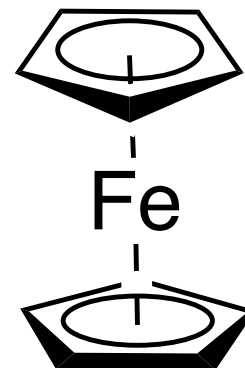


有机金属络合物

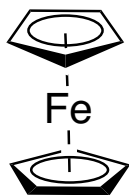
APR 5



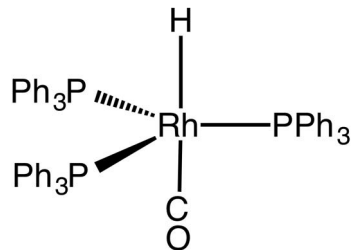
二茂铁是最早发现的夹心有机金属化合物。和金属羰基化合物不同，其对空气和水稳定，甚至可以在芳环上发生Fried-Craft反应

有机金属络合物

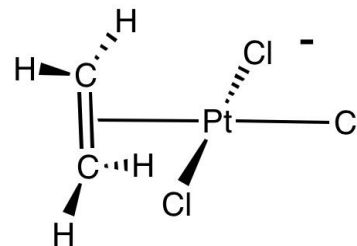
- 含有金属-碳化学键的化合物，有时候也包括准金属（硼、硅、砷）
- 也可认为包括部分『无机碳』形成的化合物，如羰基/氰络合物、碳化物。 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 的性质更接近于无机络合物，这种排除在外



二茂铁是对空气稳定，可升华的三明治化合物

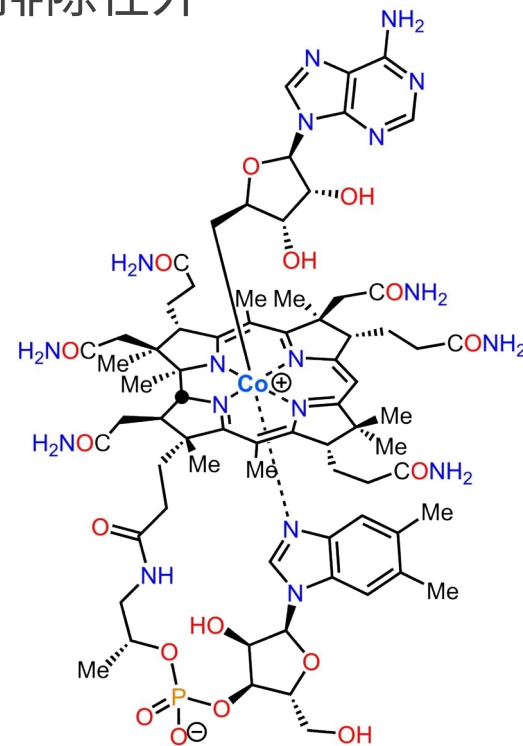


三(三苯基磷)羰基氢化铑是一种均相催化剂



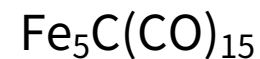
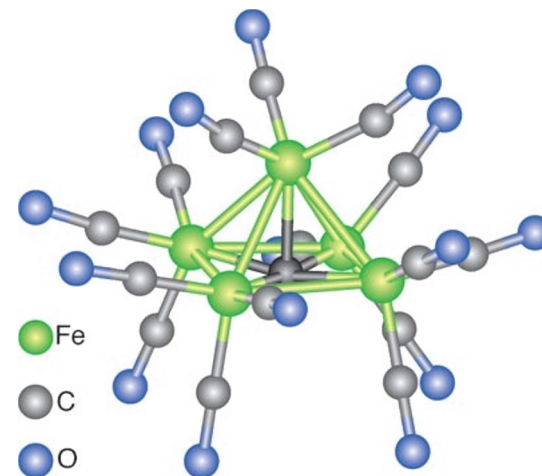
蔡司盐是最早被报道的有机金属化合物之一

腺苷钴胺素（辅酶B₁₂）是生物学中金属(钴)烷基化合物的罕见例子



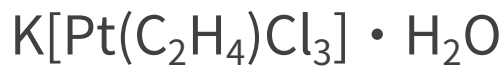
有机金属络合物

- 金属还可形成簇合物（含有多个金属原子的分子）
- 有的时候，簇合物中包含碳原子，这样的簇称为碳化物簇
- 由于NO、N₂与CO的相似性，通常会放在一块讨论
- 过渡金属氢化物、金属磷络合物也具有类似的成键性质



有机金属络合物

- 有机金属络合物的研究历史
- 1827年Zeise在乙醇中处理 PtCl_4 与 PtCl_2 ，合成出了一种黄色晶体，认为其中含有乙烯，但有其他科学家表示怀疑



- 1868年Birnbaum证实，乙烯和铂化合物也能合成Zeise盐
- 1969年通过X射线衍射，人们才确定其结构

有机金属络合物

- 有机金属络合物的研究历史
- 1867年科学家发现CO可作为配体，与氯化铂配位
- 1969年Mond合成了 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ ，利用可逆形成羰基化合物提纯Ni的方法被称为Mond法
- 1898年，Barbier发现镁能与卤代烃反应，随后Grignard拓展了其应用场景。烷基镁络合物被称为Grignard试剂，其中具有金属-烷基 σ 键
- 1951年，Kealy和Pauson用格氏试剂 CpMgBr 与 FeCl_3 反应，合成了第一个夹心金属络合物——二茂铁。其结构在1956年被X射线衍射所阐明

有机金属络合物

■ 有机金属化学领域的诺贝尔奖

- 1963年：齐格勒、纳塔
- 1973年：威尔金森、费歇尔
- 1981年：霍夫曼和福井谦一
- 2001年：诺尔斯、野依良治、夏普莱斯
- 2005年：肖万、格拉布、施罗克
- 2010年：赫克、根岸英一、铃木章

发现烯烃聚合催化剂

研究三明治化合物

制订伍德沃德-霍夫曼规则

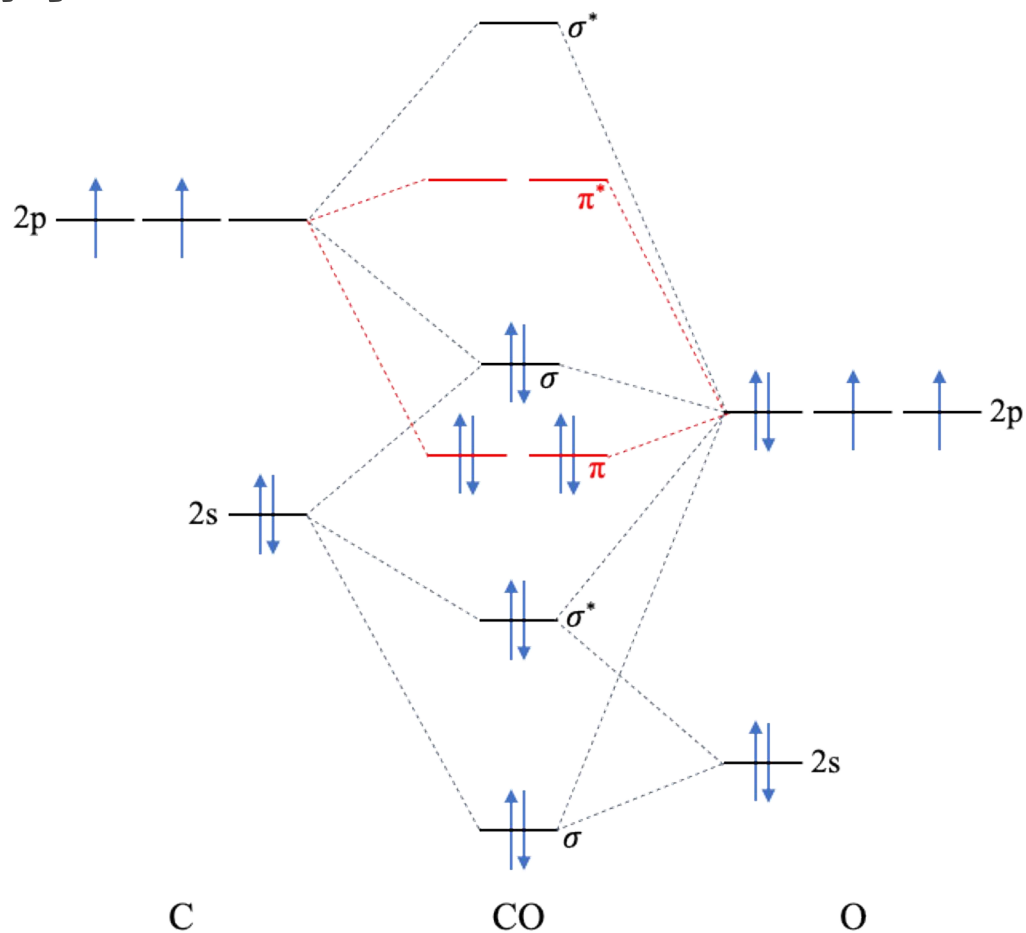
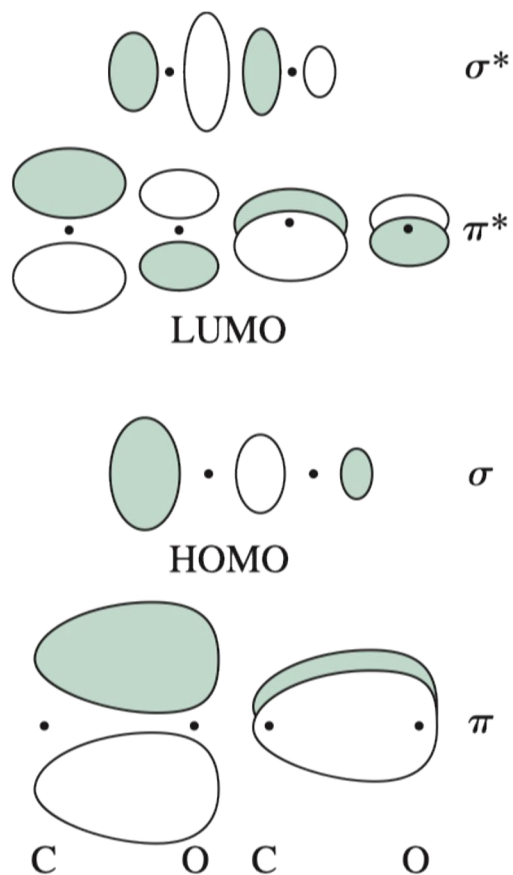
研究不对称氢化

研究烯烃复分解

研究钯催化偶联

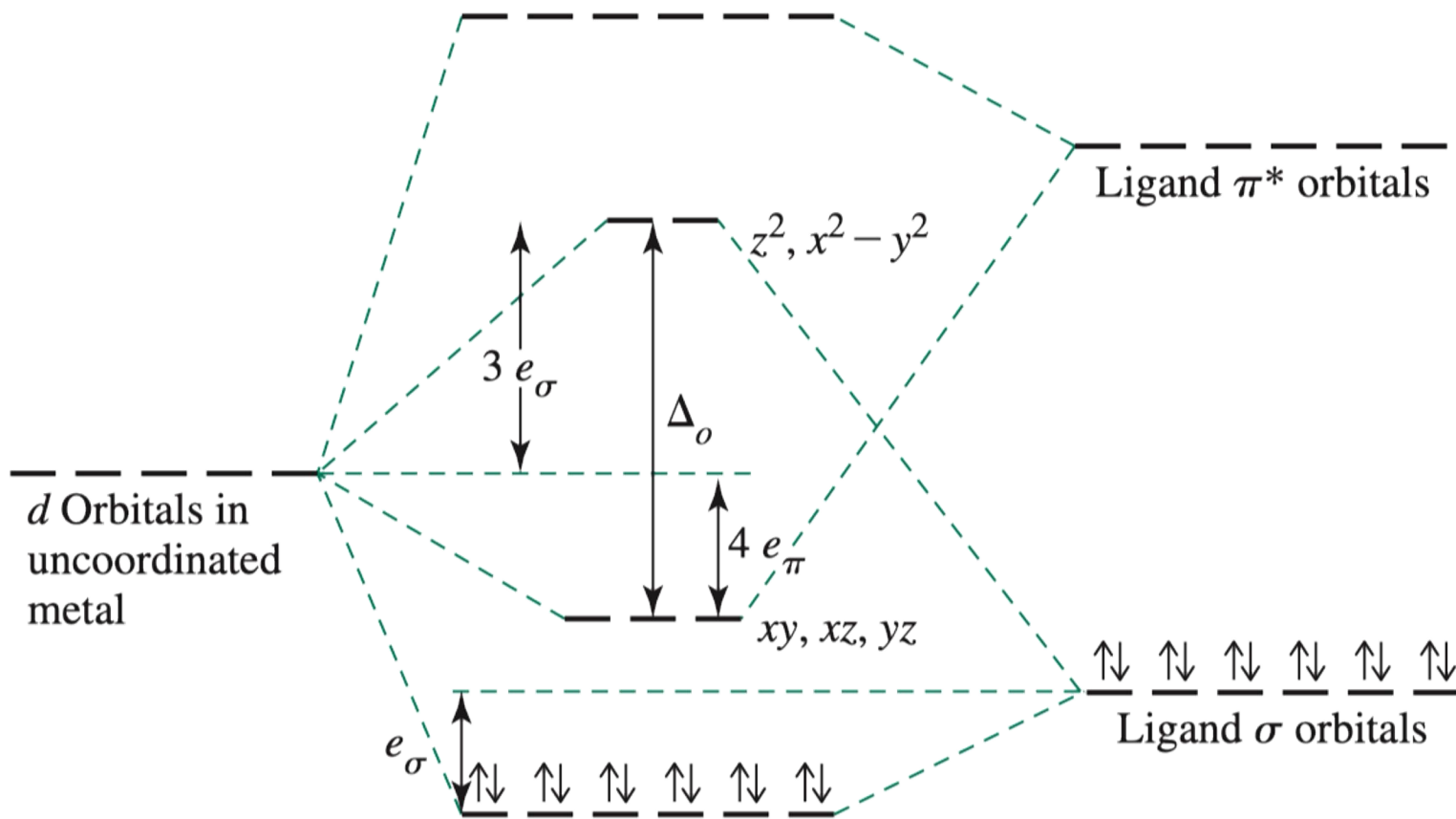
羰基成键模式

- 羰基化合物：碳作为配位原子



羰基成键模式

- 羰基化合物：羰基是 σ 给体， π 受体



羰基成键模式

- 羰基 π^* 接受电子导致化学键变弱
- 根据谐振子模型

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

其中 k 为劲度系数， μ 为约化质量， $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$

- M-CO键能越大，反馈 π 键越强，羰基振动频率越小
- Q: $[\text{V}(\text{CO})_6]^-$ 和 $\text{Cr}(\text{CO})_6$ ，何者具有更大的振动频率？

