

GAODENG WUJI HUAXUE

高等无机化学

郑化桂 倪小敏 编著

中国科学技术大学出版社



中国科学技术大学研究生教材

ZHONGGUO KEXUE JISHU DAXUE YANJIUSHENG JIAOCAI





中国科学技术大学研究生教材



高等无机化学

GAODENG WUJI HUAXUE

郑化桂 倪小敏 编著

中国科学技术大学出版社

内 容 简 介

本书共七章, 主要内容包括: 群论在无机化学中的应用、配位化合物、原子簇化合物、金属-金属多重键、金属有机化合物、典型固体的结构和性质、生物无机化学与超分子化学等。本书注重介绍无机化学的基本原理, 同时也反映无机化学的新成就和新进展。本书可用做高年级本科生和硕士研究生学习高等无机化学课程的教材。每章都配以一定量的习题, 供读者对该章节的内容进行复习、总结。书后附有近年来中国科学技术大学博士生入学考试高等无机化学试题, 可供报考博士研究生的同学参考。

图书在版编目(CIP)数据

高等无机化学 / 郑化桂, 倪小敏编著. —合肥: 中国科学技术大学出版社, 2006.12
ISBN 7-312-01932-3

I. 高… II. ①郑… ②倪… III. 无机化学 IV.O61

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2006) 第 134069 号

出版 中国科学技术大学出版社
安徽省合肥市金寨路 96 号, 邮编: 230026
网址: <http://press.ustc.edu.cn>
印刷 合肥现代印务有限公司
发行 中国科学技术大学出版社
经销 全国新华书店
开本 710 mm × 960 mm 1/16
印张 23
字数 490 千
版次 2006 年 12 月第 1 版
印次 2006 年 12 月第 1 次印刷
印数 1~3000 册
定价 35.00 元

前 言

高等无机化学是大学基础无机化学的后续课程。随着科学技术的飞速进步,无机化学和有机化学、生物化学、材料科学等多种学科相互渗透,使无机化学的研究领域大大扩展。当代的无机化学已经发展成以配位化学、生物无机化学和固体材料化学三大分支为主要支撑点的内容极其丰富和广泛的学科领域。为了使学生在学习了基础无机化学、物理化学、有机化学等知识之后,能够更为概括地总结无机化学中的经典理论成果,又进一步扩展知识面,认识无机化学领域的新进展、新发现,在中国科学技术大学研究生院的大力支持下,我们编写了《高等无机化学》一书。

全书共分为七章,依次为:分子的对称性和点群,配位化合物,原子簇化合物,金属-金属多重键,金属有机化学,固体的结构和性质,生物无机化学与超分子化学。根据本校硕士研究生课程设置的特點,考虑到与其他课程的衔接,本书在每一章的具体内容上侧重点各有不同。群论是研究对称性的有力工具,在无机化学中有着重要的应用,因此被安排在第一章加以讨论;其他每个章节除了介绍该专题的基本内容之外,还尽可能地介绍近年来该研究领域的新成果、新发展,适当体现无机化学领域的前沿性和新颖性,使学生能够掌握现代无机化学的研究现状和发展趋势。每章都附有一定量的习题,供读者对该章节的内容进行复习总结。书后附有近年来中国科学技术大学博士生入学考试高等无机化学试题。

全书由郑化桂统筹定稿,其中第一、三、四章由郑化桂编写,第二、

五、六、七章由倪小敏编写，倪小敏还负责全部文字的录入和授课课件的制作。

本书可用作高年级本科生、硕士研究生学习高等无机化学课程的教材，亦可作为无机化学专业博士生入学考试的参考用书。

本书稿已在 2006 年春季按中国科学技术大学和中科院部分研究所的硕士生和委培硕士生“高等无机化学”课程要求进行了试用，受到了学生们的一致欢迎，并提出了许多中肯的意见，作者据此进行了相应的修改，在此向他们表示感谢。

