

封面设计：罗 洪

ISBN 7-04-001057-7/O·660

定价 4.55 元

内 容 提 要

本书译自美国 K. F. Purcell 和 J. C. Kotz 合编的 *Inorganic Chemistry* (1977 年版)。原著是一本适用于大学高年级和研究生的无机化学教材。全书共十九章,译本分四个分册。第一分册(第一章至第五章)包括理论部分和给体/受体概念,第二分册(第六章至第八章)是主族元素化学,第三分册(第九章至第十四章)是过渡金属配位化学,第四分册(第十五章至第十九章)包括金属有机化学、金属和非金属原子簇化学和无机生物化学。

本书可作为高等院校理工科无机化学参考书,也可供化学工作者或其他有关人员作为无机化学自学用书。

参加第四分册翻译工作的有曹倩莹(第十五、十六章)、吕月明(第十七章)和张留城(第十八、十九章)。

无 机 化 学

第 四 分 册

【美】K. F. 珀塞尔 J. C. 科茨 著

曹倩莹 吕月明 张留城 译

申泮文 校

*

高等教育出版社出版

新华书店北京发行所发行

人民教育出版社印刷厂印装

*

开本 850×1168 1/32 印张 15.625 字数 374,000

1990年 7月第1版 1990年 7月第1次印刷

印数 00,001—1 670

ISBN 7-04-001057-7/O·660

定价 4.55 元

目 录

第十五章 过渡金属的经典配合物和金属有机化合物、	
十六和十八电子规则	1157
§ 15-1 十六和十八电子规则	1157
§ 15-2 十六和十八电子规则的理论概况	1172
结束语	1178
第十六章 金属有机化学: 合成、结构和成键	1180
§ 16-1 引言	1180
§ 16-2 金属有机化学的编写说明	1186
§ 16-3 金属有机化学的文献	1188
§ 16-4 碳 σ 给体	1189
1. 烷基金属和芳基金属的合成	1190
(1) 金属与有机卤化物的直接反应	1191
(2) 负离子烷基化试剂与金属卤化物或氧化物的反应	1201
(3) 金属与烷基汞或芳基汞的反应	1202
(4) 金属化反应	1202
(5) 氧化加成反应	1206
(6) 含有金属的负离子与有机卤化物的反应	1209
(7) 金属配合物对不饱和作用物的1, 2-加成	1211
金属氢化作用	1211
羧金属化作用	1220
金属卤化作用	1221
金属有机化作用	1223
2. 烷基金属和芳基金属的结构和成键	1228
3. 羰基金属化合物	1247
(1) 羰基金属化合物的合成	1247
(2) 羰基金属化合物: 性质和结构	1251
(3) 羰基金属化合物中的成键作用	1256
4. 金属-碳烯和金属-碳炔配合物	1258

§ 16-5 碳 π 给体	1263
1. 链状 π 给电子配体(烯烃、炔烃和 π -烯丙基)	1265
(1) 烯烃、炔烃和 π -烯丙基配合物的合成	1266
烯烃配合物	1266
炔烃配合物	1269
π -烯丙基配合物	1270
(2) 烯烃、炔烃和 π -烯丙基配合物中的结构和成键	1270
2. 环状 π 给电子配合物	1278
(1) 合成和性质	1279
(2) 结构和成键	1287
结束语	1306
第十六章附录 羰基金属化合物和红外光谱	1307
第十七章 金属有机化合物: 反应途径	1316
§ 17-1 过渡金属有机化合物的反应以及十六和十八 电子规则	1319
§ 17-2 缔合反应	1321
1. 金属有机化合物的 Lewis 酸性和碱性	1321
2. 配体的质子化作用	1330
§ 17-3 取代反应	1334
1. 亲核配体取代	1334
2. 对配位配体的亲电进攻和亲核进攻	1341
§ 17-4 加成反应和消除反应	1347
1. 双键的 1, 2-加成反应	1347
2. CO 的 1, 1-加成: 羰化反应和脱羰反应	1356
3. 氧化加成反应	1363
(1) 一般介绍	1364
(2) 氧化加成的立体化学	1367
(3) 中心金属、配体和附加物对氧化加成反应的影响	1370
(4) 氧化加成的反应机理	1375
4. 消除反应和金属-碳 σ 键的稳定性	1377
§ 17-5 重排反应	1384
1. 重新分配反应	1385

