

氢键作用与 储氢材料设计

Hydrogen Bonding and Hydrogen Storage
Materials Design

朱海燕 著

非外借



科学出版社

氢键作用与储氢材料设计

Hydrogen Bonding and Hydrogen Storage Materials Design

朱海燕 著

科学出版社

北京

内 容 简 介

本书系统介绍了作者及国内外科学家近年来在储氢材料设计研究方面的相关研究成果,并结合材料与氢的相互作用机理进一步阐释,探讨了高效储氢材料设计所涉及的三种特殊的氢键作用。全书共5章,第1章对储氢材料的研究背景、分类、储氢原理及与储氢材料相关的氢键作用机理进行了简单的介绍;第2章简述了本书涉及的研究工作所用到的计算方法、软件及理论基础;第3~5章分别介绍了诱导型氢键作用、Kubas双氢键作用及多中心氢键作用的机理,并进一步阐述了基于这三种氢键作用的储氢材料的设计思路、储氢性能及机理等。

本书可供从事储氢材料及分子作用机理研究与工程开发的科技工作者阅读,也可作为该领域高年级本科生、研究生及大学教师的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

氢键作用与储氢材料设计/朱海燕著. —北京:科学出版社, 2018. 7
ISBN 978-7-03-057072-7

I. ①氢… II. ①朱… III. ①储氢合金—研究 IV. ①TG139

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2018) 第 059907 号

责任编辑:周 涵 田轶静 / 责任校对:彭珍珍
责任印制:张 伟 / 封面设计:无极书装

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

北京建宏印刷有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

2018年7月第一版 开本:720×1000

2018年7月第一次印刷 印张:12

字数:196 000

定价:89.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换)



序

氢虽是元素周期表中结构最简单的元素，但它对科学技术的推动和影响却是巨大而深远的。从氢的原子模型到量子力学的建立、从氢气球到氢弹、从液态氢到金属氢、从氢分子生物医学到氢能经济……氢给人类带来的惊喜无处不在，特别是在能源危机和环境污染日益严重的今天，氢能又给我们带来了新的希望。

早在 1875 年，法国科幻作家 Jules Verne 在 *The Mysterious Island* 一书中给我们勾画出了“水变油”的梦想：“… Water will one day be employed as fuel, that hydrogen and oxygen which constitute it, used singly or together, will furnish an inexhaustible source of heat and light, of an intensity of which coal is not capable … When the deposits of coal are exhausted we shall heat and warm ourselves with water. Water will be the coal of the future.”事实上，水分解生成氢，氢燃烧又生成水，取之不尽，用之不竭，并且燃烧 1g 氢气可释放出 30kcal (1cal=4.1868J) 的热能，相当于 2.7~3g 的汽油或 3.5~5.6g 煤燃烧后所产生的热能。这些独特的性质便催生了氢能的研发。然而，氢能技术的瓶颈在于氢的储存。在自然界中，氢分子以两种方式与物质之间发生相互作用：分子吸附（范德瓦耳斯作用）和原子吸附（化学作用）。前者因相互作用太弱而影响储氢的稳定性和质量百分比。而后者，由于物质表面电荷转移到氢分子的反键轨道上，氢分子分解成原子而与物质发生化学作用，这种强的键合作用严重影响了氢释放的动力学特性。因此，为了平衡热力学和动力学，人们所需要的既不是自由状态的分子氢，也不是束缚态的原子氢。氢应以准分子的形式被吸附。因此，认识氢与材料之间相互作用的微观机理并对其进行有效地调控便成为设计储氢材料的关键。

这部名为《氢键作用与储氢材料设计》的专著，以相互作用为出发点，基于诱导型氢键作用、Kubas 双氢键作用以及多中心氢键作用的机理，应用密度

泛函理论深入研究了这些相互作用在储氢材料设计中的应用，具有重要的理论价值。我相信该书的出版将会有力推动我国储氢材料的基础研究和氢能技术的进一步发展，助推风轻云淡、天空蔚蓝梦想的实现。



2018年5月18日于北京大学

前 言

随着能源危机、环境污染以及全球气候变暖等问题的日益突出，新型替代能源的研发和利用已迫在眉睫。氢能作为一种高效、可持续发展且对环境友好的新型能源受到世界各国的高度重视。经过几十年的发展，全球普遍使用氢能技术的格局正在逐渐形成。例如，美国的“FreedomCAR”计划和针对规模制氢的“FutureGen”计划，日本的“New Sunshine”计划及“We-NET”系统，欧洲的“Framework”计划中关于氢能科技的投入也呈现指数上升趋势。美国、日本等国家相继生产出氢能源试验车。2016年全球首台常温常压储氢/氢能车“泰歌号”在中国诞生。据英国 H₂ Mobility 组织预计，到 2020 年将有 10000 辆氢能汽车投放市场。然而，储氢技术的发展却是影响未来氢能大格局的主要因素，其主要瓶颈仍然在于缺乏高效、安全的储氢材料。高效储氢材料一般需满足两个条件：①高储氢容量，满足美国能源部（DOE）拟定的 2017 年（5.5wt%^①）与 2020 年（7.5wt%）的目标要求。②合适的结合能范围，氢与材料的结合能需在 0.2~0.6eV，以满足温和条件下氢在材料上可逆吸-放的动力学条件。

氢是一种非常活泼的元素，它几乎能与元素周期表中所有的金属或非金属结合生成氢化物，它几乎存在于所有的有机分子和大多数的无机化合物中。科研人员研究过的潜在储氢材料范围非常广泛，其中包括储氢合金（如 Mg₂Ni、LaNi₅、配位氢化物（NaAlH₄、LiBH₄ 以及氨硼烷等）、金属有机框架（MOFs）材料、碳材料、液态有机材料，甚至微生物等。氢与这些材料的结合方式通常有两种。其一，氢气分子（H₂）通过范德瓦耳斯（van der Waals）力吸附在高比表面积碳基材料或 MOFs 材料上，不发生氢分子的解离，吸-放氢过程安全、简单，但是由于 H₂与材料的结合能较低，这类材料通常在液氮温度（77K）下才有足够的储氢密度，常温储氢量很低。其二，氢在合金、配位氢化

① wt%为质量分数的单位。

物、微生物、液态有机材料等中均以原子形态储存，通常释氢过程需在高温或催化剂参与的条件下完成。氢与材料的作用方式制约着吸-放氢的热/动力学过程，常规的纯物理或化学方式的存储，都不能满足理想储氢材料的要求。要实现储氢技术的重大进展，必须在储氢机理上有所突破。

本书作者及其研究团队自 2008 年以来致力于高效储氢材料的设计研发及机理研究工作，取得了一些有意义的成果，受到了国内外同行的关注。在此基础上，作者还参阅了国内外大量的科技文献，总结了多年的科研成果及国内外储氢材料的最新研究成果，并从氢气与材料之间的相互作用出发，阐释了基于三种新型氢键作用的储氢材料的设计思路及储氢性能等，并将其进行归纳总结，撰写成这部关于氢键作用机理及储氢材料设计的专著。书中首先对国内外储氢研究现状，以及储氢过程所涉及的相关氢键作用进行了概述（第 1 章）；介绍了相关研究成果所涉及的理论基础（第 2 章）；然后分别介绍了基于诱导型氢键作用（第 3 章）、Kubas 双氢键作用（第 4 章）以及多中心氢键作用（第 5 章）的重要研究成果以及储氢性能、机理等。本书的大部分内容是作者近几年的研究成果，这些成果是在国家自然科学基金项目（11204239、21803041）、陕西省自然科学基金（2015JM1018、2018JM1010）、陕西省留学人员科技活动择优资助项目（2017027）、西北大学优秀青年学术骨干支持计划的支持下取得的；本书的出版得到西北大学“双一流”建设项目及陕西省理论物理前沿重点实验室项目的资助，在此表示衷心的感谢！

本书所提到的氢键是一种广泛意义上的氢键，是指氢与材料之间相互作用所形成的键。本书所介绍的三种氢键作用并不能涵盖所有储氢材料与氢之间的结合作用，只是从这三个方面提供了设计储氢材料的思路。欢迎读者对本书所涵盖内容进行提问和反馈。鉴于储氢材料的发展瞬息万变，有关文献资料浩如烟海，加之作者水平有限，书中难免有不当之处，恳请专家和读者不吝赐教。最后，对本书所参考的文献资料的各位作者表示衷心感谢！

朱海燕
2017 年 9 月

目 录

序

前言

第 1 章	绪论	1
1.1	氢与氢能源	1
1.2	氢成键特征	5
1.3	储氢研究现状	11
1.4	总结与展望	24
	参考文献	27
第 2 章	理论基础及研究方法	37
2.1	概述	37
2.2	第一性原理计算方法	38
2.3	密度泛函理论	38
2.4	基组叠加误差校正	43
2.5	相关程序及软件简介	44
2.6	物理吸附作用	45
2.7	18 电子规则与储氢	50
	参考文献	52
第 3 章	基于诱导型氢键作用的储氢材料设计	57
3.1	诱导型氢键的性能及机理	57
3.2	环糊精储氢性能的研究	68
3.3	大环三胺 Co(III)配合物储氢	78

3.4	本章小结	87
	参考文献	88
第4章	基于 Kubas 双氢键作用的储氢材料设计	98
4.1	夹心型双金属钒、钛茂合物储氢性能研究	98
4.2	夹心型双金属钒、铬茂合物储氢性能研究	113
4.3	夹心型双金属钒、钛乙烯茂合物储氢性能研究	125
4.4	夹心型双金属钒、钛乙炔茂合物储氢性能研究	133
4.5	夹心型双核配合物 $N_4-M_2-N_4$ ($M = Sc \& Ti$) 储氢性能的研究	140
4.6	本章小结	147
	参考文献	149
第5章	基于多中心氢键作用的储氢材料设计	157
5.1	夹心型全金属 $Al_4Ti_2Al_4$ 储氢性能研究	157
5.2	夹心型全金属 $Al_4Sc_2Al_4$ 储氢性能研究	165
5.3	本章小结	176
	参考文献	177

第 1 章 绪 论

1.1 氢与氢能源

氢的存在，早在 16 世纪就有人注意到了。曾经接触过氢气的不止一个人，但因当时人们接触到的各种气体都笼统地称作“空气”，所以氢气并没有引起人们的注意。1766 年卡文迪什 (H. Cavendish) 发表了一篇《人造空气的实验》的研究报告，讲述他用铁、锌等与稀硫酸、稀盐酸等反应制得“易燃空气”（氢气），但因“燃素说”，所以他并不认为这是一种新气体。直至 1782 年，拉瓦锡 (A. Lavoisier) 才明确提出正确的结论：水不是一种元素而是氢和氧的化合物，并把“易燃空气”命名为“H-hydrogen”（氢），确认它是一种元素^[1]。

1.1.1 原子氢

在所有元素中，氢元素的电子数目最少，在它的原子核内有 1 个质子，在核外其电子数也是 1。当处于基态时，氢原子核外只有一个轨道，即 1s 轨道，核外的这个电子就位于这个轨道上。因此，H 原子非常容易失去其核外的这 1 个电子而成为正的 H^+ ，这种特征与 I A 族的元素比较类似；H 原子也能够得到 1 个电子，使 1s 轨道达到全充满的状态，而成为负的 H^- ，这一特征又与 VII A 族元素较为接近；除此之外，H 的电子在 1s 轨道上的占据还表明可以被看作是轨道半充满状态的原子，这种特征又与 IV A 族元素相似。因此，在元素周期表中 H 的位置可以被放在 I A，也可以被放在 IV A 和 VII A 族的第一个位置，而且通常会根据其所在的不同位置，解释其有关性质。

1.1.2 分子氢（单质氢）

纯氢通常以气态方式存在，即两个氢原子结合生成一个氢分子（ H_2 ）或单质氢。两个 H 原子以共价键形式结合，其键长为 74pm，氢是已知的最轻气体，无色无味，几乎不溶于水（273K 时 $1dm^3$ 水溶 $0.02dm^3$ 氢），氢气的密度只有空气的 1/14，具有很大的扩散速度和很高的导热性。将氢冷却至 20K 时，气态氢可把除氦以外的其他气体冷却而变为固体。在同温同压下，氢气密度最小。分子氢在地球上的丰度很小，但化合氢的丰度却很大。含有氢的化合物比其他任何元素的化合物都多。

分子氢中 H—H 键的离解能为 436kJ/mol，比一般的单键高许多，相当于一双键的离解能。因此常温下分子氢不活泼，但氢可在常温下与氟在暗处迅速反应生成 HF。高温下，氢气是非常好的还原剂，例如，氢气能在空气中燃烧生成水，火焰温度可达 3273K 左右；能同卤素、氮气等非金属反应，生成共价型氢化物；还可以与活泼金属反应，生成金属氢化物，例如，



氢气还能还原许多金属氧化物或金属卤化物成为金属。例如，



在有机化学中，氢能使不饱和的碳氢化合物加氢而生成饱和的碳氢化合物，这类反应称为加氢反应。在分子中加入氢即为还原反应。

氢分子虽然稳定，但在高温下，在电弧中，或进行低压放电，或在紫外线照射下，氢分子能发生离解作用，得到原子氢



1.1.3 氢化物^[2]

氢与其他元素形成的二元化合物叫做氢化物。除稀有气体外，大多数元素都能与氢结合生成氢化物。依据元素的电负性不同，可分为以下三类。

1.1.3.1 离子型或类盐型氢化物

周期表中，活泼性最强的碱金属和碱土金属能在较高温度下直接化合，氢获得一个电子成为氢负离子，生成离子型氢化物。离子型氢化物都是白色盐状晶体，常因含少量金属而显灰色。离子型氢化物不溶于非水溶剂，但能溶于熔

融的碱金属卤化物中。

离子型氢化物具有较高的反应活性，与水发生激烈反应，放出氢气；而且还是强还原剂，尤其在高温下可还原金属氯化物、氧化物和含氧酸盐；同样在非水溶剂中能与一些缺电子化合物结合生成复合氢化物，此类氢化物被广泛应用于有机化合物及合成中作为还原剂或在野外用于生氢剂，因为可以与水强烈反应生成氢气。

1.1.3.2 共价型或分子型氢化物

周期表中，p区元素单质（除稀有气体、铟、铊外）与氢结合生成的氢化物属共价型氢化物。根据结构中电子数和键数的差异，分为三种存在形式。

(1) 缺电子氢化物

ⅢA族元素B和Al的氢化物属缺电子氢化物。

(2) 满电子氢化物

ⅣA族的C和Si的4个价电子全参与成键，满足8电子构型，形成满电子氢化物。

(3) 富电子氢化物

ⅤA、ⅥA、ⅦA族的氢化物都属于富电子氢化物。例如， NH_3 、 H_2O 、 HF 等，中心原子成键后还有剩余未成键的孤电子对。p区氢化物属分子型晶体，是由单个的饱和共价分子通过很弱的范德瓦耳斯力或在某情况下通过氢键（hydrogen bond, HB）把分子结合在一起构成的，其熔点、沸点较低，一般条件下多为气体，较软，有挥发性，没有导电性等。

1.1.3.3 金属型或过渡型氢化物

周期表中，d区或过渡性金属的钪族、钛族、钒族及铬、镍、钨、镧系和锕系所有元素及s区的Be和Mg，与氢结合生成的二元氢化物，称为过渡型氢化物，具有金属光泽，具有导电性，导电性随氢含量的改变而改变，还表现出其他金属特性（如磁性等），所以这类氢化物也称为金属型氢化物。根据组成可分为：整比化合物（如 CrH_2 、 NiH 等）；非整比化合物（如 $\text{VH}_{0.56}$ 、 $\text{TaH}_{0.76}$ ）等。

1.1.4 氢能源^[3]

随着全球经济的飞速发展和人民生活水平的不断提高，能源的需求和消耗

量日益增大。由于现有资源储量有限，石油、煤炭等主要能源将在未来数十年至数百年内枯竭，加之使用化石能源所带来的温室效应、酸雨等环境问题严重地威胁着地球动植物的生存，所以改变能源的构成已成为迫切的问题。氢是自然界中最普遍的元素，资源无穷无尽，不存在枯竭问题；氢的热值高，燃烧产物是水——零排放，无污染，可循环利用；氢能的利用途径多——燃烧放热或电化学发电；氢的储运方式多——气体、液体、固体或化合物，这使得关于氢能的研究至关重要。氢气作为一种新型能源，具有以下几种特点。

(1) 氢元素在自然界中的存储量很大

在宇宙中，氢元素的质量几乎占到 75%。氢气除了以单质分子的形式存在于空气中外，还主要以化合态存在于水中，而水在地球上的储量非常巨大。据统计，如果将海水中的氢全部提取出来，所能够产生的热量是地球上的所有化石燃料能放出热量的 9000 倍。

(2) 氢在所有元素中密度最小

标准状态下，氢的密度为 0.09g/L，-252.7℃时，氢变为液态，如果继续将压力增大至几百万个大气压，液态氢就会变为金属氢。

(3) 氢气的导热性是所有气体中最好的

氢气的导热系数比大多数气体高出 10 倍左右，所以在能源工业中氢是一种非常好的传热载体。

(4) 在化石、化工燃料中，氢的燃烧热值最高

除了核燃料以外，氢燃烧的热值是所有化工燃料、化石燃料中最高的，为 1.42×10^5 kJ/kg，可以达到汽油发热值的 3 倍左右。

(5) 氢的燃烧性能最好

氢点燃速度快，当与空气混合时可燃范围广泛，而且其燃点高，燃烧速度也很快。

(6) 氢是一种清洁的能源

氢本身不具有毒性，燃烧后生成水和少量的氮化氢分子，不会产生如 CO 等污染物质而对环境造成危害，少量的氮化氢通过合理的处理后，不会对环境产生污染，生成的水还可以继续用来制氢，可循环反复利用，是一种绿色环保的洁净能源。

(7) 氢能的利用形式较多

氢既可以通过燃烧产生热能，又能够作为能源载体，以固态氢的形式用作结构材料，或用于燃料电池。

(8) 氢能可以多种形式存储

氢能能够以气体、液体及固体金属氢化物的形式出现，可适应各种不同环境的储运要求。因而，氢是最理想的含能体新型能源。液态氢现在已被广泛地应用于航天系统的动力燃料，但是其大规模使用还应该解决两个关键的问题。

①制氢技术的低成本。氢气的制取不仅需要消耗大量能量，而且目前的效率比较低。

②安全可靠的储氢和输氢方法。因为氢易气化、着火和爆炸，所以无论是哪种形式的存储，其携带都很不方便。储氢技术的发展对于氢能源的利用最为关键^[4-6]，储氢技术的发展直接关系到氢能源能否大规模地使用，因而开发新型高效的储氢材料和安全的储氢技术是当务之急。

1.2 氢成键特征

氢是一种非常活泼的元素，它几乎能与元素周期表中的所有金属或非金属结合生成氢化物，它几乎存在于所有的有机分子和大多数的无机化合物中。储氢材料的研发范围涉及多种氢与材料的相互作用，氢与材料的作用方式制约着吸-放氢的热/动力学过程，形成化合物时，具有以下成键特征^[7,8]。

1.2.1 离子键

当H与电负性很小的活泼金属（如Na、K、Ca等）形成氢化物时，H获得1个电子形成氢负离子。这个离子因具有较大的半径（280pm）而仅存在于离子型化合物的晶体中。

1.2.2 共价键

两个氢原子能形成一个非极性的共价键，如H₂分子；H原子与非金属元素的原子化合时，形成极性共价键，如HCl分子。键的极性随非金属原子的电负性增大而增强。

1.2.3 金属键

在高压和低温下，例如，在 77K 和 250GPa 时，氢分子的结构表现出一种聚合型原子链 H_n 的形式，这种固态的氢分子结构表现出一种类似于金属相的特征，H 原子之间的结合方式为金属键。氢可以被一些金属和合金吸附，通常是以原子形式存在于金属晶体的孔隙之中，并通过金属键的形式与 H_n 结合。

1.2.4 TM—H 键

在过渡金属氢化物中，H 原子能以多种形式和过渡金属原子（transition metal, TM）成键，如图 1-1 所示。

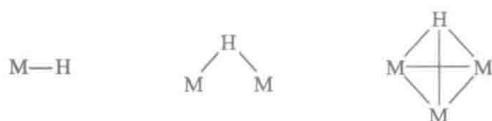


图 1-1 H 原子与 TM 原子的多种成键方式

1.2.5 C—H—M 桥键

C—H—M 桥键的英文名称为 agostic bond，“agostic”这个词的来源是拉丁文，其原意为使靠近其旁并抓住。在某些金属有机化合物中，金属原子 M 能够将配体碳氢基团中 C—H 上的 H 原子“靠近其旁并抓住”，形成 C—H—M 桥键。

1.2.6 传统型氢键

氢键是一种独特的非共价键结合作用，其相互作用概念的提出可追溯到 20 世纪 30 年代。1939 年 Pauling 在他的 *The Nature of Chemical Bond*（《化学键的本质》）一书中明确提出了氢键的概念，并认为氢键是一种静电吸引作用^[9]。自此之后，氢键在化学及生物学等领域被人们广泛接受和运用。1993 年，Steiner 和 Saenger 对氢键做了重新定义，即“当 H 带有正的电荷，A 带有部分或完整的负电荷，而 X 所带负电荷较 H 更多时，氢键代表固有的 X—H…A 相互作用。”^[10]这就是传统意义上的氢键，其含义包括几何和能量两个方面。

氢键通常表示为：X—H…Y。X 和 Y 可以是相同或不同的原子，但都是电

负性比较强的原子，如 O、F、N 等。在特定条件下，C 原子和 Cl 原子有时也会参与形成氢键。在 X—H \cdots Y 体系中，X—H 的两个成键电子和 Y 原子的两个孤对电子参与成键，所以氢键是一种 4 电子 3 中心 (4e-3c) 的键。

1.2.7 诱导型氢键

在 X—H \cdots Y 传统型氢键中，X、Y 均为电负性较强的 O、N、S 等，作者研究团队发现在有机大分子环糊精中，羟基 (—OH) 及羰基 (C=O) 上的非金属原子氧 (O) 可吸附大量 H₂ 分子^[11]，见图 1-2 (a)；随后，Pan 等^[12,13]研究发现有机冠醚瓜环中非金属 N 也可以与 H₂ 分子作用，见图 1-2 (b)；BeO 纳米笼上的 O 原子也可与 H₂ 分子作用^[14]，见图 1-2 (c)、(d)。

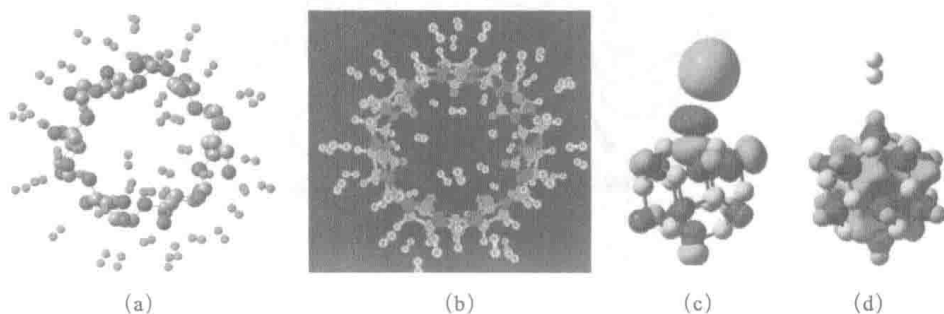


图 1-2 非金属原子作为活性位点与 H₂ 分子作用

(a) α -环糊精通过羟基 O 原子吸附 48H₂；(b) 瓜环体系通过 N 结合 52H₂；

(c) Be₁₂O₁₂-H₂ 的 HOMO 轨道；(d) Be₁₂O₁₂-H₂ 的 LUMO 轨道

非金属原子 (Y) 与 H₂ 的结合作用中，H—H \cdots Y 三个原子几乎在一条直线上。与传统的 X—H \cdots Y 型氢键的结构形式相似，不同之处在于，传统型氢键中 X、Y 均为电负性较强的 O、F、N 等元素，而上述研究体系中 X 是 H 原子。在传统型氢键中，X、Y 的电负性越强，氢键的结合能越大，一般为 0.08~0.35eV；在 H—H \cdots Y 的结合方式中，Y 是电负性较强的 N、O 或卤素原子等，而 X 位上的 H 原子电负性较弱，因此属于一种弱的氢键作用。H₂ 与非金属原子之间的这种相互作用主要与 Y 和 H₂ 之间的诱导偶极作用相关。我们将其定义为偶极诱导型氢键 (DIHB)^[15]。研究^[11,12]表明在 H—H \cdots Y 中，Y 可与多个 H₂ 分子结合，储氢容量较高；但结合能较小 (<0.1eV)，通常需要在低温下完成。实验上已成功合成的含非金属 O、F、N 等的有机大分子材料及氟化、氧化的纳米多孔材料有很多，如果能有效提高 H—H \cdots Y 键的结合能，该种结合作用将

会在高效储氢分子研发中有广阔的应用前景。

1.2.8 Kubas 双氢键

Kubas 双氢键又称分子氢的配位键（金属双氢键，Kubas interaction）。1950 年，Dewar 首次揭示并建立了金属-烯烃之间以 π 键形式结合成配位化合物的模型（Dewar-Chatt-Duncanson model）^[16]。33 年后，Kubas 等提出了金属与配体之间以 σ 键形式结合成配合物的模型，这一发现对于配位化合物的发展具有划时代的意义^[16-18]。配合物中所存在的不同键型如图 1-3 和图 1-4 所示。

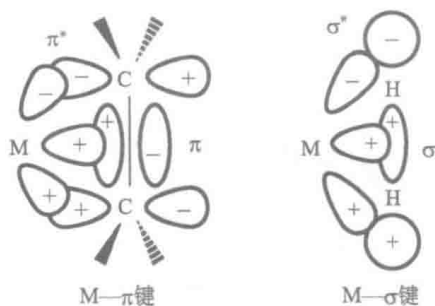


图 1-3 配合物中的不同键型^[16]

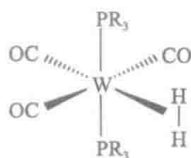


图 1-4 $W(CO)_3(PR_3)_2(H)_2$ 的分子结构^[16]

在 20K 下用中子衍射的方法^[7]，测定了反式 $[Fe(H_2)(H)(PPh_2CH_2CH_2PPh_2)_2]BPh_4$ 的结构^[19]，如图 1-5 所示。Fe—H 键长为 161.6pm，H—H 键长为 81.6pm。

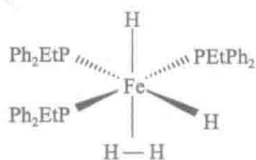


图 1-5 反式 $[Fe(H_2)(H)(PPh_2CH_2CH_2PPh_2)_2]BPh_4$ 的分子结构^[19]

H_2 从侧位与金属原子形成配位键，金属原子提供空的 d 轨道或者杂化形式的轨道，氢分子则提供一对 σ 成键电子，金属原子的 d 电子则反馈给 H_2 分子空