

无机分子立体化学



无机分子立体化学

周永治

南开大学出版社

内 容 简 介

分子立体化学在化学的各个领域中都是一个基本问题，在无机化学中尤为重要，过去的出版物对这个问题作专门论述的却不多见。本书以群论为工具，较系统地处理了无机分子立体化学的各个方面，论述详尽，比较容易阅读和应用。对于群论，本书作了简明易懂的从头介绍，在普及上作了有益的尝试。书中载列了相当多的数据和图表，可供实际应用中参考。

本书可供大学生、研究生和对这一领域的发展有兴趣的读者参考。

无 机 分 子 立 体 化 学

周永治 编著

南开大学出版社出版

天津八里台南开大学校内

新华书店天津发行所发行

河北省邮电印刷厂印刷

1988年4月第1版1988年4月第1次印刷

开本850×1168毫米1/32 印张 11.125

字数296千

印数1-2,000

ISBN7-310-00081-1/O.12 定价：2.30元

代 序

分子立体化学在化学的各个领域中都是一个基本问题，在无机化学中尤为重要。在无机化合物中，中心原子的配位数是可变的，有时能达到相当高的数目。遗憾的是，过去的出版物对这个问题作专门论述的却不多见。不少以《立体化学》为名的专著都是以讨论有机化合物的立体结构为内容的。这种状况与无机化学迅速发展的需要是越来越不相适应了。正因为这样，我愿意向读者们推荐这本书。本书作者以群论为工具，较系统地处理了无机分子立体化学的各个方面，使整个论述摆脱了不必要的精神负担，比较容易阅读和应用。对于群论，作者作了简明易懂的从头介绍，在普及上作了有益的尝试，书中载列了相当多的数据和图表，可供实际使用中参考。本书的基本内容曾作为一门短课给南开大学化学系无机化学专业的硕士研究生讲授过两年，收到了良好的效果。

申泮文

1984年3月于南开大学

前 言

无机化学的迅速发展把分子的立体图形推到了一个突出的地位。分子立体化学的问题，在无机化学的各个方面，尤其是结构和反应性研究中，越来越受到人们的重视。本书打算以不大的篇幅，较为系统地介绍无机分子立体化学的有关理论和实验资料，供对这一领域的发展有兴趣的读者们参考。编写这一论题的书籍，目前尚无公认的模式可供遵循，我们对材料的取舍和处理方式难免有许多不当之处，错误也定难完全避免，作为抛砖引玉，希望能得到批评和指正。

无机物的门类很多，能以独立的分子形式存在的无机物只是其中的一部分。本书主要讨论无机分子的立体化学，只在必要时才涉及一些晶体结构的问题。晶体结构从根本上说就是立体的，历来在结构无机化学和晶体化学中受到应有的重视和讨论。非晶态化学的迅速发展，预计这方面的立体化学问题也将成为专门讨论的对象。

量子化学是研究立体化学的基本理论方法。立体化学中的许多理论模型和结果，或者是在量子化学基本原理的指导下建立的，或者是量子化学近似处理的结果。这些有用的结果和当前普及的需要都告诉我们，应该对量子化学解决立体化学问题的基本原理有一个概念清楚和切合实用的了解。我们采用群论（点群）方法统一处理有关问题是为达到这一目标作的一种尝试。群论方法本质上是定性的，可以摆脱许多不必要的数学负担而更有利于理解问题的物理实质。对于果真有可能作严格量子化学处理的问题，群论也可以在无损于这种严格性的前提下成为一种有力的辅助工具。群论作为研究对称性的基本方法，在立体化学中的应用本来就是必不可少的。无机化学中的对称性现象相对于有机化学而言更多样、更典型、更重

要，在无机化学中普及群论方法理应更为迫切，也更为重要。

本书的前两章是预备性的。已经掌握群论方法的读者可以不读第2章。我们对群论基础的讨论假定读者是第一次接触这一论题，也不要求读者有特殊的数学准备。因此不仅说明是详尽的，还发了一些议论。我们希望告诉读者的是，抽象的数学群理论应用于化学的结果已经成为一种有效的化学研究工具。