2. 流变同分异构现象或立体化学非刚性	1389
§ 17-6 含有金属有机化合物的催化作用	1397
1. 烯烃的氢化	1399
2. Oxo反应	1403
3. Wacker过程(Smidt反应)	1405
4. 聚合反应	1408
5. 环齐聚作用、烯烃异构化和复分解作用以及与聚合物结合的催化剂	1417
结束语	1422
第十八章 分子多面体: 硼氢化合物和金属原子簇	1423
§ 18-1 硼氢化合物	1425
1. 中性硼氢化合物, $(BH)_pH_q$	1431
(1) 结构与成键关系	1431
硼氢化合物结构的拓扑理论: styx 数	1435
分子轨道概念	1441
(2) 中性硼氢化合物的合成和反应活性	1445
2. 中性硼氢化合物、笼形多面体氢硼酸根负离子和碳硼烷的一般系统化程序图	1456
3. 笼形氢硼酸根负离子和碳硼烷 MO 理论	1462
4. 笼形氢硼酸根负离子	1465
5. 碳硼烷	1471
6. 金属碳硼烷	1478
§ 18-2 金属-金属键和金属簇	1486
1. 双核化合物	1490
2. 三原子簇	1495
3. 四原子、四面体簇	1499
4. 五原子簇和六原子簇	1506
结束语	1513
第十八章附录 M_6 簇的成键模型	1515
第十九章 生物化学方面的应用	1518
§ 19-1 细胞	1519

§ 19-2 与磷酸酯水解相偶联的过程	1520
1. 核苷酸转移——DNA 聚合酶	1523
2. 磷酸根转移	1525
(1) 概述	1526
(2) 丙酮酸激酶	1527
(3) 葡萄糖储存——葡萄糖磷酸变位酶	1529
(4) 磷酸在肌肉中的储存——肌酸激酶	1532
(5) Na^+/K^+ 离子泵——腺苷三磷酸酶	1532
§ 19-3 氧载体——血红蛋白和肌红蛋白	1536
§ 19-4 钴胺素; 维生素 B_{12} 辅酶	1548
§ 19-5 电子传递剂	1554
1. 细胞色素	1554
2. 铁-硫蛋白质	1560
(1) $1-\text{Fe}-\text{S}$ 和 $2-\text{Fe}-\text{S}$	1560
(2) $2-\text{Fe}-\text{S}^*$	1561
(3) $8-\text{Fe}-\text{S}^*$	1563
(4) 固 N_2	1566
3. 叶绿素	1573
结束语	1579
化合物索引	1581
主题索引	1606

第十五章 过渡金属的经典配合物和金属有机配合物、十六和十八电子规则

前六章讨论了关于高氧化态金属与诸如胺类、卤素和氧给体之类的配体所形成的过渡金属配合物的化学, 以下两章将讨论低氧化态金属通过碳与象 CO 、 CH_3 、 C_6H_6 及 C_2H_4 这样的配体结合而成的配合物, 本章则是连接这两部分内容的桥梁。这就是说我们下一个论题就是金属有机化学。

虽然我们将要讨论的化合物有许多是以主族金属为基础, 而金属有机化学的大部分内容却是集中在过渡金属配合物方面。因此我们将首先介绍一个经验规则: “十六和十八电子规则”即“有效原子序数规则”(EAN), 它是把过渡金属配合物的结构化学和反应化学进行系统化的极为重要的手段。其次我们将讨论为什么十六和十八电子规则对金属有机化合物是有效的, 而对经典化合物却不一定有效。

