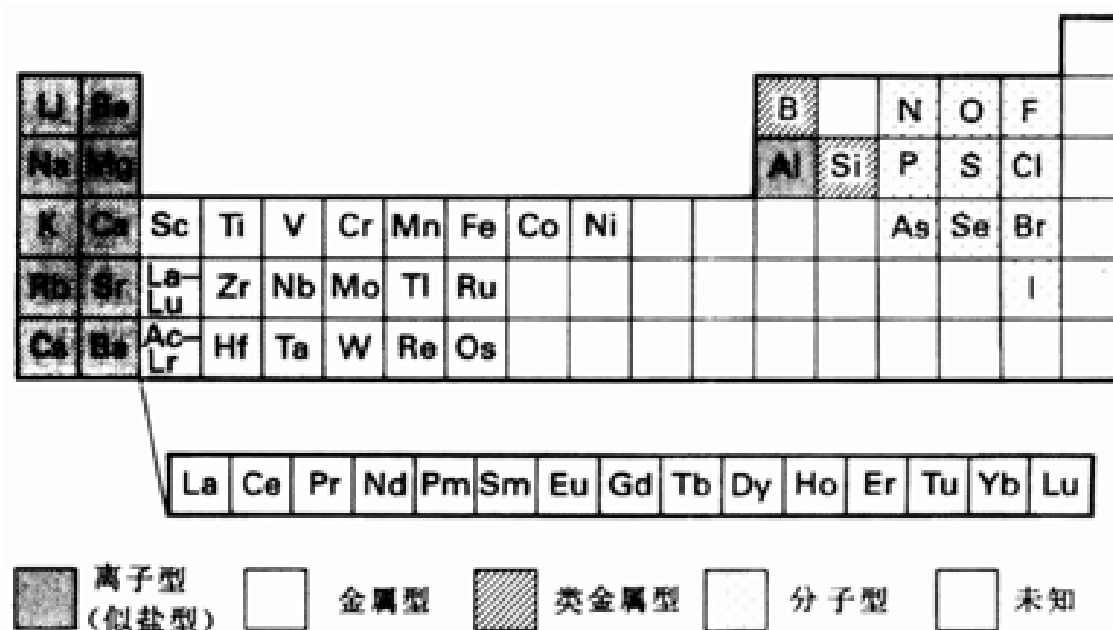


图 11.28 各类碳化物在周期表中的分布

11.7.1 似盐型碳化物

第 1、第 2 族金属的似盐型碳化物分三类: 石墨嵌入化合物(如 KC_8)、二碳化物或乙炔化物(含 C_2^{2-} 阴离子)和甲基化物(含有形式上的 C^{4-}).

第 1 族金属形成石墨插入化合物. 这类化合物经由氧化还原过程, 特别是经由石墨与碱金属蒸气或金属氨溶液的反应制备. 例如 300 °C 时与金属钾蒸气在密封管中反应形成 KC_8 , 其中的碱金属离子呈有序排列 (图 11.20). 钾与石墨形成包括 KC_8 和 KC_{16} 在内的一系列不同比例的化合物, 大多数碱金属元素都表现出类似性质.

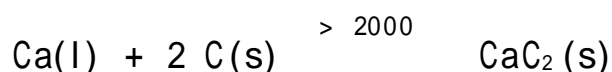
包括第 1 族、第 2 族和镧系元素在内的许多电正性金属都能形成二碳化物. 某些二碳化物中 C_2^{2-} 离子较短的 C—C 距离(例如 CaC_2 中为 1.19Å)与 $[\text{C} \equiv \text{C}]^{2-}$ 离子(C \equiv N $^-$ 和 N \equiv N 的等电子物种)的三键结构相一致. 某些二碳化物的结构与岩盐结构相似, 但岩盐中的球形 Cl^- 离子被哑铃形 $[\text{C} \equiv \text{C}]^{2-}$ 离子代替导致晶体沿一个轴的方向拉长而具有四方对称性(图 11.29). 镧系元素

二碳化物中的 C—C 键长得多, 将其再看作简单的三重键就不恰当了.

很难确定像 Be_2C 和 Al_4C_3 这样的碳化物属于似盐型还是属于类金属碳化物, 其中的 C 只是形式上的 C^{4-} 阴离子. 甲基化物的晶体结构表明碳化物中碳原子存在方向性成键作用, 球形离子的简单堆积不可能存在这种成键作用.

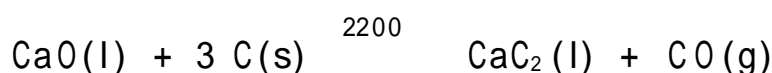
第 1、第 2 两族元素似盐型碳化物和二碳化物的合成方法十分简便:

1. 高温下元素直接反应



直接反应还可用于合成石墨插入化合物, 只不过要求的反应温度低得多. 这类反应之所以更易进行是由于金属离子插入石墨层之间的过程不需要破坏 C—C 共价键.

2. 高温下金属氧化物与碳的反应



该法在工业上用于制备碳化钙. 碳在此既是夺氧用的还原剂, 又是碳化物中碳素的来源.

3. 乙炔与金属氨溶液的反应

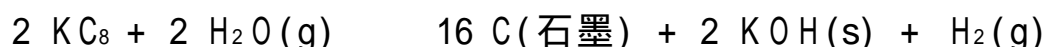


该反应条件温和, 起始物中的 C—C 键原封未动. 由于乙炔是个非常弱的 Br nsted 酸, 反应可看作是活泼金属与弱酸反应产生 H_2 (H^+ 是氧化剂) 和金属二碳化物的氧化还原过程.

似盐型碳化物碳原子上的电子密度比较高, 从而使他们易加合质子和被氧化. 例如 CaC_2 与作为弱酸的 H_2O 反应生成乙炔, C_2^{2-} 阴离子的碳 - 碳键原封未动:



较强 Br nsted 酸 (H_2O) 中的质子在反应中转移至较弱酸 ($\text{HC}\equiv\text{CH}$) 的共轭碱 (C_2^{2-}) 上. 同样, KC_8 在控制水解或氧化反应中产生金属氢氧化物或氧化物的同时复得石墨:



11.7.2 金属型碳化物

金属型碳化物大都是由 d 区金属形成的. 它们往往保持了相应金属的结构 (C 原子填在金属原子的八面体空穴中), 因而有时称之为间隙型碳化物. 该名称留给人们一个错误印象即他们似乎不是化合物, 但硬度和其他性质都表明金属与碳之间的成键作用相当强. 有些金属型碳化物是非常有用的材料. 例如碳化钨 (WC) 用于制造刀具和高压装置 (如生产金刚石所用的那种装置), 渗碳体 (Fe_3C) 则是钢和铸铁的主要成分.

组成为 MC 的许多金属型碳化物中金属原子按 fcc 或 hcp 排列, C 原子占据八面体空穴, 按 fcc 排列时形成岩盐结构 (图 4.11). 组成为 M_2C 的碳化物中 C 原子仅占据密堆积金属原子八面体空穴的一半. C 原子在上述两类结构中均用 4 条价轨道与周围的 6 个金属原子相键合, 某种意义上可看作超价化合物. 我们有必要采用涉及 C 原子轨道和周围金属原子轨道的离域成键模型, 这种线性组合的一种方式涉及 C 的 1 条 p_x 轨道和与之相邻的两个金属原子的 d 轨道 (36).

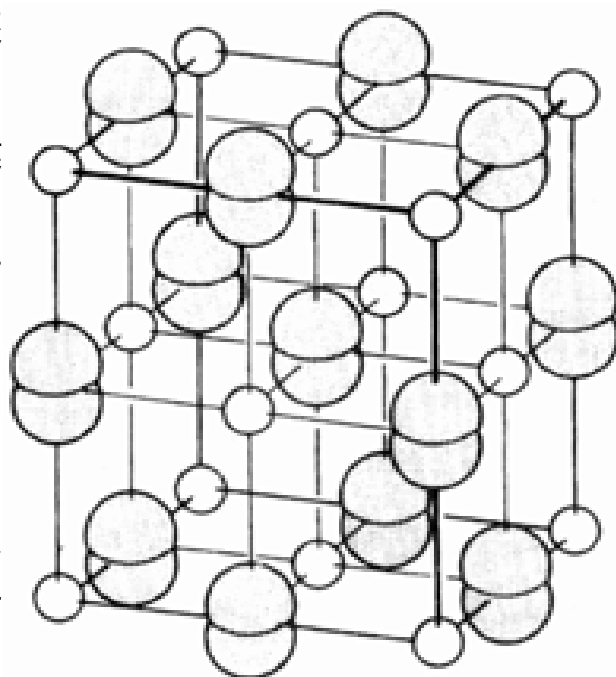


图 11.29 碳化钙的结构

经验表明,只有当

$$\frac{r_C}{r_M} < 0.59$$

时 C 原子才能填入密堆积的八面体空穴形成简单化合物. 上式中 r_C 和 r_M 分别是 C 原子的共价半径和金属原子的金属半径. 这一关系式叫作 Hgg 规则, 该规则同样适用于含有氮或氧的金属化合物. 比值超过 0.59 时化合物结构通常具有较低的对称性.

11.8 硅和锗

硅的带隙值(因而也是硅的导电性)使它成为理想的半导体材料, 然而最先广泛用于制造晶体管的却是锗. 出现这种状况主要是因为锗较硅易提纯, 60 年代建立起硅的提纯方法之后锗在半导体制造业中的地位就黯然失色了. 合成半导体级硅的主要方法是用氢还原高纯四氯化硅:



计算器的太阳能电池中使用的半导体材料是“无定形硅”, 但将其看作固体硅氢化物 SiH_x ($x = 0.5$, 节 9.12) 似乎更好些.

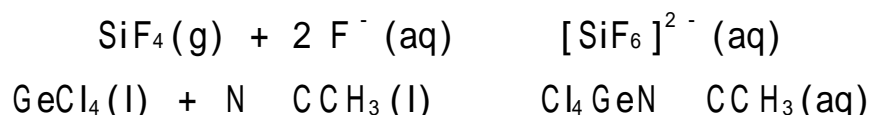
11.9 硅与电负性元素形成的化合物

硅和锗的某些最重要的化合物中含有卤素、氧或氮. 氧化物因数目太多将单独列节讨论, 本节讨论卤化物和氮化物.

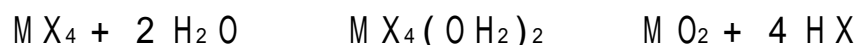
11.9.1 与卤素的化合物

硅和锗与所有卤素元素形成四卤化物, 它们都是挥发性分子化合物. 由于惰性电子对效应, 锗还能形成非挥发性二卤化物. 四卤化硅中以四氯化硅最重要, 通常由元素直接反应合成.

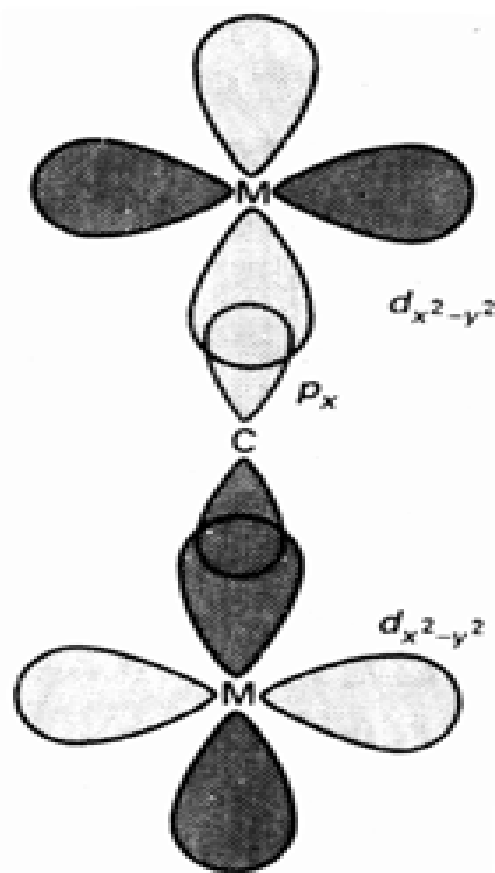
硅和锗的卤化物都是温和的 Lewis 酸, 与一个或两个额外配体结合形成五配位或六配位配合物:



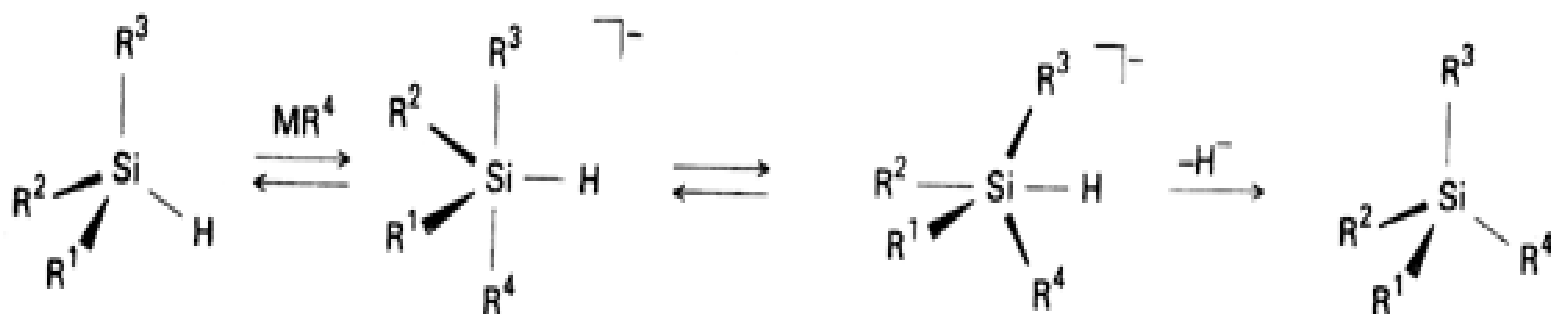
硅和锗容易形成超价配合物的事实能够说明其卤化物的水解为什么比 CCl_4 快得多. 水解过程可表示如下:



人们广泛研究了卤代硅烷的取代反应. 这类反应比碳的对应物种更易进行是由于 Si 原子容易扩大其配位层从而通过缔合机理容纳进入的亲核试剂. 对这类取代反应立体化学的研究表明, 与大多数电负性取代基在反应过程中形成五配位中间体(取代基处于轴向位置, 也可以离开这个位置). H^- 离子是个较弱的离去基团而烷基则更弱.



36

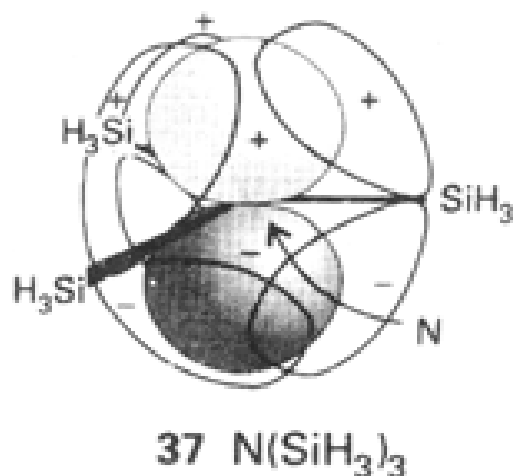


注意该例中 H 被 R^4 取代基取代后保持了原来的构型。

11.9.2 与氮的化合物

硅与气体氮在高温下直接反应生成 Si_3N_4 。该物质不但硬度大而且显惰性，可在高温陶瓷材料方面找到用途。当前工业上主要研究某些有机硅-氮化合物的应用，这类化合物可能发生热解反应形成氮化硅纤维和其他形式的氮化硅。

三硅甲胺 $(H_3Si)_3N$ (三甲基胺的对应物种) 的碱性很低且具有平面结构，对此所作的解释是 N 的 $2p_z$ 轨道上的孤对电子发生离域进入 Si 原子的 d 轨道或 π^* 轨道 (37)。这种效应可能与下述过程同时发生：大体积硅甲基之间的空间排斥作用导致分子扁化，从而使孤对电子具有较多的 p 轨道特征。不过这种解释不适用于具有锥形结构的 $(H_3Ge)_3N$ 。

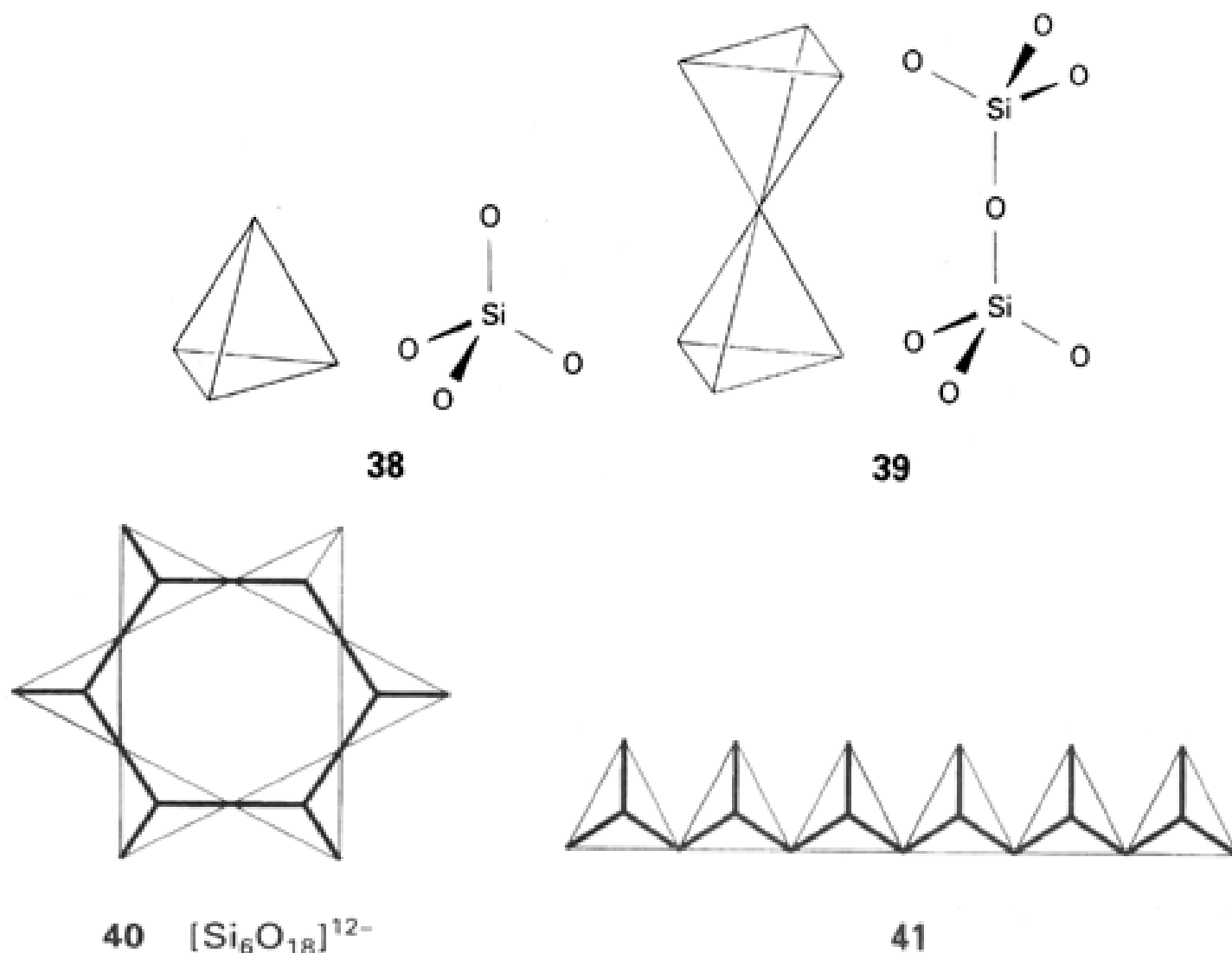


11.10 硅酸盐的结构

硅对氧的亲合力很高。自然界存在着各式各样的硅酸盐矿物，人们也合成了多种硅与氧的化合物。这些自然界存在的矿物和人工合成化合物在矿物学、工业过程和实验室都十分重要。除了为数不多的高温物相外，硅酸盐结构中的 Si 原子都是四配位 Si 原子。只要绘出 Si 原子在中心、O 原子在顶角的 SiO_4 四面体单元，硅酸盐的复杂结构就容易理解了。表示 SiO_4 四面体的一种简化方法是略去元素符号而保留其骨架。这些四面体通常共用其顶点，少数例子中也会共用棱和面。每个端氧原子对 SiO_4 单元的电荷贡献为 -1，而每个共用氧原子的贡献则为零。例如正硅酸根 (38) 为 $[SiO_4]^{4-}$ ，二硅酸根 (39) 为 $[O_3SiOSiO_3]^{6-}$ ， SiO_2 的净电荷为零是因为所有的氧原子都是共用氧原子。

根据上述电荷计算方法，由 SiO_4 单元组成的单股无限链状化合物和环状化合物 (两种情况下都共用了 SiO_4 四面体的两个氧原子) 的通式应为 $[(SiO_3)^{2-}]_n$ 。例如铍的重要矿物绿柱石 $Be_3Al_2Si_6O_{18}$ ，其中即含环状偏硅酸根离子 $[Si_6O_{18}]^{12-}$ (40)。绿柱石中部分 Al^{3+} 离子被 Cr^{3+} 离子取代后的矿物叫作绿宝石。翡翠 $(NaAl(SiO_3)_2)$ 是以玉的形式在市场出售的两种矿物之一，其结构中含有链状偏硅酸根 (41)。工业上称之为石棉的一组硅酸盐矿物具有双股链结构。

石棉有许多工业品种。飞扬在空气中的细石棉粉会使操作者的肺组织坏死，这种伤害往往要在若干年之后才能显示出来。参见：L. Michaelis and S. S. Chissick (eds.), *Asbestos: Properties, applications, and hazards.*, Wiley, New York (1979)。



例题 11.9 确定环状硅酸盐的电荷

题目 试确定环状硅酸盐阴离子 $[\text{Si}_6\text{O}_9]^{n-}$ 的电荷。

答案 该离子是由 Si 原子和 O 原子相间排列而成的六元环, 每个 Si 原子上连接了 2 个端氧原子 (总数为 6)。每个端氧原子贡献的电荷为 -1, 离子总电荷为 -6。

自测题 11.9 试确定 $[\text{Si}_4\text{O}_{12}]^{n-}$ 的电荷。

SiO_2 和不少硅酸盐的结晶速度都很慢, 以适当速度冷却熔体时形成人们称之为玻璃的无定形固体。玻璃的性质在某些方面与液体相似。像液体一样, 玻璃仅在几个原子的空间范围内 (例如只在一个 SiO_4 四面体范围内) 呈现有序排列。与液体不同的是玻璃粘度非常高, 许多实用场合表现得更像是固体。

硅酸盐玻璃的组成强烈影响物理性质。熔凝石英 (无定形 SiO_2) 的软化温度约 1600, 硼硅酸盐玻璃 (含氧化硼, 见前) 约为 800, 而钠钙玻璃甚至更低。软化点的变化可由硅酸盐玻璃中 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 构架的变化作解释。例如, 将 Na_2O 和 CaO 这样的碱性氧化物加入 SiO_2 熔体生成钠钙玻璃的软化点较低就是由于原来的 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 骨架转化为末端 SiO 基。

11.11 铝硅酸盐

部分 Si 原子被 Al 原子取代生成的铝硅酸盐结构更复杂, 这类铝硅酸盐是许多种矿物的基

本成分.前面讲过 Al_2O_3 中的 Al^{3+} 离子占据八面体和四面体两种空穴,这种配位方式也出现在铝硅酸盐结构中. Al 取代四面体环境中的 Si 原子后进入八面体环境(配位数为 6),极少数情况下还可具有其他配位数.由于铝的氧化态为 + 3,这种取代作用使负电荷增加 1.因此,每取代一个原子都需由额外的阳离子(如 H^+ , Na^+ 或 Ca^{2+}) 平衡其电荷.后面将会介绍,这些额外阳离子显著影响铝硅酸盐的性质.

11.11.1 层状结构的铝硅酸盐

许多种重要矿物(如粘土、滑石和各种云母)都是不同结构的层状铝硅酸盐(其中还含有 Li 、 Mg 、 Fe 等其他金属离子).图 11.30 中的重复单元为硅 - 氧网状层,这种简单铝硅酸盐物种(“简单”的含义是指不含更多元素)的例子有如高岭土 $\text{Al}_2(\text{OH})_4\text{Si}_2\text{O}_5$ (工业上用作瓷土).不带电荷的网状层之间通过作用力较弱的氢键维系在一起.层与层之间不但易劈裂而且易掺入 H_2O 分子.

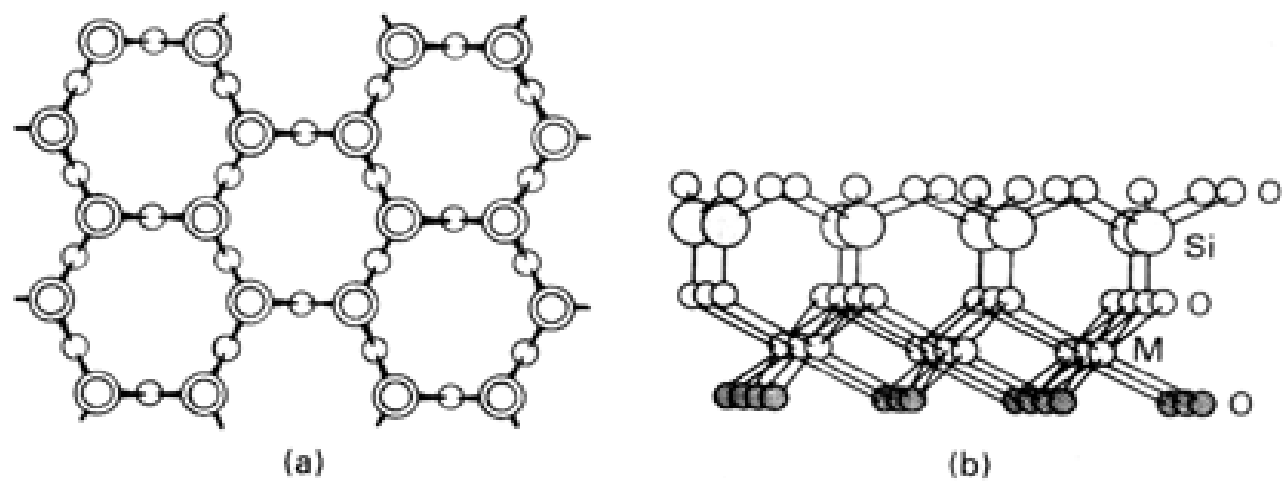


图 11.30 (a) 由 SiO_4 四面体组成的网状层,每个 Si 原子在其与纸面垂直的上方都有一个 O 原子,(b) 上述 SiO_4 四面体网的侧视图, M O_6 八面体的一个顶角为四面体的一个 O/Si 所占据. $\text{M} = \text{Mg}$ 时相应于贵橄榄石的结构;如果 $\text{M} = \text{Al}^{3+}$,图中底层的 O 原子被 OH 基所取代,其结构接近于高岭土(1 1 粘土矿).

一大类铝硅酸盐矿物具有夹心式结构, Al^{3+} 离子夹在两层硅酸根之间(图 11.31).这类矿物的一个例子有如叶蜡石($\text{Al}_2(\text{OH})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}$).八面体环境中的 2 个 Al^{3+} 被 3 个 Mg^{2+} 取代的产物为滑石,滑石(和叶蜡石)中的重复单元不带电荷易劈裂,从而导致它的滑腻感.

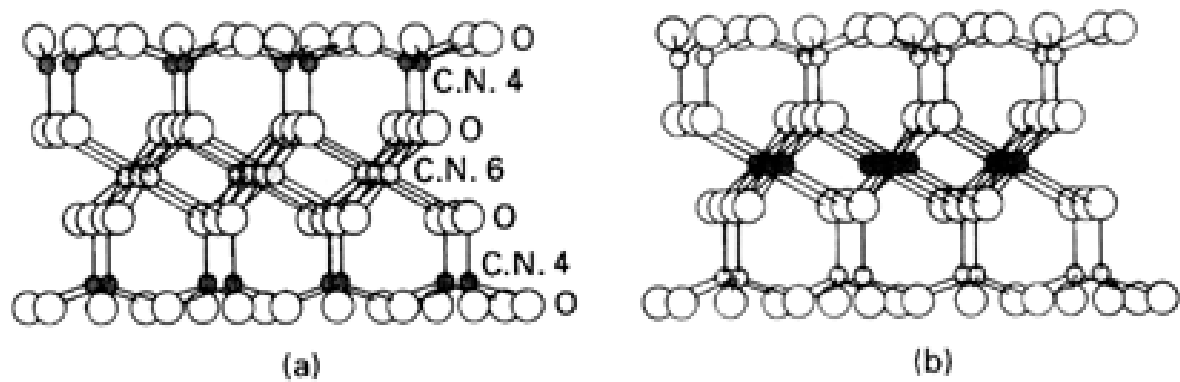


图 11.31 (a) 2 1 粘土矿如白云母 $\text{KAl}_2(\text{OH})_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}$ 的结构.其中 K^+ 处于荷电层之间(可发生交换的阳离子部位), Si^{4+} 和 Al^{3+} 分别处于配位数为 4 和 6 的部位. (b) 滑石中的 Mg^{2+} 处于八面体部位,顶部和底部的 O 原子被 OH 基所取代.

叶蜡石中的一个 Si ()原子被 Al ()代替后得到白云母 $\text{KAl}_2(\text{OH})_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}$,形成了带负

电荷的网状层.这种电荷被层间的 K^+ 电荷所抵消.静电结合力使得云母不如滑石那样软,但仍易劈裂为片状物.负电荷更高的网状层由位于层间的正二价阳离子抵消其电荷,具有这种结构的矿物硬度更大些.

11.11.2 三维结构的铝硅酸盐

许多矿物(如长石)具有三维铝硅酸盐骨架.长石是最重要的成岩矿物(包括花岗岩)之一,铝硅酸盐骨架中的 SiO_4 或 AlO_4 四面体共用其全部顶点,阳离子(如 K^+ 和 Ba^{2+})则占据三维网状结构的空穴.正长石($KAlSi_3O_8$)和钠长石($NaAlSi_3O_8$)均属三维结构的铝硅酸盐.

11.11.3 分子筛

分子筛是一类结晶铝硅酸盐,这类铝硅酸盐具有分子那样大小孔径的开口结构.巧妙的结构测定方法、富有想象力的化学合成以及重要的实用价值使分子筛成为固态化学上的一大成就.

使用“分子筛”这个形象的名称是因为这类铝硅酸盐能够捕获小于其孔径的分子从而使不同大小的分子得以分离.分子筛的一个亚类叫沸石,沸石中的阳离子(有代表性的是第 1、第 2 族金属阳离子)处于铝硅酸根骨架内部的笼或通道中.除用于分离外,沸石还可与溶液中的离子发生离子交换.

分子筛的笼是由晶体结构规定的,因而具有精确的形状及大小.这种性质使分子筛捕获分子的选择性远大于高表面积固体(如硅胶、活性炭)的选择性,后一类物质是通过微粒之间的不规则空隙捕获分子的.沸石还可用于择形选择性的非均相催化过程,例如 ZSM - 5 分子筛用于合成邻二甲苯(汽油中的辛烷助剂).受沸石中笼和通道形状及大小的限制,反应中不会形成对位和间位二甲苯.表 11.10 列出分子筛的某些用途,进一步的讨论安排在第 17 章.

表 11.10 沸石的某些用途

功能	用途
离子交换	洗涤剂中用作水的软化剂
吸附分子	工业过程、气相色谱以及实验室进行的日常性气体选择分离
固体酸	裂解高分子量碳氢化合物以制备燃料和石油化学中间产物;使芳烃烷基化和异构化以制备汽油和高分子中间产物.

人工合成大大增加了沸石的品种.沸石合成可在常压下进行,但更多的情况下则使用高压.为了得到开式结构,反应混合物中往往需要引入水合阳离子或其他大体积阳离子(如 NR_4^+).例如将胶态 SiO_2 与四丙基胺的氢氧化物水溶液于高压釜中加热至 $100 \sim 200$,再将所得的微晶产物(有代表性的组成为 $\{[N(C_3H_7)_4][OH]\}(SiO_2)_{48}$)在空气中加热至 500 烧掉季胺阳离子中的 C、H 和 N 即转化为沸石.起始物中加入高表面积的 Al_2O_3 则可制得铝硅酸盐沸石.

已经制备出具有各自不同的笼和不同大小瓶颈的多种沸石(表 11.11),其基本结构单元为 MO_4 (绝大多数情况下为 SiO_4 和 AlO_4)四面体.由于结构涉及的四面体太多,通常只表示出 Si 原子和 Al 原子的位置.Si 和 Al 位于图 11.32 中四条线段的交点,而 O 原子桥则位于这些线段上.

沸石这个名称来自希腊文,意为“boiling Stone”.

这种骨架表示法的优点在于清晰地给出了沸石内部笼和通道的形状 。

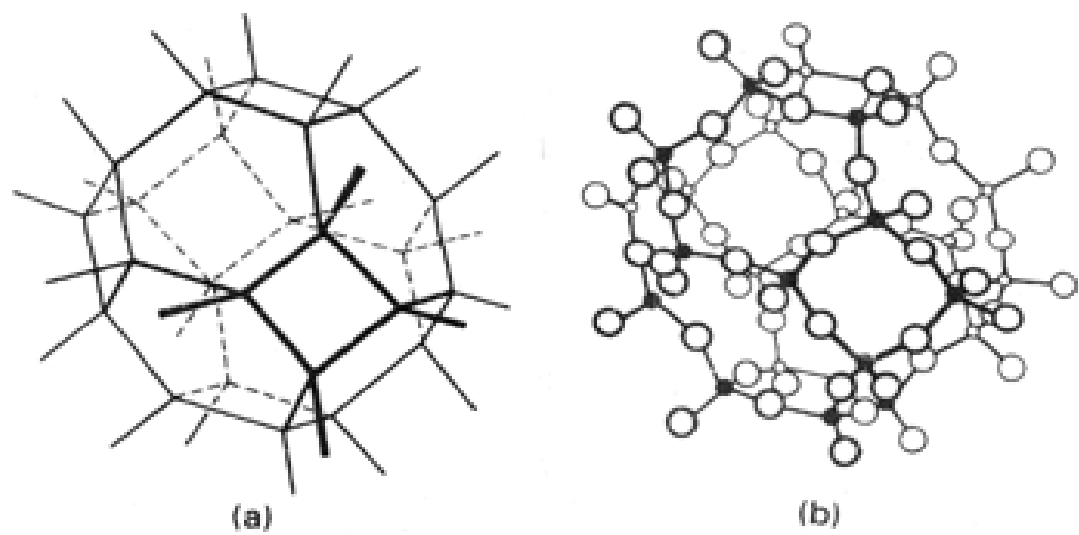


图 11.32 (a) 削顶八面体骨架(从垂直于八面体四重轴方向削顶), (b) 骨架中 Si 原子和 O 原子的关系: Si 原子处于削顶八面体的每个顶点上, 而 O 原子大体位于每条棱边上.

表 11.11 某些分子筛的组成和性质

分子筛	组成	瓶颈直径/ Å	化学性质
A	$\text{Na}_{12}[(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$	4	吸附小分子, 离子交换剂, 亲水性
X	$\text{Na}_{96}[(\text{AlO}_2)_{86}(\text{SiO}_2)_{106}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$	8	吸附中等大小的分子, 离子交换剂, 亲水性
菱沸石	$\text{Ca}_2[(\text{AlO}_2)_4(\text{SiO}_2)_8] \cdot x\text{H}_2\text{O}$	4 ~ 5	吸附小分子, 离子交换剂, 亲水性
ZSN - 5	$\text{Na}_3[(\text{AlO}_2)_3(\text{SiO}_2)] \cdot x\text{H}_2\text{O}$	5.5	和缓的亲水性
ALPO - 5	$\text{AlPO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	8	和缓的亲水性
Silicalite	SiO_2	6	憎水性

一大类重要沸石具有钠沸石笼, 笼的形态为削去全部六个顶点的八面体(图 11.33). 原来六个顶点被六个正方形面所代替, 原来的三角面变成正六角形面.“ A 型沸石 ”钠沸石笼的正方形面之间由氧桥连接, 八个钠沸石笼连接起来形成立方体, 立方体中心的大空腔叫作 - 笼. - 笼与 - 笼之间共用一个八角面(直径 4.20Å), 水分子和其他小分子可以穿过八角面进入笼内, 但范德华直径大于 4.20Å 的分子则不能.

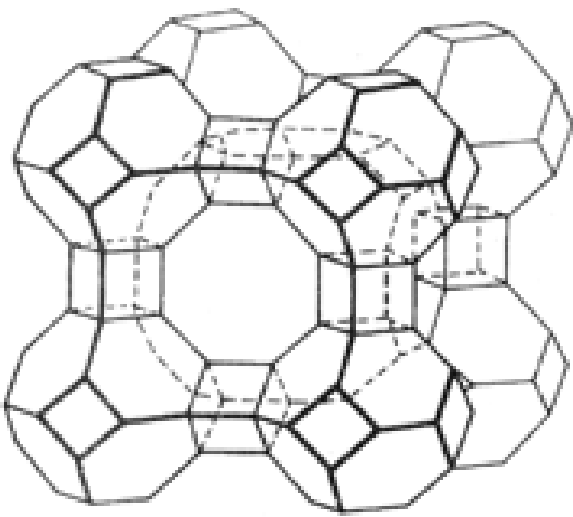


图 11.33 A 型沸石的骨架表示法

X 射线晶体衍射、固态²⁹Si - NMR 和²⁷Al - NMR 技术结合使用使沸石和其他铝硅酸盐结构的测定方法大为改观. 一篇有趣的文章参见: J. M. Thomas and C. R. A. Catlow, Prog. Inorg. Chem., 35, 1(1987).

例题 11.10 分析钠沸石笼的结构

题目 识别削顶八面体的四重和六重轴。

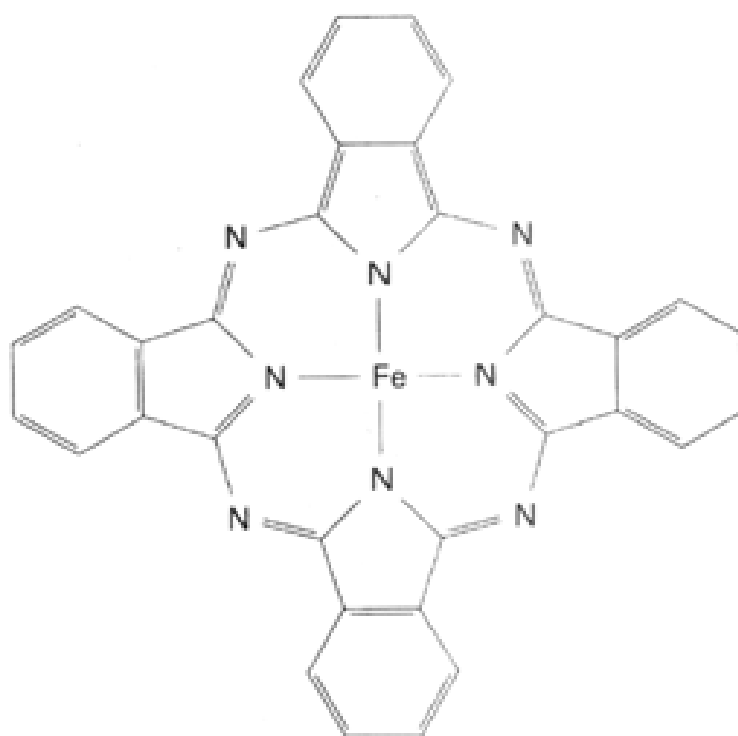
答案 穿过相对位置的两个正方形面有一四重轴,这样的四重轴共 3 个.穿过相对位置的两个正六角形平面中心的六重轴共 4 个。

自测题 11.10 一个钠沸石笼中分别有多少 Si 和 Al 原子?

铝硅酸盐沸石骨架上的电荷被笼里阳离子电荷所中和. A 型沸石中的这种阳离子为 Na^+ 离子,化学式表示为 $\text{Na}_{12}(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12} \cdot x\text{H}_2\text{O}$. 包括 d 区阳离子和 NH_4^+ 离子在内的许多种其他阳离子都能通过离子交换引入沸石笼,因而沸石的另一个重要用途是作为离子交换剂. 例如沸石可用来代替洗衣粉中的聚磷酸盐以除去水中能导致表面活性剂活性降低的二价和三价阳离子. 聚磷酸盐是一种植物营养剂,通过某种途径进入天然水体促进水藻生长而导致水质污染。

除了根据笼的形状、体积和瓶颈大小选择沸石外,还可根据他们对极性分子和非极性分子的亲合力(即根据极性)来选择(表 11.11). 铝硅酸盐沸石(含有电荷平衡的阴离子和阳离子)对极性分子(如 H_2O 分子和 NH_3 分子)具有很高的亲合力,而不带净电荷的二氧化硅分子筛则是憎水的. 以磷酸铝骨架为基础的沸石也表现出憎水性,这是因为 AlPO_4 是 Si_2O_4 的等电子体,其骨架同样不带电荷。

沸石化学的有趣特点之一是可由笼内的小分子合成大分子. 这种情况好比瓶中造船,装配起来后就无法出来. 例如 Y 型沸石中的 Na^+ 离子通过离子交换被 Fe^{2+} 取代得到 Fe^{2+} Y 型沸石,这种沸石与邻苯二甲腈(扩散至沸石内部,缩合于 Fe^{2+} 周围)一起加热形成体积很大而无法从笼中扩散出来的铁酞菁(42)。



42

11.12 硅化物

与邻近的碳和硼一样,硅也与金属形成多种二元化合物. 有些二元化合物中含有独立的 Si

原子,例如硅铁(Fe_3Si ,炼钢过程中非常重要的一种化合物)的结构可看作按面心立方排列的Fe原子部分被Si原子所代替.有些化合物(如 K_4Si_4)中含有独立的四面体簇阴离子 $[\text{Si}_4]^{4-}$,该阴离子与 P_4 等电子.f区许多元素能够形成通式为 MSi_2 的化合物,这类化合物具有图11.34所示的 AlB_2 层状结构.

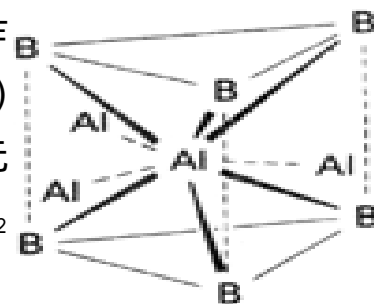


图 11.34 AlB_2 的结构

碳化硅(SiC)是硅与非金属元素形成的最常见化合物,大规模合成的碳化硅用来作磨料.一种多晶碳化硅具有类金刚石闪锌矿结构(图4.13).

要 点

1. 元素

第13/族和第14/族轻元素为非金属而重元素为金属.前者的分界线在B和Al之间,而後者的分界线在锗和锡之间.

2. 提取

元素硼在工业上不重要,由开采石墨矿和碳氢化合物或煤的热解而得的碳素则具有广泛用途.碳还原法用于提取许多工业上非常重要的元素.硅石还原温度很高,而重金属(锡和铅)氧化物的还原温度则要低得多.

3. 硼的卤化物

简单三卤化硼的重要性在于:1) 他们的Lewis酸性;2) 容易发生卤离子的亲核取代反应生成 BR_3 和 $[\text{BR}_4]^-$ (式中 R =烷基、芳基、烷氧基、氨基等).已经制备成功一些低氧化态卤化物,其中以 B_2X_4 最重要.

4. 硼的氧化物

硼对氧显示高亲合力,在自然界以金属硼酸盐形式存在. B_2O_3 与 SiO_2 和碱金属氧化物一起广泛用于制造玻璃,这种玻璃能耐温度的急骤变化.氧化物中B原子的配位数可以是3或4.

5. 硼氮化合物

由于BN与CC等电子,硼氮化合物往往与碳化合物具有类似的结构.例如一种BN结构类似于石墨,而另一种则类似于金刚石.与碳化合物类似的其他BN物种包括Lewis酸碱配合物(如 H_3NBF_3)以及烯烃和氨基酸的类似物.

6. 硼烷和碳硼烷

硼烷组成一大类可方便地用离域成键作用(如 $3\text{c} - 2\text{e}$ BHB键)表示的化合物.大多数硼烷可归入下述三类结构中的一类:闭合式- $[\text{B}_n\text{H}_n]^+$,巢式- B_nH_{n+4} 和蛛式- B_nH_{n+6} .已经制备出等电子的碳硼烷,形式上是硼烷中的BH被等叶瓣的CH基团所取代.

7. 碳的同素异形体

单质碳存在多种形式,包括金刚石、石墨、簇化物(如 C_{60})以及半晶态的石墨类似物.

8. 碳化物

碳的化合物中包括人们熟悉的烃类和卤代烃以及与氧和氮形成的简单化合物.除此之外,碳与金属和类金属还形成一系列化合物,包括似盐型碳化物(与高电正性金属形成的、在许多反应中显示离子性特征的化合物)、金属型碳化物(与许多d区金属形成的、往往是具有

高电导性的硬质材料化合物)和类金属碳化物(往往是质硬的共价性绝缘体或半导体如 SiC)。

9. 硅和锗的卤化物

硅、锗卤化物的重要性在于:1) 由于形成超价而显示温和的 Lewis 酸性;2) 用作起始物通过卤离子亲核取代反应制备诸如 $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ 和 SiH_4 这样的化合物。

10. 硅酸盐

硅酸盐是以 SiO_4 四面体为基本单元的金属-硅-氧化合物,这种 SiO_4 四面体能够与紧邻的四面体共用一个或两个四面体氧原子.前一种情况相应于共用四面体顶点,后一种情况相应于共用四面体棱边。 SiO_2 中 Si 原子周围的 4 个氧原子全部被共用.随着引入碱金属和碱土金属氧化物的量逐渐增加, SiO_4 四面体之间共用的氧原子数越来越少。

11. 铝硅酸盐

铝硅酸盐和硅酸盐一起是地壳中矿物的主要成分,共用顶点或棱边的 MO_4 ($M = \text{Al}, \text{Si}$) 是组成这类化合物的基本结构单元.铝硅酸盐矿物包括三维矿物(如长石)、许多二维矿物(如滑石和云母)以及少数一维矿物。

12. 分子筛

大多数分子筛是铝硅酸盐矿物或具有敞口结构的合成化合物,这些化合物可用作干燥剂(利用其吸水性)、离子交换剂和固体酸催化剂。

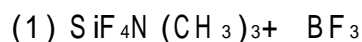
参 考 书 目

1. K. W. Wade, Electron deficient compounds, Nelson, London (1971). 本书介绍硼氢化物和碳硼烷。
2. G. A. Olah, K. Williams, and R. E. Williams (eds), Electron deficient boron and carbon clusters, Wiley-Interscience, New York (1991). 本书收集的一组文章的内容覆盖了硼烷和碳硼烷化学的主要领域。
3. R. N. Grimes (ed), Metal interactions with boron. Plenum Press, New York (1982). 叙述了含金属原子的硼骨架的硼烷。
4. The metallic face of boron. T. P. Fehlner, Adv. Inorg. Chem., 35, 199 (1990).
5. Chem. Rev., 92, 177-362 (1992). 本期刊登了一组论述硼烷和碳硼烷的很好的论文。
6. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, especially: Carbon, Semiconductors, Silicon.
7. Acc. Chem. Res., 92, 97 et seq (1992). 本期发表了一组综述富勒烯化学的论文。
8. C. F. Baes and R. E. Mesmer, The hydrolysis of Cations. Wiley, New York (1976).
9. W. Stumm and J. J. Morgan, Aquatic chemistry, Wiley, New York (1981).
10. A. Dyer, An introduction to zeolite molecular sieves, Wiley, Chichester (1988).
11. R. M. Barrer, Hydrothermal chemistry of zeolites, Academic Press, New York (1982).

课 外 作 业

- 11.1 列出第 13/ 和第 14/ 族元素的名称并指出:(a) 金属和非金属元素;(b) 能够以金刚石结构结晶出来的元素;(c) 在自然界主要以氧化物形式存在的元素。
- 11.2 绘出 B_{12} 单元的结构。
- 11.3 写出由各自的矿物提取 B、Si、Ge 的反应方程式并平衡. 这些反应中那些反应的能量利用效率最高? 试作出解释。
- 11.4 (a) 按照 Lewis 酸性增大的顺序排列下述化合物: BF_3 , BCl_3 , SF_4 , AlCl_3 ;

(b) 以该顺序为根据完成下列反应方程式(不反应时用 NR 表示):



11.5 以 BCl_3 和你选择的其他试剂为起始物,设计合成 Lewis 酸螯合剂 $\text{F}_2\text{B}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{BF}_2$ 的方案.

11.6 叙述硼、碳和硅在各自氧阴离子中的配位数,以 Lewis 结构式为基础解释其差别.

11.7 B_6H_{10} 和 B_6H_{12} 两种氢化物中哪一种对热更稳定? 判断硼烷热稳定性的一般原则是什么?

11.8 (a) 写出五硼烷(9)空气氧化的化学反应方程式并配平; (b) 以五硼烷作为内燃机燃料可能有那些缺点(不讨论价格)?

11.9 (a) 按其化学式应将 $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ 归入闭壳式? 巢式? 还是蛛式?

(b) 用 Wade 规则确定十硼烷(14)的骨架电子对数;

(c) 用价电子计数法证实 $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ 的簇价电子与由(b)确定的数目相同.

11.10 以 $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ 和你选择的其他试剂为起始物写出合成 $[\text{Fe}(\text{巢式}-\text{B}_9\text{C}_2\text{H}_{11})_2]^{2-}$ 的反应方程式; 绘出该化合物的结构简图.

11.11 (a) 层状 BN 结构与石墨结构之间有那些相似性和不同点? (b) 比较他们与 Na 、 Br_2 反应时的活性, (c) 对结构与活性的差别作解释.

11.12 以 BCl_3 和你选择的其他试剂为起始物设计合成 $\text{Ph}_3\text{N}_3\text{B}_3\text{C}_6\text{H}_6$ (a) 和 $\text{Me}_3\text{N}_3\text{B}_3\text{H}_3$ (b) 这两种硼氮苯衍生物的方法并绘出两种产物的结构.

11.13 给出 B_4H_{10} 、 B_5H_9 和 1,2- $\text{B}_{10}\text{C}_2\text{H}_{12}$ 的名称和结构.

11.14 按 Brønsted 酸性增大的方向将下列硼氢化物排序并选出一种写出脱质子产物可能具有的结构: B_2H_6 , $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$, B_5H_9 .

11.15 (a) 叙述从碳(金刚石)到锡(灰锡)几种单质以及 BN, AlP 和 GaAs 几个立方化合物 E_g 的变化趋势; (b) 由 20 升至 40 时硅的导电性是增大还是下降? (c) 叙述半导体电导对温度的依赖关系, AlP 和 GaAs 哪一个化合物的电导对温度的变化更敏感?

11.16 绘出周期表的形式并标明形成似盐型、金属型和类金属碳化物的元素在表中的分布(最好不参阅课文).

11.17 叙述(a) KC_8 , (b) CaC_2 和 (c) K_3C_{60} 的结构、类型和制备方法.

11.18 半晶态和无定形固体有重要工业用途,其中包括第 14/ 族的元素和许多化合物.试列出四例本章讲过的无定形或半晶态固体并简要叙述与应用有关的性质.

11.19 p 区各族的最轻元素与同族较重元素比较往往显示出明显不同的物理和化学性质,通过下述比较讨论其相似性和差别:

(a) (1) 硼与铝的结构和电性质, (2) 碳与硅的结构和电性质;

(b) 碳的氧化物与硅的氧化物的物理性质和结构;

(c) 四卤化碳和四卤化硅的 Lewis 酸碱性质;

(d) 卤化硼和卤化铝的结构.

11.20 用化学方程式比较 K_2CO_3 与 $\text{HCl}(\text{aq})$ 以及 Na_4SiO_4 与酸的反应.

11.21 叙述翡翠中 $[\text{SiO}_3]_n^{2-}$ 离子和高岭土中氧化硅-氧化铝骨架的性质.

11.22 (a) 一个简单钠沸石笼的骨架中有多少个桥氧原子? (b) 描述图 11.33 中 A 型沸石结构中心的(超级笼)多面体.

11.23 比较叶蜡石和白云石的物理性质,试用组成和结构作说明.

思考题

11.1 B— ^{11}NMR 对推断硼化合物结构是一种非常有用的工具.不存在 $^{11}\text{B}-^{11}\text{B}$ 耦合的条件下可用多重共振

谱确定 B 原子上 H 原子的数目: BH 、 BH_2 和 BH_3 基团分别显示二重、三重和四重峰,巢式和蛛式簇化物中的闭端 B 原子通常比敞开面上的 B 原子更多地被屏蔽.假定不存在 $\text{B}-\text{B}$ 和 $\text{B}-\text{H}-\text{B}$ 耦合,试判断下列 3 个物种 ^{11}B -NMR 光谱图的模式:

(a) BH_3CO ; (b) $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$; (c) B_4H_{10} .

11.2 下列对第 13/ 族化学的叙述中哪些是错的? 应如何正确表达并作适当说明:

(a) 第 13/ 族元素都是非金属; (b) 由上至下化学硬度的增大可由较重元素对氧和氟具有较大的亲合力作说明; (c) X 由 F 到 Br 变化时 BX_3 的 Lewis 酸性增大,这种趋势可由 $\text{Br}-\text{B}$ 具有较强的成键作用得到说明; (d) 蛛式硼氢化物的骨架电子数为 $2(n+3)$,因而比巢式硼氢化物更稳定; (e) 对一组巢式硼氢化物而言酸性随体积增大而增大; (f) 层状氮化硼的结构与石墨相似,由于 HOMO 与 LUMO 之间的能隙小因而是良导体.

11.3 改正下列对第 14/ 族化学的不准确描述:

(a) 该族元素中没有金属元素; (b) 金刚石在高压下是碳的热力学稳定相; (c) CO_2 和 CS_2 都是弱 Lewis 酸, CS_2 的硬度高于 CO_2 ; (d) 沸石是仅由铝硅酸根组成的层状结构; (e) CaC_2 与水反应生成乙炔,该反应产物表明 CaC_2 中存在着碱性高的 C_2^{2-} 离子.

11.4 乙酰胆碱 $[(\text{CH}_3)_3\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3]^+$ 是个重要的神经递质,与之对应的含硼电中性物种 $[(\text{CH}_3)_2(\text{BH}_3)\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3]$ 的生理学性质因之引起人们的兴趣.试以 $[(\text{CH}_3)_2\text{HN}(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3]^+$ 和你选择的其他试剂为起始物设计一种合成上述含 B 物种的路线.参阅: B. F. Spivey, F. U. Ahmed, and A. T. McPhail, *Inorg. Chem.*, 25, 4395(1986).

11.5 工业上生产氢使用的两个反应中的一个是用 CO 将 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 还原得到 CO_2 和 H_2 ,该反应有时叫作水煤气变换反应;另一个类似的反应是用甲烷还原水.两个反应都是高温下使用催化剂的气相反应.

(a) 从有关文献(D. D. Wagman, et al., *The NBS Tables of Thermodynamic Properties*, J. Phys. Chem. Ref. Data, 11, Supplement 2 (1982))取得可靠的热力学数据确定每摩尔 H_2 的 G 和 S (假定两个反应中气相物种的压力为 1bar);

(b) 反应在上述条件下是热力学有利的还是不利的?

(c) 从定性角度和热力学数据判断两个反应在更高温度和更高总压力下哪一个在热力学上更有利或更不利.

第 12 章 氮族和氧族

像 p 区其他各族一样,这两族的打头元素氮和氧与各自的同族元素性质明显不同.例如化合物中的配位数一般比较低,标准状态下都是本族中唯一以双原子分子存在的元素.氮、氧、磷、硫具有多种氧化态,显示出丰富多彩的氧化还原化学行为.掌握性质的最好的方法是了解每种氧化态形成的重要物种的结构和氧化还原反应的热力学趋势.

反应还受到动力学因素的强烈影响,在掌握热力学趋势的基础上掌握有关反应速率和反应机理方面的知识会使你概念更完整.

14	15	16	17
C	N	O	F
Si	P	S	Cl
Ge	As	Se	Br
Sn	Sb	Te	I
Pb	Bi	Po	At
IV	V	VI	VII

元 素

氮 族

12.1 存在和提取

12.2 氮的活化

12.3 卤化物

12.4 氧化物和水溶液的氧化还原化学

12.5 氮与磷形成的化合物

氧 族

12.6 存在和元素的提取

12.7 卤化物

12.8 氧和 p 区元素的氧化物

12.9 金属氧化物

12.10 金属的硫化物、硒化物和碲化物

12.11 p 区的环状化合物和簇化合物

12.12 聚阳离子

12.13 电中性杂原子环和簇

要 点

参考书目

课外作业

思考题

氮族和氧族(即第 15/ 和第 16/ 族)中包括了地质学、生命科学和工业上某些最重要的元素.两族中最重元素的丰度较轻元素低得多,因为他们处在稳定核与不稳定核的边界上.事实上铋($Z=83$)是具有稳定同位素的最重元素,而钋($Z=84$)的最常见同位素 ^{210}Po 则是半衰期为 138 天的强 射线发射体.

元 素

除氮和氧之外,两族其余元素在标准状况下均为固体(表 12.1).同族元素的金属性通常自上而下增大.但并非总是如此,例如较重元素的电导就是自上而下减小的(图 12.1).p 区各族元素的金属性通常自上而下逐渐增强,这种变化趋势反映出重元素原子能级排布比较密,价带与导带之间的间隔比较小.两族中出现的反向变化趋势可能是原子间成键作用方向性较强的反映.

表 12.1 氮族和氧族元素的性质

元素	$I / (\text{kJ mol}^{-1})$	P	$r_{\text{cov}}^* / \text{\AA}$	$r_{\text{ion}}^* / \text{\AA}$	外观和性质	常见氧化数
15/ 族						
N	1410	3.04	0.75		气体, b.p. - 196	- 3, 0, + 1, + 3, + 5
P	1020	2.06	1.10		多晶型固体	- 3, + 3, + 5
As	953	2.18	1.12		暗色固体	+ 3, + 5
Sb	840	2.05	1.43		金属光泽脆性固体	+ 3, + 5
Bi	710	2.02	1.52		同上	+ 3, + 5
16/ 族						
O	1320	3.44	0.73	1.24 [#]	顺磁性气体, b.p. - 183	- 2, - 1, 0
S	1005	2.44	1.02	1.70 [#]	黄色多晶型固体	- 2, 0, + 4, + 6
Se	947	2.55	1.17	1.84 [#]	多晶体固体	- 2, + 4, + 6
Te	875	2.10	1.35	2.07 [#]	银白色脆性固体	- 2, + 4, + 6
Po					固体, 同位素均有放射性	- 2, + 2, + 4, + 6

* 共价半径, * * 离子半径, # 氧化数为 - 2 时的离子半径

数据来源: 电离焓引自 D. D. Wagman, W. H. Evans, V. B. Parker, R. H. Schumm, I. Halow, S. M. Bailey, K. L. Churney, and R. L. Nuttall, J. Phys. Chem. Ref. Data, 11, (Suppl. 2)(1982); 电负性引自 A. L. Allred, J. Inorg. Nucl. Chem., 17, 215(1961); 共价半径引自 L. C. Allen and J. E. Huheey, J. Inorg. Chem., 42, 1523(1980); 离子半径引自 R. D. Shannon, Acta Crystallogr., A 32, 1751(1976).

除了明显不同的物理性质外,氮和氧的化学性质也明显不同于各自的同族元素.例如两者均属周期表中电负性最强的元素,而且比同族的其余元素强得多.氧虽然不能达到族氧化态(+ 6),而电负性稍弱的氮却能达到(+ 5).当然,氮达到族氧化态所需的氧化性条件比同族其余元素强得多.N 和 O 原子相对较小的体积亦导致它们显示出某些特殊性质.例如在简单分子化合物中它们的配位数很少大于 4,而较重的同族元素却经常达到 5 和 6(如 PCl_5 、 AsF_5 、 SeF_6 中).氮族最重的元素铋需要使用非常强的氧化剂才能达到族氧化态,大多数化合物中的氧化数为 + 3.这一事实与惰性电子对效应有关,这种效应对前面讲过的重元素铊和铅也十分重要(见第 11 章).

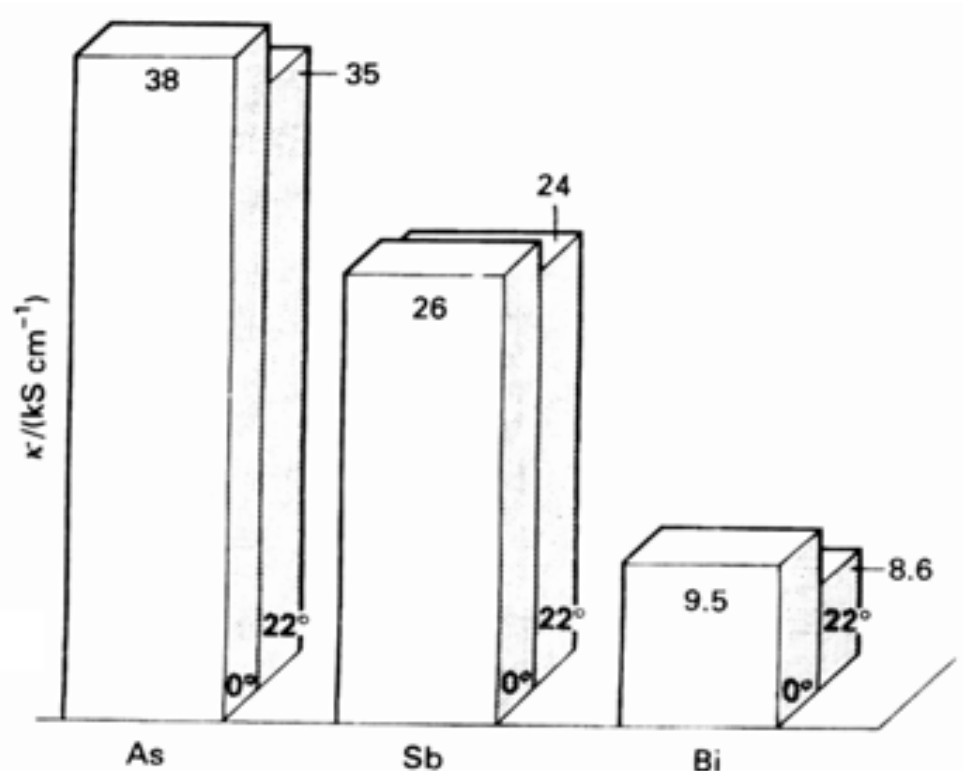


图 12.1 第 15/ 族较重元素的电导以及电导随温度的变化

氮 族

氮族元素有时又叫磷族元素,但后一名称既未得到广泛使用也未得到正式批准.

12.1 存在和提取

12.1.1 氮

氮是大气的主要成分,大规模制备是通过分馏液态空气实现的.虽然批发价格不算太高,但氮的大量使用仍然促使人们建立某种比空气液化和分馏法成本更低的制备工艺.不少研究人员正在探寻 O_2 渗透性比 N_2 大的具有实用价值的膜材料.这种材料已在实验室规模用于室温下的氮氧分离(图 12.2),大规模工业分离技术的研究也十分活跃.

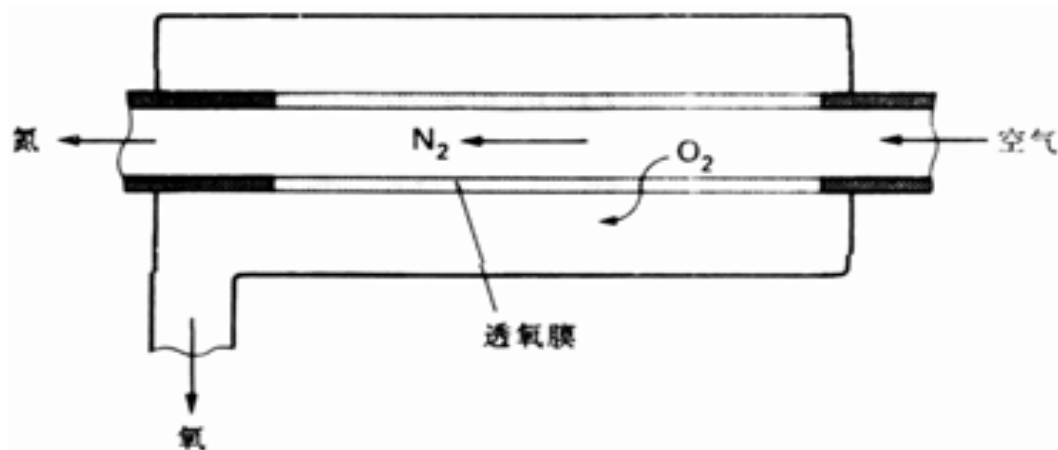


图 12.2 氮 - 氧膜分离器示意图

氮气的主要非化学用途是为金属加工、石油炼制和食品加工过程提供惰性气氛,补充材料 10.1 中介绍了实验室中用氮提供惰性气氛的技术.液氮(b.p. - 196 °C, 77K)也是工业上和实验室中非常方便的冷冻剂.使氮成为其他工业化学品和农业化学品之前通常先将其转化为 NH_3 ,

这一过程的流程(Haber 法)将在后面作介绍.一旦用这种方法将 N_2 “固定”,就不难转化为其他各种化合物.被固定了的氮(即 NH_3)按插图 12.1 所示的用途被消耗,本章稍后将介绍图中那些反应所涉及的某些化学问题.

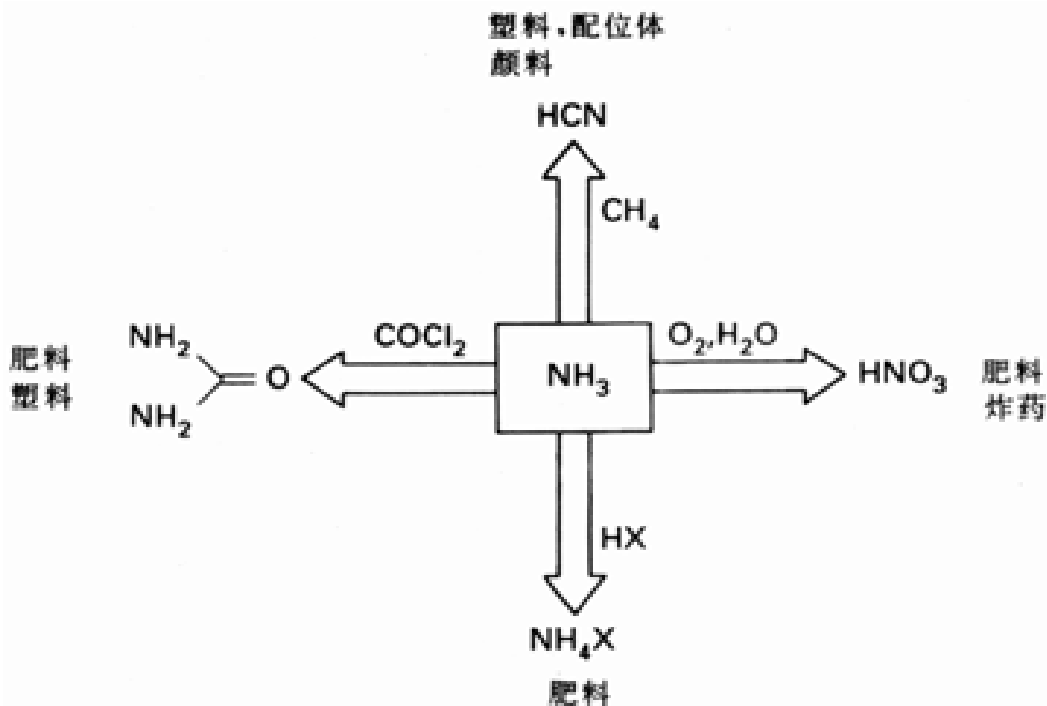
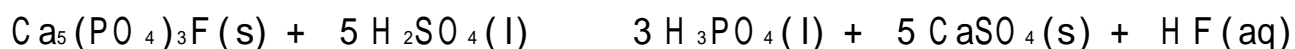


插图 12.1 NH_3 的用途

12.1.2 磷

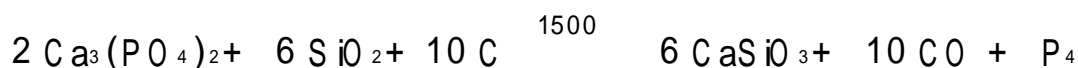
磷(与氮、钾一起)为植物的基本养料,磷酸盐的难溶性使土壤中往往显得缺少磷.因此磷是使肥料保持均衡的最重要的元素之一,当今磷酸产量的 85% 用于生产肥料.

生产元素磷和磷酸的主要原料是包括氟磷灰石 $Ca_5(PO_4)_3F$ 和羟基磷灰石 $Ca_5(PO_4)_3OH$ 在内的磷酸盐矿和不溶性的古生物体残骸.矿石与浓硫酸之间通过简单的酸碱反应生成磷酸:



产生的氟化氢与二氧化硅反应生成反应活性较低的配合物离子 $[SiF_6]^{2-}$ 从体系中除去.

酸处理磷酸盐矿的产物往往被难以除去的 d 区金属杂质所污染,其用途主要限制在肥料和金属处理上.需要指出的是,近些年来建立了除去这些有害离子的离子交换法.纯磷酸和磷的大多数纯化合物通常仍由元素出发来制备,因为元素磷可由升华法提纯.用碳在电弧炉中还原粗磷酸钙制备元素磷(这是高温下用碳还原法制备高亲氧性元素的另一个例子,参见节 7.1),生产过程中加入二氧化硅(砂子)生成炉渣硅酸钙:



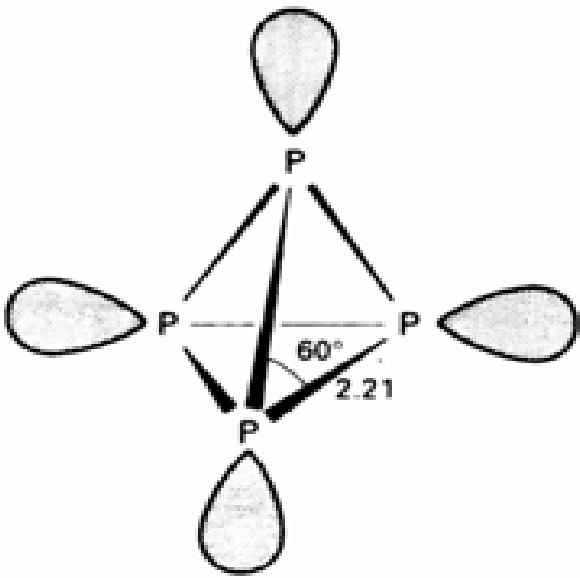
生成的炉渣在反应温度下以熔体形式从炉中排出,磷自身气化后凝聚成固体保存于水中以免接触空气而氧化.该法生产的元素主要用来燃烧生成 P_4O_{10} , 后者与水反应生成纯磷酸.第 15/ 族(以及第 16/ 族)的固态元素都存在多种同素异形体.白磷是由四面体分子 $P_4(1)$ 组成

PO_4^{3-} 形成的盐的溶解度比 HPO_4^{2-} 和 $H_2PO_4^-$ 形成的盐小得多,因而土壤中可利用的可溶性磷酸盐养料与土壤 pH 值有关.

“同素异形体”是指同一元素的不同分子结构(如臭氧和氧气是氧的同素异形体),“多晶形物”则指不同晶形的同种物质(包括元素和化合物).磷存在着几种固态多晶形物(例如白磷和黑磷),而同素异形体则有如 P_4 和 P_2 分子.进一步的讨论参见 B. D. Sharma, J. Chem. Educ., 64, 404(1987).

的一种同素异形体. 尽管 P_4 分子中 $P-P-P$ 键角较小, 但它的蒸气在 800 以下仍是稳定的 (高于 800 时 P_2 的平衡浓度相当显著). 与 N_2 分子一样, P_2 分子 $P-P$ 之间具有形式上的三重键而且键长也较短. 标准状态下白磷的热力学稳定性小于其他形式的固体磷. 一般情况下总是选定元素最稳定的固相作为参比相进行热力学计算, 但对磷而言却选用白磷. 这是因为白磷较磷的其他形式表征得更充分.

惰性气氛中将白磷在 300 下加热数天得红磷. 这样制得的红磷通常为无定形, 而晶体红磷则为非常稳定的三维网状结构. 与白磷不同, 红磷在空气中不自燃. 磷在高压下加热时形成被称之为黑磷的一系列物相, 其中一个相是由棱锥形的三配位 P 原子排列而成的管状结构 (图 12.3).



1 P_4 (T_d)

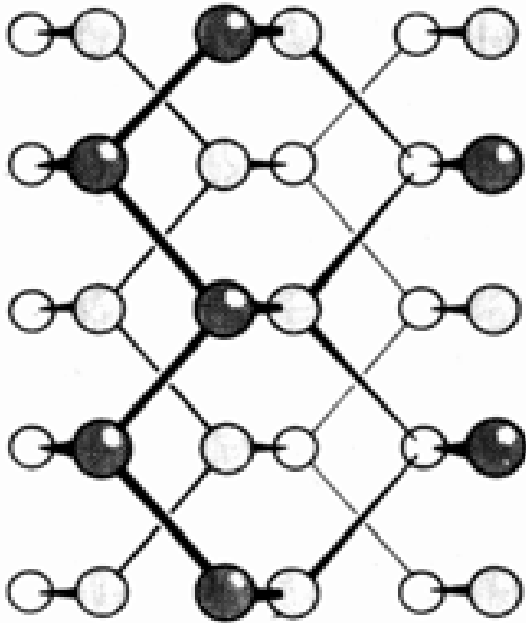


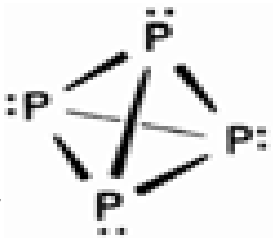
图 12.3 黑磷的皱折层状结构. 图上给出两层, 请注意原子的三角棱锥形配位方式. 暗色原子离观察者最近, 而用环表示的原子离观察者最远.

例题 12.1 P_4 的电子结构和化学性质

题目 绘出 P_4 的 Lewis 结构并讨论它作为配位体时可能担当的角色.

答案 P_4 的 Lewis 结构中每个 P 原子上都有一对孤对电子:

这种结构和磷的电负性 ($= 2.06$) 两种因素结合在一起表明 P_4 可能是个中强的给予体配位体. 事实上已知存在着 P_4 的配合物, 虽然为数并不多.



自测题 12.1 仔细观察图 12.4 中铋的 Lewis 结构, 这种皱折结构符合 VSEPR 理论吗?

12.1.3 砷、锑、铋

砷、锑、铋这 3 种化学上较软的元素往往存在于硫化物矿中. 砷通常存在于铜和铅的硫化矿, 因而主要从铜铅冶炼厂的烟道尘中提取. 砷酸盐的溶解度和磷酸盐相似, 因而磷酸盐矿中也存在微量砷酸根离子 AsO_4^{3-} .

砷、锑、铋存在好几种同素异形体. 室温下三种元素最稳定的结构均由皱折六角网构成, 网内

每个原子都有 3 个最近的相邻原子.网与网按一定方式堆叠,近邻的网又给出 3 个次邻近原子(图 12.4).砷蒸气与磷类似也由四面体分子(As_4)组成.铋(以及 - 砷和 - 锑)具有金属光泽,像水一样是固化时发生膨胀的为数不多的物质之一.铋的电导不像大多数金属那样高,其结构不是常见的那种各向同性键合结构.铋的能带结构表明它具有低密度的导带电子和空穴,最好将其划归半金属(第 2.9)而不是划归半导体或金属.

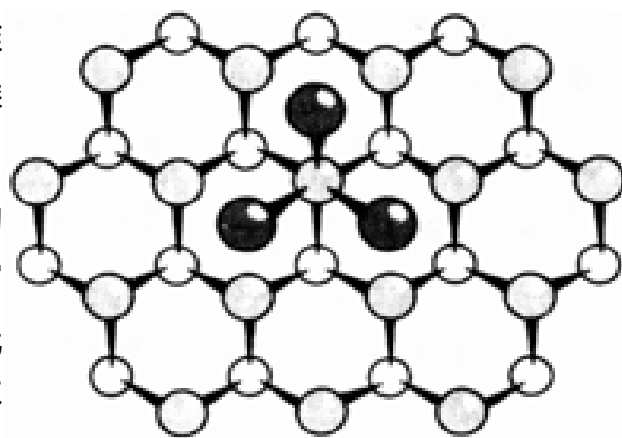


图 12.4 铋的皱折网状结构.每个铋原子有 3 个最近的相邻原子;暗色原子为处于相邻皱折层上的次邻近原子.未涂暗色的原子离观察者最远.

12.2 氮的活化

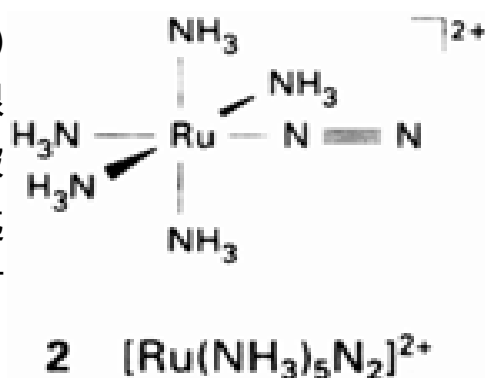
氮素存在于许多化合物中,但 N_2 本身却非常不活泼.室温下只有少数几种强还原剂可将电子转移到氮分子上导致 $N-N$ 键断裂,一般还原剂都要在强烈的条件下才能起作用.金属锂与 N_2 缓慢反应生成氮化锂 Li_3N ; 周期表中与锂处于对角线位置的镁在空气中燃烧生成氮化镁(同时还生成氧化镁).

N_2 的惰性看来产生于多种因素.1. $N-N$ 键强度大,键的断裂需要高活化能(这也是 N_2 不存在同素异形体的原因); 2. N_2 分子中 HOMO 与 LUMO 之间的间隙大,使分子不易发生简单的电子转移氧化还原过程; 3. N_2 的极化率低,难以形成亲电和亲核取代反应中常常涉及的那种高极性过渡态.

人们寄希望于将会带来显著经济效益的固氮方法.合成氨的 Haber 法(节 17.7 中将详细介绍)是在高温高压下用铁催化剂使 H_2 与 N_2 化合.尽管该法非常成功且在全世界得到应用,但昂贵的高温高压设备促使人们继续探索更为经济的代替方案.本章后面将要介绍,氨是许多工业合成中的起始物,也是非常有用的实验室溶剂.室温下细菌能将大气中的 N_2 转化为各种含氮化合物,这一事实为常温常压固氮提供了思路.土壤中的主要固氮过程是将 N_2 转化为 NH_4^+ ,这一过程是在豆科植物根瘤中的固氮酶催化下完成的.对固氮酶(含金属离子)的研究是当今重大研究课题之一.1965 年发现了金属二氮配合物,大约同一时期人们在对固氮酶结构的研究中就指出其活性中心为 Fe 和 Mo 原子(第 19 章).这些进展曾经导致一种乐观情绪:人们指望设计有效的均相催化剂使金属离子与 N_2 配位以促进 N_2 的还原.事实上已经制备成功 N_2 的多种配合物;制备方法有时如此简单,以致只需将 N_2 鼓入配合物的水溶液:



与等电子分子 CO 一样, N_2 作为配位体时以末端键合方式(2)最典型.与 N_2 分子本身相比, $Ru(\quad)$ 配合物中 $N-N$ 键的变化很小.然而 N_2 配位于还原性更强的中心金属时 $N-N$ 键则会显著被拉长,这是由金属电子密度反馈至 N_2 的反键轨道引起的.虽然迄今尚未发现还原 N_2 的新催化剂,但希望还是很大的.这是因为有可能将某些配合物中配位的 N_2 分子转变成 NH_4^+ :



J. Collman, J. E. Hutchinson, M. A. Lopez, R. Guillard, and R. A. Reed, J. Am. Chem. Soc., 113, 2794 (1991). 描述了还原金属配合物中二氮配体的方法.

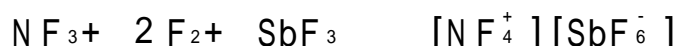
顺式- $[W(N_2)_2(P(CH_3)_2(C_6H_5))_4]^{H_2SO_4} N_2 + NH_4^+ +$ 含 W () 的物种

12.3 卤化物

磷、砷和锑的卤化物为数众多且在合成化学中占重要地位.磷、砷、锑丰富多采的卤化物化学不仅是由于它们能与所有卤素形成化合物,而且还由于形成卤化物时出现+ 3 和+ 5 两种氧化态(例如 AsF_3 和 AsF_5).难以达到+ 5 氧化态的氮和铋的卤化物要少些,例如存在 BiF_5 却不存在 $BiCl_5$ 和 $BiBr_5$. Cl_2 和 Br_2 难以将 $Bi()$ 氧化至 $Bi()$,这一事实是惰性电子对效应(节 1.10)的又一实例.氮在电中性二元卤化物中达不到族氧化态,但却在 NF_4^+ 离子中达到了.这可能是由于 N 原子体积太小,空间因素不允许形成 NF_5 .

12.3.1 氮的卤化物

氟化物是氮的卤素化合物中为数最多的一系列化合物. NF_3 是唯一的放能二元卤化物,这一锥形分子很不活泼.与 NH_3 不同, NF_3 中的强电负性 F 原子强烈控制着孤对电子使分子不显 Lewis 碱性.这两个分子的极性分别表示为 $^-NH_3^+$ 和 $^+NF_3^-$.通过下述反应可将 NF_3 转化为 $N()$ 物种 $[NF_4^+]$:



三氯化氮 NCI_3 是强吸能的易爆挥发性液体.工业上以氯化铵溶液电解法制备 NCI_3 ,产生的气体直接用作面粉的氧化性漂白剂.非常不稳定的三溴化氮 NBr_3 已经制备成功,但 NI_3 只能以爆炸性很强的氨合物 ($NI_3 \cdot NH_3$) 形式出现.与 NF_3 全然不同,X 射线衍射表明 $NI_3 \cdot NH_3$ 是由碘桥将 NI_4 四面体连接在一起的多聚结构.

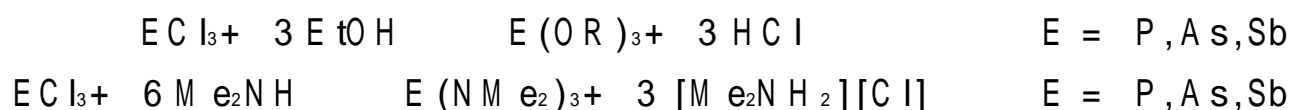
12.3.2 其他元素的卤化物

氮族其他元素的三卤化物广泛用于合成化学,简单的经验式下隐藏着有趣而多变的化学结构.

三卤化物包括如 PF_3 (b.p. 102)、 AsF_3 (b.p. 63) 这样的挥发性液体和气体以至如 BiF_3 (m.p. 649) 这样的固体.通常的制备方法是用元素和卤素直接反应,但三氯化磷却是由三氯化磷与氟化物之间的复分解反应制备的:



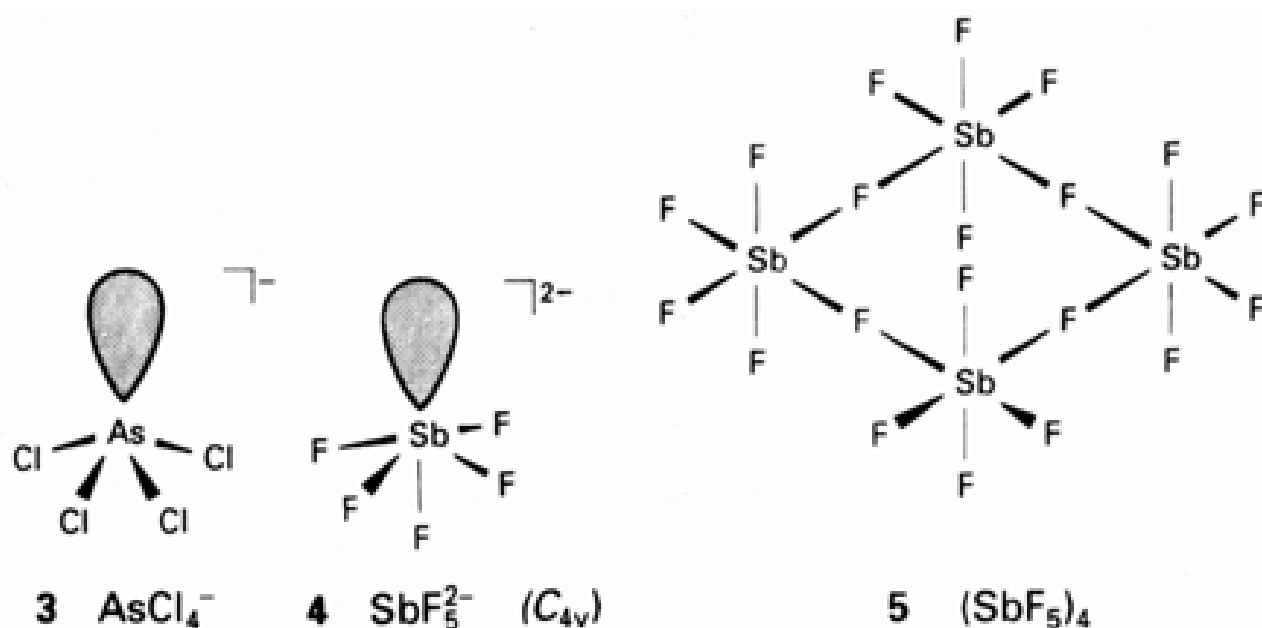
由于容易发生质子迁移和复分解反应,三氯化物 PCl_3 、 $AsCl_3$ 和 $SbCl_3$ 成为制备各种烷基、芳基、烷氧基和氨基衍生物的重要起始物:



PF_3 这一有趣的配位体在某些方面表现得与 CO 相似.例如它也是个弱 碱和强 酸,生成类似于羰基化合物那样的配合物(如 $Ni(PF_3)_4$ 类似于 $Ni(CO)_4$). PF_3 的受体特征归因于 $P-F$ 的反键 $LUMO$, P 与负电性 F 原子键合时该轨道主要具有磷原子 p 轨道的特征.遇到三烷基胺和卤素阴离子这样的碱时三卤化物也可起温和的 Lewis 酸的作用.已经离析出许多种卤素配合物,包括像 $[AsCl_4]^-$ (3) 和 $[SbF_5]^{2-}$ (4) 这样的单核物种直到由卤桥联接的复杂双核和多核阴

离子.多核阴离子的例子有如 $([\text{BiBr}_3]^{2-})_n$ 多聚链,其中 Bi()周围以畸变八面体的方式排列着 Br 原子.

五卤化物包括如 PF_5 (b.p. - 85)和 AsF_5 (b.p. - 53)这样的高挥发物质直到如 PCl_5 (162 升华)和 BiF_5 (m.p. 154)这样的固体物质.五配位气相分子为三角双锥体,节 3.2 中讲过 PF_5 具有瞬变性.与挥发性的 PF_5 和 AsF_5 不同, SbF_5 为粘稠液体,分子间通过 F 原子桥相缔合.这种 F 原子桥使固体中 SbF_5 分子间形成环状四聚体(5).这一事实说明 Sb()倾向于达到六配位. PCl_5 出现与此相关的现象,固态以 $[\text{PCl}_4][\text{PCl}_6]$ 的形式存在.离子产生的晶格能在这种情况下提供了使 Cl 从一个分子转移到另一个分子的驱动力.磷、砷、铋五氟化物的 Lewis 酸性强于相应的其他已知五卤化物.正如节 5.15 中讲过的那样, SbF_5 是个非常强的 Lewis 酸,例如比铝的卤化物强得多.



五卤化磷和五卤化铋在合成化学中非常有用.前者广泛用作实验室合成和工业合成的起始物,插图 12.2 给出了它的某些特征反应:与 Lewis 酸反应生成 PCl_4 的盐,与简单的 Lewis 碱(如 F^-)生成六配位配合物(如 PF_6^-),与含 NH_2 基的化合物反应生成 P—N 键,与 H_2O 反应生成 $\text{O}=\text{PCl}_3$.

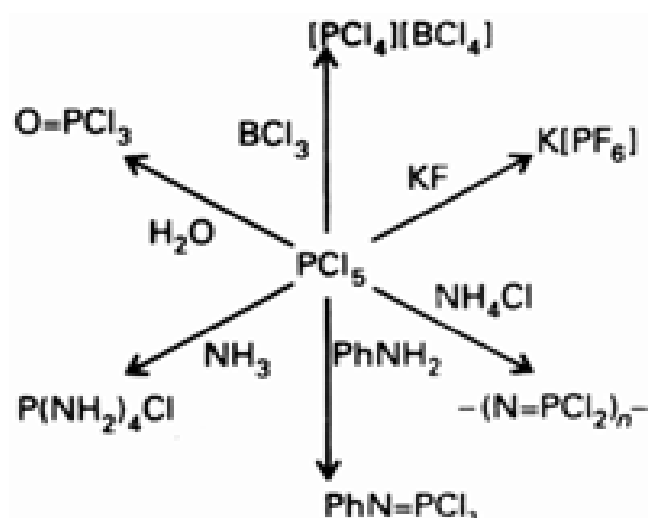


插图 12.2 PCl_5 的用法

12.4 氧化物和水溶液的氧化还原化学

从图 12.5 的 Frost 图不难推断酸性水溶液中氮族化合物的氧化还原性质. 图中最右部的一组线段的斜率表示出元素的+ 5 氧化态被还原的热力学趋势. 例如, 线的斜率表明 BiO_3^- 可能是一个非常强的氧化剂, 这与惰性电子对效应和 $\text{Bi}(\text{III})$ 容易转化为 $\text{Bi}(\text{I})$ 的趋势相一致. 次强氧化剂为 NO_3^- , $\text{As}(\text{V})$ 和 $\text{Sb}(\text{V})$ 为温和氧化剂, H_3PO_4 中 $\text{P}(\text{V})$ 的氧化性则极弱.

大气圈、生物圈、工业上和实验室中到处遇到涉及氮的氧化还原过程, 因而氮的氧化还原性质显得十分重要. 氮化学的复杂性部分是由于氮形成多种氧化态, 也由于热力学上允许的那些反应或者进行得很慢或者反应速率严格依赖于反应物的特性. 碳化学有着类似的复杂性(正如有机化学和金属有机化学所表明的那样), 但要说明 N_2 和它的氧化物以及含氧阴离子的反应机理更困难.

读者应该记住下面的重要事实: N_2 分子的惰性使以 N_2 为反应物的氧化还原反应速率很慢; 机理上的原因(这种原因在不同场合下似乎各不相同)使生成 N_2 的速率往往也很慢, 而且水溶液中往往只生成 N_2 之外的其他氧化态(插图 12.3). 与其他几种 p 区元素一样, 高氧化态含氧阴离子(如 NO_3^-) 的反应势垒高于低氧化态含氧阴离子(如 NO_2^-). 我们还应当记得低 pH 条件在热力学上有利于含氧阴离子的氧化作用(节 7.10). 低 pH 条件往往还能加速通过加合质子而发生的反应, 据认为加合质子有利于 $\text{N}-\text{O}$ 键断裂. 最后应该记住的是, 氮的含氧化合物的反应通常是原子转移或离子转移反应, 通过外界电子转移机理发生的反应很少见.

表 12.2 和表 12.3 分别给出氮氧化物和氮的含氧阴离子的某些性质.

表 12.2 氮的氧化物

氧化数	化学式	名称	结构(气相)	注释
+ 1	N_2O	氧化亚氮 (氧化二氮)	$\text{N} \xrightarrow{1.19} \text{N} - \text{O} \quad C_{\infty v}$	无色气体, 不很活泼
+ 2	NO	氧化氮 (一氧化氮)	$\text{N} \xrightarrow{1.15} \text{O} \quad C_{\infty v}$	无色, 顺磁性气体
+ 3	N_2O_3	三氧化二氮	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \quad \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} - \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \quad \quad \text{O} \end{array}$ 平面形, C_s	生成蓝色固体(m. p. - 101 °C) 气态分解成 NO 和 NO_2

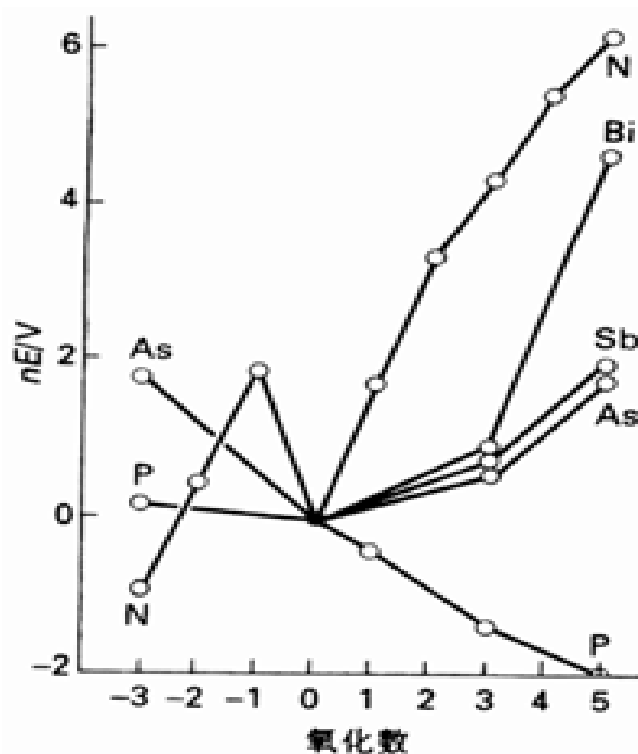
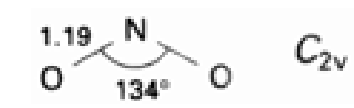
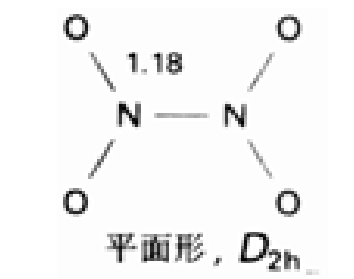
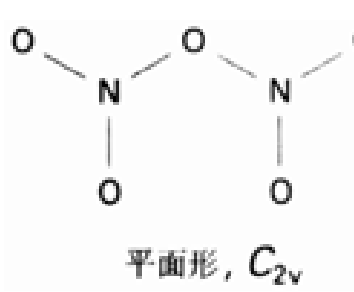


图 12.5 氮族元素在酸性溶液中的 Frost 图.

氧化数为 - 3 的物种为 NH_3 , PH_3 和 AsH_3 , 氧化数为 - 2 和 - 1 的物种分别为 N_2H_4 和 NH_2OH . 正氧化态物种指的是酸性溶液中最稳定的含氧或含氢氧根的化合物, 可能是氧化物、含氧酸或含氧阴离子.

氧化数	化学式	名称	结构(气相)	注释
+ 4	NO_2	二氧化氮		棕色,活泼,顺磁性气体
	N_2O_4	四氧化二氮		生成无色液体(m.p.- 11) 气相中与 NO_2 呈平衡
+ 5	N_2O_5	五氧化二氮		无色离子型固体 $[\text{NO}_2][\text{NO}_3]$ (m.p.32) 气态下不稳定

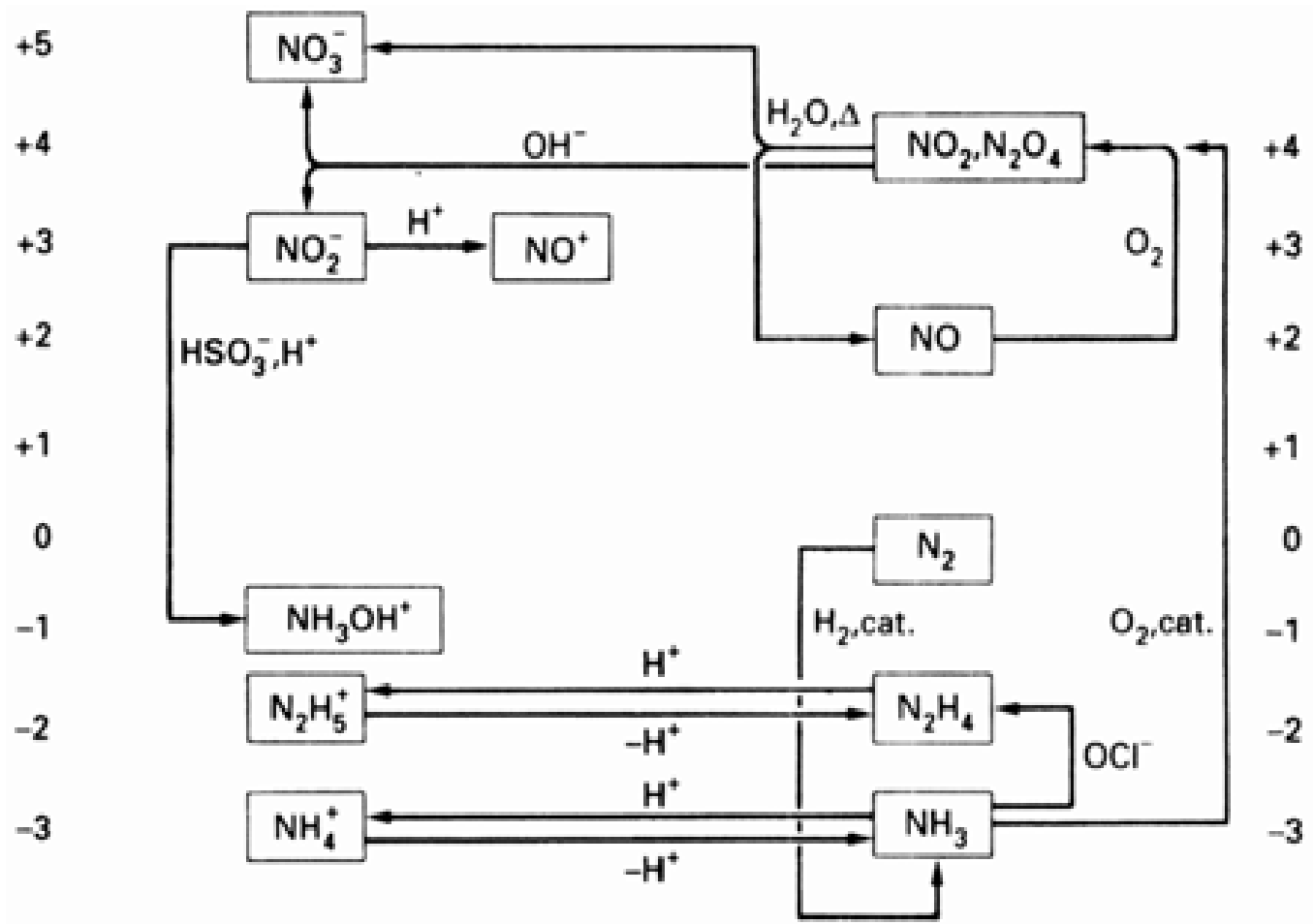
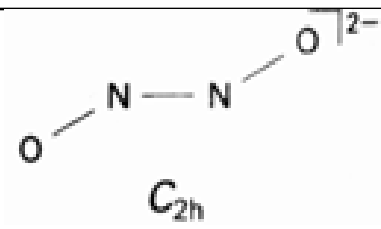
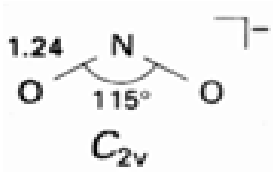
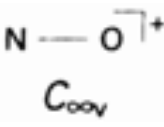
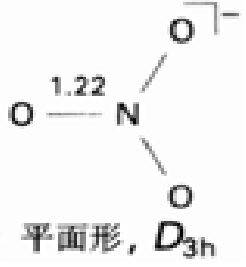
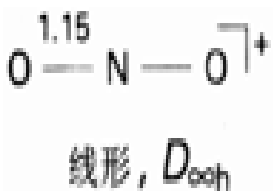


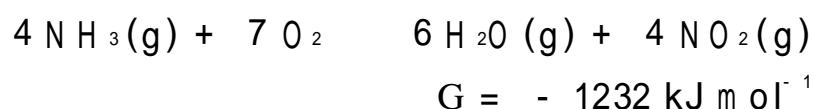
插图 12.3 重要含氮物种之间的相互转化

表 12.3 氮的含氧阴离子

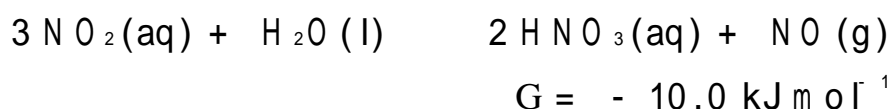
氧化数	化学式	名称	结构	注释
+ 1	$\text{N}_2\text{O}_2^{2-}$	连二次硝酸根		通常用作还原剂
+ 3	NO_2^-	亚硝酸根		弱碱, 用作氧化剂和还原剂
+ 3	NO^+	亚硝酸离子		氧化剂和 Lewis 酸
+ 5	NO_3^-	硝酸根		非常弱的碱, 氧化剂
+ 5	NO_2^+	硝酸离子		氧化剂, 硝化剂和 Lewis 酸

12.4.1 氮()的含氧阴离子

N()最普通的来源是硝酸 HNO_3 , HNO_3 是工业上生产肥料、炸药和多种含氮化学试剂的原料. 生产硝酸使用改进了的 Ostwald 法. 该法是一条聪明的迂回合成路线, 由 N_2 合成强氧化剂 HNO_3 的过程中经过了一个 N_2 被还原了的化合物. N_2 在 Haber 法中被还原为 NH_3 (氧化态为 - 3) 后再被氧化至 + 4 氧化态:



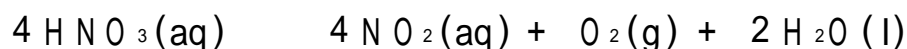
升高温度后 NO_2 在水中歧化为 N() 和 N():



这两步反应在热力学上都是允许的. 副产物 NO 被 O_2 氧化为 NO_2 返回循环. 采用这种间接路线是因为 N—N 键太强, 将 N_2 直接氧化为 NO_2 的反应在热力学上禁阻 ($G_f(\text{NO}_2) = +51 \text{ kJ mol}^{-1}$).

还原电位数据暗示 NO_3^- 离子是个颇强的氧化剂, 然而动力学原因导致它在稀酸溶液中的反应一般都很慢. 由于氧加合质子之后会促进 N—O 键断裂, 浓 HNO_3 (可看作加合了质子的

NO_3^-) 在热力学上是更强的氧化剂而且反应速率快于稀硝酸(稀硝酸可看作完全电离即质子脱离了 NO_3^-)。浓 HNO_3 的强氧化性可由其本身的黄色得到说明: 浓 HNO_3 不稳定, 分解生成了 NO_2 :



光和热加速这一分解过程。

由于氮的低氧化态太多以及低氧化态之间相互转化的动力学势垒比较高, NO_3^- 离子的还原难以得到单一产物。例如锌这样的强还原剂能将高度稀释的 HNO_3 一直还原到 -3 氧化态:



铜这样的较弱还原剂则不然, 只能将浓 HNO_3 还原至 +4 氧化态:



铜和稀硝酸反应有利于形成 +2 氧化态生成 NO :



例题 12.2 $\text{N}(\text{I})$ 和 $\text{Bi}(\text{I})$ 的稳定性

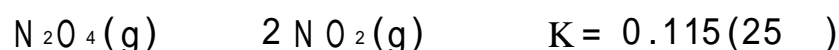
题目 $\text{N}(\text{I})$ 和 $\text{Bi}(\text{I})$ 的氧化能力比本族中介于它们之间的三种元素在 +5 氧化态时都要强。试用周期表中的有关变化趋势对此作解释。

答案 p 区轻元素的电负性大于重元素, 而且往往不易被氧化, 氮在正氧化态时一般是个好氧化剂。铋的电负性小得多, 但惰性电子对效应使之更有利于形成 +3 氧化态。磷、砷、锑的电负性小于氮, 而且不显惰性电子对效应。

自测题 12.2 用周期性变化趋势对磷和硫的氧化能力作解释。

12.4.2 氮(II)和氮(IV)氧化态

氮(II)的氧化物(通常指二氧化氮)以棕色的 NO_2 自由基和它的无色的二聚体 N_2O_4 存在于混合物平衡体系中:



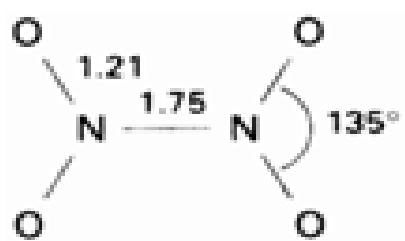
$\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ 容易离解为 NO_2 的事实与分子中的 $\text{N}-\text{N}$ 键比草酸根离子 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ (7) 中的 $\text{C}-\text{C}$ 键长且弱的事实相一致。 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 与 N_2O_4 等电子, 但却不能以同样的方式与 CO_2 呈平衡。 NO_2 和瞬态 CO_2 自由基中的未成对电子均占据着反键轨道, 因而该电子定域在电负性较强的 N 原子上的程度比它在 CO_2 中定域在 C 原子上的程度小。因此 N_2O_4 中的键相对比较弱, 发生离解的趋势大于草酸根离子。

氮(II)氧化物是一种毒性氧化剂, 以低浓度存在于光化学烟雾中。在碱性水溶液中歧化至 $\text{N}(\text{I})$ 和 $\text{N}(\text{III})$ 生成 NO_2^- 和 NO_3^- 离子:

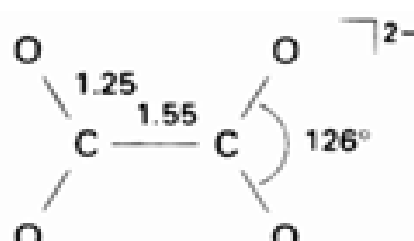


L. Bretherick, J. Chem. Educ., 66, A 220(1989). 讨论了 NO_3^- 与还原性阳离子(如 NH_4NO_3 中的 NH_4^+ 离子)结合时发生爆炸的危险。

节 2.5 中讲过, 成键电子更可能出现在电负性较强的原子附近; 而反键电子更可能出现在电负性较弱的原子附近。

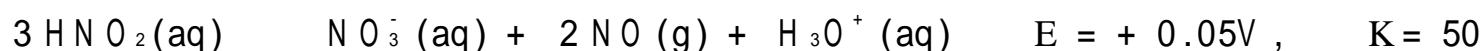


6 N_2O_4



7 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$

酸性溶液中(如在 Ostwald 流程中) $\text{N}(\text{I})$ 产物代替了 $\text{N}(\text{II})$,这是因为亚硝酸容易进一步发生歧化:



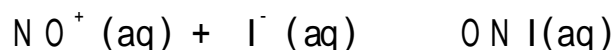
亚硝酸是个强氧化剂,



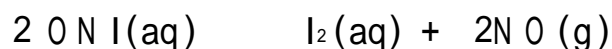
作为氧化剂的反应速率往往比它的歧化速率快.酸可以提高 HNO_2 对其他分子的氧化速率,这是由于将其转变成了亚硝鎓离子 NO^+ :



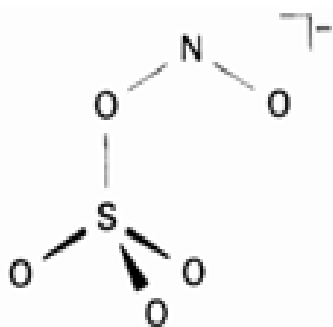
亚硝鎓离子是强 Lewis 酸,能迅速与阴离子和其他亲核试剂相缔合.与之缔合的物种本身不会被氧化,例如 SO_4^{2-} 和 F^- 分别与之生成 SO_3ONO^- (8)和 ONF (9).然而这种缔合往往却是总氧化还原反应的初始步骤.实验表明 HNO_2 与 I^- 反应迅速生成 ONI :



接着发生的是两个 ONI 分子之间的二级反应(决速步):



含有弱配阴离子的亚硝鎓盐(如 $[\text{NO}][\text{BF}_4]$)是非常有用的反应试剂,实验室用来提供 NO^+ 或者用作氧化剂.



8 $[\text{O}_3\text{SONO}]^-$



9 ONF

12.4.3 氮(I)的氧化物

最常见的氮(I)氧化物一氧化氮是奇数电子分子.然而与 NO_2 不同,气态时不生成稳定的二聚体.这种差别反映了 NO 中 π^* 轨道的未成对电子比 NO_2 中离域程度更大些.一氧化氮与 O_2 反应生成 NO_2 ,但气相反应速率定律中的 NO 浓度为二级.这是因为先生成瞬态二聚体 $(\text{NO})_2$,后者再与 O_2 碰撞得产物.由于反应属二级反应,汽油和柴油机排放在大气中的低浓度 NO 转变为 NO_2 的速率比较慢.直到80年代后期,人们才发现 NO 对生物体并非全无益,它能起到降低

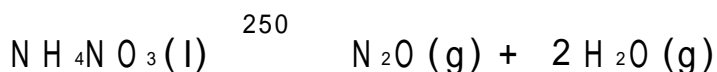
血压、传递神经和破坏微生物的功能。

NO 是个吸能化合物,因而应有可能找到一种催化剂将其在排放至大气之前转化为大气的基本成分 N₂ 和 O₂。具有实用价值的催化剂尚待发现,这种研究无疑是具有重要社会意义的化学课题。

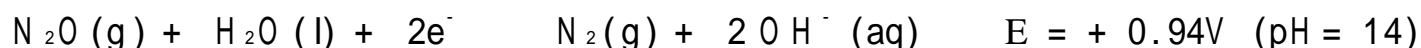
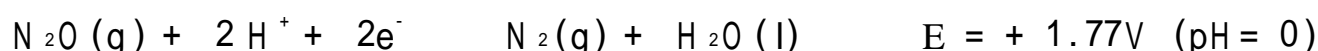
12.4.4 低氧化态氮的化合物

氧化二氮(N₂O, NNO)和叠氮离子(N₃⁻)的平均氧化数分别为+1和-1/3。尽管两者都与CO₂等电子,除了都是直线形结构外却很少表现出其他相似性。

氧化二氮是无色不活泼气体,由熔融硝酸铵的反歧化反应制备。反应中阳离子被阴离子所氧化,制备过程必须注意避免爆炸。



还原电位表明 N₂O 在酸性和碱性溶液中都应是个强氧化剂:



然而起着支配作用的是动力学而不是热力学因素,室温下 N₂O 对许多试剂都不起反应。作为一种温和的麻醉剂(“笑气”)曾经使用了许多年,后来因为在生理上引起的某些副作用而停止使用。

叠氮离子 N₃⁻ 经由氨基钠被 NO₃⁻ 离子或 N₂O 在高温下氧化合成:



N₃⁻ 离子是个相当强的 Brønsted 碱,其共轭酸(即叠氮酸 HN₃)的 pK_a 为 4.77。它也是 d 区金属离子的好配位体,不过与重金属形成的配合物或盐(如 Pb(N₃)₂, Hg(N₃)₂)却是对震动敏感的引爆剂。离子型叠氮化物(如 NaN₃)在热力学上不稳定,但在动力学上却是稳定的(可在室温下进行操作)。碱金属叠氮化物加热时平稳地放出 N₂,故用作为机动车充气的“空气袋”。

12.4.5 胍和羟胺

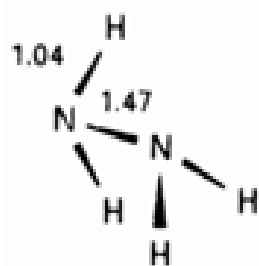
胍 N₂H₄(10)和羟胺 NH₂OH(11)中 N 的氧化数分别为-2和-1并互为等电子体,形式上分别相当于 NH₃ 中的一个 H 原子被 NH₂ 基和 OH 基所取代。两个化合物在室温下均为液体。电负性取代基使两个化合物中的氮原子不易给出其孤对电子,因而比起 NH₃ 来都是个较弱的 Brønsted 碱,或者说他们形成更强的共轭酸:

	NH ₄ ⁺	N ₂ H ₅ ⁺	NH ₃ OH ⁺
pK _a :	9.26	7.93	5.82

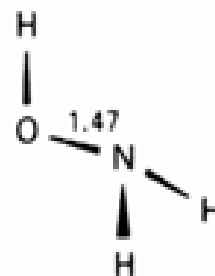
它们的 Lewis 碱性按同一方向减弱。

参见: E. Culotta and D. E. Koshland, Jr. Molecule of the Year: NO new s is good new s. Science, 258, 1862(1992); J. S. Stamler, D. J. Singel, and J. Loscalzo, Biochemistry of nitric oxide and its redox active forms. Science, 258, 1898(1992)。

不久前发现了一种在实验室条件下用于 NO 催化分解的非常成功的催化剂(沸石中的 Cu())。参阅 M. Iwamoto, H. Furukawa, Y. Mire, F. Uemura, S. Mikuriya, and S. Kagawa, J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1272(1986)。

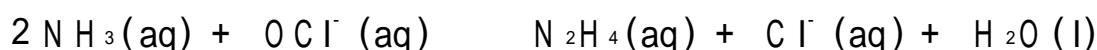


10 N_2H_4

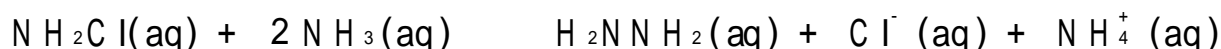


11 NH_2OH

工业上用 OCl^- 离子氧化 NH_3 的方法制备肼:



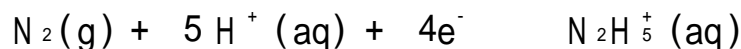
这个形式上的氧化还原反应的机理不是简单电子转移,过程中生成了 NH_2Cl 中间体。 NH_2Cl 一旦形成就受亲核试剂 NH_3 的进攻, Cl^- 被置换的同时形成 $\text{N}-\text{N}$ 键:



肼(m.p. 2°C , b.p. 113°C) 中的分子通过强氢键缔合. 这个表现出一定动力学惰性的吸能化合物($G_f = +149 \text{ kJ mol}^{-1}$) 广泛用作还原剂. 例如用来还原溶解在锅炉水中的氧以抑制腐蚀; 烷基肼作为还原性组分用于某些火箭燃料中. 肼与氧化剂反应时产生各种含氮产物, 最常见的产物之一则是 N_2 :



肼在碱性溶液中的还原性比酸性溶液中强得多:

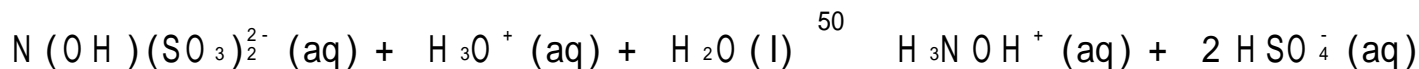


$$E = -0.23\text{V} \quad (\text{pH} = 0)$$

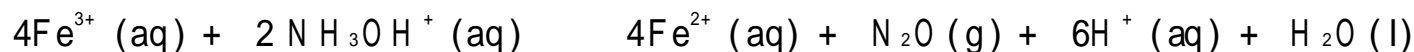


$$E = -1.16\text{V} \quad (\text{pH} = 14)$$

羟胺是个不稳定的吸能化合物($G_f = +23 \text{ kJ mol}^{-1}$). 制备方法是先在中性溶液用 HSO_3^- 离子还原 NO_2^- 离子, 然后酸化并升温. 前一步 HSO_3^- 进攻 NO_2^- 形成 $\text{N}-\text{S}$ 键; 后一步 $\text{N}-\text{S}$ 键发生水解:



标准电位表明羟胺既能用作氧化剂又能用作还原剂, 但通常后一类反应更易发生. 如:



尽管 N_2 较 N_2O 稳定, 但反应中却不产生 N_2 . 反应通过复杂的机理将氮的氧化态由 -1 直接变成 $+1$.

例题 12.3 比较氮的含氧阴离子和含氧化合物的氧化还原性

题目 试比较: (a) NO_3^- 和 NO_2^- 的氧化性

(b) NO_2 , NO 和 N_2O 在空气中被氧化的难易

(c) N_2H_4 和 H_2NOH 的还原性

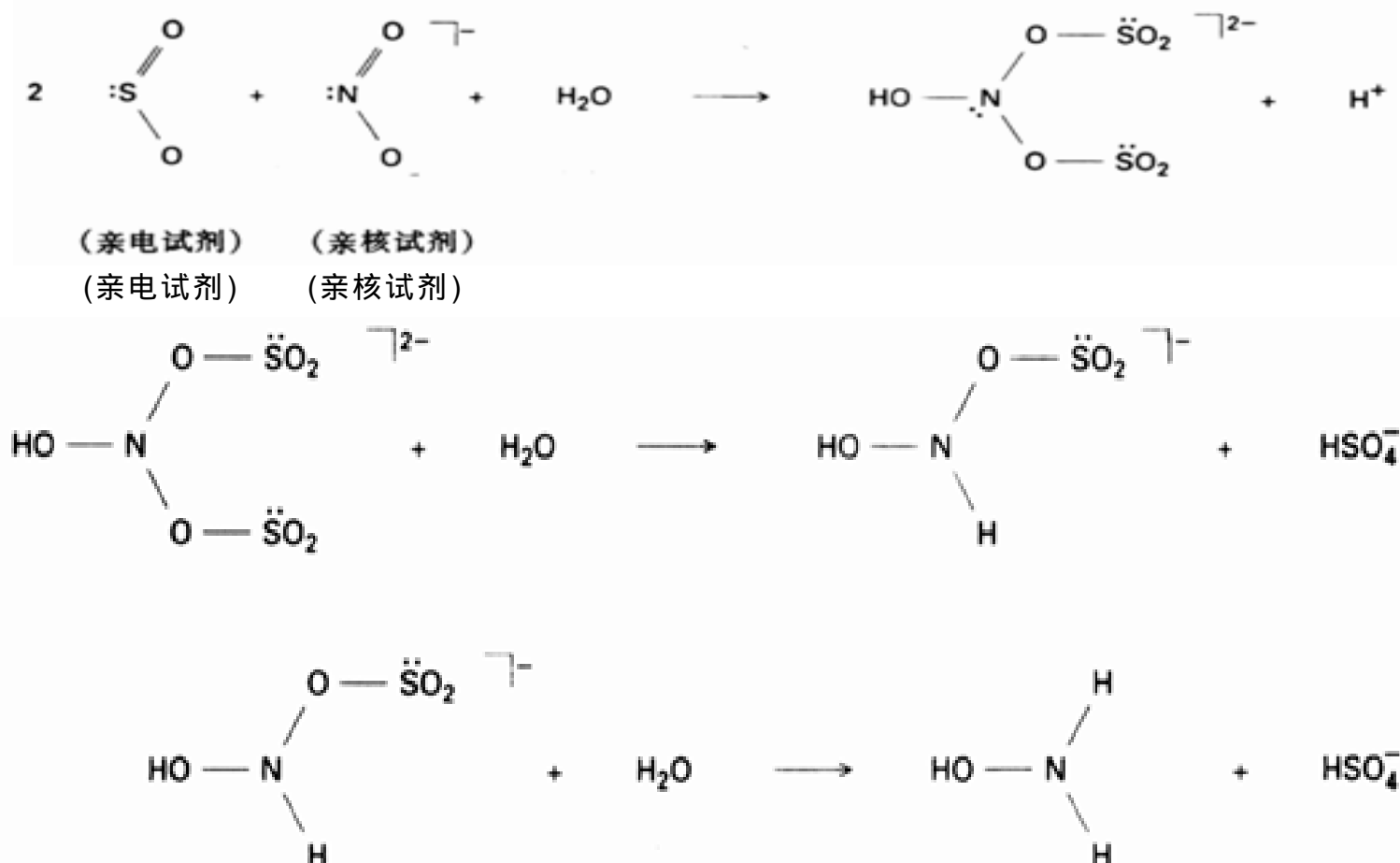
答案 (a) NO_3^- 和 NO_2^- 都是强氧化剂. 前者的反应往往缓慢, 但在强酸中一般较快些. NO_2^- 的反应较快, 在酸性溶液中甚至更快并产生了能够检测出来的中间体 NO^+ .

(b) 从热力学观点判断 NO 容易被氧化, 但浓度低时与氧的反应非常慢. 这是因为速率定律对 NO 为二级.

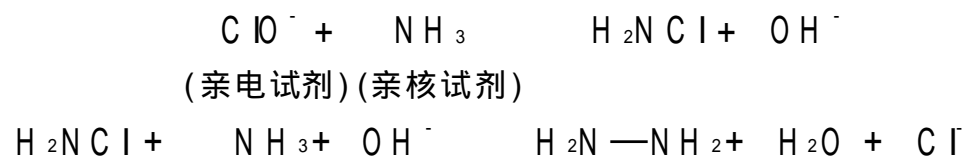
(c) 肼和羟胺都是理想的还原剂, 碱性溶液中肼的还原性更强些.

自测题 12.3 总结用于制备肼和羟胺的合成反应. 将这些反应描述为哪一种过程更好些, 是电子转移反应, 还是亲核取代反应?

插图 12.3 总结了某些重要含氮物种的反应. 包括酸性或碱性溶液中 NO_2 的歧化和酸中 NO_2^- 的歧化在内, 溶液中的所有反应都表现为亲电试剂与亲核试剂的相互作用而不是简单的电子转移反应. 同样, NO_2^- 转变成 NH_2OH 的反应也是先发生 HSO_3^- 对 NO_2^- 的亲核进攻并接着发生酸解:



NH_3 氧化成 N_2H_4 涉及一个有 OCl^- 参与的仔细控制的反应, 其中也包括先形成 NH_2Cl 接着发生 NH_3 对 NH_2Cl 的亲核进攻:



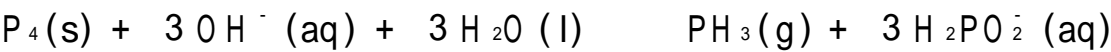
12.4.6 其他氧化物

磷完全燃烧产生磷()氧化物 P_4O_{10} . P_4O_{10} 具有笼状结构: 处于四面体顶角的 4 个 P 原子两两之间由氧原子桥联在一起, 每个 P 原子上还键合一个端氧原子(12). 供氧不足的燃烧导致形成磷()氧化物 P_4O_6 . 该分子具有与 P_4O_{10} 相同的氧桥骨架却没有端氧原子(13)(注: 可能分离出具有 1 个、2 个、或 3 个端 O 原子的中间体). 两种氧化物都能发生水合作用产生相应的酸即磷酸 H_3PO_4 和亚磷酸 H_3PO_3 . 节 5.5 中提到亚磷酸是个二元酸, 由于 1 个 H 原子直接键合于 P 原子, 表示为 $(\text{HO})_2\text{PHO}$ 更合适.

与 P() 氧化物(P₄O₁₄)表现的高稳定性形成对照,砷、锑、铋更易形成+ 3 氧化态氧化物即 As₂O₃、Sb₂O₃ 和 Bi₂O₃.As()和 Sb()氧化物气态的化学式为 E₄O₆,也具有 P₄O₆ 那种四面体结构.砷、锑、铋都能形成+ 5 氧化态的氧化物.但 Bi()氧化物不稳定,其结构尚未被表征.

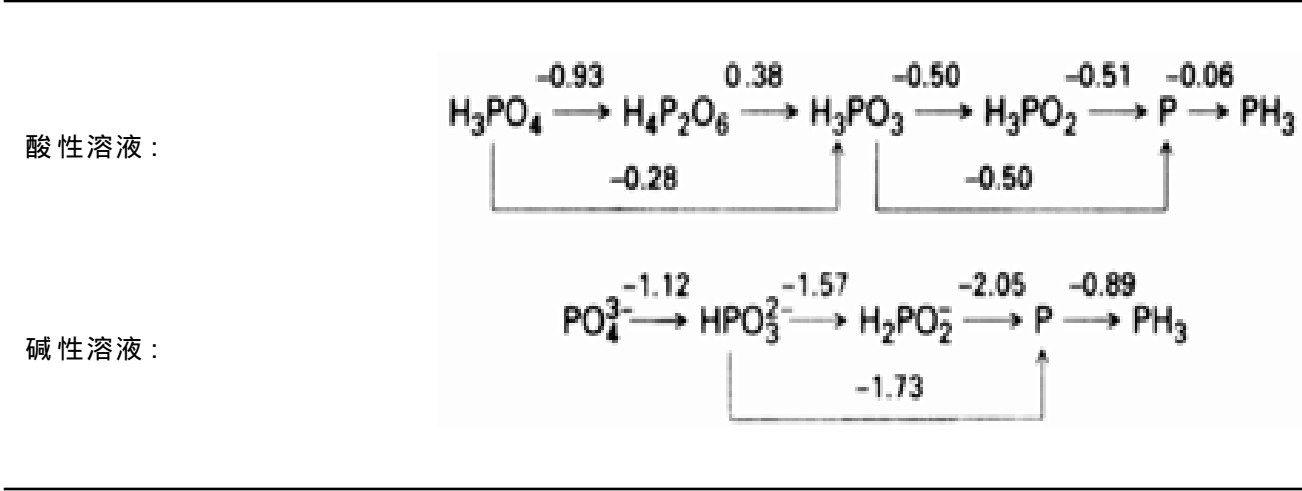
12.4.7 含氧阴离子

从表 12.4 的 Latimer 图不难看出,元素磷和除 P()之外的大多数含磷化合物都是强还原剂.白磷在碱性溶液中歧化为磷(PH₃,氧化数- 3)和次磷酸根离子(氧化数+ 1):



磷的一些常见含氧阴离子列于表 12.5.请读者注意这些离子结构中 P 原子的近似四面体环境以及次磷酸和亚磷酸离子中存在的 P—H 键.

表 12.4 磷的 Latimer 图

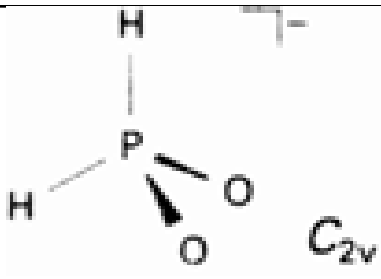
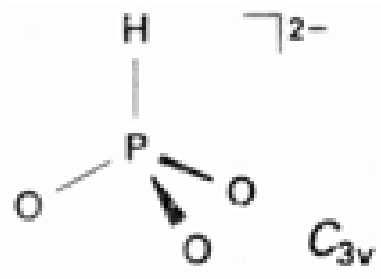
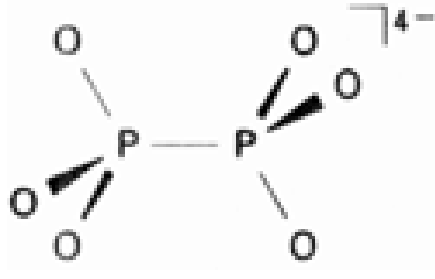
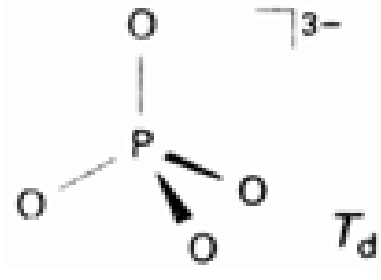
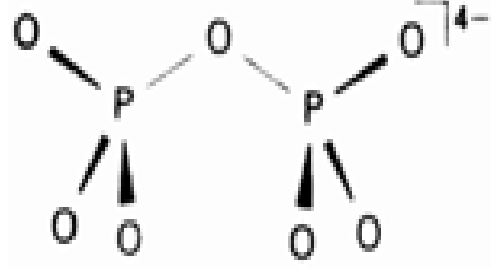


通过温和条件下的溶剂分解作用(例如水解作用)不难由 PCl₃ 制备 P() 的含氧酸和含氧阴离子(包括 HPO₃⁻ 和烷基磷氧化物),例如在冷的四氯化碳溶液中发生的下述两个反应:

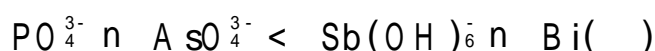


H₂PO₂⁻ 和 HPO₃²⁻ 的还原反应通常进行得很快.这种性质使 H₂PO₂⁻ 用在工业上还原 Ni²⁺ (aq)离子,并在所谓的“ 无极电镀 ”作业中将 Ni 镀在金属表面上.

表 12.5 磷的某些含氧阴离子

氧化数	化学式	名称	结构	注释
+ 1	H_2PO_2^-	次磷酸根 (二氢二氧磷酸根)		反应速率快的 还原剂
+ 3	HPO_3^{2-}	亚磷酸盐 (一氢三氧磷酸根)		反应速率快的 还原剂
+ 4	$\text{P}_2\text{O}_4^{4-}$	连二磷酸根		碱
+ 5	PO_4^{3-}	磷酸根		强碱
+ 5	$\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$	焦磷酸根		碱;存在着链 更长的同系物

元素的 Frost 图(图 12.5)表明水溶液中氧化性的变化趋势:



热力学上的这种变化趋势(即 AsO_4^{3-} 的氧化性大大强于 PO_4^{3-})以及 AsO_4^{3-} 在动力学上也易被还原的事实被看作砷物种使动物中毒的主要原因. AsO_4^{3-} 的性质与 PO_4^{3-} 相似,因而也容易进入细胞里.与磷不同的是在细胞里易被还原为有毒的 As() 物种,毒性可能产生于 As() 对含硫氨基酸的亲合力.

12.5 氮与磷形成的化合物

磷-氧化合物中的氧原子被等叶瓣 N—R 或 N—H 基团置换后得到一系列对应化合物,例如与 P_4O_6 对应的 $\text{P}_4(\text{NR})_6(14)$. OH 或 OR 基团被等叶瓣物种 NH_2 或 NR_2 基团置换得到其他一些化合物,例如与 P(OMe)_3 对应的 $\text{P(NMe}_2)_3$. 磷-氮化合物化学中值得记住的另一点是 PN

与 SiO 等电子,例如各种磷氮烯(由 R₂PN 单元组成的链和环,15)对应于节 10.12 中介绍过的硅氧烷,后者的结构单元为 R₂SiO (16),它与 R₂PN 等电子.

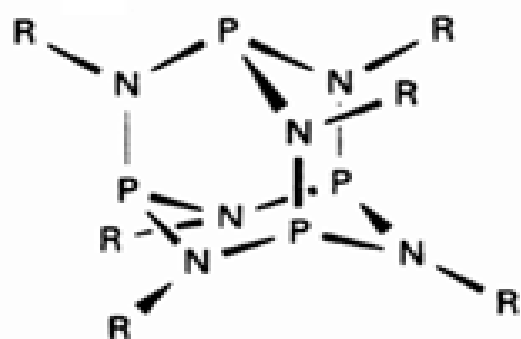
环状二氯磷氮烯是制备复杂磷氮烯的原料,它不难由下述反应合成:



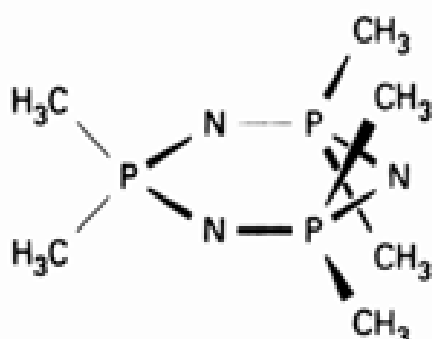
130 左右在含氯有机溶剂中生成环三聚物(17)和四聚物(18),三聚物加热到约 290 变成聚磷氮烯.这种橡胶态的材料由于存在 P—Cl 键而易水解,但通过下述取代反应可获得非常稳定的材料:



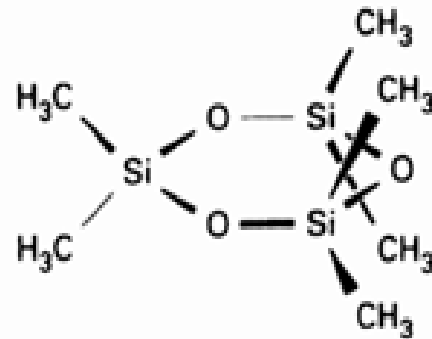
像硅酮橡胶一样,聚磷氮烯在低温下仍能保持其弹性.这是因为 P—N—P 基团和它的等电子基团 Si—O—Si 一样具有很高的柔韧性.



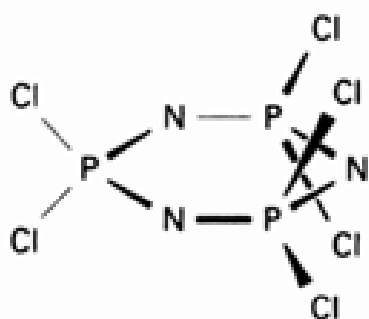
14 $\text{P}_4(\text{NR})_6$



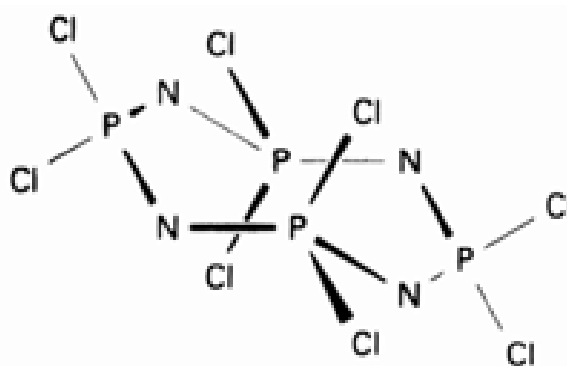
15 $[(\text{CH}_3)_2\text{PN}]_3$



16 $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_3$



17 $[\text{Cl}_2\text{PN}]_3 (D_{3h})$

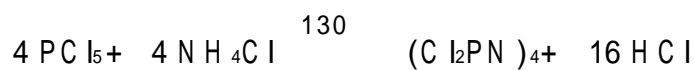


18 $[\text{Cl}_2\text{PN}]_4$

例题 12.4 为烷氧基取代的环磷氮烯设计合成路线

题目 写出由 PCl_5 、 NH_4Cl 和 NaOCH_3 制备 $[\text{NP}(\text{OCH}_3)_2]_4$ 的反应方程式.

答案 先合成环状氯磷氮烯:



Cl 原子容易被强亲核试剂(例如醇盐)取代得产物:



自测题 12.4 写出制备磷氮烯高聚体(PN 为骨架,每个 P 原子上连接 2 个 $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 侧基)的反应方程式.

氧 族

氧族元素通常称作硫属元素.后一名称得名于黄铜的希腊语,原意是指能与铜结合的硫及其同族元素.

12.6 存在和元素的提取

本族最重要的元素是氧和硫,两种元素的单质都存在于自然界.

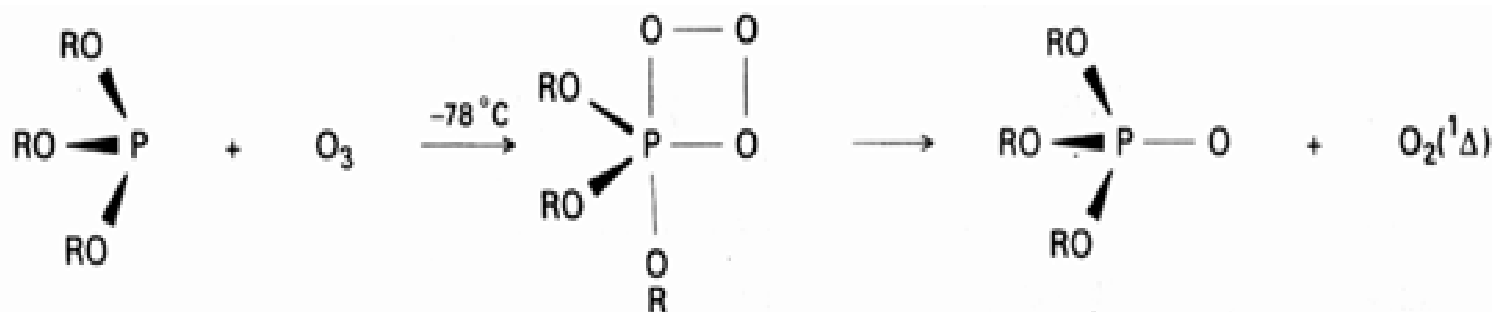
12.6.1 氧

氧不难用蒸馏液态空气的方法从大气中以二氧(O_2)的形式获得. O_2 的主要工业用途是炼钢,炼制1吨钢约需消耗1吨氧.炼铁过程中氧与焦炭反应生成CO并放出大量热,这种热量对氧化铁被CO和碳还原的反应至关重要(节7.1和节8.6).炼钢中使用纯氧(而不使用空气)是避免将热量浪费于加热空气中的 N_2 .

常见的同素异形体为二氧 O_2 (b.p. - 183).液态氧为淡蓝色,这种颜色产生于相邻分子对之间的电子跃迁.分子轨道图表明 O_2 中存在 $O=O$ 双键;然而如节2.4介绍过的那样,最外层的两个电子以自旋平行的方式(,)占据着不同的反键 轨道.基态分子的谱项符号为 3 ,本书从这里开始在需要表明这种自旋状态时则将氧分子表示为 $O_2(^3)$.单线态(1)中两个电子以相反的自旋方向分占两个相同的 轨道(,),能量较 $O_2(^3)$ 高出 155 kJ mol^{-1} .另一种单线态(1)中两个电子以相反的自旋方向占据一条轨道(),其能量较基态高出 92 kJ mol^{-1} .两种单线态都是激发态,但后者的寿命比前者长得多(长得足以参与化学反应).如果需要,可将光激发态分子的能量转移至基态氧产生 $O_2(^1)$.例如用蓝光(452nm)照射 $[Ru(bipy)_3]^{2+}$ 可得激发态物种 $[Ru(bipy)_3]^{2+}$,后者可将能量转移给溶液中的 $O_2(^3)$:



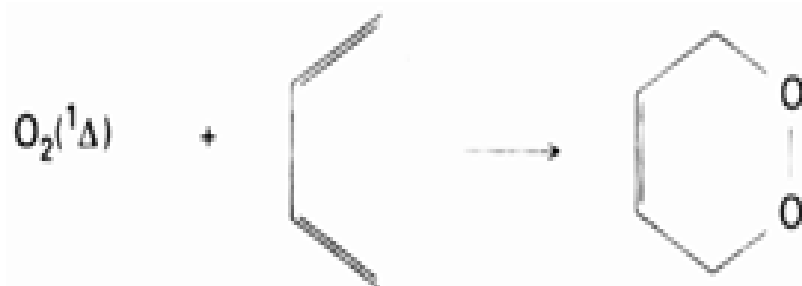
臭氧化物的热分解反应也可有效地产生 $O_2(^1)$:



与许多 $O_2(^3)$ 反应显示的自由基机理不同, $O_2(^1)$ 在反应中是亲电试剂. $O_2(^1)$ 采取这种反应模式可能是因为它含有空 轨道,例如 $O_2(^1)$ 加合到二烯的反应很像丁二烯与亲电烯烃之间的Diels-Alder反应:

关于谱项符号的介绍参见节14.1.对线形分子(如二氧分子)而言,用 , 和 代替了原子使用的符号S,P和D.希腊字母表示绕核轴的总轨道角动量的大小.

P. D. Bartlett and C. M. Lonczetta, J. Am. Chem. Soc., 105, 1984(1983).



单线态氧被指责为光化学烟雾产生的一种有害于生物体的物种。

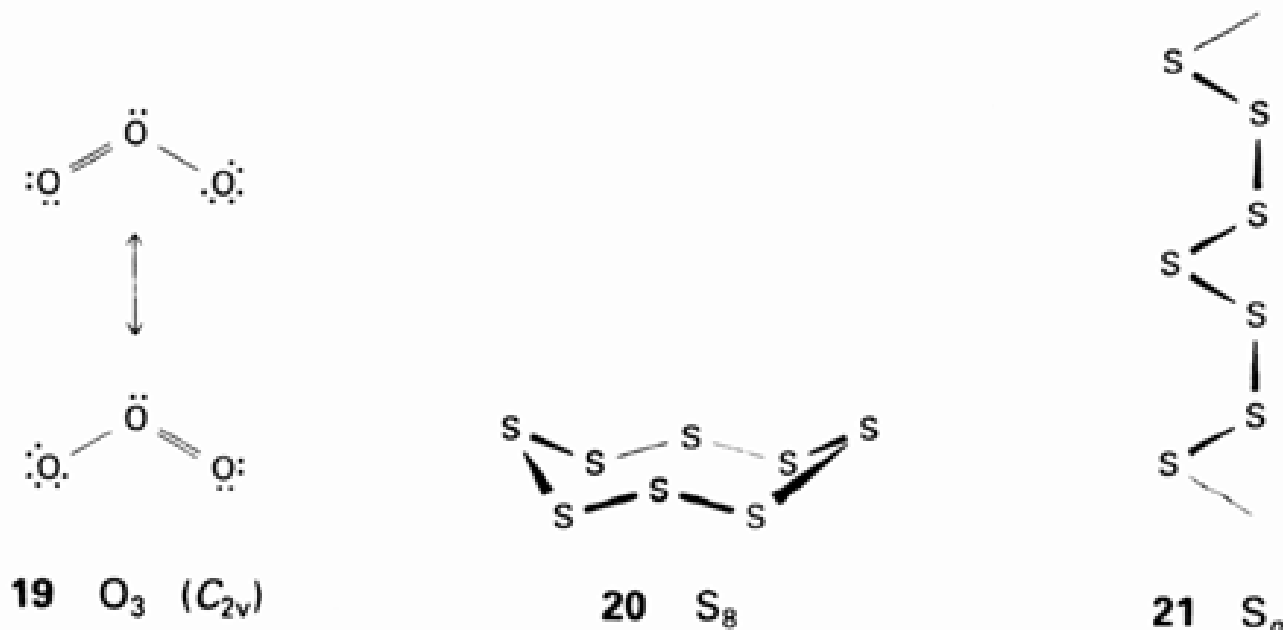
另一种同素异形体叫臭氧(O_3 , b.p. -112°), 这个吸能化合物($G_f = +163 \text{ kJ mol}^{-1}$)为一高反应活性并具有爆炸性的深蓝色气体。 O_3 为符合 VSEPR 理论的角形分子(19), OOO 键角为 117° 并显示抗磁性。

12.6.2 硫

制备硫的原料有三种:天然元素硫的沉积物、金属硫化物矿以及含硫量高的液态或气态烃。

该族其他元素与氧不同,都形成单键而不是双键,因而易聚集为较大的分子并在室温下以固态存在。高温下形成的硫蒸气中含有部分顺磁性二硫分子 S_2 , S_2 物种与 O_2 类似也具有三线基态和形式上的双键结构。

室温下可以离析出来的所有晶体硫都由 S_n 环组成。可以合成出含 6 至 20 个 S 原子环的晶体,最常见的正交形多晶体 - S_8 为皇冠状的八元环(20)。正交硫在 113° 熔化为黄色液体,该液体在 160° 以上颜色变暗而且其粘度随着硫环断裂和发生聚合而增大。由熔体得到的螺线形聚合物 S_n (21)骤冷时形成类似于橡胶的介稳态材料,这种材料在室温下会慢慢变成 - S_8 。硫对植物和动物而言都是重要元素,例如有些氨基酸(半胱氨酸和蛋氨酸)中存在着 RSH 和 RSR 基团。



12.6.3 硒、碲和钋

硒和碲(化学上的软元素)存在于金属硫化物矿中,制备硒和碲的主要原料是电解法精炼铜的残留物。

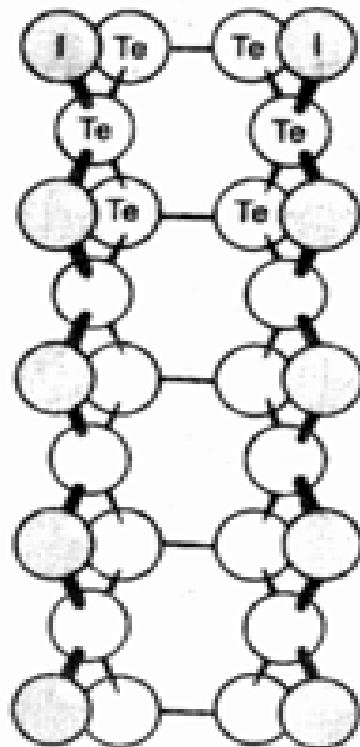
硒有几种不同的多晶体。硒像硫一样也存在一种含 Se_8 环的非金属性的同素异形体,但室温下最稳定的是灰硒(由螺线形链构成的晶形物)。灰硒用作光电池是基于它的光导性,这种光导性与电子受激后跃过带隙(该带隙相当小,晶体材料和无定形材料分别为 2.6 和 1.8 eV)的能力有关。市售商品通常为无定形黑硒。由蒸汽沉积法获得的另一种无定形硒在静电复印的光复制过程中用作光感受器。硒是人体的一种必需元素,但日需量与致毒量之间的范围非常窄。

碲与灰硒的晶体均为链状结构. 钋的晶体为简单立方结构, 高于 36 则形成与之密切相关的另一种形式. 节 4.3 指出简单立方排列中原子的堆积效率比较低, 而钋则是标准状况下唯一采取这种结构的元素. 碲和钋的毒性都很高, 钋的毒性因其强放射性而加剧.

12.7 卤化物

氧可生成许多卤素的氧化物和含氧阴离子, 我们将在第 13 章作讨论. OF_2 为氧的最高氟化物, 氧在其中达到了它的最高氧化态(+ 2).

硫、硒、碲和钋的卤素化学内容相当丰富, 某些最常见的卤化物见表 12.6. 电负性较强的硫生成很不稳定的碘化物, 但电正性较强的硒、碲和钋则能与碘生成较稳定的化合物. 卤素中体积最小、电负性最大的 F 原子是唯一可使他们达到族氧化态的元素, 但却不能与硒、碲和钋形成稳定的低氧化态(+ 1 和+ 2)二元化合物. 族中较重的元素形成一系列低卤化物. 例如 Te_2I 和 Te_2Br , 其结构为带卤桥的 Te 原子六边形通过共用一个棱边而连成的条带(22). 比氟电负性小的那些卤素不能使该族元素达到较高氧化态这一事实是可以理解的: 这些卤素元素的电负性比氟小, 它们与其他元素形成的单键一般也较弱. 缺少低氧化态氟化物的事实可能与这些化合物的不稳定性有关, 低氧化态氟化物容易歧化为元素和较高氧化态的氟化物.



22 Te_2I

硫的卤化物 S_2F_2 、 SF_4 、 SF_6 和 S_2F_{10} (表 12.6) 的结构均符合 VSEPR 理论. SF_4 中 S 原子周围有 10 个价电子, 其中的两个以孤对电子的形式处于三角双锥体的平伏位置上. SF_6 中将 F 原子键合到中心原子的分子轨道主要利用硫的 4s 和 4p 轨道, 3d 轨道相比之下不重要. 节 3.1 中对此提出了理论证据, SF_4 和 S_2F_{10} 似乎也应如此.

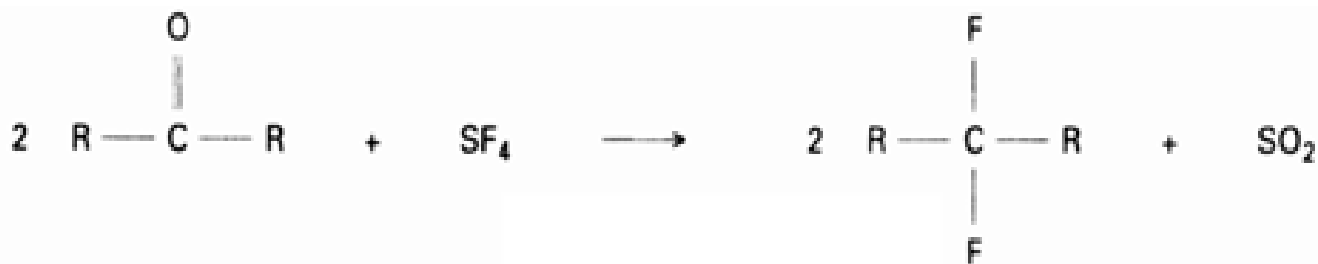
室温下六氟化硫为气体. 这个化合物的惰性似乎是由于 F 对中心 S 原子的空间保护作用抑制了热力学上有利的反应如水解反应:



空间拥挤程度较小的 SeF_6 分子易水解, 通常也较 SF_6 更活泼. 同样, 空间位阻较小的 SF_4 分子也较活泼, 能迅速发生局部水解:



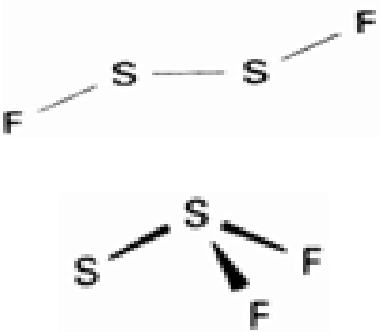

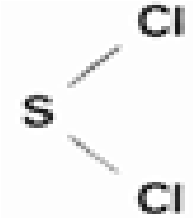

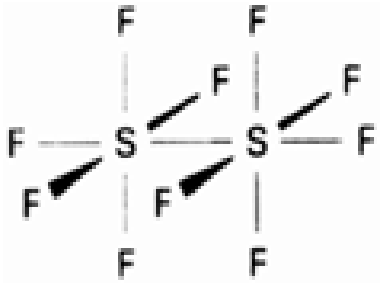
SF_4 和 SeF_4 都是使 C=O 和 P=O 转化成 CF_2 和 PF_2 的选择性很强的氟化试剂:



硫的氯化物在工业上很重要. 熔态硫与 Cl_2 反应得到恶臭而有毒的二氯化二硫 S_2Cl_2 , 该化合物在室温下为黄色液体(b.p. 138). 大量生产的二氯化二硫及其进一步氯化的产物 SCl_2 (不

稳定的红色液体)用于橡胶硫化.

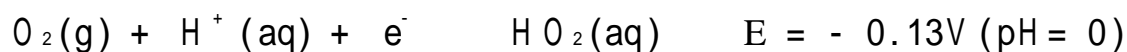
表 12.6 硫、硒和碲的某些卤化物

氧化数	化学式	结构	备注
+ 1/2	Te_2X (X = Br, I)	卤桥	银灰色
+ 1	S_2F_2	两种异构体 	活泼
	S_2Cl_2		活泼
+ 2	SCl_2		活泼
+ 4	SF_4		气体
	SeX_4 (X = F, Cl, Br) TeX_4 (X = F, Cl, Br, I)		SeF_4 为液体 TeF_4 为固体
+ 5	S_2F_{10} Se_2F_{10}		活泼
+ 6	$\text{SF}_6, \text{SeF}_6$ TeF_6		无色气体 液体 (b. p. 36)

12.8 氧和 p 区元素的氧化物

氧当然不是个惰性分子,但它的许多反应却非常缓慢(本书前面从超电位角度对此作解释,见节 7.4).例如,尽管反应在热力学上是有利的(见还原电位),水溶液中的 Fe^{2+} 仍只是缓慢地被空气氧化.

对 O_2 参与的许多反应而言,其活化过程与多种因素有关.首先是弱还原剂至 O_2 的单电子转移过程在热力学上多少有些不利:



因此,单电子还原剂必须超越上述电位才能获得明显的反应速率.其次是基态 O_2 的两个 π^* 轨道都被单电子占据(既不是个有效的 Lewis 酸,也不是个有效的碱),因而几乎没有与 p 区亲电试剂或亲核试剂发生取代反应的趋势.第三是 O_2 的高键能(463 kJ mol^{-1})导致与 O_2 离解过程有关的那些反应具有高活化能.节 9.8 中看到,燃烧过程的自由基链机理绕开了必须克服上述活化势垒的某些反应途径,溶液中也可发生自由基氧化作用.

12.8.1 过氧化氢

氧的 Frost 图(图 12.6)表明 H_2O_2 不稳定,容易发生歧化反应.然而实际上并不是很不稳定,除非其中存在具有催化作用的某些痕量离子. H_2O_2 在温度不太高的情况下可以保存得相当好.如果注意到有效催化剂的还原电位总是处于 +1.76V (H_2O_2 还原为 H_2O 的电位)和 +0.70V (O_2 还原为 H_2O_2 的电位)两个数值之间这一事实,就不难获得反应机理的某些线索.人们认为,起催化作用的离子在交替氧化和还原 H_2O_2 的过程中来回穿梭于两种氧化态之间.

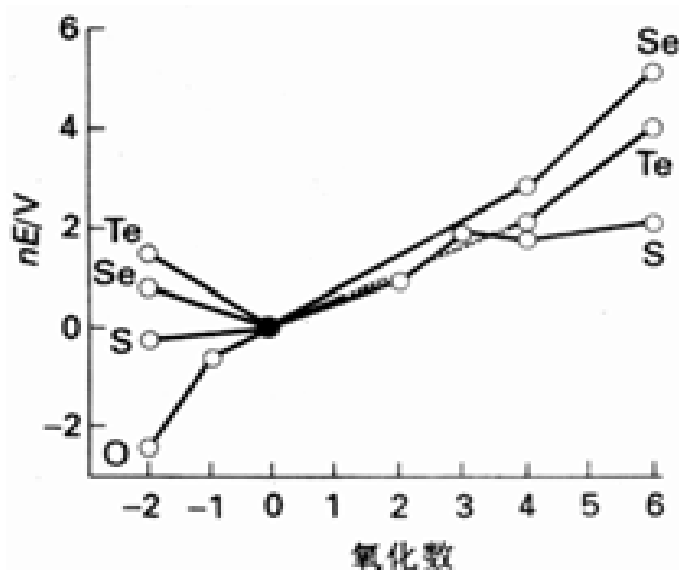
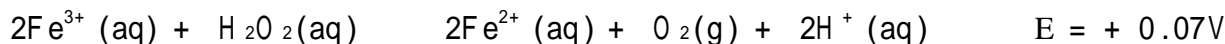


图 12.6 酸性溶液中氧族元素的 Frost 图.氧化数为 -2 的物种是 H_2E ,氧化数为 -1 的化合物是 H_2O_2 .正氧化态是指氧化物或含氧阴离子. $\text{S}(\quad)$ 物种是指硫代硫酸根 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, $\text{S}(\quad)$ 物种是指酸式连二硫酸根 $\text{H}_2\text{O}_2\text{S}_2\text{O}_4$.

例题 12.5 确定某离子是否能对 H_2O_2 的歧化反应起催化作用

题目 从热力学上判断 Fe^{3+} 能否催化 H_2O_2 的分解.

答案 Fe^{3+} 还原成 Fe^{2+} 的电位为 + 0.77V. 此值在 H_2O_2 还原成 H_2O 和 O_2 还原成 H_2O_2 的两个电位之间, 因而催化分解反应可能发生. 我们可以通过下述计算作证明. 从 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} 的方程式和电位减去 O_2 还原成 H_2O_2 的方程式和电位得:



$E > 0$ 说明反应从热力学上是有利的. 再从 H_2O_2 还原为 H_2O 的方程式和电位减去 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} 的方程式和电位得:

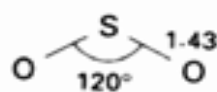


此 E 值也大于零, 因而催化分解在热力学上是允许的. 反应速率事实上也很高, Fe^{3+} 应当是 H_2O_2 分解反应的有效催化剂. H_2O_2 生产过程中要花费很大力气减少铁的污染.

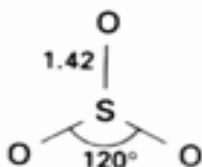
自测题 12.5 Br^- 和 Cl^- 哪一个能催化 H_2O_2 的分解反应?

12.8.2 三氧化硫和二氧化硫

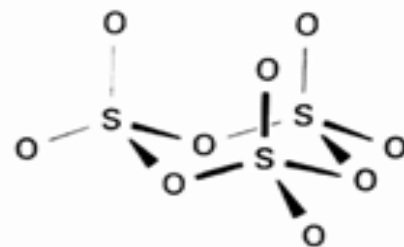
SO_2 (b.p. - 10) 和 SO_3 (b.p. 44.8) 这两个最常见的氧化物分子在气态时的结构分别为角形(23)和平面三角形(24). 两者都是 Lewis 酸(S 原子为接受体), 但 SO_3 比 SO_2 的酸性强得多也硬得多. SO_3 的强 Lewis 酸性导致它在室温和加压条件下聚合为氧桥连接的固体(25).



23 SO_2 (C_{2v})



24 SO_3 (D_{3h})



25 $(\text{SO}_3)_3$ (C_{3v})

二氧化硫与 p 区的简单 Lewis 碱形成弱配合物. 例如与 H_2O 形成的配合物不稳定, 而与三甲胺和 F^- 这类较强的 Lewis 碱却生成稳定配合物. 二氧化硫是酸性物质的优良溶剂(见补充材料 12.1).

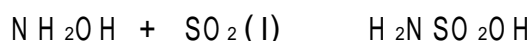
补充材料 12.1 非水溶剂中的合成

液氨、液体二氧化硫和硫酸这几种非水溶剂表现出有趣的性质反差: 有的是还原性强的 Lewis 碱(NH_3), 有的则是氧化性强的 Brønsted 酸(H_2SO_4).

液氨(b.p. - 33)和液氨溶液可在通风橱中用敞口杜瓦瓶操作(图 B 12.1), 体系需保持低于沸点温度时则要使用真空线. 室温下液氨体系也可用密封的厚壁玻璃管操作(室温下液氨蒸气压约 10atm). s 区金属的液氨溶液是优良的还原剂(节 8.5), 例如用来制备非寻常氧化态的 $\text{Ni}(\text{I})$ 配合物:



液体 SO_2 也可像液氨那样操作, 下面这一反应的操作可用来说明其使用方法:



该反应在密封的厚壁硼硅酸盐玻璃管(有时又叫 Carius 管, 图 B 12.2)中进行. 先将羟氨置入管内, 然后在 - 45 将 SO_2 冷凝至管内. 封管之后置于防冲击波的通风橱中使之逐渐升温至室温. 数天里反应完成后将管冷却(以减低压力)后打开.

硫酸和三氧化硫的硫酸溶液(即发烟硫酸 $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$)作为氧化性酸性介质用于制备硫族元素的聚阳离子:

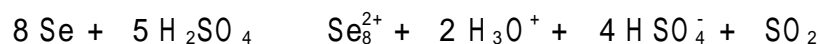


图 B12.1 液氮转移操作. W. L. Jolly, *The Synthesis and Characterization of inorganic compounds*, Waveland Press, Prospect Heights(1991).

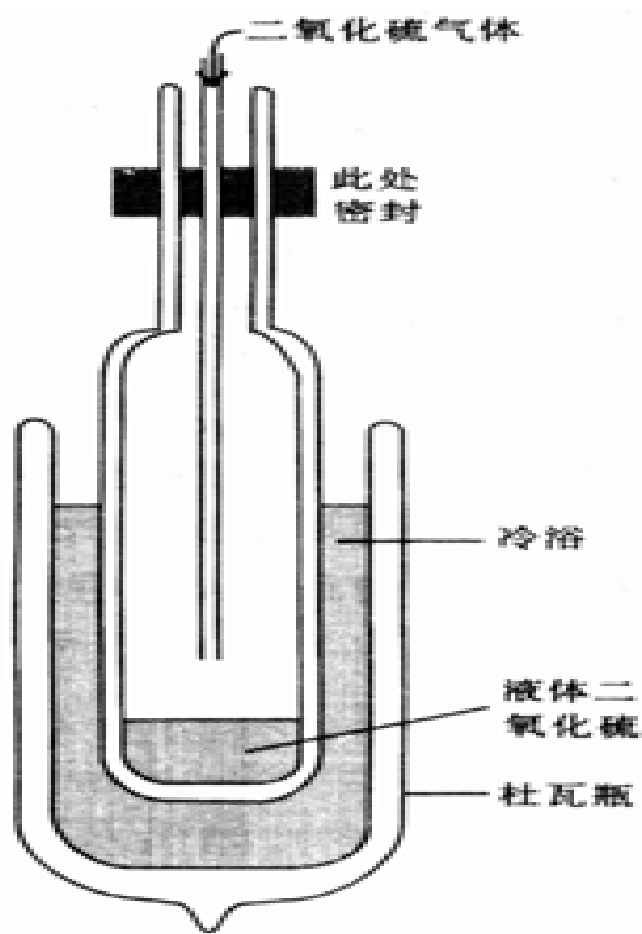


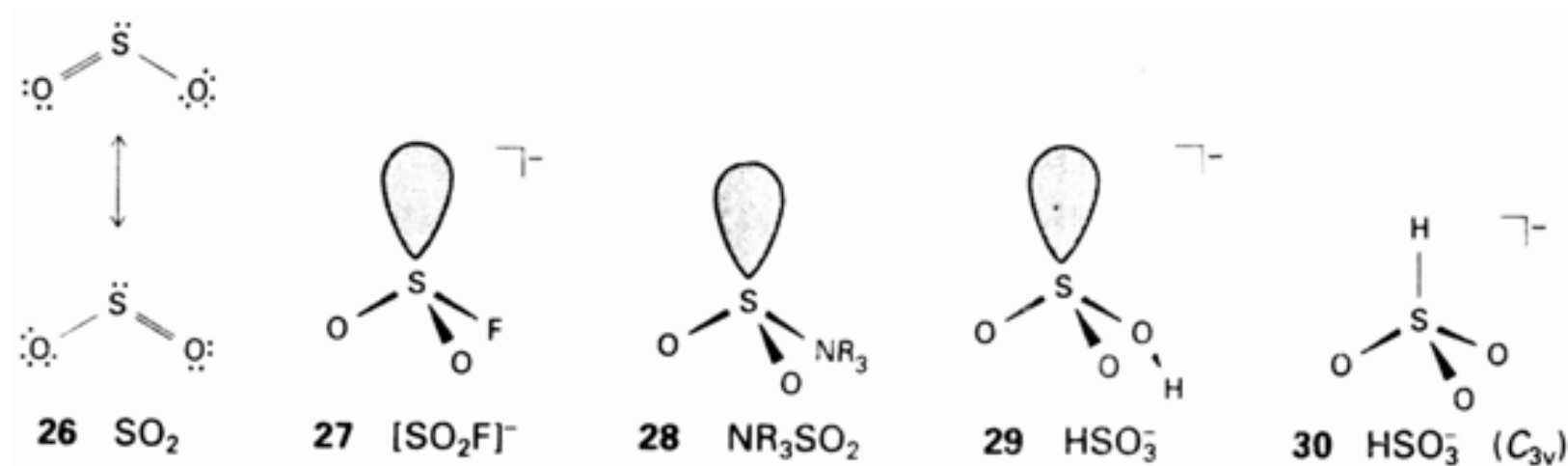
图 B12.2 将 SO_2 冷凝至 Carius 管的操作

参考资料: W. M. Burgess and J. W. Estes, *Inorg. Synth.*, 5, 197(1957); G. Pass and H. Sutcliffe, *Practical inorganic chemistry*, p.150, Chapman and Hall, London(1974); R. J. Gillespie and J. Passmore, *Acc. Chem. Res.*, 4, 413(1971). 硫属元素形成许多种卤氧化物,其中以亚硫酰卤 OSX_2 和硫酰卤 O_2SX_2 最重要.亚硫酰氯在实验室中用于金属氯化物的脱水(见补充材料 13.2).已经制得组成为 F_5TeOF_5 的化合物及其碲的同类物,需要使用碱性不强、能耐氧化的大体积阴离子时 $[\text{OTeF}_5]^-$ (又称之为“teflate”)是一种恰当的选择.它已用于稳定不稳定的大体积阳离子.

例题 12.6 推断 SO_2 配合物的结构和化学性质

题目 给出 SO_2F^- 和 $(\text{CH}_3)_3\text{NSO}_2$ 可能的结构并预言他们与 OH^- 的反应.

答案 虽然 SO_2 Lewis 结构(26)中的 S 原子符合八隅律,但该原子仍可作为接受体(节 5.9).形成的两种配合物的 S 原子上都有一对孤对电子,4 对电子对绕 S 原子形成三角锥(27,28). OH^- 的 Lewis 碱性比 F^- 或 $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ 都强,因此两个配合物中无论哪个和 OH^- 相遇都会产生酸式亚硫酸根离子 HSO_3^- .人们发现这样得到的 HSO_3^- 离子存在两种异构体(29 和 30).



自测题 12.6 给出 $\text{SO}_3(\text{g})$ (a) 和 SO_3F^- (b) 的 Lewis 结构和点群。

12.8.3 硫氧阴离子的氧化还原性质

硫形成多种含氧阴离子, 其中不少为重要的实验室和工业试剂. 例如很有用的强氧化剂过二硫酸根阴离子 $[\text{O}_3\text{SOO}_2\text{SO}_3]^{2-}$:

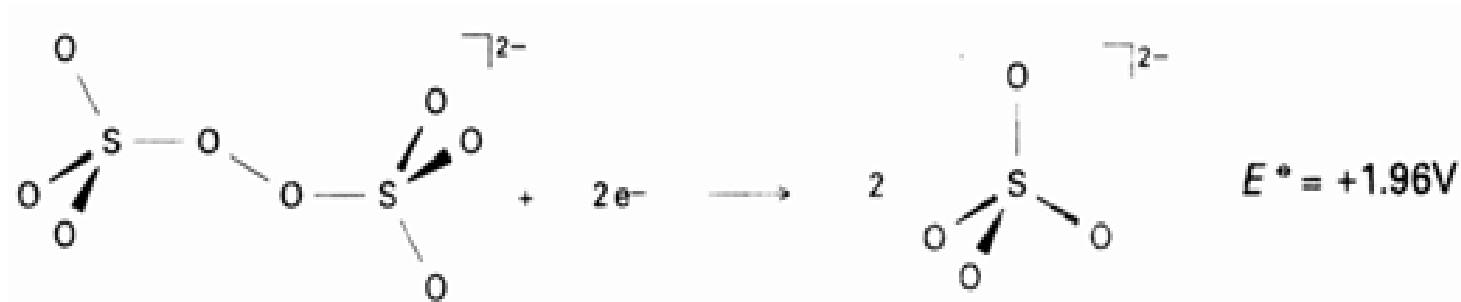
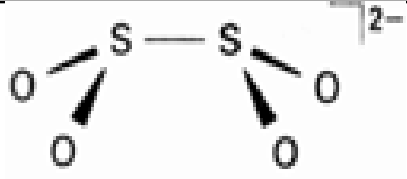
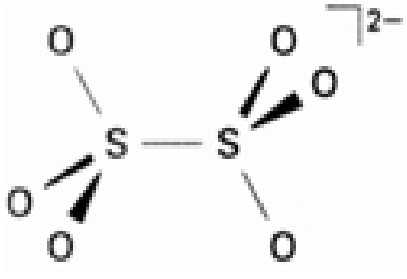
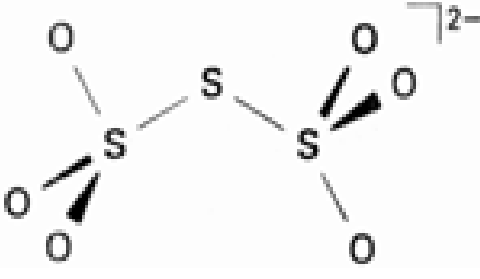


表 12.7 列出某些最稳定的硫氧阴离子.

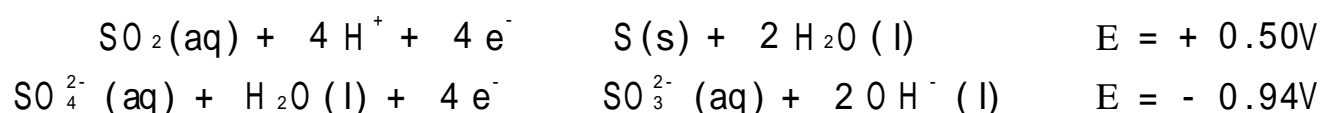
表 12.7 最稳定的硫氧阴离子举例

氧化数	化学式	名称	结构	备注
1 个硫原子				
+ 4	SO_3^{2-}	亚硫酸根		碱性, 还原剂
+ 6	SO_4^{2-}	硫酸根		弱碱
2 个硫原子				
+ 2	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	硫代硫酸根		温和的还原剂

氧化数	化学式	名称	结构	备注
+ 3	$\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$	连二亚硫酸根		强且快的还原剂
+ 5	$\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$	连二硫酸根		抗氧化和还原
多个硫原子的氧阴离子				
可变	$\text{S}_n\text{O}_6^{2-}$ 3 n 20	连三硫酸根 (n= 3)		

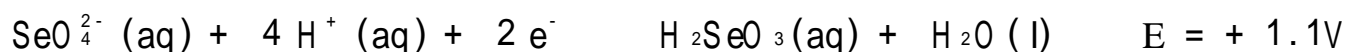
硫的常见氧化数为 - 2、0、+ 2、+ 4 和 + 6, 还有许多含 S—S 键的化合物的平均氧化数为奇数或分数. 例如硫代硫酸根离子中 S 的平均氧化数为 + 2, 但其中两个 S 原子具有完全不同的化学环境(表 12.7). 各氧化态之间的热力学关系用图 12.6 中的 Frost 图表示. 像许多其他 p 区元素形成的含氧阴离子那样, 族氧化态(+ 6)含 S 物种(如 SO_4^{2-}) 的许多热力学上有利的反应都很慢. 下述事实暗示了另一种动力学信息: 单个 S 原子化合物中 S 的氧化数在反应中通常以 2 或 2 的倍数变化, 这难免使人们想到氧原子转移机理. 某些情况下反应按自由基机理进行, 例如过二硫酸盐氧化硫醇和乙醇的反应. 据信反应中过二硫酸根的 O—O 键断开形成了自由基阴离子 $\text{SO}_4^{\cdot -}$.

节 7.10 中曾经指出溶液的 pH 值显著影响含氧阴离子的氧化还原性质, 对 SO_2 和 SO_3^{2-} 也是如此. 前者在酸性溶液中易被还原而是个好的氧化剂, 而后者在碱性溶液中却主要是个还原剂:



酸性溶液中存在的主要物种是 SO_2 而不是 H_2SO_3 (节 5.5), 但碱溶液中的 HSO_3^- 则是 H—SO_3^- 和 H—O—SO_2^- 的平衡混合物. SO_2 用作食品(例如干果及葡萄酒)工业中的杀菌剂及漂白剂, 这种用途是基于 SO_2 的氧化性.

硒和碲的含氧阴离子的种类少得多. 硒酸在热力学上是个强氧化性酸:



然而与 SO_4^{2-} 和其他元素高氧化态的含氧阴离子一样, SeO_4^{2-} 还原的速率一般都很慢. 碲酸在溶液中以 $\text{Te}(\text{OH})_6$ 和 $(\text{HO})_2\text{TeO}_2$ 两种形式存在, 其还原过程同样在热力学上有利而动力学因素

导致反应非常慢.

12.9 金属氧化物

O_2 分子容易从金属得到电子形成包括 O^{2-} (氧负离子), $O_2^{\cdot -}$ (超氧离子) 或 O_2^{2-} (过氧离子) 的各种金属氧化物. 尽管固体化合物中可以这样表示氧物种而且 O^{2-} 离子的存在也可用闭合稀有气体电子结构作解释, 但由 $O(g)$ 形成 $O^{2-}(g)$ 却是个吸热过程. 只是由于晶格能的关系才使它能在固态稳定存在(节 4.8).

碱金属和碱土金属往往形成过氧化物或超氧化物(节 8.3). 金属元素中只有某些贵金属不形成热力学稳定氧化物. 然而, 即使对那些得不到氧化物固体的金属而言, 原子级洁度的金属表面(这种表面只能在超高真空中制得)与痕量氧接触时也能迅速形成氧化物层.

金属氧化物化学性质的一种重要变化趋势是酸碱性变化趋势: 氧化态低半径大的金属离子(值低)形成的氧化物碱性高, 随着电荷-半径比的增大(值升高)逐渐形成两性直至酸性氧化物. 这种变化趋势在节 5.6 和节 8.7 中作过介绍. 金属氧化物的结构不那么容易找出规律, 但对氧化态为 +1、+2 和 +3 的金属氧化物而言, 氧离子通常具有高配位数环境. 例如 M^{2+} 氧化物通常为岩盐结构(6-6 配位, 节 4.5), M^{3+} 氧化态(化学式为 M_2O_3) 往往为 6-4 配位, 而化学式为 MO_2 的氧化物往往则以金红石或萤石结构存在(分别为 6-3 和 8-4 配位). 高氧化态的 MO_4 化合物则为分子型, 例如四面体结构的 OsO_4 分子. p 区金属的氧化物往往偏离这些简单结构, 金属周围 O 原子的对称性比较低. 这种现象归因于存在立体化学活性的孤对电子, 例如节 8.17 中介绍过的 PbO .

金属氧化物的结构与非金属氧化物的结构明显不同, 后者的 O 原子可能具有一定程度的重键(E=O)特征. 非金属氧化物和某些高氧化态的金属氧化物另一种常见结构是具有二配位氧原子(E—O—E).

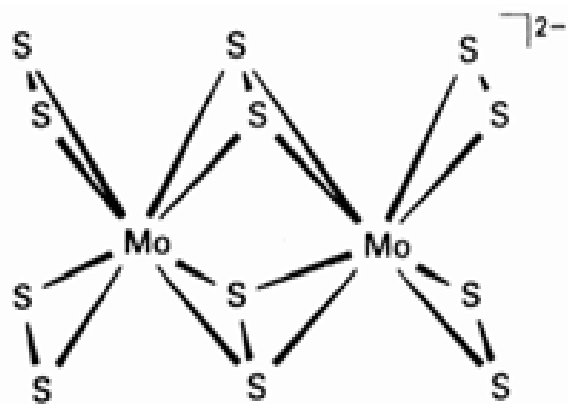
12.10 金属的硫化物、硒化物和碲化物

硫、硒、碲离子都是软配位体, 自然界主要与铜和锌共存. 与 O 相似, Se 和 Te 原子也可作为金属原子之间的桥配体. 例如 S, Se, Te 原子既可作为 2 个金属原子之间的桥, 也可作为 3 个金属原子之间的桥(31). 从结构判断, S, Se, Te 与低氧化态金属原子形成重键的倾向往往大于 O, 后者的重键(M=O)通常只限于高氧化态金属.

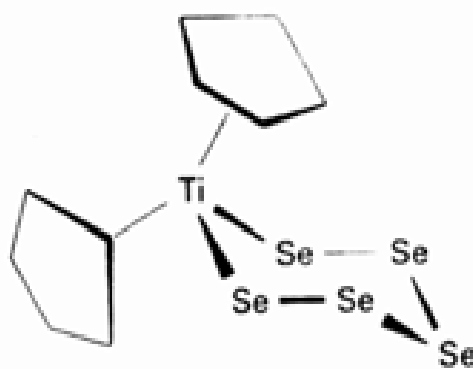
节 8.11 曾经提到 S 因存在形式上的 S^{2-} 阴离子和较大的多硫阴离子而具有丰富的配位化学内容. 硒和碲不存在硫那样多的多原子阴离子 S_n^{2-} ($n = 2 \sim 22$), 迄今只得到 Se_3^{2-} 和 Te_3^{2-} . 然而较大的聚硒离子和聚碲离子的配合物则是已知的, 如 Cp_2TiSe_5 (32).

聚硫、聚硒和聚碲离子的电子密度似乎都集中在 E_n^{2-} 链两端, 这样就可解释为什么总是采取末端配位(如 32 和 33 所示).

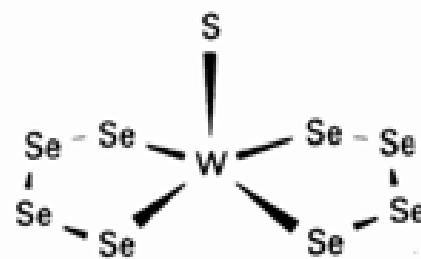
W. A. Herrmann, Angew. Chem. Intl. Edqs. Engl., 25, 56(1986).
更多的实例参见: A. Muller, Coord. Chem. Rev., 46, 245(1982).



31 $[\text{Mo}_2(\text{S}_2)_6]^{2-}$



32 $[\text{Ti}(\text{Cp})_2\text{Se}_5]$

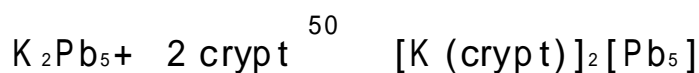


33 $[\text{WS}(\text{Se}_4)_2]$

12.11 p 区的环状化合物和簇化合物

周期表中许多元素都能形成簇化合物(见图 8.4)。前面已经讨论过硼的簇化合物(硼烷和碳硼烷,第 11 章)和 d 区金属形成的簇化物(第 8 章),后者在第 16 章还将再一次作介绍.本节集中讨论由较重的 p 区元素生成的簇化物.由于骨架原子上一般不连有像硼的簇化物中的 H 原子和 d 区金属簇化物中的 CO 那样的配位体,这些 p 区元素的簇化物往往被称作裸簇化物.许多 p 区元素的簇化物是离子.

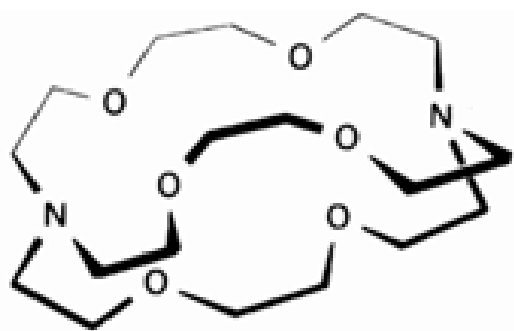
p 区的某些金属和类金属与碱金属反应生成像 K_2Pb_5 这样的一些化合物.这些化合物曾在 30 年代由 Eduard Zintl(德国)作过研究,他发现其中有些可溶于液氨(这类强还原剂的适宜溶剂).John Corbett(美国)取得了一个突破性发现:穴状配位体 2,2,2- crypt(34)能与碱金属阳离子配位,并能从乙二胺溶液中结晶出来进行 X 射线衍射研究.穴状配体将碱金属离子包封起来从而产生一个大的阳离子配合物:



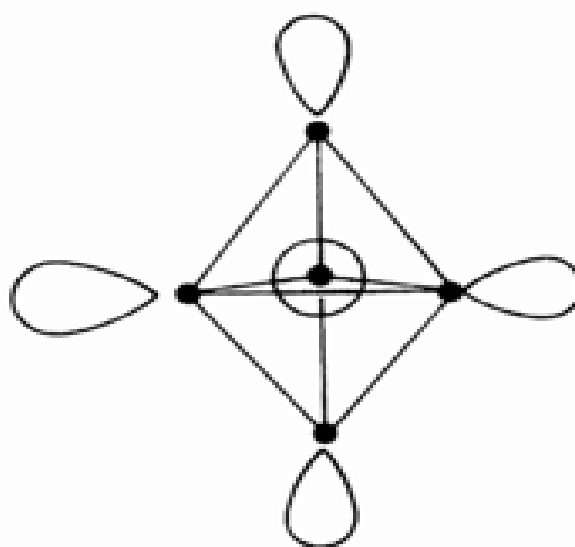
大阳离子与大阴离子结合时的稳定化效应决定了反应产物的稳定性.通过类似方法得到的多种还原物种中有些进行了固体的 X 射线衍射表征,有些在溶液中进行了 NMR 研究.

节 11.3 中为讨论硼烷和碳硼烷而引入的电子计数关系(Wade 规则)可成功地用于这些 p 区金属的裸簇阴离子,也可用表 11.5 预言多面体的形状.例如 Pb_5^{2-} 离子中 Pb 原子提供的价电子为 20(5×4),加上 2 个负电荷总数为 22(或 11 对).11 对电子中共有 5 对(每个 Pb 原子上 1 对)像硼烷中 B—H 单元的电子对一样不参与成键,人们认为他们指向远离骨架的方向(35).因此骨架电子对的总数为 6($11 - 5$).此数值与 5 原子($n = 5$)闭合式簇化物的电子计数(即 $5 + 1 = 6$)相一致.

R. J. Gillespie, Chem. Soc. Rev., 315(1979); J. D. Corbett, Chem. Rev., 85, 383(1985); H. G. von Schnering, Angew. Chem. Intl. Ed. Engl., 20, 33(1981); A. H. Cowley(ed.), Rings, polymers, and clusters of main group elements, ACS Symposium Series 232, Washington(1983).



34 2,2,2-crypt

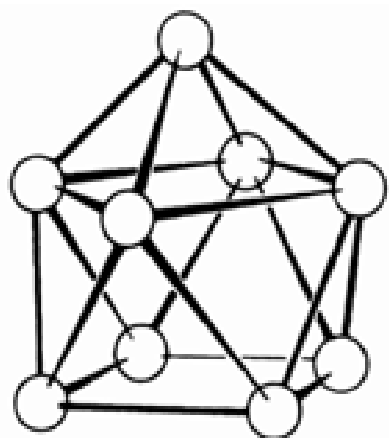


35

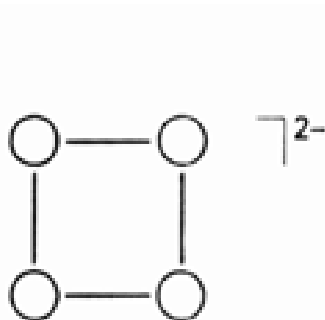
例题 12.7 Zintl 簇化物电子计数与结构的关系

题目 确定下述离子的电子计数并预言其结构: (a) Sn_9^{4-} 离子, (b) Bi_4^{2-} 离子

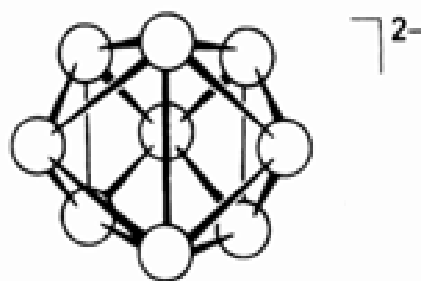
答案 (a) Sn_9^{4-} 离子有 $4 \times 9 + 4 = 40$ 个 (即 20 对) 价电子. 减去每个原子上的 1 对电子 (共 9 对) 留下 11 对. 这正符合巢式簇化物应有的数目 ($9 + 2 = 11$). 因此, 其结构应为巢式簇化物所特有的那种截去顶角的 M_{10} 多面体 (36). (b) Bi_4^{2-} 阴离子含有 $(4 \times 5) + 2 - (4 \times 2) = 14$ 个即 7 对骨架电子. 这种电子计数应为蛛式簇化物, 但 Bi_4^{2-} 却为平面正方形 (37) 而不是预期的蝴蝶形. 参见后面介绍的等电子物种 Se_4^{2+} .



36 Sn_9^{4-}



37 $\text{Bi}_4^{2-} (D_{4h})$



38 Ge_9^{2-}

自测题 12.7 根据电子计数确定 Ge_9^{2-} 的类型, 并确定其结构是否为 38.

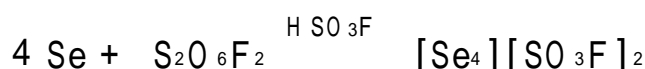
12.12 聚阳离子

迄今已制备出为数众多的 p 区元素的链状、环状和簇状阳离子化合物. 其中大多数化合物含有硫、硒或碲, 也有些化合物中含有从第 12 族的汞至第 17 族的卤素. 由于这些阳离子是氧化剂和 Lewis 酸, 其制备条件与合成高还原性的聚阴离子全然不同. 例如 S_8 在液态 SO_2 中被 AsF_5 氧化得 S_8^{2+} 离子:

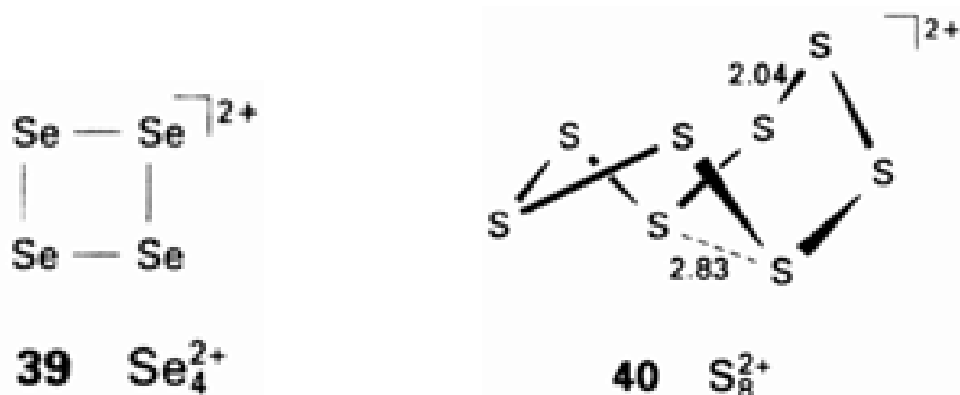


强酸 (如氟磺酸) 介质中用强氧化性的过氧化物 $\text{F}_2\text{O}_2\text{SO}_2\text{F}$ (即 $\text{S}_2\text{O}_6\text{F}_2$) 作氧化剂可将

Se 氧化至 Se_4^{2+} :



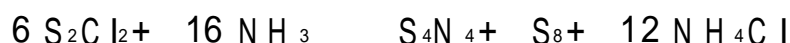
阳离子 Se_4^{2+} 为平面正方形结构 (39). 该正方形阳离子的分子轨道模型具有闭壳层构型, 离域的成键 a_{1g} 轨道与非键 e_g 轨道是满轨道, 较高能级的非键轨道则空着. 相反, 大多数较大的环体系可用定域的 $2c-2e$ 键做解释. 从大环中除去 2 个电子时形成一个附加的 $2c-2e$ 键, 从而维持每个元素上的局部电子计数不变. 这一点不难从 S_8 氧化成 S_8^{2+} (40) 得到证实. 单晶 X 射线晶体结构测定表明 40 中的跨环键 (图中的虚线) 长于其他键. 长跨环键在这类化合物中很常见.



12.13 电中性杂原子环和簇

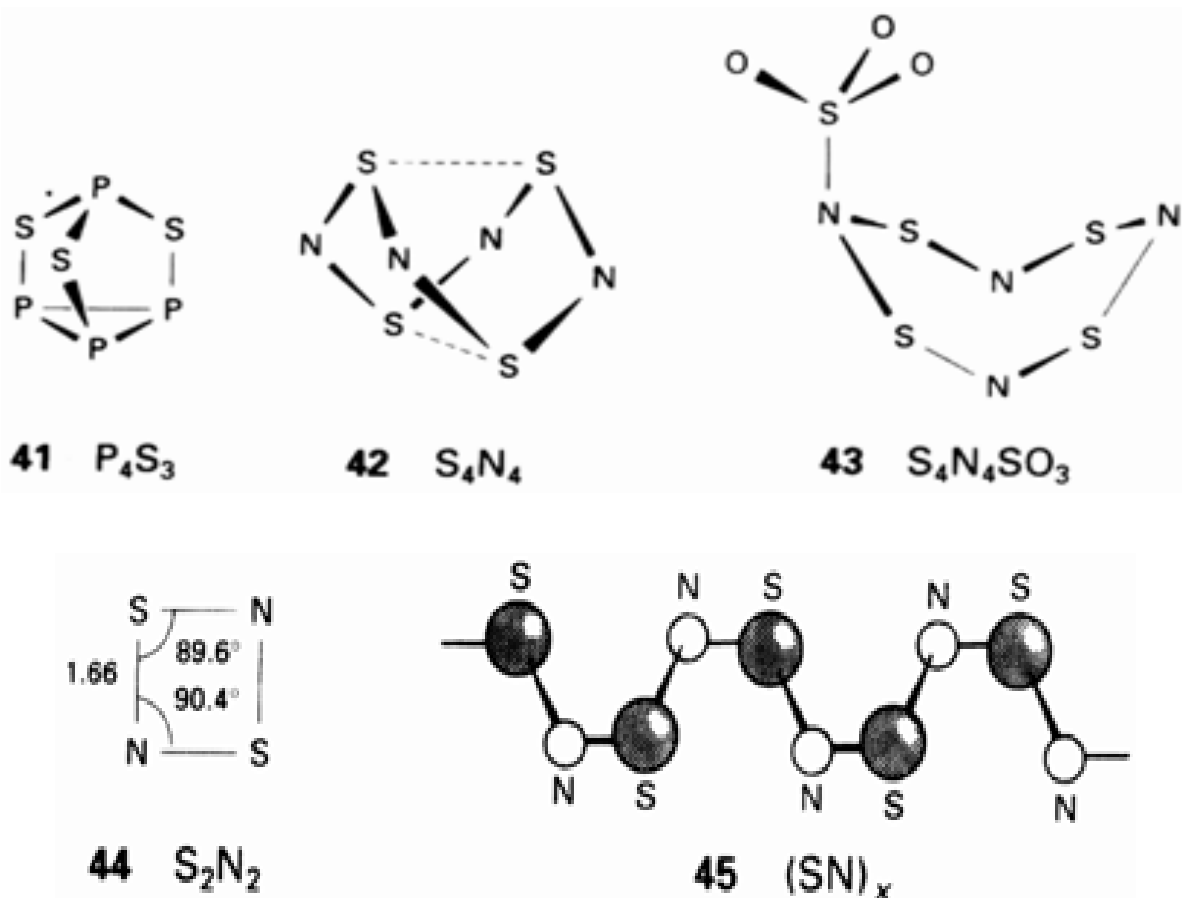
P_4 分子是可用定域 $2c-2e$ 键进行描述的簇化物的典型例子. 研究表明某些硫属衍生物的结构与 P_4 相关: 硫属原子插入 $\text{P}-\text{P}$ 键形成与曾经描述过的 P_4O_n 相对应的化合物. 硫的这类化合物中包括 P_4S_3 (41) (氧不形成对应的化合物) 和 P_4S_{10} (氧的对应化合物为 P_4O_{10} , 12).

硫-氮化合物的结构可能与上面讨论过的聚阳离子有关. 最早发现也许也是最易制备的一个化合物为淡黄至黄色的四氮化四硫 (S_4N_4), 它是将氨通过 S_2Cl_2 溶液制得的:



S_4N_4 是个吸能化合物 ($G_f = + 536 \text{ kJ mol}^{-1}$), 分解时可能爆炸. 该分子是个八元环, 4 个 N 原子处在同一平面内, 桥 S 原子处在平面的上方和下方. $\text{S}-\text{S}$ 的间距 (2.58 Å) 暗示各对 S 原子间存在较弱的相互作用. 像 BF_3 、 SbF_5 和 SO_3 这样的 Lewis 酸能与 S_4N_4 分子中的一个 N 原子按 1:1 形成配合物, 过程中 S_4N_4 环发生重排 (43).

将 S_4N_4 蒸汽通过热银丝生成二氮化二硫 S_2N_2 (44), 同时生成 Ag_2S 和 N_2 . S_2N_2 甚至较其前体更不稳定, 高于室温即爆炸. 0 °C 下放置数天转变为青铜色聚合物 $(\text{SN})_x$ (45), 这个“之”字形链状聚合物具有金属电导性, 0.3K 以下显示超导性. 超导性的发现显然是非常重要的, 因为它是不含金属组分的第一个超导体.



要 点

1. 物理状态

与气态双原子物种 N_2 和 O_2 不同,第 15/ 和第 16/ 族较重元素在标准条件下是固体.工业上用低温分馏法从大气中大规模分离氮和氧,它们用作冷冻剂、惰气(N_2)和炼钢(O_2).

2. 氮

氮很不活泼,但细菌在室温下却能将其还原.工业上用 H aber 法合成氨需要高温高压条件.氨是一种重要肥料和化学中间体.

3. 磷

单质磷用碳电弧还原法从磷灰石矿提取,得到的白磷为固体的 P_4 分子.用硫酸处理磷灰石得磷酸,磷酸可转化为肥料和其他化学品.

4. 卤化物

氮和氧的卤化物不是非常稳定,但两族其他元素形成各类卤化物.有代表性的化学式对第 15/ 族为 EX_3 和 EX_5 ,对第 16/ 族则为 EX_2 、 EX_4 和 EX_6 .氮、氧和铋的卤化物化学内容不很丰富是因为它们难氧化.

5. 氮的正氧化态

氮的正氧化态物种由氨而不是由单质的氧化法制备是因为单质显示动力学惰性.

6. 氮的含氧阴离子

硝酸根(NO_3^-)和亚硝酸根(NO_2^-)是氮最重要的含氧阴离子.他们的反应特别是硝酸根的反应可能很慢.反应机理往往涉及原子转移,低 pH 条件下反应速率加快.

7. 磷的氧化物和氧阴离子

磷的氧化物包括 P_4O_6 和 P_4O_{10} ,两者都是 T_d 对称的笼状化合物.重要的氧阴离子有 P()物种次磷酸根($H_2PO_2^-$)、P()物种亚磷酸根(HPO_3^{2-})和 P()物种磷酸根(PO_4^{3-}).需要注

意的是两个低氧化态物种中含有 P—H 键并具有高还原性. P () 也形成多种由氧桥联的聚磷酸根. 与 N () 不同, P () 物种不是强氧化剂.

8. 砷

与 PO_4^{3-} 相似, AsO_4^{3-} 也容易进入生物体细胞. 但 As () 较 P () 易还原, 从而使 AsO_4^{3-} 有毒性.

9. 磷-氮化合物

P—N 化合物为数众多, 包括环状和多聚磷氮烯 ($-\text{PX}_2-\text{N}-$)_n.

10. 氧的同素异形体

氧有两种同素异形体二氧 (O_2) 和臭氧 (O_3). 二氧的三线态基态对烃的氧化为自由基链机理. 基态 O_2 与激发态分子反应能产生寿命颇长的单线态物种, 后者已在光化学烟雾中被发现, 在反应中往往是亲电试剂. 臭氧是不稳定的强氧化剂.

11. 硫的同素异形体和多晶形物

硫有许多种同素异形体, 包括环状物和介稳多聚物. 它的固体形式是多晶.

12. 硫的氧阴离子

硫的氧阴离子包括还原剂亚硫酸根离子 (SO_3^{2-})、氧化性不特征的硫酸根离子 (SO_4^{2-}) 和强氧化性的过氧硫酸根离子 ($\text{O}_3\text{S}-\text{O}-\text{SO}_3^{2-}$).

13. 金属氧化物

金属形成的氧化物包括 M^+ 和 M^{2+} 离子形成的氧配位数大的碱性氧化物. 中间氧化态金属形成的氧化物为两性且结构较复杂. 钨和钼的四氧化物 MO_4 是分子型化合物.

14. 环状化合物和簇化合物

许多 p 区较重元素形成环状化合物和簇化合物. Wade 规则往往可用来判断第 14/ 族簇化物阴离子的电子计数和结构.

参 考 书 目

1. J. Emsley and D. Hall, The Chemistry of phosphorus. Harper and Row, New York (1976).
2. D. E. C. Corbridge, Phosphorus, Elsevier, New York (1980): Vol. 1, Phosphorus Compounds; Vol. 2, Organophosphorus Compounds.
3. H. G. Heal, The inorganic heterocyclic chemistry of sulfur, nitrogen, and phosphorus. Academic Press, New York (1980).
4. A. J. Bard, R. Parsons, and J. Jordan, Standard potentials in aqueous solution. Dekker, New York (1985). 请读者着重阅读第 4、第 6 和第 9 章. 除热力学数据的讨论外, 这些章节还给出了关于反应速率的定性信息.
5. A. F. Wells, Structural inorganic chemistry. Oxford University Press (1984). 请着重阅读第 11 至第 12 章和第 16 至第 20 章.
6. A. E. Martell and D. T. Sawyer (eds.), Oxygen complexes and oxygen activation by transition metals. Plenum, New York (1988). 本卷发表了一系列综述性论文讨论 O_2 配合物和配合物形成对 O_2 的活化作用.
7. D. T. Sawyer, Oxygen Chemistry. Oxford University Press, New York (1991).
8. Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology. Wiley, New York (1979). 由于 N、O 和 S 的化合物在工业上的重要性, 该书对这些化合物做了广泛报导. 第 15 卷: 硝酸、氮化物、氮和氮的固定; 第 16 卷: 氧和臭氧; 第

17 卷:磷酸、磷酸盐、磷、磷化物、磷的化合物、过氧化物;第 22 卷:硫、硫的回收、硫酸、三氧化硫和硫的化合物.

课 外 作 业

- 12.1 列出第 15/ 和第 16/ 族元素的符号.指出哪些是(a) 双原子气体,(b) 非金属,(c) 类金属,(d) 金属.并指出哪些元素不能达到族氧化态,哪些元素显示惰性电子对效应.
- 12.2 写出由羟基磷灰石合成(a) 高纯 H_3PO_4 , (b) 肥料级 H_3PO_4 的反应方程式,并说明两种方法为什么成本差别大.
- 12.3 氮的制备方法为:(a) Li_3N 水解,(b) 高温高压下用 H_2 还原 N_2 .写出以 N_2 、 Li 和 H_2 为起始物的反应方程式,并说明为什么第二种方法成本低.
- 12.4 比较常见氮的氯化物和磷的氯化物的化学式和氧化态稳定性.
- 12.5 用 Lewis 结构和 VSEPR 理论确定下列化合物可能具有的结构:
(a) PCl_4^+ , (b) PCl_4^- , (c) AsCl_5
- 12.6 写出下列反应的平衡方程式并给产物命名:(a) 过量氧与磷反应, (b) (a) 的部分产物与过量水反应; (c) (b) 的部分产物与 CaCl_2 溶液反应.
- 12.7 从下列物种中选出等电子物种: O_2^+ 、 O_2 、 O_2^- 、 O_2^{2-} 、 N_2 、 NO 、 NO^+ 、 CN^- 和 N_2H_5^+ .比较各等电子系列内部物种的相对氧化性和 Lewis 碱性.
- 12.8 给出含碳的分子或分子离子的化学式和名称,他们分别应为下列物种的等电子和同结构物种:(a) NO_3^- , (b) NO_2^- , (c) N_2O_4 , (d) N_2 , (e) NH_3
- 12.9 以 $\text{NH}_3(\text{g})$ 和你选择的其他试剂为起始物,写出合成下列物质的反应式和反应条件:
(a) HNO_3 , (b) NO_2^- , (c) NH_2OH , (d) N_3^-
- 12.10 写出与 $\text{P}_{40}(\text{s})$ 的标准形成焓相对应的反应方程式,指出各反应物的结构、物理状态(固态,液态或气态)和同素异形体.
- 12.11 绘出酸性溶液中磷(氧化态 0 至+ 5)和铋(0 至+ 5)的 Frost 图(不要参阅课文)并讨论该二元素+ 3 和 + 5 氧化态的相对稳定性.
- 12.12 随着 pH 值的下降, NO_2^- 作为氧化剂的反应是更慢还是更快? 试从机理上予以解释.
- 12.13 常压下混合等体积的 NO 和空气时迅速发生反应生成 NO_2 和 N_2O_4 , 但汽车废气中的 NO (浓度为 10^{-6} 数量级)与空气的反应则很慢.试用速率定律和反应机理对这一事实做解释.
- 12.14 写出下述试剂与 PCl_5 反应的方程式并指出产物的结构:
(a) $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$, (b) $\text{H}_2\text{O}(\text{过量})$, (c) AlCl_3 , (d) NH_4Cl
- 12.15 用标准还原电位(见附录 2)计算 H_3PO_2 与 Cu^{2+} 反应的标准电位, HPO_3^{2-} 和 H_2PO_2^- 用作氧化剂还是用作还原剂?
- 12.16 (a) 用附录 2 中给出的标准还原电位计算酸性溶液中 H_2O_2 歧化反应的标准电位.
(b) Cr^{2+} 能催化 H_2O_2 的歧化反应吗? 已知酸性溶液中的 Latimer 图为:
- | | | |
|--------------|-----------------|------------------------|
| | - 0.13 | 1.51 |
| O_2 | HO_2^- | H_2O_2 |
- 试计算超氧化氢(HO_2)歧化为 O_2 和 H_2O_2 的 G 值,并将所得的结果与 H_2O_2 歧化反应的 G 值作比较.
- 12.17 乙二胺(碱性,还原性)和 SO_2 (酸性,氧化性)两种溶剂哪一种可能不与下列物质起反应? 请解释原因.
(a) Na_2S_4 , (b) K_2Te_3 , (c) $\text{Cd}_2(\text{AlCl}_7)_2$
- 12.18 将下列物种从最强的还原剂到最强的氧化剂排序.用反应方程式说明最强的还原剂和氧化剂: SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , O_3 , SO_2 , SO_3^{2-} .

- 12.19 (a) 写出酸性溶液中 $\text{Te}(\quad)$ 物种的化学式并与 $\text{S}(\quad)$ 物种作比较; (b) 对上述二物种的差别作解释; (c) 如果第 15/ 族有类似情况, 请指出并做适当叙述.
- 12.20 用等电子类比法推断下述两个物种可能具有的结构并描述成键作用:
(a) Sb_4^{2-} , (b) P_7^{3-}

思 考 题

- 12.1 本章用定域的 $2c-2e$ 键描述四面体 P_4 分子. 试确定其骨架价电子数并由骨架价电子数推断 P_4 是蛛式, 巢式, 还是闭合式? 如果不是闭合式, 请指出原来的闭合多面体是什么?
- 12.2 由于电极过程太慢, 氮化合物的大多数氧化还原反应的电位不能用电化学电池测量而只能从其他热力学数据确定. 试用 $G_f(\text{NH}_3, \text{aq}) = -26.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ 计算碱性水溶液中 N_2/NH_3 电对的标准还原电位.
- 12.3 改正下述不准确的叙述, 改正之后用例子说明每一种叙述. (a) 第 15/V 和第 16/ 族中部元素较之各该族最轻和最重元素更易被氧化至族氧化态; (b) 基态 O_2 是三线态, 能发生对烯烃的 Diels-Alder 亲电进攻; (c) 臭氧由同温层向对流层扩散造成了严重的环境问题; (d) 生产亚硝酸钠的起始物为氨.
- 12.4 文献报导了氯胺与亚硫酸盐之间反应机理的研究结果 (B. S. Y iin, D. M. W alker and D. W. M argerum, *Inorg. Chem.*, 26, 3435(1997)), 试总结该文提出的表观速率常数和机理, 假定这个机理正确, 为什么 $[\text{SO}_2(\text{OH})]^-$ 和 $[\text{HSO}_3]^-$ 应该显示出不同的反应速率? 为什么不可能将 $[\text{SO}_2(\text{OH})]^-$ 的反应活性与 $[\text{HSO}_3]^-$ 的反应活性相区分?
- 12.5 含五配位氮的化合物已经被表征 (A. Frohmann, J. R iede, and H. Schm idbaur, *Nature*, 345, 140 (1990)), 试叙述 (a) 合成, (b) 化合物的结构, (c) 成键作用.
- 12.6 四甲基碲 $\text{Te}(\text{CH}_3)_4$ 已于 1989 年制备成功 (R. W. Gedrige, D. C. Harris, K. R. H iga, and R. A. N issan, *Organometallics*, 8, 2817(1989)), 紧接着很快就合成了六甲基化合物 (L. A hmed and J. A. M orrison, *J. Am. Chem. Soc.*, 112, 7411(1990)). 试说明这些化合物为什么如此不寻常, 给出合成反应的方程式, 回答这些合成方法为什么是成功的. 在后一篇论文里, TeF_4 与甲基锂反应为什么不生成四甲基碲?

第 13 章 卤素和稀有气体

本章讨论 p 区最后两族元素,学生们将会看到前面两族的某些叙述方法在这里仍然非常有用.例如 VSEPR 理论也可用来判断卤素元素彼此之间、卤素元素与氧之间以及卤素元素与稀有气体元素之间形成的各种化合物的结构;卤素的氧阴离子和氙的氧阴离子都是强氧化剂,反应过程中通常都涉及氧原子转移;化合物中心原子的氧化态与氧化还原反应速率之间都存在某种关系.尽管稀有气体的化学性质远不如卤素那样为人们所了解,我们将会看到两族元素化合物的结构和反应类型仍然表现出相似性.

		He
O	F	Ne
S	Cl	Ar
Se	Br	Kr
Te	I	Xe
Po	At	Rn

元素	
卤素	
13.1 存在和提取	13.2 性质变化趋势
13.3 拟卤素	13.4 卤素互化物
13.5 卤素配合物和多卤化物	13.6 卤素与氧的化合物
13.7 碳氟化合物	
稀有气体	
13.8 存在和提取	13.9 化合物
要点	参考书目
课外作业	思考题

卤素(第 17/ 族元素)是最活泼的非金属元素,而与之相邻的稀有气体(第 18/ 族元素)则最不活泼.尽管如此,两族元素(特别是两族元素的化合物)的结构仍然存在某种相似性.两族元素之间的另一重要关系是,制备成功的第一批氙化合物是与卤素元素之间的化合物(氟化物),这些氟化物是合成其他稀有气体化合物时最常用到的起始物.由于前面多处涉及到卤素化学,本章只简要介绍性质的变化规律并将重点放在族内性质的变化趋势上.

元 素

两族元素的某些物理性质见表 13.1. 它们的电离能都很高,卤素还显示出高电负性和高电子亲合势.卤素的电子亲合势高是由于进入的电子占据未完成的价电子层并强烈被核所吸引,学生们应当记得同周期元素自左到右 Z_{eff} 增加的事实(节 1.9).稀有气体电子亲合势的负值则是由于其价层已满,增加的电子只能进入新的一层轨道上.

