

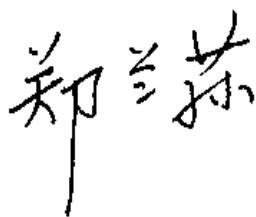
序

无机化学作为一门历史最为悠久的化学学科之一,与其他化学分支学科相比,近百年来发展速度相对不快。然而,近年由于在纳米科技、尤其是在纳米材料(包括以纳米孔洞等纳米结构为主要特征的无机和无机-有机杂化材料)制备上取得的突出进展,使得这门古老的学科又焕发了青春活力,并且带动了相关学科的发展。

通过近年的快速发展,国内的无机化学学科已经改变了过去那样处于“弱势”的地位,为我国化学学科的均衡发展与国际竞争能力的增强,做出了较为突出的贡献。据统计,我国研究人员近几年在几个国际最高水平化学期刊上所发表的论文中,与无机化学学科有关的工作占了将近一半。与此相适应,国内无机化学学科的研究队伍、特别是研究生的队伍也增长得较快。因此,根据无机化学学科近年快速发展的态势,编写新的研究生教材,及时地更新与充实研究生的基础知识,使研究生的培养与教育适应学科的发展,已成为一个迫在眉睫的任务。华东理工大学出版社所出版的“化学与应用化学研究生教学用书”之无机化学部分共有多本教材,包括《高等无机化学》、《高等无机合成》、《高等配位化学》等,正顺应了学科发展的迫切需要,必将为我国无机化学学科人才的培养做出积极的贡献。

近年我国无机化学学科的快速发展,既是由于国际前沿学科发展的推动,也是由于国内该学科的研究人员注重发挥我国在合成化学上的优势,注重对合成产物结构(包括形态)的表征和研究,注重无机化学与有机化学等其他化学分支学科的交叉与合作。然而,无机化学学科要取得进一步的发展,还需要注重合成产物的功能,将无机化合物的结构与性能紧密地关联起来,而且还要注重与生命科学等非化学学科的交叉与融合。令人欣喜的是,这些知识与领域在这套教材中都得到较为充分的阐述。我相信,这套教材能够使研究生了解当今无机化学学科的发展趋势和最新科研进展,拓宽和培养研究生的科学素养和学术视野,从而为国内无机化学研究队伍的培养夯实基础。

中国科学院院士



前 言

无机化学是研究无机物质的组成、结构、性质和无机化学反应过程的科学。20世纪以来,无机化学在理论和实际应用方面取得了巨大的进展,与其他学科形成的交叉学科,如原子簇化学、金属有机化学、超分子化学、纳米材料化学等,使得无机化学的研究领域得到了极大的扩展。随着高新技术的进步,无机化学的传统研究领域,如过渡元素化学、稀土元素化学、无机固体化学等,也得到了新的发展。目前,无机化学这门古老的学科正以崭新的面貌快速地发展着,它的成果已渗入科学、技术的诸多领域。为此,研究生的课程必须适应无机化学的发展,改革教材内容体系,加强新理论、新发现、新成果的介绍。

本书由多位长期从事无机化学教学、科研的工作者执笔编写。编者结合当今无机化学最新进展,从物质的微观结构出发,以物质的聚集态为主线,对无机化学的前沿领域进行了介绍,以使读者能够对当今无机化学研究领域的最新成就、发展现状有所了解。编写原则如下:

1. 立足于基础理论,但尽可能不与基础化学内容重复,使读者能对当前无机化学的研究与发展有较深入的了解。

2. 展示无机化学与其他学科之间,无机化学各个分支学科之间的相互渗透、相互交叉,介绍其与当今科技发展和社会进步之间的紧密关系,开拓读者视野。

3. 为无机化学专业硕士研究生提供必备的专业知识,尝试建立新的高等无机化学课程内容体系。

全书共分八章,其内容分别为:

第一章 群论与分子对称性 介绍了分子对称性和群论的基础知识,以及无机化合物成键轨道和分子振动光谱的判断方法。

第二章 晶体与点阵 介绍了点阵的基本概念、晶体结构的基础理论、晶体结构数据的应用以及准晶体的基础知识。

第三章 无机化合物的制备与表征 介绍了常用的无机化合物制备方法与制备理论、分离方法、表征手段及其应用范围。

第四章 配位化学 介绍了配合物的制备方法、化学反应、实际应用。同时还介绍了超分子化学和分子组装的基本概念,以及配位聚合物的研究进展。

第五章 有机金属化学 介绍了金属羰基化合物、金属烷基化合物、 π 键有机金属化合物、茂夹心配合物、金属卡宾、卡拜配合物的合成方法、化学反应以及有机金属化合物的成键理论、结构与性能之间的关系。此外,还介绍了有机金属化合物的催化反应。

第六章 原子簇化合物 介绍了硼烷、碳硼烷、金属硼烷和金属碳硼烷、富勒烯、碳纳米管、过渡金属簇合物的结构、制备方法、基本性质及其应用。

第七章 无机固体化学 介绍了晶体生长方法、生长理论、关于固体中缺陷的基本知识以及固体中的化学键理论。

第八章 生物无机化学 介绍了生命元素的生理功能、酶的结构与生理作用、酶的模拟、无机药物的基本药理及无机化合物在药物、造影剂中的应用。

由于篇幅所限,元素化学等内容没有编入本书。

参加本书编写的人员及分工为:华东理工大学化学与分子工程学院张玉良、华东理工大学化学与分子工程学院穆劲(第一章);张玉良(第二章);华东理工大学化学与分子工程学院李向清、穆劲(第三章);李向清(第七章);南京工业大学理学院应用化学系李方实(第四、八章);华东理工大学化学与分子工程学院康诗钊(第五、六章);最后由穆劲、康诗钊修改并统稿。

本书可作为化学、化工及其相关专业硕士研究生和高年级本科生的教材,也可供从事无机化学及相关学科研究的科学工作者参考。

由于无机化学进展迅猛,加之编者水平有限,书中难免出现一些不当之处。希望读者在使用本书之时,对书中的不足和缺点提出批评和指正。我们当认真听取意见,在再版时改正。

编者

符号说明表

第一章

h 群的阶

\approx 群同构

\rightarrow 群同态

\oplus 直和

\otimes 直积

C_n 旋转轴

n 轴次

α 基转角

σ 对称面

i 对称中心

S_n 映转轴

I_n 反轴

E 恒等元素

χ 特征标

Σ 对群中元素求和

$P^{(v)}$ 投影算符

\hat{H}_0 体系的 Hamilton 量

\hat{H}_p Hamilton 量的微扰

Ψ 波函数

第二章

$[uvw]$ 线指数

(hkl) 面指数

C_i 反演(熊夫利符号)

i 反演(国际符号)

σ 对称面

m 对称面(熊夫利符号)

σ 对称面(国际符号)

C_n n 次旋转轴(熊夫利符号)

n n 次旋转轴(国际符号)

I_n 象转轴

\bar{n} 象转轴

E 恒等操作

• 极射赤面投影中上半球的点

× 极射赤面投影中下半球的点

a, b, c 晶胞的棱长

α, β, γ 晶胞各个棱之间的夹角

P 简单点阵

C, A, B 底心点阵

I 体心点阵

F 面心点阵

n_m 螺旋轴

N_0 阿伏伽德罗常数

Z 晶胞中分子数

第三章

K_{sp} 溶度积常数

S 过饱和度

a 活度

c_{eq} 平衡浓度

c 浓度

R^* 临界平衡半径

σ_{sl} 固-液界面的表面张力

k Boltzmann 常数

T 温度

v 溶质的原子体积

ΔG^* 簇形成活化能

Ω 摩尔体积

D 扩散系数

γ 界面张力

R_G 气体常数

ΔE^\ominus 标准电极电势差

e_s^- 溶剂化电子

γ_m 凝胶表面能

η 黏度

Z 原子序数

λ 波长

d 晶面间距

B 衍射峰半高峰宽

θ 布拉格衍射角

L 平均晶粒尺寸
 β 玻耳磁子
 H 磁场强度
 g g 因子
 G 高斯
 I 谱线强度
 ν 频率
 h 普朗克常量
 σ 光致电离截面
 ρ 电子密度
 s 探针-样品间距