接着的四章（3—6章）讨论了无机分子立体化学的各个理论方面。各章内容的选择是兼收并蓄的，并不拘泥于选定的内容是否和章目的概念贴切，但在讨论这些选定的内容时将尽可能使用准确的概念和语言。在化学中保持概念的准确是十分必要的，因为这些概念将被用来解释各种各样错综复杂的现象。但是，另一方面，保持概念的灵活也是同样十分必要的。例如，静电作用是一个典型的经典概念，但它在VSEPR规则、斥力模型和晶体场理论中都得到了十分有效的应用。Pearson规则本身并没有得到发展，但在量子化学对Jahn-Teller效应的解释中我们却看到了某种相通的概念。4.9和4.10节讨论的规则，在简单和有效两个方面都是发人深省的。所有这些事实都说明，在无机分子立体化学发展的当前阶段，勉强用一种模型来统一实验资料未必有好处，应该扩大视野，活跃思路，广泛比较。但是，由于我们已决定采用从概念上说明问题的处理方式，属于量子化学近似处理的方法不得不舍弃，其中角重叠模型近年来是颇受重视的。

最后四章（7—10章）是本书的叙述部分。书中载列了较多的数据和图表，这些可供多方面实际工作的参考。

作者从事化学教育工作时间还不长，而且完全是出于偶然的机遇，经过申泮文教授长达两年的努力才得以实现。本书的写作也是出于申泮文教授的建议和支持。在这本小书出版的时候，作者谨向所有支持过本书编写和出版工作的同志们表示衷心的感谢。

周永洽

1984年3月于南开大学

741/205/13

目 录

代序

前言

1 导论	(1)
1.1 引言	(1)
1.2 配位数和构型	(5)
1.3 几何多面体	(8)
1.4 配位多面体	(12)
1.5 研究方法	(13)
2 群论基础	(15)
2.1 引言	(15)
2.2 对称操作和对称要素	(17)
2.3 群和点群	(21)
2.4 群的表示	(27)
2.5 可约表示及其约化	(33)
3 原子轨道	(40)
3.1 引言	(40)
3.2 对称轨道	(42)
3.3 投影算符	(46)
3.4 杂化轨道	(49)
3.5 π 成键	(54)
3.6 自旋相关和电荷相关	(57)
3.7 价层电子对互斥 (VSEPR) 规则.....	(59)
3.8 斥力模型	(64)

4	分子轨道	(68)
4.1	引言	(68)
4.2	双原子分子	(69)
4.3	多原子分子	(75)
4.4	等价轨道	(77)
4.5	配位体群轨道	(79)
4.6	对称性分解久期行列式	(88)
4.7	Walsh轨道	(93)
4.8	Pearson 规则	(96)
4.9	有效原子序数 (EAN) 规则	(101)
4.10	原子簇化合物结构规则	(102)
5	晶体场	(116)
5.1	引言	(116)
5.2	单电子能级分裂	(124)
5.3	弱场方案和强场方案	(126)
5.4	能量和能级图	(131)
5.5	碎片模型	(138)
5.6	Jahn-Teller 模型	(146)
6	配位数	(150)
6.1	引言	(150)
6.2	离子化合物	(150)
6.3	共价化合物	(151)
7	第一短周期元素的立体化学	(155)
7.1	通论	(156)
7.2	四配位	(162)
7.3	三配位	(164)
7.4	二配位	(170)
7.5	缺电子化合物	(180)
8	p 区元素的立体化学	(185)

8.1 通论	(185)
8.2 二配位	(189)
8.3 三配位	(195)
8.4 四配位	(199)
8.5 五配位	(204)
8.6 六配位	(209)
8.7 高配位数	(214)
9 过渡金属的立体化学	(216)
9.1 通论	(216)
9.2 二配位	(230)
9.3 三配位	(231)
9.4 四配位	(232)
9.5 五配位	(254)
9.6 六配位	(269)
9.7 七配位	(280)
9.8 八配位	(284)
9.9 九配位	(292)
9.10 过渡金属 π 络合物和羰基化合物	(293)
9.11 立体化学非刚性	(300)
9.12 模板反应	(305)
10 镧系和铜系的立体化学	(308)
附录 I 配位体缩写符号	(320)
附录 II 常见点群的特征标表	(326)
附录 III O_h 子群系 (部分) 的相关表	(342)
索引	(343)
主要参考书	(346)