对在本书编写过程中被我们引用和参考的有关文献的国内外各位著作者致以深切的谢意。

由于编著者水平有限，编写时间仓促，本书在选材、论述等方面难免存在不妥之处，敬请广大读者和科教界同行给予批评指正。

编著者

2006 年 10 月

目 录

前 言.....	(I)
第一章 分子的对称性和点群.....	(1)
第一节 对称操作与对称元素.....	(1)
第二节 分子点群.....	(4)
第三节 特征标表.....	(11)
第四节 对称性与群论在无机化学中的应用.....	(16)
习 题.....	(33)
参考文献.....	(34)
第二章 配位化合物.....	(35)
第一节 配合物电子光谱.....	(36)
第二节 配合物反应机理和反应动力学.....	(50)
第三节 几种类型的配合物及其应用.....	(73)
第四节 功能配合物.....	(79)
习 题.....	(92)
参考文献.....	(93)
第三章 原子簇化合物.....	(97)
第一节 非金属原子簇化合物.....	(98)
第二节 金属原子簇化合物.....	(129)
习 题.....	(155)
参考文献.....	(155)
第四章 金属-金属多重键.....	(157)
第一节 金属-金属四重键.....	(157)
第二节 金属-金属三重键.....	(165)

第三节 金属-金属二重键.....	(168)
习 题.....	(169)
参考文献.....	(169)
第五章 金属有机化合物.....	(171)
第一节 金属不饱和烃化合物.....	(173)
第二节 金属环多烯化合物.....	(176)
第三节 等叶片相似模型.....	(182)
第四节 主族金属有机化合物.....	(188)
第五节 稀土金属有机化合物.....	(215)
习 题.....	(222)
参考文献.....	(223)
第六章 固体的结构和性质.....	(226)
第一节 固体分子轨道理论.....	(226)
第二节 固体的结构.....	(233)
第三节 有代表性的氧化物、氟化物和硫化物.....	(242)
习 题.....	(262)
参考文献.....	(262)
第七章 生物无机化学和超分子化学.....	(264)
第一节 生物无机化学.....	(264)
第二节 超分子化学.....	(294)
习 题.....	(329)
参考文献.....	(330)
附录一 主要分子点群及实例.....	(335)
附录二 若干重要点群的特征标表.....	(336)
附录三 指定点群的 AB_n 型分子的中心原子的 s, p, d 轨道的对称性类型.....	(340)
附录四 指定点群的 AB_n 型分子中周边原子轨道的线性组合.....	(341)
附录五 $d^2 \sim d^7$ 的八面体配合物的 Tanabe-Sugano 图.....	(351)
附录六 元素周期表.....	(353)
附录七 中国科学技术大学博士生入学考试高等无机化学复习要点.....	(354)
附录八 中国科学技术大学博士生入学考试高等无机化学试题(2003~2005) ...	(358)

第一章 分子的对称性和点群

分子形状的特征之一是它的对称性，对称性分析是无机化学中使用最普遍的方法之一。

第一节 对称操作与对称元素

对称操作是一种动作，如旋转、反映、反演等。经过这种动作后的分子与原来相比在表观上不发生任何改变。对称元素是对称操作赖以进行的点、直线或平面。最重要的对称操作及相应的对称元素列于表 1-1 中。

表 1-1 重要的对称操作及相应的对称元素

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	σ
反演中心	反演	i
n 重非真旋转轴或旋转反映	先旋转($2\pi/n$)，再对垂直于旋转轴的镜面进行反映	S_n

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，这类操作因此被称做“点群对称”操作。

恒等操作：点群对称操作中，使分子中任何一点的位置都不改变的一种操作称为恒等操作，记作 E 。

n 重旋转轴：如果绕一轴旋转 $360^\circ/n$ 后分子表观上不发生任何变化， n 重旋转轴就是一个对称操作，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 分子只有一个三重旋转轴，记作 C_3 ，但与之相关的操作却有两个，其中一个旋转 120° ，另外一个旋转 $2 \times 120^\circ$ ，分别记作 C_3 和 C_3^2 。不必考虑 C_3^3 ，因为它等价于恒等操作，如图 1-1 所示。类似地，平面形分子 BCl_3 也具有

