

无机化学

新兴领域导论

项斯芬编著 北京大学出版社



无机化学新兴领域导论

项斯芬 编著

北京大学出版社

内 容 简 介

本书参考了大量近期无机化学的重要文献,梗概地介绍了某些现代无机化学中极其活跃的新兴领域,力求反映出50年代以来无机化学的蓬勃发展——迅速崛起的无机化学和化学的其它分支以及有关学科的边缘领域。

全书共分九章。第1章为准备知识;第2—4章为基础配位化学;第5—9章着重介绍有机金属化学、非金属和金属原子簇化学、金属—金属多重键化学以及生物无机化学。

本书可作为化学、生物化学、环境化学及医药化学等专业用书,也可供上述专业的教师、研究生、本科生及其他科技工作人员学习参考。

无机化学新兴领域导论

项斯芬 编著

责任编辑:赵学范

北京大学出版社出版

(北京大学校内)

北京大学印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

850×1168毫米 32开本 15.875印张 350千字

1988年11月第一版 1988年11月第一次印刷

印数:0001—7,000册

ISBN 7-301-00290-4/O·053

定价:5.90元

前 言

本世纪50年代以来，随着科学技术的日新月异，无机化学重新进入了一个蓬勃发展的时期。在过去的30多年时间里，这个古老的化学分支，无论在深度还是在广度上，都发生了前所未有的深刻变化。一个重要的标志是，无机化学和有机化学、生物化学以及材料科学等其它学科的边缘领域迅速崛起，各种新型的无机化合物层出不穷。有机金属化学、原子簇化学、生物无机化学和无机材料化学等业已成为无机化学中极其活跃的新兴领域。与此同时，由于实验手段的更新，现代物理方法以及各种波谱技术的广泛应用，使人们对无机化学的研究不断深入，耳目为之一新。

鉴于无机化学的发展现状，我系自1982年秋季开始，在高年级大学生及研究生中，增设了“中级无机化学”课程，目的是向学生介绍无机化学新兴领域的概貌，以便扩大知识面，开扩眼界。本书即为该课程所编写的教材。

全书共九章，分三部分。第一部分，即第一章为学习现代无机化学必不可缺的准备知识。第二部分包括第二至第四章，为配位化学的某些方面，它们不仅是无机化学的重要组成部分，又是学习第三部分各章必要的基础。第三部分包括第五至第九章，梗概地介绍当今无机化学中某些方兴未艾的新领域。在上述三部分中，第三部分为本书的主要内容，前两部分是基础。

学习本教材的学生，除基础无机化学以外，还必须具备有机化学、物理化学、结构化学以及波谱学等基础。因此，有关的基础知识本书将不涉及。

“中级无机化学”课程的开设及本书的编写，受到北京大学化学系张青莲教授、华彤文教授的关怀，在编写过程中，北京大

学化学系黎乐民教授曾提出宝贵、中肯的意见，技术物理系刘元方教授曾给予帮助，化学系王连波同志曾给予具体的协助。本书的编写还受到我系普通化学教研室同志们的支持和北京大学出版社赵学范、李彦奇同志的热情帮助。曾经选修过“中级无机化学”课程的历届学生也提出过不少有益的意见。马淑龄、刘瑞雯同志协助绘制了本书的插图。在此一并表示衷心的感谢。

由于编者水平有限，本书缺点错误在所难免，恳请读者批评指正。

项 斯 芬

1986年9月于北京大学化学系

目 录

第一章 分子的对称性和群论初步	1
1.1 对称操作和对称元素	1
1.1.1 对称操作和对称元素	1
1.1.2 对称操作的表示矩阵	6
1.2 群	9
1.2.1 群的含义和基本性质	9
1.2.2 化学中重要的点群	15
1.3 特征标表	22
1.3.1 群的表示	22
1.3.2 特征标表	25
1.4 群论在无机化学中的应用数例	30
1.4.1 AB_n 型分子的 σ 杂化轨道	30
1.4.2 分子的振动	32
1.4.3 分子的结构	40
习 题	44
参考书 目	46
第二章 配位化合物的立体化学	47
2.1 配位化合物的几何构型	47
2.1.1 二配位化合物	47
2.1.2 三配位化合物	48
2.1.3 四配位化合物	49
2.1.4 五配位化合物	54
2.1.5 六配位化合物	62
2.1.6 七配位化合物	65
2.1.7 八配位化合物	68

2.1.8 高配位化合物	71
2.1.9 几何构型的理论预示	74
2.2 同分异构现象	79
2.2.1 几何异构现象	79
2.2.2 旋光异构现象	83
2.2.3 键合异构现象	86
2.2.4 其它异构现象	92
习 题	94
参考文献	96
参考书目	100

第三章 配位化合物的电子结构 102

3.1 d 轨道能级的分裂	102
3.1.1 d 轨道能级在配位体场中的分裂	102
3.1.2 自由离子的能级状态	106
3.1.3 d^n 组态离子在配位体场中的能级图	113
3.2 d 轨道能级的分裂对配合物性质的影响	118
3.2.1 电子吸收光谱	118
3.2.2 磁性	130
3.2.3 结构及热力学性质	139
3.3 十八电子规则	144
习 题	148
参考书目	150

第四章 配位化合物的反应机理和动力学 152

4.1 配体取代反应	152
4.1.1 平面正方形配合物	152
4.1.2 八面体配合物	163
4.2 电子转移反应	176
4.2.1 外界机理	176
4.2.2 内界机理	180
4.3 实验方法	187

4.3.1 常规法	187
4.3.2 快速法	189
习 题	194
参 考 文 献	196
参 考 书 目	196
第五章 有机金属化学	198
5.1 概 述	198
5.1.1 历史的回顾	198
5.1.2 有机金属化学的意义	200
5.1.3 有机金属化合物的分类	201
5.2 金属羰基化合物	203
5.2.1 一般介绍	203
5.2.2 制备	206
5.2.3 结构和化学键	209
5.2.4 催化性能	226
5.3 金属-不饱和烃化合物	233
5.3.1 乙烯配合物	233
5.3.2 乙炔配合物	237
5.4 金属-环多烯化合物	240
5.4.1 环戊二烯配合物的制备	241
5.4.2 环戊二烯配合物的立体结构	242
5.4.3 环戊二烯配合物的电子结构和化学键	247
5.5 等叶片相似模型	250
5.5.1 分子片	251
5.5.2 等叶片相似	255
5.5.3 等叶片相似模型的意义	260
习 题	261
参 考 文 献	263
参 考 书 目	268

第六章 非金属原子簇化学	269
6.1 硼烷	269
6.1.1 硼烷的制备	269
6.1.2 硼烷的性质和命名	273
6.1.3 硼烷的结构	275
6.1.4 硼烷的化学键	282
6.2 硼烷的衍生物	292
6.2.1 碳硼烷	292
6.2.2 金属碳硼烷和金属硼烷	295
6.3 其它非金属原子簇化合物	300
习题	306
参考文献	307
参考书目	310
第七章 金属原子簇化学	311
7.1 金属原子簇的类型	312
7.1.1 金属-羰基原子簇化合物及其衍生物	312
7.1.2 金属-卤素原子簇化合物	316
7.1.3 金属-异腈原子簇化合物	319
7.1.4 金属-硫原子簇化合物	320
7.1.5 无配体金属原子簇	326
7.2 金属羰基原子簇化合物的合成和反应	328
7.2.1 合成	328
7.2.2 反应	333
7.3 金属原子簇的结构规则	335
7.3.1 概述	335
7.3.2 多面体骨架电子对理论	338
7.3.3 过渡金属原子簇成键能力规则	343
7.4 金属原子簇和催化	354
7.4.1 金属原子簇和均相催化	354
7.4.2 金属原子簇和多相催化	363

习 题	373
参考文献	375
参考书目	380
第八章 金属-金属多重键 化学	381
8.1 金属-金属四重键	382
8.1.1 金属-金属四重键的定性图象	382
8.1.2 典型的金属-金属四重键化合物	385
8.1.3 金属-金属四重键的波谱研究及其它	401
8.2 金属-金属三重键	407
8.2.1 $\sigma^2\pi^4$ 构型的化合物	408
8.2.2 $\sigma^2\pi^4\delta^2\delta^{*2}$ 构型的化合物	411
8.2.3 $\sigma^2\pi^4\delta$ 构型的化合物	413
8.2.4 $\sigma^2\pi^4\delta^2\delta^*$ 构型的化合物	415
8.3 金属-金属二重键	416
习 题	420
参考文献	420
参考书目	424
第九章 生物无机化学	425
9.1 概 述	425
9.2 铁的生物无机化学	427
9.2.1 血红蛋白和肌红蛋白	429
9.2.2 血红蛋白和肌红蛋白的输氧和贮氧功能	436
9.2.3 氧合血红蛋白和氧合肌红蛋白中 FeO_2 部分的 结构	440
9.2.4 人工合成载氧体	444
9.3 锌的生物无机化学	451
9.3.1 碳酸酐酶	452
9.3.2 羧肽酶 A	456
9.4 化学模拟生物固氮	461
9.4.1 固氮酶的研究	462

9.4.2 固氮酶活性中心模型.....	463
9.4.3 化学模拟生物固氮.....	469
9.5 金属配合物在医学中的应用.....	472
9.5.1 治疗药物.....	472
9.5.2 排除金属中毒.....	475
参考文献.....	478
参考书目.....	481
附录 I 略语表.....	483
附录 II 化学中若干重要点群的特征标表.....	489
附录 III 本书主要参考文献全名.....	494

第一章 分子的对称性 和群论初步

群论是数学的一个分支，然而，把它的基本理论和方法跟物质结构的具体对称性结合起来，就能成为研究化学的一种有力工具。

群论在化学中的应用是多方面的。例如，从对称性的角度，能简便系统地描述分子的立体构型以及分子轨道或进行分类；从理论上定性推断组成杂化轨道的原子轨道；预示电子能态在不同晶体场中的分裂情况，它们之间可能发生的相互作用以及电子跃迁的选律…。不仅如此，用群论的方法处理任何具有一定对称性的分子，可以判断它们的简正振动在红外（Infrared，简称 IR）或 Raman 光谱中的活性、预言可能出现的谱带的数目，从而可以通过测定振动光谱来探讨物质的结构等等。

群论在化学中的应用不仅十分广泛和普遍，而且业已为广大化学工作者所接受和熟悉。因此，对称性或群论符号已成为一种特殊的化学语言，经常出现在现代无机化学文献及教科书中，用以简洁地表达一系列含义。尽管群论本身涉及到很多数学问题，大大超越了本书的范围，但为了明了和熟悉群论的符号或语言，并运用群论的方法来处理一些和无机化学密切相关的问题，不妨在本章粗略地引入某些群论的初步概念，尤其特别着重说明特征标表的含义及其在化学中的应用。

1.1 对称操作和对称元素

1.1.1 对称操作和对称元素

当我们说一个分子具有某种对称性，就是指存在一定的操

作，它在保持任意两点间距离不变的条件下，使分子内部各部分变换位置，而且变换后的分子整体又恢复原状，这种操作称为**对称操作** (symmetry operation)。

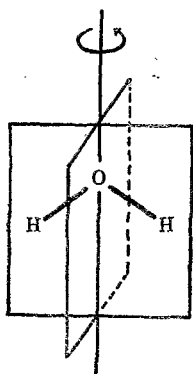


图1.1 水分子的对称操作和对称元素

以水分子为例，它具有弯曲形的几何构型，两个H—O键等同。经过什么样的操作能使这两个H—O键互相交换位置，而所得到的分子仍和原来的分子位置相同、取向相同，不可区分？对于水分子，这样的操作包括：将水分子绕一根通过氧原子且垂直平分两个氢原子连线的轴旋转 180° 或 360° ；通过包括氧原子核且垂直平分两个氢原子连线的镜面进行反映，或通过含氢、氧原子核的镜面进行反映，如图1.1所示。上述旋转或反映的操作，能使水分子在变换后复原，因此，它们都是对称操作。旋转轴和镜面，使对称操作可据以进行，称为**对称元素** (symmetry element)。

讨论有限分子的对称性，考虑下列五种类型的对称操作就足够了：

1. 旋转

围绕通过分子的某一根轴转动 $2\pi/n$ 度能使分子复原的操作称为**旋转** (proper rotation) 对称操作，简称旋转，用符号 C_n 表示。显然，旋转对称操作重复 n 次，分子中各点的位置依旧回到原来的地方，相当于没有进行任何操作。旋转轴 (rotation axis) 即为对称元素。分子中常出现的旋转轴有 C_2 、 C_3 、 C_4 、 C_5 、 C_6 和 C_∞ 等。图1.2列举了若干实例。倘若分子中有一种以上的旋转轴，则轴次最高的称**主轴**。例如，在 BCl_3 分子中，除了有一根三重轴 C_3 以外，在 C_3 轴的垂直方向上还有三根二重轴 C_2 (图1.2b)。因此， BCl_3 分子的主轴是 C_3 ， C_2 是副轴。类似地， PtCl_4^{2-} 在 C_4 轴的垂直方向上有四根二重轴，它的主轴为四重

轴 C_4 。 C_6H_6 分子也有类似之处，不必重复。

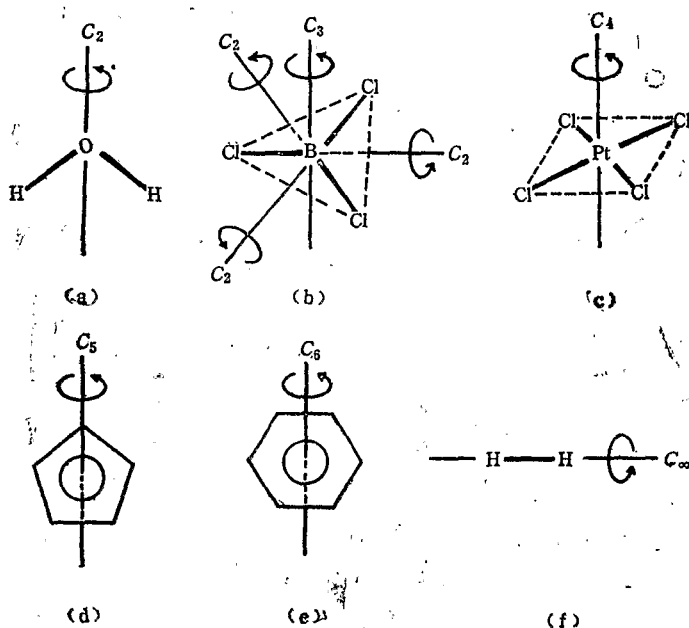


图1.2 若干分子或离子中的 C_n 或 C_∞ 旋转轴

(a) H_2O (b) BCl_3 (c) $PtCl_4^{2-}$
(d) $C_6H_5^-$ (e) C_6H_6 (f) H_2

2. 反映

通过某一镜面将分子的各点反映到镜面另一侧位置相当处，结果使分子又恢复原状的操作称为反映 (reflection) 对称操作，简称反映，用符号 σ 表示。镜面 (mirror plane) 即为对称元素。习惯上把通过主轴的镜面，如图1.1中水分子的镜面用 σ_v 表示；和主轴垂直的水平镜面用 σ_h 表示；通过主轴并平分两个副轴间夹角的镜面用 σ_d 表示，图1.3表示了 $PtCl_4^{2-}$ 离子中的 σ_v 、 σ_h 和 σ_d 镜面。

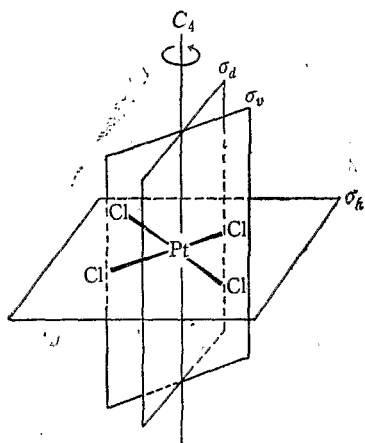


图1.3 PtCl_4^{2-} 离子的 σ_v 、 σ_h 和 σ_d 镜面 (图中仅表示出两个 σ_v 和两个 σ_d 中的一个)

应离子的对称中心。

4. 旋转-反映

旋转-反映 (rotation-reflection) 对称操作是旋转和反映的联合操作, 即先绕一根轴旋转 $2\pi/n$ 度, 接着按垂直该轴的镜面进行反映, 分子能够复原, 用符号 S_n 表示。相应的对称元素称 **旋转-反映轴 (rotation-reflection axis)** 或简称 **映轴**。例如, PtCl_4^{2-} 中的四重旋转轴 C_4 就同时又是四重映轴 S_4 。四面体形的 CH_4 分子则含三根 S_4 映轴 (图1.4)。若将 CH_4 分子绕 z 轴方向上的 S_4 映轴旋转 $2\pi/4$ 度, 即 90° , 再按 xy 平面进行反映, 氢原子就发生如下的变换:



结果, CH_4 分子的取向并没有发生任何变化, 分子的整体又恢复原状。顺便提一句, CH_4 分子中的 S_4 映轴同时又是该分子的 C_2 旋转轴。

3. 反演

通过分子中的一个点进行反演, 即将分子的各点移到和反演中心连线的延长线上, 且两边的距离相等, 若分子能恢复原状, 它就是一种 **反演 (inversion)** 对称操作, 简称反演, 用符号 i 表示。反演中心即为相应的对称元素, 称为 **对称中心 (center of symmetry)**。例如, 平面正方形的 PtCl_4^{2-} 或八面体的 PtCl_6^{2-} 离子中, 铂原子核的位置即为相

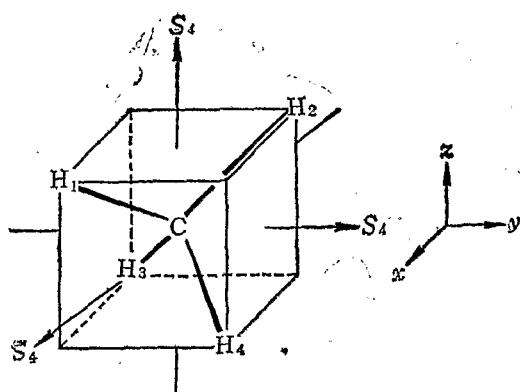


图1.4 CH_4 分子中的 S_4 映轴

5. 恒等操作

恒等操作 (identity operation) 保持分子中任意点的位置不变, 用符号 E 表示。例如, 将水分子绕 C_2 轴旋转 360° , 也就是进行 C_2^2 操作即为恒等操作。恒等操作没有净的作用效果, 但由于数学上的原因仍把它列为一种对称操作。

综上所述, 对称操作是指反演、旋转或反映等能使分子复原的动作, 对称元素是指赖以进行对称操作的点、线、面 (分别称为对称中心、旋转轴和镜面)。对称操作和对称元素不可分割地联系在一起, 但又有区别, 不可混淆。它们之间的关系和符号总结归纳在表1.1中。

表1.1 对称操作和对称元素

符 号	对称元素	对称操作
C_n	旋转轴	绕轴旋转 $2\pi/n$ 度
σ	镜面	按镜面进行反映
i	对称中心	通过对称中心反演
S_n	映轴	绕轴旋转 $2\pi/n$ 度, 再通过垂直于该轴的 镜面进行反映
E		恒等操作

1.1.2 对称操作的表示矩阵

若在空间取一笛卡尔坐标系，物体上的任一点在该坐标系中的坐标为 x 、 y 、 z ，经过各种对称操作的作用该点的坐标将会发生相应的变换。因此，各种对称操作的作用结果相当于不同的坐标变换，而坐标变换可以用矩阵来表示。换句话说，对称操作可以用矩阵来表示。若存在一组坐标的函数，当坐标变换时，其中的任一函数变为这组函数的一个线性组合，故由对称操作导致的这组函数的变化情况也可以用矩阵来表示。描述各种对称操作作用结果的矩阵称为表示矩阵。表示矩阵既可以从对称操作作用下任意点的坐标的变换情况得到，也可以从一组适当的函数得到，这组函数称为相应表示矩阵的基函数。选择不同的基函数，同一对称操作的表示矩阵不同。

在各种对称操作的作用下，任意点的坐标 x 、 y 、 z 的变换情况如下：

1. 恒等操作

当坐标为 x 、 y 、 z 的点在恒等操作的作用下，它的新坐标和原始坐标相同，仍为 x 、 y 、 z 。因此，恒等操作可用矩阵方程描述为：

$$E \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} \quad (1.1)$$

式中用方括号“ $[]$ ”表示矩阵。因此，对于坐标 x 、 y 、 z ，恒等操作 E 的表示矩阵为：

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$