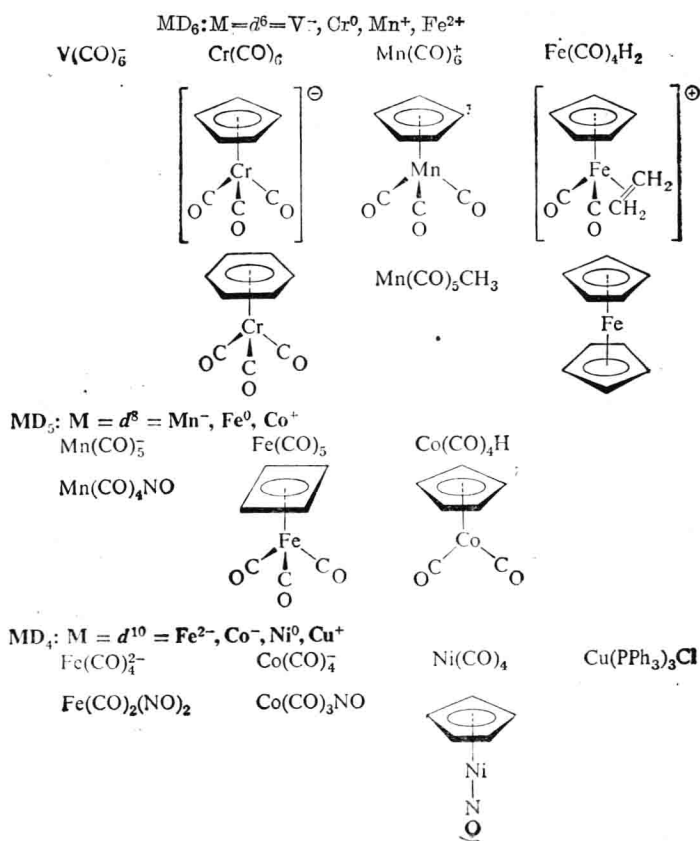
§15-1 十六和十八电子规则¹

在开始论述以下两章金属有机化学之前, 有几个应注意的情况, 首先是“十六和十八电子规则”即“有效原子序数规则”(EAN)。这一规则能使许多过渡金属有机化合物(第十六章)在结构化学方面系统化, 同时对于研究这些化合物的反应也是一种有用的指南(第十七章)。

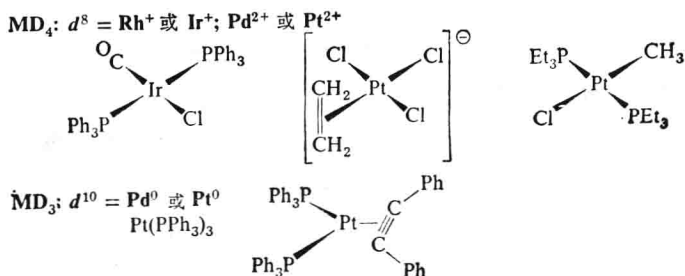
1. C. A. Tolman, *Chem. Soc. Rev.* 1, 337 (1972).

电子, 即此金属原子或离子将具有 d^6 组态 (3), 并可预期这种配合物具有近似八面体结构。金属本身具有四对价电子时则需要有 5 对加合物成键电子对, 并且具有三角双锥或四方锥 (4) 结构。具有五对价电子对的金属由于获得 4 对配体电子对应采取四面体或平面正方形结构 (5)。

以下面所列举的一些化合物来说明 18 电子规则。在计算电子数时, 象 CO 、 PPh_3 、卤化物、 H^- 和烃基、芳基类 (例如, CH_3^- 和 C_6H_5^-) 等配体都被视作两电子给体。NO 和含 π 键的有机配体需要进行专门研究, 我们现在就讲这个问题



如前所述,许多稳定的金属有机化合物其金属周围仅有 16 个价电子。这些配合物总是由 d^8 金属离子和平面正方形(4 对配体成键电子对)结构组成的,或由 d^{10} 金属原子和三个配体(3 对配体成键电子对)组成的,它们可能是三角形结构。举例如下:



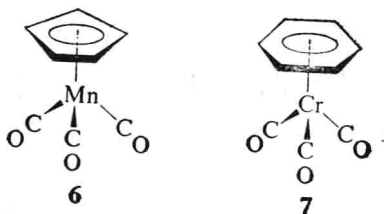
现在我们回过头来介绍由配体向价电子层即金属提供的电子数的习惯计算方法。如前所述,对于经典类型的配体(如胺类、膦类、卤化物等)这是不成问题的,但是对于金属有机化学中所遇到的某些 π 给电子配体,我们还不熟悉,因此,应进行专门的介绍。我们计算电子数的方法是完全地保留第五章的习惯,这只不过是我们所能采用的几种方法中的一种,即把配合物看作是给体/受体的加合物,把每个配体看成是一对电子对的给体,而把金属看成是一对电子对的受体。对于提供一对电子的配体 CO 、 H^- 、 PF_3 、 PPh_3 和 C_2H_4 , 在这里就无需赘述了。(请回忆, C_2H_4 向 Pt^{2+} 提供一对 π 电子结合为 $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Cl}_3]^-$, 见第九章, 784 页)。但是,对于象 NO^+ 、 C_5H_5^- 、 C_6H_6 或 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ 这样的配体则需要进一步说明。

如在第四章中所描述的, NO 是一个奇电子分子,它不仅具有氮给体原子上的孤电子对,而且在 $\pi^*\text{MO}$ 上还有一个单电子。我们的习惯是把 NO 看成是带有额外电子的配位的 NO^+ , 把这个额外的电子计入金属或其它配体的电子之中。另一种习惯可以把

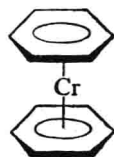
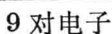
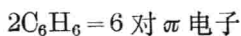
NO 看成是一个三电子给体或者是 NO^- ，后者是自金属中获取一个电子给予 NO 而形成的。但是我们在这里所采用的习惯方法是以 NO^+ 与 CO 、 CN^- 和 N_2 相类似为依据的，它们组成了一个等电子系列。在计算电子数时，将 π^* 电子分配给金属，这样做便于进行上述对比，但一般来说这几乎没有什么物理意义(而其它两种习惯方法也是这样)。配合物中的 NO^+ 配体在相当大程度上要包括有它的 $\pi^*\text{MO}$ 与金属的 $d\pi \text{AO}$ 的相互作用，最终将有一定的净电子云密度分布在金属和 NO^+ 的 $\pi^*\text{MO}$ 之间，它对电子数的计算方法无关。下面的例子说明 NO 配合物中电子数的计算方法。

$\text{Mn}(\text{CO})_4\text{NO}$	$\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})_2$
亚硝基四羰基合锰	二亚硝基二羰基合铁
$\text{NO}^+ = 1$ 对 σ 电子	$2\text{NO}^+ = 2$ 对 σ 电子
$4\text{CO} = 4$ 对 σ 电子	$2\text{CO} = 2$ 对 σ 电子
$\text{Mn} = 4$ 对电子	$\text{Fe}^{2+} = 5$ 对电子
9 对或 18 电子	9 对或 18 电子

在进一步讨论计算电子数的习惯方法之前，我们需要谈一下有关命名法的问题。化合物 **6** 的系统名称为三羰基(η^5 -茂基)合锰，化合物 **7** 的系统名称为(η^6 -苯)三羰基合铬。记号 η^n 表示配体在形式上同金属结合的原子数($=n$)。 η (希腊语的第七个字母)这个字母表示 haptic，出自希腊字“haptein”，它的意思是“抓住”。因此，在化合物 **6** 中的 C_5H_5 配体人们叫作五 η 环戊二烯基，而在

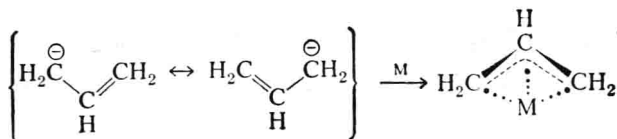


另一种三对电子 π 给体是苯, 以双(η^6 -苯)合铬为例说明。

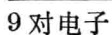
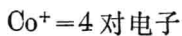
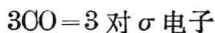
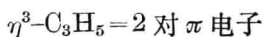
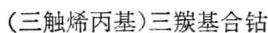
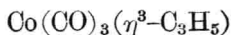
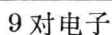
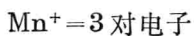
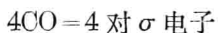
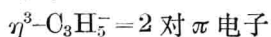
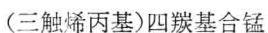
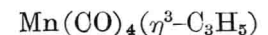


0

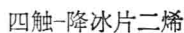
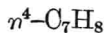
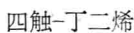
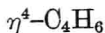
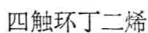
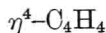
由烯丙基 $H_2C=CH-CH_2-$ 可以得到最简单的两对电子的 π 给体。同茂基一样, 当把 C_3H_5 看作是中性分子时, 它含有奇数电子。然而, 我们习惯上把它当作负离子, 因此把它看作是一个两对电子的 π 给体。在这个构型中所有的三个碳原子均与金属相结合, 将它以 $\eta^3-C_3H_5$ 来表示。



例如, 将 $Mn(CO)_4(\eta^3-C_3H_5)$ 和 $Co(CO)_3(\eta^3-C_3H_5)$ 中的价电子数计算如下:



中性的两对电子的给体是



在第 1160 页上介绍的二烯-金属配合物的一个例子是 $Fe(CO)_3(\eta^4-C_4H_4)_2$ 。

表 15-1 某些烃类 π 给体的给体/配位特性

配 体	提供的电子对数	配 位
$\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4$	1	
$\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5$ (烯丙基)	2	
$\eta^3\text{-C}_7\text{H}_7$ (环庚三烯基)		
$\eta^4\text{-C}_4\text{H}_6$ (丁二烯)		
$\eta^4\text{-C}_7\text{H}_8$ (降冰片二烯)		
$\eta^4\text{-C}_7\text{H}_8$ (环庚三烯)		
$\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8$ (环辛四烯)		
$\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ (环戊间二烯基, 茂基)	3	
$\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$ (苯)		
$\eta^6\text{-C}_7\text{H}_8$ (环庚三烯)		
$\eta^6\text{-C}_8\text{H}_8$ (环辛四烯)		
$\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7^+$ (草翁离子)		

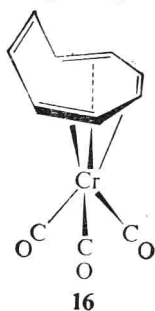
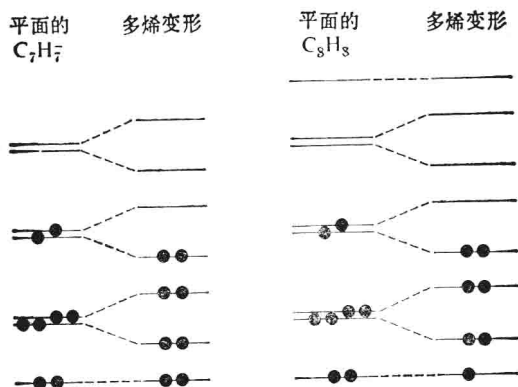


表 15-1 汇集了烃类配体的给体和配位特性,以便在第十六和十七章中讨论这些配合物的化学时参考。

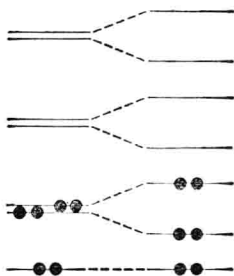
在以上讨论的 σ 配体中,读者无疑已注意到,环庚三烯和环辛四烯是独特的,它们的行为相当于多烯而不是芳香族的 σ 体系。芳香族体系是平面结构而且所有的 C—C 距离相等,这是它们的结构特点;相反,多烯分子通常不是平面结构,而且 C—C 距离长短交替。 C_7H_7 和 C_8H_8 也不例外。为了弄明白这些环为什么不是平面,我们可以参考第四章中推导环状体系 σ MO 的方法,求出这两个物种的 D_{7h} 、 D_{8h} (芳香的) 几何构型应具有下列的 σ 轨道能量图和电子组态。



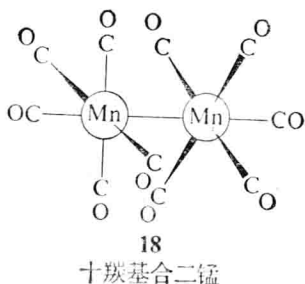
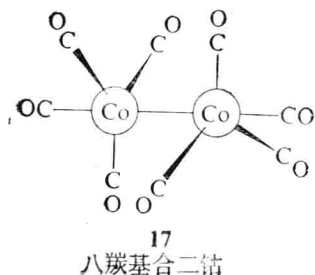
平面体系的结构变形将产生两个重要后果。首先消除由于对称性造成的 σ HOMO 的简并性,结果使 HOMO 失掉了重根特点同时使 σ 电子组态进一

步稳定。当然,按照 σ 电子的要求,这种变形一定要受到限制。正是由于这些变形作用,使得 π 分子轨道从一个充分离域的、芳香性的状态转变成了多烯的较为定域的 π 轨道。由于它们是多烯,这些配体具有给电子对的灵活性,它们给予的电子对少于它们本身所具有的 π 电子对,因而从未观察到这样的 $\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7^-$ 和 $\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8$ 结构。反之,草蓐离子 C_7H_7^+ (平面 D_{7h} 几何构型)不能通过变形消除简并以达到使 π 电子稳定,它是一个芳香性的 η^7 配体。

$\text{C}_7\text{H}_7^+ \rightarrow$ 多烯变形



读者可能已经注意到,我们未曾提到围绕金属的电子为奇数的 MD_n 情况,当然对16和18电子规则来说这种情况是不“允许”的。然而,在某些情况下,分子的经验式使人们认为价电子数是奇数。例如在 $\text{Co}(\text{CO})_4$ 中,钴的周围形式上有17个电子。可是,这种物种在通常条件下并不能作为一个稳定的实体存在,它要“二聚”成一个含有金属-金属键的偶电子分子 $(\text{OC})_4\text{Co}-\text{Co}(\text{CO})_4$ (17)。如果认为 $\text{Co}-\text{Co}$ 键中的两个电子分别是由两个金属原子



$3\text{CO}_t = 3$ 对 σ 电子 (下标 t 表示端梢)

$3\text{CO}_b = 1\frac{1}{2}$ 对 σ 电子 (下标 b 表示成桥)

$1\text{Fe}-\text{Fe} = 1/2$ 对电子

$\text{Fe} = 4$ 对电子

9 对电子

$\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ 存在两种铁原子:

顶点 $\text{Fe}(=a)$

$4\text{CO}_t = 4$ 对 σ 电子

$2\text{Fe}-\text{Fe} = 1$ 对电子

$\text{Fe} = 4$ 对电子

9 对电子

基底 $\text{Fe}(=b)$

$3\text{CO}_t = 3$ 对 σ 电子

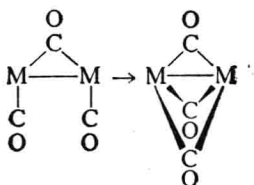
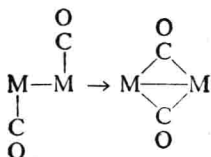
$2\text{CO}_b = 1$ 对电子

$2\text{Fe}-\text{Fe} = 1$ 对电子

$\text{Fe} = 4$ 对电子

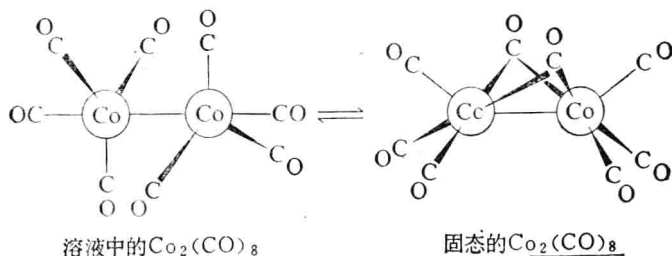
9 对电子

最后应注意的一点, 有时发现成桥 CO 结构比端梢 CO 结构更有利, 但这并不是 EAN 规则“要求”这样。 CO 部位的变化常取以下一般形式, 为符合“18 电子规则”, 这种变化要成对发生。两个



很恰当的例子是 $\text{Fe}(\text{CO})_9$ 和 $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ 。更突出的一个例子是八羰基合二钴。在烃类溶剂中这种配合物具有全部的端梢 CO 基团, 但在固态时它的结构具有两个成桥的 CO 基团。这个例子表明了