第四章

ΔE 配位场活化能
 ΔE_a S_N1 机理的配位场活化能
 $\Delta E_a'$ S_N2 机理的配位场活化能
 η η 键

第五章

μ -键 侧面反馈 π 键
 M 物料比
 e 不饱和基团的极性
 Q 共振参数
 ee 立体选择性
 S_p 憎溶剂因子

第六章

b 骨架成键电子对
 n 骨架原子
 m 多面体中非三角形棱面数或笼数
 n 多面体中的三角形棱面数或顶点数

o 分享原子的单顶点数
 F 面数
 V 顶点数
 E 棱数
 $M@C_{2n}$ 富勒烯金属包合物
 C_{2n} 富勒烯
 M 金属

第七章

c^* 溶液的饱和浓度
 c 溶液的浓度
 ΔG 体系自由能变化值
 $\Delta\mu$ 体系的化学势变化
 Φ_c 晶核表面自由能
 V_c 临界晶核体积
 v_s 新相中单个原子体积
 Δg_a 单个原子的相变驱动力
 θ 浸润角
 F 自由度
 C 组元数
 P 平衡相的数目
 \S 或 \mathcal{Q} 螺型位错
 \perp 刃型位错
 z 离子的价电子数
 n 波恩排斥常数
 a 马德隆常数

第八章

k 生成常数
 $A. A.$ 氨基酸

英文缩写词说明表

Ac 乙酸根	DMSA 二巯基丁酸
ADP 二磷酸腺苷	DOTA 1,4,7,10-四氮杂环十二烷-1,4,7,10-四乙酸
AES 原子发射光谱	2,3-DPG 2,3-二磷酸甘油酸
AFM 原子力显微镜	DPPH α, α' -二苯基-苦基肼基
3-APTMS 3-氨基丙基三甲氧基硅烷	dppm 双(二苯基磷)甲烷
AO 原子轨道	DSC 示差扫描量热法
apyMe 6-甲基-2-氨基吡啶	DT 十二硫醇
Arg 精氨酸	DTA 差热分析法
Asp 天冬氨酸	DTPA 二亚乙基三胺五乙酸($(\text{CH}_2\text{COOH})_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$)
ATP 三磷酸腺苷	EAN 有效原子序数
ATRP 原子转移自由基聚合	ECD 半胱氨酸乙酯二聚体
BAT 双氨基乙硫醇	EDS 能量分散 X 射线能谱
BCAB 牛碳酸酐酶 B	EDTA 乙二胺四乙酸
BBB 血脑屏障	EELS 电子能量损耗谱
BE 原子的结合能	EFM 静电力显微镜
BNCT 硼中子俘获治疗法	EG 乙二醇
bphpyz 二苯并吡嗪	EM 电子显微镜
bpy 联吡啶	EMF 富勒烯金属包合物
CDDP 顺铂	EMR 电子磁共振
CFM 化学力显微镜	en 乙二胺
CFSE 晶体场稳定化能	EPR 电子顺磁共振
CHTA 二氢硫酸	ER 雌激素受体
3-Clpy 3-氯吡啶	ESR 电子自旋共振
CMC 临界胶束浓度	Et 乙基
COG 手性邻位导向基团	EXAFS 扩展 X 射线吸收精细结构
Cp 茂基	Fepr 铁蛋白
CPD 羧肽酶	FMM 力调制显微镜
CPI 甲氧基甲酰丙基异脒	GA Gum Arabic
CT 电荷转移	Glu 谷氨酸
CVD 化学气相沉积法	Gly 甘氨酸
DAMP 甲基膦酸二异戊酯	Hb 血红蛋白
DBU 1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一烷	HCAB 人碳酸酐酶 B
DDS 二氨基二苯基砷	HCAC 人碳酸酐酶 C
DMA N,N-二甲基苯胺	HDA 十七烷胺
DME 二甲醚	
DMF N,N-二甲基甲酰胺	