$\text{Cr}(\text{CO})_6$ ，因为 $[\text{V}(\text{CO})_6]^-$ 的d电子能量更高，反馈作用更强

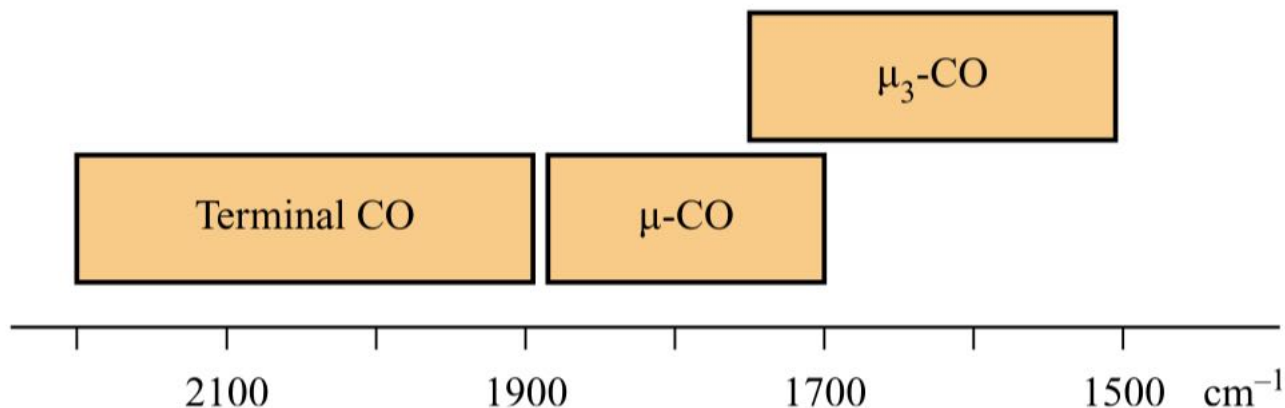
羰基成键模式

- 一些物质的CO伸缩振动频率如下（一氧化碳 $\nu = 2143 \text{ cm}^{-1}$ ）
- $[\text{Fe}(\text{CO})_6]^{2+}$ 的频率高于CO，是否意味着C=O被『增强』了？

络合物	频率, cm^{-1}
$[\text{Ti}(\text{CO})_6]^{2-}$	1748
$[\text{V}(\text{CO})_6]^{-}$	1859
$\text{Cr}(\text{CO})_6$	2000
$[\text{Mn}(\text{CO})_6]^{+}$	2100
$[\text{Fe}(\text{CO})_6]^{2+}$	2204

羰基成键模式

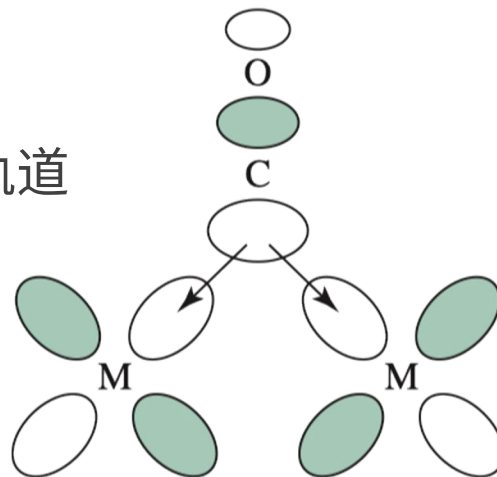
- $[\text{Fe}(\text{CO})_6]^{2+}$ 的频率高于CO，主要是由于正电荷的Fe金属影响了CO的极性，导致CO极性减弱，从而减少了CO之间的电负性差异，增强了化学键
- 当羰基与多个金属配位时，频率会进一步降低



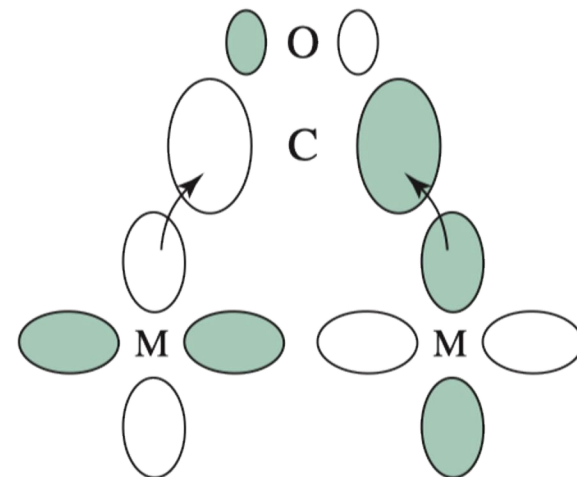
羰基成键模式

- 羰基以桥基成键时的轨道

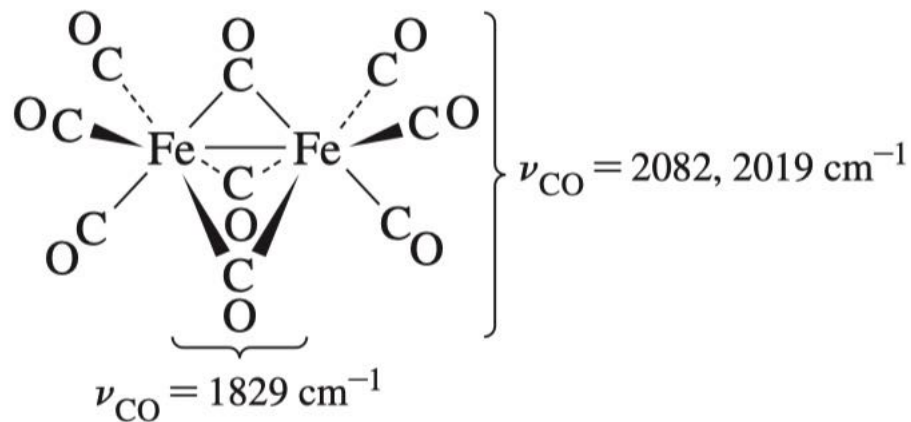
记为 μ_2 -CO



σ Donor

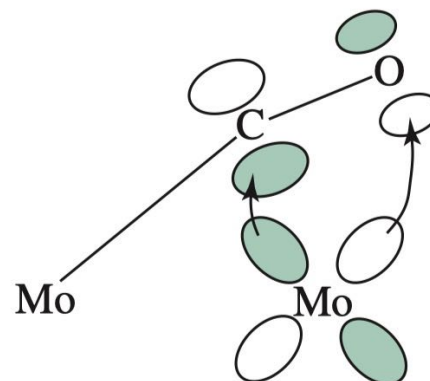
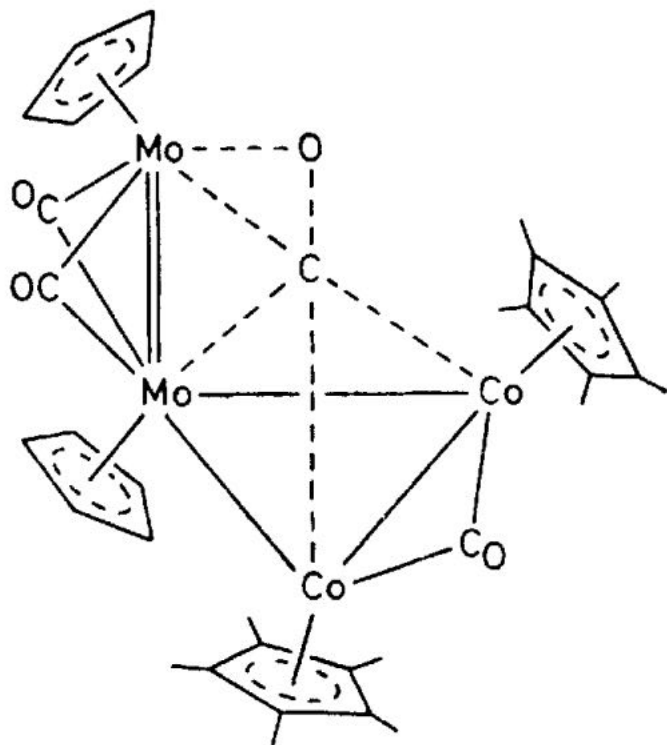


π Acceptor



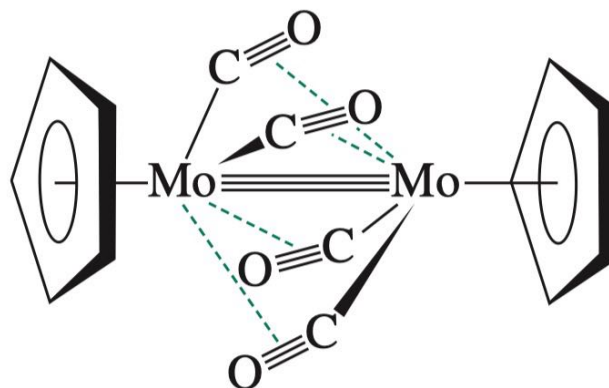
羰基成键模式

- 也存在不对称的桥基CO，例如 $\text{Co}_2\text{Mo}_2(\mu\text{-CO})_3(\mu_4\text{-CO})(\text{cp})_2(\text{cp}^*)_2$
- 最好把其看作正常的M-CO作用，以及 $\eta_2\text{-CO}$ 作为 π 配体接受金属电子



羰基成键模式

- $[(C_5H_5)Mo(CO)_3]_2$ 加热失重13.2%，产物中所有羰基化学环境相同，不对称的方式与两个Mo成键，画出产物的结构。

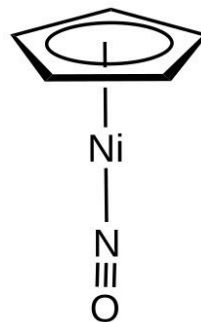


类似羰基的配体

- CN^- 和 CO 是等电子体，存在同时含有 CO 和 CN 作为配体的物质



- NO^+ 是 CO 的等电子体，例如 CpNiNO
- $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ （硝普钠）是血管扩张剂，也是硫离子的检测剂



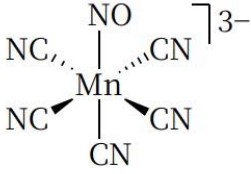
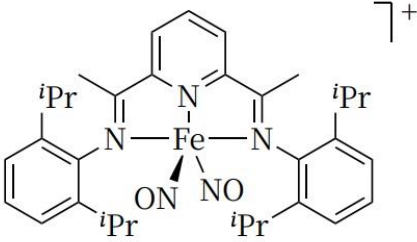
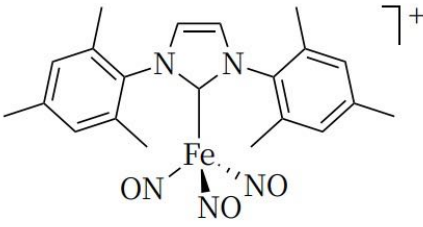
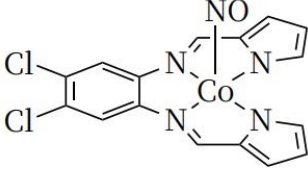
- NO 还可以以 NO^- 的方式配位，此时为 σ 给体

类似羰基的配体

- 因为过去很难区分NO的成键模式（除非进行光谱测量），我们可以把金属和NO看作一个整体，使用Enemark-Feltham记号来表示
- $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ 可表示为 $[\text{Fe}^{2+}(\text{CN}^-)_5(\text{NO}^+)]^{2-}$ ，Fe有6个电子，NO反键 π 轨道无电子
- 其Enemark-Feltham记号为 $\{\text{FeNO}\}^6$

类似羰基的配体

■ 2022年决赛第二套试题

配合物	 (a)	 (b)	 (c)	 (d)
F-E 记号	$\{\text{MnNO}\}^6$	$\{\text{Fe}(\text{NO})_2\}^9$	需回答	需回答

■ $\{\text{Fe}(\text{NO})_3\}^{10}$

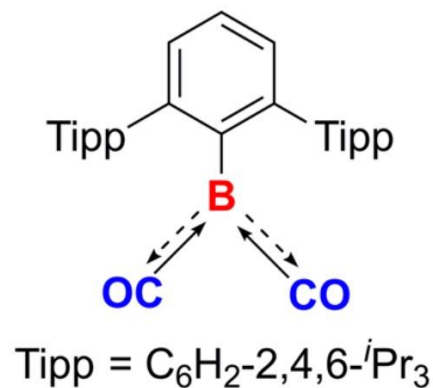
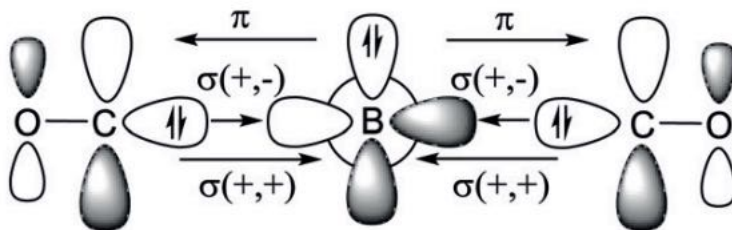
$\{\text{CoNO}\}^8$

硼的羰基配合物

- 化学式 $\text{ArB}(\text{CO})_2$ 的分子，可看成是羰基与 B 形成的络合物
- 其也存在 σ 配位键，以及 π 反馈键
- 如何解释其结构？