这样一个三重旋转轴。

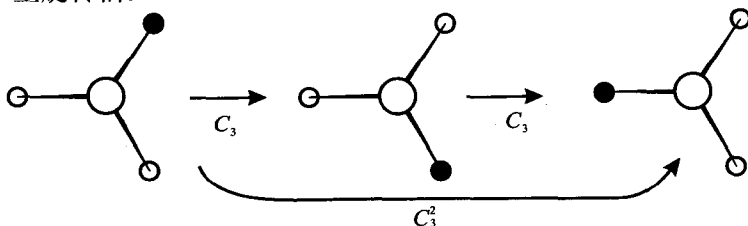


图 1-1 NH_3 的三重旋转轴 C_3 和 C_3^2

镜面： H_2O 分子对如图 1-2 所示的两个平面之中的任何一个进行反映，表观上都不会发生变化。这是一种对称操作，相应的对称元素是镜面(σ)。 H_2O 分子有两个镜面，相交于 HOH 角的平分线，由于这些平面是竖直的 (vertical) 且平行于分子旋转轴 (通常将分子旋转轴取在竖直方向)，所以标记为 σ_v 和 σ_v' 。

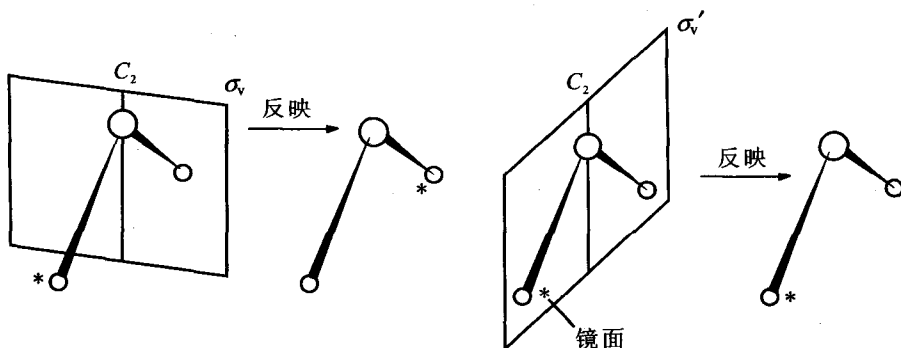


图 1-2 H_2O 分子的两个镜面

C_6H_6 分子 (如图 1-3 所示) 在其平面内有一个镜面 σ_h , h (horizontal) 表示该平面是水平的 (分子的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, 其中一组镜面为竖直的, 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 的面通过环上碳原子, 而记作 σ_d 的面则等分两个 σ_v 面之间的夹角。

反演 (inversion) 操作是指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。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。例如通过 CO_2 分子中心的碳原子核, 反演操作使两个氧原子交换位置。对正八面体分子 SF_6 进行反演操作的结果是中心点两侧的原子互换位置, 该反演中心在硫原子的原子核, 如图 1-4 所示。

反演中心不一定要有原子, 例如 N_2 分子的两个氮原子核连线中点是反演中心。 H_2O 分子和正四面体分子 (如 CH_4) 都没有反演中心。反演和二重旋转轴有时可达到同一效果, 有时操作结果却明显不同。如图 1-5 所示, 反演与平行于分子平面的

C_2 轴的操作结果不同，但却与垂直于分子平面的 C_2 轴的操作结果相同。

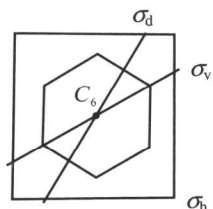


图 1-3 C_6H_6 分子的镜面

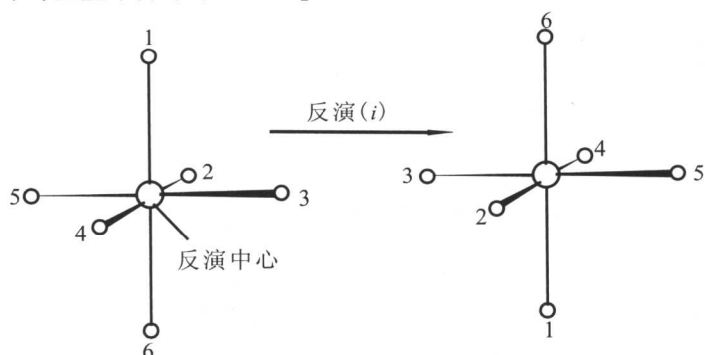
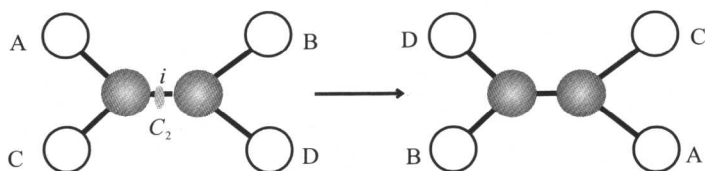
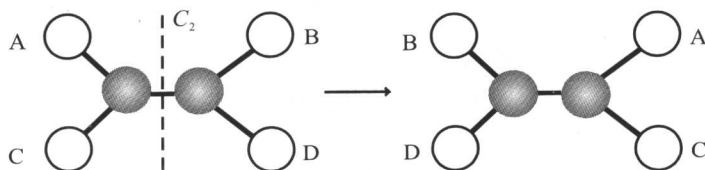