heme 血红素	NMR 核磁共振
HErPc ₂ 酞菁铈	NOR 或非(门)
His 组氨酸	NVE 金属价电子数
HMPA 六甲基磷酰胺	Ph 苯基
HOMO 最高已占轨道	4-POBN α -(4-吡啶基-1-氧化物)-N-叔丁基 硝酮
HTT 高温热处理	PAN 肽核酸
HZSM-5 美孚石油公司命名的一种具有一定硅铝 比的氢型分子筛	PCP 五氯苯酚
im 咪唑(基)	PDT 光化学疗法
IPCE 外量子产率	PET 正电子发射断层
iPr 异丙基	PHB 聚- β -羟基丁酸酯
IPR 分离五边形规则	PKC 蛋白质激酶 C
JCPDS Joint Committee for Powder Diffraction Standards(粉末 X 光衍射标准卡片)	PMMA 聚甲基丙烯酸甲酯
KE 光电子的动能	PPN 丙酰硝酸酯过氧化噁唑
LB 膜, Langmuir-Blodgett 膜	PVDF poly(vinylidene fluoride)(聚偏二氟乙烯)
LMCT 配体向金属电荷转移	PVP 聚乙烯吡咯烷酮
LF 配位场	Py 吡啶
LFM 侧向力显微镜	pyz 吡嗪
L-OHP 草酸铂	ROP 开环聚合
LSW 理论, Ostwald 熟化的数学描述	SAMP (S)-脯氨酸衍生物
LUMO 最低空轨道	SEM 扫描电子显微镜
MAG ₃ 巯基乙醇三甘氨酸	SHS 自蔓延高温合成
MAO 甲基铝氧烷	SHS/QP 自蔓延高温合成/快速加压法
Mb 肌红蛋白	SIMS 次级离子质谱
Me 甲基	S _e 亲电取代反应
Met 蛋氨酸	SMP (S)-脯氨酸衍生物
MFM 磁力显微镜	S _N 亲核取代反应
MIBI 甲氧基异丁基异脞	SOD 超氧化物歧化酶
MLCT 金属-配体电荷跃迁	SPE 结构优先能
MO 分子轨道	SPECT 单光子发射断层
MoFepr 钼铁蛋白	STM 扫描隧道显微镜
MRI 磁成像	SWNT 单壁碳纳米管
MSA 巯基丁二酸	TA 热分析
MWNTs 多壁碳纳米管	tcn C(CN) ₃
mtc di-n-propyl monothio carbamate(双-单硫代氨 基甲酸丙酯)	TCNE 四氰乙烯
NAD 烟酰胺腺嘌呤二核苷酸	TEM 透射电子显微镜
NADP 烟酰胺腺嘌呤二核苷酸磷酸	TG 热重分析法
NLO 非线性光学	THF 四氢呋喃
	TMEDA N,N,N',N'-四甲基乙二胺
	TMOS 四甲氧基硅烷

TMS	四甲基硅烷	XLCT	卤素向配体电荷转移
TOAB	四辛基溴化铵	XPS	X射线光电子能谱
TPCT	两极互补理论	XRD	X射线衍射
tren	2-氨基乙基胺	VB	价键理论
Tyr	酪氨酸	VSEPR	价层电子对互斥理论

内 容 提 要

随着科学技术的发展,无机化学进入了一个新的时期,出现了许多交叉学科和新的发展领域。本书旨在反映当前无机化学的研究特点,为研究生进入无机化学研究领域提供必备的知识。本书内容包括:群论与分子对称性、晶体与点阵、无机化合物的制备与表征、配位化学、有机金属化学、原子簇化合物、无机固体化学、生物无机化学。

本书可作为化学、化工及其相关专业的硕士研究生和高年级本科生的教材,还可以作为相关学科的研究人员和高校师生的参考书。

目 录

第一章 群论与分子对称性	1
第一节 群的定义	1
一、群的定义	1
二、群的例子	2
第二节 群的性质	3
一、群表	3
二、同态与同构	4
三、循环群与生成元	5
四、子群	7
五、陪集与 Lagrange 定理	7
六、共轭元素与共轭类	8
七、群的直积	9
第三节 对称操作与对称操作群	10
一、对称操作与对称元素	10
二、对称操作群	11
三、点群的分类	12
四、确定点群的方法	14
五、点群中对称操作类的划分	15
第四节 群的表示	16
一、对称操作与矩阵	16
二、几个群的表示	17
三、等价表示与特征标	20
四、可约表示与不可约表示	21
五、不可约表示的性质	22
六、可约表示的分解	24
第五节 群论与量子化学	25
第六节 杂化轨道的建立	26
第七节 分子的振动	27
一、振动表示的特征标	27