I

导 论

1.1 引言*

1892年末的一天凌晨2点, 26岁的无薪俸讲师Alfred Werner在苦思中突然有了新的想法。他从床上一跃而起, 奋笔疾书, 一口气写到当天下午5点。一篇题为《奉献给无机化合物构造》的著名论文问世了。

这篇论文奠定了Werner配位理论的基础。21年以后, Werner因这一杰出贡献而获得1913年度的诺贝尔化学奖, 成为得到这一荣誉的第一个瑞士化学家。Wilkinson教授(1973年度诺贝尔化学奖获得者)评价说: “Werner的地位是独特的。虽然他关于化学键本质的观念是不正确的, 但是他的络合物结构的创世纪概念, 使混沌出现了秩序, 其深远影响所及, 不仅对于无机化学, 还包括整个化学, 乃至生命科学”。

那么, 以不正确观念为基础的Werner理论为什么能有这样持久而广泛的活力? 它的勃勃生机的源泉何在? 化学史家Kauffman认为: “Werner是第一人, 他证实立体化学是一种普遍现象, 而限于碳化合物。并且, 可以毫不夸张地说, 他的配位理论对于无机化学发生的影响, 是堪与Kekulé, Couper, Le Bel和vau't Hoff的结构观念对有机化学的影响相匹敌的。”

立体化学广义上指分子内或分子间的任何空间关系, 至今尚无

* 本节利用的史实和引语均采自G.B.Kauffman《Inorganic Coordination Compounds》Heyden&Son Ltd, 1981

一致同意的界说。但通常说的立体化学是指构型关系，即立体化学实际上是研究分子结构的一个化学分支。但是，分子结构也是正在变化中的一个概念。在现代意义上所说的分子结构，常常是指或兼指分子的电子结构。这比经典的结构概念要广泛得多。“结构”的经典概念是指分子中原子的连结方式，以及由此形成的几何形状。具体说，随所论问题的深入程度不同，经典的结构概念可和以下三个名词相当。一是构造 (constitution)，指分子中原子的键合关系，弄清了构造可以写出有机化学常用的那种结构式。二是构型 (configuration) 指一个构造已知的分子中各原子键合的空间关系。构造相同的分子也可有不同的键合空间关系，由此产生两类异构现象，一类是几何异构，一类是旋光异构 (参看图 1.1.1)。这两类异构形式的异构体互相转变时必须断开并重组若干个化学键，因而各个不同的异构体都有可能分离得到。三是构象 (conformation)，指一个构型已知的分子中各原子分布的空间关系，由于分布的空间关系不同，产生构象异构现象。构象异构体的常见形式是旋转异构体，以及胺的角锥翻转 (参看图 1.1.2)。由于这类异构体的互相转变无需断开和重组化学键，各个构象异构体通常不能分离得到。

现在我们可以稍许具体地看看引导 Werner 创立自己的理论并发生持久不衰影响的核心思想。在 Werner 的时代，碳的立体化学对有机化学的关键性作用已得到公认，并产生了深远的影响。当时