图 1-4 SF_6 反演操作



(a) 反演操作



(b) 二重旋转操作

图 1-5 反演操作和二重旋转操作

非真旋转(improper rotation) 是一种复合操作，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。对称元素非真旋转轴 S_n 是相应的 n 重旋转轴与垂直于该轴的镜面的组合。如图 1-6 所示：四面体分子 CH_4 的四重非真旋转，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，因为这两种单独操作都使分子发生了移动，但复合操作的总效果却使分子无法与原来的分子相区分，该四重非真旋转轴符号为 S_4 。

应注意到下列等价关系： $S_1 = \sigma_h$ ， $S_2 = i$ 。 S_1 轴（旋转 360° 后以水平面反映）等价于水平面本身，因此 $S_1 = \sigma_h$ ，通常使用 σ_h 而不用 S_1 ；同样 S_2 轴（旋转 180° 后以水平

面反映) 等价于反演 i (图 1-7), 通常使用符号 i 而不用 S_2 。

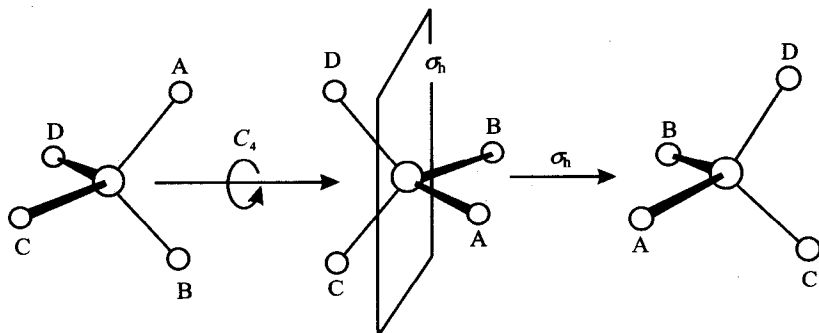


图 1-6 CH_4 分子的四重非真旋转轴 S_4

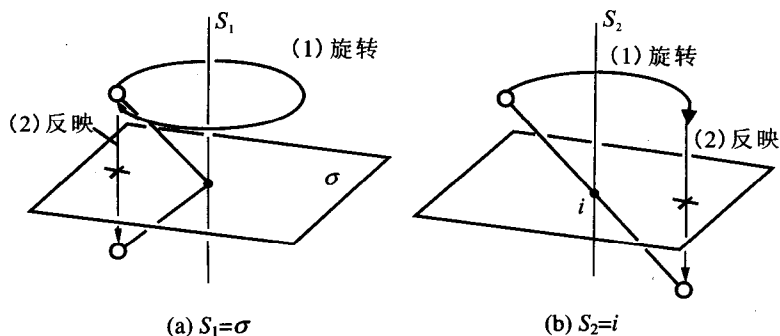


图 1-7

第二节 分子点群

具体分子的对称元素可以是表 1-1 中的某一种也可以同时是表中所列出的几种, 这些基本元素和它们的组合构成了一个完全的集合, 这些元素的完全集合, 数学上称为群。由于这些对称元素可以交汇于空间的一点, 故称为点群。

一、群的定义

若干个固定元素的全体, 在数学上称为集合, 用符号 $G\{a, b, c, \dots\}$ 表示。在一个非空集合 G 中, 当某种代数运算 (乘法) 规定后, 若集合具有下面四种性质时, 则 G 构成一个群。

① 封闭性: 若 $a \in G, b \in G$, 则必有 $ab = c, c \in G$;

② 结合律成立: 若 $a, b, c \in G$, 则 $a(bc) = (ab)c$;

③存在一个恒等元素：若 $a \in G, E \in G$, 则 $Ea = aE = a$, E 称为恒等元素；

④存在逆元素：若 $a \in G$, 则必有 $b \in G$, 并使得 $ab = ba = E$, 这里 b 为 a 的逆元素, 记作 $a^{-1} = b$ 。