二、正则振动的对称类型	29
三、分子振动的基频跃迁选律	30
参考文献	31
习题	32
第二章 晶体与点阵	33
第一节 点阵	33
一、直线点阵、平面点阵和空间点阵	33
二、线指数与面指数	36
第二节 晶体的对称群	37
一、宏观对称元素	37
二、极射赤面投影	38
三、晶体学点群	38
四、劳厄群	39
五、晶系与布喇菲(Bravais)点阵	40
第三节 空间群	42
一、微观对称元素	42
二、空间群	43
第四节 晶体结构	44
一、晶向与晶面	44
二、晶体结构类型	45
三、晶体结构数据的应用	45
第五节 准晶体	46
参考文献	47
习题	47
第三章 无机化合物的制备与表征	49
第一节 无机化合物的合成方法	49
一、共沉淀法	49
二、溶胶-凝胶法	56
三、高温合成	61
四、低温合成	62
五、高温高压合成	62
六、水热合成、溶剂热合成	63
七、化学气相沉积法	63
八、微波援助合成	64

九、超声援助合成	64
第二节 无机化合物的分离方法	65
一、化学转移反应	65
二、色谱分离法提纯物质	65
三、电渗析法	66
四、重结晶	66
第三节 无机化合物的物理表征	66
一、X 射线衍射	66
二、电子自旋共振	68
三、X 射线光电子能谱	71
四、热分析	72
五、电子显微镜	73
六、扫描探针显微技术	76
参考文献	78
习题	79
第四章 配位化学	80
第一节 配合物的制备	80
一、简单加合反应制备配合物	80
二、取代反应制备配合物	81
三、氧化还原反应制备配合物	83
四、模板法制备配合物	84
五、固态配合物的热分解反应合成新配合物	87
第二节 配合物的化学反应	87
一、取代反应	88
二、电子转移反应	97
三、光化学反应	99
四、配体的反应	103
第三节 配合物的应用	103
一、配合物在电镀工业上的应用	103
二、配合物在皮革染色上的应用	105
三、配合物在合成和催化中的应用	106
四、配合物在生物及医学方面的应用	109
第四节 超分子化学及分子组装	112
一、超分子化学的基本概念	112
二、超分子化学体系中的分子间弱相互作用	112

三、超分子体系中的分子识别	113
四、分子组装	113
五、几种组装体的形态	114
六、超分子化学的前景展望	114
第五节 配位聚合物	115
一、含氮杂环类配体的配位聚合物	116
二、含有 CN 有机配体的配位聚合物	120
三、含氧有机配体的配位聚合物	120
四、通过两种配体与一种金属组装而成的配位聚合物	122
五、通过两种以上的金属与相应的配体组装而成的配位聚合物	123
参考文献	124
习题	124
第五章 有机金属化学	126
第一节 金属羰基化合物	128
一、西奇威克(Sidgwick)有效原子数规则及 16 电子、18 电子规则	128
二、金属羰基化合物中的化学键及其分子内重排	130
三、金属羰基化合物的合成	133
四、金属羰基化合物的反应	136
五、金属类羰基化合物	139
第二节 金属烷基化合物	141
一、合成	142
二、反应	143
三、烷基金属化合物在有机合成中的应用	145
四、烷基铝在实际中的应用	146
第三节 π 键有机金属化合物	148
一、 π 键有机金属化合物的结构	148
二、烯烃 π 键有机金属化合物的稳定性	149
三、 π 键有机金属化合物的合成	150
四、 π 键有机金属化合物的反应	151
第四节 金属茂夹心配合物	154
一、金属茂夹心配合物的结构	155
二、金属茂夹心配合物的合成	158
三、金属茂夹心配合物的化学反应	161
四、金属茂夹心配合物的应用	170
第五节 金属卡宾、卡拜配合物	171