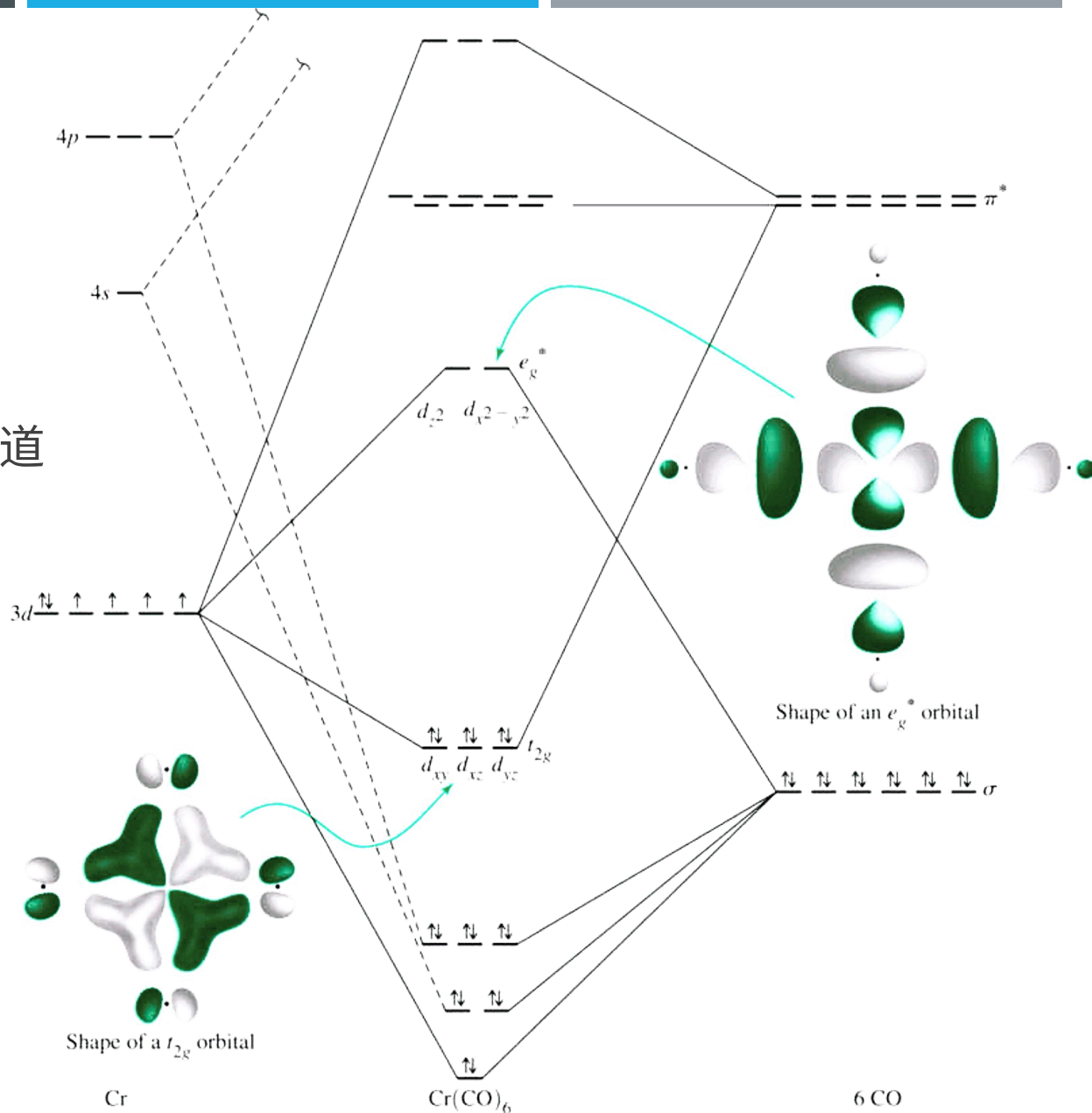
硼的羰基配合物

- 化学式 $\text{ArB}(\text{CO})_2$ 的分子，可看成是羰基与 B 形成的络合物
- B 以 sp^2 杂化，其中一个杂化轨道用来与芳基形成 σ 键
- 剩下的两个 sp^2 杂化轨道作为受体，接收羰基的 σ 电子
- 垂直的 p 轨道填有两个电子，用来形成反馈 π 键



18电子规则

- $\text{Cr}(\text{CO})_6$ 的分子轨道
- e_g 能量高，为反键轨道
- 成键轨道共9个
- 18电子规则



18电子规则

- 非π受体配体不会导致较低的 t_{2g} 轨道，配合物可少于18电子



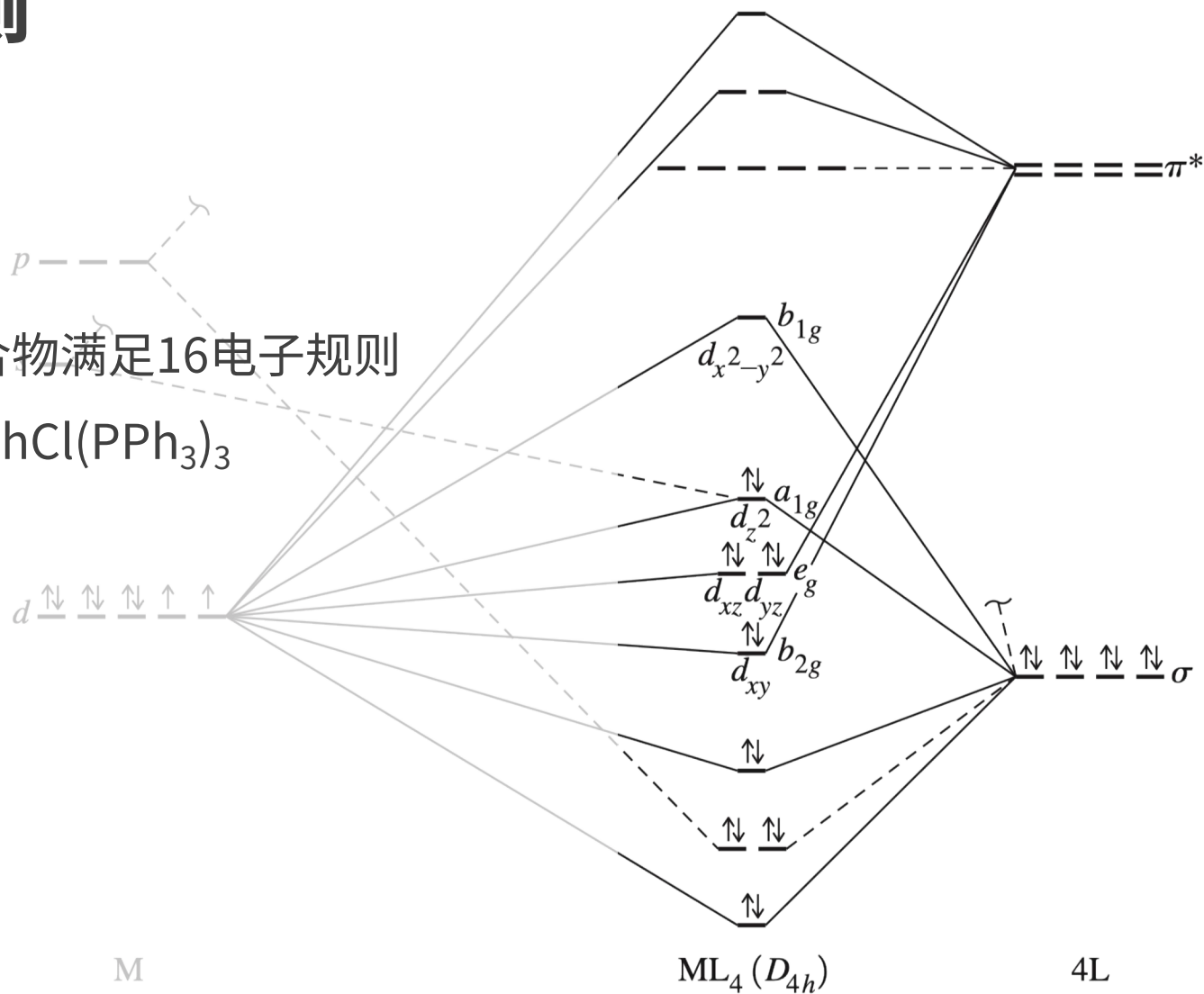
- 非强σ配体不会导致较高的 e_g 轨道，配合物可多于18电子



16电子规则

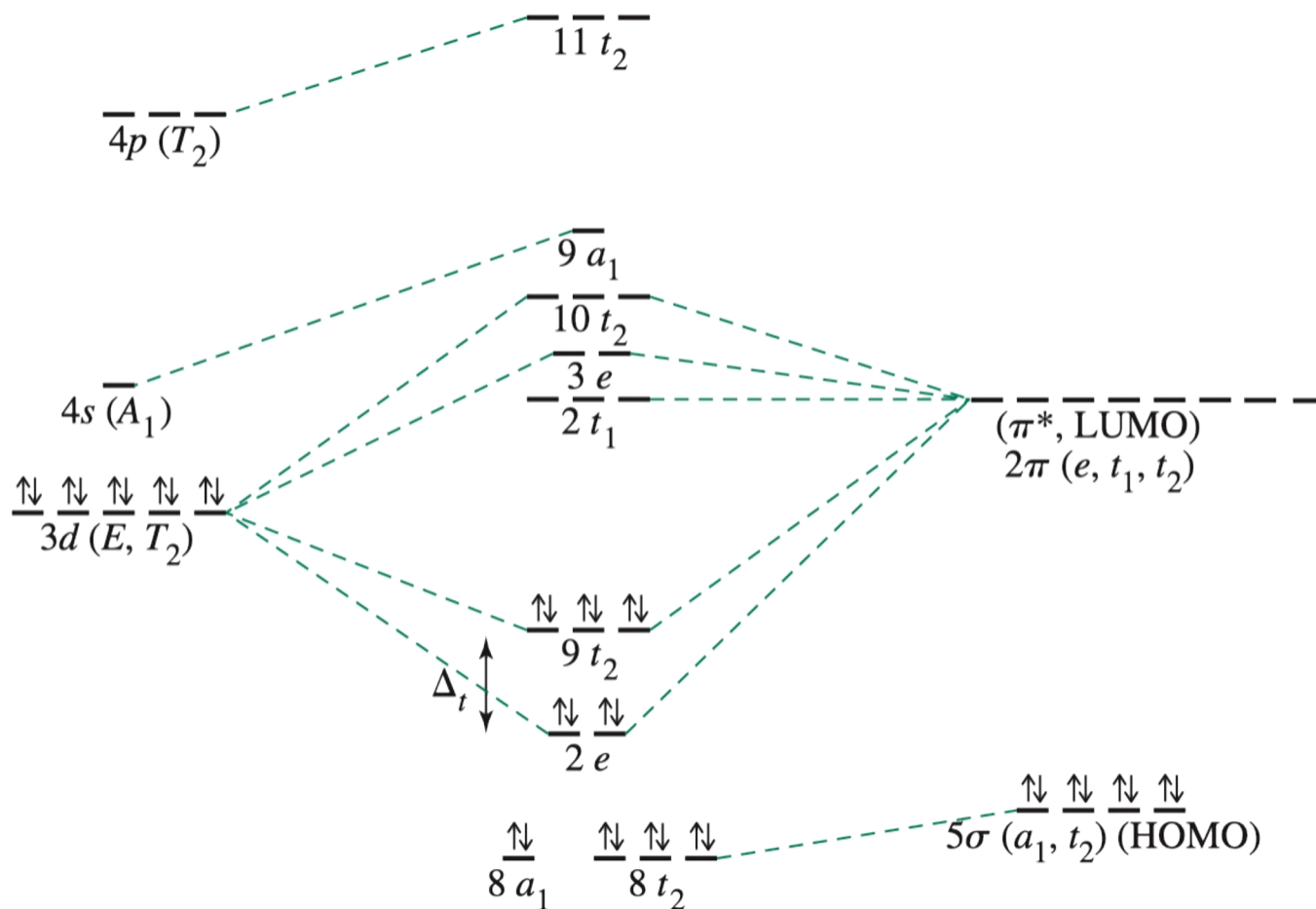


■ 平面四方络合物满足16电子规则



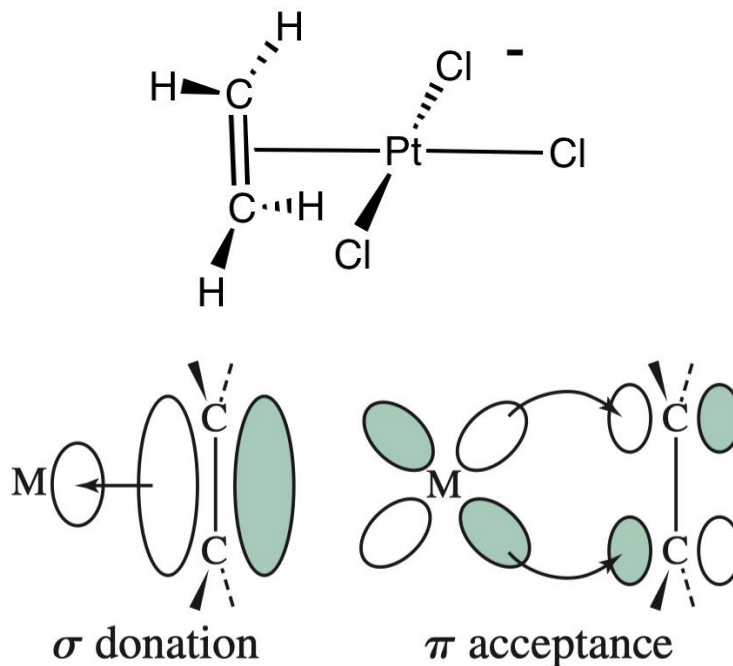
18电子规则

■ Ni(CO)₄



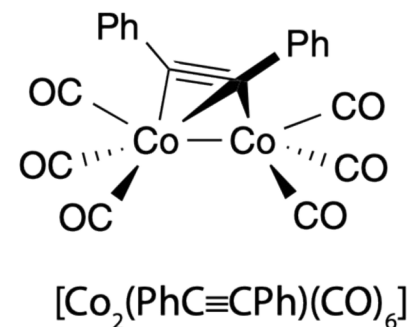
烯烃成键模式

- 1969年，通过X射线衍射技术，科学家获得了Zeise盐的立体结构
- Dewar-Chatt-Duncanson模型解释了 μ_2 -乙烯基的成键模式



烯烃成键模式

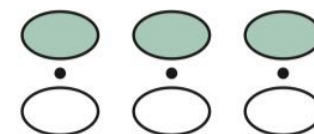
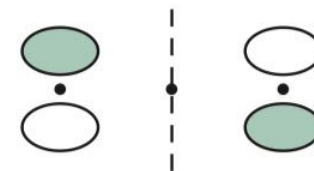
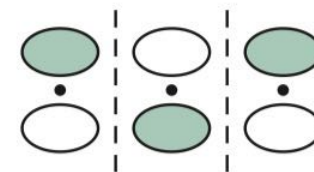
- 炔可以同时与两个金属成键，形成『四面体结构』的络合物
- 炔烃用 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 处理，能发生多种不同的有机人名反应
Nicholas反应
Pauson-Khand反应



烯烃成键模式

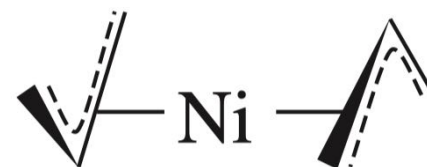
- 烯丙基也能作为配体与金属成键，常见于Pd催化的有机反应中
- 烯丙基的分子轨道如下：

p orbitals interacting

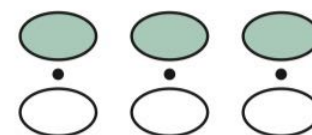
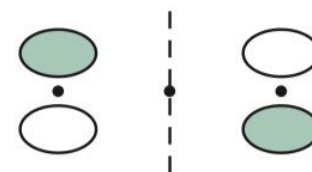
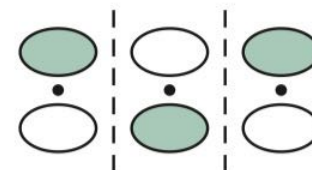


烯烃成键模式

- μ_3 -烯丙基配体的立体构型：
- 假设配体-金属在 z 轴上
- 请写出与分子轨道对称性匹配的d轨道

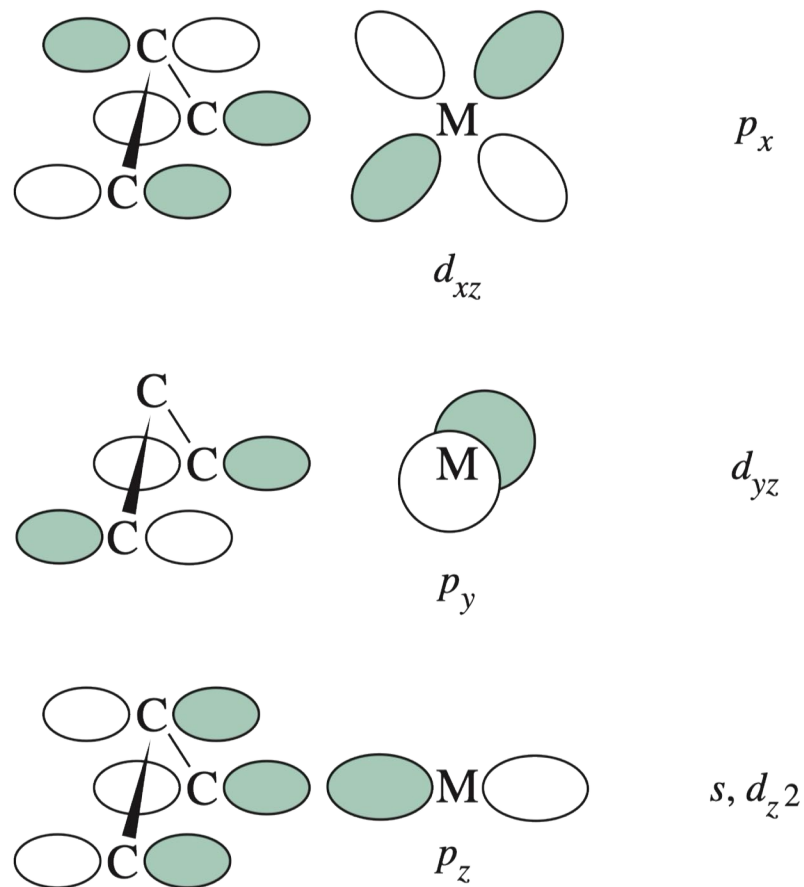


p orbitals interacting



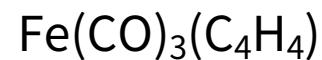
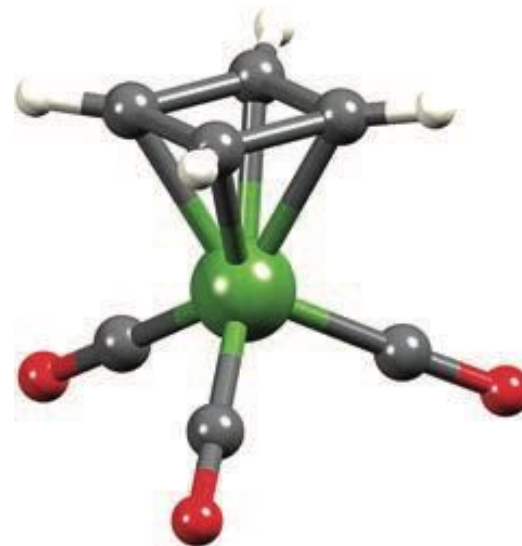
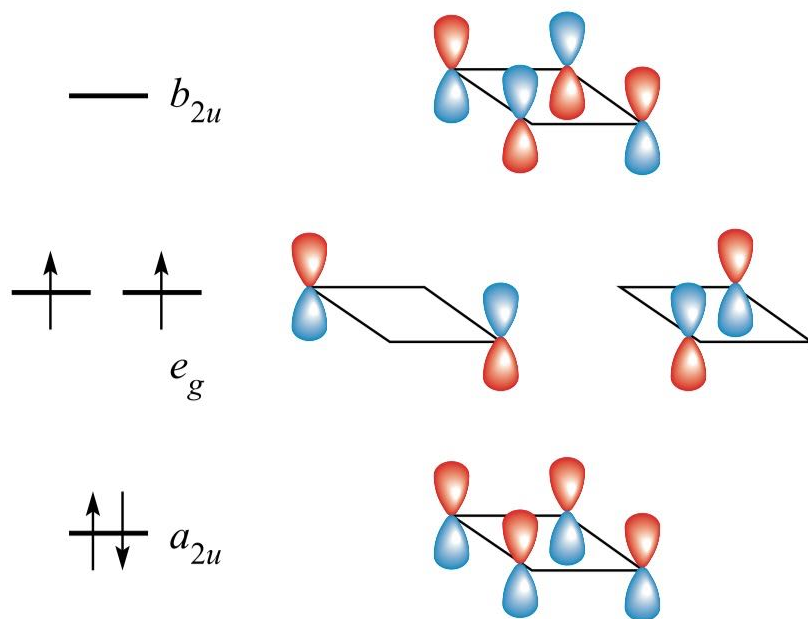
烯烃成键模式

■ μ_3 -烯丙基配体



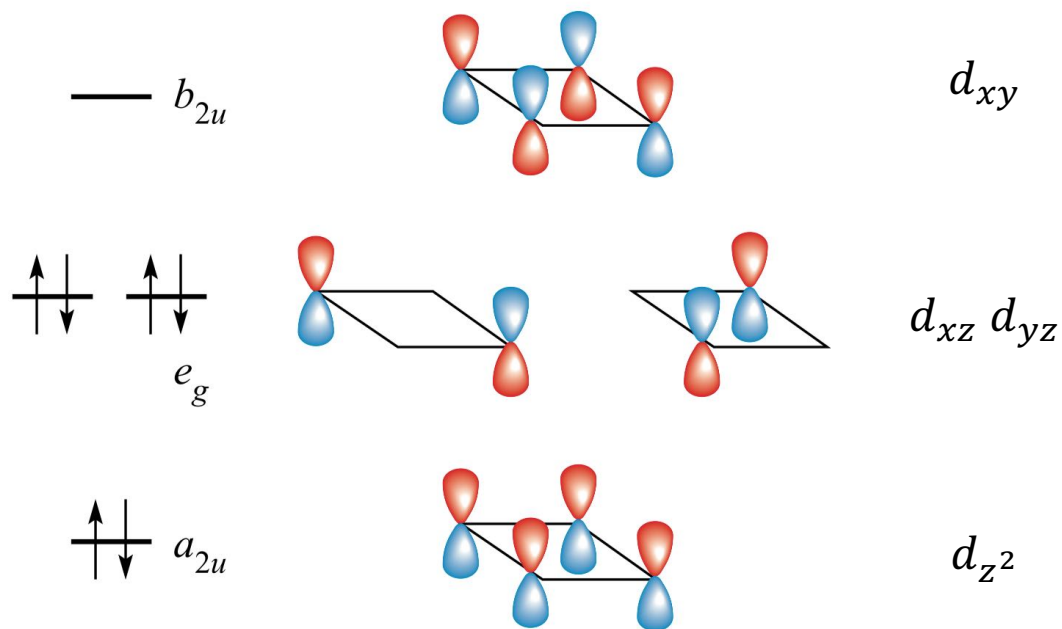
环状烯烃成键模式

- 环丁二烯作为配体，以正方形构型配位
- 正方形构型的环丁二烯是反芳香性的



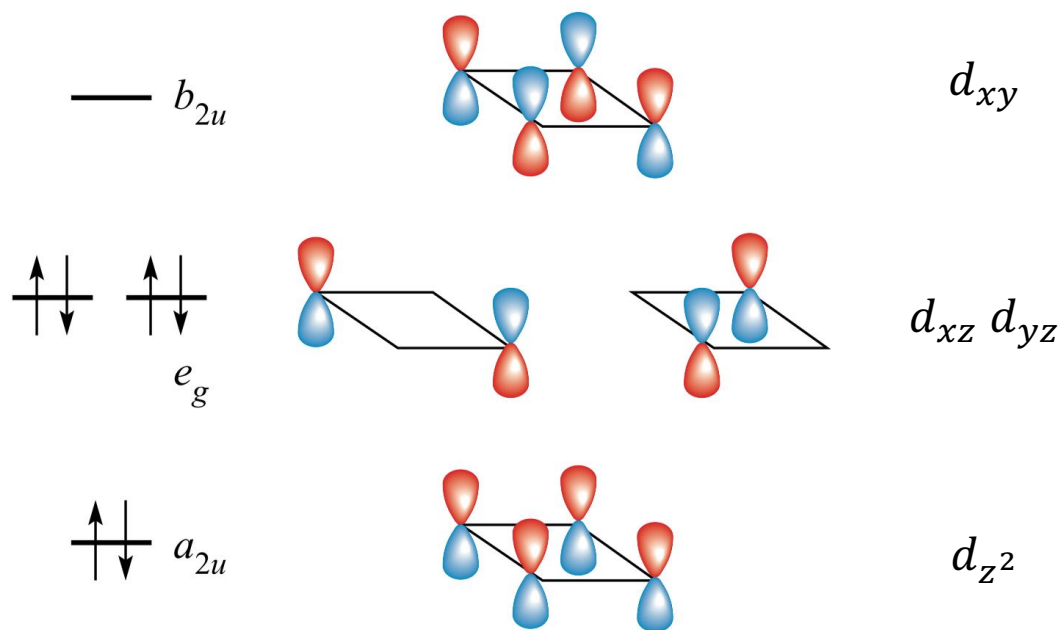
环状烯烃成键模式

- 最好把环丁二烯配体看成是 $C_4H_4^{2-}$ ，一个芳香配体
- 同样假设配体-金属在 z 轴上，写出与分子轨道对称性匹配的d轨道



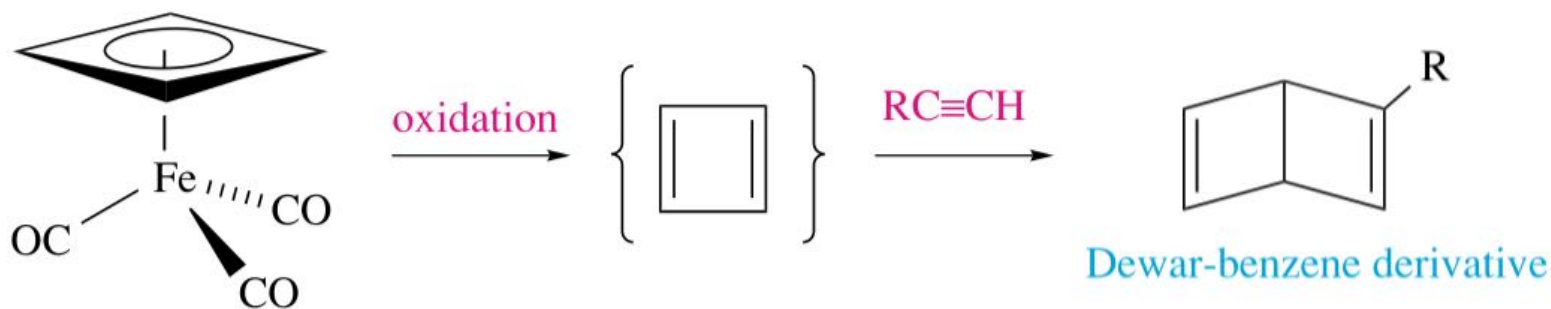
环状烯烃成键模式

- 理论上 d_{xy} 轨道能够与丁二烯 b_{2u} 轨道形成 δ 键（反馈 δ 键）
- 不过理论计算表明这种作用相当弱，因为 b_{2u} 能量太高（相差5 eV）



环状烯烃成键模式

- $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{C}_4\text{H}_4)$ 可作为环丁二烯等价物用于有机合成



环状烯烃成键模式

- 二(环戊二烯基)铁是最早发现的三明治有机金属络合物
- 二茂铁的d轨道分裂情况：



环状烯烃成键模式

- 也存在19或20电子的茂配合物，例如：

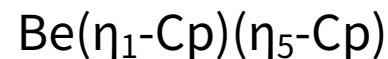
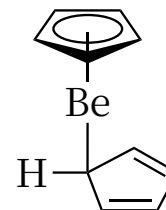
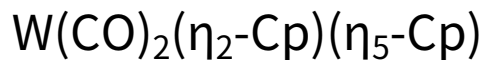
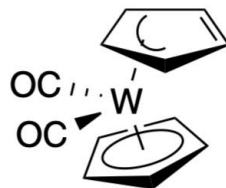
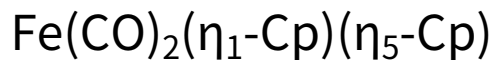
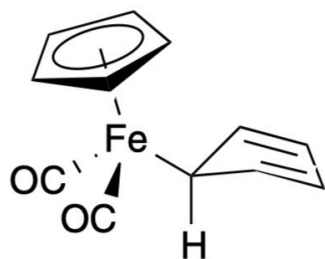


- 由于反键轨道被填充，它们易被氧化



环状烯烃成键模式

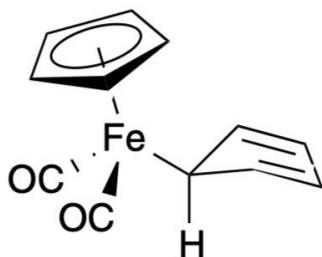
- 环戊二烯也可以以 η_1 或 η_3 的模式形成络合物



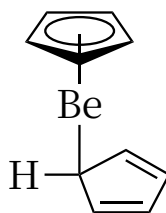
- 要注意，非d区元素形成的环戊二烯配合物和d区元素有本质区别
- 请画出 MgCp_2 的结构

环状烯烃成键模式

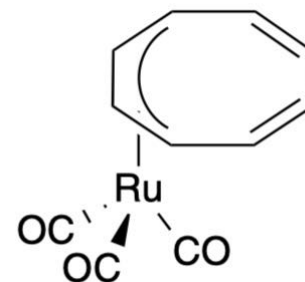
- 环戊二烯络合物的¹H-NMR核磁数据比较有趣
- $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{Cp})_2$ 在室温下有两个单峰，分别位于4.5和5.7 ppm， $-80\text{ }^\circ\text{C}$ 下存在4个峰，位于3.5 (s)、4.5 (s)、6.0 (m)、6.3 (m)
- $\text{Be}(\text{Cp})_2$ 在 $-135\text{ }^\circ\text{C}$ 下仍为单峰，表明分子流变的能垒非常低
- $\text{Ru}(\text{C}_8\text{H}_8)(\text{CO})_3$ 的氢谱仅有一个峰，请画出其结构



$\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta_1\text{-Cp})(\eta_5\text{-Cp})$

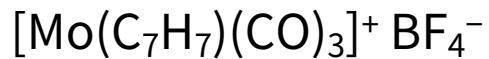
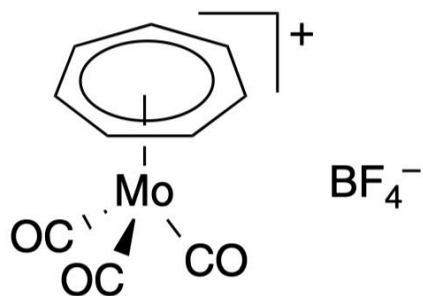


$\text{Be}(\eta_1\text{-Cp})(\eta_5\text{-Cp})$



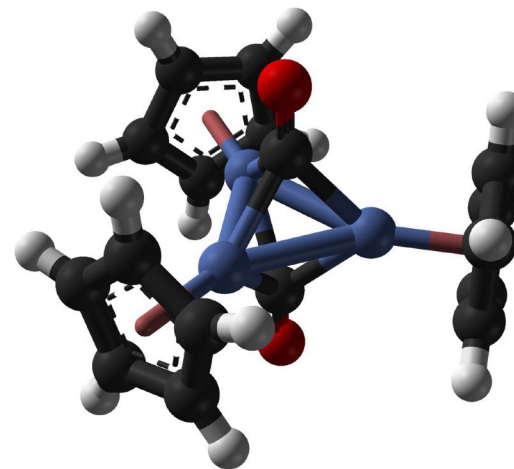
环状烯烃成键模式

- 苯作为配体，可以形成对空气稳定的二苯铬
- 环庚三烯阳离子形成的络合物



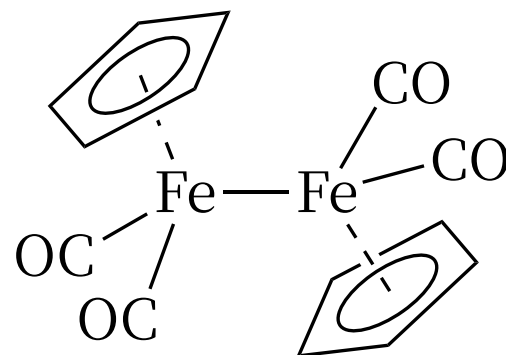
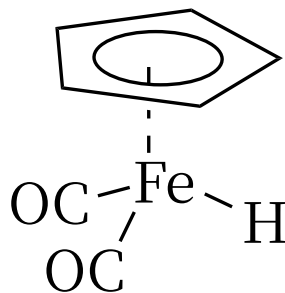
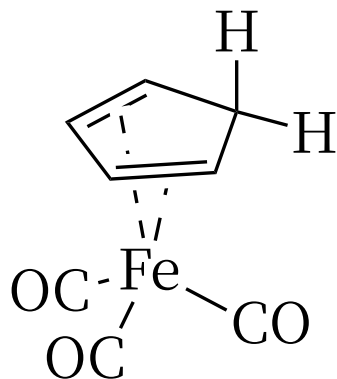
练习题

- 络合物 $[\text{Ni}_3(\text{Cp})_3(\text{CO})_2]$ 的IR谱只有一个羰基的振动峰(1761 cm^{-1})，Cp化学环境相同。请画出分子结构，并判断是否满足18电子规则
- $10 \times 3 + 3 \times 2 + 4 + 15 = 55 > 18 \times 3$
- 不满足18电子规则



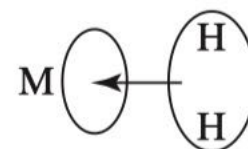
练习题

- $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 在环戊二烯中加热，得到金属元素质量分数为27.11%的产物 **A**，**A** 的核磁共振图谱复杂。**A** 易分解，脱去一种可燃气体后得到化合物 **B**。**B** 的 H-NMR 有两个峰，其中有一个峰的化学位移为-1.2 ppm。**B** 加热后，脱去另一种可燃气体，得到 **C**，**C** 只有一个 H-NMR 峰。**A**、**B**、**C** 均满足 18 电子规则，画出它们的结构。

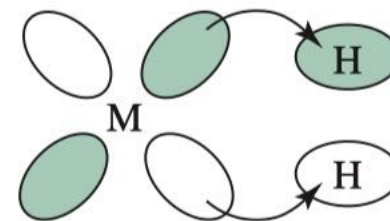


氮和氢配体

- N_2 除了作为CO等电子体，以 η_1 方式配位外，也可用类似于烯烃的方式进行 η_2 -配位
- N_2 配合物可能可用于固氮反应
- H_2 是 σ 给体， π 受体



σ donation



π acceptance

氮和氢配体

- 如果金属对 H_2 的 π 反馈较强, η_2-H_2 配合物将转变为 $H-M-H$

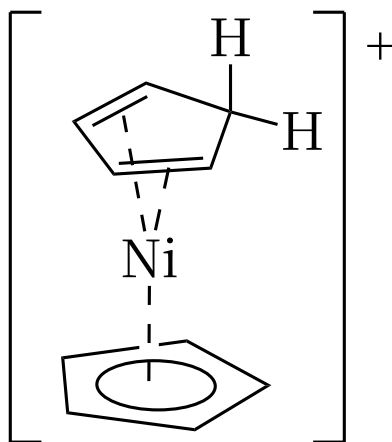
- 氢原子作为配体时, 可能具有酸性。判断碱性大小:



- $[Fe(CO)_4]^{2-}$ 碱性更强, 其负电荷更多
- $[Re(CO)_5]^{-}$ 碱性更强, $Re-H$ 键能更大, 且 Re 的电子密度更大
- $[Co(PMe)_4]^{-}$ 碱性更强, PMe σ 给电子, 导致 Co 电子密度增大

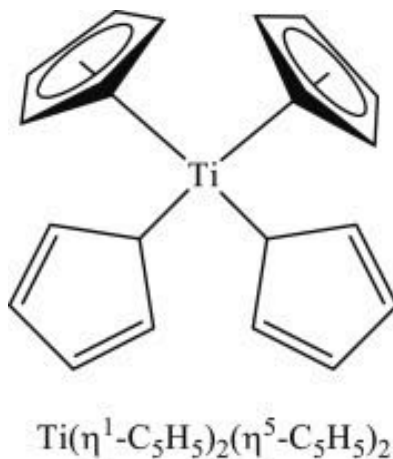
练习題

- $\text{Fe}(\text{Cp})_2$ 与超酸反应生成 $[\text{Fe}(\text{Cp})_2\text{H}]^+$ ，其中 H 与 Fe 原子结合。请画出 $\text{Ni}(\text{Cp})_2$ 与超酸反应形成的一价阳离子结构。



练习题

- TiCl_4 与过量的 NaCp 反应，生成金属质量分数为15.53%的化合物。室温下 H-NMR 为单峰， $-40\text{ }^\circ\text{C}$ 下裂分为两个强度相等的峰，进一步冷却后，其中一个单峰裂分为强度比为1:2:2的三个峰。画出产物结构并解释 NMR 变化的原因。



练习题

- $\text{Re}(\text{Cp})(\text{CO})_3$ 与 PPh_3 反应，发生配体取代后，再与 NOBF_4 反应，得到含铼 28.28% 的离子化合物 **A**。**A** 与 $\text{Li}[\text{HB}(\text{Et})_3]$ 反应，得到化合物 **B**。
- 给出 **A** 和 **B** 的结构简式。
- $[\text{Re}(\text{Cp})(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)][\text{BF}_4]$ $[\text{Re}(\text{Cp})(\text{CHO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)]$

膦配体

- PR_3 是 σ 给体，也是 π 受体
- 其使用何种轨道接收 π 电子，曾有两种说法
 1. P 的 d 轨道
 2. P-R 的 σ^* 轨道
- 目前普遍认同第二种说法

膦配体

- 富电子膦是好的 σ 给体，差的 π 受体 (PMe_3)
- 缺电子膦是差的 σ 给体，好的 π 受体 (PF_3)

- 膦配体的富电子程度：



- 所以不能简单判断 M 与不同膦配体的强弱

练习题

■ 一些化合物的 IR 振动频率如下/cm⁻¹

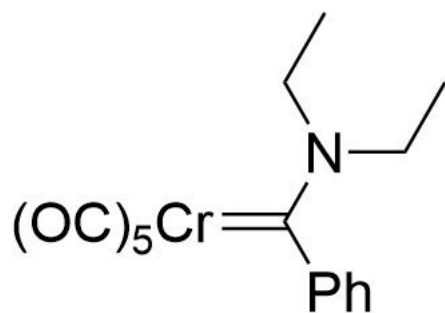
1.	A.	[Mo(CO) ₃ (PF ₃) ₃]	[Mo(CO) ₃ (PMe ₃) ₃]
		2040, 1991	1945, 1851
2.	B.	[Mn(Cp)(CO) ₃]	[Mn(C ₅ Me ₅)(CO) ₃]
		2023, 1939	2017, 1928

解释 A 组和 B 组内，羰基振动频率的差异

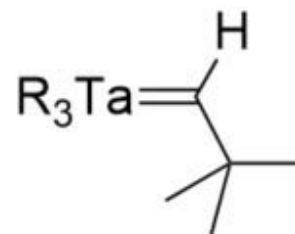
1. PF₃ 是更强的 π 受体，金属 d 电子更多反馈给 PF₃，减少了对 CO 的反馈效应，导致频率增加
2. 由于 Cp* 上甲基的给电子效应，其 σ 给电子能力更强，金属电荷密度更大，增加了反馈 π 效应，使得后者 CO 频率减少

卡宾配体

- 卡宾配合物通常分为两种：Fischer卡宾以及Schrock卡宾
- Fischer卡宾碳原子具有亲电性
- Schrock卡宾碳原子具有亲核性



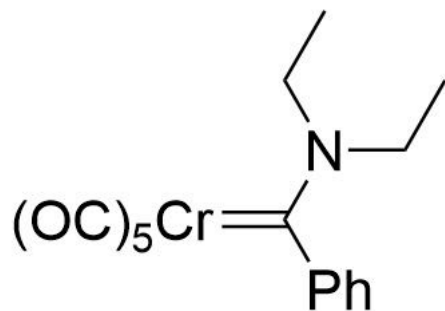
Fischer卡宾



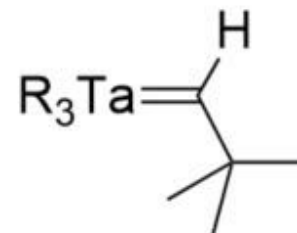
Schrock卡宾

卡宾配体

Fischer卡宾	Schrock卡宾
低氧化态金属	高氧化态金属
晚期过渡金属	早期过渡金属
π 受体配体	σ 给体配体
卡宾碳上有给电子基团	卡宾为烷基

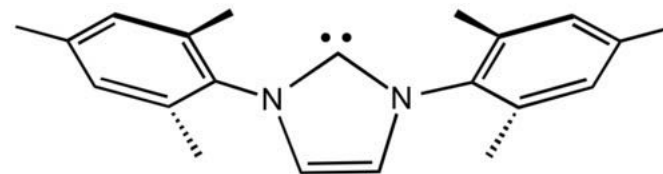


Fischer卡宾



Schrock卡宾

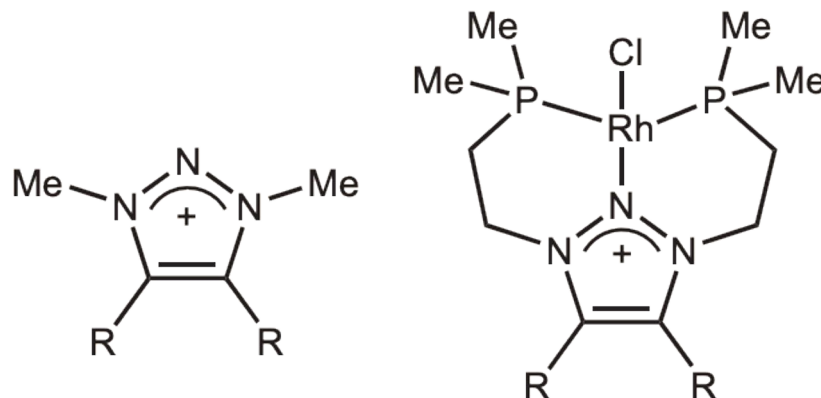
卡宾配体



- N-杂环卡宾是更常见的卡宾配体
- 过去认为其与金属的 π 键较弱，但更新的研究认为 π 成键作用很强
- 卡宾配合物在有机反应中的应用：
 1. Tebbe 试剂
 2. 重氮化合物形成Rh卡宾
 3. Wulff-Dötz 反应

卡宾配体

- 氮宾阳离子配体：把N-杂环卡宾的C:换成N:⁺



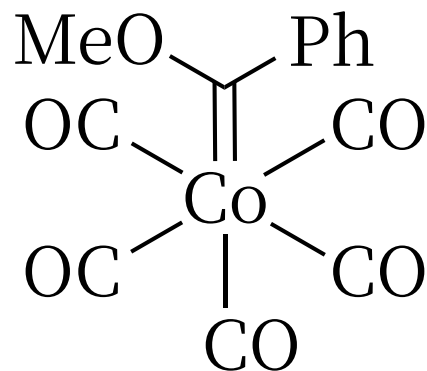
- 氮宾阳离子难以单独形成配合物，需要以螯合物形式配位（右侧结构），解释原因
- 因为氮宾阳离子不是好的 σ 给体

练习题

- 一种金属卡宾络合物的合成方式如下：

$\text{Mo}(\text{CO})_6$ 先与 LiPh 反应，然后向体系中加入 CH_3OTf ，得到产物

- 请画出产物的结构，其属于Fischer卡宾还是Schrock卡宾？



Fischer卡宾

共价键分类方法

- 如果配体能提供电子对给金属，记为L



- 如果配体提供单电子给金属，记为X

卤素、H

- 如果配体从金属接受一堆电子，记为Z



- 环戊二烯基记为L₂X

共价键分类方法

- $\text{Fe(CO)}_5 : \text{ML}_5$
- $[\text{Fe(Cp)}_2]^+ : [\text{ML}_4\text{X}_2]^+$
- $[\text{Fe(Cp)(CO)}_2]^- : [\text{ML}_4\text{X}]^-$

- $[\text{Mo(C}_7\text{H}_7\text{)(CO)}_3]^+ :$
 $[\text{ML}_6\text{X}]^+$

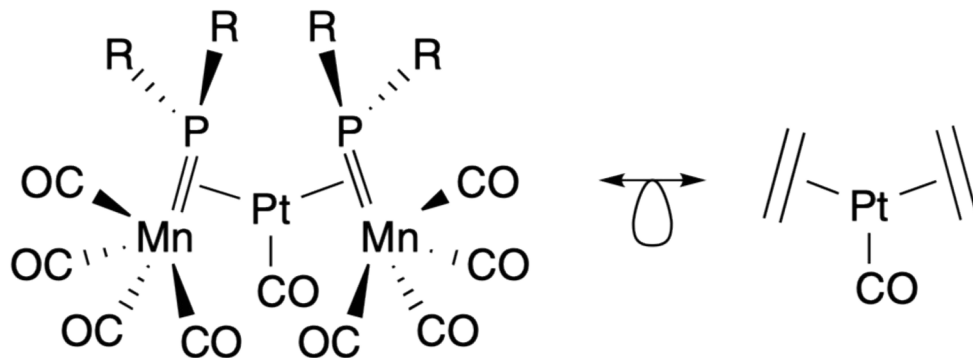
- $\eta_2\text{-H}_2 :$
 L or XZX

等瓣相似性

- 等瓣相似性：具有相同对称性的前线轨道的团簇碎片称为具有等瓣相似性

亚甲基卡宾与 $\text{Fe}(\text{CO})_4$ 具有等瓣相似性

$(\text{CO})_4\text{Mn}=\text{PR}_2$ 与乙烯具有等瓣相似性



- 可用于解释复杂结构，例如 $\text{Co}_3(\text{CO})_9(\text{CH})$ 与 $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$

等瓣相似性

- ML_6 与 CH_4 具有等瓣相似性 $Cr(CO)_6$ vs CH_4
- ML_5 与 CH_3 具有等瓣相似性 $Fe(CO)_5$ vs CH_3^-
- 注意此处我们添加上了电荷，因为 $Fe(CO)_5$ 是18电子结构，应当对应满足八隅体的 CH_3^-
- 请写出下列化学式对应的CH物种

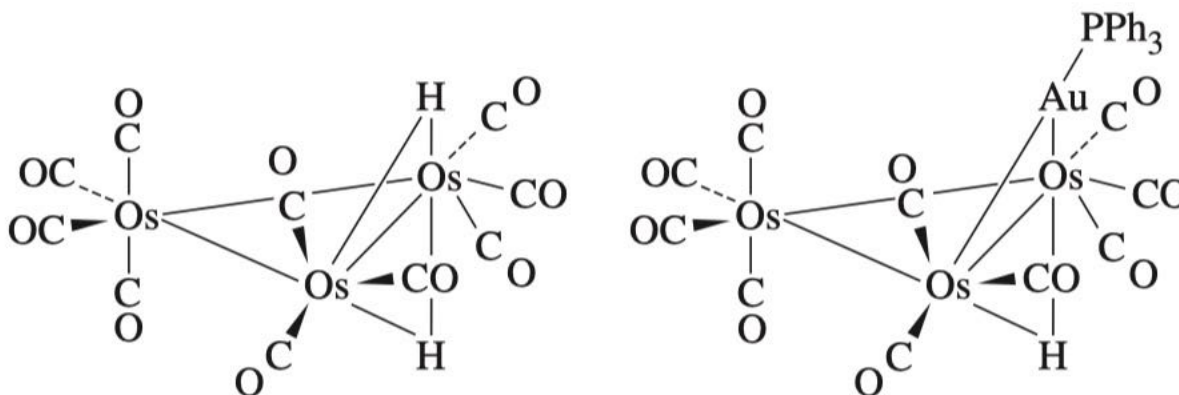


等瓣相似性

- 等瓣相似性应用：
- P_5^- 代替cp形成络合物：

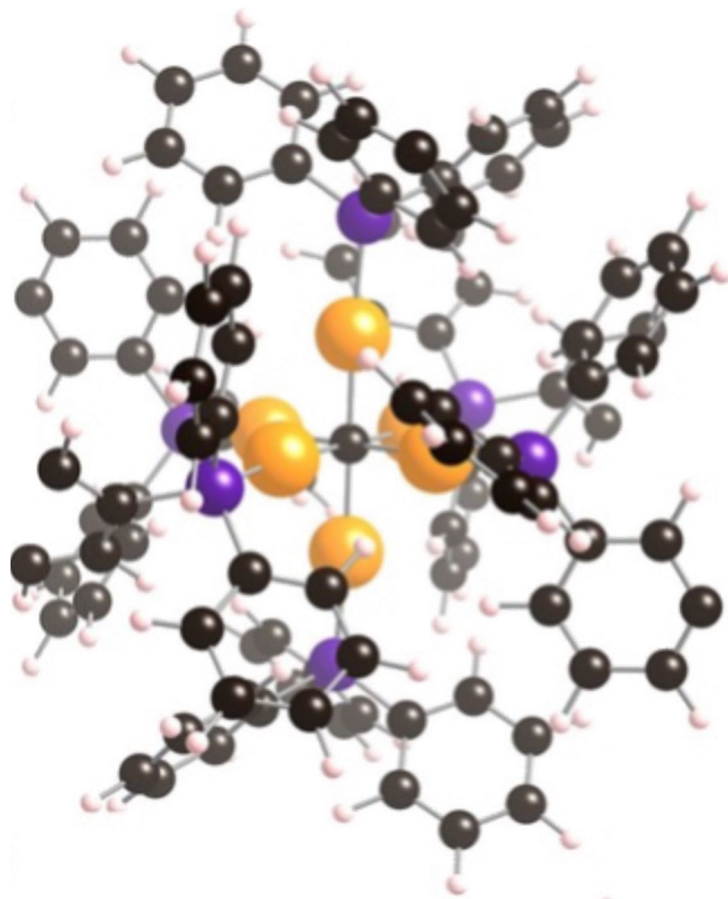


- $AuPPh_3$ 与 CH_3 等瓣相似：



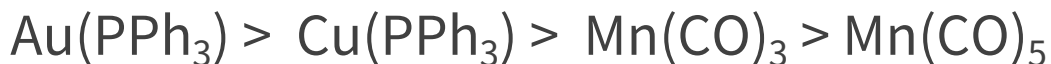
等瓣相似性

- $[\text{C}(\text{AuPPh}_3)_6]^{2+}$ 作为 CH_6^{2+} 的等瓣相似物能稳定存在
- 其可看成是填隙碳化物的『碎片』



练习题

- 已知这些分子碎片中，被单电子占据的 HOMO 轨道能量顺序如下：

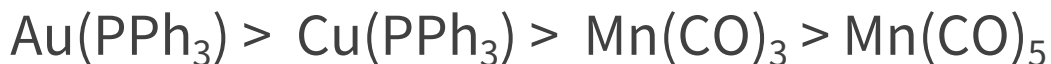


1. 对于化合物 $(\text{CO})_5\text{Mn-Au(PPh}_3\text{)}$ ，金属键是否具有极性？如果有，方向是怎么样的？

金属金属之间的成键轨道由Mn主导（其能量更低），因此电子集中在Mn上，化学键具有极性，方向为 $\text{Au} \rightarrow \text{Mn}$

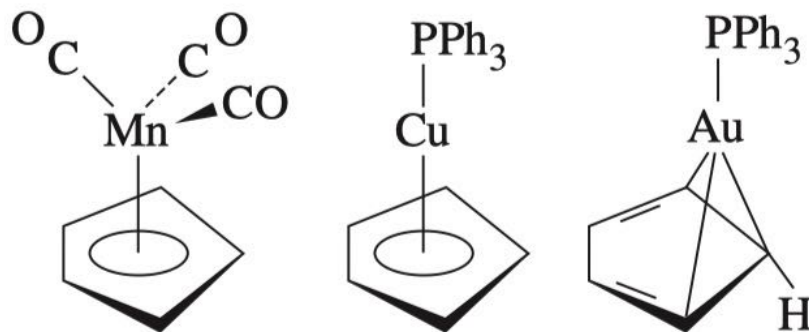
练习题

- 已知这些分子碎片中，被单电子占据的 HOMO 轨道能量顺序如下：



- 环戊二烯基的一些衍生物结构如下，为何 $\text{CpAu}(\text{PPh}_3)$ 具有不同的结构？

由于 $\text{Au}(\text{PPh}_3)$ 的轨道能量过高，与 $\mu_5\text{-Cp}$ 较低能量的轨道不匹配，所以以 μ_3 -方式成键



练习题

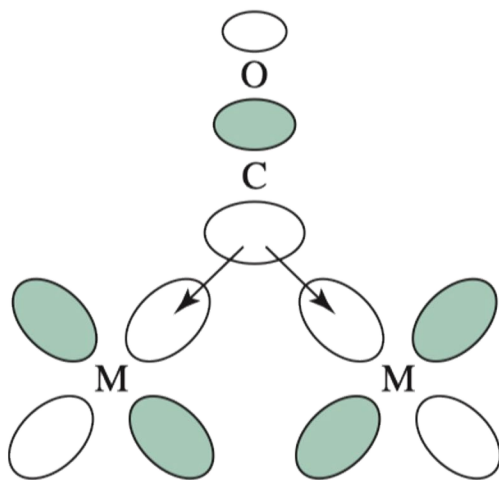
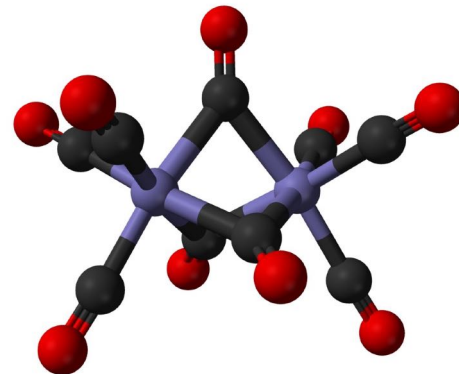
- 比较 $[\text{Ti}(\text{P}_5)_2]^{2-}$ 、 $[\text{Ti}(\text{P}_5)_2]^{-}$ 、 P_5^{-} 中 P-P 键的长度

- P_5^{-} 作为 π 受体，与金属配位会增加 P-P 键长度。因此：

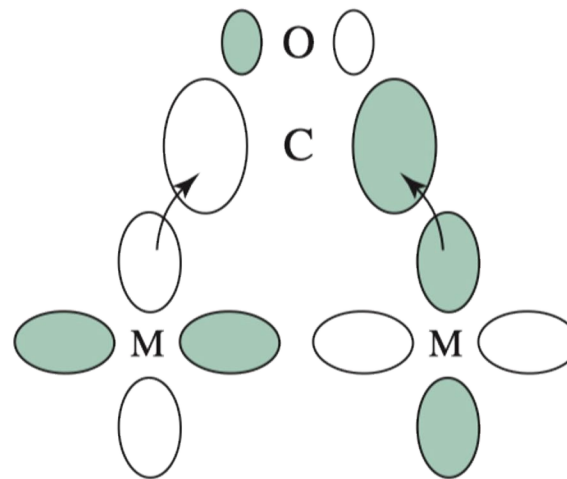


金属-金属键

- $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ 的结构：其中Fe-Fe距离2.52 Å
- 是否存在Fe-Fe键一直存在争议



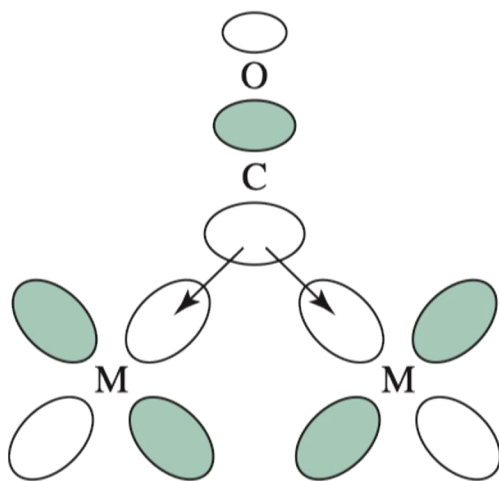
σ Donor



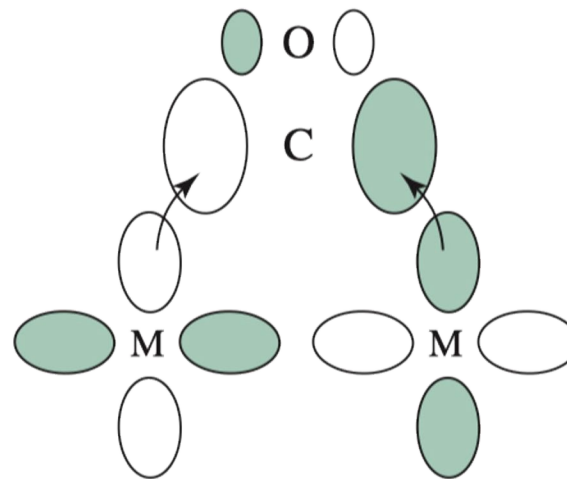
π Acceptor

金属-金属键

- 如何在不存在Fe-Fe键的情况下，满足18电子规则？
- 同时存在 σ 给电子与 π 反馈，形成的是2个单键
- 只存在 σ 给电子，不存在 π 反馈作用，形成的是3c-2e键



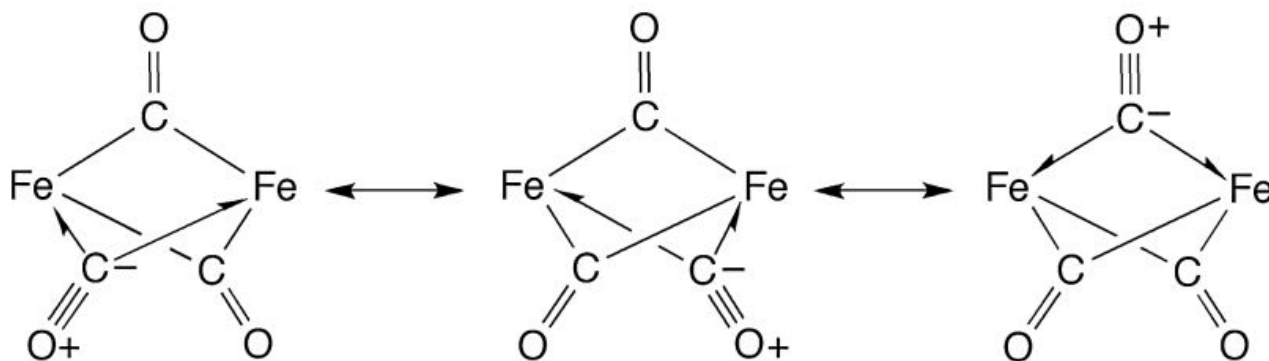
σ Donor



π Acceptor

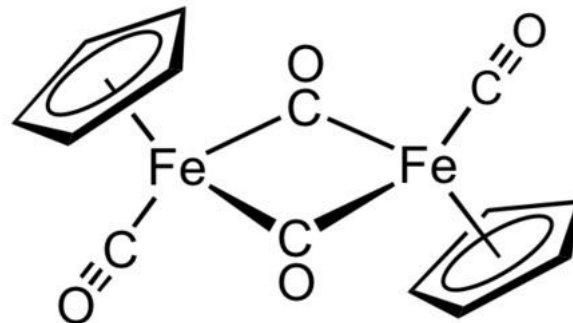
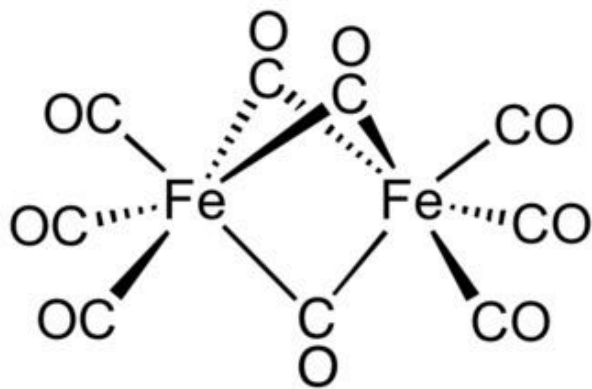
金属-金属键

- $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ 中有一个CO桥为3c-2e，剩下两个均为正常的CO桥
- 有三个这样的共振结构，最终3个CO桥化学环境相同



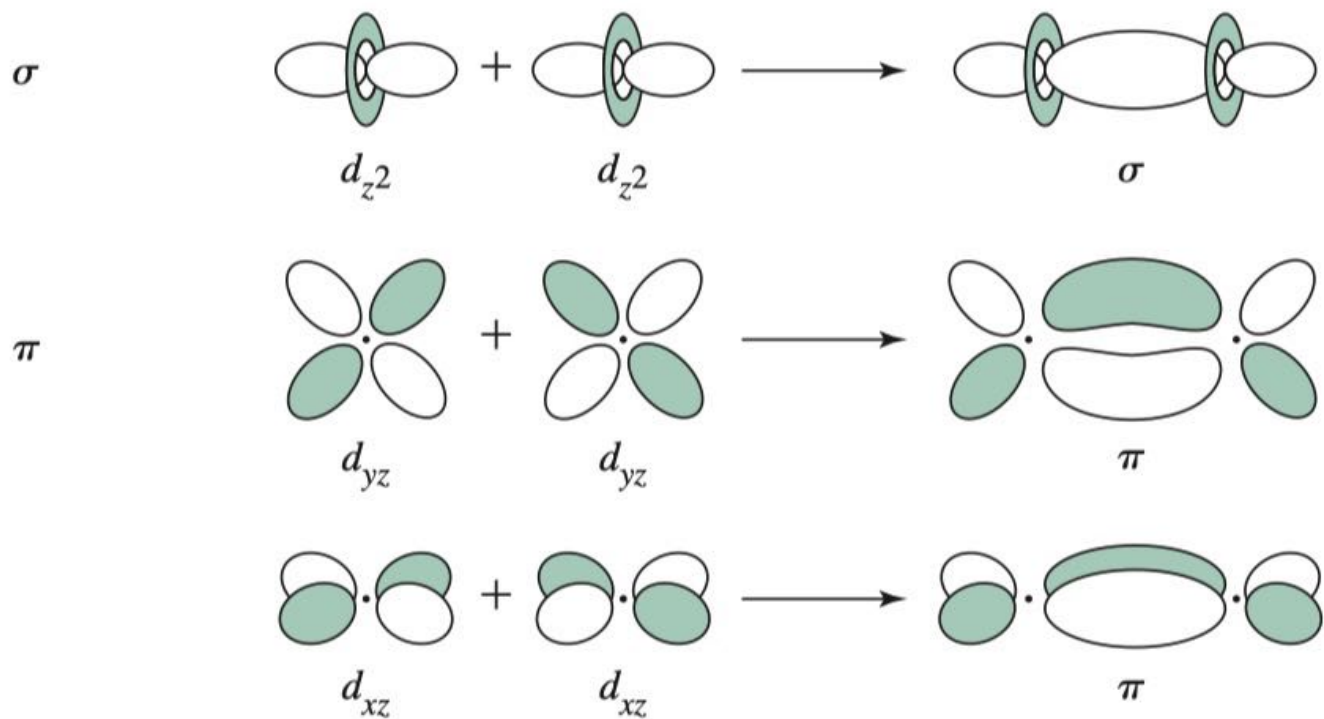
金属-金属键

- $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ 中桥键 CO 的 IR 峰在 1829 cm^{-1}
- $\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\text{cp})_2$ 中 CO 的 IR 峰在 1790 cm^{-1}
- $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ 有拉曼活性，在 237 和 260 cm^{-1}
- $\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\text{Cp})_2$ 有拉曼活性，在 225 cm^{-1}