一个分子所具有的对称操作的完全集合构成一个点群, 每个点群有一个特定的符号, 例如, 水分子具有 C_2 , σ_{xz} , σ_{yz} 和 E 共 4 个对称操作, 它们就构成了符号为 C_{2v} 的点群, 上述四个对称操作就是 C_{2v} 点群的元素。可以证明, 点群 C_{2v} 中的元素满足上述数学群的条件。

(1) C_{2v} 的点群是封闭的, 例如, C_{2v} 点群 (如 H_2O 分子) 中, C_2 与 σ_{xz} 相乘就是先实行 σ_{xz} 操作, 再实行 C_2 操作, 如果对 O 原子坐标 x, y, z 实行上述操作, 结果得:

$$[x, y, z] \xrightarrow{\sigma_{xz}} [x, -y, z] \xrightarrow{C_2} [-x, y, z]$$

即: $[x, y, z] \xrightarrow{C_2\sigma_{xz}} [-x, y, z]$

已知: $[x, y, z] \xrightarrow{\sigma_{xz}} [-x, y, z]$

可见: $C_2\sigma_{xz} = \sigma_{yz}$, σ_{yz} 是 C_{2v} 点群中的一个操作。

在初等代数中, 乘法运算 AB 与 BA 是没有区别的, 即 A, B 可以彼此互易, 或说这种乘法是可以交换的; 但在线性代数中, 交换律不是普遍成立的, 即 AB 可以得到 C , 而 BA 可能得到 D , 此处 C 和 D 是群中两个不同元素。所有对称元素不含高于 2 次旋转轴的群遵守交换律, 这些遵守交换律的群叫阿贝尔群。水分子的 4 个对称操作可以彼此互易, 所以 C_{2v} 点群就是阿贝尔群。

(2) C_{2v} 点群中的元素相乘符合结合律: 例如 $C_2, \sigma_{xz}, \sigma_{yz}$ 三个操作

$$C_2(\sigma_{xz}\sigma_{yz}) = C_2C_2 = E$$

$$(C_2\sigma_{xz})\sigma_{yz} = C_{yz}C_{yz} = E$$

$$C_2(\sigma_{xz}\sigma_{yz}) = (C_2\sigma_{xz})\sigma_{yz}$$

(3) C_{2v} 点群中有一恒等操作 E , 恒等操作 E 与任何其他对称操作相乘, 仍得到与其相乘的对称操作, 即:

$$EC_2 = C_2E = C_2$$

(4) 点群中有一操作 C_2 (顺时针旋转 $2\pi/2$), 同时也存在 C_2^{-1} (逆时针旋转 $2\pi/2$), 则:

$$C_2^{-1}C_2 = C_2C_2^{-1} = E$$

且每一反映操作即为其自身的逆元素:

$$[x, y, z] \xrightarrow{\sigma_{xz}} [x, -y, z] \xrightarrow{\sigma_{xz}} [x, y, z]$$

即: $\sigma_{xz}\sigma_{xz} = E$

则: $\sigma_{xz} = \sigma_{xz}^{-1}$

二、主要点群

点群是作用在分子上所有的对称操作的完全集合，原则上可以组合得到无数个可能的点群，但只需要大约 40 个重要的点群就足以用来描述各类分子，以下列举的只是其中的几个主要实例。

(1) C_1 点群

如图 1-8(a)所示的 HCB rClF 分子，无任何对称元素（除 C_1 外），属于 C_1 点群，这类化合物称为非对称化合物。

(2) C_n 点群

仅含有一个 C_n 轴，如 H_2O_2 分子的两个氢原子分别位于接近互相垂直的两个平面内，只具有一个 C_2 轴，该 C_2 轴平分两个平面的夹角，并交于 O—O 键的中点，所以 H_2O_2 分子属于 C_2 点群（图 1-8(b)）。

