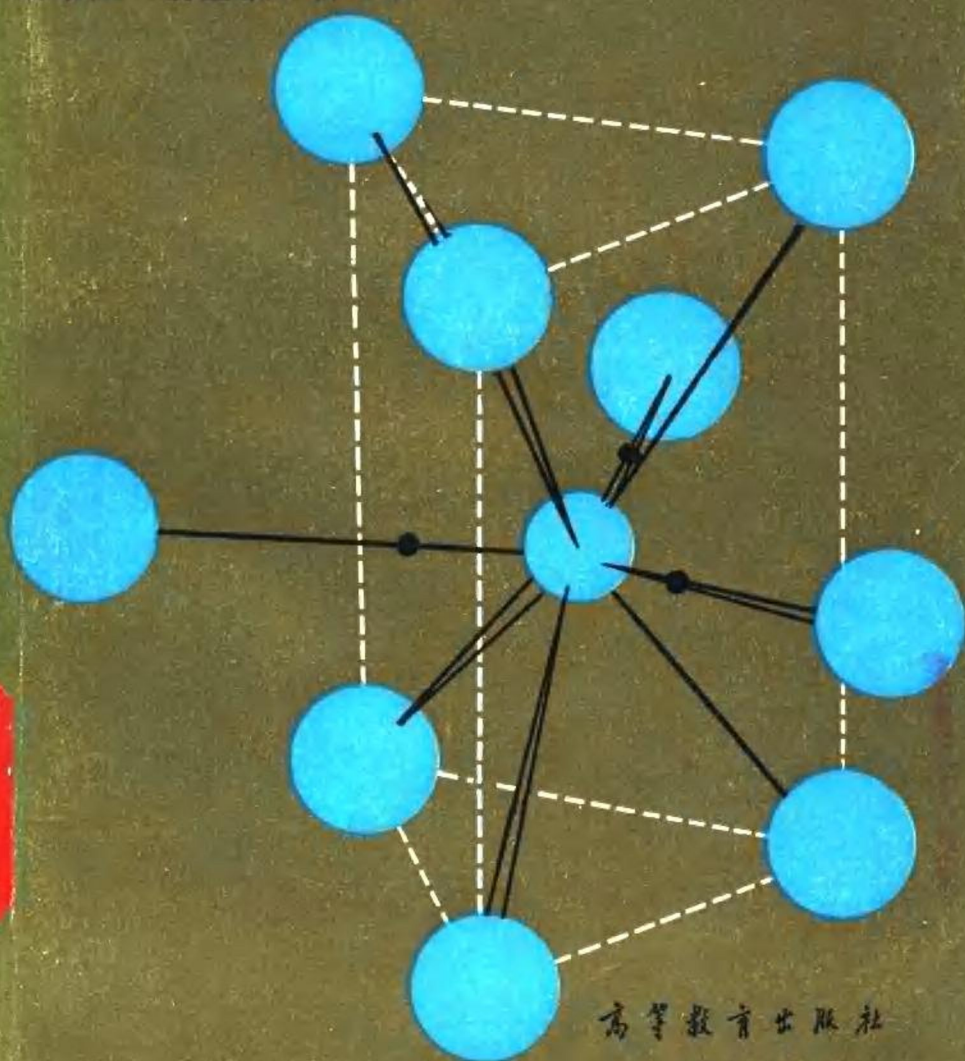


无机立体化学与 化学键

J. E. 弗格森 著

刘举正 俞国祯 肖良质 译



无机立体化学和化学键

J. E. 弗格森 著

刘举正、俞国祯、肖良质 译

高等教育出版社

内 容 简 介

本书译自英国 Prentice-Hall 出版公司于美国新泽西州 1974 年出版的弗格森 (J. E. Fergusson) 著“无机立体化学与化学键”。

本书是作为了解无机立体化学近代事实和理论的指南, 简要介绍了化学家用以讨论无机立体化学的某些方法, 为此本书共分两大部分: 第 I 部分是理论原理的简要概述; 第 II 部分是系统研究各元素的立体化学, 重点在含有共价键的体系和由结构测定方法得到的能推导出键长、键角的实验数据。