一、金属卡宾配合物	171
二、金属卡拜配合物	184
第六节 有机金属化合物的催化反应	187
一、催化加氢	187
二、催化脱氢	189
三、氢胺化	190
四、催化氧化	192
五、加氢甲酰化	192
六、羰基化反应	193
七、烯烃的聚合	195
八、异构化反应	198
参考文献	199
习题	199
第六章 原子簇化合物	201
第一节 硼烷、碳硼烷、金属硼烷和金属碳硼烷	201
一、硼烷和碳硼烷	201
二、金属硼烷和金属碳硼烷	207
三、碳硼烷在医学领域中的应用	209
四、金属硼烷的催化作用	212
第二节 富勒烯及其性质	213
一、 C_{60} 的结构及欧拉定律	214
二、其他富勒烯分子的结构	214
三、 C_{60} 的制备	215
四、 C_{60} 的衍生化及富勒烯金属包合物(EMF)	215
五、 C_{60} 及其衍生物的应用	217
第三节 碳纳米管	223
一、碳纳米管的制备及其纯化	223
二、碳纳米管的修饰	224
三、碳纳米管的掺杂	225
四、碳纳米管在复合材料方面的应用	225
五、碳纳米管在纳米器件中的应用	226
第四节 过渡金属簇合物	227
一、等瓣相似原理	228
二、铜、银、金原子簇	229
三、铁原子簇	232

四、钌原子簇	235
五、钨、铂原子簇	238
六、金属原子簇化合物的应用	242
参考文献	244
习题	244
第七章 无机固体化学	246
第一节 固相反应	246
一、固相反应的类型	246
二、影响低温固相反应的因素	247
三、固相反应的反应机理	247
四、固相反应产物的表征	248
第二节 晶体生长	248
一、晶体生长热力学	249
二、晶体生长动力学	251
三、晶体生长方法	253
四、相图及其在晶体生长方法中的应用	256
第三节 固体中的缺陷	260
一、缺陷的分类	260
二、点缺陷	260
三、线缺陷	262
四、面缺陷及体缺陷	264
五、非化学整比性	266
第四节 固体中的化学键	267
一、能带理论	267
二、化学键的类型	269
参考文献	272
习题	272
第八章 生物无机化学	274
第一节 生命元素	274
第二节 金属离子在生物体中的作用	276
一、参与生物体内的氧化还原过程	276
二、作为 Lewis 酸	277
三、稳定核酸构型	279
第三节 酶	283

一、金属酶及金属蛋白	283
二、碳酸酐酶和羧肽酶 A	284
三、固氮酶	287
四、维生素 B ₁₂	287
五、血红蛋白和肌红蛋白	289
第四节 酶的模拟	292
一、含锌酶的模拟	292
二、铜酶的模拟	293
三、固氮酶的模拟	297
第五节 药物	298
一、金属离子同药物的作用	298
二、抗癌药物	301
第六节 造影剂	305
参考文献	306
习题	307
主题索引	309
重要点群的特征标表	315

第一章 群论与分子对称性

世间万物,大到天体星云,小至分子、原子,无不具有一定形状,因此都存在某种对称性,可以说对称性是物质形态的重要标志之一。群论作为代数学的一个重要分支,它是研究对称性的最好工具。对称性也将群论与化学紧密地联系起来,利用群论从分子的对称性出发,有时能够十分便利地解决化学中的有关问题,特别是在量子化学、光谱学等领域,群论更是经常被应用。

第一节 群的定义

一、群的定义

设非空集合 G , 其中的元素记为 e, a, b, \dots 并写为

$$G\{e, a, b, c, d, f, \dots\}$$

如果在 G 中,规定了元素之间的一个结合法则,我们把它叫做乘法。

1. 这个乘法要满足封闭性

即 G 中任意两个(或多个)元素 a, b 相乘的积仍是 G 中的一个元素,即

$$ab \in G$$

2. 这个乘法要满足结合律

即任取三个元素 $a, b, c \in G$, 都有

$$(ab)c = a(bc)$$

对多个元素的乘积,只要元素的前后次序不变,无论怎样添加括号,谁先进行运算,其结果都相当。

$$abcd \dots = (ab)(cd) \dots = a(bc)d \dots = ab(cd) \dots = (a(bc))d \dots$$

积 ab 也称 a 左乘 b , 或 b 右乘 a 。一般情况下, $ab \neq ba$, 即乘法不满足交换律。

3. G 的元素中,要存在一个这样的元素,记为 e , 它与 G 的任意元素 a 相乘都等于 a

即

$$ea = ae = a$$

则 e 称为 G 的单位元。