

Selenium: Its Chemistry, Biochemistry
and Application in Life Science

徐辉碧 主 编
黄开勋 副主编

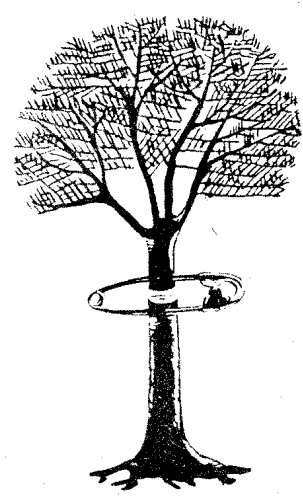
硒的化学、生物化学
及其在
生命科学中的
应用

Se

华中理工大学出版社

F213
X22

硒的化学、生物化学 及其在 生命科学中的 应用



徐辉碧 主 编
黄开勋 副主编

Selenium: Its Chemistry, Biochemistry
and Application in Life Science

华中理工大学出版社

(鄂)新登字第 10 号

图书在版编目(CIP)数据

硒的化学、生物化学及其在生命科学中的应用/徐辉碧主编—武汉:

华中理工大学出版社,1994年11月

ISBN 7-5609-1006-8

I 硒 ...

I ①徐 ... ②黄 ...

II 硒-医学-农业-环境-化学与生物化学

IV R3

硒的化学、生物化学及其在生命科学中的应用

徐辉碧主编

黄开勋副主编

责任编辑:龙纯曼

*

华中理工大学出版社出版发行

(武昌喻家山 邮编:430074)

新华书店湖北发行所经销

中科院武汉数学物理所排版

湖北石首人民印刷厂印刷

*

开本:787×1092 1/16 印张:18.25 插页:2 字数:450 000

1994年12月第1版 1994年12月第1次印刷

印数:1-1 500

ISBN 7-5609-1006-8/R·6

定价:18.00元

内 容 简 介

本书内容分为三部分：一、硒的化学——硒的无机化学，有机化学，分析化学；二、硒的生物化学——硒的生物大分子，硒的代谢、毒性，硒与生物膜、活性氧自由机的作用；三、硒在生命科学中的应用——硒与克山病、大骨节病、肿瘤、白内障、农业和环境。该书充分反映了国内外硒学科方面的最近科学成就，特别是我国学者和作者自己——华中理工大学的研究工作和成果。本书从分子和亚分子层次阐述硒的作用机理，并将理论与应用相结合。

本书可供从事化学、生物化学、生物物理、营养、医学、药物、农业和环境等方面的教学和科研人员参考。

序

微量元素与健康的关系是科学研究的热点,也是平民百姓所关心的问题。对一种微量元素的生物必需性、生物活性机理、它与疾病发生发展的关系等等的正确认识是不断发展的,有时甚至是大起大落的。往往一个时期的局部的研究结果会在一般人中间引起误解,而后又为新的认识所澄清。硒曾经被认为是有毒的元素,其后再变为有益而无害的元素,其实都是片面的。这些认识都是从研究中得到的,每一看法都有事实为依据,不能否定,但每一看法又都是有条件的。例如,不能笼统地说硒这种元素的生物功能或生物效应如何如何,而应当说明它的某种化合物具有某种作用。即使我们说的是某种化合物,如亚硒酸钠,也不能笼统地说它有害还是有益。浓度不同、共存物不同、反应位点不同等都会造成不同的生物效应。我们渐渐认识到,仅从调查统计得到某元素与某种疾病的发病率有相关性,不足以说明它的缺少或过多就是产生这种疾病(或毒性)的原因,必须认识它的化合物何进入人体,如何通过代谢而转化,在什么部位通过什么反应影响什么生物过程等之后,才能说清它与健康和疾病的因果关系。因此,研究硒的临床应用,必须与硒的生物化学,甚至是硒的化学结合起来。

对于硒的各种不同化合物的生物功能和生理效应的这种分子机理研究在近年内取得许多进展,在疾病防治方面也有了许多经验,现在对于硒的生物无机化学了解得更多了。徐辉碧教授和华中理工大学的同志们多年来从事这方面研究,成果甚多。现在他们编写这一专著,集国内外这一领域研究成果,对化学、生物医学、环境科学等方面的工作人员定能起广泛的作用。书此以志之。

王 夔

1994年4月

前 言

徐辉碧 (Xu Huibi)

生物微量元素硒(Biotrace element selenium)是目前已知的 14 种必需微量元素之一。近 20 年来,它以旺盛的活力向生命科学各个领域渗透,发展迅速。70 年代,我国用硒(主要是亚硒酸钠)防治克山病取得了重大突破。以杨光圻教授为代表的预防医学科学院、以徐光禄教授为代表的西安医科大学共同荣获国际生物无机化学家协会颁发的 1984 年度 Klaus Schwarz 奖章,这是世界上研究硒的生物学和医学有突出贡献的专项奖。80 年代,我国用硒防治大骨节病及肿瘤等方面取得了重大进展,例如,医学科学院于树玉教授用硒防治启东县的肝癌取得了从理论到临床应用的硕果。