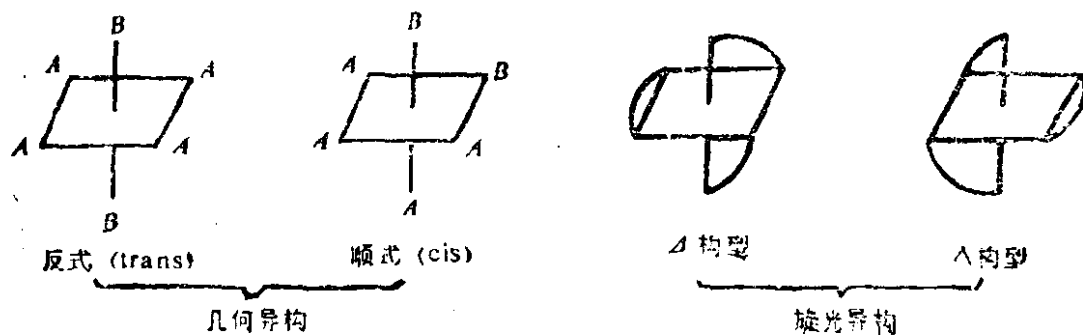


图 1.1.1 几何异构和旋光异构示例

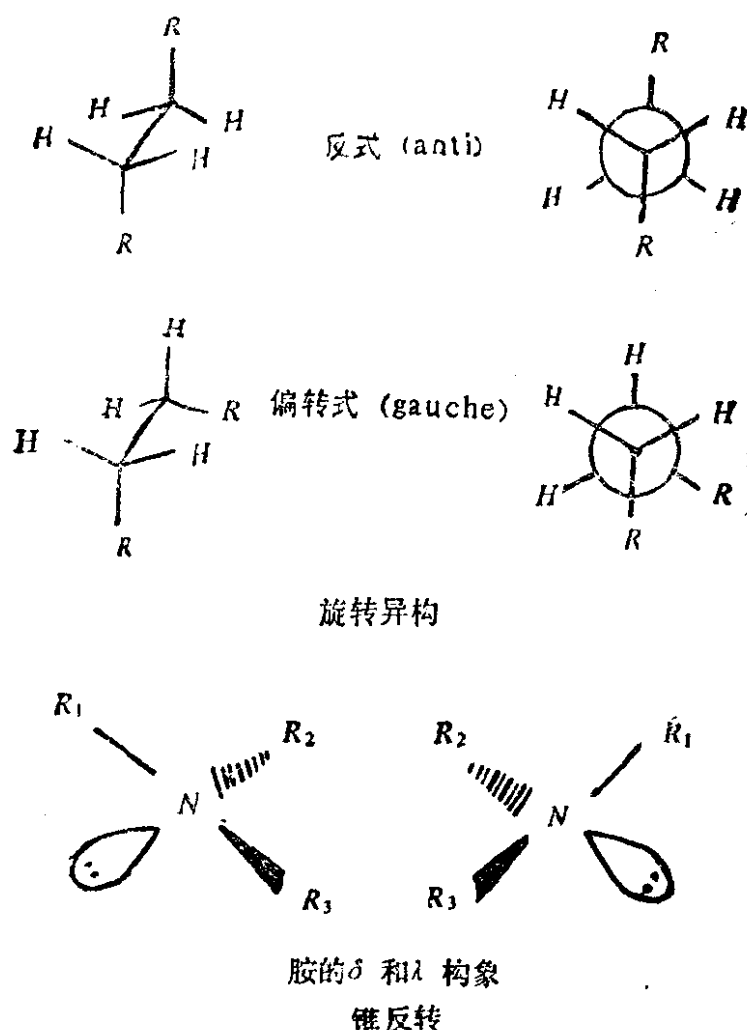


图 1.1.2 旋转异构和锥翻转示例

人们相信，碳至多形成 4 个化学键和四面体构型对其它元素也是成立的，并在这个基础上创立了络合物结构的链式理论。但是，Werner 在实验证据不多的情况下，大胆宣称，配位数可以不限于 4，分子构型可以不限于四面体。他凭借自己天才的直觉，已经有了初步的分子对称性的概念。他在一篇总结性的题为《分子不对称的金属化合物》的讲演中，明确使用了“分子不对称性的伟大原理”这个词，而且事实上他早已把这一原理贯彻在自己的全部工作中。我们可以引用他讲演中的一段话来说明他运用这一原理的方式。在引文中我们保留了 Werner 所用的符号和术语，并在括号中加注了必要的说明：

理论上说, 可以设想 (包含络合基团 MeA_6 的化合物有) 三种不同的对称性排列——平面、棱柱体和八面体 (参看图 1.1.3)。对于这些排列中的前两种, 就包含络合基团 $\text{Me}_{\text{B}_2}^{\text{A}_4}$ (即 MeA_4B_2) 的化合物而言, 我们可以想象出有三种类型的异构体、而八面体排列则只有两种类型。……业已可以依据大量的研究证明, 从来不存在三种类型异构体, 而只有两种类型。而且目前已知的大约 30 种包含络合基团 $\text{Me}_{\text{B}_2}^{\text{A}_4}$ 的钴化合物确以两种类型的立体化学异构体的形式存在; 已知铬和铂的类似化合物也这样。

