



JIN DAI
WU JI HUA HE
WU HE CHENG

近代 无机化合物合成

刘德信 李凤玲 毕彩丰 编著
崔学桂 孙 波

南京大学出版社

近代无机化合物合成

刘德信 李凤玲 毕彩丰 编著
崔学桂 孙 波

南京大学出版社

1990·南京

内 容 简 介

全书共分九章。主要介绍了国内外有关无机合成化学最新研究成果的几个突出方面,如氢化物、硼化物、无水金属卤化物、稀有气体化合物、夹心化合物、簇基化合物、氮分子化合物、多重键化合物以及无机生物化合物等。对这些化合物的发展、类型及合成方法分别予以阐述,同时列举了450多个合成实例,可供读者借鉴。

本书可作为高等院校有关专业的教学用书,也可供有关科研人员和生产技术人员参考之用。

责任编辑:丁 益

近 代 无 机 化 合 物 合 成

刘德信 李凤玲 毕彩丰 编著
崔学桂 孙 波

*

南京大学出版社出版
(南京大学校内)

江苏省新华书店发行 江苏国营练湖印刷厂印刷

*

开本: 850×1168 1/32 印张: 14.25 字数: 370千

1990年1月第1版 1990年1月第1次印刷

印数: 1—1500

ISBN 7-305-00437-5

前 言

近代,尤其是50年代以来,无机化学的发展有了新的起色。¹国内外许多化学工作者在金属有机化学、生物无机化学、簇状和笼状化合物化学、稀有气体化学、固体化学等方面奋力探索,合成出许多新的化合物,并对这些化合物的结构、性质进行了研究,无机化学又呈现出一派生气勃勃的局面。

在无机化学的发展过程中,无机合成是整个过程中的动力。虽然许多天然资源可供人们直接利用和研究,但随着科学技术的发展和人们物质文化水平的提高,更多的资源必须通过化学的合成、分离、纯化和配制才能转化为各种有用的材料。新的化合物、新的材料的出现,又往往推动结构化学和理论化学的发展,所以化学合成的作用是显而易见的。

为了给广大化学工作者,特别是对无机合成感兴趣的人们提供研究、生产新化合物的方便,我们撰写了此书。本书虽取名为《近代无机化合物合成》,但它所涉及的内容仅是这个广阔领域中的一个角落。本书主要是将近代国内外研究成果较突出的几个方面,如氢化物、硼化物、无水金属卤化物、稀有气体化合物、氮分子化合物、多重键化合物、夹心化合物、羰基化合物、无机生物化合物等作一介绍,重点阐述这些化合物的发展、类型及合成方法,并列举了450多个合成实例。

撰写此书时,我们广泛地参阅了国内外有关著作、论文及研究成果,在此对有关作者表示衷心感谢。书中定会存在一些不妥和错误之处,敬请读者批评指正。

编 者

1989年元月

目 录

第一章 金属氢化物的合成	1
第一节 金属氢化物的分类与用途.....	1
一、金属氢化物的分类.....	1
二、金属氢化物的用途.....	6
第二节 简单金属氢化物的合成.....	7
一、金属单质或合金与氢气直接作用.....	8
二、负氢离子转移配合合成简单氢化物.....	10
三、其它方法.....	15
第三节 复杂氢化物的合成.....	16
一、单核及同核氢化物的合成.....	16
二、异核氢化物的合成.....	65
参考文献.....	70
第二章 硼化物的合成	74
第一节 概述.....	74
一、硼的电子结构和成键特征.....	74
二、硼化合物的分类.....	75
第二节 低温合成硼烷及其衍生物.....	82
第三节 用 NaBH_4 制备硼化物.....	87
第四节 格氏(Grignard)试剂法.....	91
第五节 有机锂合成法.....	98
第六节 加成反应.....	101
第七节 氮的取代反应.....	106

第八节	含卤离子硼化物的合成	116
第九节	含磷硼化物的合成	120
第十节	金属硼化物的合成	124
	参考文献	129
第三章	无水金属卤化物的合成	132
第一节	概述	132
一、	无水金属卤化物分类	132
二、	无水金属卤化物的应用	133
第二节	由单质直接合成无水金属卤化物	135
第三节	氧化物分解法	145
第四节	置换反应	153
第五节	氧化还原反应	157
一、	氢气的还原	157
二、	卤素的氧化	162
三、	卤化氢的氧化	163
四、	四氯乙烯还原	165
五、	其它的氧化还原方法	167
第六节	热分解法	174
第七节	利用水合盐脱水合成无水金属卤化物	177
	参考文献	181
第四章	稀有气体化合物的合成	183
第一节	概述	183
第二节	加热合成法	186
一、	静态加热合成法	186
二、	气体流动加热合成法	194
第三节	光化学合成法	195
第四节	水解反应法	198
第五节	放电合成法	202