世界上用硒防治疾病(如肿瘤、心血管病等)已做了不少研究工作,许多工作仍在进行中。

硒在营养、医药方面的成就,推动了硒的生物化学的确立和长足发展,这突出表现在,近 20 多年来,连续在哺乳动物中发现了四种硒酶。首先是 1973 年美国威斯康星大学 Rotruck 报导的细胞谷胱甘肽过氧化物酶(GSH-Px),即通常所说的谷胱甘肽过氧化物酶,第一个硒酶的发现,为硒的生物化学奠定了基础。后来陆续发现的硒酶有血浆谷胱甘肽过氧化物酶、磷脂过氧化物谷胱甘肽过氧化物酶和 I 型碘甲状腺原氨酸 5'脱碘酶。硒的生物化学功能从主要是抗氧化作用扩展到对激素的作用,这方面的研究仍在深入发展中。近年来,与硒代半胱氨酸相对应的遗传基因密码子 TGA (mRNA 中的 UGA)在生物体内的发现,使对硒的生物化学本质有了更加深刻的认识。与此同时,具有类似硒酶生物活性的小分子有机硒化合物 Ebselen 的出现,为硒的有机化学、药物化学开辟了新的研究领域。硒的痕量分析研究也随之有了较大进展。

近十年来,我们华中理工大学生物无机化学研究室,持之以恒地研究硒的有关基础及应用,特别是系统地研究了硒化合物与活性氧自由基的相互作用,获得了许多有意义的结果,为阐明硒的生理生化功能提供了一定的依据。

为了系统地介绍硒的化学、硒的生物化学及其在生命科学中的应用,以推动这个学科更广泛更深入地发展,我们编写了这本专著。本书收集了国内外的有关最新研究成果,特别是我国在硒研究方面的突出成就,也包括作者自己的系列工作。

本书分为三部分:一是硒的化学,包括无机化学、有机化学、分析化学。二是硒的生物化学,包括硒的生物大分子化合物,硒的代谢、硒与活性氧自由基的作用和硒的毒性。三是硒在医学、药物、农业、环境中的应用。目前,在国内外,系统而全面地把化学和生物化学的基础理论与在生命科学中的实际应用结合而编写的硒的专著还不多见。

本书在编写过程中得到了中国科学院院士王夔教授对编书的指导思想的远见卓识的悉心指点,他还在百忙之中为我们作了序,这些鼓励着我们尽力把书写好。在此,我们对王夔教授表示由衷的感谢。

在初稿完成后,我们请到夏奔明教授、李芳生教授、施文赵教授对书稿作审阅。他们抽出宝

贵的时间,认真细致地进行了审稿,指出了存在的问题,提出了修改意见,这对于提高本书的质量起了良好的作用。在此,对以上几位教授表示深深的谢意。

参加本书编写的是华中理工大学化学系生物无机化学研究室的教授、副教授和博士研究生,他们是:徐辉碧、周井炎、廖宝凉、范华汉、黄开勋、高秋华、何佳文、刘琼、杨祥良、涂欢、陈春英、贺海鹰、殷发强。这本书的编写体现了集体的智慧。

由于文献浩瀚,又是多学科的交叉,难免有错误和缺点,敬请读者指正。

目 录

第一章 硒的无机化学	(1)
第一节 硫族元素性质概述	(1)
第二节 硒的存在与提取	(2)
第三节 单质硒的性质	(4)
第四节 硒的化合物	(6)
参考文献	(23)
第二章 硒的有机化学	(26)
第一节 有机硒化合物的命名	(26)
第二节 有机化合物中引进硒基团的常用试剂及方法	(29)
第三节 硒醇及其衍生物	(32)
第四节 硒醚及其衍生物	(39)
第五节 硒杂环化合物	(40)
第六节 含硒氨基酸及多肽	(48)
第七节 同位素标记硒化合物	(53)
第八节 生物活性硒化合物	(58)
第九节 有机硒化合物波谱学	(66)
参考文献	(78)
第三章 硒的分析测定	(80)
第一节 样品的预处理	(81)
第二节 中子活化分析法测定硒	(83)
第三节 荧光光度法测定硒	(84)
第四节 分光光度法测定硒	(86)
第五节 色谱法测定硒	(88)
第六节 原子吸收法测定硒	(90)
第七节 电化学分析法测定硒	(92)
第八节 硒的形态分析	(96)
参考文献	(99)
第四章 硒的生物大分子化合物	(104)
第一节 含硒蛋白质的分类	(104)
第二节 哺乳动物中的硒蛋白	(106)
第三节 微生物中的含硒酶	(135)
第四节 硒进入蛋白质的分子机理	(139)
第五节 硒多糖	(142)
参考文献	(145)
第五章 硒的生物效应与活性氧自由基	(152)
第一节 生物体内的氧化损伤	(152)
第二节 非酶硒化合物的抗氧化作用	(155)