这就是 Werner 根据异构体数目推断络合物构型的著名论证, 他的论据已图示于图 1.1.3。

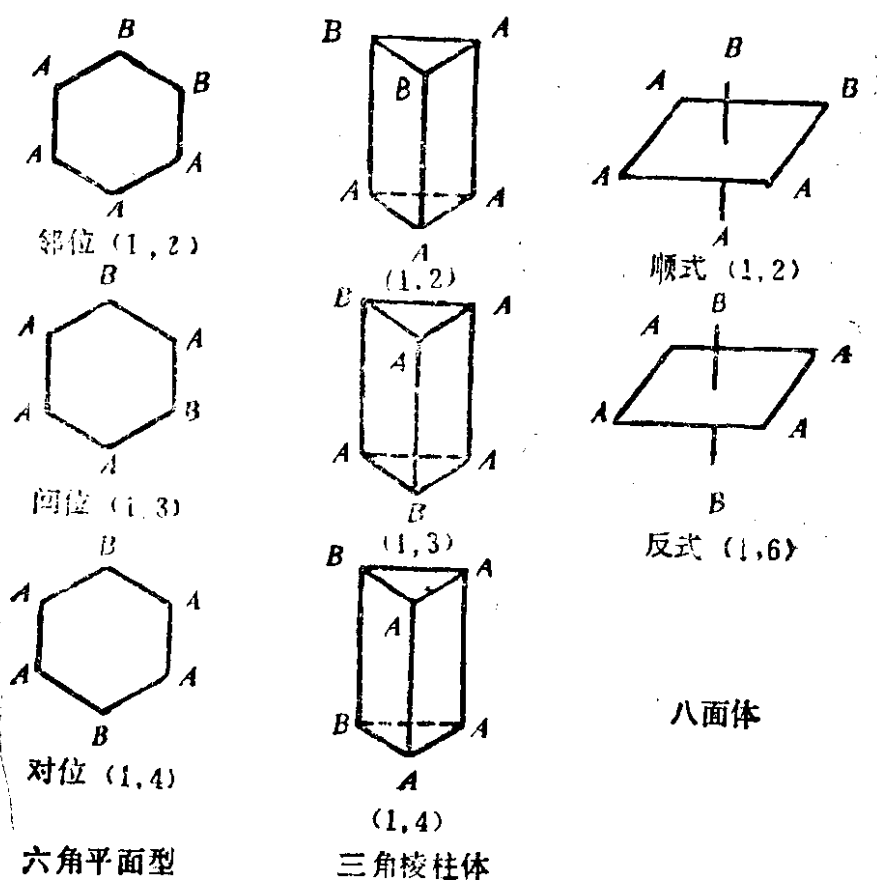


图 1.1.3 MA_4B_2 型化合物异构体数目的预测

在这一论证中，Werner应用了分子的“对称性排列”一词，他指的实际上就是分子几何对称性的概念。分子的几何对称性是远比“分子不对称性”广泛的概念，后者通常指旋光异构现象，而且至今仍在应用。分子的几何对称性是分子的一种普遍性质，关于这一点我们将在下章讨论。Werner工作的深远意义在于他给化学找到了一种有力的研究工具，同时开拓了无机立体化学的广阔领域。

立体化学是由 van't Hoff 和 Le Bel 在1874年分别独立创立的，他们提出在一个中心原子周围的原子分布应该是三维的思想，和一个中心碳原子连结的四个基团排列在一个四面体的各个顶点上。准确地说，他们的工作奠定了有机立体化学的基础。Werner的工作比他们晚了20年，但他把人们的思想从碳立体化学的单一模式中解放出来，证明分子立体化学是一个普遍的基本问题。

顺便说一下，人们虽然生活在三维世界，但要把握三维的事物却并不容易。在立体化学发展中所有作出过重大贡献的人们往往都付出过极为感人的艰苦劳动，成为科学史上的轶闻、佳话。第一个实现外消旋旋光异构体拆分的是 Pasteur。他在1848年用放大镜和镊子把一堆酒石酸盐晶体分成两堆，一堆的半面晶面向左，另一堆的向右，并证明其中的一堆就是已知的右旋酒石酸盐，另一堆是新发现的左旋酒石酸盐。这种劳动的艰辛是人人一望而知的。而象本节开始所说的 Werner 的灵感，还有无独有偶的 Kekulé 在睡梦中（一说在马车上）想出苯的环状结构的奇事，人们的看法就不大一致，甚至因此不常提及。其实现代心理学已经证明，这种灵机一动解决疑难问题的事是常见的，它们全都是精神劳动长期处在紧张、活跃状态的结果。

1.2 配位数和构型

无机化合物（包括离子）的典型结构是：一个中心原子（配位中心）同若干个配位原子或基团连结。配位原子（或基团）的数目称为中心原子的配位数。无机立体化学的一个显著特点是，中心原

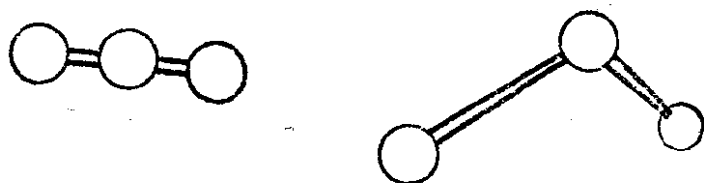


图 1.2.1 ML_2 型化合物的两种构型

子的配位数可变，有时能达到相当高的数值，一种配位数常和一种或几种典型的分子构型相联系。

配位数 2

ML_2 型化合物可以是直线型或弯曲线型（图 1.2.1）。过渡金属化合物在凝聚相（固态或液态）很少以孤立的分子存在。但是气态的 ZnI_2 等化合物，以及气态 MCl_2 ($M = Mn^{2+}$ 、 Fe^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+}) 都是直线型的。非过渡金属化合物则两种构型均为已知； H_2O 、 H_2S 和 F_2O 是弯曲线型化合物的例子，而 CO_2 和 CS_2 则是直线型化合物的代表。

配位数 3

ML_3 型化合物可以是三角平面型或三角锥型（图 1.2.2）。三配位的过渡金属化合物在凝聚相也是不常见的。 $Cu(I)$ 、 $Ag(I)$ 、 $Hg(II)$ 有几种络合物可以认为存在着三角平面型配位。非过渡金属化合物中 BF_3 是三角平面型的代表， PF_3 和 NH_3 等化合物有三角锥构型。

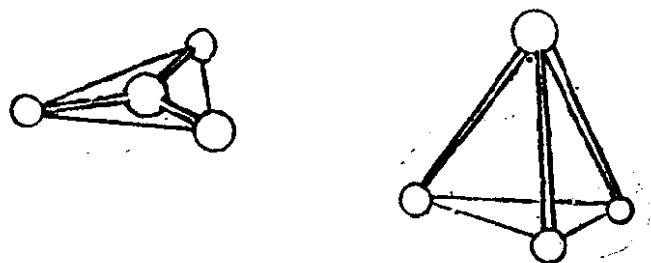


图 1.2.2 ML_3 型化合物的两种构型

配位数 4

四配位化合物有两种理想结构，即四面体和四方平面构型（图 1.2.3）。已知的过渡金属络合物有许多是四面体型的，尤其是它

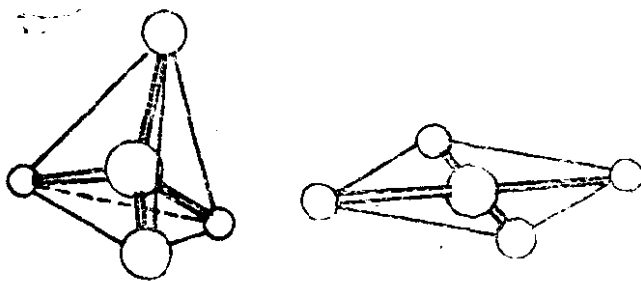


图 1.2.3 ML_4 型化合物的两种构型

们和卤素或假卤素形成的负离子。四羰基镍也是四面体型的。二价铂、钯、铜、镍和三价金的络合物最常见的是四方平面构型。

配位数 5

四方锥和三角双锥是五配位化合物的两种理想构型(图1.2.4)。五羰基铁, $Fe(CO)_5$, 是三角双锥过渡金属化合物的一个著名例子。在这个化合物中, 位于等边三角形角顶上的三个配位体称为赤道配位体, 另两个称为轴向配位体。有五个相同的配位体而取四方锥构型的络合物为数极少。有几个 MAB_4 型化合物近似有这一构型。 $VO(acac)_3$ 中金属原子周围的氧原子大致按四方锥排列。平面型的 $Cu(II)$ 化合物由 Lewis 碱(如吡啶)配位后也形成类似结构的化合物。

