

新世纪高等教育规划教材

高等无机化学

时文中 张富捐 编 著
盛淑玲 赵永和

吉林大学出版社

摇摇图书在版编目(悦)数据

高等无机化学 时文中 张富捐 盛淑玲 赵永和 编著 摇原长春 :吉林
摇大学出版社 圆园缘年

陈景元 陈景元 陈景元

I 援 援 援 II 援 ①时 援 ②张 援 ③盛 援 ④赵 援 援 III 援 无机化学 原
摇高等学校 原教材 摇IV 援 摇

中国版本图书馆 悦数据核字(圆园缘)第 缘 号

高等无机化学

时文中摇张富捐摇盛淑玲摇赵永和摇摇编著

责任编辑、责任校对 张显吉

装帧设计 水木时代(北京)图书中心

吉林大学出版社出版
(长春市明德路 源号)

吉林大学出版社发行
安徽蚌埠广达印务有限公司印刷

开本 苑苑伊苑毫米 摇员

圆园缘年 怨月第 员版

印张 猿

圆园缘年 怨月第 员次印刷

字数 远千字

印数 员原册 摇摇摇

摇摇陈景元 陈景元 陈景元 摇摇摇摇摇摇摇摇摇摇定价 源元

编审说明

20世纪无机化学的研究领域,无论在深度上还是在广度上都发生了前所未有的深刻变化,令人耳目一新。无机化学理论体系日趋成熟,如周期律理论、原子分子结构理论、配位化学理论、无机化学热力学、动力学理论等都获得了显著的发展;各种新型的无机化合物层出不穷,种类繁多,性能优异,展现出良好的应用前景;无机化学的研究范围不断扩大,与有机化学、生物化学、能源科学、地球化学、冶金化学以及材料科学等学科所形成的交叉学科迅速发展,金属有机化学、生物无机化学、无机材料化学、原子簇化学已然成为无机化学中异常活跃的领域。

为了及时反映现代无机化学的新理论、新领域、新知识和无机新型化合物,我们编著了这本《高等无机化学》教材,力求保持体系的完整性、学科的前沿性、知识的新颖性和可读性。全书内容共分 12 章,分别是:化学元素的周期性及其新进展,化学键与无机立体化学,配位化合物,金属有机化合物,原子簇化合物,元素化学,酸碱理论和非水溶剂化学,无机固体材料化学,生物无机化学简介。

参加本书编著的人员(按章节顺序排名)分别为:黄淮学院的赵永和(第 1 章)、黄淮学院的时文中(第 2 章)、许昌学院的张富捐(第 3 章)、许昌学院的盛淑玲(第 4 章)、黄淮学院的闫凤美(第 5 章)、黄淮学院的沈红旗(第 6 章)、黄淮学院的张昕(第 7 章)、济源职业技术学院的周鸿燕(第 8 章)。全书由时文中、张富捐统稿。

经审定,本书可作为高等学校师范院校理、工科本科化学专业高年级学生无机化学后续课程和选修课程教材,也适合作为继续教育教材或参考书,对其他化学科研工作者和对无机化学感兴趣的同志也有一定的参考作用。

在本书编写过程中,我们参考了国内外出版的一些教材、著作和学术论文,并从中得到了启发和教益,在此谨向有关著作者和出版者表示感谢。

尽管我们做了许多努力,但限于编著者水平,书中错误和不当之处在所难免,敬请广大读者不吝批评指正。

21 世纪高等教育系列教材编审指导委员会

此为试读,需要完整PDF请访问: www.erongbook.com 2009 年 12 月

目 录

第 1 章	化学元素的周期性及其新进展	(1)
1.1	原子结构的周期性	(1)
1.2	原子参数与元素周期性	(3)
1.3	单质的结构、性质及其周期性递变规律	(5)
1.4	周期性的非规则性	(5)
1.5	周期表族序号的新标法	(5)
1.6	新元素的合成与元素周期系的展望	(5)
习题		(5)
第 2 章	化学键与无机立体化学	(5)
2.1	离子键和离子晶体	(5)
2.2	分子对称性与点群	(5)
2.3	经典共价键理论(八电子规则)	(5)
2.4	杂化轨道理论	(5)
2.5	分子轨道理论	(5)
2.6	离域 π 键	(5)
2.7	价层电子互斥理论	(5)
2.8	金属键的能带理论	(5)
习题		(5)
第 3 章	配位化合物	(5)
3.1	配位化合物的结构	(5)
3.2	配合物的化学键理论	(5)
3.3	分子轨道理论	(5)
3.4	角重叠模型理论简介	(5)
3.5	过渡金属配合物的电子光谱	(5)
3.6	配合物的反应动力学和反应机理	(5)
习题		(5)
第 4 章	金属有机化合物	(5)
4.1	概述	(5)

第 源章 非过渡金属有机化合物	(源园)
第 源章 金属羰基化合物	(源园)
第 源章 过渡金属类羰基配合物	(源园)
第 源章 不饱和链烃配合物	(源园)
第 源章 金属环多烯化合物	(源园)
第 源章	(源园)
第 源章 原子簇化合物	(源园)
第 源章 概述	(源园)
第 源章 金属原子簇化合物	(源园)
第 源章 非金属原子簇化学	(源园)
第 源章	(源园)
第 源章 元素化学概论	(源园)
第 源章 无机化学概况	(源园)
第 源章 化学原理与元素化学	(源园)
第 源章 金属元素	(源园)
第 源章 非金属元素	(源园)
第 源章 元素化学专题	(源园)
第 源章 当前无机化学的一些研究热点	(源园)
第 源章	(源园)
第 源章 酸碱理论和非水溶剂化学	(源园)
第 源章 酸碱概念的发展	(源园)
第 源章 酸碱的相对强度	(源园)
第 源章 软硬酸碱(匀杂月理论)	(源园)
第 源章 非水溶剂化学	(源园)
第 源章	(源园)
第 源章 无机固体材料化学	(源园)
第 源章 概述	(源园)
第 源章 晶体的结构	(源园)
第 源章 晶体结构的缺陷	(源园)
第 源章 非晶态物质	(源园)
第 源章 无机材料的化学合成方法	(源园)
第 源章 无机固体的性质与应用	(源园)
第 源章 纳米材料	(源园)
第 源章 超分子化学基础	(源园)

摇习摇题	(猿猿)
第 怨章 生物无机化学简介	(猿源)
摇怨源 生命元素及其生物功能	(猿苑)
摇怨愿 金属酶	(猿愿)
摇怨猿 金属离子 运 ^运 、晕 ^晕 、悦 ^悦 、酝 ^酝 的生物学效应	(猿怨)
摇怨源 微量过渡元素的生物学效应	(猿源)
摇怨缘 稀土元素的生物学效应	(猿缘)
摇怨远 生物无机化学的发展趋势	(猿远)
摇习摇题	(猿远)
参考文献	(猿苑)
摇	

第 5 章 原子簇化合物

原子簇化合物(atom cluster compounds)也叫簇状化合物(cluster compounds),简称原子簇或簇合物,是目前化学学科中非常活跃的领域之一。金属原子簇,尤其是过渡金属原子簇化合物,则是该领域的研究主体。

本章讨论的主要内容就是金属原子簇化合物和非金属原子簇化合物。

5.1 概 述

原子簇化学涉及的面很广,既包括非金属元素又包括金属元素。所谓原子簇,是指原子直接键合,组成以分立的多面体或缺顶多面体骨架为特征的分子或离子。一般认为,至少含 3 个或 3 个以上的骨架原子才称得上是原子簇。这样,也就可以认为,原子簇就是指由 3 个或 3 个以上原子直接键合组成的多面体或缺顶多面体骨架为特征的分子或离子。1966 年 B 化学家科顿将原子簇定义为“含有直接而明显键合的 2 个或 2 个以上金属原子的化合物”。由于这一历史原因,常把含有 M—M 键的双原子金属化合物也放在金属簇中一起讨论。

含有金属—金属(M—M)键的金属簇合物,虽然早有发现,但对这类化合物的认识是随着实验方法和测定技术的发展而不断发展的。例如,1907 年报道的 $\text{TaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 金属卤素簇合物,1913 年明确其实际组成为 $\text{Ta}_6\text{Cl}_{14} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$,20 世纪 50~60 年代才测定了它的结构,这说明 20 世纪 60 年代前金属簇合物化学仅处于萌芽建立时期。

20 世纪 70 年代以来,人们开始了对金属簇合物化学键理论和结构规律的探索。最早有 Dahl 等人对过渡金属类立方烷原子簇合物的簇键进行量化的定性处理,以后有唐敖庆的(9N—L)规则推广到类立方烷原子簇等。这些研究对金属原子簇合物中簇键的认识、簇的反应、产物结构类型以及预见新簇合物的可能合成途径等都起着一定的作用。

20 世纪 80 年代以来,有人致力于开发金属簇合物的实际应用,最突出的是发掘新的金属簇合物的催化剂。其次,人们对化学模拟生物固氮的研究已逐渐从研究个别的钼、铁、硫簇合物发展到对系列化的原子簇化合物进行规律

性探讨,尤其是提出了多核钼、铁、硫原子簇合物活性中心结构理论模型,使化学模拟生物固氮的研究进入了原子簇模型化合物的研究新领域。特别值得一提的是,1985年 Kroto、Smally 等人用时间飞行质谱方法在激光轰击石墨蒸气中发现了含量最高的高碳原子簇分子 C_{60} ,并建议它为足球状几何构型。1990年, Kratschmer 等人发现用碳极电弧放电方法可以制备出宏观量的 C_{60} ,并用红外光谱实验证实了该分子具有正十二面体群对称性。这些发现引起了世界范围内的化学家、物理学家、材料科学家等研究 C_{60} 、 C_{70} 和其他笼型高碳原子簇(或称巴基烯)分子的强烈兴趣。1991年,美国贝尔实验室发现钾等碱金属掺杂后的 C_{60} 具有超导性,其超导温度为 18 K。在 1997年,有人发现了锥形高碳原子簇——巴基锥。同年还有人报道了观察到由碳管卷成的轮胎状的高碳原子簇——巴基胎。这些研究成果使人们认识到高碳原子簇是一个成员众多的庞大家族。它们具有丰富多彩的结构形式,并具有广阔的极有潜力的应用前景。

5.2 金属原子簇化合物

金属原子簇化合物就是分子中含有两个或更多个金属原子并且这些金属原子间有直接的键合作用(即形成了金属—金属键,简称为 $M-M$ 键)的化合物。金属原子簇化合物可简称为金属簇合物,有时还进而简称为金属簇或簇。曾经有人建议过,认为分子中至少含有 3 个互相键合的金属原子的化合物才能归入金属簇合物。但目前实际上都把只含有两个自相键合的金属原子的物种列入金属簇合物一类中。例如, $Fe_2(CO)_9$ (见图 5.3)分子内有 $Fe-Fe$ 金属键、 $Cs[Fe_4S_3(NO)_7] \cdot H_2O$ 中的 4 个 Fe 原子间共有 3 个 $Fe-Fe$ 键,它们都是金属簇合物。 $[Fe_4S_3(NO)_7]^-$ 阴离子,是金属簇阴离子,但习惯上也简称为金属簇。金属簇合物属于配合物的范畴。

12 世纪的时候,就已经知道了甘汞 $Cl-Hg-Hg-Cl$ 。1858 年首次合成 $Cs[Fe_4S_3(NO)_7] \cdot H_2O$,但其阴离子的结构直到 1958 年才确定。20 世纪 60 年代初才把金属簇合物作为单独一类化合物进行研究。由于 X 射线和各种波谱测试技术的建立和应用、合成方法的改进,使金属簇合物的研究迅速发展。这类化合物有良好的催化性能、具有特殊的电学和磁学性质。例如, $Pb-Mo_6S_8$ 是强磁场中良好的超导体。某些含硫有机配体的簇合物有特殊的生物活性,是研究铁硫蛋白和固氮酶的模式物。金属簇合物中的化学键又有其特殊性。这说明对金属簇合物的研究具有重大的理论和实践意义。

5.2.1 金属原子簇化合物的键合特点及分类

1. 键合特点

金属簇合物的结构概况以及其中金属原子与配体间的键合状况如下所述：

(1) 骨架

成簇的金属原子构成骨架,骨架中的金属原子一般是排成多角形或多面体,而绝大多数是排成三角形以及以三角形为基本结构单元的多面体,如图 5.1 所示。

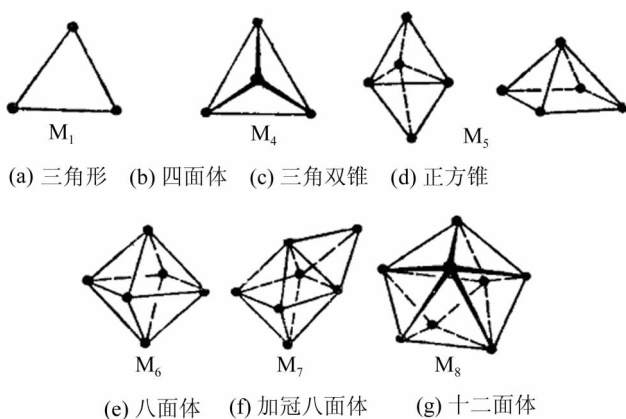


图 5.1 金属簇化合物的基本骨架结构

(2) 簇的中心

簇的多面体结构大多是空心的,除了少数情况之外,中心处没有金属原子。

(3) 骨架的边

骨架的“边”一般并不代表价键理论中的双中心电子对(只含两个金属原子的簇合物当然例外)。骨架里的成键作用通常以离域的多中心键为特征。

(4) 骨架结构顶点的原子

占据骨架结构顶点处的原子可以是同种或异种的过渡元素原子,也可以混杂有主族金属元素原子或碳、硼、硫、磷等非金属元素的原子。

(5) 金属原子与配体的结合

成簇金属原子构成的金属骨架形成核心,与金属原子 M 键合的配体 L 可以有以下三种结合方式:

① 端基结合:一个配体只和一个成簇原子结合,即 $M-L$ 。

② 边桥基结合:一个配体与两个成簇原子结合,即 $M-L-M$,常以 μ_2-L 表示之。

③ 面桥基结合:一个配体与三个或更多的成簇原子结合,常以 $\mu_n-L (x > 3)$ 表示之。

通常根据金属原子与相邻金属原子间的距离是否缩短或根据磁矩是否减小来判断有没有金属—金属键生成。另外, $M-M$ 键的键能应该超过 $80 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,不过各种资料提供的键能数据常常有分歧而且也不够完整。

各种过渡金属生成金属簇合物的能力见表 5.1。

表 5.1 过渡金属生成金属簇合物的情况

Ti ⁴	V	Cr	Mn ²	Fe ²	Co ²	Ni	Cu ⁴
Zr ₄ ¹	Nb ₃ ^{1 4}	Mo ₂ ^{1 3}	Tc ₃ ^{1 3}	Ru ₂ ¹	Rh ₂ ¹	Pd ₄	Ag ⁴
Hf ¹	Ta ₃ ^{1 4}	W ₂ ^{1 3}	Re ₂ ^{1 3}	Os ₂ ¹	Ir ₂ ¹	Pt ₄ ¹	Au ⁴

注:元素符号右侧的数字表示下列情况:“1”表示生成 $M-M$ 键的倾向大;“2”表示生成中性的金属羰基簇合物;“3”表示能生成以卤素阴离子、含氧酸根离子或硫阴离子为配体的簇合物;“4”表示主要生成阴离子金属羰基簇合物或含其他配体的簇合物。

第一过渡系元素的成簇能力一般比相应的第二、三过渡系元素的要差。例如, $V(CO)_6$ 要在 10 K 才能聚合成可认为是簇合物的 $V_2(CO)_{12}$ 。这表明 $V_2(CO)_{12}$ 的热稳定性极低,只能在这样低的温度下才能稳定存在。

第Ⅱ副族的 Hg 形成的 Hg_2^{2+} 离子为大家所熟知,但是 Cd_2^{2+} 离子尤其是 Zn_2^{2+} 离子远较 Hg_2^{2+} 离子要不稳定。

某些主族金属元素可以生成无配体的“裸露”金属簇离子如 Sb_4^{2-} 、 Pb_5^{2-} 、 Sb_7^{3-} 、 Sn_9^{4-} 、 Bi_9^{5+} 等,这些离子依次如图 5.2 中的(a)到(e)所示。它们虽然也具有多面体结构,但其几何形状与电子构型之间没有一定的关系。例如, Bi_9^{5+} 离子与 Sn_9^{4-} 离子虽是等电子体,但二者的结构并不相同。这些裸露金属簇的原子间的键合比较接近纯金属中的情况。本书不讨论这类金属簇。

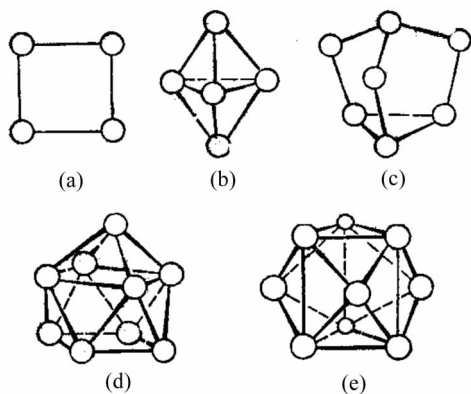


图 5.2 “裸露”的金属簇

(a) Sb_4^{2-} ; (b) Pb_4^{2-} ; (c) Sb_5^{3-} ; (d) S_{60}^{4-} ; (e) Bi_{14}^{+}

2. 分类

金属簇合物可按下列几种方法分类：

(1) 按配体类型分类

根据配体类型分成非羰基簇合物(例如, 卤化物簇合物、有机配体簇合物等)及羰基簇合物两大类。

(2) 按成簇金属元素分类

根据成簇金属元素的异同分为同核簇合物及异核簇合物两类。

(3) 按结构类型分类

按结构类型可分为双核原子簇、开式多核原子簇、闭式多核原子簇等。

(4) 按成簇原子个数分类

按成簇原子的个数, 即簇的核数分为双核原子簇、三核原子簇、四核原子簇等, 也可以粗略地分为低核簇和高核簇。

由于羰基簇和非羰基簇中配体类型不同, 金属的氧化态不同, 使金属—金属键本性有较大差异, 但这两类簇合物在核数相同时常具有相同的金属骨架构型。例如, 三核簇大都有三角形骨架, 四核簇大多形成四面体骨架, 六核簇大多是八面体骨架等。因此, 本章对于以卤素离子和羰基配体为主的簇合物按核数分类讨论。

5.2.2 双核金属簇合物

双核金属原子簇中的两个金属原子间形成金属—金属键, 它们有单键与

多重键之分。

图 5.3(a) 中的 Hg_2Cl_2 , $\text{Hg}-\text{Hg}$ 键长为 253 pm, $\text{Hg}-\text{Cl}$ 键长为 243 pm。图 5.3(b) 所示的 $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ 中有 6 个羰基是端基, 另 3 个羰基在 2 个 Fe 原子间作为桥基。 $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ 是反磁性物质, 其中 $\text{Fe}-\text{Fe}$ 键长为 246 pm, 与铁单质中的原子间距离 248 pm 相近, 此分子可看成是 2 个 $\text{Fe}(\text{CO})_6$ 八面体共用面而形成的。

根据红外和 Raman 光谱研究, $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 在溶液里有三种互变异构体: 一种如图 5.3(c) 所示, 每个 Co 原子和另一个 Co 原子及 4 个 CO 分子配位, 所以有 $\text{Co}-\text{Co}$ 键, 每个 Co 原子都按三角双锥配位。另一种如图 1.3(d) 所示, 有两个羰基作为两个 Co 原子间的桥基; Co 与 Co 间也有直接键合。第三种结构尚未确定。Co 原子中有成单的电子而 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 是反磁性物质, 反映出有 $\text{Co}-\text{Co}$ 键生成。这三种异构体的相对含量与温度及溶剂品种有关, 但在晶态时只有如图 5.3(d) 所示的异构体存在。以上各例中形成的 $\text{M}-\text{M}$ 键都被认为是单键。

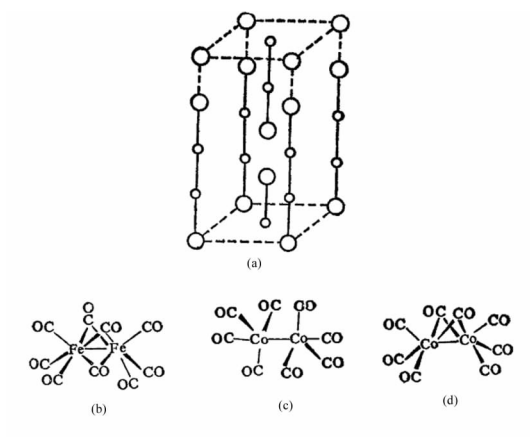


图 5.3 $\text{M}-\text{M}$ 键为单键的双核簇合物

(a) HgCl_2 ; (b) $\text{Fe}_2(\mu_2\text{-CO})_2(\text{CO})_5$;

(c) $\text{Co}_2(\text{CO})_4$ (在溶液中); (d) $\text{Co}_2(\mu_2\text{-CO})_2(\text{CO})_4$ (固态)

在 $\text{W}_2\text{Cl}_9^{3-}$ 离子中, $\text{W}-\text{W}$ 间有三个 Cl^- 离子桥联, 但 $\text{W}-\text{W}$ 间距离是 241 pm (单质钨中 $\text{W}-\text{W}$ 键长为 274 pm), $\text{W}_2\text{Cl}_9^{3-}$ 离子又是反磁性物种, 这反映确有 $\text{W}-\text{W}$ 键形成而且此键具有多重键的特征, 所以 W 原子间距离很短。表 5.2 列出某些类型的双核金属簇合物。

表 5.2 某些类型的双核金属簇合物

类型			原子簇合物	M—M 键	
				键序	键长/pm
同	无机配体	无桥基 有桥基	$[\text{Re}_2\text{Cl}_3]^{2-}$ $[\text{Mo}_2(\text{SO}_4)_4]^{3-}$	四重键	224
				四重键 (Mo(Ⅱ)、Mo(Ⅲ)混合价)	216
核簇	有机配体	π^- , 无桥基	$(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Cr}_2(\text{CO})_4$ $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Cr}_2(\text{CO})_5$	三重键	228
				单键	328
		π^- , 有桥基	$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}_2(\mu_2\text{-NO})_2$	二重键	
		σ^- , 无桥基 σ^- , 有桥基	$\text{Mo}_2(\text{NMe}_2)_5$ $[\text{Cr}_2(\text{CH}_3)_5]^{4-}$ $\text{Cr}_2(\text{OOCCH}_3)_4$ $\text{Fe}_2(\mu_2\text{-CO})_2(\text{CO})_5$	三重键	221
				四重键	198
		四重键	236.2		
		单键	246		
混合配体	有桥基	$[\text{Mo}_2(\mu_2\text{-OH})_2(\mu_2\text{-edta})(\mu_2\text{-CH}_3\text{COO})]^-$		243	
异核簇			$\text{MoW}(\text{O}_2\text{CMe}_3)_4\text{I}(\text{MeCN})$		219

1. 四重键的双核簇

(1) 双核卤化物簇

这类簇合物研究得最充分的是 $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ 等离子,图 5.4 为 $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ 离子的结构。

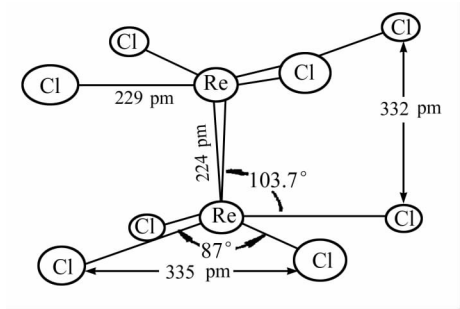


图 5.4 $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ 离子结构示意图

实验测得 $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ 离子中的 Re—Re 距离为 224 pm(金属铼晶体中 Re—Re 距离为 275 pm),Cl—Cl 距离分别为 332 pm 和 335 pm(范德华半径

之和为 340~360 pm)。

在 $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ 离子中 Re 的氧化态为 +3, 价层电子数为 d^4 , Z 轴为两个 Re 原子的连线轴; 沿 Z 轴两个 Re 的 d_{z^2} 轨道间形成键外, 还有由两个 Re 原子的 d_{xz} 轨道、 d_{yz} 轨道分别重叠, 形成两个 π 键 ($d-d\pi$ 键), 一个在 xz 平面, 另一个在 yz 平面; 每个 Re 的 d_{xz} 轨道互相重叠形成 δ 键, 如图 5.5 所示。

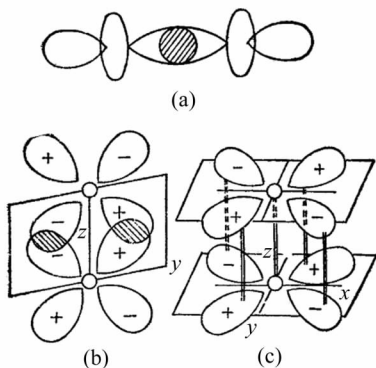


图 5.5 相邻金属原子间 d 轨道的重叠成键作用

(a) d_{x^2} 与 d_{y^2} 形成 σ 键; (b) d_{xz} 与 d_{yz} 形成 π 键; (c) d_{xy} 与 d_{z^2} 形成 σ 键

Cl^- 离子为配体, Re 的 $d_{x^2+y^2}$ 轨道、 p_x 、 p_y 和 s 轨道成近似 dsp^2 的杂化轨道分别与四个氯以近似的平面正方形键合, (Re 在氯原子组成的平面正方形之外的 50 pm 处), 形成四个 $\text{Re}-\text{Cl}$ σ 键。从图 5.5(c) 可理解, $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ 离子的构型为 $\text{Cl}-\text{Cl}$ 覆盖构型时, 两个 Re 的 d_{xy} 轨道的 δ 重叠最大; 如为 $\text{Cl}-\text{Cl}$ 交错构型时, 则 δ 净重叠为零。经过实验测定 $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ 离子确实为覆盖型。

从上面的情况来看, $\text{Re}-\text{Re}$ 键的形成涉及 d_{z^2} 、 d_{xy} 、 d_{xz} 、 d_{yz} 4 个 d 轨道, 形成 1 个 σ 键、2 个 π 键、1 个 δ 键。三种键型的重叠程度以 σ 键的轨道重叠最大, π 键次之, δ 键最小。Re-Re 键为四重键, 故键长有较大的缩短。Re 原子有 7 个价电子, 每一个氯原子有一个未成对电子, 故 $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ 离子的价轨道中共有 24 个价电子, 其中 16 个电子充填于 $\text{Re}-\text{Cl}$ 键, 剩下的 8 个电子用以形成 $\text{Re}-\text{Re}$ 键, 故 $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ 离子是反磁性的。

$[\text{Mo}_2\text{Cl}_8]^{4-}$ 离子、 $[\text{Tc}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ 离子与 $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ 离子都属于等电子同结构簇合物, $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ 离子较稳定, $[\text{Tc}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ 离子在溶液中仅存在 5 min, 极易还原为 $[\text{Tc}_2\text{Cl}_8]^{3-}$ 离子, 而 Mn 则为无双核卤化物族。

由 H 情况, 可知一般规律是: 处于周期表中同一纵行的过渡金属中较重

的元素较易生成 M—M 键。

(2) 双核非卤化物簇

钼、铌、铬等元素都可以形成 $M_2(O_2CR)_4$ 型四重键的双核簇,其结构如图 5.6 所示。

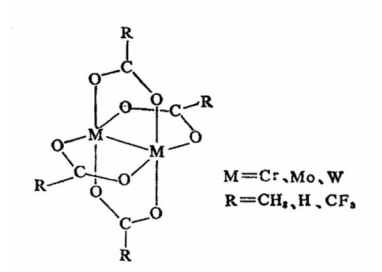


图 5.6 $M_2(O_2CR)_4$ 结构

对于 $M_2(O_2CR)_4$ 结构中的四重键,人们曾经进行过大量的理论研究和光谱测定。

19 世纪的时候,人们就已经制得了含有 M—M 四重键的 Cr(II) 双核簇合物,如 $Cr_2(OOCCH_3)_4(H_2O)_2$ 和 $[Cr_2(CH_3)_8]^{4-}$ 离子。但是,由于历史的原因,并未能对其进行深入的研究。一直到了 20 世纪 60~70 年代才确定了它们的结构,其中 Cr—Cr 键长分别为 236.2 pm 和 198.0 pm(金属铬中 Cr—Cr 距离为 249.8 pm)。

2. 三重键和双键的双核簇

三重键的双核簇合物有 $Mo_2(OCH_2CMe_3)_6$ 、 $Mo_2(CO)_4(\eta^5-C_5H_5)_2$ 、 $Mo_2(HPO_4)_4^{2-}$ 离子、 $W_2Cl_2(NMe_2)_4$ 、 $W_2(O_2CNMe_2)_6$ 、 $Re_2Cl_4(PR_3)_4$ 等,其他的见表 5.2。一般的 Mo—Mo 距离在 217~240 pm, W—W 距离在 226~230 pm。在它们的分子中都有一个 σ 键和 2 个 π 键的三重键,图 5.7(a) 是 $Mo_2(CH_2SiMe_3)_6$ 的结构,其中 $Mo \equiv Mo$ 三重键长是 217 pm。

铁、铈形成双重键的双核簇 $(\eta^5-C_5H_5)_2Fe_2(\mu-NO)_2$ 和 $(\eta^5-C_5H_5)_2 \cdot Rh_2(\mu-CPh_2)_2$,其结构如图 5.7(b)、(c) 所示。

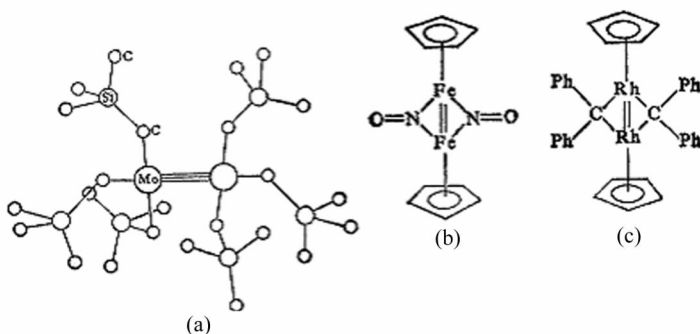


图 5.7 具有三重键和双键的双核簇

(a) $\text{Mo}_2(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_6$ 的结构(三重键); (b) $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}_2(\mu\text{-NO})_2$ 的结构(双键);
(c) $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Rh}_2(\mu\text{-CPh}_2)_2$ 的结构(双键)