第三节 硒化合物毒性的自由基机理	(163)
第四节 硒生物效应的活性氧自由基机理	(166)
参考文献	(167)
第六章 硒的代谢	(171)
第一节 动物的硒代谢	(171)
第二节 硒的生物利用度	(182)
第三节 微生物的硒代谢	(187)
第四节 植物的硒代谢	(190)
参考文献	(194)
第七章 硒的毒性	(198)
第一节 动物的硒中毒	(199)
第二节 人的硒中毒	(201)
第三节 各种硒化合物的毒性	(203)
第四节 影响硒毒性的因素	(205)
第五节 硒化合物的毒性作用机理	(206)
第六节 硒中毒的预防和控制	(207)
参考文献	(207)
第八章 硒和癌	(209)
第一节 硒与癌的研究概况	(209)
第二节 硒化合物的化学形式与抗癌活性	(212)
第三节 硒抗癌作用的机理研究	(215)
第四节 硒与肿瘤免疫	(220)
参考文献	(223)
第九章 硒与地方病	(227)
第一节 硒与克山病	(227)
第二节 硒与大骨节病	(239)
参考文献	(240)
第十章 硒与白内障	(244)
第一节 白内障形成的自由基机理	(244)
第二节 缺硒与白内障	(246)
第三节 过量硒与白内障	(247)
参考文献	(251)
第十一章 硒在农牧业中的应用	(254)
第一节 硒与植物	(254)
第二节 硒与动物	(258)
第三节 硒在农牧业中的应用	(262)
参考文献	(266)
第十二章 环境中的硒	(268)
第一节 硒在环境中的分布	(268)
第二节 硒在环境中的形态及迁移转化	(272)
第三节 硒与环境无机污染物的相互作用	(277)
参考文献	(281)

第一章 硒的无机化学

廖宝凉(Liao Baoliang)

硒广泛地用于电子、化工、冶金等工业部门,特别是高新技术产业部门。由于硒的重要生物活性,硒也广泛地用于医药、保健和农业等部门。在进行硒化合物的合成、生物活性试验及应用的研究工作中,都要涉及到硒的无机化学,本章就硒及其重要的无机化合物等内容作简要的介绍。

第一节 硫族元素性质概述

硒属于硫族元素。在化学和生物化学性质上,硒与硫、碲相似。比较起来,硒与硫更相似,从某些硫的化合物的生理功能可以推测硒在动物和人体内的相应作用。

硫族元素的某些性质列于表 1-1^[1]

表 1-1 硫族元素的某些性质

元素	电子结构	熔点/°C	沸点/°C	半径 X^2 /pm	共价半径-X-/pm	电负性
S	[Ne]3s ² 3p ⁴	119 ^a	444.6	196	103	2.44
Se	[Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁴	217	684.8	202	117	2.48
Te	[Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁴	450	990	222	137	2.01
Po	[Xe]5d ¹⁰ 6s ² 6p ⁴	254	962	230	114	1.76

注:a 单斜硫

硫族元素除钋和略显金属性的碲外,它们的单质基本上都具有非金属的共价性质。

在化学性质上,硫族元素与氧有很大的差别。由于硫、硒、碲的电负性均较低,与氧相比,它们的化合物的稳定性较低。尽管弱的 S...H-S 氢键确实存在,但其重要性已不突出了。由于硫族元素的 d 轨道可以参加成键,因此,与氧不同,它们的化合价不限于 2,配位数不限于 4,硫、硒均能形成若干配位数为 6 的化合物,而碲的特征配位数则为 6。硫有强烈的成链倾向,在多硫化物离子 S_n²⁻,硫烷 XSX(X=H、卤素、-CN, -NR₂),多硫酸 HO₃SS_nSO₃H 及其盐的分子中都含有硫链。硒和碲成链的趋势较小,它们只能以元素的形式形成环(仅仅指硒)或长链、链状分子中都没有分叉。

硫族元素随着原子序数增大,电负性减小,H₂X 型化合物的热稳定性依次减小,高的正氧化态的化合物的稳定性依次减小,形成配阴离子(如 SeBr₆²⁻、TeBr₆²⁻、PoI₆²⁻)的倾向依次增大。

虽然硒在某些化学性质上与硫相似,但在另一些性质上,硒及其化合物与硫却有较大的差别^[2]。

第二节 硒的存在与提取

一、 硒的发现与存在

1817 年瑞典化学家 Berzelius 在焙烧黄铁矿制硫酸时,发现在铅室的壁上和底部附着有红色的残泥。将残泥加热,即发出一股似腐烂萝卜的臭味,性质与碲相似,经过研究确认其中有一种新的元素,参照碲(原意为地球)的命名,给这个元素取名为硒,即月亮的意思。

硒的原子量为 78.96,它有 20 个同位素,其中有六种是稳定同位素,其余为放射性同位素,常用的是 ^{78}Se 。

硒在地壳中的含量相当稀少和分散,其丰度按重量估计约为地壳的 $7 \times 10^{-5}\%$,占化学元素的第 70 位。在地壳上,油页岩、煤、石油中常含有硒,在海水、土壤中也有一定的含量。天然硒很少,且常与天然硫在一起。硒主要以重金属的硒化物存在。除少数国家和地区以硒化矿为硒资源外,多数硒化矿都因矿石产量稀少而没有工业价值,因此硒的主要来源是从重金属硫化矿冶炼铜、锌、镍、银等金属时作为副产品而得到。从硫的沉积物及铀的提纯过程中也可以得到硒。根据我国矿产资源勘查结果表明,湖北省鄂西地区是我国也是世界上的高硒地区,硒的储量大,分布广,硒广泛地分布于植物、土壤、岩石及石煤中。在那里,第一次发现独立的硒矿床,各矿层区硒含量之高,实属世界罕见,无疑,鄂西地区硒资源的开发利用将具有重要的意义。

二、 硒的提取^[3~11]

目前,提取硒的主要原料是电解精炼铜的阳极泥、铅鼓风炉的烟尘、硫酸厂的残泥、炼铜烟尘、铅锌精矿焙烧烟尘、黄铁矿焙烧渣及汞、金生产的废料。从原料中提取硒一般是通过硫酸化焙烧、氧化焙烧、碱焙烧等方法处理。硫酸化焙烧和氧化焙烧是将原料中的硒、硒化物转化成二氧化硒,加苏打进行碱焙烧时,硒转变成亚硒酸钠。用其他氧化剂(如氯气),在溶液中也可以将硒转变成亚硒酸。分离出的二氧化硒、亚硒酸和亚硒酸钠溶液,用二氧化硫、水煤气、褐煤、简单羧酸将它们还原成单质硒。例如用硫酸焙烧从电解铜阳极泥中提取硒。电解铜阳极泥中,除含有铜、银、金、硒、碲外,还含有硫、砷、锑、镍、铅、铁和二氧化硅。大量硒以硒化银、硒化亚铜的形式存在,含硒量为 20% 左右。将干燥的阳极泥在 $150 \sim 230^\circ\text{C}$ 的温度下与浓硫酸一起溶煮,然后在 $425 \sim 480^\circ\text{C}$ 的温度下焙烧,此时,硒以二氧化硒被升华出来,挥发率可达 $87\% \sim 93\%$,而二氧化碲则留在阳极泥中。挥发气进入吸收系统,部分二氧化硒被焙烧烟气中的二氧化硫还原,得到含粗硒和含硒化合物的溶液。用二氧化硫还原可以得到单质硒。在盐酸浓度大于 $8.8\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,二氧化硫只还原出硒单质;而碲则由于生成配离子不被还原而留在溶液中。焙烧后的阳极泥可以进一步进行提取:阳极泥用水浸出,加铜屑置换出银;溶液用于制取硫酸铜;阳极泥再用碱浸出,得到含亚硒酸钠和亚碲酸钠的溶液,用酸中和,生成二氧化碲沉淀和含硒溶液。阳极泥送去进行金银冶炼,冶炼中加入苏打,由冶炼烟气及废渣浸出液可以进一步回收硒。这种方法,硒的回收率可以达到 95% 以上,而其他方法为 $65\% \sim 75\%$ 。华中理工大学进行了从含硒量为 4.5% 左右的鄂西石煤燃烧烟尘中提取硒的研究工作,得到了纯度为 90% 以上的单质硒,收率为 82% 以上。所得粗硒可以进一步精炼得到高纯硒。

三、高纯硒的制取^[3~5]

工业上,特别是高技术产业部门,需要纯度较高的硒。制取高纯硒的方法很多,主要方法有下列几种。

1. 真空蒸馏法

真空蒸馏法提纯粗硒,是利用硒与其它杂质沸点不同而实现分离杂质的方法。当需要时,可以采取二次蒸馏或多次蒸馏。真空蒸馏时,炉体温度为 300~400℃,炉口温度控制为 270~300℃,以防止铅被蒸馏出来。蒸馏时的真空度为 133.322Pa(即 1mmHg)。

2. 粗硒氧气氧化——氨还原法

此法用氧气氧化硒,通过二氧化硒升华、冷凝而进行分离提纯,再用氨气在 300~370℃ 的温度下还原二氧化硒,得到 99.992% 的精硒。此法操作简单、周期短、能连续生产、回收率高(96%以上)、加工费低。

3. 氧化燃烧法

氧化燃烧法是将粗硒在 300~350℃ 下熔化,在 480~500℃ 下燃烧氧化,并使生成的二氧化硒升华,与沸点更高的杂质如铅、锑、铋等分离,再控制冷凝温度在 220~240℃,使二氧化硒冷凝,而沸点较低的硫及其它化合物仍随气流逸出。得到的二氧化硒可以用四硫氰二氨合铬(Ⅰ)酸铵沉淀法除汞,纯的亚硒酸溶液用二氧化硫还原得到硒粉。再用高纯水洗涤、干燥可得到 99.996% 以上的高纯硒。硒的回收率可达 96%~97%。与其他精炼方法结合可以得到 99.999% 的超高纯硒。本方法具有工艺流程短、生产效率高、分离效果好、操作方便的优点。

4. 硒化氢热分解法

在 650℃ 下将氢气通过熔融的硒,在此温度下,只生成气态的硒化氢,而氢化物稳定性较低的元素则不反应而留下。将生成的 H_2Se 气体通过 1000℃ 的石英管,在此温度下仅 H_2Se 分解,立即冷却可以得到高纯的硒,而稳定性较高的杂质元素的氢化物则留在气相中。

5. 生成硒的有机中间产物的方法

Badesha 等人采用生成硒的有机中间产物的方法来精炼硒^[13]。他们用浓硝酸、浓硫酸与浓硝酸的混合酸、氧气将硒转变成 SeO_2 ,将 SeO_2 或 H_2SeO_3 与无水醇如无水乙醇反应生成 $(RO)_2SeO$,



过滤后,滤液中加入丁烷、环己烷、苯、甲苯,与水生成共沸点化合物而将水除去。然后在 78℃、1466.542Pa(即 11mmHg)下蒸馏得到 $(CH_3CH_2O)_2SeO$ 的无色液体,收率达 90% 以上。蒸馏残余物可以再次与醇反应,进一步回收硒。将提纯了的 $(C_2H_5O)_2SeO$ 用肼或 SO_2 等还原剂还原,可得到纯度为 99.999% 的单质硒。近年有人利用 CO 与仲胺来提纯硒^[14]。

四、 硒的用途

硒广泛地用于玻璃、陶瓷、染料、橡胶、石油化工、冶金、电镀等行业,特别是高科技产业部门,如半导体器件、光电器件、硒太阳能电池、激光器件、激光和红外光导材料等的制造。硒也广泛用于医药保健、农业的生产上。

第三节 单质硒的性质

一、 硒的物理性质

硒的某些物理性质列于表 1-2 中^[14,15]。

硒与硫一样能形成环和长链,但其趋势远不如硫。硒能形成 Se_2 、 Se_4 、 Se_6 、 Se_8 和 Se_n 等聚集体,其中环状的称为硒环,链状的称为硒链。

硒因外界条件不同而形成无定形硒和结晶形硒。无定形硒没有一定的熔点,于 $40\sim 50^\circ\text{C}$ 开始软化, 100°C 时,可以流动, 220°C 时变成液体。无定形硒可以分成红色粉状硒和玻璃状硒。 pH 为 $1\sim 3$ 的硒酸溶液在有硫酸或盐酸存在下被强还原剂如 SO_2 还原,可以得到红色粉状硒。将熔融的硒猝冷可以得到硬度与玻璃相近的、脆性的、不透明的、黑棕色至蓝黑色的、有光泽的玻璃状硒。玻璃状硒具有链状结构,微溶于 CS_2 ,是绝缘体和不良热导体。

表 1-2 硒的某些物理性质

项 目	数 据	项 目	数 据
原子序数	34	沸点/ $^\circ\text{C}$	684.9 ± 1
原子量	78.96	熔化热/ $(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	5.23
原子半径	117	汽化热/ $(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	14.0
* 离子半径/ pm, M^{2-}	198	摩尔热容/ $(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	25.36^b
M^{+}	69	比热容/ $(\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	$322(20^\circ\text{C})^b$
M^{6-}	42	摩尔熵/ $(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	41.86^b
原子体积/ $(\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1})$	$16.7^b, 17.54^c$	导热系数/ $(\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	$2.93\sim 7.66\times 10^3(20^\circ\text{C})^b$
密度/ $(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	$4.62\sim 4.28^a$ $4.80^b, 4.50^c$	线膨胀系数/ $(10^{-4}\cdot\text{K}^{-1})$	0.37^b
电负性	2.4	电阻系数/ $(10^{-2}\Omega\cdot\text{mm}^2\cdot\text{m}^{-1})$	$12(0^\circ\text{C})^b$
第一电离能/ $(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	941	电阻温度系数/ $(10^{-3}\cdot^\circ\text{C}^{-1})$	$4.45(0^\circ\text{C})^b$
熔点/ $^\circ\text{C}$	$40\sim 50^a, 220.2^b, 144^c$	禁带宽度/eV	1.60

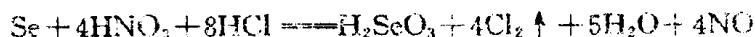
* 离子半径是指配位数为 6 时的 Pauling 值,配位数为 12,8,4 时,应分别乘以 1.12,1.03,0.94。
a,b,c 分别指无定形硒、六方晶体硒(灰硒)、单斜晶体硒(红硒)。

结晶形硒可以分为单斜晶体和六方晶体。单斜晶体硒又可以分成 α 、 β 型两种,都显红色。将溶于 CS_2 中的硒在低温下挥发,可以得到单斜晶体硒。单斜晶体硒的单晶含有 Se_8 环,其中 $\text{Se}-\text{Se}$ 键长为 234pm , $\text{Se}-\text{Se}-\text{Se}$ 键角为 105.7° 。溶于 CS_2 中, 120°C 加热 1 小时可转变成灰色的六方晶体硒。玻璃状硒在 28°C 时慢慢结晶成单斜晶体,熔融的硒缓慢冷却至 210°C ,或者由无定形硒的热苯胺溶液结晶,可以得到六方晶体硒(即三角晶体硒、灰硒)。灰硒是最稳定的一种硒的同素异形体,它溶于二氯甲烷,不溶于 CS_2 。灰硒由硒原子组成螺旋状长链,无枝链。 $\text{Se}-\text{Se}$ 键键长为 137.3pm , $\text{Se}-\text{Se}-\text{Se}$ 键角为 103.1° 。灰硒具有良好的导电性和导热性,具有优良的光导性。

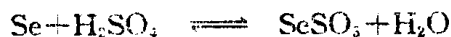
二、 硒的化学性质

单质硒的化学性质很活泼。室温下,硒在空气中或者氧气中缓慢地被氧化生成二氧化硒,温度升高,反应速度加快。硒燃烧时产生蓝色火焰,生成二氧化硒,散发出烂萝卜的臭味。

非氧化性酸与硒不发生反应。王水能将硒氧化生成亚硒酸,



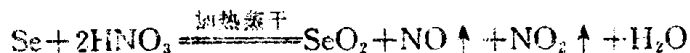
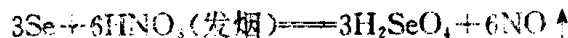
当硒徐徐溶于浓硫酸时,即有绿色发生,



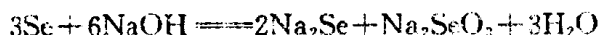
当硒加到热的浓硫酸中,则被氧化为亚硒酸,



硒与硝酸反应,生成物随反应的条件不同而不同。



硒能与碱如氢氧化钠反应,生成硒化物和亚硒酸盐。

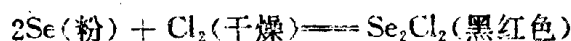
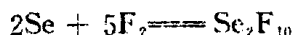
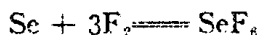