表 13.1 卤素和稀有气体的原子性质

元素	电离焓 /kJ m ol ⁻¹	电子亲合势 /kJ m ol ⁻¹	p	离子半径 /Å	常见氧化态
F	1687	334	3.98	1.17	- 1
Cl	1257	355	3.16	1.67	- 1,1,3,5,7
Br	1146	325	2.96	1.82	- 1,1,3,5
I	1015	295	2.66	2.06	- 1,1,3,5,7
At		270			
He	2378	- 48			0
Ne	2087	- 120			0
Ar	1527	- 96			0
Kr	1357	- 96			0,2
Xe	1177	- 77	2.6		0,2,4,6,8
Rn	1043				

数据来源同表 12.1，Xe 的电负性数据引自 L. C. Allen and J. E. Huheey, J. Inorg. Nucl. Chem., 42, 1523(1980)。

类似于前面各族,两族第一个元素的性质显著区别于同族其他元素.卤族元素性质的反常变化不很显著,最引人注目的反常现象是氟的电子亲合势低于氯.这一性质在直观上似乎与氟的高电负性相矛盾,但可从氟原子体积太小导致电子之间强烈的排斥力作解释.尽管如此,金属氟化物的生成焓通常仍远远高于金属氯化物的生成焓.对此所作的解释是:离子型氟化物的高晶格焓(图 13.1)和共价型物种(例如高氧化态金属氟化物)的高键强补偿了较低电子亲合能.

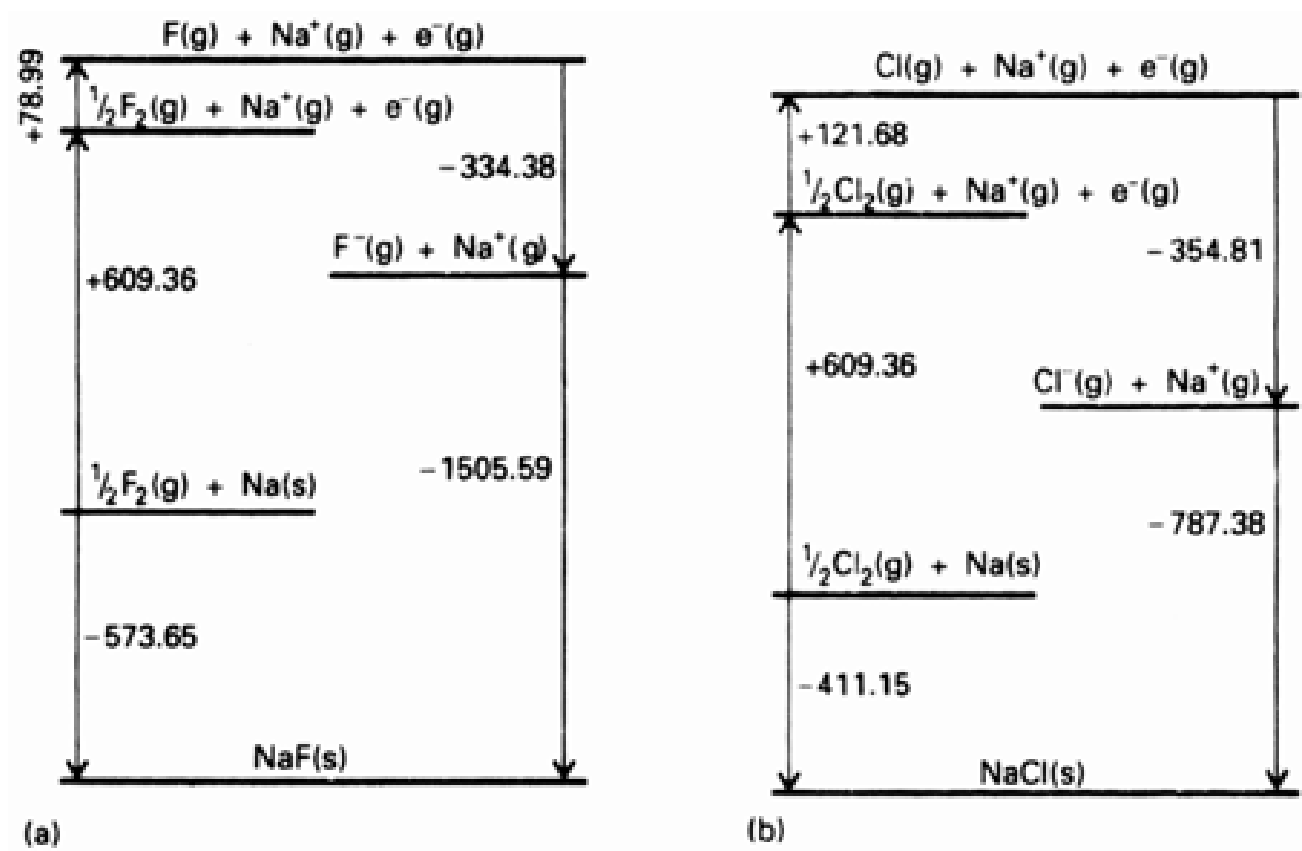


图 13.1 生成氟化钠 (a)和氯化钠 (b)的热化学循环 (图中数值的单位为 kJ)

氟在活泼元素中电负性最大,因而不存在正氧化态(气相中检出了瞬态物种 F_2^+). 它的同族

· 492 ·

元素都能形成 - 1 至 + 7 一系列氧化态, 砹可能是一个例外. 人们对砹的化学缺乏了解是因为它没有稳定同位素, 最稳定的一种同位素的半衰期只有 8.3 小时. 砹的半衰期短导致溶液的放射性很强, 因而只能在非常稀的溶液中做研究. At 似乎能形成 At^- 阴离子和 $\text{At}(\text{I})$ 、 $\text{At}(\text{III})$ 含氧阴离子, 没有证据表明存在 + 7 氧化态.

化学性质研究得最多的稀有气体是氙. 含 $\text{Xe}-\text{F}$ 、 $\text{Xe}-\text{O}$ 、 $\text{Xe}-\text{N}$ 和 $\text{Xe}-\text{C}$ 键的化合物都已制备出来. 氙的最重要氧化态为 + 2、+ 4 和 + 6. 人们对氙的化学性质了解有限, 氙化学研究的困难像砹一样也在于高放射性.

卤 素

轻卤素元素较高的丰度和高电负性使其在化学中显得十分重要, 本书课文中随处都能遇到他们的化合物. 本节的重点讨论卤素元素本身、富卤素化合物(卤素间化合物)以及卤素的氧化物.

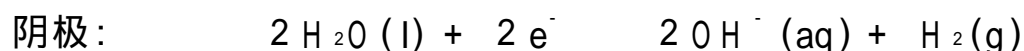
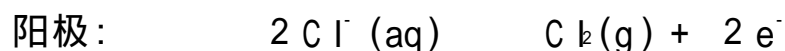
13.1 存在和提取

卤素单质是如此活泼, 以致在自然界只以化合物形式存在. 它们在地壳中的丰度从氟至碘逐渐下降. 除 At_2 之外的所有二卤素都已实现工业规模生产, 产量以氯为最大而氟次之. 氯在工业上广泛用于制造氯代烃, 作为强氧化剂的那些应用中(例如漂白和水的净化)往往选用氯. 然而氯的这些应用处在严格审查之中. 这是因为某些有机氯化物属致癌物, 对同温层 O_3 分子的破坏也涉及氯的化合物(节 12.8).

卤素在自然界主要以卤化物形式存在, 碘(本族最易氧化的元素)也形成碘酸盐沉积. 许多氯化物、溴化物和碘化物易溶于水而被富集于海水和盐卤, 氟的主要资源氟化钙(萤石)溶解度极小, 常在沉积矿床中发现.

生产这些元素的主要方法是氧化相应的卤化物(节 7.2). 正值很高的还原电位($E(\text{F}_2, \text{F}^-) = + 2.87\text{V}$, $E(\text{Cl}_2, \text{Cl}^-) = + 1.36\text{V}$)表明将 F^- 和 Cl^- 氧化需要使用强氧化剂, 实际生产中只有电解氧化才是可行的. 氟的生产不能使用水溶液电解质, 一方面由于水在低得多的电位(+ 1.23V)下即可被氧化, 也由于产生的氟会立即与 H_2O 起反应. 化学家们花去了 19 世纪的大部分时间研究制备氟, 直到 1886 年才由法国化学家 Henri Moissan 取得成功. Henri Moissan 的方法是电解液态 HF 中的 KF , 电解槽与当今使用的电解槽(图 13.2)甚相似.

工业上生产 Cl_2 的方法是在所谓的氯碱池中电解氯化钠水溶液(图 13.3), 其半反应为



选择适当的电极材料(这种材料对 O_2 的超电位高于对 Cl_2 的超电位)可以阻止水的氧化, 最好的阳极材料看来是 RuO_2 (第 18 章).

现代氯碱池中阳、阴极室之间的隔离材料使用高分子离子交换膜. 这种阳离子交换膜允许 Na^+ 由阳极室迁移至阴极室. 电解过程中阳极除去了负电荷(2Cl^- 转化为 Cl_2)而阴极则产生了负电荷(形成 OH^-), Na^+ 离子的流动使两室保持电中性. OH^- 向相反方向流动当然也能维持电中性, 但它会与 Cl_2 反应从而破坏电解过程. 电解槽中不发生 OH^- 离子的迁移是因为交换膜不

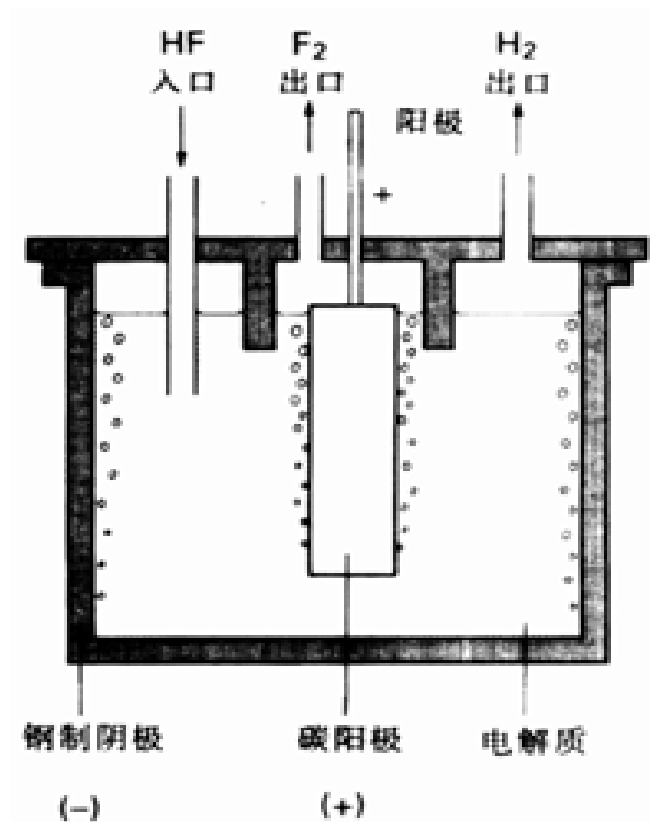


图 13.2 由电解质 HF - KF 生产 F₂ 的电解槽简图

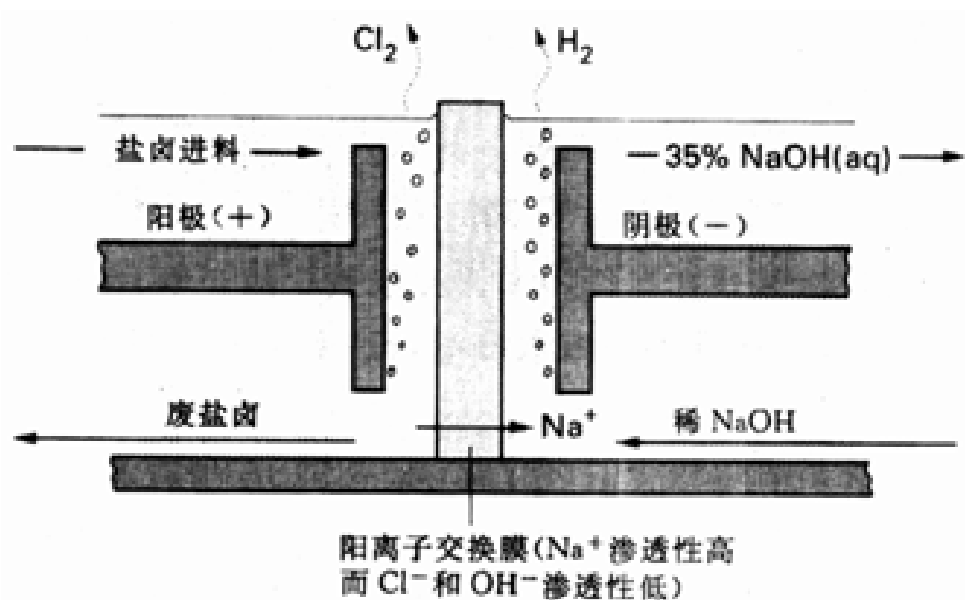
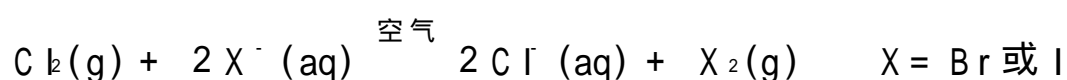


图 13.3 使用阳离子交换膜的现代氯碱池简图. 这种膜对 Na⁺ 的渗透性高而对 Cl⁻ 和 OH⁻ 的渗透性低.

能交换阴离子. 保护这种高分子膜的方法是将膜的骨架碳原子氟化, 氟化形成的 C—F 键既抗强氧化剂 Cl₂ 又抗强亲核试剂 OH⁻.

化学法氧化海水中的 Br⁻ 可以制得 Br₂, 相似的方法用于从富 I⁻ 盐卤中回收 I₂. 两个反应都用 Cl₂ 做氧化剂, 以空气流将得到的 Br₂ 和 I₂ 从溶液中驱出:



从静电作用观点, OH⁻ 离子从正极移向负极似乎不可能. 但不要忘记溶质从高浓度区向低浓度区扩散的能力; 甚至膜材料的阳离子交换性质都不能完全抑制 Cl⁻ 向负极室的扩散. 参见 P. W. Atkins, Physical chemistry, Oxford University Press and W. H. Freeman, New York (1994).

例题 13.1 从盐卤中提取 Br_2

题目 试写出将盐卤中的 Br^- 转化为 Br_2 的反应方程式和电位. 从热力学观点 Br^- 可被 O_2 氧化为 Br_2 , 但为什么不用 O_2 达到此目的?

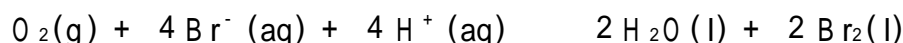
答案 Br^- 用 Cl_2 氧化:



$$E = 1.35\text{V} - 1.07\text{V} = +0.26\text{V}$$

得到的挥发性 Br_2 以蒸气-空气混合物形式离开体系.

从热力学角度 Br^- 在酸性溶液中可被 O_2 所氧化:



$$E = 1.23\text{V} - 1.07\text{V} = +0.16\text{V}$$

但该反应在 $\text{pH} = 7$ 的溶液中不能进行 ($E = -0.15\text{V}$). 尽管酸性溶液中反应在热力学上是有利的, 但反应速率是否足够大仍值得怀疑, 因为 O_2 的反应涉及约 0.6V 的超电位 (节 7.4). 即使酸性溶液中的反应在动力学上也是有利的, 但由于需要将如此大量的盐卤酸化然后将废液中和, 在经济上显然没有吸引力.

自测题 13.1 提碘的原料之一是 NaIO_3 , $\text{SO}_2(\text{aq})$ 和 $\text{Sn}^{2+}(\text{aq})$ 这两个还原剂中哪一个在热力学上是可行的? (查阅附录 2, 标准电位).

13.2 性质变化趋势

与 p 区前面几族元素的结构不同, 卤素单质彼此的结构非常相似. 它们全都是双原子分子, 而且许多性质由上至下表现出连续变化.

13.2.1 分子的结构和性质

颜色是最引人注目的性质之一. F_2 、 Cl_2 、 Br_2 、 I_2 的蒸气分别为近乎无色、淡黄绿色、红棕色和紫色. 最大吸收逐渐向长波移动的事实反映了该族元素 HOMO 与 LUMO 之间的间隙自上至下减小. 它们的电子吸收光谱主要是由最高充满的 π_g 轨道至空的反键 σ_u^* 轨道的电子跃迁引起的 (图 13.4).

通过对电子吸收光谱的分析能够精确地给出除 F_2 之外的其他 $\text{X}-\text{X}$ 键的离解焓 (图 13.5). 可以看出, 从 Cl_2 至 I_2 键的强度平滑减小. 由于光的吸收伴随着氟分子离解, F_2 的电子光谱为宽的连续光谱. 这样就难以用光谱法估算离解能, 而氟的高腐蚀性又使热化学研究方法复杂化. 克服了腐蚀性带来的困难之后, 人们测得 $\text{F}-\text{F}$ 键的键焓小于 Br_2 , 离开了 Cl_2 、 Br_2 、 I_2 的平滑线. 不过这种现象并非为 F_2 所特有, $\text{N}-\text{N}$ 和 $\text{O}-\text{O}$ 单键的键焓也较低. N 、 O 、 F 与其他元素键合时也表现出这种趋势 (图 13.6). 像对低电子亲合势所作的解释一样, 最简单的解释是体积小的 F_2 分子中非键电子之间强烈的排斥力使键变弱.

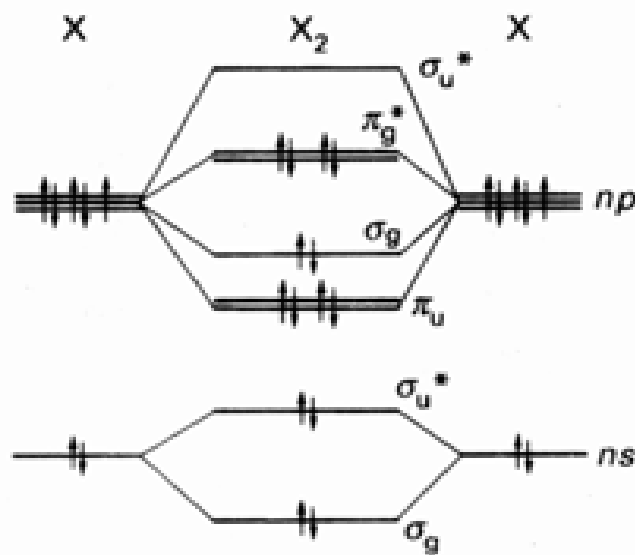


图 13.4 Cl_2 、 Br_2 和 I_2 的分子轨道能级图 (F_2 能级图要将 u 与上部的 g 交换位置)

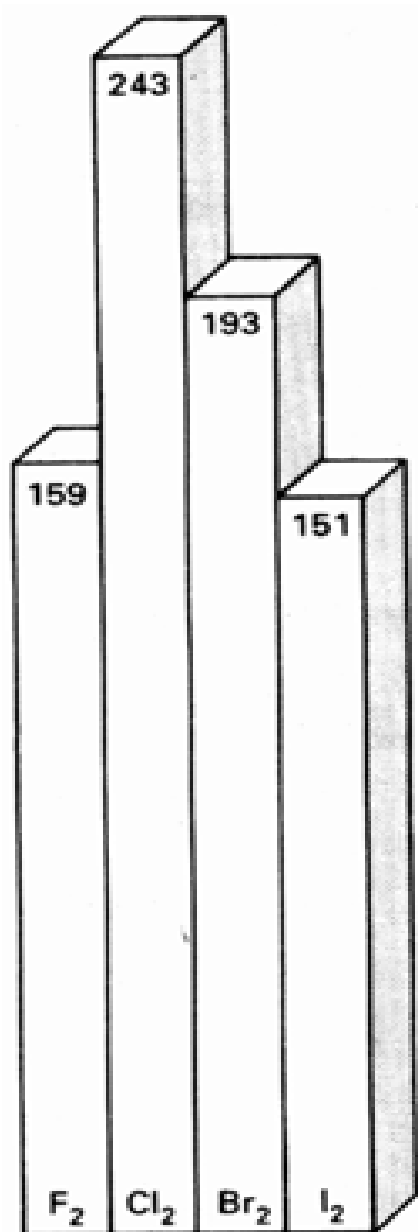


图 13.5 卤素分子中键的离解焓 (kJ mol⁻¹)

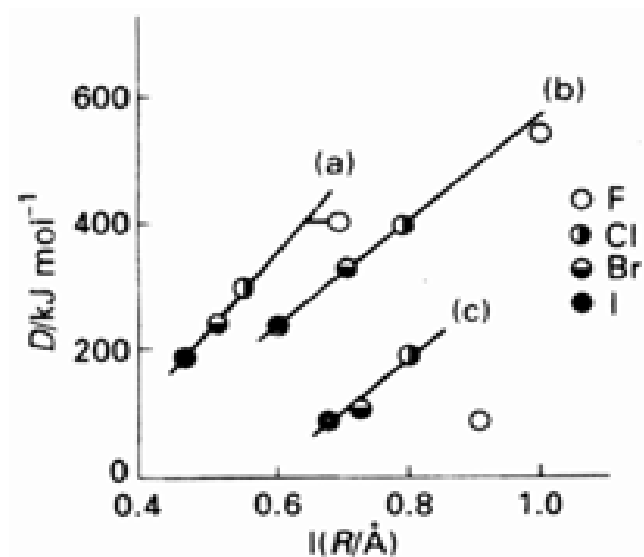


图 13.6 (a) C—X 键, (b) H—X 键和 (c) X—X 键的离解焓 (注意: 由 F 形成的键比较弱).

引自: P. Politzer, J. Am. Chem. Soc., 91, 6235 (1969).

氯、溴、碘的晶格具有相同的对称性 (图 13.7), 因而可对相邻原子的键合距离和非键合距离做比较 (表 13.2). 一个重要的结论是, 非键合距离不像键长增加得那么快. 这一事实表明从 Cl₂ 至 I₂ 分子间存在着逐渐增强的弱成键作用. 这种作用还导致 I₂ 分子内部 I—I 作用力减弱. 与气相相比, 固态时 I—I 伸缩振动频率较低和键长较大的事实可以证明这一点. 固体碘是一种半导体, 高压下还显示金属性导电.

表 13.2 固体二卤素中的键合距离和最短的非键合距离

单质	温度/	键长/Å	非键合距离/Å	比值
Cl ₂	- 160	1.98	3.32	1.68
Br ₂	- 106	2.27	3.32	1.46
I ₂	- 163	2.72	3.50	1.29

数据引自: J. Donahue, The structure of the elements, Wiley, New York (1974).

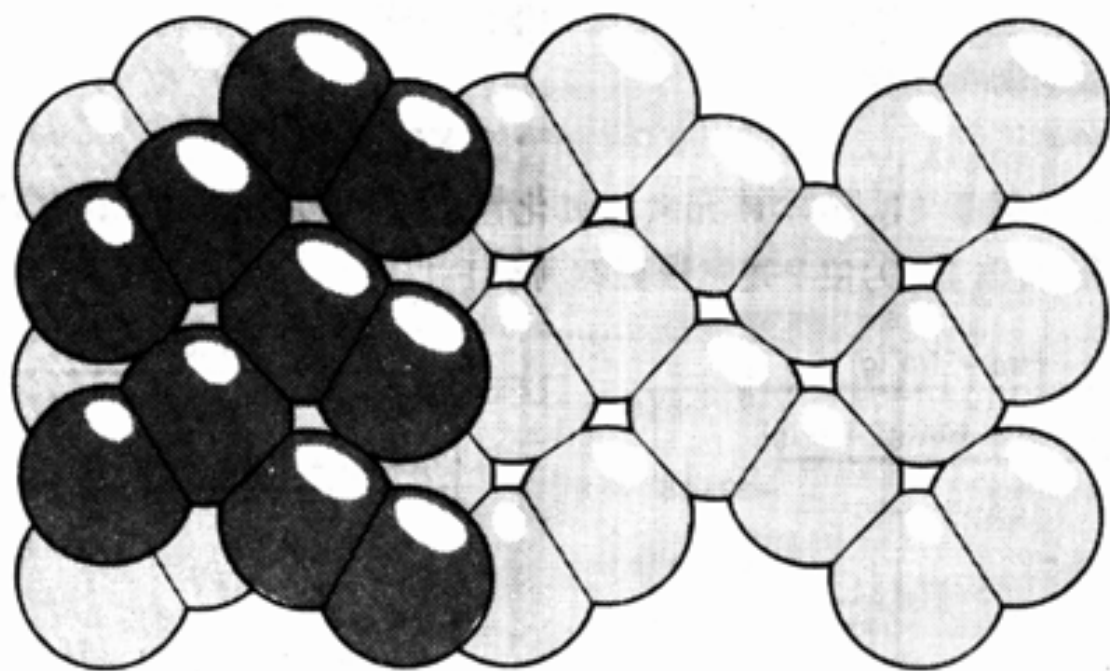


图 13.7 Cl_2 、 Br_2 、 I_2 固态结构相似, 然而 Cl_2 和 Br_2 最近的非键作用的压缩程度比 I_2 小.

引自: J. Donohue, The Structures of the elements. Wiley, New York (1974).

13.2.2 反应活性

F_2 是最活泼的非金属和卤素单质中最强的氧化剂. 与其他元素之间的许多反应进行得较快部分是由于 $\text{F}-\text{F}$ 键较弱而导致反应的动力学势垒比较低. 尽管大多数金属形成热力学稳定的氟化物, 但氟却可在金属容器中操作. 这是因为许多常见金属遇氟立即生成一层使表面钝化的氟化物膜. 形成保护膜的金属镍和镍铝合金耐氟和氟化物腐蚀的能力特别强. 对操作氟和氧化性氟化合物的装置(图 13.8)而言, 碳氟高分子(如聚四氟乙烯)也是一种非常有用的材料.

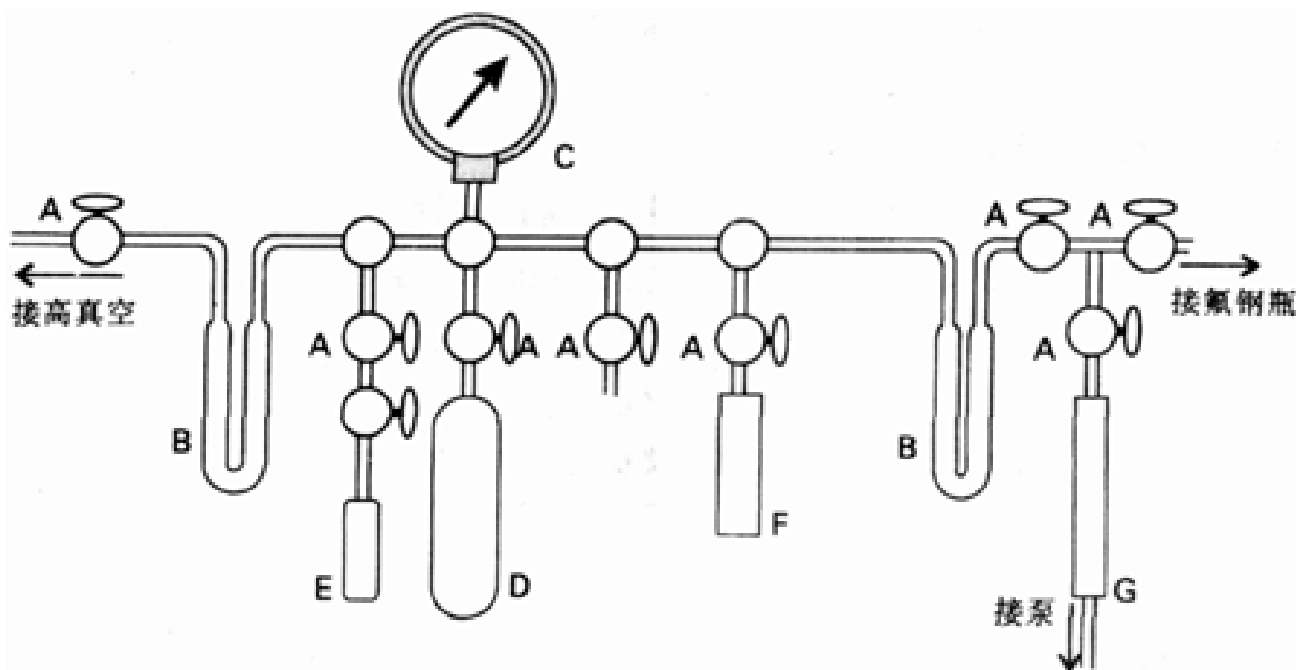


图 13.8 用于操作氟和高活性氟化合物的一种有代表性的金属真空体系, 所有管线均用镍材: (A) 蒙乃尔阀, (B) 用以使气体凝聚的镍制 U 型阱, (C) 蒙乃尔压力表, (D) 贮存气体的镍制容器, (E) 聚四氟乙烯反应管, (F) 镍制反应容器, (G) 装有碱石灰(氢氧化钠与氢氧化钙的混合物)的镍制管, 用以中和 HF 并与 F_2 和氧化性氟化合物起反应.

卤化物的还原电位表明 F_2 ($E = + 2.87\text{V}$) 是比 Cl_2 ($E = + 1.36\text{V}$) 强得多的氧化剂. 从 Cl_2 经 Br_2 ($E = + 1.07\text{V}$) 至 I_2 ($E = + 0.54\text{V}$) 氧化性继续下降, 但下降幅度不像由 F_2 至 Cl_2 那样剧

烈.虽然根据电子亲合势判断半反应:



的还原电位应当是 F_2 低于 Cl_2 ,但本族元素的氧化性仍以 F_2 为最强. F_2 具有较低的键焓以及 F^- 离子较高的水合焓(图 13.9)使上述过程更有利于 F_2 .

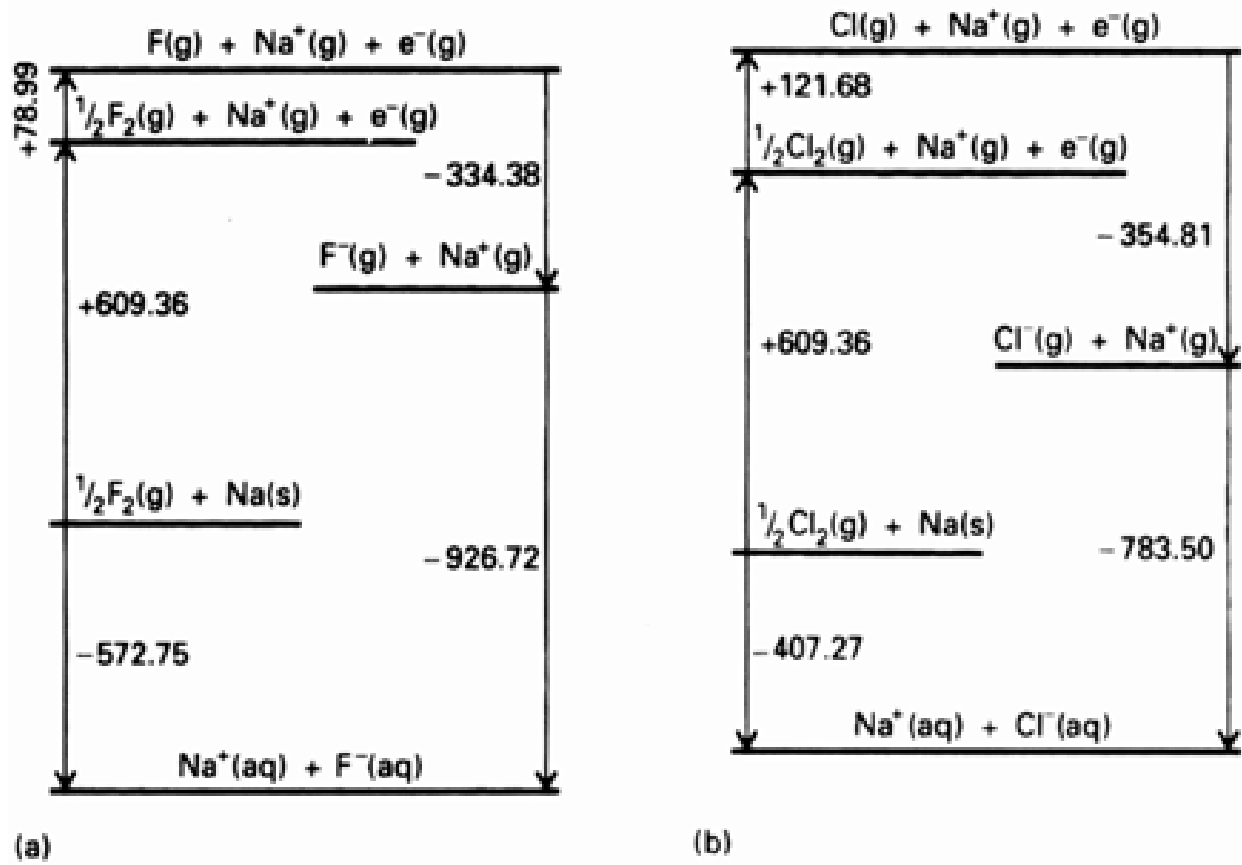


图 13.9 用热化学循环表示的水溶液中的生成焓:(a) 氟化钠,(b) 氯化钠.(注意:水合焓对 F^- 离子有利得多)

13.2.3 氟化化合物的特殊性质

表 13.3 中给出的沸点表明分子型氟化合物具有高挥发性,有的甚至比相应的氢化合物还要高(比较 PF_3 与 PH_3).所有分子型氟化合物的挥发性都高于氯的相应化合物.这些化合物的挥发性和色散力的强弱有关,变形性大的分子色散力也最强. F 原子(体积小)中的电子紧紧地被核所控制,因而氟化化合物的变形性小,色散力也比较弱.

表 13.3 氟化合物及其类似物的标准沸点()

F_2	- 188.2	H_2	- 252.8	Cl_2	- 34.0
CF_4	- 127.9	CH_4	- 161.5	CCl_4	76.7
PF_3	- 101.5	PH_3	- 87.7	PCl_3	75.5

氟的另一特征是化合物中的 F 原子有能力从与之键合的另一原子上将电子吸引向它自身.这种能力导致化合物的 Br nsted 酸性增大,例如三氟甲基磺酸 HSO_3CF_3 的酸性比甲基磺酸 HSO_3CH_3 高 3 个数量级(这两个化合物在硝基甲烷中的 pK_a 分别等于 3.0 和 6.0). F 原子的存在也会提高分子的 Lew is 酸性,如节 5.15 提到的那样, SbF_5 是同类化合物中 Lew is 酸性最强的分子之一(比 SbCl_5 强得多).

氟稳定高氧化态的能力仅次于氧,高氧化态氟化合物的例子有 IF_7 、 PtF_6 、 BiF_5 和 KAgF_4 .所有这些化合物中心原子的氧化态都是迄今他们能够达到的最高氧化态,最著名的非常见氧化态

也许是 $\text{Ag}(\quad)$. 另一个例子是存在着稳定的 $\text{Pb}(\quad)$ 氟化物 PbF_4 , 而所有其他 $\text{Pb}(\quad)$ 卤化物都不稳定. 与之相关的一个现象是氟不利于稳定低氧化态, 例如 $\text{Cu}(\text{I})$ 固体氟化物尚不存在, 而 CuCl 、 CuBr 和 CuI 都是已知的. 节 4.8 中用简单离子模型讨论过这类变化趋势: 小体积的 F^- 离子与小体积高电荷阳离子结合时具有较高的晶格焓. CuF 在热力学上倾向于发生歧化生成 CuF_2 (产物中的 Cu^{2+} 离子带 2 个正电荷, 其离子半径也小于 Cu^+).

13.3 拟卤素

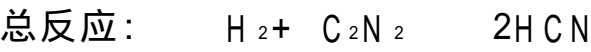
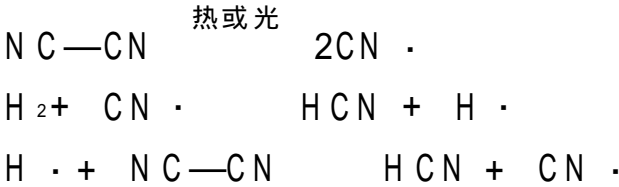
有些化合物的性质与卤素如此相似, 以致人们将其称之为拟卤素 (表 13.4). 例如氰 $(\text{CN})_2$

表 13.4 拟卤化物、拟卤素和相应的酸

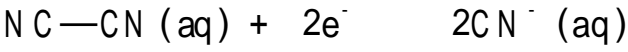
拟卤化物	拟卤素	E / V	酸	pK _a [*]
CN^- (氰化物)	NCCN (氰)	+ 0.27	HCN (氢氰酸)	9.2
SCN^- (硫氰酸盐)	NCSSCN (二硫代氰)	+ 0.77	HNCS (异硫代氰酸)	- 1.9
OCN^- (氰酸盐)			HNCO (异氰酸)	3.5
CNO^- (雷酸盐)			HCNO (雷酸)	
NNN^- (叠氮化物)			HNNN (叠氮酸)	4.92

* 数据引自: A. A. Ibert and E. R. Serjeant, The determination of ionization constants. Chapman and Hall, London (1984).

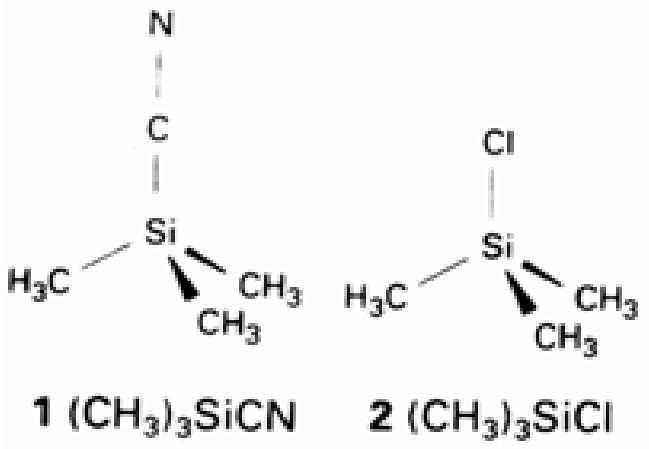
与 X_2 相似, 在气相中也发生热离解和光离解. 产生的 $\text{CN} \cdot$ 自由基与卤素原子等叶瓣, 发生与卤素原子相类似的反应. 与 X_2 一样, $(\text{CN})_2$ 与 H_2 之间也能发生链反应:



像卤素一样, 拟卤素也能还原为一价负离子:



形式上产生于拟卤素的阴离子叫拟卤离子, 例如氰阴离子 CN^- . 这里强调“形式上产生于”是因为许多情况下与拟卤离子对应的电中性拟卤素并不存在. 与 p 区元素共价卤化物相似的共价拟卤化物也很常见, 其结构往往相似于对应的共价卤化物 (比较 1 与 2), 并能发生相似的复分解反应.



像任何类比一样, 拟卤素和拟卤化物的概念也有局限性. 例如拟卤离子不是球形离子, 因而

离子化合物往往具有不同的结构(NaCl 是 fcc, 而 NaSCN 则不是). 拟卤离子的电负性通常低于较轻的卤离子. 某些拟卤离子显示多功能给予体的性质, 例如硫代氰酸根离子是个两可配位体, 既可通过软碱原子 S 配位, 也可通过硬碱原子 N 配位.

13.4 卤素互化物

已经制得许多种含有卤素-卤素键的化合物. 这些化合物是高活性反应中间体, 因而具有特殊重要性. 研究多卤化物还有助于深入了解成键作用. 二元卤素互化物的通式为 XY 、 XY_3 、 XY_5 和 XY_7 , 较重的、电负性较低的卤素原子(X)为中心原子.

13.4.1 物理性质和结构

人们制得了以各种形式组合而成的双原子卤素互化物(XY), 但其中许多对热不稳定. 最稳定的分子是 ClF , 也已制得纯晶态的 ICl 和 IBr . 它们的物理性质介于其组成元素的分子性质之间. 例如深红色的 ICl (m.p. 27° , b.p. 97°) 处于淡黄绿色的 Cl_2 (m.p. -101° , b.p. -35°) 和黑色的 I_2 (m.p. 114° , b.p. 184°) 之间. 光电子能谱(图 13.10)表明, 混合型二卤素分子中的分子轨道能级顺序为 $3 < 1 < 2$, 这一顺序与同核二卤素分子的顺序相同. 一个有趣的历史记录是, ICl 先于 Br_2 于 19 世纪早期被发现, 后来制备成功暗红棕色的第一个 Br_2 样品时人们曾将其误认为 ICl .

多原子卤素互化物大多数都是氟化物(表 13.5). 尽管存在 $\text{Cl}(\quad)$ 的阳离子物种 ClF_6^+ , 而 IF_7 则是中心原子氧化数为 +7 的唯一电中性卤素互化物. 不存在电中性 ClF_7 的事实并不令人惊奇, 因为我们知道第 3 周期 p 区元素的配位数都不大于 6. 这可能是由于它们的体积比较小, 同样理由可以解释为什么不存在 BrF_7 . 后面将会介绍溴不易达到它的最高氧化态, 某些其他第 4 周期 p 区元素(特别是 As 和 Se)也显示这种性质.

卤素互化物分子的结构大体上与 VSEPR 理论预言的结构相同(图 13.11). 例如, XY_3 化合物(如 ClF_3)中 X 周围有 5 对价电子采取三角双锥排布. Y 原子结合了轴向的两对和平伏位置的一对电子, 两对轴向成键电子即远离平伏位置的两个孤对, 使分子呈 C_{2v} 对称的垂 T 形. 但并非所有 XY_3 分子都具有这种结构, 例如 ICl_3 是个以氯桥相联的二聚体.

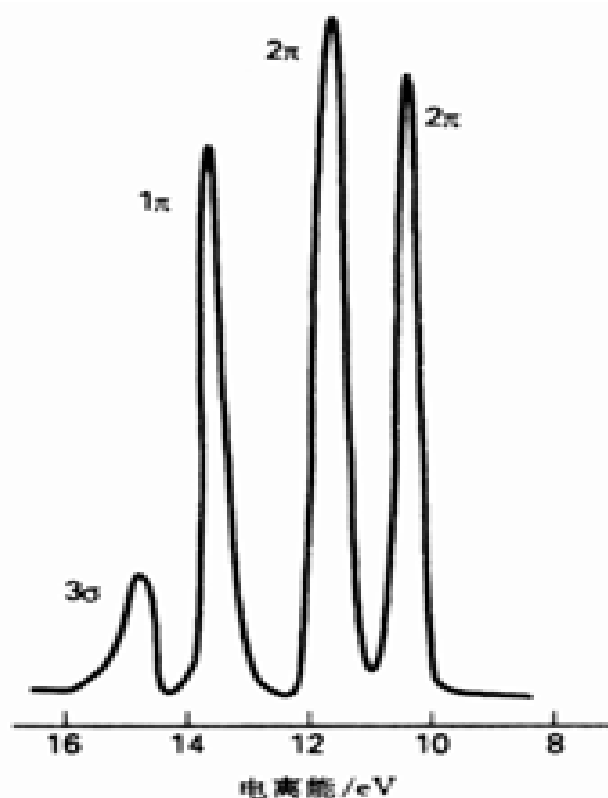


图 13.10 ICl 的光电子能谱(正离子的自旋-轨道相互作用使 π 能级产生两个峰)

引自: S. Evans and A. F. Orchard, *Inorg. Chem. Acta.*, 5, 81(1971).

表 13.5 典型的卤素互化物

XY	XY_3	XY_5	XY_7
ClF	ClF_3	ClF_5	
无色气体	无色	无色气体	
b.p. - 100	b.p. 12	b.p. - 13	
BrF^*	BrF_3	BrF_5	
淡棕色	黄色液体	无色液体	
b.p. 约 20	b.p. 126	b.p. 41	
IF^*	$(IF_3)_n$	IF_5	IF_7
	黄色固体	无色液体	无色
	分解, - 28	b.p. 105	升华, 5
$BrClI^{**}$			
红棕色气体			
b.p. 约 5			
ICl	I_2Cl_6		
红色固体	亮黄色固体		
	m.p. 101 (16 atm)		
IBr			
黑色固体			

* 很不稳定, **低温下已制得纯固体.

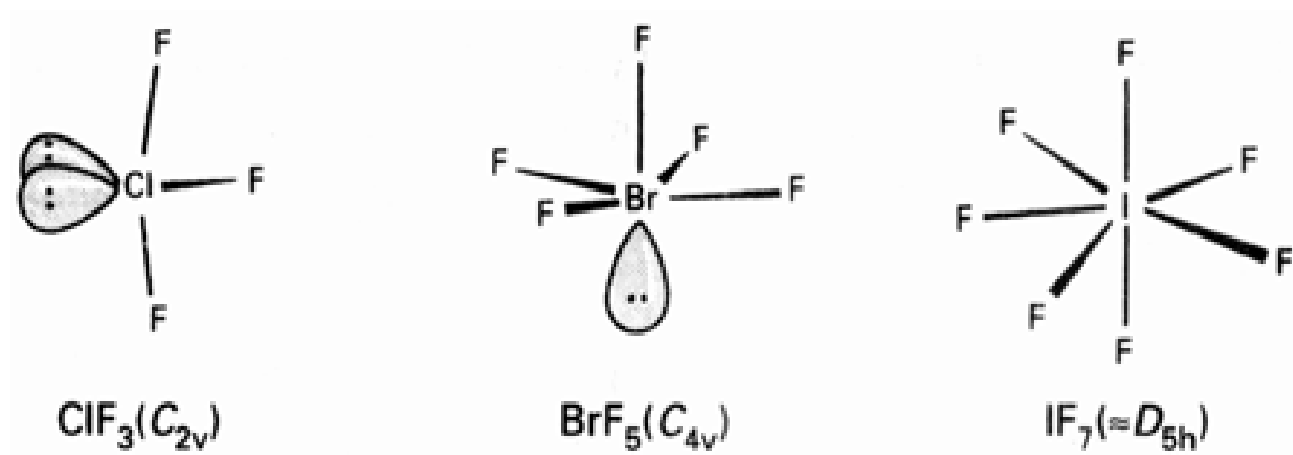
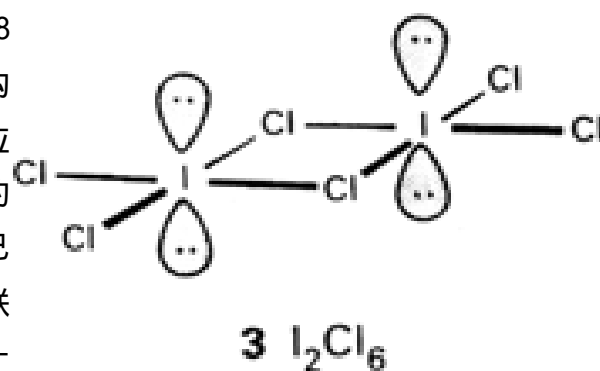


图 13.11 典型卤素互化物的结构,其分子形状与 VSEPR 的判断相一致.

例题 13.2 判断卤素互化物分子的结构

题目 用 VSEPR 理论判断 I_2Cl_6 的结构并指定其点群。

答案 I_2Cl_6 中每个原子都有 7 个价电子, 价电子总数为 56 (28 对)。由于上面已经给定分子内有两个桥 Cl 原子, 其合理的 Lewis 结构应如 3 所示 (每个 I 原子上有 6 对电子)。根据 VSEPR 理论, 6 对电子应按八面体方式排布, 孤对电子处于不相邻的反位位置上。因此, 围绕 I 的 Cl 原子应采取平面四方结构, 而且分子应该是平面分子。这种形状已为单晶 X 射线衍射所证实。为了指定点群, 可选择通过两个桥氯原子联线中点并垂直于分子平面的二重轴为主轴, 还有另外两个二重轴和一个垂直于这个主轴的镜面。这些要素规定了 D_{2h} 点群。



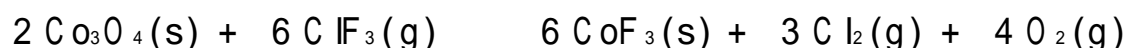
自测题 13.2 判断 ClO_2F 的结构并辨认其点群。

XF_5 的中心原子有 5 对成键电子和 1 对孤对电子, 正如 VSEPR 理论所预言的那样, 这类分子具有四方锥结构 (图 13.11)。前面已经提到, 唯一已知的 XY_7 化合物是 IF_7 , 根据理论判断分子应为五角双锥体。最新的实验证据表明它是个含有瞬变性皱折 IF_5 面的畸变五角双锥体。像其他超价分子 (节 2.8) 一样, IF_7 的成键作用可以通过离域分子轨道模型作说明而不必祈求 d 轨道参与。这种模型中电子占据了成键和非键轨道但没有占据反键轨道。

13.4.2 化学性质

所有卤素互化物都是氧化剂。与所有其他已知的卤素互化物一样, ClF_3 的生成自由能为负值。这意味着它在热力学上是个比 F_2 弱的氟化试剂。然而由于它使物质氟化的速率通常大于 F_2 , 事实上是个更有效的氟化剂。总的看来, 卤素互化物的氟化速率与其热力学稳定性之间不存在明确的关系。 ClF_3 和 BrF_3 作为氟化试剂比 BrF_5 、 IF_5 和 IF_7 强得多。例如 IF_5 是个使用方便而温和的氟化试剂, 可以在玻璃装置中操作。 ClF_3 用来使镍器内壁形成一层钝化的金属氟化物膜, 这种器皿经常用于氟化学研究。

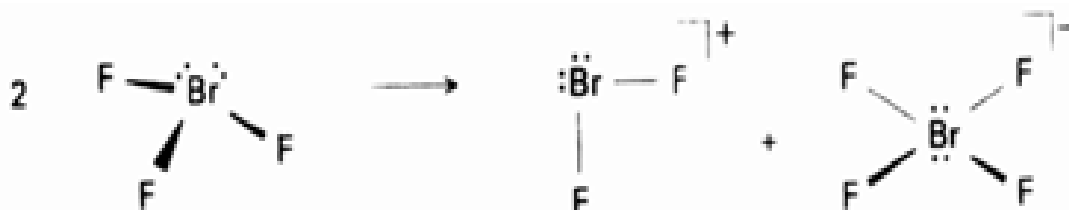
ClF_3 和 BrF_3 遇有机物发生剧烈反应 (往往爆炸), 能燃烧石棉, 能驱除许多金属氧化物中的氧:



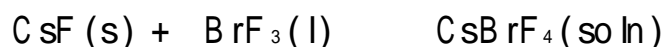
大规模生产这些化合物是为了生产富集 ^{235}U 同位素用的 UF_6 :



液态三氟化溴能发生自电离:



这种 Lewis 酸碱行为表现在 BrF_3 可使许多卤化物溶解的能力上:



对于必须在高氧化性条件下进行的离子反应而言, BrF_3 是个非常有用的溶剂。其他卤素互化物也具有 BrF_3 那样的 Lewis 酸特征, 也能与碱金属氟化物反应生成氟配合物阴离子 (节

13.5).

13.4.3 多卤素阳离子

强氧化性条件下(如发烟硫酸中)I₂ 可被氧化为蓝色的顺磁性二碘阳离子 I₂⁺ , 相应的 Br₂⁺ 阳离子也是已知的. 这些阳离子中的键长短于相应中性卤素分子中的键长, 因为 ^{*} 轨道上失去一个电子使键级从 1 增至 1.5(图 13.4). 原子数较多的多卤素阳离子还有 Br₅⁺、I₃⁺ 和 I₅⁺ , X 射线衍射研究表明上述两个多碘阳离子具有 4 和 5 的结构. I₃⁺ 的形状符合 VSEPR 理论的判断, 因为中心碘原子有两对孤对电子.

强 Lewis 酸(如 SbF₅)与卤素氟化物反应时抽取一个 F⁻ 离子得到另一类通式为 XF_n⁺ 的多卤素阳离子:



表 13.6 列出用同一方法制备的若干卤素互化物阳离子. 对含有这些阳离子的固体化合物进行的 X 射线衍射研究表明 F⁻ 离子并未完全脱离阳离子, 阴离子和阳离子仍然通过氟桥较弱地缔合在一起(6).

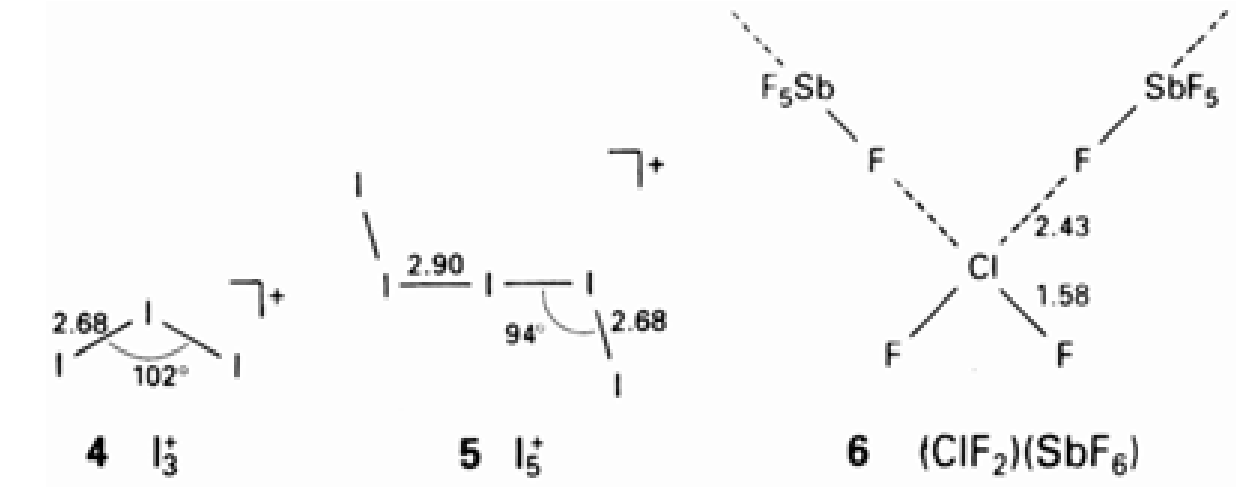


表 13.6 典型的卤素互化物阳离子

[XF ₂] ⁺	[XF ₄] ⁺	[XF ₆] ⁺
[ClF ₂] ⁺	[ClF ₄] ⁺	[ClF ₆] ⁺
[BrF ₂] ⁺	[BrF ₄] ⁺	[BrF ₆] ⁺
	[IF ₄] ⁺	[IF ₆] ⁺

13.5 卤素配合物和多卤化物

节 5.12 提到 I₂ 和其他重卤素分子对电子对给予体分子表现出的 Lewis 酸性. 这种酸性也表现在卤素分子与给予体卤素离子的相互作用上, 这样产生的离子叫多卤离子.

13.5.1 多碘化物

加 I₂ 于 I⁻ 离子溶液中得到深棕色溶液, 这是多碘离子 I₃⁻ 和 I₅⁻ 特有的颜色. 这些多碘离子都是 Lewis 酸碱配合物, 作为碱的是 I⁻ 和 I₃⁻ 离子, 作为酸的则是 I₂ 分子(图 13.12). I₃⁻ 离子的 Lewis 结构按三角双锥体形式排布, 3 个孤对和 2 个键对电子分别排在中心 I 原子周围的平伏

位置和轴向位置上.这种超价 Lewis 结构解释了 I_3^- 离子的线性结构,下面还要进一步叙述.

I_3^- 离子进一步与 I_2 分子反应生成通式为 $[(I_2)_n(I^-)]$ 的负一价多碘离子,多碘离子中以 I_3^- 最稳定.与大体积阳离子(例如 $[N(CH_3)_4]^+$)配对时 I_3^- 为对称线形离子, $I-I$ 键长大于 I_2 分子中的键长.与其他多碘离子一样,三碘离子的结构随相反离子不同而变化.相反离子为 Cs^+ (体积小于四甲胺离子)时 I_3^- 发生畸变导致两个 $I-I$ 键长度不再相等(7). 离子结构易随环境变化的事实反映了这种仅能将几个原子维系在一起的离域键比较弱.一个典型的例子是 NaI_3 , 水溶液中形成的 NaI_3 在水分蒸发之后即分解.

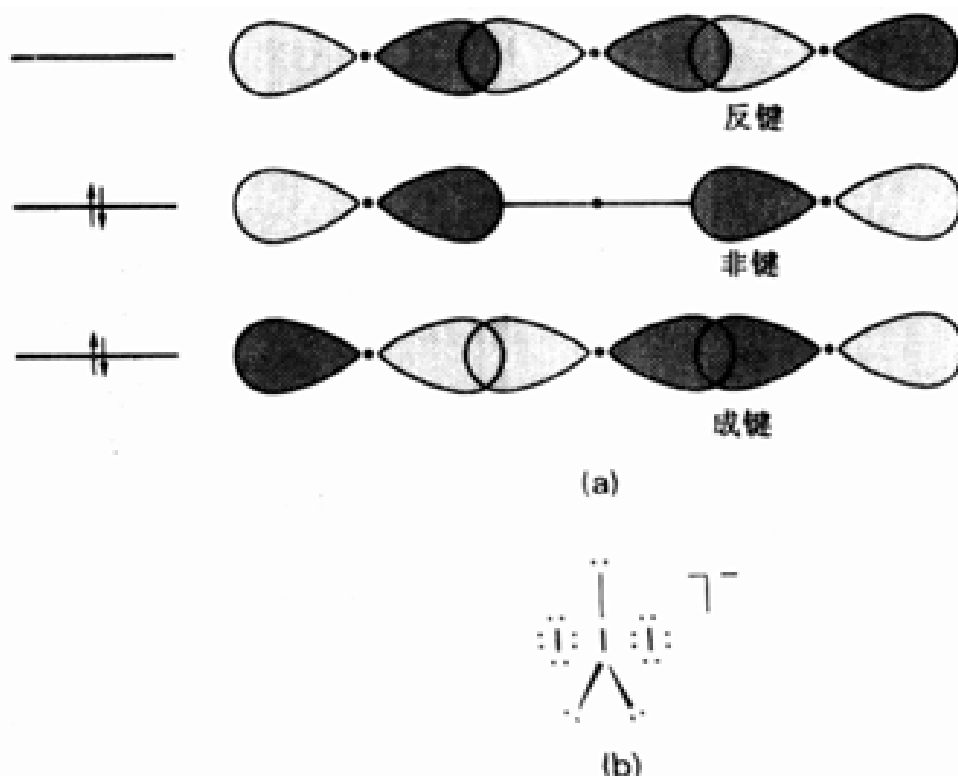
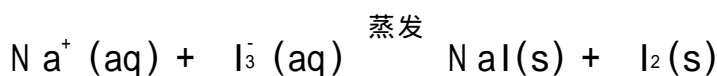
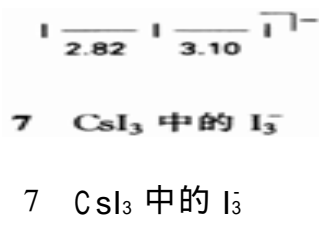


图 13.12 多碘离子的某些表示法: (a) I_3^- 离子中的 相互作用, (b) 线性结构的 Lewis 表示法和 VSEPR 示意, 中心原子周围的 5 对电子按三角双维结构排布, 其中两个成键电子对沿三重轴方向, 3 个非键电子对排在平伏位置的平面上.

这里又一例说明大体积阴离子与小体积阳离子的结合不稳定(节 4.8).

由于相似原因, 原子数较多的多碘离子的稳定性和结构也受相反离子的影响. 在固态, 为了稳定多碘离子必需要有大体积阳离子. 事实上多碘离子与各种不同大体积阳离子结合时显示全然不同的形状. 多碘离子中的键长表明, 它们可被看作以 I^- 、 I_2 、 I_3^- (有时还有 I_4^{2-}) 为单元缔合而成的链(图 13.13). 含多碘离子的固体具有导电性. 这种导电性可能产生于电子(或空穴)沿多碘离子链的跳移, 也可能产生于离子沿着多碘离子链而发生的接力式移动(图 13.14). 为导电性提出的后一种机理相似于 H^+ 离子在水和冰中转移的 Grotthus 机理(节 5.1).

负二价多碘离子的 I 原子数为偶数, 其通式为 $[I^-(I_2)_nI^-]$. 这种多碘离子的稳定性和结构同样也受相反离子的影响.

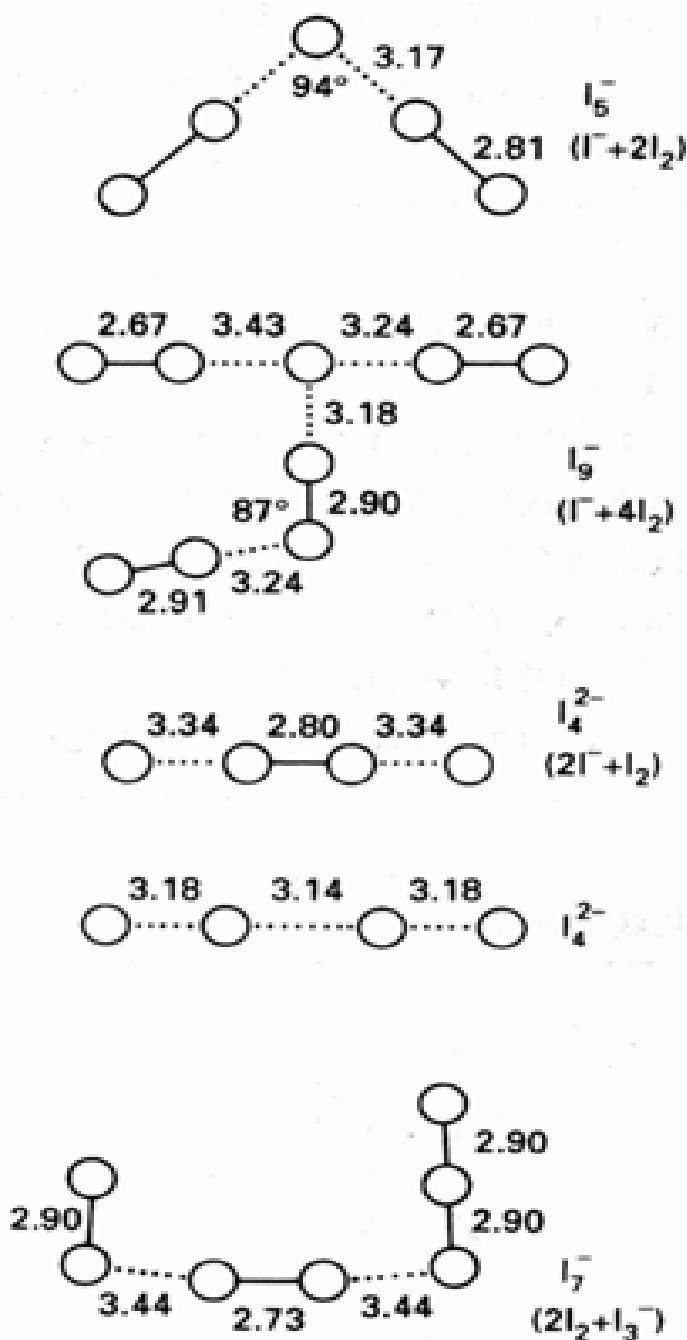


图 13.13 某些典型的多碘离子的结构(以 I^- 、 I_3^- 、 I_2 为单元所作的近似描述,键长和键角随阳离子不同而不同)。

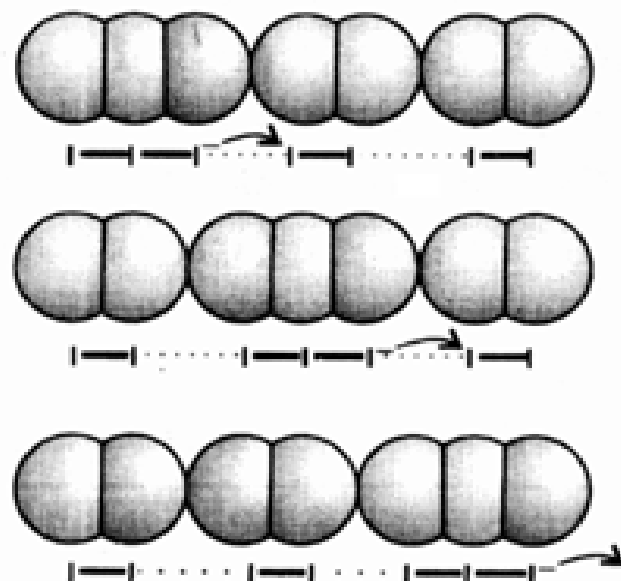
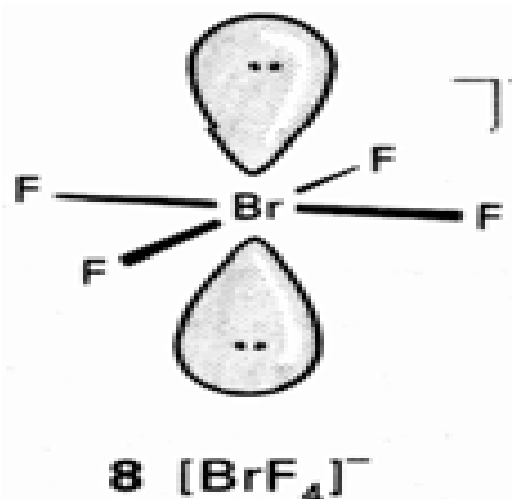


图 13.14 电荷沿多碘离子链转移的一种可能方式是长键与短键相互变换,这种变换导致 I^- 离子沿多碘离子链发生有效迁移,图中示出连续三步迁移.与质子在水和冰的转移过程相似,从左部 I_3^- 中离开的那个碘原子与右部 I_3^- 离子中出现的那个碘原子不是同一碘原子。

13.5.2 其他多卤化物

虽然多卤化物的形成以碘最著称,但其他卤素元素也能形成这类化合物。 Cl_3^- 、 Br_3^- 和 BrI_2^- 能存在于溶液中,有大阳离子配对的情况下也能存在于固态.低温惰性气基体中用光谱法甚至能够检出 F_3^- 离子.这种方法叫基体分离技术,其原理是在极低的温度下(4~14K 之间)让某物种随大大过量的稀有气体一起沉积.固体稀有气体形成的惰性基体捕获 F_3^- 离子使之得到分离.

除二卤素分子(X_2)与卤离子(X^-)形成的配合物外,某些卤素互化物也可作为 Lewis 酸与卤离子相结合.反应形成的多卤离子与链状多碘离子的不同之处是中心的接受体卤素原子处于高氧化态.例如 BrF_3 与 CsF 反应形成 $CsBrF_4$, 该化合物中含有平面四



方形 BrF_4^- 阴离子(8). 新近合成了许多这样的卤素互化物阴离子(表 13.7), 其中许多物种的形状与 VSEPR 理论判断相一致. 但也出现了一些有趣的例外, 如 ClF_6^- 和 BrF_6^- 的中心原子上都有一个孤对, 但结构却为正八面体.

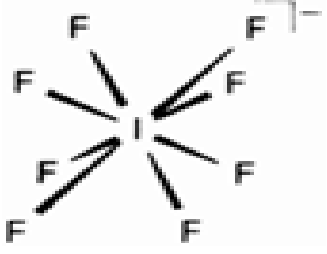
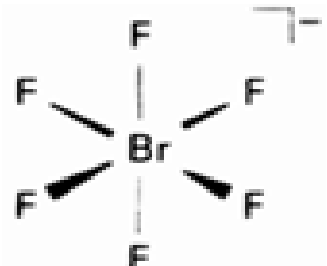
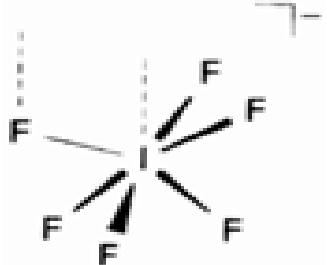
例题 13.3 I^+ 配合物的成键模式

题目 I_2 有时能与强给予体配体反应生成配阳离子(如二吡啶碘(+ 1), $[\text{py—I—py}]^+$). 从下述两种不同角度提出该线性配合物的成键模式: (a) VSEPR; (b) 简单分子轨道.

答案 (a) $[\text{py—I—py}]^+$ 中的 I 原子周围有 10 个电子, 6 个来自碘阳离子而 4 个来自两个吡啶配体提供的孤对. 这些电子对根据 VSEPR 模型应按三角双锥形式排布, 孤对占据平伏位置从而导致配离子具线形结构. (b) 从分子轨道观点出发, 可将 N—I—N 轨道看作由碘的 1 条 5p 轨道和两个配位原子各自提供的 1 条 对称轨道组成. 3 条原子轨道按如下方式构筑分子轨道: 1 (成键) 2 (近于非键) 3 (反键). 3 条轨道上填充 4 个电子 (每个配位原子各提供 2 个, 碘的 5p 轨道是空轨道), 得到的组态为 $1^2 2^2$ (净结果为成键).

自测题 13.3 从结构和成键观点出发给出几种类似于 $[\text{py—I—py}]^+$ 的多卤离子并描述其成键作用.

表 13.7 有代表性的卤素互化物阴离子

化合物	形 状	
IF_8^-	四方反棱柱体 ^a	
ClF_6^- BrF_6^-	八面体 ^b 八面体 ^c	
IF_6^-	三方畸变八面体 ^d	

a Chem. Commun., 837(1991); Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 30, 876(1991).
b Inorg. Chem., 29, 3506(1990).
c Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 28, 1526(1989).
d Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 30, 323(1991).

13.6 卤素与氧的化合物

卤素氟化物的化学式和结构比较简单,卤素与氧形成的分子化合物则具有多种不同形式.本节先简要介绍电中性氧化物,然后重点介绍卤素含氧阴离子的水溶液化学.

13.6.1 卤素氧化物

已经制备出许多种卤素与氧形成的二元化合物.由于其中大多数不稳定而且在实验室难得遇到,这里只介绍最重要的几种.

二氟化氧(FOF ; $m.p.$ - 224 , $b.p.$ - 145)这个最稳定的氟氧二元化合物可由 F_2 与稀氢氧化物水溶液反应制备:



高于室温时气相纯二氟化氧不但稳定而且不与玻璃起反应.这个强氟化试剂的氟化能力弱于 F_2 .正如 VSEPR 理论所判断的那样, OF_2 为角形分子.由 Walsh 图或通过与 H_2O 分子相类比的方法都能得到同一结果.

二氟化二氧(FOOF ; $m.p.$ - 154 , $b.p.$ - 57)用实验室的行话叫“foof”(这个称呼显然来自化学式 FOOF ——译者注),可通过两元素液体混合物的光解反应来合成.该化合物液态时不稳定,高于 - 100 即迅速分解.但在金属真空线上可被转化为低压蒸气(也伴随一定程度的分解).二氟化二氧甚至是比 ClF_3 更强的氟化试剂,它能在 ClF_3 不能完成的反应中将金属钚和钚的化合物氧化为 PuF_6 :



人们对该反应的兴趣在于从用过的核燃料中以挥发性六氟化物的形式除去 Pu.

氯的氧化物中氯原子具有多种不同氧化态:

氧化态:	+ 1	+ 4	+ 6	+ 7
化学式:	Cl_2O	ClO_2	Cl_2O_6	Cl_2O_7
状态和颜色:	棕黄色气体	黄色气体	暗红色液体	无色液体

其中 ClO_2 (Cl 具有不寻常氧化态 + 4) 和 Cl_2O_6 (Cl 的氧化态为 + 6) 为自由基.后者在固态以离子型化合物 $[\text{ClO}_2]^+ [\text{ClO}_4]^-$ 形式存在,其中 Cl 的氧化态为 + 5 和 + 7.

二氧化氯是唯一大量生产的卤素氧化物,使用的反应为强酸性溶液中用 HCl 或 SO_2 还原 ClO_3^- :






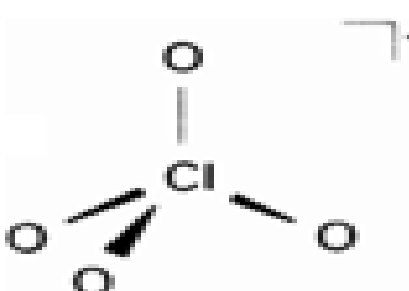
ClO_2 是强吸热化合物 ($\Delta G = + 121 \text{ kJ mol}^{-1}$), 只能保持在稀释状态以防爆炸性分解,而且要在产地现场使用.它的主要用途是纸浆漂白、污水杀菌和饮用水净化.围绕这些应用存在的争论是,氯(或其水解产物 HClO) 和 ClO_2 与有机物反应生成低浓度的碳氯化合物可能致癌,而另一方面通过对水消毒而挽救的生命肯定比致癌副产物夺去的生命多.

13.6.2 含氧酸和含氧阴离子

卤素的含氧酸和含氧阴离子是如此繁多,以致使化合物的系统命名法也遇到挑战.本书使用最常用的名称而不用系统命名法,例如将 ClO_3^- 叫氯酸根而不叫三氧合氯()酸根离子.不过表

13.8 中仍给出两种名称之间的对应关系.

表 13.8 卤素的含氧阴离子

氧化数	化学式	名 称 ^a	点 群	形状	备 注
+ 1	ClO^-	次氯酸根 [一氧合氯()酸根]	$C_{\infty v}$		有效氧化剂
+ 3	ClO_2^- ^b	亚氯酸根 [二氧合氯()酸根]	C_{2v}		强氧化剂, 歧化
+ 5	ClO_3^-	氯酸根 [三氧合氯()酸根]	C_{3v}		氧化剂
+ 7	ClO_4^- ^c	高氯酸根 [四氧合氯()酸根]	T_d		氧化剂 弱配位体

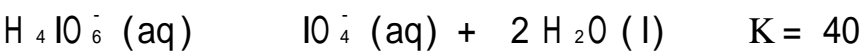
a 方括号中为 IUPAC 名称, b IO_2^- 尚未离析出来, c I 的物种在碱性溶液中以 IO_4^- 和 $\text{H}_3\text{IO}_6^{2-}$ 形式存在, 酸性溶液中以 H_5IO_6 形式存在.

含氧酸强度随中心原子上结合的氧原子数(p)和氢氧根数(q)的不同发生规律变化(表 13.9;并参见节 5.5 介绍的 Pauling 规则).

表 13.9 氯的含氧酸的酸性

酸	p / q	pK _a
HOCl	0	7.53(弱)
HOClO	1	2.00
HOClO_2	2	- 1.2
HOClO_3	3	- 10(强)

初看起来,高碘酸(与高氯酸对应的 I()化合物)的强度表现反常($pK_a = 3.29$).然而如果注意到它那个 $p = 1$ 的化学式 $(\text{HO})_5\text{IO}$, 就会明了是结构反常而不是酸性反常. 由于存在下述快速平衡, 共轭碱 H_4IO_6^- 中的 O 原子显得很活泼:



高碘酸根在碱性溶液中主要以 IO_4^- 形式存在.

与之相邻的第 16/ 族元素 Te 形成含氧酸时也有扩大配位层的倾向, Te 在最高氧化态时形成弱酸 $\text{Te}(\text{OH})_6$.

卤素氧阴离子与许多其他氧阴离子一样也能形成配合物,包括下面将要讨论的高氯酸根和高碘酸根形成的金属配合物.如果考虑到 HClO_4 是个极强的酸而 H_5IO_6 是弱酸, ClO_4^- 离子当然应是个很弱的碱而 H_4IO_6^- 离子应为较强碱.

由于 ClO_4^- 离子的 Br nsted 碱性低而且只带一个负电荷,它作为一个极弱的 L ew is 碱几乎不与水溶液中阳离子配位形成配合物的事实就不足为奇了.由于 ClO_4^- 离子几乎没有从配位层中取代配位 H_2O 分子的倾向,因而研究溶液中六水合离子的性质时多采用高氯酸盐介质. ClO_4^- 基于同样原因被用做弱配位离子,它很容易从配合物中被其他配体所取代.作为中等体积的阴离子,它可用来稳定含有易取代配位体的大体积阳离子以得到他们的固体化合物.

ClO_4^- 是强氧化剂,因而是个有危险性的配位体.固体化合物中的金属或同时存在的其他配位体易被氧化时(金属离子易被氧化的情况更常见)应该避免使用. ClO_4^- 的反应速率较慢使这类危险往往只是潜伏性危险,事实上可以制得多种介稳高氯酸配合物或高氯酸盐.这些介稳化合物表面上很易操作,然而反应一旦被加热或静电等外部作用引发就可能发生爆炸造成灾难性后果! 这样的爆炸已经伤害过一些化学家,他们在受害之前也许多次操作过那个化合物.代之以某些更安全的弱碱阴离子(如 $[\text{SO}_3\text{CF}_3]^-$ 、 $[\text{BF}_4]^-$ 和 $[\text{PF}_6]^-$)可以避免这种危险.

与 ClO_4^- 不同,高碘酸根作为氧化剂的反应速率比较快,因而被用作氧化剂.它也是稳定高氧化态金属离子的配位体.高碘酸根与某些高氧化态金属形成奇特的配合物,例如 $\text{Cu}(\quad)$ 配合物 $[\text{Cu}(\text{HIO}_6)_2]^{5-}$ 和以 $[\text{Ni}(\text{IO}_6)]^-$ 为单元构成的 $\text{Ni}(\quad)$ 配合物.后者中的高碘酸根在层状晶格的 $\text{Ni}(\quad)$ 离子间形成桥.

13.6.3 氧化还原反应的热力学

化学上对卤素含氧阴离子和含氧酸氧化还原反应的热力学趋势研究得比较透彻,这种性质很容易用 F rost 图作说明.对反应速率则不然,有些反应进行得非常快,而有些则进行得非常慢.尽管已经研究了许多年,人们仍只是局部地了解其机理.反应机理的研究最近取得一些进展,这种进展与快速反应研究技术的发展和人们对振荡反应(见补充材料 13.1)的兴趣有关.

节 7.9 中介绍过 F rost 图的一个特征:如果某一物种位于它前后两个物种的连线之上,该物种则易歧化为这两个物种.图 13.15 不难看出许多物种可发生歧化反应,例如处于邻近两个物种连线之上的亚氯酸按如下反应歧化:



尽管 BrO_2^- 已经被表征,而相应的 $\text{I}(\quad)$ 物种却如此不稳定以致不能存在于溶液中(不排除存在某种瞬间中间体的可能性).

节 7.9 中还介绍过:Frost 图上任何两个邻近物种之间的连线越陡,电对中氧化型的氧化能力越强.图 13.15 中所有 3 个图上的斜线都很陡,表明除最低氧化态(Cl^- 、 Br^- 、 I^-)之外的其他所有氧化态都是强氧化剂.

最后,碱性溶液中还原电位下降(节 7.10)在 F rost 图上的反映是斜线陡度减少.现以 $c=1\text{mol L}^{-1}$ 的酸和碱中 ClO_4^- 的还原电位为例作比较:

pH = 0 时

两个例子是:由强地震造成的高氯酸铵火箭燃料厂的爆炸(见 Chem. and Eng. News, p.5, May(1988))和伤害了一位化学家的镧系金属配离子的高氯酸盐而引起的一次爆炸(见 Chem. and Eng. News, p.4, December(1903)).

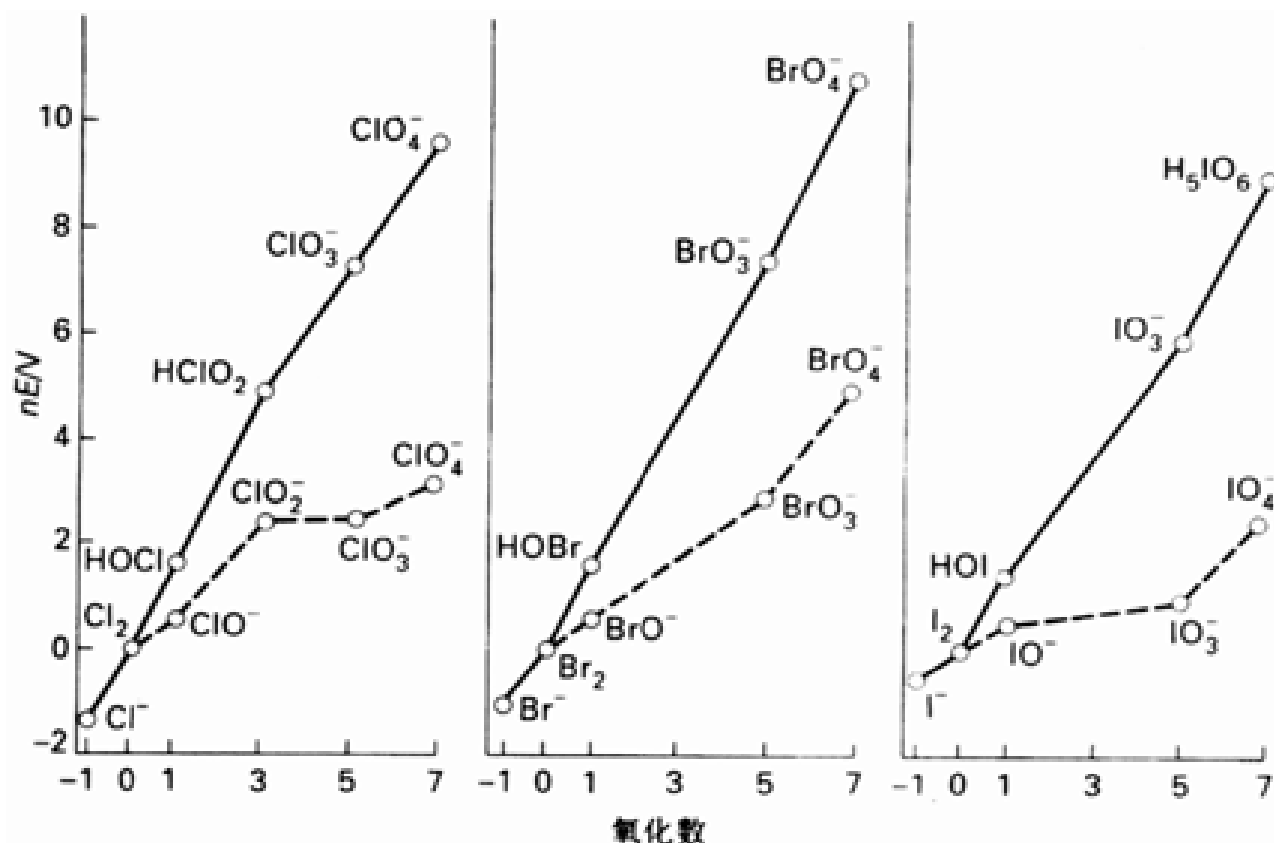
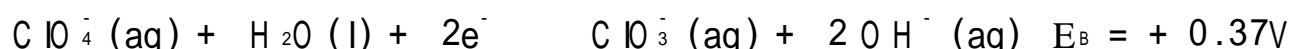


图 13.15 氯、溴、碘的 Frost 图(实线和虚线分别表示酸性和碱性溶液)



pH = 14 时



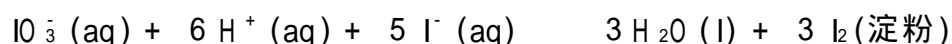
电位数据表明:从热力学观点, ClO_4^- 在酸性溶液中的氧化性大于碱性溶液中的氧化性.

补充材料 13.1 振荡反应

时钟反应或振荡反应提供了迷人的课堂演示实验,也是一个活跃的研究课题.大多数振荡反应都以卤素氧阴离子的反应为基础,显然是由于卤素氧化态的多样性和反应对 pH 变化的敏感性.H. Landolt 1895 年发现 SO_3^{2-} 、 IO_4^- 、 IO_3^- 和淀粉在酸性溶液中混合的初期仍保持近无色,接着就突然转变为 I_2 -淀粉配合物特有的暗蓝色.如果恰当地调节浓度,反应则在无色和暗蓝色之间来回振荡.导致振荡的反应涉及高碘酸根的还原,该还原反应的还原剂和产物分别为 SO_3^{2-} 和 I^- .反应中涉及的物种全为无色:



接着发生 IO_3^- 与 I^- 之间的反歧化反应,产生的 I_2 与淀粉形成深色配合物:



通常情况下这里就是终态,但调整浓度可使 I_2 -淀粉配合物被漂白.漂白过程依据 I_2 还原至无色 $\text{I}^- (\text{aq})$ 离子的反应:



这样一来,反应就随 I_2/I^- 比例的变化在无色和蓝色之间振荡.

化学家和化学工程师正在对振荡反应的动力学条件进行仔细分析.化学上面临的课题是如何运用对每一单个反应测得的动力学数据模拟实验中观察到的振荡反应以检验设想中的反应机理的可靠性.由于工业催化过程中也观察到振荡反应,化学工程师自然关心如何避免工业反应过程中出现大幅度起落甚至出现混沌反应使正常生产过程遭破坏.

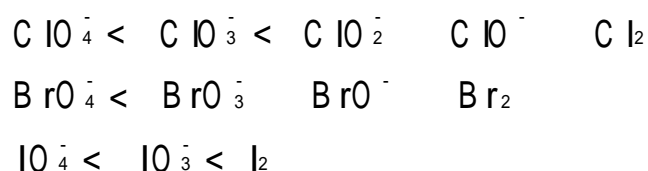
参考资料:1. Epstein, Chem. Eng. News, 65, p25, 30 March, 1987.

R. J. Field and F. W. Schneider, J. Chem. Educ., 66, 195(1989)和该期上的其他论文.

13.6.4 氧化还原反应的速率

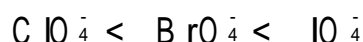
尽管对卤素含氧阴离子氧化还原反应速率的解释有困难,但还是可以找到一些方式帮助人们了解其变化趋势并给出反应机理的某些信息.

卤素含氧阴离子用作氧化剂时的反应速率在许多情况下随卤素氧化态的降低而加快,实验上观察到的反应速率往往具有如下顺序:

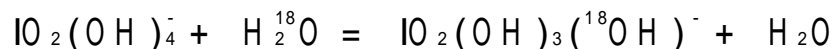


含有 Fe^{2+} 离子和 ClO_4^- 离子的水溶液在没有溶存氧的条件下可以稳定几个月,而 Cl_2 与 ClO^- 在水中的平衡混合物能迅速将 Fe^{2+} 氧化.

较重卤族元素形成的含氧阴离子反应比较快.元素处于最高氧化态时这种趋势表现得特别明显:



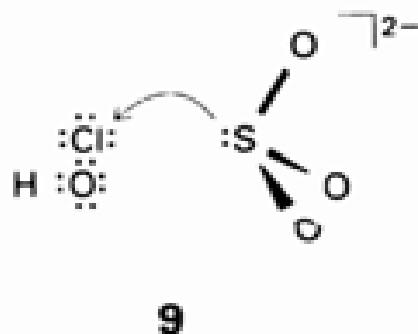
正如已经提到的那样, ClO_4^- 在稀的水溶液中通常不起反应,而 IO_4^- 的速率快得足以用于氧化还原滴定. IO_4^- 的反应机理比较复杂,但速率较快可能与还原剂容易接近亲电的碘原子有关.高碘酸根离子中的碘原子既有四配位又有六配位的事实说明亲核试剂容易接近它.例如 H_2O 分子可以加合于 IO_4^- 离子得到 $\text{IO}_2(\text{OH})_2^-$ 和质子.该反应进行得非常快,实验上可通过标记水分子 (H_2^{18}O) 与高碘酸根之间的快速交换反应作研究:



酸往往可使含氧阴离子的氧化还原反应加速.例如 BrO_3^- 氧化卤素离子时反应速率对 $[\text{H}^+]$ 为二级依赖关系:

$$\text{反应速率} = k[\text{BrO}_3^-][\text{X}^-][\text{H}^+]^2$$

通常认为酸的作用是使氧阴离子质子化,从而有助于卤素-氧键断裂.质子化的另一种作用是提高卤素原子的亲电性.正如下面将要叙述的那样, HClO 中 Cl 原子相对于进入试剂(还原剂)而言可看做亲电试剂(9).讨论热力学问题时卤素氧阴离子的氧化性随酸度增大而增大,现在我们又看到反应速率也是如此.这意味着可将动力学手段和热力学平衡手段结合起来促进那些难以进行的氧化还原反应.例如分析化学上氧化有机物的最后阶段使用 H_2SO_4 和 HClO_4 的混合物.这里需要再次提醒浓高氯酸与有机化合物或其他还原性物质混合时发生爆炸的危险性.



13.6.5 各氧化态的氧化还原反应分述

掌握卤素氧化还原化学的基本原理之后,现在可以讨论各具体氧化态的性质和反应了.尽管本大节(节 13.6)的标题是“卤素与氧的化合物”,我们仍将卤素(-1)和卤素(0)物种的氧化还原性质包括进来以便读者形成一个完整的概念.图 13.16 归纳出氯的各种氧化态的转化关系,特别提醒读者注意歧化反应和电化学反应在转化过程中所起的重要作用.例如图上示出 Cl_2 是通过 Cl^- 的电化学氧化法生产的(见节 13.1),接着示出从 Cl_2 开始连续发生两个歧化反应得到重要的

Cl()物种 ClO_3^- .最高氧化态 Cl()也是通过电化学氧化手段(ClO_3^- 被氧化至 ClO_4^-)实现的.

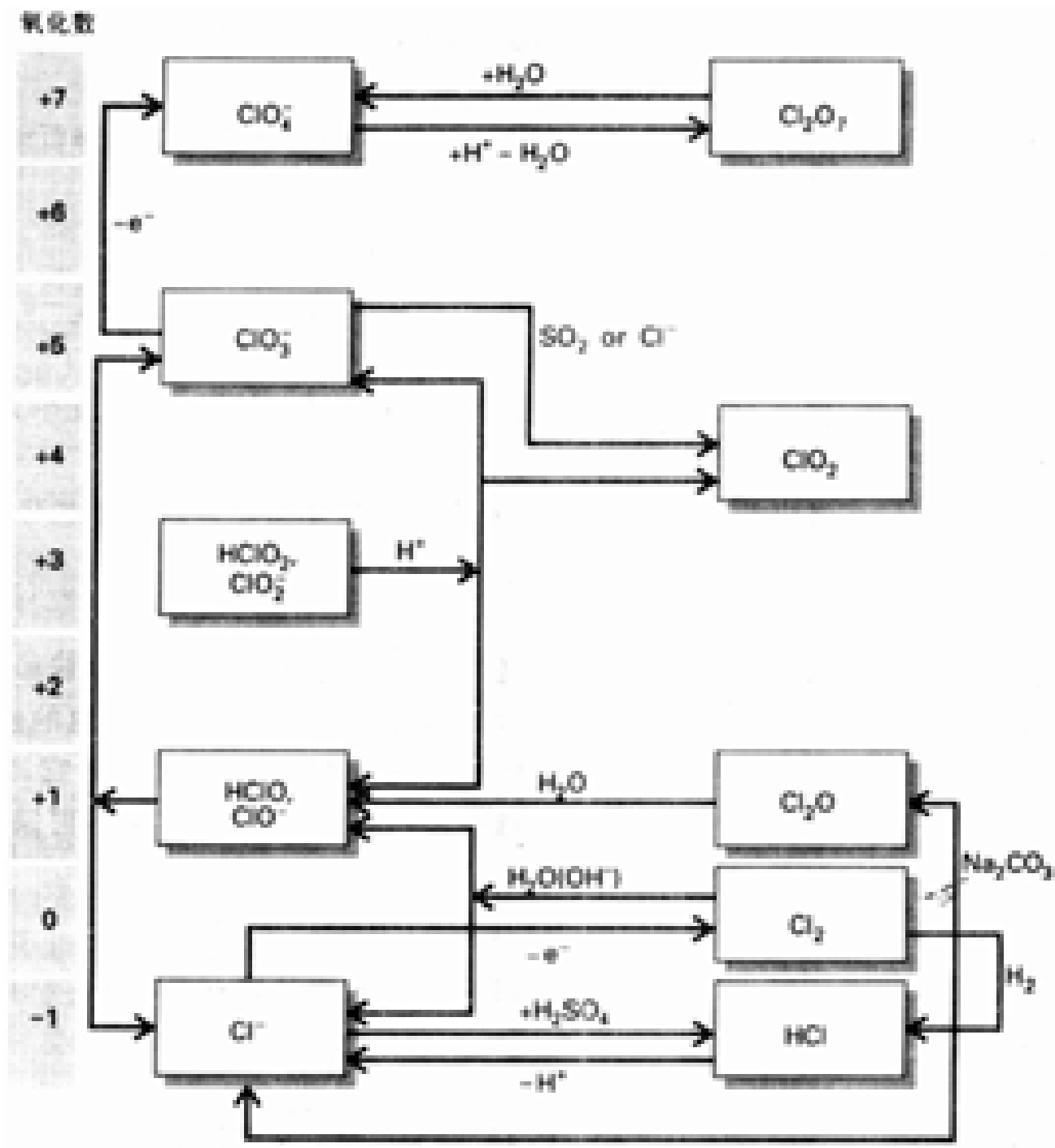
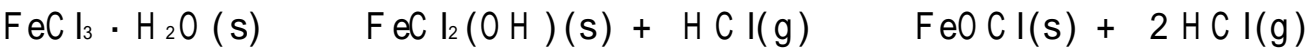


图 13.16 某些重要氯化合物之间的相互转化

卤素 (- 1) 卤化物在自然界存在于天然水和矿物沉积中,后一种情况的例子如岩盐 (NaCl)、钾石盐(KCl)和萤石(CaF_2). 卤化物也是合成反应非常有用的起始物,用作起始物时往往需要使用其无水形式.从氧化态为+ 3 或高于+ 3 的金属离子形成的卤化物中除去水分不很容易,因为简单地加热脱水会导致水解:



无水解的脱水可通过多种途径实现(见补充材料 13.2).从热力学观点,X 离子自氟至碘越来越容易氧化为元素.

补充材料 13.2 无水金属卤化物的制备

无水卤化物是无机合成中的常用起始物,它们的制备以及不纯工业卤化物的脱水就显示出实际重要性.主要合成方法涉及金属与卤素的直接反应以及卤素化合物与金属(或金属氧化物)之间的反应.图 B 13.1 给出直接合成的一个实例.

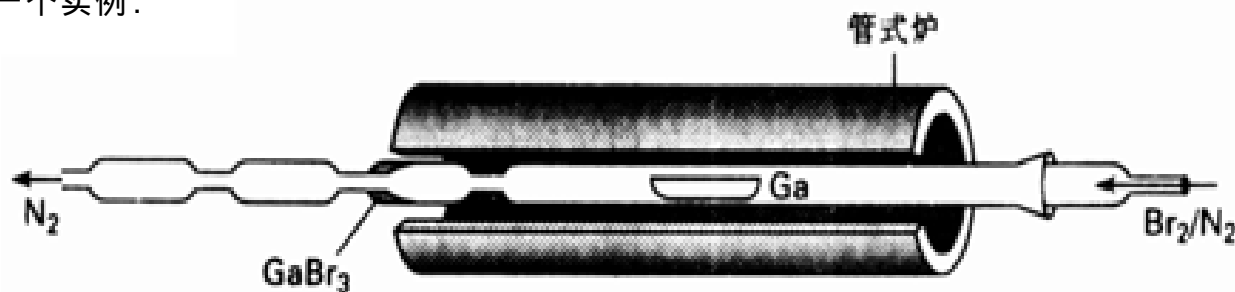
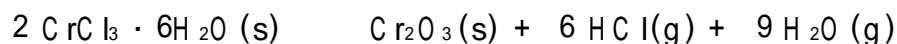


图 B13.1 用于生产无水溴化镓的管式炉

有些情况下可方便地使用卤素化合物合成金属卤化物.例如在加热管中通过 ZrO_2 与 CCl_4 蒸气反应制备 ZrCl_4 .该反应的 Gibbs 自由能较负是因为形成了光气(COCl_2)中的 $\text{C}-\text{O}$ 键:



无水卤化物往往可通过水合金属卤化物脱水的方法制备*.干燥气流中简单加热的方法对那些电荷/半径比高的金属形成的卤化物得不到满意结果,明显的水解作用导致产物为氧化物或氧卤化物:



卤化氢气流中脱水可抑制水解,引入亚硫酰氯(b.p. 79°C)也会取得良好效果.后一过程得到无水卤化物的同时还得到挥发性的副产物 HCl 和 SO_2 :



* 引入亚硫酰氯使水合金属氯化物脱水的具体方法以及其他方法的参考文献参见:A. R. Pray, *Inorg. Synth.*, 28, 321(1990).

卤素(0) 卤素最特征的氧化还原反应之一是歧化反应.热力学上 Cl_2 、 Br_2 和 I_2 的歧化反应通常在碱性溶液中更有利.碱性水溶液中的平衡为

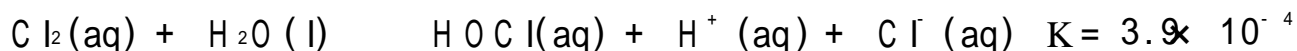


$$K = 7.5 \times 10^{15}(\text{Cl}), 2 \times 10^8(\text{Br}), 30(\text{I})$$

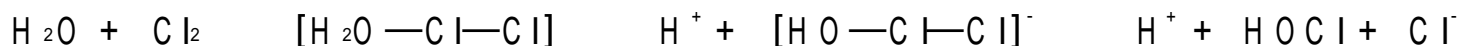
表示水溶液中的平衡时按照习惯将 H_2O 的活度当作 1,因而水的浓度不出现在平衡常数中:

$$K = \frac{[\text{XO}^-][\text{X}^-]}{[\text{X}_2][\text{OH}^-]^2}$$

酸性溶液中的歧化反应要不利得多.这一现象本在预料之中,因为 H^+ 是一种反应产物:



该反应机理似乎涉及 H_2O 进攻 Cl_2 分子:



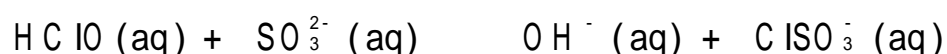
现在还不清楚实际上是否形成了 $\text{H}_2\text{O}-\text{Cl}_2$ 这样一种 Lewis 配合物.有一种解释认为质子的转移非常快,反应直接生成 HOCl . $[\text{HO}-\text{Cl}-\text{Cl}]^-$ 至多也只是个瞬间存在的中间体,因为 Cl^- 迅速被强亲核试剂 OH^- 所取代.这里不难看到,原先看作是氧化还原过程的这一反应其机理却是亲核取代.

Cl_2 和 HOCl 的氧化还原反应往往都很快,因而水中的 Cl_2 常被用做廉价强氧化剂。 Cl_2 如此有用的部分原因还在于 ClO^- 和 Cl_2 之间的快速平衡从而能提供多种反应途径供选择。例如动力学上不活泼的 $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$ 与 Cl_2 的反应比与 HOCl 的反应快,这是因为与 Cl_2 能发生外界电子转移,而与 ClO^- 或 HClO 发生内界氧化还原过程之前似乎先要发生菲洛啉配体的离解。有些情况下则不然, HOCl 则是比 Cl_2 活性更高的氧化剂。一般说来,动力学上活泼的水合配合物(如 $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$)与 ClO^- 的反应更快些。

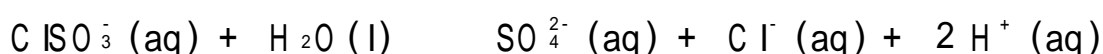
酸性溶液中 Br_2 和 I_2 的水解平衡常数小于 Cl_2 , 微酸性溶液中基本保持在单质状态。 F_2 作为氧化剂比其他卤素单质强得多。与水反应主要形成 O_2 和 H_2O_2 , 因而次氟酸 HOF 发现得比氯、溴、碘的对应化合物晚得多。20K 时以 N_2 (凝固状态)为基体用红外光谱研究 H_2O 与 F_2 之间的反应首次得到 HOF 存在的证据。人们受到这一发现的鼓励终于在 1970 年代早期离析出 HOF 分子并进行了化学表征。这项研究在 -40 控制 F_2 与冰的反应得到了极不稳定的 HOF , 产率接近 50% :



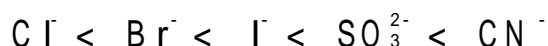
卤素() 水溶液中的 $\text{Cl}(\text{ })$ 物种次氯酸(角形分子 $\text{H}-\text{O}-\text{Cl}$) 和次氯酸根离子(ClO^-) 都是有效的氧化剂。既用作普通漂白剂和杀菌剂,在实验室也用作氧化剂。多年来一直认为 HClO 参与的氧化反应涉及氧原子转移,但新近进行的机理研究却表明为 Cl^\dagger 转移。例如动力学数据表明 HClO 与 SO_3^{2-} 反应机理的第一步是通过 Cl^\dagger 转移生成 ClSO_3^- 阴离子:



该过程的活化配合物被描述为含 Cl 桥的物种 $[\text{HO}-\text{Cl}-\text{SO}_3]^{2-}$ (9)。为了说明该反应结果,假定 Cl 原子向 SO_3^{2-} 转移时本身只带 6 个电子。因而实际上是 Cl^\dagger 的转移,即使并不涉及独立的 Cl^\dagger 阳离子。紧随这一步发生的是 ClSO_3^- 离子水解为硫酸根离子和氯离子:

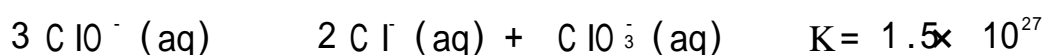


HClO 与其他亲核阴离子的反应也涉及类似的 Cl^\dagger 离子转移,其反应速率与亲核阴离子的亲核性有关:



HClO 反应速率快的原因似乎是由于亲核试剂容易接近其中的亲电 Cl 原子;高氯酸根离子的氧化还原速率慢得多,是由于亲核试剂接近 Cl 原子的途径被周围的氧原子所阻挡。

次卤酸根离子容易发生歧化反应生成 Cl^- 和 ClO_2^- :

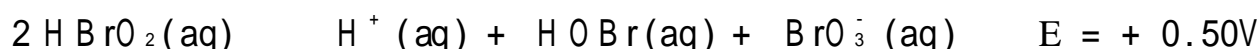
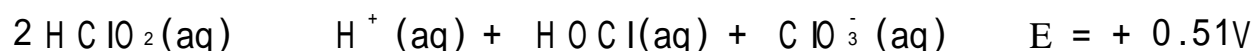


ClO^- 的这一反应(工业上用来生产氯酸盐)在室温和低于室温和的条件下很缓慢,而 BrO^- 的反应则要快得多。 IO^- 的反应是如此之快,以致 IO^- 只能作为反应中间体被检出。

卤素() ClO_2 和 BrO_2 都易发生歧化反应,然而反应速率强烈依赖于溶液的 pH 值。碱性溶液中操作 ClO_2 和 BrO_2 时只发生缓慢分解,而 HClO_2 和 HBrO_2 都迅速歧化。如下列电位数据所表明的那样,酸性溶液中的歧化反应在热力学上十分有利:

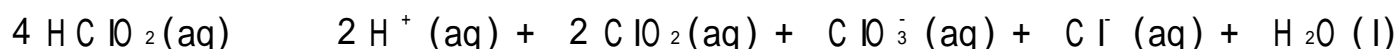
许多场合将次氯酸表示为 HOCl 以强调其结构,本书表示为 HClO 以强调与其他含氧酸 HClO_n 之间的关系。

C. Gerritsen and D. W. Margerum, *Inorg. Chem.*, 29, 2757(1990)及其参考文献。



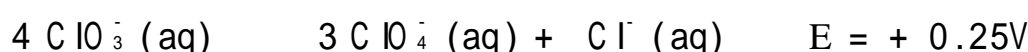
I()甚至更活泼,只是最近才确认 HIO_2 瞬间存在于水溶液中.

这些主要反应通常还伴随着其他反应.例如 HClO_2 在范围很宽的条件下按下述过程发生歧化:



这一复杂的歧化反应表示在图 13.16 的中部.由于得到两个氧化产物(ClO_2 和 ClO_3^-),产物比例不同时,方程式中的系数也不同.实验中观察到的比例反映了两个反应的相对速率.

卤素() 氯的 Frost 图(图 13.15)表明 ClO_3^- 在酸性和碱性溶液中都易发生歧化反应:

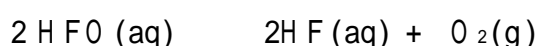


该 E 值相应于 $K = 1.4 \times 10^{25}$.然而由于低 pH 和高 pH 下的反应都很慢, ClO_3^- 很容易在水溶液中进行操作.溴酸盐和碘酸盐在热力学上不利于歧化反应发生.

例题 13.4 HFO 的分解

题目 课文中提到 HFO 在水中不稳定,试写出 $\text{HFO}(\text{aq})$ 的分解反应方程式,并讨论它的分解为什么不同于 HClO 的分解.

答案 除氟之外的其他卤素元素都能达到 0、+1 和 +3 氧化态,这在某种程度上只是人们将最负的氧化态指定给电负性最大的元素而得到的人为结论.然而氟的高电负性仍然能从 HFO 的化学性质得到反映.例如可以指望这个热力学不稳定化合物会转化为较稳定的化合物如 HF 、 O_2 、 H_2O_2 、可能还有 OF_2 .事实上这些预期中的产物有些已为实验所证实:

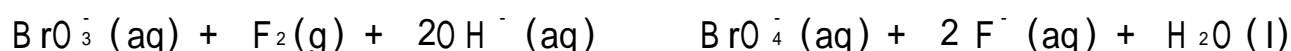


过量 F_2 存在时还发生下述反应:



自测题 13.4 用标准电位从热力学上判断哪些(个)二卤素能将 H_2O 氧化为 O_2 ,这些反应中哪一个反应更快些?

卤素() ClO_4^- 和 IO_4^- 离子是 19 世纪发现的,但 BrO_4^- 直到 20 世纪 60 年代末期才发现.这是第 4 周期元素(A s、Se、Br)最高氧化态不稳定的又一个例子.虽然市场上买不到高溴酸盐,但它很容易通过 F_2 与溴酸盐在碱性溶液中的反应来合成:

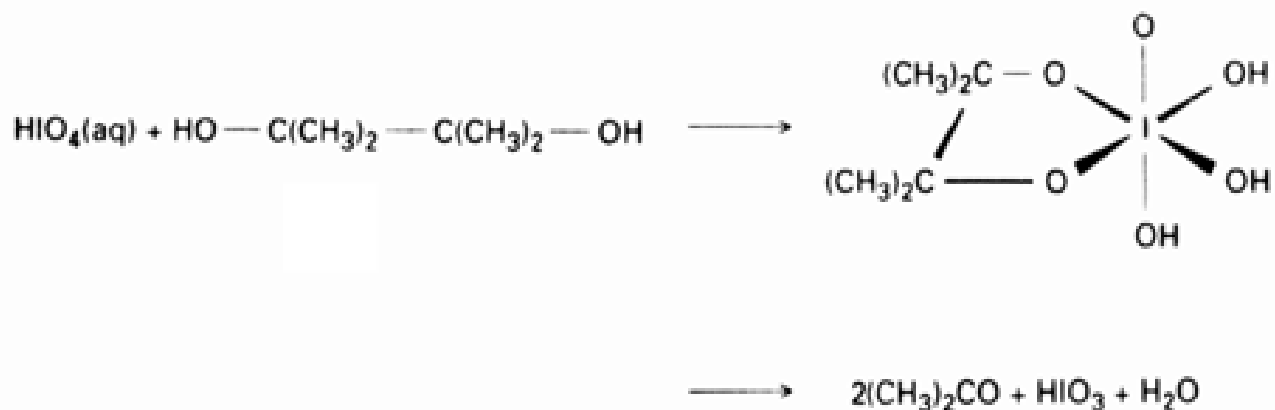


BrO_4^- 是 3 个 XO_4^- 离子中最强的氧化剂,人们本来指望它的氧化性处于 ClO_4^- 与 IO_4^- 离子之间.这里提供了又一个实例说明 p 区第 4 周期元素的化学行为往往反常.

BrO_4^- 的还原速率快于 ClO_4^- ,这是因为它能更快地发生电子转移(外层机理).然而稀酸溶液中高碘酸根离子的还原速率却是最快的,不但用作分析化学中的氧化滴定试剂,而且也用于合

A ppelma n 发现 BrO_4^- (和 HFO) 的情况发表在题为“Nonexistent Compounds: Two case histories”的文章中,参见 Acc. Chem. Res., 4, 113(1973).他先合成、检测痕量的化合物并研究其重要的化学性质,由之得到的信息帮助他设计了合成宏量化合物的方法.

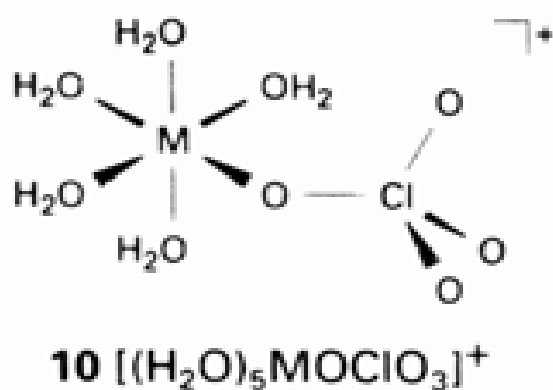
成反应中(如二醇类化合物的氧化裂解).正如前面讲到的那样,高碘酸盐较快的反应速率似乎是由于还原剂较易与亲电的 $I(V)$ 原子配位,从而有利于通过内层机理发生氧化还原.例如二醇的氧化反应:



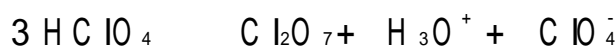
前面讨论过 ClO_4^- 对金属离子的配位能力非常弱.事实上 ClO_4^- 能与许多还原性阳离子形成介稳化合物,这种化合物中的氧化性物种和还原性物种在温和条件下可能不起反应,但摩擦或加热则可能引起爆炸.水溶液中的 ClO_4^- 离子与某些还原剂反应平稳,实验表明金属离子还原剂反应活性有如下顺序:



就绝大多数金属离子而言,这一顺序与 Δ_o 值(配位场分裂能)的变化趋势相一致(倒是找不出与 E 之间的关系).反应速率与 Δ_o 之间的这种关系表明,金属离子与高氯酸根的氧原子之间较强的成键作用有利于 O 原子由 $Cl(V)$ 转移至金属离子,从而将 $Cl(V)$ 还原至 $Cl(III)$ (10).



无水高氯酸是个极强的氧化性介质,绝不允许与有机物或其他可被氧化的物质相接触.下述平衡使高氯酸中存在着 Cl_2O_7 :

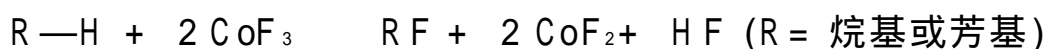


温度升高时还会产生 $\cdot OH$ 、 $\cdot ClO_3$ 和 $\cdot ClO_4$ 等自由基物种.这些物种的存在似乎与高氯酸发生的快速氧化反应有关.

13.7 碳氟化合物

碳氟化合物具有十分广泛的用途,因而合成这类化合物就显得非常重要.他们既可用作炊具的涂层材料(不粘底)和实验室的耐卤素腐蚀器皿,也用于制造挥发性的氯氟烃(空调机和冰箱的致冷剂).由于碳氟化合物的衍生物显示某些奇特性质,人们一直在进行探索性合成研究.

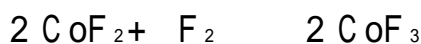
脂肪烃与氧化性金属氟化物直接反应可以形成 $C-F$ 键, HF 是反应过程的副产物:



如果 R 为芳基,则得到饱和的环状氟化物:



上述反应中使用的强氧化性氟化试剂 CoF_3 可由 CoF_2 与 F_2 之间的反应制得:

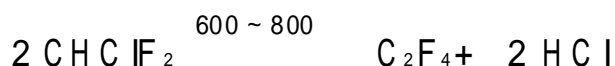


形成 $C-F$ 键的另一条重要途径是非氧化性氟化物(如 HF)与氯代烃在催化剂(如 SbF_3)存

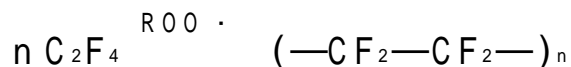
在条件下发生的卤素交换反应：



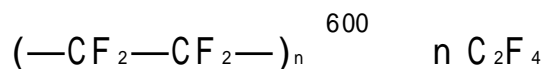
该法用来大规模生产氯氟烃，生产的氯氟烃用作致冷剂、喷雾剂和塑料泡沫制品的发泡剂。二氟一氯甲烷受热可转化为一种非常有用的单体 C_2F_4 ：



加入自由基引发剂可使四氟乙烯单体聚合：



聚四氟乙烯以多种商标在市场上出售，其中之一是特氟隆（杜邦公司产品）。特氟隆在高温下可以解聚，从而提供了实验室制备四氟乙烯的一条方便途径：



虽然四氟乙烯本身的毒性并不高，但副产物全氟代异丁烯则有毒。因而操作未经纯化的四氟乙烯时应当谨慎。

稀有气体

周期表第 18/ 族元素的族名曾多次改变。最先称做“Rare gases”（稀有气体），后来又称做“Inert gases”（惰性气体），现在则称做“Noble gases”。第一个名称不完全恰当是因为 Ar 在大气中的丰度比 CO_2 还要高，人们成功地制备出氙的化合物之后第二个名称也不再恰当了。化学界接受“Noble gases”这个名称是因为它表达了这些元素反应活性很低但仍然具有一定反应活性的事实。

13.8 存在和提取

由于在自然界的丰度低而且不活泼，这些元素直到 19 世纪末才发现。门捷列夫在他的周期表中没有为该族气体元素留下空位，也没有给出可能存在稀有气体元素的任何暗示。1868 年在太阳光谱中发现了任何已知元素都不应该存在的一条新的光谱线，人们最终确认是由一种新元素 He 产生的。后来又在地球上找到了 He 及其同位素。

所有稀有气体元素都能在大气中找到。以体积百分数计，Ar 和 Ne 在大气中的丰度分别为 0.94 和 1.5×10^{-3} ，比人们熟悉的许多元素（如 As 和 Bi）在地壳中的丰度还要高（图 13.17）。本族元素中以氦和氢的丰度最低，后者是放射性裂变产物，其本身也不稳定。从 Ne 到 Xe 几种元素可用低温蒸馏法从液态空气中提取。与其他稀有气体元素的原子不同，地球的重力场无法留住 He 原子。地球上大部分的 He 是放射性元素发生裂变的产物，然后在岩石形成过程中被捕获。美国和东欧的某些天然气资源中存在高浓度的 He，可通过低温蒸馏予以回收。地球上的 He 有些

来自太阳的太阳风(也是 粒子).

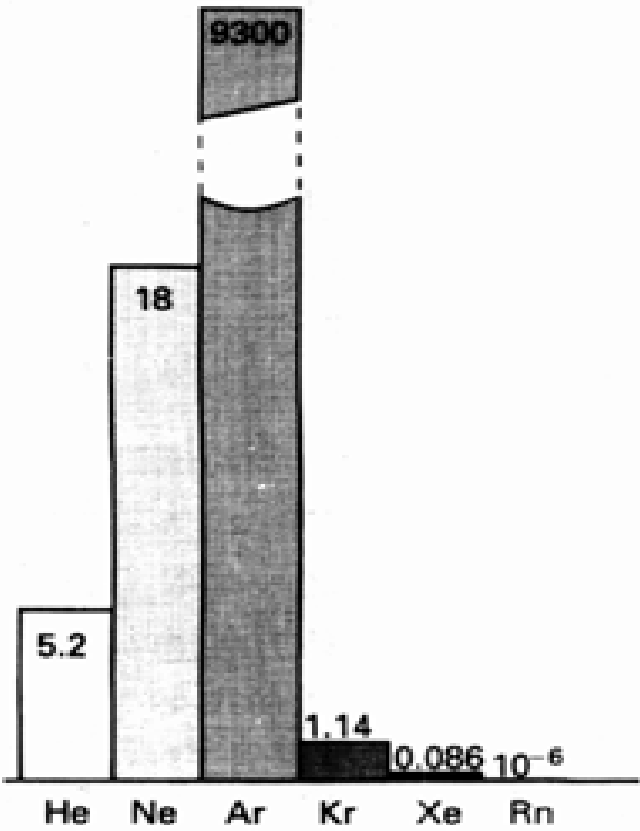


图 13.17 稀有气体在地壳中的丰度(大气中 ppm 以体积计). 引自: J. Em sley, The elements. Oxford University Press(1991).

由于原子间色散力较弱而且不存在其他作用力,较轻的稀有气体元素沸点都很低(He 4.2K ,Ne 27.1K , Ar 87.3K).He 的沸点是所有物质中最低的,广泛用做低温研究中的冷冻剂.它也是 N M R 光谱仪和 N M R 显影中使用的超导磁体的冷冻剂.⁴He 冷冻至 2.178K 以下则转变为第二种液相,人们将其称之为 He- .He- 是个能发生无粘度流动的超流体.

He 的比重小而且不燃烧,被用来充填气球和其他航空器(如飞艇).氩大量用于操作空气敏感化合物的惰性气氛,也用做保护气氛防止金属在焊接过程中被氧化.稀有气体还广泛用于各种光源,包括传统光源(霓虹灯、荧光灯、氙闪光灯)和激光(He- Ne 激光、Ar 离子激光、Kr 离子激光).用做光源的原理是:气体放电使部分原子电离并使离子或中性原子处于激发态,由激发态回到较低的能量状态时发射出各种光.

氡是核动力工厂和自然界 U 和 Th 放射性裂变的产物,它产生的电离性核辐射对人体健康构成危险.氡在一般情况下并非本底辐射(由宇宙射线和地球的辐射源造成的辐射)的主要来源,然而土壤、地下岩石或建筑材料中铀的浓度达到一定程度后会导致这些地区建筑物内部 Rn 的含量超过规定限度.

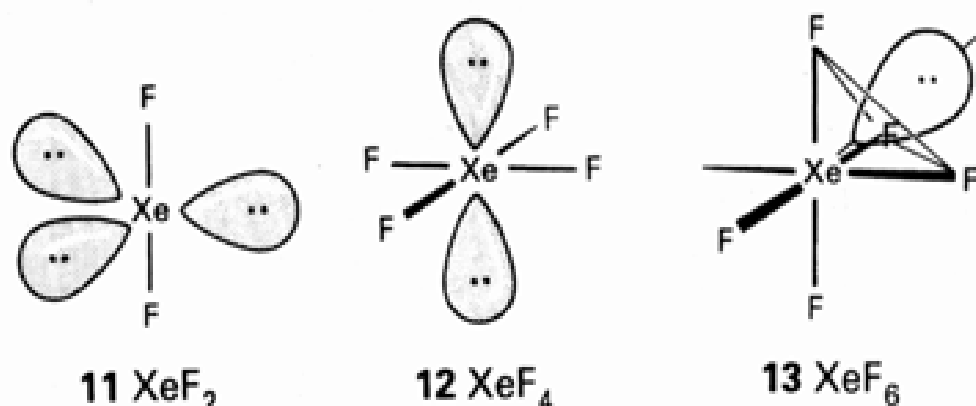
13.9 化合物

自发现稀有气体以来,人们对其反应活性的零星研究一直没有停止过.然而迫使他们参加化学反应的努力一直不成功.British Colum bia 大学的 Neil Bartlett 于 1962 年 3 月最早观察到了稀

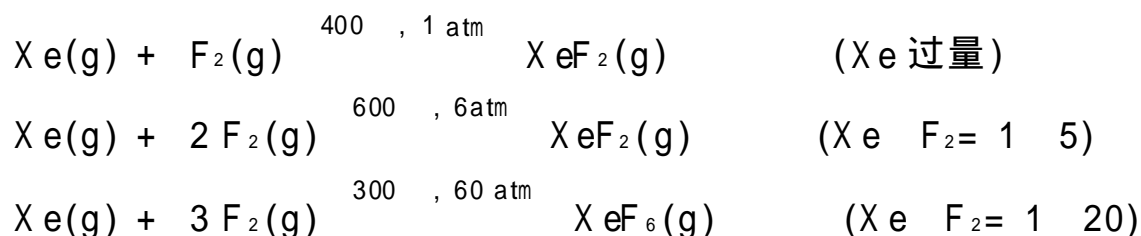
有气体的反应。他的报导和几个星期之后 Rudolf Hoppe 小组 (University of Münster) 的另一篇报导在世界范围掀起了一股稀有气体热, 人们在一年之内合成并表征了一系列氙的氟化物和含氧化合物。

13.9.1 氙的氟化物的合成和结构

Bartlett 研究氙的动因是基于 PtF_6 能够氧化 O_2 , 他推想电离能与 O_2 相近的 Xe 也可能被氧化。 Xe 与 PtF_6 混合后立即发生反应, 但反应比较复杂而无法确定产物 (或多种产物) 是什么。氟与氙直接反应生成氧化数为 +2 (XeF_2)、+4 (XeF_4) 和 +6 (XeF_6) 的系列化合物。它们的结构分别为线形 (11)、平面正方形 (12) 和畸变八面体 (13)。前两个结构与 VSEPR 理论的推断相一致 (Xe 原子上分别有 5 对和 6 对电子), 其分子结构和电子结构相似于等电子的多卤化物阴离子 I_3^- 和 ClF_4^- (节 13.5)。 XeF_2 和 XeF_4 的结构已为具有不同时间标度的衍射方法或光谱方法所证实。同样的测定发现 XeF_6 气体分子具有瞬变性 (节 3.2)。红外光谱和电子衍射表明 XeF_6 的结构绕一个三重轴发生畸变, 使八面体的一个 F 原子三角面张开并接受一对孤对电子 (13)。现在认为瞬



变过程是这种畸变从一个三角面移至另一个三角面引起的。氙的氟化物可由元素直接合成。通常使用 Ni 制反应容器, 使用前用 F_2 使之钝化形成一层很薄的 NiF_2 保护膜。这种预处理也是为了除去表面氧化物, 否则这种氧化物将与氙的氟化物起反应。下列反应方程式中示出的合成条件表明: 氟的比例和总压力越高, 越有利于形成含氟较高的氟化物:



所谓“窗槛”合成法是将 Xe 与 F_2 封入一个玻璃球 (事先严格干燥以防止形成的 HF 腐蚀玻璃), 球内混合气体在阳光照射下缓慢形成漂亮的 XeF_2 晶体。不要忘记 F_2 能发生光化学离解 (节 13.1), “窗槛”合成就是光化学过程中产生的 F 原子与 Xe 原子起反应。

13.9.2 氟化氙的反应

氟化氙与高氧化态卤素互化物相似, 主要发生氧化还原和复分解反应。 XeF_6 的一个重要的复分解反应是与氧化物之间的反应:

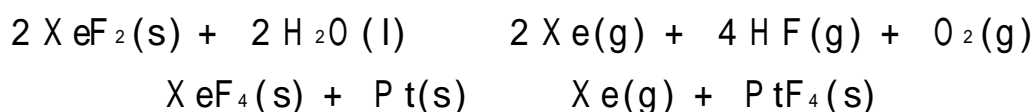


P. Lazlo 和 G. J. Schrobilgen 写了一篇有趣的文章, 叙述了早期经历的失败和最终取得成功的过程。参见 *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 27, 479(1988)。

John Holloway 对该领域的进展做了很好的总结。参见“Twenty-five years of noble gas chemistry”, *Chem. Brit.*, 658(1987)。



吸能化合物 XeO_3 极易爆炸. 碱性水溶液中 $\text{Xe}(\quad)$ 的含氧阴离子 HXeO_4^- 在歧化和使 H_2O 氧化的过程中缓慢分解生成高氙酸根离子 XeO_6^{4-} 和 Xe . 氙的氟化物的另一重要化学性质是其强氧化性, 如下述反应:



与卤素互化物一样, Xe 的氟化物与强 Lewis 酸反应生成氟化物阳离子:

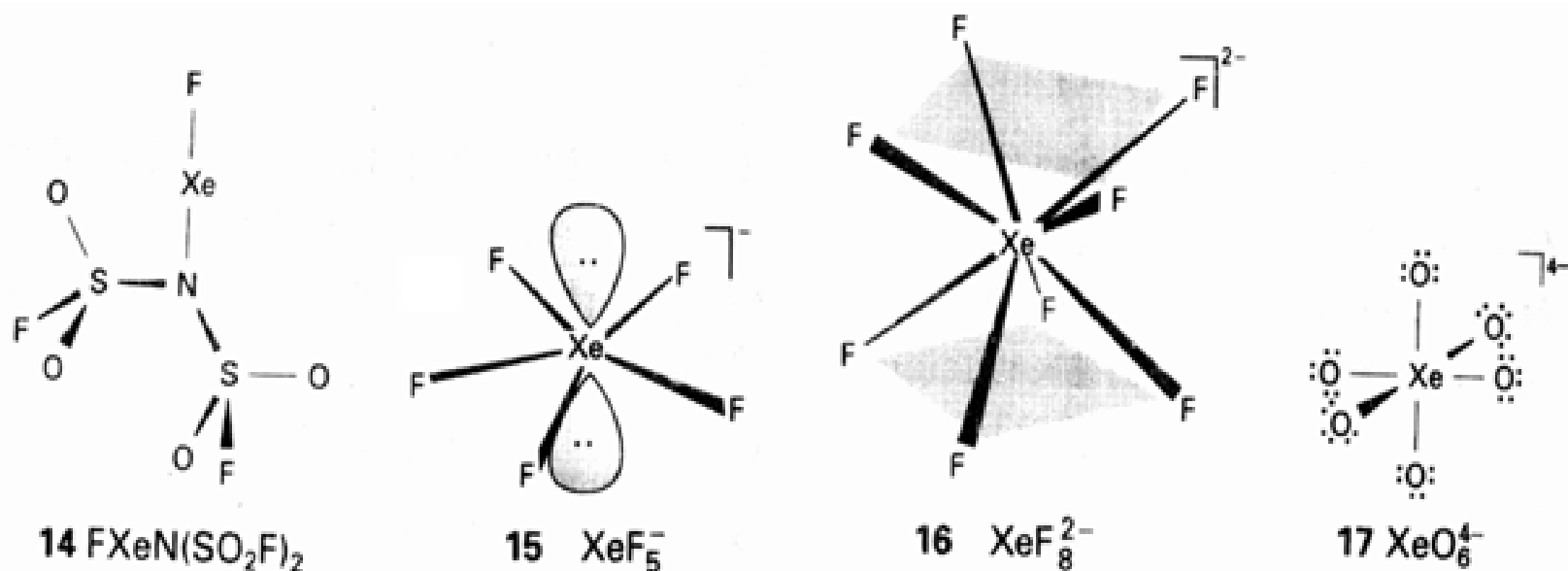


这种阳离子与相反离子之间通过 F^- 离子桥相结合. 含有 $\text{Xe}-\text{N}$ 键 (14) 和 $\text{Xe}-\text{C}$ 键的化合物 (如 $[\text{Xe}(\text{C}_6\text{F}_5)][\text{C}_6\text{F}_5\text{BF}_3]$) 已经合成出来, 还取得了存在顺磁性物种 Xe_2^+ 的实验证据.

与卤素互化物另一相似之处是 XeF_4 与路易斯碱氟化物在乙腈溶液中反应生成 XeF_5^- 离子:



XeF_5^- 离子具有平面五边形结构 (15), Xe 上的两个孤对占据轴向位置. 与之相类似, XeF_6 与不同比例的 F^- 离子反应生成 XeF_7^- 或 XeF_8^{2-} 离子, 后者的形状为四方反棱柱体 (16). 这种结构难以由简单的 VSEPR 模型推得, 它没有给 Xe 上的孤对提供位置.



例题 13.5 稀有气体化合物的合成和结构

题目 (a) 用 Xe 和你选用的其他试剂为起始物设计高氙酸的合成步骤; (b) 用 VSEPR 理论推断高氙酸根离子可能具有的结构.

答案 (a) $\text{Xe}-\text{O}$ 化合物是吸能化合物, 不能由 Xe 与 O_2 直接反应合成. XeF_6 水解生成 XeO_3 , 后者如课文所述在碱性溶液中发生歧化生成 $[\text{XeO}_6]^{4-}$. Xe 与 F_2 的反应在 300 和 60 atm 下于镍制容器中进行, 得到的 XeF_6 遇 KOH 水溶液一步转化为高氙酸钾, 最后以水合物形式结晶出来. (b) 高氙酸根离子的 Lewis 结构见 17,

H. J. Frohn and S. Jakobs, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 625 (1989).

注意, 在每种情况下 C 或 N 上都接有强吸电子基团, 但 HCN XeF^+ 不是这样. A. A. Emara and G. J. Schrobilgen, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1644 (1987).

K. O. Christie, E. C. Curtis, D. A. Dixon, H. Mercier, J. C. P. Sanders, and G. J. Schrobilgen, The pentafluoroxenate (\quad) anion, XeF_5^- : the first example of a pentagonal planar AX_5 Species. J. Am. Chem. Soc., 113, 3351 (1991).

A. - R. Mahjoub and K. Seppelt, The structure of $[\text{IF}_6]^-$. Angew. Chem., 30, 876 (1991).

由于氙原子周围有 6 对电子,根据 VSEPR 理论成键电子对应按八面体排列形成八面体结构.

自测题 13.5 氙酸根离子在碱性溶液中分解为高氙酸根、氙和氧.试写出配平的反应方程式.

13.9.3 其他稀有气体的化合物

因为其他稀有气体电离能低于氙,氙应当更易形成化合物.有证据表明能够形成 R_nF_2 和 $[R_nF]^+ [SbF_6]^-$ 这样的阳离子化合物,但表征工作受挫于氙的放射性.氙的电离能比氙高得多(表13.1),从而使形成化合物的能力受到限制.低温下(-196°)使 F_2 与 Kr 的混合气体放电或进行电离照射可以制得 KrF_2 .与 XeF_2 一样, KrF_2 为线形无色挥发性固体.这是一个反应活性很高的吸能化合物,因而必需在低温下保存.

要 点

1. 元素的结构

卤族元素都是双原子分子而且都是非金属,而稀有气体元素则全是反应活性很低的单原子分子.p 区其他族中不存在同族内部各元素结构的这种一致性.

2. 卤素的提取和用途

氯、溴和相当一部分碘以氧化卤化物的方法生产.尽管氯的应用领域因环境问题正在受到严格审查,它迄今仍是工业上最重要的卤族元素.

3. 稀有气体的提取和用途

除氦(从天然气中提取)和氡(放射性元素)外的其他稀有气体元素均用蒸馏法从大气中提取.氦和氙用作惰性气体,前者还用作冷冻剂.

4. 氟的特殊性质

氟的特殊性质包括稳定高氧化态金属离子的能力,许多分子型氟化合物的挥发性以及在共价化合物中强烈吸引电子的能力.后一性质使含氟酸显示很强的质子酸性和 Lewis 酸性.

5. 多碘离子和卤素互化物

大部分多碘离子的通式为 I_n^- (n 为奇数),可将其看作 I_3^- , I_2 和 I^- 的弱缔合聚集体;其中最重要的物种是 I_3^- .已经制备成功许多种卤素互化物,其中大多数是由 Cl, Br 或 I 作为中心原子与 F 形成的化合物.卤素互化物的结构通常可由 VSEPR 模型判断.某些卤素互化物(如 ClF_3, BrF_3)是非常有效的氟化试剂.

6. 卤素氧阴离子

卤素氧阴离子是卤素最重要的含氧化合物.

7. 卤素化合物的氧化还原反应

卤素氧化物和氧阴离子往往是热力学上的强氧化剂;许多中间氧化态易歧化.

8. 卤素氧阴离子的反应机理

以原子转移机理最常见,例如反应较快的氧化剂 OCF_3 发生 Cl 原子转移,而反应较慢但却很强的氧化剂 ClO_4^- 发生 O 原子转移.

9. 稀有气体化合物

氙形成的化合物远远多于其他稀有气体元素的化合物.最重要的 Xe 化合物是 XeF_n ($n=2, 4$ 和 6), 含 $\text{Xe}-\text{O}$ 、 $\text{Xe}-\text{N}$ 和 $\text{Xe}-\text{C}$ 键的化合物也已制备成功.

参 考 书 目

1. A. J. Bard, R. Parsons and J. Jordan, Standard potentials in aqueous solution. Dekker, New York (1985). 可阅读关于卤素和“惰性”气体的章节.
2. Halides of the transition elements: D. Brown, Vol. 1, Halides of the lanthanides and actinides; J. H. Canterford and R. Colton; Vol. 2, Halides of the first row transition metals; Vol. 3, Halides of the second and third row transition metals, Wiley, New York (1968).
3. H. Selig and J. H. Holloway, Cationic and anionic complexes of the noble gases. In Topics in current Chemistry, 124, 33 (1984).
4. R. C. Thompson, Reaction mechanisms of the halogens and oxohalogen species in acidic, aqueous solution. In Advances in inorganic and bioinorganic mechanisms, (ed. A. G. Sykes), Vol. 4, Academic Press, New York (1986).
5. K. Seppelt and D. Lentz, Novel developments in noble gas chemistry. In Prog. Inorg. Chem., 29, 167 (1982).
6. Kirk-Othmer Encyclopedia of chemical technology, Wiley, New York (1980). 包括了许多综述, 讨论单个卤素与其化合物以及稀有气体的化合物, 重点讨论实际应用.

课 外 作 业

- 13.1 在周期表上写出卤素和稀有气体的元素符号并叙述下列各种性质的变化趋势: (a) 室温和常压下的物理状态(固态、液态或气态); (b) 电负性; (c) 卤离子的软硬; (d) 颜色.
- 13.2 叙述由自然界的卤化物制备卤素的方法, 写出平衡的化学反应方程式和反应条件.
- 13.3 绘出氯碱池简图, 写出半反应并指出离子扩散方向. 如果 OH^- 穿过交换膜迁移至阳极室, 写出将会发生的反应的化学方程式.
- 13.4 绘出卤素分子的空^{*}轨道, 说明它在卤素分子 Lewis 酸性中所起的作用.
- 13.5 三氟化氮 NF_3 (b.p. -129°) 不显 Lewis 碱性, 而相对分子质量较低的化合物 NH_3 (b.p. -33°) 却是个人所共知的 Lewis 碱. (a) 说明挥发性差别如此之大的原因; (b) 说明碱性不同的原因.
- 13.6 根据卤素与拟卤素之间的相似性: (a) 写出氰 $(\text{CN})_2$ 与 NaOH 水溶液反应的化学方程式, (b) 写出酸性水溶液中过量硫代氰酸盐与氧化剂 MnO_2 反应的化学方程式, (c) 写出三甲硅氰化物的结构.
- 13.7 (a) 用 VSEPR 理论判断 $[\text{IF}_6]^+$ 和 IF_7 可能的结构; (b) 写出可能用于制备 $[\text{IF}_6][\text{SbF}_6]$ 的反应方程式.
- 13.8 下列几种溶解物可使液体 BrF_3 的 Lewis 酸性或 Lewis 碱性更强吗?
(a) SbF_5 , (b) SF_6 , (c) CsF
- 13.9 下列化合物与 BrF_3 接触时存在爆炸危险吗? 并说明原因.
(a) SbF_5 , (b) CH_3OH , (c) F_2 , (d) S_2Cl_2
- 13.10 由四烷基铵溴化物和 Br_2 生成 Br_3^- 是微放热反应, 试写出 CH_2Cl_2 溶液中 $[\text{NR}_4][\text{Br}_2]$ 与 I_2 反应的化学方程式(如果不起反应则用 NR 表示), 并对你的答案作解释.
- 13.11 为什么 $\text{CsI}_3(\text{s})$ 相对于元素而言是稳定的而 $\text{NaI}_3(\text{s})$ 则否?
- 13.12 写出下列化合物的 Lewis 结构并预言其形状和点群: (a) ClO_2 , (b) I_2O_6
- 13.13 (a) 给出高溴酸和高碘酸的化学式和相对酸性, (b) 哪一个化合物较稳定?
- 13.14 (a) 叙述卤素氧阴离子的还原电位随水溶液 pH 下降的变化趋势; (b) 用下面的计算和比较证实此趋

势:计算 $\text{pH} = 7$ 时 ClO_4^- 的还原电位,并与表中 $\text{pH} = 0$ 时的数值做比较.

- 13.15 根据 pH 值对氧阴离子还原电位的影响解释氧阴离子为什么在低 pH 下更易发生歧化.
- 13.16 高氯酸和高碘酸两个氧化剂中哪一个更易在稀水溶液中发生反应?从机理上作说明.
- 13.17 (a) 酸性溶液中 OCl^- 、 ClO_2^- 、 ClO_3^- 和 ClO_4^- 哪一个的歧化反应在热力学上是有利的(即使你不了解这些离子的性质,也应该能够根据标准电位表做出回答)?(b) 在能够发生反应的离子中,哪一个在室温下反应很慢?
- 13.18 下列化合物中哪些(哪个)存在爆炸危险?并做出解释.
(a) NH_4ClO_4 , (b) $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$, (c) NaClO_4 , (d) $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{ClO}_4]_2$
- 13.19 尽管 He 在宇宙中的丰度高居第二位,但在大气中的浓度却很低.解释原因.
- 13.20 你会选择哪种稀有气体作为:(a) 温度最低的液体冷冻剂,(b) 电离能最低的、安全的放电光源,(c) 最廉价的情性气氛.
- 13.21 用平衡了的化学方程式和反应条件表达下列化合物的合成方法:
(a) XeF_2 , (b) XeF_6 , (c) XeO_3
- 13.22 给出与下列物种同结构的稀有气体物种的化学式并描述其结构:
(a) ICl_4^- , (b) IBr_2^- , (c) BrO_3^- , (d) ClF
- 13.23 (a) 写出 ClO^- 、 Br_2 和 XeF^+ 的 Lewis 结构和形式电荷;(b) 这些物种是等叶瓣物种吗?(c) 根据它们与亲核试剂的反应叙述化学上的相似性;(d) 解释亲电性和碱性变化的趋势.
- 13.24 (a) 写出 XeF_7^- 的 Lewis 结构;(b) 用 VSEPR 模型和与其他氙的氟化物阴离子类比的方法推测 XeF_7^- 可能具有的结构.

思考题

- 13.1 正氧化态卤素的许多种酸和盐都未列入国际化学试剂供应商的商品目录:(a) KClO_4 和 KIO_4 列入而 KBrO_4 未列入,(b) KClO_3 , KBrO_3 和 KIO_3 全列入;(c) NaClO_2 和 $\text{NaBrO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 列入而 IO_2^- 的盐未列入;(d) ClO^- 的盐列入而溴和碘的对应化合物未列入.你能讲出那些氧阴离子盐未列入目录的原因吗?
- 13.2 指出下列说法中的错误并改正:(a) 卤化物氧化法是制备 F_2 、 Cl_2 、 Br_2 和 I_2 的唯一工业方法;(b) ClF_4^- 和 I_5^- 是等叶瓣和同结构物种;(c) 卤素氧阴离子参与的氧化反应最常涉及的机理是原子转移,例如 SO_3^{2-} 被 ClO^- 氧化的反应即涉及氧原子转移;(d) 高碘酸根用作氧化剂的反应似乎比高氯酸根的反应进行得更快,这是因为前者中的 $\text{I}(\quad)$ 容易配位还原剂,而还原剂不易接近 ClO_4^- 离子中的 $\text{Cl}(\quad)$ 原子.
- 13.3 I^- 的反应往往用于滴定 ClO^- ,生成 I_3^- (深颜色)、 Cl^- 和 H_2O .虽然未曾得到证实,但却认为反应起始阶段发生了氧原子转移(由 Cl 至 I).然而现在则认为发生了 Cl 原子转移,过程中生成中间体 ICl .试归纳出 Cl 原子转移的证据.参考:K. Kum ar, R. A. Day, and D. W. M argerum. Inorg. Chem., 25, 4344(1986).
- 13.4 5 中给出了 I_5^- 的键长和键角,试用二中心和三中心 键描述成键作用并用 VSEPR 理论说明其结构.
- 13.5 直至 K. O. Christe 的工作(Inorg. Chem., 25, 3721(1986))发表之前, F_2 的制备只能使用电解法.试写出 Christe 制备 F_2 的化学反应方程式,并说明他的方法为什么在化学上行得通.
- 13.6 含 $\text{Xe}-\text{N}$ 键的第一个化合物是由 R. D. LeB ond 和 K. K. DesM arteau 报导的(J. Chem. Soc. Chem. Commun., 554(1974)),试总结他所使用的合成与表征方法.(他提出的结构后来为 X 射线晶体结构测定所证实)

第三篇 高等无机化学专题

本书最后一篇讨论高等无机化学的某些专题。前面已经介绍过光谱学和反应机理的初步知识,第 14、第 15 两章引入一些更高深的材料以便读者对结构和反应机理了解得更深入。最后四章介绍与当代科学技术发展密切相关的几个热门研究课题,它们是 d 区金属有机化合物、催化作用、固态化学和生物无机化学。无机化学家和其他学科(如凝聚态物理学、生物学、电气工程学和化学工程学)的科学家们正在一起为解决这些领域的某些重大问题作努力。将“催化作用”(第 17 章)紧随“d 区和 f 区金属有机化合物”(第 16 章)之后安排是为了表明金属有机化合物的某些反应在催化过程中是多么重要。许多催化过程的机理非常微妙而精巧,使用对映选择性催化剂合成治疗震颤性麻痹症的药物就是一个典型实例。“固态化学”一章将介绍新的结构类型、非化学计量学和缺陷对固体性质的影响,我们可以根据这些基础知识讨论高温超导体。本书最后一章介绍金属离子和金属配合物在某些重要的生命过程(如氧的输送和离子的传递)中的作用。

第 14 章 配合物的电子光谱

本章的全部目的在于了解如何分析配合物(尤其是 d 区元素配合物)的电子光谱,以丰富我们关于配合物成键作用的知识.将要讨论到的许多内容都是第 6 章讨论配合物分子轨道理论的延伸,但在那里我们有意忽略了电子间的排斥作用.为了说明这种排斥作用,有必要返回到对自由原子的讨论,因为原子光谱能够提供定量说明电子间排斥作用所需的参数.在此基础上讨论处于配合物中的原子和离子,以了解这种排斥作用如何与配位场相竞争.本章扩展了第 6 章讨论过的内容,叙述了如何将分子轨道方法用于对称性较低的体系中.我们还将着重说明如何用简单分子片轨道构成配合物分子轨道,这一方法在金属簇化合物的讨论中非常有用.

原子的电子光谱

14.1 光谱项

14.2 d^2 组态的谱项

配合物的电子光谱

14.3 配位场跃迁

14.4 电荷-转移谱带

14.5 选律与光谱强度

14.6 发光现象

14.7 f 区配合物的光谱

14.8 圆二色性

14.9 电子顺磁共振

简单簇化合物的成键作用和光谱

14.10 ML_5 分子片

14.11 金属间的成键作用与混合价态配合物

要 点

参考书目

课外作业

思考题

让我们从考察图 14.1 开始本章的讨论,该图示出水溶液中 d^3 配合物离子 $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$ 从 50000 cm^{-1} (200 nm, 紫外区)到 10000 cm^{-1} (1000 nm, 红外区)这一区间的电子吸收光谱.

图上能量最低的吸收带非常微弱,以后将会明白它属于“自旋禁阻”跃迁.能量较高的两个谱带具有中等强度,起源于配合物的 t_g (HOMO) 轨道与 e_g (LUMO) 轨道(这两种轨道主要由金属的 d 轨道组成)之间的“自旋允许”跃迁 ($t_g^2 e_g^1 \rightarrow t_g^3$). 图上用“CT”(“电荷转移”)标出的强吸收带被归属于 $t_g^1 e_g^2 \rightarrow t_g^3$ 跃迁,这里不再讨论这一既不同于“自旋禁阻”又不同于“自旋允许”跃迁的第三种跃迁.我们倒是需要讨论同一种跃迁 ($t_g^2 e_g^1 \rightarrow t_g^3$) 为什么会得到能量不同的两个吸收带.这种

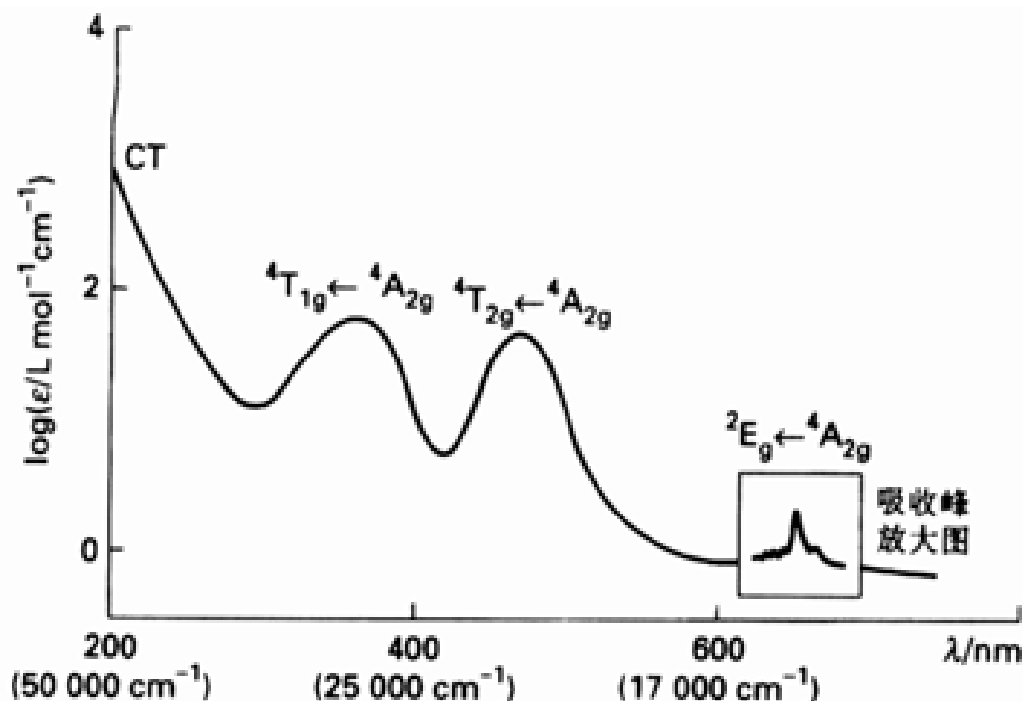


图 14.1 d^3 配合物 $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 的光谱, 吸收峰的归属在课文中有说明。

能量分裂事实上是由电子与电子间的排斥引起的, 如前所述这正是本章讨论的一个重点. 高能量的最强吸收带(从图上只能看到它的拖尾)的起因与前述三个带截然不同, 后面将会明了这是由配位体向中心金属原子发生电荷转移的一个实例。

原子的电子光谱

迄今我们一直满足于用电子组态(即指明每个轨道上的电子数目, 例如 Li 为 $1s^2 2s^1$)来描述原子和分子, 但组态并不能完全描述原子中电子的排布方式. 例如, $2p^2$ 组态中的两个电子就可能分布在轨道角动量取向不同的轨道上(即 m_l 的取值可为 $+1$, 0 或 -1). 同样, 指明 $2p^2$ 也没有说明两个电子的自旋取向(m_s 是 $+1/2$ 或 $-1/2$). 事实上原子可能具有总轨道角动量不同的几种状态, 每种状态都相应于不同的电子排布. 确定组态下电子占据轨道的不同方式称为组态的微状态, 例如 $2p^2$ 组态的一种微状态是 $(1^+, 1^-)$. 这种表示方法的含义是: 两个电子均占据 $m_l = +1$ 的 $2p$ 轨道, 但自旋相反(上标“ $+$ ”表示 $m_s = +1/2$, 上标“ $-$ ”表示 $m_s = -1/2$). $2p^2$ 组态的另一种微状态是 $(-1^+, 0^+)$.

14.1 光谱项

一个给定组态的所有微状态只有在忽略电子间排斥作用的情况下才具有相同能量. 然而事实上电子间的这种排斥作用相当强, 并非总是可以忽略的. 这种排斥作用导致的结果之一是不同的微状态具有不同的能量。

14.1.1 容许的微状态和光谱项

$2p^2$ 组态 15 个可能的微状态是:

$(1^+, 1^-)$ $(1^+, 0^+)$ $(1^+, 0^-)$ $(1^-, 0^+)$ $(1^-, 0^-)$ $(0^+, 0^-)$

$(1^+, -1^+)$ $(1^+, -1^-)$ $(1^-, -1^+)$ $(1^-, -1^-)$

$(0^+, -1^+)$ $(0^+, -1^-)$ $(0^-, -1^+)$ $(0^-, -1^-)$ $(-1^+, -1^-)$

由于电子的不可分辨性, $(1^+, 1^-)$ 与 $(1^-, 1^+)$ 只能算一个微状态. Pauli 原理不容许 $(1^+,$

1^+)之类的微状态存在,因为这意味着两个自旋相同的电子进入同一个轨道($m_l = +1$ 的轨道).微状态($0^+, 0^-$)和($1^+, 1^-$)都相应于同一轨道中存在两个电子,唯一的差别在于前者的 m_l 等于0而后者的 $m_l = +1$;因此两种微状态具有相同的能量.然而它们都有别于两个电子分占不同轨道的微状态($0^+, 1^-$).考虑电子排斥作用的前提下将能量相同的微状态归并于同一组,这些可由光谱检测出来的能级叫做光谱项或谱项.

我们首先要做的是将给定组态的所有微状态划归各谱项,其次则是识别这些谱项之间的跃迁在原子光谱上产生的谱线.跃迁能的差别反映了原子中电子间的排斥能,只有掌握这方面的知识才能看懂像图 14.1 那样的光谱图.

14.1.2 Russell- Saunders 偶合

决定谱项能量的最重要因素是微状态中电子自旋的相对取向,其次则是电子轨道角动量的相对取向.因此,为了识别较轻原子的谱项并将其按能量高低排序,首先应考虑总自旋角动量然后考虑总轨道角动量.先将自旋角动量相加、再将轨道角动量相加、最后将上述两项结果相加的偶合方法称为 Russell- Saunders 偶合.另一种叫做 jj 偶合的方法在电子的自旋-轨道偶合较强的情况(重原子中)下更适用.

原子的总自旋 S 等于各个电子自旋角动量的矢量和:

$$S = s_1 + s_2 + \dots$$

其大小由总自旋量子数 S 给定:

$$S \text{ 的大小} = \{S(S+1)\}^{1/2}$$

两个电子自旋平行()时 $S = 1$, 两个电子自旋反平行()时 $S = 0$.原子中电子多于两个时,确定 S 值的方法将在阅读材料 4 中作介绍.

同样,总轨道角动量 L 是各个电子轨道角动量的矢量和:

$$L = l_1 + l_2 + \dots$$

其大小由量子数 L 给定:

$$L \text{ 的大小} = \{L(L+1)\}^{1/2}$$

对 $l = 1$ 的两个 p 电子而言, L 可能为 2(两个轨道角动量方向相同)、0(两个轨道角动量方向相反)和 1(两个轨道角动量的相对取向呈中间状态).阅读材料 4 中将要解释如何得到这些 L 值以及如何处理更复杂的情况.

前面曾用 s, p, d, ... 等记号表示 $l = 0, 1, 2, \dots$ 的轨道,原子光谱项的总轨道角动量也可用类似的方法来表示:

$$L = 0 \quad 1 \quad 2 \quad 3 \quad 4 \dots$$

S P D F G ..., 此后按字母顺序排列(但不取 J)

原子的总自旋量子数(S)通常以谱项的多重度 $2S+1$ 值给出:

$$\begin{array}{cccccc} S = & 0 & 1/2 & 1 & 3/2 & 2 \dots \\ 2S+1 = & 1 & 2 & 3 & 4 & 5 \dots \end{array}$$

多重度标记在与 L 值对应的那个字母的左上角,谱项的完整记号称为谱项符号.例如³p 表

按照经典的术语,可将中间状态看作一个电子绕赤道运行而另一个绕过两极运行.

示 $L = 1, S = 1$ 的“三重”谱项(一组简并态的集合)。

例题 14.1 推导谱项符号

题目 给出下列组态的原子光谱项符号: (a) s^1 , (b) p^1 , (c) s^1p^1

答案 (a) 单个 s 电子的 $l = 0, s = 1/2$. 因为只有一个电子所以 $L = 0$ (S 谱项); $S = 1/2, 2S + 1 = 2$ (双重谱项), 谱项符号为 2S . (b) 单个 p 电子的 $l = 1$, 故 $L = 1$. 谱项符号为 2P (这些谱项出现在碱金属原子例如 Na 的光谱中). (c) 对于一个 s 与一个 p 电子的体系而言 $L = 0 + 1 = 1$ (P 谱项). 由于电子可能成对 ($S = 0$) 或平行 ($S = 1$), 因而 1P 和 3P 谱项都是可能的.

自测题 14.1 s^1d^1 组态可以产生哪些谱项?

14.2 d^2 组态的谱项

Pauli 原理限制了组态中可能存在的微状态, 因而也影响可能存在的光谱项. 例如两个电子不可能既保持相同的自旋又进入 $m_l = +1$ 的同一轨道中. 换言之, p^2 组态不会产生 $L = 2$ 和 $S = 1$ 的 3D 谱项. 但它可以产生 1D 谱项 (单重谱项), 因为自旋成对的两个电子可以处于同一轨道中. 所以首要问题是确定 Pauli 原理允许哪些谱项存在. 我们通过对 d^2 组态的讨论说明有关概念, 由此得出的结果对讨论本章后面遇到的配合物很有用. d^2 组态物种的一个实例是 Ti^{2+} 离子.

先列出 d^2 组态的微状态表 (表 14.1), 然后再识别这些微状态所属的 L 和 S 值.

表 14.1 d^2 组态的微状态

M_L	M_S		
	- 1	0	+ 1
+ 4		$(2^+, 2^-)$	
+ 3	$(2^-, 1^-)$	$(2^+, 1^-)(2^-, 1^+)$	$(2^+, 1^+)$
+ 2	$(2^-, 0^-)$	$(2^+, 0^-)(2^-, 0^+)(1^+, 1^-)$	$(2^+, 0^+)$
+ 1	$(2^-, -1^-)(1^-, 0^-)$	$(2^+, -1^-)(2^-, -1^+)(1^+, 0^-)(1^-, 0^+)$	$(2^+, -1^+)(1^+, 0^+)$
0	$(1^-, -1^-)(2^-, -2^-)$	$(1^+, -1^-)(1^-, -1^+)(2^+, -2^-)(2^-, -2^+)$	$(1^+, -1^+)(2^+, -2^+)$
- 1 到 - 4*		$(0^+, 0^-)$	

* 表的下半部未给出, 上半部反射得到的镜像即为下半部.

14.2.1 微状态的分类

从两方面事实出发才能确定每一微状态所属的谱项. 一是每个 d 电子的 m_l 可取 + 2, + 1, 0, - 1 或 - 2 而 m_s 可取 + 1/2 或 - 1/2. 如果一个电子的量子数为 m_{l1} 而另一个电子为 m_{l2} , 则总轨道角动量的 Z 分量可由量子数 M_L 决定:

$$M_L = m_{l1} + m_{l2}$$

同理, 总自旋角动量的 Z 分量由 M_S 决定:

$$M_S = m_{s1} + m_{s2}$$

这就是说 $(0^+, 1^-)$ 表示 $M_L = 1, M_S = 0$ 的微状态, 它可属于任何一个使 M_L 和 M_S 都符合要求的谱项.

第二方面的事实是量子数为 L 的谱项有 M_L 值不同的 $(2L+1)$ 个状态. 例如 G 谱项 ($L=4$) 有 M_L 值分别为 $+4, +3, \dots, -4$ 的 9 种状态. 同样, 量子数为 S (多重度为 $2S+1$) 的谱项有 M_S 值不同的 $(2S+1)$ 个状态; 亦即对每一个 M_L 值而言, $S=1$ 的三重态谱项具有 M_S 值分别为 $+1, 0$ 和 -1 的 3 种状态. 这样, 3G 谱项的 9 种轨道状态 (每一种又有 3 种自旋态) 共计 27 种微状态. 所有这些微状态的能量都相同, 但不同于任何其他谱项微状态的能量.

由此可见, 通过挑选 M_L 值能够推断出微状态所属的 L 值. 同样, L 值确定后通过挑选 M_S 值又能推断出与此 L 值相关的 S 值. 通用的做法是: 先找出 M_L 最大值及其对应的 M_S 最大值并分别作为 L 和 S 值从而确定一种谱项. 如前所述, 该谱项涉及 $(2L+1)$ 个 M_L 值. 每个 M_L 值又涉及 $(2S+1)$ 个 M_S 值, 由此挑选出属于该谱项的 $(2L+1) \times (2S+1)$ 个微状态. 对剩余的微状态重复上述处理步骤以确定次大的 L 及其对应的 S 值..... 如此往复直至所有的微状态都得到归属. 应当记住: 每确定一种谱项以后, 将表 14.1 中相应的微状态划掉以使整个归属过程变得容易些.

现在回到表 14.1, 首先考虑 M_L 的最大值 ($+4$). 这个微状态必然属于 $L=4$ 的 G 谱项. 与之相应的唯一的 M_S 值为 0 , 所以 G 谱项是单重态. 此外, 由于 $L=4$ 时有 9 个 M_L 值, 因而表中位于 $(2^+, 2^-)$ 下方与每个 M_L 对应的位置上各有一个微状态属于 1G 谱项. 将它们划去后还剩 36 个待分类的微状态.

次大的 M_L 值是 $+3$, 它必定属于 $L=3$ 的 F 谱项. 相应的 M_S 最大值为 $+1$ (即 $S=1$), 所以该谱项为三重态谱项 3F . 该谱项包含 $(2L+1) \times (2S+1) = 7 \times 3 = 21$ 个微状态, 如果从这 21 个位置上分别划去一个微状态, 则待归属的微状态还剩 15 个.

$M_L = +2$ (即 $L=2$) 的横行与 $M_S = 0$ (即 $S=0$) 的直列相交叉的位置上的那个微状态必定属于 1D 谱项, 1D 谱项有 5 个 M_L 值. 将其从 $M_S = 0, M_L = +2$ 至 -2 的位置上划去后留下 10 个待归属的微状态. 在剩余的 10 个微状态中 M_L 最大值和相应的 M_S 最大值均为 $+1$, 因而有 9 个微状态属于 3P 谱项. 最后剩下的一个微状态 ($M_L = 0, M_S = 0$) 属于 1S 谱项.

综上所述, $3d^2$ 组态的谱项有 1G 、 3F 、 1D 、 3P 和 1S , 容许的微状态总数为 45 个:

谱项	微状态数目
1G	$9 \times 1 = 9$
3F	$7 \times 3 = 21$
1D	$5 \times 1 = 5$
3P	$3 \times 3 = 9$
1S	$1 \times 1 = 1$
总计	45

14.2.2 谱项的能量

一旦知道了给定组态下的 S 和 L 值, 就能用 Hund 规则找出其基谱项. 节 1.7 介绍过 Hund 第一规则, 当时将其表述为“电子自旋平行时组态的能量最低”. 由于自旋平行的电子越多意味着 S 值越大, 因而可将该规则表述为:

1. 对给定的组态而言, 自旋多重度最大的谱项能量最低.

从若干个微状态组成的一组微状态中划去其中一个, 就表示已经用掉了它们的一种线性组合. 为了理解这种说法, 最好的办法就是将表 14.1 复制一份并实际操作一遍划去微状态的工作.

这意味着同一组态的三重态谱项(假如存在的话)的能量低于单重态. Hund 第二规则可用于预言相同多重度谱项的相对能量:

2. 对给定多重度的谱项而言, L 值越大, 能量越低.

L 值大意味着每个电子倾向于远离其他电子因而库仑作用力较小, 用经典图像描述这是因为它们按同一方向作轨道运动. L 值小时电子按相反方向作轨道运动, 因而彼此相遇较频繁且相互排斥也更强. 如果某一组态能产生 3F 和 3P 谱项, 第二规则意味着谱项 3F 的能量低于 3P . 因此 Ti^{2+} 的基谱项为 3F .

洪特规则预言低能级谱项(基谱项)的结果比较可靠, 而预言高能量谱项的能级顺序时就不那么可靠了. 例如按洪特规则的预言, Ti^{2+} 的 5 种谱项的能量顺序应该是:

$$^3F < ^3P < ^1G < ^1D < ^1S$$

但观测结果却是:

$$^3F < ^1D < ^3P < ^1G < ^1S$$

自旋多重度规则(即洪特第一规则)判断谱项顺序的结果相当可靠, 但“最大 L ”规则只在判断基谱项时才是可靠的; L 与高谱项的能量顺序之间通常关系不大.

如果只需要确定原子或离子的基谱项, 前述程序就可大大简化:

1. 找出 M_s 值最大的微状态, 这一步可知该组态的最大多重度.
2. 确定这种多重度下 M_L 的最大值, 该步确定了与最高多重度自洽的最大 L 值.

例题 14.2 确定组态的基谱项

题目 写出下列组态的基谱项: (a) Mn^{2+} 的 $3d^5$, (b) Cr^{3+} 的 $3d^3$

答案 (a) d^5 组态允许每个 d 轨道都是单占轨道, 所以最大多重度为 $(2 \times 5/2) + 1 = 6$ 的六重态. 如果各个电子的自旋量子数相同, 为不违背 Pauli 原理, 它们的 m_l 必然互不相同. 即只能分别取 $+2, +1, 0, -1$ 和 -2 . 这些值的总和为 0 因而 $L = 0$, 并由此得出 6S 谱项.

(b) 对 d^3 组态而言, 最大多重度相应于 3 个电子的自旋量子数均取相同值 $1/2$, 即 $S = (2 \times 3/2) + 1 = 4$ 的四重态. 如果所有的自旋都相同, 则 m_l 值必须互不相同. 这使得 M_L 最大值为 $2 + 1 + 0 = 3, L = 3$. 即 d^3 的基谱项为 4F .

自测题 14.2 确定 (a) $2p^2$ 和 (b) $3d^9$ 组态的基谱项. (提示: d^9 组态的处理步骤与 d^1 相同, 这是因为 d^9 是比 $L = 0, S = 0$ 的闭壳层少一个电子的组态, 即 d^9 是 d^1 的互补组态.)

14.2.3 Racah 参数

我们已多次提到电子之间的库仑排斥力使组态的不同谱项具有不同能量. 对被电子占据的轨道进行复杂的积分可以求得电子排斥能. 对给定组态而言, 所有这些积分都可以用于构成三种特定的组合(称为 Racah 参数 A, B 和 C), 组态任何谱项的排斥能均可表示为这三个量的某种加合(尽管这样做不太严格). 我们甚至不需要知道 Racah 参数的理论表达式和理论值, 因为由光谱法得到的 A, B, C 的经验值使用起来更可靠.

给定组态的每个谱项的能量均可表示为三个 Racah 参数的线性组合. 例如对 d^2 组态的详尽分析表明:

$$E(^1S) = A + 14B + 7C$$

$$E(^1G) = A + 4B + 2C$$

$$E(^1D) = A + 3B + 2C$$

$$E(^3P) = A + 7B$$

$$E(^3F) = A + 8B$$

用这些表达式拟合实测的谱项能量就能求出 A, B 和 C. 注意所有谱项的能量表达式都含 A, 如果只关心它们的相对能量也就不必知道 A 值了. 同样如果只关心两种三重态的相对能量, 则不必知道 C 值.

3 个 Racah 参数都是正值(因为它们代表排斥). 因此, 如果 $C > 5B$, d^2 组态的谱项能量就具有下列顺序:

$$^3F < ^3P < ^1D < ^1G < ^1S$$

这个顺序接近于由 Hund 规则得到的顺序. 然而如果 $C < 5B$, 则轨道角动量大的谱项就比自旋多重度大的谱项更有利, 从而使 3P 高于 1D (参见上述 Ti^{2+} 离子谱项能量的实际顺序). 表 14.2 给出 B 和 C 的一些实验值.

应当注意到表中 $C < 4B$, 因而表列离子都有一些状态不能使用 Hund 规则.

Racah 参数的重要性在于概括了一种组态可能存在的所有谱项的能量. 这些参数是 Hund 规则有关概念的定量表达. 由于它们还能说明对 Hund 规则的偏离, 因而比“规则”本身单独使用更有效.

表 14.2 某些 d 区离子的 Racah 参数*

	1+	2+	3+	4+
Ti		720 (3.7)		
V		765 (3.9)	860 (4.8)	
Cr		830 (4.1)	1030 (3.7)	1040 (4.1)
Mn		960 (3.5)	1130 (3.2)	
Fe		1060 (4.1)		
Co		1120 (3.9)		
Ni		1080 (4.5)		
Cu	1220 (4.0)	1240 (3.8)		

* 表值为参数 B, 括号中是 C/B 值.

配合物的电子光谱

现在回头讨论图 14.1 中 $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$ 的电子光谱. 中部具有中等强度的两个谱带都起因于 HOMO - LUMO 跃迁, 能量不同是由电子之间的排斥作用造成的(下面将对此作解释). 由于八面体配合物的 HOMO 和 LUMO 两种轨道主要具有金属 d 轨道特征(其能量间隙用配位场分裂参数的大小表征), 所以两种跃迁均被称之为 d-d 跃迁或配位场跃迁.

与此形成明显对照, 紫外区的吸收峰对配位体的取代和溶剂的极性非常敏感. 这一事实暗示跃迁过程伴随着电荷的重新分配. 这种现象表明发生了电荷-转移跃迁, 即电子从以配体特征为主的轨道转移到以金属特征为主的轨道. 这种跃迁属于配位体向金属电荷转移(LMCT)跃迁. 有些配合物中电荷以相反的方向迁移, 这种情况则属金属向配位体电荷转移(MLCT)跃迁. 三联吡啶铁() 的红色产生于 MLCT 跃迁, 该配合物曾用于 Fe() 的比色分析. 该例中一个电子从中

心金属原子的 d 轨道跃迁到配位体的 π^* 轨道. 电荷转移跃迁的吸收带通常比配位场跃迁强得多.

14.3 配位场跃迁

根据第 6 章的讨论, 八面体 d^3 配合物 $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 的基组态应为 t_{2g}^3 . 我们可在 25000cm^{-1} 附近的区域找到 $t_{2g}^2 e_g^1 \rightarrow t_{2g}^3$ 激发产生的光谱, 因为该波数是配合物典型的配位场分裂能. 由于存在 3 个 t_{2g} 和两个 e_g 轨道, 因而存在 6 种可能的跃迁. 如果电子之间不存在排斥作用, 6 种跃迁的能量应该相同. 电子之间的排斥作用事实上是存在的, 因而跃迁能取决于跃迁所涉及的具体轨道.

对分裂能着手进行类 Racah 分析之前, 定性地了解分子轨道理论如何解释存在两个吸收带这一事实是很有好处的. $d_{z^2} \rightarrow d_{xy}$ 跃迁使一个电子从 xy 平面提升到已经富电子的 z 方向(说 z 方向富电子是因为 d_{yz} 和 d_{xz} 都已填充了一个电子), 而 $d_{z^2} \rightarrow d_{xz}$ 跃迁却只不过将原已集中在 z 方向上的电子重新安排了位置(图 14.2). 前一种情况下电子排斥作用明显增加, 结果使得两种 $e_g \rightarrow t_{2g}$ 跃迁具有不同的能量. 其余几种跃迁则相似于这两种跃迁中的一种或另一种, 6 种跃迁中每两种分别属于一个组.

14.3.1 光谱项

上述两种跃迁在图 14.1 上分别标记为 ${}^4T_{2g} \leftarrow {}^4A_{2g}$ (21550cm^{-1}) 和 ${}^4T_{1g} \leftarrow {}^4A_{2g}$ (28500cm^{-1}), 两种情况下都将高态写在低态之前. 状态的这种记号叫做分子谱项符号, 其用途与前面介绍过的原子谱项符号相类似. 左上标表示自旋多重度, 例如 4 代表 $S = 3/2$ 的四重态(3 个未成对电子). 然而由于八面体环境中 L 不再是好量子数(除非是球形对称的体系, 否则很难完全确定其轨道角动量), 所以谱项中大写的字母代表由所有被占据轨道对称性所确定的状态对称性而不是分子的总轨道角动量.

谱项符号中心那个字母是各轨道对称性所确定的状态对称性, 故采用大写形式(原子谱项中我们曾用大写字母代表总角动量). 近乎全对称的基态(3 个 t_{2g} 轨道上各有一个电子)记作 A_{2g} . 我们只说“近乎全对称”是因为对 3 个被占 t_{2g} 轨道行为所作的详细分析表明, 在 O_h 点群的所有对称操作变换下, 乘积 $t_{2g} \times t_{2g} \times t_{2g}$ 只会被 ± 1 所乘, 由此可确定其为 A 对称物种(参见附录 3 的特征标表). 同样, 由于每个轨道都是偶宇称 g, 所以总宇称也为 g. 然而, 由于每个 C_4 旋转都将一个 t_{2g} 轨道改变符号(1)并将另外两个 t_{2g} 轨道相互交换(2), 因而这种操作使整体符号改变, 其特征标为 -1. 这样一来, 我们得到谱项 A_{2g} 而不是闭壳层那种全对称谱项 A_{1g} .

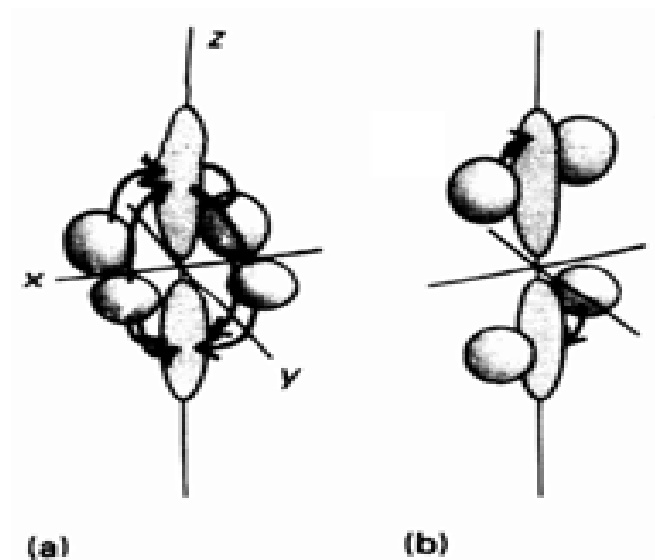
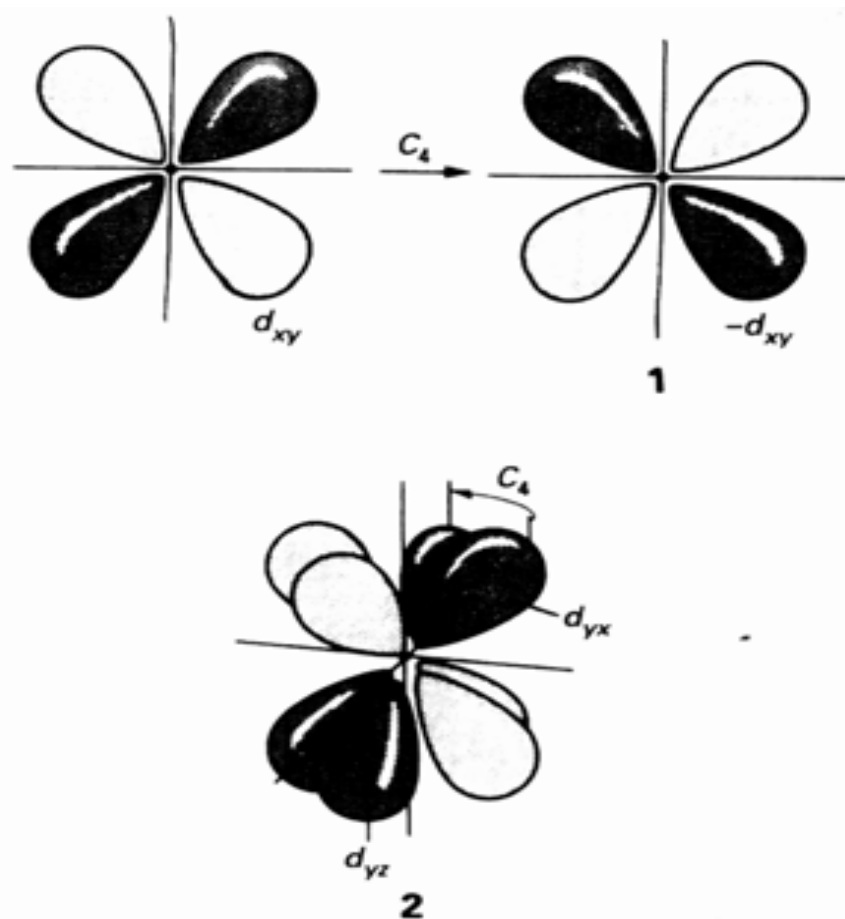


图 14.2 伴随课文中介绍的两种跃迁而发生的电子密度的移动。(a) 电子密度向 z 轴上的配位体发生了明显移动；(b) 向 z 轴的移动小得多。



要证实四重激发组态 $t_{2g}^2 e_g^1$ 产生 $^4T_{2g}$ 和 $^4T_{1g}$ 谱项更困难，这里不再讨论这方面的内容。上标为 4 表明能量较高的组态中未成对电子数与基态相同，下标 g 起源于全部有贡献的轨道都为偶宇称。我们曾论述过 6 种激发分为两组（每 3 种为一组），这与每种情况下都有 T 对称性相一致。

14.3.2 谱项的能量

对自由原子而言，只需考虑电子-电子排斥作用即可得到给定 d^n 组态各谱项能量的相对顺序。而八面体配合物中除排斥作用外还需考虑 t_{2g} 与 e_g 轨道能量差（即 Δ_o ）造成的影响。

让我们先考虑只有单个价电子的原子或离子这样一种最简单情况。这种情况下自由原子中的 s 轨道在八面体场中成为 a_{1g} ，即一种环境中的全对称轨道变成了另一种环境中的全对称轨道。如同节 3.3 有关 Walsh 图的概念一样，我们可用“原子的 s 轨道与该配合物的 a_{1g} 轨道相关”这样一种说法表述这种变化。与此相类似，多电子原子的全对称 S 谱项与八面体环境中的全对称 A_{1g} 谱项相关。已知自由原子的 5 个 d 轨道在八面体配合物中分裂成三重简并的 t_{2g} 和二重简并的 e_g 轨道组，因而原子的 D 谱项也按同样的方式与 O_h 配位场中 T_{2g} 和 E_g 谱项相关。表 14.3 归纳出自由离子谱项与其八面体配合场中谱项的相关：

表 14.3 O_h 配合物中谱项的相关

原子谱项	状态数目	O_h 对称环境中的谱项
S	1	A_{1g}
P	3	T_{1g}
D	5	$T_{2g} + E_g$
F	7	$T_{1g} + T_{2g} + A_{2g}$
G	9	$A_{1g} + E_g + T_{1g} + T_{2g}$

例题 14.3 确定谱项的相关性

题目 对称性为 O_h 的配合物中哪些谱项与 d^2 组态裸离子的 3P 谱项相关?

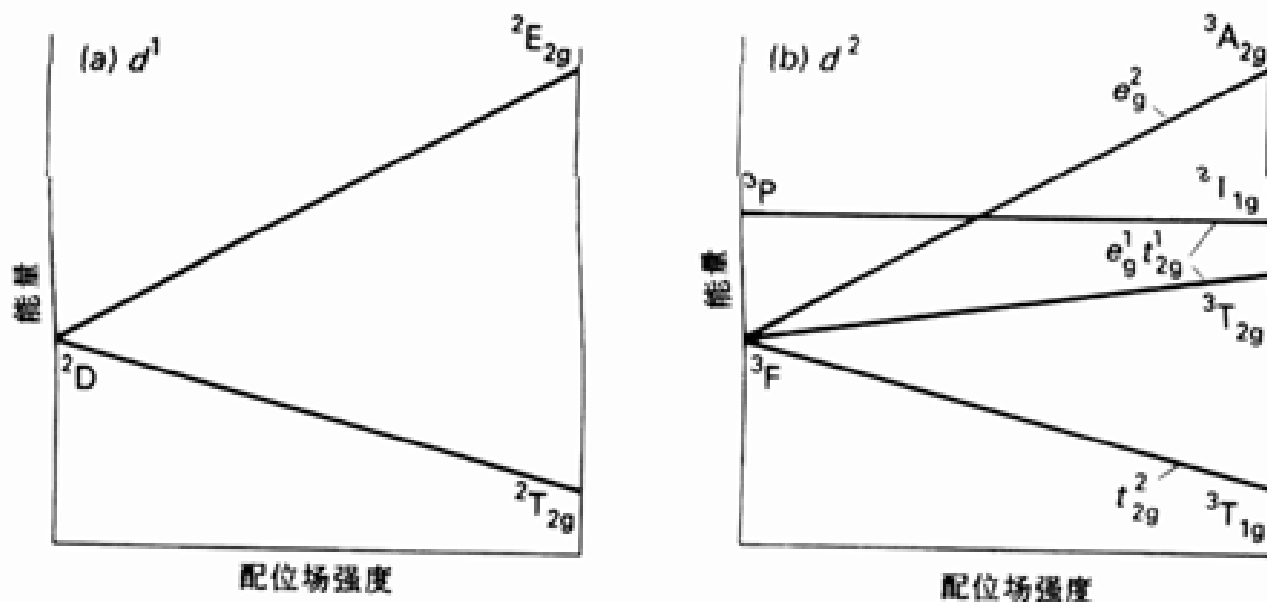
答案 自由离子的 3 个 p 轨道在八面体配合物中成为三重简并的 t_{1u} 轨道. 如果暂不考虑宇称, 多电子原子的 P 谱项就成为 O_h 点群中的 T_1 谱项. 由于 d 轨道都是 g 宇称, 所有的谱项必然都为 g. 多重度在相关过程中不发生改变, 因而 3P 谱项即成为 $^3T_{1g}$ 谱项.

自测题 14.3 O_h 对称的 d^2 配合物中哪些谱项与自由离子的 3F 和 1D 谱项相关?

14.3.3 弱场极限和强场极限

具体讨论电子- 电子之间的排斥作用非常困难, 如果先考虑两种极端情况就能使问题简化. 弱场极限的配位场是如此之弱, 以致只需考虑电子间的排斥作用, 谱项的相对能量由 Racah 参数确定; 强场极限的配位场则如此之强, 以致电子间排斥作用可以忽略不计. 确定了两个极端之后, 就能绘出两者之间的相关图以讨论各种中间状态. 我们将通过 d^1 和 d^2 这两种最简单情况的讨论说明所要涉及的内容, 然后说明如何用同样思路处理更复杂的情况.

自由原子 d^1 组态的唯一谱项是 2D . 该组态在八面体配合物中是 t_{2g}^1 (给出 $^2T_{2g}$ 谱项) 或 e_g^1 (给出 2E_g 谱项). 由于不存在电子间排斥作用, $^2T_{2g}$ 与 2E_g 谱项之间的分裂能应等于 t_{2g} 与 e_g 轨道之间的分裂能(Δ_o). 这就是说, 该 d^1 组态的相关图相似于图 14.3(a) 的相关图.

图 14.3 自由离子(左)与强场谱项(右)之间的相关图. (a) d^1 组态, (b) d^2 组态.

对 d^2 组态而言, 自由原子三重态谱项是 3F 和 3P . 其相对能量是:

$$E(^3F) = 0, \quad E(^3P) = 15B$$

这两种谱项标在图 14.3(b) 左侧. 极强场极限下 d^2 离子的组态如下:

$$t_{2g}^2 < t_{2g}^1 e_g^1 < e_g^2$$

$^3T_{1g}$, $^3T_{2g}$ 和 $^3A_{2g}$ 三个谱项之间的分裂能与 Δ_0 值有关. 根据表 6.3 可以写出它们的相对能量:

$$E(t_{2g}^2, T_{1g}) = -0.8 \Delta_0 \quad E(t_{2g}^1 e_g^1, T_{2g}) = +0.2 \Delta_0 \quad E(e_g^2, A_{2g}) = +1.2 \Delta_0$$

若以 t_{2g}^2 产生的最低谱项为参考点, 则可写成

$$E(t_{2g}^2, T_{1g}) = 0 \quad E(t_{2g}^1 e_g^1, T_{2g}) = 1.0 \Delta_0 \quad E(e_g^2, A_{2g}) = 2.0 \Delta_0$$

由于在这种极限下不考虑电子间的排斥作用, Racah 参数就不再起作用. 这些组态产生图 14.3 右侧所示的谱项, $e_g^1 t_{2g}^1$ 组态的 $^3T_{1g}$ 谱项不受配位场的影响.

现在说明中间状况的能量, 无论配位场还是电子间的排斥作用在中间状况下都不占支配地位. 因而应将自由离子的每个谱项与它们在极强场极限配合物中对应的谱项相关联. 这种关联必须用到群论, 因为我们需要知道自由离子的球对称被配合物中对称性较低的八面体对称代替时一种谱项是如何变成另一种谱项的. 幸好, 追踪对称性降低的效应已成为群论中的标准方法并早已将结构列成表格, 我们要做的全部事情只是了解其结果.

14.3.4 Tanabe-Sugano 图

一旦完成对称性分析, 就可对任何配合物绘出图 14.4 那样的图形并对任何强度的配位场进行定量计算. 用得最为广泛的一种图叫作 Tanabe-Sugano 图, 得名于设计该类图形的两位日本研究者. d^2 至 d^0 组态 O_h 配合物的 Tanabe-Sugano 图参见附录 5. 图 14.3 实际上是 d^2 组态 Tanabe-Sugano 图的简化形式, 其全图参见图 14.4.

图中的谱项能量 E 以 E/B 表示作为纵坐标; 横坐标为 Δ_0/B . 由于 $C = 4B$, 因而能量与 B 、 C 都有关的谱项能画在同一种图上. Tanabe-Sugano 图的能量零点总是取用最低谱项的能量, 因此当配位场强度大得足以使电子成对导致基谱项发生变化时图上的曲线就会出现转折 (参见 d^4 的图).

Tanabe-Sugano 图中的弯形曲线产生于相同对称性谱项的混合. 对称性相同的态服从不相交规则——两个弱场谱项随着配位场强度增加彼此接近时决不相交, 而是向彼此远离的方向弯曲 (图 14.5).

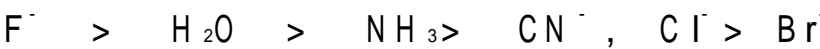
我们曾以 d^3 组态为例揭开本章的叙述, 现在还要用它说明怎样用相应的 Tanabe-Sugano 图 (图 14.6) (甚至在缺乏详尽理论分析的情况下) 解释光谱数据. 前面已经介绍过出现在 21550cm^{-1} ($^4T_{2g} \rightarrow ^4A_{2g}$) 和 28500cm^{-1} ($^4T_{1g} \rightarrow ^4A_{2g}$) 的两种配位场跃迁, 二者的波数比为 $1:1.32$. 图 14.5 上只有右侧的一个点满足这一比值, 从该点可以读出 Δ_0 和 B 值.

述电子间排斥作用的减弱是预料之中的.这种离域化使电子间的平均距离增大,从而减少了相互排斥.

B 值相对于自由离子的减少通常以电子云重排参数(该名称取自希腊语‘云膨胀’)来表述:

$$= \frac{B(\text{配合物})}{B(\text{自由离子})}$$

值与配位体有关,并沿下述电子云重排系列变化:

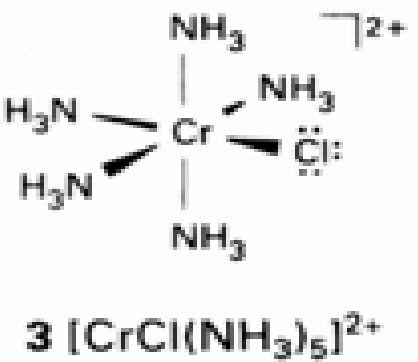


值小说明 d 电子离域到配位体的程度大,因而配合物具有更显著的共价特征.上述序列表明配位体 Br^- 能够比 F^- 更有效地减少中心离子中电子间的排斥作用,这与溴配合物比对应的氟配合物共价特征更明显的事实相一致.该序列变化趋势也可用另一种方式表述:配位体越软,电子云重排参数就越小.

同一种配位体对 t_{2g} 和 e_g 轨道上的电子具有不同的电子云重排性质.由于 e_g 的重叠通常大于 t_{2g} 的重叠,因而前一种情况下电子云扩展程度也较大. $e \rightarrow t$ 跃迁的电子云重排参数测量值是这两种轨道效应的平均值.

14.4 电荷-转移谱带

图 14.7 给出 $[CrCl(NH_3)_5]^{2+}$ 完整的紫外-可见光谱.该图相似于图 14.1,从可见区能够找出一对配位场谱带.一个 NH_3 被较弱的配体 Cl^- 取代后使能量最低的谱带移向比图 14.1 中 $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$ 相应谱带能量更低的位置,而对称性从 O_h 降至 C_{4v} 却未产生附加的裂分.该谱图的新特点是紫外区 42000 cm^{-1} (240 nm) 附近出现的强吸收带.该谱带与 $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$ 相应的谱带相比其能量更低,它产生于配位体 Cl^- 上没有直接参与成键的孤对电子(3).



该谱带属 LMCT 跃迁的一个实例, Cl^- 的一个孤对电子被提升至

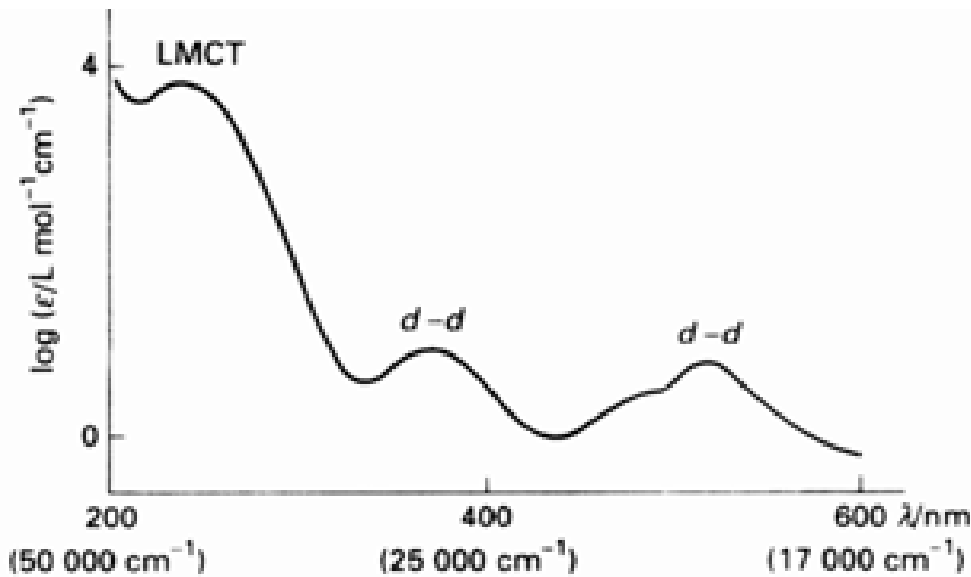


图 14.7 水溶液中 $[CrCl(NH_3)_5]^{2+}$ 的紫外-可见光谱, 对应于 ${}^2E \rightarrow {}^4A$ 跃迁的峰没有出现在这张放大图上.

以金属为主的轨道上.图 14.8 总结出各种电荷- 转移跃迁. $[\text{CoX}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ 配合物中 X 分别为 Cl、Br、I 时能量以 8000 cm^{-1} 逐个下降, 这表明类似的吸收带也具有 LMCT 特征. 溶剂化显色现象(即跃迁能随溶剂介电常数不同而变化的现象) 往往也可用来证明跃迁具有电荷转移的特征, 并与配位体上发生的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁相区分. 溶剂化显色现象表明, 跃迁过程伴随着分子偶极的明显变化.

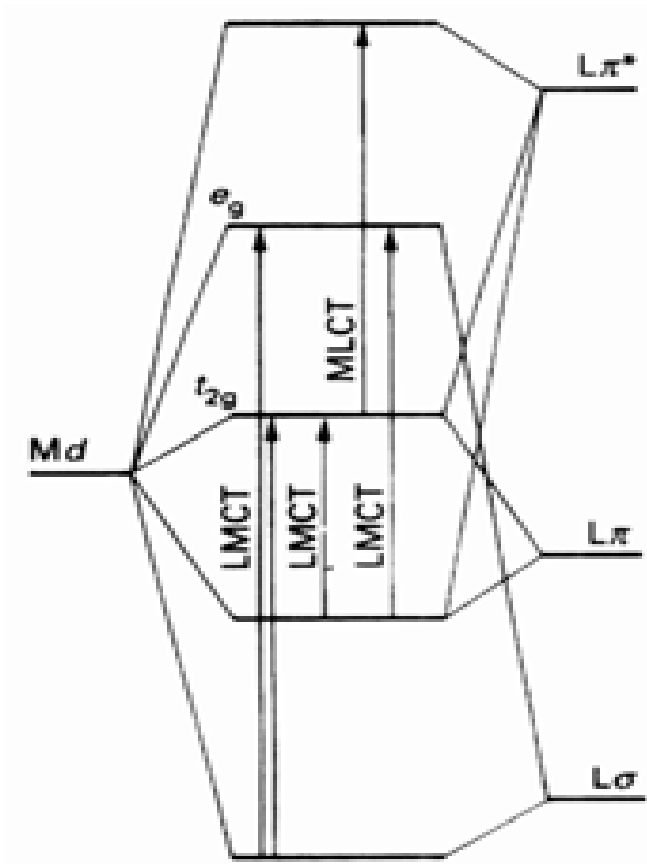


图 14.8 八面体配合物中的电荷- 转移跃迁

14.4.1 LMCT 跃迁

如图 14.7 所示, 电荷- 转移跃迁的强度一般大于配位场跃迁. 如果配位体有能量较高的孤对电子(如 S 和 Se 中)或者金属有能量较低的空轨道, 电荷- 转移谱带就可能出现在可见区, 从而使配合物产生强烈的颜色. 例如美术家用的‘ 镉黄 ’ 颜料(CdS) 的黄色就是由 $\text{Cd}^{2+}(5s) \rightarrow \text{S}^{2-}(3p)$ 跃迁产生的. 同样, HgS 的红色产生于 $\text{Hg}^{2+}(6s) \rightarrow \text{S}^{2-}(3p)$ 跃迁, 氧化铁 的红色和黄褐色则产生于 $\text{Fe}(3d_{eg}) \rightarrow \text{O}^{2-}(2p)$ 跃迁.

LMCT 谱带最为熟知的实例也许是由高氧化态金属的四氧阴离子(如 MnO_4^-) 提供的, 其中 O 的一个孤对电子提升至较低 的金属 e_g 空轨道. 金属高氧化态对应于 d 轨道的低电子密度(许多情况下是 d^0), 因而有可供使用的受主能级而且能量比较低. LMCT 能量的变化趋势是:

氧化数					
+ 7	MnO_4^-	<	TcO_4^-	<	ReO_4^-
+ 6	CrO_4^{2-}	<	MoO_4^{2-}	<	WO_4^{2-}
+ 5	VO_4^{3-}	<	NbO_4^{3-}	<	TaO_4^{3-}

跃迁能与金属在电化序中的位置有关, 能量最低的跃迁发生在最容易被还原的(金属)离子

A . B . P . Lever, Inorganice lectronic spectroscopy, Elsevier, Amsterdam (1984). 论文对溶剂化显色效应作了非常有用的讨论.

上.这种相关性与下述概念相符合:LM CT 跃迁是电子从配体向金属转移,其效果相当于金属离子被配体还原.聚氧阴离子与氧阴离子单体具有相同的变化趋势,起决定性作用的因素都是金属的氧化数.这种相似性暗示这类 LM CT 跃迁是被局限在分子片上发生的局部过程而不像通常发生在半导体离域轨道之间的那种跃迁.

14.4.2 光电负性

LM CT 谱带位置的变化可用分子轨道能级图,特别是用金属和配体的光电负性表述.配合物只有一个阴离子配体的最简单情况下可将注意力集中在配体充满的 t_{2g} 轨道和金属 t_{2g} 轨道(它们在配合物中注定要成为 e_g^* 轨道)的电负性 χ_L 和 χ_M 上.跃迁的波数此时可用这两种电负性之差表示:

$$\nu = C(\chi_L - \chi_M)$$

若取 $C= 30000\text{cm}^{-1}$,光电负性的数值就与 Pauling 电负性相同.如果 LM CT 跃迁的终态为 e_g 轨道,就必须将 Δ_o 加到由该方程算得的能量上.

表 14.4 列出一些光电负性数值.对金属而言其数值依赖于配合物对称性;对配位体而言则依赖于跃迁始态 t_{2g} 或 e_g 轨道.

表 14.4 光电负性 χ_L 和 χ_M

金属	O_h	T_d	配位体	χ_L	χ_M
Cr()	1.8- 1.9		F^-	3.9	4.4
Co() [*]	2.3		Cl^-	3.0	3.4
Ni()		2.0~ 2.1	Br^-	2.8	3.3
Co()		1.8~ 1.9	I^-	2.5	3.0
Rh() [*]	2.3		H_2O	3.5	
Mo()	2.1		NH_3	3.3	

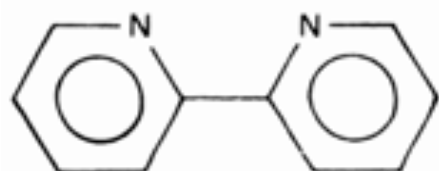
^{*} 低自旋配合物

14.4.3 MLCT 跃迁

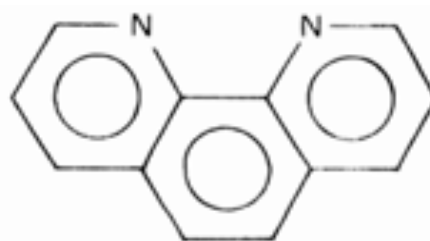
从金属至配体的电荷转移常见于具有低能级 e_g^* 空轨道的配位体特别是芳香性配体形成的配合物.金属具有低氧化态(此时金属 d 轨道能级相对比较高)的情况下就会发生这种跃迁. MLCT 跃迁中最常遇到的一类配位体为含两个 N 给予体原子的二亚胺如联吡啶(4)和菲洛啉(5).具有强 MLCT 带的二亚胺配合物可以是三- 二亚胺物种如三- 联吡啶钌()配合物(6), MLCT 带使该配合物显橙色.二亚胺配位体也容易引入含有其他配体(这些配体要有利于金属处于低氧化态)的配合物,例如 $[W(CO)_4(phen)]$ 和 $[Fe(CO)_3(bipy)]$.能发生这种跃迁的物种不限于二亚胺配位体,另一类重要的配体为二硫代烯 $S_2C_2R_2$ (7)配位体.共振 Raman 光谱(见补充材料 14.1)是研究 MLCT 跃迁(特别是研究二亚胺配合物)的一种强有力的技术.三- 联吡啶钌()是一种多用途光化学氧化还原试剂(节 15.14).其电荷转移产生的激发态具有微秒级寿命,因而成为一个热门研究课题.许多相关配合物的光化学行为也已被研究,其原因是它们的激发态

E . S. Dodsworth and A . B . P . Lever, Solvatochromism of dinuclear complexes, Inorg. Chem., 29, 499(1990).

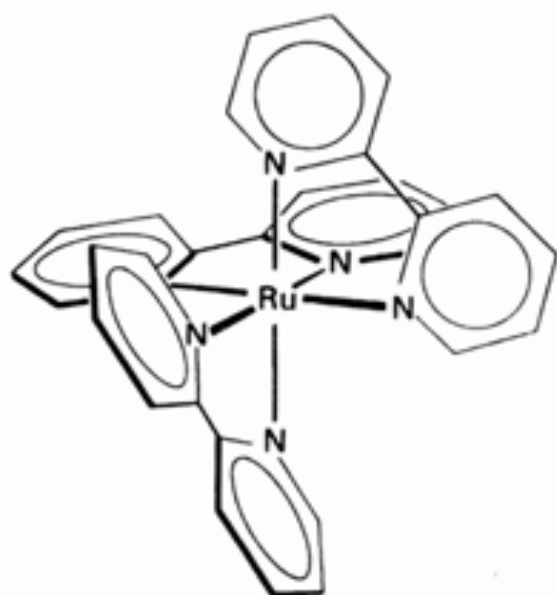
寿命比较长.



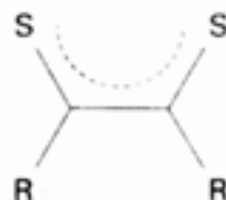
4 2,2'- 联吡啶 (bipy)



5 菲洛琳 (phen)



6 $[Ru(bipy)_3]^{2+}$



7 二硫代烯

补充材料 14.1 共振 Raman 光谱

共振 Raman 光谱技术是对电荷转移带进行归属和表征的一种有力手段。

传统 Raman 技术 (见补充材料 3.1) 涉及分子对光的非弹性散射, 散射光频率与入射光频率的差值相应于分子的振动激发能, 实验中观察到的频率移动可由振动光谱作解释。传统 Raman 光谱决定于振动过程中分子极化率的变化, 入射光的频率一般不是分子的吸收频率。共振 Raman 光谱则不同, 其入射光频率处于被测分子的电子吸收谱带范围内。正因为如此, 其振动的 Raman 效应由于受到电子激发的影响而增大。

如果电子跃迁产生的电子分布变化能使原子核位置发生移动 (如键长、键角变化), 则可从实验上观察到共振 Raman 带。这就是说, 特定入射频率下能够产生强共振 Raman 带的那种振动是强烈受到电子跃迁影响的分子发生的振动。这就不难理解共振 Raman 增强效应为什么可用于对跃迁进行识别和归属。

图 B 14.1 给出 $[W(CO)_4(phen)]$ 的共振 Raman 光谱, 入射光的激发作用靠近电子吸收带的峰值 (通过溶剂化显色现象已将其归属于 $\pi^*(phen) \leftarrow d(W)$ MLCT 跃迁)。请读者注意, phen 环的两个内伸缩振动 (标记为 $\nu_{10}(phen)$ 和 $\nu_{11}(phen)$) 能够产生强谱线, 这种现象为归属电子跃迁提供了明确的证据。

意想不到的的是图谱上的 CO 伸缩振动谱线 (标记为 ν_{CO}) 也因共振而增强。这种增强现象表明 phen 和与之共面的 CO (ν_{CO}) 的 π^* 能级都参与了电子跃迁。同系列类似配合物中 phen 环振动的共振增强现象随金属 d 轨道能级和 phen π^* 轨道能级彼此接近而减少, 这种减小表明跃迁过程中电荷转移的程度随起始轨道和终止轨道的混合特征增大而下降。共振 Raman 增强的程度与溶剂化显色现象 (发生电荷转移的最简单的标志) 之间存在良好的相关性。

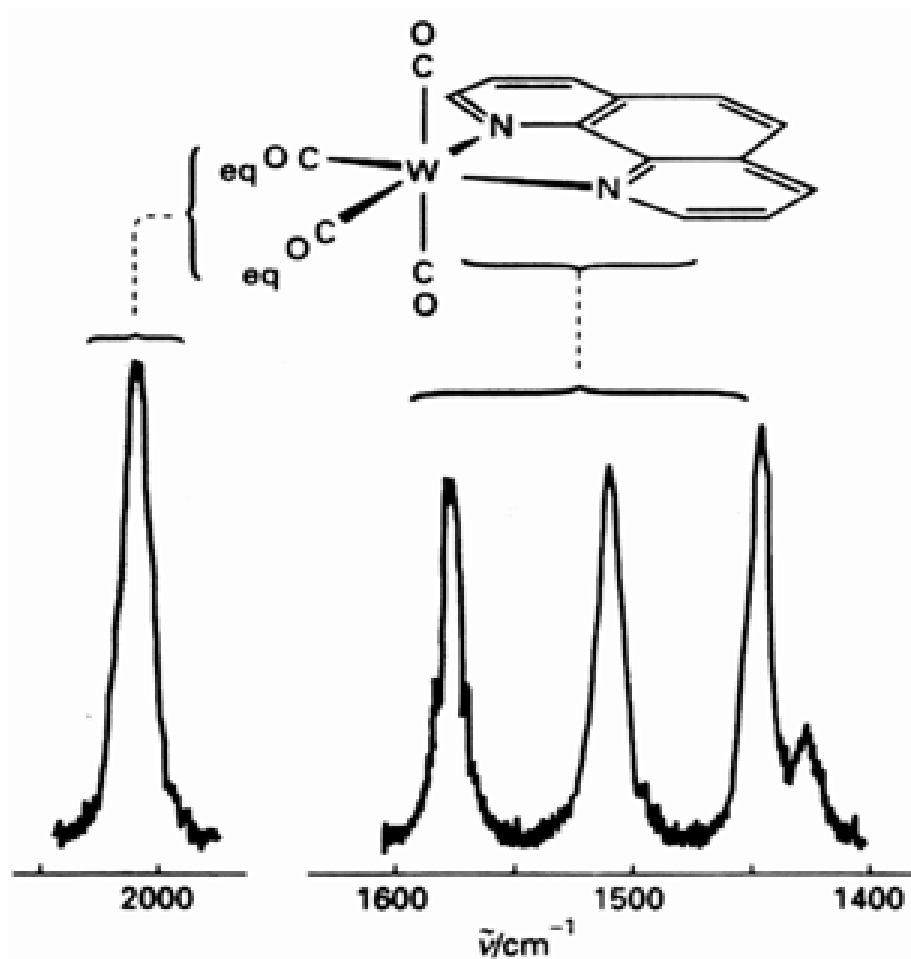


图 B14.1 $W(CO)_4(phen)$ 的共振 Raman 光谱. 样品被 488.0nm 的激光 (蓝) 照射, 该波长落入配合物能量最低的电子吸收谱带. 只有平伏位置 CO 配体的对称伸缩振动 (2000cm^{-1} 附近) 和 phen 在 $1600 \sim 1400\text{cm}^{-1}$ 之间的振动被共振 Raman 效应所增强. 这一事实表明电子跃迁被限制在 $(OC)_2W(phen)$ 平面内. 引自: R. W. Balk, Th. L. Snoeck, D. J. Stufkens, and A. Oskam, *Inorg. Chem.*, 19, 3015(1980).

14.5 选律与光谱强度

比较典型的电荷-转移谱带与典型的配位场谱带时产生的一个疑问是什么因素支配吸收带的强度? 八面体、近似八面体和平面四方形配合物中典型配位场跃迁的最大摩尔吸光系数 ϵ_{max} (度量吸收强度的物理量) 小于或接近 $100 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, 四面体配合物 (没有对称中心) 的 ϵ_{max} 可能超过 $250 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. 而对称性选律允许产生的电荷-转移谱带的 ϵ_{max} 随基态和激发态波函数重叠程度不同而介于 1000 至 $50000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 之间.

14.5.1 自旋选律

入射光的电磁场不能改变配合物中电子自旋的相对取向. 由于原先反平行的一对电子 () 不能改变为 (), 单重态 ($S=0$) 不会经过跃迁成为三重态 ($S=1$). 这种限制可以归纳

摩尔吸光系数是 Beer-Lambert 定律

$$\log_{10} = -\epsilon c l$$

中的一个常数. 式中透射率 是光通过物质的量浓度为 c 、厚度为 l 的溶液时透过的光强 I_t 与入射光强 I_i 的比值. 摩尔吸光系数叫‘消光系数’.

为:自旋允许跃迁的选律是 $S = 0$.

自旋与轨道角动量的偶合可放宽自旋选律,但这种 $S = 0$ 的自旋禁阻跃迁的强度通常远小于自旋允许跃迁.由于自旋-轨道偶合强度与核产生的电场有关,因而重原子中的偶合大于轻原子,而且自旋禁阻谱带的强度随原子序数增加而增大.自旋选律被自旋-轨道偶合所破坏的现象叫做重原子效应.第一过渡系列的自旋-轨道偶合比较弱,自旋禁阻谱带的 ϵ_{max} 小于 $1 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$;然而自旋禁阻谱带却是 d 区重元素配合物光谱的重要特征.

14.5.2 Laporte 选律

Laporte 选律表述了伴随跃迁而发生的宇称变化:

具有中心对称的分子或离子中只有伴随着宇称改变的跃迁才是允许的.

亦即, g 与 u 谱项之间的跃迁是允许的,而两个 g 谱项或两个 u 谱项之间的跃迁则是禁阻的:

$$g \rightarrow u \quad g \rightarrow g \quad u \rightarrow u$$

Laporte 选律基于电偶极跃迁(这种跃迁能产生瞬间电偶极矩)的概念.若始态和终态波函数分别记作 ψ_i 和 ψ_f ,跃迁强度则正比于跃迁偶极矩 μ_{if}

$$\mu_{if} = \int \psi_f^* \mu \psi_i d\tau$$

的平方,式中 μ 是电偶极矩算符 - er .跃迁偶极矩可看作是跃迁矩施加到电磁场的冲量的量度,即大冲量对应于强跃迁而零冲量则对应于禁阻跃迁. r 经反演会改变符号(从而是 u 对称),如果 ψ_i 与 ψ_f 宇称相同,则由于

$$g \times u \times g = u \quad \text{和} \quad u \times u \times u = u$$

使整个积分在反演操作下也改变符号.而从另一方面看,积分值又与坐标的选择无关.综合这两方面得出如下结论: ψ_i 与 ψ_f 宇称相同导致积分为零.若 ψ_i 与 ψ_f 宇称相反,由于

$$g \times u \times u = g$$

使坐标反演不改变积分的符号,积分就不需为零.

中心对称配合物中的配位场 d-d 跃迁属于 g-g 类型,因而是禁阻跃迁.禁阻特征导致八面体配合物中的这种跃迁弱于四面体配合物.四面体配合物由于没有对称中心,故 Laporte 选律不起作用.