很重要的一点，两个成桥和两个端梢 CO 基团之间的能量差别通常是很微小的，并且容易受环境因素如溶剂化作用和晶格力等因素的影响。



有时，假定 14 电子分子为金属有机化合物反应中的中间物¹，但这样的物种从来未被充分地证实过。不过近来报导了³ 14 电子的双(乙炔)合铂(0)配合物， $\text{Pt}(\text{PhC}\equiv\text{CPh})_2$ 。虽然将来一定会有更多的这类分子被分离出来，但就目前来看，不如说十四电子分子是一种例外，而不把它看作是一种规则。不过，它们作为反应中间物存在的可能性比原来想象的要大些。

§ 15-2 16 和 18 电子规则的理论概况

上节对 16 和 18 电子规则作为经验事实进行了讨论，现在要对这一规则在结构方面的根据作进一步的理论研究并回答以下一些问题：

(1) 经典配合物和金属有机配合物之间的主要差别是什么？为什么后者往往比前者更为遵守 16 和 18 电子规则？

(2) 过渡金属的金属有机配合物通常是由具有 d^6 、 d^8 和 d^{10} 组态的金属原子或离子构成的。为什么 d^6 金属多采用 6 配位(八面体)结构，而 d^8 和 d^{10} 配合物是 4 或 5 配位(平面正方形或三角双锥形)结构？

(3) 为什么有些 16 电子配合物是稳定的?

(4) 由于 d^{10} 轨道是全充满的, 对应每个成键“ d ” MO 就有一个充满的反键“ d ” MO, 为什么 d^{10} 配合物却是稳定的呢?

经典的和金属有机配合物之间的区别, 关键在于配体的特性。金属有机配合物的特点是利用 π 受电子配体和低氧化态(因而是低 Z^*) 金属。因此可能发生金属到配体的 $d\pi \rightarrow$ 配体 π^* 电子流动, 这就使原来非键“ d ” MO 的能量降低从而使配合物得益变稳定了, 以示意图说明如下。

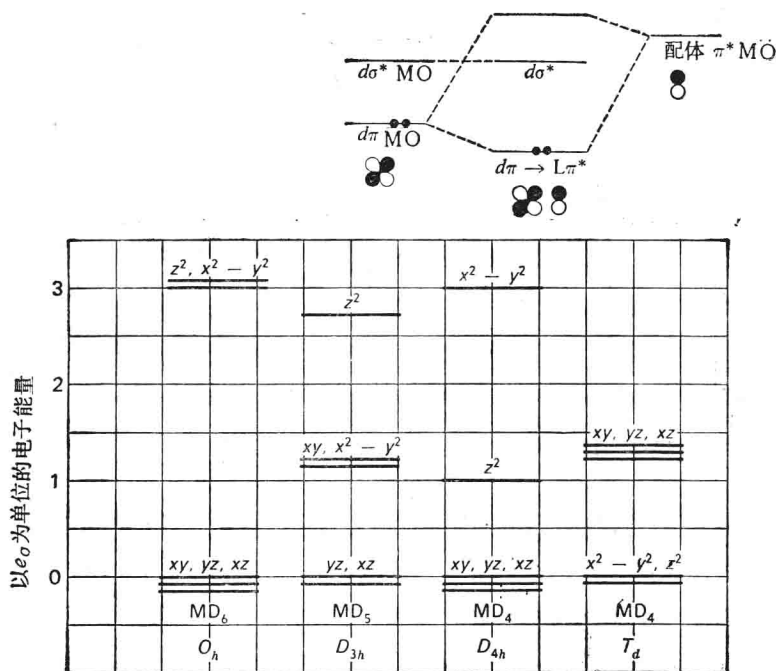


图 15-1 MD_6 (八面体)、 MD_5 (三角双锥)、 MD_4 (T_d , 四面体) 和 MD_4 (D_{4h} , 平面正方形) 的轨道能量。

(以 e_σ 为单位)

再者, 这种降低作用保证电子可在最低能量的“ d ” MO 中配对。由