本书可作为综合大学、高等师范院校和工科院校化学、化学工程专业学生、研究生和教师教学参考书, 亦可供科研人员参考。

**Stereochemistry
and
Bonding
in
Inorganic Chemistry**
J. E. Fergusson
Prentice-Hall, Inc., 1974

无机立体化学与化学键

J. E. 弗格森 著

刘举正 俞国祯 肖良质 译

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 9.75 字数 234,000

1983 年 1 月第 1 版 1984 年 6 月第 1 次印刷

印数 00,001—11,100

书号 13010·0848 定价 1.50 元

序

在化学中一个极为活跃的领域是研究各种分子和离子的形状, 研究有机化合物的化学家多年来就认识到有机化学对碳的立体化学特征的依赖关系。在无机化学中也有类似认识, 但不甚明确, 主要是由于各元素有各种各样的立体化学构型。

本书目的是简要介绍化学家用以讨论无机立体化学的某些方法。为此, 本书分两大部分, 第 I 部分是半定量地讨论理论立体化学, 第 II 部分是系统研究各元素的立体化学。两部分, 特别是第 II 部分, 不想无遗漏地介绍所有无机立体化学资料, 重点在含有共价键的体系和由结构测定方法得到的, 能推导出键长、键角的实验数据。

假如作者通过本书能引起部分读者对于立体化学问题的兴趣及探讨我们对这个知识领域的不足, 作者就甚感满意了。

我要感谢我的同事 H. K. J. Powell 博士; W. T. Robinson 博士; G. A. Rodley 博士; J. Vaughan 教授及 G. J. Wright 博士。他们阅读了部分手稿并提出许多有益的批评。我也要感谢 P. Christensen 夫人, J. H. Dolby 夫人及 J. A. Humphries 夫人, 她们为手稿打字。最后, 我要对引导我研究立体化学的已故教授 R. S. Nyholm 爵士深表谢忱。

J. E. 弗格森 (Fergusson)

新西兰 基督城

目 录

序

第一章 无机立体化学	1
1.1 正常元素.....	1
1.2 过渡元素.....	10
1.3 立体化学教科书.....	15
1.4 测定结构的物理方法.....	16
第 I 部分	20
第二章 原子轨道	20
2.1 波动方程.....	20
2.2 轨道.....	21
2.3 多电子原子.....	26
2.4 对称轨道.....	28
第三章 价键理论	38
3.1 引言.....	38
3.2 双原子分子.....	38
3.3 多原子分子.....	41
3.4 完全配对.....	42
3.5 杂化.....	43
3.6 杂化轨道的构成.....	45
3.7 杂化轨道和电子云重叠.....	53
3.8 π 键.....	54
3.9 f 轨道.....	55
第四章 Pauli 不相容原理	56
4.1 Pauli 不相容原理	56
4.2 自旋和电荷相关.....	58
4.3 自旋和电荷相关与立体化学构型.....	59
4.4 Pauli 原理和高配位数	66

4.5	AX_5 和 AX_7 型分子	68
4.6	多重键	70
4.7	静电模型	70
4.8	最可几构型	74
4.9	小结	75
第五章	分子轨道理论	77
5.1	双原子分子	77
5.2	多原子分子	79
5.3	结构相关	84
5.4	多重键	90
第六章	等价轨道	95
6.1	引言	95
6.2	等价轨道的简化理论	95
6.3	等称性和等价轨道	97
6.4	双原子分子的等价轨道	97
6.5	多原子分子的等价轨道	98
第七章	过渡金属	101
7.1	引言	101
7.2	立体化学构型和 d 轨道	101
7.3	d 电子排布	106
7.4	d 电子对立体化学构型的影响	107
7.5	同分异构现象	110
7.6	配位场稳定化能	115
第八章	配位数和立体化学	118
8.1	离子化合物	118
8.2	配位数	119
第II部分		124
第九章	第一短周期	124
9.1	化学性质和物理性质	125
9.2	配位数和物理状态	127
9.3	第一短周期元素的立体化学构型	129