紧接着提出的一个问题是为什么 d-d 跃迁尽管很弱却总是会发生? Laporte 选律可通过两种方式放宽:1. 晶体中配合物分子的环境畸变或多原子配位体结构固有的不对称性使配合物可能略微偏离完美的中心对称;2. 配合物可能发生不对称振动从而破坏其反演中心.两种情况都会导致 Laporte 禁阻 d-d 谱带的强度远远超过自旋禁阻跃迁.正如已经讲过的那样,电荷-转移跃迁通常又总是强于任何一种 d-d 跃迁.

表 14.5 给出了 3d 元素配合物有代表性的电子跃迁强度.

积分结果是面积,而面积与积分运算时采用的坐标无关.

表 14.5 3d 配合物的谱带强度

谱带类型	$\epsilon_{\max}/\text{L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$
自旋禁阻	< 1
Laporte 禁阻 d - d	20 ~ 100
Laporte 允许 d - d	c. 250
对称性允许 (例如 CT)	1000 ~ 50000

例题 14.5 用选律归属谱带

题目 根据强度对图 14.7 中的谱带进行归属.

答案 该图与图 14.1 六氨配合物的光谱相似,相应的波数附近出现 d - d 谱带,配位场强度适中 ($\Delta_o/B > 20$). 假定配合物为近似八面体,考察 Tanabe-Sugano 图就会发现基态是 $^4A_{2g}$, 第一激发态是 2E_g , 其次两个激发态则是 $^2T_{1g}$ 和 $^2T_{2g}$. 由基态向这三个态的跃迁均属自旋禁阻跃迁,因而 ϵ_{\max} 不会超过 $1 \text{ L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$. 由此不难预言低能量谱带都是非常弱的带(若将这些跃迁解释成较强的带则能量显得太高). 谱图上显示出一个这样的弱带可能是向最低激发态 2E_g 的跃迁产生的. 随后两个能量较高的谱项是 $^4T_{2g}$ 和 $^4T_{1g}$, 向这些谱项的跃迁是自旋允许但 Laporte 禁阻的 d - d 跃迁, ϵ_{\max} 接近 $100 \text{ L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$. 近紫外区 ϵ_{\max} 接近 $10000 \text{ L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 的谱带相应于 LM CT 跃迁, Cl 的孤对电子跃升到以金属 d 轨道为主的分子轨道中.

自测题 14.5 $[\text{Cr}(\text{NCS})_6]^{3-}$ 在 16000 cm^{-1} 处有一条极弱的谱带; 17700 cm^{-1} 和 23800 cm^{-1} 处分别有一条 $\epsilon_{\max} = 160 \text{ L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 和 $130 \text{ L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 的谱带; 还有一条很强的谱带位于 32400 cm^{-1} 处. 试用 d^3 Tanabe-Sugano 图和选律归属这些跃迁. (提示: NCS^- 有低能 π^* 轨道).

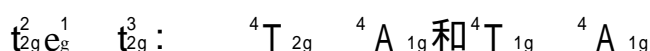
14.6 发光现象

对发光配合物和受激后能够发光的配合物而言,光辐射(光子的发射)的衰减速率必定与能量的热衰减(与环境交换热量)相竞争. 室温下 d 区金属配合物往往很少发生快速辐射衰减,因而强发光体系比较少见. 不过这种体系的确存在,其发光过程可分为两大类. 习惯上将迅速衰减的发光称荧光,而将激发光源撤去后仍能持续一段时间的发光称磷光. 这种以寿命为判据进行的分类不可靠,两种发光现象的现代定义以发光机理为根据:与基态具有相同多重度的激发态发生辐射衰减回到基态时发射荧光. 这种跃迁属自旋允许跃迁因而一般都很快(约 10^{-9} s). 磷光则是自旋禁阻过程,正如下面将要解释的那样,这种过程往往比较慢.

由于光吸收通常都经过自旋允许跃迁增加了一个态的粒子布居,所以磷光机理还涉及非辐射的系间窜跃,即由初始激发态转变为多重度不同的另一种激发态. 第二种态的作用相当于一种能量库,因为它向基态的辐射衰变属自旋禁阻过程. 然而正如自旋-轨道耦合允许发生系间窜跃那样,这里也会突破自旋选律的限制而发生辐射衰变但衰变过程往往比较慢. d 金属配合物的磷光态可以存活数微秒或更长时间.

14.6.1 磷光配合物

红宝石提供了磷光现象的一个重要实例. 氧化铝中的 Al^{3+} 被低浓度 Cr^{3+} 取代形成红宝石,每个 Cr^{3+} 离子周围以八面体方式排布着 6 个 O^{2-} 离子. 初始激发是自旋允许过程:



这些吸收发生在光谱的绿色和紫色区,因而使宝石显红色(图 14.9).

向 t_{2g}^3 组态的 2E_g 谱项发生的系间窜跃只需几皮秒或者更短的时间,然后由此二重态衰变返回四重基态发出 627nm 的红色磷光.这种红色磷光与由白光减去绿色和紫色光后呈现的红色加在一起产生了宝石的光泽.如果采用一种光学装置使受 627nm 光子激励而产生的辐射在两面镜子之间来回反射,受激辐射就会越来越强.Theodore Maiman 在 1960 年最先将谐振腔中的受激辐射过程成功地用于激光器.

大体为八面体的许多种 Cr() 配合物溶液中可以观察到类似的 ${}^2E \rightarrow {}^4A$ 磷光,这种发射总在红光区而且接近于红宝石发射的波长. 2E 谱项属 t_{2g}^3 组态(与基态相同),配位场强度并不重要.如果配体为刚性配位体(如 $[Cr(bipy)_3]^{3+}$ 中的配体),则 2E 谱项在溶液中的寿命可达数微秒.磷光态另一个有趣的例子是在 $[Ru(bipy)_3]^{2+}$ 中发现的.这种 d^6 配合物中自旋允许的 MLCT 跃迁产生的激发单重态通过系间窜跃到达组态相同($t_{2g}^5 e_g^1$)但能量较低的重三重态,然后发射出亮桔红色的光,寿命约为 1 μs (图 14.10).

其他分子(猝灭剂)对发射寿命的影响可用于控制电子从激发态转移的速率.

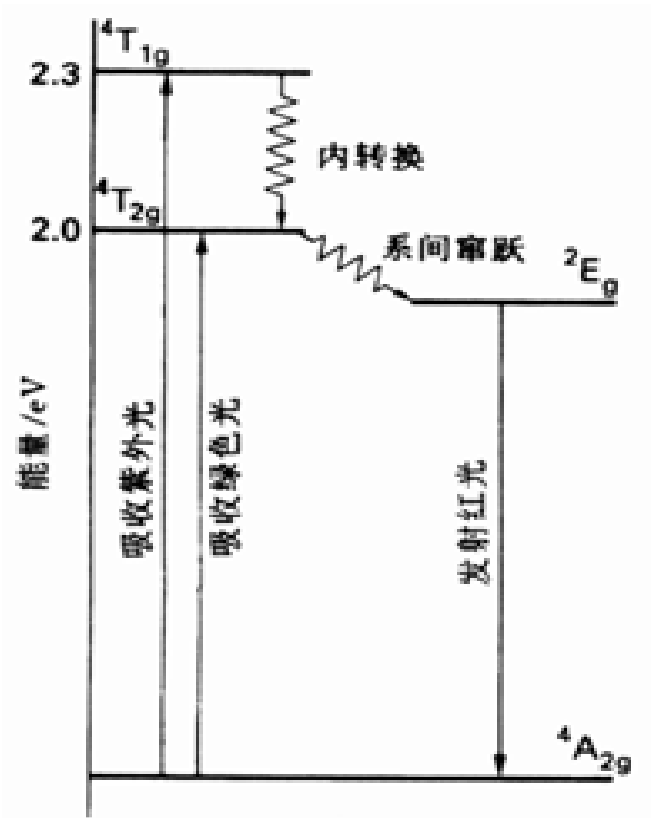


图 14.9 红宝石中导致 Cr³⁺ 离子产生吸收和发光作用的跃迁

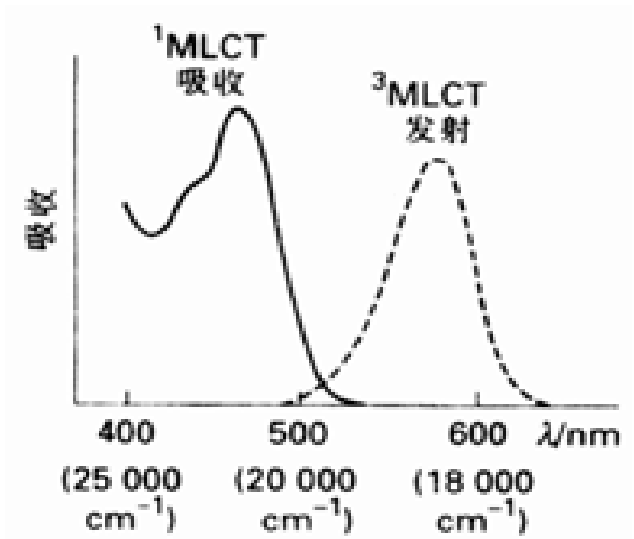


图 14.10 $[Ru(bipy)_3]^{2+}$ 的吸收光谱和磷光谱

14.6.2 荧光态

由于配位场分裂能小于电子排斥能,Cr()的弱场配位体 d^3 配合物的 ${}^4T_{1g}$ 谱项的能量可能低于相应的磷光 2E 谱项.这类配合物可能发荧光.由于跃迁使反键 e_g 轨道的电子增加,激发态键长发生了改变并导致发射带的位置比吸收带明显红移.这种红移叫 Stokes 移动.

14.7 f 区配合物的光谱

部分充满的 f 电子层也能参与光谱可见区的跃迁.由于 f 轨道达 7 条之多,对其跃迁的描述比描述类似的 d 轨道跃迁更复杂;但从另一角度看,问题也许会变得简单化.即 f 轨道处于原

子的较内层,与配体轨道的重叠比较弱.因而其光谱在一级近似下可按自由离子来讨论.

f 区元素水合离子的颜色具有下列规律:从 $\text{La}^{3+} (f^0)$ 到 $\text{Gd}^{3+} (f^7)$ 的序列与从 $\text{Lu}^{3+} (f^{14})$ 到 $\text{Gd}^{3+} (f^7)$ 的逆序列相互重复:

f 电子数	0	1	2	3	4	5	6	7
	无色	无色	绿色	红色	粉红	黄色	粉红	无色
f 电子数	14	13	12	11	10	9	8	7

这意味着最大吸收与未成对 f 电子数呈简单关系.遗憾的是,这种表面上的简单关系尚不能由详尽的理论分析所解释.

图 14.11 示出 f^2 组态的 $\text{Pr}^{3+} (\text{aq})$ 离子在近红外至近紫外区的光谱.4 条谱带均用自由离子谱项符号作标记,这样作在中心金属离子与配体之间作用很弱的场合是合适的.尽管元素的原子序数很大,但由于 f 电子只能轻微地穿透内壳层,Russell-Saunders 耦合仍不失为一种有效的近似.原子核强电场对它们影响不大,自旋-轨道耦合为弱耦合.

谱带狭窄是这类光谱的另一个显著特征,表明电子跃迁时并不明显地激发分子振动.狭窄的谱带意味着电子受激发时分子势能面几乎没有变化,这与 f 电子与配体只存在弱相互作用相一致.既然受激电子与环境的相互作用弱,激发态的非辐射寿命就会比较长,因此不难预期有发光现象.能强烈发光的 f 区元素配合物用作电视机屏的磷光体.

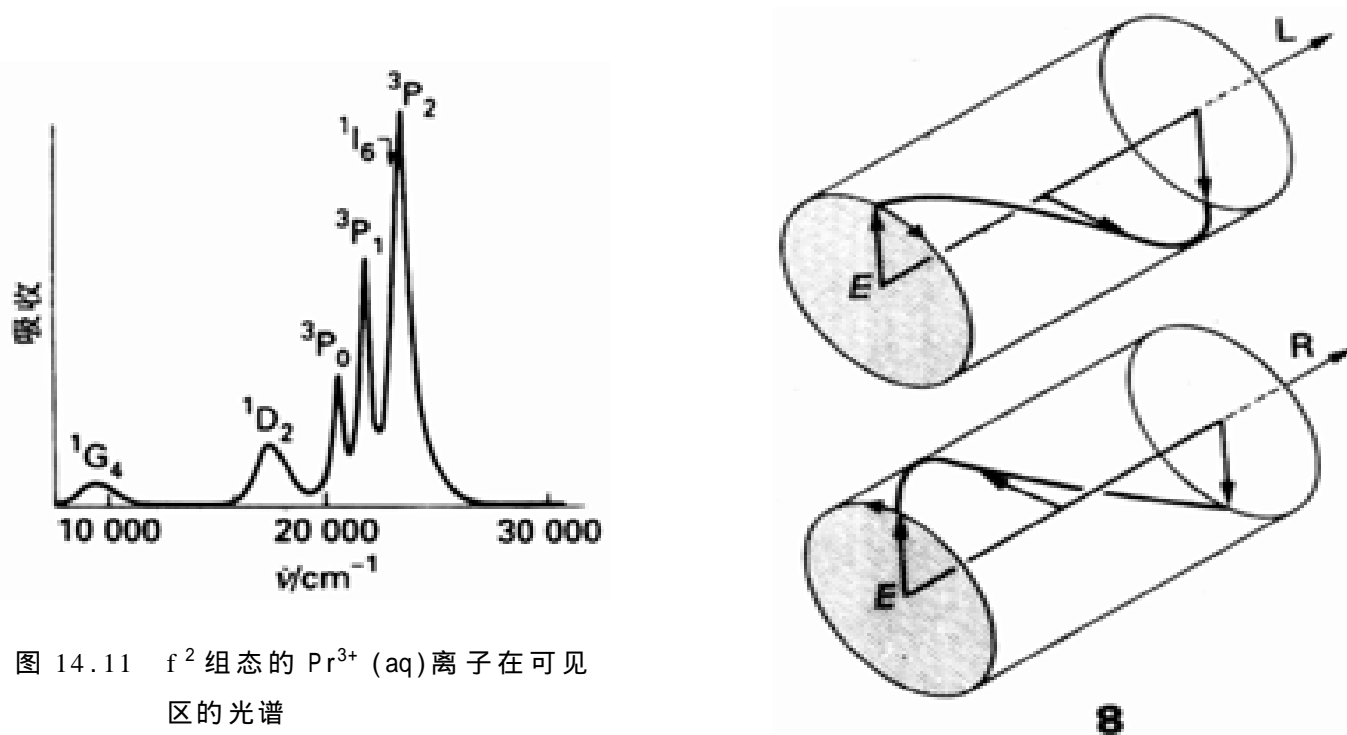


图 14.11 f^2 组态的 $\text{Pr}^{3+} (\text{aq})$ 离子在可见区的光谱

14.8 圆二色性

光子是自旋为 1 的粒子(即具有一个单位的自旋角动量),而且在圆偏振状态下具有确定的螺旋性.左旋圆偏振光由一种螺旋性的光子组成,而右旋圆偏振光则由螺旋性相反的光子组成(8).

手性分子(没有非真旋轴的一类分子,见节 3.5)具有圆二色性.即任何确定波长下分子对左旋和右旋圆偏振光都有不同的吸收系数.圆二色谱(即 CD 谱)是右旋与左旋偏振光摩尔吸收系

数差值对波长画出的曲线.从图 14.12 可见,对映异构体的 CD 谱互为镜像.

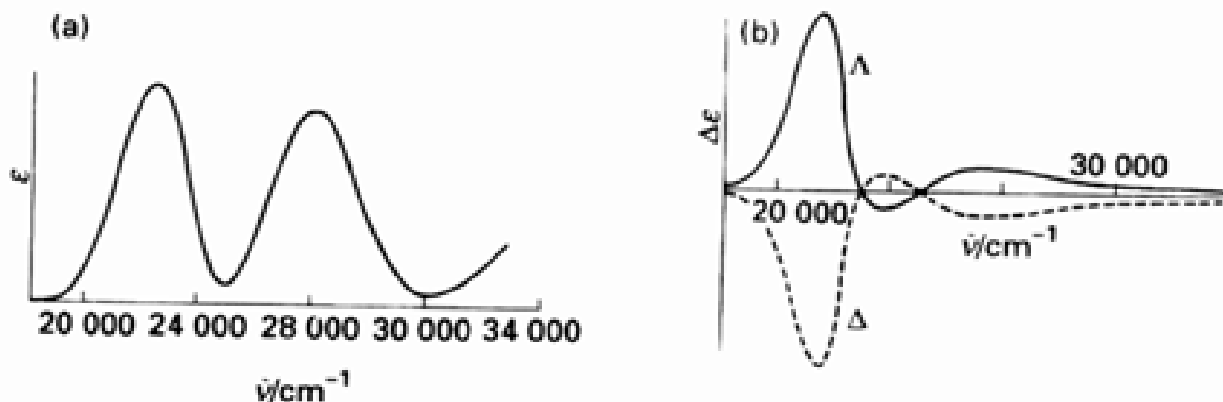


图 14.12 (a) $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ 的吸收光谱, (b) 两种旋光异构体的 CD 谱

将 $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ 两种对映异构体的 CD 谱(图 14.12b)与其常规吸收光谱(图 14.12a) 进行比较可以看出这种谱的用途.吸收光谱上显示出两个配位场谱带,看上去好像就是一般的八面体配合物而未给出低对称性(D_3)配合物的任何信息.CD 谱则不同,在 24000cm^{-1} 附近出现了一条新谱带.

CD 谱的重要性还在于识别手性配合物的绝对构型.电子组态相似且绝对构型相同的两种配合物给出符号相同的 CD 谱,因此通过与某些简单手性配合物的 CD 谱进行比较的方法可以对其他手性配合物作研究.例如 $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ 的绝对构型已为 X 射线衍射研究所确定,以此为标准通过对比就可确定其他配合物的绝对构型.

CD 谱对同分异构现象的研究起着非常重要的作用.例如丙氨酸 $\text{CH}_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ 与 $\text{Co}(\quad)$ 形成面式或经式配合物,其中每一种又有 和 两种旋光异构体.鉴别配位体的排列方式时首先区分面式和经式,然后进一步区分它们的 和 旋光异构体.两种几何异构体由于 $\text{Co}(\quad)$ 周围的对称性不同而具有不同的吸收光谱(图 14.13a).经式异构体中的主轴是通过 N 原子和 O 原子的 C_2 轴,而面式异构体中的主轴是 C_3 (C_3 通过 N 和 O 各自围成的面).经式异构体对称性较低可能导致谱带变宽,因此将图 14.13(a)中的左图指认为经式异构体似乎不无道理.

两种几何异构体相应的 CD 谱示于图 14.13(b).峰符号相反的两对曲线清楚地表明哪一对异构体是同种几何异构体的对映体.进一步与 $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ 的 CD 谱相比较就能标出绝对构型的符号 和 ,因为 $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ 的绝对构型已为 X 射线衍射所确定.

例题 14.6 利用 CD 谱指认构型

题目 $(-)\text{546}[\text{Co}(\text{edta})]^-$ (使用这种标记是因为配合物能使 Hg 的 546nm 线偏振光偏振面旋转)的 CD 谱示于图 14.14.试与 $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ 的 CD 谱比较确定其绝对构型.

答案 该配合物与 Co 原子键合有多个 O 原子的丙氨酸配合物相似.因而与具有两个 d-d 跃迁的 $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ 光谱进行比较似乎仍是合理的.随着能量的增加先后出现低能正峰和弱负峰.能量较高的吸收带与 CD 弱吸收对应,该 CD 正峰面积大于负峰.这些特征与 $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ 的 绝对构型相符.

自测题 14.6 图 14.14 上可以找到 $[\text{Co}(\text{edta})]^-$ 的对称性低于 $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ 的证据吗?

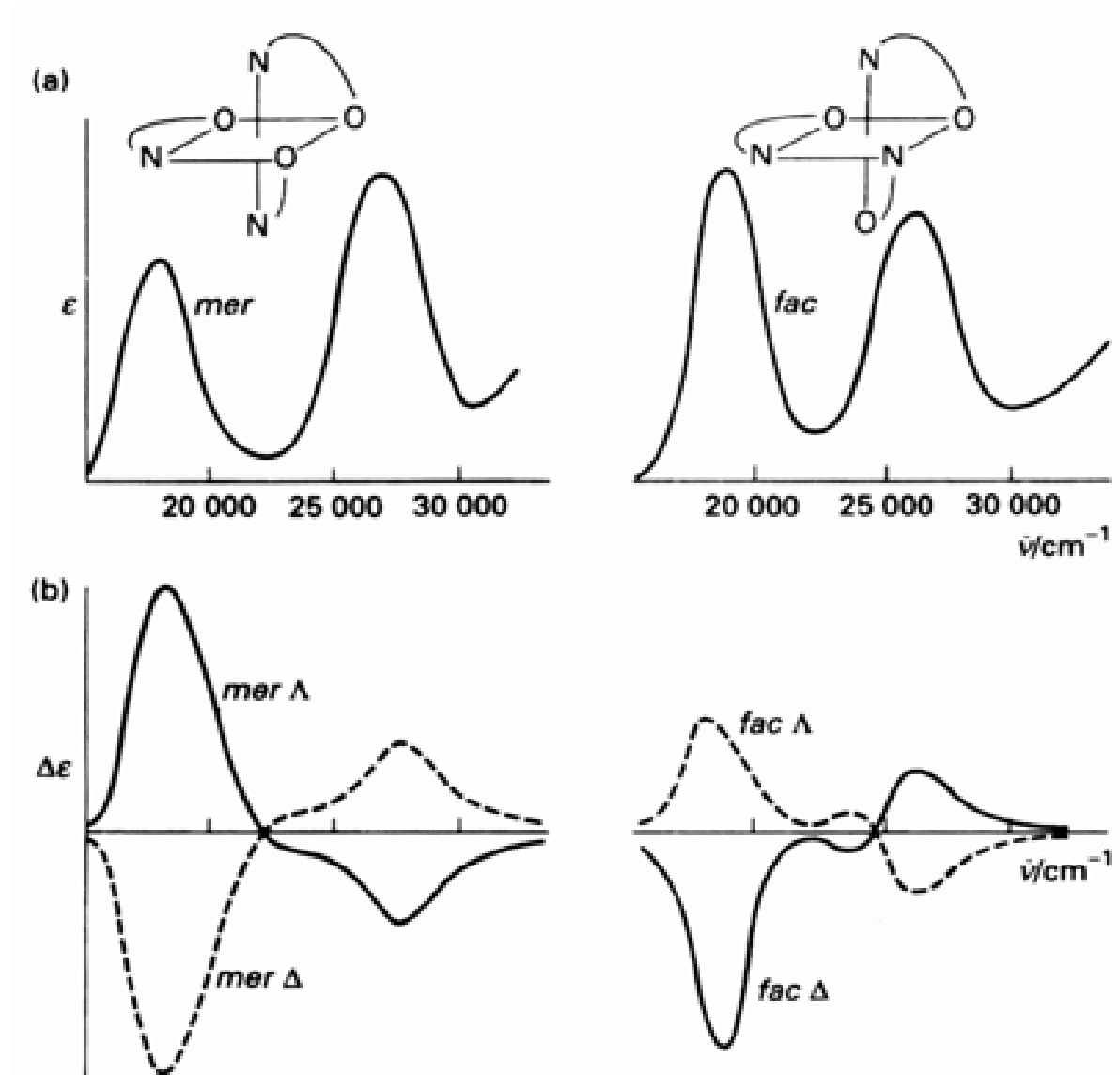


图 14.13 (a) $[\text{Co}(\text{ala})_3]$ 的吸收光谱 (ala 代表丙氨酸); (b) 旋光异构体的 CD 谱, 绝对构型的归属是与 $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ 的 CD 谱相比较而确认的.

14.9 电子顺磁共振

与核磁共振相对应的电子顺磁共振 (EPR) 是研究具有未成对电子配合物的有力手段. 不但可用来绘制分子中未成对电子的分布, 某种程度上还可确定电子离域到配体的程度. EPR 也能提供配合物能级的某些信息.

14.9.1 g 值

EPR 基于这样一个事实, 即电子自旋相对于外磁场 B 可采取两种取向. $m_s = +1/2$ 和 $m_s = -1/2$ 两种状态之间的能级差是:

$$E = g \mu_B B$$

式中 μ_B 为 Bohr 磁子, g 是配合物所特有的一个常数. 自由电子的 g 因子具有‘自由自旋’值 $g_e = 2.0023$. 如果将样品置于频率为 $h\nu$ 的电磁辐射之下, 磁场满足

$$h\nu = g \mu_B B$$

这一条件就会发生称之为共振的强吸收. B 的典型值约为 0.3 T (T 代表磁通量单位 Tesla), 相应

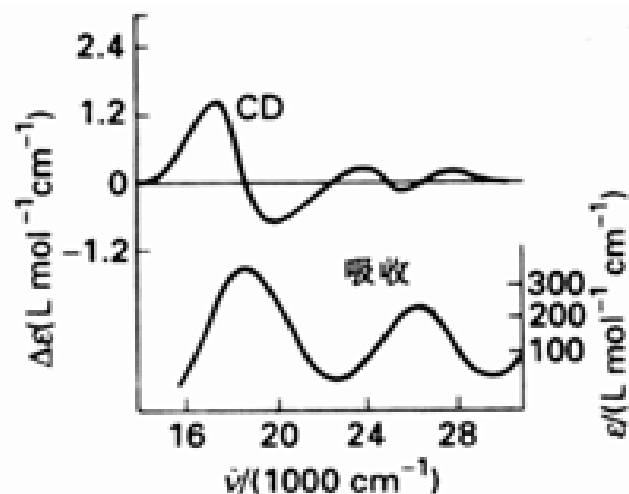


图 14.4 (—) $546[\text{Co}(\text{edta})]^-$ 的吸收光谱与 CD 谱

的共振频率约为 9GHz,即微波区的 3cm 波带。

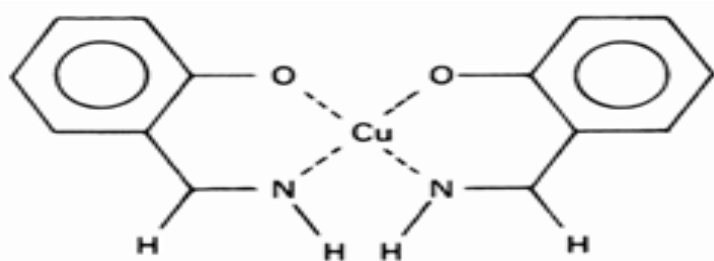
配合物的 g 因子不同于 g_e ,其差值决定于外磁场诱导下产生局部磁场的的能力.我们可将 $(g/g_e)B$ 看作是考虑到局部诱导磁场后对外磁场的校正. $g > g_e$ 时局部磁场大于外磁场; $g < g_e$ 时局部磁场小于外磁场.局部诱导磁场的符号和数值取决于该配合物的能级间隔.能级越密集,外磁场越容易诱导电子的轨道环流从而产生局部诱导磁场。

在给定的微波频率下记录共振吸收所需要的外磁场可以算出 g 值来.如果配合物是单晶,则可沿不同方向分别测量 g 值并由此推断配合物的对称性.四方畸变的 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 配合物具有 D_{4h} 对称性,平行和垂直于 C_4 轴方向的 g 值分别为 2.08 和 2.40.由于八面体配合物的 g 因子各向同性(各个方向 g 值相同),两个方向上 g 值不同这一事实证实了畸变的存在. g 的这两种值也能给出该配合物能级的信息。

14.9.2 超精细结构

磁性核(具有非零自旋的核)能产生使配合物中的电子可感受到的附加磁场.核自旋量子数为 I 的磁性核有 $2I + 1$ 种取向,对局部磁场产生 $2I + 1$ 种不同的贡献,导致 $2I + 1$ 种不同数值的外磁场可以满足共振条件.因此 EPR 谱常常分裂成称之为超精细结构的多重谱线。

电子自旋与 3 个等价质子($I = 1/2$)偶合使 SiH_3 自由基出现强度比为 1 3 3 1 的 4 条线.4.7% 的 ^{29}Si 核($I = 1/2$)自由基进一步发生分裂使四条谱线均分裂为二重线。



9 二(水杨醛-亚胺)铜(II)

9 二(水杨醛-亚胺)铜()

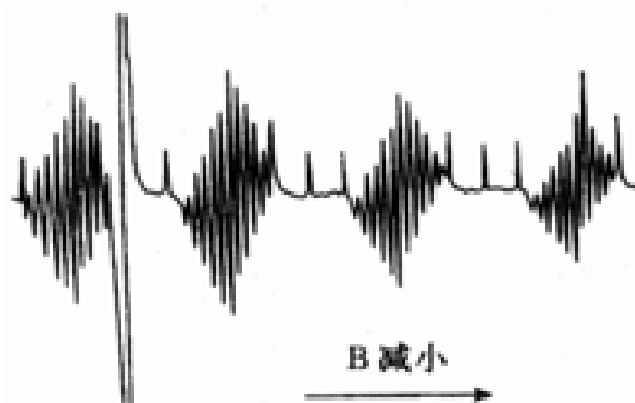


图 14.15 二(水杨醛-亚胺)Cu() 的 EPR 谱.用同晶形 $\text{Ni}(\text{ })$ 螯合物稀释至 1 : 200, Cu 为同位素纯的 $\text{Cu}-63$.在外场中的强吸收带(图谱左部)是用于对光谱进行校准的自由基标记物(DPPH).引自: A. H. Maki and B. R. McGarvey, J. Chem. Phys., 29, 35(1958).

用 ^{63}Cu 研究二(水杨醛-亚胺)铜() (9) 可以说明电子向配位体离域的现象.该化合物的 EPR 谱上出现了 4 个主信号,而每个主信号都分裂为 11 条线(图 14.15).NH 的 H 原子被氘原子($I = 1$)取代后光谱不发生变化,而邻近的 CH 中的 H 被 CH_3 (^{12}C 的自旋 $I = 0$)取代后每组峰都减至 5 条线.原先的 44(4×11)条超精细谱线可作如下解释:先与 ^{63}Cu ($I = 3/2$)偶合产生 4 条

参见 A. H. Maki and B. R. McGarvey, Electron spin resonance in transition metal chelates. . Copper() bis-salicylaldehyde-imine. J. Chem. Phys., 29, 35(1958).

强度相同的谱线(译注:对应于前面提到的4个主信号);然后再与两个等价的 ^{14}N 核($I=1$,共产生5条线)和两个等价质子(共产生3条线)相耦合.后面这两种耦合本应产生15(5×3)条谱线,实验只观察到11条(见上)是由于谱线部分发生重叠.上述CH中的H被 CH_3 取代后与两个等价质子的耦合不再存在,就剩下与 ^{14}N 核耦合的5条谱线了.这种结果表明,电子离域作用对C-H中的H较重要,而对N-H中的H则不重要.

14.9.3 超精细分裂常数

产生超精细结构的 $(2I+1)$ 个共振条件可以写成

$$h\nu = g\mu_B(B + A m_I)$$

式中A是超精细分裂常数,它与核本身的性质(核磁矩)和未成对电子在核附近出现的几率有关.通过测量A值能够推断有关核附近未成对电子的密度,从而描述该电子占据的分子轨道.

配合物中心原子磁性核或配体磁性核的A值都可作为电子自中心金属至配体离域程度的极好指标.例如Cu()配合物中Cu核的超精细分裂随配体的变化如下:

配体	F^-	H_2O	O^{2-}	S^{2-}
A/mT	9.8	9.8	8.5	6.9

这些数值表明:随着配体轨道与金属轨道能量的接近和相互作用的增大,未成对电子占据的轨道更具有配体轨道的特征而与金属核的作用则更弱.

简单簇化化合物的成键作用和光谱

本节讨论以后章节中特别是第16章讨论d区金属有机化合物时还会遇到的某些配合物的分子轨道.这里先讨论比第6章中那些配合物对称性较低的配合物.我们将会看到,用来构成复杂分子轨道的一种极其有用的方法是从亚单元的价轨道出发的.这种方法对金属有机分子尤其有用,因为金属有机分子常常是由 ML_n 亚单元(L是-碱、-酸配位体)与有机分子键合形成的.

14.10 ML_5 分子片

为了说明这种方法,让我们先从八面体分子轨道图出发推导 ML_5 分子片的分子轨道.一旦确定了这种 C_{4v} 单元的轨道,就能对 C_{4v} 和 D_{4h} 配合物的光谱作出某种分析,也能用这种分子片轨道构成双核金属-金属键配合物 M_2L_{10} 的分子轨道图.

14.10.1 ML_5 分子轨道

图14.16示出八面体配合物 ML_6 的HOMO与LUMO.我们不妨设想 ML_5 是去掉z轴上的一个配位体得到的.这样作对八面体的 t_{2g} 能级几乎没有什么影响,因为它们不能在z轴方向形成 π 键. $d_{x^2-y^2}$ 轨道(变为 b_1)也基本不受影响.主要的变化发生在 d_{z^2} 轨道上:随着配体的离去(10), d_{z^2} 轨道能量急剧下降从而失去反键特征最终成为 a_1 对称性轨道.

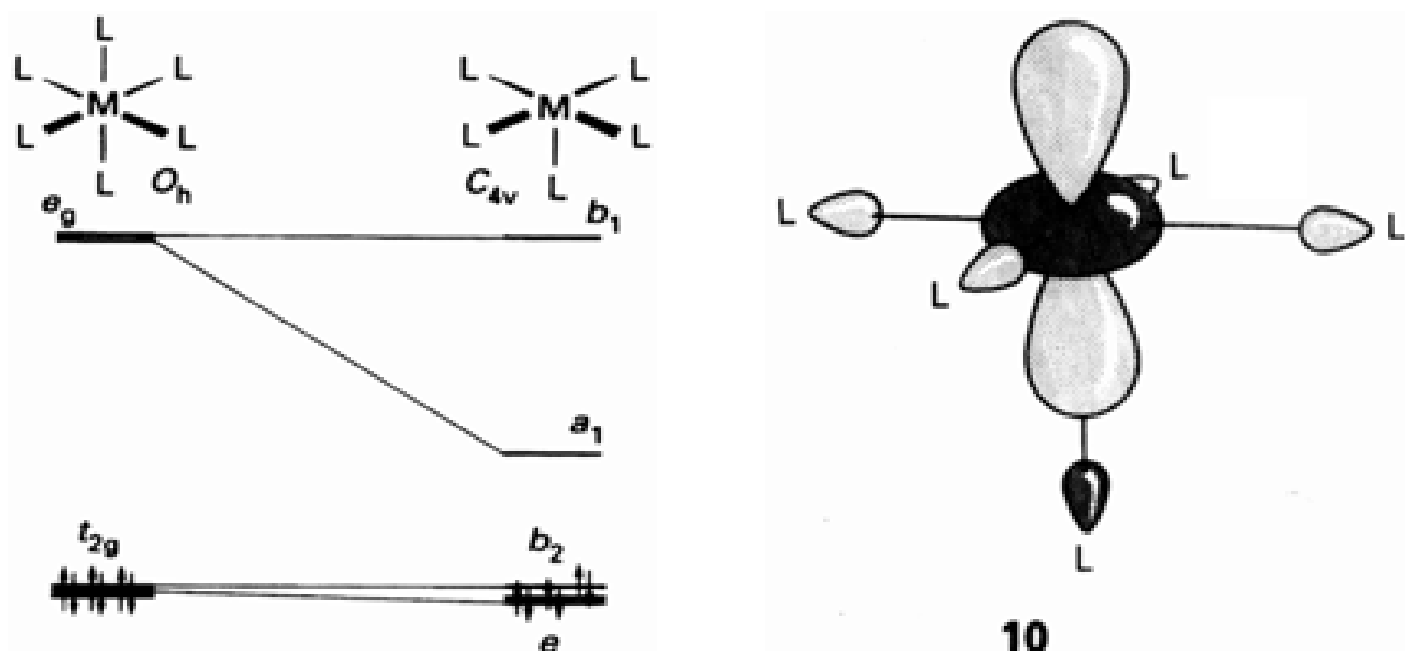


图 14.16 ML_6 八面体配合物转变为 ML_5 分子片的轨道相关图(只绘出前线轨道)

由于 d_{z^2} 变为 a_1 , 从而能与 C_{4v} 对称场中同样属于 a_1 的 s 和 p_z 相混合. 因此可以预期生成的杂化轨道在配位体空缺位置振幅很大, 使其成为作为 π -受主接受新施主配体的理想轨道.

t_{2g} 轨道在 C_{4v} 对称场中分裂为两组: 一组是 d_{xz} 和 d_{yz} 组成的二重简并 e 轨道, 另一组是 d_{xy} 所属的 b_2 轨道. 这种分裂小于 d_{z^2} 和 $d_{x^2-y^2}$ 之间的分裂, 因为要去掉的那个配体对 t_{2g} 的三个轨道没有直接影响. 然而如果 d_{xz} 和 d_{yz} 与要去掉的配体之间涉及 π 成键作用, 就可能存在附加影响. 若该配体是碱(如 Cl^-), 它的离去会减少反键效应, 新产生的二重简并 e 轨道将低于 b_2 轨道(如图 14.16 所示); 若该配体是酸(如 CO), 它的离去将导致 e 轨道能量增加而高于 b_2 .

14.10.2 四方锥配合物

利用分子片 ML_5 的轨道图解释五配位配合物光谱之前还需要了解另一个细节. 四方锥配合物的中心 M 原子可以处于四个配体构成的底面上方. 图 14.17 的例子表明底面配体向下弯曲远离金属和 θ 角从 90° 增加到 120° 时 $HOMO$ 与 $LUMO$ 能量的变化. θ 角增大减小了配体与 d_{z^2} 和 $d_{x^2-y^2}$ 的重叠, 从而减少了净反键特征. 与此同时, 配体与 d_{xz} 、 d_{yz} 轨道的重叠增加它们的反键特征更明显.

利用图 14.17 可将四方锥配合物的结构与它们的电子数相关联. 我们预期低自旋 d^6 配合物应是相对扁平的棱锥体, 因为 θ 角从 90° 开始增大时 d_{xz} 和 d_{yz} (充满轨道) 能量会升高. 与此相对照, 低自旋 d^8 棱锥体的 θ 应比 90° 大得多, 因为这种结构会使 d_{z^2} (此时为充满轨道) 趋于稳定. d^8 配合物 $[Ni(CN)_5]^{3-}$ 的 $\theta = 101^\circ$; 而 d^6 氧化血红蛋白体系的 $\theta = 90^\circ$. 这些事实是对上述论证的有力支持.

14.11 金属间的成键作用与混合价态配合物

M_2L_{10} 型多核配合物(例如 $Mn_2(CO)_{10}$) 的分子轨道可由两个 ML_5 分子片轨道构筑. 合理的一级近似是假设唯一重要的相互作用发生在每个配合物的前线轨道之间. 所以这里只需讨论前线轨道.

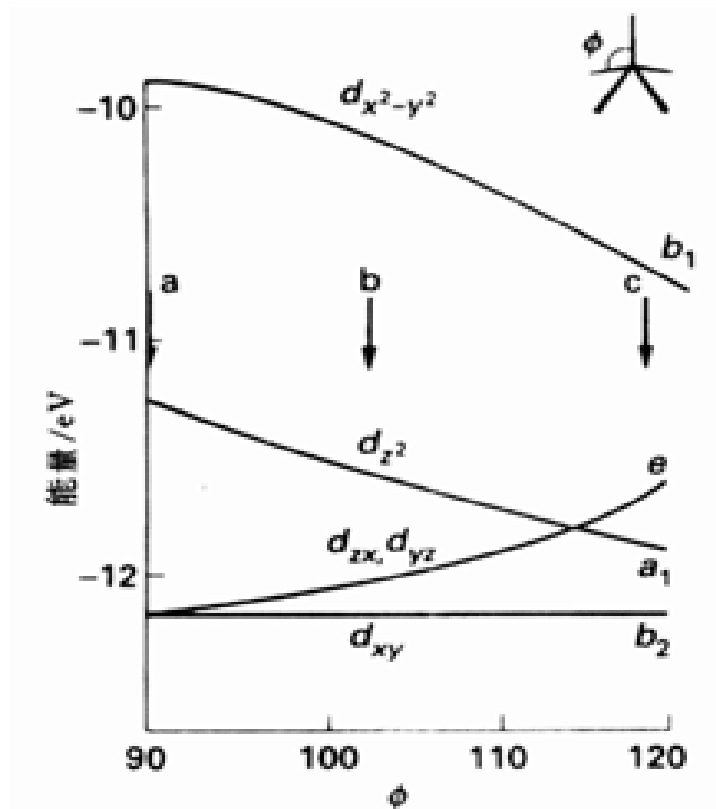


图 14.17 ML_5 分子片中底面配体向下弯曲、角从 90 增加到 120 过程中金属 d 轨道的相关图. 箭头所指位置代表: (a) 低自旋 d^6 氧化血红蛋白, (b) 低自旋 $d^8 [Ni(CN)_5]^{3-}$, (c) 带有一个轴向 CO 配体的 $d^{10}Cu(I)$ 四齿大环配合物.

14.11.1 金属间的成键作用

图 14.18 表明两个 ML_5 的前线轨道相互作用产生 σ 和 π 轨道形成 $M-M$ 键. 存在两种明显不同的情况: 第一种情况如图 14.18(a) 所示, ML_5 中金属为低氧化态 (因而富电子), 配体是酸, σ 和 π 能级远低于 d , 这种配合物可被反馈作用所稳定. 第二种情况示于图 14.18(b), 配体是碱, σ 能级比 d 和 π 高得不多. $Re_2(CO)_{10}$ (11) 和假想的阴离子 $[Re_2Cl_{10}]^{2-}$ (12) 中 $M-M$ 键的分子轨道图见图 14.18, 图中同时标明了 $Re(0)$ 和 $Re(I)$ 中电子的布局情况.

$[Re_2(CO)_{10}]$ (11) 中形成纯粹的 σ 单键; 而氯配合物 (12) 中则形成 $\sigma + \pi + \pi$ 的四重键, 其中 σ 键为 HOMO.

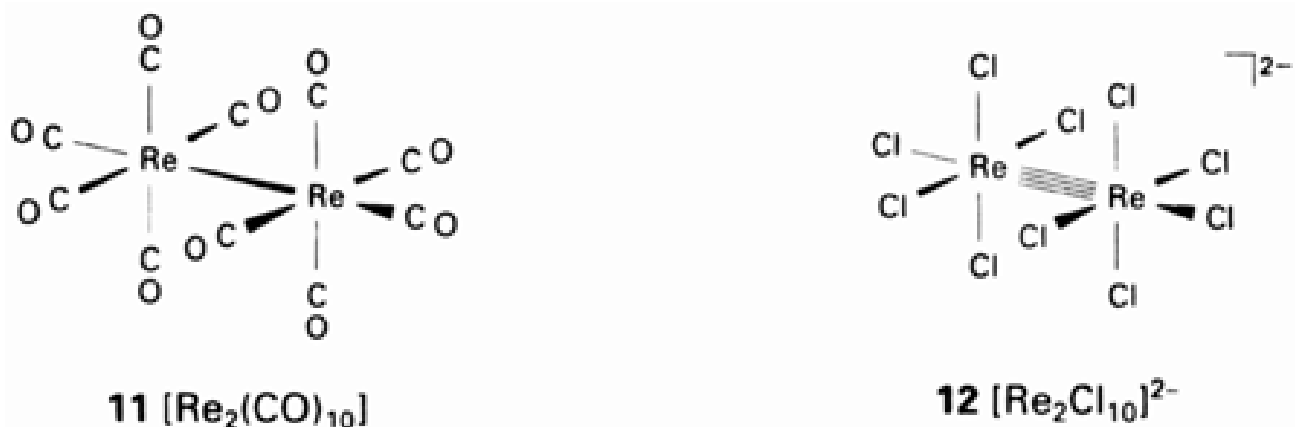


图 14.19 给出 $[Bu_4N]_2[Re_2Cl_8]$ (Bu 代表丁基) 的吸收光谱. $15000cm^{-1}$ (650nm 附近) 出现一

这个假想的分子与众所周知的四重键配合物 $[Re_2Cl_8]^{2-}$ 有关 (参见第 6 章结构图 26).

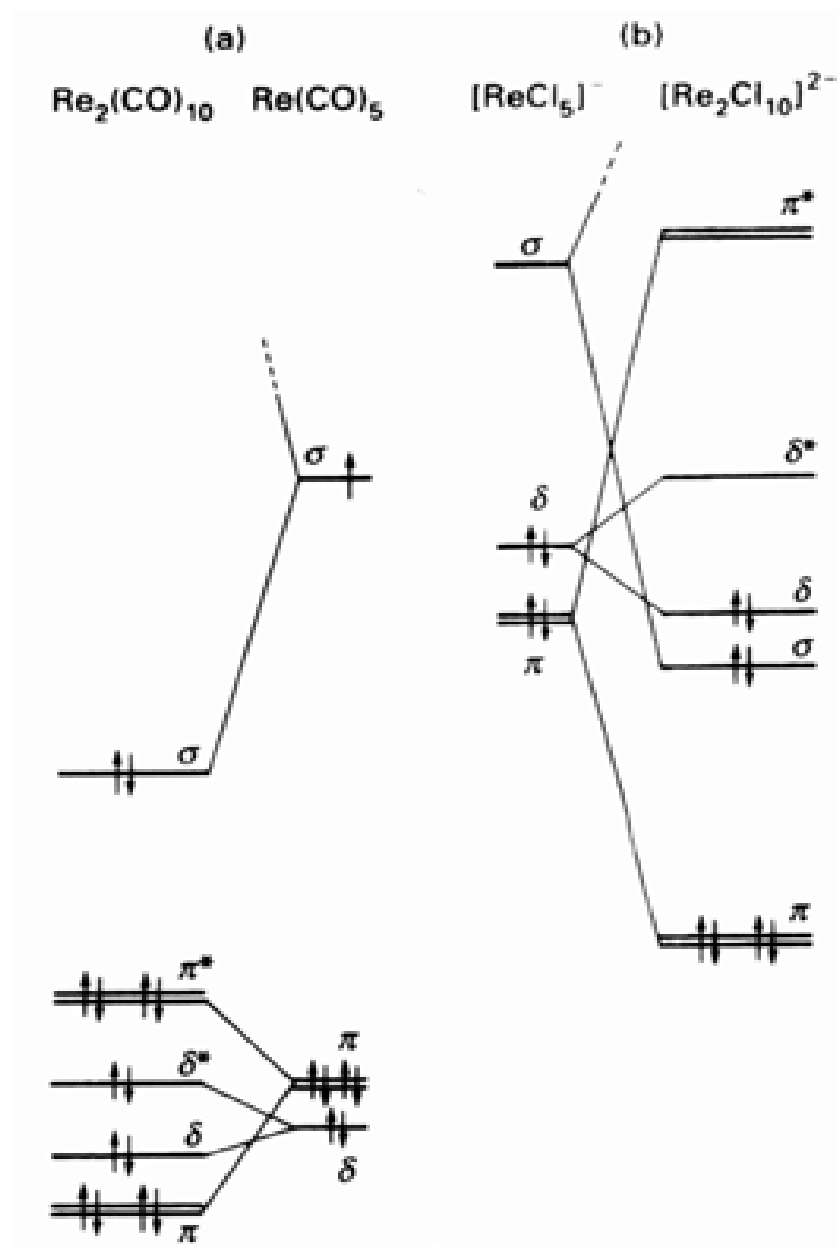


图 14.18 Re_2L_{10} 与两个 ReL_5 亚单元的关系。(a) 配体有接受体特征 ($\text{L} = \text{CO}$), (b) 配体有给予体特征 ($\text{L} = \text{Cl}^-$)。

个引人注目的强带.将它视为 Laporte 禁阻的 $d-d$ 跃迁显然太强,因此归属于金属-金属键的跃迁。激发态寿命较长并能引发一些非常有趣的光化学过程(节 15.16)。

14.11.2 混合价态配合物

光谱性质很有趣的另一类双核配合物是所谓的混合价态配合物,这种配合物中相同的金属原子具有不同的氧化态.早期的一个重要实例是“Creutz-Taube 离子” $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}-\text{pyz}-\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]^{5+}$ (13, pyz 是桥式吡嗪配体).这里出现了一个难题:两个 Ru 分别形成定域的 $\text{Ru}(\quad)$ 和 $\text{Ru}(\quad)$? 还是电子充分离域使两个 Ru 成为等同的 + 2.5 氧化态? 这个问题可以表述如下:将 $\text{Ru}(\quad)-\text{Ru}(\quad)$ 的波函数写为 , 而将 $\text{Ru}(\quad)-\text{Ru}(\quad)$ 的波函数写为 , 组成离域基态的整体波函数为

$$= c_1 + c_2$$

$c_1 = 0$ 或 $c_2 = 0$ 时相当于完全定域化,而 $c_1^2 = c_2^2$ (当然不包括 $c_1 = c_2 = 0$ ——译注) 相当于完全离域化。

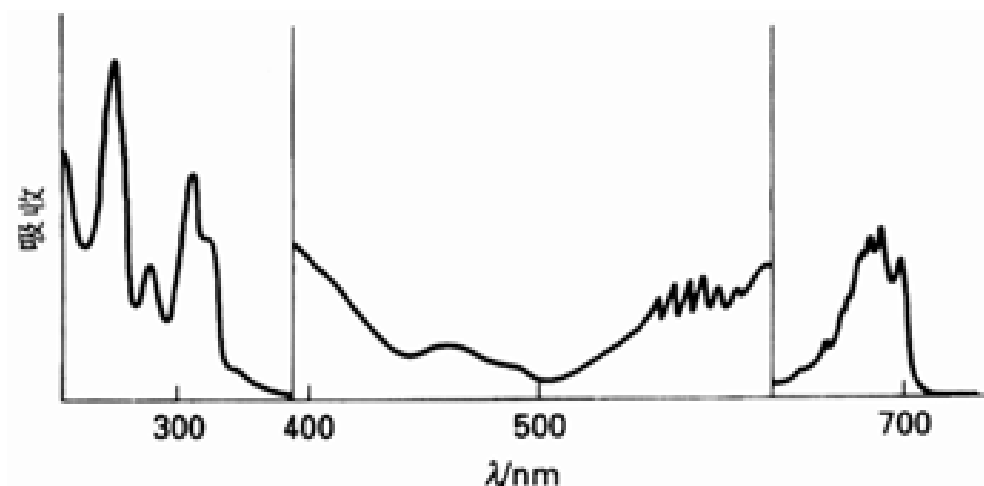
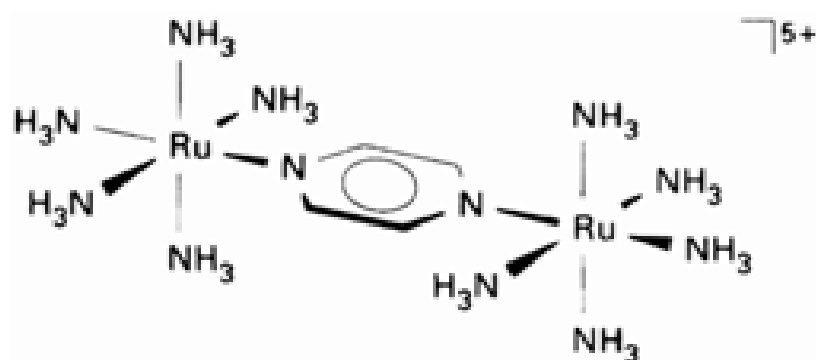


图 14.19 $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{Re}_2\text{Cl}_8]$ 在 5K (两侧谱图) 和 15K (中间部分) 的吸收光谱. 请注意 15000cm^{-1} (670nm) 附近红色区的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 强带.



13 $[\text{Ru}_2(\text{NH}_3)_{10}(\text{pyz})]^{5+}$

M. B. Robin 和 Peter Day 关于混合价态化合物的分类法能够反映相互作用强度的差别：

第 I 类: 电子完全定域化

第 II 类: 中间状态

第 III 类: 电子完全离域化

其中第 I 类又分为 A 和 B, 前者适用于金属原子对或原子簇, 后者适用于无限离域固体. 分类方法归纳于表 14.6.

第 I 类包括许多从氧化数观点看来十分离奇的金属氧化物和硫化物固体. 例如 Pb_3O_4 中 Pb 的表观氧化态可视为两种常见氧化态 $\text{Pb}(\text{II})$ 和 $\text{Pb}(\text{IV})$ 的混合. 根据表 14.6 的提要, 这一类化合物中的金属离子处于对称性或强度不相同的配位场, 定域氧化态 (对应于 $c^2m c^2$, 反之亦然) 具有明确的结构证据. 近于室温下的光谱和磁学性质显示出单个离子配位环境的特征.

第 II 类是由于形成共价性或金属性的金属-金属键而导致电荷离域化 ($c^2 c^2$). 例如青铜色金属性导体 Ag_2F 中含有以金属-金属键合的、带有正电荷的 Ag 原子层, 这种导体属于 B 类. 与此相比, $\text{Ta}_6\text{Cl}_{15}$ 中含有化学式为 $[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}]^{3+}$ 的簇阳离子, 其中的 6 个 Ta 原子为等价 Ta 原子. 这种分立的原子簇属于 A 类. 该固体是一种电绝缘体而且外观也不像金属.

M. B. Robin and P. Day, Mixed valence chemistry: A survey and classification. Adv. Inorg. Chem. Radiochem., 10, 248(1967).

表 14.6 IT 带的 Robin- Day 分类表

第 类	第 类	第 类
M 与 M 大不相同,配位场也不同,等等	M 与 M 的环境相似但并不等同	M 与 M 不可区分
轨道‘被陷’(完全定域化——译注)	轨道可区分,但并不完全定域化	轨道离域化
IT 位于高能量处	IT 在可见区或近红外区	谱带在可见区或近红外区
可以区分出组分离子的电子光谱	可以看出组分离子的电子光谱,但光谱有变形	各组分离子的电子光谱已经区分不开
绝缘体	半导体	A 通常是绝缘体,而 B 通常是金属导体
配合物的磁性质	孤立的配合物的磁性,但低温下例外	A 表现出孤立的配合物的磁性,而 B 则表现出铁磁性或顺磁性

第 类包括那些可以观察到价层间跃迁(IT)的化合物,这种跃迁中电子从一个原子的价层激发到另一个原子的价层.像 Creutz- Taube 离子那样,如果两个中心原子间存在合适的桥配体,价层间跃迁就很强;如果金属离子不能共用一个桥配体,IT 带可能弱到难以观察出来的程度.这类化合物的一个经典例子是颜料普鲁士蓝,其立方晶格中的 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 周围分别由配体 CN^- 的 C 原子和 N 原子按八面体方式配位.桥氰离子为强烈的 IT 跃迁提供了一条通道,从而显示蓝颜色.室温下第 类化合物的磁学性质对该类化合物与定域化配合物的差别未能提供多少线索,但低温下的磁相互作用变得很明显.

例题 14.7 确定化合物的 Robin- Day 类别

题目 磁铁矿(Fe_3O_4)中一半 Fe^{3+} 处于氧的四面体空隙,而另一半则处于八面体空隙;剩余的八面体空隙被 Fe^{2+} 占据.室温下化合物为金属性导体.按照 Robin- Day 分类法应将它划归哪一类?

答案 $Fe()$ 和 $Fe()$ 都能出现在八面体空穴以及化合物的金属性导电表明为离域体系,划归 B 类.

自测题 14.7 Mn_3O_4 中的 Mn()和 Mn()分别处于八面体空穴和四面体空穴,它们可能归入哪一类? 哪些额外的信息有助于你在可能归入的类别中作选择?

要 点

1. 原子能级
- 原子轨道组态不能完全给定原子的状态和能级,还必须考虑电子间的相互排斥作用.利用角动量量子数可将具有相同能量的微状态分组.
2. Racah 参数
- 电子间的排斥效应可用一组叫做 Racah 参数的数值表示,Racah 参数是由原子光谱得到的.
3. 配位场跃迁
- 配合物的HOMO和LUMO之间的跃迁往往可被归属为金属原子d轨道之间的配位场跃

迁.配位场稳定能和 R acah 参数用于识别这种跃迁.低对称性配合物中的跃迁不只涉及 H O M O 和 L U M O .

4. 电荷转移跃迁

低能量电子跃迁也可能产生于金属原子与配位体之间的电荷转移(C T 带).

5. 选律

选律决定光谱强度.选律的基础是配合物的自旋守恒以及群论中研究的对称性因素.

6. 光谱方法

研究 d 区配合物的光谱方法包括电子吸收光谱、发光光谱、圆二色谱、R a m a n 散射光谱和 E P R .

7. 金属-金属成键

金属-金属成键体系的电子结构概念上可用只含一个金属原子的分子片的前线轨道构成.

8. 混合价态配合物

金属原子多于一种氧化态的多核体系中存在颇强的价态间电荷转移吸收带.

参 考 书 目

1. A . B . P . Lever , Inorganic electronic spectroscopy . E lsevier , A m sterdam (1984) . 这是一本最新的综合性论述,其中收集了许多数据和资料.
2. T . A . A lbright, J. K . Burdett, and M . H . W hangbo , Orbital interactions in chemistry, W iley, New Y ork (1985).这是一本论述用分子片组合法构成分子轨道的原始资料.
3. B . N . F igg is, in Comprehensive coordination chemistry (ed. G . W ilkinson, R . D . G illard, and J. A . M c Cleverty), V ol. 1, p213. Pergam on, O xford(1987) .
4. T . J. M eyer, Excited state electron transfer. P rog . Inorg . Chem . , 30, 389 (1983).

课 外 作 业

14.1 写出下列给定角动量量子数(L,S)的 Russell- Saunders 谱项符号:

(a) (0, 5/2), (b) (3, 3/2), (c) (2, 1/2), (d) (1, 1)

14.2 从下列每一组谱项中选出基谱项:

(a) 3F , 3P , 1P , 1G

(b) 5D , 3H , 3P , 1I , 1G

(c) 6S , 4G , 4P , 2I

14.3 给出下列组态的 Russell- Saunders 谱项并确定基谱项: (a) $4s^1$, (b) $3p^2$.

14.4 给出 $3p^5$ 和 $4d^9$ 组态的一个原子或离子并识别各自的基谱项.

14.5 识别气相物种 B^+ 、 Na 、 Ti^{2+} 和 Ag^+ 的基谱项.

14.6 自由气相离子 V^{3+} 的基谱项为 3F . 1D 和 3P 谱项分别比它高 10642 和 12920cm^{-1} . 这些谱项的能量由 R acah 参数表示如下:

$$E(^3F) = A - 8B$$

$$E(^3P) = A + 7B$$

$$E(^1D) = A - 3B + 2C$$

试计算 V^{3+} 的 B 值和 C 值.

14.7 写出下列配合物的 d 轨道组态并用 Tanabe- Sugano 图(附录 5)确定基谱项:

- (a) 低自旋 $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, (b) $[\text{Ti}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$, (c) 高自旋 $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$
- 14.8 利用 Tanabe-Sugano 图(附录 5)估算下列配合物的 ν_0 和 B 值:
- (a) $[\text{Ni}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ (吸收带位于 8500, 15400 和 26000 cm^{-1})
- (b) $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ (吸收带位于 10750, 17500 和 28200 cm^{-1})
- 14.9 如果 $\text{Fe}(\quad)$ 配合物的顺磁磁化率很大, 根据 Tanabe-Sugano 图其基态符号是什么? 如何描述与能量最低自旋允许电子跃迁有关的那些状态?
- 14.10 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 的电子光谱在红色区有 1 条极弱吸收带而在可见到近紫外区有 2 个中强吸收带, 应该如何归属这些跃迁?
- 14.11 为什么 $[\text{FeF}_6]^{3-}$ 无色? 为什么 $[\text{CoF}_6]^{3-}$ 有色但在可见区只有一个吸收带?
- 14.12 $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ 和 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 的 Racah 参数 B 分别为 460 和 615 cm^{-1} . 试讨论金属与这两种配体的成键性质并解释电子云重排效应的差别.
- 14.13 $\text{Co}(\quad)$ 与氨和氯形成的近似‘八面体’配合物产生下列谱带, 你认为这些谱带起源于什么跃迁?
- (1) ν_{max} 为 60~80 $\text{L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 之间的两个谱带
- (2) $\nu_{\text{max}} = 2 \text{ L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 的一个弱带
- (3) $\nu_{\text{max}} = 2 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 的一条高能量强带
- 14.14 普通玻璃瓶透过瓶壁看去几乎无色, 而从一端看去(光线透过玻璃的光程加长) 则显绿色. 这种颜色与硅酸盐基质中的 Fe^{3+} 有关. 试描述有关的跃迁.
- 14.15 $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ 离子呈淡蓝绿色而铬酸根 CrO_4^{2-} 则为深黄色. 试表征这些吸收起源于什么跃迁并解释其相对强度.
- 14.16 试确定 C_{4v} 配合物(如 Cl 位于 z 轴的 $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$) 中 d_z^2 轨道的对称类型.
- (a) 由于金属与配体 Cl^- 孤对电子的相互作用, 原来八面体分子轨道图上的哪些轨道将会被取代?
- (b) Cl^- 配体不像 NH_3 那样的碱引起的分裂强, 这将引起哪个轨道的移动?
- (c) 定性绘出 C_{4v} 配合物的分子轨道图.
- 14.17 试讨论四面体配合物(图 6.15)的分子轨道能级图和有关的 d 轨道组态. 说明 MnO_4^- 离子的紫色不可能由配位场跃迁所产生.
- 14.18 已知 MnO_4^- 的两个跃迁的波数为 18500 和 32200 cm^{-1} , 试说明如何由这两个电荷转移跃迁的归属估算 τ (τ 不能直接观测).
- 14.19 普鲁士蓝属最早的合成颜料之一, 总组成为 $\text{K}[\text{Fe}_2(\text{CN})_6]$, 其中每个 $\text{Fe}(\quad)$ 周围都排布了 6 个碳配位的 CN^- 配位体, 而 CN^- 又通过 N 原子与 $\text{Fe}(\quad)$ 桥联. 试对 15000 和 25000 cm^{-1} 处的两个强吸收带进行归属.
- 14.20 化合物 $\text{PPh}_3\text{Sn-Re}(\text{CO})_3(\text{t-butDAB})$ (t-butDAB 为 $\text{R}-\text{N}-\text{CH}=\text{CH}-\text{N}-\text{R}$, R 为叔丁基) 的光谱上有一个金属至二亚胺配位体的 M LCT 带(反映了最低能量的跃迁). 用该谱带的光照射时生成自由基 $\cdot\text{Re}(\text{CO})_3(\text{t-butBAD})$. 与 ^{14}N 和 ^1H 偶合能导致 EPR 光谱广泛的超精细分裂. 自由基被归属为 DAB 自由基阴离子与 $\text{Re}(\quad)$ 的配合物. 试说明这样归属的根据. 参阅: D. J. Stufkens, Coord. Chem. Rev., 104, 39(1990).

思考题

- 14.1 考虑 D_{3h} 对称的三棱柱形六配位 ML_6 配合物. 假设配位体相对于 xy 平面的角度相同(就像四面体配合物那样), 试通过 D_{3h} 特征标表按对称类型将金属原子 d 轨道分组.
- 14.2 $[\text{CoCl}_2(\text{en})_2]^+$ 两个异构体的吸收光谱示于图 14.20. 已知反式异构体的对称性较高, 试指认哪一个是顺式异构体的光谱? 哪一个是反式异构体的光谱? 假定你的指认正确, 试通过与图 14.12 中 $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ CD

谱的比较来预言 $\text{cis-}[\text{CoCl}_2(\text{en})_2]^+$ 配合物 对映异构体的 CD 谱.

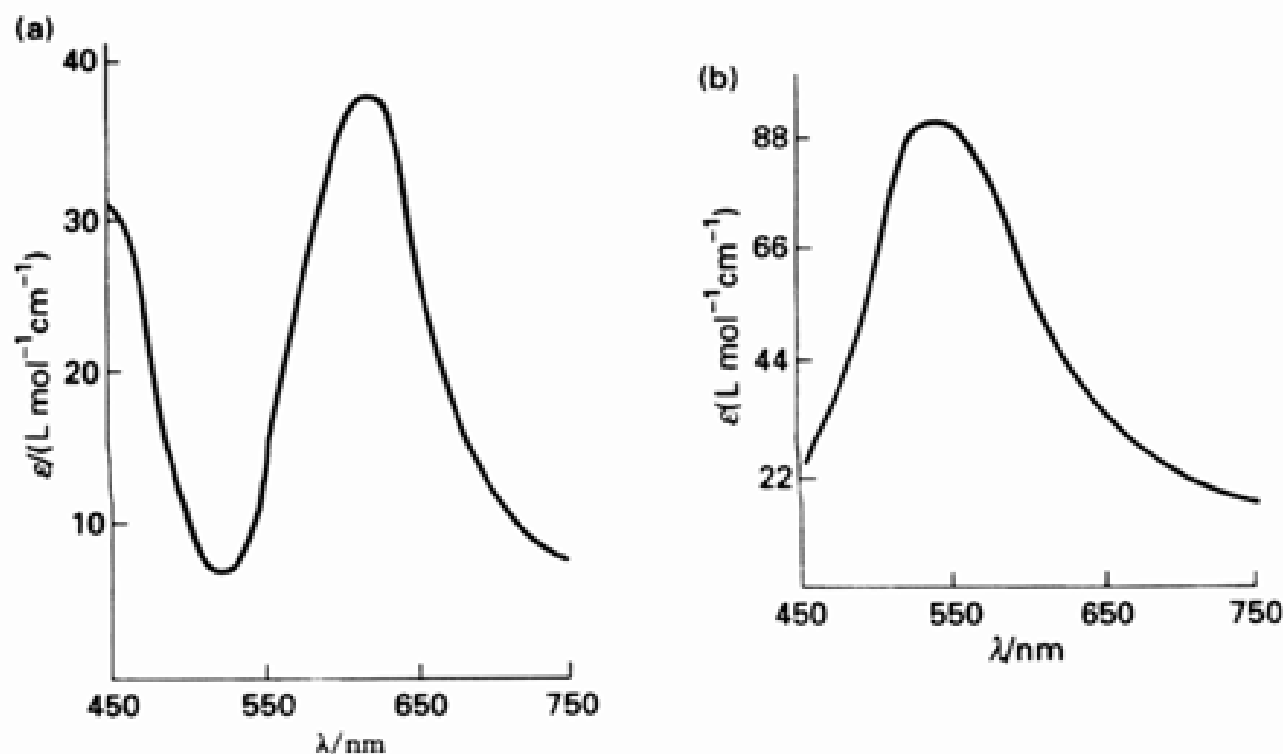


图 14.20 $[\text{CoCl}_2(\text{en})_2]^+$ 两种异构体的吸收光谱(a)和 CD 谱(b)

14.3 含 $\nu = 0$ 基团的 $\nu(\quad)$ 物种具有非常清晰的光谱, $\nu(\quad)$ 的 d 电子组态是什么? 这类配合物对称性最高的物种为 $\text{VO}L_5$ (C_{4v} 对称, O 原子位于 z 轴), $\text{VO}L_5$ 配合物中 5 条 d 轨道的对称物种是什么? 配合物中 24000cm^{-1} 附近的一个带表明 $\nu - \text{O}$ 振动, 暗示涉及 $\nu - \text{O}$ 成键的一个轨道, 这是哪种 d-d 跃迁造成的? 参阅: C. J. Ballhausen and H. B. Gray, *Inorg. Chem.*, 1, 111 (1962).

14.4 图 14.21 是平面正方形四苯基卟啉合铁 $[\text{Fe}(\text{TPP})]^-$ (同位素标记为 $^{57}\text{Fe}(\text{TPP})]^-$) 还原产生的 EPR 谱以及 $[\text{Fe}(\text{TPP})]^-$ 在过量吡啶存在下的 EPR 谱. 试解释这些谱图的成因. 参阅: G. S. Srivatsa, D. T. Sawyer, N. J. Boldt and D. F. Bocian, *Inorg. Chem.*, 24, 2123 (1985).

14.5 $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ 在波长为 264, 310 和 378nm 处有吸收带. 试利用 Tanabe-Sugano 图估算 Δ_o 和 B (这种估算无法直接进行). 由于配体具有空的 π^* 轨道, 所以首先要决定如何归属这些观测到的跃迁. 该配合物在 725nm 还有发光现象, 这种光是荧光还是磷光?

14.6 M (\quad) 不是镧系元素的常见氧化态, 但 Sm^{2+} 、 Eu^{2+} 、 Yb^{2+} 的化学多有描述. 试写出这几个物种的 f 电子组态并通过与表 14.3 的比较识别基谱项.

14.7 M LCT 带可通过下述事实予以识别, 即其能量对溶剂的极性很敏感(因为激发态的极性大于基态). 图 14.22 给出两个简单化了的分子轨道图: (a) 中的配位体 π 能级高于金属 d 轨道, (b) 中金属 d 轨道能级与配位体 π 能级相同. 这两个 M LCT 带中的哪一个对溶剂更敏感? 两种情况的例子分别是

$[\text{W}(\text{CO})_4(\text{phen})]$ 和 $[\text{W}(\text{CO})_4(\text{Pr-DAB})]$, 式中 DAB = 1, 4-二氮杂-1,3-丁二烯. 讨论跃迁的 CT 特征与金属反馈的关系. 参阅: P. C. Servas, H. K. van Dijk, T. L. Snoeck, D. J. Struikens, and A.

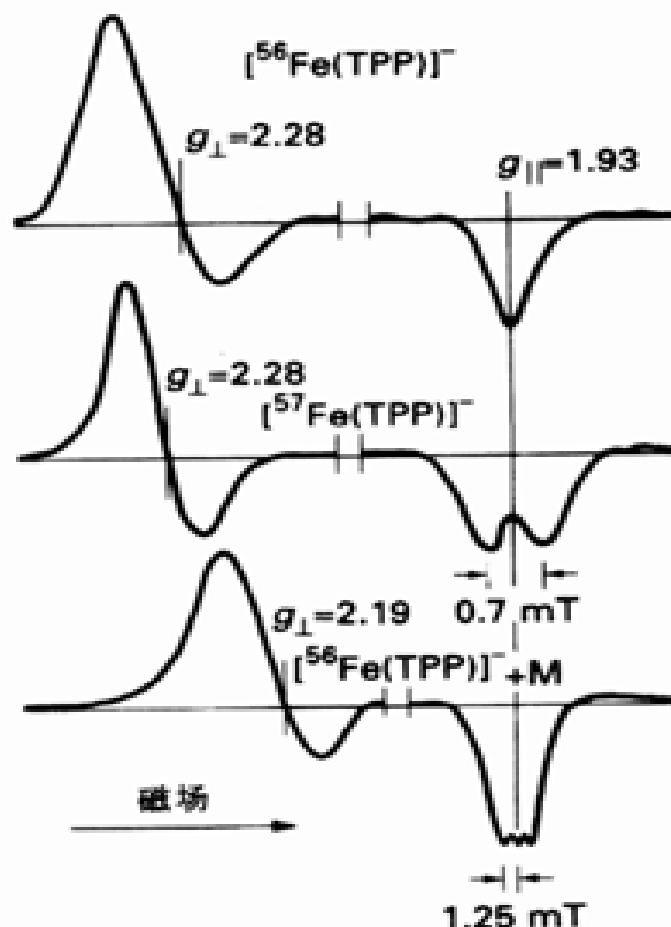


图 14.21 说明参见题目本身

Oskam, Inorg. Chem., 24, 4494 (1985).

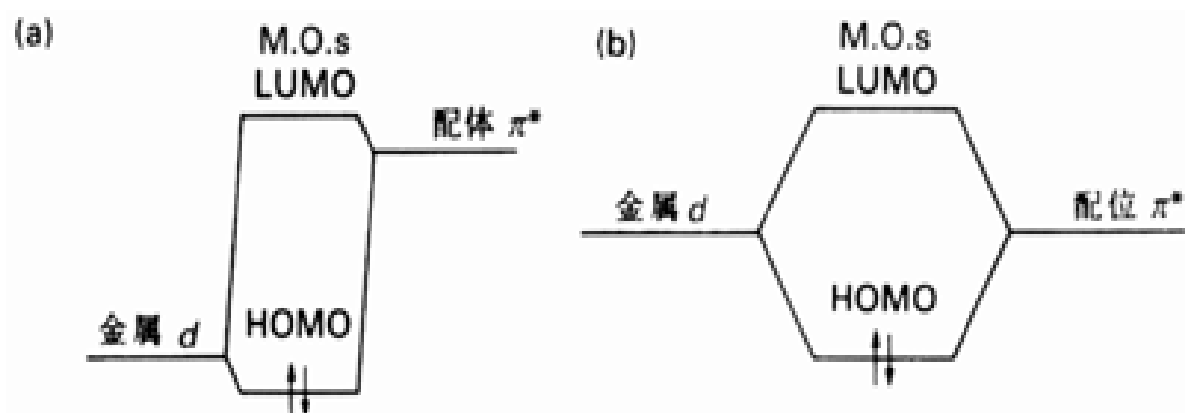


图 14.22 参见本题的说明

- 14.8 图 14.23 的简化示意图表示 $M(CO)_5$ 分子片与 $M(CO)_3(bipy)$ 的作用。 $M-M$ 键被简单化为 M 与 M 的 d_{z^2} 轨道的作用。 $[(CO)_5ReRe(CO)_3(phen)]$ 在可见区有一强带 (18940cm^{-1}), 在紫外区有一强度相近的带 (28570cm^{-1})。试对其进行归属。参阅: D. J. Stufkens, Coord. Chem. Revs., 104, 39 (1990)。

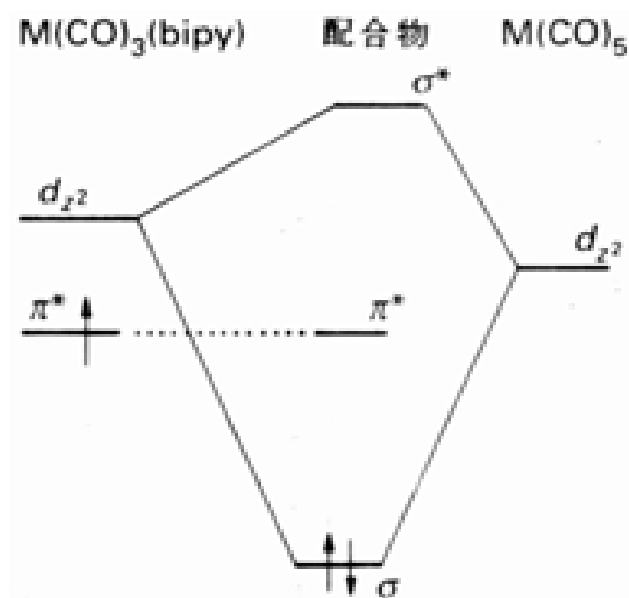


图 14.23 由分子片 $M(CO)_5$ 与含有接受体配体的另一分子片 $M(CO)_3(bipy)$ 结合形成 $M-M$ 键配合物的简化分子轨道图

- 14.9 已知同位素 ^{51}V ($I = 7/2$) 的丰度为 99.8%, 试预言二苯钒(0)EPR 谱上谱线的数目并解释 S. M. Mattar 和 G. A. Ozin 在他们的论文(J. Chem. Phys., 90, 1037 (1986))中给出的光谱。

第 15 章 d 区配合物的反应机理

第 6 章介绍了活性配合物与惰性配合物的区别,第 8 章讨论了影响电子转移速率的某些因素,本教材从那里开始就用反应机理对某些化学事实作解释.本章较详细地介绍用来分析反应途径的证据和实验方法,以加深对 d 区配合物反应机理的认识.时刻记住:化学家难以最终彻底了解反应的真正机理,其他机理也可能符合你为自己的机理提出的证据.这里先介绍反应机理的分类、反应赖以发生的各类基本反应步骤之间的区别以及活化配合物的形成;然后用这些概念讨论某些公认的反应机理包括配合物取代反应机理、氧化还原反应机理和节 14.6 中讲到的光激发反应机理.

配位体取代反应

15.1 反应机理的分类

15.2 深层机理

15.3 化学计量机理

八面体配合物的取代反应

15.4 速率定律及其阐释

15.5 深层机理

15.6 立体化学

15.7 碱性水解

15.8 异构化反应

15.9 化学计量机理: D 中间体

15.10 配位体本身卷入取代过程的反应: 烷基迁移和 CO 插入反应

氧化还原反应机理

15.11 氧化还原反应的分类

15.12 氧化还原反应理论

15.13 氧化加成

光化学反应

15.14 瞬发反应和缓发反应

15.15 d - d 跃迁和电荷转移反应

15.16 金属-金属键体系的跃迁

要点

参考书目

课外作业

思考题

前面已经建立起这样的概念:化学平衡与化学动力学因素对无机反应的最后结果都很重要.如果动力学因素起支配作用,就必需了解反应发生的机理.本章主要讨论两类反应:配位体取代反应和氧化还原反应.

配位体取代反应

配位体取代反应是 Lewis 酸碱配合物中的 Lewis 碱被另一个 Lewis 碱置换的反应：



这类反应也包括配合物形成反应,此时的离去基团(X,反应中被取代的碱)是溶剂分子,而进入基团(Y,用于取代反应的碱)是某种其他配位体.例如



本章讨论的反应几乎都在水溶液中进行,反应方程式中将不具体标出各物质的状态.

节 6.7 中看到,根据置换反应的平衡常数可将配位体按其 Lewis 碱性强弱排序,而根据反应速率排列时则可能得出不同的顺序.因此讨论动力学问题时“碱性”这个平衡概念将被亲核性(来自希腊语‘nucleus loving’)这个动力学概念所代替.碱(Y)的亲核性是指在配合物上发生进攻的速率与标准碱(Y)进攻速率的比值.为了从平衡概念转移到动力学概念上来,通常将置换反应改称之为亲核取代反应.

正如节 6.8 中介绍的那样,取代反应速率的大小在量值很宽的范围内变化并表现出一定程度的规律性.例如,第 1、第 2、第 12 族金属、镧系金属离子以及某些 3d 金属离子(特别是低氧化态 3d 离子)的水合配合物半衰期短至 ns(10^{-9} s)级,而较重 d 金属高氧化态配合物(如 Ir()和 Pt()配合物)的半衰期长达数年.有些配合物例如 $[Ni(OH_2)_6]^{2+}$ 和 $[Co(NH_3)_5(OH_2)]^{3+}$ 的寿命居中,前者的半衰期为毫秒级,后者中 H_2O 分子被较强碱取代的半衰期为数分钟.表 15.1 列出某些反应过程的时间标度.

表 15.1 物理和化学过程有代表性的时间标度

时间标度*	过程	实例
10^2 s	配位体交换(惰性配合物)	$[Cr(OH_2)_6]^{3+} - H_2O$ (约 10^8 s)
60 s	配位体交换(惰性配合物)	$[V(OH_2)_6]^{3+} - H_2O$ (50s)
1 m s	配位体交换(活性配合物)	$[Pt(OH_2)_4]^{2+} - H_2O$ (0.4m s)
1 μ s	价态间电荷转移	$(H_3N)_5Ru - NO - Ru(NH_3)_5$ (0.5 μ s)
1 ns	氢键重排	$C_4H_9OH(l)$ (0.4 ns)
1 ps	液体中的旋转	CH_3CN (10 ps)
1 fs	分子振动	$Sn-Cl$ 伸缩 (300 fs)

* 室温下的近似值

15.1 反应机理的分类

动力学上从两种角度描述反应机理.一种是确定组成总反应的元反应的序列,另一种是研究反应的活化过程和决速步骤形成活化配合物的能量关系.前者叫化学计量机理,后者叫深层机理.这种区分反映了研究反应机理的两类不同实验方法.

15.1.1 化学计量机理

研究反应动力学总是从研究反应物浓度变化对反应速率的影响开始的,目的在于确定速率定律——支配反应物(或产物)浓度变化速率的一种微分方程.例如在有过量 NH_3 存在时由 $[\text{Ni}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ 生成 $[\text{Ni}(\text{OH}_2)_5\text{NH}_3]^{2+}$ 的速率与 NH_3 的浓度成正比,这意味着对 NH_3 而言为一级反应.反应的速率定律为

$$\text{反应速率} = k[\{\text{Ni}(\text{OH}_2)_6\}^{2+}][\text{NH}_3]$$

动力学上的一条基本假定是:出现在速率定律中的物种都会影响决速步骤活化配合物的形成或活化配合物的反应,为反应建议的机理必须反映这种影响.简言之,阐明化学计量机理的方法是结合立体化学研究和示踪研究以确定并解释速率定律.

配位体取代反应的化学计量机理有三种:

离解机理 D

交换机理 I

缔合机理 A

D 和 A 都是两步机理,即先形成中间体而后转化为产物.

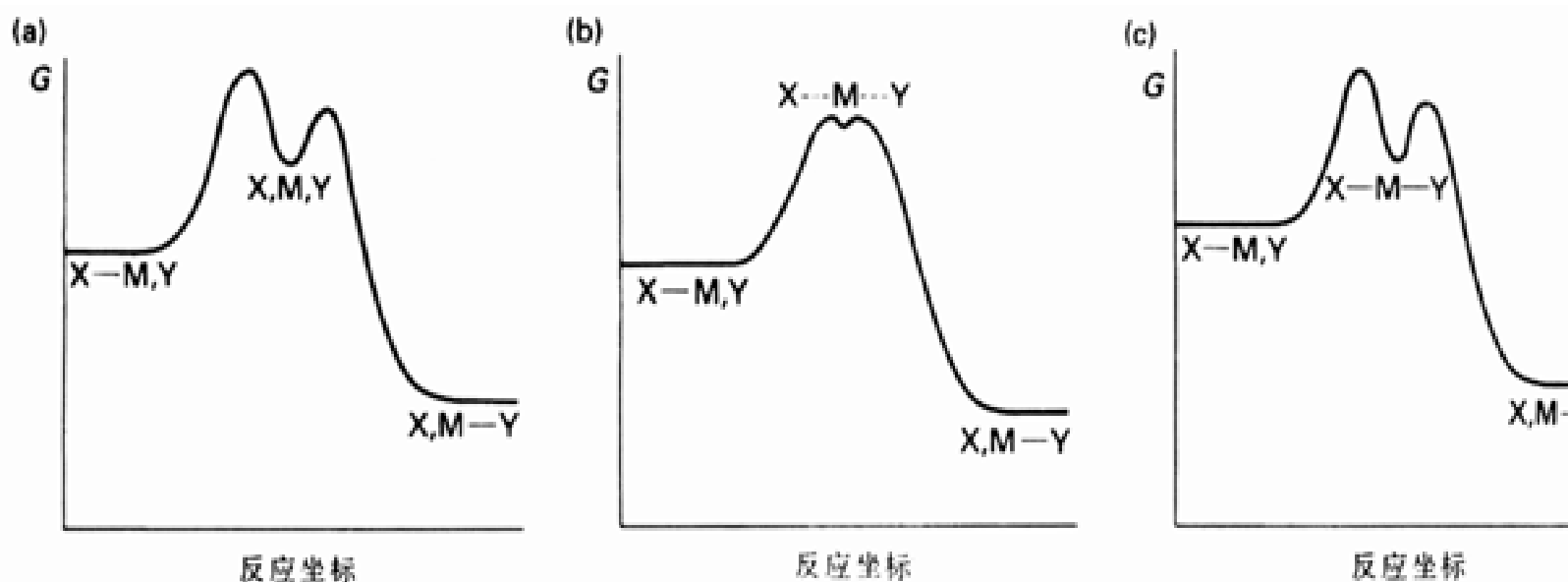
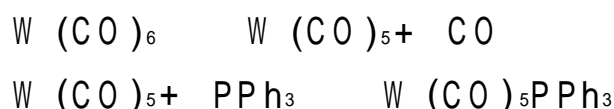


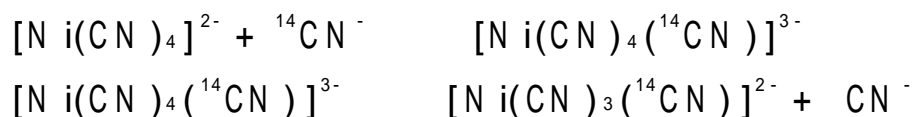
图 15.1 (a) 离解机理(D), (b) 交换机理(I) 和 (c) 缔合(A) 机理的反应剖面图. (a) 和 (c) 中存在而 (b) 中不存在真正的中间体.

离解机理中离去基团离开后形成配位数减少的中间体.现在认为 $\text{W}(\text{CO})_6$ (18 电子 d^6 配合物) 中的羰基被膦取代时按离解机理进行:



通常实验条件下中间体 $\text{W}(\text{CO})_5$ 迅速捕获一个溶剂醚分子(如 THF)形成 $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{THF})]$, 后者再转化为膦取代产物(这一转化过程可能涉及第二次离解过程).这类反应的剖面图见图 15.1a.

缔合机理(图 15.1c)中间体的配位数大于起始配合物的配位数.据认为 $\text{Pt}(\quad)$ 、 $\text{Pd}(\quad)$ 和 $\text{Ir}(\quad)$ 平面四方形配合物的许多反应是缔合机理.例如 $^{14}\text{CN}^-$ 与平面四方形配合物 $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ 中 CN^- 配体的交换反应,反应中 Ni^{2+} 的配位数增加并形成瞬态物种:



反应过程用放射性 C-14 跟踪. CN^- 过量条件下能离析出为该反应所假定的中间体

$[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$, 也可用光谱方法从溶液中检出.

交换机理(图 15.1b)是一步反应. 离去基团和进入基团在同一步中形成活化配合物并发生交换, 但不形成真正的中间体. 六配位 d^8 配合物 $[\text{Ni}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ 的反应用交换机理作解释.

15.1.2 深层机理

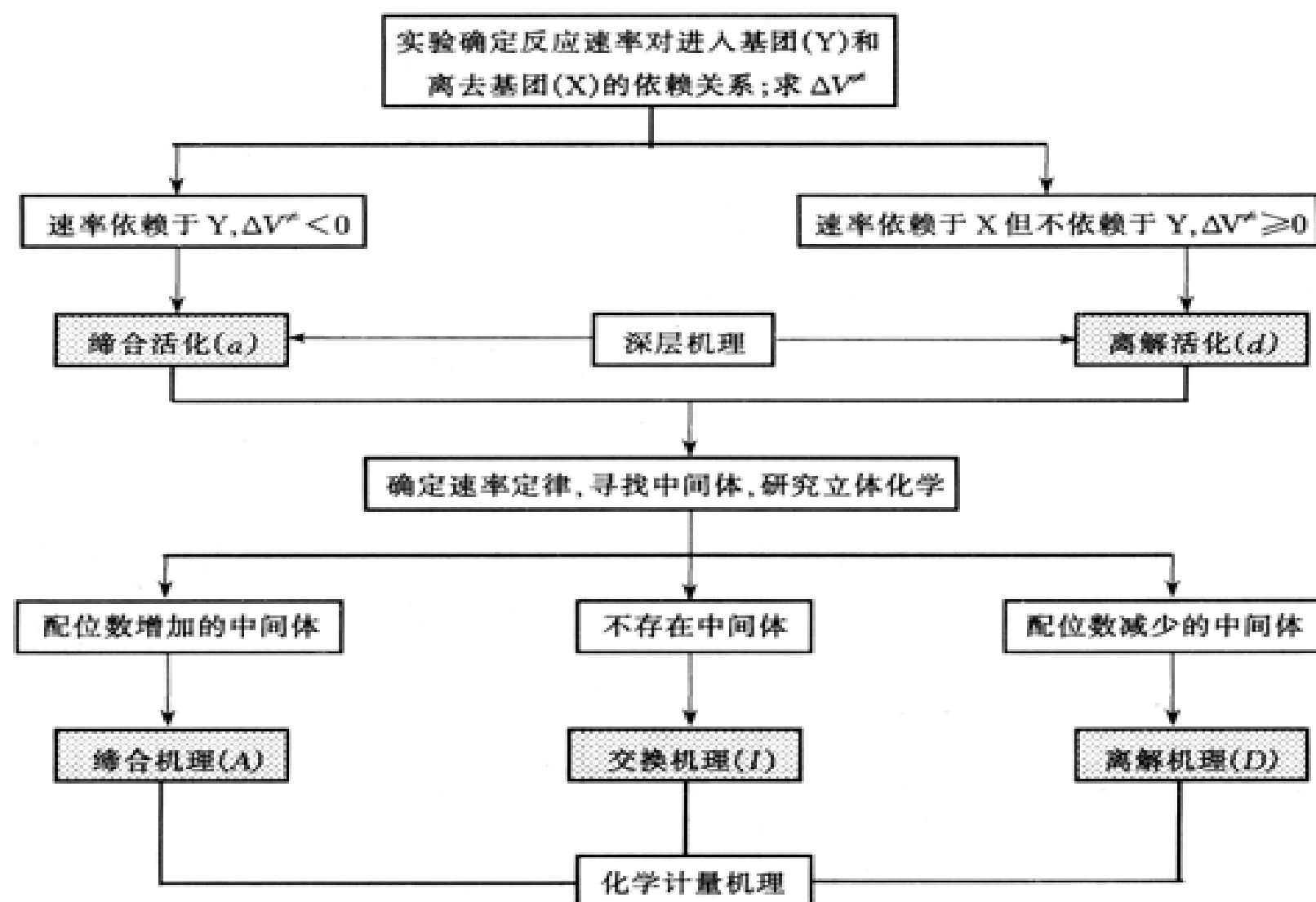
如节 6.8 讲过的那样, 将深层机理区分为两种类型有助于对反应机理(特别是有助于对交换机理)的讨论. 如果形成活化配合物的速率常数强烈依赖于进入基团(Y)的性质, 不难推断活化配合物中必定涉及 Y 的成键. 如果反应速率基本与 Y 无关, 则表明主要受金属与离去基团(X)之间键断裂速率支配. 深层机理就是根据这种差别分类的. 活化过程可能相当于离解活化(d)与缔合活化(a)两种极端情况之间的某种中间状态.

缔合反应是指反应速率对进入基团敏感的一类反应. $\text{Pt}(\quad)$ 、 $\text{Pd}(\quad)$ 和 $\text{Au}(\quad)$ 平面四方形配合物的反应往往属于这一类. 例如



式中 dien 为二乙三胺 $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, X^- 由 I^- 至 Br^- 的速率常数减少一个数量级.

表 15.2 配位体取代反应的深层机理与化学计量机理之间的关系



离解反应是指反应速率对进入基团不敏感的一类反应.某些经典八面体 d 金属配合物的配位体取代反应属于这一类.例如:

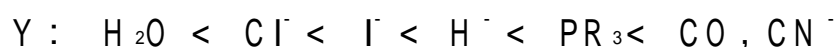


L 由 NH_3 变为吡啶时反应速率只改变百分之几.

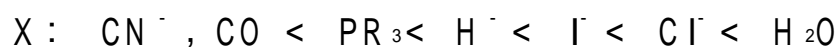
表 15.2 归纳出深层机理和化学计量机理之间的关系.离解反应(d)和缔合反应(a)大体相应于有机化学中亲核取代反应的 $\text{S}_{\text{N}}1$ 和 $\text{S}_{\text{N}}2$ 机理.然而 d 和 a 特指活化过程的深层机理,对许多取代反应而言目前仅了解其深层机理.化学计量机理和深层机理均属已知的情况下使用符号 A, I_{a} , I_{d} 和 D.

平面四方形配合物的取代反应

节 6.8 中讲过,不活泼的 Pt(), Pd() 和 Au() d^8 配合物发生缔合反应(a).那里着重强调了进入基团的影响并提到不同进入基团的取代反应速率有下述顺序:



如果要了解反应速率对离去基团性质的依赖关系,要作的事情只是将上述顺序颠倒过来:



这就是说,好的进入基团(好的亲核试剂)就是差的(不活泼的)离去基团.

本节介绍旁观配位体的作用.旁观配位体是存在于配合物中但不会在反应过程中离开配合物的配位体.我们将会看到,反位上亲核性强的旁观配位体(T)会使反应加速.X, Y 和 T 所起的作用相互关联,只要知道了 Y 对反应速率的影响,就能判断 X 或 T 的影响.

15.2 深层机理

涉及活化配合物能量关系的大量证据支持下述观点:平面四方形配合物的深层机理是缔合机理(a).

15.2.1 进入基团的影响

如果反应



对配合物为一级而与 I^- 无关,则反应速率应等于 $k_1[\text{PtCl}(\text{dien})^+]$.如果反应为二级(对配合物和进入基团均为一级),速率应等于 $k_2[\text{PtCl}(\text{dien})^+][\text{I}^-]$.如果两种途径的速率大体相近,速率定律的形式是

$$\text{反应速率} = (k_1 + k_2[\text{I}^-])[\text{PtCl}(\text{dien})^+]$$

式中 k_1 和 k_2 分别为一级和二级速率常数.过量 I^- 存在条件下对取代反应进行的研究支持这种形式的速率定律.它是拟一级速率定律,其表观速率常数为

$$k_{\text{obs}} = k_1 + k_2[\text{I}^-]$$

用表观拟一级速率常数对 $[\text{I}^-]$ 作图,直线的斜率和截距分别给出 k_2 和 k_1 .

IUPAC 物理有机化学委员会几年前的一份报告批准了关于有机反应机理的一种新命名体系.参见: R. D. Guthrie and W. P. Jencks, Acc. Chem. Res., 22, 243(1989).

这里先讨论能够导致二级动力学过程的途径.通常用亲核性参数 n_{Pt} 表示进入基团 Y (上述反应中为 I^-) 的反应活性:

$$n_{Pt}(Y) = \log \frac{k_2(Y)}{k_2^0}$$

或者改写为

$$\log k_2(Y) = n_{Pt}(Y) + \log k_2^0$$

式中 $k_2(Y)$ 是反应



的二级速率常数, k_2^0 是使用标准碱(甲醇)时同一反应的速率常数.表 15.3 给出一些 n_{Pt} 值.

表中数据显示出两个特征:(1) 尽管列入的进入基团都相当简单,速率常数却跨越了 9 个数量级;(2) 进入基团对 Pt 的亲核性似乎与 Lewis 碱软度有关: $\text{Cl}^- < \text{I}^-$, $\text{O} < \text{S}$, $\text{NH}_3 < \text{PR}_3$.不同铂配合物对进入基团所显示的敏感性不同.让我们讨论反应:



与上述 $\log k_2(Y)$ 表达式相类似的式子是

$$\log k_2(Y) = S n_{Pt}(Y) + C$$

式中 S 叫亲核性区别因子,它表征了速率常数对亲核性参数的敏感程度.图 15.2 给出 Y 与 $\text{trans-[PtCl}_2(\text{PEt}_3)_2]$ 和 $\text{cis-[PtCl}_2(\text{en})]$ 反应时 $\log k_2(Y)$ 对 n_{Pt} 作图得到的两条直线,与前者反应所得的直线斜率更大些(S 值更大些),即反应速率对亲核性的变化更为敏感些.

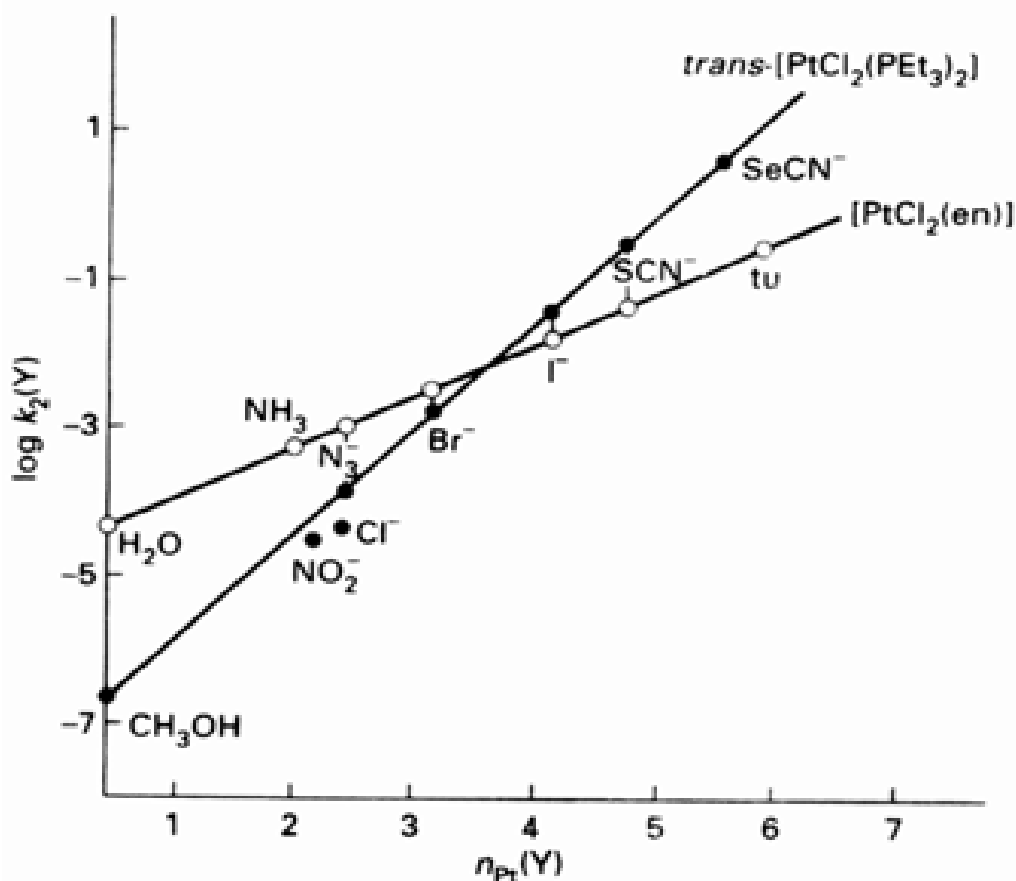


图 15.2 $\log k_2(Y)$ 对配体亲核性参数 $n_{Pt}(Y)$ 作图得到直线,直线斜率表达配合物对进入配体亲核性的敏感程度.

表 15.4 中所有 S 值都接近 1 的事实说明所列配合物对 n_{Pt} 都相当敏感,这正是缔合反应的

特征.另一个值得注意的特征是 Pt 配合物与软碱配位体反应时 S 值较大.

表 15.3 某些亲核试剂的 nPt 值

亲核试剂	配位原子	nPt
C I ⁻	C I	3.04
C ₆ H ₅ SH	S	4.15
C N ⁻	C	7.00
(C ₆ H ₅) ₃ P	P	8.79
C H ₃ O H	O	0
I ⁻	I	5.42
N H ₃	N	3.06

表 15.4 亲核性区别因子 S

trans-[PtCl ₂ (PEt ₃) ₂]	trans-[PtCl ₂ (py) ₂]	[PtCl ₂ (en)]	[PtCl(dien)] ⁺
1.43	1.00	0.64	0.65

例题 15.1 学会使用亲核性参数

题目 30 时 I⁻ 与 trans-[PtCl(CH₃)(PEt₃)₂]在甲醇溶液中反应的二级速率常数为 40 L mol⁻¹s⁻¹,用 N₃⁻ 代替 I⁻ 时相应的 k₂= 7.0 L mol⁻¹s⁻¹.试计算 S 值和该配合物与甲醇反应的一级速率常数 k₂⁰.已知两个亲核试剂的 nPt 值分别为 5.42 和 3.58.

答案 将两个 nPt 值分别代入前面给出的相关方程得:

$$\begin{aligned} 1.60 &= 5.42S + C \quad (\text{I}^-) \\ 0.85 &= 3.58S + C \quad (\text{N}_3^-) \end{aligned}$$

解联立方程得 S = 0.41,C = - 0.61.S 值较小表明反应速率对配体亲核性的敏感程度较低.低敏感性与较大的 C 值有关:C 值大相应于速率常数大,即配合物的反应活性大.高反应活性通常与低选择性相对应.

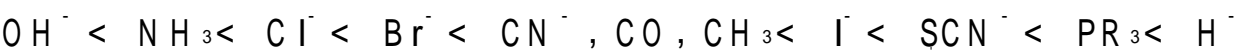
自测题 15.1 计算同一配合物与 NO₂⁻ 反应的二级速率常数.(NO₂⁻ 的 nPt= 3.22)

15.2.2 反位效应

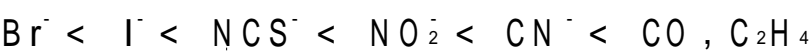
平面四方形配合物中离去基团反位上的配体(T)明显影响取代反应速率的现象叫反位效应.

T 是强 给体配体或强 受体配体时将显著加速反位配位体的取代过程(表 15.5).

T 是 - 给体时的顺序为



T 是 - 受体时的顺序为



上述两种顺序大体上就是配体轨道与 Pt 的 6p 轨道或 轨道重叠程度增加的顺序.即重

叠程度越大,反位效应越强.这里顺便指出,较大的配位场分裂能也是由同样因素造成的.

表 15.5 反位配体对 trans- [PtCl(PEt₃)₂L]取代反应的影响

L	k ₁ /s ⁻¹	k ₂ /(L mol ⁻¹ s ⁻¹)
CH ₃	1.7 × 10 ⁻⁴	6.7 × 10 ⁻²
C ₆ H ₅	3.3 × 10 ⁻⁵	1.6 × 10 ⁻²
Cl ⁻	1.0 × 10 ⁻⁶	4.0 × 10 ⁻⁴
H ⁻	1.8 × 10 ⁻²	4.2
PEt ₃	1.7 × 10 ⁻²	3.8

反位效应的强弱与进入基团亲核性和离去基团稳定性(non lability) 之间的关系能为缔合反应活化配合物的形成提供某些信息.如果顺位的两个旁观配位体对取代速率的影响较小,如果反位配位体、进入配位体和离去配位体对反应速率的影响是互补的,可以设想活化配合物多半具有三角双锥结构.轴向位置为两个顺位配位体占据,平伏位置为 X,Y 和 T 占据.

(1)中示出可能发生的过程:Y 从起始配合物的前方进攻时 X 注定从其后方离开.提醒读者注意这样一个有趣的事实,即这种立体化学行为不同于 p 区中心原子如 Si()和 P()的立体化学行为,后一种情况下离去基团是从轴向位置离开的(参见节 11.9).可以推测, - 接受体配体能够移去金属原子上的部分 d 电子密度从而有利于在金属原子上发生亲核进攻(2).

例题 15.2 用反位效应的知识设计合成路线

题目 用上述反位效应序列设计出由 [Pt(NH₃)₄]²⁺ 和 [PtCl₄]²⁻ 合成顺式- 与反式- [PtCl₂(NH₃)₂]的路线.

答案 [Pt(NH₃)₄]²⁺ 与 HCl 反应首先生成 [PtCl(NH₃)₃]⁺, 由于 Cl⁻ 的反位效应大于 NH₃, 下一步取代应优先发生在 Cl⁻ 的反位上从而生成 trans- [PtCl₂(NH₃)₂]. 如果以 [PtCl₄]²⁻ 为起始物, 与 NH₃ 反应首先生成 [PtCl₃(NH₃)]⁻. 紧接着在 Cl⁻ 的反位上取代另一个 Cl⁻ 生成 cis- [PtCl₂(NH₃)₂].

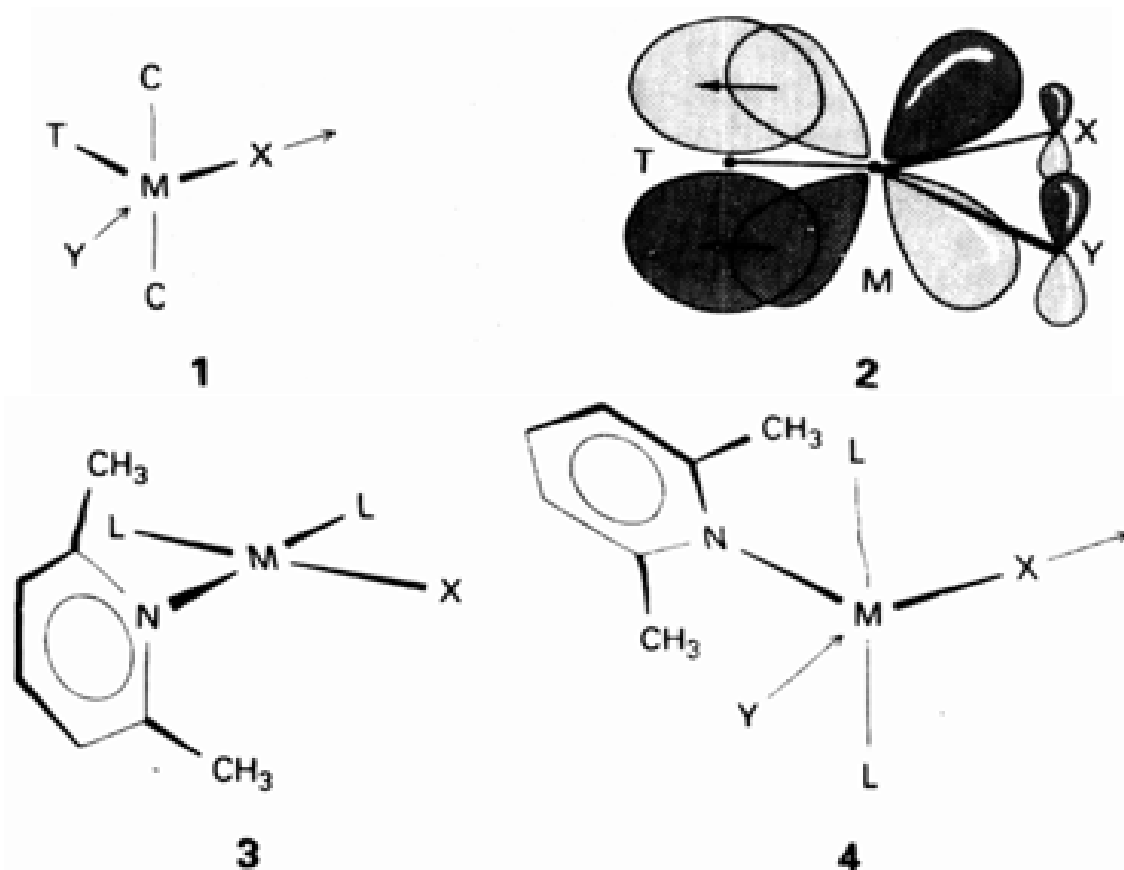
自测题 15.2 以 PPh₃, NH₃ 和 [PtCl₄]²⁻ 为反应物, 设计出合成 cis- 和 trans- [PtCl₂(NH₃)PPh₃]的路线.

15.2.3 空间效应

通常认为反应中心的空间拥挤程度较高时会抑制缔合反应(a)而有利于离解反应(d).大体积基团能阻塞亲核试剂进攻的途径;而离解反应中配位数的减少则能缓解活化配合物的拥挤程度.这可由 cis- [PtClIL(PEt₃)₂]配合物在 25 的水解(Cl⁻ 被 H₂O 置换)常数得到说明:

L	吡啶	2- 甲基吡啶	2,6- 二甲基吡啶
k/s ⁻¹	8 × 10 ⁻²	2.0 × 10 ⁻⁴	1.0 × 10 ⁻⁶

2- 甲基吡啶配合物平面上方或下方的空间被芳基配体上的邻位甲基所阻塞,而 2,6- 二甲基吡啶配合物平面的上方和下方都被阻塞(3),从而不同程度地阻止了 H₂O 的进攻.L 处于 Cl⁻ 的反位时这种影响比较小,对此所作的解释是:如果吡啶配体处在三角平面上(4),三角双锥活化配合物中的进入基团和离去基团离甲基比较远.



15.2.4 立体化学

平面四方形配合物发生取代反应后仍保持原来的几何构型(即顺式配合物得到顺式产物,反式配合物得到反式产物),这种现象有助于更深入地了解活化配合物的性质.假定活化配合物近似于三角双锥体(1)而且进入基团(Y)、离去基团(X)和反位基团(T)处在三角平面内,就不难对上述现象作解释.图 15.3 示出反应的立体化学过程.可以设想,只有那种寿命长得足以显示立体可变性的中间体(长寿命的缔合(A)中间体)才能发生顺式配位体与三角面内 T 配位体之间的位置交换.

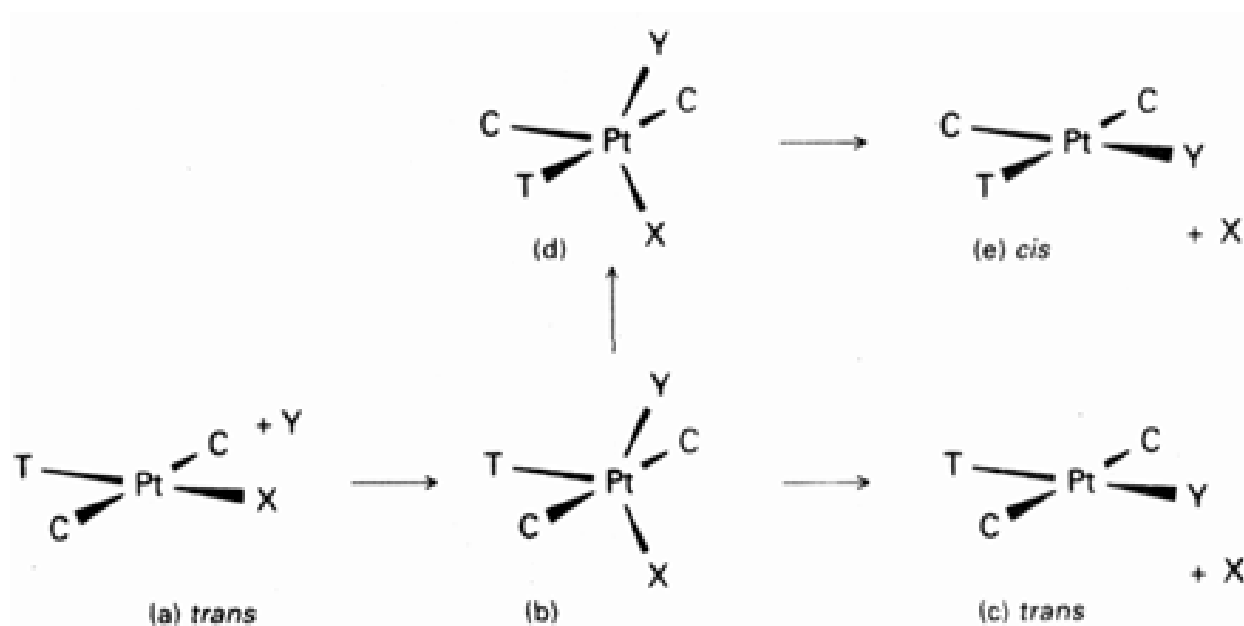


图 15.3 平面四方形配合物取代反应中的立体化学过程.正常途径(结构保持)是从(a)到(c),如果中间体(b)的寿命足够长,则可能发生假旋转至(d).后一途径得到异构体(e).

15.2.5 对温度和压力的依赖关系

表 15.6 列出 Pt()和 Au()配合物取代反应的活化熵、活化焓与活化体积,注意活化熵与活化体积都为很高的负值.对此所作的解释是进入配位体进入活化配合物时离去基团未离开,

从而由此得出深层机理为缔合机理的结论.

表 15.6 平面四方形配合物取代反应的活化参数(甲醇为溶剂)

反应	k ₁			k ₂		
	H	S	V	H	S	V
trans- [PtCl(NO ₂)(py) ₂] ⁺ + py				50	- 100	- 38
trans- [PtBrP ₂ (mes)] ⁺ + SC(NH ₂) ₂	71	- 84	- 46	46	- 138	- 54
cis- [PtBrP ₂ (mes)] ⁺ + I ⁻	84	- 59	- 67	63	- 121	- 63
cis- [PtBrP ₂ (mes)] ⁺ + SC(NH ₂) ₂	79	- 71	- 71	59	- 121	- 54
[AuCl(dien)] ²⁺ + Br ⁻				54	- 17	

* [PtBrP₂(mes)]⁺是 [PtBr(PEt₃)₂(2, 4, 6)-(CH₃)₃C₆H₂)]⁺. 焓项、熵项、体积项的单位分别为 kJ mol⁻¹, J K⁻¹ mol⁻¹和 cm³ mol⁻¹.

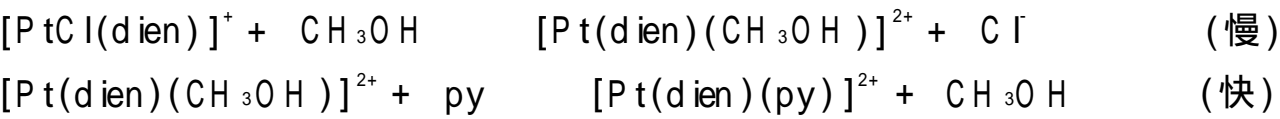
15.3 化学计量机理

15.3.1 k₁ 途径

我们首先必须弄清楚速率方程中的一级途径,必须确定速率方程

反应速率 = (k₁+ k₂[Y])[PtL₄]

中的 k₁ 是否的确代表了一种完全不同的反应机理.研究表明并非如此,因为 k₁ 可通过涉及溶剂的缔合反应作解释.甲醇作溶剂用吡啶取代 Cl⁻ 的过程分两步进行:



反应速率与溶剂分子的亲核性参数之间的关系为上述两步机理提供了证据.同时也明确证实进入基团与溶剂配合物之间的反应比溶剂取代配体的反应快.表 15.6 中两种途径的活化参数各有相同的符号而且显示出类似的变化趋势,从而表明 k₁ 和 k₂ 途径之间的相似性.

15.3.2 缔合中间体

A 机理和 I_a 机理因活化配合物组成相同而难以区分,两者的区别仅在于中间体是否稳定得能够被检出.如果化学方法可以检出中间体从而确认为 A 机理而不是 I_a 机理,Gibbs 自由能图上的低凹点必然深一些(见图 15.1(b)与 15.1(c)).寻找证据从三个方面着手:

1. 通过不同条件下的反应或与之相关的另一个反应离析中间体.如果通过推理能够表明所讨论的反应在实际反应条件下可能存在寿命足够长的中间体,就可以认定为 A 机理.例如人们成功地合成了第一个三角双锥形 Pt()配合物 [Pt(SnCl₃)₅]³⁻,从而表明平面四方形 Pt()氨配合物取代反应中形成五配位 Pt()配合物的假定是可取的.晶体中发现 [Ni(CN)₅]³⁻ 的事实强烈地支持 [Ni(CN)₅]³⁻ 就是平面四方形配合物 [Ni(CN)₄]²⁻ 与 CN⁻ 交换反应的中间体.
2. 观察立体化学变化可为中间体的稳定性提供某种证据.立体构型变化意味着中间体寿命长得足以允许发生重排(图 15.3).例如与通常观察到的现象(反应前后构型不变)不同,某些平面四方形 Pt()配合物的取代反应中发生了顺-反异构化作用.这意味着三角双锥中间体寿命长得足以允许轴向配体与平伏配体交换位置.
3. 如果体系中积存足够量的中间体,直接进行光谱检测也是可能的.取得这种直接证据需

要一个非常稳定的适合于光谱表征的中间体,对 Pt() 配合物而言迄今尚未获得过这种证据.

八面体配合物的取代反应

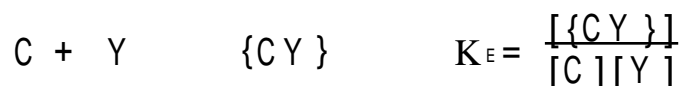
交换机理在八面体取代反应的讨论中起重要作用.分析按交换机理反应的速率定律有助于系统阐明将缔合活化与离解活化区分开来的严格条件.

15.4 速率定律及其阐释

按交换机理发生的八面体取代反应的速率定律通常符合 Eigen - Wilkins 机理,这种机理假定反应物先在预平衡步中形成邂逅配合物(encounter complex)然后重排得产物.

15.4.1 Eigen - Wilkins 机理

Eigen - Wilkins 机理的第一步是配合物 C 与进入基团 Y 通过扩散形成邂逅配合物,后者也可以以扩散作用限制的速率(即受它们在溶剂中扩散能力的控制而迁移的速率)重新分解为 C 和 Y 从而建立起下述平衡:



由于通过扩散作用相遇在一起形成的物种在普通溶剂中的寿命约为 1ns,寿命长于几个纳秒的所有反应中都可将邂逅配合物的形成可看作预平衡.Y 作为溶剂的情况较特殊:由于配合物被溶剂分子所包围(离开的溶剂分子总是可以被另外的溶剂分子所填补),所以邂逅配合物的平衡是饱和的.

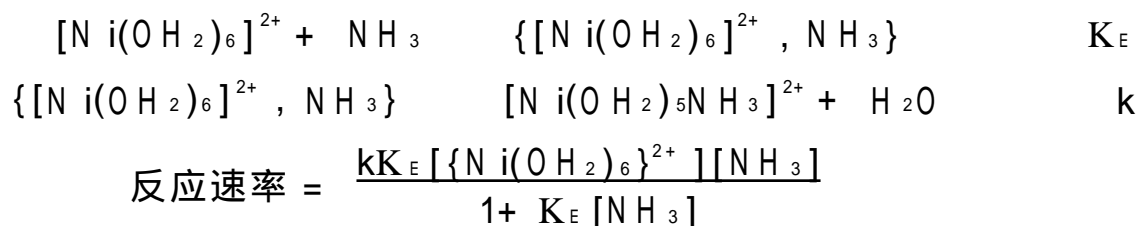
第二步是邂逅配合物生成产物的决速步:



解平衡方程式求 {CY} 浓度并将结果代入决速步的速率定律得总速率定律为

$$\text{反应速率} = \frac{kK_E [C][Y]}{1 + K_E [Y]}$$

例如



该速率定律很难用实验方法在足够宽的浓度范围内进行彻底检验,但还是有人做了这种工作(参见思考题 15.1).如果配体浓度很低以致 $K_E [Y] \ll 1$, 上式即可简化为二级速率定律的形式:

$$\text{反应速率} = k_{obs} [C][Y] \quad k_{obs} = kK_E$$

由于 k_{obs} 可通过实验测定而 K_E 可按下面将要介绍的方法估算,不难从比值 k_{obs}/K_E 求得速率常数 k.表 15.7 给出 Ni() 六水合配合物与各种亲核试剂的反应结果.与典型的缔合反应(不同亲核试剂的速率常数变化范围很大)形成鲜明对照,这里的 k 值变化很小.反应速率对进入基团亲核性的变化不敏感是 I_d 机理的特征.

Y 作为溶剂的特殊情况下邂逅配合物的平衡是饱和的,即 $K_E [Y] \gg 1$ 而 $k_{obs} = k$.此时与溶剂

的反应可直接与其他进入配体的反应作比较,不再需要估算 K_E 值.

表 15.7 $[Ni(OH_2)_6]^{2+}$ 离子与各种亲核试剂反应的速率常数

配体	$k_{obs}/L\ mol^{-1}\ s^{-1}$	$K_E/L\ mol^{-1}$	$(k_{obs}/K_E)/s^{-1}$
$CH_3CO_2^-$	1×10^5	3	3×10^4
F^-	8×10^3	1	8×10^3
HF	3×10^3	0.15	2×10^4
H_2O^+			3×10^3
NH_3	5×10^3	0.15	3×10^4
$[NH_2(CH_2)_2NH_3]^+$	4×10^2	0.02	2×10^3
SCN^-	6×10^3	1	6×10^3

* 因为水是溶剂,所以未给出 K_E 值.对溶剂而言总是一级速率.

15.4.2 Fuoss- Eigen 方程

邂逅配合物的平衡常数(K_E)可通过一个简单方程进行理论计算,该方程是由耶鲁大学的 R. M. Fuoss 和 G. ttingen 的 M. E igen 分别独立提出的.他们二人考虑的因素都是粒子的体积与电荷,并设想体积较大的相反电荷粒子比体积较小的相同电荷粒子相遇的几率大.Fuoss 的方法基于统计热力学,而 E igen 则基于动力学.所得的结果表达为 Fuoss- E igen 方程:

$$K_E = \frac{4}{3} \frac{a^3}{N_A} e^{-V/RT}$$

式中 a 是最短的靠近距离, V 是该距离下的库仑势能, N_A 是阿伏加德罗常数.如果反应物粒子体积大(即 a 大)并带有相反电荷(即 V 为负值),则平衡更有利于形成邂逅配合物.

15.5 深层机理

许多研究结果表明八面体配合物取代反应为离解反应(d),然而中心离子较大(如第 2、第 3 系列 d 区元素)或金属 d 电子数较少(如 d 区左部元素)时可能显示明显的缔合(a)特征.较大的进攻空间或较低的电子密度似乎有利于亲核进攻而促成缔合反应.

15.5.1 离去基团的影响

可以预料离去基团(X)的性质对离解活化反应有较大影响,因为这类反应的活化能决定于 $M-X$ 键的无助断裂.如果将 X 的性质作为唯一变数单独研究(如下述反应),



不难发现反应速率常数的对数与平衡常数的对数之间具有线性关系(图 15.4).

$$\ln k = \ln K + c$$

由于两个对数都正比于 Gibbs 自由能的变化($\ln k$ 正比于 Gibbs 活化自由能 G^\ddagger , $\ln K$ 正比于反应的 Gibbs 标准自由能 G°),从而可以写出:

$$G^\ddagger = p G^\circ + b$$

式中 p 和 b 为常数($p \approx 1$).这种斜率为 1 的线性自由能关系表明,改变 X 对 $Co-X$ 转化为活化配合物时自由能的变化(G^\ddagger)和完全消除 X 时自由能的变化(G°)具有相同的影响(图 15.5).这一现象反转过来又表明,活化配合物中的离去基团(阴离子配位体)在离解反应中成为溶剂化

离子.

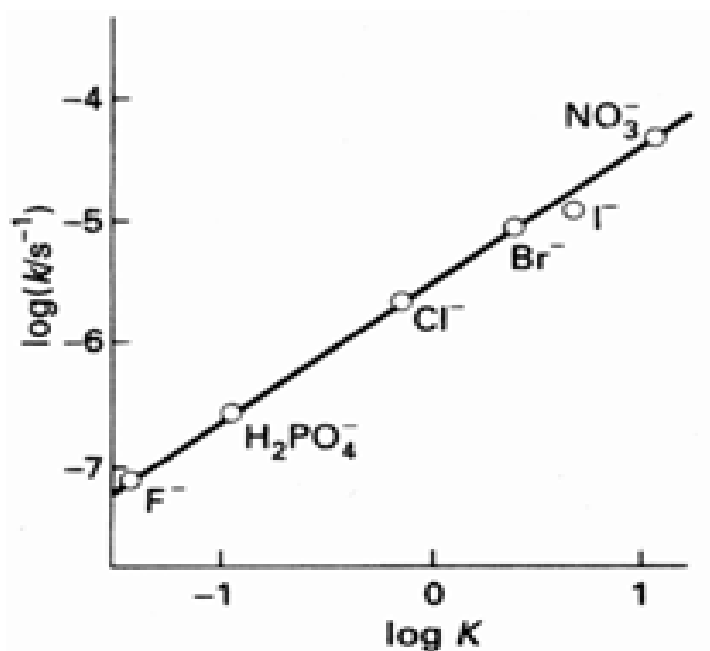


图 15.4 速率常数的对数对平衡常数的对数作图获得的直线表明存在线性自由能关系. 本图所涉及的反应是 $[\text{CoX}(\text{NH}_3)_5]^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{OH}_2)]^{3+} + \text{X}^-$, X 代表不同的离去基团.

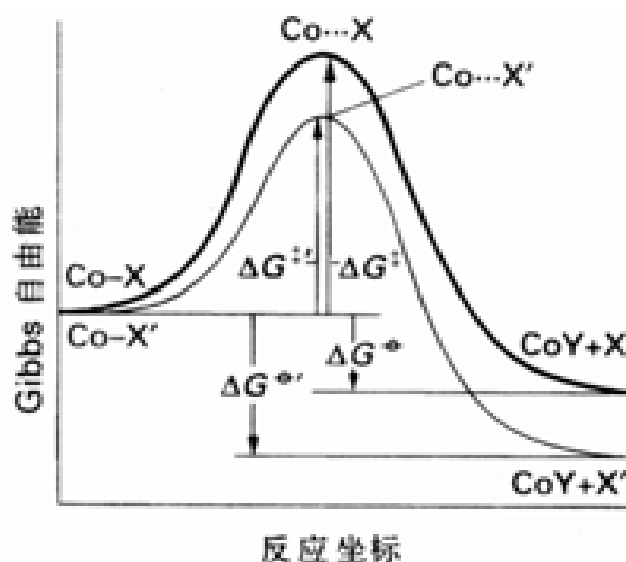
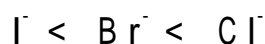


图 15.5 斜率为 1 的线性自由能关系表明, 改变 X 对 ΔG^\ddagger ($\text{M}-\text{X}$ 转化为活化配合物) 和 ΔG° (完全消除 X^-) 的影响相同. 本图示出将离去基团 X 改变为 X' 时所产生的影响.

相应的 $\text{Rh}(\text{I})$ 配合物也观察到类似的线性自由能关系 (其斜率小于 1.0, 表明存在一定 α 特征). 然而离去基团的活性顺序是颠倒的, 反应速率的顺序为



这种结果对 $\text{Rh}(\text{I})$ 软中心原子应在预料之中. 由于 $\text{Rh}(\text{I})$ 是较软的酸, 因而与 I^- 之间的键比较强.

15.5.2 旁观配位体的影响

顺位于离去基团的配位体对反应速率的影响不明确. 在 $\text{Co}(\text{II})$ 、 $\text{Cr}(\text{II})$ 以及相关的八面体配合物中, 顺位配体和反位配体对取代速率的影响都与他们各自与金属形成键的强度成正比, 不存在明显的反位效应. 例如下述水解反应:



L 为 NH_3 时的速率比 L 为 H_2O 时的速率快得多. 这可能由于 NH_3 是比 H_2O 更强的给予体, 金属上电子密度的增大有利于 $\text{M}-\text{X}$ 键断裂形成 X^- . 好的给予体能稳定配位数减少了的活化配合物.

15.5.3 空间效应

离解反应中的空间效应可用两种形式的 $[\text{CoCl}_2(\text{bn})_2]^+$ 配合物中第一个 Cl^- 的水解速率作说明:



配体 bn 是手性 (5) 和非手性 (6) 2,3-丁二胺. 一个重要的实验现象是手性配体配合物的水解速率仅为非手性配体配合物的 1/30. 两种配体的电子效应非常相近, 但 (5) 中两个甲基处于螯环两

侧,而(6)中两个甲基相邻且显得拥挤.后者反应更快是因为活化配合物通过离解导致配位数减少从而使应力得到缓解.一般说来:

由于五配位活化配合物可以缓解应力,较高的空间拥挤程度有利于离解反应.

近些年,以范德华作用力为基础而建立的分子模型计算机程序开始用于定量处理配位体的空间效应,但一种较为直观的半定量方法则是由杜邦公司的C. A. Tolman建立的.后一方法用配位体锥角的概念判断配合物中各种配位体(特别是膦配体)之间的拥挤程度,确定这些锥角时假定膦配合物中的M—P键长为2.28Å(参见图15.6和表15.8).

根据这种概念,CO配体因锥角小而被看作小配体,P(t-Bu)₃因锥角大而被看作大配体.配位于中心原子周围的大配体因相互拥挤程度大而显示更大的空间排斥力,从而有利于离解反应而不利于缔合反应.

[Ru(SiCl₃)₂(CO)₃(PR₃)]与L反应生成[Ru(SiCl₃)₂(CO)₂L(PR₃)]的反应速率与L的性质无关,表明反应是离解机理.而且,当配体锥角为145且pK_a值明显不同的情况下反应速率也只有微小变化.这一事实意味着可将速率的变化归因于空间效应,因为pK_a值的变化应当与配体上电子分布的变化有关.

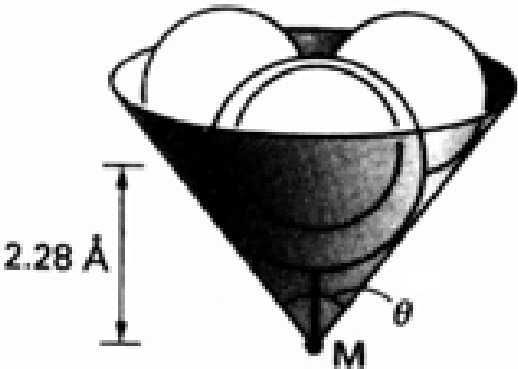


图 15.6 配位体锥角的确定(假定M—P键长为2.28Å)

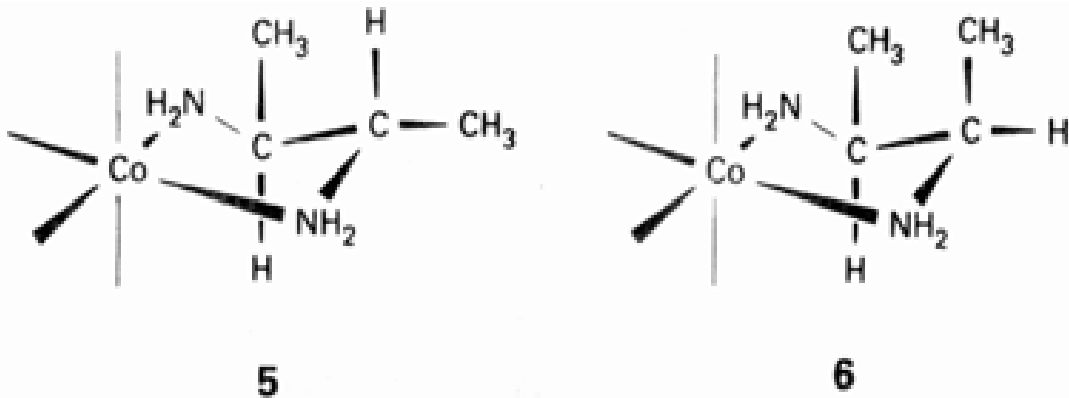


表 15.8 各种配位体的 Tolman 锥角

配位体	/ (°)	配位体	/ (°)
CH ₃	90	P(OCH ₃) ₃	128
CO	95	P(OC ₂ H ₅) ₃	134
Cl, Et	102	⁵ - C ₅ H ₅ (Cp)	136
PF ₃	104	PEt ₃	137
Br, Ph	105	PPh ₃	145
I, P(OCH ₃) ₃	107	C ₅ (CH ₃) ₅ (Cp ⁺)	165
P(CH ₃) ₃	118	2,4- (CH ₃) ₂ C ₅ H ₃	180
t-butyl	126	P(t-Bu) ₃	182

引自: C. A. Tolman, Chem. Rev., 77, 313(1975);
L. Stahl and R. D. Ernst, J. Am. Chem. Soc., 109, 5673(1987).

J. F. Endicott, K. Kum ar, C. L. Schwarz, W. Perkovic, and W. Lin, J. Am. Chem. Soc., 111, 7411(1989).

15.5.4 活化过程的能量关系

对影响活化参数的多种因素进行的研究中最富有成效的是认识到活化焓 H 与配位场活化能 (LFAE) 之间的关系. 配位场活化能是活化配合物配位场稳定能与反应物配位场稳定能之差:

$$LFAE = (LFSE) - (LFSE)$$

表 15.9 列出一些计算结果, 计算中假定离解形成的活化配合物是五配位四方锥体. 数据显示出 H 和 LFAE 之间的某种关系(大的 H 对应于大的 LFAE). 通过这种方法能够着手了解 Ni^{2+} 和 V^{2+} 配合物为什么不活泼以及他们为什么具有较高的实验活化焓. 在这两个例子中, 六配位配合物形成五配位活化配合物的过程中都显著地失去配位场稳定能.

表 15.9 H_2O 交换反应 $[M(OH_2)_6]^{2+} + H_2^{17}O \rightarrow [M(OH_2)_5(^{17}OH_2)]^{2+} + H_2O$ 的活化参数

	$H / (kJ\ mol^{-1})$	$LFSE^* / \Delta_o$	$LFSE^{**} / \Delta_o$	$LFAE / \Delta_o$	$V / (cm^3\ mol^{-1})$
$Ti^{2+} (d^2)$		8	9.1	- 1.1	
$V^{2+} (d^3)$	68.6	12	10	2	- 4.1
$Cr^{2+} (d^4, hs)$		6	9.1	- 3.1	
$Mn^{2+} (d^5, hs)$	33.9	0	0	0	- 5.4
$Fe^{2+} (d^6, hs)$	31.2	4	4.6	0.6	+ 3.8
$Co^{2+} (d^7, hs)$	43.5	8	9.1	- 1.1	+ 6.1
$Ni^{2+} (d^8)$	58.1	12	10	2	+ 7.2

* 八面体; ** 四方锥体; hs: 高自旋

15.5.5 缔合活化

活化体积反映了反应物形成活化配合物后密度的变化(包括周围的溶剂). 表 15.9 最右边一栏给出 H_2O 的配位体交换反应的 V , 从 V^{2+} 的 $-4.1\ cm^3\ mol^{-1}$ 增加到 Ni^{2+} 的 $+7.2\ cm^3\ mol^{-1}$. V 的负值可解释为进入试剂(这里是 H_2O 分子)结合于活化配合物之中, 表明反应的活化过程具有明显的缔合特征. 由 V^{2+} 至 Ni^{2+} V 值增大的趋势与这些 3d 元素非键 d 电子由 d^3 增至 d^8 的事实相一致. d 区左部元素由于 d 电子数较少似乎有利于缔合活化.

4d 和 5d 元素(如 $Rh(III)$)测得的 V 也为负值, 同样也表明活化过程的缔合特征(即进入试剂结合于活化配合物中). 金属体积较大或金属 d 轨道(非键 d 轨道或反键 e_g^* 轨道)上电子数少时更易受到亲核进攻, 有利于由 I_d 机理向 I_a 机理转化从而导致主要发生缔合反应.

$[Cr(OH_2)_6]^{3+}$ 或 $[Cr(NH_3)(OH_2)_5]^{3+}$ 中的 H_2O 分子被 Cl^- 、 Br^- 或 NCS^- 置换的反应中, 水合配合物的速率常数全都低于氨配合物 10^4 (表 5.10). 这种差别表明 NH_3 配体(较 H_2O 强的给予体)能更有效地促进第 6 个配位体的离解. 正如前面讲过的那样, 这种现象对离解反应而言在预料之中. 显然氨能更有效地稳定活化配合物的低配位数, 而水合配合物则需要亲核性帮助才能使活化配合物稳定.

表 5.10 阴离子进攻 Cr() 的动力学常数*

X	L = H ₂ O			L = NH ₃
	k/ (10 ⁸ L mol ⁻¹ s ⁻¹)	H	S	k/ (10 ⁴ L mol ⁻¹ s ⁻¹)
Br ⁻	1.0	122	8	3.7
Cl ⁻	2.9	126	38	0.7
NCS ⁻	180	105	4	4.2

* 焓值单位和熵值单位分别为 kJ mol⁻¹ 和 J K⁻¹ mol⁻¹

例题 15.3 学会用动力学数据说明反应机理

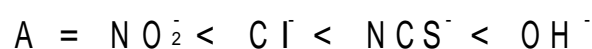
题目 由 [V(OH₂)₆]²⁺ 与 X⁻ (Cl⁻、NCS⁻ 和 N₃⁻) 形成 [VX(OH₂)₅]⁺ 的二级速率常数的比值为 1 : 2 : 10, 这些数据能为取代反应的深层机理提供什么信息?

答案 由于 3 个配位体为体积相似的一价阴离子, 其扩散平衡常数相近, 二级速率常数 (等于 K_Ek₂) 与邂逅配合物取代反应的一级速率常数 (k₂) 成正比. NCS⁻ 的速率常数大于 Cl⁻ 的事实特别是 SCN⁻ 比 N₃⁻ (结构与 SCN⁻ 类似) 差 5 倍的事实表明亲核进攻与缔合活化有一定贡献. (这些阴离子与 Ni() 反应时速率常数不存在这种顺序, 据认为是离解活化).

自测题 15.3 用表 15.9 的数据估算 K_E 值并计算 V() 与 Cl⁻ 反应的 k 值. (假定表观二级速率常数为 1.2 × 10² L mol⁻¹ s⁻¹)

15.6 立体化学

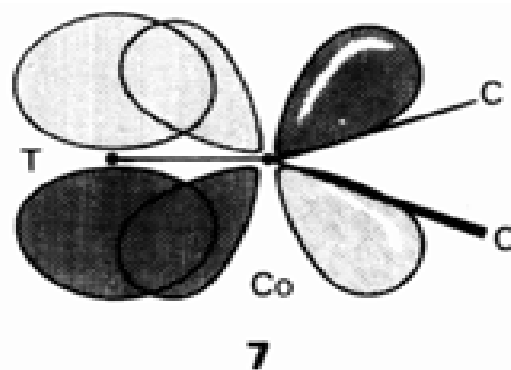
八面体配合物取代反应中的立体化学比平面四方形配合物更重要, 这里仍以 Co() 配合物为例作说明. 表 15.11 给出顺式- 和反式- [CoAX(en)₂]²⁺ (X 代表离去基团 Cl⁻ 或 Br⁻, A 代表 OH⁻、NCS⁻ 或 Cl⁻) 水解反应的一些数据. 取代过程中顺式配合物不发生异构化反应, 而反式配合物则显示异构化为顺式的倾向. 这种倾向按下述顺序增大:

表 15.11 [CoAX(en)₂]²⁺ 水解反应的立体化学信息

	A	X ⁺	顺位产物百分率		A	X ⁺	顺位产物百分率
顺式	OH ⁻	Cl ⁻	100	反式	NO ₂ ⁻	Cl ⁻	0
	Cl ⁻	Cl ⁻	100		NCS ⁻	Cl ⁻	50 ~ 70
	NCS ⁻	Cl ⁻	100		Cl ⁻	Cl ⁻	35
	Cl ⁻	Br ⁻	100		OH ⁻	Cl ⁻	75

* X 是离去基团

目前按 I_d 机理解释这些实验结果. 活化配合物中的五配位金属中心可能类似于两种稳定的五配位几何构型 (四方锥体和三角双锥体) 中的任一种. 如图 15.7 中看到的那样, 通过四方锥配合物发生的反应保持原来构型, 通过三角双锥配合物发生的反应可能发生异构化. 实验结果表明离去基团 Cl⁻ 的反位上存在一个有效的 给予体配体有利于异构化作用, 因为这种配体能通过



成键作用稳定三角双锥体(7).

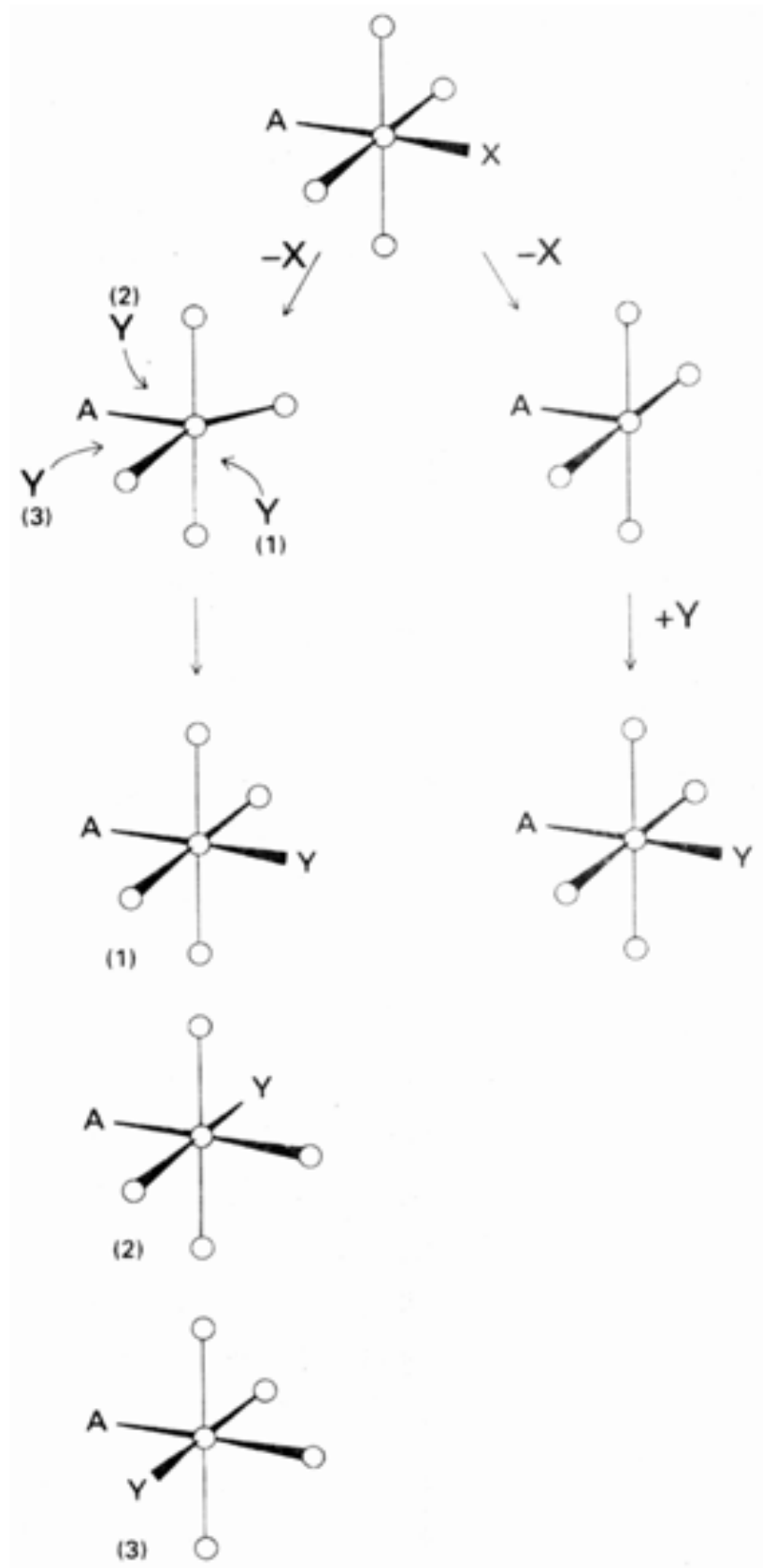


图 15.7 经由四方锥配合物的反应途径(右)保持原来几何构型; 经由三角双锥配合物的反应途径(左)可能导致异构化.

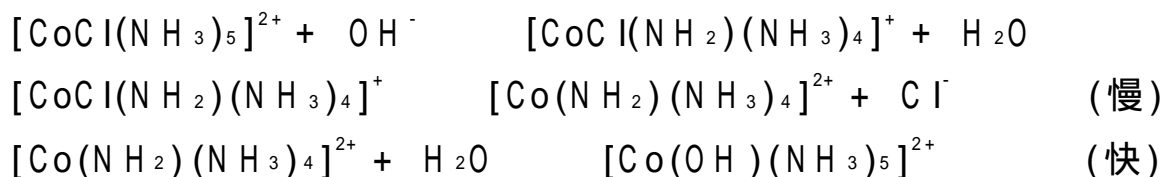
15.7 碱性水解

配位体中含有酸质子时 OH^- 离子往往能大大加速八面体取代反应. 这类反应典型的速率定律是:

$$\text{反应速率} = k[\{\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5\}^{2+}][\text{OH}^-]$$

然而更深入的研究表明, 反应机理并非 OH^- 在配合物上发生的简单双分子进攻.

立体化学研究表明反应中涉及一个强 给予体配体,还表明观察到的空间效应显示 d 机理反应的特征.不少间接证据可用来说明这一问题,对产物 $[\text{Co}(\text{OH})(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ 中 ^{18}O 同位素分布状况的研究则为此提供了确凿证据.研究发现平衡状态下 H_2O 和 OH^- 离子之间 $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 比值不同.产物中的同位素比值与 H_2O 而不是与 OH^- 相对应.因此,进入基团似乎是 H_2O 而不是 OH^- .考虑到这些实验现象,人们假定 OH^- 只起 Br nsted 碱的作用而不是进入基团:



NH_3 配体在第一步反应中相当 Br nsted 酸,由它形成的共轭碱(NH_2^- 离子)成了配位体.由于 NH_2^- 是一个强 给予体,从而大大加快了 Cl^- 的离去(参见例题 15.4).

例题 15.4 说明反应的立体化学过程

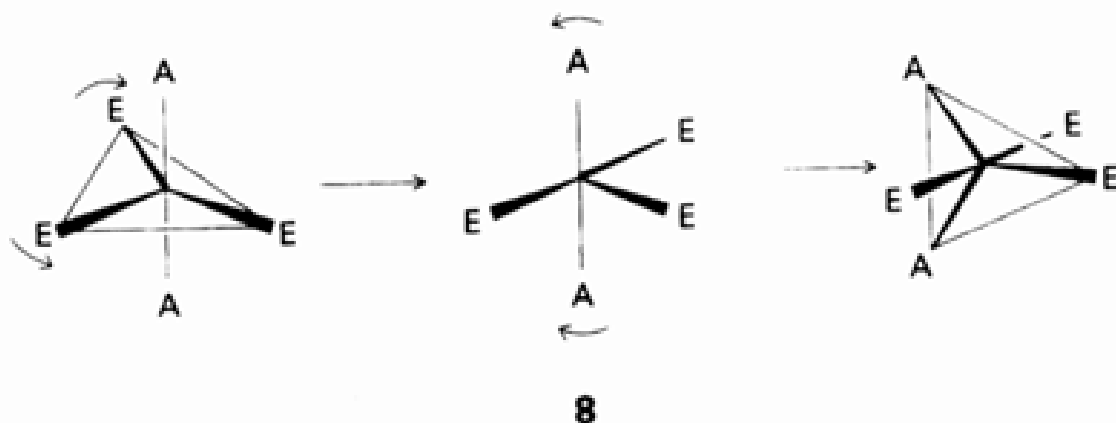
题目 $[\text{CoAX}(\text{en})_2]^+$ 型的 $\text{Co}(\quad)$ 配合物在取代过程中发生由反式到顺式的异构化,其条件是反应必须用碱催化.试用图 15.7 所示的反应过程作说明.

答案 对碱性水解而言,共轭碱为强 给予体配体: NHR^- .反应可能采取图 15.7 左部的三角双锥途径,图中还示出了可能的进攻方式.

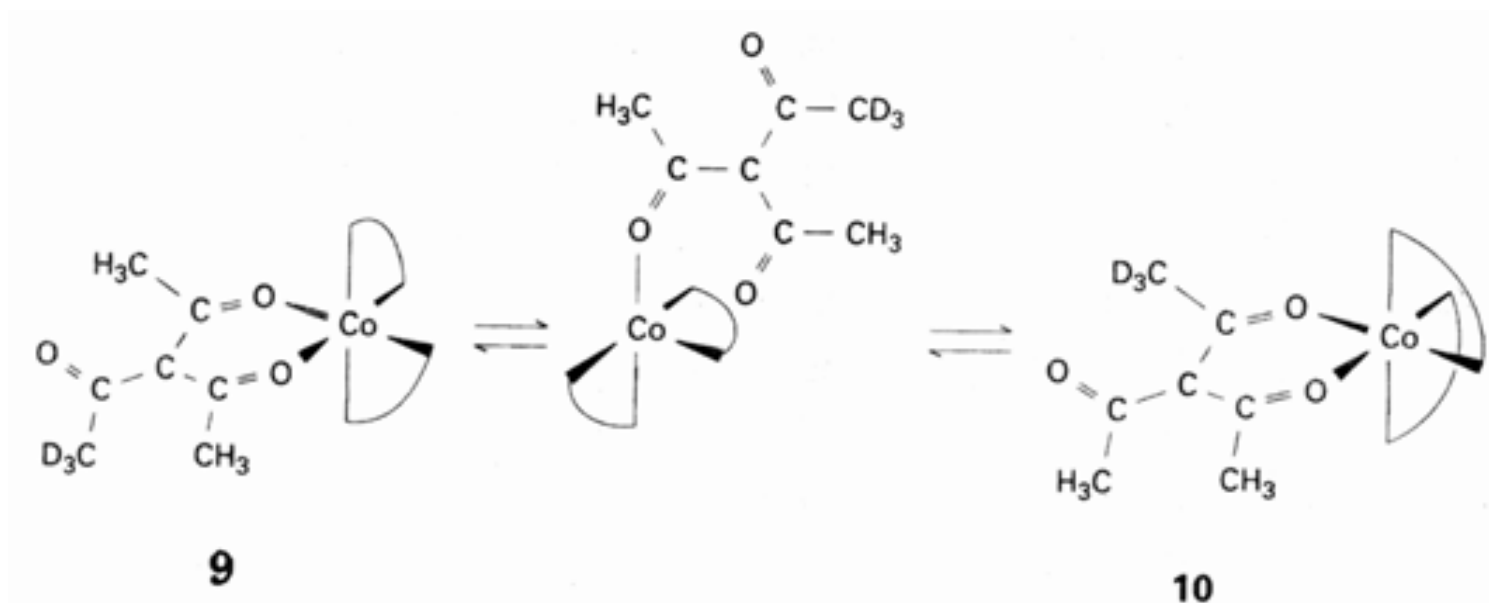
自测题 15.4 如果在三角双锥上发生进攻的方向是任意的,产物 $[\text{CoA}(\text{NH}_3)_4(\text{OH}_2)]^{2+}$ 中顺 - 反异构体应该如何分布?(按图 15.7 的方法类推)

15.8 异构化反应

异构化过程与取代过程密切相关,事实上取代过程往往是异构化的一个主要途径.我们已经讨论过的平面正方形 $\text{Pt}(\quad)$ 配合物和八面体 $\text{Co}(\quad)$ 配合物都能形成五配位三角双锥活化配合物.如(8)所示,可用经由四方锥体的假旋转过程描述三角双锥配合物中轴向配体与平伏配体之间的位置交换.如上所述,三角双锥体上增加一个配体形成六配位配合物时进入基团从新的方向进攻可以导致异构化.



如果存在螯合配位体,异构化可以是金属 - 配体键断裂的结果而不涉及取代过程. $\text{Co}(\quad)$ 配合物 9 异构化为 10 时“外侧” CD_3 与“内侧” CH_3 的位置交换表明异构化伴随着开环过程.



八面体配合物还能通过分子内扭转发生异构化而不需断键或失去一个配位体. 有证据表明 $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$ 的外消旋作用就是按这种方式发生的. 图 15.8 示出两种可能的扭转途径即 Bailar 扭转和 Ray-Dutt 扭转.

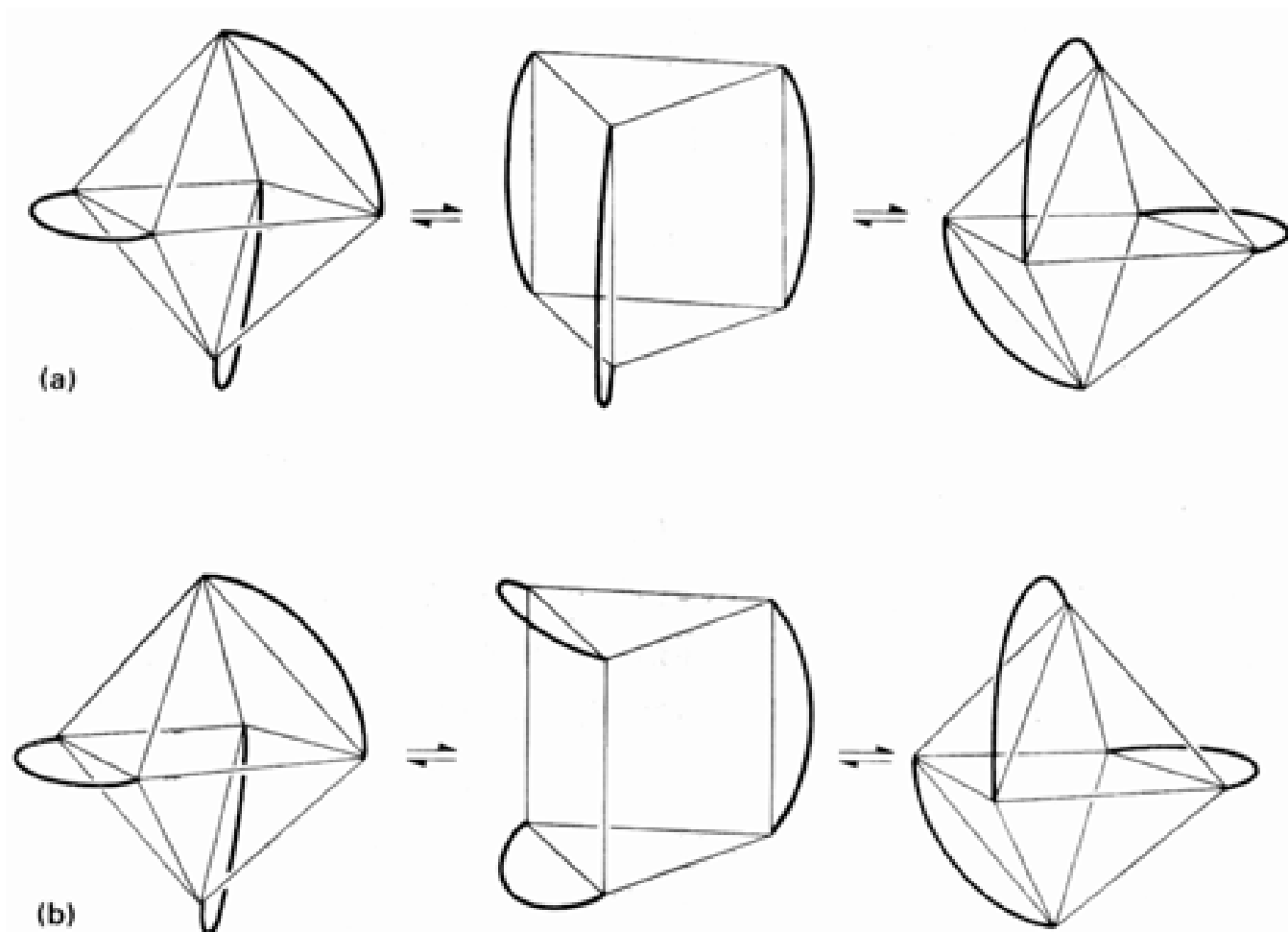
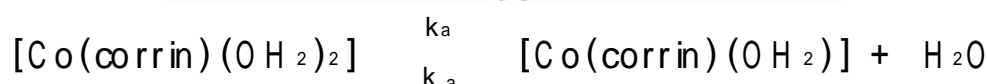
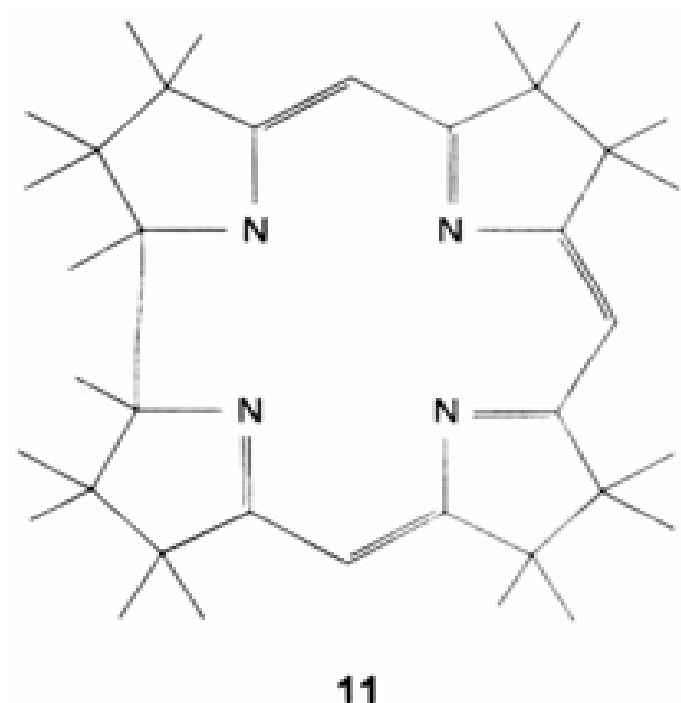


图 15.8 (a) Bailar 扭转, (b) Ray-Dutt 扭转. 八面体配合物可在不失去配位体也不断键的情况下通过扭转发生异构化.

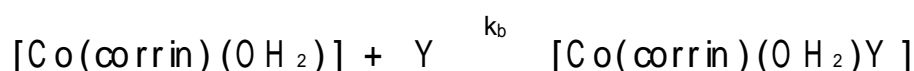
15.9 化学计量机理: D 中间体

也许能够用中间体寿命长得足以发生竞争反应的事实将离解机理(D)与交换机理(I_d)区分开来. 例如与维生素 B_{12} 有关的 $\text{Co}(\text{卟啉})$ 配合物(11)的取代反应.

该过程先在下述可逆平衡中形成中间体:



可逆反应的正反应为一级而逆反应为拟一级(因为反应物之一 H_2O 是溶剂). 进入基团紧接着进攻中间体:



根据这种机理其总反应速率是:

$$\text{反应速率} = \frac{k_a k_b [\text{Co}(\text{corrin})(\text{OH}_2)_2] [\text{Y}]}{k_a + k_b [\text{Y}]}$$

如果进入基团浓度低得足以使 $k_b [\text{Y}] \ll k_a$, 速率定律则可简化为二级形式:

$$\text{反应速率} = k_{\text{obs}} [\text{Co}(\text{corrin})(\text{OH}_2)_2] [\text{Y}] \quad k_{\text{obs}} = \frac{k_a k_b}{k_a}$$

即任一亲核试剂(Y) 的反应速率都依赖于比值 k_b/k_a , 表明 Y 与 H_2O 竞争捕获五配位中间体.

表 15.12 中给出几种亲核试剂(Y) 的 k_{obs} 值. 与 I_d 机理不同, k_{obs} 值明显依赖于进入基团的性质. 与 I_a 机理不同, 进入基团浓度很高时(即 $k_b [\text{Y}] \gg k_a$) 速率定律可简化为:

$$\text{反应速率} = k_a [\text{Co}(\text{corrin})(\text{OH}_2)_2]$$

表 15.12 $\text{Co}(\text{corrin})$ 反应的二级速率常数

Y	SCN^-	I^-	Br^-	HSO_3^-
$k_{\text{obs}} / (\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1})$	0.23	0.14	0.10	0.017

H_2O 交换的 k_a 值为 14 s^{-1}

即表观速率常数接近于 k_a (上述正反应中失去 H_2O 分子形成中间体的速率常数) 而与 Y 的性质无关. 这种动力学行为不是 I_d 过程的特征. 低浓度条件下进入基团 SCN^- 生成产物的速率较 HSO_3^- 高 20 倍, 反映了对五配位中间体进攻速率的增加. 如果这种进攻的速率大于离去基团通过上述逆反应重新形成配合物的速率, 中间体的形成就成为限速步从而导致所有进入基团的反应速率都相同.

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5]^{3+}$ 很可能是最早提出的一个 D 中间体, 然而现在已有确凿证据对此提出异议.

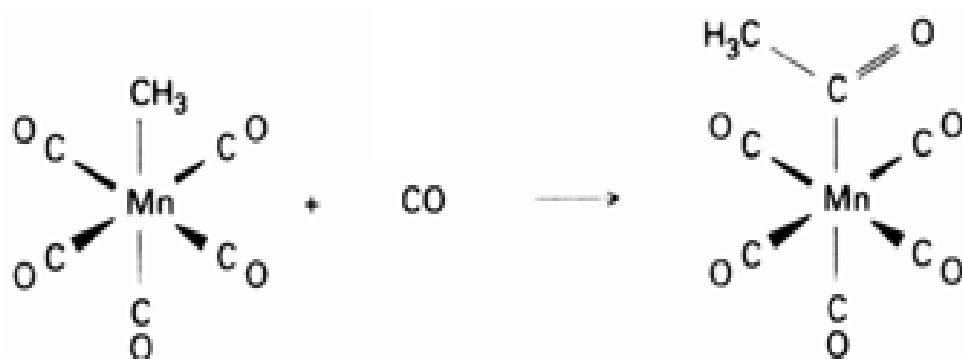
在 NCS^- 浓度较高的溶液中 $[\text{CoX}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ 的离去基团影响两种键合异构体 ($[\text{Co}(\text{SCN})(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ 与 $[\text{Co}(\text{NCS})(\text{NH}_3)_5]^{2+}$) 的比率这一事实明确地表明离去基团影响产物的分配, 即离去基团是活化配合物的组成部分. 因而 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5]^{3+}$ 不是一种寿命足够长的真正中间体, 从而不能认为反应是 D 机理.

15.10 配位体本身卷入取代过程的反应: 烷基迁移和 CO 插入反应

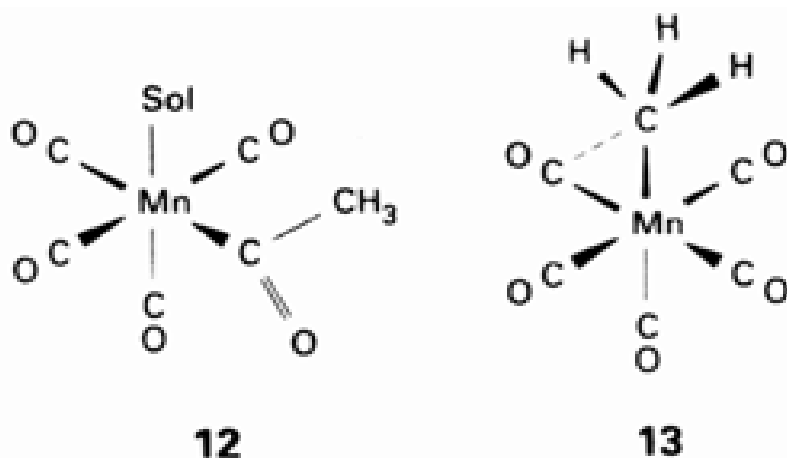
如果配位体本身(而不是进入基团或离去基团)的原子直接卷入取代反应, 机理就会变得更复杂. 例如, 有证据显示烷基取代了的羰基化合物发生的取代反应中涉及酰基中间体(12):



(12) 中的 Sol 代表溶剂分子. 这个中间体是由 $\text{M}-\text{CH}_3$ 断裂之后代之以 $\text{H}_3\text{CC}(\text{O})-$ (后续课文将简化表示为 $\text{CH}_3\text{CO}-$) 形成的. 溶剂分子被一个结合力更强的配位体置换并在失去 CO 的同时重新形成 CH_3-M 键从而使取代反应得以完成. 如果进入配体是 CO 本身, 反应的净结果则是 CO 插入:



直至形成酰基中间体这一步, 该机理都与上述 PPh_3 取代的反应相同. 形成酰基中间体在机理上最引人注目的假定是甲基迁移(13), 这种迁移过程中发生了甲基在相邻 CO 配体 C 原子上的亲核进攻. 对反应的这种解释从实验上得到活化参数 (特别是 $S = -88.2 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) 的支持, S 为负值表明活化配合物中结合了一个额外的配位体. 而且 CH_3 中引入吸电子取代基使反应速率急剧下降, 只有 CH_3 起亲核试剂的作用时才能有这种结果. 例如 $[\text{Mn}(\text{CH}_3\text{CO})(\text{CO})_4(^{13}\text{CO})]$ 的反应比 $[\text{Mn}(\text{CH}_3)(\text{CO})_5]$ 的反应慢得多.



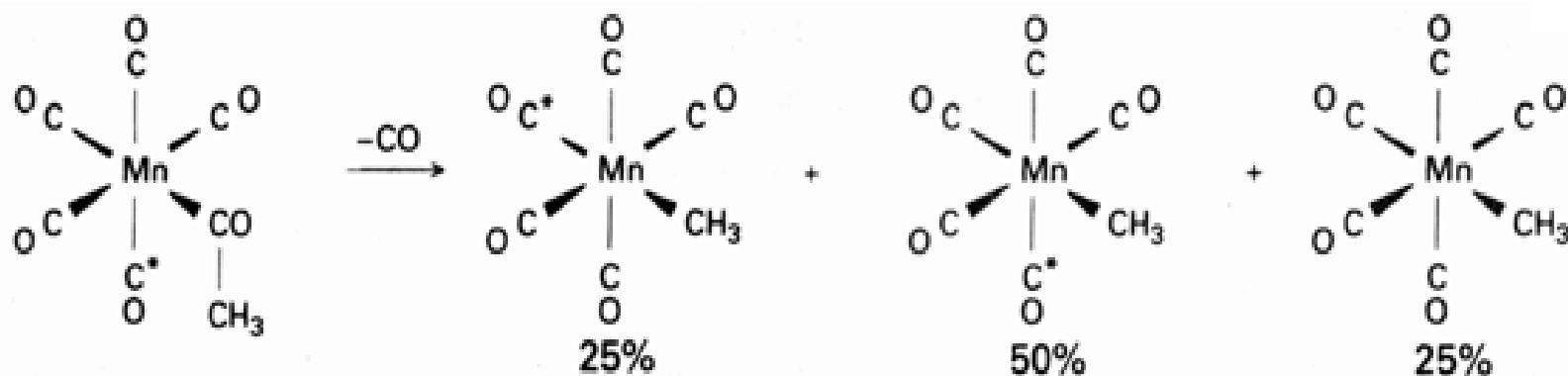
通过逆反应进行的一项权威性研究中将一个 CO 配体用 ^{13}CO 标记:



W. G. Jackson, B. C. McGregor, and S. S. Jurisson, *Inorg. Chem.*, 26, 1286(1987). 作者认为 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5]^{3+}$ 的寿命不可能长于几皮秒.

由于逆反应的活化配合物无疑与正反应相同, CH_3 顺位或反位于 ^{13}CO 的产物分配能够证实正反应中甲基迁移到顺位 CO 上。

两种可能的反应途径是甲基迁移和 CO 插入 $\text{M}-\text{CH}_3$ 键. 这两种途径在逆反应中分别相应于 CH_3 和 $\text{M}(\text{COCH}_3)$ 中的 CO 迁移至 CO 离开的那个位置. 产物分配如下:



与 CH_3CO 相邻的 4 个 CO 配体离开的机会相同. 如果反位于 ^{13}CO 的 CO 配体离开, 则 CH_3 迁移导致形成 ^{13}CO 和 CH_3 互为反位的配合物; 如果顺位于 ^{13}CO 和 CH_3CO 的 CO 配体离开, 则 CH_3 迁移导致形成 ^{13}CO 与 CH_3 顺位的配合物; 如果 ^{13}CO 配体离开, 则形成无 ^{13}CO 配体的产物. 这段文字的结论应该是: 如果发生甲基迁移, 则各类产物的分配比应为 1 2 1. 实验上正是得到这种结果.

氧化还原反应机理

第 7 章提到, 氧化还原反应可通过电子的直接转移 (例如某些电化学电池中的反应) 或原子 (离子) 的转移 (例如含氧阴离子反应中氧原子的转移) 实现. 由于氧化还原涉及氧化剂和还原剂, 因而通常具有双分子反应的特征 (氧化性中心和还原性中心存在于一个分子内部是一种不多见的例外). 氧化还原的化学计量机理取决于反应中心的配位层是否改变或反应过程是否伴随配位体取代过程.

15.11 氧化还原反应的分类

美国化学家 Henry Taube 在 50 年代就将氧化还原反应的化学计量机理区分为内界机理和外界机理两大类. 内界机理涉及原子转移, 两个反应物的配位层短暂地共享一个配位体形成桥式中间体. 外界机理涉及简单的电子转移, 配合物相互接触却不形成共享的桥式配位体. 节 7.4 对两类机理都作过简短介绍.

15.11.1 内界机理

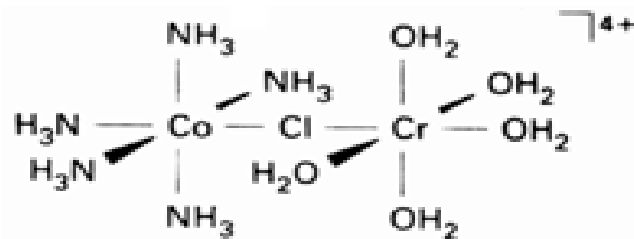
内界机理是在对 $\text{Cr}^{2+}(\text{aq})$ 还原不活泼配合物 $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ 的研究中发现产物中既含有 Co^{2+} 又含有 $[\text{CrCl}(\text{OH}_2)_5]^{2+}$ 的事实而第一次得到确认的. 溶液中加入 $^{36}\text{Cl}^-$ 离子未能使 $\text{Cr}(\quad)$ 产物中出现这种同位素以及反应既快于从 $\text{Co}(\quad)$ 移去 Cl^- 的反应又快于将 Cl^- 引入非活性配合物 $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ 的反应等现象都只能意味着 Cl^- 从一个配合物的配位层直接转移到另一个配合物

T. C. Flood, J. E. Jensen, and J. A. Stater, J. Am. Chem. Soc., 103, 4410 (1981).

Taube 在获奖演说中作了一个非常精彩的回顾性说明, 后来在 Science, 226, 1028 (1984) 上重新发表. 关于配位化合物氧化还原反应机理的一组论文参见 Prog. Inorg. Chem., 30 (1983).

的配位层.

与 $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ 键合的 Cl^- 很容易进入 $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ 的活性配位层形成桥式中间体 (14). 好的桥基配体应该是能向两个金属中心提供一对以上电子的那些配位体, 如:



15.11.2 外界机理

$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 还原 $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{3+}$ 的反应属外界机理. 两个反应物都具有非活性配位层, 在极短的氧化还原反应时标内也不可能发生配体取代过程. 唯一可能的机理是两个配合物离子通过外界接触实现电子转移.

一种观点认为配位体取代过程是充分分析氧化还原反应机理的前提. 如果氧化还原过程快于配位体取代过程, 反应即为外界机理. 同样, 如果原先的非活性反应物的配位体在反应过程中转移到非活性产物, 也不难确认其内界机理. 不幸的是, 如果反应物和产物都是活性的, 机理就难以明确指定了. 不少研究工作将注意力放在能区分两种机理的参数上, 以期能在机理难以区分的情况下作出正确的选择.

15.12 氧化还原反应理论

关于氧化还原深层机理 (特别是外界反应的深层机理) 的理论已经确立, 有些情况下甚至能够计算出速率常数.

15.12.1 讨论外界机理用到的概念

分析外界机理需要建立两个概念, Franck-Condon 原理是其中之一. 该原理表述为: 电子重排是如此之快, 以致可以认为重排完成之前原子核是静止的. 这样处理电子与核的运动是基于他们之间的质量差极大. 核重排立即影响电子运动, 而核受电子运动的影响却相当微弱. 需要建立的第二个概念是, 只有当两个配合物的核处于某种特殊位置时电子才能从一个部位转移至另一部位, 核的这种特殊位置应导致电子在转移前后的两个部位具有相同的能量. 结合 Franck-Condon 原理一起考虑, 则电子转移速率和反应的活化能是由原子核达到这种特殊位置以实现能量匹配的能力决定的.

下面通过普通 Fe 原子与同位素标记 $^*\text{Fe}$ 原子之间的交换反应来了解外界反应是怎样发生的:



25 °C 时二级速率常数为 $3.0 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, 反应的活化能为 32 kJ mol^{-1} . 根据上述两个理论概念, 这里必须考虑下面三种因素: 1. $\text{Fe}(\text{OH}_2)_6^{2+}$ 的键长大于 $\text{Fe}(\text{OH}_2)_6^{3+}$, 一部分活化能涉及将两个配合物中 Fe 的键长调整至同一数值. 进行这种调整所需的 Gibbs 自由能叫内界重排能 (G_{is}); 2. 必须考虑溶剂化层的存在, 改变两个离子周围溶剂化层所需的自由能叫外界重组能 (G_{os}); 3. 两个反应物之间的静电作用能 (G_{es}). 总 Gibbs 活化能 G 由三部分组成:

$$G = G_{\text{is}} + G_{\text{os}} + G_{\text{es}}$$

15.12.2 反应的势能曲线

$\text{Fe}(\quad)$ 和 $\text{Fe}^*(\quad)$ 原先都有各自的正常键长, 反应中 $\text{Fe}(\quad)$ 键缩短的同时 $\text{Fe}^*(\quad)$ 键被拉长(图 15.9). 对这类对称反应而言, 产物的势能曲线应与反应物相同, 唯一差别是两个 Fe 原子的作用发生了交换. 我们已经假定金属-配体的伸缩振动类似于简谐振动, 因此将曲线绘成抛物线.

活化配合物处于两条曲线的交点上. 然而不相交规则(节 14.3)认为, 对称性相同的分子其势能曲线不相交, 而是分裂为位置较高和位置较低的两条曲线(图 15.9). 不相交规则暗示, 如果基态反应物缓慢畸变, 就能循最低能量途径转变为基态产物.

常见氧化还原反应的反应自由能不为零, 因而表示反应物的抛物线和表示产物的抛物线处在不同的高度上. 产物曲线较高时(图 15.10a)导致交叉点上移, 反应具有较高的活化能. 相反, 产物曲线较低(图 15.10c)则导致交叉点下移和较低的活化能(至少直到交叉开始在左部发生前是这样). 放能反应的极端情况下(图 15.10(d))交叉点上升,

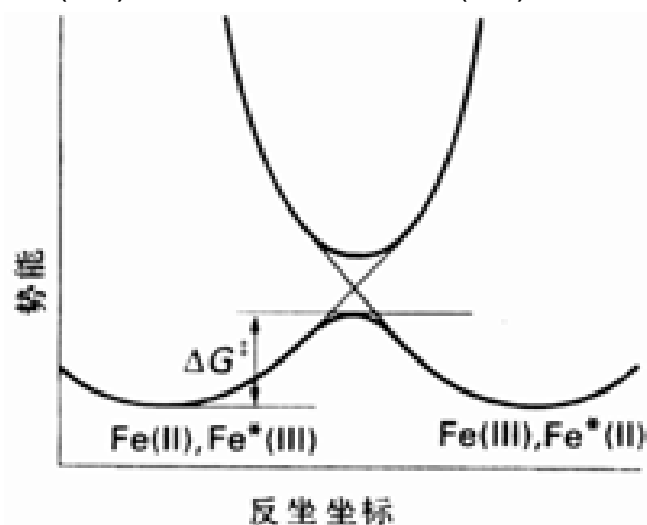


图 15.9 对称反应中电子交换过程的简化剖面图. 左部的核坐标相应于 $\text{Fe}(\quad)$ 和 $\text{Fe}^*(\quad)$; 在右部, 配体和溶剂分子已经调整其位置, 核坐标相应于 $\text{Fe}(\quad)$ 和 $\text{Fe}^*(\quad)$. “*”表示同位素标记原子.

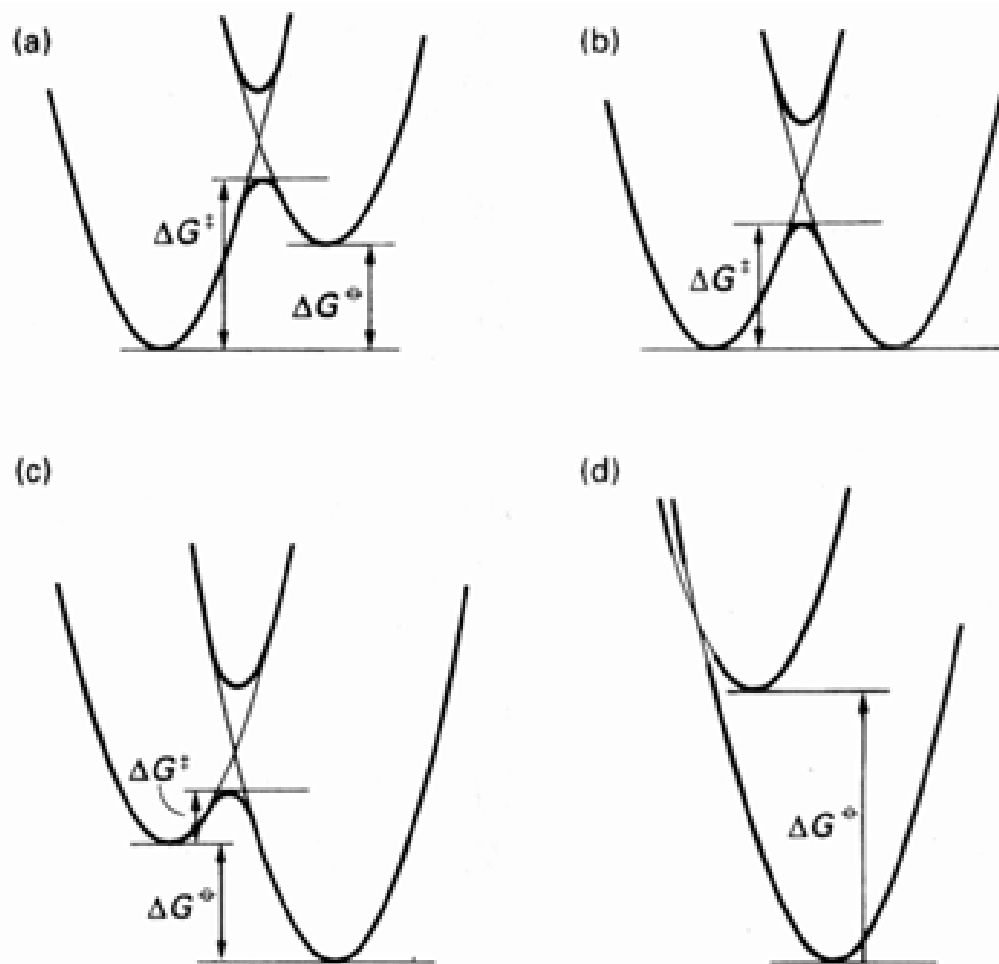


图 15.10 势能面形状保持不变(相应于自交换速率相同)的情况下电子转移反应 Gibbs 自由能的变化对活化能的影响.

速率可能重新变慢。

15.12.3 Marcus 方程

图 15.10 表明两种因素决定电子转移的速率。第一是势能曲线的形状。抛物线急陡上升则表示能量随键伸展程度的增加迅速上升,其交叉点升高活化能也高。相反,较浅的势能曲线则表明活化能较低。同样,平衡核间距变化大意味着平衡点远离,没有大的形变将不能达到交叉点。第二个因素是标准反应自由能,标准反应自由能越负,反应的活化能越低。

R. A. Marcus 定量表达了这些因素,他的工作获 1992 年诺贝尔奖。他从氧化还原过程涉及的每个电对的交换速率常数和总反应的平衡常数出发导出预言外界反应速率常数的方程即 Marcus 方程:

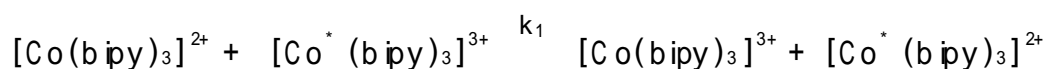
$$k^2 = f k_1 k_2 K$$

k_1 和 k_2 是两个交换反应的速率常数, K 是总反应的平衡常数。 f 是由速率常数和扩散速率组成的一个复合参数,在近似计算中取为 1。上述讨论有时也用 Marcus 交叉相关这一术语表述,该术语强调两个自交换速率的权均概念。

例题 15.5 学会使用 Marcus 方程

题目 计算 0 时 $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{3+}$ 被 $[\text{Co}(\text{terpy})_2]^{2+}$ 按外界机理还原的速率常数。

答案 相关的交换反应是:



(式中 $k_1 = 9.0 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $k_2 = 48 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $K = 3.57$; 全是 0 数据)

如果 f 值取 1, 则

$$k = (9.0 \times 48 \times 3.57)^{1/2} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1} = 39 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

计算结果与实验值 ($64 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$) 基本相符。

自测题 15.5 如果总反应的 $E = 1.00 \text{ V}$, 自交换反应具有与例题相同的 k_1 和 k_2 , 试计算电子转移的速率。

由于速率常数的对数与活化自由能成正比, 因而可将 Marcus 方程表示为线性自由能关系:

$$2 \ln k = \ln k_1 + \ln k_2 + \ln K$$

这种表示意味着

$$2 G = G_1 + G_2 + G$$

图 15.11 表示 $\text{Fe}(\quad)$ 的一系列取代菲咯啉配合物被 $\text{Ce}(\quad)$ 和 $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$ 氧化的速率与总自由能变之间的关系。直线关系表明 Marcus 方程的成功。如果外界机理不符合 Marcus 方程, 则

此处对最后一点不作进一步讨论。放热高时速率减慢的现象被称之为“Marcus 倒转区”。利用光化学方法制备成功高能氧化剂从而获得了关于这种倒转区的直接证据。参见: L. S. Fox, M. Kozik, J. R. Winkler, and H. B. Gray, Science, 297, 1069 (1990)。

D. A. Pennington 总结了 Marcus 方程的检验标准, 参见: Coordination Chemistry, Vol. 2, ACS Monograph 174, (ed. A. E. Martell). American Chemical Society, Washington (1978)。

暗示出现了某种特殊情况. 这些情况可能包括电子转移过程中由高自旋变为低自旋产生新的势垒; 或者对称性发生了变化, 例如由八面体结构转化为畸变的四方结构. 钴氨配合物是一个重要例子, Co(II) 和 Co(III) 之间的电子交换相当慢. 自旋状态的变化可能在这里起作用, 因为 Co(II) 配合物和 Co(III) 配合物分别为高自旋 d^7 和低自旋 d^6 配合物. 然而, 电子转入低自旋 d^6 配合物的反键 LUMO 也要求发生四方畸变.

15.12.4 内界反应

对内界机理的分析要困难得多. 这是因为外界机理只涉及电子转移, 而内界机理既可能涉及电子转移又可能涉及某种基团的转移. 许多情况下很难将电子转移和基团转移区分开.

任何内界机理必须由三步组成:

1. 形成桥式 (μ) 配合物



2. 氧化还原过程



3. 后继配合物分解为最终产物



决速步骤可以是其中的任何一步, 但以氧化还原步最常见.

如果电子转移之后两金属的组态使后继配合物成为不易发生取代的惰性配合物, 后继配合物的分解反应往往成为反应的决速步骤. 例如 $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ 还原 $[\text{RuCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ 的决速步骤是 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\mu\text{-Cl})\text{Cr}(\text{OH}_2)_5]^{4+}$ 的离解.

如果形成桥式配合物是反应的决速步骤, 则同一氧化剂与一组还原剂或同一还原剂与一组氧化剂反应时往往表现出十分相似的动力学性质. 例如具有不同成桥配体的一组 Co(II) 氧化剂氧化 $\text{V}^{2+}(\text{aq})$ 时显示出相近的反应速率. 对此所作的解释是从 V(II) 配位层取代一分子 H_2O 的步骤为决速步骤. 这种情况对八面体水合离子具有代表性, 反应速率对不同性质的进入基团只显示很弱的依赖关系.

氧化还原步为决速步的一大类反应显示不出简单的规律性, 反应速率随金属离子和桥式配体的不同可能在很大范围内变化. 由于金属氧化态的改变要求它周围的配位体和溶剂分子像外界机理那样发生重组, Marcus 关系式所表明的那些规律也能在内界机理反应中找到某些应用. 对重组势垒的作用进行研究的一个非常有趣的方法是合成下述形式的桥式配合物作为内界前体配合物的模型:

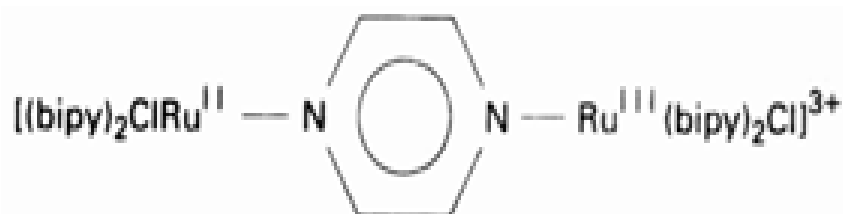


表 15.13 示出桥配体、氧化剂金属和还原剂金属改变时某些有代表性的变化趋势. 表列所有

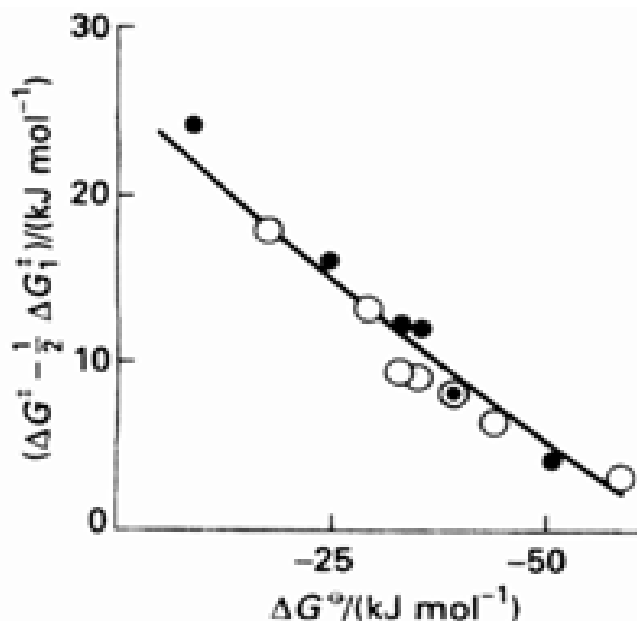
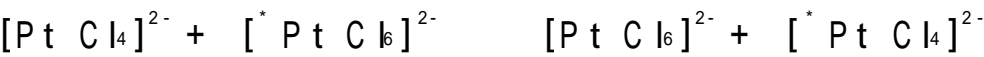


图 15.11 Fe(II) 菲咯琳配合物的氧化反应中反应速率与总自由能变之间的关系. 硫酸介质中用 Ce(IV) 作氧化剂的数据用“○”表示, 高氯酸介质中用 $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$ 作氧化剂的数据用“●”表示.

反应中氧化数改变为 ± 1. 这类反应常常仍被叫做一当量过程, 表达已经废弃了的‘化学当量’概念. 他们的机理涉及电子转移或自由基转移. 同样, 氧化数改变 ± 2 的反应常叫做二当量过程, 该过程可能相似于亲核取代过程. 通过讨论下述反应可以看出这种相似性:



该反应是通过 Cl⁻ 桥 (15) 完成的, Cl⁻ 离子随着后继配合物的断裂发生了转移. 需要指出的是, 为了使活化配合物具有对称性, 需要额外加进一个 Cl⁻. 其方法是加于四配位的 Pt(II) 上.

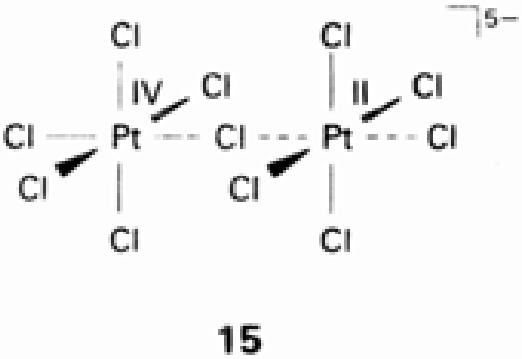


表 15.13 涉及不同桥配体的某些内界反应的二级速率常数

氧化剂	还原剂	桥配体	k/ (L mol ⁻¹ s ⁻¹)
[Co(NH ₃) ₆] ³⁺	[Cr(OH ₂) ₆] ²⁺		8 × 10 ⁻⁵
[CoF(NH ₃) ₅] ²⁺	[Cr(OH ₂) ₆] ²⁺	F ⁻	2.5 × 10 ⁵
[CoCl(NH ₃) ₅] ²⁺	[Cr(OH ₂) ₆] ²⁺	Cl ⁻	6.0 × 10 ⁵
[CoI(NH ₃) ₅] ²⁺	[Cr(OH ₂) ₆] ²⁺	I ⁻	3.0 × 10 ⁶
[Co(NCS)(NH ₃) ₅] ²⁺	[Cr(OH ₂) ₆] ²⁺	NCS ⁻	1.9 × 10 ⁵
[Co(SCN)(NH ₃) ₅] ²⁺	[Cr(OH ₂) ₆] ²⁺	SCN ⁻	1.9 × 10 ⁵
[Co(NH ₃) ₅ (OH ₂)] ³⁺	[Cr(OH ₂) ₆] ²⁺	H ₂ O	0.1
[CrF(OH ₂) ₅] ²⁺	[Cr(OH ₂) ₆] ²⁺	F ⁻	7.4 × 10 ⁻³
[Co(NH ₃) ₅ O ₂ C-C ₆ H ₄ -N-Ru(NH ₃) ₄ (OH ₂)]		O ₂ C-C ₆ H ₄ -N	1 × 10 ²
[Co(NH ₃) ₅ O ₂ C-C ₆ H ₄ -N-Ru(NH ₃) ₄ (OH ₂)]		O ₂ C-C ₆ H ₄ -N	1.6 × 10 ⁻³

15.13 氧化加成

下述一类反应叫氧化加成反应:



式中 L = PPh₃, R 代表烷基, 碘代烷可用 H₂ 或 HX (X 代表卤素) 代替. 反应中 d⁸ 平面四方配合物使用其非键的轴向电子对与进入的 Lewis 酸 (本例中为 R⁺ 或 H⁺) 成键, 而碱 (X⁻ 或 H⁻) 的孤对电子则配位于金属 (相当于酸). 净结果是金属被氧化减少两个电子, 组态由 d⁸ 转化为 d⁶. 由于阴离子和烷基的电负性都比金属高, M—R 和 M—I 中的两对成键电子形式上分别归属于这两个配位体, 从而使金属的氧化数改变 + 2 (即发生了氧化反应). d¹⁰ 配合物 [Pd(PPh₃)₄] 和 [Ni(P(OEt)₃)₄] 也发生类似反应.

氧化加成反应存在三种重要机理. 一种机理涉及酸的亲电进攻和碱的亲核进攻的协同过程 (图 15.12a); 另一种机理涉及金属原子上孤对电子在 C 原子上发生的亲核进攻 (图 15.12b); 第三种是自由基机理 (图 15.12c), 光能和 O₂ 可使这类反应加速而且每次仅涉及一个电子. 失去立

体化学特征、能被自由基清除剂抑制和对 O_2 敏感都是自由基机理最常见的特征。

如图 15.12a 所示, H_2 参与的氧化加成反应总是得到互为顺位的二氢合物。反应活化焓(通常在 $20 \sim 40 \text{ kJ mol}^{-1}$ 之间)远小于 H_2 的键焓(436 kJ mol^{-1})的事实说明形成活化配合物时谈不上 $H-H$ 键的断裂。人们成功地制备了双氢配合物(注意与二氢合物的区别,这里涉及 $H-H$ 键对金属原子的横侧配位),从而暗示上述氧化加成反应的活化配合物也涉及 $M-H_2$ 横侧配位,顺式二氢合产物是由这种横侧配位的活化配合物崩塌得到的。

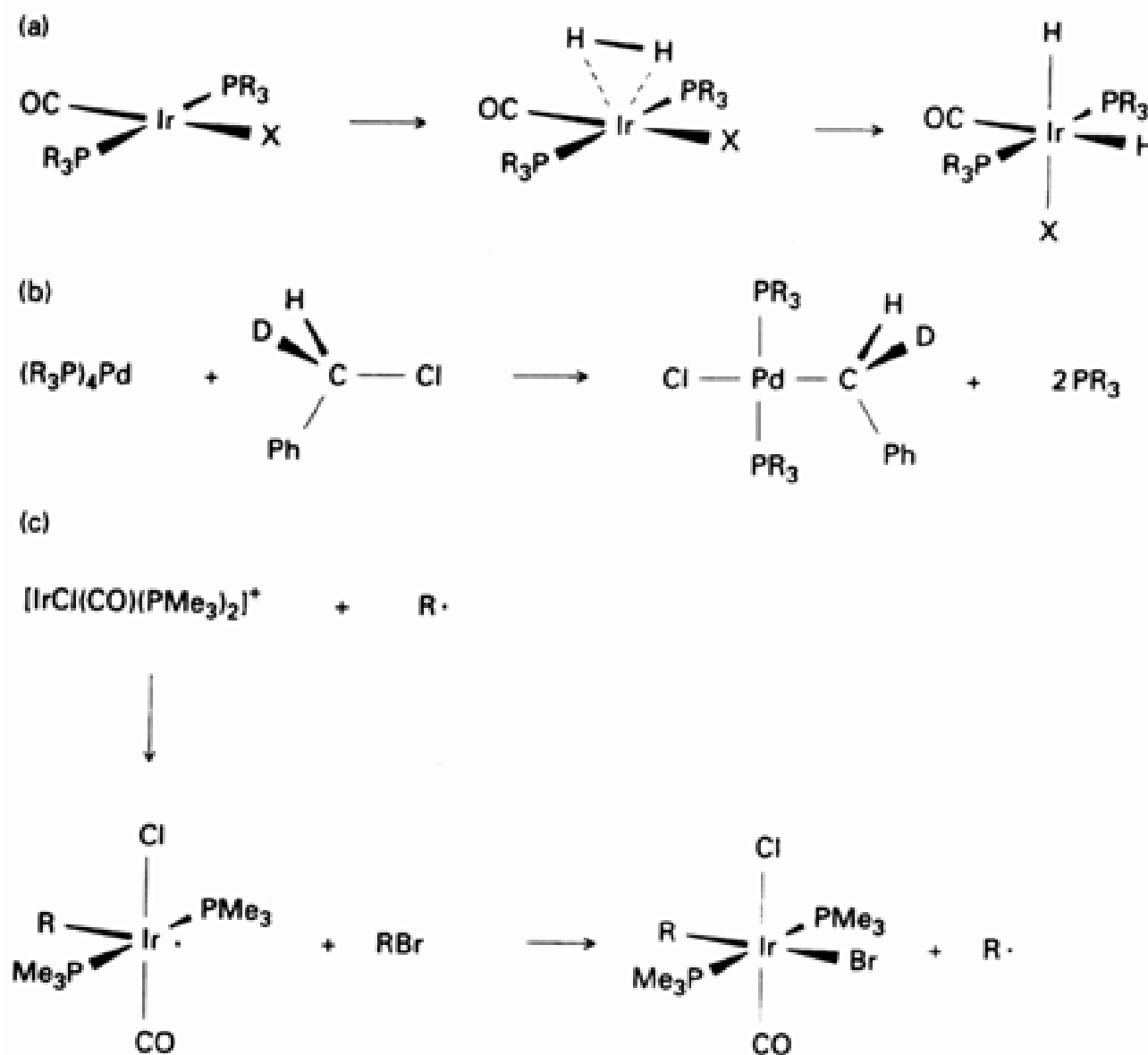
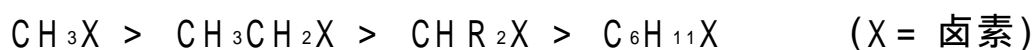


图 15.12 氧化加成反应的三种机理: (a) 协同反应, 这种机理是与 H_2 发生的氧化加成反应(但不限于与 H_2)的特征; (b) 金属在 C 原子上发生亲核进攻; (c) 自由基反应(本例为链反应机理)。

卤代烷的氧化加成往往涉及金属原子在结合着卤素的 C 原子上发生的亲核进攻。如图 15.12b 所示, 决速步中 Pd 在 C 原子上的进攻将 Cl^- 取代, 其后发生的 Cl^- 的加成则是快步骤。这些反应在金属原子上的立体选择性不明显, 这一事实与讨论的机理相一致。反应过程中发生了 C 原子的构型反转, 这表明的确发生了亲核取代。卤代烷的活性顺序表明空间因素的确影响亲核进攻, 反应速率按下述顺序下降:

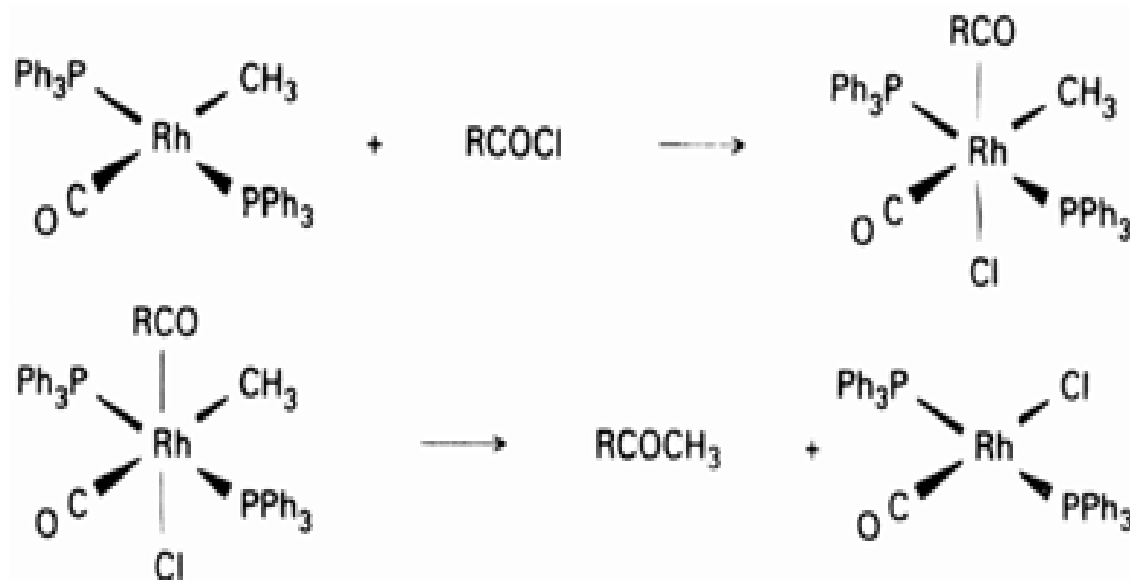


A. J. Kunin, C. E. Johnson, J. A. Maguire, W. D. Jones, and R. Eisenberg, J. Am. Chem. Soc., 109, 2963 (1987).

J. Halpern, Acc. Chem. Res., 3, 386 (1970).

卤代烯烃、卤代芳烃和 α - 卤代酯在与 $[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PMe}_2)_2]$ 的反应中显示出自由基途径的证据。

氧化加成的逆过程叫还原消除。正如第 17 章将要讨论的那样，将氧化加成与还原消除结合起来可用于修饰有机化合物。一个简单例子如下：先发生氧化加成，接着通过还原消除将酰氯转化为酮：

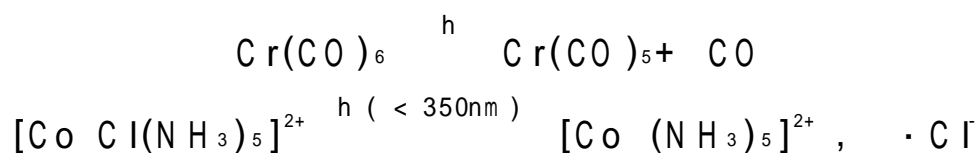


光化学反应

配合物吸收光子后能量提高，幅度通常在 $170 \sim 600 \text{ kJ mol}^{-1}$ 之间。由于这些数值大于典型的活化能，存在新的反应途径就不足为奇了。然而，高能光子在促进正反应的同时几乎也总是有利于逆反应，因而设计有效的光化学体系的主要问题在于如何回避逆反应。

15.14 瞬发反应和缓发反应

某些情况下激发态能发生瞬发离解，例如由 $\text{Cr}(\text{CO})_6$ 形成五配位羰基中间体和某些 $\text{Co}-\text{Cl}$ 键断裂的过程：



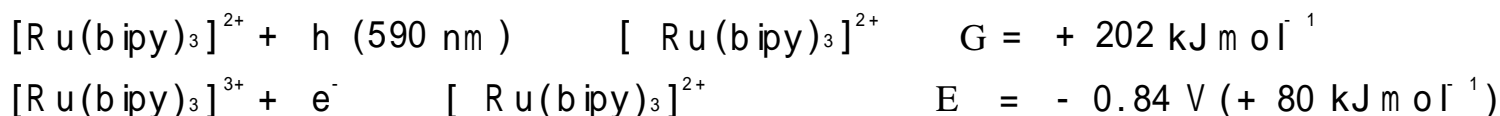
两个过程都在 50 fs 之内发生，因而叫瞬发反应。后一反应的量子产率（被吸收的每摩尔光子的反应量）随波长降低和光子能量的增加而增大。超出键能的那部分能量可被新形成的碎片吸收，从而增加了碎片在溶液中重新结合之前彼此逃逸的机会。

有些激发态寿命比较长，可将其看作能参与缓发反应的基态能量异构体。 $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ 中金属至配体的电荷转移带吸收光子而产生的激发态可看作是与配位体自由基阴离子相络合的 $\text{Ru}(\text{)}$ 离子。在基态还原电位上加上一项激发能（用 $-FE = -G$ 表达为电位形式， G 代表摩尔激发能）即可对该氧化还原反应作解释。



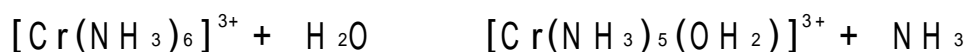
J. A. Labinger, J. A. Osborne, and N. J. Coville, *Inorg. Chem.*, 19, 3236 (1980).

关于这一问题的讨论参见：T. J. Meyer, Excited state electron transfer, *Prog. Inorg. Chem.*, 30, 389 (1983).



15.15 d-d 跃迁和电荷转移反应

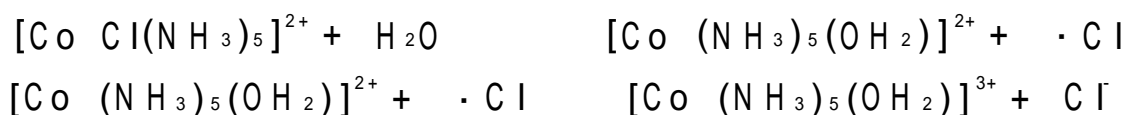
节 14.3 和节 14.4 中已经讲过金属配合物光谱上可观察到两种主要形式的电子激发, 即 d-d 跃迁和电荷转移跃迁. d-d 跃迁相应于 d 壳层内部电子角动量的重新分布. 这种重新分配在八面体配合物中往往相应于占据 M-L 反键 e_g 轨道, 例如 $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 中的 ${}^4\text{T}_{1g} \rightarrow {}^4\text{A}_{2g} (t_{2g}^2 e_g^1 \rightarrow t_{2g}^3)$ 跃迁. 占据反键 e_g 轨道使下述光取代反应的量子产额接近 1 (具体数值为 0.6).



这是一个在 5 ps 之内发生的瞬发反应.

电荷转移跃迁相应于电子密度在不同基团上的重新分布. 金属至配体的跃迁相应于将电子激发至主要为配位体特征的轨道; 而配体至金属的跃迁则相应于将电子激发至金属特征更大的轨道上. 前一过程相应于金属氧化, 后一过程则相应于金属还原. 电荷转移跃迁通常能引发像已经讲过的 $\text{Co}(\text{II})$ 和 $\text{Ru}(\text{II})$ 那样的光氧化还原反应.

虽然 d-d 跃迁对光取代过程和光异构化过程而电荷转移跃迁对光氧化还原过程是非常有用的一级近似处理, 但该规律并非绝对正确. 例如电荷转移带跃迁通过间接途径导致的光取代过程并非少见:



通过 $\text{Co}-\text{Cl}$ 键的均裂而产生的水合配合物又被 Cl^- 原子氧化, 反应的净结果是 $\text{Co}(\text{II})$ 配合物中的 Cl^- 被取代. 相反, $[\text{Cr}(\text{bipy})_3]^{3+}$ 的长寿命 ${}^2\text{E}$ 态是在酸性溶液中无取代活性的纯 d-d 态. 它的几微秒寿命允许过多的能量被用来促进氧化还原过程. 由基态还原电位加上激发能而算得的还原电位 (+1.3V) 说明它是个很好的氧化剂, 本身在反应中还原为 $[\text{Cr}(\text{bipy})_3]^{2+}$.

15.16 金属-金属键体系的跃迁

第 14 章中遇到过多重金属-金属键的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁, 金属-金属体系的反键轨道上排布电子有时会引发光离解的事实不足为奇. 更有趣的是这种激发态能够引发多电子氧化还原光化学过程.

这方面研究得最透彻的化合物之一是 Pt 的双核配合物 $[\text{Pt}_2(\mu-\text{P}_2\text{O}_5\text{H}_2)_4]^{4-}$, 非正式地将其称之为“PtPOP”(图 15.13). 这个 $d^8-d^8 \text{Pt}(\text{II})-\text{Pt}(\text{II})$ 物种基态时不存在金属-金属成键作用. 图 15.13 中的 HOMO-LUMO 模式表明通过激发将占据金属原子之间的一个成键轨道. 最低能量激发态的寿命为 9 μs . 它是个强还原剂, 可通过电子转移和卤素原子转移发生氧化. 最有趣的氧化产物是 $\text{Pt}(\text{II})-\text{Pt}(\text{II})$ 物种, 其中有一个金属-金属单键而且两端都结合有 X^- 配位体 (X 代表卤素或拟卤素). $(\text{Bu})_3\text{SnH}$ 存在时用光照射得到一种含两个配位 H 的产物, 该产物能够发生 H_2 消除.