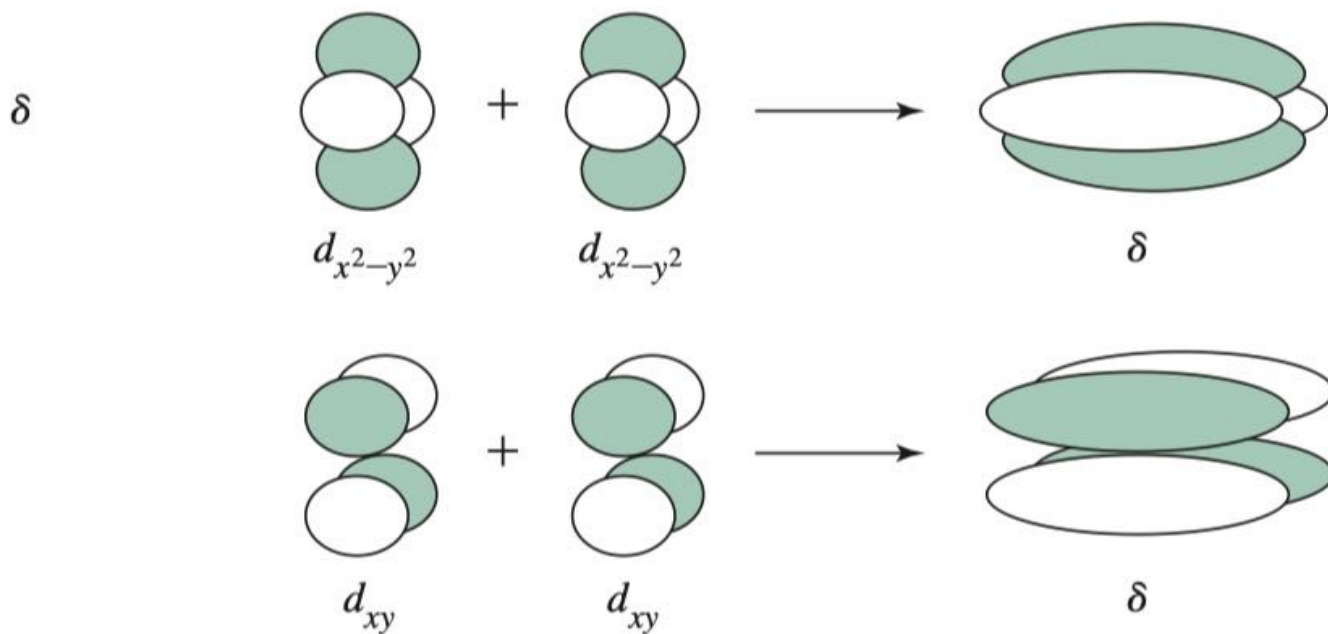
金属-金属键

- 过渡金属可以形成单键、双键、三键、四重键
- 多重键涉及金属 d 轨道重叠的过程



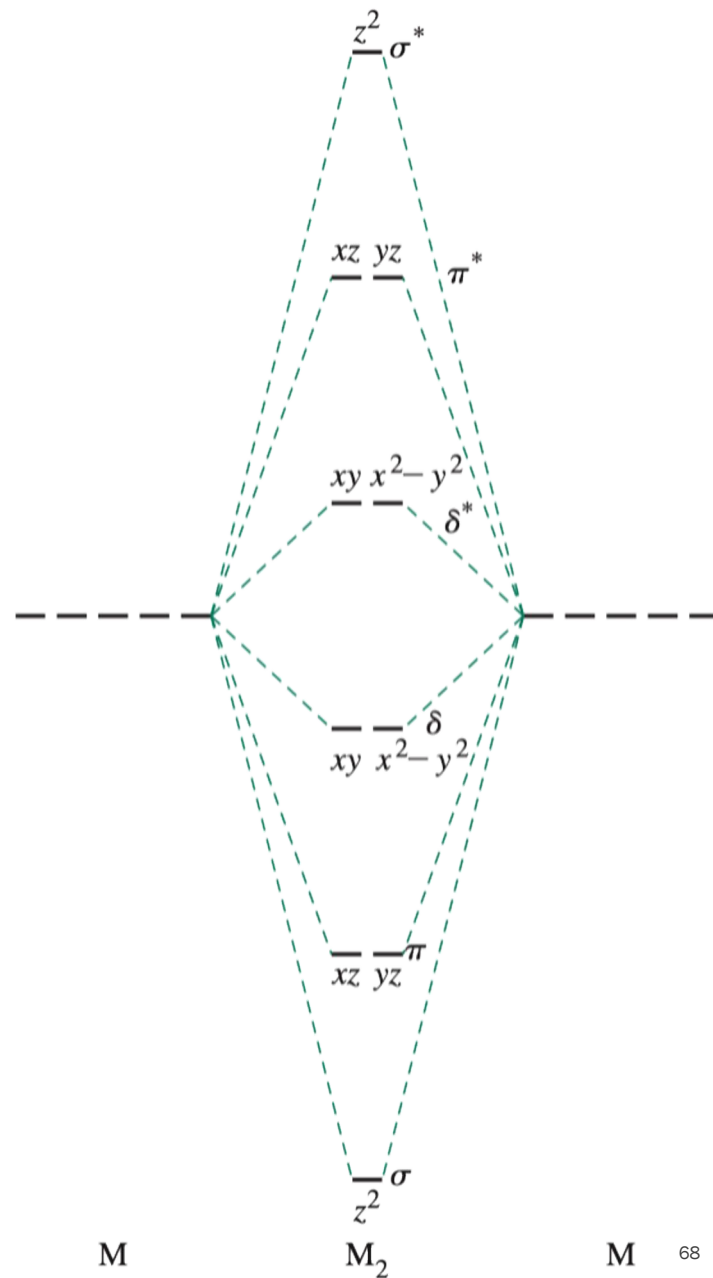
金属-金属键

- 过渡金属可以形成单键、双键、三键、四重键
- 四重键涉及金属 d 轨道重叠形成 δ 键的过程



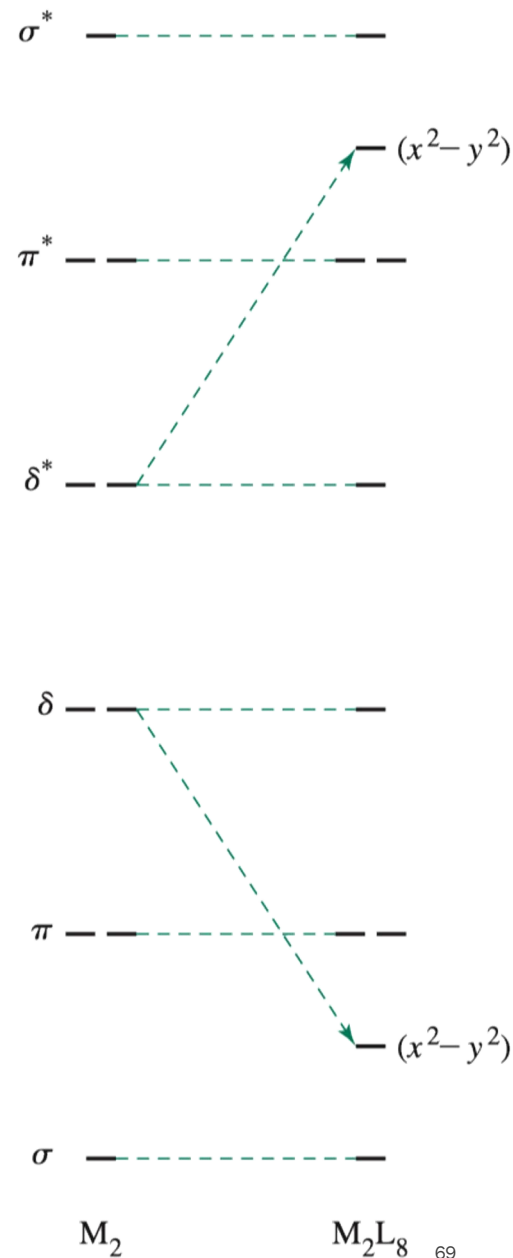
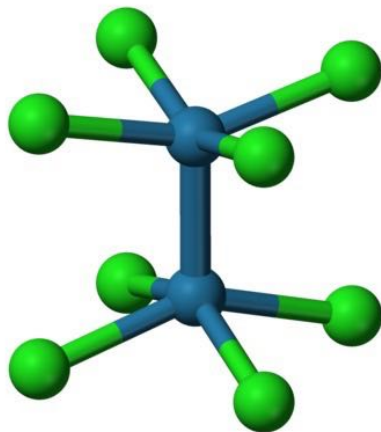
金属-金属键

- 5个d轨道形成分子轨道
- 有五个成键轨道
- 是否存在金属-金属5重键？



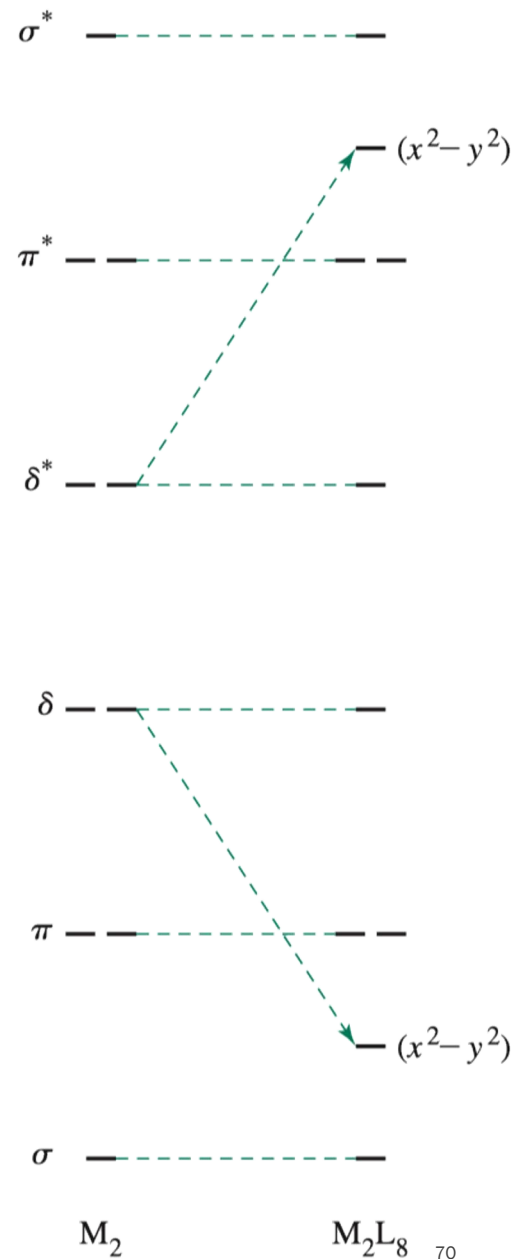
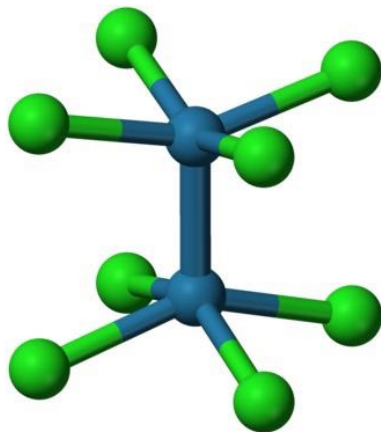
金属-金属键

- 最早发现的四重键： $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$
- 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



金属-金属键

- 该结构实际上能形成的最大金属-金属键级数为4
- $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ 有8个 d 电子填入分子轨道中



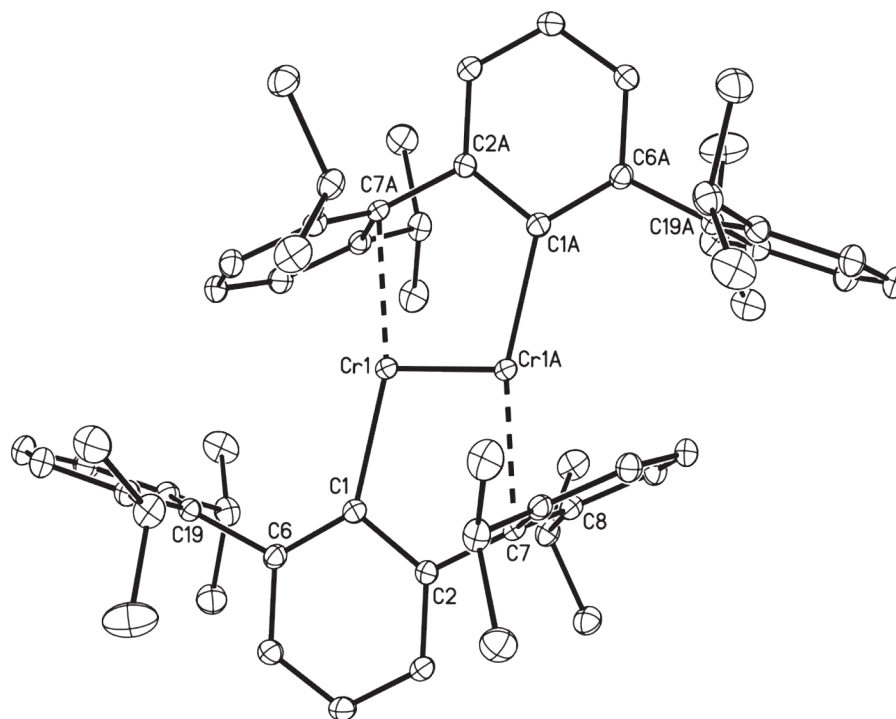
金属-金属键

- 请写出下列络离子的M-M键键级

	$[\text{Mo}_2(\text{SO}_4)_4]^{3-}$	$[\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{PR}_3)_4]^{2+}$	$[\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{PR}_3)_4]$
δ^*	—	—	<u>$\uparrow\downarrow$</u>
δ	<u>$\uparrow$</u>	<u>$\uparrow\downarrow$</u>	<u>$\uparrow\downarrow$</u>
π	<u>$\uparrow\downarrow$</u> <u>$\uparrow\downarrow$</u>	<u>$\uparrow\downarrow$</u> <u>$\uparrow\downarrow$</u>	<u>$\uparrow\downarrow$</u> <u>$\uparrow\downarrow$</u>
σ	<u>$\uparrow\downarrow$</u>	<u>$\uparrow\downarrow$</u>	<u>$\uparrow\downarrow$</u>
Bond order	3.5	4	3

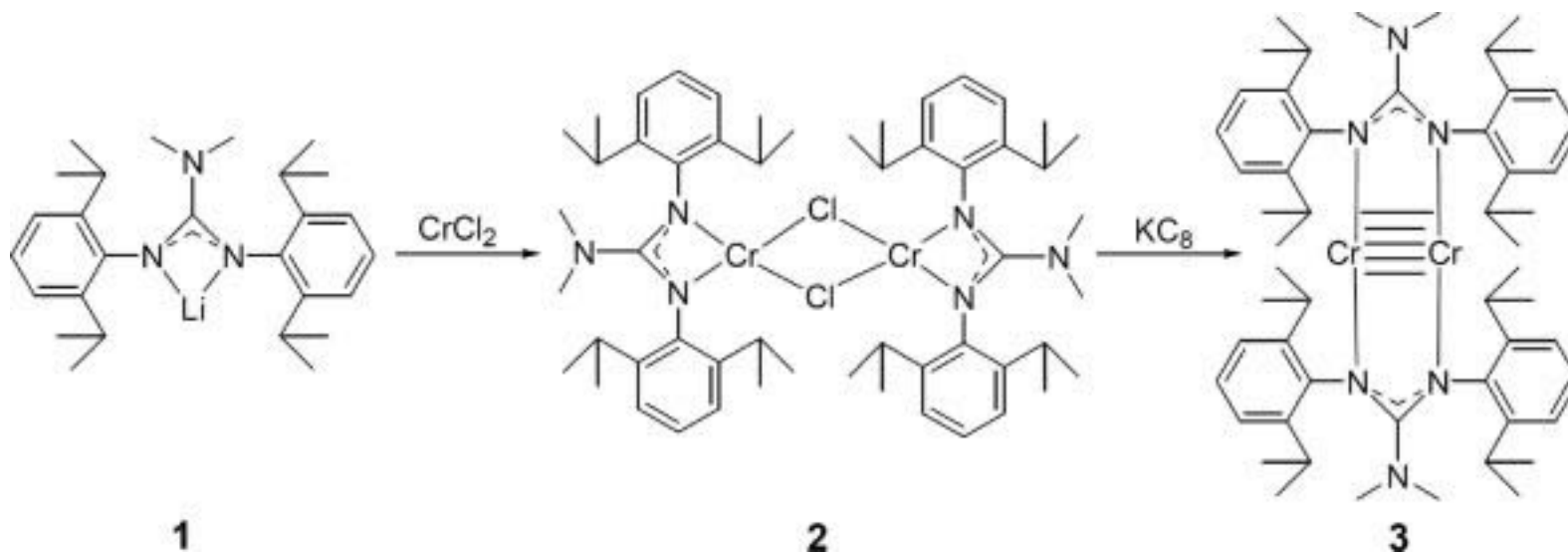
金属-金属键

- 存在多个配体时，金属d轨道会被来自配体的电子所占据，无法形成五重键
- 2003年科学家合成了Cr的络合物 Cr_2Ar_2 ($\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_3(\text{C}_6\text{H}_3(\text{i-Pr})_2)_2$)



金属-金属键

- 目前最短的Cr-Cr键仅有1.73 Å，理论计算表明，电子填入了 d 轨道形成的 σ 、 2π 以及 2δ 轨道



练习题

- $[\text{Tc}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ 和 $[\text{Tc}_2\text{Cl}_8]^{3-}$ 的金属键键级分别为多少?
4 和 3.5
- 已知 $[\text{Tc}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ 中 Tc-Tc 距离长于 $[\text{Tc}_2\text{Cl}_8]^{3-}$ ，如何解释？
 1. 降低 Tc 氧化数减小了静电排斥
 2. 降低氧化数增大了 d 轨道，使得轨道重叠更好

簇合物

- 非线性的，含三个或更多金属原子，且形成金属-金属键的化合物称为金属簇



淡黄色

金黄色

深绿色

- 簇合物通常具有较深的颜色，源于不同轨道之间的电子跃迁，且这些轨道主要定域在金属骨架上

簇合物

- Wade规则：多面体骨架电子对规则
- 本质：价电子数多，所需形成的M-M键越少，结构越开放

$4n-2$	$4n$	$4n+2$	$4n+4$	$4n+6$	$4n+8$
双加帽闭式	加帽闭式	闭式	巢式	蛛网式	敞网式