9.4	四配位数, 四面体立体化学构型	132
9.5	三配位数	134
9.6	二配位数	141
9.7	缺电子化合物	151
第十章	p 区元素的立体化学构型	157
10.1	配位数	157
10.2	立体化学	162
10.3	二配位数	166
10.4	三配位数	170
10.5	四配位数	174
10.6	五配位数	180
10.7	六配位数	186
10.8	高配位数	190
第十一章	过渡金属	193
11.1	二配位数	193
11.2	三配位数	195
11.3	四配位数	196
11.4	五配位数	219
11.5	六配位数	235
11.6	七配位数	247
11.7	八配位数	251
11.8	九配位数	259
11.9	过渡金属 π 络合物和羰基化合物	260
11.10	模板反应	268
第十二章	镧系和锕系元素	272
12.1	镧系和锕系元素的立体化学	272
附录	配位体的缩写字	280
	英汉名词对照	284

第一章 无机立体化学

由于现在人们对于立体化学的兴趣遍及所有元素, 结果使得结构资料大量积累和不断增加^{①*}。虽然近代理论使我们能粗略了解立体化学图象, 但对于精确的认识却无能为力。在这种情况下继续存在时, 国际结晶学会设法保存迄今所发表的结构资料^②是很重要的, 这可了解一般问题提供一个最好的线索, 也有助于察觉我们资料中实际的立体化学的不足之处。

本书仅想作为一本了解无机立体化学近代事实和理论的指南, 并不打算作仔细全面的论述。第 I 部分是理论原理的简要概述。这使我们能在第 II 部分描述现在已经认识到的一般立体化学构型。本章是从历史角度来谈论立体化学整个课题, 总结无机立体化学的历史到本世纪三十年代中期。

1.1 正常元素

化学中的空间概念

很早就知道化合物可以有不同的形状, 早在 1808 年 Wollaston^③就主张在化学中需要考虑空间概念:

“我倾向于认为, 当我们的视野足够宽广时, 为了使我们能够对有关的元素原子比例数有正确的理解, 我们将看到, 只就算术关系不足以阐明它们之间的相互作用, 我们必须要有它们在整个三维空间相互排列的几何概念”。

“假如有三个质点(和另一质点结合), 它们可以围绕着一个球在一个大圆中之等边三角形的角上有规则地排列……, 当一组质点的数目超过4:1, 则四个质点处于等边三角形组成的正四面体的各个角上而成为一个稳定的

* 请注意, 文中和表格中的这种数字是列于各章末的参考文献的编号。

平衡系”。

立体化学这个概念的含意是 1844 年在 Pasteur 的关于酒石酸的著作中出现的。但那时它们使 Pasteur 感到困惑，虽然其后不久，1860 年他认为碳应具有以它为中心其它基团围绕着它的四面体结构^⑤。1867 年 Kekule' 和 1869 年 Paterno^⑤ 使用了正四面体碳的三维模型，而很可能 Crum Brown 使用其在 1864—1866^④ 年采用的结构图式(图 1. 1) 时也注意到了它们的三维空间含意。