D. M. Roundhill, H. B. Gray, and C. M. Chi 就这一有趣配合物的化学写了一篇评述. 参见: Acc. Chem. Res., 22, 55 (1989).

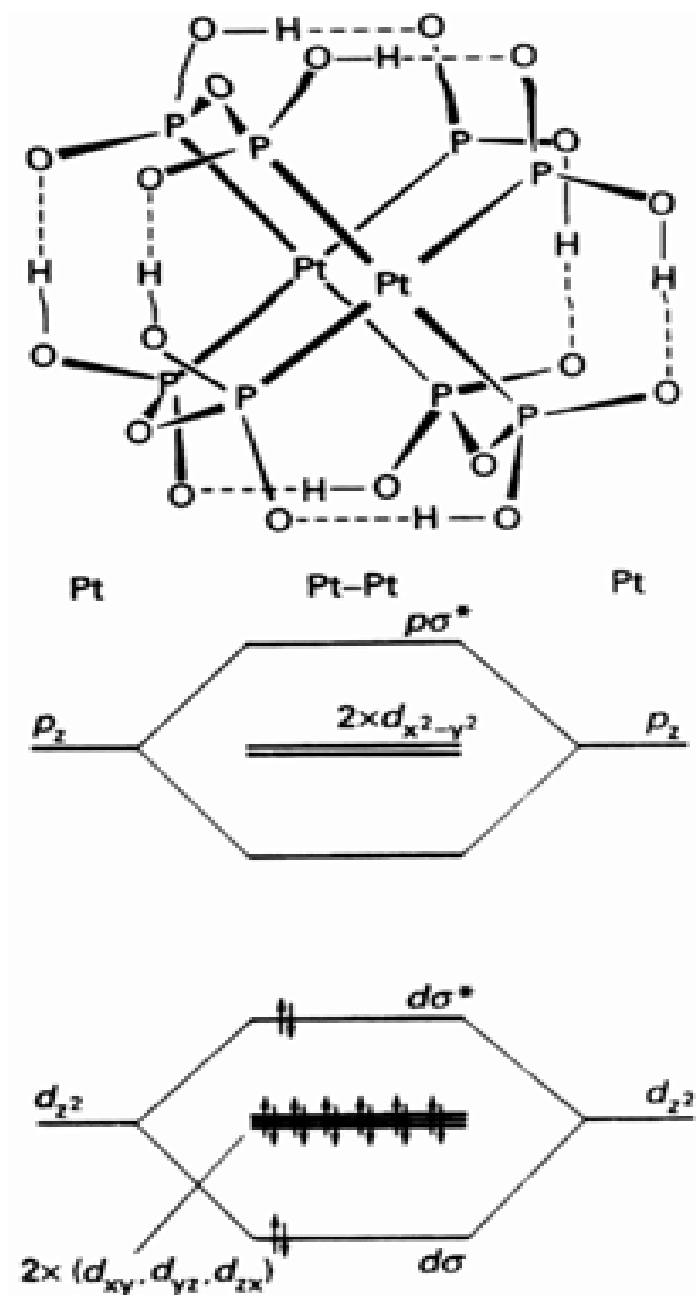


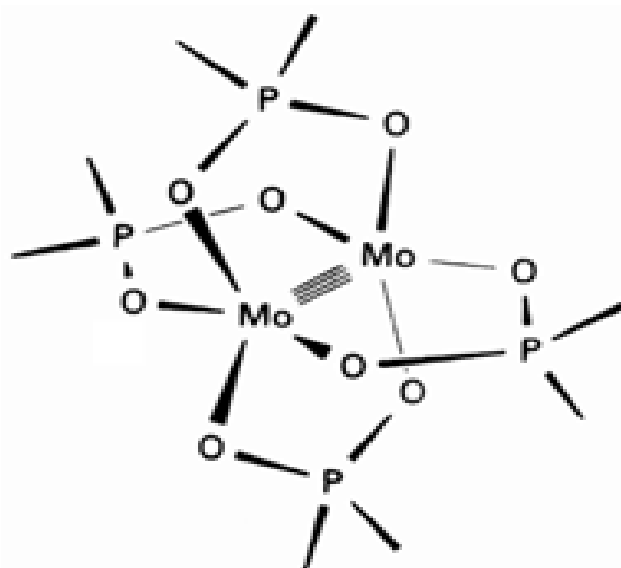
图 15.13 双核配合物 $[\text{Pt}_2(\mu\text{-P}_2\text{O}_5\text{H}_2)_4]^{4-}$ 非正式地叫作“PtPOP”.两个面对面的平面正方形配合物通过桥式焦亚磷酸配位体联系在一起.金属的 p_z - p_z 轨道和 d_{z^2} - d_{z^2} 轨道沿 Pt—Pt 轴方向相互作用.其他 p 轨道和 d 轨道被看作非键轨道.

含四重键的双核簇化合物 $\text{Mo}_2(\text{O}_2\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2)_4$ (16) 在 $\text{CICH}_2\text{CH}_2\text{CI}$ 存在时用光 (500 nm) 照射生成乙烯并将 Cl 原子加到两个 Mo 原子上伴随发生二电子氧化.反应按单电子过程分步进行,而且要求配合物中金属周围的空间拥挤程度比较大.如果配位体比较小,代之发生的则是有机分子的光化学氧化加成.

要 点

1. 配位体取代反应

这类反应涉及存在于溶液中的进入配位体置换配位于中心原子的配位体.



16

2. 反应机理的分类

化学计量机理分为 D 机理、A 机理和 I 机理. D (离解机理) 的第一步反应涉及已配位配位体的离解(离去); A (缔合机理) 的第一步反应涉及溶液中进入配位体的配位; I (交换机理) 的第一步反应中结合一个进入配位体导致活化配合物(能量最高的状态)扩大其配位层. I 机理又可分为 I_a 和 I_d . 中心原子与进入配体间键的形成支配活化配合物形成时叫 I_a ; 中心原子与离去基团之间键的断裂支配最高能量状态时叫 I_d .

3. 识别反应机理

推断反应机理依据是: 反应速率对浓度、温度和压力的依赖关系; 反应速率对进入配体和离去配体的依赖关系; 反应物和产物的立体化学.

4. 反位效应

反位效应可以控制平面四方形配合物取代产物的结构.

5. 异构化反应

异构化反应可通过取代或分子间重排的途径实现. 八面体配合物的分子间重排包括 Bailar 扭转和 Ray-Dutt 扭转, 五配位配合物最常见的是 Berry 假旋转.

6. 氧化还原反应机理

氧化还原反应涉及反应配合物氧化态的变化. 内界氧化还原反应过程中形成瞬间桥式配位体, 电子密度通过这种桥配体由一个金属移至另一个. 外界氧化还原反应涉及电子由一个反应物种向另一反应物种的转移.

7. 光化学过程

光化学反应中涉及光的吸收和由之而产生高反应活性的电子状态.

8. 瞬发反应

瞬发反应涉及后继于光激发的配位体快速离解, 这类光化学取代反应往往是由 d-d 跃迁导致的.

9. 缓发反应

缓发光化学反应往往涉及电子转移:或者由配位体转移至金属,或者由金属转移至配位体.含金属-金属键的化合物中与电子跃迁有关的长寿命激发态也可能导致缓发光化学反应.

参 考 书 目

1. R. B. Jordan, Reaction mechanism of inorganic and organometallic systems. Oxford University Press, New York (1991).
2. R. G. Wilkins, Kinetics and mechanism of reactions of transition metal complexes. V C , Weinheim (1991).
3. J. D. Atwood, Inorganic and organometallic reaction mechanisms. Brooks-Cole. Monterey (1985).
4. F. Basolo and R. G. Pearson, Mechanisms of inorganic reactions. Wiley, New York (1967). 本书是该领域的一本经典著作.
5. M. L. Tobe, Inorganic reaction mechanisms. Nelson, London (1972). 这是一本非常易读的论著.
6. C. H. Langford and H. B. Gray, Ligand substitution processes. W. A. Benjamin, New York (1966). 本书最先引入了缔合和离解两个术语.
7. M. V. Twigg (ed.), Mechanisms of inorganic and organometallic reaction, Vols 1—6. Plenum Press, New York (1983—89). 汇编了就当前研究工作所做的一系列评述性文章.

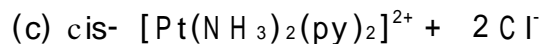
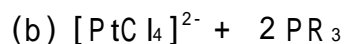
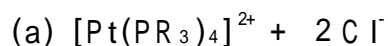
课 外 作 业

- 15.1 下列物种哪些是亲核试剂,哪些是亲电试剂?
(a) NH_3 , (b) Cl^- , (c) Ag^+ , (d) S^{2-} , (e) Al^{3+}
- 15.2 取代反应 $\text{Ni}(\text{CO})_4 + \text{L} \rightarrow \text{Ni}(\text{CO})_3\text{L} + \text{CO}$ 对不同 L (膦配体) 具有相同的反应速率,试判断反应是 d 还是 a?
- 15.3 图 15.1 表示 D 过程(决速步是离去基团 X 与金属断键)中 Gibbs 自由能随反应坐标的变化.如果 D 反应的决速步是中间体与进入基团 Y 相加合,试绘出相应的图形.
- 15.4 实验(a):于溶液中加入 $^{36}\text{Cl}^-$ 以确定 $\text{cis-}[\text{CoCl}(\text{en})_2]^+$ 转化为 $\text{trans-}[\text{CoCl}_2(\text{en})_2]^+$ 时是否伴随有取代过程.实验(b):用 D 代替 $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{NH}_3)_2]^-$ 中 NH_3 配体的 H 导致 H_2O 取代 NCS^- 的反应速率下降.哪一个反应揭示化学计量机理,哪一个反应能揭示深层机理?
- 15.5 写出由水合离子与 X^- 生成 $[\text{M}_n\text{X}(\text{OH}_2)_5]^+$ 的速率定律.如何确定反应是 d 还是 a?
- 15.6 高氧化态金属和第 2、第 3 系列 d 金属的八面体配合物不如低氧化态金属和第一系列 d 金属的八面体配合物活性大,试根据离解活化做解释.
- 15.7 $\text{Pt}(\quad)$ 的四乙基二亚乙基三氨配合物与它的二乙三氨配合物相比被 Cl^- 进攻的速率低 10^5 倍,试用缔合活化作解释.
- 15.8 $[\text{W}(\text{CO})_4\text{L}(\text{PhCl})]$ 失去氯苯(PhCl)的速率随 L 锥角增大而增大,试回答反应为何种机理? PhCl 被膦配体取代时反应速率在膦配体的低浓度区随膦浓度不同而不同,这一现象与你由锥角变化得出的结论矛盾吗?
- 15.9 实验上可以离析出 $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$ 物种,这一事实有助于说明 $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ 的取代反应快的原因吗?
- 15.10 以 $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ 为起始物,设计出 cis- 和 $\text{trans-}[\text{PtCl}_2(\text{NO}_2)(\text{NH}_3)]^-$ 的两步合成法.
- 15.11 下列每种变化是怎样影响 Pt、Pd 或 Au 的平面四方配合物的取代反应速率的?
(a) 将反位上的 H 配体换成 Cl
(b) 将离去基团 Cl 换成 I
(c) 在顺位配位体上引进一个大体积取代基

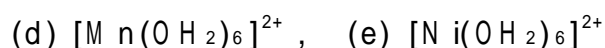
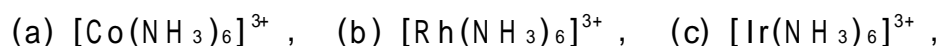
(d) 增加配合物的正电荷

15.12 $\text{Co}(\quad)$ 被进入基团 γ 进攻的速率几乎与 γ 的性质无关, 一个引人注目的例外是与 OH^- 的反应特别快. 试解释这种反常现象. 对没有 Brønsted 酸性的配位体形成的配合物而言, 你的解释意味着什么?

15.13 判断下列反应的产物:



15.14 排出下述配合物被 H_2O 取代时速率增大的顺序:



15.15 陈述下列各种变化对 $\text{Rh}(\quad)$ 配合物离解活化反应速率的影响:

(a) 增加配合物的正电荷

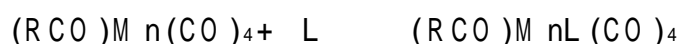
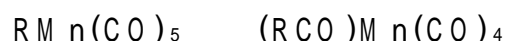
(b) 将离去基团 NO_3^- 换成 Cl^-

(c) 将进入基团 Cl^- 换成 I^-

(d) 将顺位上的 NH_3 配体换成 H_2O

(e) 将乙二胺配体换成丙二胺(离去配体为 Cl^-)

15.16 已知 CO 插入机理为:



第一步形成酰基配合物中间体, 从而留出一个空配位位置; 第二步是配位体进入. 配位体浓度高时反应速率与 $[\text{L}]$ 无关, 这种情况下从速率数据可得到哪一步的速率常数?

15.17 人们研究了哌啶(pip)取代 $[\text{W}(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)(\text{PhCl})]$ 中的氯苯时反应对压力的关系, 得到的活化体积为 $+11.3 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$. 该结果表明反应为何种机理?

15.18 写出 $\text{V}^{2+}(\text{aq})$ 还原 $[\text{Co}(\text{N}_3)(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ 的内界途径和外界途径. 什么样的实验数据可用来将两者区分开?

15.19 在 $[\text{Co}(\text{NCS})(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ 与 Fe^{2+} 生成 $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$ 和 $\text{Co}^{2+}(\text{aq})$ 离子的反应中能够检出 $[\text{Fe}(\text{SCN})(\text{OH}_2)_5]^{2+}$ 中间体. 这一事实能够表明反应是何种机理吗?

15.20 $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{py})]$ 与 PPh_3 之间的光化学取代反应生成 $[\text{W}(\text{CO})_5\text{PPh}_3]$. 过量膦配体存在下的量子产额约为 0.4. 闪光光解研究表明存在 $[\text{W}(\text{CO})_5]$ 中间体. 如果体系中存在过量的三乙胺, 你能判断 $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{py})]$ 取代反应的产物和量子产额吗? 该反应能否被配合物的配位场或 M LCT 激发态引发?

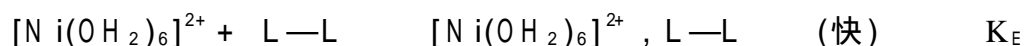
15.21 根据 $[\text{CrCl}(\text{NH}_3)_5]^+$ 的光谱(图 14.7)提出一种合适的波长以引发 $\text{Cr}(\quad)$ 还原为 $\text{Cr}(\quad)$ 的反应(伴随着一个配位体被氧化).

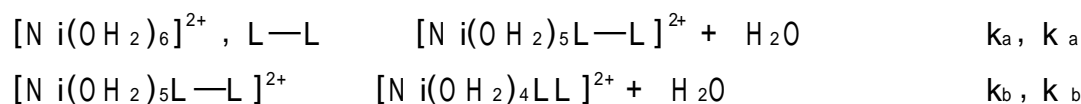
15.22 $[\text{Pt}(\text{Ph})_2(\text{SM}_2)_2]$ 与二齿配体 phen 反应生成 $[\text{Pt}(\text{Ph})_2(\text{phen})]$. 已知活化参数 $H^\ddagger = +101 \text{ kJ mol}^{-1}$, $S^\ddagger = +42 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, 试提出一种反应机理.

思考题

15.1 溶液中存在 $[\text{PtH}_2(\text{P}(\text{CH}_3)_3)_2]$ 的顺式和反式异构体的混合物, 加入过量 $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ 生成能由 NMR 光谱检测出来的 $[\text{PtH}_2(\text{P}(\text{CH}_3)_3)_3]$. 该配合物能与反式异构体但却不能与顺式异构体之间发生膦配体快速交换, 试提出一种反应途径并讨论 H 对 $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ 产生的反位效应. 参见: D. L. Packett and W. G. Troglor, Inorg. Chem., 27, 1768(1988).

15.2 假定螯合物的形成具有下述机理:



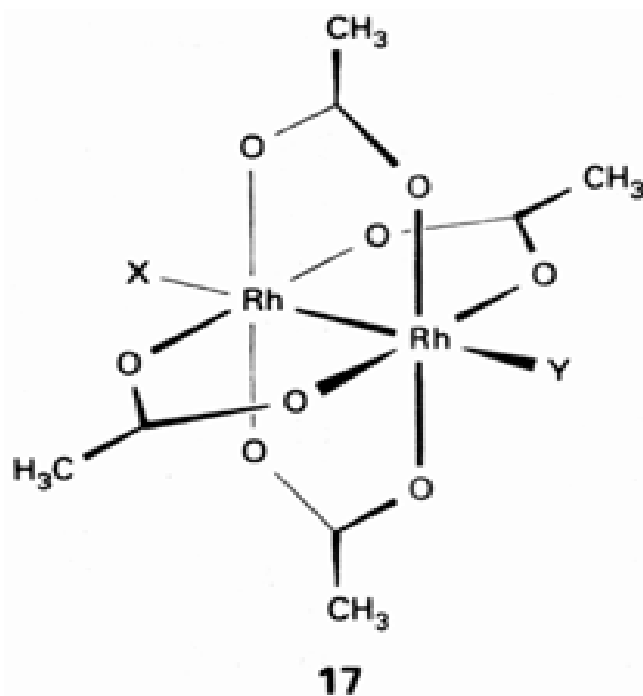


试写出螯合物形成反应的速率定律, 并讨论用两个单齿配体 2L 代替 $\text{L}-\text{L}$ 时所产生的不同的反应步骤. 研究发现, 与结合力强的配体形成螯合物的反应速率与类似单齿配体的速率相同, 但结合力弱的螯合配体的反应速率往往慢得多. 假定反应为 I_d 机理, 试解释这种实验现象. 参阅: R. G. Wilkins, *Acc. Chem. Res.*, 3, 408 (1970).

15.3 在氘代丙酮溶液中对配合物 $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$ 在 PEt_3 存在条件下进行的研究表明: 配体不过量时 $^1\text{H}-\text{NMR}$ 光谱的 H^+ 区出现两个三重线; 加入过量 PEt_3 时三重线开始衰减, 产生的线的形状与配体浓度有关. 试给出反应机理以说明过量 PEt_3 的影响.

15.4 文献 (M. A. S. Aquino and D. H. Macartney, *Inorg. Chem.*, 26, 2696 (1987)) 报导了桥式双核 Rh () 配合物 $[\text{Rh}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4\text{XY}]$ (17) 的取代反应, 反应速率与进入基团的性质几乎无关. 下表示出 298 K 时对离去基团 X 和 Rh 原子上的配位体 Y 的依赖关系, 你能从这些数据得出关于反应机理的结论吗? (提示: 配合物中含一个 Rh—Rh 单键, 每个 Rh 原子均为 d^7 组态).

X	Y	$k/(\text{L mol}^{-1}\text{s}^{-1})$
H_2O	H_2O	$10^5 \sim 10^7$
CH_3OH	CH_3OH	2×10^6
CH_3CN	CH_3CN	1.1×10^5
PPh_3	PPh_3	1.5×10^5
CH_3CN	PR_3	$10^7 \sim 10^9$
PR_3	CH_3CN	$10^{-1} \sim 10^2$
N 给予体	H_2O	$10^2 \sim 10^3$



15.5 图 15.14 (J. B. Goddard and F. Basolo, *Inorg. Chem.*, 7, 936 (1968)) 示出 $[\text{PdBrL}]^+$ ($\text{L} = \text{Et}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$) 与各种不同配体 Y 反应生成 $[\text{PdYL}]^+$ 的表观一级速率常数. 配体 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 的斜率最大, 而 $\text{Y} = \text{N}_3^-$, I^- , NO_2^- 和 SCN^- 时的斜率都为零. 试提出你认为合适的反应机理.

15.6 $\text{Cr}^{2+}(\text{aq})$ 还原 $\text{cis-}[\text{CoCl}_2(\text{en})_2]^+$ 时反应的活化焓为 -24 kJ mol^{-1} , 解释为什么活化焓为负值? 参阅: R. C. Patel, R. E. Ball, J. F. Endicott, and R. G. Hughes, *Inorg. Chem.*, 9, 23 (1970).

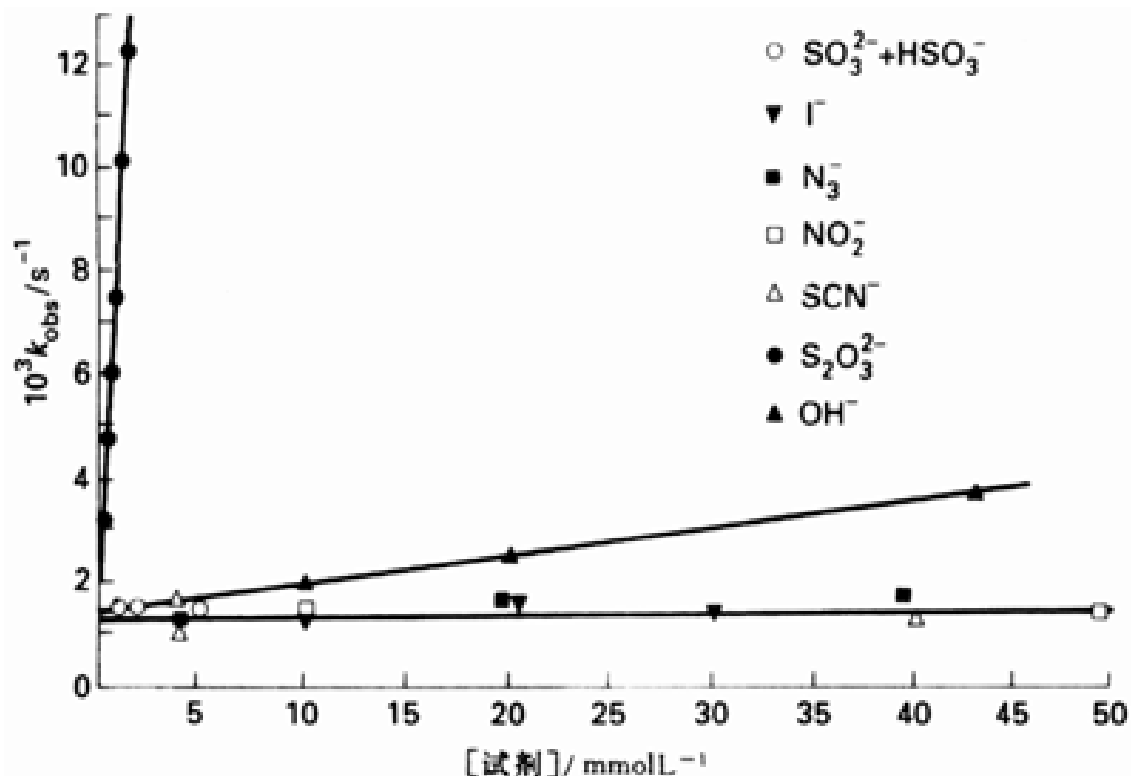


图 15.14 回答思考题 15.5 所需的数据

15.7 $\text{Cr}(\text{II})$ 还原 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{OH}_2)]^{3+}$ 的速率比还原它的共轭碱 $[\text{Co}(\text{OH})(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ 的速率小 7 个数量级. 对 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 及其共轭碱的相应反应而言两者的速率则相差不到 10 倍. 这一事实为反应机理提供了什么信息? 对作为桥基的 H_2O 和 OH^- 两种配体作讨论.

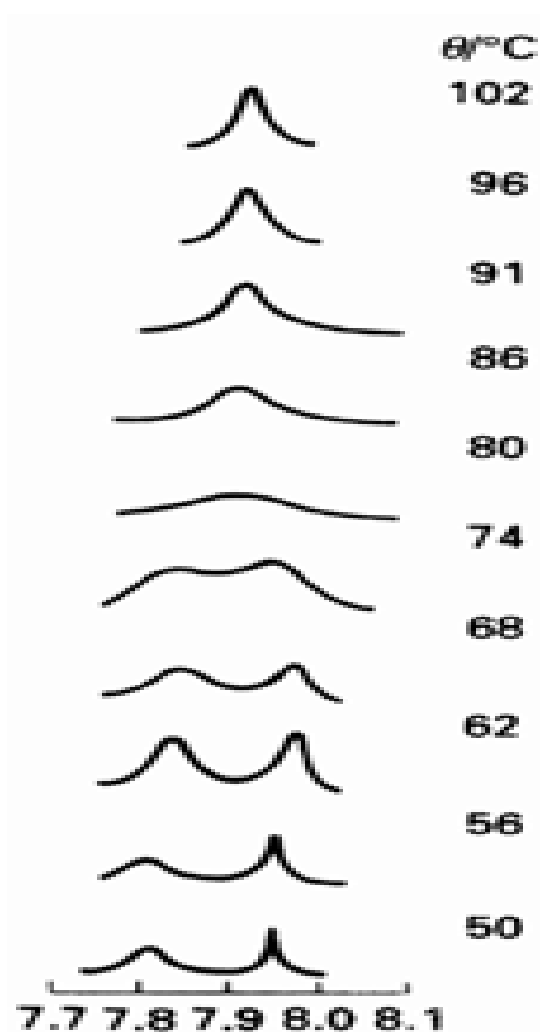


图 15.15 回答思考题 15.8 所需的 ^1H

- NMR 光谱

15.8 用图 15.15 的 NMR 光谱估算 $\text{Co}(\text{II})$ 的两个烷基配合物中配位氨与游离氨之间的交换速率. 参阅: R. J. Guschl, R. Stewart, and T. L. Brown, *Inorg. Chem.*, 13, 959 (1974).

15.9 从下列数据计算外界反应的速率常数.将你的计算结果与测量值(表中最后一栏)作比较.

反应	$k_1 / (\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1})$	$k_2 / (\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1})$	E / V	$k_{\text{obs}} / (\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1})$
$\text{Cr}^{2+} + \text{Fe}^{2+}$	2×10^{-5}	4.0	+ 1.18	2.3×10^3
$[\text{W}(\text{CN})_8]^{4-} + \text{Ce}(\quad)$	$> 4 \times 10^4$	4.4	+ 0.90	$> 10^8$
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} + \text{MnO}_4^-$	7.4×10^2	3×10^3	+ 0.20	1.7×10^5
$[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+} + \text{Ce}(\quad)$	$> 3 \times 10^7$	4.4	+ 0.36	1.4×10^5

15.10 CH_3I 与 $\text{Rh}(\text{I})$ 配合物(18)之间氧化加成反应的速率定律为:

$$k_{\text{obs}} = k_s + k_2 [\text{CH}_3\text{I}]$$

k_s 项随溶剂亲核性不同而不同.文献(S. J. Basson, J. G. Leopoldt, A. Roodt, and J. A. Venter, Inorg. Chim. Acta, 128, 31(1987))认为这种速率定律表明起始步的竞争途径.一种途径涉及 CH_3 亲电进攻生成五配位物种,另一种途径则涉及 CH_3I 在进攻之前由溶剂形成五配位物种.试写出氧化加成反应的反应途径,并识别亲电进攻步和亲核进攻步.

15.11 图 15.16(引自 W. R. Muir and C. H. Langford, Inorg. Chem., 7, 1032(1968))示出反应 $[\text{Co}(\text{NO}_2)(\text{dmso})(\text{en})_2]^{2+} + \text{X}^- \rightarrow [\text{Co}(\text{NO}_2\text{X})(\text{en})_2]^{2+} + \text{dmso}$ 的表观一级速率常数与 $[\text{X}^-]$ 的关系.假定三个反应都有同样机理,试回答:(a) 如果机理为 D ,极限速率常数相应于什么?(b) 如果机理为 I_d ,极限速率相应于什么?(c) dmso 交换速率常数大于阴离子进攻的极限这一事实有什么重要意义?(d) Cl^- 、 NO_2^- 和 NCS^- 的极限速率常数分别为 $5.4 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$ 、 $1.2 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$ 和 $\sim 1 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$,这种证据支持 D 机理还是 I_d 机理?

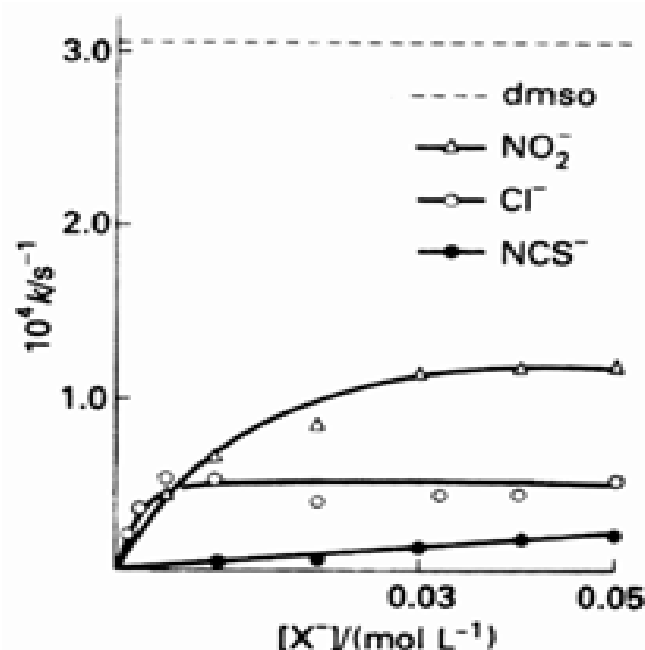
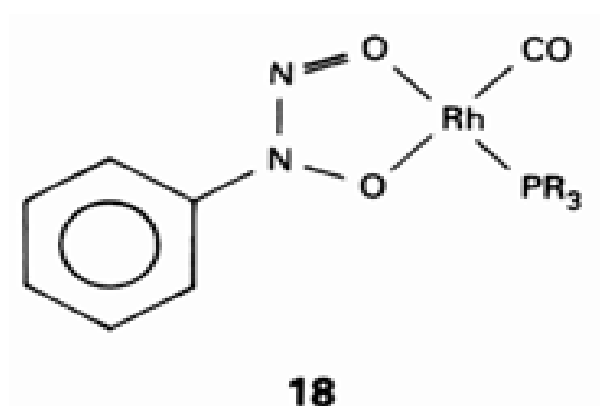


图 15.16 回答思考题 15.11 所需的数据

第 16 章 d 区和 f 区的金属有机化合物

p 区元素的金属有机化学早在 20 世纪初期就为人们所了解,而 d 区和 f 区金属有机化学的发展则要晚得多。1950 年代中期开始活跃起来的这一领域既涉及金属有机化合物的新型反应和不寻常结构,又涉及在有机合成和工业催化过程中的实际应用。本章先介绍金属羰基化合物的结构、成键作用和反应,这些知识构成了 d 区金属有机化学的基础。接下来介绍烃类配体以及这些配体在结构、反应和成键模式方面的多样性。最后介绍金属簇化合物的结构和反应,这是近些年发展起来的一个新领域。第 17 章中还要进一步介绍 d 区金属有机化合物在催化过程中的应用。

成键作用

16.1 价电子计数法

16.2 氧化数和配位体的表观电荷

d 区羰基化合物

16.3 作为配体的一氧化碳

16.4 合成

16.5 结构

16.6 性质和反应

其他金属有机化合物

16.7 氢和开链烃作为配体的配合物

16.8 环多烯配合物

16.9 前 d 区和 f 区元素金属有机化合物的反应活性

金属间的成键作用和金属簇化合物

16.10 结构

16.11 合成

16.12 反应

要点

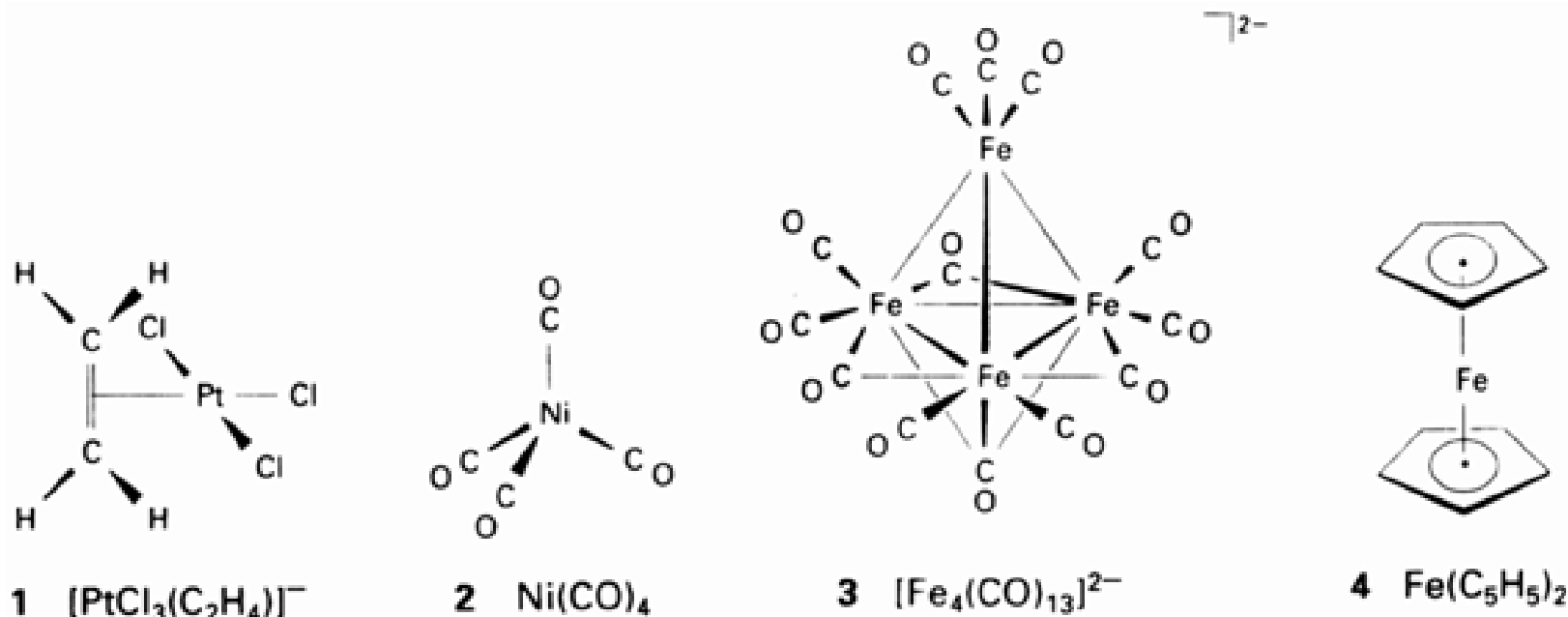
参考书目

课外作业

思考题

早在 19 世纪初就合成并初步表征了为数不多的几个过渡元素金属有机化合物,第一个这样的化合物 $\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ 的乙烯配合物(1)是 W. C. Zeise 于 1827 年制备成功的。另一重要进展是 L. Mond, C. Lauger 和 F. Quinke 于 1890 年合成第一个金属羰基化合物 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ (2)。Walter Hieber 的工作大大丰富了金属羰基化合物化学的内容,他于 1930 年代初期合成了多种金属羰基簇化物(包括 $[\text{Fe}_4(\text{CO})_{13}]^{2-}$ (3)在内许多都是阴离子)。单靠化学方法不可能,至少也是难以推断这些化合物和 d 区、f 区其他金属有机化合物的结构,后来发展起来的 X 射线衍射技术(获得固体样品的精确结构数据)、IR 和 NMR 波谱技术(从溶液样品中获得结构信息)才使局面发生了变化。1951 年制备成功一个非常稳定的金属有机化合物二茂铁 $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ (当时人们已经掌握

了上述实验技术), 该化合物的“夹心”结构(4)很快由 IR 光谱推知并接着由 X 射线衍射测得详尽的结构数据.



茂铁的稳定性和结构和成键状况向传统成键作用描述方法提出的挑战大大激发了化学家的想像力, 这一难题的解决反过来又推动了一系列合成、表征和理论工作从而导致 d 区金属有机化学的迅速发展. 两位成果丰硕的化学家 E. Fischer (慕尼黑) 和 G. Wilkinson (伦敦) 由于在该领域的杰出贡献获 1973 年诺贝尔奖. 同样, 在 70 年代后期成功地制备了五甲基环戊二烯基 (C_5Me_5) 与 f 区元素形成的稳定化合物(5), 很快迎来了 f 区金属有机化学发展的兴旺时期.

我们仍采用习惯定义将至少含有一个 $\text{M}-\text{C}$ 键的化合物叫金属有机化合物, 化合物 1~5 显然都可归入其中. $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ 那样的配合物不是金属有机化合物, 这是因为尽管也含 C 原子但却没有 $\text{M}-\text{C}$ 键. 诸如六氰合铁() 那样的金属氰配合物分子内虽然含 $\text{M}-\text{C}$ 键, 却由于性质与维尔纳经典配合物更相似而不看作金属有机化合物. 作为 CN^- 的等电子体, CO 配体形成的配合物倒被看作金属有机化合物. 这种界定除了带点任意性外, 主要理由是金属羰基化合物的化学性质和物理性质都不同于维尔纳经典配合物.

我们采用与命名维尔纳配合物一样的命名法(节 6.2)命名金属有机化合物. 金属名称之前的配体按字母顺序排列, 化合物的全名只用一个词来表达(最后面再用括号标出金属的氧化数). 然而杂志上出现的名称并不总是严格遵守这些规则. 常常发现将金属名称夹在化合物名称的中部并略去金属氧化态. 例如有时将化合物 6 命名为 benzenemolybdenum tricarbonyl 而不是 benzene(tricarbonyl)molybdenum(0). 所有电中性自由基配体都加后缀“yl”, 如 methyl(甲基)、cyclopentadienyl(环戊二烯基)和 allyl(烯丙基).

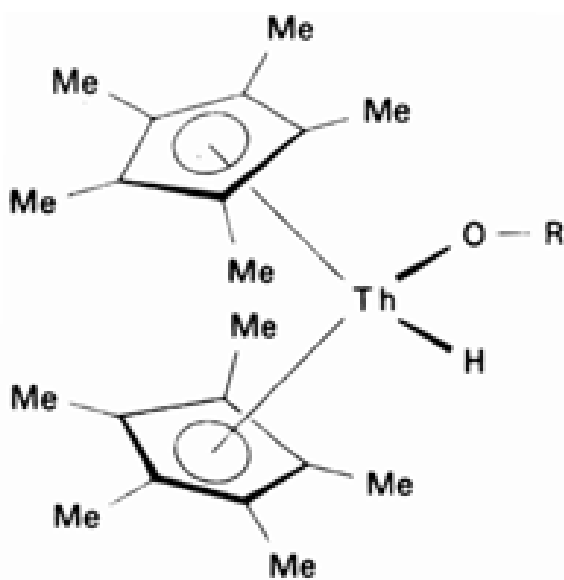
根据 IUPAC 的建议, 金属有机化合物化学式的写法应该与维尔纳配合物相同. 即先写金属, 再写阴离子配位体, 最后写电中性配位体. 阴离子配体和(或)中性配体不只一种的情况下按化学符号的字母顺序排列. 除非其他顺序有助于表达化合物的某一特点, 我们将遵守习惯规则.

有些有机配位体显示配位方式的多样性, 一个配体往往能同时通过几个原子与中心金属原子相键合(如茂铁). 配位体的齿合度 () 是指处于金属原子成键距离之内的该配体的原子数

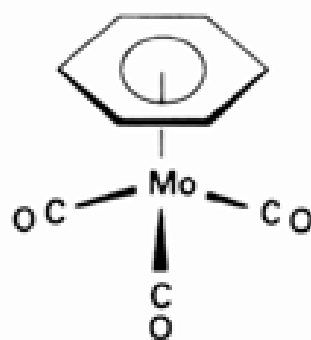
Wilkinson 的说明参见 J. Organometal. Chem., 100, 273(1975).

该术语来自希腊词 haptain, 意为“栓柱”. E. A. Cotton 最先使用了该术语, 参见 J. Am. Chem. Soc., 90, 6230 (1968).

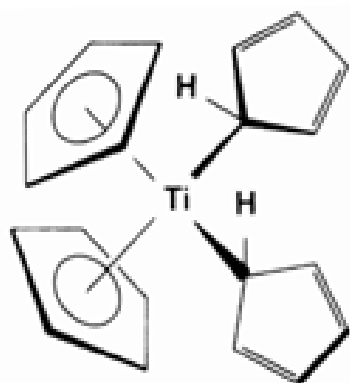
(此定义与成键模式无关). 例如 CH_3 通过一个 $\text{M}-\text{C}$ 键与金属相联是单齿(¹)配位体, 乙烯的两个 C 原子都处在金属原子成键距离之内时则是二齿(²)配位体(1). 茂铁(4)中的 C_5H_5 配体是五齿(⁵)配位体, 但它在有些化合物中则可以是单齿(7)或三齿(8).



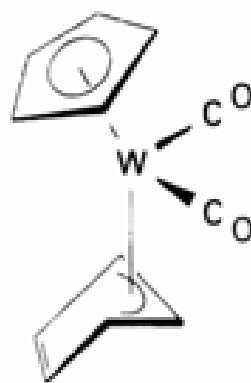
5



6 $\text{Mo}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{CO})_3$



7 $\text{Ti}(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2$



8 $\text{W}(\eta^3\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2$

成键作用

如同大多数化学领域一样, 闭合电子壳层概念和氧化数概念有助于解释金属有机化合物的反应性能和结构.

16.1 价电子计数法

1920 年代, 英国化学家 N. V. Sidgwick 意识到一个事实: 简单金属羰基化合物 (例如 $\text{Ni}(\text{CO})_4$) 中金属原子周围的价电子数等于该金属所处的那个周期末尾的稀有气体原子的最外层电子数 (对 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 中的 Ni 而言为 18). 他提出了“惰性气体规则”这个术语以表达这种特殊结构的稳定性, 化学上现在通常将其叫 18 电子规则. 需要提醒的是, d 区金属有机化合物并不总是像第 2 周期化合物服从“八隅律”那样服从 18 电子规则, 它也不适用于 f 区配合物. 下面将会看到, 其中的某些例外可以得到合理解释. 进行电子计数时金属原子和配体都可看作电中性; 配合物带有电荷时要在总电子数上加上或减去适当的电子数. 计数时必须算上金属原子的全部价电子数和配体提供的全部电子数. 例如 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 有 18 个价电子, 8 个来自 Fe 原子的价电子, 10 个


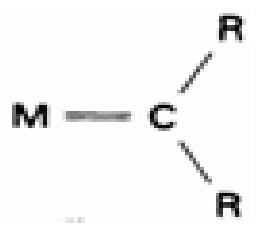
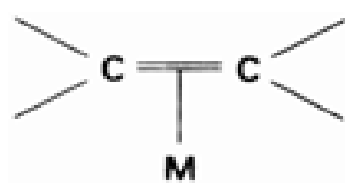
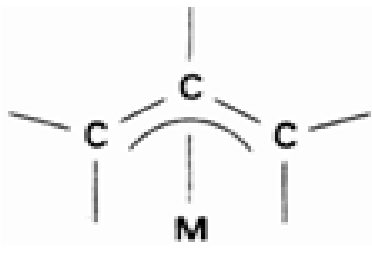

来自 5 个 CO 配体的给予原子.表 16.1 列出某些常见配体能够提供给金属原子的最大电子数.

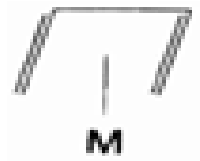
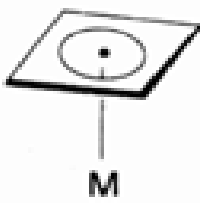
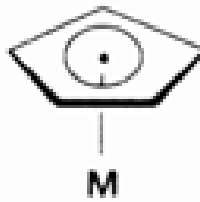
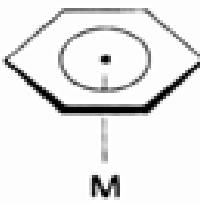
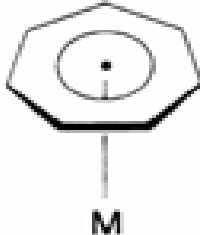
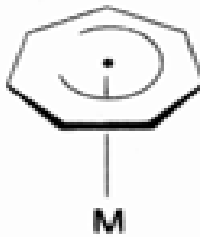
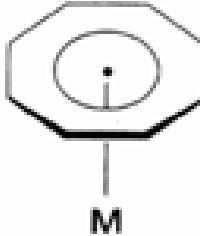
16.1.1 18 电子规则和金属羰基化合物的化学式

18 电子规则使金属羰基化合物的化学式显示出某些规律.如表 16.2 所示,第 4 周期 6~10 族元素的羰基化合物分子中交替出现 1 个和 2 个金属原子,每个金属原子占有的羰基数目按此方向减少.含两个金属的羰基化合物是由奇数族元素形成的;这些元素的价电子数是奇数,通过形成金属-金属(M—M)键而双聚.同一周期中自左至右配体数目减少是因为只需要越来越少的配体就能达到 18 电子结构.

其他软配体占据金属配位层时也可应用相同的规则.例如苯三羰基合钼(0)(6)和二环戊二烯基四羰基二铁(0)(9)均服从 18 电子规则.18 电子规则的应用范围可扩大到比较简单的多核金属羰基化合物,这种情况下进行电子计数时每个 M—M 键需要给金属多算一个价电子.后面将会看到,18 电子规则不适用于 M₆ 簇和更大的簇化物.

表 16.1 若干有机配位体

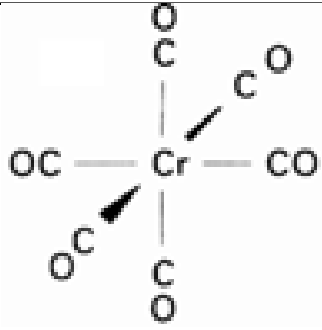
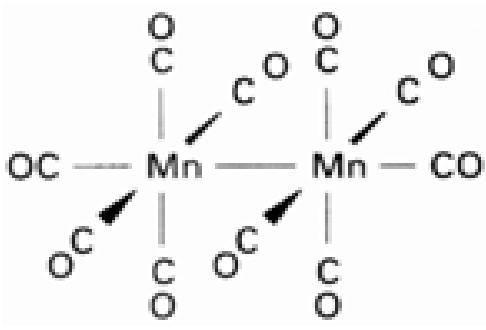
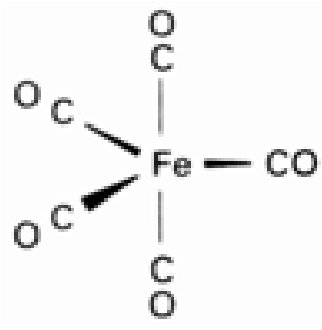
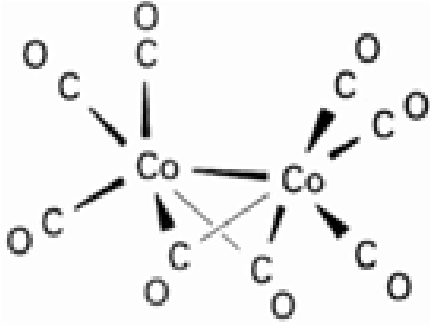
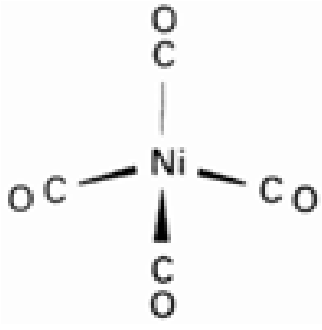
可提供的电子数*	齿合度	配位体	金属-配体结构
1	1	甲基(·CH ₃),烷基(·CH ₂ R)	
2	1	亚烷基(卡宾)	
2	2	烯烃(H ₂ C=CH ₂)	
3	3	η ³ -烯丙基(C ₃ H ₅)	
3	1	次烷基(卡拜 C≡R)	

可提供的电子数 [*]	齿合度	配位体	金属-配体结构
4	4	1,3-丁二烯 (C_4H_6)	
4	4	环丁二烯 (C_4H_4)	
5 (3) (1)	5 3 1	环戊二烯基 ($C_5H_5 \cdot Cp$)	
6	6	苯 (C_6H_6)	
6	7	硼硼 (C_7H_7)	
6	6	环庚三烯 (C_7H_8)	
8 ⁺ (6) (4)	8 6 4	环辛四烯 ($C_8H_8, Cot.$)	

* 对中性配体而言。

和本表列出的其他多烯配体一样, C_8H_8 配体可以只通过提供的部分电子对与金属键合, 环辛四烯配位体经常改变其齿合度。

表 16.2 第 4 周期某些羰基化合物的化学式和电子计数

族	化学式	价电子	结构
6	$\text{Cr}(\text{CO})_6$	$\text{Cr } 6$ $6(\text{CO}) \frac{12}{18}$	
7	$\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$	$\text{Mn } 7$ $5(\text{CO}) \frac{10}{18}$ $\text{M}-\text{M} \frac{1}{18}$	
8	$\text{Fe}(\text{CO})_5$	$\text{Fe } 8$ $5(\text{CO}) \frac{10}{18}$	
9	$\text{Co}_2(\text{CO})_8$	$\text{Co } 9$ $4(\text{CO}) \frac{8}{18}$ $\text{M}-\text{M} \frac{1}{18}$	
10	$\text{Ni}(\text{CO})_4$	$\text{Ni } 10$ $4(\text{CO}) \frac{8}{18}$	

例题 16.1 计算金属的价电子数

题目 下列化合物是否服从 18 电子规则?

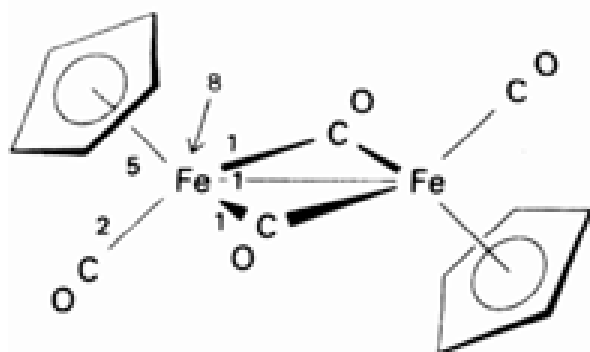
(a) $\text{IrBr}_2(\text{CH}_3)(\text{CO})(\text{PPh}_3)$, (b) $\text{Cr}(\text{}^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{}^6\text{-C}_6\text{H}_6)$

答案 (a) Ir 原子(第 9 族)有 9 个价电子, 2 个 Br 原子和 CH_3 都是一电子给予体, CO 和 PPh_3 都是二电子给予体. 因此金属原子上的价电子总数为 $16(9 + 3 \times 1 + 2 \times 2)$, 符合 16/18 电子规则. (b) Cr 原子(第 6 族)有 6 个价电子, $^5\text{-C}_5\text{H}_5$ 和 $^6\text{-C}_6\text{H}_6$ 分别提供 5 个和 6 个电子. 因而金属价电子数目是 $17(6 + 5 + 6)$. 该配合物不服从 18 电子规则而且不稳定. 与之相关的 $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ 是稳定的 18 电子化合物.

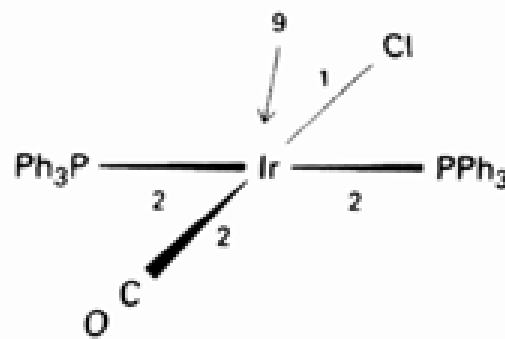
自测题 16.1 $\text{Mo}(\text{CO})_7$ 可能存在吗?

16.1.2 16 电子配合物

d 区右部(特别是第 9 和第 10 族)元素往往形成 16 电子金属有机化合物(表 16.3). 这类配合物(通常为平面正方形)的例子包括 $[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ (10) 和 Zeise 盐的阴离子 $[\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]^-$ (1). 最常见的平面正方形 16 电子配合物是由第 9、第 10 两族 d^8 组态的较重元素形成的, 尤其是 Rh(), Ir(), Pd() 和 Pt(). 应该记得节 6.5 中曾经讨论过 值较大时 d^8 配合物的配位场稳定能有利于形成低自旋平面正方形结构. 第 5 和第 6 周期的 d^8 组态金属原子和离子形成这种配合物, 其中 $d_{x^2-y^2}$ 轨道空置, 而占有 2 个电子的 d_{z^2} 轨道被稳定.



9 $\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\text{C}_5\text{H}_5)_2$



10 $\text{trans-}[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$

表 16.3 16/18 电子规则对 d 区金属有机化合物的适用范围

通常小于 18 电子	通常为 18 电子	16 或 18 电子
Sc Ti V	Cr Mn Fe	Co Ni
Y Zr Nb	Mo Tc Ru	Rh Pd
La Hf Ta	W Re Os	Ir Pt

16.1.3 不服从 16/18 电子规则的化合物

d 区左部金属形成的金属有机化合物往往不服从 16/18 电子规则. 这里发生了空间因素与电子因素之间的竞争: 不可能既让金属原子周围排布足够的配体以满足 18 电子规则, 又让他们发生二聚合作用. 第 5 族元素最简单的羰基化合物 $\text{V}(\text{CO})_6$ 是个 17 电子配合物, $\text{W}(\text{CH}_3)_6$ 和 $\text{Cr}(\text{CO})_2(^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{PPh}_3)$ 的价电子数分别是 12 和 17. 后一化合物提供了说明空间因素的一个实例: 如果大体积的三苯基膦被较密实的配体 CO 替代, 固态和溶液中都能得到含有 Cr—Cr 键的二聚物. $[\text{Cr}(\text{CO})_3(^5\text{-C}_5\text{H}_5)]_2$ 中的 Cr—Cr 键使每个金属原子的价电子计数达到 18.

不服从 16/18 电子规则的化合物还出现在二环戊二烯基中性配合物中, 大多数 d 金属都能

一系列文章讨论了 17 电子和 19 电子金属有机化合物. 参见: W. C. Troglor(ed.), *Organometallic radical processes*, Elsevier, Amsterdam (1990); D. R. Tyler, *Acc. Chem. Res.*, 24, 325(1991).

形成这种配合物.因为两个 $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ 配体共提供 10 个价电子,那么只有第 8 族元素形成的中性分子才满足 18 电子规则.这类服从 18 电子规则的化合物(如茂铁本身)都是最稳定的化合物.他们的键长和氧化还原反应能够体现这种稳定性.例如 19 电子配合物 $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ 易被氧化为 18 电子阳离子 $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+$.二环戊二烯基配合物的成键作用和电子结构将在节 16.8 中详细介绍.

16.2 氧化数和配位体的表观电荷

氧化数概念在 d 区元素金属有机化学中不像在其他无机化学领域(如 d 区的氨配合物和卤素配合物化学、卤素的含氧酸化学等)中那样重要.然而它的确有助于反应分类,例如节 15.13 中遇到过、节 16.7 中还将进一步讨论的氧化加成反应.氧化数概念也可用来将金属有机配合物与维尔纳配合物的化学性质作类比,例如 $\text{U}(\quad)$ 、 $\text{Fe}(\quad)$ 和 $\text{Fe}(\quad)$ 氧化态都能既形成金属有机配合物也形成维尔纳配合物.金属有机化合物和硬配体维尔纳配合物的主要差别在于前者的有机软配体有助于稳定低氧化态金属.与卤化物和氧化物中出现的情况相类似,从第 6 族向 d 区右部过渡时金属在金属有机配合物中达到高氧化态的能力减少.

计算金属有机化合物氧化数的方法与传统化合物相同.将非金属配位体(如 $-\text{H}$ 、 $-\text{CH}_3$ 和 $-\text{C}_5\text{H}_5$)看作从金属原子夺走一个电子指定氧化数为 -1,因而可以将茂铁和茂铁离子 $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+$ 分别看作 $\text{Fe}(\quad)$ 和 $\text{Fe}(\quad)$ 的化合物.茂铁的正式名称为二- η^5 -环戊二烯基合铁(\quad),不产生误解的情况下可略去名称中金属的氧化数.平面 η^8 -环辛四烯可看作是从金属夺取 2 个电子形式上变成了芳香性负二价阴离子配位体 $[\text{C}_8\text{H}_8]^{2-}$.茂铀分子 $\text{U}(\text{C}_8\text{H}_8)_2$ 中有两个这样的配位体,U 原子的氧化数必需指定为 +4.该化合物的正式名称为二- η^8 -环辛四烯基合铀(\quad).像茂铀中的 $\text{U}(\quad)$ 那样,不稳定配合物 $\text{W}(\text{CH}_3)_6$ 中的 $\text{W}(\quad)$ 和 $\text{Re}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{O}_3(11)$ 中的 $\text{Re}(\quad)$ 也是高氧化态.

例题 16.2 指定氧化数

题目 确定 $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ 中 Ir 和 Cl 的氧化数.

答案 配体 CO 和 PPh_3 均为电中性二电子给予体,他们不影响 Ir 的氧化数.Cl 是一电子配体,与金属结合时氧化数指定为 -1.由于配合物作为一个整体显示电中性(氧化数总合为零),因此 Ir 的氧化数为 +1.

自测题 16.2 指定 $\text{Co}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2$ 分子中 Co 的氧化数.

如节 16.1 指出的那样,不必归属氧化态即可确定金属有机化合物中金属原子的价电子数.确定价电子数只需知道电中性金属原子的价电子数、电中性配位体提供的电子数和化合物的总电荷.当然这种电子计数方法更实用.

d 区羰基化合物

只含羰基配体的化合物叫同种配体羰基化合物.大多数 d 区金属的简单同种配体羰基化合物都已制得,但钇和铂的化合物极不稳定以致只能在低温下存在.迄今尚未制得 Cu、Ag、Au 和

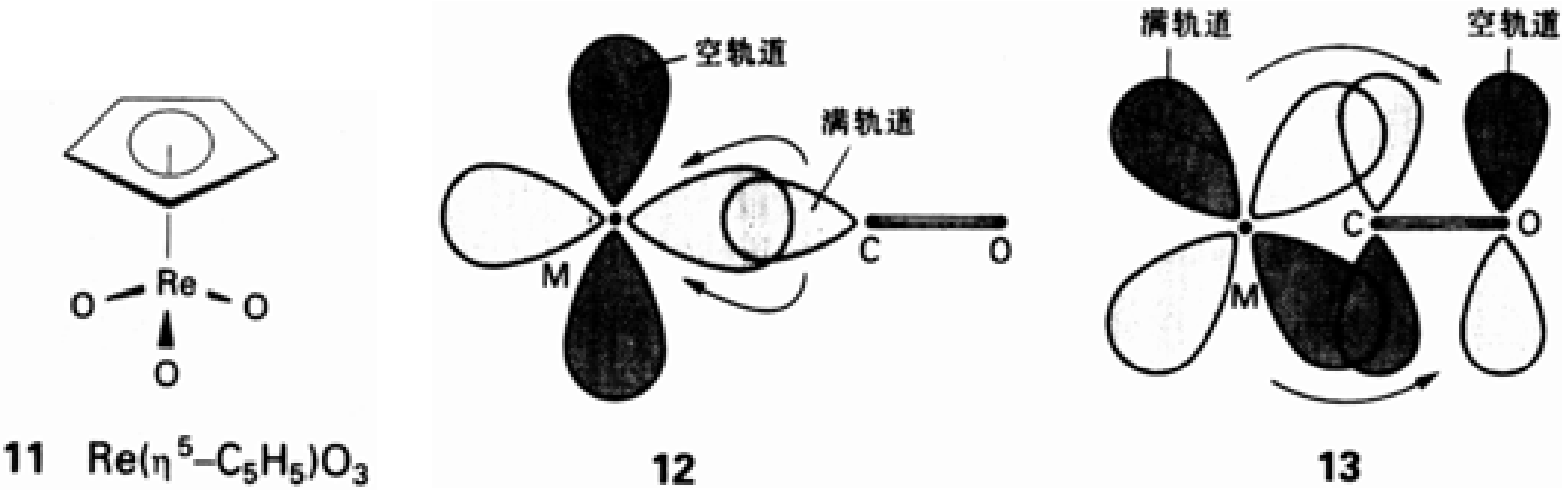
第 3 族元素的简单电中性金属羰基化合物。羰基化合物在有机合成和工业催化方面有重要用途,许多金属有机化合物的合成都以羰基化合物为前体。

16.3 作为配体的一氧化碳

CO 是金属有机化学中最常见的 π -接受体配体,主要通过 C 原子与金属原子成键。

16.3.1 CO 的分子轨道

CO 的分子轨道图(图 16.1)表明最高占有轨道(HOMO)具有 π -对称性(基本上是 C 原子伸出的一个叶瓣)。CO 与金属原子配位能够形成 σ 键(12),但它是个非常弱的 π 给予体。它的最低未占轨道(LUMO)是 π^* 轨道,两个这样的 π^* 轨道与具有区域 π 对称性的金属 d 轨道(如 O_h 配合物中的 t_{2g} 轨道(13))的重叠在成键中起关键作用。轨道间的作用使金属满 d 轨道上的电子离域到 CO 配体的反键空 π^* 轨道上,因而这里的 CO 配体是 π 酸。CO 使金属上电子密度离域的能力能够说明氧化数为零或负值的 d 金属为什么能形成为数众多的金属羰基化合物。



CO 键长和 IR 伸缩频率的变化趋势支持这种成键模式。混合配体金属配合物中配位于金属的强 π 碱配体和金属羰基化合物阴离子上的表观负电荷都导致 C—O 键略微拉长和伸缩频率明显降低。这是因为金属原子上增加电子密度离域到 CO 配体的 π^* 轨道上从而减弱了 C—O 键。表 16.4 的数据很好地说明了这种效应:伸缩振动频率随着化合物负电荷的增加而减小。

表 16.4 配位作用和电荷对 CO 伸缩频率的影响

化合物	/ cm^{-1}
CO (g)	2143
$[\text{Mn}(\text{CO})_6]^+$	2090
$\text{Cr}(\text{CO})_6$	2000
$[\text{V}(\text{CO})_6]^-$	1860
$[\text{Ti}(\text{CO})_6]^{2-}$	1750

引自:K. Nakamoto, Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds. Wiley, New York (1986);
[$\text{Ti}(\text{CO})_6]^{2-}$ 的数据引自 S. R. Frerichs, B. K. Stein, and J. E. Ellis, J. Am. Chem. Soc., 109, 5558(1987).

P. K. Hurlburt, J. J. Rack, S. F. Dec, O. P. Anderson, and S. H. Strauss, Inorg. Chem., 32, 373(1993). 本文描述了银的羰基化合物阳离子 $[\text{O C Ag C O}]^+$ 。

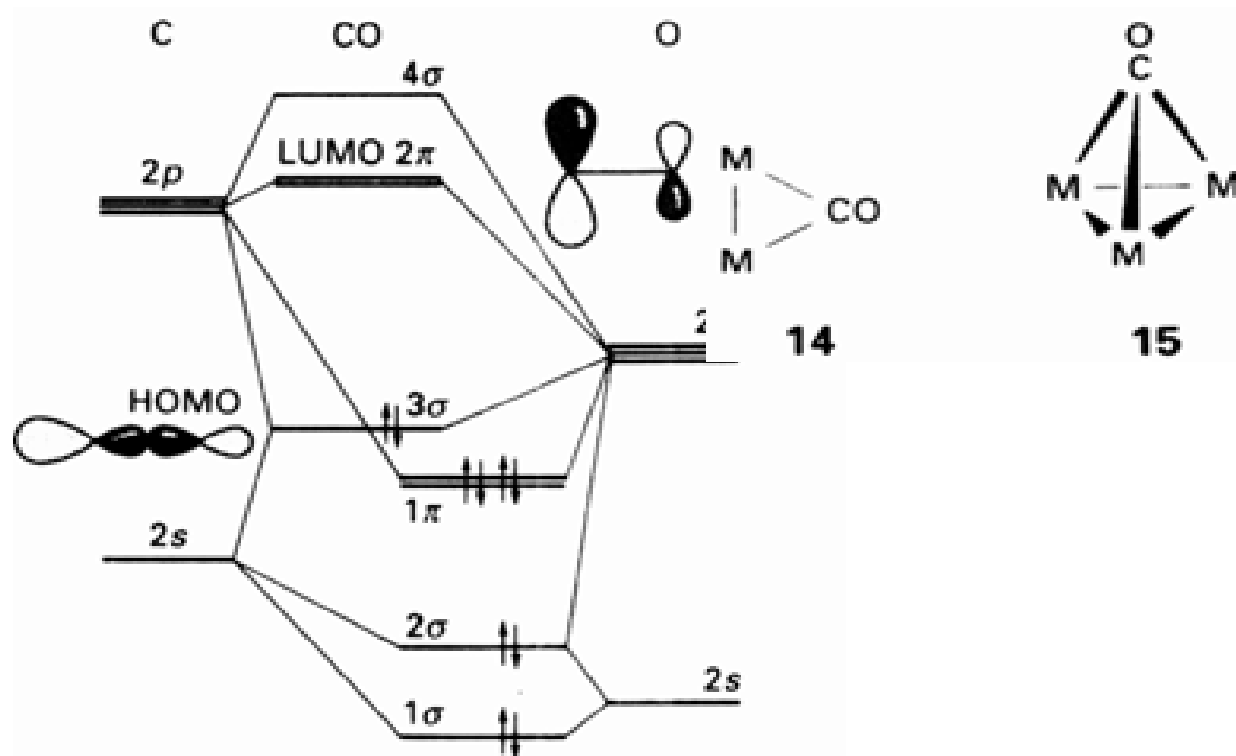


图 16.1 CO 的分子轨道能级图. 充满的 3σ 和空的 2π 轨道

对金属配合物的形成最重要.

作为一种多功能配体, CO 既可桥联两个金属原子(14)也可桥联 3 个金属原子(15). 这种情况下成键作用的描述虽然较复杂, 但 给予体和 接受体配体的概念仍有用. 羰基化合物中 CO 的伸缩频率一般遵循下列顺序:

$$M-CO > M_2CO > M_3CO$$

该顺序表明, π^* 轨道电子密度随着 CO 键合金属原子数的增加而增加.

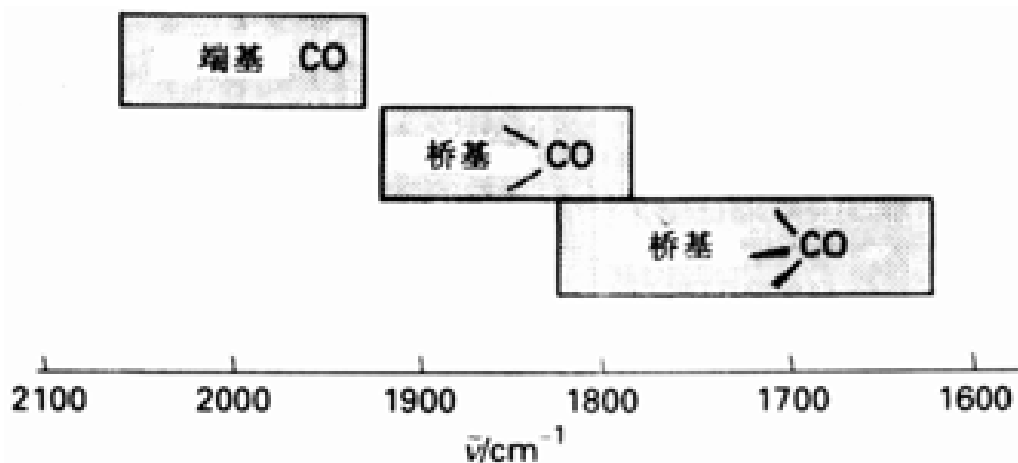
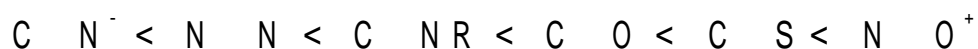


图 16.2 电中性金属羰基化合物中 CO 伸缩振动波数的近似范围

16.3.2 相关的 接受体配体

金属有机配合物中还发现许多其他 接受体配位体, 但并非都含 C 原子. 按 酸性增加顺序排列的某些配体(最重要的是与 CO 等电子的配体)如下:



羰基的伸缩振动频率往往用于确定同一配合物中其他配体的 酸性, 其依据是 CO 作为接受体配体时伸缩振动频率减少. 同一配合物中其他 接受体配体与 CO 争夺金属 d 电子会导

致 C O 频率增高(图 16.3),这种作用与给予体配体的作用恰相反.给予体配体使羰基的伸缩振动频率降低是因为他们提供电子给金属,也是间接提供电子给 C O 的 π^* 轨道.

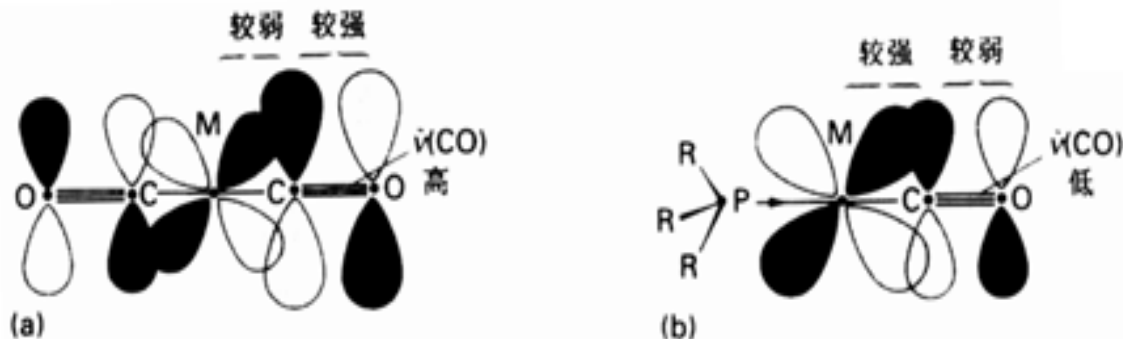
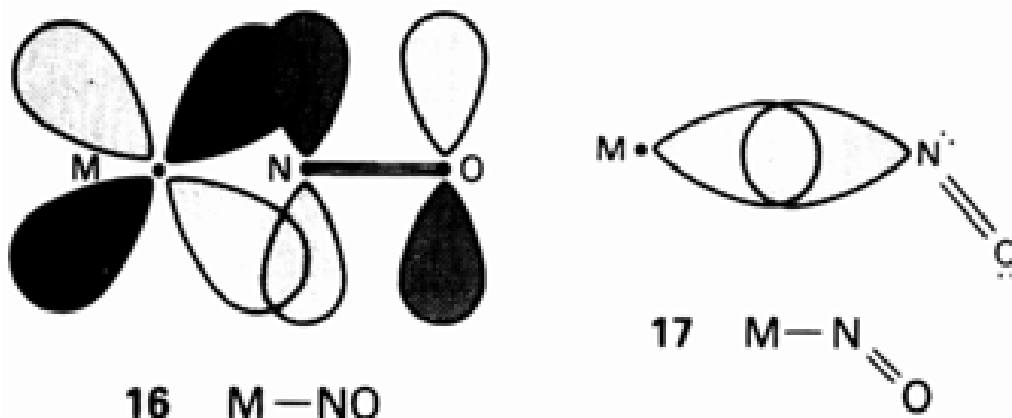


图 16.3 金属羰基化合物中金属与配体间的 π 成键作用对 C O 键的影响.(a) 贫电子中心金属 d 轨道能量低,这是由金属原子上的正电荷或由竞争性的 π -成键配体引起的.这种情况下 C O 键长短而伸缩振动频率高.(b) 富电子中心金属的电子密度来自强的 π -给予体配体或负电荷.这种情况下 C O 反键 π^* 轨道上较高的电子密度削弱了 C O 键,结果导致键长略有增大而伸缩振动频率减少.

上述 π 接受体配体系列两端的配体 CN^- 和 NO^+ 与 C O 区别甚大,不能总与 C O 作类比.例如富电子的 CN^- 是个有效的 π 给予体和弱 π 接受体,因而能与高氧化态金属原子形成许多经典的维尔纳配合物.另一端的 NO^+ 是个很强的吸电子基团,与金属线形结合形成 $\text{M}-\text{NO}$ 键时可看作 NO^+ (16).如果 NO 获得一个电子形成 NO^- ,则与金属形成 $\text{M}-\text{NO}$ 弯键(17).例如 $[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2]^+$ 中的 IrNO 角为 124° .系列中的其他配体(从 N_2 到 CS)通常都可与低氧化态金属成键,所得的化合物彼此非常相似.

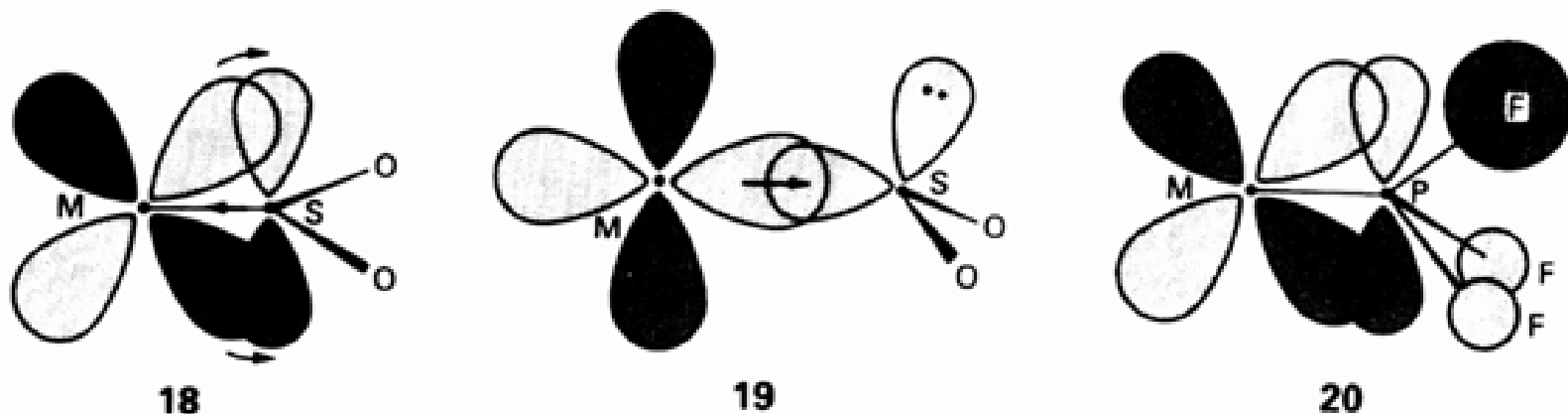


很有用的一种观点是将线形配位的 NO 看作电中性三电子配位体,因而两个 NO 配体应该能在保持金属电子计数不变的情况下取代 3 个 C O 配位体.例如正四面体亚硝酰基配合物 $\text{Cr}(\text{NO})_4$ 和正八面体羰基配合物 $\text{Cr}(\text{CO})_6$ 具有相同的电子计数.

另两个重要的 π 接受体配体是 SO_2 和 PF_3 . SO_2 这一相当强的 π 接受体配体类似于 NO,与金属间的多种键合方式决定于配体提供的电子数.常见的是形成共平面的 $\text{M}-\text{SO}_2$ 分子片,这种情况下 S 原子提供一对 π 电子给金属,同时还存在金属至 SO_2 的 π 反馈(18).另一种极端情况是 SO_2 平面向 $\text{M}-\text{S}$ 键倾斜(如 19),通常认为 SO_2 在此相当于简单 Lewis 酸,富电子金属中心上的一对孤对电子给予 SO_2 形成 π 键.

关于 SO_2 与金属配位化合物(包括金属有机化合物)的反应可参阅评述性论文:G. J. Kubas and R. R. Ryan, Polyhedron, 1/2, 473(1986).

如光谱数据判明的那样, PF_3 的 接受体特征与 CO 相当. 原来把 P 的 $3d$ 空轨道当作电子接受轨道, 精确的分子轨道计算表明该轨道只起次要作用, 接受电子的轨道主要是由 P 的 $3p$ 轨道形成的 $\text{P}-\text{F}$ 反键 轨道(20). 配合物的实验数据和计算结果都表明 $\text{P}(\text{OR})_3$ 的 酸性比 PF_3 弱一些. 电负性较小的取代基(如 PH_3 和 PR_3 中的 H 和 R)使 P 原子成为更弱的 接受体和较强的 给予体 .

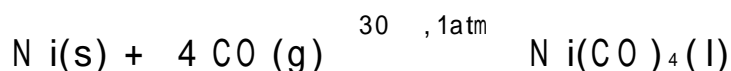


16.4 合成

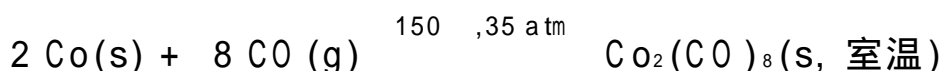
合成二元金属羰基化合物的两个主要方法是 CO 与粉状金属直接反应或一定的 CO 压力下还原金属盐. 许多多核金属羰基化合物可由单核金属羰基化合物合成.

16.4.1 直接化合

Mond, Langer 和 Quinke 合成第一个金属羰基化合物 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 时使用 Ni 与 CO 直接化合 :



四羰基合镍(0)事实上容易用直接化合法合成. 其他金属羰基化合物(如 $\text{Fe}(\text{CO})_5$)的反应比较慢, 因而在高压高温条件下进行(图 16.4):



16.4.2 还原羰基化反应

大多数 d 区其他金属的羰基化合物不能用直接反应合成, 通常代之以还原羰基化反应—— CO 存在下还原金属盐或金属配合物. 还原剂可用铝或钠那样的活泼金属, 也可以是烷基铝化合物、 H_2 或 CO 本身:

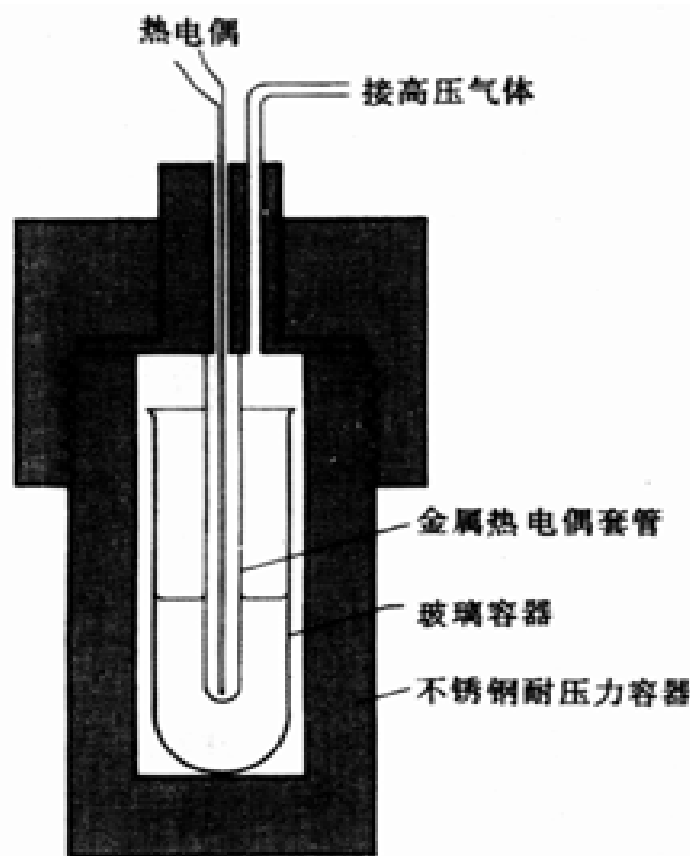
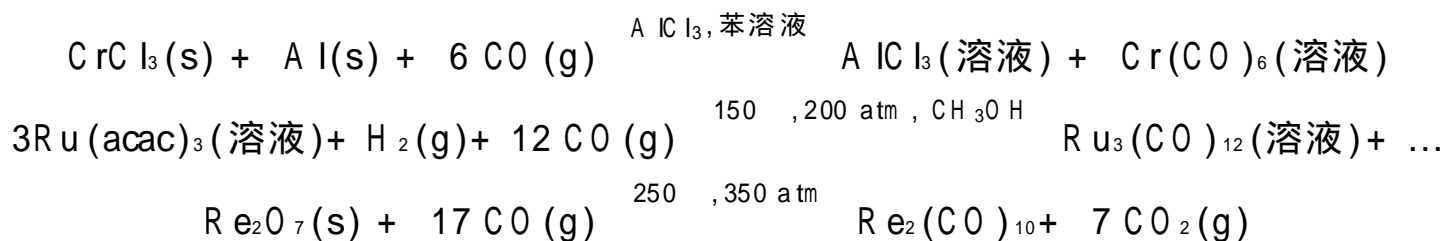


图 16.4 高压金属反应器(玻璃容器内装有反应混合物)

关于磷与金属之间成键作用的解释可参阅: G. Pacchioni and P. S. Bagus, *Inorg. Chem.*, 31, 4391(1992); P. Fantucci, *Comments Inorg. Chem.*, 31, 241(1992).

Mond, Langer 和 Quinke 研究含 CO 的气体对镍制阀的腐蚀过程中发现了 $\text{Ni}(\text{CO})_4$, 他们很快用这一发现建立了分离钴镍的新工艺. 为纪念这一重要发现 100 周年, 金属有机化学杂志出版了金属羰基化合物化学专辑: *J. Organometal. Chem.*, 383, (1990).



16.5 结构

金属羰基化合物分子通常具有明确、简单而对称的分子形状.像 VSEPR 理论中的电子对那样,CO 在金属周围占据相互间斥力最小的位置.因此第 6 族元素的六羰基化合物是正八面体(21), $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 是三角双锥体(22), $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 则为正四面体(2), $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ 由两个 $\text{Mn}(\text{CO})_5$ 四方锥通过一个 M—M 键相连接, $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 的一种异构体中金属-金属键上跨有桥羰基.

^{13}C -NMR 和 IR 光谱广泛用于确定金属羰基化合物中原子的空间排布.如果 NMR 时标内被测分子不具瞬变性,谱图上则可观察到一个个不等价 CO 配体的 ^{13}C -NMR 信号,末端 CO 的 ^{13}C 核更多地被屏蔽.如果分子没有瞬变性,NMR 谱图通常能给出比 IR 谱图更多的结构信息.然而,IR 谱图往往更易取得,而且对跟踪反应特别有用.大多数 CO 伸缩振动谱带出现在 $2100 \sim 1700 \text{ cm}^{-1}$ 之间,该区域通常不出现有机基团谱带的干扰.CO 伸缩频率的范围(图 16.2)和 CO 谱带的数目(表 16.5)是判断结构的重要依据.

如果配位的 CO 配体没有反演中心也没有三重或其他高次对称轴,分子中每个 CO 配体都将显示自己的伸缩吸收带.因此,弯曲的 $\text{OC}-\text{M}-\text{CO}$ 基团(只有一个二重对称轴)将有两个红外吸收峰,因为对称(23)和反对称(24)的伸缩振动都能引起电偶矩变化而显示 IR 活性.高对称性分子的谱带数少于 CO 配体的数目.由于对称伸缩振动导致总电偶矩不变,线型 $\text{OC}-\text{M}-\text{CO}$ 基团在 CO 伸缩振动区只能观察到一个 IR 带.正如图 16.5 所示,CO 配体位置的对称性可能高于配合物分子总对称性意味着谱图上的谱带数少于根据总点群所预期的谱带数.

正像前面解释过的那样,红外光谱是区分末端 CO (MCO)、两金属之间的桥 CO ($\mu-\text{CO}$) 和面桥 CO ($\mu_3-\text{CO}$) 的有效手段.桥联的金属原子越多,伸缩振动的频率就越低(图 16.2 和 16.5).

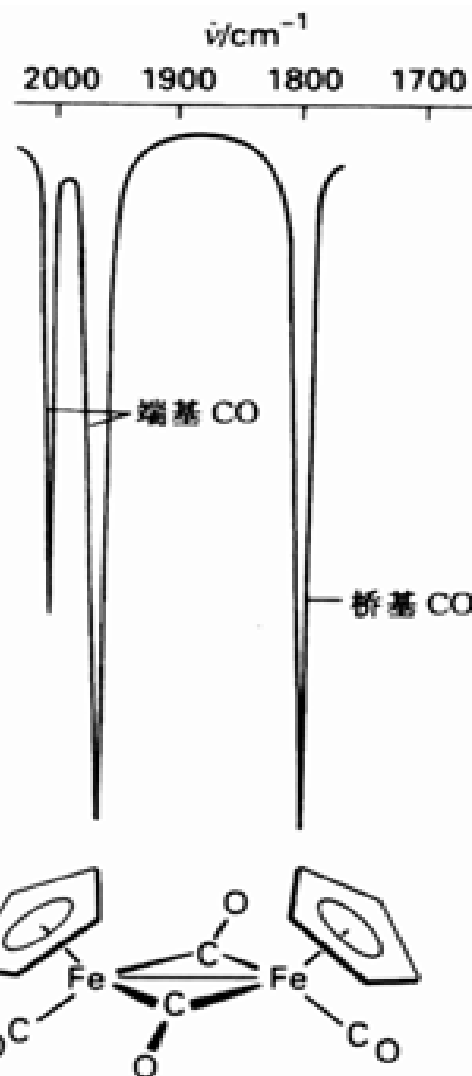


图 16.5 $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}_2(\text{CO})_4$ 的 IR 谱图.注意:有两个频率较高的端羰基峰和一个频率较低的桥羰基峰.根据配合物分子的低对称性,理论上应出现两个桥 CO 谱带.实际上只观察到一个强带是因为两个桥羰基几乎在同一直线上.

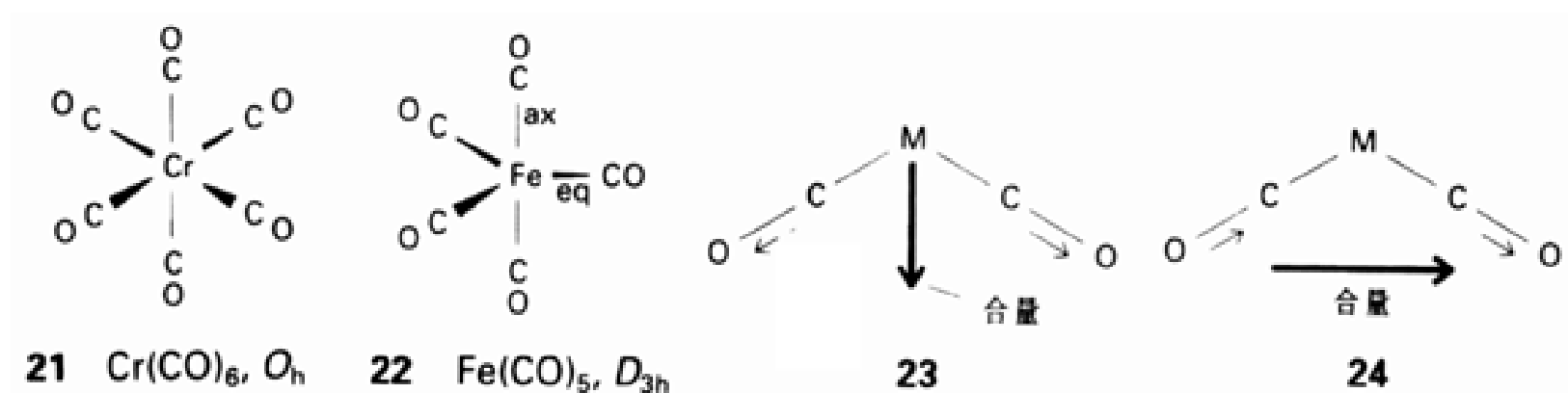

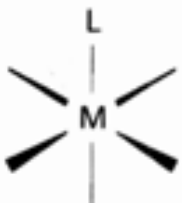

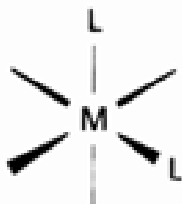

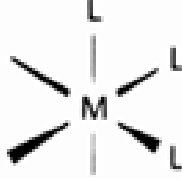


表 16.5 I R 谱图中 CO 伸缩谱带数与结构的关系

配合物	异构体	结构	点群	谱带数
$\text{M}(\text{CO})_6$			O_h	1
$\text{M}(\text{CO})_5\text{L}$			C_{4v}	3^+
$\text{M}(\text{CO})_4\text{L}_2$	<i>trans</i>		D_{4h}	1
	<i>cis</i>		C_{2v}	4^{++}
$\text{M}(\text{CO})_3\text{L}_3$	<i>mer</i>		C_{2v}	3^{++}
	<i>fac</i>		C_{3v}	2

续表

配合物	异构体	结构*	点群	谱带数 ⁺
$M(CO)_5$			D_{3h}	2
$M(CO)_4L$	<i>ax</i>		C_{3v}	3**
	<i>eq</i>		C_{2v}	4
$M(CO)_3L_2$			D_{3h}	1
			C_s	3
$M(CO)_4$			T_d	1

* 凡未标出 L 的都是 CO .

CO 伸展振动区域内预期的 IR 谱带数应由选择定则确定. 有些情况下观察到的谱带数比选择定则确定的数目少, 课文注释中对此有解释.

如果按四重对称排列的 CO 配体处在包括金属在内的同一平面上, 则仅能看到 2 个谱带.

+ + 如果反式—CO 配体几乎在同一直线上, 观察到的谱带数要减 1.

* * 如果三重对称排列的 CO 配体几乎在同一平面上, 只能观察到 2 个谱带.

例题 16.3 用 IR 数据确定羰基化合物的结构

题目 配合物 $[Cr(CO)_4(PPh_3)_2]$ 在 CO 伸缩振动区有一个很强的 (1889cm^{-1}) 和两个很弱的 IR 吸收带, 该化合物可能具有何种结构? (由于 PPh_3 与 CO 相比是个较强的 给予体和较弱的 接受体, 因而化合物中 CO 的振动波数低于相应的六羰基化合物.)

答案 所给二取代化合物可能具有顺式或反式结构. 顺式异构体中 4 个 CO 对称性低 (C_{2v}), 如表 16.5 所示

应出现 4 个 IR 带.反式异构体中 4 个 CO 配体以平面四方形排布(D_{4h}),图上应出现 1 个峰(表 16.5).题给数据表明具有反式结构,两个弱吸收带产生于 PPh_3 配体导致 CO 配体与 D_{4h} 对称性稍有偏离.

自测题 16.3 $Ni_2(\eta^5-C_5H_5)_2(CO)_2$ 的 IR 谱图上出现一对 CO 伸缩振动谱带($1857cm^{-1}$ 的强带和 $1897cm^{-1}$ 的弱带).该配合物分子中的羰基是桥基还是端基? 或者是桥基与端基各一? ($\eta^5-C_5H_5$ 取代 CO 配体导致末端 CO 伸缩振动频率的微小移动)

节 3.2 中曾经提到,分子发生 NMR 技术难以分辨的快速结构变化时谱图上出现一个均化的动态 NMR 信号.这种现象尽管在金属有机化合物的 NMR 谱中很常见,但通常却不出现在 Raman 或 IR 光谱中.例如 $Fe(CO)_5$ 的 ^{13}C -NMR 谱上出现 210 的一条线,而 IR 和 Raman 光谱则得到符合三角双锥结构的证据(图 16.6).讨论环多烯配体和金属羰基簇化物时我们将会遇到更多有关瞬变行为的 NMR 证据.

16.6 性质和反应

室温常压下铁和镍的羰基化合物是液体,而所有其他常见金属羰基化合物都是固体.单核羰基化合物都有挥发性.室温下蒸汽压的范围很大,高的如 $Ni(CO)_4$ 约 350 Torr,低的如 $W(CO)_6$ 约 0.1 Torr. $Ni(CO)_4$ 因高挥发性和高毒性在操作中必须异常小心.虽然其他羰基化合物的毒性似乎比较小,也必须防止吸入体内或沾在皮肤上.

所有单核和许多多核羰基化合物属非极性化合物因而能溶于烃类溶剂.常见羰基化合物中的 $Fe_2(CO)_9$ 是个明显的例外,它的蒸气压很低而且不溶于与它不起反应的溶剂中. $Mn_2(CO)_{10}$ 和 $Co_2(CO)_8$ 则不同,二者都溶于烃类溶剂而且易升华.

大多数单核羰基化合物为无色或浅色.多核羰基化合物都是有色的,而且随着金属原子增多而加深.例如五羰基铁为浅稻草色液体,九羰基二铁为金黄色薄片,十二羰基三铁则是深绿色化合物(固态看上去是黑色).多核羰基化合物的颜色是主要定域在金属骨架上的轨道之间的电子跃迁引起的.

简单金属羰基化合物金属中心的主要反应包括取代反应、生成簇化化合物的缩合反应、还原反应和氧化反应.某些情况下 CO 配体本身也受到亲核和亲电试剂的进攻.

16.6.1 取代反应

取代反应为合成其他各种配体的金属有机化合物提供了途径.最简单的例子涉及 CO 配体被其他电子对给予体(如膦)所取代.烷基膦或其他配体取代 $Ni(CO)_4$ 、 $Fe(CO)_5$ 和 Cr 族六羰基化合物中 CO 配体的动力学研究表明反应按离解机理(D 或 I_d , 见节 15.1)进行.D 机理涉及配位数减少的中间体(或许更可能是如 $Cr(CO)_5(THF)$ 那样的溶剂化中间体),中间体再与进入基团按双分子过程结合:

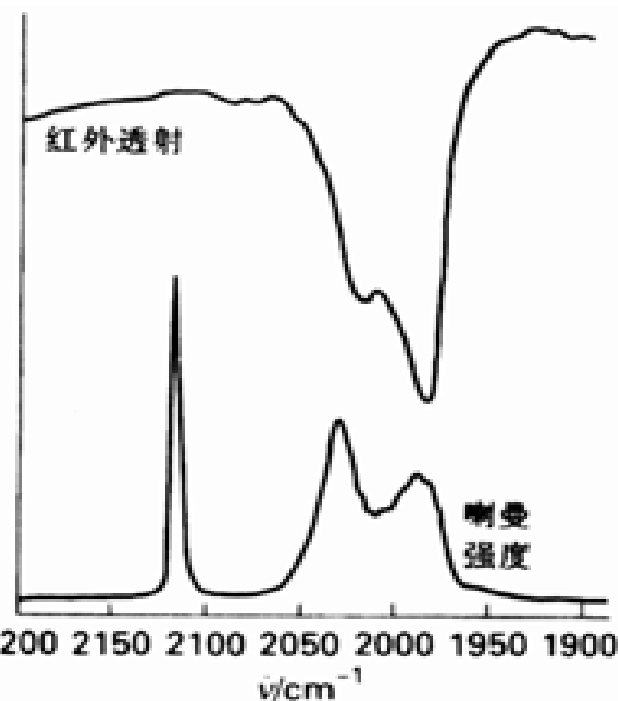
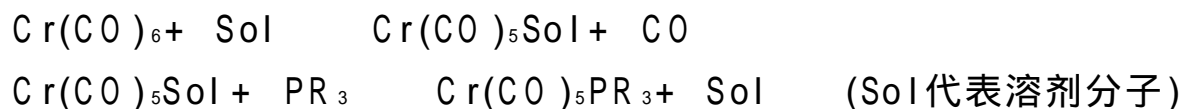
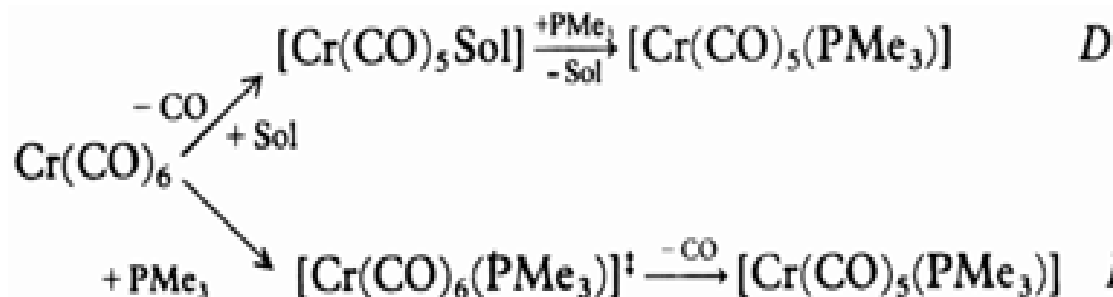


图 16.6 液体 $Fe(CO)_5$ 在 CO 伸缩振动区的红外和 Raman 振动光谱.注意红外图上只观察到两个振动带,这与表 16.5 对这个 D_{3h} 配合物给出的判断相一致.红外谱图上没有发现 2115 cm^{-1} 处的那个表示总对称性的吸收峰,但在 Raman 光谱上却观察到了这个峰.这是两种波谱的选择定则不同造成的.



极性溶剂(如 THF) 中金属羰基化合物光解产物的红外谱图上观察到了溶剂化物种存在的证据. I_d 机理的证据来自第 6 族羰基化合物与高浓度强亲核试剂反应的二级速率定律. 据此假设的反应途径为



Ni(CO)_4 容易失去第一个 CO 配位体, 因而室温下的取代反应相当快. 第 6 族金属羰基化合物中羰基键合得比较牢固, 常常需要通过加热或光照以促进 CO 脱落. 例如 CH_3CN 取代 CO 的反应是在与乙腈回流的条件下进行的, 用 N_2 气流驱赶放出的 CO 以驱动反应完全. 单核羰基化合物在可见光区无吸收, 光解反应要在近紫外光照射下完成(图 16.7). 与热取代一样, 光助取代反应中也生成溶剂化的活性中间体, 其中的溶剂分子接着被进入基团所取代:

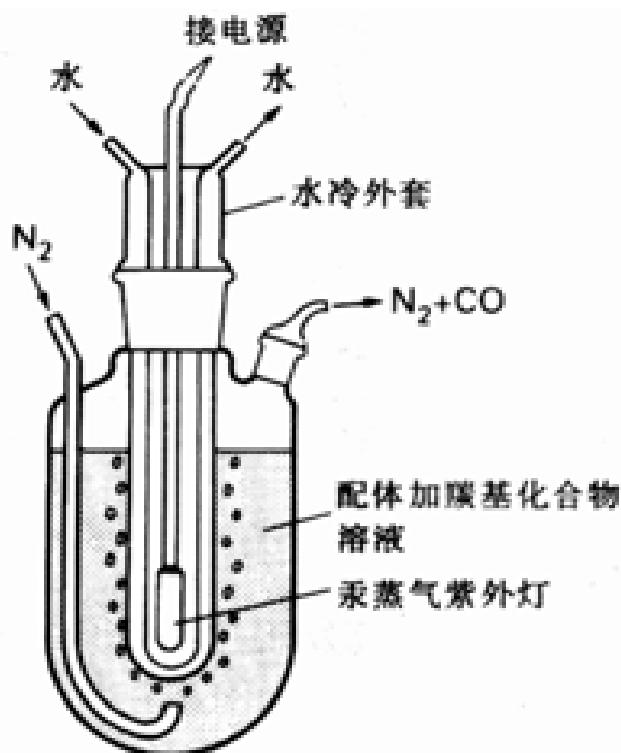
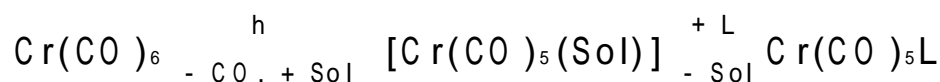


图 16.7 金属羰基化合物光化学配位体取代反应装置

16.6.2 空间排斥作用的影响

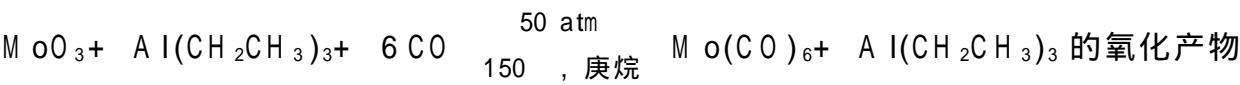
与传统配合物的反应相类似, 可以预期配体间较高的空间拥挤程度能加速离解过程和减缓缔合过程(节 15.1). 配体的空间拥挤程度用锥角(图 15.6, 表 15.8)判断, 中心金属周围的大锥角配体具有较大的空间排斥力.

这里以 $\text{Ni(PR}_3)_4$ 的离解常数(表 16.6)讨论配体锥角对结合牢固程度的影响. 小磷配体如 $\text{P(CH}_3)_3$ (锥角 118°)形成的配合物在溶液中微弱离解, 大配位体如 $\text{P}(t\text{-Bu})_3$ (锥角 180°)形成的

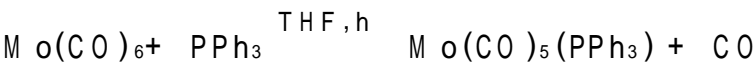
配合物在溶液中则高度离解. $P(t-Bu)_3$ 配体是如此之大, 以致能够离析出它的 14 电子配合物 $[Pt(P(t-Bu)_3)_2]$.

例题 16.4 制备取代的金属羰基化合物
题目 以 MoO_3 , CO , PPh_3 和你认为需要的其他试剂作为起始物, 写出合成 $Mo(CO)_5(PPh_3)$ 的反应式并注明反应条件.

答案 典型的方法是先合成 $Mo(CO)_6$ 然后进行配体取代. 以 $Al(CH_2CH_3)_3$ 作还原试剂, 在一定的 CO 压力下对 MoO_3 进行还原羰基化反应, 反应所需的温度和压力应该低于 Mo 和 CO 直接化合的相应条件:



接着用图 16.7 所示的装置进行光化学取代反应, 并从反应器中定时取出少量样品用红外光谱跟踪反应进程.



自测题 16.4 配体 $P(CH_3)_3$ 和 $P(t-Bu)_3$ 对三取代配合物 $Mo(CO)_3L_3$ 的合成而言孰更合适? 说明理由.

表 16.6 某些 Ni 配合物中配体锥角 与离解常数 K_d 的关系

L	\angle (°)	$K_d / (mol L^{-1})$
$P(CH_3)_3$	118	$< 10^{-9}$
$P(C_2H_5)_3$	137	1.2×10^{-5}
$P(CH_3)Ph_2$	136	5.0×10^{-2}
PPh_3	145	大
$P(t-Bu)_3$	182	大

反应: $NiL_4 \rightleftharpoons NiL_3 + L$ (苯为溶剂, $25^\circ C$), 引自 C. A. Tolman, Chem. Rev., 77, 313(1977).

16.6.3 电子结构对 CO 取代反应的影响

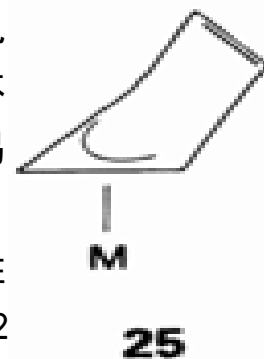
对简单羰基配合物 CO 取代反应的深入研究发现这类反应在机理和速率方面均表现出规律性.

18 电子金属羰基化合物通常发生离解活化取代. 正如节 15.2 中看到的那样, 这类反应可通过速率对进攻基团性质的不敏感性来表征. 18 电子配合物通常较易发生离解活化是因为另一种活化方式(缔合活化)涉及能量上不利的 20 电子活化配合物. 进入基团性质和浓度影响 16 电子配合物的取代反应(如 $IrCl(CO)(PPh_3)_2$ 与 PEt_3 的反应)速率表示发生了缔合活化(节 15.1). 与维尔纳配位化合物一样, 16 电子金属有机化合物倾向于发生缔合活化取代是因为形成 18 电子活化配合物比起离解形成 14 电子活化配合物在能量上更有利.

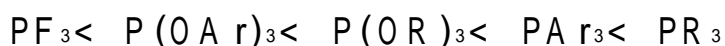
尽管这些规律的适用范围很广, 但仍然存在某些例外. 特别是配合物中存在环戊二烯基和亚硝酰基配体的情况下更是如此. 这种情况下甚至包括 18 电子配合物在内往往能够观察到缔合取

主要原理发展方面的信息可参阅: F. Basolo, Inorg. Chim. Acta, 50, 65(1981).

代的证据.通常认为 NO 可以从直线形 MNO (16) 中的三电子给予体转变成角形 MNO 中的一电子给予体,角形结构将 2 个电子定域在 NO 配体上(17).与此类似, $^5\text{-Cp}$ 五电子给予体可以通过相对于金属的滑移变成 $^3\text{-Cp}$ 三电子给予体,而 Cp 配体本身形成一个不参与配位的 C—C 键(25).通过滑移得到的缺电子中心金属容易发生缔合取代.



另一个带有普遍性的现象是:随着六配位金属羰基化合物中的 CO 被碱性较强的配体所取代,剩余 CO 的取代速率往往减少.烷基膦配体往往只能取代 2 个或 3 个羰基配位体.对大体积膦配体而言,可能是由于空间因素在热力学上不利于发生进一步取代.电子给予体配体取代 接受体配体的净结果表现为中心金属上电子密度增大,这种增大似乎会使 CO 与金属原子结合得更牢而减小 CO 离解取代的速率.根据加合质子的难易程度及其他信息而确定的 P() 配体作为给予体的能力有如下顺序 :



Ar 和 R 分别代表芳基和烷基.

膦配体使金属电子密度增加从而增加了对留下的那些 CO 配体的 π -反馈成键作用,其结果是强化了 M—CO 键.较强的 M—C 键减小了 CO 从金属上离去的倾向,从而减慢了离解取代反应的速率.这种成键效应在有些例子中可能导致金属羰基化合物的热力学稳定性大于它的取代产物的稳定性.

研究发现产生阴离子自由基或阳离子自由基的电子转移过程能催化某些金属羰基化合物的羰基取代反应.图 16.8 示出这类反应的一个典型过程.由图看出这种过程的两个关键特征:19

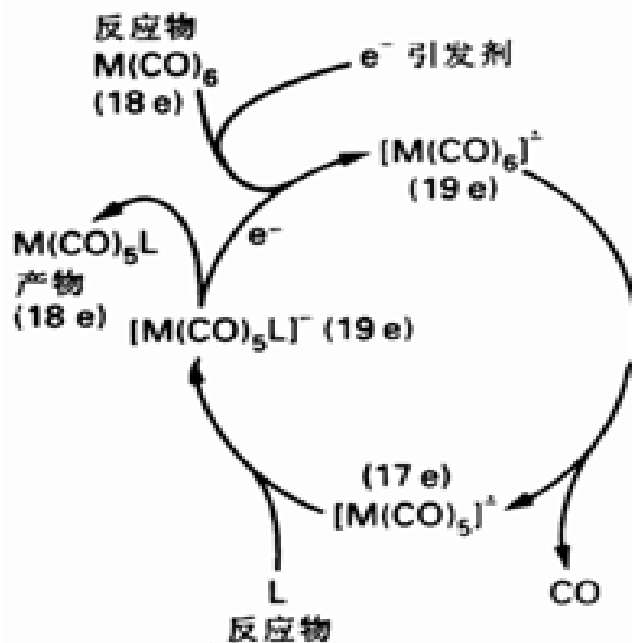


图 16.8 电子转移过程催化的 CO 取代反应示意图.加入少量还原性引发剂可使催化循环一直持续下去直至 $\text{M}(\text{CO})_6$ 或 L 被耗尽.

电子自由基阴离子中 CO 具有较高的动力学活性;膦取代产物的还原电位小于作为起始物的金属羰基化合物.

16.6.4 形成金属羰基化合物阴离子的还原反应

多数金属羰基化合物可被还原为金属羰基阴离子.对单核金属羰基化合物而言,2 电子还原过程通常伴随着失去一个二电子羰基配位体.



这个金属羰基阴离子中 Fe 的氧化数为 -2, 它能迅速被空气氧化. CO 的 IR 伸缩振动频率相当低 (1730cm^{-1} 附近), 这一事实说明大部分负电荷离域分布在 CO 配体上.

强还原剂可使多核羰基化合物中的 $M-M$ 键断裂生成负一价单核羰基阴离子,产物仍服从 18 电子规则:

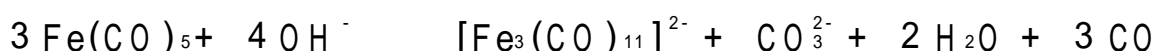


有些金属羰基化合物在强碱性配体存在时发生歧化生成配阳离子和金属羰基阴离子.强碱性配体对金属阳离子的稳定作用是歧化反应的主要驱动力.例如八羰基二钴遇到强 Lewis 碱(如吡啶)即发生这类反应:



氧化数	0	+ 2	- 1
-----	---	-----	-----

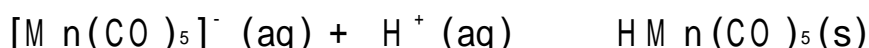
强碱性配体 OH^- 存在时 CO 配体可能被氧化, 净结果是中心金属被还原:



氧化数	0	+ 2	- 2/3	+ 4
-----	---	-----	-------	-----

16.6.5 金属的碱性

有些金属有机化合物的金属原子上可以加合质子即金属原子显碱性,例如金属羰基阴离子发生的反应:



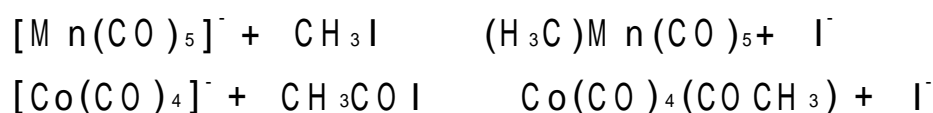
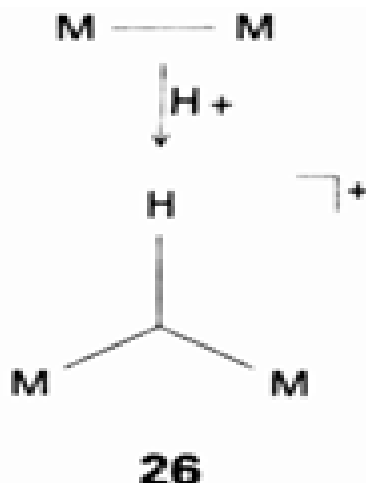
不同金属羰基阴离子对质子的亲合力差别甚大(表 16.7). 阴离子负电荷越高, Brønsted 碱性就越强, 亦即作为共轭酸的金属羰基氢化物的酸性越弱.

表 16.7 25 乙腈中 d 区金属氢化物的酸度常数

氢化物	pK _a (M H)	氢化物	pK _a (M H)
H Co(CO) ₄	8.3	Cp [*] Mo(CO) ₃ H	17.1
H Co(CO) ₃ P(OPh) ₃	11.3	H ₂ Ru(CO) ₄	18.7
H ₂ Fe(CO) ₄	11.4	CpFe(CO) ₂ H	19.4
CpCr(CO) ₃ H	13.3	CpRu(CO) ₂ H	20.2
CpMo(CO) ₃ H	13.9	H ₂ Os(CO) ₄	20.8
H Mn(CO) ₅	15.1	H Re(CO) ₅	21.1
H Co(CO) ₃ PPh ₃	15.4	Cp [*] Fe(CO) ₂ H	26.3
CpW(CO) ₃ H	16.1	CpW(CO) ₂ (PMe ₃)H	26.6

引自: E. J. Moore, J. M. Sullivan and J. R. Norton, J. Am. Chem. Soc., 108, 2257(1986). Cp* 代表五甲基环戊二烯基配位体。

通常将含有 M—H 键的 d 区配合物称作氢化物,该名称意味着将相关 H 原子的氧化数指定为 -1.然而 d 区右部金属的大多数氢化物都是 Brønsted 酸,这种奇特状况只不过是氧化数具有表观性质的一种反映.与 p 区氢化物截然相反,d 区同族 M—H 化合物的 Brønsted 酸性自上而下减少.



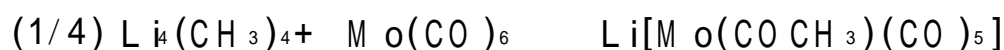
高于室温时空气可使金属羰基化合物氧化.无控制氧化产生金属氧化物和 CO (或 CO₂),但金属有机化学的主要兴趣在于利用控制反应制备金属有机卤化物.最简单的例子是 M—M 键的氧化断裂:

氧化数	0	0		+ 1
-----	---	---	--	-----

与卤素原子键合导致金属上电子密度降低,产物的 CO 伸缩振动频率明显地高于 $M_n(CO)_{10}$.

16.6.7 CO 配体上发生的反应

如果 M 不是富电子中心原子,配位羰基的碳原子就易受亲核试剂进攻. ϵ_0 值高的端羰基 C 原子易受富电子试剂的进攻是由于中性或阳离子金属羰基化合物中的 d 电子主要不是离域在羰基碳原子上.例如节 10.6 中提到的甲基锂(强亲核试剂)能进攻许多电中性金属羰基化合物中的 CO:



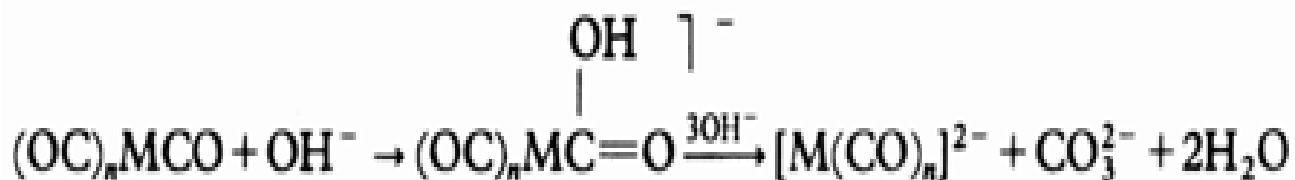
生成的酰基化合物与正碳离子试剂反应得到稳定而且易于操作的电中性产物:

0

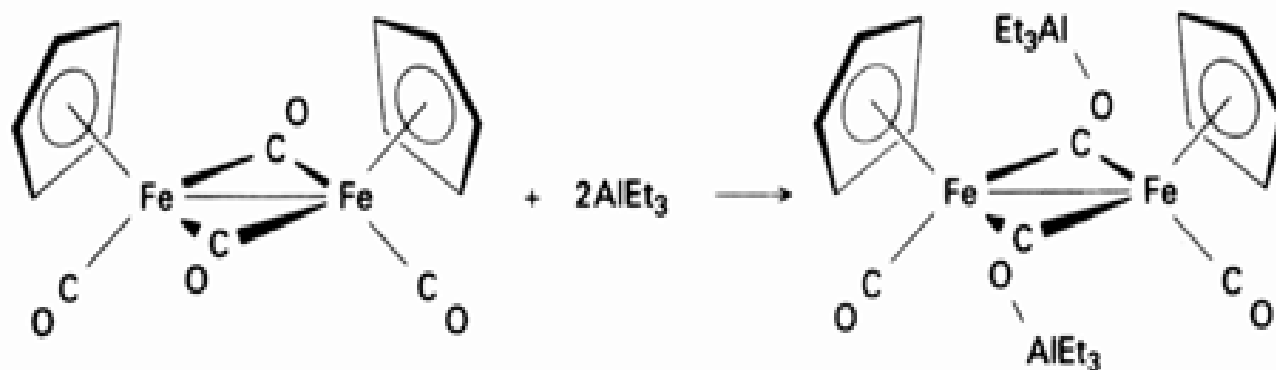
OEt₃

这类含 M—C 键的化合物是 E. O. Fischer 实验室发现的, 常常称之为 Fischer 卡宾化合物.

OH⁻ 诱导金属羰基化合物歧化反应的机理也涉及 C 原子上的亲核进攻:



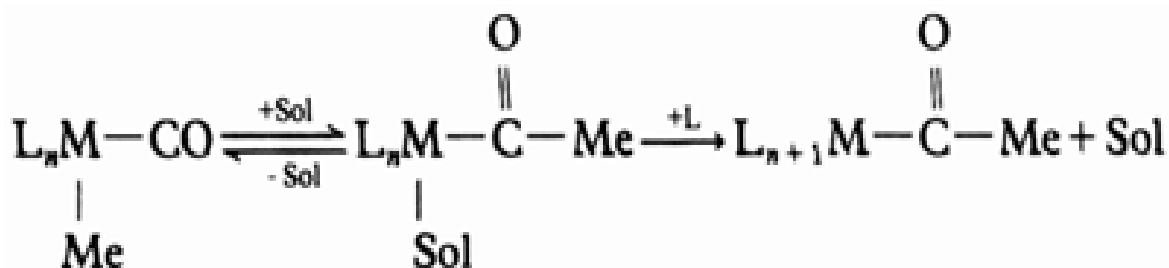
富电子金属羰基化合物中的羰基氧原子易受亲电试剂进攻, 这里同样可用 IR 伸缩振动频率作判断. 较低的 CO 伸缩振动频率表明大量电子密度反馈至 CO 配位体导致 O 原子上电子密度增加. 桥羰基的 O 原子特别易受进攻正是由于这种原因:



27

亲电试剂与羰基氧原子的结合能够促进迁移插入反应(节 15.10)和 C—O 键断裂的反应(节 16.12) .

某些烷基取代的金属羰基化合物能发生迁移插入反应, 烷基配体和一个 CO 配体在反应中转化为酰基配位体(—(CO)R). 如节 15.10 讨论过的那样, 有证据表明 $M_n(CH_3)(CO)_5$ 中的甲基先迁移到 CO 配体上得到一个溶剂配位的低浓度酰基配合物中间体, 后者接受一个配体生成稳定的酰基配合物:



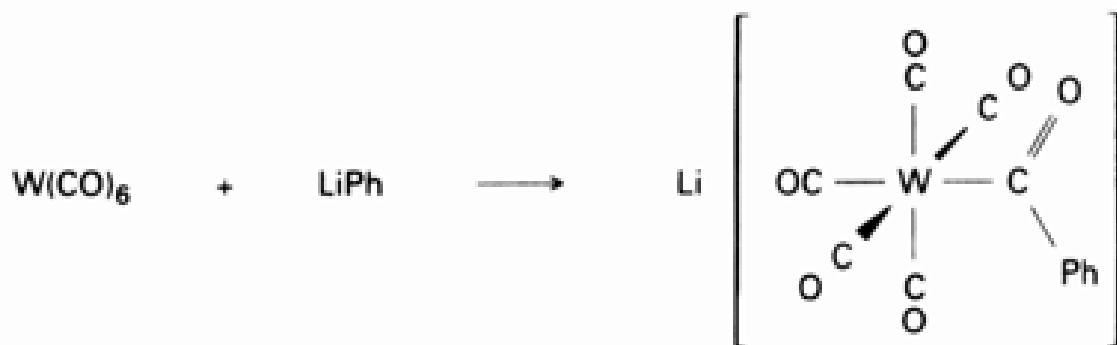
节 17.2 讨论该反应在催化中的重要性.

例题 16.5 将 CO 转化成卡宾和酰基配位体

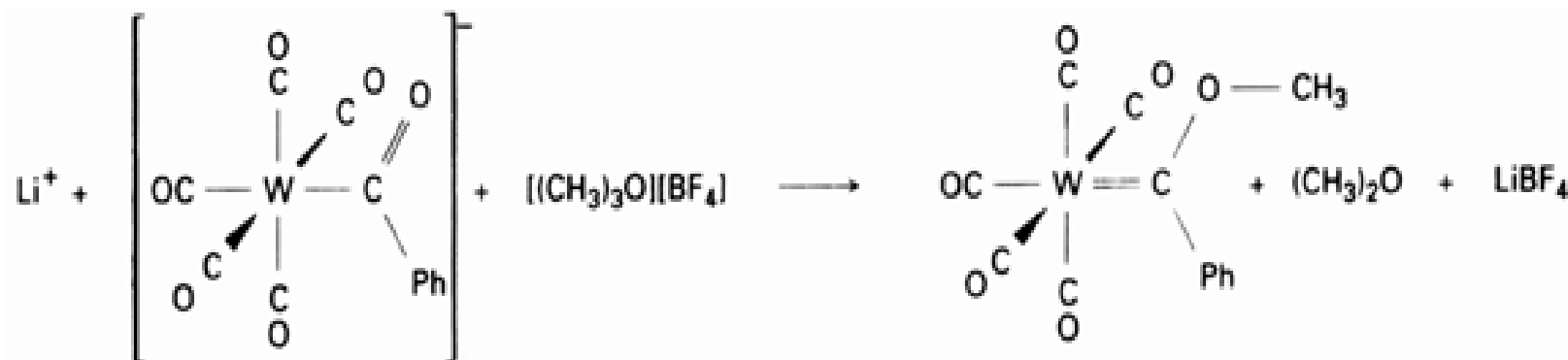
题目 用 $W(CO)_6$ 和你选择的其他试剂为起始物, 提出一组反应表达 $W(CO)_5(C(OCH_3)Ph)$ 的合成路线.

答案 与 $Mo(CO)_6$ 一样, $W(CO)_6$ 中的 CO 配体易受亲核试剂进攻, 因而与 $LiPh$ 反应应该得到 C—Ph 中

中间体：



该阴离子接着在 PhCO 的氧原子上与亲电试剂发生烷基化反应：



自测题 16.5 用 $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ 、 PPh_3 、 Na 和 CH_3I 作为起始物,提出一组反应表达 $\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)(\text{COCH}_3)$ 的合成路线.

其他金属有机化合物

在 50 年代中期以来发现并研究过大量含烃配体的 d 区配合物.本节讨论这类配合物的基本结构、成键作用和反应,第 17 章介绍催化作用时还要继续对有关反应作讨论.阅读下面的课文时不要忘记参考表 16.1,其中归纳了各种有机配体可提供给金属的电子数.

16.7 氢和开链烃作为配体的配合物

16.7.1 氢配体

一电子 H 配体在金属有机化学中非常重要.我们已经讨论过电中性和阴离子金属羰基化合物通过质子化反应生成 $\text{M}-\text{H}$ 键的过程(节 16.5),某些其他金属有机化合物也能通过质子化反应生成稳定的氢配合物.例如茂铁在强酸中的质子化产物即含 $\text{Fe}-\text{H}$ 键:



氧化数: $+2$ $+4$

由于非金属原子(如 H 和卤素)被指定为负氧化态,金属原子的氧化数在反应中发生了变化.

氧化加成反应(节 15.13)是将 H 引入金属配合物的最有趣和最重要的方法之一.这种反应中 $\text{X}-\text{Y}$ 分子加到 16 电子配合物 ML_4 中生成 $\text{M}(\text{X})(\text{Y})\text{L}_4$,过程中伴随 $\text{X}-\text{Y}$ 键的断裂和金属氧化数的增加.因此,16 电子配合物不论与 H_2 还是与 HX 加成都生成 18 电子氢配合物:



前一反应过程中可能形成 $\eta^2\text{-H}_2$ 配位的瞬态双氢配合物(节 9.3)。

16.7.2 烷基配体

烷基作为一电子单齿配体与金属形成 $\text{M}-\text{C}$ 单键。尽管这类化合物总数量很大,但 d 区的数量比 s 区和 p 区少。造成这种状况的部分原因可能与 $\text{M}-\text{C}$ 键强度(表 16.8)有关,但动力学因素看来更重要。比如 d 区金属的烷基化合物容易发生 $\beta\text{-H}$ 消除、CO 插入和还原消除等反应导致化合物中的烷基配体转化为别的基团。

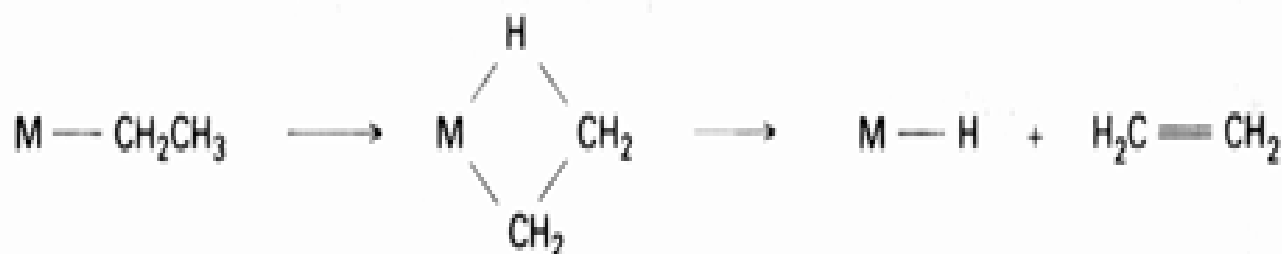
表 16.8 $\text{M}-\text{C}$ 键的离解焓

	$B/(\text{kJ mol}^{-1})$
$(\text{OC})_5\text{M}-\text{CH}_2\text{Ph}$	87
$(\text{OC})_5\text{M}-\text{M}'\text{n}(\text{CO})_5$	94
$(\text{OC})_5\text{M}-\text{CH}_3$	153
$(\text{OC})_5\text{M}-\text{H}$	213

$\beta\text{-H}$ 消除反应中烷基 $\beta\text{-C}$ 原子上的 H 转移到金属原子上同时消除一个烯烃分子:



第 17 章将讨论这一反应的逆反应即烯烃插入 $\text{M}-\text{H}$ 键的反应。现在认为正、逆反应都涉及一个含 $3\text{c}-2\text{e M}-\text{H}-\text{C}$ 键的环状中间体(agostic interaction) :



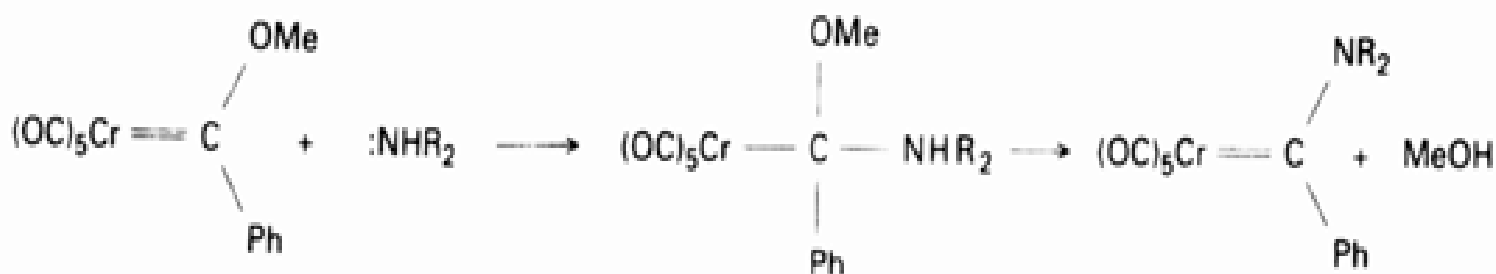
由于 $\beta\text{-C}$ 原子上没有 H 的配体不能发生 $\beta\text{-H}$ 消除, $-\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_5)$ 和 $-\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ (28) 两个配体的配合物比乙基配合物稳定得多。甲基配合物较乙基配合物更稳定的事实可用同样原因作解释。应该能记得 p 区有些金属有机化合物也发生 $\beta\text{-H}$ 消除反应,最重要的例子如烷基铝化合物(节 10.10)。

16.7.3 亚烷基配体

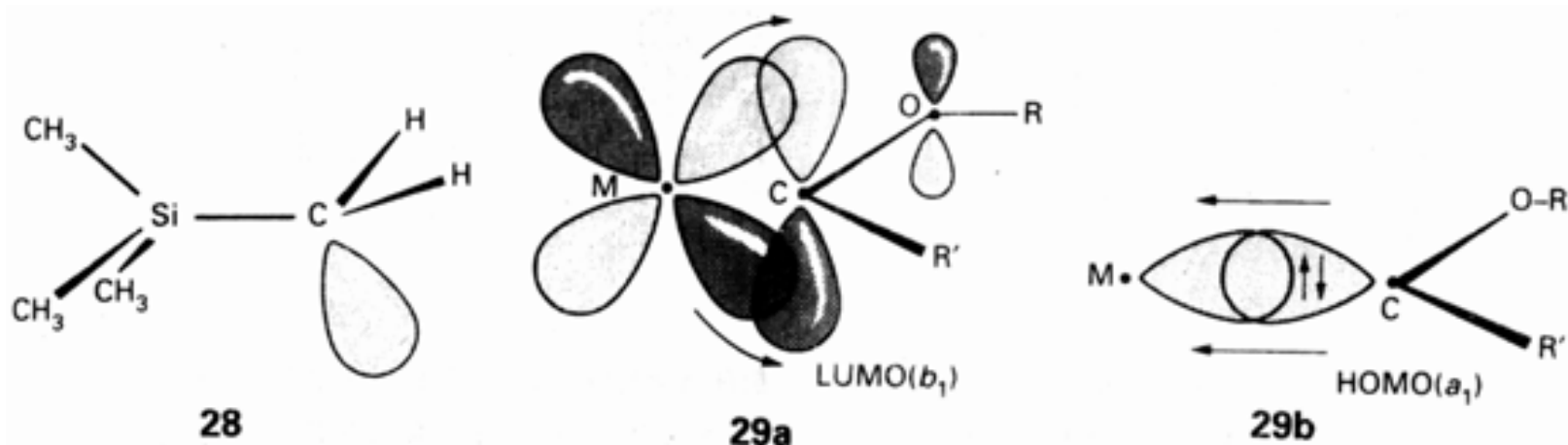
CH_2 、 CHR 或 CR_2 都是二电子单齿配位体,与金属形成 Fischer 卡宾所特有的 $\text{M}=\text{C}$ d-p 双键(29 a, 29 b, 节 16.6)。亲核试剂进攻 Fischer 卡宾碳原子,例如胺进攻 Fischer 卡宾的亲电

光谱法和衍射法都能证实这种作用的存在,金属有机反应机理中往往求助于这种作用。参阅: M. Brookhart and M. L. H. Green, J. Organomet. Chem., 205, 395(1983); A. J. Schulz et al., Science, 220, 197(1983)。

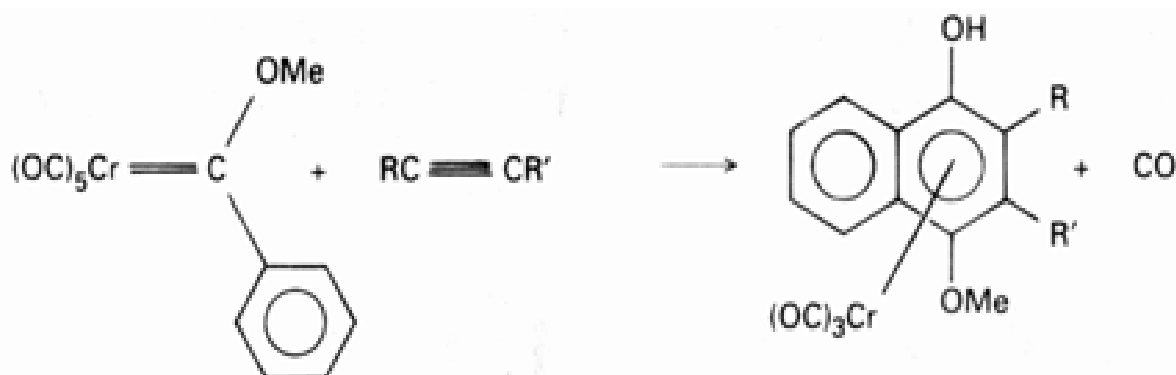
C 原子取代 OR 基生成新的卡宾配位体：



这类反应在合成上用于制备中部和后部 d 区金属的 Fischer 卡宾化合物. 这些金属较高的电负性导致了键合于金属的 C 原子的亲电性. 分子轨道的解释是, d 区后部金属的金属 d 轨道能级低于 C 的 p 轨道, 其上占据着 2 个电子使电子密度在金属原子上集中. 与之相反, 空轨道主要在 C 原子上, 因而 C 原子易受亲核试剂进攻.



Fischer 卡宾配合物与炔烃的反应在有机合成中非常有用. 例如甲氧基苯基 Fischer 卡宾与炔烃的反应用于合成萘基化合物:



萘环上的 10 个碳原子分别来自羰基配位体(1 个)、卡宾配位体(7 个)和炔烃(2 个). 温和的氧化作用能够除去有机产物中的 Cr.

d 区左部金属形成叫作 Schrock 卡宾的另一类亚烷基化合物. Schrock 卡宾的化学性质和光谱性质表明其中的 M—C 键极化使得与金属键合的 C 原子带负电(图 16.9 b). 这种极化方式与 d 区左部金属较低的电负性有关. 该 C 原子上电子密度较高的化学证据是它能与亲电试剂如 Me_3SiBr 起反应:

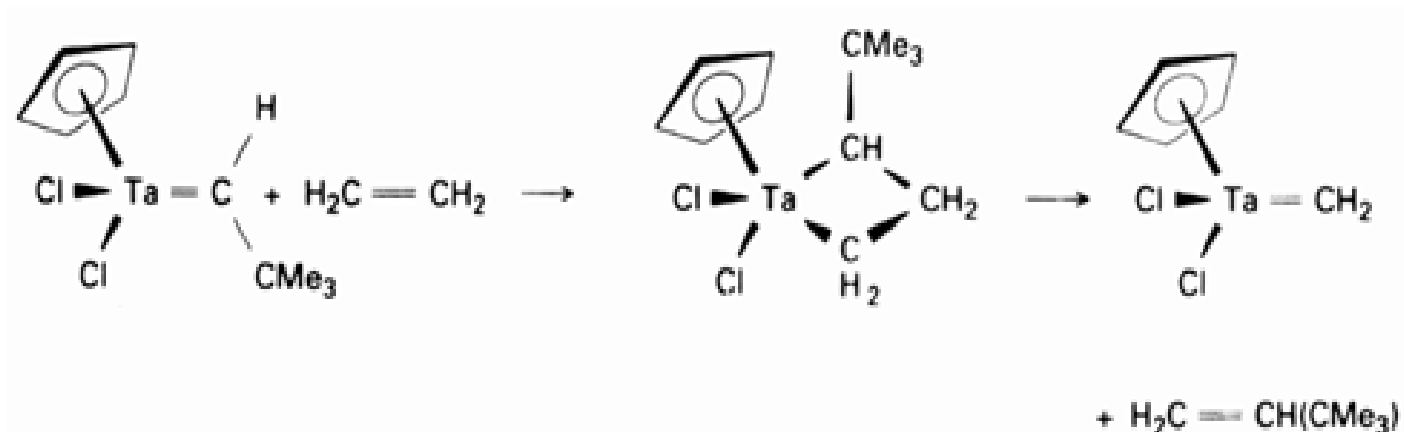


Schrock 卡宾的一类有趣反应是烯烃复分解反应:

E. O. Fischer, Adv. Organomet. Chem., 14, 1(1976).

K. H. Dotz, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 23, 587(1984).

Nb 和 Ta 的亚烷基配合物参见: R. R. Schrock, Acc. Chem. Res., 12, 98(1984).



如方程表明的那样,反应过程中似乎涉及一个四元环金属化合物.

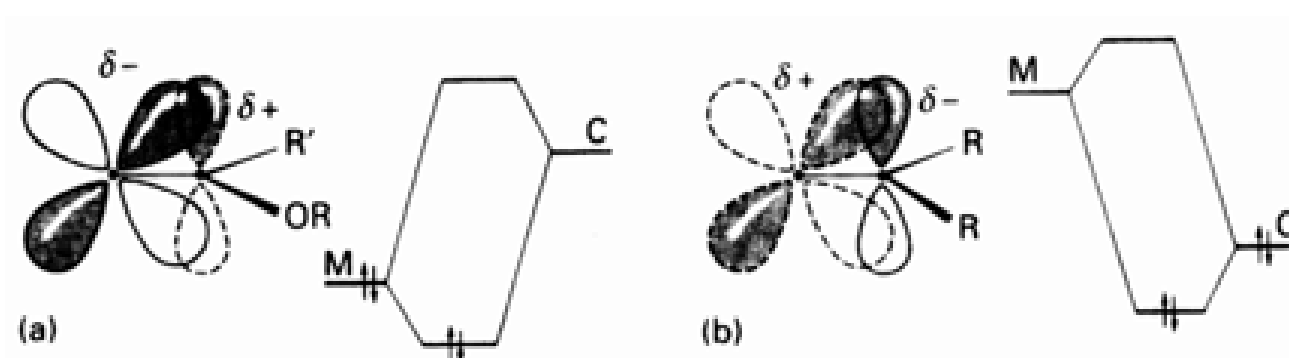
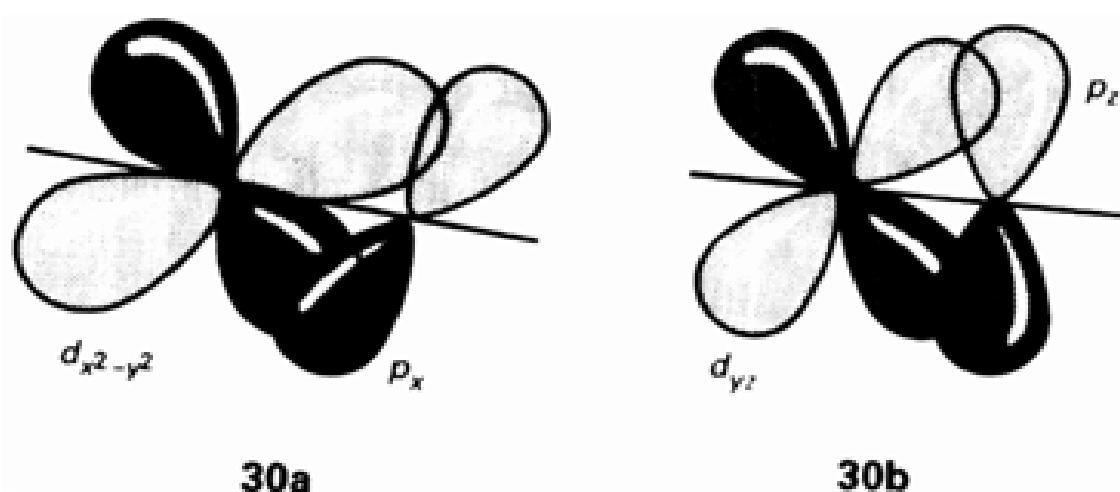


图 16.9 (a) Fischer 卡宾中 $\text{CR}(\text{OR})$ 的 p_z 空轨道能量高于金属的 d 轨道, 电子密度主要集中在金属上, 卡宾 C 是亲电中心. (b) Schrock 卡宾中 CR_2 的 p_z 轨道能量低于 d 轨道, 电子密度集中在 C 原子上, 卡宾 C 是亲核中心.

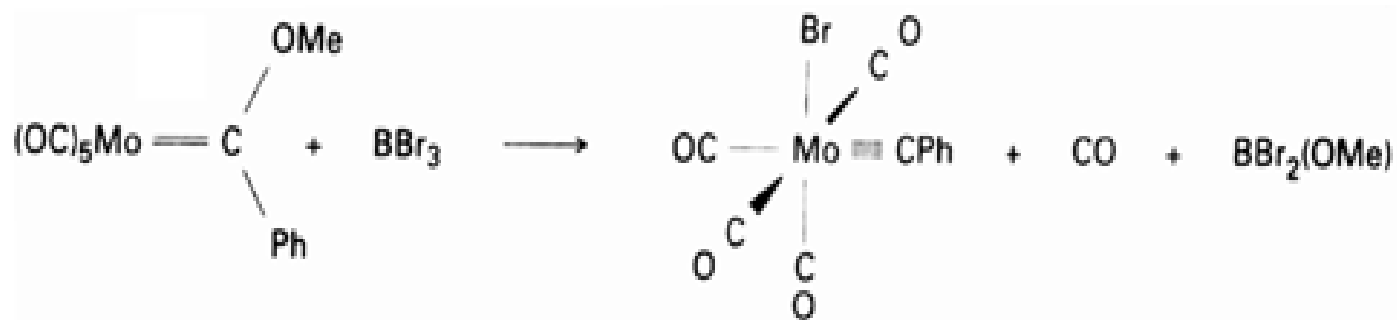
16.7.4 次烷基配体

通式为 CH 或 CR 的次烷基配体是 3 电子单齿配体. 与金属以 $\text{M} \equiv \text{C}$ 三重键结合, 其中包括一个 σ 键和两个 $d-p$ 重叠的 π 键(30). 最简单的两个次烷基配体是次甲基 CH 和次乙基 CCH_3 .



多种途径都能制得这类化合物, 节 8.9 中已经介绍过经由 $\text{M} \equiv \text{M}$ 断裂的制备方法. 第一个这类化合物的合成涉及 BBR_3 抽取 Fischer 卡宾中的烷氧基:

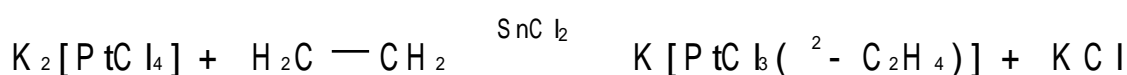
H. Fischer, P. Hoffmann, F. R. Kreissl, R. R. Schrock, U. Schubert, and K. Weiss, Carbyne Complexes. VCH, Weinheim (1988).



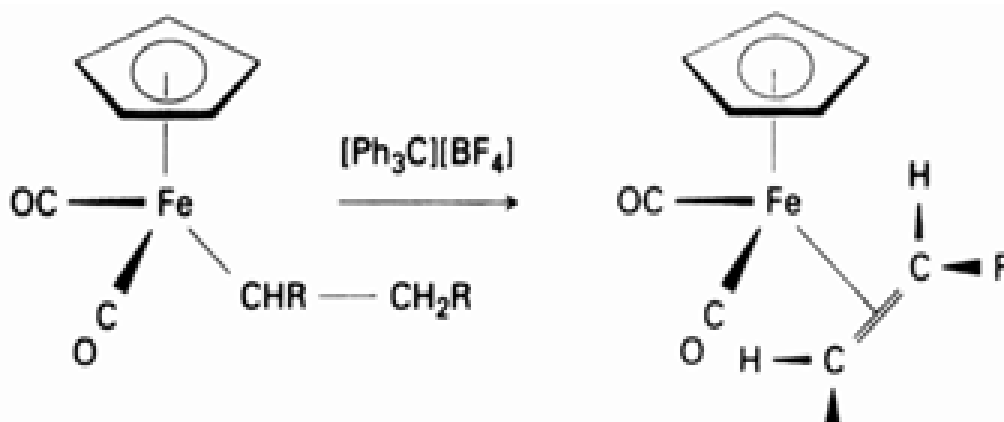
这一合成反应本来是打算将卡宾配体转化为溴代卡宾配体 $\text{M}-\text{CBrPh}$ 的. 像许多开发性合成研究计划一样, 其结果往往并非原来的设想.

16.7.5 烯烃配体

像 Zeise 盐(1)中那样, 形成配合物时 $\text{C}-\text{C}$ 键可以提供电子对. Zeise 盐是 $\text{Sn}(\quad)$ 存在条件下将乙烯鼓入四氯合铂酸盐离子水溶液中制备的, $\text{Sn}(\quad)$ 的作用是从 $\text{Pt}(\quad)$ 配位层中除去 Cl^- 离子(参见 1):



合成烯烃配合物的另一途径是从配位的烷基配体中除去 H^- :



简单烯烃配体是二电子二齿给予体, 充满的 π 轨道指向金属并将电子给予取向匹配的金属轨道(图 16.10 中的 s, p_z, d_{z^2} 和 $d_{x^2-y^2}$ 轨道). 与此同时, 配体反键 π^* 轨道又能接受对称性匹配的充满的金属轨道(图 16.10 中的 p_x 和 d_{xy} 轨道)上的电子. 这种成键模式叫 Dewar-Chatto 模式.

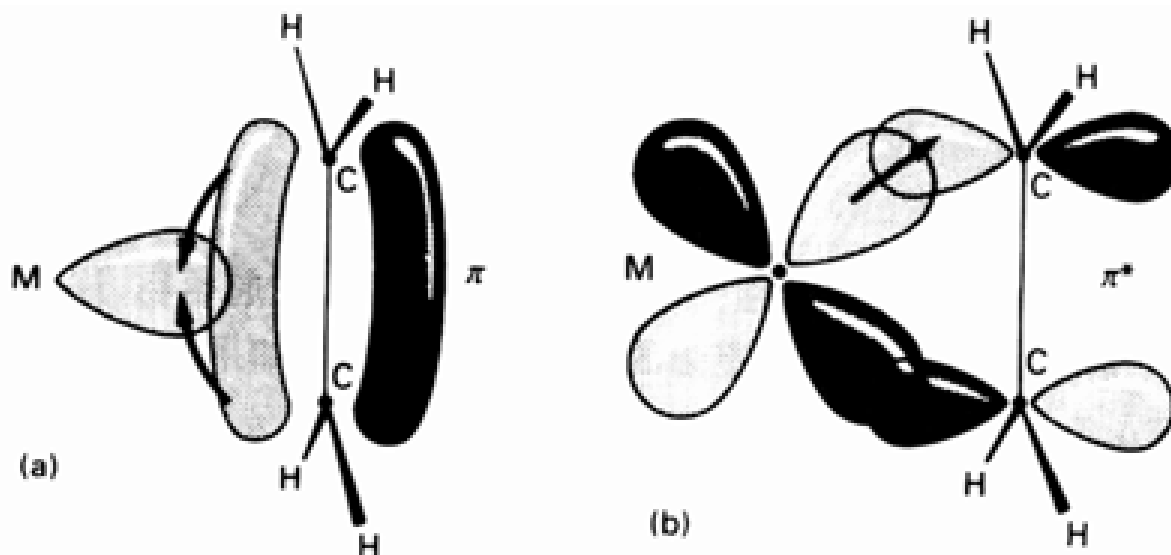
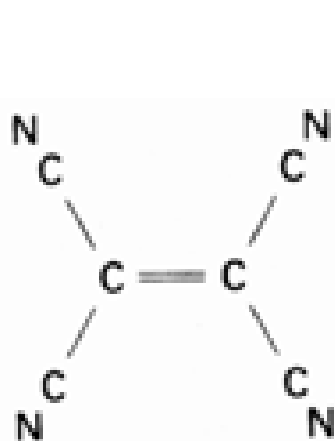


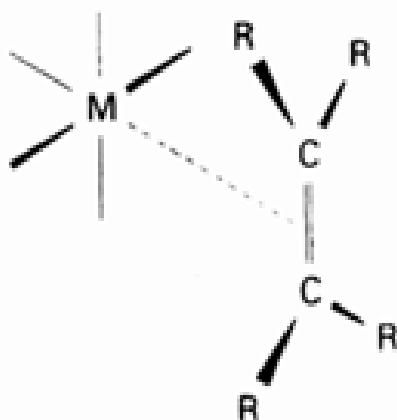
图 16.10 乙烯与金属原子之间的相互作用: (a) 乙烯分子中充满的 π 分子轨道上的电子密度给予空的金属 d 轨道; (b) 乙烯分子中空 π^* 轨道接受金属 d 轨道上的电子密度.

大多数 d 区金属乙烯配合物中电子授受程度近于相等, 但乙烯上的取代基可以改变给予和

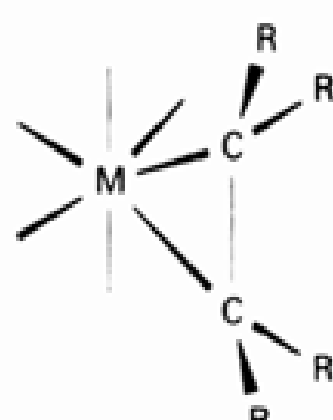
反馈程度.例如氰基的吸电子能力使四氰乙烯(31)成为一个强得反常的电子接受体配体.由于作为电子接受体的作用大大超过电子给予体的作用,四氰乙烯俨然是个 接受体配位体.如果金属原子给予烯烃的电子密度不大,则配体上的取代基微微弯离金属,C—C 键略长于游离烯烃的 C—C 键.如果是富电子金属或者烯烃配体带有吸电子取代基,反馈程度则较大.这种情况下烯烃上的取代基显著地弯离金属,C—C 键长接近 C—C 单键键长.有些化学家根据这种差别将前一类描述为简单 配合物(32),而将第二类描述为含 M—C 单键的环金属化合物(33).



31 TCNE



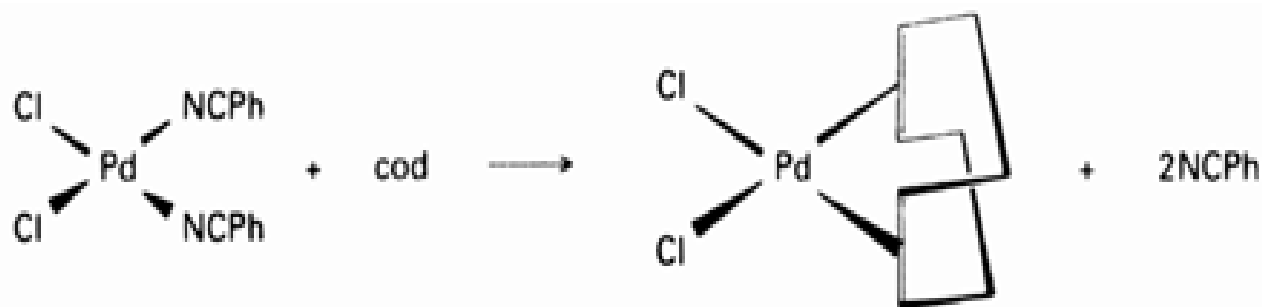
32



33

16.7.6 双烯和多烯配体

双烯($\text{—C}=\text{C—C}=\text{C—}$)和多烯配体存在多齿键合的可能性.与维尔纳配合物中的螯合效应一样,多烯配合物往往比单烯配体的相应配合物更稳定.这是因为多烯配合物的离解熵比含能独立运动的单烯配体的配合物的离解熵小得多(螯合效应,参见节 6.7).例如二(4 -环辛-1,5-二烯)基合镍(0)(34)比含 4 个乙烯基配体的配合物稳定得多.环辛-1,5-二烯是金属有机化学中一个常见配位体,人们将其称之为“cod”.通过简单的配位体取代反应即可将其引入金属配位层.例如:

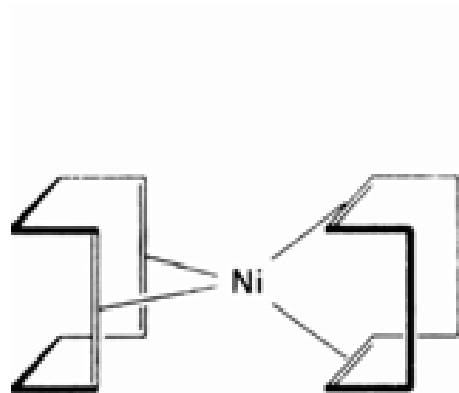


由于 cod 的金属配合物具有中等程度稳定性,因而往往用作合成反应起始物.许多 cod 配合物稳定得足以分离出来,但其中的 cod 配体可被更强的配体所取代.例如如果反应中需要毒性很高的 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 分子,则可在反应瓶中由 $\text{Ni}(\text{cod})_2$ 产生后直接使用:

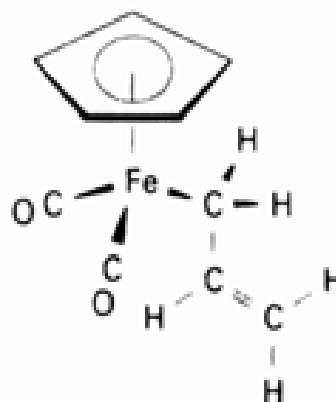


16.7.7 π -烯丙基配位体

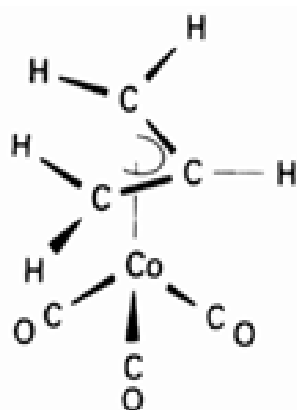
烯丙基配体以两种不同的构型与金属原子键合:作为 1 -配体(35)时是单电子给予体,作为 3 -配体(36)时则是三电子给予体.后一种情况下两端 C 原子上的取代基略微弯离 3 个 C 原子组成的骨架平面,与金属的相对位置可以采取外型(37)或内型(38).往往可以观察到外型和内型取代基之间的交换,某些例子中的交换速率接近 NMR 时标.人们常用 $^3 \rightleftharpoons ^1 \rightleftharpoons ^3$ 的转化过程解释这种交换. 3 -烯丙基配合物较高的反应活性与这种瞬变性有关.



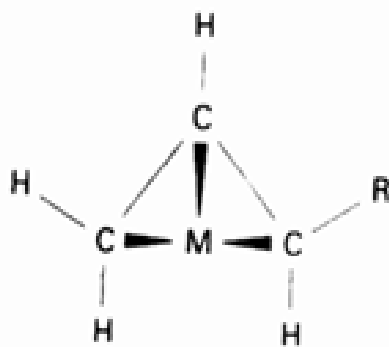
34 Ni(cod)₂



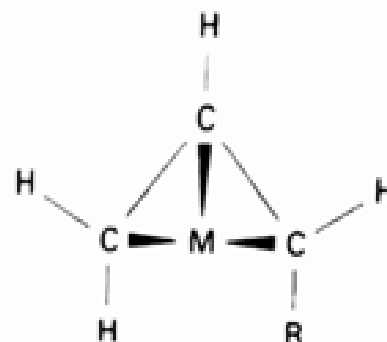
35 Fe(η¹-C₃H₅)(CO)₂(η⁵-Cp)



36 Co(η³-C₃H₅)(CO)₃



37 *exo*

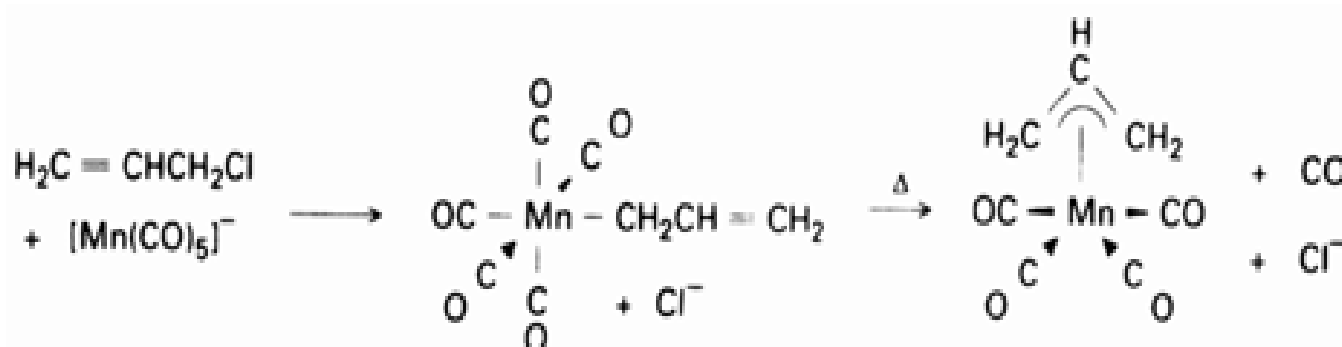


38 *endo*

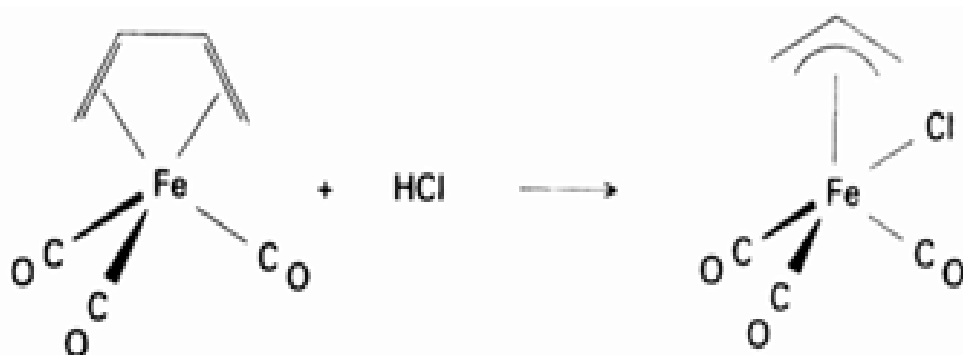
烯丙基配合物可通过多种方法合成,其中之一是烯丙基格氏试剂亲核进攻金属卤化物:



卤代烃亲电进攻低氧化态的中心金属也能生成烯丙基配合物:



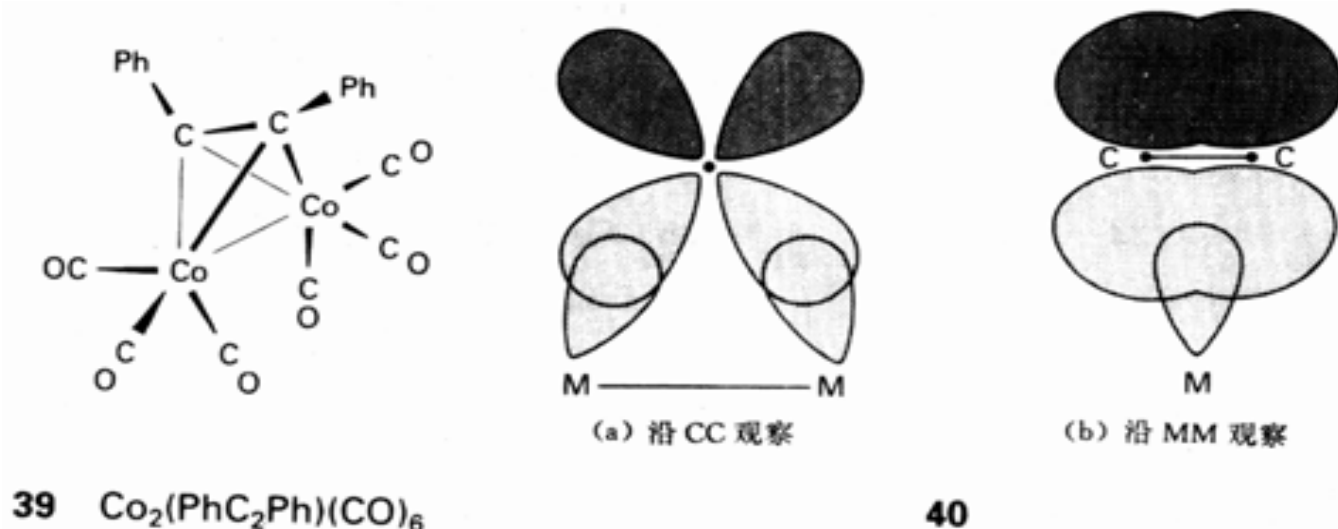
如果中心金属不具碱性,丁二烯配合物通过质子化反应也可转化为 η³-烯丙基配合物:



16.7.8 炔烃配体

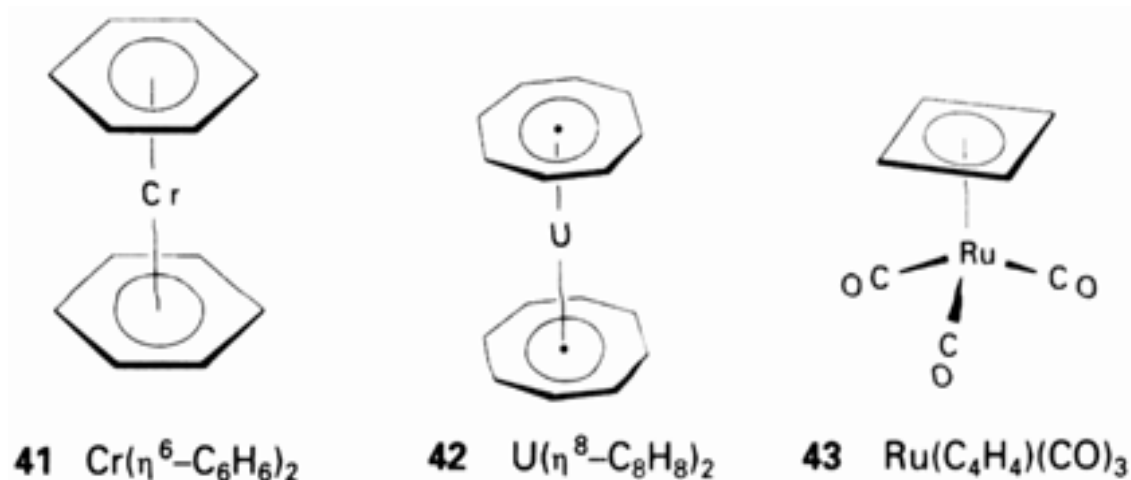
炔烃(乙炔)因有两个 π 键从而可能作为四电子给予体,但实验上并不总能为此提供明确的信息.取代乙炔作为四电子给予体形成非常稳定的多核金属配合物.例如 η²-二苯基乙炔六羰基二钴(0)(39),取代乙炔上的一个 π 键将电子给予一个中心钴原子,第二个 π 键则与另一个钴原

子重叠(40). 这个例子表明, 乙炔上的取代烷基或芳基有利于增加分子的稳定性. 这是由于减弱了配位炔烃发生副反应的倾向, 例如避免了将配位炔烃的弱酸性 H 原子转移至金属.



16.8 环多烯配合物

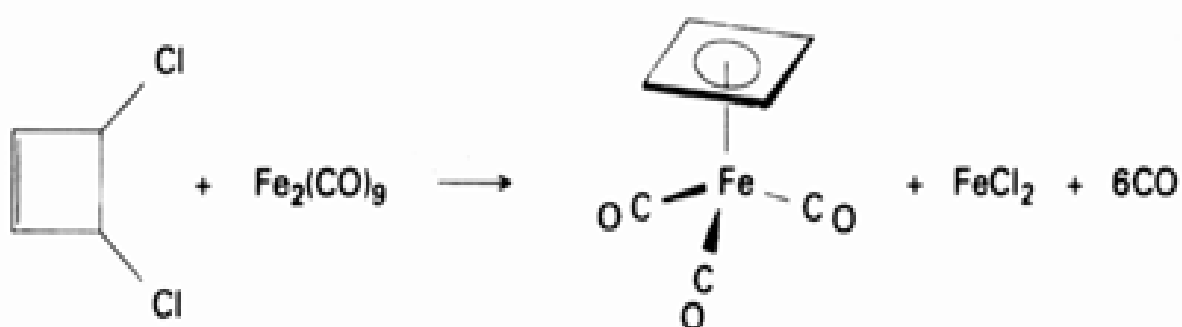
环戊二烯类配体是金属有机化学中相当重要的一类配位体. 本节介绍从环丁二烯到环辛四烯之间的一系列环多烯配位体. 这些配位体能形成茂金属如茂铁(4)、二苯铬(41)和茂铀(42). 茂金属是由两个平面多齿环之间夹了一个金属原子组成的, 非正式地称之为“夹心化合物”. 有些环多烯仅通过分子中的几个而不是所有碳原与金属原子键合, 这类构型中的环为非平面环. 除同种配体环多烯配合物外, 许多金属有机化合物中其他配体与环多烯配体一起进入金属原子配位层.



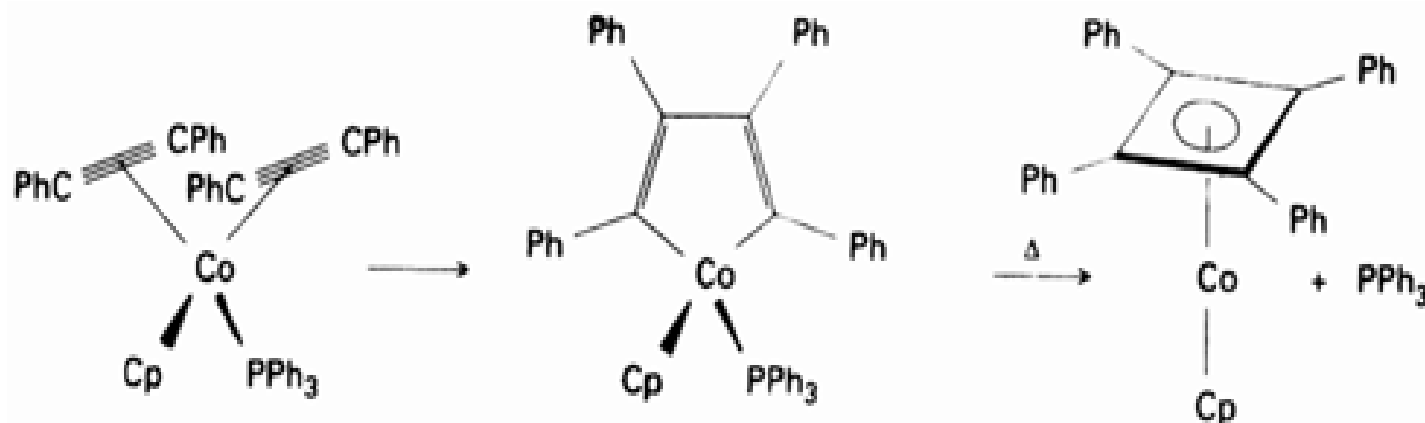
16.8.1 金属环丁二烯化合物

环丁二烯是该组配体中最简单的常见配位体. 尽管分子本身不稳定, 但却能形成稳定的化合物如 $\text{Ru}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-C}_4\text{H}_4)$ (43). 可以举出许多例子说明与金属原子的配位能使不稳定分子稳定化. 不稳定的环丁二烯只能在配位状态下制备出来. 多种方法可以制得配位环丁二烯, 例如卤代环丁烯脱卤:

环丙基阳离子是该系列中最简单的成员. 已经得到了某些 η^3 -环丙烯基配合物但为数不多.



另一种方法是取代炔烃的聚合：



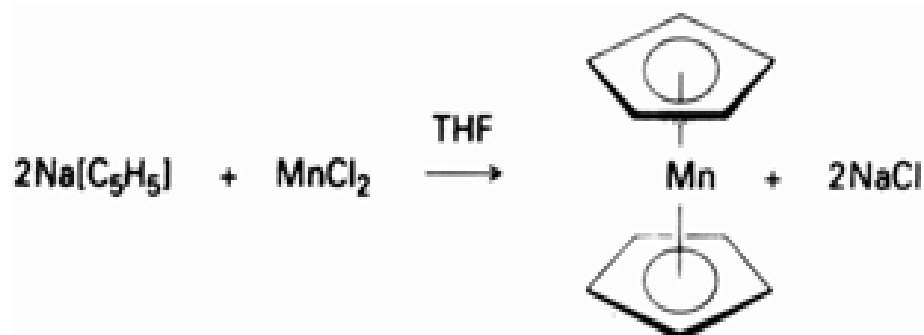
16.8.2 金属环戊二烯基化合物

环戊二烯基配体 $\text{C}_5\text{H}_5(\text{Cp})$ 在金属有机化学发展中起过重要作用, 现在仍是研究环多烯配合物的代表性配位体. 人们合成了为数众多的金属环戊二烯基化合物, 其中包括 Cp 按单齿配位 (提供一个电子) 与金属形成 σ 键的化合物 (7) 和 Cp 按三齿配位 (提供 3 个电子) 的化合物. 许多情况下是五齿配位体 (提供 5 个电子), 8 中的配合物则既有 5 齿又有 3 齿配位体.

环戊二烯钠盐是制备环戊二烯基化合物的常用起始物, 它可由金属钠与环戊二烯在 THF 溶液中反应制得:

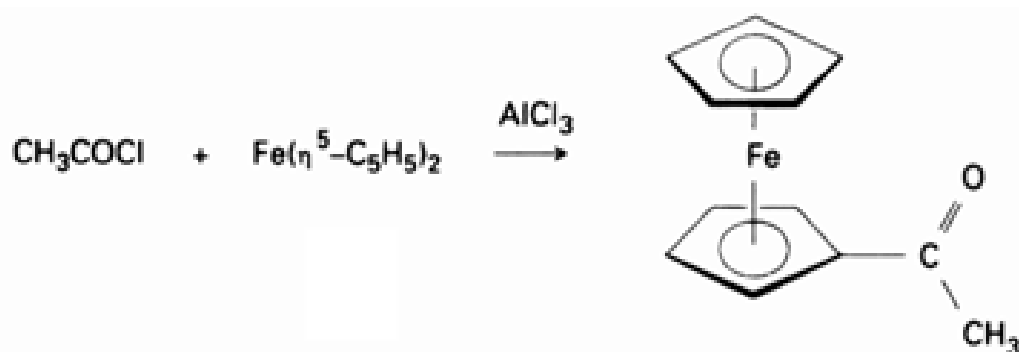


环戊二烯钠盐与 d 区金属卤化物反应得茂金属:

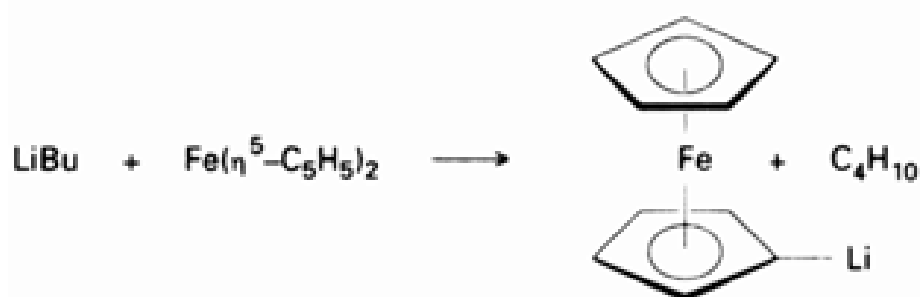


反应形式上是个简单的配位体置换反应, 但机理却非如此简单. 铁、钴、镍的二环戊二烯基配合物也不难由这种方法制得.

反应 第 8 族 18 电子化合物茂铁、茂钉和茂钨都非常稳定, 相当苛刻的反应条件下仍能保留配体-金属键. 环戊二烯基配体上也可发生各种转换. 可以发生类似于简单芳烃所发生的那些反应如 Friedel-Crafts 取代反应:



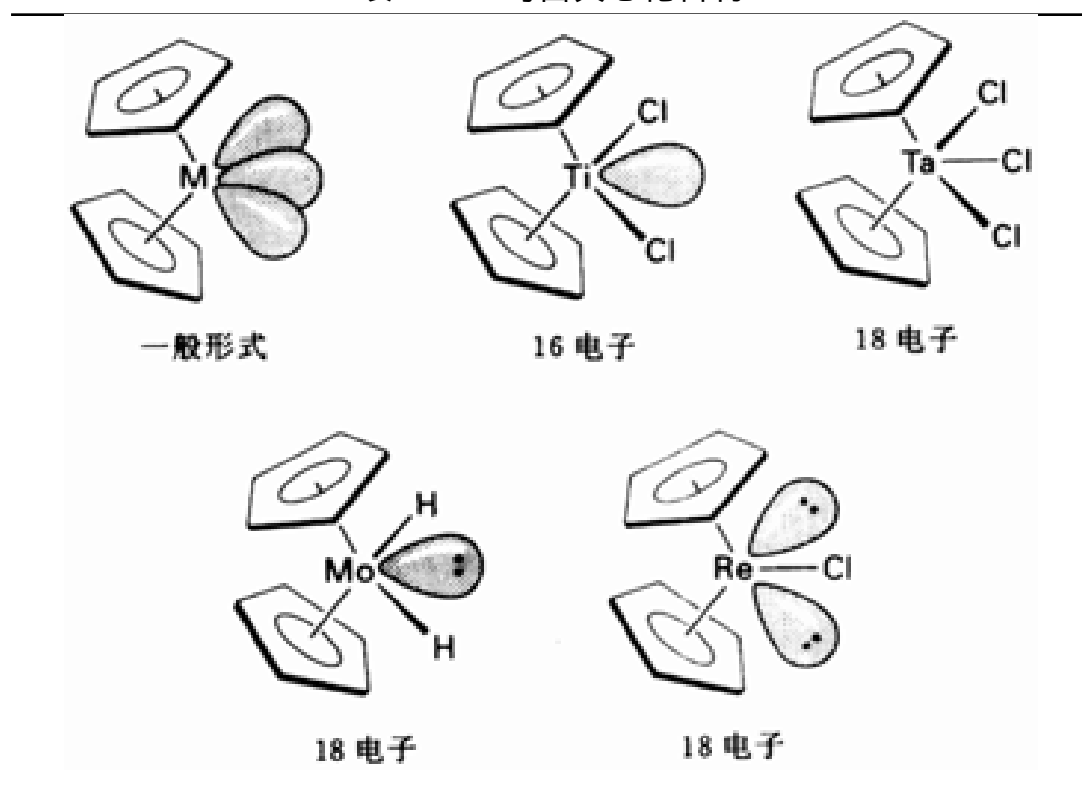
Cp 环上的 H 也可被 Li 取代:



可以想像这种锂代产物是合成多种环取代产物的理想起始物, 锂代产物的这种性质类似于简单有机锂化合物(节 10.6).

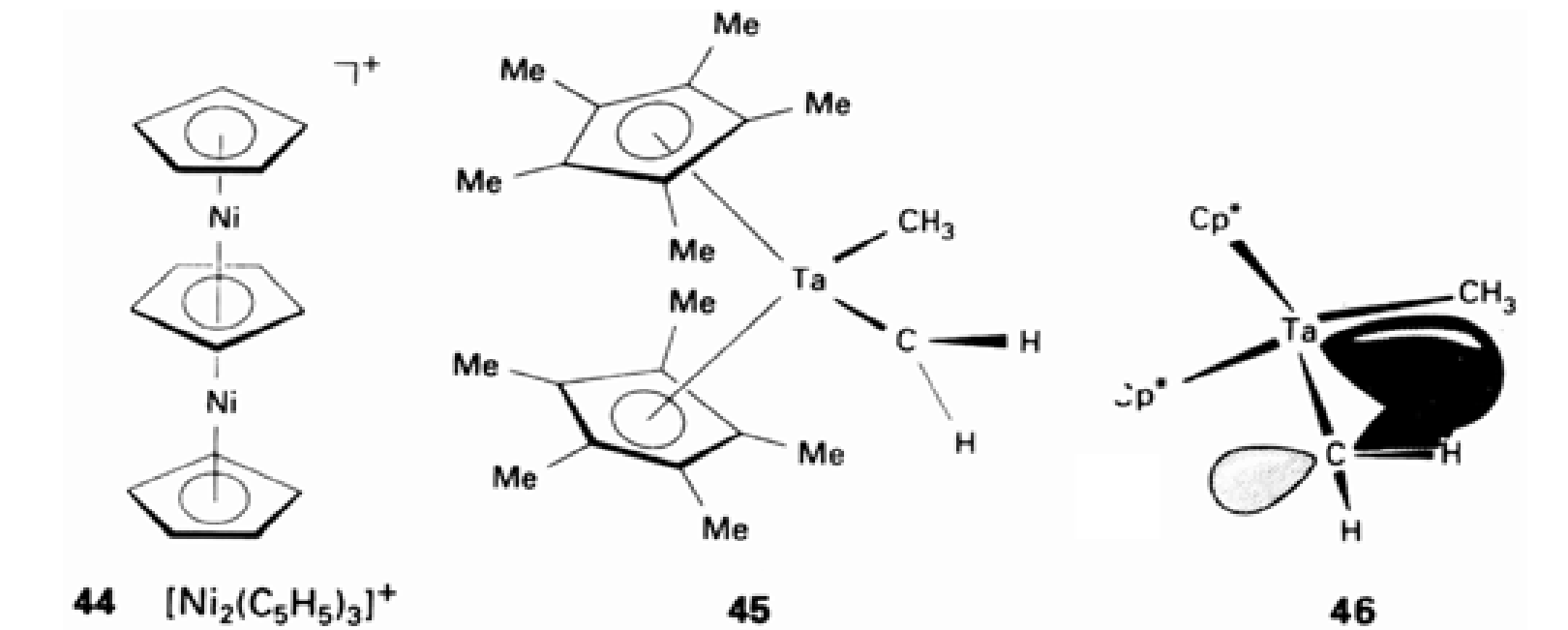
除简单的二环戊二烯基和二芳烃配合物之外还有许多其他有趣的结构. 这一领域的行话称其为“弯曲夹心化合物”(表 16.9)、“半夹心”或“琴凳式”化合物(6) 以及“三平台化合物”(44). 节 11.3 介绍过其中插入 $[\text{B}_3\text{C}_2\text{H}_5]^{4-}$ 环的三平台和多平台夹心化合物. $[\text{B}_3\text{C}_2\text{H}_5]^{4-}$ 是 $[\text{C}_5\text{H}_5]^-$ 的等电子体, 但比 $[\text{C}_5\text{H}_5]^-$ 配体更倾向于形成堆积式夹心化合物.

表 16.9 弯曲夹心化合物



弯曲夹心配合物在前 d 区和中部 d 区元素的金属有机化学中起着重要作用, 我们已经遇到过一个例子即 Schrock 卡宾化合物 $[\text{Ta}(\eta^5\text{-Cp}^*)_2(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)]$ (45). 其他例子有如 $[\text{Re}(\eta^5\text{-Cp})_2(\text{Cl})]$ 、 $[\text{W}(\eta^5\text{-Cp})_2(\text{H})_2]$ 和 $[\text{Nb}(\eta^5\text{-Cp})_2(\text{Cl})_3]$. 如表 16.9 表明的那样, 这些弯曲夹心化合物可以具有不同的电子计数和立体化学结构. 这些结构可看作是 3 条金属原子轨道伸向 Cp_2M 弯曲半体的空旷空间. 根据这种模型, 电子计数小于 18 的金属往往能与孤对电子或配体上的 C—H 基团作用以改善缺电子状况. 例如该模型可用来解释为什么 Schrock 卡宾中存

在着空间上不利的配体取向，因为只有采取这种构象 CH₂ 上的满 p 轨道才能将电子密度馈予 Ta 原子的中心轨道(46).



茂铁的成键作用 虽然茂铁成键作用的细节尚未定论,但图 16.11 的分子轨道能级图毕竟可以解释许多实验事实.该图适于重叠式构象(D_{5h}),它在气相比交错式构象更稳定(能量相差约 4 kJ mol⁻¹).

这里重点讨论前线轨道.如图 16.12 所示,配体轨道的 e₁ 对称性匹配线性组合与金属原子 d_{zx} 和 d_{yz} 轨道对称性相同.能量较低的前线轨道(a₁)是由 d_{z²} 和对称性匹配的相应配体轨道组合而成的(图 16.12).由于偶然的原因,这个例子中配体轨道与金属轨道之间几乎不发生作用,因为配体 p 轨道碰巧处在金属 d_{z²} 轨道的锥形节面上.茂铁分子和其他 18 电子二环戊二烯基配合物中 a₁ 前线轨道和所有低能级轨道都是满轨道,而 e₁ 前线轨道和所有高能轨道都是空轨道.

前线轨道既不是强成键轨道也不是反键轨道.这个特性使不服从 18 电子规则的茂金属化合物(如 17 电子的[FeCp₂]⁺ 和 20 电子的 NiCp₂)能够存在.然而偏离 18 电子规则的确导致 M—C 键长的显著变化,表 16.10 用分子轨道对这种变化作说明.同样,茂金属的电子结构也可用来说明氧化还原性质.我们曾经提到茂铁易被氧化为茂铁离子[Fe(C₅H₅)₂]⁺,这种氧化从轨道观点出发是从非键 a₁ 轨道上移走一个电子.19 电子配合物[Co(C₅H₅)₂]比茂铁更易被氧化,因为是从反键 e₁ 轨道上移去电子得到 18 电子[Co(C₅H₅)₂]⁺ 离子的.

表 16.10 M(⁵⁻ C₅H₅)₂ 配合物中的电子构型和 M—C 键长

配合物	价电子数	电子构型	R (M—C) / Å
V (C ₅ H ₅) ₂	15	e ² a ₁ 1	2.28
Cr (C ₅ H ₅) ₂	16	e ³ a ₁ 1	2.17
Mn (C ₅ H ₄ CH ₃) ₂ ⁺	17	e ³ a ₁ 2	2.11
Fe (C ₅ H ₅) ₂	18	e ⁴ a ₁ 2	2.06
Co (C ₅ H ₅) ₂	19	e ⁴ e ¹ a ₁ 2	2.12
Ni (C ₅ H ₅) ₂	20	e ⁴ e ² a ₁ 2	2.20

* 引用该配合物而未引用 Mn(C₅H₅)₂ 的数据是因为后者的高自旋构型 a₁² e₁² e₁² 导致 M—C 键长反常大(2.38).

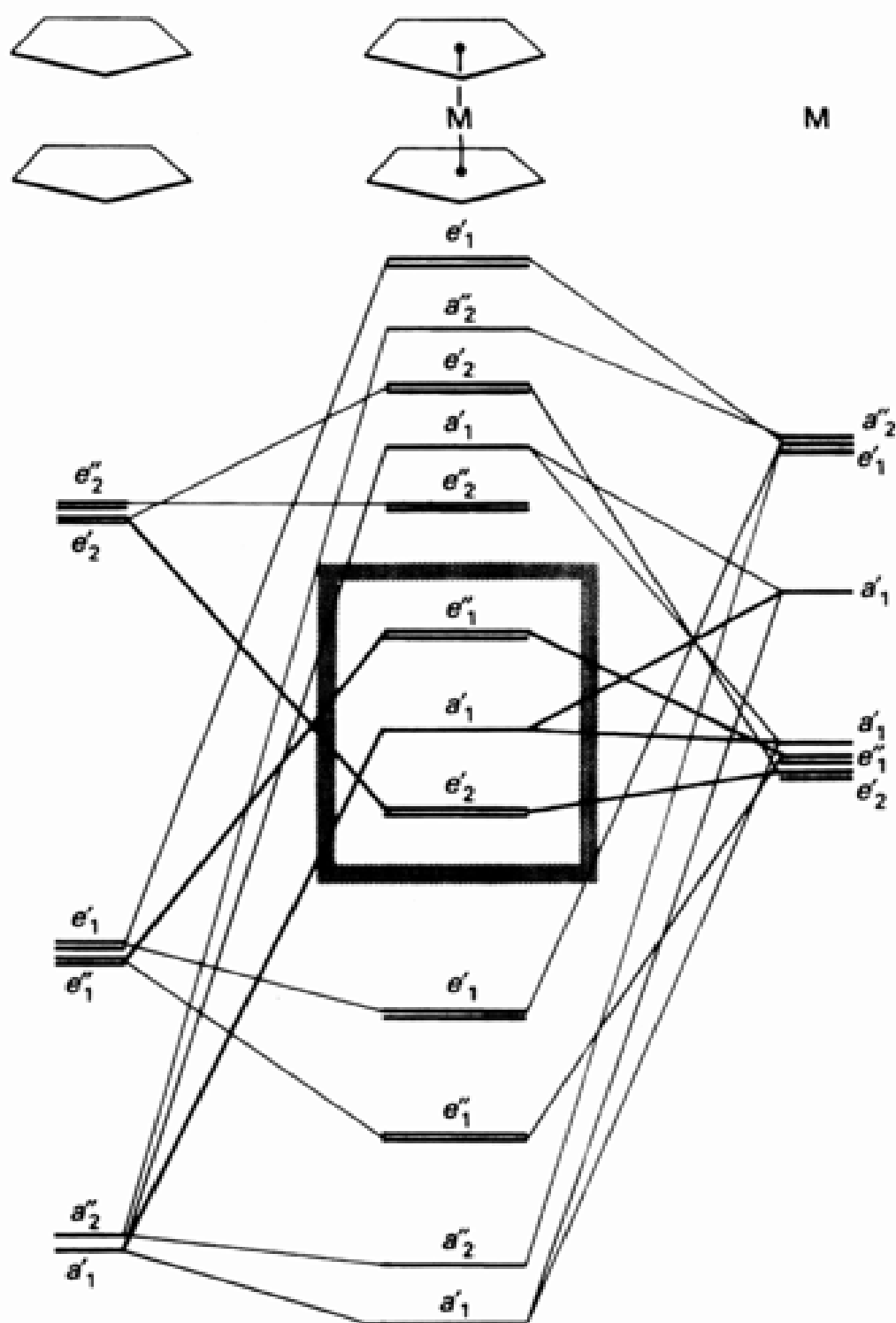


图 16.11 茂金属的分子轨道能级图. 左边是对称性匹配的 C_5H_5 配体 轨道能级, 右边是金属的相关 d 轨道, 中间是形成的分子轨道能级. 包括方框内的 a_1 前线轨道在内的低能分子轨道全部充满时正好为 18 电子. 方框内表示出三组而不是通常表示的两组前线轨道, 各种茂金属化合物的电子计数与这三组轨道的填充情况有关.

与八面体配合物的分子轨道进行比较有助于理解茂金属的成键作用. 茂金属的前线轨道 e_1 与八面体配合物中的 e_g 轨道对应, a_1 轨道加上两条 e_2 轨道又和八面体配合物中的 t_{2g} 轨道类同. 形式上的相似性反映在化合物的性质上使二环戊二烯配合物也有高自旋和低自旋之分 (表 16.10). 茂金属的氧化还原性质与这种类似性有关.

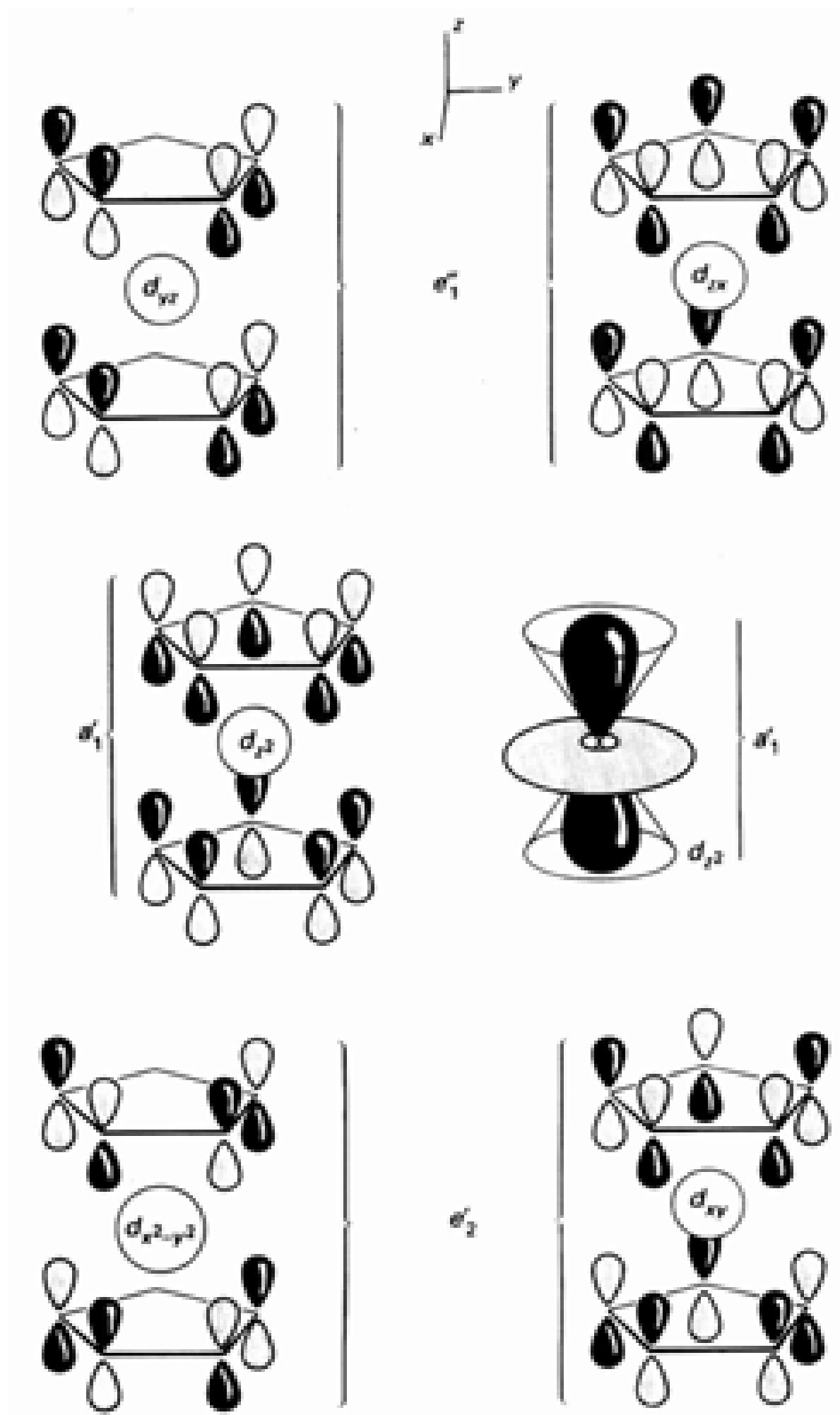


图 16.12 产生茂金属三组前线轨道的对称性匹配轨道组合. d_{z^2} 节面与 C_5H_5 轨道的巧合使他们之间的相互作用可以忽略不计, 尽管这种相互作用是对称性匹配的.

例题 16.6 了解茂金属的电子结构和稳定性

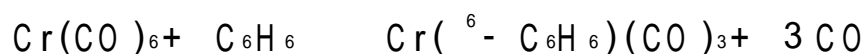
题目 参考图 16.12 讨论 $[\text{Co}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]^+$ HOMO 的占有情况和性质. 相对于中性茂钴而言, $[\text{Co}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]^+$ 中 M—L 成键作用有何变化?

答案 $[\text{Co}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]^+$ 离子含 18 个价电子 (9 个来自 Co, 10 个来自 Cp 配位体, 正一价离子应减一个电子), 假定茂铁的分子轨道图同样适用于茂钴和茂钴阳离子. a_1 及其以下轨道都应成对占有才能满足 18 电子计数. 中性茂钴分子多出来的一个电子应填在 e_1 轨道上, 该轨道对金属和配体而言属反键轨道. 因此, 相对于 $[\text{Co}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$ 而言 $[\text{Co}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]^+$ 中的金属-配体键应该更强更短. 结构数据证实了这一点.

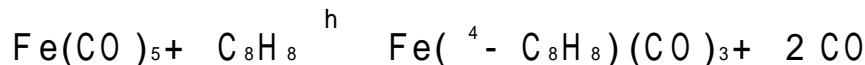
自测题 16.6 用同一分子轨道图讨论从 $\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2$ 分子中除去一个电子生成 $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]^+$ 后 M—C 键长是否会发生明显变化.

16.8.3 金属芳烃化合物

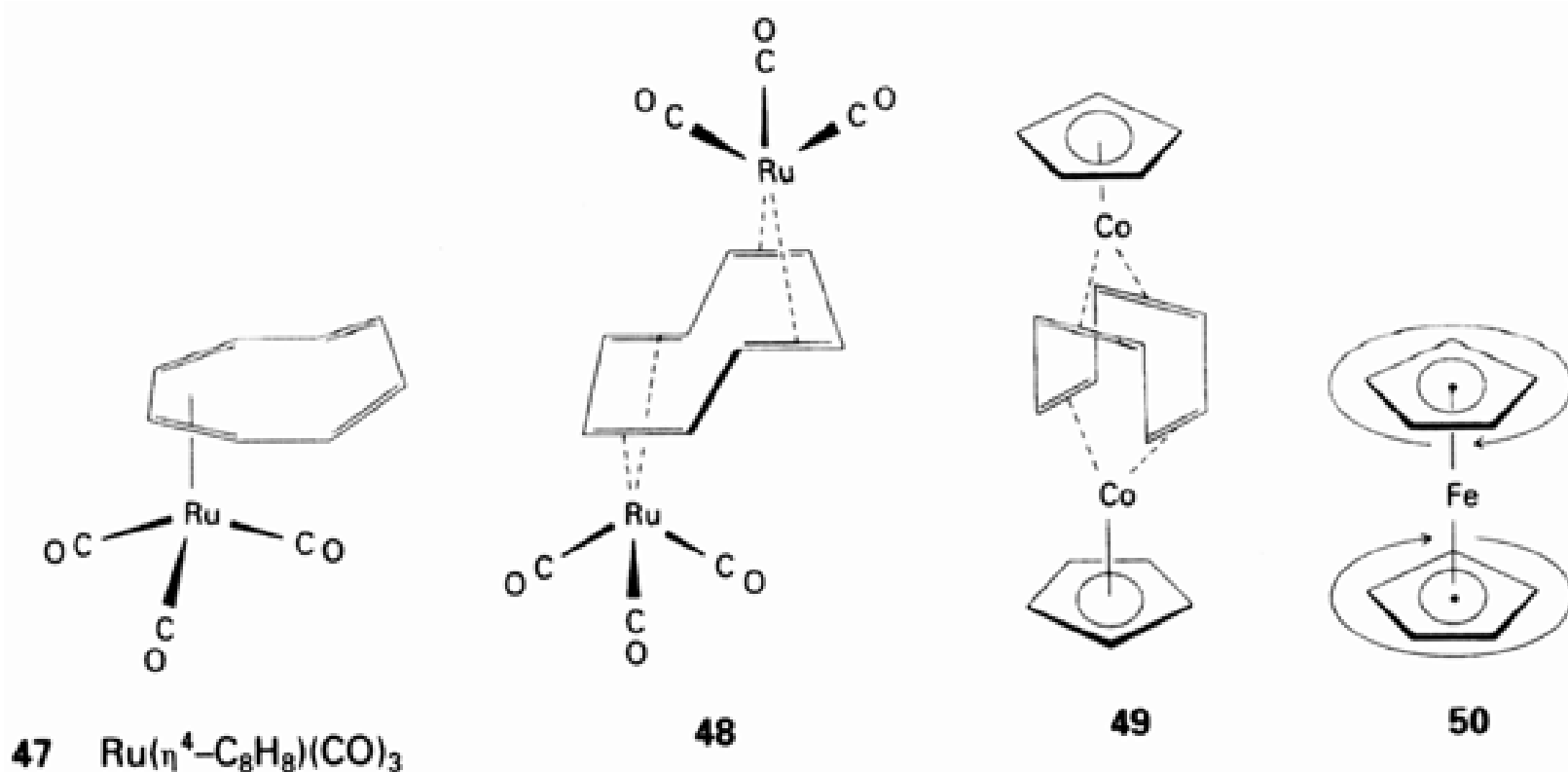
苯及其衍生物是最常用的六齿六电子给予体 (如 41 中那样), 成键后所有 6 个电子都与金属原子共用. 金属羰基化合物的光化学活化或热活化是将电中性环多烯配体引入金属配位层最有效的途径, 例如六羰基合铬 (0) 与芳烃一起回流生成芳烃三羰基合铬:



金属环辛四烯化合物 环辛四烯这个大配体以多种方式成键. 以 η^2 、 η^4 (47) 或 η^6 方式与金属键合时都只用了它的部分电子并在配合物中形成皱环. 光化学法也是合成环辛四烯羰基化合物的有效途径:



键合方式的多样性还表现在可作为两个金属原子之间的桥配体 (48 和 49). 正如已经提到的那样, 最好将平面 $\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8$ 配体看作平面芳香性 $\text{C}_8\text{H}_8^{2-}$ 基团.



具有瞬变性的环多烯配合物 立体化学上显示的非刚性是许多环多烯配合物最突出的特点之一, 例如室温下茂铁的两个环以相反的方向迅速旋转 (50). 这类瞬变过程称为内旋转, 与乙烷中发生的旋转相类似.

更有趣的是共轭分子往往通过部分 C 原子而不是全部 C 原子与金属原子键合,金属与配体的成键部位可以绕环跳跃.这种性质称之为瞬变性,用金属有机化学家非正式的行话叫作“环旋离”(ring whizzing).例如 $\text{Ge}(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CH}_3)_3$,Ge 原子与环戊二烯环连接的部位以一系列 1,2- 位移方式绕环跳跃(图 16.13a).已经研究过的大多数瞬变性共轭多烯配合物都按 1,2- 位移方式迁移,不过现在还不清楚这种移动方式究竟受制于最小移动原理?还是受制于轨道的对称性?

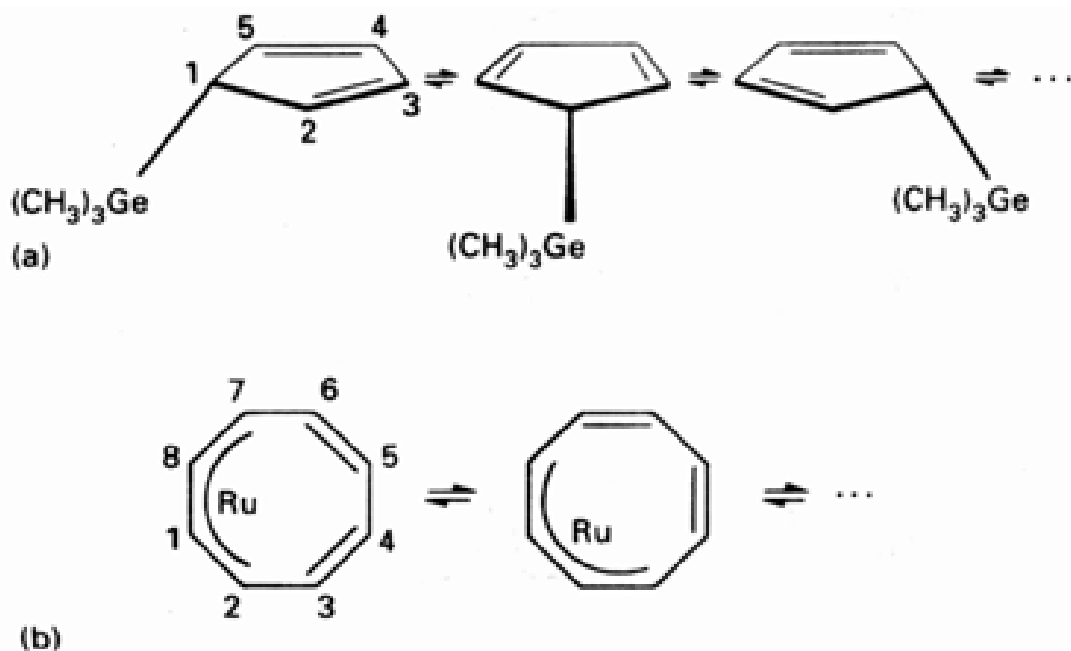
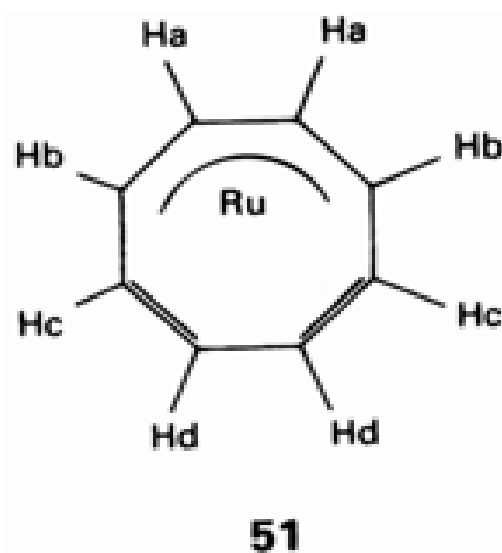


图 16.13 (a) $\text{Ge}(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CH}_3)_3$ 通过一系列 1,2- 位移而发生的瞬变过程.
(b) $\text{Ru}(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8)(\text{CO})_3$ 的瞬变性可用相似的方法描述(Ru 原子不在纸平面上,C O 配体未绘出).

N M R 技术为揭示瞬变过程的存在和机理研究提供了主要证据.只要瞬变发生的时标在 $10^{-2} \sim 10^{-4}\text{s}$ 范围内, ^1H -N M R 或 ^{13}C -N M R 光谱就可用于进行这种研究.这里以 $\text{Ru}(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8)(\text{CO})_3$ (47)为例作说明.室温时 ^1H -N M R 谱图上出现一个尖峰(图 16.14),它似乎表明配体以对称的 $\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8$ 形式存在.然而单晶 X 射线研究结果清楚地表明 C_8H_8 为四齿配位体.这种矛盾通过低温 ^1H -N M R 光谱研究得以统一.温度逐渐降低时谱图上的单峰开始变宽并接着分裂为四个峰,产生于 $\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8$ 配体上的 4 对质子(51).低温谱图上的 4 个峰不难理解:与 N M R 实验时标比较,室温下绕金属原子的环旋离速率太快因而只能观察到一个平均信号(图 16.14);低温下环运动减慢,不同构象存在的时间长得足以被分辨出来.对 N M R 谱线形状的详细分析可用来测定迁移反应的活化能.



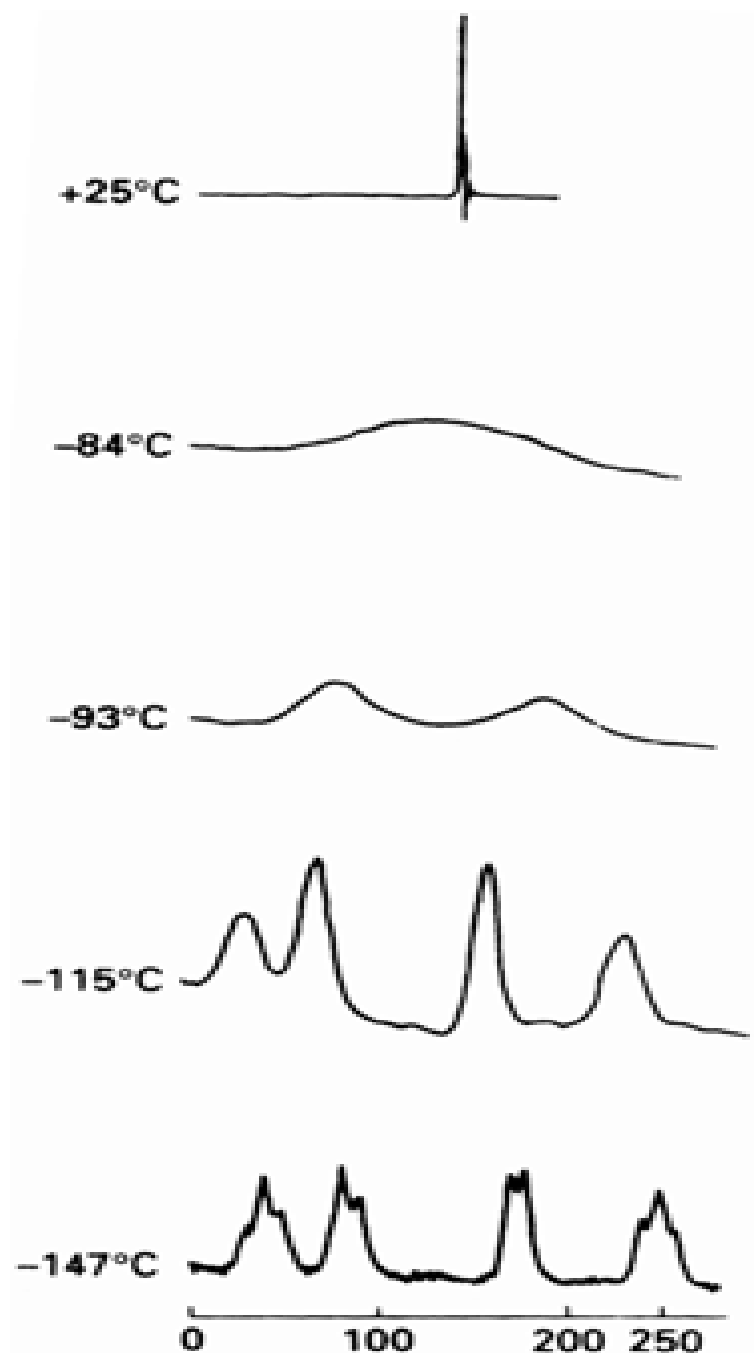


图 16.14 $(^4\text{-C}_8\text{H}_8)\text{Ru}(\text{CO})_3$ 在不同温度下的 ^1H -NMR 光谱图. 引自: F. A. Cotton, in *Dynamic nuclear magnetic resonance spectroscopy* (ed. L. M. Jackman and F. A. Cotton), Chapter 10, Academic Press, New York (1975).

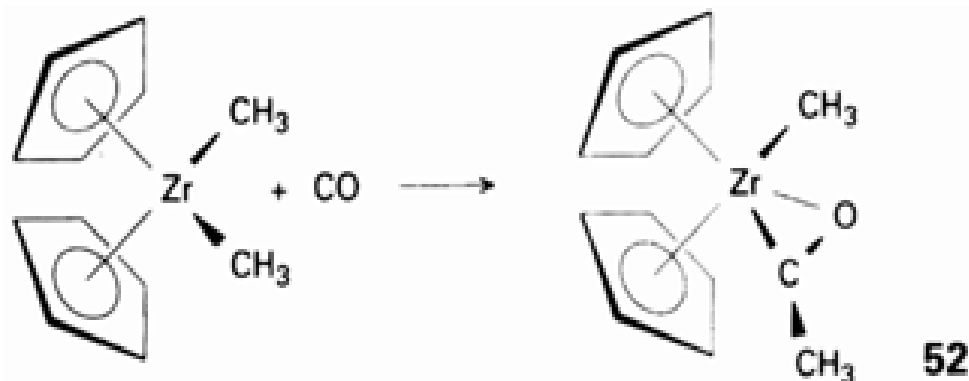
16.9 前 d 区和 f 区元素金属有机化合物的反应活性

前 d 区(第 3~5 族)金属有机化合物的化学性质与 f 区表现出明显的相似性,其中包括亲氧性、亲卤素性、更易使 C—H 键活化断裂、不易形成无桥配体的 M—M 键.迄今尚未在一般实验室条件下制得 f 区元素和 d 区第 3、第 4 族元素的电中性二元羰基化合物.前 d 区和 f 区金属有机化合物的许多性质可用金属原子的高硬度、高电正性、d 电子数少、氧化态变化少等因素作解释.

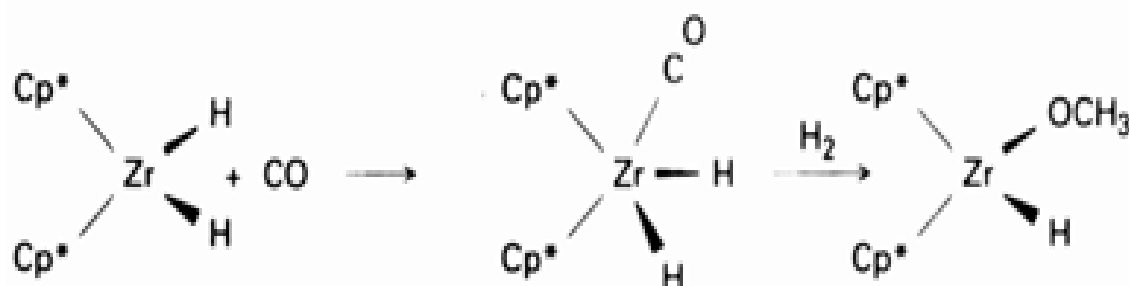
16.9.1 亲氧性

镧系金属有机化学的评述参见:W. J. Evans, *Adv. Organomet. Chem.*, 24, 131 (1985); 铜系金属有机化学的评述参见:T. J. Marks and A. Streitwieser p.1547, and T. J. Marks p.1588, in G. Seaborg, J. Katz, and L. R. Morss, *Chemistry of the actinide elements*. Vol.2, Chapman and Hall, London (1986).