(3) C_s 点群

仅含有一个镜面 σ ，如 HOCl 是一个弯曲分子，只有一个对称面，即分子平面，所以属于 C_s 点群（图 1-8(c)）。

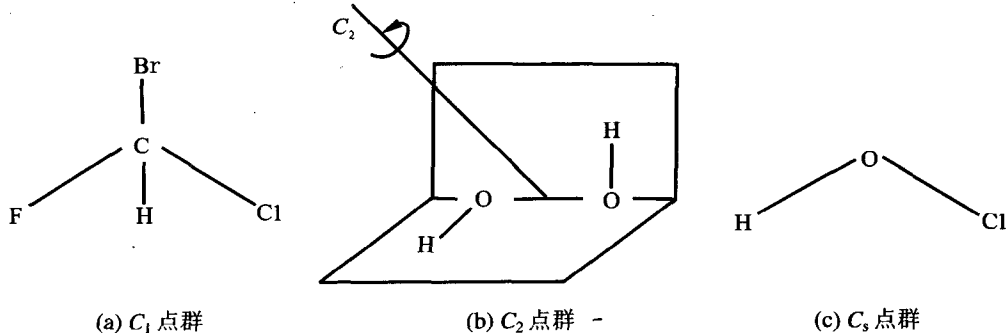


图 1-8 主要点群

(4) C_{nv} 点群

含有一个 C_n 轴和 n 个竖直对称面，例如 H_2O 分子具有一个 C_2 轴和两个包含 C_2 轴的互相垂直的竖直对称面 σ_{xz} 和 σ_{yz} ，故属于 C_{2v} 点群（图 1-2），又如 NH_3 分子具有 C_3 轴以及三个 σ_v 对称面，故它属于 C_{3v} 点群（图 1-9）。

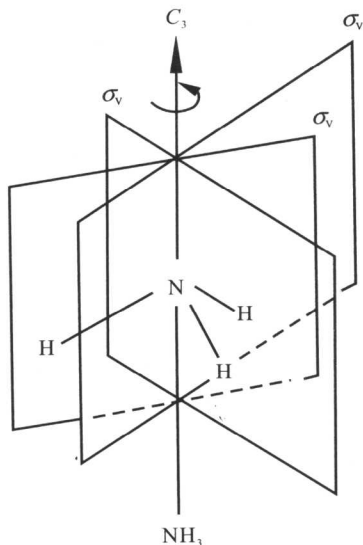
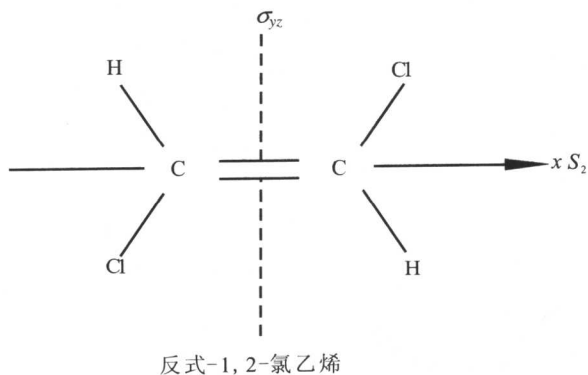
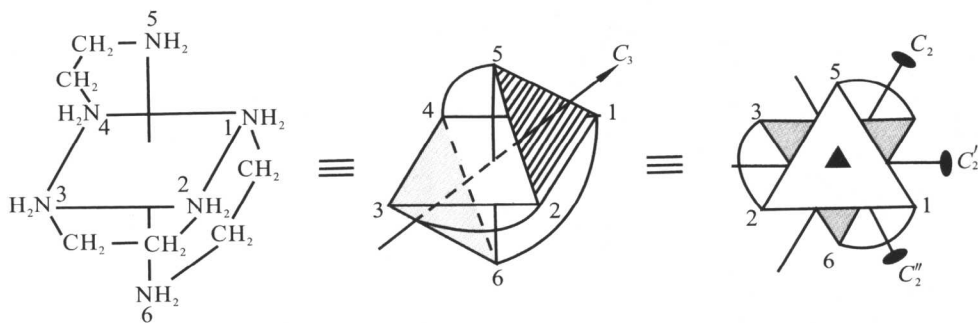
(5) C_{nh} 点群

含有一个 C_n 轴和一个垂直于 C_n 轴的 σ_h 面。例如反式 1,2-二氯乙烯（图 1-10）具有 C_2 轴（垂直分子平面）和垂直于 C_2 轴的对称面（分子平面） σ_h ；同时由于 $\sigma_h C_2 = S_2 = i$ ，所以还有 S_2 轴和对称中心 i ，此类分子属于 C_{2h} 点群。

