

# 无机与结构化学习题

袁松盛 许灼如 主编  
廖望华 李作基 副主编



科学出版社

# 无机与结构化学习题

麦松威 许均如 编著  
柳爱华 李伟基

吴瑾光 许振华 雷金玲 译  
黎乐民 校



科学出版社

1986

## 内 容 简 介

这是一本无机络合物化学和结构化学方面的习题集,内容包括量子化学和结构化学的基本原理、分子光谱在结构研究中的应用、无机络合物的化学性质和反应性能与结构的关系等。本书的特点是:一方面对基本原理给予足够的重视,安排相当数量的习题帮助读者去掌握它;另一方面很重视理论与实践的结合,有很多习题是训练如何在实际科研工作中运用量子化学和结构化学基本原理解决问题的,这一类习题大多是从实际的科技文献中收集来的,比较符合实际情况。因此,本书不仅适用于化学系学习无机络合物化学、结构化学的大学生和研究生使用,也可供从事化学研究工作的人员参考。

T. C. W. Mak K. Y. Hui

O. W. Lau W. -K. Li

PROBLEMS IN INORGANIC AND STRUCTURAL CHEMISTRY

The Chinese University Press, Hong Kong, 1982

## 无机与结构化学习题

麦松威 许均如 编著  
柳爱华 李伟基

吴瑾光 许振华 崔金玲 译  
黎乐民 校

责任编辑 张英娥

科学出版社出版

北京朝阳门内大街 137 号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

\*

1986 年 9 月第 1 版 开本: 787 × 1092 1/16

1986 年 9 月第一次印刷 印张: 14 1/4

印数: 精 1—3,000 插页: 精 3 平 2

平 1—4,900 字数: 328,000

统一书号: 13031 · 3245

本科书号: 5022 · 13—4

定价: 布脊精装 4.40 元  
平 装 3.40 元

## 译者前言

这本习题集是香港中文大学无机化学课程中使用的习题汇编。这门课相当于我们的结构化学和无机络合物专门化课程的部分内容。这本习题集的特点是：除了一般概念性的习题之外，尽量把实验与理论结合起来，着重训练学生从考察实验现象和数据出发导出正确结论的能力。所引用的实验结果中有很多是近期见诸文献的实际研究成果。这对于培养学生从事科学研究工作的能力是有好处的。

我们认为，这本习题集用作大学高年级学生或低年级研究生的补充参考教材是合适的，对一般从事基础研究的化学工作者亦有参考价值。作者出于对祖国科学和教育事业的热忱，愿意以中文本出版发行，由我们承担翻译任务。由于我们水平所限，译文中不妥之处在所难免，请读者批评指正。

KG04/05  
原 序

本书是一九六八年以来在香港中文大学讲授无机化学课程中使用的习题和试题的汇集。在这十几年的大部分年度里，我们开设的无机化学课程由三个学期(周学时为3)的一系列基础课程组成。第一门课(二年级课程)称为化学键，虽然在课程中主要是以定性和图示的方式来叙述的，但对化学键的性质概括得相当完全。在为大学高年级学生和研究生开设的第二门课程中，讨论了可用群论有效地处理的典型课题。紧接着的第三门课程是现代形式的描述无机化学。除这些基础课外，学生还有选修课程：无机反应机理、无机化学中的物理方法和X-射线晶体学。尽管已有几种无机化学习题集，但是根据我们讲授这些课程的经验，我们深感很缺乏合适的习题作为学生的练习题和考试题。本书是我们为弥补这种不足而编写的。由于考试题和练习题通常包括基本的和较深一些的问题，本书确实表现出这种难度不同情况。为使陈述更好些，我们用通过查阅近代化学杂志拟就的新问题代替大量惯常的试题。总的来说，这些习题主要适用于高年级大学生及按传统方法培训的低年级研究生。

本习题可大致分为两类：理论的和描述的(没有更合适的名词)两部分。理论部分尽可能使用群论，并作为一个中心课题。描述部分大约占习题的一半，处理真实体系的稳定性、反应性能和反应机理。由于时间的限制，我们的描述无机化学所涉及的内容远不是很全面的。我们的各种爱好和偏见会在课题的选择上表现出来。

本习题集编排成十章，但是，分类有些任意性，因为在某些情况下，有些习题也可以归入另一章。尽管如此，为一致起见，还是尽量把性质类似的问题归在一起。有些读者会感到，有少数问题，特别是有关原子轨道和分子轨道的习题，作为量子化学书的习题更为合适。实际上，这反映了量子力学的应用已深入无机化学(当然，对有机化学也是这样)。但是，我们还是力图使采用的数学工具保持在最低限度上，即不超出三角学、微积分学、向量代数和矩阵的基本概念的范围；而这些，所有化学系大学生都是应该熟悉的。各个习题中使用的单位是原始文献中使用的，全书没有使用统一的单位。在一定程度上，它反映了化学文献的现状，不致于加重读者的负担。

我们相信，一个自觉的学生在看答案核对自己所作的结果前，会尽最大努力去解习题。我们深信，通过这样的途径，本书读者将会学有所得。由于本书涉及的内容很广而篇幅又有限，显然在答案中不可能每个方面都涉及到，它们中某些相当简洁而另一些可能显得冗长。一般情况下，对基本概念的详细描述(为方便学生往往很详尽)优先于对实际资料 and 计算的细节的叙述。必须强调，属解释性质的问题通常可无止境地进行讨论，应鼓励学生通过阅读在参考文献中列出的有关的书籍和专题论文寻找其他答案和求得更深入的理解。常常对每个习题列出原始参考文献，这为希望深入钻研某个问题的人提供了方便。教员可参考原始文献，修改或补充这里拟定的习题。

为使本书保持合适的书价，特别是对香港学生是如此，本书直接从打字手稿印刷。在

配位化合物中金属氧化数用后面有+号的阿拉伯数字表示<sup>\*)</sup>。中性过渡金属络合物化学式中的封闭方括号已略去。作者对打字手稿的内容和外观全面负责,并对 S. K. Hau 先生熟练的打字和 K. F. Liew 先生的插图表示感谢。

---

\*) 原文是“前面”,但书中实际上是把+号放在阿拉伯数字的后面,故作相应改动。——译者注

# 目 录

第一章	原子和分子的组态和状态.....	1
第二章	原子轨道和杂化轨道.....	12
第三章	分子的几何构型.....	30
第四章	晶体结构.....	45
第五章	晶体场理论.....	76
第六章	分子轨道理论.....	89
第七章	振动光谱学和其他物理方法.....	119
第八章	稳定性和反应性能：主族元素.....	146
第九章	稳定性和反应性能：过渡元素.....	175
第十章	反应机理.....	197
教科书、习题集和参考书 .....		221

# 第一章 原子和分子的组态和状态

## 习 题

1.1 (i) 下列各层或轨道可以填充多少个电子:

(a) 主量子数为  $n$  的一个壳层?

(b) 量子数为  $n$  和  $l$  的一个亚层?

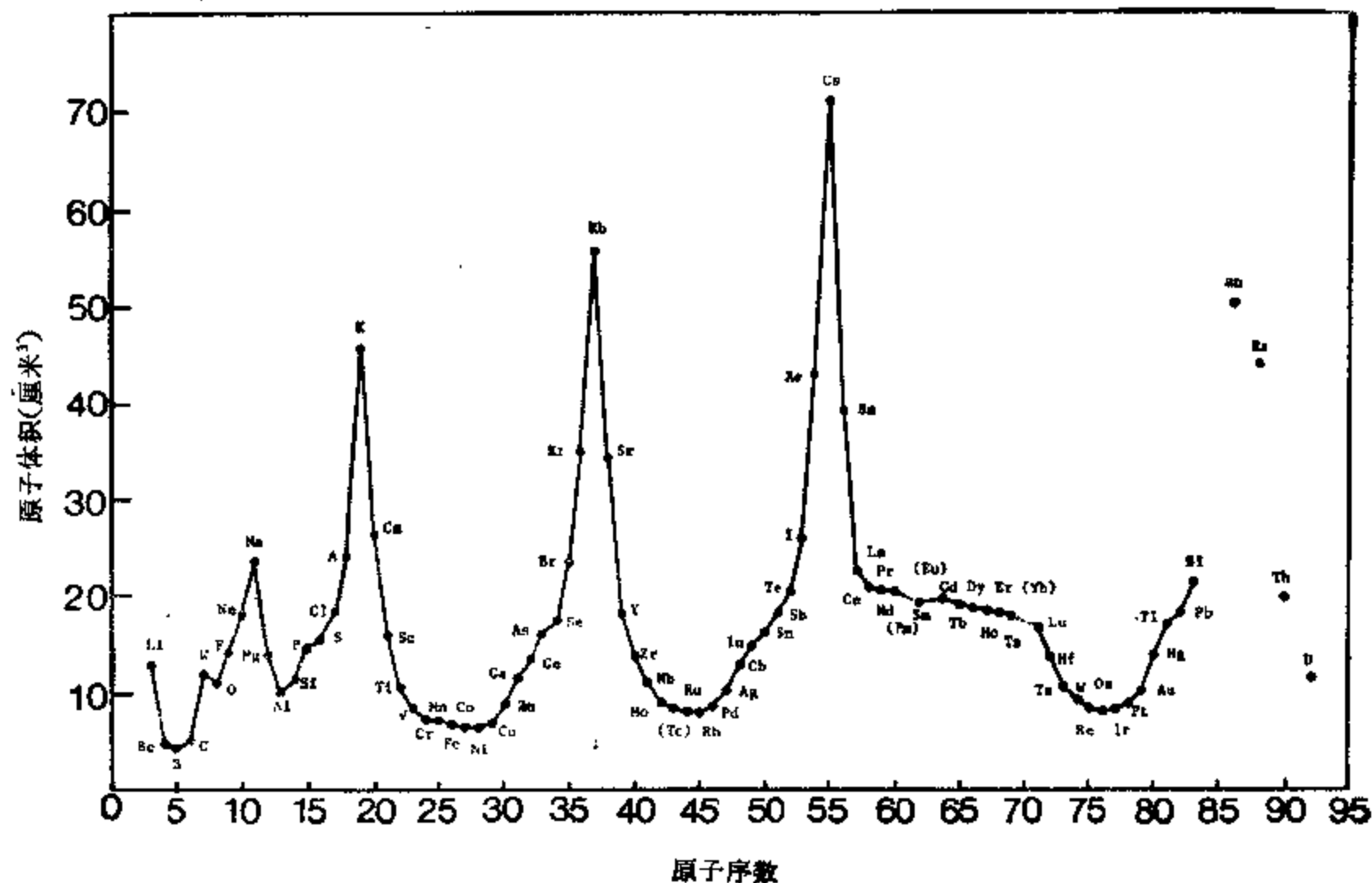
(c) 一个轨道?

(d) 一个自旋-轨道?

(ii) 量子数为  $L$  和  $S$  的一个谱项有多少个微观状态? 清楚地说明来源。

1.2 讨论 118 和 154 号元素可能的电子结构。通过外推周期表中和它们在同一族的原子序数较小的元素的性质, 预测它们的化学行为。为了简化, 用缩写记号, 例如用 (Rn 核)  $7s^2 6d^1$  来描述 89 号元素 Ac 的电子组态。用  $(n + l)$  规则作为指导, 写出 103 号元素(鏷)的电子结构, 并由此往前类推。有兴趣的读者可查阅 G. T. Seaborg 的文章 "Prospects for Further Considerable Extension of the Periodic Table"; G. T. Seaborg; *J. Chem. Educ.*, **40**, 626 (1969)。

1.3 1869 年 Lothar Meyer 指出原子体积 (定义为一种元素的一摩尔原子所占据的体积, 以厘米<sup>3</sup>为单位) 是原子量 (更确切地说是原子序数) 的周期函数。参考下面的原子体积曲线, 用原子电子结构知识正确说明以下特征。



1106085



- (i) 碱金属占有的体积最大。
- (ii) 碱土金属体积显著下降。
- (iii) 气体元素和挥发性元素位于U形曲线的上升部位。
- (iv) 每一个过渡元素系列对应于向U形曲线中的凹槽逐渐下降的部分。
- (v) 第二长周期(从Y到Sb)和第三长周期(从Lu到Bi)的相应元素的原子体积非常相似。

[R. N. Keller, *J. Chem. Educ.*, 28, 312 (1951).]

1.4 下面是在某一补充教材中的一段, 请仔细阅读并指出其中的错误。

下一个最稳定的组态是  $ns^1 np^1$  (作者是在讨论基态组态为  $ns^2$  的碱土金属的光谱), 在此情况下,  $l_1 = 0$ ,  $l_2 = 1$ , 于是  $L = (0 + 1)$ ,  $(0 + 1) - 1$ ; 从这种组态出发, 能得到两个谱项——一个是  $P(L = 1)$ , 另一个是  $S(L = 0)$ 。总的自旋是 1 或 0, 取决于两电子的自旋方向是相反还是相同。自旋值  $S = 1$  给出三重态项,  $S = 0$  给出单重态项。

1.5 下面是洪德 (Hund's) 规则的一部分: “当亚层不到半充满时, 由等价电子形成的多重态是规则的 ( $J$  值最小者能量最低)。但是, 当亚层超过半充满时, 则是反转的 (最大的  $J$  值相应于最低的能量)”。为什么亚层半充满时的情况不特别讨论?

1.6 导出组态  $p^3$  的所有的罗素-桑德斯 (Russell-Saunders) 谱项。

1.7 导出组态  $d^3$  的所有的罗素-桑德斯谱项。

1.8 不写出所有的微观状态, 导出  $p^2$ ,  $d^2$  和  $f^2$  组态的所有的罗素-桑德斯谱项。

1.9 Cr 的基态组态为  $3d^5 4s^1$ , 按洪德规则它的基态谱项是什么? 能从此组态导出多少谱项?

1.10  $Zn^{2+}$  的一个激发组态是  $3d^9 4p^1$ , 导出由这一组态产生的所有罗素-桑德斯谱项。你能说出哪个谱项能量最低吗?

1.11 1932 年, Urey 注意到在过度曝光的可见氢光谱底片上, 在正常巴耳末 (Balmer) 线系短波长一侧有微弱的伴线。他得出一个 (现在看来) 很明显的结论: 这些伴线来自氢的一种同位素, 即氘。若  $H\alpha$  线和它的伴线分别在 6564.6 和 6562.8 Å 处被观察到, 试计算  $M_{H^+}/m$  和  $M_{D^+}/M_{H^+}$ , 这里  $m$ ,  $M_{H^+}$  和  $M_{D^+}$  分别为电子、质子和氘核的质量。已知  $m = 9.109 \times 10^{-28}$  克,

氢原子量 = 1.008,

$N_0$  (阿佛加德罗数) =  $6.022 \times 10^{23}$ ,

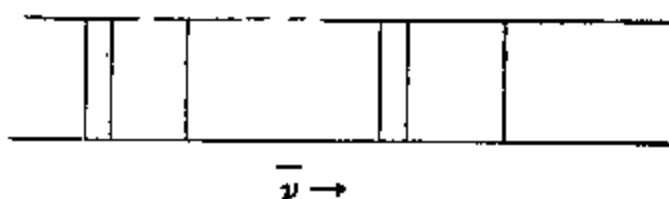
$\bar{\nu} = R_{\infty} \frac{Z^2}{1 + (m/M)} \left( \frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2} \right)$ , 对应于核质量为  $M$  和电荷为  $+Z$  的类氢体系的

$n_i \rightarrow n_f$  跃迁,

$$R_\infty = 109737.31 \text{ 厘米}^{-1}.$$

1.12 考察钙原子的一个  $4s$  电子激发到 (i)  $4p$  和 (ii)  $3d$  亚层的情况. 推导这两个激发组态的谱项和能级. 运用下列选择定则, 根据在这些能级之间的跃迁来解释观察到的钙的发射光谱.

$$\Delta L = \pm 1, \quad \Delta J = \pm 1, 0 \quad (J = 0 \rightarrow J = 0 \text{ 除外})$$



[G. Herzberg, *Atomic Spectra and Atomic Structure*, Dover, New York, 1944, pp. 77—78.]

1.13 用分子轨道理论讨论以下双原子分子的电子结构, 对每一双原子分子指出它们的电子组态、未成对电子数和键级.

(i)  $\text{NF}^+$ ,  $\text{NF}$  和  $\text{NF}^-$ ;

(ii)  $\text{NS}^+$  和  $\text{NS}$ .

1.14  $\text{N}_2$  的电子组态为  $KK(\sigma_g)^2(\sigma_g^*)^2(\pi_{x,y})^4(\sigma_u)^2$ , 而  $\text{O}_2$  的电子组态为  $KK(\sigma_g)^2(\sigma_g^*)^2(\sigma_u)^2(\pi_{x,y})^4(\pi_{x,y}^*)^2$ . 可以看到  $\pi_{x,y}$  和  $\sigma_u$  的次序颠倒. 什么作用引起这种倒转? 在什么样的条件下这种作用有意义?

1.15 双原子分子  $\text{LiF}$  和  $\text{O}_2$  具有相同数目的电子, 如何对比它们的分子轨道能级图?

1.16 导出八面体络合物中所有可能组态 ( $d^n$ ,  $n = 1, 2 \cdots 9$ ) 的电子基态.

1.17 Gray 和他的同事 [*J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 3603 (1971)] 提出, 二茂铁(对称性为  $D_{5d}$ ) 的基态组态是  $(1a_{1g})^2(1a_{2u})^2(1e_{1g})^4(1e_{1u})^4(1e_{2g})^4(2a_{1g})^2(2e_{1g})^0(1e_{2u})^0(2e_{2g})^0 \cdots$  导出下列激发组态的状态.

(i)  $\cdots(2a_{1g})^1(2e_{1g})^1$ ;

(ii)  $\cdots(1e_{2g})^3(2a_{1g})^2(2e_{1g})^1$ .

1.18 导出下列情况的状态.

(i) 具有  $(\pi)^2$  组态的  $\text{C}_{\infty v}$  分子;

(ii) 具有  $(e)^2$  组态的  $\text{C}_{3v}$  分子;

(iii) 具有组态  $(t_{2g})^2$  的  $\text{O}_h$  分子.

1.19 使用 Ford 提出的方法 [*J. Chem. Educ.* **49**, 336 (1972)] 导出由 5 个等价电子的组态得到的各种状态的特征标计算公式. 另外, 使用得到的公式, 导出  $I_h$  对称性

分子的  $(h_g)^j$  组态的全部状态。

1.20 (i) 借助双值群  $O'$  的特征标表和利用下列公式

$$\chi(\alpha) = \sin\left(J + \frac{1}{2}\right)\alpha / \sin \frac{1}{2}\alpha,$$

决定属于  $J = \frac{1}{2}, 1\frac{1}{2}, 2\frac{1}{2}, \dots$  或  $6\frac{1}{2}$  等态的表示的特征标。将所得表示约化成  $O'$  群的不可约表示。

(ii) 考虑在具有  $O_h$  对称性的晶体场中的  $d^7$  组态的基态谱项  ${}^4F$ 。当晶体场和自旋-轨道作用两者都包括时, 试决定由此谱项产生的态数。为核对得到的结果, 解答这个问题时要考虑以下两种情况: (a) 强场和弱的自旋-轨道耦合, (b) 强的自旋-轨道耦合及弱  $O_h$  场。

(关于双值群的讨论, 请看 Cotton 著《群论在化学中的应用》, 科学出版社, 1975.)

## 答 案

A1.1 (i) (a)  $2n^2$ ; (b)  $2(2l+1)$ ; (c) 2; (d) 1.

(ii)  $(2L+1)(2S+1)$ 。它是通过对下列算术级数求和得到的:  $[2(L+S)+1], [2(L+S-1)+1], \dots, [2|L-S|+1]$ 。

A1.2 元素 103 Lr:  $[Rn]7s^25f^46d^1$ , 通常表示为  $[Rn]5f^46d^17s^2$

元素 118:  $[Rn]7s^25f^46d^{10}7p^6$ , 惰性气体。

元素 154:  $[Rn]7s^25f^46d^{10}7p^68s^25g^{18}6f^47d^2$ ; 它是 IVB 族金属元素, 主要氧化态为 +4。

A1.3 (i) 碱金属相应于开始新的外电子壳层, 因此体积膨胀。

(ii) 从碱金属到下一个碱土金属, 在同一  $ns$  亚层增加电子没有完全抵消掉核电荷增加的效果。

(iii) 这些元素对应于填充  $np$  亚层, 它们倾向于形成共价和范德华 (Van der Waals) 固体是体积增加的原因。

(iv) 在过渡系列中,  $d$  电子相继添加到不完全充满的内层。核电荷不断增加而添加的电子与原子核的距离没有补偿性的增加, 故原子收缩。

(v) 从  $Ce^{58}$  到  $Lu^{71}$ , 填充  $4f$  亚层产生原子半径的连续缩短, 称为“La 系收缩”。因此在第二和第三长周期中相应元素的原子体积(更重要的是化学性质)显著地相似, 从  $Zr^{40}$  和  $Hf^{72}$  这一对开始一直延续到  $Ag^{47}$  和  $Au^{79}$ 。

A1.4 向量  $l_1 = 1, l_2 = 0$ , 相加给出结果  $L = 1$ , 只能给出  ${}^3P$  和  ${}^1P$  项而没有  $S$  项。盲目使用公式  $L = l_1 + l_2, (l_1 + l_2) - 1, (l_1 + l_2) - 2, \dots$  会引起错误。

A1.5 洪德定则仅适用于基态谱项。对于亚层半充满的组态, 基态谱项总是  $S$ , 即

$L = 0$ , 对于这样的谱项,  $J$  值只有一个。

A1.6 本组态的各个微观状态可列表如下:

$M_L \backslash M_S$	$3/2$	$1/2$	$-1/2$	$-3/2$
2		$(1+1-0+)$	$(1+1-0-)$	
1		$(1+1--1+)$ $(1+0+0-)$	$(1+1--1-)$ $(1-0+0-)$	
0	$(1+0+-1+)$	$(1+0+-1-)$ $(1+0--1+)$ $(1-0+-1+)$	$(1-0--1+)$ $(1-0+-1-)$ $(1+0--1-)$	$(1-0--1-)$
-1		$(0+0--1+)$ $(1+-1+-1-)$	$(0+0--1-)$ $(1--1+-1-)$	
-2		$(0+-1+-1-)$	$(0--1+-1-)$	

由这 20 个微观状态形成的谱项是  $^4S$  (基态),  $^2P$  和  $^2D$ 。

A1.7 本组态的各个微观状态可列表如下:

$M_L \backslash M_S$	$3/2$	$1/2$	$-1/2$	$-3/2$
5		$(2+2-1+)$	$(2+2-1-)$	
4		$(2+2-0+)(2+1+1-)$	$(2+2-0-)(2-1+1-)$	
3	$(2+1+0+)$	$(2+1+0-)(2+1-0+)$ $(2-1+0+)(2+2--1+)$	$(2+1-0-)(2-1+0-)$ $(2-1-0+)(2+2--1-)$	$(2-1-0-)$
2	$(2+1+-1+)$	$(2+1+-1-)(2+1--1+)$ $(2-1+-1+)(2+2--2+)$ $(1+1-0+)(2+0+0-)$	$(2+1--1-)(2-1+-1-)$ $(2-1--1+)(2+2--2-)$ $(1+1-0-)(2-0+0-)$	$(2-1--1-)$
1	$(2+0+-1+)$ $(2+1+-2+)$	$(2+0+-1-)(2+0--1+)$ $(2-0+-1+)(2+1+-2-)$ $(2-1+-2+)(2+1--2+)$ $(1+1--1+)(1+0+0-)$	$(2+0--1-)(2-0+-1-)$ $(2-0--1+)(2+1--2-)$ $(2-1+-2-)(2-1--2+)$ $(1+1--1-)(1-0+0-)$	$(2-0--1-)$ $(2-1--2-)$
0	$(2+0+-2+)$ $(1+0+-1+)$	$(2+0+-2-)(2+0--2+)$ $(2-0+-2+)(1+0+-1-)$ $(1+0--1+)(1-0+-1+)$ $(1+1--2+)(2+-1+-1-)$	$(2+0--2-)(2-0+-2-)$ $(2-0--2+)(1+0--1-)$ $(1-0+-1-)(1-0--1+)$ $(1+1--2-)(2--1+-1-)$	$(2-0--2-)$ $(1-0--1-)$
-1	$(-2+0+1+)$ $(-2+-1+2+)$	$(-2+0+1-)(-2+0-1+)$ $(-2-0+1+)(-2+-1+2-)$ $(-2+-1-2+)(-2--1+2+)$ $(-1+-1-1+)(-1+0+0-)$	$(-2+0-1-)(-2-0+1-)$ $(-2-0-1+)(-2+-1-2-)$ $(-2--1+2-)(-2--1-2+)$ $(-1+-1-1-)(-1-0+0-)$	$(-2-0-1-)$ $(-2--1-2-)$
-2	$(-2+-1+1+)$	$(-2+1+-1-)(-2+1--1+)$ $(-2-1+-1+)(-2+-2-2+)$ $(-1+-1-0+)(-2+0+0-)$	$(-2+1--1-)(-2-1+-1-)$ $(-2-1--1+)(-2+-2-2-)$ $(-1+-1-0-)(-2-0+0-)$	$(-2--1-1-)$
-3	$(-2+-1+0+)$	$(-2+-1+0-)(-2+-1-0+)$ $(-2--1+0+)(-2+-2-1+)$	$(-2+-1-0-)(-2--1+0-)$ $(-2--1-0+)(-2+-2-1-)$	$(-2--1-0-)$
-4		$(-2+-2-0+)(-2+-1+-1-)$	$(-2+-2-0-)(-2--1+-1-)$	
-5		$(-2+-2--1+)$	$(-2+-2--1-)$	

由这些微观状态形成的谱项是  ${}^4F$  (基态),  ${}^4P$ ,  ${}^4H$ ,  ${}^4G$ ,  ${}^4F$ ,  ${}^4D(2)$  和  ${}^4P$ .

A1.8 对于  $p^2$ , 谱项的  $L$  值为 2, 1, 0; 自旋是单重态或三重态。在六种可能性中, 根据 Pauli 原理有些可按以下方式划去:

$$\begin{array}{ccc} {}^3D & {}^3P & {}^3S \\ {}^1D & {}^1P & {}^1S \end{array}$$

从而得到这一组态的  ${}^3P$  (基态),  ${}^1D$  和  ${}^1S$  谱项。

同样地, 对于  $d^2$  有:

$$\begin{array}{ccccc} {}^3G & {}^3F & {}^3D & {}^3P & {}^3S \\ {}^1G & {}^1F & {}^1D & {}^1P & {}^1S \end{array}$$

${}^3F$  为基态谱项。

对于  $f^2$  有:

$$\begin{array}{cccccc} {}^7F & {}^7H & {}^7G & {}^7F & {}^7D & {}^7P & {}^7S \\ {}^5I & {}^5H & {}^5G & {}^5F & {}^5D & {}^5P & {}^5S \end{array}$$

其中  ${}^7H$  为基态谱项。

A1.9  $3d^34s^1$  的基态谱项是  ${}^7S$ , 因为  $d^3$  组态有 16 个谱项,  $3d^34s^1$  将有 32 个谱项。[因为  $d^3$  有 16 个谱项不一定每个人都知道, 所以也可以回答成  $d^3s$  组态的谱项是  $d^3$  组态的谱项的两倍。]

A1.10 从组态  $3d^34p^1$  导出的谱项是和来自  $d^4p^1$  组态的谱项一致的:  ${}^3F$ ,  ${}^3D$ ,  ${}^3P$ ,  ${}^1F$ ,  ${}^1D$  和  ${}^1P$ 。因为洪德规则只能用于等价电子的体系, 不好说定哪个是基态谱项。若洪德规则有效,  ${}^3F$  应具有最低的能量。但是, 对于  $Zn^{2+}$ , 结果是  ${}^3P$  能量最低。

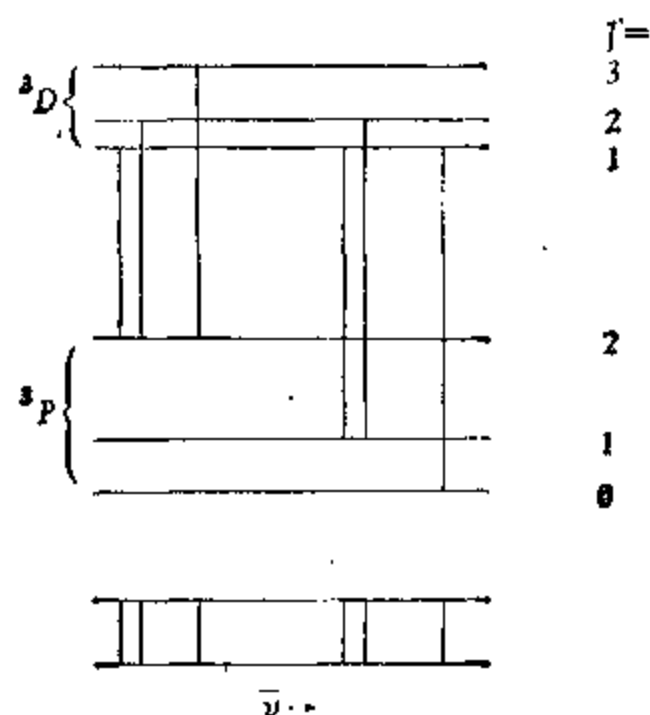
$$A1.11 \quad M_{H^+} \sim M_H = \frac{1.008}{6.022 \times 10^{23}} \text{ 克}, \quad M_{H^+}/m = 1838$$

$$\frac{\lambda_D}{\lambda_H} = \frac{1 + (m/M_{D^+})}{1 + (m/M_{H^+})},$$

$$m/M_{D^+} = 1/3708 \quad M_{D^+}/M_H = 2.017 \sim 2.$$

A1.12 Ca 的基态组态为  $4s^2$

激发组态	谱项	能级
$4s^14p^1$	${}^3P$	${}^3P_1, {}^3P_1, {}^3P_0$
$4s^14p^13d^1$	${}^3D$	${}^3D_3, {}^3D_1, {}^3D_1$



A1.13

分 子	电 子 组 态		未成对电子数	键级
(i) NF <sup>+</sup>	$KK(\sigma_s)^2(\sigma_s^*)^2(\sigma_z)^2(\pi_{x,y})^4$	$(\pi_{x,y}^*)^1$	1	$2\frac{1}{2}$
NF	"	$(\pi_{x,y}^*)^2$	2	2
NF <sup>-</sup>	"	$(\pi_{x,y}^*)^4$	1	$1\frac{1}{2}$
(ii) NS <sup>+</sup>	$\cdots(\sigma_s)^2(\sigma_s^*)^2(\sigma_z)^2(\pi_{x,y})^4$		0	3
NS	"	$(\pi_{x,y}^*)^1$	1	$2\frac{1}{2}$

在(ii)中,分子轨道由N中 $2s$ 及 $2p$ 和S中的 $3s$ 及 $3p$ 轨道重叠产生.

A1.14 引起这种倒转的原因是 $2p_\sigma$ 和 $2s$ 轨道的相互作用. 这种相互作用在所有的情况中都存在;当 $2s$ 和 $2p$ 轨道能量接近时,它就变得有意义了. 对于B、C、N、O和F, $2s-2p_\sigma$ 之间能量间隔估计分别为46, 71, 100, 133和 $223 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ , 因此, $2s-2p_\sigma$ 之间的作用在头三种情况下就可说是有意义.

A1.15 在 $\text{C}_2$ 中,由于相互作用的原子轨道具有相同的能量(除上一个习题中提到的 $2s-2p_\sigma$ 相互作用外)故成键(反键)分子轨道在能量方面比组成它的原子轨道显著地低(高). 另一方面,在 $\text{LiF}$ 中没有发现这种情形,它的原子价轨道能量估计分别为(以 $10^3 \text{ 厘米}^{-1}$ 为单位)  $\text{Li}2s$ ——44,  $\text{F}2p$ ——151,  $\text{F}2s$ ——374. 因此,成键轨道与其成份中的F原子轨道具有相似的能量;反键轨道与其成份中的Li原子轨道具有相似的能量. 结果,成键轨道电子主要是在F原子上. 故简化的成键图象可表述为 $\text{Li}^+\text{F}^-$ .

自由离子	高自旋络合物	低自旋络合物
$d^1, {}^2D$	$t_{2g}^1, {}^2T_{1g}$	—
$d^2, {}^3F$	$t_{2g}^2, {}^3T_{1g}$	—
$d^3, {}^4F$	$t_{2g}^3, {}^4A_{1g}$	—
$d^4, {}^5D$	$t_{2g}^3e_g^1, {}^5E_g$	$t_{2g}^4, {}^3T_{1g}$
$d^5, {}^6S$	$t_{2g}^3e_g^2, {}^6A_{1g}$	$t_{2g}^4, {}^1T_{1g}$
$d^6, {}^5D$	$t_{2g}^4e_g^2, {}^5T_{1g}$	$t_{2g}^5, {}^1A_{1g}$
$d^7, {}^4F$	$t_{2g}^5e_g^2, {}^4T_{1g}$	$t_{2g}^5e_g^1, {}^3E_g$
$d^8, {}^3F$	$t_{2g}^6e_g^2, {}^3A_{1g}$	—
$d^9, {}^2D$	$t_{2g}^6e_g^3, {}^2E_g$	—

## 说明:

(i)  $d^1, d^9$ , 高自旋和低自旋  $d^3$ , 低自旋  $d^6$  和低自旋  $d^7$  组态的电子基态是明显的, 其他很多情况可由以下规则导出:  $d^{n+5}$  和  $d^n$  组态的高自旋络合物具有相同的轨道基态。

(ii)  $d^2$  络合物(组态  $t_{2g}^2$ )的基态谱项是  ${}^3T_{1g}$  (看 A1.18 题)。还有, 对  $d^3$  (原子谱项  ${}^4F$ ) 络合物, 由于  $F$  谱项在八面体场中分裂成  $A_{2g}, T_{1g}$  和  $T_{2g}$ , 又是半充满的组态 ( $t_{2g}^3$ ), 基态谱项应是轨道非简并的  ${}^4A_{2g}$ 。所有其他的就容易得到。

(iii) 四面体络合物的基态谱项亦容易写出:  $d^n$  四面体络合物的基态谱项与  $d^{10-n}$  八面体络合物的基态谱项相同。但应当注意, 下标 “g” 应该去掉, 因为四面体络合物没有反演中心。

A1.17 (i)  $a_{1g}$  和  $e_{1g}$  的直积是  $e_{1g}$ , 因此从组态  $\cdots(2a_{1g})^1(2e_{1g})^1$  可得谱项  ${}^1E_{1g}$  和  ${}^3E_{1g}$ 。

(ii) 同样, 从组态  $\cdots(1e_{2g})^3(2a_{1g})^2(2e_{1g})^1$  可得谱项  ${}^1E_{1g}, {}^1E_{2g}, {}^3E_{1g}$  和  ${}^3E_{2g}$ 。

最近的研究指出, 熟知的二茂铁  $D_{5d}$  夹心结构必须修正。在室温下的单斜晶形中, 空间群 ( $P2_1/a, Z = 2$ ) 要求的分子对称中心仅是统计性质的。在这种晶形和低温下的三斜晶形两种情况下, 二茂铁都既不是精确的交错排列 ( $D_{5d}$ ) 也不是重叠结构 ( $D_{5h}$ ), 环从重叠取向转过约  $9^\circ$ 。在蒸汽相中, 二茂铁的平衡构象是重叠结构。将在固体中的稍微偏离  $D_{5h}$  对称性归因于堆积作用的假定似乎是合理的。

[P. Seiler and J. D. Dunitz, *Acta Cryst.*, **B35**, 1068 (1979); *ibid.*, 2020 (1979); P. Takusagawa and T. F. Koetzle, *Acta Cryst.*, **B35** 1074 (1979); A. Haaland, *Acc. Chem. Res.*, **12**, 415 (1979).]

A1.18 对这种只能给出单重态和三重态的双电子场合, 情况相当简单。对于操作  $G$ , 单重态和三重态的特征标  $\chi$  是:

$$\chi(G: \text{单重态}) = [\chi(G)^2 + \chi(G^2)]/2$$

$$\chi(G: \text{三重态}) = [\chi(G)^2 - \chi(G^2)]/2.$$

对于  $n$  电子体系 ( $n = 2, 3$  和  $4$ ) 的一般公式可以在下面文献中找到: D. I. Ford, *J. Chem. Educ.* **49**, 336 (1972).

$$A1.19 \quad \chi(G: \text{二重态}) = (1/24)[\chi^5(G) - 2\chi^3(G)\chi(G^2) - 4\chi^2(G)\chi(G^3) + 6\chi(G) \cdot \chi(G^4) + 3\chi(G)\chi^2(G^2) - 4\chi(G^2)\chi(G^3)];$$

$$\chi(G: \text{四重态}) = (1/30)[\chi^5(G) - 5\chi^3(G)\chi(G^2) + 5\chi^2(G)\chi(G^3) + 5\chi(G^4)\chi(G^2) - 6\chi(G^5)];$$

$$\chi(G: \text{六重态}) = (1/120)[\chi^5(G) - 10\chi^3(G)\chi(G^2) + 20\chi^2(G)\chi(G^3) - 30\chi(G)\chi(G^4) + 15\chi(G)\chi^2(G^2) - 20\chi(G^2)\chi(G^3) + 24\chi(G^5)].$$

(i)

$C_{\infty v}$	$E$	$2C_2^{\phi}$	$\infty\sigma_v$
$\Sigma^+$	1	1	1
$\Sigma^-$	1	1	-1
$\pi$	2	$2\cos\phi$	0
$\Delta$	2	$2\cos 2\phi$	0
$\phi$	2	$2\cos 3\phi$	0
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$
$G$	$E$	$C_{\infty}^{\phi}$	$\sigma_v$
$G^2$	$E$	$C_{\infty}^{2\phi}$	$E$
$\pi$ 表示的 $\chi(G)$	2	$2\cos\phi$	0
$\pi$ 表示的 $\chi(G)^2$	4	$4\cos^2\phi = 2 + 2\cos 2\phi$	0
$\pi$ 表示的 $\chi(G^2)$	2	$2\cos 2\phi$	2
$\chi(G: \text{单重态})$	3	$1 + 2\cos 2\phi$	$1^1\Sigma^+, ^1\Delta$
$\chi(G: \text{三重态})$	1	1	$-1^3\Sigma^-$

$(\pi)^2 \rightarrow ^3\Sigma^-$  (基态),  $^1\Sigma^+, ^1\Delta$

(ii)

$C_{3v}$	$E$	$2C_3$	$3\sigma_v$
$A_1$	1	1	1
$A_2$	1	1	-1
$E$	2	-1	0
$G$	$E$	$C_3$	$\sigma_v$
$G^2$	$E$	$C_3$	$E$
$E$ 表示的 $\chi(G)$	2	-1	0
$E$ 表示的 $\chi(G)^2$	4	1	0
$E$ 表示的 $\chi(G^2)$	2	-1	2
$\chi(G: \text{单重态})$	3	0	$1^1A_1, ^1E$
$\chi(G: \text{三重态})$	1	1	$-1^3A_2$

$(e)^2 \rightarrow ^3A_2$  (基态),  $^1A_1, ^1E$



(iii)

0	E	6C <sub>4</sub>	3C <sub>2</sub> (=C <sub>2</sub> <sup>2</sup> )	8C <sub>3</sub>	6C <sub>2</sub>
A <sub>1</sub>	1	1	1	1	1
A <sub>2</sub>	1	-1	1	1	-1
E	2	0	2	-1	0
T <sub>1</sub>	3	1	-1	0	-1
T <sub>2</sub>	3	-1	-1	0	1
G	E	C <sub>4</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>2</sub>
G <sub>2</sub>	E	C <sub>2</sub>	E	C <sub>3</sub>	E
T <sub>2</sub> 表示的 $\chi(G)$	3	-1	-1	0	1
T <sub>2</sub> 表示的 $\chi(G)^4$	9	1	1	0	1
T <sub>2</sub> 表示的 $\chi(G^2)$	3	-1	3	0	3
$\chi(G)$ : 单重态	6	0	2	0	2 <sup>1</sup> A <sub>1</sub> , <sup>1</sup> E, <sup>1</sup> T <sub>1</sub>
$\chi(G)$ : 三重态	3	1	-1	0	-1 <sup>3</sup> T <sub>1</sub>

在 O 群中:  $(t_2)^2 \rightarrow {}^3T_1$  (基态), <sup>1</sup>A<sub>1</sub>, <sup>1</sup>E, <sup>1</sup>T<sub>1</sub>在 O<sub>h</sub> 群中:  $(t_{2g})^2 \rightarrow {}^3T_{1g}$  (基态), <sup>1</sup>A<sub>1g</sub>, <sup>1</sup>E<sub>g</sub>, <sup>1</sup>T<sub>2g</sub> $(h_g)^5 \rightarrow {}^6A_g$  (基态), <sup>4</sup>T<sub>1g</sub>, <sup>4</sup>T<sub>2g</sub>, <sup>2</sup>G<sub>g</sub>, <sup>2</sup>H<sub>g</sub>, <sup>2</sup>A<sub>g</sub>, <sup>3</sup>T<sub>1g</sub>, <sup>3</sup>T<sub>2g</sub>, <sup>5</sup>G<sub>g</sub>, <sup>7</sup>H<sub>g</sub>.

A1.20 (i) 直接应用给定的公式得到以下结果:

J	E	R	4C <sub>3</sub> + 4C <sub>3</sub> <sup>2</sup> R	4C <sub>3</sub> <sup>2</sup> + 4C <sub>3</sub> R	3C <sub>2</sub> + 3C <sub>2</sub> R	3C <sub>4</sub> + 3C <sub>4</sub> <sup>3</sup> R	3C <sub>3</sub> <sup>2</sup> + 3C <sub>4</sub> R	6C <sub>3</sub> <sup>2</sup> + 6C <sub>3</sub> <sup>4</sup> R	$\Gamma$
$\frac{1}{2}$	2	-2	1	-1	0	(2) <sup>1/2</sup>	-(2) <sup>1/2</sup>	0	$\Gamma_6$
$1\frac{1}{2}$	4	-4	-1	1	0	0	0	0	$\Gamma_8$
$2\frac{1}{2}$	6	-6	0	0	0	-(2) <sup>1/2</sup>	(2) <sup>1/2</sup>	0	$\Gamma_7 + \Gamma_8$
$3\frac{1}{2}$	8	-8	1	-1	0	0	0	0	$\Gamma_6 + \Gamma_7 + \Gamma_8$
$4\frac{1}{2}$	10	-10	-1	1	0	(2) <sup>1/2</sup>	-(2) <sup>1/2</sup>	0	$\Gamma_6 + 2\Gamma_8$
$5\frac{1}{2}$	12	-12	0	0	0	0	0	0	$\Gamma_6 + \Gamma_7 + 2\Gamma_8$
$6\frac{1}{2}$	14	-14	1	-1	0	-(2) <sup>1/2</sup>	(2) <sup>1/2</sup>	0	$\Gamma_6 + 2\Gamma_7 + 2\Gamma_8$

例如, 对于  $J = \frac{1}{2}$  和  $\alpha = 2\pi$  (操作 R) 的情况,

$$\begin{aligned}\chi(2\pi) &= \lim_{\alpha \rightarrow 2\pi} \sin \alpha / \sin \frac{1}{2} \alpha \\ &= \lim_{\alpha \rightarrow 2\pi} \cos \alpha / \frac{1}{2} \cos \frac{1}{2} \alpha = -2\end{aligned}$$

(ii) (a) 在 O 场中, 当忽略自旋-轨道相互作用时, 'F 谱项分裂为 'T<sub>1</sub>, 'T<sub>2</sub> 和 'T<sub>3</sub> 态, 考虑自旋-轨道耦合, 这些态进一步分裂。由 (i), 当  $S = 1\frac{1}{2}$  时, 自旋态具有  $\Gamma_3$  对称性。当此自旋态与轨道部分 ( $\Gamma_2, \Gamma_4$  和  $\Gamma_5$ ) 偶合时, 得到的态是:

$$\Gamma_2 \times \Gamma_3 = \Gamma_8,$$

$$\Gamma_4 \times \Gamma_3 = \Gamma_6 + \Gamma_7 + 2\Gamma_8,$$

$$\Gamma_5 \times \Gamma_3 = \Gamma_6 + \Gamma_7 + 2\Gamma_8.$$

这意味着 'T<sub>1</sub> 是不分裂的, 但是 'T<sub>2</sub> 和 'T<sub>3</sub> 各自分裂成四个态。注意现在自旋量子数不再用来定义态。

(b) 对于 'F, 当首先考虑自旋-轨道偶合时,  $J = 4\frac{1}{2}, 3\frac{1}{2}, 2\frac{1}{2}$  和  $1\frac{1}{2}$ 。当这些态受到 O 场的影响时, 由 (i) 可知, 除  $J = 1\frac{1}{2}$  外, 所有的态都进一步分裂。

$$J = 4\frac{1}{2} \rightarrow \Gamma_6 + 2\Gamma_8,$$

$$J = 3\frac{1}{2} \rightarrow \Gamma_6 + \Gamma_7 + \Gamma_8,$$

$$J = 2\frac{1}{2} \rightarrow \Gamma_7 + \Gamma_8,$$

$$J = 1\frac{1}{2} \rightarrow \Gamma_8.$$

注意情况 (a) 和 (b) 导致相同结果。

## 第二章 原子轨道和杂化轨道

### 习 题

2.1 考虑一个在长度为  $a$  的一维箱中运动的量子数为  $n$  的粒子。

(i) 计算在箱左边  $\frac{1}{4}$  空间中发现粒子的几率？

(ii)  $n$  是什么值时这个几率最大？

(iii)  $n \rightarrow \infty$  时这个几率的极限是什么？

(iv)  $n \rightarrow \infty$  时的极限几率说明了什么原理？

已知:  $E_n = n^2 h^2 / 8ma^2$ ;  $\phi_n(x) = (2/a)^{1/2} \sin(n\pi x/a)$ ,  $0 \leq x \leq a$ .

2.2 对于在立方体中的粒子,波函数<sup>1)</sup>是:

$$\phi_{n_x n_y n_z}(x, y, z) = (8/a^3)^{1/2} \sin(n_x \pi x/a) \sin(n_y \pi y/a) \sin(n_z \pi z/a),$$

式中  $a$  为立方体的边长,量子数  $n_x, n_y$  和  $n_z$  可取值  $1, 2, 3, \dots$ , 考虑在大小为  $1 \text{ \AA} \times 1 \text{ \AA} \times 1 \text{ \AA}$  立方体中的  $(2, 1, 1)$  态和大小为  $\Delta x = \Delta y = \Delta z = 0.001 \text{ \AA}$  的体积元  $\Delta \tau$ .

(i) 决定在中心位于  $x = 0.2 \text{ \AA}$ ,  $y = 0.3 \text{ \AA}$ ,  $z = 0.5 \text{ \AA}$  处的上述  $\Delta \tau$  内发现粒子的几率。

(ii) 确定一点  $(r)$  的坐标,使得围绕这一点放置  $\Delta \tau$  体积元时在其中发现粒子的几率最大。

2.3 (i) 考虑在大小为  $a \times b \times c$  箱中的量子数为  $n_x, n_y, n_z$  的粒子。请计算以下平均值(期望值):  $\langle x \rangle, \langle x^2 \rangle, \langle p_x \rangle$  和  $\langle p_x^2 \rangle$ 。

(ii) 力学变量  $\alpha$  的不确定度  $\Delta \alpha$  可从下面的关系式得到:

$$(\Delta \alpha)^2 = \langle \alpha^2 \rangle - \langle \alpha \rangle^2$$

使用(i)的结果证明  $\Delta x \Delta p_x > \hbar/2$  满足测不准原理。

2.4 用带标记的简图清楚地区别氢原子  $3p_z$  轨道的下列函数。

(i) 径向波函数;

(ii) 角度波函数;

(iii) 角度几率函数;

(iv) 径向分布函数;

(v) 电子密度(等值线图);

(vi)  $\theta = 90^\circ$  时,表为  $\phi$  的函数的角度波函数。

1) 坐标原点选在立方体的一个顶角上,  $x, y$  和  $z$  坐标轴与立方体的边重合。

2.5 考虑  $\text{He}^+$  中占据  $4d$  轨道 ( $\psi_{4d}$ ) 的一个电子,

- (i) 它的能量是多少 (eV)?
- (ii) 画出  $R_{4d}$  ( $\psi_{4d}$  的径向部分)  $R_{4d}^2$  和  $r^2 R_{4d}^2$  对  $r$  的粗略曲线图。
- (iii) 指出函数中  $\psi_{4d}$ ,  $\psi_{4d}^2$ ,  $R_{4d}^2$  和  $r^2 R_{4d}^2$  哪一个与下述物理量相联系:
  - (a) 在位于某一特定点上的体积元  $\Delta\tau$  内找到电子的几率\*。
  - (b) \*\*在半径为  $r$ , 厚度为  $\Delta r$  的球壳中发现电子的几率。

2.6 构造类氢原子\*\* $2p_z$  轨道的图解。

$$\psi_{2p_z} = (32\pi)^{-1/2} (Z/a_0)^{3/2} r e^{-(Zr/2a_0)} \cos\theta = C \rho e^{-\rho/2} \cos\theta,$$

式中  $C$  为常数,  $\rho = Zr/a_0$ 。

令几率密度  $P(\rho, \theta) \equiv \psi_{2p_z}^2 = C^2 \rho^2 e^{-\rho} \cos^2\theta$ 。注意: (a)  $P(\rho, \theta)$  对  $z$  轴是对称的, 亦即与  $\phi$  无关, (b)  $P(\rho, \theta)$  对  $yz$  平面对称, 亦即当将  $\theta$  改变为  $\pi - \theta$  时, 函数保持不变。还有,

$$P(\rho, \theta) = P(\rho, 0) \cos^2\theta$$

$P(\rho, \theta)$  在  $\rho = 2, \theta = 0$  处有最大值  $P_{\max}$ , 其值为  $4C^2 e^{-1}$ 。

表 1  $P(\rho, 0)$  随  $\rho$  的变化

$\rho$	$P(\rho, 0)/P_{\max} = \rho^2 e^{2-\rho}/4$
0	0
.25	$e^{1.75}/64 = .090$
.5	$e^{1.5}/16 = .280$
.75	$9e^{1.25}/64 = .491$
1.0	$e/4 = .680$
1.25	$25e^{-.75}/64 = .827$
1.5	$9e^{-.5}/16 = .927$
2.0	1
2.5	$25/16e^{-.5} = .948$
3.0	$9/4e = .828$
3.5	$49/16e^{1.5} = .683$
4.0	$4/e^2 = .541$
4.5	$81/16e^{2.5} = .416$
5.0	$25/4e^3 = .311$
6.0	$9/e^4 = .165$
7.0	$49/4e^5 = .083$
8.0	$16/e^6 = .040$
10.0	$25/e^8 = .008$

(i) 用表 1 给出的数据作  $P(\rho, 0)/P_{\max} \sim \rho$  图。在同一图中, 利用表 2 给出的相应  $\cos^2\theta$  值按比例缩小  $\theta = 0$  的曲线, 作出类似的  $\theta = 15^\circ, 30^\circ, 45^\circ$  和  $60^\circ$  的  $P(\rho, \theta)/P_{\max} \sim \rho$  曲线。标尺可选用  $2\text{cm} = 1\rho$  单位,  $2\text{cm} = 0.1P(\rho, 0)/P_{\max}$ 。

\* 原文提法不妥, 已按题意作了修改。——译者注

\*\* 确切地说, 应为类氢离子。——译者注

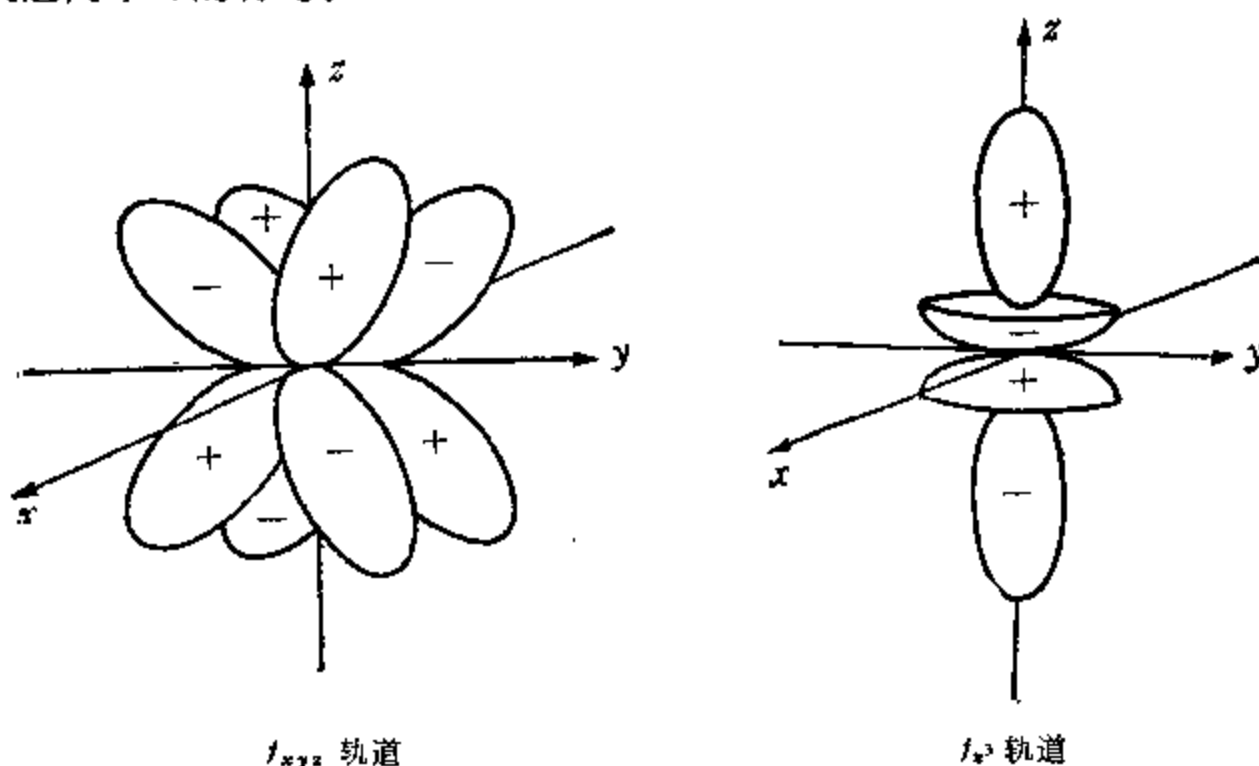
表 2  $P(\rho, \theta)$  随  $\theta$  的变化

$\theta$	$\cos\theta$	$\cos^3\theta = P(\rho, \theta)/P(\rho, 0)$
$0^\circ$	1	1
$15^\circ$	.966	.933
$30^\circ$	$(3)^{1/2}/2$	.75
$45^\circ$	$(2)^{1/2}/2$	.5
$60^\circ$	1/2	.25
$90^\circ$	0	0

(ii) 选一固定的  $P(\rho, \theta)/P_{\max}$  值, 例如 0.9, 并由上面的图读出  $P(\rho, \theta)/P_{\max} = 0.9$  的水平线与各曲线的相交点的  $(\rho, \theta)$  数值对。用这些数据在极坐标系中画出  $P(\rho, \theta)/P_{\max} = 0.9$  的等值线图。

(iii) 画出  $P(\rho, \theta)/P_{\max} = 0.7, 0.5, 0.3$  和  $0.1$  时的类似等值线图, 利用对称性质, 画出完整的  $2p_z$  轨道略图。

2.7  $f_{xyz}$  和  $f_z$  原子轨道图示如下:  $f_x, f_y$  轨道与  $f_z$  轨道具有相同的形状, 只不过它们是分别向  $x$  轴和  $y$  轴延伸的。 $f_{xyz}$  轨道具有 8 个指向立方体顶角的瓣。注意各个瓣和  $f_z$  轨道两个环的符号。



导出 (i)  $f_{xyz}$  轨道及 (ii)  $f_x, f_y$  和  $f_z$  这组轨道在点群  $O_h$  中所属的表示。

[H. G. Friedman, Jr., G. R. Choppin, and D. G. Feuerbacher, *J. Chem. Educ.*, **41**, 354 (1964).]

## 2.8 应用 Slater 规则

(i) 决定 (a) 磷元素的  $3p$  电子, (b) 锰元素的  $3d$  和  $4s$  电子的有效核电荷  $Z^*$ 。

(ii) 计算 Li 的第一和第二电离势 (实验值是:  $IP_1 = 5.39$ ,  $IP_2 = 75.64$  和  $IP_3 = 122.45\text{eV}$ .)

Slater 规则说明:

碱金属原子如 Na 的  $3s$  电子钻穿 Ne 的原子实, 也就是进入仅被 K、L 层电子部分

屏蔽掉的核吸引场中。在激发的 Na 原子中,  $3p$  轨道电子钻穿电子云较少, 而上升到  $3d$  轨道的电子实际上没有钻穿。因此, 在多电子原子中  $3s$ ,  $3p$ ,  $3d$  轨道具有不同的能量, 而这些轨道在氢原子中具有相同的能量。

另一种讨论钻穿效应的方法是讲特定电子的有效核电荷  $Z^*$ 。J. C. Slater 提出以下估计屏蔽常数  $\sigma(Z^* \equiv Z - \sigma)$  的规则 [*phys. Rev.*, **36**, 57 (1930)]。

(1) 电子分成下面几组:  $1s/2s$ ,  $2p/3s$ ,  $3p/3d/4s$ ,  $4p/4d/4f/5s$ ,  $5p/$ 等。注意  $s$  和  $p$  亚层在一组, 而  $d$  和  $f$  亚层是分开的; 亚层按  $n$  增加的次序排列, 例如  $3d$  在  $4s$  前面。可以指出, 这大致是亚层与核的平均距离的次序。

(2) 屏蔽常数  $\sigma$  是下面各项贡献的总和:

(a) 在所讨论电子外面的各层电子没有贡献。

(b) 同一组电子相互之间的屏蔽为 0.35 ( $1s$  电子除外,  $1s$  电子对另一个  $1s$  电子的屏蔽为 0.3)。

(c) 对于  $d$  和  $f$  电子, 每个内层电子对它的屏蔽是 1.00; 对  $s$ ,  $p$  电子, 最近的内层中每个电子对它的屏蔽为 0.85; 而更内层的每个电子对它的屏蔽为 1.00。

2.9 本问题与应用 Slater 规则相联系。

(i) 在 KCl 晶体中离子间距离为  $3.14 \text{ \AA}$ 。利用有效核电荷  $Z^*$  的值, 导出  $K^+$  和  $Cl^-$  的离子半径。估计  $Ca^{2+}$  和  $S^{2-}$  的 Pauling 晶体半径和晶体 CaS 中离子间距离。

[为讨论单价半径和晶体半径, 可看 L. Pauling, *Nature of the Chemical Bond*, 3rd edition, Cornell University Press, Ithaca, 1960, pp. 511—519.]

(ii) 估计 Cl 的第一电离势和电子亲合力(单位 eV)。

2.10 (i) 在  $Li^{2+}$  的量子力学处理中,  $\Theta$  和  $\Phi$  方程及它们的解和氢原子的相同, 径向 ( $R$ ) 方程及它的解与氢原子的不同。  $Li^{2+}$  的径向方程与下面氢原子的径向方程有什么不同?

$$(1/R)(d/dr)(r^2 dR/dr) + (r^2 8\pi^2 \mu / h^2)[E + (e^2/r)] = l(l+1).$$

(ii) 证明下面  $Li^{2+}$  的  $1s$  轨道径向函数满足径向方程并确定能量本征值。将它对立的能量和氢原子基态能量  $E_H$  比较。

$$R = 2(3/a_0)^{3/2} e^{-3r/a_0}$$

(iii) 写出 Li 原子的  $1s$  Slater 轨道, 并通过作  $r$  的无标度图将它和上面  $Li^{2+}$   $1s$  轨道比较。

2.11 假设氢原子中电子位于以原子核为中心,  $r$  为半径的球内。

(i) 它的位置不确定度  $\Delta r$  是什么?

(ii) 使用海森堡测不准原理关系式  $\Delta p \Delta r \geq h/2\pi$  估计动能不确定度  $\Delta T$ 。

(iii) 令动能取它的最小可能值(即  $\Delta T$  的下限), 写出总能量  $E$  的表示式。

(iv) 由  $E$  对  $r$  取极小值, 导出平衡距离  $r_0$  的表示式。

(v) 导出基态能量  $E_0$  的表示式。

(vi) 说明 (iv) 和 (v) 得到的结果。

2.12 在径向函数为  $R_{nl}(r)$  的原子轨道中一个电子的径向几率分布函数  $D_{nl}(r)$  被定义为:

$$D_{nl}(r) = r^2 R_{nl}^2(r)$$

- (i) 确定氢原子  $2p$  轨道的最可能的电子——核距离 ( $r_{\max}$ ).
- (ii) 定义总的几率函数为:

$$P_{nl}(\rho) \equiv \int_0^\rho D_{nl}(r) dr$$

它给出在与原子核的距离小于或等于  $\rho$  的范围内发现电子的几率. 确定氢原子  $1s$  轨道的  $P_{10}(\rho)$ .

[ $1s$  到  $4f$  轨道的  $P_{nl}(\rho)$  和  $r_{\max}$  可在以下文献中找到: T. C. W. Mak and W.-K. Li, *J. Chem. Educ.*, **52**, 90(1975). 该文还讨论了用以决定氢原子轨道相对大小的不同标准.]

2.13 类氢原子<sup>\*</sup>的  $2s$  轨道是

$$\psi(2s) = (32\pi)^{-1/2} (Z/a_0)^{3/2} [2 - (Zr/a_0)] e^{-Zr/2a_0}$$

$$a_0 = \text{Bohr 半径} = 0.529 \text{ \AA}$$

- (i) 确定  $2s$  径向几率分布函数的节点和最大值位置. (引入无量纲的变量  $\rho = zr/a_0$ , 即距离用单位  $a_0/z$  量度, 可简化计算).
- (ii) 计算在节面球内发现电子的几率. 可使用以下不定积分.

$$\int \rho^2 e^{-\rho} d\rho = -e^{-\rho} (\rho^2 + 2\rho + 2) + c$$

$$\int \rho^3 e^{-\rho} d\rho = -e^{-\rho} (\rho^3 + 3\rho^2 + 6\rho + 6) + c$$

$$\int \rho^4 e^{-\rho} d\rho = -e^{-\rho} (\rho^4 + 4\rho^3 + 12\rho^2 + 24\rho + 24) + c$$

2.14 本习题说明电荷云模型对氢原子的应用.

[F. Rioux and P. Kroger, *Amer. J. Phys.*, **44**, 56(1976)].

氢原子可以想象成以  $R$  为半径的球形电子电荷云, 中心处有一个点电荷. 球中任意一点的电荷密度(电荷/体积)相同, 其值为  $-e/(4\pi R^3/3)$ . 氢原子的能级可按以下步骤计算. 为简化起见, 应使用原子单位, 即将  $a_0 = \hbar^2/4\pi^2 m e^2$  定为长度单位,  $e^2/a_0 (= 27.2 \text{ eV})$  作为能量单位.

- (i) 动能 ( $T$ )

按德布罗意关系式和以下关于电荷云的波动性质的假设: “在半径为  $R$  的电荷云球内, 驻波的半整数波长必须等于球的直径”, 导出动能  $T$  的表达式.

- (ii) 位能 ( $V$ ).

计算电荷云中心处的电位, 从而计算出电荷云和带  $+e$  电荷的核之间的相互作用能  $V$ .

- (iii) 总能量 ( $E$ )

使总能量  $E$  对  $R$  取极小值以确定平衡半径  $R_e$ . 最后求得氢原子基态和激发态的能

\* 确切地说应为类氢离子. ——译者注

量表示式。

(iv) 将此简单模型的结果与氢原子的已知值比较。说明在核的吸引下原子不会崩溃的事实。

2.15 写出下面每一个积分的答案。除  $I_3$  和  $I_7$  外, 所有涉及的波函数都是归一化的氢原子波函数; 在  $I_3$  中,  $\alpha$  和  $\beta$  是自旋波函数,  $\nu$  是自旋变量, 除非另有说明(如在  $I_4$  中), 所有积分在全部空间进行。

$$I_1 = \int \phi(2s) [(-\hbar^2/8\mu\pi^2)\nabla^2 - (e^2/r)] \phi(1s) d\tau.$$

$$I_2 = \iint 2s(1)3s(2) [(-\hbar^2/8\mu\pi^2)\nabla_1^2 - (3e^2/r_1)] 2s(1)3s(2) d\tau_1 d\tau_2.$$

$$I_3 = \iiint |\alpha(1)\alpha(2)\beta(3) - \alpha(1)\beta(2)\alpha(3)|^2 d\nu_1 d\nu_2 d\nu_3.$$

$$I_4 = \int_0^\pi \int_0^\pi |Y_{20}(\theta, \phi)|^2 \sin \theta d\theta d\phi.$$

$$I_5 = \iint 3s(1)4s(2)4s(2)3s(1) d\tau_1 d\tau_2.$$

$$I_6 = \iint 2s(1)1s(2) [(-\hbar^2/8\mu\pi^2)\nabla_1^2 - (Ze^2/r_1)] 1s(1)2s(2) d\tau_1 d\tau_2.$$

$$I_7 = \int_0^{2\pi} \Phi^* \Phi d\phi, \text{ 在此 } \Phi(\phi) = e^{im\phi}.$$

2.16 应用变分法求氢原子的近似基态波函数和能量, 用高斯型函数  $\phi = e^{-ax}$  作为变分函数, 其中  $a$  为一参数。比较能量的计算值和真值并给出百分误差。对本题有用的一个定积分是:  $\int_0^\infty x^{2n} e^{-ax^2} dx = [1, 3, 5 \cdots (2n-1)/2^{n+1} a^n](\pi/a)^{1/2}$

2.17 周期表第二周期中任何原子在  $i$  方向取最大值的杂化轨道  $h_i$  的形式一定是:  $h_i = s + (n_i)^{1/2} p_i$ , 这里  $p_i$  是三个  $p$  轨道的线性组合,  $n_i$  是杂化指数。指向  $j$  方向的第二个杂化轨道(不一定与  $h_i$  等价)可表示为  $h_j = s + (n_j)^{1/2} p_j$ 。

(i) 利用正交关系, 导出联系  $h_i$  和  $h_j$  之间夹角  $\theta_{ij}$  与杂化指数  $n_i$  和  $n_j$  的关系式。

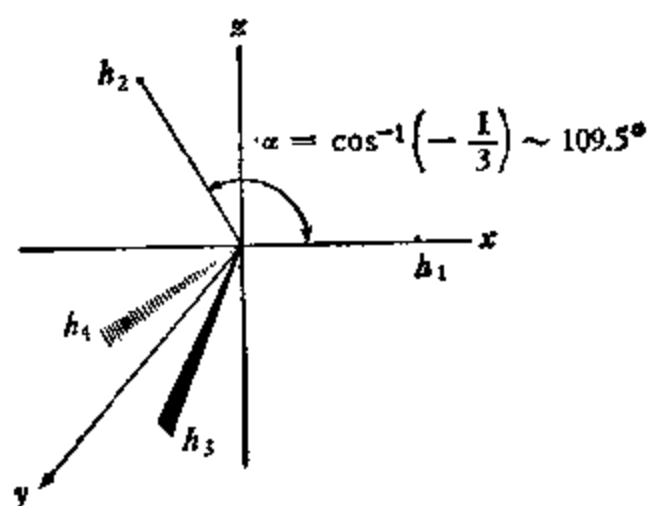
(ii) 考察  $sp^3$  杂化轨道的情况, 验证 (i) 的结果。

2.18 在关于杂化的经典文章中 [*J. Am. Chem. Soc.*, **53** 1367(1931)], 对  $sp^3$  杂化轨道, Pauling 选择下面的坐标系。因为  $h_1$  在  $x$  轴方向, 容易写出:

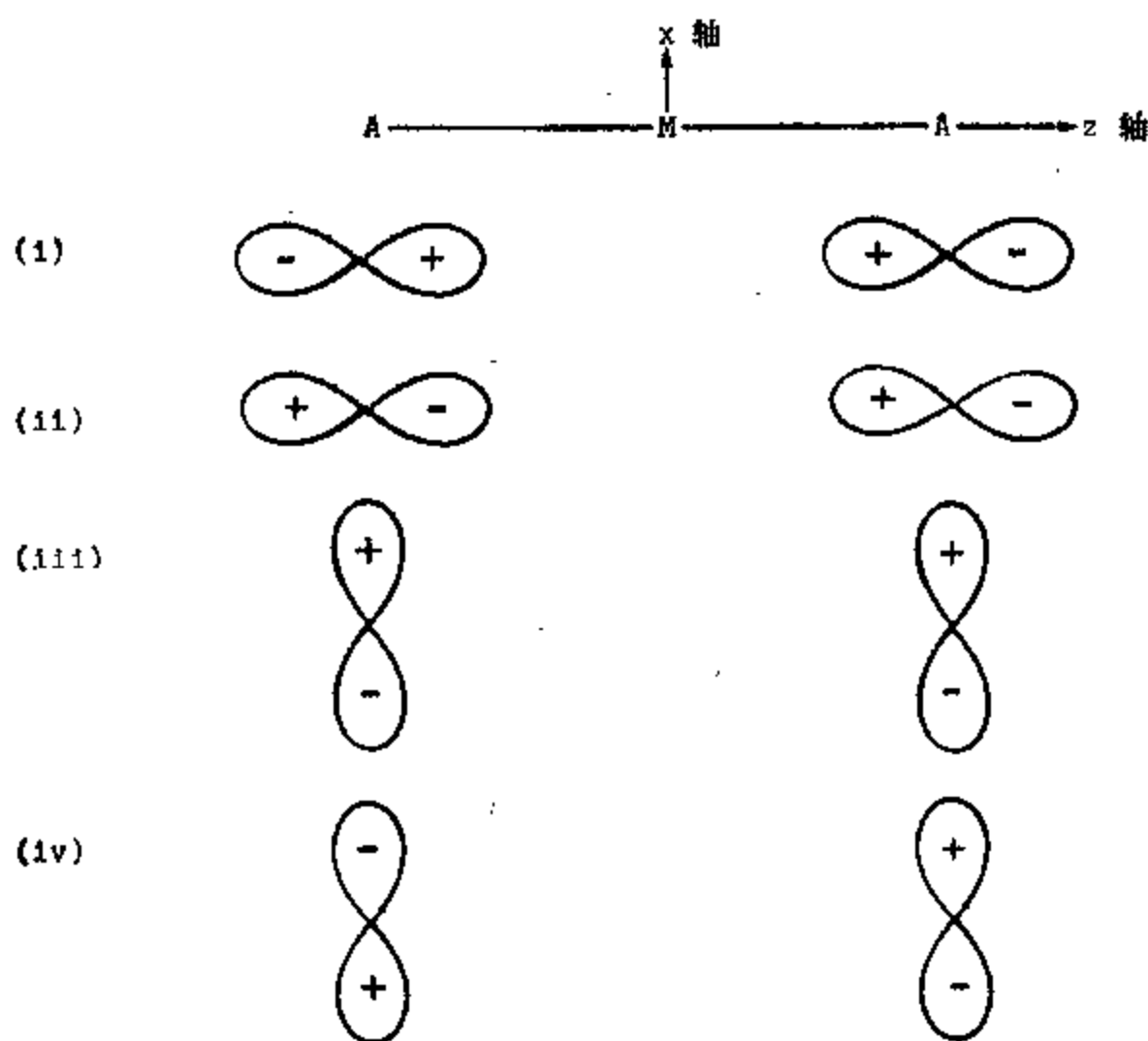
$$h_1 = \left(\frac{1}{2}\right)s + (3/4)^{1/2}p_x.$$

杂化轨道  $h_2$  放在  $xz$  平面内, 与  $h_1$  的夹角为  $\cos^{-1}(-1/3)$ ; 当这两个杂化轨道的方向被指定后, 杂化轨道  $h_3$  和  $h_4$  再按图示确定。使用任意一个你认为方便的方法, 导出  $h_2, h_3$  和  $h_4$  的表示式。





2.19 考虑线性排列的三个原子 A-M-A, 其中 M 为过渡金属。M 的原子轨道 [ $s, p_x, p_y, p_z, d_{x^2-y^2}, d_{z^2}, d_{xy}, d_{yz}$  和  $d_{zx}$ ] 中的哪些能够和下列两个 A 原子的等价原子轨道线性组合(群轨道)形成分子轨道?



2.20 考虑一种四方反棱柱体  $ML_6$ 。若原子 M 可利用  $s, p$  和  $d$  轨道, 则对于  $\sigma$  键可能有什么样的杂化方式?

2.21 在八面体分子  $AX_6$  中, 中心原子的哪几个轨道参与杂化? 导出杂化轨道的线性组合式。

2.22 假设离子  $MX_3^{2-}$  具有三角反棱柱体结构 ( $D_{3d}$  对称性), 推导中心金属离子可能的  $\sigma$  杂化方式, 再选择其中的一种方式, 导出杂化轨道的线性组合显式。

2.23 (i) 在一个(闭壳层单重态)类  $CH_2$  体系中, 假定中心原子只有  $ns$  和  $np$  轨道参加杂化, 则它有两类杂化轨道: 成键杂化轨道  $h_1$  和  $h_2$  及孤对电子杂化轨道  $h_l$ , 如下图所示。根据对称性, 它显然为:

$$h_l = as + bp_z,$$

$$h_1 = cs + dp_x - ep_y,$$

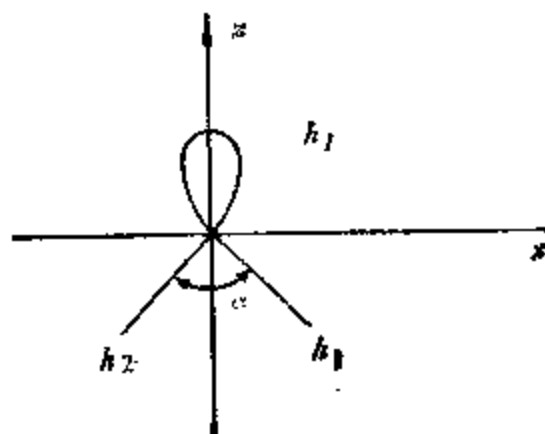
$$h_2 = cs - dp_x - ep_y.$$

导出联系成键杂化轨道和孤对电子杂化轨道的杂化指数 ( $p$  和  $s$  轨道集居数之比)  $n_b$  和  $n_l$  的关系式。

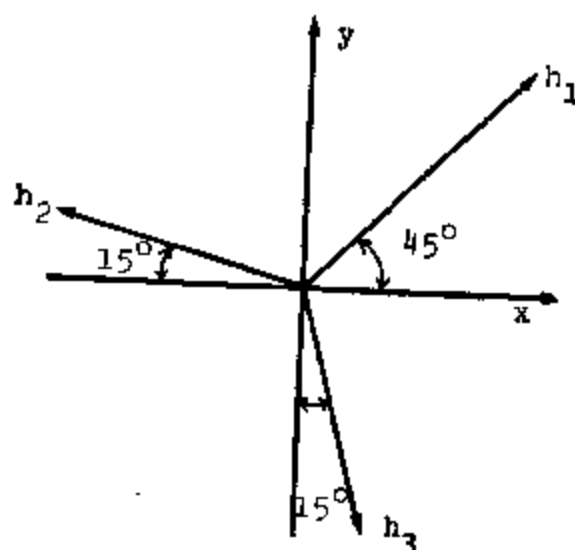
(ii) 对类  $NH_3$  体系导出同样的关系式。

(iii) 对类  $H_2O$  体系导出同样的关系式。

[W.-K. Li and T. C. W. Mak, *J. Mol. Structure*, **25**, 309 (1975).]



2.24 按下图指出的方位导出三个  $sp^2$  杂化的表示式。



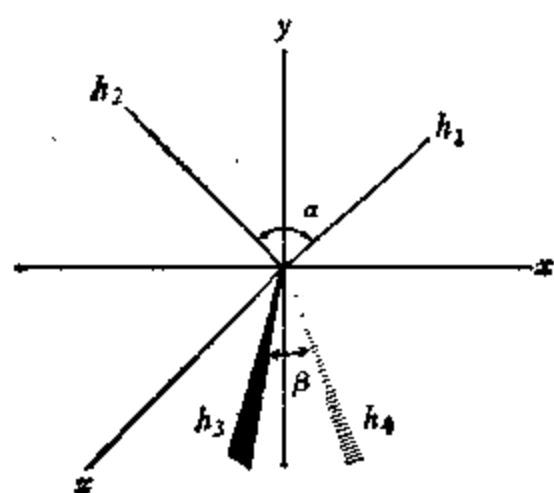
2.25 在  $AX_2Y_2$  体系中(只有  $ns$  和  $np$  轨道参加杂化), 有两种类型的等价杂化轨道, 即在  $xy$  平面中的  $h_1$  和  $h_2$  和在  $yz$  平面中的  $h_3$  和  $h_4$ , 如左图所示。由对称性, 显然杂化轨道有下面的形式:

$$h_1 = as + bp_x + cp_y,$$

$$h_2 = as - bp_x + cp_y,$$

$$h_3 = ds - ey + fp_z,$$

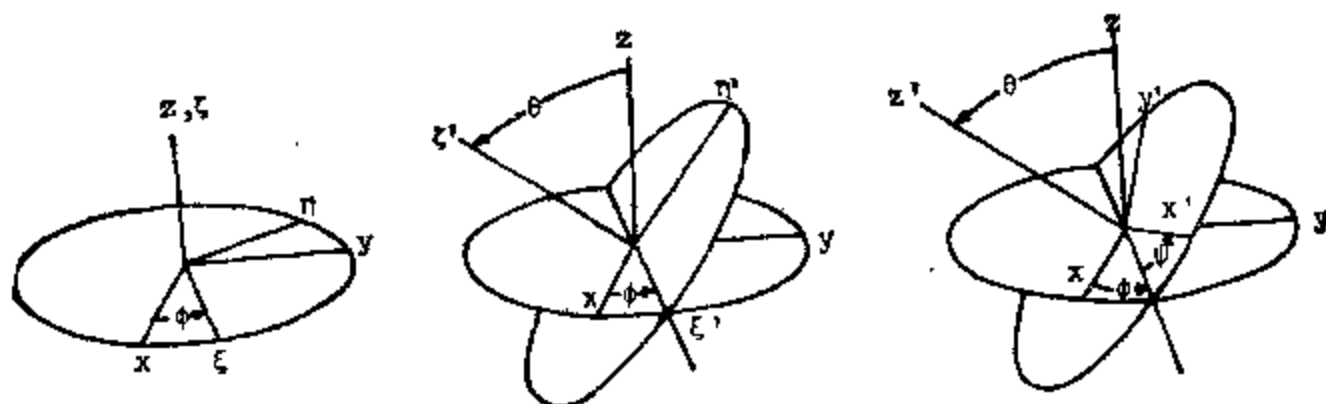
$$h_4 = ds - ey + fp_z.$$



导出角度  $\alpha$  和  $\beta$  之间的关系式,  $\alpha$  和  $\beta$  已在图中标出。另外, 假定导出的方程可应用于水分子, 确定孤对电子之间的角度, 已知  $H_2O$  的键角为  $105^\circ$ 。

[M. J. S. Dewar, H. Kollmar, and W.-K. Li, *J. Chem. Educ.*, **52** 305 (1975); O. C. C. Li and W.-K. Li, *J. Chem. Educ.*, **56**, 528(1979)].

2.26 按下述次序相继旋转  $\phi$ ,  $\theta$  和  $\psi$  角(尤拉角)把原坐标系  $(x, y, z)$  变换成另一坐标系  $(x', y', z')$ 。



绕  $z$  轴反时针旋转角  $\phi$  到给定的  $\xi \eta \zeta$  轴

绕  $\xi$  轴反时针旋转角  $\theta$  到给定的  $\xi' \eta' \zeta'$  轴

绕  $\zeta'$  轴反时针旋转角  $\phi$  到给定的  $x' y' z'$  轴

(i) 用原来的一组  $p$  轨道表示三个  $p'$  原子轨道。

(ii) 用原来的  $d$  轨道表示  $d_{x'^2}$  轨道。

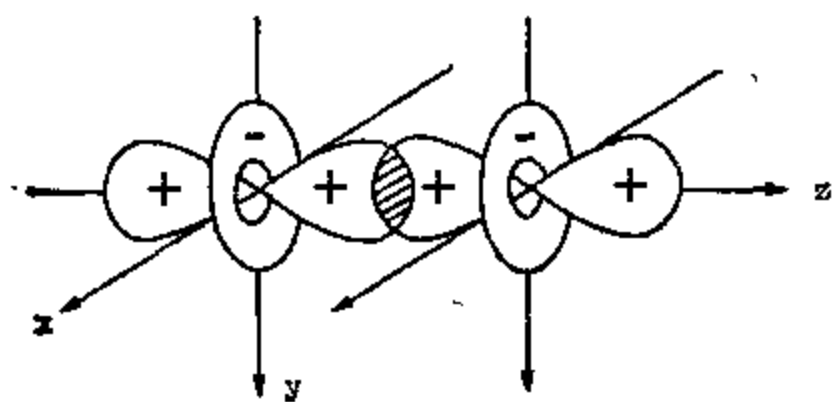
注意:  $d_{x^2}$ ,  $d_{x^2-y^2}$  和  $d_{xy}$  轨道的归一化角度部分是

$$(5/16\pi)^{1/2}(3\cos^2\theta - 1) = (5/16\pi)^{1/2}[(3z^2 - r^2)/r^2],$$

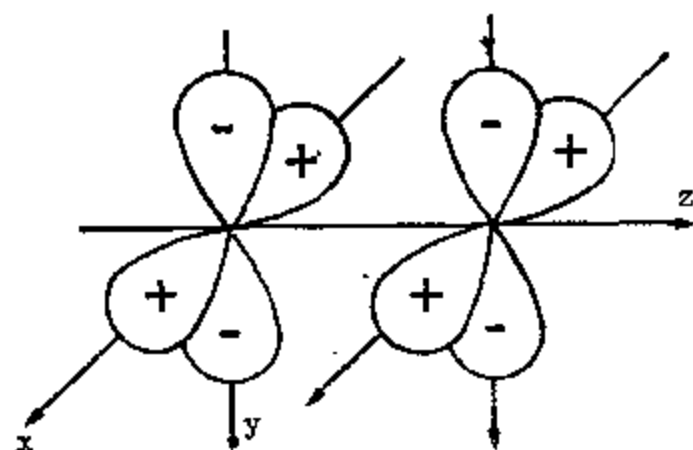
$$(15/16\pi)^{1/2}[(x^2 - y^2)/r^2] \text{ 和 } (15/4\pi)^{1/2}xy/r^2.$$

[关于尤拉角定义的讨论,可参阅 H. Goldstein, *Classical Mechanics*, Addison-Wesley, Reading, 1950, pp. 107-109.]

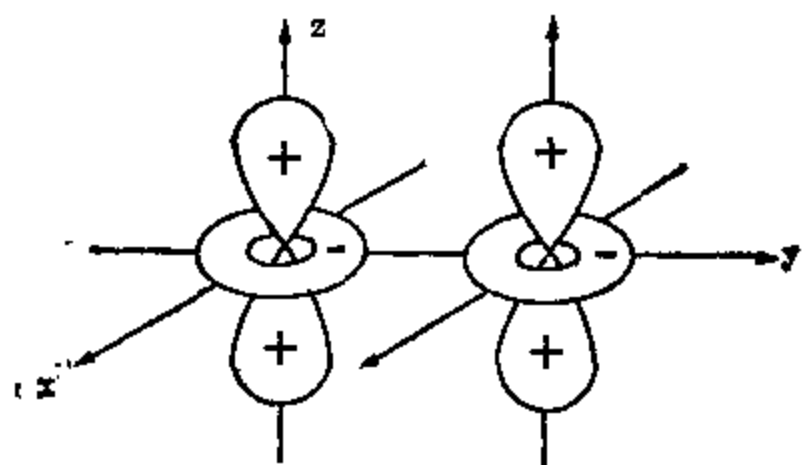
2.27 令  $S_o$  和  $S_s$  分别表示图 (a) 和 (b) 中所示的位于两个原子上的相同类型  $d$  轨道的重叠积分。用  $S_o$  和  $S_s$  写出 (c) 和 (d) 所示的重叠积分的表达式。



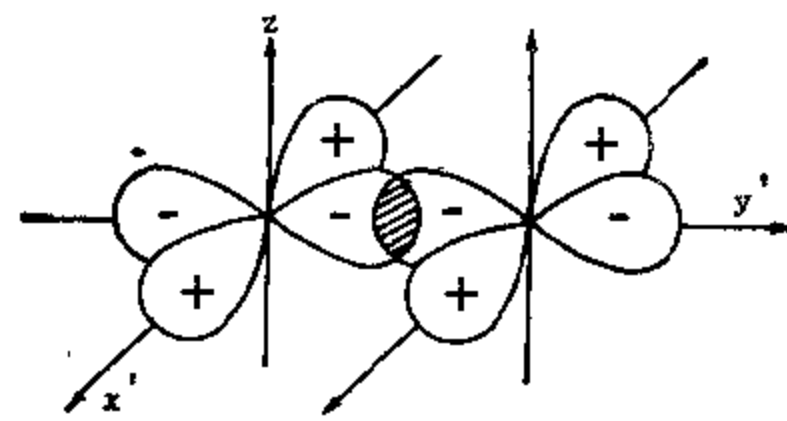
(a) 两个  $d_{x^2}$  轨道一端重叠,重叠积分  $S_o$



(b) 两  $d_{x^2-y^2}$  轨道宽面重叠,重叠积分  $S_s$



(c) 两个  $d_{x^2}$  轨道侧面(平行)重叠



(d) 两个  $d_{x^2-y^2}$  轨道一端重叠

[S. P. McGlynn, L. G. Vanquickenborne, M. Kinoshita, and D. G. Carroll, *Introduction to Applied Quantum Chemistry*, Holt, Rinehart and Winston, New York, 1972, pp. 62-63.]

## 答 案

A2.1 (i)  $P = \left(\frac{1}{4}\right) - \left(\frac{1}{2}n\pi\right) \sin(n\pi/2).$

$$(ii) P = \begin{cases} \frac{1}{4} & \text{对 } n \text{ 为偶数,} \\ \left(\frac{1}{4}\right) - \left(\frac{1}{2}n\pi\right) & \text{对 } n = 1, \\ 5, 9, \dots, \\ \left(\frac{1}{4}\right) + \left(\frac{1}{2}n\pi\right) & \text{对 } n = 3, 7, 11, \dots. \end{cases}$$

因此  $n = 3$  时  $P$  为最大.

(iii)  $P_{n \rightarrow \infty} = \frac{1}{4}.$

(iv) 玻尔对应原理.

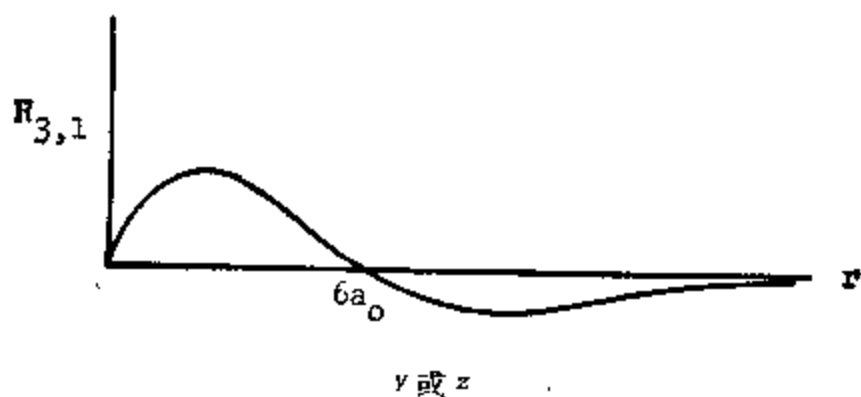
A2.2 (i) 几率  $= \phi^2 \Delta \tau = [(8)^{\frac{1}{2}} \sin(0.4\pi) \sin(0.3\pi) \sin(0.5\pi)]^2 \cdot (10^{-3})^3 = 4.74 \times 10^{-9}.$

(ii) 要求的点是  $(0.25 \text{ \AA}, 0.5 \text{ \AA}, 0.5 \text{ \AA})$  和  $(0.75 \text{ \AA}, 0.5 \text{ \AA}, 0.5 \text{ \AA}).$

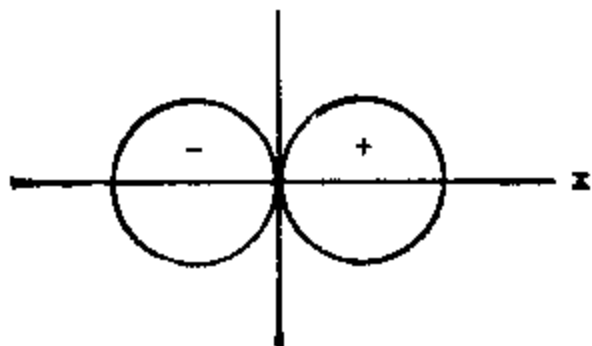
A2.3 (i)  $\langle x \rangle = a/2; \langle x^2 \rangle = a^2[(1/3) - (\frac{1}{2}n_x^2\pi^2)];$   
 $\langle p_x \rangle = 0; \langle p_x^2 \rangle = n_x^2 h^2 / 4a^2.$

(ii)  $\Delta x = a[(1/12) - (\frac{1}{2}n_x^2\pi^2)]^{1/2}, \Delta p_x = n_x h / 2a$   
 $\Delta x \Delta p_x = [(n_x^2\pi^2 - 6)/3]^{1/2} h / 4\pi = 1.136 h / 2 > h/2 \text{ 对 } n_x = 1.$

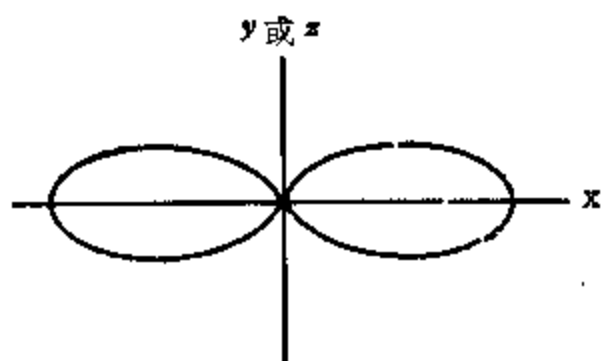
A2.4 (i)



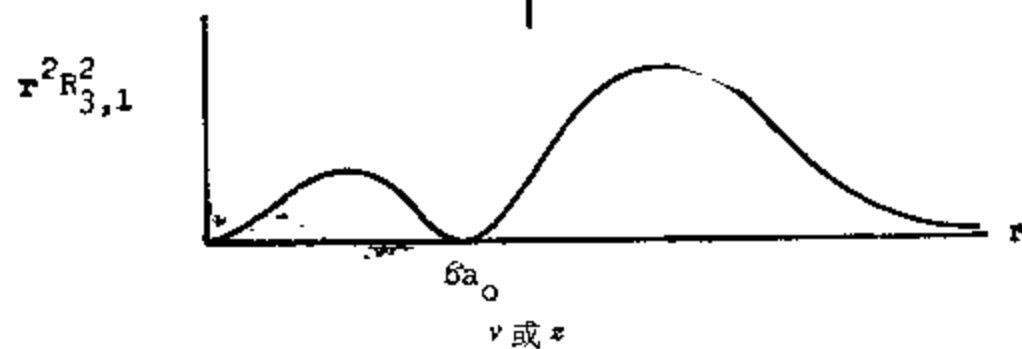
(ii)



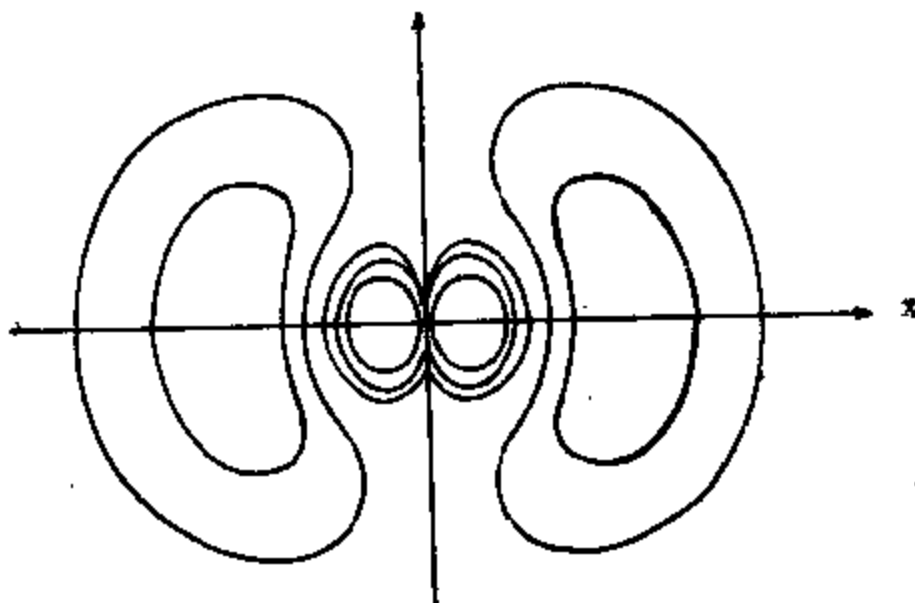
(iii)



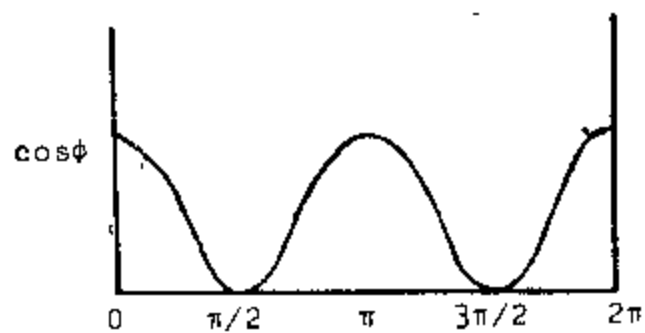
(iv)



(v)

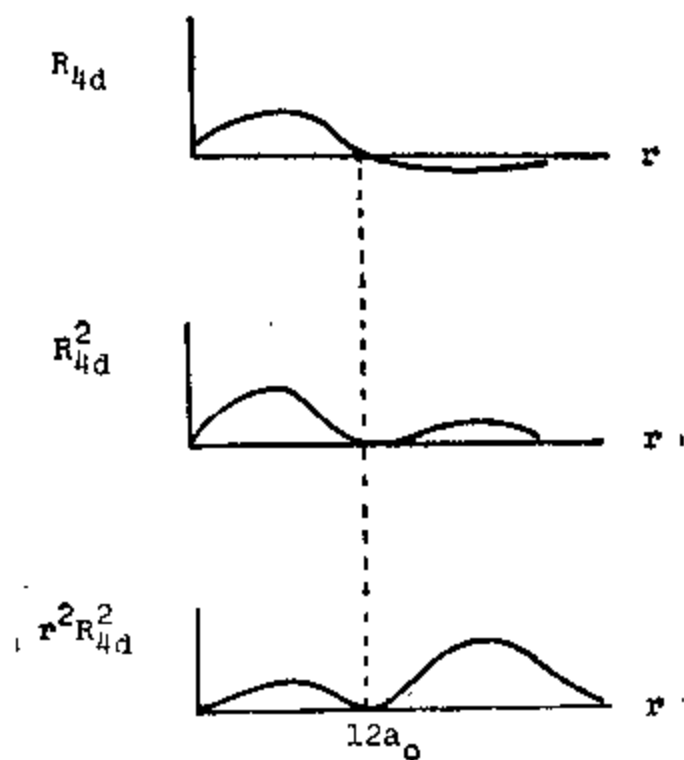


(vi)  $\phi(3p_x) = Nxf(r) = Nr \sin \theta \cos \phi f(r)$ ,  $[\sin \theta \cos \phi]_{\theta=90^\circ} = \cos \phi$ .



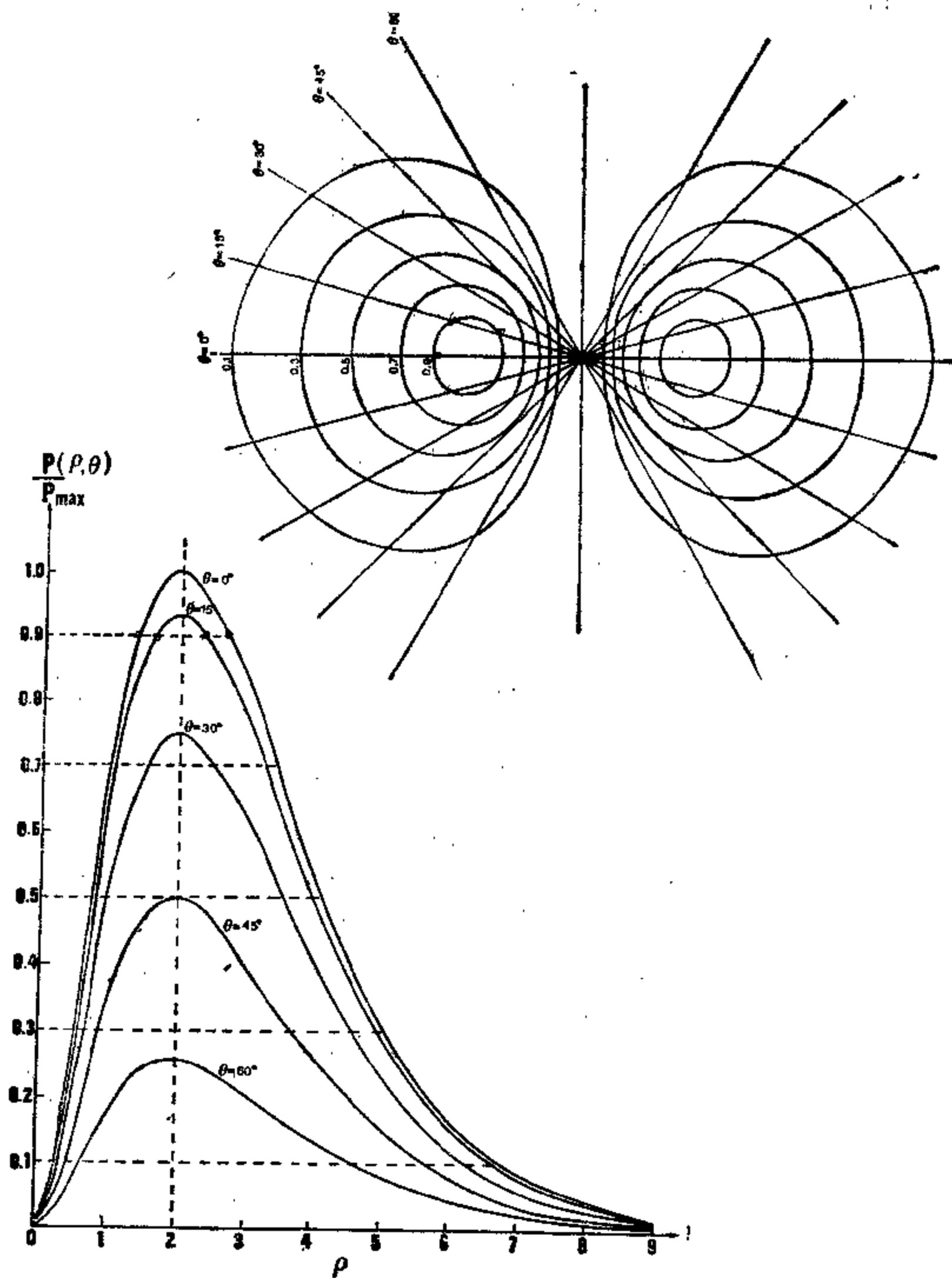
A2.5 (i)  $\text{He}^+$  中  $4d$  轨道能量  $= -13.6(Z/n)^2 \text{eV} = -3.4 \text{eV}$ .

(ii)



(iii)\* (a)  $\psi_{td}^2 \Delta \tau$  (b)  $r^2 R_{td}^2 \Delta r$ .

A2.6



\* 参看 2.5 题中的说明。——译者注

A2.7 在点群  $O$  中:  $\Gamma(f_{xyz}) = A_2;$

$$\Gamma(f_x^3, f_y^3, f_z^3) = T_{1u}.$$

因为  $f$  轨道是奇函数, 在点群  $O_h$  中:

$$\Gamma(f_{xyz}) = A_{2u},$$

$$\Gamma(f_x^3, f_y^3, f_z^3) = T_{1u}.$$

A2.8 (i) (a)  $Z^* = 4.80$ , (b)  $Z^* = 3.60$  (对  $4s$  电子),  $Z^* = 5.60$  (对于  $3d$  电子).

(ii) 对  $L_i$ ,  $Z^* = 1.30$  ( $2s$  电子)  $Z^* = 2.70$  ( $1s$  电子), 由此得  $IP_1 = 5.75$  和  $IP_2 = 99.14\text{eV}$ .

A2.9 (i)  $K^+$ :  $Z^*$  (相对于  $Cl^-$ )  $= 19 - 8(0.35) - 8(0.85) - 2(1.0) = 7.4$ .

$$Cl^-: Z^* \text{ (相对于 } K^+) = 5.40.$$

假定  $r = C/Z^*$ ,

$$r_{K^+}/r_{Cl^-} = 5.40/7.40,$$

$$r_{K^+} + r_{Cl^-} = 3.14.$$

$$r_{Cl^-} = 1.82 \text{ \AA}, r_{K^+} = 1.32 \text{ \AA}, C = 9.80.$$

$$Ca^{2+}: Z^* = 8.40,$$

$$S^{2-}: Z^* = 4.4.$$

$$r_{Ca^{2+}} = 9.80(1/4)^{1/(9-1)}/8.40 = 0.98 \text{ \AA}.$$

$$r_{S^{2-}} = 9.80(1/4)^{1/6}/4.40 = 1.87 \text{ \AA}.$$

在  $CaS$  晶体中离子间距离  $= 2.85 \text{ \AA}$ , 实验值是  $5.690/2 = 2.845 \text{ \AA}$ .

(ii)  $Cl$ :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$ ,  $Z^*$  (相对于最外层中一个电子)  $= 17 - 6(0.35) - 8(0.85) - 2(1.0) = 6.10$ .

$$Cl^+: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^0, Z^* = 6.45.$$

$$Cl^-: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6, Z^* = 5.75.$$

$$IP_1 = E_{Cl^+} - E_{Cl} = -13.6[6(6.45/3)^2 - 7(6.10/3)^2]\text{eV} = 16.4\text{eV}.$$

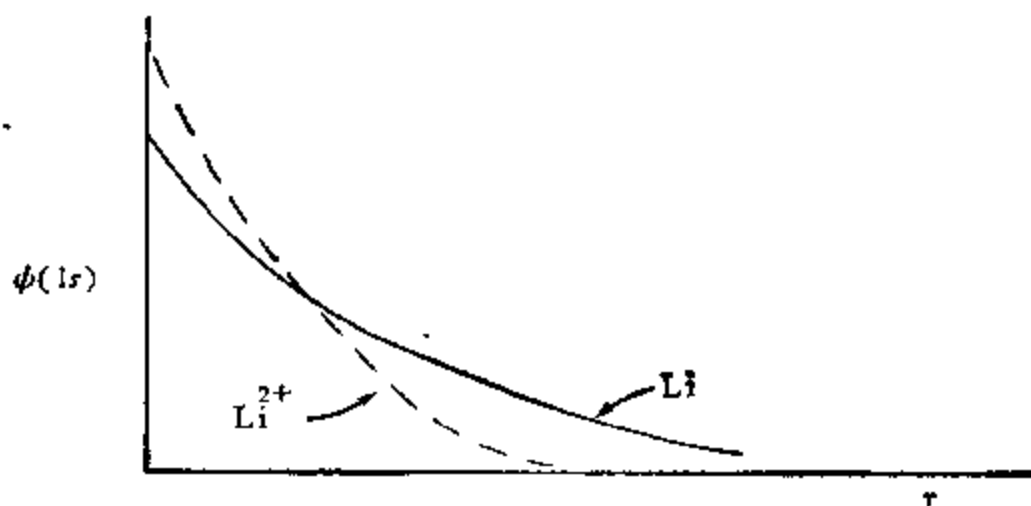
$$E_A = E_{Cl} - E_{Cl^-} = -13.6[7(6.10/3)^2 - 8(5.75/3)^2]\text{eV} = 6.09\text{eV}.$$

$Cl$  的  $IP_1$  和  $E_A$  的实验值分别是  $12.967$  和  $3.61\text{eV}$ .

A2.10 (i) 位能项从  $e^2/r$  变到  $3e^2/r$ , 约化质量  $\mu$  受到的影响很微小.

(ii)  $E(Li^{2+} \text{ 的 } 1s) = -9e^2/2a_0 = 9E_H$ .

(iii) 对  $Li$  原子的  $1s$  电子,  $Z^* = 2.7$ ,  $\psi(1s) = 2(4\pi)^{-1/2}(2.7/a_0)^{3/2}e^{-2.7r/a_0}$ .



A2.11 (i) 电子-质子之间的距离在  $0 \sim r$  之间, 因此  $\Delta r = r$ .

(ii)  $\Delta T = (\Delta p)^2/2m \geq (\hbar/2\pi\Delta r)^2/2m = \hbar^2/8mr^2\pi^2$ .

(iii)  $T_{\min} = \hbar^2/8mr^2\pi^2$ ;  $E = T + V = (\hbar^2/8mr^2\pi^2) - (e^2/r)$ .

(iv)  $r_0 = \hbar^2/4\pi^2 me^2$ .

(v)  $E_0 = -2\pi^2 me^4/\hbar^2$ .

(vi) 这个结果与从玻尔理论或薛定谔方程得到的关于氢原子基态的结果一致.

A2.12 (i)  $r_{\max}(2p) = 4a.u.$

(ii)  $P_{10}(\rho) = 1 - e^{-2\rho}(1 + 2\rho + 2\rho^2)$ .

A2.13 (i)  $D(2s \text{ 的径向几率分布函数}) = (Z/8a_0)\rho^2(2 - \rho)^2e^{-\rho}$ . 对于  $dD/d\rho = 0$ ,

$\rho = 2, 0.764, 5.236$ . 考虑  $d^2D/d\rho^2$  或  $\phi(2s)$  的节面性质, 容易看出, 节面在  $\rho = 2$ , 极大值在  $\rho = 0.764$  和  $5.236$ , 后者是主极大值.

(ii) 令  $P$  为在节面球内找到电子的几率.

$$P = \left(\frac{1}{8}\right) \int_0^2 \rho^2(2 - \rho)^2 e^{-\rho} d\rho = 1 - (7/e^2) = 0.053.$$

A2.14 另一种写原子单位的方式是  $e = m = \hbar = 1$ .

(i) 从关系式  $p = 2\pi/\lambda$  和  $\lambda(n/2) = 2R$  得到  $T = p^2/2 = n^2\pi^2/8R^2$ .

(ii) 半径为  $r$  厚度为  $dr$  的球壳中的电荷在中心处产生的电位 (电荷/距离) 等于  $(-3/4\pi R^3)(4\pi r^3 dr)/r = (-3/R^3)r dr$ . 故位能  $V = (-3/R^3) \int_0^R r dr = -3/2R$ .

(iii)  $E = (n^2\pi^2/8R^2) - (3/2R)$ . 令  $E$  对  $R$  取极小值得到  $R_c = n^2\pi^2/6$  和  $E_H = -9/2n^2\pi^2$ .

(iv) 从电荷云模型得到的结果与正确的结果差一个因子  $9/\pi^2$ . 原子在核吸引力作用之下之所以不会崩溃是由于当电荷云收缩时, 动能的变化 (按  $1/R^2$ ) 比位能的改变 (按  $-1/R$ ) 起更大作用.

A2.15  $I_1 = 0, \quad I_2 = -Z^2 e^2/2a_0 n^2 = -9e^2/8a_0.$

$$I_3 = 2, \quad I_4 = \frac{1}{2}, \quad I_5 = 1, \quad I_6 = 0, \quad I_7 = 2\pi.$$

A2.16 试验函数:  $\phi = Ne^{-\alpha r^2}$ ,  $N$  是归一化因子.

$$E = \int \phi \mathcal{H} \phi d\tau / \int \phi^2 d\tau, \quad \mathcal{H} = -(\hbar^2/8\pi^2\mu)\nabla^2 - e^2/r, \quad N = (2\alpha/\pi)^{3/4}$$

令  $B = \hbar^2/8\pi^2\mu = e^2 a_0/2$ ,  $E = 3\alpha B - 2e^2(2\alpha/\pi)^{1/4}$ .

使  $dE/d\alpha = 0$  导致  $\alpha = 8/9\pi a_0^2$ .

因此  $\phi = (4/3\pi a_0)^{3/4} e^{-r^2/9\pi a_0^2}$  和  $E_{\min} = -4e^2/3\pi a_0$ ,

能量正确值  $E_0$  是  $-e^2/2a_0$

用 Gaussian 型试验函数计算所得能量值的百分误差为 15.2%.



A2.17 (i)  $\cos \theta_{ij} = -(n_i n_j)^{-\frac{1}{2}}$ .

(ii) 对于  $sp^3$  杂化轨道,  $n_i = n_j = 3$ ,  $\theta_{ij} = \cos^{-1}\left(-\frac{1}{3}\right) \sim 109.5^\circ$ .

A2.18 这个问题有很多解法,其中的一个在原文中已给出,一个更为简便的方法(虽然肯定与上述方法等效)是:

$$\begin{bmatrix} h_1 \\ h_2 \\ h_3 \\ h_4 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{1}{2} & \left(\frac{3}{4}\right)^{\frac{1}{2}} & 0 & 0 \\ \frac{1}{2} & -a & 0 & b \\ \frac{1}{2} & -a & \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{1}{2}} & -c \\ \frac{1}{2} & -a & -\left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{1}{2}} & -c \end{bmatrix} \begin{bmatrix} s \\ p_x \\ p_y \\ p_z \end{bmatrix}$$

$$3a^2 + \left(\frac{3}{4}\right) = 1, \quad a = (12)^{-\frac{1}{2}}; \quad \left(\frac{1}{4}\right) + a^2 + b^2 = 1, \quad b = \left(\frac{2}{3}\right)^{\frac{1}{2}};$$

$$b^2 + 2c^2 = 1, \quad c = \left(\frac{1}{6}\right)^{\frac{1}{2}}.$$

A2.19 (i)  $s, d_{x^2}$ , (ii)  $p_x$ , (iii)  $p_x$ , (iv)  $d_{xz}$ .

A2.20

$D_{4d}$	$E$	$2s_g$	$2c_4$	$2s_g^2$	$c_4$	$4c_2'$	$4\sigma_d$
$\Gamma_\sigma$	8	0	0	0	0	0	2

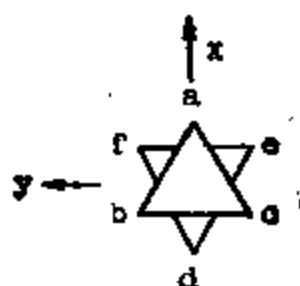
$$\Gamma_\sigma = A_1(s \text{ 或 } d_{x^2}) + B_2(p_x) + E_1(p_x, p_y) + E_2(d_{x^2-y^2}, d_{xy}) + E_3(d_{xz}, d_{yz});$$

因此杂化方式是  $sp^3d^2$  或是  $p^3d^3$ .

A2.21  $\Gamma_\sigma = A_{1g}(s) + E_g(d_{x^2-y^2}, d_{x^2}) + T_{1g}(p_x, p_y, p_z)$ . 杂化轨道具有以下形式:

$$\begin{bmatrix} h_a \\ h_b \\ h_c \\ h_d \\ h_e \\ h_f \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} (6)^{-\frac{1}{2}} & -(12)^{-\frac{1}{2}} & 1/2 & (2)^{-\frac{1}{2}} & 0 & 0 \\ (6)^{-\frac{1}{2}} & -(12)^{-\frac{1}{2}} & -1/2 & 0 & (2)^{-\frac{1}{2}} & 0 \\ (6)^{-\frac{1}{2}} & -(12)^{-\frac{1}{2}} & 1/2 & -(2)^{-\frac{1}{2}} & 0 & 0 \\ (6)^{-\frac{1}{2}} & -(12)^{-\frac{1}{2}} & -1/2 & 0 & -(2)^{-\frac{1}{2}} & 0 \\ (6)^{-\frac{1}{2}} & (3)^{-\frac{1}{2}} & 0 & 0 & 0 & (2)^{-\frac{1}{2}} \\ (6)^{-\frac{1}{2}} & (3)^{-\frac{1}{2}} & 0 & 0 & 0 & -(2)^{-\frac{1}{2}} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} s \\ d_{x^2} \\ d_{x^2-y^2} \\ p_x \\ p_y \\ p_z \end{bmatrix}$$

A2.22  $\Gamma_\sigma = A_{1g}(s \text{ 或 } d_{x^2}) + E_g[(d_{x^2-y^2}, d_{xy}) \text{ 或 } (d_{xz}, d_{yz})] + A_{2g}(p_x) + E_u(p_x, p_y)$ ;  
因此,杂化方式是  $d^2sp^3$  或  $d^3p^3$ .



若采用上图所示的坐标系, 则  $d^3p^3$  杂化轨道具有下面形式:

$$\begin{bmatrix} h_a \\ h_b \\ h_c \\ h_d \\ h_e \\ h_f \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} (6)^{-\frac{1}{2}} & (3)^{-\frac{1}{2}} & 0 & (6)^{-\frac{1}{2}} & (3)^{-\frac{1}{2}} & 0 \\ (6)^{-\frac{1}{2}} & -(12)^{-\frac{1}{2}} & 1/2 & (6)^{-\frac{1}{2}} & -(12)^{-\frac{1}{2}} & 1/2 \\ (6)^{-\frac{1}{2}} & -(12)^{-\frac{1}{2}} & -1/2 & (6)^{-\frac{1}{2}} & -(12)^{-\frac{1}{2}} & -1/2 \\ (6)^{-\frac{1}{2}} & (3)^{-\frac{1}{2}} & 0 & -(6)^{-\frac{1}{2}} & -(3)^{-\frac{1}{2}} & 0 \\ (6)^{-\frac{1}{2}} & -(12)^{-\frac{1}{2}} & 1/2 & -(6)^{-\frac{1}{2}} & (12)^{-\frac{1}{2}} & -1/2 \\ (6)^{-\frac{1}{2}} & -(12)^{-\frac{1}{2}} & -1/2 & -(6)^{-\frac{1}{2}} & (12)^{-\frac{1}{2}} & 1/2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} d_{x^2} \\ d_{x^2-y^2} \\ d_{xy} \\ p_x \\ p_x \\ p_y \end{bmatrix}$$

A2.23 (i) 由于  $p_x$  轨道只在等价的杂化轨道  $h_1$  和  $h_2$  中使用, 故  $d = (2)^{-\frac{1}{2}}$ , 于是系数矩阵成为:

$$\begin{bmatrix} (1-2c^2)^{\frac{1}{2}} & 0 & (2c^2)^{\frac{1}{2}} \\ c & (2)^{-\frac{1}{2}} & -\left[\left(\frac{1}{2}\right) - c^2\right]^{\frac{1}{2}} \\ c & -(2)^{-\frac{1}{2}} & -\left[\left(\frac{1}{2}\right) - c^2\right]^{\frac{1}{2}} \end{bmatrix}$$

杂化指数  $n_1 = 2c^2/(1-2c^2)$  和  $n_2 = (1-c^2)/c^2$ . 从这些式子中消去  $c^2$  得到  $n_1 = 2/(n_2 - 1)$ . [另外, 由于  $c^2$  与  $n_2$  有关,  $n_2$  和  $\alpha$  之间存在关系, 其“最简单的”形式是  $n_2 = -\sec\alpha$ .]

(ii)  $n_2 = -\sec\alpha$ ;  $n_1 = 3/(n_2 - 2)$ .

(iii)  $n_2 = -\sec\alpha$ ;  $n_1 = (n_2 + 3)/(n_2 - 1)$ .

A2.24

$$\begin{bmatrix} h_1 \\ h_2 \\ h_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} (3)^{-\frac{1}{2}} & (3)^{-\frac{1}{2}} & (3)^{-\frac{1}{2}} \\ (3)^{-\frac{1}{2}} & \left(\frac{-1}{2}\right) - \left[\frac{1}{2}(3)^{\frac{1}{2}}\right] & \left(\frac{1}{2}\right) - \left[\frac{1}{2}(3)^{\frac{1}{2}}\right] \\ (3)^{-\frac{1}{2}} & \left(\frac{1}{2}\right) - \left[\frac{1}{2}(3)^{\frac{1}{2}}\right] & \left(\frac{-1}{2}\right) - \left[\frac{1}{2}(3)^{\frac{1}{2}}\right] \end{bmatrix} \begin{bmatrix} s \\ p_x \\ p_y \end{bmatrix}$$

A2.25 令系数  $a$  为  $(k/2)^{1/2}$ , 系数矩阵为:

$$\begin{bmatrix} (k/2)^{\frac{1}{2}} & (2)^{-\frac{1}{2}} & [(1-k)/2]^{\frac{1}{2}} & 0 \\ (k/2)^{\frac{1}{2}} & -(2)^{-\frac{1}{2}} & [(1-k)/2]^{\frac{1}{2}} & 0 \\ [(1-k)/2]^{\frac{1}{2}} & 0 & -(k/2)^{\frac{1}{2}} & (2)^{-\frac{1}{2}} \\ [(1-k)/2]^{\frac{1}{2}} & 0 & -(k/2)^{\frac{1}{2}} & -(2)^{-\frac{1}{2}} \end{bmatrix}$$

$$\cot(\alpha/2) = c/b = [(1-k)/2]^{\frac{1}{2}}/2^{-\frac{1}{2}},$$

$$\cot(\beta/2) = e/f = (k/2)^{\frac{1}{2}}/(2)^{-\frac{1}{2}}.$$

将以上方程平方相加得到  $\cot^2(\alpha/2) + \cot^2(\beta/2) = 1$ . 将此方程应用到水上, H-O-H = 104.5°, 得到“孤对夹角”为 115.3°. 同样, 用 A3.1 给出的式子, 可算得 OH 键和孤对电子之间的夹角为 109.1°. 这些角度与 VSEPR 假设一致, 即成键 (X) 与孤对 (E) 电子之间的斥力按 X-X < X-E < E-E 次序增加.

A2.26 两组坐标由下列变换联系.

$$\begin{bmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos\phi \cos\theta - \cos\theta \sin\phi \sin\phi & \cos\phi \sin\theta + \cos\theta \cos\phi \sin\phi & \sin\phi \sin\theta \\ -\sin\phi \cos\theta - \cos\theta \sin\phi \cos\phi & -\sin\phi \sin\theta + \cos\phi \cos\phi \cos\phi & \cos\phi \sin\theta \\ \sin\theta \sin\phi & -\sin\theta \cos\phi & \cos\theta \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos\phi \cos\theta - \cos\theta \sin\phi \sin\phi & -\sin\phi \cos\theta - \cos\theta \sin\phi \cos\phi & \sin\theta \sin\phi \\ \cos\phi \sin\theta + \cos\theta \cos\phi \sin\phi & -\sin\phi \sin\theta + \cos\theta \cos\phi \cos\phi & -\sin\theta \cos\phi \\ \sin\theta \sin\phi & \sin\theta \cos\phi & \cos\theta \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{bmatrix}$$

(i) 各  $p$  轨道与相应的笛卡尔坐标按相同方式变换, 考察第一个矩阵, 容易写出  $p'$  轨道的表示式, 例如:

$$p'_x = (\cos\phi \cos\theta - \cos\theta \sin\phi \sin\phi)p_x + (\cos\phi \sin\theta + \cos\theta \cos\phi \sin\phi)p_y + (\sin\phi \sin\theta)p_z.$$

$$(ii) \quad x' = (\sin\theta \sin\phi)x - (\sin\theta \cos\phi)y + (\cos\theta)z, \quad r' = r.$$

$$\begin{aligned} (3x'^2 - r'^2)/r'^2 &= \sin^2\theta \sin^2\phi [(3x^2 - r^2)/r^2] + \sin^2\theta \cos^2\phi [(3y^2 - r^2)/r^2] \\ &\quad + \cos^2\theta [(3z^2 - r^2)/r^2] - 6\sin^2\theta \sin\phi \cos\phi (xy/r^2) \\ &\quad + 6\sin\theta \cos\theta \sin\phi (xz/r^2) - 6\sin\theta \cos\theta \cos\phi (yz/r^2). \end{aligned}$$

函数  $[(3x^2 - r^2)/r^2]$  相应于  $d_{x^2}$  轨道, 它完全象  $d_{x^2}$  轨道, 只是方向沿  $x$  轴. 这样一个轨道可表示为通常的  $d_{x^2}$  和  $d_{x^2-y^2}$  轨道的线性组合:

$$[(3x^2 - r^2)/r^2] = (3/2)[(x^2 - y^2)/r^2] - (1/2)[(3x^2 - r^2)/r^2]. \quad \text{类似地, } [(3y^2 - r^2)/r^2] = -(3/2)[(x^2 - y^2)/r^2] - (1/2)[(3x^2 - r^2)/r^2].$$

考虑到各个  $d$  轨道不同的归一化因子, 组合前面的三个方程得到:

$$\begin{aligned} d_{x'^2} &= \left( \cos^2\theta - \frac{1}{2} \sin^2\theta \right) d_{x^2} + \left( \frac{3}{4} \right)^{\frac{1}{2}} [\sin^2\theta (\sin^2\phi - \cos^2\phi)] d_{x^2-y^2} \\ &\quad - (3)^{\frac{1}{2}} (\sin^2\theta \sin\phi \cos\phi) d_{xy} + (3)^{\frac{1}{2}} (\sin\theta \cos\theta \sin\phi) d_{xz} \\ &\quad - (3)^{\frac{1}{2}} (\sin\theta \cos\theta \cos\phi) d_{yz}. \end{aligned}$$

A2.27 通过下列变换 ( $\phi = 0, \theta = 90^\circ, \psi = 0$ ; 见 A2.26) 可将一对  $d_{x^2}$  轨道重新定向, 从 (a)  $\rightarrow$  (c):

$$\begin{bmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix},$$

由此容易推导出  $d_{x'^2} = -(1/2)d_{x^2} - (3/4)^{1/2}d_{x^2-y^2}$ 。根据对称性，分处在两个原子中心的  $d_{x^2}$  和  $d_{x^2-y^2}$  轨道重叠积分为零，故在 (c) 情况下，重叠积分为  $(1/4)S_{\sigma} + (3/4)S_{\delta}$ 。换言之，两个  $d_{x^2}$  轨道的侧面(平行)重叠有 25% $\sigma$  和 75% $\delta$  性质。

相同的变换可应用于从 (b)  $\rightarrow$  (d) 的重新定向。对于  $d_{x^2-y^2}$  轨道的一端重叠，重叠积分是  $(3/4)S_{\sigma} + (1/4)S_{\delta}$ 。

### 第三章 分子的几何构型

#### 习 题

3.1 (i) 考察对称性为  $C_{2v}$  的畸变四面体  $AX_2Y_2$  分子, 将角度  $X-A-Y$  (记为  $\gamma$ ) 以  $X-A-X(\alpha)$  和  $Y-A-Y(\beta)$  表示之.

(ii) 考察一个“ $\phi$ -三角双锥”分子如  $Cl_2TeMe_2$ , 将角度  $Cl-Te-Me(\gamma)$  以  $Cl-Te-Cl(\alpha)$  和  $Me-Te-Me(\beta)$  表示之.

(iii) 考察一个四方锥体分子如  $XeOF_4$ , 将角度  $F-Xe-F(\gamma)$  以  $O-Xe-F(\alpha)$  表示之.

(iv) 考察一个  $C_{3v}$  分子如氯代甲烷, 将角度  $H-C-H(\beta)$  以  $Cl-C-H(\alpha)$  表示之.

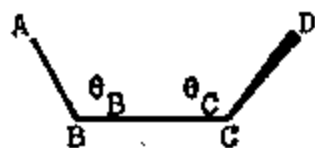
[W. -K. Li and T. C. W. Mak, *J. Chem. Educ.*, **51**, 571(1974).]

3.2 离子  $[PaF_4F_4]^{3-}$  具有  $D_{4d}$  对称性的四方反棱柱体结构, 这里, 分子式的写法指出 F 和 F' 原子分别形成两个正方平面. 已知  $F'-Pa-F$  角为  $68^\circ$ , 计算角度  $F-Pa-F$ .

[关于具有  $D_{4h}$ ,  $D_{4d}$  和  $D_{2d}$  对称性的棱柱体和反棱柱体络合物的一般公式及其应用, 可在以下文献中找到: T. C. W. Mak and H. -S. Ma, *J. Chem. Educ.*, **54**, 294(1977).]

3.3 对于 A, B, C 和 D 四个原子的序列, 它的扭转角  $\omega(ABCD)$  定义为 **BA** 和 **CD** 沿 **BC** 方向投影的夹角. 正的  $\omega$  值意味着 ABCD 系列形成右手螺旋, 由定义可得:

$$\cos \omega = (\mathbf{AB} \times \mathbf{BC}) \cdot (\mathbf{BC} \times \mathbf{CD}) / AB(BC)^2 CD \sin \theta_B \sin \theta_C$$



推导椅式环己烷键角  $\theta$  与扭转角  $\omega$  的关系.

3.4 考察非平面环丁烷的碳骨架, 导出以下关系式

(i) 键角  $\theta$  和扭转角  $\omega$  之间的关系式.

(ii) 键角  $\theta$  与共有对角线的二个平面之间的夹角(二面角)  $\delta$  的关系式.

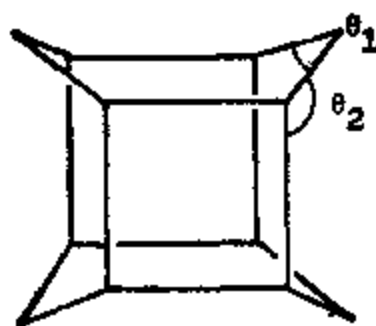
3.5 (i)  $Li_4Me_4$  具有对称性为  $T_d$  的类立方烷(或畸变的立方体)结构, 导出角  $Li-Me-Li$  和  $Me-Li-Me$  之间的关系式.

(ii)  $P_4O_6$  具有  $T_d$  对称性的类金刚烷结构, 推导角  $O-P-O$  和  $P-O-P$  之间的关系式.

[J. C. W. Mak and F. -C. Mok, *J. Cryst. Mol. Struct.*, **8** 183(1978).]

3.6 考察对称性为  $D_{4h}$  的四次甲基代立方烷骨架, 若二个与对称性无关的键长相

等, 导出  $\theta_1$  与  $\theta_2$  的关系式。如果  $\theta_1 = \theta_2$ , 计算  $\theta$ 。

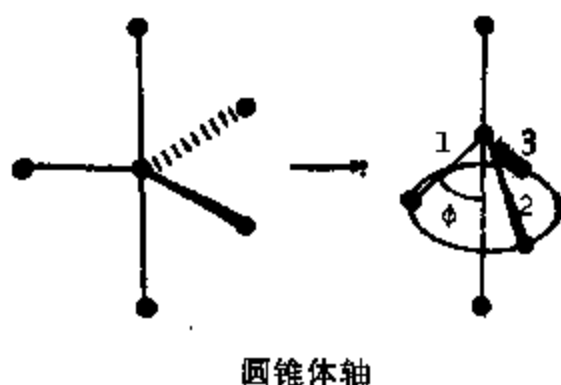


[J. P. Chesick, J. D. Dunitz, U. V. Gzrzycki, and H. Musso, *Chem. Ber.*, **106**, 150(1973).]

3.7\*<sup>1)</sup> 三角双锥分子的三个水平键向主轴方向压低, 导致配位多面体从三角双锥连续地转变成单冠四面体。这三个被压低的键决定一个旋转圆锥体的侧面, 半张角  $\phi$  (如图所示) 决定畸变的程度。

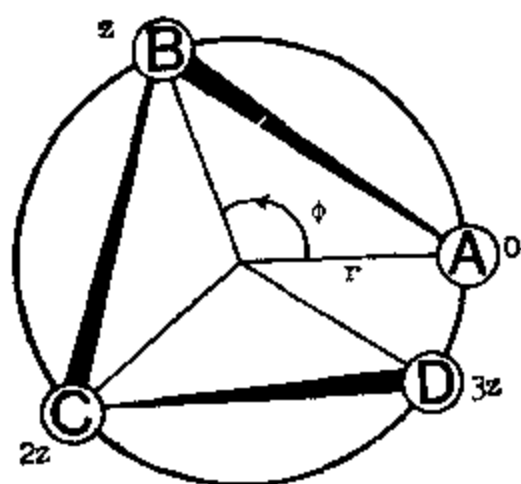
(i) 若三个水平键被对称地压低, 它们分别用 1, 2 和 3 编号,  $\alpha_1, \alpha_2$  和  $\alpha_3$  分别是键 2 和 3, 3 和 1, 1 和 2 之间的夹角, 请以  $\alpha_1, \alpha_2$  和  $\alpha_3$  表示半张角  $\phi$ 。

(ii) 若三个水平键被非对称地压低, 轴方向键与圆锥体轴及水平键 1 和 2 之间的夹角分别为  $\beta, \gamma_1$  和  $\gamma_2$ , 试将  $\beta$  角用其他角表示出来。



圆锥体轴

[J. M. Whitfield, S. F. Watkins, G. B. Tupper, and W. H. Baddley, *J. C.S. Dalton*, 407 (1977).]



3.8 规则的螺旋链由三个参数表征,  $r$  —— 外包圆筒半径,  $\phi$  —— 投影方向的旋转角,  $z$  —— 相邻原子之间的高度差。导出以下表示式。

- (i) 键长  $l = AB$ 。
- (ii) 键角  $\theta = ABC$ 。
- (iii) 按所选择的参数确定的扭转角  $\omega$ 。

计算纤维硫的这些数值, 它具有  $r = 0.95 \text{ \AA}$ ,  $z = 1.38 \text{ \AA}$  的 10<sub>3</sub> 螺旋结构[即  $\phi = (3/10) \times 360^\circ = 108^\circ$ ]。

[M. D. Lind and S. Geller, *J. Chem. Phys.*, **51**, 348(1969).]

3.9 环己烷-1,4-二酮, 有五种可能的构象; 一种椅式, 两种船式, 一种对称扭转式和一种对称性较低的扭转式(一般叫做扭转船式)。画出这五种不同的构象并确定它们的点群。

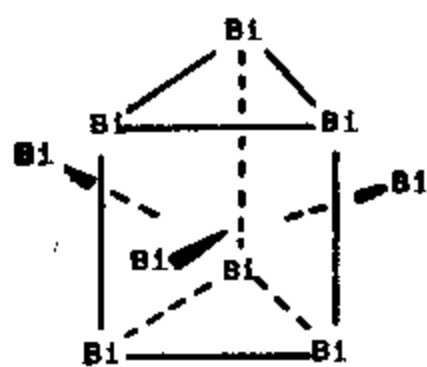
[C. -S. Tse, D. Y. Chang, K. -Y. Law and T. C. W. Mak, *Acta Cryst.*, **B32** 1216(1976).]

3.10 决定以下各分子和离子的点群

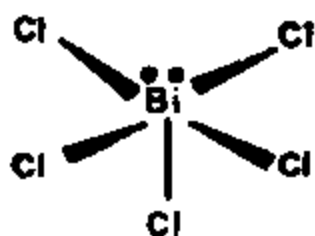
- (i)  $[\text{Bi}_9]^{5+}$ ;

\*<sup>1)</sup> 本题已参照原始文献稍作修改。——译者注

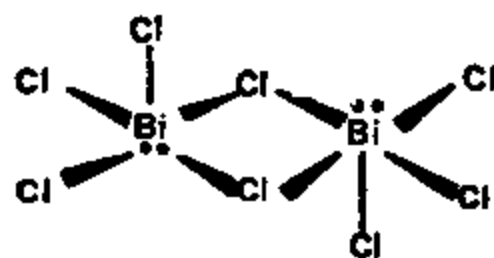
- (ii)  $[\text{BiCl}_5]^{2-}$ ;
- (iii)  $[\text{BiCl}_6]^{2-}$ ;
- [以上三种存在于“ $\text{BiCl}$ ” (实际上是  $\text{Bi}_{24}\text{Cl}_{28}$ ) 中.]
- (iv)  $[\text{Sb}_2\text{F}_7]^-$ ;
- (v)  $\text{NbCl}_5$  二聚体;
- (vi)  $[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}]^{2+}$ ;
- (vii)  $\text{Cr}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  二聚体;
- (viii)  $(\text{NpCl}_2)_4$ ;
- (ix)  $\gamma\text{-SO}_3$ .



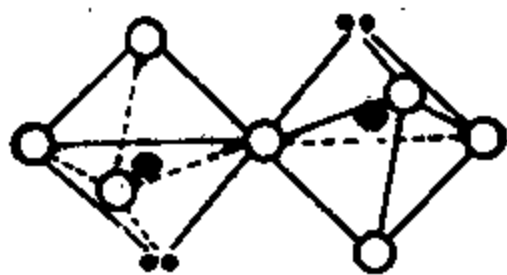
(i)



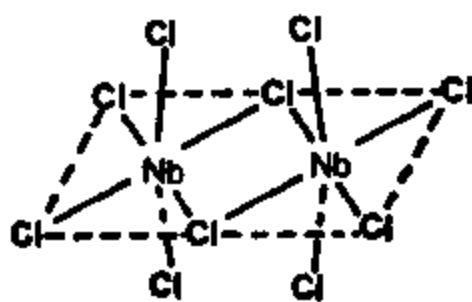
(ii)



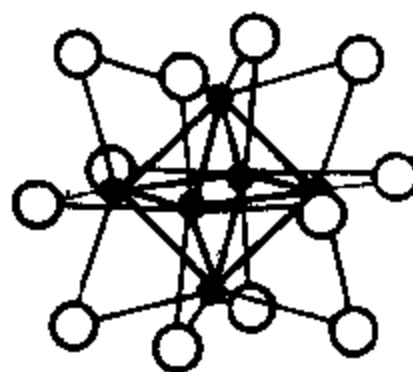
(iii)



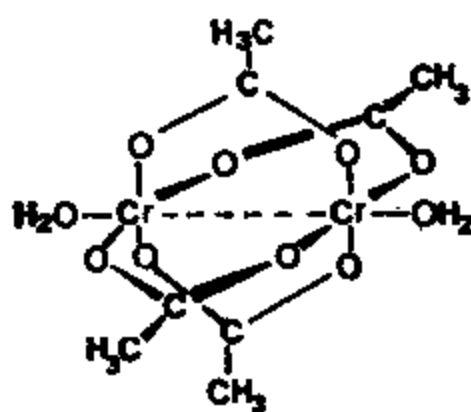
(iv)



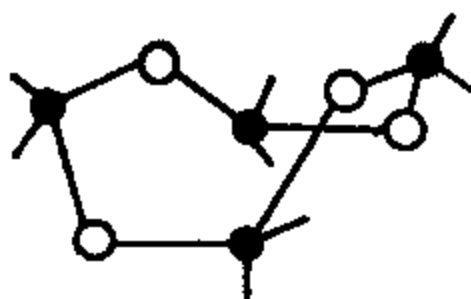
(v)



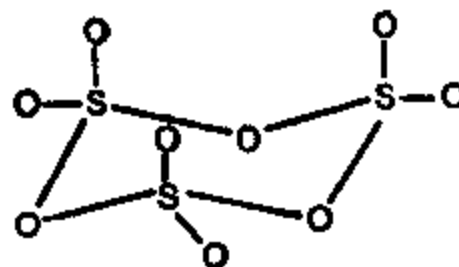
(vi)



(vii)



(viii)

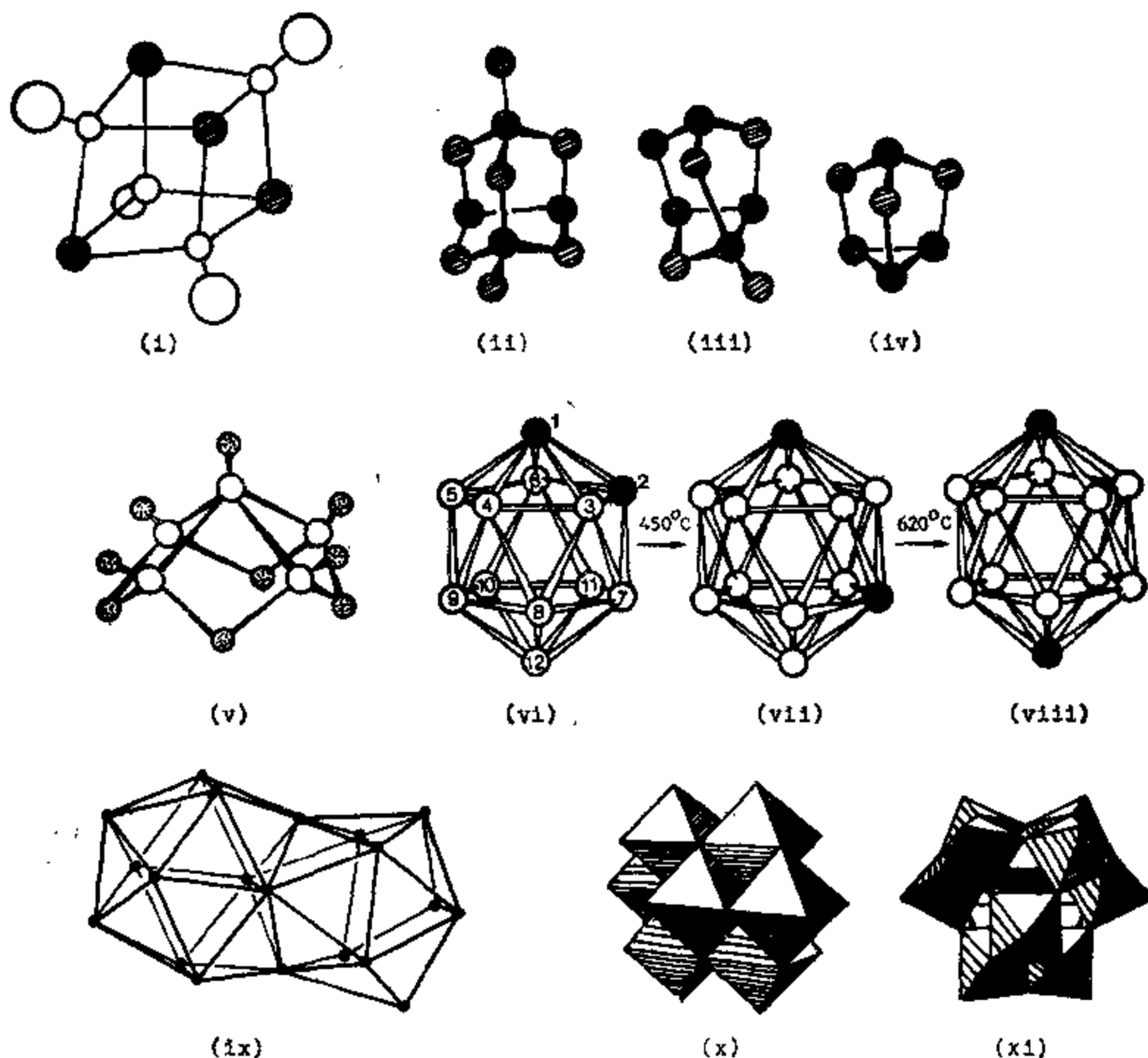


(ix)

### 3.11 决定以下各类物质的点群

- (i)  $\text{TiOMe}$  四聚体;
- (ii)  $\text{P}_4\text{S}_7$ ;
- (iii)  $\text{P}_4\text{S}_5$ ;
- (iv)  $\text{P}_4\text{S}_3$ ;

- (v)  $B_5H_9$ ;
- (vi) 1, 2-二碳十硼烷( $1, 2-B_{10}C_2H_{12}$ , 邻位异构体.)
- (vii) 1, 7- $B_{10}C_2H_{12}$  (间位异构体);
- (viii) 1, 12- $B_{10}C_2H_{12}$  (对位异构体);
- (ix)  $B_{20}H_{16}$ ;
- (x)  $[Mo_8O_{26}]^{6-}$  8个  $MoO_4$  八面体的集合;
- (xi)  $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$  12个  $WO_4$  八面体围绕着一个位于中心的  $PO_4$  四面体;为清楚起见删去后者.



[多面体的对称性若没有模型很难看出, 制造结构无机化学中的多面体模型的便宜且通用的方法, 在下列文献中给出: C. N. Lam, O. W. Lau, Y. S. Lau, and T. C. W. Mak, *J. Chem. Educ.*, **53**, 740(1976); T. C. W. Mak, C. N. Lam, and O. W. Lau, *J. Chem. Educ.*, **54**, 438(1977); C. N. Lam and T. C. W. Mak, *Rev. Chilena de Educacion Quimica*, **2**, 327(1977); A. Walton, *Molecular and Crystal Structure Models*, Ellis Horwood, Chichester, 1978.]

### 3.12 导出以下各类物质的点群符号:

- (i) 在《有机化学》一书封底中展示的化合物  $C_6H_6$ ,  $C_{10}H_{10}$  和  $C_{14}H_{20}$ .

[*Organic Chemistry*, 3rd. ed., J. B. Hendrickson, D. J. Cram and G. S. Hammond, McGraw-Hill, New York, 1970.]





$C_8H_8$



$C_{10}H_{10}$

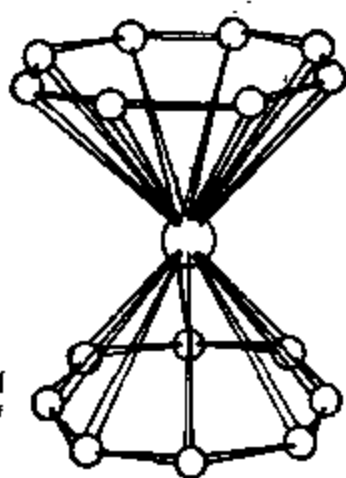


$C_{14}H_{20}$

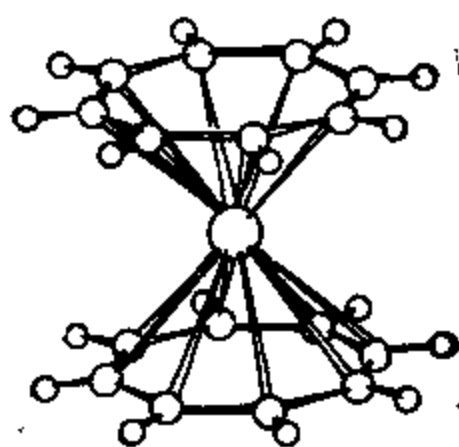
(ii) 联苯  $C_6H_5C_6H_5$  的三个不同构象, 其中苯环间的二面角  $\delta$  分别为  $0^\circ$ ,  $90^\circ$  和  $0^\circ < \delta < 90^\circ$ .

(iii) 在盐  $[K(CH_3OCH_2CH_2)_2O][Ce(C_8H_8)_2]$  中的阴离子  $[Ce(C_8H_8)_2]^-$ .

[K. O. Hodgson 和 K. N. Raymond, *Inorg. Chem.*, **11**, 3030(1972).]



$[Ce(C_8H_8)_2]^-$



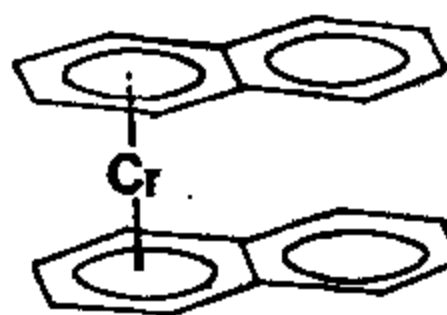
$U(C_8H_8)_2$

(iv) 二环辛四烯合铀  $U(C_8H_8)_2$ . (同样结构的 Th, NP 和 Pa 络合物亦已知道.)

[A. Zalkin 和 K. N. Raymond, *J. Amer. Chem. Soc.*, **91**, 5667(1969).]

(v) 夹心化合物双( $\eta^6$ -萘)合铬(0)的顺式、反式和扭式构象.

[C. Elschenbroich 和 R. Möckel, *Angew. Chem. Int. Ed Engl.*, **16** 870 (1977).]



双( $\eta^6$ -萘)合铬(0)

$(C_{10}H_8)_2Cr$ ; 顺式构象

3.13 考察通式为  $MCl_pBr_q(en)_r$  的八面体络合物, 此处 en 为二螯配位体乙二胺,  $p$ ,  $q$  和  $r = 1, 2, \dots$ . 画出属于点群  $C_{4v}$  的这系列的一个络合物的图. 同样, 各画一个属于  $C_{2v}$ ,  $D_{4h}$ ,  $C_{3v}$ ,  $D_3$ ,  $C_1$ ,  $C_2$  和  $D_{2h}$  点群的络合物的图, 假定在本问题中螯合环是平面.

3.14 (i) 画出  $[Co(trien)Cl_2]^+$  的所有几何异构体的图, trien 是四螯配位体三乙撑四胺, 可简写为:  $:N-\ddot{N}-\ddot{N}-N:$ . 不管螯合环的构象, 确定每个异构体的对称性点群, 并预言是否有旋光性.

(ii) 作出  $M(\text{diam})_2X_2$  所有异构体的图, 这里 diam 是  $H_2NCH_2CH_2NMe_2$ , 不考虑构象异构体。按照点群分类, 其中哪些有旋光性?

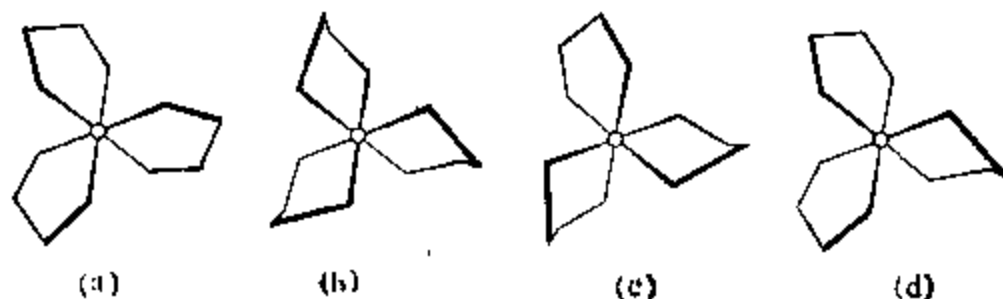
[列举八面体络合物的立体异构体的系统方法已由 J. C. Bailar, Jr. 给出: *J. Chem. Educ.*, **34**, 334 (1957).]

3.15 (i) 画出  $Pt(NH_2-C^*HMe-CH_2-NH_2)Cl_2$  分子的任一个包括所有原子的构型图, 把  $C^*$  放在 N-Pt-N 平面上方, 把其他环上的碳放在下方。然后再画一个分子图, 它是由环的内旋转得来的, 此时  $C^*$  在平面下方。这两种结构中哪一种更稳定?

(ii) 络合离子  $[Pt(en)_2]^{2+}$  有两种构象异构体 (en 是  $H_2NCH_2CH_2-NH_2$ ), 其中一种具有旋光性。画出两种结构的图, 并指出它们所属的点群。

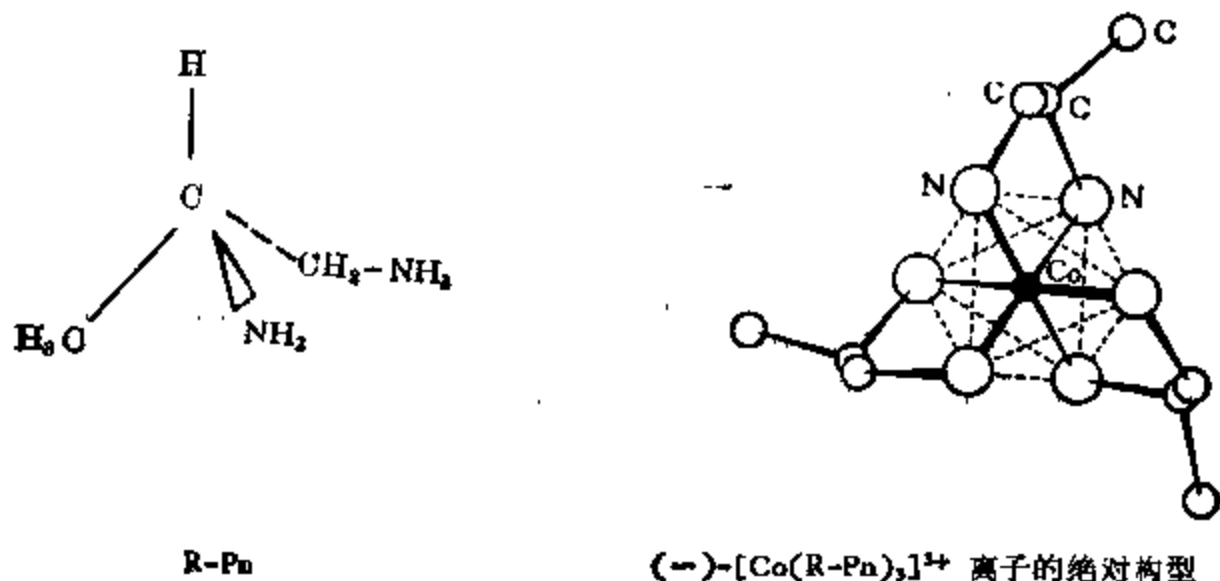
3.16 在关于旋光性配位化合物的经典文章中, Mill 和 Quibell [*J. Chem. Soc.*, 839 (1935)] 报导合成了一种  $Pt^{2+}$  络合物, 其中包含一个内消旋 1,2-二苯乙烯二胺 ( $H_2N-CHPh-CHPh-NH_2$ ) 和一个异丁撑二胺 ( $H_2N-CH_2-CMe_2-NH_2$ )。还有, 这个络合物被成功地分解为它的对映异构体。请确定围绕金属离子的配位是四面体式还是正方平面式的。用图表示。

3.17 (i) 给出下图所示的三(乙二胺)络钴(III)的各种异构型式的点群和手型命名。



(ii) 列出  $[Co(en)_3]^{3+}$  其余可能的构型。金属络合物立体化学命名法的详细讨论可在下面文献中找到: *Inorg. Chem.*, **9**, 1(1970) [IUPAC 系统]; M. F. Brown, B. R. Cook and T. E. Sloan, *Inorg. Chem.*, **14** 1273(1975) [CA 系统]。注意, 文献中还提出过许多其他系统, 其中有些与上述文献给出的相似, 但含义正好相反。

3.18 手型配位体 R-pn [1,2-二氨基丙烷的 (一) 异构体] 给出实验式为  $[Co(R-pn)_3]^{3+}$



$\text{pn})_3\text{I}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  的两种异构体, 旋光率  $[\alpha]_D$  分别为  $-24^\circ$  和  $214^\circ$ .

(i) 预计这两种异构物中, R-pn 螯环的构象是什么?

(ii) X-射线分析指出  $(-)-[\text{Co}(\text{R-pn})_3]^{3+}$  的分子构型是  $\text{fac-}\Delta(111)$  (LeL 型,  $C_3$  点群). [fac 是指三个  $\text{CH}_3$  基团互相按顺式排列]. 列表给出分子构型, 配位体构象和由 R-pn 生成的两个络合离子以及由 S-pn 生成的另两个络合离子的  $[\alpha]_D$ .

[K. Nakamoto and P. J. McCarthy (eds.) *Spectroscopy and Structure of Metal Chelate Compounds*, Wiley, New York, 1968, pp. 31-32, 186-188. 注意: 在这本书中使用的符号  $\Delta(\equiv D)$  和  $\Lambda(\equiv L)$  不同于最近 IUPAC 和 OA 所建议的, 并且用 l-pn 而不是 R-Pn].

3.19 已经有人提过, Xe 化合物  $\text{XeO}_n\text{F}_m$  是稳定的 ( $n, m = 0, 1, 2, \dots$ , Xe 是 2, 4, 6 或 8 价). 使用 VSEPR 模型\*, 推导所有具有这一通式的化合物的结构和点群.

3.20 讨论下表列出的第二主族二卤化物分子的几何形状, 此处 L 和 B 分别表示线型和弯曲分子.

金属 \ 卤素	F	Cl	Br	I
Be	L	L	L	L
Mg	L	L	L	L
Ca	B	L	L	L
Sr	B	B	L	L
Ba	B	B	B	B
Hg	L	L	L	L

[C. A. Coulson, *Proceedings of Welch Conferences on Chemical Research*, 16, 61(1972).]

3.21 对下面给出的某些 N 和 P 的氢化物和氟化物的键角作出解释:

$\text{NH}_3$ :  $107^\circ$ ,  $\text{NF}_3$ :  $102^\circ$

$\text{PH}_3$ :  $94^\circ$ ,  $\text{PF}_3$ :  $104^\circ$

3.22 按照 VSEPR 理论,  $\text{XeF}_6$  应为具有很大畸变的八面体结构. 另一方面这个分子的偶极矩接近于零, 试说明之.

3.23 尽管中心原子上均有孤对电子, 离子  $\text{TeBr}_6^{2-}$  和  $\text{SbBr}_6^{2-}$  却具有八面体的结构, 试说明之.

[R. J. Gillespie, *J. Chem. Educ.*, 47, 18(1970).]

3.24 在什么情况下五配位化合物采用 (i) 三角双锥 (TBP) 结构, (ii) 四方锥体 (SP) 结构? 讨论当中心原子为主族元素和过渡元素时的情形.

\* VSEPR = Valence Shell Electron-Pair Repulsion. ——译者注

3.25 大部分五配位化合物不是采用三角双锥 (TBP) 就是采用四方锥体 (SP) 结构。

(i) 当中心原子为主族元素时, 在 TBP 结构中轴向键比水平键长, 在 SP 结构中则反之。

(ii) 当中心原子为过渡金属时, 譬如在四方锥体  $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$  中, 轴向 Ni-C 键 (2.17 Å) 比水平键 (1.87 Å) 长。反之在三角双锥  $[\text{CuCl}_5]^{2-}$  中, 轴向键 Cu-Cl (2.296 Å) 比水平键 (2.391 Å) 短。

讨论上述观察结果。

3.26 在五氟化溴  $\text{BrF}_5$  中, 溴原子在四方锥体的底部平面以下, 而在  $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$  中, Ni 原子在底部平面之上。试说明之。

注意,  $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$  能以  $C_{4v}$  和  $D_{3h}$  二种形式存在, 这里只讨论  $C_{4v}$  形式。

3.27 在  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  三角双锥分子中, 最新的电子衍射研究表明, 顶端的 Fe-C 键比水平键稍短一些, 长度分别为 1.806 Å 和 1.833 Å。然而,  $\text{C}^{13}$  的核磁共振谱表明, 所有五个羰基是等价的, 且它们的交换速度极慢。指出这些观察到的结果不一定有矛盾。

3.28 下面两系列化合物的键角各自大致保持常数。

$\text{SiH}_4(92^\circ)$ ,  $\text{PH}_3(92^\circ)$ ,  $\text{H}_2\text{S}(92^\circ)$ ;

$\text{CH}_2(^1\text{A}_1)(102^\circ)$ ,  $\text{NH}_3(103^\circ)$ ,

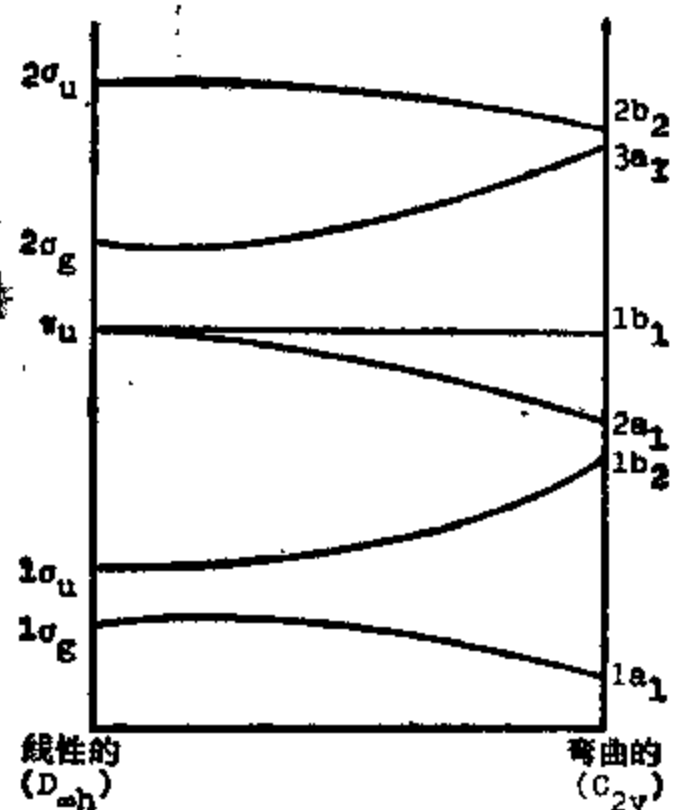
$\text{H}_2\text{O}(105^\circ)$ 。

VSEPR 理论没有预见到这一事实。请借助于给出的  $\text{AH}_3$  分子的 Walsh 图说明这一事实。注意, 轨道  $1b_1$  基本上是垂直于分子平面的  $p$  轨道。

[N. C. Baird, *J. Chem. Educ.*, **55**, 412(1978).]

3.29 四氟次甲基硫  $\text{H}_2\text{C}=\text{SF}_4$  已经由  $\text{F}_3\text{S}-\text{CH}_2\text{Br}$  与  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$  在  $-110^\circ\text{C}$  反应获得。低温晶体结构分析, 电子衍射和从头计算都指出, 它具有三角双锥结构, 次甲基在水平位置上且与  $\text{S}(\text{F}_4)_2$  基团共面。水平角 F-S-F ( $96.4^\circ$ ) 比在  $\text{SF}_4$  中的相应角 ( $101^\circ$ ) 要小得多。用 VSEPR 模型说明观察到的结果。

[H. Bock, J. E. Boggs, G. Kleemann, D. Lentz, H. Oberhammer, E. M. Peters, K. Seppelt, A. Simon, and B. Solouki, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **18**, 944(1979).]



## 答 案

A3.1 (i)  $\cos \gamma = -\cos(\alpha/2)\cos(\beta/2)$ .

$$(ii) \quad \cos \gamma = \cos(\alpha'/2) \cos(\beta/2), \quad \alpha' = 2\pi - \alpha,$$

$$(iii) \quad \cos \gamma = \cos^2 \alpha,$$

$$(iv) \quad \sin(\pi - \beta) = 2(3)^{-1/2} \sin(\alpha/2).$$

为说明得到这些表示式的方法,选择情况(i)作为例子.坐标系按以下方式建立:  $AX_a$  和  $AX_b$  键放在  $xy$  平面内,由它们形成的  $\alpha$  角被  $y$  轴平分.因此,  $AY_a$  和  $AY_b$  键在  $yz$  平面内,它们之间的  $\beta$  角亦被  $y$  轴平分.沿  $AX_a$  键方向的单位向量[在  $(+x, +y)$  象限]具有分量  $[\sin(\alpha/2), \cos(\alpha/2), 0]$ . 同样,沿  $AY_a$  键的单位向量[在  $(-y, +z)$  象限]具有分量  $[0, -\cos(\beta/2), \sin(\beta/2)]$ . 由这两个单位向量的标积得到  $\cos \gamma = -\cos(\alpha/2) \cos(\beta/2)$ .

关于其他表示式和例子的详细的推导,请查阅给出的参考文献.

A3.2 将角  $F'-Pa-F$  和  $F-Pa-F$  分别记为  $\phi$  和  $\alpha$ , 则两者关系为  $2 \cos \alpha + \cos \phi = 1$ . 因此,  $F-Pa-F = 71.8^\circ$ .

A3.3 选择一个笛卡尔坐标系,使环己烷环的中间平面是  $xy$  平面,且两个碳原子位于  $xz$  平面内. 头四个碳原子的坐标是  $(x, 0, z)$ ,  $(x/2, 3^{1/2}x/2, -z)$ ,  $(-x/2, 3^{1/2}x/2, z)$  和  $(-x, 0, -z)$ . 不失一般性,取  $C-C$  键长作为单位,可得:

$$d_{12}^2 = x^2 + 4z^2 = 1 \quad \text{和} \quad d_{13}^2 = 3x^2 = 2(1 - \cos \theta).$$

利用扭转角公式得到:

$$\cos \omega = [(3x^4/4) - 6x^2z^2]/\sin^2 \theta,$$

代入得:

$$\cos \omega = (\cos^2 \theta - \cos \theta)/\sin^2 \theta = -\cos \theta/(1 + \cos \theta).$$

一般地,对于对称性为  $D_{(n/2)d}$  的偶元环, L. Pauling 已给出

$$\cos \omega = [1 - \cos \theta - 2 \cos(2\pi/n)]/(1 + \cos \theta).$$

[*Proc. Nat. Acad. Sci. U. S.*, **35**, 495(1949).]

$$A3.4 \quad (i) \quad \cos \omega = (1 - \cos \theta)/(1 + \cos \theta).$$

$$(ii) \quad \sin(\delta/2) = \tan(\theta/2).$$

注意这是 A3.3 所给一般式的特例.

A3.5

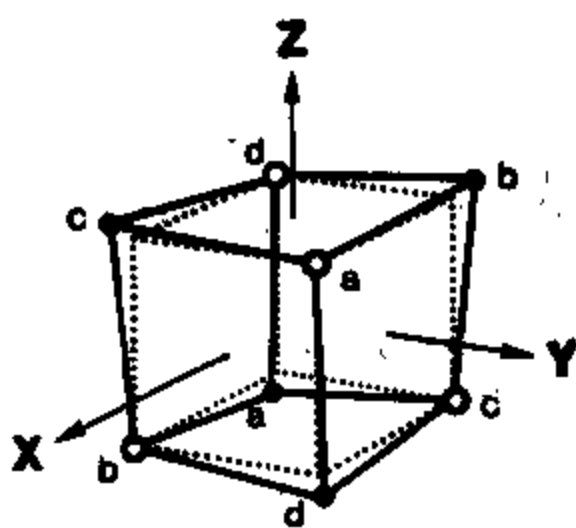


图 1

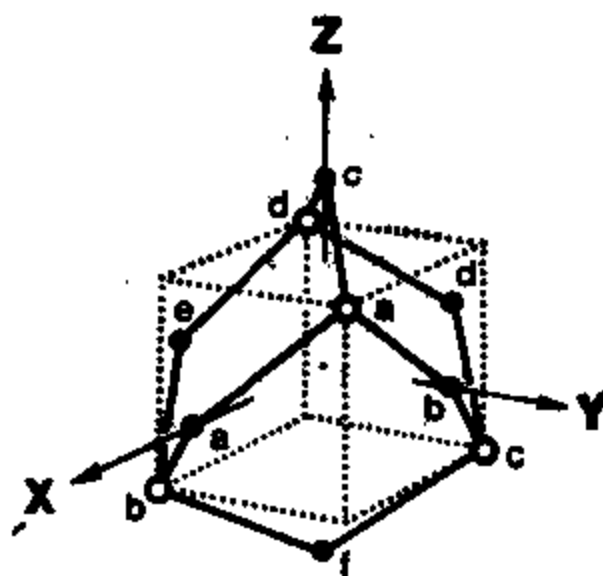


图 2

考虑参考笛卡尔坐标系如图 1 所示的类立方烷  $M_4Y_4$  的骨架。由于所有原子都位于参考立方体的主对角线上, 它们的位置完全由两个参数确定, 例如  $M_4$  和  $Y_4$  分别位于  $(u, u, u)$  和  $(v, -v, v)$ 。M-Y 键  $d$ , Y-M-Y 角  $\alpha$  和 M-Y-M 角  $\beta$  可用  $u$  和  $v$  表示如下:

$$d^2 = 2(u - v)^2 + (u + v)^2 = 3u^2 - 2uv + 3v^2, \quad (1)$$

$$\begin{aligned} \cos \alpha &= [(u - v)^2 + 2(u + v)(u - v)]/d^2 \\ &= (3u^2 - 2uv - v^2)/d^2, \end{aligned} \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \cos \beta &= [(u - v)^2 - 2(u + v)(u - v)]/d^2 \\ &= (3v^2 - 2uv - u^2)/d^2. \end{aligned} \quad (3)$$

由式(1)–(3)通过代数运算得到以下  $u$  和  $v$  的表示式

$$u = yd/2 \quad y \equiv (1 - \cos \beta)^{1/2}, \quad (4)$$

$$v = xd/2 \quad x \equiv (1 - \cos \alpha)^{1/2}. \quad (5)$$

将式(4)–(5)代入式(1)得

$$3x^2 - 2xy + 3y^2 - 4 = 0. \quad (6)$$

解之, 用  $y$  表示  $x$ , 得

$$x = [y \pm (12 - 8y^2)^{1/2}]/3. \quad (7)$$

弃去式(7)中负的平方根, 用式(4)–(5)进一步简化得

$$\cos \alpha = [4 - 7 \cos \beta - 4(1 + \cos \beta - 2 \cos^2 \beta)^{1/2}]/9, \quad (8)$$

将  $\alpha$  和  $\beta$  交换, 上式仍然成立。

其次考虑图 2 所示的类金刚烷  $M_4Y_4$  的骨架图,  $M$  原子位于立方体主对角线上, 而  $Y$  原子在笛卡尔坐标轴上。和前面一样, 原子位置用二个参数描述, 例如  $M_4$  和  $Y_4$  的坐标分别是  $(u, u, u)$  和  $(v, 0, 0)$ 。按相似方法处理, 可得角度之间的关系:

$$\cos \alpha = [(1 - \cos \beta)/4] - (\sin \beta/2^{1/2}), \quad (9)$$

$$\cos \beta = [1 - 4 \cos \alpha - \beta(1 + \cos \alpha - 2 \cos^2 \alpha)^{1/2}]/9. \quad (10)$$

A3.6  $\cos(\theta_1/2) = -2^{1/2} \cos \theta_2$ 。在四甲基代四次甲基立方烷中观察到的角度为  $\theta_1 = 111.5^\circ$  和  $\theta_2 = 113.4^\circ$ 。若两角相等, 则  $\theta = \cos^{-1} \left[ \left(1 - 17\frac{1}{2}\right) / 81 \right] = 113.0^\circ$ 。

$$A3.7 \quad (i) \tan^2 \phi = 2(1 - \cos \alpha_1)(1 - \cos \alpha_2)(1 - \cos \alpha_3)$$

$$/(1 - \cos^2 \alpha_1 - \cos^2 \alpha_2 - \cos^2 \alpha_3 + 2 \cos \alpha_1 \cos \alpha_2 \cos \alpha_3).$$

$$(ii) \cos \beta = \cos \phi \{ (\cos \gamma_1 + \cos \gamma_2) / (1 + \cos \alpha_3) \} \pm (1 - \cos^2 \gamma_1 - \cos^2 \gamma_2 - \cos^2 \alpha_3 + 2 \cos \gamma_1 \cos \gamma_2 \cos \alpha_3)^{1/2} / \sin \alpha_3 \{ 1 - [2 \cos^2 \phi / (1 + \cos \alpha_3)] \}^{1/2}.$$

这些表示式在估定三角双锥几何构型中的应用, 在所引的参考文献中有叙述。

$$A3.8 \quad (i) l = [2r^2(1 - \cos \phi) + z^2]^{1/2}.$$

$$(ii) \cos \theta = -[2 \cos \phi(1 - \cos \phi) + (z/r)^2] / [2(1 - \cos \phi) + (z/r)^2].$$

(iii)  $\cos \omega = [\sin^2 \phi + \cos \phi(z/r)^2] / [\sin^2 \phi + (z/r)^2]$ 。对于纤维硫,  $l = 2.07 \text{ \AA}$ ,  $\theta = 106^\circ$ ,  $\omega = 85^\circ$  (不是报告所说的  $95^\circ$ )。

A3.9



椅式 ( $C_{2h}$ )



船式 ( $C_{2v}$ )



船式 ( $C_1$ )



对称扭转式 ( $D_2$ )



扭转船式 ( $C_2$ )

A3.10 (i)  $D_{3h}$ ; (ii)  $C_{4v}$ ; (iii)  $C_{2h}$ ; (iv)  $C_4$ ; (v)  $D_{2h}$ ; (vi)  $O_h$ ; (vii)  $D_{4h}$ ; (viii)  $S_4$ ; (ix)  $C_{3v}$ .

A3.11 (i)  $T_d$ ; (ii)  $C_{2v}$ ; (iii)  $C_1$ ; (iv)  $C_{3v}$ ; (v)  $C_{4v}$ ; (vi)  $C_{2v}$ ; (vii)  $C_{2v}$ ; (viii)  $D_{3d}$ ; (ix)  $C_{4v}$ ; (x)  $C_{4h}$ ; (xi)  $T_d$ .

A3.12 (i)  $C_8H_8$ ,  $C_{3h}$ ;  $C_{10}H_{10}$ ,  $C_{2v}$ ;  $C_{14}H_{20}$  (二金刚烷)  $C_{2h}$ .

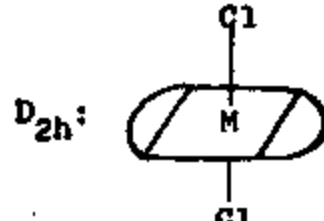
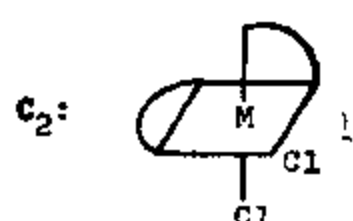
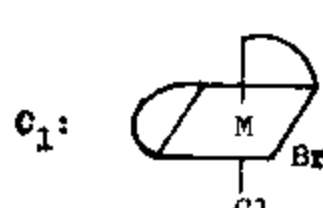
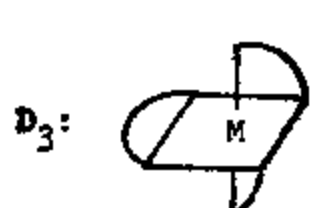
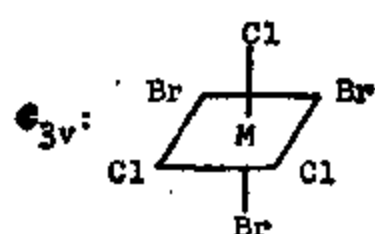
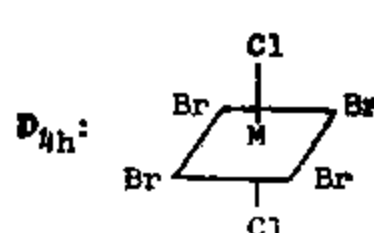
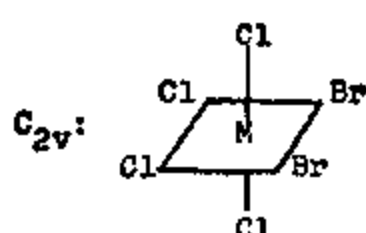
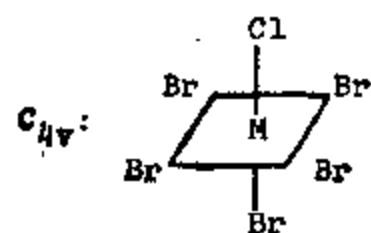
(ii)  $\delta = 0^\circ$ ,  $D_{2h}$ ;  $\delta = 90^\circ$ ,  $D_{2d}$ ;  $0 < \delta < 90^\circ$ ,  $D_{2h}$ .

(iii)  $D_{6d}$ .

(iv)  $D_{8h}$ .

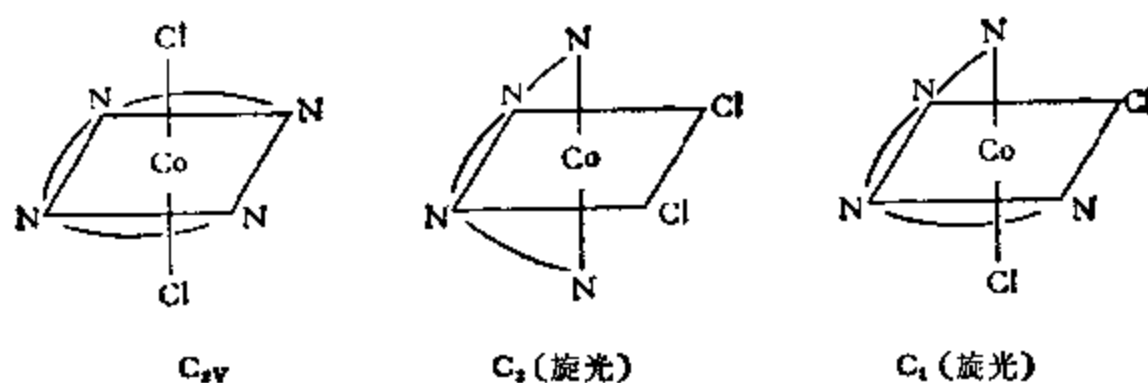
(v) 顺式  $C_{4v}$ ; 反式  $C_{4h}$ ; 扭式  $C_1$ .

A3.13

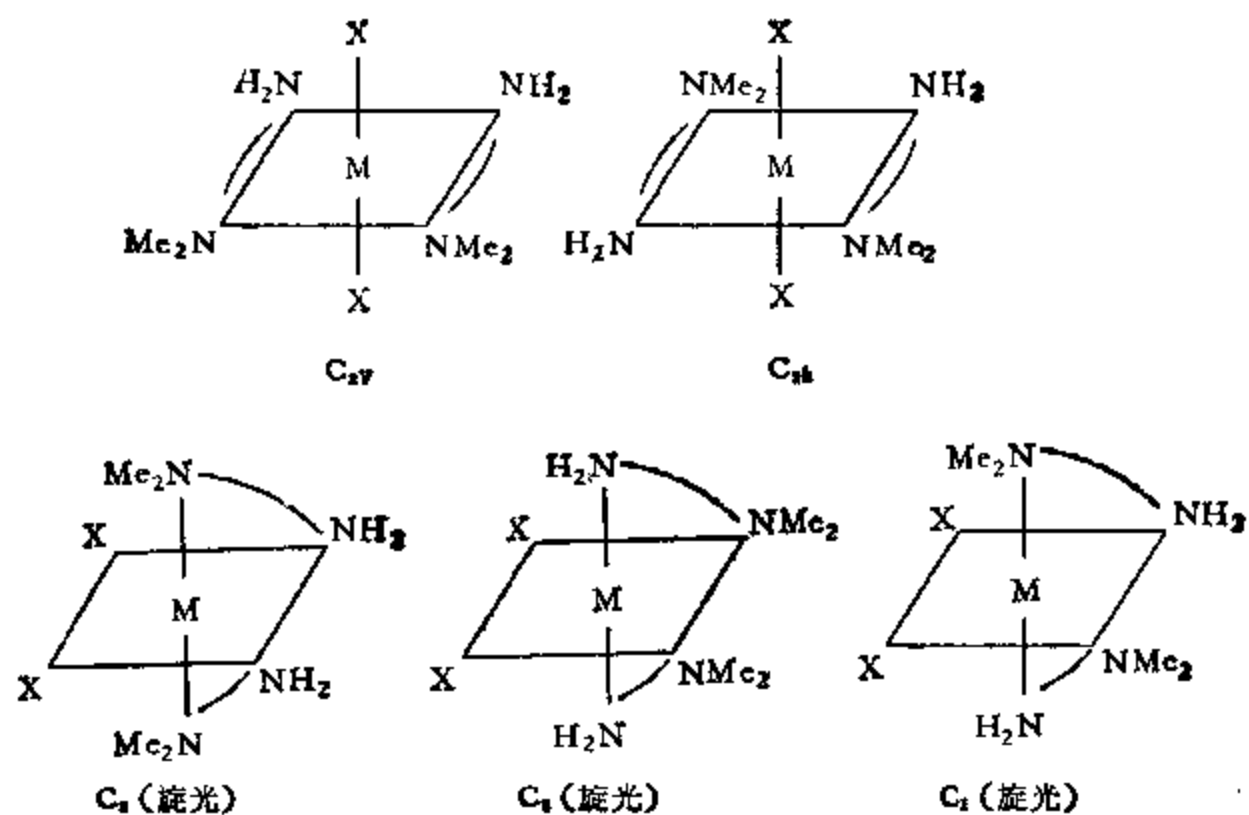


显然还有其他答案。

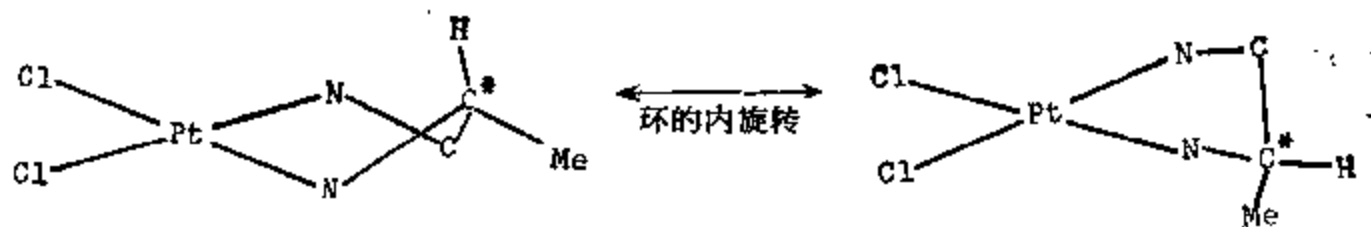
A3.14 (i)



(ii)



A3.15 (i)



根据空间效应来考虑,在  $C^*$  上带有水平甲基的异构体,比在轴向带有甲基的异构体要稳定。

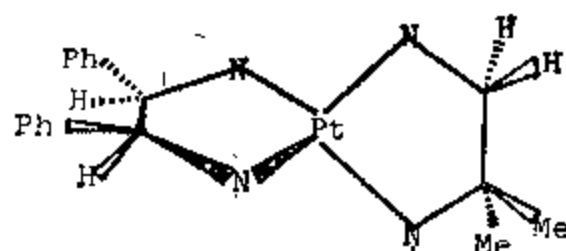
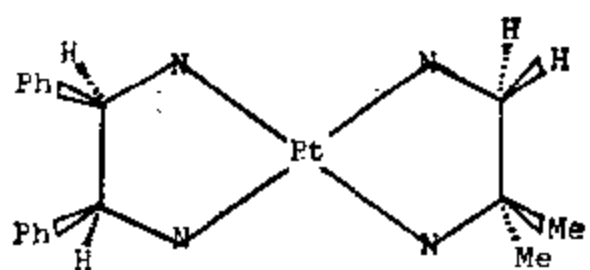
(ii)



“+”“-”符号分别表示碳原子在中间平面上方或下方。



## A3.16



正方形平面(如 Mills 和 Quibell 所发现的,有旋光性)      四面体(可能稍有旋光性,因为螯环不是平面)

A3.17 (i) (a)  $\Delta\delta\delta\delta$ (ob 型),  $D_3$ ;

(b)  $\Delta\lambda\lambda\lambda$ (LeL 型, 比 ob 型稳定约 1.8 千卡/摩尔);  $D_3$ ;

(c)  $\Lambda\delta\delta\lambda$ ,  $C_2$ ;

(d)  $\Delta\lambda\delta\delta$ ,  $C_2$ .

(ii)  $\Lambda\lambda\lambda\lambda$ ,  $\Lambda\delta\delta\delta$ ,  $\Delta\lambda\lambda\delta$  和  $\Lambda\delta\lambda\lambda$ , 它们分别为(a), (b), (c) 和 (d)的对映体。

A3.18 (i) 预计 R-Pn 螯环的构象为  $\lambda$ ,  $\text{CH}_3$  基团在水平位置上。

(ii)

络合物	分子构型	配位体构象	$[\alpha]_D$
$(-)-[\text{Co}(\text{R-pn})_3]^{3+}$	$\Delta$	$\lambda\lambda\lambda$	$-24^\circ$
$(+)-[\text{Co}(\text{S-pn})_3]^{3+}$	$\Delta$	$\delta\delta\delta$	$+24^\circ$
$(+)-[\text{Co}(\text{R-pn})_2]^{3+}$	$\Delta$	$\lambda\lambda\lambda$	$+21^\circ$
$(-)-[\text{Co}(\text{S-pn})_2]^{3+}$	$\Delta$	$\delta\delta\delta$	$-21^\circ$

A3.19 (i) 氟化物:  $\text{XeF}_2$  (线型,  $D_{\infty h}$ ).  $\text{XeF}_4$  (正方形平面,  $D_{4h}$ ).  $\text{XeF}_6$  (畸变八面体, 如果孤对电子指向八面体的一个面, 则对称性为  $C_{3v}$ ; 若孤对电子指向八面体的一条边, 则对称性为  $C_{2v}$ ).  $\text{XeF}_8$  (正方反棱柱体;  $D_{4d}$ ).

(ii) 氧化物:  $\text{XeO}$  ( $C_{\infty v}$ ),  $\text{XeO}_2$  ( $C_{2v}$ ),  $\text{XeO}_3$  ( $C_{3v}$ ),  $\text{XeO}_4$  ( $T_d$ ).

(iii) 二氟氧化物:  $\text{XeOF}_2$  (T-形,  $C_{2v}$ ).  $\text{XeO}_2\text{F}_2$  (类- $\text{SF}_6$ ,  $C_{2v}$ ).  $\text{XeO}_3\text{F}_2$  (三角双锥,  $D_{3h}$ ). 注意, 所有这些化合物中键和孤对电子都围绕着 Xe 作三角双锥排列, 而 F 总是占据轴向位置。

(iv) 四氟氧化物:  $\text{XeOF}_4$  (四方锥体,  $C_{4v}$ ).  $\text{XeO}_2\text{F}_4$  (八面体,  $D_{4h}$ ).

(v) 六氟氧化物:  $\text{XeOF}_6$  (结构类似于  $\text{XeF}_6$ , 只是  $\text{Xe}=\text{O}$  键代替了孤对电子).

A3.20 从已给出的资料可看出, 重金属原子 (IIA 族) 和 (或) 负电性配位体有利于生成非线性分子。

比较  $\text{HgCl}_2$  和  $\text{BaCl}_2$  可见, Hg 和 Ba 都具有  $6s^2$  基态组态。然而, 当一个  $6s$  电子被激发产生低激发组态时, Hg 为  $6s^1 6p^1$ , Ba 为  $6s^1 5d^1$ 。对于  $\text{HgX}_2$ ,  $sp$  杂化产生线性几何构型。对于  $\text{BaX}_2$ ,  $sd_{x^2-y^2}$  杂化导致键角大约为  $90^\circ$  的弯曲形状。  $d$  轨道的有效参与杂化导致非线性分子。

由于F是负电性最强的元素,它从金属原子拉走电荷,使后者带正电荷。这一电荷引起d轨道收缩,使得它在金属-配位体重迭中更加有效。故电负性配位体有利于非线性分子的生成。

将以上的叙述和 R. J. Gillespie [*J. Chem., Educ.*, **47**, 19(1970)] 给出的论证比较是有益的。

A3.21 所有这些化合物都是带有孤对电子的棱锥体分子。由于孤对电子比键电子对更强烈地排斥邻近的电子,这些化合物中的键角都小于四面体键角  $109.5^\circ$ 。可以看到  $\text{PH}_3$  的键角比  $\text{NH}_3$  要小;这可能是由于  $\text{PH}_3$  中四对电子没有组成一个完全充满的价电子壳层,孤对电子扩散到尽可能大的空间,迫使键角接近  $90^\circ$ 。

用F取代H导致不同的结果。 $\text{NF}_3$  比  $\text{NH}_3$  有较小的键角可用以下事实解释: 电负性较大的氟原子吸引电子,从而降低键电子对的斥力。 $\text{PF}_3$  与  $\text{NF}_3$  比较,有相反的效果,这可用氟原子的电子向中心原子的离域作用很大来说明,亦即生成  $p\pi-d\pi$  回授键。它不仅使键加强,而且也降低高度致密的氟原子中价电子层内部的斥力。因此,部分的多重键合使 F-P-F 键角增加。

A3.22 在 VSEPR 理论中,正八面体畸变是由于Xe中存在孤对电子。可以设想孤对电子指向八面体的一个面( $C_{3v}$ );或者指向八面体的一条边( $C_{2v}$ ),前者能量稍低。已经有人提出  $\text{XeF}_6$  具有非刚性  $C_{3v}$  结构,分子在8个这样的结构中振动(一个八面体具有八个面),在此过程中,经历  $C_{2v}$  结构。这样,可以说分子偏离于八面体结构,但偶极矩仍接近于零。

A3.23 当有许多大的配位体围绕一个中心原子时,通常在 VSEPR 处理中被忽略的配位体间的斥力就必须考虑。当所有的配位体互相接触时,孤对电子就被压挤入价电子层里面,占据球形s-轨道。以  $\text{TeBr}_6^{2-}$  为例,Br-Br 之间距离为  $3.81 \text{ \AA}$ ,比范德华(Van der Waals')距离  $3.9 \text{ \AA}$  稍小一些,说明所有的溴原子互相接触,没有给孤对电子留下空隙。同时,压进去的孤对电子要减少Te的电负性,导致键变长。在  $\text{TeBr}_6^{2-}$  中观测到的键长为  $2.75 \text{ \AA}$ ,比从共价半径的加和预计的  $2.51 \text{ \AA}$  要长,这一事实与上面设想的图象一致。

A3.24 中心原子不带孤对电子时,五配位主族元素的化合物采用 TBP 结构,如  $\text{PX}_5$ ,  $\text{X} = \text{卤素,甲基等}$ 。反之,若中心原子有一孤对电子,化合物将采用 SP 结构,如  $\text{BrF}_3$  和  $\text{XeOF}_4$ 。TBP 结构只比 SP 结构稍稳定一些。对于过渡金属化合物,配位场影响和(或) $\pi$ 键合的存在有利于后者。对于 TBP 和 SP 结构,考察晶体场稳定化能表明,除  $d^0$ ,  $d^5$ ,  $d^{10}$  以外,对其他所有电子组态,SP 结构更有利。然而其他效应如晶体中的堆积作用,则可能有利于其中的任何一种结构。例如两种形式(TBP 和 SP)的  $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$  都已在  $[\text{Cr}(\text{en})_3] \cdot [\text{Ni}(\text{CN})_5] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$  (en 代表  $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ ) 中找到。

A3.25 (i) 的情况是众所周知的。可用  $sp^3d$  杂化或 VSEPR 理论解释。

对  $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$ , 最高  $d$  轨道 ( $d_{x^2-y^2}$ ) 空着, 因此允许底部的配位体更接近金属. 对于  $[\text{CuCl}_5]^{2-}$ , 最高  $d$  轨道  $d_{x^2}$  仅半充满, 导致轴向键较短.

A3.26 在  $\text{BF}_3$  分子中底部平面下方的孤对电子排斥平面中的配位体向上; 反之, 在  $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$  中没有这种效应. 此外, 配位体之间的斥力将迫使底部配位体向下.

A3.27 对于  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ , 中心铁原子的电子组态是  $d_{xz}^2 d_{yz}^2 d_{xy}^2 d_{x^2-y^2}^2 d_{z^2}^2$ , 其中  $d_{x^2}$  轨道是空着的. 中心金属原子与轴向配位体之间的吸引力比较强, 因为沿这个方向的电子密度较低. 按照价键理论,  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  的  $\sigma$  键骨架从  $\text{Fe}$  的  $d_{xz} sp^3$  杂化得来.

由于  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  的交换速度很低,  $\text{CO}$  基团的等价性一定是由于分子内部的重排, 而不是由于分子之间的交换过程. 这就是所谓的假旋转过程 (pseudorotation process).

A3.28 就电子组态来说, 系列中各成员间唯一的不同在于  $1b_1$  轨道的集居数:

$\text{SiH}_2, \text{CH}_2: \cdots (2a_1)^2 (1b_1)^0$ ;  $\text{PH}_2, \text{NH}_2: \cdots (2a_1)^2 (1b_1)^1$ ;  $\text{H}_2\text{S}, \text{H}_2\text{O} \cdots (2a_1)^2 (1b_1)^2$ .

由于  $1b_1$  的能量与分子几何构型无关, 它的集居数的任何变化都不会有效地改变键角.

A3.29 考察  $\pi\text{CS}$  电子云表明, 所采用的构型 I 比另一种可能的构型 II 能更好地满足要求. 因此, 次甲基按轴向定位, 水平方向的 F 原子比较靠近. 定性地说, 观察到的结构 I 可以表示成通过两个弯曲键把一个四面体连接到一个八面体上.



## 第四章 晶体结构

### 问 题

4.1 在密堆积层中,每个球(原子)与另六个球接触,而邻近的六个球刚好互相接触。为什么密堆积中需要六个球围绕一个球,而不是 5、7 或其他数?

4.2 写出下列各种晶体的习见晶胞的有关内容(原子、离子和分子的类型和数目),

- (i) 立方密堆积金属。
- (ii) 六方密堆积金属。
- (iii)  $\text{CsCl}$ 。
- (iv)  $\text{NaCl}$  (岩盐)。
- (v)  $\text{CaF}_2$  (萤石)。
- (vi) 立方  $\text{ZnS}$  (闪锌矿)。
- (vii) 六方  $\text{ZnS}$  (纤维锌矿)。
- (viii)  $\text{TiO}_2$  (金红石)。
- (ix) 金刚石。
- (x) 石墨。
- (xi)  $\text{I}_2$ 。
- (xii) 六方冰。
- (xiii) 干冰(固体二氧化碳)。
- (xiv) 苯。

4.3 晶状  $\text{CaS}$  (密度  $2.58 \text{ 克/厘米}^3$ )已由粉末法证明具有  $\text{NaCl}$  型结构。

(i) 下面哪些是允许反射?

100, 110, 111, 200, 210, 211, 220, 222。

(ii) 计算晶胞的边长。

(iii) 计算  $\text{CuK}_\alpha$  辐射 ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ) 的最小可观测 Bragg 角。

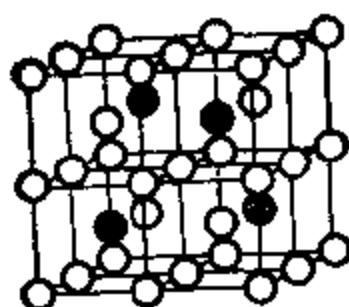
(iv) 导出  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{S}^{2-}$  离子的半径。假定离子半径反比于按 Slater 规则估计的有效核电荷(参见 2.8)。

4.4 一种合金的立方晶胞图示如下:

(i) 导出这种合金的化学计量式(即化学式)。

(ii) 是什么点阵型式(P, C, I 或 F)?

(iii) 对  $a = 5.780 \text{ \AA}$ , 计算密度(克/厘米<sup>3</sup>)及 Fe-Al 原子间最短距离。



● Al      ○ Fe

(iv) 描述以下结晶学上不同的各原子周围的配位情况 (即最邻近原子的数目和类型以及它们的几何排列)。

(a) Fe(1) (0, 0, 0)

(b) Fe(2) (1/2, 0, 0)

(c) Fe(3) (1/4, 1/4, 1/4)

(d) Al (1/4, 1/4, 3/4)

(v) 导出使用  $\text{CuK}_\alpha$  辐射 ( $\lambda = 1.5416 \text{ \AA}$ ) 时在  $\theta = 36.6^\circ$

观察到的反射的衍射指标。

4.5 Al 具有  $a = 4.0415 \text{ \AA}$  的立方晶胞, 用  $\text{CuK}_\alpha$  辐射 ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ) 观察到以下反射: 111, 200, 311, 222, 400, 331, 420, 422, 333 和 510。

(i) Bravais 点阵型式是什么?

(ii) 计算参照基矢 ( $\lambda^*$ ) 的倒易晶胞的大小。

(iii) 计算相应于头两个反射的平面之间的间隔。

(iv) 用  $\text{MoK}_\alpha$  辐射 ( $\lambda = 0.7107 \text{ \AA}$ ) 观察到的最高级 h00 反射是什么?

4.6 钙钛矿具有边长为  $3.84 \text{ \AA}$  的立方晶胞, Ca、Ti 和 O 原子分别处在它的顶角、体心和面心的位置上。

(i) 给出钙钛矿的化学计量式。

(ii) 计算晶体密度。

(iii) 描述三种离子的配位情况。

(iv) 按强度减小的次序排列以下 X 射线反射, 并简单说明理由。

(a) 100, 200, 400

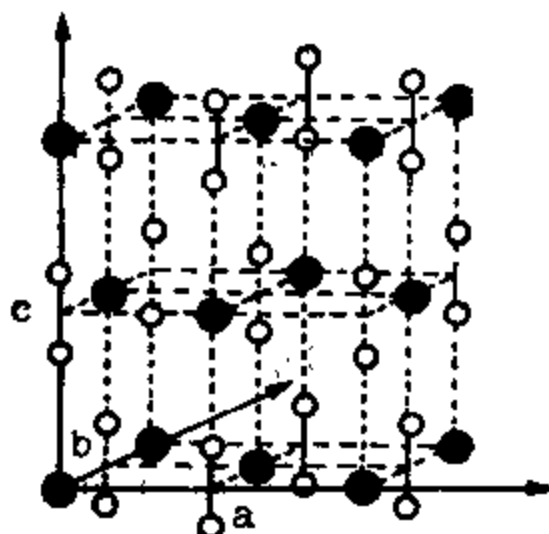
(b) 110, 220

4.7 一个 Ca 和 C 的二元化合物具有四方晶胞, 图示如下。  $a = b = 3.87 \text{ \AA}$ ,  $c = 6.37 \text{ \AA}$ 。图中 Ca 原子用较大的黑圆圈表示, C 用空心圆圈表示。在位于原点的钙原子上的碳原子的分数坐标为  $x = 0, y = 0, z = 0.406$ 。

(i) 导出这个化合物的化学计量式, 一个晶胞包含的化学式单位的数目以及  $\text{C}_2$  基团上的电荷。

(ii) 计算  $\text{C}_2$  基团中 C—C 键长度, 两个最短的 C—Ca 距离和非键 (Van der Waals) C...C 间距。

(iii) 这一结构与一简单离子化合物的结构密切相关。给出该晶体化合物的名称, 讨论两种结构之间的关系。



4.8 四硼酸二钠的一种晶型属单斜晶系, 晶胞大小  $a = 11.858$ ,  $b = 10.674$ ,  $c = 12.197 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 106^\circ 41'$ 。测得的密度是  $1.713 \text{ 克/厘米}^3$ , 此晶体含水吗? 若含水, 水合数

多少?

4.9 (i) 反式-二氯双(2,4-二甲基噻唑)络铜(II)的晶体属  $C2/c$  空间群,  $a = 12.320(13)$ ,  $b = 8.760(7)$ ,  $c = 14.592(11) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 105.81(6)^\circ$ ,  $v = 1515.2 \text{ \AA}^3$  和  $Z = 4$ . 估计用  $\text{MoK}_\alpha$  辐射 ( $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$ ) 到  $\theta \leq 30^\circ$  收集的数据中独立反射的最大数目.

[D.P. Gavel and D.J. Rodgson, *Acta Cryst.* **35**, 2704(1979).]

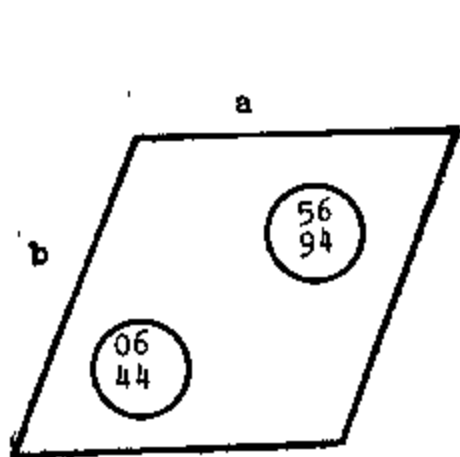
(ii) 导出  $\mathbf{a}$  和  $\mathbf{a}^*$  的夹角  $\theta(\mathbf{a}, \mathbf{a}^*)$  用直接晶胞参数表示的普遍表达式, 证明在单斜晶系的情况下( $b$  轴是唯一的,  $\beta$  为钝角), 它可简化为  $\theta(\mathbf{a}, \mathbf{a}^*) = \beta - 90^\circ$ .

(iii) 在四方晶体中, 面(130)和面(112)的法线之间的角度为  $44.0$ , 找出轴比  $c/a$ .

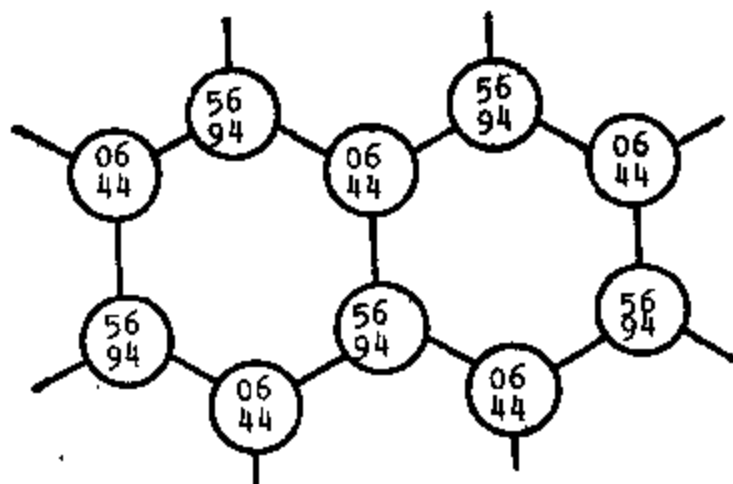
4.10 二氯双(4-乙烯基吡啶)络锌(II)晶体结构, 过去被错误地描述成属于空间群  $P\bar{1}$ , 一个晶胞内有两个分子, 晶胞大小为  $a = 7.501(4)$ ,  $b = 7.522(5)$ ,  $c = 14.482(6) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 90.41(4)$ ,  $\beta = 90.53(4)$ ,  $\gamma = 105.29(5)^\circ$ . 除六个据报告很弱的反射以外, 所有  $l$  为奇数的反射  $hkl$  均未观察到. 根据向量  $[110]$ ,  $[\bar{1}10]$  和  $[001]$  计算  $C$ ——心晶胞的大小, 并证明在实验误差范围内数据与空间群  $C2/c$  一致.

[R.E. Marsh and V. Schomaker, *Inorg. Chem.*, **18**, 2331(1979).]

4.11 X 射线和中子衍射测得普通六方冰的晶体结构数据如下.



$a = 4.5227$ ,  $c = 7.3671 \text{ \AA} (^\circ\text{C})$ , 氧原子在  $\pm(1/3, 2/3, u; 2/3, 1/3, 1/2 + u)$ ,  $u = \frac{1}{16}$  约  $0.06$ .



冰的结构沿  $c$  的投影, 在  $z = 56/100$  和  $z = 94/100$  的氧原子具有相同的  $x$  和  $y$  分数坐标对

在此三维网络中, 每个氧原子通过氢键与周围另外四个按四面体排列的氧原子结合. 注意, 通过皱褶六元环的中心向下的敞开的沟道, 它是冰密度低的原因. 因此, 每个氧原子有四个氢以四面体形式配置在周围; 两个较近的在  $1.0 \text{ \AA}$  处, 两个较远的在  $1.8 \text{ \AA}$  处. 但水分子的取向是完全随机的, 所以冰的晶体存在许多种构型.

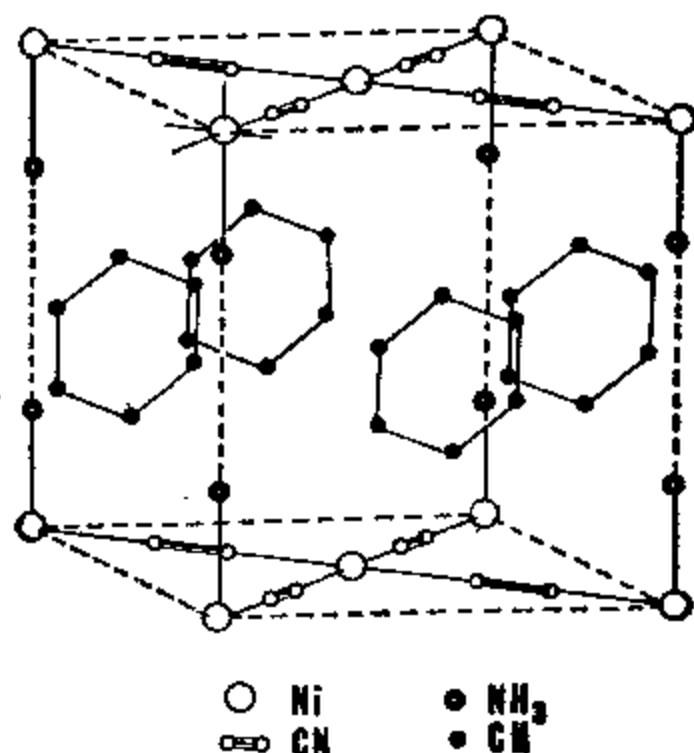
(i) 计算六方冰的密度和化学上相同而结晶学上不同的两个  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$  氢键的长度.

(ii) 在  $100^\circ\text{C}$  时, 水的蒸发焓是  $539.6$  卡/克, 试估计破坏一个 Avogadro 数的  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$  氢键所需的能量(千卡).

(iii) 在一摩尔冰中, 有  $2N_0$  个氢原子. 因为, 正如上面指出的, 每一个沿  $\text{O}-\text{O}$  轴有二个供选择的位置, 总共应有  $2^{2N_0}$  个可能的构型. 然而只有其中的一部分是“允许”的, 确

定“允许”的构型数,并从而计算六方冰的剩余熵。

4.12 笼形包合物的晶胞图示如下。[注意每个苯环只有一半属于这个晶胞]



- (i) 推导出化合物的化学计量式。
- (ii) 简单描述它的结构。
- (iii) 当用 (a) 吡啶和 (b) 萘代替苯时,会得到相似的化合物吗? 为什么?

[J. H. Rayner 和 H. M. Powell, *J. Chem. Soc.*, 319(1952).]

4.13 络合物  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{piaH})_2]\text{Cl}_2$  是蓝色针状晶体,磁矩 3.25BM。预期吡啶-2-碳酰胺(缩写为 piaH)按两种方式作为二螯配位体:



从以下晶体数据,导出尽可能多的信息。单斜晶系,  $a = 13.567$ ,  $b = 10.067$ ,  $c = 6.355 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 113.7^\circ$ ;  $F.W = 409.8$ ; 测定的密度为 1.72 克/厘米<sup>3</sup>;系统消光:  $l$  为奇数的  $h0l$ ;  $k$  为奇数的  $ok0$ 。

[A. Masuko, T. Nomura, and Y. Saito, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 40, 511(1967).]

4.14  $\text{Ni}^{2+}$  与 N, N-二甲基- $\beta$ -巯基乙胺 ( $\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{SH}$ ) 之间的 1:2 络合物已被合成。想要确定络合物的构型(顺或反)和  $\text{Ni}^{2+}$  的配位(平面正方形或四面体)。解释如何利用下面的信息弄清楚它的立体化学性质。

- (i) 化合物是反磁性的。
- (ii) 它的晶体属空间群  $P2_1/n$  (除  $a$  和  $c$  轴选择不同外,与  $P2_1/c$  相同),每个晶胞有两个分子。

画出双 (N, N-二甲基- $\beta$ -巯基乙胺)络镍(II)分子的简图,指出它所属点群。

[R. L. Girling and E. L. Amma, *Inorg. Chem.* 6, 2009(1967).]

4.15 p-氯硝基苯的晶体属单斜晶系,  $a = 3.84$ ,  $b = 6.80$ ,  $c = 13.35 \text{ \AA}$  和  $\beta = 97^\circ 31'$ . 系统消光是  $hol$  ( $l$  为奇数) 和  $oko$  ( $k$  为奇数). 用碘化钾溶液漂浮的方法测得密度为  $1.52 \text{ 克/厘米}^3$ , 从这些数据能得出什么信息?

[T. C. W. Mak and J. Trotter, *Acta Cryst.* **15**, 1078(1962).]

4.16 高氯酸硝鎓生成属于对称类型为  $2/m$  的单斜晶体. 晶胞大小为  $a = 9.16$ ,  $b = 7.08$ ,  $c = 7.30 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 112.1^\circ$ . 晶体密度为  $2.20 \text{ 克/厘米}^3$ . 系统消光是  $h + k$  等于奇数的  $hkl$  不存在和  $h$  为奇或  $l$  为奇的  $hol$  不存在. 假定化合物是由  $\text{NO}_2^+$  和  $\text{ClO}_4^-$  离子组成的, 关于它们在晶胞中的位置能得出什么结论?

[M. R. Truter, D. W. J. Cruickshank, and G. A. Jeffrey, *Acta Cryst.*, **13**, 855(1960).]

4.17 鉴定图 1—6 中的投影所示的各种晶体结构的空群. 图中参照投影轴给出原子的分数和(或)百分数坐标.

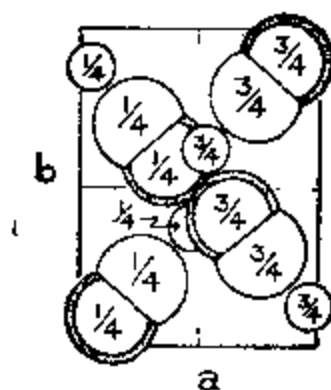


图 1 斜方晶系

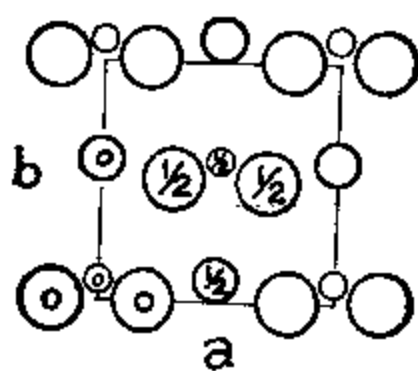


图 2 斜方晶系

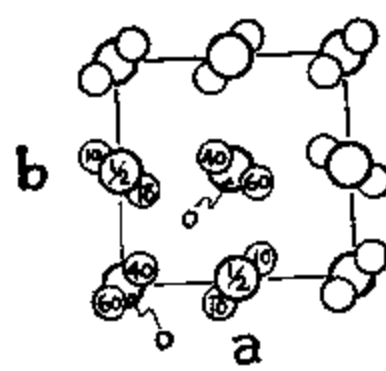


图 3 斜方晶系

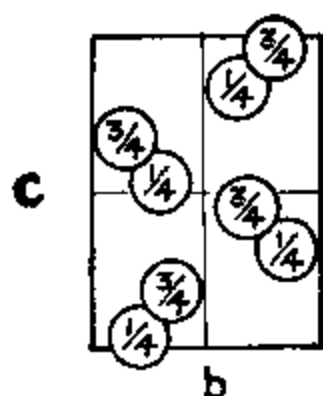


图 4 斜方晶系

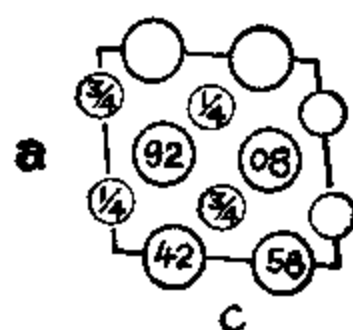


图 5 单斜晶系

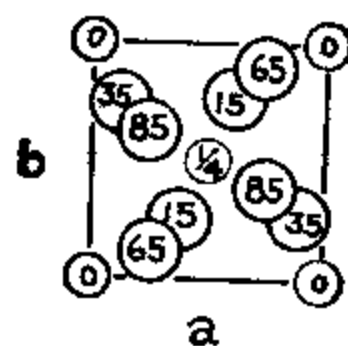


图 6 四方晶系

4.18 列出与观察到的 Laue 对称性和系统消光一致的所有可能的空群.

(i) 单斜晶系,  $hkl$  ( $h + k = \text{奇}$ ),  $hol$  ( $l = \text{奇}$ ).

(ii) 斜方晶系,  $hkl$  ( $h + k = \text{奇}$ ),  $hol$  ( $l = \text{奇}$ ).

(iii) 四方晶系,  $4/m$ ,  $hkl$  ( $h + k + l = \text{奇}$ ).

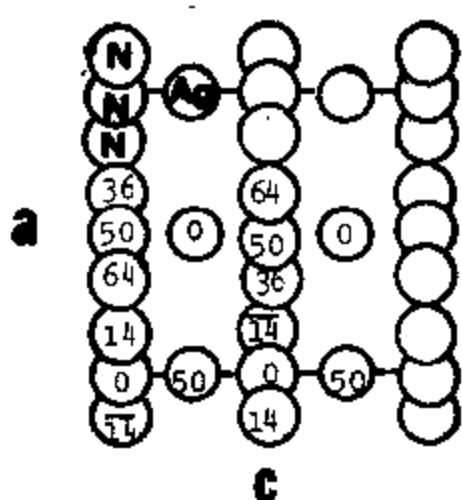
(iv) 四方晶系,  $4/mmm$ ,  $hkl$  ( $h + k + l = \text{奇}$ ).

(v) 菱形晶系,  $\bar{3}m$ ,  $hkl$  [参照三倍的素六方晶胞] [ $(-h + k + l) \neq 3n$ ].

(vi) 六方晶系,  $6/mmm$ ,  $h\bar{h}l$  ( $l = \text{奇}$ ).

(vii) 立方晶系,  $m\bar{3}m$ ,  $hkl$  [ $(h + k) = \text{奇}$  或  $(k + l) = \text{奇}$ ], [仅当指标都是奇或都是偶时, 反射才能被观察到].



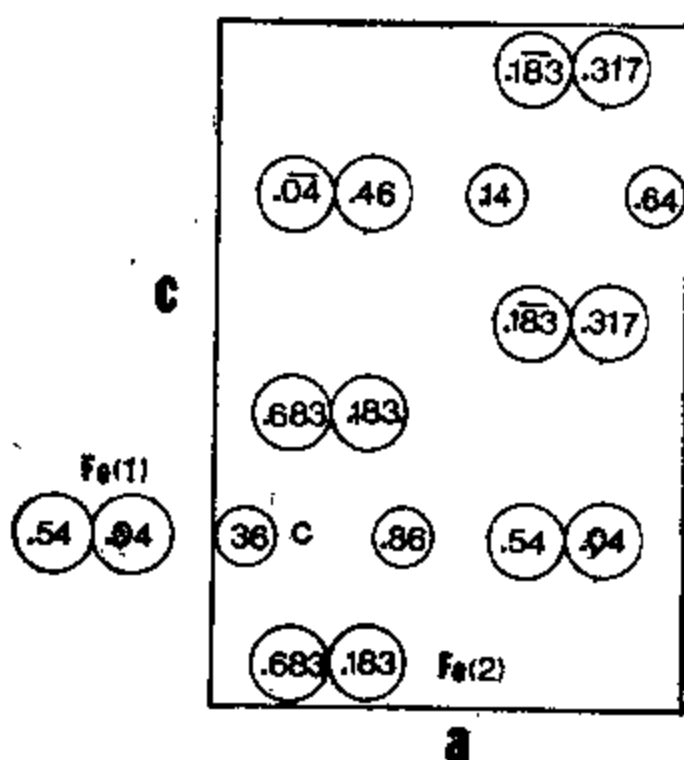


4.19 左图显示叠氮化银晶体结构沿  $b$  轴的投影。晶胞中含有 4 个分子，属斜方晶系。通过观察导出空间群并在另一图中指出表征空间群的对称元素。氮和银原子在空间群中占据什么位置？

[M. Bassiere, *Compt. Rend.*, 201, 735, (1935).]

4.20 碳化铁体是钢的重要成分，晶体是斜方的， $a = 4.524$ ,  $b = 5.089$ ,  $c = 6.743 \text{ \AA}$ ，晶体结构沿  $b$  轴投影示于图中，铁原子由较大的圆圈表示，原点在左下角。

- 导出碳化铁体的化学式。
- 用标准图示符号画出对称性简图，并说出空间群的名字。
- 列出空间群中一般的等效位置。
- 描述碳原子周围的配位情况，并利用以下位置参数计算所有晶体学上不同的 Fe-C 间距离。



	x	y	z
C	0.03	0.36	1/4
Fe(1)	-0.167	0.040	1/4
Fe(2)	0.333	0.187	0.065

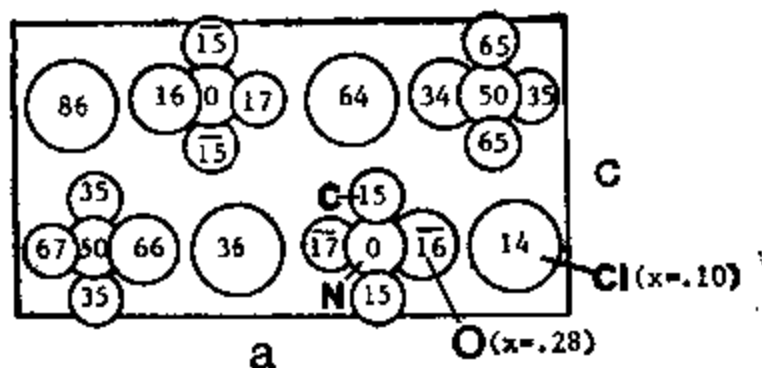
[H. Lipson and N. J. Petch, *J. Iron Steel Inst.*, 142, 95(1940); *Correrp.* 104.]

4.21 盐酸三甲基铵-N-氧化物的斜方结构沿  $b$  轴投影如下图所示，( $a = 14.27$ ,  $b = 5.40$ ,  $c = 7.61 \text{ \AA}$ ):

(i) 用标准图示符号画出对称性简图,并从而决定空间群。

(ii) 导出空间群中一般的和特殊的等效位置,按标题: 位置,点对称性和坐标给出你的结果。

(iii) 计算  $O \cdots Cl$  距离,并评论它与  $O$  和  $Cl$  的范德华半径和  $3.2 \text{ \AA}$  之间任何有意义的差别。



[C. R  rat, *Acta Cryst.*, **13**, (1960); A. Caron and J. Donohue, *Acta Cryst.*, **15**, 1052(1962).]

4.22 二氟化氙( $XeF_2$ )的晶体和分子结构已由三维中子衍射研究测定。晶体属四方晶系,  $a = 4.315$ ,  $c = 6.990 \text{ \AA}$ 。空间群是  $I4/mmm$ , 晶胞中有二个分子,二重和四重多重性的特殊位置是:

位 置	点对称性	坐标 $(0, 0, 0; 1/2, 1/2, 1/2)+$
4(c)	4mm	$0, 0, z; 0, 0, \bar{z}$
4(d)	4m2	$0, 1/2, 1/2; 1/2, 0, 1/2$
4(c)	mmm	$0, 1/2, 0; 1/2, 0, 0$
2(b)	4/mmm	$0, 0, 1/2$
2(a)	4/mmm	$0, 0, 0$

(i) 假定  $Xe-F$  键的长度为  $2.00 \text{ \AA}$  (在  $XeF_4$  中为  $1.93$  到  $1.94 \text{ \AA}$ ), 指认原子的位置并导出位置参数值。简要解释之。

(ii) 画一晶体结构的透视或投影简明图。计算最短的非键  $F \cdots F$  和  $Xe \cdots F$  距离。

[H.H. Hyman(ed.), *Noble-Gas Compounds*, University of Chicago Press, Chicago, 1963, pp. 221-225; Siegel and E. Gebert, *J. Amer. Chem. Soc.*, **85**, 240(1963).]

4.23 四氟化锡(IV)( $SnF_4$ )晶体属空间群  $I4/mmm$ ,  $a = 4.04$ ,  $c = 7.93 \text{ \AA}$  和  $Z = 2$ 。原子占据了下面的特殊位置:

原 子	位 置	分数坐标 $(0, 0, 0; 1/2, 1/2, 1/2)+$
Sn	2(a)	$0, 0, 0$
F'	4(c)	$0, 1/2, 0; 1/2, 0, 0$
F''	4(e)	$0, 0, z; 0, 0, \bar{z} (z = .237)$

(i) 给出系统消光条件(如果有的话)。

(ii) 画出说明晶胞内容的  $SnF_4$  晶体结构简图。

(iii) 导出特殊点 2(a), 4(c) 和 4(e) 的点对称性。

(iv) 计算  $Sn-F$  原子之间距离并描述围绕  $Sn$  的配位。

(v) 描述  $\text{SnF}_4$  的晶体结构。

[R. Hoppe and W. Dähne, *Naturwiss.*, 49, 254 (1962).]

4.24 卤素  $\text{Cl}_2$ 、 $\text{Br}_2$  和  $\text{I}_2$  的晶体属于同一空间群  $Bmab$  [除  $b$  轴与  $c$  轴互换外, 它与国际 X 射线结晶学表卷 I 中的  $Cmca$ (No.64) 相同。], 斜方晶胞包含在特殊位置 8(f) 上的 8 个原子。

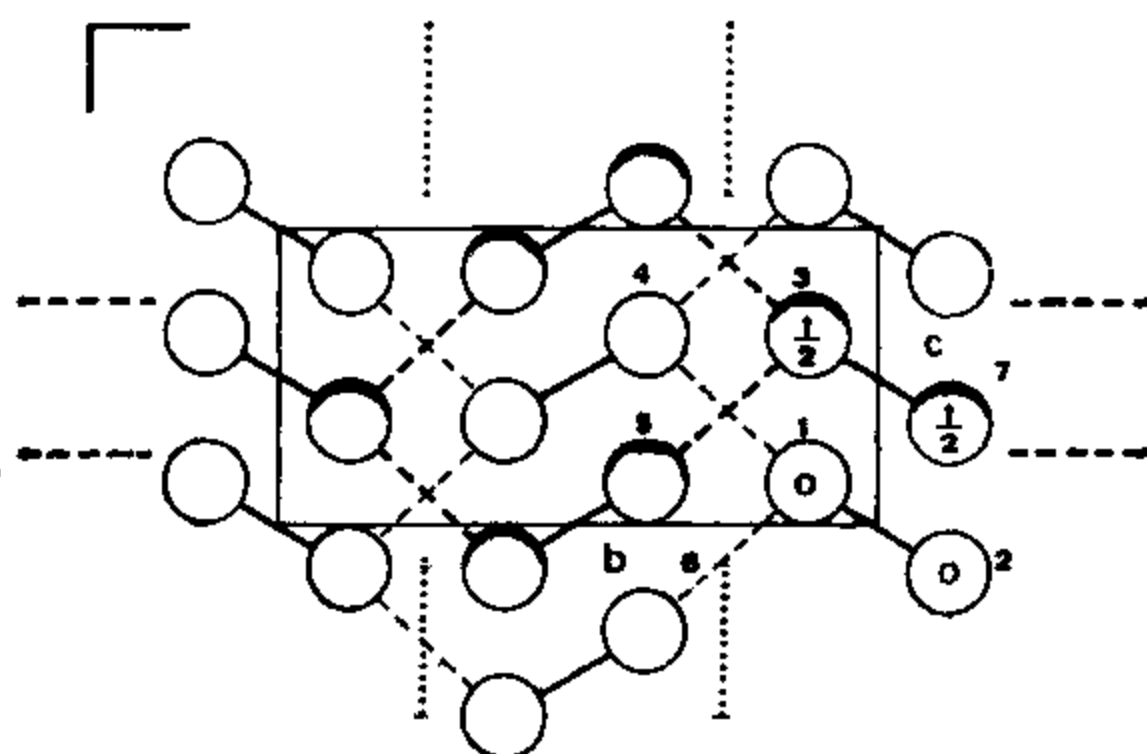
位置 8(f)	点群对称性 $m$	坐标 $(0, 0, 0; 1/2, 0, 1/2) +$ $0, y, z; 0, \bar{y}, \bar{z};$ $1/2, 1/2 - y, z; 1/2, 1/2 + y, \bar{z}$
4(a)	$2/m$	$0, 0, 0; 0, 1/2, 1/2$

原子	位置参数		晶胞大小 ( $\text{\AA}$ )		
	$y$	$z$	$a$	$b$	$c$
Cl	.100	.130	6.24	8.26	4.48(-160°C)
Br	.110	.135	6.67	8.72	4.48(-150°C)
I	.1156	.1493	7.27007	9.79344	4.79004(26°C)

下图给出固体碘的斜方结构沿其  $a$  轴的投影, 有阴影和无阴影原子分别位于  $x = \frac{1}{2}$  和  $x = 0$  处。  $\text{I}_2$  分子易于辨认, 虽然完全的分子对称性为  $\infty/m$  ( $D_{\infty h}$ ), 但在晶体中  $\text{I}_2$  分子要求的点群对称性为  $2/m$ 。

(i) 参看下图, 列表给出原子 1—7 的坐标, 计算所有从原子 1 到最近原子间的距离。

(ii) 描述  $\text{I}_2$  固体的晶体结构。



4.25 硒化亚钼 ( $\text{PdSe}$ ) 属四方晶系,  $a = 6.72$ ,  $c = 6.90 \text{ \AA}$ , 空间群是  $P4_2/m$ , 每个晶胞中有 8 个化学式单位。

原 子	位 置	点对称性	坐 标	参 数
Pd(1)	2(c)	4	$\pm(0, 0, 1/4)$	$x = .455,$ $y = .235$
Pd(2)	2(c)	2/m	$0, 1/2, 0; 1/2, 0, 1/2$	
Pd(3)	4(i)	m	$\pm(x, y, 0; y, \bar{x}, 1/2)$	
Se	8(k)	1	$\pm(x, y, z; x, y, \bar{z};$ $\bar{y}, x, z + 1/2;$ $y, \bar{x}, z + 1/2)$	$x = .20,$ $y = .325,$ $z = .230$

(i) 按一定比例画出 PdSe 晶体结构沿其 c 轴 (即在 001 面上) 的投影图。可用一个适当半径的圆圈代表一个原子, 圆圈内写出该原子在纸平面上面或下面的分数坐标。

(ii) 计算所有晶体学上独立的 Pd—Se 键长及 Se—Pd—Se 和 Pd—Se—Pd 键角。描述 Pd 和 Se 原子周围的情况。

[K. Schubert, H. Breiner, W. Burkhardt, E. Günzel, R. Haufler, H. L. Lukas, H. Vetter, J. Wegst, and M. Wilkens, *Naturwiss.*, **44**, 229(1957).]

#### 晶体结构的投影图

在问题 4.26—4.30 中提供了足够的数, 让学生能够按一定比例画出晶体结构图。在每种情况下都标明轴的方向, 以便能得到一个好的结构投影图。

一个原子用一个适当半径的圆圈代表, 圆圈内写上该原子在纸平面上面或下面的分数坐标 (一般用百分数表示)。各种原子半径的值在下面这本书中给出。

[A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 4th edition, Clarendon, Oxford, 1975, pp. 236, 259 和 1022.]

完整的图应该显示出存在原子聚集体 (即络合离子或分子)。于是可以计算键长和键角以及较短的范德华距离。在能够按简单离子堆积描述的结构中, 围绕每个离子的配位情况应当注明, 它与最邻近离子间的距离亦应确定。

4.26 菱形硫具有包含 6 个原子的菱形晶胞:  $a_R = 6.46 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 115^\circ 18'$ 。

相应的包含 18 个原子的六方晶胞具有边长:  $a_H = 10.818 \text{ \AA}$ ,  $c_H = 4.280 \text{ \AA}$ 。

空间群  $R\bar{3}$  (六方排列)

原 子	位 置	点对称性	坐标(0, 0, 0; 1/3, 2/3, 2/3; 2/3, 1/3, 1/3)+
S	18(l)	1	$x, y, z; \bar{y}, x - y, z;$ $y - x, \bar{x}, z$ $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}; y, y - x, \bar{z};$ $x - \bar{y}, x, \bar{z}$
	3(a)	3	0, 0, 0

参数:  $x = 0.1454$ ,  $y = 0.1882$ ,  $z = 0.1055$ ,

画图: 沿 c 轴上投影, a 指向右边, b 向上。

[J. Donohue, A. Caron, and E. Goldish, *J. Amer. Chem. Soc.*, **83**, 3478, (1961).]

4.27 三氟化氯 ( $\text{ClF}_3$ , 在  $-82.5^\circ\text{C}$  以下稳定) 属斜方晶系, 晶胞包含四个分子。

空间群  $Pnma$ ,  $a = 8.825 \text{ \AA}$ ,  $b = 6.09 \text{ \AA}$ ,  $c = 4.52 \text{ \AA}$ .

原 子	位 置	x	y	z
$C_1$	4(c)	.1582	1/4	.3790
F(1)	4(c)	.0422	1/4	.1010
F(2)	8(d)	.1517	.5315	.3634

画图: 沿  $c$  轴投影,  $a$  指向左边,  $b$  向上。

[R. D. Burtank and F. N. Bensey, *J. Chem. Phys.*, **21**, 602(1953).]

4.28 五氯化磷 ( $PCl_5$ ) 为四方晶体, 晶胞中有四个分子。

空间群  $P4/n$ ,  $a = 9.22 \text{ \AA}$ ,  $c = 7.44 \text{ \AA}$ 。

位 置	点 对 称 性	坐 标
8(g)	1	$x, y, z; \frac{1}{2} - x, 1/2 - y, z; \bar{y}, 1/2 + x, z;$ $1/2 + y, \bar{x}, z; \bar{x}, \bar{y}, z; 1/2 + x, 1/2 + y,$ $\bar{z}; y, 1/2 - x, \bar{z}; 1/2 - y, x, \bar{z}$
2(c)	4	$1/4, 3/4, z; 3/4, 1/4, \bar{z}$
2(a)	4	$1/4, 1/4, 0; 3/4, 3/4, 0$

原 子	位 置	x	y	z
P(1)	2(a)	1/4	1/4	0
P(2)	2(c)	1/4	3/4	.62
Cl(1)	2(c)	1/4	3/4	.905
Cl(2)	2(c)	1/4	3/4	.34
Cl(3)	8(g)	.31	.084	.15
Cl(4)	8(g)	.334	.954	.62

画图: 沿  $b$  轴投影,  $a$  指向右边,  $c$  向上。

[D. Clark, H. M. Powell, and A. F. Wells, *J. Chem. Soc.*, 642, (1942).]

4.29 五溴化磷 ( $PBr_5$ ) 是晶胞包含 4 个分子的斜方晶体:

空间群  $Pbcm$ ,  $a = 5.63 \text{ \AA}$ ,  $b = 16.94 \text{ \AA}$ ,  $c = 8.31 \text{ \AA}$

位 置	点 对 称 性	坐 标
8(e)	1	$x, y, z; \bar{x}, \bar{y}, 1/2 + z;$ $x, 1/2 - y, \bar{z}; \bar{x}, 1/2 + y, 1/2 - z$ $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}; x, y, 1/2 - z;$ $\bar{x}, 1/2 + y, z; x, 1/2 - y, 1/2 + z$
4(d)	m	$x, y, 1/4; \bar{x}, \bar{y}, 3/4;$ $\bar{x}, 1/2 + y, 1/4; x, 1/2 - y, 3/4$

原 子	位 置	x	y	z
P	4(d)	.035	.125	1/4
Br(1)	4(d)	-.211	.038	1/4
Br(2)	4(d)	-.154	.237	1/4
Br(3)	8(c)	.258	.123	.040
Br(4)	4(d)	.605	.400	1/4

画图: 沿  $a$  轴投影,  $c$  指向右边,  $b$  向上。

[M. van Driel and C.H. MacGillivray, *Rec. trav. chim. Pays-Bas*, **62**, 167(1943).]

4.30 五氧化二氮 ( $N_2O_5$ , 硝酸酐) 是晶胞包含两个分子的六方晶体, 空间群  $P6_3/mmc$ , 在  $-60^\circ\text{C}$   $a = 5.410 \text{ \AA}$   $c = 6.570 \text{ \AA}$ 。

位 置	点对称性	坐 标
6(h)	mm	$x, 2x, 1/4; 2\bar{x}, \bar{x}, 1/4; x, \bar{x}, 1/4$ $\bar{x}, 2\bar{x}, 3/4; 2x, x, 3/4; \bar{x}, x, 3/4$
4(f)	3m	$1/3, 2/3, z; 2/3, 1/3, z; 2/3, 1/3, 1/2+z$ $1/3, 2/3, 1/2-z$
2(d)	6m2	$1/3, 2/3, 3/4; 2/3, 1/3, 1/4$
2(c)	$\bar{6}m2$	$1/3, 2/3, 1/4; 2/3, 1/3, 3/4$
2(b)	$\bar{6}m2$	$0, 0, 1/4; 0, 0, 3/4$

原 子	位 置	参 数
N(1)	2(b)	$x = .1327$ $z = -.0743$
N(2)	2(d)	
O(1)	6(h)	
O(2)	4(f)	

画图: 沿  $c$  轴投影,  $a$  指向右边,  $b$  向上。

[E. Gison, K. Eriks, and J.L. de Vries, *Acta Cryst.*, **3**, 290(1950).]

4.31 金红石 ( $TiO_2$ ) 是晶胞大小为  $a = 4.58$ ,  $c = 2.95 \text{ \AA}$  的四方晶体。钛原子的位置在  $0, 0, 0; 1/2, 1/2, 1/2$ , 氧原子的位置在  $u, u, 0; \bar{u}, \bar{u}, 0; 1/2+u, 1/2-u, 1/2; 1/2-u, 1/2+u, 1/2; u = 0.31$ 。

(i) 氧原子在钛原子周围如何排列? 反过来呢?

(ii) 画出晶体结构简图并确定空间群。

(iii) 计算 Ti 和 O 原子对结构因子的贡献。发生什么样的系统消光?

4.32 [3] 和 [4]-转烷 (rotane, 聚环丙叉) 的 X 射线分析表明在内环发生键长的缩短。这可归因于邻近的(桨状)外层环丙烷环的配置, 导致  $\pi$  键级增加。



(I)



(II)

### 晶体数据

[3]——转烷 (I),  $C_6H_{12}$ , 六方晶系,  $a = 6.82(4)$ ,  $c = 9.738(5) \text{ \AA}$ ,  $Z = 2$ , 空间群  $P6_3/m$ .

[4]——转烷 (II),  $C_{12}H_{16}$ , 单斜晶系,  $a = 7.613(4)$ ,  $b = 7.126(4)$ ,  $c = 9.738(3) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 112^\circ 1'(1)$ ,  $Z = 2$ , 空间群  $P2_1/n$ .

对每一种转烷, 写下:

- (i) 系统消光;
- (ii) 晶体的 Laue 对称性;
- (iii) 晶体中要求的分子对称性;
- (iv) 理想的分子对称性;
- (v) 晶体学上不同的 C—C 键数目.

在空间群  $P6_3/m$  中, 多重性为 2 的 Wyckoff 位置是:

2(d)  $\bar{6}$   $2/3, 1/3, 1/4; 1/3, 2/3, 3/4$

2(c)  $\bar{6}$   $1/3, 2/3, 1/4; 2/3, 1/3, 3/4$

2(b)  $\bar{3}$   $0, 0, 0; 0, 0, 1/2$

2(a)  $\bar{6}$   $0, 0, 1/4; 0, 0, 3/4$

[C. Pascard, T. Prangé, A. de Meijere, W. Weber, J.-P. Barnier and J.-M. Conia, *J. C. S. Chem. Comm.*, 425(1979).]

4.33 深蓝色的“硫酸铜氨”晶体,  $Cu(NH_3)_4SO_4 \cdot H_2O$ , 属斜方晶系, 它的晶胞包含四个分子, 大小为  $a = 7.08$ ,  $b = 12.14$ ,  $c = 10.68 \text{ \AA}$ . 空间群具有以下的一般和特殊位置集.

位 置	点对称性	坐 标
8(d)	1	$\pm(x, y, z; 1/2 - x, 1/2 - y, 1/2 + z$ $1/2 - x, y, z; x, 1/2 - y, 1/2 + z$
4(c)	m	$\pm(1/4, y, z; 1/4, 1/2 - y, 1/2 + z$
4(b)	I	$0, 1/2, 0; 1/2, 1/2, 0; 0, 0, 1/2;$ $1/2, 0, 1/2$
4(a)	I	$0, 0, 0; 1/2, 0, 0; 0, 1/2, 1/2$ $1/2, 1/2, 1/2$

下表列出  $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$  中各原子(除氢外)的位置和参数.

原 子	位 置	参 数
Cu	4(c)	$Y_{Cu}, Z_{Cu}$
N(1)	8(d)	$X_{N(1)}, Y_{N(1)}, Z_{N(1)}$
N(2)	8(d)	$X_{N(2)}, Y_{N(2)}, Z_{N(2)}$
⋮	⋮	⋮

(i) 确定空间群, 给出 X 射线反射系统消光的条件.

(ii) 什么是  $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$  理想的点群(忽略氢原子)? 在晶体中用了它的哪些对

称元素?

(iii) 指认其余原子的位置(即完成上表),列出定义晶体结构的位置参数,并说明理由。

(iv) 给出 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 和 $\text{SO}_4^{2-}$ 离子中化学上等价而晶体学上不同的键长和键角。  
[F. Mazzi, *Acta Cryst.*, **8**, 137(1955).]

4.34 绿柱石( $\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_6$ )属六方晶系,  $a = 9.206$ ,  $c = 9.205 \text{ \AA}$ ,  $z = 2$ 。空间群为  $P6/mcc$ , 等效点系是:

位 置	点 对 称 性	坐 标
24(m)	1	$x, y, z$ ; 等
12(l)	m	$x, y, 0$ ; 等
12(k)	2	$x, 2x, 1/4$ ; 等
12(j)	2	$x, 0, 1/4$ ; 等
12(i)	2	$1/2, 0, z$ ; 等
8(h)	3	$1/3, 2/3, z$ ; 等
6(g)	2/m	$1/2, 0, 0$ ; 等
6(f)	222	$1/2, 0, 1/4$ ; 等
4(e)	6	$0, 0, z$ ; 等
4(d)	6	$1/3, 2/3, 0$ ; 等
4(c)	32	$1/3, 2/3, 1/4$ ; 等
2(b)	6/m	$0, 0, 0; 0, 0, 1/2$
2(a)	62	$0, 0, 1/4; 0, 0, 3/4$

(i)  $[(\text{SiO}_3)_6]^{12-}$  基团由六个共享顶角的  $\text{SiO}_4$  四面体组成,它们排列成一个环,整体对称性为  $6/m$ 。画出它的结构。

(ii) 讨论 Be 和 Al 可能的配位模式。

(iii) 指出所有原子的位置,并列出唯一地确定晶体结构的参数。简单解释你的推导。

[W. L. Bragg and J. West *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A111**, 691(1926); R. W. G. Wyckoff, *Crystal Structures*, 2nd edition, Vol.4, Interscience, New York, 1968, p.277.]

4.35 六次甲基四胺( $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ )是第一个被进行晶体结构分析的有机分子。晶体属立方晶系,  $a = 7.02 \text{ \AA}$ ,  $\rho = 1.33 \text{ 克/厘米}^3$ 。Laue 对称性是  $m3m$ , 系统消光是:  $hkl$  当  $h + k + l = \text{奇数}$  时

(i) 在晶胞中有多少分子?

(ii) 哪一个空间群与观察到的系统消光及 Laue 对称性一致?

(iii) 由观察六次甲基四胺分子的对称性确定真正的空间群。

(iv) 指认晶胞中所有原子(包括氢)的位置,描述此晶体结构需要什么位置参数?

(v) 按下面的假定导出碳原子和氮原子的分数坐标:

在轴方向上相邻分子的碳原子之间的距离  $= 3.68 \text{ \AA}$ , C—N 键长  $= 1.48 \text{ \AA}$ 。

[L. N. Becka and D. W. J. Cruickshank, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A273**, 435(1963).]



4.36 碱式醋酸铍 ( $\text{Be}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6$ ) 具有分子固体的性质而不是离子盐。晶体结构属立方晶系,  $a = 15.74 \text{ \AA}$ , 而  $\rho_x = 1.39 \text{ 克/厘米}^3$ , 衍射 (Laue) 对称性是  $m\bar{3}$ , 且只观察到以下反射:

$hkl$  当  $h, k, l$  都是偶或奇数时;

$okl$  当  $(k + l) = 4n$  时,

(i) 决定空间群。

(ii) 确定除氢外的所有原子位置, 列出定义晶体和分子结构的位置参数, 解释你的推导。

(iii) 理想的分子点群是什么? 哪些分子对称元素在空间群中没有被利用?

(iv) 画出和描述分子结构图。

[A. Tulinasky and C. R. Worthington, *Acta Cryst.*, **10**, 748(1957).]

4.37 当把等当量的  $\text{NH}_4\text{Cl}$  和  $\text{HgCl}_2$  在密封的管中一起加热时, 生成  $\text{NH}_4\text{HgCl}_3$  晶体。空间群是  $P4/mmm$ ,  $a = 4.19$ ,  $c = 7.94 \text{ \AA}$  和  $Z = 1$ 。用下面列出的假设, 导出晶胞中所有非氢原子的坐标。描述  $\text{Hg}^{2+}$  周围的配位情况, 计算  $\text{Hg}^{2+}$  到  $\text{Cl}^-$  的距离。简述理由。

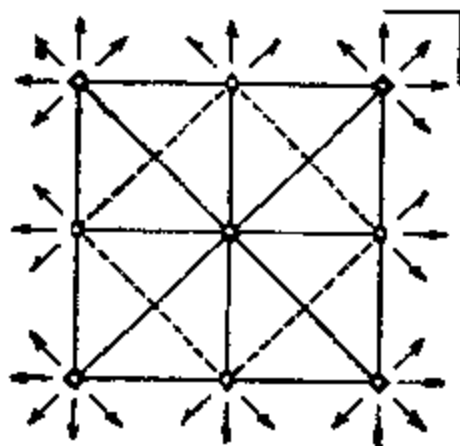
(1)  $\text{Hg}^{2+}$  在原点,  $\text{NH}_4^+$  (看成球形离子) 尽可能地远离  $\text{Hg}^{2+}$ 。

(2) 原子之间不能比  $2.3 \text{ \AA}$  更近,  $\text{Cl}^- \cdots \text{Cl}^-$  间的距离必须大于  $3.0 \text{ \AA}$ 。

(3) 每个  $\text{NH}_4^+$  被八个  $\text{Cl}^-$  围绕, 距离约为  $3.35 \text{ \AA}$  (亦即在  $\text{NH}_4\text{Cl}$  中发现的离子间距离)。

在空间群  $P4/mmm$  中, Wyckoff 多重性为 1 和 2 的位置是:

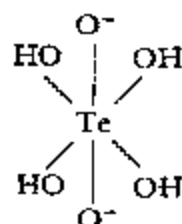
位 置	点对称性	坐 标
2(b)	$4mm$	$1/2, 1/2, z; 1/2, 1/2, \bar{z}$
2(g)	$4mm$	$0, 0, z; 0, 0, \bar{z}$
2(f)	$mmm$	$0, 1/2, 0; 1/2, 0, 0$
2(e)	$mmm$	$0, 1/2, 1/2; 1/2, 0, 1/2$
1(d)	$4/mmm$	$1/2, 1/2, 1/2$
1(c)	$4/mmm$	$1/2, 1/2, 0$
1(b)	$4/mmm$	$0, 0, 1/2$
1(a)	$4/mmm$	$0, 0, 0$



[E. J. Harmaen, *Z. Krist.*, **100A**, (1938).]

4.38 四氢氧化碲酐二铵  $(\text{NH}_4)_2[\text{TeO}_2(\text{OH})_4]$  属单斜晶系,  $a = 8.019(2)$ ,  $b = 6.568(1)$ ,  $c = 6.352(2) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 103.89(2)^\circ$ , 和  $Z = 2$ . 观察到的系统消光是  $hkl$  当  $h + k = \text{奇数}$

(i) 按 VSEPR 理论, 阴离子结构为



预计哪一个键长较短,  $\text{Te}-\text{O}$  或  $\text{Te}-\text{OH}$ ? 请说明理由.

(ii) 假定: (a) 空间群是  $C2/m$ ; (b)  $\text{OH}$  中的氢原子不位于阴离子的水平平面; (c) 形式上带负电荷的末端氧原子作为强氢键  $\text{O} \cdots \text{H}-\text{O}$  和  $\text{O} \cdots \text{H}-\text{N}$  的接受体. 指认在非对称单元中所有非氢原子的位置, 并清楚说明理由.

在空间群  $C2/m$  中, 一般和特殊等效位置是:

位 置	点对称性	坐标 $(0, 0, 0; 1/2, 1/2, 0)^+$
8(j)	1	$x, y, z; x, \bar{y}, z; \bar{x}, y, \bar{z}; \bar{x}, \bar{y}, z$
4(i)	m	$x, 0, z; \bar{x}, 0, z$
4(h)	2	$0, y, 1/2; 0, \bar{y}, 1/2$
4(g)	2	$0, y, 0; 0, \bar{y}, 0$
4(f)	I	$1/4, 1/4, 1/2; 1/4, 3/4, 1/2$
4(e)	I	$1/4, 1/4, 0; 1/4, 3/4, 0$
2(d)	2/m	$0, 1/2, 1/2$
2(c)	2/m	$0, 0, 1/2$
2(b)	2/m	$0, 1/2, 0$
2(a)	2/m	$0, 0, 0$

[G. B. Johansson and O. Lindqvist, *Acta Cryst.*, **B35**, 1684 (1979).]

## 答 案

A4.1 三个相同的互相接触的球, 其中心形成一个等边三角形. 在密堆积层中, 每一球的中心是  $360^\circ/60^\circ = 6$  个等边三角形的公共顶点.

A4.2

- |  |   |
|--|---|
| (i) 4 个金属原子;                                 | (ii) 2 个金属原子;                                 |
| (iii) $1\text{Cs}^+$ 和 $1\text{Cl}^-$ ;      | (iv) $4\text{Na}^+$ 和 $4\text{Cl}^-$ ;        |
| (v) $4\text{Ca}^{2+}$ 和 $8\text{F}^-$ ;      | (vi) $4\text{Zn}^{2+}$ 和 $4\text{S}^{2-}$ ;   |
| (vii) $2\text{Zn}^{2+}$ 和 $2\text{S}^{2-}$ ; | (viii) $2\text{Ti}^{4+}$ 和 $4\text{O}^{2-}$ ; |
| (ix) 8 个碳原子;                                 | (x) 4 个碳原子;                                   |
| (xi) $4\text{I}_2$ ;                         | (xii) $4\text{H}_2\text{O}$ ;                 |
| (xiii) $4\text{CO}_2$ ;                      | (xiv) $2\text{C}_6\text{H}_6$ .               |

A4.3 (i) 对 F 型(面心立方型)晶格, 衍射指标必须都是偶数或奇数, 故允许的反射是 111, 200, 220 和 222.

(ii)  $a = 5.705 \text{ \AA}$ .

(iii) 对 111 反射, 由对立方晶系适用的公式  $d_{hkl} = a/(h^2 + k^2 + l^2)^{-\frac{1}{2}}$  得  $\theta = 13.54^\circ$ .

(iv)  $r_{\text{Ca}^{2+}}/r_{\text{S}^{2-}} = 4.40/8.40$ ;  $r_{\text{Ca}^{2+}} + r_{\text{S}^{2-}} = 5.705/2$ .

解之得  $r_{\text{Ca}^{2+}} = 0.98 \text{ \AA}$   $r_{\text{S}^{2-}} = 1.87 \text{ \AA}$ .

A4.4 (i)  $\text{Fe}_3\text{Al}$

(ii) F. 晶格不是体心的, 因为在晶胞的角上和中心的 Fe 原子, 虽然在立体化学上有等价的环境, 但在晶体学上是不同的.

(iii)  $\rho = 4[3(55.85) + 26.98]/6.022 \times 10^{23}(5.780 \times 10^{-8})^3 = 6.69 \text{ 克/厘米}^3$ .

最短 Fe—Al 距离  $= 3\frac{1}{4}a/4 = 2.503 \text{ \AA}$ .

(iv) 在立方环境中所有原子都有 8 个最邻近原子. Fe(1) 和 Fe(2) 各有 4 个 Fe 和 4 个 Al 原子近邻. Fe(3) 和 Al 各有 8 个 Fe 原子近邻.

(v) 用公式  $2d_{hkl} \sin \theta = \lambda$  和  $d_{hkl} = a/(h^2 + k^2 + l^2)^{\frac{1}{2}}$  得到  $(h^2 + k^2 + l^2)^{\frac{1}{2}} = 2(5.780/1.5418) \sin 36.6^\circ = 4.47$ , 或者  $h^2 + k^2 + l^2 \sim 20$ .

故观测到的反射的指标为 420.

A4.5 (i) Bravais 点阵型式是 F, 因为衍射指标都是偶数或都是奇数.

(ii)  $V^* = 0.05552$  倒易晶格单位(无量纲).

(iii)  $d_{111} = a/(h^2 + k^2 + l^2)^{\frac{1}{2}} = 2.3334 \text{ \AA}$ ,  $d_{200} = 2.0208 \text{ \AA}$ .

(iv) 由 Bragg 方程,  $2 \sin \theta = \lambda/d_{h00} = h\lambda/a$ , 因此  $h\lambda/a \leq 2$ . 满足此条件的最大值是 11 (对  $\text{MoK}_\alpha$  辐射), 但当点阵是面心型时, 可观测到的最高级 h00 反射是 10 0 0.

A4.6 (i)  $\text{CaTiO}_3$ ;

(ii)  $\rho = 3.99 \text{ 克/厘米}^3$ ;

(iii)  $\text{Ca}^{2+}$  由 12 个  $\text{O}^{2-}$  围绕, 十二面体;

$\text{Ti}^{4+}$  由六个  $\text{O}^{2-}$  围绕, 八面体;

$\text{O}^{2-}$  由 2 个  $\text{Ti}^{4+}$  和 4 个  $\text{Ca}^{2+}$  围绕, 八面体.

(iv) (a) 按强度  $200 > 400 > 100$ ;

(b)  $220 > 110$ .

被(100)和(110)平面上的原子散射的 X 射线和被两平面中间的原子散射的 X 射线位相不同, 400 反射比 200 弱, 因为通常强度随 Bragg 角增加而下降.

A4.7 (i) 化学式  $\text{CaC}_2$ ,  $Z = 4$ , 在  $\text{C}_2$  基团中的电荷为 -2.

(ii) C—C 距离  $1.20 \text{ \AA}$ .

Ca—C 距离  $= 2.02 \text{ \AA}$  (最短)和  $2.58 \text{ \AA}$  (次短); C...C 非键距离  $= 2.74 \text{ \AA}$  和  $2.77 \text{ \AA}$ .

(iii)  $\text{CaC}_2$  的晶体结构与  $\text{NaCl}$  的结构密切相关。在  $\text{CaC}_2$  中, 对称性从立方降到四方, 并且  $c > a = b$ , 因为  $\text{C}_2^{2-}$  阴离子顺  $c$  轴方向平行排列。

A4.8 由于  $\rho = Z(\text{MW})/N_0(V)$ , 代入已知值得  $Z(\text{MW}) = 1526$ , 化合物是水合的, 因为要是无水,  $Z$  将会有不合理的值 7.6, 令  $n$  为结晶水的摩尔数, 则:  $(201.2 + 18.02n)Z = 1526$ , 对  $Z = 2, n = 31.2; Z = 4, n = 10.0; Z = 6, n = 3.0$ 。

虽然根据给定的数据,  $n = 3$  的可能性不能消除, 但最大水合数可能是 10, 当然, 实际分子式是  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 。

A4.9 (i) 约化极限球体积  $= (4/3)\pi(2 \sin \theta_{\max})^3 = 33.51 \sin^3 \theta_{\max}$ 。倒易晶胞体积  $= \lambda^3/N$ 。

可观测到的独立反射数大致为

$(33.51)(\sin^3 \theta_{\max})(V)/\lambda^3(2)(4) = 2210$ 。分母中的数 2 和 4 分别考虑到点阵带心和 Laue 多重性。

(ii)  $\cos \theta(a, a^*) = a \cdot a^* / aa^*, a^* = b \times c / V, a^* = bc \sin \alpha / V$ 。

因此,  $\cos \theta = (a \times b \times c / V)(V / abc \sin \alpha)$ 。

$V = abc(1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma)^{1/2}$

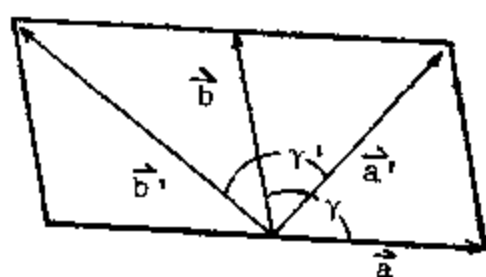
因此,  $\theta = \cos^{-1}[(1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma)^{1/2} / \sin \alpha]$ 。

在单斜晶系场合下 ( $b$  轴是唯一的,  $\beta$  是钝角),

$\theta = \cos^{-1}(1 - \cos^2 \beta)^{1/2}$ , 故  $\theta = \beta - 90^\circ$ 。

(iii) 对四方晶系,  $a = b, a^* = 1/a, c^* = 1/c$ 。  $\rho_{hkl} = h\lambda a + k\lambda b^* + l\lambda c^*$  垂直于  $(hkl)$ 。  $\cos 44^\circ = \rho_{130} \cdot \rho_{112} / |\rho_{130}| |\rho_{112}| = 4/10^{1/2} [2 + 4(c^*/c^*)^2]^{1/2} \cdot c/a = (c^*/a^*)^{-1} = 1.914$ 。

A4.10



带撇的量属于 C-心晶胞。

		b	k	l
		a	b	c
h'	a'	1	1	0
k'	b'	1	1	0
l'	c'	0	0	1

带撇的量属于 C-心晶胞。

C-心晶胞大小是  $a' = 9.115, b' = 11.942, c' (=c) = 14.482, \alpha' = 89.93, \beta' = 90.77, \gamma' = 89.83^\circ$ 。

计算实例:

$a' = P$  晶胞的[110]矢量长度.

$$= (a^2 + b^2 + 2ab \cos \gamma)^{\frac{1}{2}} \text{ \AA} = 9.115 \text{ \AA}$$

$$\gamma' = \cos^{-1} \frac{|\mathbf{a}'|^2 + |\mathbf{b}'|^2 - |\mathbf{a}' - \mathbf{b}'|^2}{2|\mathbf{a}'||\mathbf{b}'|} = 89.83^\circ$$

$$\left. \begin{array}{l} h' = h + k \\ k' = -h + k \\ l' = l \end{array} \right\} \begin{array}{l} h' + k' = 2k, \text{ 故 } (h' + k') \text{ 必须是偶数.} \\ \end{array}$$

$\left. \begin{array}{l} h = 1/2(h' - k') \\ k = 1/2(h' + k') \end{array} \right\}$  若  $h = k, k' = 0$ , 因此在  $P$  型点阵中,  $l$  为奇数的  $hhl$  反射相当于在  $C$ -型点阵中  $l'$  为奇数的  $h'ol'$ .

若认为六个很弱的反射( $hhl$ , 当  $l$  为奇数时)实际上不存在, 则参照基于[110],  $[\bar{1}10]$  和[001]的晶胞的系统消光是  $(h' + k')$  为奇数的  $h'k'l'$  和  $l'$  为奇数的  $h'ol'$ .

若取  $\alpha'$  和  $\gamma'$  精确地等于  $90^\circ$ , 观察到的数据与空间群  $C2/c$  完全一致.

A4.11 (i)  $Z = 4, \rho = 0.917$  克/厘米<sup>3</sup>.

在  $(1/3, 2/3, 0.06)$  和  $(1/3, 2/3, 0.44)$  处的两个原子之间的键长  $= 2.80 \text{ \AA}$ . 在  $(1/3, 2/3, 0.44)$  和  $(2/3, 1/3, 0.56)$  处的两个原子之间的键长  $= 2.76 \text{ \AA}$ .

(ii) 每个氧形成两个给予键和两个接受键. 因为每个键涉及两个氧原子, 破坏的氢键总数等于水分子数的两倍. 破坏 Avogadro 数个氢键所需能量为  $(0.5396)(18.01)/2 = 4.86$  千卡.

(iii) 围绕一个氧原子, 有  $4^2 = 16$  个“可能的”构型:

- (a) 4 个氢键, 1 个构型;
- (b) 3 个氢键和 1 个共价键, 4 个构型;
- (c) 2 个氢键和 2 个共价键, 6 个构型;
- (d) 1 个氢键和 3 个共价键, 4 个构型;
- (e) 4 个共价键, 1 个构型.

很明显, 只有 (c) 中的构型是“允许的”. 因此, 对于一种形式的冰允许的构型总数为  $W = 2^{2N_0}(6/16)^{N_0} = (3/2)^{N_0}$ , 剩余熵是  $S = k \ln W = N_0 k \ln(3/2) = 0.806$  卡/度·摩尔, 与实验值  $0.82$  卡/度·摩尔一致. 进一步的详细讨论可阅

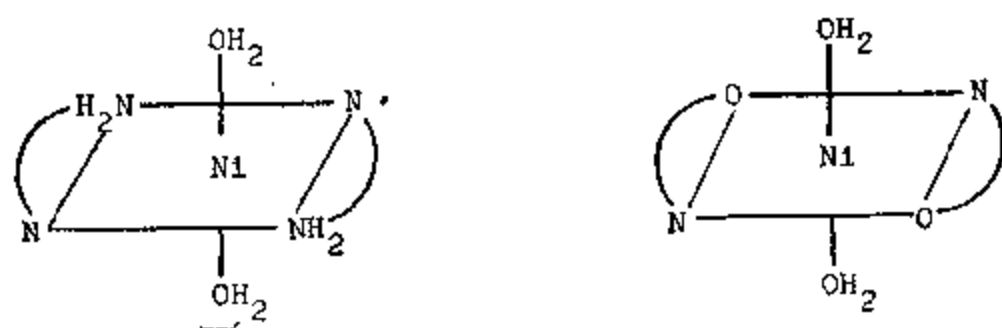
[L. Pauling, *Nature of the Chemical Bond*, 3rd edition, Cornell University Press, Ithaca, 1960 pp. 466—468.]

A4.12 (i)  $\text{Ni}(\text{CN})_2 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ .

(ii) 镍原子由氰基连接形成扩展的二维平面网络. 有两类镍原子: 一半镍原子被四个氰基碳原子配位, 另一半则被四个氮原子配位(按正方平面形排列). 后一类中的各个镍原子还按反式键合两个氨分子. 这些网络是叠起来的, 它们的氨基直接彼此相对, 苯环放在由两层堆成的空腔中.

(iii) 苯可以用吡啶代替(它们大小实际相同), 但不能用萘代替(因萘太大而不能进入空腔).

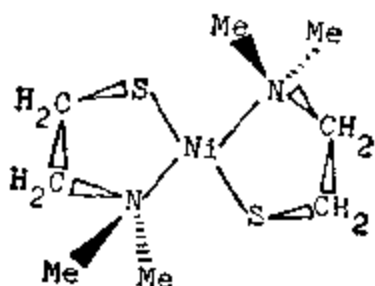
A4.13 空间群是  $P2_1/a$ 。由于  $Z = 2$ ，络合离子要求有对称中心，可能的结构是：



测得的 3.25BM 磁矩是与在高自旋八面体络合物中存在两个未成对电子一致的。

A4.14 (i)  $Ni^{2+}$  有 8 个 3d 电子，只有正方形平面结构的强场情况与观察到的反磁性一致。

(ii) 分子必须拥有一个对称中心。由于  $2/m$  要求精确的平面螯合环，预期的分子对称性是  $\bar{1}$ 。



A4.15 空间群  $P2_1/C$ ； $Z = 2$ 。除了点阵平移以外，在此空间群中对称元素是  $2_1$ ， $C$  滑移和  $\bar{1}$ 。由于螺旋轴和滑移面不可能是有限分子的对称元素，似乎 p-氯硝基苯分子应拥有对称中心！

实际上，处于晶体状态的分子是随机取向的，从而氯和硝基（它们的大小差别不大）完全等价。换言之，分子的头和尾没有差别。因为测定的原子位置是对大量晶胞的时间和空间平均，导致出现表面上的对称中心。这是静态型统计无序的一个例子。

A4.16 系统消光表明有  $C$  心和一个  $c$  滑移面。由于晶体分类为  $2/m$ ，空间群是  $C2/c$ 。由给出的数据得  $Z = 4$ ，因此  $NO_2^+$  和  $ClO_4^-$  基团在四重多重性的特殊位置上。

位 置	点对称性	坐标 $(0, 0, 0; 1/2, 1/2, 0)+$
4(e)	2	$0, y, 1/4; 0, \bar{y}, 3/4$
4(d)	$\bar{1}$	$1/4, 1/4, 1/2; 3/4, 1/4, 0$
4(c)	$\bar{1}$	$1/4, 1/4, 0; 3/4, 1/4, 1/2$
4(b)	$\bar{1}$	$0, 1/2, 0; 0, 1/2, 1/2$
4(a)	$\bar{1}$	$0, 0, 0; 0, 0, 1/2$

因为  $ClO_4^-$  是四面体的，它必须占据位置 4(e)。预计为线性的  $NO_2^+$  基团与位置对称性  $\bar{1}$  或 2 相容。尽管从堆积作用考虑不易消除五个特殊位置中的任何一个，但可以证明，假如  $NO_2^+$  也放在 4(e) 位置，那么 O 原子不一定位于二重轴上，分子阳离子不要求为精确的线形。

X射线分析指出,  $\text{NO}_2^+$  占据 4(e) 位置, 由于周围离子的静电场而稍微变形 ( $\text{O}-\text{N}-\text{O} = 175^\circ$ ).

#### A4.17

图	化 合 物	空 间 群	评 注*
1	$\text{LiCN}$	$\text{Pbnm}$	$= \text{Pnma}$ (置换 cab)
2	$\text{NaNO}_2$	$\text{Im}2\text{m}$	$= \text{Imm}2$ (置换 bca)
3	$\text{HgO}_2$	$\text{Pbca}$	
4	$\text{Np}$	$\text{Pmca}$	$= \text{Pnma}$ (置换 bca)
5	$\text{CuO}$	$\text{C}2/c$	
6	$\text{Pd}_2\text{Se}$	$\text{P}4_2/c$	

注: 确定结构(以投影图表示)的空间群的步骤.

(i) 找带心的点阵型式.

(ii) 单斜晶系: 找关于唯一轴的对称元素.

斜方晶系: 分别找关于  $a$ ,  $b$  和  $c$  的对称元素. 先找镜面和滑移面再找旋转轴和螺旋轴.

四方晶系: 分别找关于  $c$ ,  $a$  和  $[110]$  的对称元素.

\*为得到标准空间群符号, 请查阅

[“Index of Three-dimensional Space-group Symbols for Various Settings” in *International Tables for X-ray Crystallography*, Vol. I, 3rd edition, pp. 543—553.]

A4.18 (i)  $\text{Cc}$  或  $\text{C}2/c$ .

(ii)  $\text{Cmcm}$ ,  $\text{Cmc}2_1$  或  $\text{C}2\text{cm}(=\text{Ama}2)$ , 通过置换  $\bar{c}ba$ , 即把旧的  $a$ ,  $b$  和  $c$  轴分别重新标记为  $-c$ ,  $b$  和  $a$  轴).

(iii)  $\text{I}4$ ,  $\text{I}\bar{4}$ , 或  $\text{I}4/\text{m}$ .

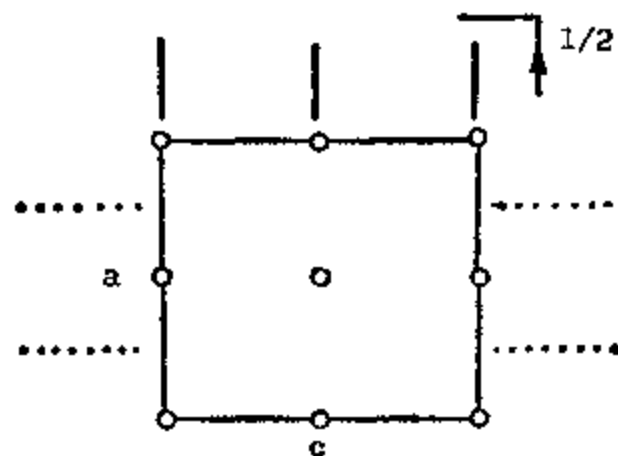
(iv)  $\text{I}422$ ,  $\text{I}4\text{mm}$ ,  $\text{I}\bar{4}\text{m}2$ ,  $\text{I}\bar{4}2\text{m}$ , 或  $\text{I}4/\text{mmm}$ .

(v)  $\text{R}32$ ,  $\text{R}3\text{m}$ ,  $\text{R}\bar{3}\text{m}$ .

(vi)  $\text{P}\bar{6}\text{c}2$ ,  $\text{P}6_3\text{m}$ , 或  $\text{P}6_3/\text{mcm}$ .

(vii)  $\text{P}432$ ,  $\text{P}\bar{4}3\text{m}$ , 或  $\text{Pm}3\text{m}$ .

A4.19 空间群为  $\text{Ibam}$  (No. 72). 原始文献给出为  $\text{I}6\text{ma}$  (轴的选择不同).



原 子	位 置	点 对 称 性	坐标 (0, 0, 0; 1/2, 1/2, 1/2)
Ag	a(b)	222	1/2, 0, 1/4; 1/2, 0, 3/4
N(1)	4(c)	2/m	0, 0, 0; 0, 0, 1/2
N(2)	8(j)	m	x, y, 0; $\bar{x}$ , $\bar{y}$ , 0; $\bar{x}$ , y, 1/2 y, $\bar{y}$ , 1/2

A4.20 (i)  $\text{Fe}_3\text{C}$ .

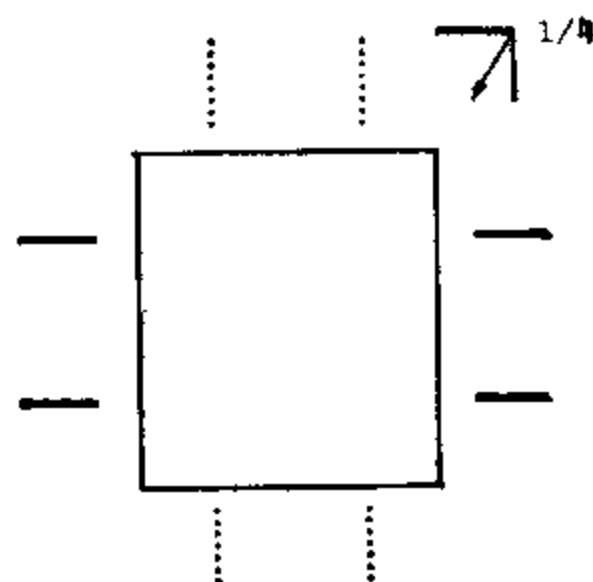
(ii) 空间群为  $\text{Pbnm}$  (No. 62).

(iii)  $x, y, z; 1/2 - x, 1/2 + y, z; x, y, 1/2 - z; 1/2 - x, 1/2 + y, 1/2 - z; \bar{x}, \bar{y}, \bar{z}; 1/2 + x, 1/2 - y, \bar{z}; \bar{x}, \bar{y}, 1/2 + z; 1/2 + x, 1/2 - y, 1/2 + z$ .

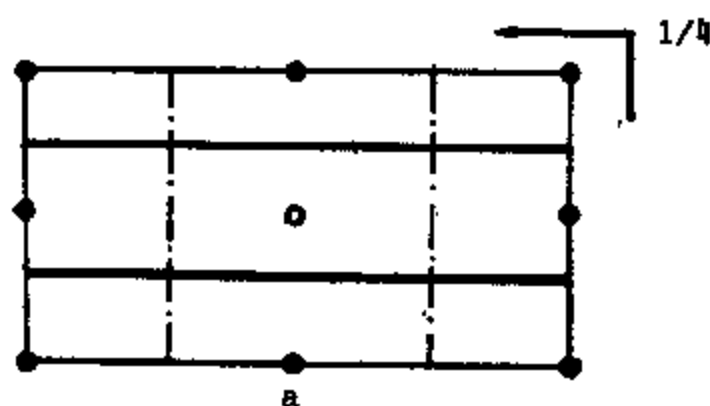
(iv) 碳原子由六个相邻的铁原子配位, 形成三角棱柱, 最短的独立 Fe—C 距离为:

Fe(1)—C = 1.86 和 1.88 Å,

Fe(2)—C = 2.06 和 2.16 Å.



A4.21 (i) 空间群是  $\text{Pnam}$  (=No.62  $\text{Pnma}$ , 置换  $a \leftrightarrow b$ ).



(ii)

位置 点 对 称 性

分 数 坐 标

8(d)	1	$  \begin{array}{l}  \overbrace{x, y, z; 1/2 - x, 1/2 + y, 1/2 + z; 1/2 + x, 1/2 - y, z; x, y, 1/2 - z}^n \\  \underbrace{\hspace{10em}}_m  \end{array}  $
		$\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}; 1/2 + x, 1/2 - y, 1/2 - z;$ $1/2 - x, 1/2 + y, \bar{z}; \bar{x}, \bar{y}, 1/2 + z$
4(c)	m	$x, y, 1/4; \bar{x}, \bar{y}, 3/4; 1/2 - x, 1/2 + y, 3/4;$ $1/2 + x, 1/2 - y, 1/4$
4(b)	$\bar{1}$	$1/2, 0, 0; 0, 1/2, 1/2; 0, 1/2, 0; 1/2, 0, 1/2$
4(a)	$\bar{1}$	$0, 0, 0; 0, 0, 1/2; 1/2, 1/2, 0; 1/2, 1/2, 1/2$

(iii) O原子(0.28—0.16, 1/4) 和 Cl原子(10, 0.14, 1/4)之间距离是

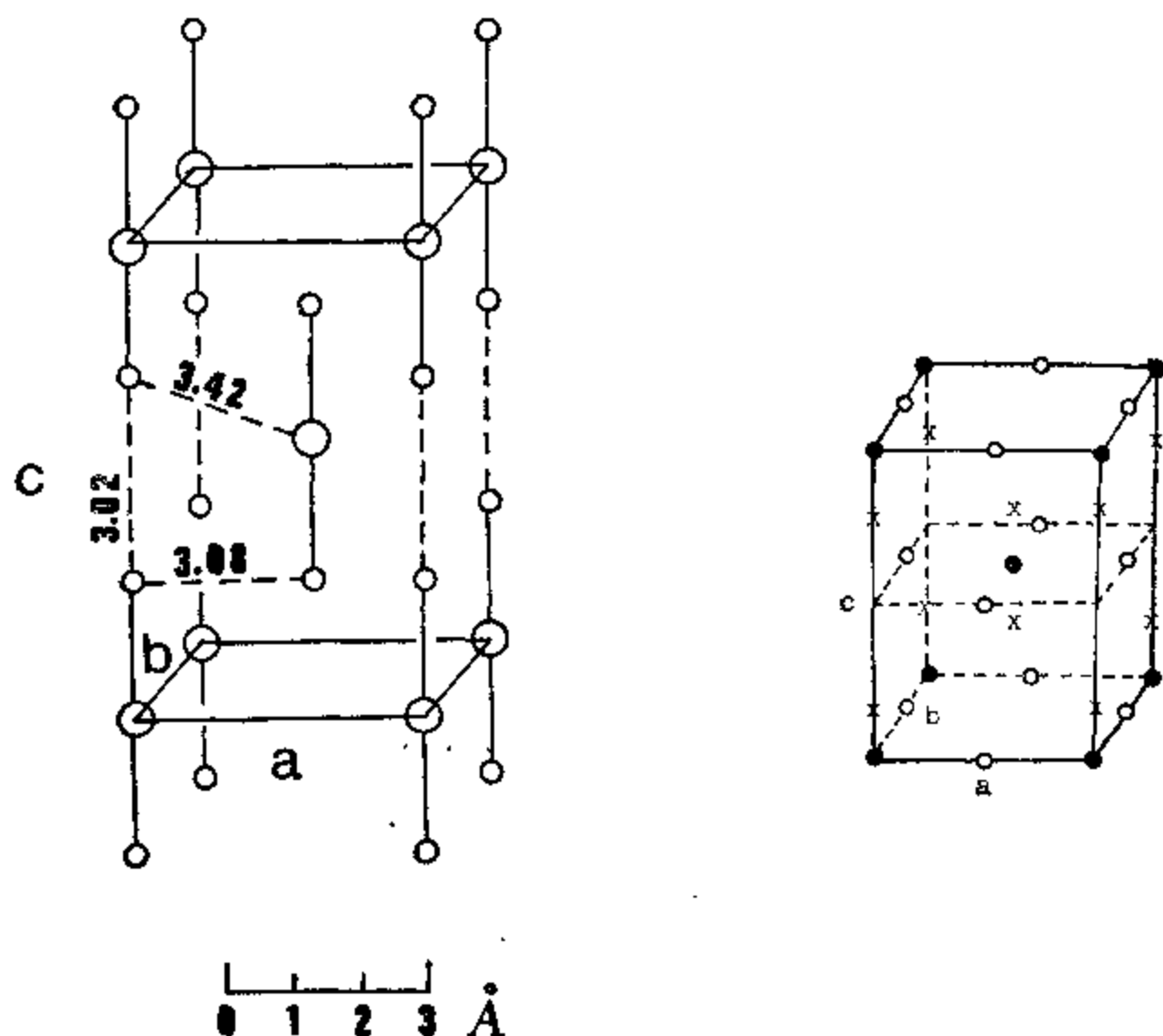


$$[(0.18 \times 14.27)^2 + (0.30 \times 5.40)^2]^{\frac{1}{2}} = 3.04 \text{ \AA}.$$

因为氢键,它比 3.2 \text{ \AA} (O 和 Cl 的范德华半径之和)明显短一些.

A4.22 (i) 由于  $Z = 2$ ,  $\text{XeF}_2$  分子必须占据对称性为  $4/mmm$  的位置,因此分子是线性的,与 VSEPR 理论预言的一致. Xe 原子可以放在 2(a) 位置, F 原子在 4(e),  $Z = 2.00/6.99 = 0.286$ . [ $Z$  的精确值是  $0.2837 \pm 3$ ].

(ii) 最短的  $\text{F} \cdots \text{F}$  和  $\text{Xe} \cdots \text{F}$  非键距离如下图所示.



A4.23 (i) 系统消光:  $(h + k + l)$  为奇数时.

(ii)

(iii)

特殊位置

点对称性

2(a)

$4/mmm$

4(c)

$mmm$

4(e)

$4mm$

(iv)  $\text{Sn}-\text{F}' = a/2 = 2.02 \text{ \AA}$ ;  $\text{Sn}-\text{F}'' = 0.237 \times c = 1.88 \text{ \AA}$ .

Sn 原子处在四方畸变的八面体环境中,有平面排列的四个长  $\text{Sn}-\text{F}'$  键和两个较短的反式  $\text{Sn}-\text{F}''$  键.

(v) 晶体结构由垂直于 c 轴的共有顶角的  $\text{SnF}_6$  八面体堆积层组成.

A4.24 (i)

原子编号	分 数 坐 标		
1	0	$y$	$z$
2	0	$\bar{y}$	$z$
3	$1/2$	$y$	$1/2 + z$
4	0	$1/2 - y$	$1/2 + z$
5	$1/2$	$1/2 - y$	$z$
6	0	$1/2 - y$	$-1/2 + z$
7	$1/2$	$y$	$1/2 - z$

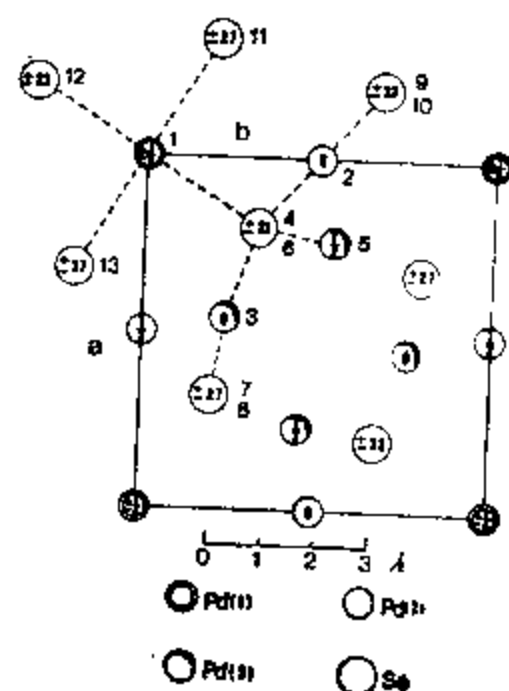
令  $r_{ij}$  为原子  $i$  到  $j$  的距离,

$$\begin{aligned}
 \text{I-I 键长} &= r_{12} = [(2yb)^2 + (2zc)^2]^{\frac{1}{2}} \\
 &= [(2 \times 0.1156 \times 9.793)^2 + (2 \times 0.1493 \times 4.790)^2]^{\frac{1}{2}} \\
 &= 2.68 \text{ \AA}.
 \end{aligned}$$

分子间距离:  $r_{13} = 4.35$ ,  $r_{14} = 3.56$ ,  $r_{15} = 4.48$ ,  $r_{16} = r_{11}$ ,  $r_{17} = 4.37 \text{ \AA}$ .

注意:  $r_{14}$  比  $r_{13}$ ,  $r_{15}$  和  $r_{17}$  短得多.

(ii) 固体碘的晶体结构是由垂直于  $a$  轴的分立的碘分子组成的许多层构成, 各层交错排列. 各碘分子位于相邻层的空穴中, 较大的层间距离说明它们之间是范德华键, 并反映在晶体容易沿与层平行的方向裂开上. 在层内, 每一个碘原子有两个距离为  $3.56 \text{ \AA}$  的最近邻. 这说明有相当大的轨道重叠, 形成散布到整层的分子间多中心  $\sigma$  键, 产生离域的电子集居. 这样一种成键图象与固体碘的颜色, 金属光泽和电导性一致.



A4.25 (i) (见右图)

(ii)

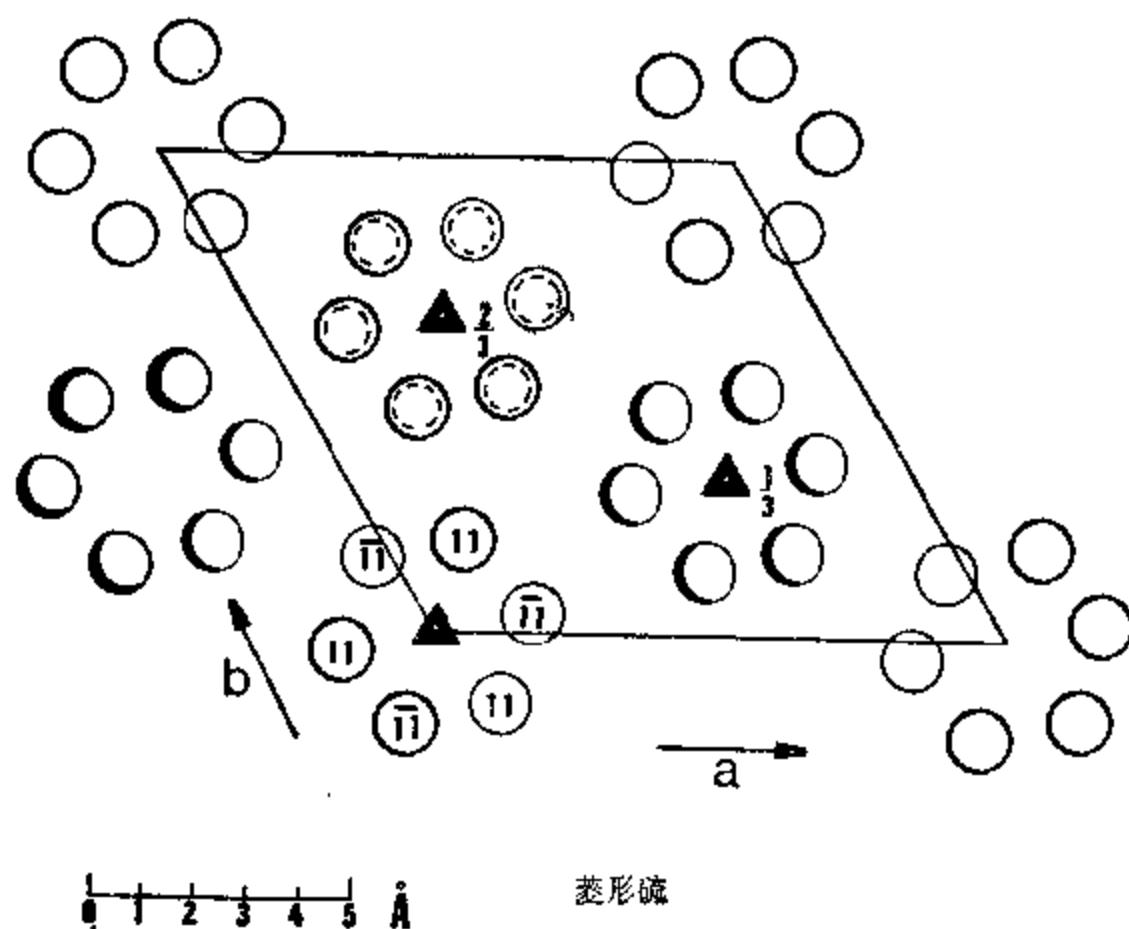
编 号	原子	X	Y	Z	由……导出
1	Pd(1)	0	0	$1/4$	
2	Pd(2)	0	$1/2$	0	
3	Pd(3)	.455	.235	0	$x, y, 0$
4	Se	.200	.325	.230	$x, y, z$
5	Pd(3)	.235	.545	$1/2$	$y, 1 - x, 1/2$
6	Se	.200	.325	-.230	$x, y, z$
7	Se	.675	.200	.270	$1 - y, x, 1/2 - z$
8	Se	.675	.200	-.270	$1 - y, x, -1/2 + z$
9	Se	-.200	.675	.230	$\bar{x}, 1 - y, z$
10	Se	-.200	.675	-.230	$\bar{x}, 1 - y, z$
11	Se	-.325	.200	.270	$\bar{y}, x, 1/2 - z$
12	Se	-.200	-.325	.230	$\bar{x}, \bar{y}, z$
13	Se	.325	-.200	.270	$y, \bar{z}, 1/2 - z$

中心原子		配位原子		配位(方式)	(N <sub>1</sub> N <sub>2</sub> N <sub>3</sub> ) 数组,用以标明要求的键长和键角
编号	类型	编 号	类 型		键长和键角
1	Pd(1)	4,11,12,13	Se	畸变的正方形平面	4-1-11
2	Pd(2)	4,6,9,10	Se	畸变的正方形平面	4-2-6
3	Pd(3)	4,6,7,8	Se	畸变的正方形平面	4-3-6
4	Sr	1	Pd(1)	畸变的四面体	7-3-8
			Pd(1)		4-3-7
			Pd(1)		1-4-2
		2	Pd(2)		1-4-3
			Pd(2)		1-4-5
			Pd(2)		2-4-3
		3,5	Pd(3)		2-4-5
			Pd(3)		3-4-5

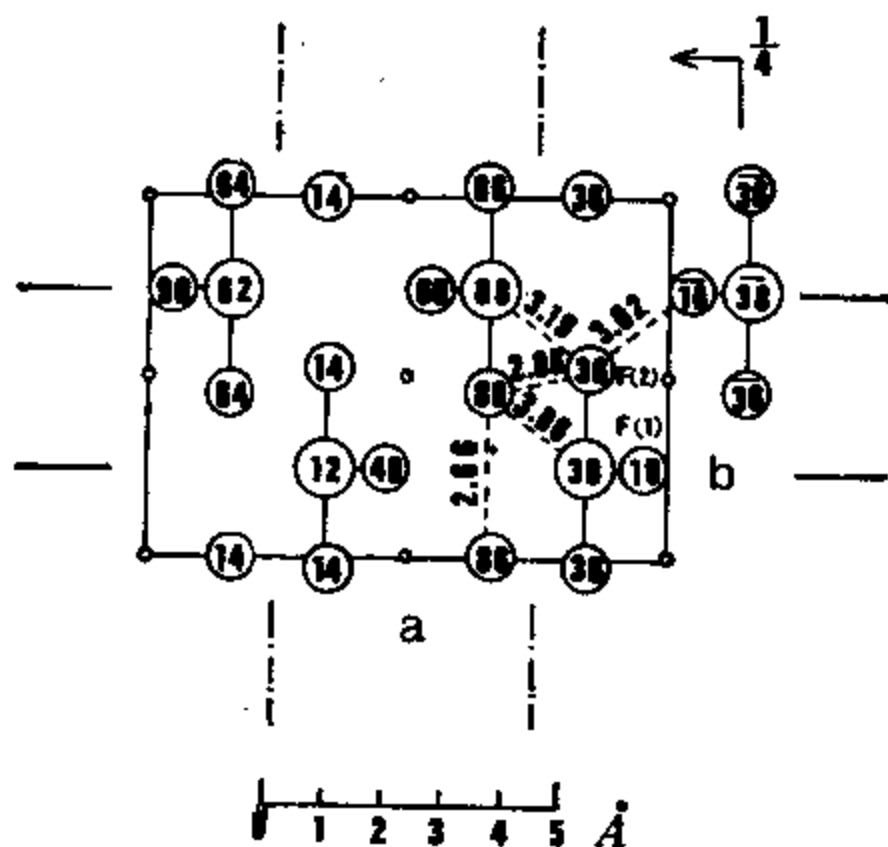
N <sub>1</sub>	N <sub>2</sub>	N <sub>3</sub>	N <sub>1</sub> -N <sub>2</sub>	N <sub>1</sub> -N <sub>3</sub>	N <sub>1</sub> -N <sub>2</sub> -N <sub>3</sub>
4	1	11	2.568 Å	2.568 Å	90.2°
4	2	6	2.389	2.389	83.3
4	3	6	2.413	2.413	82.3
7	3	8	2.390	2.390	102.4
4	3	7	2.413	2.390	87.2
1	4	2	2.568	2.389	99.2
1	4	3	2.568	2.413	101.2
1	4	5	2.568	2.390	122.4
2	4	3	2.389	2.413	94.9
2	4	5	2.389	2.390	105.6
3	4	5	2.413	2.390	126.7

A4.26 晶体结构由椅式构象的 S<sub>6</sub> 分子堆积而成, 扭转角为 74.5°。虽然晶体中仅利

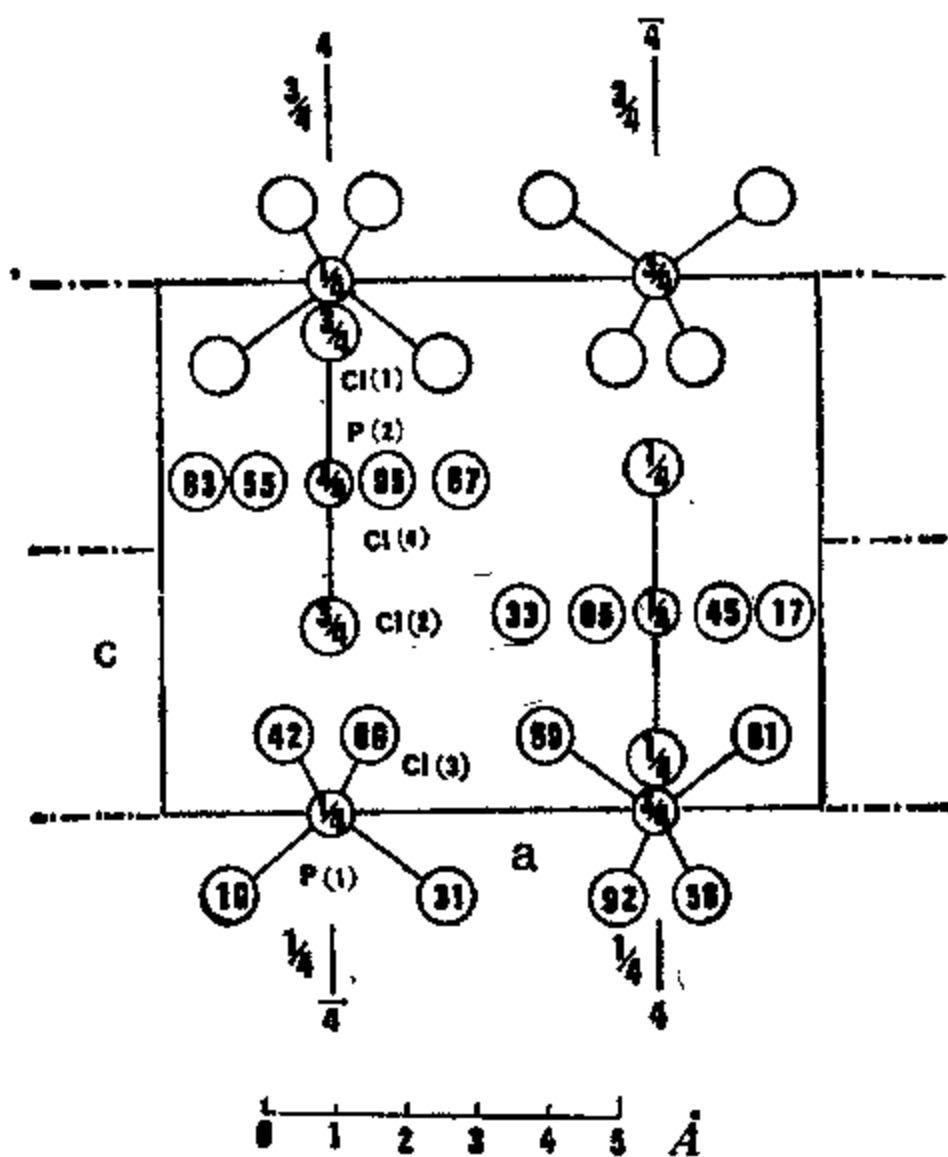


用  $\bar{3}$ , 完全的分子对称性为  $\bar{3}m$ . 键长和键角分别为  $2.057 \text{ \AA}$  和  $102.2^\circ$ , 它可以和在斜方硫中  $S_8$  分子的相应值  $2.059 \text{ \AA}$  和  $107.8^\circ$  比拟. 最短的非键原子间距离是  $3.501 \text{ \AA}$ .

A4.27  $\text{ClF}_3$  分子具有弯-T形状, 大小为  $\text{Cl}-\text{F}(1) = 1.621$ ,  $\text{Cl}-\text{F}(2) = 1.716 \text{ \AA}$  和  $\text{F}(1)-\text{Cl}-\text{F}(2) = 87.0^\circ$ .



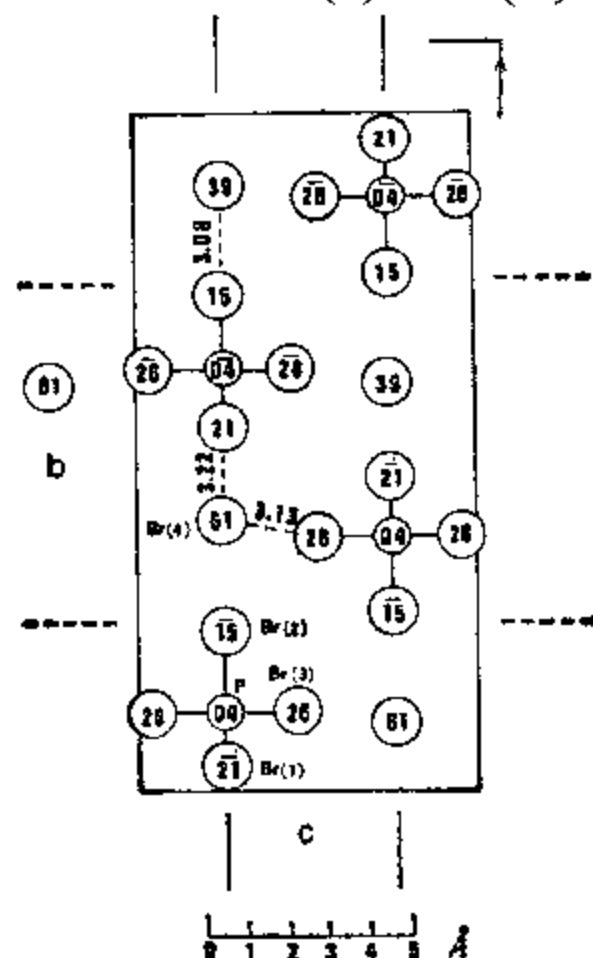
A4.28  $\text{PCl}_5$  晶体实际上是由  $\text{PCl}_4^+$  和  $\text{PCl}_6^-$  单元堆积在一起组成的, 堆积方式与



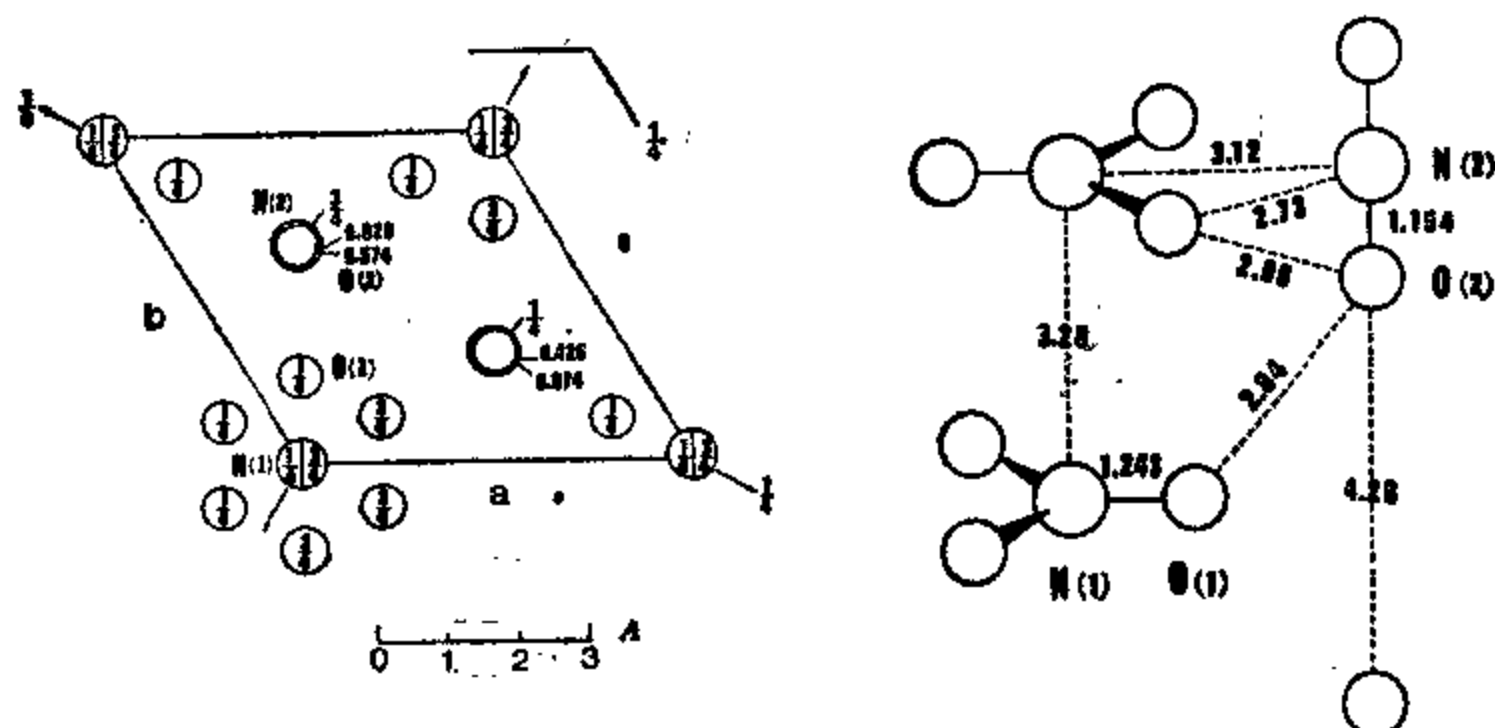
CsCl 的很相似。在  $\text{PCl}_4^+$  四面体中,  $\text{P}(1)-\text{Cl}(3) = 1.97 \text{ \AA}$ , 键角  $110^\circ$  和  $119^\circ$ 。在  $\text{PCl}_6^-$  八面体中,  $\text{P}(2)-\text{Cl}(1) = 2.08$ ,  $\text{P}(2)-\text{Cl}(2) = 2.08$ ,  $\text{P}(2)-\text{Cl}(4) = 2.04 \text{ \AA}$ 。

A4.29 与  $\text{PCl}_5$  晶体不同(见上一问题),  $\text{PBr}_5$  晶体是  $\text{PBr}_4^+$  基团和  $\text{Br}^-$  离子的堆积。分子大小是:

$$\begin{aligned} \text{P}-\text{Br}(1) &= 2.02 \text{ \AA}, \quad \text{Br}(1)-\text{P}-\text{Br}(2) = 107.6^\circ, \\ \text{P}-\text{Br}(2) &= 2.18 \text{ \AA}, \quad \text{Br}(1)-\text{P}-\text{Br}(3) = 112.9^\circ, \\ \text{P}-\text{Br}(3) &= 2.15 \text{ \AA}, \quad \text{Br}(2)-\text{P}-\text{Br}(3) = 107.4^\circ, \\ &\quad \text{Br}(3)-\text{P}-\text{Br}(3') = 108.5^\circ. \end{aligned}$$

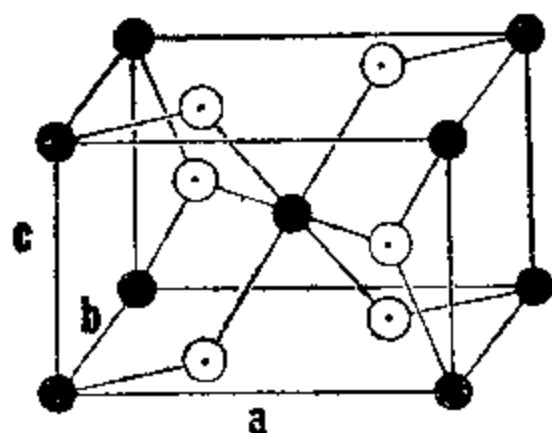


A4.30  $\text{N}_2\text{O}_5$  晶体的结构是由两端平行于  $c$  轴的线性基团  $\text{NO}_2^+$  和垂直于  $c$  轴的以交错方式堆积的三角平面基团  $\text{NO}_3^-$  组成的。两个分子离子的中心氮原子的排列方式与石墨中碳原子的排列方式相同。

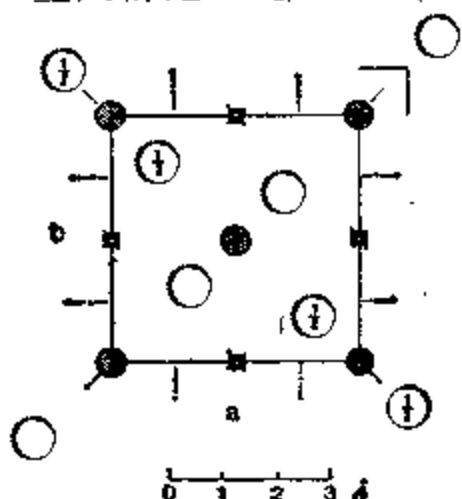


A4.31 (i) 氧原子对 Ti 原子的配位为八面体, 而 Ti 原子围绕 O 原子的排列为三角

平面。



(ii) 空间群是  $P4_2/mmm$  (No. 136)。



(iii) 结构因子  $F$  可表示为

$$F = \sum_{j=1}^P f_j S_j$$

此处  $S$  (对称因子) 定义为由占据空间群中一般等效位置的一组单位散射粒子散射的波:

$$S = A + iB = \sum_n \cos 2\pi(hx_n + ky_n + lz_n) + i \sum_n \sin 2\pi(hx_n + ky_n + lz_n).$$

对特殊位置 4(f) (即 0),

$$\begin{aligned} A &= \cos 2\pi(hu + ku) + \cos 2\pi(-hu - ku) \\ &+ \cos 2\pi \left[ h \left( \frac{1}{2} + u \right) + k \left( \frac{1}{2} - u \right) + l \left( \frac{1}{2} \right) \right] \\ &+ \cos 2\pi \left[ h \left( \frac{1}{2} - u \right) + k \left( \frac{1}{2} + u \right) + l \left( \frac{1}{2} \right) \right] \\ &= 2 \cos 2\pi(hu + ku) + 2 \cos [2\pi(hu - ku) + \pi(h + k + l)]. \end{aligned}$$

$B = 0$ , 因为中心对称地相关的原子的贡献相互抵消。

对于  $h + k + l = \text{偶}$ ,  $A = 4 \cos 2\pi hu \cos 2\pi ku$ .

对于  $h + k + l = \text{奇}$ ,  $A = -4 \sin 2\pi hu \sin 2\pi ku$ .

特殊位置 2(a) (即 Ti) 可从位置 4(f) 得到(令  $u = 0$ ).

结构因子的表示式是:

对于  $h + k + l = \text{偶}$ ,  $F = 2f_{Ti} + 4f_0 \cos 2\pi hu \cos 2\pi ku$ .

对于  $h + k + l = \text{奇}$ ,  $F = -4f_0 \sin 2\pi hu \sin 2\pi ku$ .

系统消光: 不存在  $okl$ , 当  $k + l = \text{奇}$ ,

不存在  $hol$ , 当  $h + l = \text{奇}$ .

A4.32	[3]——转烷	[4]——转烷
(i) 系统消光	$ool, l = \text{奇}$ ,	$hol, h + l = \text{奇} \quad oko, k = \text{奇}$
(ii) Laue 对称性	$6/m$	$2/m$
(iii) 要求的分子对称性	$\bar{6}$	$\bar{1}$ (环丁烷环是平面的)
(iv) 理想的分子对称性	$\bar{6}m2$	$4/mmm$
(v) 晶体学上不同的 C—C键数目	3	8

A4.33 (i) 空间群是  $Pm\bar{c}n$ .

系统消光条件:  $hol$ , 当  $l = \text{奇}$ ;  $hko$ , 当  $h + k = \text{奇}$ .

(ii)  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  理想的点群是  $4/mmm(D_{4h})$ . 在晶体中只利用一个镜面.

(iii)

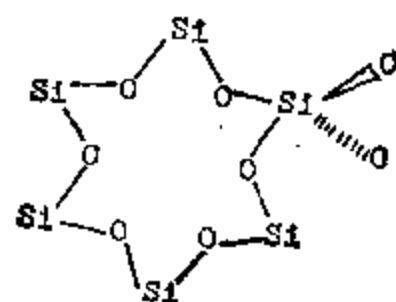
原 子	位 置	参 数
Cu	4(c)	$y_{\text{Cu}}, z_{\text{Cu}}$
N(1)	8(d)	$x_{\text{N}(1)}, y_{\text{N}(1)}, z_{\text{N}(1)}$
N(2)	8(d)	$x_{\text{N}(2)}, y_{\text{N}(2)}, z_{\text{N}(2)}$
S	4(c)	$y_{\text{S}}, z_{\text{S}}$
O(1)	4(c)	$y_{\text{O}(1)}, z_{\text{O}(1)}$
O(2)	4(c)	$y_{\text{O}(2)}, z_{\text{O}(2)}$
O(3)	8(d)	$x_{\text{O}(3)}, y_{\text{O}(3)}, z_{\text{O}(3)}$
H <sub>2</sub> O	4(c)	$y_{\text{H}_2\text{O}}, z_{\text{H}_2\text{O}}$

硫酸根基团必须放在 4(c) 位置, 因为它拥有一个对称平面但没有对称中心. 因此中心 S 原子和其中的两个氧原子[即 O(1) 和 O(2)]位于镜面上. 预期 H<sub>2</sub>O (更确切说是 H<sub>2</sub>O 分子中的 O 原子)占据 4(c) 位置, 以便它在与邻近的硫酸根基团形成氢键时可作为给予体和作为邻近铜离子的配位体.

(iv) 晶体学上不同的键长和键角的数目: 铜在镜面上的  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ : 两个独立的 Cu-N 键和三个 N-Cu-N 角.

具有  $m$  对称性的  $\text{SO}_4^{2-}$ : 三个独立的 S-O 键和四个 O-S-O 角.

A4.34 (i)



为简化起见, 只画出一个  $\text{SiO}_4$  四面体.  $[(\text{SiO}_3)_6]^{2-}$  基团具有理想的对称性  $6/mmm$ , 但在晶体中只利用  $6/m$ .

相邻的  $\text{SiO}_4$  四面体共享的氧原子位于通过 Si 原子的镜面上, 属于各  $\text{SiO}_4$  四面体的二个环外氧原子由反映对称性关联.

(ii) 预期 Be 是四面体配位; 因此指认到 6(f) 位置.

同样,预期 Al 为八面体配位,占据 4(c) 位置.

(iii)

原 子	位 置	点对称性	参 数
Al	4(c)	32	没有
Be	6(f)	222	没有
Si	12(1)	m	$x_{Si}, y_{Si}$
O(1)	12(1)	m	$x_{O(1)}, y_{O(1)}$
O(2)	24(m)	1	$x_{O(2)}, y_{O(2)}, z_{O(2)}$

A4.35 (i)  $Z = 2$ .

(ii)  $I432, 432;$   
 $I\bar{4}3m, \bar{4}3m;$   
 $Im\bar{3}m, m\bar{3}m.$  } 所有三个点群均属同一 Laue 类  $m\bar{3}m$ .

(iii)  $(CH_2)_6N_4$  分子有  $\bar{4}3m$  对称性,它仅与  $I\bar{4}3m$  相容.

(iv) 在空间群  $I\bar{4}3m$  中,特殊位置是:

位 置	点对称性	坐标 $(0, 0, 0; 1/2, 1/2, 1/2)$
24(g)	m	$x, x, z$ ; 等.
24(f)	2	$x, 1/2, 0$ ; 等.
12(e)	mm	$x, 0, 0$ ; 等.
12(d)	4	$1/4, 1/2, 0$ ; 等.
8(c)	$3m$	$x, x, x$ ; 等.
6(b)	$\bar{4}2m$	$0, 1/2, 1/2$ ; 等.
2(a)	$\bar{4}3m$	$0, 0, 0$

结构由  $(CH_2)_6N_4$  分子按体心排列组成.

指 认	参 数
N 在 8(c)	$x_N$
C 在 12(e)	$x_C$
H 在 24(g)	$x_H, z_H$

(v) 分数坐标为  $(x_C, 0, 0)$  和  $(1 - x_C, 0, 0)$  的碳原子之间距离为  $3.68 \text{ \AA}$ .

$$1 - 2x_C = 3.68/7.02, \text{ 因此 } x_C = 0.238.$$

现在考虑从  $C(x_C, 0, 0)$  到  $N(x_N, x_N, x_N)$  的键.

$$[(0.238 - x_N)^2 + x_N^2 + x_N^2]^{1/2} = 1.48/7.02,$$

解此方程得  $x_N = 0.127$  或  $0.032$ . 从  $(CH_2)_6N_4$  分子的几何结构考虑,可知第一个答案是正确的.

A4.36 (i) Laue 对称性  $m\bar{3}$ ; 当  $hkl$  均为偶数或均为奇数时  $hkl$  存在,说明是 F 晶格;  $(k+l) = 4n$  时  $okl$  出现说明 d 滑移面存在,因此,空间群唯一地确定为  $Fd\bar{3}$  (No. 203).



(ii) 在空间群  $Fd\bar{3}$  中, 一般和特殊等效位置是(原点在 23):

位 置	点对称性	坐标 $(0,0,0; 0,1/2,1/2; 1/2,0,1/2; 1/2,1/2,0)+$
96(g)	1	$x, y, z$ ; 等.
48(f)	2	$x, 0, 0$ ; 等.
32(e)	3	$x, x, x$ ; 等.
16(d)	3	$5/8, 5/8, 5/8$ ; 等.
16(c)	3	$1/8, 1/8, 1/8$ ; 等.
8(b)	23	$1/2, 1/2, 1/2; 3/4, 3/4, 3/4$
8(a)	23	$0, 0, 0; 1/4, 1/4, 1/4$

$\text{Be}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6$  的分子量 = 406.

$$Z = \rho N_0 V / \text{MW} = (1.39)(6.023 \times 10^{23})(15.74 \times 10^{-8})^3 / 406 \sim 8.$$

由于  $Z = 8$ , 不对称单元由放在特殊位置 8(a) 或 8(b) 的一个分子组成. 为简单起见可采用前者. 因此在空间群中被利用的分子对称性是 23.

原子位置的指认:

O(1) 在 8(a);

Be 在 32(e), 不是在 16(c) + 16(d) 中, 因为它的配位是四面体而不是八面体, 分子拥有的对称元素是 3 而不是  $\bar{3}$ ;

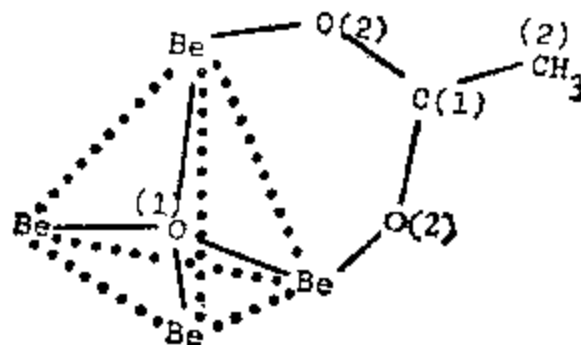
C(1) [羧基碳]在 48(f) } 两者位于二重轴上;  
C(2) [甲基碳]在 4(f) }

O(2) [醋酸根氧]在 96(g).

故晶体和分子的结构由六个参数决定; Be 的  $x$ ; C(1) 的  $x$ ; C(2) 的  $x$ ; O(2) 的  $x, y, z$ .

(iii) 理想的分子点群是  $\bar{4}3m(\text{Td})$ . 在晶体中分子的对称性是 23(T). 未被利用的对称元素是  $\bar{4}$  和  $m$ .

(iv) 在  $\text{Be}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6$  分子中, 一个中心氧原子被四个 Be 原子以四面体形式包围. 每一对 Be 原子由一个醋酸基团对称地连接, 从而围绕每个 Be 原子的配位是四面体的.



A4.37 原子位置的指认:

在 1(a) 的  $\text{Hg}^{2+}$   $0, 0, 0$ ;

在 1(d) 的  $\text{NH}_4^+$   $1/2, 1/2, 1/2$ , 这样阳离子就很好地彼此分开.

在 1(c) 的  $\text{Cl}^-(1)$   $1/2, 1/2, 0$  [位置 1(b) 太接近  $\text{NH}_4^+$  ( $\frac{a}{2} = 2.96 \text{ \AA}$ )];

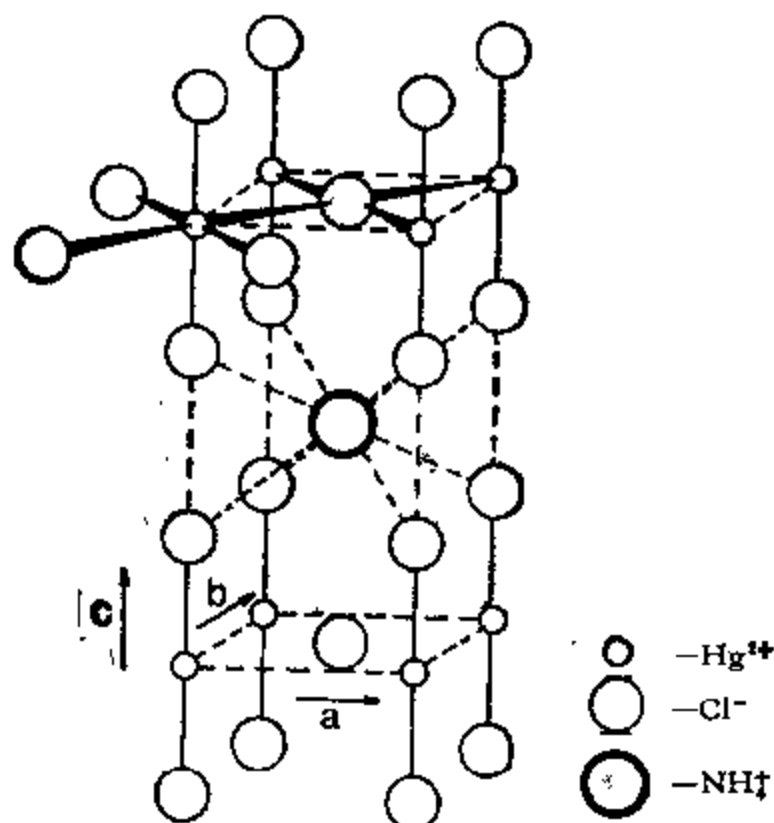
在 2(g) 的  $\text{Cl}^-(2)$   $0, 0, \bar{z}; 0, 0, \bar{z}$ . 于是  $\text{NH}_4^+$  被 8 个按立方排列的  $\text{Cl}^-(2)$  离

子包围。位置 2(e) 和 2(f) 被排除, 因为它们分别太靠近  $\text{NH}_4^+$  和  $\text{Cl}^-(1)$ 。位置 2(h) 也不可能, 因为没有足够的地方供  $\text{NH}_4^+$  和  $\text{Cl}^-$  沿  $c$  轴线性地堆积。

$\text{Cl}^-(2)$  的  $z$  坐标可以通过取  $\text{NH}_4^+ \cdots \text{Cl}^-(2)$  距离  $= 3.35 \text{ \AA}$  来估定:

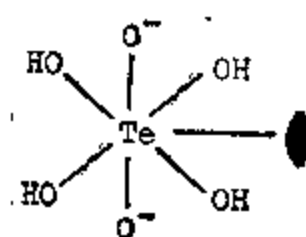
$$\left(\frac{1}{2}a\right)^2 + \left(\frac{1}{2}a\right)^2 + [(1/2 - z)c]^2 = (3.35)^2, \text{ 由此得 } z = 0.303.$$

按照上面的指认, 围绕  $\text{Hg}^{2+}$  的配位是畸变的八面体(对称性  $4/\text{mmm}$ ), 在  $2.41 \text{ \AA}$  处有两个轴向的  $\text{Cl}^-(2)$  离子, 在  $2.96 \text{ \AA}$  处有 4 个水平方向的  $\text{Cl}^-(1)$  离子。  $\text{Cl}^-(1) \cdots \text{Cl}^-(2)$  间和  $\text{Cl}^-(2) \cdots \text{Cl}^-(2)$  间的距离分别是  $3.82$  和  $4.81 \text{ \AA}$ 。



A4.38 (i) 预计  $\text{Te-O}$  比  $\text{Te-OH}$  短。Te 的空  $4d$  轨道可以从形式上带负电荷的顶端氧原子中接受电子, 使得  $\text{Te-O}$  键实际上具有明显的双键特征。

(ii) 由于  $Z = 2$ ,  $[\text{TeO}_2(\text{OH})_4]^{2-}$  阴离子必须占据点对称性为  $2/m$  的特殊位置。为方便起见可选择位置 2(a)。与假设 (b) 相适应, 空间群的二重对称轴必须通过 Te 并平分  $\text{OH-Te-OH}$  键角。对  $\text{NH}_4^+$ , 4(e) 和 4(f) (点对称性  $\bar{1}$ ) 显然不可能, 而考虑到堆积作用 4(g) 亦被排除。在剩下的可能性中, 堆积和氢键作用都强烈地有利于 4(i) 而不是 4(h)。因此指认为:



原 子	位 置	点 对 称 性
Te	2(a)	$2/m$
O	4(i)	$m$
OH	8(i)	$\bar{1}$
N	4(i)	$m$

## 第五章 晶体场理论

### 问 题

5.1 (i) 对于四面体络合物,若把中心原子的  $z$  轴选为分子的重轴之一,  $d$  轨道如何分裂?

(ii) 在一个沿  $z$  轴压缩的四面体晶体场中,  $d$  轨道如何分裂? 在一个沿  $z$  轴伸长的四面体场中呢?

(iii) 在一种  $ML_6$  络合物中,配位体位于立方体的各顶点上,它的  $d$  轨道如何分裂? 与类似的四面体  $ML_4$  络合物比较,分裂的大小如何? 对于八个配位体按四方反棱柱体方式排列的情况,进行讨论.

5.2 (i) 尽管就晶体场分裂来说  $F^-$  是最弱的配位体之一,但络合物  $[NiF_6]^{2-}$  却是反磁性的. 试解释之.

(ii)  $Co^{2+}$  容易形成四面体氯络合物,但是  $Ni^{2+}$  不易形成,试解释之.

5.3 在第一过渡系列金属的二价氯化物  $MCl_2$  中,  $M^{2+}$  被六个按八面体方式放置的  $Cl^-$  配位体围绕,已知其晶格能如下(千卡/摩尔):

$CaCl_2$	$ScCl_2$	$TiCl_2$	$VCl_2$	$CrCl_2$	$MnCl_2$	$FeCl_2$	$CoCl_2$	$NiCl_2$	$CuCl_2$	$ZnCl_2$
534	—	592	609	614	598	624	643	658	666	648

试估计氯离子在  $V^{2+}$  和  $Co^{2+}$  上的晶体场强度.

5.4 尖晶石是一种金属氧化物  $M_3O_4$ , 它的氧离子接近于按密堆积排列. 三个金属离子占据一个四面体和两个八面体的位置, 于是分子式可以写成  $A[BC]O_4$ , 式中把处于八面体位置的那些离子放在括号内. 另外八面体的位置被 +3 价离子占据的尖晶石被称为常式尖晶石. 如果八面体的位置中有一个位置被 +2 价离子占据, 就称为反式尖晶石.

对  $Mn_2FeO_4$ , 就金属离子及其氧化态(如前所述, 只需考虑 +2 和 +3 价态)的所有置换方式, 以  $\Delta_0$  (或  $D_0$ ) 为单位, 计算总晶体场稳定化能 (CFSE). 假设:  $\Delta_t = 4\Delta_0/9$ ;  $(\Delta_0)_{Fe} = (\Delta_0)_{Mn}$ ; Fe 和 Mn 的氧化物都是高自旋态的. 根据计算的 CFSE, 推导正确的结构. 这种尖晶石是常式还是反式?

5.5 若  $[CoF_6]^{3-}$  是一个高自旋络合物, 试预言  $[CoBr_6]^{3-}$  是什么络合物? 事实上  $[CoF_6]^{3-}$  是唯一已知的二元  $Co^{3+}$ /卤素化合物. 试解释  $[CoX_6]^{3-}$  为什么不存在?  $X^- = Cl^-$ ,  $Br^-$  和  $I^-$ .

5.6 (i) 已知络合物  $[Cr(dipy)_3]^{2+}$  ( $dipy = 2, 2'$ -联吡啶) 具有畸变的八面体结

构,磁矩 $\sim 5\text{BM}$ ,在这一络合物中  $\text{Cr(II)}$  的电子排布应当怎样才与观察结果相一致?

(ii)  $\text{Co}^{3+}$  离子的唯自旋磁矩是多少? 气态离子的磁矩会接近唯自旋磁矩值吗? 试解释之。

(iii) 在高自旋  $\text{Fe}^{3+}$  八面体络合物中,磁矩总是很接近唯自旋磁矩值  $5.9\text{BM}$ 。另一方面,低自旋  $\text{Fe}^{3+}$  络合物在室温下磁矩约为  $2.3\text{BM}$ ,与唯自旋磁矩值  $1.7\text{BM}$  有明显差别。另外,在液氮温度下,这些低自旋络合物的磁矩下降到  $1.9\text{BM}$  左右。试解释之。

5.7 说明下面八面体络合物可能发生的畸变。测得的磁矩(以  $\text{BM}$  为单位)如下:

- (i)  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ ,  $2.89$ ;
- (ii) 反式  $[\text{Ni}(\text{CN})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ , 反磁性;
- (iii)  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ,  $4.2$ ;
- (iv)  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}$ ,  $1.7$ ;
- (v)  $[\text{FeF}_6]^{3-}$ ,  $5.9$ ;
- (vi)  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ,  $1.7$ 。

5.8 (i) 在什么情况下,  $\text{Co}^{2+}$  的平面正方形络合物在  $25^\circ\text{C}$  的(水)溶液中呈现出  $2.5\text{BM}$  的唯自旋磁矩  $\mu$ ? 并预测  $\mu$  随温度的升高是增大还是减小。

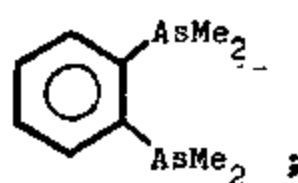
(ii) 若将大量的吡啶加到上面的溶液中,  $\mu$  将如何变化?

(提示: 当平面正方形络合物存在于溶液中时,两个溶剂分子将占据“空着的”配位体的位置,形成一个四方络合物)

5.9 以下反应是在合成某些镍络合物时进行的:

(a) 溶解在乙醇中的  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{diars} \longrightarrow \text{红色溶液}$   
 $\downarrow + \text{稀 HClO}_4$   
 粉红色沉淀 A;

diars 表示 o-苯撑双(二甲肼),其结构式为



(b) 反应(a)的红色溶液  $+ \text{HCl}$

$\downarrow$  在空气存在下回流

黄-棕色晶体化合物 B;

(c)  $\text{B} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{绿色溶液} \xrightarrow{+\text{SO}_2} \text{红色溶液},$

$\downarrow + \text{HClO}_4$

黄色沉淀 C;

(d)  $\text{B} + \text{浓 HNO}_3 \longrightarrow \text{深蓝色溶液},$

$\downarrow + \text{HClO}_4$

深蓝色化合物 D  $\xrightarrow{+\text{SO}_2} \text{C}$

化学分析和磁性测量得出如下结果:

化合物	化 学 计 量 比				$\mu(\text{BM})$
	Ni	diars	Cl	$\text{ClO}_4$	
A	1	2	0	2	0
B	1	2	3	0	1.9
C	1	2	2	1	1.9
D	1	2	2	2	0

提出化合物 A、B、C 和 D 的结构式,并解释磁性数据。

5.10 在合成某些铬的络合物时进行以下反应: (a) 新制备的  $\text{CrBr}_2$  + 溶于稀  $\text{HCl}$  溶液中的 2,2'-联吡啶



→黑色结晶沉淀 A。

(b)  $\text{A} + 5\% \text{HClO}_4 \xrightarrow{\text{在空气中摇动}}$  黄色晶状沉淀 B。

(c) 将 A 溶解在无空气的并含有过量  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  的蒸馏水中 + Mg 粉  $\xrightarrow{\text{惰性气氛}}$  深蓝色化合物 C。

化学分析和磁性测量结果如下:

化合物	重 量 %					$\mu(\text{BM})$
	N	Br	Cl	Cr	$\text{ClO}_4$	
A	11.0	21.0		6.9		3.27
B	10.26		13.01	6.4		3.76
C	13.56			8.39	16.6	2.05

(i) 提出化合物 A、B 和 C 的结构式,并解释磁性数据。

(ii) 当用 0.100N 的碘溶液滴定 0.1906 克的 C 时, 滴定用去溶液 6.1 毫升\*, 写出该反应的方程式。

(iii) 扼要地说明在进行反应 (a), (b) 和 (c) 时的实际条件。

5.11 对于第一过渡金属系的四面体络合物, 哪些电子组态会导致 Jahn-Teller 畸变? 在这样畸变时,  $t_2$  与  $e$  能级分裂的情况如何? 试比较之。

5.12  $\text{Cu}(\text{en})_2\text{Cl}_2$  (en 代表  $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ ) 的反式异构体比顺式异构体稳定, 按照 (a) 经典的离子模型和 (b) 晶体场理论进行解释。 上面的哪种理论适用于低自旋络合物  $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$  的情况?

\* 原文为 titer. —译者注



(v) 指认各个谱带所对应的态跃迁。

5.18 在正方平面晶体场中,  $d$  轨道分裂方式为:

$$d_{x^2-y^2} > d_{xy} > d_{z^2} > (d_{xz}, d_{yz})$$

令  $\Delta_1$  为  $d_{x^2-y^2}$  与  $d_{xy}$  能级的能量差。按照 Gray 和 Ballhausen,  $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$ ,  $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ ,  $[\text{PtBr}_4]^{2-}$  和  $[\text{PdCl}_4]^{2-}$  的  $\Delta_1$  值(以  $10^3 \text{ 厘米}^{-1}$  为单位)分别为 30.0, 23.5, 22.2 和 19.2。试解释这些  $\Delta_1$  值的如下顺序:

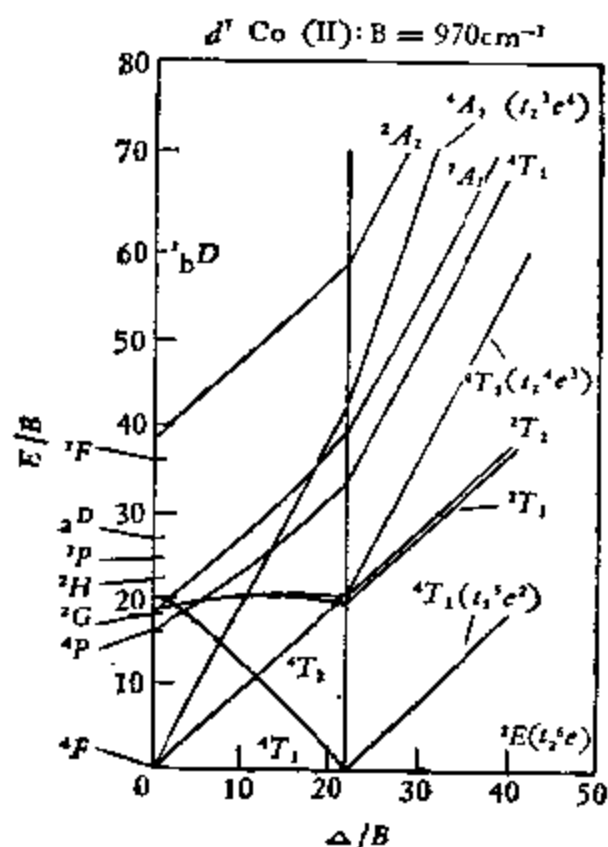
- (i)  $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-} > [\text{PtCl}_4]^{2-} > [\text{PtBr}_4]^{2-}$ ;
- (ii)  $[\text{PtCl}_4]^{2-} > [\text{PdCl}_4]^{2-}$ 。

5.19 (i) 大多数高自旋  $\text{Mn}^{2+}$  络合物的颜色很淡, 而具有同样  $d^5$  组态的高自旋  $\text{Fe}^{3+}$  络合物却表现出一系列不同颜色, 有些较浅, 有些很深。试解释之。

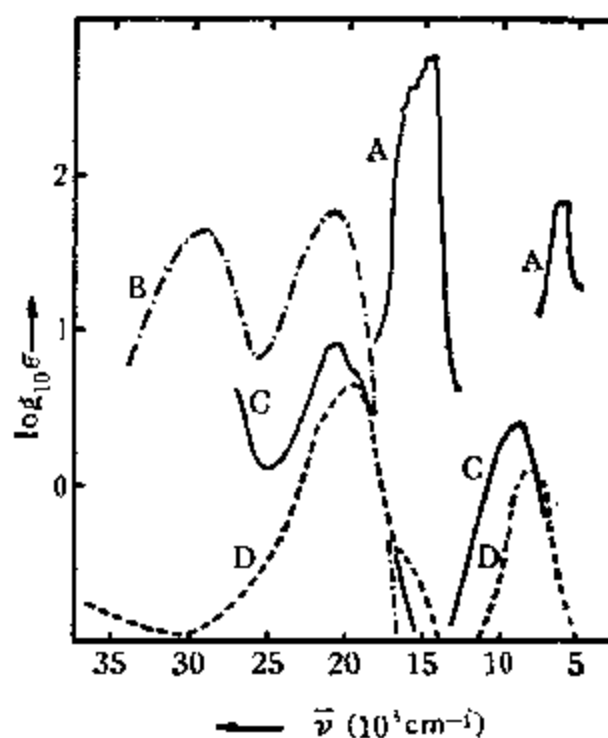
(ii) 在络合物  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$  和  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]^{2+}$  中, 哪一个应该有较低能量的电荷转移带?

5.20 下面给出  $d^7$  金属离子简略的 Tanabe-Sugano 图。

- (i) 这一组态的弱场和强场  $\text{O}_h$  络合物的基态是什么?
- (ii) 对弱场络合物, 列出预测的自旋允许跃迁, 哪一个应该最弱? 为什么?
- (iii) 对强场络合物, 列出预期的自旋允许跃迁。
- (iv) 在八面体场中  $d^3$  离子的基态是什么?
- (v) 在四面体场中  $d^7$  离子的基态是什么?



5.21 下图给出四种钴络合物的可见吸收光谱。

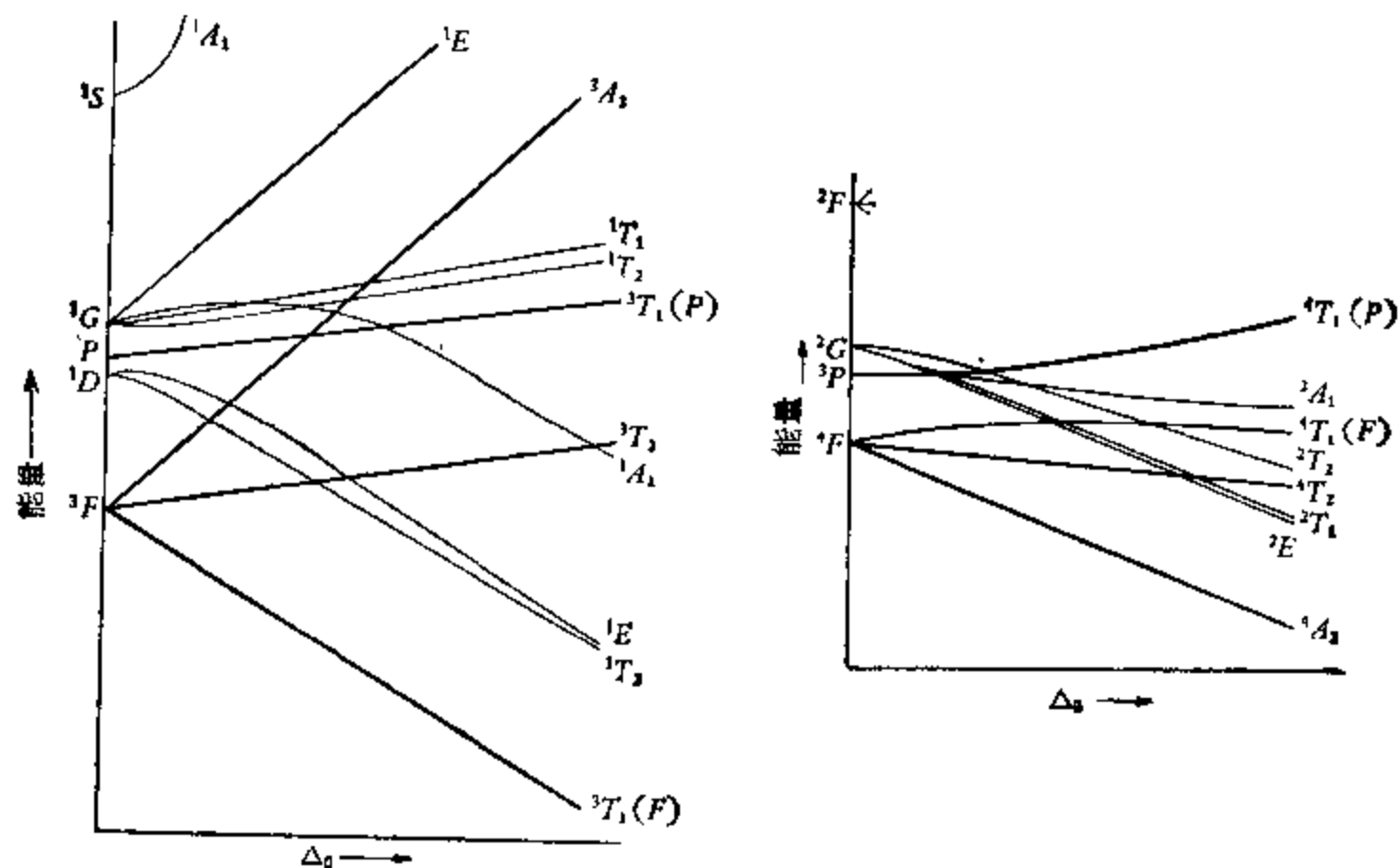


谱。把光谱曲线 A, B, C 和 D 分别指认给络合物  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ ,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ ,  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  和  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ , 并说明理由。

[D. Sutton, *Electronic Spectra of Transition Metal Complexes*, McGraw-Hill, New York, 1968, p. 16.]

5.22  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  的可见吸收光谱有三个吸收带: 17400, 24700 和 37000 厘米<sup>-1</sup>。

(i) 判断下面能级图中哪一个可用来解释观察到的光谱数据? 简要说明理由。

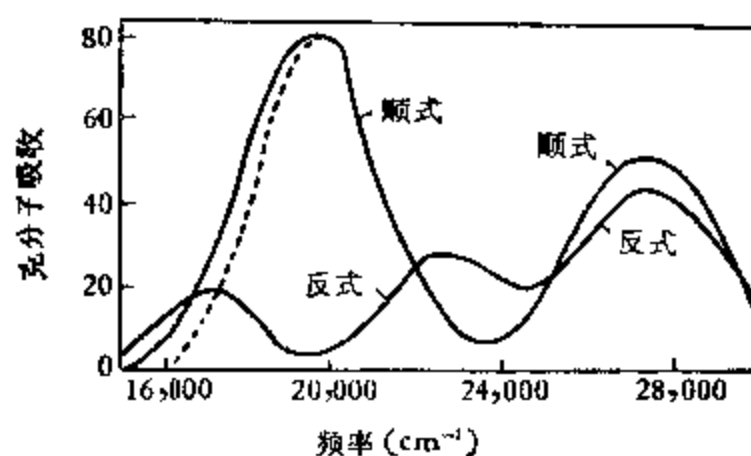


(ii) 把观察到的谱带指认给从基态到各激发态的跃迁。

(iii)  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  离子是什么颜色?

(iv) 预测  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  离子的磁矩值。

5.23 下图给出顺式和反式  $[\text{Co}(\text{en})_2\text{F}_2]^+$  的吸收光谱。注意: 对于顺式异构体, 第一个吸收带只发生很轻微的分裂(如果谱带是对称的, 顺式异构体谱带的低频边将如虚线所示)。但是, 对于反式异构体, 这种分裂达到几千波数。

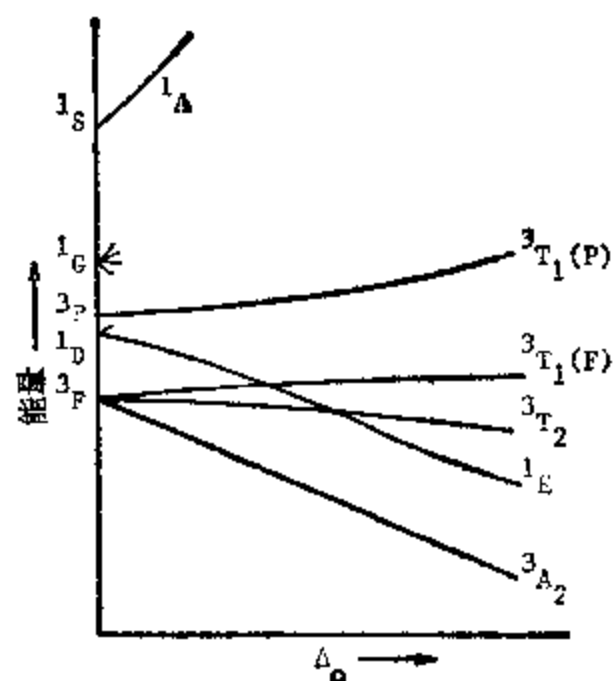
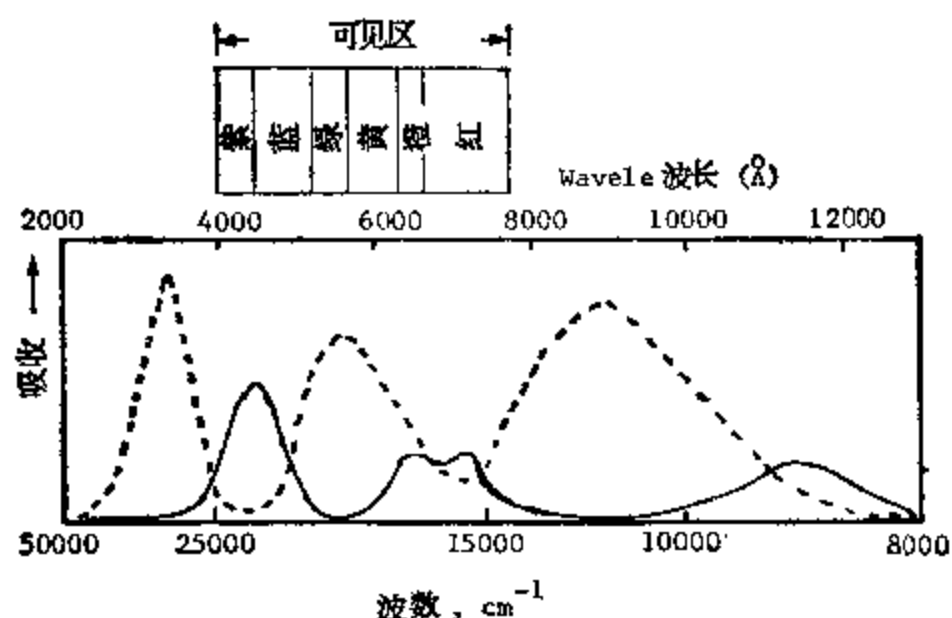


(i) 为什么顺式的吸收带强度比反式的高?

(ii) 第一吸收带发生分裂的原因是什么? 为什么反式异构体的分裂比顺式异构体的分裂大?

5.24 下边给出  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  和  $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$  的吸收光谱以及“颜色图”和简略的  $d^8$  Orgel 图。

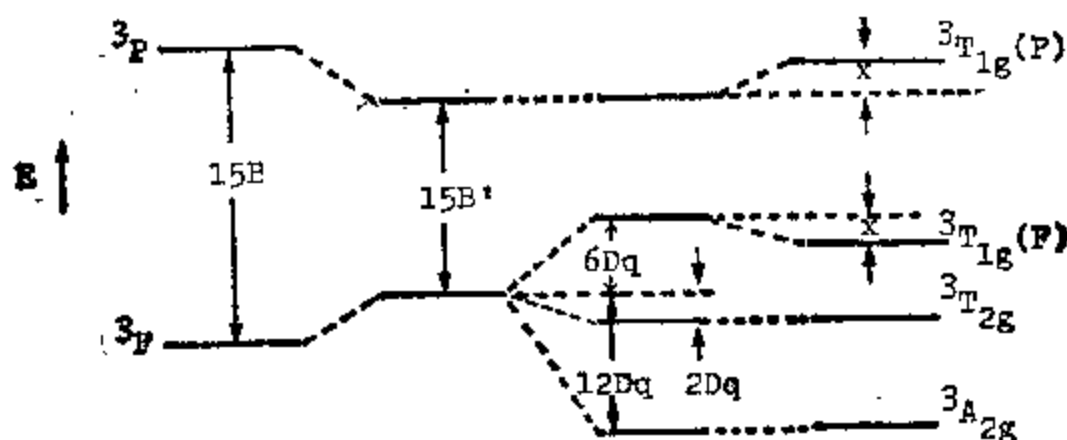




- 哪个谱属于  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ?
- 各个络合物的颜色是什么?
- 借助于所给的 Orgel 图, 确定电子跃迁.
- 什么原因使“实线”光谱的中间谱带发生分裂?

[F. A. Cotton *J. Chem. Educ.*, **41**, 475 (1964)]

5.25 下面给出在正八面体场中  $d^8$  离子的  $^3F$  和  $^3P$  谱项的晶体场分裂, 显示出电子云扩张效应和  $T_1$  谱项的混合.



自由离子 电子云扩张效应 一级晶体场相互作用 二级晶体场相互作用

(i) 在  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  的光谱中有下列吸收带 (以厘米<sup>-1</sup>为单位): 8500, 15400 和 26000. 试确定该离子的  $B'$  和  $D_q$  值.

(ii) 在  $[\text{Cr}(\text{ox})_3]^{3-}$  ( $\text{ox}^{2-}$  = 草酸根) 的光谱中在 23900 厘米<sup>-1</sup> 和 17500 厘米<sup>-1</sup> 处发现两个吸收带, 而予期的第三个吸收带被电荷转移跃迁所掩盖, 没有观察到. 已知  $\text{Cr}^{3+}$  的  $B$  为 918 厘米<sup>-1</sup>, 电子云扩张参数  $k(\text{ox}^{2-})$  及  $k(\text{Cr}^{3+})$  分别为 1.5 和 0.2, 试确定该离子的  $B'$  和  $D_q$  值.

5.26 为什么镧系元素离子的电子吸收光谱具有尖锐吸收带, 而与  $3d$  过渡元素光谱的宽吸收带不同?

5.27 一般认为电子振动耦合使某些对称禁阻跃迁得到强度. 考虑  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  络合物的  $^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{1g}$  和  $^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{2g}$  跃迁. 已知正八面体  $\text{ML}_6$  分子简正模式的对称性

为  $A_{1g}$ ,  $E_g$ ,  $2T_{1u}$  和  $T_{2u}$ , 哪些电子振动可使上述跃迁发生?

## 答 案

A5.1 (i) 显然, 分裂的方式(即一组三重简并轨道在一组二重简并轨道之上, 相距  $\Delta_1$ ) 与所选择的坐标系无关。但是, 这时上面的那组是  $d_{z^2}$ ,  $d_{xz}$  和  $d_{yz}$  轨道, 而其余的两个  $d$  轨道组成下面的那一组。

(ii) 当四面体被压缩时, 分裂方式是  $d_{xy} > (d_{xz}, d_{yz}) > d_{x^2-y^2} > d_{z^2}$ 。在伸长的情况下, 分裂方式为  $(d_{xz}, d_{yz}) > d_{xy} > d_{z^2} > d_{x^2-y^2}$ 。

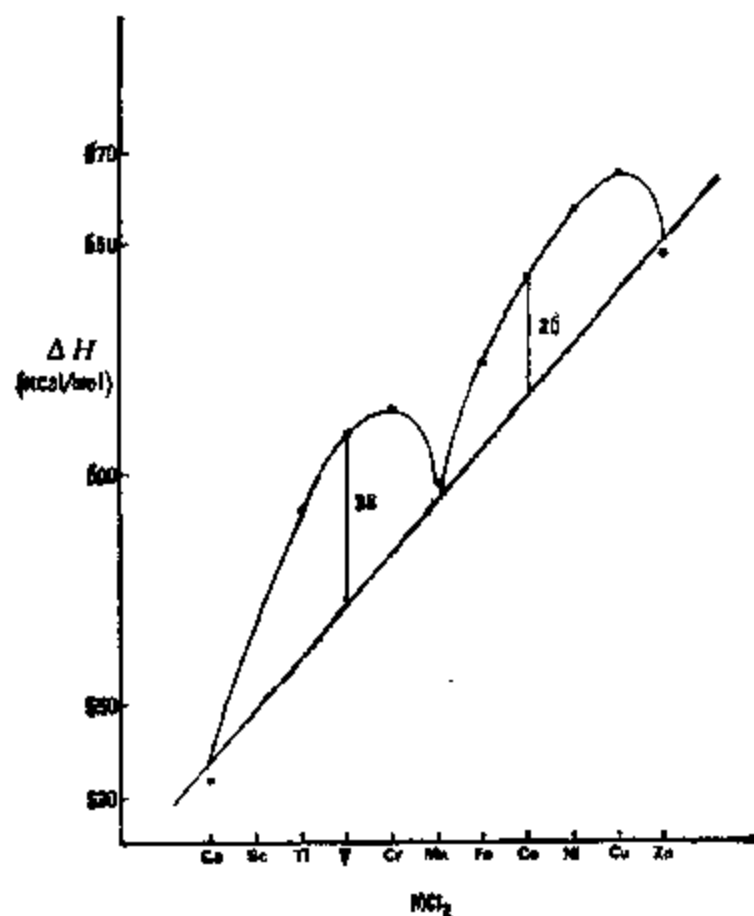
(iii)  $ML_6$  (立方体) 的  $d$  轨道分裂方式应与  $ML_4$  (四面体) 的  $d$  轨道分裂方式相同; 但是, 分裂的大小增加一倍。

当八个配位体按四方反棱柱体方式排列时该体系有  $D_{4d}$  对称性。检查  $D_{4d}$  的特征标表和轨道叶瓣的放置方式, 很明显, 能级排列顺序应是  $(d_{xz}, d_{yz}) > (d_{x^2-y^2}, d_{xy}) > d_{z^2}$ 。但是, 从简单定性的考虑不能确定分裂的大小。

A5.2 (i) 晶体场的分裂随金属离子电荷的增高而增强; 因此,  $[Ni(IV)F_6]^{2-}$  具有自旋配对的组态。

(ii)  $Ni^{2+}(d^8)$  的  $CFSE(O_h) - CFSE(T_d)$  值比  $Co^{2+}(d^7)$  的大得多(这里  $CFSE$  表示晶体场稳定化能), 因此,  $Co^{2+}$  的四面体络合物相对地更为稳定。

A5.3 对于  $V^{2+}$ , 晶体场稳定化能,  $CFSE$  为  $12D_q$ , 从图上看, 这相当于 38 千卡/摩尔。因此  $\Delta_0 \sim 32$  千卡/摩尔。对  $Co^{3+}$  做类似处理, 得到  $\Delta_0 \sim 33$  千卡/摩尔。



A5.4 各个金属离子的  $CFSE$ :

$Mn^{2+}$  和  $Fe^{3+}(d^5)$ ,  $CFSE(O_h) = CFSE(T_d) = 0$

$Mn^{3+}(d^4)$ ,  $CFSE(O_h) = 6D_q$ ,  $CFSE(T_d) = 16D_q/9$

$Fe^{2+}(d^6)$ ,  $CFSE(O_h) = 4D_q$ ,  $CFSE(T_d) = 8D_q/3$

常式尖晶石:



反式尖晶石:



因此,根据 CFSE, 常式尖晶石  $\text{Fe}^{2+}[\text{Mn}^{3+}\text{Mn}^{3+}]\text{O}_4$  是  $\text{Mn}_2\text{FeO}_4$  的正确结构.

A5.5 由于  $\text{Br}^-$  的配位场比  $\text{F}^-$  的弱,因此,根据光化学系列,  $[\text{CoBr}_6]^{3-}$  应是高自旋的.

对  $[\text{CoX}_6]^{3-}$ ,  $\text{X}^- = \text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  或  $\text{I}^-$ , 高自旋络合物只获得  $4D_q$  的晶体场稳定化能 (CFSE). 由于六个大配位体的排斥作用使络合物不稳定而转变成四面体络合物  $[\text{CoX}_4]^-$ , 其 CFSE 为  $6D_q(\text{T}_d)$  或  $2.7D_q(\text{O}_h)$ . 虽然 CFSE 小了一点,但正四面体络合物中配位体之间的排斥作用小了很多,因此,它们比相应的八面体络合物更为稳定.

A5.6 (i) 高自旋组态  $t_{2g}^3e_g^1$  将产生 4.90BM 的唯自旋磁矩  $(4S(S+1))^{1/2}$ . 这里还包括有 Jahn-Teller 畸变.

(ii)  $\text{Co}^{3+}(3d^6)$  的基态谱项为  $^3\text{D}$ , 唯自旋磁矩  $([4S(S+1)]^{1/2})$  为 4.90BM. 在气相中,  $\text{Co}^{3+}$  的磁矩不接近这一数值,因为有来自轨道运动的贡献.

(iii) 高自旋  $\text{Fe}^{3+}$  八面体络合物的基态是  $^6\text{A}_{1g}$ , 它没有由轨道角动量贡献的磁矩. 然而,低自旋  $\text{Fe}^{3+}$  络合物的基态是  $^2\text{T}_{2g}$ , 它通常有由轨道贡献的磁矩. 在低温下,这种贡献被有效地猝灭了.

A5.7 (i) 没有畸变的八面体络合物;  $d^8(\text{O}_h)$  络合物应具有 2.83BM 的唯自旋磁矩.

(ii) 显著地沿主轴伸长的四方络合物;畸变不是由 Jahn-Teller 效应引起的,而是由于  $\text{CN}^-$  和  $\text{H}_2\text{O}$  的场强差别所致.

(iii) 由 Jahn-Teller 效应引起的轴向轻微伸长的四方络合物,因为轨道简并在  $t_{2g}$  轨道中,唯自旋磁矩为 3.87BM.

(iv) 由 Jahn-Teller 效应引起四方畸变的低自旋络合物;畸变的方式不能根据对称性预测.(可能是轴向伸长,这已在高自旋的  $\text{Cr}^{2+}$  和  $\text{Mn}^{3+}$  络合物中观察到.)

(v) 没有畸变的八面体高自旋络合物.

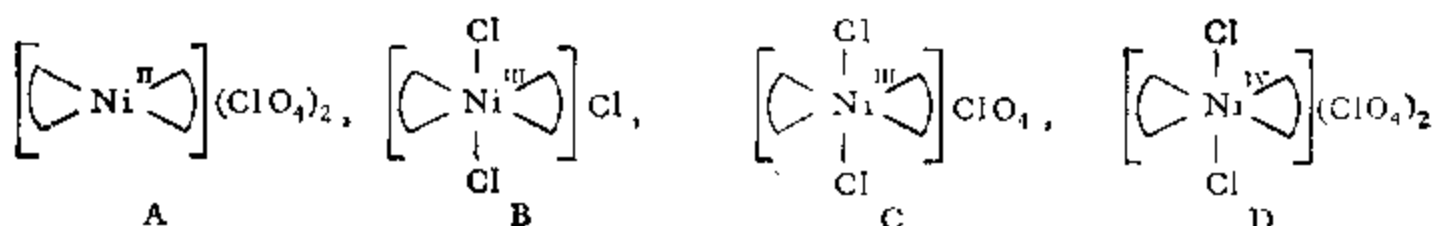
(vi) 由 Jahn-Teller 效应引起轴向轻微伸长的低自旋四方络合物.

A5.8 (i)  $\text{Co}^{2+}(d^7)$  的高自旋和低自旋正方平面络合物的唯自旋磁矩分别为 3.87 和 1.73BM. 观测值为 2.5BM, 这说明样品是两种状态的混合物,低自旋络合物更多一些 ( $64\% \times 1.73 + 36\% \times 3.87 = 2.5$ ). 因此可以设想:低自旋状态的能量稍低一些. 由上述分配情况可以预测  $\mu$  将随着温度的升高而增大.

(ii) 由于吡啶是比水强的碱,可以预期吡啶沿四重轴有某些配位作用,这导致四方

特征的减弱。换句话说,使高自旋状态更稳定了,这导致  $\mu$  的增大。

#### A5.9



$\text{Ni}^{3+}$  具有  $d^7$  组态,有一个未配对电子。 $\text{Ni}^{2+}(d^8)$  和  $\text{Ni}^{4+}(d^6)$  都是反磁性的。

A5.10 (i) 化合物 A, B 和 C 分别为  $[\text{Cr}(\text{dipy})_3] \text{Br}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Cr}(\text{dipy})_3](\text{ClO}_4)_3$  和  $[\text{Cr}(\text{dipy})_3]\text{ClO}_4$ ; 这些都是低自旋络合物,其组态分别为  $t_{2g}^4$ ,  $t_{2g}^3$  和  $t_{2g}^3$ 。

(ii)  $[\text{Cr}(\text{dipy})_3]^+ + \text{I}_2 \longrightarrow [\text{Cr}(\text{dipy})_3]^{3+} + 2\text{I}^-$ 。

(iii) (a)  $\text{CrBr}_2$  必须是新制备的,因为  $\text{Cr}^{2+}$  在水溶液中容易被氧化到  $\text{Cr}^{3+}$ 。

(b) 空气中的氧容易把  $\text{Cr}^{2+}$  变为  $\text{Cr}^{3+}$ 。用高氯酸使络合物沉淀出来。

(c) 用 Mg 粉把  $\text{Cr}^{2+}$  还原到  $\text{Cr}^+$  是在没有分子氧存在的情况下进行的,并且  $\text{Cr}^+$  络合物再次被沉淀为高氯酸盐。

A5.11 具有下列组态的四面体络合物发生 Tahn-Teller 畸变:  $d^1(e^1)$ ,  $d^3(e^2t_2^1)$ ,  $d^4(e^2t_2^2)$ ,  $d^6(e^3t_2^3)$ ,  $d^8(e^4t_2^4)$  和  $d^9(e^4t_2^5)$ 。注意第一过渡金属系只有极少数的低自旋四面体络合物,因此这里不予考虑。在 Tahn-Teller 畸变时,  $t_2$  能级的分裂应比  $e$  轨道的分裂大。

A5.12 按照经典的离子理论,可以预测反式异构体更为稳定,因为这种构型使  $\text{Cl}^- - \text{Cl}^-$  斥力减到最小。按照晶体场理论, Jahn-Teller 畸变会使顺式异构体的环有张力。对于  $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$ , 组态为 " $t_{2g}^6$ ", 没有畸变发生。这样就得求助于经典模型了: 由于使  $\text{Cl}^- - \text{Cl}^-$  的相互作用减到最小,反式异构体更为稳定。

A5.13 (i)  $[\text{CoF}_6]^{3-}$  的畸变比  $[\text{CuX}_6]^{4-}$  畸变要小,因为前者是由  $t_{2g}$  轨道简并引起的,而后者是由  $e_g$  轨道简并引起的。(注意:  $e_g$  轨道的叶瓣直接指向配位体)。还有,  $[\text{CoF}_6]^{3-}$  的畸变是轴向缩短。

(ii) 在这种晶体中,  $\text{Cr}^{2+}(d^4)$  离子具有高自旋 ( $t_{2g}^3 e_g^1$ ) 组态,在八面体环境中发生 Jahn-Teller 畸变。这时,畸变是轴向伸长。

(iii)  $\text{Cu}-\text{O}$  键比  $\text{Cu}-\text{Cl}$  键短,主要是因为氧的共价半径比氯的小。并且,根据静电模型,可以预期: 产生较强场配位体的金属-配位体距离总是比较弱配位体的短。由于  $\text{H}_2\text{O}$  是比  $\text{Cl}$  强的配位体,所以  $\text{Cu}-\text{O}$  距离比  $\text{Cu}-\text{Cl}$  的短。另外, Jahn-Teller 畸变导致两个  $\text{Cu}-\text{Cl}$  的长度不同。

#### A5.14

络合物	摩尔消光系数	说明
$[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	0.035	有对称中心;自旋禁阻。
$[\text{MnBr}_4]^{2-}$	4.0	无对称中心;自旋禁阻。
$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	10.0	有对称中心;自旋允许。
$[\text{CoCl}_4]^{2-}$	600	无对称中心;自旋允许。

A5.15 (i)  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ; 金属具有较高的电荷。

(ii)  $[\text{CoCl}_6]^{4-}$ ;  $\Delta_0 > \Delta_c$ 。

(iii)  $[\text{CoF}_6]^{3-}$ ;  $\text{F}^-$  是比  $\text{Cl}^-$  强的配位体。

(iv)  $[\text{Os}(\text{CN})_6]^{4-}$ ; 第三过渡系列金属的分裂比第一过渡系列金属的分裂大。

A5.16 (i)  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$  的  ${}^4\text{A}_1 \rightarrow {}^4\text{T}_2$  跃迁; 对于没有对称中心的络离子 Laporte 选择更易失效。

(ii)  ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{E}$  跃迁, 因为它是自旋允许的; 而  ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^3\text{E}$  是自旋禁阻的。

(iii)  ${}^3\text{A}_2 \rightarrow {}^3\text{E}$  跃迁, 因为在  $\text{D}_3$  络合物中  ${}^3\text{A}_2 \rightarrow {}^3\text{A}_2$  是对称禁阻的 ( $\text{A}_2 \times \text{A}_2 = \text{A}_1$ ), 而  ${}^3\text{A}_2 \rightarrow {}^3\text{E}$  是对称允许的。

(iv)  $[\text{NiCl}_4]^{2-}$  的最强  $d-d$  带, 因为在  $[\text{MnCl}_4]^{2-}$  中,  $\text{Mn}^{2+}$  的基态是高自旋的  $d^5$  组态, 所有的跃迁都是对称和自旋禁阻的。

A5.17 (i) A:  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  B:  $[\text{MnBr}_4]^{2-}$ 。

非中心对称的四面体络合物具有较强的  $d-d$  跃迁带是由于金属的  $p$  和  $d$  轨道的混合。

(ii)  $d^5$  体系的基态是  ${}^6\text{S}$ , 它是非简并的, 在晶体场中不分裂。另外, 这是由该组态产生的唯一的六重态谱项, 其余的是二重态谱项或四重态谱项。因此, 高自旋  $d^5$  络合物中的所有  $d-d$  跃迁(无论对称性如何)都是自旋禁阻的, 强度很低。这就是为什么这些络合物(特别是八面体络合物)中的多数的颜色都很淡的原因(见 5.18)。

(iii) 理论研究表明,  $d-d$  跃迁带的宽度应与高能态斜率与低能态斜率的比值成比例, 现在的情况是基态能量与晶体场强度无关, 这意味着谱带宽度应正比于各高能态线的斜率。于是, 最窄的吸收带是在  $25000 \text{ 厘米}^{-1}$  和  $29750 \text{ 厘米}^{-1}$  处, 它对应于跃迁到斜率为零的高能态上。也可以看出其他谱线的宽度是较大的, 与高能态线的斜率成比例。

(iv) 络合物 A 和 B 分别为淡粉红色和黄绿色(较深)

(v) 谱带指认:

A:	18870 $\text{厘米}^{-1}$	${}^6\text{S} \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{G})$
	23120 $\text{厘米}^{-1}$	$\rightarrow {}^4\text{T}_{2g}(\text{G})$
	25000 $\text{厘米}^{-1}$	$\rightarrow {}^4\text{A}_{1g}, {}^4\text{E}_g(\text{G})$
	27980 $\text{厘米}^{-1}$	$\rightarrow {}^4\text{T}_{2g}(\text{D})$
	29750 $\text{厘米}^{-1}$	$\rightarrow {}^4\text{E}_g(\text{D})$
	32960 $\text{厘米}^{-1}$	$\rightarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{D})$
B:	21600 $\text{厘米}^{-1}$	${}^6\text{S} \rightarrow {}^4\text{T}_1(\text{G})$
	22160 $\text{厘米}^{-1}$	$\rightarrow {}^4\text{T}_2(\text{G})$
	23040 $\text{厘米}^{-1}$ (肩)	$\rightarrow {}^4\text{A}_1, {}^4\text{E}(\text{G})$
	26750 $\text{厘米}^{-1}$	$\rightarrow {}^4\text{T}_2(\text{D})$
	27690 $\text{厘米}^{-1}$	$\rightarrow {}^4\text{E}(\text{D})$

[读者不能从给出的光谱图中读出四位有效数字的谱带。]

A5.18 重要的是指出：在晶体场理论中， $\Delta_1$ （对四方平面  $\text{MX}_4$ ）和  $\Delta_0$ （对八面体  $\text{MX}_6$ ）是完全一样的。因此正如这里所看到的， $\Delta_1$  的顺序就是  $\Delta_0$  的顺序。

(i) 根据光化学系列： $\Delta_0(\text{CN}^-) > \Delta_0(\text{Cl}^-) > \Delta_0(\text{Br}^-)$ 。

(ii)  $\Delta_0$ （第三过渡系列金属） $> \Delta_0$ （第二过渡系列金属）。

A5.19 (i) 在  $\text{Fe}^{3+}$  络合物中， $\text{Fe}^{3+}$  所带的电荷比  $\text{Mn}^{2+}$  的高，具有较低能量的电荷转移带。这些带有时在靠近紫外区出现，因而掩盖了弱的自旋禁阻  $d-d$  跃迁。

(ii) 这些络合物的电荷转移带是  $\text{L}(\text{np}) \longrightarrow \text{M}(3d)$  型的。由于 Cl 比 Br 的电负性强， $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Br}]^{2+}$  应该有较低能量的电荷转移带。

A5.20 (i) 弱场络合物： ${}^4\text{T}_{1g}$ ；强场络合物： ${}^2\text{E}_g$ 。

(ii) 自旋允许跃迁： ${}^4\text{T}_{1g} \longrightarrow {}^4\text{T}_{2g}$ ， ${}^4\text{T}_{1g} \longrightarrow {}^4\text{A}_{2g}$  和  ${}^4\text{T}_{1g} \longrightarrow {}^4\text{T}_{1g}$ 。其中第二个应该最弱，因为它是双电子跃迁（ $t_{2g}^3 e_g^1 \longrightarrow t_{2g}^4 e_g^0$ ）。

(iii)  ${}^2\text{E}_g \longrightarrow {}^2\text{T}_{1g}$ ， ${}^2\text{E}_g \longrightarrow {}^2\text{T}_{2g}$ ， ${}^2\text{E}_g \longrightarrow {}^2\text{A}_{1g}$  和  ${}^2\text{E}_g \longrightarrow {}^2\text{A}_{2g}$ 。

(iv)  ${}^4\text{A}_{2g}$ 。

(v)  ${}^4\text{A}_1$ 。

A5.21 A:  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ ，由于 Laporte 选律部分失效，四面体络合物具有较强的  $d-d$  跃迁。

B:  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$

C:  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  }  $\text{NH}_3$  是比  $\text{H}_2\text{O}$  强的配位体； $\text{Co}^{3+}$  比  $\text{Co}^{2+}$  产生更大的配位场分裂。

D:  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$

A5.22 (i) 对  $\text{Cr}^{3+}(d^3)$ ，基态谱项是  ${}^4\text{F}$ ，因而应该用右边的图。

(ii) 按自旋选律，可确定归属如下：

17400 厘米<sup>-1</sup> ( ${}^4\text{A}_{2g} \longrightarrow {}^4\text{T}_{2g}$ )，24700 厘米<sup>-1</sup> ( ${}^4\text{A}_{2g} \longrightarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{F})$ )，和 37000 厘米<sup>-1</sup> ( ${}^4\text{A}_{2g} \longrightarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{P})$ )。

(iii)  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  离子的颜色是绿的。  $d$   $n=3$

(iv) 对第一过渡系离子，应该用唯自旋公式，预期的磁矩为  $[\underline{n}(\underline{n}+2)]^{1/2} = 3.87\text{BM}$ 。

A5.23 (i) 反式异构体有对称中心，这就保持了能级的  $g$  (偶) 性质。根据 Laporte 选律，这些能级间的跃迁是禁阻的。

(ii) 谱带(或能级)的分裂是由配位体  $\text{F}^-$  和  $\text{en}$  的场强不同引起的；对于反式异构体，它产生轴向伸长的四方结构。反之，顺式异构体的四方特征没有这样显著；因此，谱带的分裂就不那么明显。

A5.24 (i) 根据配位体的晶体场强度 [ $\Delta_0(\text{en}) > \Delta_0(\text{H}_2\text{O})$ ] 以及带的强度 ( $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  有反演中心)，显然“虚线”谱属于  $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$ 。

(ii)  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ：绿色； $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$ ：蓝色。

(iii) 按能量升高顺序： ${}^3\text{A}_{2g} \longrightarrow {}^3\text{T}_{2g}$ ， ${}^3\text{A}_{2g} \longrightarrow {}^3\text{T}_{1g}(\text{F})$  和  ${}^3\text{A}_{2g} \longrightarrow {}^3\text{T}_{1g}(\text{P})$ 。假设

这两个络合物都是理想的  $O_h$  对称。

(iv) 分裂是由  ${}^3T_{2g}$  态和  ${}^1E_g$  态之间的旋轨偶合作用引起的, 在水络合物的  $\Delta_0$  值处, 这两个状态的能量碰巧靠得很近。

A5.25 (i) 若将基态  ${}^3A_{2g}$  的能量取为零, 并且从基态跃迁到  ${}^3T_{2g}$ ,  ${}^3T_{1g}(F)$  和  ${}^3T_{1g}(P)$  态的能量分别为  $\nu_1$ ,  $\nu_2$  和  $\nu_3$ , 则

$$\nu_1 = 10D_q \quad (1)$$

$$\nu_2 = 18D_q - x \quad (2)$$

$$\nu_3 = 12D_q + 15B' + x \quad (3)$$

于是,  $D_q = \nu_1/10 = 850 \text{ 厘米}^{-1}$ 。

联立式(1),(2)和(3), 得到

$$15B' = \nu_1 + \nu_2 - 3\nu_1,$$

从而导出  $B' = 1060 \text{ 厘米}^{-1}$ 。

(ii)  $\text{Cr}^{3+}$  离子具有  $d^3$  组态和  ${}^4F$  基态谱项。在具有  $O_h$  对称的晶体场影响下, 这个离子的分裂方式类似于  $\text{Ni}^{2+}$  的。由于  $\nu_3$  的能量最高, 所以  $\nu_3$  是被掩盖的谱带。但  $D_q$  的计算类似于 (i):

$$D_q = \nu_1/10 = 1750 \text{ 厘米}^{-1}.$$

对  $B'$ , 已知  $B'/B = \beta$  且  $1 - \beta = h(\text{ox}^{2-}) \times k(\text{Cr}^{3+}) = 1.5 \times 0.2 = 0.3$  故  $B'/B = 0.7$  或  $B' = 0.7 \times 918 = 640 \text{ cm}^{-1}$ 。

A5.26 这种差别的基本原因是: 镧系离子中是  $4f$  电子发生跃迁, 而外力对  $4f$  轨道的影响被在它外边的  $5s$  和  $5p$  壳层非常有效地屏蔽了。因此, 由各种  $4f^n$  组态产生的状态在外场作用下只轻微地分裂(达  $\sim 100 \text{ 厘米}^{-1}$ )。于是, 当电子从  $f^n$  组态的一个状态跃迁到另一状态 ( $f-f$  跃迁)时, 吸收带非常尖锐, 配位体振动的加宽效应也被减到最小。

A5.27 在  $O_h$  群中, 坐标  $x$ ,  $y$  和  $z$  联合组成  $T_{1u}$  表示的一组基。对  ${}^1A_{1g} \longrightarrow {}^1T_{1g}$  跃迁,

$$A_{1g} \times T_{1u} \times T_{1g} = A_{1u} + E_u + T_{1u} + T_{2u}.$$

于是, 尽管纯电子跃迁  ${}^1A_{1g} \longrightarrow {}^1T_{1g}$  是禁阻的, 但若同时存在  $T_{1u}$  或  $T_{2u}$  对称性的振动激发, 则上述跃迁将会发生。同理, 对  ${}^1A_{1g} \longrightarrow {}^1T_{2g}$  跃迁,

$$A_{1g} \times T_{1u} \times T_{2g} = A_{2u} + E_u + T_{1u} + T_{2u}$$

因此, 当伴随有  $T_{1u}$  或  $T_{2u}$  振动激发时, 这种跃迁的强度就不为零。

## 第六章 分子轨道理论

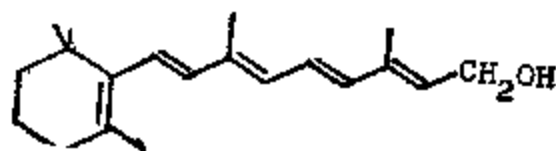
### 问 题

6.1 箱中质点的波函数和对应的能量为  $\psi_n(x) = (2/a)^{1/2} \sin(n\pi x/a)$ ,  $0 \leq x \leq a$ , ( $a$  为箱边长);  $E_n = n^2 h^2 / 8ma^2$ .

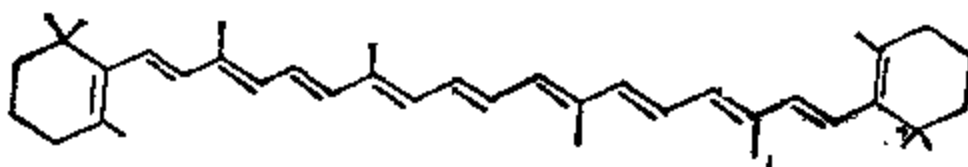
(i) 共轭多烯烃类: (A) 丁二烯, (B) 维生素 A 和 (C) 胡萝卜素分别为无色, 桔黄色和宝石红色, 用自由电子模型来定性解释这些化合物的颜色.



(A)



(B)



(C)

(ii) 维生素 A 在  $3320 \text{ \AA}$  处吸收最强, 试估算箱的长度.

[H. Kuhn, *Fortschritte der Chemie Organischer Naturstoffe*, **17**, 404 (1959). 这是关于自由电子模型的评论文章, 附有许多参考文献.]

6.2 考虑以下共轭多烯烃的自由电子模型:

(a) 把  $N$  个碳原子多烯烃的  $\pi$  电子看成一个在长度为  $(N+1)l$  的线上的自由电子体系, 此处  $l = 1.405 \text{ \AA}$ , 即单双 C—C 键的平均值, 原子位置取为  $x = l, 2l, 3l, \dots, Nl$ .

(b) 在同一  $\pi$  轨道上, 最多只能容纳两个电子 (自旋相反). 对于多烯烃癸五烯 ( $C_{10}H_{12}$ ) 的基态,

(i) 写出所有占据轨道  $\psi_k(x)$  及其相应能量 ( $E_k$ ) 的表示式;

(ii) 预测第一吸收带的波长;

(iii) 计算各个 C—C 键中心的电荷密度并说明这一结果. 任何一点的总电荷密度为  $\rho(x) = \sum 2\psi_k^2(x)$  (求和遍及两个电子占据的轨道).

6.3 (i) C. A. Coulson [*Proc. Roy. Soc.*, **A164** 383 (1938)] 曾指出  $n$  个碳原子的线型共轭多烯骨架的久期行列式和久期方程的解可以写成如下通式:

$$x_i = (\alpha - E_i) / \beta = -2 \cos(j\pi / n + 1)$$

$$\psi_i = \sum_k c_{ik} \psi_k$$



其中  $c_{jk} = [2/(n+1)]^{1/2} \sin[jk\pi/(n+1)]$ ,  $j = 1, 2, \dots, n$ .

对于戊二烯自由基  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\dot{\text{C}}\text{H}_2$ ,

(a) 列出 Hückel 分子轨道组和相应的能量.

(b) 计算总  $\pi$  键能  $E_{TOT}$  和离域能  $E_{DE}$ , 用  $\alpha, \beta$  表示.

(c) 取  $\beta = -60.5$  千卡/摩尔, 计算最高占据分子轨道 (HOMO) 和最低空分子轨道 (LUMO) 之间跃迁的波长, 用  $\text{\AA}$  表示.

(d) 计算各个 C—C 键的  $\pi$  键键级.

(e) 从标准键长和键级的关系曲线估算每个 C—C 键键长.

(ii) 考虑以下戊二烯的自由电子模型: 五个  $\pi$  电子在长度为  $6l$  ( $l = 1.405 \text{\AA}$  为单、双碳—碳键的平均键长) 的“箱”中运动. 碳原子位于  $x = l, 2l, 3l, 4l$  和  $5l$  处.

(a) 写出 HOMO 和 LUMO 及其相应能量的表示式.

(b) 计算以上二能级间跃迁的波长用  $\text{\AA}$  表示.

6.4 在一种极粗略的蒽 ( $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$ ) 模型中,  $\pi$  电子被认为是限制在一个宽为  $4 \text{\AA}$  长为  $7 \text{\AA}$  的长方形箱中. 使用适当的箱中粒子能量表示式, 计算从基态跃迁到第一激发态的波长 ( $\text{\AA}$ ).

6.5 使用 Frost-Hückel 圆, 导出环辛四烯二价阴离子 ( $\text{C}_8\text{H}_8^{2-}$ ) 的  $\pi$  电子能级, 从而估计它的离域能. 将  $\pi$  能级和 Hückel 分子轨道图对应起来.

[为证明 Frost-Hückel 记忆法的正确性, 请看 A. A. Frost and B. Musulin, *J. Chem. Phys.*, **21**, 572(1953).]

6.6 J. R. Platt 提出苯的“环中质点”模型, [*J. Chem. Phys.* **17**, 484(1949).] 认为  $\pi$  电子沿着被无限高墙围住的势场恒定的圆周运动.

(i) 写出相应的 Schrödinger 方程式.

(ii) 列出边界条件, 并且求解能量和波函数.

(iii) 指出“环中质点”和“箱中质点”问题中轨道能量系统的任何差别.

6.7 在氢分子离子  $\text{H}_2^+$  的比较粗糙的键合模型中, 电子可以当作一维箱中质点, 箱的宽度和核间距离  $r$  相同.

(i) 把电子动能  $T$  表达为  $r$  的函数.

(提示: 使用 de Broglie 关系式)

(ii) 假定电子平均位能  $V$  是电子停留在两核正中间时的位能, 写出总能量  $E$  作为  $r$  的函数的表示式.

(iii) 计算平衡键长  $r_0$  (用  $\text{\AA}$  表示) 和基态能量  $E_0$  (用 eV 表示). 实验值分别为  $1.06 \text{\AA}$  和  $-16.3 \text{eV}$ .

6.8 用简单的 LCAO-MO 处理同核双原子分子, 得到能量的两个解为  $E_{\pm} = (H_{11} + H_{22})(1 \pm S)$ .

当两个原子相距无穷远时, 体系的总能量将是  $2H_{11}$ , 即两个孤立原子的能量. 用此

作为参考状态,则得出两电子同核双原子分子位能为  $V(r) = [(2H_{11} + 2H_{22})/(1 + S)] - 2H_{11}$ .

(i) 利用 Cusachs 关于共振积分的近似<sup>\*</sup>):  $H_{12} = S(2 - S)(H_{11} + H_{22})/2$ , 将位能  $V(r)$  表示为  $S$  的函数, 用  $V(r)/H_{11}$  对  $S$  作图, 记住  $H_{11}$  是负的.

(ii) 计算位能最小的  $S$  值, 从而将  $V(r_e)$  用  $H_{11}$  表示出来 ( $r_e$  是平衡键长).

(iii) Koopmans 定理说分子的第一电离能 ( $IP$ ) 是最高填充分子轨道能量的负值. 据此, 用  $H_{11}$  来表示  $IP$ .

(iv) 计算反键分子轨道的能量, 从而得到用  $H_{11}$  表示的第一光谱跃迁能量. ( $\Delta$ ).

(v) 氢分子的  $H_{11}$  值为  $-13.6\text{eV}$ , 计算键解离能  $D_e$ 、 $IP$  和  $\Delta$ . 实验值分别为  $4.75$ 、 $15.42$  和  $11.4\text{eV}$ .

[W. F. Cooper, G. A. Clark and C. R. Hare, *J. Chem. Educ.*, **48** 247(1971).]

6.9 R. Clappitt 和 L. Gowland [*Nature*, **223**, 815(1969)] 曾报道发现氢离子簇  $H_n^+$ , 其中  $n$  为奇数, 范围从 3 到 99. 他们讨论了这些离子簇的结构, 提出它们可能是  $H_2$  分子围绕  $H_3^+$  单元的簇. 例如  $H_5^+$  和  $H_7^+$  认为分别是  $H_3^+ \cdot H_2$  和  $H_3^+ \cdot 3H_2$ . 按照详细的理论计算,  $H_3^+$  的构型是边长为  $0.788 \text{ \AA}$  的等边三角形, 它相对于  $H_2$  和  $H^+$  的稳定性为  $93.7$  千卡/摩尔.

试进行包括重叠的简单 LCAO-MO 计算, 求出三角形  $H_3^+$  的总能量. 应用 Cusachs 关于共振积分的近似:

$$\beta = H_{ii} - S(2 - S)\alpha, \text{ 此处 } \alpha \equiv H_{ii},$$

将能量  $E$  表示为重叠积分  $S$  的函数.

计算  $H_3^+$  相对于  $H_2$  和  $H^+$  的稳定性,  $H_2$  的解离能( $D_e$ )是  $4.75\text{eV}$ , 库仑积分  $\alpha$  在此是  $-13.6\text{eV}$ .

(提示: 作代换  $X = (\alpha - E)/(\beta - ES)$ , 并找出  $E$  为最小值时的  $S$  值.)

[S. W. Harrison, L. J. Massa, and P. Solomon, *Nature*, **245**, 31(1973).]

6.10 (i) 画出  $H_2$  和  $H_2^+$  分子带标记的分子轨道能级图, 并指出他们的不同.

(ii) 写出 (a)  $H_2^+$  和 (b)  $H_2$  的基态分子轨道 (MO) 和价键 (VB) 波函数的表达式(要考虑重叠).

(iii) 写出 He 原子的哈密顿算符, 并提出一个合适的基态变分函数.

6.11 (i) 考虑  $H_2$  的  $^3\Sigma_u^+$  态, 它是来自构型  $(\sigma_{1s})^1(\sigma_{1s}^*)^1$  的三重态. 注意  $\sigma_{1s}$  的波函数为  $g = a + b$ ,  $\sigma_{1s}^*$  的波函数为  $u = a - b$ ,  $a$  和  $b$  分别标记原子  $a$  和  $b$  上的  $1s$  轨道. 写出这一状态总的(但不归一化)价键 (VB) 和分子轨道 (MO) 波函数. 这两种波函数不同吗?

(ii) 行列式的一个一般性定理指出, 若一行列式的行和列与另一行列式的行和列由线性变换联系起来, 则除一个数值因子外, 两个行列式是相同的. 因此, 对于来自组态  $(\sigma_{1s})^2(\sigma_{1s}^*)^2$  的  $He_2$  (相斥)基态, 分子轨道 (MO) 函数

\* 原文为 exchange integral, 下同. ——译者注

$$\begin{vmatrix} g(1)\alpha(1) & g(2)\alpha(2) & g(3)\alpha(3) & g(4)\alpha(4) \\ g(1)\beta(1) & g(2)\beta(2) & g(3)\beta(3) & g(4)\beta(4) \\ u(1)\alpha(1) & u(2)\alpha(2) & u(3)\alpha(3) & u(4)\alpha(4) \\ u(1)\beta(1) & u(2)\beta(2) & u(3)\beta(3) & u(4)\beta(4) \end{vmatrix}$$

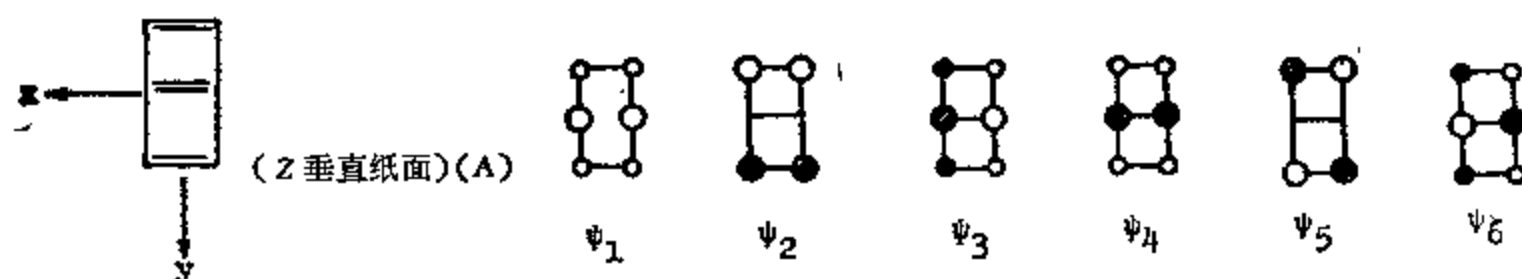
和价键 (VB) 函数

$$\begin{vmatrix} a(1)\alpha(1) & a(2)\alpha(2) & a(3)\alpha(3) & a(4)\alpha(4) \\ a(1)\beta(1) & a(2)\beta(2) & a(3)\beta(3) & a(4)\beta(4) \\ b(1)\alpha(1) & b(2)\alpha(2) & b(3)\alpha(3) & b(4)\alpha(4) \\ b(1)\beta(1) & b(2)\beta(2) & b(3)\beta(3) & b(4)\beta(4) \end{vmatrix}$$

是一样的,除了一个数值因子(它可以通过归一化去掉)以外。为什么 MO 和 VB 对两个 He 原子问题的处理导致相同的结果,而对氢分子,则不然?

6.12 比较  $\text{XeF}_2$  与  $\text{B}_2\text{H}_6$  中多中心键的异同。

6.13 平面体系 A 的 Hückel 分子轨道图示如下



此处,轨道的正系数和负系数分别用无阴影和有阴影的圆表示。注意,只标出  $p$  轨道的上瓣,按  $D_{2h}$  群的对称类型将各分子轨道分类。

6.14 详述甲醛成键情况的离域分子轨道处理。可以假定氧原子的  $2s$  轨道不参与成键。

6.15 (i) 写出  $\text{H}_2\text{O}$  分子 ( $C_{2v}$  对称性) 的由价轨道形成的分子轨道,基态电子组态与状态。

(ii) 由 (i) 所得的结果,说明为什么  $\text{CH}_2$  的基态是三重态,而  $\text{CF}_2$  是单重态。

[C.-K. Lee and W.-K. Li, *Chem Phys. Letters*, 46, 523 (1977).]

6.16 写出氨分子 ( $C_{3v}$  对称性) 的由价轨道形成的分子轨道和基态电子组态与状态。

6.17 写出甲烷 ( $T_d$  对称性) 的由价轨道形成的分子轨道和基态电子组态与状态。

6.18 预测三氧化硫 ( $\text{SO}_3$ ) 的几何构型,并且用价键理论和分子轨道理论来描述其成键情况。

6.19 画出  $\text{BH}_4^-$  的正方平面和四面体模型的分子轨道能级图。哪一个几何构型更合适?

6.20 推导四面体分子中配位体轨道的线性组合(包括形成  $\pi$  键)。

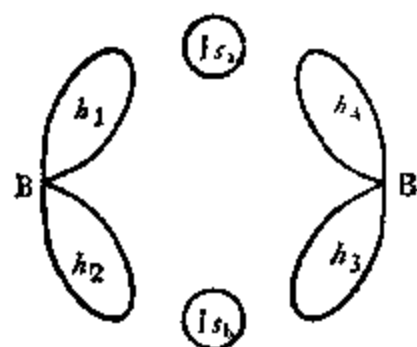
[T. C. W. Mak and W.-K. Li, *J. Chem Educ.*, **53**, 778 (1976).]

6.21 大多数理论家都认为并不存在的化合物  $\text{PH}_5$  具有三角双锥结构。构成与磷原子的  $3s$  和  $3p$  轨道匹配的氢原子轨道的对称性匹配线性组合。另外,写出这一体系的基态电子组态和基态。这些是否有助于说明这一化合物的不稳定性? 如果不行,从  $\text{PH}_3$ 、 $\text{PF}_3$  和  $\text{PF}_5$  都很稳定这一事实来看,还与其他哪些因素有关?

6.22 (i) 在乙硼烷中,假定两端的硼—氢键包括硼原子的  $sp^2$  杂化轨道,那么三中心键中使用的硼杂化轨道的杂化指数是多少? 杂化轨道间的夹角是多少? 实验的  $\text{Hb}(\text{桥式氢})-\text{B}-\text{Hb}$  角为  $97^\circ$ 。

(ii) 在乙硼烷 ( $D_{2h}$  对称性)中,包含在桥键中的轨道标明如右图:

给出键合的分子轨道描述。



6.23 硼烷分子  $\text{B}_5\text{H}_5$  就硼原子而言具有四方棱锥结构 ( $C_{4v}$  对称性)。除去  $\text{B}-\text{H}$  化学键以外,还留下七个硼轨道和六个电子用于硼骨架的键合,这些轨道如下图所示。为了方便起见,可以假定轨道  $B$  和  $C$  分别是纯的  $2p_z$  和  $2p_y$  轨道,而剩下的那些是某种  $s-p$  杂化轨道。注意轨道  $A$  指向底平面的中心。

(i) 确定底面上硼轨道的归一化线性组合,它们的对称性要与顶端硼轨道匹配。

(ii) 确定所得到的七个分子轨道的 Hückel 能量,假定:

(a) 所有硼轨道的库仑积分为  $\alpha$ ;

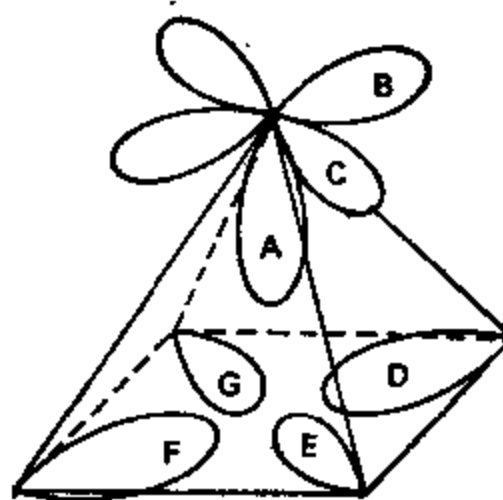
(b) 顶端和底面轨道间的共振积分为  $\beta$ ;

(c) 底面轨道间的共振积分是零。

(iii) 体系的基态电子组态和基态是什么?

(iv) 推导出填充分子轨道的显示形式。

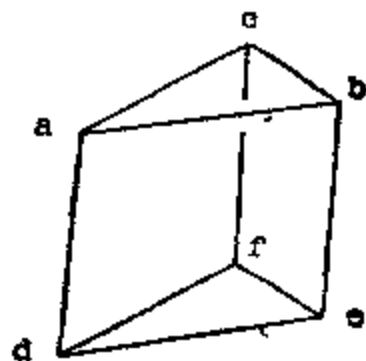
[W. H. Eberhardt, B. Crawford, Jr., and W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.*, **22**, 989 (1954).]



6.24 假定设想的  $\text{H}_6$  分子具有三方棱柱结构,如右图所示。

(i) 推导由氢原子的  $1s$  原子轨道组成的六个分子轨道表示式。

(ii) 计算各个分子轨道的 Hückel 能量,假定相邻轨道



间的共振积分都等于  $\beta$ 。另外，计算  $H_6$  的总能量，并说明这个分子是否比三个  $H_2$  分子更稳定。

(iii) 推导从基态电子组态产生的电子状态，进一步写出最低能量的对称性允许的电子跃迁。

6.25 Yeranov [Mol. Phys., 11, 85(1966)] 曾应用半经验(推广 Hückel) 分子模型于  $XeF_4$  分子，发现此化合物的基态电子组态为：

$$\cdots [a_{1g}(-17.5)]^2 [3a_{1g}(-12.1)]^2 [2a_{2g}(-10.6)]^2 [3e_g(-5.2)]^0 [4a_{1g}(-2.6)]^0 [5a_{1g}(-2.0)]^0 [3b_{1g}(-1.9)]^0 [3e_g(-1.8)]^0 [3b_{2g}(-1.5)]^0.$$

在上面式中，轨道能量以电子伏特 (eV) 为单位写在括号内。

基于前面的结果，对在此化合物中观察到的电子跃迁：5.43, 6.8, 8.3, 9.4 和 11.3 eV 作一合理的指认。对所提出的各个指认，说明跃迁是否对称性允许的。因为这一结果是近似的，计算值和观察值可能不太符合。

6.26 三角双锥络离子  $[CuCl_5]^{3-}$  ( $D_{3h}$  对称性) 的推广 Hückel 分子轨道能级，已由 Hoffield 等人计算过。[Inorg. Chem., 4, 1181(1965)] 这个络合物的基态组态如下(轨道的能量值用  $10^3$  厘米 $^{-1}$  为单位写在括号内)：

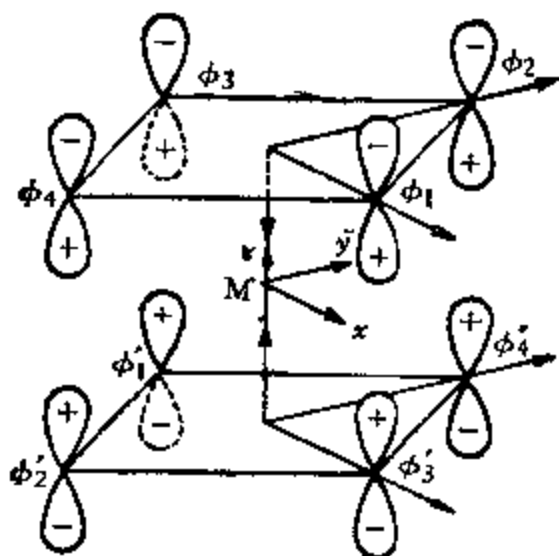
$$\begin{aligned} &\cdots [2e'(-120.4)]^4 [2a_1'(-115.3)]^2 [1e''(-112.2)]^4 [3e'(-104.2)]^4 \\ &[4e'(-103.5)]^4 [3a_1'(-103.4)]^2 [1a_2'(-103.2)]^2 [2e''(-103.0)]^4 \\ &[5e'(-101.7)]^4 [3e''(-100.1)]^4 [5a_1'(-94.0)]^4 [4a_2'(14.2)]^0 \\ &[6a_1'(23.5)]^0 [6e'(70.0)]^0. \end{aligned}$$

计算六个最低能量的对称性允许电偶极跃迁的波数。

6.27 (i) 画出八面体络合物  $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$  定性的分子轨道能级图，并标明轨道中电子占据的情况。

(ii) 反键电子是与金属离子还是与配位体相联系？

(iii) 在八面体络合物中，哪些金属轨道可与配位体的  $\pi$  轨道相互作用？如果配位体具有：(a) 能量比对称性相同的金属轨道为高的空的  $\pi$  轨道，(b) 较低能量的充满  $\pi$  轨道， $\Delta_o$  值将受到什么影响？对每种情况给出一个例子。



6.28 考虑具有  $D_{4h}$  对称性的假想的夹心面包型环丁二烯金属有机化合物  $(C_4H_4)_2M$ 。

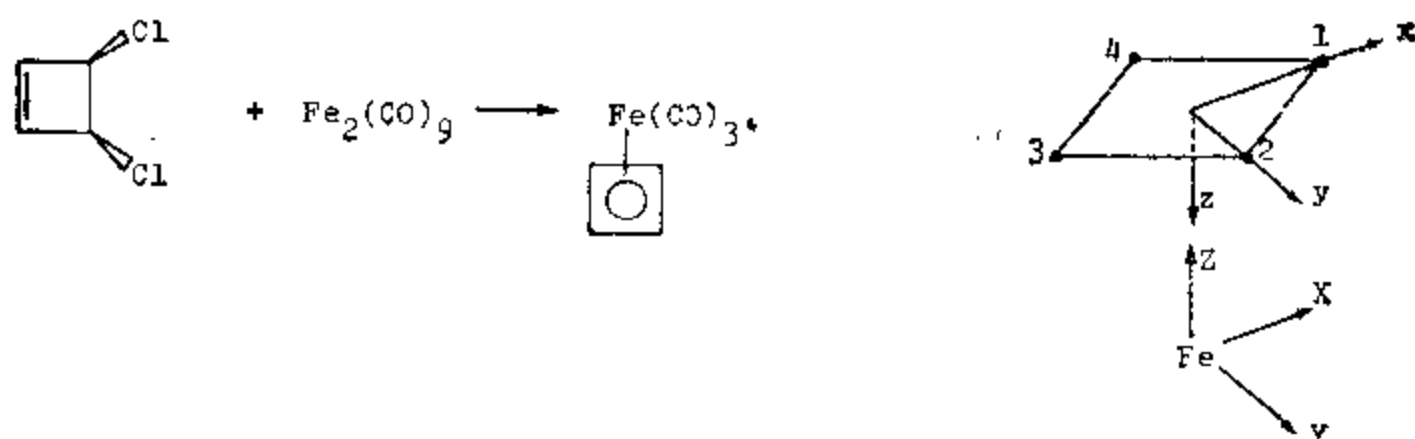
(i) 从配位体  $p\pi$  轨道构成对称性轨道。

(ii) 将金属轨道与配位体的对称轨道组合起来得到成键、反键和非键分子轨道。

(iii) 根据定性的估计，排列出成键和非键分子轨道的能级图，并且说明键的类型 ( $\sigma$ ,  $\pi$ ,  $\delta$ ,  $\pi$ )。

6.29 Pettit 与其合作者曾经合成了环丁二烯铁三羰基化合物。

[J. Am. Chem. Soc., 87, 131(1965).]



利用分子轨道术语,对环丁二烯-金属间的化学键作一详细说明。

6.30 X射线衍射研究已经确定:  $\text{M}(\text{S}_2\text{C}_2\text{Ph}_2)_3$  型络合物(其中  $\text{M}=\text{Re}$ ,  $\text{V}$  和  $\text{Mo}$ )具有三方棱柱体六配位几何构型(图 1),属  $D_{3h}$  对称性。在简单分子轨道处理中,可以假定各个硫原子按  $sp^2$  杂化,其中一瓣与碳原子成键。硫配位体的  $\sigma$ ,  $n$  和  $\pi$  轨道示于图 2。

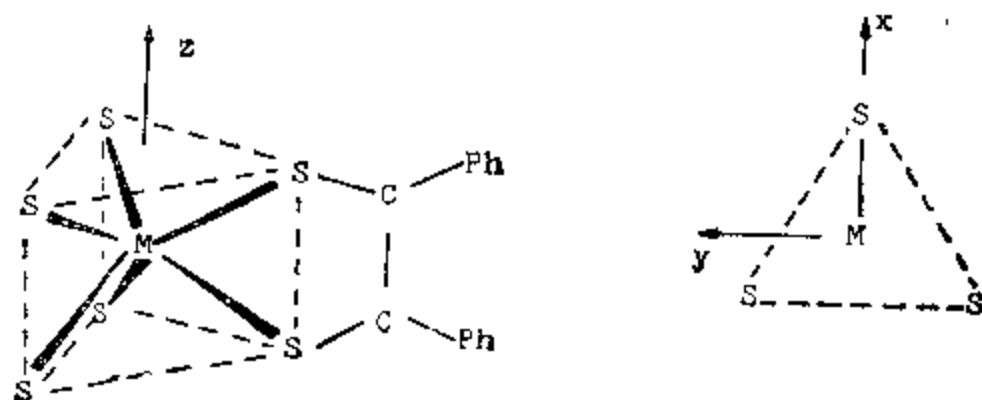


图 1

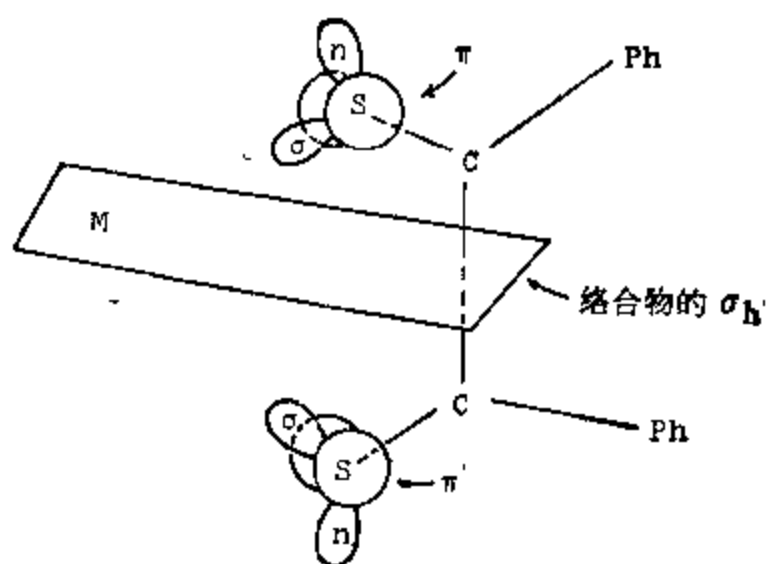
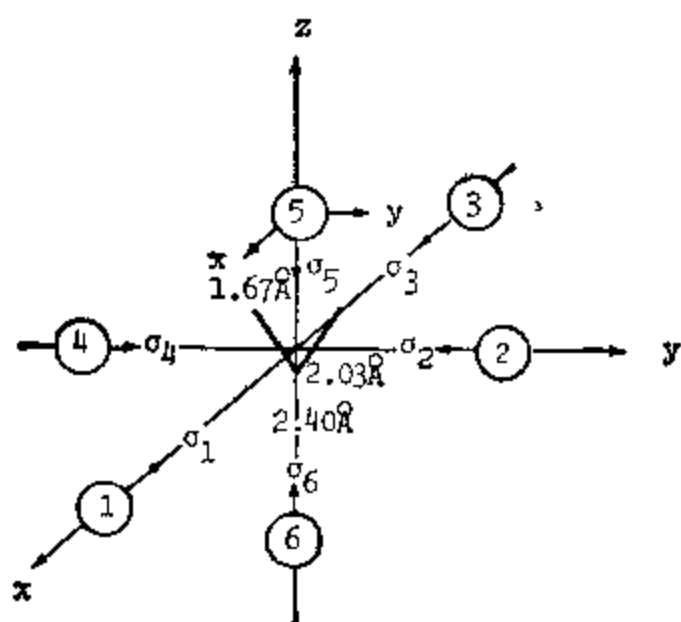


图 2

- 以配位体的  $\sigma$  和  $\pi$  轨道为基组,推导分子点群的表示  $\Gamma_\sigma$  和  $\Gamma_\pi$ 。
- 金属原子可能采取哪些种杂化轨道系统?
- 哪些金属轨道具有适宜对称性,可与配位体的  $\pi$  轨道重叠? 用图形来表明你的答案。

6.31 钒酰离子  $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$  的几何构型可以近似地看成是一个轴向缩短的四方畸变八面体 ( $C_{4v}$  对称性) 图示如下:



(i) 用晶体场理论(离子模型)来描述这个络离子的电子结构, 预测可能的电子跃迁。哪一个强度最高?

(ii) 写出与金属原子轨道对称性匹配的配位体轨道的线性组合。这个离子的基态电子组态已确定如下:

$$[1a_1(-173.5)]^2 [2a_1(-165.8)]^2 \cdot [1b_1(-157.1)]^2 [1e(-152.9)]^4 [3a_1(-150.8)]^2 [2e(-140.0)]^4 [1b_2(-112.9)]^4 \cdot [3e(-100.4)]^0 [2b_1(-94.1)]^0 [4a_1(-68.2)]^0 [5a_1(-43.4)]^0 [6a_1(-42.8)]^0 [4e(-10.2)]^0,$$

括号内标出以  $10^3$  厘米 $^{-1}$  为单位的能量值。写出可能的  $d-d$  跃迁和两个最低能量的电荷转移跃迁。

[C. J. Ballhausen and H. B. Gray, *Inorg. Chem.*, **1**, 111(1962)]

6.32 亚硝基五氰铬铁阴离子 ( $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ ) 是一个具有  $C_{4v}$  对称性的八面体络合物。根据分子轨道能级图, 基态电子组态是(括号中给出轨道能量, 单位为  $10^3$  厘米 $^{-1}$ )

$$\cdots 16e(-90.7)^4 [2b_1(-86.1)]^2 [7e(-65.1)]^0 [3b_1(-52.5)]^0 [5a_1(-51.1)]^0 [8e(-36.0)]^0 \cdots$$

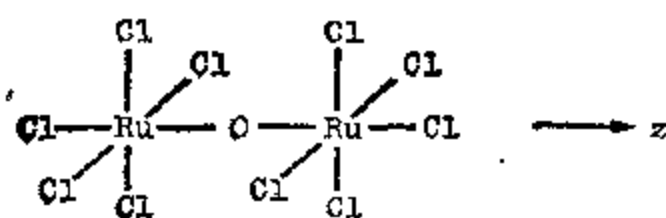
$[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$  的电子光谱显示出下列谱带(单位  $10^3$  厘米 $^{-1}$ ) 20.1 ( $xy$  偏振), 25.4 ( $z$ -偏振), 30.3 (不偏振) 37.8 ( $x, y$ -偏振), 42.0 ( $x, y$ -偏振), 50.0 ( $x, y$ -偏振;  $\epsilon=24,000$ )

(i) 对观察到的谱带进行指认, 并说明指认的根据。进一步的资料; 对母体络合物,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ , 观察到下面的谱带: 31.0 [ ${}^1A_{1g}(t_{2g}^6) \rightarrow {}^1T_{1g}(t_{2g}^5e_g)$ ], 37.0 [ ${}^1A_{1g}(t_{2g}^6) \rightarrow {}^1T_{2g}(t_{2g}^5e_g)$ ], 和 45.0 [ $t_{2g} \rightarrow \pi^*\text{CN}$ ].

(ii) 讨论  $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$  的基态电子组态。

[P. T. Manoharan and H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 3340 (1965).]

6.33 化合物  $\text{K}_4[\text{Ru}_2\text{Cl}_{10}\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O}$  包含双核阴离子, 结构如下图所示:



考虑金属和氧原子的具有相容对称性的轨道重叠, 应用简单分子轨道理论处理线型  $\text{Ru}-\text{O}-\text{Ru}$  基团, 讨论这个阴离子的键合情况。你的答案应当包括分子轨道的简图, 定性的能级图, 并且预测阴离子的磁性类型。为了简化, 假定钌原子在  $\sigma$  键骨架中为  $d^2sp^3$

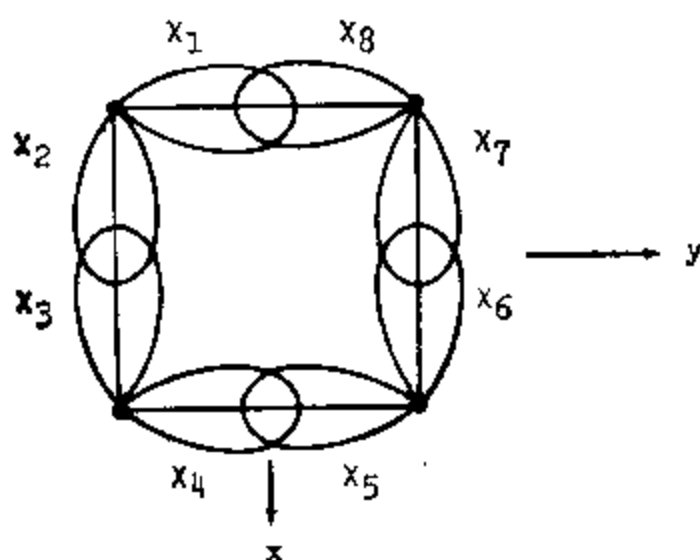
杂化。

6.34 画出乙炔对过渡金属原子配位的分子轨道作用图,说明它们的相对重要性。

6.35 环状多原子阳离子  $\text{Se}_4^{2+}$  具有正方形平面结构,边长测得为  $2.283 \text{ \AA}$ ,明显地比  $\text{Se}_8$  分子中  $\text{Se}-\text{Se}$  距离  $2.34 \text{ \AA}$  小。根据分子轨道理论给出化学键(包括  $\sigma$  键和  $\pi$  键)的描述。

假定每个 Se 原子为  $sp^2$  杂化,孤对电子占据环外的  $sp^2$  叶瓣。 $\text{Se}_4^{2+}$  其余八个共面杂化轨道按右图标记。

你的答案应包括所有成键,非键和反键分子轨道的显示表示式。指出所有填充的分子轨道,并且说明  $\text{Se}_4^{2+}$  和  $\text{Se}_8$  中  $\text{Se}-\text{Se}$  距离的差异。

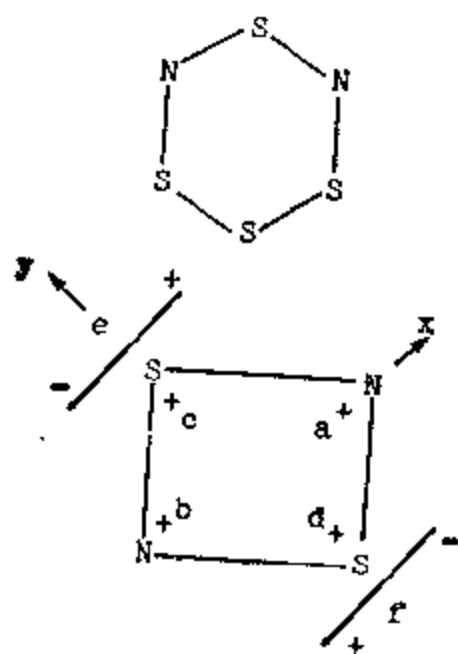


[I. D. Brown, D. B. Crump, R. J. Gillespie, and D. P. Santry, *Chem. Commun.*, 853(1968); I. D. Brown, D. B. Crump and R. J. Gillespie, *Inorg. Chem.*, **10**, 2319 (1971).]

6.36 二氮化二硫 ( $\text{S}_2\text{N}_2$ ) 是重要的“聚合金属”  $(\text{SN})_x$  的先锋。低温 X 射线分析指出  $\text{S}_2\text{N}_2$  分子具有正方平面 ( $D_{2h}$  对称性) 结构。

(i) 假定  $\sigma$  骨架由 S 和 N 的  $sp^2$  杂化轨道形成,  $\pi$  键包括每个 N 上的一个  $2p$  轨道和每个 S 上的一个  $3p$  和一个  $3d$  轨道。写出此化合物重要的共振结构,并提出等价 S—N 键的键级。

(ii) 使用上述假设,对二氮化四硫 ( $\text{S}_4\text{N}_2$ ) 给出类似的成键描述。 $\text{S}_4\text{N}_2$  具有平面结构 ( $C_{2v}$  对称性),如左图所示。比较  $\text{S}_4\text{N}_2$  中两个非等价键和  $\text{S}_2\text{N}_2$  中 S—N 键的长度。



(iii) 回到  $\text{S}_2\text{N}_2$ , 推导和画出基于 N  $2p_x$ , S  $3p_x$  和 S  $3d_{xz}$  轨道(这些轨道在图中用 a 到 f 标记,只标出分子平面上面那一瓣的符号)的分子轨道。进一步,指出得到的六个分子轨道的能量次序,并说明理由。预期的 S—N 键级是什么?

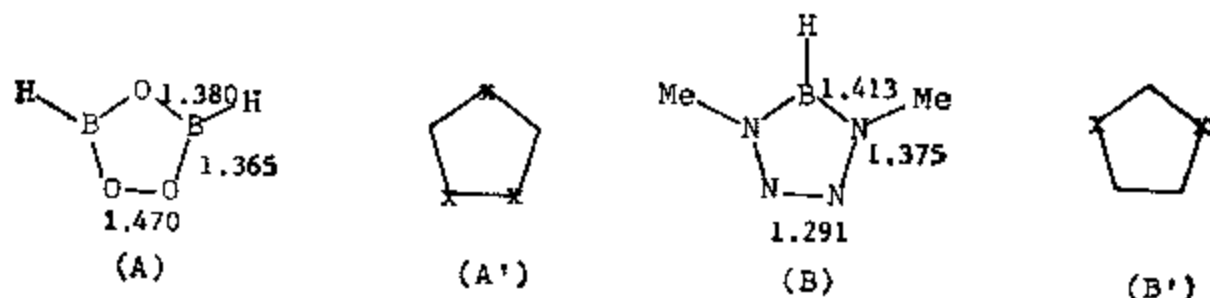
[C. M. Mikulski, P. J. Russo, M. S. Saran, A. G. MacDiarmid, A. F. Garito, and A. J. Heeger, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 6358 (1975); R. R. Adking and A. G. Turner, *ibid.*, **100**, 1383(1978).]

6.37 (i) 化合物 (A) 和 (B) 是环戊二烯基阴离子的无机类似物。在 (A) 中,唯一穿过垂直对称平面的键像正常的 O—O 单键。但在 (B) 中,唯一的 N—N 键比两个等价 N—N 键要短许多(图中标出的键长以  $\text{\AA}$  为单位)。

为简化起见, (A) 和 (B) 可分别用模型 (A') 和 (B') 表示,此处用 X 标记的原子比没有标记的原子电负性要大得多。用定性的分子轨道理论说明观测到的键长。

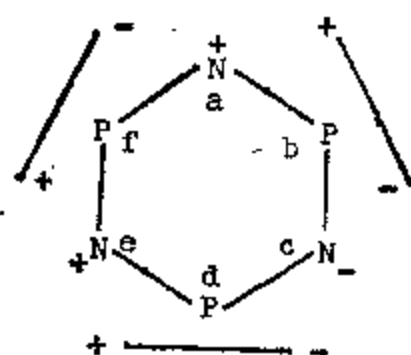


提示：考虑对称性适合于这两个环体系 (A') 和 (B') 的基函数 (由  $p$  原子轨道构成)。



[B. M. Gimarc, *Molecular Structure and Bonding*, Academic Press, New York, 1979; B. M. Gimarc and N. Trinajstić, *Pure Appl. Chem.*, **52**, 1443(1980).]

(ii) 用价键理论说明在 (A) 和 (B) 中观测到的键长。



6.38 利用环状三聚体  $(\text{NPF}_2)_3$  的  $D_{3h}$  对称性, 决定它的  $\pi$  电子体系的 Hückel 能量 ( $E$ ) 和分子轨道 (MO). 参与成键的 N 的  $2p$  和 P 的  $3d$  原子轨道 (AO) 和它们在分子平面以上瓣的符号示于图中. 注意, 在轨道  $a$  和  $f$  之间出现的不匹配是不可避免的. 假定  $\text{N}2p$  和  $\text{P}3d$  的库仑积分分别是  $\alpha$  和  $\alpha + \beta$  (这可能是不真实的, 因为 N 的电负性更强, 见 6.39 题), 这两个轨道间的共振积分为  $\beta$ .

[E. Heilbronner and H. Bock, *The HMO Model and Its Applications*, Verlag, Weinheim, Vol. 2, 1979, pp. 132–133.]

6.39 (i) 根据 Hückel 分子轨道理论, 偶磷氮化合物 (phosphazenes) 的每一个“小岛” ( $\text{P}=\text{N}-\text{P}$  单元) 的  $\pi$  体系的久期方程式有以下形式:

$$\begin{vmatrix} \alpha_P - E & \beta & 0 \\ \beta & \alpha_N - E & \beta \\ 0 & \beta & \alpha_P - E \end{vmatrix} = 0$$

此处  $\alpha_P$  和  $\alpha_N$  分别为 P 原子的  $3d$  和 N 原子的  $2p$  轨道的库仑积分, 而  $\beta$  是此二轨道间的共振积分. 假定  $\alpha_N = \alpha_P + k\beta$ ,  $k$  为比例常数, 解此久期行列式以求出各个小岛的  $\pi$  电子总能量 ( $E_\pi$ ).

(ii) 按经典图象, 即不考虑离域作用, 写出小岛的久期行列式, 同样假定  $\alpha_N = \alpha_P + K\beta$ , 求这个体系 (经典的) 总  $\pi$  能量 ( $E_c$ ).

(iii) 用 (i) 和 (ii) 的结果, 计算各个  $\text{P}=\text{N}-\text{P}$  小岛的离域能 ( $DE$ ). Dewar 等的结果 [*J. Chem. Soc.*, 2423(1960)] 为  $DE = 0.83\beta$  (每个小岛). 因此  $(\text{NPF}_2)_3$  的总离域能  $DE$  大约为  $2.5\beta$ , 和苯的离域能  $2.0\beta$  可以比拟. 清楚地说明 Dewar 与其合作者是怎样获得这一结论的.

## 答 案

A6.1 (i) 令  $n$  为分子中双键的数目, 那么就有  $2n$  个  $\pi$  电子. 使  $d$  等于在多烯烃体

系中 C—C 键平均长度,并且假定此箱子在每一顶端碳原子处扩展半个键长\*,那么  $a = 2nd$ . 在基态,前  $n$  个轨道是充满的. 在第一激发态,一个电子从第  $n$  个轨道跳至第  $(n+1)$  个轨道. 按照自由电子模型,此跃迁能量为

$$E_{n+1} - E_n = h^2(2n+1)/32md^2n^2.$$

吸收光的能量按照丁二烯,维生素A和胡萝卜素的顺序降低. 因为人眼看到的颜色是由化合物不吸收的波长决定的,颜色的变化用以下方式解释. 丁二烯的吸收发生于紫外区. 维生素A吸收于可见光谱(4000—7500 Å)的高能区(蓝/紫),所以看到的颜色是绿和红的混合. 胡萝卜素吸收较低能量的绿光,它的颜色是红和蓝的混合.

(ii) 对于维生素A而言,  $n = 5$ , 吸收的能量  $= 11h^2/8ma^2$ , 或  $a^2 = 11h\lambda/8mc$ . 将已知数据代入得  $a = 10.5 \text{ Å}$ . 与预计的值  $10d \sim 14 \text{ Å}$  粗略地一致.

\*在下两个问题中,假定箱子在每个顶端碳原子处扩展一个键长. 这个差别对粗略模型来说是不重要的.

A6.2 (i) 占据轨道的波函数和能量为:

$$\phi_n = (2/11l)^{1/2} \sin(n\pi x/11l), \quad 0 \leq x \leq 11l;$$

$$E_n = n^2 h^2 / 8m(11l)^2; \quad n = 1, \dots, 5.$$

(ii)  $\lambda = hc/(E_6 - E_5) = 7170 \text{ Å}$ .

(iii) 键中心的电荷密度,从键的一头算起,用  $l^{-1}$  作单位,为 1.219, 0.861, 1.108, 0.905, 1.091, 0.905, 1.108, 0.861, 1.219. 结果清楚地表明键的单键-双键交替特性. 可以得出的另外一个重要结论是在接近分子中心处相邻键之间的差别减小. 当  $n$  增加时,相邻的键变得越来越相似.

A6.3 (i)(a)

Hückel 分子轨道	系 数 $C_{jk}$					能 量
	$\phi_1$	$\phi_2$	$\phi_3$	$\phi_4$	$\phi_5$	
$\phi_1$	0.2887	0.5	0.5774	0.5	0.2887	$E_1 = \alpha + (3)^{1/2}\beta$
$\phi_2$	0.5	0.5	0	-0.5	-0.5	$E_2 = \alpha + \beta$
$\phi_3$	0.5774	0	-0.5774	0	0.5774	$E_3 = \alpha$
$\phi_4$	0.5	-0.5	0	0.5	-0.5	$E_4 = \alpha - \beta$
$\phi_5$	0.2887	-0.5	0.5774	-0.5	0.2887	$E_5 = \alpha - (3)^{1/2}\beta$

(b)  $E_{\text{总能量}} = 5\alpha + 5.464\beta$ ;  $D_E = 1.464\beta$ .

(c)  $\lambda = 4727 \text{ Å}$ .

(d)  $\pi$  键级:  $C_1 - C_2 = 0.789$ ;  $C_2 - C_3 = 0.577$ .

(e) 根据 C. A. Coulson 书中给出的键长/键级曲线 (Valence, 2nd edition, Clarendon, Oxford, 1961, p. 270.), 估算键长为  $C_1 - C_2 = 1.37 \text{ Å}$ ,  $C_2 - C_3 = 1.41 \text{ Å}$ .

(ii) (a) HOMO:  $\phi_3(x) = (1/3l)^{1/2} \sin(\pi x/2l)$ ,  $E_3 = h^2/32ml^2$ ; LUMO:

$$\phi_4(x) = (1/3l)^{1/2} \sin(2\pi x/3l), \quad E_4 = h^2/18ml^2.$$

(b)  $\lambda = 3347 \text{ Å}$ .

A6.4 对长为  $a$  宽为  $b$  (均以  $\text{\AA}$  为单位)的长方箱子,

$$E(n_x, n_y) = (h^2/8m)[(n_x^2/a^2) + (n_y^2/b^2)]$$

$$= 6.024 \times 10^{-11}[(n_x^2/a^2) + (n_y^2/b^2)] \text{ 尔格.}$$

$n_x$	$n_y$	$(n_x^2/16) + (n_y^2/49)$
1	1	0.0829
1	2	0.1441
1	3	0.2462
1	4	0.3890
1	5	0.5727 (最低未占据分子轨道)
1	6	0.7972
2	1	0.2704
2	2	0.3316
2	3	0.4337 (最高占据分子轨道)
2	4	0.5765

在蒽中有 14 个  $\pi$  电子。在基态, 7 个能量最低的轨道被填充。在第一激发态, 一个电子从 (2, 3) 能级激发到 (1, 5) 能级。

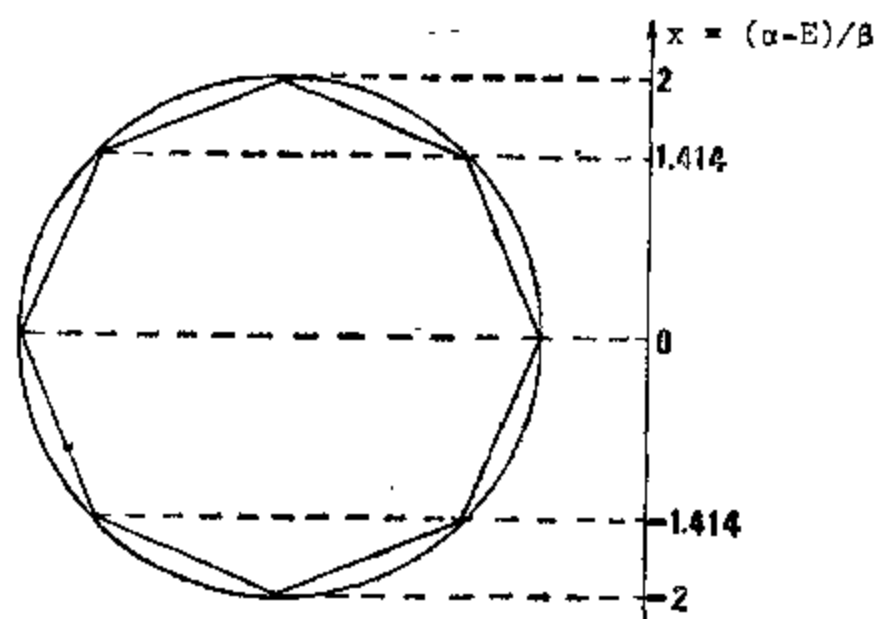
$$\Delta E = 6.024 \times 10^{-11}(0.5727 - 0.4337) \text{ 尔格}$$

$$\lambda = hc/\Delta E = 2372 \text{ \AA}$$

蒽的吸收光谱实际上在 2550 (vs), 3790(s) 和 6700(w)  $\text{\AA}$  有谱带。

[S. F. Mason, *Quart. Rev. (London)*, **15**, 287(1961).]

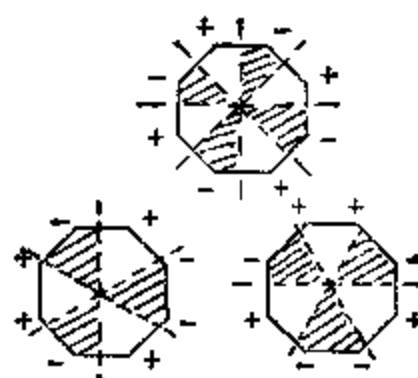
A6.5

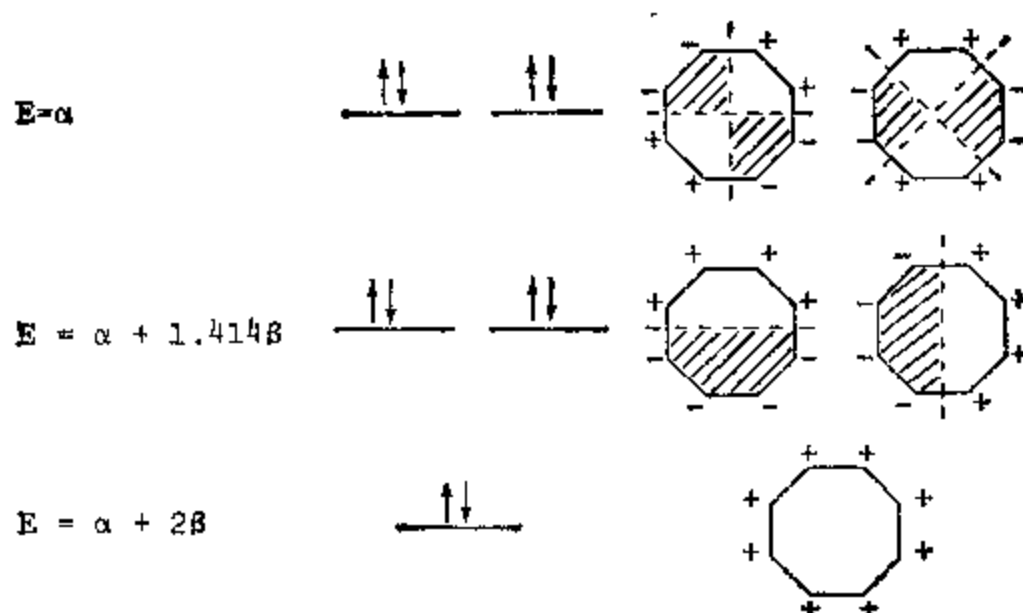


$\text{C}_6\text{H}_6^{2-}$  的离域能  $= 1.656\beta$ .

$E = \alpha - 2\beta$

$E = \alpha - 1.414\beta$





A6.6 (i)  $(1/r^2)(d^2\psi/d\phi^2) + 8\pi m E \psi / h^2 = 0$ ,

注意:  $r, \theta$  是常数,  $\theta = 90^\circ$ ;  $V$  是常数, 任意定为 0.

(ii) 解波动方程得到

$$\psi = A \sin n\phi + B \cos n\phi, \text{ 此处 } n = \pi r(8mE)^{1/2}/h$$

因为  $\psi$  必须是单值的, 存在形式为  $\psi(\phi) = \psi(\phi + 2\pi)$  的边界条件. 应用这些条件表明  $n$  必须是整数. 所以能量表示式为  $E_n = n^2 h^2 / 8\pi^2 m r^2$ ,  $n = 0, 1, 2, 3, \dots$ .

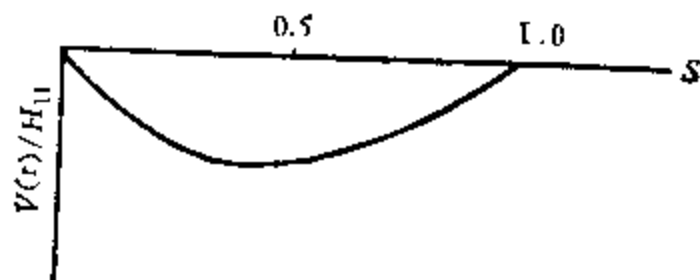
(iii) 在这一体系中, 有两点在“箱中粒子”问题中是不存在的. 第一,  $n = 0$  是一个允许的量子数. 这一状态的能量为零, 其对应的波函数  $\psi_0 = (\pi)^{-1/2}$ . 第二,  $n > 0$  的所有状态是二重简并的, 其波函数为  $(\frac{1}{\pi})^{-1/2} \sin n\phi$  和  $(\frac{1}{\pi})^{-1/2} \cos n\phi$ .

A6.7 (i)  $T = p^2/2m = h^2/2m\lambda^2 = h^2/8mr^2$ . (对于箱中质点的基态而言,  $\lambda = 2r$ ).

(ii)  $V = -2e^2/(\tau/2) + e^2/r = -3e^2/r$ .  $E = T + V = h^2/8mr^2 - 3e^2/r$ .

(iii) 将  $E$  对  $r$  微分, 得到能量最小值时,  $r_0 = h^2/12me^2$ . 此时,  $E_0 = -18me^2/h^2$ . 将已知常数代入以上两个表示式中, 得出  $r_0 = 1.74 \text{ \AA}$ ,  $E_0 = -12.4 \text{ eV}$ .

A6.8 (i)  $H_{12} = S(2 - S)H_{11}$ ;  $V(r) = 2H_{11}S(1 - S)/(1 + S)$ .



(ii)  $S = (2)^{1/2} - 1 = 0.414$ ,  $V(r_c) = 0.343H_{11} = -D_e$ .

(iii)  $IP = -(H_{11} + H_{12})/(1 + S) = -1.172H_{11}$ .

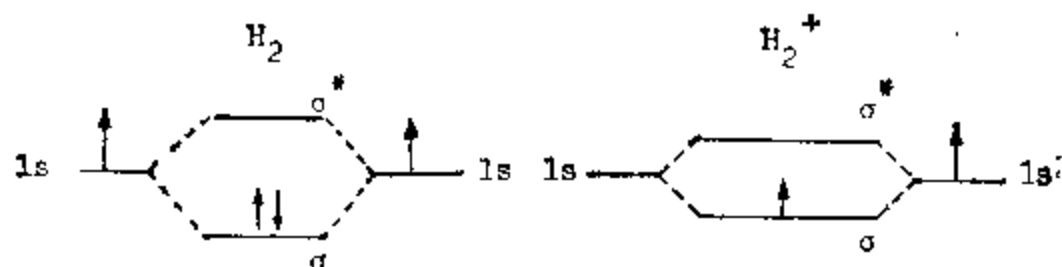
(iv)  $E_- = (H_{11} - H_{12})/(1 - S) = 0.586H_{11} = -\Delta$ .

(v) 计算得到氢分子 ( $H_2$ ) 的  $D_e$ ,  $IP$  和  $\Delta$  分别为 4.66, 15.94 和 7.97 eV.

A6.9 解  $3 \times 3$  久期行列式  $|H_{ij} - ES_{ij}| = 0$  得到  $E_1 = (\alpha + 2\beta)/(1 + 2S)$  和  $E_2$

(二重简并)  $= (\alpha - \beta)/(1 - S)$ ; 因此  $E = (2\alpha + 4\beta)/(1 + 2S)$ . 对  $\beta$  用 Cusachs 近似, 并使总能量对  $S$  取极小值, 求得最低能量时重叠积分  $S$  为  $[-1 + (3)^{1/2}]/2$ , 或者 0.366. 此时,  $\beta = 0.598\alpha$ ,  $E = 2.536\alpha$ .  $H_3^+$  相对于  $H_2$  和  $H^+$  的稳定性为  $E - (2\alpha - D_e) = -58.6$  千卡/摩尔.

#### A6.10 (i)



两个能级图的差别在于  $\sigma$  与  $\sigma^*$  之间距不同, 电子数也不同.

(ii) (a)  $\phi_{MO} = [2(1 + S)]^{-1/2}(a + b)$ , 此处  $a$  和  $b$  分别代表原子  $a$  和  $b$  的  $1s$  函数. 对本体系, 分子轨道 (MO) 和价键 (VB) 函数是一样的.

$$(b) \phi_{MO} = [1/2(1 + S)][a(1) + b(1)][a(2) + b(2)];$$

$$\phi_{VB} = [2(1 + S^2)]^{-1/2}[a(1)b(2) + b(1)a(2)].$$

$$(iii) \mathcal{H} = (-\hbar^2/8\pi^2m)(\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - e^2[(1/r_1) + (1/r_2) + (1/r_{12})].$$

$$\phi_{\text{trial}} = (Z^3/\pi a_0^3)^{1/2} \exp(-Zr_1/a_0) \times (Z^3/\pi a_0^3)^{1/2} \exp(-Zr_2/a_0), z \text{ 为参数.}$$

从物理上看, 这意味着假定两电子相互独立地运动.

A6.11 (i) 为写出价键函数, 请注意, 由于这是三重态, 波函数的轨道部分必须对两电子的坐标交换是反对称的, 即应为:  $a(1)b(2) - b(1)a(2)$ . 因此, 总的波函数是

$$[a(1)b(2) - b(1)a(2)] \begin{cases} \alpha(1)\alpha(2) \\ \beta(1)\beta(2) \\ [\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)] \end{cases}.$$

同样, 分子轨道函数的轨道部分具有形式

$$u(1)g(2) - g(1)u(2),$$

当把它展开并与自旋函数偶合时, 得到与价键函数相同的结果:

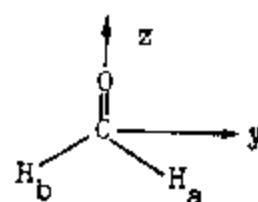
$$\begin{aligned} & [u(1)g(2) - g(1)u(2)] \begin{cases} \alpha(1)\alpha(2) \\ \beta(1)\beta(2) \\ [\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)] \end{cases} \\ &= \{[a(1) - b(1)][a(2) + b(2)] - \\ & \quad [a(1) + b(1)][a(2) - b(2)]\} \begin{cases} \alpha(1)\alpha(2) \\ \beta(1)\beta(2) \\ [\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)] \end{cases} \\ &= 2 \times [a(1)b(2) - b(1)a(2)] \begin{cases} \alpha(1)\alpha(2) \\ \beta(1)\beta(2) \\ [\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)] \end{cases}. \end{aligned}$$

(ii) 当比较  $H_2$  的分子轨道函数  $[a(1) + b(1)][a(2) + b(2)]$  与价键函数  $a(1)b(2) + b(1)a(2)$  时, 可直接看出, 离子项  $a(1)a(2)$  和  $b(1)b(2)$  包括在前者中, 而在后者中则没有. 换句话说, 在分子轨道函数中没有对电子相关作用的校正; 两个电子互相独立地自由运动, 两者允许出现在同一个氢原子中, 导致离子状态. 然而, 对于  $He_2$ , 这种离子状态的形成是互斥原理所不允许的. 由于基态 He 已有二个电子在  $1s$  轨道, 除非考虑  $2s$  或其他轨道(在目前的近似中并没有考虑), 由增加电子形成离子是不可能的. 因此, 对  $He_2$ , 互斥原理照顾到了主要的相关效应. 每当考虑只在封闭壳层上才有电子的两个原子或离子的相互作用时, 这种情况就会出现.

[为进一步了解, 可阅 J. C. Slater, *Quantum Theory of Molecules and Solids*, Vol. i, 1963, pp. 283--284].

A6.12 由  $X_c$  的位于分子轴上的  $5p$  轨道与二个  $F$  原子上的  $2p_z$  轨道生成三个分子轨道是(按能量升高的次序): 一个成键轨道, 一个基本上是非键轨道和一个反键轨道. 前两个轨道是充满的. 所以使三个原子结合在一起的(单)键可以称为三中心四电子键. 情况与  $B_2H_6$  分子中单个的三中心键是类似的, 但后者中只有成键分子轨道是充满的. 所以  $B-H-B$  从性质上讲是三中心双电子键.

A6.13 轨道  $\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_6$  分别具有对称性  $B_{1g}, B_{3g}, B_{2g}, B_{1u}, A_u$  和  $B_{2g}$ .



A6.14 坐标系的选择如右图.

对称性	氧原子轨道	碳原子轨道	氢原子轨道	分子轨道
$A_1$	$2p_z$	$2s, 2p_z$	$(2)^{-1/2}(1s_a + 1s_b)$	$1a_1, \dots, 4a_1$
$B_2$	$2p_y$	$2p_y$	$(2)^{-1/2}(1s_a - 1s_b)$	$1b_2, 2b_2, 3b_2$
$B_1$	$2p_x$	$2p_x$		$1b_1, 2b_1$

基态电子组态为  $(1a_1)^2(1b_2)^2(2a_1)^2(1b_1)^2(2b_2)^2(2b_1)^0(3a_1)^0(3b_2)^0(4a_1)^0$ , 基态为  $^1A_1$ . 为看出分子轨道的离域性质, 最好画出它们的轮廓图形, 特别是对于成键的轨道.

A6.15 (i) 选择的坐标系是以  $z$  轴为  $C_2$  轴, 而  $x$  轴垂直于分子平面.

对称性	氧原子轨道	氢原子轨道	分子轨道
$A_1$	$2s, 2p_z$	$(2)^{-1/2}(1s_a + 1s_b)$	$1a_1, 2a_1, 3a_1$
$B_1$	$2p_x$	-----	$1b_1$
$B_2$	$2p_y$	$(2)^{-1/2}(1s_a - 1s_b)$	$1b_2, 2b_2$

基态组态为  $(1a_1)^2(1b_2)^2(2a_1)^2(1b_1)^2(2b_2)^0(3a_1)^0$ , 基态为  $^1A_1$ .

(ii) 三重态  $CX_2$  的电子组态为  $(1a_1)^2(1b_2)^2(2a_1)^1(1b_1)^1$ . 因为  $1b_1$  轨道是定域于 C 原子的轨道, 它的能量受配位体的影响很小. 另一方面,  $2a_1$  轨道主要定域于配位体, 所以一个高电负性配位体, 如 F, 将在很大程度上稳定  $2a_1$  轨道, 使得  $2a_1$  和  $1b_1$  之间

有较大的能量间距,从而有利于形成单重态基态。

A6.16 将  $C_3$  轴取作  $z$  轴,结果总结于下:

对 称 性	氮原子轨道	氢原子轨道	分子轨道
$A_1$	$2s, 2p_z$	$(3)^{-1/3}(1s_a + 1s_b + 1s_c)$	$1a_1, 2a_1, 3a_1$
$E$	$(2p_x, 2p_y)$	$(6)^{-1/2}[2(1s_a) - 1s_b - 1s_c]$ $(2)^{-1/2}(1s_b - 1s_c)$	$1e, 2e$

基态电子组态和状态分别为  $(1a_1)^2(1e)^4(2a_1)^2(2e)^0(3a_1)^0$  和  $^1A_1$ 。

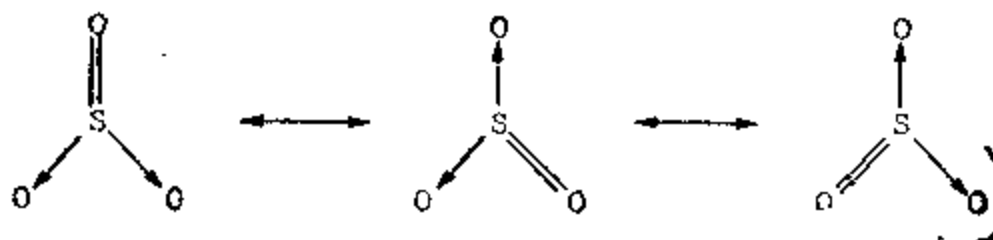
A6.17

对 称 性	碳原子轨道	氢原子轨道	分子轨道
$A_1$	$2s$	$1/2(1s_a + 1s_b + 1s_c + 1s_d)$	$1a_1, 2a_1$
$T_2$	$(2p_x, 2p_y, 2p_z)$	$1/2(1s_a + 1s_b - 1s_c - 1s_d)$ $1/2(1s_a - 1s_b + 1s_c - 1s_d)$ $1/2(1s_a - 1s_b - 1s_c + 1s_d)$	$1t_2, 2t_2$

基态的电子组态和状态分别为  $(1a_1)^2(1t_2)^6(2a_1)^0(2t_2)^0$  和  $^1A_1$ 。

A6.18 按照 VSEPR 理论,  $SO_3$  应是平面三角形,具有  $D_{3h}$  对称性。

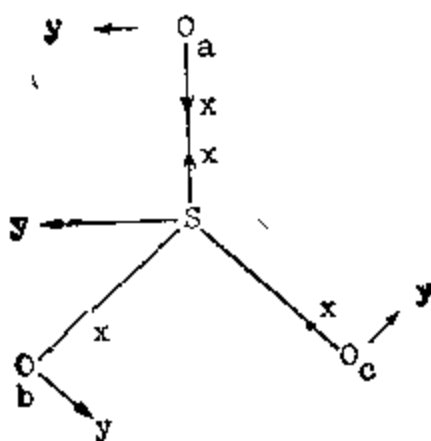
价键描述:



硫原子为  $sp^2$  杂化, S—O 键的键级为  $1\frac{1}{3}$ 。

分子轨道描述:

坐标系选择如下图所示,请注意所有  $z$ -轴都指向读者\*。



\* ) 此图中,各原子坐标系的  $y$  轴方向取法不一致。——译者注

对 称 性	硫原子轨道	氧原子轨道	分子轨道
$A_1$ $E'$	$3s$ $(3p_x, 3p_y)$	$(3)^{-1/2}(x_a + x_b + x_c)$ $[(6)^{1/2}(2x_a - x_b - x_c)$ $(2)^{-1/2}(x_b - x_c)]$ $[(6)^{-1/2}(2y_a - y_b - y_c)$ $(2)^{-1/2}(y_b - y_c)]$	$1a'_1, 2a'_1$ $1e'_1, 2e', 3e'$
$A'_2$ $A_1$ $E''$	$3p_z$	$(3)^{-1/2}(x_a + x_b + x_c)$ $(3)^{-1/2}(y_a + y_b + y_c)$ $[(6)^{-1/2}(2x_a - x_b - x_c)$ $(2)^{-1/2}(x_b - x_c)]$	$1a'_2, 2a'_1$ $1a'_2$ $1e'$

基态的电子组态和状态分别为  $(1a'_1)^2(1e')^4(1a'_2)^2(1a'_2)^2(1e'')^4(2e')^4(2a'_2)^0(2a'_1)^0(3e')^0$  和  ${}^1A'_1$ 。

A6.19

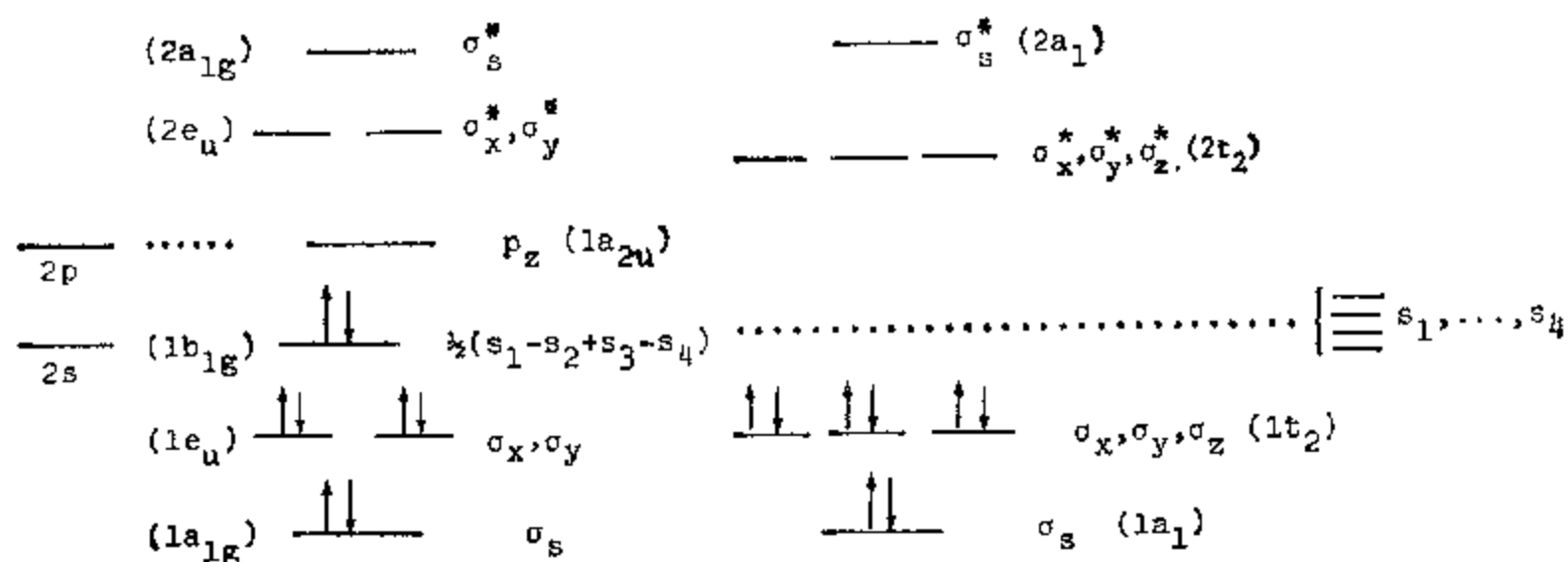
$BH_4^-$

B

$D_{4h}$  模型

$T_d$  模型

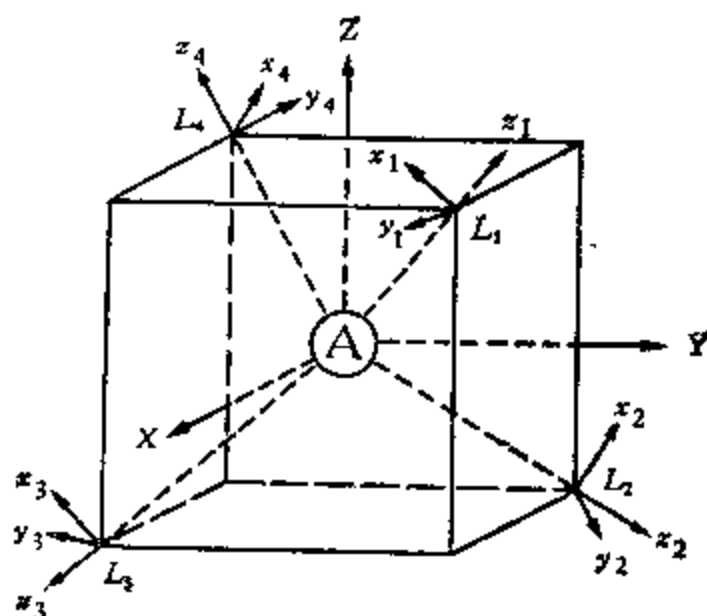
4H



$D_{4h}$  和  $T_d$  几何结构分别导致六个和八个成键电子。因此,预期  $BH_4^-$  离子是四面体。最后,请注意,在以上能级图中反键轨道的次序应当说是推测性的。

A6.20 (i) 坐标系。

坐标系选择如右,注意全部都是右手坐标系。而且  $x_1$  和  $x_4$  位于  $AL_1L_4$  平面,  $x_2$  和  $x_3$  位于  $AL_2L_3$  平面。





(ii)  $\sigma$  键.

具有  $A_1$  和  $T_2$  对称性的四个向量 ( $z_1, \dots, z_4$ ) 的线性组合与原子 A 的轨道形成  $\sigma$  键, 利用投影算符很容易得到, 所以只在最后一节把结果写出.

(iii) 形成  $\pi$  键的配位体轨道的对称性.

其余的八个向量 ( $x_1 \cdots x_4; y_1, \dots, y_4$ ) 形成八个对称性为  $E$ ,  $T_1$  和  $T_2$  的对称性匹配的线性组合 (SALC).

(iv) 配位体向量的方向数.

为了看出配位体向量在  $T_d$  点群操作作用下如何变换, 需要所有配位体向量的方向数. 它们是:

$$\begin{aligned} & x_1(-1, -1, 2), x_2(-1, 1, 2), x_3(1, -1, 2), x_4(1, 1, 2); \\ & y_1(1, -1, 0), y_2(1, 1, 0), y_3(-1, -1, 0), y_4(-1, 1, 0); \\ & z_1(1, 1, 1), z_2(-1, 1, -1), z_3(1, -1, -1), z_4(-1, -1, 1). \end{aligned}$$

其中,  $z$  向量的方向数是很明显的, 从这四个, 所有其他全可得出. 例如  $y_1 = z_1 \times z_4$  和  $x_1 = y_1 \times z_1$  等等.

(v) 所有操作的变换矩阵.

(a)  $C_3(i)$ : 通过原子 A 和 Li 的三重轴.

$$\begin{aligned} C_3(1) &= \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}, & C_3(2) &= \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \end{bmatrix}, \\ C_3(3) &= \begin{bmatrix} 0 & 0 & -1 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}, & C_3(4) &= \begin{bmatrix} 0 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \end{bmatrix}. \end{aligned}$$

注意:  $C_3^{-1}(i)$  的矩阵恰好是  $C_3(i)$  的转置矩阵.

(b)  $C_2(q)$ : 二重轴和原子 A 的  $q$  轴重合.

$$\begin{aligned} C_2(X) &= \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}, & C_2(Y) &= \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}, \\ C_2(Z) &= \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}. \end{aligned}$$

(c)  $S_4(q)$ : 这一操作的对称轴也与原子 A 上的  $q$  轴重合.

$$\begin{aligned} S_4(X) &= \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}, & S_4(Y) &= \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \end{bmatrix}, \\ S_4(Z) &= \begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}. \end{aligned}$$

(d)  $\sigma(ij)$ : 通过原子 A,  $L_i$  和  $L_j$  的反映平面.

$$\begin{aligned}\sigma(12) &= \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{bmatrix}, & \sigma(13) &= \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}, \\ \sigma(14) &= \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}, & \sigma(23) &= \begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}, \\ \sigma(24) &= \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 0 & -1 & 0 \end{bmatrix}, & \sigma(34) &= \begin{bmatrix} 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \end{bmatrix}.\end{aligned}$$

(vi) 对向量  $x_1$  的操作.

在写出结果以前,先给出两个例子来说明这一方法.

(a)

$$C_3(1)x_1 = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -1 \\ -1 \\ 2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 2 \\ -1 \\ -1 \end{bmatrix}.$$

得到的新向量  $(2, -1, -1)$  可以沿  $x_1$  和  $y_1$  轴分解<sup>\*)</sup>:

$$(6)^{-1/2}(2, -1, -1) \cdot (6)^{-1/2}(-1, -1, 2) = -1/2, (x_1 \text{ 分量});$$

$$(6)^{-1/2}(2, -1, -1) \cdot (2)^{-1/2}(1, -1, 0) = 1/2(3)^{1/2}, (y_1 \text{ 分量}).$$

注意这里所有向量都要预先归一化.

(b) 同样地,  $C_3(2)x_1 = [2, 1, 1]^T$ .

因为对称操作  $C_3(2)$  作用在原子  $L_1$  上得到  $L_3$ , 所得到的向量  $[2, 1, 1]^T$ , 可沿  $x_3$  和  $y_3$  轴分解, 详细结果为:

$$C_3(1): -1/2x_1 + 1/2(3)^{1/2}y_1, -1/2x_1 - 1/2(3)^{1/2}y_1;$$

$$C_3(2): 1/2x_3 - 1/2(3)^{1/2}y_3, -1/2x_3 - 1/2(3)^{1/2}y_3;$$

$$C_3(3): -1/2x_4 + 1/2(3)^{1/2}y_4, 1/2x_4 + 1/2(3)^{1/2}y_4;$$

$$C_3(4): 1/2x_2 - 1/2(3)^{1/2}y_2, 1/2x_2 + 1/2(3)^{1/2}y_2; \text{ 或者**)} 8C_3x_1 = -x_1 + x_2 + x_3 - x_4,$$

$$C_2(X): -x_3; C_2(y): -x_2; C_2(z): x_4. \text{ 或者, } 3C_2x_1 = -x_2 - x_3 + x_4.$$

$$S_4(X): -1/2x_4 - 1/2(3)^{1/2}y_4, 1/2x_4 + 1/2(3)^{1/2}y_2;$$

$$S_4(Z): -x_2, -x_3;$$

$$S_4(Y): 1/2x_3 - 1/2(3)^{1/2}y_3, -1/2x_4 + 1/2(3)^{1/2}y_4;$$

$$\text{或者, } 6S_4x_1 = -1/2x_2 - 1/2x_3 - x_4 + 1/2(3)^{1/2}y_2 - 1/2(3)^{1/2}y_3.$$

$$\sigma(12): -1/2x_1 + 1/2(3)^{1/2}y; \sigma(13): -1/2x_1 - 1/2(3)^{1/2}y_1; \sigma(14): x_1;$$

$$\sigma(23): x_4; \sigma(24): 1/2x_3 + 1/2(3)^{1/2}y_3; \sigma(34): 1/2x_2 - 1/2(3)^{1/2}y_2;$$

$$\text{或者 } 6\sigma_4x_1 = 1/2x_2 + 1/2x_3 + x_4 - 1/2(3)^{1/2}y_2 + 1/2(3)^{1/2}y_3.$$

(vii) 对向量  $y_1$  的操作.

$$8C_3y_1 = -y_1 + y_2 + y_3 - y_4.$$

<sup>\*)</sup> 原文的下两个式子写法有些不妥,下同。——译者注

<sup>\*\*) 这种写法是不妥当的,下同。——译者注</sup>

$$3C_2y_1 = -y_2 - y_3 + y_4$$

$$6S_4y_1 = 1/2y_2 + 1/2y_3 + y_4 + 1/2(3)^{1/2}x_2 - 1/2(3)^{1/2}x_4$$

$$6\sigma_4y_1 = -1/2y_2 - 1/2y_3 - y_4 - 1/2(3)^{1/2}x_2 + 1/2(3)^{1/2}x_4$$

(viii) 投影算符.

用表示  $\Gamma_i$  的投影算符  $P^{\Gamma_i}$  作用在  $x_i$  (或  $y_i$ ) 上, 就产生这个表示的 SALC.

例如:

$$P^E x_1 = 3x_1 - 3x_2 - 3x_3 + 3x_4, \text{ 或者 } 1/2(x_1 - x_2 - x_3 + x_4);$$

$$P^E y_1 = 1/2(y_1 - y_2 - y_3 + y_4).$$

(ix) 对称性匹配的线性组合 (SALC).

由所有投影算符得到的线性组合结果列表于下:

不可约表示	中心原子的原子轨道	配位体的原子轨道
$A_1$ $E$	$s$ $(d_{z^2}, d_{x^2-y^2})$	$1/2(s_1 + s_2 + s_3 + s_4); 1/2(x_1 + x_2 + x_3 + x_4)$ $1/2(x_1 - x_2 - x_3 + x_4)$ $1/2(y_1 - y_2 - y_3 + y_4)$
$T_1$		$\{(1/4)[(3)^{1/2}(x_1 + x_2 - x_3 - x_4) + (y_1 + y_2 - y_3 - y_4)],$ $(1/4)[(3)^{1/2}(x_1 - x_2 + x_3 - x_4) + (y_1 - y_2 + y_3 - y_4)],$ $(1/2)(y_1 + y_2 + y_3 + y_4)\}$
$T_2$	$(p_x, p_y, p_z)$ $(d_{xy}, d_{yz}, d_{zx})$	$[1/2(s_1 + s_2 - s_3 - s_4), 1/2(s_1 - s_2 + s_3 - s_4),$ $1/2(s_1 - s_2 - s_3 + s_4)],$ $[1/2(x_1 + x_2 - x_3 - x_4), 1/2(x_1 - x_2 + x_3 - x_4),$ $1/2(x_1 - x_2 - x_3 + x_4)];$ $\{1/4[(x_1 + x_2 - x_3 - x_4) + (3)^{1/2}(-y_1 - y_2 + y_3 + y_4)],$ $1/4[x_1 - x_2 + x_3 - x_4) + (3)^{1/2}(y_1 - y_2 + y_3 - y_4)],$ $-1/2(x_1 + x_2 + x_3 + x_4)\}$

A6.21 坐标系选择如下: 氢  $a$  和氢  $b$  分别在  $+z$  和  $-z$  轴,  $c$  在  $+x$  轴,  $d$  和  $e$  分别在  $(-x, +y)$  和  $(-x, -y)$  象限.

对称性	磷原子轨道	氢原子轨道	分子轨道
$A_1$	$3s$	$(2)^{-1/2}(a + b)$	$1a'_1, 2a'_1, 3a'_1$
$E$	$(3p_x, 3p_y)$	$(2)^{-1/2}(c + d + e)$ $\{(6)^{-1/2}(2c - d - e)$ $(2)^{-1/2}(d - e)$	$1e', 2e'$
$A'_2$	$3p_z$	$(2)^{-1/2}(a - b)$	$1a'_2, 2a'_2$

(可能的)基态组态和基态分别为  $(1a'_1)^2(1a'_2)^2(1e')^4(2a'_1)^2(3a'_1)^0(2e')^0(2a'_2)^0$  和  $^1A'_1$ , 它好象很正常, 不能给出化合物不稳定的线索. 在关于  $PH_5$  化合物不存在的多种看法中, 最简单化的一种是认为它易于解离为  $PH_3$  和  $H_2$ .  $PF_5$  的类似解离倾向没那么严重, 因为  $F_2$  的键能 (36 千卡/摩尔) 比起  $H_2$  的 (103 千卡/摩尔) 来要小得多.

A6.22 (i) 选择  $z$  轴和  $x$  轴分别通过桥式氢原子和硼原子。在生成两个  $sp^2$  杂化轨道后, 每一个硼原子还剩下  $1/3$  个  $2s$  轨道和  $5/3$  个  $2p$  轨道, 用以形成指向氢桥的杂化轨道。因为这两个杂化轨道是等性的, 故具有以下形式:

$$h_1 = (6)^{-1/2}s + (5/6)^{1/2}(ap_x + bp_z),$$

$$h_2 = (6)^{-1/2}s + (5/6)^{1/2}(ap_x - bp_z),$$

其中系数  $a$  和  $b$  可以由正交归一化关系来确定。其结果为:  $a = (3/5)^{1/2}$  和  $b = (2/5)^{1/2}$ 。这些  $sp^2$  杂化轨道间的交角为  $101.5^\circ$  (见 A2.23)。

(ii)

对 称 性	硼 原 子 轨 道	氢原子轨道	桥式分子轨道
$A_g$	$1/2(h_1 + h_2 + h_3 + h_4)$	$(2)^{-1/2}(1s_a + 1s_b)$	$1a_g, 2a_g$
$B_{1u}$	$1/2(h_1 - h_2 - h_3 + h_4)$	$(2)^{-1/2}(1s_a - 1s_b)$	$1b_{1u}, 2b_{1u}$
$B_{2g}$	$1/2(h_1 - h_2 + h_3 - h_4)$		$1b_{2g}$
$B_{3u}$	$1/2(h_1 + h_2 - h_3 - h_4)$		$1b_{3u}$

按能量升高次序, 分子轨道为  $1a_g, 1b_{1u}, 1b_{3u}, 1b_{2g}, 2a_g, 2b_{1u}$ 。前两个轨道填充了电子。

#### A6.23

对 称 性	顶端轨道	底面轨道	分子轨道	能 量
$A_1$	$A$	$1/2(D + E + F + G)$	$1a_1$ $2a_1$	$\alpha + 2\beta$ $\alpha - 2\beta$
$E$	$\begin{Bmatrix} B \\ C \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} (2)^{-1/2}(D - F) \\ (2)^{-1/2}(E - G) \end{Bmatrix}$	$1e$ $2e$	$\alpha + (2)^{1/2}\beta$ $\alpha - (2)^{1/2}\beta$
$B_1$		$1/2(D - E + F - G)$	$1b_1$	$\alpha$

基态电子组态和基态分别为  $(1a_1)^2(1e)^4$  和  ${}^1A_1$ 。填充轨道的波函数为:

$$1a_1 = (2)^{-1/2}A + (2)^{-1/2}[1/2(D + E + F + G)]$$

$$1e = \begin{cases} (2)^{-1/2}B + (2)^{-1/2}[(2)^{-1/2}(D - F)] \\ (2)^{-1/2}C + (2)^{-1/2}[(2)^{-1/2}(E - G)] \end{cases}$$

#### A6.24 (i) 和 (ii)

对 称 性	分 子 轨 道	Hückel 能量	电子填充数
$E''$	$(1/12)^{1/2}(2a - b - c + 2d + e + f)$ $(1/2)(b - c - e + f)$	$\alpha - 2\beta$	0
$E'$	$(1/12)^{1/2}(2a - b - c + 2d - e - f)$ $(1/2)(b - c + e - f)$	$\alpha$	2
$A_2''$	$(1/6)^{1/2}(a + b + c - d - e - f)$	$\alpha + \beta$	2
$A_1'$	$(1/6)^{1/2}(a + b + c + d + e + f)$	$\alpha + 3\beta$	2

系统总能量为  $6\alpha + 8\beta$ 。因为  $3H_2$  具有能量  $6\alpha + 6\beta$ ，按照 HMO 理论， $H_6$  比  $3H_2$  更稳定。然而应注意三角棱柱体的  $H_6$  不具有闭壳层组态。

(iii) 由基态电子组态  $(1a'_1)^2(1a'_2)^2(1e')^2$  得到  $^3A'_2$  (基态),  $^1A'_1$  和  $^1E'$  谱项。由激发电子组态  $(1a'_1)^2(1a'_2)^2(1e')^1(1e'')^1$  得到的谱项为  $^3A'_1$ ,  $^3A'_2$ ,  $^3E''$ ,  $^1A'_1$ ,  $^1A'_2$  和  $^1E''$ 。所以  $^3A'_2 \rightarrow ^3A'_1$  是最低能量的对称性允许跃迁。

#### A6.25

观察到的跃迁 (eV)	指认; 计算值 (eV)	是否为允许的跃迁
5.43	$2a_{1g} \rightarrow 3e_g$ (5.4)	否
6.8	$3a_{1g} \rightarrow 3e_g$ (6.9)	是
8.3	$2a_{2g} \rightarrow 4a_{1g}$ (8.0)	是
9.4	$\begin{cases} 2a_{2g} \rightarrow 5a_{1g} (8.6) \\ 2a_{2g} \rightarrow 3e_g (8.8) \end{cases}$	是
11.3	$a_{1g} \rightarrow 3e_g$ (12.3)	是

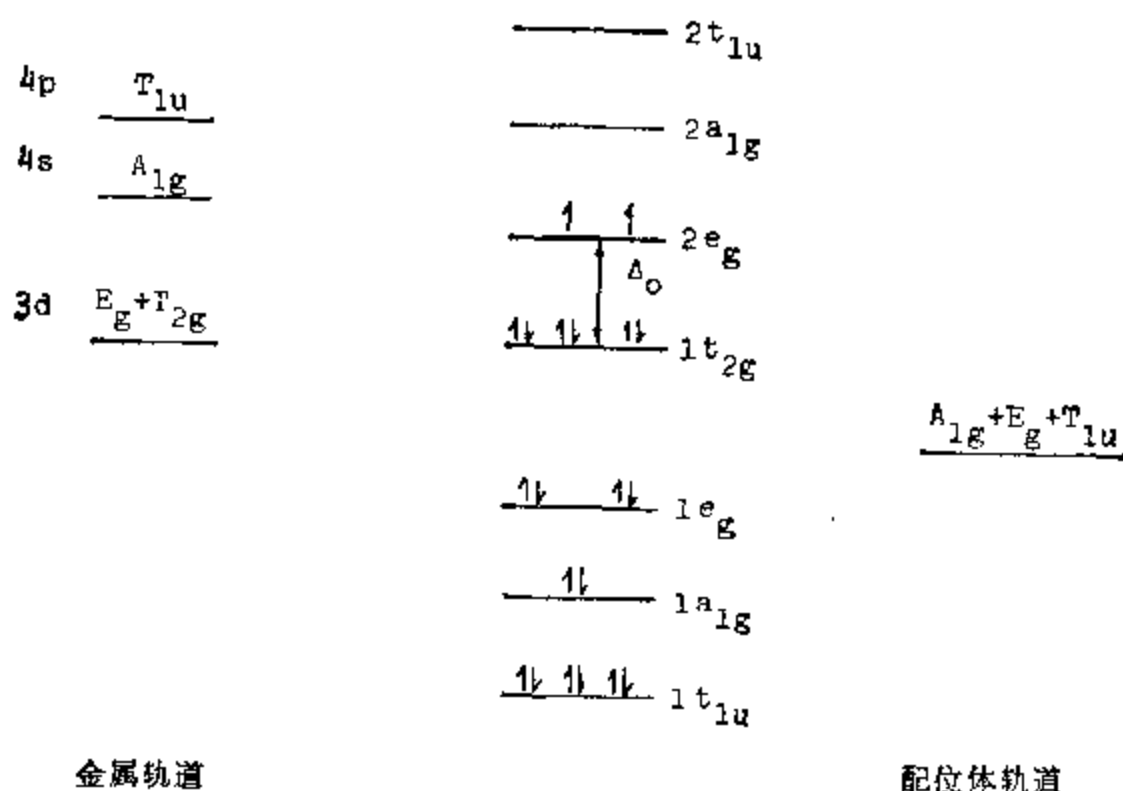
A6.26 用  $10^4$  厘米<sup>-1</sup> 为单位, 跃迁为:

$$5e' \rightarrow 5a'_1(7.7), 3a'_2 \rightarrow 5a'_1(9.4),$$

$$4e' \rightarrow 5a'_1(9.5), 3e' \rightarrow 5a'_1(10.2),$$

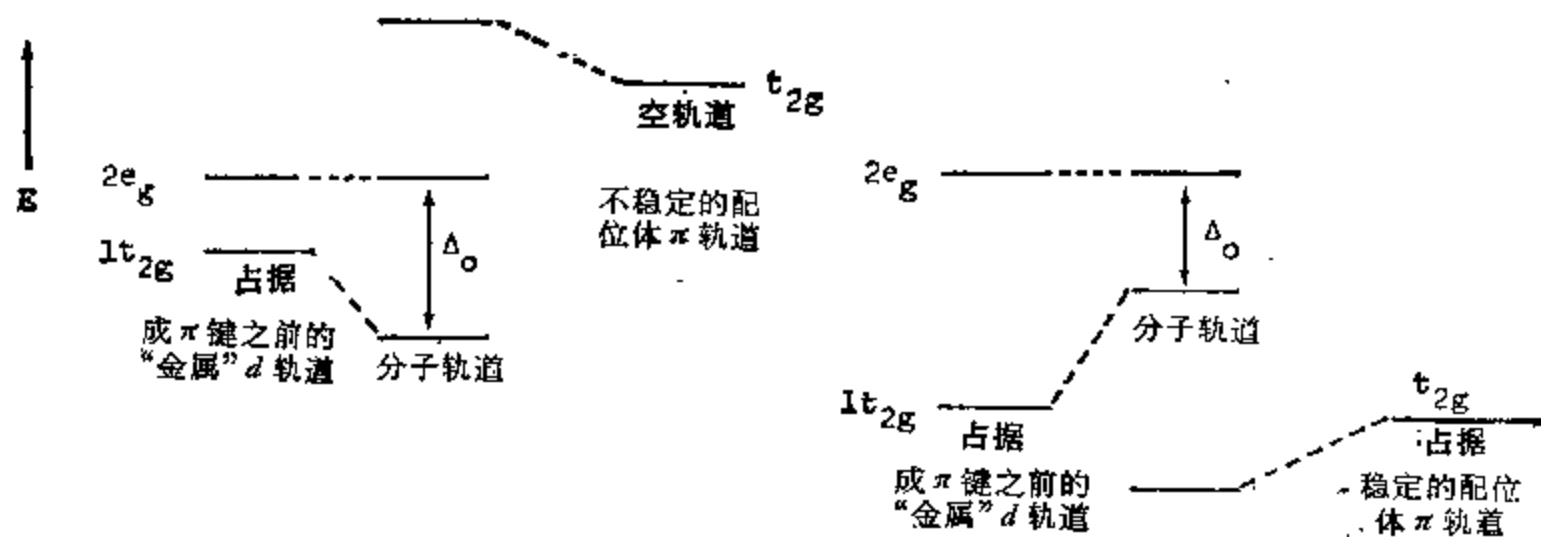
A6.27  $2a'_2 \rightarrow 5a_1(21.3)$  和  $2e' \rightarrow 5a'_1(26.4)$ 。

(i)



(ii) 反键电子占据  $2e_g$  分子轨道, 它在很大程序上具有金属轨道的特性, 也就是说它们类似于金属的  $d_{x^2-y^2}$  和  $d_{z^2}$  轨道。

(iii) 从理论上讲, 金属轨道  $t_{2g}$  ( $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{zx}$ ) 和  $t_{1u}$  ( $p_x$ ,  $p_y$ ,  $p_z$ ) 都可以和配位体的  $\pi$  轨道相互作用。然而,  $t_{1u}$  轨道主要包含在  $\sigma$  键合中, 因此, 在定性讨论  $\pi$  键合时可以忽略。



(a) 受电子配位体, 如  $\text{PR}_3$ ;  $\Delta_o$  增加。

(b) 给电子配位体, 如  $\text{F}^-$ ;  $\Delta_o$  减小。

$$\text{A6.28 } \Gamma_x = A_{1g} + B_{1g} + E_g + A_{2u} + B_{2u} + E_u.$$

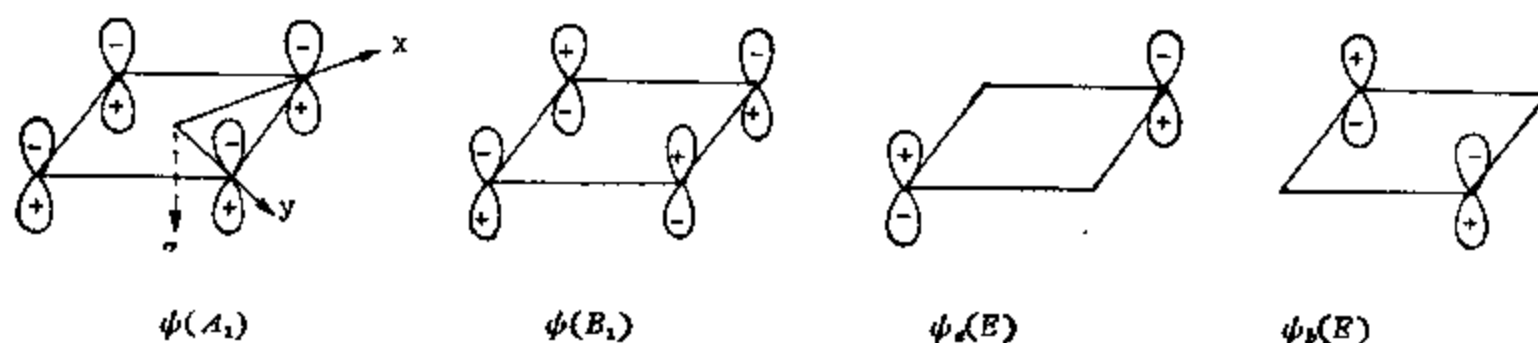
对称性	金属原子轨道	配位体对称轨道	分子轨道	键型
$A_{1g}$	$s, d_{z^2}$	$(8)^{-1/2}(\phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_4 + \phi'_1 + \phi'_2 + \phi'_3 + \phi'_4)$	$1a_{1g}(s), 2a_{1g}$ $3a_{1g}$	$\sigma$
$B_{1g}$	$d_{x^2-y^2}$	$(8)^{-1/2}(\phi_1 - \phi_2 + \phi_3 - \phi_4 + \phi'_1 - \phi'_2 + \phi'_3 - \phi'_4)$	$1b_{1g}, 2b_{1g}$	$\delta$
$B_{2g}$	$d_{xy}$		$1b_{2g}$	$\pi$
$E_g$	$(d_{xz}, d_{yz})$	$[1/2(\phi_1 - \phi_3 + \phi'_1 - \phi'_3),$ $1/2(\phi_2 - \phi_4 + \phi'_2 - \phi'_4)]$	$1e_g, 2e_g$	$\pi$
$A_{2u}$	$p_z$	$(8)^{-1/2}(\phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_4 - \phi'_1 - \phi'_2 - \phi'_3 - \phi'_4)$	$1a_{2u}, 2a_{2u}$	$\sigma$
$B_{2u}$		$(8)^{-1/2}(\phi_1 - \phi_2 + \phi_3 - \phi_4 - \phi'_1 + \phi'_2 - \phi'_3 + \phi'_4)$	$1b_{2u}$	$\pi$
$E_u$	$(p_x, p_y)$	$[1/2(\phi_1 - \phi_3 - \phi'_1 + \phi'_3),$ $1/2(\phi_2 - \phi_4 - \phi'_2 + \phi'_4)]$	$1e_u, 2e_u$	$\pi$

(可能的)分子轨道能级次序是  $1a_{1g}(s) < 1e_g(d_{xz}, d_{yz}) < 1e_u(p_x, p_y) < 1a_{2u}(p_z) \sim 2a_{1g}(d_{z^2}) < 1b_{1g}(d_{x^2-y^2}) < 1b_{2g}(d_{xy}) \sim 1b_{2u} < \dots$ 。

A6.29 点群  $C_{4v}$  的以环丁二烯体系的四个  $p_z$  原子轨道为基组的  $\Gamma_x$  表示为

$$\Gamma_x = A_1 + B_1 + E$$

把原子  $i$  的  $p_z$  轨道写作  $\phi_i$ 。



$$\phi(A_1) = 1/2(\phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_4) \quad \phi(B_1) = 1/2(\phi_1 - \phi_2 + \phi_3 - \phi_4)$$

$$\phi_e(E) = (2)^{-1/2}(\phi_1 - \phi_3) \quad \phi_b(E) = (2)^{-1/2}(\phi_2 - \phi_4)$$

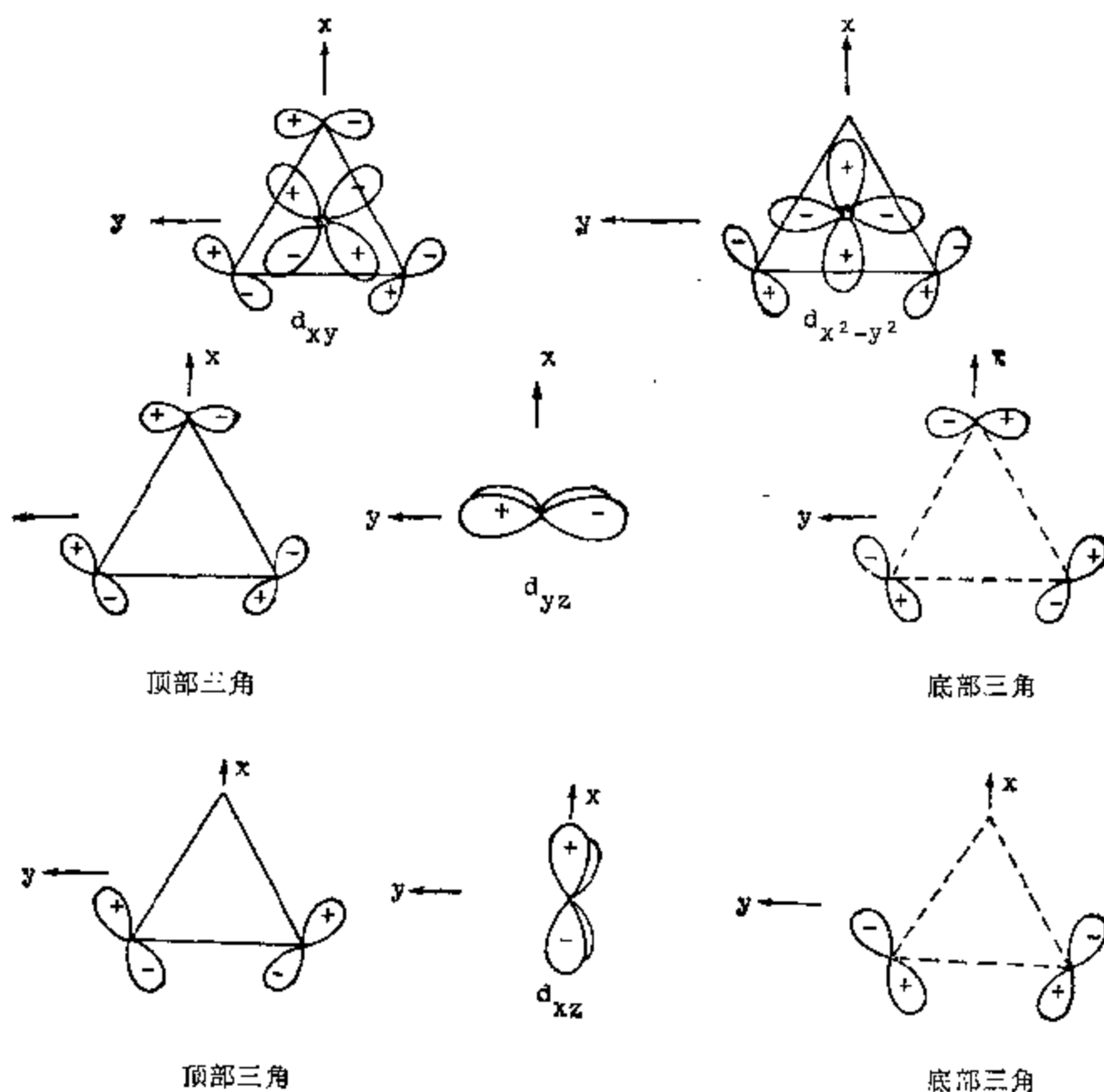
对 称 性	铁的原子轨道	环丁二烯基轨道	键 型
$A_1$	$s, p_z, d_{z^2}$	$1/2(\phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_4)$	$\sigma$
$B_1$	$d_{x^2-y^2}$	$1/2(\phi_1 - \phi_2 + \phi_3 - \phi_4)$	$\delta$
$B_2$	$d_{xy}$	-----	$\pi$
$E$	$(p_x, p_y),$ $(d_{xz}, d_{yz})$	$(2)^{-1/2}(\phi_1 - \phi_3)$ $(2)^{-1/2}(\phi_2 - \phi_4)$	$\pi$

A6.30 (i)  $\Gamma_o = A'_1 + E' + A'_2 + E''$

$\Gamma_\pi = A'_2 + E' + A'_1 + E''$

(ii) 根据群论,可能的杂化系统为  $d^2sp^3$ ,  $d^3p^3$ ,  $d^4sp$  和  $d^5p$ . 最可能的系统是  $d^4sp$  和  $d^5p$ , 因为过渡金属离子的原子轨道能量按  $(n-1)d < ns < np$  变化.

(iii) 有三组金属原子轨道  $(p_x, p_y)$ ,  $(d_{x^2-y^2}, d_{xy})$  和  $(d_{xz}, d_{yz})$  具有适宜于和配位体  $\pi$  轨道重叠的对称性.  $d$  轨道更为重要,因为它的能量较低,空间延伸较大.



A6.31 (i) 轴向压缩的八面体络合物的基态电子组态为  $(b_2)^1(e)^0(b_1)^0(a_1)^0$ , 因此,

可以预期有以下三个  $d-d$  跃迁:  ${}^2B_2[(b_2)^1] \rightarrow {}^2E[(e)^1]$ ,  ${}^2B_2[(b_2)^1] \rightarrow {}^2B_1[(b_1)^1]$  和  ${}^2B_1[(b_2)^1] \rightarrow {}^2A_1[(a_1)^1]$ 。在以上三个跃迁中只有第一个是对称性允许的,所以强度最高。

(ii)

对 称 性	钒原子轨道	配位体原子轨道	分子轨道
$A_1$	$3d_{z^2}$ $4s$ $4p_z$	$\frac{1}{2}(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4)$ $\sigma_1$ $\sigma_4$	$1a_1, \dots, 6a_1$
$E$	$(3d_{xz}, 3d_{yz})$ $(4p_x, 4p_y)$	$(2p_x, 2p_y)$ (在O原子上) $[2^{-1/2}(\sigma_1 - \sigma_3), 2^{-1/2}(\sigma_2 - \sigma_4)]$	$1e, \dots, 4e$
$B_1$	$3d_{x^2-y^2}$	$\frac{1}{2}(\sigma_1 - \sigma_2 + \sigma_3 - \sigma_4)$	$1b_1, 2b_1$
$B_2$	$3d_{xy}$		$1b_2$

预期的  $d-d$  跃迁与在 (i) 中所给出的相同。两个最低能量的电荷转移跃迁是  $L \rightarrow M$  型的:  ${}^2B_2[(1b_2)^1] \rightarrow {}^2E[(2e)^3(1b_2)^2]$  和  ${}^2B_2[(1b_2)^1] \rightarrow {}^2B_2[(2e)^3(1b_2)^1(3e)^1]$ 。注意由上面最后提到的组态产生的二重态是  ${}^2A_1$ ,  ${}^2B_1$ ,  ${}^2A_2$  和  ${}^2B_2$ , 但仅有跃迁到  ${}^2B_2$  态是对称性允许的。

#### A6.32 (i)

观察到的谱带 ( $10^3$ 厘米 $^{-1}$ )	指 认
20.1( $\perp$ )	${}^1A_1 \rightarrow {}^1E(2b_2 \rightarrow 7e)$
25.4( $\parallel$ )	$1A_1 \rightarrow {}^1A(6e \rightarrow 7e)$
30.3	${}^1A_1 \rightarrow {}^1A_2(2b_2 \rightarrow 3b_1)$ (禁阻, 因此没有极化)
37.8( $\perp$ ) <sup>1)</sup>	${}^1A_1 \rightarrow {}^1E(6e \rightarrow 5a_1)$
42.0( $\perp$ ) <sup>1)</sup>	${}^1A_1 \rightarrow {}^1E(6e \rightarrow 3b_1)$
50.0( $\perp$ )	${}^1A_1 \rightarrow {}^1E(2b_2 \rightarrow 8e)$ ( $M \rightarrow L$ 电荷转移谱带)

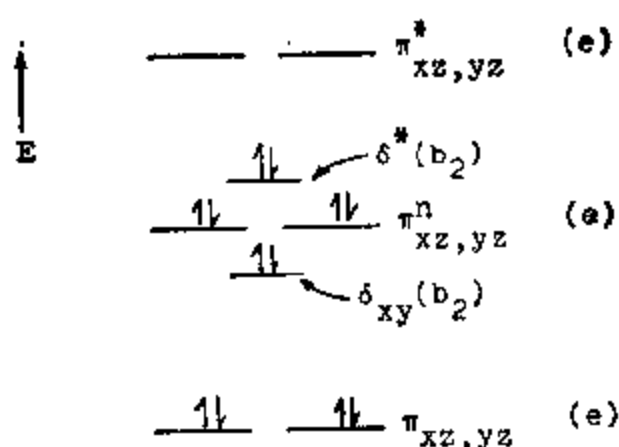
1) 若由较低态的轨道能量减去较高态的轨道能量计算跃迁能, 则对这两个谱带的指认将会颠倒。然而, 这种简单的方法只能给出近似的跃迁能。为了更加精确, 应当对这种计算值进行电子排斥的校正。欲详细了解, 应查阅引述的参考文献。

(ii) 若将给出的能级图用于  $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$  则基态组态是  $\dots (6e)^4(2b_2)^2(7e)^1$ , 这导致简并的基态。于是分子将发生 Jahn-Teller 畸变以消除简并。预期的畸变是“原来是线性的”链  $\text{Fe}-\text{N}-\text{O}$  变弯曲。

A6.33 Ru 的电子组态为  $4d^65s^2$ 。在建立  $\sigma$  键骨架时, Ru 和 O 原子分别用它们的  $d^2sp^3$  和  $sp$  杂化轨道。其余要考虑的原子轨道是各个 Ru 原子的  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$  和氧原子的  $p_x$  和  $p_y$  轨道。这 8 个原子轨道可以线性组合成 8 个分子轨道, 它们将容纳 12 个电子。

考虑  $xz$  平面内的键合。钌的  $d_{xz}$  轨道与氧的  $p_x$  轨道相互作用, 将产生三个分子轨道, 用  $\pi_{xz}^b$ ,  $\pi_{xz}^n$  和  $\pi_{xz}^*$  表示。在  $yz$  平面的键合产生对应的一组分子轨道  $\pi_{yz}^b$ ,  $\pi_{yz}^n$  和  $\pi_{yz}^*$ 。 $d_{xy}$  金属轨道作用很弱, 形成两个  $\delta$  分子轨道。





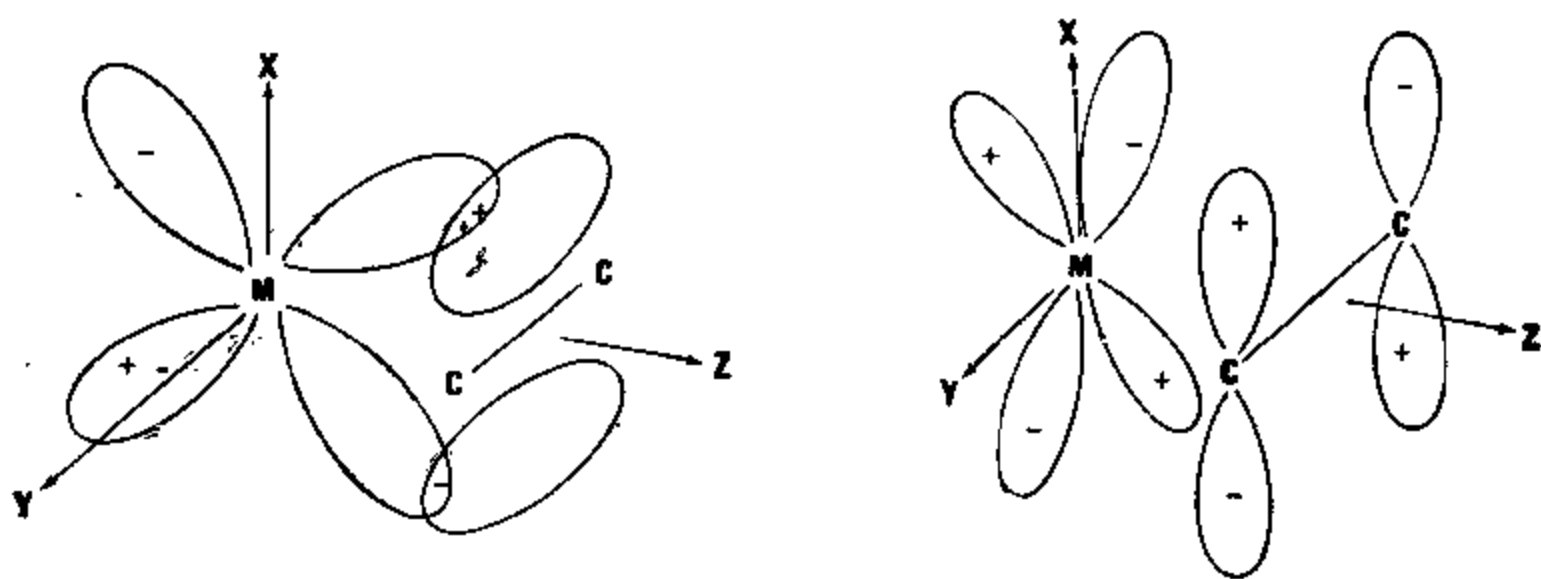
因为所有电子都是成对的,所以预期阴离子是反磁性的[分子轨道图这里就不画了]。

A6.34 乙炔对过渡金属的侧面配位可定性用下面的轨道相互作用描述。



(a) 空的金属  $\sigma(s, p_x \text{ 和 } d_{x^2})$  与充满的配位体  $\pi_{||}$

(b) 充满的金属  $\pi_{||}(d_{yz} \text{ 和 } p_y)$  与空的配位体  $\pi_{\perp}^*$ 。



(c) 空的或充满的金属  $\pi(d_{xz} \text{ 和 } p_x)$  的组合与充满的配位体  $\pi_{\perp}$

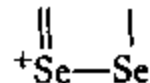
(d) 充满的或空的金属  $\delta(d_{xy})$  与空的配位体  $\pi_{\perp}^*$ 。

下标  $\parallel$  和  $\perp$  分别表示有关的轨道对  $M-C_2$  平面是平行的还是垂直的。重叠的程度按 (a) > (b) > (c) > (d) 次序减少。作用 (a) 是成键的, (b) 在正常情况下是成键的, 因为绝大部分过渡金属都有占据  $d\pi_{||}$  轨道的  $d$  电子。对于具有空的  $d\pi_{\perp}$  轨道的开头几个过渡金属, (c) 是成键的, 但在后面的过渡金属络合物中, 特别是具有  $d^{10}$  组态的那些, 相互作用会是排斥的和反键的。由于重叠很少, 相互作用 (d) 可以忽略。

键 型	对称性	表 示 式	分子轨道	能级次序
$\sigma$	$A_{1g}$	$(8)^{-1/2}(x_1 + x_2 + x_3 + x_4 + x_5 + x_6 + x_7 + x_8)$	$1a_{1g}(\sigma)$ (满)	$1a_{1g}(\sigma)1e_g(\sigma)$ $1b_{2g}(\sigma)2e_u(\sigma)$ $1b_{1g}(\sigma)1a_{2g}(\sigma)$
	$E_g$	$\begin{cases} (8)^{-1/2}(x_1 + x_2 + x_3 - x_4 - x_5 - x_6 - x_7 + x_8) \\ (8)^{-1/2}(x_1 - x_2 - x_3 - x_4 - x_5 + x_6 + x_7 + x_8) \end{cases}$	$1e_g(\sigma)$ (满)	
		$\begin{cases} (8)^{-1/2}(x_1 + x_2 + x_3 + x_4 - x_5 - x_6 - x_7 - x_8) \\ (8)^{-1/2}(x_1 + x_2 - x_3 - x_4 - x_5 - x_6 + x_7 + x_8) \end{cases}$	$2e_g(\sigma)$	
	$B_{1g}$	$(8)^{-1/2}(x_1 - x_2 - x_3 + x_4 + x_5 - x_6 - x_7 + x_8)$	$1b_{2g}(\sigma)$ (满)	
	$B_{1g}$	$(8)^{-1/2}(x_1 + x_2 - x_3 - x_4 + x_5 + x_6 - x_7 - x_8)$	$1b_{1g}(\sigma)$	
	$A_{2g}$	$(8)^{-1/2}(x_1 - x_2 + x_3 - x_4 + x_5 - x_6 + x_7 - x_8)$	$1a_{2g}(\sigma)$	
$\pi$	$A_{2u}$	$\left(\frac{1}{2}\right)(\pi_1 + \pi_2 + \pi_3 + \pi_4)$	$1a_{2u}(\pi)$ (满)	$1a_{2u}(\pi)1e_g(\pi)$ $1b_{2u}(\pi)$
	$E_g$	$\begin{cases} \left(\frac{1}{2}\right)(\pi_1 + \pi_2 - \pi_3 - \pi_4) \\ \left(\frac{1}{2}\right)(\pi_1 - \pi_2 - \pi_3 + \pi_4) \end{cases}$	$1e_g(\pi)$ (满)	
	$B_{2u}$	$\left(\frac{1}{2}\right)(\pi_1 - \pi_2 + \pi_3 - \pi_4)$	$1b_{2u}(\pi)$	

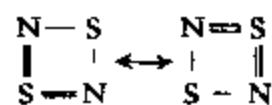
另外,四对环外孤对电子形成四个填充分子轨道,它们的对称性为  $A_{1g}$ ,  $B_{1g}$  和  $E_g$ . 填充的  $\sigma$  和  $\pi$  轨道简图见 A7.22. 分子是由四个  $\sigma$  键和一个  $\pi$  键结合起来的. 注意这一点是很重要的,即离域  $\pi$ -体系包括六个电子,满足  $(4n+2)$  规则.

$\text{Se}_4^{2+}$  的价键式为  $^+\text{Se}-\text{Se}$ , 还有三个别的等价共振结构. 注意在各共振结构中,没有



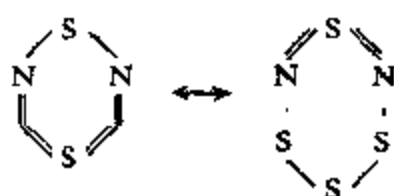
$\pi$  键的 Se 原子有两对孤对电子,一对垂直于分子平面而另一对在分子平面内. 在  $\text{Se}_4^{2+}$  中 Se—Se 键有一些多重键特性,所以比在  $\text{Se}_8$  分子中的 Se—Se 键短一些.  $\text{Se}_8$  是一个具有  $D_{4h}$  对称性的王冠形分子,只包括 Se—Se 单键.

#### A6.36 (i)



6 个  $\pi$  电子,满足  $(4n+2)$  规则; S—N 键级是  $1\frac{1}{2}$ .

#### (ii)



十个  $\pi$  电子, 也满足  $(4n+2)$  规则, S—N 键级为  $1\frac{1}{2}$ ; 所有 S=N 键长度相同。

$$(iii) \quad \Gamma_{\pi} = 2B_{2g} + B_{3g} + A_u + 2B_{1u}.$$

$$\phi_1(B_{2g}) = a - b; \quad \phi_2(B_{2g}) = c - f.$$

因此,  $1b_{2g} = a - b + \lambda(c - f)$  和  $2b_{2g} = a - b - \mu(c - f)$ .

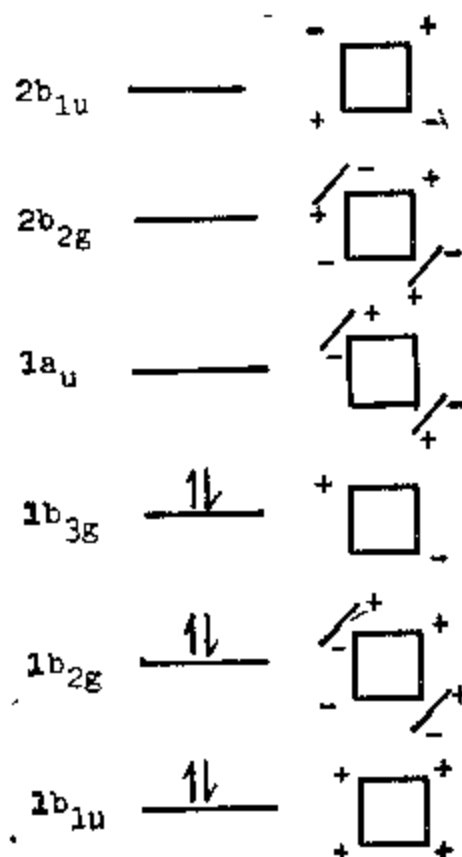
$$\phi(B_{3g}) = c - d = 1b_{3g}.$$

$$\phi(A_u) = e + f = 1a_u.$$

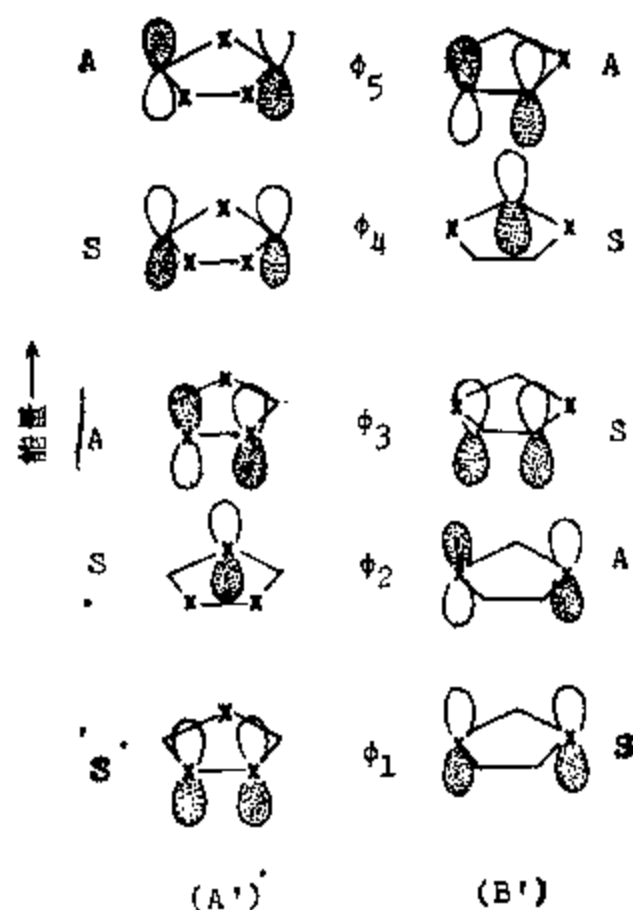
$$\phi_1(B_{1u}) = a + b; \quad \phi_2(B_{1u}) = c + d.$$

因此,  $1b_u = a + b + p(c + d)$  和  $2b_{1u} = a + b - q(c + d)$ .

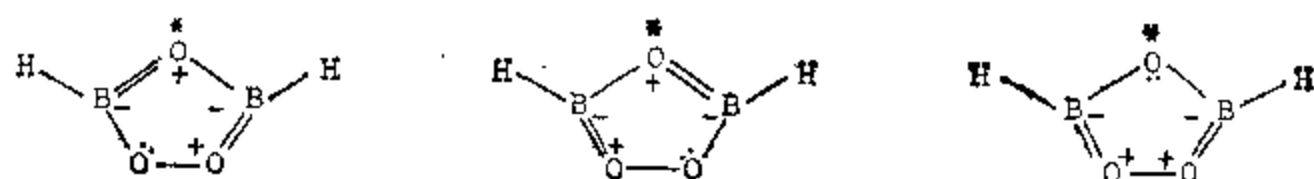
头两个分子轨道是成键的, 其次两个是非键的, 最后两个是反键的. 注意  $1b_{3g}$  比  $1a_u$  低, 因为  $S3p$  比  $S3d$  能量要低. 两个反键轨道的顺序可能倒转. 因此, 仅有两个  $\pi$  键, S—N 键的键级是  $1\frac{1}{2}$ , 和在 (i) 中导出的结果一样。



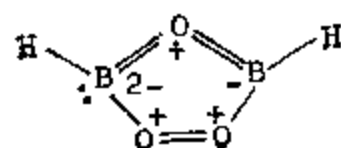
A6.37 (i) 对称性适合这两个模型环体系的基函数 ( $\phi_i, i = 1, \dots, 5$ ) 按适当的能量顺序排列在图中, 并参照垂直镜面分成对称 (S) 和反对称 (A) 两类. [由于  $x$  具有比未标记原子更高的电负性,  $x$  的轨道的线性组合被放在能级系列的较低部分]. 对每一个环, 分子轨道组  $\{\phi_i\}$  可由适当混合  $\{\phi_i\}$  得到. 事实上,  $\phi_i$  是  $\phi_i$  的主要成分. 三个 S 函数混合使  $\phi_4$  格外升高, 它是最高的 S 分子轨道 (其主要成分是  $\phi_4$ ), 放在  $\phi_5$  (主要成分是  $\phi_5$ ) 之上. 在 (A') 中, 六个  $\pi$  电子占据  $\phi_1, \phi_2$  和  $\phi_3$  (或者更正确地说是  $\phi_1, \phi_2$  和  $\phi_3$ ), 因此可以看到,  $\phi_3$  中的 X—X 反键作用抵消了  $\phi_1$  中的 X—X 成键作用, 致使  $\pi$  成键可以忽略. 类似的推理表明, 在 (B') 中, 同相组合  $\phi_3$  导致唯一键具有大的  $\pi$  键级.



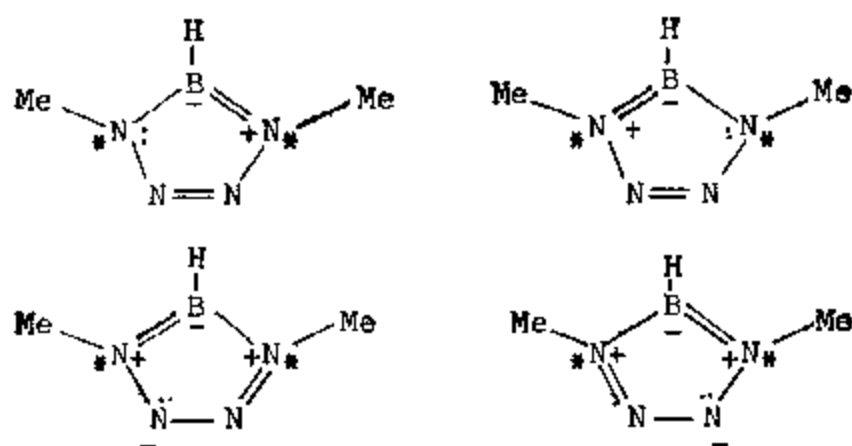
(ii) 对 (A), 最重要的共振结构是:



因此  $O-O$ ,  $B-O^*$  和  $B-O$  的  $\pi$  键级分别是  $0$ ,  $\frac{1}{3}$  和  $\frac{2}{3}$ . 这与观察到的数据良好相关. 注意由于一个 B 原子上有  $-2$  的形式电荷, 以下式样的共振结构的贡献较少.



对于 (B), 共振结构是:



上面两个是主要的, 因为有星号 N 原子比没有星号的 N 原子有更强的电负性. 因此唯一  $N-N$  键比两个等价的  $N-N$  键要短.

A6.38 由这个  $\pi$  体系产生的不可约表示是  $A_1'$ ,  $A_2'$  和  $2E''$ 。头两个轨道的能量和波函数可以直截了当地获得。反之,  $E''$  基函数的导出较为复杂。一个方便的函数组是:

$$\phi_1 = (6)^{-1/2}(2a + c - e),$$

$$\phi_2 = (2)^{-1/2}(c + e),$$

$$\phi_3 = (6)^{-1/2}(b + 2d + f),$$

$$\phi_4 = (2)^{-1/2}(b - f).$$

根据对称性,在  $\phi_1$  和  $\phi_2$  之间及  $\phi_3$  和  $\phi_4$  之间的作用都导致以下行列式:

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & (3)^{1/2}\beta \\ (3)^{1/2}\beta & \alpha + \beta - E \end{vmatrix} = 0$$

得到的六个轨道的能量和波函数总结于下表<sup>1)</sup>:

MO E AO	$E''$	$A_1'$	$A_2'$	$E''$
	$\alpha + [1/2 + 1/2(13)^{1/2}]\beta$	$\alpha + \beta$	$\alpha$	$\alpha + [1/2 - 1/2(13)^{1/2}]\beta$
a	$2p(6)^{-1/2}$ 0	0	$(3)^{-1/2}$	$-2q(6)^{-1/2}$ 0
b	$q(2)^{-1/2}$ $q(6)^{-1/2}$	$(3)^{-1/2}$	0	$q(2)^{-1/2}$ $p(6)^{-1/2}$
c	$p(6)^{-1/2}$ $p(2)^{-1/2}$	0	$-(3)^{-1/2}$	$-q(6)^{-1/2}$ $-q(2)^{-1/2}$
d	0 $2q(6)^{-1/2}$	$-(3)^{-1/2}$	0	0 $2p(6)^{-1/2}$
e	$-p(6)^{-1/2}$ $p(2)^{-1/2}$	0	$(3)^{-1/2}$	$q(6)^{-1/2}$ $-q(2)^{-1/2}$
f	$-q(2)^{-1/2}$ $q(6)^{-1/2}$	$(3)^{-1/2}$	0	$-p(2)^{-1/2}$ $p(6)^{-1/2}$

1)  $p^2 = 1/2 - 1/2(13)^{-1/2}$ ;  $q^2 = 1/2 + 1/2(13)^{-1/2}$ .

A6.39 (i)  $E = \alpha_p$  (非键)

$$E = 1/2[2\alpha_p + k\beta \pm (k^2\beta^2 + 8\beta^2)^{1/2}] (+: \text{成键}; -: \text{反键}) \quad E_z = 2\alpha_p + k\beta + (k^2\beta^2 + 8\beta^2)^{1/2}$$

$$(ii) \quad \begin{vmatrix} \alpha_p - E & \beta \\ \beta & \alpha_N - E \end{vmatrix} = 0,$$

因为  $\pi$  键定域在 N 和一个 P 原子中间.

$$E = 1/2[2\alpha_p + k\beta \pm (k^2\beta^2 + 4\beta^2)^{1/2}] (+: \text{成键}; -: \text{反键}).$$

$$E_c = 2\alpha_p + k\beta + (k^2\beta^2 + 4\beta^2)^{1/2}.$$

$$(iii) \quad DE = E_z - E_c = (k^2\beta^2 + 8\beta^2)^{1/2} - (k^2\beta^2 + 4\beta^2)^{1/2} \\ \sim 2(2)^{1/2}\beta - 2\beta \quad (\text{假定 } k^2 \ll 4) \\ = 0.83\beta.$$

## 第七章 振动光谱学和其他物理方法

### 习 题

7.1 已知以下质谱数据:

$m/e$ : 44(1.00), 28(0.38), 16(0.20), 14(0.4). 括号内数字表示相对强度. 这一质谱最可能属于下列分子中的哪一个?

CO, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O 和 NO.

[J. A. Campbell, *J. Chem. Educ.*, 49, 328 (1972).]

7.2 (i) 氟化亚硝酰 NOF 与 ClF 按 1:1 摩尔比反应, 在 -78°C 下生成一白色固体. 固体产物的低温红外光谱在 653 厘米<sup>-1</sup> 和 2279 厘米<sup>-1</sup> 处出现两个谱带. 解释这些结果并写出产物的结构式.

(ii) 以下两个化合物中哪一个具有较高的 Pt-H 伸缩振动频率: 反式-(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PtH(Cl) 和反式-(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PtH(CN)?

7.3 -20°C 下在甲苯溶液中, VCl<sub>4</sub> 与吡啶 (py) 反应, 沉淀出来一种经验式为 VC<sub>10</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> 的暗红色络合物 A. 络合物 A 在乙腈中形成不导电的溶液, 在 15750 厘米<sup>-1</sup> 处有一个不明显分裂的可见吸收峰, 它的磁矩为 1.76 BM.

在 -96°C 下, VCl<sub>4</sub> 与吡啶在无水 HCl 中反应, 可以得到一个经验式为 VC<sub>10</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> 的暗红色络合物 B, 络合物 B 在乙腈中生成能导电的溶液, 在 15400 厘米<sup>-1</sup> 处有一个可见吸收峰. B 的磁矩为 1.74 BM. B 在真空和 210°C 下热分解得到 A 的升华物和一种无色气体 C. 化合物 C 的红外光谱仅有一个振动带.

请写出 A, B 和 C 的结构式和上述反应的方程式.

7.4 一种橙色反磁性固体 C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>Fe, 它的偶极矩是零并且在 3080 厘米<sup>-1</sup> 有一个强的红外吸收带. C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>Fe 的醇溶液在氧化时变为蓝色, 在加入苦味酸盐时得到组成为 C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>N<sub>3</sub>O<sub>7</sub>Fe 的顺磁晶体(苦味酸是 2,4,6 三硝基苯酚). 化合物 C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>Fe 与 CH<sub>3</sub>COCl 和 AlCl<sub>3</sub> 在 CS<sub>2</sub> 中作用 (Friedel-Crafts 酰化反应) 得到红色结晶状固体 C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>Fe. 氧化此红色化合物得到一个二元酸 C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>Fe, 在 2:1 乙醇-水中的电离常数  $K_1 = 3.1 \times 10^{-7}$  和  $K_2 = 2.7 \times 10^{-8}$  (在同一种介质中, 苯甲酸的离解常数为  $2.4 \times 10^{-7}$ ). 解释以上实验事实, 并对上面提到的所有化合物提出合理的结构.

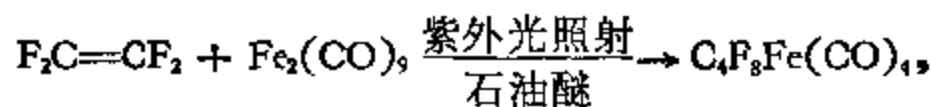
有用的数据:

C—H 伸缩振动(脂肪族) 2850—3000 厘米<sup>-1</sup>

C—H 伸缩振动(芳香族) 3000—3100 厘米<sup>-1</sup>

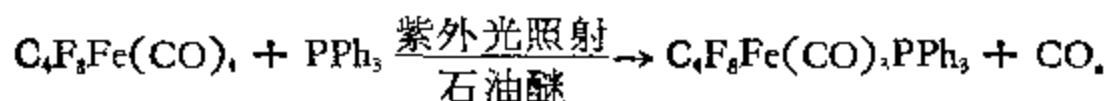
[G. Wilkinson, M. Rosenblum, M. C. Whiting, and R. B. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.*, 74, 2125 (1952); R. B. Woodward, M. Rosenblum, and M. C. Whiting, *J. Am. Chem. Soc.*, 74, 3458 (1952).]

7.5 有机金属化合物  $C_4F_8Fe(CO)_3PPh_3$  已经通过以下光化学反应合成出来,  
[R. Fields, M. M. Germain, R. N. Haszeldine and P. W. Wiggins, *J. Chem. Soc. (A)* 1964 (1970)]:



(A)

(B)



(C)

(D, 二种异构体)

- (i) 画出化合物(A), (B), (C), (D) 的结构图, 并给出它们的理想点群的符号.
- (ii) 简短讨论化合物(D) 中铁原子与配位体之间的化学键(每种类型分别考虑).
- (iii) 对于D的两种异构体, 画出在羰基伸缩区产生红外谱带的简正振动模式.
- (iv) 确定并作简短说明,(D)的哪一种异构体适合以下红外数据:  $2110\text{ 厘米}^{-1}$ (弱),  $2049\text{ 厘米}^{-1}$ (强),  $2036\text{ 厘米}^{-1}$ (强).

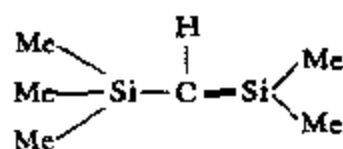
7.6 二茂钴与氧气作用, 得到 2:1 的加成物, 其中每个钴原子具有惰性气体组态:



产物的红外光谱在  $887\text{ 厘米}^{-1}$  处有一吸收带, 它是 O—O 单键伸缩振动的特征频率. 加合物的核磁共振谱出现以下吸收峰(用 ppm 表示): 2.3(1), 2.57(2), 4.69(5) 和 5.04(2), 括号内数值为相对强度. 根据以前的知识, 提出此产物的结构.

[H. Kojima, S. Takahashi, and N. Hagihara, *J. C. S. Chem. Commun.*, 230(1973).]

7.7 从  $SiMe_4$  热解产品中分离出分子式为  $Si_2C_6H_{16}$  的化合物. 结构式先建议为:



然而, 它的 Me 质子核磁共振谱显出两个强度比大致为 1:3 的吸收峰. 提出一个更为合理的结构.

7.8 (i) 乙二胺以 1:1 摩尔比吸收二硼烷形成一个白色固体化合物. 由分析得知实验式为  $BNCH_7$ , 实验分子量为  $88 \pm 7$ . 由乙二胺盐酸盐与  $NaBH_4$  反应得到完全相同的化合物. 然而, 对此化合物已提出过两种不同的结构. 此化合物的  $^{11}B$  核磁共振谱已有报道, 它由单个四重峰组成, 峰的相对强度为 1:3:3:1.

写出能被指认给这个化合物的两个可能的结构式, 并根据核磁共振谱数据, 指出用哪一个结构式代表所述化合物最好.

[H. C. Kelly and J. O. Edwards, *Inorg. Chem.*, 2, 226 (1963).]

(ii) 甲硼烷合甲胺 ( $MeNH_2BH_3$ ) 热解产生两个三聚甲硼烷合甲胺 ( $MeNHBH_2$ )<sub>3</sub> 的异构体. 异构体 A 的甲基质子共振由单一的二重峰组成, 而异构体 B 有两个这样的相对强度为 1:2 的二重峰. 根据核磁共振的数据提出两个异构体的结构, 并给出它们的点群符号.

[M. P. Brown, R. W. Haseltine, and L. H. Sntcliffe, *J. Chem. Soc. (A)*, 612(1968).]

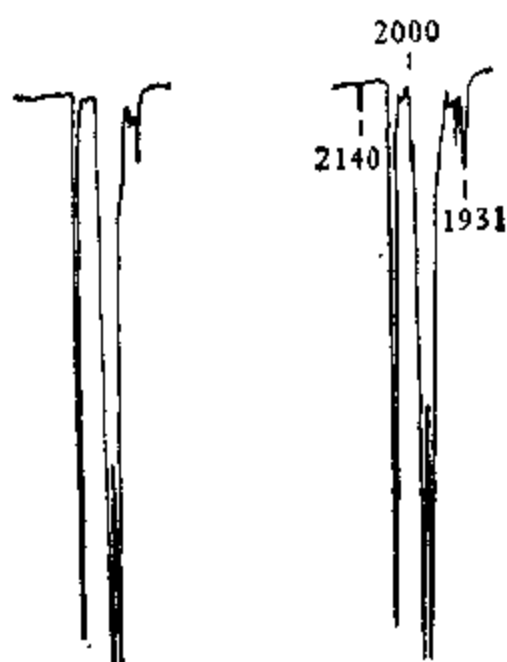
7.9 (i) 化合物  $\text{Li}^+[\text{Co}_3(\text{CO})_{10}]^-$  在 2080—2000, 1850 和 1600  $\text{cm}^{-1}$  区, 出现三个不同类型的羰基带. 对此阴离子提出一种合理的结构.

[S. A. Fieldhouse, *Chem. Commun.*, 181 (1970).]

(ii) 化合物  $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})(\text{NO})]_2$  在 1950, 1780, 1700 和 1500  $\text{cm}^{-1}$  有 4 个清楚的吸收带, 给此化合物提出一个结构式.

7.10 在 8K 下, 用氩基质隔离法, 测得三羰基环丁二烯铁  $[(\text{C}_4\text{H}_4)\text{Fe}(\text{CO})_3]$  在羰基振动区的红外光谱如下图 (a) 所示. 将此体系辐照 10 分钟以后, 同一波段范围的光谱变成图 (b), 在 2140, 2000 和 1931  $\text{cm}^{-1}$  处呈现附加谱带. 已知在气相时 CO 基频为 2146  $\text{cm}^{-1}$ , 推论当  $(\text{C}_4\text{H}_4)\text{Fe}(\text{CO})_3$  部分分解时形成的产物.

[O. L. Chapman, J. Pacansky, and P. W. Wjtkowski, *J. C. S. Chem. Commun.*, 681 (1973).]



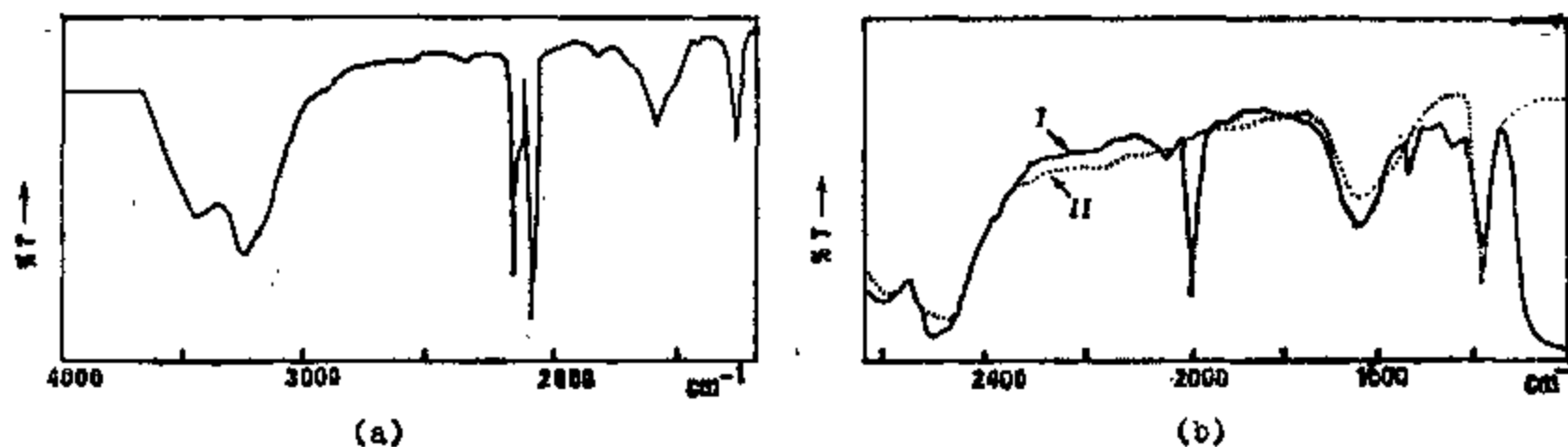
(a) 辐照以前 (b) 辐照以后

7.11 (i) 下图 (a) 是  $[\text{Os}(\text{NH}_3)_4(\text{N}_2)_2]^{2+}$  的红外光谱图. 根据  $\text{N}\equiv\text{N}$  伸缩区 ( $\sim 2000$   $\text{cm}^{-1}$ ) 的情形, 这是顺式异构体还是反式异构体?

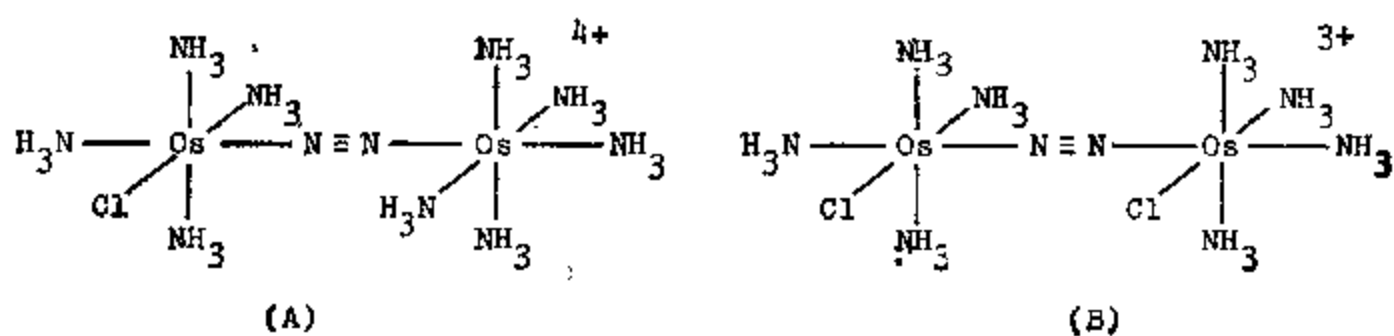
(ii) 络合离子  $[(\text{NH}_3)_4(\text{Cl})\text{OsNNOs}(\text{NH}_3)_5]^{4+}$  (A) 和  $[(\text{NH}_3)_4(\text{Cl})\text{OsNNOs}(\text{Cl})\cdot(\text{NH}_3)_4]^{3+}$  (B) 的红外光谱见图 (b). 两个谱之间主要的不同在于谱 I 在 2000  $\text{cm}^{-1}$  附近有显著的信号而谱 II 则没有. 把吸收曲线 I 和 II 分别指认给离子 A 和 B 并说明理由.

(iii) 在离子 A 和 B 中 Os 的形式氧化态是什么?

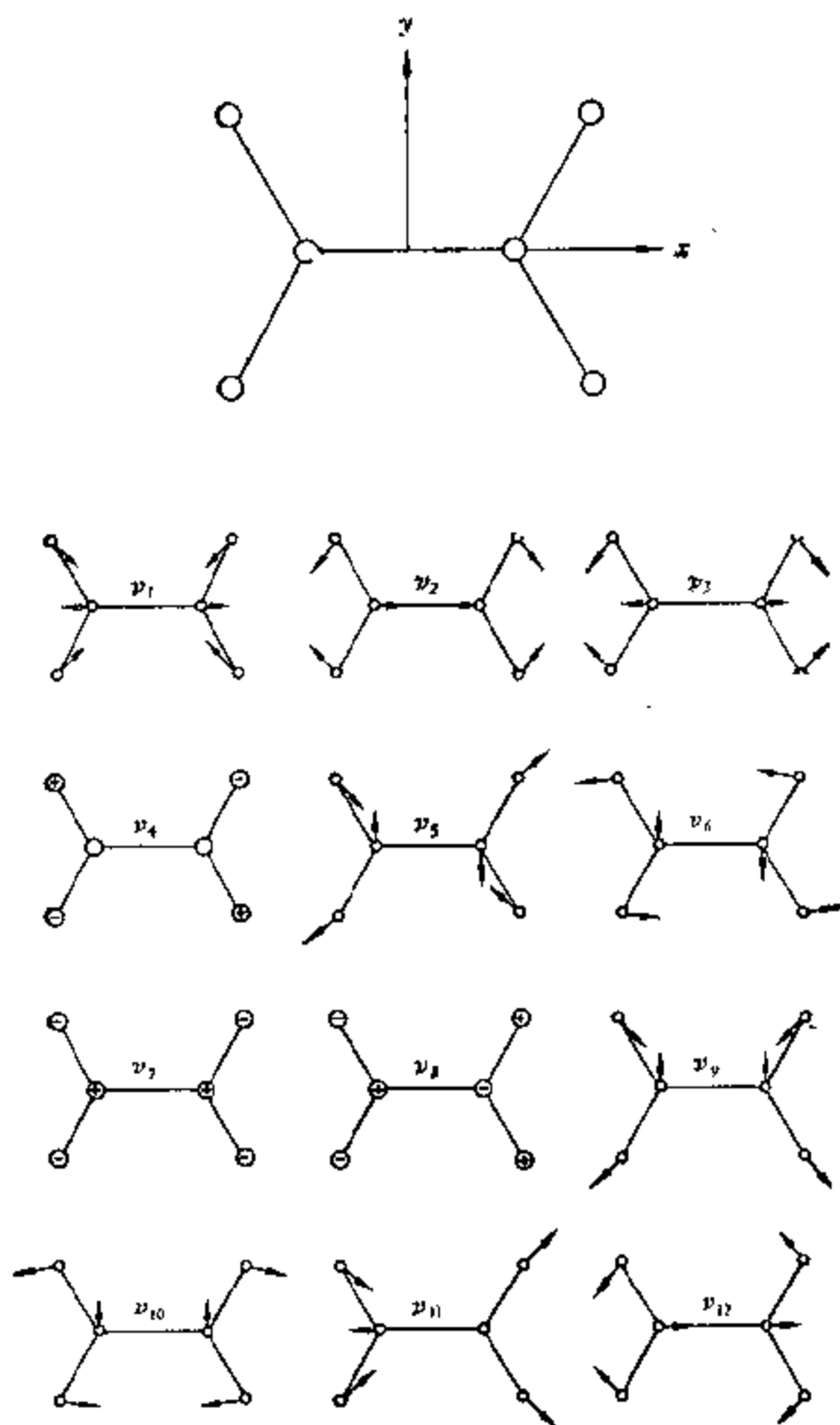
[H. A. Scheidegger, J. N. Armor, and H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.*, 90, 3263 (1968); R. H. Magnuson and H. Taube, *ibid.*, 94, 7213 (1972).]







7.12  $C_2H_4$  分子的简正振动模式表示如下图:

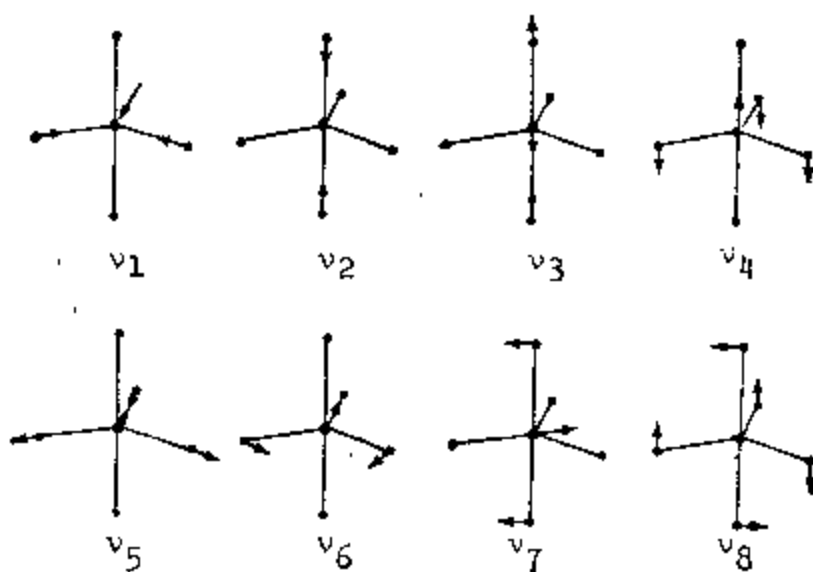


查阅  $D_{2h}$  特征标表, 导出各种简正振动型式所属的对称类型, 并从而预测它们的红外和拉曼活性. 给出三条最强 (和偏振) 的拉曼线 3019.3, 1623.3 和 1342.4 厘米<sup>-1</sup> 的指认, 论证你的答案.

[G. Herzberg, *Infrared and Raman Spectra*, Van Nostrand, Princeton, 1945, p. 326.]

7.13 对于三角双锥 ( $D_{3h}$ ) 分子

- (i) 确定振动模式的数目和对称性。  
 (ii) 把 (i) 中确定的各种允许的对称性与下面的图联系起来。



- (iii) 决定各种模式的光谱活性。

7.14 (i) 推导下列线型分子振动模式的对称性：

- (a) XYZ ( $C_{\infty v}$  对称性)；  
 (b) XY<sub>2</sub>( $D_{\infty h}$ )；  
 (c) X<sub>2</sub>Y<sub>2</sub>( $D_{\infty h}$ )；

[L. Schäfer and S. J. Cyvin, *J. Chem. Educ.*, **48**, 295 (1971); D. P. Strommen and E. R. Lippincott, *ibid.*, **49**, 341 (1972)]

- (ii) 对于以下每个金属羰基化合物，确定 M-C-O 变角振动模式的数目和对称性。

- (a) ClMn(CO),  $C_{4v}$  对称性；  
 (b) Fe(CO),  $D_{3h}$  对称性；  
 (c) Ir(CO)<sub>3</sub>,  $T_d$  对称性。

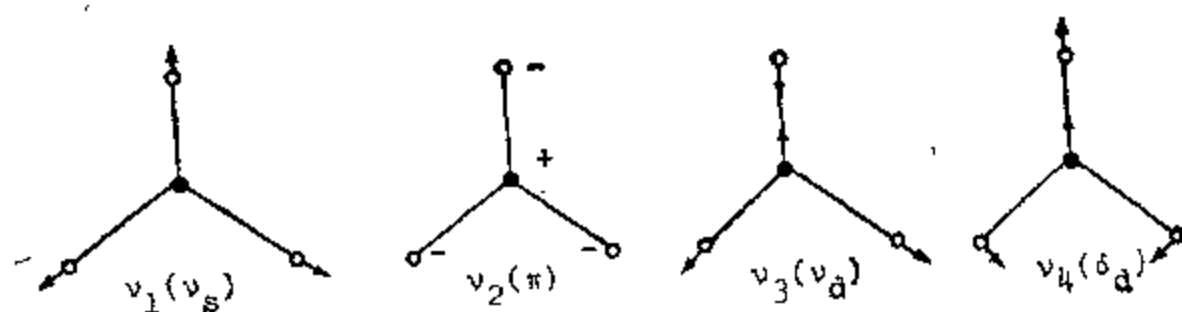
[A. T. T. Hsieh, *J. Chem. Educ.*, **54**, 421 (1977).]

- (iii) 对铁的羰基化合物 Fe(CO)<sub>5</sub> ( $D_{3h}$  对称性) 确定以下振动模式的数目和对称性。

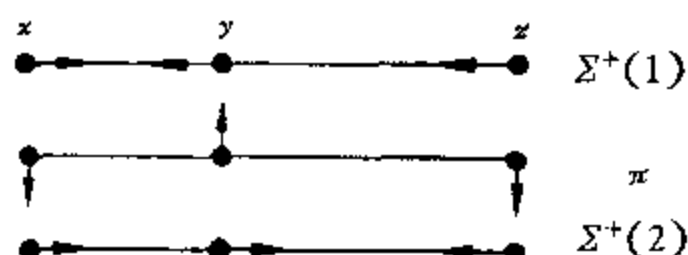
- (a) M-C 伸缩振动模式；  
 (b) C-M-C 变角振动模式；  
 (c) C-O 伸缩振动模式；  
 (d) M-C-O 变角振动模式[与 (ii)(b) 相同]

7.15 线型分子 NCCN (氰) 的振动光谱很久以前就研究过了。[C. R. Bailey and S. C. Carson, *J. Chem. phys.*, **7**, 859 (1939)] 不用群论而用图示方式描述这一分子的振动运动。另外，对以下观察到的吸收带给予指认：2322, 2149, 848 和 226 厘米<sup>-1</sup>，并说明其红外和拉曼活性。

7.16 (i) 推导平面 XY<sub>2</sub> 分子的四种简正振动模式(如下图所示)所属的对称类型：



(ii) 线型 XYZ 分子的三种简正振动模式如下:



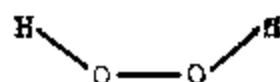
(a) 气体  $\text{N}_2\text{O}$  的红外光谱在 2224、1286 和 589  $\text{cm}^{-1}$  有三个谱带。[G. M. Begum and W. H. Fletcher, *J. Chem. Phys.*, **28**, 414(1958)]。给出这些谱带的指认并说明你的理由。

(b) 预测这些简正振动的拉曼活性。

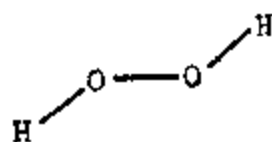
7.17 对于过氧化氢分子,曾先后提出数种不同模型(如下图所示)



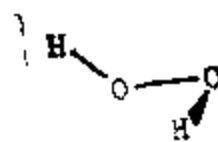
(a) 线型



(b) 平面型(顺式)



(c) 平面型(反式)



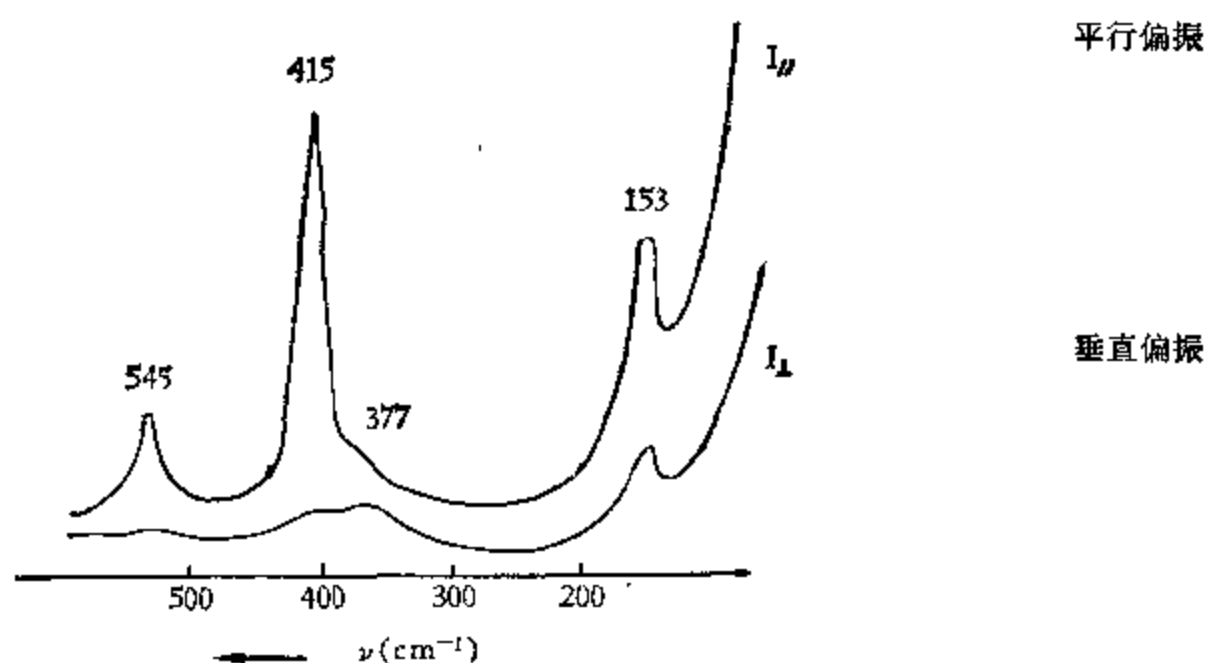
(d) 旁式

(i) 导出四种模型所属的点群。

(ii) 下表列出观察到的液体的拉曼光谱和蒸气的红外光谱,从这些数据可以肯定地排除哪些模型?

红外( $\text{cm}^{-1}$ )	拉曼( $\text{cm}^{-1}$ )
870(中强)	877(很强)(偏振)
	903(很弱)
1370(强)	1408(弱)
	1435(弱)
2869(中强)	
3417(强)	3407(中强)

7.18 蒸气密度测量表明  $\text{SeCl}_4$  在  $190\text{--}600^\circ\text{C}$  温度范围内完全解离成两种分子组份。下图是应用  $5145\text{ \AA}$  氩离子激光器激发,在全玻璃样品池内记录的蒸气拉曼光谱。对此数据给予详细的解释并且推断蒸气中分子组份的性质和几何构型。



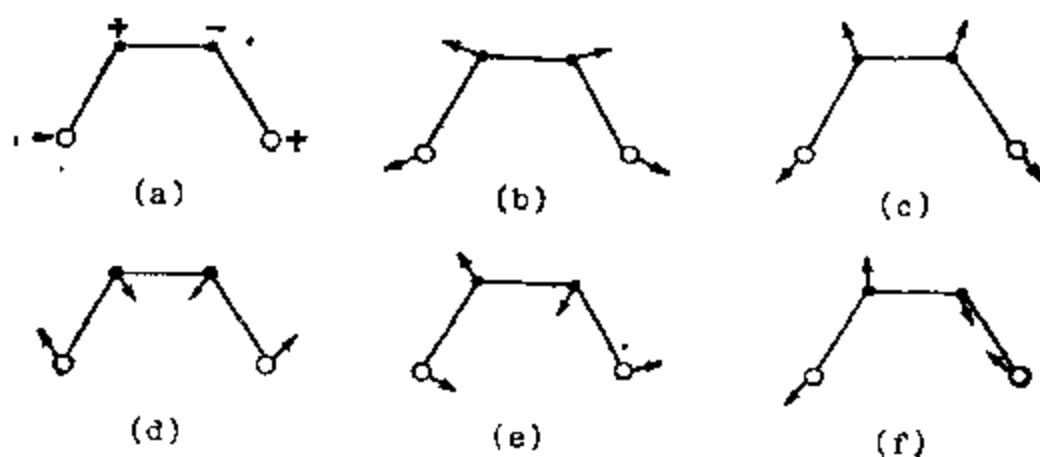
[G. A. Ozin and A. Vander Voet, *Chem. Comm.*, 896(1970).]

7.19 (i) 考虑  $\text{N}_2\text{F}_2$  分子的两种可能异构体,顺式和反式分别具有  $C_{2v}$  和  $C_{2h}$  对称性。确定每种异构体简正振动模式的数目和对称性。另外,从原理上说明如何用红外和拉曼光谱方法区别这两种异构体。

(ii) 以下是报道过的顺式  $\text{N}_2\text{F}_2$  ( $Z\text{-N}_2\text{F}_2$ ) 的光谱数据(厘米 $^{-1}$ ):

红外(蒸汽)	拉曼(液体)
737(很强)	341(强,偏振)
896(很强)	(550)(弱)
952(很强)	729(强,消偏振)
1525(强)	884(很强,偏振)
	945(中强,消偏振)
	1526(中强,偏振)

把观测到的谱带指认给以下简正振动模式图。



[S.-T. King and J. Overend, *Spectrochim. Acta*, **23A**, 61(1967).]

7.20 (i) 确定硫酸根离子简正振动模式的数目,并且推论它们的红外和拉曼活性。

(ii)  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  的拉曼谱吸收带在 454, 622, 983 和 1106  $\text{cm}^{-1}$ 。而固体  $\text{K}_2\text{SO}_4$  的红外谱有以下吸收带: 620 (强), 980 (很弱) 和 1100 (强)  $\text{cm}^{-1}$ 。说明理论和实验的一致性。

7.21 (i) 已知磷蒸气包含  $\text{P}_4$  单元, 确定  $\text{P}_4$  分子的两种可能结构: 平面正方形( $D_{4h}$ ) 和四面体( $T_d$ ) 的简正振动模式的对称性和活性。

(ii) 气体磷的拉曼光谱有以下谱带(用  $\text{cm}^{-1}$  表示): 360 (弱), 450 (中强), 600 (强、偏振) 和 720 (很弱)。[I. R. Beattie, G. A. Ozin, and R. O. Perry, *J. Chem. Soc. (A)*, 2071 (1970)]。仅用拉曼光谱数据是否能区别这两种构型?

(iii) 讨论单独使用红外数据和联系拉曼数据解决这一结构问题的可能性。

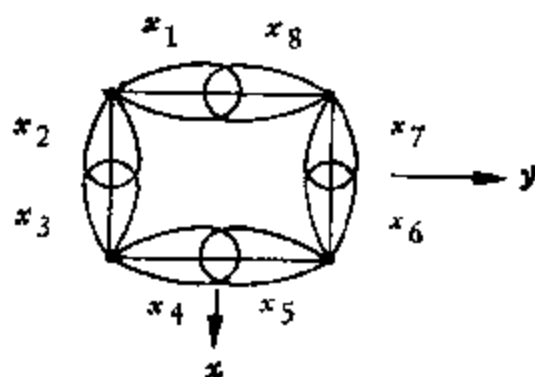
7.22 黄色的环状均聚阳离子  $\text{Se}_4^{4+}$  具有正方平面结构。

(i) 决定  $\Gamma_{\text{vib}}$ , 振动模式的对称性以及他们的红外和拉曼活性。

(ii) 画出简正振动模式, 描述他们的主要特征(例如全对称伸缩振动)和指认下面的光谱数据(以  $\text{cm}^{-1}$  为单位, 拉曼线的相对强度写在括号内):

谱 带	红外(固体)	拉曼(固体)	拉曼(液体)
1		192(1)	189(1)(消偏振)
2	306(中强)	307(0.23)	
3		319(4.8)	
4	330(弱)	327(14)	326(15)(偏振)

(iii) 简要讨论  $\text{Se}_4^{4+}$  体系的成键情况并画出成键分子轨道。假定各 Se 原子是  $sp^2$  杂化的, 孤对电子占据环外的瓣。八个共面的杂化轨道标记如下图。



(iv) 预期 Se—Se 的键级是什么?

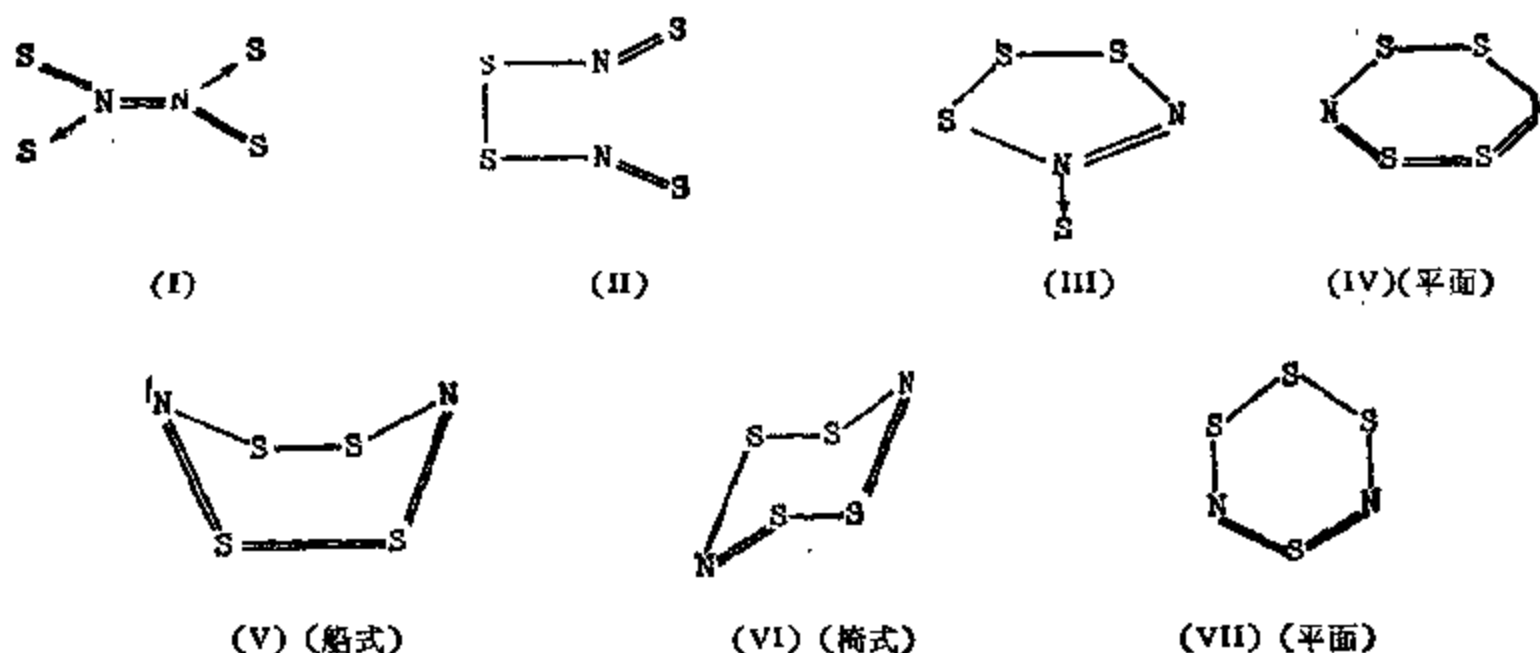
[R. J. Gillespie and G. P. Ipcz, *Inorg. Chem.*, 8, 1229 (1969).]

7.23 叠氮化四烷基铵或叠氮化铯与  $\text{S}_4\text{N}_4$  在酒精中反应产生三氮化三硫阴离子( $\text{S}_3\text{N}_3^-$ )的盐。  $\text{C}_4^+\text{S}_3\text{N}_3^-$  的红外光谱(石蜡油)在 957 (弱), 928 (强), 694 (弱), 640 (很强), 589 (弱), 372 (强) 和 168 (中强)  $\text{cm}^{-1}$  有谱带, 拉曼光谱在 953 (中强), 928 (强), 700 (弱), 648 (弱), 588 (很强) 和 371 (?)  $\text{cm}^{-1}$  有谱带。  $\text{S}_3\text{N}_3^-$  阴离子最可能是一个 S 和 N 原子交替的环。其结构或是平面的( $D_{3h}$ ), 或是折角的六元环。根据光谱数据导出  $\text{S}_3\text{N}_3^-$  的结构。

[J. Bojes and T. Chivers, *Chem. Commun.*, 453 (1977).]

7.24 二氮化四硫首次合成于 1896 年, 但是它的结构在许多年后才得到阐明。 [J. Nelson and H. G. Heal, *J. Chem. Soc. (A)* 136 (1971)] 从它的分子式可以写出大量路易斯结构式。其中比较合理的表示于下。注意在 (I)(IV)(V) 和 (VI) 中硫原子由于共

振是等价的。



根据下面给出的结构数据,确定这些化合物的结构。

- (a)  $^{14}\text{N}$  核磁共振谱: 以硝酸根为内标, 高场 105ppm 处有一个共振峰。  
 (b) 偶极矩值为 1.74D。  
 (c) 质谱裂片图谱为:

电离电压	$\text{SN}^+$	$\text{S}_2^+$	$\text{S}_3\text{N}^+$	$\text{S}_4\text{N}_2^+$	$\text{S}_5\text{N}^+$	$\text{S}_6\text{N}_2^+$
15						100
16	2	2	8	12	14	63
25	25	7	13	10	15	29
70	27	6	11	7	18	31

(d) 在 600—1500 厘米 $^{-1}$  波数范围 (预期在这一范围内出现不同键级的 S-N 伸缩振动模式的吸收带) 内记录的红外光谱中, 在 1034(强), 930(弱), 628(强) 和 620(强) 厘米 $^{-1}$  处出现吸收带。

7.25 惰性气体化合物  $\text{XeO}_3\text{F}_2$  具有  $D_{3h}$  分子对称性, 其振动光谱有以下谱带(厘米 $^{-1}$ )

拉 曼	红 外
892	896
807(偏振)	----
-----	632
567(偏振)	-----
-----	375
361	-----
316	321
190	$\sim 190^{13}(\text{e})$

1) 预期应当有吸收带, 因为仪器限制而未能观察到。

- (i) 推导出允许的红外和拉曼振动模式的对称性, 另外, 用图形说明所有的  $A_1'$  型式。  
 (ii) 指认这些谱带。

[H. H. Claassen and J. H. Huston, *J. Chem. Phys.*, 55, 1505 (1971).]

7.26 二氧三氟化氯 ( $\text{ClF}_3\text{O}_2$ ) 是一个强的氧化性氟化剂, 必须在使用耐腐蚀金属, 聚四氟乙烯或蓝宝石建造的系统操作中。它的合成在 1972 年完成。

(i) 根据 VSEPR 理论预言它的形状。

(ii) 气体、固体和基质隔离的  $\text{ClF}_3\text{O}_2$  红外光谱及气体和液体  $\text{ClF}_3\text{O}_2$  的拉曼光谱总结于下(拉曼线的相对强度在括号中给出)。把谱带 1, 2, 3, 4 和 8 指认给键的伸缩振动。

谱带	红外 $\text{cm}^{-1}$	拉曼 $\text{cm}^{-1}$
1	1327(很强)	1320(0+)
2	1093(强)	1093(4)(偏振)
3	695(很强)	
4	683(中强)	683(偏振)
5	592(强)	586(0+)
6	531(中强)	530(1)
7	519(弱)	520(8)(偏振)
8	487(很弱)	487(6)(偏振)
9	417(仅对固体)	402(0+)
10	372(弱)	
11	287(弱)	285(1)
12	得不到	222(1)

(iii) 把谱带 5, 6 和 7 指认给主要与  $\text{ClO}_2$  基团相关的变角振动, 用图表示这些模式。

[K. O. Christe, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **8**, 457 (1972); K. O. Christe and C. J. Schack in H. J. Emeléus and A. G. Sharpe (eds.), *Advances in Inorganic and Radiochemistry*, Vol. 18, Academic press, New York, 1976, pp. 361—367; K. O. Christe and E. C. Curtis, *Inorg. Chem.*, **12**, 2245 (1973).]

7.27  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  在它的红外和拉曼光谱中在 2100—1985  $\text{cm}^{-1}$  范围内总共有三个 CO 伸缩频率。但当三个羰基被二乙撑三胺 (dien) 取代产生顺式- $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{dien})$  时, 两个羰基伸缩振动模式出现在 1900 和 1760  $\text{cm}^{-1}$ 。试解释之。

7.28 金属羰基化合物  $\text{M}(\text{CO})_3(^{13}\text{CO})_3$  有两个几何异构体, 分别属于  $C_{3v}$  和  $C_{2v}$  点群。对每一异构体, 推导具红外和拉曼活性的 CO 和  $^{13}\text{CO}$  伸缩振动带的对称类型。另外, 用图形来说明这些振动。

7.29 (i) 八面体络合物, 顺式-和反式-的  $\text{M}(\text{CO})_4\text{L}_2$ , 分别具有  $C_{2v}$  和  $D_{4h}$  对称性。确定所有 CO 伸缩振动的对称性和活性。

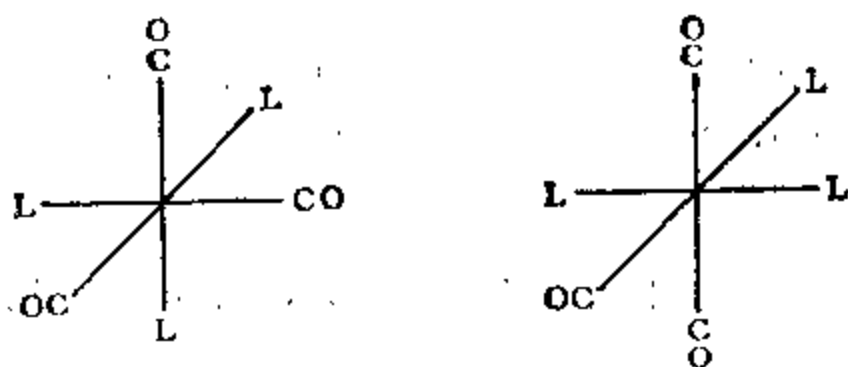
(ii) 给出以下红外光谱数据:

化合物	频率( $\text{cm}^{-1}$ )
顺式- $\text{Mo}(\text{CO})_4[\text{P}(\text{OPh})_3]_2$	2049(强), 1965(很强) 1848(很强) 1941(肩)
反式- $\text{Mo}(\text{CO})_4[\text{P}(\text{OPh})_3]_2$	2054(很强) 1985(弱) 1943(很强)

把观察到的每个谱带指认给一个振动模式。用图形表示这些模式。为什么反式络合物的 1985 和 1943  $\text{cm}^{-1}$  吸收带都可以看到?

[M. Y. Darensbourg and D. J. Darensbourg, *J. Chem. Educ.*, **47**, 33 (1970).]

7.30 考虑  $M(CO)_3L_3$  类型的取代金属羰基化合物的顺式和反式异构体。

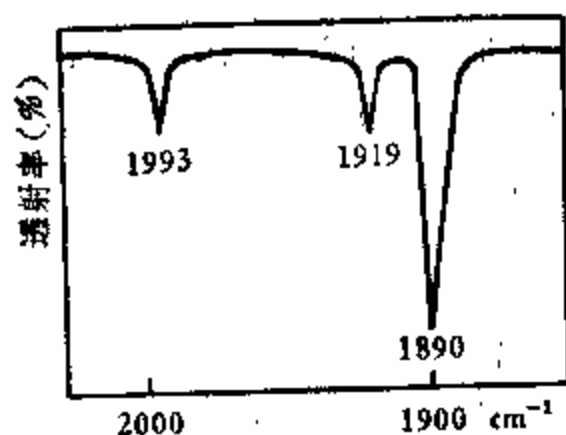


顺式  $M(CO)_3L_3(C_{3v})$  反式  $M(CO)_3L_3(C_{3h})$

(i) 确定每种异构体的羰基伸缩振动模式的对称性和活性。

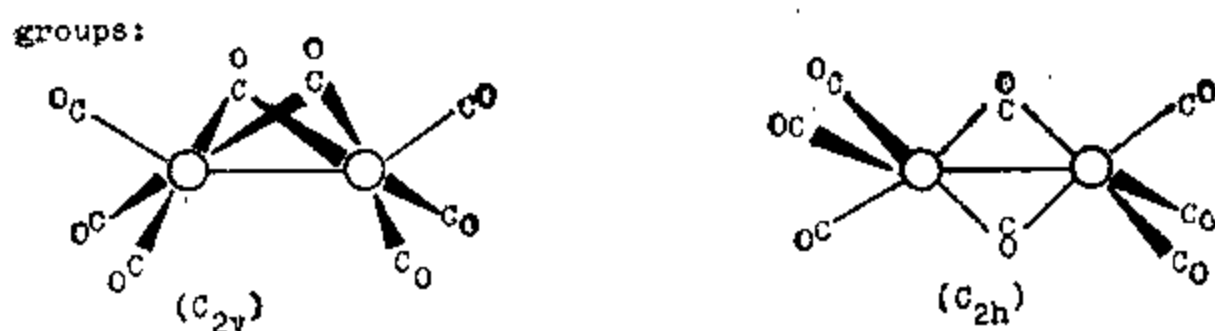
(ii)  $Mo(CO)_3[P(OMe)_3]_3$  纯样品在十六烷溶液中的红外光谱表示如下。

[R. Poilblanc and M. Bigorgne, *Bull. Soc. Chim. France*, 1301 (1962).]



用(i)中所得的结果, 确定这一钼络合物具有顺式还是反式结构。画出简正振动模式, 并对观察到的频率作出指认。

7.31  $Co_2(CO)_8$  的两种可能结构和它们的对称性点群如下:



(i) 推导红外活性的 CO 伸缩振动的对称性。

(ii) 在这一化合物的溶液红外光谱中观察到七个基频: 2075, 2064, 2047, 2035, 2028, 1867 和 1859 厘米<sup>-1</sup>. 假定只有一种结构存在<sup>1)</sup>, 这两个可能结构中哪一个可以排除?

(iii) 对每一基频, 说明是端基或桥基 C-O 振动。

7.32  $Fe(CO)_5$  蒸气红外光谱的羰基振动 [ $\nu(CO)$ ] 在 2034(很强)和 2014(很强)厘米<sup>-1</sup>有两个带。在液体的拉曼光谱中可以看到 2114(中强、偏振) 2031(很强)和 1984(强、偏振)厘米<sup>-1</sup> 几条线。

1) 这不是一个正确的假设, 看 G. Bor and K. Noack, *J. Organometal. Chem.*, **64**, 367 (1974).



(i)  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  的两个可能结构为  $C_{4v}$  和  $D_{3h}$ , 哪一种得到光谱数据的支持? 论证你的答案。

(ii) 给正确的结构画出简正振动模式, 并且对观察到的频率进行指认。

[H. A. O. Hill and P. Day (eds), *Physical Methods in Advanced Inorganic Chemistry*, Interscience, New York, 1968 p252]

7.33 考虑  $\text{M}(\text{CO})_4\text{L}$  型取代金属羰基化合物的两种可能结构。



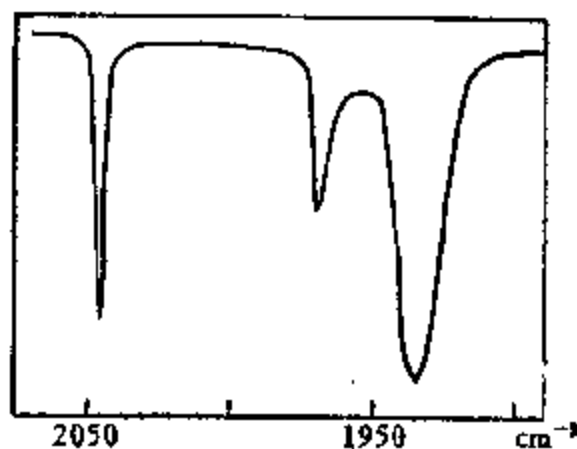
(i) 对于每一种结构

(a) 确定由四个羰基伸缩振动产生的表示, 并把它约化为点群的不可约表示。

(b) 指出允许的红外和拉曼光谱 CO 伸缩振动带的对称类型。

(ii)  $\text{Fe}(\text{CO})_4 \cdot \text{PPh}_3$  在氯仿溶液中的羰基振动红外光谱如下图所示

[F. A. Cotton and R. V. Parish, *J. Chem. Soc.*, 4440 (1960).]



根据第 (i) 部分所得结果, 关于铁络合物的结构, 你可以说些什么? 画出简正振动模式, 并对所观察到的频率进行指认。

7.34 有人研究了相当不稳定的金属羰基化合物  $\text{Mn}(\text{CO})_5$  的红外光谱。

[H. Huber, E. P. Kündig, G. A. Ozin and A. J. Poë, *J. Am. Chem. Soc.*, 97, 308 (1975).]

在此研究工作以前, 对这一分子的结构曾设想是四方棱锥 ( $C_{4v}$ ) 或三角双锥 ( $D_{3h}$ ) 构型。

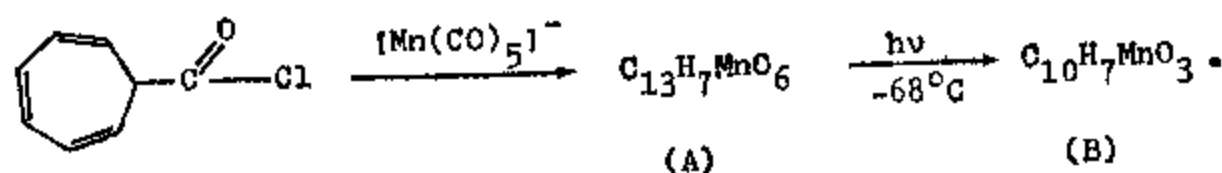
(i) 对于每一种结构, 推导所有 CO 伸缩振动模式的对称性和红外或拉曼活性。

(ii)  $\text{Mn}(\text{CO})_5$  的红外光谱有三个带, 2060 (0.141), 1938 (1.000) 和 1911 (0.378) 厘米<sup>-1</sup>。这些光谱带的相对强度值在括号内注明。提出的两个结构中哪一个看来更正确些?

(iii) 指认各观察到的吸收带给对应的振动模式。用图形来描写这些运动。

(iv) 为什么 2060 厘米<sup>-1</sup> 吸收带的强度特别低?

7.35 考虑以下反应体系:



对产物 (A) 和 (B) 有以下红外与核磁共振谱数据:

化合物	红外(厘米 <sup>-1</sup> )	NMR( $\delta$ ) <sup>1)</sup>
A	2115, 2050, 2005, 1652	2.79(1H), 4.97(2H), 6.3(2H), 6.18(2H)
B	2025, 1951, 1930	3.53(2H), 4.70(2H) 5.42(2H), 7.10(1H)

1) (B) 的 NMR 谱是在  $-47^\circ\text{C}$  下得到的。

假定两种产物都具有惰性气体组态, 推导 (A) 和 (B) 的结构。

[T. H. Whitesides and R. A. Budnik, *Chem. Commun.*, 1514 (1971).]

7.36 五羰基化合物  $\text{HRe}(\text{CO})_5$ , 具有八面体结构, 属  $C_{4v}$  对称性。

(i) 确定五个 CO 伸缩振动模式的对称性和活性, 用图形来表示这些模式。

(ii) 此化合物和它的对应钨化合物  $\text{DRe}(\text{CO})_5$ , 的振动光谱具有以下 CO 伸缩振动带(用厘米<sup>-1</sup>表示):

$\text{DRe}(\text{CO})_5$	$\text{HRe}(\text{CO})_5$	活 性
2130.8	2131.1	红外与拉曼
2051.0	2053.2	拉 曼
2014.5	2014.2	红外与拉曼
1999.6	2005.3	红外与拉曼

对这些谱带给予指认。

[P. S. Braterman, R. W. Harrill, and H. D. Kaesz, *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 2851 (1967).]

7.37 无论顺式-或反式- $[\text{Mo}(\text{CO})_2\text{XYZ}]^+$ , (此处  $\text{X} = \text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{Y} = \text{PPh}_3$  和  $\text{Z} = \text{C}_6\text{H}_5\text{O}$ ) 都具有类似四方棱锥的结构, 其中配位体 X 占据棱锥顶点位置。这两种络合物在红外光谱中都具有两个 CO 伸缩振动带。

光 谱	频 率(厘米 <sup>-1</sup> )	相对强度
I	1900	1
	1967	1.44
II	1905	1
	1990	0.32

把观察到的光谱指认给两种异构体。

[F. A. Cotton and C. M. Lukehart, *J. Am. Chem. Soc.*, 93, 2672 (1971).]

7.38 (i) 当  $\text{Fe}(\text{CO})_3$  (三角双锥结构,  $D_{3h}$  对称性) 中两个羰基被两个配位体 L 取代时, 产物  $\text{L}_2\text{Fe}(\text{CO})_3$  有三种可能的结构: 两个 L 在轴向位置 ( $D_{3h}$ ), 两个 L 在水平位置 ( $C_{2v}$ ), 和一个 L 在轴向位置一个 L 在水平位置 ( $C_s$ ). 对这三种可能性的每一种, 确定 CO 伸缩运动的对称性和光谱活性.

(ii) 以下的 CO 伸缩振动谱带在  $(\text{ph}_3\text{P})_2\text{Fe}(\text{CO})_3$  和  $(\text{MeNC})_2\text{Fe}(\text{CO})_3$  (预期两者有相同对称性) 的红外光谱中找到:  $\text{L} = \text{ph}_3\text{P}$ ,  $1887 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\text{L} = \text{MeNC}$ ,  $2009 \text{ cm}^{-1}$  (0.5) 和  $1927 \text{ cm}^{-1}$  (10). 相对强度在括号中给出. 按照这些数据, 在 (i) 中讲到的三种结构中哪一种最可能? 指认观察到的谱带, 说明为什么在  $(\text{MeNC})_2\text{Fe}(\text{CO})_3$  中发现两个谱带而在  $(\text{ph}_3\text{P})_2\text{Fe}(\text{CO})_3$  中仅发现一个谱带.

(iii) 给出以下 C-N 伸缩振动频率:

自由  $\text{MeCN}-\text{C}$ ,  $2145 \text{ cm}^{-1}$  (A);

$(\text{Me}_3(\text{N}-\text{C})\text{Fe}(\text{CO})_4)$ ,  $2186 \text{ cm}^{-1}$  (B);

自由  $\text{Me}_3\text{SiN}-\text{C}$ ,  $2198 \text{ cm}^{-1}$  (C);

$(\text{Me}_3\text{SiN}-\text{C})\text{Fe}(\text{CO})_4$ ,  $2132 \text{ cm}^{-1}$  (D).

注意频率 A (自由) 比 B (配位) 低  $40 \text{ cm}^{-1}$ , 而频率 C (自由) 比 D (配位) 约高  $60 \text{ cm}^{-1}$ , 试说明之.

[F. A. Cotton and R. V. Parish, *J. Chem. Soc.*, 1440 (1960).]

7.39 在二甲基亚砷及二乙二醇二甲醚 (diglyme) 中,  $\text{Na}^+[\text{Fe}(\text{CO})_3\text{NO}]^-$  的红外光谱吸收带出现在  $1983, 1881$  和  $1651 \text{ cm}^{-1}$ . 而在四氢呋喃中看到的本质上是重叠谱, 观察到的谱带在  $1989, 1978, 1880, 1869, 1646$  和  $1615 \text{ cm}^{-1}$  处. 逐步加入 18-冠醚-6 (一种环状聚醚, 它很容易从紧密结合离子对中取走阳离子), 减弱  $1989, 1880$  和  $1615 \text{ cm}^{-1}$  处的带而相应增强了其他三个带, 直至最后得到单一的图形. 对以上结果加以说明.

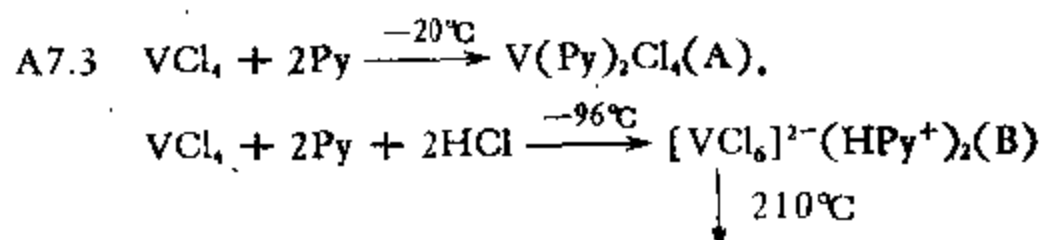
[K. H. Pannell, Y. -S. Chen, and K. L. Belknap, *J. C. S. Chem. Commun.*, 362 (1977).]

## 答 案

A7.1 这是  $\text{N}_2\text{O}$  分子的质谱.

A7.2 (i) 预期的产物是  $\text{NO}^+\text{ClF}_2^-$ . 在  $2279$  和  $653 \text{ cm}^{-1}$  的红外谱带可归因于 N-O 和 Cl-F 的不对称 ( $\text{CF}_2^-$  离子是线型的) 伸缩振动.

(ii) Pt-H 伸缩振动频率在反式- $(\text{PEt}_3)_2 \text{PtH}(\text{Cl})$  和 反式- $(\text{PFt}_3)_2 \text{PtHCN}$  中分别为  $2183 \text{ cm}^{-1}$  和  $2041 \text{ cm}^{-1}$ . 显然, 由于回授作用加强了 Pt-CN 键降低了处于反式位置 Pt-H 键的强度. 从反位效应考虑可预期同样的次序.

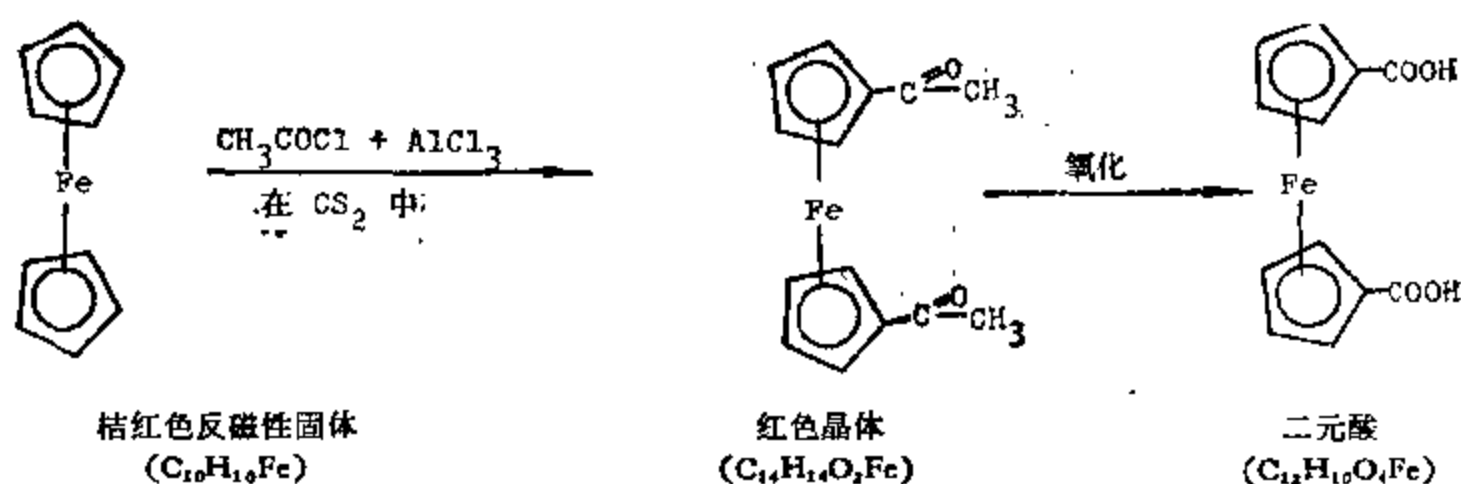




[因为 A 的吸收峰没有明显的分裂, 可以认为产物是顺式异构体 (看图 A 5.23).]

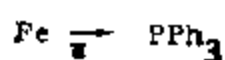
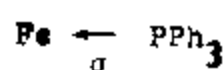
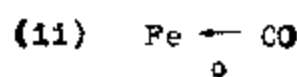
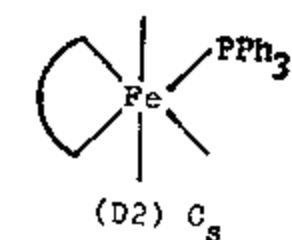
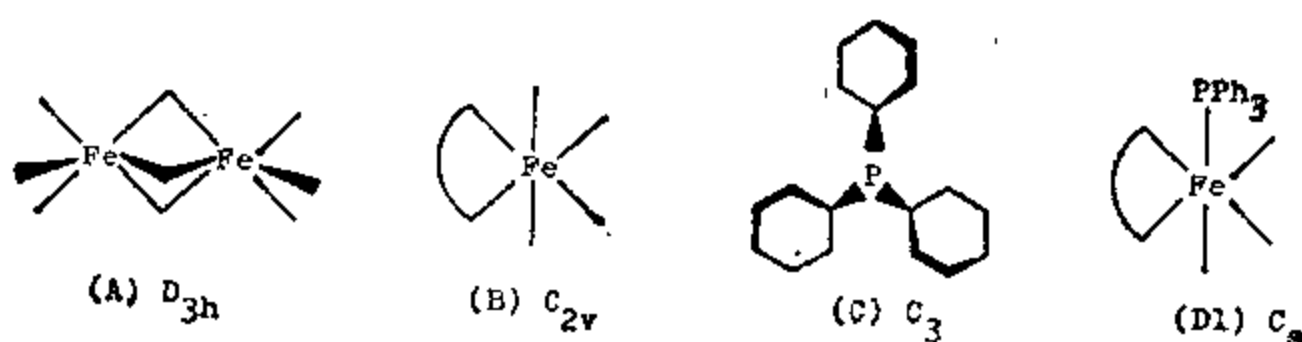
A7.4 起始的反磁性橙色固体  $C_{10}H_{10}Fe$  是二茂铁。3080 厘米<sup>-1</sup> 的红外吸收峰表明 C—H 键属于芳香型。二茂铁是夹心面包型化合物, 由于它的对称性, 其偶极矩为零<sup>1)</sup>。在醇溶液中它被氧化成阳离子  $[Fe(C_5H_5)_2]^+$ 。这个离子称为二茂高铁 (ferricinium) 阳离子, 它是顺磁性的, 呈现蓝色, 加入苦味酸盐就得到三价铁盐。

乙酰化后得到红色晶体, 它氧化时产生一种对称的二元羧酸:

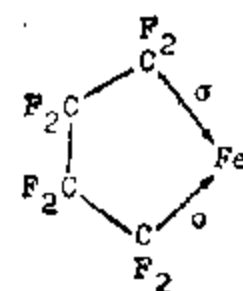


二取代发生于不同的环上, 这可由相近的  $K_1$  和  $K_2$  值得到证实。与苯甲酸的解离常数比较, 表明在二茂铁和它的衍生物中的环戊二烯环具有相当大的芳香性。

#### A7.5 (i)



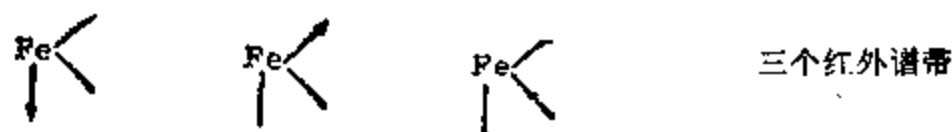
F<sub>2</sub>



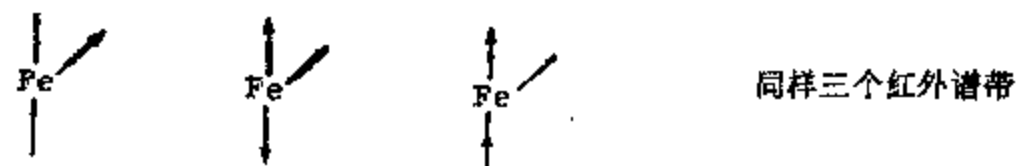
( $d\pi-p\pi^*$  反馈作用) ( $d\pi-d\pi$  反馈作用)

1) 二茂铁的表观中心对称性是统计性质的, 进一步的资料见 A1.17.

(iii) 对于 (D1)

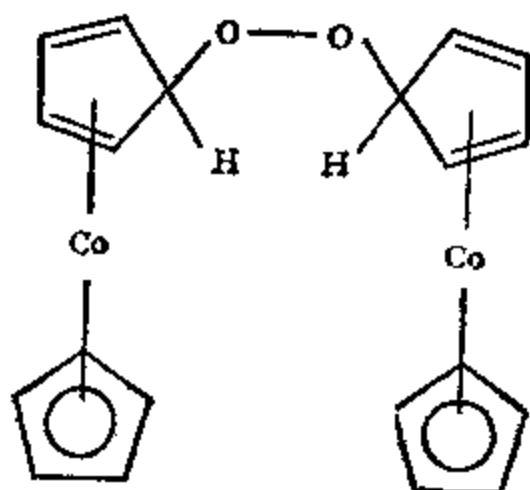


对于 (D2)

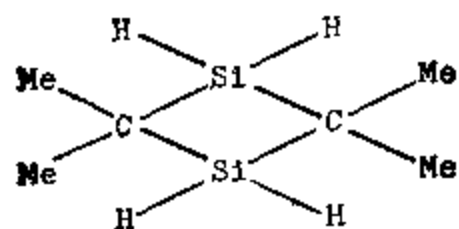


(iv) 注意高频带弱而且和其他两个带离开较远。可以认为它属于反式羰基同相伸缩简正振动。所以异构体 (D2) 与观察到的红外数据相适应。

A7.6

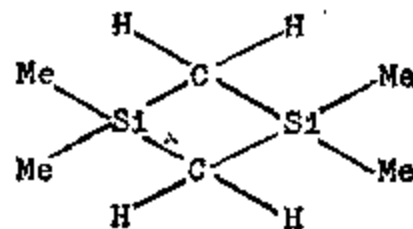


A7.7 因为核磁共振谱仅包括两个峰，氢原子只可能处于两种不同的环境。起初提出的结构中包含有三种不同环境的氢原子，从核磁共振谱提供的信息看来，应予排除。排除了线型结构，故提出环状结构如下：



(I)

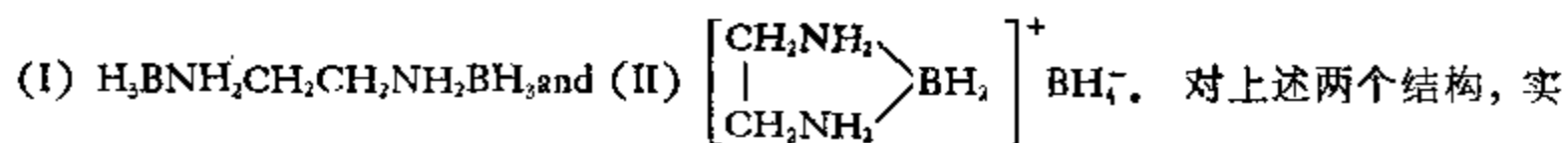
或



(II)

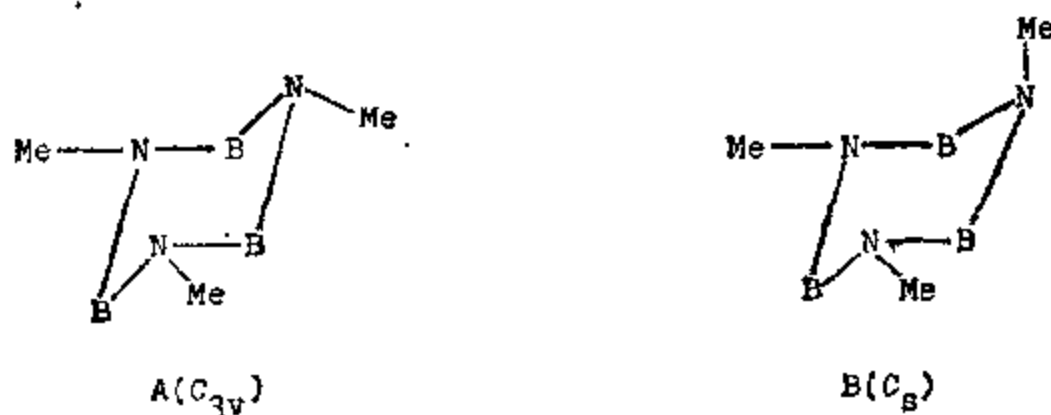
结构 II 显得更好一些，因为甲基与较大的硅原子相连，对于有张力的四元环，将有较小的空间障碍效应。

A7.8 (i) 两个可能的结构是



验式为  $\text{BNCH}_7$ ，分子量为 88。核磁共振的数据支持结构 (I)，因为两个 B 原子是等价的，连接每个硼原子的三个质子，使硼的核磁共振峰分裂成一个四重峰。

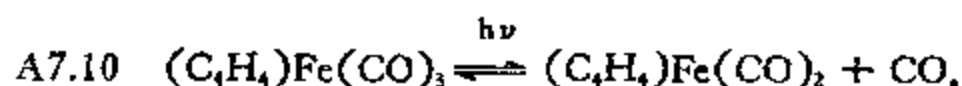
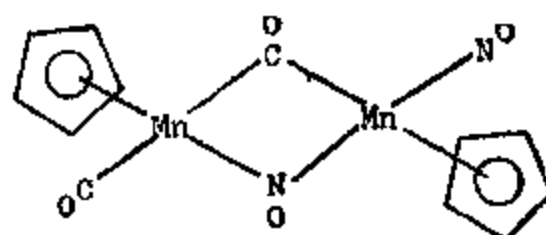
(ii)



在上面结构中,与环骨架连接的氢原子已被省略。在A中,所有甲基占据水平位置,而在B中,有一个甲基占据轴向位置。

A7.9 (i) 阴离子有  $C_{3v}$  对称性(理想情况), CO 基团在由三个钴原子组成的三角形基面的  $C_3$  轴上面。这个羰基的伸缩频率应在  $\sim 1600$  厘米 $^{-1}$ 左右。另外,每一个金属原子结合两个顶端羰基,它们给出 2080—2000 厘米 $^{-1}$ 区的谱带。还有三个桥式羰基在三个钴原子中间,其伸缩振动频率接近于 1850 厘米 $^{-1}$ 。

(ii) 在 1950, 1780, 1700 和 1500 厘米 $^{-1}$  的谱带分别表明存在末端羰基、桥式羰基、末端亚硝基和桥式亚硝基。



可以看出 2140 厘米 $^{-1}$ 是形成的自由一氧化碳的吸收带:  $(C_4H_4)Fe(CO)_3$  有两个末端羰基,给出观察到的羰基伸缩振动频率 2000 厘米 $^{-1}$ 和 1931 厘米 $^{-1}$ 。

A7.11 (i) 离子  $[Os(NH_3)_4(N_2)_2]^{2+}$  看来是顺式异构体,因为有两个  $N \equiv N$  伸缩频率(对称的和不对称的)。反式异构体应只显示出一个红外活性模式,因为对称伸缩是红外非活性的。

(ii) 在  $X-N \equiv N-X(B)$  中  $N \equiv N$  伸缩模式是红外非活性的,因此没有观察到。而在  $X-N \equiv N-Y(A)$  中,同一模式是红外活性的,而且被观察到了。因此光谱 I 和 II 分别属于离子 A 和 B。

(iii) 假使同等对待两个原子,则在 A 中, Os 的形式氧化态是  $+2\frac{1}{2}$ ;否则,以  $Cl^-$  为配位体的一个是  $+3$ ,另一个是  $+2$ 。在 B 中,两个 Os 原子形式上都是  $+2\frac{1}{2}$  态。

A7.12  $A_{1g}(R): \nu_1(3019.3 \text{ 厘米}^{-1}, \text{基本上是 C—H 振动}), \nu_2(1623.3 \text{ 厘米}^{-1}, \text{C—C 振动})$  和  $\nu_3(1342.4 \text{ 厘米}^{-1}, \text{CH}_2 \text{ 变角})$ ;  $A_{1g}: \nu_4$ ;  $B_{1g}(R): \nu_5$  和  $\nu_6$ ;  $B_{1u}(IR): \nu_7$ ;  $B_{2g}(R): \nu_8$ ;  $B_{2u}(IR): \nu_9$  和  $\nu_{10}$ ;  $B_{3u}(IR): \nu_{11}$  和  $\nu_{12}$ 。

$$A7.13 \quad \Gamma_{\text{振动}} = 2A'_1(R; \nu_1 \text{ 和 } \nu_2) + 2A'_2(IR; \nu_3 \text{ 和 } \nu_4) + 3E'(IR/R; \nu_5, \nu_6, \text{ 和 } \nu_7) + E''(R; \nu_8).$$

$$A7.14 \quad (i) \quad (a) \quad \Gamma_{\text{vib}} = 2\Sigma^+ + \Pi;$$

$$(b) \quad \Gamma_{\text{vib}} = \Sigma_g^+ + \Sigma_u^+ + \Pi_u;$$

$$(c) \quad \Gamma_{\text{vib}} = 2\Sigma_g^+ + \Pi_g + \Sigma_u^+ + \Pi_u.$$

请注意线型分子的处理方式不同于非线性分子的。进一步的详细讨论可查阅所给的参考文献。

$$(ii) \quad (a) \quad \Gamma_{\text{MCO}} = A_1 + A_2 + B_1 + B_2 + 3E;$$

$$(b) \quad \Gamma_{\text{MCO}} = A'_2 + 2E' + A''_2 + 2E'';$$

$$(c) \quad \Gamma_{\text{MCO}} = A_1 + A_2 + 2E + 3T_1 + 3T_2.$$

变角振动模式的数目和对称性可以从“总振动表示”中减去伸缩振动模式得到，或者用所引参考文献中给出的“直接法”得到。

$$(iii) \quad (a) \quad \Gamma_{\text{MC}} = 2A'_1 + E' + A''_2;$$

$$(b) \quad \Gamma_{\text{CMC}} = 2E' + A''_2 + E'';$$

$$(c) \quad \Gamma_{\text{CO}} = 2A'_1 + E' + A''_2;$$

$$(d) \quad \Gamma_{\text{MCO}} = A'_2 + 2E' + A''_2 + 2E''.$$

#### A7.15

频率(厘米 <sup>-1</sup> )	指 认	说 明
2322(R)	$\begin{array}{cccc} \leftarrow \text{N} & \text{C} \rightarrow & \leftarrow \text{C} & \text{N} \rightarrow \\ \leftarrow \text{N} & \text{C} \rightarrow & \text{C} \rightarrow & \leftarrow \text{N} \end{array}$	基本上是 C≡N 伸缩振动模式。
848(R)	$\begin{array}{cccc} \leftarrow \text{N} & \leftarrow \text{C} & \text{C} \rightarrow & \text{N} \rightarrow \end{array}$	基本上是 C—C 伸缩振动,比上面两种频率低。
506(R) 226(IR)	$\begin{array}{cccc} \text{N} & \uparrow \text{C} & \text{C} & \uparrow \text{N} \\ \downarrow & & \downarrow & \\ \text{N} & \uparrow \text{C} & \uparrow \text{C} & \text{N} \\ \downarrow & & & \downarrow \end{array}$	弯曲型振动,每种皆是二重简并,频率更低。

为确定所给出的简正振动的红外和拉曼活性,考察是否因为核位移引起分子的偶极矩和极化度椭球的变化。

$$A7.16 \quad (i) \quad \nu_1 \text{ 到 } \nu_4 \text{ 的对称性分别为 } A'_1, A'_2, E' \text{ 和 } E'.$$

(ii) (a) N<sub>2</sub>O 的共振结构  $\text{N}=\text{N}^+=\text{O} \longleftrightarrow \text{N} \equiv \text{N}^+-\text{O}^-$  表明 N—N 键比 N—O 键强。根据这一点以及键弯曲比键伸缩要求小得多的能量的事实,显然可作以下指认: 2224 厘米<sup>-1</sup>,  $\Sigma^+(1)$ , 主要是 N—N 伸缩。589 厘米<sup>-1</sup>,  $\Pi$ , 主要是键弯曲振动。1286 厘米<sup>-1</sup>,  $\Sigma^+(2)$ , 主要是 N—O 伸缩振动。

(b) 预期所有的振动型式都是拉曼活性的(经典选律);  $\Sigma^+(1)$  和  $\Sigma^+(2)$  是偏振的。

$$A7.17 \quad (i) \quad (a) \quad D_{\infty h}; (b) C_{2v}; (c) C_{2h}; (d) C_{2v}.$$

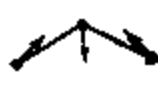

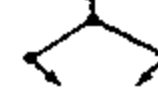
(ii) 红外和拉曼光谱数据有两处重合。线型( $D_{\infty h}$ )和平面型反式( $C_{2h}$ )结构都是中心对称的,根据互斥规律可以排除掉。

A7.18 数据内包括 4 条拉曼线,其中仅有一条( $377 \text{ 厘米}^{-1}$ )是消偏振的,预期  $\text{SeCl}_4$  的热解离过程为



	$\text{SeCl}_4(D_{2d})$	$\text{SeCl}_2(C_{2v})$	$\text{Cl}_2$	观察结果
拉曼带	1	3	1	4
偏振带	1	2	1	3

这样,解离产物和  $\text{SeCl}_2$  的弯曲( $C_{2v}$ )结构都明确地得到了证实。观察到的频率可指认如下:

观察到的频率	指 认	说 明
545(中强,宽,偏振)	Cl—Cl Cl—Cl	Cl—Cl 键比 Se—Cl 键强
415(强,偏振)	$\nu_1$ 	对称伸缩。
377(弱,肩,消偏振)	$\nu_3$ 	不对称伸缩,不是全对称的,所以消偏振
153(中强,偏振)	$\text{SeCl}_2$ $\nu_2$ 	键对称弯曲振动,比对称伸缩振动 $\nu_1$ 要求较少的能量

A7.19 (i) 对于顺式异构体,  $\Gamma_{\text{振动}} = 3A_1(\text{IR/R}) + A_2(\text{R}) + 2B_2(\text{IR/R})$ , 对于反式异构体,  $\Gamma_{\text{振动}} = 3A_g(\text{R}) + A_u(\text{IR}) + 2B_u(\text{IR})$ . 所以,从原理上讲,区别这两种构型可以单独用拉曼数据也可以单独用红外数据,或者同时用这两种方法所得的信息。注意反式结构是中心对称的,有三个红外带,其频率和三个偏振拉曼线的不同。

(ii)

观测值( $\text{厘米}^{-1}$ )	简正模式	对 称 性	说 明
(550)	(a)	$A_2$	扭转
1525	(b)	$A_1$	N=N 对称伸缩
896	(c)	$A_1$	N—F 对称伸缩
341	(d)	$A_1$	对称弯曲
737	(e)	$B_1$	不对称弯曲
952	(f)	$B_1$	N—F 不对称伸缩

A7.20 (i)  $\text{SO}_4^{2-}$  离子具有  $T_d$  点群对称性的四面体结构,  $\Gamma_{\text{振动}} = A_1(\text{R}) + E(\text{R}) + 2T_2(\text{IR/R})$ .



(ii) 理论和实验之间的一致性非常好,除了在红外光谱中的  $980\text{ cm}^{-1}$  处出现一个弱吸收带以外。这可能是因为  $\text{K}_2\text{SO}_4$  晶体中,  $\text{SO}_4^{2-}$  离子并不具有严格的四面体对称性。

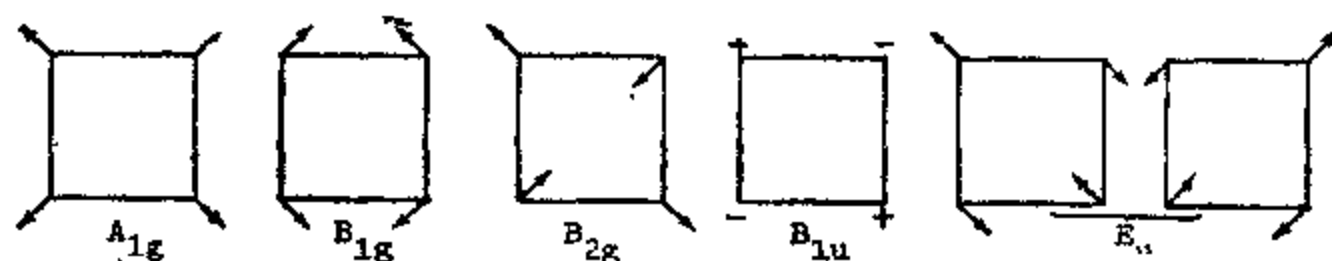
A7.21 (i) 对于  $D_{4h}$  结构,  $\Gamma_{vib} = A_{1g}(R) + B_{1g}(R) + B_{2g}(R) + B_{2u} + E_u(IR)$ , 只有一个偏振拉曼带。对于  $T_d$  结构,  $\Gamma_{vib} = A_1(R) + E(R) + T_2(IR/R)$ , 也有一个偏振拉曼带。

(ii)  $\text{P}_4$  分子的拉曼光谱有三个带(很弱的  $720\text{ cm}^{-1}$  带是泛频), 其中一个为偏振的。这些数据与  $D_{4h}$  或  $T_d$  构型都是符合的。

(iii) 根据(i)中分析表明: 单独用红外数据也不能够区别这两种结构。然而, 如果红外和拉曼两种光谱数据都用, 这一问题可以解决, 因为  $D_{4h}$  结构是中心对称的, 在这两种类型光谱中观察到的频率不允许有相同的(互斥规则), 而在  $T_d$  结构中应有一个频率相同。

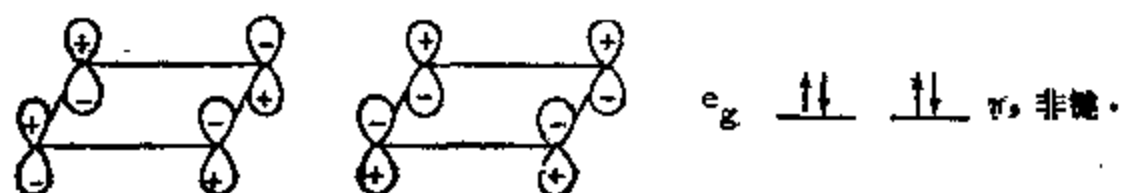
A7.22 (i)  $\Gamma_{vib} = A_{1g}(R) + B_{1g}(R) + B_{2g}(R) + B_{1u} + E_u(IR)$ .

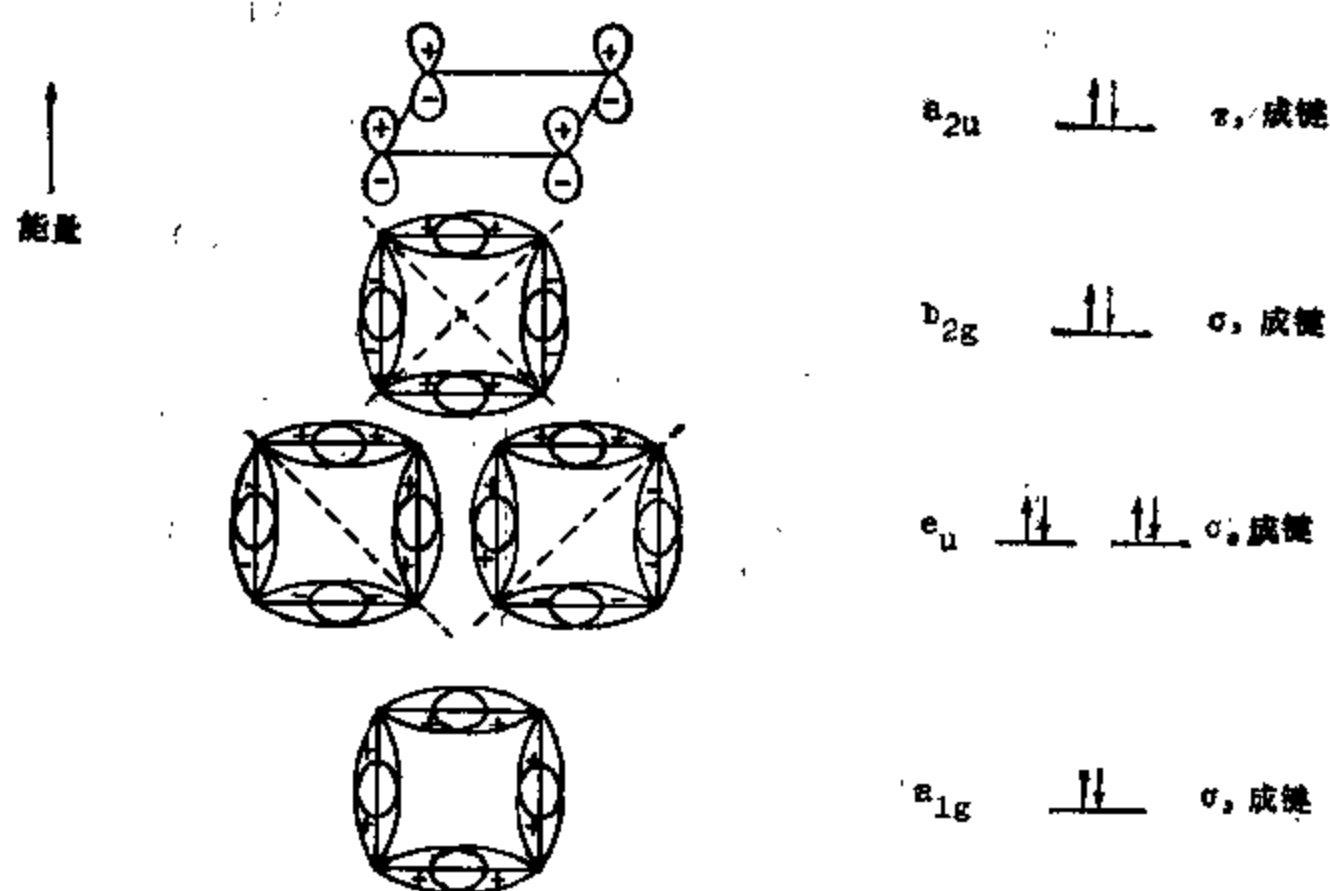
(ii)



谱 带	指 认	说 明
1	$B_{1g}$	面内对称变角
2	$E_u$	面内不对称变角, 拉曼禁阻, 但在固体拉曼光谱中观察到很弱的线
3	$B_{1g}$	对称环伸缩
4	$A_{1g}$	红外活性归因于在固体中稍为偏离 $D_{4h}$ 分子对称性

(iii) 若假定  $\text{Se}_4^{2+}$  中的每一个 Se 原子为  $sp^2$  杂化而环外的瓣上有一孤对电子, 则在  $\sigma$  和  $\pi$  分子轨道上共容纳 14 个电子。占据的分子轨道图示如下:





(iv)  $\text{Se}_2^{2+}$  分子由 4 个  $\sigma$  键和一个  $\pi$  键连结在一起, 因此  $\text{Se}-\text{Se}$  键级是  $1\frac{1}{2}$ 。离域  $\pi$  体系包括 6 个电子, 满足  $(4\pi + 2)$  规则。所有分子轨道的显示式已在 A6.33 中给出。

A7.23 对平面( $D_{3h}$ )结构,  $\Gamma_{vib} = 2A'_1(R) + A'_2 + 3E'(IR/R) + A'_2(IR) + E''(R)$ ; 因而有 4 个红外活性和六个拉曼活性模式, 其中有三个相重。对于折皱( $C_{2v}$ )结构,

$$\Gamma_{vib} = 3A_1(IR/R) + A_2 + 4E(IR/R),$$

即其中有七个模式都是红外及拉曼活性的。给出的光谱数据与折皱式结构一致。

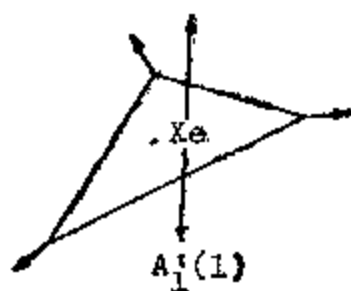
#### A7.24

方 法	排 除 的 结 构	说 明
$^{14}\text{N}$ NMR	C	两个氮原子等价
偶 极 矩	I, II (最对称的构象异构体), IV 和 VI	都是 $\mu = 0$
质 谱	II	$\text{N}_2\text{S}_2^+$ 出现于低电压

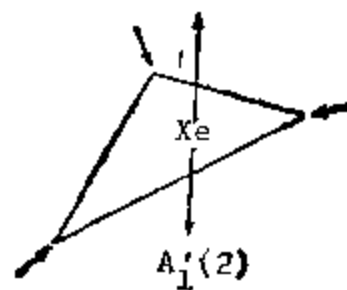
现在只剩下结构(V)和(VII), 二者都具有( $C_{2v}$ )对称性。对于(V)式,  $\Gamma_{S-N} = A_1(IR) + A_2 + B_1(IR) + B_2(IR)$ 。就是说在红外光谱中预期有 3 个 S—N 伸缩振动模式。结构(VII)在红外光谱中预期有 4 个 S—N 伸缩振动模式, 因为  $\Gamma_{S-N} = 2A_1(IR) + 2B_1(IR)$ 。1034 和 930  $\text{cm}^{-1}$  处的带可以与 S=N 伸缩振动相联系, 另外两个是 S—N 伸缩振动。所以观察到的红外数据肯定(VII)是正确的结构式。

A7.25 (i)  $\Gamma_{vib} = 2A'_1(R) + 3E'(IR/R) + 2A''(IR) + E''(R)$

$A_1'$  模式



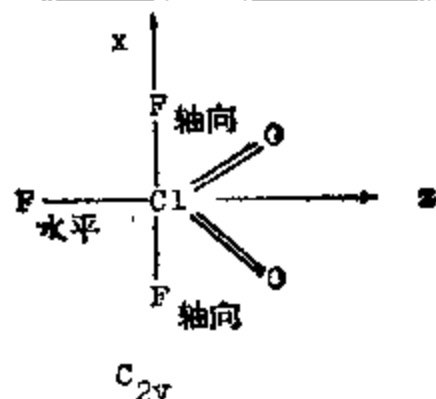
和



(ii)

拉曼	红 外	指 认
892	896	$E'$
807(偏振)	—	$A_1'(1)$
—	632	$A_1'$
567(偏振)	—	$A_1'(2)$
—	375	$A_1'$
361	—	$E''$
316	321	$E'$
190	~190	$E'$

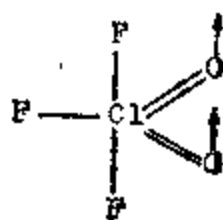
A7.26 (i)



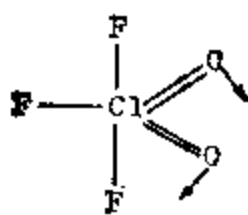
氧原子占据三角双锥的水平位置

$$(ii)(iii) \quad \Gamma_{vib} = 5A_1(IR/R) + A_2(R) + 3B_1(IR/R) + 3B_2(IR/R).$$

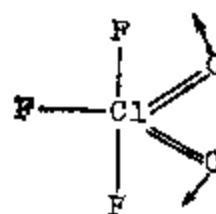
类 型	谱 带	对称性	指 认
伸 缩	1	$B_2$	不对称 Cl—O
	2	$A_1$	对称 Cl—O
	3	$B_1$	不对称 Cl—F <sub>轴向</sub>
	4	$A_1$	Cl—F <sub>水平</sub>
	8	$A_1$	对称 Cl—F <sub>轴向</sub>
ClO <sub>2</sub> 基团运动	5	$B_1$	ClO <sub>2</sub> 抖动
	6	$B_2$	ClO <sub>2</sub> 摇摆
	7	$A_1$	ClO <sub>2</sub> 剪式
	9	$A_1$	扭转
	10	$B_1$	CF <sub>3</sub> 面内不对称变角
	11	$A_1$	ClF <sub>2</sub> 平面内的F <sub>轴向</sub> —Cl—F <sub>轴向</sub> 剪式
	12	$B_2$	ClF <sub>2</sub> 平面外的F <sub>轴向</sub> —Cl—F <sub>轴向</sub> 剪式



ClO<sub>2</sub> 抖动



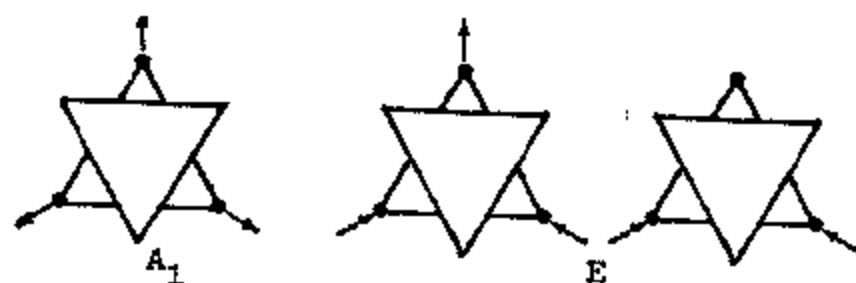
ClO<sub>2</sub> 摇摆



ClO<sub>2</sub> 剪式

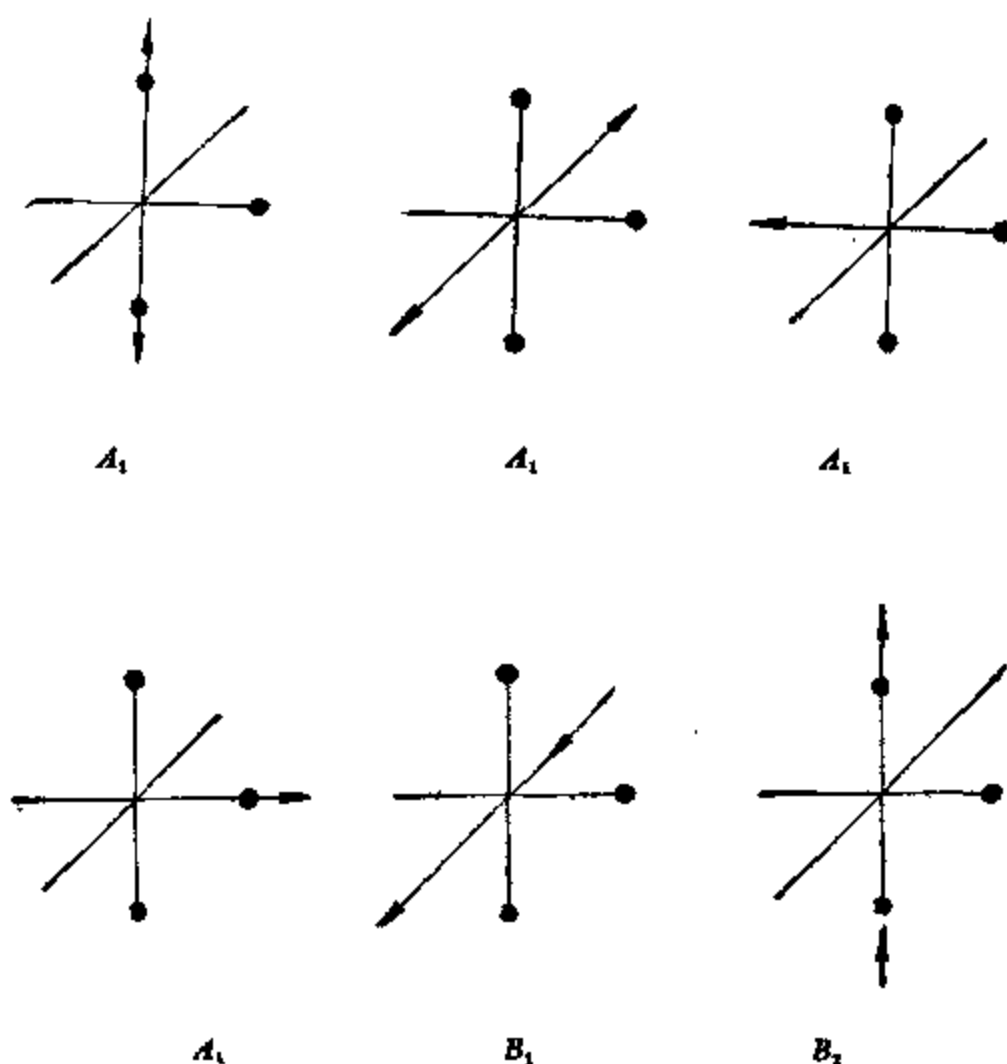
A7.27 对于  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  ( $O_h$  对称性),  $\Gamma_{\text{CO}} = A_{1g}(\text{R}) + E_g(\text{R}) + T_{1u}(\text{IR})$ , 所以有三个带. 对于  $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{dien})$  ( $C_{3v}$  对称性),  $\Gamma_{\text{CO}} = A_1(\text{IR/R}) + E(\text{IR/R})$ , 看到两个频率. 与  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  比较, 在  $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{dien})$  中金属  $d$  电子和较少数羰基生成多重键. 增加从金属原子到羰基的回授作用强化了金属—碳键, 从而减弱了碳—氧键.

A7.28 (i) 对于  $C_{3v}$  异构体,  $\Gamma_{\text{CO}} = 2A_1 + 2E$ , 全都是红外和拉曼活性的.



在上面平面的三个羰基情况相同

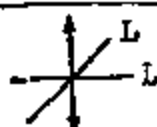
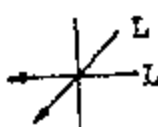

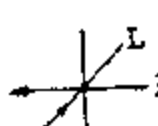

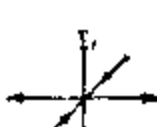
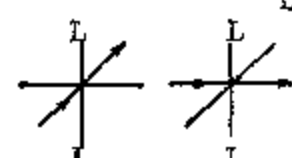
(ii) 对于  $C_{2v}$  结构,  $\Gamma_{\text{CO}} = 4A_1 + B_1 + B_2$  所有都是红外和拉曼活性的.



应当指出, 具有相同对称性的振动模式可以彼此偶合.

A7.29 (i) 对于顺式异构体,  $\Gamma_{\text{CO}} = 2A_1(\text{IR/R}) + B_1(\text{IR/R}) + B_2(\text{IR/R})$ . 对于反式异构体,  $\Gamma_{\text{CO}} = A_{1g}(\text{R}) + B_{1g}(\text{R}) + E_g(\text{IR})$ .

(ii)

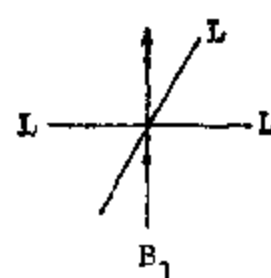
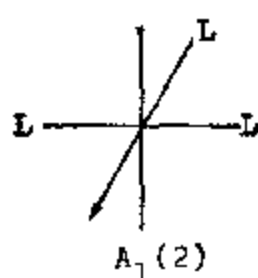
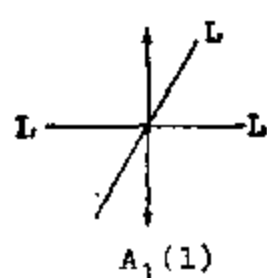
化 合 物	谱带(厘米 <sup>-1</sup> )	指 认	振动模式描述
顺式-Mo(CO) <sub>4</sub> ·[P(OPh) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	2049	A <sub>1</sub> (1)	
	1964	A <sub>1</sub> (2)	
	1947	B <sub>1</sub>	
	1941	B <sub>2</sub>	
反式-Mo(CO) <sub>4</sub> ·[P(OPh) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	2054	A <sub>1g</sub>	
	1985	B <sub>1g</sub>	
	1943	E <sub>g</sub>	

对于反式异构体应在 1985 和 2054 厘米<sup>-1</sup> 观察到拉曼光谱。在红外光谱中观察到弱的跃迁是由于 P(OPh)<sub>3</sub> 基团引起对理想的 D<sub>4h</sub> 对称性偏离。注意,两个 A<sub>1</sub> 模式可以偶合。

A7.30 (i)  $\Gamma_{CO}(C_{3v}) = A_1(IR/R) + E(IR/R);$

$\Gamma_{CO}(C_{2v}) = 2A_1(IR/R) + B_1(IR/R).$

(ii) 此钼络合物具有反式(C<sub>2v</sub>)结构。简正振动模式为



从化学键合(回授作用)考虑,对于  $\nu(CO)$  频率,可得出以下结论: A<sub>1</sub>(1) > A<sub>1</sub>(2) 与 A<sub>1</sub>(1) > B<sub>1</sub>。正确的指认是: 1993 厘米<sup>-1</sup>, A<sub>1</sub>(1); 1919 厘米<sup>-1</sup>, B<sub>1</sub>; 和 1890 厘米<sup>-1</sup>, A<sub>1</sub>(2)。A<sub>1</sub>(2)和 B<sub>1</sub> 的相对次序可能变化,另一种指认(即1919 厘米<sup>-1</sup>指认给 A<sub>1</sub>(2) 模式和 1890 厘米<sup>-1</sup>指认给 B<sub>1</sub> 模式)也是可以接受的答案。

A7.31 (i) 和 (ii)

对于 C<sub>2h</sub> 结构,  $\Gamma_{CO}(\text{端基}) = 2A_g + A_u(IR) + 2B_u(IR) + B_g$ , 和  $\Gamma_{CO}(\text{桥式}) = A_g + B_g(IR)$ ; 所以预期有四个红外谱带。对于 C<sub>2v</sub> 结构,  $\Gamma_{CO}(\text{端基}) = 2A_1(IR) + A_2 + 2B_1(IR) + B_2(IR)$ , 和  $\Gamma_{CO}(\text{桥式}) = 2A_1(IR)$ ; 也就是说预期有七个带。于是 C<sub>2h</sub> 结构可以排除。

(iii) 这七个带中,只有 1867 和 1859 厘米<sup>-1</sup> 带属于桥式羰基伸缩振动模式,其他是端基羰基伸缩振动。

A7.32 (i) 对  $C_{3v}$ ,  $\Gamma_{CO} = 2A_1(IR/R) + B_1(R) + E(IR/R)$ .

对  $D_{3h}$ ,  $\Gamma_{CO} = 2A'_1(R) + A'_2(IR) + E'(IR/R)$ .

观察到的数据证实  $D_{3h}$  结构.

(ii)

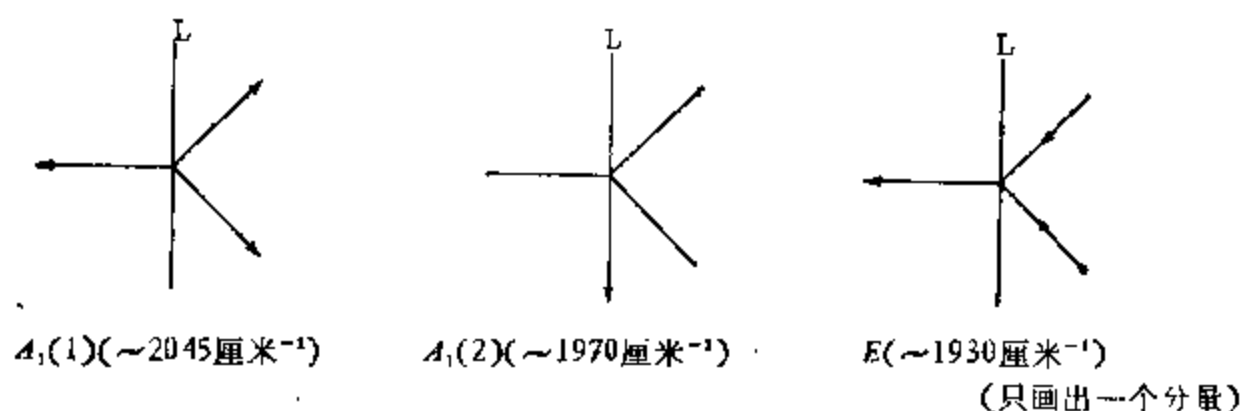
红外(厘米 <sup>-1</sup> )	拉曼(厘米 <sup>-1</sup> )	指 认 <sup>1)</sup>
----	2114(中强, 偏振)	$A'_1$
2034(很强)	2031(很强)	$E'$
2014(很强)	----	$A''_2$
----	1984(强, 偏振)	$A'_1$

1) 两种  $A'_1$  型式可能偶合.

A7.33 (i)  $\Gamma_{CO}(C_{3v}) = 2A_1(IR/R) + E(IR/R)$ ;

$\Gamma_{CO}(C_{4v}) = A_1(IR/R) + B_1(R) + E(IR/R)$ .

(ii) 因为红外光谱中显现出三个羰基带, 络合物  $Fe(CO)_4 \cdot PPh_3$  具有  $C_{3v}$  结构.



从化学键考虑可以得出  $A_1(1)$  模式具有最高频率的结论. 最低频率吸收带指认给  $E$  模式, 因为它有较宽的线形.

A7.34 (i) 和 (ii)

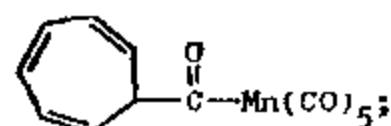
$\Gamma_{CO}(C_{4v}) = 2A_1(IR/R) + B_1(R) + E(IR/R)$ ; 三个红外带.  $\Gamma_{CO}(D_{3h}) = 2A'_1(R) + E'(IR/R) + A''(IR)$ ; 两个红外带. 所以观察到的光谱符合  $C_{4v}$  结构.

(iii)

频率(厘米 <sup>-1</sup> )	指 认	说 明
2060	$A_1(1)$	类似于胀缩模式, 通常能量最高.
1938	$E$	仅画出一个组份, 由于偶极矩变化最大, 强度最高.
1911	$A_1(2)$	

(iv) 两个  $A_1$  型振动并不表现出强烈的偶合。结果在  $A_1(1)$  模式中存在着一个假的反演中心, 导致强度特别低。

A7.35


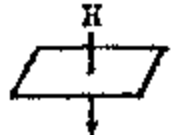
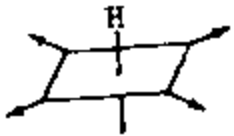
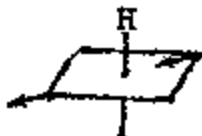



(A)



(B)

$$A7.36 \quad \Gamma_{CO} = 2A_1(IR/R) + B_1(R) + E(IR/R).$$

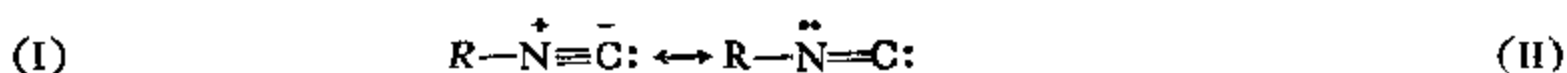
DRe(CO) <sub>5</sub>	HRe(CO) <sub>5</sub>	指认与说明
2051.0	2053.2	仅有拉曼活性带: $B_1$ ; 
1999.6	2005.3	氘化时, 带的位移最明显: $A_1$ ; 
2130.8	2131.1	“胀缩”模式, 常具有最高的能量: $A_1$ ; 
2014.5	2014.5	剩下的吸收带: $E$ ;  和 

A7.37 已经证明对称带(能量较高)和不对称带的强度比为  $I_{sym}/I_{asym} = \cot^2\theta$ , 此处  $2\theta$  是两个羰基之间的夹角。所以可以从光谱 I 和 II 计算出  $2\theta$  值, 分别得到顺式为  $80^\circ$ , 反式为  $121^\circ$ 。

A7.38 (i)  $D_{3h}$ :  $A'_1(R), E'(IR/R)$ ;  $C_{2v}$ :  $2A_1(IR/R), B_1(IR/R)$ ;  $C_s$ :  $2A'(IR/R), A''(IR/R)$ 。

(ii) 因为每个光谱中只有一个强的 CO 伸缩谱带,  $D_{3h}$  结构是很合适的。在  $(Me_3NC)_2Fe(CO)_2$  中, 全对称  $A'_1$  模式可得到一些红外强度, 因为  $Me-N-C$  基团的非线性稍微扰动了  $MeNC-Fe(CO)_2-CNMe$  分子的  $D_{3h}$  对称性。引述的文献还提出另一原因。

(iii) RNC 的共振结构是:



当碳原子与金属原子结合, 把负电荷从碳原子拉走时, (I) 的贡献有增加的趋向, 从而提高 NC 的键级。另一方面, 金属  $d\pi$  轨道的回授作用导致 N—C 键级的降低, 与前面提到的诱导效应相反。给出的数据指出, 在  $(Me_3CNC)Fe(CO)_4$  中诱导效应占统治地位, 而在  $(Me_3SiNC)Fe(CO)_4$  中回授作用占优势。引述的参考文献满意地解释了为什么是这样。

A7.39  $[Fe(CO)_3NO]^-$  离子具有  $C_{3v}$  对称性。在二甲基亚砷和二乙二醇二甲醚溶液中观察到的红外光谱带为:  $\nu(CO) = 1983(A_1)$ ,  $1881(E)$  和  $\nu(NO) = 1651$  厘米<sup>-1</sup>。在四氢呋喃溶液中的数据表明存在着两种物质: 紧结合离子对 A(1989, 1880 和 1615 厘米<sup>-1</sup>), 和溶剂 (或冠醚) 隔开离子对 B(1978, 1869 和 1646 厘米<sup>-1</sup>)。加入冠醚(使 A 转变为 B)减弱阳离子和亚硝基之间的作用, 减弱了  $M \rightarrow NO$  的回授键, 从而使 B 化合物中的  $\nu(NO)$  增加。减弱  $M \rightarrow NO$  键合使得金属上电子密度增加, 增强  $M \rightarrow CO$  键, 从而使 B 中 CO 键的频率  $\nu(CO)$  降低。连续加入 18-冠醚-6, 最终耗尽所有紧结合离子, 产生溶剂隔开离子对特有的单一光谱图形。



## 第八章 稳定性和反应性能:主族元素

### 习 题

8.1 (i) 异硫氰酸甲硅烷酯 ( $\text{H}_3\text{SiNCS}$ ) 和异硫氰酸甲酯 ( $\text{MeNCS}$ ), 具有不同的分子几何构型, 试说明之。

(ii) 在  $\text{HN}_3$  分子中, 两个  $\text{N}-\text{N}$  是不等长的, 哪一个比较长? 为什么?

8.2 写出下列分子的价键结构式 (在合适的地方指出共振结构)。清楚地指明它们的形状 (如四面体, 三角平面等) 和对称性点群。

- |                                  |   |
|----------------------------------|---|
| (i) $\text{SeCl}_3^+$ ;          | (v) $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ ;         |
| (ii) $\text{NO}_2\text{F}$ ;     | (vi) $(\text{CN})_2$ ;                    |
| (iii) $\text{PF}_3\text{Br}_2$ ; | (vii) $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ ;        |
| (iv) $\text{BrN}_3$ ;            | (viii) $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$ . |

8.3 用价键理论讨论下列分子的结构和键合情况。

- (i)  $\text{C}_3\text{O}_2$  (线型); (ii)  $\text{C}_4\text{O}_4^{2-}$  (环状);  
(iii) NSF (考虑这一分子式所有可能的结构)。

8.4 (i) 根据 VSEPR 理论预测  $\text{SCl}_3^+$  和  $\text{ICl}_4^-$  的几何构型。给出每种情况下中心原子的氧化态和杂化方式。

(ii) 对  $\text{Cl}-\text{S}-\text{Cl}$  键角给出合理的数值。

(iii) 预期  $\text{S}-\text{Cl}$  和  $\text{I}-\text{Cl}$  键中的哪一个比较长? 说明理由。

(iv)  $\text{SCl}_3^+$  和  $\text{PCl}_3$  是等电子的和同结构的。比较  $\text{S}-\text{Cl}$  和  $\text{P}-\text{Cl}$  键长并进行讨论。

[A. J. Edwards, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1723 (1978).]

8.5 (i) 填满下表, 要使  $\text{NO}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}^+$ ,  $\text{NH}_3^+\text{OH}$  和  $\text{NO}_3^-$  等分子与表中最后一栏所列的对应  $\text{N}-\text{O}$  键长相匹配。

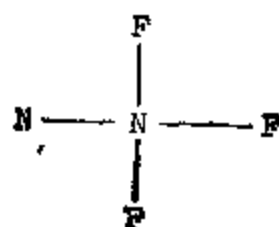
分 子	$\text{N}-\text{O}$ 键级	$\text{N}-\text{O}$ 键长 ( $\text{\AA}$ )
		1.062(光谱)
		1.154(微波)
		1.188(微波)
		1.256(中子)
		1.42(X 射线)

(ii)  $\text{N}_2\text{O}_4$  和  $\text{N}_2\text{O}_3^-$  (存在于晶体  $\text{Na}_2\text{N}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}$  中) 都是平面型的。画出这两种物

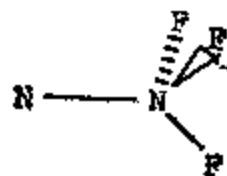
质的价键结构,并根据第(i)部分的结果估算N—O键长。

(iii) 定性说明在  $\text{N}_2\text{O}_4$ ,  $\text{N}_2\text{O}_3^{2-}$  和  $\text{N}_2\text{H}_4$  (肼) 中N—N键的键长。

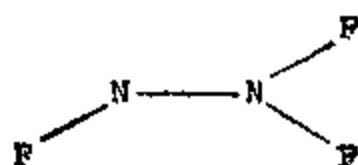
8.6 (i) 写出  $\text{N}_2\text{F}_3^+$  离子的下列假想几何结构的点群符号:



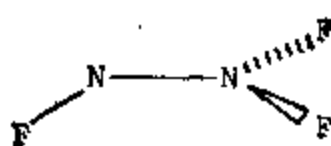
(I) 平面型



(II)



(III) 平面型



(IV)

(ii) 应用你掌握的化学键理论,预测最可能的结构。简要地解释你的理由,并用价键理论描述你所选择结构中的化学键。

8.7 虽然胺类具有棱锥状结构,但是未曾分离出来过  $\text{RR}'\text{R}''\text{N}$  型化合物的旋光异构体,试解释之。

[J. Stackhouse, R. D. Baechler and K. Mislow, *Tetrahedron Letters*, 3437, (1971). H. Nakanishi and D. Yamamoto, *Chem Lett* 5, 465, (1973).]

8.8 (i) 按照八隅律,经验式为  $\text{CH}_2\text{N}_2$  的化合物可能存在七种异构形式。写出各种异构体的价键结构并清楚地描述它的几何构型。注意:环状结构也应当考虑。

[J. B. Moffat, *J. Mol Struct*, 52, 275 (1979).]

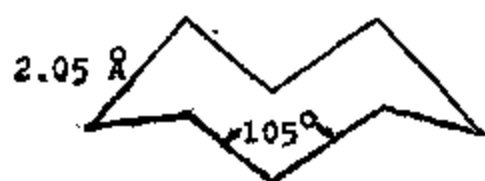
(ii) 画出重氮甲烷  $\text{CH}_2\text{N}_2$  的共振结构,并解释其化学行为。

8.9 (i) 最近的实验已经表明  $\text{N}_2\text{H}_2$  能以三种异构形式存在。写出它们的价键结构式并预测它们的相对稳定性。

[N. Wiberg, G. Fischer, and H. Bachhuber, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl*, 15, 385 (1976); 16, 780 (1977).]

(ii) 画出分子式为  $\text{C}_4\text{H}_4$  的包含等价氢原子的所有三种可能构型异构体的结构图。指明并论证哪两个预期是不稳定的。用价键理论讨论稳定的  $\text{C}_4\text{H}_4$  异构体及其较低同系物  $\text{C}_3\text{H}_4$  结构和键合情况。

8.10 菱形  $\alpha$ -硫是由王冠状的  $\text{S}_8$  分子堆积成的:



平均键能是  
50.2 千卡/摩尔

在高温下气态  $S_8$  分子 ( $\Delta H_f^\circ = 24.1$  千卡/摩尔) 离解为气态  $S_2$  分子 ( $\Delta H_f^\circ = 29.9$  千卡/摩尔, 键长为  $1.89 \text{ \AA}$ ).

(i) 解释对  $S_8$  和  $S_2$  分子观察到的不同键长.

(ii) 使  $S_8$  分子离解为八个 S 原子需要多少能量?

(iii) 反应  $S_8(g) \rightarrow 4S_2(g)$  的  $\Delta H^\circ$  是多少?

(iv)  $S_2$  的键能是多少?

(v)  $O_2$  和  $H_2O_2$  的键能分别为 118.0 和 35.0 千卡/摩尔. 用键能/键级比说明为什么  $O_2$  是氧元素的稳定形态(没发现过  $O_8$ )而  $S_8$  是硫的稳定形态?

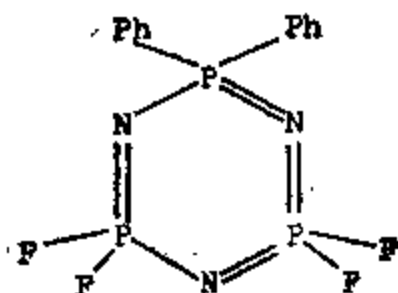
8.11 (i) 气相中,  $PCl_5$  和  $PBr_5$  都有三角双锥结构. 然而在晶体状态,  $PCl_5$  以  $[PCl_4]^+[PCl_6]^-$  形式存在, 而  $PBr_5$  却以  $[PBr_4]^+Br^-$  形式存在. 说明之.

(ii) 液体  $BrF_3$  和  $AsF_3$  都不是良好的导体; 然而, 这两种物质的混合物比起每一种纯物质来都明显地是更好的导体, 讨论混合物中各种物质的几何构型.

(iii)  $PCl_5$  和  $SbCl_5$  两者都可逆地与氯化合生成五氯化物, 哪一个应当更稳定, 是  $PCl_5$  还是  $SbCl_5$ ? 为什么?

8.12 (i) 在  $P_4O_{10}$  中两种 P—O 键的键长之差为  $0.23 \text{ \AA}$ , 而在  $P_4S_{10}$  中 P—S 键的相应差别为  $0.13 \text{ \AA}$ , 试说明之.

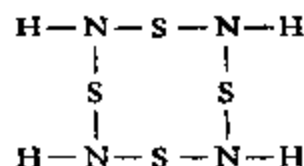
(ii) 磷氮化合物  $(NPF_2)_3$  具有环状平面结构. 但是在 1, 1-二苯基三聚氟化磷氮中,



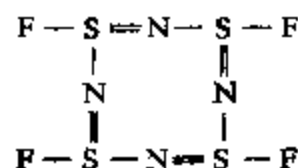
三个氮原子和结合氟的磷原子共面 (在  $0.025 \text{ \AA}$  以内) 而苯基取代的磷原子在平面以上  $0.205 \text{ \AA}$  处. 试说明之.

8.13 (i) 氟配位体能最有效地产生高价数化合物 (有  $SF_6$  和  $PF_5$  而没有  $SH_6$  和  $PH_5$  等), 试说明之.

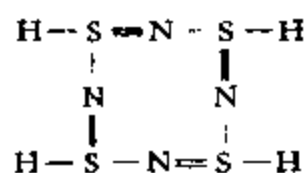
(ii) 化合物  $S_4N_4H_4$  与  $S_8$  是等电子的, 因此, 看来有理由预期它的结构式为



并具有相应的王冠状构象. 但是, 对于氟化物  $N_4S_4F_4$ , F 配位体与硫原子成键,



导致 (非平面) 环中的 S—N 键长交替变化 ( $1.54 \text{ \AA}$  和  $1.66 \text{ \AA}$ ), 这清楚地表明形成  $\pi$  键. 说明为什么  $S_4N_4H_4$  不具有结构.



从而保留同样数目的  $\sigma$  键并得到四个  $\pi$  键。

8.14 (i) 三甲胺 ( $\text{NMe}_3$ ) 比起三甲硅胺 ( $\text{SiH}_3$ )<sub>3</sub> 来是更好的配位体, 试说明之。

(ii) 膦类和胂类比起胺类来, 对于稳定过渡金属的较低氧化态更为有效, 请解释之。

(iii) 二甲基亚砷 ( $\text{Me}_2\text{SO}$ ) 是一种两性配位体, 它可以通过两个配位原子(氧或硫)中的任一个成键。根据络合物中的  $\text{S}-\text{O}$  伸缩频率比自由  $\text{Me}_2\text{SO}$  的是升高还是降低来鉴定  $\text{Me}_2\text{SO}$  与金属是通过硫或氧键合的。按这种方式解释频率变化的基础是什么?

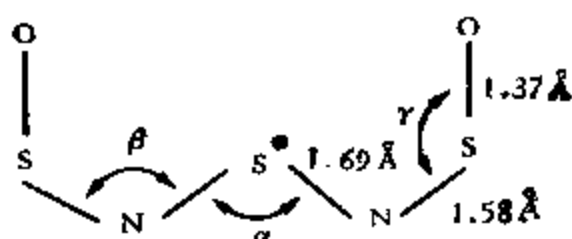
8.15 (i)  $\text{Li}^+$  和  $\text{I}^-$  的 Pauling 离子半径分别为 0.60 和 2.16 Å。在  $\text{LiI}$  晶体中测得的原子间距离为 3.025 Å, 这比离子半径之和大得相当多。试说明之。

(ii) 说明以下现象:

$\text{LiH}$   $r_- = 1.40 \text{ Å}$ , m.p.  $680^\circ\text{C}$   $\Delta H_f = -21.6$  千卡/摩尔

$\text{LiF}$   $r_- = 1.33 \text{ Å}$  m.p.  $850^\circ\text{C}$   $\Delta H_f = -146.3$  千卡/摩尔

8.16 (i) 有趣的化合物  $\text{S}_3\text{N}_2\text{O}_2$  为具有一个二重对称轴的平面结构。

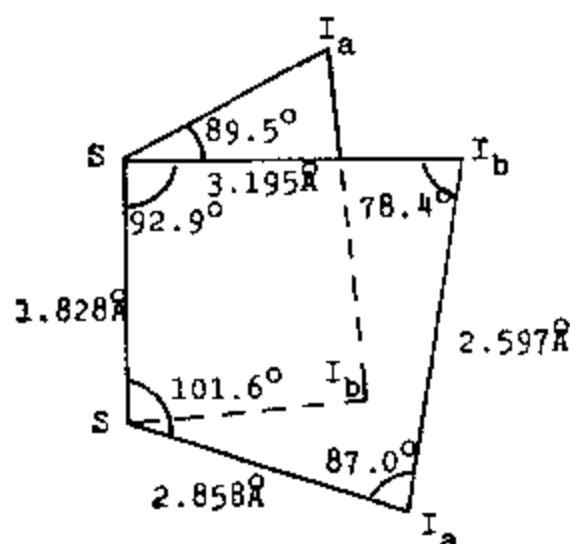


提出一种键合方式来说明测得的键长, 并给出键角  $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$  合理的估计值。

[J. Weiss, Z. Naturforsch 16b, 477 (1961).]

(ii) 由七氧化二氯 ( $\text{Cl}_2\text{O}_7$ ) 的电子衍射实验得出六个  $\text{Cl}-\text{O}$  键长为 1.42 Å, 两个  $\text{Cl}-\text{O}$  键长为 1.72 Å。还有一个  $\text{Cl}-\text{O}-\text{Cl}$  键角为  $115 \pm 5^\circ$ 。画出  $\text{Cl}_2\text{O}_7$  的结构并在价键理论上讨论其化学键。

8.17 离子化合物  $\text{S}_2\text{I}_4^{2+}(\text{AsF}_6^-)_2$  最近已被制备出来。已经发现  $\text{S}_2\text{I}_4^{2+}$  阳离子具有  $C_2$  对称性, 它的结构如下图所示。由测定的键长, 得出以下结论:



(a) S—S 键级是  $2\frac{1}{3}$  [在  $S_2$  和  $S_2^+$  中, S—S 距离分别是 1.892 和 1.825 Å].

(b)  $I_3^-$  键级是  $1\frac{1}{3}$  [在  $I_2$  和  $I_2^+$  中, I—I 距离分别为 2.662 和 2.557 Å].

请说明上述分数键级是如何得到的?

[J. Passmore, G. Sutherland, T. Whidden, and P. S. White, *J. C. S. Chem. Comm.*, 289 (1980).]

8.18 (i) 在线型的  $I_3^-$  阴离子中, 两个 I—I 键长并不总是相等的, 如下表所示 ( $I_c$  是中心碘原子,  $I_b$  和  $I'_b$  是两端的碘原子).

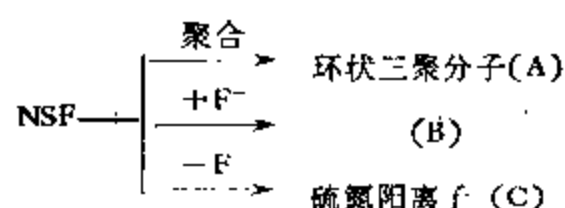
化 合 物	$I_c-I_b$ (Å)	$I_c-I'_b$ (Å)	$I_b-I'_b$ (Å)
$NH_4I_3$	2.82	3.10	5.92
$CsI_3$	2.83	3.04	5.87
$(C_6H_5)_4AsI_3$	2.90	2.90	5.80

你能否提出在什么条件下  $I_3^-$  将是对称的? 解释你的答案.

[J. C. Slater, *Acta Cryst.*, **12**, 197 (1959).]

(ii) 铷的多卤化物, 例如  $RbI_3$ , 比起对应的铯化合物来, 稳定性较差, 易于热分解, 请解释之.

8.19 很不稳定的化合物 NSF 可变成环状的三聚分子, 也可以加入一个氟离子, 或失去一个氟离子:



写出 NSF 和产物 (A)、(B) 和 (C) 的价键结构式并说明其对称性. 在哪个分子中, 你预期存在最长的 S—N 键?

[R. Mews in H. J. Emeléus and A. G. Sharpe (eds.), *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry*, vol. 19, Academic Press, New York, (1976), p. 222]

8.20 (i) 从  $AgF$  和 S 在高温下反应放出的气体产物中发现含有分子式为  $S_2F_2$  的两个异构体. 画出两种异构体的结构, 并预测它们的相对稳定性和 S—S 及 S—F 键的相对长度.

(ii) 应用直接化合将硫卤化, 生成的主要产品是  $SF_6$ 、 $SCl_2$  和  $S_2Br_2$ .

(a) 写出这些硫化物的结构式.

(b) 你如何说明当使用不同卤素时, 产物的这些差别?

8.21 (i) 对  $CaH_2B_3O_6$  中的阴离子提出一个结构式.

[C. L. Christ and J. R. Clark, *Acta Cryst.*, **9**, 830 (1956).]

(ii) 已知有两种型式的氮化硼. 常见一种是滑的灰色物质. 第二种是在高压下合

成的,是已知最硬的物质之一。在 3000℃ 以下,两者皆保持固体状态。请提出他们的结构式。

8.22 (i) 给出三种硼氢化合物(四氢络硼酸盐)的熔点和沸点:

硼氢化合物	熔点(°C)	沸点(°C)
$\text{NaBH}_4$	505	---
$\text{Be}(\text{BH}_4)_2$	123	在 1 大气压下 91.3 升华
$\text{Al}(\text{BH}_4)_3$	-64.5	44.5

讨论存在于这些硼氢化合物中的键型。

(ii) 推测  $\text{LiBH}_4$  和  $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$  的结构。

[B. D. James and M. G. H. Wallbridge in S. J. Lippard (ed), *Prog. Inorg. Chem.*, vol. II, Wiley, New York, 1970, p. 99.]

8.23 (i) 导出 (a)  $\text{B}_2\text{H}_6$ , (b)  $\text{B}_3\text{H}_9$  的 *styx* 数,还有画出对应于 *styx* 数的结构图,指明各 *styx* 字母用于分子的哪一部分。

(ii) (a)导出  $\text{B}_4\text{H}_{10}$  的可能 *styx* 数,并画出对应于各 *styx* 数的结构图。

(b) 所有已知硼氢化合物都至少有一个对称面、对称中心或二重轴,因为低对称性看来提供反应中心。根据这个规律,从(a)中画出的结构图中选出最可能的一个。

关于 *styx* 数的注解:

在所有中性的硼氢化合物中,每个硼至少与一个氢原子(或其他取代基)通过正常的二电子  $\sigma$  键连接;硼氢化合物的分子式可以写为  $(\text{BH})_p\text{H}_q$ 。

指数 *s* 指三中心 B—H—B 键的数目, *t* 指三中心 B—B—B 键的数目, *y* 指二中心 B—B 键的数目, *x* 指另外的端 B—H 键数目。

硼氢化合物的分子式和分子中键的数目和种类之间的关系由简单的平衡方程描述:

(1) 三中心轨道平衡:  $p = s + t$ ;

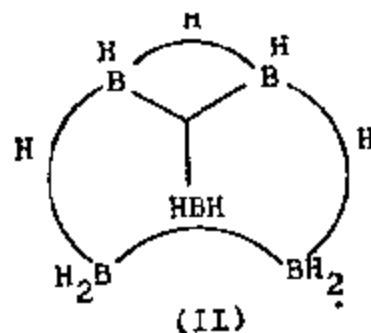
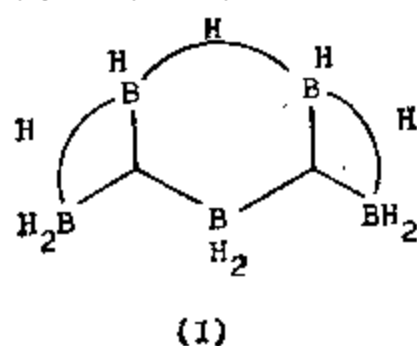
(2) 氢平衡:  $q = s + x$ ;

(3) 电子平衡  $p + \frac{1}{2}q = s + t + y + x$ 。(电子对的数目等于键的数目。)

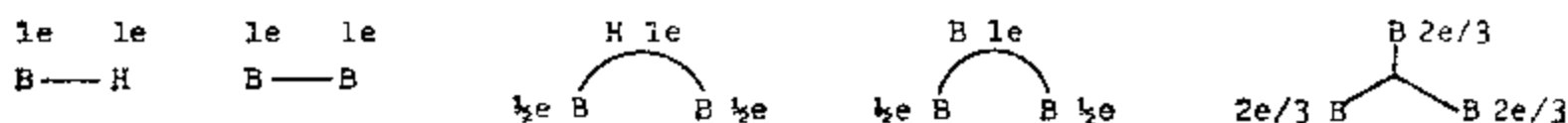
有三个方程和四个未知数,因此只能得到可能的 *styx* 数组。一个有用的关系式是  $q \geq s \geq q/2$ ,用以上方程可以把它推导出来。

[K. F. Purcell and J. C. Kotz. *Inorganic Chemistry*, Saunders, Philadelphia, 1977 pp. 990—993.]

8.24 可以把戊硼烷( $\text{B}_5\text{H}_{11}$ ),看成一种共振杂化体,表示式 I 和 II(见下图)是对它有主要贡献的正则形式。



- (i) 写出各表示式的 *styx* 数。  
 (ii) 若电子在硼烷的各键中的分配如下图所示:



试对 I 和 II 式确定五个硼原子上的电荷。

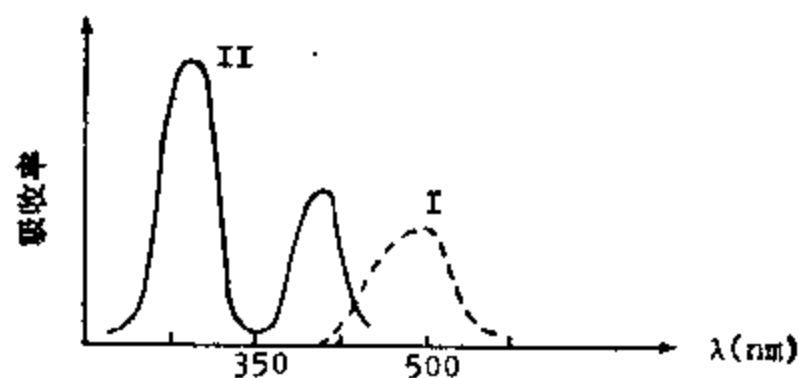
8.25 (i) 已经发现  $P_2I_4$  形成加合物  $P_2H_4 \cdot PBr_3$  和  $P_2H_4 \cdot 2BBr_3$ 。其他加合物还未被发现过。此外  $BF_3$  并不与  $P_2H_4$  形成加合物。试说明之。

[A. H. Cowley and S. T. Cohen, *Inorg. Chem.*, 4, 1200 (1965).]

(ii)  $Me_3B \cdot NMe_3$  加合物的形成焓已被计算出为  $-25.8$  千卡/摩尔, 而实验值是  $-17.6$  千卡/摩尔。解释这一分歧。

(iii) 由三甲基硼与吡啶, 2-甲基吡啶和 4-甲基吡啶形成的加合物的形成焓分别为  $-17$ ,  $-10$ ,  $-18$  千卡/摩尔, 试解释之。

- 8.26 (i) 解释为什么蒸气态的卤素有不同颜色。  
 (ii) 解释为什么碘在四氯化碳溶液中是紫色的, 而在醇中是棕色的。  
 (iii) 预测碘分子在下列溶剂稀溶液中的颜色。(a) 正己烷 (b) 二氧六圈 (c) 苯  
 (d)  $0.1M$   $NaOH$ 。  
 (iv) 碘在气相中的吸收光谱和碘的一种加合物的吸收光谱图示如下:



- (a) 哪个谱属于哪种化合物? 论证你的选择。  
 (b) 什么跃迁产生谱 II 中近紫外区的强吸收?

8.27 对下列事实提出解释

- (i) 在胺- $BF_3$  加合物中的  $B-F$  键长比在  $BF_3$  本身中的更长。  
 (ii) 三甲硅烷基胺是平面形的, 并且是很弱的碱。  
 (iii) 醚  $Me-O-SiH_3$  已被合成并且发现是比  $Me_2O$  弱得多的 Lewis 碱。  
 (iv)  $NH_3$  和  $NF_3$  的偶极矩分别为  $1.5D$  和  $0.2D$ 。  
 (v) 考虑到 C 和 O 的电负性差别,  $CO$  的偶极矩是预料不到的小 ( $0.1D$ )。

8.28 解释以下事实:

- (i) 铝的氟化物是一种高熔点的固体, 而氯化物的熔点低而且易溶于苯。

(ii) 卤素的电子亲合能不是沿一族向下平稳地减少。

(iii)  $\text{MgO}$  是一种稳定的离子化合物, 尽管  $\text{Mg}^{2+}$  和  $\text{O}^{2-}$  离子形成时都是吸热的, 更不用说使  $\text{Mg(s)}$  气化和使  $\text{O}_2(\text{g})$  离解需要相当大的能量了。

8.29 (i)  $\text{NaClO}_4$  在水中的溶解度比  $\text{LiClO}_4$  约小3—12倍, 而  $\text{KClO}_4$ ,  $\text{RbClO}_4$  和  $\text{CsClO}_4$  的溶解度仅是  $\text{LiClO}_4$  的  $10^{-3}$  倍, 说明其理由。

(ii) 预测在室温下  $\text{LiF}$  是否溶于水, 并说明理由。

(iii)  $\text{TlI}$  与  $\text{KI}$  是同晶型的, 但不溶于水。试说明之。

(iv) 四氯化碳是不溶于水的, 试说明理由。

8.30 某些 1:1 卤化物盐类于  $25^\circ\text{C}$  在水中溶解时的  $\Delta G^\circ$ 、 $\Delta H^\circ$  和  $T\Delta S^\circ$  值(单位: 千卡/摩尔)已测得为:

	$\Delta G^\circ$	$\Delta H^\circ$	$T\Delta S^\circ$
KF	-6.2	-4.2	+2.0
KCl	-1.2	+4.1	+5.3
NaCl	-2.2	+0.9	+3.1
AgF	-3.5	-4.9	-1.4
AgCl	+13.3	+15.7	+2.4

(i) 从现有的热力学数据, 将这些盐按  $25^\circ\text{C}$  的溶解度降低的顺序排列。

(ii)  $\text{AgF}$  的溶解熵是负值, 而其他化合物的溶解熵是正值, 请说明之。

(iii)  $\text{KF}$  和  $\text{AgF}$  的溶解焓非常相近, 而  $\text{KCl}$  和  $\text{AgCl}$  的溶解焓则差别很显著, 试解释之。

8.31 (i) 将烷基胺类: 甲胺、二甲胺和三甲胺按在水溶液中碱性强度降低的顺序排列, 并讨论涉及的因素。

[M. S. B. Munson, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 2332. (1965); J. L. Brauman and L. K. Blair, *ibid*, **90**, 6561 (1968); J. L. Brauman, J. M. Riveros, and L. K. Blair, *ibid*, **93**, 3914 (1971).]

(ii)  $\text{SH}^-$  的质子亲合能比  $\text{F}^-$  的低, 但是在水溶液中  $\text{HF}$  的  $\text{pK}_a$  却比  $\text{H}_2\text{S}$  的低, 试说明之。

(iii) 按水溶液中酸强度增加的顺序排列以下的酸:  $\text{HClO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{AsO}_3$ ,  $\text{HBrO}$ ,  $\text{H}_2\text{TeO}_3$ ,  $\text{HClO}$ ,  $\text{H}_2\text{SeO}_4$ ,  $\text{HSO}_3\text{F}$ 。

8.32 (i)  $\text{HF}$ 、 $\text{HCl}$ 、 $\text{HBr}$  和  $\text{HI}$  在水中离解的热力学数据如下( $25^\circ\text{C}$ ):

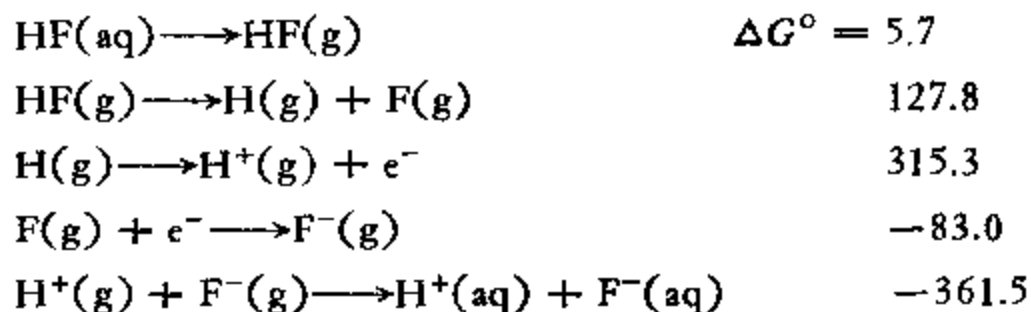
	$\Delta H^\circ$ (千卡/摩尔)	$\Delta S^\circ(\text{e.u.})$
HF	-3.0	-20.8
HCl	-13.7	-13.4
HBr	-15.2	-9.1
HI	-14.1	-3.2



(a) 计算解离常数。

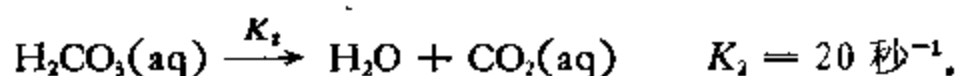
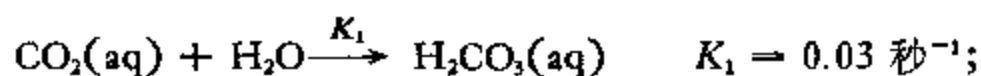
(b) 解释这些数据和你的结果。

(ii) 以下是25°C下 HF 的解离数据 ( $\Delta G^\circ$  以千卡/摩尔为单位):



计算氢氟酸的酸解离常数。对一种假想的情况(使 HF 的键解离能比实际值小 10 千卡/摩尔)重复这一计算。关于这两个结果你能作什么推论?

8.33 考虑以下反应:



(i) 通常引用的碳酸第一级电离常数  $K_1$  值为  $K_1 = [\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]/[\text{H}_2\text{CO}_3] = 4.16 \times 10^{-7}$ 。这一数值和对结构式为 (HO)<sub>2</sub>CO 的一个酸预期的是否一致? 注意, 醋酸的  $K_a$  是  $1.75 \times 10^{-5}$ 。

(ii) 用上面给出的速率常数, 你能否对  $K_1$  给出一个较好的估计值? (提示: 计算平衡时  $[\text{H}_2\text{CO}_3]$  对  $[\text{CO}_2]$  的比值.)。

8.34  $\text{BF}_3$  和  $\text{BMe}_3$  的三甲基膦加合物的  $\Delta H_{\text{解}}$  值分别为 18.9 和 16.5 千卡/摩尔。

(i) 已知  $\text{BF}_3$  和  $\text{BMe}_3$  的酸参数为:

酸	$C_A$	$E_A$
$\text{BF}_3$	1.62	9.88
$\text{BMe}_3$	1.70	6.14

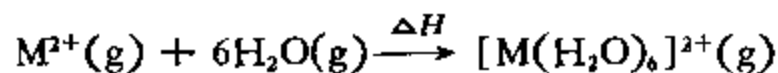
利用 Drago 和 Wayland 提出的方程式:  $E_A E_B + C_A C_B = -\Delta H = \Delta H_{\text{解}}$  计算三甲基膦的碱参数  $C_B$  和  $E_B$ 。

(ii) 依据  $E$  和  $C$  参量, 你如何解释这两个加合物的相对稳定性。

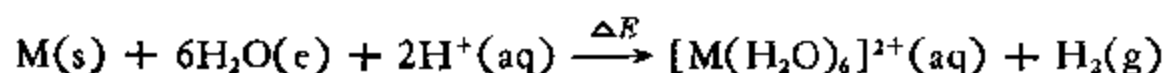
[R. S. Drago, *J. chem. Educ.*, **51**, 301 (1974).]

8.35 Li 的(第一)电离势 ( $IP$ ) 为 5.39 eV。半反应  $\text{Li} \longrightarrow \text{Li}^+ + \text{e}^-$  的氧化电位 ( $E^\circ$ ) 为 3.045 伏特。说明如何借助于热力学循环将这两个数值彼此联系起来。

8.36 在气相中的二价金属离子的水合热 ( $\Delta H$ ) 定义为:



$\Delta H$  这个量不能够直接测量。实验可测定的一个量是下述固体金属和酸的反应热:



利用 Born-Haber 循环,从  $\Delta E$  和其他实验数据推算  $\Delta H$ 。

8.37 Li 和 Be 的电离势和升华能是规则的,即符合该族元素的变化规律。Li 的标准电极电位偏离同族元素的变化规律较多,而 Be 却不然。对于这些差别应当作何解释?

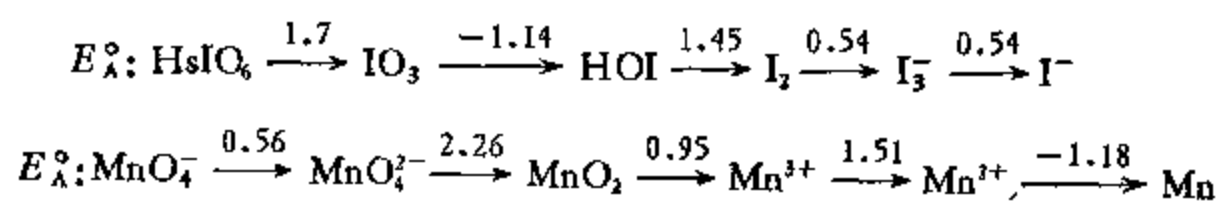
$E^\circ(M^+ + e^- \rightarrow M) (V)$		$E^\circ(M^{2+} + 2e^- \rightarrow M) (V)$	
Li	-3.045	Be	-1.85
Na	-2.714	Mg	-2.37
K	-2.925	Ca	-2.87
Rb	-2.925	Sr	-2.89
Cs	-2.923	Ba	-2.90

8.38 (i) 借助以下数据,作出氯在酸性溶液中的 cmf 图。

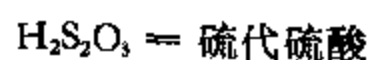
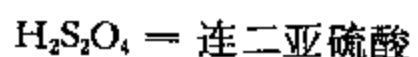
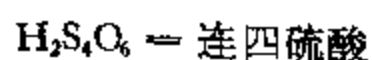
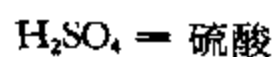
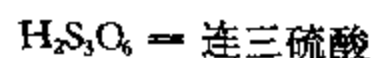
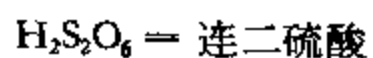
半反 应	$E^\circ$ (伏)
$\text{ClO}_4^- + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	1.230
$\text{HClO}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{HClO} + \text{H}_2\text{O}$	1.645
$\text{ClO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{HClO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	1.21
$\text{HClO} + \text{H}^+ + e^- \rightarrow \frac{1}{2}\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$	1.63
$\text{Cl}_2 + 2e^- \rightarrow 2\text{Cl}^-$	1.3595
$\frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	1.23 (在 1M 酸中)

(ii) 预测哪一种氧化态将是不稳定的,并且解释各自不稳定的原因。

8.39 应用下述标准电极电位数据(用伏特表示),预测当将高锰酸钾溶液慢慢地加到  $\text{pH} = 0$  的 HI 溶液中时得到的反应产物是什么。说明理由。写出反应的平衡方程式。

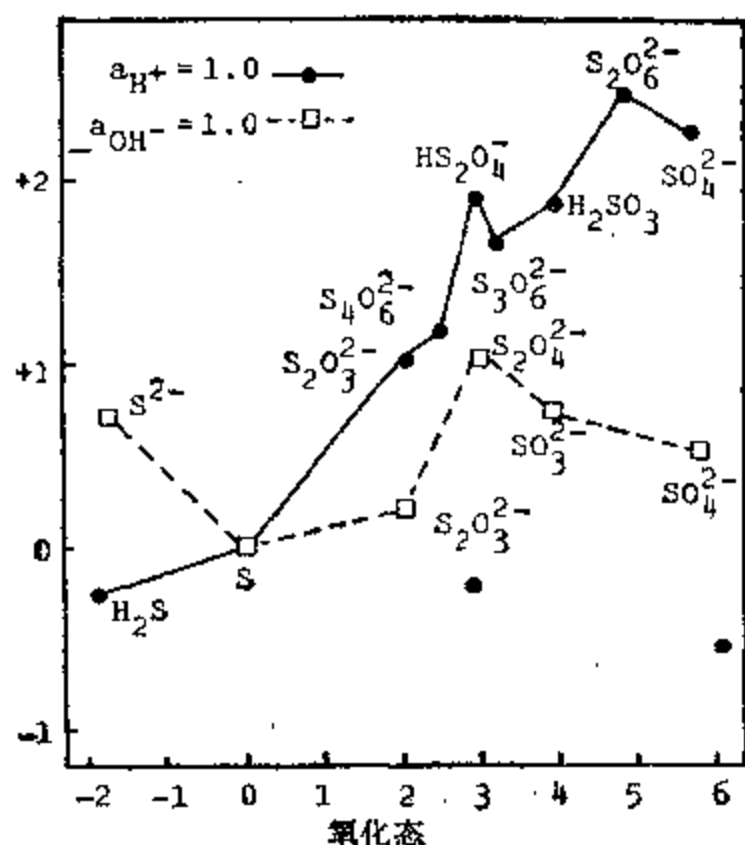


8.40 运用下面硫的氧化态图,来回答以下问题:



(i) 解释为什么在碱性溶液中硫酸根的当量电势 (volt-equivalent) 比在酸性溶液中的低 1.60 伏左右,为什么对亚硫酸根离子这种差别比较小?

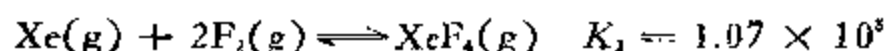
(ii) 解释为什么硫代硫酸盐可以通过将硫溶解在亚硫酸盐的碱性溶液来制备,而当



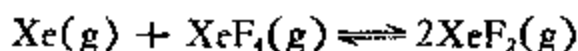
$\text{Na}_2\text{SO}_3$  溶液酸化时,则形成硫与  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 。

(iii) 预测在  $\text{H}_2\text{S}$  和硫的各种含氧酸之间是否发生反应? 如果反应可以发生,估计最终产物是什么?

8.41 在  $250^\circ\text{C}$  下,氟与氙反应生成  $\text{XeF}_2$  和  $\text{XeF}_4$ ,其平衡常数为:



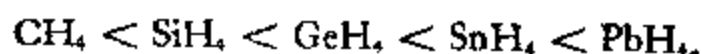
(i) 计算以下反应的平衡常数:



(ii) 假定我们准备在实验室中制备  $\text{XeF}_2$ ,为了避免产品被  $\text{XeF}_4$  沾污,应当用过量的氙。确定最小的  $\text{Xe}/\text{F}_2$  比值,使得产生的  $\text{XeF}_4$  在总产物中  $<1\%$ ,亦即保持  $(\text{XeF}_2)/(\text{XeF}_4) \gg 99$ 。

8.42 已知 O 和 F 的电负性分别为 3.5 和 4.0;  $\text{Xe}-\text{O}$ ,  $\text{O}-\text{O}$ ,  $\text{Xe}-\text{F}$  和  $\text{F}-\text{F}$  键的键能(以千卡/摩尔表示)分别为 20, 34, 30 和 38;利用 Pauling 的热化学方法估计氙的电负性。按它的电负性值,氙像哪一个卤素?

8.43 (i) 沿着以下系列,沸点逐渐升高:



但是在  $\text{SF}_6$ ,  $\text{SeF}_6$  和  $\text{TeF}_6$  系列中,沸点的变化却比较小,试说明之。

(ii)  $\text{CBr}_4$  的熔解温度比起任何其他 IVA 族元素的四溴化物都高,你如何说明这一事实?

8.44 (i) 利用什么反应,你可以得到以下氢化物?

(a) 从  $\text{CuI}$  得到  $\text{CuH}$ ; (b) 从  $\text{Po}$  制备  $\text{H}_2\text{Po}$ ; (c) 从  $\text{Ba}$  得到  $\text{BaH}_2$ 。

- (ii) 是否可能用氢与钠在液氨中的溶液反应制备氢化钠? 为什么?
- (iii) 只从元素和普通的溶剂出发, 你如何制备  $\text{LiAlH}_4$ ? 给出方程式。
- (iv) 你如何从元素制备以下化合物?  
(a)  $\text{O}_2\text{PtF}_6$ ; (b)  $\text{XeF}_6$ 。

8.45 (i) 简短解释并写出以下反应的平衡方程式:

- (a)  $\text{Be}(\text{OH})_2$  与丙酸迴流;
- (b) 二甲基铍与三甲胺混合。

[N. A. Bell and G. E. Coates, *Canad. J. Chem.*, **44**, 744 (1966).]

- (ii) 下列反应的产物是什么?  
(a)  $(\text{PNCl}_2)_3$  与过量的  $\text{Me}_2\text{NH}$  (二甲胺);  
(b)  $(\text{SiH}_3)_2\text{O}$  与  $\text{BF}_3$ ;  
(c)  $\text{BrF}_3$  与  $\text{H}_2\text{O}$ ;  
(d)  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  与过量的在液体  $\text{SO}_2$  中的  $\text{Cs}_2\text{SO}_3$ ;  
(e)  $\text{BF}_3\text{H}^-$  与  $\text{BH}_3\text{F}^-$ 。

8.46 (i) 胼的制备是一个研究得很多的课题。制备可观量胼的仅有的实用方法是 Raschig 合成法及其变种。Raschig 方法是如何合成胼的?

- (ii) 为了取得比较高的产率, 必须加入一些胶凝性物质。解释胶凝性物质的作用。

8.47 完成和平衡下列反应式:

- (i)  $\text{B}_2\text{H}_6 + \text{NH}_3 \longrightarrow$
- (ii)  $\text{B}_2\text{H}_6 + \text{NMe}_3 \longrightarrow$
- (iii)  $\text{B}_2\text{H}_6 + \text{PR}_3 \longrightarrow$
- (iv)  $\text{B}_2\text{H}_6 + \text{Cl}_2 \longrightarrow$
- (v)  $\text{B}_2\text{H}_6 + \text{Na/Hg} \longrightarrow$
- (vi)  $\text{B}_4\text{H}_{10} + \text{NH}_3 \longrightarrow$
- (vii)  $\text{B}_4\text{H}_{10} + \text{NMe}_3 \longrightarrow$
- (viii)  $\text{B}_{10}\text{H}_{14} + \text{C}_2\text{H}_2 \xrightarrow{\text{Et}_2\text{S}}$

8.48 简短解释并写出下列反应的平衡方程式:

- (i) 在氧氯化磷当中的五氯化锑和氯化四乙基铍。
- (ii) 氯化铵和硝酸钾在液氨中的溶液。
- (iii) 硼酸与浓的无水硫酸。
- (iv) 把溴化钴(II) 加到二甲基亚砷(DMSO) 中。

8.49 写出下列反应的平衡方程式:

- (i) 将金属铁加到  $\text{SOCl}_2$  在液态  $\text{SO}_2$  的溶液中。
- (ii) 将磷化氢通入金属钠的液氨溶液中。

(iii) 将氯气通入液氨中。

(iv) 将金属锡加到  $(\text{Me}_4\text{N})_2\text{SO}_3$  在液态  $\text{SO}_3$  的溶液中。

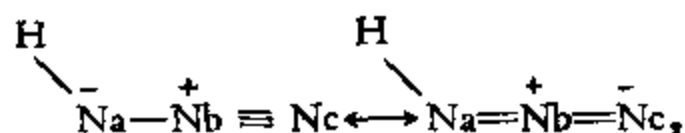
## 答 案

A8.1 (i)  $\text{MeNCS}$  和  $\text{H}_3\text{SiNCS}$  具有以下结构:



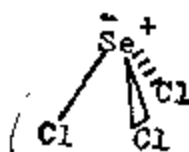
在甲硅烷化合物中, N 和 Si 之间的  $p\pi - d\pi$  键合导致直线型几何构型。

(ii) 共振结构式为:



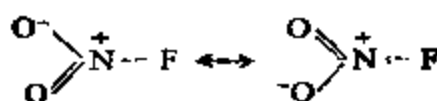
很明显  $\text{Na}-\text{Nb}$  比  $\text{Nb}-\text{Nc}$  要长。

A8.2 (i)



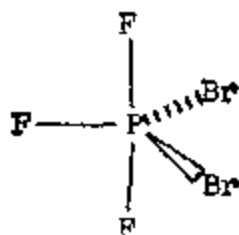
棱锥形 ( $\text{C}_{2v}$ )

(ii)



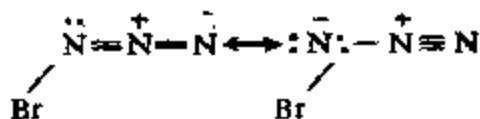
平面形 ( $\text{C}_{2v}$ )

(iii)



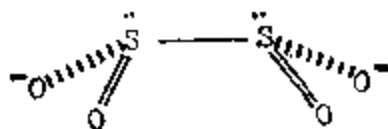
畸变的三角棱锥形 ( $\text{C}_{2v}$ )

(iv)



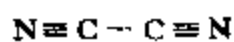
弯曲形 ( $\text{C}_s$ )

(v)



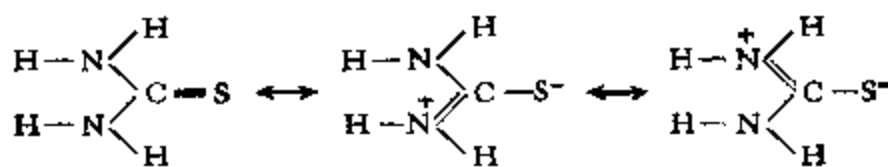
氧原子由于共振是等价的;分子具有近乎迭盖的构象( $\text{C}_2$ )

(vi)



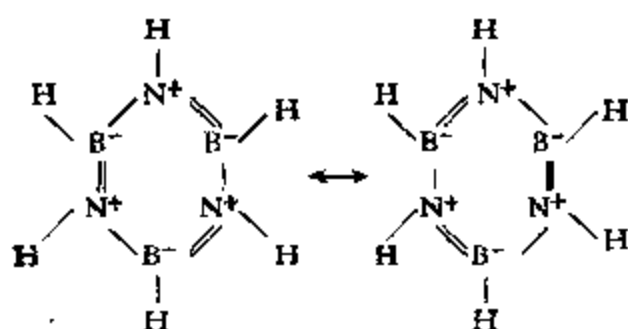
直线形 ( $D_{\infty h}$ )

(vii)



平面形 ( $C_{2v}$ )

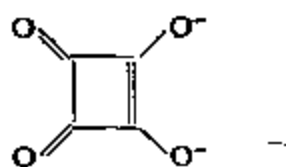
(viii)



平面形 ( $D_{3h}$ )

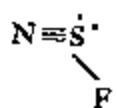
A8.3 (i) 二氧化三碳  $\text{O}=\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{O}$  具有线型结构。所有碳原子都是  $sp$  杂化。八个  $\pi$  电子是离域的,遍及分子的所有五个原子。

(ii) 方块 (squarate) 阴离子

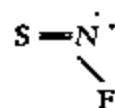


具有  $D_{4h}$  对称性, C 原子是  $sp^2$  杂化。O (还有 C) 原子由于共振是等价的。

(iii) 两种结构是可能的;只有 (I) 已被合成。



(I)



(II)

在 (I) 中, S 原子是  $sp^2$  杂化;它用它剩下的  $p$  轨道和一个  $d$  轨道与 N 原子形成多重键。在 (II) 中, N 原子是  $sp^2$  杂化,并用它剩下的  $p$  轨道和 S 原子的  $p$  轨道重叠,形成一个  $\pi$  键。

A8.4 (i)  $\text{SCl}_3^+$  是棱锥形的。S 处于 +4 氧化态和  $sp^3$  杂化。 $\text{ICl}_4^-$  是正方形平面;I 处于 +3 氧化态和  $sp^3d^2$  杂化。

(ii)  $100-105^\circ$  范围内的任何值都是可以接受的。

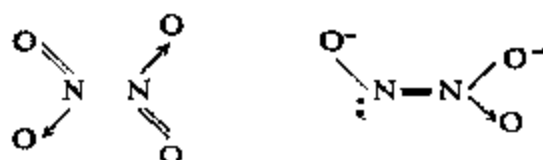
(iii) I—Cl 键比 S—Cl 键长,因为(a) I 是比较大的原子和(b) I 处于比 S 低的氧化态。

(iv) 预期 S—Cl 键比 P—Cl 键短,因为 S 有较大的核电荷和处于较高的氧化态。

## A8.5 (i)

分 子	N—O键级	N—O 键长 (Å)
NO <sup>+</sup>	3	1.062(光谱)
NO	2½	1.154(微波)
N <sub>2</sub> O	1½	1.188(微波)
NO <sub>2</sub> <sup>+</sup>	1½	1.256(中子)
NH <sub>2</sub> OH <sup>+</sup>	1	1.42(X-光)

(ii) N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 和 N<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>+</sup> 的价键结构为

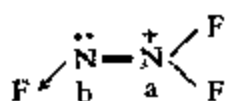


对于N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, N—O键级为 1½, 因此估计键长为 1.19 Å. 在 N<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>+</sup> 中, N—O键级是 1; 然而某些电子离域将使N—O轻微缩短. 所以取 1.26 Å 和 1.42 Å 的平均, 得到估计值为 1.34 Å, 看来是合理的.

(iii) 在 N<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>+</sup>, N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 和 N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 中, N—N键级分别为 2, 1 和 1. 因为在 N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 中, N原子带部分正电荷, 在 N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 中 N—N 距离应比在 N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 中长一些. 所以 N—N 键长按以上顺序增加.

A8.6 (i) 结构 (I)(II)(III) 和 (IV) 的点群符号分别为 C<sub>2v</sub>, C<sub>3v</sub>, C<sub>s</sub> 和 C<sub>∞v</sub>.

(ii) 最可能的结构为 (iii)



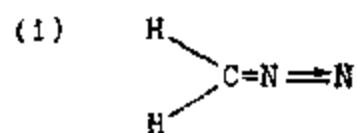
两个氮原子都是 sp<sup>2</sup> 杂化, 氮原子之间的 π 键合导致平面结构. 正电荷在 N<sub>a</sub> 原子上.

排除 (I), (II) 和 (IV) 三种结构, 因为它们不能画出合适的 Lewis 结构.

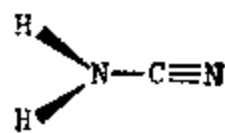
A8.7 胺类 RR'R''N 理论上有两种构型, 它们彼此互为镜像. 然而, 当氮原子通过三个 R 基的平面振动时, 一种型式很容易转换成另一种. 这种反转的位垒通常是很小的, 在室温下即容易发生. 因此未能分离出这些胺的旋光异构体.

然而, 如果反转的位垒增加到足够大的数值, 譬如把反转中心连接到一个小环体系上, 则有可能分离这类胺的异构体. 例如 Mislow 与其合作者曾计算出氮丙因 (HN<||) 的反转位垒约为 35 千卡/摩尔. 氮丙啶 (HN<|) 的约为 18 千卡/摩尔. 核磁共振谱证据表明, 室温下氮丙啶的氮不发生反转.

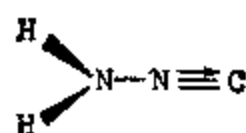
## A8.8



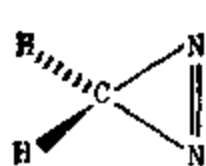
(I) 重氮甲烷  
(C<sub>2v</sub>)



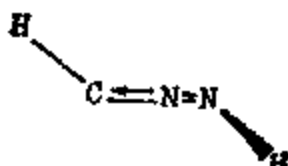
(II) 氨基氰  
(C<sub>s</sub>)



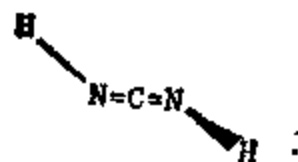
(III) 氨基异氰  
(C<sub>s</sub>)



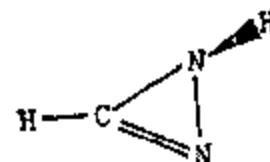
(IV) 二氮丙因  
( $C_{2v}$ )



(V) 氮基亚胺  
( $C_1$ )



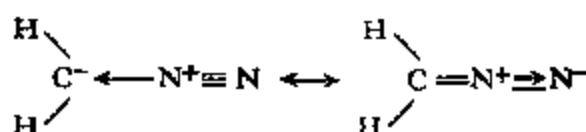
(VI) 碳二酰亚胺  
( $C_2$ )



(VII) 异二氮丙因  
( $C_1$ )

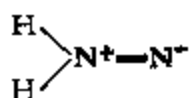
按照 STO-3G 基组的计算结果,稳定性顺序为: (II) > (IV) ~ (VI) > (III) > (I) > (V) > (VII).

(ii) 共振结构式为:

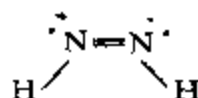


由于在这个化合物中 N—N 键比 C—N 键强得多,毫不足怪,  $CH_2N_2$  很容易分解为  $N_2$  和具有高度反应活性的:  $CH_2$ .

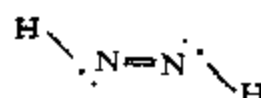
#### A8.9 (i)



异二氮烯



顺式-二氮烯



反式-二氮烯

稳定性增加的顺序→

孤对电子相互作用对反式-二氮烯比对顺式-二氮烯有利。考虑到它的 N—N 键的极性,异二氮烯是最不稳定的。

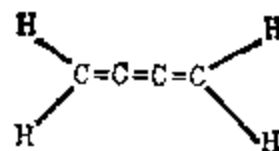
(ii)



四面体烷



环丁二烯



丁三烯(平面形)

四面体烷是不稳定的(事实上还没有发现过),因为有严重的角张力;有意思的是一个稳定的,四-特丁基衍生物已被制备出来。

[G. Maier, S. Pfriem, U. Schäfer, and R. Matusch, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **17**, 520 (1978).]

环丁二烯不满足  $(4n + 2)$  规律和没有共振稳定作用,已经探测到它是一种具有矩形结构的短暂的单重态物种;它的特丁基和其他动力学稳定化的取代衍生物在四元环显示出键的交替变化

[H. Irngartinger, N. Riegler, K.-D. Malsch, K.-A. Schneider, and O. Maier, *ibid.*, **19**, 211(1980)].

丙二烯 ( $C_3H_4$ ) 具有非平面的  $D_{2d}$  结构。在丙二烯和丁三烯二者中,一端的次甲基碳原子是  $sp^2$  杂化的而其余碳原子为  $sp$  杂化。相邻的  $\pi$  键位于相互垂直的平面内,因此未取代的碳原子数为偶数和奇数的迭多烯分别属于点群  $D_{2h}$  和  $D_{2d}$ 。



A8.10 (i) 在  $S_8$  和  $S_2$  中的 S—S 键分别为单键和双键。

(ii) 使  $S_8$  离解为八个硫原子需要的能量是  $(8)(50.2) = 401.6$  千卡/摩尔；

(iii)  $\Delta H^\circ = 4[\Delta H^\circ S_2(g)] - \Delta H^\circ(S_8(g)) = 95.5$  千卡；

(iv)  $S_8(g) \longrightarrow 8S(g)$ ,  $\Delta H^\circ = 401.6$  千卡；

$S_8(g) \longrightarrow 4S_2(g)$   $\Delta H^\circ = 95.5$  千卡；

因此  $4S_2(g) \longrightarrow 8S(g)$ ,  $\Delta H^\circ = 306.1$  千卡；

或者  $S_2(g) \longrightarrow 2S(g)$ ,  $\Delta H^\circ = 76.5$  千卡。

在  $S_2$  中的键能是 76.5 千卡/摩尔。

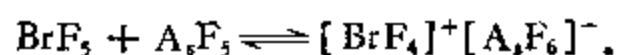
(v)

分 子	硫族原子间的键	键能/键级(千卡)
$O_2$	双 键	59.0
$H_2O_2$	单 键	35.0
$S_2$	双 键	38.3
$S_8$	单 键	50.2

$O=O$  的键能/键级比值较  $O-O$  的高。于是,氧原子有强烈的用双键结合在一起的倾向。硫的情况正好相反。

A8.11 (i) 在晶态中离子的相互作用和最佳堆积条件都有利于  $PCl_5$  以四面体的  $[PCl_4]^+$  和八面体的  $[PCl_6]^-$  离子存在。在  $PBr_5$  中,  $Br^-$  体积太大妨碍了  $[PB_6]^-$  的生成, 所以固体是由  $[PBr_4]^+$  和  $Br^-$  堆积组成的。

(ii)  $BrF_3$  和  $A_3F_5$  互相作用并形成离子型的可以导电的物质, 如下式所示:



所以,在平衡时有四种物质,其几何构型为

(a)  $A_3F_5$ : 三角双锥;

(b)  $BrF_3$ : 四方棱锥;

(c)  $[A_3F_6]^-$ : 八面体;

(d)  $[BrF_4]^+$ : 畸变的四面体,是一个有一孤对电子占据水平位置的三角双锥。

(iii)  $PCl_5$  应当更稳定,因为在主族元素中,较高氧化态的稳定性随原子序数的增大而减少。这可以用所谓的“惰性对效应”来解释。

A8.12 (i) 两种 P—O 和 P—S 键长对应于单键和双键长度。当磷上的  $d$  轨道被电负性更强的氧原子致使收缩时,  $p\pi-d\pi$  键合更容易发生,因此在  $P_4O_{10}$  中的双键特征增加。

(ii) 磷上的高电负性配位体使 P  $3d$  轨道收缩,使它们与 N  $2p$  轨道的重迭更有效,从而使 N 和 P 之间的  $\pi$  键合更有效。用苯基作配位体时,磷—氮  $\pi$  键合即使有也极弱。因此苯基取代的磷原子容易被外力(例如晶体中的堆积作用力)“推”出平面外。

A8.13 (i) 氟是电负性最强的元素,当键合时将把价电子吸离中心原子,在上面留下净的正电荷.中心原子的正电荷将引起  $d$  轨道收缩,使它与配位体轨道更有效地重叠.

(ii) 在  $N_4S_4F_4$  中,电负性的氟配位体使  $S3d$  轨道收缩,使它们与  $N2p$  轨道的重叠更有效,从而使  $S$  和  $N$  之间的  $\pi$  键合成为可能.然而,当把配位体改换为氢时,形成的  $\pi$  键很弱,获得的稳定性不足以补偿当  $H$  原子从电负性较强的氮原子移向电负性较弱的硫原子时  $\sigma$  键的削弱.

A8.14 (i) 由于在  $N$  原子 ( $sp^2$  杂化) 和所有三个硅原子 ( $sp^3$  杂化) 之间形成  $p\pi-d\pi$  键,  $N(SiH_3)_3$  分子是平面而不是棱锥结构. 作为一个配位体时,  $N(SiH_3)_3$  可能是棱锥结构,但是某些配价  $\pi$  键合仍将使孤对电子的定域性比  $NMe_3$  的弱一些.

(ii) 膦类和胂类比起胺类来,对于稳定过渡金属的较低氧化态比胺类更为有效是因为磷和胂有低能态的空轨道可以接受  $\pi$  电子,这可以使处于较低氧化状态的中心金属离子的电子密度降低,从而稳定这些状态. 这种键合对于胺类配位体是不可能存在的,因为它没有低能态的空轨道可用于形成回授键.

(iii) 在二甲基亚砷中存在一些从氧原子的孤对电子到硫原子的  $3d$  轨道的回授作用:



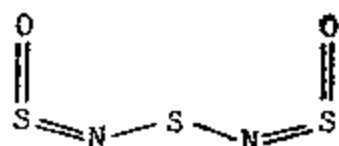
因此  $S-O$  键有某些双键特征. 当通过  $S$  原子成键时,原子上的电子密度将减少,对回授作用的接受能力将增加,于是增强  $S-O$  键,因而增加伸缩频率. 反之,当通过  $O$  原子键合时,氧原子上的电子密度将减少,因此到  $S$  的回授作用将减弱,从而导致较弱的  $S-O$  键和较低的伸缩频率.

A8.15 (i) Pauling 的离子半径没有考虑阴离子-阴离子排斥. 在  $LiI$  晶体中,  $Li^+$  很小,庞大的  $I^-$  阴离子之间的非键排斥阻碍它们太接近  $Li^+$  离子.

(ii) 这两个化合物都有较高的熔点,它们是离子型化合物.

氢负离子是可压缩的,所以  $r_-$  值明显地依赖于配对的阳离子. 氢负离子和氟离子的离子半径很接近,可以预期对应锂化合物的晶格能将很接近. 它们的生成热明显地不同是由于:  $H^-(g)$  的  $\Delta H_f = 36$  千卡/摩尔,而  $F^-(g)$  的  $\Delta H_f$  为  $-83.5$  千卡/摩尔.

A8.16 (i) 键长的变化符合于下面的结构式:

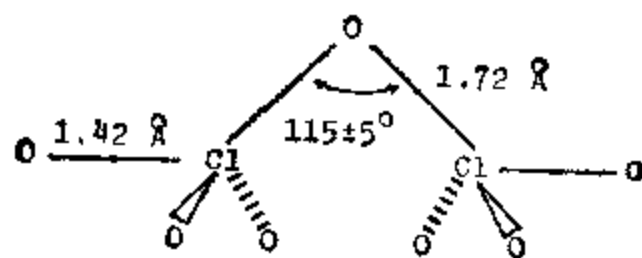


中心  $S$  原子为  $sp^3$  杂化,具有两对孤对电子;  $N$  原子与另两个硫原子都是  $sp^2$  杂化,各有一对孤对电子. 这两个  $S$  原子用它们的  $p$  和  $d$  轨道来形成  $\pi$  键.

只考虑电子对的排斥作用导致以下的预测:  $\alpha < 109.5^\circ < \beta < \gamma \simeq 120^\circ$ , 实验(X光

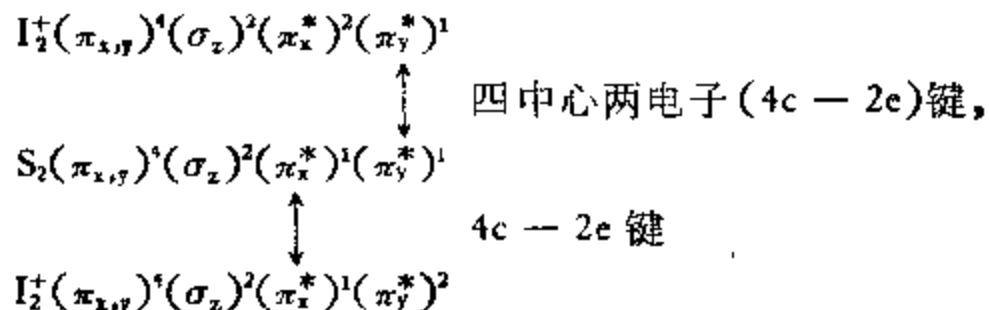
衍射)值为:  $\alpha = 95.3^\circ$ ,  $\beta = 120.0^\circ$ ,  $\gamma = 115.3^\circ$ .

(ii) 氧原子显然不全是等价的, 结构式表示如下:



作为第一级近似, 氯原子与中心氧原子可以认为是  $sp^3$  杂化。可以预期中心氧原子的两对孤对电子将使  $\text{Cl}-\text{O}-\text{Cl}$  键角小于理想的四面体键角( $\sim 109.5^\circ$ )。实际上由于两个庞大的  $\text{ClO}_2$  基团的空间排斥作用, 这一键角稍微张大。  $\text{Cl}-\text{O}$  键键长差别很大表明氯和顶端氧原子间形成多重键。这是可能的, 因为  $\text{Cl}$  原子可以用它的  $3d$  轨道与末端  $\text{O}$  原子的  $p$  轨道形成  $\pi$ -重叠。

A8.17  $\text{S}_2\text{I}_2^+$  阳离子具有畸变的直角三棱柱结构, 由一个  $\text{S}_2$  和两个形式上带正电荷的由弱的硫-碘键连接起来的  $\text{I}_2^+$  单元组成。  $\text{I}_a-\text{S}-\text{I}_b$  键角值( $\sim 90^\circ$ ) 表明  $\text{S}-\text{I}$  键是由  $\text{S}_2$  单元上的两个互相垂直的  $\pi^*$  轨道和各  $\text{I}_2^+$  单元上的  $\pi^*$  轨道形成的:



如果假定两个  $4c-2e$  键的四个电子由三个参予的单元共享, 则  $\text{S}-\text{S}$  键的键级等于  $3 - (2/3) = 2\frac{1}{3}$ ,  $\text{I}-\text{I}$  键的键级等于  $3 - 1 - (2/3) = 1\frac{1}{3}$ 。

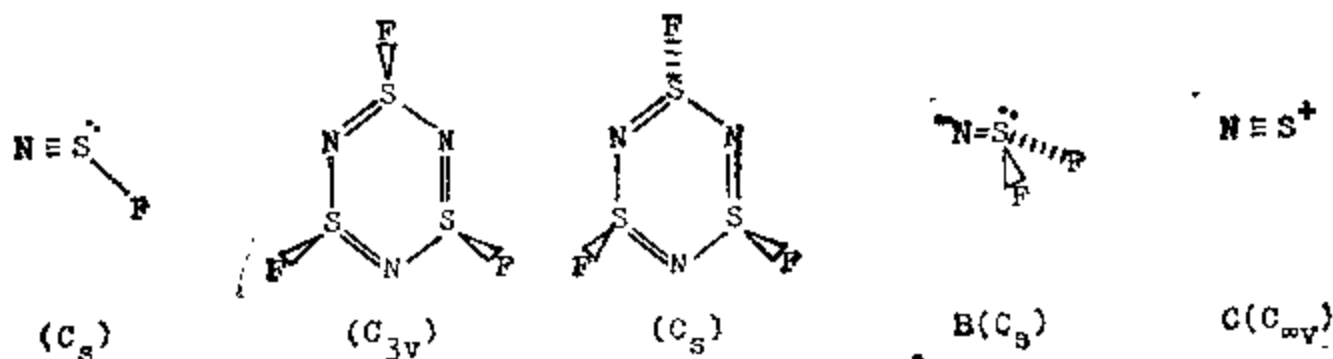
因此,  $\text{S}-\text{I}$  键的形成引起净的电子密度从  $\text{S}_2$  的  $\pi^*$  轨道到  $\text{I}_2^+$  单元的迁移。最后, 应当指出:  $\pi^*-\pi^*$  相互作用是以不对称的方式发生的, 导致在一个硫和一个碘之间优先成键。

A8.18 (i) 当与大阳离子如  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{A}_s]^+$  结合时,  $\text{I}_3^-$  是对称的, 但是当它与比较小的阳离子如  $\text{NH}_4^+$  和  $\text{C}_4^+$  等结合时, 就是不对称的。而且对称的  $\text{I}_3^-$  有较小的  $\text{I}_b-\text{I}_b$  距离。可能是阳离子极化效应在  $\text{I}_3^-$  体系中产生不平衡, 使得不对称形式比较稳定。较大的阳离子具有较小的极化能力, 所以  $\text{I}_3^-$  可以按对称方式排列并具有最佳的、强的键合。

(ii) 多卤化物的热分解产物经常是卤素间的化合物和包含最轻卤素的单卤化物, 如果有一种以上卤素存在于多卤化物的阴离子中的话。比如  $\text{CsICl}_2$  生成  $\text{CsCl}$  和  $\text{ICl}$  而不是生成  $\text{CsI}$  和  $\text{Cl}_2$ 。当比较包含相同阴离子但不同阳离子的多卤化物的稳定性时, 可以看到, 不管阴离子是什么, 当阳离子体积较大, 对称性较高, 而电荷较低时, 对离解的

稳定性就比较高。这可以用以下事实来解释：对于小的、电荷高和不对称的阳离子，在热分解反应中形成的单卤化物的晶格能是大的。但难于证明这是决定性因素。其他产物键能的差别可能也是重要的。

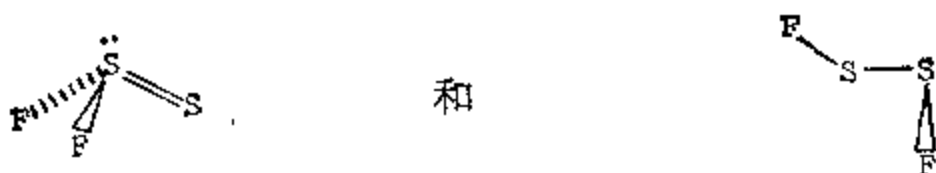
#### A8.19 价键结构式



A (两种异构体, S—N 键由于共振而等价)

在这四个化合物中,估计 A 的 S—N 键最长。

#### A8.20 (i) 两个异构体为



在“棱锥状”异构体中,预期顶角的 S 原子用它的 3d 轨道来形成重键。这会使得它比类似于  $\text{H}_2\text{O}_2$  的异构体有较大的稳定性和较短的键长。

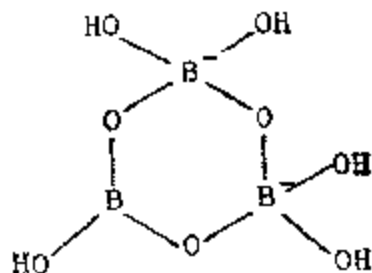
(ii) (a)  $\text{SF}_6$  是八面体,  $\text{SCl}_2$  是具有两对孤对电子的弯曲分子,  $\text{S}_2\text{Br}_2$  的结构类似于  $\text{H}_2\text{O}_2$ 。

(b) 硫和氟之间电负性差别很大,使得硫可以扩展它的八电子隅,形成强的极性 S—F 键。此外,因为氟比较小,可以有六个氟原子环绕着中心硫原子。

S 和 Cl 之间电负性差别足够大,使得硫可以扩展它的八电子隅,形成例如  $\text{SCl}_4$ 。实际上  $\text{SCl}_4$  是存在的,但稳定性比  $\text{SCl}_2$  差,所以在反应中只生成  $\text{SCl}_2$ 。可能是由于氯的体积庞大引起稳定性的这种差别。

$\text{S}_2\text{Br}_2$  是仅有的硫的溴化物。可能是因为溴的体积庞大和硫与溴之间电负性差别小,使得 S—Br 键颇不稳定,致使像  $\text{SBr}_6$  和  $\text{SBr}_2$  这类化合物不能形成。

A8.21 (i) 硼酸根离子的电荷是 -2,表明在三个硼原子中,两个是四配位的,一个是三配位的。所以可能的结构为:



也就是说硼酸根离子具有椅式环状结构,其组成为  $[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_3]^{2-}$ ,有两个四面体

$\text{BO}_2(\text{OH})_2$  基团和一个三角形  $\text{BO}_2(\text{OH})$  基团。不存在结晶水。

(ii) 这两种形式的氮化硼类似于石墨和金刚石。

A8.22 (i) 熔点和沸点符合从硼氢化钠的离子键合过渡到硼氢化铝的纯共价键合。因为铝通常形成共价化合物，它的硼氢化合物预期是共价的。

(ii) 硼氢化钠含高度对称的  $\text{BH}_4^-$  离子，可以推测它可能具有岩盐 ( $\text{NaCl}$ ) 结构，情况正是这样。

因为硼氢化铝是共价分子， $\text{Al}^{3+}$  的最大配位数是六，可以设想，一种可能的(事实上是正确的)结构为每个铝原子被三个以双重氢桥联接的  $\text{BH}_4$  基团围绕着。这个化合物是缺电子型的，包含有  $\text{Al}-\text{H}-\text{B}$  三中心键。

A8.23 (i) 把  $\text{B}_2\text{H}_6$  写成  $(\text{BH})_2\text{H}_4$  得出：

$$2 = s + t$$

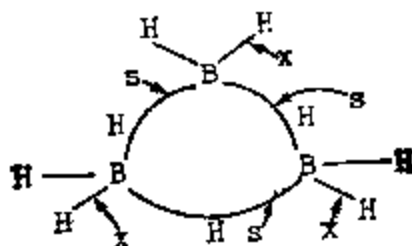
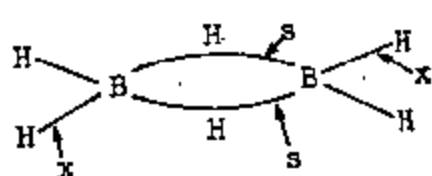
$$4 = s + x$$

$$2 + (4/2) = s + t + x + y = 2 + x + y$$

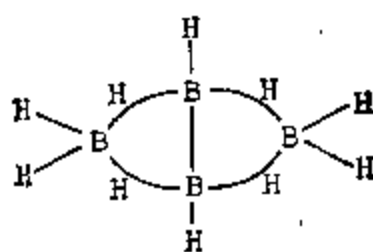
或者

$$2 = x + y$$

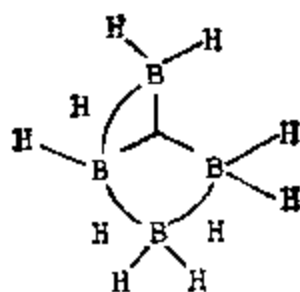
因此，指数  $s$  可以是 2, 3 或者 4，可能的  $styx$  组合是 (2, 0, 0, 2), (3, -1, 1, 1) 和 (4, -2, 2, 0)。只有第一组解是合理的，因为另外两组解包括负数。于是  $\text{B}_2\text{H}_6$  的  $styx$  数是 2002。同样地， $\text{B}_3\text{H}_9$  的  $styx$  数是 3003。这样， $\text{B}_2\text{H}_6$  和  $\text{B}_3\text{H}_9$  的结构就是



(ii) (a) 把  $\text{B}_4\text{H}_{10}$  写成  $(\text{BH})_4\text{H}_6$ ，得出四组可能的  $styx$  组合：(3103), (4012), (5, -1, 2, 1) 和 (6, -2, 3, 0)。其中只有前两组是合理的。于是  $\text{B}_4\text{H}_{10}$  的可能结构是



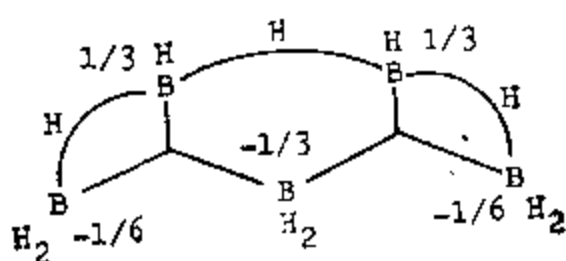
I:  $\text{B}_4\text{H}_{10}$ ,  $styx = 4012$ .



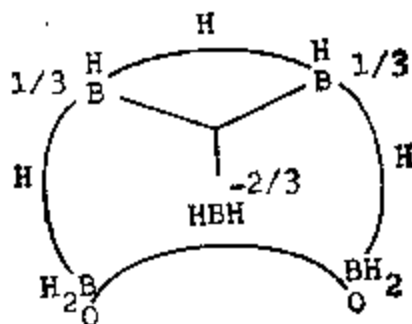
II:  $\text{B}_4\text{H}_{10}$ ,  $styx = 3103$ .

(b) 结构 I 更可能是正确的，正如实验证实的那样。

A8.24



(I)  $styx = 3203$



(II)  $styx = 3203$

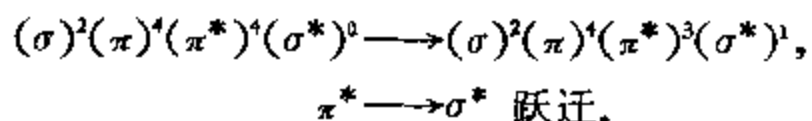
A8.25 (i) 已经证明  $P_2I_4$  的分子结构为  $I_2P-PI_2$ , 在固态中为反式构象, 但在  $CS_2$  溶液中可能是交错构象。磷原子按四面体杂化, 在每个原子上有一孤对电子。所以很容易加上 Lewis 酸如  $PBr_3$  等, 形成 1:1 和 1:2 的加合物。

在硼的三卤化物中, 三氟化硼 ( $BF_3$ ) 接受电子的能力最弱, 它不与  $P_2I_4$  生成加合物。这至少可部分地解释为硼—氟间有  $\pi$ -键合, 使得硼原子上的空轨道不易用于与 Lewis 碱 (如  $P_2I_4$ ) 结合。

(ii) 在这种情况下 Lewis 酸和碱两者都是庞大的基团, 空间障碍将减少加合物的键能。但是, 理论计算没有包括张力的能量, 所以它的数值不同于实验值。

(iii) 加合物的相对稳定性由它们的形成焓反映出来。形成焓与碱的强度有关。碱的强度顺序为: 4-甲基吡啶 > 吡啶  $\gg$  2-甲基吡啶。甲基的诱导效应使 4-甲基吡啶而不使 2-甲基吡啶成为比吡啶更强的碱。很清楚, 对于甲基吡啶, 邻位上甲基的存在使得在它和庞大的三甲基硼形成的加合物中产生严重的正面张力, 从而降低加合物的稳定性。

A8.26 (i) 自由卤素的颜色为  $F_2$  (黄绿)、 $Cl_2$  (绿)、 $Br_2$  (棕)、 $I_2$  (紫)。如果写出这些分子的分子轨道, 可以看出颜色是由对应于以下电子跃迁的吸收光谱产生的:



当原子序数增加时,  $\pi^*$  和  $\sigma^*$  的能量差变小, 使得不被吸收的光波长变短。这种变化说明看到不同颜色的原因。

(ii) 碘在  $CCl_4$  中的颜色和碘蒸气颜色相同, 因为碘与溶剂没有作用。当碘与溶剂分子作用形成电荷转移络合物时, 如在醇中的情况,  $\sigma^*$  轨道的能量升高, 而  $\pi^*$  轨道能量基本保持不变。较大的  $\sigma^*-\pi^*$  间距将使吸收光的波长变短, 结果使碘在给电子溶剂中的颜色不同于紫色。

(iii) (a) 在正己烷中, 紫色 (因为碘和正己烷之间没有相互作用)。

(b) 在二氧六圈中, 棕色, (类似于在醇中的颜色)。

(c) 在苯中, 红棕色。

(d) 在 0.1N NaOH 中, 无色, 因为  $I_2$  完全水解了。

关于详细的讨论, 请参看

[E. S. Gvold, *Inorganic Reaction and Structure*, Holt, Rinehart and Winston, 1962, pp. 210-211.]

(iv) (a) 根据(i)和(ii)中给出的理由, I 是碘的光谱, II 是它的加合物的光谱。

(b) 把谱 II 中强的吸收带指认给电子从加合物的成键轨道 (主要是给予体的孤对轨道) 到加合物的反键分子轨道 (主要是  $I_2$  的  $\sigma^*$  分子轨道) 的激发。这也叫做电荷转移跃迁, 因为电荷密度有一个从给予体到  $I_2$  的转移。

A8.27 (i) 在三角平面形的  $BF_3$  中, 由于 F 配位体的填充 p 轨道与中心原子的空 p 轨道之间的  $\pi$  重叠, B—F 键有部分的双键特征。在形成胺— $BF_3$  加合物时, B 原子的杂化方式改变为  $sp^3$ , 并接受胺的孤对电子。因此, 在加合物中的 B—F 键全都是单键, 而且比  $BF_3$  中的 B—F 键长些。

(ii)  $(SiH_3)_3N$  骨架的平面性有利于  $p\pi-d\pi$  键合, 导致较高的稳定性。因为 N 的孤

对电子包括在  $\pi$ -键合中,它不再能用来给予任何酸,所以是很弱的碱。

(iii) 利用 Si 原子的空  $3d$  轨道, O 和 Si 之间有  $\pi$  键合。因而 O 上的电子密度减少,它的给予能力降低。这种行为与根据通过  $\sigma$  系统起作用的电负性效应预期的结果相反,因为 Si 的电负性比 C 的低。

(iv) 在  $\text{NH}_3(\text{NF}_3)$  中键的偶极矩与 N 原子上的孤对电子方向相同(相反),产生大(小)的偶极矩。

(v) 在 C 和 O 原子上都有一对孤对电子,各自指向与键合原子相反的方向。在具有孤对电子的极性化合物中,孤对电子对偶极矩的贡献经常超过键偶极矩的贡献。

A8.28 (i) 对于 Al, 除掉三个电子以形成  $\text{Al}^{3+}$  所需要的能量( $IP_1 + IP_2 + IP_3$ )是高的,它只能与离子半径小且电子亲合能高的非金属元素形成离子化合物。因此,  $\text{AlF}_3$  是一种离子化合物,有高的熔点。反之,三溴化铝是一种共价化合物,由分立的二聚体以弱的晶格力结合而成。

(ii) 除 F 以外,卤素的电子亲合能( $EA$ )沿一族向下逐渐降低,与电负性减少和原子大小增加的顺序一致。F 的  $EA$  比 Cl 的小,可能是因为在小的氟离子上的电子对间有严重的排斥作用。

(iii)  $\text{MgO}$  是一个具有高的离子电荷和小的离子半径的体系,它的晶格能除平衡上述诸因素外还有余。

A8.29 (i) 和 (ii) 离子型化合物在水中的溶解过程可以用 Born-Haber 循环来考虑。过程总的焓变是两项的加和:晶格能和水合能。高的电荷和小的体积对二者都有利。简单地说,可以指出如果阳离子和阴离子的大小是接近的,则晶格能因素起主导作用。如果离子半径差别较大,则水合能因素占优势。其结果从碱金属的高氯酸盐在水中的溶解度可以看出。在碱金属的高氯酸盐中锂盐和铯盐的溶解度分别为最大和最小,因为高氯酸根阴离子的体积大。反之, $\text{LiF}$  是溶解最少的碱金属氟化物,在  $18^\circ\text{C}$  下其溶解度为 0.26 克/100 毫升。

(iii) 因为  $\text{TlI}$  和  $\text{KI}$  是同晶型的, $\text{Tl}^+$  和  $\text{K}^+$  有类似的离子半径,所以预期  $\text{TlI}$  和  $\text{KI}$  的水合能和溶解熵是类似的。但是,预期  $\text{TlI}$  具有比  $\text{KI}$  高得多的晶格能,因为在高度可极化的  $\text{I}^-$  和  $\text{Tl}^+$  离子之间有相当大的阳离子-阴离子极化作用( $\text{Tl}$  是镧系元素以后的过渡金属之后的第一个元素)。

(iv)  $\text{CCl}_4$  是一种非极性化合物, $\text{CCl}_4$ - $\text{CCl}_4$  间的相互作用是 Van der Waals 型的。水是一种极性溶剂, $\text{H}_2\text{O}$ - $\text{H}_2\text{O}$  间的相互作用由 Van Der Waals 力和氢键组成。还有, $\text{CCl}_4$ - $\text{H}_2\text{O}$  间的相互作用只是 Van Der Waals 性质的。因此,如果把  $\text{CCl}_4$  溶解在水中,需要相当多的能量把水分子分开,而这不能由混合熵补偿。

A8.30 (i)  $\Delta G^\circ$  增加的次序:  $\text{KF} > \text{AgF} > \text{NaCl} > \text{KCl} > \text{AgCl}$ 。

(ii) 一般说来,一价离子有正的溶解熵,显著的例外是小离子如  $\text{F}^-$ 、 $\text{OH}^-$ 、 $\text{Ag}^+$  和  $\text{Li}^+$ 。所以  $\text{AgF}$  有负的  $T\Delta S^\circ$  值。

(iii)  $\text{K}^+$  和  $\text{Ag}^+$  的离子半径差别不大,所以它们的对应盐类的晶格能和水合能以及

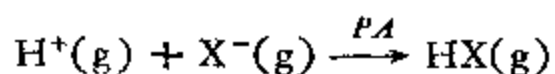
溶解热  $\Delta H$  应该是相近的, 如果这些盐类真正是离子型化合物的话。氟化物就是这样, 但氯化物则不然, 因为氯离子是可极化的, 并被  $\text{Ag}^+$  (一种在过渡元素后面的元素) 极化, 于是, 在  $\text{Ag}^+$  和  $\text{Cl}^-$  间的部分共价键产生异常大的溶解热 ( $\Delta H$ )。

A8.31 (i) 碱性强度按以下次序降低



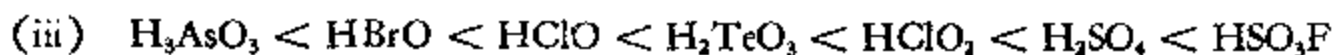
可能影响它们的碱性强度的因素包括空间效应、诱导效应和溶剂化效应, 后两种作用方向相反。因此二甲胺的碱性最强是并不奇怪的。甲胺的碱性比三甲胺的强意味着溶剂化效应对决定碱的强度稍为重要一些。关于进一步的讨论, 请参阅所引文献。

(ii) 质子亲合能 ( $PA$ ) 是当气态的原子、离子或分子与气态的氢离子结合而形成质子化气态物质时释放出来的能量, 如



质子亲合能越大, 碱对质子的吸引越强, 质子化碱的酸性就越弱。

一般情形下, 质子亲合能在溶液中和在气相中有相同的次序。然而, 有一些例外。在气相中,  $\text{SH}^-$  的质子亲合能比  $\text{F}^-$  的小。然而, 在溶液中  $\text{HF}$  是比  $\text{H}_2\text{S}$  强的酸。明显地, 溶剂化能将影响溶液中酸强度次序。  $\text{F}^-$  离子溶剂化能量比  $\text{HS}^-$  的大得多, 这一能量大到足以使  $\text{HF}$  成为比  $\text{H}_2\text{S}$  强的酸, 这是不足为奇的。

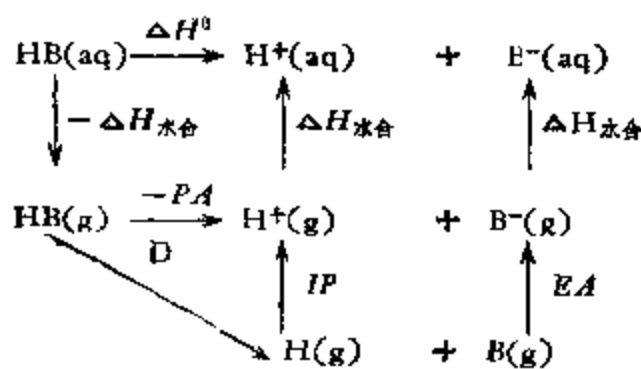


A8.32 (i) (a) 解离常数可根据以下方程式计算:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = -RT \ln K,$$

计算得到  $\text{HF}$ 、 $\text{HCl}$ 、 $\text{HBr}$  和  $\text{HI}$  的  $\text{p}K_a$  值分别为 2.3、-7.0、-9.1 和 -9.5。

(b) 酸的强度顺序可通过以下热力学循环来解释:



$$PA(\text{质子亲合能}) = -D - IP - EA$$

对于一组二元化合物酸, 酸强度差别主要由于质子亲合能与水合焓的不同。所以必须考虑解离能 ( $D$ )、电子亲合能 ( $EA$ ) 和电离势 ( $IP$ )。对于现有情况, 键的解离能是影响氢卤酸强度的主要因素, 因为不同卤素的电子亲合能接近于常数。

(ii) 利用给出的数据, 求得  $\text{HF}$  的解离常数为  $7.0 \times 10^{-4}$ 。如果  $\text{HF}$  的键解离能减少到 117.8 千卡/摩尔, 则  $K_a$  变成  $1.5 \times 10^4$ 。因此氢氟酸的酸性弱可归因于  $\text{HF}(\text{g})$  的比较大的解离能。

A8.33 (i) 因为碳酸包含第二个羟基, 它有拉电子的作用, 而醋酸包含一个释放电



子的甲基,所以碳酸的  $K_1$  值应当比醋酸的 ( $K_a = 1.75 \times 10^{-5}$ ) 大。因此引用的  $K_1$  值不是预期的数值。

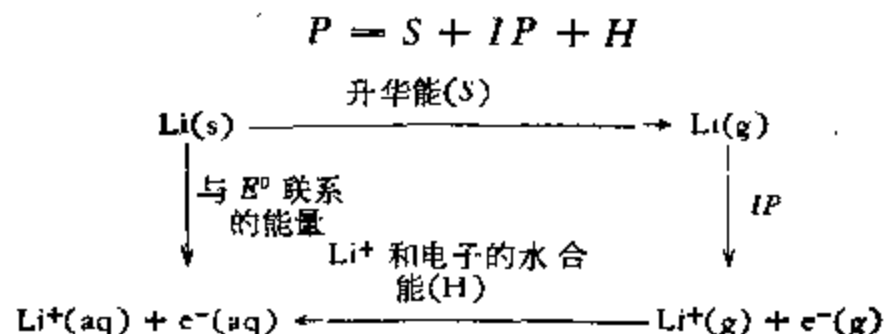
(ii) 在计算所引用的  $K_1$  值时,假定所有溶解的  $\text{CO}_2$  都以  $\text{H}_2\text{CO}_3$  的形式存在。实际上,在平衡时,  $K_1[\text{CO}_2(\text{水})] = K_2[\text{H}_2\text{CO}_3]$ ,由此得出  $[\text{H}_2\text{CO}_3]/[\text{CO}_2(\text{aq})] = 0.0015$ ,或者  $[\text{H}_2\text{CO}_3] = \left(\frac{0.0015}{1.0015}\right) \times \{[\text{CO}_2(\text{aq})] + [\text{H}_2\text{CO}_3]\}$ 。所以“真正”的离解常数是  $1.0015K_1/0.0015 = 2.8 \times 10^{-4}$ ,关于进一步的讨论,请参阅

[F. A. Cotton and G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 3rd edition, Interscience, New York, 1972, p.296.]

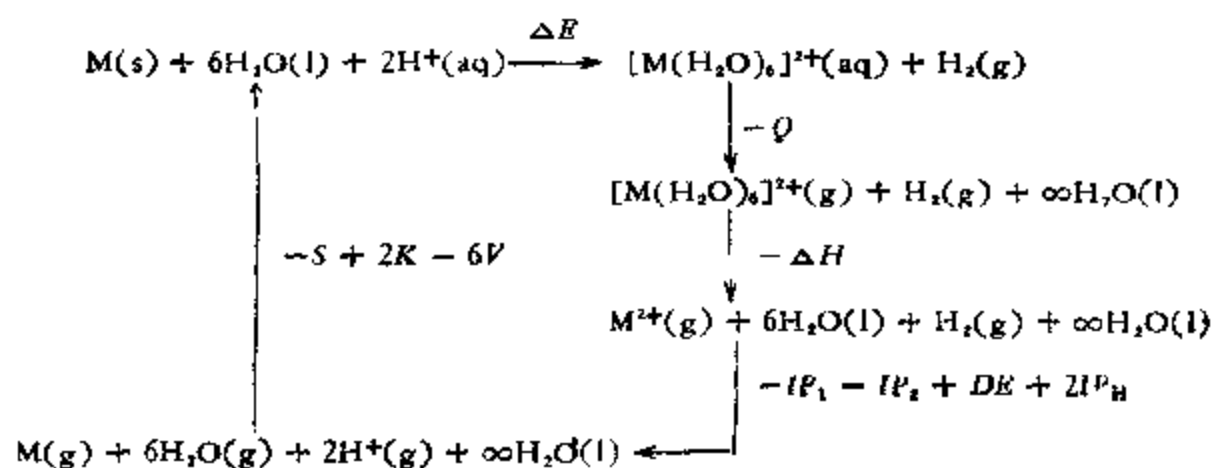
A8.34 (i) 由给定的数据得出:  $C_8 = 6.86$ ,  $E_8 = 0.84$ 。

(ii) 可以预期三甲基磷倾向于与以共价键结合的酸形成更稳定的加合物。然而,因为两种 Lewis 酸  $\text{BF}_3$  和  $\text{BMe}_3$  的  $C_A$  参数差别不太大,三甲基磷与这两个酸的加合物的稳定性将完全依赖于它们的  $E_A$  参量。因此  $\text{BF}_3$  与此碱生成更稳定的加合物。

A8.35 由以下热力学循环可以导出关系式:



A8.36



此处:  $Q = [\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}(\text{g})$  的水合热,

$IP_1, IP_2 = M$  的第一和第二电离势,

$IP_H = \text{H}$  的电离势,

$DE = \text{H}_2$  的离解能,

$S = M$  的升华能,

$K = \text{H}^+$  的水合热,

$V = \text{H}_2\text{O}$  的汽化热。

$$\Delta H = \Delta E - S - IP_1 - IP_2 - Q + 2IP_H + DE + 2K - 6V$$

A8.37 为了了解标准电极电位的周期变化趋势,最好用 Born-Haber 循环,将电化

学过程分成几步:

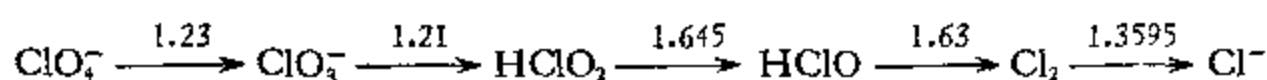
$$\Delta G^{\circ} = -nFE^{\circ} = -\Delta G_H^{\circ} - \Delta G_I^{\circ} - \Delta G_A^{\circ}$$

此处  $\Delta G_H^{\circ}$ 、 $\Delta G_I^{\circ}$  和  $\Delta G_A^{\circ}$  分别指水合、电离和原子化自由能。 $\Delta G_A^{\circ}$  值通常远远小于  $\Delta G_H^{\circ}$  和  $\Delta G_I^{\circ}$  值,所以,得到的  $\Delta G^{\circ}$  或  $E^{\circ}$  值主要依赖于两项较大的自由能  $\Delta G_H^{\circ}$  和  $\Delta G_I^{\circ}$  的差值。

对于 IA 族元素,  $\text{Li}^+$  离子的离子半径最小,其  $\Delta G_H^{\circ}$  值比起较大的  $\text{Cs}^+$  离子的  $\Delta G_H^{\circ}$  值负 54 千卡/摩尔。正是这一有利的  $\Delta G_H^{\circ}$  值使得 Li 比其他碱金属有更强的还原能力。在 IIA 族中, Be 的标准电极电位符合正常的趋势,虽然它的离子体积小。这可能是由于比起其他碱土金属来, Be 的电离势特别高的缘故。关于进一步的讨论,请参看

[M. C. Day, Jr. and J. Selbin, *Theoretical Inorganic Chemistry*, 2nd edition, Van Nostrand Reinhold, New York, 1969, pp. 352—355.]

A8.38 (i)

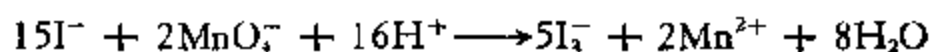


(ii) 因为  $\text{HClO}_2$  有歧化作用并且氧化水,  $\text{HClO}$  和  $\text{Cl}_2$  氧化水,氯在 +3、+1 和零氧化态时是不稳定的。

A8.39 考虑  $\text{pH} = 0$  的 Mn 体系。  $\text{MnO}_4^{2-}$  和  $\text{Mn}^{3+}$  离子都是不稳定的,存在歧化作用。另外,在  $\text{pH} = 0$  时  $\text{H}^+$  可以把金属 Mn 氧化为  $\text{Mn}^{2+}$  或  $\text{MnO}_2$ ,但不能氧化到  $\text{MnO}_4^-$ 。在同样条件下,  $\text{HOI}$  将歧化成  $\text{IO}_3^-$  和  $\text{I}_2$  或者  $\text{I}_3^-$ 。

当存在过量的  $\text{I}^-$  离子时,即将  $\text{KMnO}_4$  加到  $\text{HI}$  溶液中,  $\text{I}_2$  将与  $\text{I}^-$  反应生成  $\text{I}_3^-$ 。无论  $\text{IO}_3^-$  还是  $\text{H}_2\text{IO}_6$  都不可能产生,因为  $\text{I}^-/\text{IO}_3^-$  和  $\text{I}^-/\text{H}_2\text{IO}_6$  体系都是不稳定的,会产生  $\text{I}_3^-$  离子。

可能的还原产物  $\text{MnO}_2$ , 如果在此反应中产生,必须对  $\text{I}^-$  离子是稳定的。实际上,  $\text{I}^-$  离子将  $\text{MnO}_2$  还原为  $\text{Mn}^{2+}$ 。故预期的反应为



A8.40 (i) 对于强酸可以证明:

$$VE(\text{OH}) = VE - n(0.828),$$

此处  $VE(\text{OH})$  和  $VE$  分别是在碱性和酸性溶液中酸的当量电势,  $n$  为每个酸分子中可置换氢的数目。硫酸是二元酸,所以在碱性溶液中  $VE(\text{OH})$  值比在酸性溶液中  $VE$  值低  $(2 \times 0.828)$  伏。亚硫酸盐是一个弱酸盐,  $VE(\text{OH}) = VE - 1.656 + (RT/F) \ln K_1 K_2$ 。因为  $K_1 K_2 < 1$ , 故  $VE - VE(\text{OH})$  小于 1.60 伏特。

(ii) 在碱性溶液中,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  位于 S 和  $\text{SO}_3^{2-}$  连接线之下,所以  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  相对于 S 和  $\text{SO}_3^{2-}$  而言是稳定的,后两种物质反应生成  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 。在酸性溶液中,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  位于 S 和  $\text{SO}_3^{2-}$  连接线之上,所以  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  将发生歧化,产生 S 和  $\text{H}_2\text{SO}_3$ 。

(iii) 因为 S 位于  $\text{H}_2\text{S}$  与任何一种硫的含氧酸的连接线之下,所以  $\text{H}_2\text{S}$  可以还原任何一种含硫的酸,最终产物是元素 S。

A8.41 (i)  $K = K_1^2/K_2 = 72$ 。

(ii)  $72 = [\text{XeF}_2]^2/[\text{Xe}][\text{XeF}_4] \sim 100[\text{XeF}_2]/[\text{Xe}]$ ,  
或者  $[\text{Xe}]/[\text{XeF}_2] \sim 1.4$  (在反应终了时)。所以,在反应开始时  $\text{Xe}/\text{F}_2$  应该是 2.4。

A8.42 键能 ( $E$ ) 和原子电负性 ( $\chi$ ) 之间的 Pauling 关系式是:

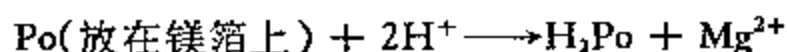
$$(\chi_A - \chi_B)^2 = \left[ E_{AB} - \frac{1}{2}(E_{AA} + E_{BB}) \right] / 23$$

假定  $E_{\text{Xe}-\text{Xe}}$  等于零,把  $\text{Xe}-\text{O}$  和  $\text{O}-\text{O}$  的键能值和  $\chi_{\text{O}}$  值代入上述二次方程,求得  $\chi_{\text{Xe}}$  的两个值为 3.1 和 3.9。类似地,用与氟有关的数据,  $\chi_{\text{Xe}}$  值为 3.3 和 4.7。但是在氙的氟化物或氧化物中,  $\chi_{\text{Xe}}$  应当是一样的,因此我们只能取 3.2 (3.1 和 3.3 的平均值) 作为答案。因为  $\chi_{\text{Xe}}$  不能超过 4.0, 我们可以用只涉及 F 和 Xe 的数据求得答案。这样求得的  $\chi_{\text{Xe}}$  值与 Cl 的 (3.0) 类似。

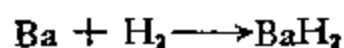
A8.43 (i) 第 IV 族氢化物的沸点变化顺序与对共价氢化物所预期的一致; 在所有聚集态中, 共价氢化物以相同分子形式存在。在液态时, 各个分子由弱的范德瓦耳作用力联系在一起, 当分子量加大时, 这种作用力也增加。另一方面,  $\text{SF}_6$ 、 $\text{SeF}_6$  和  $\text{TeF}_6$  的沸点彼此极其接近。这相应于中心原子在分子间范德瓦耳吸引中只起很小作用的情况。这是由于中心原子配位饱和, 氟原子不能极化, 以及在  $\text{S}-\text{F}$ 、 $\text{Se}-\text{F}$  和  $\text{Te}-\text{F}$  键中存在强的  $p\pi-d\pi$  回授键合。

(ii) 这一事实可解释为: 在硅、锗或锡的四溴化物中, 由于在中心元素上存在着低能态  $d$ -轨道, 可以存在部分的多重键合效应。这种部分的多重键合使得分子间作用力降低, 从而降低熔点和沸点。

A8.44 (i) (a)  $\text{CuH}$  是一种吸热氢化物, 它可以通过有控制地供应化学能从  $\text{CuI}$  开始方便地制备。使  $\text{CuI}$  和  $\text{LiH}$  或  $\text{LiAlH}_4$  反应可以得  $\text{CuH}$ , 如  $\text{LiH} + \text{CuI} \longrightarrow \text{CuH} + \text{LiI}$  (一种放热化合物) (b)  $\text{H}_2\text{Po}$  也是一种吸热氢化物, 可以制备如下:



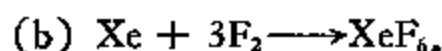
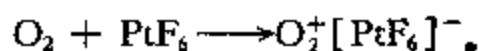
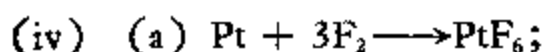
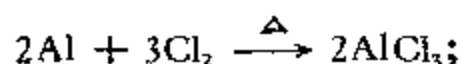
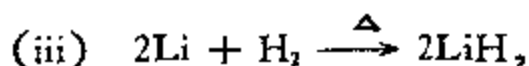
注意,  $\text{Mg}$  和酸反应的自由能传给反应中生成的氢, 这种所谓初生态氢可以与  $\text{Po}$  反应生成  $\text{H}_2\text{Po}$ , 而  $\text{H}_2$  分子却不能。(c)  $\text{BaH}_2$  是一个放热化合物, 由元素间直接化合可以得到



(ii) 在液氨中  $\text{NaH}$  发生氨解:



因此, 得到的产物是氨化物而不是氢化物。



这个反应在比较低的温度下和过量氟中进行以避免形成副产物  $\text{XeF}_4$  和  $\text{XeF}_2$ 。

A8.45 (i) (a)  $4\text{Be}(\text{OH})_2 + 6\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH} \xrightarrow{\text{回流}} \text{Be}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO})_6 + 7\text{H}_2\text{O}$ 。  
丙酸络合物与“碱式醋酸铍”有同样的结构(见 A4.36)。它可溶于非极性溶剂中;通过溶剂萃取从水相转入有机相,可用于纯化铍。

(b)  $\text{Me}_2\text{Be} + \text{Me}_3\text{N} \longrightarrow \text{Me}_3\text{NBeMe}_2$  (室温)

$\text{MeNBeMe}_2 + \text{Me}_3\text{N} \longrightarrow \text{Me}_2\text{Be}(\text{NMe}_3)_2$  ( $0^\circ\text{C}$ )。

1:1 加合物是更稳定的形式,至少可以加热到  $180^\circ\text{C}$  不分解。在这一情形下,铍没有达到它的最大配位数 4。

(ii) (a)  $(\text{PN}(\text{Me}_2\text{NH})_2)_3$  和  $\text{Me}_2\text{NHHCl}$ 。

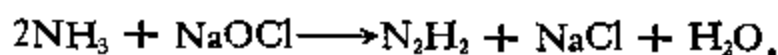
(b) 不反应。 $(\text{SiH}_3)_2\text{O}$  是很弱的 Lewis 碱,因为氧上的孤对与两个甲硅烷基形成  $p\pi-d\pi$  键。

(c)  $\text{HBrO}_3$  和  $\text{HF}$ 。

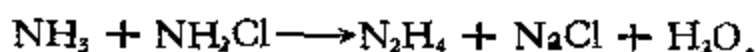
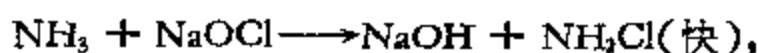
(d)  $\text{Cs}_3[\text{Al}(\text{SO}_3)_3]$ 。

(e)  $\text{BF}_4^-$  和  $\text{BH}_4^-$ 。 $\text{BH}_3$  是软酸,优先选择软的  $\text{H}^-$ ;而  $\text{BF}_3$  是硬酸,优先选择硬碱  $\text{F}^-$ 。这叫做“共生 (Symbiosis)”。

A8.46 (i) 总的反应是:

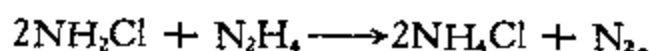


这可以看成分两步进行,  $\text{NH}_2\text{Cl}$  作为一种中间产物出现:

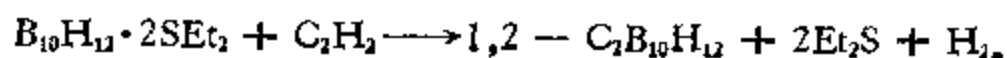
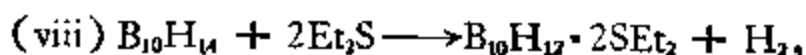
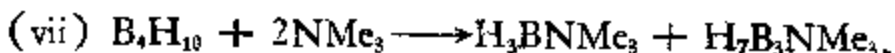
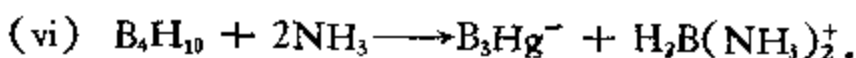
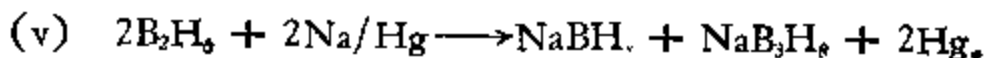
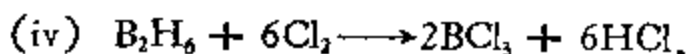
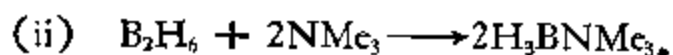
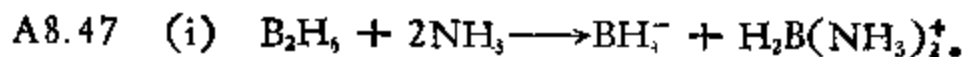


在制备肼时遇到困难,原因在于形成弱的 N—N 键要与热力学上更为有利的反应竞争。

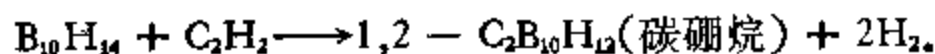
(ii) 胶凝性物质掩蔽催化以下寄生反应的重金属离子:



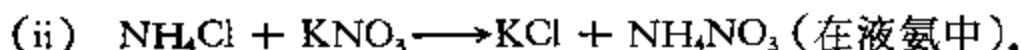
在普通水中存在的 ppm 数量级的  $\text{Cu}^{++}$  离子,几乎可以完全阻碍肼的生成。除了起掩蔽剂的作用以外,还认为明胶具有催化效应。



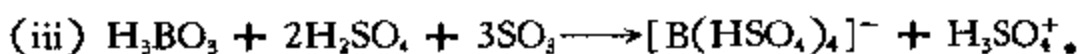
总的反应为



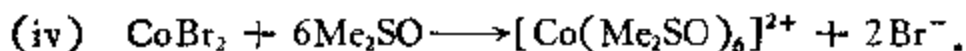
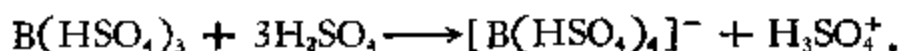
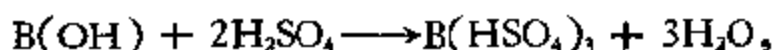
注意:  $\text{SbCl}_3$  是一个强的 Lewis 酸.



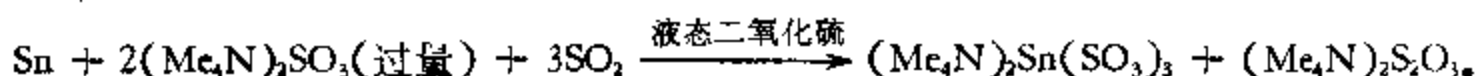
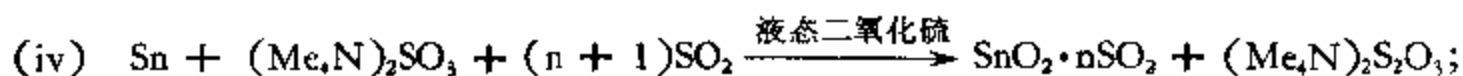
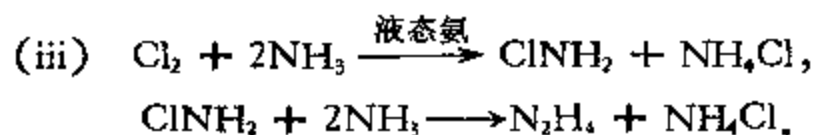
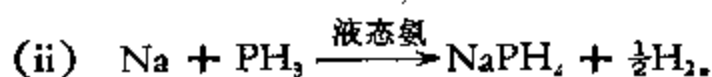
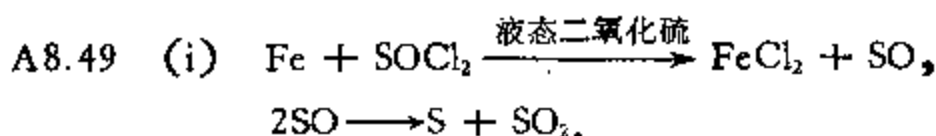
注意:  $\text{NH}_4\text{X}$  形式的盐全都可溶于液氨中,而  $\text{KCl}$  在此溶剂中的溶解度很低,这可能是由于  $\text{K}^+$  和  $\text{Cl}^-$  大小相近,很有利于它的晶格能.



可以认为这一反应分几步进行.



形成了络合阳离子,因为  $\text{DMSO}$  是一个好的配位溶剂(这由络离子的高配位数显示出来).



## 第九章 稳定性和反应性能:过渡元素

### 习 题

9.1 (i) 假定分子式为  $C_5H_7AgNH_3$  的化合物被分离出来了, 环戊二烯基是如何与金属结合的?

(ii) 络合物  $[Cu(en)_2]^{2+}$  ( $en$  表示乙二胺) 比  $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$  稳定, 但  $[Ag(en)]^+$  不如  $[Ag(NH_3)_2]^+$  稳定, 试解释之。

9.2 高碘酸根 ( $IO_4^-$ ) 离子与  $Ag^{3+}$  或  $Cu^{2+}$  离子生成稳定的络合物, 画出此络合物最可能的结构。磁化率测量能把结构弄清楚吗?

9.3 用紫外光照射  $Fe(CO)_5$  与  $F_2C=CCl_2$  的石油醚溶液, 得到一个分子式为  $(F_2CCCl_2) \cdot Fe(CO)_4$  的络合物, 画出此络合物可能的结构, 对提出的每种结构,

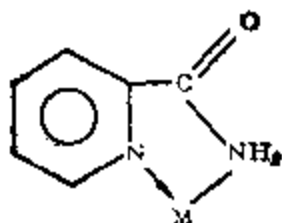
(i) 说明属于哪种点群(理想情况);

(ii) 说明  $Fe$  原子的可能杂化方式;

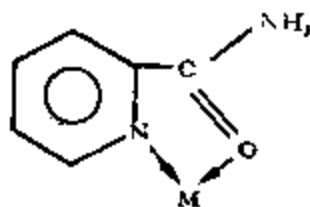
(iii) 扼要地讨论卤代烯烃与  $Fe$  原子之间键合的性质。

[R. Fields, M. M. Germain, R. N. Haszeldine and P. W. Wiggins, *J. Chem. Soc. (A)*, 1969 (1970).]

9.4 吡啶-2-甲酰胺, 简写为  $piaH$ , 可有两种方式起二螯配位体的作用:



(型式 A)



(型式 B)

(i) 如果按 B 种型式配位, 画出  $[Ni(H_2O)_2(piaH)_2]^{2+}$  离子的可能异构体, 并说明其旋光性。

(ii) 以 N, N 方式配位(型式 A)时, 关于可能的异构体数目和型式, 你可以说出哪些?

(iii) 观察到晶体化合物  $[Ni(H_2O)_2(piaH)_2]Cl_2$  的磁矩数值为  $3.25BM$ , 讨论理论值和实验值符合的情况。

9.5 (i) 络合物  $Ni(CO)_4$  和  $[Ni(CN)_4]^{2-}$  具有不同的结构, 但两者都是反磁性的, 用价键理论予以解释。

(ii) 如何用杂化理论说明  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  的反磁性? 在这种络合物中, 有金属—金属键存在吗( $\text{Fe—Fe} = 2.46 \text{ \AA}$ )?

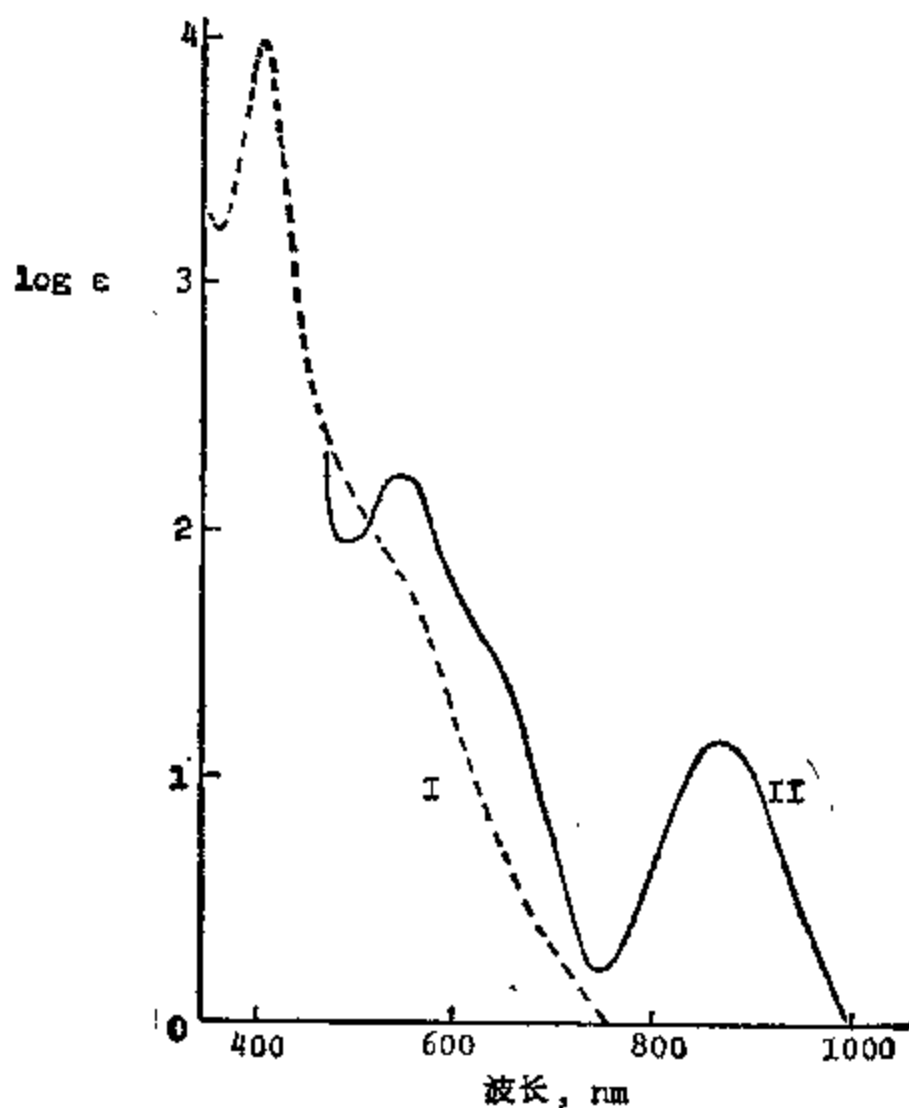
9.6 在键合异构现象 (linkage isomerism) 的研究中, Basolo 和 Burmeister 分离出  $(\text{Ph}_3\text{As})_2\text{Pd}(\text{SCN})_2$  的 S—键合异构体; 在固体状态下加热时, 这一异构体变成更稳定的 N—键合形式。试解释之。

[I. L. Burmeister and F. Basolo, *Inorg. Chem.*, **3**, 1587 (1964).]

9.7 尽管  $[(\text{H}_3\text{N})_5\text{M}(\text{NO}_2)]^{2+}$  是更稳定的键合异构体, 但用  $[(\text{H}_3\text{N})_5\text{M}(\text{OH}_2)]^{3+}$  和  $\text{HNO}_2$  制备  $[(\text{H}_3\text{N})_5\text{M}(\text{ONO})]^{2+}$  异构体 [ $\text{M} = \text{Co}$  或  $\text{Rh}$ ] 是成功的。试解释之。

[R. G. Pearson, P. M. Henry, J. G. Bergman, and F. Basolo, *J. Am. Chem.*, **76**, 5920 (1954); R. K. Murman and H. Taube, *ibid.*, **78**, 4886 (1956).]

9.8 将乙基二苯膦加到  $-78^\circ\text{C}$   $\text{NiBr}_2$  的  $\text{CS}_2$  溶液中, 得到络合物 A, 其分子式为  $(\text{EtPh}_2\text{P})_2\text{NiBr}_2$ ; 在室温下放置, 转变成分子式相同的络合物 B, 这两种异构体(固态)的光谱如下图所示。



异构体 A 是反磁性的, 而异构体 B 的磁矩为  $3.2\text{BM}$ 。将异构体 B 溶解在氯仿中, 得到一种微带红色的绿色溶液。异构体 B 在氯仿中的磁矩为  $2.69\text{BM}$ 。

- (i) 试确定络合物 A 和 B 是什么结构, 并说明理由。
- (ii) 哪个光谱属于哪个络合物? 请予以论证。
- (iii) 各种络合物的颜色是什么?

(iv) 如何解释异构体 B 在氯仿中的颜色和磁矩?

9.9 (i) 解释以下现象:

(a) 在 CO 作为配位体的过渡金属络合物中, 连接金属和配位体的配位原子总是 C, 尽管氧的电负性更强, 而 CO 中的 C 和 O 都有一对孤对电子。

(b) 尽管 CO 和  $N_2$  是等电子的, 但分子氮络合物的稳定性一般比较差。

(c) 在金属羰基络合物中, 中心金属离子通常处于低氧化态。

(d) 含有 CO 和 NO 配位体的钛化合物是难于形成的。

(ii) 由一氧化碳与低氧化态的过渡金属生成多种络合物, 你想镧系元素的羰基络合物可能是稳定的吗? 说明理由。

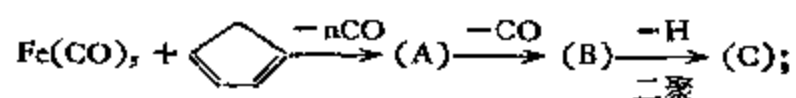
9.10 在具有(线形的)  $OC-M-CO$  基团的羰基络合物中, 当 (i) 一个 CO 被三乙胺取代; (ii) 一个 CO 被 NO 取代; (iii) 络合物带上一个正电荷; (iv) 络合物带上一个负电荷时, CO 的伸缩振动频率将如何变化?

9.11 (i)  $(C_5H_5)_2Mo(NO)I$  的红外光谱表明有线形  $Mo-NO$  基团存在。借助有效原子序数 (EAN) 规则, 给该分子提出一种合理的结构。

(ii) 络合物  $(C_5H_5)V(CO)_4$  在液态氨中能被钠还原成阴离子  $[(C_5H_5)V(CO)_3]^{n-}$ 。预期  $n$  的数值是多少? 预期哪个络合物显示出较高的 C—O 伸缩频率?

(iii) 下述化合物中哪个应显示出较高的 C—O 伸缩频率:  $(\eta^5-C_5H_5)Mo(CO)_3H$  还是  $(\eta^5-C_5H_5)Mo(CO)_2NO$ ? 画出它们的结构图。

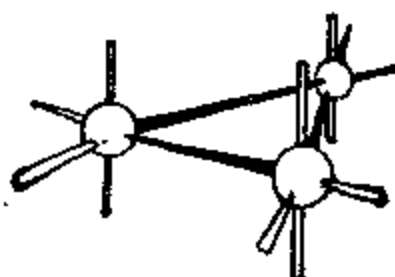
9.12 (i) 提出下述反应系列中化合物 (A)–(E) 的结构:



(ii) 络合物  $[RuCl(NO)_2(PPh_3)_2]^+$  的红外吸收带在 1687 和 1845  $\text{cm}^{-1}$  处。提出该阳离子的结构。

[C. G. Pierpont, D. G. Van Derveer, W. Durland, and R. Eisenberg, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 4760 (1970).]

(iii) 在 126°C 下, 向  $Os_3(CO)_{12}(F)$  的正辛烷溶液中通入一氧化氮, 得到  $Os_3(CO)_9 \cdot (NO)_3$  (G) 和少量的  $Os_3(CO)_{10}(NO)_2$  (H)。根据下述红外光谱数据( $\text{cm}^{-1}$ )和有效原子序数(EAN)规则, 提出络合物(G)和(H)的结构, 并讨论这两个络合物中 Os—Os 间的距离。



(F)



络合物	$\nu_{C-O}$	$\nu_{N-O}$
(G)	2117(中强), 2073(很强), 2067(强), 2033(很强), 2023(强), 2019(强), 2013(中强), 2083(中强), 1991(弱)	1731(强), 1705(强)
(H)	2108(弱), 2068(强), 2063(强), 2054(强), 2025(强), 2017(弱), 2008(强), 1996(中强)	1503(中强), 1484(强)

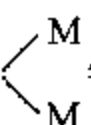
[J. R. Norton, J. P. Collman, G. Doletti, and W. T. Robinson, *Inorg. Chem.*, **11**, 382 (1972); S. Bhaduri, B. F. G. Johnson, J. Lewis, D. J. Watson, and C. Zuccaro, *Chem. Commun.*, 477 (1977).]

9.13 (i) 经验式为  $[M(CO)_3]_pH_q$  的金属氢化物原子簇可以用拓扑上与 Lipscomb 提出的处理硼烷  $[BH]_pH_q$  (见 8.22) 相似的方法进行处理。  $M(CO)_3$  和  $BH$  碎片的等瓣 (isolobal, 见下面注解) 性质表明: 每个  $M(CO)_3$  碎片对骨架键贡献三个轨道和  $n$  个电子, 其中  $n$  等于金属价电子数减 6。使用下述氢化物原子簇化合物中二电子键型的定义。

$s$  = 三中心  $M-H-M$  键的数目

$t$  = 三中心  $M-M-M$  键的数目

$y$  = 二中心  $M-M$  键的数目

$x$  = 四中心  $M-H$   键的数目

写出中性  $[M(CO)_3]_pH_q$  的氢、轨道及电子平衡方程式 (styx 式)。

(ii) 根据这种拓扑处理, 预测  $Re_4(CO)_{12}H_4$  和  $Ru_4(CO)_{12}H_4$  的几何结构。

(iii) 推导出  $[M(CO)_3]_pH_q^{2+}$ 、 $[M(CO)_4]_pH_q$  和  $[M(CO)_4]_pH_q^{2+}$  的类似 styx 式。

提示: 各个  $M(CO)_4$  碎片与  $BH_3$  等瓣, 它对骨架键合贡献二个轨道和  $n$  个电子。

注解: 当等瓣一词用于两个碎片时, 表示它们的前线轨道的数目, 对称性质, 空间范围及能量都是相似的。

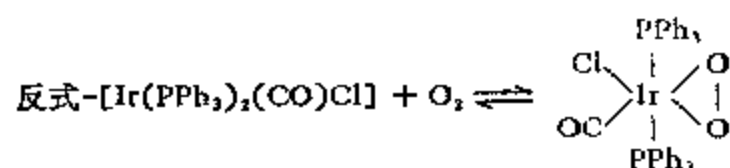
各  $M(CO)_3$  碎片的特征由六个前线轨道标志, 低能量的三个  $t_2$  轨道是由八面体的  $t_{2g}(d_{xy}, d_{xz}, d_{yz})$  轨道来的, 它们与相邻金属原子的相互作用很小而包括在到羰基的反馈作用中。三个较高能量的  $a_1 + e$  轨道含有较多的金属  $s$  和  $p$  成分, 相当于三个定域的杂化轨道, 完成围绕金属原子的一个八面体。例如, 在“电子完善”或“电子饱和”的原子簇  $Ir_4(CO)_{12}$  中, 每个金属原子携带 9 个价电子, 其中 6 个电子占据能量较低的一组轨道, 剩下的电子占据能量较高的构成骨架键的一组杂化轨道, 每个杂化轨道一个电子。

[R. Hoffmann, B. E. R. Schilling, R. Bau, H. D. Kaesz, and D. M. P. Mingos, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 6088 (1978); D. M. P. Mingos, *Pure Appl. Chem.*, **52**, 705 (1980).]

9.14 高氯酸根离子与金属离子生成络合物的倾向很小。试解释之。

9.15  $Pd(PF_3)_2Cl_2$  比  $Pd(NH_3)_2Cl_2$  稳定得多, 而  $BF_3NH_3$  比  $BF_3PF_3$  稳定得多, 试解释之。

9.16 Vaska [*Science*, 140, 809 (1963)] 发现以下反应:



这个反应是可逆的, 反应产物是分子氧络合物。X 射线研究表明: 铱与分子氧配位体形成一个等腰三角形, O—O 的距离随其他配位体存在的情况而变化, 说明为什么?

(i) 用氯做配位体时, O—O 距离为 1.30 Å, 而当氯被碘取代时, O—O 距离就变到 1.5 Å;

(ii) 如上所述, 反应是可逆的, 但当氯被碘取代时, 反应就不可逆了。

[R. W. Horn, E. Weissberger, and J. P. Collman, *Inorg chem.*, 9, 2367 (1970).]

9.17 如何说明以下事实: 虽然 H<sub>2</sub>O 的偶极矩比 NH<sub>3</sub> 大, 但在光化学系列中, 对于大多数过渡金属离子, NH<sub>3</sub> 是比 H<sub>2</sub>O 强的配位体?

9.18 你预料晶体场 (静电) 模型对下面两种类型络合物中的哪一种是比较好的近似: (i) 高自旋络合物和 (ii) 低自旋络合物?

9.19 金属的氧化态越低以及位于过渡系列越前面的金属, 金属—金属键越重要。第二和第三过渡系列金属的金属—金属键也比第一过渡系列的更重要。试解释之。

[F. A. Cotton, *Acc. Chem. Res.*, 2, 240 (1969).]

9.20 虽然存在 Ni(CO)<sub>4</sub>, 但不存在相应的钯或铂的羰基络合物, 相反, 存在 Pd<sup>2+</sup> 和 Pt<sup>2+</sup> 的羰基卤化物, 但不存在 Ni(II) 的羰基卤化物。试解释之。

9.21 对于 IB 族货币金属, Cu<sup>2+</sup> 离子是铜的最稳定氧化态, 它主要以四方络合物存在。然而, 对于金几乎只知道有 Au<sup>+</sup> 和 Au<sup>3+</sup>, 分别主要以直线型和正方形平面络合物存在。试解释之。

9.22 金属离子 Fe<sup>3+</sup> 和 Zn<sup>2+</sup> 生成八面体六水络合阳离子, 但生成四面体四氯络合阴离子。试解释之。

9.23 许多稀土矿物通常都缺少铈的化合物, 而在含钙的矿物中常常发现高浓度的铈化合物。试解释之。

9.24 除 +3 以外, 较高氧化态如 +4, +5 和 +6, 在镧系中比在钪系中更常见, 而钪系中 +3 是最稳定和最常见的氧化态。试解释之。

9.25 比起第一过渡系金属来, 较重的过渡金属的特征是具有较高的氧化态, 较大的配位数和较大的形成低自旋络合物的倾向。试解释之。

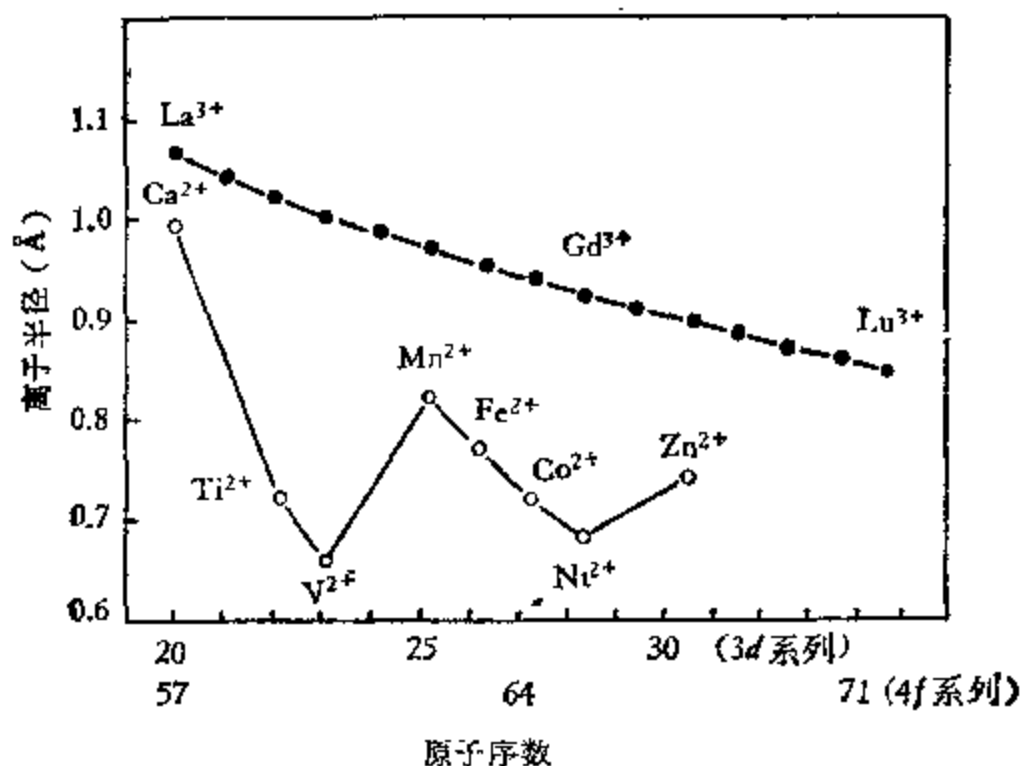
9.26 解释下述事实:

- (i) 镧系元素的氟化物是不溶性的。
- (ii)  $\text{CuS}$  是不溶性的。

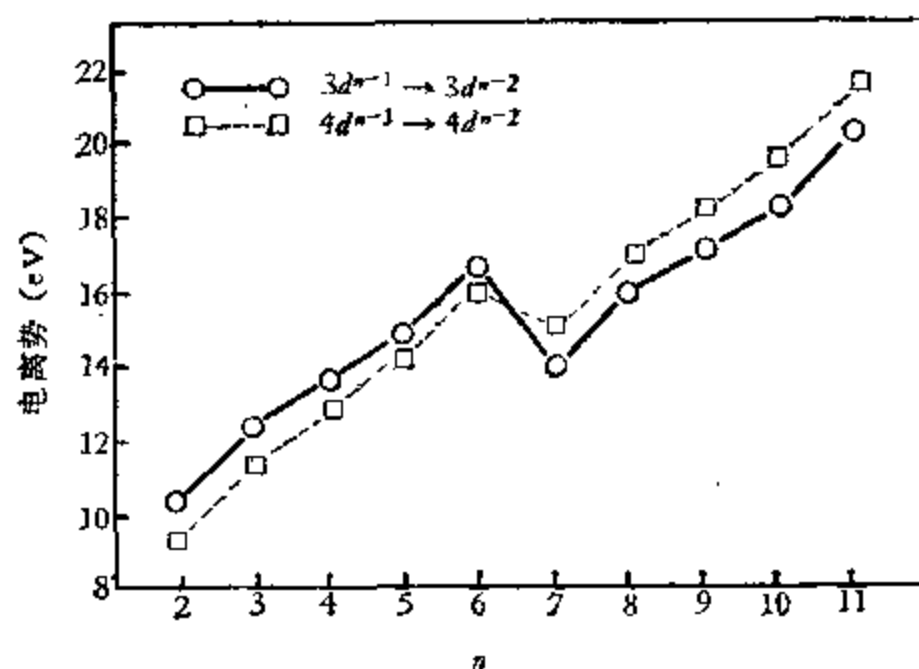
9.27 就以下各种情况举出例子。

- (i) 与不同类型阴离子化合时半径保持恒定的过渡金属离子。
- (ii) 容易还原到+2价的三价稀土金属离子。
- (iii) 离子型环戊二烯基化合物。

9.28 第一过渡系列的+2离子和镧系的+3离子的离子半径(配位数=6),由它们的氧化物晶体算得如下图所示。由图可得到什么结论?



9.29  $3d$  和  $4d$  过渡系列的  $d$  电子结合能(正一价离子从  $d^{n-1} \rightarrow d^{n-2}$  过程的能量)收集在下图中。试解释之。



9.30 对于主族元素,从上往下,“较低氧化态”越来越稳定。但过渡元素的情况正好相反。试解释之。

9.31 解释以下事实:

- (i)  $\text{HCo}(\text{CO})_4$  是明显地比  $\text{HMn}(\text{CO})_5$  和  $\text{HCo}(\text{CO})_3\text{PR}_3$  更强的酸,
- (ii) 氨基二茂铁的碱性比苯胺强二十倍,而二茂铁羧酸是比苯甲酸弱的酸.

9.32 解释为什么比起  $\text{Ni}^{2+}$  来,水合  $\text{Pd}^{2+}$  和  $\text{Pt}^{2+}$  离子很罕见,而  $\text{Pd}^{2+}$  和  $\text{Pt}^{2+}$  的卤素络合物比  $\text{Ni}$  的更常见.

9.33 第二和第三过渡系列元素的二卤化物,特别是氟化物,未曾被制备过,或者不象第一过渡系列元素的二卤化物那样仔细鉴定过.另一方面,第二和第三过渡系列元素与电负性较强的卤素形成的五价卤化物更为常见.六价卤化物基本上都是氟化物.试解释之.

9.34 如果配位体的电子效应类似,则螯合配位体的络合物通常比单合配位体的络合物稳定.试解释之.

9.35 25℃时,  $\text{Hg}^{2+}$ - $\text{NH}_3$  体系的逐级稳定常数  $K_n$ ,以常用对数表示是:  $\log K_1 = 8.8$ ,  $\log K_2 = 8.7$ ,  $\log K_3 = 1$ ,  $\log K_4 = 0.9$ .

- (i) 为什么  $K_n$  值逐渐减小?
- (ii) 为什么  $K_2/K_1$  值这样大?

9.36 已知下列水溶液中的逐级平衡常数(25℃):

	$\log K_1$	$\log K_2$	$\log K_3$	$\log K_4$	$\log K_5$
$\text{Cu}^{2+} + 5\text{NH}_3$	4.15	3.50	2.89	2.13	-0.52
$\text{Cu}^{2+} + 3\text{en}$	10.72	9.31	-1.0		
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{dien}$	16.0	5.0			
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{ptn}$	11.1	9.0			

其中 en, dien, ptn 分别为  $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ ,  $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ ,  $\text{H}_2\text{NCH}_2\cdot\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CH}_2\text{NH}_2$ .

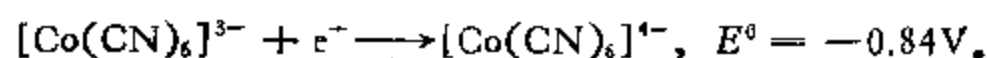
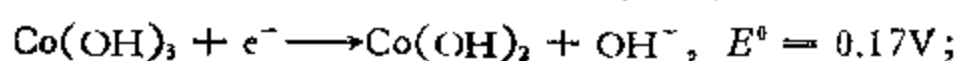
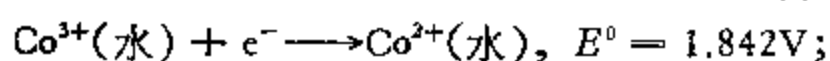
- (i) 在络合物  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_n(\text{H}_2\text{O})_{6-n}]^{2+}$  中,哪个最稳定?
- (ii) 在上面给出的所有络合物中,哪个最稳定?
- (iii) 为什么比起  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{en})]^{2+}$  和  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{en})_2]^{2+}$  来,  $[\text{Cu}(\text{en})_3]^{2+}$  特别不稳定?
- (iv)  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{en})_2]^{2+}$  的两个几何异构体中,哪一个是主要的?

9.37 过渡元素的不稳定氧化态可以通过与各种配位体形成络合物而稳定下来.根据下面给出的结果,以水为配位体的情况作参考,讨论配位体对铁的各种氧化态稳定性的影响.

配位体	$E^0(\text{Fe}^{3+} + e^- = \text{Fe}^{2+})$ (伏)
邻-二氮杂菲	+1.14
联吡啶	+1.10
$\text{H}_2\text{O}$	+0.770
$\text{PO}_4^{3-}$	+0.61
$\text{F}^-$	+0.40
$\text{CN}^-$	+0.36
$\text{C}_6\text{O}_4^{4-}$	+0.02
EDTA	-0.12

[D. D. Perrin, *Rev. Pure Appl. Chem.*, 9, 257 (1959).]

9.38 讨论下列  $\text{Co}^{3+}-\text{Co}^{2+}$  电对的标准电极电势(伏):



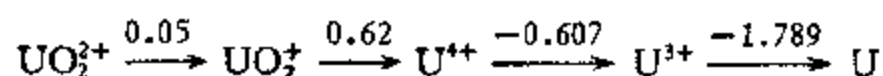
9.39 (i) 已知以下标准电极电位,作出酸性溶液中铀的电动势图。

(ii) 预测哪些氧化态不稳定,并分别说明它们不稳定的根源。

(iii) 哪些氧化态最稳定?

半电池反应	$E^0$ (伏)
$\text{U}^{3+} + 3e^- \longrightarrow \text{U}$	$E^0 = -1.789\text{V}$
$\text{U}^{4+} + e^- \longrightarrow \text{U}^{3+}$	$E^0 = -0.607\text{V}$
$\text{UO}_2^{2+} + 4\text{H}^+ + e^- \longrightarrow \text{U}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O}$	$E^0 = 0.62\text{V}$
$\text{UO}_2^{2+} + e^- \longrightarrow \text{UO}_2^+$	$E^0 = 0.05\text{V}$
$\text{UO}_2^{2+} + 4\text{H}^+ + 2e^- \longrightarrow \text{U}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O}$	$E^0 = 0.330\text{V}$
$\frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- \longrightarrow \text{H}_2\text{O}$	$E^0 = 1.23\text{V}(\text{在 } 1\text{M 酸中})$

9.40 已知铀的电动势图为:



(i) 作出铀的氧化态图 (OSD);

(ii) 用画出的氧化态图回答下列问题,假设所有体系的酸度均为1M,并且无氧:

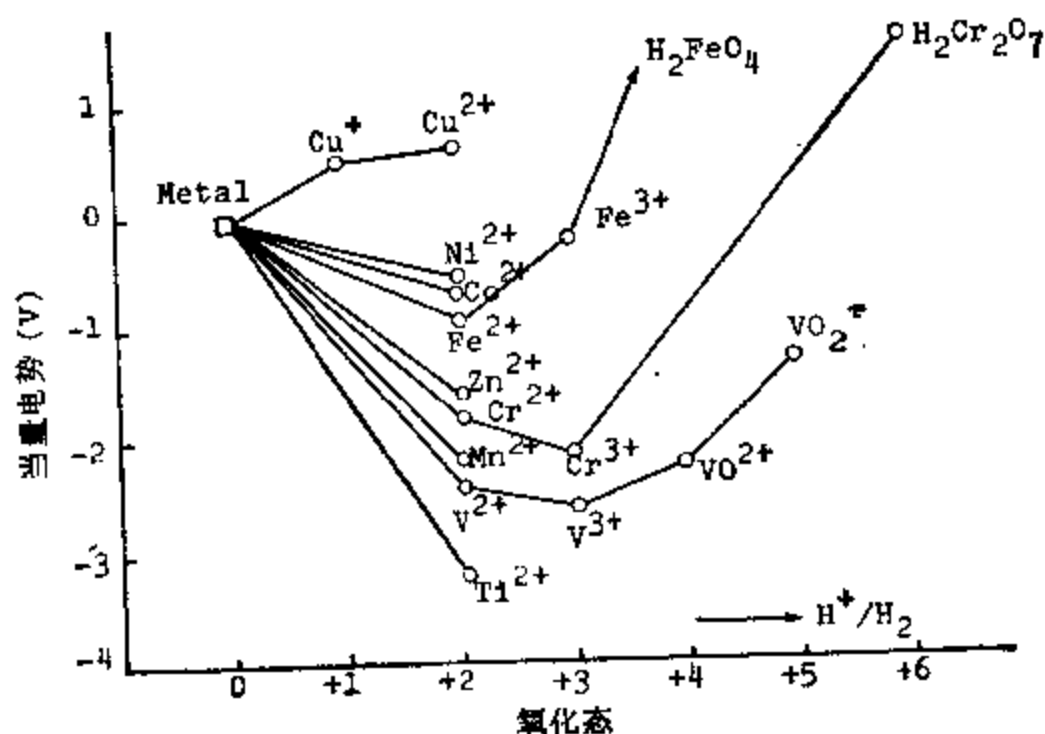
(a) U 的哪个氧化态最稳定?

(b) 哪些氧化态将发生歧化?

(c) 哪些离子在空气中不稳定? ( $E_{\text{O}_2}^0, 4\text{H}^+/2\text{H}_2\text{O} = 1.23$  伏.)

(d)  $\text{Cl}_2$  会把  $\text{U}^{3+}$  氧化到哪个氧化态? ( $E_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-}^0 = 1.36$  伏.)

9.41 3d 过渡元素的氧化态图如下(以  $\text{H}^+/\text{H}_2$  电对的电位为参考)



(i) 比较  $M^{2+}/M$  电对从 Ti 到 Cu 的电位势。讨论它们的一般变化趋势及说明某些不规则性的原因。

(ii) 为什么在相同条件下铜不被氢离子氧化，而 3d 组的其它元素都被氢离子氧化成  $M^{2+}$  态？

(iii) 预测并论证在  $pH = 0$  时  $VO_2^+$  分别与  $Fe^{2+}$  和  $Cr^{2+}$  反应出现的反应产物。

9.42 对于络合物  $[PtX_4]^{2-}$ ，这里  $X = CN, Cl, Br$  或  $I$ ，

(i) 四个络合物中，哪个热力学上最稳定？

(ii) 四个络合物中，哪个在交换反应： $[PtX_4]^{2-} + 4X^{*-} \rightleftharpoons [PtX_*]^{2-} + 4X^-$  中具有最大的速率？

9.43 假定反位效应在下述合成中是唯一的指导原则，并假定反位影响顺序为  $A < B < C < D$ ，对正方形平面络合物  $M(ABCD)$  的三个异构体，分别设计出合成步骤。可以使用的起始化学药品是  $MX_4$ ，其中  $X = A, B, C$  或  $D$ 。

9.44 应用有效原子序数规则，预测下述逐级反应中含铁的产物：

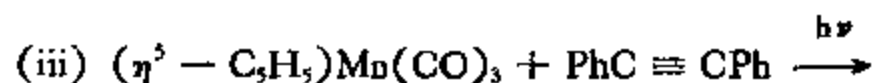
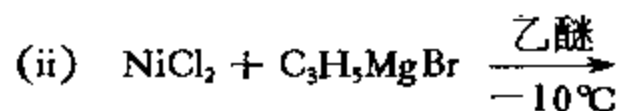
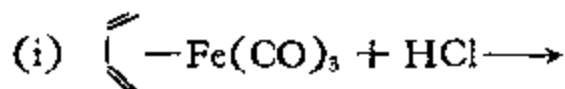
$Fe(CO)_5$  (1 摩尔) +  $Na^+(CsH_5)^-(1 摩尔) \rightarrow (A)(1 摩尔) + \text{其他产物}$ ；

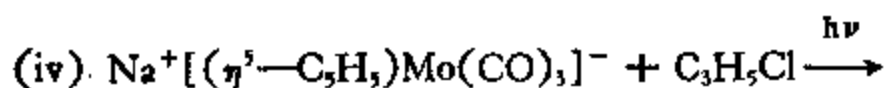
$(A)(1 摩尔) + HCl(1 摩尔) \rightarrow (B)(1 摩尔) + \text{其它产物}$ ；

$(B)(2 摩尔) \rightarrow (C)(1 摩尔) + H_2$ ；

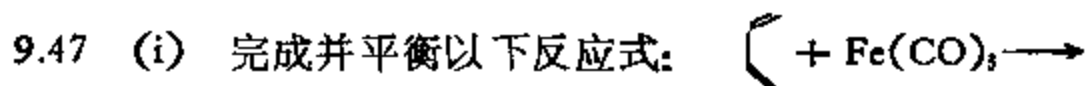
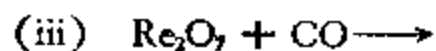
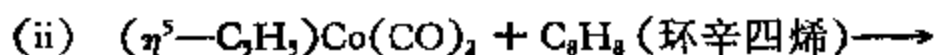
$(C)(1 摩尔) + NO(2 摩尔) \rightarrow (D)(2 摩尔) + \text{其他产物}$ 。

9.45 预测下列反应中含金属的产物：

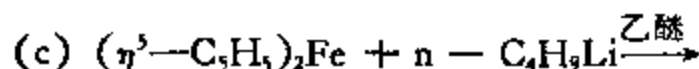
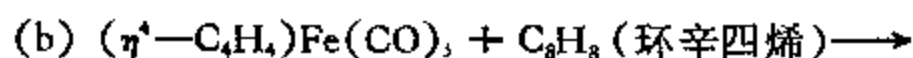
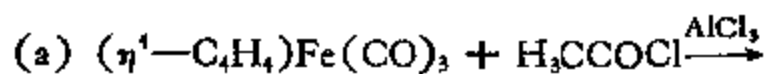




9.46 应用有效原子序数规则完成并平衡下列方程:



(ii) 预测下列反应中含铁的产物:



(iii) 已知:  $(\text{C}_4\text{H}_6)\text{Fe}(\text{CO})_3 + 3\text{Ce}^{4+} \longrightarrow \text{C}_4\text{H}_6 + \text{Fe}^{3+} + 3\text{Ce}^{3+} + 3\text{CO}$ , 完成并平衡反应式  $(\eta^4\text{-C}_4\text{H}_4)\text{Fe}(\text{CO})_3 + \text{Ce}^{4+} \longrightarrow$

9.48 二茂铁的二烷基化优先发生于同环,二芳基化和二酰基化发生于异环.试解释。

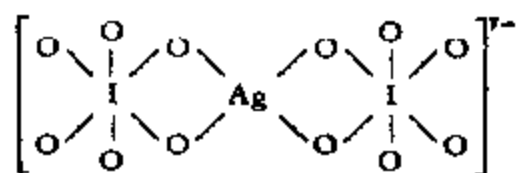
## 答 案

A9.1 (i) 因为通常  $\text{Ag}^+$  与两个配位体结合形成“线型”络合物,如  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ , 所以提出线型分子结构式:  $(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ag}(\text{NH}_3)$ 。

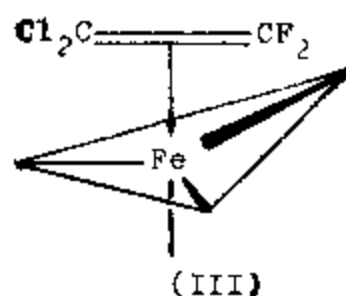
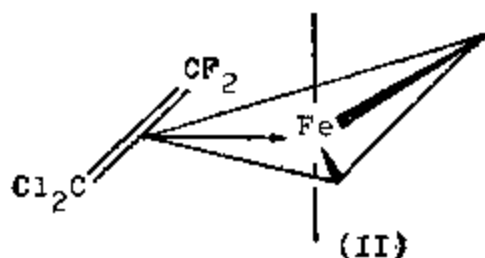
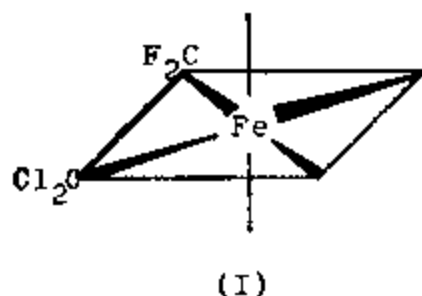
(ii)  $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$  络合物稳定性比  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  的高可以用所谓“螯合效应”来解释(见 A9.34)。相反,  $\text{Ag}^+$  形成两个共线的键,不能螯合成没有张力的五元环。

A9.2 高碘酸根离子具有八面体结构,因此可用作单合或二螯配位体。考虑到配位体的庞大体积和络合物形成的螯合效应,高碘酸根离子作为二螯配位体更加稳定。因此分子式可能是  $[\text{M}(\text{IO}_6)_3]^{12-}$  或  $[\text{M}(\text{IO}_6)_2]^{7-}$ 。

金属的高氧化态(+3)与合适的电子组态  $d^8$  配合,有利于生成正方形平面络合物。这里,大的晶体场分裂以及大的 CFSE 是有利于形成这种结构的主要因素。磁化率的测量可以把结构弄清楚: 正方形平面络合物的磁矩将为零,而八面体或四面体络合物应具有顺磁性质。已经发现四配位的银络合物具有如下结构:



A9.3



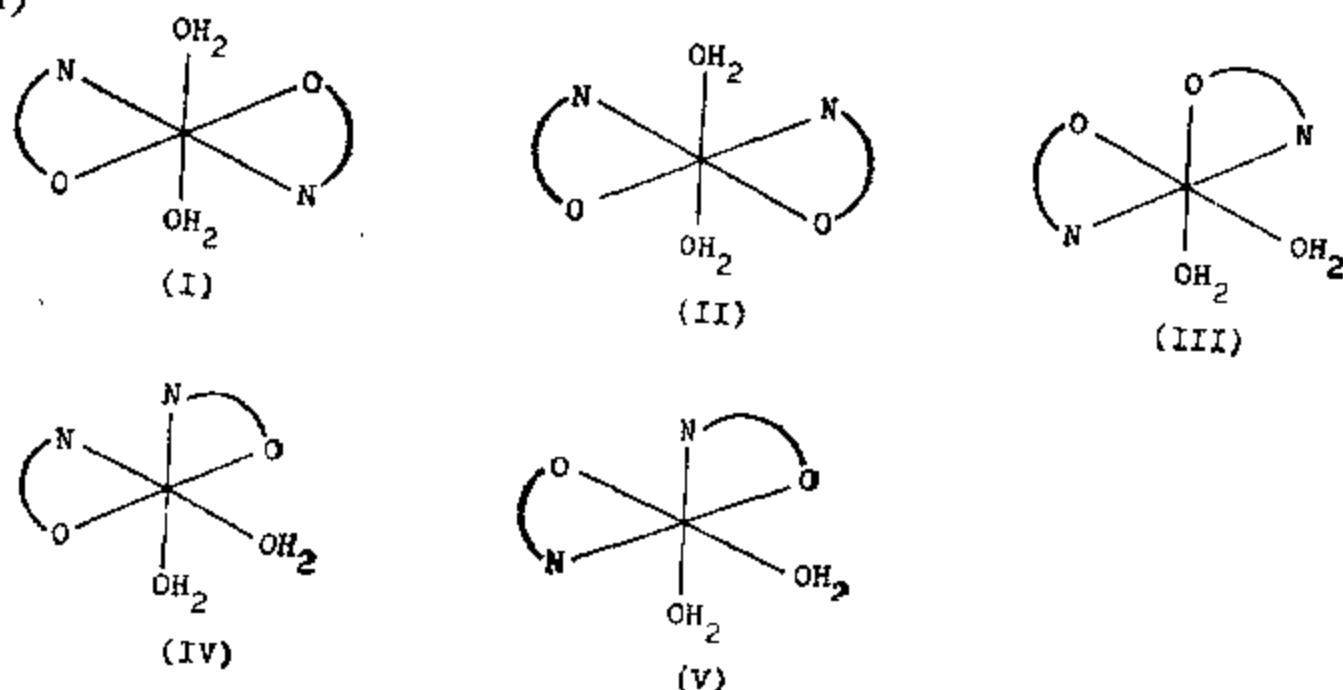
(i) 所有这三种结构都属于点群  $C_{4v}$ 。

(ii) 对于(I), 是  $d^2sp^3$  (八面体模型) 杂化; 对于 (II) 和 (III), 是  $ds^2sp^3$  (三角双锥模型) 杂化。

(iii) 对于 (I), 正常  $\sigma$  键由碳的  $sp^3$  杂化轨道和 Fe 的  $d^2sp^3$  杂化轨道重叠而成。对于(II)和(III),  $\sigma$  配键由烯烃的满  $\pi$  分子轨道与 Fe 的空  $ds^2sp^3$  杂化轨道重叠而成。也包括从金属的满  $d$  轨道到烯烃的空  $\pi^*$  分子轨道的回授作用。在 (I) 和 (II) 之间, 虽然成键的描述形式上不同, 实际上可能没有差别。

烯烃配位体占据三角双锥体的水平位置, 其双键平行于轴向的结构, 由于空间排斥作用应予排除。

A9.4 (i)



异构体 (I) 和 (II) 不是旋光性的, 其它都是旋光性的。

(ii) 按型式 A 和型式 B 配位, 可能的异构体数目和类型是完全相同的。因为, 在配位体中的氮原子不是等价的。

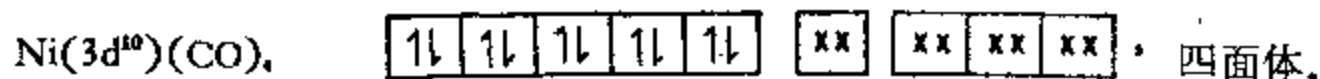
(iii) Ni(II) 为  $d^8$  组态, 有两个未成对电子。

$$\mu_s(\text{唯自旋}) = [n(n+2)]^{1/2} = 2.83 \text{ BM.}$$

$$\mu_s + L(\text{自旋与完全的轨道贡献}) = [4S(S+1) + L(L+1)]^{1/2} = 4.47 \text{ BM.}$$

唯自旋磁矩值明显地低于观测值。电子的轨道运动对于络合物中  $\text{Ni}^{2+}$  的总磁矩有一定的贡献。

A9.5 (i) 在这种情况下, 用杂化理论容易说明事实:



(ii) 可以认为  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  中的铁原子是三价的, 每个铁原子提供三个电子给三个桥式 CO 基, 观察到的反磁性表明: 两个铁原子中的不成对电子的自旋是反向的; 这说明



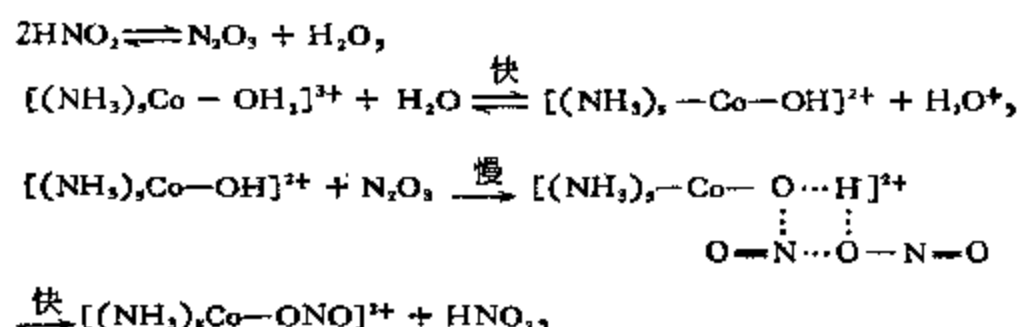
在  $d^3s^3$  杂化的 Fe 原子之间有 Fe—Fe 共价键。观察到的 Fe—Fe 距离与这种看法是一致的。参见

[L. Pauling, *Nature of the Chemical Bond*, 3rd edition, Cornell University press, Ithaca, 1960, p.441.]

A9.6 根据软硬酸-碱理论, Pd(II) 倾向于以 M—SCN 形式键合。但是, 人们发现, 如果络合物含有强  $\pi$ -接受配位体如  $\text{Ph}_3\text{P}$  或含有庞大的基团如四乙基二乙撑三胺时, Pd—SCN 键合模式就重排成 Pd—NCS。据信是  $\pi$ -接受配位体降低了金属的电子密度, 从而降低了它的(b)类特征, 而大的配位体对 N-键合有利, 因为线型的 M—NCS 结合对空间的要求比角型的 M—SCN 结合要小得多。

当上述的  $\text{Ph}_3\text{P}$  基团换成较弱的  $\pi$ -接受配位体如  $\text{Ph}_3\text{Sb}$  时, 则络合物是 S-键合。由于  $\text{Ph}_3\text{As}$  是介于  $\text{Ph}_3\text{Sb}$  和  $\text{Ph}_3\text{P}$  之间的配位体,  $(\text{Ph}_3\text{As})_2\text{Pd}(\text{SCN})_2$  的 N-键合与 S-键合两种异构体都能制备出来并不奇怪。当加热时, S-键合异构体就变成更稳定的 N-键合形式。

A9.7 这是由于生成亚硝酸根络合物时,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{3+}$  的 Co—O 键没有断开。反应步骤为:



其速率方程为: 速率 =  $k[\text{络合物}][\text{HNO}_2]^2$ 。

生成亚硝酸根络合物时 Co—O 键没有断开, 已为同位素标记法所证实。



A9.8 (i) 化合物 A 与 B 具有相同分子式, 并且都是四配位络合物, 是四面体或正方形平面形络合物。A 是正方形平面结构, 因为  $\text{Ni}^{2+}(d^8)$  是反磁性的。B 是四面体结构, 有两个未成对电子, 其磁矩 3.2BM 与唯自旋磁矩 2.8BM 接近。

(ii) 光谱 I 属于异构体 A, 光谱 II 属于异构体 B, 因为由于  $\Delta_t < \Delta_{sp}$ , 四面体络合物的最低  $d-d$  跃迁能量总是比正方形平面络合物的相应吸收带低。

(iii) 在 700 毫微米附近有弱吸收的异构体 A (光谱 I) 显红色, 在 500 毫微米附近有最小吸收的异构体 B (光谱 II) 显绿色。

(iv) 在氯仿溶液中, 少量绿色四面体络合物 B 发生重排变成红色正方形平面异构体 A, 致使溶液呈带红色调的绿色, 并使测得的磁矩为 2.69BM, 比纯异构体 B 的小。

A9.9 (i) (a) 金属羰基络合物稳定的原因之一是在金属  $d\pi$  轨道和 CO 的  $\pi^*$  轨道之间形成回授键。由于 CO 的  $\pi^*$  轨道的主要部分属于 C, 在金属羰基络合物中 C 总是配位原子。

(b) (a) 中的推理也可用在这里。还有,  $\text{N}_2$  的  $\sigma$  给予轨道是成键性质的, 而 CO 的  $\sigma$  给予轨道是轻微反键的。因此,  $\text{N}_2$  是一个较差的  $\sigma$  给予体。

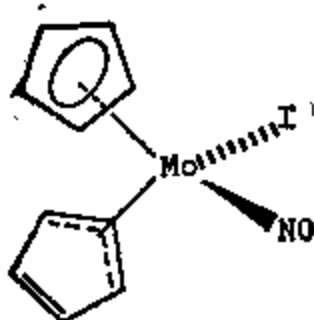
(c) 当过渡金属带有高电荷时,  $d$  轨道有相当大程度的收缩, 因而不能有效地形成回授键。

(d) 回授键是金属羰基络合物和金属亚硝酰络合物稳定的一个重要因素, 但对于钛无效, 因为它的  $d$  电子数很少。

(ii) 一氧化碳是一种  $\sigma$  给予特性比较差的配位体。过渡金属羰基络合物的稳定性是由金属的  $d\pi$  轨道回授到一氧化碳配位体的空反键轨道产生的。因此, 过渡金属必须是低氧化态的。在镧系元素中,  $4f$  轨道被外层轨道屏蔽得很好, 以致不可能发生有效的回授。因此, 这些元素的化学主要是离子型的。

A9.10 CO 的伸缩频率变化为 (i) 减少; (ii) 增加; (iii) 增加; (iv) 减少。

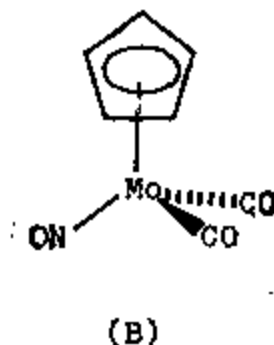
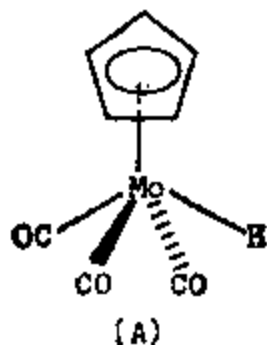
A9.11 (i)



分子同时有  $\eta^5-C_5H_5$  和  $\eta^3-C_5H_5$  环, 与 EAN 规则一致。

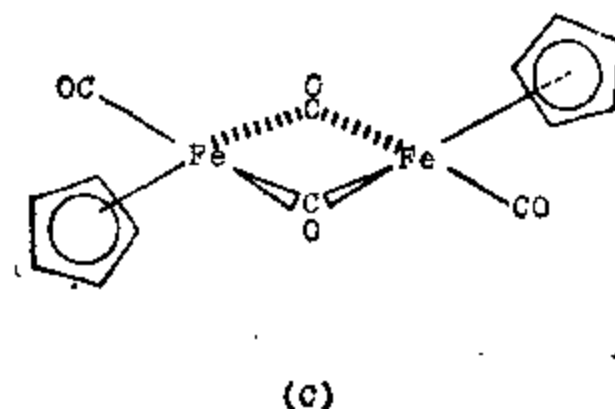
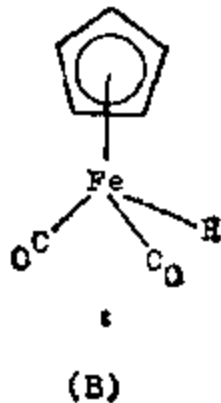
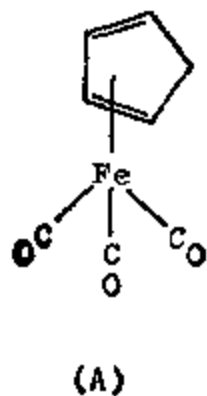
(ii) 显然, 为了满足 EAN 规则,  $n = 2$ 。可以预期络合物  $(C_5H_5)V(CO)_4$  的  $\nu(CO)$  比  $[(C_5H_5)V(CO)_3]^{2-}$  的高。后者的  $M-C$  回授键合增加了 (金属具有较大的电子密度可供使用; 较少的 CO 基团竞争  $d\pi$  电子) 因而降低了  $C-O$  键级。

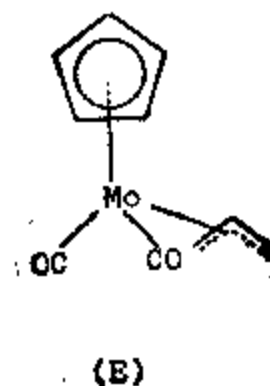
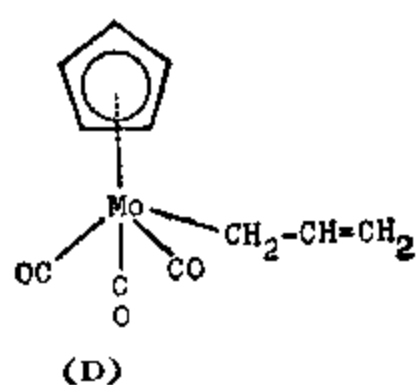
(iii)



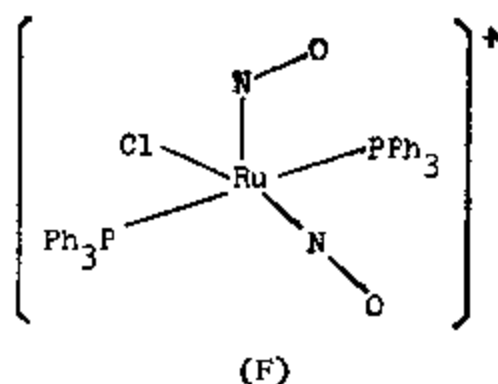
NO 是比 CO 强的  $\pi$  电子受体; (B) 的  $\nu(CO)$  较高, 因为 (B) 中发生  $Mo-C$  回授键合的程度比 (A) 中的小。

A9.12 (i)



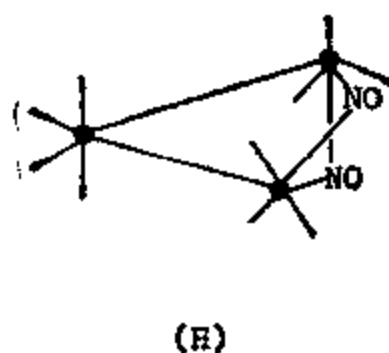
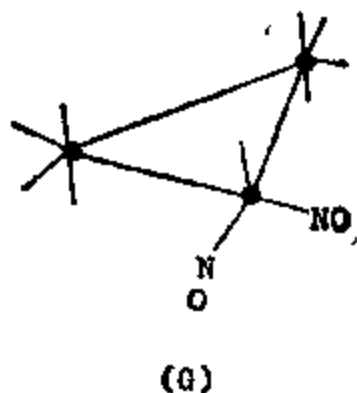


(ii)



在 1845 和 1687 厘米<sup>-1</sup>处的  $\nu(\text{NO})$  分别表明有线型和弯曲 Ru—N—O 基团存在, 预期在配位体围绕 Ru 原子作四方棱锥排列时, 庞大的 PPh<sub>3</sub> 基团互相离得比较远。

(iii)



测得的  $\nu(\text{NO})$  值表明, (G) 中存在端式 NO 基团, 而 (H) 中存在桥式 NO 基团。 (F) 的三个顶端 CO 基团被两个 NO 基团取代 (这对 Os 原子的等边三角形排列影响很小), 就得到结构 (G)。 (H) 的结构与 Fe(CO)<sub>3</sub> 相似, 在以两个 NO 基团为桥的 Os 原子之间没有金属键存在 (EAN 规则), 金属原子簇是一个底边较长的等腰三角形。

A9.13 (i) 氢原子平衡:  $q = s + x$  轨道平衡:  $(3 - n)p = s + t + 2x$ .

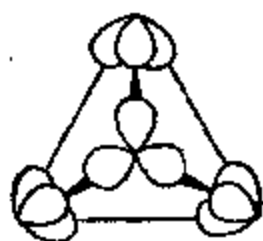
注意, 每个金属原子形成一个三中心键和一个四中心键使原子簇的“键电子短缺”分别减少一个和两个. 电子平衡:  $(np + q)/2 = s + t + y + x$ . 将上述方程式整理后得到:

$$\begin{aligned} x &= q - s, \\ t &= (3 - n)p - q - x, \\ 2y &= np - q - 2t. \end{aligned}$$

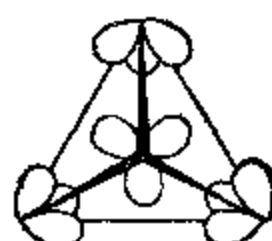
(ii) 对  $[\text{Re}(\text{CO})_3]_4\text{H}_4$ ,  $p = 4$ ,  $q = 4$  和  $n = 1$ . 由平衡方程式得到唯一解  $styx = (0004)$ , 即四个氢(H<sup>-</sup>)配位体都成三重桥. 相反,  $[\text{Ru}(\text{CO})_3]_4\text{H}_4$  对应于  $styx = (4020)$  即四个边桥式氢(H<sup>-</sup>)配位体.

对于四核金属簇, 如果考虑每个金属中心的三个杂化轨道基组, 则容易看出, 交错式

(指羰基基团与金属—金属边的相对取向)和叠盖式几何构型分别有利于形成边式和面式氢桥。X射线结晶学研究已经证实,  $\text{Re}_3(\text{CO})_9\text{H}_4$  具有面桥式氢负离子和迭盖式羰基, 而  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}\text{H}_4$  是  $D_{3d}$  对称的, 具有边桥式氢负离子和交错式羰基。



边桥式氢负离子和  
交错式羰基



面桥式氢负离子和迭  
盖式羰基

(iii)

	$[\text{M}(\text{CO})_3]_3\text{H}_q^{2+}$	$[\text{M}(\text{CO})_4]_3\text{H}_q$	$[\text{M}(\text{CO})_5]_3\text{H}_q^{2+}$
$x$	$q - s$	$q - s$	$q - s$
$t$	$(3 - n)p + z - q - x$	$(2 - n)p - q - x$	$(2 - n)p + z - q - x$
$2y$	$(np - z) - q - 2t$	$np - q - 2t$	$(np - z) - q - 2t$

A9.14 高氯酸根离子的惰性可归因子  $\text{Cl}-\text{O}$  键的高度双键特性, 它把离子表面的负电荷抽到氯原子上去。

A9.15 磷具有空  $d\pi$  轨道, 它可以接受从  $\text{p}_d(d^8)$  原子回授来的  $d\pi$  电子。然而, 在硼化合物中, B 仅有一个  $\sigma$  键空轨道, 而且  $\text{NH}_3$  的碱性比  $\text{PF}_3$  的大得多。

此外, 电负性因素起着重要作用。由于氟的电负性高,  $\text{PF}_3$  不容易给出它的电子对。

A9.16 (i) 在分子氧络合物中, 铀接受一对来自  $\text{O}_2$  的  $\pi$  键电子; 可能也存在从铀的一个满  $d$  轨道到  $\text{O}_2$  基团的空  $\pi^*$  轨道的回授键合。回授键合的程度取决于铀原子上可用的电子密度, 可以预期: 当络合物中存在电负性更强的氯配位体时, 回授键合的程度比存在碘时要小。因此, 碘络合物的  $\text{O}-\text{O}$  距离比较大。

(ii) 如上所述, 氯络合物的  $d\pi-\pi^*$  回授键合程度比较小, 从而生成较弱的络合物, 其生成反应是可逆的。碘络合物有比较强的金属—分子氧键合, 其生成反应是不可逆的。

A9.17 影响场强的配位体性质包括经典的因素, 诸如体积, 电荷, 永久偶极矩和极化度。  $\sigma$  键合强度以及配位体可能有的辅助  $\pi$  键合强度也影响晶体场分裂。

通常, 场强依赖于配位体向金属  $d$ -轨道所在区域提供的电子密度的大小。当配位体提供的孤对电子占有方向性很强的轨道时, 例如  $\text{NH}_3$ , 场强就大, 而那些没有强烈方向性孤对电子的配位体, 场强较小。

$\text{H}_2\text{O}$  配位体的场较弱还与从配位体到金属的  $\pi$  键合有关。如果有空的  $t_{2g}$  金属轨道可用于成键, 它就可以共享水配位体氧原子满  $p$  轨道上孤对电子。这种键合将会提高  $t_{2g}$

轨道的能级,并降低金属原子上的有效电荷。这两种效应都倾向于减小晶体场的分裂。若 $t_{2g}$ 轨道是充满的,它和满 $p$ 轨道的相互作用只产生排斥效果。

A9.18 在低自旋络合物中,常常有回授键合或其他类型的 $\pi$ 键合,导致大的 $d$ 轨道分裂。因此可以预料静电模型对高自旋络合物是比较好的近似。

A9.19 在低氧化态时,形成 $M-X$ 键放出的能量通常不足以补偿蒸发金属和离解 $X_2$ 所消耗的能量。因此,常常形成一个(或几个)金属-金属键,以达到稳定。其次,在高氧化态时,存在许多极性 $M-X$ 键,因而金属的有效核电荷高,轨道大大地收缩,这种轨道不能有效地重叠以形成金属-金属键。再则,在高氧化态化合物中,金属原子被许多非金属原子紧密地包围,空间因素将妨碍金属原子相互靠近。

因为体积因素的影响,越往过渡系列的右方,形成金属-金属键的倾向越弱。随着原子序数的增加, $d$ 轨道逐步收缩,最后,电子在 $d$ 轨道上的积累终于达到这种地步:在低氧化态下,这些轨道被填充得这样满,以致不能得到高重的价态。即使轨道能很好地重叠,电子也必须同时占据反键轨道和成键轨道。

对第二和第三过渡系列,由于它们的体积比较大,即使在低氧化态下, $4d$ 和 $5d$ 轨道也延伸出原子足够远,可以发生有效的重叠。

A9.20 在零氧化态下, $4d(Pd)$ 和 $5d(Pt)$ 轨道太分散了,以致不能与 $CO$ 配位体发生有效的 $\pi$ -型重叠,因此不存在 $Pd(CO)_4$ 和 $Pt(CO)_4$ 。相反,在 $+2$ 氧化态下, $4d$ 和 $5d$ 轨道收缩到能发生有效的 $\pi$ 键合的程度,而 $Ni^{2+}$ 的 $3d$ 轨道已经变得太紧缩,以致不能发生有效的 $\pi$ 重叠。

A9.21  $+2$ 氧化态的IB族元素具有 $d^9$ 电子组态,存在强烈的Jahn-Teller效应,单电子占据 $d_{x^2-y^2}$ 轨道。对于 $Cu^{2+}$ ,由于它的低氧化态以及在第一过渡系列中所处的位置,它的晶体场分裂颇小。 $d_{x^2-y^2}$ 只是稍稍不稳定,但由于第三电离势较高, $Cu^{2+}$ 不易再电离。因此,铜的 $+2$ 氧化态是稳定和常见的。相反,由于金是一个第三过渡系列元素,它的 $d$ 轨道分裂比铜要大80%左右。因此,进入 $d_{x^2-y^2}$ 轨道的第九个电子的能量将被提得更高。所以,电离这个不成对电子要比在 $Cu^{2+}$ 中容易得多。结果 $Au^{2+}$ 就歧化为 $Au^+(d^{10})$ 和 $Au^{3+}(d^8)$ 组分。于是, $Cu^{2+}$ 因Jahn-Teller效应主要以四方络合物存在,而 $Au^+$ 络合物具有二配位的直线型结构, $Au^{3+}$ 络合物为正方形平面结构。

A9.22  $Fe^{3+}(d^5)$ 和 $Zn^{2+}(d^{10})$ 都是小的球形对称阳离子,它们很容易与中性配位体 $H_2O$ 形成八面体络合物。然而,配位体的排斥作用阻碍 $Fe^{3+}$ 和 $Zn^{2+}$ 的六氯络合物的形成,并使形成的四-氯络合物采取四面体结构。

A9.23 这主要是由于镧系收缩使 $Eu^{2+}$ 离子( $r = 1.09 \text{ \AA}$ )与 $Ca^{2+}$ 离子( $r = 0.99 \text{ \AA}$ )或 $Sr^{2+}$ 离子( $r = 1.13 \text{ \AA}$ )的大小相似。一般说来, $Eu^{2+}$ 化合物的溶解度和晶体结构与 $Ca^{2+}$ 或 $Sr^{2+}$ 化合物的类似。虽然 $Eu^{2+}$ 是比较强的还原剂( $E_{Eu^{2+}/Eu^{3+}}^0 = -0.43V$ ),但它在固态时变得稳定,所以硫酸盐对回收 $Eu^{2+}$ 离子特别有用。

A9.24 镧系常是+3氧化态意味着,虽然化学结合能很大,超过第三电离势,足以形成+3价态,但通常不足以引起更进一步的电离,因为:(a)4f电子的电离势随中心原子上的电荷很快地增加;(b)4f轨道在高电荷时收缩,致使与相邻的原子或离子的轨道不能重叠。

对于铜系,特别是前六个元素,除+3以外,较高氧化态如+4,+5,+6更为常见。首先,这些原子的5f轨道向外层或价键层的更宽广的空间延伸减少了对这些电子的屏蔽,使它们更容易失去,增加了观察到的氧化态数目。其次,由于5f轨道是更分散的,逐级电离势增加得不如4f系列那样显著,因而能量的情况对较高氧化态更为有利。

A9.25 对于较重的金属,较高氧化态是常见的,因为它们的逐级电离势比第一过渡系列对应金属的小(这是因为4d和5d轨道比紧缩的3d轨道分散)。与3d金属相比,4d和5d金属的体积较大,因而具有较大配位数。4d和5d轨道的晶体场分裂比较大,所以,较重的过渡金属形成低自旋络合物的趋势比较大。

A9.26 (i) 镧系元素的阳离子带三个电荷,而氟离子虽然只带一个电荷,但它非常小,这样,阳离子和阴离子二者,从而其盐类的溶解熵就是很大的负值。因此,虽然从溶解热本身看,至少有一定溶解度,但很负的溶解熵致使它们实际上是不溶性的。

(ii)  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{S}^{2-}$  是二价离子,溶解熵为负值。在容易被极化的  $\text{S}^{2-}$  阴离子和极化的  $\text{Cu}^{2+}$  阳离子之间的极化作用也不利于  $\text{CuS}$  的溶解。对其他过渡金属硫化物的难溶性,也可作类似的解释。

A9.27 (i) 球形对称性离子,如  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  及其他许多离子。

(ii) 离子  $\text{Eu}^{3+}$  还原到  $\text{Eu}^{2+}$ (组态  $f^7$ )或  $\text{Yb}^{3+} \longrightarrow \text{Yb}^{2+}(f^{14})$ 。

(iii) 化合物诸如  $\text{Na}(\text{C}_5\text{H}_5)$ ,  $\text{Mg}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ ,  $\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  以及镧系和铜系元素的环戊二烯化合物。

A9.28 原子或离子的大小由核电荷以及它们的电子壳层的数目和填充的程度来决定。于是在从  $\text{La}^{3+}$  到  $\text{Lu}^{3+}$  的系列中,离子的大小随原子序数的增加而逐渐减小,因为在被屏蔽的4f轨道上添加电子不能补偿核电荷增加的效应。这称为镧系收缩。

相反,对于3d系列,它的变化没有一个平稳的趋势,而是有两个极小值。在氧离子配位体的弱八面体场中, $d^1$ ,  $d^2$  和  $d^3$  组态离子的电子占据  $t_{2g}$  轨道,不与配位体的电子冲突,使有效离子半径减小。 $d^4$  和  $d^5$  组态离子有指向氧离子配位体的  $e_g$  轨道电子。金属电子和配位体的电子相互作用引起金属离子半径的有效增加。对在  $\text{Ni}^{2+}$  处的第二个极小值,也可做类似的解释。

最后,镧系+3离子的半径(0.85—1.06 Å)比3d系列+2离子的半径(0.65—0.8 Å)要大得多。镧系化合物具有显著离子特征,它的络合物种类有限,这些事实与阳离子半径大,致使对阴离子和极性基团的吸引力减小很有关系。

A9.29 可以看出,两个系列的d电子结合能都平稳地增加,但在d壳层半充满之后明显断开;这时,电子是从双占据轨道上取出来的。4d系列断开得不如3d系列显著,因

为把一对电子放在同一轨道中,从能量上看对较大的  $4d$  轨道比对  $3d$  轨道更为有利,这在形成低自旋络合物时是一个重要因素。

此外,在  $4d$  系列的后一半中,一价离子的  $4d$  电子比相应的  $3d$  系列元素的  $3d$  电子结合得更为牢固。另一方面,对最外面的  $s$  电子,情况正好相反。这给铜的  $+2$  氧化态比银的稳定提供一种解释。但是,在两价和更高价离子时,  $4d$  电子将不如  $3d$  电子稳定,因为后者对离子电荷更为敏感。于是,在  $4d$  系列中低价态和高价态都比  $3d$  系列的稳定。

A9.30 一种合理的解释是:一族中最重的主族元素的较低氧化态比较稳定主要是因为给定的一族中,元素在较高氧化态下形成的共价键强度越往下越小,这可归因于价电子分散在很大体积中,使得原子轨道重叠的程度减小;以及成键原子的内层(非键)电子之间的排斥作用增加。

然而,正如  $d$  电子的逐级电离势所表明的那样,第二过渡系列比第一过渡系列容易达到高氧化态,第三过渡系列更是这样。其原因是第二和第三过渡系列分散的  $4d$  和  $5d$  轨道上的  $d$  电子对原子上电荷的灵敏度,远不如第一过渡系列较紧缩的  $3d$  轨道上的  $d$  电子那样大。另一方面,金属的升华能在一族中越往下越大,因此,为了能量补偿,需要形成较强的和(或)更多的键。

A9.31 (i) 在羰基氢化物中,氢原子与中心金属原子形成较强的  $\sigma$  键。作为一种酸,氢的离解依赖于氢原子所带的电荷。可能在过渡系列中,开头的元素比起末尾的元素来,与氢形成的化合物中氢原子所带的净正电荷较小。因此可以预期:沿着  $3d$  系列从左至右,羰基氢化物的酸性应逐渐变强。

CO 基被  $PR_3$  基取代时,酸性降低,因为  $PR_3$  对  $\pi$  电子的接受能力比 CO 基小,因而,在取代的化合物中,中心钴原子上的电子密度比较高。

(ii) 由二茂铁的成键情况可知:  $\eta^5-C_5H_5$  环上的电子密度比在苯环中的高。计算结果表明:在铁原子上有 0.7 单位的正电荷。这种电荷分布与  $\eta^5-C_5H_5$  金属络合物容易进行亲电取代反应也是普遍符合的。与此一致,比起相应的苯衍生物来,氨基二茂铁是一个较强的碱,而二茂铁羧酸是一个较弱的酸。

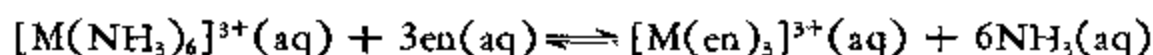
A9.32  $Pd^{2+}$  和  $Pr^{2+}$  离子是典型的软酸,它们的水合离子即  $[M(H_2O)_n]^{2+}$  由于配位体的硬碱特征而很不稳定。反之,卤离子  $Cl^-$ ,  $Br^-$  和  $I^-$  与氧 ( $H_2O$ ) 给予体相比,是很软的,它们与  $Pd^{2+}$  和  $Pr^{2+}$  生成十分稳定的络合物。

A9.33 除钪以外,对第一过渡系列中的所有元素都知道有  $+2$  氧化态,而对于较重的同类元素, $+2$  氧化态却不太重要。较重金属的低氧化态不稳定主要是因为有效核电荷较高,产生了较高的电离势。第二和第三过渡系列元素的二卤化物,主要是较重卤素的化合物,如碘化物。氟化物是不稳定的,因为较重金属  $+2$  离子具有软酸特性。

反之,较重的过渡金属倾向于以高氧化态存在。这主要是因为  $4d$  和  $5d$  轨道较分散的特征使得逐级电离势比较低。对氟呈现最高氧化态;对别的卤素,较高氧化态的稳定性较低,且随卤素原子量的增加而降低。过渡元素的较高氧化态一般涉及氟,因为(a)它是

一个硬碱, (b) 它是一价的, 从而配位数最大, (c) 它的电负性最大, 能有效地把电子密度从中心原子移走(电中性原理)。

A9.34 这种额外的稳定性称为螯合效应。考虑下面的平衡:



根据熟知的热力学关系式:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

可知,  $\Delta H^\circ$  越负或  $\Delta S^\circ$  越正都使  $\Delta G$  的值越负。如果配位体有类似的电子效应, 则螯合效应完全是一种熵效应。这里只用三个乙二胺分子就取代出六个氨分子, 因此净增加了自由分子的数目。

考虑这个问题的另一个途径是设想螯合配位体的一端连接到金属离子上。这时另一端不能离得太远, 它与金属原子也连接起来的几率就比假定这一配位体位置被其它独立分子占据的几率要大(因为独立分子在溶液中有大得多的活动范围)。

A9.35 (i)  $K_s$  值随配位体数目增加而逐渐减小的原因有几个。(a) 统计因素; (b) 如果配位体的体积比被它们取代的  $\text{H}_2\text{O}$  分子大, 则随配位体数目的增加, 空间阻碍也增大; (c) 库仑力因素, 主要是在由带电荷的配位体形成的络合物中。

(ii) 常数  $K_2$  属于能量上有利的直线型络合物  $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$ 。当再增加配位体时, 这时排列发生变化, 最后生成四面体络合物  $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 。

A9.36 (i)  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ 。

(ii)  $[\text{Cu}(\text{dien})_2]^{2+}$ 。

(iii)  $\text{Cu}^{2+}$  的八面体络合物倾向于发生 Jahn-Teller 畸变。但是,  $[\text{Cu}(\text{en})_3]^{2+}$  中具有三个二螯配位体, 畸变将使螯环产生张力。

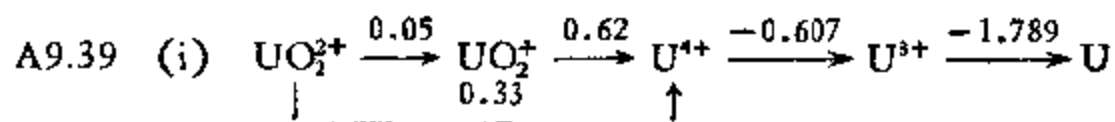
(iv) 根据 (iii) 中给出的同一理由, 反式异构体应是主要的。

A9.37 第一, 阴离子使 Fe 的 +3 而不是 +2 氧化态稳定化。这种稳定作用是一种熵效应。在络合物中, 阳离子上的电荷通过与阴离子结合而中和, 使整个体系的熵增加。

第二, 这些数据表明, 不饱和配位体, 例如, 邻-二氮杂菲和联吡啶, 使  $\text{Fe}^{2+}(d^6)$  稳定化。对于这种配位体,  $\text{Fe}^{2+}(d^6)$  容易成低自旋组态, 并获得较大的晶体场稳定化能。另一个原因是  $d\pi-\pi^*$  回授作用对低氧化态更有利。

最后,  $\text{Fe}^{3+}$  的稳定性将随配位体碱性增强而增加, 因为较高氧化态的  $\sigma$  键较强。

A9.38 标准电极电位表明:  $\text{Co}^{3+}$  是一个很强的氧化剂, 能把水氧化成氧。  $\text{Co}^{3+}$  通过与  $\text{NH}_3$  和  $\text{CN}^-$  形成络合物而大大地稳定起来, 这表明: 由于电荷较高, 晶体场稳定化能较大,  $\text{Co}^{3+}$  络合物比相应的  $\text{Co}^{2+}$  络合物更稳定。  $\text{Co}^{3+}$  也可因氢氧离子存在而变得稳定, 这大概是因为  $\text{Co}(\text{OH})_3$  的溶解度非常小。





(ii) 不稳定组分为;

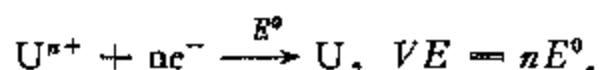
(a)  $U$ , 还原  $H^+$ ;

(b)  $U^{3+}$ , 还原  $H^+$ ;

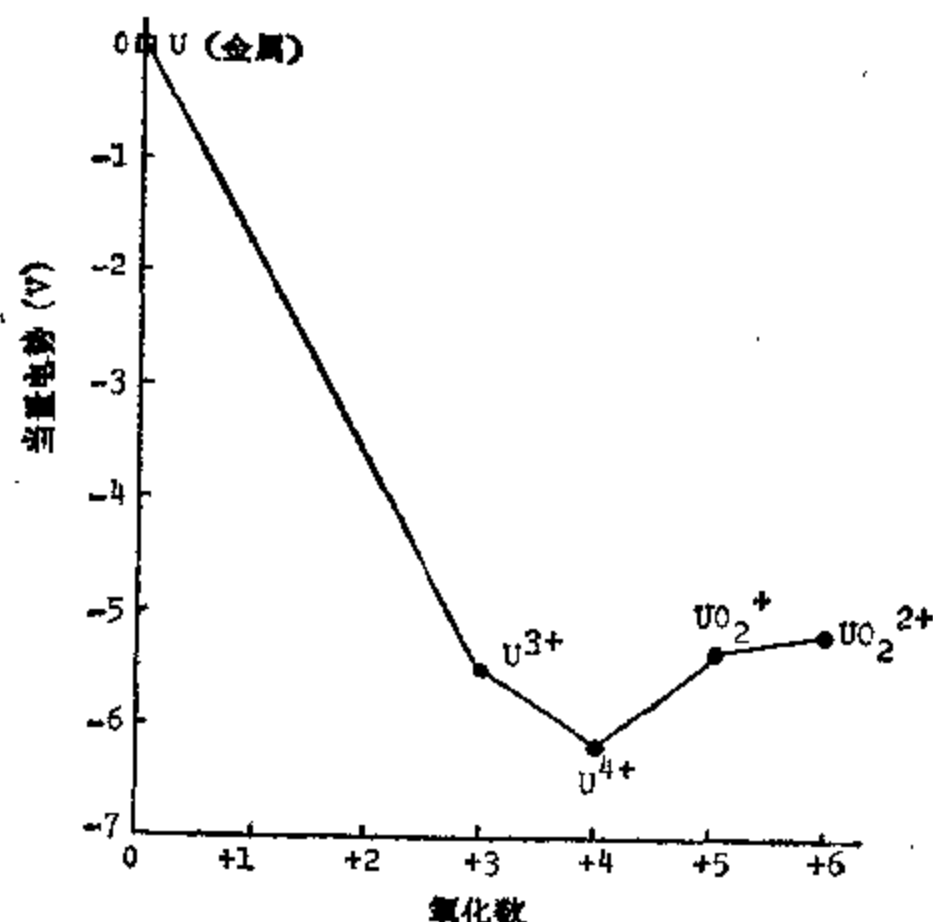
(c)  $UO_2^{2+}$ , 歧化为  $U^{4+}$  和  $UO_2^{+}$ .

(iii) 在其余的两个氧化态  $U^{4+}$  和  $U^{6+}$  中,  $U^{4+}$  看来更稳定, 因为它被氧化或被还原的倾向小.

A9.40 (i) 在 OSD 中, 用  $VE$  (当量电势) 对氧化数作图;  $VE$  由还原反应定义:



但是没有必要计算所有氧化态的  $VE$ . 在本题中, 容易计算出  $U^{3+}$  的  $VE$  为  $(-3 \times 1.789V)$ ,  $U^{3+}$  的位置就确定了.  $U^{4+}$  的位置容易确定, 因为连接  $U^{3+}$  和  $U^{4+}$  的直线斜率为  $-0.607$ . 用类似的方法可以确定  $UO_2^{+}$  和  $UO_2^{2+}$  的位置.  $U$  的 OSD 图示如下.



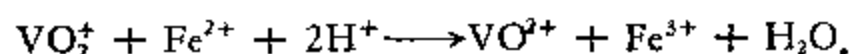
(ii) (a)  $U^{4+}$  最稳定, 因为在 OSD 中, 它的位置最低. (b)  $UO_2^{+}$  将歧化成  $U^{4+}$  和  $UO_2^{2+}$ . (c)  $U^{3+}$ ,  $U^{4+}$  和  $UO_2^{+}$  都能被空气氧化. (d) 由于  $E_{UO_2^{+}/U^{3+}}^0 = 0.1/3 \approx 0.033V$ , 所以强氧化剂氯很容易将  $U^{3+}$  氧化到最高氧化态  $U^{6+}$ .

A9.41 (i) 整个  $3d$  过渡系列自左至右, 金属氧化态  $M^{2+}$  相对于金属的稳定性逐渐减小, 即  $M^{2+}/M$  电对的还原电位逐渐增大, 其数值可以根据电离势 ( $IP$ ), 升华能 ( $\Delta H_{升}$ ) 和水合能 ( $\Delta H_{水合}$ ) 之间的差值来估计.  $IP$  沿系列中金属排列的顺序很均匀地升高, 而  $\Delta H_{升}$  一般升高到系列的中间, 然后, 下降直到末尾.  $\Delta H_{水合}$  随系列中离子半径减小而逐渐升高.  $IP$  的升高和半径的减小当然都是核电荷连续增加的结果, 但  $IP$  的变化比  $\Delta H_{水合}$  的变化更显著. 在  $Mn^{2+}$  和  $Zn^{2+}$  两处出现不规则情况, 它们比预料的更稳定. 对于  $Mn^{2+}$ , 可能由于  $Mn$  的  $\Delta H_{升}$  及第二电离势比较低. 对  $Zn^{2+}$  的情况可以做类似的说明.

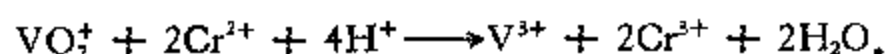
(ii) 铜事实上是不溶于酸的 (很微量的溶解除外), 除非酸也是一种氧化剂, 例如

HNO<sub>3</sub>。部分原因是金属的结合能高,而主要是由于生成保护膜,如氧化物。

(iii) VO<sub>2</sub><sup>+</sup> 与 Fe<sup>2+</sup> 的反应是:

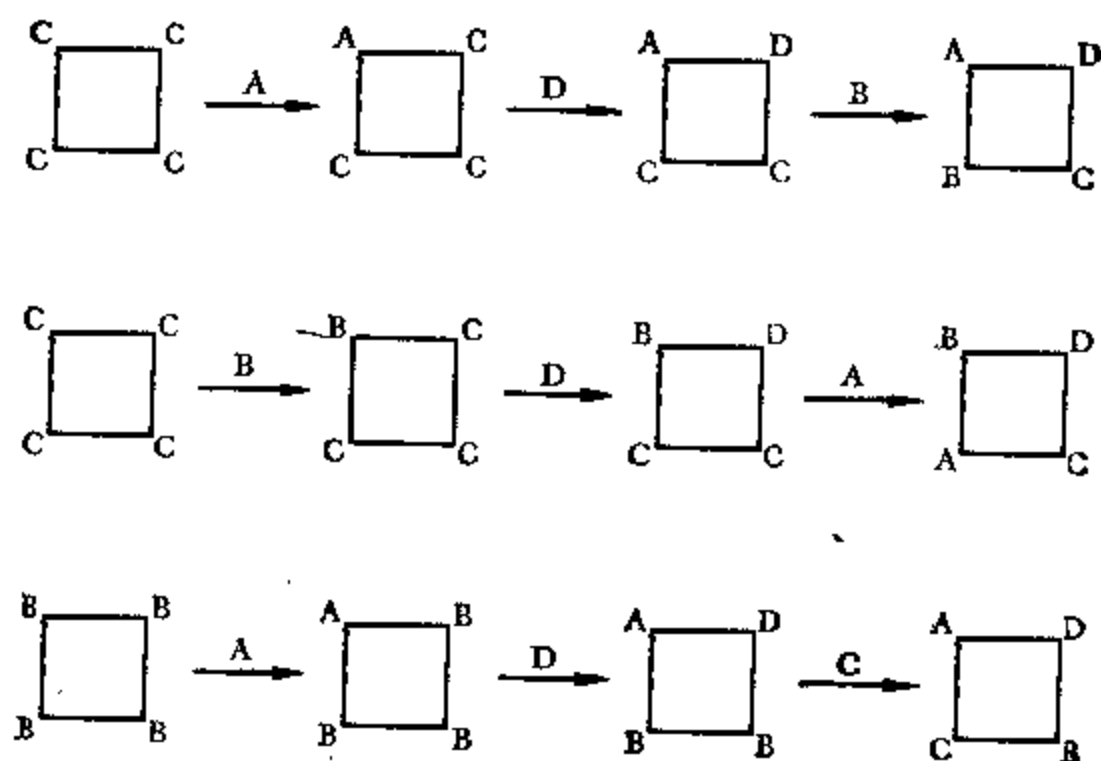


Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup>的斜率比 VO<sup>2+</sup>/VO<sub>2</sub><sup>+</sup> 的小,但比 V<sup>3+</sup>/VO<sup>2+</sup>, V<sup>3+</sup>/VO<sub>2</sub><sup>+</sup>, V<sup>2+</sup>/VO<sub>2</sub><sup>+</sup>, V<sup>2+</sup>/V<sup>3+</sup> 或 V/V<sup>2+</sup> 的大。这说明 Fe<sup>3+</sup> 是比 VO<sup>2+</sup>, V<sup>3+</sup> 或 V<sup>2+</sup> 更强的氧化剂,但比 VO<sub>2</sub><sup>+</sup> 弱。VO<sub>2</sub><sup>+</sup> 与 Cr<sup>2+</sup> 的反应是:



A9.42 两种情况下都是 [Pt(CN)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>。对于 (i), 在四种配位体中, CN<sup>-</sup> 产生最大的晶体场分裂。对于 (ii), 由于反应是通过 S<sub>N</sub><sup>2</sup> 途径发生的, 所以生成最强键的配位体速率将最大。

A9.43




A9.44 (A): Na<sup>+</sup>[(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Fe(CO)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>;

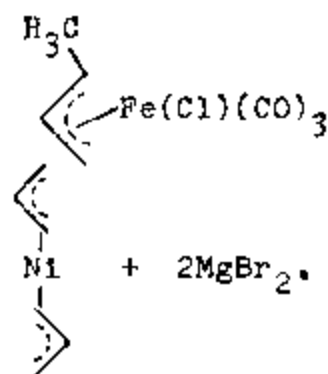
(B): (η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Fe(CO)<sub>2</sub>H;

(C): [(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Fe(CO)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>;

(D): (η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Fe(NO)(CO).

A9.45 (i)  -Fe(CO)<sub>5</sub> + HCl →

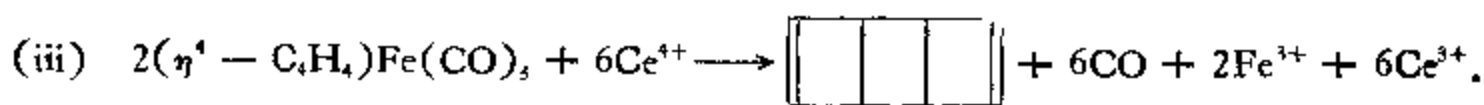
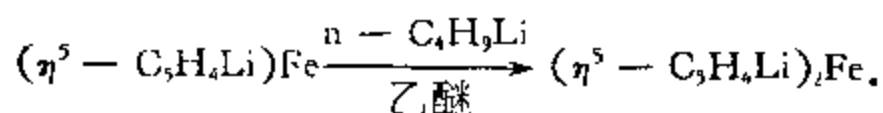
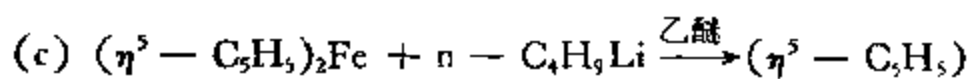
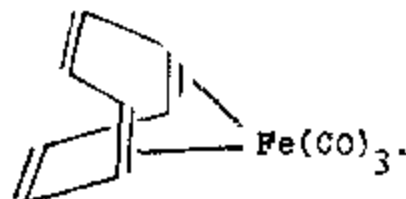
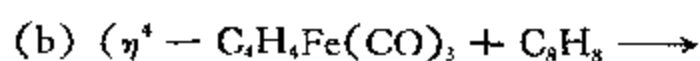
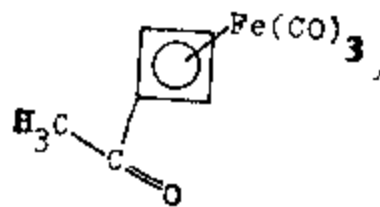
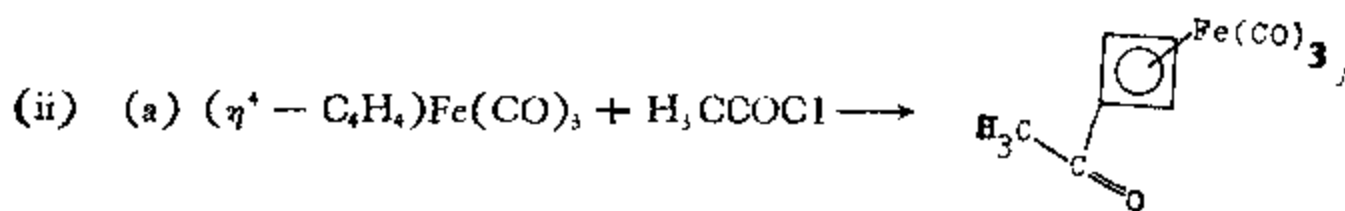
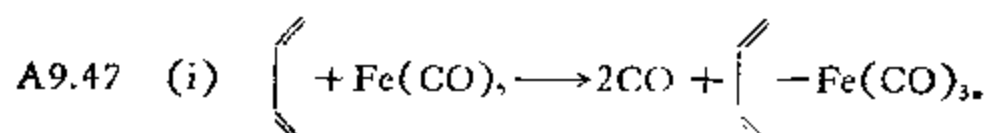
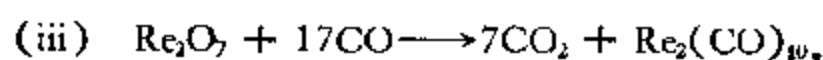
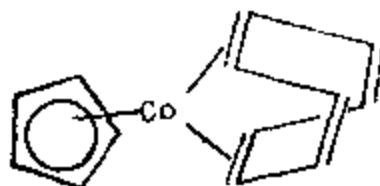
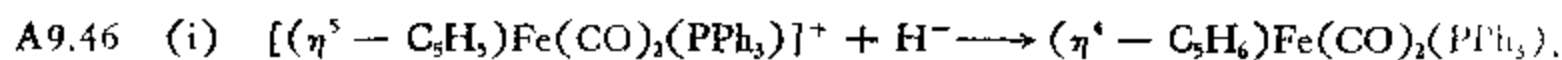
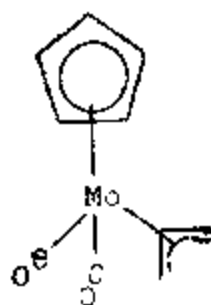
(ii) NiCl<sub>2</sub> + 2C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>MgBr  $\xrightarrow[\text{-10}^\circ\text{C}]{\text{乙醚}}$



(iii) (η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Mn(CO)<sub>3</sub> + PhC≡CPh  $\xrightarrow{\text{光}}$  (η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Mn(PhC≡CPh)(CO)<sub>2</sub>.

(iv) Na<sup>+</sup>[(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Mo(CO)<sub>3</sub>]<sup>-</sup> + C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>Cl → (η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)(CO)Mo





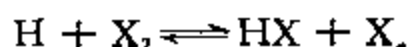
A9.48 在被取代的二茂铁中,取代基影响被取代环的反应性,也影响另一个环的反应性,从而影响整个分子的反应性.正如所预期的那样, -I 取代基(吸电子基团)相对地降低亲电试剂对被取代环的亲电攻击活性.例如,在二芳基化或二酰基化时,反应分别在两个环上发生,这里,酰基或芳基是吸电子基团.相反, +I 取代基活化被取代的环,发生同环双取代.例如,二烷基化,这里,烷基是给电子基团.

## 第十章 反应机理

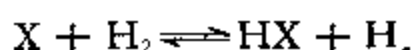
### 习 题

10.1 (i) 氢和卤素  $X_2$  的反应可用链式机理 A 而不能用机理 B 来解释. 试说明之.

机理 A:  $X_2 \rightleftharpoons 2X$



机理 B:  $H_2 \rightleftharpoons 2H,$



(ii) 已知  $PCl_5$  和  $SO_2$  的反应是氧原子转移反应:



提出这个反应的机理.

10.2 解释下列事实:

(i)  $NCl_3$  水解产生  $NH_3$  和  $HOCl$ , 而  $BCl_3$  水解产生  $B(OH)_3$  和  $HCl$ . 试解释之.

(ii)  $NF_3$  是唯一稳定的不易水解的第五族元素卤化物.

(iii) 三氯化磷水解得到磷酸和盐酸, 而三氯化氮水解得到氨和次氯酸.

10.3 解释下列事实:

(i) 四氯化硅比四氯化碳水解得更快.

(ii)  $Si-Cl$  键比  $Si-C$  键容易起反应得多, 虽然  $Si-Cl$  键更强.

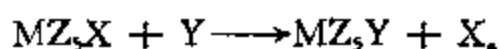
(iii) 硼的三氯化物, 三溴化物和三碘化物水解既快又完全, 而三氟化物与水形成 1:1 和 1:2 的加合物.

10.4 三氟化磷不同于其他三卤化物, 它只轻微地被水分解. 试解释之.

10.5 在  $P_4$  的碱性水解中, 一个  $P_4$  分子产生一个  $PH_3$  分子和三个次磷酸根 ( $H_2PO_2^-$ ) 离子. 提出一种合理的机理来说明这个反应.

[E. S. Gould, *Inorganic Reactions and Structure*, Holt, Rinehart, and Winston, New York, 1962, p. 252.]

10.6 已知下面的取代反应是按极限  $S_N1$  机理进行的:



实验的速率方程具有如下形式:

$$\text{速率} = K_1 K_2 [\text{MZ}_2\text{X}][\text{Y}] / K_3 [\text{X}] + K_4 [\text{Y}],$$

写出与上述信息一致的机理。明确指出所做的全部假设。在什么条件下  $\text{S}_{\text{N}}1$  机理成立?

10.7 已知一个反应服从一个两项的速率方程:

$$\text{速率} = K_1 [\text{M}] + K_2 [\text{M}][\text{Y}],$$

其中,  $\text{M}$  是金属络合物,  $\text{Y}$  是进来的亲核试剂。说明如何由实验获得  $K_1$  和  $K_2$  值。

10.8 实验证据表明:  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  中的羰基很快地从一个  $\text{Mn}$  原子转移到另一个  $\text{Mn}$  原子上。对这一过程提出合理的机理。

10.9 只依据晶体场概念, 预言  $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{4-}$  或  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  之中哪个离子更不稳定, 并说明理由。假定反应机理是形成七配位的中间体。

10.10 第一过渡系列某些二价金属离子的三联吡啶络合物在水溶液中的离解速率与自由配位体的浓度无关。数据收集如下。用晶体场理论讨论这个结果。

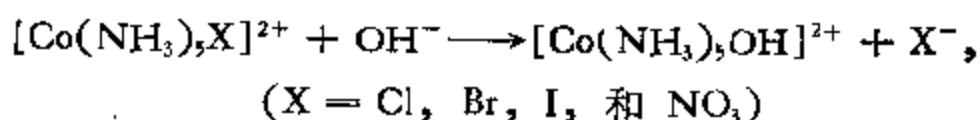
络合物	$10^3 K (\text{分}^{-1})$	$E_{\text{活化}} (\text{千卡/摩尔})$	$\Delta S^\ddagger (\text{熵单位})$
$[\text{Fe}(\text{terpy})]^{2+}$	398	18.0	-2
$[\text{Co}(\text{terpy})]^{2+}$	6.3	20.2	-3
$[\text{Ni}(\text{terpy})]^{2+}$	0.001	24.2	-6

10.11 在顺式和反式  $[\text{M}(\text{en})_2\text{LX}]^{n+}$  ( $\text{M}$  代表  $\text{Co}^{3+}$  或  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{en}$  代表  $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ ) 络合物水化作用 (aquation) 的空间历程研究中发现, 这两种金属络合物的顺式异构体反应时完全保持构型不变。然而反式异构体不是这样。这时  $\text{Co}^{3+}$  络合物主要产生顺式产物, 而  $\text{Cr}^{3+}$  络合物给出大量反式产物。还有, 在碱性水解中,  $\text{Cr}^{3+}$  络合物通常比类似的  $\text{Co}^{3+}$  络合物反应慢得多。由上述  $\text{Co}^{3+}$  和  $\text{Cr}^{3+}$  络合物水化反应的情况, 可得到什么结论?

10.12 与常见体系形成对照,  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^{2+}$  (其中  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$  和  $\text{I}$ ) 的水化速率按  $\text{Br} > \text{Cl} > \text{I}$  的顺序减小, 说明这些“奇怪的”结果。

[J. A. Broomhead and L. Kane-Maguire, *Inorg. Chem.*, **7**, 2519 (1968).]

10.13 以下反应中活化络合物的热焓,  $\Delta H_T$ , 或过渡焓 (从过渡态到产物的焓变化) 都是  $32.0 \pm 0.9$  千卡/摩尔:



据说这个结果支持离解机理。试说明之。

[D. A. House and H. K. J. Powell, *Inorg. Chem.*, **10**, 1583 (1971).]

10.14 近些年来, 广泛地研究了压力对反应速率的影响。说明如何能将活化体积

$\Delta V^\ddagger$  用于研究反应机理。

[G. A. Lawrance and D. R. Stranks, *Acc. Chem. Res.*, **12**, 403 (1979).]

10.15 对于一系列  $\text{Co}^{3+}$  络合物的水化作用, 在活化体积  $\Delta V^\ddagger$  和反应的摩尔体积  $\Delta V^\circ$  之间, 观察到有线性关系, 其斜率为 1. 对  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^{2+}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$  和  $\text{I}$ ) 的相应反应,  $\Delta V^\ddagger/\Delta V^\circ$  图的斜率只有 0.59. 从这些结果可以得到什么启示?

[W. E. Jones and T. W. Swaddle, *Chem. Commun.*, 998 (1969); W. E. Jones, L. R. Carey, and T. W. Swaddle, *Can. J. Chem.*, **50**, 2739 (1972).]

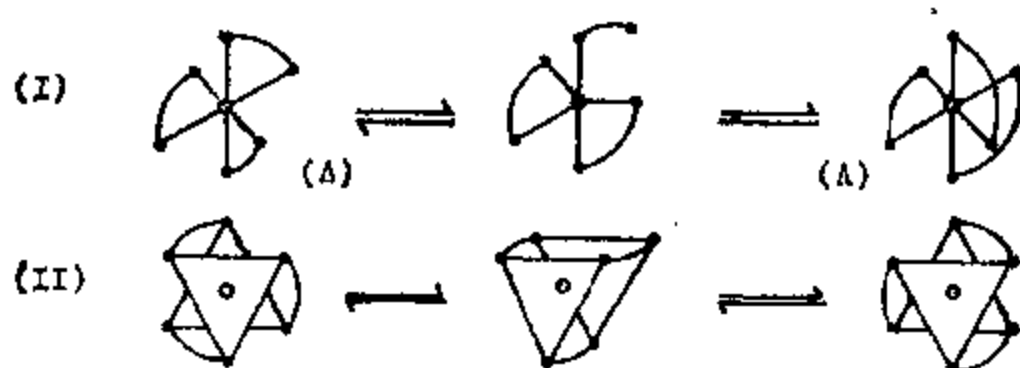
10.16 与  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{3+}$  的水交换的  $\Delta V^\ddagger$  为小的正值相反,  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ,  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{3+}$  和  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{3+}$  的水交换的  $\Delta V^\ddagger$  为负值, 这可用  $\text{Ia}$  缔合交换机理来解释. 试说明之.

[T. W. Swaddle and D. R. Stranks, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 8357 (1972); D. R. Stranks and T. W. Swaddle, *ibid.*, **93**, 2783 (1971).]

10.17 在  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{3+}$  和水之间进行水交换的  $\Delta V^\ddagger$  ( $-4.1$  毫升/摩尔),  $\Delta H^\ddagger$  (24.6 千卡/摩尔) 和  $\Delta S^\ddagger$  ( $-0.8\text{e. u.}$ ) 值比  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{3+}$  和水交换的相应值 (分别为 1.2 毫升/摩尔, 26.6 千卡/摩尔和  $6.7\text{e. u.}$ ) 低, 这被看作是  $\text{Rh}^{3+}$  反应的双分子特征的证据. 试说明之.

[F. Monacelli and E. Viel, *Inorg. Chem. Acta*, **1**, 467 (1967); T. W. Swaddle and D. R. Stranks, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 8357 (1972).]

10.18 对于具有双螯配位体的八面体络合物的外消旋反应, 人们提出了两种不同类型的分子内机理. 一端离解机理 (I) 包括断开一个螯合键, 再重排成一个五配位的过渡态. 另一种是扭歪机理 (II), 通过一个非活性的三角棱锥过渡态进行而没有键断开.



络合物 <sup>1)</sup>	$\Delta V^\ddagger$ (厘米 <sup>3</sup> /摩尔)
$[\text{Cr}(\text{ox})_3]^{3-}$	$-16.3 \pm 0.4$
$[\text{Cr}(\text{ox})_2(\text{phen})]^-$	$-12.3 \pm 0.3$
$[\text{Cr}(\text{ox})_2(\text{dipy})]^-$	$-12.0 \pm 0.3$
$[\text{Cr}(\text{ox})(\text{phen})_2]^+$	$-1.5 \pm 0.3$
$[\text{Cr}(\text{ox})(\text{dipy})_2]^+$	$-1.0 \pm 0.2$
$[\text{Cr}(\text{phen})_3]^{3+}$	$+3.3 \pm 0.3$
$[\text{Cr}(\text{dipy})_3]^{3+}$	$+3.0 \pm 0.3$

1) 缩写符号 ox, phen 和 dipy 分别表示草酸, 邻-二氮杂菲和联吡啶.

从表中列出的某些八面体  $\text{Cr}^{3+}$  络合物的外消旋反应活化体积  $\Delta V^\ddagger$  的数值,可以得出什么结论?

[G. A. Lawrance and D. R. Stranks, *Inorg. Chem.*, **16**, 929 (1977).]

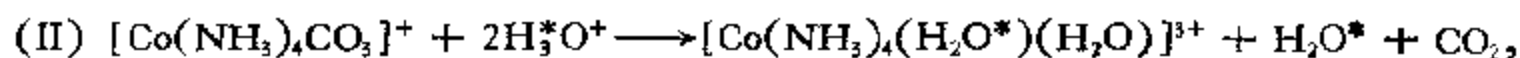
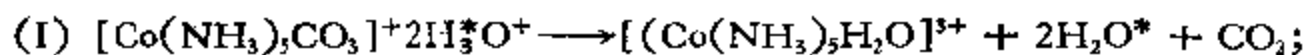
10.19  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^{2+}$  (其中  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$  和  $\text{I}$ ) 络合物的水化作用比相应的  $\text{Co}^{3+}$  络合物慢,且相对速率顺序为  $\text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$ . 将  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$  水化作用的活化参数与  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$  的比较,两者差别很小;  $\text{Rh}^{3+}$  反应的活化能稍高一些,而频率因子比较低,试解释之.

[G. C. Lalor and G. W. Bushnell, *J. Chem. Soc. A*, 2250 (1968); C. S. Davis and G. C. Lalor, *ibid.*, 2328 (1968).]

10.20 络合物系列  $[\text{M}(\text{NH}_3)_5\text{OCOCF}_3]^{2+}$  ( $\text{M} = \text{Co}, \text{Rh}$  和  $\text{Ir}$ ) 的水化速率常数相似,试解释之.

[F. Monacelli, F. Basolo, and R. G. Pearson, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **24**, 1241 (1962).]

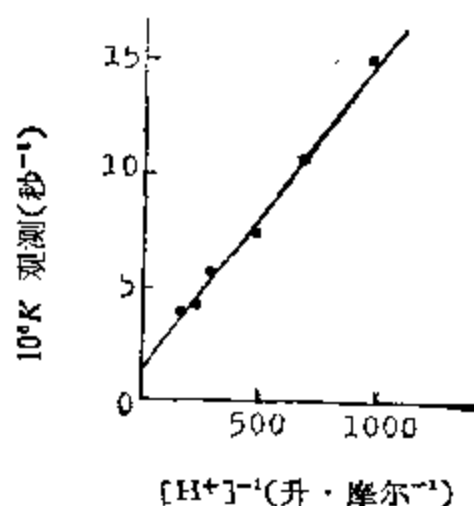
10.21 在用  $^{18}\text{O}$  标记的水作为溶剂的水溶液中,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{CO}_3]^+$  和  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]^+$  阳离子的酸性水解反应为:



已经发现: 在反应 (I) 的两种产物  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{3+}$  和  $\text{CO}_2$  中都很少或根本没有  $^{18}\text{O}$ ; 相反,在产物  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$  中,几乎一半的水含有  $^{18}\text{O}$ . 试提出这些反应的机理.

[J. P. Hunt, A. C. Rutenberg, and H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 268 (1952); C. A. Bunton and D. R. Llewellyn, *J. Chem. Soc.*, 1692 (1953); F. A. Posey and H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 4099 (1953).]

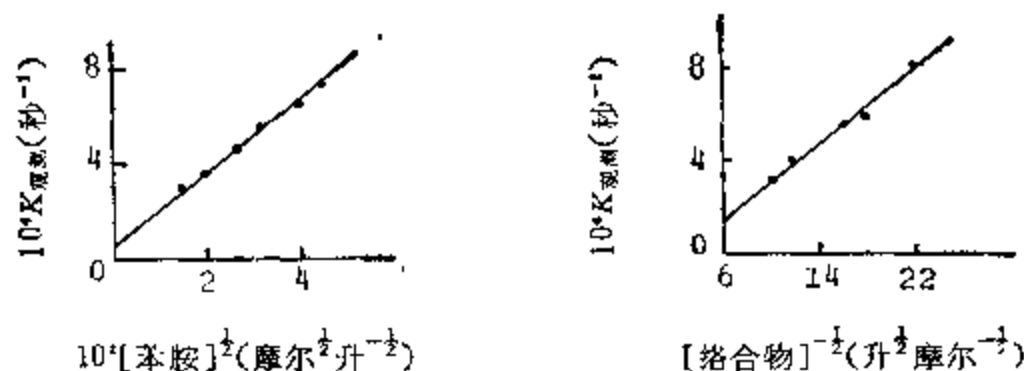
10.22 在  $40^\circ\text{C}$  下从顺式  $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{PhNH}_2)\text{Cl}]$  ( $\text{en} = \text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ ) 溶液释放  $\text{Cl}^-$  的反应中,  $K_{\text{观测}}$  对  $[\text{H}^+]^{-1}$  作图如下. 反应络合物的起始浓度为 2.6 毫摩尔/升.



从上图能得到关于反应机理的什么结论?

[S. C. Chan and O. W. Lau, *Aust. J. Chem.*, **22**, 1851 (1969).]

10.23 在  $40^\circ\text{C}$  下从顺式- $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{PhNH}_2)\text{Cl}]^{2+}$  ( $\text{en} = \text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ ) 溶液释放  $\text{Cl}^-$  的反应中,  $K_{\text{观测}}$  对 (a) (苯胺) $^{1/2}$  和 (b) 初始络合物浓度平方根的倒数作图如下:



对(a), 初始络合物浓度为 2.3 毫摩尔/升; 对(b), 苯胺浓度保持为 2 毫摩尔/升不变, 提出与上页图一致的反应机理。

[S. C. Chan and O. W. Lau, *Aust. J. Chem.*, **22**, 1851 (1969).]

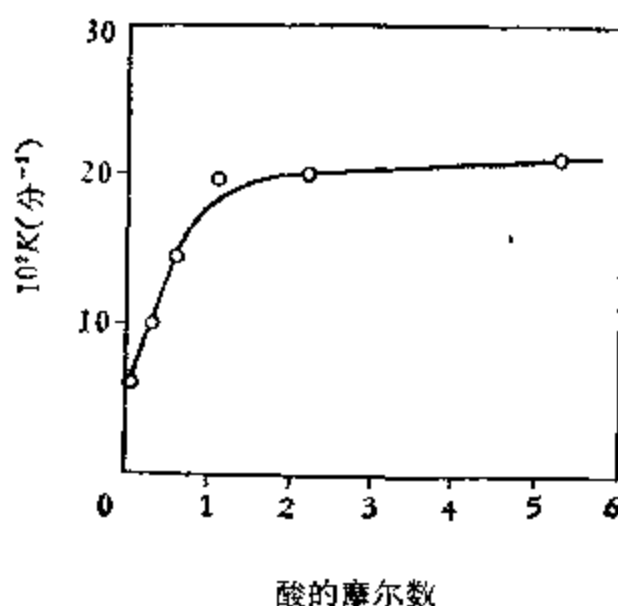
10.24 下表给出在 30°C 时硝酸水溶液介质中, 一氯五烷胺基络钴(III)络合物,  $[\text{Co}(\text{RNH}_2)_5\text{Cl}]^{2+}$ , 水化作用的动力学参数。

R	$10^3 K$ (分 <sup>-1</sup> )	$E_{\text{活化}}$ (千卡/摩尔)
H	0.0186	23.5
Me	0.389	22.0
Et	1.82	21.9
n-Pr	2.07	21.5
n-Bu	2.3	21.4

- 现有的数据表明,  $\text{Co}^{3+}$  络合物水化作用是  $\text{S}_{\text{N}}1$  机理吗?
- 设计一个实验来为你所提出的机理提供进一步的证据。

[R. Mitzner, P. Blankenburg, and W. Depkat, *Z. für phys. Chem. (Leipzig)*, **245**, 260 (1970); L. F. Book, K. Y. Hui, O. W. Lau, and W. -K. Li, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **426**, 425 (1976).]

10.25 在 35°C 时酸对  $[\text{Fe}(\text{dipy})_3]^{2+}$  (dipy 表示联吡啶) 离解速率的影响如下图所示, 试解释之。



[J. H. Baxendale and P. George, *Trans. Faraday Soc.*, **46**, 736 (1950); F. Basolo, J. C. Hayes, and H. M. Neumann, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 3807 (1954).]

10.26  $[\text{Fe}(\text{dipy})_3]^{2+}$  (dipy 代表联吡啶) 的离解强烈地被酸催化, 而  $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$



(phen 代表邻-二氮杂菲)的离解与酸的关系不大。试解释之。

[J. E. Dickens, F. Basolo, and H. M. Neumana, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 1286 (1957).]

10.27 在  $\text{Co}^{3+}$  胺络合物的取代反应中, 除  $\text{H}_2\text{O}$  外, 氢氧根离子是唯一的强亲核试剂,  $\text{Co}^{3+}$  胺络合物的碱性水解和非催化水解的速率常数之比  $K_{\text{OH}}/K_{\text{H}_2\text{O}}$  通常是  $10^7 \sim 10^8$  的数量级。但是对于络合物  $[\text{Co}(\text{en})_2\text{CO}_3]^+$  (en 代表  $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ ), 这个比值是 6.5。试解释之。

[D. J. Francis and R. B. Jordan, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 6626 (1969).]

10.28 立体化学的研究表明,  $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{A})\text{X}]^{n+}$  (en 代表  $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ ) 型络合物的碱性水解不论对顺式或反式异构体, 常常都伴随着相当大的空间构型变化。现有数据收集于下表。试用  $\text{S}_{\text{N}}1$  CB 和  $\text{S}_{\text{N}}2$  机理来说明这些结果。

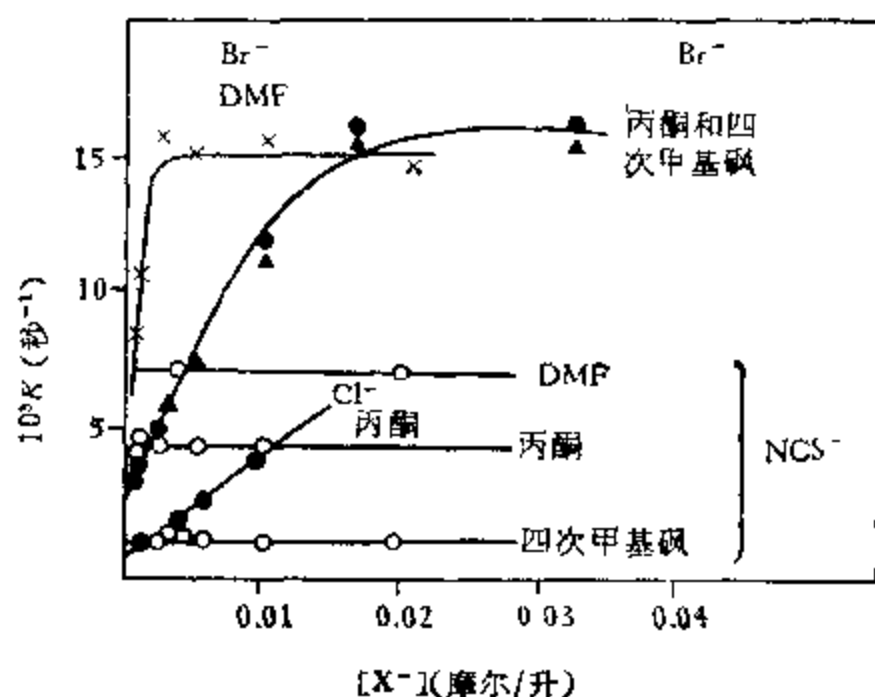
反式 A	X	%顺式产物	顺式 AD 形式 <sup>1)</sup>	X	%顺式产物	
					D	L
Cl	Cl	5	Cl	Cl	21	16
Cl	Br	5	Cl	Br	总和=30	
$\text{NO}_2$	Cl	6	$\text{NO}_2$	Cl	46	21
$\text{NO}_2$	NCS	10	$\text{NO}_2$	NCS	总和=55	
OH	Cl	94	OH	Cl	61	36
OH	Br	90	OH	Br	总和=96	
NCS	Cl	76	NCS	Cl	56	24
NCS	Br	81				

1) 用纯 D (光学的) 异构体做起始物质。

[F. Basolo, B. D. Stone, and R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 819 (1953); R. G. Pearson and F. Basolo, *Inorg. Chem.*, **4**, 1522 (1965); S. C. Chan and J. Miller, *Rev. Pure and Appl. Chem.*, **15**, 11 (1965).]

10.29 对于水溶液中  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{3+}$  的阴离子化 (anation) 反应,

$[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{3+} + \text{X}^{n-} \longrightarrow [\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^{(3-n)+} + \text{H}_2\text{O}$ , 当  $\text{X}^{n-}$  分别为  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$  和  $\text{Br}^-$  时,  $K_{\text{X}}/K_{\text{H}_2\text{O}}$  比值分别为 1.0, 2.6 和 4.9, 其中  $K_{\text{X}}$  是阴离子化反应速率常数,  $K_{\text{H}_2\text{O}}$  是交换速率常数 (即 X 是  $\text{H}_2\text{O}$ )。这些比值比通常碰到的  $\text{Co}^{3+}$  水络合物阴离子化反应的比值要高。试解释之。



值要高。试解释之。

[F. Mouacalla, *Inorg. Chim. Acta.* **3**, 265 (1968).]

10.30 反应  $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NO}_2)_2\text{H}_2\text{O}]^{3+}$  (en =  $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ ) 在各种溶剂中的阴离子化反应产生了一些有意思的结果, 如左图所示。试说明之。

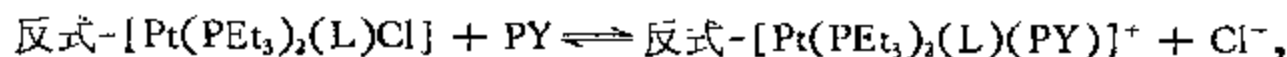
[C. H. Langford and M. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.*, **B6**, 229 (1964); M. L. Tobe and M. Hughes, *J. Chem. Soc.*, 1204 (1965).]

10.31  $\text{Pt}^{2+}$  络合物的电荷对于决定络合物  $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ 、顺式和反式  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_3]^-$ 、顺式和反式  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$  以及  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]^+$  的水解速率的作用很小, 而  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$  与  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$  的酸性水解速率之比为  $10^3:1$ , 试解释之。

[M. A. Tucker, C. B. Colvin, and D. S. Martin, Jr., *Inorg. Chem.*, **3**, 1373 (1964).]

10.32 在正方形平面络合物的取代反应中, 一个好的反位活化基团也是一个好的进入基团。试解释之。

10.33 某些  $\text{Pt}^{2+}$  络合物在乙醇中的反应速率测量值变化如下:



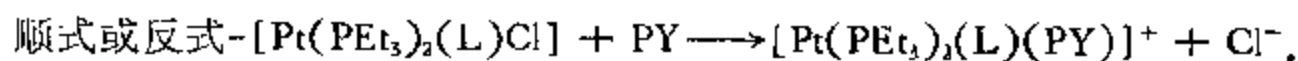
配位体 L	$K_{\text{obs}}(\text{秒}^{-1})$	温度( $^{\circ}\text{C}$ )
$\text{PMe}_3$	$2 \times 10^{-3}$	0
$\text{H}^-$	$4.7 \times 10^{-3}$	0
$\text{PEt}_3$	$4.1 \times 10^{-2}$	0
$\text{Me}^-$	$6.0 \times 10^{-4}$	25
$\text{C}_6\text{H}_7^-$	$1.2 \times 10^{-4}$	25
$\text{Cl}^-$	$3.5 \times 10^{-6}$	25

[PY] = 吡啶的浓度 = 0.006M.

试解释之。

[F. Basolo, J. Chatt, H. B. Gray, R. G. Pearson, and B. L. Shaw, *J. Chem. Soc.*, 2207 (1961).]

10.34 各种  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2(\text{L})\text{Cl}]$  络合物与吡啶在乙醇中的反应速率表明, 反应物中存在空间障碍使取代速率降低。试说明下表中给出的结果。



配位体 L	$K_{\text{obs}}(\text{秒}^{-1})(25^{\circ}\text{C})$	
	L 与 Cl 反位	L 与 Cl 顺位
苯基	$1.2 \times 10^{-4}$	$8.0 \times 10^{-5}(0^{\circ}\text{C})$
邻甲苯基	$1.7 \times 10^{-4}$	$2.0 \times 10^{-4}(0^{\circ}\text{C})$
2,4,6-三甲苯基	$3.4 \times 10^{-4}$	$1.0 \times 10^{-4}$

[PY] = 吡啶的浓度 = 0.0062M.

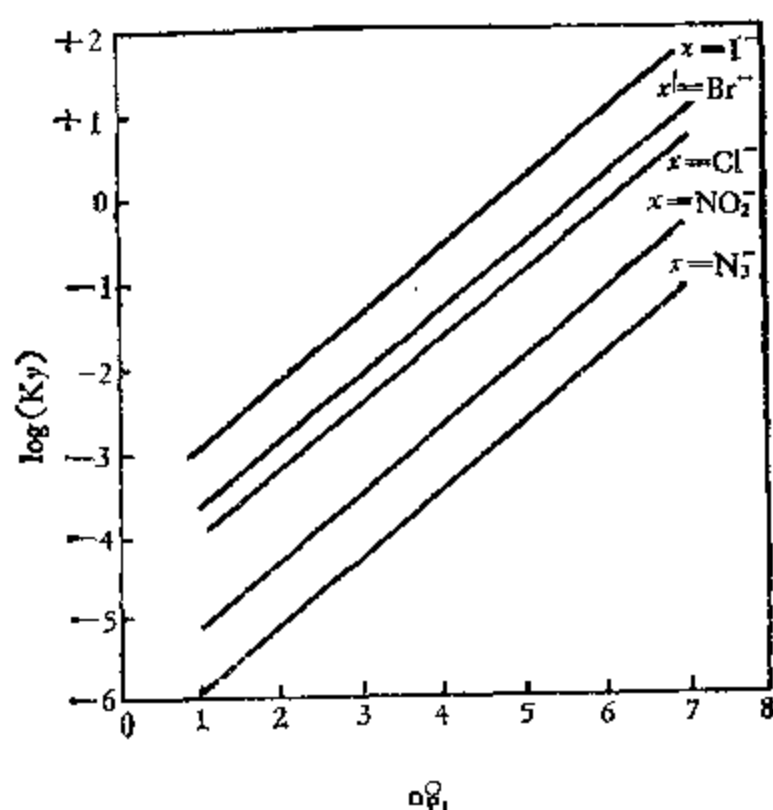
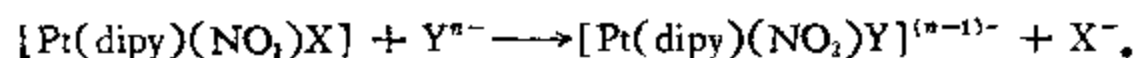
[F. Basolo, J. Chatt, H. B. Gray, R. G. Pearson, and B. L. Shaw, *J. Chem. Soc.*, 2207 (1961).]

10.35 说明下列某些  $\text{Pt}^{2+}$  络合物在  $30^\circ\text{C}$  水溶剂中的取代反应活化参数。

络合物	试剂	$10^3 k (M^{-1}\text{秒}^{-1})$	$\Delta H^\ddagger$ (千卡/摩尔)	$\Delta S^\ddagger$ (e.u.)
$[\text{Pt}(\text{dien})\text{Cl}]^+$ (dien代表 $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2$ $\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2$ $\text{NH}_2$ )	$\text{H}_2\text{O}$	0.0002	20	-18
	$\text{N}_3^-$	5.2	16	-17
	$\text{Br}^-$	7	13	-25
	$\text{I}^-$	170	11	-25
	$\text{SCN}^-$	270	10	-28
	$(\text{NH}_2)_2\text{CS}$	580	8.5	-31
$[\text{Pt}(\text{dien})\text{X}]^+$ $\text{X} = \text{Cl}^-$ $\text{Br}^-$ $\text{I}^-$ $\text{N}_3^-$ $\text{NO}_2^-$ $\text{SCN}^-$	$(\text{NH}_2)_2\text{CS}$	580	8.5	-31
	$(\text{NH}_2)_2\text{CS}$	1300	8.5	-29
	$(\text{NH}_2)_2\text{CS}$	1300	9.0	-27
	$(\text{NH}_2)_2\text{CS}$	15	13.0	-24
	$(\text{NH}_2)_2\text{CS}$	0.35	13.5	-30
	$(\text{NH}_2)_2\text{CS}$	20	15.5	-14

10.36 正方形平面络合物的取代反应保持空间构型不变，而在八面体络合物的取代反应中发现较大的空间构型变化。试解释之。

10.37 对于  $[\text{Pt}(\text{dipy})(\text{NO}_2)\text{X}]$  (dipy 是联吡啶) 与 Y 在  $25^\circ\text{C}$  的反应，释放基因对  $\log(K_y)$  ( $K_y$  为 Y 的双分子反应二级速率常数) 和  $\rho_{\text{H}}^{\text{H}}$  (Y 的亲核活性常数) 之间线性关系的影响如下图所示。由这些结果可以得到什么启示？



[L. Cattalini and M. Martelli, *Gazz. Chim. Ital.*, **97**, 488 (1967).]

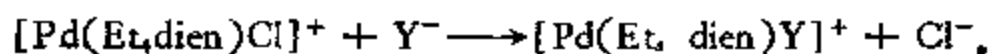
10.38 放射性  $\text{Cl}^-$  和反式  $[\text{Pt}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^{2+}$  ( $\text{en} = \text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ ) 的交换研究表明,交换速率非常慢,除非用  $[\text{Pt}(\text{en})_2]^{2+}$  催化。已知催化交换的速率方程表达式为:

$$\text{速率} = K[\text{Pt}^{4+}][\text{Pt}^{2+}][\text{Cl}^-]$$

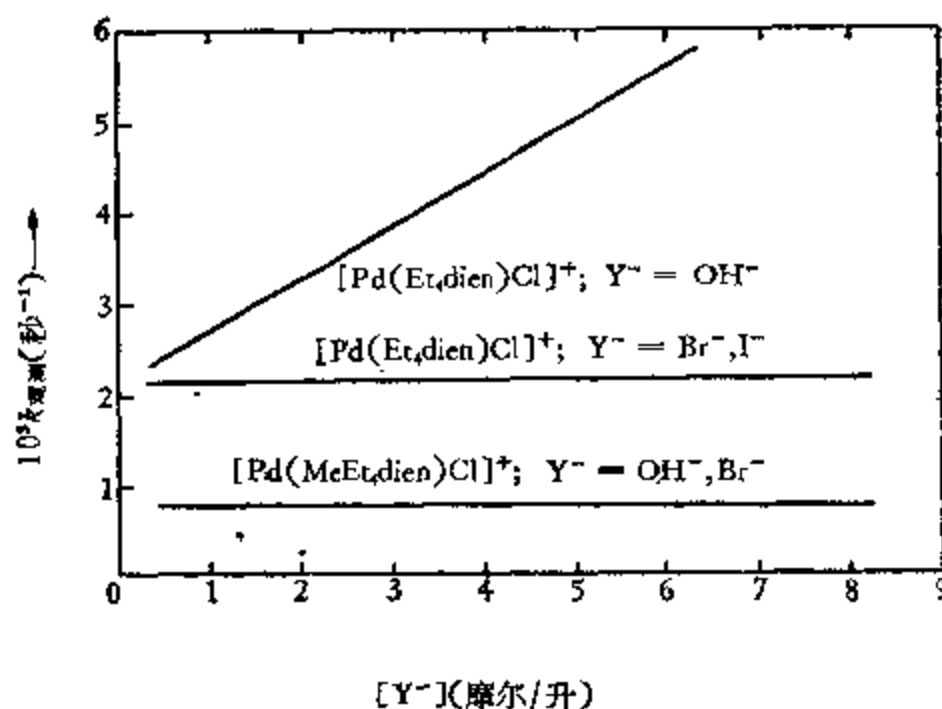
提出催化反应的机理。

[F. Basolo, P. H. Wilks, R. G. Pearson, and R. G. Wilkins, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **6**, 161 (1958).]

10.39 在  $25^\circ\text{C}$  水中,  $[\text{Pd}(\text{Et}_4\text{dien})\text{Cl}]^+$  和  $[\text{Pd}(\text{MeEt}_4\text{dien})\text{Cl}]^+$  被各种亲核试剂 ( $\text{Y}^- = \text{OH}^-$ ,  $\text{Br}^-$  和  $\text{I}^-$ ) 取代的反应速率常数 ( $K_{\text{obs}}$ ) 观测值已有报道,并汇总于下图中。试解释之。



( $\text{Et}_4\text{dien} =$  四乙基代二乙撑三胺)



[W. H. Baddley and F. Basolo, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 2075 (1964) and **88**, 2944 (1966); J. B. Goddard and F. Basolo, *Inorg. Chem.*, **7**, 936; 2456 (1968).]

10.40  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pd}^{2+}$  和  $\text{Pt}^{2+}$  的类似络合物对于取代反应的相对反应活性约为  $10^{7-8}$ :  $10^{5-6}$ :1。试解释之。

10.41  $\text{Au}^{3+}$  和  $\text{Pt}^{2+}$  是等电子的,它也形成很稳定的低自旋正方形平面络合物,  $\text{Au}^{3+}$  络合物取代反应的动力学数据还表明,速率方程包括两项,但通过溶剂进行反应的贡献是次要的。此外,  $\text{Au}^{3+}$  络合物起反应比  $\text{Pt}^{2+}$  络合物快得多。试解释之。

[W. H. Baddley, F. Basolo, H. B. Gray, Nolting, and A. J. Poe, *Inorg. Chem.*, **2**, 921 (1963); W. H. Baddley and F. Basolo, *Inorg. Chem.*, **3**, 1087 (1964).]

10.42 过量的吡啶 (PY) 与  $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]^{2-}$  在水溶液中反应只得到  $\text{Rh}(\text{PY})_3\text{Cl}_3$ 。在室温下加入少量的乙醇催化此反应并得到定量的  $[\text{Rh}(\text{PY})_4\text{Cl}_2]^+$ ; 没观察到中间组份  $\text{Rh}(\text{PY})_3\text{Cl}_3$ 。提出制备  $[\text{Rh}(\text{PY})_4\text{Cl}_2]^+$  的一种可能的反应机理。你认为用同样的方法能成功地合成  $[\text{Rh}(\text{PY})_4(\text{SCN})_2]^+$  吗?

10.43 纯化的反式- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^{2+}$  ( $\text{en} = \text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ ) 被过量的 KCN 水溶液转化成反式- $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{OH})\text{Cl}]^+$ 。但在上述反应中若有  $\text{Co}^{3+}$  存在时, 得到相当多的  $[\text{Co}(\text{CN})_5\text{Cl}]^{3-}$ 。试提出这两个反应的机理。

10.44 有人指出:  $\text{N}_3^-$  和  $\text{NCS}^-$  络合物的相对还原速率可用来区别电子转移反应的内层和外层机理。试解释之。

[J. H. Espenson, *Inorg. Chem.*, 4, 121 (1965).]

10.45 说明下列水溶液中电子转移反应的结果。

还原剂	氧化剂	机理 <sup>1)</sup>	$k, \text{M}^{-1} \text{秒}^{-1} (25^\circ\text{C})$			
			X = F	Cl	Br	I
$\text{Cr}^{2+}$	$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6\text{X}]^{2+}$	i. S.	$2.7 \times 10^{-4}$	$5.1 \times 10^{-3}$	0.32	—
$\text{Cr}^{2+}$	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{X}]^{2+}$	i. S.	$2.5 \times 10^3$	$6 \times 10^3$	$1.4 \times 10^6$	$3 \times 10^6$
$\text{Eu}^{2+}$	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{X}]^{2+}$	i. S.	$2.6 \times 10^4$	$3.9 \times 10^3$	$2.5 \times 10^2$	$1.2 \times 10^3$
$\text{Fe}^{2+}$	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{X}]^{2+}$	i. S.	$6.6 \times 10^{-3}$	$1.4 \times 10^{-3}$	$7.3 \times 10^{-4}$	—
$\text{V}^{2+}$	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{X}]^{2+}$	O. S.	2.6	5	25	120
$\text{V}^{2+}$	$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{X}]^{2+}$	O. S.	—	$3.3 \times 10^3$	$5.1 \times 10^3$	—
$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{X}]^{2+}$	O. S.	—	$2.6 \times 10^4$	$1.6 \times 10^3$	$6.7 \times 10^3$

1) i.S.=内层机理, O.S.=外层机理。

10.46  $25^\circ\text{C}$  下  $\text{Co}^{2+}-\text{Co}^{3+}$  电子交换反应的速率参数收集于下表中 (en 和 phen 分别代表乙二胺和邻-二氮杂菲。)

$\text{Co}^{2+}-\text{Co}^{3+}$ 体系	$K$ (升/摩尔·秒)	$\Delta H^\ddagger$ (千卡/摩尔)	$\Delta S^\ddagger$ (e.u.)
$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} - [\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	4.0	12	-17
$[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{4-} - [\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$	$9 \times 10^{-7}$	—	—
$[\text{Co}(\text{EDTA})]^{2-} - [\text{Co}(\text{EDTA})]^{3-}$	$4 \times 10^{-7}$	22	-17
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+} - [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	$< 10^{-11} (65^\circ\text{C})$	—	—
$[\text{Co}(\text{en})_3]^{2+} - [\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$	$5 \times 10^{-5}$	13.2	-31
$[\text{Co}(\text{phen})_3]^{2+} - [\text{Co}(\text{phen})_3]^{3+}$	4.0	5.1	-34

(i) 讨论电子交换速率的变化趋势。

(ii) 预测  $[\text{CoF}_6]^{4-} - [\text{CoF}_6]^{3-}$  和  $[\text{Co}(\text{diars})_3]^{2+} - [\text{Co}(\text{diars})_3]^{3+}$  体系的交换速率。(diars 是  $\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4(\text{AsMe}_2)_2$ )。

10.47 用  $\text{Cr}^{2+}$  还原  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$  比还原  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  快约 1000 倍。试解释之。

10.48 预测下列交换反应是快还是慢,并说明理由。

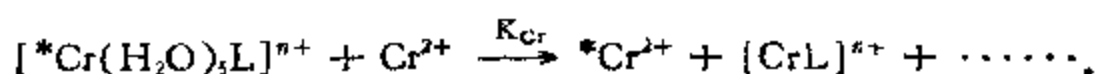
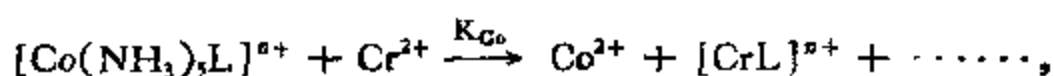
(i)  $[\text{Cr}(\text{dipy})_3]^{3+}$  和  $[\text{Cr}(\text{dipy})_3]^{2+}$ ;

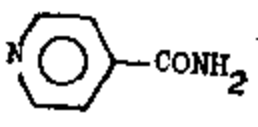
(ii)  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  和  $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ ;

(iii)  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  和  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 。

注 dipy = 联吡啶, phen = 邻-二氮杂菲。

10.49 考虑下列  $\text{Co}^{3+}$  络合物和  $\text{Cr}^{3+}$  络合物的还原反应:



L	$k_{\text{Co}}/k_{\text{Cr}}$
$\text{F}^-$	$3.4 \times 10^7$
$\text{Cl}^-$	$\sim 3 \times 10^4$
$\text{MeCO}_2^-$	$> 3 \times 10^3$
 (异菸酰胺)	10

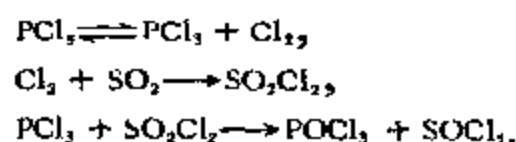
由所给的数据,你能否判断异菸酰胺络合物是按交换机理还是按自由基离子机理进行反应的?

[H. Taube and F. Nordmeyer, J. Am. Chem. Soc., 90, 1172 (1968).]

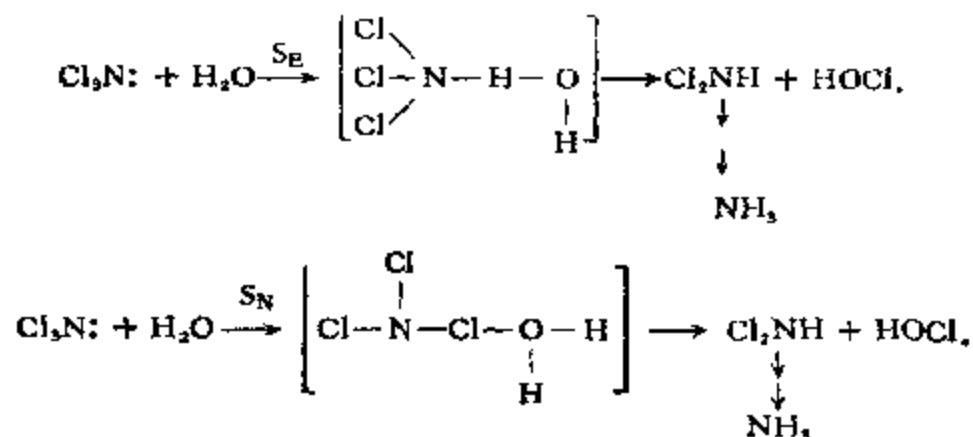
## 答 案

A10.1 (i) 两种机理都包括自由基,主要差别在于反应链是由氢原子还是由卤素原子引发。因为氢的键能比所有卤素的键能都大,所以机理 B 是不大可能的。

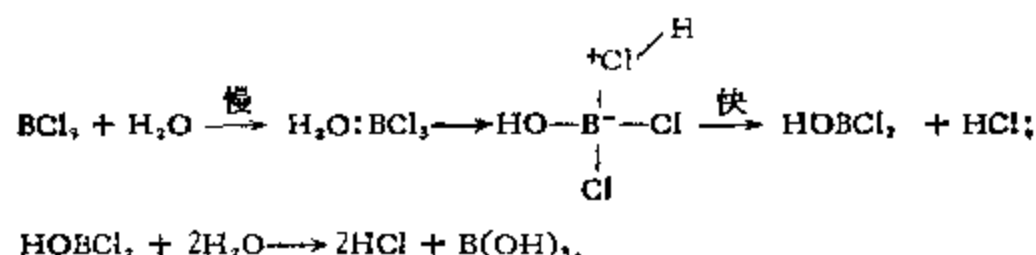
(ii) 提出的反应机理为:



A10.2 (i)  $\text{NCl}_3$  的水解可以沿  $\text{S}_{\text{E}}$  途径或者通过 Cl 原子的  $\text{S}_{\text{N}}$  途径进行(氯原子使用它的空 d 轨道可以扩充它的八电子隅)。这两种途径都导致生成  $\text{NH}_3$ :

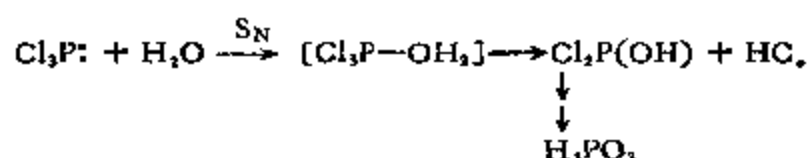


另一方面,



(ii) 在  $\text{NF}_3$  中,  $\text{N}^{\delta+}-\text{F}^{\delta-}$  占优势,  $\text{NF}_3$  不具有给予体性质。在 N 或 F 中也没有空轨道接受来自  $\text{H}_2\text{O}$  的孤对电子。于是不利于形成任何过渡态,  $\text{NF}_3$  不容易水解。

(iii) 磷具有低能量的空  $d$  轨道, 可以接受来自亲核的  $\text{H}_2\text{O}$  分子的孤对电子, 而 N 不具有这种性质。

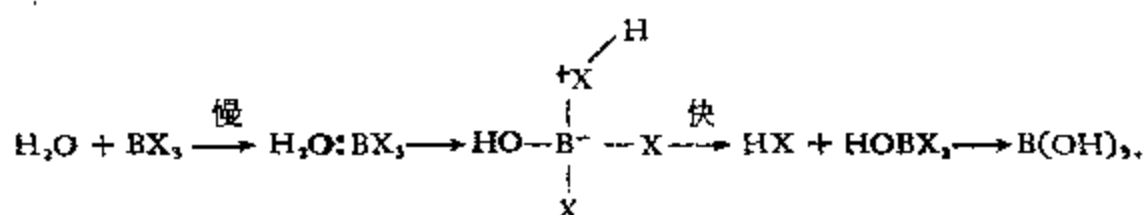


对于  $\text{NCl}_3$  的水解, 见 (i)。

A10.3 (i) Si 中的  $3d$  轨道由于电负性更强的氯原子而收缩, 致使它可以接受来自水分子的孤对电子。这样就促进了过渡态的形成, 并且活化能比较低, 因此  $\text{SiCl}_4$  水解很快。在  $\text{CCl}_4$  中, 没有空轨道可用来形成过渡态。

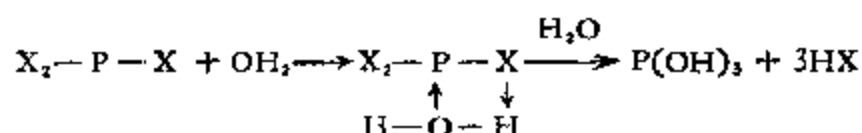
(ii)  $\text{Si}-\text{Cl}$  和  $\text{Si}-\text{C}$  键都存在电荷分离, 并且  $\text{Si}-\text{Cl}$  键的离子性比  $\text{Si}-\text{C}$  键的大, 由于  $\delta^+\text{Si}-\text{Cl}^{\delta-}$  键的极性比较强, 致使硅原子更容易受到亲核基团如  $\text{OH}^-$  的攻击。

(iii) 三卤化硼的水解机理可能包括水与卤化物之间形成加合物, 通过一个质子的转移进行重排, 接着释放出  $\text{HX}$ , 即:



在上述机理中, 配位络合物中配位的质子溶剂分子 ( $\text{H}_2\text{O}$ ) 酸性变得更强, 而释放的基团 (X) 碱性变得更强。对于  $\text{BF}_3$ , 由于氟原子向硼的  $p\pi-p\pi$  回授产生较大的共振稳定作用, 它们的酸性比其他三卤化硼的酸性弱, 即在  $\text{BX}_3$  中, F 基的碱性比其他卤素的碱性弱。因此,  $\text{BF}_3$  与水生成加合物而不发生水解作用。

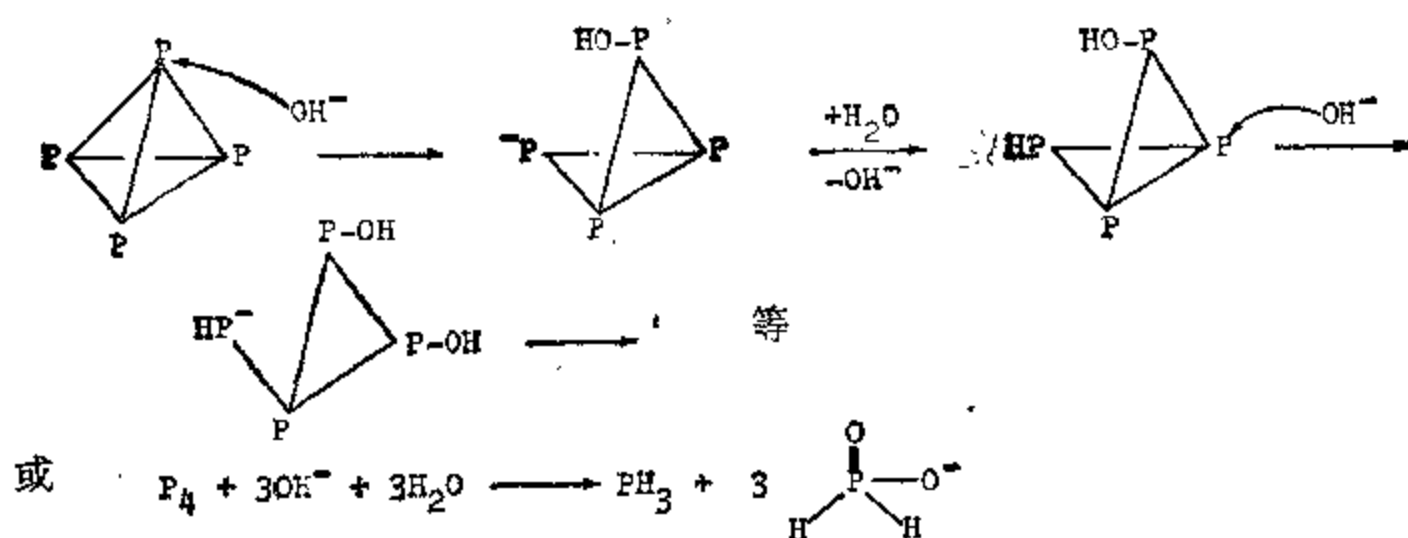
A10.4 三卤化磷 ( $\text{PX}_3$ ) 通过  $\text{S}_\text{N}2$  机理进行水解。反应最可能在电负性较小的 P 原子处发生, 它有空  $d$  轨道可与水中的 O 原子成键。于是,  $\text{PX}_3$  水解产生亚磷酸和卤化氢。



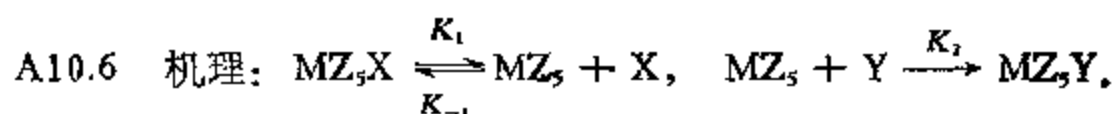
对  $\text{PX}_3$  观察到的反应速率顺序是:  $\text{I} > \text{Br} > \text{Cl} > \text{F}$ , 说明键的断裂必定是重要的一步,  $\text{PF}_3$  水解的活化能比较高支持这种看法。根据  $\text{PX}_3$  中的  $p\pi-d\pi$  回授键可以说明为什么  $\text{P}-\text{F}$  键强度超过其他  $\text{P}-\text{X}$  键强度。三氟化物的这种  $\pi$  键效应最大, 这可以从将这些分子的  $\text{P}-\text{X}$  键长观测值与由共价半径简单加和估算的键长值比较看出。

	PF <sub>3</sub>	PCl <sub>3</sub>	PBr <sub>3</sub>	PI <sub>3</sub>
P—X 键长观测值 (Å)	1.52	2.00	2.23	2.47
P—X 键长估算值 (Å)	1.74	2.09	2.24	2.43

#### A10.5



上面的反应途径是一种推测,进一步的推测留给读者!



对组分 XZ, 采用稳态近似:

$$K_1[MZ_5X] = K_{-1}[MZ_5][X] + K_2[MZ_5][Y],$$

或  $[MZ_5] = K_1[MZ_5X]/(K_{-1}[X] + K_2[Y]).$

$$\text{速率} = K_2[MZ_5][Y] = K_1K_2[MZ_5X][Y]/(K_{-1}[X] + K_2[Y]).$$

为得到 S<sub>N</sub>1 机理, 显然 MZ<sub>5</sub>X 的离解应该是决定速率的过程. 还有, 中间产物 MZ<sub>5</sub>, 一旦形成, 它就很快地与 Y 反应形成 MZ<sub>5</sub>Y; 只有很少数的 MZ<sub>5</sub> 与 X 反应形成原来的络合物.

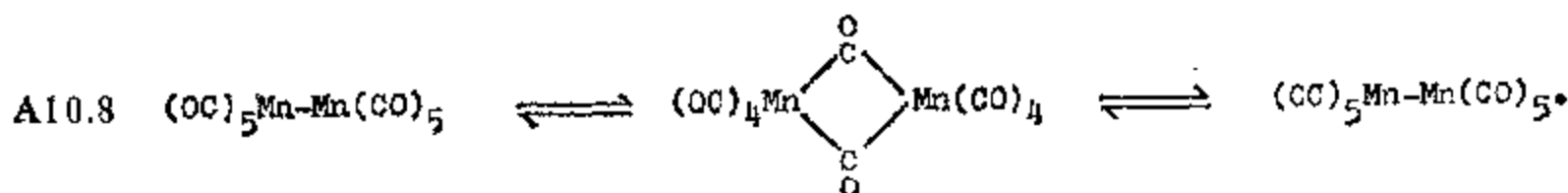
A10.7 实验总是使用过量的 Y, 因而是在假一级反应条件下进行的. 实验的一级速率常数 K<sub>观测</sub> 由下式给出:

$$\text{速率} = K_{\text{观测}}[M],$$

因此,

$$K_{\text{观测}} = K_1 + K_2[Y].$$

由此可知, 用 K<sub>观测</sub> 对 [Y] 作图应得直线, 其截距为 K<sub>1</sub> (属于与试剂无关的反应途径), 其斜率为 k<sub>2</sub> (属于与试剂有关的反应途径).





A10.9 根据晶体场概念,某些离子的不稳定性可以通过估计有关过程的晶体场活化能 (CFAE) 进行比较。给活化络合物假定一种构型,通过比较初始络合物和过渡态的晶体场稳定化能 (CFSE) 就可以估计出某一特殊机理的 CFAE。五角双锥体和八面体楔形结构是常见的七配位体过渡态。假设过渡态是五角双锥体,在强  $\text{CN}^-$  晶体场中,  $\text{Mn}^{2+}(\text{d}^5)$  和  $\text{Fe}^{2+}(\text{d}^6)$  体系的 CFAE 估计值分别为  $1.70\text{Dq}$  和  $8.52\text{Dq}$ 。如果是八面体楔形过渡状态,则 CFAE 值分别为  $1.74\text{Dq}$  和  $3.63\text{Dq}$ 。由此可见,对于两种假设的过渡态,  $\text{Mn}^{2+}$  都更不稳定。

A10.10 离解反应被认为是  $\text{S}_{\text{N}}1$  (离解的) 反应,因为反应速率与自由配位体浓度无关。给离解过程指定一个适当的中间产物 (它可以是四方棱锥体 (Sp) 或三角双锥体 (TBP)),由晶体场稳定能 (CFSE) 计算理论的晶体场活化能 (CFAE),将它与络合物的活化能进行比较。计算的 CFAE 值列在下表中,假设所有络合物都是高自旋态。

络合物	CFAE( $\text{D}_q$ )	
	OCT $\rightarrow$ SP	OCT $\rightarrow$ TBP
$[\text{Fe}(\text{terpy})]^{2+}$	$-0.57(0)^{1)}$	1.28
$[\text{Co}(\text{terpy})]^{2+}$	$-1.14(0)^{1)}$	2.56
$[\text{Ni}(\text{terpy})]^{2+}$	2.00	5.74

1) 考虑了 Jahn-Teller 畸变。

根据 CFAE 值,对于这些络合物的离解,  $E_{\text{活化}}$  应按  $\text{d}^6 < \text{d}^7 < \text{d}^8$  即  $\text{Fe}^{2+} < \text{Co}^{2+} < \text{Ni}^{2+}$  的顺序增加。因此,离解速率将按顺序  $\text{Fe}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$  减小,实验表明是这样。

活化熵 ( $\Delta S^\ddagger$ ) 与离解速率的顺序相同,但其影响比活化能小。

A10.11. 结果表明:  $\text{Co}^{3+}$  和  $\text{Cr}^{3+}$  顺式络合物的水化作用是通过离解机理进行的,生成四方锥体中间产物,从而保持构型不变。在这些体系中,没有形成三角双锥体中间产物的推动力。在反式异构体的情况下,活化配位体 L 的  $\pi$  轨道给三角双锥体中间产物提供了推动力。这种机理的立体化学研究表明: 水化作用将产生顺式和反式产物的混和物。

$\text{Co}^{3+}$  和  $\text{Cr}^{3+}$  络合物反式异构体水化产物的比例不同可以用重排成三角双锥体中间产物的推动力的差别来解释,三角双锥体构型允许配位体和金属之间形成更有效的  $\pi$  键。根据这点,看来  $\text{Cr}^{3+}$  络合物中形成  $\pi$  键的推动力不那么大,因此重排得到较多顺式产物的可能性较小。 $\text{Cr}^{3+}$  络合物的碱性水解速率很慢有力地支持这种观点。碱性水解可能涉及胺基的  $\pi$  键,它是通过  $\text{S}_{\text{N}}1$  CB 机理进行的 (见 A10.28)。

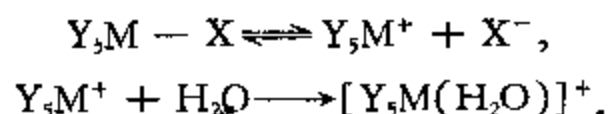
A10.12 这些结果可归因于在  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^{2+}$  络合物的水化作用中,键形成比较重要,即反应是缔合性质的。对这样一种低自旋  $\text{d}^3$  体系,更可能出现包含七配位中间产物或过渡态的双分子机理,因为在这种体系中,存在可供进来的配位基起反应的轨道。

A10.13 在通过严格的五配位过渡态进行的取代反应中,释放的基团将与过渡态络

合物无关。于是,  $\Delta H_f$  与释放的基团无关, 因为它在产物和过渡态中都以相同的形式, 即水合阴离子出现。但是, 对于通过缔合机理和七配位过渡态的反应,  $\Delta H_f$  将随释放的基团 X 的性质而变化, 除非  $[\text{HO}-\text{M}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^+$  与  $\text{X}^-(\text{aq})$  的  $\Delta H_f$  的代数和随  $\text{X}^-$  变化。但是, 这种可能性据认为是不大的, 因为  $\text{X}^-(\text{aq})$  的  $\Delta H_f$  值随  $\text{X}^-$  的不同而变化, 而  $[\text{HO}-\text{M}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^+$  的  $\Delta H_f$  值却预期是差不多的, 因为络离子都比较大, 因而应当具有相近的水合焓。

A10.14 量  $\Delta V^*$  表示从反应物生成过渡态时整个体系的偏克分子体积的变化。通常  $\Delta V^*$  与压力有关, 因为反应物和过渡态的压缩系数不同。可以认为活化体积由两部分组成: (a) 反应物转变为活化络合物时直接的体积变化, (b) 生成过渡态时伴随着发生的周围溶剂的体积变化。通过对活化体积的解释, 可以获得有关过渡态结构的有用信息, 从而得到过程的机理。然而为了进行这种解释, 必须有关于三个重要因素的资料, 即 (a) 离子的固有体积, (b) 溶剂的电致伸缩和 (c) 离子的压缩系数。由于常常缺乏离子压缩系数的数据, 实际上, 通常是利用一系列有关反应的体积变化来代替这个因素。

A10.15  $\Delta V^*/\Delta V^\circ$  直线图的斜率为 1, 这一结果与离解机理完全一致:



这意味着 (a)  $\text{X}^-$  在活化络合物中的状态与在产物中的状态 (即溶剂化的阴离子) 相似, (b) 进来的水分子在活化络合物中的键很弱。这两个特点都显然与离解机理一致。

对  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^{2+}$  络合物,  $\Delta V^*/\Delta V^\circ$  图的斜率只有 0.59, 表明在活化络合物中,  $\text{X}^-$  的分离和它的溶剂化大约只完成一半。反应机理可能是一个键的生成和键的断裂同时发生的  $\text{I}_2$  (缔合交换) 过程。

A10.16  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  等的过渡态的体积比反应物的体积小 (即负的  $\Delta V^*$ ) 可以用  $\text{I}_2$  机理来说明。在  $\text{I}_2$  机理中, 第二配位层或溶剂化层的水分子通过  $\{[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{H}_2\text{O})_x\}^{3+} \rightarrow \{[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_7](\text{H}_2\text{O})_{x-1}\}^*$  类型的活化过程与第一配位层的水分子进行交换。 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  和  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_7]^{3+}$  离子被认为具有实际上相同的体积, 这样, 在溶剂化层所产生的空位就导致负的  $\Delta V^*$  值。

正  $\Delta V^*$  值可以用离解机理来说明, 因为配位水所占的体积比溶剂中的水占的体积小,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{3+}$  的水交换就是这种情况。

A10.17 比较水交换的活化体积看出:  $\text{Co}^{3+}$  是离解机理, 而  $\text{Rh}^{3+}$  是缔合机理。 $\text{Rh}^{3+}$  络合物水交换的活化焓和活化熵比类似的  $\text{Co}^{3+}$  络合物的低表明: 在  $\text{Rh}^{3+}$  络合物的水交换中, 确实存在溶剂协助的活化, 这进一步证实在  $\text{Rh}^{3+}$  的情况下, 缔合机理起作用。

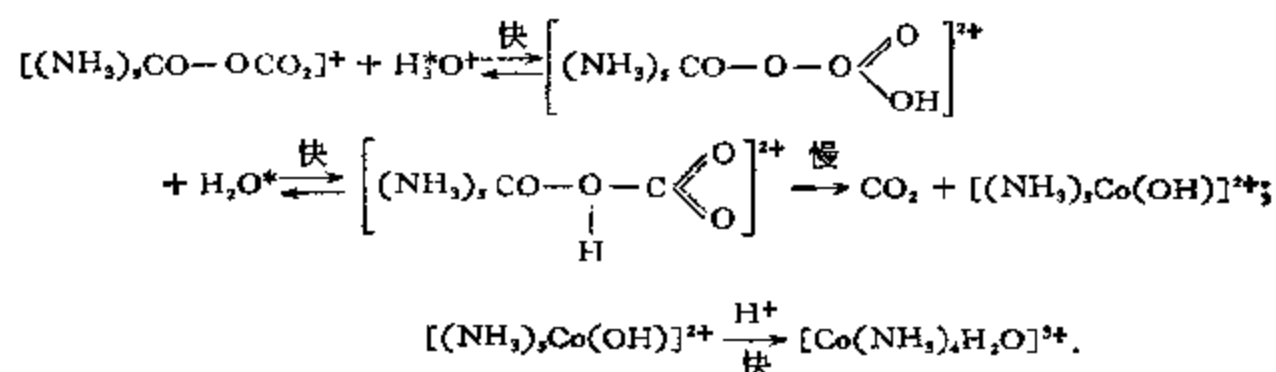
A10.18 在中性配位体的情况下, 一端离解机理 (I) 包括一个五配位中间体, 它的打开的螯环链伸出第一配位层, 对应于正的  $\Delta V^*$  值。然而, 当这个摆动的螯环链带电荷时, 新电荷中心的溶剂电致收缩将是主要的, 导致  $\Delta V^*$  变为负值。由于扭歪机理 (II) 没有键

断开而只是键角扭歪,可以预期,作为一级近似,  $\Delta V^\ddagger$  接近于零。对三草酸或二草酸  $\text{Cr}^{3+}$  络合物,异常的  $\Delta V^\ddagger$  观测值可以用机理(I)解释,对其他则可用机理(II)解释。

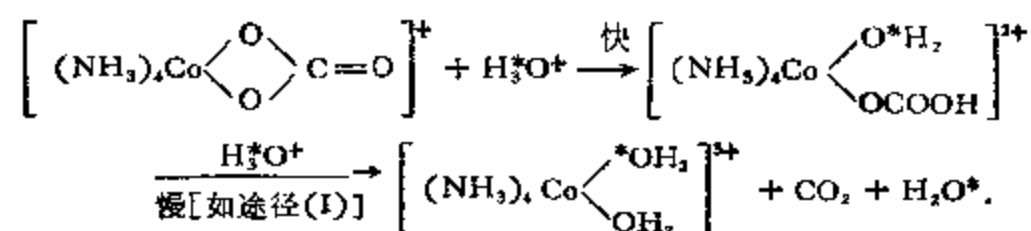
A10.19 因为  $\text{Rh}^{3+}$  是比  $\text{Co}^{3+}$  软的酸,  $\text{Rh}^{3+}-\text{X}$  键比相应的  $\text{Co}^{3+}-\text{X}$  键强,这将使得  $\text{Rh}^{3+}$  络合物水化作用的活化能高很多,速度较慢。这两个体系的活化能颇为接近表明:  $\text{Rh}^{3+}-\text{X}$  键强度较大并不影响这一过程。这可归因于溶剂参与了反应— $\text{S}_{\text{N}}2$  或缔合机理,  $\text{Rh}^{3+}$  体系的频率因子较低也支持这种看法。反应活性的顺序为  $\text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$ , 这与  $\text{Rh}^{3+}-\text{X}$  体系的键强度顺序一致,而与  $\text{Co}^{3+}$  体系的恰恰相反。

A10.20 这个结果是比较少见的,它表明在水化过程中是  $\text{C}-\text{O}$  键而不是  $\text{M}-\text{O}$  键断裂,因为可以预期  $\text{C}-\text{O}$  键断裂过程比  $\text{M}-\text{O}$  键断裂过程对中心原子  $\text{M}$  性质的敏感性差得多。强吸电子基团  $\text{CF}_3$  的存在有助于溶剂与羰基起反应。用  $^{18}\text{O}$  标记的水可以区分这两种可能的键断裂方式。

A10.21 在  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{CO}_3]^+$  的水化过程中,没有  $^{18}\text{O}$  进入配位层表明:配位体的交换过程不包括配位体—金属键的断裂,而是在配位体中发生键的断裂和键的重新形成。对于反应(I),最可能的途径是质子攻击(亲电子攻击)连在  $\text{Co}$  原子上的氧原子,接着放出  $\text{CO}_2$ ,然后是羟基络合物的质子化。

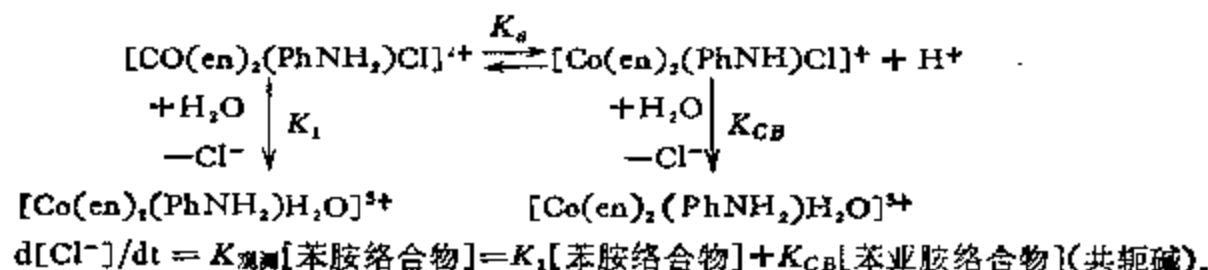


对于四氨络合物  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]^+$ , 在反应(II)中,二水解产物中几乎一半的水含有  $^{18}\text{O}$ . 这样一种同位素分布一定是由下面的反应途径产生的。



这里第一步是断开一个金属—氧键,第二步像在  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{CO}_3\text{H}]^{2+}$  中那样,需要断开氧—碳键。

A10.22  $K_{\text{obs}}$  与  $[\text{H}^+]^{-1}$  之间的线性关系与认为络合物存在酸-碱平衡以及共轭碱与水的反应比它的共轭酸要快得多的看法是一致的。由于相应的烷基胺阳离子的水解与酸无关,故认为酸-碱平衡涉及苯胺中与氮原子连接的质子。提出的机理如下:



由于

$$K_a = [\text{H}^+][\text{苯亚胺络合物}]/[\text{苯胺络合物}],$$

$$[\text{苯亚胺络合物}] = K_a[\text{苯胺络合物}]/[\text{H}^+].$$

将[苯亚胺络合物]代入速率方程:

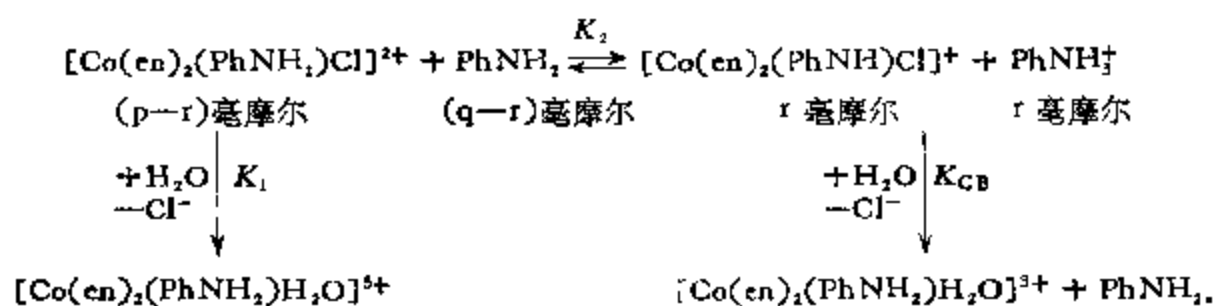
$$K_{\text{观测}}[\text{苯胺络合物}] = K_1[\text{苯胺络合物}] + K_a \cdot K_{\text{CB}}[\text{苯胺络合物}]/[\text{H}^+],$$

故

$$K_{\text{观测}} = K_1 + K_a K_{\text{CB}}[\text{H}^+]^{-1}.$$

于是,所提出的机理能导至  $K_{\text{观测}}$  与  $[\text{H}^+]^{-1}$  之间的线性关系,与实验结果相一致.

A10.23 如 10.22 所见,苯胺络合物的酸性水解包含共轭碱的生成.由于苯胺是一个碱,它也能促进共轭碱的生成,从而导致  $K_{\text{观测}}$  值随苯胺浓增加而增大.提出的机理如下:



$$d[\text{Cl}^-]/dt = K_{\text{观测}}[\text{苯胺络合物}]$$

$$= K_1[\text{苯胺络合物}] + K_{\text{CB}}[\text{苯亚胺络合物}]$$

(共轭碱)

$$K_2 = r^2/(p-r)(q-r)$$

假设:  $r \ll p$  和  $r \ll q$  (即只有少量共轭碱生成), 则  $K_2 = r^2/pq$  或  $r = K_2^{1/2}q^{1/2}p^{1/2}$  即[苯亚胺络合物] =  $K_2^{1/2}[\text{苯胺}]^{1/2}[\text{苯胺络合物}]^{1/2}$ . 将[苯亚胺络合物]代入速率方程, 得

$$K_{\text{观测}}[\text{苯胺络合物}] = K_1[\text{苯胺络合物}] + K_{\text{CB}}K_2^{1/2}[\text{苯胺}]^{1/2}[\text{苯胺络合物}]^{1/2}$$

或

$$K_{\text{观测}} = K_1 + K_{\text{CB}}K_2^{1/2}[\text{苯胺}]^{1/2}[\text{苯胺络合物}]^{-1/2}$$

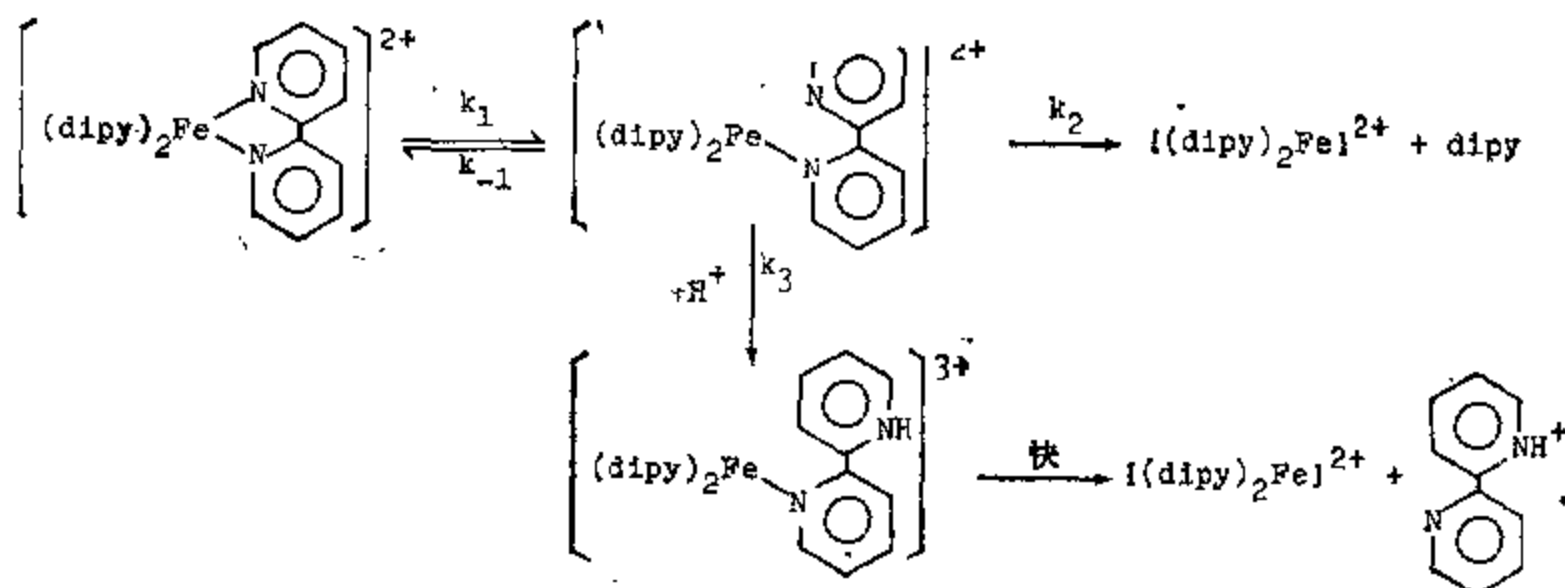
最后的公式将导出  $K_{\text{观测}}$  对  $[\text{苯胺}]^{1/2}$  或  $[\text{苯胺络合物}]^{-1/2}$  的线性关系.

A10.24 (i) 因为空间效应按照氢, 甲基, 乙基, 正丙基和正丁基的顺序增加, 可以期望单分子水化速率将按上述顺序增加, 而双分子水化速率依此顺序减少. 但是在烷基胺络合物系列中逐渐增加, 而且它们的  $E_{\text{活化}}$  实际上是相等的. 因此单是键断裂不可能是决定速率的步骤(即排除了极限  $S_N1$  机理), 而是在水化过程中同时发生与水分子在某种程度上成键.

(ii) 研究加入二氧六环对这些络合物水化作用影响可从对水分子是否参加决定速率的步骤提供证据. 如果有水分子参加, 在水-二氧六环混合物中,  $K_{\text{观测}}$  与水浓度之间应有线性关系.

A10.25  $[\text{Fe}(\text{dipy})_3]^{2+}$  的酸催化离解不能用生成活性的质子化组分  $[\text{Fe}(\text{dipy})_3\text{H}]^{2+}$  来解释, 因为在中性和强酸性溶液中, 络合物光谱没有变化. 在水溶液中, 因为  $[\text{Fe}(\text{dipy})_3]^{2+}$  是弱碱性的, 所以生成大量这种质子化络合物的趋势不会很大. 根据所给的数据, 在高酸度下可以达到极限速率, 这时基本上只存在质子化组分.

看来可能是质子与部份断开的螯合物相互作用



对部份离解组分的浓度采用稳态近似,可以得到以下关系式:

$$K_{\text{解}} = K_1 \{ (K_1 + K_2[H^+]) / (K_{-1} + K_2 + K_3[H^+]) \}$$

有两种极限情况: (a) 在很低的 $[H^+]$ 浓度下,  $K_{\text{解}} = K_1 \cdot K_2 / (K_{-1} + K_2)$ ; (b) 在高 $[H^+]$ 时,  $K_{\text{解}} = K_1$ . 由这两个极限速率的比值可以得到  $K_2 / (K_{-1} + K_2)$  的近似值为 0.23. 这些结果表明, 平均说来, 在断开的第一个 M—N 键中, 恢复该键的几率占 77%, 断开第二个键而继续离解的几率占 23%.

A10.26 酸强烈催化的  $[Fe(dipy)_3]^{2+}$  离解机理在 A10.25 中已讨论.

正如所预期的那样, 不易变形的 O-二氮杂菲排除类似的反应机理, 使得相应的  $K_1$  很小, 因此  $[Fe(phen)_3]^{2+}$  的离解与酸的关系不大.

A10.27 在  $Co^{3+}$  胺络合物的取代反应中, 氢氧根离子的独特作用导致提出  $S_N1CB$  机理. 水化作用和碱性水解都是离解性质的, 碱性水解的高度反应活性完全来自胺基共轭碱的不稳定性. 选取适当的  $K_a$  值 (共轭酸的酸离解常数), 就能得出  $K_{OH}/K_{H_2O}$  值的数量级为  $10^5$ — $10^6$ . 但是, 对于络合物  $[Co(en)_2CO_3]^+$ , 这个比值为 6.5, 比根据  $S_N1CB$  机理计算的比值小得多. 这表明, 反应机理一定发生了剧烈的变化. 行为上的这种显著差别可以解释为: 在碱中是 Co—O 键断开, 而在酸中是 C—O 键断开.

A10.28  $Co^{3+}$  胺络合物碱性水解的空间历程已由 Basolo 和 Pearson 用  $S_N1CB$  机理以及由 Chan 和 Miller 用  $S_N2$  缔合过程加以解释, 这里作扼要的讨论.

这些碱性水解进行时, 广泛地发生了重排, 并且主要表现为离解过程, 由此可知, 反应是通过三角双锥体 (TBP) 中间产物进行的. 反式异构体只能生成一种 TBP(I), 而顺式异构体生成两种 (I 和 II), 后两者中有一个与反式异构体生成的相同. 通过 TBP(I) 进行的反应, 可以在三角形平面内加上一个进来的基团, 按 2:1 的比例生成顺式或反式产物. 另一方面, TBP(II) 只能产生顺式产物. 对于反式反应物, 只有 TBP(I) 容易生成. 因此, 根据  $S_N1CB$  机理, 我们可以预测, 顺式反应物生成的顺式产物绝不会比相应的反式反应物生成的少, 这与实验结果是一致的.

根据从反式反应物开始得到的顺式产物的百分数容易确定中间产物 (I) 的行为, 从而容易计算出顺式反应物的中间产物 I/II 的比值. 例如顺式  $[Co(en)_2Cl_2]^+$  将分别有 66.3% 和 33.7% 的中间产物 I 和 II.

另一重要之点是：如果  $S_N1CB$  机理对于碱性水解是真实的，当  $[\text{Co(en)}_2(\text{A})\text{X}]^{n+}$  络合物中的 A 配位体一定时，产物中异构体分布对不同的释放基团 X 一定是相同的。实验结果很好地证实了这点。

按缔合( $S_N2$ )机理进行的取代要求形成七配位的活化络合物。这里，亲核试剂  $\text{OH}^-$  带负电荷，进来的和离开的基团相互排斥有利于生成具有  $d^2sp^3-d_{x^2-y^2}$  杂化轨道的五角双锥体中间产物。对这类中间产物，有两种空间上不同的攻击方式，即顺式攻击和反式攻击。

在顺式攻击中，亲核试剂沿靠近离开的配位体的方向进来，与此同时，后者移到距进来的亲核试剂尽可能远的位置上。对于反式攻击，亲核试剂沿与离开的配位体相反的方向进来。对一定的反应物，是发生顺式攻击还是反式攻击，主要取决于活化配位体 A 的性质。对于那些阻碍进来的配位体  $\text{OH}^-$  接近的活化配位体，顺式攻击可能是有利的，例如  $\text{A} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{NO}_2$  和  $\text{N}_3$ ，对于那些促使进来的基团接近的配位体，例如  $\text{A} = \text{OH}, \text{NH}_3$  和  $\text{NCS}$ ，反式攻击将更容易。

A10.29  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{3+}$  阴离子化反应的  $K_X/K_{\text{H}_2\text{O}}$  比值比  $\text{Co}^{3+}$  水络合物的高表明：在  $\text{Rh}^{3+}$  络合物的阴离子化反应中，键形成是重要的，即  $I_a$  (缔合交换) 机理。对于阴离子化反应， $I_d$  (离解交换) 机理要求  $k_X$  比交换速率常数  $K_{\text{H}_2\text{O}}$  小，而在  $I_a$  机理中， $K_X$  可大于  $K_{\text{H}_2\text{O}}$ 。对于离解机理，阴离子化速率常数必须等于水交换的速率常数。

反应活性的顺序为  $\text{SO}_4^{2-} < \text{Cl}^- < \text{Br}^-$ ，这与对比较“软”的  $\text{Rh}^{3+}$  中心增加软度有利是一致的。它支持了要求在过渡状态中有键形成的  $I_a$  机理的论点。

A10.30 结果的特征是有明显的两类行为。硫氰酸根离子进入配位层的速率在所有三种溶剂中都与阴离子的浓度无关，并且与溶剂的性质关系也不大。这与有机化合物中的取代行为大不相同。另一方面， $\text{Cl}^-$  和  $\text{Br}^-$  具有完全不同的动力学形式。在  $[\text{X}^-]$  比较低时，速率对  $[\text{X}^-]$  的依赖关系介于零次方和一次方之间。但当  $[\text{X}^-]$  增加时，就达到极限速率，这一速率在丙酮和四次甲基砵中几乎相同。

以上结果可以用在这些条件下存在的各种离子对具有不同的反应活性来解释。 $\text{NCS}^-$  进入配位层的速率对  $\text{NCS}^-$  浓度不敏感表明：在所研究的整个浓度范围内，反应物总是以三离子缔合体  $\{[\text{Co(en)}_2(\text{NO}_2)\text{H}_2\text{O}]^{2+} \cdots 2\text{NCS}^-\}$  的形式存在，甚至在稀溶液中也是如此，也不存在第三个阴离子加到这个缔合体中的倾向。速率对  $[\text{Cl}^-]$  和  $[\text{Br}^-]$  的依赖关系表明随着阴离子浓度的增加反应物在 2:1 和 3:1 缔合体(离子对)之间分布的变化。电导研究证实了在这些条件下存在离子缔合体。

反应速率存在极限可以用阳离子和阴离子组分之间的预平衡缔合来解释。在每种情况下，当阴离子浓度足够高时，都有一个极限速率。有时，在所研究的最低阴离子浓度下，极限速率可能已经达到。在这种情况下，速率将与试剂浓度完全无关。在另一种情况下，可能达不到足以观察到极限速率的阴离子浓度。在极限情况下，速率与阴离子浓度呈线性关系。

\*) 原文为  $d^2sp^3-d_{x^2-y^2}$ 。——译者注

A10.31 在所述的 $\text{Pt}^{2+}$ 络合物系列中,络合物所带电荷变化三个单位,而这些络合物的水解速率仍近似相等。换句话说,这些络合物所带的电荷对速率常数没有多大影响,因此 Martin 及他的同事们认为不可能是离解机理。他们提出过渡态很可能是三角双锥结构,反位配位体、被取代的氯离子和进来的  $\text{H}_2\text{O}$  分子占据水平位置。

在钴络合物的取代反应中,键断裂表现为控制因素,因为带有较高电荷的络合物的酸性水解速率小得多。 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$  中第二个  $\text{Cl}^-$  的存在使情况进一步复杂化,因为电子给予体  $\text{Cl}^-$  通过使金属带上更多的负电荷也能增大反应速率。

A10.32 观察到的结果正是对三角双锥体中间产物缔合机理所预期的,因为在活化络合物的三角平面中,反位基团和进来的基团对于释放的基团来说,处于等当的位置。反位上的配位体和处于进来基团位置上的配位体能给予近似三角双锥体活化络合物的稳定作用是相同的。

A10.33 正方形平面络合物中,反位配位体的改变对取代速率有显著的影响,这被称为动力学反位效应或反位活化效应。光根据所给数据看,反位活化效应的顺序为  $\text{PMe}_3 > \text{H}^- \sim \text{PEt}_3 \gg \text{Me}^- > \text{C}_6\text{H}_5^- \gg \text{Cl}^-$ 。

反位活化配位体可以用两种方式降低取代活化能。它可以使络合物的基态不稳定;比较老的反位效应理论强调反位上金属—配位体之间键的削弱。另一方面,还可以使活化络合物稳定;反位效应的这一方面是在近来对反位效应提出的解释中引进来的;有 Gray 和 Langford 提出的  $\sigma$ -反位效应以及 Chatt 和 Orgel 的  $\pi$ -键理论。关于这些理论的详情,可以参考所引的文献。

A10.34 反应物中存在空间障碍使取代速率降低符合缔合机理。所作的研究表明当 Pt 的允许配位的 0, 1 和 2 个位置被芳香环上的邻位甲基堵塞时的相对取代速率,芳香环上的邻位甲基屏蔽平面络合物的上方和下方位置使免受亲核攻击。从这两个位置不被堵塞到它们都被堵塞(不论是顺式或反式堵塞),总速率都急剧下降。

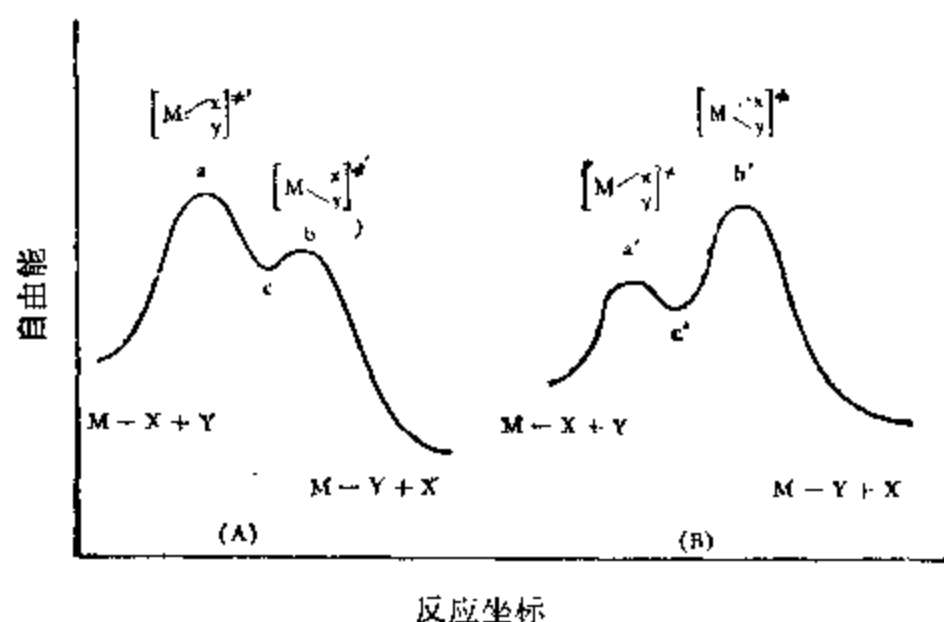
顺式堵塞比反式堵塞更有效,这证实生成三角双锥体中间产物。分子模型表明,顺式堵塞使三角双锥体过渡态的张力很大,即在顶端位置,堵塞基团被迫更靠近进来的基团和释放的基团;但反式堵塞没有这样拥挤。两种异构体对于形成四方锥体中间产物呈现出同等的空间障碍作用。

A10.35 该表呈现出某些重要的特点。首先,反应的  $\Delta S^\ddagger$  总是很大的负值。这与缔合机理是一致的:即在有序和带电荷的过渡态中,键合作用有净增加。

其次,一般说来,反应速率的增加大部分是由于  $\Delta H^\ddagger$  的减小。此外,在  $\text{Pt}^{2+}$  组分的亲核反应中,  $\Delta H^\ddagger$  值低,  $\Delta S^\ddagger$  值也低,与缔合机理一致;当形成过渡态时,伴随有键合作用的净增加。由于这个原因,整个结构就被拉紧并且更加坚固,从而使熵减少。

第二组数据表明,  $\Delta H^\ddagger$  的大小顺序为  $\text{Cl}^- \sim \text{Br}^- \sim \text{I}^- \ll \text{N}_3^- \sim \text{NO}_2^- < \text{SCN}^-$ 。对前三个配位体,虽然  $\text{Pt}-\text{X}$  键的强度按  $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$  顺序增加,但它们差不多同样容易被取代。在这种情况下,反应图式 A (如下页图所示)是比较可能的,这相当于键形成是决定速率的步骤,取代反应速率几乎与释放的基团的性质无关。与此相反,对其它释放基团,则可

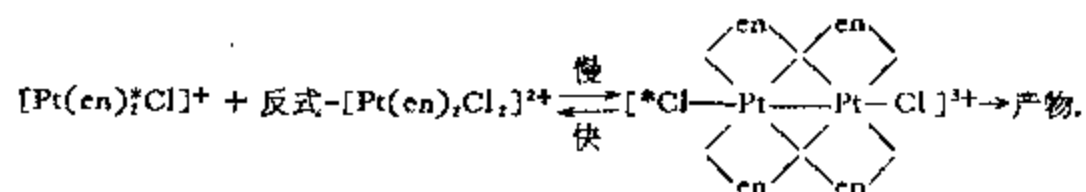
能是反应图式 B, 释放基团被取代的速率与它的性质有关, 这时活化能由 Pt—X 键的断裂决定. 显然, 对某些释放基团 X 与进来基团 Y 的组合, 其过渡态 a 和 b 的能量大致相等, 键形成和键断裂同样重要.



A10.36 取代反应保持空间构型不变, 这一事实要求它的机理具有高度的空间特殊性. 对于离解过程, 这是很不可能的, 因为其中的三配位组分随时都处在接近于平面的结构. 这样, 根据进来的配位体进攻位置的不同, 产物就可能是顺式异构体或是反式异构体. 另一方面, 八面体络合物的取代反应最可能是离解过程. 这种过程产生相当大的空间构型变化.

A10.37 将  $\log(Ky)$  对进来的亲核试剂的  $n_{\text{Pr}}$  作图, 得到斜率相同的直线. 这意味着, 任何一个反应的自由能变化都可以通过把只与释放基团性质有关的贡献和只与进来基团性质有关的贡献加到一个常数值上得到. 这表明, 键形成的相对能量贡献对于释放基团的性质不敏感, 反之亦然. 因此, 取代反应中的键形成和键断裂两方面是彼此相对独立的, 而中间产物的能量与过渡态的能量可能很不相同.

A10.38 八面体  $\text{Pt(IV)}(d^6)$  络合物是惰性的, 因此在不催化的条件下, 交换速率非常慢(配位场理论的动力学应用). 当有起催化作用数量的  $[\text{Pt(en)}_2]^{2+}$  存在时, 平衡  $[\text{Pt(en)}_2]^{2+} + \text{*Cl}^- \rightleftharpoons [\text{Pt(en)}_2^*\text{Cl}]^+$  很快建立起来, 因为在  $\text{Pt}^{2+}$  络合物平面的上下方存在着非常活泼的第五和第六个位置. 催化交换反应可用以下机理解释:

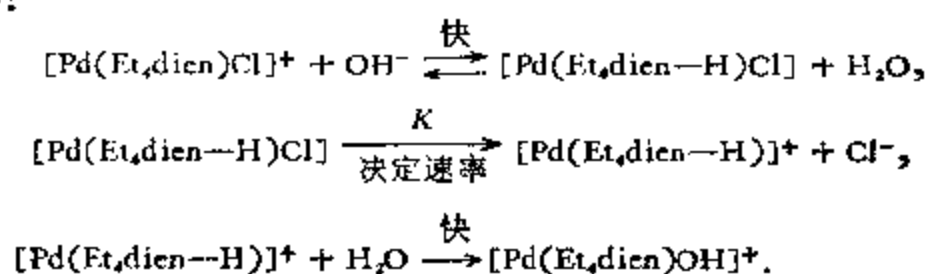


这个平衡决定交换速率, 相当于通过桥式活化络合物的双电子转移.  $\text{Pt}^{2+}-\text{Pt}^{4+}$  交换的途径与此类似.

A10.39 所有这些络合物都是正方形平面金属络合物, 在平面内有庞大的配位体, 它延伸出去遮蔽顶端的位置. 这些络合物在反应特性上将类似于八面体络合物, 而也将保留平面正方形络合物的某些特点.



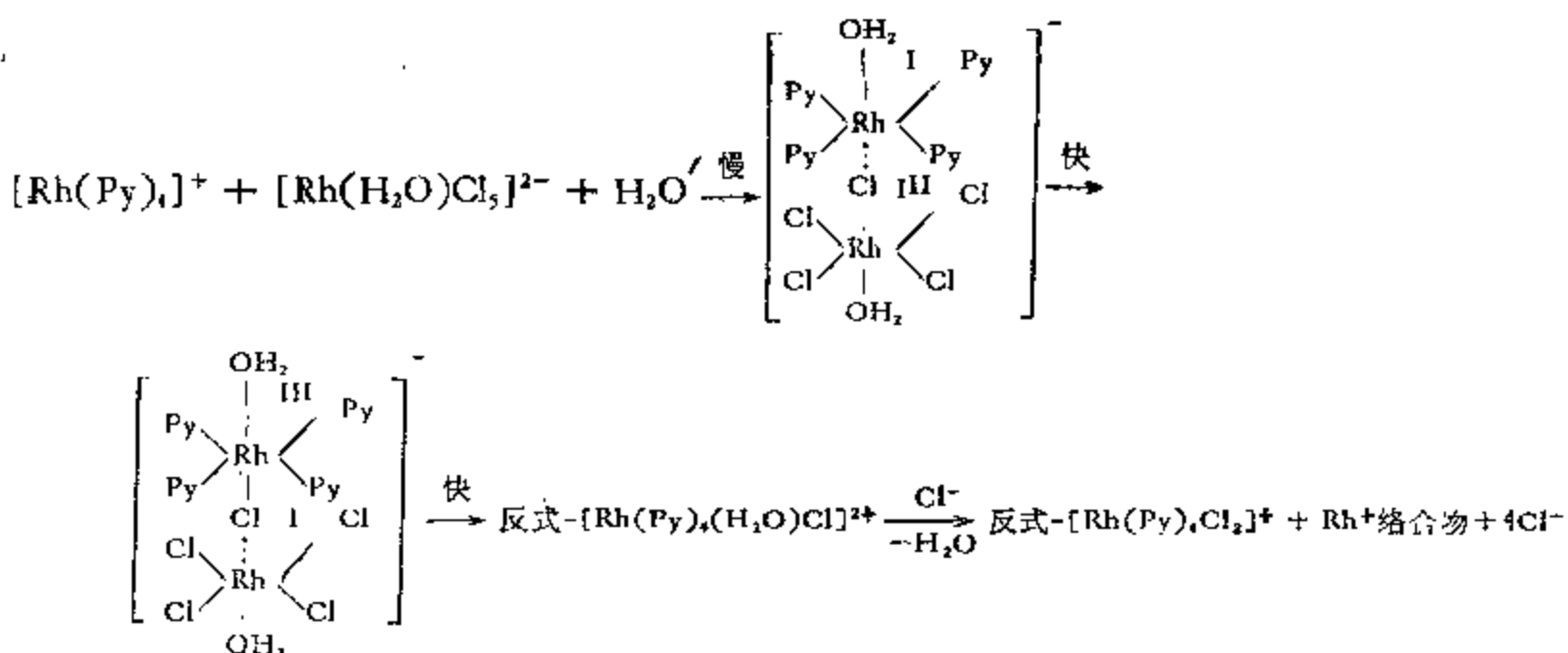
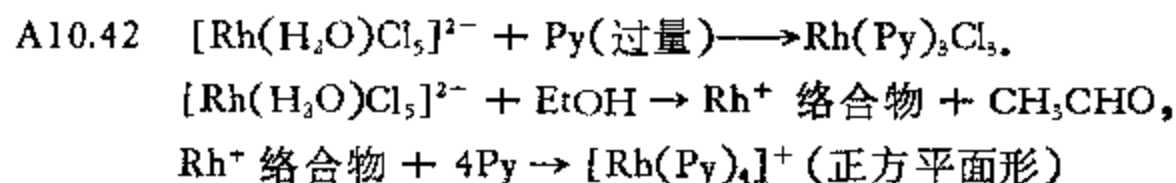
对于络合物  $[\text{Pd}(\text{Et}_4\text{dien})\text{Cl}]^+$ , 它的反应速率不依赖于试剂浓度<sup>\*)</sup>, 但  $\text{OH}^-$  除外, 通常  $\text{OH}^-$  是对平面正方形络合物取代作用较差的一个试剂, 对它必须提出另外一种解释,  $\text{OH}^-$  对  $[\text{Pd}(\text{Et}_4\text{dien})\text{Cl}]^+$  的反应活性被认为是由于共轭碱的离解(类似于在  $\text{Co}^{3+}$  胺络合物碱性水解时所观察到的):



由于共轭碱的离解比母体酸的离解更快, 所以正如给出的数据所表明的那样, 实验速率常数随着共轭碱或  $\text{OH}^-$  浓度的增加而增大.  $\text{OH}^-$  对  $[\text{Pd}(\text{MeEt}_4\text{dien})\text{Cl}]^+$  的反应速率没有影响, 这一事实为上述机理提供了最好的证据. 这个络合物不能采取共轭碱机理, 因为它没有酸性胺基质子.

A10.40 正方形平面  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pd}^{2+}$  和  $\text{Pt}^{2+}$  络合物的取代反应是按缔合机理进行的, 进来的基团占据轴上一个位置, 形成五配位中间产物. 对于所给络合物, 发生五或六配位的倾向顺序为  $\text{Ni}^{2+} > \text{Pd}^{2+} \gg \text{Pt}^{2+}$ . 低自旋的四配位  $\text{Ni}^{2+}$  络合物可以再加上两个配位体形成稳定的高自旋六配位络合物, 这是早就知道的. 因此,  $\text{Ni}^{2+}$  和  $\text{Pd}^{2+}$  通过溶剂进行的反应占较大比重, 表明在过渡态中键断裂对键形成的比例减少.

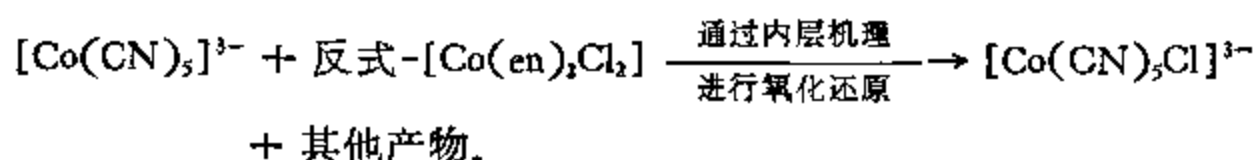
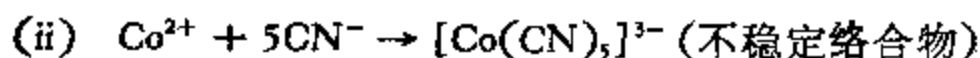
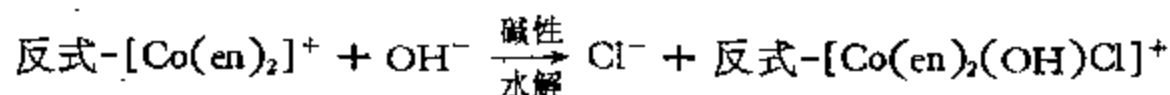
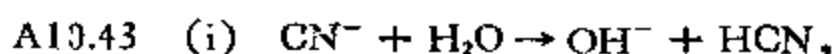
A10.41 这些结果支持如下观点: 即在  $\text{Au}^{3+}$  络合物取代反应的过渡态中, 键形成(电荷中和)比键断裂(电荷分离)更重要. 与此密切相关的事实是: 通过溶剂进行的反应对  $\text{Au}^{3+}$  络合物的总反应速率只有很小的贡献; 这表明, 比起  $\text{Pt}^{2+}$  络合物来, 在  $\text{Au}^{3+}$  体系中键的形成更重要. 所有这些结果都与  $\text{Au}^{3+}$  的有效核电荷较大以及氧化态较高有关.



**注意:** 在上述机理中不涉及  $\text{Rh}(\text{Py})_3\text{Cl}_3$ , 所以它不会沉淀出来.

<sup>\*)</sup> 原书中此处似有脱漏, 我们参照原书初稿译出此句. ——译者注

用这个方法不能制备络合物  $[\text{Rh}(\text{Py})_4(\text{SCN})_2]^+$ , 因为这个离子中吡啶和  $\text{SCN}^-$  之间可能有严重的空间障碍。四个吡啶分子不能在一个平面上围绕着  $\text{Rh}^{3+}$  平放。吡啶配位体可能像一个四叶螺旋桨围绕着金属离子。 $\text{Rh}^{3+}$  与  $\text{SCN}^-$  形成  $\text{Rh}-\text{S}$  键(软-软相互作用), 由于  $\text{M}-\text{SCN}$  键是弯的, 在不在平面内的吡啶和弯曲的  $\text{SCN}^-$  配位体之间显然产生很大的排斥作用。



A10.44 只有当还原的金属离子和氧化的金属离子倾向于与  $\text{NCS}^-$  配位体的同一端反应时, 这种方法才是有效的。推论的根据是: 比起不稳定的不对称过渡态  $\text{M}-\text{N}=\text{C}-\text{S}-\text{M}'$  来, 对称的过渡态  $\text{M}-\text{N}=\text{N}=\text{N}-\text{M}'$  比较稳定, 前者会导致生成不稳定的产物  $\text{M}'-\text{SCN}$ 。  $K_{\text{N}_3^-}/K_{\text{NCS}^-}$  的值小表示是外层机理,  $K_{\text{N}_3^-}/K_{\text{NCS}^-}$  的值大表示是内层机理, 至少对叠氮络合物是这样。

A10.45 毫不奇怪, 内层氧化还原反应的速率对于桥式基团的性质十分敏感, 反映出后者在电子转移过程中的重要作用。类似的外层过程的速率与配位体的性质只稍有关系。但是, 近来的研究工作表明, 使用这种标准时要谨慎。

对于外层过程, 在至今所遇到的每个体系中, 还原速率都随卤素离子体积的增大而加快, 这正是配位体作为电子桥传递电子效率(电子迁移率)的顺序。对于内层氧化还原反应, 概括不出这种规律。有两类行为: (a) 速率按  $\text{F}^- < \text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$  的顺序增加, 这是正常顺序, 与电子云扩展系列(nephelauxetic series)类似, 也是配位体—金属键共价性增加的预期顺序。这是容易理解的, 因为在共价性较强的体系中, 基态  $\text{M}^+\text{X}^-$  与激发态  $\text{M}'\text{X}^*$  之间的能量差别通常较小, 从而使电子转移对总活化自由能的贡献减少。(b) 速率按  $\text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$  的顺序(反常顺序)减小。

很多因素影响观测到的内层氧化还原过程的顺序, 形成的桥的强度通常按反常顺序增加, 即  $\text{F}^-$  形成的桥最强。传递电子的能力和发生键均裂的倾向, 以  $\text{I}^-$  最大, 即按正常顺序。如果发生原子转移, 产物的稳定性将以  $\text{F}^-$  最大。最后, 形成桥(看做是对还原剂的亲核攻击)的速率可能是  $\text{I}^-$  最大, 而  $\text{F}^-$  最小。对于不同的体系, 各种因素中, 有时是这个更重要, 有时是另一个更重要。对于较弱的还原剂, 例如,  $\text{Eu}^{3+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$ , 形成过渡态的还原剂-X 桥最为重要; 因为这个键的强度顺序为  $\text{M}-\text{F} > \text{M}-\text{Cl} > \text{M}-\text{Br} > \text{M}-\text{I}$ , 所以氟络合物反应最快。但是对于强还原剂, 氧化剂-X 键的断裂是决定性因素, 速率顺序就是  $\text{F}^- < \text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$ 。

A10.46 (i) 速率的差别用晶体场理论解释最好。  $\text{Co}^{2+}$  和  $\text{Co}^{3+}$  之间氧化态的交换

通常较慢,因为在正常情况下,前者具有高自旋组态,  $t_{2g}^5 e_g^2$ ,而后者具有低自旋组态,  $t_{2g}^6$ . 不是简单地增加或者减少一个电子就能把这些组态中的一种转变成另一种.可以看出,必须在反应发生之前把其中的一种氧化态激发,否则,所形成的两种产物都处于激发态,例如,  $t_{2g}^6(I) \rightarrow t_{2g}^5 e_g^1(II, \text{一种激发态})$ ;  $t_{2g}^5 e_g^2(IV) \rightarrow t_{2g}^6 e_g^1(III, \text{一种激发态})$ . 可能的反应途径是:



把一种反应物变成激发态 [途径 (1) 或 (2)] 似乎比生成两种都处于激发态的产物 [途径 (3)] 能量要节省得多. 在任何情况下,激发能都是电子交换过程活化能的一部分,都会导致交换速率缓慢.  $10D_q$  的大小会影响激发能.  $I \rightarrow II$  的激发能随  $10D_q$  而增加,但  $IV \rightarrow III$  的激发能随  $10D_q$  而减少.

由所给的数据可以看出,配位体是按晶体场强度增加的顺序排列的:  $H_2O < C_2O_4^{2-} < EDTA < NH_3 < en < Phen$ . 显然,在系列两端交换速率最快,而在系列的中间则很慢.例如,  $[Co(H_2O)_6]^{2+} - [Co(H_2O)_6]^{3+}$  交换得很快, 因为反磁性的  $[Co(H_2O)_6]^{3+}$  (组态 I) 容易被激发到顺磁性的  $[Co(H_2O)_6]^{3+}$  (组态 II) (因为水的  $10D_q$  值低).  $[Co(phen)_3]^{2+} - [Co(phen)_3]^{3+}$  的交换比  $[Co(en)_3]^{2+} - [Co(en)_3]^{3+}$  的约快  $10^5$  倍. 这可解释为: 高自旋的  $Co^{2+}$  容易变成低自旋的  $Co^{2+}$ , 即  $IV \rightarrow III$ , 因为二氮杂菲的  $10D_q$  值高.

(ii) 根据以上推理,可以预言  $[CoF_6]^{4-} - [CoF_6]^{3-}$  体系 (两者都是高自旋络合物) 和  $[Co(diar)_3]^{2+} - [Co(diar)_3]^{3+}$  体系 (两者都是低自旋组份) 的电子转移应是快的.

A10.47  $Co^{3+}$  的六氨络合物具有低自旋基态, 而  $Co^{2+}$  的六氨络合物具有高自旋基态. 另外,  $[Cr(H_2O)_6]^{2+}$  是一种高自旋络合物. 因此,可以预料,用  $Cr^{2+}$  还原  $[Co(NH_3)_6]^{3+}$  是慢的, 因为需要相当大的能量来克服反应物之间的排斥作用, 均化键长, 匹配钴络合物的自旋多重性以及重排溶剂化层.

预料用  $Cr^{2+}$  还原  $[Co(NH_3)_5H_2O]^{3+}$  是慢的, 但比相应的六氨络合物的还原要快, 因为存在的水配位体可作为通过内层机理进行电子转移的桥梁.

A10.48 (i) 预料这个交换是慢的, 因为两种反应物都带正电荷并且被转移的是  $e_g$  电子 (注意: 两种组分都是高自旋络合物), 因此需要相当大的能量均化键长, 使带有相同 (正) 电荷的组分靠在一起以及重排溶剂化层.

(ii) 预料这个交换是快的, 因为在这种情况下, 涉及的组分电荷相反, 被转移的是  $t_{2g}$  电子 (注意: 两种组份都是低自旋络合物), 活化焓很小.

(iii) 预料这个交换是比较快的, 但比反应 (ii) 慢得多, 因为在这种情况下两种组分都带负电荷.

A10.49 对于自由基离子机理, 自由基的产生决定反应速率, 把  $Co^{3+}$  换成  $Cr^{3+}$  或者反过来, 反应速率应该没什么变化. 但是, 对于交换机理, 活化络合物中电子通过桥式配位体转移到  $M^{3+}$  上, 因此反应速率明显地与  $M^{3+}$  的性质有关. 异菸酰胺络合物还原的独特之处是它的速率对于把  $Co^{3+}$  换成  $Cr^{3+}$  并不十分敏感. 因此自由基离子机理是主要的, 其中异菸酰胺是桥式配位体.

## 教 科 书

- A. L. Companion, *Chemical Bonding*, 2nd edition, McGraw-Hill, New York, 1979.  
 H. B. Gray, *Chemical Bonds*, Benjamin, Menlo Park, 1973.  
 R. L. DeKock and H. B. Gray, *Chemical Structure and Bonding*, Benjamin/Cummings, Menlo Park, 1980.  
 C. A. Couson, *Valence*, 2nd edition, Oxford University Press, London, 1961.  
 J. E. Huheey, *Inorganic Chemistry*, 2nd edition, Harper and Row, New York, 1978.  
 R. B. Heslop and K. Jones, *Inorganic Chemistry*, Elsevier, Amsterdam, 1976.  
 K. F. Purcell and J. C. Kotz, *An Introduction to Inorganic Chemistry*, Saunders, Philadelphia, 1980.  
 F. A. Cotton and G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 4th edition, Wiley, New York, 1980.  
 F. A. Cotton, *Chemical Applications of Group Theory*, 2nd edition, Wiley, New York, 1971.  
 D. S. Harris and M. D. Bertolucci, *Symmetry and Spectroscopy*, Oxford University Press, London, 1978.

## 习 题 集

- B. J. Aylett and B. C. Smith, *Problems in Inorganic Chemistry*, English University Press, London, 1965.  
 W. E. Hatfield and R. A. Palmer, *Problems in Structural Inorganic Chemistry*, Benjamin, New York, 1971.  
 C. S. Johnson, Jr. and L. G. Pedersen, *Problems and Solutions in Quantum Chemistry and Physics*, Addison-Wesley, Menlo Park, 1974.

## 参 考 书

- B. M. Gimarc, *Molecular Structure and Bonding*, Academic Press, New York, 1979.  
 R. McWeeny, *Coulson's Valence*, 3rd edition, Oxford University Press, London, 1979.  
 J. N. Murrell, S. F. A. Kettle, and J. M. Tedder, *Valence Theory*, 2nd edition, Wiley, London, 1970.  
 P. W. Atkins, *Quanta. A Handbook of Concepts*, Oxford University Press, London, 1974.  
 J. E. Banfield, *An Introduction to Mathematical Organic Chemistry*, Gereng, Armidale (Australia), 1972.  
 C. J. H. Schutte, *The Wave Mechanics of Atoms, Molecules and Ions*, Edward Arnold, London, 1968.  
 徐光宪, 黎乐民, 《量子化学》, 科学出版社, 北京, 上册, 1980.  
 唐有祺, 《对称性原理》, 科学出版社, 北京, 第一册, 1977; 第二册, 1979.  
 D. S. Schonland, *Molecular Symmetry*, Van Nostrand, London, 1965.  
 A. F. Williams, *A Theoretical Approach to Inorganic Chemistry*, Springer-Verlag, Berlin, 1979.  
 M. F. C. Ladd, *Structure and Bonding in Solid State Chemistry*, Ellis Horwood, Chichester, 1979.  
 N. F. M. Henry and K. Lonsdale (eds.), *International Tables for X-ray Crystallography*, Vol. I, 3rd edition, Kynoch Press, Birmingham, 1969.  
 G. Burns and A. M. Glazer, *Space Groups for Solid State Scientists*, Academic Press, New York, 1978.  
 M. F. C. Ladd and R. A. Palmer, *Structure Determination by X-Ray Crystallography*, Plenum, New York, 1978.  
 R. J. Gillespie, *Molecular Geometry*, Van Nostrand Reinhold, London, 1972.  
 M. Hargittai and I. Hargittai, *The Molecular Geometries of Coordination Compounds in the Vapour Phase*, Elsevier, Amsterdam, 1977.  
 A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 4th edition, Oxford University Press, London, 1975.  
 N. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 3rd edition, Wiley, New York, 1978.  
 R. S. Drago, *Physical Methods in Chemistry*, Saunders, Philadelphia, 1977.  
 C. S. G. Phillips and R. J. P. Williams, *Inorganic Chemistry*, Oxford University Press, London, Vol. I, 1965; Vol. II, 1966.  
 K. F. Purcell and J. C. Kotz, *Inorganic Chemistry*, Saunders, Philadelphia, 1977.  
 C. F. Bell, *Syntheses and Physical Studies of Inorganic Compounds*, Pergamon, Oxford, 1972.  
 W. L. Jolly, *The Synthesis and Characterization of Inorganic Compounds*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, 1970.  
 F. Basolo and R. G. Pearson, *Mechanisms of Inorganic Reactions*, 2nd edition, Wiley, New York, 1967.  
 R. G. Wilkins, *The Study of Kinetics and Mechanism of Reactions of Transition Metal Complexes*, Allyn and Bacon, Boston, 1974.  
 J. Burgess, *Metal Ions in Solution*, Ellis Horwood, Chichester, 1978.