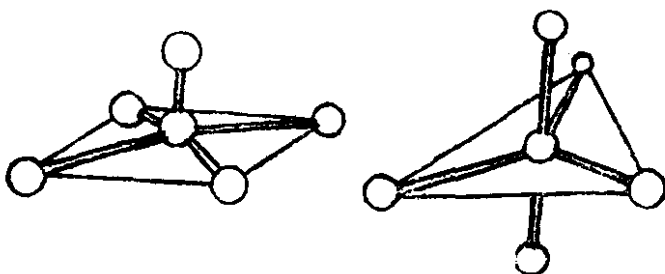


图 1.2.4 五配位化合物的理想构型

配位数 6

这类化合物中八面体构型最为常见, 三角棱柱构型也是已知的(图1.2.5)。晶态的 MoS_2 有三角棱柱排列, $Re(S_2C_2(C_6H_5)_2)_3$ 等几个含硫配位体的络合物也有这一构型。

配位数 8

金属原子和八个相同的配位体配位的化合物已发现有三种重要

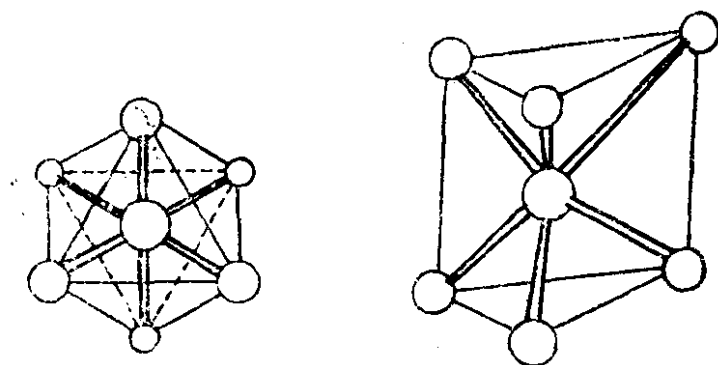


图 1.2.5 六配位化合物的理想构型

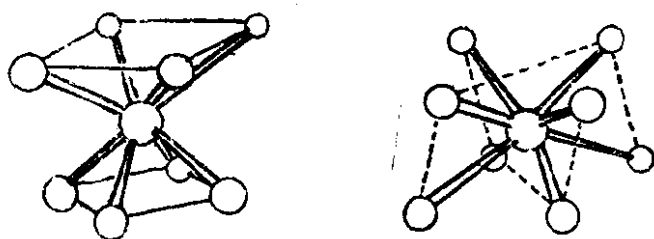


图 1.2.6 ML_8 型化合物的四方反棱柱和十二面体构型

构型：四方反棱柱，十二面体（以三角形为表面）和立方体。它们的代表性化合物分别为 TaF_8^{3-} ， $Mo(CN)_8^{3-}$ 和 Na_3MF_8 ($M=U$ 、 Pa 、 Np)。前面的两种构型见图1.2.6。

其它配位数

已知的七配位（如 NbF_7^{2-} ）和九配位（如 ReH_9^{2-} ）化合物的构型都和三角棱柱体有关，前者有单帽三角棱柱体构型，后者有面心（或三帽）三角棱柱体构型（图1.2.7）。此外，十配位和十二配位的化合物也是已知的。总的说，取这些配位数的过渡金属化合物为数不多。

1.3 几何多面体

我们看到，分子构型往往是相当规则的多边形或多面体。多边形是多面体的一种特殊情形。因此，我们可以把分子构型抽象为一个多面体，称为配位多面体。这一抽象的直接好处是，我们可从几何学或拓扑学得到借鉴和启示。现在我们先讨论几何多面体，在下