第六节 低温合成法·····	204
第七节 其它合成方法·····	211
参考文献·····	216
第五章 夹心配合物的合成·····	219
第一节 夹心配合物分类·····	219
第二节 环戊二烯钠法·····	220
第三节 格氏试剂法·····	232
第四节 有机碱质子接受体法·····	240
第五节 铝粉还原法·····	244
第六节 氢硼化钠或氢化铝锂法·····	246
第七节 金属羰基化合物与多烯烃直接作用合成 夹心配合物·····	254
第八节 多烯有机金属与金属羰基化合物作用 合成夹心配合物·····	259
参考文献·····	265
第六章 金属羰基化合物的合成·····	269
第一节 金属与一氧化碳直接反应合成金属羰基化合物 ···	269
第二节 还原法·····	271
一、氯化物还原·····	272
二、氧化物还原·····	279
三、碳酸盐还原·····	281
四、金属有机化合物还原·····	282
第三节 钠或钠汞齐法·····	285
第四节 卤素氧化法·····	289
第五节 光化学反应·····	291
第六节 碱性合成法·····	293
参考文献·····	297

第七章 氮分子配合物的合成..... 300

第一节 概述..... 300

一、金属氮分子配合物的合成原理..... 301

二、过渡金属氮分子配合物的特点..... 303

第二节 氮气直接合成法..... 304

第三节 联氨试剂法..... 318

第四节 叠氮化合物试剂法..... 319

第五节 亚硝基配合物与胺(氨)合物的作用..... 323

第六节 含氮配合物的内界分解..... 325

第七节 配体取代反应..... 326

第八节 配合物相互作用合成多核氮分子配合物..... 330

参考文献..... 331

第八章 金属-金属多重键化合物的合成 333

第一节 概述..... 333

一、金属多重键的发现..... 333

二、多重键化合物的配位体..... 335

三、多重键化合物的金属原子..... 337

四、多重键的研究方法和理论..... 338

五、多重键化合物的定性图象..... 339

六、多重键化合物的一般制备方法..... 34

第二节 氧化还原法..... 343

第三节 直接合成法..... 346

第四节 阳离子交换法..... 352

第五节 配体置换法..... 350

参考文献..... 359

第九章 生物无机化合物的合成..... 361

第一节 概述..... 361

一、生物元素..... 361

二、生物化合物.....	364
三、生物无机化合物的模拟.....	365
四、生物无机化合物与疾病防治.....	365
第二节 生物配体与金属离子.....	366
第三节 金属卟啉化合物的合成.....	368
一、配体的合成.....	369
二、金属卟啉配合物的合成.....	373
第四节 钴胺素类化合物的合成.....	384
一 钴胺素类化合物的合成.....	385
二、钴胺素模拟化合物的合成.....	389
第五节 金属夹层试剂的合成.....	393
第六节 金属大环配合物.....	397
一、大环配体的合成.....	398
二、金属大环配合物合成.....	411
参考文献.....	436
化合物索引.....	439

第一章 金属氢化物的合成

第一节 金属氢化物的分类与用途

氢是一个很特殊的元素。它最轻，可以与几乎所有的元素结合形成一大类氢的化合物。在氢的化合物中，氢可呈正氧化态，如 HCl 、 H_2O 等；也可呈负氧化态，如 NaH 、 CaH_2 。人们将后者叫做氢化物。氢化物既有金属氢化物，如 NaH 、 CaH_2 ；也有非金属氢化物，如硼烷、硅烷等。在本章中我们只讨论金属氢化物的合成原理和方法。

一、金属氢化物的分类

按其组成可将金属氢化物分为两大类：简单金属氢化物和复杂金属氢化物。简单金属氢化物中只含有金属原子和氢原子，如 NaH 、 LiAlH_4 等；而复杂氢化物中除含有以上两类元素之外还含有其它的元素或基团，如 $\text{OsH}_4(\text{Pph}_3)_3$ 、 $[\text{HMn}(\text{CO})_4]_3$ 。

1. 简单金属氢化物

简单金属氢化物分为二元金属氢化物、合金氢化物和简单配位氢化物。在二元氢化物中，只含有一种金属原子和氢原子，如 NaH 、 CaH_2 、 ZnH_2 ；在合金氢化物中，含有两种或两种以上的金属原子和氢原子，如 MgFeH_6 、 $\text{TiMn}_{1.5}\text{H}_{2.47}$ ；在简单配位氢化物中，虽然也只含有金属原子和氢原子，但它含有一个由金属原子和氢原子组成的配阴离子，如 LiAlH_4 、 NaGaH_4 。

