

决赛中的结构化学

- 过去几年的决赛结构化学：
- 晶体结构——预计 1 个大题
- 无机化学与分子结构——预计 2-3 个大题
- 但情况发生了变化——2024 年大纲更新，去年决赛的晶体结构难度也陡然提升
- 该如何应对这种变化？

决赛中的结构化学

- 竞赛题量明显增加：按照裴老师的说法——本次决赛时长 4.5 h，但很可能题量是按照 5 h 甚至 6 h 准备的
- 意味着大多数学生并不能对每个题目都进行足够的思考
- 如何对试题进行取舍，是要获得『超常发挥』关键
- 例如去年的决赛试卷二的晶体结构试题，并不值得在考场上深究
- 因此与别人拉开差距的关键：简单的题保证 100% 得分率，较困难的题根据自己的擅长方向多拿分，极困难的题先跳过
- 花了时间与精力，算出结果的题目不要错，在这些题上失分最可惜

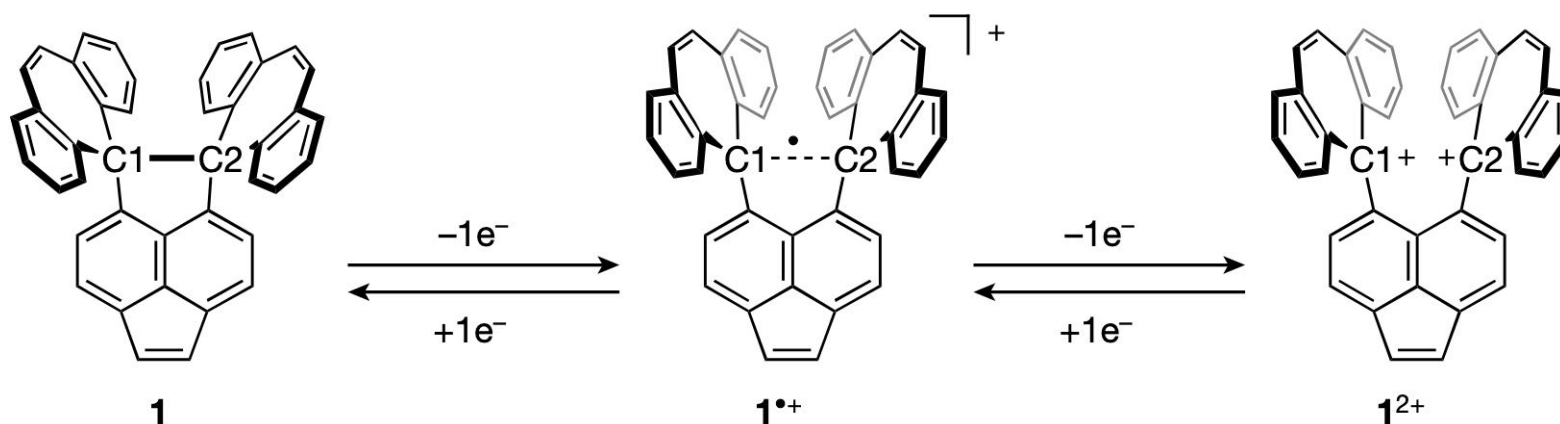
多中心键

- 除了**两中心两电子**共价键（单键），**两中心四电子**共价键（双键）外：

电子数 中心数	1	2	3	4
1	自由基	孤对电子	-	-
2	单电子键 ArC $\cdots$ CAr H ₂ ⁺	共价单键	自由基阴离子 S _{RN} 1取代	共价双键
3	3c-1e键 Ga ₃ 团簇	3c-2e 硼烷, CH ₅ ⁺	-	3c-4e 超价化合物
4	-	4c-2e S ₂ I ₄ ²⁺ , 金刚烷阳离子	-	4c-4e 团簇, 离域键

多中心键

- C-C 单(电子)键:



- 379 cm⁻¹ 的 C-C 对称振动拉曼峰

多中心键

- H_2^+ ：最简单的单电子键，也是唯一能精确求解薛定谔方程的化学键系统，可通过 H_2 吸收光子后失去电子获得：



- 光电子能谱是用高频率的光照射分子，将分子中的电子打出，射出的电子称为光电子

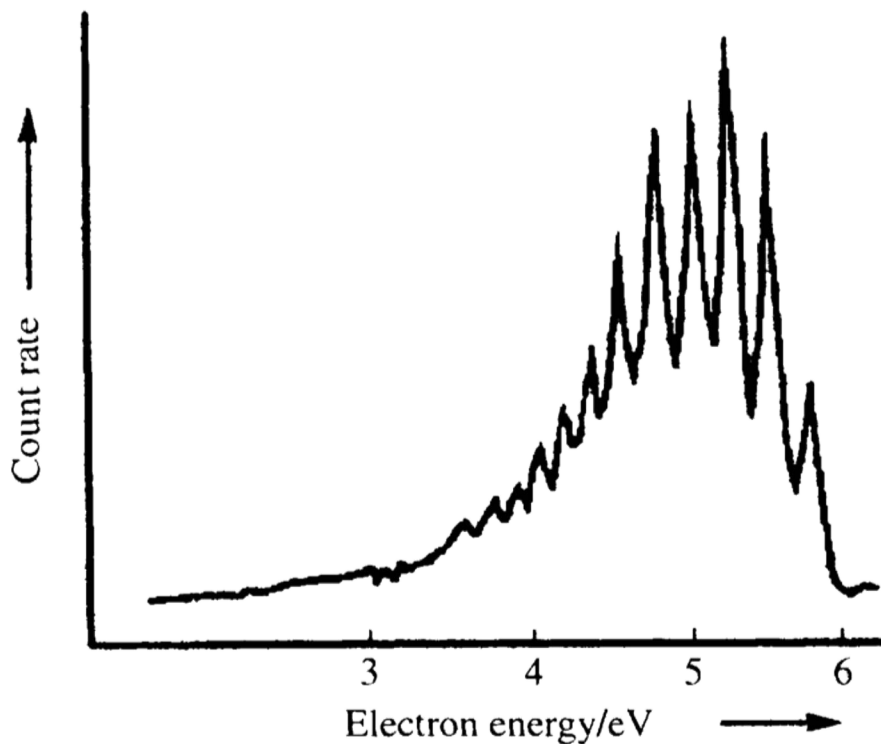
多中心键

- 下图是 H₂ 的光电子能谱，使用的光子能量为 21.22 eV
- 可以得出，H₂ 的电离能为：

$$21.22 - 5.8 = 15.42 \text{ eV}$$

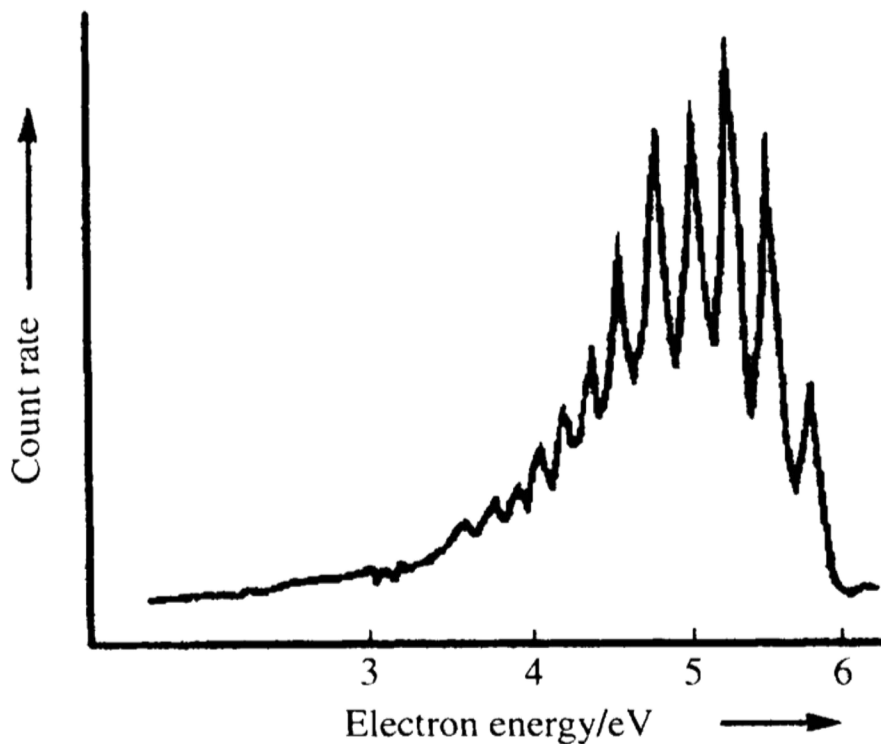
- 图中的光电子能谱有 12 个峰
- 是怎么产生的？

- 是 H₂⁺ 的振动导致的



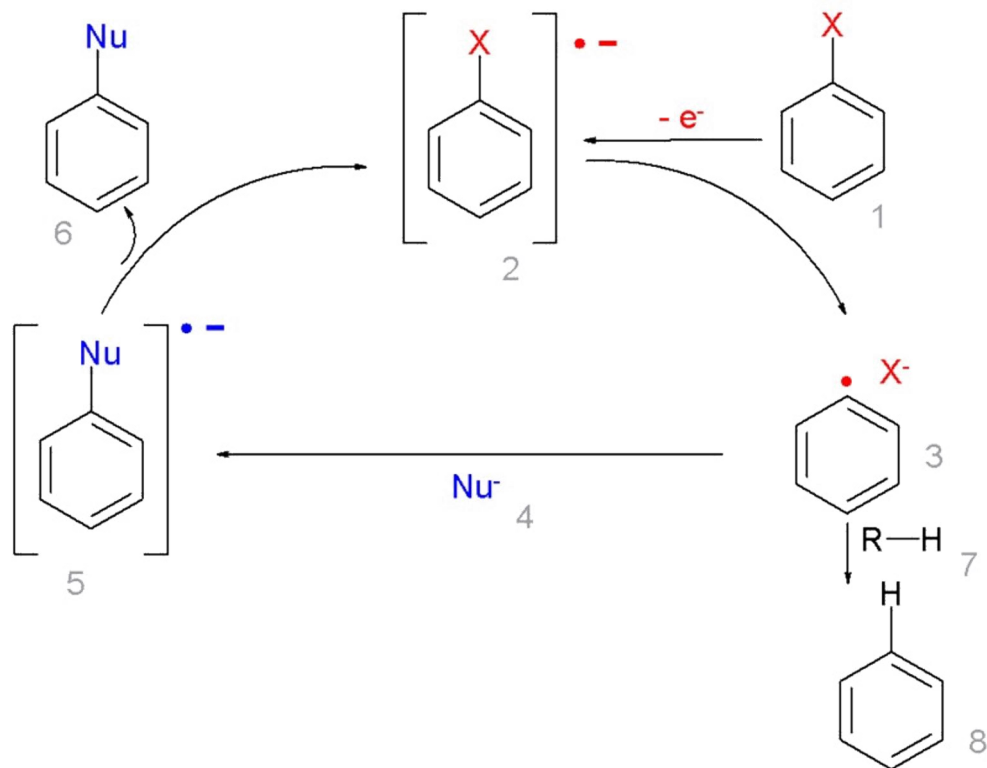
多中心键

- 峰的差值是 H_2^+ 的振动能级差, 约为 0.3 eV (29 kJ mol^{-1})
- 而 H_2 的振动能级差为 49.8 kJ mol^{-1} , 这表明 H_2^+ 的键更弱



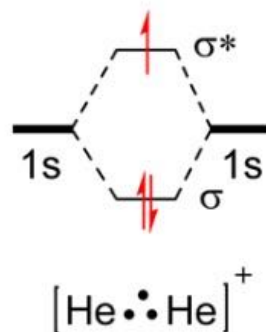
多中心键

- 两中心三电子：自由基阴离子中间体，出现在单电子还原过程中，例如芳香自由基亲核取代反应：

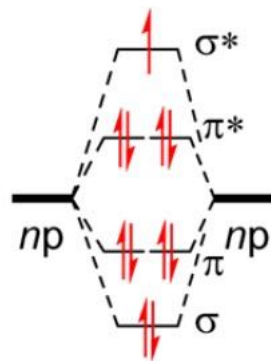


多中心键

- 无机化合物中的 2c-3e 键，最简单的例子是 He_2^+ 离子

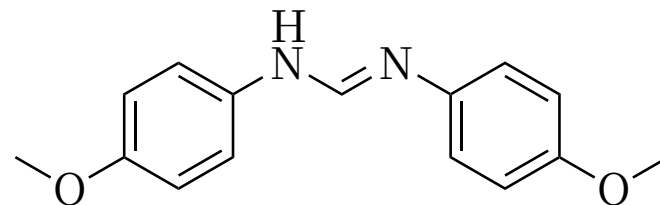
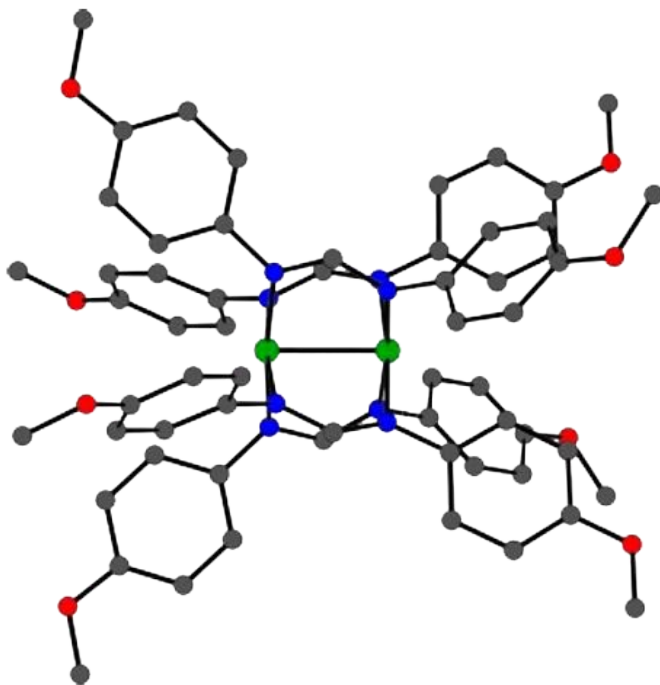


- 其他例子包括 Xe_2^+ 离子，Xe-Xe 键长 308.7 pm



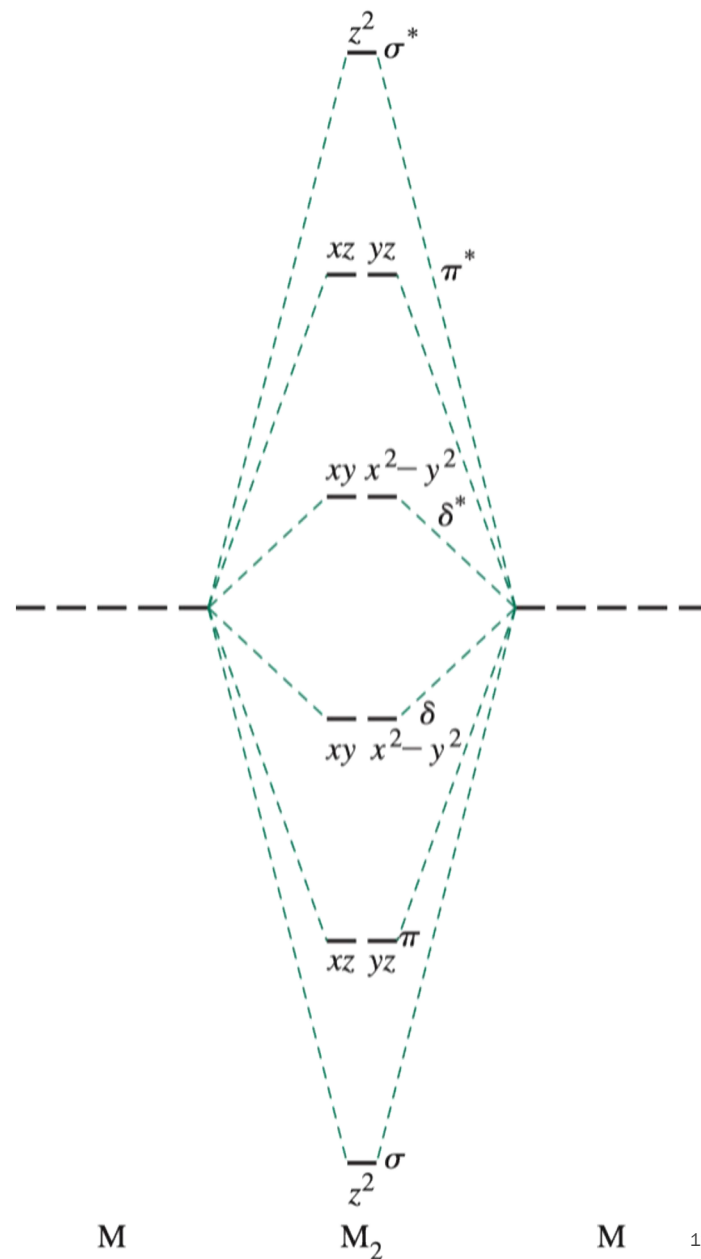
多中心键

- d 区元素的 2c-3e 键： $[M_2((p\text{-methoxy})\text{form})_4]^{n+}$
- 问：金属是什么？配合物是几价的？



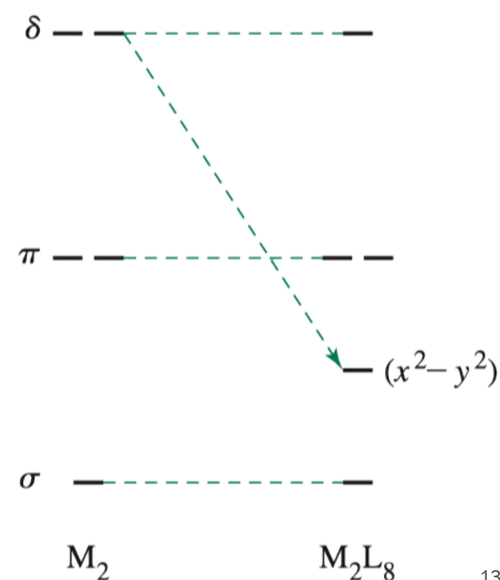
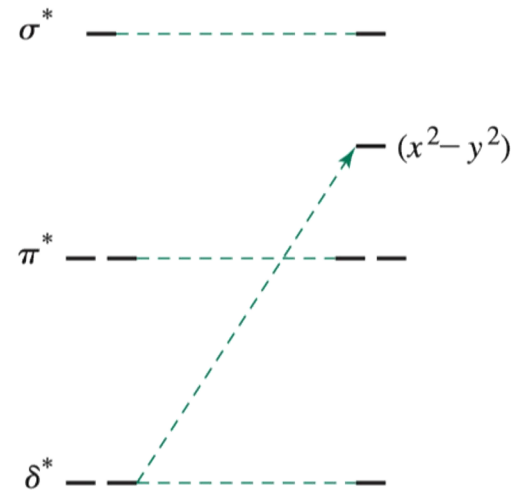
多中心键