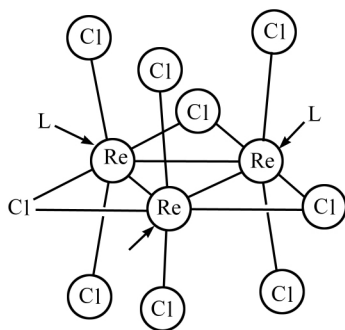
5.2.3 三核金属簇合物

除了 $[\text{Mn}_3(\text{CO})_{14}]$ (为线形结构) 等少数金属簇外, 绝大多数三核金属簇(包括羰基簇及非羰基簇)中的 3 个金属原子都是构成三角形骨架, 研究得较多的三核金属簇有 Re_3Cl_9 、 $[\text{Re}_3\text{Cl}_{12}]^{3-}$ 离子、 $\text{M}_3(\text{CO})_{12}$ (M 为 Fe、Ru、Os) 等。 Re_3Cl_9 的结构如图 5.8 所示。Re—Re 直接键合构成三角形的 Re_3 簇单元, 3 个氯桥基键合 3 个铼原子, 每个铼原子再和另外 2 个分布在平面上、下的氯原子键合而构成 Re_3Cl_9 。其中 Re—Re 键长为 248 pm, 比 $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^-$ 离子中的 Re—Re 四重键(224 pm)长, 但比 $(\text{OC})_5\text{Re-Re}(\text{CO})_5$ 中的 Re—Re 单键(302 pm)略短, 而且每个 Re(III) 可提供 4 个电子, 3 个 Re—Re 键共有 6 对电子, 这就可认为其中具有 Re—Re 双重键。

铼的其他三核卤化物如 $[\text{Re}_3\text{Cl}_{12}]^{3-}$ 离子、 $\text{Re}_3\text{X}_{11}^{2-}$ 离子、 $\text{Re}_3\text{X}_{10}^-$ 离子、 $\text{Re}_3\text{X}_9\text{L}_3$ (X 为 Cl、Br, L 为 H_2O 、 PR_3 、py 等中性配体) 中都有三角形的 Re_3 簇单元, 而且 Re—Re 键长相近。 $[\text{Re}_3\text{Cl}_{12}]^{3-}$ 离子中的 Re—Re 键长为 247 pm, 如图 5.9 所示, 后三类卤化物中的 Re—Re 键长在 243~250 pm 间, 在三核簇合物中改变配体, 对 Re—Re 键的强度影响不大。三核卤化物簇中都有 3 个氯以桥基方式与 Re_3 簇桥连键合, 进一步增强了 Re_3 簇单元的稳定性。

三核羰基簇 $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ 、 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 、 $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ 等的结构如图 5.10 所示。 $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ 有两个边桥羰基在三角形 Fe_3 簇中的一个 Fe—Fe 棱上, 而 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 、 $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ 则没有。周期系同族过渡元素的羰基簇合物随有关元素原子序数增大而羰基成桥能力(边桥基数目)降低, 即非桥结构的稳定性增

高而且相应的簇合物如 $[\text{M}_3(\text{CO})_{12}]$ 的颜色由深变浅(例如,从 Fe 到 Ru 再到 Os 可由墨绿色到橙色再到黄色),这些规律具有普遍性。



Re_3Cl_9 (铼原子可加配体的位置用L表示)

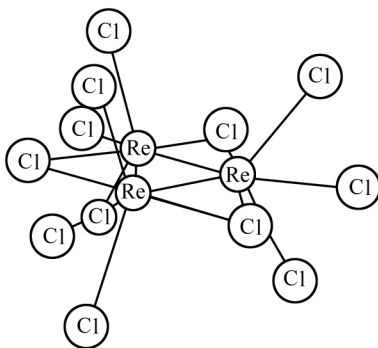
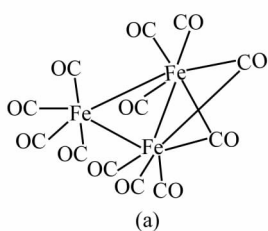
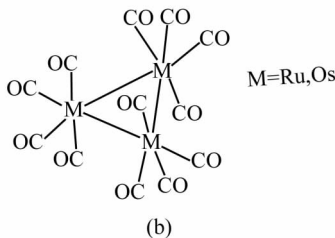


图 5.9 $[\text{Re}_3\text{Cl}_{12}]^{3-}$ 离子的结构



(a)



(b)

图 5.10 的结构 $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ 、 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 、 $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$

(a) $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ (黑绿色)的结构;(b) $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ (橙色)及 $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ (黄色)的结构

5.2.4 四核及四核以上金属簇合物

1. 四核簇

四核金属簇大多是以三角面为基础的四面体或畸变四面体作为骨架的原子簇,例如 $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ 、 $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ 、 $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ 等,其结构如图 5.11 所示。在 $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ 和 $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ 中有 9 个羰基以端基形式与金属原子配位,在四面体的一个三角面的三条棱上各有一个边桥羰基与两个金属原子桥连键合,故可写成 $\text{M}_4(\mu\text{-CO})_3(\text{CO})_9$, M 为 Co 或 Rh。但 $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ 中只有端基配位的羰基而没有边桥基。这说明此处与三核簇的情况相同,也说明对周期表同一副族的过渡元素随原子序数增加,羰基成桥能力降低,簇合物的颜色也随着变浅。

此为试读,需要完整PDF请访问: www.ertongbook.com