加酸时,重新沉淀出硒。

硒与碳酸钠共热时,生成硒酸钠,

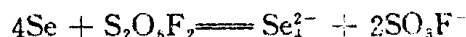
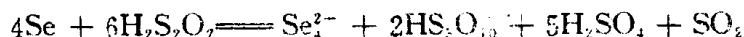
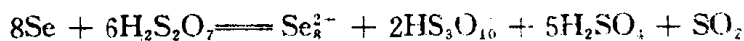
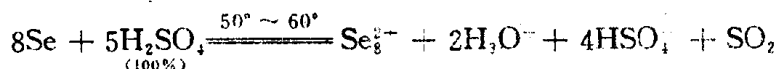
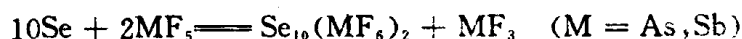


在无空气存在和在适当的温度下,硒能与大多数金属反应生成硒化物。在 350℃ 下,硒与氢反应生成硒化氢 H_2Se 。450℃ 时,与硫反应生成红色的硒的硫化物 Se_4S_8 晶体,如 Se_4S_4 。除碘外,硒能与卤素反应生成卤化物。



硒与 SO_3 、 SeO_3 及它们的浓酸反应生成组成为 MXO_3 ($\text{M}=\text{Se}, \text{X}=\text{S}, \text{Se}$) 的有颜色的化合物。硒溶解于浓的 Na_2SO_3 溶液中生成 Na_2SeSO_3 , 溶于 KCN 溶液中或者在熔化的 KCN 中生成 KCNSe 。硒能取代硫化物中的硫, 在无水的液氨中, 硒能取代碲化钾中的碲。

硒与某些氧化剂反应生成硒的聚合阳离子, 如 Se_{10}^{2+} , Se_8^{2+} , Se_4^{2+} [16~19],



Se_{10}^{2+} 、 Se_8^{2+} 、 Se_4^{2+} 的结构如图 1-1 所示。

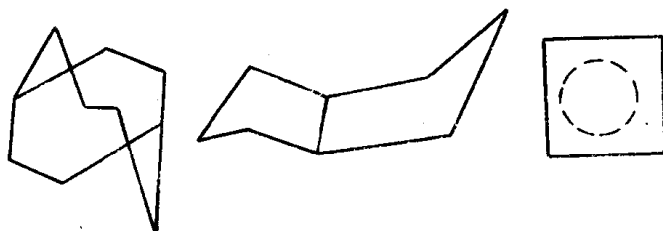
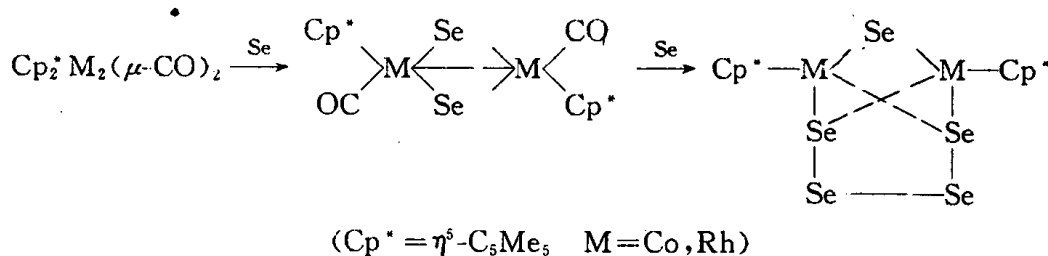
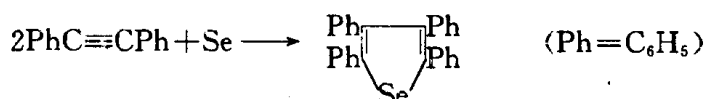
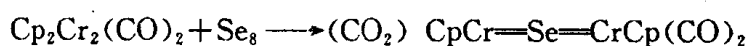
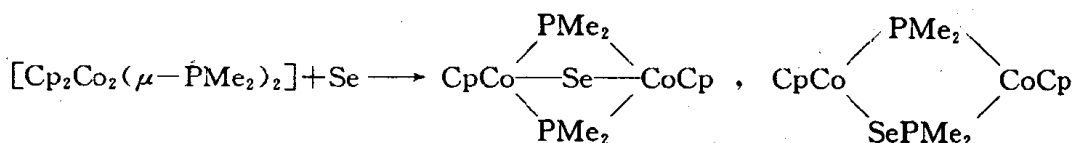


图 1-1 Se_{10}^{2+} 、 Se_8^{2+} 、 Se_4^{2+} 的结构示意图

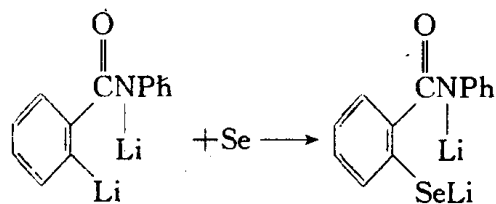
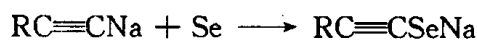
单质硒能与不饱和烃及配合物中的 $\text{M}-\text{M}$ ($\text{M}=\text{金属}$) 复键发生加成反应 [20]:



单质硒能与某些配合物发生插入反应：



硒可以插入到化合物的 C—M (金属) 之间^[21],



硒与 PhMgBr 反应生成 PhSeMgBr ^[22], 与 R_3Al 反应生成 $\text{R}_2\text{Al}-\text{SeR}$ 。

第四节 硒的化合物

硒与电负性很高的元素如氧、氟、氯及电正性很高的金属如碱金属形成稳定的化合物。在化合物中, 硒的氧化态有 $-2, +1, +2, +4, +6$ 。硒与卤素、氧形成的化合物中, 硒的氧化态除氟为 $+6$ 外, 一般为 $+4$ 。硒的氧化物及其对应的酸和盐中, 硒最稳定的氧化态为 $+4$ 。

一、 硒的氢化物^[23]

(一) 硒化氢的制取

硒化氢可以由以下方法制取: 单质硒与氢气在 $450\sim 500^\circ\text{C}$ 下直接反应; 单质硒与高沸点的碳氢化物在 $280\sim 320^\circ\text{C}$ 下反应; $\text{pH} > 10$ 时, 电解还原悬浮在 $0.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{SO}_4$ 溶液中的硒; 稀酸与金属硒化物反应; 在 $\text{pH} > 5$ 时, 用 NaBH_4 还原 Na_2SeO_3 溶液。

在无空气存在的条件, 谷胱甘肽和谷胱甘肽还原酶能使亚硒酸盐和硒酸盐降解为硒化氢。

(二) 硒化氢的物理性质

硫化氢分子中 $\text{H}-\text{Se}-\text{H}$ 键角为 90° , $\text{H}-\text{Se}$ 键键长为 146pm 。在室温下, 硒化氢是一种具有恶臭的无色气体。其毒性比硫化氢大。硒化氢的沸点为 -41.4°C , 熔点为 -65.7°C , 临界温度为 141°C , 临界压力为 $9.22058 \times 10^5 \text{Pa}$ 。在 0°C 和 $1.01325 \times 10^5 \text{Pa}$ 时, 每升硒化氢气体质量为 3.6643g 。它易溶于水, 但溶解度比硫化氢小。 4°C 时, 每 100mL 水可以溶解 377mL 的

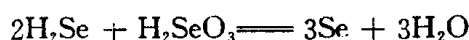
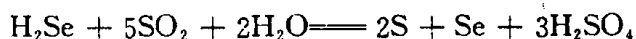
硒化氢气体,硒化氢也能溶于多数有机溶剂中。

(三) 硒化氢的化学性质

硒化氢的热稳定性不及硫化氢,它的生成焓为正值,300℃时分解。

硒化氢的水溶液的酸性较硫化氢强,它的 pK_1 、 pK_2 分别为 3.7 和 11.0。H₂Se 的还原能力比 H₂S 强,在溶液中, H₂Se 与空气接触生成单质硒。H₂Se 燃烧时生成 SeO₂,若空气不足,则生成单质硒。H₂Se 易与卤素反应。H₂Se 能与许多金属反应生成硒化物,在较高的温度下, H₂Se 与粉末状的过渡金属反应生成组成一定或非化学计量的硒化物。许多金属硒化物都是将 H₂Se 气体通到金属盐的水溶液中来制取的。锌的硒化物是将 H₂Se 气体通到锌化合物的非水溶液或者由 H₂Se 与锌的二烷基化合物反应来制取的,纯的金属硒化物是将 H₂Se 气体和氢气通到金属粉末中来制取的。

H₂Se 与 SO₂、H₂SeO₃ 等化合物发生如下的氧化还原反应:



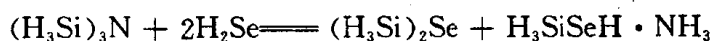
在沸腾的 CS₂、C₆H₆、C₆H₁₂ 等溶剂中, H₂Se 与 BX₃ (X = Cl, Br, I) 反应生成聚合物 (XBSe)_n。

H₂Se 能与某些配位不饱和的配合物发生氧化加成反应:



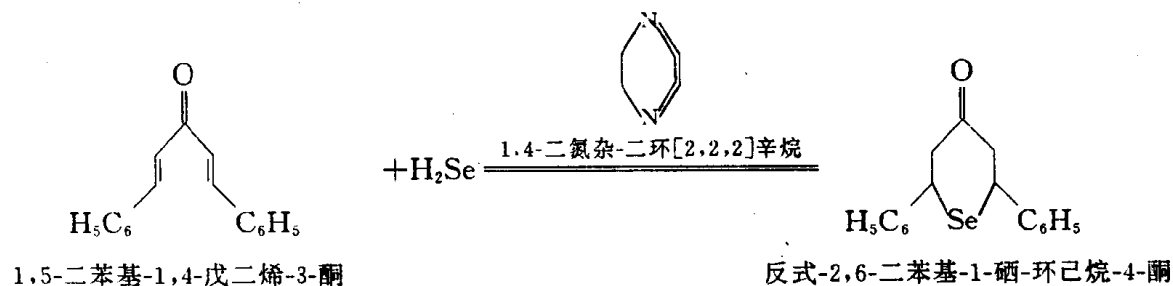
与 [(C₆H₅)₃P]₃Pt 反应生成稳定的 [(C₆H₅)₃P]₂Pt · H₂Se, 这是金属催化剂表面中毒形成的化合物的模型物质。

H₂Se 能与元素有机化合物反应, H₂Se 与甲硅烷基磷(或胺)、甲锗烷基磷(或胺)反应生成甲硅烷基、甲锗烷基硒化物。例如



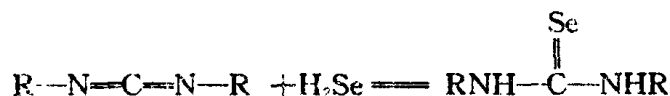
H₂Se 与 Al(CH₃)₃ 反应生成 Al₂Se₃; 在醚中与 Al(C₂H₅)₃ 反应生成 C₂H₅AlSe 沉淀; 与二甲锗烷基氧化物 (R₃Ge)₂O (R = H, CH₃) 反应, 硒取代氧生成 (R₃Ge)₂Se, 当 H₂Se 过量时生成甲锗烷基硒醇 R₃GeSeH。

H₂Se 与有机化合物反应, 可将硒引入有机化合物中。H₂Se 与含卤素、烷氧基的化合物反应, 硒取代化合物中的卤素、烷氧基或者引起有关键断裂; H₂Se 能与有机化合物中的多重键发生加成反应; H₂Se 与乙烯等键烯烃的加成反应要在高温、高压和有催化剂(如 MoS₂、WS₂)时才能进行, 通过取代活化的 C—C 双键则易发生加成反应, 例如

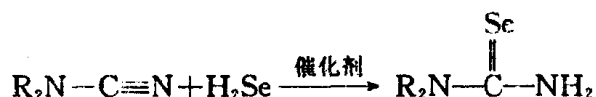


在 CH_2Cl_2 中和 -65°C 时, H_2Se 与 乙烯丙酮 $\text{CH}_2=\text{C}=\text{O}$ 反应, 生成二乙酰化硒 $\text{H}_3-\text{C}(\text{O})-\text{Se}-\text{C}(\text{O})-\text{CH}_3$ 。

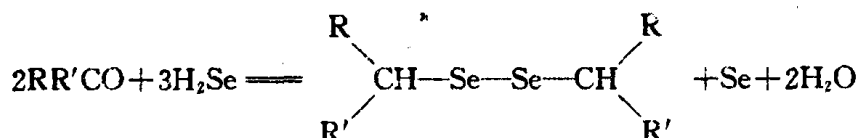
H_2Se 与含 $\text{C}-\text{N}$ 多重键的有机化合物发生加成反应。在苯、醚或者浓氨溶液中, H_2Se 与 碳化二亚胺反应生成硒代脒:



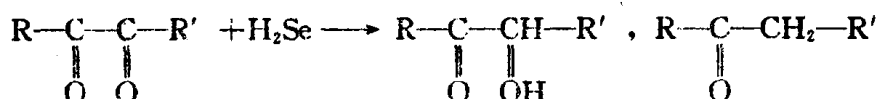
H_2Se 易和氰基加成, 例如



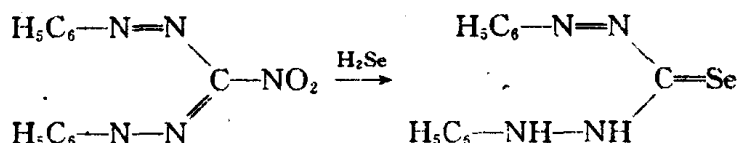
H_2Se 与含有 $\text{C}-\text{O}$ 双键的化合物反应时, 先是 H_2Se 加成到 $\text{C}-\text{O}$ 的双键上, 然后氧原子被硒取代, 例如 H_2Se 与 甲醛反应生成环状聚合物 $(\text{H}_2\text{CSe})_x$ 。在有胺和 NaBH_4 存在时, H_2Se 与 醛反应生成二硒化合物 $\text{RCH}_2-\text{Se}-\text{Se}-\text{CH}_2\text{R}$ 。 H_2Se 与 酮反应(在无氧气存在时)反应可能是:



在温和的条件下, H_2Se 与 二酮反应, 一个酮基被保留, 另一个酮基被还原成羟基或者亚甲基:

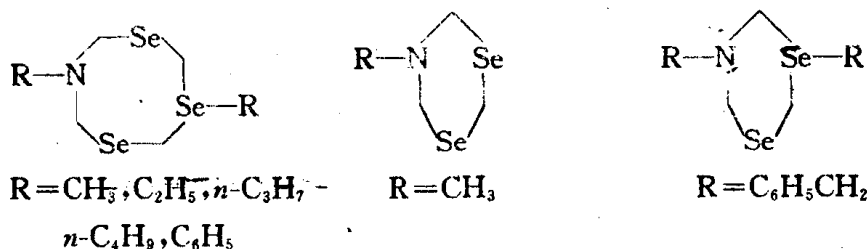


亚氨基 $=\text{NH}$ 易受到 H_2Se 的攻击而生成硒代羰基 $\text{C}=\text{Se}$, 例如, 3-硝基-1,5-二苯基甲脒在氨的乙醇溶液中与 H_2Se 反应生成 1,5-二苯基硒代卡巴脒:



反应包含 H_2Se 还原硝基、 H_2Se 加成到双键上及硒取代有关的基团等过程。

硒化氢与胺反应生成含硒杂环,



在吡啶的水溶液中和稍高的温度下, H_2Se 与 嘌呤碱反应, 嘌呤碱中的氨基被硒取代,