(6) D_n 点群

具有一个 C_n 轴和 n 个垂直于 C_n 轴的 C_2 轴。例如 $[\text{Co}(\text{en})_3]^{2+}$ 配离子属于 D_3 点群。

群(图 1-11), 它具有一个垂直于三角平面的 C_3 轴和三个通过 Co^{2+} 离子且垂直于 C_3 轴的 C_2 轴。

图 1-9 C_{3v} 点群图 1-10 C_{2h} 点群图 1-11 $[\text{Co}(\text{en})_3]^{2+}$ 配离子中的 C_3 轴和 3 个 C_2 轴

(7) D_{nh} 点群

D_n 点群元素增加一个 σ_h , 即得到 D_{nh} 点群; 在 D_{nh} 点群中如果 n 为偶数, 则还存在对称中心 i 。例如, $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ 离子含有一个 C_4 轴和 4 个垂直于 C_4 轴的 C_2 轴以及一个 σ_h 和四个 σ_v (分别包含 C_2 轴), 故属于 D_{4h} 点群(图 1-12), 由于 $n=4$, 因此该离子还存在一个对称中心 i 。

(8) D_{nd} 点群

该点群除具有 D_n 点群的对称轴外, 还有 n 个分角对称面 σ_d 。由于有 σ_d 和 C_2 , 所以必有 S_{2n} 轴, 而且当 n 为奇数时, 则还应有 i 。例如, 交叉式二茂铁属于 D_{5d} 点群, 具有一个 C_5 轴, 5 个垂直于 C_5 轴的 C_2 轴以及 5 个 σ_d 对称面。由于 $n=5$, 因此交叉

式 $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ 分子还含有 S_{10} 轴和对称中心 i (图 1-13)。

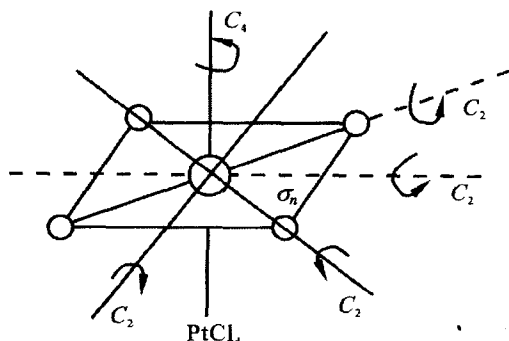


图 1-12 D_{4h} 点群

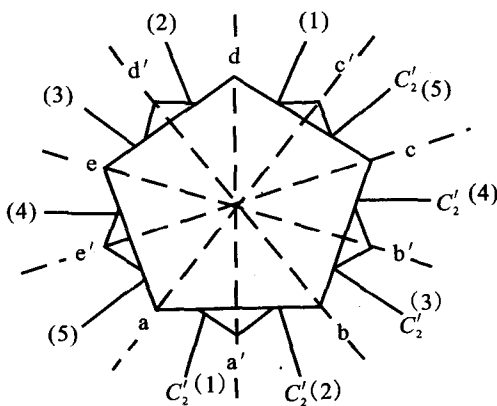
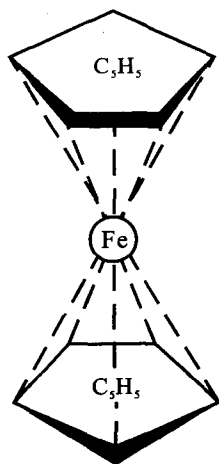