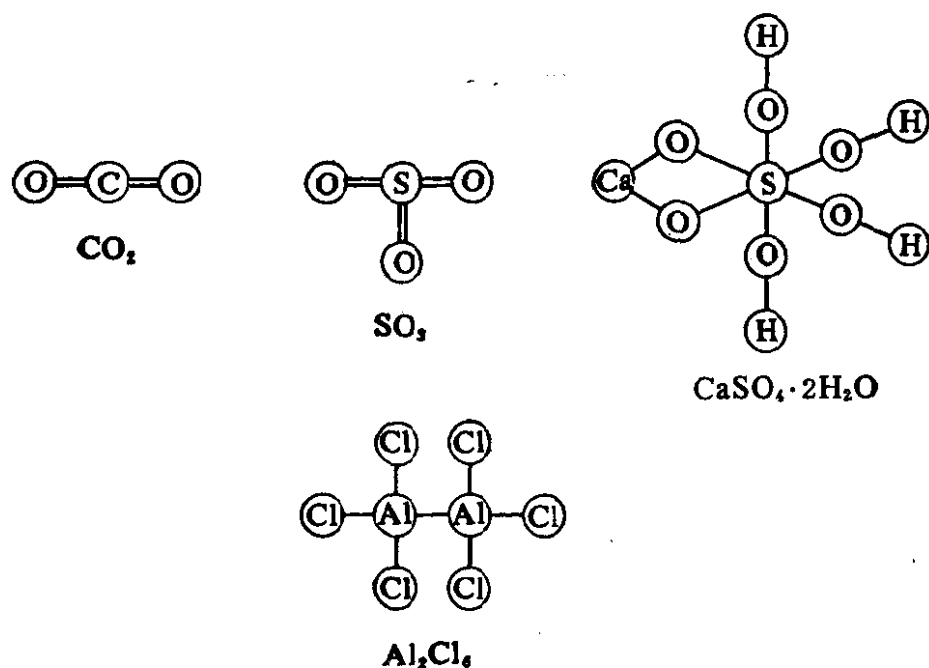


图 1. 1 Crum Brown 无机化合物结构图

碳的四面体立体化学是建立在 1874^④ 年独立发表的两篇文章中的牢固实验基础上的。其一是 van't Hoff 提出的“假如碳的四个亲合力是指向碳原子本身处于其中心的一个四面体的顶点”，则在一些有机化合物中已知的异构体就可得到说明。在另一篇文章中，LeBel 用考虑一个非对称的碳原子的论断来处理这个问题。

其它元素的立体化学研究

紧接着碳的立体化学建立之后，就着手研究其它元素化合物

中分子的非对称性。1874—1927 年间的某些早期报导^⑥列于表 1.1 中。因为这些工作中的研究方法几乎全都是旋光异构体系的离析,故所发现的仅限于四面体和少量八面体。直到像 X-射线、电子衍射和振动光谱这些技术成为一般可用的方法前没有发现其它类型的分子构型^⑦(表 1.2)。

由于铵盐的结构式问题,阐明氮的立体化学就特别困难。这样的化合物显得不符合 Kekulé 提出的“固定价”的假设,而根据 Frankland 提出的“可变价”观点,它们显然是含有五价的氮。在后一种情况,例如 NH_4Cl 的构型可用不同的方式表示(图 1.2)。1893 年 Werner 提出, NH_4Cl 最好是描述为四个氢围绕着氮成四面体排列,而氯则以一种“副价”键合。Werner 的观点从下面的引文中可以清楚看到^⑧:

在周期系的第二周期元素中硼、碳、氮配位数都是四,但是只有碳的配位数等于它的价数。在电负性比碳小的硼,将一个一价元素加到硼与负一价元素形成的化合物中,所得到的络合物就是一个一价的基团,如 $(\text{BF}_4)\text{M}$ 。而对电负性比碳大的氮,将一价的基团加到氮与正价基团形成的化合物中,结果形成一个正一价基团,如胺化物 NR_4X 。这样硼和氮的价数是三,而它们的配位数是四……。