前 d 区和 f 区元素的高硬度表现在对 O 和 Cl 等硬配体的亲合力. 羰基化合物中金属与羰基氧之间的亲合力很明显, 例如 CO 与 $\text{ZrCp}_2(\text{CH}_3)_2$ 反应生成 C 原子和 O 原子同时与金属键合的 ²- 乙酰配合物(52)而不是后 d 区元素通常形成的那种只以 C 原子键合的 ¹- 乙酰配合物:



起始物 $\text{ZrCp}_2(\text{CH}_3)_2$ 中空着的中心轨道在产物中被 ²- 乙酰配体所占据. 同样, H_2 存在时锆的二氢配合物与 CO 反应使 O 原子还原并将其迁入 Zr 原子的配位层:

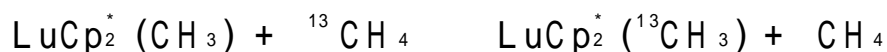


五甲基环戊二烯基(上式中的 Cp^*)比环戊二烯配体本身更能稳定前 d 区和 f 区元素的金属有机化合物, 后面将会对此做解释.

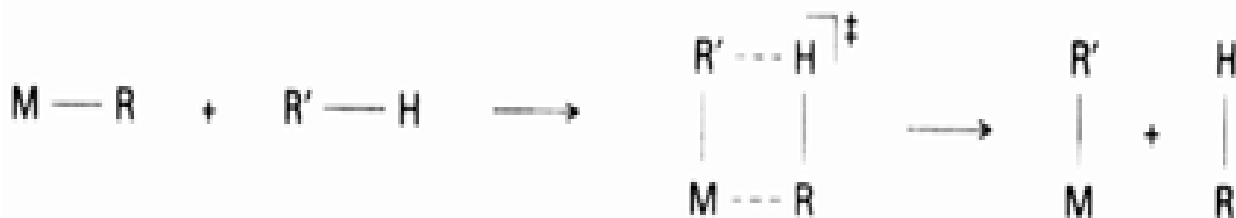
16.9.2 C—H 键的断裂

前 d 区金属具有活化 C—H 键的明显倾向. 这一倾向是如此显著, 以致原来打算制备 TiCp_2 而实际却得到一种二聚物(53, 其中 C—H 键氧化加合至 Ti 原子). 用五甲基环戊二烯基(Cp^*)代替 Cp 能够抑制这种聚合过程和其他某些不希望发生的反应. 该配体由于环碳上无氢原子而避免了 C—H 键的断裂. Cp^* 比 Cp 更富电子, 形成的金属-配体键更强些. 由于大体积 Cp^* 配体使其他试剂无法接近金属原子, 从而阻碍了缔合反应的发生.

Patricia Watson(杜邦公司)发现镧系元素金属有机化合物能够活化甲烷中的 C—H 键, 这一发现的实验基础是 $^{13}\text{CH}_4$ 与连接在 Lu 原子上的 CH_3 交换了碳原子:

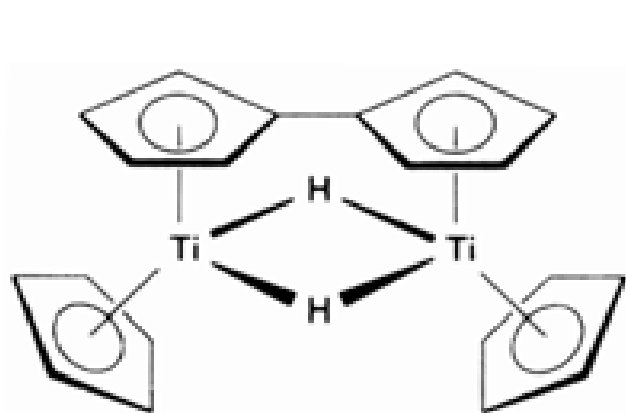


该反应在氘代环己烷中进行时未发现环己烷中 C—D 键被活化的证据, 可能是由于环己烷体积太大而难以与中心金属原子相接近. 实验表明铜系金属有机化合物和后 d 区配合物也能使甲烷活化. 亲电金属中心可以促进这一反应, 假定反应中存在一个四中心中间体:

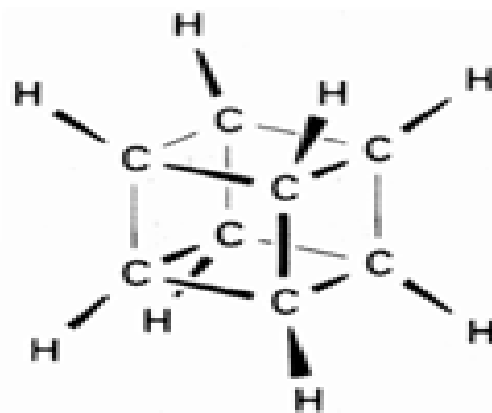


金属间的成键作用和金属簇化合物

有机化学家为合成立方烷那样的簇化合物(54)付出了惊人的勇气和毅力,而无机化学本身的特点之一就是存在为数众多的闭合多面体分子.例如四面体 P_4 分子(节 12.1)、含桥基卤素的前 d 区金属八面体原子簇化合物(节 8.9)、多面体碳硼烷(节 11.13)和本节将要讨论的金属有机簇化合物.为了对金属-金属多重键的讨论更充分,本节介绍的化合物不限于金属有机化合物.



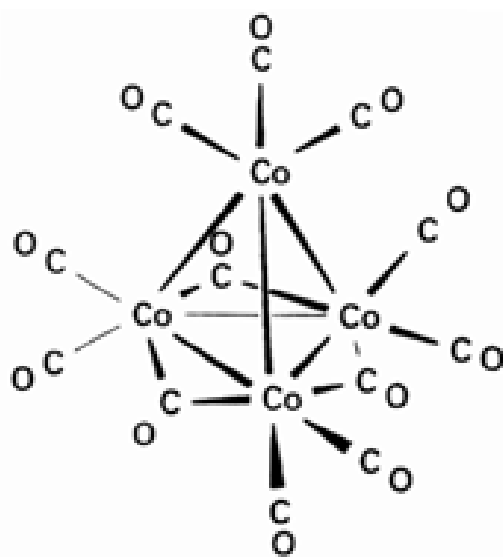
53



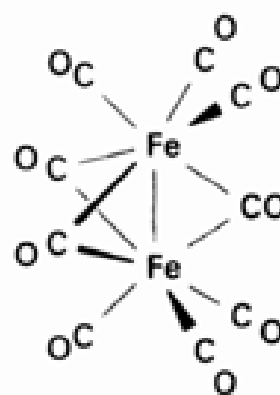
54 C_8H_8

16.10 结构

含有金属-金属键并通过这些键形成三角形闭合结构或更大闭合结构的分子配合物叫金属簇化合物.该定义既排除了线型 $M-M-M$ 化合物,也排除了仅由桥式配位体将若干金属原子结合起来的那种笼形化合物.如果簇化合物中存在着桥式配位体(如 55),就存在着由 $M-L-M$ 而不是由 $M-M$ 键将原子联接在一起的可能性.键长数据有助于解决这一疑难:如



55 $Co_4(CO)_{12}$



56 $Fe_2(CO)_9$

果 $M-M$ 之间的距离远大于金属半径的两倍,有理由断言 $M-M$ 之间的成键作用极弱或者不成键;假若两金属原子处在合理的成键距离之内,就无法明确回答成键作用在多大程度上是由 $M-M$ 之间的直接作用产生的.例如 $Fe_2(CO)_9$ (56) 分子中的 $Fe-Fe$ 成键作用在文献中一直有

该定义有时被放宽,将含 $M-M$ 键的体系都看作簇化物.化学家常将笼形化合物和簇化物看成一回事.

争论.



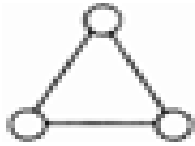
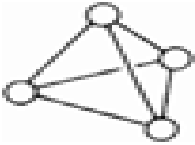

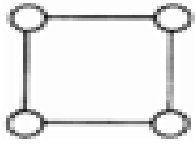
簇化物中 $M-M$ 的键强无法精确测定,但各种证据(如化合物的稳定性和 $M-M$ 键的力常数)表明同族 d 区元素自上而下依次增大.这种倾向恰好与 p 区元素相反,对后者而言同族中较重元素之间的化学键通常比较弱.这种变化趋势导致的一个结果是,4d 和 5d 金属元素形成 $M-M$ 多重键化合物的数量最多.

16.10.1 电子计数和簇化化合物的结构

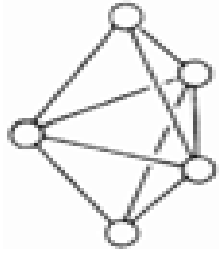
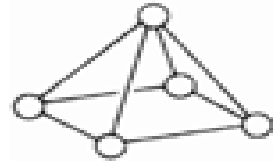
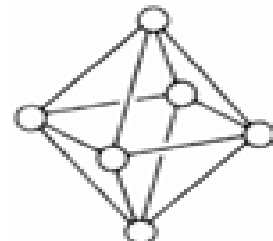
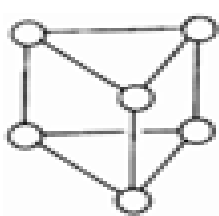
第 6~10 族 d 区元素形成大量金属簇羰基化合物,而前 d 区金属形成的金属有机簇化合物却很少.迄今尚未制得 f 区元素的金属有机簇化物.金属原子数较少时簇化物中的成键作用可用定域的 $M-M$ 和 $M-L$ 电子对键和 18 电子规则做解释,但正八面体的 M_6 簇和更大簇化物不遵守这种模式.

K. Wade 提出了电子计数与大金属有机簇结构之间的半经验关系,后来 D. M. P. Mingos 和 J. Lauher 作了改进.表 16.11 总结了 Wade-Mingos-Lauher 规则,这些规则用于第 6~9 族金属簇化物相当可靠.一般情况下(以及在硼氢化合物的情况下)如果簇价电子(CVE)数比较高,则可能形成 $M-M$ 键较少的敞口结构.

表 16.11 簇价电子数与结构的关系*

金属原子数	金属骨架结构	簇价电子数	举 例
1 单金属		18	$Ni(CO)_4(2)$
2 线 型		34	$Mn_2(CO)_{10}^+$
3 闭合三角形		48	$Co_3(CO)_9CH(56)$
4 四面体		60	$Co_4(CO)_{12}(54)$
蝶形		62	$[Fe_4(CO)_{12}Cl]^{2-}(59)$
平面正方形		64	$Pt_4(O_2CCH_3)_8$

D. M. P. Mingos and D. J. Wales, Introduction to cluster chemistry. Prentice Hall, Englewood Cliffs (1990). J. W. Lauher, J. Am. Chem. Soc., 100, 5305(1978).

金属原子数	金属骨架结构	簇价电子数	举 例
5 三角双锥体		72	$\text{Os}_5(\text{CO})_{16}$
四方锥体		74	$\text{Fe}_5\text{C}(\text{CO})_{15}$
6 正八面体		86	$\text{Ru}_6\text{C}(\text{CO})_{17}$
三棱柱体		90	$[\text{Rh}_6\text{C}(\text{CO})_{15}]^{2-}$

* 如果需要内容更全的表,可参阅 J. W. Lauher, J. Am. Chem. Soc., 100, 5305(1978).

+ 见表 16.2.

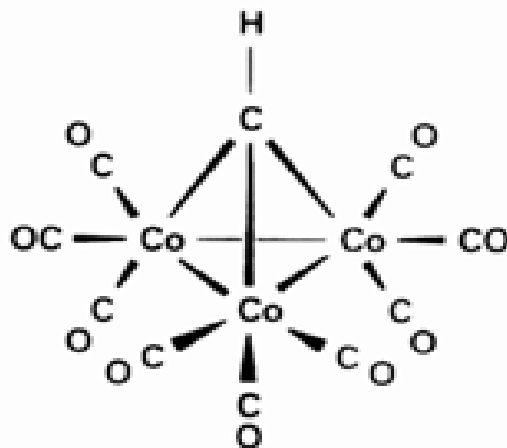
这里以 $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ 和 $[\text{Re}_4(\text{CO})_{16}]^{2-}$ 为例说明电子计数与结构之间的关系:

四面体 $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$	蝶形 $[\text{Re}_4(\text{CO})_{16}]^{2-}$
4 Rh : $4 \times 9 = 36$	4 Re : $4 \times 7 = 28$
12 CO : $12 \times 2 = 24$	16 CO : $16 \times 2 = 32$
	电荷: 2
—	—
60	62

例题 16.7 学会将光谱数据、簇价电子数和结构相关联

题目 CHCl_3 与 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 反应生成 $\text{Co}_3(\text{CH})(\text{CO})_9$, NMR 和 IR 光谱数据均表明分子中只有端羰基配位体和一个 CH 基. 试提出一个与光谱数据和 CVE 相符合的结构.

答案 簇化合物的价电子数: $3\text{Co} = 27$, $9\text{CO} = 18$, $\text{CH} = 3$ (这里假定 C 为键合原子, C 上一个电子用于形成 C—H 键, 其余 3 个电子用于簇化物中成键), $\text{CVE} = 48$. 由表 16.11 可知该化合物是三角形簇化物. 符合这种推断并符合题给条件的结构见 57.



57 $\text{Co}_3(\text{CH})(\text{CO})_9$

自测题 16.7 $\text{Fe}_4\text{Cp}_4(\text{CO})_4$ 为一暗绿色固体, IR 光谱上只出现一个羰基峰 (1640 cm^{-1}), 即使在低温下 ^1H -NMR 谱图上也只有一个单峰. 试根据这些光谱信息和 CVE 提出该化合物的结构.

16.10.2 结构与等叶瓣相似

等叶瓣相似法可用于描述金属骨架中掺入的杂原子. 这种方法使我们能将 $\text{Co}_3(\text{CO})_9(\text{CH})$ (57) 与 $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ (55) 的结构相关联: 两个分子的结构可分别看做 $\text{Co}_3(\text{CO})_9$ 三角形分子片的一侧冠以 CH 帽或 $\text{Co}(\text{CO})_3$ 帽. 因为都有三条轨道和 3 个电子参与骨架成键, CH 与 $\text{Co}(\text{CO})_3$ 互为等叶瓣. 多少有点不同的是 $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ 中出现带有桥基 CO 配体的 $\text{Co}(\text{CO})_2$ 基团, 这是因为桥 CO 和端 CO 往往具有相似的能量.

我们可以运用等叶瓣类似模型在只含 d 区金属的 M—M 成键体系和含 d 区和 p 区金属的 M—M 混合体系之间进行一系列比较, 表 16.12 中再给出一些实例. 需要提醒的是 P 原子与 CH 互为等叶瓣, 因此存在着与 (57) 相似的一个簇化物, 只不过冠以 P 原子帽. 同样, CR_2 和 $\text{Fe}(\text{CO})_4$ 都能与簇化物中的两个金属原子成键, 而 CH_3 和 $\text{Mn}(\text{CO})_5$ 均可与一个金属原子成键.

16.11 合成

最早用加热金属羰基化合物驱出部分 CO 的方法合成金属簇化物. 从电子计数观点, 失去 CO 导致金属周围价电子数的减少因 M—M 键的形成得到补偿. 例如由 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 合成 $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$:



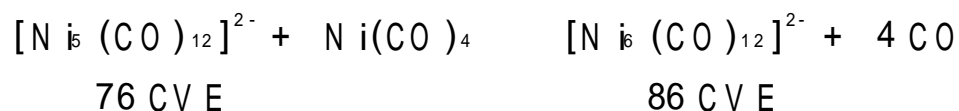
该反应在室温也能缓慢进行, 因而 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 样品总是被 $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ 污染.

一个广泛使用而且较易控制的反应基于羰基化合物阴离子与电中性金属有机化合物的缩合:

R. Hoffmann 就等叶瓣类似在金属簇化物中的应用作了诺贝尔奖讲演. 参见: *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 21, 711 (1982). 金属有机化合物和簇化物的结构也可从等电子关系的角度进行归纳, 参见: J. Ellis, *J. Chem. Educ.*, 53, 2 (1976).

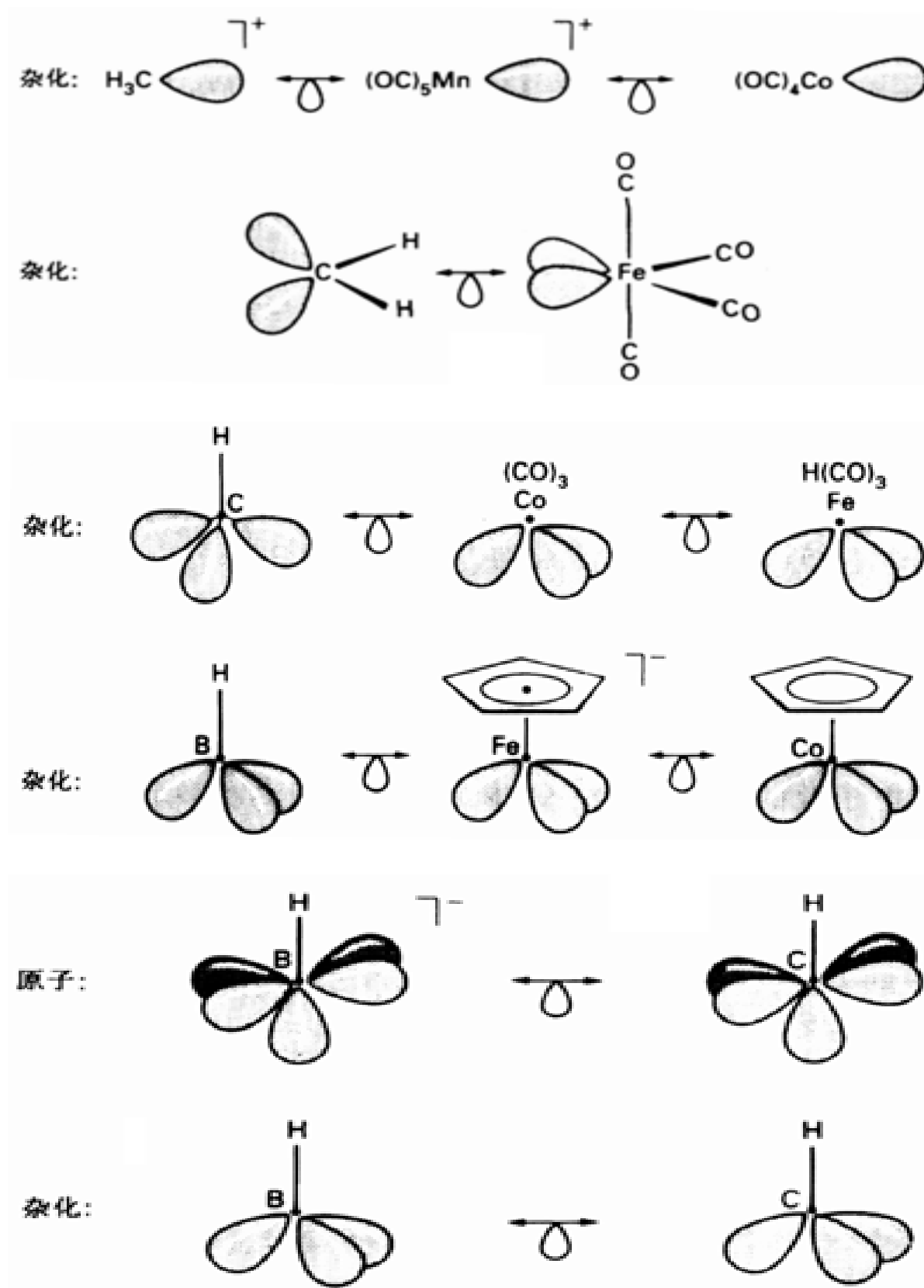
R. D. Adams, Chapter 3 in *The Chemistry of metal cluster complexes*, (ed. D. F. Shriver, H. D. Kaesz, and R. D. Adams). VCH, Weinheim (1990).

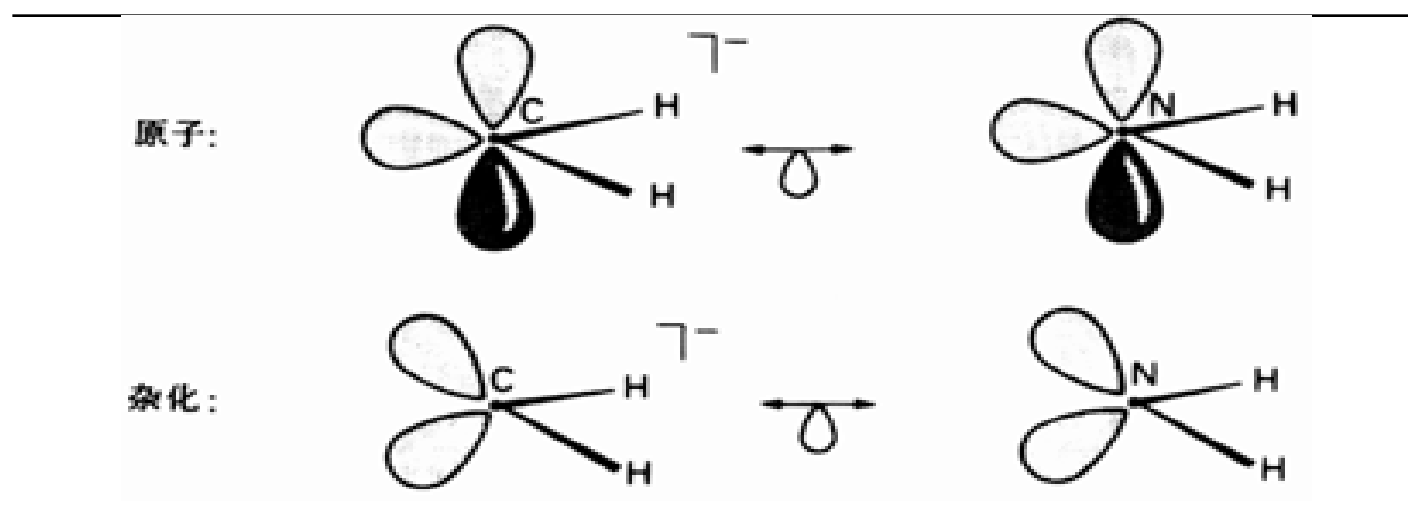
用热解法制得了一系列结构有趣的 Os 和 Ru 的簇化合物, 参见: J. Lewis and B. F. G. Johnson, *Pure Appl. Chem.*, 54, 97 (1982).



这类叫作氧化还原缩合的反应在阴离子金属羰基簇化物的合成中非常有用. 上述反应中 Ni 的三角双锥簇化物(Ni 氧化数为 - 2/5)与 Ni(CO)₄(Ni 氧化数为 0)反应生成八面体簇化物(Ni 氧化数为 - 1/3). 簇化物 [Ni₆(CO)₁₂]²⁻ 的 C V E 比三角双锥的多 4 个. 第 10 族金属簇化物的 C V E 往往超过 W a d e- M i n g o s- L a u h e r 规则的预期值.

表 16.12 p 区和 d 区的某些等叶瓣分子片*





* 以原子轨道和杂化轨道两种图像表示

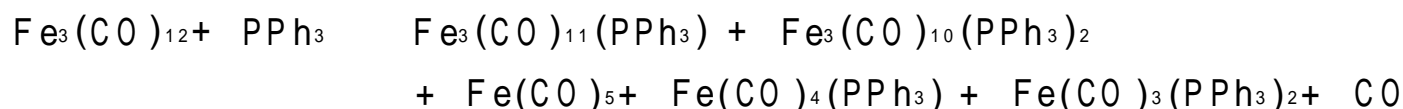
第三类制备方法是由 F. G. A. Stone 建立的, 该法基于含可取代配体的金属有机化合物与不饱和金属有机化合物之间的缩合. 不饱和化合物可以是金属的亚烷基化合物 L_nM-CR_2 , 金属次烷基化合物 L_nM-CR , 或含有金属-金属重键的化合物:

16.12 反应

上节对合成的讨论中已经看到金属簇化合物反应性能的某些实例, 常见的其他反应包括配位体取代反应、簇碎裂反应和质子化反应.

6.12.1 取代反应与簇碎裂反应的竞争

由于 $M-M$ 与 $M-L$ 两类键的强弱相近, 配位体取代反应与簇碎裂反应之间经常存在一种脆弱的平衡. 例如 $Fe_3(CO)_{12}$ 在温和条件下与 PPh_3 反应生成简单的一取代和二取代产物, 同时也生成一些簇碎裂产物:

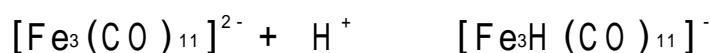


然而延长反应时间或提高反应温度就只能得到碎裂之后的单铁原子产物. 由于同族元素 $M-M$ 键强自上而下增大, 制备较重元素簇化物的取代产物 (如 $Ru_3(CO)_{10}(PPh_3)_2$, $Os_3(CO)_{10}(PPh_3)_2$) 时很少生成由碎裂而产生的单核配合物.

6.12.2 质子化反应

簇化物金属骨架发生质子化反应的倾向甚至大于单核羰基化合物. 簇化物显示的 Brønsted 碱性与 $M-M$ 键通过快速质子化反应形成形式上的 $3c-2e$ 键 (类似于二硼烷分子) 有关:

例如



如所预料, 金属簇化物阴离子比类似的中性物种具有强得多的碱性. 迄今为止簇化物中发现的最常见的 H 桥是 $M-H-M$ 桥, 但 H 也可以桥联三角面上的 3 个金属原子或处于金属多面体内部.

6.12.3 簇助的配位体转换反应

金属簇化物上的配位体转换反应有时酷似单金属中心原子上的类似反应. 由于多个金属原子靠近配位体而提供更多相互作用的机会, 金属原子簇往往较单核配合物更易使配位体发生反应. 这里提供两个例子, 一例涉及 CH_3 配位体而另一例涉及 CO 配位体.

研究表明, 钨的簇化物 $[Os_3(CO)_{10}(CH_3)(H)]$ 能将其 CH_3 中的两个 H 原子转移至金属原子骨架. $[Os_3(CO)_{10}(CH_3)(H)]$ 失去一个 CO 配位体, 伴随着两个 H 原子由 CH_3 转移至 Os 原子并形成一个 $\mu-CH$ 配位体. 后者帽盖于 3 个 Os 原子 (58). 金属催化剂表面也可能发生类似转换, 但金属表面化学不能像簇化物这样仔细作研究.

NMR 技术对溶液中的研究很有用, 而 X 射线衍射和中子衍射则能为固态结构提供精确信息. 簇化物也能发生 CO 迁移插入反应和亲核试剂进攻 CO 的反应, 然而我们的更大兴趣却是由金属原子之间的协同作用而引起的配位体

Cluster-Assisted Ligand Transformations: G. Lavigne in The Chemistry of metal cluster complexes (ed. D. F. Shriver, H. D. Kaesz, and R. D. Adams), p. 201, VCH, Weinheim (1990).

参见: J. R. Shapley and coworkers, J. Am. Chem. Soc., 99, 5225 (1977); 100, 6240 and 7726 (1978).

转换反应.如簇化物中的 CO 配位体更容易断裂:

式中 Ac 代表 CH_3CO , 这种 CO 氧原子加合酰基的反应只发现于簇化物中.这样产生的醋酸根基团是个良好的离去基团,离去时将电子转移给簇化物使后者维持电子计数不变.除去醋酸根后生成一个碳原子具有不寻常几何环境的金属碳化物簇(59):

虽然 4 个 Fe 原子键合于 C 原子,但并不按四面体方式排布.五铁和六铁簇化合物中的碳原子具有四方锥体和八面体配位环境.

从这些例子和其他章节的介绍(如节 11.3 的碳硼烷,节 11.16 的固体金属碳化物)不难看出碳原子广泛参与无机化学的多种成键过程,这是有机化学家原先未曾料到的.

要 点

1. 金属有机化合物

金属有机化合物是至少含一个金属-碳键的化合物.

2. 齿合度

齿合度()是指有机配体中与金属原子直接键合的原子数.

3. 16/18 电子规则

第 6~8 族 d 区元素金属有机化合物的中心金属原子周围一般有 18 个价电子,而第 9、第 10 族的价电子则为 16 个或 18 个.

4. CO 与金属之间的作用

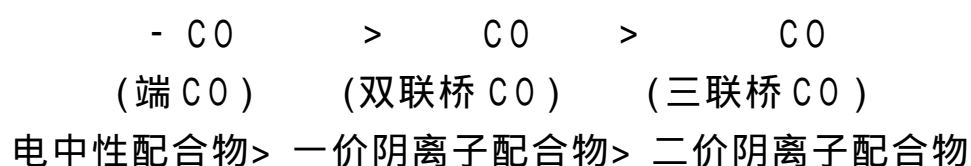
CO 配位体是二电子 给予体,而配位的净结果却是电子接受体.作为电子接受体是通过与中心金属原子的 π - 相互作用实现的.CO 通常通过其 C 原子与 1 个、2 个或 3 个金属原子键合.

5. 金属羰基化合物的合成

常用的合成方法或者是 CO 与金属直接反应,或者在还原剂存在条件下 CO 与金属盐反应.

6. 金属羰基化合物的 IR 光谱

IR 带的数目与取代的单核金属羰基化合物的结构有关,CO 的伸缩频率随桥接金属原子数目的增加和金属原子上电子密度的增大而减少:



7. CO 的取代

CO 被其他配体取代时通常先发生 CO 的离解,加热和光照可加速离解.

8. β -H 消除

从乙基或更大烃配体上发生 β -H 消除产生 M—H 键和游离烯烃.

9. 亚烷基配位体

亚烷基配体与金属形成形式上的 M—C 双键.称之为 Fischer 卡宾的亚烷基配合物是由中部和后部 d 区金属形成的,与金属键合的 C 原子具有亲电性.Schrock 卡宾由前 d 区金属元素形成,C 原子具有亲核性.

10. 烯烃配位体和多烯配位体

从电子计数观点,每个与金属键合的 C—C 基团都提供 2 个电子.

11. 前 d 区和 f 区元素的金属有机化合物

前 d 区和 f 区元素的金属有机化合物显示高亲氧性,是使 C—H 键断裂的有效试剂.

12. 金属簇化合物

金属簇化合物中包含直接的 M—M 键. M_5 和小于 M_5 的簇化物通常服从 18 电子规则.簇化物的结构与 Wade-Mingos-Lauher 规则的电子计数结果相关.

13. 金属簇化物的合成

主要方法有:继配位体热离解之后接着发生由配位不饱和分子片之间形成 M—M 键;氧化还原缩合;富电子金属化合物与不饱和 M—M 或 M—C 键加合.

14. 多个金属原子协同产生的影响

这类作用可以提高配位烷基或配位 CO 的反应活性.

参 考 书 目

下列几本都是非常好的入门性教科书:

1. Ch. E Ischenbroich and A. Salzer, Organometallics. VCH, Weinheim (1992).
 2. P. Powell, Principles of organometallic chemistry. Chapman and Hall, London (1988).
 3. R. H. Crabtree, The organometallic chemistry of the transition metals. Wiley-Interscience, New York (1988).
 4. A. Yamamoto, Organotransition metal chemistry. Wiley-Interscience, New York (1986).
 5. C. M. Lukehart, Fundamental transition metal organometallic chemistry, Brooks-Cole, Belmont (1985).
- 更详尽的论述可参阅:
6. J. P. Collman, L. S. Hegehus, J. R. Norton, and R. G. Finke, Principles and applications of organotransition metal chemistry. University Science Books, Mill Valley (1987).
 7. G. Wilkinson, F. G. A. Stone, and E. W. Able (eds.), Comprehensive organometallic chemistry. Pergamon Press, Oxford (1982). 这套多卷本书籍提供了各种化合物的详尽信息.
 8. D. F. Shriver, H. D. Kaesz, and R. D. Adams (eds.), The Chemistry of metal cluster complexes. VCH, New York (1990).

课 外 作 业

- 16.1 给下列化合物命名并绘出其结构: (a) $\text{Fe}(\text{CO})_5$, (b) $\text{Ni}(\text{CO})_4$, (c) $\text{Mo}(\text{CO})_6$, (d) $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$, (e) $\text{V}(\text{CO})_6$, (f) $[\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]^-$
- 16.2 给出 1,3-丁二烯与金属原子的: (a) π 配位方式; (b) σ 配位方式.
- 16.3 标出下列化合物中金属原子的氧化数: (a) $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2][\text{BF}_4]$, (b) $\text{Fe}(\text{CO})_5$, (c) $[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$, (d) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$
- 16.4 计算 16.1 和 16.3 两题所列配合物中每个金属原子的价电子数. 哪些是违背 18 电子规则的? 违背 18 电子规则的化合物在结构和化学性质上能有所反映吗?
- 16.5 叙述制备简单金属羰基化合物的两种主要方法并用化学方程式表示. 方法的选择是基于热力学考虑? 还是基于动力学考虑?
- 16.6 用金属铁, CO, diphos($\text{Ph}_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{PPh}_2$) 和你所选择的其他试剂为起始物, 提出制备 $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{diphos})$ 的一组反应.
- 16.7 如果金属三羰基化合物分别具有 C_{2v} 、 D_{3h} 和 C_s 对称性, 其中哪一种在 IR 光谱中的 CO 伸缩振动谱带最多? 用表 16.5 核对你的答案, 并给出每个化合物应有的谱带数.
- 16.8 $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_3(\text{CO})_2$ 只有一个 CO 伸缩振动谱带 (1761cm^{-1}), IR 数据表明所有的 C_5H_5 都是五齿配体而且或许都具有相同的化学环境. (a) 根据这些信息提出该化合物的结构; (b) 你所提出的结构中的每一金属是否都服从 18 电子规则? 如果不服从, 是否是由于 Ni 在周期表中所处的位置造成的?
- 16.9 配合物 $\text{W}(\text{CO})_6$ (a) 和 $\text{IrCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})$ (b) 中哪一个与 ^{13}CO 的交换反应较快? 并做出说明.
- 16.10 下列两组配合物中哪一个对质子表现出的碱性更强? 你是根据何种变化趋势作出回答的?
(a) $[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$ 或 $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$
(b) $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$ 或 $[\text{Re}(\text{CO})_5]^-$
- 16.11 给出下列反应物混合体系的: (1) 合理的化学反应方程式, (2) 金属有机化合物产物的结构, (3) 对反应过程的解释. (a) 甲基锂与 $\text{W}(\text{CO})_6$, (b) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 与 AlBr_3
- 16.12 下列配体与 d 区金属原子(如 Co)之间可能采取何种齿合度?
(a) C_2H_4 , (b) 环戊二烯基, (c) C_6H_6 , (d) 丁二烯, (e) 环辛四烯
- 16.13 给出下列配合物的可能结构和电子计数:
(a) $\text{Ni}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2$, (b) $\text{Co}(\eta^4\text{-C}_4\text{H}_4)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$, (c) $\text{Co}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_2$

如果化合物的电子计数不是 18,你能根据周期性变化趋势予以解释吗?

- 16.14 以周期表的形式写出所有 d 区元素符号(通过这一阶段学习,你应该不再查阅参考资料了),并在表上标明:
- (a) 能形成 18 电子中性化合物 Cp_2M 的元素,
 - (b) 最简单的羰基化合物为二聚体的第 4 周期元素,
 - (c) 形成配位数分别为 4、5 和 6 的中性羰基化合物的第 4 周期元素,
 - (d) 服从 18 电子规则倾向最大的元素.
- 16.15 用 18 电子规则做指导,指出下列配合物中 最可能取何种数值:
- (a) $\text{W}(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{CO})_n$, (b) $\text{Rh}(\eta^5\text{-Cp})(\text{CO})_n$, (c) $\text{Ru}_3(\text{CO})_n$
- 16.16 用反应方程式(不与课文中的反应式重复)说明金属羰基化合物阴离子在合成含 $\text{M}-\text{C}$, $\text{M}-\text{H}$ 和 $\text{M}-\text{M}$ 键的化合物中的应用.
- 16.17 用 $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ 和你选择的其他试剂设计一条合成 $\text{MnH}(\text{CO})_5$ 的路线.
- 16.18 让 $\text{Mo}(\text{CO})_6$ 先与 LiPh 然后再与强正碳离子试剂 $\text{CH}_3\text{OSO}_2\text{CF}_3$ 反应,写出产物的可能结构.
- 16.19 试对下面每对化合物之间 IR 波数的差别做出合理解释:
- (a) $\text{Mo}(\text{PF}_3)_3(\text{CO})_3$ 2040, 1991 cm^{-1} 和 $\text{Mo}(\text{PMe}_3)_3(\text{CO})_3$ 1945, 1851 cm^{-1} ;
- (b) $\text{MnCp}(\text{CO})_3$ 2023, 1939 cm^{-1} 和 $\text{MnCp}^+(\text{CO})_3$ 2017, 1928 cm^{-1}
- 16.20 你认为 RhCp_2 和 RuCp_2 哪个更稳定? 试用最简单的成键概念作解释.
- 16.21 写出将 $\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2$ 转换成 $\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{COCH}_3)$ 的反应方程式.
- 16.22 绘出重叠取向的两个 C_5H_5 配体(D_{5h} 对称) a_1 对称性分子轨道图,识别位于两环之间的金属原子可能具有非零重叠的 s、p 和 d 轨道.回答可能形成几条 a_1 分子轨道.
- 16.23 $\text{Ni}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2$ 容易与 HF 分子反应生成 $[\text{Ni}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_6)]^+$,而 $\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2$ 与强酸反应生成 $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{H}]^+$.后一化合物中 H 与 Fe 键合,试为这种差别提供合理解释.
- 16.24 写出下列反应可能的机理并说明原因:
- (a) $[\text{Mn}(\text{CO})_5(\text{CF}_2)]^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{Mn}(\text{CO})_6]^+ + 2\text{HF}$
- (b) $\text{Rh}(\text{CO})(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{PR}_3)_2 \rightarrow \text{RhH}(\text{CO})(\text{PR}_3)_2 + \text{C}_2\text{H}_4$
- 16.25 从下列几个方面对第 6~8 族 d 区元素金属有机配合物与第 3、第 4 两族 d 区元素金属有机配合物做比较:
- (a) $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ 配体的稳定性
 - (b) $\text{M}-\text{H}$ 键的碱性和酸性
 - (c) 服从 18 电子规则的倾向
- 16.26 (a) 八面体和三棱柱体簇化物的簇价电子数(CVE)各为多少? (b) 这些 CVE 值能否从 18 电子规则推导出来? (c) 确定 $[\text{Fe}_6(\text{C})(\text{CO})_{16}]^{2-}$ 和 $[\text{Co}_6(\text{C})(\text{CO})_{16}]^{2-}$ 可能具有的几何构型(正八面体或三棱柱体). (C 原子可看作四电子给予体,在两个分子中都处于簇化物中心)
- 16.27 根据等叶瓣类似模式从给定基团中选择合适的基团代替下列化合物中用下划线标出的基团:
- (a) $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{C}\underline{\text{H}}\text{OCH}_3$, $\text{N}(\text{CH}_2)_2$, 或 SiCH_3
- (b) $(\text{OC})_5\text{MnMn}(\underline{\text{CO}})_5$ I, CH_2 , 或 CCH_3
- 16.28 金属簇化物的配位体取代反应往往按缔合机理进行,通常认为先发生 $\text{M}-\text{M}$ 键的断裂过程从而为进入配体提供一个开放的配位位置.如果这一假定机理可行, $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ 和 $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ 哪个化合物与 ^{13}CO 的交换反应较快? 并提出你的解释.

思 考 题

- 16.1 为 $[\text{Re}(\text{CO})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{PPh}_3)(\text{NO})]^+$ 与 $\text{Li}[\text{HBEt}_3]$ (含一个亲核性很强的 H^- 离子)的反应产物提出结

构.参阅:W. Tam, G. Y. Lin, W. K. Wong, W. A. Kiel, V. Wong, J. A. Gladysz, J. Am. Chem. Soc., 104, 141(1982).

- 16.2 绘出 $\text{Cr}(\text{CO})_6$ 的定性分子轨道图.做题时使用附录 4 中的对称轨道,先考虑 π 成键作用的影响,然后考虑 σ 成键作用的影响.参阅:T. A. Albright, J. K. Burdett, M. H. Whangbo, Orbital interactions in chemistry. Wiley-Interscience, New York (1985).
- 16.3 如果金属羰基化合物中存在几个 CO 配位体,每个 $\text{M}-\text{C}$ 键的强度通常由力常数(由实验得到的 IR 振动频率导出)确定. $\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{PPh}_3)$ 分子中顺位—CO 有较高的力常数,而 $\text{Ph}_3\text{SnCo}(\text{CO})_4$ 分子中则是轴向的反位 CO 有较高的力常数.说明两个分子中哪一种羰基原子对亲核试剂的进攻更敏感.参阅:D. J. Darensbourg, M. Y. Darensbourg, Inorg. Chem., 9, 1691(1970).
- 16.4 已知 $\text{Ru}_2\text{Cp}_2(\text{CO})_4$ 在烃类溶液中存在三种异构体.其中一种不含桥基 CO 而且可绕 $\text{Ru}-\text{Ru}$ 键自由旋转.另两种异构体都含有两个桥 CO:一种 Cp 基与端 CO 配体顺位,另一种与端 CO 配体反位.溶液中异构体平衡混合物的 IR CO 伸缩振动谱带为 2030、2024、2021^{*}、1993、1988、1967^{*}、1945^{*}、1834 和 1795 cm^{-1} ,星号标出的谱带产生于非桥式异构体.随 AlEt_3 浓度变化的 IR 光谱表明,中等浓度下生成一个谱图比较简单的物种,峰的波数为 2030、2024、1933、1988、1834 和 1679 cm^{-1} . AlEt_3 浓度进一步增大时 IR 谱图甚至更简单:2046、2011、2006 和 1679 cm^{-1} .试从化学上解释 AlEt_3 浓度增高时 IR 谱图变得简单化这一事实.用反应方程式说明你的回答并解释两个反应产物的 IR 数据.参阅:A. A. Alch, N. J. Nelson, D. Strobe, and D. F. Shriver, Inorg. Chem., 11, 2976(1972).
- 16.5 人们已经离析出双氮配合物 $\text{Zr}_2(\text{Cp}^*)_4(\text{N}_2)_3$ 并用单晶 X 射线衍射测定了其结构.每个 Zr 原子与两个 Cp^* 和一个端 N_2 键合,第三个 N_2 配体桥联于两个 Zr 原子之间, $\text{Zr}-\text{N}-\text{N}-\text{Zr}$ 近乎呈直线.在查阅参考资料之前,先写出该化合物可能具有的结构,使之符合于样品在 -77^o 测得的 $^1\text{H}-\text{NMR}$ 光谱图.谱图由两条线组成,意味着 Cp^* 环具有两种不同的化学环境.室温下在 NMR 时标内两个环等价, $^{15}\text{N}-\text{NMR}$ 表明端配体 N_2 与溶解的 N_2 分子之间的交换与 Cp^* 配体位置的转换过程有关.试提出一种 Cp^* 配体位置转换的方式.参阅:J. M. Manriquez, D. R. McAlister, E. Rosenberg, H. M. Shiller, K. L. Williamson, S. I. Chan, J. E. Bercaw, J. Am. Chem. Soc., 100, 3078(1978).
- 16.6 用附录 4 中的对称性匹配轨道设计 $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ 的定性分子轨道图(假定对称性为 D_{5h}).
- 16.7 如果下列哪一种表述有错误,请作出正确表述并举例证明你的表述是对的.
- (a) 高场 NMR 信号是第 8、第 9 族金属有机化合物 η^5 -Cp 配体的特征;
 - (b) Fischer 卡宾通常由前 d 区金属的金属羰基化合物合成;
 - (c) 环辛四烯金属配合物 $^1\text{H}-\text{NMR}$ 光谱上出现单一信号表明配位体按对称 η^8 方式键合;
 - (d) 平面正方形 16 电子配合物通常按离解机理发生配位体取代反应;
 - (e) d 区同族金属簇化物中的 $\text{M}-\text{M}$ 键自上而下逐渐减弱.

第 17 章 催化作用

本章将金属有机化学和配位化学的诸多概念运用于催化过程.重点介绍催化原理,例如催化循环的结构和一个有效催化循环中所要求的各反应之间的均衡.我们将会了解到有效催化循环必需满足四个条件:被催化的反应在热力学上是有利的;催化了的反应具有相当的反应速率;催化剂选择性高;催化剂的使用寿命足够长.接着简要介绍烃类相互转化的均相催化过程中经常遇到的五类反应以及在催化机理的讨论中是如何援引这些反应的.最后讨论非均相催化,我们将会发现“均相”与“非均相”这种术语上的差别之下隐藏着许多相似之处.不论是均相催化还是非均相催化的机理均未最终为人们所了解,这意味着该领域还有可能得到许多新发现.

一般原理

17.1 某些基本概念

17.2 催化剂的性质

均相催化

17.3 催化步骤

17.4 实例

非均相催化

17.5 非均相催化剂的性质

17.6 催化步骤

17.7 实例

要点

参考书目

课外作业

思考题

催化剂是指能增加反应速率但本身却不消耗的物质.许多催化过程存在于自然界,它们也广泛应用在实验室和工业体系中.据估计,工业化国家工业总产值的 $1/6$ 与催化过程有关.如表 17.1 所示,产量最大的 20 种合成化学产品有 13 种是直接或间接通过催化过程生产的.例如生产硫酸中关键的一步就是将 SO_2 催化氧化为 SO_3 .又如氨,这个对工业和农业都至关重要的化学产品是通过用 H_2 还原 N_2 的催化反应生产的.无机催化剂也可用于生产重要的有机化学产品和石油化学产品如燃料和聚烯塑料.催化剂在净化环境中的作用与日俱增,这种作用或者通过破坏污染物实现(例如在汽车尾气催化转化器中转化有害气体),或者开发那些有害副产物较少的工业过程.酶是一类复杂的生物催化剂,其催化作用将在第 19 章讨论.

近些年来,同位素标记分子的应用、反应速率测定方法以及光谱和衍射技术的改进大大深化了人们对催化机理的了解.

表 17.1 产量最大的 20 种合成化学产品

合成化学产品	排序*	催化过程
硫酸	1	SO ₂ 氧化, 非均相催化
乙烯	2	a
氨	3	N ₂ + H ₂ , 非均相催化
石灰	4	非催化反应
磷酸	5	非催化反应
氢氧化钠	6	非催化反应
丙烯	7	a
氯	8	电催化 (非均相)
碳酸钠	9	非催化反应
尿素	10	b
硝酸	11	NH ₃ + O ₂ , 非均相催化
1,2- 二氯乙烷	12	C ₂ H ₄ + Cl ₂ , 均相催化
硝酸铵	13	b
氯乙烯	14	C ₂ H ₄ 的氯化, 非均相催化
苯	15	石油炼制, 非均相催化
乙苯	16	苯的烷基化, 均相催化
二氧化碳	17	非催化反应
甲基叔丁基醚	18	非均相催化
苯乙烯	19	乙苯脱氢, 非均相催化
甲醇	20	CO+ H ₂ , 非均相催化

* 根据产量吨位排列. 引自: Chemical and Engineering News Survey of U S industrial chemicals April 12 (1993).

a 主要用于催化聚合过程. b 合成中使用的起始物由催化过程生产.

一 般 原 理

催化剂分均相和非均相两大类. 均相催化剂与体系中的其他反应试剂处于同一相, 通常作为溶质存在于液体反应混合物中. 与其他反应试剂不处于同一相的催化剂则叫非均相催化剂. 本章同时讨论这两类催化过程, 读者将会发现它们之间的相似性. 迄今为止非均相催化的现实经济效益更大些.

阻滞反应的物质有时叫作“负催化剂”. 本书不用这一术语, 将这类在催化过程中阻塞一个或几个元反应的物质看作催化毒物更合适.

17.1 某些基本概念

催化了的反应快于未被催化的同一反应, 或者说催化了的反应较未被催化的反应更专一. 催化剂的这种作用是由于它能提供活化能较低的反应途径. 为了讨论这种特征, 本节先介绍用于表达催化反应快慢及反应机理的某些术语.

17.1.1 催化效率

常用周转率 N (又叫“转换数”)表示一个催化剂的效率. 设催化剂 Q 使 A 转化为 B 的反应速率为 v , 则

$$A \xrightarrow{Q} B \quad v = \frac{d[B]}{dt}$$

如果未被催化的反应速率可以忽略不计,则周转率 N 可由下式表示:

$$N = \frac{V}{[Q]}$$

高活性催化剂(低催化剂浓度下也能使反应加速的催化剂)具有较高的周转率.

非均相催化反应速率表达式中的浓度项代之以产物量的变化,而催化剂浓度则代之以加入催化剂的量.测定非均相催化剂活性部位的数目确非易事,上式中的分母 $[Q]$ 常用催化剂的表面积代替.

17.1.2 催化循环

催化过程实质上是反应物消耗、产物形成和催化物种消耗并再生的循环反应过程,图 17.1 示出一个实例.开始的平衡反应生成一个弱配位的 $Rh(\quad)$ 配合物(a),反应物(H_2 和烯烃)通过与该配合物的加成而进入催化循环先后形成氢配合物(b)和烯烃配合物(c), (c) 重排生成烷基配合物(d),最后一步反应中加氢产物离开体系的同时再生出配位不饱和 $Rh(\quad)$ 配合物(a),循环周而复始.

图 17.1 中的 Rh 形成一系列配合物,每个配合物都将总反应推进一步.严格地讲,均相催化循环中不只一种催化剂,而是涉及参与循环的多个配合物.因此,将引入体系的配合物(本例中的 $RhCl(PPh_3)_3$, a')叫做催化剂前体比叫做催化剂更恰当,因为它本身并未参与催化循环.

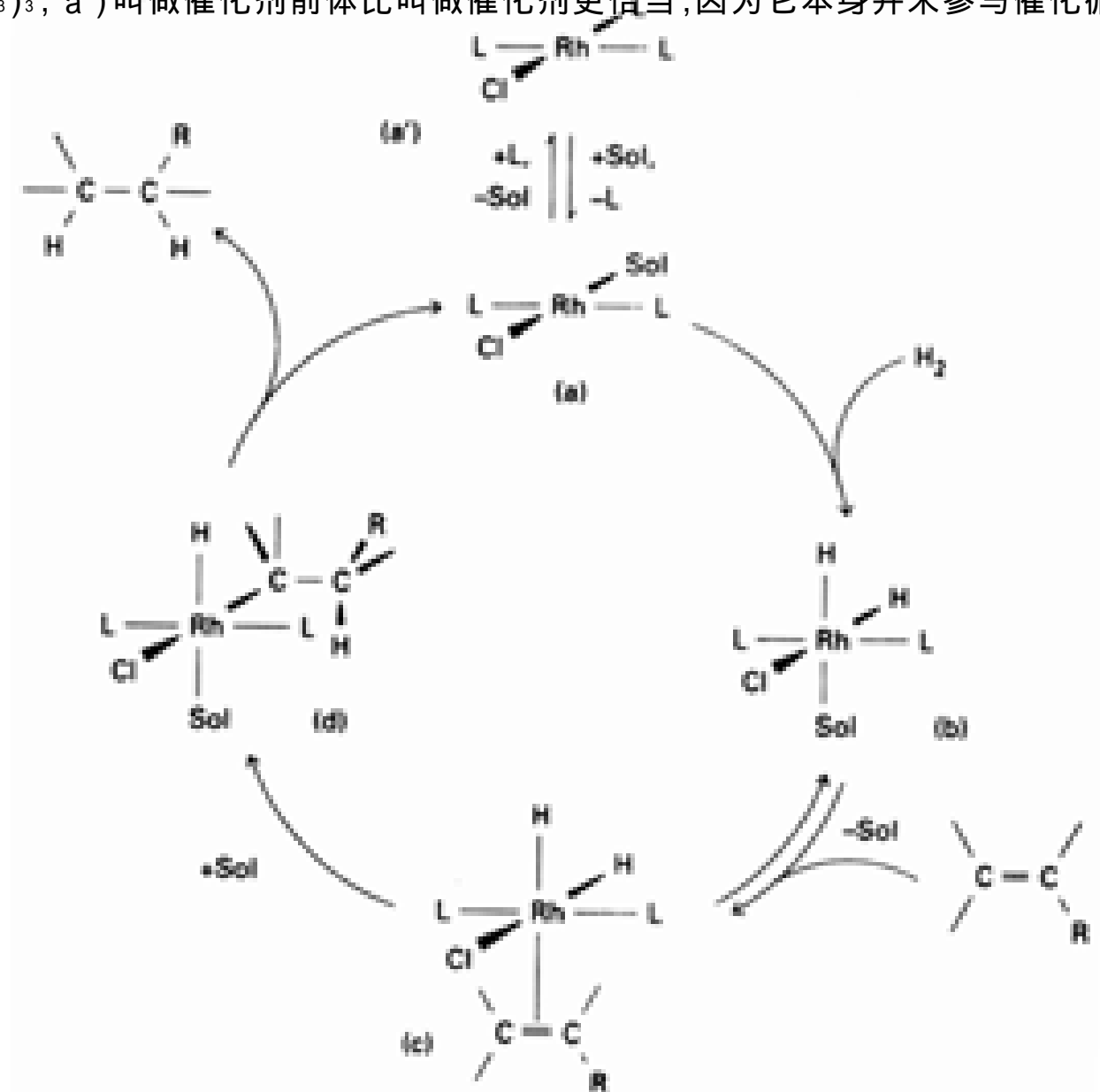
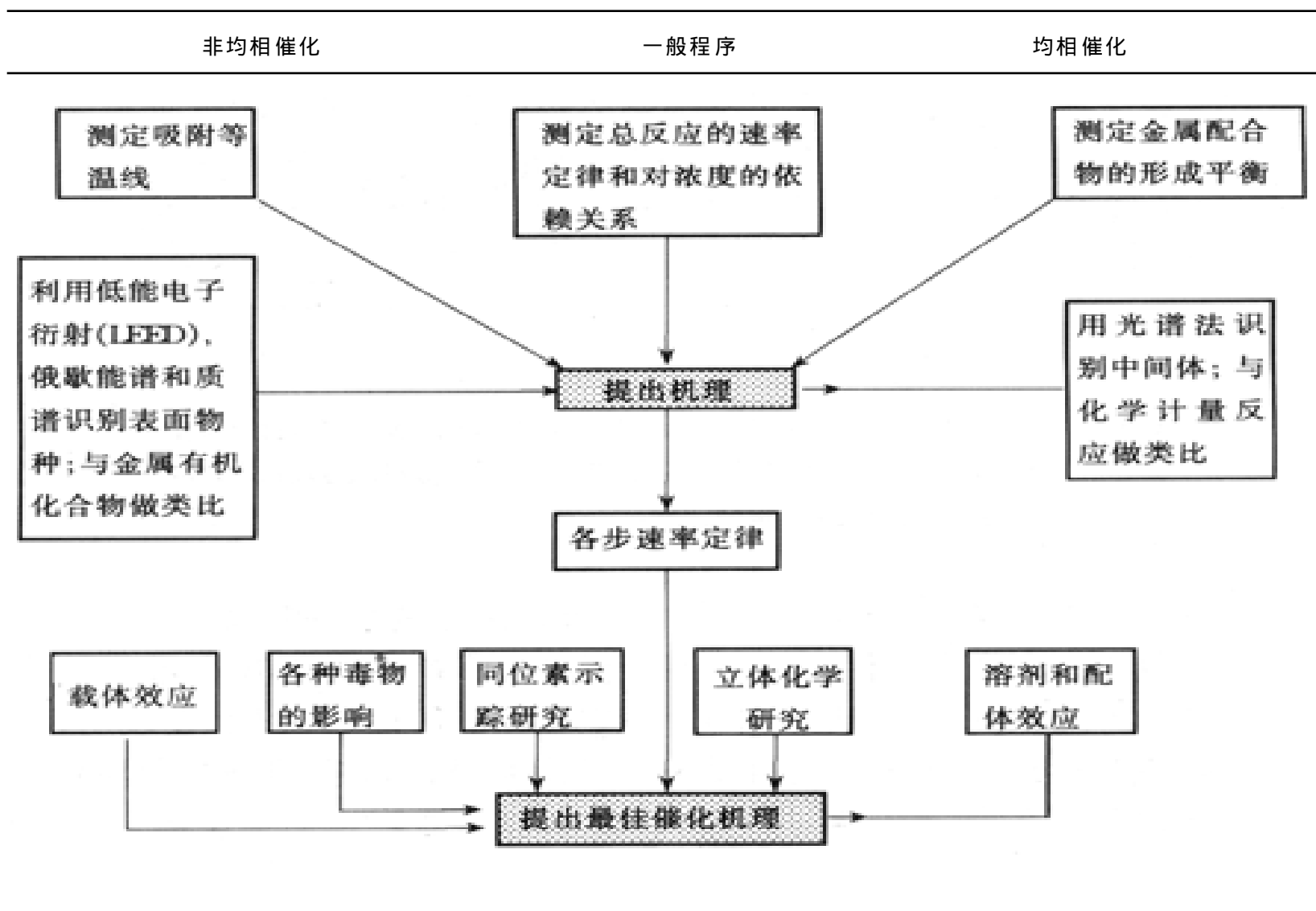


图 17.1 烯烃均相催化加氢的主要循环过程, 催化剂为铑的有机磷配合物 ($L = PPh_3$).

像所有反应的机理一样,催化循环也是根据所能掌握的各种信息(例如表 17.2 中的信息)提出的.表中的许多信息在第 15 章介绍取代反应机理时已经遇到过,但要用来阐明催化机理仍相当困难.这是因为催化循环中保持着脆弱均衡的各个反应往往难以一个个分别作研究.

表 17.2 确定催化机理的程序



测定速率定律和研究立体化学是检验反应机理的两种有效方法.NMR 和 IR 光谱能为假定的中间体提供证据,同位素示踪则提供了研究原子转移机理的手段.不同配体和不同底物造成的影响有时也可提供有用信息.尽管许多催化循环的总反应速率数据和相应的速率定律已经测知,测定一个个反应步骤的速率定律对提高机理的可信性仍十分必要.由于实验工作难度的限制,做过如此详尽研究的催化循环少之又少.

17.1.3 催化过程的能量关系

催化剂增加反应速率是由于打开了一条 Gibbs 活化自由能(G^\ddagger)较低的反应新途径.讨论中要用催化反应的自由能(而不是只用反应焓)随反应进度的变化是因为催化过程中的新基元步骤可能具有全然不同的活化熵.由于 G 是状态函数,催化剂不会影响总反应的 Gibbs 自由能(G).图 17.2 示出了这种差别,两种途径具有相同的 G 意味着催化剂不能使热力学上不能发生的反应变成热力学上可以发生的反应.

对此问题的进一步讨论参见:A. Haim, Catalysis: new reaction pathways, not just lowering of the activation energy, J. Chem. Educ., 66, 731(1989).

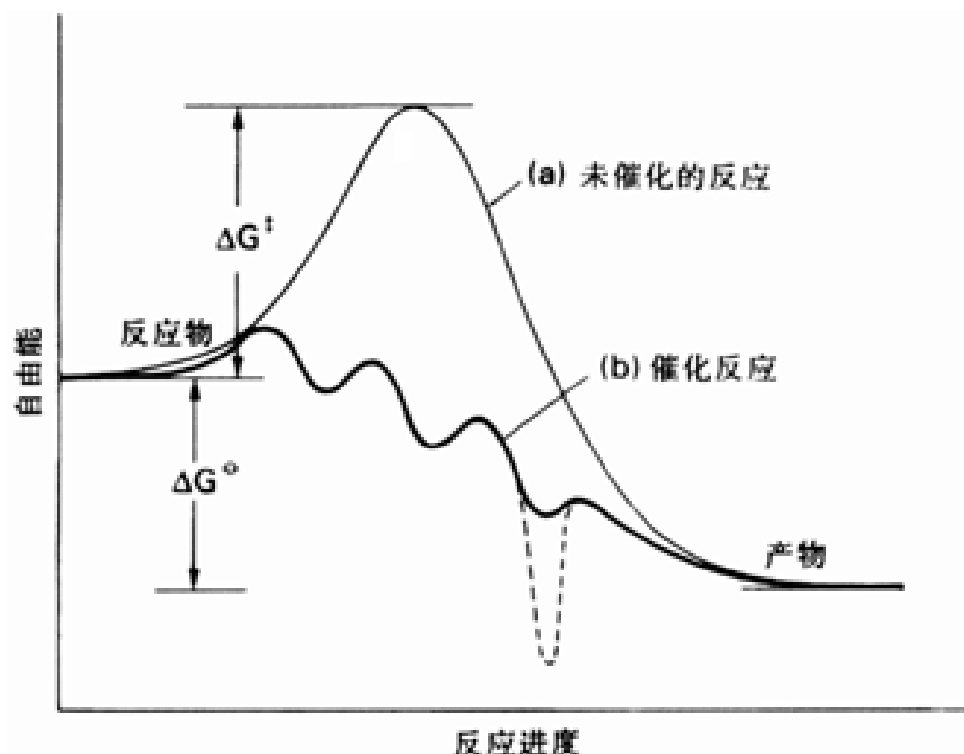


图 17.2 催化循环中的能量关系. 未催化反应(a)的 ΔG^\ddagger (活化能) 高于催化反应(b)中的任何一步, 但(a)和(b)总反应的 ΔG° 相同.

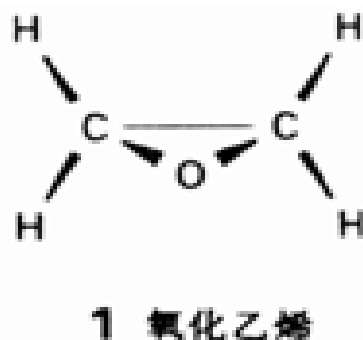
催化剂的存在使原峰高度降低从而开辟了一条低能反应途径. 图 17.2 的催化反应剖面图上既无高于未催化过程原峰的峰, 又无低于产物能量的谷. 后者表明不存在过于稳定的催化中间体, 这一点对催化过程至关重要. 催化过程中过于稳定的中间体 (如图上虚线所示) 会使循环无法继续, 因为由中间体到产物的反应也必需是热力学上有利的反应. 同样, 杂质作为“催化毒物”配位于催化剂的活性部位也能抑制催化过程.

17.2 催化剂的性质

提高反应速率固然重要, 但不能以此作为选择催化剂的唯一依据. 同样重要的还有寿命是否足够长以及能否将副产物减至最少限度.

17.2.1 选择性

选择性催化剂能提高产物对副产物的比例, 选择性工业催化剂的开发在经济上具有相当大的吸引力. 例如, 以金属银作催化剂用氧氧化乙烯生产乙烯氧化物(1)的过程虽然在热力学上是有利的, 但却同时生成人们不希望得到的副产物 CO_2 和 H_2O . 这种没有选择性的催化剂增加了乙烯的消耗, 化学家们正在坚持不懈地为合成乙烯氧化物寻找选择性更高的催化剂. 为数不多的几个简单无机反应 (例如 H_2 与 N_2 合成 NH_3 的反应) 在热力学上只对形成一种产物有利, 因而不必考虑催化剂的选择性.



17.2.2 寿命

催化剂在多次循环使用过程中可能被起始物 (原料) 中的少量杂质或副反应所破坏. 由于 O_2 能破坏多种烯烃聚合催化剂, 合成聚乙烯和聚丙烯时原料乙烯和原料丙烯中 O_2 的浓度要求低至 10^{-9} 数量级.

有些催化剂容易再生,例如将烃转化为高辛烷值汽油的重整反应中使用的担载金属催化剂.过程中伴随的脱氢反应使催化剂表面逐渐被碳所覆盖,再生时只需周期性地中止反应并将碳燃烧.

均相催化

本节介绍一些重要的均相催化反应和为其假定的机理.与几乎所有反应的机理一样,催化机理也是通过一系列间接证据推断出来的.因此,原来提出的机理随着新实验信息的出现可能需要修正或改变.尚需提示的另一点是均相催化机理较非均相催化机理易于着手做研究.这不仅是由于前者的速率数据往往更易作解释,而且由于溶液中的物种较固体表面的物种易表征.

从实用角度考虑,均相催化的吸引力在于具有更高的选择性.由于溶液比固体反应床散热快,对工业上的放热反应而言均相催化剂显得更优越.

17.3 催化步骤

本节介绍五类反应(某些情况下还涉及它们的逆反应),它们能够解释为烃的转化提出的大多数均相催化循环.这些内容无疑会随着认识的深化有所发展和改变.

17.3.1 配位体的配位和离解

使分子转化的催化过程通常既要求容易与金属离子配位,也要求产物容易从配位层离开.两个过程的活化自由能都必须比较低,因此催化剂只能是动力学上的活性金属配合物.这些活性配合物是所谓的配位不饱和配合物,其中或者含有一个配位空位置,或者在该位置上存在一个结合得很弱的配位体.

平面四方 16 电子配合物属配位不饱和配合物,常被用作转化有机分子的催化剂.节 6.8 和节 15.5 中遇到过许多平面四方配合物与进入基团之间的缔合反应,这些反应常常出现在 $\text{Pd}(\quad)$ 、 $\text{Pt}(\quad)$ 和 $\text{Rh}(\quad)$ 的 ML_4 型配合物作为催化剂(如图 17.1 中的加氢催化剂 $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$)的体系中.

17.3.2 插入和消除

节 16.5 讨论过迁移插入反应(简称插入反应),例如烷基配体迁移至不饱和配体的反应:



另一个例子是 H 配体迁移到配位烯烃上生成烷基配合物:

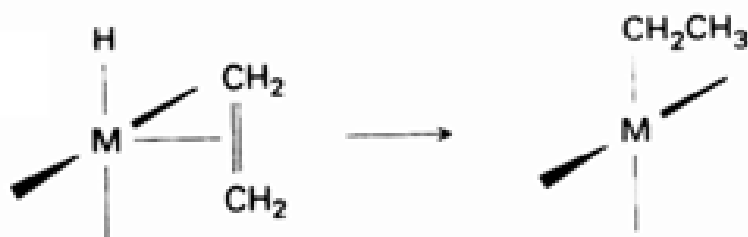
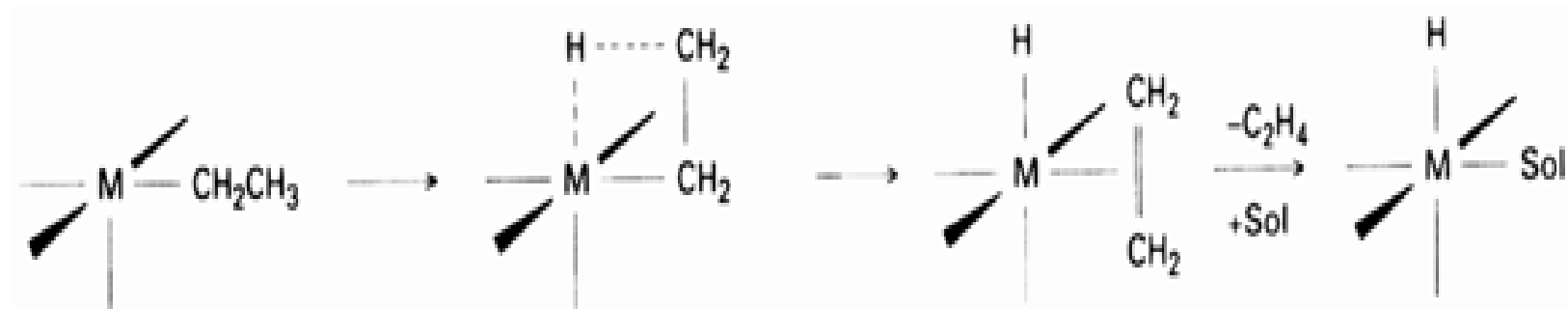


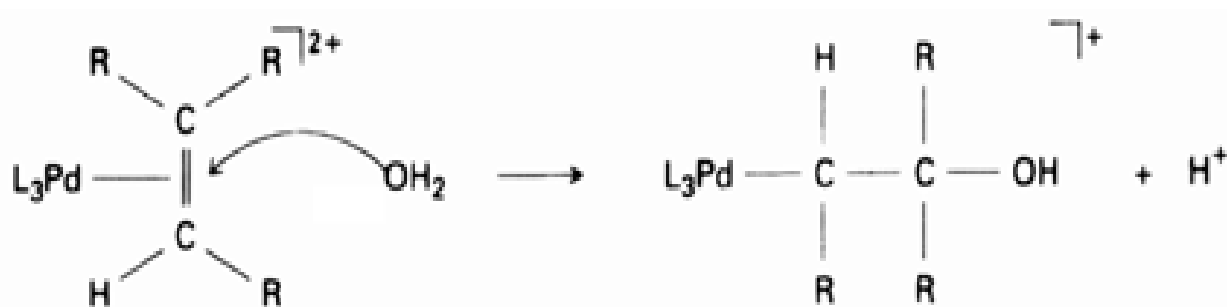
图 17.1 中由(c)到(d)的转化就是这种类型的氢迁移反应.插入反应的逆反应叫消除反应,其中包括非常重要的 $\beta\text{-H}$ 消除(节 16.7):

17.3.3 发生在配体上的亲核进攻

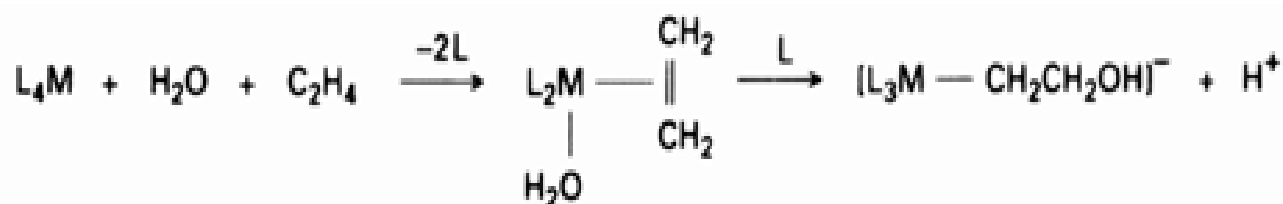


像 CO 和烯烃这样的配位体与正氧化态金属离子配位后导致配位 C 原子活化从而易受亲核试剂的进攻. 此类反应在催化过程和金属有机化学(第 16 章)中都很有用.

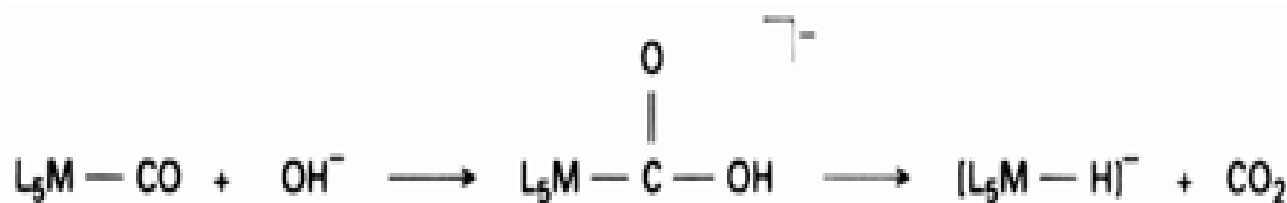
Pd() 上配位烯烃的水合反应是通过亲核活化进行催化的一个实例, 立体化学证据表明进攻直接发生在配位烯烃中取代程度最高的 C 原子上:



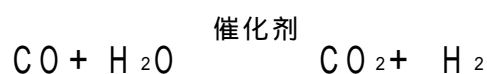
配位烯烃的羟化反应也可能是 H_2O 分子先配位于金属配合物然后发生插入反应:



与此相类似, OH^- 离子可以进攻配位 CO 的 C 原子形成 $-CO(OH)$ 配位体, 后者接着失去 CO_2 :



节 16.6 介绍金属羰基阴离子的形成时曾经讨论过该反应, 现在认为它是金属羰基配合物或固体表面金属离子催化水煤气转换反应的关键步骤.



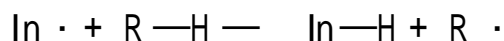
17.3.4 氧化和还原

金属配合物往往可用于有机底物的催化氧化, 催化循环中金属原子在两种氧化态之间变化. 某些常见的单电子催化电对有如 Cu^{2+}/Cu^+ 、 Co^{3+}/Co^{2+} 和 Mn^{3+}/Mn^{2+} , 为数不多的二电子催化电对(如 Pd^{2+}/Pd)也是存在的.

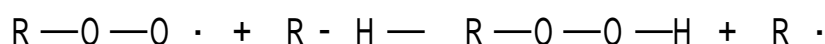
含金属离子的催化剂已用于烃类氧化的工业生产(如对二甲苯氧化为对苯二甲酸). 下述机理可用来说明金属离子在这些自由基氧化过程中所起的各种作用:

两本很好的参考书是: R. S. Sheldon and J. K. Kochi, *Metal-Catalyzed oxidations of organic compounds*. Academic Press, Boca Raton (1981); P. M. Henry, *Palladium-catalyzed oxidation of hydrocarbons*. Reidel, Dordrecht (1980).

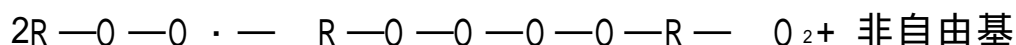
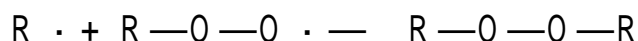
引发阶段($\text{In} \cdot$ 代表自由基引发剂):



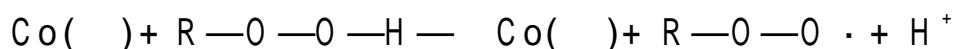
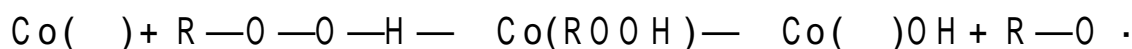
增长阶段:



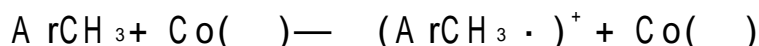
终止阶段:



金属离子通过参与 $\text{R}-\text{O}-\text{O} \cdot$ 自由基的形成控制反应进程:

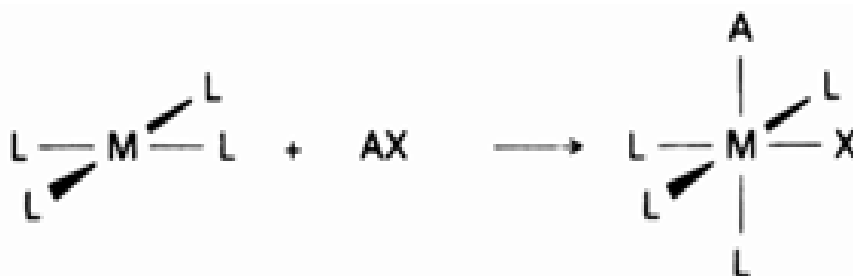


如上面指出的那样,金属原子来回穿梭于两个反应中的两种氧化态之间.金属离子也能作为引发剂,据认为涉及芳烃的反应是由一个简单的氧化还原过程引发的:



17.3.5 氧化加成和还原消除

节 15.13 和节 16.6 中介绍过 AX 分子与配合物发生氧化加成导致 $\text{A}-\text{X}$ 键离解和两个离解碎片的配位:



还原消除是氧化加成的逆反应,催化循环中氧化加成反应之后总是跟着发生还原消除.

氧化加成反应的机理随反应物性质和反应条件不同而不同.有证据显示,以简单协同反应而发生的氧化加成既可能是经由 A^+ 和 X^- 的异裂加成(离子加成),也可能是经由 $\text{A} \cdot$ 和 $\text{X} \cdot$ 的自由基加成.尽管可能具有多种多样的反应机理,卤代烷的氧化加成速率通常遵循下列顺序:

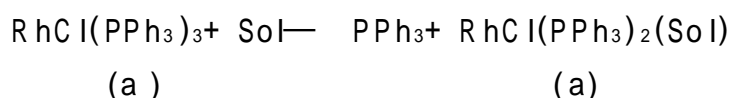
一级卤代烷 < 二级卤代烷 < 三级卤代烷

$\text{F} < \text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$

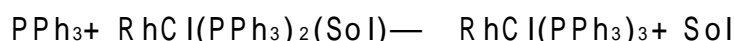
例题 17.1 识别催化循环中的反应类型

题目 图 17.1 中哪个反应是简单的缔合反应,哪个反应是简单的离解反应? 写出配平的化学反应式.

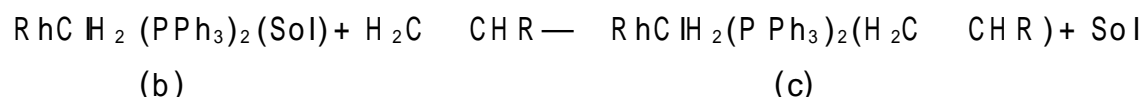
答案 催化剂前体发生配位体离解反应:



如果溶剂是弱配位,产物则是 $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{Sol})$. 上述反应的逆反应是缔合反应:



另一个缔合反应涉及烯烃配位:



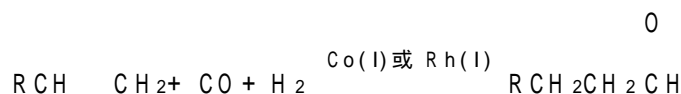
自测题 17.1 图 17.1 中有一个氧化加成反应和一个还原消除反应,试写出它们配平的化学方程式并标出方程式中所有 Rh 配合物的氧化数.

17.4 实例

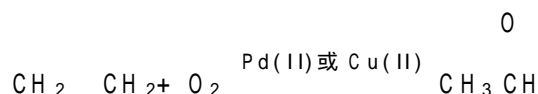
本节将会看到如何将几个分立的元反应结合起来组成并推动催化循环.举出的例子能够说明迄今为止人们对一些重要催化反应机理的理解,并对改变催化活性和选择性的可能方法提出某些见解.我们已经讲过确定催化过程的机理通常比确定单一反应的机理更困难.与简单反应不同,催化过程往往包含许多实验上难以控制的步骤,而且高活性中间体往往由于浓度太低而无法用光谱检测.对这类催化机理应持的最好态度是了解其转化模式和含义,而且应该准备接受可能由未来研究工作所支持的新机理.

表 17.3 某些均相催化过程

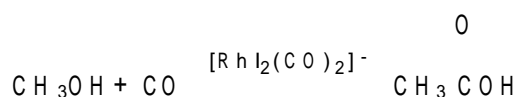
烯烃的氢甲酰化(羰基合成法)



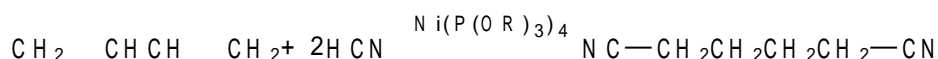
烯烃的氧化(Wacker法)



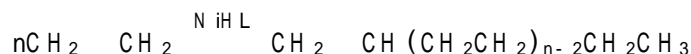
甲醇羰基化生成乙酸(Monsanto法)



丁二烯氢氰化生成己二腈



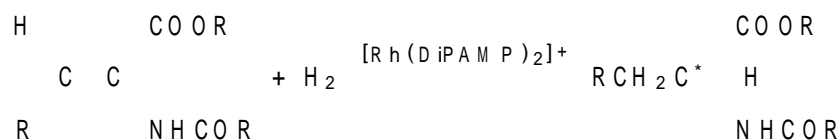
乙烯齐聚



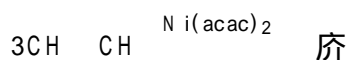
烯烃的歧化(烯烃复分解)



前手性烯烃的非对称加氢



乙炔的环三聚反应



90% 产率

引自: J. Halpern, Inorg. Chim. Acta, 50, 11(1981).

从表 17.1 和表 17.3 列出的实例不难了解均相催化的现状,所引的反应包括加氢、氧化和

许多其他过程.同族金属原子的配合物对同一反应往往都显示催化活性,但 4d 金属配合物用作催化剂比 3d 和 5d 金属配合物更有效.这种差异可能与 4d 金属形成的金属有机化合物具有更大的取代活性有关.使用价格较高的金属配合物作为催化剂往往正是由于它们比价廉金属配合物的催化性能更优越.

17.4.1 烯烃加氢

烯烃加氢生成烷烃是热力学上非常有利的反应(乙烯生成乙烷的 $\Delta G = -101\text{kJ mol}^{-1}$),但通常条件下无催化剂存在时反应速率则小得难以察知.人造奶油、药物和石油化学产品等许多生产领域都使用高效均相和非均相加氢催化剂.

研究得最多的催化剂之一是 Rh() 配合物 $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ (图 17.1 中的 a),人们常称之为“Wilkinson 催化剂”.氢气压力接近或低于 1atm 的条件下该催化剂能使多种烯烃分子加氢.图 17.1 示出的催化循环与 Wilkinson 及其合作者原先假定的机理非常接近,芝加哥大学的 Jack Halpern 实验室以精细的机理研究为基础修改了其中的某些细节.这里较详细地对该机理做介绍,它是每个假定步骤都经过动力学检验的为数不多的催化循环之一.

简单烯烃加氢(例如图 17.3 中的环己烯加氢)过程的主循环在开始阶段似乎发生了 Rh() 的氧化加氢.动力学数据表明:主循环中 H_2 不是加到前体配合物(a)而是加到 16 电子前体配合物离解一个膦配体后生成的配合物(a).动力学数据也表明还可选择一条较慢的但更为直接的途径(见图 17.3),即 H_2 直接加于前体配合物 $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ 生成 b.配合物(a)和它的非溶剂化物种一直是个争论的焦点,因为后者违背 14 电子配合物不稳定的原理而前者在催化反应混合物中未得到光谱证实.动力学证据表明(a)与 H_2 的反应比(a)与 H_2 的反应快 10^7 倍.

Rh() 的双氢配合物(b)与大大过量(使浓度保持常数)的环己烯反应得到的速率定律对双氢配合物为拟一级关系:

$$-\frac{d[\text{RhCl}(\text{H}_2\text{L}_2)]}{dt} = k[\text{RhCl}(\text{H}_2\text{L}_2)]$$

改变烯烃浓度作更详细的研究时得到一个更复杂的速率表达式,该式表明(b)与 18 电子双氢烯烃配合物(c)之间存在一个预平衡反应.跟在该平衡反应之后发生迁移插入反应(决速步)生成烷基氢负离子配合物(d),接着发生烷烃的还原消除生成(a),催化循环周而复始.使用 H_2 和 D_2 获得的动力学数据表明 H_2 的反应比较快,这与将氢的迁移插入看作决速步的假定相一致.

D_2 催化加成到环烯烃的实验表明氢对环烯烃的顺式加成有很高的立体专一性.光谱研究表明反应混合物体系中存在好几种 Rh 的配合物,但从(a)到(d)的活性配合物没有一个被检出.例如 NMR 表明体系中存在一种由(a)形成的卤桥二聚体(2),但(a)本身并未被检出.关于这一催化机理的某些争论产生于有些研究人员总是试图将他们在光谱上观察到的配合物放进催化循环.

Wilkinson 催化剂的催化效率随膦配体和烯烃底物的性质而异.烷基膦配体的类似配合物没有催化活性,可能是因为烷基膦与金属的结合力太强而不易离解.同样,烯烃的大小必须合适,空间位阻太大的烯烃或没有空间位阻的乙烯都难以催化加氢.人们认为前者体积太大不能配位,

然而,对 $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ 在苯中的闪光光解研究表明生成了瞬间物种 $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2]$. 参见: D. Wink and P. C. Ford, J. Amer. Chem. Soc., 107, 1794(1985).

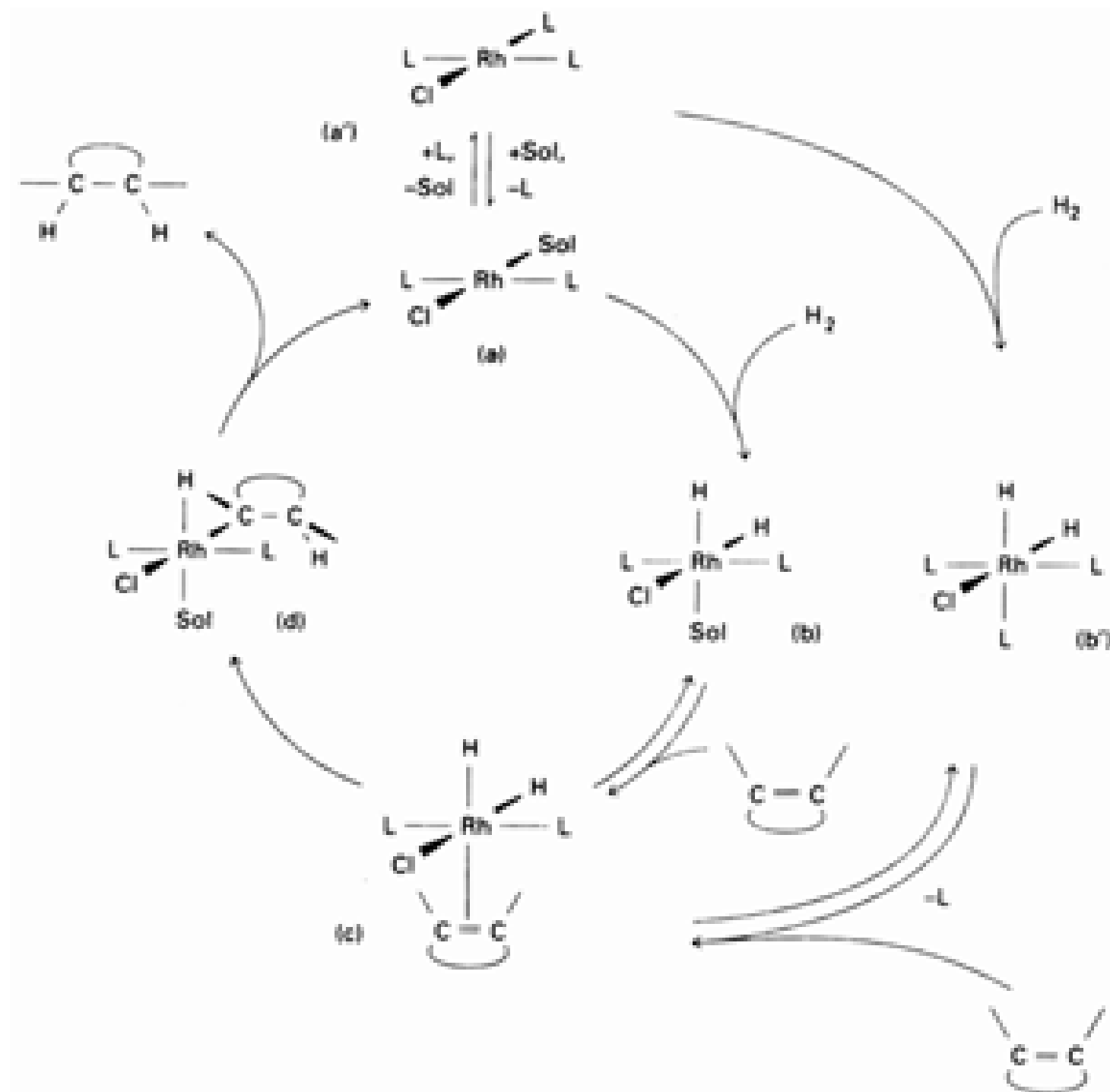
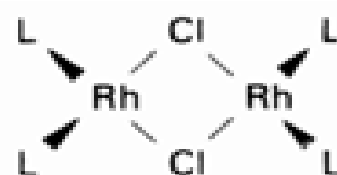


图 17.3 W ilkinson 催化剂 $[RhCl(PPh_3)_3]$ 催化环己烯加氢的催化循环

后者形成强配合物使反应不能继续进行. 这些现象强调了前面提出的观点: 催化循环中各反应之间的平衡十分脆弱, 任何干扰因素都可能终止催化过程或改变其机理.

W ilkinson 催化剂可用于实验室规模的有机合成和生产精细化学产品. 含有手性膦配体的 $Rh(I)$ 膦催化剂可通过对映选择性反应合成具有光学活性的产物, 用来加氢的烯烃必须是与金属配位能够产生 R 或 S 手性的前手性烯烃 (图 17.4). 根据烯烃配位方式不同生成的配合物具有两种对映异构体. 不同对映体通常具有不同的热力学稳定性和动力学活性, 这些效应中的一种或另一种在有利情况下会导致产物的对映选择性.



$2 [Rh_2Cl_2L_4]$

R 和 S 型手性中心通过下述方法确定: 使原子序数最小的元素远离观察者, 其余 3 个原子的原子序数按顺时针方向降低时为 R 型, 按逆时针方向降低时则为 S 型. 元素的原子序数相同时使用另外的规则.

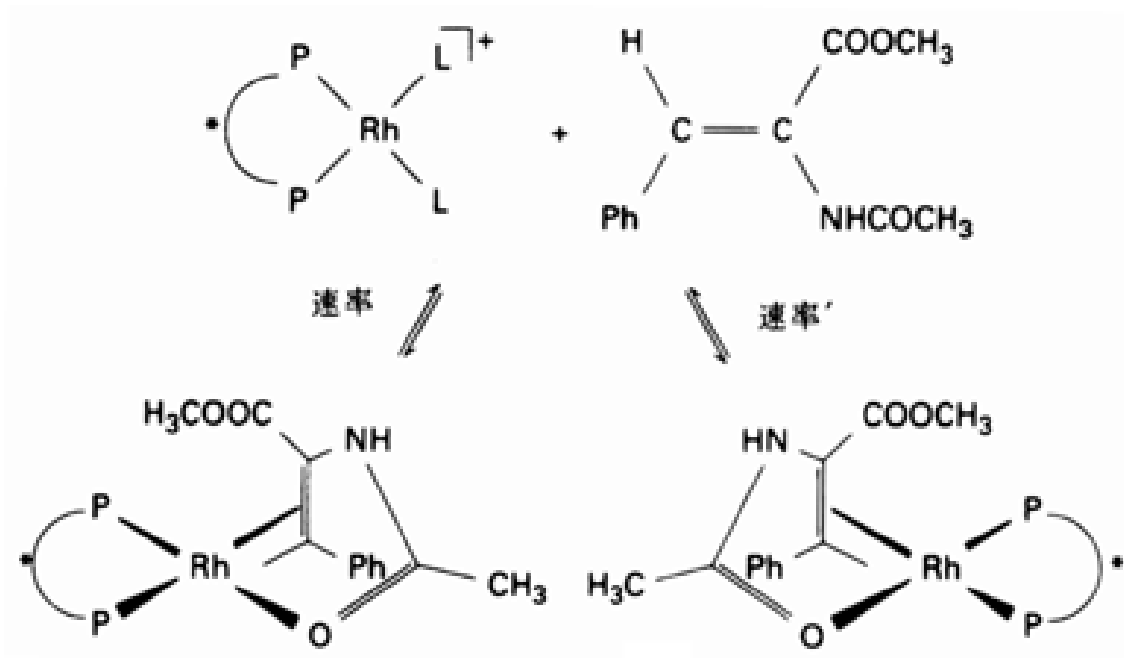
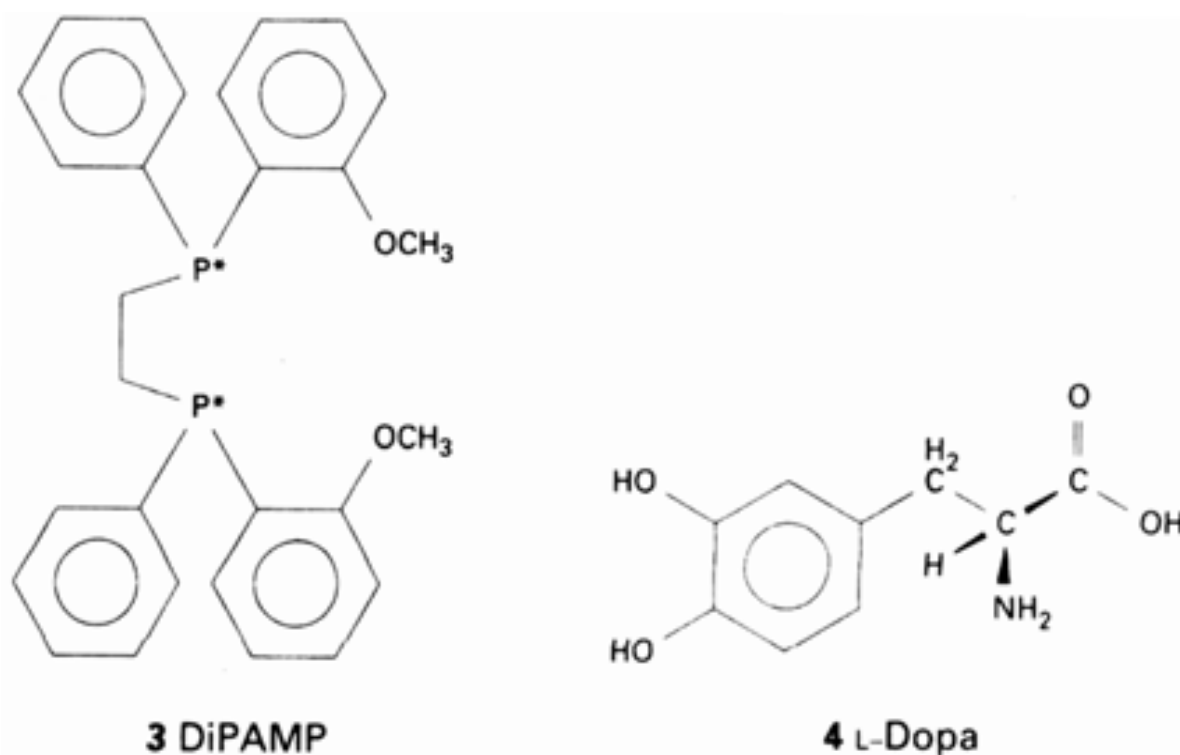


图 17.4 带手性膦配体 (*) 与前手性烯烃的配合物形成非对映配合物

含手性膦配体的对映选择性加氢催化剂 **3** (**DiPAMP**) 被 Monsanto 公司用在合成 L-dopa (**4**) 的工艺中。有趣的是主要产物是由溶液中的次要非对映异构体生成的。次要异构体比主要异构体具有更大的周转率是由于不同的 Gibbs 活化能 (见图 17.5)。由于聪明地设计了各种配位体, 该领域的研究正在迅速取得进展并提供了供临床使用的化合物。



17.4.2 氢甲酰化反应

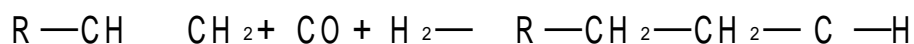
氢甲酰化反应中烯烃、CO 和 H₂ 反应生成比原来烯烃多一个碳原子的醛。钴和铑的配合物

L-Dopa 是治疗震颤性麻痹症 (Parkinson) 的一种手性氨基酸。W. S. Knowles, in Acc. Chem. Res., 16, 106 (1983) 和 J. Halpern, Pure Appl. Chem., 55, 99 (1983)。两篇文字分别描述了这种催化剂的发展和在催化合成中显示立体选择性的原因。

W. A. Nugent, T. V. RajanBabu, and M. J. Burk, Beyond nature's chiral pool: enantioselective catalysis in industry, Science, 259, 479 (1993)。

均可作为催化剂：

0



通常将生产出来的醛还原为醇用作溶剂、增塑剂和合成洗涤剂的原料，该法生产的醇年产量达数百万吨。

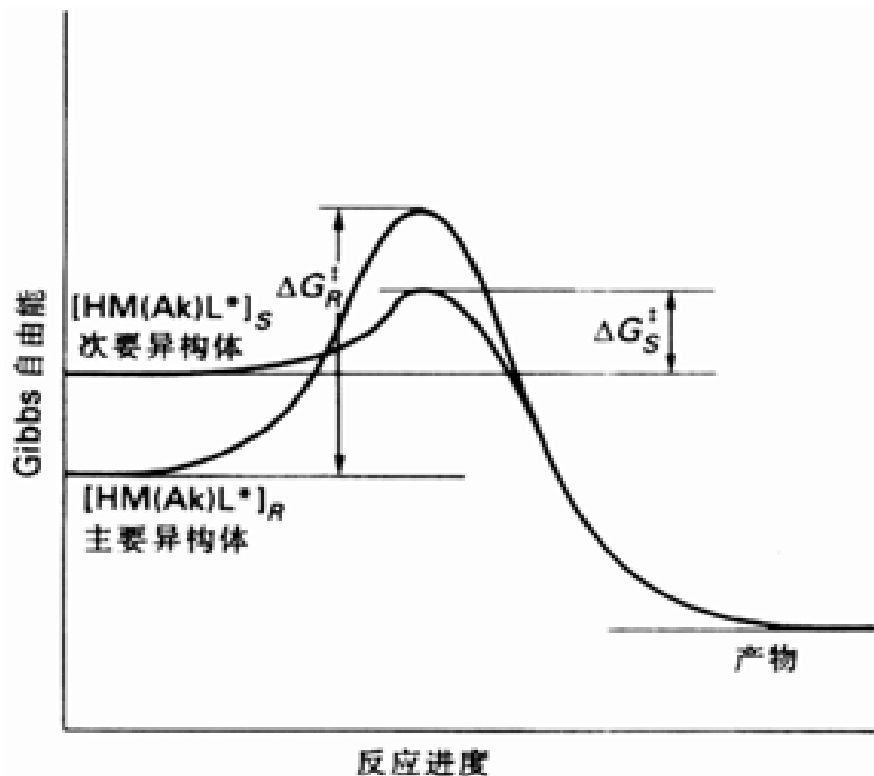


图 17.5 动力学因素控制的立体选择性. L^* 是个手性配体, Ak 是进行加氢反应的烯烃配体. 注意 $G_S < G_R$, 因而次要异构体比主要异构体反应快.

Hydroformylation (氢甲酰化) 这个术语是根据反应结果 (甲醛加到了烯烃分子上) 给定的. 尽管实验表明反应机理并非如此, 该名称却在继续使用. 比较恰当但用得较少的一个名称是 “hydrocarbonylation”. Heck 和 Breslow 1961 年用金属有机化学家熟悉的类似反应拟定了羰基钴化合物催化氢甲酰化反应的机理 (图 17.6). 仔细核实这一机理是有困难的, 但迄今仍在被引用.

该机理包含一个预平衡过程: 八羰基二钴在高压下与氢反应生成四羰基氢合钴, 后者是个已知化合物:



假定该配合物失去 CO 生成配位不饱和的配合物 $[HCo(CO)_3]$:



接着与烯烃配位生成图 17.6 中的 (a), 然后再与 (a) 上已配位的氢通过插入反应生成正烷基配合物 (b). (b) 在高压 CO 下发生迁移插入反应生成催化反应条件下能被红外光谱检测到的酰基配合物 (c). 生成醛的反应可看作是 H_2 的进攻 (如图 17.6 所示) 或强酸 $[HCo(CO)_4]$ 的进攻, 但都能再生出配位不饱和配合物 $[HCo(CO)_3]$.

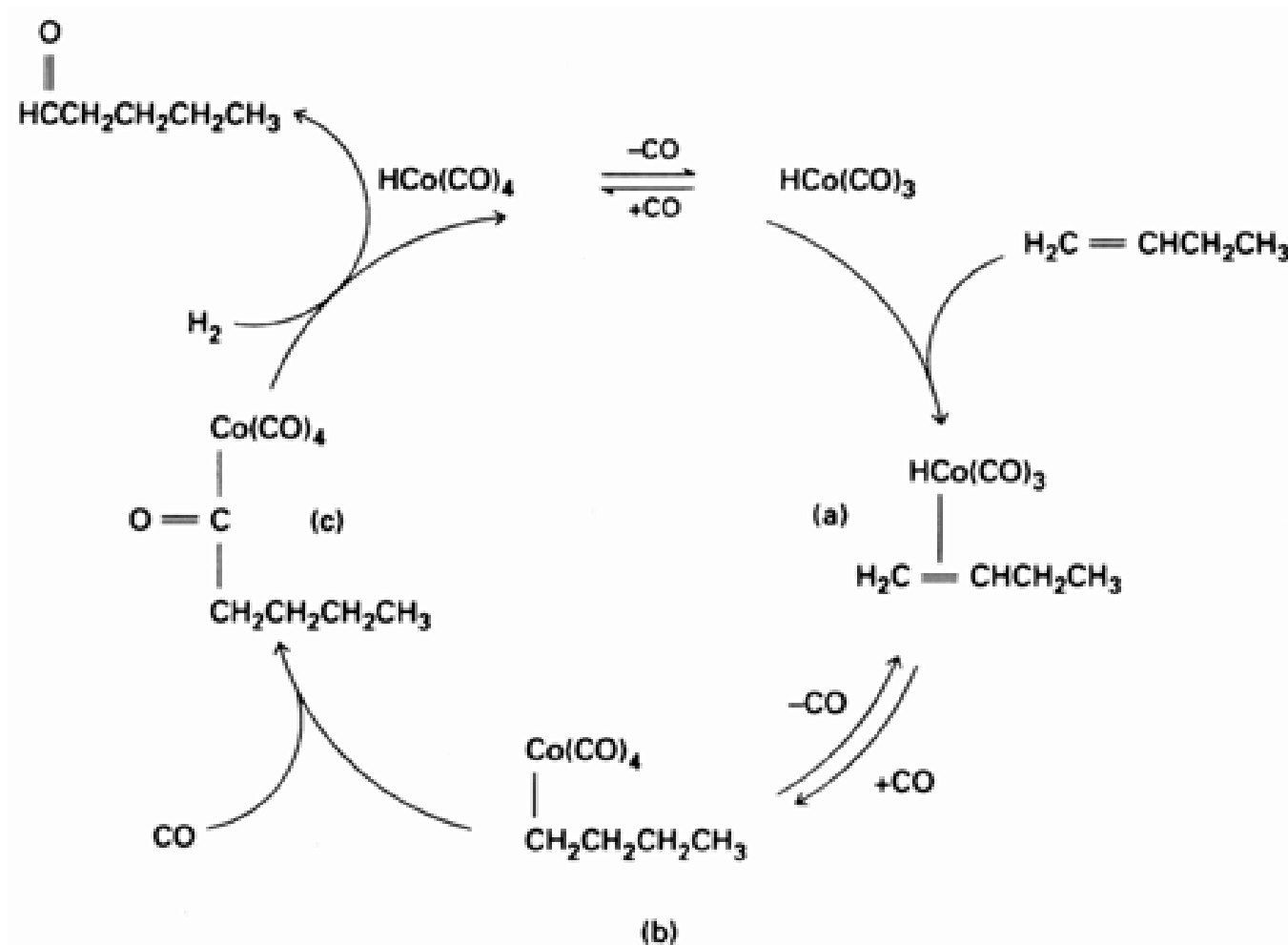
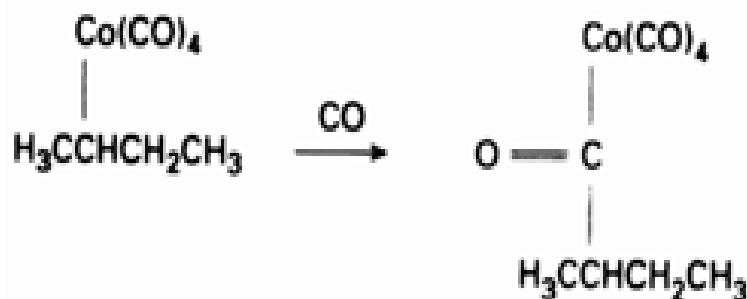
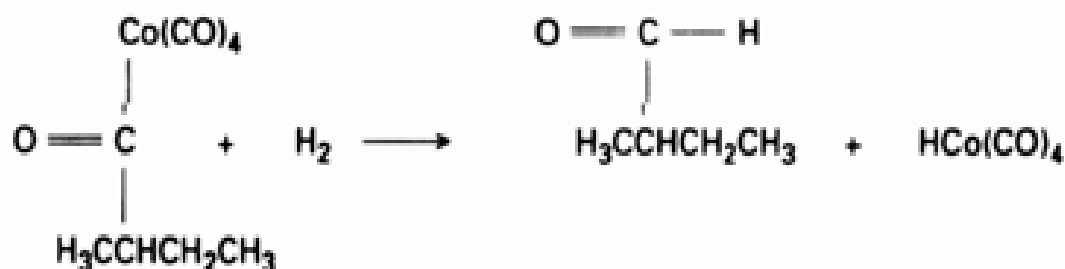


图 17.6 Heck 和 Breslow 为 1-丁烯在羰基钴配合物催化下生成戊醛的氢甲酰化反应提出的机理

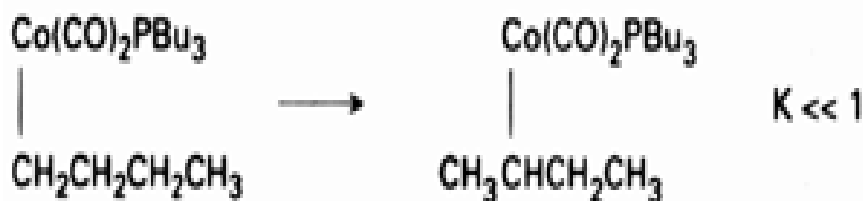
钴催化的氢甲酰化反应中形成相当数量的支链醛.这可能是由于异构化作用生成 2-烷基钴中间体,后者接着发生 CO 的插入反应:



该反应产物加氢生成支链醛:

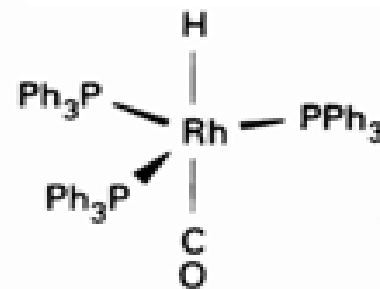


由于实际应用中需要直链醛(如合成生物降解洗涤剂),因而需要设法抑制异构化过程.人们发现反应混合物中加入烷基膦能够大大提高对直链产物的选择性.对此作出的一种解释是:大体积膦配体取代了 CO 从而不利于形成空间拥挤程度更大的 2-烯烃配合物:



在此我们又遇到辅助配体强烈影响催化过程的一个实例。

铑的膦配合物对氢甲酰化反应的催化活性比钴高,这与前述 4d 金属配合物具有较高催化活性的观点相符合. 催化剂前体 $\text{HRh(CO)(PPh}_3)_3$ (5) 失去一个膦配体形成配位不饱和的 16 电子配合物 $\text{HRh(CO)(PPh}_3)_2$, 后者在不太高的温度和常压下就能引发氢甲酰化反应 (钴催化剂要求的温度和压力条件为 150 和 250atm). 由于铑配合物在容易达到的条件下具有较高的催化效率,因而在实验室工作中显得很有用. 由于铑催化剂更易得到直链产物,从而比改性的膦配位钴催化剂在工业上更具竞争力.



5 $[\text{RhH(CO)(PPh}_3)_3]$

例题 17.2 化学因素对催化循环的影响

题目 CO 分压增大到某一界限时钴催化 1-戊烯氢甲酰化反应的速率开始减少,试解释这一实验现象.

答案 速率随分压增大而减少的事实意味着 CO 降低了某一催化物种的浓度. 增加 CO 压力会降低下述平衡中 HCo(CO)_3 的浓度.

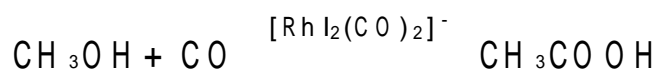


这一现象可作为反应混合物中存在 HCo(CO)_3 的证据,光谱尚未检测到该物种的存在.

自测题 17.2 $\text{HRh(CO)(PPh}_3)_3$ 催化的氢甲酰化反应中加入三苯基膦对反应速率有何影响?

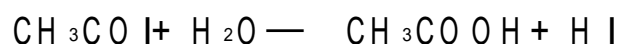
17.4.3 Monsanto 醋酸合成法

醇的稀溶液在需氧细菌作用下生成醋酸的反应虽然历史悠久,但用在工业上生产浓醋酸显然不经济. 一个相当成功的工业方法涉及铑催化的甲醇羰基化过程:



第 9 族的 Co 、 Rh 和 Ir 都能催化这一反应,但以 4d 金属 Rh 配合物的活性为最高. 原先使用的催化剂为钴的配合物, Monsanto 公司在较低压力下改用 Rh 催化剂的新工艺大大降低了工业成本从而取得了世界范围内生产醋酸的许可证.

图 17.7 示出 Monsanto 法的主要催化循环: 正常操作条件下的决速步是碘甲烷与四配位 16 电子配合物 $[\text{RhI}_2(\text{CO})_2]^-$ (a) 发生氧化加成生成六配位 18 电子配合物 $[(\text{H}_3\text{C})\text{RhI}_3(\text{CO})_2]^-$ (b), 接着发生 CO 的迁移插入得到 16 电子酰基配合物 (c). CO 配位后得到 18 电子配合物 (d), 继之发生还原消除生成乙酰碘的同时再生 $[\text{RhI}_2(\text{CO})_2]^-$. 最后乙酰碘水解为醋酸同时再生 HI :



迄今尚未找到能够代替 I^- 离子的任何其他阴离子, I^- 离子的这种特殊功能看来是由于它集多种有利因素于一身. 这些因素包括: 碘甲烷在决速步的氧化加成反应速率较其他卤代烷都快; 碘离子是软离子, 作为软离子 Rh(I) 的良好配体似乎能形成五配位配合物 $[\text{RhI}_3(\text{CO})_2]^{2-}$, 该五配位物种与碘甲烷之间的氧化加成反应比 $[\text{RhI}_2(\text{CO})_2]^-$ 与碘甲烷之间的类似反应更快些; 此外, 作为强酸的 HI 易使甲醇发生卤代反应:

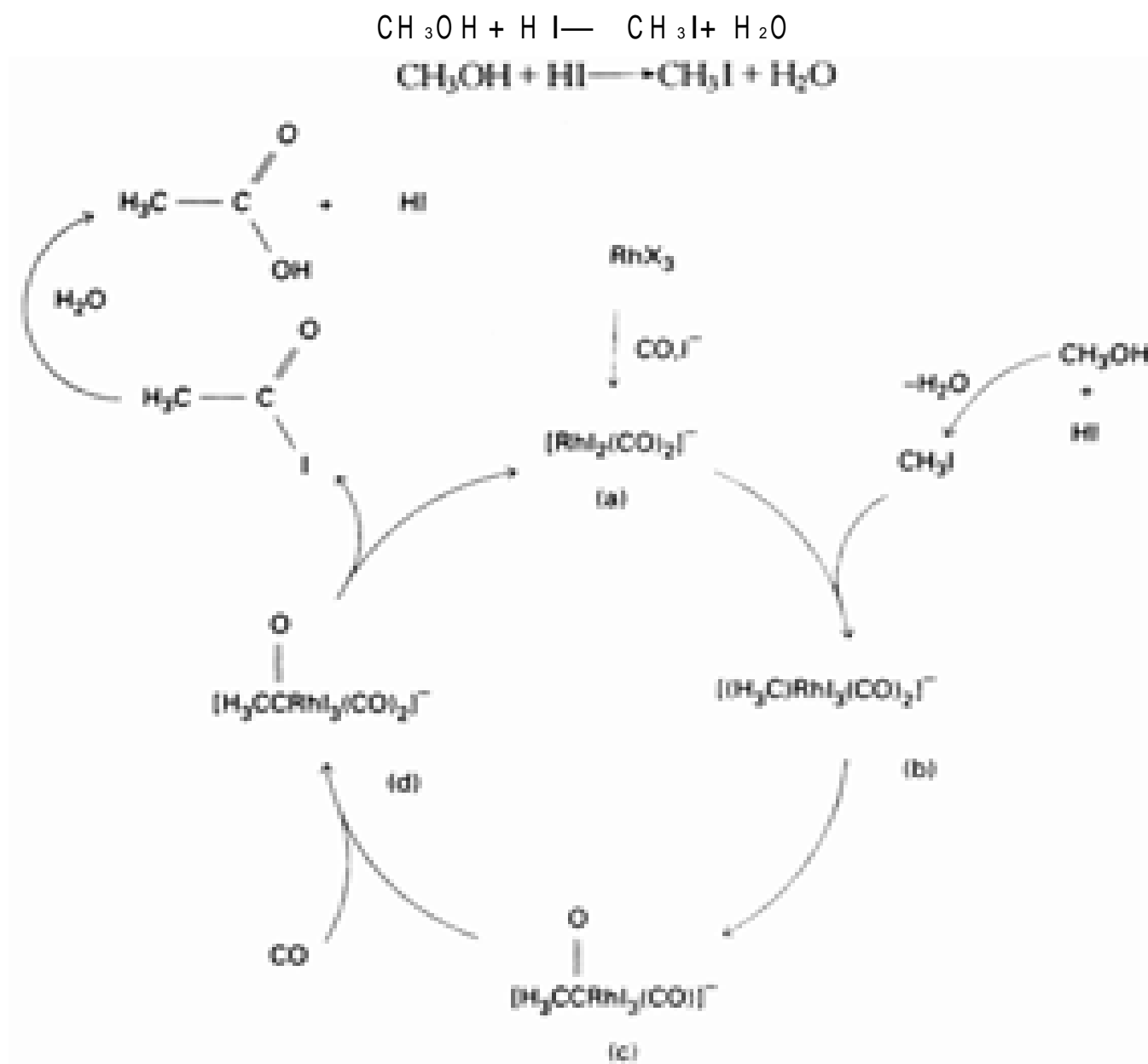
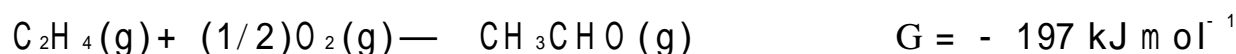


图 17.7 Rh 的膦配合物催化剂使甲醇与 CO 转化成醋酸的催化循环. 循环中生成的乙酰碘经水解得醋酸.

17.4.4 Wacker 法氧化烯烃

Wacker 法主要用于由乙烯和氧生产乙醛:



原西德公司(Wacker Consortium für Elektrochemische Industrie)在 1950 年代末发明的这一工艺标志着用石油原料生产化学产品的新纪元. 尽管现在它已不再是个重要的工艺过程, 但机理上某些有趣的特点却值得在此作介绍. 据认为反应起始步为



迄今尚不知道 Pd(0) 物种的确切性质, 但多半可能以配合物形式存在. 用氧使 Pd(0) 氧化回到 Pd(II) 的反应很缓慢, 因而必须加入 Cu(II) 催化. Cu(II) 和 Cu(I) 穿梭于下述两反应之间:

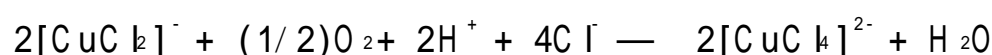


图 17.8 示出了总循环. 有关体系立体化学的仔细研究表明, Pd(II) 烯烃配合物(a) 的水合

通过饱和碳氢化合物热裂解生产乙烯和其他烯烃作为 Wacker 法和其他石油化学产品合成过程中的起始物.

反应涉及溶液中水分子对配位乙烯的进攻而不是配位 OH 基的插入过程。水合反应生成(b)后紧跟着发生两步反应使配位醇异构化：先发生 β -H 消除形成(c),再通过迁移插入生成(d)。接下来消除乙醛的同时 H^+ 离子也离开 $Pd(0)$ 。通过前面提到的 $Cu(II)$ 催化空气氧化的辅助循环使 $Pd(0)$ 回到 $Pd(II)$ 。

配位于 $Pt(II)$ 的烯烃配体也易受到亲核进攻,而唯独 Pd 构成一个成功的催化体系。这是因为 $4d$ $Pd(II)$ 配合物与其 $5d$ $Pt(II)$ 对应物种相比催化能力更强些。而且将 $Pd(0)$ 氧化至 $[PdCl_4]^{2-}$ 的电位比相应的 Pt 电对更有利。

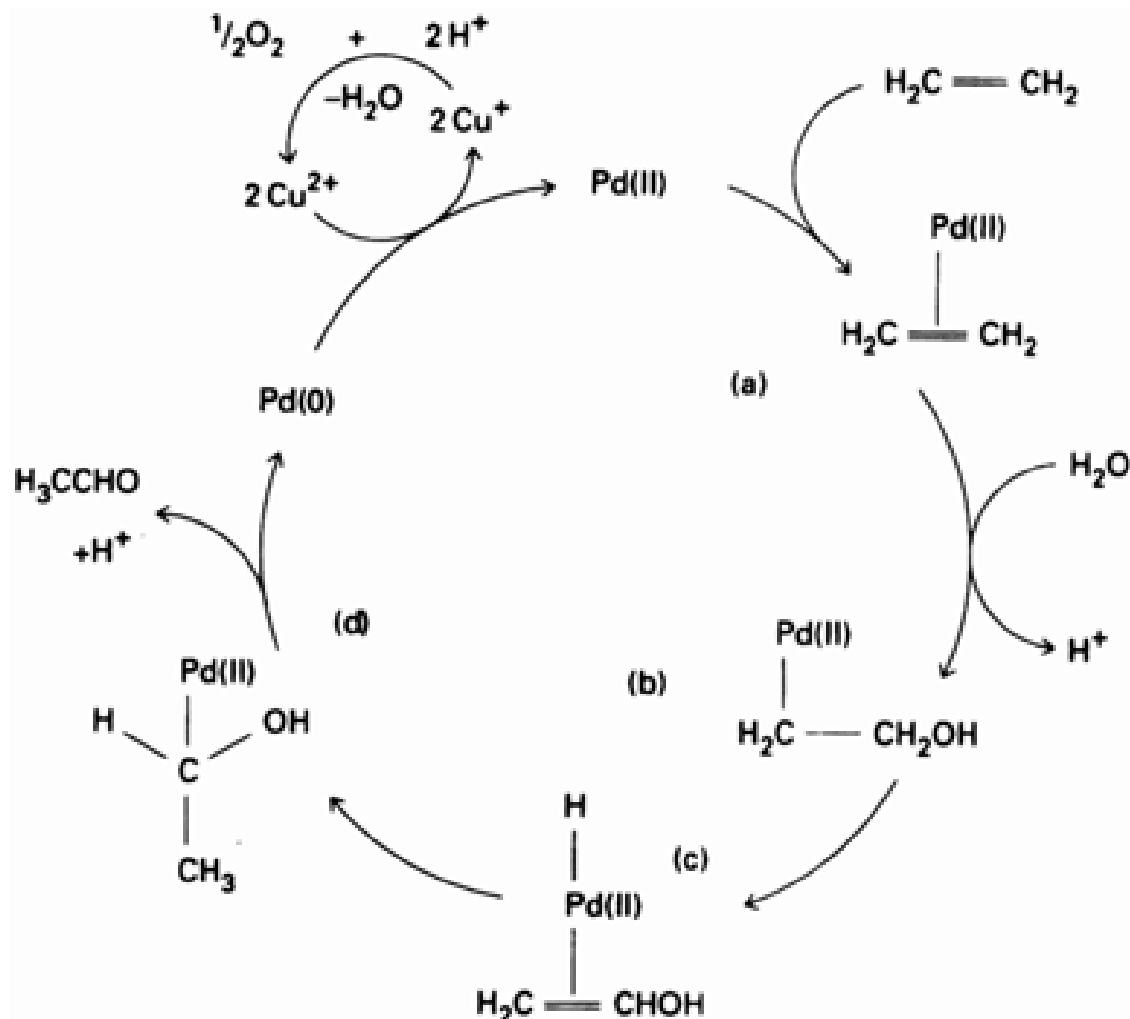


图 17.8 Wacker 法中乙烯氧化为乙醛的假定机理。循环中未示出 Cl^- 配位体。除了左上角乙醛还原消除生成的可被 $Cu(II)$ 氧化的 $Pd(0)$ 外, Pd 的氧化数在所有反应阶段都是 + 2。

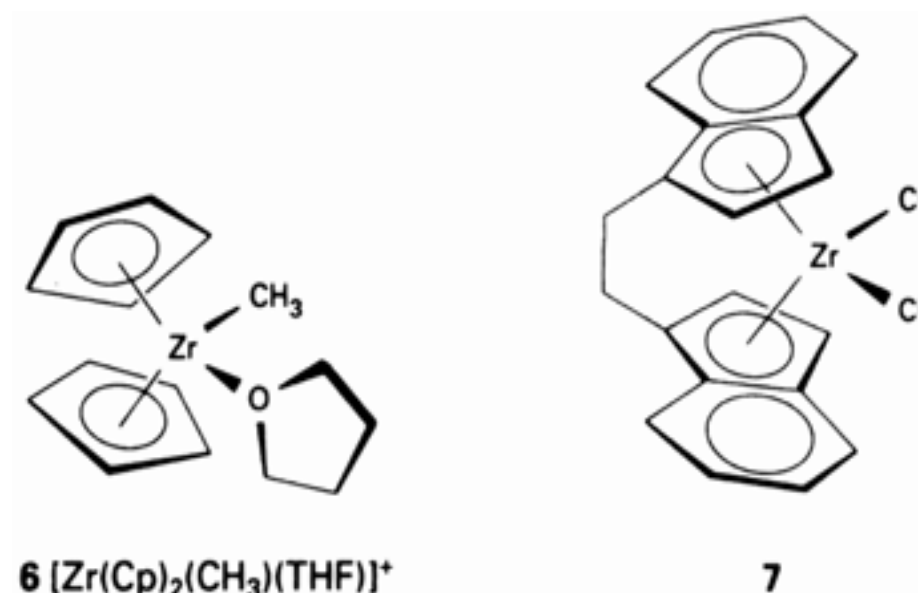
17.4.5 烯烃聚合

聚烯是一类常见而用途广泛的人工合成高分子,制备中往往使用溶液中的或担载于固体表面的金属有机催化剂。后一类属非均相催化剂,为方便起见一起安排在这里作介绍。

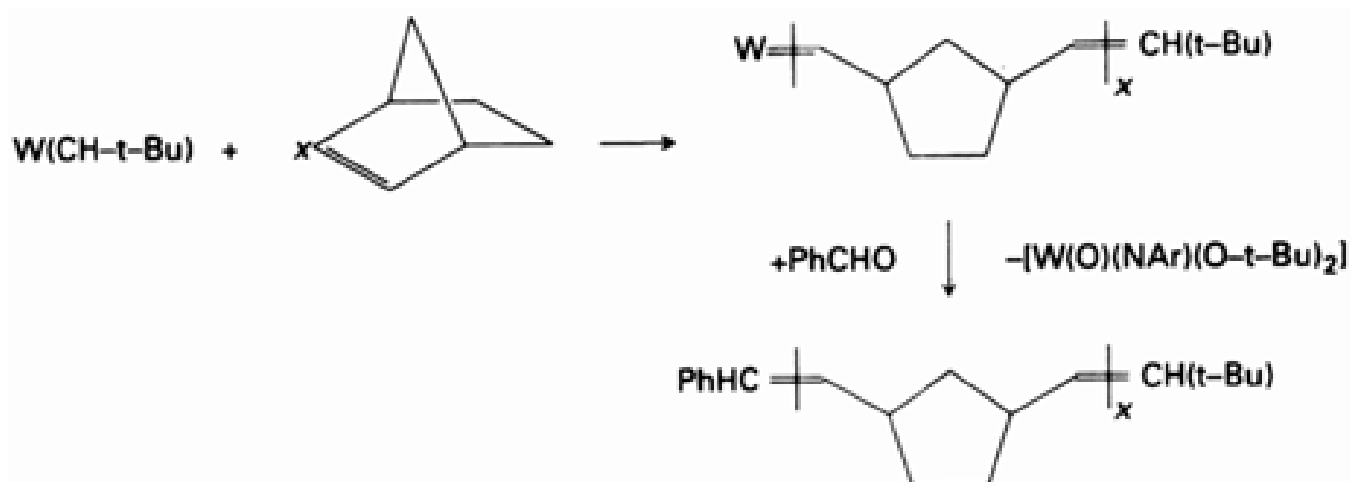
在 50 年代 Karl Ziegler 开发了一种由 $TiCl_4$ 和 $Al(C_2H_5)_3$ 形成的乙烯聚合催化剂,此后不久 G. Natta 即将其用于丙烯的立体专一性聚合。这一事件导致包装材料、织物和建筑材料的一次革命。Ziegler - Natta 催化剂和广泛使用的一种铬聚合催化剂都是固体粒状物,聚合反应发生在固体表面上。人们无法研究这种非均相催化剂的精确催化机理,却能从对相关均相催化剂的研

关于这一机理及其细节仍在争论之中。参见:J. - E. B. Kvali, B. Kerm ark, and S. O. Ljunggren, J. Am. Chem. Soc., 101, 2411(1979)及其参考文献。

究以及与已知金属有机反应的类比得到某些线索. $[(^5-\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Zr}(\text{CH}_3)\text{L}]^+$ (6)就是这样一种均相模型化合物,据认为它对烯烃聚合反应的催化作用涉及烯烃预先配位于亲电的 Zr 原子,然后发生连续的插入反应完成的. 工业上已用这类均相催化剂合成某些特殊用途的高分子材料. 使用手性锆催化剂(7)可能制备出具有光学活性的聚丙烯.



某些金属有机配合物能够催化除环己烯之外的其他环烯烃的开环聚合(ROMP) :



反应中烯烃插入金属卡宾化合物形成一个卡宾上带有较长支链的新卡宾配合物. 长链是由连续的插入反应形成的, 环状化合物开环之后环张力的松弛使聚合反应在热力学上变得有利. 现已发现多种金属卡宾能够催化这类反应, 其中许多能够导致“活聚合”.

活聚合的特征之一是聚合作用一直能进行至所有单体被耗尽, 继续加入单体后聚合作用又重新开始. 由活聚合得到的多聚物显示很高的单分散性(即摩尔质量的变化范围很窄). 这种特征是由于过程中的副反应比较少, 聚合过程中每个金属中心上连有长度相近的链. 水解反应可使聚合过程中止.

R. F. Jordan, J. Chem. Educ., 65, 285(1988).

R. H. Grubbs and W. Tumas, Science, 243, 907(1989); R. H. Schrock, Acc. Chem. Res., 23, 158(1990).

非均相催化

工业上广泛使用非均相催化剂,一个有魅力的特点是许多这类固体催化剂在高温下相当耐用,因而对操作条件的适应性比较强.广泛使用非均相催化剂的另一原因是不需要额外的步骤分离催化剂和产物.常见的操作是让气体或液体反应物从管式反应器的一端进入,流经管内催化床后从另一端收集产品.汽车废气流经催化转换器可使其中的CO和碳氢化合物氧化并使氮的氧化物还原(图17.9).

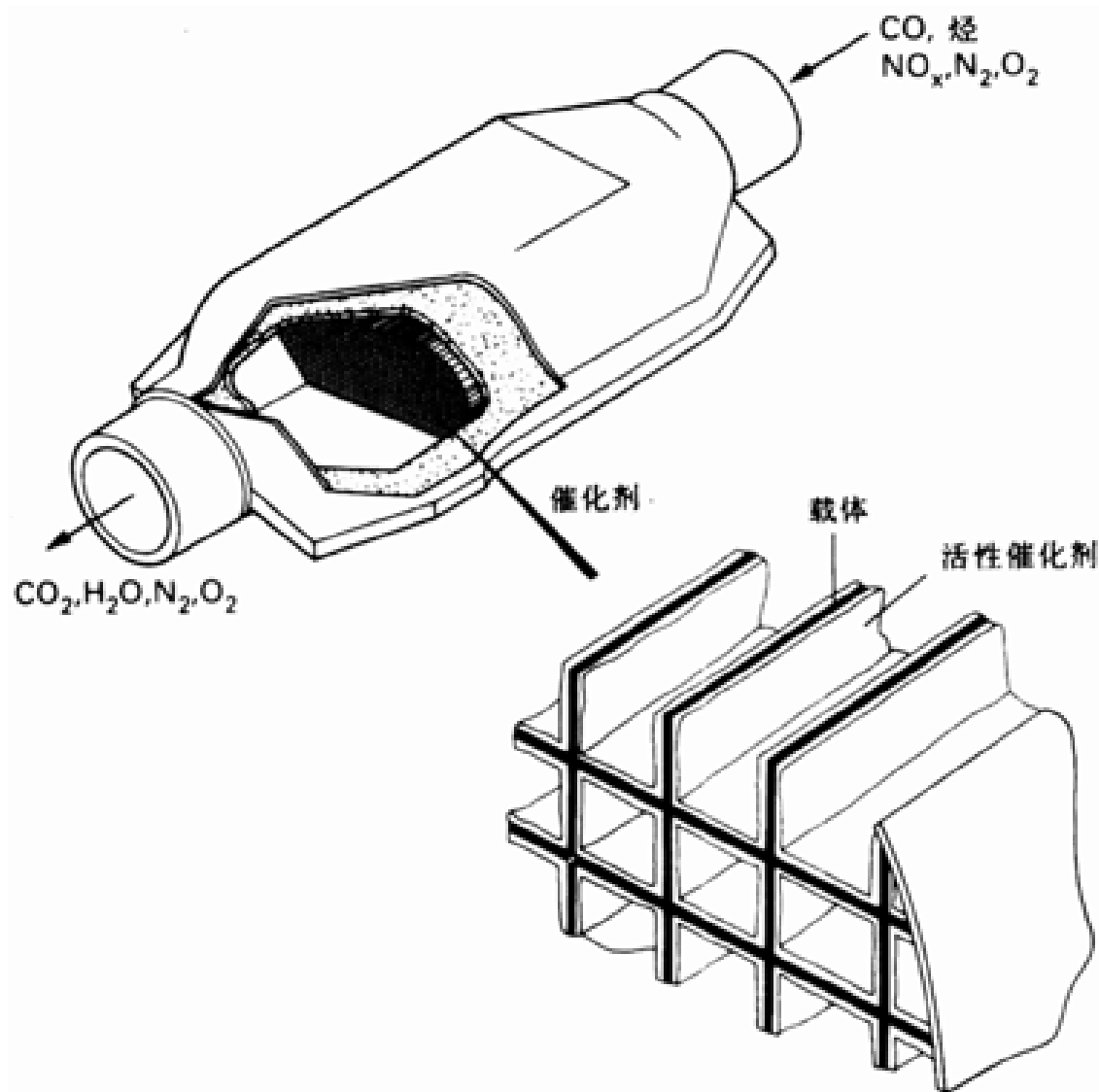


图 17.9 非均相催化反应器.这种催化转换器可使汽车废气中的CO和碳氢化合物氧化并使氮的氧化物还原.金属催化剂担载在蜂窝状陶瓷材料上,这种材料比松散颗粒组成的催化床更耐用.

17.5 非均相催化剂的性质

有些场合可通过光谱研究和对吸附于单晶表面的活性分子进行的研究获取非均相催化剂的结构信息.然而这些研究通常在超高真空条件下进行,与催化剂的实际使用条件相去甚远.实用催化剂是可能包含着多种相的高表面积材料,使用条件通常是常压或高压.有时用表面积大的膨松材料本身作为催化剂,这种材料称之为均质催化剂(uniform catalyst).ZSM-5沸石属于这种催化剂,参与反应的分子可穿过沸石的通道进行扩散.更常使用的则是复相催化剂(multiphasic

catalyst), 将活性催化剂沉积在高表面积载体物质上 (图 17.10) .

17.5.1 表面积和孔隙度

均相催化体系中的试剂很容易与催化剂反应, 非均相催化体系中则必须采取特殊措施确保反应物分子与催化剂活性部位相接触. 普通密实固体因表面积太小而不适于用作催化剂. γ -氧化铝作为催化剂载体比 α -氧化铝用得少得多. 前者为表面积很低的密实固体, 后者可制成微小颗粒从而具有很高的表面积. 高表面积是由许多小的、聚结在一起的粒状物产生的 (图 17.10). 1 克左右有代表性的催化剂载体所具有的内表面积相当一个网球场那么大. 同样, 石英不能用作催化剂载体, 而表面积大的 SiO_2 (硅胶) 则广泛使用.

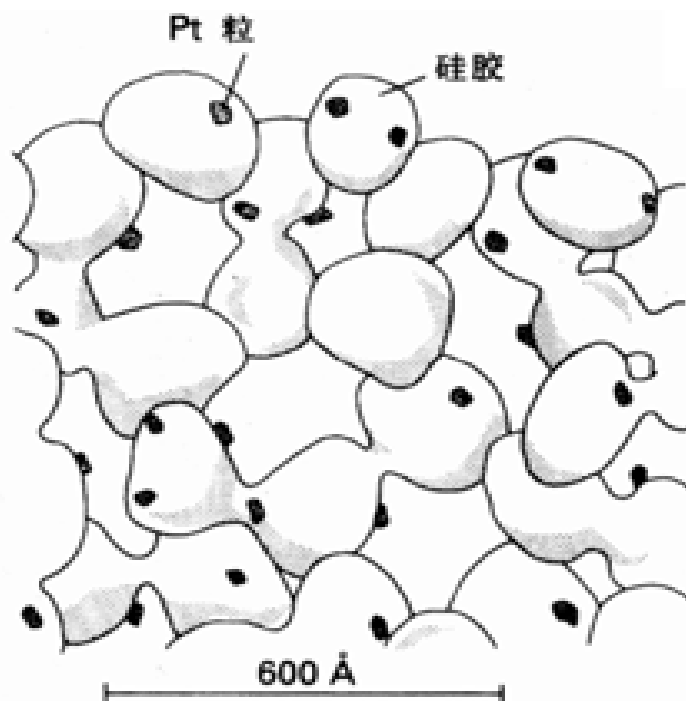


图 17.10 担载在硅胶上的金属微粒示意图

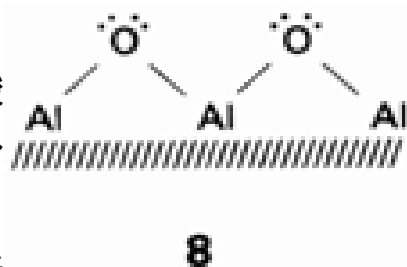
γ -氧化铝和硅胶都是介稳材料, 但普通条件下不会转变为稳定相 α -氧化铝和石英. 制备 γ -氧化铝涉及 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的脱水:



与此相类似, 制备硅胶时先将硅酸盐酸化生成 $\text{Si}(\text{OH})_4$, 后者再迅速形成水合硅胶. 适当加热能够除去水合硅胶中吸附的大部分水分子 (第 5 章). 电子显微镜下的硅胶和氧化铝看上去就像表面粗糙的砾石床, 相互连接的微粒之间具有形状不规则的空隙. 均质催化剂 沸石 (节 11.11) 通常制成很细的晶粒, 晶粒中的规则通道和笼是由晶体结构规定的 (图 17.11). 通道孔隙的大小随晶形不同而不同, 典型通道的最小直径为 3 至 10 \AA . 体积小至一定程度的分子能够进入通道, 而较大的分子则被拒之门外. 这种选择性加上笼内的催化部位对催化反应的控制程度是硅胶或 γ -氧化铝无法达到的. 合成新沸石和与之类似的择形固体催化剂以及在其中引入催化部位都是当前的热门研究领域 (节 11.11).

17.5.2 表面的酸性和碱性部位

γ -氧化铝表面在潮湿空气中被吸附的水分子所覆盖. 100 ~ 150 $^\circ\text{C}$ 下加热可以使水脱附, 而表面的 OH 基团却留了下来并起弱 Brønsted 酸的作用. 相互邻近的 OH 基团在更高温度下发生缩合释放更多的 H_2O 分子, 生成暴露在表面的 Lewis 酸部位 (Al^{3+}) 和 Lewis 碱部位 (O^{2-} , 8). 固体表面的刚性使这些强 Lewis 酸和 Lewis 碱部位得以共存, 不然的话它们就会立即形成酸碱配合物. 表面酸碱对诸如醇的脱水和烯烃异构化这样的反应具有很高的催化活性. 某些沸石内部也存在类似的 Brønsted 酸和 Lewis 酸部位.



均质催化剂和复相催化剂的区别是由 J. M. Thomas 提出的, 参阅 Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 12, 1673 (1988).

关于沸石结构与催化作用的入门性介绍参见: A. Dyer, An introduction to zeolite molecular sieves. Wiley, Chichester (1988).

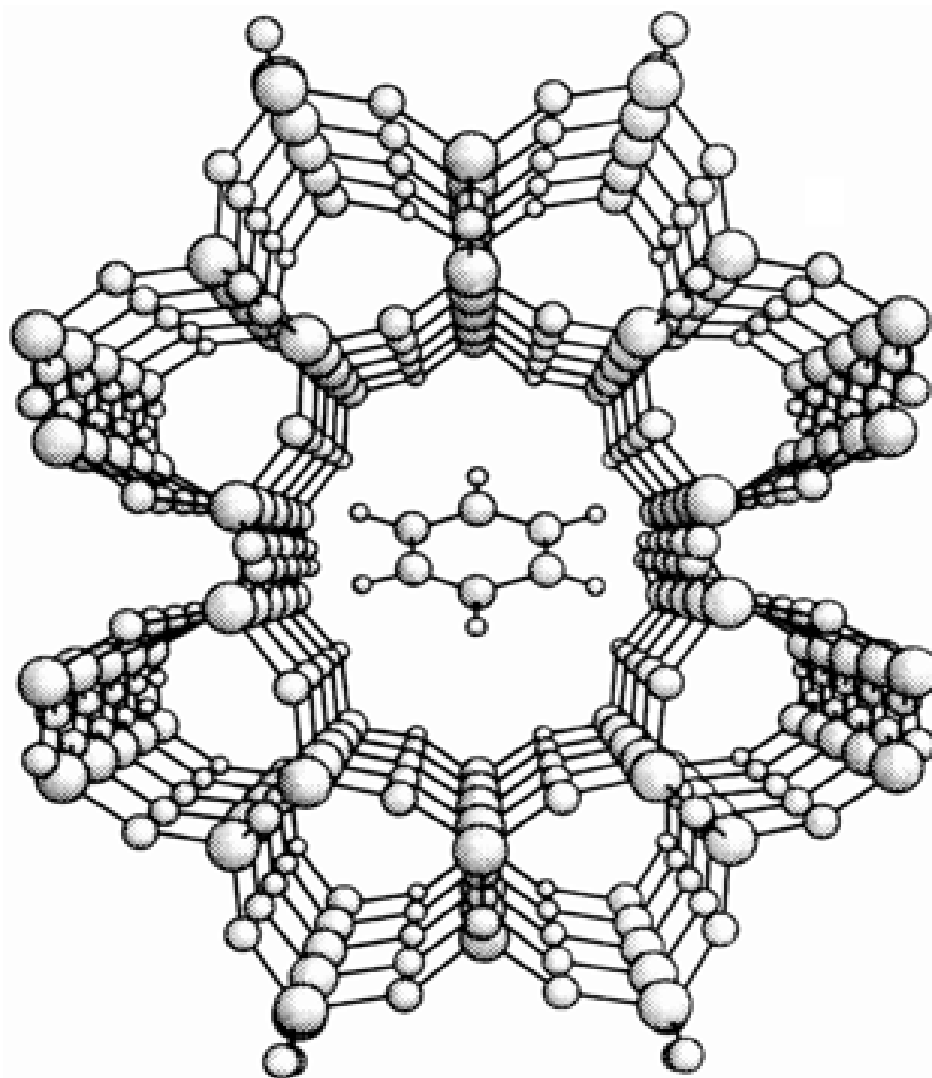


图 17.11 Theta-1 沸石的一种通道中吸附的苯分子. 复制此图得到版权拥有者的同意: A. Dyer, An introduction to molecular Sieves, p.51, Wiley, Chichester(1990).

例题 17.3 用 IR 光谱探查分子与催化剂表面之间的作用

题目 吡啶与 H 的键合物种和吡啶的路易斯酸配合物(如 Cl_3Alpy)的 IR 光谱研究表明, 1540cm^{-1} 和 1465cm^{-1} 两个谱带分别是由 H - py 氢键相互作用和 Al - py 路易斯酸碱相互作用产生的. 200 预处理的 γ -氧化铝与 py 蒸气作用时 IR 光谱上的吸收带为 $\sim 1540\text{cm}^{-1}$ (1465cm^{-1} 处无谱带出现), 而经 500 预处理的 γ - Al_2O_3 冷却后与 py 反应时出现 1540cm^{-1} 和 1465cm^{-1} 两个带. 试用课文中关于 γ - Al_2O_3 加热时表面结构的变化讨论上述光谱结果.(关于 γ - Al_2O_3 表面化学性质的许多证据都是来自类似的实验观察)

答案 200 左右失去表面水而 OH 基却由于和 Al^{3+} 键合而保留下来. 用变色指示剂判断这种基团显示弱酸性, 1540cm^{-1} 谱带的出现表明 H - py 之间形成氢键:

500 加热时许多(但不是全部)OH 基团以 H_2O 的形式离去, 留下露在表面的 O^{2-} 和 Al^{3+} 离子. 1465cm^{-1} 谱带表明 Al^{3+} 与 NC_5H_5 之间的相互作用, 1540cm^{-1} 谱带同时存在的事实表明 OH 基团未全部失去.

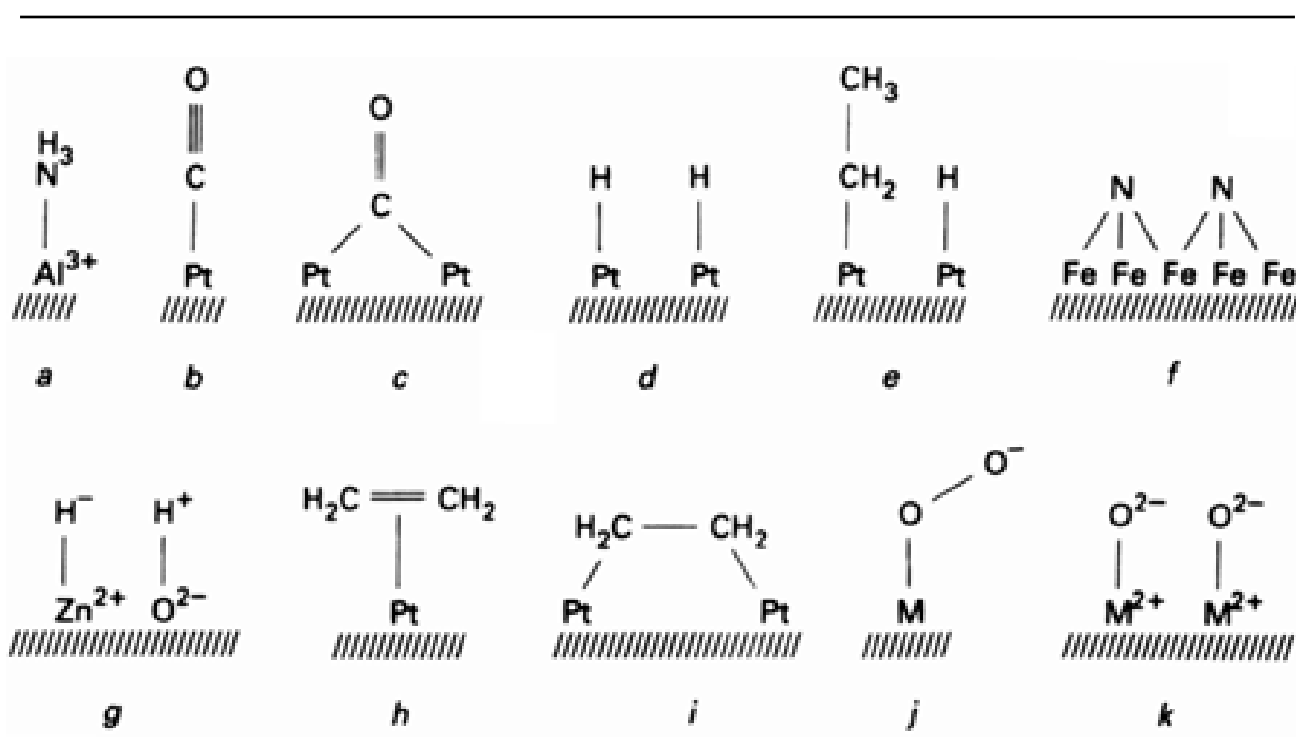
自测题 17.3 假定本节关于 γ - Al_2O_3 加热效应的说法正确, 试问若将 γ - Al_2O_3 样品在 900 加热, 冷却后放在 py 蒸气中接着进行光谱测定时峰的强度如何变化?

17.5.3 表面的金属部位

金属微粒催化剂往往沉积在载体上使用,例如将 Pt-Rh 合金细粉分散在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 微孔中催化碳氢化合物的相互转换.担载在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上的 Pt-Rh 合金微粒用在催化转化器中促使汽车废气中的 CO 与 O_2 化合、碳氢化合物转化为 CO_2 、氮的氧化物还原为氮.直径约 25 nm 的担载金属微粒约 40% 的原子处于微粒表面,这些微粒由于彼此分离从而避免了结合成大颗粒.表面原子的比例较高是这些被载微粒的一大特点,这一特点对价格昂贵的金属(如 Pt)尤其重要.

金属簇表面的金属原子能够形成诸如 $\text{M}-\text{CO}$ 、 $\text{M}-\text{CH}_2\text{R}$ 、 $\text{M}-\text{H}$ 和 $\text{M}-\text{O}$ (表 17.4) 之类的化学键.表面配位体的性质往往是通过与金属有机配合物和无机配合物的红外光谱作比较而推断出来的.表面上的端基 CO 和桥基 CO 均可用 IR 光谱识别,表面上许多烃类配体的红外光谱也与独立的金属有机配合物的红外光谱相类似. N_2 配体是个有趣的例外,无机化学家合成并表征双氮配合物之前就用红外光谱识别出了配位于金属表面的 N_2 分子.

表 17.4 化学吸附于表面的配位体



- | | | | |
|---|--|------|-------------------------------|
| a | $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的 Lewis 酸 (Al^{3+}) 部位上吸附的 NH_3 | b, c | 配位于金属 Pt 的 CO |
| d | 金属 Pt 表面上氢的离解性化学吸附 | e | 金属 Pt 表面上乙烷的离解性化学吸附 |
| f | 金属 Fe 表面上 N_2 的离解性化学吸附 | g | ZnO 表面上 H_2 的离解性化学吸附 |
| h | 与一个 Pt 原子配位的 2- 乙烯 | i | 与两个 Pt 原子键合的乙烯 |
| j | 以超氧化物形式键合于金属表面的 O_2 | k | 金属表面上 O_2 的离解性化学吸附 |

引自 R. L. Burwell, Jr., Heterogeneous catalysis. In Survey of Progress in Chemistry, 8, 2(1977).

单晶表面研究技术的发展大大扩充了人们对催化体系中表面物种的知识.例如研究表面被吸附分子的解吸附过程(包括加热解吸附和离子或原子冲击的解吸附)结合对解吸附物质的质谱分析能够提供关于表面物种化学性质的信息,而 Auger 能谱和 X 射线光电子能谱(XPS)则能提供表面元素组成的信息.

低能电子衍射(LEED)用来研究单晶表面结构,存在被吸附的分子时还能提供这些分子在表面排布情况的信息.从 LEED 得到的一个重要发现是表面上吸附的小分子能够使表面结构发生变化,解吸附后往往能观察到表面结构回到原来状态.人们开始注意到扫描隧道显微镜可以用来确定表面吸附物的位置,这一惊人的技术手段能以原子分辨率或接近原子分辨率给出单晶表

面的等高图。

尽管大多数近代表面技术无法用来研究担载的复相催化剂,但仍有助于揭示表面物种可能存在的范围和限定非均相催化机理中引用的结构.这些技术在研究非均相催化体系中的用途与X射线衍射和光谱技术在表征金属有机均相催化前体化合物和模型化合物中的用途相类似.

17.6 催化步骤

非均相催化和均相催化过程中所遇到的单个反应步骤有许多类似之处.

17.6.1 化学吸附和解吸附

表面吸附往往能使分子活化,就像配位作用能使分子活化一样.非均相催化中产物分子的解吸附过程(复活活化部位必不可少的步骤)相似于均相催化中配合物的离解过程.

非均相催化剂使用前通常要进行活化,但“活化”却是个含义不确定的术语.有些情况下是指被吸附分子的解吸附(例如 Al_2O_3 脱水),有些情况下则指通过化学反应产生活化部位(例如用 H_2 还原金属微粒产生活化的金属微粒).

活化表面可通过吸附各种惰性气体和反应气体的方法进行表征.这种吸附既可能是物理吸附(不形成新的化学键)也可能是化学吸附(表面与被吸附物之间形成化学键)(见图 17.12).气体(如 N_2)的低温物理吸附可用来测定固体的总表面积,而化学吸附可用来测定暴露在表面的活性部位的数目.例如担载的 Pt 粒上 H_2 的离解性化学吸附用来测定暴露在表面的 Pt 原子数.

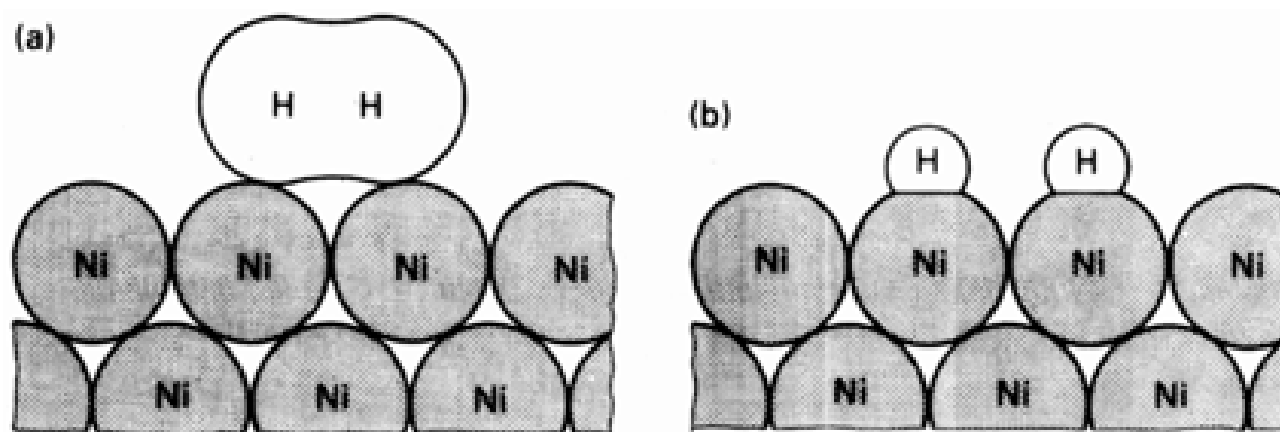


图 17.12 H_2 在金属 Ni 表面的物理吸附(a)和化学吸附(b)示意图

小分子与金属表面之间和小分子与低氧化态金属配合物之间的相互作用有许多相似之处.表 17.5 表明不少金属对 CO 发生化学吸附,但对 N_2 发生化学吸附的金属则要少得多.这种现象与许多金属形成羰基化合物却没有几个金属能形成 N_2 配合物的情形相类似.和金属羰基化合物一样,红外光谱表明金属表面的 CO 物种也有桥基和端基之分. H_2 的离解性化学吸附(图 17.12)与 H_2 对金属配合物的氧化加成相类似.

G. A. Somorjai 对现代表面技术及其在阐述催化过程中的作用进行了总结. 参见: Chemistry in two dimensions. Cornell University Press(1981).

想要了解非均相催化机理概念的读者可参阅: R. L. Burwell, Jr., in Chem tech, 17, 586(1987).

表 17.5 金属对简单分子发生化学吸附的趋势

	O ₂	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄	CO	H ₂	CO ₂	N ₂
Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta,							
Cr, Mo, W, Fe, Ru, Os	+	+	+	+	+	+	+
Ni, Co	+	+	+	+	+	+	+
Rh, Pd, Pt, Ir	+	+	+	+	+	+	+
Mn, Cu	+	+	+	+	±	+	+
Al, Au	+	+	+	+	-	-	-
Na, K	+	+	-	-	-	-	-
Ag, Zn, Cd, In, Si, Ge,							
Sn, Pb, As, Sb, Bi	+	-	-	-	-	-	-

+ 强化学吸附, ± 弱化学吸附, - 未观察到化学吸附

引自: G. C. Bond, *Heterogeneous catalysis*, p. 29, Oxford University Press (1987).

尽管吸附作用对非均相催化过程至关重要, 但却不允许这种作用强得足以堵塞催化部位从而阻止进一步反应. 只有为数不多的金属可用作有效催化剂的部分原因就在于此. 甲酸在金属表面上的催化分解为吸附与催化活性之间的关系提供了一个很好的实例.

实验表明金属甲酸盐稳定性居中的那些金属作为催化剂时甲酸的分解速率最快(图 17.13). 火山形状的曲线对许多催化反应具有代表性. 其含义是: 前 d 区金属形成非常稳定的表面化合物, 而后过渡元素(如贵金属中的银和金)则形成非常弱的表面化合物. 两头的情况对催化过程都不利. 处于两个极端之间的第 8~10 族金属特别是 Pt 族金属具有较高的催化活性. 节 17.2 中我们曾在碳氢化合物转化的均相催化体系中遇到过类似的高活性金属铂配合物.

非均相催化剂的活性部位彼此不完全相同. 晶形不好的固体(如 α -Al₂O₃)或非晶形固体(如硅胶)表面有多种不同的活化部位, 即使是非常好的晶体金属微粒其活性部位也不完全相同. 晶形固体至少有一种以上不同的外露平面, 每种表面都有本身特有的原子排列方式(图 17.14). 此外单晶表面也显示出不规则性, 例如台阶原子显示出较低的配位数(图 17.15). 那些高度暴露的配位不饱和部位似乎特别活泼, 因此表面的不同部位在催化反应中具有不同的功能. 表面活性部位的多样性可以说明为什么许多非均相催化剂的选择性不如类似的均相催化剂.

17.6.2 表面迁移

第 16 章中介绍过金属有机簇化合物中配位体的瞬变性, 表面上发生的扩散作用与这种瞬变性相类似. 许多证据表明化学吸附在金属表面上的分子或原子可以扩散, 例如被吸附的 H 原子和 CO 分子可在金属微粒表面移动. 由于原子和分子只有通过移动才能相互接近, 这种流动性对催化反应就显得非常重要. 测定表面扩散速率的难度较大, 只是最近才获得一些可靠数据.

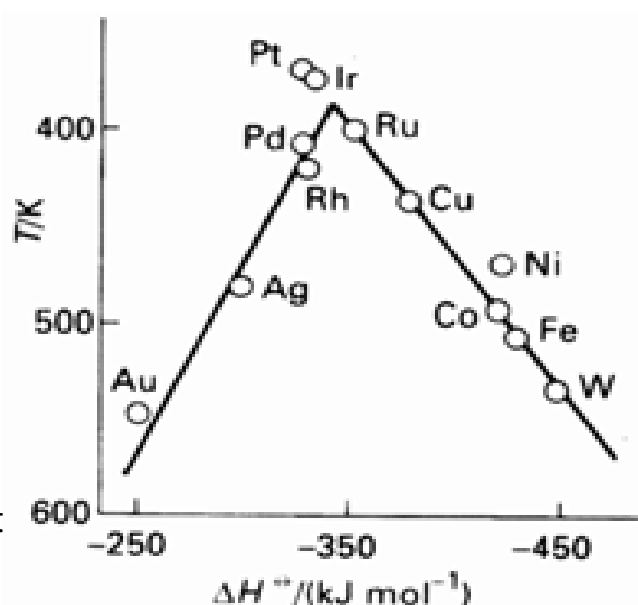


图 17.13 火山图. 固定甲酸的分解速率, 反应温度和相应金属甲酸盐的稳定性(用生成热作判据)分别为纵坐标和横坐标. 引自: W. J. M. Rootsaert and W. M. H. Sachtler, *Z. Phys. Chem.*, 26, 16 (1960).

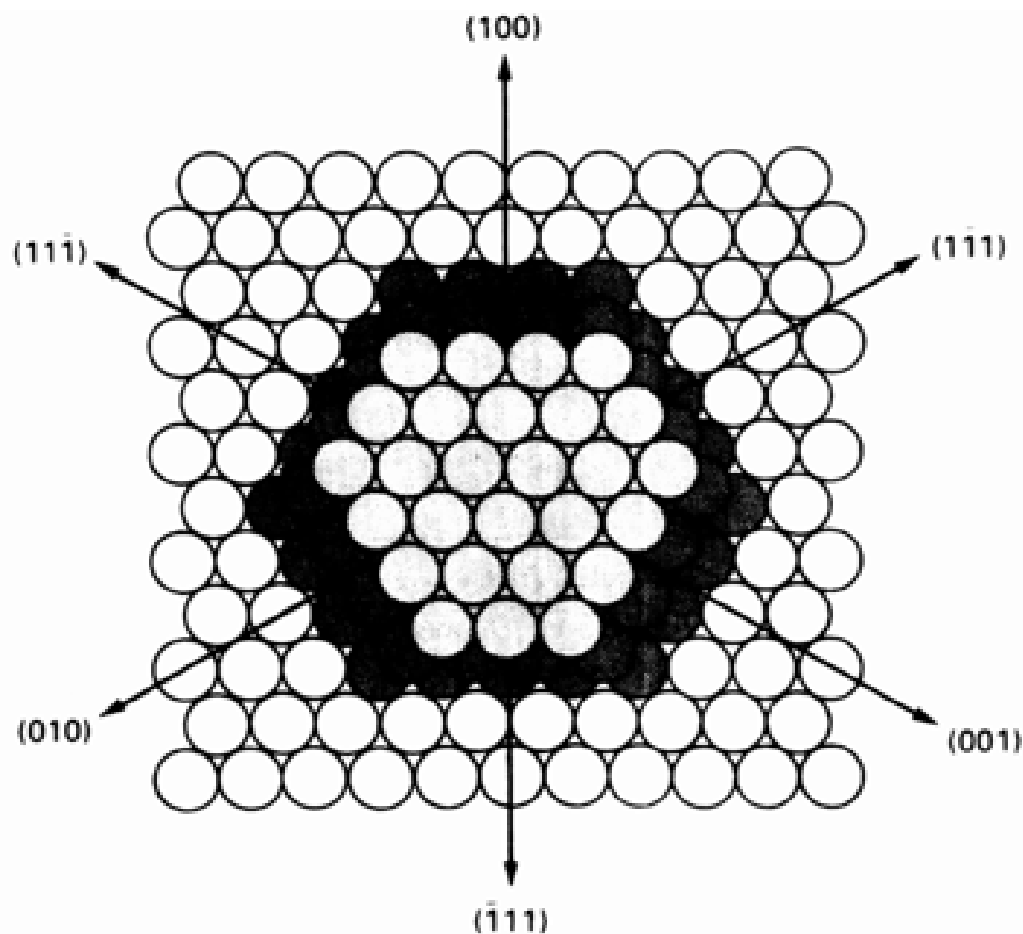


图 17.14 能与反应气体接触的金属晶面. (111) 、 $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ 等为六方密堆积平面, 用 (100) 、 (010) 等表示的面上原子为四方排列.

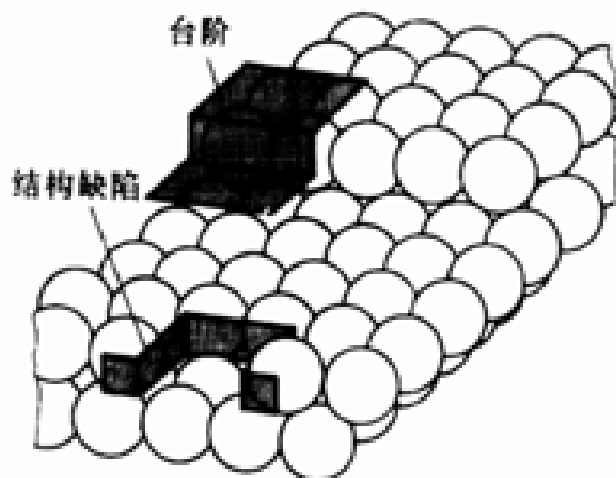


图 17.15 表面不规则性(台阶和结构缺陷)示意图

17.7 实例

为数众多的工业过程涉及非均相催化, 这里仅举出几个实例. 先介绍烯烃加氢和氨的合成, 表面上看来非常相似(将氨的合成看作氮的加氢)的两个反应却使用全然不同的催化剂和反应条件. 接着介绍沸石催化的芳烃聚合以说明酸催化过程, 最后举例说明电极上发生的催化作用.

17.7.1 烯烃加氢

1900 年 Paul Sabatier 发现镍催化烯烃加氢是非均相催化的一个里程碑. 他当时本想合成 $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_4$ 以回应 Mond、Langer 和 Quinke 合成的 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ (节 16.4), 未料到通过加热的金属镍的乙烯气流中检出了乙烷. 他在好奇心驱使下将 H_2 引入反应体系居然得到了高产率的乙烷,

金属微粒表面发生的烯烃加氢据认为与金属配合物中发生的同类反应非常相似.如图 17.16 所示,化学吸附于固体表面的 H_2 迁移到被吸附的乙烯分子上先生成表面烷基然后生成饱和碳氢化合物.根据图 17.16 中的机理, D_2 与乙烯在铂表面反应的产物应是 CH_2D-CH_2D , 但实验观察到了氘代乙烷的所有物种 $C_2H_nD_{6-n}$.正因为如此才将第二步写成可逆过程, 逆反应速率必须大于乙烷分子的生成速率和最后一步的解吸附速率

本教材已从不同角度讨论过氨的合成(节 9.14 和 2),本节重点介绍催化过程.氨在 25 °C 既是放能化合物又是放热化合物,有关的热力学数据为: $G_f^\circ = -16.5 \text{ kJ mol}^{-1}$, $H_f^\circ = -46.1 \text{ kJ mol}^{-1}$, $S_f^\circ = -99.4 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. 生成熵为负值反映了一种事实:产物气体的分子数(两个)少于反应物气体的分子数(4 个).

Diagram illustrating the stepwise deuteration of ethylene on a surface:

- Initial state: Surface with active sites (represented by semi-circles). Ethylene ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$) and deuterium ($\text{D}-\text{D}$) are shown above the surface, with arrows indicating their adsorption (吸附).
- Intermediate state 1: Ethylene is adsorbed as $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ on the surface. Deuterium is adsorbed as D atoms on adjacent sites.
- Intermediate state 2: A surface intermediate $\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2\text{D}$ is formed, with a D atom on an adjacent site. A double-headed arrow indicates equilibrium with the previous state.
- Final state: The intermediate $\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2\text{D}$ has rearranged to $\text{H}_2\text{CD}-\text{CDH}_2$ on the surface. A curved arrow labeled "解吸附" (desorption) points to the molecule, indicating its release from the surface.

$$\begin{array}{lclclcl}
 \text{N}_2(\text{g}) & \longrightarrow & \text{N}_2 & \longrightarrow & 2\text{N} \\
 & & \text{////} & & \text{////} \\
 & & \text{H}_2(\text{g}) & \longrightarrow & 2\text{H} \\
 & & & & \text{////} \\
 \text{N} & + & \text{H} & \longrightarrow & \text{NH} \\
 \text{////} & & \text{////} & & \text{////} \\
 \text{NH} & + & \text{H} & \longrightarrow & \text{NH}_2 \\
 \text{////} & & \text{////} & & \text{////} \\
 \text{NH}_2 & + & \text{H} & \longrightarrow & \text{NH}_3 \\
 \text{////} & & \text{////} & & \text{////} \\
 \text{NH}_3 & \longrightarrow & \text{NH}_3(\text{g}) & & \\
 \text{////} & & & &
 \end{array}$$

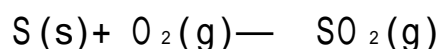
• 673 •

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{H}{RT^2} < 0$$

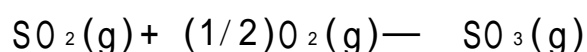
为了挽回一些产率上的损失,通常将压力提高至约 100bar.室温催化可望得到较高的平衡产率,但迄今尚未找到这种催化剂(节 12.2).氨合成法的早期发展过程中 Haber 及其合作者研究了周期表中大多数金属的催化活性并发现以 Fe、Ru 和 U 三种金属为最佳.工业上选择 Fe(与钾和铝的氧化物合用)是由于价格和毒性比较低.有些金属(如 Li)对 N—N 键的断裂过程具有更大的催化活性,但由于形成过于稳定的金属氮化物而不利于后续反应.这一事实又一次强调催化循环中存在稳定性过高的中间体对生成目标产物不利.

17.7.3 SO₂ 氧化

生产 H₂SO₄ 的关键步骤是将 SO₂ 氧化为 SO₃(节 12.8),硫与氧生成 SO₃ 的反应虽是放能反应($G = -371 \text{ kJ mol}^{-1}$)但速率很慢.硫燃烧的主要产物是 SO₂:

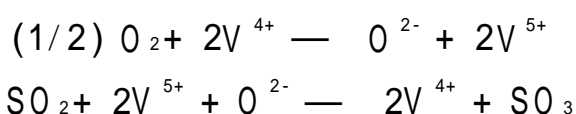


SO₂ 催化氧化生成 SO₃:



这也是一步放热反应,与氨的合成一样升高温度不利于平衡常数.因此 SO₃ 的生产过程往往分段进行.第一段硫的燃烧使温度升高至 600 左右,但在催化反应之前先要冷却以驱动平衡向提高转化率的方向进行.

SO₂ 与 O₂ 的反应有几个不同的催化体系,当今广泛采用的催化剂是担载在二氧化硅(硅藻土)上的钾的钒酸盐.该催化剂的一个有趣特点是钒酸盐在操作条件下处于熔化状态,人们认为 V⁴⁺ 被 O₂ 氧化为 V⁵⁺ 的反应为决速步.催化循环的示意式如下:



熔体中的钒和氧离子都是聚钒酸盐配合物的组成部分(节 5.8),人们迄今对这种氧合物种的信息知之甚少.

17.7.4 用沸石实现芳烃的相互转化

以沸石为基础的非均相催化剂在碳氢化合物的相互转化、芳烃的烷基化以及氧化和还原反应中都起着十分重要的作用.

由 Mobil Oil 研究室研制出来的人造沸石 ZSM - 5 (ZSM 是 Zeolite Socony - Mobil 的首字母)广泛用于石油工业中实现碳氢化合物的相互转化.与节 11.11 介绍过的沸石相比,ZSM - 5 是一种含 Si 较高、含铝低得多的铝硅酸盐沸石.它的通道网(图 17.17)看上去好像由交叉隧道组成的三维迷宫.与其他铝硅酸盐催化剂一样,铝的部位是强酸性部位.以四面体方式配位的 Si⁴⁺ 被 Al³⁺ 取代后造成电荷上的不平衡要求外加一个阳离子.如果这个离子是 H⁺ (图17.18),铝硅酸盐的 Brønsted 酸性就能达到浓 H₂SO₄

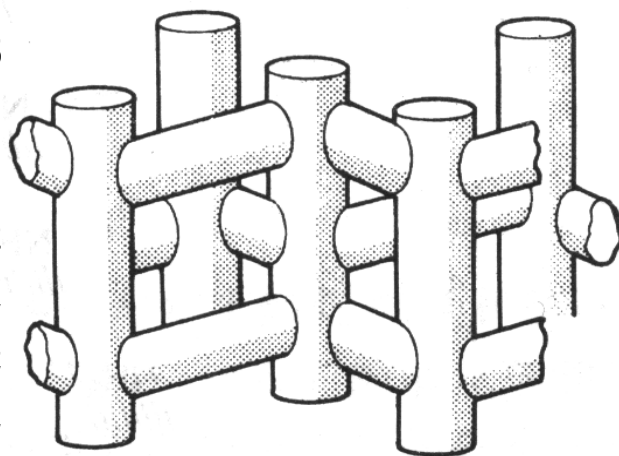


图 17.17 ZSM - 5 的结构.这种交叉通道是由晶体结构规定的,图中用一根根管子代表通道.

那样强,这种部位上烃类反应的周转率可能极高 .

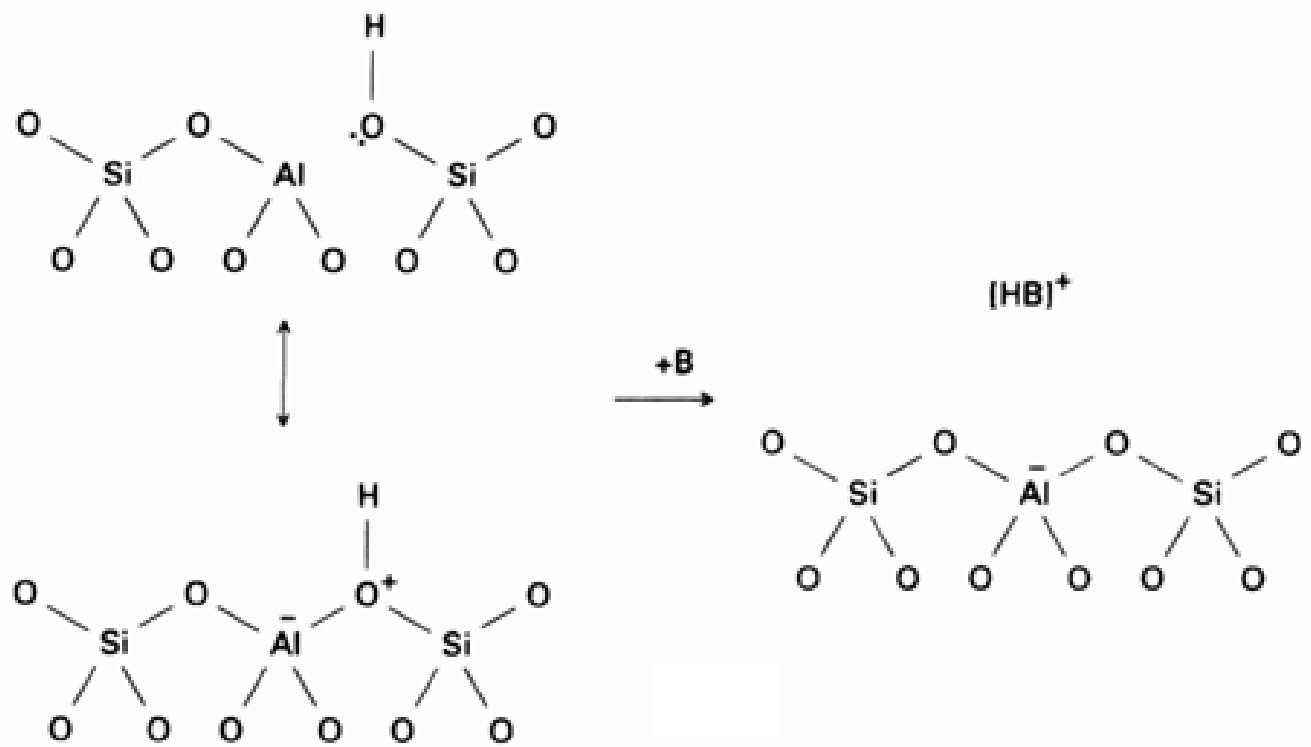
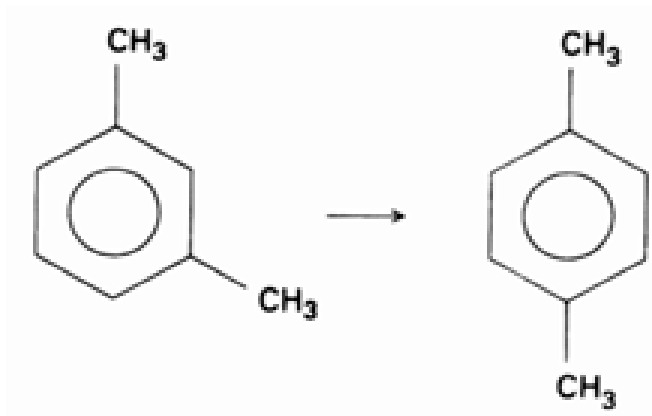


图 17.18 HZSM - 5 中的 Brønsted 酸部位以及这种部位与碱的作用.引自:W . O . Haag, R . M . Lago, and P . B . Weisz, Nature, 309, 589(1984).

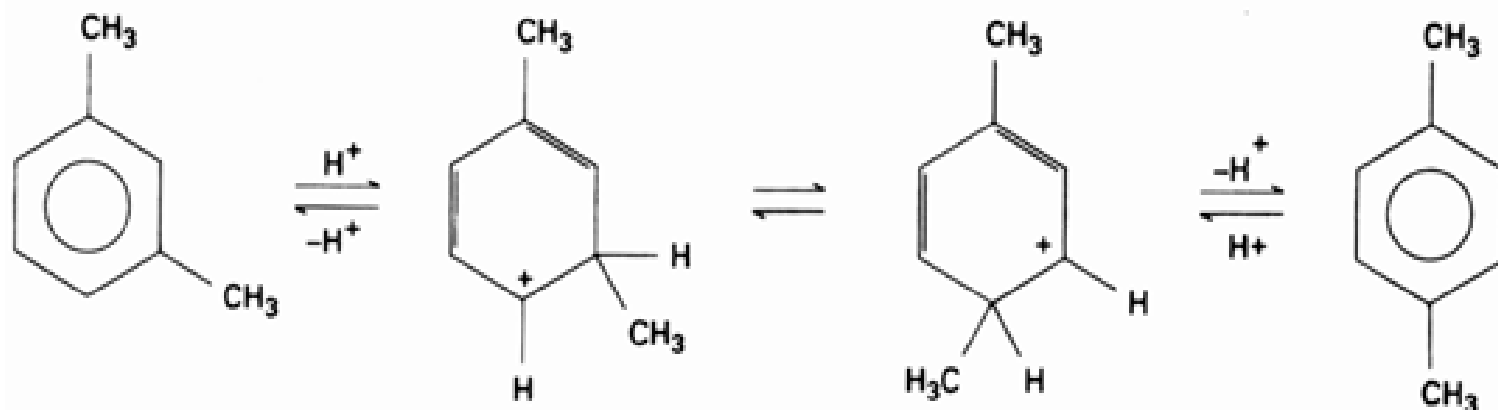
二甲苯的异构化和甲苯的歧化反应均能说明酸性沸石催化剂的选择性.这些催化剂的择形选择性允许体积与通道大小一致的产物分子以较快的速率扩散.根据这一概念,体积与通道大小不一致的分子扩散较慢,由于在沸石内滞留时间较长从而有充分的机会转变为能够迅速解吸附的流动性更大的异构体.然而人们现在更倾向于另一种观点:特定产物(例如对二烷基苯)的生成是由沸石通道内部反应中间体的取向决定的.

除了非常重要的择形选择性外,酸性沸石催化剂似乎还能促进通过标准碳阳离子机理进行的那些反应.例如间二甲苯异构化为对二甲苯的反应:



可能按下述步骤进行:

W . O . Haag, R . M . Lago, and P . B . Weisz, Nature, 309, 589(1984).

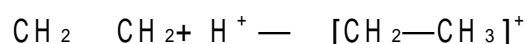


沸石催化的另一个常见反应是用烯烃使芳烃烷基化的反应。

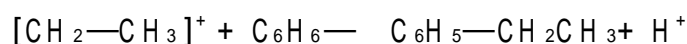
题例 17.4 为苯在 ZSM - 5 中的烷基化反应提出一个合理的机理

题目 质子化的 ZSM - 5 能催化乙烯与苯生成乙苯的烷基化反应,试提出一个合理的机理。

答案 酸性形式的 ZSM - 5 酸性强得足以使烯烃生成正碳离子:



正如节 5.10 中看到的那样,正碳离子能够进攻苯,所得的产物脱去质子得乙苯:



自测题 17.4 人工制得一种 ZSM - 5 的纯 SiO_2 类似物,根据你的判断它能否作为苯的烷基化反应的催化剂? 解释理由。

17.7.5 电催化

第 7 章讨论过涉及 H_2 和 O_2 的电化学反应的动力学势垒。溶液和电极之间界面上进行的电化学反应的动力学势垒通常用超电位表示。

电解池的超电位 是指为驱动电池内非自发反应而加在零电流电位之上的附加电位。超电位大小与通过电池的电流密度 j (单位面积电极上的电流) 有关:

$$\eta = a + b \log j$$

另一种表示形式为

$$j = ce^{\frac{\eta}{b}}$$

式中的 a, b, c, d 是经验常数。常数 c 叫交换电流密度,它是没有超电位时处于动态平衡的正向和逆向电极反应速率的量度。对服从这些关系式的反应体系而言, $d > 1$ 时反应速率(用电流密度量度)随外加电位的增加迅速增大。如果交换电流密度高,只需较小的超电位就能达到显著的反应速率。如果交换电流密度低,则需要较高的超电位。因此,控制交换电流密度十分重要。超电位实际上表示能量的浪费,因而大大提高了工业生产成本。然而低交换电流密度可以抑制不希望发生的副反应。

具有催化性能的电极表面能提高交换电流密度,从而大大降低那些缓慢的电化学反应(如 H_2 、 O_2 和 Cl_2 的放出与消耗)所需的超电位。例如‘铂黑’能有效地提高交换电流密度,从而降低涉及耗 H_2 或放 H_2 的那些反应所需的超电位。铂的作用是促使 $\text{H}-\text{H}$ 键离解降低反应的动力学

“Butler-Volmer”方程可以解释电流与超电位之间的指数关系。将活化配合物理论运用到电极的动态过程可以导出 Butler-Volmer 方程。参见: Chapter 29 of P. W. Atkins, Physical chemistry, Oxford University Press and W. H. Freeman & Co. (1994).

势垒,金属 Pd 也能起到这种作用.

图 17.19 可用来判断各种金属作为电极表面时的催化效率. 这种像火山形状一样的图形表明催化过程中 $M-H$ 键的形成和断裂都很重要. $M-H$ 键键能居中时似乎对催化循环比较合适,第 10 族金属显示出最有效的电催化活性.

二氧化钌是释氧和释氯反应的有效催化剂,也是电的良导体. 高电流密度下 RuO_2 使氯放电的催化效果比释 O_2 的催化效果更好,因而广泛用作工业生产 Cl_2 的电极材料. 人们迄今仍不了解产生这种电极效果的催化过程是怎样发生的.

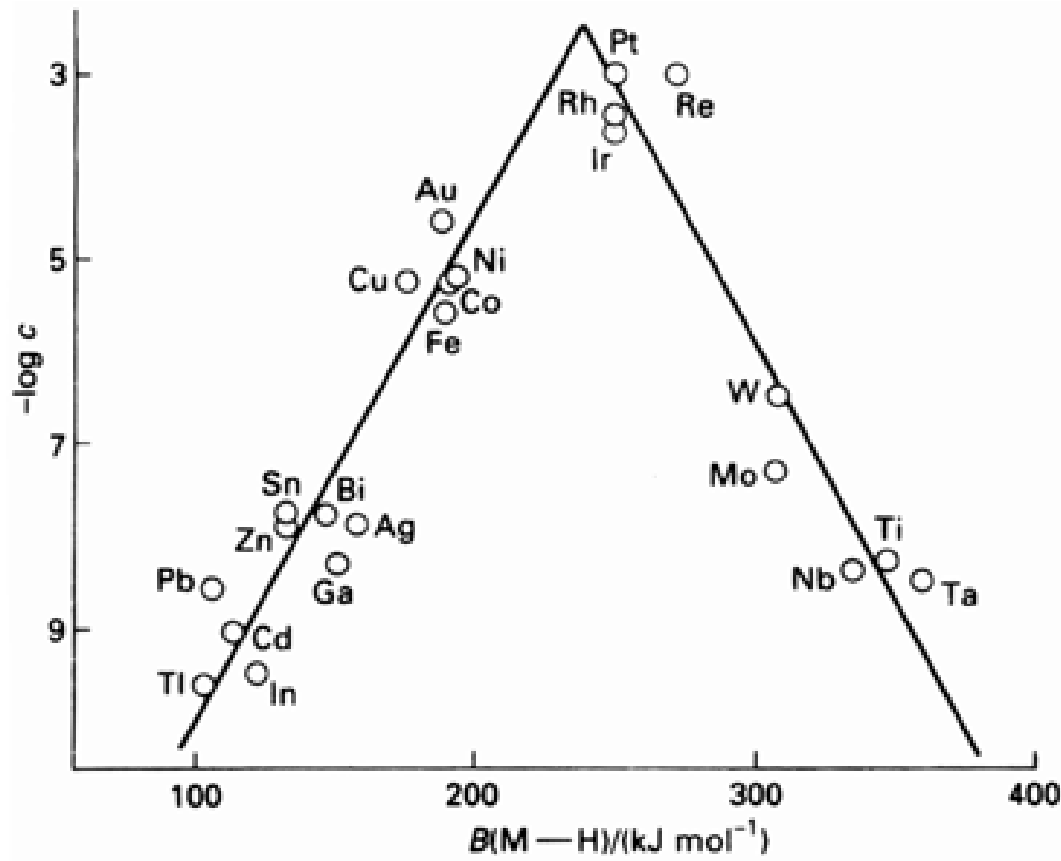
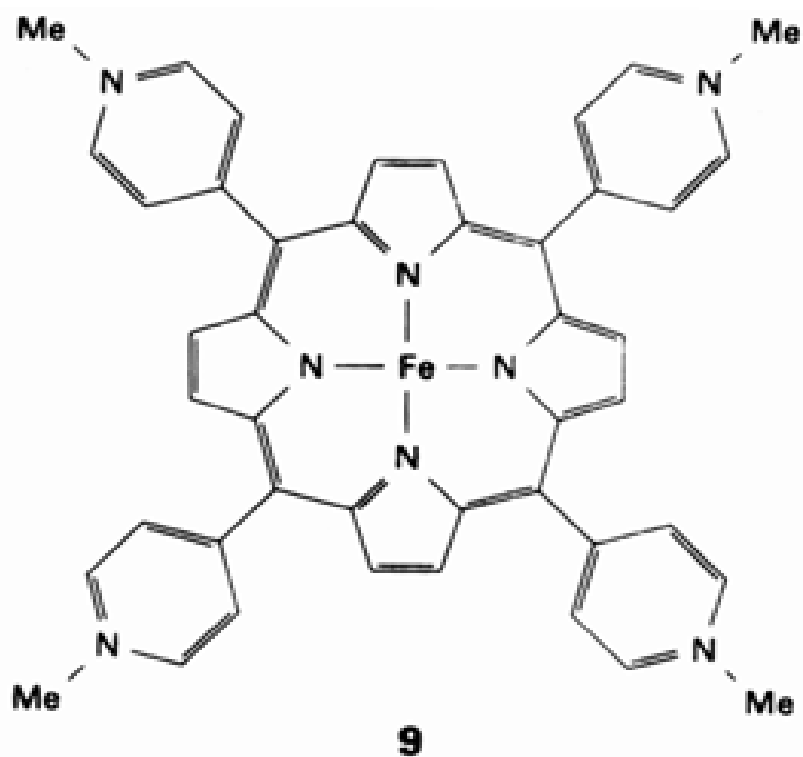
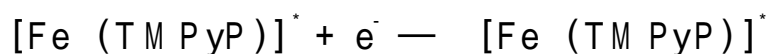


图 17.19 释 H_2 速率. 纵坐标为交换电流密度的对数, 横坐标为 $M-H$ 键的键能.

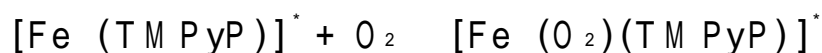


设计新的催化电极 (特别是降低 O_2 的超电位的电极) 具有很大意义. O_2 在石墨电极上的还原反应超电位很高, 石墨电极上沉积一层 $[Fe(TM\ PyP)]$ (9) 能加快这一电化学还原过程. 该催化

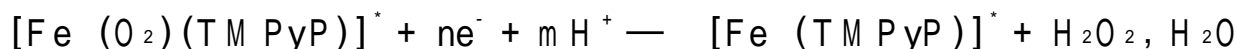
过程的解释如下:涂在电极上的 $[\text{Fe}(\text{TM PyP})]$ (以下用“ $*$ ”标示)先发生电化学还原:



得到的 $[\text{Fe}(\text{TM PyP})]$ 与 O_2 形成氧配合物:



铁()的卟啉氧配合物容易还原为 H_2O 和 H_2O_2 :



该机理的详情尽管仍然难以捉摸,上述一组反应却与电化学测定结果和铁卟啉化合物已知的性质相一致.以铁()卟啉为研究对象显然受到金属卟啉化合物能够活化氧分子这一性质的启发,这种活化作用将在第 19 章作介绍.

要 点

1. 催化过程的定义

催化可看作一个循环过程,过程中作为催化剂的物种提高了反应物转化为产物的速率,而本身又不断再生.

2. 催化剂的作用

催化反应遵循一条有别于未催化反应的途径,该途径具有较低的活化自由能.催化剂不影响反应的平衡位置.

3. 均相催化和非均相催化

均相催化中的催化剂和反应物处在同一相,通常是在液相但有时也在气相.非均相催化剂与反应物处于不同相,多数非均相催化剂是固体,容易与液体或气体产物相分离.

4. 作为均相催化剂的金属配合物

金属配合物催化烃类反应最常见的步骤是反应物对金属的配位、某一基团插入金属-碳键(或者相反的过程,即消除)、氧化加成(或者相反的过程,即还原消除)、产物离解离开金属.

5. 催化循环

由于催化剂不消耗,因而可方便地将催化描述为循环过程.循环中金属配合物与反应物作用最终生成产物的同时催化剂得到再生.

6. 重要的均相催化反应

本书列举的实例包括烯烃加氢、氢甲酰化(烯烃与 CO 和氢结合)、由甲醇和 CO 合成醋酸、由乙烯和 CO 制备乙醛、烯烃聚合.

7. 非均相催化剂在工业上的优越性

工业上往往优先考虑使用固体催化剂的原因是催化剂容易与产物分离(从而较经济).固体催化剂多是固体表面的金属微粒或固体表面的酸性部位.

8. 均质和复相非均相催化剂

均质固体催化剂是单相物质如沸石.复相催化剂往往由两部分组成:或多或少带有一定惰性的高表面积载体物质(如硅胶或 $-\text{Al}_2\text{O}_3$);载于其上并具有催化活性的固体细粒(如金属 Pt 和金属 Rh).

9. 非均相催化机理

化学吸附作用将反应物分子结合至催化剂表面并改变其性质,产物则通过解吸附作用离开

表面.许多非均相催化反应还涉及发生在表面的迁移与结合.

10. 重要的非均相催化反应

例如 SO_2 催化氧化生成 SO_3 生产 H_2SO_4 , 烯烃加氢, 氢和氮转化为氨, 烯烃聚合, 烃污染物的催化全氧化(汽车废气催化转化器), 表面酸催化的烃类异构化和电化学催化(如 Cl_2 的生产).

参 考 书 目

关于均相催化

1. G. W. Parshall, and S. D. Ittel, Homogeneous catalysis. Wiley, New York (1992). 这次修订在第一版取得巨大成功的基础上讨论了工业上和实验室有机合成中非常重要的均相催化剂.
2. C. Masters, Homogeneous transition metal catalysis: a gentle art. Chapman and Hall, London (1981).
3. B. R. James, Homogeneous hydrogenation. Wiley, New York (1973).
4. R. A. Shelton and J. K. Kochi, Metal catalyzed oxidations of organic compounds. Academic Press, New York (1981).
5. J. P. Collman, L. S. Hegehus, J. R. Norton, and R. G. Finke, Principles and applications of organotransition metal chemistry. University Science Books, Mill Valley (1987). 这本重要著作既介绍了化学计量金属有机化学, 又介绍了催化金属有机化学.

关于非均相催化

6. R. L. Burwell, Jr, Heterogeneous catalysis. In Survey of progress in chemistry. 8, 2 (1977). 这是一篇简明而富有启发性的讨论.
7. G. C. Bond, Heterogeneous catalysis. Oxford University Press (1987). 这本书也写得简明扼要.
8. R. D. Srivastava, Heterogeneous catalytic science, CRC Press, Boca Raton (1988). 本书归纳了各种实验方法和几种重要的催化过程(包括烃的氧化、CO 加氢和烃的重整).
9. J. M. Thomas and K. I. Zamaraev (ed.), Perspectives in Catalysis. (1992).
10. B. C. Gates, Catalytic chemistry, Wiley-Interscience (1991). 这本教科书既讨论均相催化又讨论非均相催化.
11. H. H. Kung, Transition metal oxides. In Surface chemistry and catalysis, Elsevier Amsterdam (1989). 本书从现代化学观点讨论了氧化物催化剂.

课 外 作 业

17.1 下列过程哪些是催化反应, 哪些不是? 并阐述理由.

- (a) H_2 与 C_2H_4 气体混合物与金属铂粉接触发生加成
- (b) 电弧引发 H_2 - O_2 混合气体所发生的反应
- (c) 气体 N_2 与金属锂结合生成 Li_3N , 后者与 H_2O 反应生成 NH_3 和 LiOH

17.2 定义下列术语:

- (a) 周转率, (b) 选择性, (c) 催化剂, (d) 催化循环, (e) 催化剂载体

17.3 将下列体系按均相催化过程和非均相催化过程分类并阐述分类依据:

- (a) $\text{SO}_2(\text{g})$ 被 $\text{O}_2(\text{g})$ 氧化为 $\text{SO}_3(\text{g})$ 的反应在 $\text{NO}(\text{g})$ 存在条件下速率增加
- (b) 用 Ni 粉催化剂使液体植物油加氢

- (a) 催化剂的作用是开辟了一条活化焓较低的反应新途径
- (b) 由于催化反应的 G_{ibbs} 自由能更有利,催化作用能提高产物的产率
- (c) 由 $\text{TiCl}_4(\text{l})$ 和 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3(\text{l})$ 制得的 Ziegler-Natta 催化剂是一种均相催化剂
- (d) 有利的自由能是反应物和产物与均相或非均相催化剂结合时显示高催化性能的关键

- 17.3 无法获得反应机理的直接证据时化学家常求助于类似体系的有关证据。试描述 J. E. Backvall, B. Akermark, and S. O. Ljunggren 是怎样推断 Wacker 法中未配位水分子对 $^2-\text{C}_2\text{H}_4$ 的进攻机理的。参见 J. Amer. Chem. Soc., 101, 2411 (1979)。
- 17.4 从原油的有机硫化物中除去硫原子(即加氢脱硫)是石油精炼的一个重要过程。金属硫化物被用作该过程的催化剂,4d 和 5d 金属硫化物都显示催化活性但以第 8 族的 Ru 和 Os 活性最高。3d 金属硫化物催化活性较低而且第 8 族的 Fe 也不是 3d 金属中活性最大者。参考下面给出的资料叙述这些硫化物与催化活性相关的电子结构特征,并回答这些参数怎样与催化作用相关? 参阅: S. Harris and R. R. Chianelli, J. Catal., 86, 400 (1984)。

第 18 章 固体的结构和性质

本教材前面各章多处介绍过固体的物理和化学性质这一无机化学中广泛涉及的课题.以“材料化学”热为背景,人们对合成和研究无机新固体的兴趣一直在增长.固体的某些基本概念(包括简单固体的结构、晶格焓、离子和共价成键模型等),已在第 4 章讨论过.本章将触及当今研究工作的某些新领域.前面有些章节已经接触过固体缺陷的概念,这一重要特征将在本章深入作讨论.对现代技术产生深远影响的一个新论题是晶体结构的均匀性遭到破坏的方式对固体性质(如离子通过固体迁移的性质)的影响.本章还将讨论所谓的嵌入化合物,了解它们的形成、结构和性质与其母体化合物的晶体结构和电子能带结构的关系.我们将会看到,恰当地选择定域或非定域的方法描述固体的电子结构有助于解释固体的各种性质.

一般原理

18.1 缺陷

18.2 非化学计量化合物

18.3 原子和离子的扩散

有代表性的氧化物和氟化物

18.4 3d 金属的一氧化物

18.5 氧化态较高的氧化物

18.6 玻璃

有代表性的硫化物及其相关化合物

18.7 层状 MS_2 化合物和嵌入化合物

18.8 Chevrel 相

要点

参考书目

课外作业

思考题

固体无机化学讨论那些能够显示出新奇性质或者具有符合要求的某种性质(如高温超导性和铁磁性)的固体材料的合成和结构.目前它之所以成为活跃而引人注目的无机研究领域 既是由于这类性质具有技术上的应用价值,也是由于需要对它们从理论上作解释.在前面章节中讨论固体化学时所提出的概念(如晶格能和能带结构)的基础上,本章将要介绍讨论固体内部所发生的各种动力学过程所需的另一些概念.我们需要突破固体必定具有确定化学计量的概念,因为许多有趣的性质是由非化学计量组成以及原子的可迁移性产生的.

迅速增长的论文数可以反映该领域的活跃局面.参见:L. V. Interrante, Chemistry of materials: entering our fifth year of publication, Chem. Mater., 5, 1(1993).

一般原理

第4章将某些典型的无机固体结构描述为原子无限重复的有规律排列,现在该是修改这一理想化模型的时候了.

18.1 缺陷

所有固体均有缺陷,缺陷是指固体结构和组成的不完整性.缺陷的重要性在于它们能影响固体的性质,诸如机械强度、导电性、耐腐蚀性和化学反应性能等.由热力学原因而存在的缺陷叫固有缺陷;非热力学原因而造成的缺陷叫外赋缺陷(又译杂质缺陷).后一种缺陷可通过提纯或改变合成条件而得到控制.此处还需区分点缺陷与扩展缺陷的概念:前者出现在单个格点上,后者则按一维、二维和三维方位有序排列.点缺陷是周期性晶格中的无规误差,所谓无规误差是指一个原子在它通常出现的格点上消失(空位),或者出现在通常不应该出现的格点上(填隙原子).扩展缺陷涉及平面堆垛的各种不规则性.

18.1.1 晶体为什么会有缺陷

所有固体都有产生点缺陷的热力学倾向,这是因为缺陷使固体由有序结构变为无序结构从而使熵值增加.有缺陷的固体样品的 Gibbs 自由能来自焓和熵两方面的贡献($G = H - TS$),由于熵是体系无序度的量度,因而任何实际固体(其中总有一些原子不处在它们应该出现的位置上)的熵值都高于完整晶体.这就是说,缺陷对固体 Gibbs 自由能的贡献是负项.缺陷的形成通常是吸热过程(因而缺陷固体的 H 值较高);但只要 $T > 0$, Gibbs 自由能在缺陷的某一非零浓度将会出现极小值(图 18.1a),即缺陷会自发形成.而且,温度升高时 G 的极小值向缺陷浓度较高的

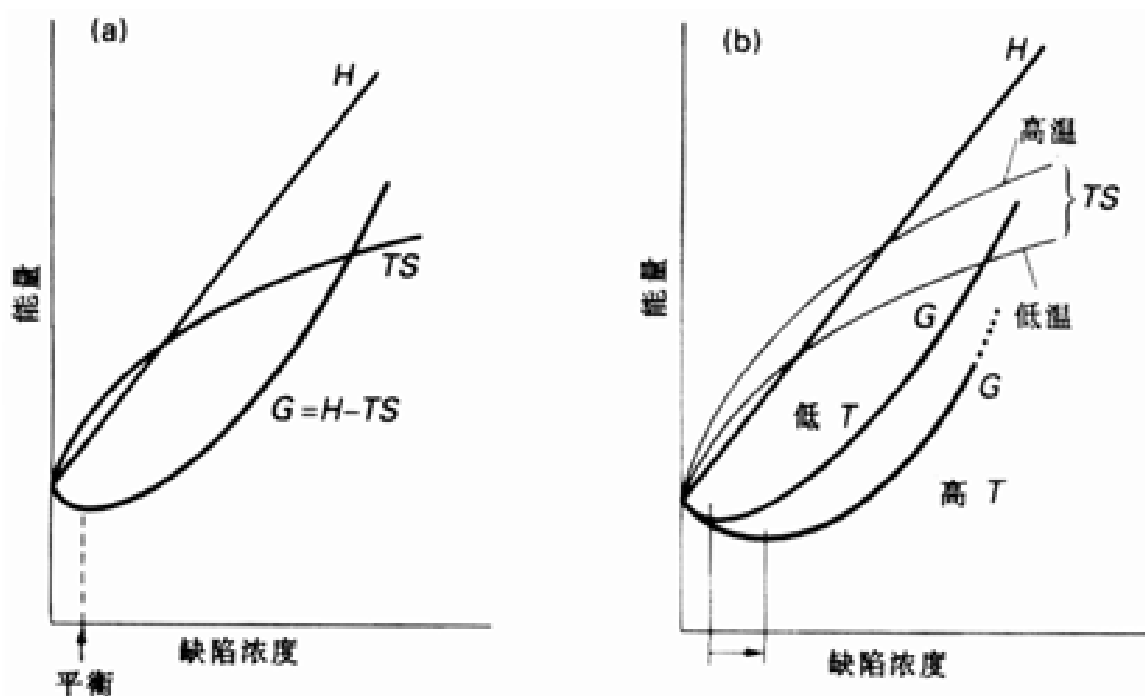


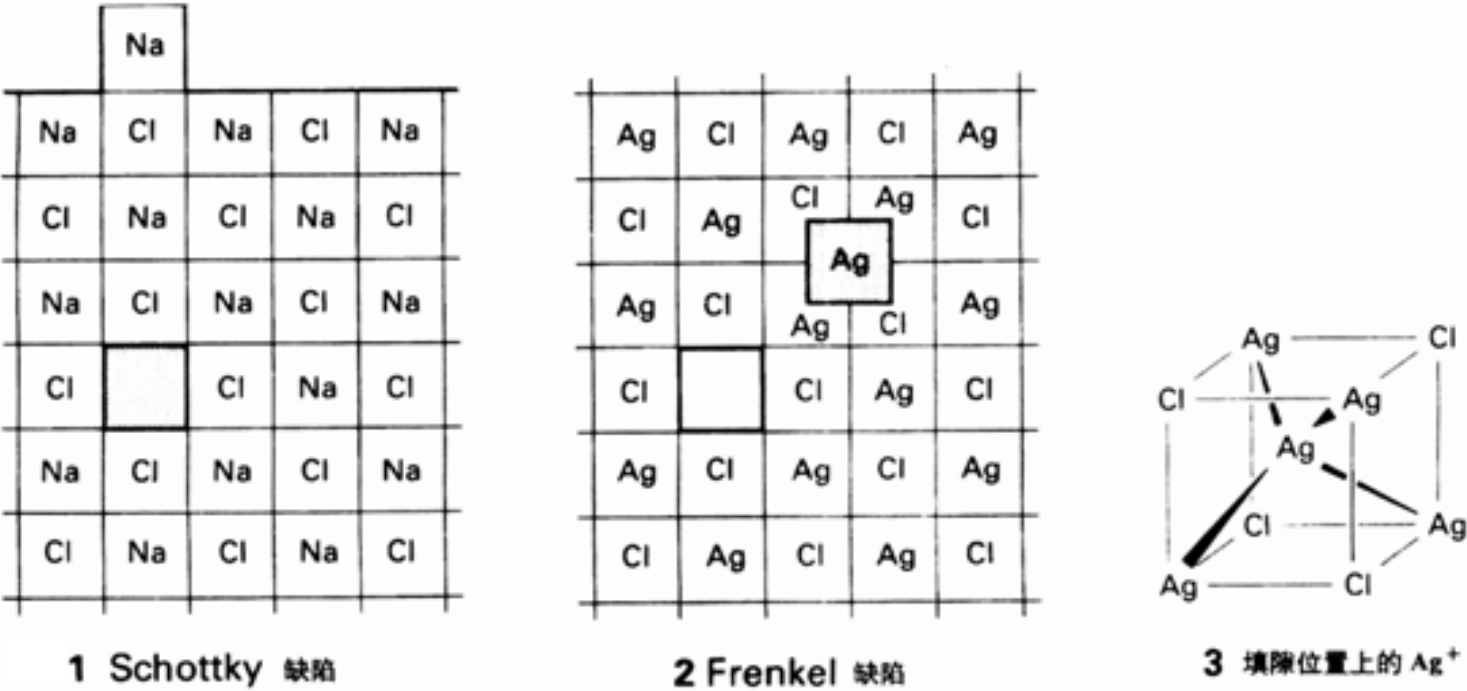
图 18.1 (a) 晶体中缺陷数目增加时焓值和熵值的变化.缺陷在某一非零浓度时 Gibbs 自由能($G = H - TS$)具有极小值,缺陷自发形成.(b) 随着温度的升高,Gibbs 自由能的极小值向缺陷浓度较大的方向移动.因此高温下平衡体系的缺陷多于低温.

方向移动(图 18.1b) .

18.1.2 固有点缺陷

直接检测点缺陷是困难的.例如对数千 范围内的固体进行扫描探测时,X 射线衍射法如此小的随机偏差是很容易被忽略的.光谱测定有时倒能表明晶格的不寻常位置上存在的个别离子或晶格特定位置上存在的电子.有时可通过样品密度的测量值与计算值之差推断数量可观的空位或过量原子的存在,这种方法参见例 18.1.样品的电导率也能推知缺陷的存在.现代电子显微技术提高了人们探查固体缺陷的能力.这种方法的分辨力如此之高,以致人们可以对固体的缺陷进行直接观察.早在 30 年代,两位固体物理学家(德国的 Schottky 和俄国的 Frenkel)将电导率和密度数据用于识别点缺陷的类型.Schottky 缺陷(1)是指完整晶格中出现空位而造成的缺陷.这种缺陷属于点缺陷,晶格中的某些原子或离子从原来的正常位置上消失.由于 M 和 X 位置上的空额数相等,从而维持了电荷的平衡,因此 Schottky 缺陷的存在不影响整个固体的化学计量.Frenkel 缺陷(2)也是点缺陷,这种缺陷是由原子或离子移至结构的间隙位置造成的.如 A g C l 的岩盐结构中有少量 A g⁺ 离子处在通常不被占据的正四面体中心位置上(3).Frenkel 缺陷的形成也不改变化合物的化学计量.一条重要规律是:

Frenkel 缺陷更多地出现在较开放的结构(如纤锌矿结构和闪锌矿结构)中,这种配位数较低的结构提供能接纳填隙原子的空位.



Schottky 缺陷的浓度对不同类型的化合物而言变化很大.碱金属卤化物中的空位浓度很低,130 时约为 $10^{-12} \text{ mol L}^{-1}$ 数量级,相当于每 10^{14} 个化学式单元中只有一个缺陷.某些 d 区金属氧化物、硫化物和氢化物中的空位浓度则很高.一个显眼的例子如高温形式的 T i O ,其中阳离子和阴离子的空位浓度约为 12 mol L^{-1} (相当于每 10 个化学式单元中有一个缺陷).通常可以归纳出另一条重要规律:

金属离子容易采取一种以上氧化态时往往会出现 Schottky 缺陷.

例题 18.1 用密度测定法推断固体中缺陷的类型

题目 T i O 为岩盐结构(图 4.11),X 射线衍射数据表明 T i 和 O 的比例为 1 1 的立方体元晶胞的边长为

4.18 ,测量体积和质量得到的密度是 4.92 g cm^{-3} . 这些数据能否表明晶体内部有缺陷存在? 如果有的话, 请进一步指出它们属空位缺陷还是间隙缺陷?

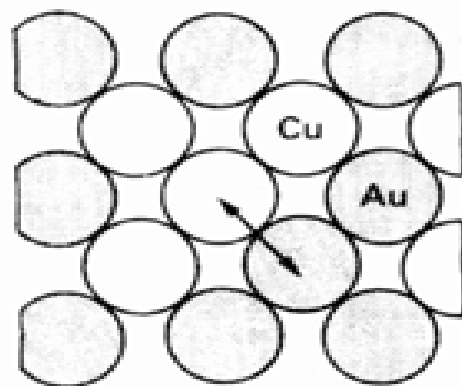
答案 如果属空位缺陷(Schottky 缺陷), 则测得的密度应该低于假设每个 Ti 和 O 的位置都被占据的条件下按元晶胞大小求得的计算值. 如果属填隙缺陷(Frenkel 缺陷), 则很难观察到测量值与理论值之间的差别. 每个元晶胞中有 4 个 TiO 化学式单元(图 4.17), 每个单元的质量为 63.88 u, 每个元晶胞的相应的理论质量是 $4 \times 63.88\text{ u} = 255.52\text{ u}$, 相当于 $4.24 \times 10^{-22}\text{ g}$. 相应的理论密度为:

$$= \frac{4.24 \times 10^{-22}\text{ g}}{(4.18 \times 10^{-8}\text{ cm})^3} = 5.81\text{ g cm}^{-3}$$

理论值显然比测得值大得多, 说明晶体中含有许多空位. 由于整块固体的组成为 TiO, 阳离子和阴离子位置上的空位数必然相等.

自测题 18.1 VO (化学计量为 1:1) 的密度测量值和理论值分别为 5.92 g cm^{-3} 和 6.49 g cm^{-3} , 试说明 VO 晶体中存在哪一类缺陷.

Schottky 和 Frenkel 缺陷只是许多种可能存在的缺陷类型中的两种. 原子互换缺陷即属另一种类型, 这类缺陷中 M 与 X 原子(或离子)交换了位置. 原子互换缺陷有时又称反位缺陷(anti-site defect), 这类缺陷常常存在于金属合金中. 例如组成为 CuAu 的铜-金合金在高温下出现大范围的无序性, 相当大一部分 Cu 原子和 Au 原子交换了位置(4).