(1) 二元金属氢化物

在二元金属氢化物中，金属原子与氢原子之间的结合形式各

种各样，有的以离子键相结合，有的以共价键相结合，有的则以部分共价键相结合。其结合力也有强有弱，彼此之间差别很大。

在离子型二元金属氢化物中，氢以负离子形式存在，在形式上与卤素负离子相似。它们主要是碱金属和碱土金属氢化物。其晶体是典型的离子晶体，如LiH、NaH、KH、RbH、CsH具有NaCl型晶体结构；CaH₂、SrH₂、BaH₂是正交晶体，具有CaF₂型晶体结构。

离子型金属氢化物具有较高的熔点及热稳定性，如LiH在692±2℃时熔化。在纯态时是白色晶状固体，通常由于含有微量金

表 1-1 某些二元金属氢化物的晶体常数①

晶 体	结构类型	晶胞(Å)	M—H 距离(Å)	H ⁻ 半径 (Å)	晶格能(kJ·mol ⁻¹)		密 度 (g·cm ⁻³)
					计算值	实验值	
LiH	NaCl	4.083	2.043	1.37	928.8	911.3	0.772
NaH	NaCl	4.879	2.445	1.46	799.1	806.3	1.363
KH	NaCl	5.708	2.856	1.52	707.1	711.7	1.43
RbH	NaCl	6.037	3.025	1.54	673.6	646	2.595
CsH	NaCl	6.376	3.195	1.52	648.5	695	3.410
CaH ₂ ③	正交晶系② Pnma	a=6.851 b=5.948 c=3.607	2.32(7短) 2.85(2长)	1.38	2510.4	2426.7	1.902
SrH ₂ ④	正交晶系 Pnma	a=7.358 b=6.377 c=3.882	2.49(7短) 3.06(2长)	1.39	2267.7	2259.4	3.269
BaH ₂ ⑤	正交晶系 Pnma	a=7.845 b=6.801 c=4.175	2.67(7短) 3.28(2长)	1.38	2184	2167.3	4.156

① 摘自 J.C.Bailar, JR, Urahna, H.J. Emele us, et al, London, A. F. Trotman-Dickenson, Cardiff, Comprehensive Inorganic Chemistry, Vol.1, 24(1973).

② 同上, 30(1973).

③ 在 780℃ 时变成β型，同时发生焓变约为6.69kJ·mol⁻¹.

④ 在 855℃ 时变成β型。

⑤ 在 598℃ 时变成β型。

属单质而呈灰色。它们能溶于熔融的碱金属卤化物中，对其进行电解时在阳极放出氢气，例如 CaH_2 在 $\text{LiCl}+\text{KCl}$ 中于 360°C 下进行电解在阳极放出氢气。

离子型氢化物的某些物理性质见表 1-1 和表 1-2。

表 1-2 某些固态离子型氢化物的热力学函数(298K)①

	$\widetilde{\Delta H}_f^\circ(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\widetilde{\Delta G}_f^\circ(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\widetilde{\Delta S}^\circ(\text{J}\cdot\text{deg}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})$
LiH	-91.17 ± 1.21	-67.61	76.99
NaH	-56.43 ± 0.08	-37.66	62.76
KH	-57.82 ± 0.05	-41.00	66.94
RbH	(-54.31)	-30.54	79.49
CsH	-49.87	-30.54	62.76
CaH_2	-174.26	-136.44	127.2
SrH_2	(-176.98)	-138.49	129.7
BaH_2	-190.12 ± 0.38	-153.13	-125.52

① 同表 1-1 注①，29(1973)。

共价型二元金属氢化物指周期表 P 区元素中电负性 值 比 氢 (2.21) 小的金属或两性元素与氢所形成的二元氢化物，如 AlH_3 、 GaH_3 、 InH_3 、 GeH_4 以及锡的氢化物。其中 Al、Ga 为缺电子原子，所以 AlH_3 常以多聚体形式存在， GaH_3 常以二聚体形式存在。

在周期表中从ⅢB 族到第Ⅷ族元素(包括镧系和锕系元素)的过渡元素与氢可形成众多的二元氢化物。这类氢化物性质上相差很大，例如稀土元素氢化物有确定的晶体结构，是稳定的氢化物，有些方面与碱土金属氢化物相似。而第Ⅷ族中的镍则难以形成二元氢化物。在这类氢化物中有的是整比氢化物，如 TiH_2 、 ZrH_2 ；也有的是非整比氢化物，如 $\text{ZrH}_{1.70}$ 、 $\text{TaH}_{0.88}$ 、 $\text{PrH}_{2.84}$ 。过渡金属二元氢化物的含氢量随合成条件的变化可在一定的范围内

改变，并且它的性质也随氢含量的不同而变。当氢含量低时，它的性质与母体金属相似，有金属光泽，能导电等；当含氢量高时，则变硬变脆，且具有半导体的性质。

还有一种中间型金属氢化物，它包括IB、IIB族以及P区的In、Tl的二元氢化物。它们的性质介于共价型氢化物和过渡型氢化物之间，例如铜和锌能生成不太稳定的固体氢化物，也可形成不稳定的挥发性的气态氢化物。从它们的性质的变化规律来看，在同一周期内从右到左稳定性减小，例如CuH要保存在 -70°C 以下，而 ZnH_2 则是在 -40°C 下合成的，在 25°C 时才慢慢分解；在同一族内从上而下稳定性减小，例如In、Tl、Cd、Hg的二元氢化物在室温下不能稳定存在，而Ag、Au的单质对氢是惰性的。表1-3可以表明这类二元氢化物在同一族内的变化规律。

表1-3 IIB族元素二元氢化物的合成温度和分解温度①

	合成温度	分解温度
ZnH_2	-40	25(慢) 90(快)
CdH_2	-78	-20 (慢) 0(快)
HgH_2	-135	-125 (慢) -90 (快)

① 同表1-1注①，62(1973)。

各类二元氢化物在周期表中的分布见图1-1。

(2) 简单配合金属氢化物

简单配合金属氢化物指氢原子与某一金属原子结合形成某一种二元配阴离子后与另外某一金属离子形成的三元氢化物，如 LiAlH_4 、 NaAlH_4 。

(3) 合金氢化物

合金氢化物是指由过渡金属的合金与氢形成的简单氢化物，例如 LaNi_5H_6 、 TiV_4H_8 、 $\text{La}_2\text{Mg}_{17}\text{H}_{10}$ 、 Mg_2FeH_8 。在这类

I A	IIA											O		
H												He		
Li	Be											Ne		
Na	Mg	III B	IV B	V B	VB	VI B	VII B	VIII	IX	X	Ar			
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Kr			
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Pd	Ag	Cd	Xe			
Cs	Ba	La*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Au	Hg	Rn			
Fr	Ra	Ac*	104	105	106	过渡金属氢化物								
离子型氢化物		中间型氢化物												
		I B	II B	B	C	N	O	F	某化氢					
		Cu	Zn	Al	Si	P	S	Cl						
		Ag	Cd	Ga	Ge	As	Se	Br						
		Au	Hg	In	Sn	Sb	Te	I						

*代表镧系和锕系元素。

图 1-1 二元氢化物在周期表中的分布

氢化物中有些是整比氢化物，如上几例；有些则为非整比氢化物，如 $\text{TiMn}_{1.5}\text{H}_{2.47}$ 、 $\text{Ti}_{0.2}\text{V}_{0.8}\text{H}_{1.8}$ 、 $\text{Mg}_2\text{NiH}_{4.2}$ 等。

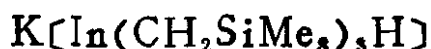
2. 复杂氢化物

以上所述的氢化物中只含有金属和氢两类元素，它们的合成方法及其结构都比较简单。而在另外一些氢化物中除含有某一个或几个母体金属元素和氢之外，还以共价键、配位键、多中心键、离子键等形式与其它某些离子或集团结合，这类氢化物叫做复杂氢化物。这类氢化物的合成原理和合成方法是本章中讨论的重点。

在复杂氢化物中，有的氢化物的核心原子只有一个，这样的氢化物叫做单核复杂氢化物；含有两个或更多个中心原子的氢化物叫做多核复杂氢化物。

(1) 单核复杂氢化物

在这类氢化物中，核心金属原子与氢原子可以共价键结合，形成共价型单核复杂氢化物，如 $\text{AlH}_3 \cdot 0.3(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ ；也可以配位键相结合，形成配位型单核复杂金属氢化物，如：