- 5个d轨道形成分子轨道
- 理论上可形成金属五重键
- 而要获得 2c-3e 键，应当填充 19 个电子



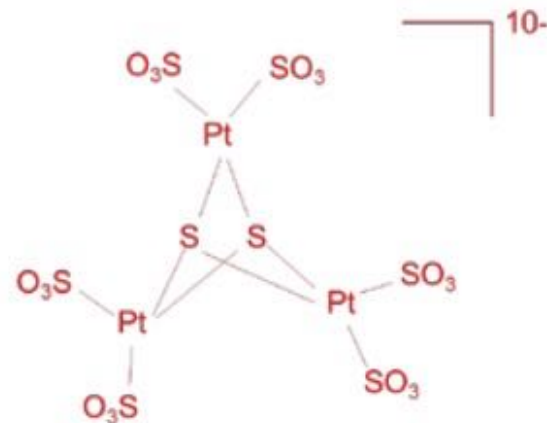
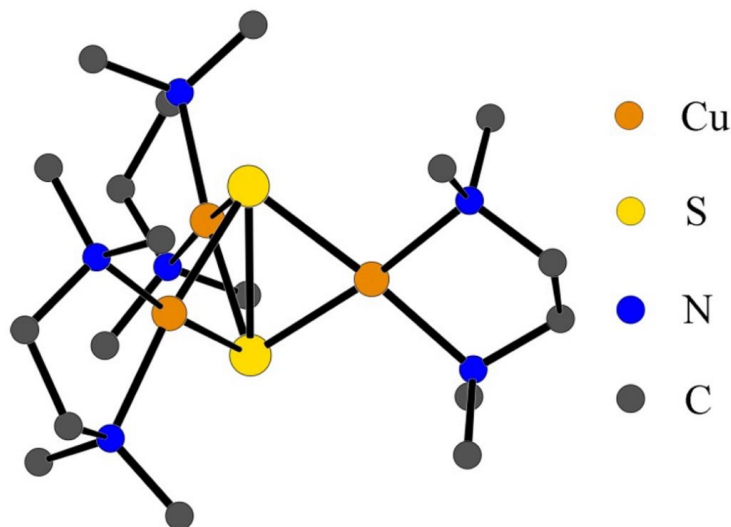
多中心键

- 但配体使得金属 $d_{x^2-y^2}$ 轨道能量发生变化
- 且 $d_{x^2-y^2}$ 轨道被来自配体的电子所占据
- 所以填充 15 个电子即可获得键级为 0.5 的金属键
- 为 $[\text{Ni}_2\text{L}_4]^+$ ，或者 $[\text{Cu}_2\text{L}_4]^{3+}$
- 排除后者中的 +3/+4 铜，金属为 Ni



多中心键

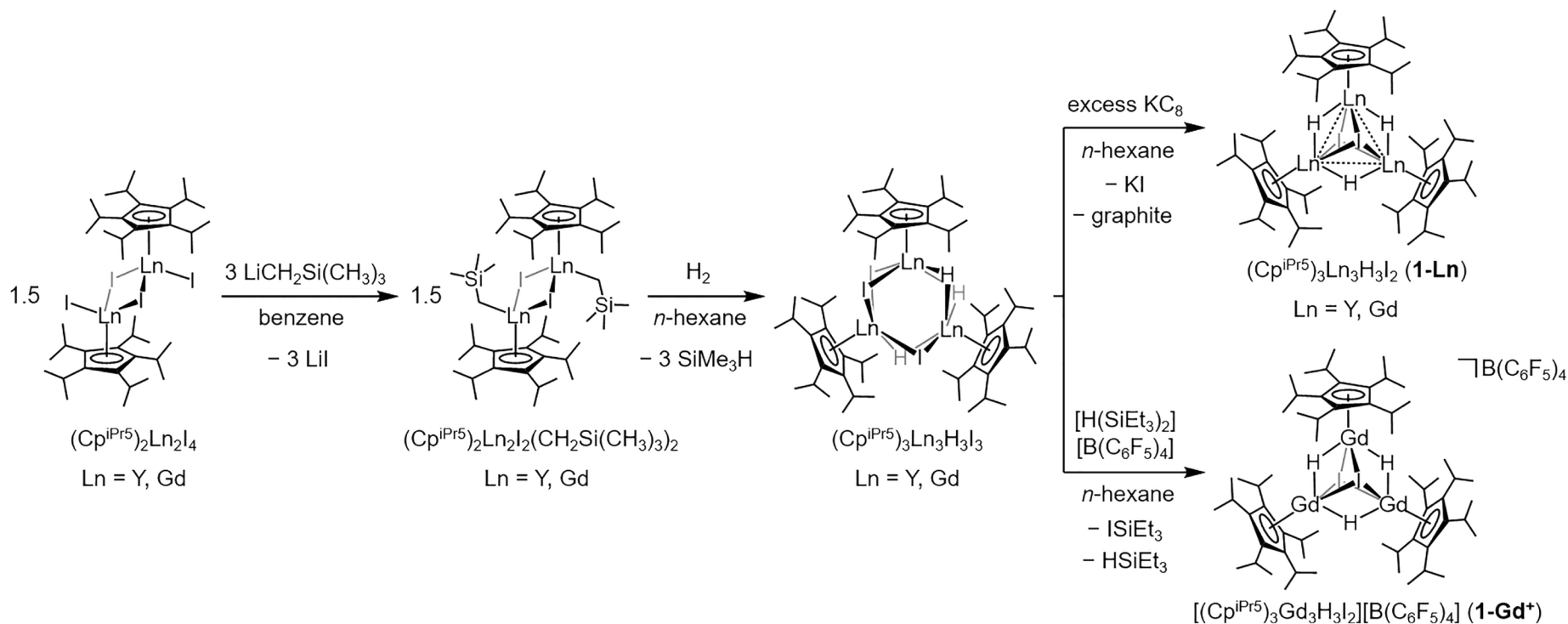
- 最后一个 2c-3e 的例子是一个有趣的三核络合物： $[\text{Cu}_3\text{S}_2(\text{tmeda})_3]^{3+}$
- 这一结构有些类似于 37 届初赛中的 $[\text{Pt}_3\text{S}_8\text{O}_{18}]^{10-}$ ，但两者毫无相关



- 实验证明 S 的存在形式既不是两个 S^{2-} ，也不是 S_2^{2-} ，合理的解释是 S_2^{3-} 这一 2c-3e 物种

多中心键

- 3c-1e 物种非常少见，一个罕见的例子是 $(\text{Cp}^*)_3\text{Gd}_3\text{H}_3\text{I}_2$ —— 一个三重对称的分子

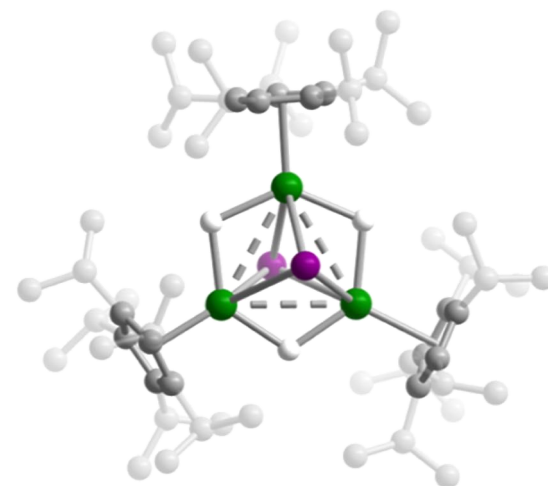


多中心键

- 3c-1e 物种非常少见，一个罕见的例子是 $(\text{Cp}^*)_3\text{Gd}_3\text{H}_3\text{I}_2$ —— 一个三重对称的分子 (Gd: $[\text{Xe}]4f^7 5d^1 6s^2$)
- 该化合物 $S = 11$
- 磁矩可通过磁化率测量，磁化率是表征物质在外磁场中被磁化程度的物理量。若磁矩 μ 单位是 B.M.，磁化率 χ 单位是 emu/mol
- 两者关系是：

$$\mu = 2.828\sqrt{\chi T}$$

- 估算 300 K 下该物质的摩尔磁化率 χT
- 与实验值 50.08 相符

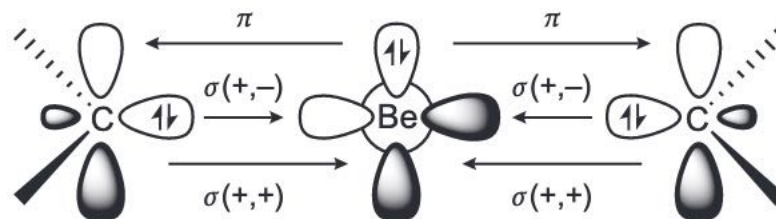
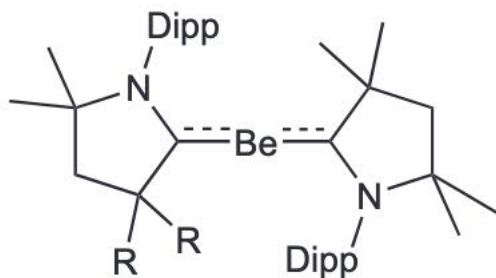


多中心键

■ 而 3c-2e 则非常常见，例如：

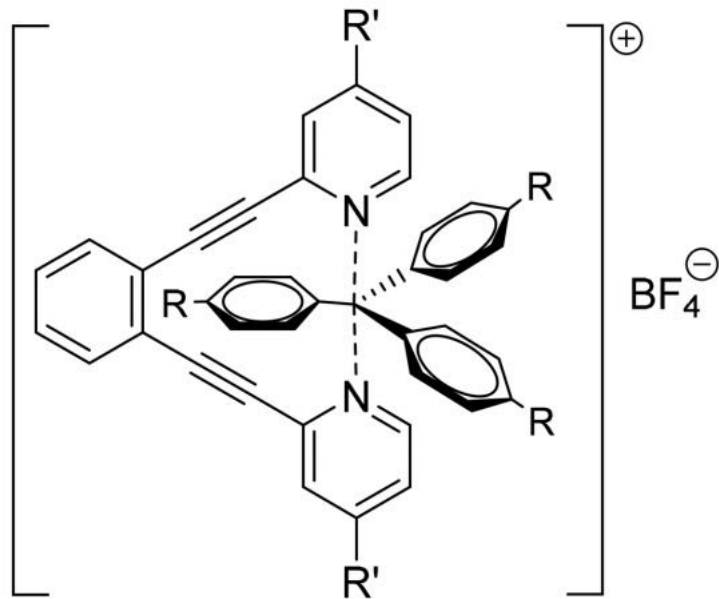
1. 硼烷中的氢桥、硼桥
2. 抓氢键 (Agostic 作用)
3. 碳阳离子，如 CH_5^+ ，2-降冰片烯离子（非经典碳正离子）
4. H_3^+ 体系，最简单的 3c-2e 结构

■ π 体系也有 3c-2e 的例子，例如：



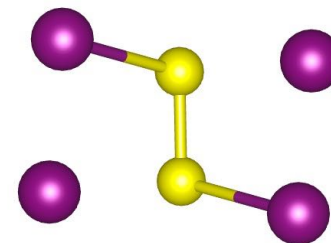
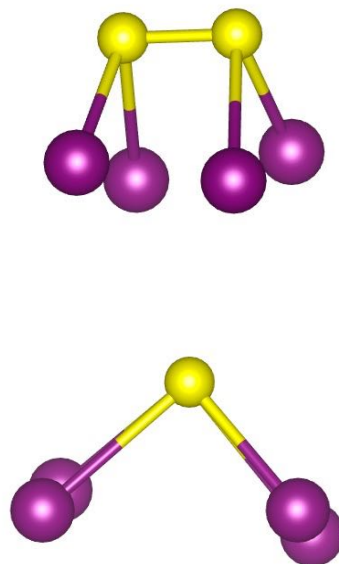
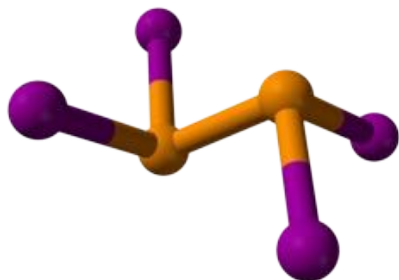
多中心键

- 3c-4e 最早是在解释某些高价分子（例如 SF_6 , XeF_2 ）时提出的
- $\text{S}_{\text{N}}2$ 反应过渡态也可认为存在 3c-4e 成键
- 某些『过渡态』可以分离出来



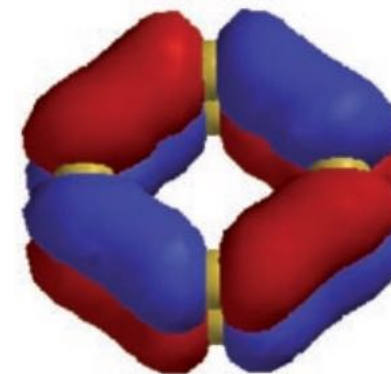
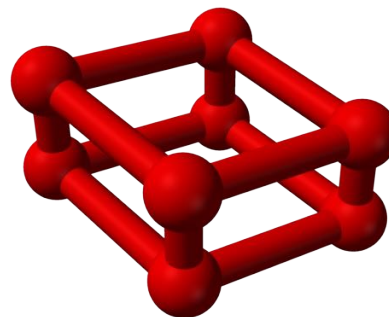
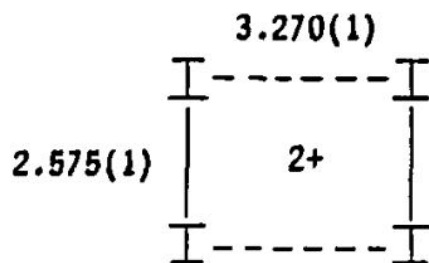
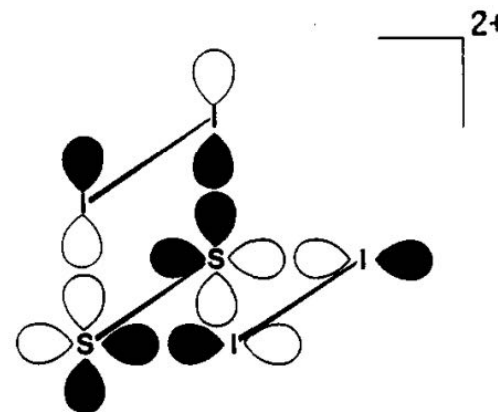
多中心键

- P_2I_4 具有正常的八隅体结构，而 $S_2I_4^{2+}$ 具有特别的结构：



多中心键

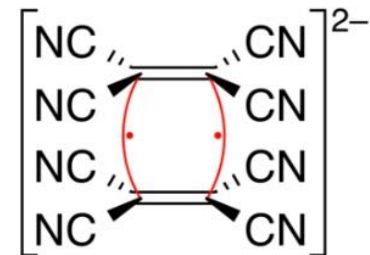
- 可认为是两根四中心两电子 $\pi^* - \pi^*$ 键
- 4c-2e $\pi^* - \pi^*$ 键可用于解释 I_4^{2+} 的成键
- 高压下 O_8 分子的成键也被认为是 4 个 O_2 的 π^* 单电子彼此作用形成的，其为抗磁性的暗红色固体，画出 O_8 的结构，需正确表示不同的键长



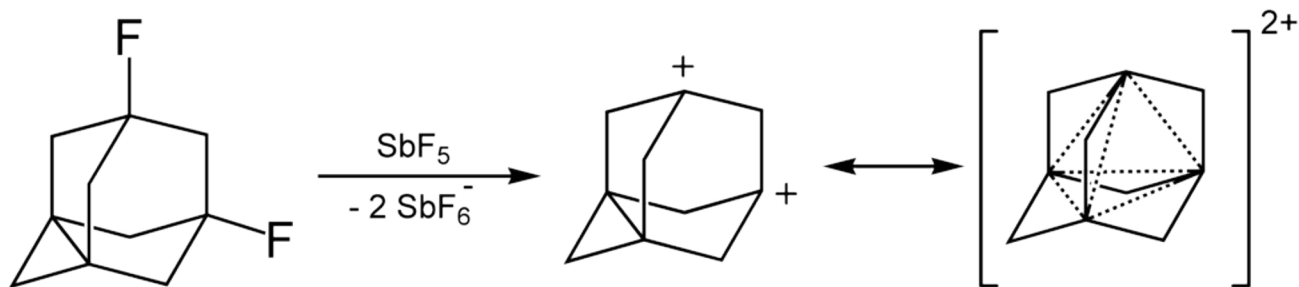
HOMO-3

多中心键

- 其他的 4c-2e：四氰乙烯负离子二聚体



- 以及某高度对称的碳正离子，其可由对应的氟代烃与 SbF_5 反应获得
- 阴离子为 $[\text{SbF}_6]^-$ ，该离子化合物中 Sb 质量分数为 40.33 wt%。画出氟代烃的结构



多中心键

- 上述这些非常规共价键主要出现在分子/离子中
- 我们可以将其分为缺电子共价键/富电子共价键两类

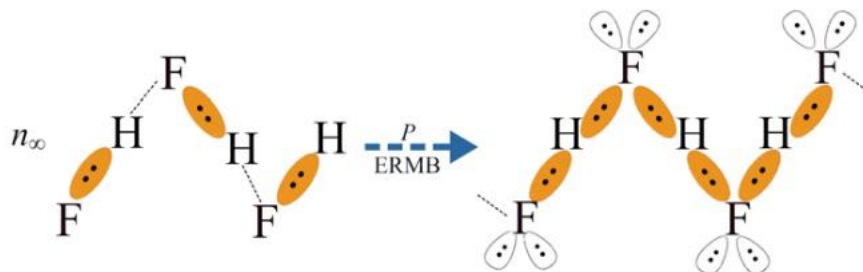
电子数 中心数	1	2	3	4
1	自由基	孤对电子	-	-
2	单电子键 ArC $\cdots$ CAr H ₂ ⁺	常规共价键	自由基阴离子 S _{RN} 1取代	双键
3	3c-1e键 Ga ₃ 团簇	3c-2e 硼烷, CH ₅ ⁺	H ₃	3c-4e 超价化合物
4	-	4c-2e S ₂ I ₄ ²⁺ , 金刚烷阳离子	-	4c-4e 团簇, 离域键

多中心键

- ERMB 固体主要是卤化物，而 EDMB 固体则与 Zintl 相化合物有些相似，例如 EDMB 固体通常具有：
 1. 拓展价层（超价化合物）
 2. 较低的带隙和闪亮的金属光泽
 3. 中等电导率，极高的介电常数……
- 此外压力对 ERMB/EDMB 的结构有较大影响，例如高压下氮族元素、硫族元素单质可归于 EDMB
- 因为任何导致电子密度增加的行为（例如增加压力）都会促进 ERMB/EDMB 的形成

多中心键

- 例如高压下 HF 的结构会变成链状的 ERMB 固体



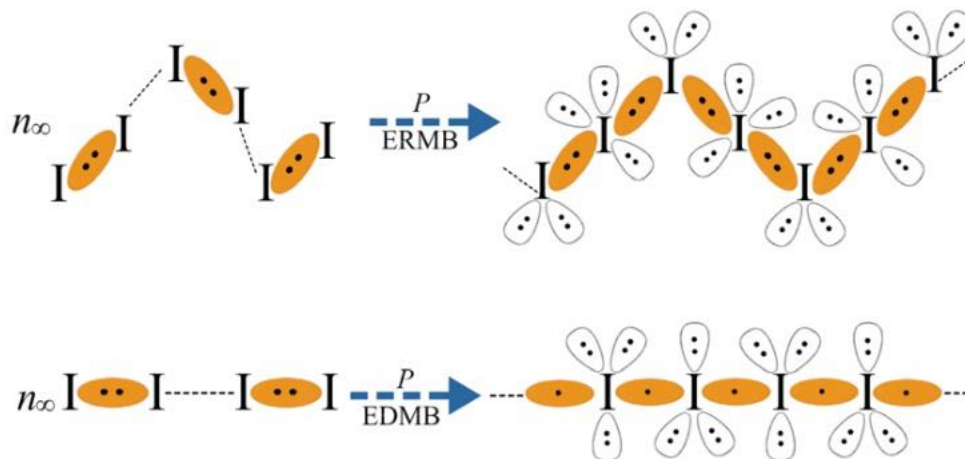
- 高压下氢会变为 EDMB 金属氢：



- 仿照上图，画出高压下碘单质形成的一维结构

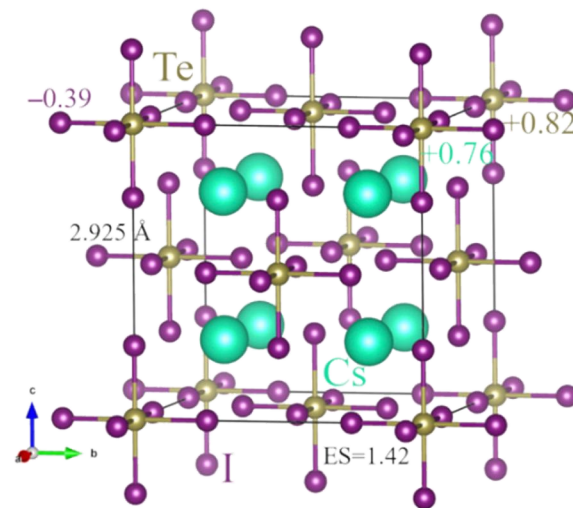
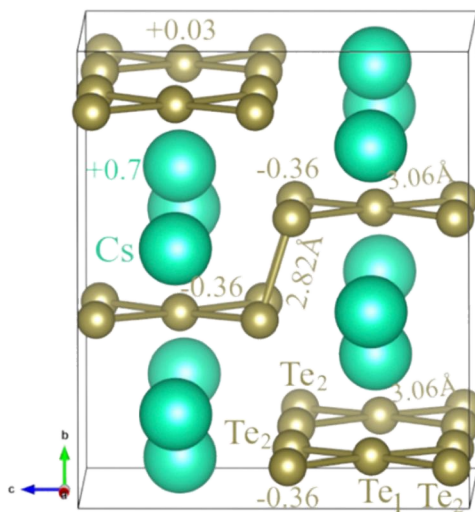
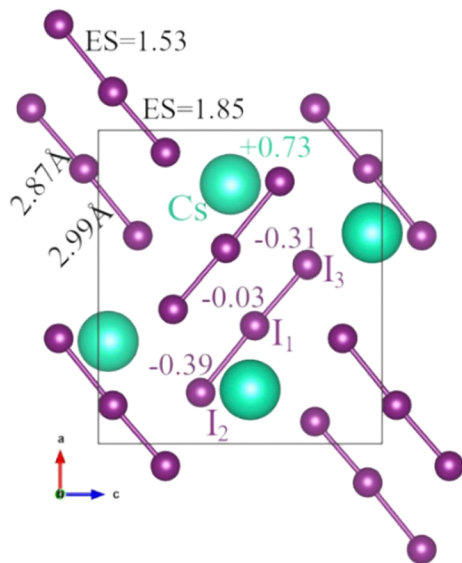
多中心键

- 高压下碘单质变为 ERMB 或 EDMB:

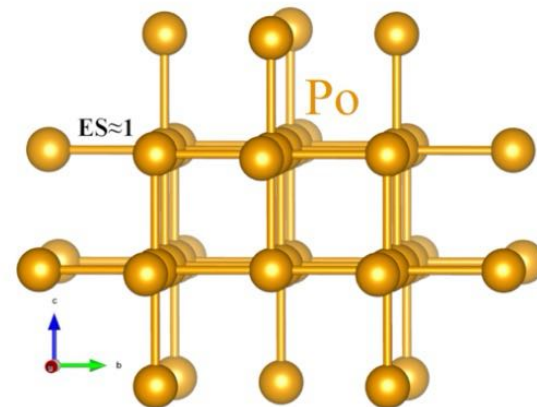


多中心键

■ 一些 ERMB 的例子:



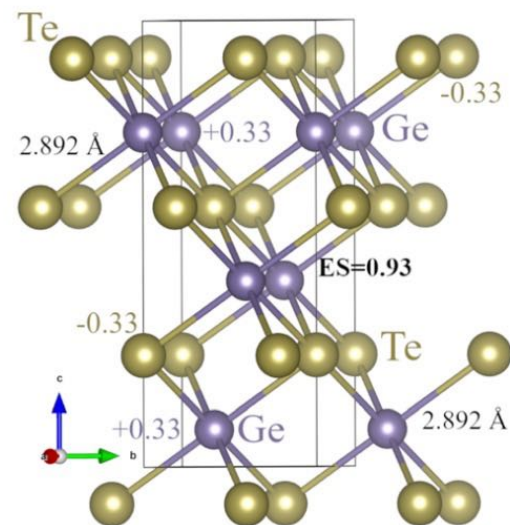
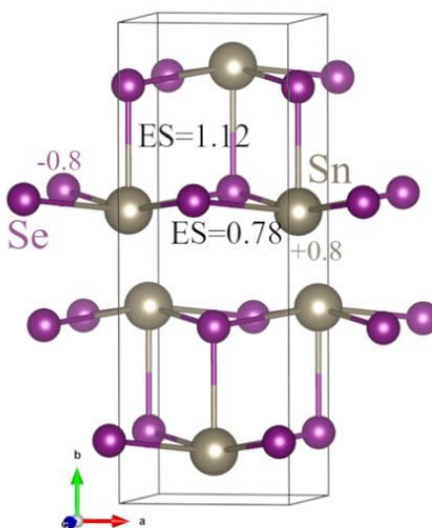
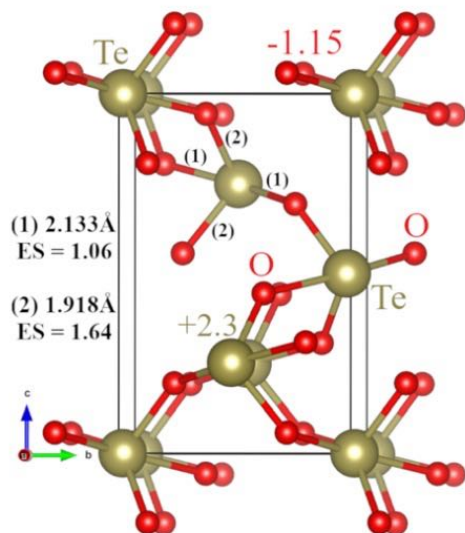
- 一些同原子 EDMB 的例子:



多中心键

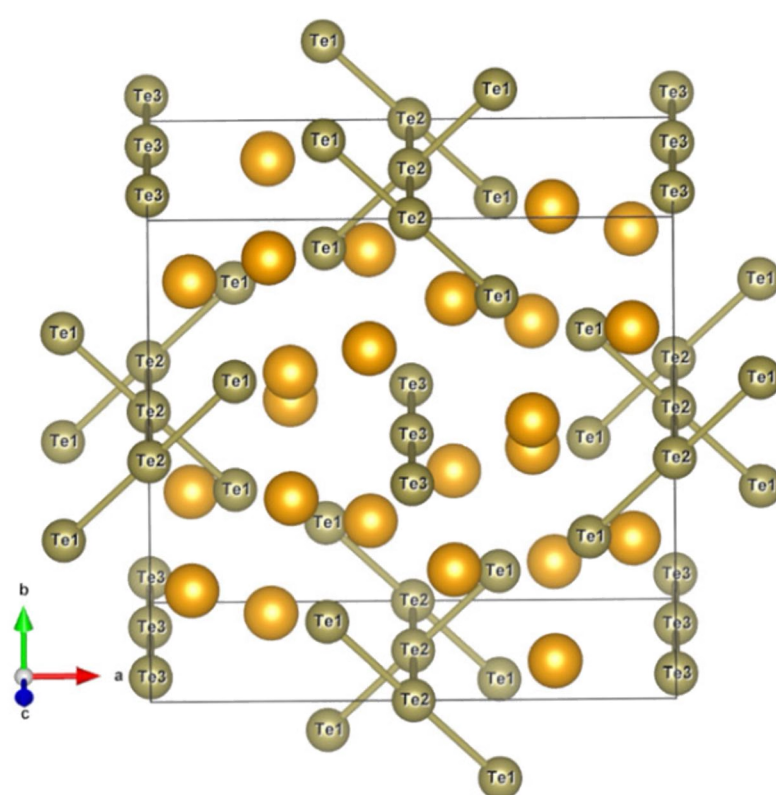
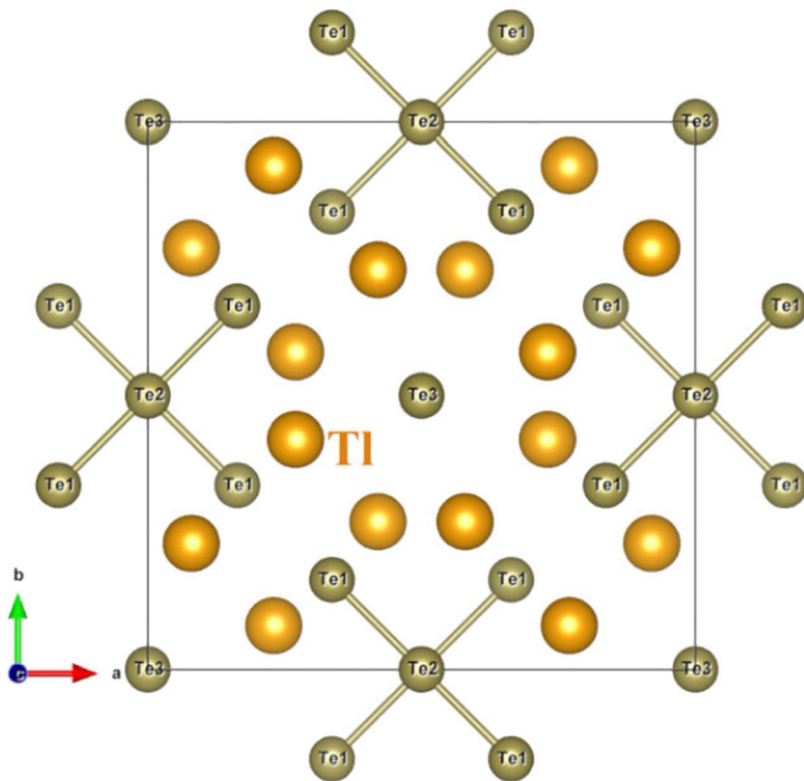
- 一些杂原子 EDMB 的例子：

TeO₂ SnSe GeTe



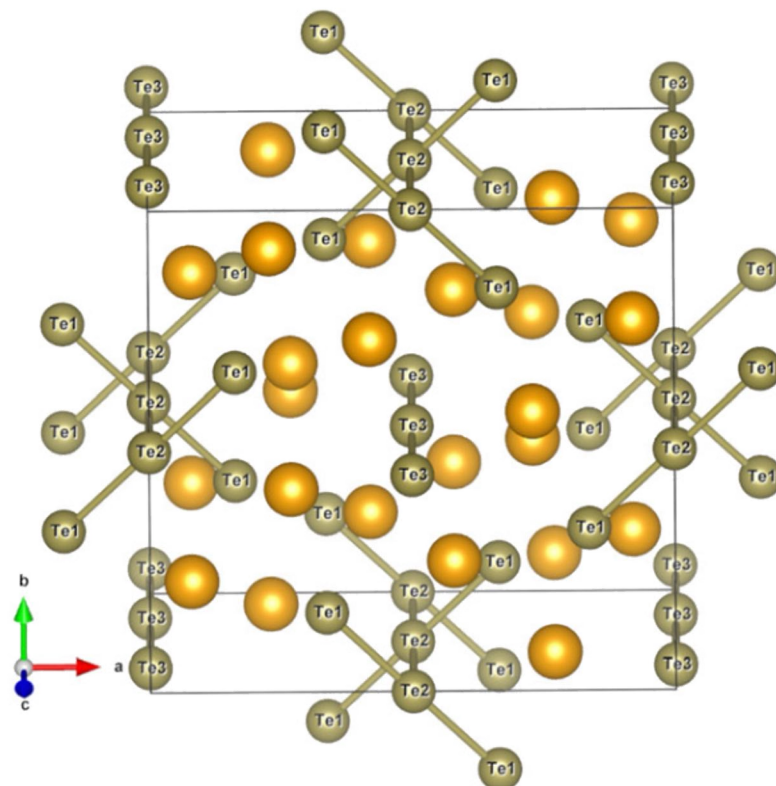
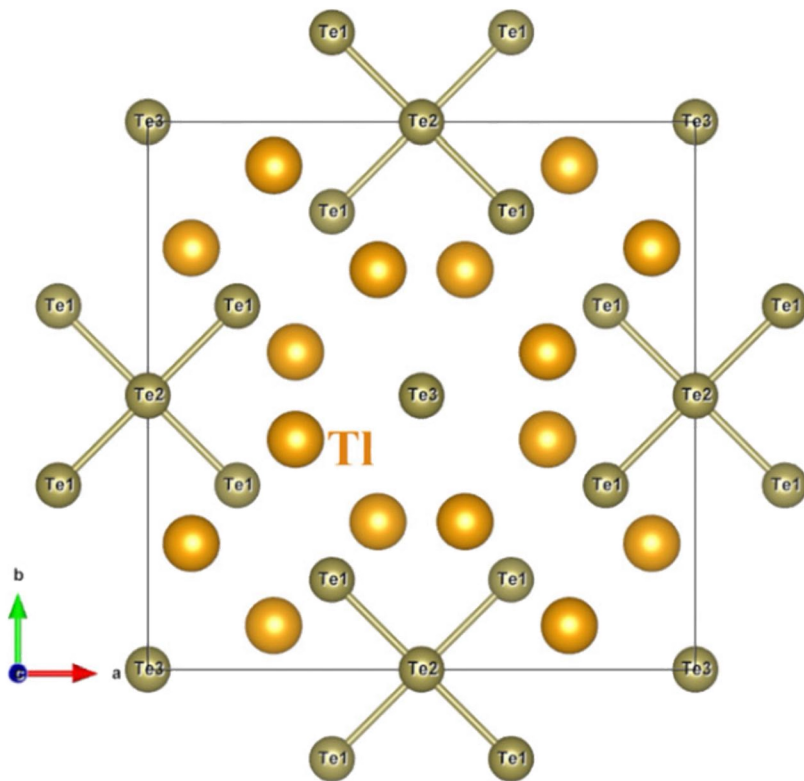
多中心键

- 而在 TiTe 中同时存在 EDMB 和 ERMB, Te 有三种化学环境, 标记为 Te1、Te2、Te3。指出结构中的 EDMB 和 ERMB (可能不止一种)



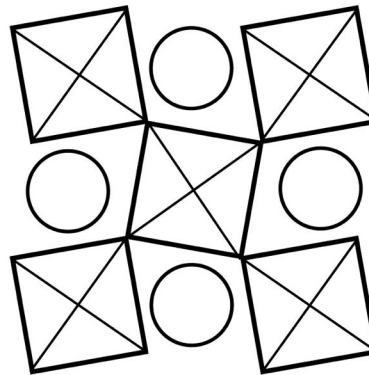
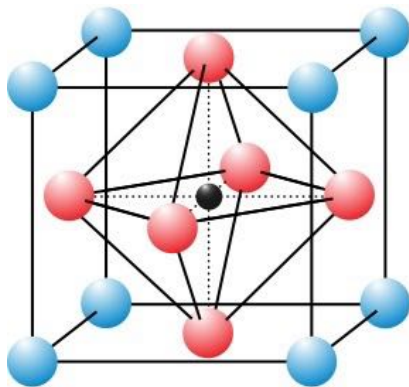
多中心键

- EDMB: Te3 长链以及 Te2 长链, ERMB: Te1-Te2-Te1
- 因为 ERMB 是折链或有限的, 而 EDMB 可以是无限的直链

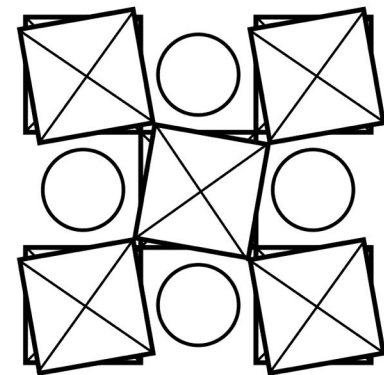


钙钛矿结构

- 正常钙钛矿立方结构：八面体共顶点，组成简单立方网格
- 在正常结构上，由于离子半径、原子比例等因素的变化，会导致钙钛矿结构畸变



$a^0a^0a^+$



$a^0a^0a^-$

钙钛矿结构

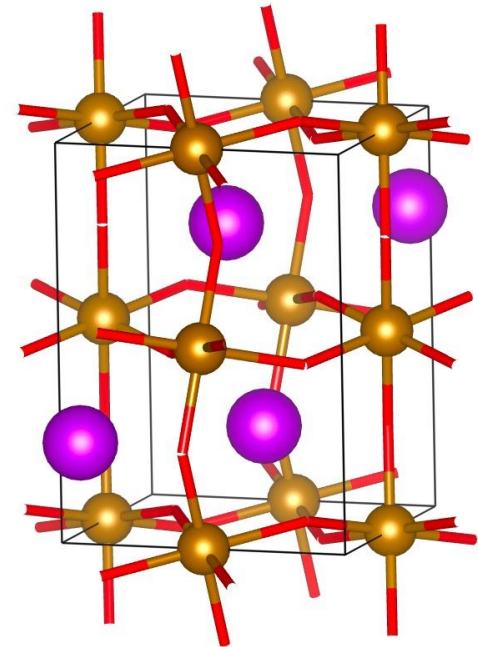
- Goldschmidt 容差因子用于描述钙钛矿、钛铁矿等晶体结构的变形程度

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)}$$

- 若 $t > 1$ ，会得到六方/四方的结构，例如 $\text{BaNiO}_3/\text{BaTiO}_3$
- 若 $1 > t > 0.9$ ，为立方结构，如 SrTiO_3
- 若 $0.9 > t > 0.71$ ，为正交或菱面体结构，如 GdFeO_3 、 CaTiO_3
- 若 $0.71 > t$ ，会采用其他结构，如 FeTiO_3

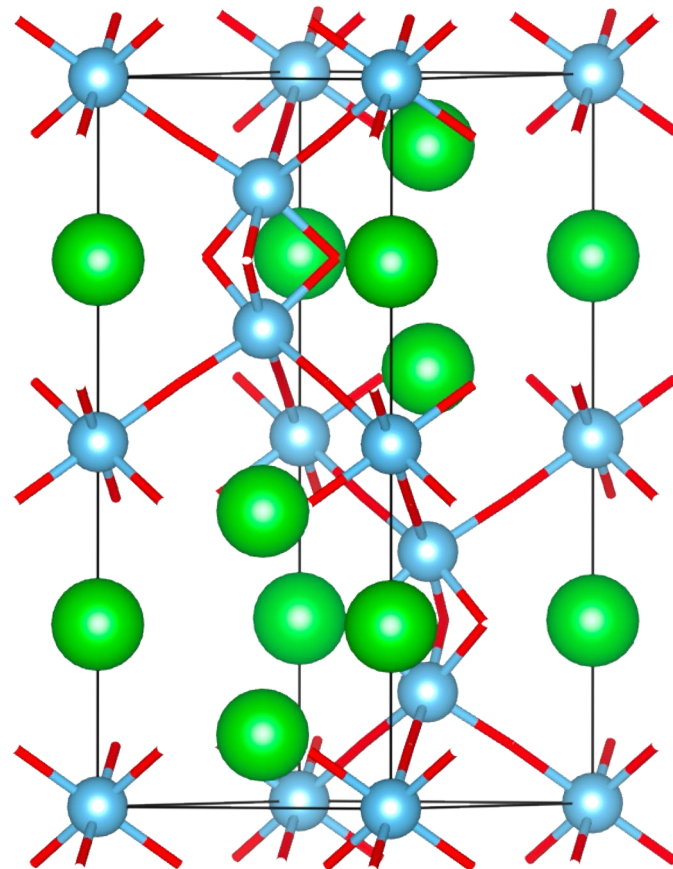
钙钛矿结构

- 正交 GdFeO_3 :
- $[\text{FeO}_6]$ 八面体虽然共顶点形成骨架，但Gd 小了一些，导致骨架发生变形



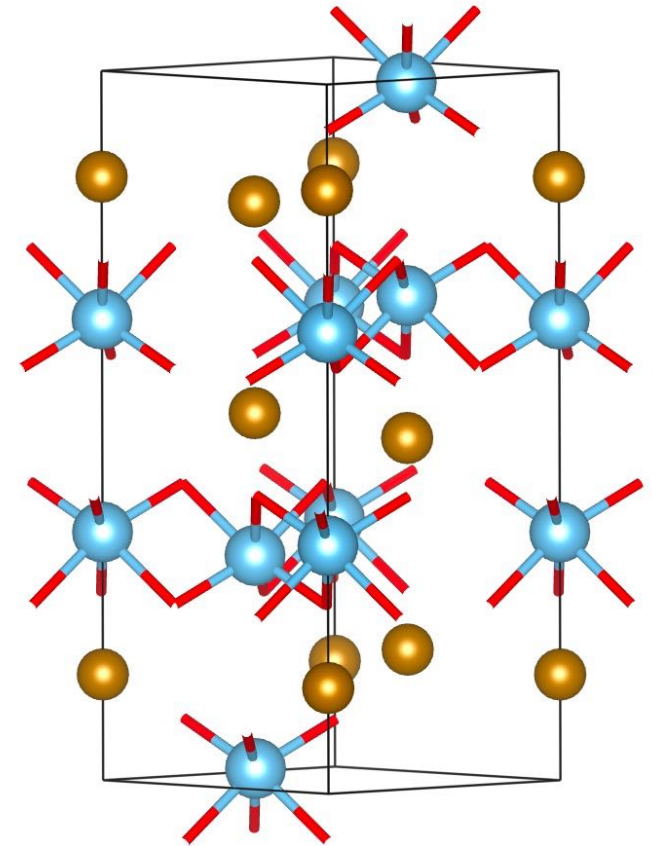
钙钛矿结构

- 六方 BaTiO_3 :
- 由于 Ba^{2+} 太大, $[\text{TiO}_6]$ 以 ABBACC 的方式共面/顶点连接, 创造更大的空隙
- 不属于钙钛矿结构



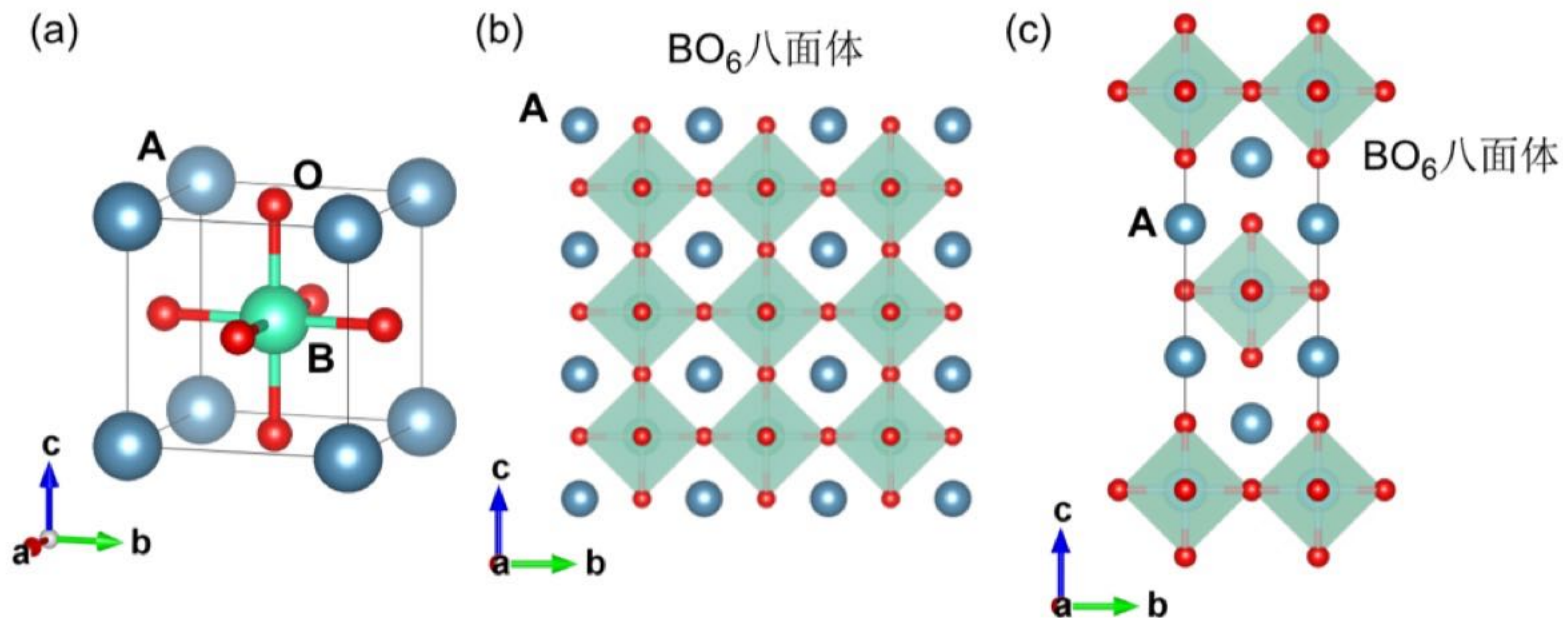
钙钛矿结构

- 三方 FeTiO_3 :
- $[\text{TiO}_6]$ 以三方石墨的方式排列, Fe 填充在层之间, 不属于钙钛矿结构



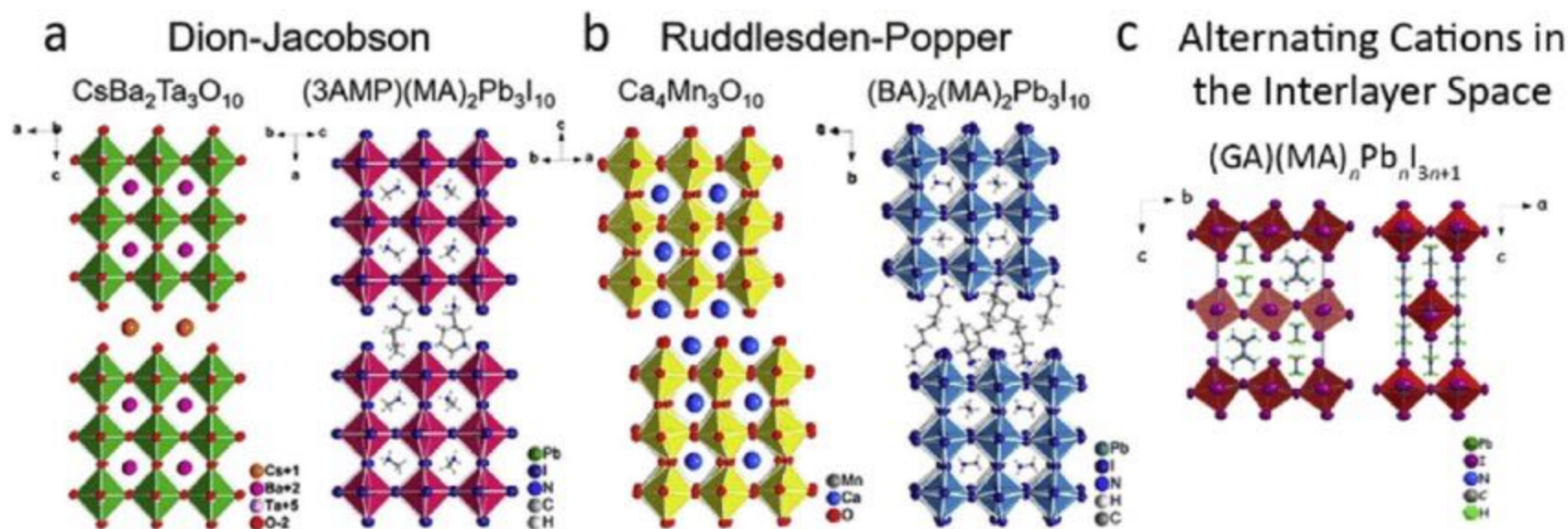
钙钛矿结构

- Ruddlesden-Popper 相和 Dion-Jacobson 相是两种类型的钙钛矿衍生结构
- 2021 年 35 届初赛考查了 RP 相的结构



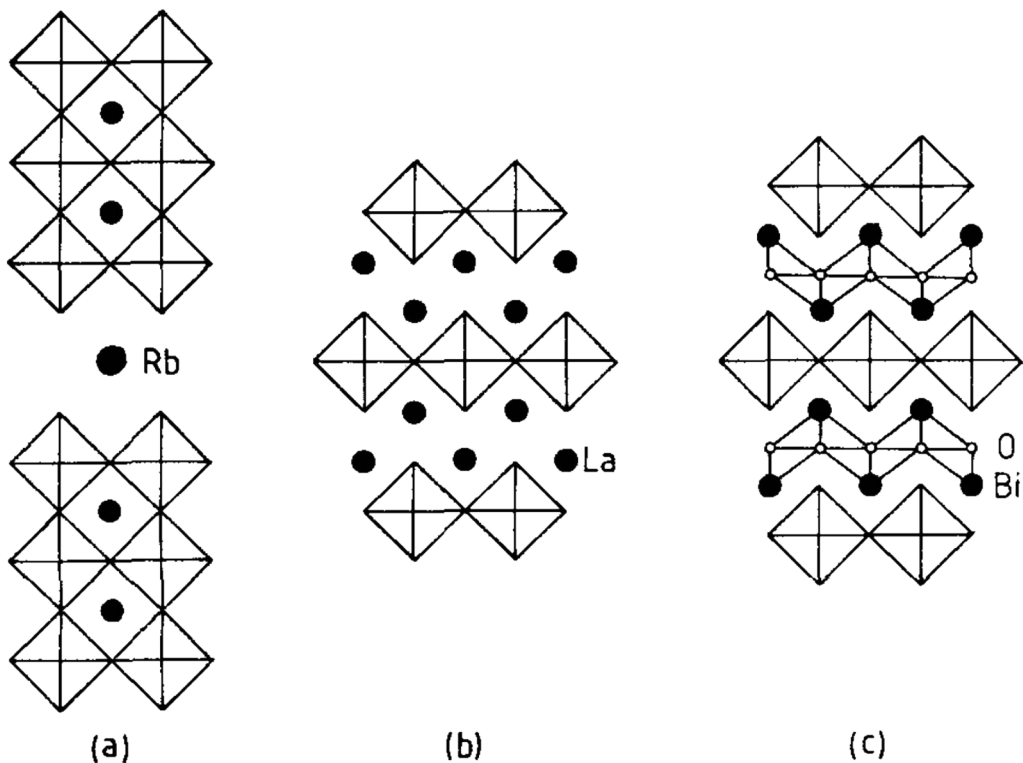
钙钛矿结构

- Ruddlesden-Popper 是将钙钛矿八面体之间的连接断开，层与层之间错开 1/2 个周期得到的
- Dion-Jacobson 相没有错开
- 请写出 DJ 和 RP 相的通式 $(ABO_3)_n(O)$ 以及 $(ABO_3)_n(AO)$



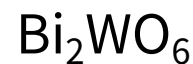
钙钛矿结构

- 除了用 A 原子隔断八面体，还可以用其他层状结构进行隔断，例如 Aurivillius 相是通过 Bi-O 层隔开的，其具有氧离子导电性

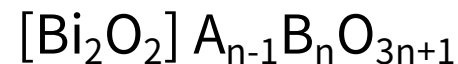


Structural models of a) $\text{RbCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$, b) La_2CuO_4 and

给出 (c) 的化学式
(八面体为 $[\text{WO}_6]$)

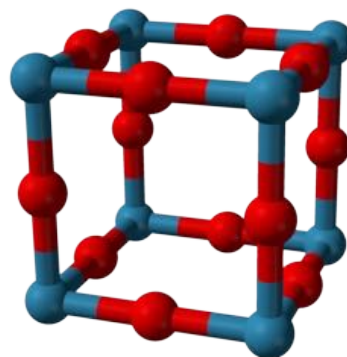


给出 Aurivillius 相的
通式



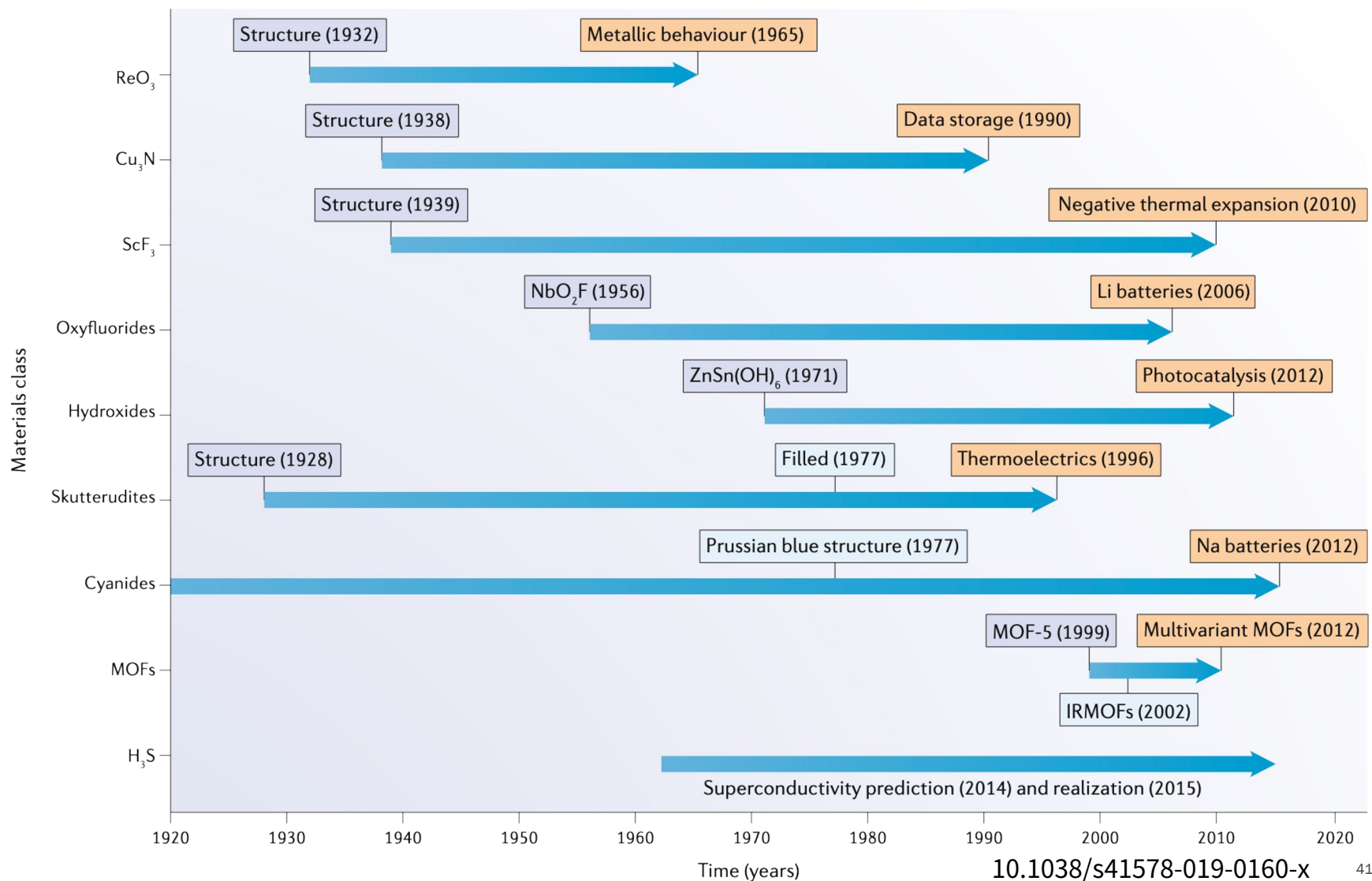
钙钛矿结构

- RuO_3 具有缺陷钙钛矿结构，具有类似金属的导电性，但同样为八面体共顶点连接的 WO_3 是绝缘的



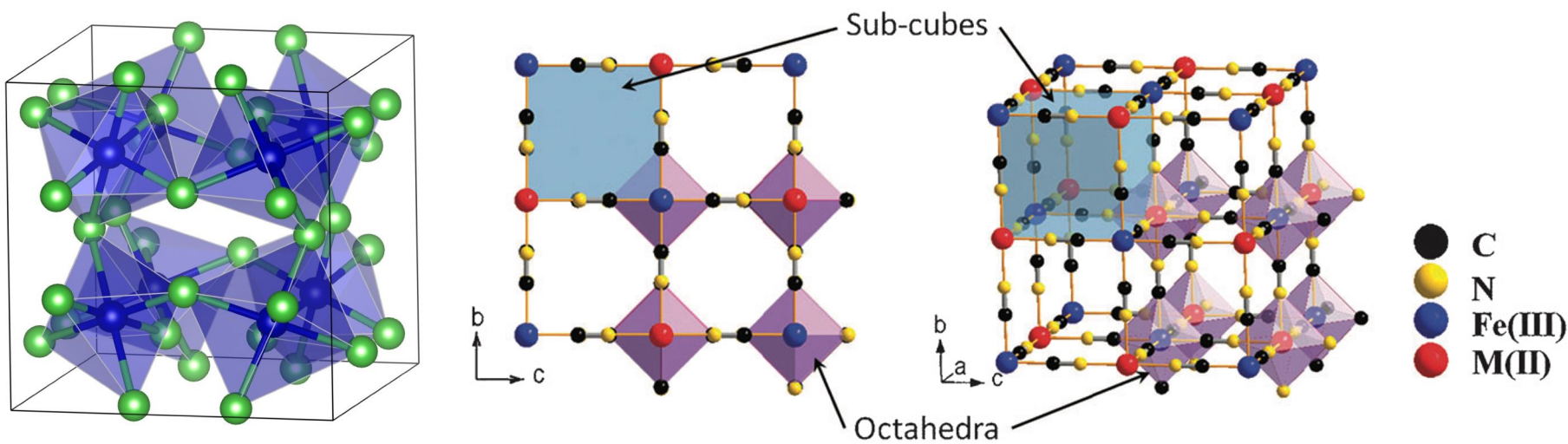
- 很多材料具有类似 RuO_3 的结构，例如普鲁士蓝，MOF (25 年 NP)
- YBCO 超导体也是在缺陷钙钛矿结构的基础上衍生而来的
- 缺陷钙钛矿结构的发展：

钙钛矿结构



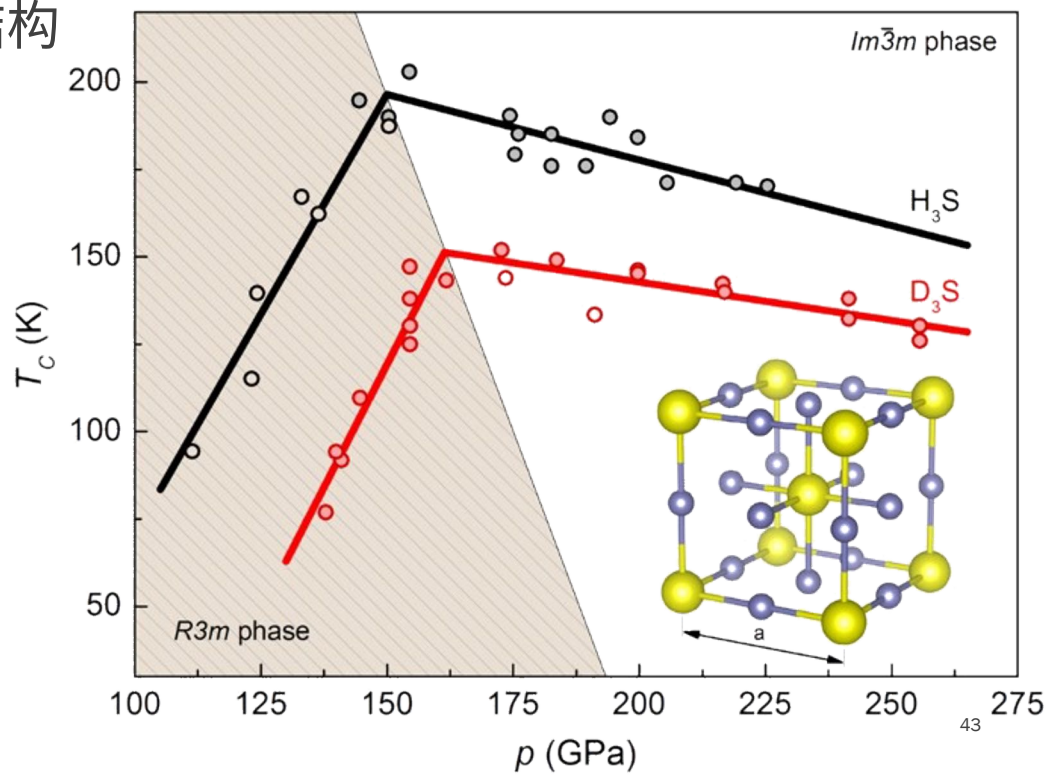
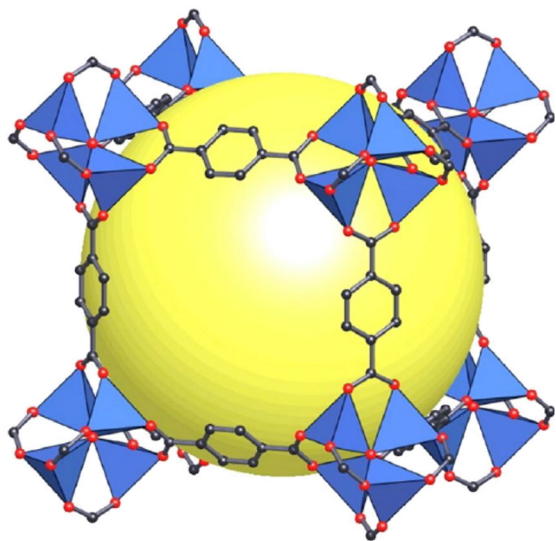
钙钛矿结构

- Skutterudite 是砷化钴的矿物，理想化学式为 CoAs_3
- 普鲁士蓝具有 $[\text{FeM}(\text{CN})_6]$ 的骨架结构，钠离子可填入立方体空隙



钙钛矿结构

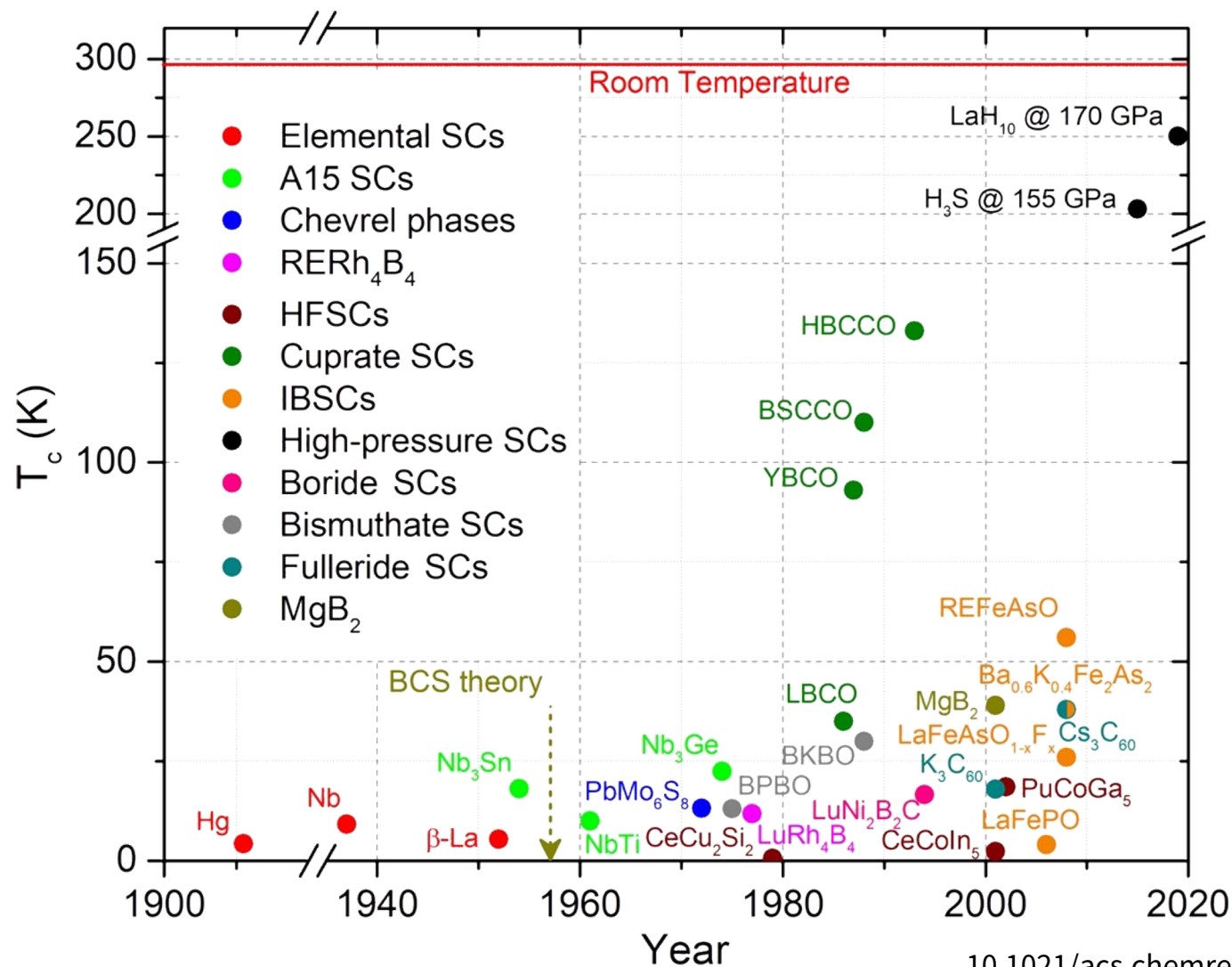
- 而 MOF-5 是有机酸（图中为对苯二甲酸）的锌盐，2020 年决赛二考查了其结构
- 2015 年科学家发现高压下 H_3S 具有较高的超导转变温度 (242 K)
- H_3S 具有两套 ReO_3 穿插的结构



超导体

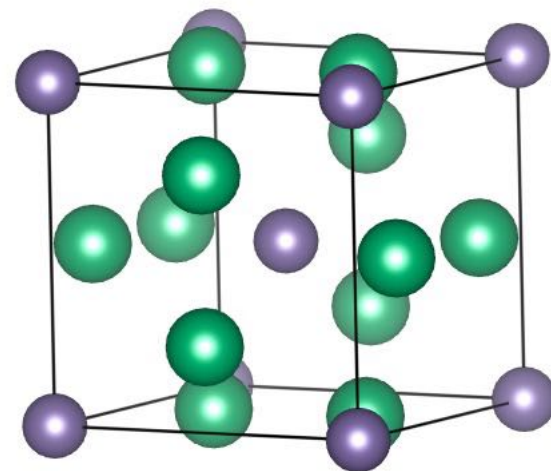
- 1911 年，科学家在汞中观察到了超导现象，其临界温度为 4.2 K
- 科学家致力于寻找高转变温度的超导体，以及理解超导机制的新理论
- 1950s，巴丁-库珀-施里弗理论解释了声子介导超导机制：电子和声子耦合，导致两个电子组合为库珀对
- 但 BCS 理论并未能为新型超导体提供明确的理论预测，能够用 BCS 理论解释的超导体被称为常规超导体，而不能被解释的为非常规超导体

超导体



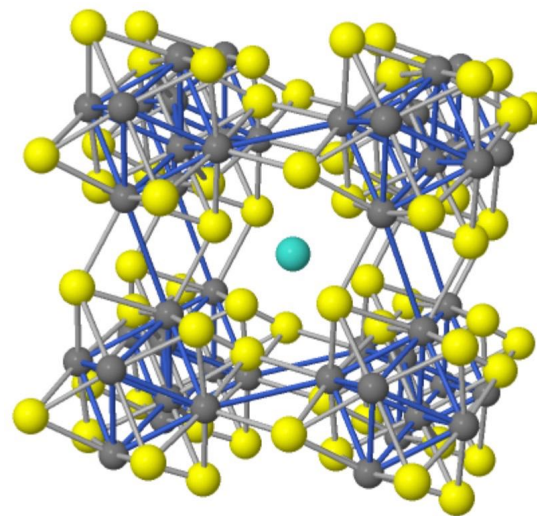
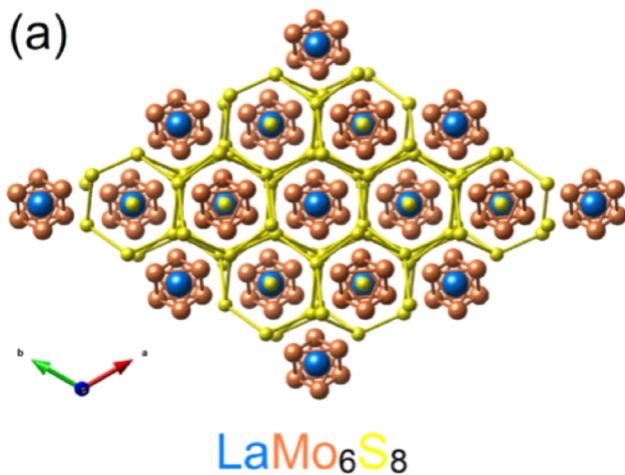
超导体

- 高温超导体时代之前科学家主要在研究 A15 超导体
- A+数字 在过去用于表示单质的结构，例如 A1 fcc, A2 bcc, A3 hcp, A4 金刚石, A5 β -Sn (白锡), A6 单质铟, A7 α -砷, A8 γ -硒, A9 石墨, A10 α -汞, A11 α -镓, A12 α -锰, A13 β -锰, A14 碘单质, A15 β -钨, A16 α -硫, A17 黑磷, A20 α -铀
- Nb_3Ge 具有当时已知最高的 T_c , 为 23.2 K



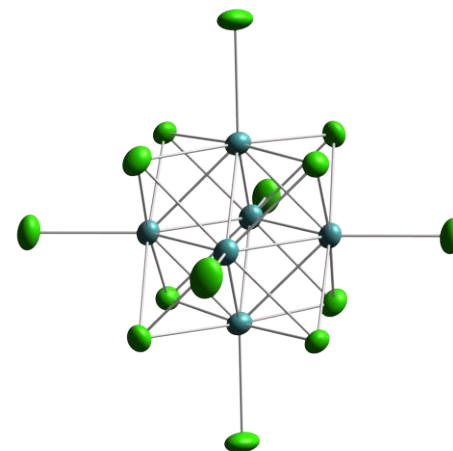
超导体

- 最早人们以为超导性与磁性不相容——因为磁场能与库珀对相互作用从而破坏超导性，直到科学家发现了 Chevrel 相的超导体—— MMo_6S_8 ——当金属为 Pb 时，其临界温度为 13.2 K



超导体

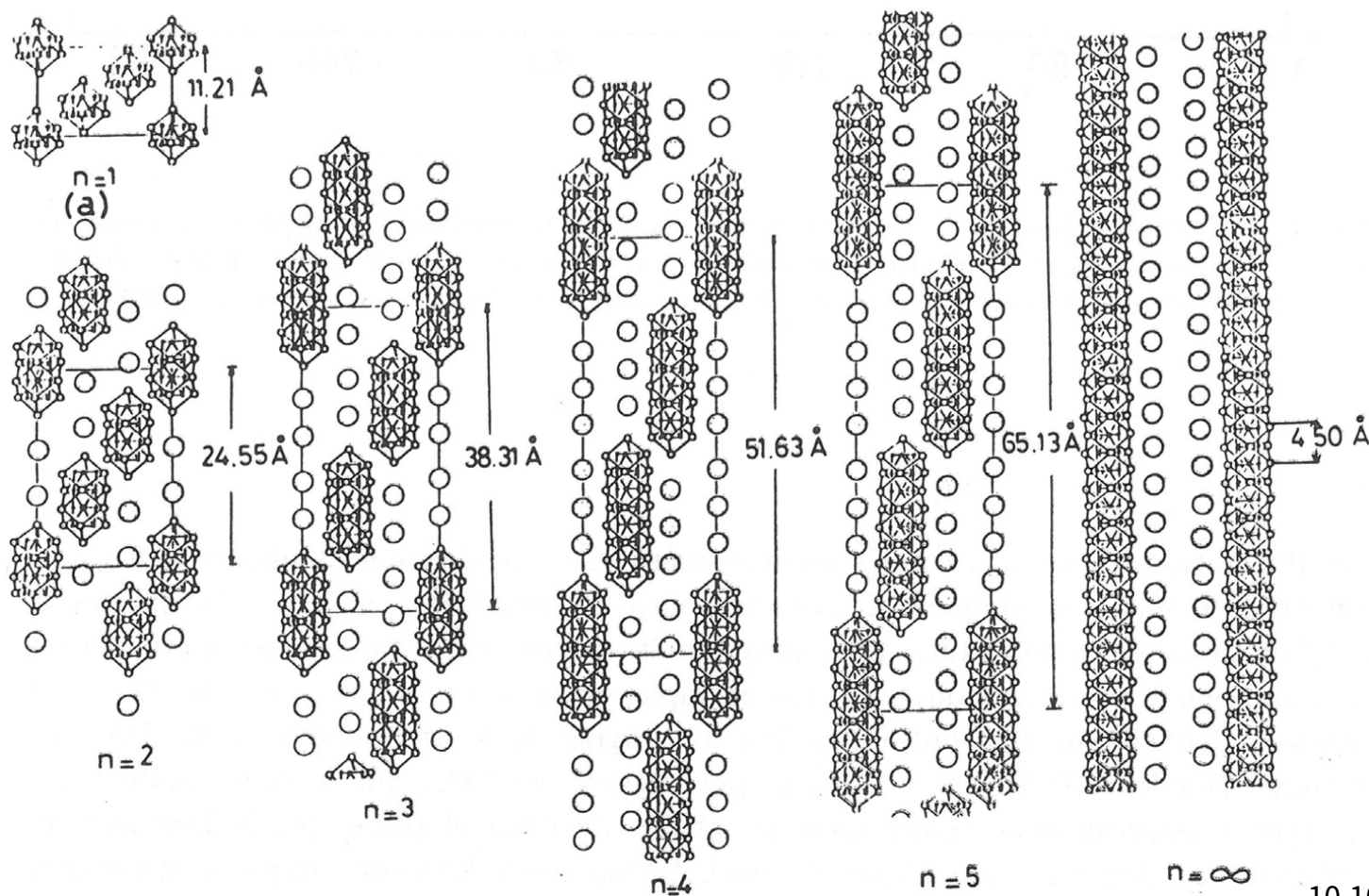
- Chevrel 相是一类具有八面体团簇结构的物质，八面体团簇以 M_6X_8 为核心，例如 $Mo_6Cl_{14}^{2-}$
- 结构中金属以八面体排列，卤素在八面体棱上
- 在该结构的基础上，可产生一些变化
- 例如卤素原子更多的 $Ta_6Cl_{18}^{4-}$ ，或者碳原子填入金属八面体空隙所形成的 $[Au_6C(PPh_3)_6]^{2+}$



Chevrel 相

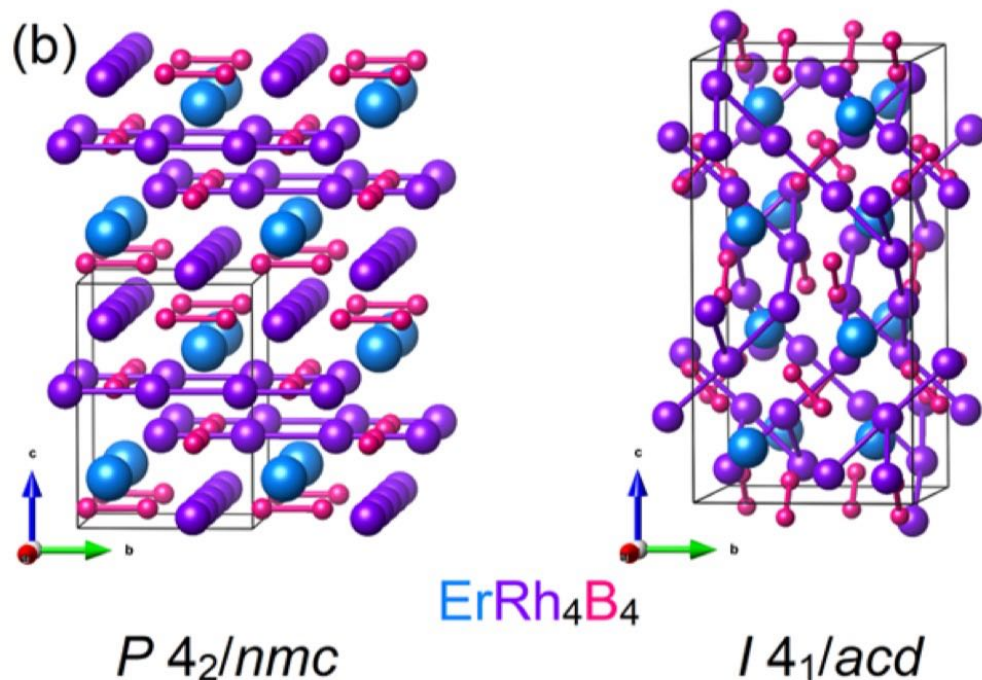


- 下图为一系列 Chevrel 相的化合物， $n = 2$ 为 $Cs_2Mo_{12}Se_{14}$ ，给出通式



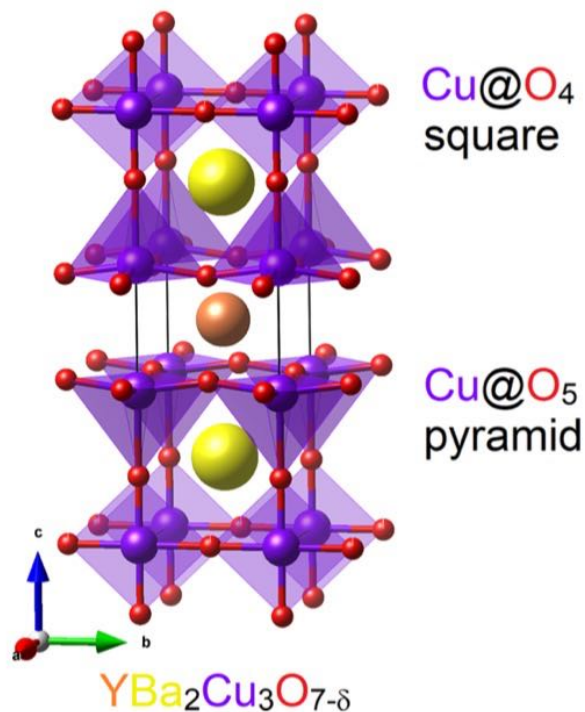
超导体

- 之后还发现了稀土元素超导材料 RERh_4B_4 ，存在磁性与超导性的相互作用。Chevrel 相和 RERh_4B_4 中可能存在新的超导机制



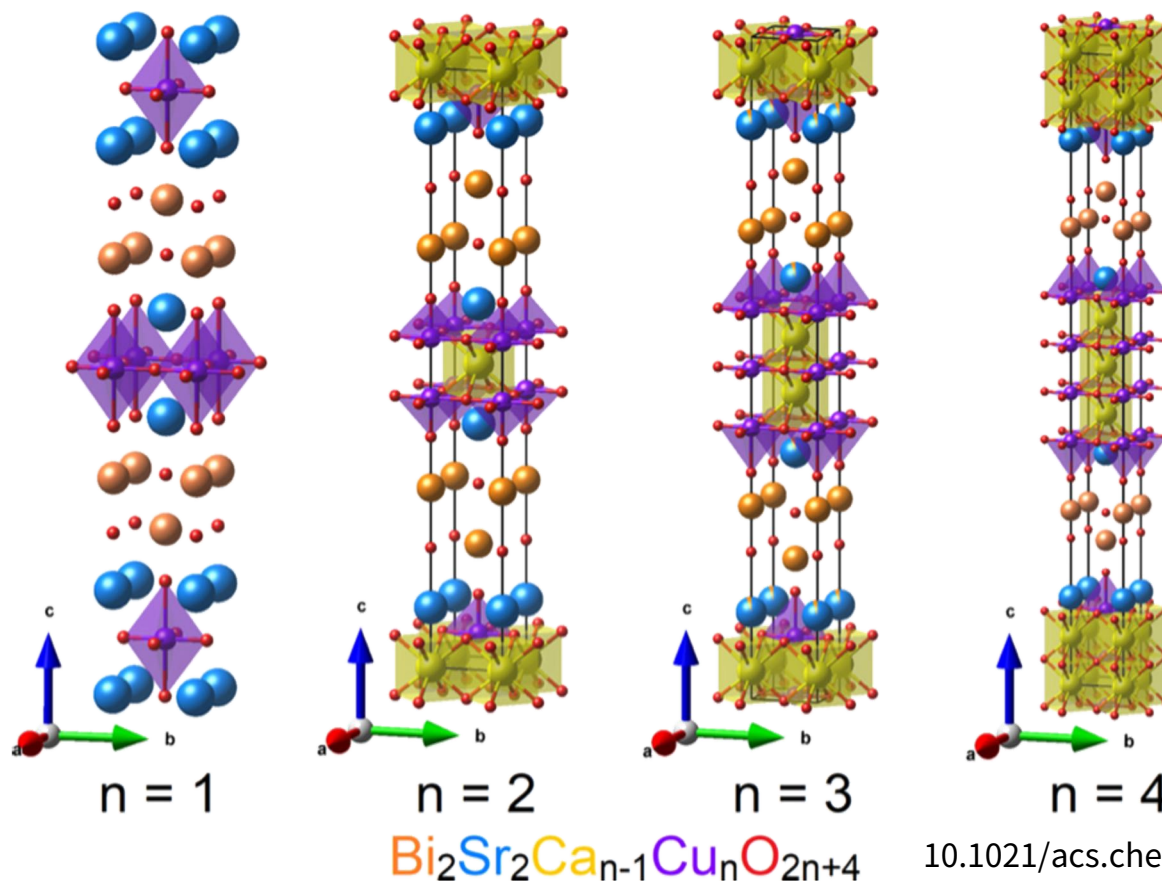
超导体

- 氧化物的带隙通常较大（不导电），所以科学家一开始并未仔细研究
- 1986 年科学家发现钡掺杂的反铁磁绝缘体 La_2CuO_4 中存在 30 K 的超导电性，此后又后续发现了 200 多种铜氧化物超导体



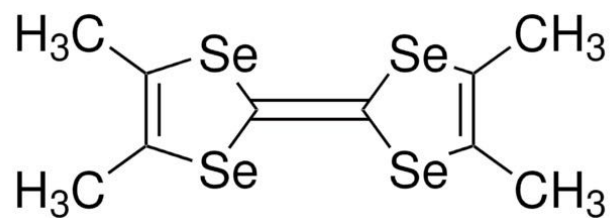
超导体

- 目前最高的转变温度出现在 HBCCO (Hg-Ba-Ca-Cu-O) 中，为 135 K (常压)，是 1994 年发现的



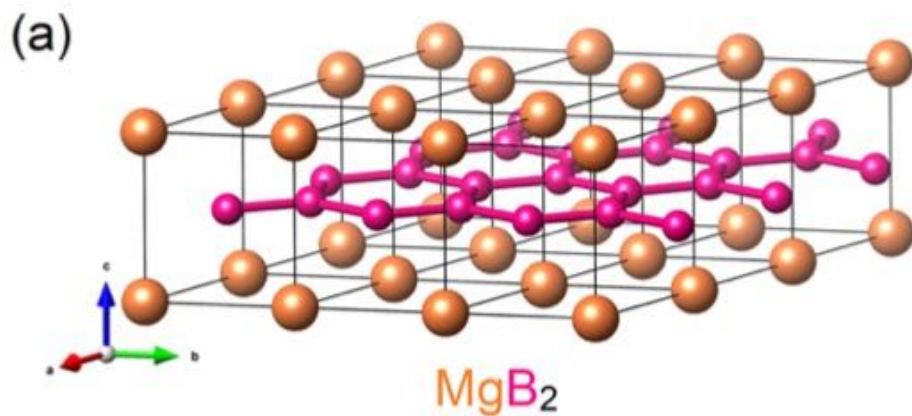
超导体

- 最早发现的超导性的有机物是四甲基四硒富瓦烯的 PF_6 盐，在 1.1 Gpa 下转变温度为 0.9 K
- 另外科学家发现石墨插层化合物以及富勒烯金属化合物存在超导性，如 Cs_3C_{60} ，转变温度为 38 K



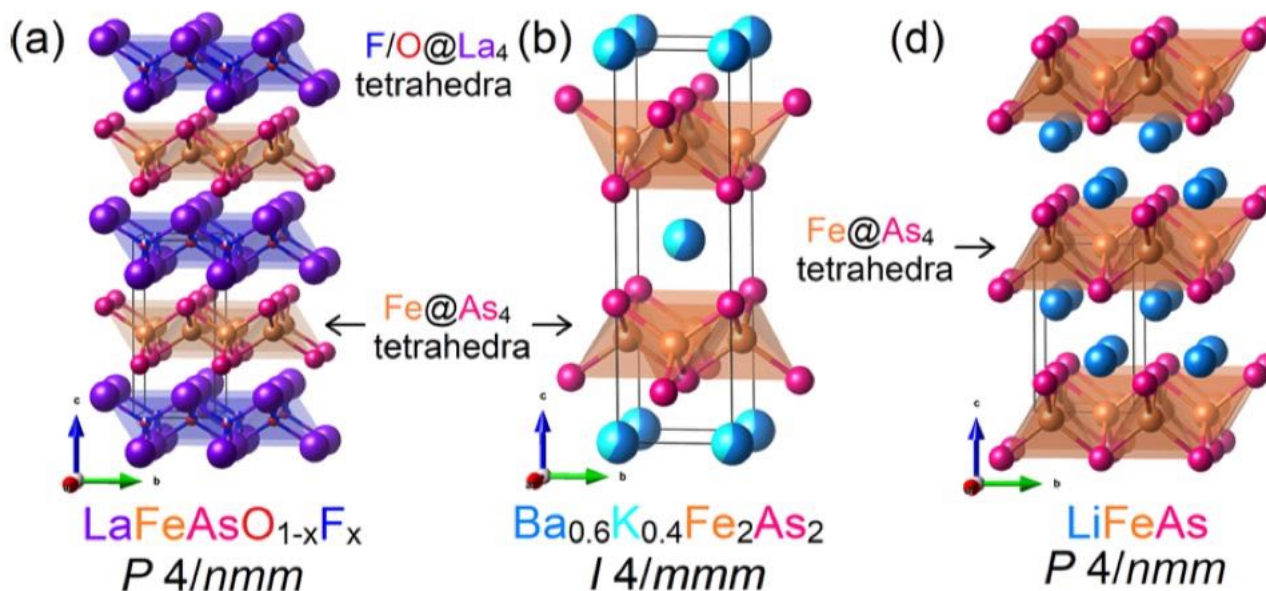
超导体

- 2001 年，科学家发现了 MgB_2 ——转变温度 39 K 的物质



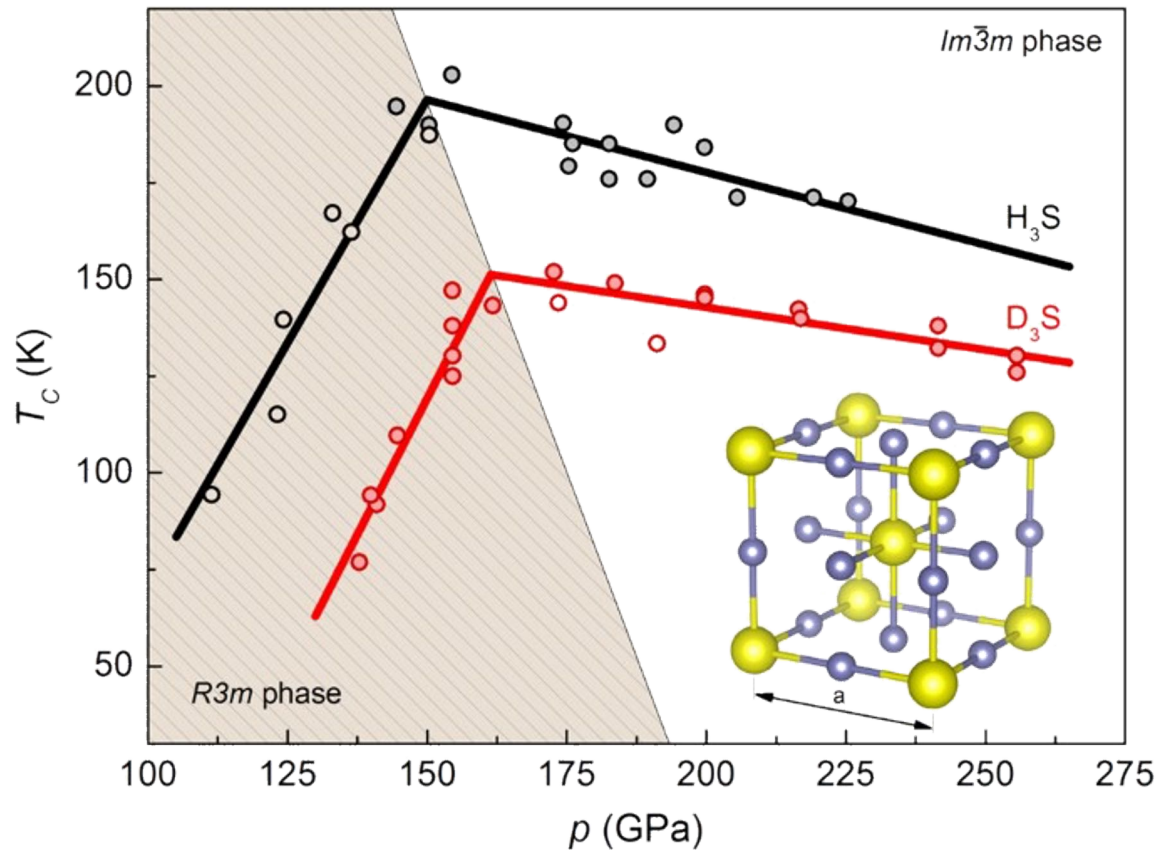
超导体

- 2008 年开始科学家发现了 Fe 基超导体—— $\text{LaFeAsO}_{0.9}\text{F}_{0.1}$ 在 26 K 以下具有超导性，Fe 基超导体结晶为包含共边 FeAs_4 或 FeSe_4 四面体层作为电荷载体层的结构



超导体

- 近几年发现，一些氢化物在高压下具有较高的转变温度（甚至超过 273 K）

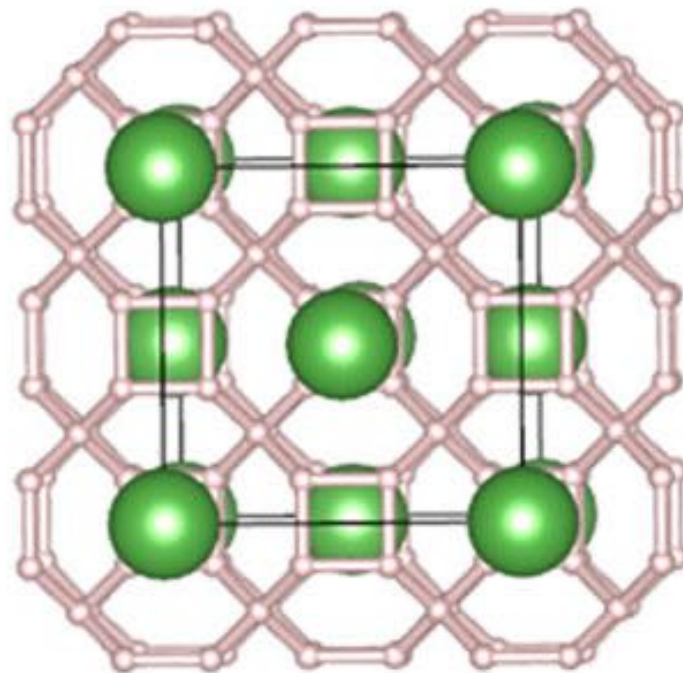
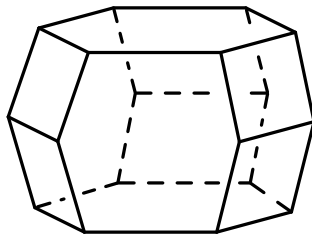
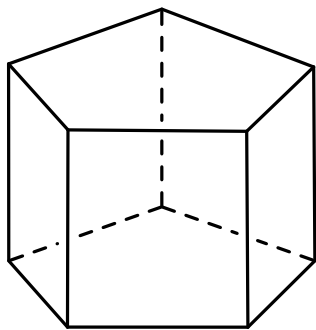


超导体

- LaH_{10} 具有有趣的氢笼结构，类似于沸石中的多面体笼。笼是根据组成多面体的 n 元环描述的，下面两个笼可以描述为 $4^5.5^2$ 和 $4^6.6^2.6^3$
- 请给出 LaH_{10} 氢笼的描述

$4^6.6^{12}$

- 计数： $4 \cdot 6/3/2 + 6 \cdot 12/3/4$

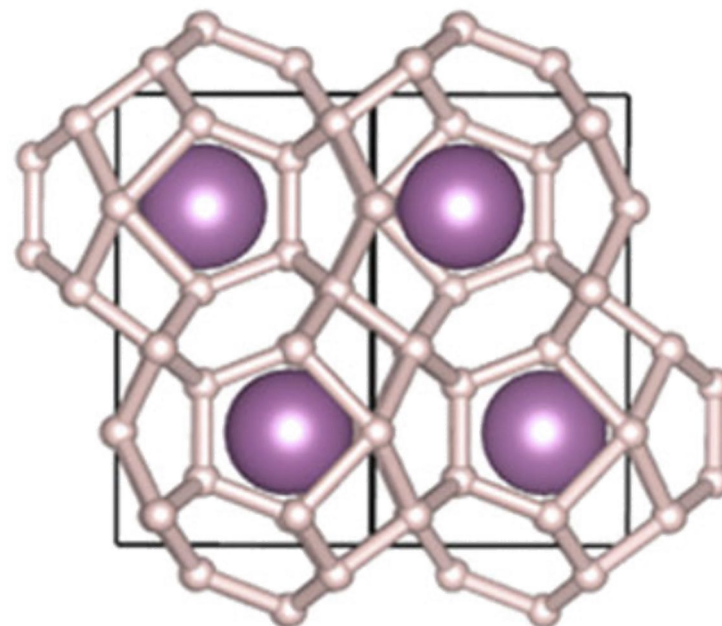
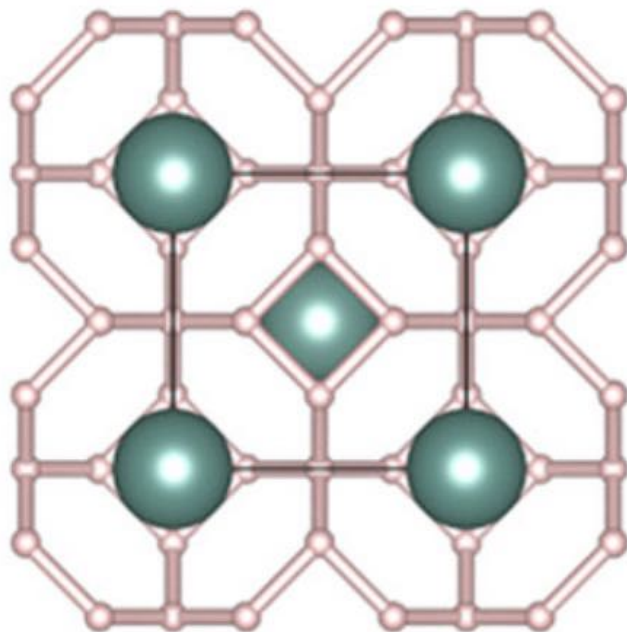


超导体

- Y 和 Sc 也能形成类似的氢化物，它们包含的的笼分别为 $4^6.6^8$ 以及 $4^6.5^6.6^6$ ，请给出氢化物的化学式

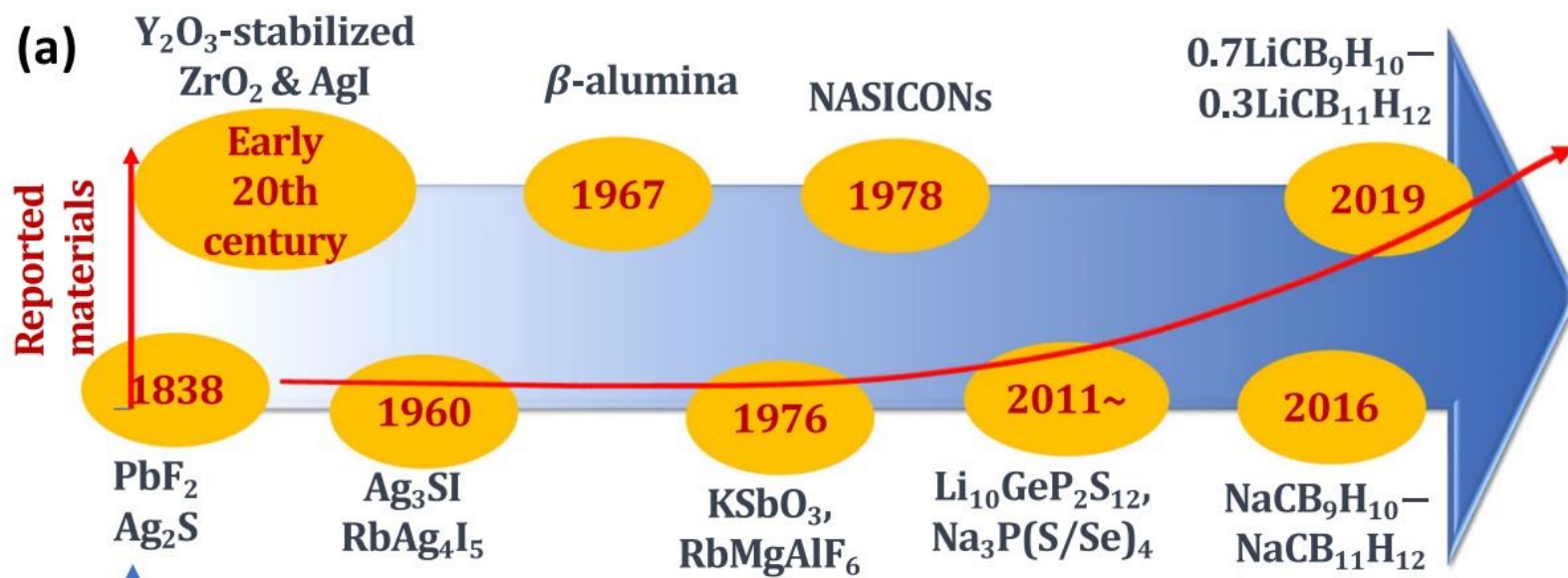


- $(24+48)/3/4$ 。注意 $4^6.5^6.6^6$ 中存在四配位 H（不是正常多面体）



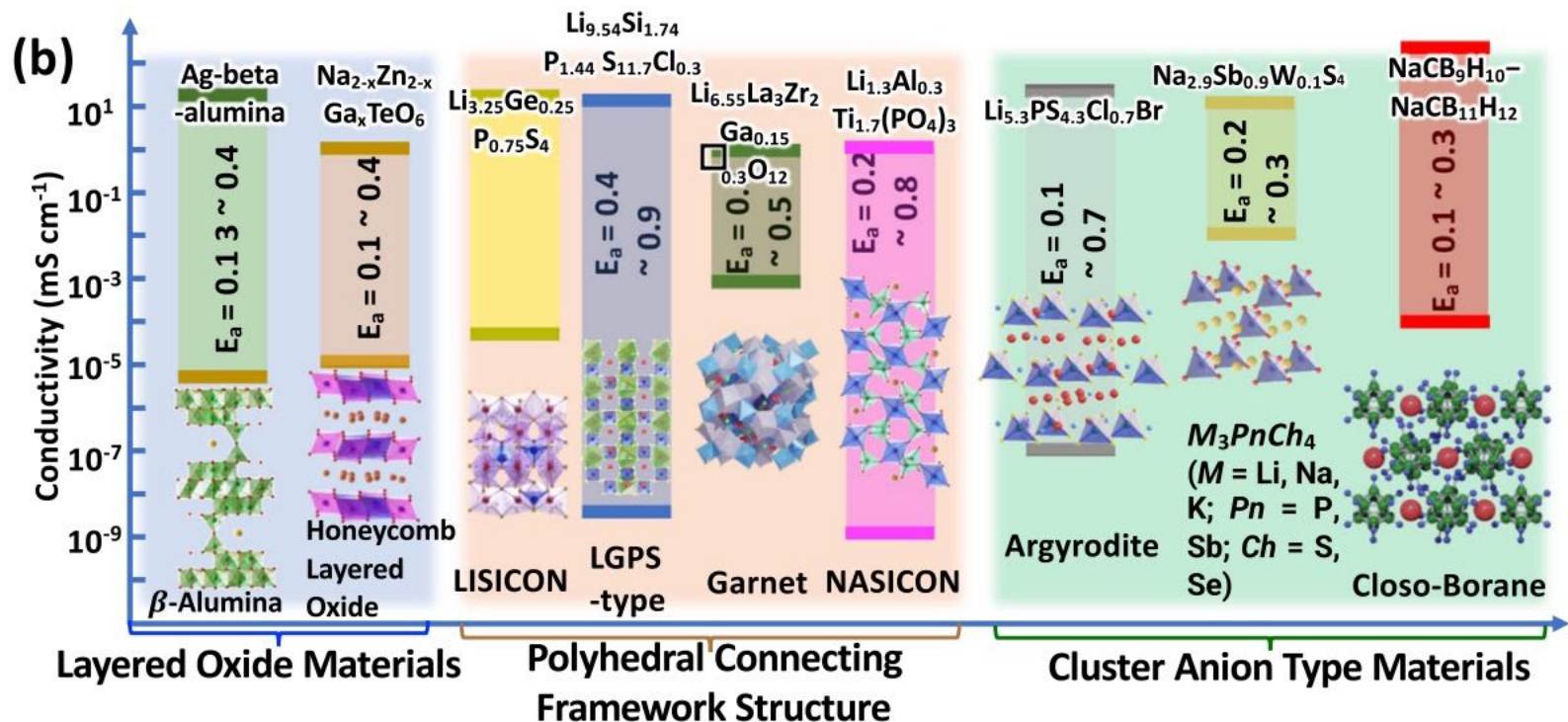
快离子导体

- 全固态电池 (ASSB) 是锂离子电池的有力替代品，因为其能提供更高的能量密度、电池安全性、放电/充电倍率



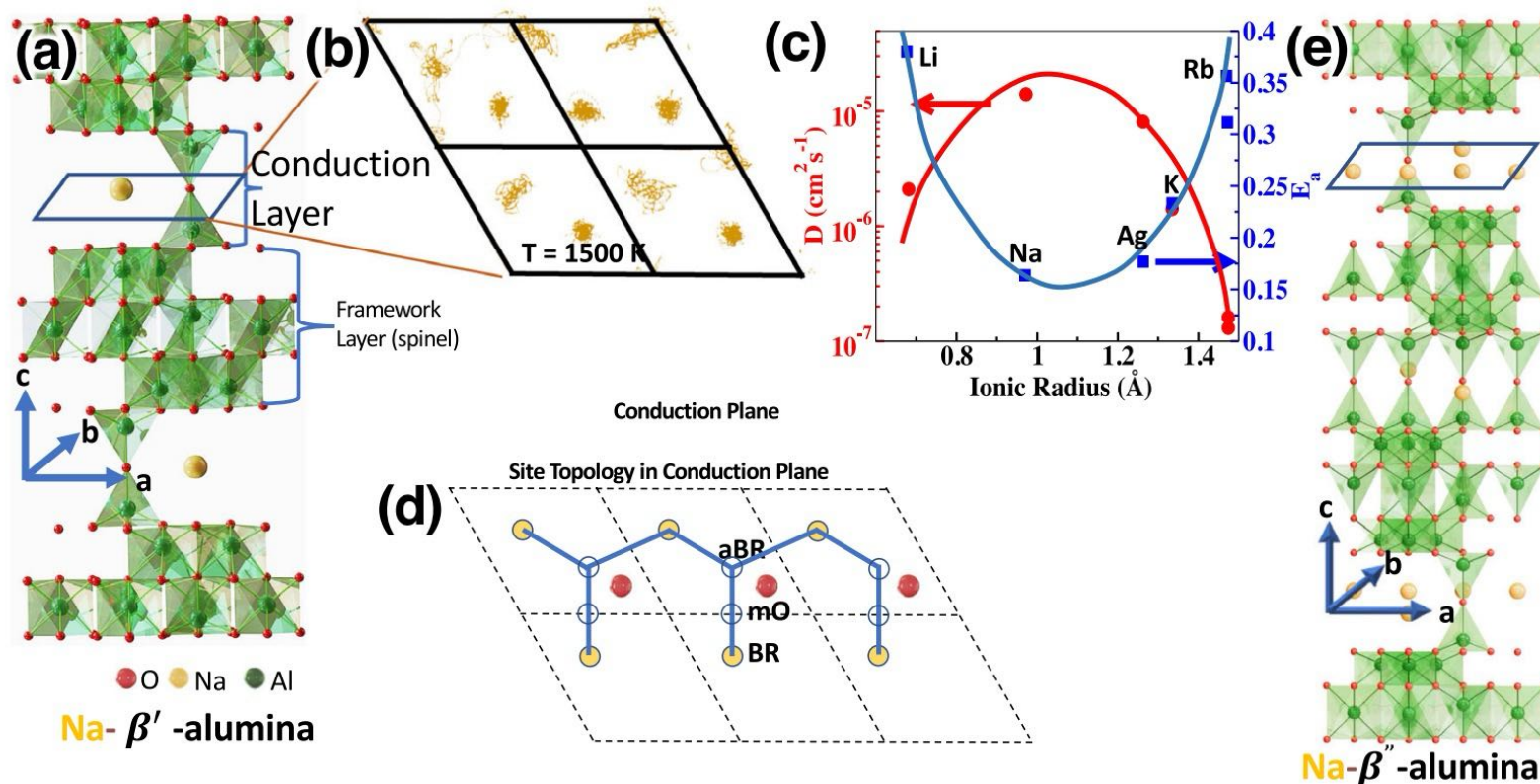
快离子导体

- 全固态电池 (ASSB) 是锂离子电池的有力替代品，因为其能提供更高的能量密度、电池安全性、放电/充电倍率



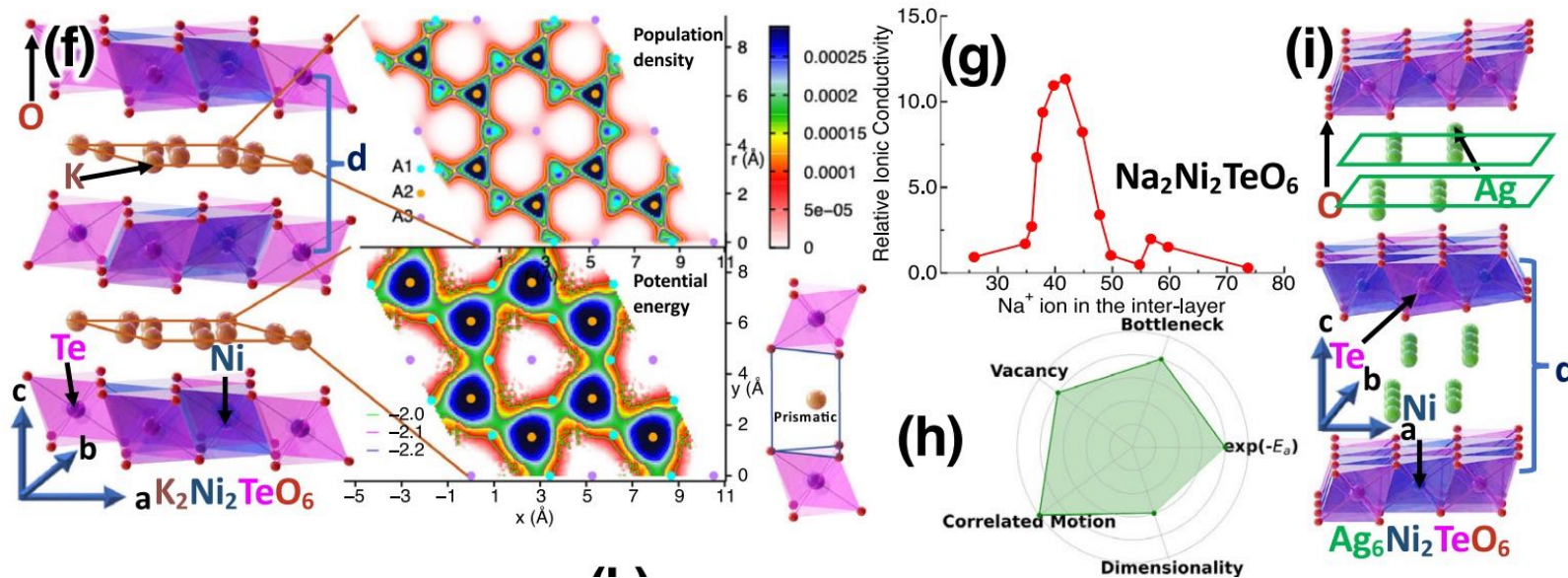
快离子导体

- β -氧化铝层状晶体结构使得离子可以在通道中移动



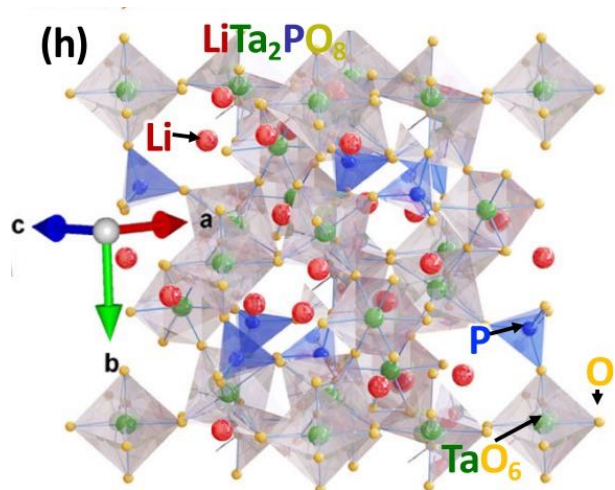
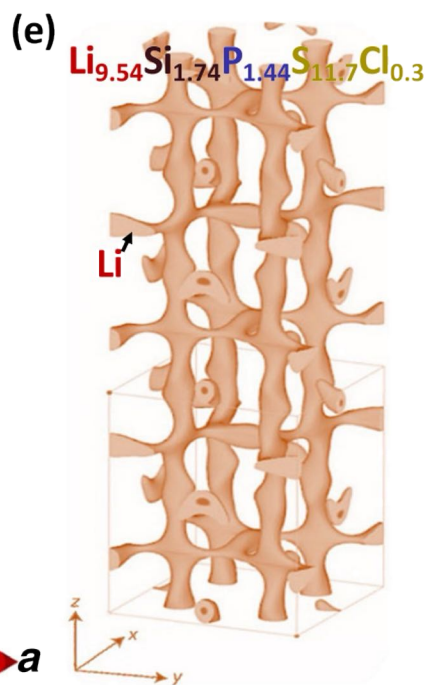
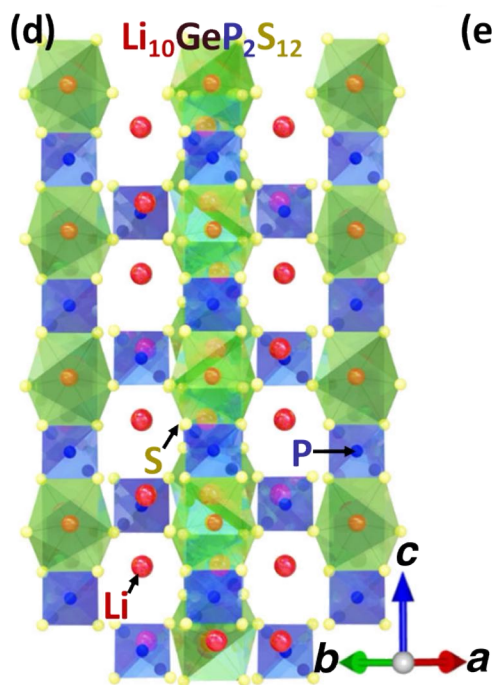
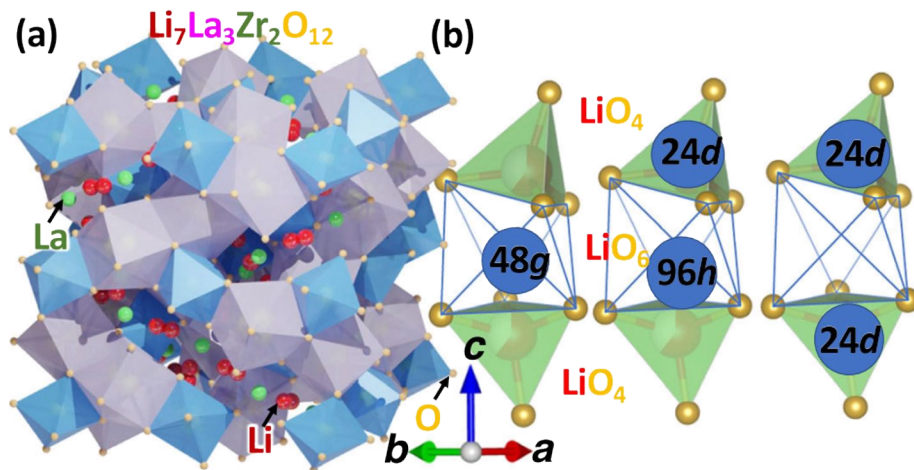
快离子导体

- 类似的，具有蜂巢层状的材料： K_2NiTeO_6
- 缺点：室温下电导率偏低，电导是各向异性的，层状结构不稳定
- 双层蜂窝状结构可调控层间距，现在仍在研究



快离子导体

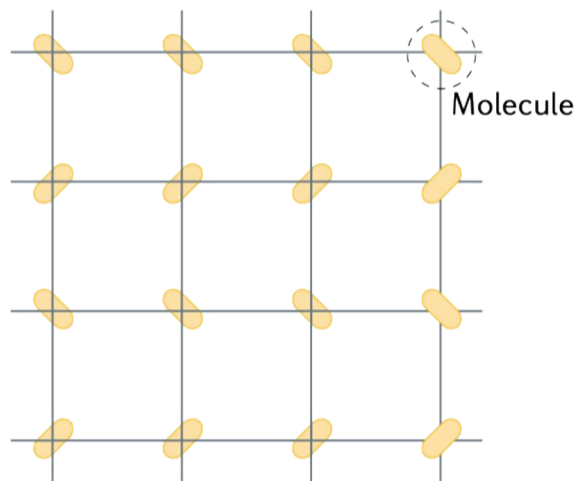
■ 多面体连接骨架：



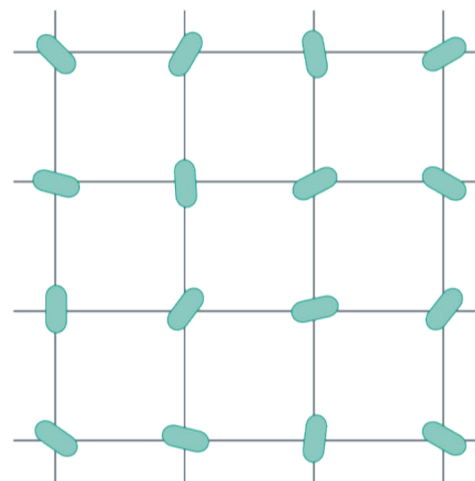
快离子导体

- 塑性晶体代表有序晶体与液相/熔体之间的可能中间阶段，表现出长程有序但短程无序的特征
- 塑性相通常具有高度对称结构，例如 fcc 和 bcc，而其中的分子或离子呈球形，由于分子间力较弱，分子可以在原位置上旋转

Ordered phase

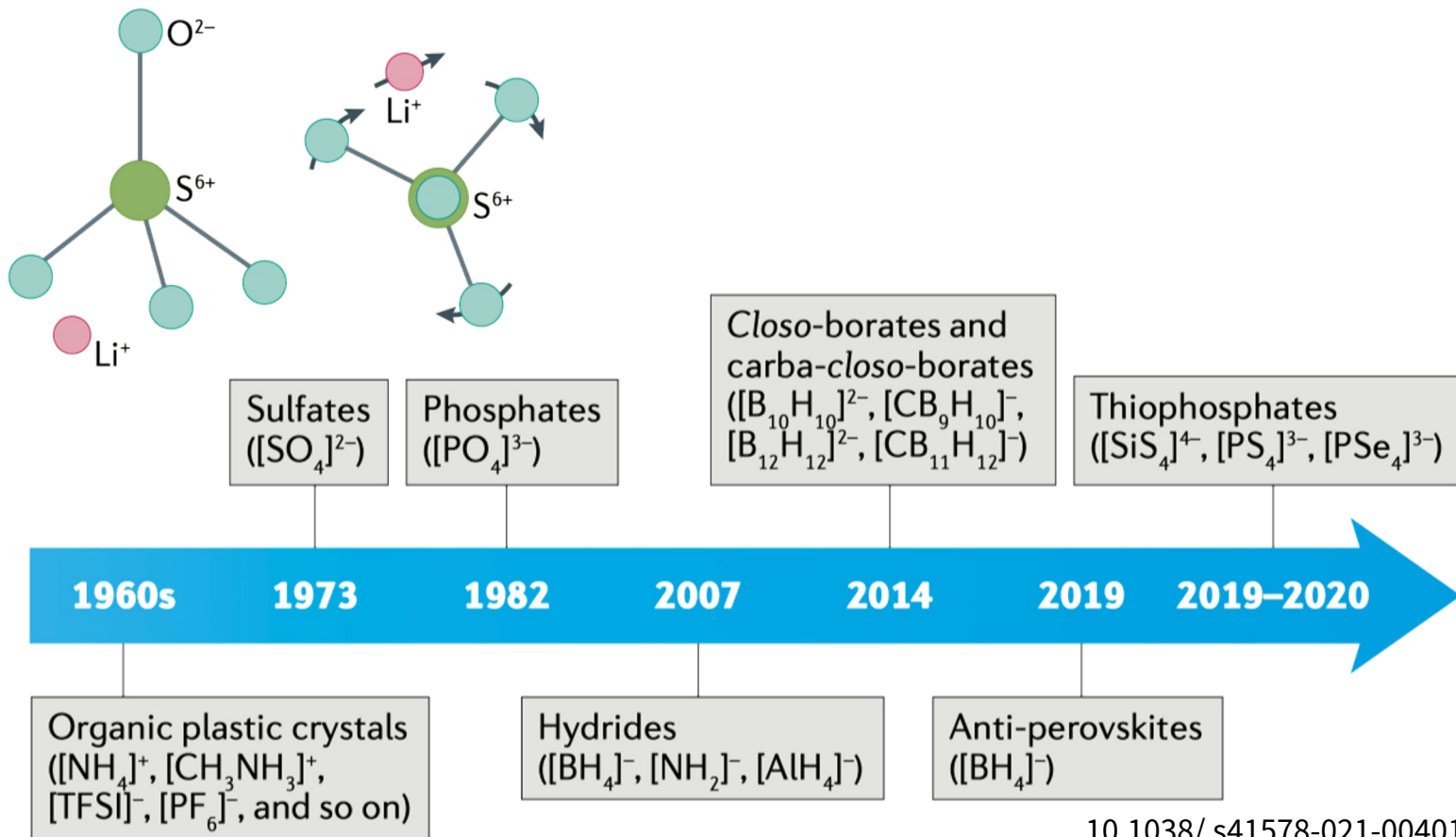


Rotor phase



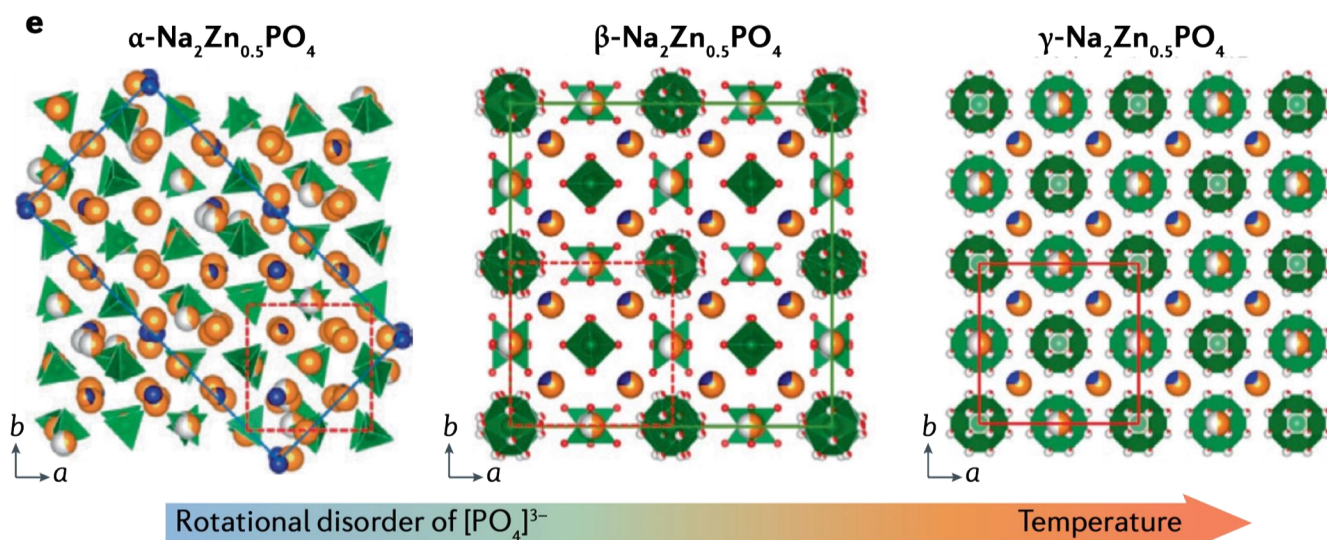
快离子导体

- 旋转相中不迁移的离子通常具有四面体或八面体的结构



快离子导体

- 例如 Li_2SO_4 在超过 848 K 后，晶体从单斜变为立方相，电导率增加 4 个数量级
- 而在接近熔点 1133 K 的温度下，其电导率和熔融态相同 ($1\text{--}3 \text{ S cm}^{-1}$)
- 更有趣的是，熔融的 Li_2SO_4 速冷至室温时，仍能保持较高的电导率
- Na_3PO_4 也存在这种高温下电导率增加的现象

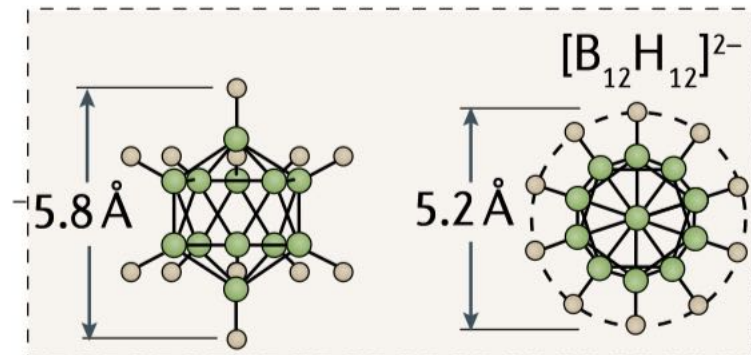
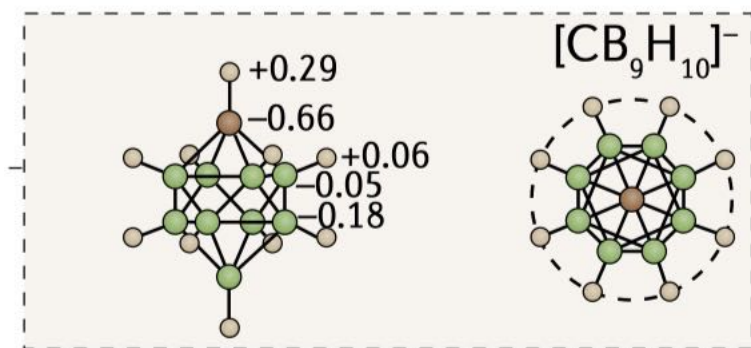


快离子导体

- 硼氢化锂作为还原剂/储氢材料在 1953 年合成以来就得到了广泛研究
- 但直到 2007 年科学家才发现，其在超过 390 K 后为导体 ($10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$)
- 通过什么技术可证明高温下 $[\text{BH}_4^-]$ 取向变得更加无序？
- 向 LiBH_4 中掺入 LiX 或 LiNH_2 可降低转变温度，或增加电导率
- $\text{Li}_3(\text{BH}_4)(\text{NH}_2)_2$ 在 313 K 下电导率为 $6.4 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$

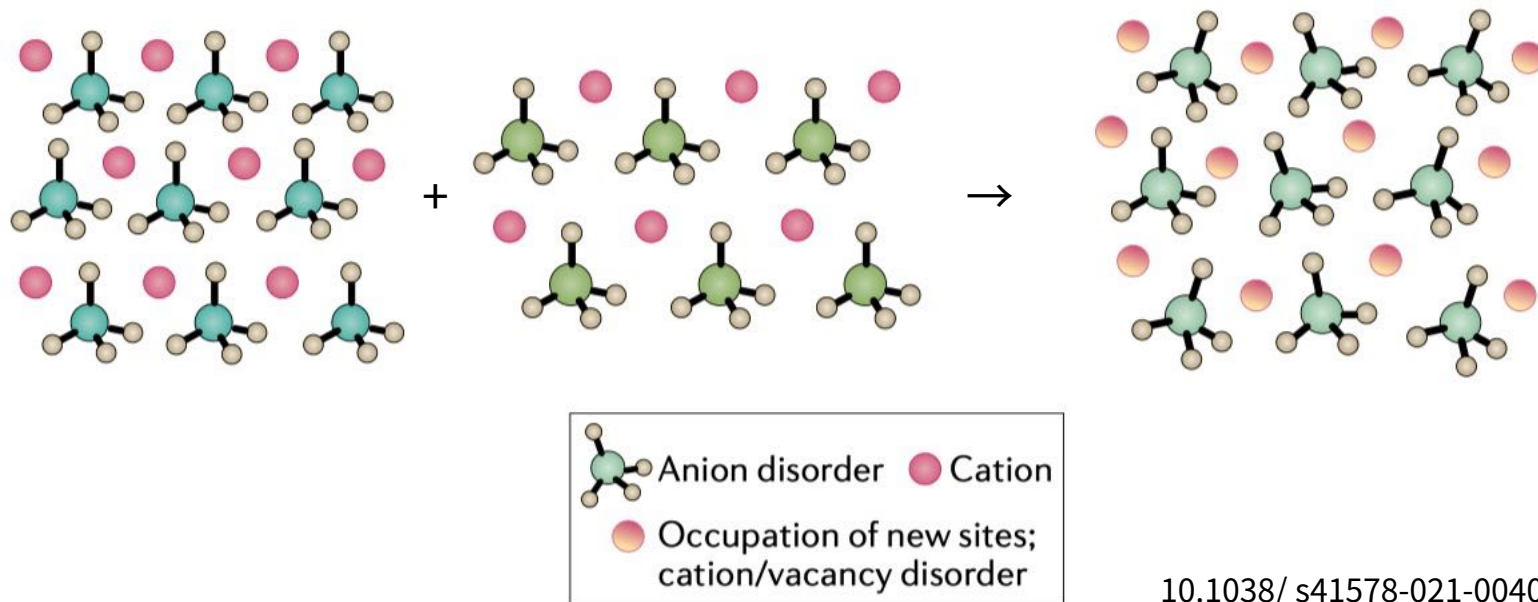
快离子导体

- 硼氢化物的缺点是对空气、水敏感，而闭式的十二硼烷酸盐具有较好的化学稳定性，例如 $\text{Na}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ 在 545 K 下变为完全无序的体心立方结构，电导率为 0.1 S cm^{-1}
- 使用碳硼烷会获得更低的转变温度，例如 $\text{NaCB}_9\text{H}_{10}$ 在 323 K 下具有 0.03 S cm^{-1} 的电导率
- 碳硼烷盐的相变也具有滞后的特征：且一旦加热到 310 K 以上，降低温度后也能保持高导电率



快离子导体

- 传统的反钙钛矿 Na_3OX 具有较低的电导率，而 Na_3OBH_4 电导率要高 4 个数量级 (4.4 mS cm^{-1})
- 此外还有 $[\text{PSe}_4]^{3-}$ 、 $[\text{PS}_4]^{3-}$ 等阴离子对应的盐在研究
- 使用多种不同的阴离子形成无序的结构有助于降低转变温度，增加电导率。例如 $\text{Li}_{3.25}\text{Si}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ 在 297 K 就表现出较高的电导率



快离子导体

- 现在科学家正在研究 $[\text{PSe}_4]^{3-}$ 、 $[\text{PS}_4]^{3-}$ 等阴离子形成的离子导体
- 使用多种不同的阴离子形成无序的结构有助于降低转变温度，增加电导率。例如 $\text{Li}_{3.25}\text{Si}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ 在 297 K 就表现出较高的电导率，并被用于固态电池的试验生产上
- 团簇阴离子导体：缺点包括对环境条件高度敏感，难以进行结构解析
- 阴离子旋转是设计高导电材料的关键特征