4

18.1.3 杂质点缺陷

由于任何晶体都无法达到完全纯净, 因而杂质缺陷的存在不可避免. 例如用于制造光学纤维的高纯二氧化硅玻璃中仍含有 $1/10^9$ 的金属杂质. 节 2.10 中曾经讨论过人为引入的杂质(在一种纯物质中蓄意掺入另一物种), 例如用 As 原子代替单晶硅中部分 Si 原子以改善单晶硅的半导体性能. 我们将会逐渐了解固体的电子结构是怎样影响可能形成的缺陷类型的. As 取代 Si 时由 As 原子引入的一个额外电子通过某种途径进入了导带, 在离子性很强的 ZrO_2 中用 Ca^{2+} 作为杂质代替 Zr^{4+} 离子时伴随着生成 O^{2-} 离子的空位以保持电中性(图 18.2). 掺入杂质有时可能引起氧化态的改变, 如在 NiO 中掺入 LiO 使 Li^+ 占据部分 Ni^{2+} 的位置. 每存在一个 Li^+ 离子就必须有一个 Ni^{2+} 氧化成 Ni^{3+} 才能使体系电荷平衡. 像 Si 中掺 B 那样, NiO 的价带中产生空穴从而大大增加了导电率.

杂质点缺陷的另一个例子是色心(Color center). 光照或化学处理可能改变固体的红外、可见和紫外吸收特征, 色心即是产生这种变化的那类缺陷的一个通用术语. 在碱金属蒸气中加热碱金属卤化物晶体可以得到一种类型的色心. 该过程中碱金属阳离子仍保持在正常的阳离子位置上, 但原子引入晶体的那个电子却占据了卤素离子的空位. 由卤素离子空位上的一个电子而产生的色心叫 F- 心(5), 该名称来自德语“Farbenzentrum”(色心)的首字母. 颜色是由被周围离子包围的电子受激而产生的, 其量子化能级类似于球形箱中的电子能级(参见节 1.4 矩形箱中运动质点的能级).

18.1.4 扩展缺陷

迄今所讨论过的点缺陷都导致晶格发生明显的局部畸变, 有些情况下区域电荷也不平衡. 由

此引起点缺陷群集的现象不足为奇,有时还会形成线和面.扩展缺陷影响金属和陶瓷的机械性质,也可能影响它们的电性质和磁性质.

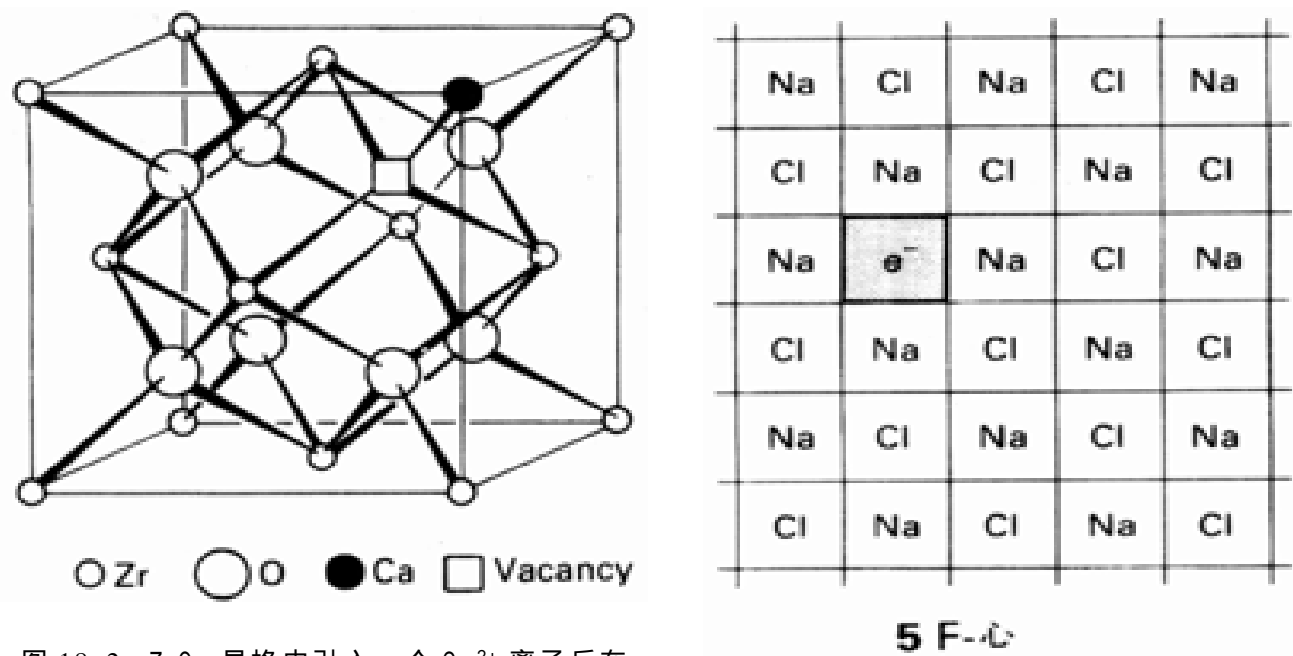


图 18.2 ZrO_2 晶格中引入一个 Ca^{2+} 离子后在 O^{2-} 的子晶格中产生一个空位从而有助于稳定这种萤石结构

三氧化钨晶体形成缺陷面(见图 18.3(a)). WO_3 的理想结构(通常称之为“ ReO_3 结构”,见下)是由共享全部顶点的 WO_6 八面体组成的.为了描述缺陷面的形成,不妨想像移去沿八面体对角线的共享 O 原子,然后令相邻的两个板块相对滑移使每个 W 原子周围空出的配位位置得以完成(见图 18.3(b)).这种剪变运动得到一种沿对角线方向通过共享棱边连接在一起的八面体.澳大利亚结晶学家 A. D. Wadsley 称这种结构为晶体剪变面,描述扩展面缺陷的这种方法是他

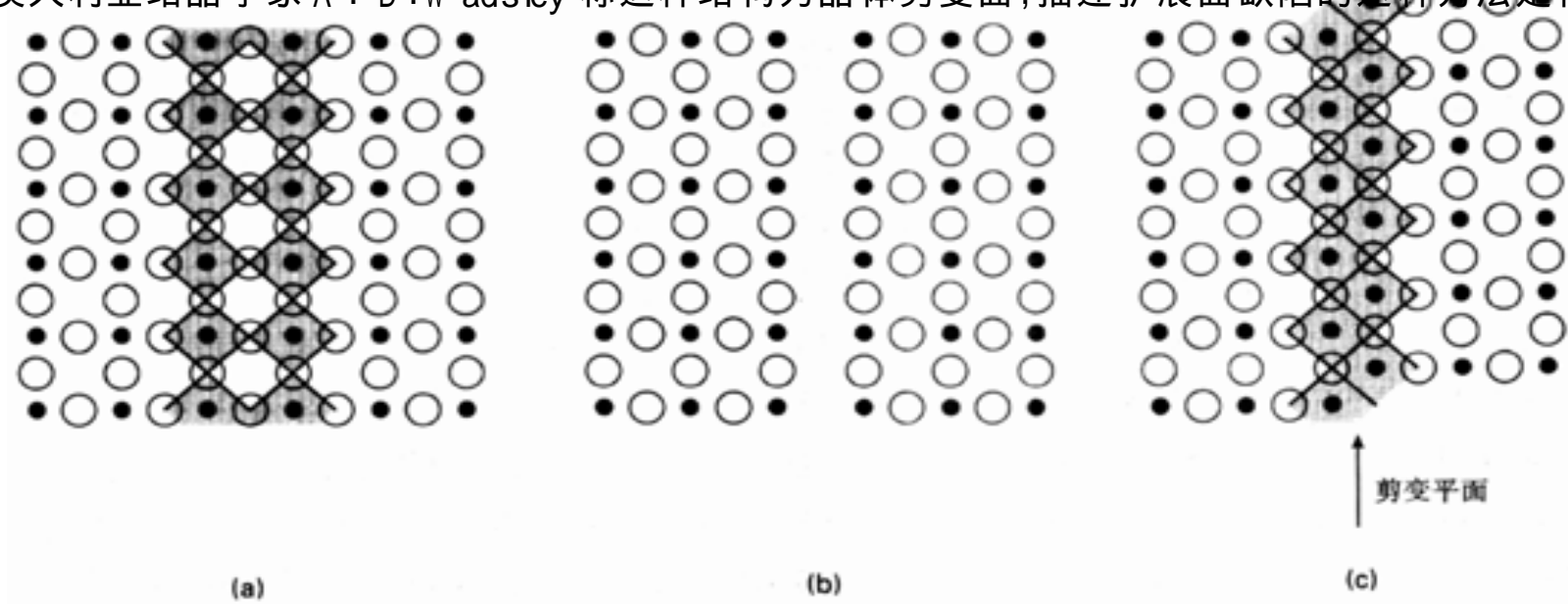


图 18.3 用 ReO_3 结构中[100]面示出的晶体剪变平面的概念.(a) 和 分别代表金属原子平面和氧原子平面.图上示出的这个平面上方和下方的氧原子使每个金属原子的八面体配位环境得以完成.为了使下面将要叙述的过程更清晰,有些八面体涂以阴影.(b) 垂直纸面的平面上的氧原子被移去,留下两个金属原子面,面上的金属缺少第 6 个氧原子配位体.(c) 这两个面上金属原子的八面体配位环境通过右部一块的平移(如图示)而得以恢复.这样就产生了一个垂直于纸面的平面(图上标示为剪变面),面上的 MO_6 八面体相互共用棱边.

设计出来的。

固体中无序分布的晶体剪变面叫 Wadsley 缺陷, 这种缺陷使晶体组成在一定范围内连续变化。例如钨氧化物的变化范围从 $W O_3$ 到 $W O_{2.93}$ 。如果晶体剪变平面周期性地有序分布, 这类物质则应看作是一种新的化学计量相。如果从钨的氧化物中移去更多的 O^{2-} 离子, 就能观察到组成为 $W_n O_{3n-2}$ ($n=20, 24, 25$ 和 40) 的晶体剪变面有序分布的一系列离散相。已知钨、钼、钛和钒的氧化物中存在着彼此离得很近的剪变面相。X 射线衍射技术能够辨认这种相, 电子显微术的适用性则更广而且更直接(图 18.4)。后一种技术既能揭示剪变面的有序排列, 又能揭示剪变面的无规排列。

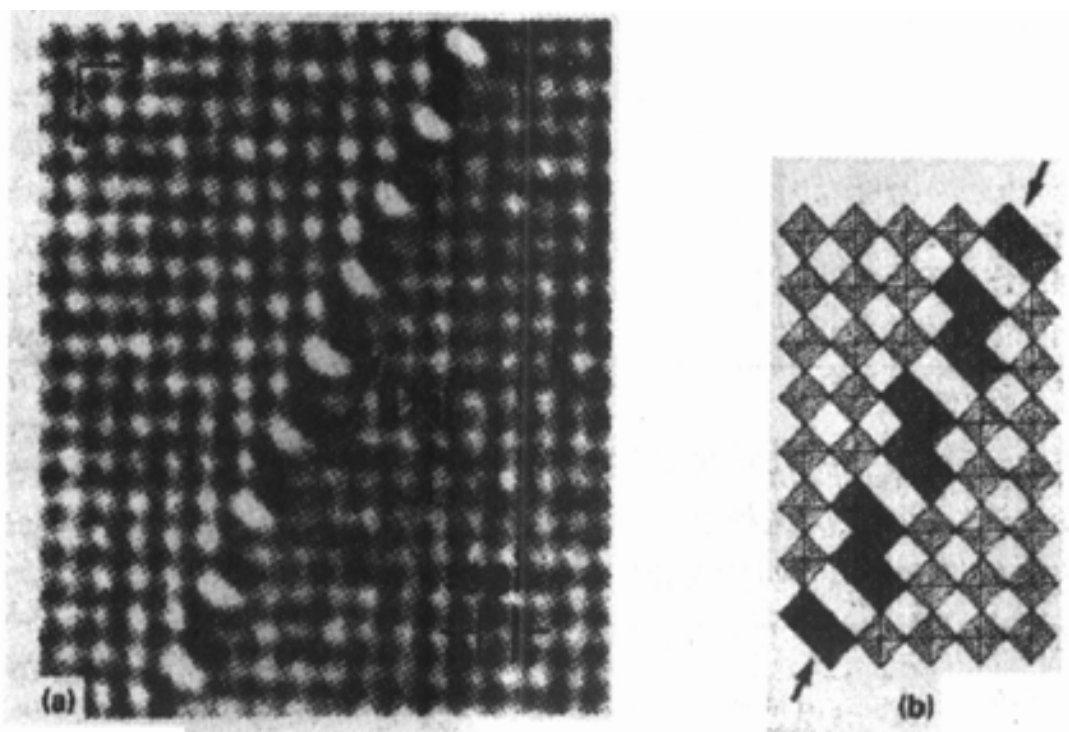


图 18.4 (a) $W O_{3-x}$ 中晶体剪变平面(120)的高分辨电子显微晶格照片。(b) 氧原子在钨原子周围以八面体方式配位而得的多面体图(根据电子显微照片想象绘制)。注意图中沿晶体剪变平面共用着棱边的八面体。复制本图取得了版权拥有者的许可: S. Iijima, J. Solid State Chem., 14, 52(1975)。

18.2 非化学计量化合物

非化学计量化合物是指一类具有可变组成但仍能大体保持其基本结构的物质。例如 1000 时方铁矿(名义上的组成为 FeO) 的组成范围为 $Fe_{0.89}O$ 至 $Fe_{0.96}O$, 全部组成范围之内 X 射线衍射图上的主峰均表明固相保持了岩盐结构的主要特征。元晶胞大小随组成变化发生渐变。衍射图形中虽能观察到一些额外的宽而弱的 X 射线反射, 但基本结构保持不变。表 18.1 列出了某些有代表性的非化学计量氢化物、氧化物和硫化物。一条有用的规律归纳如下:

d 区、f 区和某些 p 区金属与软阴离子(如 S^{2-} 、 H^{-}) 和较硬的 O^{2-} 阴离子结合时偏离化学计量组成的情况很常见。相反, 硬阴离子(如 F^{-} 、 Cl^{-} 、 SO_4^{2-} 和 NO_3^{-}) 则很少形成非化学计量化合物。

表 18.1 非化学计量的二元氢化物、氧化物和硫化物的典型组成范围*

d 区		f 区		
氢化物				
TiH _x	1 至 2		萤石型	六方晶
ZrH _x	1.5 至 1.6	GdH _x	1.8 ~ 2.3	2.85 ~ 3.0
HfH _x	1.7 至 1.8	ErH _x	1.95 ~ 2.31	2.82 ~ 3.0
NbH _x	0.64 至 1.0	LuH _x	1.85 ~ 2.23	1.74 ~ 3.0
氧化物				
	岩盐型	金红石型		
TiO _x	0.7 ~ 1.25	1.9 ~ 2.0		
VO _x	0.9 ~ 1.20	1.8 ~ 2.0		
NbO _x	0.9 ~ 1.04			
硫化物				
ZrS _x	0.9 ~ 1.0			
YS _x	0.9 ~ 1.0			

* 数据表示 x 的取值范围

与液体溶液一样,非化学计量化合物中各种组分的化学势随组成的变化连续变化.从这种意义上可将非化学计量化合物看作固溶体(固体溶液),例如氧化物的组成随金属氧化物上方平衡氧分压的变化而连续变化(图 18.5).

如果各个相的 Gibbs 自由能相近,从一系列离散相中区分出某一非化学计量化合物或许是非常困难的.例如空间上相互离得很近的一系列相上方 O₂ 的分压可能是连续地而不是台阶式变化(图 18.6),离散相的存在将无法表现出来.离散的化学计量相也可用 X 射线衍射法检测,而光学显微术或电子显微术则更为常用.

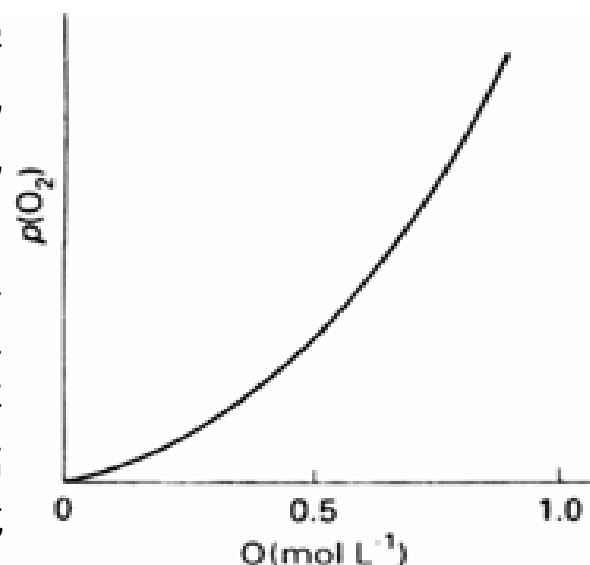


图 18.5 常温下非化学计量氧化物 O₂ 分压随组成的变化

18.3 原子和离子的扩散

人们对原子或离子在固体中的扩散远不如对在液体或气体中的扩散那样熟悉,部分原因在于室温下原子或离子在固体中的扩散通常比气体、液体中的扩散常慢得多.然而我们很快就会看到一些明显的例外.事实上固体中的扩散现象在许多固体技术中(如半导体的制造、新固体的合成、冶金和非均相催化等)十分重要.

18.3.1 扩散的一般原理

质点通过任何介质的扩散均受扩散方程支配:

$$\frac{dc}{dt} = D \frac{d^2c}{dx^2}$$

式中 c 是扩散物种的浓度而 D 是扩散系数.扩散方程总结了这样一个事实:某一区域中质点浓度变化的净速率与该区域内浓度的空间不均匀性成正比(图 18.7).质点数大于平均值 ($\frac{1}{V} \int_V c dV$)

< 0) 的空间中倾向于分散和降低局部浓度 ($\partial c / \partial t < 0$); 局部浓度较低 ($\partial^2 c / \partial x^2 > 0$) 时质点则倾向于向该区域扩散 ($\partial c / \partial t > 0$) .

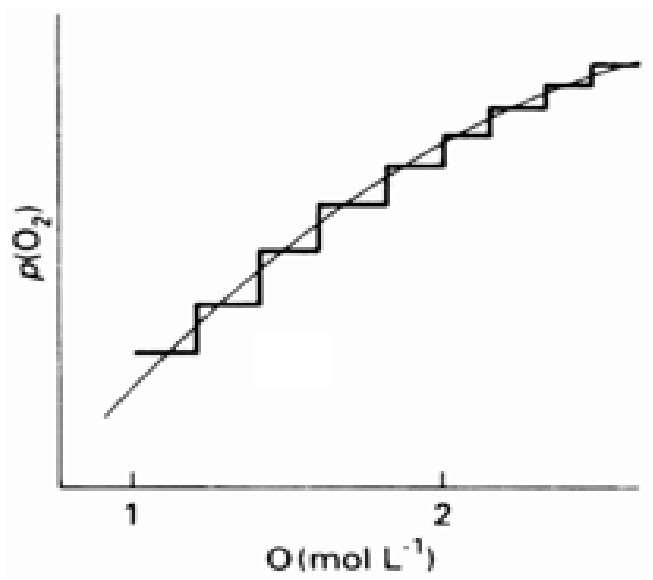


图 18.6 台阶线表示常温下与一系列离散相处于平衡状态时的 O_2 分压的变化. 水平区域表示两种固相处于平衡状态. 平滑曲线表示反应慢得难以建立平衡时测得的压力.

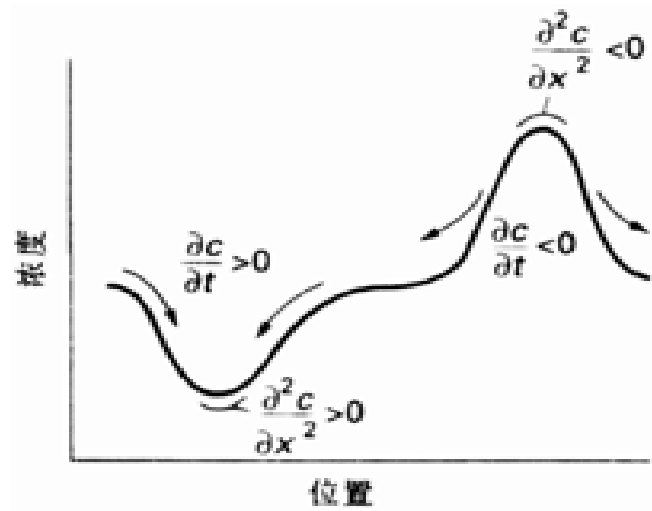


图 18.7 扩散方程含意图解. 浓度处于低谷时质点聚集以提高浓度; 浓度处于峰位时质点扩散以降低浓度.

D 值大意味着质点趋于均匀分布的速率高. 与液体相比, 固体中的扩散系数对质点浓度的依赖性更大些. 这是因为外来质点的存在影响固体的局部结构从而显著地影响原子的迁移能力. 质点迁移是一个活化过程, 因而扩散系数随温度升高而增大. 我们可以写出一个类 Arrhenius 表达式:

$$D = D_0 e^{-E_a / RT}$$

式中 E_a 是扩散过程的活化能. 图 18.8 示出高温下某些有代表性固体扩散系数与温度之间的依赖关系. 由上述方程可知直线的斜率与原子或离子迁移过程的活化能成正比. 例如 Na^+ 离子有很高的流动性, 在 γ -氧化铝中迁移的活化能较低; 而 CaO 中 Ca^{2+} 离子的流动性较差, 相应的扩散活化能高得多.

18.3.2 扩散机理

根据离子迁移机理及其运动时所需的活化势垒不难理解扩散系数的含义. 特别需要指出, 固体的扩散系数强烈依赖于缺陷的存在. 图 18.9 描述了缺陷在扩散过程中所起的作用, 给出了原子或离子在固体中运动时常见的几种假定机理. 通常, 扩散速率正比于可控缺陷的密度.

与化学反应机理的研究一样, 人们无法直接观察到固体中的具体扩散过程, 但可从变更实验条件对原子或离子扩散速率所产生的影响作推断. 此外, 用 X 射线衍射和中子衍射研究晶体中离子的热运动能够对离子在晶体中的迁移能力 (包括最可能的途径) 提供许多强有力的暗示. 节 4.7 介绍的离子模型为这些迁移机理的合理性提供了非常有用的指导.

峰总是趋于分散, 谷总是趋于填平. 参见: P. W. Atkins, Physical Chemistry. Oxford University Press and W. H. Freeman and Co. (1994). 扩散方程是“天之道, 损有余而补不足”这样一种哲理的数学表达式. (* 译文中这句话引自老子的《道德经》, 原书中为“Nature abhors wrinkle” — 译者注).

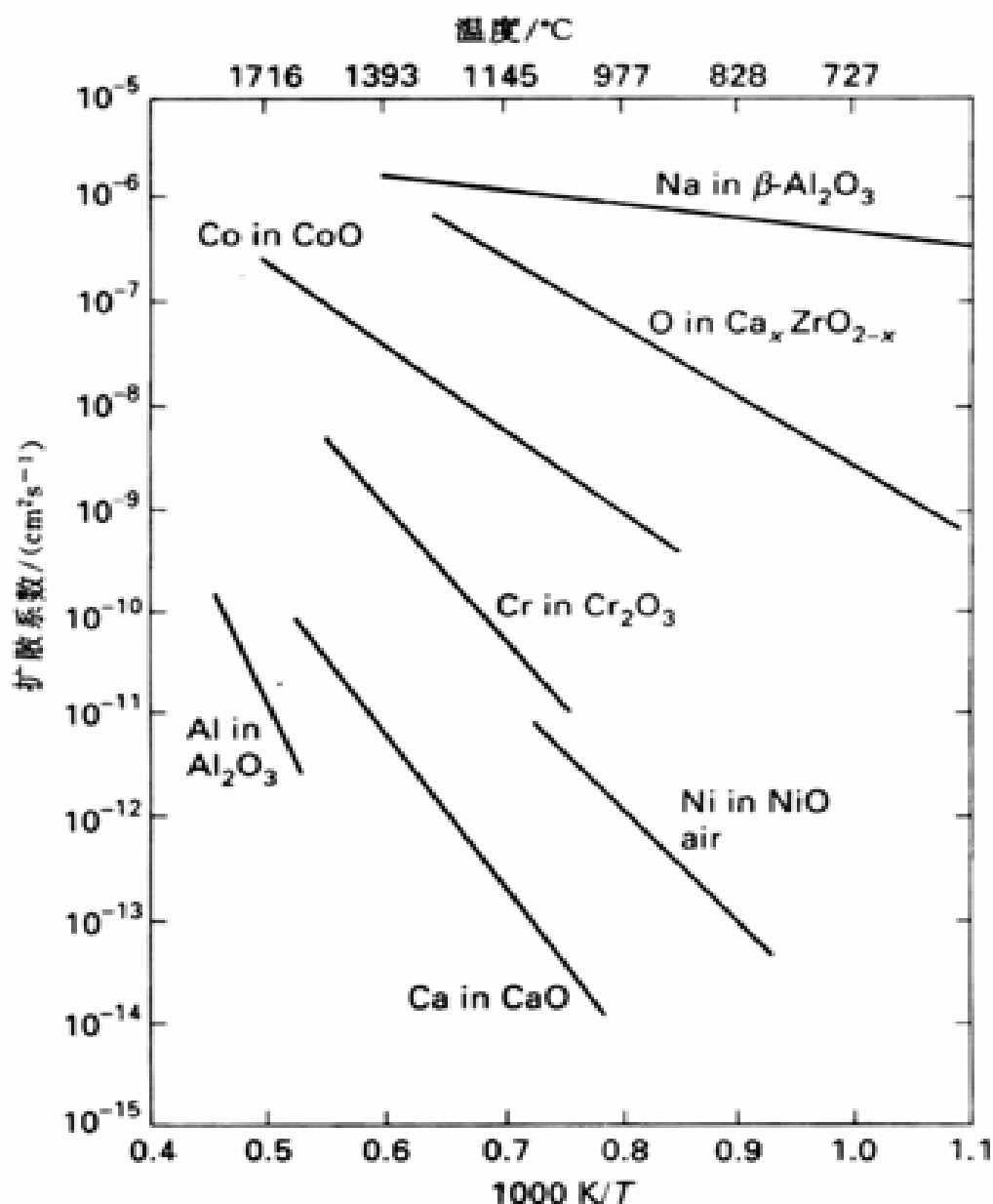


图 18.8 一些固体中流动离子扩散系数的对数对 $1/T$ 作图 (Arrhenius 图)

18.3.3 固体电解质

任何电化学电池(如普通电池、燃料电池),电化学显示器和电化学传感器都离不开电解质.近些年来固体电解质的这类应用引起人们很大的兴趣.利用固体氧离子导体测量氧压的一种装置将在节 18.5 中作介绍.四碘汞()酸银 Ag_2HgI_4 和 γ -氧化铝(组成为 $\text{Na}_{1-x}\text{Al}_{10/17+x/2}\text{O}_{17+x/2}$ 的铝酸钠)提供了两个十分不同类型固体的实例,其共同点是阳离子的流动性都较高.前者为低刚性晶格的软材料,后者则是硬耐火材料.

低于 50 °C 时 Ag_2HgI_4 为有序排列的晶体结构,其中 I^- 离子以正四面体方式配位于 Ag^+ 和 Hg^{2+} 离子(图 18.10a)同时还存在未占的四面体空穴.这种温度下晶体中电子和离子的传导率比较低.高于 50 °C 时 Ag_2HgI_4 中的阳离子(Ag^+ 和 Hg^{2+})无序地分布在所有四面体位置上(图 18.10b),晶体则成为一种电的良导体,其电导性主要是 Ag^+ 离子的流动性引起的. I^- 离子的密堆积排列比较弱而且易变形,从而导致离子从一个晶格位置迁移到相邻的另一个晶格位置时的活化能比较低.此例说明了一个普遍事实:固体无机电解质存在低温相和高温相,低温相中离子有序排列在亚晶格位置上,高温相中晶格位置上的离子变得无序而且离子的传导率都增加.已经制得

许多类似的软晶格固体电解质例如 AgI 和 RbAg_4I_5 , 两种材料均为 Ag^+ 离子导体. 固体中离子的流动性可能相当高, 例如 RbAg_4I_5 的室温导电性比中等浓度的 NaCl 水溶液还要大.

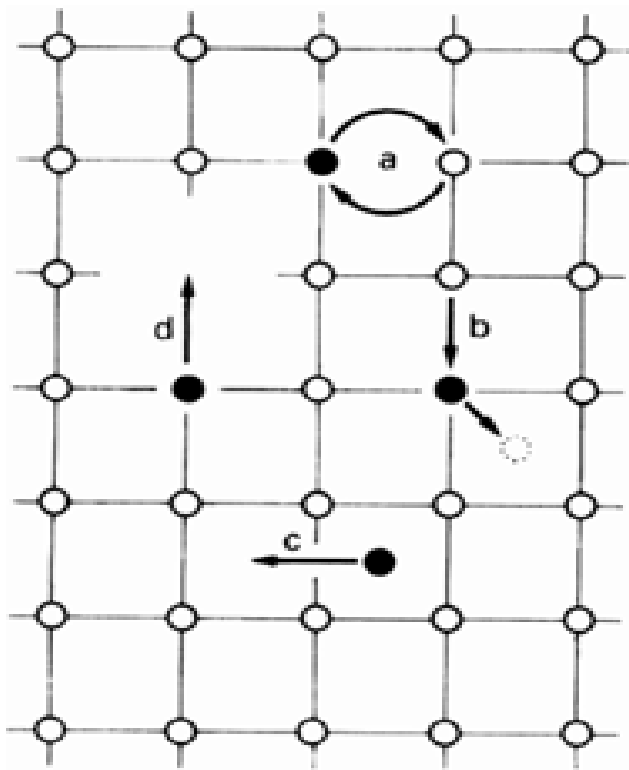


图 18.9 固体中离子或原子的扩散机理:
(a) 交换机理, (b) 间隙子对机理
(形成晶格间原子的机理), (c) 间隙机理, (d) 空位机理

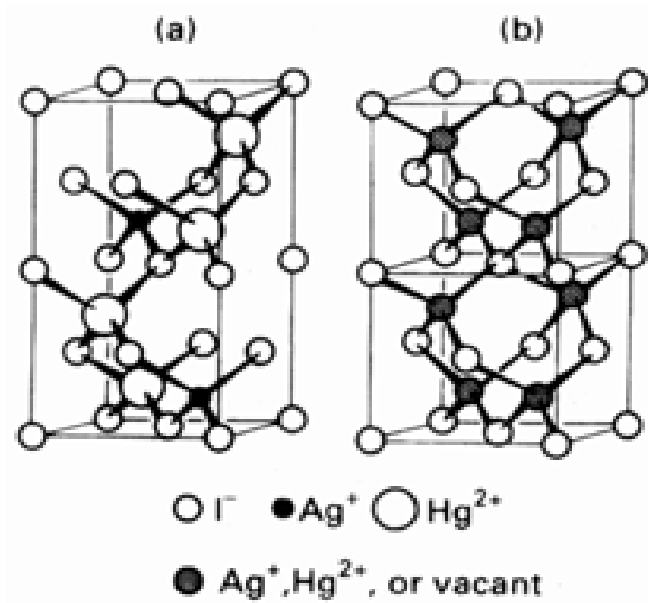


图 18.10 (a) Ag_2HgI_4 的低温有序结构, (b) Ag_2HgI_4 高温无序结构. 高温形式是 Ag^+ 离子导体.

钠 - 氧化铝是机械硬度很大的一种离子性良导体, 密实的刚性 Al_2O_3 层通过稀疏的 O^{2-} 桥相连接(图 18.11). 由桥氧离子构成的平面也含有 Na^+ 离子. 由于不存在严重的瓶颈障碍, Na^+ 离子可在不同位置之间流动. 许多类似的刚性材料都具有这种允许离子流动的平面或通道, 这类材料称之为构架电解质. 另一种与之密切相关的材料叫钠 - 氧化铝, 离子在其中运动时受到的限制甚至更小些. 研究发现二价阳离子(如 Mg^{2+} 或 Ni^{2+})可能代替 Na^+ . 甚至体积大的镧系元

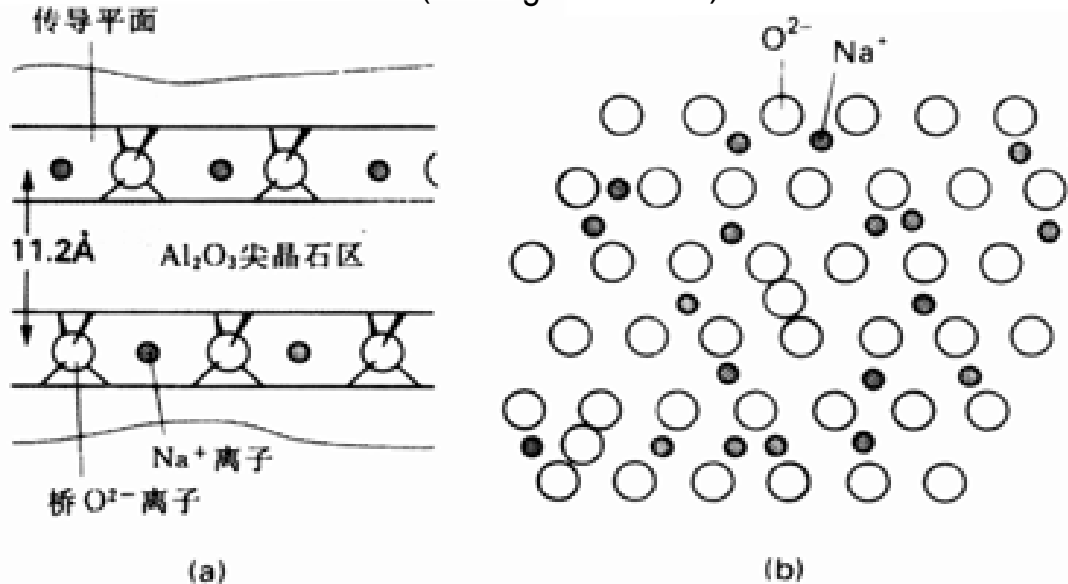


图 18.11 (a) - 氧化铝的示意性侧视图, 图中示出 Al_2O_3 层间的 Na_2O 传导平面, 传导平面中的 O 原子桥连了两层 Al_2O_3 ; (b) 传导平面图. 注意流动离子的丰度和流动离子得以运动的空位.

素阳离子(Eu^{2+})也能引入 γ -氧化铝,虽然与小体积离子比较起来大离子的扩散速率要慢些. 这些例子提供了一个总思路:通过扩散作用可在较基体材料熔点低得多的温度下形成新固体材料.这种所谓的低温合成为制备各种因热力学上不稳定而不能在熔融状态下制备的固体提供了一条合成路线.用该法制备的稀土 γ -氧化铝可望在激光技术中找到用途.

例题 18.2 了解构架电解质中导电率与离子大小之间的关系

题目 一价正离子 γ -氧化铝导电率数据表明 Ag^+ 和 Na^+ 离子(半径均约 1.0 \AA)的导电活化能接近 17 kJ mol^{-1} ,而 Tl^+ (半径约 1.4 \AA)的活化能约 35 kJ mol^{-1} .同是+ 1 价的两种离子导电性为何有如此差别?

答案 钠 γ -氧化铝和与之相关的 γ -氧化铝中的刚性构架为离子的迁移提供了一个二维网络.从实验结果判断,网的瓶颈大得足以让 Na^+ 和 Ag^+ 离子通过(活化能低)但却小得难以让 Tl^+ 顺利通过.

自测题 18.2 增加压力为什么会使 γ -氧化铝中 K^+ 离子的导电率比 Na^+ 离子减少得多?

固体电解质以具有高浓度的流动离子和空位为共同特性,空位之间存在着允许离子以低活化能运动的通道. Ag_2HgI_4 和钠 γ -氧化铝两种固体材料中都有高浓度的载体离子(分别为 Ag^+ 、 Na^+)和允许载体离子进行扩散的空位.

有代表性的氧化物和氟化物

本节讨论 O^{2-} 和 F^- 这两个硬离子与金属形成的化合物,以便从化学角度了解固体缺陷、固体的非化学计量学、固体中离子的扩散以及这些特性对固体物理性质的影响.此外还将介绍磁性材料和超导材料合成中具有重要意义的那些固体的结构.

18.4 3d 金属的一氧化物

大多数 3d 金属的一氧化物具有岩盐结构,留给人们的第一印象是性质简单而不必多费笔墨.这些化合物的结构和性质(表 18.2)事实上如此有趣,以致人们反来复去地进行着各种研究.特别是它们提供了混合氧化态和缺陷如何导致非化学计量组成的实例, TiO 、 VO 、 FeO 、 CoO 和 NiO 全都可以制成大大偏离化学计量组成(MO)的化合物.它们有的是温和的还原剂而有的则是强还原剂,化学性质上的这种差异反映在不同化合物的不同制备方法上.

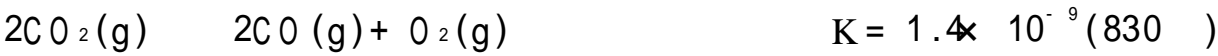
表 18.2 第 4 周期金属的一氧化物

化合物	结构	化学计量 MO_x	导电性质
CaO_x	岩盐	1	绝缘体
TiO_x	岩盐	0.65 ~ 1.25	金属性导电
$^*\text{VO}_x$	岩盐	0.79 ~ 1.29	金属性导电
MnO_x	岩盐	1 ~ 1.15	半导体
FeO_x	岩盐	1.04 ~ 1.17	半导体
CoO_x	岩盐	1 ~ 1.01	半导体

化合物	结构	化学计量 $M O_x$	导电性质
NiO_x	岩盐	$1 \sim 1.001$	半导体
CuO_x	PtS	1	半导体
ZnO_x	纤锌矿	Zn 稍过量	宽能隙 n 型半导体

* VO 在低温下采取一种对称性较低的结构。

由图 18.12 能够看出 FeO 的制备必须高于 570 而且还必须严格控制 O_2 的分压。制备反应要求的高温条件下 CO_2 和 $CO(g)$ 容易建立起下述平衡：



调节两种碳氧化物的相对比例就能控制 O_2 的分压：

$$p(O_2) = K \times \frac{p^2(CO)}{p^2(CO_2)}$$

例如 830 时 $p(CO_2) = p(CO)$ 的情况下混合物中 O_2 的平衡分压为 1.4 nbar。 O_2 分压下降时 CO_2 释放 O_2 ， O_2 分压升高时 CO 结合 O_2 。两种气体构成的缓冲体系使体系分压保持恒定。

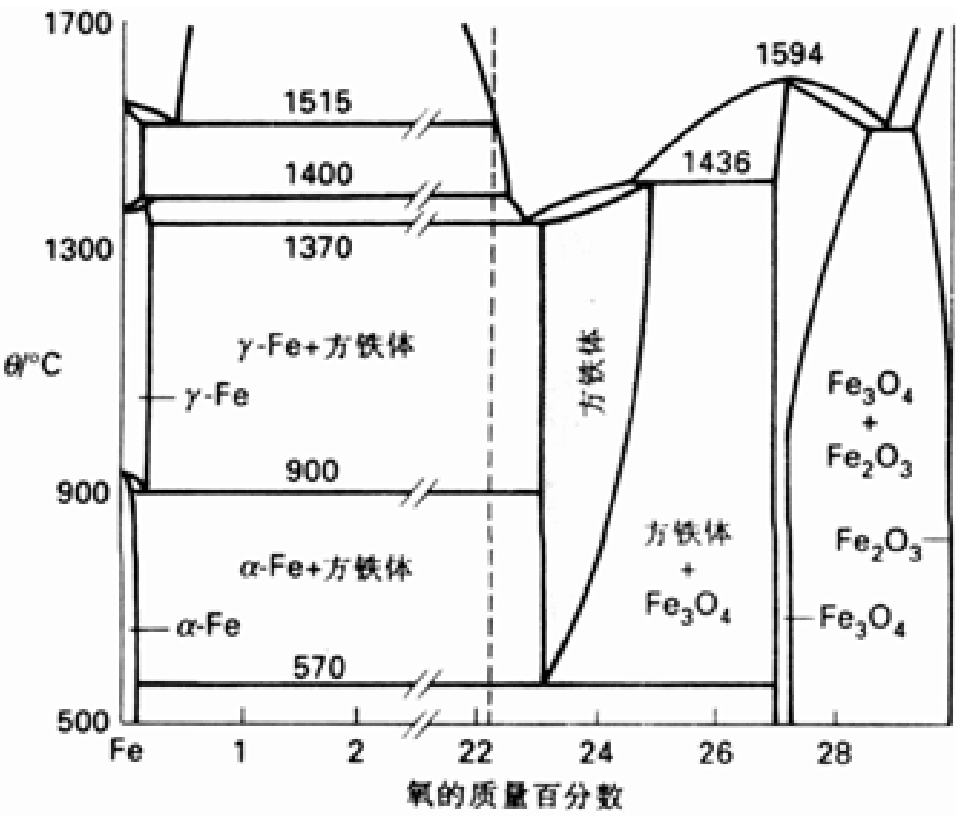


图 18.12 铁-氧相图的一部分(垂直虚线相应于化学计量组成 FeO)

18.4.1 缺陷与非化学计量学

产生 FeO 的非化学计量原因比大多数其他化合物研究得更详尽。目前一致认为非化学计量 FeO 是由 Fe^{2+} 正八面体位置上产生空位造成的,每个空位造成的电荷短缺通过两个 Fe^{2+} 转变成 Fe^{3+} 离子而得到补偿。 FeO_x 组成变化范围较宽的原因是 $Fe(II)$ 较易氧化成 $Fe(III)$ 。生成的 Fe^{3+} 离子移至 $fccO^{2-}$ 晶格的正四面体位置上,但由于不是有序分布因而未破坏岩盐结构的对称性。高温下的间隙 Fe^{3+} 离子和 Fe^{2+} 离子的空位一起形成了分布在整个结构中的簇(图 18.

13). 几乎所有 3d 金属的一氧化物 (NiO 可能例外) 都形成这种类似的缺陷簇. 由于 NiO 的非化学计量组成变化范围非常窄, 因而研究起来更困难. 存在不连续点缺陷的证据是 NiO 的导电率和扩散速率随 O_2 的分压而变化, 尽管变化的范围非常窄.

CoO 和 NiO 都以缺金属状态存在, 尽管其化学计量范围不像 FeO 那样宽. 正如水溶液中的标准电位 (节 7.3) 表示的那样, 与 Co^{2+} 或 Ni^{2+} 相比 Fe() 更易氧化成 +3 氧化态. 与 CuO 形成固溶体时或许能够稳定 CrO, 但 3d 金属氧化物系列中不存在纯的 CrO. 这是因为 CrO 容易歧化而显得不稳定:



化学上得不到第 2 族金属氧化物的正三价阳离子 M^{3+} , 从而不可能形成显著偏离化学计量组成为 MO (如 CaO) 的化合物.

18.4.2 电导率

由于 3d 金属氧化物 MnO、FeO、CoO 和 NiO 的导电性很低而且随温度的升高而增大, 因而属于半导体. 人们认为这些氧化物半导体中电子或空穴的迁移属跳跃机理, 所谓跳跃机

理是指电子或空穴从一个定域的金属位置跳向另一个. 电子或空穴跳进新位置后引起周围离子重新调整其位置, 它们本身则暂时陷入由这种原子极化作用而产生的势阱中. 处在这个新位置上的电子直到受热激活后才迁移至邻近的另一位置. 电荷跳跃机理的另一个方面是电子或空穴倾向于与区域性缺陷相结合, 因此电荷迁移活化能也可能包括在紧邻缺陷的位置上产生空穴所需要的能量. MnO、FeO 和 CoO (或许还有 NiO) 的传导过程都是通过这样一种跳跃机理进行的, 但现在还不清楚上述两种过程 (从一个位置到一个位置的跳跃过程或缺陷的离解过程) 中的哪一种为控速步骤.

跳跃模型与节 2.9 介绍的半导性能带模型不同, 能带模型中传导电子和价带电子占据着离域于整个晶体的轨道. 这种差别产生于中部和后部 3d 金属氧化物中空间伸展程度较小的 d 轨道, 这种轨道过于密实而无法形成金属性传导所必需的宽带. 我们曾经提到在 O_2 气氛中将 Li_2O 掺入 NiO 时得到组成为 $Li_xNi_{1-x}O$ 的固溶体, 固溶体电导率大幅增加的原因与 Si 中掺 B (节 2.10) 使电导率增加的原因相类似. 金属氧化物半导体电导率随温度呈指数增加的关系可用于制做热敏电阻以测量温度.

与中部和后部 3d 金属氧化物的半导性不同, TiO 和 VO 的电导率较高并随温度升高而下降. 从高度富氧的组成到高度富金属的组成这样宽的组成范围内 (参见表 18.2 中相关的 x 值变化范围) 都显示这种金属性导电特征. 这些化合物中的导带是由相邻近八面体位置上金属离子彼此相对取向的 t_{2g} 轨道重叠形成的 (图 18.14). 能够重叠是因为这些前 d 区元素 d 轨道的径向伸展比同周期后 d 区元素大 (图 18.15). 这种能带只是部分地被充满. 这些一氧化物变化很大的组成范围似乎也与电子的离域作用有关: 导带的作用是作为对形成空位起补偿作用的电子源和电子排放池.

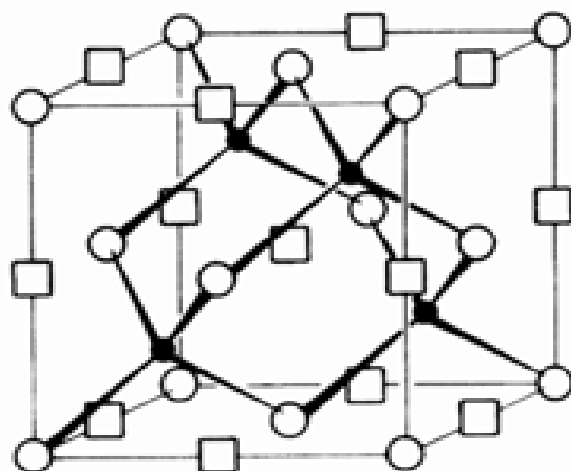


图 18.13 FeO 中缺陷的假设位置. 注意: 正四面体间隙中的 Fe^{3+} 与八面体的 Fe^{2+} 空位倾向于形成簇. (空着的八面体部位, 四面体部位的 Fe^{3+} 离子, ccp O^{2-} 离子)

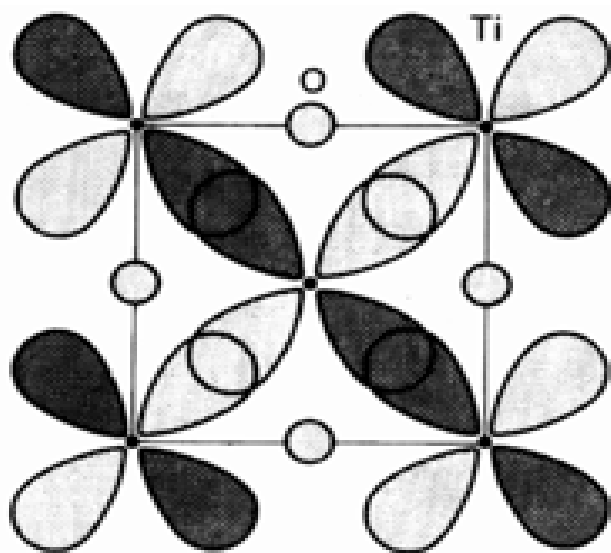


图 18.14 TiO 中 d_{xz} 轨道的重叠

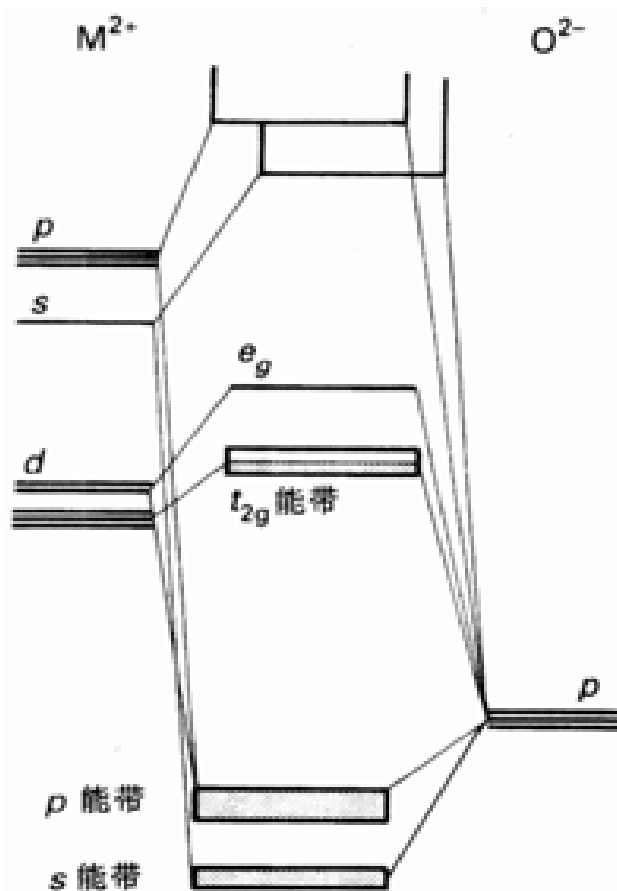


图 18.15 前 d 区金属—氧化物的能级图. t_{2g} 能带只是部分被充满, 因而显示金属性导电.

18.5 氧化态较高的氧化物

18.5.1 MO_2 和萤石

萤石结构(图 4.14)中的阳离子周围排列着 8 个阴离子, 氟化物(如 PbF_2)和氧化物(如 ZrO_2)中均发现了这种结构. 像 CsCl 结构一样, 比较大的阳离子才能出现这种高配位数.

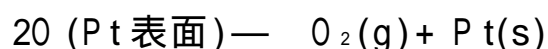
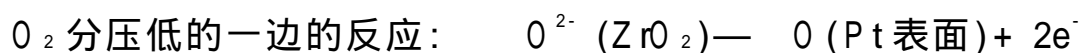
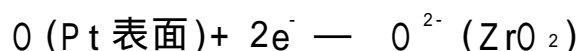
1834 年 Michael Faraday 报导红热状态下的 PbF_2 固体是电的良导体, 很久以后人们才认识到这种导电性是由 F^- 离子在固体中的流动引起的. 具有萤石结构的其他晶体也都具有这种阴离子导电性. 据认为离子在这些固体中的传递是通过填隙机理进行的: F^- 离子先从其正常位置移至一个间隙位置, 然后再移至一个空的 F^- 位置.

某些萤石结构氧化物的传导作用是通过 O^{2-} 离子的迁移产生的, 最著名的例子是掺有 CaO 的 ZrO_2 (掺入 CaO 是为了稳定萤石相, 不掺入 CaO 的萤石相只有高温下才稳定). Ca^{2+} 离子每取代一个 Zr^{4+} 离子, O^{2-} 位置上就产生一个空位以保持电中性. 正是这些空位的生成提高了 O^{2-} 离子的流动性.

掺有 CaO 的 ZrO_2 电解质在汽车废气处理装置中用作氧分压的固体电化学传感器(图 18.16). 电池中的两块铂电极能吸附氧原子, 如果样品与参比之间的氧分压大小不同, 氧就显示以 O^{2-} 离子形式通过电解质发生迁移的热力学趋势. 热力学上有利的过程包括:



传感器的信号可以调节空气/燃料比, 从而调节进入催化转化器的废气组成(节 17.9).



电池的电位通过 Nernst 方程(节 7.3)与 O_2 的分压相联系,所以测得的电位差就是废气中 O_2 分压的量度.

18.5.2 M_2O_3 刚玉结构

这里只需将 α -氧化铝(矿物名称为刚玉)的结构看作 O^{2-} 离子按六方密堆积方式排列而阳离子占据 $2/3$ 的八面体空穴,不必去追究复杂的结构细节. Ti^{3+} 、 V^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Fe^{3+} 和 Ga^{3+} 的氧化物具有刚玉结构,其中 Ti_2O_3 和 V_2O_3 两种氧化物分别在低于 410K 和 150K 的温度下显示金属型导电至半导体型导电的转变(图 18.17). V_2O_3 的转变伴随着出现反铁磁性自旋排列.两种绝缘体 Cr_2O_3 和 Fe_2O_3 也显示这种排列.

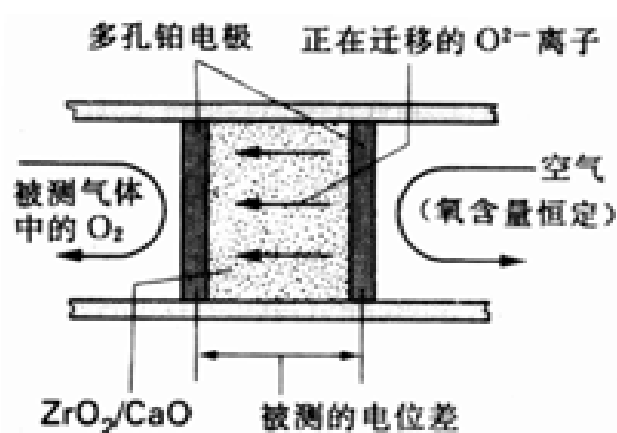


图 18.16 以固体电解质 $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$ 为基础的 O_2 传感器

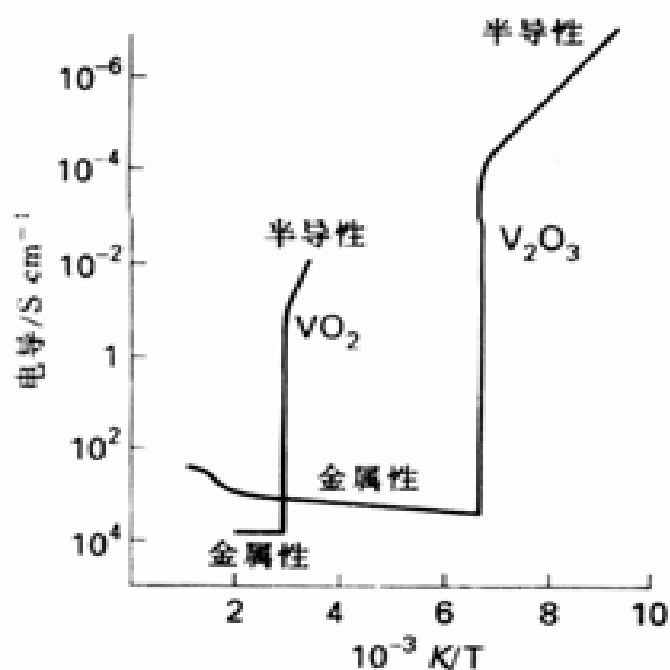


图 18.17 VO_2 和 V_2O_3 的电导与温度之间的关系显示出由金属至半导体的转化.

M_2O_3 化合物的另一个有趣之点是暗绿色 Cr_2O_3 和无色 Al_2O_3 形成的固溶体为光彩夺目的红宝石.正如节 14.5 中提到的那样, Cr^{3+} 的配位场跃迁位移是由于 Al_2O_3 主晶格中 Cr^{3+} 离子周围的 O^{2-} 离子受压缩引起的(Al_2O_3 中 $a = 4.75$, $c = 13.00$;而 Cr_2O_3 的晶格常数分别为 4.93 和 13.56).这种压缩使吸收蓝移,从而使固体在白光中显红色. Cr^{3+} 离子的吸收光谱和荧光光谱对“压缩”的敏感性有时用在高压光谱实验中测量压力.样品中所含的很少一点红宝石在可见光中即可被检出,它在荧光光谱中的位移是晶胞内部受压的标志.

18.5.3 尖晶石

d 区金属氧化物 Fe_3O_4 、 Co_3O_4 、 Mn_3O_4 和与之相关的许多混合金属氧化物显示出有趣的性质.它们的结构与尖晶石(MgAl_2O_4)结构有关,通式表示为 AB_2O_4 .尖晶石的结构较为复杂(图 18.18),其中 O^{2-} 离子按 fcc 排列,四面体空穴的 $1/8$ 和八面体空穴的一半分别为 A 离子和 B 离

补充材料 18.1 协同磁化

节 6.4 中介绍过反磁性和顺磁性,它们都是一个个独立原子或配合物分子的特性.相反,铁磁性和反铁磁性这样的性质则与许多原子中电子自旋之间的相互作用有关,并且是由晶体中许多元晶胞的协同行为引起的.

铁磁性物质中不同金属中心的自旋偶合为平行定向(图 B 18.1a),磁畴中的成千上万个原子参与了这种偶合.单个自旋磁矩相互增益的结果导致很大的净磁矩.由于将自旋锁在一起,磁化后的铁磁性物质保持在居里温度(T_c)以下时能保持其磁化强度.d 轨道和 f 轨道中含有能与周围原子中类似轨道上未成对电子偶合的未成对电子的材料显示铁磁性,其关键特征是这种相互作用强得足以引起自旋定向而又不至于形成电子对(共价键).

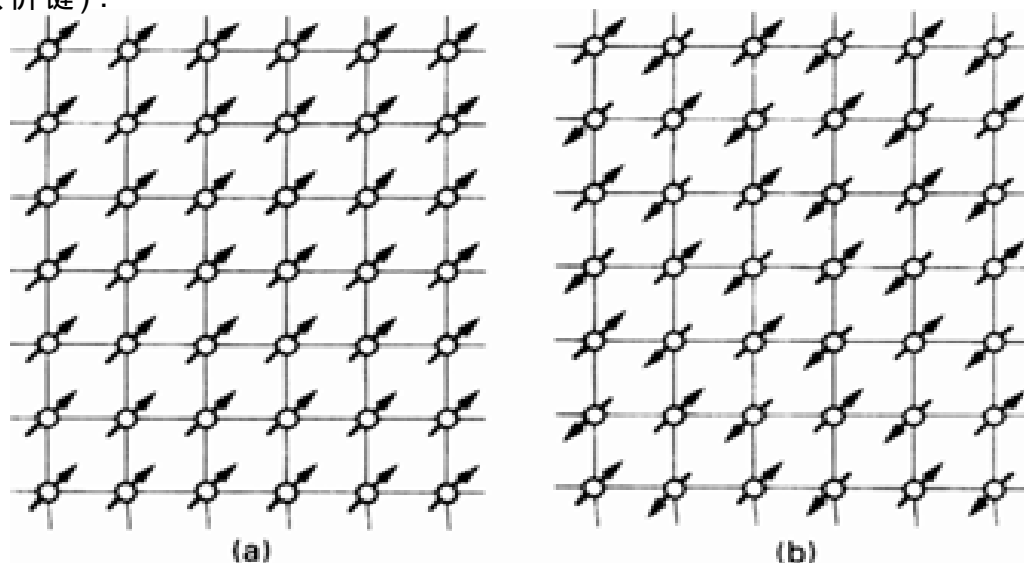


图 B18.1 (a) 铁磁性材料中一个个磁矩的平行取向,(b) 反铁磁性材料中自旋的反平行排列

铁磁体的磁化强度 M 与外磁场 H 之间不具有线性正比关系,实验上观察到的是滞后回线(图 B 18.2).硬铁磁体的回线比较宽(图 B 18.2a),外场减少到零的情况下磁化强度 M 仍较大.这种磁体用作永久

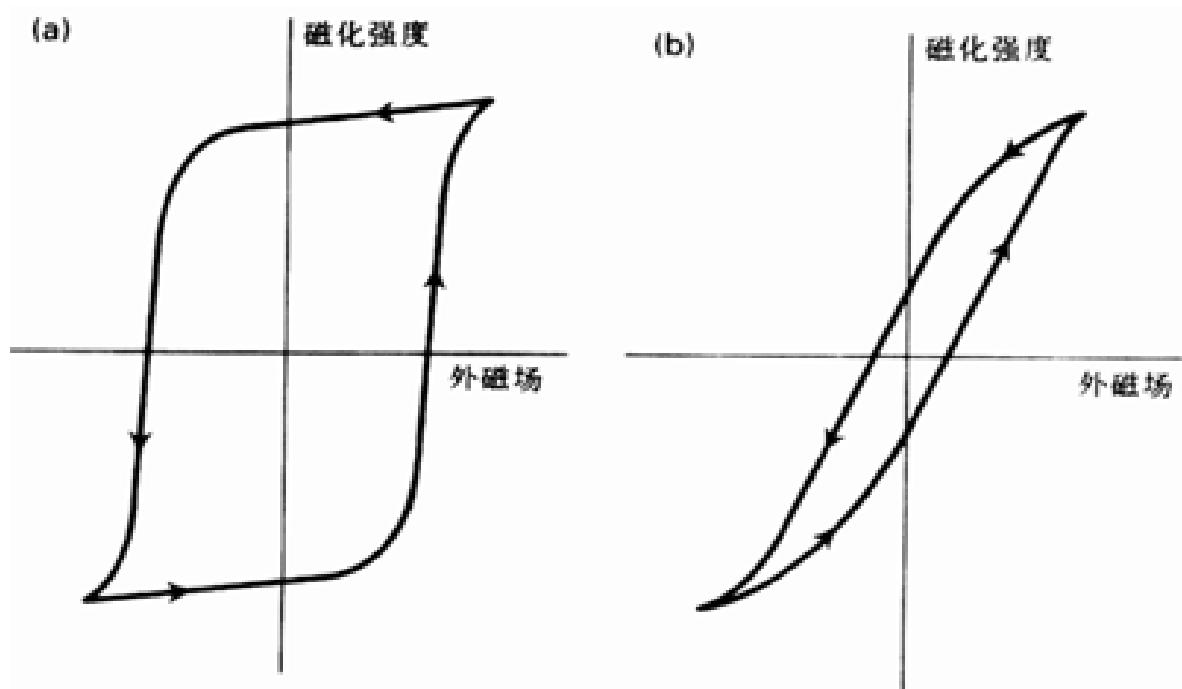


图 B18.2 铁磁性材料的磁化强度曲线.外场增大时()样品的磁化强度增大,但外场减小时()磁化强度却不顺原路折返,因而产生了滞后回线.(a) 硬铁磁体的滞后回线,(b) 软铁磁体的滞后回线.

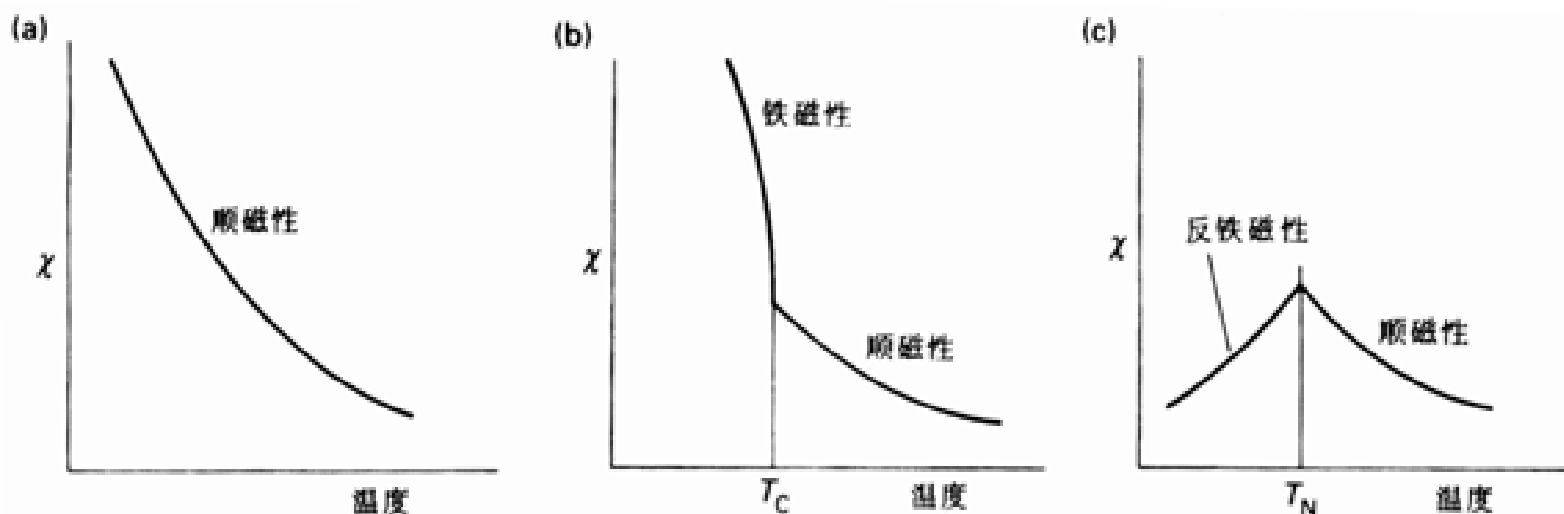


图 B18.3 顺磁性、铁磁性和反铁磁性物质的磁化率对温度的依赖关系

磁体. 软铁磁体的回线比较窄, 对外磁场方向的改变很敏感

(图 B18.2b). 软铁磁体用在变压器内, 变压器内的铁磁体必须有对迅速变化着的振荡场作出响应.

反铁磁性物质中的相邻自旋锁定为反平行定向(图 B18.1b), 因而样品显示低磁矩. 这种材料的特征之一是磁化率随温度降低而减小(图 B18.3), 将顺磁性材料冷却至某一温度往往可观察到反铁磁性. 开始显示反铁磁性的临界温度叫 Neel 温度(T_N). 产生反铁磁性那种自旋耦合通常是经由插入的配体按所谓的超交换机理发生的. 如图 B18.4 所示的那样, 一个金属原子上的自旋能够诱导配体的一个被占轨道产生小的自旋极化, 这种自旋极化又使毗邻金属原子上的自旋与前面提到的那个自旋反向平行. 许多化合物在合适的温度范围内都显示反铁磁性, 例如 MnO ($-151^\circ C$ 以下) 和 Cr_2O_3 ($37^\circ C$ 以下). 两个金属离子被配位体桥联的分子配合物中常常能够观察到经由插入配体而发生的这种自旋耦合.

第三类集合性磁作用叫亚铁磁性, 低于居里温度时能够观察到净磁序. 亚铁磁体与铁磁体的不同在于前者中的离子具有不同的区域磁矩. 尽管这些离子的排列与反铁磁性相同都是自旋相反, 但因每个自旋磁矩的大小不同不能完全相互抵消从而导致样品显示净的总磁矩. 与反铁磁性一样, 这种磁相互作用通常也是通过配体传递的.

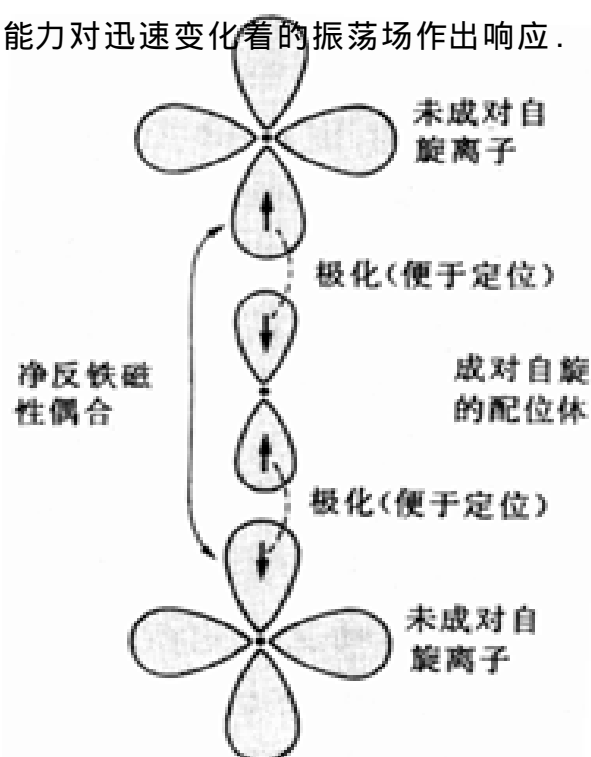


图 B18.4 两金属之间经由桥配体自旋极化而产生的反铁磁性耦合

参考文献: R. L. Carlin, *Magnetochemistry*, Springer-Verlag, Berlin (1986); C. Kittel, *Introduction to solid state physics*, Wiley, New York (1986); J. B. Goodenough, *Magnetism and the chemical bond*, Interscience-Wiley, New York (1963).

18.5.4 钙钛矿结构和与之相关的相

为了介绍钙钛矿结构, 这里首先考查一个与之相关但却比较简单的由共角八面体组成的 ReO_3 结构. 图 18.19a 表明, M 原子处在 ReO_3 结构中元晶胞的八个顶角, O 原子则处在各条边

上. 共角八面体的存在可通过将该结构延伸至一个以上元晶胞而得到阐明(图 18.19b). 特别需要指出的是 ReO_3 结构是一种非常空旷的结构, 中心存在一个配位数为 12 的大空穴.

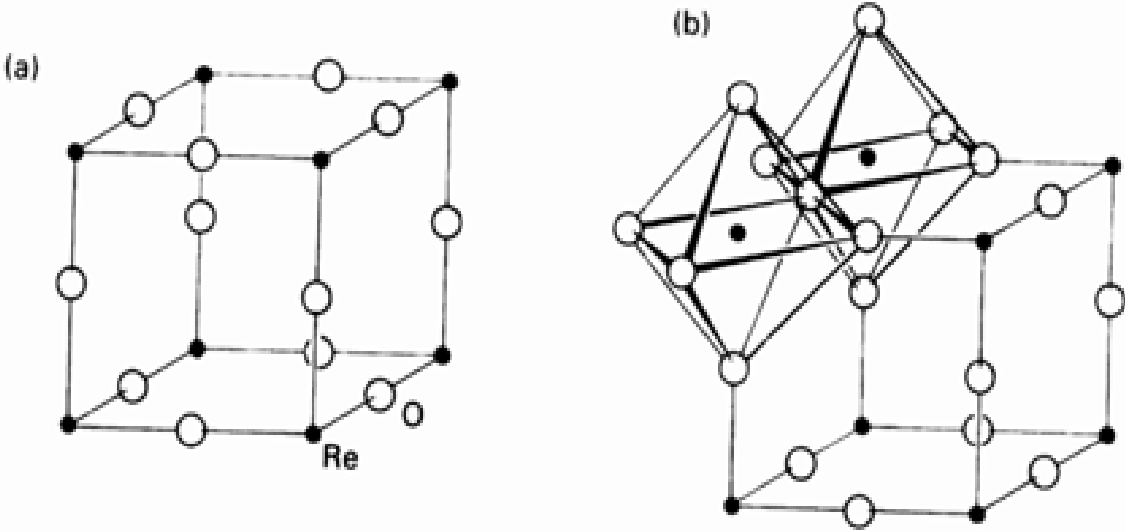


图 18.19 (a) ReO_3 晶胞, (b) ReO_3 晶胞和相邻晶胞上的氧原子所表示的八面体的共用角.

钙钛矿类化合物的通式为 ABX_3 , 其结构相当于 ReO_3 的 12 配位空穴被一个大体积 A 离子所占据(图 18.20, 图 4.18 为该结构的另一种图式), X 离子通常为 O^{2-} 或 F^- . 钙钛矿本身是指 CaTiO_3 , 氟钙钛矿的一个例子有如 NaFeF_3 . 实验中观察到的往往是畸变结构, 畸变后不再是中心对称的元晶胞使晶体产生一个总的永久电极化. 这种晶体叫极性晶体, 其中有些是铁电体. 铁电体在许多方面很像铁磁体, 不同的是铁电体是许多元晶胞的定向电极化, 而铁磁体则是整个区域内的大量定向自旋. 其结果是铁电材料的相对介电常数往往超过 1×10^3 , 甚至高达 15×10^3 . 室温下液体水的相对介电常数仅约 80, 这样做比较会使学生有个具体概念. 无对称中心的许多晶体显示的另一特征是压电现象, 压电现象是指晶体在应力下产生电场或在外电场作用下体积发生变化的能力. 压电材料用途广泛, 例如用于压力转换器、超微控制器和声探测器. 某些重要的压电材料有如 BaTiO_3 、 NaNbO_3 、 NaTaO_3 和 KTaO_3 . 尽管铁电性和压电性均要求分子具有中心不对称结构, 这不等于说同一晶体必然同时具有这两种性质. 例如石英具有压电性但却不具有铁电性. 由于薄片在特定频率下发生振荡产生小的振荡电场, 石英被广泛用于微处理器和手表上以控制钟速.

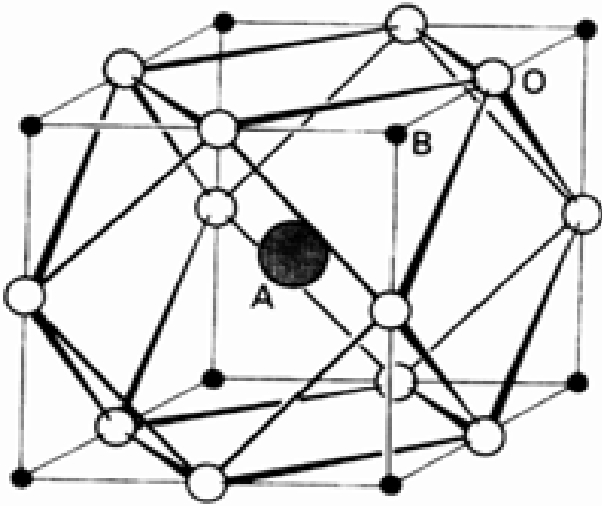


图 18.20 钙钛矿 (ABO_3) 的结构, 本图强调示出大体积 A 离子的十二面体配位环境. B 离子的正八面体配位环境参见图 18.19.

四氟镍()酸钾(K_2NiF_4 , 见图 18.21)具有与钙钛矿相关的另一类典型结构. 这种结构与高温超导机理有关. 该化合物可看作是由钙钛矿结构衍生而来的层结构, 层内多面体共享四个顶端 F 原子, 层的上方和下方还有未共享的顶端. 由于层之间相互偏置, 一个层中的 K 原子罩住了邻层中的未共享顶端(图 18.21). 近些年人们开始重新研究具有 K_2NiF_4 结构的化合物, 这是因为

对铁电体的一般介绍参见: J. M. Herbert, Chem. Br., 19, 728(1983).

某些高温超导体(如 $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$) 是按这种结构结晶的。除了在超导方面的意义之外,还可通过这种结构的化合物研究磁相互作用的二维畴。

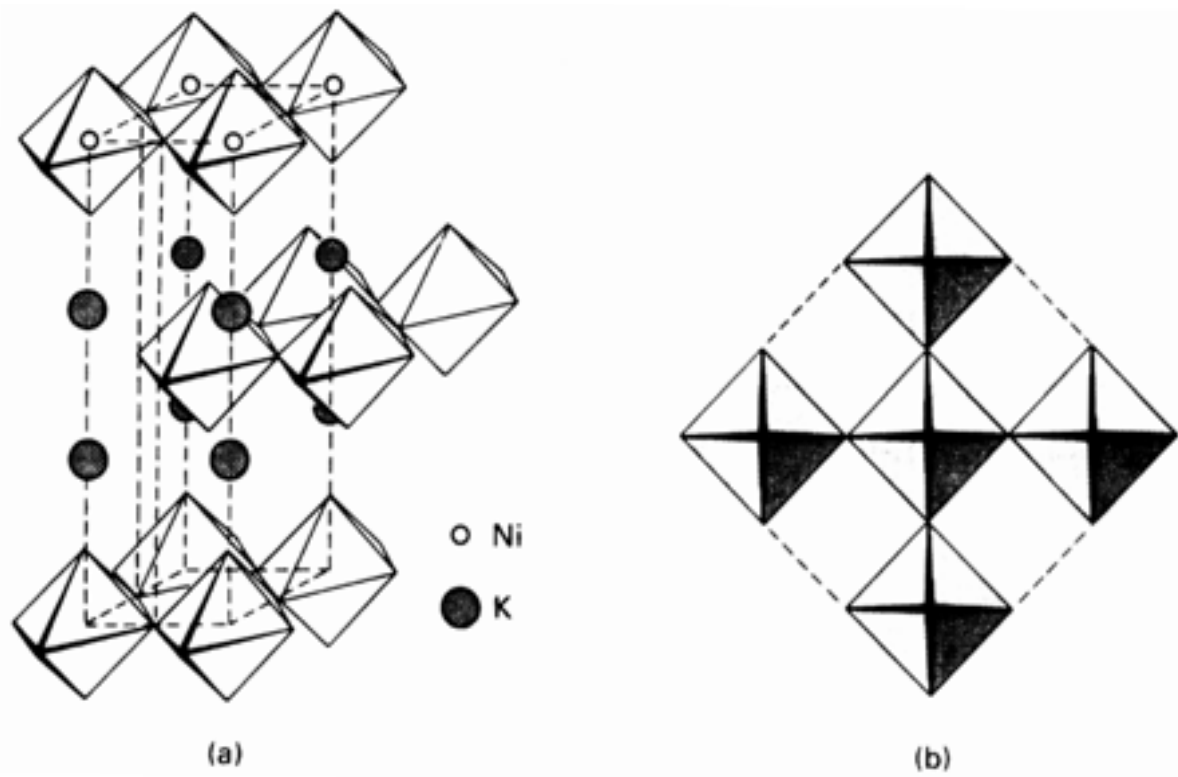


图 18.21 K_2NiF_4 的结构: (a) 发生了位移的正八面体 NiF_6 层, (b) 共享 F 原子的 NiF_6 八面体。

18.5.5 超导体

钙钛矿结构显示的多种性能中也包括超导性,最先于 1986 年报道的某些高温超导材料即可看作钙钛矿结构的变体.超导体都具有两个突出的性质:一是临界温度(即形成超导态的温度)以下电阻为零;二是显示 Meissner 效应(即排斥磁场的效应,图 18.22)。

1911 年发现 Hg 在低于 4.2K 显示超导性,此后物理学家和化学家在寻找具有较高临界温度的超导体方面取得过尽管缓慢却是稳步的进展.从那时开始的 75 年内将临界温度徐徐升至 23K,即每 10 年平均提高 3K.1986 年终于发现了高温超导体,几年时间就将 T_c 值提高了 5 倍.几种高温超导材料的 T_c 值已经高于液氮(价格相对较低的冷冻剂)的沸点(77K)。

超导体分两类。第一类超导体是指外磁场超过 H_c (临界磁场)时突然失去超导性的超导体,包括高温超导材料在内的第二类超导体有两个临界磁场.外磁场上升到较低的一个临界磁场 H_{c1} 后超导性逐渐下降,超过较高的临界

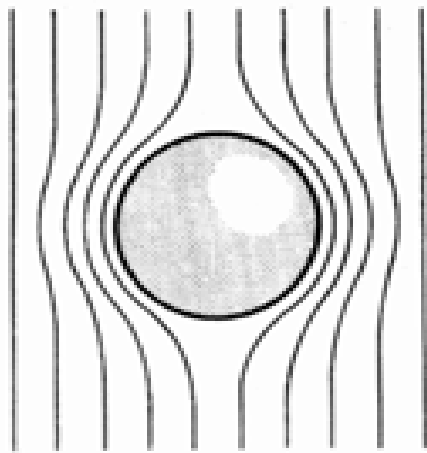


图 18.22 超导材料在低于 T_c 时对磁场的排斥作用 (Meissner 效应)

对许多贫氧钙钛矿型结构所作的类似讨论参见: M. T. Anderson, J. T. Vaughey, and K. R. Poeppelmeier, Chem. Mater., 5, 151(1993)。

参见根据诺贝尔奖获奖演说而写的一篇文章: A. Müller and J. G. Bednorz, The discovery of a class of high-temperature superconductors, Science, 217, 1133(1987)。

有关超导材料的一篇很好的综述参见: J. E. Tourneau, in solid state chemistry, compounds(ed., A. K. Cheetham and P. Day), Chapter 3, pp.60- 111, Oxford University Press(1992)。

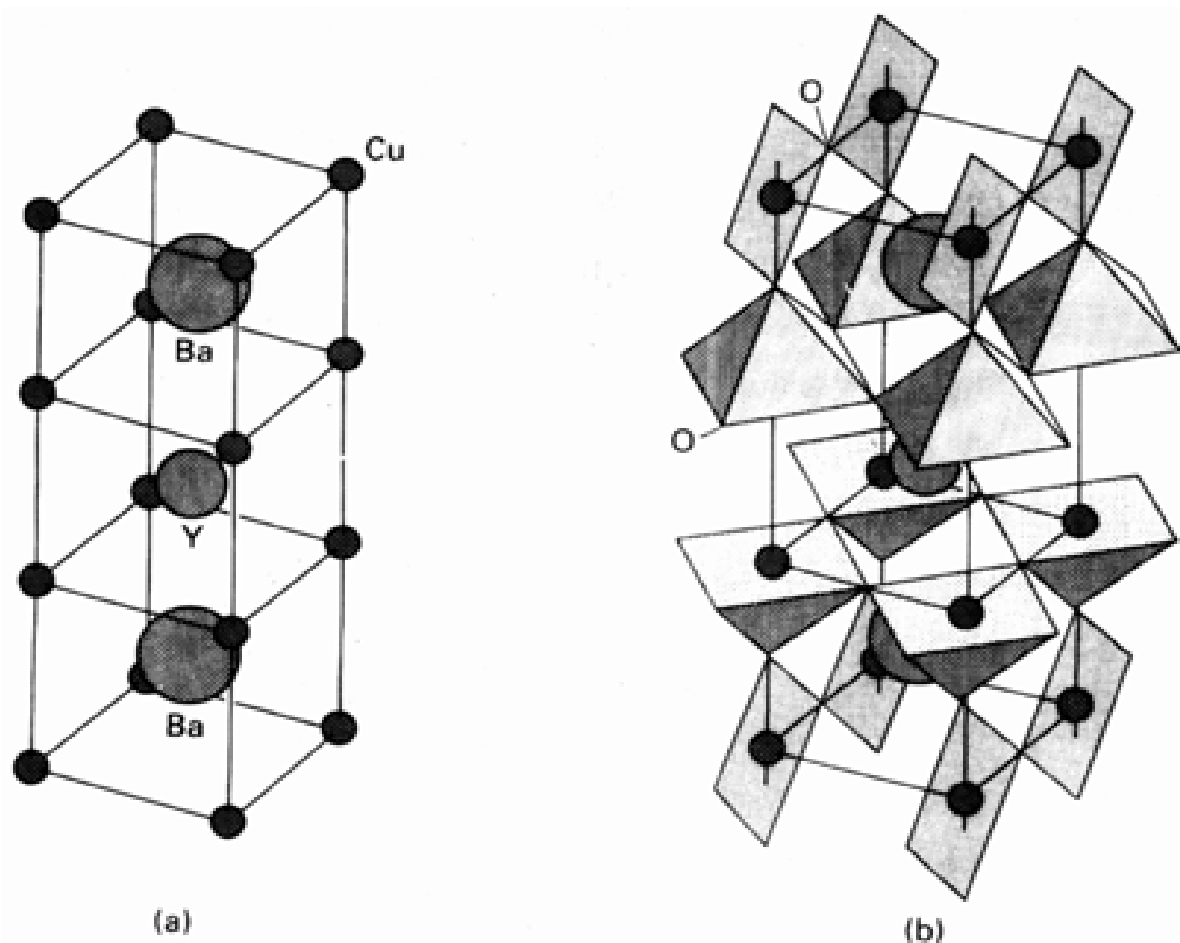


图 18.24 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (“123”)超导体的结构: (a) 金属原子的位置, (b) 以金属原子为中心的氧多面体. 与钙钛矿中金属离子的正八面体环境不同, “123”化合物中的金属离子具有平面四方或四方锥配位环境.

+ 2和- 2), 则 Cu 的平均氧化数为+ 2.33. 人们由此推断 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 中的 Cu 具有混合氧化态 (Cu^{2+} 和 Cu^{3+}).

表 18.4 列出了包括几种新超导体在内的超导材料. 如图 18.25 对 $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ 所表明的那样, 超导性往往出现在组成处于金属导电相与半导体 (或绝缘体) 相的交界区. 一种可能的解释是: 这种不稳定相使普通的传导过程在低温下发生变化而产生超导性.

某些定性考虑已用于指导合成高温超导体, 例如研究表明某些层状结构的化合物和混合氧化态的铜与 p 区重元素结合的化合物作为超导材料的尝试都是成功的. 高温超导材料的合成还应考虑离子半径和离子优先采取的配位几何构型. 有些超导材料的制备是如此简单, 以至只需将金属氧化物混合起来放在敞口氧化铝坩埚中 (或密封的金制管中) 加热至 800 ~ 900 即可.

表 18.4 某些超导体

元素	T_c / K	化合物	T_c / K
Zn	0.88	Nb_3Ge	23.2
Cd	0.56	Nb_3Sn	18.0
Hg	4.15	LiTiO_4	13
Pb	7.19	$\text{K}_{0.4}\text{Ba}_{0.6}\text{BiO}_3$	29.8
Nb	9.50	$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	95
		$\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$	122

电子器件中需使用超导薄膜材料,膜材料制备是当前十分活跃的研究领域.前景看好的一种方法叫化学蒸气沉积,其原理基于热不稳定化合物在固体基质表面上受热分解(图 18.26).适于这类用途的一类化合物为金属的氟代乙酰丙酮配合物(配位体如 fod,6),它们的挥发性高于简单的乙酰丙酮配合物,可用含有微量水分的氧气流将配合物 $\text{Cu}(\text{acac})_2$ 、 $\text{Y}(\text{dmpm})_3$ 和 $\text{Ba}(\text{fod})_2$ 带入反应室,适当控制条件使气体混合物在基质表面反应从而获得所要求的 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 膜.这样制得的膜可能为无定形,加热可使之转化为晶形产品。

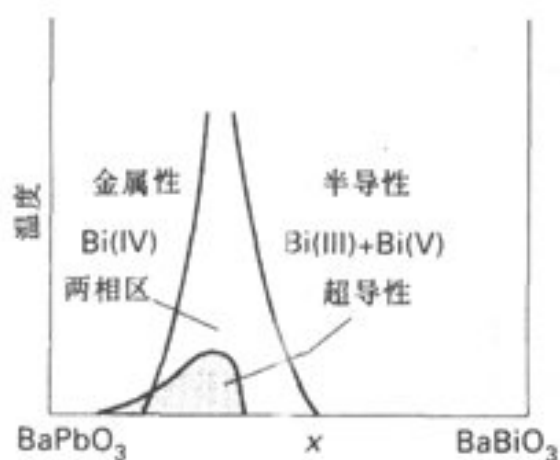
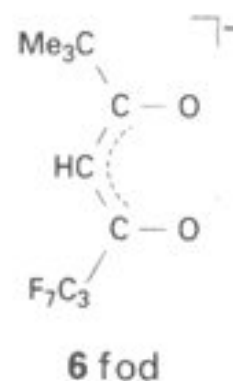


图 18.25 相的不稳定性与超导性之间的关系示意

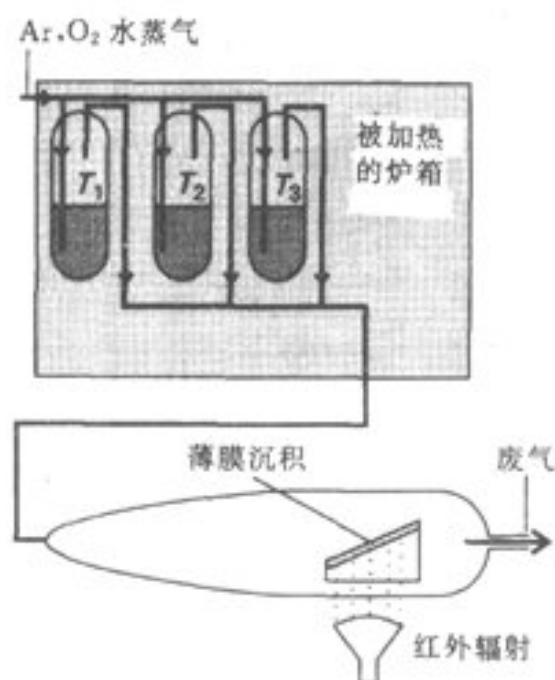


图 18.26 制备超导薄膜的化学蒸气沉积装置示意图.混合载气(Ar 、 O_2 和 H_2O)流过盛置反应物的三个阱, T_1 、 T_2 和 T_3 是使三种反应物转化为蒸气所要求的温度.沉积发生在用 IR 灯加热至高温的楔形板上,沉积完成后将膜在高温下退火以改善结晶性.

18.6 玻璃

陶瓷这一术语往往用于包括无定形和晶体材料在内的所有无机非金属、非分子材料,而玻璃这一术语则具有多种含义,本章讨论的玻璃是指粘度高得可以看作刚体的无定形陶瓷材料,以玻璃形式存在的物质叫玻璃态,尽管自古以来人们一直广泛使用陶瓷和玻璃器皿,但它们仍是近代科学技术中迅速发展着的一个领域.研究热情不仅在于了解与材料性质有关的基础理论,而且在于寻找新性能陶瓷和玻璃材料的新合成方法.本节只讨论玻璃,人们最熟悉的玻璃是碱金属和碱土金属的硅酸盐和硼硅酸盐玻璃。

① L. M. Tonge, D. S. Richeson, T. J. Marks, J. Zhao, J. Shang, B. W. Wessels, H. O. Marcy, and C. R. Kannewurf, *Advances in Chemistry Series* (ACS), **226**, 351(1990).

以快于结晶速度冷却熔体可制得玻璃,例如快速冷却石英熔体即得石英玻璃,这样制得的固体结构中不存在长程周期性(实验上观察不到 X 射线衍射峰),但光谱和其他数据表明硅原子仍像晶态石英结构中一样周围按四面体方式排列着氧原子, $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键角的变化导致长程有序性消失,图 18.27 用二维图说明如何保持局部配位环境以及 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键角变化怎样导致长程有序性消失的。 SiO_2 易形成玻璃是因为熔体中强共价性 $\text{Si}-\text{O}$ 键的三维网不易断裂以及断裂后在冷却过程中也难重新形成,金属和简单的离子型物质很难形成玻璃则是由于这类物质中键的方向性比较差.近些年发展起来所谓的超快速冷却技术可将很多金属和无机材料制成玻璃态,

元素在玻璃中具有区域性配位层的概念仍然为人们所接受,但 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键角变化的概念最早却是由美国结晶学家 W. H. Zachariasen 于 1932 年提出的。他的推论是:这些条件将会导致玻璃和与玻璃组成对应的结晶体具有相似的自由能和摩尔体积,Zachariasen 还假定共享角氧原子比共享棱边或面氧原子更有利于形成玻璃态,因为后两种排列在结构上具有更大的有序性,这些规则以及其他 Zachariasen 规则均适用于常见的氧化物玻璃,不过也有例外。

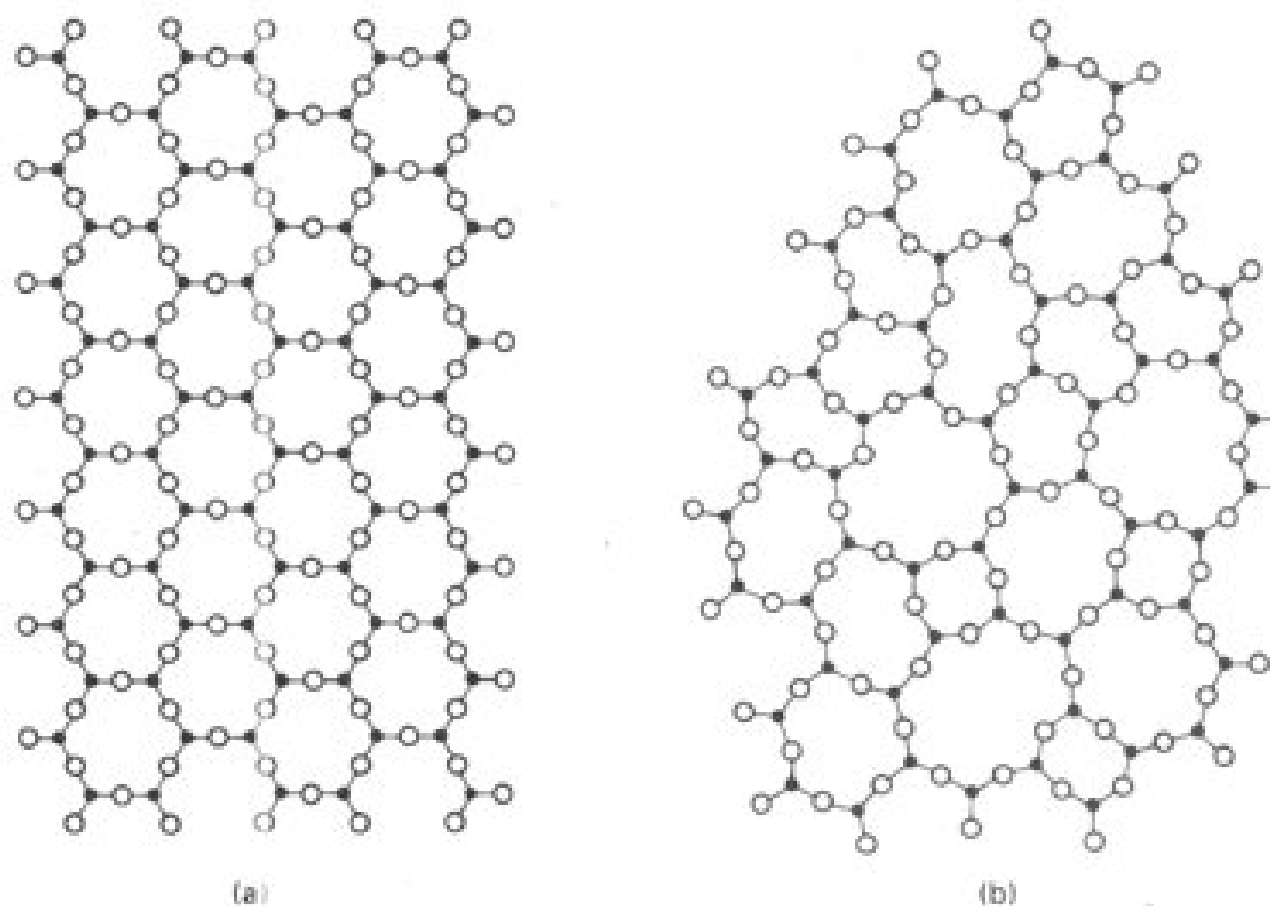


图 18.27 (a) 二维晶体示意图, (b) 二维玻璃体示意图. 引用本图获得了版权所有者的同意: W. H. Zachariasen, *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 3841(1932).

图 18.28 示出玻璃态和晶态材料体积随温度的变化,熔体结晶时体积发生突变(通常是减少),液态玻璃材料以足够快的速度冷却时则得到亚稳的过冷液体,过冷液体继续冷至玻璃化温度(T_g)以下则变成刚体,伴随着这一变化在冷却曲线上出现折点,

尽管玻璃态二氧化硅是一种骤冷骤热条件下不易碎裂的强质玻璃,但因玻璃化温度太高而不便操作。降低玻璃化温度的方法通常是在 SiO_2 中加入改性剂(如 Na_2O 或 CaO)。改性剂能将自身的 O^{2-} 离子转移至具有 Lewis 酸性的 $\text{Si}(\text{IV})$ 原子上从而导致部分 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键断裂形成能

与阳离子缔合的末端 $\text{Si}-\text{O}^-$ 基(7). $\text{Si}-\text{O}$ 网状结构的局部断裂降低了玻璃的软化点. 以 Na_2O 和 CaO 作改性剂的瓶玻璃和窗玻璃叫“碱石灰玻璃”, 以 B_2O_3 为改性剂的玻璃叫“硼硅酸盐玻璃”, 后者的热膨胀系数低于前者, 由于加热时不易碎裂而广泛用作烘炉材料和实验室玻璃器皿。

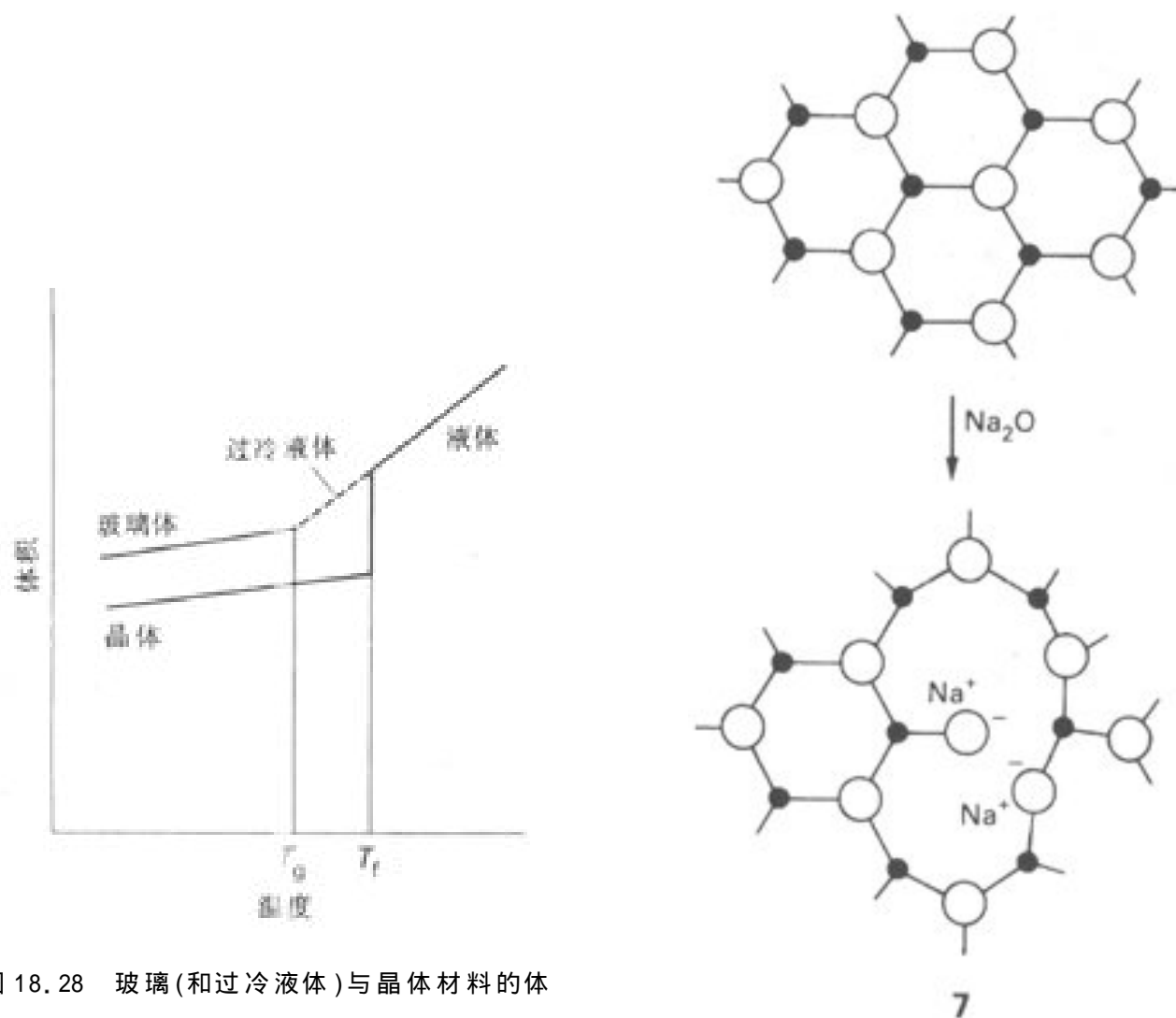


图 18.28 玻璃(和过冷液体)与晶体材料的体积随温度的变化

许多氧化物都能形成玻璃, 用硫化物、氟化物和其他阴离子组分制得的玻璃也已达实用水平. 周期表中近硅元素的氧化物 (B_2O_3 、 GeO_2 和 P_2O_5) 都是最好的玻璃原料, 但大多数硼酸盐玻璃、磷酸盐玻璃的溶解性和锆酸盐玻璃的价格使它们的用途受到限制。

用光信号代替电信号传递声音和数据的技术是当前的一项技术革命, 同样, 正在发展中的光路元件最终可能取代集成线路, 这些进展大大促进了光传导透明晶体材料和透明玻璃材料的研究, 光学纤维就是一种新产品, 光学纤维的组成从内部到表面形成梯度, 这种梯度降低了光的折射率从而减少了光的散失, 人们正在研究用氟化物玻璃代替氧化物玻璃的可能性, 因为氧化物玻璃难免含有少量能够吸收近红外辐射的 OH 基。

许多复杂的金属硅酸盐、磷酸盐和硼酸盐的结晶速度极慢, 制造大多数玻璃时只需将组分氧化物熔化然后以快于结晶过程的速度冷却。图 18.29 示意出另一种方法即溶胶 - 凝胶法, 如图所示该法也用于制造晶形陶瓷材料和高表面积化合物(如硅胶)。有代表性的制备过程是将作为前体的金属醇盐溶于醇中接着加水使反应物水解, 最后将水解产物(粘稠凝胶)脱水并烧结

介绍溶胶 - 凝胶法现状利展望的文章见: R. C. Mehrotra, *Structure and bonding*, 77, 1(1992); R. Roy, *Science*, 238, 1665(1987).

(烧结是指熔点温度以下加热生成密实固体的过程)。举例来说,该法制备含 TiO_2 和 Al_2O_3 的陶瓷所要求的温度比由简单氧化物制备的过程低得多,制备过程往往还可在胶凝阶段成形,例如制成纤维状然后加热驱水得到玻璃纤维或陶瓷纤维,其加热温度比从熔体制备纤维所要求的温度也要低得多。

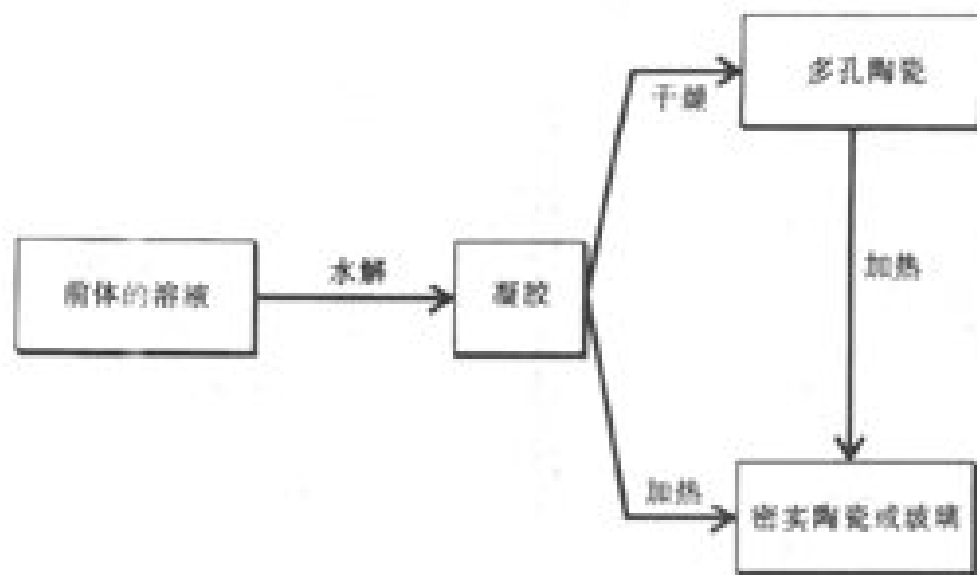


图 18.29 溶胶 - 凝胶法示意. 高温下使凝胶干燥得到密实的陶瓷或玻璃; 在水的临界压力之上低温干燥则得称之为干凝胶或气凝胶的微孔性固体。

有代表性的硫化物及其相关化合物

硫族软元素(硫、硒、碲)与金属形成二元化合物的结构往往不同于相应的氧化物. 正如节4.6中看到的那样, 这种差异是由硫及其下方同族元素化合物较大的共价性引起的, 例如 MO 型化合物一般采取岩盐结构(节4.6), 而 ZnS 和 CdS 则采取闪锌矿或纤锌矿结构. 同样, d 区金属的一硫化物一般采取共价性更明显的砷化镍结构而不采取碱土金属氧化物(如 MgO) 的岩盐结构, 更值得指出的是许多 d 区元素的二硫化物 MS_2 具有层状结构而不是二氧化物的萤石结构或金红石结构(节12.9)。

讨论这些化合物之前需要指出的是许多富金属化合物既不服从简单的价键规则, 也不能用离子模型作解释. 例如 Ti_2S 、 Pd_4S 、 V_2O 和 Fe_3N , 甚至还有诸如 Cs_3O 这样的碱金属低氧化物(节12.9)^①. 富金属相的存在通常与 $\text{M}-\text{M}$ 键的形成有关(节8.9). 许多其他金属间化合物显示的化学计量关系无法用传统的价规则作解释, 其中包括重要的永久磁体材料 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}\text{B}$ 和 SmCo_5 。

18.7 层状 MS_2 化合物和嵌入化合物

节12.11 中曾介绍过层状硫化物及其嵌入化合物, 本节进一步讨论它们的结构和性质,

18.7.1 合成和晶体生长

硫族元素与金属在室温或高于室温的条件下反应形成多种化合物. 通常用化学蒸气转移技

讨论富金属化合物结构和成键作用的一篇文献参见 H. F. Franzen, *Prog. Solid State Chem.*, 12, 1(1978)。

术制备适于对化学性质和结构进行研究的晶体物质.并非所有情况下都要使用化学蒸气转移技术(例如有时可通过升华得到所需的晶体),但该法的适用范围更广,例如用于制备多种非挥发性化合物。

有代表性的操作方法是:将原料装入硼硅酸盐管或熔凝石英管的一端,抽真空后导入极少量化学转移试剂蒸气,封管后置于一个具有温度梯度的加热炉,含有杂质的多晶金属硫属化合物在

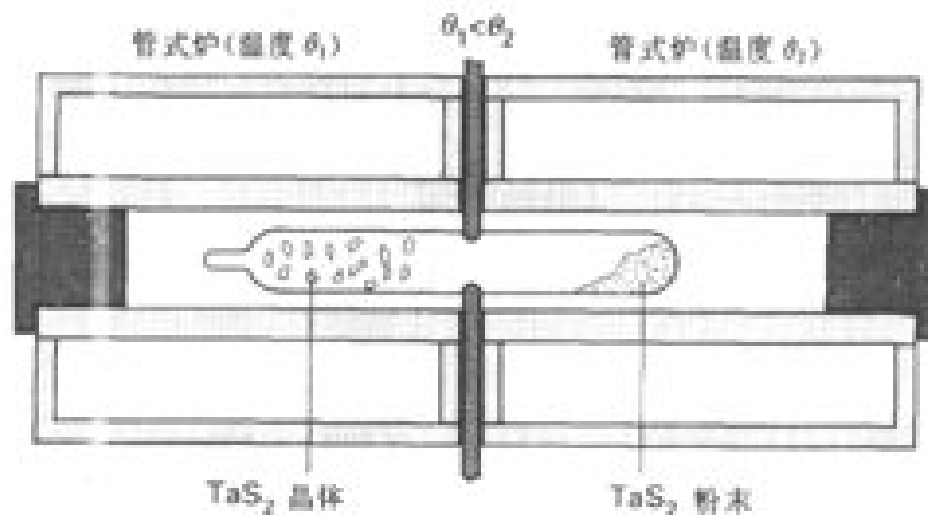
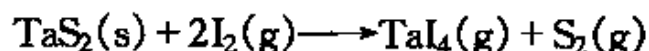


图 18.30 用气相转移技术纯化 TaS_2 并制备晶体(管中的少量碘为转移试剂)

管内的一端气化而在另一端重新沉积出纯净晶体(图 18.30)。这种方法叫化学蒸气转移而不叫升华,区别在于前者引入了化学转移试剂。例如卤素用作转移试剂的过程中生成了如金属卤化物那样的挥发性中间物种.一般说来这种方法只需很少量转移试剂,因为形成晶体时试剂重新释出然后扩散返回管的另一端再与更多的原料起作用.例如, TaS_2 在热梯度炉中可用 I_2 转移,850 时生成气体产物的反应为



由于是吸热反应,其平衡常数随温度上升而增大.850 时挥发性产物的分压比 750 时的分压大,因此 TaS_2 在温度较低的一端沉积.如果偶而遇到放热反应,固体则从较冷的一端向较热的一端转移。

18.7.2 结构

节 12.10 的讨论中将 d 区金属的二硫化物分为两大类:左部金属形成层状物,中部和右部金属形成形式上含有 S_2^{2-} 离子的化合物(如黄铁矿).这里重点介绍层状化合物。

TaS_2 和许多其他层状二硫化物中的过渡金属位于密堆积的 AB 层之间的正八面体空穴中(图 18.31a)^①. Ta 离子形成的密堆积层用 c 表示,金属层和与之毗邻的 S_2^{2-} 层可描述为 **AcB** 夹心或板层.这种类似于夹心面包那样的 **AcB** 层内键合作用很强, **AcB** 与 **AcB** 之间则通过较弱的色散力结合. MoS_2 中的 Mo 原子位于上下不发生错位的两层 S_2^{2-} 离子(AA,图 18.31b)之间的三棱柱空穴中.按密堆积方式排列的 Mo 原子与毗邻的两个 S_2^{2-} 层成键作用比较强,这样的结构可用 **AbA** 或 **CbC** 描述.夹心结构之间以 **AbA CbC AbA CbC...** 方式堆积成三维晶体. **AbA** 和 **CbC** 板层之间也靠弱的色散力维系。

复习节 4.2 中介绍过的密堆积层排列的 ABC 标记方式。

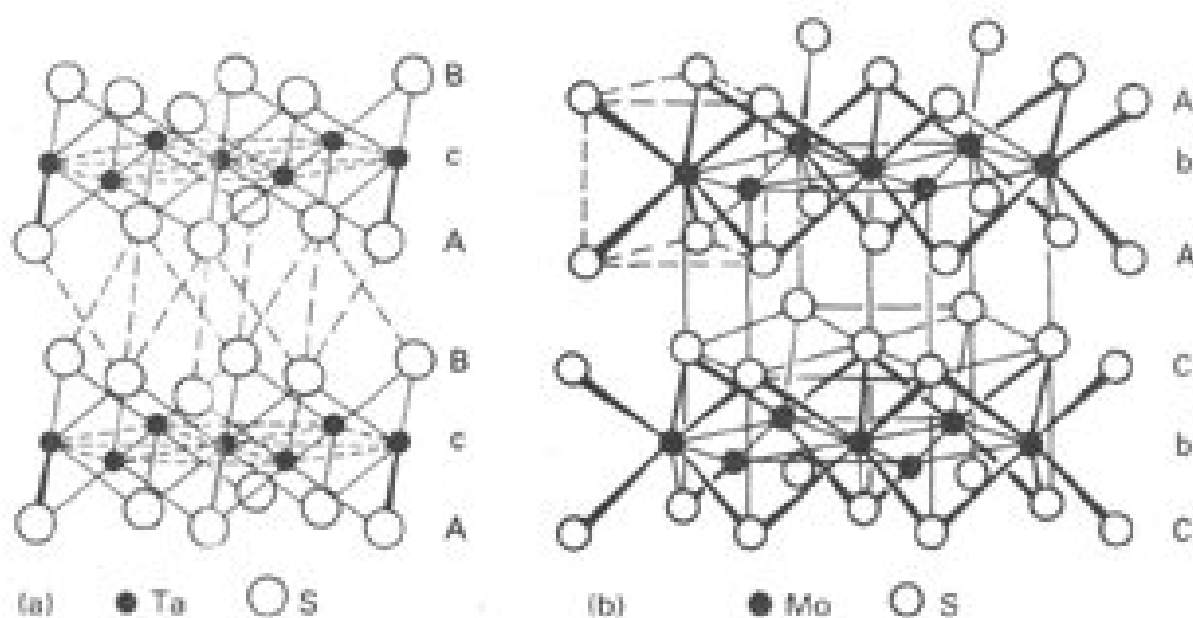


图 18.31 (a) TaS_2 的结构 (CdI_2 型), Ta 原子位于 S 的 AB 层之间的八面体穴(c)中. (b) MoS_2 的结构, Mo 原子位于 S^{2-} 的 AA 和 CC 层之间的三棱柱空穴中.

二硫化物也存在多型体,所谓多型体是指只在垂直于层状平面的那个方向上以不同方式堆积而其他方向均相同的那些结构(节 4.2).例如 MoS_2 能够形成几种多型体,其中一种的堆积顺序是 AbA CbC ,另一种的堆积顺序是 AbA BcB CaC .除堆积顺序不同外,许多 d 区金属的二硫(属)化物的结构还表明夹心板层内呈现微弱的周期性畸变.这些畸变称为电荷密度波,我们将在介绍金属二硫(属)化物的能带模型之后对这一概念作讨论.

上面讨论中方便地用阳离子和阴离子描述了层状结构,下面将介绍能带模型.这种模型较易对其明显的共价性、导电性以及化学性质作解释.图 18.32 示出的某些近似能带结构主要是从分子轨道计算和光电子光谱导出的.图中二硫(属)化物(金属处在八面体空穴和三棱柱空穴)的低能带主要由硫族元素的 s 和 p 轨道组成;较高的能带主要来自金属 d 轨道的贡献;能量更高的则是金属和硫族元素的能带.

如同定域配合物一样,八面体空穴中金属原子的 d 轨道也分裂为一组低能 t_{2g} 轨道和一组高能 e_g 轨道.这些原子轨道组合起来形成一个 t_{2g} 带和一个 e_g 带.宽的 t_{2g} 带可容纳多达来自每个金属原子的 6 个电子,因此 TaS_2 (每个金属上一个 d 电子)的 t_{2g} 带只能部分充满从而显示金属性导电.

三棱柱配位场导致形成一个低能轨道 a'_1 和两个二重简并的高能轨道 e' 和 e'' .每个原子只需提供 2 个电子即可充满最低能带. MoS_2 (Mo 原子处在三棱柱空穴中并含有 2 个电子)具有充满的 a'_1 能带,因此是个半导体.

某些金属二硫(属)化物中电荷密度波的形成与一维结构的 Peierls 畸变相似(节 2.9).对一维和二维体系中部分充满的导带而言,晶格畸变将使其分裂为完全充满的低能带和全空的高能带.由于畸变所产生的能量上的好处并不大,只有在低温下这种静态调幅才是明显的.第 5 族的二硫(属)化物 VS_2 、 NbS_2 和 TaS_2 在低温下能观察到电荷密度波.这些化合物中每个金属上的 5 个电子要用 4 个才能充满由硫轨道形成的 s 带和 p 带,剩下的一个电子进入 d 带但不能使 d 带充满.温度足够低时晶格发生畸变导致 d 带分裂.

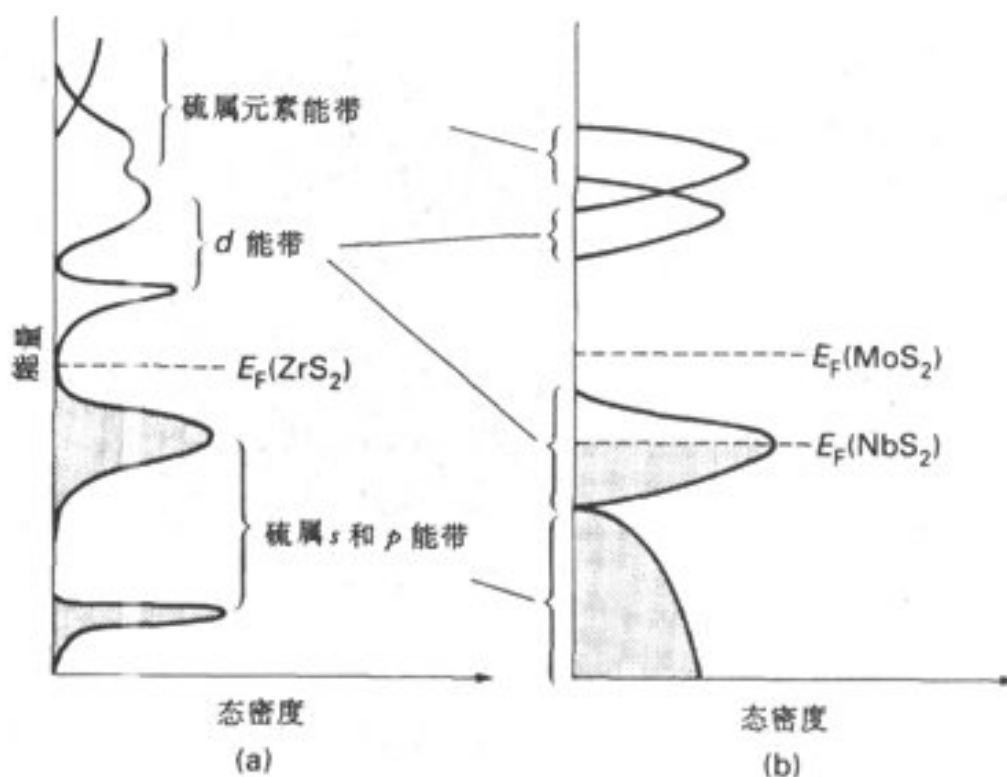


图 18.32 二硫(属)化物的近似能带结构。(a) 正八面体 MS_2 化合物: 对 d^0 组态的 ZrS_2 而言只有硫的 s 和 p 带是满带, 该化合物为半导体; d^1 组态的 NbS_2 具有部分充满的 d 带, 该化合物为金属性导体。(b) 三棱柱体的 MS_2 化合物: d^1 组态的 NbS_2 为金属性导体; 而 d^2 组态的 MoS_2 则是半导体。

18.7.3 嵌入和插入

前面介绍过碱金属离子可插入石墨层之间(节 11.6)以及金属二硫化物夹心板层(节 12.11)形成嵌入化合物的概念。对有资格称作嵌入反应或插入反应的反应而言, 反应过程中母体的基本结构应该维持不变。形成插入化合物是多次充电电池制造技术的基础, 这种“高能电池”由 Li 阳极、硫(属)化物阴极和溶解于惰性极性有机溶剂中的电解质组成。电池产生的电压大于 $2V$, 单位体积可贮存的能量比 Ni/Cd 充电电池高 2 倍以上。由于充电过程不涉及固体相变, 因而充电速度也较快。

石墨 π 导带的能量与价带相接近(事实上我们知道石墨在表观上是一种半金属, 节 2.9), 碱金属原子的一个电子转移至石墨导带使嵌入过程具有有利的自由能。

碱金属原子插入二硫(属)化物中去的过程与上述过程相类似, 不同的是电子被 d 带所接受。对石墨和 TiS_2 而言, 用来补偿电荷的碱金属离子均扩散至各块夹心层之间的位置上。某些有代表性的碱金属插入化合物列于表 18.5。

表 18.5 某些碱金属嵌入化合物

化合物	$\Delta d / \text{\AA}^*$	化合物	$\Delta d / \text{\AA}^*$
$KZrS_2$	1.60	$Na_{0.6}MoS_2(2H)$	1.35
$NaTiS_2$	1.17	$K_{0.4}MoS_2(2H)$	2.14

固态起始物之一的结构基本不变的反应叫作“局部规整”反应。这类反应不限于此处讨论的插入反应, 例如水合反应、脱水反应和离子交换反应也可能是局部规整反应。

续表

化合物	$\Delta d/\text{\AA}^*$	化合物	$\Delta d/\text{\AA}^*$
KTiS ₂	1.92	Rb _{0.3} MoS ₂ (2H)	2.45
RbSnS ₂	2.24	Cs _{0.3} MoS ₂ (2H)	3.66
KSnS ₂	2.67		

* 与母体化合物 **MS₂** 相比较而得出的层间距离的改变 (2H 表示一种特定层序)

碱金属和二硫化物直接化合可使碱金属离子插入基质晶格中:



还原性很强的碱金属化合物与二硫化物作用或运用称之为电嵌入的电化学技术 (图 18.33) 均可达到上述目的. 电嵌入法的一个优点是通过检测合成过程中流过的电子数量 (I_t/F) 有可能测得掺入的碱金属的数量; 还有可能区分过程中形成固溶体还是形成离散的相. 如图 18.34 表明的那样, 电势发生渐变是嵌入过程中形成固溶体的标志; 一种固相转变为另一种固相的过程中电势则保持恒定, 只有在转变过程完成时才出现突变。

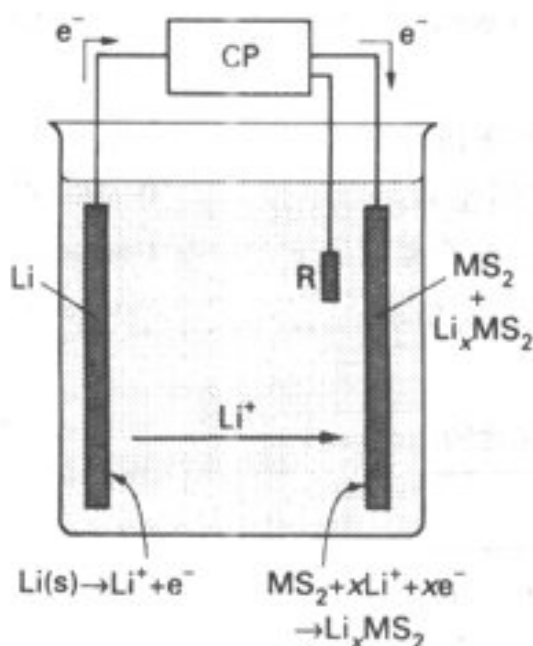


图 18.33 电嵌入反应的实验装置: 含锂盐的极性有机溶剂 (例如丙烯碳酸酯) 作电解质, R 为参比电极, CP 为库仑表 (测定通过的电荷) 和电位控制计。

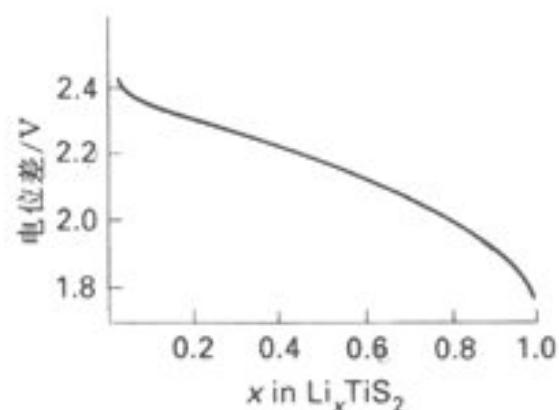
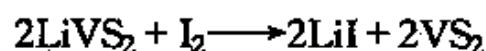


图 18.34 用电嵌入法将 **Li** 掺入 **TiS₂** 时电势与组成的关系, 组成 (**Li_xTiS₂** 中的 x) 是根据电嵌入过程中流过的电荷数推算出来的。

插入化合物属于离子和电子混合型导体. 一般说来, 通过化学方法或电化学方法可以实现插入过程的逆过程. 这就使得通过从化合物中除去 **Li** 的方法使 **Li** 电池重新充电成为可能. 这些概念已被巧妙地应用于合成. 例如先在高温下制备已知的层状化合物 **LiVS₂**, 然后由其成功地制备出新的层状二硫化物 **VS₂**. 除 **Li** 过程是通过与 **I₂** 的反应完成的, 生成的介稳层状化合物 **VS₂** 具有 **TiS₂** 的结构。



客体分子掺入基质也能形成插入化合物. 最有趣的或许是茂金属 **Co(η^5 -C₅H₅)₂** 和 **Cr(η^5 -C₅H₅)₂** 作为客体分子掺入如 **TiS₂**、**TiSe₂** 和 **TaS₂** 等基质, 每个 **MS₂** 或 **MSe₂** 分子的掺入

量约达 0.25 个 $M(\eta^5-C_5H_5)_2$. 这个限量似乎与形成完整的 $M(\eta^5-C_5H_5)_2^+$ 层时可供利用的空间位置相一致. 金属有机化合物在嵌入过程中似乎发生了氧化, 因此产生反应自由能的原因相同于碱金属的嵌入过程. $Fe(\eta^5-C_5H_5)_2$ (不同于二茂铬或二茂钴) 因难以氧化而不发生嵌入反应, 这一事实与上面的解释相一致。

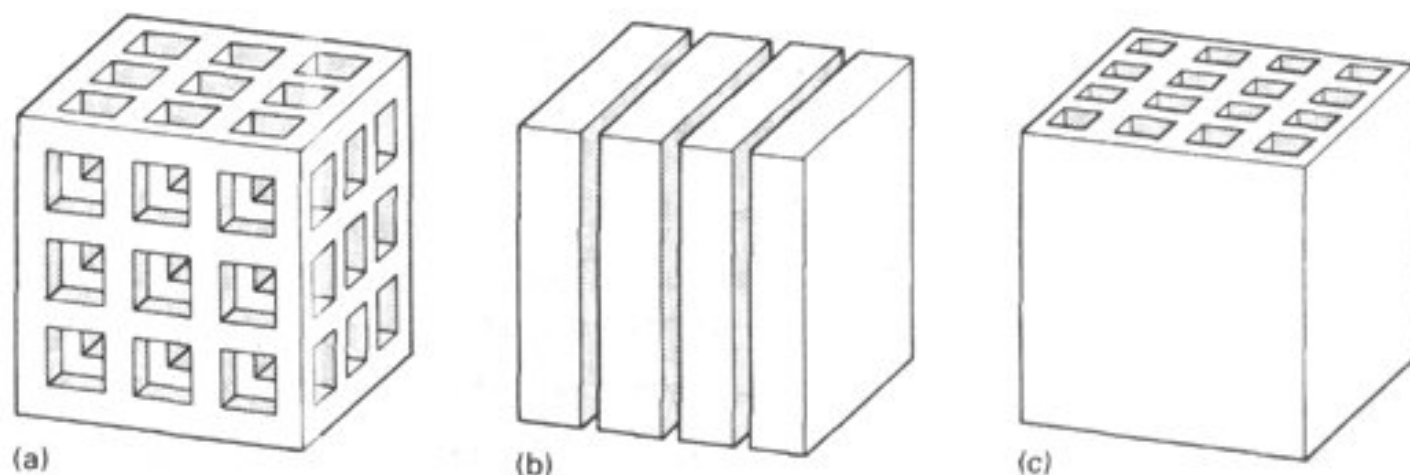


图 18.35 嵌入反应中的基质材料示意图. (a) 具有交叉通道的三维基质, (b) 二维层状化合物, (c) 一维通道。

可以想像离子能够插入一维通道, 也可插入我们正在讨论的二维平面或交叉形成的三维网状通道 (图 18.35). 除了具有可供进入的客体利用的空间位置外, 基质还必须能够提供一个能量合适可以接受电子的导带 (或者在某些情况下可将电子给予客体). 表 18.6 表明多种化合物可作为基质使用, 包括金属氧化物和各种三元或四元化合物. 这里我们看到, 嵌入化学绝不只限于石墨和层状二硫化物。

表 18.6 某些嵌入化合物

相	组成(x)	相	组成(x)
$Li_x[Mo_6S_8]$	2.4~0.6	H_xWO_3	0.6
$Na_x[Mo_6S_8]$	3.6	Li_xWO_3	0.6
$Ni_x[Mo_6S_8]$	1.8	Li_xNiPS_3	0~1.5

18.8 Chevrel 相^①

我们以讨论法国固态无机化学家 R. Chevrel 及其同事于 1971 年最先报导的一类有趣的三元化合物作为本章的结束. 这类三维嵌入化合物的化学式有如 Mo_6S_8 和 $M_xMo_6S_8$, 式中的 S 可被 Se 或 Te 代替; 嵌入原子 M 可以是 Li、Mn、Fe、Cd 和 Pb 等金属. 在 1000 °C 左右于密封的二氧化硅瓶中直接将元素加热可制得母体化合物 Mo_6Se_8 和 Mo_6Te_8 . 该系列化合物共同的结构单元为 M_6S_8 , 这种结构单元既可看作面桥 S 原子相连的 M 原子的八面体, 也可看作 S 原子立方体中 M 原子构成的八面体 (图 18.36). 第 4、第 5 周期前 d 区元素的某些卤化物中也能见到这种类型

① Φ. Fisher, *Appl. Phys.*, A 16, 1(1978); T. Hughbanks and R. Hoffman, *J. Am. Chem. Soc.*, 105, 1150(1983); R. Schöllhorn, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 19, 983(1980).

的簇化物,例如 **Mo** 和 **W** 的二氯化物、二溴化物和二碘化物中发现的 $[M_6X_8]^{4+}$ 簇.

图 18.37 表明三维固体中的 Mo_6S_8 簇不但彼此相对倾斜而且也相对于嵌入离子占据的位置倾斜.这种倾斜有利于 **Mo** 的 d_x^2 空轨道(该轨道穿过 Mo_6S_8 立方体的二个面向外伸展)与毗邻簇中充满的 S 原子给予轨道之间发生次级给予体 - 接受体相互作用(图 18.38).

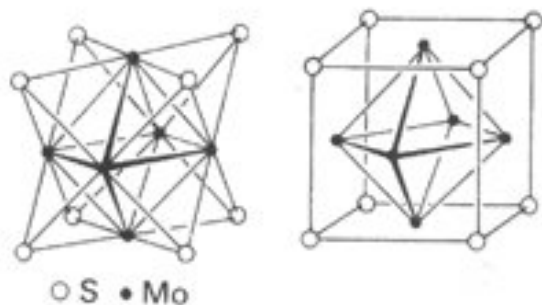


图 18.36 Chevrel 化合物中 Mo_6S_8 单元的二种表示方法

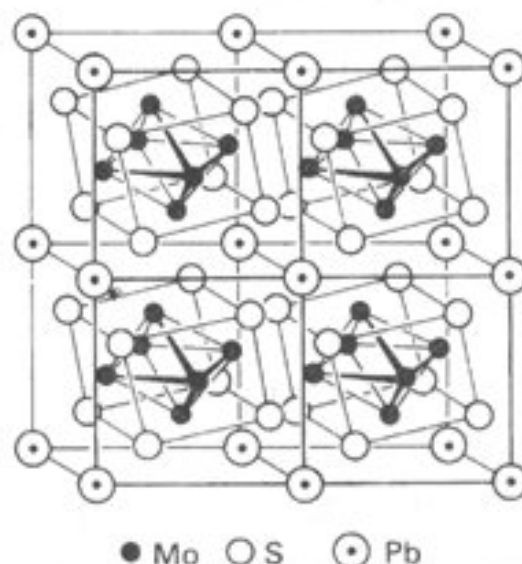


图 18.37 Chevrel 化合物的结构,示出了稍有畸变的 **Pb** 原子立方体中倾斜的 Mo_6S_8 单元

Mo_6S_8 簇的简单分子轨道处理表明成键的 d 轨道上可以容纳 20 个金属簇价电子,另外 4 个电子则填充在非键的 e_g 轨道上.6 个 **Mo** 原子共有 36 个价电子,其中 16 个电子用来形成 8 个 S^{2-} 离子.因此,组成为 Mo_6S_8 的化合物簇电子数为 20,正好用来充满成键轨道而非键 e_g 轨道上的电子则是由客体金属原子提供的.在无限结构的固体中,簇与簇之间的相互作用使方才讨论的轨道形成能带,但电子计数法不变.

用电嵌入法将 **Li** 掺入 Mo_6S_8 的过程(图 18.39)清楚地表明随着 **Li** 含量的变化出现了三个不同的相:二个平台表示形成两个分立的化合物 $Li_{0.8}Mo_6S_8$ 和 $Li_{2.4}Mo_6S_8$;宽的斜坡区表示形成了非化学计量相 $Li_xMo_6S_8$ ($2.4 < x < 3.6$).解释上述每种相的形成超出了简单理论所能讨论的范围,但嵌入量(x)的上限(3.6)则与上述电子计数理论相一致.根据这一理论,非键 e_g 能带的电子容量不能超过 4.

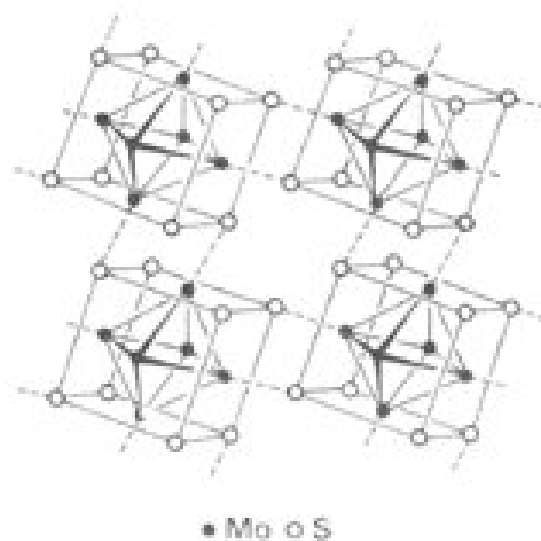


图 18.38 一个立方体中的 M 原子与毗邻立方体中的 S 原子之间的给予体 - 接受体相互作用能够解释 Chevrel 相中 Mo_6S_8 单元发生的倾斜现象

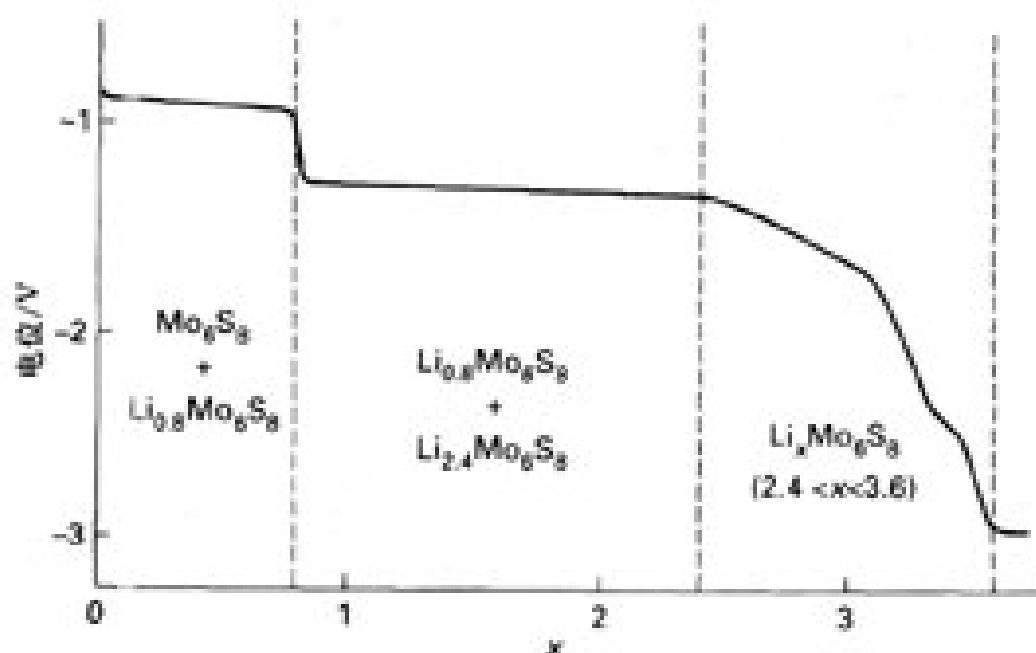


图 18.39 电嵌入法测得的电位与 MoS_2 中 Li 的嵌入量之间的关系

例题 18.4 确定混合金属 Chevrel 相的性质

题目 Chevrel 及其合作者制得了化合物 $\text{Mo}_4\text{Ru}_2\text{Se}_8$ ，假设该化合物的前线轨道与 Mo_6S_8 的前线轨道相似，试确定该混合金属 Chevrel 相中嵌入金属钠的容量。

答案 我们可将该混合金属体系提供的价电子数与 Mo_6 Chevrel 化合物的最大价电子数 24 作比较。 $\text{Mo}_4\text{Ru}_2\text{Se}_8$ 中 4 个 Mo 原子给出 24 个电子，2 个 Ru 原子给出 16 个电子，减去形成 8 个 S^{2-} 离子所需要的 16 个电子，簇的价电子总数已达 24。可以预言 Na 已无法嵌入该混合金属 Chevrel 相中。这就是说，如果想要制备一种新的嵌入型 Chevrel 相，最好不要选用 $\text{Mo}_4\text{Ru}_2\text{Se}_8$ 。如果怀疑这一结论，倒可以通过实验试试，因为近似电子结构理论的不准确性与许多反应间脆弱的能量平衡关系仍然敞开着通向新发现的大门（事实上已有人作过这种尝试，而且实现了 Li 的电嵌入，也许电子布居在反键轨道上）。

自测题 18.4 $\text{Mo}_4\text{Ru}_2\text{Se}_8$ 显示金属性导电还是半导体导电？

Chevrel 相的超导性是引起人们注意的物理性质之一。 PbMo_6S_8 具有超导性，不但临界温度高达 14 K，而且能够适应很高的磁场。后一性质具有相当重要的实用意义，因为许多超导体都是在高磁场中使用的。从这个意义上讲，Chevrel 相作为超导材料明显地优于以氧化物为基础的高温超导体。

要 点

1. 缺陷

结构中的点缺陷是在固体中发现的，点缺陷的存在可能影响固体的性质如离子的迁移和颜色。两类常见缺陷是 Schottky 缺陷和 Frenkel 缺陷。前者是指晶格原子由正常位置离开晶体而留下的空位，后者是原子由正常位置移至晶格的填隙位置。

2. 非化学计量化合物

非化学计量化合物中组成原子间偏离了简单整数比。前 d 区金属的氢氧化物和能采用一种以上氧化态的金属（如铁）的氧化物容易形成非化学计量化合物。

3. 固体电解质

固体电解质中一种或多种离子能以明显的速率扩散。例如 Ag_2HgI_4 中的 Ag^+ 离子（50 以

上)和钠 β -氧化铝中的 Na^+ 离子都具有流动性。

4. 协同磁性

铁磁性和反铁磁性涉及单个离子上未成对电子的长程有序。

5. 超导性

许多金属以及非金属的某些化合物显示超导性。高温超导体是结构与钙钛矿结构相关的金属氧化物。

6. 玻璃

玻璃体通常涉及区域有序(如1个Si原子周围排列着4个氧原子)但不存在长程有序。

7. 金属硫化物

某些金属的硫化物具有层状结构,其中有些可在其层间容纳通过嵌入或插入处理而引入的离子或分子。嵌入处理可通过化学方法或电化学方法实现。

参 考 书 目

1. A. R. West, *Solid state chemistry and its applications*. Wiley, New York(1984).
2. C. N. R. Rao(ed.), *Solid state chemistry*. Dekker, New York(1974).
3. C. N. R. Rao and J. Gopalakrishnan, *New directions in solid state chemistry*. Cambridge University Press (1986).

以上三本书是关于无机固态化学方面的全面介绍。

4. A. K. Cheetham and P. Day(ed.), *Solid state chemistry techniques*. Oxford University Press(1987). 本书专辟一章介绍固体的制备,并讨论了表征固体的各种技术。
5. A. K. Cheetham and P. Day(ed.), *Solid state chemistry compounds*. Oxford University Press(1992). 这是一本可读性很高的书,内容涉及固体电子结构、链状化合物、超导体、金属化合物、非均相催化、嵌入作用、沸石和铁电性。
6. A. Wold and K. Dwight, *Solid state chemistry*. Chapman and Hall, London (1993). 介绍某些重要氧化物和硫化物的结构、合成与表征。
7. P. A. Cox, *The electronic structure and chemistry of solids*. Oxford University Press(1987).
8. J. K. Bardett, *Prog. Solid State Chem.* **15**, 173(1984). 本书讨论了固体电子结构和性质之间的关系。
9. A. F. Wells, *Structural inorganic chemistry*. Oxford University Press (1984). 这是一本提供结构信息的出色的巨著。
10. B. G. Hyde and S. Andersson, *Inorganic crystal structures*. Wiley, New York(1989). 本书介绍的一种体系有助于人们理解复杂的无机晶体结构,可用于说明许多重要的结构。
11. D. M. Adams, *Inorganic solids*. Wiley Interscience. New York(1984).

下面是两本专著:

12. R. J. D. Tilley, *Defect crystal chemistry and its applications*. Blackie, London and Chapman and Hall, New York(1987).
13. D. B. Brown(ed.), *Mixed-valence compounds*. Riedel, New York(1981).
14. R. E. Newham, *Structure-property relations*. Springer-Verlag, Berlin(1975). 本书通俗易懂,重点介绍诸如电子转移、离子转移、铁电性和磁性等性质与结构之间的关系。
15. P. W. Atkins, *Physical chemistry*. Oxford University Press and W. H. Freeman & Co., New York(1994).

16. P. G. Bergeron and S. H. Risbud, *Introduction to phase equilibria in ceramics*. The American Ceramics Society, Columbus (1984) 美国陶瓷学会出版的一套丛书, 收集了对陶瓷学家极其有用的许多相图.

课 外 作 业

- 18.1 描述 **Frenkel** 缺陷和 **Schottky** 缺陷的本质和检验存在这两类缺陷的实验方法 两种缺陷本身能够产生非化学计量组成吗?
- 18.2 下列每对化合物中哪一个最可能具有高浓度缺陷? 指出可能的缺陷类型并说明原因.
(a) **NaCl** 和 **NiO**, (b) **CaF₂** 和 **PbF₂**, (c) **Al₂O₃** 和 **Fe₂O₃**
- 18.3 固有缺陷和杂质缺陷有何不同? 各举一例说明.
- 18.4 画出 **ReO₃** 结构的一个晶胞并标出 M 和 O 原子. 这种结构开放得足以能使 **Na⁺** 插入吗?
- 18.5 晶体剪变面是一种缺陷, 还是用来描述新结构的一种方法? 或者两者都是? 解释你的回答.
- 18.6 给出岩盐晶体结构的简图, 找出图中阳离子能够迁移至其中的填隙位置. 说明正常位置和填隙位置之间的“瓶颈”具有什么性质?
- 18.7 比较 **TiO** 和 **FeO** 中缺陷的性质.
- 18.8 对具有可变组成的某一物质而言怎样通过实验将存在的固溶体与一系列晶体剪变面结构相区分?
- 18.9 在 **Fe-O** 相图(图 18.12)中标出含氧量为 27% ~ 30% 的各个相区, 并说明你在标记这些相区时所依据的原则.
- 18.10 回答和解释下列问题:
(a) 用空气氧化 **TiO**、**MnO** 或 **NiO** 时哪个最困难?
(b) 还原 **TiO**、**MnO** 或 **NiO** 时哪个最容易?
(提示: 金属氧化物的氧化还原行为往往与溶液中离子的氧化还原行为相关)
- 18.11 根据第 4 周期 **3d** 元素电子结构的变迁趋势描述并解释 **TiO** 和 **NiO** 的导电性.
- 18.12 温度高于 150 °C 时 **AgI** 是 **Ag⁺** 离子导体. 假定 165 °C 时在两个 **Ag** 电极之间夹一片 **AgI**, 两电极之间施加的电压为 0.1 V. 试绘出装置草图并解释经过一段时间后两电极质量的变化.
- 18.13 让 10^{-3} mol 电子通过上题所描述的电解池, 阴极、阳极和 **AgI** 的质量如何定量变化?
- 18.14 比较铁磁体和反铁磁体中非成对自旋之间的作用机理.
- 18.15 铁酸盐 **CoFe₂O₄** 的磁性测定表明每个式单元的自旋数为 3.4. 根据这一实验事实, 阳离子在正八面体位置和正四面体位置间应该怎样分布?
- 18.16 人们将超导材料 **Ba₂Cu₃O₇** 描述为具有类钙钛矿结构的化合物. 暂不考虑离子电荷, 试描述这类结构与钙钛矿结构之间的差别.

思 考 题

- 18.1 假设配体场稳定能占优势, 用给出的 Δ 值并对照反尖晶石结构确定在正常尖晶石结构中 **A=Ni²⁺** 和 **B=Fe³⁺** 的合适位置
 Δ_O : **Fe³⁺** (1400 cm^{-1}), **Ni²⁺** (860 cm^{-1})
 Δ_T : **Fe³⁺** (620 cm^{-1}), **Ni²⁺** (380 cm^{-1})
- 18.2 磁铁矿 **Fe₃O₄** 是铁氧化物化合物中的一个成员并具有尖晶石结构. 在正常尖晶石晶胞中 8 个正四面体空穴被 **Fe²⁺** 所占据而 16 个正八面体空穴中含有 **Fe³⁺**. 已知磁铁矿在室温下导电性很高 (约为 $2 \times 10^2 \text{ S cm}^{-1}$), 这一事实与正常尖晶石结构是否一致? 如果不一致的话, 试设计一个能够显示高导电性的可能的尖晶石结构变体

第 19 章 生物无机化学

与相对简单和相对保持静态的矿物界不同,生命过程依赖复杂得多的结构(如细胞)通过营养物和能量的连续交换保持着稳定的非平衡状态.无机化合物和离子在生物体里所起的作用常常与这种交换方式和交换过程中产生的动态空间结构有关.

为了将生物无机化学放在一个更广阔的视野,这里先讨论生物圈中元素分布状况与岩石圈的比较,然后再讨论生物体里金属离子可能起到的种种作用.由于多数情况下人们只了解这种作用的少数几个关键步骤,因而富有想像力的推断在生物无机化学研究中所起的作用比在无机化学其他领域更重要.具体讨论中将会遇到金属离子有趣的配位环境以及本书前面各章介绍过的各类反应,包括 Br nsted 酸碱反应、Lew is 酸碱反应、与电子和基团转移有关的氧化还原反应以及光化学诱导的电子转移反应.讨论的重点之一是作为生物化学催化剂的酶,许多种酶都以金属原子为其关键的活性部位.每种酶都将介绍一个至少目前看来合理的生物化学过程以及为阐明这种过程所设计的模拟体系.

无机化学和生物化学的发展具有双向促进作用.无机反应知识可用于讨论生物化学过程,生命体系的研究结果则可促进开创无机化学新局面.例如,老天爷所安排的各种生物分子的结构将激励并指导人们合成并表征新的无机化合物.

泵和起传送作用的蛋白质

19.1 离子泵

19.2 氧的传送

用作酸催化剂的酶

19.3 草酰乙酸脱羧酶

19.4 羧肽酶

氧化还原催化

19.5 铁-硫蛋白和非血红素铁

19.6 细胞色素的电子传送链

19.7 细胞色素 P - 450 酶

19.8 氮的固定

19.9 光合作用

结 语

要点

参考书目

课外作业

思考题

大自然分配给生物体的元素之间的比例不同于元素在地壳中的丰度.例如表 19.1 的数据表明铝和硅在地壳中有很高丰度,但存在于人体或哺乳动物体里的含量通常却很少.又如铜和硒在地球上的含量极少,但在生物体摆脱平衡的抗争中却起着重要作用.虽然地球上某些丰度较低的元素(如钼、铈和铀)迄今尚未发现具有生物化学功能,也许有朝一日却发现它们也是重要

的.

元素的功能可按其所处的生物环境(图 19.1)分类:

- 1. 存在于细胞外液和细胞膜外壁上的元素;
- 2. 存在于细胞壁上的元素(细胞壁是限定细胞边界并控制物质进出的膜);
- 3. 存在于细胞内部(从细胞膜内壁开始)被称之为细胞浆液中的元素;
- 4. 存在于细胞内部被称之为细胞类质脂微粒(包括细胞核和线粒体)中的元素.

元素在生物体里所起的作用可由它们在细胞中存在的部位找到最直观的线索,表 19.2 给出了一些实例,不难发现细胞吸收钾、镁、铁而排除钠和钙.

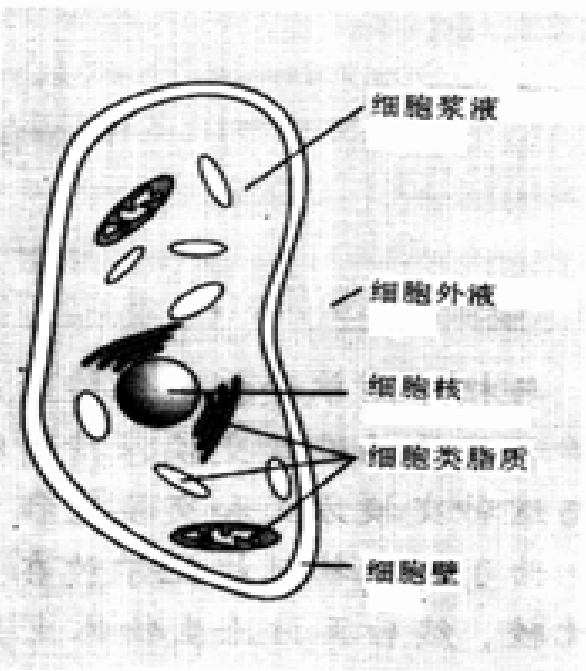


图 19.1 细胞示意图

表 9.1 元素丰度下降的顺序(按质量计)

地壳	海洋	人体	地壳	海洋	人体
O	O	H	Na	K	Ca
Si	H	O	K	C	Mg
Al	Cl	C	Ti	Br	P
Fe	Na	N	H	B	S
Ca	Mg	Na	B	Sr	Cl
Mg	Ca	K			

表 19.2 元素在生物细胞中的分布

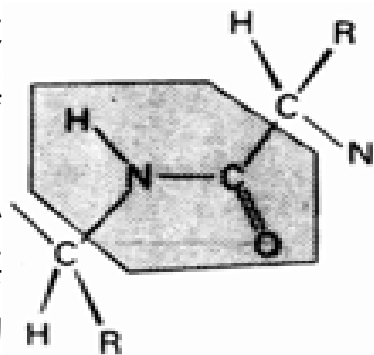
细胞外液	细胞类质脂	细胞质
Na ⁺ , Ca ²⁺	K ⁺ , Mg ²⁺	K ⁺ , Mg ²⁺
Cu ²⁺ (Mo)	Fe, Co	Co
	Zn, Ni, Mn	Zn
Cl, Si	P(S)	P(S)
Al	Se	Se

表 19.3 列出一些含金属离子的生物分子,其中不少是蛋白质分子.事实上,酶中约有 30% 为金属酶,即活性部位上含金属原子的酶.金属酶参与酸催化水解(水解酶)、氧化还原(氧化酶,加氧酶)和碳-碳键重排(合成酶,异构酶)等过程,本章主要介绍水解金属酶和氧化酶的典型机理.表中还可看到,含金属离子的生物分子(不限于酶)还能以电子载体、贮存部位、结合氧和贮氧部位、信号传导等方面起重要作用.某些金属离子(例如叶绿素分子中的金属离子)还是光氧化还原部位.虽然有些情况下非金属物种在生物化学过程中也起这类作用,但金属离子所起的关键作用则是显而易见的.这种作用可归纳如下:

金属离子是通过配位作用产生对底物的诱导效应的部位,也是通过电子转移或原子转移使底物发生氧化还原的部位.金属离子因具有适宜的大小、适宜的立体化学关系、适宜的软硬度以及适宜的还原电位而显示其在生物过程中的选择性.

考虑到酶的特殊重要性,相关的讨论将占去本章很大篇幅.简单的小分子配合物催化剂缺乏能够维持生命体系中复杂而微妙的动态平衡所要求的那种专一性,因而大多数酶都是大分子特别是多肽大分子.这类结构复杂的大分子能够控制反应部位周围的环境并从而控制反应过程.

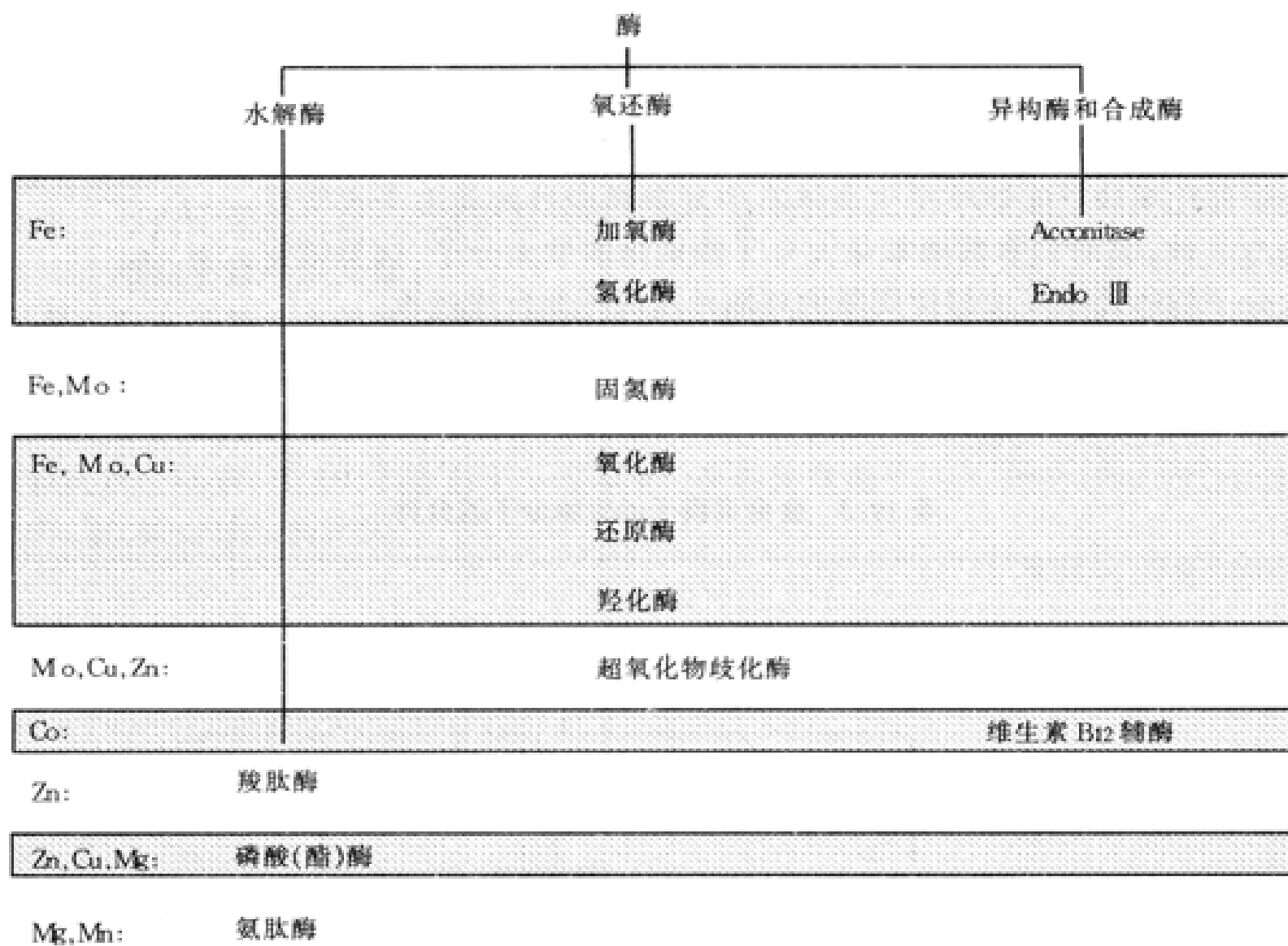
多肽是由肽键(1)将不同 - 氨基酸联在一起而形成的大分子,“肽残基”这一术语则指消除水分子形成肽链后保留在链中的氨基酸组分.



1 肽键

表 19.3 含金属离子的生物分子的分类

含金属离子的生物分子									
蛋白质					非蛋白质				
酶(见下)					起传递和结 构性作用				
起传递和贮存 作用的蛋白质					起光氧化 还原作用				
信号传导									
传感器和 开关									
Fe:	细胞色素 Fe-S蛋白	铁蛋白 铁传递蛋白	肌红蛋白 血红蛋白 蚯蚓血红 蛋白	IRE-BP Fur	含铁细胞				
Cu:	蓝铜蛋白	血浆蓝铜蛋白	血蓝蛋白	Cup 2					
Mg:									叶绿素
Ca, Si:				Calmodulin					骨骼
Zn, Hg:				Mer R					






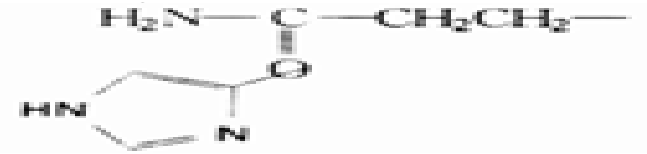
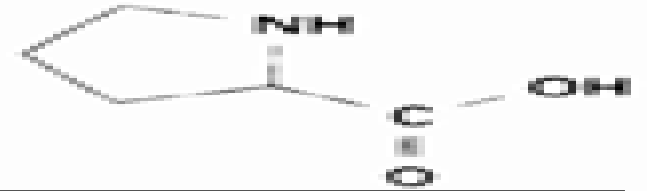
参见: J. A. Ibers and R. H. Holm, Science, 209, 223(1980). 本表以该文献为基础扩大而得.

蛋白质中存在 20 种不同的 α -氨基酸, 多肽链的不同侧链上具有诸如烷基、羧基 ($-\text{COOH}$)、氨基 ($-\text{NH}_2$)、羟基 ($-\text{OH}$) 和硫醇基 ($-\text{SH}$) 等各种官能团(表 19.4). 正是这些官能团使多肽酶具有疏水性或亲水性、Br nsted 酸性或碱性以及配位于金属离子所必需的 Lewis 碱性. 肽残基功能团的重要功能之一是改变金属酶中金属离子周围的环境, 我们将非常注意无机金属离子与有机官能团之间那种微妙的作用. 除在生物体动态平衡过程和稳定生物大分子构象中所起的作用外, 以晶形矿物或无定形化合物存在的金属离子还是有机体内多种结构性物质的组分(表 15.5) .

表 19.4 氨基酸 $\text{NH}_2\text{CH}(\text{R})\text{COOH}$ 及其分类

类 型	名 称	简 写	R —
R 为疏水基	氨基乙酸	甘, gly	H —
	丙氨酸	丙, ala	CH_3-
	缬氨酸	缬, val	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-$

一篇非常有用的简短评述参见: S. Mann, Biom ineralization: the hard part of bioinorganic chemistry! J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1(1993).

类 型	名 称	简 写	R —
	亮氨酸	亮, leu	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2—$
	异亮氨酸	异亮, ile	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)—$
	苯丙氨酸	苯, phe	
R 中含惰性杂原子	色氨酸	色, trp	
R 中含羟基	丝氨酸	丝, ser	$\text{H OCH}_2—$
	苏氨酸	苏, thr	$\text{H OCH}(\text{CH}_3)—$
	酪氨酸	酪, tyr	
R 中含羧基	天冬氨酸	天, asp	$\text{H O O CCH}_2—$
	谷氨酸	谷, glu	$\text{H O O CCH}_2\text{CH}_2—$
R 为氨基	赖氨酸	赖, lys	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2—$
	精氨酸	精, arg	$\text{H}_2\text{N}—\text{C}(=\text{NH})\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2—$
R 为酰氨基	天冬酰胺	天胺, asn	$\text{H}_2\text{N}—\text{C}(=\text{O})\text{CH}_2—$
	谷氨酰胺	谷胺, gln	$\text{H}_2\text{N}—\text{C}(=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2—$
R 为咪唑基	组氨酸	组, his	
含硫的 R 基	半胱氨酸	半胱, cys	$\text{H SCH}_2—$
	蛋氨酸	蛋, met	$\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2—$
其 他	脯氨酸	脯, pro	

节 12.1 中介绍过羟基磷灰石是磷酸盐和磷的主要工业资源,它也是动物骨骼、牙齿和外壳的重要成分.这些矿物质在生物体内通常与其他各种物相共存,例如骨骼和牙齿中的羟基磷灰石就是与蛋白胶原共存的.蛋白胶原控制着羟基磷灰石的生长形态并影响其机械性能.硅藻的细胞壁中含有水合二氧化硅,这种海洋生物死亡之后沉积转化而来的硅藻土在实验室和工业上都是十分有用的滤剂.

表 19.5 生物体内的结构性物质

物质	化学式	所在的有机体	所在部位
方解石	CaCO_3	鸟类	蛋壳
文石	CaCO_3	软体动物	外壳
羟基磷灰石	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$	脊椎动物和哺乳动物	骨骼
二氧化硅	$\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	硅藻	细胞壁
		笠贝	齿
		植物	叶

泵和起传送作用的蛋白质

正如第 5 章中看到的那样,多聚磷酸酯 ATP (腺苷三磷酸) 能够为细胞贮存多聚磷酸链 ($-\text{P}-\text{O}-\text{P}-$) 水解过程中释放的自由能. 这种能量贮存方式的普遍意义使 ATP 合成方法对人们了解有机体的全部生化过程显得尤为重要.

促成两个 $-\text{P}-\text{OH}$ 失水缩合形成 $-\text{P}-\text{O}-\text{P}-$ 链的两个关键条件是 pH 值和电荷. 细胞膜内外所要求的 pH 和电荷梯度产生于有 O_2 分子作为电子受体而参与的有关反应, 因此细胞载能子的聚集过程最终还是由氧驱动的. 这一事实暗示了有机体中输送网络的复杂性, 我们将从产生浓度梯度的离子泵开始对生物无机化学作讨论.

19.1 离子泵

本节讨论用于主动传送的离子泵. 所谓主动传送是指离子克服由高浓度向低浓度扩散的自发倾向而穿过细胞膜的一种传送方式. 通过主动传送在细胞膜内外建立起来的电荷分配不但导致了细胞内外的电位差, 而且导致细胞内外的流体具有不同的化学组成.

19.1.1 钠-钾泵

对大多数动物细胞而言, 膜内的 K^+ 离子浓度总是高于膜外, 而膜外的 Na^+ 离子浓度又总是高于膜内. 支撑这种不平衡分配的直接能源来自 ATP, 保持这种浓度梯度需要消耗大量 ATP.

关于离子泵运行过程的第一个线索是在 1957 年发现的. Jens Skou 当时发现了一种摩尔质量约为 110 kDa (110 kg mol^{-1}) 的酶, 这种酶除了各种 ATP 酶 (即能够催化 ATP 水解的酶) 所需要的 Mg^{2+} 离子外还必需有 Na^+ 和 K^+ 离子存在才能使 ATP 水解. 传送的离子数量与酶活性之间存在定量关系. 离子泵运行过程的另一线索来自下述实验现象: 只有 Na^+ 和 Mg^{2+} 离子存在时该 ATP 酶的天冬氨酸位置 (3) 上才能发生磷酸化 (即生成酶-磷酸根键), 而且磷酸化产物在 K^+ 离子存在时才发生水解. 图 19.2 中的催化循环总结了上述实验现象. 此外, 实验还发现酶的构象在磷酸化过程中发生了变化.

ATP 是简称. 细胞中 ATP 分子的存在形式为 Mg^{2+} 的多聚磷酸盐配合物, 一种可能的结构参见 2.

L. Stryer, Biochemistry, pp. 950-4, W. H. Freeman and Co., New York (1988).

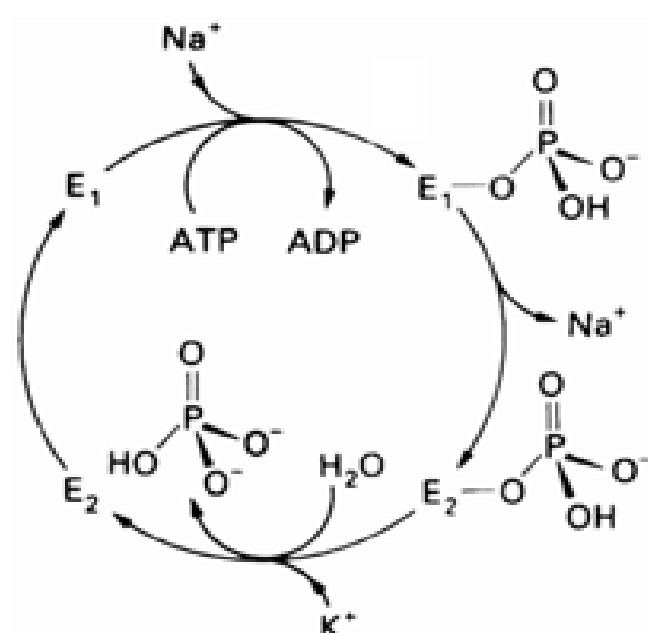
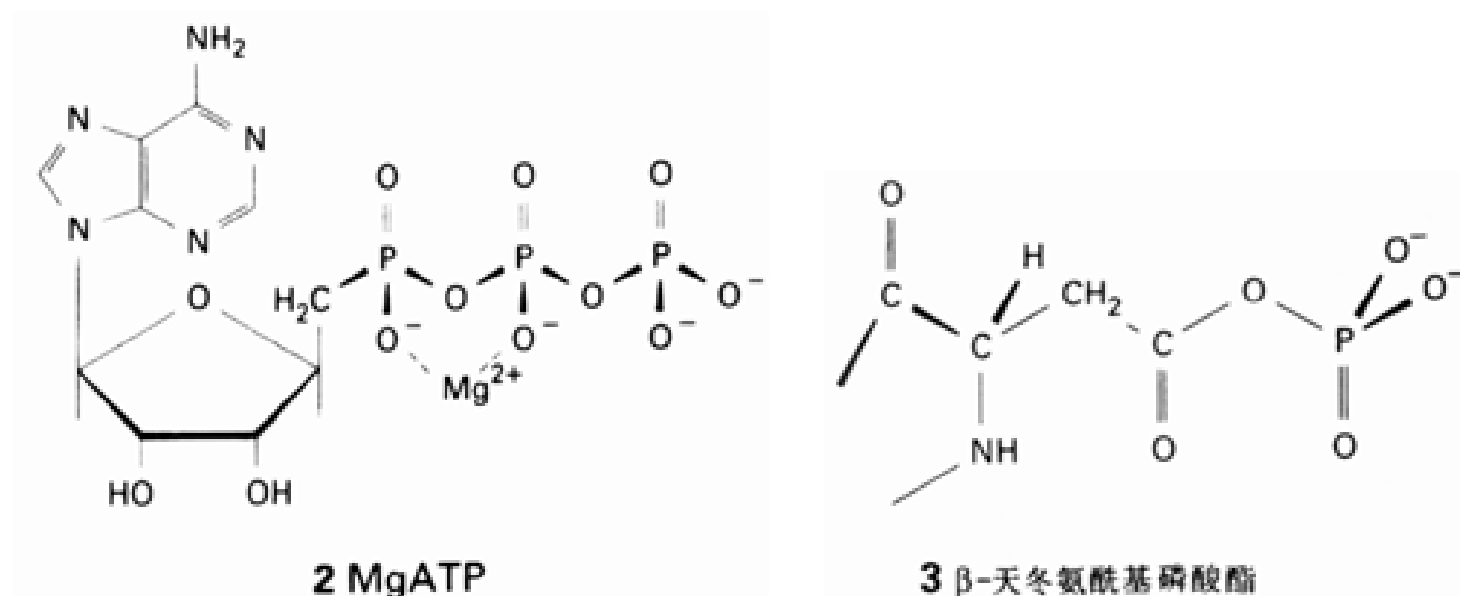


图 19.2 实现钠泵传送的酶反应循环(E_1 和 E_2 表示酶的两构象)

图 19.3 中的机理就是根据这些线索提出的. 首先, ATP 和 3 个 Na^+ 离子在细胞膜内侧结合并使酶发生磷酸化. 反应产物接着发生构象转化(称之为翻转), 像建筑物的旋转门那样将键合在细胞膜内侧的 Na^+ 离子带至细胞膜外. 3 个 Na^+ 离子在细胞膜外被 2 个 K^+ 离子代替, 这种代替触发了去磷酸化反应失去 ATP. 失去 ATP 又引起构象转化使 2 个 K^+ 离子进入细胞并在细胞内释放出来. 2 个 K^+ 离子代替 3 个 Na^+ 离子导致膜内外电荷梯度的形成, 即外表面的正电荷相对比较高.

下述实验事实支持这一机理: 浓度极低的 VO_4^{3-} 离子($10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$) 即可抑制 ATP 酶在 ATP 水解反应中的催化作用. 磷酸根离子和钒酸根离子的差别仅在于前者受水进攻而形成的不稳定五配位中间体容易断键从而完成水解过程. 由 VO_4^{3-} 离子形成的五配位物种既不断键又不能发生后继的构象转化, 因而 K^+ 离子仍然留在细胞膜的外壁上.

19.1.2 过程的选择性

在无机化学家看来, 主动传送过程的一个新特点是酶配位于 K^+ 和 Na^+ 离子时显示出简单

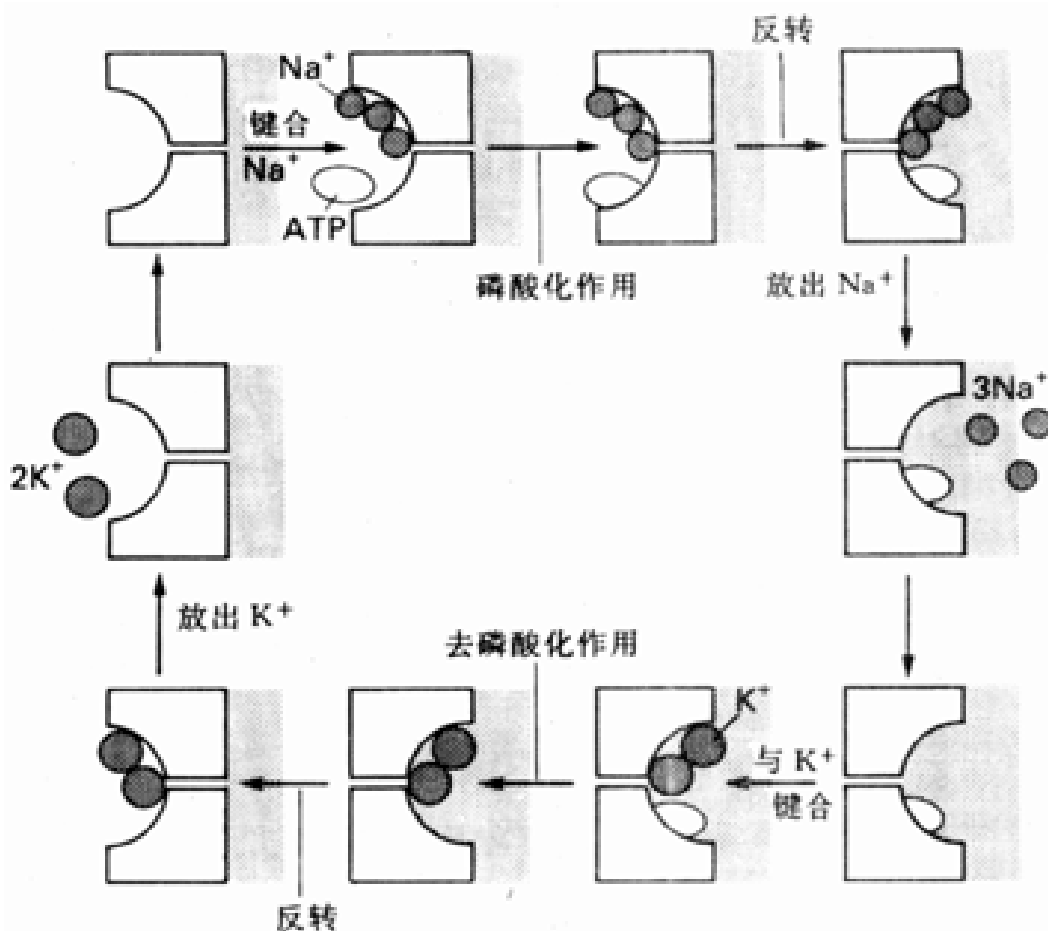


图 19.3 钠泵机理示意图,酶在细胞内外传送离子的过程中构象的转化(阴影表示细胞外液)。

体系中难得看到的那种选择性.他们有兴趣研究酶是怎样以不同构象先与 Na^+ 离子而后又与 K^+ 离子配位的.前已述及,第 1 族阳离子的配位能力比较弱,在简单体系中的选择性主要与库仑引力和离子半径的大小有关.

细胞膜的离子通道通常由螺旋形构象的蛋白质高分子构成,这些螺旋线的精密构象能为金属与配位体结合的部位创造多种几何环境.对 Na^+ 和 K^+ 离子的选择性正是由通道几何环境的差别决定的:

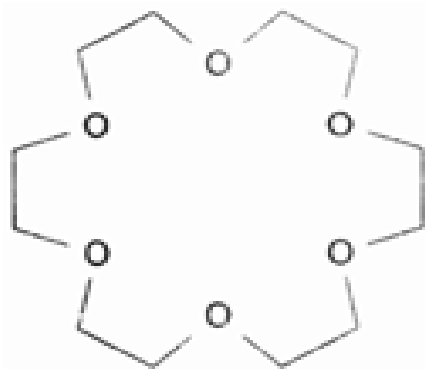
1. 对 K^+ 通道而言,只有 Ti^+ 的渗透性与 K^+ 接近;更大或更小的离子均不易通过.
2. K^+ 通道的排 NH_4^+ 性比 Na^+ 通道更强,尽管 NH_4^+ 离子半径更接近于 K^+ .
3. 键合有氢的大体积球形分子和离子(例如胍离子)能够穿过 Na^+ 通道,甲基化的化合物(如 CH_3NH_3^+)不能通过两种通道中的任一种.

为了解释这些实验事实,人们假定 Na^+ 通道是较大的通道而且是水合通道. Na^+ 离子水合能力相对较强,进入通道后在那里与通道内部的 H_2O 分子结合并将本身的配位 H_2O 分子交换出来.半径较大但水合能力较弱的 K^+ 离子则通过非水合通道,在那里与蛋白质侧链上的阴离子形成配合物. K^+ 离子与非水合通道的关系类似于它与水合能力极弱的阴离子(如 ClO_4^-)的关系,例如 KClO_4 的溶解度比 NaClO_4 小得多.

例题 19.1 解释膜离子通道的性质

题目 为什么 Na^+ 通道对 H^+ 具有渗透性而 K^+ 通道则不然?

答案 人们认为 Na^+ 通道是水合通道并能接纳与通道内部水分子配位的离子,质子是由这些水分子通过 Grotthuss 机理转运的(节 5.1). K^+ 通道可能是由蛋白质中与冠醚(4)相似的配位体形成的.



4 冠醚

自测题 19.1 为什么有氢键合的大半径分子更易通过 Na^+ 通道而不是 K^+ 通道?

生物化学上具有重要意义的一种简单配体似乎与这种选择性有关。人们知道具有抗菌活性的冠醚(4)能够提高阳离子对细胞膜的渗透性。4中表示的螯合配体对 K^+ 和 Na^+ 离子均有较强的键合能力,但与 K^+ 离子的键合约强于 Na^+ 离子 100 倍。这种选择性是由空间因素造成的,因为 K^+ 离子的大小恰好适合嵌入冠醚分子的空腔内。节 6.7 中曾介绍过配位平衡中的立体选择性。

19.1.3 钙的生物化学

钙是结构性物质(例如骨和壳)中的主要阳离子。 Ca^{2+} 离子在这些硬组织中的作用基于碳酸盐和磷酸盐的难溶性。 Ca^{2+} 离子还起着各种非结构性的作用,例如传送荷尔蒙的影响、触发肌肉收缩和神经信号、诱发血液凝结和稳定蛋白质结构。

考虑到 Ca^{2+} 在溶液中很难与简单配体形成稳定配合物的事实,它在生物体内显示如此多的功能显得有点意外。 Mg^{2+} 离子没有如此多的功能,同族两个离子之间的这种差别倒能给人们以启示。

这种差别产生于三种因素:

1. Ca^{2+} 的选择性比较低,与 H_2O 之外还能与电中性氧原子给予体配体(如羰基)和 N 原子给予体配体相结合。
2. 与 Na^+ 和 K^+ (也与镧系元素阳离子)相似, Ca^{2+} 容易显示高配位数和不规则的配位几何构型。由于电荷数为 +2,它能结合碱金属离子不能结合的阴离子。
3. 与 Ca^{2+} 的结合过程和由 Ca^{2+} 离解的过程速率都很高;结合速率是由扩散作用控制的,离解速率则正比于稳定性。形成明显对照的是 Mg^{2+} 的 H_2O 交换速率(10^5 s^{-1})几乎比 Ca^{2+} 慢了 5 个数量级。

交换速率快以及容易适应配位几何环境的变化这类特征使 Ca^{2+} 成为一种理想的桥物种。

钙蛋白质往往含有较多的天冬氨酸根(asp)和谷氨酸根(glu),侧链中都存在羧酸根。它们都能作为阴离子硬配体,5中给出这种配位作用的一个实例。X 射线衍射结果表明 Ca^{2+} 离子与以畸变四面体方式排列的 4 个羧基氧相键合。 Ca^{2+} 往往能将不同蛋白质碎片桥联在一起,离子在这种场合通常与不同氨基酸侧链上的阴离子基团甚至与羰基相键合。这一性质可以用来控制链折叠,5中示意性地说明蛋白质链如何折叠以便 4 个 $-\text{CO}_2^-$ 基团配位于 Ca^{2+} 离子。

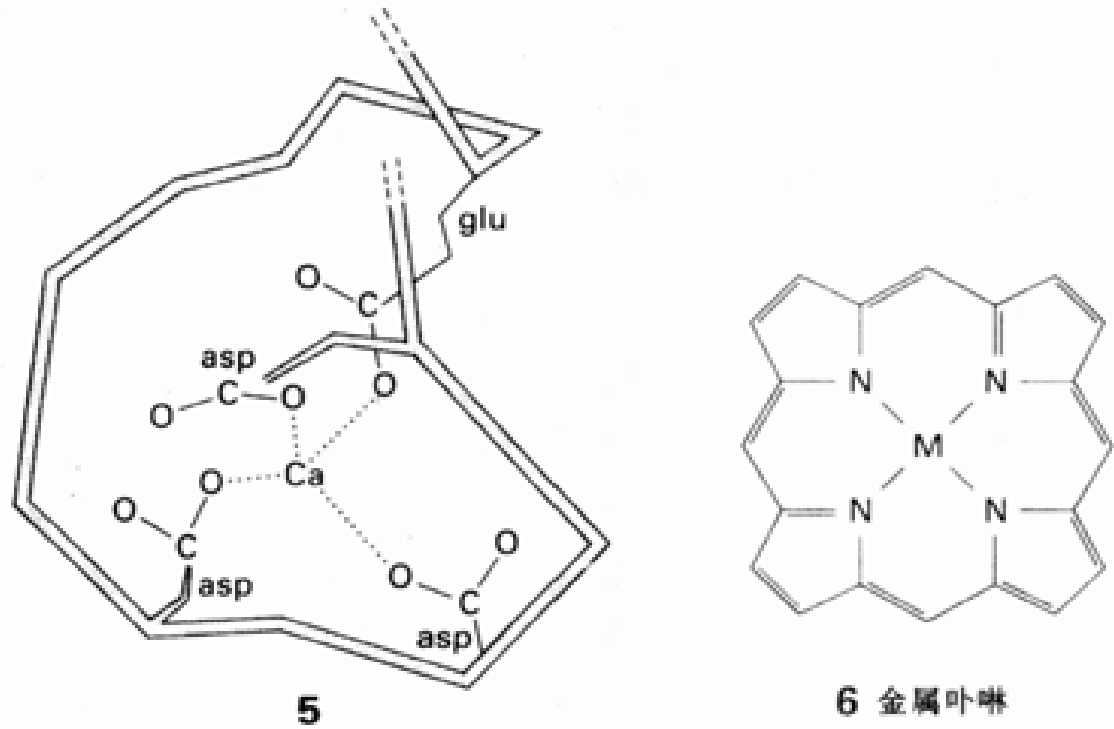
19.2 氧的传送

本章将要多次讨论到氧的传送,因为它在呼吸和光合过程中起重要作用。氧的传递涉及氧化

还原、电子转移、原子转移、光化学过程等一系列重要的生物化学过程。

19.2.1 氧载体的分布

让我们首先介绍向细胞输氧的分子.所有含铁氧载体都是在细胞内部发现的,而含铜氧载体则同时存在于细胞内部和细胞外液中.造成这种差别的部分原因在于细胞内部的还原性介质适合于铁以 $Fe(II)$ 的形式存在,也由于细胞能够提供卟啉环配位体(6)以形成动力学上不活泼的 $Fe(II)$ 配合物.卟啉配体易受氧化性物种的进攻,而细胞内的还原酶则能对其起到保护作用. $Cu(I)$ 和 $Cu(II)$ 都能与多肽残基的咪唑侧链形成强配合物,铜基载体还能以游离状态存在于血流中.同一有机体中铁载体和铜载体所起的作用各不相同,这是因为它们对不同部位氧浓度梯度的支配方式不相同。

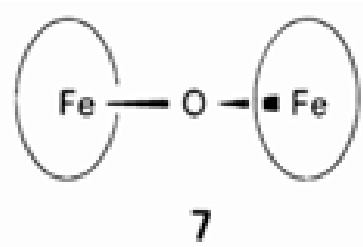


最常见的三种氧载体的共同特点是都以螺旋形蛋白质为基础.这些线圈状蛋白质的作用像弹簧一样能将其一端因 O_2 键合而产生的应变传至另一端.因此, O_2 的配位化学可能是金属部位配位和蛋白质环境变更这样两种效应的综合.氧载体对外来 π -酸配体除配体大小之外的其他性质没有多大选择性,血红蛋白和肌红蛋白除与 O_2 键合外还能与 NO 、 CO 、 CN^- 、 RNC 、 N_3^- 和 SCN^- 等配体相键合。

19.2.2 用以键合 O_2 的 $Fe(II)$ 部位的结构

这里介绍血红蛋白(Hb)和肌红蛋白(Mb)两种氧载体,两者都是围绕 $Fe(II)$ 建造的.它们的两种氧化形式(偏肌红蛋白和高铁血红蛋白)都含有 $Fe(III)$,而且都不能与 O_2 相结合。

分子氧可将裸“血红素”(即不带多肽的铁卟啉配合物)中的 $Fe(II)$ 不可逆地氧化至 $Fe(III)$.反应中先生成含 $\mu-O_2$ 桥基的二聚中间体,最终得到无法再起到氧载体作用的稳定物种(7,含 $\mu-O_2$).这一反应无疑有害于生物功能,但却可以被血红素的蛋白质环境(血红素埋在Hb或Mb内部)所阻止。



R. J. P. Williams, *Chimica Scripta*, 28A, 5(1988).该文概括地讨论了氧的生物反应,本章所引证的论据是由该文提出的。

R. E. Dickerson and I. Geis, *Hemoglobin: Structure, function, evolution and pathology*. Benjamin - Cummings, Menlo Park(1983).

脱氧肌红蛋白 Mb 的结构概略地示于图 19.4. 卟啉的活性部位被图中用管子表示的多肽链所缠绕, 包裹血红素的蛋白囊显示疏水性是因为它是由带非极性侧基的氨基酸残基形成的. 这些基团堵塞了较大分子接近 Fe 原子的通道, 从而避免发生使裸血红素形成 $\text{Fe}-\text{O}_2-\text{Fe}$ 桥基物种那样的氧化反应. 疏水基团还能使血红素配合物氧化过程中产生的离子避免溶剂化, 从而导致 $\text{Fe}(\text{ })$ 配合物的存活期长得足以有时间结合氧和释放氧. 这里提供了蛋白质严格控制反应环境的一个典型实例.

脱氧肌红蛋白为五配位高自旋 $\text{Fe}(\text{ })$ 配合物, 其中四个配位位置为卟啉环上的 4 个 N 原子占据. 第五个位置上配位了组氨酸残基咪唑配体上的 N 原子(图 19.5), 正是通过这种方式将血红素与蛋白质相偶联. 这种五配位 $\text{Fe}(\text{ })$ 血红素配合物总是高自旋. 由于高自旋 $\text{Fe}(\text{ })$ 离子 ($t_{2g}^4 e_g^2$) 的直径大于卟啉环孔径, 因而 $\text{Fe}(\text{ })$ 高出环平面约 0.4 (8). 高自旋 $\text{Fe}(\text{ })$ 卟啉配合物(包括血红蛋白和肌红蛋白中的活性部位)的卟啉环发生皱折和扭曲, 而直径较小的低自旋 $\text{Fe}(\text{ })$ 离子则能非常合适地嵌入卟啉环. O_2 分子占据第六个配位位置后配合物由高自旋变成低自旋 ($\text{Fe}(\text{ })$ 组态为 t_{2g}^6), 体积稍稍收缩了的 Fe 离子移入环平面(9). 结构上的这种变化已为 X 射线衍射所证实.

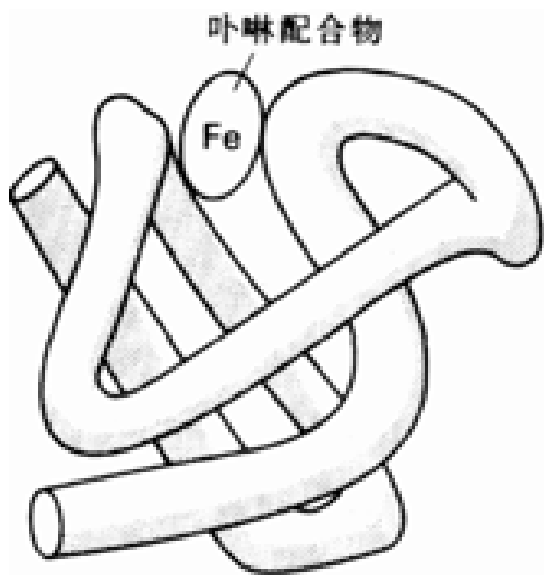


图 19.4 肌红蛋白(Mb)的结构轮廓.
管状结构代表多肽链, 直的管段代表螺旋区.

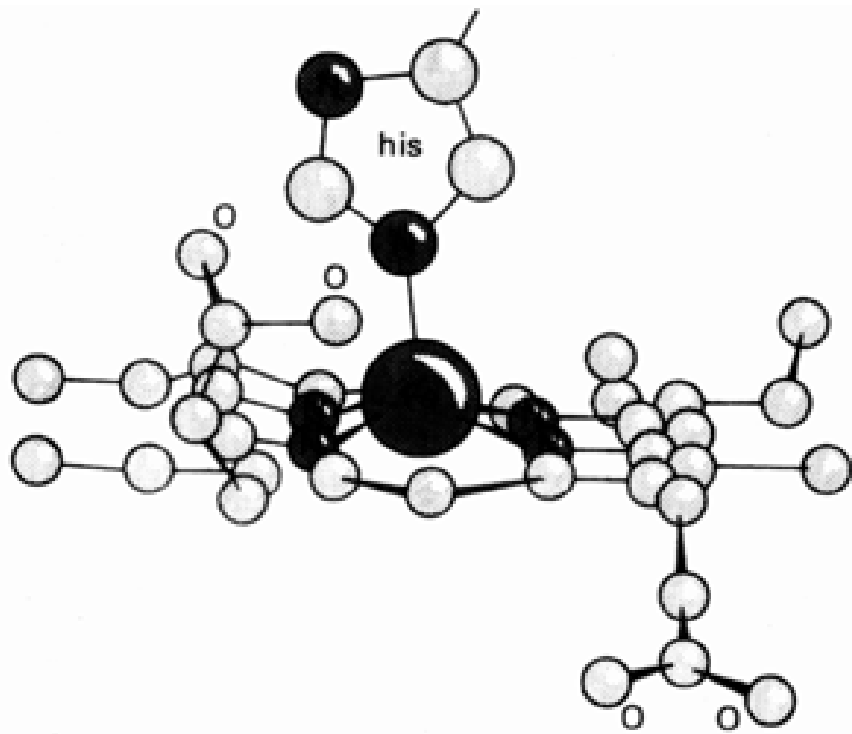
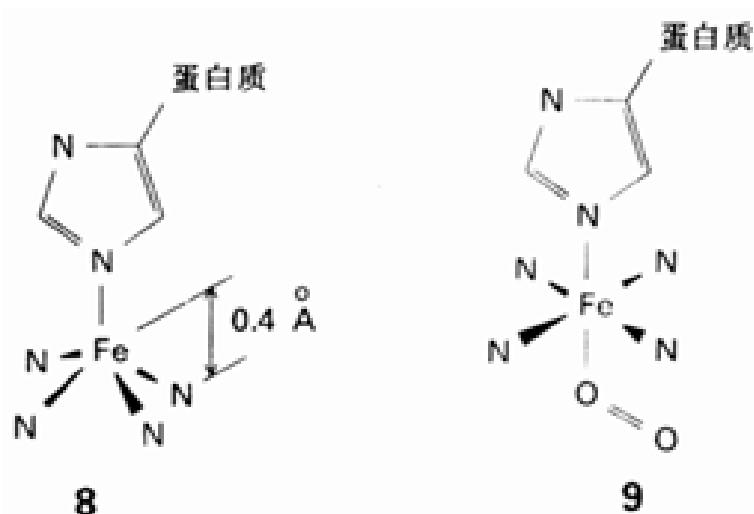
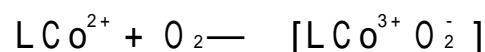


图 19.5 肌红蛋白中铁的配位环境



19.2.3 O₂ 键合模型

了解氧载体功能的愿望促使人们对 O₂ 与金属配合物之间的相互作用进行了大量研究. 其结果不但可用来阐明生物现象, 而且可用来了解 O₂ 分子作为一般氧化剂时的反应途径. 在能与 O₂ 结合并能够提供有用模型体系的那些 d 区金属中对钴的研究也许较成熟. 与 Fe() 的简单配合物一样, Co() 配合物与 O₂ 反应也伴随电子转移:

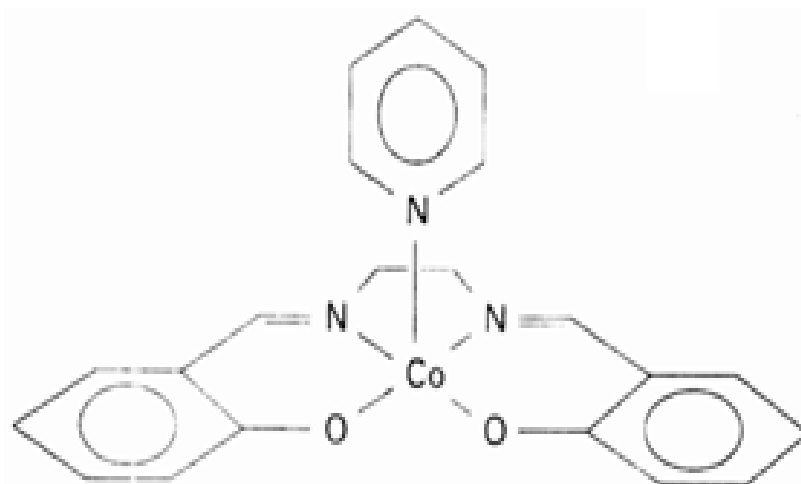
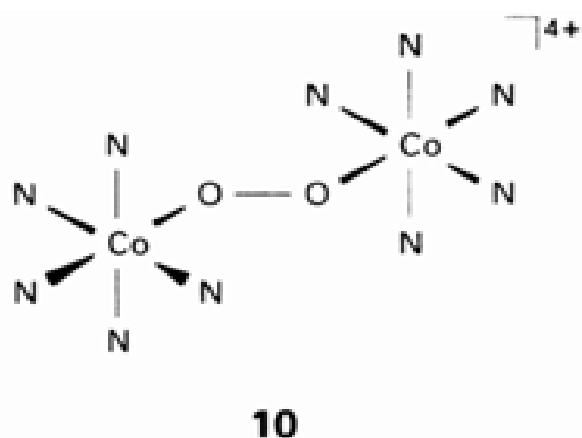


反应中得到形式上的 Co() 配合物(其中含有超氧离子 O₂⁻)很容易与第 2 个 Co() 配合物反应得到含桥基过氧离子(O₂²⁻)的配合物:



结构测定表明产物 [(NH₃)₅Co—O₂—Co(NH₃)₅]⁴⁺ 中的 O—O 键距(1.47)与典型过氧离子的键长(1.49)十分接近(10).

含 Salen 配体(11 中的 Schiff 碱螯合配体)和另外一个碱配体(如吡啶)的 Co() 配合物(11)与 O₂ 之间发生的快速可逆反应



令人联想到肌红蛋白或血红蛋白的化学行为. 反应式右端含氧配合物的 X 射线研究表明 O—O 键长(1.26)处于 O₂(1.21)和 O₂⁻(1.34)之间.

EPR 光谱表明氧上的一个未成对电子与⁵⁹Co 核相作用. 可以排除这个未成对电子处在 Co 原子上的可能性. 这是因为高自旋 d⁷ 配合物含 3 个未成对电子, 用类似配体配合物进行的研究表明配位场强度不足以驱使配合物成为只含一个未成对电子的低自旋组态. 对 EPR 超精细偶合常数的分析也不支持低自旋 d⁷ 组态的存在, 这些实验结果暗示 O₂ 配体是与低自旋 d⁶Co()原

子配位的。

关于 O_2 与 Co 之间成键作用的另一种假设也可解释 $O-O$ 键拉长的实验现象。这一假说主要考虑到 O_2 既是个给予体而同时又是个接受体。 O_2 与 Co 之间的成键作用既涉及 O_2 上一对孤对电子的给予作用,又涉及 Co 的 d_{zx} 和 d_{yz} 轨道对 O_2 的 π^* 轨道的反馈。正是这种反馈作用削弱并拉长了 $O-O$ 键,反位于 O_2 分子的强酸配位体能够吸引 Co 原子上的电子密度从而削弱了 O_2 与 Co 的结合力。

例题 19.2 判断电子向 O_2 转移的程度

题目 图 19.6 表明, O_2 与具有各种不同轴向配体(B)的 Schiff 碱配合物 $[Co(Schiff-base)(B)]$ 反应时平衡常数的对数与 $Co(II)/Co(I)$ 配合物电对的还原电位呈线性关系。从这种关系中能够得出什么结论?

答案 由于 $\log K$ 和还原电位都与 G 成正比,因而图示的关系是一种线性自由能关系(节 15.5)。由于还原过程的自由能和 O_2 结合过程的自由能同步增长,有理由设想电子从 Co 转移到 O_2 使 O_2 的还原过程与 O_2 和 Co 之间的结合过程有关。然而, E 值增加 $0.4V$ ($40 kJ mol^{-1}$) 时 $\log K$ 只增加约 2.1 ($12 kJ mol^{-1}$), 这种差值表明电子从 Co 到 O_2 的转移不完全。两种理想的极端状况(不转移和完全转移)分别相应于 $Co(II)-O_2$ 和 $Co(I)-O_2^-$ 。

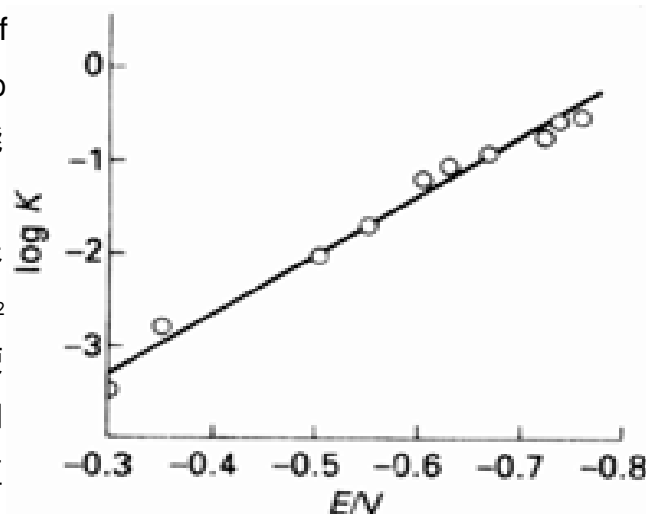


图 19.6 一系列不同 Schiff 碱配合物的 $\log K$ 与还原电位(E)之间的线性关系

自测题 19.2 O_2 、 KO_2 和 BaO_2 中的 $O-O$ 键长分别为 1.21 、 1.34 和 1.49 Å, 这些数据表明了键长和氧化态之间的关系。含 O_2 配合物 $[Co(CN)_5O_2]^{3-}$ 、 $[Co(bzacn)(py)O_2]$ (bzacn 是一种像含有 2 个 N 和 2 个 O 给予原子的 salen 配体那样的非环四齿配位体)、 $[(NH_3)_5Co(O_2)Co(NH_3)_5]^{4+}$ 和 $[(NH_3)_5Co(O_2)Co(NH_3)_5]^{5+}$ 中的 $O-O$ 键长分别为 1.24 、 1.26 、 1.47 和 1.30 Å, 试讨论各配合物中电子从 Co 到 O_2 的转移程度。

人们成功地合成了与 O_2 分子可逆配位的某些铁卟啉模型配合物。正如前面指出的那样,关键在于如何阻止形成双核桥基配合物。迄今取得成功的方法有三种:一种是利用卟啉配体的空间阻抑作用阻止第二个配合物或另一个配体与之接近;第二种是降低温度以减慢双聚反应的速率;第三种是将铁配合物固定在某种物质(如硅胶)的表面以阻止双聚反应的发生。三种方法以第一种最接近于肌红蛋白和血红蛋白的实际化学环境。

为了阻止形成双聚物,合成中使用了所谓的尖桩篱笆卟啉配位体。“尖桩”是指由卟啉环平面一侧伸出的一组具有阻拦作用的取代基。它的存在使大体积配体(如 N -烷基咪唑)只能从卟啉环没有位阻的一侧配位。咪唑(im)是个十分有效的给予体,其反位容易结合接受体配位体。咪唑的配位使配合物产生了一种类似于肌红蛋白那样的对 O_2 分子的亲合力。尖桩篱笆围起的袋囊允许 O_2 分子进入,却阻止了与第二个 im 形成 $[Fe(porph)(im)_2]$ 和与第二个 Fe 中心形成非活性 $\mu-O_2$ 物种的反应。

图 19.7 示出这样一个尖桩篱笆配合物。该配合物与 O_2 键合后的结构与 8 的结构非常相似:

Fe—O—O 键角为 136° ; O—O 键长为 1.25 \AA 。这是迄今有关 Mb 和 Hb 氧配合物结构的最佳模型。氧配合物具有反磁性(低自旋)的事实可看作是形成单线态 $O_2 d^6$ 低自旋 Fe() 配合物的证据。分子中单线态 O_2 的存在意味着 Fe 对 O_2 的还原不如 Co 配合物中那样显著。需要指出, 由于存在着导出相反结论的证据, 对这种解释应取谨慎态度。

O—O 伸缩频率(1107cm^{-1})更接近于 O_2^{2-} (1145cm^{-1}) 而与 O_2 (1550cm^{-1}) 相差较远, 这一事实表明氧和铁以 O_2^{2-} 和低自旋 Fe^{3+} 的形成存在。 O_2^{2-} 和低自旋 Fe^{3+} 都是自旋为 $-1/2$ 的离子, 实验上观察到配合物的低自旋特征可能起因于 Fe() 与 O_2^{2-} 自旋成对。这就是说形成的配合物类似于 Co 的模型化合物。这种可能性之所以存在的证据是成功地合成了只含 2 个未成对电子的 $d^3Cr()$ 含 O_2^{2-} 卟啉配合物。由于 $d^3Cr()$ 有 3 个未成对电子, 实验中观察到的自旋状态只能由 Cr() 与 O_2^{2-} 上的一个电子自旋成对作解释。这种矛盾再一次表明, 将电荷精确地归属于中心金属离子和配位体的做法过于简单化。那样做往往只是为了对反应和结构作解释, 显然不能过于当真。

19.2.4 血红蛋白和肌红蛋白的功能

血红蛋白的功能是在氧分压较高的肺组织中结合 O_2 , 并通过血液的无损运载转给肌红蛋白。这就要求肌红蛋白在氧分压较低的情况下比血红蛋白对氧具有更大的亲和力。

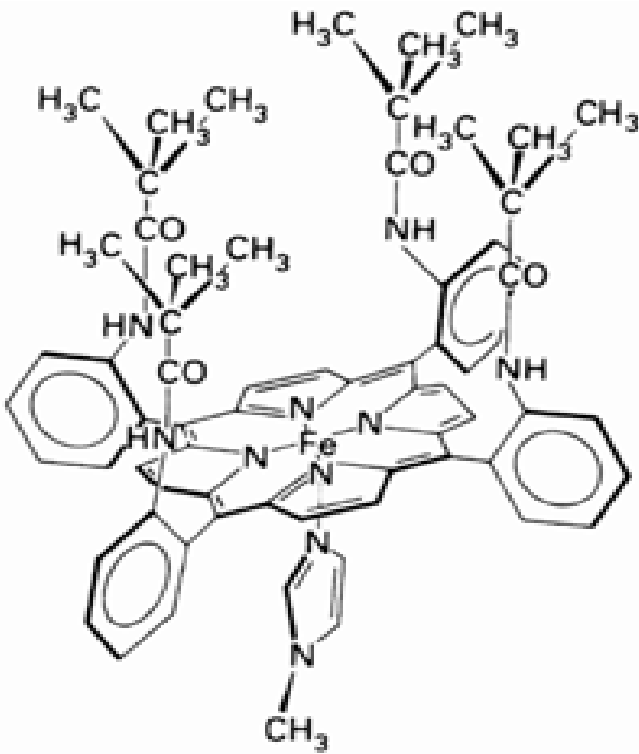


图 19.7 尖桩篱笆卟啉分子的一个实例

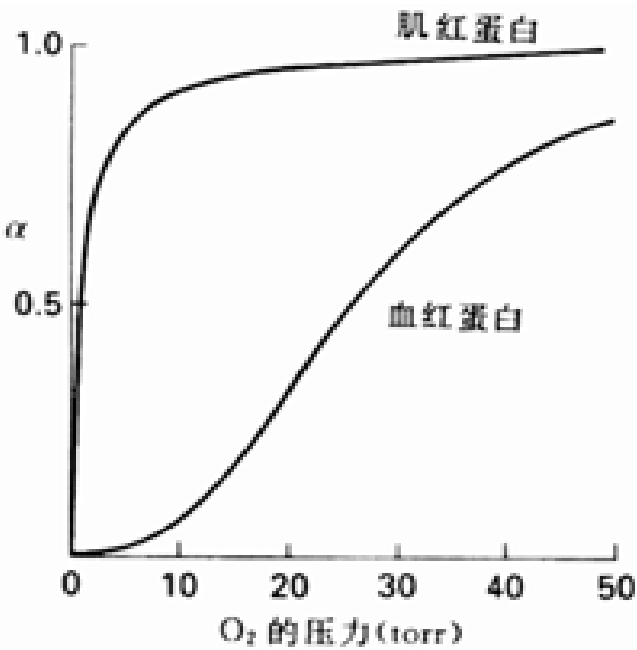


图 19.8 肌红蛋白和血红蛋白的氧饱和曲线:
pH = 7.2 时氧饱和分数 对氧分压
的依赖关系

图 19.8 示出的正是这种情况, 图上 Hb 的饱和度总是低于 Mb. 肌红蛋白氧饱和曲线的形状不难用下述平衡作解释:

$$Mb + O_2 \rightleftharpoons MbO_2 \quad K = \frac{[MbO_2]}{[Mb]p}$$

式中 p 代表 O_2 的分压. 以 MbO_2 形式存在的肌红蛋白浓度与肌红蛋白总浓度的比值称为氧饱和分数:

$$= \frac{[MbO_2]}{[Mb] + [MbO_2]}$$

根据平衡关系式可将该式改写为

$$= \frac{Kp}{1 + Kp}$$

图中肌红蛋白的氧饱和曲线符合这一方程,但血红蛋白的曲线则否. 只在随 p^n (n 值在 2 和 3 之间) 变化时才能复现图中血红蛋白的氧饱和曲线. 血红蛋白成键部位的另一特点是它与 O_2 的结合依赖于环境的 pH 值, 尽管血红素部位上没有酸性基团而且实验还表明 pH 值较低时更易释出 O_2 . 这就是说, 代谢活跃和 CO_2 浓度高(降低了 pH) 的细胞中更易释出 O_2 . 最后尚需指出, 远离血红素部位的 Hb 上结合的有机磷酸盐也会影响 O_2 的键合.

肌红蛋白和血红蛋白之间的差别在于前者只有一个血红素基, 而后者则可看作由肌红蛋白形成的含有 4 个血红素基的四聚体(图 19.9). 这种差别至关重要, 因为与 O_2 结合时血红蛋白的 4 个血红素单元有利于产生协同效应. 即一旦结合了一个 O_2 分子, 就更容易结合另外几个 O_2 分子.

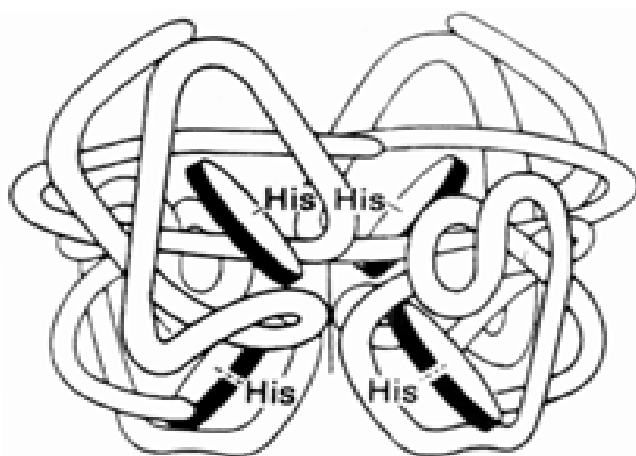


图 19.9 血红蛋白的示意结构(示出了四聚体中 4 个亚单元之间的关系)

血红蛋白晶体结构的测定者 M. F. Perutz 认为, 血红蛋白中的一个 Fe 原子与 O_2 键合后导致其他几个 Fe 原子附近的结构发生变化. 高出卟啉环平面约 0.4 的高自旋 Fe 原子变成低自旋移入卟啉环平面的过程中拉动了蛋白质的组氨酸残基, 从而引发了蛋白质的重组并使其他部位的键合性质发生变化. 对 pH 值和磷酸盐的相依性是由与金属原子距离较远的那些位置影响构象而引起的, 这里又一次强调了远程配位位置对结构影响是多么灵敏.

用作酸催化剂的酶

金属酶能够作为酸催化剂. 这既是由于金属离子本身具有的 Lewis 酸性, 也由于被金属离子提高了的配体的 Brønsted 酸性. 金属酶中的金属离子还可能起到该离子作为溶液中小配合物组分时所无法起到的某种作用. 例如由于酶中的活性部位受到保护, 水溶液环境中的拉平效应(节 5.3) 或溶液介电常数的影响可能发生变化. 对 Hb 输氧过程的讨论中已经看到过这类特征.

Zn^{2+} 离子是生物体系中的常见 Lewis 酸, 人们自然会问同是正二价离子的 Mg^{2+} 和 Cu^{2+} 为

M. F. Perutz, G. Fermi, B. Luisi, B. Shaana, and R. C. Liddington, Acc. Chem. Res., 20, 309(1987). 本文是关于立体化学与反应机理之间关系的最新总结. M. F. Perutz, Mechanism of cooperativity and allosteric regulation in proteins, Cambridge University Press(1990).

什么不像 Zn^{2+} 那样常见? 锌区别于镁的特征之一是 Zn^{2+} 的电子亲合力(27.4eV ,电中性 Zn 原子第 1 和第 2 电离能之和)大于 Mg^{2+} (22.6eV),这显然意味着 Zn^{2+} 的 Lewis 酸性更强。 Cu^{2+} 的电子亲合力(28.0eV)与 Zn^{2+} 相近,因而必定存在着 Zn^{2+} 区别于 Cu^{2+} 的某种其他特征: 锌不具有可变氧化态,不可能因氧化还原反应使它在生物体里的行为复杂化,几乎也不存在产生自由基的危险。

催化过程通常要求发生原子重组. 这就是说,能够迅速结合并迅速释放配位体的金属离子发生的快反应对催化作用更合适. 事实上, Zn^{2+} 配合物的反应比 Mg^{2+} 和 Ni^{2+} 相应配合物的反应快得多,而且通常也较相应的 Mg^{2+} 、 Cu^{2+} 配合物容易发生几何重排(瞬变性)。 Cd^{2+} 是性质与 Zn^{2+} 相似、在生物体中的作用可与 Zn^{2+} 竞争的唯一离子;但由于丰度太低从而使生物体很难得到它。锌所独有的特征归纳于表 19.6。

表 19.6 锌的特征

1. 比 Ni、Cd、Fe、Cu 易得到
2. 比 Mn()和 Fe()形成配合物的能力强
3. 比 Ni()和 Mg()的配位体交换反应快
4. 没有 Cu()、Fe()和 Mn()那样的氧化还原活性
5. 比 Ni()和 Mg()具有更易变的配位几何体
6. 较强的 Lewis 酸性(M ²⁺ 离子中只有 Cu()比它强)

引自: J. J. R. Frausto da Silva and R. J. P. Williams, The biological chemistry of the elements, p.300. Oxford University press(1991) .

19.3 草酰乙酸脱羧酶

本节讨论酶和模型催化剂. 草酰乙酸(12)失去 CO_2 生成丙酮酸(13)的反应是最简单、最重要的酸催化反应之一:



该反应是糖类代谢过程中的柠檬酸循环或 Krebs 循环的一个步骤. 为了了解蛋白质配位对金属离子催化活性造成的影响,对酶与非生物催化剂进行比较的方法提供了有益的启示。

草酰乙酸转化为丙酮酸和 CO_2 的反应可被多种水合金属阳离子催化,也可由草酰乙酸脱羧酶(其活性部位上含有金属离子 Mn()或 Zn())催化的生物化学过程来完成. 25 °C 时简单配合物 ZnA 和 CuA (A 为草酰乙酸根)脱羧反应的速率常数分别为 0.007 和 0.17s^{-1} (非催化条件下 A^{2-} 的脱羧速率常数仅为 $2 \times 10^{-5}\text{s}^{-1}$). 这里不难看到, Cu^{2+} (较强的 Lewis 酸)催化比 Zn^{2+} 催化只快 25 倍,而酶催化却比 Cu^{2+} 催化快 10^4 倍. 蛋白质配位显然产生了明显效果。

人们认为金属离子的催化反应遵循图 19.10 给出的机理. 这类催化反应中的 ^{13}C 动力学同位素效应(约 6%)暗示 C—C 键断裂是反应的决速步. 反之,酶催化反应不存在 ^{13}C 同位素效应,不过在 D_2O 中的速率比在 H_2O 慢. 酶催化反应的决速步显然不再是 C—C 键断裂而涉及质子转移。

这些事实并不证明酶催化反应遵循不同的途径,或者说并不证明酶催化反应具有不同的中间体. 如果酶能使 C—C 键断裂的速率增加得足够大,某一后继步骤就可能成为决速步. 溶剂同位素效应确实表明后继的质子转移过程成了决速步. 烯醇式丙酮酸盐(14)至酮式丙酮酸盐(13)的转化(CH_2 变成 CH_3 —)就是这样的步,也就是说图 9.10 中由(d) (e)的转化是反应的决速

步. 由于金属离子使(d)稳定, 简单离子催化反应的决速步可能是由(b) (d).

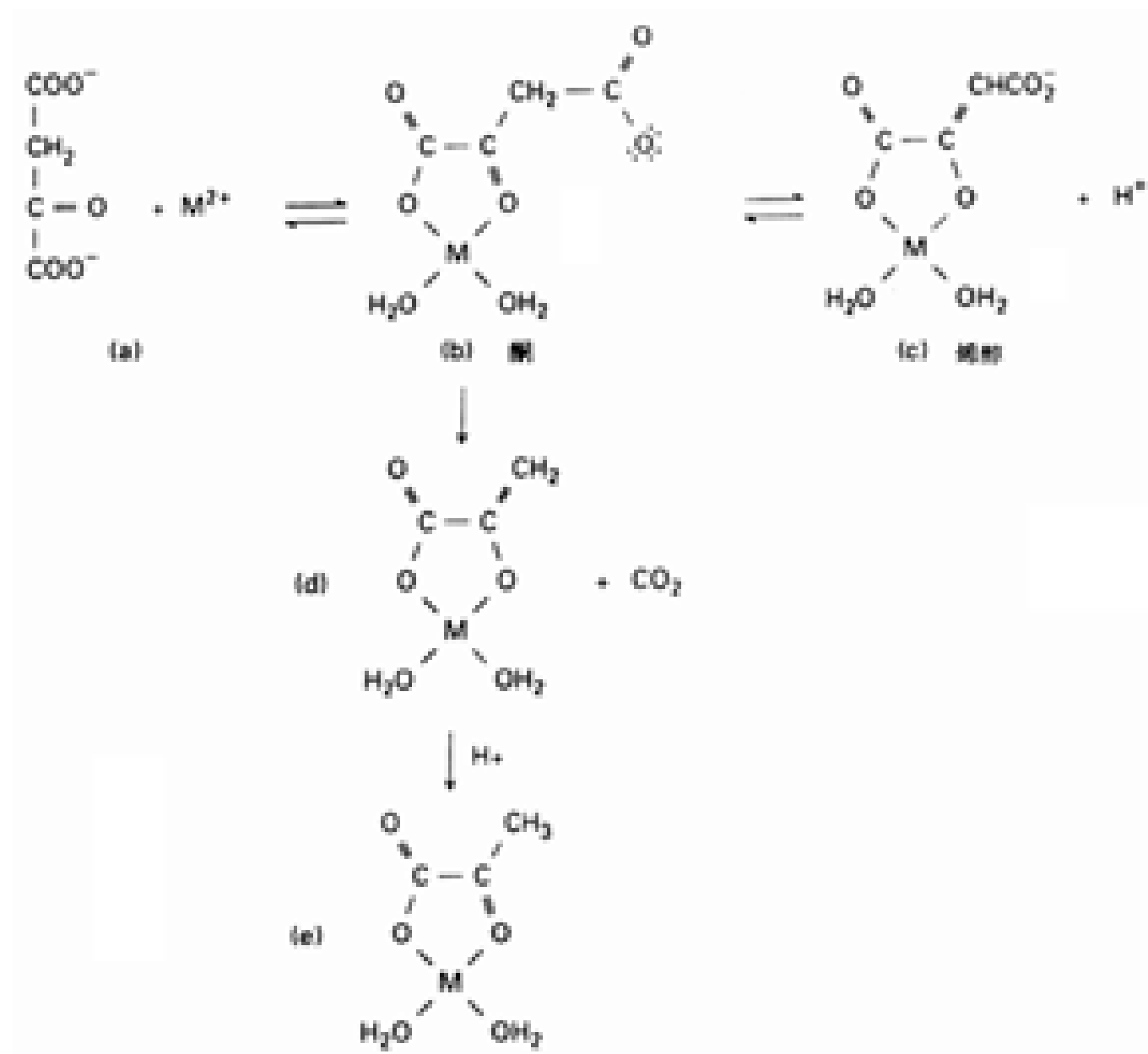
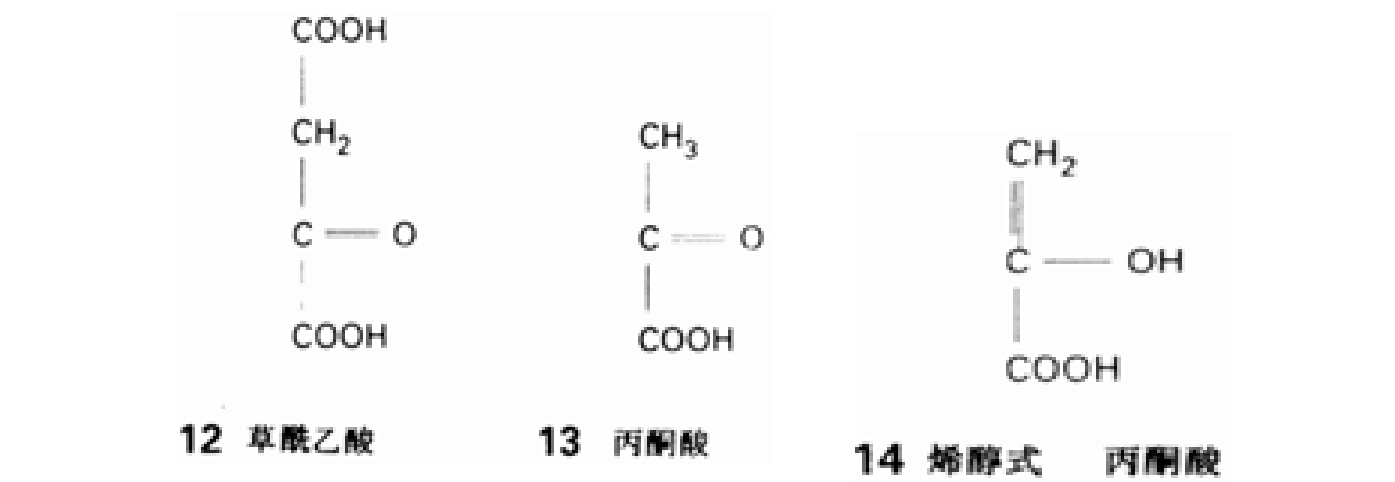
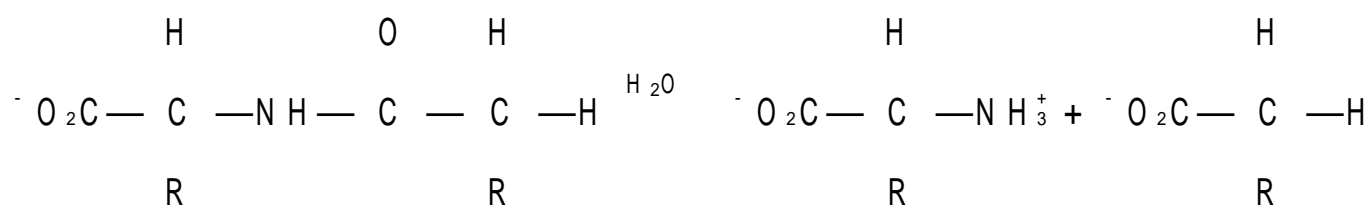


图 19.10 Lewis 酸 M^{2+} 为催化剂时草酰乙酸盐转化成丙酮酸盐的反应机理

19.4 羧肽酶

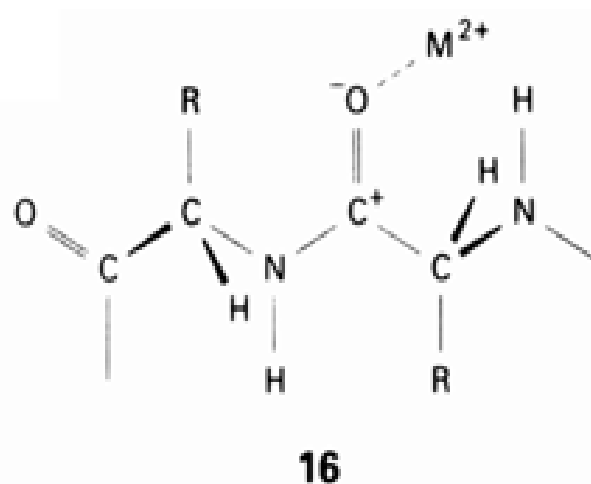
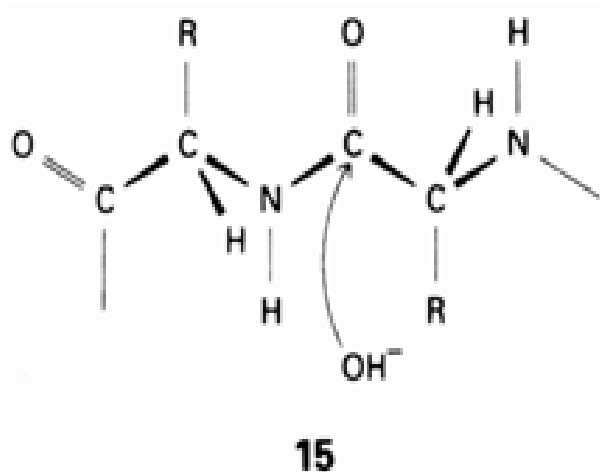
本节介绍的羧肽酶是能够催化肽和蛋白质中肽键水解的一类含 Zn()水解酶：

M . W . M a k i n e n , G . B . W e l l s , and S . O . K a n g , Adv . Inorg . Biochem . , 6 , 1 (1984) .



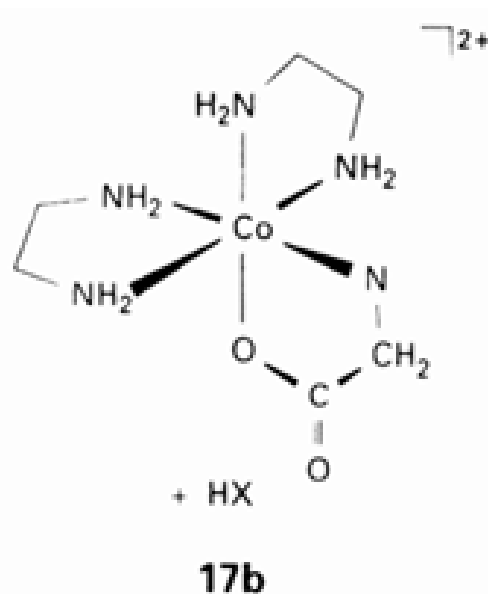
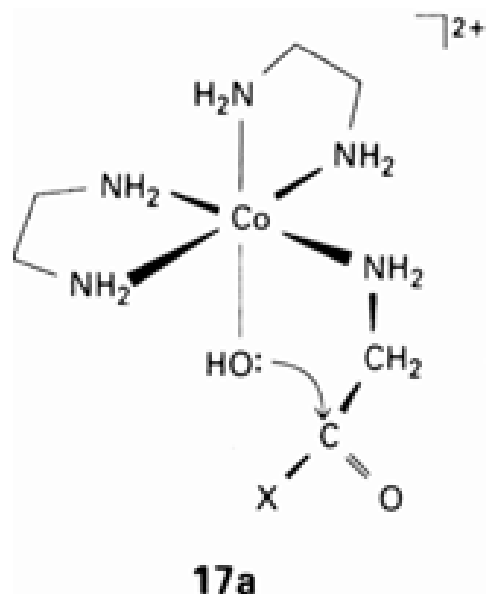
牛羧肽酶 A 的一个多肽链中含有 307 个残基, 每个分子与一个 Zn^{2+} 相配位. 已经成功地制得了这个蛋白质的晶体, 并用 X 射线衍射研究了晶体中基团之间的氢键、 Zn^{2+} 离子的配位环境以及决定二级和三级结构的那些蛋白质链的折叠方式. 带有简单底物和不带简单底物的晶体之间进行的比较还能提供关于可能存在的反应前体的某些信息.

水解反应要求 O 原子在肽键的羰基上发生亲核进攻(15). 一种方式是金属离子作为 Lewis 酸促使 H_2O 分子失去质子成为亲核性更强的 OH^- 配位体; 另一种方式是金属作为 Lewis 酸催化剂与肽羰基键合从而减少羰基碳原子上的电子密度(16). 一般说来, OH^- 机理或 Lewis 酸机理都是可能的, 也可能两种机理并存. 但要确认羧肽酶究竟采取哪条途径则需研究酶的结构. 下面从某些模型体系着手对反应机理作讨论.



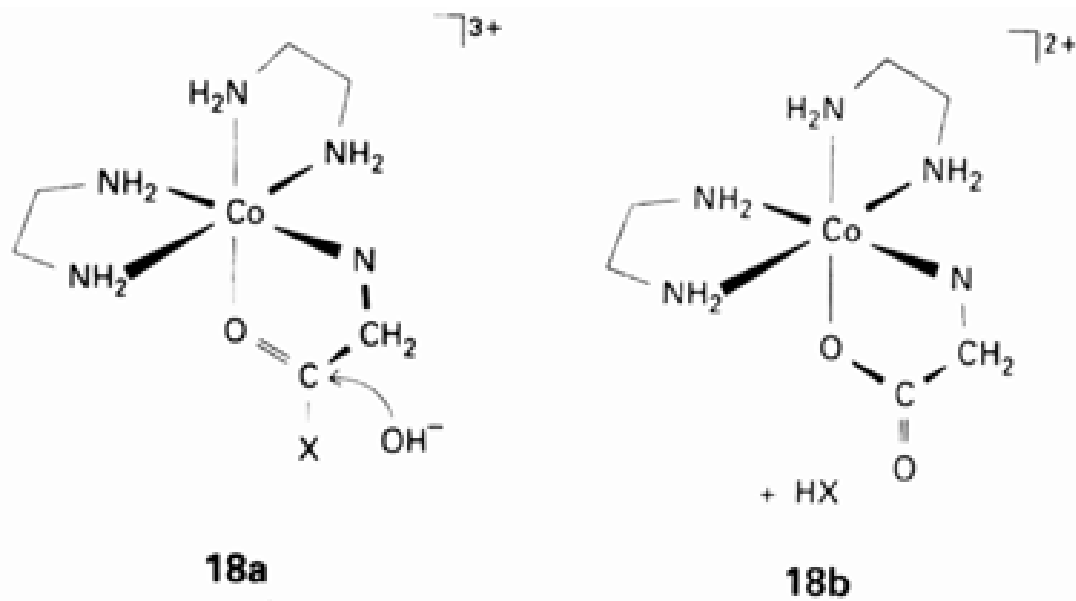
19.4.1 模型研究

人们选用 $\text{Co}(\text{II})$ 八面体配合物的反应作为肽水解和酯水解类似反应的模型, 据认为这一水解是按 OH^- 机理进行的. (17a 17b) 示出这种机理, 处在肽配体顺位的配位 H_2O 分子失去一个



质子转变为能向羰基进攻的 OH^- 配位体. (18a 18b) 示出 Lewis 酸机理, 肽羰基与 $\text{Co}(\text{II})$ 配位, 溶液中 H_2O 分子或 OH^- 根的亲核进攻是由 $\text{Co}(\text{II})$ 的 Lewis 酸催化作用引起的. $\text{Co}(\text{II})$ 体

系已从理论模型发展为有用的实验方法,这些方法既用于肽的水解断裂和分析,也用于肽的合成 .



19.4.2 牛羧肽酶

图 19.11 为牛羧肽酶 A 分子结构示意图: Zn^{2+} 离子位于距中心不远的袋囊中,4 个配位给予原子中的 2 个 N 原子来自蛋白质的两个组氨酸残基(链中的 69 和 196),两个氧原子中的一个来自谷氨酸残基而另一个来自 H_2O 分子.图上示出 Zn^{2+} 离子的畸变四面体配位环境.第 2 个 H_2O 分子处在距 Zn^{2+} 离子约 3.5 左右的酶袋囊中.

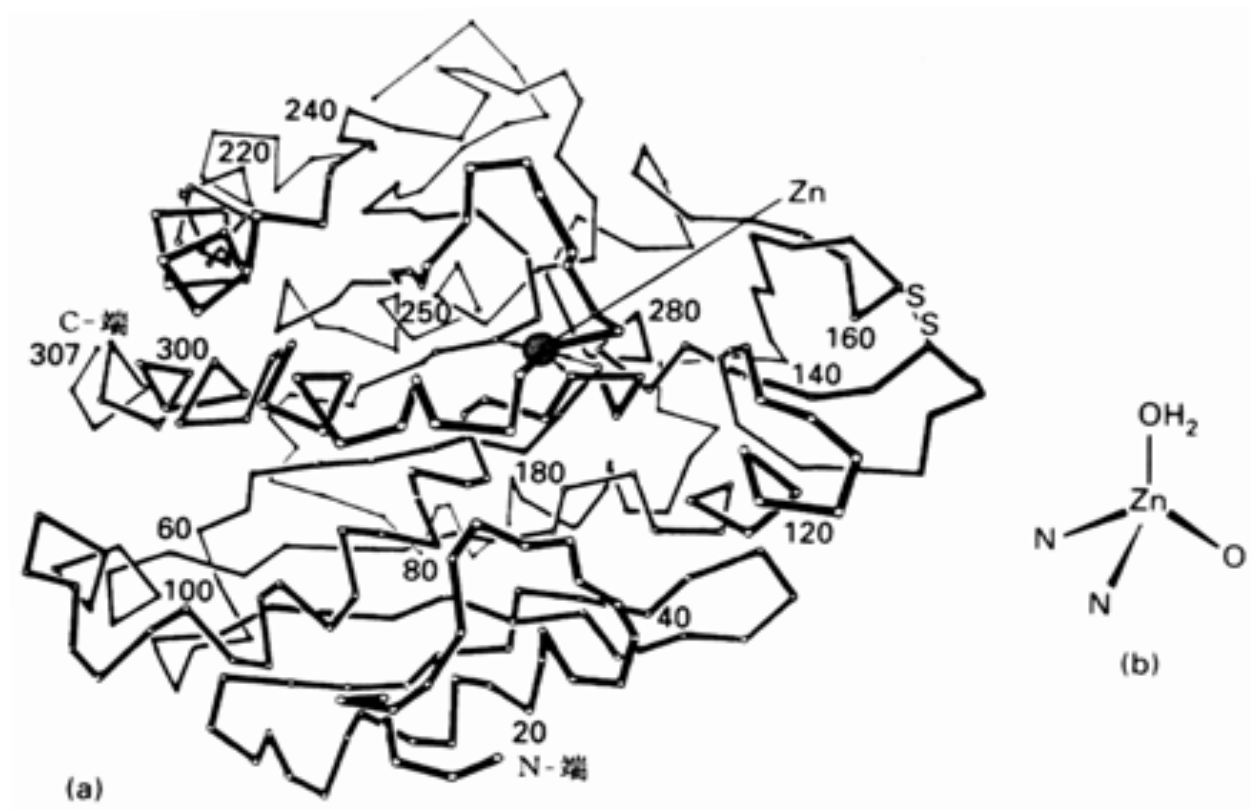


图 19.11 (a)羧肽酶结构轮廓图,图上的数字表示从 N 端开始标记的氨基酸残基的位置,
(b) Zn^{2+} 离子的畸变四面体环境.

与大多数酶机理的研究一样,确定一条正确的反应途径是相当困难的.这种研究特别需要具有想象力的推断,还需对可能存在的多种途径作评价.下面先介绍支持 Lewis 酸机理的证据.从

P. A. Sutton and D. A. Buckingham in Acc. Chem. Res., 20, 357(1987). 讨论了 $\text{Co}(\text{III})$ 肽的水解.

模型肽底物氨基乙酰酪氨酸(19)与活性部位的键合以及相关化合物的 X 射线衍射结构(图 19.12)可观察到四个特点:第一,端氨基酸侧链(在此为 $\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-$) 进入了酶袋囊的疏水区;第二,端羧酸根离子与 145 位的精氨酸残基上带正电荷的基团 $-\text{NH}^+$ 发生库仑作用;第三,将要被切断的肽链上的羰基氧原子取代 Zn^{2+} 离子配位层中的 H_2O 分子并在原位与 Zn^{2+} 离子配位;第四,248 位上酪氨酸残基的苯酚 OH 基迁移约 12 与将要被切断的肽链上的 NH 基形成氢键.具有上述四个特点的配位环境不符合 OH 机理,因为不再有 H_2O 分子与 Zn^{2+} 离子直接配位.人们据此认为是 Zn^{2+} 的 Lewis 酸催化作用促进了在羰基碳原子上的亲核进攻.

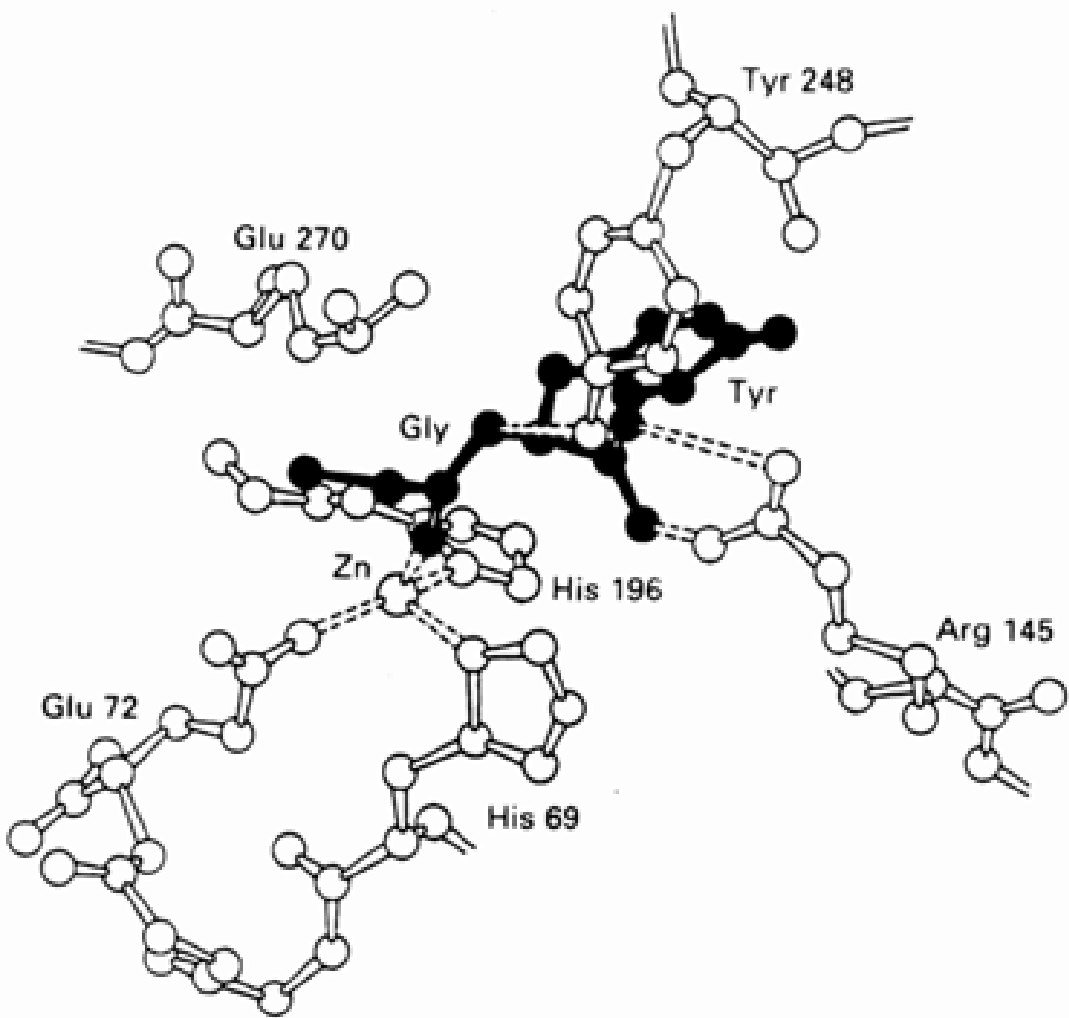
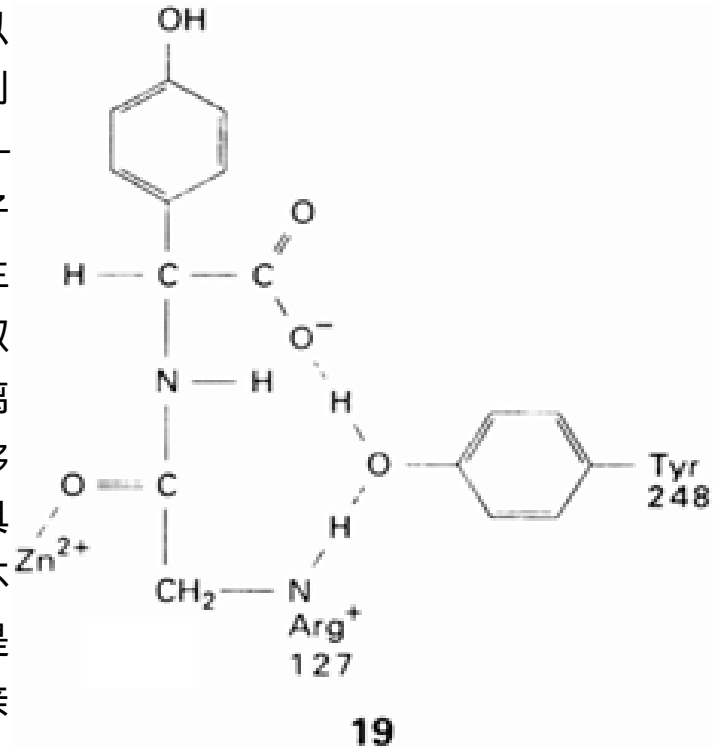


图 19.12 键合于羧肽酶 A 活性部位上的氨基乙酰酪氨酸的 X 射线结构
(引自: D. M. Blow and T. A. Steitz, Ann. Rev. Biochem., 39, 79(1970))

上述 Lewis 酸机理是根据对底物进行的研究提出的,这种机理一直受到非议.批评者认为,只有能够通过羰基氧原子取代 Zn 上的配位 H_2O 分子的配体才是能与 Zn 形成螯合物的配位体,而容易发生水解的底物实际上并不是这样的配位体.

底物成键过程中酪氨酸残基 248 向活性位置明显移动的事实也许是找到该反应真实机理的

一条线索.运用特定部位诱变技术 将该酶的遗传密码由 248 的酪氨酸改变为苯基丙氨酸的事实证实了这种移动所起的作用.人们发现这种变位酶几乎与原来的酶具有同样的催化活性,这意味着酪氨酸的作用是在与底物键合的那一步而不是在断键的那一步.

对一种模型底物进行的 X 射线研究建立了 OH 机理:受进攻的羰基与精氨酸残基 127 形成氢键; H_2O 分子继续留在 Zn^{2+} 离子的配位层并通过 OH 机理进攻底物.反应中的主要中间体具有图 19.13a 中的二醇结构.这种假设与反应的动力学研究结果相一致,也与对底物类似物成键作用的研究中所观察的实验事实相一致.图 19.13b 示出用 X 射线衍射研究过的一个模型化合物.值得注意的是该机理暗示存在着瞬态的五配位 Zn^{2+} 离子物种.

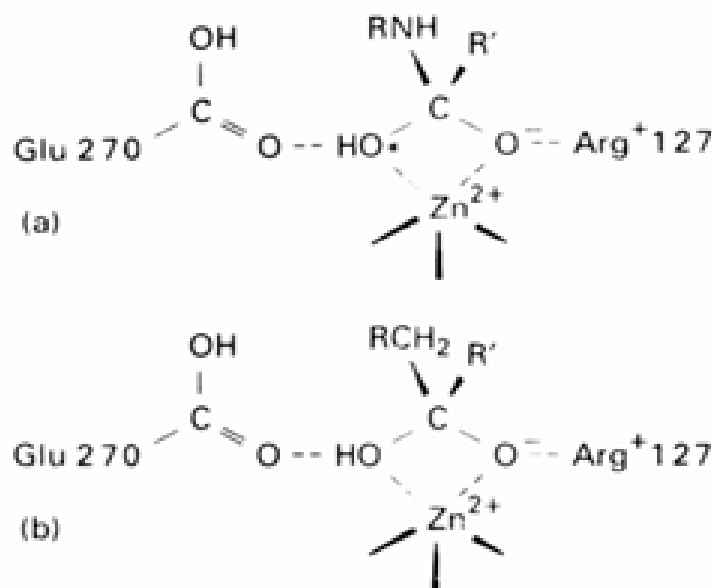


图 19.13 (a) 羧基酶按照 OH 机理发生的催化反应(产物为二醇),OH 基团上用“*”标记的 O 原子是进攻 Zn^{2+} 离子的 O 原子.(b) 用 X 射线衍射技术研究过的一个类似反应中间体.

天然酶中的 Zn^{2+} 离子可被许多其他 M^{2+} 离子取代,其中 Co^{2+} 的取代结果尤为重要.溶液中的配体场光谱表明金属离子处在畸变的四面体环境中,从而表明测得的晶体结构的确可以代表在溶液中实际起作用的酶结构.

19.4.3 酸催化机理

从羧基酶参与的生化反应不难看出,酶催化的 OH 机理或 Lewis 酸机理比简单金属配合的在溶液中的反应机理复杂得多.例如,底物是通过疏水相互作用和亲水的离子相互作用键合到一个合适位置上去的.如果发生进攻的亲核试剂 H_2O 未被金属活化,它仍可能被蛋白质上的羧酸根活化.皱折蛋白质链环境可以起到平衡水带和疏水带的作用以产生最有利的溶剂效应,所有这些特征可以共同起作用.

例题 19.3 提出一个蛋白质催化的反应机理

题目 碳酸酐酶 能够催化 CO_2 转变为 HCO_3^- 的反应.无催化剂条件下该反应在毫秒时间范围内完成,催化条件下反应速率快千倍.尽管 CO_2 水合是个简单反应,碳酸酐酶与肽的水解酶两者之间仍然表现出许多共同的特点.碳酸酐酶含一个与三个组氨酸 N 原子配位的 $\text{Zn}(\quad)$ 离子和一个在活化位置上配位的 H_2O 分子.假定 CO_2 在 Zn 的活化位置结合,试提出 H_2O 进攻 CO_2 的 Lewis 酸机理.

答案 Lewis 酸机理要求 CO_2 以 $\text{Zn}-\text{O}=\text{C}=\text{O}$ 形式配位于 $\text{Zn}(\quad)$. H_2O 分子进攻这一结构中的 C 原子使 CO_2 转化成配位的 HCO_3^- 离子,而质子随着转移到酶上去.

自测题 19.3 碳酸酐酶晶体的 X 射线数据对 Lewis 酸机理提出异议.活性位置上有许多排列有序的 H_2O 分子暗示 CO_2 是不能配位的,但却暗示配位 H_2O 分子被 OH 机理中 Zn 对 C 原子发生亲核进攻的那种方式所活化.试参照上面讨论过的羧肽酶 A 的 OH 机理设计一个碳酸酐酶催化水分子进攻 CO_2 的机理.

氧化还原催化

由于光合和呼吸这两个重要的能量转化过程涉及氧化还原反应,不难设想氧化还原酶在新陈代谢过程中所起的重要作用.正如第 7 章和第 15 章中看到的那样,氧化还原反应可通过电子转移、原子转移或基团转移来实现.金属酶也可以利用所有这三种方式.下文集中讨论铁这个元素,铁对所有的生命形式都非常重要.

活细胞的氧化还原反应不能一步完成,而是涉及一系列称之为介体的化合物.介体好比运河上的一系列船闸,只允许氧化反应按阶段发生.这里我们再次看到某种控制作用至关重要,因为无控制地被氧氧化就等于燃烧.

图 19.14 示出线粒体中发现的某些介体的还原电位区间.其中包括含血红素的细胞色素和黄素肼,它们也可作为将氧插入有机分子这样一类反应的介体.烟碱腺嘌呤双核苷酸(NAD)是一种分布颇广的物质,该物质通过 H^+ 离子的转移参与还原反应.表 19.14 中还原性最强的物种是铁氧还蛋白,它属于一组非常有趣的铁硫蛋白其中的一个.

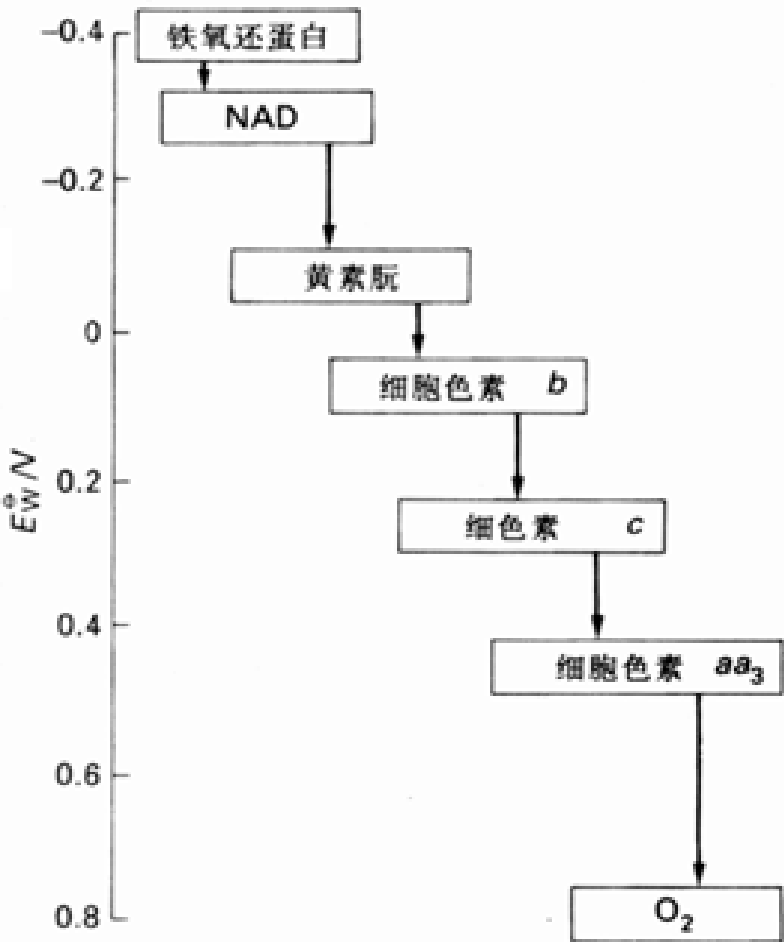
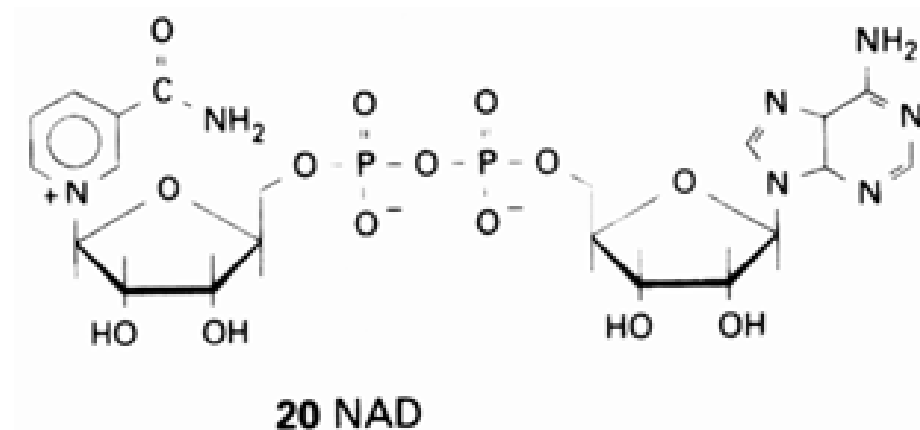


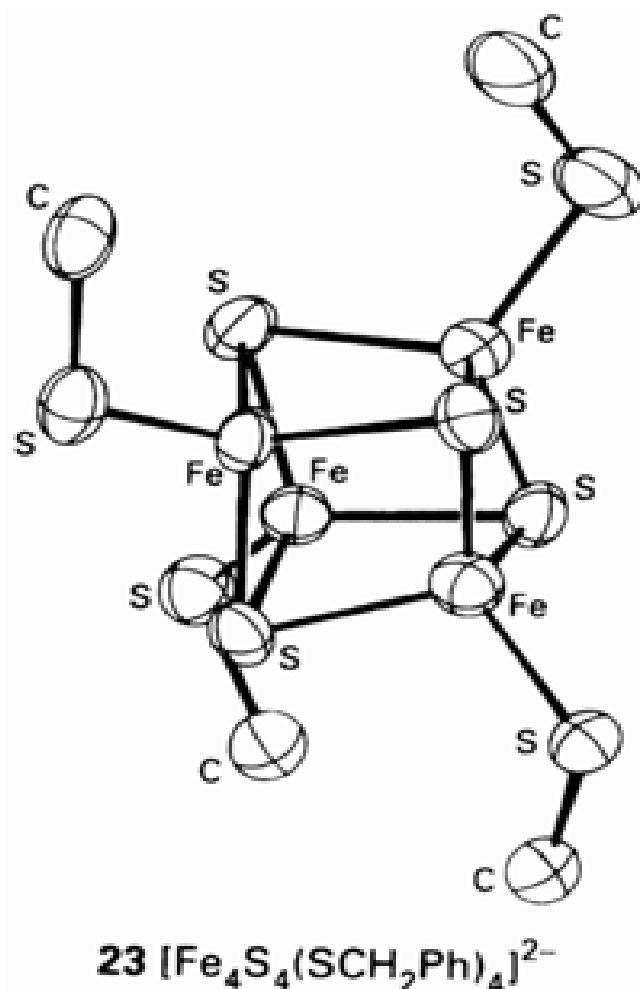
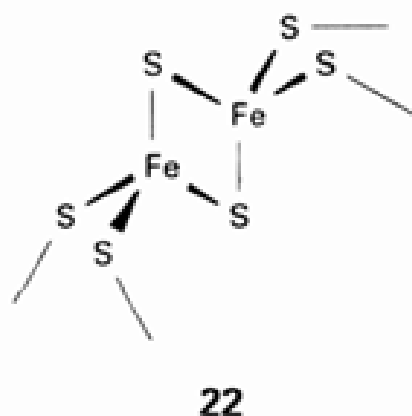
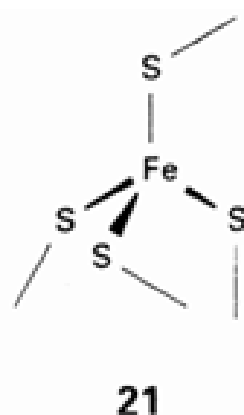
图 19.14 pH = 7 时生物细胞中一些重要电子转移介体的还原电位

D. N. Silverman and S. Lindskog in Acc. Chem. Res., 21, 20 (1988). 关于碳酸酐酶的评述性论文,讨论了 OH 机理和决速步为质子转移的其他机理.



19.5 铁-硫蛋白和非血红素铁

Hb 和 Mb 中看到的 Fe 的卟啉配位体环境在氧化还原酶中也很重要,一大类生物化学上十分重要的血红素蛋白中含有与卟啉配位的铁原子.除此之外的所有其他铁蛋白叫非血红素.非血红素也是一大族化合物,其中以 Fe 原子周围按四面体方式配位着 4 个 S 原子的非血红素最重要.无机化学家认识到铁-硫簇在生物化学上的重要性之后才逐渐熟悉它们的.铁-硫簇的还原电位在 0.0 ~ 0.5V 之间.将 NAD 还原为 NADH 和将 N_2 还原为 NH_3 的过程中都涉及这类化合物,它们也能使酸性溶液产生 H_2 .铁-硫蛋白的活性部位可能涉及一个或多个铁原子. SH^- 基(来自胱氨酸)四面体环境中为 1 个 Fe 原子(21),叫做二铁铁硫蛋白的化合物是由 S^{2-} 桥联的双铁原子簇(22),而模型结构(23)中的 $4Fe-4S$ 铁硫蛋白含有 4 个铁原子.



由于 Fe—S 簇总是包在蛋白质链团内,从而控制底物无法过分靠近.尽管 Fe—S 簇获得一

个电子使高自旋 $\text{Fe}(\text{II})$ 转化为高自旋 $\text{Fe}(\text{I})$, 但键长几乎不发生变化. 这使得重组过程中的电子转移几乎没有势垒, 单电子转移是这些蛋白质最常见的功能.

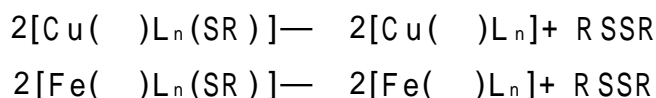
铁-硫蛋白通常存在于膜或细胞质中, 侧链上的不同基团使蛋白质可溶于水或类脂质以分别适应细胞质或细胞膜.

模拟 Fe-S 簇导致了合成和结构无机化学的一个重要新领域. 例如人们发现 FeCl_3 、 NaOCH_3 、 NaHS 和苄硫醇一起在甲醇中反应生成 $[\text{Fe}_4\text{S}_4(\text{SCH}_2\text{Ph})_4]^{2-}$ (23). 该化合物的磁化率、电子光谱、氧化还原性质和 Mossbauer 谱都类似于铁硫蛋白. 氧化态规则表明 4 个 Fe 原子中 $\text{Fe}(\text{II})$ 和 $\text{Fe}(\text{I})$ 各两个, 但包括 X 射线光电子能谱在内的所有光谱证据表明 4 个 Fe 原子是等价的. 因此用离域电子描述可能更合适, 电子转移反应中涉及的轨道离域于整个簇分子, 氧化态的变化应同时分配给 S 原子和 Fe 原子.

例题 19.4 写出有硫醇盐配体参与的簇合成反应的氧化还原反应方程式

题目 RS^- 易氧化为 RS-SR , 这一问题长期困扰着合成化学家制备半胱氨酸配位于金属离子的金属蛋白模型化合物. 含 $\text{Cu}^{2+}-\text{SR}$ 键和 $\text{Fe}^{3+}-\text{SR}$ 键的简单配合物可能用作细胞素 P-450 和铁氧还蛋白 (此外还有蓝铜蛋白) 的模型化合物, 但这类化合物不稳定. 这种不稳定性也是因为 RS^- 易被氧化, 试用方程式表示 $[\text{Cu}(\text{L})_n(\text{SR})]$ 和 $[\text{Fe}(\text{L})_n(\text{SR})]$ 的分解反应.

答案 如果配位体 RS^- 被氧化为二硫化物, $\text{Cu}(\text{II})$ 和 $\text{Fe}(\text{III})$ 则分别被还原为 $\text{Cu}(\text{I})$ 和 $\text{Fe}(\text{II})$. 反应方程式 (不考虑配合物所带的电荷) 是:



自测题 19.4 由简单 SR^- 配体制备铁氧还蛋白的模型化合物 $2\text{Fe}-2\text{S}$ 化合物时得到的却是 $[\text{Fe}_4\text{S}_4(\text{SR})_4]^{2-}$. 你能解释这些簇化合物难以制备的原因吗? (提示: 从簇化物中 Fe 的平均氧化态考虑.)

19.6 细胞色素的电子传送链

O_2 是一个强而具有潜在危险的氧化剂. 如果细胞代谢中涉及 O_2 , 则被 O_2 氧化的位置和受其支持的各种代谢反应之间必须保持一段安全距离. 细胞线粒体中能将电子传送给氧而且还还原电位逐渐下降的蛋白质系列可以完成这种隔离. 图 19.15 是这种线粒体电子传送链的示意图. 这种蛋白质系列中以细胞色素最重要, 细胞色素是卟啉型配体与 Fe 配位的一组血红素蛋白.

图 19.15 中两步反应的 Gibbs 自由能变化比较大. 一步涉及一对细胞色素之间的反应 (标记为 cyt b/cyt c_1); 另一步则涉及细胞色素 a 与氧之间的反应 (标记为 $\text{cyt a}/\text{O}_2$). 这两步反应中产生的能量推动 ADP (腺苷二磷酸) 与 HPO_4^{2-} 反应形成 ATP (腺苷三磷酸) 并将能量贮存起来用在细胞生命活动的各个方面. 反应链也许不必这样复杂, 但它的确将 O_2 和 NADH 之间的反应分

R. H. Holm, Adv. Inorg. Chem., 38, 1(1992).

G. R. Moore and G. W. Pettigrew, Cytochrome c: structural and physicochemical aspects. Springer Verlag, Berlin (1990).

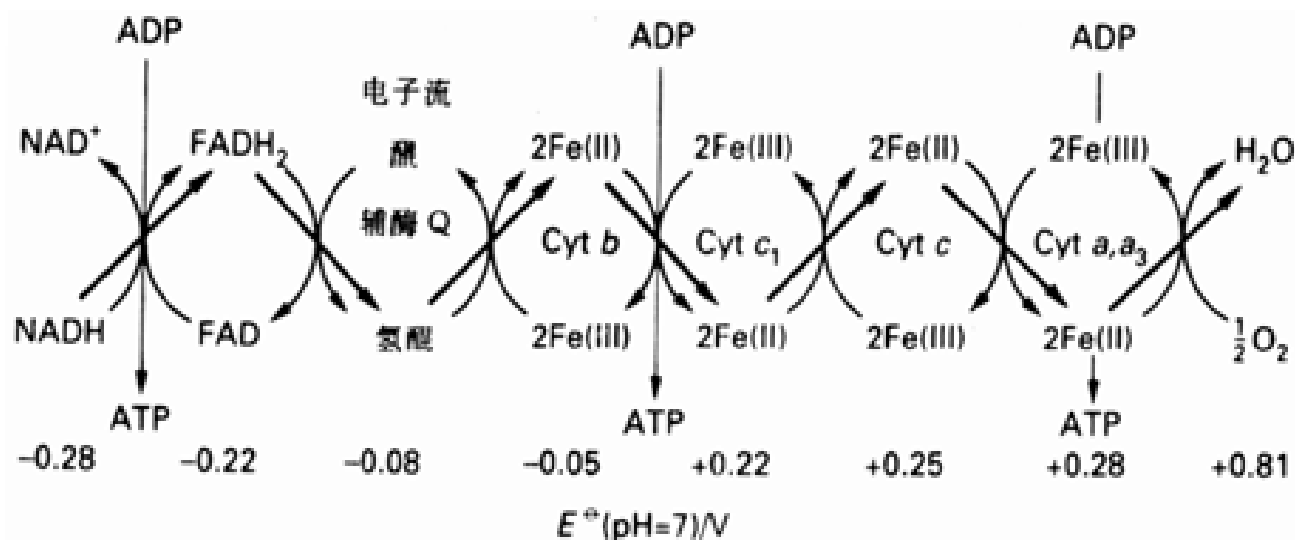


图 19.15 细胞进行有氧呼吸的线粒体内电子传送链的反应顺序

成几个分立的步骤.这样以来不但允许在不同阶段都能合成 A T P 分子,而且还可使细胞色素所处的细胞膜内一个部位到另一个部位的空间过程有序化.

19.6.1 反应的外界机理特征

细胞色素通过活性位置上 Fe()和 Fe()之间的穿梭变化起作用,因而都是单电子转移试剂.Fe 原子处于埋藏在蛋白质分子内的卟啉环配位环境中.不管这类配合物多么复杂,仍有可能通过空间作用和电子作用的计算机模拟对两个蛋白质分子相遇为交换一个电子而形成的配合物进行模拟.图 19.16 给出两个相遇的细胞色素的计算机模型.该图不难使人相信:由于遇在一起的两个配合物中的 F e 原子间总是保持较大的距离,因而不可能发生内界电子转移.即反应想必是按长程外界电子传递机理发生的 .



图 19.16 两个电子转移蛋白质相遇的计算机模型 (阴影区表示铁卟啉)

表 19.7 列出了一些速率常数、还原电位和电子转移对中含 F e 原子的两个卟啉环之间的最近距离.将这些蛋白质- 蛋白质之间的反应参数与蛋白质- 简单金属配合物之间相似的反应参数进行比较是十分有益的,表中也包括了这样的比较.特别有趣的是反应速率随距离和能量而发生的变化.

一个有趣的问题是该途径是否沿肽链的某一特定方向进行.支持这种论点的证据可参阅: D . N . Beratan, J . N . Onuchic, J . N . Betts, B . E . Bowler, and H . B . Gray, J . Am . Chem . Soc ., 112, 7915 (1990).

表 19.7 氧化还原蛋白[#]的电子转移反应速率

电对	E /V	R/ # #	k/ s ⁻¹
Fe cyt b ₅ / Fe cyt c	0.2	8	1.5 × 10 ³
Znapocyt c* / Fe b ₅	0.8	8	3 × 10 ⁵
H ₂ porf c* / Fe b ₅	0.4	8	1 × 10 ⁴
Zncyt b ₅ / Fe cyt c	1.1	8	1 × 10 ³
RuH is33/ cyt c	0.15	11	40
RuH is/ azurin	0.2	10	2.5
RuH is/ Mb	0.05	13	0.02
Fe ccp/ Fe cyt c	0.4	16	0.25
Fe ccp/ porfcyt c	1.0	16	180

这些神秘的缩写符号中的大多数表示蛋白质的名称.生化教科书中的蛋白质名称非常复杂,本课程不要求了解这方面的详情.同一族电子转移蛋白质中用不同缩写符号表示的成员具有不同的 E 值,RuH is 是指与该酶上的一个组氨酸(如果需要,同时标出数字)相连的基团(NH₃)₅Ru.改变与 Ru 键合的组氨酸单元即可改变距离.星号表明用光激发态的反应使反应放能更多.

电子给予体金属中心和电子接受体金属中心之间的距离,单位用 Å.

19.6.2 对距离的依赖关系和隧道效应

速率常数对距离的依赖关系通常用量子力学隧道理论来解释.该理论认为一个质点尽管没有足够的能量克服势垒,但却能穿过势垒而逃逸.根据简单的隧道模型,质点出现在势垒之外的概率随势垒宽度的增加以指数方式减少.若将比较限于相似的结构,表 19.7 中给出的数据能够证实两个金属中心之间的距离与预期的结果相一致.

19.6.3 对能量的依赖关系和 Marcus 理论

反应速率随能量的变化可用 Marcus 理论(节 15.12)讨论.特别是讨论为解释小分子间外界电子转移而发展起来的理论是否适用于以较大距离接触的两个大分子之间的电子转移.

节 15.12 中讨论过的 Marcus 理论能将任何一个外界电子转移的速率常数 k_r 表达为

$$k_r^2 = k_1 k_2 K f \quad f = 1$$

与该式等价的另一个公式为

$$\ln k_r = \ln(k_1 k_2)^{1/2} - \frac{G}{2RT}$$

自交换速率常数的乘积 $k_1 k_2$ 反映了两个配合物发生电子转移的固有势垒.平衡常数 K 是总反应自由能 G 的量度.遗憾的是蛋白质的固有势垒很难估算,这是因为无法对一个蛋白质的两种氧化态之间自交换反应作研究.

最好的途径似乎是研究一个蛋白质分子和一个小分子之间的外界电子转移反应.我们可以求得反应的自由能和小分子电对的自交换速率,困难仅在于如何求得蛋白质电对的自交换速率常数了.只要假定 Marcus 理论的确适用于这个反应,不难运用已知的 k_r 和 k_1 值计算蛋白质电对的自交换速率常数,然后再用求得的 k_2 值讨论该蛋白质的其他反应.该方法的成功使 Marcus

公式适用于蛋白质分子之间反应的观点受到支持。

正如 M arcus 理论所预言的那样, k_r 值对结构相似的蛋白质而言随总反应自由能而变化,或者说随蛋白质的还原电位而变化(因为 $G = - nFE$, $n = 1$)。蛋白质结构也影响 k_r 值,不同结构类型蛋白质的速率常数可能相差几个数量级。例如表 19.7 中前 3 个电对速率常数对 E 的依赖关系与 M arcus 方程所预言的结果相一致。同样,最后两个电对的结构也可能相似。第四个电对与前 3 个的比较能够清楚地说明酶的结构对固有势垒的影响。该电对的电位比前 3 个更有利,但速率常数却较小。似乎可得出如下结论:细胞色素和其他几种氧化还原蛋白是简单的外界单电子转移试剂。

例题 19.5 检验 M arcus 理论

题目 “表 19.7 中前三组数据说明速率常数对 G_{obs} 自由能的依赖关系与 M arcus 理论的预期相一致”,这种说法是否正确?

答案 为了验证 M arcus 理论,我们可用速率常数的自然对数($\ln k$)对电子转移反应的总自由能变化作图。 E 与反应自由能成正比,因而横坐标也可用还原电位。前 3 个电对的 $\ln k$ 值分别为 7.31、12.61 和 9.21,相应的电位分别为 0.2、0.8 和 0.4V。图 19.17 上的直线证实了由 M arcus 理论所预言的近似直线关系。

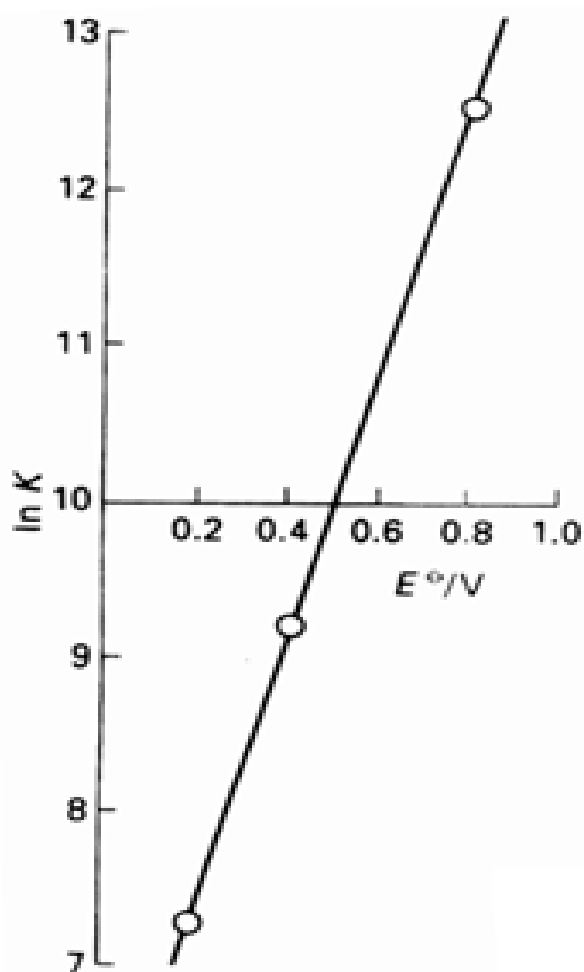


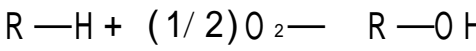
图 19.17 根据例题 19.5 的数据作出的图形

自测题 19.5 比较表 19.7 中第一和第六;第三和第八;第四和第九电对的数据。每对的 E 值几乎相等,但速率和距离却不同。比较距离变化与 $\ln k_r$ 变化之间的关系。这些结果证明电子转移的固有势垒与距离之间存在

G. L. Closs and J. R. Miller in Science, 240, 440(1988). 分析了控制长程电子转移的物理因素。关于长程电子转移的两篇很好的评述参见:G. M. Oelendick in Acc. Chem. Res., 21, 160(1988); C. C. Moser, J. M. Keske, K. W. Orneka, R. S. Farid, and P. L. Dutton, Nature, 355, 776(1992)。

19.7 细胞色素 P - 450 酶

“细胞色素 P - 450”是以 Fe 卟啉为活性位置、能够使氧通过催化作用加合于底物的一族酶的总称。取名 P - 450 是因为卟啉在蓝色至近紫外区所特有的吸收带 (即“Soret 带”)在这些分子的羰基配合物中红移至 450nm。最重要的代表性反应是：



O 原子插入 R—H 键的反应 (这种氧化还原反应恰好是按照原子转移机理发生的)是生物体对诸如毒品、类固醇前体和农药等疏水化合物具有防御能力的部分原因。RH 羟基化为 ROH 使靶子化合物具有更大的水溶性从而有助于排出生物体。

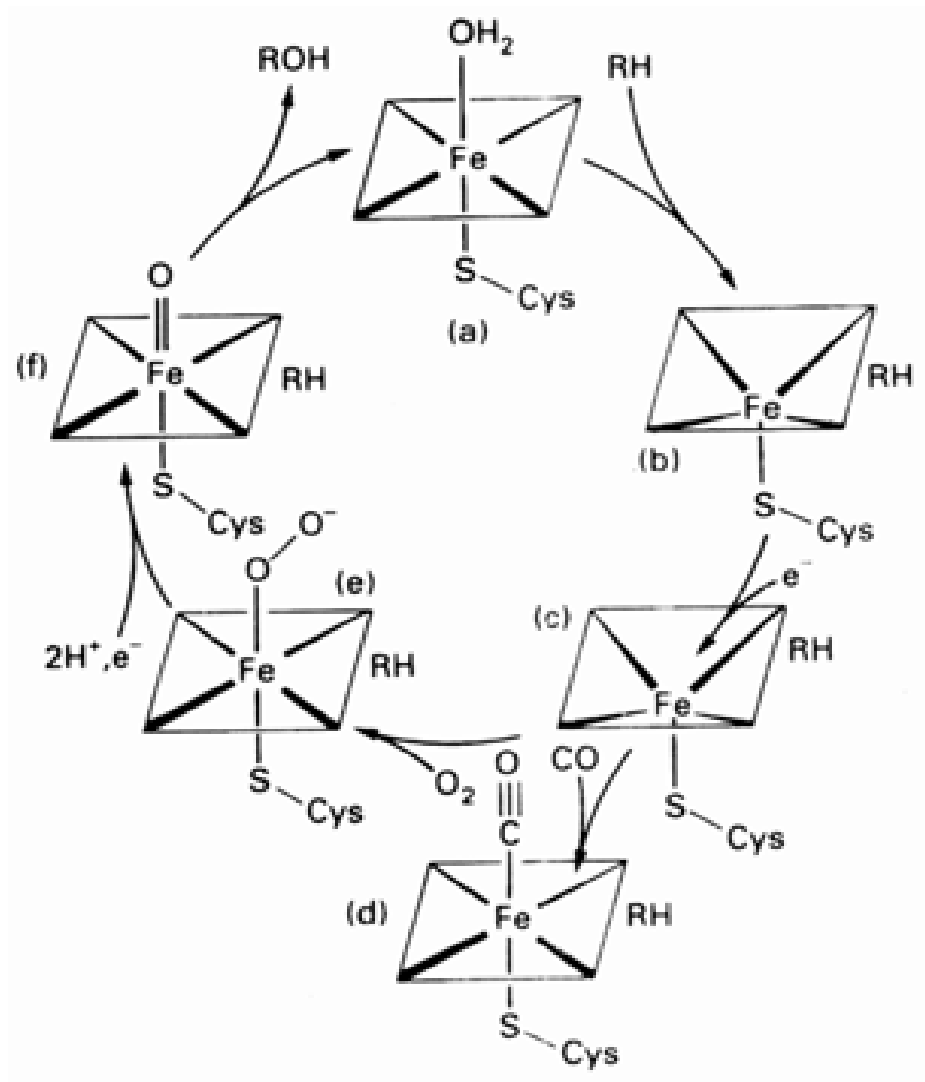


图 19.18 P - 450 的反应循环：(a)是酶的静止态，(f)是 Fe()重要的氧化物种。

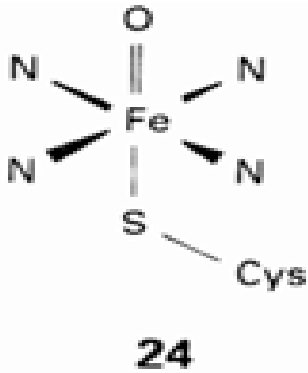
图 19.18 是为 P - 450 提出的催化循环。循环由含 Fe()的静止态酶(a)开始，(a)与底物烃结合得(b)并转移一个电子得(c)。与底物键合的这个 Fe()配合物进一步与 O₂ 结合得(e)，催

G . R . M oore and G . W . Pettigrew , Cytochrome c: structural and physicochemical aspects. Springer Verlag, Berlin (1990); D . Ostovic and T . C . Bruce, Mechanism of alkene epoxidation by iron, chromium, and manganese higher valent oxo - m e-talloporphyrins. Acc. Chem . Res. , 25, 314(1992) .

化循环在此处出现与 CO 结合生成 (d) 的竞争反应得到一个易于鉴别并在 450nm 出现吸收的物种 (P-450 就是因此而得名). 一个关键反应是以第二个电子还原含氧的卟啉环配合物 (e) 生成自由基阴离子. 后者结合两个 H^+ 离子形成 $Fe(II)$ 配合物 (f), 该配合物进攻底物并将氧插入其中. 接着脱去 ROH 并在空出的配位位置上结合一个 H_2O 分子使催化循环回到静止态. 该循环的关键步骤是形成 $Fe(II)$ 配合物.

19.7.1 活化部位的结构

血红素及其 Fe 原子周围由蛋白质的氨基酸序列形成皱折结构, 从而得到一种能屏蔽溶液的、介电常数很低的环境. 底物烃就在附近键合, 受到进攻的 C—H 键与 Fe 的位置之间仅 5 Å 之遥. Fe 原子上反位于氧成键位置的是一个半胱氨酸残基 (24) 的硫醇基侧链. 配位 O_2 分子的外端伸进溶液, 而底物则与疏水袋囊中的酶键合.



19.7.2 氧合作用机理

氧合作用机理目前仍是个热门研究课题. 通常认为存在两种可能性: 一种可能性涉及过程中产生的能够进攻 C—H 键的氧自由基物种, 另一种可能性涉及 O 原子转移到 C—H 键. 无机化学中还未发现过 $Fe(III)-O$ 氧化有机化合物的先例, 对 P-450 反应机理的研究无疑会扩大无机化学家对氧化机理的了解. 自由基机理 (即前一种可能性) 中包含了某些异乎寻常的特征: 一般自由基氧化相对缺乏选择性和立体专一性, 而 P-450 氧化反应则有很好的选择性并保持了手性底物的光学活性.

用来解释酶反应的一种新机理认为氧合作用是通过正氧中心亲电进攻 C—H 键完成的. 支持这种机理的实验事实是: 反应中立体化学构型保持不变, 底物中含有能够阻碍 O 原子与 C—H 键接近的取代基团会使其反应活性降低. 有机底物被氧化的同时, 中性 O 单元的转移使 $Fe(II)$ 卟啉还原为 $Fe(III)$ 卟啉.

根据 S—Fe—O 分子片的原子轨道不难用分子轨道表达硫原子在上述反应途径中所起的作用. 如果只考虑 S 的 $3p_z$ 轨道、Fe 的 $3d_{z^2}$ 、 $3d_{xz}$ 、 $3d_{yz}$ 轨道和 O 的 $2p$ 轨道, 就能得到图 19.19 的分子轨道图. 分子片提供的 13 个电子先占据成键轨道和弱反键轨道, 最后一个电子进入强反键 3σ 轨道. 配合物中的 Fe 显示高表观氧化数是因为易极化的 S 原子将可观的电荷投入分子片的 2π 和 2σ 轨道使这种氧化态得以稳定. 反位 S 原子的一种特殊作用是控制 Fe 原子上的电荷使得 O 原子能够被转移.

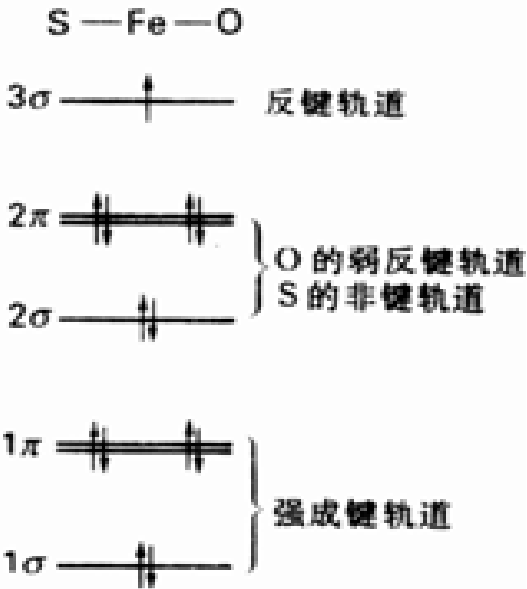


图 19.19 细胞色素 P-450 酶中线形 S—Fe—O 分子片的分子轨道

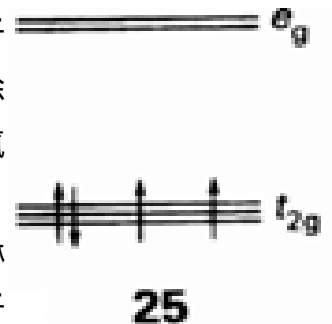
例题 19.6 判断金属酶的电子构型

题目 人们认为 P-450 的氧化中心 ($Fe=O$) 为 $Fe(III)$ 卟啉配合物, 其中的卟啉也发生了单电子氧化. 该物

种的 ^{57}Fe Mossbauer 光谱强有力地支持这一模式。磁化率的测定表明 Fe 有 3 个未成对电子,试问这些电子归属于哪些轨道?

答案 Fe() 氧化态相应于 d^4 组态.假定它是强场环境中的近似八面体结构,电子组态应归属为含 2 个未成对电子的 $t_{2g}(25)$,金属离子为三线态($S=1$).从 HOMO 上除去一个电子使卟啉环氧化的结果导致第 3 个未成对电子出现.这种组态可以看作是被氧化了的自由配体的二线态.

自测题 19.6 静态 P-450 中配合物实际是五配位.Fe() 的配位原子中 4 个为卟啉分子的 N 原子,另一个是半胱氨酸中的 S 原子,具有 C_{4v} 对称性.试问 Fe 的 d 轨道中电子应如何分配?



19.8 氮的固定

节 17.7 讨论了由 H_2 和 N_2 合成 NH_3 的高温高压催化反应.生物圈不存在这种强化的反应条件,采取了一条全然不同而且更为迂回复杂的路线合成氨.生物固氮以 ATP 为还原剂,相关的还原半反应可表示为:



式中的 P_i 代表无机磷酸盐.由于部分能量用于产生 H_2 并需在大气氧环境中维持生物体系的高还原性,该过程的转化效率也许比不上 Haber 法.其诱人的特征在于过程发生在常温常压,各种豆科植物(如三叶苜蓿、紫苜蓿、菜豆、豌豆等)根瘤里的根瘤菌以及其他一些菌类和蓝绿藻都具有常温常压将 N_2 转化为 NH_3 的能力.固氮酶只有在无氧条件下能催化这种氧化还原反应,固氮酶研究中迄今解决了的问题也只是如何克服 N_2 分子的不活泼性.

人们至今仍不了解固氮机理的详情,但已确知固氮酶涉及铁-硫蛋白和钼-铁-硫蛋白.图 19.20 示出固氮过程.

生物化学家分离出了该催化过程中含金属的辅酶,生物无机化学家则制备了具有活性部位的多种模型化合物.取得的一个重要突破是获得了辅酶 MoFe_7S_8 (图 19.21a) 和与之相关的“P”簇合物(图 19.21b)晶体并测定了 X 射线结构,后者是由硫桥联接起来的 $4\text{Fe}_4\text{S}$ 簇.如节 19.5 讨论过的那样,电子转移体系中常常涉及这种簇,而且在连续的电子转移反应中簇骨架保持不变.

X 射线结构表明 $\text{Mo}-\text{Fe}-\text{S}$ 簇具有一个敞开的部位, N_2 的还原似乎发生在这种簇上.人们推测 N_2 可能按图 19.21(a) 所示的那种方式与该簇的某种更强的还原态相键合, N_2 被还原的同时与质子相加合.人们对该过程的了解只能算是极为肤浅的,事实上还不确知 N_2 是否是以这种奇特的方式

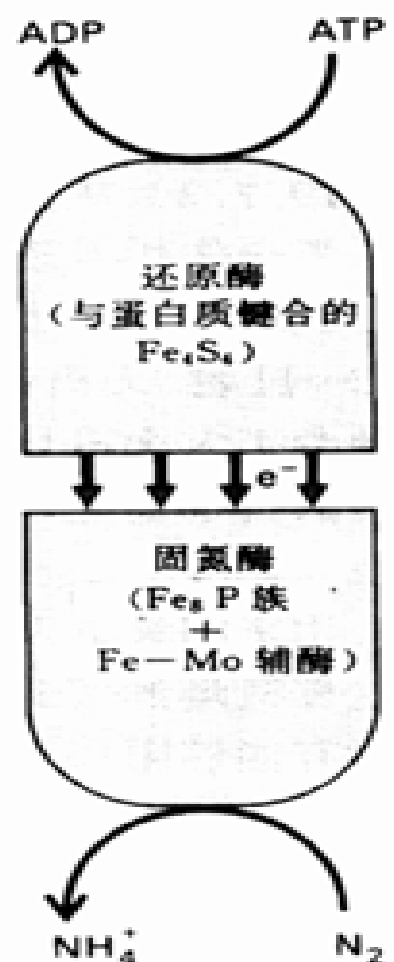


图 19.20 ATP 脱磷酸化生成 ADP 与 N_2 还原为 NH_4^+ 两种过程的偶联

Mossbauer 光谱用以测定牢固地维系在晶体骨架中原子核 γ -射线的共振吸收,因此 γ -射线光子的发射和吸收无反冲力.核的化学环境影响吸收频率,从而使光谱成为电子分配状况的探针.最常研究的元素是 Fe、Sn 和 I,这种技术可用以识别铁的氧化态.

W. H. Ormrod, Johnson, Science, 257, 1639(1992).

M. K. Chan, J. Kim, and D. C. Rees, Science, 260, 792(1993).

键合的.然而,新的结构数据无疑为活性部位提供了比以前各种模型更为明确的模型.

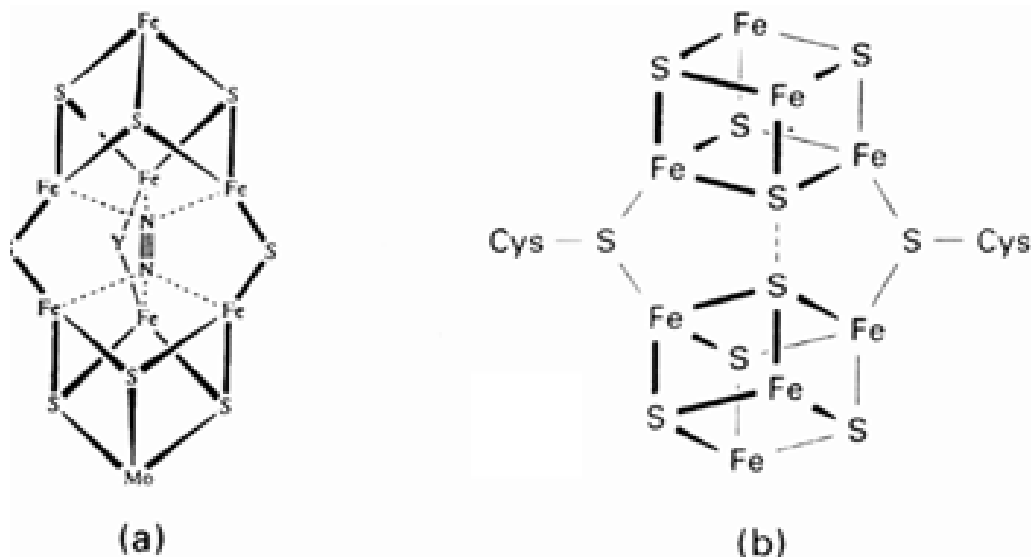
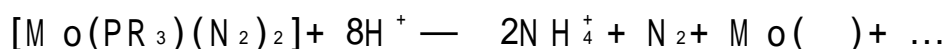


图 19.21 (a) 固氮酶中的 MoFe_7S_8 辅酶,其中的 N_2 不是 X 射线衍射的实验结果,但放在图上的位置可以填补结构中存在的空位;(b)与 (a) 相关的 Fe_8 “P 簇”.引自:M. K. Chan, J. Kim, and D. C. Rees, *Science*, 260, 792(1993).

无机化学家制备成功了一些双氮配合物(节 12.2),但完全不同于人们为生物分子建议的结构.强酸存在的条件下某些无机双氮配合物能够发生质子诱导的还原反应产生 NH_4^+ :



与金属发生的多部位键合能够促进 N_2 还原的概念在金属有机化学中能找到间接支持.例如已经证实金属簇能够促进 CO (N_2 的等电子体)的质子诱导还原过程.

19.9 光合作用

以光为能源将 H_2O 和 CO_2 转换为碳水化合物和 O_2 的反应是著名的氧化还原反应之一,但该反应从热力学上考虑是很难发生的(即所谓热力学上的“登高”反应).碳水化合物的生成在形式上包括了 CO_2 的还原和将 $2\text{H}_2\text{O}$ 氧化成 O_2 这样两个过程.反应具有两个光化学反应中心即光系统 (PS) 和光系统 (PS),两个系统都是在叫做叶绿体的绿色叶子的细胞类脂质中发生的.下述讨论中应该记住的一点是:光激发之后的主要步骤均为外界电子转移机理,这种过程可由皮秒级光谱直接观察.

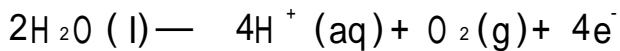
PS 以叶绿素 a_1 为基础,叶绿素 a_1 是含有金属 Mg 的二氢卟啉配合物(26).受光激发的 PS 可作为还原剂还原 Fe-S 配合物,配合物得到的电子最终用于还原 CO_2 .电子转移之后形成的氧化形 PS 的氧化能力不足以使 H_2O 氧化而是回到还原形.回到还原形的过程中通过包括几个铁基氧化还原电对和一个叫做醌的醌在内的中间物种驱动两个 ADP 分子转化成两个 ATP 分子.

PS 的氧化形是个足以使 H_2O 氧化的强氧化剂.然而该反应涉及净转移 4 个电子,

G. J. Leigh, *Acc. Chem. Res.*, 25, 177(1992).

M. A. Drezdson, K. H. Whitmore, A. A. Battacharryya, W. L. Hsu, C. C. Nagel, S. G. Shore, and D. F. Shriver, *J. Am. Chem. Soc.*, 104, 6247(1982).

关于 PS 的评述性文章参见:J. B. Vincent and G. Cristou, *Adv. Inorg. Chem.*, 33, 244(1989); G. W. Brudvig, H. H. Thorp, and R. W. Crabtree, *Acc. Chem. Res.*, 24, 311(1991).



而且只能通过由锰基酶(这种酶能将电子转移至光化学活性中心)催化的一系列复杂的氧化还原反应才能完成.连续光闪实验结果表明,使 H_2O 转化为 O_2 的 4 电子氧化反应完成之前酶体系在 4 个单电子转移步骤中被氧化.如果该过程涉及 $\text{Mn}(\text{II})$ 至 $\text{Mn}(\text{IV})$ 的还原,该酶至少必须含两个 Mn 原子才能容纳 4 个电子.

图 19.22 示出为该体系建议的一种循环过程.静态 S_0 失去一个电子和一个质子氧化为 S_1 ,然后再转移一个电子形成 S_2 . S_2 通过第三级氧化转化成 S_3 ,该过程中失去一个电子、结合 2 个 H_2O 分子(提供氧)并伴随失去一个质子.转移第 4 个电子得到 S_4 之后关键反应(放出氧的同时 Mn 基酶发生 4 电子还原)才发生.图 19.23 示出为 S_3 建议的活性部位,该结构主要是根据光谱数据设计的.其他信息还表明该部位是个混合氧化态簇,可将其表示为 $\{2\text{Mn}(\text{II}), 2\text{Mn}(\text{III})\}$ 或 $4\text{Mn}(\text{III})$.这是一个活跃而重要的研究领域,迄今还不能提供有关该酶所有四步反应活性部位性质的明确信息.

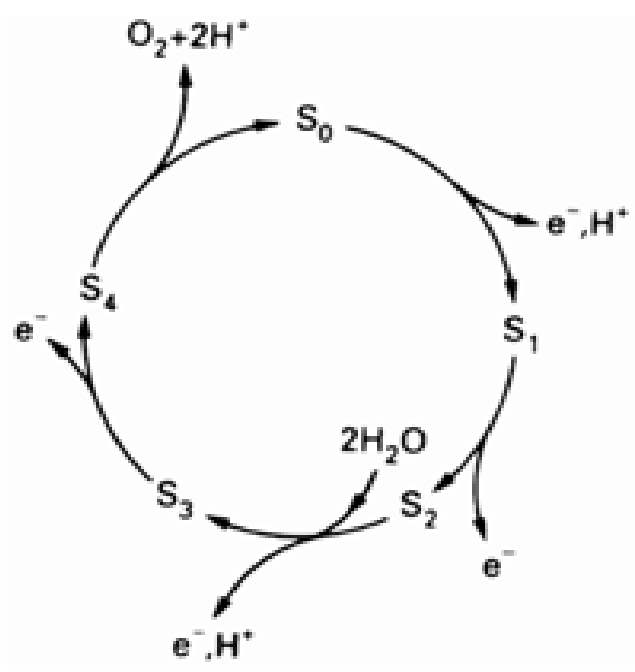
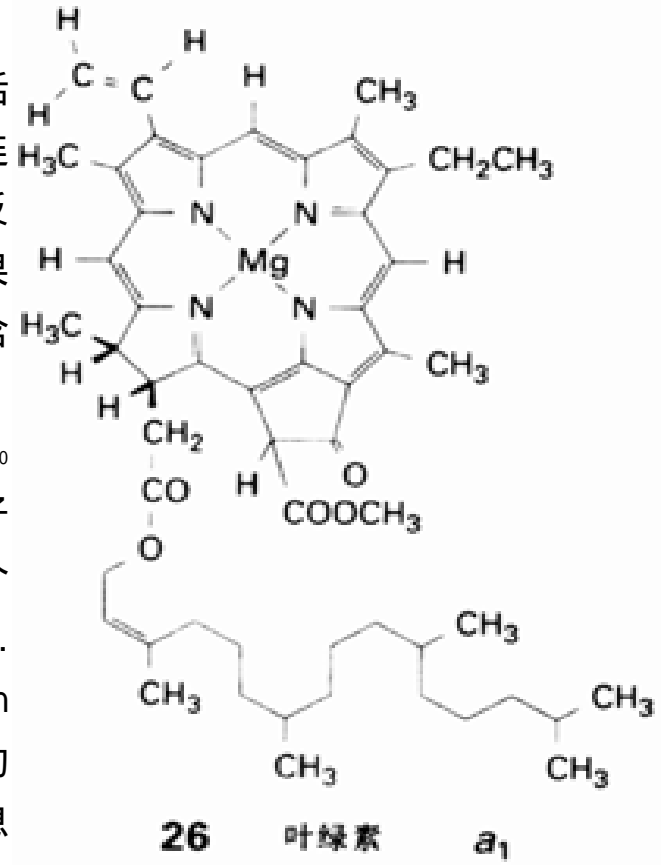


图 19.22 PS 体系中释 O_2 和释 O_2 之前的四步氧化反应

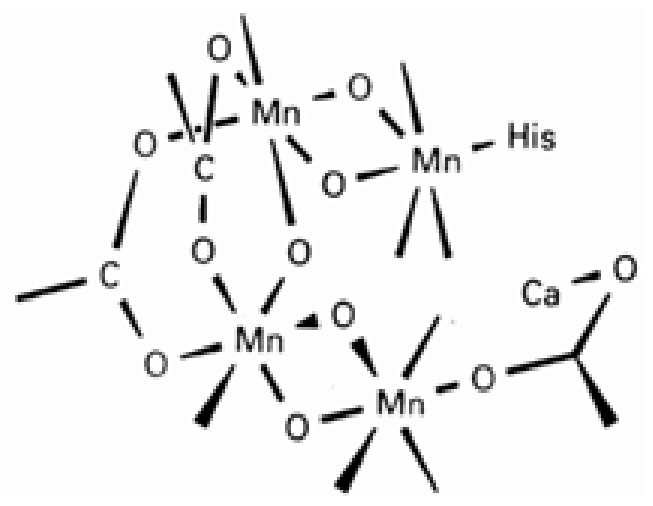


图 19.23 为 PS 中 S_3 建议的结构,该结构似乎含有 $\{2\text{Mn}(\text{II}), 2\text{Mn}(\text{III})\}$ 混合氧化态簇.引自脚注 中的文献.

19.9.1 叶绿素

图 19.24 给出光系统中的发色团叶绿素 a_1 (26) 的吸收光谱.红光区和蓝至近紫外区的强吸收带(分别称作 Q 带和 Soret 带)均为卟啉分子的特征吸收带,两者均是由卟啉的 HOMO 至

V. K. Yachandra, V. J. De Rose, M. J. Latimer, I. M. Akerji, K. Sauer, and M. P. Klein, Where plants make oxygen: A Structural model for the photosynthetic oxygen evolving manganese cluster. Science, 260, 675(1993).

LUM O 的电子跃迁引起的.两个谱带之间的非吸收区能够解释植物为什么显绿色.叶子中的“天线”色素能够获得 Q 带与 Soret 带之间的吸收间隙中某些波长的光,并将其光能转移到反应中心.

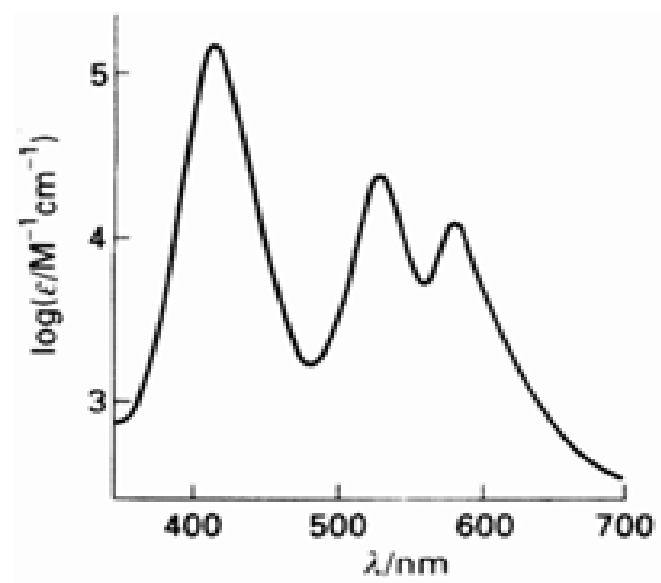
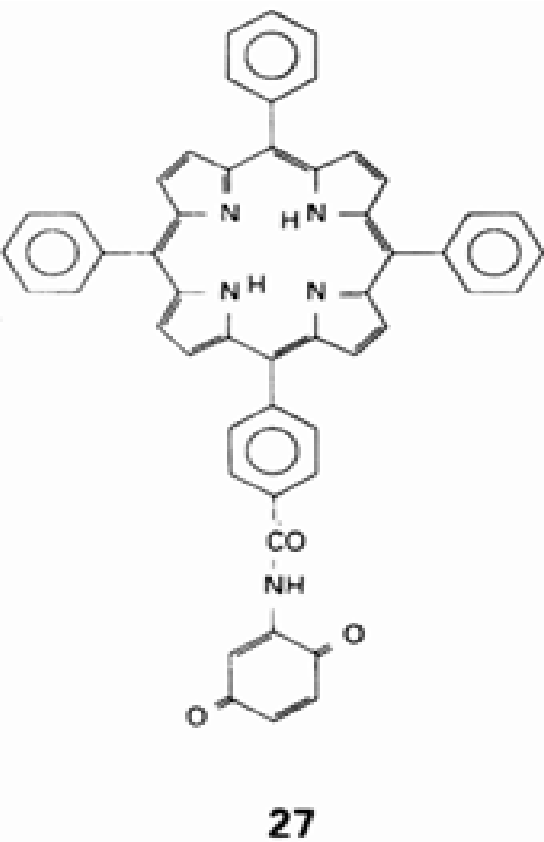


图 19.24 叶绿素 a₁ 在可见光区的吸收光谱

初始吸收是由叶绿素 Q 带 (¹Q) 的单线基态至单线激发态跃迁产生的.溶液中的叶绿素分子发生光系统之间的快速传递形成能量较低的自旋三线态 (³Q),正是这种三线态引起叶绿素分子的光化学电子转移反应.相反,PS 反应中心则由于¹Q 的一个电子迅速转移至与叶绿素毗邻的电子受体而使光系统之间的传递短路.这里我们又一次看到空间机制在生物化学过程中的关键作用.利用显示荧光性质的卟啉-酰胺-醌分子 (27) 可以得到这种反应的简单模型,模型表明单线态卟啉向醌的电荷转移速率比弛豫到三线态的速率快 10⁴ 倍.



19.9.2 反应中心的空间机制

这种分子的空间机制能使单线激发态的能量在 10ps 之内迅速分散.单线态的能量高于三线态,而且使用单线态可能获得更大的能量效率(这是因为光系统之间传递形成三线态时能量以热的形式发散).空间机制在此阶段还起着另一种重要作用:尽管贮存能量的那些反应产物可能回复到原来的反应物从而浪费了能量,但体系具有的空间机制使电子按反应序列的转移速率快于逆反应发生的速率.

人们制得了光合细菌反应中心的晶体并用 X 射线衍射技术测定了其结构.光吸收部位存在叶绿素的“特殊分子对”,人们很早就认识到它们对初始的快速光电子转移是必不可少的.围绕这种分子对的是双链状受体分子.令人不解的是,受体分子的两条链似乎毫无区别,化学证据却表明其中一条具有传送电子的活性而另一条处于休眠状态

H . M ichel, O . Epp, and J. Deisenhofer, Eur. Mol. Bio. Org ., 5, 2445(1986); J. Deisenhofer, O . Epp, K . M ichi, R . Huber, and H . M ichel, J . Mol. Biol., 180, 385(1984).

结 语

本章介绍了金属离子在生物体里的多种重要作用,这些作用包括贮存和释放能量、输氧和贮氧、促进水解、转移电子、选择性氧化 C—H 键、固氮和光合成.某些十分有趣的问题并未讨论到,例如生物体从环境摄取的金属离子是怎样转移至起作用的部位上以及金属离子的浓度是如何得到控制的.有机体中的无机化学问题是如此复杂,毫无疑问会让有才华的无机化学家忙乎若干年.

要 点

1. 无机物在有机体中的作用

无机物在有机体中的作用包括维持有机体的结构(结构性作用)以及参与离子传递、能量传递、电子传递、氧转移等多种动态过程.无机物在酶的活动也至关重要.

2. 生物体内的重要元素

生物体中含量最大的元素是那些在自然界丰度较高的轻元素 C、H、N、O 和 P,它们在动植物体内以蛋白质、碳水化合物和结构性物质的形式存在.含量较低但仍达到一定水平的元素是两个碱金属离子 Na^+ 和 K^+ , 两个碱土金属离子 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 以及非金属元素 S、Cl、I. 这些元素以生物电解质和结构性物质存在.许多其他元素如许多常见的 d 区金属元素在生物体里含量很低,但却在酶、传递蛋白、贮存蛋白以及光合过程中起关键作用.

3. 钠-钾泵

Na^+ 离子主要分布在细胞外,而 K^+ 离子则主要分布在细胞内.这种分布方式是由 ATP 转为 ADP 的过程维持的.两种离子的选择性传输通过两类通道完成:水合通道传输 Na^+ 离子,孔径较大的疏水通道传输 K^+ 离子.

4. 钙

钙在动物体里起多种作用(从结构性物质磷灰石和方解石到肌肉蛋白).钙通常与蛋白质中的羧酸根键合,这种结合可能导致构象变化.

5. 铁卟啉

铁卟啉在输氧蛋白(血红蛋白)和贮氧蛋白(肌红蛋白)中都起着结合 O_2 的重要作用,两种情况下铁都与卟啉环键合.人工合成的尖桩篱笆铁卟啉化合物提供了一种袋囊,这种袋囊能够阻拦已经配位的 O_2 分子与第二个铁卟啉结合.

6. 锌

锌处于草酰乙酸脱羧酶的活性部位,Zn 提供的这种酸部位能够催化 Krebs 循环中的 C—C 键氧化.Zn 也存在于羧肽酶 A 中,其作用是催化多肽和蛋白质中肽键的水解.

7. 铁-硫蛋白

铁-硫蛋白(如铁氧还蛋白)发现于细胞膜或细胞浆液的还原性环境中,它们在那里参与外界电子转移.一种常见的活性部位是含有 4 个 Fe 原子和 4 个 S 原子的立方烷结构.

8. 细胞色素 P-450

细胞色素 P-450 是一类铁卟啉酶,这种酶能够催化氧化反应(如氧选择性插入某些 C—H 键).

9. 固氮

固氮酶催化固氮反应,这类酶包含一个{4Fe,4S}蛋白和一个钼-铁簇蛋白.前一种蛋白提供电子,后一种催化 N_2 的还原.

10. 光合作用

植物的光合作用涉及两个反应中心即光系统 II 和光系统 I. PS II 通过叶绿素 a_1 (镁的二氢卟啉化合物)接收光,并通过一系列电子转移步骤将氧化能力传送至 PS I, PS I 再将 H_2O 氧化为 O_2 . 后一过程是 4 电子过程,过程中涉及锰基酶催化的一系列反应.

参 考 书 目

1. L. Stryer, Biochemistry, W. H. Freeman & Co., New York (1988). 这是一本生物化学方面的综合性教科书,其中介绍了生物化学过程中涉及无机物种的反应机理.
2. S. J. Lippard and J. M. Berg, Principles of bioinorganic chemistry. University Science Books, Mill Valley (1993). 本书介绍了该领域的基本概念,包括生物分子(如蛋白质、RNA 和 DNA)的性质和生物分子中金属的键合作用.
3. J. J. R. Fausto da Silva and R. J. P. Williams, The biological chemistry of the elements: The inorganic chemistry of life. Oxford University Press (1991). 这是主题范围广泛的另一本生物无机教科书,重点讨论元素化学性质怎样决定了它们在生物体中的作用.
4. R. J. P. Williams, Coord. Chem. Rev., 100, 758 (1990).
5. R. W. Hay, Bioinorganic Chemistry, Ellis Horwood, Chichester and New York (1984). 简明的综合性介绍.
6. S. Mann, J. Webb, and R. J. P. Williams, Biominalization: chemical and biochemical perspectives. VCH, Weinheim (1989). 这本专业性较强的书重点讨论结构性物质. 1993 年 8 月 6 日的一期 Science (261, 699-730) 上发表了讨论生物无机化学的一组文章. 这组文章以 S. J. Lippard 的简要介绍开始,后面几篇文章分别讨论金属酶(K. D. Karlin)、核糖酶(A. M. Pyle)、基因表达中的金属(T. V. O'Halloran)和金属化合物在医药上的应用(M. J. Abrams and B. A. Murrer).

课 外 作 业

- 19.1 O、N、K、Ca 几种元素在动物体里主要分布在什么部位,叙述各自的主要功能.
- 19.2 写出 ATP 水解生成 ADP 的化学反应式和相关的标准反应自由能. 试推测这一过程为什么能在自然界如此多的生物过程中用于贮存和提供能量.
- 19.3 为什么某些离子通道优先选择 Na^+ 离子而另一类通道却优先选择与之相似的 K^+ 离子?
- 19.4 一类配位体用于将 Ca^{2+} 结合于蛋白质,而另一类配位体则用于将 Fe^{2+} 结合于载氧的血红蛋白. 试描述这两类配位体的特征并解释其差别.
- 19.5 有关 O_2 配位作用的讨论中认定氧有 O_2 、 O_2^- 和 O_2^{2-} 等三种形式. 试根据第 2 章的内容描述 O_2 的分子轨道能级图. 讨论这些物种作为配体模型时 O—O 键长和净自旋.
- 19.6 (a) 下述反应的平衡位置落在左边还是右边? 用图 19.7 说明理由.



- (b) 下述平衡的位置落在左边还是右边? 平衡依赖于 O_2 的分压吗?



阅读材料,附录,答案,版权致谢和索引

阅读材料 1 命名法

这里介绍 IUPAC 系统命名无机化合物的一组简明规则和实例,本书在绝大多数情况下遵守这些规则.关于结构字码和其他命名法的信息可参阅 IUPAC 的官方出版物:G. J. Leigh (ed.), *Nomenclature of inorganic chemistry*. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1990); CRC Press, Boca Raton (1990). 另一种很有用的读物是:B. P. Block, W. H. Powell, and W. C. Fernelius, *Inorganic chemical Nomenclature: Principles and practice*. ACS, Washington DC (1990). 下文中列举的实例放在规则之后的括号中.

1. 化学式的书写

简单离子化合物 阳离子(电正性较大的元素)总是放在阴离子之前(KCl , Na_2S). 如果存在几种阳离子和(或)几种阴离子,阳、阴离子各按字母顺序排列(如 KMgClF_2). 质子是个例外,它总是排在其他阳离子之后(如 RbHF_2).

多原子离子和分子 许多化合物可写出不止一种化学式,表 F1.1 至 F1.4 给出一些普遍接受的化学式. 对具有中心原子的中性分子和多原子离子而言,通常将中心原子放在化学式的最前边,然后按字母顺序写出与中心原子结合的原子或原子团(SO_4^{2-} , NCH_2 , PClO , SO_3 , CF_3). 原子团在化学式中的位置决定于第一个字母(如 CF_3 作为原子团在化学式中的位置是由字母 C 决定的),这种方式类似于对配位化合物的规定. 化学符号有时按照实际结构排序,特别是对线形物种的化学式(SCN^- , OCN^- , CNO^-).

配位化合物 配位化合物化学式的书写顺序为中心金属原子-按字母顺序排列的阴离子配位体-按字母顺序排列的电中性配位体,可用缩写代替配位体的化学式(如用 en 代替 $\text{H}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{NH}_2$). 金属原子与配位体形成的配位实体(本书将其称之为“Complex”,IUPAC 不赞成这种用法)放在方括号内,不管它是否带电荷($[\text{Co}(\text{Cl})_3(\text{NH}_3)_3]$). 化合物中存在配离子时阳离子写在阴离子之前($\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$, $[\text{Co}(\text{Cl})_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}$).

标明配位体空间排布的字码(如 cis-, trans-, mer-, fac-)作为前缀写在式子中(cis- $[\text{Co}(\text{Cl})_2(\text{NH}_3)_4]^+$). 关于立体化学字码的其他信息可参见节 6.2 给出的实例,更详尽的信息参见“Red Book”.

2. 命名

同种原子组成的物种 前缀 catena 和 cyclo 分别表示链物种和环物种(表 F1.1).

表 F1.1 某些链物种和环物种的系统命名和传统名称

化学式	系 统 命 名	传 统 名 称
O_2	dioxygen	oxygen
O_3	catena- tri oxygen	ozone
S_8	cyclo- octasulfur	sulfur
P_4	tetraphosphorus	white phosphorus
Hg_2^{2+}	dimercury(2+)	mercurous
O_2^{2-}	dioxide(2-)	peroxide
O_2^-	dioxide(1-)	superoxide
C_2^{2-}	dicarbide(2-)	acetylide*
N_3^-	trinitride(1-)	azide
I_3^-	triiodide(1-)	triiodide

* 这个传统名也适用于 HC_2 从而造成混淆。

不同元素原子组成的物种

(1) 酸 IUPAC 主张只对那些最常见的酸用俗名,其余皆用系统命名(表 F1- 2)。

表 F1.2 酸的传统名称和系统命名

化学式	传 统 名 称	氢 命 名 系 统	酸 命 名 系 统
H_3BO_3	boric acid	trihydrogen trioxoborate	trioxoboric acid
H_4SiO_4	orthosilicic acid	tetrahydrogen tetraoxosilicate	tetraoxosilicic acid
H_2CO_3	carbonic acid	dihydrogen trioxocarbonate	trioxocarbonic acid
HNO_3	nitric acid*	hydrogen trioxonitrate(1-)	trioxonitric acid
HNO_2	nitrous acid*	hydrogen dioxonitrate(1-)	dioxonitric acid
H_3PO_2	phosphinic acid	hydrogen dihydridodioxophosphate (1-)	dihydridodioxophosphoric acid
H_3PO_3	phosphorous acid*	trihydrogen trioxophosphate(3-)	trihydridotrioxophosphoric (2-) acid
H_2PHO_3	phosphonic acid	dihydrogen hydridotrioxophosphate(2-)	hydridotrioxophosphoric (2-) acid
H_3PO_4	phosphoric acid*	trihydrogen tetraoxophosphate(3-)	tetraoxophosphoric acid
$H_4P_2O_7$	diphosphoric acid	tetrahydrogen μ -oxo-hexaoxodiphosphate	μ -oxo-hexaoxodiphosphoric acid
$(HPO_3)_n$	metaphosphoric acid	poly[hydrogen trioxophosphate(1-)]	polytrioxophosphoric acid
H_3AsO_4	arsenic acid*	trihydrogen tetraoxoarsenate	tetraoxoarsenic acid
H_3AsO_3	arsenous acid*	trihydrogen trioxoarsenate(3-)	trioxoarsenic acid

化学式	传统名称	氢命名系统	酸命名系统
H_2SO_4	sulfuric acid*	dihydrogen tetraoxosulfate	tetraoxosulfuric acid
$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$	thiosulfuric acid	dihydrogen trioxothiosulfate	trioxothiosulfuric acid
$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$	dithionic acid	dihydrogen hexaoxodisulfate	hexaoxodisulfuric acid
$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$	dithionous acid	dihydrogen tetraoxodisulfate	tetraoxodisulfuric acid
H_2SO_3	sulfurous acid*	dihydrogen trioxosulfate	trioxosulfuric acid
H_2CrO_4	chromic acid*		
$\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	dichromic acid*		
HClO_4	perchloric acid*	hydrogen tetraoxochlorate	tetraoxochloric acid
HClO_3	chloric acid	hydrogen trioxochlorate	trioxochloric acid
HClO_2	chlorous acid	hydrogen dioxochlorate	dioxochloric acid
HClO	hypochlorous acid*	hydrogen monoxochlorate	monoxochloric acid
HIO_3	iodic acid	hydrogen trioxoiodate	trioxoiodic acid
HIO_4	periodic acid	hydrogen tetraoxoiodate	tetraoxoiodic acid
H_5IO_6	orthoperiodic acid	pentahydrogen hexaoxoiodate(5-)	hexaoxoiodic acid
HMnO_4	permanganic acid		tetraoxomanganic(1-) acid
H_2MnO_4	manganic acid		tetraoxomanganic(2-) acid

* 常见含氧酸使用传统名称已成习惯。

表中用“*”标出那些酸可看作常见酸。提醒注意“hydrogen halides”与“hydrohalic acids”之间的区别。例如气态和烃溶液中的分子 HCl 应叫“hydrogen chloride”而不叫“hydrochloric acid”，后者是指 hydrogen chloride 的水溶液。

注意，与含氧酸阴离子中“hydrogen”的写法不同，电中性分子酸中“hydrogen”做为一个独立的单词存在。例如 H_2CO_3 的名称为“dihydrogen trioxocarbonate”，而 HCO_3^- 的名称为“hydrogencarbonate ion”。

(2) 盐 从表 F1.3 中给出的例子不难看出盐的命名规则应当是清楚的。注意：阳离子名称先于阴离子；几种阳离子或(和)几种阴离子存在时各自按字母顺序排列而不必顾及前缀。

(3) 单核配位化合物 命名以配位键相结合的实体时按字母顺序排列的配体名称出现在中心金属原子名称之前。与化学式不同，带电荷配体与电中性配体的名称是混在一起按字母顺序出现的。存在 2 个或 2 个以上简单配体时其数目用前缀 di-、tri-、tetra-、penta-、hexa- 等表达，如 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 命名为 hexaamminecobalt() 或 hexa(ammine)cobalt()。但当配体名称本身出现这些前缀之一时(如配位体 ethylenediamine) 则采用复合前缀 bis-、tris-、tetrakis-、pentakis-、hexakis- 等，如 $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ 命名为 tris(ethylenediamine)cobalt()。注意：为了读起来方便，名称中出现复合前缀时可将配体名称放在括号中。

表 F1.3 盐的命名举例

化学式	名 称
KMgF_3	magnesium potassium fluoride
$\text{NaTl}(\text{NO}_3)_2$	sodium thallium () nitrate 或 sodium thallium dinitrate
$\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	ammonium magnesium phosphate hexahydrate
NaHCO_3	sodium hydrogencarbonate
LiH_2PO_4	lithium dihydrogenphosphate
CsHSO_4	cesium hydrogensulfate 或 cesium hydrogen tetraoxosulfate () 或 cesium hydrogen tetraoxosulfate (1-)
$\text{NaCl} \cdot \text{NaF} \cdot 2\text{Na}_2\text{SO}_4$	hexasodium chloride fluoride sulfate
$\text{Na}_6\text{C}_2\text{F}(\text{SO}_4)_2$	
$\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$	pentacalcium fluoride tris(phosphate)

中心金属原子的氧化态在金属名称之后的括号中以罗马数字标示. 用配离子的电荷表达中心金属原子氧化态的方法也是允许的, 电荷用配合物名称之后括号中的阿拉伯数字加符号表示. 如果名称中出现相反离子的数目, 中心金属的氧化态就不必标明了(表 F1.4). 所有配阴离子名称中的金属名称之后都紧贴词尾“-ate”. 有些情况下贴在词尾之前的是金属元素的拉丁文名称(如 ferrate, argentate, aurate), 这样更容易与金属的元素符号(Fe, Ag, Au)相联系. 但汞不用拉丁文名称, 也许是由于“hydragyrate”读起来太绕嘴.

表 F1.4 配位化合物系统命名举例

化学式	名 称
$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	potassium hexacyanoferrate () * potassium hexacyanoferrate (4-) tetrapotassium hexacyanoferrate
$[\text{Pt}(\text{Cl})_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})(\text{NH}_3)]$	amminedichloropyridineplatinum ()

* 本书课文中选用的名称

阴离子配体的名称以“-o”而不是以自由阴离子的“-e”结尾, NH_3 作为配体时的名称是 ammine(加写一个“-m”). 表 F1.5 给出几种常见配位体的名称.

表 F1.5 配位体名称举例

化学式	在配合物中的名称
CN^-	cyano
H^-	hydrido
CH_3CO_2^-	acetato
$(\text{CH}_3)_2\text{N}^-$	dimethylamido
O^{2-}	oxo
$(\text{O}_2)^{2-}$	peroxo
NH_3	ammine
$\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_2$	ethylenediamine

立体化学字码(如“cis”和“trans”)要用斜体作为前缀以短横与配合物的名称相连(cis-diamminedichloroplatinum()).表示手性(节6.3)的字码 和 用类似方法处理(- tris(ethylenediamine)cobalt()).

对两可配位体而言,应将配位原子的元素符号写在配位体名称之后并在之前和之后加短横([RhNO₂(NH₃)₅]²⁺可能是下列两种异构体之一:以Rh—O—N—O方式键合的penta(ammine)nitro- O - rhodium 阳离子或以Rh—NO₂方式键合的penta(ammine)nitro- N - rhodium 阳离子).

(4) 多核配位化合物 桥配体名称之前加前缀“μ-”([Cr(NH₃)₅]₂(μ- OH)]Cl₅, μ-hydroxo- bis(penta(ammine)chromium)()pentachloride).

(5) 金属有机化合物 金属有机化合物遵守金属配合物的命名规则,通常用 ⁿ表示配位体的齿合度, n 代表配位体与金属原子键合的原子数(bis(⁵- cyclopentadienyl) iron). ⁿ 有机配体的例子参见表16.1, 第16章通章都可看到这类配位体.

(6) 氢的化合物及其衍生物 p 区元素氢化合物(IUPAC 仍称其为“hydrides”,尽管在许多场合不合适)的普通名称参见表9.3.表F1.6 举例说明取代的氢化物的命名,其中包含了取代基的名称.这种命名通常只限于硼、铝、镓和第14/ 至第16/ 族的元素.

表 F1.6 氢化合物衍生物命名举例

化学式	系 统 命 名	传统命名	其 他
PH ₂ CH ₃	m ethylphosphane	m ethylphosphine	
B(C ₂ H ₅) ₃	triethylborane		borontriethyl
S(C ₆ H ₅) ₂	diphenylsulfane		diphenyl sulfide
Sb(C ₂ H ₄) ₃	trivinylstibane	trivinylstibine	

阅读材料 2 核磁共振

核磁共振(NMR)是在溶液、纯液体和气态中测定分子结构最有效和使用最广泛的光谱方法.它所提供的关于分子形状和对称性的信息在许多场合下比可能使用的其他光谱技术(如红外和拉曼光谱)更肯定.NMR 还可提供瞬变分子中配位体交换和交换速率的信息(节 16.8).然而与 X 射线衍射(见补充材料 3.1)不同,溶液中分子的 NMR 研究一般不能给出键长和键角.

只有磁性核(具有非零核自旋的原子核)形成的化合物才能观测到核磁共振谱,其灵敏度与该同位素的丰度及核磁矩的大小等多种参数有关.例如 ^1H 比 ^{13}C 的 NMR 更易观测是因为前者的天然丰度高(99.98%)而且磁矩大;后者的天然丰度只有 1.1% 而且磁矩也较小.利用近代多核 NMR 技术不难观测近 20 种核的共振谱,其中包括无机化学上非常重要的一些元素如 ^1H 、 ^7Li 、 ^{11}B 、 ^{13}C 、 ^{15}N 、 ^{19}F 、 ^{23}Na 、 ^{29}Si 、 ^{27}Al 、 ^{31}P 、 ^{195}Pt 和 ^{199}Hg .做出更多的努力还可获得其他许多种核的光谱.

测量原理

自旋为 I 的核相对于外加磁场可有 $(2I+1)$ 个不同取向.每种取向都有各自的能量,能级最低的取向上分布的核最多.用射频脉冲激发样品中的磁核并观察其返回最低能级的平衡过程即可测定这些核自旋态之间的跃迁能.数据经 Fourier 变换处理后以吸收光谱的形式显示出来(图 F 2.1),各峰的频率相应于不同能级之间的跃迁.

化学位移

NMR 跃迁频率决定于该核受到的局部磁场 B_{loc} ,局部磁场等于外磁场(B_{appl})与加于分子的外磁场所引起的附加局部磁场之和(附加局部磁场表示为 $-\sigma B_{\text{appl}}$):

$$B_{\text{loc}} = (1 - \sigma) B_{\text{appl}}$$

式中 σ 叫屏蔽常数,表示局部化学环境所起的作用.NMR 信号的位置实际上是用化学位移 δ 表示的, δ 定义为样品中核的共振频率与标准物共振频率之差:

$$\delta = \frac{\nu_{\text{样品}} - \nu_{\text{标准物}}}{\nu_{\text{标准物}}} \times 10^6$$

^1H 、 ^{13}C 和 ^{29}Si 的 NMR 谱都以四甲基硅烷 $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ (TMS) 作为标准物.

如果共振信号的 δ 为负值,则相对于标准物而言核受到屏蔽;相反,如果共振信号的 δ 为正值,则相对于标准物而言核被去屏蔽.人们发现与一个闭壳层、低氧化态的第 6~10 族 d 区元素结合的 H 原子(例如 $\text{HCo}(\text{CO})_4$ 中的 H 原子)通常受到高屏蔽,而含氧酸(如 H_2SO_4)中的质子则被去屏蔽(上述两种情况下都是相对于 TMS 而言的).从这两个例子的结果可以假定:核周围的电子密度越高,被屏蔽程就越大.然而由于多种因素影响屏蔽作用,不能只从电子密度的角度对化学位移做解释.各种化学环境中 ^1H 和其他核的化学位移可从手册中查到,将实验结果与之对照即可鉴别化合物或与共振核相结合的元素.例如,由于 CH_4 中 H 核的化学环境与 TMS 中 H 核的化学环境相似,因而 ^1H 的化学位移 δ 仅为 0.1,而 GeH_4 中 ^1H 的化学位移则为 3.1.分子内部处于不等价位置的同一元素具有不同的化学位移,例如 CF_3 中平伏位置 ^{19}F 核与轴向位置 ^{19}F 核的化学位移 δ 相差 120.

自旋-自旋偶合

能够产生多重光谱线的自旋-自旋偶合有助于对结构进行归属,偶合强度(表示为自旋-自

旋偶合常数 J , 单位为 Hz) 随相隔的化学键数目的增大而迅速减小 . 许多情况下直接键合的两个原子偶合强度最大 . 对本节将要讨论的一级谱而言 , 偶合常数等于多重谱线中相邻两条线之间的距离 . 图 F2.1 中的 $J(^1\text{H} - ^{73}\text{Ge}) = 100\text{Hz}$. 氢核的化学位移处于多重谱线的中心位置 .

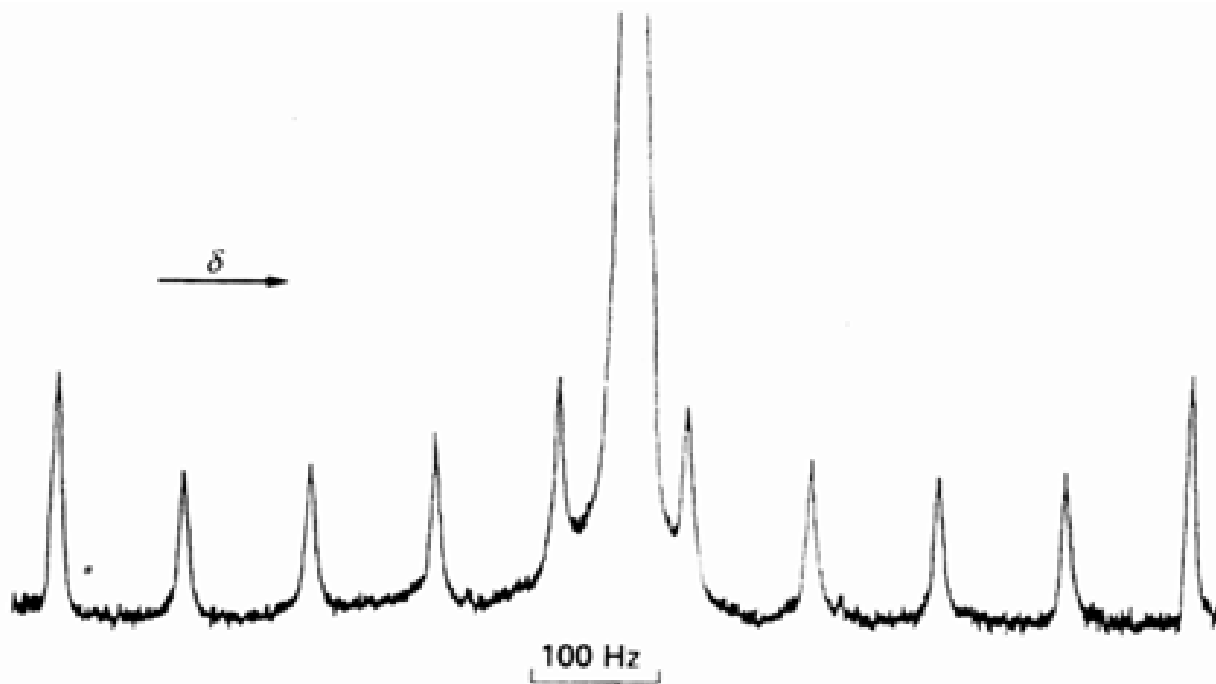


图 F2.1 GeH_4 的 ^1H - NMR 光谱 . 引自 : E . A . V . Ebsworth, D . W . H . Rankin, and S . Cradock, *Structural methods in inorganic chemistry*, Blackwell Oxford (1991) .

核的对称性相关时贡献于多重谱线的允许跃迁全都发生在同一频率 , 例如 CH_3I 分子具有单一的 ^1H 信号是由于 3 个氢核通过一个三重轴彼此相关 . 同样 , 含有零核自旋 Ge 同位素的 GeH_4 分子具有单一的 ^1H 信号是由于 4 个 H 原子处于等价位置 . 如果少量 GeH_4 分子中含有 ^{73}Ge ($I = 9/2$) , 上述 ^1H 的单一强信号则向两侧分裂为 10 条强度较小的谱线 . 自旋为 $-1/2$ 的核 (或自旋为 $-1/2$ 的一组对称性相关的核) 与自旋为 I 的核相偶合得 $(2I + 1)$ 条多重谱线 . 上述例子中 ^1H 核与 ^{73}Ge 核偶合得到 $(2 \times 9/2) + 1 = 10$ 条线 .

不同元素的核自旋偶合叫异核偶合 , 例如上面讨论的 $\text{Ge}-\text{H}$ 偶合 . 同一元素的核自旋偶合叫同核偶合 , 只有当核

的对称性不相关时才能检测出这种偶合 . 例如图 F2.2 中 CF_3 的 ^{19}F - NMR 谱 : 由两个轴向 F 核产生的信号被平伏位置的 F 核裂分为双峰 , 平伏 F 核的信号则被两个轴向 F 核裂分为三重峰 . 由此不难通过 ^{19}F 的共振模式识别 CF_3 具有不对称结构 . 不要忘记 CF_3 还可能采取两种对称性 C_3v 平面三角形对称和三角锥对称 . 两种情况下 F 核都处于等价位置 , 因而只能产生 ^{19}F 单峰 .

偶合常数的大小往往与分子的几何形状有关 . 平面四方配合物中 $J(\text{Pt}-\text{P})$ 对反位于膦配体的基团很敏感 , 不同反位配体所产生的 $J(\text{Pt}-\text{P})$ 值按下述顺序增大 :

$$\text{PR}_3 < \text{H}^- < \text{R}^- < \text{NH}_3 < \text{Br}^- < \text{Cl}^-$$

例如 $\text{cis-}[\text{PtCl}_2(\text{PEt}_3)_2]$ (P 的反位是 Cl^-) 的 $J(\text{Pt}-\text{P}) = 3.5\text{kHz}$, 而 $\text{trans-}[\text{PtCl}_2(\text{PEt}_3)_2]$ (P 的反位是 P) 的 $J(\text{Pt}-\text{P}) = 2.4\text{kHz}$, 通过这种现象不难区分顺式和反式异构体 .

谱线强度

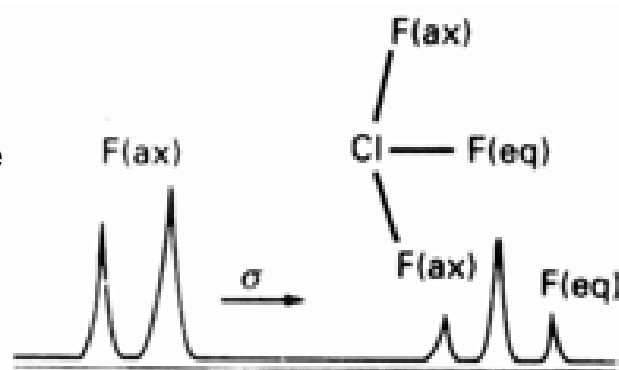


图 F2.2 CF_3 的 ^{19}F - NMR 光谱 . 引自 : R . S . Drago, *Physical methods in Chemistry*, Saunders, Philadelphia (1992) .

谱线强度从两个方面用于简单 N M R 谱的分析.第一是多重线之间谱线强度的模式,第二是不等价磁核信号的相对积分强度.对与自旋为 1/2 的核相耦合而产生的多重线而言,线的强度比可由 Pascal 三角形给出:

强度比	耦合情况
1	不与其他核耦合
1 1	与 1 个自旋为 - 1/2 的核耦合
1 2 1	与 2 个自旋为 - 1/2 的核耦合
1 3 3 1	与 3 个自旋为 - 1/2 的核耦合
1 4 6 4 1	与 4 个自旋为 - 1/2 的核耦合

这种模式与具有高自旋磁矩的核所产生的模式不同.例如, H D 中与²H 核 (I= 1, 2I+ 1= 3) 相耦合而产生的¹H - N M R 谱上出现三重峰,但三条线的强度却相等(图 F 2.3).

由对称性相关的一组核产生的信号的积分强度与核的数目成正比,我们仍以 C I F₃(图 F 2.2) 为例作说明.信号的相对积分强度为 2(二重峰)比 1(三重峰),这种强度模式与分子结构和裂分模式相一致.它表明存在对称性相关的两个 F 核和磁性不等价的一个 F 核.

自旋- 自旋耦合在有些情况下可通过特殊的电子技术排除.图 F 2.4 示出溶液中 B₁₀H₁₄的¹¹B - N M R 谱,该图是在排除质子自旋耦合的条件下得到的.对称性相关的每组 B 核都产生一个强度大体正比于该组中 B 原子数目的信号.

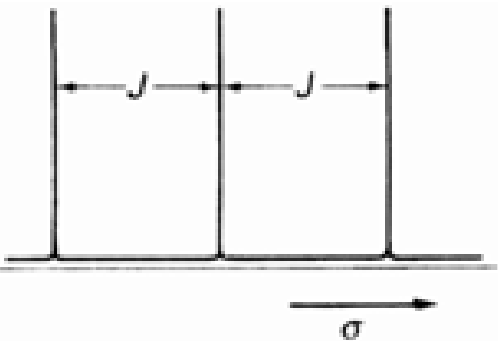


图 F2.3 H - D¹H - N M R 光谱示意

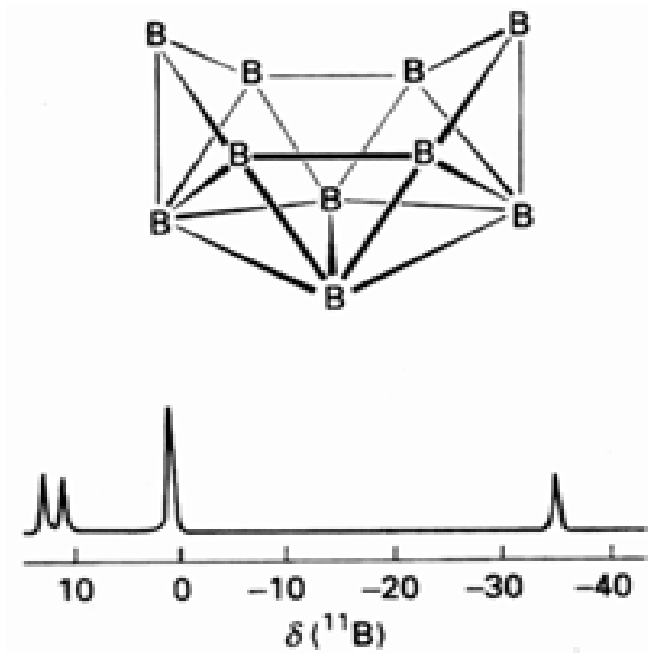


图 F2.4 B₁₀H₁₄的¹¹B - N M R 光谱.¹¹B—¹H 偶合已排除,观察不到 B—B 偶合.最强的峰归属于 4 个等价 B 核,其余的峰则是由 3 对等价 B 核中的每 1 对产生的.

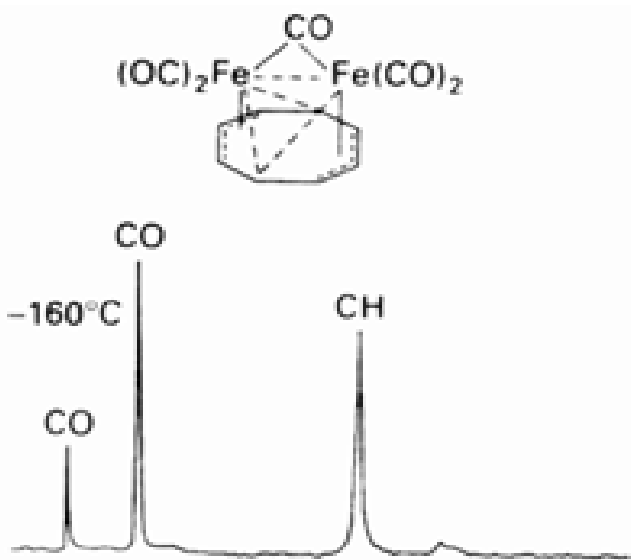


图 F2.5 固体 Fe₂(C₈H₈)(CO)₅ 的 N M R 谱. 引自: C. A. Fyfe, Solid State NMR for Chem ists, CFC Press, Guelph, Ontario(1983).

固态 NMR

无机化学的新发展使得有可能观察到固体的高分辨 NMR 光谱. 这种高分辨技术之一(叫做 CPMAS-NMR)涉及样品在“魔角”方向上(相对于场轴而言)的高速旋转;实际上是魔角旋转(MAS, Magic Angle Spinning)和交叉极化(CP, Cross Polarization)相结合. 这种方法已用于研究含 ^{13}C 、 ^{31}P 、 ^{29}Si 和其他核的化合物, 例如用 ^{29}Si -MAS-NMR 光谱推断天然和合成铝硅酸盐中 Si 原子的位置. 也用于研究固体的分子化合物, 例如 -160 ° 下 $\text{Fe}_2(\text{C}_8\text{H}_8)(\text{CO})_5$ 的 ^{13}C -CPMAS 光谱(图 F2.5)表明在实验时标内 C_8 环中的所有 C 原子都是等价的. 对此所作的解释是: 固态中的分子是瞬变分子.

参 考 书 目

1. E. A. V. Ebsworth, D. W. H. Rankin, and S. Cradock, Structural methods in inorganic chemistry, Chapter 2, Blackwell Scientific, Oxford (1991).
2. R. S. Drago, Physical methods for Chemists, Chapter 7, Harcourt Brace Jovanovich, Philadelphia (1992).
3. R. V. Parrish, NMR, NQR, EPR and Mössbauer spectroscopy in inorganic chemistry, Ellis Horwood, Chichester (1990).
4. J. M. Sanders and B. K. Hunter, Modern NMR spectroscopy: A guide for chemists, Oxford University Press (1993).
5. C. A. Fyfe, Solid State NMR for Chemists, CFC Press, Guelph, Ontario (1983).

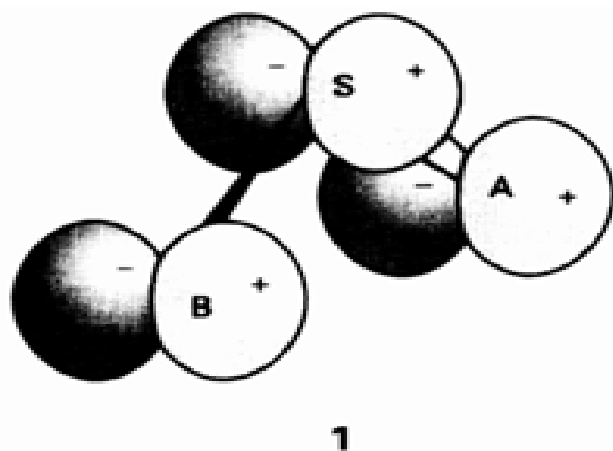
阅读材料 3 群 论

特征标表是矩阵所代表的对称操作效果的表示. 作为一个实例试考察 SO_2 分子和每个原子上的价轨道 p_x (记作 p_S, p_A 和 p_B) (1). 在 σ_v 操作下变换如下:

$$(p_S, p_A, p_B) \rightarrow (p_S, p_B, p_A)$$

这种变换可用下列矩阵乘法表示:

$$(p_S, p_A, p_B) \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} = (p_S, p_B, p_A)$$



简洁的表示为

$$(p_S, p_A, p_B) D(\sigma_v) = (p_S, p_B, p_A) \quad \text{式中 } D(\sigma_v) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

矩阵 $D(\sigma_v)$ 称为操作 σ_v 的表示. 表示的形式随采用的基(即轨道组)的不同而不同.

同样方法可以找出其他对称操作矩阵, 例如 C_2 操作的效果是

$$(p_S, p_A, p_B) \rightarrow (-p_S, -p_B, -p_A)$$

其表示是

$$D(C_2) = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 0 & -1 & 0 \end{pmatrix}$$

σ_v 操作的效果是

$$(p_S, p_A, p_B) \rightarrow (-p_S, -p_A, -p_B)$$

其表示是

$$D(\sigma_v) = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

恒等操作对该组基没有任何效果, 其表示因而是单位矩阵:

$$D(E) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

代表了群中所有操作的一组矩阵称为该群在指定基上的矩阵表示, 我们将三维表示记作⁽³⁾. 群的矩阵表示的发现意味着人们找到了操作的符号处理与涉及数字的代数处理之间的一种联系. 容易证明这些矩阵相乘将重现群的乘法表.

特定矩阵代表的一种操作的特征标 是该表示的对角元之和. 对以上选定的基而言表示的特征标是

$$\begin{array}{cccc} D(E) & D(C_2) & D(\sigma_v) & D(\sigma_v) \\ 3 & -1 & 1 & -3 \end{array}$$

操作的这种特征标与基有关。

我们上面选定的基的表示是三维的(即他们是 3×3 矩阵), 然而检查一下不难发现都具有下列形式:

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 \\ & 0 \\ & & 0 \end{pmatrix}$$

因而这样的操作不会将 p_s 与其余两个函数混合起来. 这暗示着可将基分为两部分: 一部分只含 p_s , 另一部分由 (p_A, p_B) 组成. 不难证明 p_s 轨道是下列一维表示的基:

$$D(E) = 1 \quad D(C_2) = -1 \quad D(\sigma_v) = 1 \quad D(\sigma_v) = -1$$

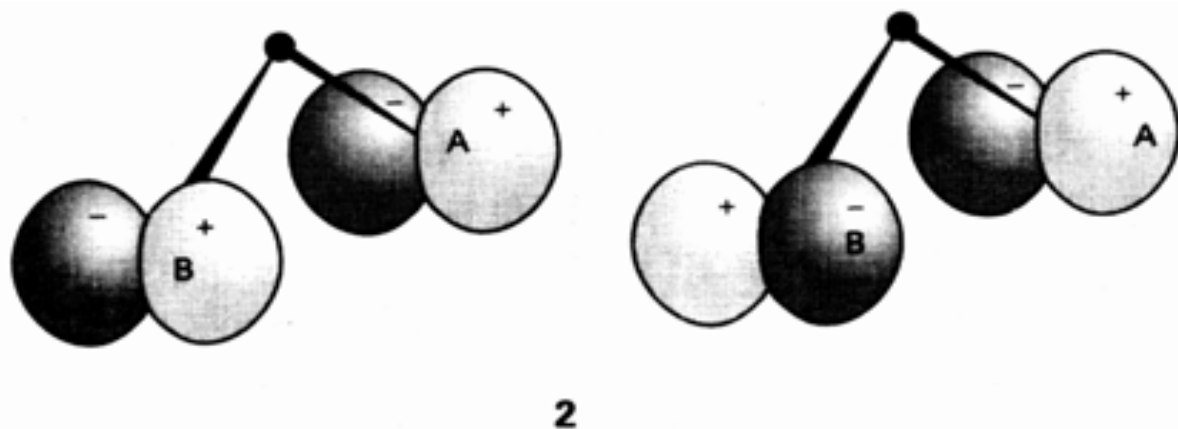
这种表示称为 (1) . 其余两个基函数是下列二维表示 (2) 的基:

$$\begin{array}{ll} D(E) = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} & D(C_2) = \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix} \\ D(\sigma_v) = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} & D(\sigma_v) = \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \end{array}$$

这些矩阵与原来的三维表示相同, 只是划去了第 1 行和第 1 列. 我们称之为: 原来的三维表示已经被约化为由 p_s 张开的一维表示及 (p_A, p_B) 张开的二维表示的直和. 约化与下列通俗定义相符: 中心轨道与其余两个轨道起的作用不同. 约化可用符号表示为:

$$(3) = (1) + (2)$$

一维表示不可能再作任何进一步约化, 因而称之为群的不可约表示. 可以证明, 若对上述基的注意力放在线性组合 $p_1 = p_A + p_B$ 和 $p_2 = p_A - p_B$, 二维表示则是可约的. 这种组合的示意图见 2.



这种新基的表示可由旧的表示组成. 例如, 由于 σ_v 操作产生下列变换:

$$(p_A, p_B) \rightarrow (p_B, p_A)$$

将这些变换用于线性组合从而有

$$(p_1, p_2) \rightarrow (p_1, -p_2)$$

这一变换可以记作

$$(p_1, p_2) D(\sigma_v) = (p_1, -p_2) \quad \text{式中 } D(\sigma_v) = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

该式给出了新基上的表示 $D(\sigma)$. 类似方法可以得到其余三种操作的表示, 从而得到下列完整的表示:

$$\begin{aligned} D(E) &= \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} & D(C_2) &= \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \\ D(\sigma_v) &= \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} & D(\sigma_v') &= \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \end{aligned}$$

新的表示都有块对角形式

$$0$$

$$0$$

两种线性组合都不会被群中任何对称操作所混合. 于是我们就将 (2) 约化成了两个一维表示的直和. 这样, p_1 张开与 p_x 相同的一维表示:

$$D(E) = 1 \quad D(C_2) = -1 \quad D(\sigma_v) = 1 \quad D(\sigma_v') = -1$$

而 p_2 张开一个不同的一维表示:

$$D(E) = 1 \quad D(C_2) = 1 \quad D(\sigma_v) = -1 \quad D(\sigma_v') = -1$$

我们将后者记作 (2) . 只要将两个矩阵相乘再看看他们重现了群的乘法表即可核实任一组 1×1 矩阵都是一种表示.

现在终于可以与课文中的内容联系起来了. 一个群的特征标表就是该群中所有不可约表示的特征标的表格. 例如我们已经找到了 C_{2v} 群的两种不可约表示, 他们的特征标分别是:

	E	C_2	σ_v	σ_v'
(1)		1	-1	1
(1)		1	1	-1

这两种不可约表示通常分别标记为 B_1 和 A_2 . A 和 B 标记一维表示, 绕主轴旋转的特征标为 $+1$ 时为 A , 为 -1 时则为 B (字母 E 和 T 分别标记二维和三维不可约表示, 对 C_{2v} 而言所有不可约表示都是一维的). 事实上该群的不可约表示仅有两个, 这是因为群论中有一个奇特定理:

对称种类 (即不可约表示——译注) 的数目 = 类的数目

C_{2v} 有 4 个类 (特征标表的 4 个列), 所以有 4 种不可约表示.

群论在化学中最重要的应用是构成对称匹配轨道和选择定则的分析. 这种应用是基于小正交定理:

$$\sum_c g(C) \chi^{(\lambda)}(C) \chi^{(\mu)}(C) = 0$$

求和遍及操作的类 (特征标表的各列), g 是每一类中操作的数目 (例如 $2C_3$ 的 2), λ 和 μ 是两个不同的不可约表示. 若 λ 和 μ 是同一个不可约表示, 则

$$\sum_c g(C) \chi^{(\lambda)}(C) \chi^{(\lambda)}(C) = h$$

式中 h 为该群的阶.

为了确定一个不可约表示是否包含某个指定的不可约表示, 可以利用由小正交定理导出的

一个表达式:对于一个指定操作,可约表示特征标是该群中不可约表示特征标的线性组合,即

$$\chi(C) = \sum_c c^{(\Gamma)} \chi^{(\Gamma)}(C)$$

欲知给定的不可约表示 Γ 的系数,我们用 $\chi^{(\Gamma)}(C)$ 同乘上式的两端并对操作的所有类 C 求和:

$$\sum_C \chi^{(\Gamma)}(C) \chi(C) = \sum_C \sum_c c^{(\Gamma)} \chi^{(\Gamma)}(C) \chi^{(\Gamma)}(C)$$

由小正交定理可知,等式右边求和时凡 $\Gamma \neq \Gamma$ 的所有项均为 0. 然而由于求和遍及所有的 Γ , 从而保证了必有 $\Gamma = \Gamma$ 的一项. 只有这一项才有贡献使得右边等于 $h c$, 从而有:

$$c = \frac{1}{h} \sum_C \chi^{(\Gamma)}(C) \chi(C)$$

该公式对可约表示的分解特别重要,因为 $\chi(C)$ 可以依次取作每一种不可约表示从而确定系数 c . 如果仅想知道是否存在全对称不可约表示,则上式的形式更简单: 因为该表示的所有特征标均为 1, 所以

$$c_{A1} = \frac{1}{h} \sum_C \chi(C) \chi(C)$$

为了生成对称种类 Γ 的一种轨道,我们可以用 P :

$$P = \sum_R \chi^{(\Gamma)}(R) R$$

R 是群中的一种操作. 应注意:出现在该式中的是实际操作,而不是先前一些表达式中的类. P 被称之为投影算符. 作为一个实例,若想从 C_{2v} 中投影出一个 B_1 对称匹配线性组合,应该使用:

$$\begin{aligned} P &= \chi^{(B_1)}(E)E + \chi^{(B_1)}(C_2)C_2 + \chi^{(B_1)}(\sigma_v)\sigma_v + \chi^{(B_1)}(\sigma_v')\sigma_v' \\ &= E - C_2 + \sigma_v - \sigma_v' \end{aligned}$$

阅读材料 4 角动量的偶合

总角动量量子数 L 和 S 可由各个电子的量子化轨道角动量和自旋角动量通过多种方式组合成量子化合矢量来求得, 但 Clebsch - Gordan 序列却为实际操作提供了一条捷径. Clebsch - Gordan 序列的表述是: 如果原子中存在轨道角动量量子数分别为 l_1 和 l_2 的两个电子, 则原子的总轨道角动量量子数可取下列数值:

$$L = l_1 + l_2, l_1 + l_2 - 1, \dots, |l_1 - l_2|$$

$L = l_1 + l_2$ 的值对应于两个电子的轨道角动量方向相同(与行星类似), 从而合成一个大的总角动量. 最小值对应于两个电子的轨道角动量方向相反, 所以合成的总角动量也最小. 以两个 p 电子 ($l_1 = 1, l_2 = 1$) 为例, L 可取下列数值:

$$L = 2, 1, 0$$

如果存在 3 个电子, 就要先将 l_1 和 l_2 组合成 L , 再将 L 的每一个值与 l_3 组合. 即

$$L = L + l_3, L + l_3 - 1, \dots, |L - l_3|$$

存在更多电子的情况下可用同样的方法处理.

作为一个实例, 让我们考虑 p^2d^1 组态. 先将两个 p 电子偶合, 由于 $l_1 = l_2 = 1$:

$$L = 2, 1, 0$$

然后将单个 d 电子 ($l_3 = 2$) 与 L 的每一个值组合:

$$L = 2 \text{ 时} \quad L = 4, 3, 2, 1, 0$$

$$L = 1 \text{ 时} \quad L = 3, 2, 1$$

$$L = 0 \text{ 时} \quad L = 2$$

由此得到一个 G 谱项、两个 F 谱项、三个 D 谱项、两个 P 谱项和一个 S 谱项.

Clebsch - Gordan 序列同样适用于自旋: 存在两个电子时总自旋量子数可取下列数值:

$$S = s_1 + s_2, s_1 + s_2 - 1, \dots, |s_1 - s_2|$$

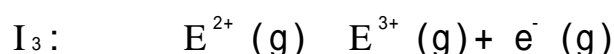
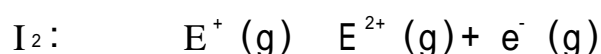
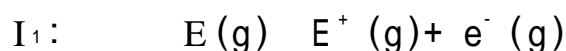
由于电子的 s 都等于 $1/2$, 总自旋量子数可能为 1 (自旋平行) 或 0 (自旋相反). 若存在 3 个电子, 则应将 3 个电子的自旋量子数与 S 的每个值组合:

$$S = S + s_3, S + s_3 - 1, \dots, |S - s_3|$$

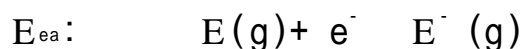
附录 1 元素的电子性质

原子的基态电子组态是通过光谱和磁性测量得到的,这些结果也可用构造原理解释. He 的 $1s^2$ 闭合壳层表示为 [He], 其他稀有气体组态也表示为类似形式. 基态电子组态和光谱项符号引自 S. Fraga, J. Karwowski, and K. M. S. Saxena, Handbook of atomic data. Elsevier, Amsterdam (1976).

元素的前三级电离能是下列过程所需的能量:



而电子亲和势 E_{ea} 则是气相原子结合一个电子时放出的能量:



表中的数据取自多个来源,主要有: C. E. Moore, Atomic energy levels. NBS Circular 467, Washington (1970); W. C. Martin, L. Hagan, J. Reader, and J. Sugar, J. Phys. Chem. Ref. Data, 3, 771 (1974). 镧系元素的数据引自: J. J. Katz, G. T. Seaborg, and L. R. Morss (ed), The chemistry of the actinide elements. Chapman and Hall, London (1986). 电子亲和势数据引自: H. Hotop and W. C. Lineberger, J. Phys. Chem. Ref. Data, 14, 731 (1985).

kJ mol^{-1} 和 cm^{-1} 与 eV 之间的转换关系是:

$$1\text{eV} = 96.485 \text{ kJ mol}^{-1} \quad 1\text{eV} = 80.655 \text{ cm}^{-1}$$

原 子	电 离 能 / eV			电子亲和势
	I_1	I_2	I_3	
1 H $1s^1$	13.60			+ 0.754
2 He $1s^2$	24.59	54.51		- 0.5
3 Li [He] $2s^1$	5.320	75.63	122.4	+ 0.618
4 Be [He] $2s^2$	9.321	18.21	153.9	- 0.5
5 B [He] $2s^2 2p_1$	8.297	25.15	37.93	+ 0.277
6 C [He] $2s^2 2p^2$	11.257	24.38	47.88	+ 1.263
7 N [He] $2s^2 2p^3$	14.53	29.60	47.44	- 0.07
8 O [He] $2s^2 2p^4$	13.62	35.11	54.93	+ 1.461
9 F [He] $2s^2 2p^5$	17.42	34.97	62.70	+ 3.399
10 Ne [He] $2s^2 2p^6$	21.56	40.96	63.45	- 1.2
11 Na [Ne] $3s^1$	5.138	47.28	71.63	+ 0.548
12 Mg [Ne] $3s^2$	7.642	15.03	80.14	- 0.4

续表

原 子	电 离 能 / eV			电子亲合势 E_a/eV
	I_1	I_2	I_3	
13 A l [N e] $3s^2 3p^2$	5.984	18.83	28.44	+ 0.441
14 S i [N e] $3s^2 3p^2$	8.151	16.34	33.49	+ 1.385
15 P [N e] $3s^2 3p^3$	10.485	19.72	30.18	+ 0.747
16 S [N e] $3s^2 3p^4$	10.360	23.33	34.83	+ 2.077
17 C l [N e] $3s^2 3p^5$	12.966	23.80	39.65	+ 3.617
18 A r [N e] $3s^2 3p^6$	15.76	27.62	40.71	- 1.0
19 K [A r] $4s^1$	4.340	31.62	45.71	+ 0.502
20 C a [A r] $4s^2$	6.111	11.87	50.89	- 0.3
21 S c [A r] $3d^1 4s^2$	6.54	12.80	24.76	
22 T i [A r] $3d^2 4s^2$	6.82	13.58	27.48	
23 V [A r] $3d^3 4s^2$	6.74	14.65	29.31	
24 C r [A r] $3d^5 4s^1$	6.764	16.50	30.96	
25 M n [A r] $3d^5 4s^2$	7.435	15.64	33.67	
26 F e [A r] $3d^6 4s^2$	7.869	16.18	30.65	
27 C o [A r] $3d^7 4s^2$	7.876	17.06	33.50	
28 N i [A r] $3d^8 4s^2$	7.635	18.17	35.16	
29 C u [A r] $3d^{10} 4s^1$	7.725	20.29	36.84	
30 Z n [A r] $3d^{10} 4s^2$	9.393	17.96	39.72	
31 G a [A r] $3d^{10} 4s^2 4p^1$	5.998	20.51	30.71	+ 0.30
32 G e [A r] $3d^{10} 4s^2 4p^2$	7.898	15.93	34.22	+ 1.2
33 A s [A r] $3d^{10} 4s^2 4p^3$	9.814	18.63	28.34	+ 0.81
34 S e [A r] $3d^{10} 4s^2 4p^4$	9.751	21.18	30.82	+ 2.021
35 B r [A r] $3d^{10} 4s^2 4p^5$	11.814	21.80	36.27	+ 3.365
36 K r [A r] $3d^{10} 4s^2 4p^6$	13.998	24.35	36.95	- 1.0
37 R b [K r] $5s^1$	4.177	27.28	40.42	+ 0.486
38 S r [K r] $5s^2$	5.695	11.03	43.63	- 0.3
39 Y [K r] $4d^1 5s^2$	6.38	12.24	20.52	
40 Z r [K r] $4d^2 5s^2$	6.84	13.13	22.99	
41 N b [K r] $4d^4 5s^1$	6.88	14.32	25.04	
42 M o [K r] $4d^5 5s^1$	7.099	16.15	27.16	
43 T c [K r] $4d^5 5s^2$	7.28	15.25	29.54	
44 R u [K r] $4d^7 5s^1$	7.37	16.76	28.47	
45 R h [K r] $4d^8 5s^1$	7.46	18.07	31.06	

原 子	电 离 能 / eV			电子亲合势 E_a/eV
	I_1	I_2	I_3	
46 Pd [Kr]4d ¹⁰	8.34	19.43	32.92	
47 Ag [Kr]4d ¹⁰ 5s ¹	7.576	21.48	34.83	
48 Cd [Kr]4d ¹⁰ 5s ²	8.992	16.90	37.47	
49 In [Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ¹	5.786	18.87	28.02	+ 0.3
50 Sn [Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ²	7.344	14.63	30.50	+ 1.2
51 Sb [Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ³	8.640	18.59	25.32	+ 1.07
52 Te [Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁴	9.008	18.60	27.96	+ 1.971
53 I [Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁵	10.45	19.13	33.16	+ 3.059
54 Xe [Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁶	12.130	21.20	32.10	- 0.8
55 Cs [Xe]6s ¹	3.894	25.08	35.24	
56 Ba [Xe]6s ²	5.211	10.00	37.51	
57 La [Xe]5d ¹ 6s ²	5.577	11.06	19.17	
58 Ce [Xe]4f ¹ 5d ¹ 6s ²	5.466	10.85	20.20	
59 Pr [Xe]4f ³ 6s ²	5.421	10.55	21.62	
60 Nd [Xe]4f ⁴ 6s ²	5.489	10.73	20.07	
61 Pm [Xe]4f ⁵ 6s ²	5.554	10.90	22.28	
62 Sm [Xe]4f ⁶ 6s ²	5.631	11.07	23.42	
63 Eu [Xe]4f ⁷ 6s ²	5.666	11.24	24.91	
64 Gd [Xe]4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	6.140	12.09	20.62	
65 Tb [Xe]4f ⁹ 6s ²	5.851	11.52	21.91	
66 Dy [Xe]4f ¹⁰ 6s ²	5.927	11.67	22.80	
67 Ho [Xe]4f ¹¹ 6s ²	6.018	11.80	22.84	
68 Er [Xe]4f ¹² 6s ²	6.101	11.93	22.74	
69 Tm [Xe]4f ¹³ 6s ²	6.184	12.05	23.68	
70 Yb [Xe]4f ¹⁴ 6s ²	6.254	12.19	25.03	
71 Lu [Xe]4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²	6.425	13.89	20.96	
72 Hf [Xe]4f ¹⁴ 5d ² 6s ²	6.65	14.92	23.32	
73 Ta [Xe]4f ¹⁴ 5d ³ 6s ²	7.89	15.56	21.76	
74 W [Xe]4f ¹⁴ 5d ⁴ 6s ²	7.89	17.62	23.84	
75 Re [Xe]4f ¹⁴ 5d ⁵ 6s ²	7.88	13.06	26.01	
76 Os [Xe]4f ¹⁴ 5d ⁶ 6s ²	8.71	16.58	24.87	
77 Ir [Xe]4f ¹⁴ 5d ⁷ 6s ²	9.12	17.41	26.95	
78 Pt [Xe]4f ¹⁴ 5d ⁹ 6s ¹	9.02	18.56	29.02	

原 子	电 离 能 / eV			电子亲合势 E_a/eV
	I_1	I_2	I_3	
79 A u [X e]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ¹	9.22	20.52	30.05	
80 H g [X e]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ²	10.44	18.76	34.20	
81 T l [X e]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ¹	6.107	20.43	29.83	
82 P b [X e]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ²	7.415	15.03	31.94	
83 B i [X e]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ³	7.289	16.69	25.56	
84 P o [X e]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ⁴	8.42	18.66	27.98	
85 A t [X e]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ⁵	9.64	16.58	30.06	
86 R n [X e]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ⁶	10.75			
87 F r [R n]7s ¹	4.15	21.76	32.13	
88 R a [R n]7s ²	5.278	10.15	34.20	
89 A c [R n]6d ¹ 7s ²	5.17	11.87	19.69	
90 T h [R n]6d ² 7s ²	6.08	11.89	20.50	
91 P a [R n]5f ² 6d ¹ 7s ²	5.89	11.7	18.8	
92 U [R n]5f ³ 6d ¹ 7s ²	6.19	14.9	19.1	
93 N p [R n]5f ⁴ 6d ¹ 7s ²	6.27	11.7	19.4	
94 P u [R n]5f ⁶ 7s ²	6.06	11.7	21.8	
95 A m [R n]5f ⁷ 7s ²	5.99	12.0	22.4	
96 C m [R n]5f ⁷ 6d ¹ 7s ²	6.02	12.4	21.2	
97 B k [R n]5f ⁹ 7s ²	6.23	12.3	22.3	
98 C f [R n]5f ¹⁰ 7s ²	6.30	12.5	23.6	
99 E s [R n]5f ¹¹ 7s ²	6.42	12.6	24.1	
100 F m [R n]5f ¹² 7s ²	6.50	12.7	24.4	
101 M d [R n]5f ¹³ 7s ²	6.58	12.8	25.4	
102 N o [R n]5f ¹⁴ 7s ²	6.65	13.0	27.0	
103 L r [R n]5f ¹⁴ 6d ¹ 7s ²	4.6	14.8	23.0	

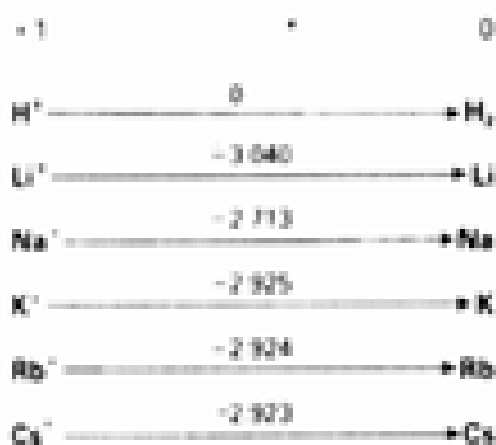
附录 2 标准电位

此处引用的标准还原电位用 Latimer 图(节 7.8)表示,并按周期表上 s、p、d、f 四个区的顺序安排.括号中表示不确定的数据.大多数数据引自:Standard potentials in aqueous solution, (ed. A. J. Bard, R. Parsons, and J. Jordan). Dekker, New York (1985), 其中的个别数据有修正.锕系元素的数据引自:L. R. Morss, The chemistry of the actinide elements, Vol. 2 (ed. J. J. Katz, G. T. Seaborg, and L. R. Morss), p. 1278. Chapman and Hall, London, (1986), 而 $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{3+/2+}$ 的数值则引自:B. Durham, J. L. Walsh, C. L. Carter and T. J. Meyer, Inorg. Chem., 19, 860 (1980).含 C 物种和某些 d 区元素的电位引自:S. G. Bratsch, J. Phys. Chem. Ref. Data, 18, 1 (1989).有关不稳定自由基物种标准电位的其他信息可参阅 D. M. Stanbury in Adv. Inorg. Chem., 33, 69 (1989).该文献中的电位数据偶而也以标准甘汞电极(SCE)作参比,在其数值上加上 0.2412V 即可转换为以 H^+/H_2 为参比的数值.对其他参考电极的详尽讨论参阅 D. J. G. Ives and G. J. Janz, Reference electrodes. Academic Press, New York (1961).

s 区 · 第 I/II 族

酸性溶液

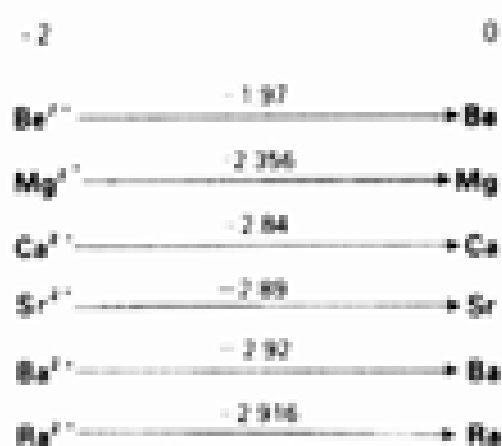
碱性溶液



s 区 · 第 2/II 族

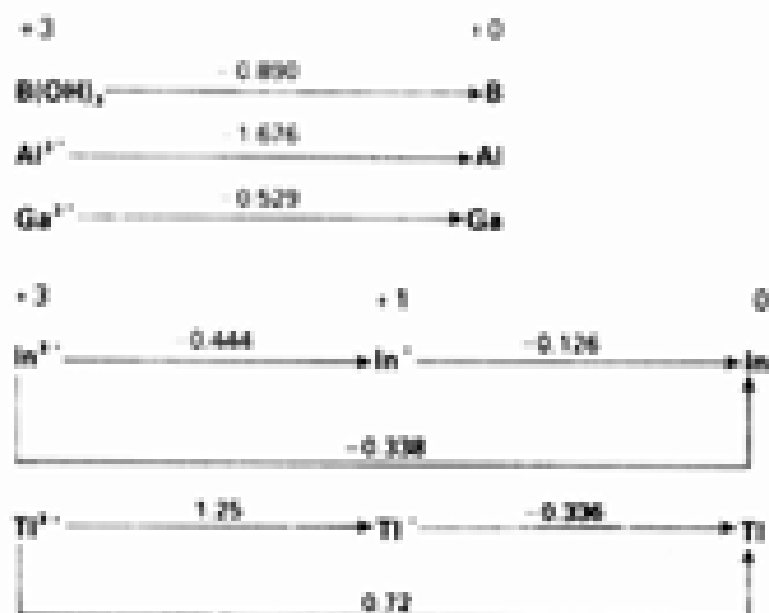
酸性溶液

碱性溶液

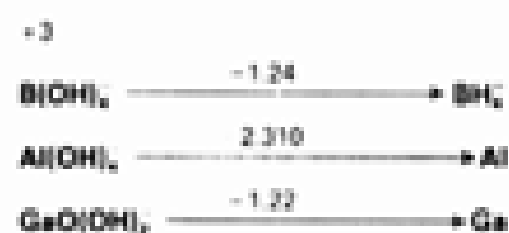


P 区 · 第13/III族

酸性溶液

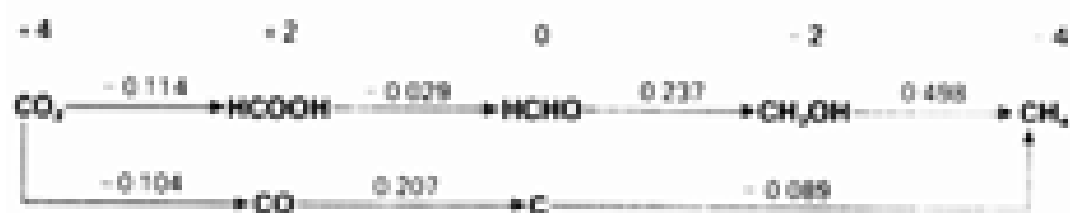


碱性溶液

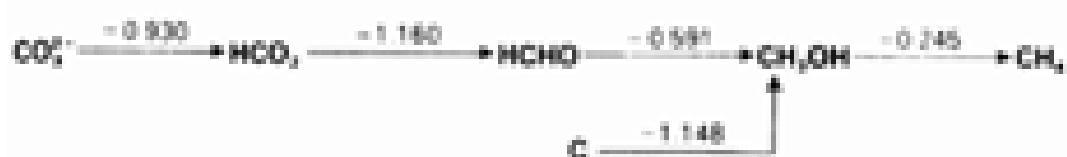


P 区 · 第14/IV族

酸性溶液

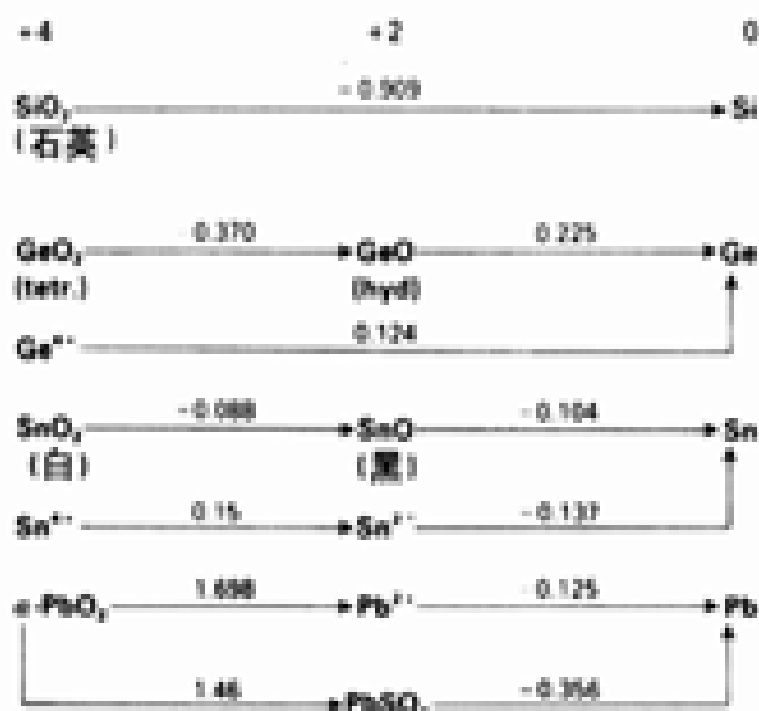


碱性溶液

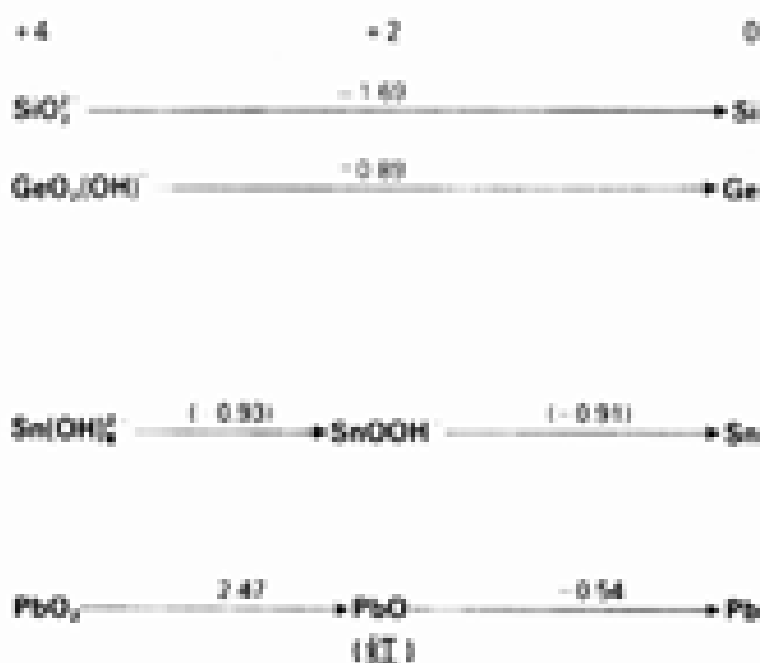


P 区 · 第14/V族

酸性溶液



碱性溶液



P 区 · 第15/V族

酸性溶液

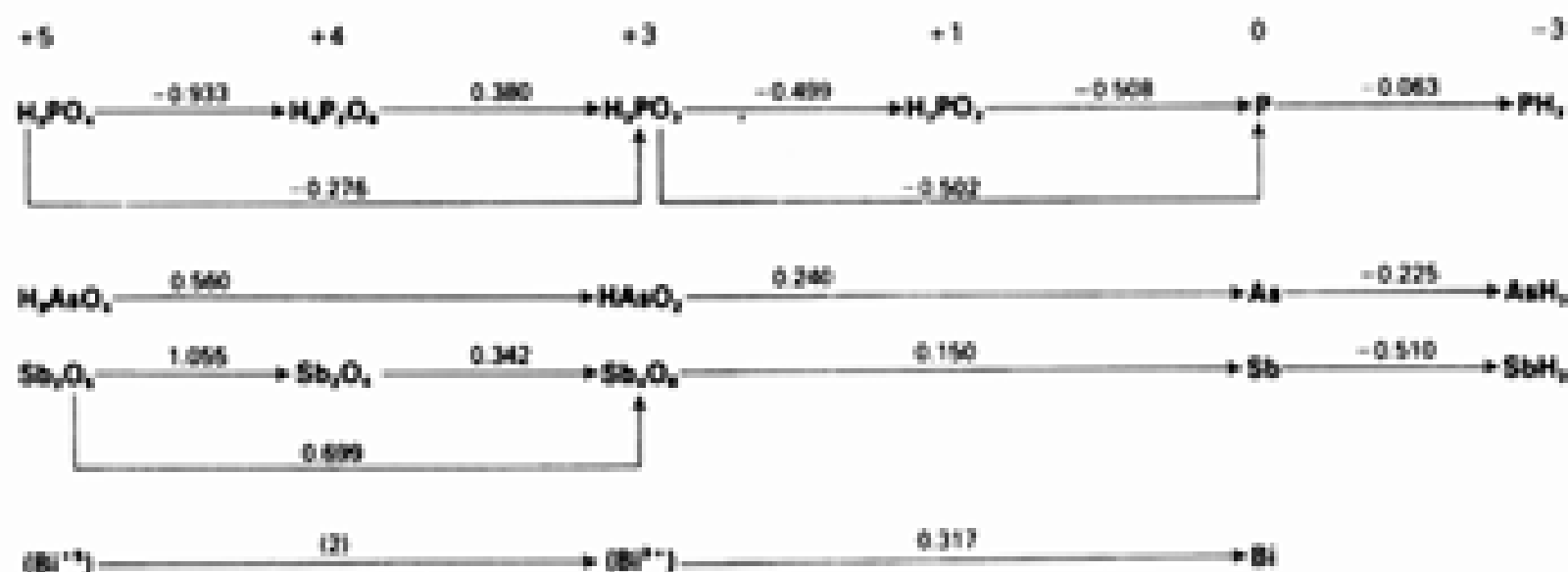


碱性溶液

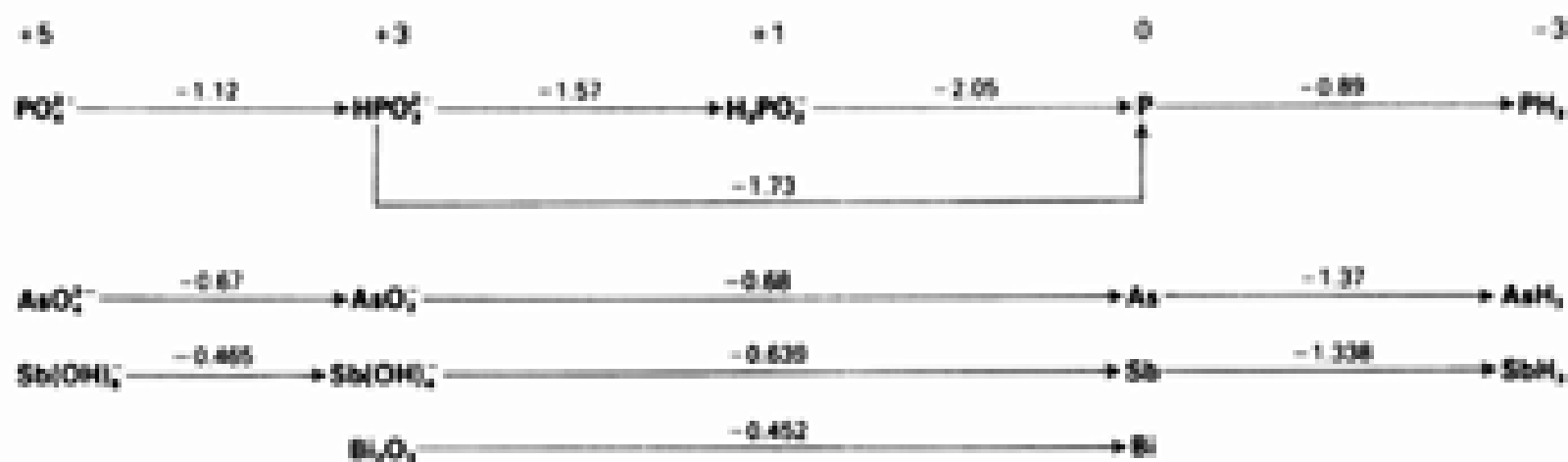


P 区·第Ⅲ/V 族

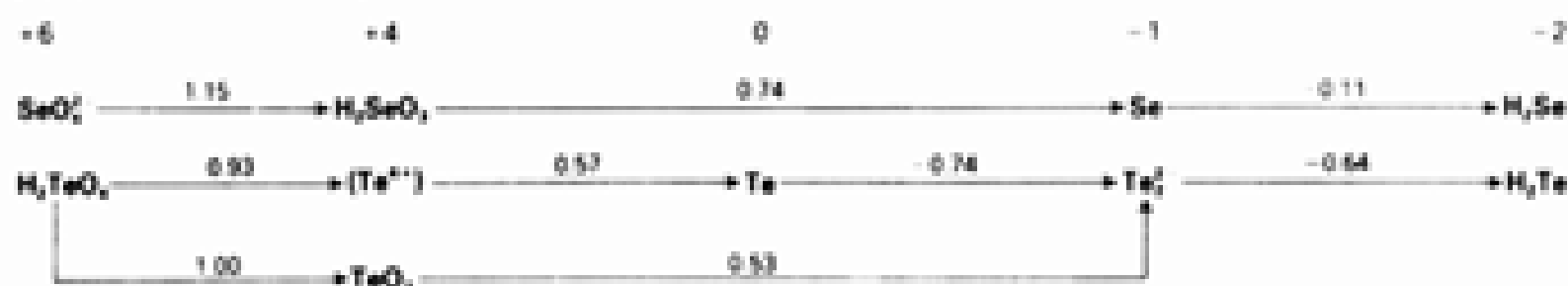
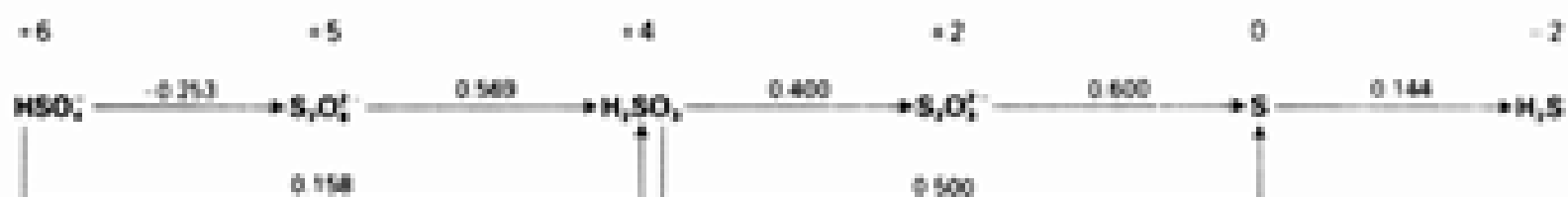
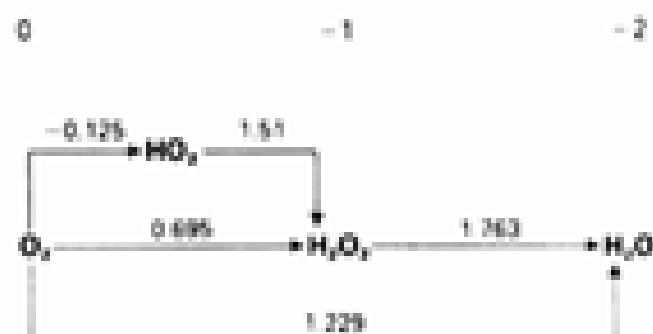
酸性溶液



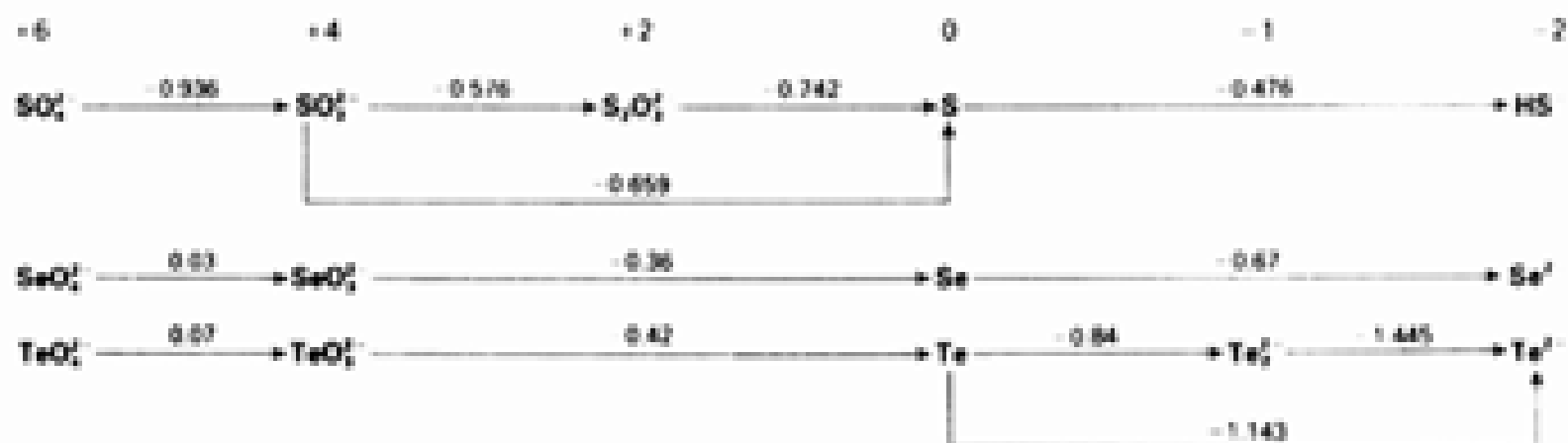
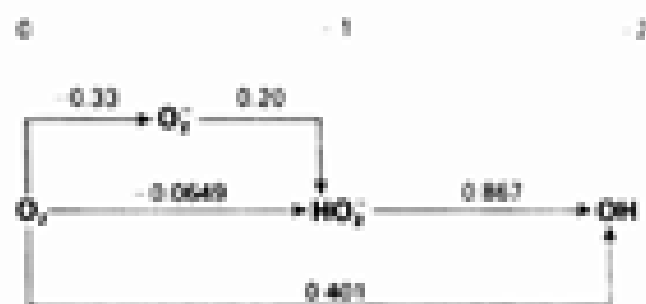
碱性溶液



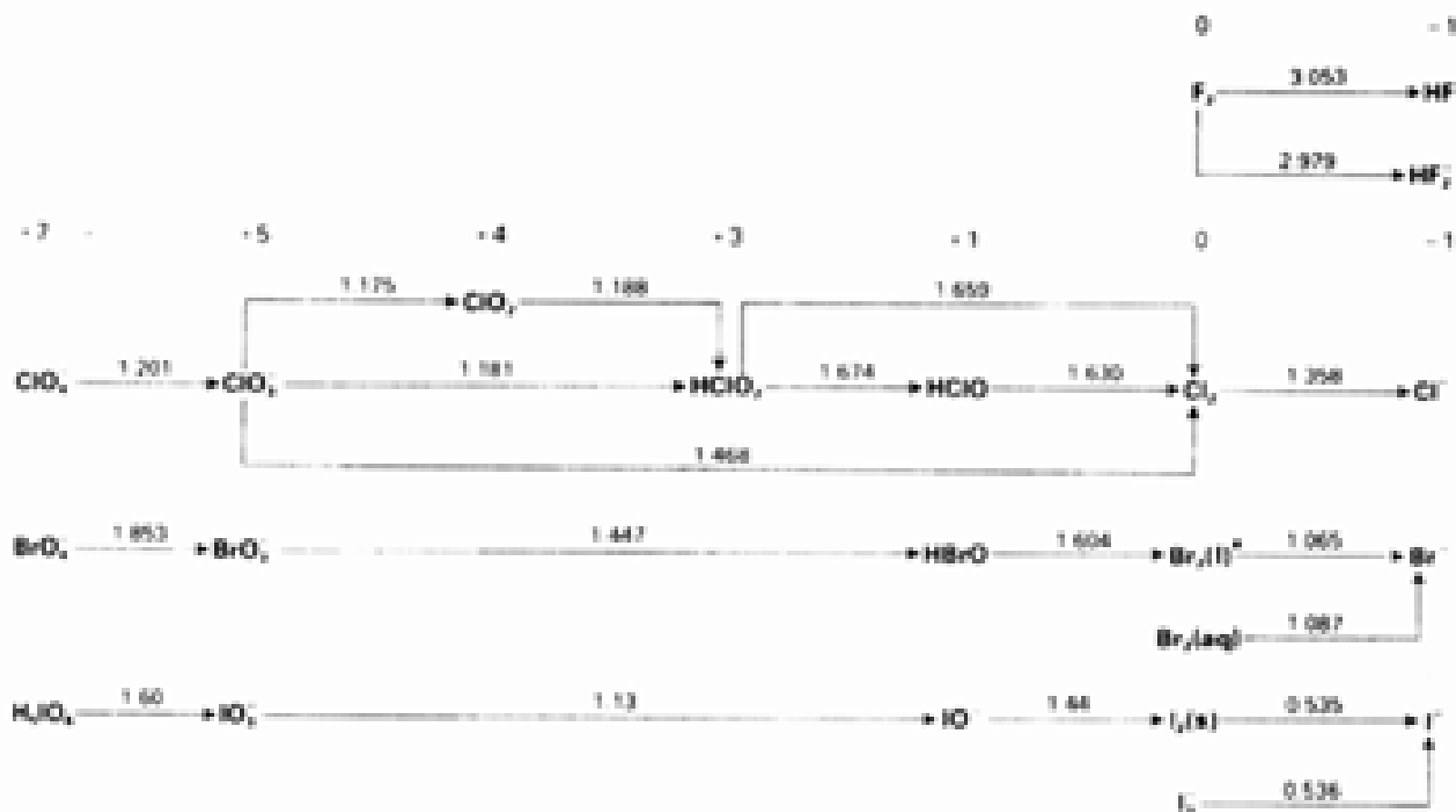
附性藥酒



● 2010 年 10 月 1 日起



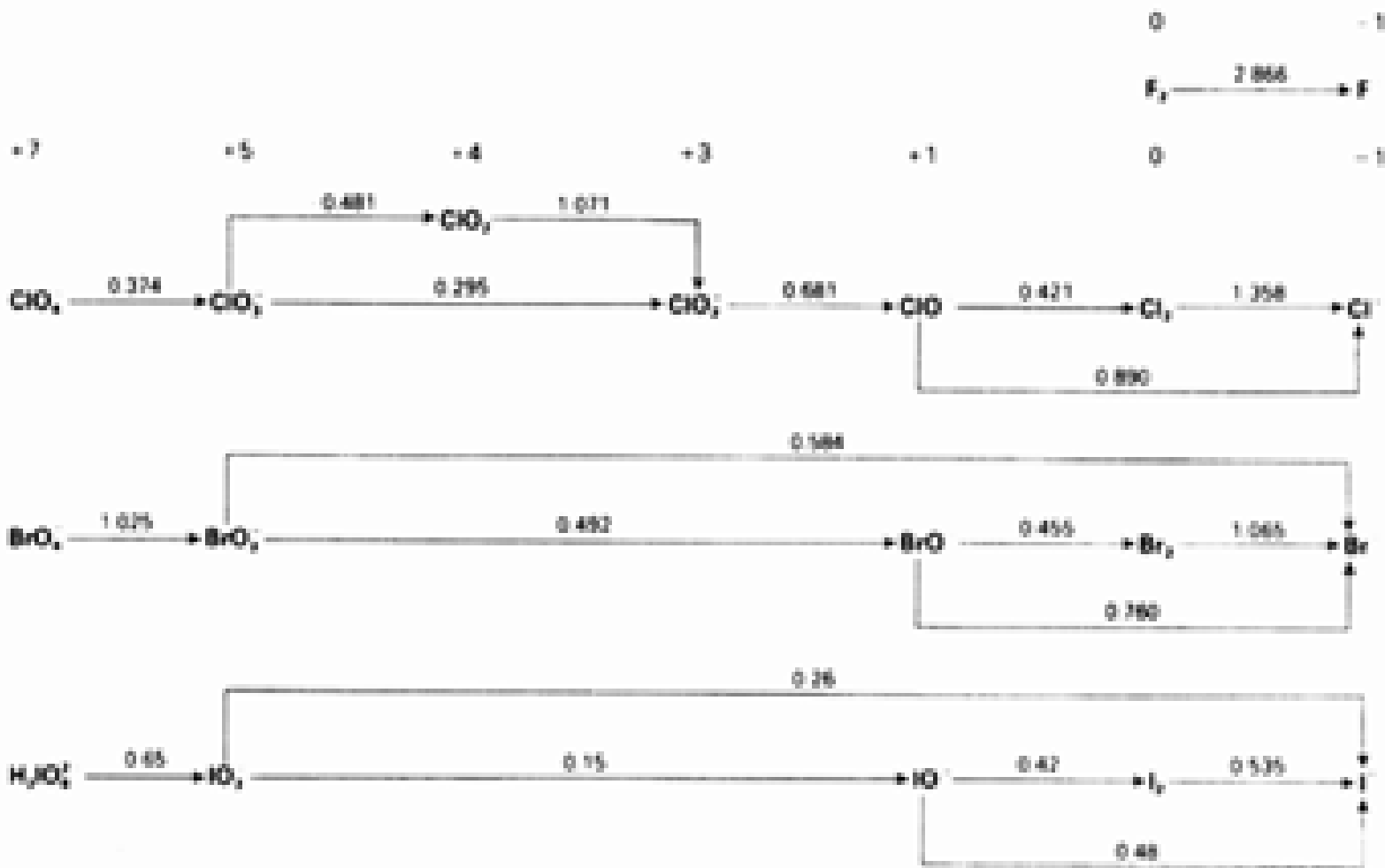
酸性溶液



a. 室温下溴在水中的溶解度不足以达到 $c = 1 \text{ mol L}^{-1}$, 因此所有实用计算中都应采用与 $Br(l)$ 接触的饱和溶液中的数据.

P 区 · 第17/VII族

Basic solution



P 区 · 第18/VIII族

酸性溶液



碱性溶液



d 区 · 第3族

酸性溶液



碱性溶液



d 区 · 第4族

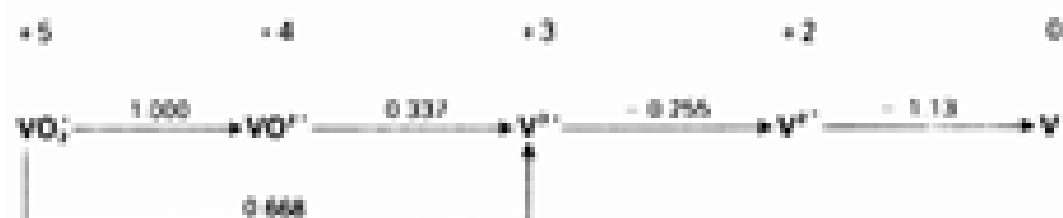
酸性溶液



碱性溶液



酸性溶液



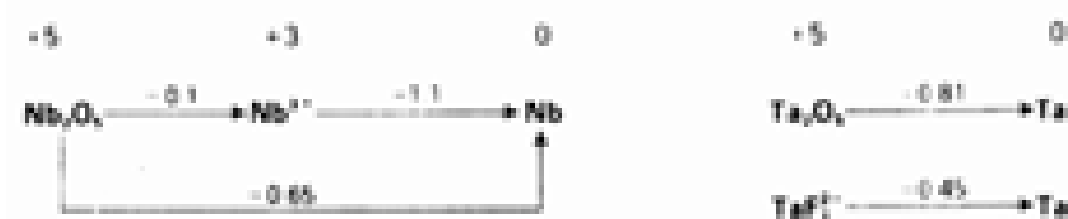
弱酸性溶液, pH 约 3.0-3.5



碱性溶液



酸性溶液



d 区 · 第6族

酸性溶液



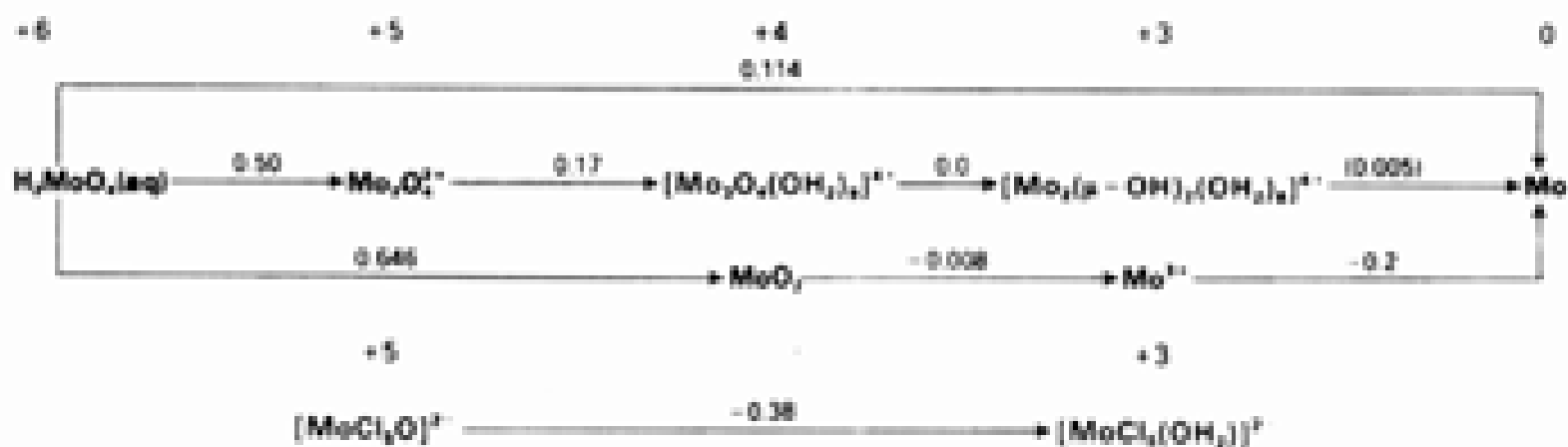
中性溶液



碱性溶液



酸性溶液



中性溶液



碱性溶液



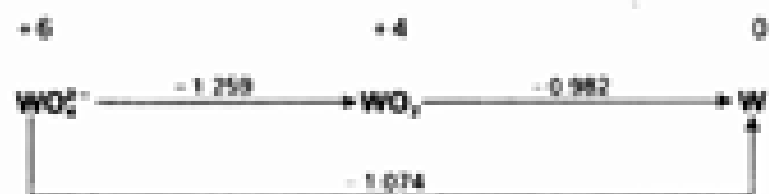
酸性溶液



中性溶液



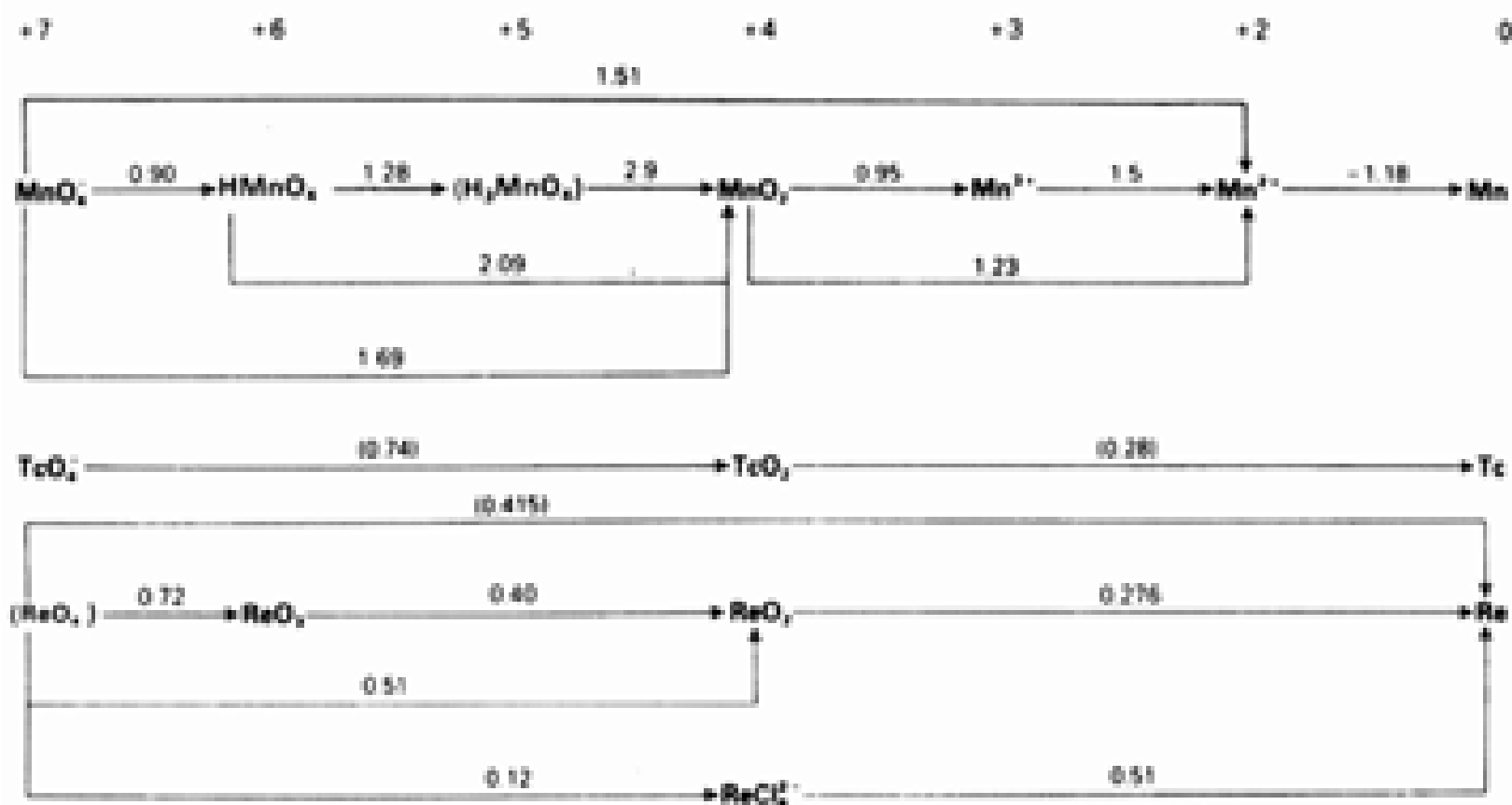
碱性溶液



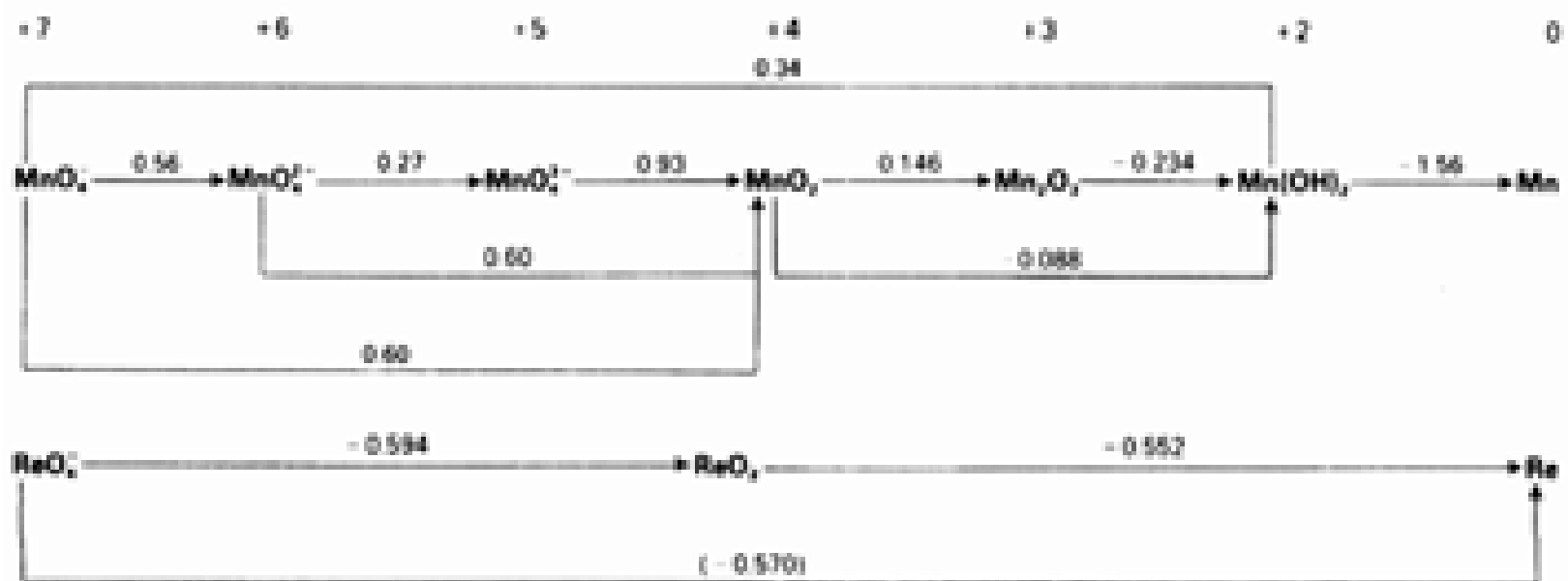
可能是 $[\text{W}_3(\mu_3\text{-O})(\mu_2\text{-O})_3(\text{OH}_2)_9]^{4+}$, 参见 S. P. Gosh and E. S. Gould, Inorg. Chem., 30, 3662(1991).

d 区 - 第 7 族

酸性溶液



碱性溶液



d 区 · 第8族

酸性溶液



d 区 · 第9族

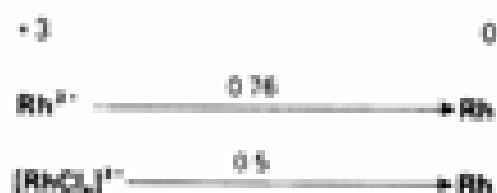
酸性溶液



中性溶液



酸性溶液



中性溶液



碱性溶液

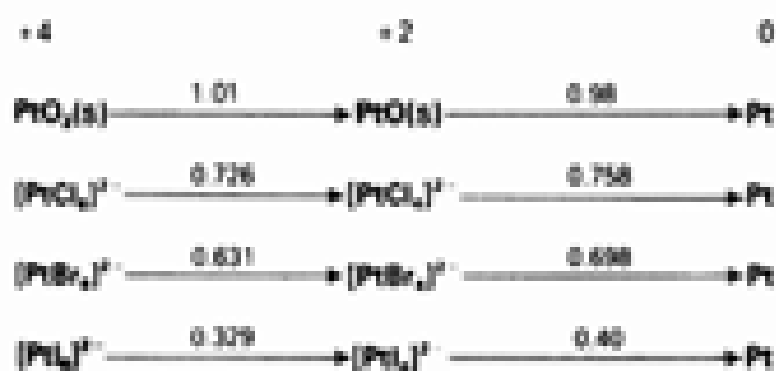


d 区 · 第10族

碱性溶液

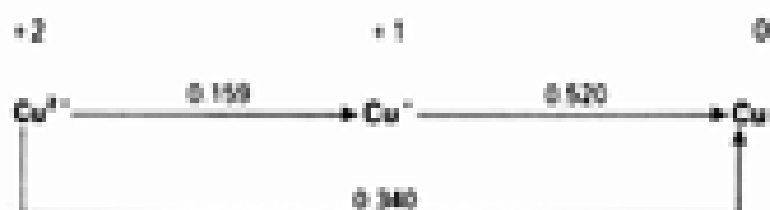


酸性溶液



d 区 · 第11族

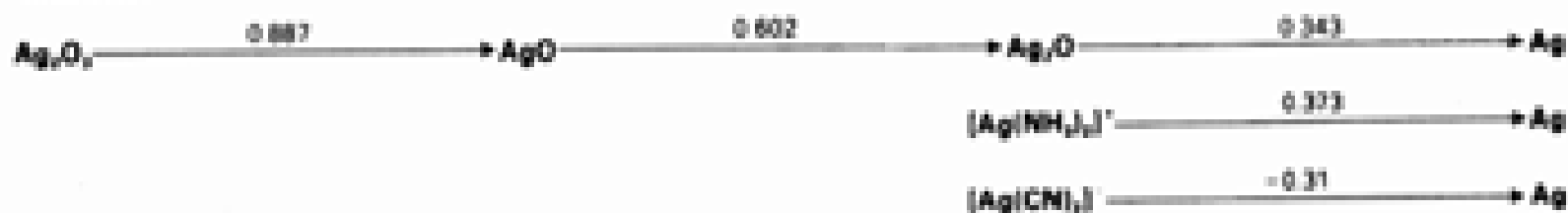
酸性溶液



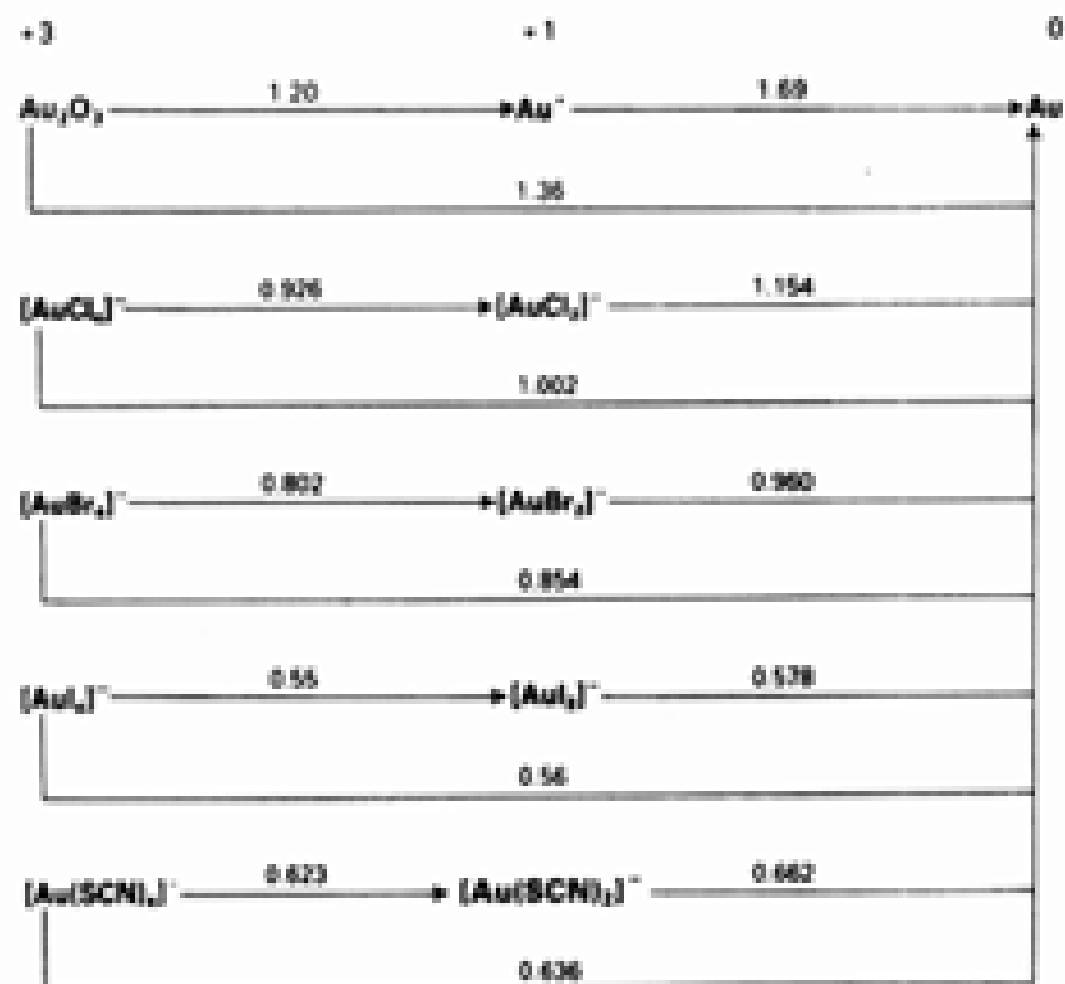
酸性溶液



碱性溶液



酸性溶液



酸性溶液



碱性溶液



酸性溶液



碱性溶液



酸性溶液



碱性溶液



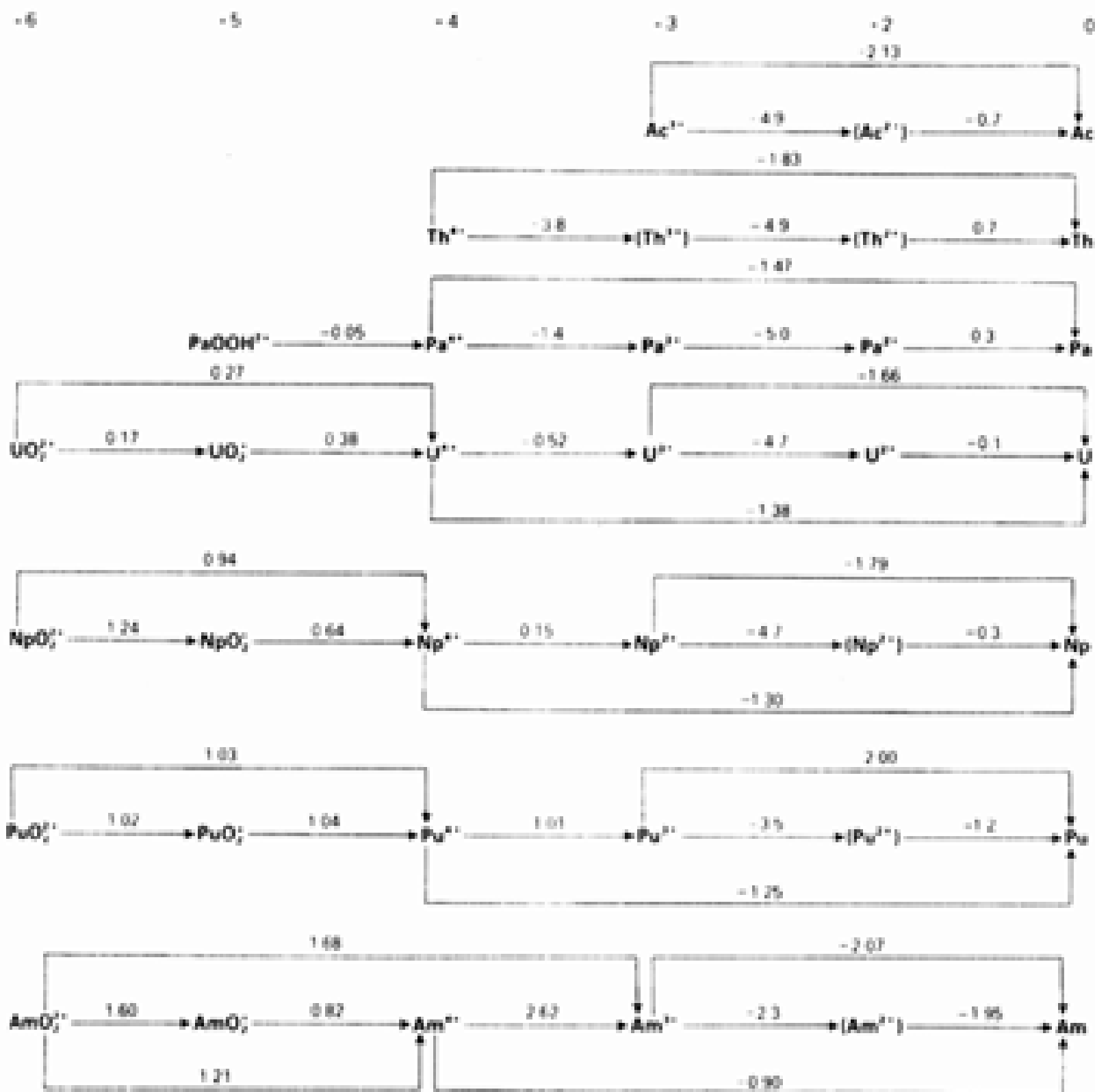
f 区·镧系元素

酸性溶液

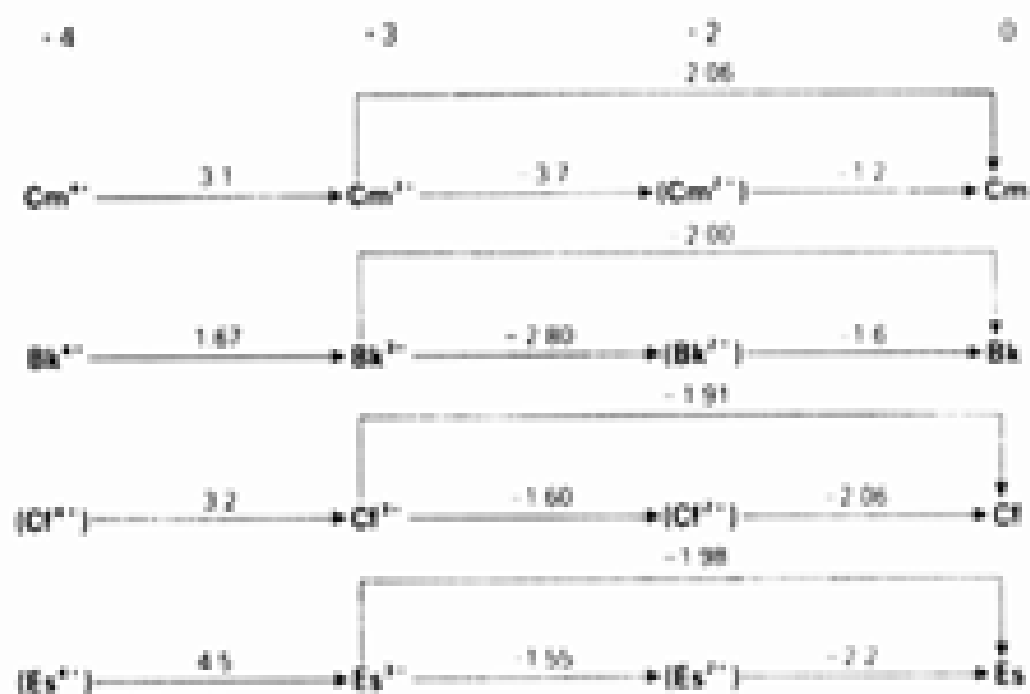
-4	-3	-2	0
	La^{3+}	-2.38	$\rightarrow \text{La}$
Ce^{4+}	$1.78 \rightarrow \text{Ce}^{3+}$	-2.34	$\rightarrow \text{Ce}$
Pr^{4+}	$3.2 \rightarrow \text{Pr}^{3+}$	-2.35	$\rightarrow \text{Pr}$
		-2.32	
	Nd^{3+}	$-2.6 \rightarrow \text{Nd}^{2+}$	$-2.2 \rightarrow \text{Nd}$
	Pm^{3+}	-2.29	$\rightarrow \text{Pm}$
		-2.30	
	Sm^{3+}	$-1.55 \rightarrow \text{Sm}^{2+}$	$-2.67 \rightarrow \text{Sm}$
		-1.99	
	Eu^{3+}	$-0.35 \rightarrow \text{Eu}^{2+}$	$-2.80 \rightarrow \text{Eu}$
	Gd^{3+}	-2.28	$\rightarrow \text{Gd}$
Tb^{4+}	$3.1 \rightarrow \text{Tb}^{3+}$	-2.31	$\rightarrow \text{Tb}$
		-2.29	
	Dy^{3+}	$-2.5 \rightarrow \text{Dy}^{2+}$	$-2.2 \rightarrow \text{Dy}$
	Ho^{3+}	-2.33	$\rightarrow \text{Ho}$
	Er^{3+}	-2.32	$\rightarrow \text{Er}$
		-2.32	
	Tm^{3+}	$-2.3 \rightarrow \text{Tm}^{2+}$	$-2.3 \rightarrow \text{Tm}$
		-2.22	
	Yb^{3+}	$-1.05 \rightarrow \text{Yb}^{2+}$	$-2.8 \rightarrow \text{Yb}$
	Lu^{3+}	-2.30	$\rightarrow \text{Lu}$

f 区 - 锕系元素

酸性溶液



酸性溶液



附录 3 特征标表

这里用 Schoenflies 体系的符号 (如 C_{3v}) 列出无机化学中常见点群的特征标表. 对适用于晶胞的那些点群而言, 同时用 International system (或 Hermann - Mauguin system, 如 $2/m$) 符号标记. 后一种标记中的数字 n 表示 n 重轴, 字母 m 表示镜面, 斜线表示镜面垂直于对称轴, 数字上方的短横则表示旋轴 - 反演组合.

p 轨道和 d 轨道的对称类列于表的右部, 例如在 C_{2v} 群中, p_x 轨道 (它与函数 x 变换性质相同) 具有 B_1 对称性. 除此之外, 函数 x, y, z 还与平移向量和电偶极矩向量具有相同的变换性质. 作为简并表示的基的一组函数放在括号内, 旋转的变换性质在表的右部用字母 R 表示.

C_1, C_s, C_i 群

C_1 (1)	E	$h = 1$
--------------	-----	---------

A	1
-----	-----

$C_s = C_h$ (m)	E	$h = 2$
A	1	$x, y, R_z, x^2, y^2, z^2, xy$
A	1	z, R_x, R_y, yz, xz

$C_i = S_2$ ($\bar{1}$)	E	i	$h = 2$
A_g	1	1	$R_x, R_y, R_z, x^2, y^2, z^2, xy, xz, yz$
A_u	1	-1	x, y, z

C_n 群

C_2 (2)	E	C_2	$h = 2$
A	1	1	$z, R_z, x^2, y^2, z^2, xy$
B	1	-1	x, y, R_x, R_y, yz, xz

C_3	E	C_3	C_3^2	$= \exp(2 \ i/3)$		$h= 3$
(3)						
A	1	1	1	z, R_z	$x^2+ y^2, z^2$	
E	1		*	$(x, y)(R_x, R_y)$	$(xy^2- y^2, xy)(yz, xz)$	
	1	*				

C ₃	E	C ₄	C ₂	C ₄ ³	h= 4		
(4)							
A	1	1	1	1	z, R _z	x ² + y ² , z ²	
B	1	- 1	1	- 1		x ² - y ² , xy	
E	1	i	- 1	- i	(x, y) (R _x , R _y)	(yz, xz)	
	1	- i	- 1	i			

C_{nv} 群

C_{2v}	E	C_2	$\nu(xz)$	$\nu(yz)$	$h=4$	
(2m m)						
A_1	1	1	1	1	z	x^2, y^2, z^2
A_2	1	1	- 1	- 1	R_z	xy
B_1	1	- 1	1	- 1	x, R_y	xz
B_2	1	- 1	- 1	1	y, R_x	yz

C_{3v}	E	$2C_3$	3ν	h= 6	
(3m)					
A ₁	1	1	1	z	$x^2+ y^2, z^2$
A ₂	1	1	- 1	R _z	
E	2	- 1	0	(x , y) (R _x , R _y)	$(x_2- y^2, xy) (xz, yz)$

C_{4v}	E	$2C_4$	C_2	2ν	$2 \ d$	h= 8	
(4m m)							
A_1	1	1	1	1	1	z	$x^2+ y^2, z^2$
A_2	1	1	1	- 1	- 1	R_z	
B_1	1	- 1	1	1	- 1		$x^2- y^2$
B_2	1	- 1	1	- 1	1		xy
E	2	0	- 2	0	0	$(x, y) (R_x, R_y)$	(xz, yz)

C_{5v}	E	$2C_5$	$2C_5^2$	$5\sigma_v$	h= 10, = 72	
A_1	1	1	1	1	z	x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	1	- 1	R_z	
E_1	2	$2\cos$	$2\cos^2$	0	$(x,y)(R_x,R_y)$	(xz,yz)
E_2	2	$2\cos^2$	$2\cos$	0		(x^2-y^2, xy)

C _{6v}	E	2C ₆	2C ₃	C ₂	3 _v	3 _d	h= 12	
(6m m)								
A ₁	1	1	1	1	1	1	z	x ² + y ² , z ²
A ₂	1	1	1	1	- 1	- 1	R _z	
B ₁	1	- 1	1	- 1	1	- 1		
B ₂	1	- 1	1	- 1	- 1	1		
E ₁	2	1	- 1	- 2	0	0	(x ,y)(R _x ,R _y)	(xz, yz)
E ₂	2	- 1	- 1	2	0	0		(x ² - y ² ,xy)

C_{3v}	E	C_2	$2C_3$	$3\sigma_v$	h=	
A_1	1	1	1	1	z	z^2, x^2+y^2
A_2	1	1	1	- 1	R_z	
E_1	2	- 2	$2\cos$	0	$(x,y)(R_x,R_y)$	(xz,yz)
E_2	2	2	$2\cos^2$	0	(xy, x^2-y^2)	

D_n 群

D ₂ (222)	E	C ₂ (z)	C ₂ (y)	C ₂ (x)	h= 4	
A	1	1	1	1	x ² , y ² , z ²	
B ₁	1	1	- 1	- 1	z, R _z	xy
B ₂	1	- 1	1	- 1	y, R _y	xz
B ₃	1	- 1	- 1	1	x, R _x	yz

D ₃	E	2C ₃	3C ₂	h= 6	
(32)					
A ₁	1	1	1		x ² + y ² ,z ²
A ₂	1	1	- 1	z, R _z	
E	2	- 1	0	(x, y) (R _x , R _y)	(x ² - y ² , xy) (xz, yz)

D_{nh} 群

D _{2h} (m m m)	E	C ₂ (z)	C ₂ (y)	C ₂ (x)	i	(xy)	(xz)	(yz)	h= 4	
A _g	1	1	1	1	1	1	1	1	x ² ,y ² ,z ²	
B _{1g}	1	1	- 1	- 1	1	1	- 1	- 1	R _z	xy
B _{2g}	1	- 1	1	- 1	1	- 1	1	- 1	R _y	xz
B _{3g}	1	- 1	- 1	1	1	- 1	- 1	1	R _x	yz
A _u	1	1	1	1	- 1	- 1	- 1	- 1		
B _{1u}	1	1	- 1	- 1	- 1	- 1	1	1	z	
B _{2u}	1	- 1	1	- 1	- 1	1	- 1	1	y	
B _{3u}	1	- 1	- 1	1	- 1	1	1	- 1	x	

D _{3h}	E	2C ₃	3C ₂	_h	3S ₃	3 _v	h= 4	
(6m 2)								
A ₁	1	1	1	1	1	1	x ² + y ² + z ²	
A ₂	1	1	- 1	1	1	- 1	R _z	
E	2	- 1	0	2	- 1	0	(x ,y)	(x ² - y ² ,xy)
A ₁	1	1	1	- 1	- 1	- 1		
A ₂	1	1	- 1	- 1	- 1	1	z	
E	2	- 1	0	- 2	1	0	(R _x ,R _y)	(xz ,yz)

D _{4h} (4/m m m)	E	2C ₄	C ₂	2C ₂	2C ₂	i	2S ₄	_h	2 _v	2 _d	h= 16	
A _{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	x ² + y ² ,z ²	
A _{2g}	1	1	1	- 1	- 1	1	1	1	- 1	- 1	R _z	
B _{1g}	1	- 1	1	1	- 1	1	- 1	1	1	- 1	x ² - y ²	
B _{2g}	1	- 1	1	- 1	1	1	- 1	1	- 1	1	xy	
E _g	2	0	- 2	0	0	2	0	- 2	0	0	(R _x ,R _y)	(xy,yz)
A _{1u}	1	1	1	1	1	- 1	- 1	- 1	- 1	- 1		
A _{2u}	1	1	1	- 1	- 1	- 1	- 1	- 1	1	1	z	
B _{1u}	1	- 1	1	1	- 1	- 1	1	- 1	- 1	1		
B _{2u}	1	- 1	1	- 1	1	- 1	1	- 1	1	- 1		
E _u	2	0	- 2	0	0	- 2	0	2	0	0	(x ,y)	

D _{5h}	E	2C ₅	2C ₅ ²	5C ₂	h	2S ₅	2S ₅ ³	5 _v	h= 20, = 72	
A ₁	1	1	1	1	1	1	1	1	x ² + y ² ,z ²	
A ₂	1	1	1	- 1	1	1	1	- 1	R _z	
E ₁	2	2cos	2cos2	0	2	2cos	2cos2	0	(x ,y)	
E ₂	2	2cos2	2cos	0	2	2cos2	2cos	0	(x ² - y ² ,xy)	
A ₁	1	1	1	1	- 1	- 1	- 1	- 1		
A ₂	1	1	1	- 1	- 1	- 1	- 1	1	z	
E ₁	2	2cos	2cos2	0	- 2	- 2cos	-	0	(R _x ,R _y)	(xy ,y z)
E ₂	2	2cos2	2cos	0	- 2	-	2cos2	0		
						2cos2	- 2cos			

D _{6h}	E	2C ₆	2C ₃	C ₂	3C ₂	3C ₂	i	2S ₃	2S ₆	h	3 _d	3 _v	h= 24	
(6/ m m m)														
A _{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	x ² + y ² , z ²	
A _{2g}	1	1	1	1	- 1	- 1	1	1	1	1	- 1	- 1	R _z	
B _{1g}	1	- 1	1	- 1	1	- 1	1	- 1	1	- 1	1	- 1		
B _{2g}	1	- 1	1	- 1	- 1	1	1	- 1	1	- 1	- 1	1		
E _{1g}	2	1	- 1	- 2	0	0	2	1	- 1	- 2	0	0	(R _x , R _y)	(xy, yz)
E _{2g}	2	- 1	- 1	2	0	0	2	- 1	- 1	2	0	0	(x ² - y ² , xy)	
A _{1u}	1	1	1	1	1	1	- 1	- 1	- 1	- 1	- 1	- 1		
A _{2u}	1	1	1	1	- 1	- 1	- 1	- 1	- 1	- 1	1	1	z	
B _{1u}	1	- 1	1	- 1	1	- 1	- 1	1	- 1	1	- 1	1		
B _{2u}	1	- 1	1	- 1	- 1	1	- 1	1	- 1	1	1	- 1		
E _{1u}	2	1	- 1	- 2	0	0	- 2	- 1	1	2	0	0	(x, y)	
E _{2u}	2	- 1	- 1	2	0	0	- 2	1	1	- 2	0	0		

D _h	E	C ₂	2C	i	_v	2S	h=	
A _{1g} (⁺ _g)	1	1	1		1	1 1	z ² ,x ² + y ²	
A _{1u} (⁺ _u)	1	- 1	1		1	- 1- 1	z	
A _{2g} (⁻ _g)	1	- 1	1	- 1		1 1	R _z	
A _{2u} (⁻ _u)	1	1	1	- 1		- 1- 1		
E _{1g} (_g)	2	0	2cos	0	- 2cos	2	(R _x ,R _y)	(xz,yz)
E _{1u} (_u)	2	0	2cos	0	2cos	- 2	(x,y)	(xy,x ² - y ²)
E _{2g} (_g)	2	0	2cos ²	0	2cos ²	2		
E _{2u} (_u)	2	0	2cos ²	0	- 2cos ²	- 2		

D_{nd} 群

D _{2d} = V _d (42 _m)	E	2S ₄	C ₂	2C ₂	2C ₂	2C ₂	h= 8
A ₁	1	1	1	1	1		x ² + y ² ,z ²
A ₂	1	1	1	- 1	- 1	R _z	
B ₁	1	- 1	1	1	- 1		x ² - y ²
B ₂	1	- 1	1	- 1	1	z	xy
E	2	0	- 2	0	0	(x ,y)	(xz,yz)
						(R _x ,R _y)	

D _{3d} ($\bar{3}$ _m)	E	2C ₃	3C ₂	i	2S ₆	3C ₂	h= 12
A _{1g}	1	1	1	1	1	1	x ² + y ² ,z ²
A _{2g}	1	1	- 1	1	1	- 1	R _z
E _g	2	- 1	1	2	- 1	0	(R _x ,R _y) (x ² - y ² ,xy)
							(xz ,yz)
A _{1u}	1	1	1	- 1	- 1	- 1	
A _{2u}	1	1	- 1	- 1	- 1	1	z
E _u	2	- 1	1	- 2	1	0	(x ,y)

D _{4d}	E	2S ₈	2C ₄	2S ₈ ³	C ₂	4C ₂	4C ₂	h= 16
A ₁	1	1	1	1	1	1	1	x ² + y ² ,z ²
A ₂	1	1	1	1	1	- 1	- 1	R _z
B ₁	1	- 1	1	- 1	1	1	- 1	
B ₂	1	- 1	1	- 1	1	- 1	1	z
E ₁	2	$\overline{2}$	0	$\overline{2}$	- 2	0	0	(x ,y)
E ₂	2	0	- 2	0	2	0	0	(x ² - y ² ,xy)
E ₃	2	$\overline{2}$	0	$\overline{2}$	- 2	0	0	(R _x ,R _y) (xz,yz)

立方体群

T_d ($\bar{4}3m$)	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6C_2$	h= 24	
A_1	1	1	1	1	1	$x^2+y^2+z^2$	
A_2	1	1	1	- 1	- 1		
E	2	- 1	2	0	0	$(2z^2-x^2-y^2,$ $x^2-y^2)$	
T_1	3	0	- 1	1	- 1	(R_x,R_y,R_z)	
T_2	3	0	- 1	- 1	1	(x,y,z)	(xy,xz,yz)

O_h ($m\bar{3}m$)	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3C_2$	$6C_2$	h= 48	
						(= C_4^2)						
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	$x^2+y^2+z^2$	
A_{2g}	1	1	- 1	- 1	1	1	- 1	1	1	- 1		
E_g	2	- 1	0	0	2	2	0	- 1	2	0	$(2z^2-x^2-y^2,$ $x^2-y^2)$	
T_{1g}	3	0	- 1	1	- 1	3	1	0	- 1	- 1	(R_x,R_y,R_z)	
T_{2g}	3	0	1	- 1	- 1	3	- 1	0	- 1	1	(xz,yz,xy)	
A_{1u}	1	1	1	1	1	- 1	- 1	- 1	- 1	- 1		
A_{2u}	1	1	- 1	- 1	1	- 1	1	- 1	- 1	1		
E_u	2	- 1	0	0	2	- 2	0	1	- 2	0		
T_{1u}	3	0	- 1	1	- 1	- 3	- 1	0	1	1	(x,y,z)	
T_{2u}	3	0	1	- 1	- 1	- 3	1	0	1	- 1		

二十面体群

I	E	$12C_5$	$12C_5^2$	$20C_3$	$15C_2$	h= 60	
A	1	1	1	1	1	$x^2+y^2+z^2$	
T_1	3	$\frac{1}{2}(1+\sqrt{5})$	$\frac{1}{2}(1+\sqrt{5})$	0	- 1	(x,y,z) (R_x,R_y,R_z)	
T_2	3	$\frac{1}{2}(1+\sqrt{5})$	$\frac{1}{2}(1+\sqrt{5})$	0	- 1		
G	4	- 1	- 1	1	0		
H	5	0	0	- 1	1	$(2z^2-x^2-y^2,$ $x^2-y^2,xy,yz,zx)$	

参阅 P. W. Atkins, M. S. Child, and C. S. G. Phillips, Tables for group theory. Oxford University Press (1970).

附录 4 对称性匹配轨道

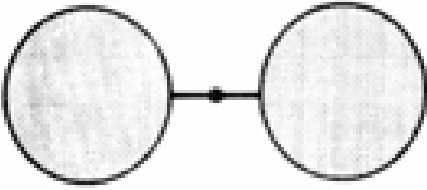
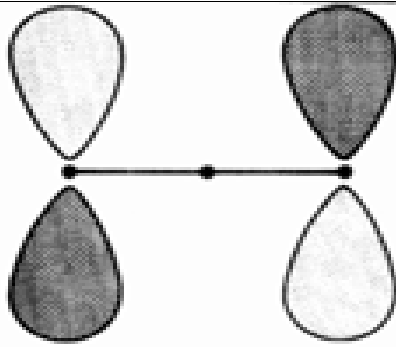
表 A 4.1 给出指定点群的 AB_n 型分子中中心原子 s, p, d 轨道的对称性类型. 分子主轴在多数情况下为 z 轴, C_{2v} 点群的 x 轴垂直于分子平面.

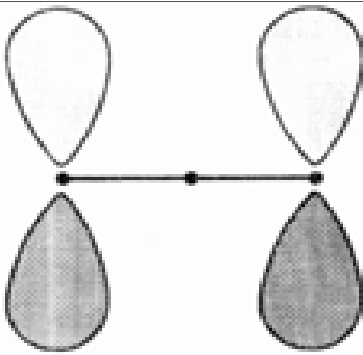
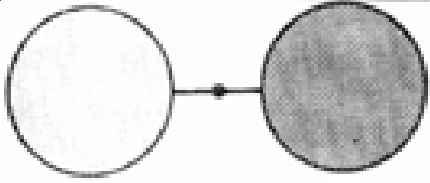
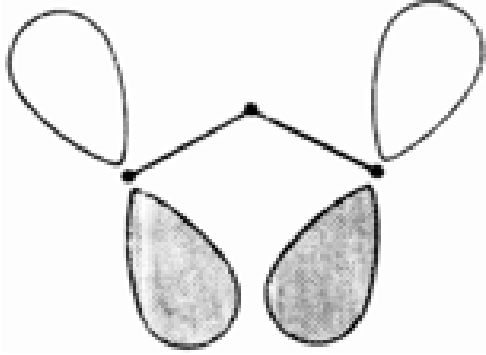
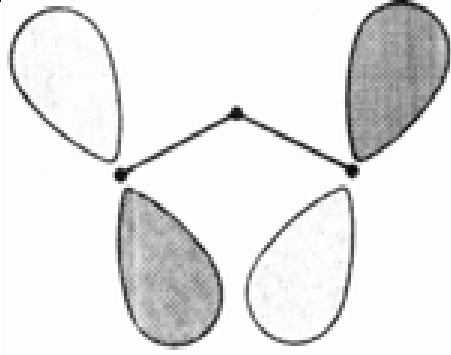
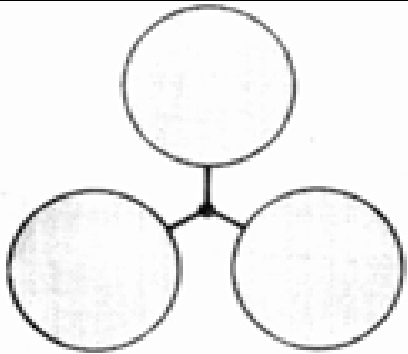
轨道图示出指定点群的 AB_n 型分子中周边原子原子轨道的线性组合. 如果给出从上方观察的图形, 表示中心原子的圆点或者处于纸面内 (对 D 群而言), 或者处于纸面上方 (对相应的 C 群而言). 原子轨道的不同位相 (即“+”振幅或“-”振幅) 用颜色深浅区别. 如果某一特定组合中轨道系数差别很大, 则绘出原子轨道的大小以表示它们对线性组合的相对贡献. 如果是简并线性组合 (用 E 或 T 表示的组合), 简并对的任何线性独立组合也都具有合适的对称性. 实际上, 这些不同的线性组合看上去就好像本附录中给出的线性组合, 但节面绕 z 轴旋转了一定角度.

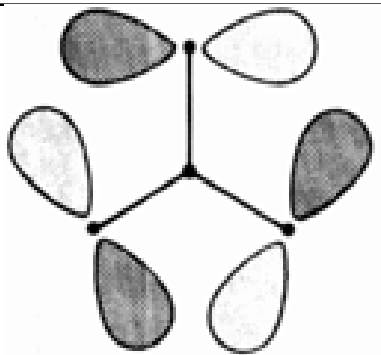
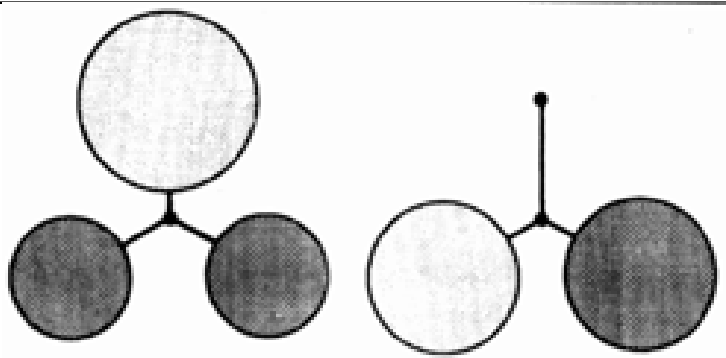
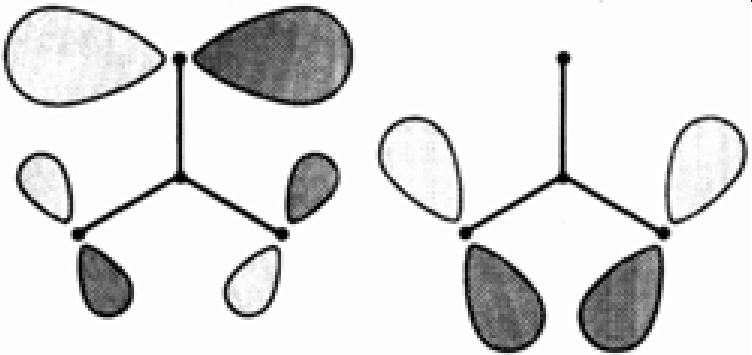
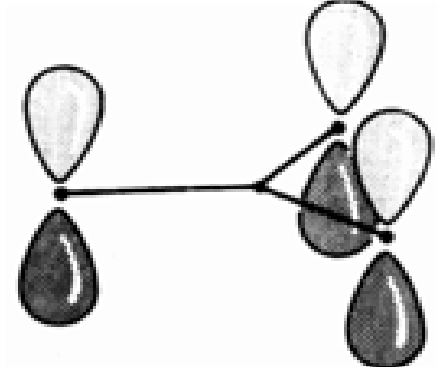
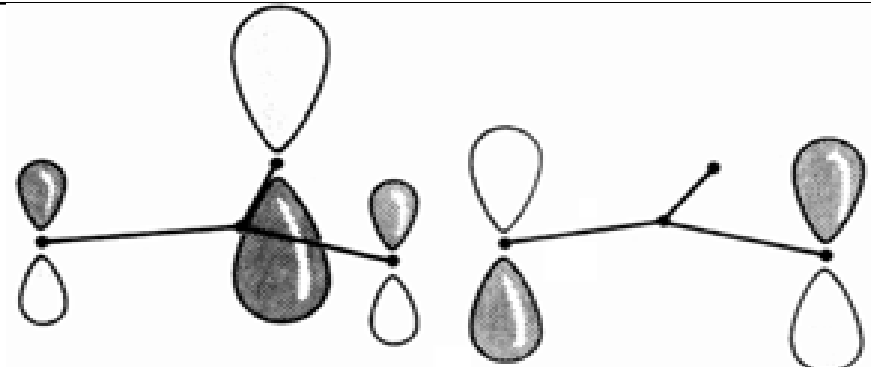
表 A 4.1 中的中心原子轨道与具有相同对称性的周边原子线性组合轨道形成分子轨道.

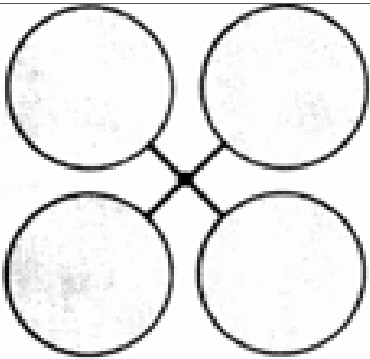
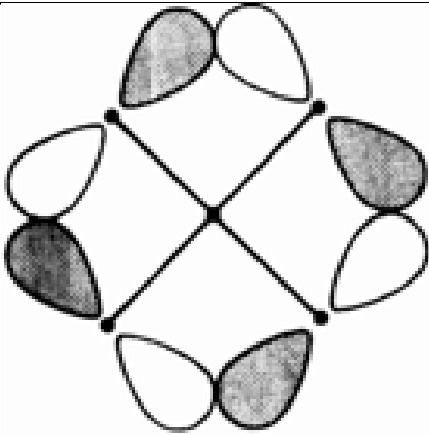
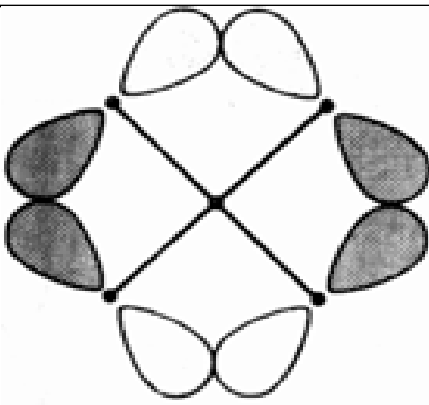
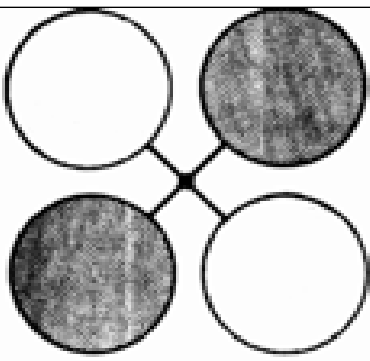
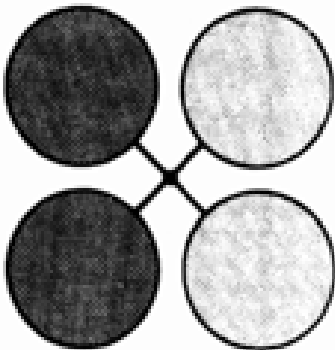
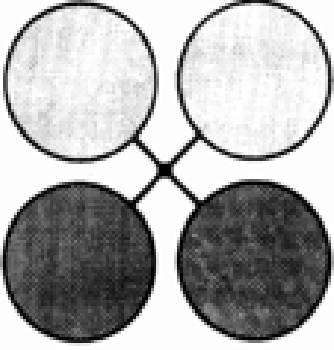
表 A4.1

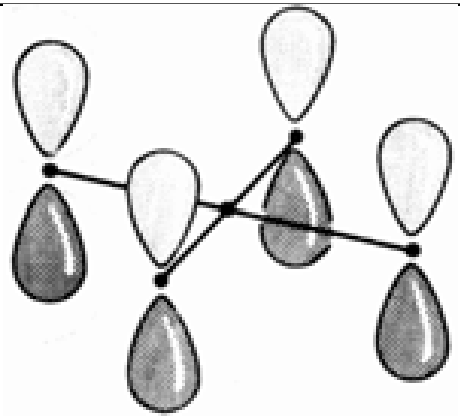
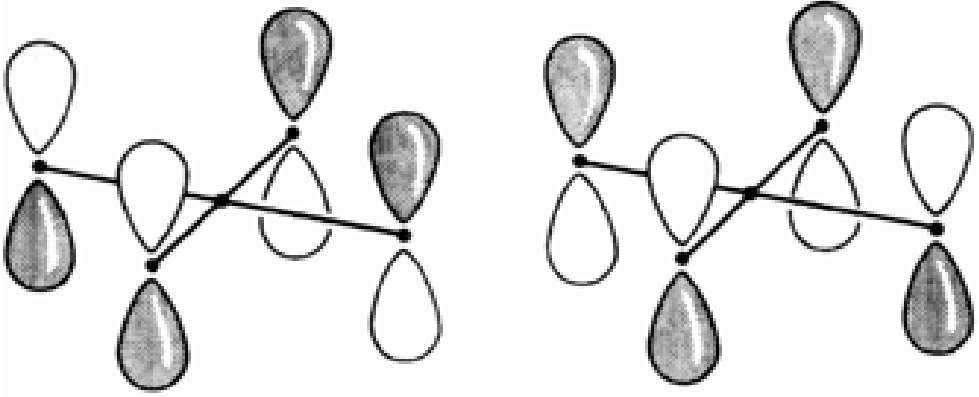
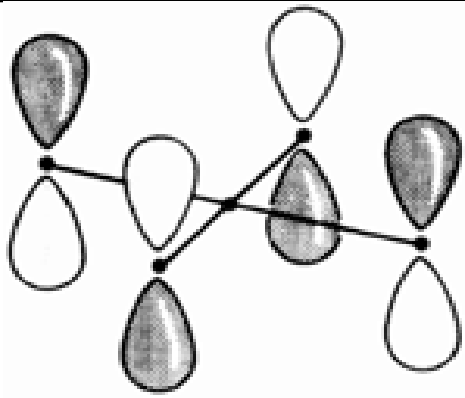
	$D_{\infty h}$	C_{2v}	D_{3h}	C_{3v}	D_{4h}	C_{4v}	D_{5h}	C_{5v}	D_{6h}	C_{6v}	T_d	O_h
s		A_1	A_1	A_1	A_{1g}	A_1	A_1	A_1	A_{1g}	A_1	A_1	A_{1g}
p_x		B_1	E	E	E_u	E	E_1	E_1	E_{1u}	E_1	T_2	T_{1u}
p_y		B_2	E	E	E_u	E	E_1	E_1	E_{1u}	E_1	T_2	T_{1u}
p_z		A_1	A_2	A_1	A_{2u}	A_1	A_2	A_1	A_{2u}	A_1	T_2	T_{1u}
d_{z^2}		A_1	A_1	A_1	A_{1g}	A_1	A_1	A_1	A_{1g}	A_1	E	E_g
$d_{x^2-y^2}$		A_1	E	E	B_{1g}	B_1	E_2	E_2	E_{2g}	E_2	E	E_g
d_{xy}		A_2	E	E	B_{2g}	B_2	E_2	E_2	E_{2g}	E_2	T_2	T_{2g}
d_{yz}		B_2	E	E	E_g	E	E_1	E_1	E_{1g}	E_1	T_2	T_{2g}
d_{zx}		B_1	E	E	E_g	E	E_1	E_1	E_{1g}	E_1	T_2	T_{2g}

D_h	C_{2v}	
g	A_1	
g	A_2	

D_h C_{2v}	
u B_1	
u B_2	
A_1	
B_2	
D_{3h} C_{3v}	
A_1 A_1	

D_{3h}	C_{3v}	
A_2	A_2	
E	E	
E	E	
A_1	A_1	
E	E	

D_{4h}	C_{4v}	
A_{1g}	A_1	
A_{2g}	A_2	
B_{1g}	B_1	
B_{2g}	B_2	
E_u	E	 

D_{4h} C_{4v}	
A_{2u} A_1	
E_g E	
B_{2u} B_2	
D_{3h} C_{3v}	
A_1 A_1	

D _{5h}	C _{5v}	
A ₂	A ₂	
E ₁	E ₁	
E ₂	E ₂	
A ₂	A ₁	
E ₁	E ₁	

D _{5h}	C _{5v}	
E ₂	E ₂	
D _{6h}	C _{6v}	
A _{1g}	A ₁	
A _{2g}	A ₂	
B _{1u}	B ₁	
B _{2u}	B ₂	

D _{6h}	C _{6v}	
E _{1u}	E ₁	
E _{2g}	E ₂	
A _{2u}	A ₁	
B _{2g}	B ₁	
E _{1g}	E ₁	

D _{6h}	C _{6v}	
E _{2u}	E ₂	
T _d		
A ₁		
T ₂		
O _h		
()		
A _{1g}		

E _g	
T _{1u}	

O_h()

T _{1u}	
T _{2g}	

O_h ()

T_{1g}

T_{2u}

附录 5 Tanabe- Sugano 图

本附录收集了电子组态为 $d^2 \sim d^9$ 的八面体配合物的 Tanabe- Sugano 图, 这种图(见节 14.3 的介绍)表示出谱项能量与配位场强度之间的关系. 谱项能 E 表示为比值 E/B (B 为 Racah 参数), 配位场分裂能 Δ_o 用类似方式表示为 Δ_o/B . 合理地具体选定 Racah 参数可将多重性不同的谱项放在同一张图上. 由于总是由基态谱项测定谱项能, 因而对 $d^4 \sim d^8$ 组态而言, 配位场强度足够高的条件下由低自旋谱项代替高自旋谱项时, 图上线的斜率出现转折. 而且, 不相交规则要求对称性相同的谱项混合而不相交. 这种混合能够说明为什么许多情况下得到曲线而得不到直线. 谱项符号使用 O_h 点群的符号.

这种图最先是由 Y. Tanabe 和 S. Sugano 提出的, 参见 J. Phys. Soc. Japan, 9, 753 (1954). 它们可用来求得 Δ_o 和 B ; 如果配位场参数已知, 也可反过来预言配位场光谱.

1. d^2	C= 4.42B	3. d^4	C= 4.61B
----------	----------	----------	----------

2. d^3	C= 4.5B	4. d^5	C= 4.477B
----------	---------	----------	-----------

5. d^6	C= 4.8B	7. d^8	C= 4.709B
----------	---------	----------	-----------

6. d^7	C= 4.633B
----------	-----------

简 明 答 案

第 1 章

自测题

- 1.1 $^{80}_{35}\text{Br} + n \rightarrow ^{81}_{35}\text{Br} + \gamma$
- 1.2 $3.87 \times 10^{-19} \text{ J}$
- 1.3 3p
- 1.4 加入的电子在不同的(p)轨道,因此受到的屏蔽较弱
- 1.5 Ni: $[\text{Ar}]3d^8 4s^2$, $[\text{Ar}]3d^8$
- 1.6 同族自上而下原子半径增大,第一电离能通常减小
- 1.7 C 原子 p 轨道都已有一个电子

课外作业

- 1.1 (a) $^{14}_7\text{N} + ^4_2\text{He} \rightarrow ^{17}_8\text{O} + ^1_1\text{p}$
 (b) $^{12}_6\text{C} + ^1_1\text{p} \rightarrow ^{13}_7\text{N}$
 (c) $^{14}_7\text{N} + ^1_0\text{n} \rightarrow ^{12}_6\text{C} + ^3_1\text{H}$
- 1.2 $^{22}_{10}\text{Ne} + ^4_2\text{He} \rightarrow ^{25}_{12}\text{Mg} + ^1_0\text{n}$
- 1.3 与周期表对照
- 1.4 0.25
- 1.5 -13.2 eV
- 1.6 0 至 $n-1$
- 1.7 n^2
- 1.8 见图 1.14 至图 1.18
- 1.9 见表 1.7 和课文中有关的讨论
- 1.10 表 1.7 表明 $Sr > Ba < Ra$, Ra 表现反常与镧系收缩导致较高 Z_{eff} 有关
- 1.11 Cr 值高得反常与半满 d 亚层的稳定性有关
- 1.12 (a) $[\text{He}]2s^2 2p^2$; (b) $[\text{He}]2s^2 2p^5$; (c) $[\text{Ar}]4s^2$; (d) $[\text{Ar}]3d^{10}$; (e) $[\text{Xe}]4f^{14} 5d^{10} 6s^2 3p^3$; (f) $[\text{Xe}]4f^{14} 5d^{10} 6s^2$
- 1.13 (a) $[\text{Ar}]3d^{10} 4s^2$; (b) $[\text{Ar}]3d^2$; (c) $[\text{Ar}]3d^5$; (d) $[\text{Ar}]3d^4$; (e) $[\text{Ar}]3d^6$; (f) $[\text{Ar}]$
- 1.14 (a) $[\text{Xe}]4f^{14} 5d^4 6s^2$; (b) $[\text{Kr}]4d^6$; (c) $[\text{Xe}]4f^6$; (d) $[\text{Xe}]4f^7$; (e) $[\text{Ar}]$; (f) $[\text{Kr}]4d^2$

- 1.15 I_1 自左至右增大,但 S 处下降; (b) 除 Mg (亚层充满)、P (亚层半满) 和 Ar (层满) 外, A_e 表现出增大趋势
- 1.16 镧系收缩导致第 4、第 5 两周期 d 区金属半径相近
- 1.17 大多数标度的 I_1 都稳定增大,在 I_2 中 I_1 的反常通常被 A 的反常所抵消
- 1.18 $2s^2$ 和 $2p^0$
- 1.19 除了半满和全满亚层造成的少数例外,同周期自左至右 I_1 和 I_2 增大而 r 减小

第 2 章

自测题

2.1



2.2 $+1/2, +5$

2.3



2.4 24 kJ mol^{-1}

2.5 $\text{S}_2^{2-}: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4 3d^4$; $\text{Cl}_2: [\text{S}_2^{2-}] 4s^1$

2.6 类似于图 2.17, 左部和右部分别放置 Cl 的 3s、3p 和 O 的 2s、2p

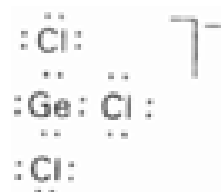
2.7 能量最低: 完全对称(无节面); 二重简并(节面相互垂直的分子轨道对); 二重简并(各有 2 个节面); 二重简并(各有 3 个节面); 能量最高: 各核之间均有节面

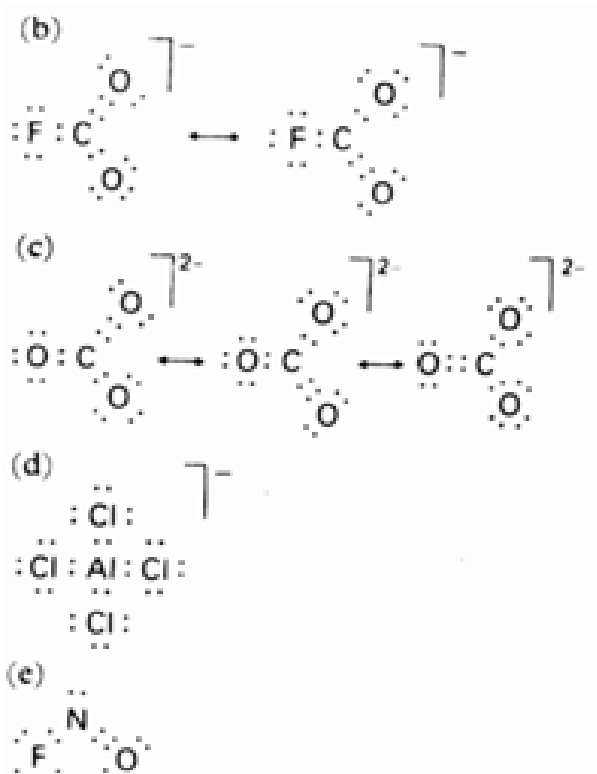
2.8 0.7065

课外作业

2.1

(a)

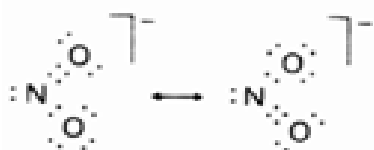




2.2



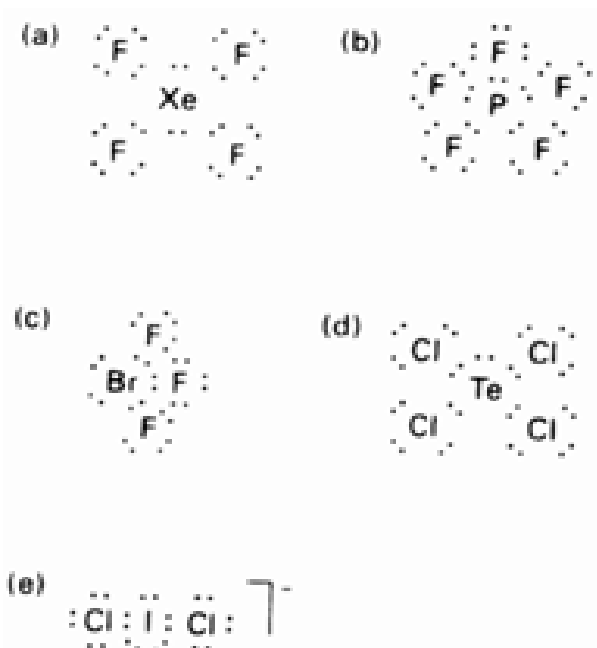
2.3 (a)和(b)



(c) N (+3), O (-2)

(1) 形式电荷, (2) 氧化数, (3) 两者都不是

2.4



2.5 (a) 1.76, (b) 2.17, (c) 2.21

2.6 $2(\text{Si}-\text{O}) = 932\text{kJ}$, $(\text{Si}=\text{O}) = 640\text{kJ}$, 因此形成 2 个 $\text{Si}-\text{O}$ 键, SiO_2 中应该(实际上也是)有 4 个 $\text{Si}-\text{O}$ 单键

2.7 键焓数据(表 2.5)表明 $2\text{N} \rightarrow \text{N}_2$ $\Delta H = -942\text{kJ}$, $2\text{P} \rightarrow \text{P}_4$ $\Delta H = -238\text{kJ}$; 第 2 周期元素之间的重键比同族较重元素强得多

2.8 由于键能数据不精确, 483kJ 差值小于预期值

2.9 (a) 0, (b) 205kJ mol^{-1}

2.10 (a) 1, (b) 1, (c) 无, (d) 1

2.11 (a) $1\frac{2}{9}2\frac{2}{9}$; (b) $1\frac{2}{9}2\frac{2}{9}1\frac{2}{9}$; (c) $1\frac{2}{9}2\frac{2}{9}1\frac{4}{9}3\frac{1}{9}$; (d) $1\frac{2}{9}2\frac{2}{9}3\frac{2}{9}1\frac{4}{9}2\frac{3}{9}$

2.12 (a) 2, (b) 1, (c) 2

2.13 (a) +0.5, (b) -0.5, (c) +0.5

2.14 (a) 4, (b) 见图 2.24 E_4 , 原子轨道全为 1s, (c) 如图 2.24 E_4 那样, 底部轨道是能量最低的轨道

2.15 (a) 见图 2.24 E_3 ; (b) 如图 2.24 E_3 那样, 底部轨道能量最低; (c) 未给出答案; (d) 孤立状态可能稳定(只有成键和非键轨道被占); 在溶液中不稳定, 因为溶剂对质子的亲和力较 He 高

2.16 1

2.17 HOMO 只具有 F 的特征; LUMO 主要具有 S 的特征

2.18 (a) 缺电子, (b) 足电子

2.19 (a) NH_3 ; (b) BH_3 ; (c) NH_3

2.20 (a) 比较图 2.43(金属)和图 2.50(半导体); (b) 金属的(电导率)随 T 增高缓慢下降, 半导体的随 T 增高迅速上升; (c) 定性上相似但绝缘体的较低

2.21 (a) n; (b) p; (c) 都不是

2.22 3.55 eV

2.23 n

2.24 n

2.25 518 nm

2.26 665

第 3 章

自测题

3.1 线形

3.2 $2.89 \times 10^{-4}\text{s}$

3.3 气相 MgH_2

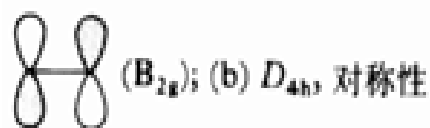
3.4 4 个这种轴, 各沿 1 个 NH 键

3.5 (a) D_{3h} , (b) T_d

- 3.6 否
 3.7 是(但两种手性形式相互间迅速转化)
 3.8 三重
 3.9 B_{2g}
 3.10 A_1
 3.11 有
 3.12 (未给答案)
 3.13 T_{1u}

课外作业

- 3.1 (a) 平面(气相); (b) 平面; (c) 四方锥
 3.2 分别为正四面体和正八面体
 3.3 X 射线 p.e.s. (最小的); vis-uv, IR, NMR (最大的)
 3.4 (a) $5.3 \times 10^{-13} \text{s}$; (b) $6.4 \times 10^{-4} \text{s}$
 3.5 $1.13 \times 10^3 \text{s}^{-1}$
 3.6 (a) C_3 轴通过 N 和 3 个 H 原子构成的三角形的中心, 3 个 ν 通过 N 和 H 原子之一; (b) C_4 通过 Pt 并垂直于配合物平面, π 是配合物平面
 3.7 反演中心: CO_2 , C_2H_2 ; S_4 轴: SO_4^{2-}
 3.8 (a) C_s ; (b) D_{3h} ; (c) T_d ; (d) $C_{\infty v}$; (e) C_1 ; (f) T_d
 3.9 (a) C_n , ∞ , i; (b) C_{∞} , ∞ ; (c) 3, $3C_2$; (d) ∞ , C_{∞} , C_2
 3.10 (a) 垂直于 C_n 轴, i, 多重非共线 C_n 轴;
 (b) a, d, e 可能是
 3.11 (a) 没有 S_n 对称元素(s); (b) 只有 SiFCBrI
 3.12 (a) C_{3v} ; (b) 二重简并性; (c) p_x 和 p_y (C_3 沿 SO_4^{2-} 的 z 轴)
 3.13 (a) D_{3h} ; (b) 二重简并性; (c) p_x 和 p_y (C_3 沿 PF_5 的 z 轴)
 3.14



符号见 a; (c) d_{z^2} (A_{1g}) 和 d_{xy} (B_{2g})

- 3.15 (a) 5, (b) 1
 3.16 (a) 无 (b) E

- 3.17 A_2 , B_1 , B_2

第 4 章

自测题

- 4.1 2
 4.2 12
 4.3 6
 4.4 2421 kJ mol^{-1}
 4.5 2.63 MJ mol^{-1}
 4.6 T(分解): $\text{MgSO}_4 < \text{CaSO}_4 < \text{SrSO}_4 < \text{BaSO}_4$
 4.7 NaClO_4

课外作业

- 4.1 最密的堆积: (a), (b), (d)
 4.2 参照图 4.3 回答
 4.3 令正方形(四角上各有一个 $r=1$ 的阴离子)对角线为 d, 则 $d = 2\sqrt{2} = 2.828$; 该值减去两个阴离子的半径得 0.828; 半径比 $= 0.828/2 = 0.414$
 4.4 (a) 参见相关课文; (b) 多晶体: 金刚石和石墨; 多型体往往存在层状化合物如 TaS_2
 4.5 W 为最密堆积, C 处于其八面体穴
 4.6 (a) 岩盐 6 6, 氯化铯 8 8; (b) 氯化铯
 4.7 (a) Re: $C.N. = 6, O.C.N. = 2$; (b) 钙钛矿型
 4.8 阳离子: 第 1 族和除 Be 之外的第 2 族; 阴离子: 第 7 族和氧
 4.9 (a) 6 6; (b) 12; (c) 参考图 4.4 和图 4.6 回答
 4.10 (a) 8 8; (b) 6
 4.11 各 1 个; 各 4 个
 4.12 论证中要考虑边界原子与周围晶胞的共用情况
 4.13 同上题
 4.14 萤石结构
 4.15 $r(\text{Ca}^{2+}) = 1.08$, $r(\text{Sr}^{2+}) = 1.19$, $r(\text{Ba}^{2+}) = 1.38$
 4.16 (a) 6 6; (b) 6 6; (c) 6 6; (d) 6 6 或 4 4. 最小的 Be 可能倾向于显示共价性而具有 4 4 配位
 4.17 (a) 2.4 MJ mol^{-1} (b) K 具有最大的第二电离能
 4.18 (b) < (c) < (a) (根据体积与电荷)
 4.19 (a) MgCO_3 ; (b) CsI_3

4.20 (a) MgSO_4 ; (b) NaBF_4

第5章

自测题

5.1 酸/共轭碱: (a) $\text{HNO}_3/\text{NO}_3^-$; (b) $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$, $\text{H}_2\text{S}/\text{HS}^-$

5.2 $[\text{Na}(\text{OH}_2)_6]^+ < [\text{Mn}(\text{OH}_2)_6]^{2+} < [\text{Ni}(\text{OH}_2)_6]^{2+} < [\text{Sc}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$

5.3 由 Pauling 规则判断的 pK_a : (a) 3; (b) 8; (c) 13

5.4 水溶液 NH_3 沉淀 TiO_2 , 产物溶于 NaOH 。

5.5 酸/碱: (a) $\text{FeCl}_3/\text{Cl}^-$; (b) I_2/I^- ; (c) $\text{Mn}(\text{CO})_5/\text{SnCl}_3$

5.6 $(\text{H}_3\text{Si})_3\text{N}$, 平面三角形; $(\text{H}_3\text{C})_3\text{N}$, 三角锥

5.7 硅铝酸盐: $\text{Rb}, \text{Cr}, \text{Sr}$; 硫化物: $\text{Cd}, \text{Pb}, \text{Pd}$

5.8 O 配位于 B; C_2O B 锥形排列

课外作业

5.1 查周期表的元素符号; 查图 5.5 中的酸性和碱性

5.2 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{OH})]^{2+}$; SO_4^{2-} ; CH_3O^- ; HPO_4^{2-} ; $[\text{Si}(\text{OH})_3\text{O}]^-$; S^{2-}

5.3 $\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+$; H_2PO_4^- ; H_2O ; $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}^\ddagger$; $\text{HCo}(\text{CO})_4$; HCN

5.4 $\text{I}^- < \text{F}^- < \text{HS}^- < \text{NH}_2^-$

5.5 (a) 在水中太强: O^{2-} ; 太弱: ClO_4^- , NO_3^- ; 可测定; (b) 在 H_2SO_4 中太强: ClO_4^- ; (c) 可测定: NO_3^- , HSO_4^-

5.6 CN 吸电子

5.7 根据 Pauling 规则, $\text{pK}_a = 13$

5.8 $\text{HSiO}_4^{3-} < \text{HPO}_4^{2-} < \text{HSO}_4^- < \text{HClO}_4$

5.9 (a) $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$, 较高; (b) $[\text{Al}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$, 较高; (c) $\text{Si}(\text{OH})_4$, 较高; (d) HClO_4 (氧化数较高, 或 Pauling 规则); (e) HMnO_4 (氧化数较高); (f) H_2SO_4 (氧化数较高或 Pauling 规则)

5.10 $\text{Cl}_2\text{O}_7 < \text{SO}_3 < \text{CO}_2 < \text{B}_2\text{O}_3 < \text{Al}_2\text{O}_3 < \text{BaO}$

5.11 $\text{NH}_3 < \text{CH}_3\text{GeH}_3 < \text{H}_4\text{SiO}_4 < \text{HSO}_4^- < \text{H}_3\text{O}^+ < \text{HSO}_3\text{F}$

5.12 Ag^+

5.13 聚阴离子: $\text{As}, \text{B}, \text{Si}, \text{Mo}$; 聚氧合阳离子: $\text{Al}, \text{Ti}, \text{Cu}$

5.14 减小 1

5.15 $4\text{PO}_4^{3-} + 8\text{H}^+ \rightarrow \text{P}_4\text{O}_{12}^{4-} + 4\text{H}_2\text{O}$
 $2[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{3+} + [(\text{H}_2\text{O})_4\text{Fe}(\mu\text{-OH})_2\text{Fe}(\text{OH}_2)_4]^{4+} + 2\text{H}_3\text{O}^+$

5.16 (a) $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{HPO}_4^{2-} \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{PO}_4^-$
(b) $\text{CO}_2 + \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + 2\text{HCO}_3^-$

5.17 对照周期表的符号; Lewis 酸: BF_3 , AlCl_3 , $\text{M}(\quad)$ 或 $\text{M}(\quad)$ 的卤化物 ($\text{M} = \text{Ga}, \text{In}, \text{Tl}$); Cl_2 ; $\text{M}(\quad)$ 的卤化物 ($\text{M} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$); PbCl_2 ; $\text{M}(\quad)$ 的卤化物 ($\text{M} = \text{P}, \text{Sb}, \text{As}$); BiCl_3 ; S, Se, Te 的二氧化物; Br_2 , I_2 , IF_7

5.18 酸: (a) SO_3 , Brønsted; Hg^{2+} ; SnCl_2 ; SbF_5 ; 氢键

5.19 (a) BCl_3 , BCl_3 , $\text{B}(\text{n-Bu})_3$; (b) Me_3N , $4\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$

5.20 $\text{K} > 1$: (b), (d)

5.21 BH_3 与 P 键合, BF_3 与 N 键合

5.22 空间排斥作用

5.23 (a) DM SO 对硬酸和软酸是较强碱; (b) SM e_2 对软酸显示的碱性强于 DM SO

5.24 $\text{SO}_2 + 4\text{HF} \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O} + \text{SiF}_4$

5.25 $\text{Al}_2\text{S}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{S}$

5.26 (a) 和 (b) 硬的氢键合的溶剂; (c) 硬给体配体如 H_2O ; (d) 较 Cl^- 软的碱, PR_3 可能是

5.27 I_2^+ 和 Se_8^+ 在碱中歧化或与碱分子配位; S_4^{2-} 和 Pb_9^{4-} 在酸中歧化或与酸分子配位

5.28 Al_2O_3 的酸部位配位 Cl^-

5.29 HgS 软-软, ZnO 硬-硬

5.30 (a) $\text{EtOH} + \text{HF} \rightleftharpoons \text{EtOH}_2^+ + \text{F}^-$; (b) $\text{NH}_3 + \text{HF} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{F}^-$; (c) $\text{PhCOOH} + \text{HF} \rightleftharpoons \text{PhCOO}^- + \text{H}_2\text{F}^+$

5.31 两者

5.32 硬

5.33 SiO_2 较强

5.34 碱 O^{2-} , 酸 $\text{S}_2\text{O}_7^{2-}$

5.35 AsF_5 三角双锥 (D_{3h}); AsF_6 正八面体 (O_h); C_{3v} 和 D_{2h}

第6章

自测题

6.1 A 是反式, B 是顺式

- 6.2 (a) cis- $[\text{PtCl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, (b) $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{NH}_3)_2]^-$, (c) $[\text{Rh}(\text{en})_3]^{3+}$
- 6.3 Co 替代 42a 和 42b 中的 Cr
- 6.4 只有(a)
- 6.5 $t_{2g}^3 e_g^2$
- 6.6 参见图 6.11 的讨论
- 6.7 由高自旋态到低自旋态 LFSE 增大
- 课外作业
- 6.1 在周期表中对照元素的位置,四面体卤配合物: Fe^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 和 Zn^{2+}
- 6.2 (a) Rh^+ , Ir^+ , Ni^{2+} , Pd^{2+} , Au^{3+} ; (b) PtCl_4^{2-} , $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$
- 6.3 (a) 见 12 和 13; (b) 三方棱柱; (c) $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$
- 6.4 (a) 四羰基镍(0); (b) 四氰合镍酸根(2-), 平面正方形; (c) 四氯合钴酸根(2-); (d) 六氨合镍(2+)
- 6.5 (a) 见 37; (b) 见 ox^{2-} 的化学式以及表 6.2 和图 6.7 的描述; (c), (d), (e): 见表 6.2 中的配位体
- 6.6 (a) 图 6.1; (b) 14; (c) $[\text{NCAgCN}]^-$
- 6.7 (a) $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$; (b) $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]\text{NO}_3$; (c) cis- $[\text{RuCl}_2(\text{en})_2]$; (d) $[\text{Cr}_2(\mu\text{-OH})(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_5$
- 6.8 (a) 顺式-四氨二氯合铬(+1); (b) 反式-四异氰酸根二氨合铬(-1); (c) 草酸根二(乙二胺)合钴(+1)
- 6.9 (a) 顺式和反式; (b) 带有反位膦配体的平面正方形; (c) 一种异构体; (d) 两种异构体; (e) 三种异构体
- 6.10 反式-羰基氯二膦合铱(); 二羰基氯二(三苯基磷)合铱()
- 6.11 手性: (a), (d), (e)
- 6.12 粉红色 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{OH}_2)]\text{Cl}_3$; 氯化五氨一水合钴(); 紫色 $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$, 氯化五氨一氯合钴()
- 6.13 紫色 $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]\text{Cl}_3$; 绿色 $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$; 两个配合物都是八面体
- 6.14 反式-二氨二水合铂(), 平面正方形
- 6.15 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$, 四氯合铂() 酸四氨合铂() 盐; $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$, 四氨

合铂() 硝酸盐; $\text{Ag}_2[\text{PtCl}_4]$, 四氯合铂() 酸银()

- 6.16 两者都是平面正方形; - 异构体是反式, 另一个是顺式
- 6.17 每种异构体内部的 PX_3 配体都是等价的, 但异构体之间的化学位移将不同(两种异构体的 ^{31}P 偶合全然不同)
- 6.18 (a) ^{31}P NMR 见 6.17; ^{13}C NMR 对顺式异构体和反式异构体的两组不等价羰基显示等价; (b) 轴向异构体的 P 化学位移和 ^{13}C 化学位移都只有一个, 但另一种异构体有一个 ^{31}P 化学位移和两个 ^{13}C 化学位移(强度比为 1:2)
- 6.19 成键轨道由 2 个 p 轨道与相内的 $\text{Pt } d_{z^2}$ 轨道组成, 而反键轨道中 p 轨道与 d_{z^2} 轨道不在同一相
- 6.20 (a) 和 (e) t_{2g}^6 , 2.4 °; (b) $t_{2g}^4 e_g^2$, 0.4 °; (c) t_{2g}^5 , 2 °; (d) t_{2g}^3 , 1.2 °; (e) t_{2g}^6 ; (f) $e^2 t^3$, 0; (g) $e^2 t^4$, 0
- 6.21 不; H^- , 强 给予体无 相互作用; PPh_3 , 给予体+ 接受体
- 6.22 (a) 0; (b) 4.9; (c) 1.7; (d) 3.9; (e) 0; (f) 4.9; (g) 0
- 6.23 分别为黄色, 粉红色和蓝色
- 6.24 参见图 6.11 和相关的讨论
- 6.25 高氯酸根: 平面正方形 $(d_{xy}, d_{yz})^4 (d_{xy})^2 (d_{z^2})^2$ 反磁性; 硫代氰酸根: 近似八面体 $t_{2g}^6 e_g^2$ (e_g 中有未成对电子)
- 6.26 畸变八面体
- 6.27 激发态为 Jahn-Teller 畸变
- 6.28 D 机理
- 6.29 缔合过程的速率依赖于进入基团 X 的性质, 因此它不是 $[\text{M}(\text{OH}_2)_6]^{n+}$ 的固有性质

第 7 章

自测题

- 7.1 高于 1750
- 7.2 可滴定; 与 Cl^- 反应的 E 只稍稍有利(有, 但反应速率很慢)
- 7.3 0.85V
- 7.4 不能
- 7.5 不能

- 7.6 被 O_2 氧化再与 H_2O 反应得 H_2SO_4
 7.7 1.43V
 7.8 最低点为 Tl^+ ($nE = -0.34V$), 最高点为 Tl^{3+} ($nE = +2.19V$)
 7.9 Mn^{2+}
 7.10 酸性溶液中强得多
 7.11 对 $Fe()$ 有利
 7.12 $Ni(en)_3^{2+}/Ni$ 的电位更负(更不利)

课外作业

- 7.1 高于 1400
 7.2 因为形成 O_2 需要更高的超电位
 7.3 酸性溶液中热力学上有利的: (a) $HClO_4$, $-PbO_2$ 等; (b) Fe, Zn 等; (c) Al, Fe, Zn 等; (d) 同(c)
 7.4 (a) $4Cr^{2+} + O_2 + 4H^+ \rightarrow 4Cr^{3+} + 2H_2O$
 (b) $4Fe^{2+} + O_2 + 4H^+ \rightarrow 4Fe^{3+} + 2H_2O$
 (c) 不反应 (d) 不反应
 (e) $2Zn + O_2 + 4H^+ \rightarrow 2Zn^{2+} + 2H_2O$
 7.5 (a) $4Fe^{2+} + O_2 + 4H^+ \rightarrow 4Fe^{3+} + 2H_2O$
 (b) $4Ru^{2+} + O_2 + 4H^+ \rightarrow 4Ru^{3+} + 2H_2O$
 和(或) $3Ru^{2+} \rightarrow Ru(s) + 2Ru^{3+}$
 (c) $3HClO_2 + H_2O \rightarrow ClO_3^- + 2HClO + H^+$, 接着发生 ClO_3^- 歧化;
 $HClO_2 + O_2 \rightarrow ClO_3^-$;
 (d) 不反应
 7.6 (a) $E = E^\circ - (0.059/4) [\lg p^{-1}(O_2) + 4pH]$;
 (b) $E = E^\circ - (0.059/6) [13.8pH]$
 7.7 $Cr_2O_7^{2-}$: $G = +31.8 kJ mol^{-1}$, $K = 2.7 \times 10^{-6}$; $[Cu(NH_3)_2]^+$:
 $G = +9.65 kJ mol^{-1}$, $K = 2.0 \times 10^{-2}$ 尽管 E 值相近, 但 G 和 K 值却不同(因为 n 值不同)。
 7.8 (a) 歧化: $Cl_2 + 2OH^- \rightarrow Cl^- + ClO^- + H_2O$; (b) 极微弱的歧化; (c) 酸性溶液中为动力学因素, 碱性溶液中为热力学因素。
 7.9 (a) $5N_2O + 20H^- \rightarrow 2NO_3^- + 4N_2 + H_2O$;
 (b) $Zn + I_3^- \rightarrow Zn^{2+} + 3I^-$;
 (c) $3I_2 + 5HClO_3 + 3H_2O \rightarrow 6IO_3^- + 5Cl^- + 11H^+$

- 7.10 加酸降低 pH 值时: (a) 不利, (b) 有利, (c) 不利, (d) 无影响
 7.11 (a) 原子转移; (b) 外界电子转移; (c) 多步反应
 7.12 $+1.39V$;
 $2ClO_4^- + 16H^+ + 14e^- \rightarrow Cl_2 + 8H_2O$
 7.13 3.7×10^{38}
 7.14 (a) Fe_2O_3 ; (b) Mn_2O_3 ; (c) H_2SO_4
 7.15 约 $-0.1V$
 7.16 电位正值较低
 7.17 $Fe^{2+}/Fe(OH)_2$; $Fe/Fe(OH)_3$
 7.18 如果加入配体使还原电位移动则表明形成配合物
 7.19 CO_2 使 pH 降低有利于氧化过程

第 8 章

自测题

- 8.1 (a) 2.2.2. Crypt, $Rb^+ > Na^+ > Cs^+ > Li^+$; (b) EDTA, $Fe^{3+} > Cu^{2+}$
 8.2 $V()$, VO_2^+
 8.3 $Re_3Cl_9(PPh_3)_3$, Re 三角形, 桥基和端基 Cl 原子, 每个 Re 上一个 PPh_3
 8.4 层状结构, 层间为范德华弱作用力
 8.5 (a) $M_2SAICl_3 + GaBr_3 \rightarrow M_2SGaBr_3 + AICl_3$ ($Ga-S$ 为软软结合);
 (b) $2TICl_3 + CH_2O + H_2O \rightarrow 2TIClH + CO_2 + 4H^+ + 4Cl^-$
 8.6 UO_2^{2+} (其中含 $U()$)

课外作业

- 8.1 对照周期表; (a) 同族自上而下减小; (b) 同族自上而下增加; (c) 同族自下而上增加
 8.2 (a) $Mg(q/r$ 值大); (b) Sr ; (c) K^+
 8.3 (a) CaF_2 8 配位(立方), MoS_2 6 配位(三棱柱); (b) CdI_2 层状, 含 Mo_6 簇的 $MoCl_2$; (c) BeO_4 4 配位, CaO_6 6 配位; (d) 醋酸根桥联的 Mo_2 二聚物(27); 中心 O 原子周围有 4 个 Be^{2+} (5)
 8.4 对照周期表, $C: Sc^{3+}, Ti^{4+}, V^{5+}$; $O: Cr, Mn$; $N: Fe, Co, Ni, Cu, Zn$
 8.5 d 区: 较高氧化态更稳定; p 区: 较高氧化态不稳定; 参见附录 2
 8.6 (a) $Cr^{2+} + Fe^{3+} \rightarrow Cr^{3+} + Fe^{2+}$ (d 区各系列

右部+ 2 氧化态更稳定);

(b) $2\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ (同族自上而下最高氧化态稳定性增加);

(c) $6\text{MnO}_4^{2-} + 10\text{Cr}^{3+} + 11\text{H}_2\text{O} \rightarrow 6\text{Mn}^{2+} + 5\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 22\text{H}^+$ (3d 系列自左至右最高氧化态稳定性下降)

8.7 (a) Ni^{2+} ; (b) d 区同一周期氧化数相同的金属离子自左向右越来越软; (c) $\text{Ni}^{2+} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{NiS} + 2\text{H}^+$

8.8 (a) 对照周期表; (b) TiF_2 至 NiF_2 ; (c) Sc, Y 和镧系元素, Zr 和 Hf, Nb 和 Ta, Mo 和 W, Tc 和 Re; 一个例子是 MoCl_2 .

8.9 $\text{cis-}[\text{RuCl}(\text{OH}_2)]^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{cis-}[\text{RuCl}(\text{OH}_2)]^+ + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^-$ (电子可能转移至维持着体系电位的电极上). 高氧化态使酸性提高, 因此 $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ 的酸性强于 $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$

8.10 (a) 不反应
(b) $6\text{MnO}_4^{2-} + 10\text{H}^+ \rightarrow [\text{MnO}_4]^{2-} + 5\text{H}_2\text{O}$
(c) $3\text{ReCl}_5 + 2\text{MnO}_4^{2-} + 8\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{ReO}_4^- + 2\text{MnO}_2 + 16\text{H}^+$
(d) $6\text{MnOCl}_2 + 2\text{HCl} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$
 $[\text{H}_3\text{O}]_2[\text{MnOCl}_4]$

8.11 反式八面体; 顺式八面体(d^0), 反式八面体(d^2), 四方锥体

8.12 离子或边界: NiI_2 ; 离子型: NiCl_4 , FeF_2 ; 较高的共价性: PtS ; M - M 键: WCl_2

8.13 (a) $2\text{TiO} + 6\text{HCl} \rightarrow 2\text{Ti}^{3+} + \text{H}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 6\text{Cl}^-$
(b) $\text{Ce}^{4+} + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Ce}^{3+}$
(c) $2\text{Rb}_2\text{O}_2 + 14\text{H}_2\text{O} \rightarrow 18\text{Rb}^+ + 18\text{OH}^- + 5\text{H}_2$
(d) $2\text{Na} + 2\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow 2\text{Na}(\text{OCH}_3) + \text{H}_2$

8.14 (a) $2 \times 4 \times 2$, B.O. = 4;
(b) $2 \times 4 \times 2$, B.O. = 4;
(c) $2 \times 4 \times 2 \times 2 \times 2 \times 2$, B.O. = 0

8.15 (a) $\text{Zn}(\text{NH}_2)_2 + 2\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{Zn}(\text{NH}_3)_6^{2+}$
(b) $\text{Zn}(\text{NH}_2)_2 + 2\text{KOH} \rightarrow \text{Zn}(\text{NH}_2)_4 + 2\text{K}^+$

8.16 (a) $\text{Hg}^{2+} + \text{Cd} \rightarrow \text{Hg} + \text{Cd}^{2+}$
(b) $\text{Tl}^{3+} + \text{Ga} \rightarrow \text{Tl} + \text{Ga}^{3+}$
(c) 不反应

8.17 (a) 第 13 族最高氧化态为 + 3; 不考虑元素-元素间的成键(如 $\text{B}_{10}\text{H}_{10}^{2-}$), + 3 是轻元素 B 和 Al 的最稳定氧化态. + 1 氧化态从 Ga 至 Tl 逐渐稳定. 同样, 不考虑元素-元素间的键合时第 14 族轻元素的最稳定氧化态为 + 4, Pb 的最稳定氧化态为 + 2

(b) (1) $\text{Sn}^{2+} + \text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ \rightarrow \text{Sn}^{4+} + \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$
(2) $\text{Tl}^{3+} + \text{Al} \rightarrow \text{Al}^{3+} + \text{Tl}$
(3) $3\text{In}^+ \rightarrow \text{In}^{3+} + 2\text{In}$
(4) $2\text{Sn}^{2+} + \text{O}_2 + 4\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Sn}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O}$
(5) 不反应

8.18 (1) 1.32V, (2) 2.40V, (3) 0.32V, (4) 1.08V, (5) - 0.02V

8.19 (a) $2\text{Ln(s)} + 6\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Ln}^{3+} + 3\text{H}_2$
(b) 迄今以 + 3 氧化态最稳定
(c) Ce(+ 4) 和 Eu(+ 2)

8.20 $\text{Ce}(\text{IO}_3)_4$ 和 EuSO_4 的溶解性低于相应阴离子的 Ln^{3+} 盐

8.21 参见图 8.34; ^{90}Sr 和 ^{144}Ce 具有高产率并有严重危险

8.22 镧系元素的 4f 轨道径向几率密度不大, 5f 轨道更多地暴露给配位体

第 9 章

自测题

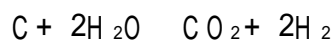
9.1 1301cm^{-1}
9.2 可能终止自由基链反应
9.3 第 2 族: MgH_2 , 似盐型; 第 11 族: CuH , 中间型; 第 16 族: H_2O , 分子型. 三例当中只有 H_2O 形成氢键
9.4 $\text{Et}_3\text{SnH} + \text{CH}_3\text{Br} \rightarrow \text{Et}_3\text{SnCH}_3 + \text{HBr}$
9.5 $\text{B}_2\text{H}_6 + \text{THF} \rightarrow 2\text{H}_3\text{B} \cdot \text{THF}$
 $\text{H}_3\text{B} \cdot \text{THF} + \text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{BH}_2 \cdot \text{THF}$

课外作业

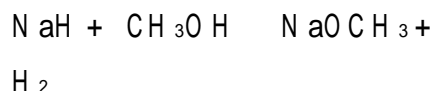
9.1 (a) H (+ 1), S (- 2); (b) K (+ 1),

H (-1); (c) Re(+7), H (1);
 (d) H (+1), S (+6), O (-2);
 (e) H (+1), P (+1), O (-2)

9.2 工业上高温: $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$



实验室常温: $2\text{HCl} + \text{Zn} \rightarrow \text{ZnCl}_2 + \text{H}_2$



9.3 (a) 用图 9.3 对照; (b) 用表 9.5 对照; (c) 第 13 族, 14 族, 15 族到第 17 族

9.4 (a) 氢化钡, 似盐型; (b) 甲硅烷, 足电子, 分子型; (c) 氨, 富电子, 分子型; (d) 砷化氢, 与 NH_3 同; (e) 氢化铯, 金属型; (f) 碘化氢, 富电子

9.5 (a) $\text{BaH}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{Ba(OH)}_2$

(b) $\text{HI} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_4\text{I}$

(c) $\text{PdH}_x \rightarrow \text{PdH}_{x-} + (x/2)\text{H}_2$

(d) $\text{NH}_3 + \text{BM e}_3 \rightarrow \text{H}_3\text{NBM e}_3$

9.6 BaH_2 , $\text{PdH}_{0.9}$; 液体: 无; 气体: SiH_4 , NH_3 , AsH_3 , HI ; PdH_x , 导体

9.7 H_2Se , 弯, C_{2v} ; P_2H_4 , 绕每个 P 原子为锥形, C_2 ; H_3O^+ , 锥形, C_{3v}

9.8 (b)

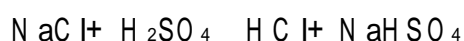
9.9 Me_3SnH , 弱 Sn-H 键

9.10 (a) $\text{H}_2\text{O} < \text{H}_2\text{S} < \text{H}_2\text{Se}$;

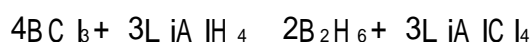
(b) $\text{H}_2\text{Se} < \text{H}_2\text{S} < \text{H}_2\text{O}$

9.11 直接化合: $\text{Pd} + (x/2)\text{H}_2 \rightarrow \text{PdH}_x$

盐的质子化:



复分解:



9.12 (a) $\text{CaSe} + \text{HCl(aq)} \rightarrow \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{Se}$

(b) $\text{SiCl}_4 + \text{LiAlH}_4 \rightarrow \text{SiD}_4 + \text{LiAlCl}_4$

(c) $2\text{GeMe}_2\text{Cl}_2 + \text{LiAlH}_4 \rightarrow 2\text{GeMe}_2\text{H}_2 + \text{LiAlCl}_4$

(d) $\text{Si} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{SiH}_2\text{Cl}_2$ 其他氯代硅烷
 $2\text{SiH}_2\text{Cl}_2 = \text{SiH}_4 + \text{SiCl}_4$

9.13 不稳定, $\text{B}_2\text{H}_6 + 3\text{O}_2 \rightarrow \text{B}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$; 见补充材料 9.1

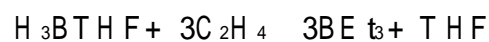
9.14 $\text{BH}_4^- > \text{AlH}_4^- > \text{GaH}_4^-$; AlH_4^- 是最强的还

原剂;

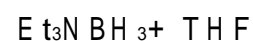


9.15 (a) $2\text{NaBH}_4 + 2\text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow 2\text{NaH}_2\text{PO}_4 +$

B_2H_6



(b) BH_3THF (由上法得到) + Et_3N



9.16 $\text{Si} + 2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{SiCl}_4$ (蒸馏);



9.17 第 2 周期元素氢化物为挥发性 (除 BeH_2 外); 第 3 周期的 CaH_2 和 AlH_3 不挥发, 其余均为挥发性; 第 2 周期氢化物的热力学稳定性通常较高 (B_2H_6 不如 AlH_3 稳定是个例外)

9.18 笼形水合物, Kr 处于由氢键结合起来的 $(\text{H}_2\text{O})_n$ 笼中

9.19 见图 9.11

第 10 章

自测题

10.1 $\text{Mg} + \text{HgMe}_2 \rightarrow \text{MgMe}_2 + \text{Hg}$

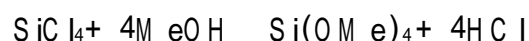
10.2 $\text{Hg}-\text{CH}_3$ 键均裂

10.3 桥氢和端基 Bu

10.4 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 弯曲

10.5 $\text{Al}_2\text{Me}_6 + 6\text{MeOH} \rightarrow 2\text{Al(OMe)}_3 + 6\text{CH}_4$

$\text{SiMe}_4 + \text{MeOH}$ 不反应



10.6 $\text{GeH}_4, \text{GeR}_4; \text{AsH}_3, \text{AsR}_3$

课外作业

10.1 金属有机: (a), (c), (d) 和 (g), 他们都含金属 (或准金属) - 碳键

10.2 对照图 10.1 和表 10.2

10.3 (a) BMe_3 , 三甲基硼烷; (b) SiPh_4 , 四苯基硅 (); (c) $[\text{AsPh}_4]\text{Br}$, 溴化四苯基砷 (1^+); (d) $\text{K}[\text{BPh}_4]$, 四苯基硼 (1^-) 化钾

10.4 (a) 三乙基硅烷 (四面体, 单体, 足电子)

(b) 二苯基氯硼烷 (三角形, 单体, 缺电子)

- (c) 四苯基二氯合铝(两个 Al-Cl-Al 桥,该结构中为足电子)
(d) 乙基锂,或者更确切地叫四乙基四锂(Li 为四面体排列,每个三角面有个苯基碳桥,缺电子);甲基铷,似盐
- 10.5 (a) 锂四面体,每个三角面上方有个 CH₃ 三联桥(结构 2);(b) B 和 C 按平面三角形排列;(c) 四个端基 CH₃ 和二个桥基 CH₃,类乙硼烷结构;(d) 四面体;(e) 锥形;(f) 拟四面体
- 10.6 较小的 B 原子与 3 个 CH₃ 键合.较大的 Al 原子形成二聚物,每个 Al 与 4 个 C 键合.尽管 Ga 的半径与 Al 相近,但 GaMe₃ 不缔合为二聚体.GeMe₄ 是个简单的四面体分子,InMe₃ 在溶液中以单体存在
- 10.7 (1): (a), (b), (c), (e); (2): (a), (c), (d), (e); (3): AsMe₃; (4): (a), (b), (c), (e)
- 10.8 (a) 2AsCl₃ + 3ZnMe₂ → 2AsMe₃ + 3ZnCl₂
 $\text{SPh}_2\text{Cl}_2 + \text{ZnMe}_2 \rightarrow \text{ZnCl}_2 + \text{SPh}_2\text{Me}_2$
 (b) NH₃ + BMe₃ → H₃NBMe₃
 (c) AsMe₃ + [HgMe][BF₄]
 $[\text{Me}_3\text{AsHgMe}][\text{BF}_4]$
- 10.9 (a) Mg + MeBr → MeMgBr, 活泼金属(Mg);
 (b) 3HgMe₂ + 2Al → 3Hg + Al₂Me₆, 活泼性较小的金属的金属有机化合物加活泼金属;
 (c) 3Li₄Me₄ + 4BCl₃ → 4BMe₃ + 12LiCl, 活泼金属的金属有机化合物与金属卤化物
- 10.10 (a) Na[C₁₀H₈], 离域程度(被稳定程度)较小的阴离子;
 (b) Na₂[C₁₀H₈], 该阴离子被还原程度较高
- 10.11 (a) Ca + HgMe₂ → CaMe₂ + Hg, Ca 的电正性高于 Hg;
 (b) 不反应, (a) 的逆过程;
 (c) Li₄Me₄ + 4SPh₃Cl → 4LiCl + 4SPh₃Me, Me⁻ 优先结合电负性高的元素;
 (d) 不反应, (c) 的逆过程;

- (e) SiMe₃H + C₂H₄ → SiMe₃Et
- 10.12 (a) Si + 2MeCl → SiMe₂Cl₂ (升温, Cu 催化剂)
 (b) 2SiMe₂Cl₂ → SiCl₄ + SiCl₂Me₂ (加热)
- 10.13 上题反应(a)继之以水解:
 $4\text{SiMe}_2\text{Cl}_2 + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{SiMe}_2\text{O})_4 + 8\text{HCl}$
 $n(\text{SiMe}_2\text{O})_4 \xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4} 4(-\text{Si}-\text{O}-)_n$ 催化
- 10.14 第 13 族: +3 占优势, 某些 Tl() 金属有机化合物; 第 14 族: +4 占优势, 某些 Sn() 和 Pb(); 第 15 族: +3 占优势, 某些 As() 和 Sb()
- 10.15 (a) 同族自上而下 M-C 键焓减小; (b) 从 AlR₃ 至 TlR₃ Lewis 酸性减小;
 (c) 只有第 15 族 ER₃ 型化合物中的中心金属为碱性, 碱性顺序为: As > Sb > Bi
- 10.16 (a) PbMe₄ > SiMe₄; (b) BMe₃ > Li₄Me₄ > SiMe₂Cl₂ > SiMe₄; (c) AsMe₃ > SiMe₄; Li₄Me₄ > HgMe₂
- 10.17 (a) Schlenk 装置; (b) BMe₃ 挥发性高, 真空线或 Schlenk 装置的溶液中; (c) Schlenk 装置; (d) 敞口容器; (e) 敞口容器
- 10.18 离域 反键轨道
- 10.19 3SiR₂Cl₂ + 6Na → Si₃R₆ + 6NaCl
 $\text{Si}_3\text{R}_6^h \rightarrow \text{R}_2\text{Si}=\text{SiR}_2$, R 必须是大体积基团

第 11 章

自测题

- 11.1 (a) BCl₃ + 3EtOH → B(OEt)₃ + 3HCl, 质子迁移
 (b) BCl₃ + NC₅H₅ → Cl₃BN₃C₅H₅, Lewis 酸-碱
 (c) BBr₃ + F₃BNMe₃ → Br₃BNMe₃ + BF₃, Lewis 酸性 BF₃ < BBr₃
- 11.2 3NM₂ + 3BCl₃ → M₃N₃B₃Cl₃ + 6HCl
 $\text{M}_3\text{N}_3\text{B}_3\text{Cl}_3 + 3\text{MgBr} \rightarrow \text{M}_3\text{N}_3\text{B}_3\text{Me}_3 + 3\text{MgBrCl}$
- 11.3 8 个骨架电子对

- 11.4 7 个骨架电子对, 结构参考表 11.4
- 11.5 $2[B_{10}H_{13}]^- + AlMe_6$
 $2[B_{10}H_{11}AlMe_6]^- + 4CH_4$
- 11.6 $1,2-B_{10}C_2H_{12} + 2LiBu$
 $1,2-B_{10}C_2H_{10}Li_2 + 2C_4H_{10}$
 $1,2-B_{10}C_2H_{10}Li_2 + 2SiMe_2Cl_2$
 $1,2-B_{10}C_2H_{10}(SiMe_2Cl)_2 + 2LiCl$
- 11.7 (a) 电子加于 π 键; (b) 吸引 π 键上的电子
- 11.8 $^{13}CO + 2MnO_2 \rightarrow ^{13}CO_2 + Mn_2O_3$
 $^{13}CO_2 + LiBMe_3 \rightarrow Li[^{13}CHO_2] + BMe_3$
- 11.9 环状 $Si_4O_{12}^{4-}$ (每对 Si 原子间有一桥 O 原子, 每个 Si 上有 2 个端氧);
 $4Si^{4+} 16+$, $12O^{2-} 24-$, 因此 $n=8$
- 11.10 图 11.32(a) 有 24 个顶角, 因此 Si 和 Al 原子总数为 24

课外作业

- 11.1 参考周期表; (a) 第 13 族金属 Al 至 Tl, 第 14 族金属 Sn 和 Pb; (b) 第 14 族 C 至 Sn; (c) 高亲氧性: B, Al, C, Si
- 11.2 参考图 11.2, 这种取向中两个 B 原子距观察者最近
- 11.3 $B_2O_3 + 3Mg \rightarrow 2B + 3MgO$;
 $SiO_2 + 2C \rightarrow Si + 2CO$;
 $GeO_2 + 2H_2 \rightarrow Ge + 2H_2O$
 尽管 C 是最廉价的还原剂, 但 Si 的制备需要使用高温电弧炉, 因此多半是 Ge 的制备
- 11.4 $SiF_4 < BF_3 < BCl_3 < AlCl_3$;
 (1) $F_4SiNMe_3 + BF_3 \rightarrow F_3BNMe_3 + SiF_4$
 (2) $F_3BNMe_3 + BCl_3 \rightarrow Cl_3BNMe_3 + BF_3$
 (3) 不反应 (反应是由硬软度控制的)
- 11.5 $2BCl_3 + Hg \rightarrow B_2Cl_4 + HgCl_2$ (放电)
 $B_2Cl_4 + C_2H_4 \rightarrow Cl_2BCH_2CH_2BCl_2$
 $3Cl_2BCH_2CH_2BCl_2 + 4AsF_3 \rightarrow 3F_2BCH_2CH_2BF_2 + 4AsCl_3$
- 11.6 B: C.N. = 3 或 4; C: C.N. = 3; Si: C.N. = 4; 部分取决于中心原子的大小 ($C < B < Si$), 也决定于 CO 和 BO 键中的多重成键作用
- 11.7 B_6H_{10} 巢式硼烷比蛛式硼烷 (B_6H_{12}) 更稳定

- 11.8 (a) $2B_5H_9(l) + 12O_2(g) \rightarrow 5B_2O_3(s) + 9H_2O$
 (b) 固体 B_2O_3 将会在发动机内部沉积
- 11.9 (a) $B_{10}H_{14}$ 是巢式;
 (b) 12 个骨架电子对
- 11.10 对照节 11.3.6 中闭合式- $B_{10}C_2H_{12}$ 的合成, 继之以碱裂解和与 $FeCl_2$ 的反应
- 11.11 (a) 层内原子均为六角形排布, 但层间叠置方式不同. BN 中 N 与其上方和下方的 B 叠置, 而石墨中的六方形与其上下层中的六方形交错排布; (b) 石墨能与 Na 也能与 Br_2 反应, 而 BN 不能; (c) BN 中 HOMO - LUMO 能隙大
- 11.12 (a) $3PhNH_2 + 3BCl_3 \rightarrow Ph_3N_3B_3Cl_3 + 6HCl$
 (b) $Ph_3N_3B_3Cl_3 + 3NaBH_4 \rightarrow Ph_3N_3B_3H_3 + 3NaBH_3Cl$
- 11.13 对照表 11.4 和结构 23
- 11.14 $B_2H_6 < B_5H_9 < B_{10}H_{14}$
- 11.15 (a) $E_g: C > Si > Sn > O$; $BN > AlP > GaAs$; (b) 增加;
 (c) $= \exp[E_g/2kT]$, 所以 AlP (E_g 较大) 的对温度更敏感
- 11.16 对照图 11.28
- 11.17 (a) 石墨 + K (am) $\rightarrow KC_8$; (b) C 与 Cu 加热得 CuC_2 ;
 (c) $8K$ (蒸气) + $C_{60} \rightarrow K_8C_{60}$
- 11.18 碳黑 (油漆颜料); 活性炭 (吸附剂), 硅胶 (吸附剂), 无定形硅 (光电池)。
- 11.19 (a) (1) B 硬半导体, Al 展性金属; (2) 金刚石, 与 Si 相比硬度更大, E_g 值也更高;
 (b) CO_2 线形分子, 室温常压下为气体; SiO_2 硬的三维固体;
 (c) CX_4 不是简单 Lewis 酸; $SiCl_4$ 是温和的 Lewis 酸;
 (d) BX_3 ($X = F, Cl, Br, I$) 为分子型 AX₃ 在固态具有多种扩展结构, 在非配位溶剂中为 Al_2Cl_6 和 Al_2Br_6 。
- 11.20 $K_2CO_3 + 2HCl \rightarrow 2KCl + H_2O + CO_2$
 $Na_2SiO_4 + 2H^+ \rightarrow 2Na^+ + SiO_2 \cdot H_2O$ (硅胶)

- 11.21 翡翠为线形链(SiO_3^{2-})_n; 层状高岭土见图 11.30; 两种物质中 Si 均为 4 配位
- 11.22 (a) 48 个桥 O; (b) 见图 11.32
- 11.23 见图 11.31, 由 SiO_4 四面体、 AlO_6 八面体和 SiO_4 四面体组成的 2-1 层结构; 叶腊石具有电中性层, 而白云母具有带电荷层. 后者被层间的 K^+ 离子维系在一起, 因而显脆性

第 12 章

自测题

- 12.1 根据 VSEPR 理论, 三配位的 Bi 原子上可能有一孤对
- 12.2 根据电负性, S 的氧化性应强于 P
- 12.3 亲核取代反应, 参见节 12.4.5 的有关方程
- 12.4 参见节 12.5 的有关方程,
 $[\text{Na}^+][\text{N}(\text{CH}_3)_2^-]$ 取代 $\text{C}_2\text{F}_5\text{O}^-$
- 12.5 Br^- 和 Cl^- 都是可能的催化剂
- 12.6 (a) SO_3 : 参见等电子物种 NO_3^- 的共振式 (第 2 章), D_{3h} ;
 (b) SO_3F^- : 参见表 2.1 中等电子物种 XO_4^{n-} , C_{3v}
- 12.7 38 个 e^- (19 对), 排除基团上的 9 个孤对得 10 对骨架 e^- , 闭合式, 与结构 38 一致

课外作业

- 12.1 对照周期表; (a), (b), (c), (d): Bi 为准金属, 其余为非金属; 除氧之外均可达到族氧化态; Bi 的惰性电子对效应最强
- 12.2 (a) 节 12.1.2 的相关方程继之以:
 $\text{P}_4 + 5\text{O}_2 \rightarrow \text{P}_4\text{O}_{10}$
 $\text{P}_4\text{O}_{10} + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{H}_3\text{PO}_4$
 (b) 肥料品级, 节 12.1.2 的相关方程
 (c) 制备 P_4 能耗高
- 12.3 (a) $6\text{Li} + \text{N}_2 \rightarrow 2\text{Li}_3\text{N}$
 $\text{Li}_3\text{N} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{LiOH} + \text{NH}_3$
 (b) $3\text{H}_2 + \text{N}_2 \rightarrow 2\text{NH}_3$
 (c) 生产 H_2 比生产 Li 更经济
- 12.4 NCl_3 极不稳定, 不存在 NCl_5 ; PCl_3 和 PCl_5 稳定
- 12.5 (a) PCl_4^+ 正四面体; (b) PCl_4^- 翘翘板形;
 (c) AsCl_5 三角双锥体

- 12.6 (a), (b) 见 12.2(a)
 (c) $2\text{H}_3\text{PO}_4 + 3\text{CaCl}_2 \rightarrow \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 6\text{HCl}$
- 12.7 $10e^-$: N_2 , NO^+ , $(\text{CN})^-$; $11e^-$: O_2^+ , (NO) ; $11e^-$: O_2^+ , (NO) ;
 $14e^-$: (O_2^{2-}) , N_2H_5^+ . 最强的氧化剂是:
 NO^+ , O_2^+ , O_2^+ , N_2H_5^+ ; 最强的碱置于括号中
- 12.8 (a) CO_3^{2-} ; (b) CO_2^{2-} ; (c) $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$;
 (d) C_2^{2-} ; (e) CH_3^-
- 12.9 (a) $4\text{NH}_3 + 7\text{O}_2 \rightarrow 6\text{H}_2\text{O} + 2\text{NO}_2$
 $3\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HNO}_3 + \text{NO}$
 (b) $2\text{NO}_2 + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{NO}_2^- + \text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$
 (c) $\text{NO}_3^- + 2\text{HSO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_3\text{OH}^+ + 2\text{SO}_4^{2-}$
 $\text{NH}_3\text{OH}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{NH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$
 (d) $\text{NaNH}_2 + \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{NaN}_3 + \text{NaOH} + \text{NH}_3$
- 12.10 $\text{P}_4(\text{s}) + 5\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{P}_4\text{O}_{10}(\text{s})$; P_4 不是最稳定的同素异形体
- 12.11 对照图 12.5; Bi() 易被还原; Bi(), P() 和 P() 含氧物种的氧化还原趋势小得多
- 12.12 较快: 形成好的亲电试剂, 机理通常是亲核试剂进攻 NO^+
- 12.13 速率定律中含一项 $p^3(\text{NO})$, 因此 NO 分压低时不易被氧化
- 12.14 (a) $\text{PCl}_5 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{POCl}_3 + 2\text{HCl}$
 (b) $\text{PCl}_5 + 8\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_3\text{PO}_4 + 10\text{HCl}$
 (c) $\text{PCl}_5 + \text{AlCl}_3 \rightarrow [\text{PCl}_4][\text{AlCl}_4]$
 (d) $3\text{PCl}_5 + 3\text{NH}_4\text{Cl} \rightarrow \text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6 + 12\text{HCl}$
- 12.15 $\text{H}_3\text{PO}_2 + \text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{Cu} + 3\text{H}^+$, $E = +0.839\text{V}$, H_3PO_2 是个有用的还原剂
- 12.16 (a) $+1.068\text{V}$; (b) Cr^{2+} 不是催化 H_2O_2 歧化的有效催化剂
- 12.17 (a) en; (b) en; (c) SO_2 也许; 碱性溶剂可与高还原性阴离子共处. Cd^{2+} 遇 en 将歧化为 Cd 和 Cd^{2+} 的乙二胺配合物
- 12.18 还原性最强的 SO_3^{2-} , SO_4^{2-} , 氧化性最强的 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$
- 12.19 (a) $\text{Te}(\text{OH})_6$, SO_4^{2-} ; (b) 大体积 Te

() 能容纳更多的配位体,酸性较低;
(c) $\text{PO}(\text{OH})_3$ 和 $\text{Sb}(\text{OH})_5$ 显示同样的变化趋势

12.20 (a) 四方形; (b) 可能是 P_4S_3 的结构, 41

第 13 章

自测题

13.1 SO_2 和 Sn^{2+} 在热力学上均有利,但前者产物容易分离而且 S 的价格较 Sn 低得多

13.2 锥形, C_s

13.3 I_3^- , IBr_2^- , Br_3^- , 中心原子显超价

13.4 酸性溶液: F_2 和 Cl_2 , F_2 反应快


13.5 $2\text{XeO}_4^{2-} \rightarrow \text{XeO}_6^{4-} + \text{Xe} + \text{O}_2$
 $2\text{XeO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Xe} + 4\text{OH}^- + 3\text{O}_2$, 两个独立的反应(氙酸盐歧化和氧化 H_2O); 比例依反应条件而定

课外作业

13.1 对照图 13.1, F_2 (淡黄绿), Cl_2 (黄绿), Br_2 (棕色), I_2 (气态和稀的烃溶液中为紫色); 稀有气体为无色

13.2 Br_2 或 I_2 ; 用 Cl_2 氧化卤化物的溶液; Cl_2 : 水溶液电解; F_2 : 非水溶液电解. 参见节 13.1 课文

13.3 对照图 13.3; $\text{Cl}_2 + \text{OH}^- \rightarrow \text{HClO} + \text{Cl}^-$

13.4 , 每端的空叶瓣接受给予体分子的电子

13.5 (a) NH_3 , 氢键键合; (b) F 的高电负性减小了 N 的碱性

13.6 (a) $\text{NCCN} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{NCO}^- + \text{CN}^- + \text{H}_2\text{O}$
(b) $2\text{SCN}^- + \text{MnO}_2 + \text{H}^+ \rightarrow \text{Mn}^{2+} + (\text{SCN})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

(c) C_{3v}

13.7 (a) 八面体, 五角双锥体

(b) $\text{IF}_7 + \text{SbF}_5 \rightarrow [\text{IF}_6][\text{SbF}_6]$

13.8 (a) 较强, (b) 不变, (c) 更弱

13.9 (a) 不可能, 最大氧化态 Sb; (b) 爆炸性的, CH_3OH 是还原剂; (c) BrF_3 可能被氧化, 但可能不是爆炸性; (d) 爆炸, S_2Cl_2 易被氧化

13.10 $\text{Br}_3^- + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{IBr} + \text{Br}^-$

13.11 大阳离子能稳定大的不稳定阴离子

13.12 ClO_2 , 角形自由基; I_2O_5 , 两个 IO_2 之间有 O 桥

13.13 HBrO_4 比 H_3IO_6 酸性强但不如后者稳定

13.14 (a) 随 pH 下降还原电位增大

(b) $E(\text{pH} = 7) = +0.787\text{V}$, 而 $E(\text{pH} = 0) = +1.201\text{V}$

13.15 氧阴离子的还原更有利, 因为半反应中消耗质子

13.16 高碘酸的 I-O 键更活泼

13.17 (a) ClO_2^- ; (b) ClO^-

13.18 (a) 和 (d), 因为他们含有可被还原的阳离子和强氧化性阴离子 ClO_4^-

13.19 He 有足够的速度逃离大气

13.20 (a) He, (b) Xe, (c) Ar

13.21 (a) $\text{Xe} + \text{F}_2 \rightarrow \text{XeF}_2$, 阳光;
(b) $\text{Xe} + 3\text{F}_2 \rightarrow \text{XeF}_6$; F_2 高压, 300 °C;
(c) $\text{XeF}_6 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{XeO}_3 + 6\text{HF}$

13.22 (a) XeF_4 (平面四方形); (b) XeF_2 (线形); (c) XeO_3 (锥形); (d) IF^+

13.23 (a) 所有三者共用一对电子, 每个原子都符合八隅律. 形式电荷: $\text{Cl}(0)$, $\text{O}(-1)$, $\text{Br}(0)$, $\text{Xe}(+1)$, $\text{F}(0)$; (b) 他们是等叶瓣; (c) 三者都显示某些亲电性, 顺序是 $\text{ClO}^- < \text{Br}_2 < \text{XeF}^+$. XeF^+ 的形式正电荷与其 Lewis 酸性和亲电性有关

13.24 (a) Xe 周围 8 对电子, 一对为孤对
(b) 这种电子对组态导致四方反棱柱体 (19) 或有一个未占据顶点的十二面体 (20). 如果这个孤对没有空间化学活性, 7 配位典型结构可能导致五角双锥体 (15) 或加冠八面体 (16). 最后两种结构的可能性似乎最大

第 14 章

自测题

14.1 ^3D 或 ^1D

14.2 (a) ^3P , (b) ^2D

14.3 $^3\text{T}_{1g}$, $^3\text{T}_{2g}$, $^3\text{A}_{2g}$, $^1\text{T}_{2g}$, $^1\text{E}_g$

14.4 18400cm^{-1} , 27500cm^{-1}

14.5 $^4\text{A}_{2g}$ 至 $^2\text{E}_{2g}$, $^4\text{T}_{1g}$, $^4\text{T}_{2g}$, 配位体

14.6 多了一个带

14.7 类型 1

课外作业

- 14.1 (a) 6S , (b) 4F , (c) 2D , (d) 3P
- 14.2 (a) 3F , (b) 5D , (c) 6S
- 14.3 (a) 2S , (b) 3P 基态, 1D , 1S
- 14.4 $3p^5: F$; $4d^{10}: Cd^{2+}$
- 14.5 $B^+: ^2P$; $Na: ^2S$; $Tl^{2+}: ^2S$; $Ag^+: ^1S$
- 14.6 $B = 961 cm^{-1}$, $C = 3168 cm^{-1}$
- 14.7 $d^6, ^1A_{1g}$; $d^1, ^2T_{2g}$; $d^5, ^6A_{1g}$
- 14.8 T-S 图得: (a) $B = 770 cm^{-1}$,
 $\quad \quad \quad 8500 cm^{-1}$; (b) $B = 720 cm^{-1}$,
 $\quad \quad \quad 10750 cm^{-1}$
- 14.9 $^5T_{2g}$, 电荷转移, LM CT
- 14.10 弱: 自旋禁阻 LF; 中: 自旋允许 LF 跃迁; 强: CT 跃迁
- 14.11 $[FeF_6]^{3-}$ 只有一个自旋禁阻 LF 带;
 $[CoF_6]^{3-}$ 有 5E_g $^5T_{2g}$ 带, 它为自旋允许
- 14.12 CN^- 共价性更多
- 14.13 分别为一个自旋禁阻 LF 带, 二个自旋允许的 LF 带, 一个 LM CT 带
- 14.14 高自旋 d^5 只有自旋禁阻 LF 带
- 14.15 $[Cr(OH_2)_6]^{3+}$: 很弱的 LF 带;
 CrO_4^{2-} : 允许的 LM CT 带
- 14.16 A_{1g} ; (a) d_{xz}, d_{yz} ; (b) d_{z^2} ; (c) 能量最低的 $xy; (xz, yz), z^2$, 能量最高的 $x^2 - y^2$
- 14.17 $Mn()$ 为 d^0 , 无 LF 带
- 14.18 两个 LM CT 带归属于 t_{2g} 和 e_g , 差值为 τ
- 14.19 金属-金属 CT

第 15 章

自测题

- 15.1 $5.1 L mol^{-1} s^{-1}$
- 15.2 $[PtCl_4]^{2-} \xrightarrow{PPh_3} [PtCl_3PPh_3]^- \xrightarrow{NH_3} trans-[PtCl_2NH_3PPh_3]$
 $[PtCl_4]^{2-} \xrightarrow{NH_3} [PtCl_3NH_3]^- \xrightarrow{pPh_3} cis-[PtCl_2NH_3PPh_3]$
- 15.3 $K_E = 1$, $k = 1.2 \times 10^2 s^{-1}$
- 15.4 2cis 至 1trans
- 15.5 $K = 3 \times 10^{18}$, $k = 3.6 \times 10^{10} L mol^{-1} s^{-1}$

课外作业

- 15.1 亲核试剂; NH_3 , Cl^- , S^{2-} ; 亲电试剂; Ag^+ , Al^{3+}
- 15.2 d
- 15.3 中间体之后的最大值
- 15.4 (a) 化学计量机理, (b) 深层机理
- 15.5 反应速率 = $k [Mn(OH_2)_6^{2+}] [X^-] / (1 + K_a[X^-])$, 随 X^- 变化
- 15.6 对高氧化态和较重的金属需破坏更强的化学键
- 15.7 对亲核进攻的空间障碍
- 15.8 控速步可能是离解, 磷的影响符合这一结论
- 15.9 是, 有利的 A 中间体
- 15.10 $[PtCl_4]^{2-} \xrightarrow{NH_3} [PtCl_3NH_3]^- \xrightarrow{NO_2^-} cis-[PtCl_2(NO_2)(NH_3)]$
 $[PtCl_4]^{2-} \xrightarrow{NO_2^-} [PtCl_3NO_2]^- \xrightarrow{NH_3} trans-[PtCl_2(NO_2)(NH_3)]$
- 15.11 (a) 减小速率, (b) 减小速率, (c) 减小速率, (d) 增大速率
- 15.12 共轭碱途径; 要求 Brønsted 酸性
- 15.13 (a) $cis-[PtCl_2(PR_3)_2]$;
 (b) $trans-[PtCl_2(PR_3)_2]$;
 (c) $trans-[PtCl_2(py)_2]$
- 15.14 $[Ir(NH_3)_6]^{3+} < [Rh(NH_3)_6]^{3+} < [Co(NH_3)_6]^{3+} < [Ni(OH_2)_6]^{2+} < [Mn(OH_2)_6]^{2+}$
- 15.15 (a) 下降, (b) 下降, (c) 几乎无影响, (d) 下降, (e) 增大
- 15.16 起始 CO 插入步的速率常数
- 15.17 离解
- 15.18 内界途径涉及桥 N_3 配合物的形成, 外界途径不涉及桥配体
- 15.19 内界机理
- 15.20 $[W(CO)_5(NEt_3)]$ 0.4; 配位场
- 15.21 250 nm
- 15.22 决速步骤为 SM_e2 离解

第 16 章

自测题

- 16.1 不可能 ($20e^-$)
- 16.2 + 1
- 16.3 只有桥式

16.4 $P(CH_3)_3$, 空间排斥力较小

16.5 制备: $[Mn(CO)_5]^-$ 与 Na 反应, 然后 $Mn(CO)_5CH_3$ 与 CH_3I 反应, $L = PPh_3$ 迁移插入(参阅节 16.6 课文)

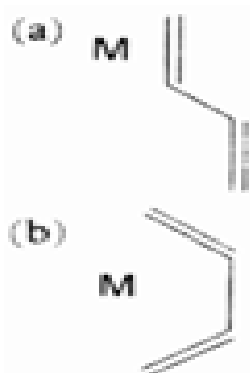
16.6 微小变化

16.7 $CVE = 60$; 正四面体 Fe_4 , Cp 处于每个顶角, 每个面上有 CO

课外作业

16.1 (a) 五羰基合铁(0), (b) 四羰基合镍(0), (c) 六羰基合钼(0), (d) 十羰基合二锰(0), (e) 六羰基合钒(0), (f) 三氯乙烯合铂()

16.2



16.3 (a) + 3, (b) 0, (c) - 2, (d) 0

16.4 16.1 和 16.3 中(a)至(d) $18e^-$; $V(CO)_6$ $17e^-$, 对结构无影响, 易被还原; $[PtCl_3(C_2H_4)]^-$ $16e^-$, 平面正方形; $[(^5-C_5H_5)_2Fe][BF_4]$, $17e^-$, 稍长的 Fe-C 距离; 易被还原

16.5 直接合成, 还原羰基化

16.6 $Fe + 5CO \xrightarrow{\text{高压}} Fe(CO)_5$
diphos + $Fe(CO)_5 \rightarrow$

$Fe(CO)_3(diphos) + 2CO$

16.7 $C_s(3)$; $C_{3v}(2)$; $D_{3h}(1)$

16.8 Ni_3 三角形, 每个 Ni 结合一个 Cp, Ni_3 三角形面上方和下方的 CO 共线; 每个 Ni 原子 $18 \frac{1}{3}$ 个 e^- , 第 10 族常常违背 $18e^-$ 规则

16.9 (b) 按缔合过程反应

16.10 (a) $[Fe(CO)_4]^{2-}$ 更负, 配合物碱性更强
(b) $[Re(CO)_5]^-$ 更重的金属, 碱性更强

0

16.11 产物: (a) $Li[W(CO)_5(-C-CH_3)]$;

(b) 配位于桥 CO 配体的 $AlBr_3$

16.12 (a) $^{2-}$; (b) $^{1-}, ^{3-}, ^{5-}$; (c) $^{2-}, ^{4-}, ^{6-}$; 实际上看到的是最后一种; (d) $^{2-}, ^{4-}$; (e) $^{2-}, ^{4-}, ^{6-}, ^{8-}$

16.13 (a) $16e^-$, 夹心式; (b) $18e^-$; (c) $18e^-$

16.14 (a) Fe, Ru, Os; (b) Mn, Co; (c) Cr, Fe, Ni; (d) 表 16.3

16.15 (a) 3; (b) 2; (c) 12

16.16 参见节 16.7 和节 16.8 课文

16.17 制备 $[Mn(CO)_5]^-$ (节 16.6), 用 HCl 质子化

OCH_3

16.18 $Mo(CO)_5C$

Ph

16.19 (a) PF_3 , 接受体配体 (σ 增加), $P(CH_3)_3$, 给予体配体 (σ 减小)

(b) Cp^+ , 较强的给予体, 因此 σ 较低

16.20 $Ru(Cp)_2(18e^-)$ 较 $Rh(Cp)_2(19e^-)$ 稳定;

$Fe(^5-C_5H_5)_2 + H_3C(O)Cl \xrightarrow{AlCl_3}$

$(^5-C_5H_5)(^5-C_5H_4COCH_3)Fe + HCl$

16.21 $(^5-C_5H_5)_2Fe + LiBu(^5-C_5H_5)(^5-C_5H_4Li)Fe + BuH$

$(^5-C_5H_5)(^5-C_5H_4Li)Fe + ClC(O)CH_3$
 $(^5-C_5H_5)(^5-C_5H_4COOH)Fe + LiCl$

16.22 参见附录 6

16.23 C_5H_6 是四齿四电子配体, 它的形成将 Ni 的电子计数降至 18; $Fe(Cp)_2$ 中的 Fe 加合质子使电子计数保持 18

16.24 (a) CF_2 中的 C 受 H_2O 进攻, 然后发生 HF 消除; (b) $-H$ 消除

16.25 (a) 第 6~9 族; 稳定的 Cp 化合物, 第 3~4 族; C-H 插入; (b) 第 6~8 族, MH 酸性较第 3~4 族强; (c) 许多第 3 族、第 4 族和某些第 9 族金属不符合 $18e^-$ 规则

16.26 (a) 八面体(86), 三棱柱, $CVE = 90$; (b) 不; (c) $[Fe_6C(CO)_{16}]^{2-}$, $CVE = 86$, 八面体; $[Co_6C(CO)_{16}]^{2-}$, $CVE =$

92, 三棱柱

16.27 (a) $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$, (b) I_2

16.28 $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ M-M 键较弱

第 17 章

自测题

17.1 氧化加成: $\text{Rh}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Cl}_2(\text{s}) + \text{H}_2$
 $\text{Rh}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{H}_2\text{Cl}_2(\text{s})$

还原消除: $\text{Rh}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{H}(\text{C}_2\text{H}_5\text{R})\text{Cl}_2(\text{s})$
 $\text{Rh}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Cl}_2(\text{s}) + \text{C}_2\text{H}_5\text{R}$

17.2 减小速率

17.3 预期有一个 1465cm^{-1} 的带

17.4 不能, 因为没有酸性部位

课外作业

17.1 (a) 催化, (b) 非催化, (c) 非催化

17.2 (a), (b), (c), (d), (e): 参见本章课文

17.3 (a) 均相, (b) 非均相, (c) 均相

17.4 具有现成工艺的(d); 热力学上不利的为(a)和(b); 需研究的为(c)

17.5 加入 PPh_3 降低了 $\text{Rh}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Cl}_2(\text{s})$ 的平衡浓度

17.6 空间效应降低了图 17.3 中(c)的平衡形成

17.7 加入膦时形成(a)或(c)可能是决速步骤

17.8 配位 OH^- 的进攻生成一种对映体, 溶液中 OH^- 的进攻生成另一种

17.9 甲酸配位失去 L, 还原消除 H_2 , 氧化加成 HCO_2H , 消除 CO_2

17.10 钛的氮化物过于稳定

17.11 (a) Al^{3+} 代替 Si^{4+} 后需要一个额外质子以平衡电荷

(b) $\text{Ga}(\quad)$, $\text{Sc}(\quad)$, $\text{Fe}(\quad)$

17.12 (a) 900 °C 处理, Lewis 酸; (b) 硅胶, 更强的 Brønsted 酸性; (c) ZSM-5 很规则, 硅胶则不然

17.13 为了达到高表面积

17.14 参阅节 17.7

17.15 起初化学吸附为 $\text{C}^* \cdot \text{H}_2\text{C}^* \cdot \text{HC}^* \cdot (\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, H 交换附着于 C 原子 (*) 表面的 D, 离解(经还原消除)

17.16 强烈吸附 CO , 堵塞了吸附 H_2 的位置

第 18 章

自测题

18.1 阳离子和阴离子部位上的空位

18.2 传导平面厚度减小对大阳离子产生的障碍大于小阳离子

18.3 八面体穴中的 $\text{Cr}(\quad)$ 提供了最大的 LFSE

18.4 半导体导电

课外作业

18.1 Frenkel, 间隙; Schottky, 空穴; 不能

18.2 (a) NiO , (b) PbF_2 , (c) Fe_2O_3

18.3 纯物质中为固有缺陷, 杂质造成外赋缺陷

18.4 图 18.19, Na^+ 插入晶胞中心

18.5 两者都是, 无序时是一种缺陷, 有序时为一种新相

18.6 间隙部位参见图 18.13; 氧按三角形排布

18.7 TiO , Ti 和 O 部位的空隙, FeO , Fe^{2+} 空位和 Fe^{3+} 间隙

18.8 电子显微镜, 电子衍射

18.9 例如温度 1300 °C 时该组的相区: $\text{Fe}_3\text{O}_{4\text{ss}}$; $\text{Fe}_3\text{O}_{4\text{ss}}$ 加 $\text{Fe}_2\text{O}_{\text{ss}}$; $\text{Fe}_2\text{O}_{3\text{ss}}$ (ss 是固溶体的缩写)

18.10 (a) NiO , (b) NiO

18.11 TiO , 金属性; NiO , 半导体

18.12 正银电极: $\text{Ag}(\text{s}) \rightarrow \text{Ag}^+(\text{AgI 中}) + \text{e}^-$ (外电路)

电解质 AgI : Ag^+ 到 (-) 电极; 负银电极: $\text{Ag}^+(\text{AgI}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}(\text{s})$

18.13 正电极质量减少 108mg, AgI 不变, 负电极质量增加 108mg

18.14 铁磁体: 自旋平行磁畴; 反铁磁体: 自旋反平行磁畴

18.15 反尖晶石结构中为 $\text{Fe}[\text{CoFe}]$ (含 Co^{2+} 和 Fe^{3+}); d^7 八面体 Co^{2+} 应有 3 个未成对电子. 该结构似乎接近反尖晶石

18.16 参阅节 18.5 课文

第 19 章

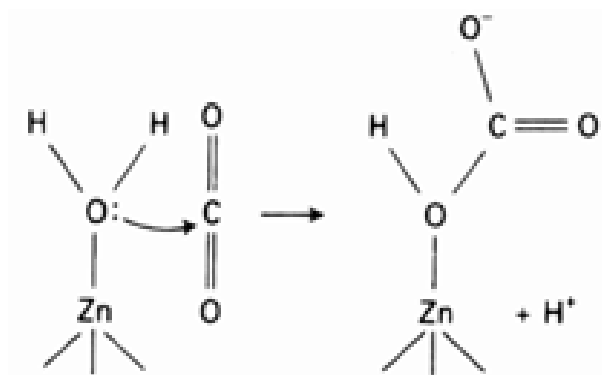
自测题

19.1 有氢键合的大分子将与 Na^+ 通道中的 H_2O 分子作用

19.2 1.24 仅略高于 O_2 中的键长, 表明电子几乎没有转移; 1.26 略小于 O_2 中的键长, 表明转移了近乎 1 个电子; 1.47 与

O_2^{2-} 中的键长相近,表明从每个 C o 原子上转移一个电子;1.30 略超过 O_2 中的键长,表明两个 C o 原子中心转移的电子略超过 1

19.3



19.4 后者中 Fe 的平均氧化数为 2.5,前者中则为 3.还原作用和二硫化物的形成可将 Fe_2 簇转化为 Fe_4 簇

19.5 第 1 和第 6 之间 E 相同但 R 相差 2 ,使速率变化大于 10^2 .第 3 和第 8 之间具有同样关系.第 9 与第 4 的 R 变化一倍使速率变化 10 倍.所有三种情况定性上均符合 M arcus 理论

19.6 C_{4v} d 轨道的顺序为 $xz, yz < xy < z^2 < x^2 - y^2$.其组态:
 $(xz)^1(yz)^1(xy)^1(z^2)^1(x^2 - y^2)^1$

课外作业

19.1 未给出答案

19.2 未给出答案

19.3 未给出答案

19.4 未给出答案

19.5 电中性 O_2 ,双键,三重态; O_2^{2-} 键级 1.5,键较长,二重态; O_2^{2-} 较长的单键,单重态

19.6 H b O_2 ,左方; M b 在低 O_2 分压时为右方,高氧分压时为左方

19.7 CO 与血红蛋白优先结合堵塞了结合 O_2 的可能性

19.8 肽的 N 端是亲核试剂,配位羰基为进攻部位

19.9 LF 光谱,Zn 是 d^{10} .采取同一几何构型

19.10 (a) 高自旋 $t_{2g}^4 e_g^2$,低自旋 t_{2g}^6 ; (b) 高, H_2O ; 低, $(C_6H_5)_3P$

19.11 氧化态可变化

19.12 参考课文

19.13 结合的专一性允许彼此靠近;控制内界重组能

19.14 参考课文

19.15 形成 Fe- O - O - Fe 桥

19.16 (a) $Zn(OH)_2$ 能转移一个质子以促进 - OH 进攻;(b) $Zn - O = C$ 能促进在 C 上的亲核进攻

19.17 放出 O_2 需 4 个电子,涉及 4 个 M n 原子, M n 电荷变化 - 1

19.18 叶绿素- 卟啉^{*}, 细胞色素 Fe().不能,因为难以达到 M g()

版权致谢

-
- 图 B 3.1 A . K . Cheetham and P . Day (eds.) Solid state chemistry techniques, Oxford University Press (1987);
- 图 B 3.2 J . M . Manoli, C . Potash, J . M . Begeaut, and W . P . Griffith, J . Chem . Soc., Dalton, 192 (1980), The Royal Society of Chemistry;
- 图 10.7 M . J . Fink, M . J . Michalczyk, K . J . Haller, R . West, and J . Michl, Organometallics, 3, 793 (1984), American Chemical Society;
- 图 8.18 和图 8.19 J . D . Corbett, Acc. Chem . Res., 14, 239 (1981), American Chemical Society;
- 图 17.14 和图 17.15 G . A . Somorjai, Chemistry in two dimensions, Cornell University Press, Ithaca, N . Y .;
- 图 18.4 S . Iijima, J . Solid State Chem., 14, 52 (1975), Academic Press;
- 图 18.37 和图 18.38 T . Hubanks and R . Hoffman, J . Am . Chem . Soc., 105, 1152 (1983), American Chemical Society;
- 图 3.33 R . Layton, D . W . Sink, and J . R . During, J . Inorg . Nucl. Chem., 28, 1965 (1966);
- 图 6.20 B . R . Higgenson, D . R . Loyd, P . Burroughs, D . M . Gibson, and A . F . Orchard, J . Chem . Soc. Faraday Trans. II, 69, 1659 (1973);
- 图 8.9 S . B . Dawes, D . L . Ward, R . H . Huang, and J . L . Dye, J . Am . Chem . Soc., 108, 3534 (1986);
- 图 8.30 R . E . Sievers (ed.) Nuclear magnetic resonance shift reagents, Academic Press, N . Y . (1973);
- 图 8.32 J . J . Katz, G . T . Seaborg, and L . Moss, Chemistry of actinide elements, Chapman and Hall (1986);
- 图 9.10 N . B . Colthup, L . H . Daly, and S . E . Wiberley, Introduction to infrared and Raman spectroscopy, Academic Press (1975);
- 图 B 10.1 Lab Conco, Kansas City, MO;
- 图 10.7 M . J . Fink, M . J . Michalczyk, K . J . Haller, R . West, and J . Michl, Organometallics, 3, 793 (1984), American Chemical Society;
- 图 10.8 R . West, Angew . Chemie Intl. Ed. Engl., 26, 1201 (1983);
- 图 13.7 J . Wiley, The structures of the elements, N . Y . 1974;
- 图 14.15 A . H . Maki and B . R . McGarvey, J . Chem . Phys., 29, 35 (1958);
- 图 18.23 J . Etourneau, Superconducting materials, Chapter 3 in Solid state chemistry: compounds, (ed. A . K . Cheetham and P . Day), Oxford University Press (1992).

化学式索引

D : 讨论 (例如性质、反应和光谱); E : 电子结构; L : Lew is 结构; P : 制备; S : 结构

Ag	[A I(OH ₂) ₆] ³⁺ 171D	B ₁₀ C ₂ H ₁₀ (SM e ₃) ₂ 432P	[B ₁₁ H ₁₄] ⁻ 428S, P
A g 135S	[A l ₂ (OH)(OH ₂) ₁₀] ⁵⁺	B ₁₀ C ₂ H ₁₂ 430S	[B ₁₁ H ₁₁ AM e] ²⁻ 429S
A g ²⁻ 265D	175D	[B ₃ C ₃ H ₅] ⁴⁻ 431S	[B ₃ N ₃ H ₆] 418S
A gBr 140S	A l ₂ (OH) ₄ S l ₂ O ₅ 447S	B ₄ C ₂ H ₆ 430S	B ₃ N ₃ H ₁₂ 418S
[A gC ₆ H ₆] ⁺ 181 S	A IR ₃ 389D	[B ₉ C ₂ H ₁₁] ⁻ 431P	B ₃ N ₃ H ₃ C l ₃ 418S, P
[A g(CO) ₂] ⁻ 605		[B ₉ C ₂ H ₁₁] ²⁻ 431S	B ₂ O ₃ 706
A gCl 140S	Am	B(CH ₃) ₃ 180D, S	B(OH) ₃ 357D, 415D, 171S
A g ₂ F 554	A m O ₂ ²⁺ 331S	BC l ₃ 413S, 413D	B(OM e) ₃ 415P, S
A g ₂ H g l ₄ 690S		B ₄ C l ₄ 415S	[B ₃ O ₃ (OH) ₄] ⁻ 416S
A gI 140S	As	BC l ₂ N R ₂ 418P	[B ₃ O ₆] ³⁻ 416S
[A g(NH ₃) ₂] ⁺ 202S	A sC ₅ H ₅ 404S	BF ₃ 44S, 91S, 108P	
	[A sC l ₄] ⁻ 462S	[BF ₄] ⁻ 42L, 203S, 43P	
Al	A sF ₅ 462	BH ₂ 100S	Ba
A l 135S	A sH ₃ 363, 364P, S	[BH ₄] ⁻ 353D, 354P, 358D	Ba 135S
A lB ₂ 451S	A sM e ₃ 375S	[BHE t ₃] ⁻ 347P	BaC l ₂ 140S
[A l(BH ₄) ₃] 359S	A s ₂ M e ₄ 405P	BH ₂ E t 358P	BaH ₂ 346S
A lC l 321D	(A sM e ₂) ₂ C ₆ H ₄ 403S, P	BH ₂ NH ₂ 417	BaO 287D
A lC l ₃ 320P	A sM e ₂ l 403P	[BH ₂ (NH ₃) ₂] ⁺ 358P	BaO ₂ 287D
A l ₂ C l ₆ 184S, D	A sO ₄ H ₃ 172S	BH ₂ NH ₃ COOH 417	BaT l ₂ O ₃ 140S, 700S
A l ₂ C l ₆ M e ₄ 387P, 390S	[A sPh ₄] ⁺ 404P	BH ₃ NM e ₃ 416	
A lC l ₃ NM e ₃ 320P	A sPh ₅ 402D, 403S, 404S	BH ₃ SM e ₂ 358P	Be
A lC l ₃ (NM e ₃) ₂ 320P	(A sPh) ₆ 405D, 405P	BM e ₃ 388D, 388P, 377P	Be 135S
[A lF ₆] ⁻ 320D		BM eC l ₂ 389P, D	Be ₂ 56E
[A lH ₄] ⁻ 353D, 360P		BN 416S	Be ₃ Al ₂ S i ₂ O ₁₈ 445
A l ₂ H ₂ E t ₄ 361S	Au	[BPh ₄] ⁻ 389D, 381P	BeCO ₃ 289D
A lH ₃ (NM e ₃) ₂ 361S	A u 135S	B ₂ H ₆ 71E, 350S, 357P, 358D, 422S	BeC l ₂ 386D
A l ₂ M e ₆ 374S, 381D, 390S	[A u(CN) ₂] ⁻ 254D	B ₄ H ₁₀ 421S, 423S	[BeC l ₄] ²⁻ 203S
A l(m es) ₃ 389S	[A uC l ₄] ⁻ 205S, 311P	B ₅ H ₉ 421S, 423S, 427D	[Be ₄ O(O ₂ CH ₃) ₆] 289S, P
A lN 140S	[A u l ₂] ⁻ 312D	B ₅ H ₁₁ 421S	BeE t ₂ 385P, S
A l ₂ O ₃ 174D, 251D, 320D, 691S	[A u(PR ₃) ₂] ⁺ 202S	B ₆ H ₁₀ 421S	BeH ₂ 100S
A lO ₄ ⁵⁻ 176S	B	[B ₆ H ₆] ²⁻ 421S, 423S	BeM e ₂ 385P, D
[A lO ₄ (A l(OH) ₂) ₁₂] ⁷⁺ 176S	B ₂ 56E	B ₁₀ H ₁₄ 421S, 427D	BeM e ₂ NM e ₃ 386P
	BBr ₃ 414D	[B ₁₂ H ₁₂] ²⁻ 421S	BeM eO M e 385P
			BeO 140S

BeR ₂ (OEt) ₂ 385P	CHBrCIF 105S	[Ce(NO ₃) ₆] ²⁻ 211S	[Co(CO ₃)(NH ₃) ₄] ⁺ 441S
Bi	Cl ₄ 438D	Cl	[Co(corrin)(OH ₂) ₂] 579
Bi ₄ ²⁻ 485S	(CN) ₂ 499	Cl ₂ 493P, 497S	[Co(edta)] ⁻ 547, 216S
[BiCl ₈] ²⁻ 324S	CN ⁻ 59E, 499	Cl ₂ (H ₂ O) _{7.25} 368S	[Co(en) ₃] ³⁺ 547, 220S
BiF ₅ 499	CNH 91S	CIF 501	[Co(NCS) ₄] ²⁻ 229E
[Bi(OH) ₆] ⁻ 324D	CO 43L, 60E, 250D, 439D, 605S	CIF ₂ ⁺ 503P	[Co(NH ₃) ₅] ³⁺ 580
Bi ₂ (OR) ₆ 324S	CO ₂ 43L, 91S, 250D, 273D, 439D	CIF ₃ 502S	[Co(NH ₃) ₅ (OH ₂)] ³⁺ 561, 589
Bi ₂ O ₃ 324D, 319D	CO ₂ ²⁻ 91S	CIF ₅ 501	[Co(NO ₂) ₃ (NH ₃) ₃] 218S
[Bi ₆ (OH) ₁₂] ⁶⁺ 324S	HCO ₃ ⁻ 174D	CIF ₆ ⁺ 500	[Co(OH ₂) ₆] ²⁺ 561
Bi ₂ S ₃ 319D	H ₂ CO ₃ 174D	CIF ₆ ⁻ 506S	[Co(OH)(NH ₃) ₅] ²⁺ 577
Br	C ₂ O ₄ ²⁻ 467S	Cl ₂ O 507	[Co(ox) ₃] ³⁻ 220S
Br ₂ 495P, 497S	C ₃ O ₂ 439	Cl ₂ O ₆ 507	[Co(terpy) ₂] ²⁺ 584
Br ₂ ⁺ 503	COCl ₂ 439D	Cl ₂ O ₇ 507	[Co ₂ (CO) ₈] 602S
BrCl 501	Ca	ClO ⁻ 262D, 268D, 508	[Co ₃ (CH)(CO) ₉] 638S
BrF 501	Ca 135S	ClO ₂ 507	[Co ₄ (CO) ₁₂] 636S, 637S, 639P
BrF ⁺ 503	CaB ₆ 420S	ClO ₂ ⁻ 262D, 267D, 508S, 514	[CoCl(NH ₃) ₅] ²⁺ 576, 589
BrF ₂ ⁺ 192P	CaF ₂ 140S, 512	HClO ₂ 172S, 508, 515	[CoCl ₄] ²⁻ 203S, 229E
BrF ₃ 192D, 501	CaH ₂ 346S, 347D	ClO ₃ ⁻ 262D, 268D, 508S, 515	[CoCl ₂ (bn) ₂] ⁺ 572
BrF ₄ 505S, 502	CaO 140S, 174D, 228D	HClO ₃ 172S, 508	[CoCl ₂ (en) ₂] ⁺ 219S, 557
BrF ₅ 501S	Ca ₅ (PO ₄) ₃ F 458	ClO ₄ ⁻ 43L, 262D, 267D, 508S, 516	[CoCl(NH ₃) ₅] ²⁺ 261D
BrF ₆ 506S	Ca ₅ (PO ₄) ₃ (OH) 458, 722	HClO ₄ 172S, 508, 516	[CoCl ₂ (NH ₃) ₄] 218S, P
BrH 345P	CaS ₂ 458	HClO 172S, 265D, 267D, 508	[CoCl ₂ (NH ₃) ₄] ⁺ 218S
BrO ₃ ⁻ 262D	CaS 140S	CISO ₃ ⁻ 514	[CoCp ₂] 604, 629
BrO ₄ ⁻ 515	CaT ₂ 140S, 143S, 700S	Co	[CoCp ₂] ⁺ 604
C	CaZn ₂ 139D	Co 135S	CoF ₃ 517
C ₂ 56E	Cd	[Co(ala) ₃] 548	CoH(CO) ₄ 660
C ₂ ²⁻ 443	Cd 135S	[Co(bpy) ₃] ³⁻ 584	[CoI ₄] ²⁻ 229E
C ₆₀ 436S	Cd ₂ ²⁺ 317D	[CoBr ₄] ²⁻ 229E	CoO 692, 694
CBr ₄ 438D	Cd ₂ (AlCl ₄) ₂ 317D, P	[Co(C ₂ S ₂ (CN) ₂) ₂] 204S	Co ₃ O ₄ 696S
CCl ₄ 438D	CdI ₂ 314S, 317D	[Co(C ₃ H ₅)(CO) ₃] 625S	[Co ₂ (PhC ₂ Ph)(CO) ₆] 626S
CF ₄ 438D	CdMe ₂ 374S	[Co(C ₄ Ph ₄)Cp] 627P	CoS 140S
C ₂ F ₄ 517	CdS 140S	[Co ₂ (CO) ₈] 602S, 608, 612, 660	
CH ₂ 100S	Ce	[Co ₂ (cot)Cp ₂] 632S	
(CH ₃) ₂ SO 168D	CeH ₃ 347D		
CH ₃ ⁻ 168D			
CH ₄ 91S, 342D, 350S			
C ₅ H ₅ ⁻ 384P, 627P			
C ₈ H ₈ 632S			

Cr	Cu	[Fe(CO) ₃ (C ₄ H ₆)] 627	176S
Cr 135S	Cu 135S	[Fe ₂ (CO) ₄ Cp ₂] 604 S,	[Fe(OH ₂) ₄ (OH) ₂] ⁺
[Cr(⁵ -Cp)(⁶ -C ₆ H ₆)] 603	Cu ₃ Au 139D	611S	176S
[Cr(bipy) ₃] ³⁺ 545, 589	[CuBr ₄] ²⁻ 203S	[Fe ₂ (CO) ₉] 636S, 612	[Fe(OH ₂) ₅ (NCS)] ²⁺
CrCl ₃ 513	[Cu(CH ₃ CO ₂) ₄ (OH ₂) ₂]	[Fe ₃ (CO) ₁₂] 642	237P
Cr(C ₆ H ₆) ₂ 626S	212S	[Fe ₄ (CO) ₁₃] ²⁻ 597S	[Fe(OH ₂) ₅ OH] ²⁺ 176S
[Cr(CN) ₆] ⁴⁻ 225E	[Cu(CN) ₂] ⁻ 202S	[Fe ₄ (CO) ₁₂ C] ²⁻ 638S	[Fe(OH ₂) ₆] ²⁺ 171D,
Cr(CO) ₆ 588S, 609P,	CuCl 140S	[Fe ₄ (CO) ₁₂ (μ-CO)] ²⁻	275D, 582
613	[CuCl ₂] ⁻ 202S	643P, S	[Fe(OH ₂) ₆] ³⁺ 169S, D,
[Cr(CO) ₃ (⁵ -Cp)] ₂	[CuCl ₅] ³⁻ 207S	[Fe ₄ (CO) ₁₁ (μ-CO	176D, 276D, 582
603	CuF 499	(COCH ₃)] ⁻ 643P, S	[Fe(ox) ₃] ³⁻ 225E
[Cr(CO) ₂ (⁵ -Cp)(PPh ₃)] 603	CuI 85D	[Fe ₂ Cp ₂ (CO) ₄] 618	[Fe(phen) ₃] ³⁺ 582
[Cr(CO) ₄ (PPh ₃) ₂] 613	[Cu(HIO ₆) ₂] ⁵⁻ 509	[Fe ₂ Cp ₂ (CO) ₄] 618	FeS 140S, 85D
[Cr(CO) ₅ (PR ₃)] 614P	[Cu(NH ₃) ₂] ⁺ 312D	[Fe ₄ Cp ₄ (CO) ₄] 639	FeS ₂ 315P
[Cr(CO) ₅ C(NR ₂)Ph]	[Cu(OH ₂) ₆] ²⁺ 231S,	Fe ₃ C 443	[Fe ₄ S ₄ (SCH ₂ Ph) ₄] ²⁻
621P	549, 239D	[Fe ₅ C(CO) ₁₅] 638S	740S
[CrCl(NH ₃) ₅] ²⁺ 538	Cu ₂ O 85D, 249P	[FeCl(CO) ₃ (C ₄ H ₇)]	Fe ₄ S ₄ (SR) ₄ 212S
CrCp ₂ 629	Cu ₂ S 249D	627P	[Fe ₄ S ₄ (SR) ₄] ²⁻ 315P
[Cr(EDTA)] ⁻ 219S	CuZn 139D, 140S	FeCl ₃ 512, 513	FeT H _x 348D
[Cr(NCS) ₆] ³⁻ 544	F	[FeCl ₄] ²⁻ 203S	[Fe(TM PyP)] 677S
[Cr(NCS) ₄ (NH ₃) ₂] ⁻	F ₂ 56E, 494P	[FeCp(C ₅ H ₄ COCH ₃)]	
340D	F ₂ ⁺ 492	628S, P	Ga
[Cr(NH ₃) ₆] ³⁺ 589, 526	HF 59E, 163D, 350S,	[FeCp(C ₅ H ₄ Li)] 628S,	GaBr ₃ 513P
CrO ₄ ²⁻ 175D, 203S,	365P, D	P	GaCl 320P, 321D
294P, 539	HF ₂ 366S	[FeCp(CO) ₂ (C ₂ H ₂ R ₂)]	GaCl ₂ 320P, D
Cr ₂ O ₃ 696	HFO 515	623 P	GaEt ₂ OMe 381P
Cr ₂ O ₇ ²⁻ 175D, 300P, D	FOOF 507	[FeCp ₂] 598S, 632,	GaEt ₃ 392P
[Cr(OH ₂) ₆] ²⁺ 225E,		110S	[GaEt ₄] ⁻ 392P
261D	Fe	[FeCp ₂] ⁺ 604	GaF ₆ ³⁻ 320D
[Cr(OH ₂) ₆] ³⁺ 261D,	Fe 135S, 136S	FeCr ₂ O ₄ 295D	[GaH ₄] ⁻ 360P
574	[Fe(C ₃ H ₃)(CO) ₂ Cp]	FeF ₈ 294P	GaMe ₃ 374S, 376P
[Cr(ox) ₂] ³⁻ 111S	625S	[Fe ₃ H(CO) ₁₁] ⁻ 642	[GaMe ₂ (en)] ⁺ 392S
[Cr ₂ O(NH ₃) ₁₀] ⁴⁺ 214S	[Fe(C ₄ H ₄)(CO) ₃] 625P	Fe ₃ N 707	GaMeEt ₂ 381D
	[Fe(CN) ₆] ³⁻ 275D,	FeO 85D, 140S, 253D,	GaP 140S
	207S, 260D	303D, 693S, 694	
	[Fe(CN) ₆] ⁴⁻ 260D,	FeO ₄ ²⁻ 294D	Ge
	582, 275D	Fe ₂ O ₃ 84D, 696	Ge ₉ ²⁻ 485S
	[Fe(CO) ₅] 602S, 608S,	Fe ₃ O ₄ 696S, 555	GeCl ₄ 444
	612, 94S	Fe(OH) ₂ 274D	[GeCpMe ₃] 634
	[Fe(CO) ₃ B ₄ H ₈] 428S	Fe(OH) ₃ 274D	GeH ₄ 363D, 359P
		[Fe ₂ (OH) ₂ (OH ₂) ₈] ⁴⁺	GeO ₂ 706

G _e R ₆ 401S ,P	IBr 501	447S	M _g A l ₂ O ₄ 696S
G _e R ₂ = C R ₂ 400P	IC l 61E , 501	K A l S i ₈ O ₈ 448	[M _g E t B r (O E t) ₂] 386S
G _e R ₂ = G _e R ₂ 400P	l ₂ C l ₆ 504	K B r 140S	M _g F ₂ 140S
H	IF 501	K C ₈ 443	M _g H ₂ 346S
H ₂ 53E , 43L , 342D ,P	IF ₃ 501	K ₃ C ₆₀ 436S	M _g M _e 374S
H ₃ 63E	IF ₅ 501	K C l 512	M _g M _e B r 376P , 381D
H ₃ ⁺ 63E	IF ₆ ⁻ 506S	K C u (C N) ₂ 202S	M _g O 140S , 249D
H ₂ O 342D	IF ₇ 501S , 500	K ₂ N i F ₄ 700S	M _g (O H) ₂ S i ₁₀ 447S
H ₂ O ₂ 268D , 478D	IF ₈ ⁻ 506S	K ₂ O 142S , 140S	M _g R X 386D
H ₃ O ⁺ 163D ,S	IO ₃ ⁻ 262D	K ₂ Pb ₅ 484	M _g S iO ₃ 177D
H ₉ O ₄ ⁺ 163S	IO (O H) ₅ 92S , 172S	K ₂ P t (C N) ₄ B r _{0.3} · 3H ₂ O	M _g Sn 139D
H ₃ PO ₄ 167D	H IO ₄ 576	81E ,S	M _g Zn ₂ 139D
H ₂ S 254D	H ₅ IO ₆ 509	K ₂ S 140S	
		K T aO ₃ 700S	
Hf	In		Mn
[H f (C H ₃) ₆] ²⁻ 209S	InA s 140S	La	M n B r (C O) ₅ 617P
[H f F ₇] ³⁻ 297S	InC l 321D	[L a (a c a c) ₃ (O H ₂) ₂]	[M n (C H ₃) (C O) ₄ P P h ₃]
Hg	InC l ₂ 321D	327S	580
H g ²⁺ 171D	[InC l ₅] ²⁻ 92S	[L a F ₄] ⁻ 297S	[M n (C H ₃) (C O) ₅] 580
H g ²⁺ 317D	InCp 393S	LaN i ₃ 348D	[M n (C ₅ H ₄ M e) ₂] ⁻ 629
H g (C H ₃) ₂ 202S		LaN i ₆ H ₆ 348D	[M n (C O) ₅] ⁻ 616P
H g ₂ C l ₂ 211S	Ir		[M n (C O) ₆] ⁺ 605
H g F ₂ 140S	[I r B r ₂ M e (C O) (P P h ₃)]	Li	[M n ₂ (C O) ₁₀] 212S ,
H g l ₂ 318D	603	L i 135S	602S , 612 , 612 , 619 ,
H g M _e 375S , 376D	[I r C l (C O) (N O)	L i ₂ 56E	637S
H g Ph B r 377P	(P P h ₃) ₂] ⁺ 604	L i C l 140S	[M n (C O) ₄ (C ₃ H ₅)]
H g S 140S , 317D	[I r C l (C O) (P M _e) ₂]	L i H 346S , 352P	625P
[H g ₂ (S M _e) ₆] ²⁻ 388D ,	205S , 603S , 588	L i ₂ O 140S , 156D	[M n (C O) ₅ C H ₂ Ph] 620
S	[I r C l (H) (C O) (P P h ₃) ₂]	L i ₄ M _e 373S , 376P ,	[M n (C O) ₅ H] 616 , 620
	343P	394D	[M n (C O) ₅ M e] 620
I	[I r C l (H) ₂ (P P h ₃) ₂]	L i R 383P	[M n (C O) ₅ SnC l ₃] 184S
I ₂ 498S	344P , 620	L i V S ₂ 712	M n C r ₂ O ₄ 697S
I ₂ ⁺ 503	[I r C l ₂ (H) (C O)	L i Z n 139D	M n F ₇ 294P
I ₃ ⁺ 503S	(P P h ₃) ₂] 620		[M n M _e (C O) ₅] 620
I ₃ 186P , 503S , 504P , S	[I r C l ₃ (P M _e) ₃] 218S	Lu	[M n N X ₄] ⁻ 300S
I ₄ ²⁻ 505S	[I r E t (H) ₃ P R ₃] ⁺ 370D	LuCp ₂ ⁺ M _e 635	M n O 228D , 304D , 694
I ₅ ⁺ 503S			M n O ₂ 140S , 274D ,
I ₅ 505S	K	Mg	294D
I ₇ 505S	K 135S	M g 135S	M n O ₄ ²⁻ 203S , 265D , 539
I ₉ 505S	K A g F ₄ 499	M g A T P 723S	M n O ₄ ²⁻ 265D , 295P
	K A l ₂ (O H) ₂ S i ₃ A l O ₁₀	[M g (E D T A) (O H ₂)] ²⁻	M n ₃ O ₄ 555 , 696S
		288S	[M n (O H ₂) ₆]S O ₄ 201S

[M nRe(CO) ₁₀] 617P	484S	N ₂ O ₄ 464S	[N Br ₄] ²⁻ 203S
M nS 140S	M o ₆ Se ₈ 712S	N ₂ O ₅ 464S	[N i(CN) ₄] ²⁻ 205S, 562
Mo	M o ₆ Te ₈ 712S, 712	NSF ₃ 91S	[N i(CN) ₅] ³⁻ 206S, 551, 569
[M oBr(CO) ₄ CPh] 623	M o ₆ S ₈ 712	N(SH ₃) ₃ 394S, 445S	[N i(CN) ₆] ⁴⁻ 479P, 291P
[M o ₂ (CH ₃ CO ₂) ₄] 308S,	M o ₄ Ru ₂ Se ₈ 714	Na	[N i(CN) ₂ (PPh(OEt) ₂) ₃] 207S
P	N	Na 135S	[N i(CO) ₄] 127D, 600S, 603S, 609P
[M o(C ₅ H ₅ As)(CO) ₃] 404S	N ₂ 43L, 53E, 56E	Na ⁺ 291P	[N i(CO) ₄] 127D, 600S, 603S, 609P
[M o(C ₆ H ₆)(CO) ₃] 599S	N ₃ ⁻ 468P	[Na(2.2.2)] ⁺ 291D	[N i(CO) ₄] 127D, 600S, 603S, 609P
[M o(CN) ₈] ³⁻ 211S, 296D	NBr ₃ 461	NaAl(SiO ₃) ₂ 445	[N i(CO) ₄] 127D, 600S, 603S, 609P
[M o(CO) ₆] 234D, E, 207S, 614, 617	NCI ₃ 461	NaAlSiO ₈ 448	[N i(CO) ₄] 127D, 600S, 603S, 609P
[M o(CO) ₅ (C(OMe)Ph)] 641	NF ₃ 461	NaC ₁₀ H ₈ 372E, 383P	[N i(CO) ₄] 127D, 600S, 603S, 609P
[M o ₂ (CO) ₄ Cp ₂] 311D	NF ₄ ⁺ 461P	NaC ₅ H ₅ 689P, 627	[N i(CO) ₄] 127D, 600S, 603S, 609P
[M o(CO) ₅ (PPh ₃)] 614P	NFO 467S	NaCl 140S, 141S, 512	[N i(CO) ₄] 127D, 600S, 603S, 609P
M oCl ₂ 306P	NO ₂ F 46L	NaFeF ₃ 700	[N i(CO) ₄] 127D, 600S, 603S, 609P
M oCl ₅ 306D	N(GeH ₃) ₃ 445S	NaH 346S, 347D	[N i(CO) ₄] 127D, 600S, 603S, 609P
[M o ₂ Cl ₈] ⁴⁻ 308P	NH ₂ 100S	NaNbO ₃ 700S	[N i(CO) ₄] 127D, 600S, 603S, 609P
[M o ₆ Cl ₁₄] ²⁻ 306D, 307S	NH ₂ ⁻ 168D	Na ₂ O 140S	[N i(CO) ₄] 127D, 600S, 603S, 609P
[M o ₂ Co(S ₂) ₄] ²⁻ 316	NH ₃ 43L, 68E, 114E, 91S, 168D, 350S, 673P, 458D	Na ₂ O ₂ 156D	[N i(CO) ₄] 127D, 600S, 603S, 609P
M oFe ₇ S ₈ 746S	N ₂ H ₄ 469S, P, D	NaOH 254P	[N i(CO) ₄] 127D, 600S, 603S, 609P
M oO ₄ ²⁻ 539	NH ₄ F 140S	Na ₂ S 140S	[N i(CO) ₄] 127D, 600S, 603S, 609P
[M oO ₄] ²⁻ 301D	NH ₄ NO ₃ 270D, 468D	Na ₂ Se 140S	[N i(CO) ₄] 127D, 600S, 603S, 609P
[M o ₂ (O ₂ P(OPh) ₂) ₄] 590S, 641P	NH ₂ OH 469S, P, D	NaTaO ₃ 700S	[N i(CO) ₄] 127D, 600S, 603S, 609P
[M o ₆ (P)O ₁₉] ²⁻ 301S	NH(SMe ₃) ₂ 396P	NaTl 139D	[N i(CO) ₄] 127D, 600S, 603S, 609P
[M o ₁₂ (P)O ₄₀] ³⁻ 302S	NI ₃ 461	Na ₅ Zn ₂ 139D	[N i(CO) ₄] 127D, 600S, 603S, 609P
[M o(PR ₃)(N ₂) ₂] 747	NIO 467	Nb	[N i(CO) ₄] 127D, 600S, 603S, 609P
[M o ₂ Pt(PPh ₃) ₂ (CO) ₄ Cp ₂] 311P	NO 272D, 463S	[Nb(CN) ₈] ⁵⁻ 297S	[N i(CO) ₄] 127D, 600S, 603S, 609P
[M oS(S ₄) ₂] ²⁻ 316S	NO ⁺ 465S	[Nb ₆ Cl ₁₂ L ₆] ²⁺ 306S	[N i(CO) ₄] 127D, 600S, 603S, 609P
M oS ₂ 208S, 768S, 314S	NO ₂ 270D, 464S, 466D	[NbCp ₂ Cl ₃] 628	[N i(CO) ₄] 127D, 600S, 603S, 609P
[M oS ₄] ²⁻ 316P	NO ₂ ⁺ 465S	[NbF ₇] ²⁻ 297S	[N i(CO) ₄] 127D, 600S, 603S, 609P
[M o ₂ (S ₂) ₆] ²⁻ 316S,	NO ₂ ⁻ 43L, 465S	NbO ₃ ⁻ 537	[N i(CO) ₄] 127D, 600S, 603S, 609P
	HNO ₂ 272D	[Nb ₆ O ₁₉] ⁸⁻ 301S	[N i(CO) ₄] 127D, 600S, 603S, 609P
	NO ₃ ⁻ 44L, 47L, 91S, 465S	Nd	[N i(CO) ₄] 127D, 600S, 603S, 609P
	HNO ₃ 465P, 172S, 466D	Nd ₂ Fe ₁₇ B 707	[N i(CO) ₄] 127D, 600S, 603S, 609P
	N ₂ O 468	[Nd(OH ₂) ₉] ³⁺ 210S	[N i(CO) ₄] 127D, 600S, 603S, 609P
	N ₂ O ₂ ²⁻ 465S	Ni	[N i(CO) ₄] 127D, 600S, 603S, 609P
	N ₂ O ₃ 463S	Ni 135S	[N i(CO) ₄] 127D, 600S, 603S, 609P
		NiAs 140S, 142S	[N i(CO) ₄] 127D, 600S, 603S, 609P

$[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ 609P	673P	H_2SeO_3 172S	Sm
$[\text{RuCl}_6]^{2-}$ 225E	$(\text{SO}_3)_3$ 479S		SmCo_5 707
$[\text{RuCl}(\text{NH}_3)_4(\text{SO}_2)]^+$ 185	SO_3^{2-} 43L, 91S, 481S	Si	
$[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ 305S	HSO_3^- 481S	SiC 140S, 253D	Sn
$[\text{Ru}(\text{cot})(\text{CO})_3]$ 632S, 634	SO_4^{2-} 43L, 91S, 262D, 481S	$\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_2$ 184S	Sn 136S
$[\text{Ru}_2(\text{cot})(\text{CO})_6]$ 632S	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 173S, 481S	$\text{Si}(\text{CN})(\text{CH}_3)_3$ 499S	Sn_9^{4-} 485S
$[\text{Ru}(\text{Cp})_2]$ 110S	$\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ 482S	$\text{SiCl}(\text{CH}_3)_3$ 499S	SnAs 140S
$[\text{RuH}_2(\text{PPh}_3)_4]$ 359P	$\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ 482S	SiCl_4 362P, 444	$\text{Sn}(\text{C}_5\text{Ph}_5)_2$ 401S
$[\text{RuLCI}(\text{OH}_2)]^+$ 298D, S	HSO_4^- 172S	$[\text{SiCp}_2^*]$ 400S	SnCl_2 187D
$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{N}_2]^{2+}$ 460S	H_2SO_4 170S	SiF_4 180S, D, 444	$[\text{SnCl}_3]^-$ 322S
$[\text{Ru}_2(\text{NH}_3)_{10}(\text{pyz})]^{5+}$ 553	$\text{SO}_3\text{CF}_3\text{H}$ 498	$[\text{SiF}_6]^{2-}$ 180S, 444P	SnCl_4 322D, 203S
RuO_4 296P	SO_4^{2-} 92S	SiH_4 352P, 354P, 360P, D	$[\text{SnCl}_5]^-$ 322D
$[\text{Ru}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ 304D	$[\text{SO}_2\text{F}]^-$ 481S	SiH_3C_3 362D	SnH_4 363D
$[\text{Ru}(\text{OH}_2)(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ 305S	$\text{SO}_2(\text{NH}_2)\text{OH}$ 173S	SiH_3Et 362P	SnO_2 140S
$[\text{Ru}(\text{ox})_3]^{3-}$ 225E	$[\text{SO}_4\text{NO}]^-$ 467S	SiH_3R_3 362P	SnPh_3Br 377P
S	SO_2NR_3 481S	$(\text{SiMe})_4$ 374S, 377P, 394P, 394D	SnCp_2 401S
S 254P	Sb	$(\text{SiMe}_2)_6$ 398S	Sn_2R_6 355P
S_8 475S	$[\text{Sb}_2(\text{d}-\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2]^{2-}$ 221S	$(\text{SiMe}_2)_6^-$ 398P	Sn_8R_8 401S
S_8^{2+} 486	$\text{Sb}_2\text{Cl}_6\text{Ph}_4$ 404S	SiMe_2CH_2 398D	$(\text{SnR}_2)_4$ 401S
SCl_2 477S	SbF_5 184S, D, 191D	SiMe_2Cl 377P	$\text{Sn}_{10}\text{R}_{10}$ 402S
S_2Cl_2 477S, 486	$(\text{SbF}_5)_4$ 462S	SiMe_3OH 395P	SnR_2CR_2 400P
SF_4 477S, 49D, 94L	$[\text{SbF}_5]^{2-}$ 462S	SiMe_3Ph 394P	SnR_2SnR_2 400P
SF_6 49D, 70E, 92S, 477S	$[\text{SbF}_6]^-$ 191P	$\text{Si}(\text{Mes})_2$ 399S	Sr
S_2F_2 477S	SbH_3 364P, S	SiO_2 253D, 705S, 722	SrH_2 346S
S_2F_{10} 477S	$\text{Sb}(\text{Ph})_5$ 92S	SiO_4^{4-} 446S	SrTiO_3 140S
H_2S 355D, 365P, S	Sc	$[\text{SiO}_7]^{6-}$ 446S	Ta
H_2S_4 365P	ScCl_3 293P	$[\text{SiO}_{18}]^{12-}$ 446S	$\text{T a}_6\text{Cl}_{15}$ 554
S_2N_2 486S, P	ScCl_{10} 306S	$\text{Si}(\text{OH})_4$ 170S, 172S	$[\text{T aCl}_2\text{Cp}(\text{CHCM e}_3)]$ 622
S_4N_4 486S, P	$[\text{ScF}_6]^{3-}$ 297S	$(\text{SiOM e}_2)_3$ 473S	$[\text{T aCl}_4(\text{PR}_3)_3]$ 210D
$(\text{SN})_x$ 487S	$\text{Sc}(\text{OH})_3$ 313D	$(\text{SiOM e}_2)_4$ 396S	$[\text{T aCp}_2\text{Me}(\text{CH}_2)]$ 629S
$\text{S}_4\text{N}_4\text{SO}_3$ 487S	$[\text{Sc}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ 171S	$\text{Si}(\text{OR})_4$ 362P	$[\text{T aF}_8]^{3-}$ 297S
SO_2 43L, 185D, 254P, 479S, 673P	Se	$\text{Si}_2\text{OM e}_6$ 395P	T aI_4 708P
SO_3 91S, 185D, 479S,	Se_3^{2-} 483	Si_2R_8 402S	$[\text{T a}_2\text{NB r}_8]^{3-}$ 300S
	Se_4^{2+} 486S	$(\text{Si}(\text{Xyl})_2)_3$ 397S, P	$[\text{T a}_6\text{O}_{19}]^{8-}$ 301S
	Se_8^{2+} 480P	$\text{Si}(\text{Xyl})_2\text{Si}(\text{Xyl})_2$ 398P	T aO_4^{3-} 539
	SeO_4^{2-} 482		T aS_2 708, 709S, 314D
			$\text{T aS}_2\text{N a}_{0.6}$ 314P

Tc	TIM e ₂ ⁺ 392D	W	Y
TcO ₄ ⁻ 539	TIM e ₃ 392D	W 135S	YBa ₂ Cu ₃ O ₇ 702S
	TIOH 321D	WC 443	[YF ₄] ⁻ 297S
Te	TISb 140S	[W(CH ₃) ₆] 293D	
Te ₃ ²⁻ 483		[W(CO) ₆] 562	Yb
Te ₂ I 476S	U	[W(CO) ₅ (COMe)Ph] 619P	[Yb(acac) ₃ (OH ₂)] 327S
TeH ₂ 364P, S	UC 140S	[W(CO) ₃ (H ₂)(PPr ₃) ₂] 344S	Zn
TeO ₂ (OH) ₂ 483	UCI ₃ 331S	[W(CO) ₄ (phen)] 540	Zn 135S
Te(OH) ₆ 172S,	UCI ₄ 331S	[W(CO) ₅ PPh ₃] 562	Zn ₂ ²⁺ 317D
	UCI ₆ 331S	[W ₂ Cl(NMe ₂) ₅] 307S	[Zn(CN) ₄] ²⁻ 254D
Th	U ₂ Cl ₀ 331S	[W ₂ Cl ₆ (py) ₄] 307S	ZnC ₆ 318D
ThCl ₄ 331S	[U(∞t) ₂] 604	[W ₂ Cl ₉] ³⁻ 308S	[ZnCpMe] 387S
[ThCp ₂ H(OR)] 3599S	UF ₆ 331D, 502P	[W Cp ₂ (H) ₂] 628	ZnFe ₂ O ₄ 697S
[Th(NO ₃) ₄ (OPPh ₃) ₂] 331S	UO ₂ 140S	[W(³⁻ Cp)(⁵⁻ Cp)(CO) ₂] 599S	ZnI ₂ 318D
ThO ₂ 330S	UO ₂ ²⁻ 331S	[WMe ₆] 603	[ZnMe ₂] 375S
[Th(ox)(OH) ₂] ⁴⁻ 210S	[UO ₂ (NO ₃) ₂ (OH ₂) ₄] 331S	[W(N ₂) ₂ (PMe ₂ Ph) ₄] 461	[ZnMe ₂ (phen)] 387S
	[UO ₂ (OH) ₂] ²⁺ 210D		ZnO 84D, 140S, 316P
Ti	V		Zn(OH) ₃ ⁻ 318D
Ti 135S	[V(CN) ₇] ²⁻ 297S	WO ₂ 140S	ZnS 140S, 141S, 142S, 316D
[Ti(CO) ₆] ²⁻ 605	V(CO) ₆ 603	WO ₄ ²⁻ 539	
TiCl ₂ 303P	[V(CO) ₆] ⁻ 605	WO ₃ 686S	Zr
TiCl ₄ 293P, 303D	VCl ₄ 229E	[W ₆ O ₁₉] ²⁻ 301S	[Zr(BH ₄) ₄] 359S
[Ti(¹⁻ Cp ₂)(⁵⁻ Cp ₂)] 599S	[VCp ₂] 629	[W ₁₂ O ₄₀ (OH) ₂] ¹⁰⁻ 302S	[Zr(CH ₃) ₆] ²⁻ 209S
[TiCp ₂ (CH ₂)Me] 621	[VF ₆] ⁻ 297S	[W ₂ (OCMe ₃) ₆] 300D	ZrCl ₃ 305S, P
[TiCp ₂ (H) ₂ (C ₁₀ H ₈)] 635S	VO 228D, 692, 694	WS ₂ 208S	ZrCl ₄ 513P
[Ti(Cp) ₂ Se ₅] 484S	VO ²⁺ 177D, 298D	[WS(Se ₄) ₂] 484S	[ZrCl ₄ (dppe)] 247S
[TiF ₆] ²⁻ 297S	VO ₄ ³⁻ 203S, 539		[Zr ₆ Cl ₈ C] ⁴⁻ 306S
TiO 140S, 228D, 303D, 692, 694	V ₂ O 707	Xe	[ZrCp ₂ Me(THF)] ⁺ 665S
TiO ₂ 140S, 143S	V ₂ O ₃ 696	XeF ⁺ 520	[ZrCp ₂ ⁺ (H) ₂] 635S
TiO ₃ 696	V ₂ O ₇ ⁴⁻ 177D	XeF ₂ 519S	[ZrCp ₂ Me ₂] 635S
TiS 707	V ₃ O ₉ ³⁻ 177D	XeF ₄ 91S, 519S	[ZrF ₇] ³⁻ 210D, 297S
	V ₄ O ₁₂ ⁴⁻ 177D	XeF ₅ 520S, P	ZrH _x 347S
Tl	[VOCl ₄] ²⁻ 298S	XeF ₆ 521S	[Zr(MeCO)Cp ₂ Me] 635S, P
TiCl ₂ 321D	[V(OH) ₂] ²⁺ 575	XeF ₈ ²⁻ 519S	ZrO ₂ 686S, 695
TiCl ₃ 393S	[V ₁₀ O ₂₈ H ₅] ⁴⁻ 177D	XeFN(SO ₂ F) ₂ 520S	[Zr(OMe)Cp ₂ ⁺ (H)] 635S, P
TiI ₃ 321D, 318D	[VO ₂ (OH) ₂] ⁴⁺ 178S, 298S	XeO ₃ 520P	
	VS ₂ 709S	XeO ₆ ⁴⁻ 520S	

$[\text{Zr}(\text{ox})_4]^{4-}$ 211S

铋烷 363
 表面酸 194
 冰, 氢键 367
 冰晶石 254
 丙酮: 与溴作用 186
 玻璃 446, 704
 玻璃态 704
 铂(Pt)
 与铑的合金, 催化剂 669
 化学吸附氢 343
 氧传感器电极 695
 加氢催化剂 347
 铂黑 676
 铂系金属 311
 波函数 8, 9
 波数 12,
 不对称裂解, 乙硼烷 358
 不相交规则 536, 583
 不对称基元, 晶格 131
 不确定原理 9
 钚(Pu) 329(T)
 六氟化物 507
 卟啉 206, 215, 740

 C
 Carius 管 480
 Chevrel 相, 超导 702
 Claus 法 254
 Cooper 对 85, 702
 Creutz- Taube 离子 553
 Curie 温度(T_c) 698
 Czochralski 法 253
 掺杂 81
 插入反应 660, 710
 长石 448
 超电位 259, 263, 266
 超铷元素 332
 超精细分裂常数 550
 超精细结构 549
 超价 47
 超价化合物 47
 超酸 184
 超导量子干涉装置(SQUID) 226
 超导体 76, 85, 701, 703(T)
 Chevrel 相 712
 含镧 326
 钾离子, 富勒烯簇 435
 SN 多聚体 486
 成对能 225
 成链和电子结构 221
 茂铁中 629 ~ 632
 Lewis 配合物中 187
 金属- 金属 552 ~ 555
 金属有机化合物中 599 ~ 604
 固体中 150
 成键轨道 52
 成链作用 50
 阴离子, s 区金属化合物 286
 锆金属有机化合物 400
 氮族金属有机化合物 402
 氧族次卤化物 476
 硅金属有机化合物 397
 锡金属有机化合物 400
 缓发反应, 光化学 588
 齿合度 599
 重叠积分 14
 氡(T) 339 ~ 341
 次烷基配位体 300, 622
 次氧化碳 439
 磁畴 698
 磁性核 549
 磁量子数 15
 磁化率, 测定 226
 簇扩大反应 427
 簇化物 283
 硼 415, 419 ~ 432
 碳 434
 硫族 486
 Ge() 401
 金属硼烷 428
 富金属氧化物 289
 MoS₈ 712
 p 区 484
 价电子计数和结构 637

催化 648 ~ 678
 循环, 细胞色素 p - 450 酶 745
催化毒物 649
催化剂前体 651, 662
催化剂
 氯化铝 183
 三氟化硼 182
 对映选择性 658
 加氢 345
 铂 311
 钒酸钾 674
 铈 311
 钌配合物 264
 二氧化钌 677
 选择性 652
 表面酸 194
 钨卡宾 665
钨配合物 666

D

D rago - W a y l a n d 方程 191, 191(T)
de B r o g l i e 关系式 8
d 区金属 291 ~ 316
 16/ 18 电子规则 603(T)
d - 异构体 220
d - d 跃迁 532
 多面体 421, 484
大环配体 215
大爆炸 2
氮(N) 457
 生物固氮 746 ~ 747
 与镍的间隙固溶体 138
 分子轨道电子组态 57
 U V - P E S 谱 54
 固氮酶 460, 747
 氮族 456 ~ 473
 金属有机配合物 374

导体

 金属型氢化物 347
 离子和电子混合型 711
氘(D) 339, 340(T)
 D e w a r - C h a t t 模式 623

得电子焓 33
等瓣分子片 73
 p 区和 d 区 640(T)
等同操作 100
缔合机理 562
缔合反应 562
镝(D y) 325(T)
碲(T e)
 阴离子, 软碱 190
低能电子衍射(L E E D) 669
低自旋组态 225
低温超导体 85
低温合成, 固体 692
低(次)价化合物 50
点缺陷 683
点群对称性 100
电荷密度波 709
电荷 - 转移谱带 538
电荷 - 转移跃迁 186, 533
电子云重排参数 538
电子云重排系列 537
电导
 固体中阴离子 695
 石墨各向异性 434
 3d 一氧化物 694
 金属与半导体 75
 水中质子淌度 163
 多碘离子, 固体 505
电偶极跃迁 543
电子化物 192, 291
电催化 676
电化学电池 690
电化学序列 256, 257(T)
电嵌入 711
 钼嵌入 M o₆S₈ 713
电磁力 2
电子亲合势 33, 34(T), 34
电子组态(基态) 25
电子计数和结构, 簇化物 637
电子衍射 8
电负性 34
电子光谱 526 ~ 555

电子对键 41, 53
 电子顺磁共振 548
 电子自旋 16
 电离能 30
 电离焓 30
 电化学反应势垒 676
 氧化还原反应 255
 硅上的取代反应 394
 碘 48(T), 503, 515, 494
 叠氮化物 468
 铥(Tm) 325(T)
 氩(Rn) 521
 危害 518
 相对丰度 517
 动力学同位素效应 340
 动力学 259
 动态 Jahn- Teller 效应 232
 毒性
 A I³⁺ 聚氧离子 176
 铈 402
 砷 402, 472
 铍 288, 386
 铋 402
 CO 441
 S₂C I₂ 477
 重元素氢化物 363
 HCN 441
 HF 192
 铅 400
 汞 316
 有机汞化合物 388
 羰基镍 614
 N ()氧化物 466
 金属有机化合物 388, 402
 OsO₄ 296
 钋 475
 RuO₄ 296P
 硒 474
 单线态氧 475
 碲 475
 铊 321, 392
 独居石 325
 对映异构体 110, 219
 CD 谱 547
 拆分 220
 对映选择性催化 658
 对称裂解, 乙硼烷 358
 对称伸缩, 线形分子 121
 对称性匹配线性组合
 原子轨道 112
 配位体轨道 232
 对称元素 100
 和偶极矩 109
 和形状 101(T)
 对称操作 100
 惰性配合物 241
 惰性电子对效应 33, 318, 456, 463
 多电子原子 8, 22
 多齿配位体 624
 多烯配位体 624
 多卤化物 503
 多碘化物 503
 多金属配合物 211
 多晶形固体 130
 金属 136
 多元酸 166
 多型体 132
 d 区二硫化物 708
 金属性结构 136
 E
 Eigen- W ilkins 机理 570 ~ 571
 Ellingham 图 251
 钷(0s)
 簇, H 原子转移 643
 四氧化物 296
 二氧化碳 439
 二甲亚砷(DMSO)
 分辨窗 168
 作溶剂 192
 两可配体 193
 二茂铁 598, 628
 二类同位素效应 340
 铒(Er) 325(T)

F
 Fermi-Dirac 分布 78
 Fermi 能 78, 83
 Fermi 能级 78
 Fischer 卡宾 618, 621
 Fourier 变换 IR 光谱 (FTIR) 122
 Franck-Condon 原理 582
 Frenkel 缺陷 684
 Friedel-Crafts 反应
 烷基化 183
 Cp 配体上的取代 627, 629
 Frost 图 269 ~ 271
 Fuoss-Eigen 方程 571
 f 区配合物, 反应活性 241
 光谱 545 ~ 546
 f 区金属 324 ~ 333
 氢化物 345
 金属型氢化物 345
 非化学计量氢化物, 氧化物
 硫化物 688(T)
 f-f 跃迁, 镧系离子 326
 发色中心 685
 发光现象 544
 反磁性配合物 226
 反歧化 265
 反演中心 103, 101(T)
 IR 和 Raman 活性 122
 反键轨道 52
 异核双原子分子中 58
 H₃ 分子中 63
 反铁磁性 697, 699
 V₂O₃ 696
 反萤石结构 142
 反应商 258
 反复充电电池 710
 反尖晶石结构 697
 反转 101, 101(T)
 反位效应 567
 反式异构体 203
 钒(V)
 羰基化合物 603
 τ 值 229(T)
 钒酸钾, 催化剂 674
 钒酸根离子, ATP 酶禁阻 723
 非对映体 220
 非对称伸缩, 线形分子 122
 非均相催化剂 666
 非真旋转 103
 非真旋转轴 103
 和手性 111, 219
 非金属 6
 非化学计量化合物 688
 3d 金属一氧化物 692
 非水溶剂 192
 非键轨道 59, 234
 非互补氧化还原反应 26
 镨(Fm) 329(T)
 沸石 448, 448(T)
 催化剂 666
 转化芳香化合物 674
 分子型氢化物 346, 349, 352(T)
 分子形状和对称性 90 ~ 127
 分子筛 448, 449(T)
 分子对称性 100
 分子点群 105
 和极性 109
 氟(F)
 化合物 498
 共价半径 48(T)
 二氟化氧 507
 电解制备 254
 富勒烯 436
 富电子化合物 349
 富金属化合物 707
 负碳离子特征
 有机铝化合物 390
 金属有机化合物 379 ~ 382
 复相催化剂 666

 G
 Gibbs 自由能
 活化自由能(催化) 651
 分解自由能 155
 离子固体自由能 130

晶格形成自由能 149
 标准自由能 251
 G o l d s c h m i d t 分类 190
 G o l d s c h m i d t 半径 137
 G o u y 天平 226
 G r i g n a r d 试剂 291, 386
 G r o t t h u s 机理 164, 504
 g 值 548
 钆(G d) 325(T)
 钙(Ca)
 氨溶液 290
 生物化学 725
 硼化物 419
 晶体结构 135(T)
 氢化物 346, 352(T)
 相对丰度 285
 碳酸盐热分解 155(T)
 钙钛矿结构 143, 700
 刚玉 320
 结构, M_2O_3 696
 琴凳式化合物 628
 高自旋组态 225
 高温超导体(H T S C) 85, 701
 高岭土 447
 锆(Zr)
 催化剂 665
 二氧化物
 钙离子点缺陷 685
 结构 695
 氯化物 305, 512
 镉(Cd)
 Cd(), 双核阳离子 317
 与溴的配合物, 平衡常数 238
 配位数 318
 晶体结构 135(T), 136
 相对丰度 316
 笼形化合物, 配合物 211, 636
 铬(Cr)
 铁合金(不锈钢) 137
 联吡啶配合物 545
 Cr—Cr 键 604
 晶体结构 135(T)
 族氧化态 294
 氢化物 347
 配位场分裂参数, Cr^{3+} 228(T), 320
 磁矩, Cr^{3+} 227
 氧化态和配位体 296
 Co()配合物被 Cr^{2+} 还原 261
 给予体原子 202
 给带, 半导体 84
 给体数(D . N .), 溶剂 193
 共振 R a m a n 光谱 540
 共轭酸碱 165
 共价键 42
 和水合酸强度 170
 共价半径 28, 47, 48(T)
 汞(H g)
 叠氮化物 468
 二甲基汞 372
 Hg()歧化 317
 升华焓 284
 Hg()卤配合物 238
 超导体 701
 工作电极 260
 构架电解质 692
 构造原理 25
 钴(Co)
 两性 174
 Co^{3+}
 配位场分裂参数 228(T)
 被水还原 264
 Co()
 光电负性 540
 氧化物, 非化学计量 694
 配合物的唯自旋磁矩 227
 Co()
 光电负性 540(T)
 被 Cr^{2+} 还原 261
 水解反应的立体化学 575
 孤对 42
 骨架电子, 硼氢化物簇 422
 固体电解质 690
 固体分子轨道理论 75 ~ 85
 固溶体 137

间隙式 137
 非化学计量化合物 687
 冠醚 288
 碱金属离子配合物 288
 抗菌活性 725
 镧系离子配合物 326
 光学纤维 706
 光谱化学序列
 配位体 223, 237
 金属离子 223
 光谱电负性 36
 光谱项, 配位场跃迁 533
 光气 439
 光化学反应 588
 光电子 53
 光电子能谱 80
 光子 10
 光取代 589
 光合作用 750
 光系统 和光系统 751
 轨道角动量 16
 轨道角动量
 贡献于顺磁性 227
 量子数 15
 总轨道角动量, L 528
 轨道近似 22, 51
 硅氢化反应 362, 378
 硅氮烷 396
 硅胶 667
 硅(Si) 444
 硅氧烷弹性体 393
 硅氧烷 396

 H
 Haber 法 363, 460
 H₂ 规则 444
 Hall- Heroult 法 253, 412
 HOMO 58, 60
 HOMO - LUMO 能隙, 变化趋势, 卤素 495
 HOMO - LUMO 跃迁 532
 Hund 规则 26, 38, 531
 氦(He)
 基态电子组态 25
 HeH⁺, 气相 342
 He - 518
 来源 518
 氦燃烧 4
 合金 137
 核燃烧 4
 核融合 4
 核磁共振谱(NMR) 339
 CO 配位体 609, 612
 瞬变过程 632
 ¹H 341
 核自旋, 氢 341
 核合成
 重元素 5
 轻元素 4
 核素 4
 黑磷 459
 黑硒 475
 滑石 447
 还原剂 249
 还原电位 256 ~ 264
 还原羰基化反应 608
 还原消除
 催化 656
 氧化还原反应 586
 红宝石 320, 544, 696
 红磷 458
 红外活性振动 121
 红外光谱 122
 化学硬度 37
 化学蒸气沉积 704
 化学蒸气转移 708
 化学吸附和解吸附 671, 673(T)
 化学计量机理 562
 灰硒 475
 灰锡 433
 灰硒的光导性 475
 活性炭 435
 活化: 催化剂 670
 氮 457
 活化能: 配位场 574

氧的反应 478
 外界氧化还原反应 582
 八面体配合物配体取代 242
 活化参数：
 平面四方配合物取代 568(T)
 水交换反应 574(T)
 活聚合 665
 活性配合物 241, 242
 钬(Ho) 325(T)
 固体激光应用 325
 火山图 671, 67

I

Irving-Williams 序列 240

J

Jahn-Teller 效应 241, 231, 303
 jj- 偶合 528
 基组
 最小基组, 分子轨道 54
 基态组态 22
 基体分离技术 505
 极性共价键 58
 极化率 37
 极性分子 109
 肌红蛋白, Fe() 部位结构 727
 几何异构现象 203
 甲酸, 酸性窗 168
 甲醇
 催化羰基化 663
 CO 催化加氢 345
 甲基化物 442
 甲基迁移 580
 价键理论 72
 价电子计数 599
 价电子 27
 价层 24
 价层电子对互斥(VSEPR 模型) 90, 375
 价态 36
 镓(Ga)
 砷化物, 带隙 83(T)
 硅半导体掺杂 84
 卤化物 320
 氢化物 360
 金属有机配合物 392
 低氧化态 321
 钾(K)
 氢化物 352(T)
 相对丰度 285
 加氢甲酰化 660
 夹心式化合物 628
 键角
 第 15 和第 16 族氢化合物 352(T)
 硫化氢, 硒化氢, 碲化氢 364
 键离解焓 48
 键能, 氧 478
 键焓键长相关 61
 键长 47
 平衡 58
 石墨和金刚石 433
 键级 61
 键强 48
 单、双、三键 61
 键的离域, MO 描述 71
 键合异构 214
 碱 162
 共轭 165
 碱性氧化物 174, 283
 碱性溶剂 193
 碱金属阴离子 291
 碱金属
 叠氮化物 468
 晶体结构 135(T)
 嵌入化合物 710(T)
 金属有机衍生物 382
 与富勒烯的反应 435
 氨溶液 192
 碱土金属 385 ~ 386
 简正振动 120
 简并度和 Jahn-Teller 效应 231
 简并轨道 15, 113
 间隙型碳化物 443
 间隙固溶体 137
 尖晶石结构 697

尖桩篱笆卟啉 730
 交换机理 563
 交换电流密度 676
 角度波函数 Y 17
 节面 20
 节点 10
 结合能, 核 4
 结晶溶剂 201
 接受体原子 201
 接受体带: 掺杂半导体 84
 接受体配位体: 236
 介电常数 168
 金刚石 433
 性质 433
 金(Au)
 Au(), 平面四方配合物 230, 312
 晶体结构 135(T)
 矿石处理 254
 金属间化合物 138
 金属-金属键 636
 金属半径 28
 金属 5, 282 ~ 333
 金属至配体的电荷转移(M LCT) 533, 540
 金属簇 211, 636
 金属硼烷 428
 金属酶 718
 金属有机化合物
 铝 389
 硼 388
 镉 387
 d 区和 f 区元素 597 ~ 643
 定义 598
 锂 382
 主族元素 371 ~ 408
 汞 388
 硅 393
 锌 387
 金属替换反应 376
 进入基团 237, 563, 564
 径向分布函数 18
 径向节点 18
 径向轨道 425
 径向波函数 17
 晶胞 131
 晶格 132
 晶格焓 149, 287
 和分解焓 155
 晶格溶剂 201
 晶体场理论 221
 晶形固体, 多晶 136
 晶体剪变面 687
 晶体结构 131
 晶格 132
 静电参数 154
 镜面 104
 经式-异构体 217
 聚阳离子 485
 聚锂金属有机化合物 383
 聚氧阴离子 177
 镅(Cm) 329(T)
 绝缘体 75, 82
 均相催化 653 ~ 665
 均裂离解 343, 354
 均质催化剂 666

 K
 Kapusinskii 方程 153
 Krebs 循环 732
 KCP, 无限链结构 81
 镧(Cf) 332
 钪(Sc), 低卤化物 305
 氦(Kr), 与氟的反应 521
 卟啉 578
 孔隙性, 非均相催化 666
 空间效应 567
 扩散系数 D 688
 扩散方程 688

 L
 Laporte 选律 543
 Latimer 图 267
 Lewis 酸碱配合物 503
 Lewis 酸机理 737
 Lewis 酸 179

Lewis 碱裂解反应 426
 Lewis 碱 179
 Lewis 配合物 413
 Lewis 结构 42, 43(T)
 共振 46
 铼(Re)
 簇化物 307
 镧(La) 325, (T) 327
 镧系元素 326, 325(T)
 镧系收缩 29, 137, 146
 镧系离子交换分离 328, 325
 蓝宝石 320
 铑(Rh)
 与铂的合金, 催化剂 669
 合成醋酸的催化剂 663
 催化剂 650
 膦配合物, 催化剂 658, 663
 铈(Lr) 329 (T)
 裸簇 284, 484
 类氢原子
 能级 14
 结构 8
 类金属 80
 类金属碳化物 442
 离解常数, 配合物 237
 离解机理 562
 离域轨道 65
 离子键 58
 离子模型 139
 和溶解度 157
 离子半径 28, 144(T)
 离解常数 237
 离子泵 722
 离去基团
 八面体取代 571
 取代反应 237, 561
 立体化学选择性 725
 立方烷 401
 立方晶格
 密堆积 133
 钙钛矿 143
 锂(Li)
 烷基锂化合物 284
 氢化物 352 (T)
 与 TiS_2 的嵌入反应 314
 与中子反应得氚 339
 超导体, LiTiO_4 704 (T)
 四氢铝酸盐 360
 力常数 120, 340
 两可配位体 214
 两性物质 163
 两性现象
 第 12 族元素 318
 氧化物 175
 量子化 9
 能量量子化 9
 箱中粒子(模型) 9
 振动分子 122
 量子数 10
 量子产率 588
 钌(Ru)
 配合物, 催化 239
 二氧化物, 催化剂 677
 阳极 494
 氮配合物 460
 金红石结构 143
 磷(P) 458
 磷酸 174
 磷光体 546
 磷族元素化物 457 ~ 473
 膦 349(T), 363
 磷光现象 544
 零电荷点 176
 零点能, 谐振子 119
 零点振动能, E_H 与 E_D 340
 六方密堆积 132
 - 氧化铝 696
 砷化镍结构 142
 金红石结构 143
 纤锌矿结构 143
 锌 135
 硫族元素 474 ~ 487
 硫(S)
 生物固氮 746

成链作用 50
工业生产 254
笼形水合物 367
镧(Lu) 325(T)
铝硅酸盐 447
 催化剂 674 ~ 676

铝(Al)
 Al^{3+} , 硬酸 188
 氯化物, 催化剂 183
 晶体结构 135(T)
 电解法提取 254
 高温冶炼 251
 卤化物 319(T)
 氢化物 360, 352(T)
 低氧化态 321
 氧化物, 两性 175
 钝化 263
 氧化物还原 254
 相对丰度 319

氯(Cl)
 笼形水合物 367
 Cl(), 次氯酸根 508(T), 514
 Cl(), 亚氯酸根 508(T), 515
 Cl(), 氯酸根 508(T), 515
 Cl(), 高氯酸根 508(T), 515
 多氯化物 506

氯碱池 493
氯甲基硅烷, 合成 377
卤素互化物 500, 503(T)
卤素 492, 493 ~ 517

M

Madelung 常数 151(T)
Marcus 交叉相关 584, 742
Marcus 方程 584
Meissner 效应 701
Mulliken 电负性 35(T)
茂金属 627, 628
茂铀 604
镁(Mg)
 与 EDTA 配合物 288
 叶绿素 a 748

矿石中提取 249

氢化物 352(T)

钝化 263

镅(Am) 329(T), 332

钕(Md) 329(T)

锰(Mn)

 催化配合物 654

 族氧化态 293

 配位场分裂参数, Mn^{2+} 231(T)

 氧化态和配位体 297

密堆积结构 132

面心立方格子 133

模板效应 216

钼(Mo)

 簇化合物 306

 固氮酶辅酶 747

 二硫化物层状结构 708

N

N₂ 温度 699

Nernst 方程 259, 696

n 重旋转轴 100, 101(T)

n 型半导性 84

NMR 转移试剂, 镧配合物 327

钠(Na)

 氨溶液 290

 叠氮化物 468

 与四氯化碳的反应 437

钠沸石笼 449

钠钾泵 724

镎(Np) 329(T)

内旋转 632

内界配合物 201

内界电子转移 261

内界反应 585

 氧化还原机理 582

内界重排能 582

能级

 态密度 79

 振动能级 122

能带

 能带图 76

固体 NaCl 结构 81
 带隙 76, 82(T), 432(T)
 铌(Nb)
 二硫化物, 电荷密度波 709
 八面体簇 306
 超导体 Nb₃Ge, Nb₃Sn 703(T)
 拟卤离子 499, 499(T)
 拟卤素 499, 499(T)
 镍(Ni)
 与铜的合金 138
 两性现象 174
 无极电镀 471
 加氢催化剂 347
 Ni()配合物, 制备 479
 Ni()氨配合物形成常数 238(T)
 Ni()配合物 509
 柠檬酸循环 732
 钕(Nd) 325(T)
 固体激光应用 325
 镱(Yb) 329(T)

 O
 Ostwald 法 465
 偶极矩
 氨硼烷 416
 氟化氢 59
 永久偶极矩 109

 P
 Pauli不相容原理 23, 224, 529
 分子轨道 53
 Pauling 电负性 34(T), 540
 Pauling 规则, 氧合酸 173
 Pauling 规则, 含氧酸强度 508
 Peierls 畸变 81, 709
 Pidgeon 法 249
 Planck 常数 8
 Pourbaix 图 272, 297
 p 带 77
 p - 型半导性 84
 p 区元素
 键焓变化 49
 氢化合物 352(T)
 分子型氢化合物 349
 环和簇 484
 p 区金属 282, 318 ~ 325
 - 接受体配位体
 四氰乙烯 624
 - 烯丙基配位体 624
 键 235
 - 给予体配位体 235
 旁观配位体 564
 镧(La) 329(T), 332
 配位化合物 200
 配位平衡 237
 配位不饱和配合物 653
 配位场分裂参数
 o 222, 222(T)
 给予体配体效应 235
 t 229(T)
 HOMO - LUMO 间隙 234
 配位场稳定能(LFSE) 224(T), 223, 225, 697
 配位场理论 232
 配位场跃迁 533
 强场极限 535
 弱场极限 535
 配位体 201
 烯烃 624
 叠氮离子 468
 CO
 穴状配位体 484
 二氮 460
 命名 212
 菲洛琳 540
 膦 313,
 - 烯丙基 624
 多烯 624
 配位体取代 312
 速率和机理 241, 561
 配位体向金属电荷转移(LMCT) 533, 539
 配体上的亲核进攻, 催化反应 654
 配位羰基上的亲核进攻 617, 643
 硼氢化反应 358, 378
 硼烷

- 碳硼烷 429
- 结构 420, 421(T)
- 硼(B)
 - $B(CH_3)_3$, Lewis 酸性 180
 - 硼酸酯 415
 - 环硼氮烷 418
 - 硼酸 415
 - 硼化物 419, 451
 - 簇化物 415, 419 ~ 432
 - 基态电子组态 25
 - 卤化物 413
 - 杂环中的硼 389
 - 氢化物 352, 419, 426
 - 分类和电子计数 422(T)
 - Gibbs 生成能 352(T)
 - 命名 357
 - 结构 421(T)
 - 二十面体对称群 108
 - 与镍的填隙固溶体 138
 - 氮化物 417
 - 氧化物 415
 - 四氢合硼酸根 358
 - 三氟化物
 - 杂化轨道 73
 - 共振结构 46
 - 形状 91(T)
 - 三卤化物 414
 - 结构 412
- 硼族元素 412 ~ 431
 - 金属有机配合物 374
- 硼硅酸盐玻璃 416
- 硼簇化物中的亲电取代 427
- 铍(Be)
 - 碱式醋酸铍 289
 - Be^{2+} 配合物, 稳定性 288
 - 绿柱石 445
 - 晶体结构 135(T)
 - 基态组态 5
 - 氢化物 352(T)
 - 氧化物: 两性 175, 性质 288
 - 地壳相对丰度 285
 - 氢消除 382, 390
- 催化反应 653, 664
- 屏蔽参数 22
- 平均键焓 48, 49(T)
- 钷(Pm) 325, 325(T)
- 镨(Pa) 329(T)
- 钋(Po) 135, 476
 - 晶体结构 135(T)
- 镱(Pr) 325(T)
- 谱项 528
- 谱项能 531
- 谱项符号 529
- Q
- Q 带, 叶绿素 748
- 歧化 50, 268, 269
- 前手性烯烃 658
- 前线轨道 33, 58
- 迁移插入反应 618, 741, 664
- 铅(Pb)
 - 烷基铅化合物 400
 - 与铜和锡的合金 137
 - 叠氮化物 468
 - MoS_8 半导体, 712
 - 从矿物提取 375(T)
- 铅酸电池 323
- 嵌入化合物 442, 707
 - 石墨 442
- 嵌入反应 314
- 强酸 165
- 强场情况 225
- 强力 2
- 亲硫(族)元素 190
- 亲电试剂, $O_2(^1)$ 474
- 亲电性 242
- 亲核性区别因子 565
- 亲核性参数 242, 561, 565, 566(T)
- 亲核取代 561
- 亲岩元素 190
- 氢化物空白带 347
- 氢化物 345 ~ 351
- 氢负离子转移反应 353
- 氢甲酰化 660

氢(H) 339 ~ 368

H_3 , 三角形分子 64

H_3 , 线形分子 63

配位体 619

氢键 365

氢经济设想 343

氢分子, Lewis 结构 43

取代反应 188

醛, 乙醛 664

氢甲酰化反应合成 660

炔烃

配位体 625

与 Fischer 卡宾反应 621

缺陷 683

和非化学计量 694

缺电子化合物 71, 349

群论 100

R

Racah 参数 531, 532(T)

Raman 活性振动 121

Raman 光谱 121

共振 541

Ray-Dutt 扭转 578

Russell-Saunders 偶合 528, 546

Rydberg 常数 15

热解反应 361

热敏电阻 694

热化学半径和晶格焓 152, 153(T)

热力学酸性参数 190

溶胶-凝胶法 706 ~ 707

溶解性与晶格焓 156

溶剂合电子 192

溶剂化显色现象 538

溶剂拉平 168

溶剂

酸性窗 169

作为酸和碱 191

铷(Rb), 氢化物 352(T)

软铁磁体 699

s 带 77

Schiff(席夫)碱缩合反应 217

Schlenk 平衡 386

Schlenk 装置 379

Schottky 缺陷 684

Schrock 卡宾 622

Schrodinger 方程 9

Soret 带 744

三中心二电子($3c-2e$)键 65, 71

散裂 4

钐(Sm) 325(T)

固体激光应用 325

铯(Cs)

溴化物, 晶格焓 153(T)

氯化物, 晶格焓 153(T)

配位数 147

Madelung 常数 151(T)

结构 141

氟化物, 与 BrF_3 反应 506

氢化物 352(T)

相对丰度 285

卤化物结构 286

闪锌矿结构 140

砷(As) 459

As()和 As()的氧化物 471, 463

共价半径 47(T)

硅半导体掺杂 84

氢化物 352(T)

三氟化物 461

五氯化物 462

砷烷 349(T), 363

深层机理 561, 563, 564

18 电子规则 600

铈(Ce) 325, 325(T)

似盐型碳化物 442

似盐型氢化物 346

势能曲线

分子 58

氧化还原反应 583

强弱氢键 365

时钟反应 510

石墨 433

S

酸式硫酸盐 434
嵌入反应 314
半金属性 80
石棉 445
时间标度
 化学和物理过程 561(T)
 实验技术 98(T)
示踪物 339
湿法冶金提取 253
手性配合物 217
手性分子 110
受体数(A .N .), 溶剂 193
寿命增宽 96
双取代反应 188
水 350(T), 364
水煤气反应 342
水合酸 169, 170
水合离子 302
 寿命 241
水合氢离子 H_3O^+ 163
水的稳定区 265
 与离解反应 572
 与形成常数 237
 与速率常数 566
顺磁性配合物 226
瞬发反应, 光化学 588
瞬变性 95, 633
瞬变分子 97
 NMR 信号 612
 六氟化氙 519
四方棱柱体, 金属簇 309(T)
四面体空隙 135
四氢呋喃(THF) 192
四甲基硅烷 372
四苯基硼酸根离子, 合成 381
四中心二电子键, 甲基锂 373
锶(Sr)
 碳酸盐热分解 155 (T)
 氢化物 352 (T)
速率定律 562
酸催化 731 ~ 738
酸性氧化物 174

酸质子 169
酸性溶剂 193
酸度常数 165
酸度常数:
 d 区金属氢化物 616 (T)
 氧合酸 172 (T)
 水中代表性物种 166 (T)
酸: 162 ~ 195
 共轭 165
 D rago - W ay land 参数 191 (T)
羧胺酶 735

T
Tanabe- Sugano 图 536
T olm an 锥角 573 (T)
铊(Tl)
 电离能 33
 低氧化态 321
 金属有机化合物 392
 超导体, $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ 703 (T)
钛(Ti)
 晶体结构 135 (T)
 向体心转变 136
 二氧化物, 两性 174
 热冶 251
 Ti()氧化物
 金属性转为半导性 696
 Ti(), 陶瓷 707
态密度 79
碳(C) 433 ~ 439
 带隙 82 (T)
 共价半径 48 (T)
 基态组态 26
 与镍的填隙固溶体 138
碳化物 442
碳酸盐
 形状 91 (T)
 热分解 155, 155(T)
碳黑 435
碳纤维 435
碳族元素 433 ~ 450
 性质 411(T)

VSEPR 判断结构 375
含氧酸, 平面结构 171
碳硼烷 429
钽(Ta)
 二硫化物, 层状结构 708
 八面体簇 306
羰基化合物
 羰基卤化物 438, 439(T)
 第 4 周期 604(T)
 性质和反应 612
 结构 609(T)
陶瓷 704
特征标表 114, 112
特氟隆 437, 517
铽(Tb) 325(T)
脱氧肌红蛋白 206, 727
锑(Sb) 459
 共价半径 48(T)
 d- 酒石酸(拆分对映体) 221
 氢化物 352(T)
 五氯化物 193
 五氧化物, 两性 174
 Sb()和 Sb()的氧化物 471
 五氟化物, Lewis 酸 184
 三氯化物 461
体心立方结构 135
天然水体 273
天线色素 749
铁(Fe) 6
 ⁵⁶Fe 结合能 5
 碳化物 443
 配合物, 还原电位 275
 冶炼 253
 族氧化态 295
 配位场分裂参数 228(T)
 非血红素 739
 氧化物, n 型半导体 84
 氧载体钝化 266
 [Fe₄S₄]²⁺ 177
 卟啉配合物 726(T), 204
 唯自旋磁矩, Fe³⁺ 227
铁酸盐 688

铁氧还蛋白 316, 738
铁磁性 697
铁氧体 697
铁硫蛋白 739
 固氮酶 746
烃基铅, 合成 363
铜(Cu)
 镍合金 138
 锌合金(黄铜) 138
 两性 175
 催化配合物 654
 Cu(), 水中歧化 265
 Cu(), 水合离子 302
 催化剂 664
 配合物 229
 Cu(), 配合物 509
 CuO₄ 结构(超导) 703
 从矿物提取 252
 湿法冶金 252
 生物体中分布 726
同素异形体
 碳 433
 氧 474
 磷 48
同种配体配合物
 羰基配合物 605
 环多烯 626
同核双原子分子 51, 53
同位素 2
 氢 339
钍(Th) 325, 330, 329(T)

V
van der Waals 力 433
 和晶格焓 151
van der Waals 间隙 433
van der Waals 半径 48

W
Wacker 法 664
Wade-Mingos-Lauher 规则 637
Wade 规则 421, 484

W adsley 缺陷 687
 W alsh 图 98, 507, 534
 W erner 配合物 606, 615
 命名 598
 与金属有机配合物 603
 W ilkinson 催化剂 658, 658 外赋缺陷 683
 外界配合物 201
 外界电子转移 264
 配位体 623
 复分解反应 621
 氧化 663
 高溴酸盐 511
 光合作用 747
 外界重组能 582
 烷基铝, 二聚 374
 烷基桥 374
 弯夹心化合物 628
 王水 311
 维生素 B₁₂ 578
 唯自旋磁矩 227, 227(T)
 唯自旋顺磁性 227
 温室效应 440
 物理吸附 670
 钨(W)
 卡宾, 催化剂 65
 碳化物 443
 簇化物 306
 W (CO)₆, 取代 562
 W (CH₃)₆ 603
 X
 X 射线衍射 94
 测定配位数 140, 287
 测定键长和键角 94
 测定离子半径 145
 X 射线发射谱带 80
 X 射线光电子能谱(XPS) 669
 硒(Se), 氢化物 352(T)
 锡(Sn)
 与铜和镍的合金 137
 金属有机化合物, 应用 400
 提取 433
 · 858 ·
 稀土 326
 稀有气体 491, 517
 吸收带: 强度 542
 吸收光谱: 溴和碘 186
 烯烃
 加氢 659, 672
 Br(), 高溴酸根 508
 共价半径 47
 从海水中提取 494
 配位体 623
 复分解反应 621
 氧化 664
 聚合 665
 前手性 658
 细胞色素 P - 450 酶 744
 线性自由能相关 571
 酰基配合物中间体 580
 腺苷三磷酸(ATP) 179, 722
 氙(Xe) 492(T)
 氟化物 519
 纤锌矿结构 142
 相长干涉 13
 相消干涉 14
 相关图 64
 箱中的粒子 11
 橡树岭热椭球程序图(ORTEP) 95
 谐振子 118
 锌(Zn)
 与铜的合金(黄铜) 138
 反铁磁性铁氧体 697
 生物活性 732(T)
 氧化物
 n 型半导体 84
 与氢的反应 345
 钝化 263
 锌族金属有机化合物 374, 387
 形式电荷(F.C.) 43
 配位体形式电荷和氧化数 604
 形成常数 238
 臭氧
 Lew is 结构 43
 性质 475

形状 91(T)
 溴(Br) 6
 Br(), 亚溴酸根 514
 Br(), 高溴酸根 511
 共价半径 48(T)
 从海水提取 494
 三氟化物 501
 作溶剂 191
 穴状化合物 288, 484
 血红蛋白 726, 730
 旋光活性 110
 旋光异构 219
 选择性催化剂 652
 循环伏安法 260
 Y
 亚硝酰基化合物 607
 亚烷基配位体 622
 氩(Ar) 517
 压电现象 700
 叶绿素 289,
 叶绿体 747
 型和 型超导体的临界场 702
 一氧化碳
 插入, 八面体取代 580
 Lewis 结构 43, 439
 配位体 605
 分子轨道 60
 一类同位素效应 340
 乙醛: 合成 664
 乙酸: 酸性窗 168
 Monsanto 合成 663
 乙炔: 多金属配合物 625
 与金属氨溶液反应 443
 乙炔化物 442
 异裂离解 301,
 异核双原子分子 51, 58
 异构体
 (-)- 220
 (+)- 220
 顺式和反式
 钯配合物 126
 平面正方形配合物 217
 四配位配合物 203
 I- 220
 铱(Ir)
 氢配合物 344
 离子, 平面正方形配合物 203
 镱(Yb) 325(T)
 钇(Y) 325
 类钙钛矿结构, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-703}$
 超导体, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-702, 703(T)}$
 氧(O) 478 ~ 483
 生物过程, 模型 730
 成键作用 50
 电子亲和势 33
 电离能和电子组态 31
 O^{2-} 离子, 半径 145
 制备 474
 氧族元素 474, 456(T)
 氧, 输氧 726
 氧化 250
 氧化态 44, 295
 氧化加成 218, 312
 氧化剂 248
 氧合酸 170, 171
 酸度常数 166, 507, 508(T)
 取代酸 172
 氧阴离子 297
 氧化还原催化 738 ~ 750
 氧化还原缩合 640
 氧化还原半反应 255
 氧化还原电对 265, 272
 氧化还原蛋白
 电子转移速率 742(T)
 氧饱和分数 730
 氧化还原反应 255
 氧化铝 320
 - 氧化铝, 结构 696
 - 氧化铝 690
 - 氧化铝 667
 阳极氧化 263
 铟(In)
 砷化物, 带隙 83(T)

金属有机化合物 392 ~ 393
 银(Ag)
 Ag⁺, 苯配合物 181(T)
 Ag²⁺, 被水还原 266
 Ag(), KAgF₄ 499
 生产乙烯氧化物的催化剂 652
 反歧化 265
 四碘合汞酸()盐 690(T)
 引火化合物 378
 烷基铝 390
 三甲基硼 388
 硬酸 188
 硬铁磁体 698
 荧光 544, 545
 铕(Eu) 325
 有效质量 119, 340
 铀(U) 326, 329(T), 330
 铀酰离子 331
 原子轨道线性组合(LCAO) 51
 原子序数 2
 原子轨道 14
 原子参数 27
 原子半径
 形成间隙固溶体 138
 金属半径 28, 137
 原子结构 2
 原子互换缺陷 685
 原子心层(原子实) 24
 圆二色性 546
 圆二色谱 547

 Z
 Zacharisen 规则 705
 Zeise 盐 603, 623
 Ziegler-Natta 催化剂 665
 Zintl 相 139
 杂多钼酸 301
 杂多钨酸 301
 杂化 72
 杂化轨道 73
 杂化, 共振, Lewis 结构 46
 杂质半导体 84

 再分配反应 377
 第 14 族化合物的合成 394
 硅氧烷的合成 396
 占据因子 697
 尖晶石 697
 锗(Ge) 444
 带隙 83(T)
 氢化物 352(T)
 从锌矿加工过程回收 433
 振荡反应 509
 振动能级 122
 振动光谱
 分子对称性归属 125
 真空线技术 356
 真空介电常数 14
 正电子 4
 正交波函数 14
 蒸气转化 342
 质子迁移反应 354, 380
 “质子海绵” 239
 质量数 3
 质子自递常数 166
 制币金属 311
 重原子自旋-轨道耦合 543
 中微子 4
 周转率 649
 主量子数 15
 主动传送 722 ~ 726
 逐级形成常数 238
 转换反应 342
 转移试剂, NMR 327
 锥角 573(T)
 子核 5
 自电离, 三氟化溴 501
 自由基链机理 345
 金属有机化合物燃烧 378
 自旋 16
 自旋允许跃迁 543
 自旋禁阻跃迁 543
 自旋相关 26
 自旋耦合 698
 自旋量子数 16

自发反应 249

紫外光电子能谱(U V - PES) 53

足电子化合物 349

族氧化态 293

最低未占分子轨道(LU M O) 58, 187

常用换算关系

$RT = 2.4790 \text{ kJ mol}^{-1}$, $RT/F = 25.693 \text{ mV}$ (298.15K)
 $1 \text{ atm} = 101.325 \text{ kPa} = 760 \text{ Torr}$ (精确值)
 $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$
 $1 \text{ eV} = 1.60218 \times 10^{-19} \text{ J} = 96.485 \text{ kJ mol}^{-1} = 8065.5 \text{ cm}^{-1}$
 $1 \text{ cm}^{-1} = 1.986 \times 10^{-23} \text{ J} = 11.96 \text{ J mol}^{-1} = 0.1240 \text{ meV}$
 $1 \text{ cal} = 4.184 \text{ J}$ (精确值)
 $1 \text{ D (debye)} = 3.33564 \times 10^{-30} \text{ C m}$
 $1 \text{ T} = 10^4 \text{ G}$
 $1 \text{ (angstrom)} = 100 \text{ pm}$
 $1 \text{ M} = 1 \text{ mol dm}^{-3}$

基本常数和数据

量	符号	数值
光速	c	$2.997925 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$
基本电荷	e	$1.602177 \times 10^{-19} \text{ C}$
Faraday 常数	$F = eN_A$	$9.6485 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$
Boltzmann 常数	k	$1.38066 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ $8.6174 \times 10^{-5} \text{ eV K}^{-1}$
气体常数	$R = kN_A$	$8.31451 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ $8.20578 \times 10^{-2} \text{ dm}^3 \text{ atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
Planck 常数	h	$6.62608 \times 10^{-34} \text{ J s}$
	$h = h/2$	$1.05457 \times 10^{-34} \text{ J s}$
Avogadro 常数	N_A	$6.02214 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
原子质量单位	u	$1.66054 \times 10^{-27} \text{ kg}$
电子质量	m_e	$9.10939 \times 10^{-31} \text{ kg}$
真空介电常数	ϵ_0	$8.85419 \times 10^{-12} \text{ J}^{-1} \text{ C}^2 \text{ m}^{-1}$
	$4\epsilon_0$	$1.11265 \times 10^{-10} \text{ J}^{-1} \text{ C}^2 \text{ m}^{-1}$
Bohr 磁子	$\mu_B = eh/2m_e$	$9.27402 \times 10^{-24} \text{ J T}^{-1}$
Bohr 半径	$a_0 = 4\pi\epsilon_0 h^2 / m_e e^2$	$5.29177 \times 10^{-11} \text{ m}$
Rydberg 常数	$R = m_e e^4 / 8h^3 c \epsilon_0^2$	$1.09737 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$

表示数量的前缀

f	p	n	μ	m	c	d	k	M	G
fem to	pico	nano	micro	milli	centi	deci	kilo	mega	giga
10^{-15}	10^{-12}	10^{-9}	10^{-6}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}	10^3	10^6	10^9

化学缩写词汇

缩写	中文含意或名称	英文含意或名称
Ac	乙酰基	acetyl, CH_3CO
acac	乙酰丙酮离子	acetylacetonato
ADP	腺苷二磷酸	adenosine diphosphate
amino acids	氨基酸(见表 19.4)	
aq	水溶液物种	aqueous solution species
ATP	腺苷三磷酸	adenosine triphosphate
bipy	2,3-联吡啶	2,3-bipyridine
bn	2,3-丁二胺	2,3-butanediamine
cod	1,5-环辛二烯	1,5-cyclooctadiene
corrin	可琳	
cot	环辛四烯	cyclooctatetraene
Cp	环戊二烯基	cyclopentadienyl
Cp*	五甲基环戊二烯基	pentamethylcyclopentadienyl
cyclam	四氮杂环四癸烷	tetraazacyclotetradecane
2.2.2-crypt	2.2.2-穴配体	a bicyclic octadentate ligand
diars	1,2- $\text{C}_6\text{H}_4(\text{AsMe}_2)_2$	1,2- $\text{C}_6\text{H}_4(\text{AsMe}_2)_2$
dien	二乙三胺	diethylenetriamine
DMSO	二甲基亚砜	dimethylsulfoxide,
E	通常代表 p 区元素	generally, a p -block element
η	齿合度	hapticity
EDTA	乙二胺四乙酸根离子	ethylenediaminetetraacetato
en	乙二胺	ethylenediamine
Et	乙基	ethyl
fod	见第 8 章	
gly	氨基乙酸根离子	glycinato
Hal	卤素负一价离子	halide
Hb	血红蛋白	hemoglobin
i-Pr 或 ^iPr	异丙基	isopropyl
KCP	$\text{K}_3\text{Pt}(\text{CN})_4\text{Be}_{0.3} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	
L	配位体	a ligand
μ	桥配体符号	signifies a bridging ligand
Mb	肌红蛋白	myoglobin
Me	甲基	methyl
mes	2,4,6-三甲基苯基	mesityl, 2,4,6-trimethylphenyl
mnt		maleonitrilethiolato

缩写	中文含意或名称	英文含意或名称
NAD	烟碱腺嘌呤双核苷酸	nicotinamide adenine dinucleotide
nta	亚硝基三乙酸酯	nitritotriacetato
Ox	被氧化了的物种	an oxidized species
ox	草酸根离子	oxalato
Ph	苯基	phenyl
phen	菲洛琳	phenanthroline
py	吡啶	pyridine
pyz	吡嗪	pyrazine
salen	见第 19 章 11	
Sol	溶剂或一种溶剂分子	solvent, or a solvent molecule
soln	非水溶液物种	nonaqueous solution species
TCNE	四氰乙烯	tetracyanoethene
THF	四氢呋喃	tetrahydrofuran
TMEDA	N,N,N',N' -四甲基乙二胺	N,N,N',N' -tetramethylethylenediamine
TMPyP	四(4- N -甲基吡啶基)四苯基卟啉	tetrakis(4- N -methylpyridyl)tetraphenylporphyrin
trien	2,2',2''-三氨基三乙烯	2,2',2''-triaminotriethylene
X	通常指卤素,也代表离去基团	generally halogen, also a leaving group
Xyl	2,6-二甲基苯基	xylyl, 2,6-dimethylphenyl
Y	进入基团	an entering group
Zeolites:	A,ALPO-5,X,ZSM-5(见表 11.11)	A,ALPO-5,X,ZSM-5

元素

元素名称	符号	原子序	摩尔质量 (g m ol ⁻¹)	元素名称	符号	原子序	摩尔质量 (g m ol ⁻¹)	元素名称	符号	原子序	摩尔质量 (g m ol ⁻¹)
锕(A ctinium)	A c	89	227.03	铪(H afnium)	H f	72	178.49	钷(P rom ethium)	P m	61	146.92
铝(A lum inum)	A l	13	26.98	氦(H elium)	H e	2	4.00	镤(P rotactinium)	P a	91	231.04
镅(A mericium)	A m	95	241.06	钬(H olm ium)	H o	67	164.93	镭(R adium)	R a	88	226.03
锑(A ntimony)	S b	51	121.75	氢(H ydrogen)	H	1	1.008	氡(R adon)	R n	86	222
氩(A rgon)	A r	18	39.95	铟(I ndium)	I n	49	114.82	铼(R henium)	R e	75	186.2
砷(A rsenic)	A s	33	74.92	碘(I odine)	I	53	126.90	铈(R hodium)	R h	45	102.91
碲(A statine)	A t	85	210	铱(I ridium)	I r	77	192.2	铷(R ubidium)	R b	37	85.47
钡(Barium)	B a	56	137.34	铁(I ron)	F e	26	55.85	钷(R uthenium)	R u	44	101.07
锫(Berkelium)	B k	97	249.08	氪(K ryp ton)	K r	36	83.80	钐(S am arium)	S m	62	150.35
铍(B eryllium)	B e	4	9.01	镧(L anthanum)	L a	57	138.91	钪(Scandium)	S c	21	44.96
铋(B ism uth)	B i	83	208.98	镱(Law rencium)	L r	103	257	硒(Selenium)	S e	34	78.96
硼(Boron)	B	5	10.81	铅(Lead)	P b	82	207.19	硅(Silicon)	S i	14	28.09
溴(Bromine)	B r	35	79.91	锂(L ithium)	L i	3	6.94	银(Silver)	A g	47	107.87
镉(Cadmium)	C d	48	112.40	镱(L utetium)	L u	71	174.97	钠(Sodium)	N a	11	22.99
钙(Calcium)	C a	20	40.08	镁(M agnesium)	M g	12	24.31	锶(Strontium)	S r	38	87.62
镅(Californium)	C f	98	251.08	锰(M anganese)	M n	25	54.94	硫(Sulfur)	S	16	32.06
碳(Carbon)	C	6	12.01	钼(M endeleevium)	M d	101	258.10	钽(T antalum)	T a	73	180.95
铈(Cerium)	C e	58	140.12	汞(M ercury)	H g	80	200.59	锝(Technetium)	T c	43	98.91
铯(Cesium)	C s	55	132.91	钨(M olybdenum)	M o	42	95.94	碲(Tellurium)	T e	52	127.60
氯(Chlorine)	C l	17	35.45	钕(N eodymium)	N d	60	144.24	铽(Terbium)	T b	65	158.92
铬(Chromium)	C r	24	52.01	氖(Neon)	N e	10	20.18	铊(Thallium)	T l	81	204.37
钴(Cobalt)	C o	27	58.93	镎(N eptunium)	N p	93	237.05	钍(Thorium)	T h	90	232.04
铜(Copper)	C u	29	63.54	镍(N ickel)	N i	28	58.71	铥(Thulium)	T m	69	168.93
镅(Curium)	C m	96	247.07	铌(N iobium)	N b	41	92.91	锡(Tin)	S n	50	118.69
镱(Dysprosium)	D y	66	162.50	氮(N itrogen)	N	7	14.01	钛(Titanium)	T i	22	47.90
镱(E instenium)	E s	99	254.09	锗(Nobelium)	N o	102	255	钨(Tungsten)	W	74	183.85
铒(Erbium)	E r	68	167.26	铱(O sm ium)	O s	76	190.2	铀(U ranium)	U	92	238.03
镱(Europium)	E u	63	151.96	氧(O xygen)	O	8	16.00	钒(Vanadium)	V	23	50.94
镱(Fermium)	F m	100	257.10	钯(Palladium)	P d	46	106.4	氙(Xenon)	X e	54	131.30
氟(Fluorine)	F	9	19.00	磷(Phosphorus)	P	15	30.97	镱(Y tterbium)	Y b	70	173.04
钫(Francium)	F r	87	223	铂(P latinum)	P t	78	195.09	钇(Y ttrium)	Y	39	88.91
钪(G adolinium)	G d	64	157.25	钷(P lutonium)	P u	94	239.05	锌(Zinc)	Z n	30	65.37
镱(Gallium)	G a	31	69.72	钋(Polonium)	P o	84	210	锆(Zirconium)	Z r	40	91.22
锗(Germanium)	G e	32	72.59	钾(Potassium)	K	19	39.10				
金(Gold)	A u	79	196.97	镧(P raseodymium)	P r	59	140.91				