但多数则难以区分。

(2) 多核复杂氢化物

在这类氢化物中，核心金属原子为两个或两个以上。按照其核心金属原子是否为同一种元素又可分为同核复杂金属氢化物（如 $[\text{HMn}(\text{CO})_4]_3$ 、 $\text{Ir}_2\text{I}_2(\text{CO})_2(\text{dppp})_2$ 、 $[(\mu\text{-H})_2\text{Pt}_2\text{H}(\text{PEt}_3)_3] - \text{BF}_4$ ），及异核复杂金属氢化物（如 $(\mu\text{-H})_2\text{Os}_3\text{Fe}(\text{CO})_{13}$ 、 $(\mu\text{-H})_2\text{Os}_3\text{Co}(\text{CO})_{10}$ ）等。如果按照多核氢化物中是否有多中心氢桥键，又可分为含氢桥键多核金属氢化物 and 不含氢桥键的多核金属氢化物。

二、金属氢化物的用途

在金属氢化物中由于氢呈现 -1 氧化态，所以金属氢化物都

具有较强的还原性。一些较简单的金属氢化物，如 LiAlH_4 及其衍生物，广泛用于有机合成中作还原剂。

LiAlH_4 是一种强的还原剂，可用于由卤代烷制备烷烃。所有类型的卤代烷包括乙烯型卤代烃均可被还原。还原反应需在无水条件下进行。 LiAlH_4 还用于将醛还原成醇，将酮还原成醚，将羧酸还原为伯醇，将酰胺还原为胺。

LiAlH_4 的衍生物之一——三(叔丁氧基)氢化铝锂 $\text{LiAlH}(\text{t-BuO})_3$ ，可以把很多羧酸衍生物还原成醛。这类反应是在 -70°C 下用 β, β -二甲氧二乙醚作溶剂进行还原的，其特点是分子中如有其它可被还原的基团，如硝基、氰基等均可保持不变，利用这个反应还可以由 m -或 p -取代芳香酰氯制备相应的芳香醛(控制其用量)。

有些金属氢化物可以用于有机缩合反应，如 NaH 可以用于混合酯的缩合。

$\text{Na}[\text{ZnH}_2(\text{CH}_3)_2]$ 在 THF 中的溶液能将脂肪酮和酯类还原为相应的醇，将脂肪氰还原为胺类。这个还原剂比较温和，例如它只能将苯腈还原成相应的亚胺。

第二节 简单金属氢化物的合成

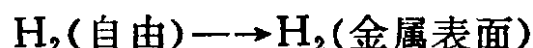
人们对氢与金属的反应的研究始于1875年，而金属氢化物的合成作为金属氢化物化学的一个分支是从20世纪发展起来的。20~30年代人们只合成了一些最简单的氢化物，如 NaH 等；到50年代合成出了一系列简单配合型氢化物，如 LiAlH_4 、 NaAlH_4 等；以后人们开始合成含有取代基的配合型金属氢化物。70年代开始，随着能源危机与环境污染日益严重，干净的能源——氢能源的开发研究工作全面铺开，各种新的金属氢化物，特别是新的复杂氢化物不断被合成出来。简单氢化物的合成方法

已有不少介绍和综述，也比较成熟。合成方法可分为金属单质或合金与氢气直接作用，以及负氢离子转移配合等。

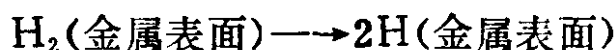
一、金属单质或合金与氢气直接作用

碱金属、碱土金属、部分过渡金属以及合金都能直接与氢气反应生成相应的固态氢化物。在300~700℃下，氢气的分压约为0.1013MPa，由金属与氢气直接反应合成氢化物，其过程可简述如下：

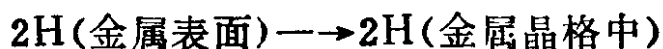
(1) 气态分子 H_2 被金属表面吸附



(2) 金属表面氢分子离解成两个氢原子



(3) 金属表面氢原子进入金属晶格



从上述过程来看，氢与金属反应的结果是氢原子进入母体金属晶格中，当氢的吸收量达到一定程度后成为有序排列，生成氢化物。氢原子进入金属中占据晶格的间隙位置——八面体间隙或四面体间隙。氢原子进入哪一种间隙，与母体金属的原子半径及晶体结构有关，并且在吸氢后多数金属的晶体结构会发生变化。碱金属吸氢后由原来的体心立方结构变为面心立方结构，这样，氢原子占据全部的八面体间隙形成1:1的氢化物MH，从而具有NaCl型结构。碱土金属氢化后变成正交晶系，氢原子进入四面体间隙，形成1:2型氢化物MH₂，具有CaF₂型晶体结构。

从热力学的观点来看，固体金属与氢气的反应可用下式表示：



金属与金属氢化物上方的平衡氢气的压力遵循图1-2中的某一条等温线。图中的横坐标为氢与金属的原子比H/M，纵坐标为氢气的压力。压力组成曲线开始上升的部分对应着氢气在没有发生晶