图 1-13 D_{5d} 点群

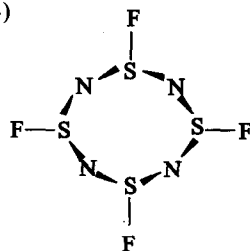


图 1-14 S_4 点群

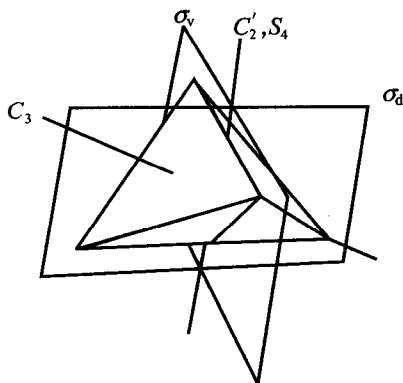
(9) S_n 点群

S_n 点群中只具有一个 S_n 轴。由于 $S_n = \sigma_h C_n$ ，当 $n=1$ 时， $S_1 = \sigma$ ， $C_1 = \sigma$ ，当 $n=2$ 时， $S_2 = \sigma_h$ ， $C_2 = i$ 。 $\text{S}_4\text{N}_4\text{F}_4$ 是属于 S_n 点群的一个典型分子，该分子的 4 个 S 原子和 4 个 F 原子处在同一平面，具有一个垂直于该平面的 C_4 轴，但由于 4 个 N 原子不处在该平面上，2 个在该平面的上方，另两个在该平面的下方，且等距离交错排布，故 C_4 旋转操作不能使分子复原，只有在 C_4 旋转之后，接着再以该平面为镜面反映一次，方可使分子复原，也即该分子只有惟一的 S_4 轴(图 1-14)。

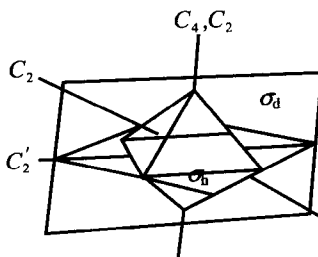
(10) T_d 点群

许多分子和离子，例如 CH_4 ， CCl_4 ， GeH_4 ， $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 分子和 ClO_4^- ， SO_4^{2-} ， CrO_4^{2-} ， MnO_4^- 离子的对称性属于 T_d 点群。在该点群中，含有 4 个通过一顶角和其对称面中心的 C_3 轴，3 个互相垂直的 C_2 轴，3 个 S_6 轴（与 3 个 C_2 轴重合）以及 6 个通过一

条边并平分另一不相接的边的对称面 σ_d (图 1-15(a))。



(a) T_d 点群



(b) O_h 点群

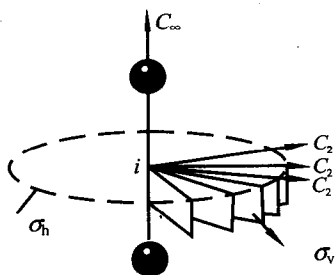
图 1-15 T_d 点群 O_h 点群

(11) O_h 点群

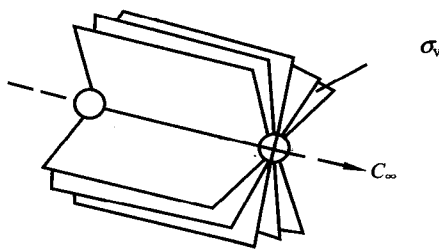
许多分子如 UF_6 , SF_6 , 特别是许多配离子如 CrF_6^{3-} , $Mn(H_2O)_6^{2+}$, $Fe(CN)_6^{4-}$, $Cr(CO)_6$ 等的对称性属于 O_h 点群(图 1-15(b)), 该点群含有 3 个通过八面体的每对顶点的 C_4 轴和 S_4 轴, 4 个通过八面体中心及每对相对三角面中心的 C_3 轴和 S_6 轴, 6 个通过八面体每对对边中点的 C_2' 轴, 3 个 C_2 轴与 C_4 轴重合, 6 个通过八面体的两对对顶角及两对边中点的 σ_d 对称面, 3 个含 4 条边(同一平面内)的对称面 σ_h 以及一个对称中心 i , 总共有: 3 个 C_4 , 4 个 C_3 , 3 个 C_2 , 6 个 C_2' , 4 个 S_6 , 3 个 S_4 , 3 个 σ_h , 6 个 σ_d 和一个 i , 它是一种对称性很高的点群。

(12) $D_{\infty h}$ 点群

直线型分子的共同特点是含有 C_{∞} 轴(键轴)。对于对称的直线形分子如 CO_2 , H_2 , $HC \equiv CH$ 等, 则含有无数个垂直于 C_{∞} 的 C_2 轴及无数个含有 C_{∞} 的 σ_v 对称面, 此外还含有一个 σ_h 对称面和一个对称中心 i , 所以它们属于 $D_{\infty h}$ 点群。这相当于一支未经过削尖的圆柱型铅笔的对称性(图 1-16(a))。



(a) $D_{\infty h}$ 点群



(b) $C_{\infty v}$ 点群

图 1-16 $D_{\infty h}$ 点群与 $C_{\infty v}$ 点群