另一方面,又可认为在硼基团 BF_4 和胺基团 NR_4 中四个基如同它们在碳化合物中那样占据正四面体的顶点。

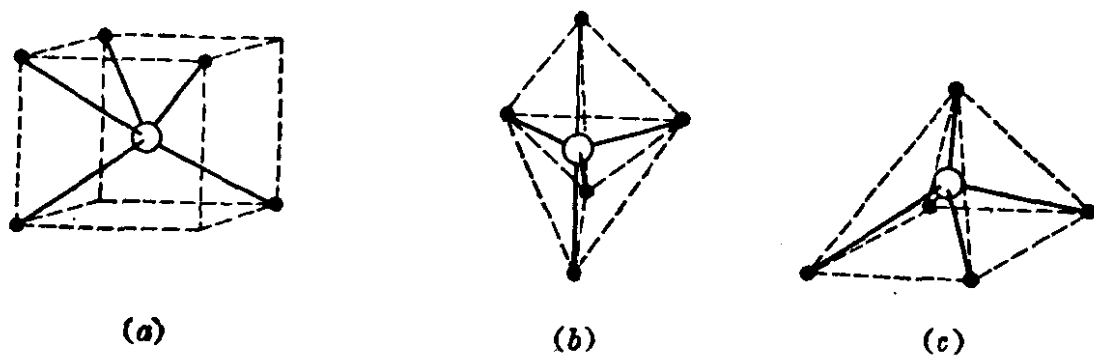


图 1.2 NH_4Cl 的假设构型:(a) van't Hoff 1878; (b) Willgerodt 1888; (c) Biscoff 1890

表 1.1 光学分辨率确定的正常元素立体化学构型

元素	配位数	立体化学构型	作者和年代 ^⑥	化合物
C	4	四面体	LeBel 1874 van't Hoff 1874	酒石酸
N(III)	4	四面体	LeBel 1891 Pope 和 Peachy 1899 Mills 和 Warren 1925	$[\text{Me(Et)Pr(iso-Bu)N}]^+$ $[\text{苯基(Ph)烷基(Me)N}]\text{I}$ $\left[\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{CH}_2-\text{CH}_2 \quad \text{CH}_2-\text{CH}_2 \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \quad \text{N} \quad \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{Ph} \quad \text{CH}_2-\text{CH}_2 \quad \text{CH}_2-\text{CH}_2 \quad \text{CO}_2\text{Et} \end{array} \right] \text{Br}$
Sn(IV)	4	四面体	Pope 和 Peachy 1900	$[\text{C}_2\text{H}_5(\text{CH}_3)\text{C}_3\text{H}_7\text{SnI}]$ 如溴代樟脑磺酸盐
S(IV)	4	四面体	Pope 和 Peachy 1900 Smiles 1900	$[\text{C}_2\text{H}_5(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{COOHSX}]$ 如溴代樟脑磺酸盐 $[\text{CH}_3(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{COC}_6\text{H}_5\text{SX}]$
Se(IV)	4	四面体	Pope 和 Neville 1902	$[(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_2\text{COOHSeX}]$
Si(IV)	4	四面体	Kipping 1907, 1908	$\left(\begin{array}{c} \text{SO}_3\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 - \text{Si} - \text{O} \\ \quad \quad \quad \\ \text{C}_2\text{H}_5 \quad \quad \text{C}_4\text{H}_9 \end{array} \right)_2$

表 1.1(续)

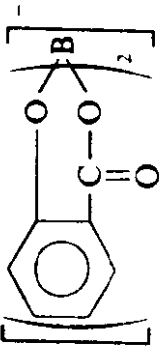
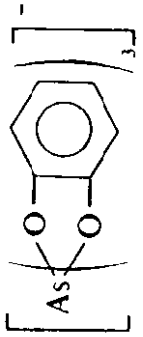
元 素	配 位 数	立体化 学构型	作 者 和 年 代 ^⑥	化 合 物
P(V)	4	四面体	Messenheimer 和 Lichtenstadt 1911	$\text{CH}_3(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_6\text{H}_5\text{PO}$
Te(IV)	4	平面正方形 四面体	Vernon 1920, 1921 Drew 1929	$(\text{CH}_3)_2\text{TeI}_2$ 指出 Vernon 的解释是错误的
B(III)	4	四面体	Bueseken 和 Meulenhoff 1924	
Be(II)	4	四面体	Lowry 和 Burgess 1924 Mills 和 Gotts 1926	$\text{Be}(\text{苯酰樟脑})_2$ $\text{Be}(\text{苯酰丙酮酸基})_2$
As(V)	4 6	四面体 八面体	Mills 和 Rarer 1925 Rosenheim 和 Plato 1925	$[\text{CH}_3(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_6\text{H}_4\text{COOHAsS}]$ 

表1.1(续)

元素	配位数	立体化学构型	作者和年代 ^⑥	化合物
S(IV)	3	角锥形	Phillips 1925 Harrison, Kenyon 和 Phillips 1926 Clark, Kenyon 和 Phillips 1927 Werner 1904	$\left\{ \begin{array}{l} \text{O}-\text{S} \begin{array}{l} \diagup \text{O}-\text{Et} \\ \diagdown \text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3 \end{array} \\ \text{O}-\text{S} \begin{array}{l} \diagup \text{C}_6\text{H}_4\text{COOH} \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{array} \end{array} \right\} \text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_2 \cdot \text{N}-\text{S} \begin{array}{l} \diagup \text{C}_6\text{H}_4\text{COOH} \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{array}$
Zn(II)	4	四面体	Mills 和 Gotts 1926	Zn(苯酰丙酮酸基) ₂
Al(III)	6	八面体	Wahl 1927	$\left[\text{Al} \left(\begin{array}{c} \diagup \text{O}-\text{C}=\text{O} \\ \diagdown \text{O}-\text{C}=\text{O} \end{array} \right)_3 \right]^{3-}$

表 1.2 1932 年前不是用光学分辨法发现的
一些正常元素的立体化学构型

构 型	化 合 物	元 素	方 法*
八 面 体	$(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$	Si	X
	K_2SnCl_6	Sn(IV)	X
四 面 体	CH_4	C	V, D
	CCl_4	C	V, X, E, D
	Me_4NBr	N	X
	SiCl_4	Si	E, D
	GeCl_4	Ge(IV)	E
	SnCl_4	Sn(IV)	E, D
	SnI_4	Sn(IV)	X
	$[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$	Zn	X
	$[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$	Cd	X
	$[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}$	Hg(II)	X
	ClO_4^-	Cl	X
	$[\text{O}(\text{Be}_4(\text{乙酰基})_6)]$	O	X
平 面 三 角 形	CO_3^{2-}	C	X
	NO_3^-	N	X
角 锥 形	NH_3	N	V, D
	$\text{PH}_3, \text{PCl}_3$	P(III)	D
	$\text{AsH}_3, \text{AsCl}_3$	As(III)	D
	SbCl_3	Sb(III)	D
	ClO_3^-	Cl	X
	BrO_3^-	Br	X

表 1.2 (续)

构 型	化 合 物	元 素	方 法*
弯 曲 形	H ₂ O	O	V, D
	H ₂ S, SO ₂	S	V, D
直 线 形	CO ₂ , CS ₂	C	V, X, E, D
	HCN	C	V
	ICl ₂ ⁻	I	X
	C ₂ H ₂	C	V
	N ₂ O	N	V, D
	N ₃ ⁻	N	X

* X = X-射线晶体结构

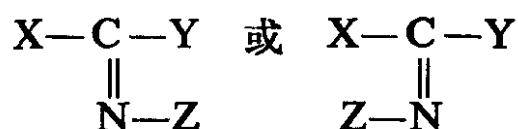
V = 振动光谱

D = 偶极矩

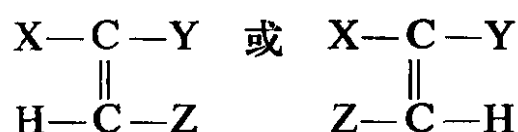
E = 电子衍射

这样一些化合物中,氮具有四面体构型的有力证据来自 Mills、Warren(1925)和 Wyckoff(1928)的 X-射线结构研究工作。

1890 年 Biscoff 认为在像 NR₃ 这样的分子中,三配位的氮应该是平面构型。同年, Hantzsch 和 Werner 不同意这个观点,他们认为这类化合物中的氮应和化合物 CHR₃ 中的 CH 基相同,所以 NR₃ 分子应是角锥形的。肟的立体化学构型也可以作类似的说明,可以预期异构体为⑨:



可以认为这类似于:



将三配位的氮的几何构型设想为类似于 CH 基, 这对于其后描述 NR_3 分子结构起了有意义的作用, 正如 1940 年 Sidgwick 和 Powell 指出的那样, 分子中孤对电子影响着分子的几何构型。

就我们所知, 到 1932 年 Sidgwick^⑦就能写出六个共价键(配位数)的立体化学构型必定为八面体, 而共价键数为四时的立体化学构型为四面体。

理 论 发 展

我们对于分子构型的理论上的理解始于 Lewis(1916)及 Kossel(1916)提出的电子对键概念, 接着 Langmuir(1919, 1920)发展了这个概念。原子的立方模型和八隅规则为描述分子构型提供了基础, 当 Lewis 放弃了原子静态立方模型而代之以电子对四面体模型时, 原子结构与分子模型之间的关系就更清楚了。

1919 年 Langmuir 提出的电子等配性原则。一个时期内, 对于评定分子的几何构型是有用的。与 1818 年 Mitscherlich 阐明的类质同晶定律有关的这个原则指出, 有同样数目的原子和价电子的化合物具有相同构型的倾向。例如, 已知二氧化碳是线形的 $\text{O}=\text{C}=\text{O}$, Langmuir 指出, 两种三原子的等电子体 N_2O 和 N_3 应当也可能是线形的。

二十世纪二十年代量子化学的兴起, 使立体化学理论有了牢固的基础。尤其是 Pauling(1931, 1932)和 Slater(1931)建立的有方向性的价键概念, 已证明是描述分子构型的一个重要工具。确实, 量子化学和新的结构测定技术的发展, 无疑地一起成为近四十年立体化学构型研究进展的主要动力。

近代的发展

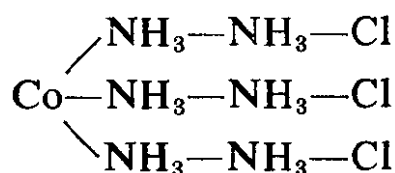
Sidgwick 和 Powell 1940 年在他们的 Bakerian 讲座中^⑩将

一个简单可靠的方法介绍到立体化学中来。他们指出, 假设分子中所有成键电子和非键电子对围绕中心原子按一定规则分布使排斥作用最小。这样就可合理说明无机立体化学的粗略特点。这个工作由于 Nyholm 和 Gillespie 在 1957 年^⑪和1958 年^⑫的研究引起了化学家的注意。此后 Gillespie 更详细地发展了这个思想。在第 I 部分中将更详细地讨论这一方法。

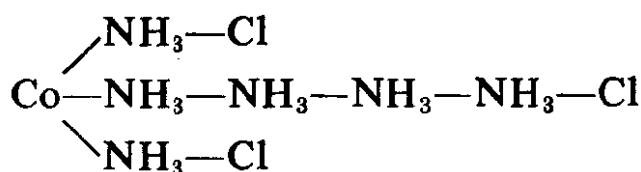
1.2 过渡元素

早期概念

在 Werner 的工作以前, 虽然有过写出结构式的尝试。但却没有研究过过渡金属化合物的构型。一个这样的尝试是链式结构式^{⑬, ⑭}, 这是根据(a)有机化合物常常是链式结构及(b)各元素可以呈现不同价态的事实。例如化合物 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ 最先表示为:



自 1875—1907 年 S. M. Jørgensen 赞成链式理论, 他将这个六氨化合物改写为:



用以说明像 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ 和 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$ 这两种化合物的存在及其在溶液中的电导率。

$\text{Co}-\text{Cl}$ 键不像 NH_3-Cl 键, 在溶液中不离解。链式理论没有促进配位化学的发展, 因为它有时要求一些不可思议的结构式; 例如 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6] [\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ ^⑮需要表示为: