

今日化学

## 键价理论的研究进展

胡盛志

(厦门大学化学系 厦门 361005)

键价理论源于 20 世纪 20 年代离子晶体结构的 Pauling 电价规则,至今已发展成为现代结构化学一个重要内容,广泛应用于化学、物理学、晶体学、材料科学以至分子生物学领域<sup>[1]</sup>。作为现代结构化学的杰出先行者,Pauling 在 28 岁时归纳出复杂离子晶体结构的 5 个经验规则。其中以第二规则(即电价规则)发展成为键价理论的影响最为深远,在科学方法论上有很多值得认真学习之处。这个理论以大量实测晶体结构数据作为依据,基本概念清晰明了,且其经验性质并未妨碍它广泛应用于包括离子键在内的各键型物相中有关结构化学的问题。因此,键价理论的物理基础及其研究进展必然引起我们极大的兴趣。由于物理模型的数学计算非常简便,只要有一个带对数运算的计算器、一支笔加上一张纸就可能得到繁琐理论计算或实验测量一时无法得到的答案。然而,正如俄罗斯科学院院士 V. S. URUSOV 所指出的,键价理论及其方法还远没有无机化学界引起足够的重视<sup>[2]</sup>。加拿大 I. D. BROWN 教授则多次在美国《化学教育杂志》上介绍这一理论<sup>[3~4]</sup>。我国在 20 世纪 80 年代曾经介绍过 Pauling 的电价规则与键价理论<sup>[5]</sup>,并在稍后出版了相关的专著<sup>[6]</sup>,对键价理论的基本概念、键价和规则、畸变定理以及计算方法等作了很好的介绍和评述,但近 20 年来键价理论的发展很快。本文将在此基础上概述有关研究的进展,包括键价理论的物理基础、键价参数的扩充和规律以及潜在的应用前景等。除介绍这一经验理论的发展和强大生命力之外,同时指出它与非经验理论和方法的相辅相成作用,希望在化学教学和科学研究中引起人们更加重视这个理论的推广和运用。这不仅是为了提高化学教学和科学研究水平,还有意期待更多的同行为键价理论的进一步发展作出贡献。

### 1 键价理论的物理基础

键价理论继承了电价规则中将原子的价分配在它所连结的各个化学键上这一基本概念,同时允许原子(正负离子)所连诸键的键价因键长不等作不均匀的分配,从而突破了电价规则将电价均匀分配在所连诸键上的限制。研究证明,一个化学键的键长与作为键强度的一种度量的键价呈反变关系,而两个原子  $i, j$  间的键长  $r_{ij}$  与键价  $s_{ij}$  呈反变关系的最佳描述是如下的指数方程和反幂方程:

$$s_{ij} = \exp \left\{ \frac{R_0 - r_{ij}}{B} \right\} \quad (1)$$

$$s_{ij} = \left[ \frac{r_{ij}}{R_0} \right]^{-N} \quad (2)$$

式中  $R_0$ ,  $B$  和  $N$  即键价参数。经验参数  $R_0$  是键价  $s_{ij} = 1$  时的单键键长,  $B$  和  $N$  决定反变曲线的斜率, 它们都是每个化学键所特有的参数, 一般根据氧化态确定的精确实验键长数据拟合得到。  $N$  为 4 至 8 的正数,  $B$  则大致落在 0.03 至 0.05nm 的范围。

键价和规则认为, 氧化态为  $Z_i$  的中心原子  $i$  形成  $j$  个键的键价之和必须满足下式:

$$\sum_j s_{ij} = Z_i \quad (3)$$

当键价和的计算值与氧化态的期待值产生较大差异时, 或可推测该晶体结构的描述存在某种问题 (如中心原子和配位原子的种类或价态指定错误、配位原子被忽视造成配位的不饱和等), 或是由于空间群指定错误造成键长值反常等。当然也不排除这样的可能性, 即晶体结构本身存在异常或是出现超出有经验键价参数适用范围等特殊情况。

实践证明, (1)、(2) 两式的计算结果基本相同, 但当今多采用指数公式 (1) 而反幂公式 (2) 逐渐淡化出局。为何如此可能事出有因, 我们将在下面进行讨论。但无论如何, 现在已经证明它们都有共同的理论基础。首先是键价理论的半经验理论证明, 它得到了如下重要的结论: 第一, 键价与键长的反变关系不仅可从离子键势能函数导出, 也可以源于适合共价键的势能函数; 第二, 键价参数  $N$  和  $B$  之间存在着关联, 且与键的性质有关。近年来量子化学的分子轨道计算给予键价理论以新的含意和诠释, 使我们对这个具有经验特征的理论的认识迈上了一个新的台阶。

### 1.1 半经验理论

(1) 式取对数后改写为

$$\ln s_{ij} = \left[ \frac{R_0 - r_{ij}}{B} \right] \quad (4)$$

$$r_{ij} = R_0 - B \ln s_{ij}$$

值得提出的是 (4) 式正是 Pauling 于 1947 年提出的 C—C 键长与键级的经验公式, 他建议式中  $B = 0.031\text{nm}$ ,  $R_0$  为 C—C 单键键长  $0.1544\text{nm}$ <sup>[7]</sup>。如考虑石墨和苯中的 C—C 分数键级分别为 1.33 和 1.50, 那么  $B$  就稍嫌大了些。如取  $B = 0.030\text{nm}$ , 按上式可计算出至今实验尚未得到的 C≡C 四重键长的预测值  $0.1128\text{nm}$ 。有意思的是, 这正是大约 50 年后量子化学从头计算所得到的结果<sup>[8]</sup>。我们知道, 键价理论的概念和方法与量子力学是迥然不同的, 但这个毛估结果与量子化学计算结果如此吻合, 已经让我们看到这样的经验公式非同凡响。实际上, 指数方程不仅仅适用于离子键体系, 其成功的广泛应用必定有扎实的基础。

1987 年, B ügi 和 Dunitz<sup>[9]</sup> 选用适于各键型的修订 Morse 势能函数进行推导:

$$V(R) = D_0 (\exp(-2(R - R_0)) - 2s_{ij}^p \exp(-(R - R_0))) \quad (5)$$

式中  $R = r_{ij} - R_0$ ,  $R_0$  即单键键长,  $D_0$  为单键离解能,  $p$  为化学键的硬度参数,  $p$  是近于 1/2 的常数。

当吸引项与排斥项抗衡而势能处于最低值时,  $\frac{dV}{d(R)} = 0$ 。稍加整理不难得到下式:

$$r_{ij} = R_0 - p^{-1} \ln s_{ij}$$

令  $p^{-1} = B$ , 可以得到 (4) 式。

这个 Morse 函数适用于共价键分子和晶体, 但从离子晶体势能函数同样得到了证明。例如 1992 年 Jansen 等<sup>[10]</sup> 从离子晶体的 Bom-Mayer 晶体势能函数进行推导:

$$U(r_{ij}) = -\frac{AZ_iZ_j}{r_{ij}} + s_{ij}r_{ij} \exp(-\frac{r_{ij}}{B}) \quad (6)$$

式中吸引项的系数  $A$  为 Madelung 常数, 排斥项中的  $s_{ij}$  为配位数,  $r_0$  为键排斥参数,  $B = \frac{1}{\kappa}$ , 故可叫做键的软度参数。

在平衡时,  $\frac{dU}{dr_{ij}} = 0$ , 如令  $r_0 = B$ , 稍加整理微商结果即得到可与指数公式 (1) 对比的形式:

$$s_{ij} \frac{Z_i}{r_{ij}} = \frac{r_0}{AZ_j} \cdot \frac{r_0^2}{r_{ij}^2} \exp\left(-\frac{r_0}{r_{ij}}\right) = \exp\left(\frac{R_0 - r_{ij}}{B}\right)$$

作者认为式中  $\frac{R_0}{B} = \ln\left(\frac{r_0}{AZ}\right) + 2 \ln\left(\frac{r_{ij}}{B}\right)$  成立。

更早的工作是 Brown 和 Shannon<sup>[11]</sup> 采用表达方式稍有不同的 Born-Landé 势能函数:

$$U(r_{ij}) = -\frac{AZ_iZ_j}{r_{ij}} + \frac{n}{r_{ij}^n} \quad (7)$$

(7) 式与 (6) 式的不同仅在于排斥项呈反幂函数。

同样地, 在平衡态时,  $\frac{dU}{dr_{ij}} = 0$ ,

$$s_{ij} \frac{Z_i}{r_{ij}} = \frac{n}{AZ_j} \frac{1}{r_{ij}^{n+1}}$$

$$s_{ij} = \left(\frac{r_{ij}}{R_0}\right)^{-(n-1)} \quad (8)$$

注意式 (8) 中的  $n > 0$ , 再令  $N = n - 1$ , 则 (2)、(8) 两式等同。

至此, 我们认为键价计算的重要公式已经得到了半经验理论的证明。这里的问题是: 键价参数  $B$  和  $N$  之间是否存在某种联系? 我们不打算在这方面作进一步的讨论, 原因在于这些参数都是从实验拟合得到, 是从实验中来然后又应用到实践中去。但应指出, 在数学上, 它们都是键价与键长反变关系的曲线斜率, 而且可以证明二者存在如下的关系<sup>[12]</sup>:

$$N + (N(N+1))^{-\frac{1}{2}} \cong \frac{2R_0}{B} \quad (9)$$

从物理学角度来看,  $N$  和  $B$  与  $r_0$  或  $\kappa$  有关, 因而与化学键的软度有着密切的关系。至于人们对键价参数的规律性的进一步认识, 随着时间的推移还在不断深化之中, 下面将会对此进行介绍。

## 1.2 分子轨道理论

由于键价计算如此成功地应用到包含离子键、共价键以至氢键等体系, 理应得到量子化学对这个理论的更进一步的支持和论证。如果说前述的半经验理论已经突破了键价理论基于离子键的概念, 那么放弃正负离子对概念而用 Lewis 电子对或 Lewis 酸碱对取代, 正是促成近年来量子化学的有关研究成果不仅与半经验理论并行而且认识更加深入。

回顾历史, Pauling 当年研究复杂无机晶体结构并归纳出电价规则时, 阴离子多为  $O^{2-}$ , 所谓的阳离子如 Be、B、Al、P 和 Si 等, 它们的电负性落在 1.6 和 2.6 之间, 而 O 原子的电负性为 3.44<sup>[13]</sup>, 这说明从一开始电价规则所研究的并非纯离子键化合物而其化学键均含有相当的共价成分。不仅如此, 至今所有键价参数的拟合无不基于含有过渡键型的晶体结构实测键长数

据,那么用这些经验参数进行键价计算就不局限于单纯离子型化合物,本来就不应该存有怀疑和问题。

当今化合价的概念已发展为原子在形成化学键有效共享电子对的分数或个数。因此,当我们放弃正负离子对而采用 Lewis 酸碱对来审视键价理论,键价理论和规则都有可能找到量子化学的语言<sup>[14]</sup>。本文不可能也无必要在此介绍基于“自旋耦合矩阵理论”的这一分子轨道计算方法。只是指出量子化学研究得到如下三点重要结论:

- (1) 经典的键级和当今的键价可以作统一的数学处理;
- (2) 当配位多面体畸变和配位数改变时键价和规则成立;
- (3) 键价与化学键键长的反变关系经验公式正确无误。

这里以最重要的氢键 O—H...O 的 O—H 键价参数  $R_{O-H}$  以及键价和规则  $s_{O-H} + s_{...H} = 1$  的研究为实例,对比基于 Lewis 电子对的不同水平分子轨道计算和经验的键价理论拟合结果,它们符合的程度之好并不出人意料<sup>[15]</sup>。图 1 中的实线系键价理论的指数方程所描绘的曲线,其  $R_{O-H} = 0.0928, B = 0.0393 \text{ nm}$ ,这是当前比较理想的一套有关 O—H 键的拟合键价参数<sup>[16]</sup>。

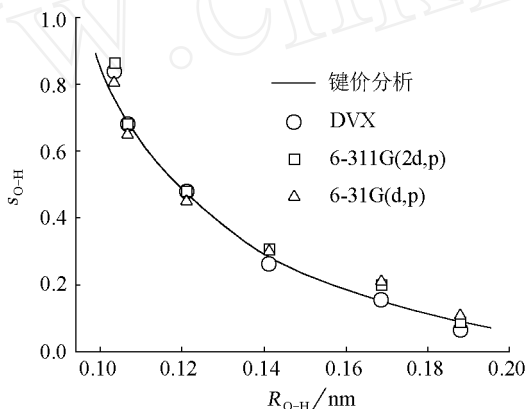


图 1 O—H 键价计算与量子化学计算结果比较

应该指出,理论的 O—H 键价计算不仅得到与经验键价拟合相同的  $s_{O-H}$ ,量子化学研究还从电子结构论证 O—H 键价和规则可以归结于电荷转移与极化效应的协同作用结果,这个结论相对于经验的键价理论来说,使我们的视野更上了一层楼<sup>[15]</sup>。在结构化学领域中,键价理论与量子化学研究对象相同,而两者间的相互联系和比较研究是值得关注的。

## 2 键价参数的拟合

### 2.1 普适参数 $B = 0.037 \text{ nm}$

要应用公式 (1) 或 (2) 计算原子的键价,必须首先知道化学键的键价参数值。结构晶体学的飞速发展和晶体结构数据库的建立为参数拟合工作提供了基础。为了拟合一个化学键 M—X 的键价参数,必须遴选精确测定的晶体结构键长数据,它们满足如下基本条件: M 的氧化态确定,配位多面体  $MX_n$  的配位原子 X 属于同类,晶体结构分析的偏离因子  $R$  越小越好,一般要求在 0.10 以下。显然,具有混合价态或多种配位原子以及无序结构将一律不予考虑。对于很多类型的化学键来说,满足这些基本条件的晶体结构并不是很多的,这里可以看到测定晶体结构并积累结构数据的意义。此外,(1)、(2) 两式为双参数非线性方程,要同时拟

合两个键价参数是一个比较繁琐而具有挑战性的计算工作。

1985年 BROWN等<sup>[17]</sup>提出适用于不同化学键类型的  $B$  值  $0.037\text{nm}$ ,从而使 (1)式在形式上变成一个单参数方程,这是一大简化。将 (1)、(3)两式合并稍加整理后,即可得到下式:

$$R_0 = B \ln \left[ \frac{Z_j}{\exp\left(\frac{-r_j}{B}\right)} \right] = 0.037 \ln \left[ \frac{Z_j}{\exp\left(\frac{-r_j}{0.037}\right)} \right] \quad (10)$$

这个普适参数  $B = 0.037\text{nm}$ 的推出使参数拟合研究加速并很快拟合出一批常用的  $R_0$ 值,同时使人们的注意力都集中到指数公式的研究和应用上来,似乎从此反幂公式就逐渐淡化出局了。随后, BRESSE等<sup>[18]</sup>进而系统地拟合了更多原子在不同氧化态以及适用于不同氧化态的  $R_0$ 值,极大地促进了键价计算的应用和研究,可以说从此开创了键价理论发展的一个新时期。据 2005年 SC I统计,基于普适参数的键价应用研究已达 5000次之多,而新的键价参数拟合研究还在不断发展,应用键价计算涉及的领域也在不断扩大延伸。

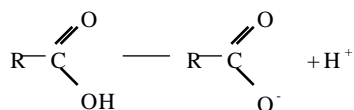
为了便于检索,正式发表的键价参数已经收集整理形成一个文件 (BVPARM.CIF),在互联网上供免费下载查询<sup>[19]</sup>。在这个数据库中,经过审核了的数据是可取的  $R_0$ 值,而未正式发表的也同时列出供参考。至于数据库中基于  $B = 0.037\text{nm}$ 的适用于不同氧化态的  $R_0$ 值在选用时应特别谨慎,关于这个问题将在下文作进一步的讨论。

已知键价参数后,按 (1)式计算键价与键价和可以说是一道非常简单的数学运算题。但是,要从大量配位多面体  $\text{MX}_n$ 的键长数据拟合  $R_0$ 值仍是相当枯燥繁琐的基础研究。有关键价计算的程序有很多,这里推荐一个由 BROWN设计的程序 VALENCE<sup>[20]</sup>,该程序可以从互联网上免费下载。值得注意的是应用它作键价计算时,其  $R_0$ 缺省值是早期的数据,应根据 BVPARM.CIF挑选最佳值进行运算。事实上,当今键价参数的研究非常活跃,正处在不断更新的动态过程中,但 BVPARM.CIF还没有可能实时更新以反映  $R_0$ 拟合的最新成果。

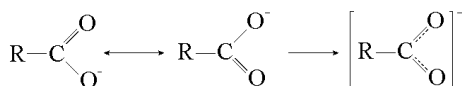
## 2.2 键价参数的规律

在键价理论发展的历程中,曾提出过形形色色的键长与键价的关系式,既有线性方程也有相当复杂的函数<sup>[11]</sup>。我们知道,化学键是原子间的相互作用力,从典型的离子键和共价键直到范德华键,其键长可跨越相当大的范围<sup>[21]</sup>。实践证明键长与键价的关系以指数公式或反幂公式最为理想。但是,在变化很小的键长范围的特殊情况下,仍可呈现线性关系。

试看如下羧基离解反应:



根据 X射线和中子衍射晶体结构测定,羧酸酯的  $\text{C}-\text{O}$ 和  $\text{C}=\text{O}$ 平均键长分别为  $0.1338\text{nm}$ 和  $0.1192\text{nm}$ ,完全离解的金属盐中的  $\text{C}-\text{O}$ 平均键长  $0.1251\text{nm}$ ,它存在于如下共振结构或共轭结构:



Eichhom<sup>[22]</sup>曾提出  $\text{C}-\text{O}$ 键价  $n$ 与键长  $r(\text{nm})$ 的如下对数方程:

$$r_{C-O} = 0.134 - 0.05 \lg n_{C-O} \quad (11)$$

我们则提出一个直线方程 (12), 它与式 (11) 计算结果基本相同, 参见表 1。

$$r_{C-O} = 0.148 - 0.015 n_{C-O} \quad (12)$$

表 1 羧酸根中 C—O 键价计算比较

n	$r_{C-O} / \text{nm}$	
	公式 (11)	公式 (12)
1.0	0.134	0.133
1.2	0.130	0.130
1.4	0.127	0.127
1.5	0.125	0.126
1.6	0.124	0.124
1.8	0.121	0.121
2.0	0.119	0.118

这里应注意, 在 H 的离解过程中, C—O 键长变动范围小于 0.015 nm, 因此, 在这种情况下键价与键长呈线性关系也就不足为奇了。无论是完全离解还是部分离解, 利用上面的公式都可从键价知道离解程度, 而且两个 C—O 键价之和必定为 3 (C 的总键价为 4)。在化学结构中类似于羧基可拟合出键价和键长线性关系的情况还有一些, 但总的说来不是太多。因此, 更关心的是指数公式以及 (1) 式中键价参数  $R_0$  和  $B$  所存在的比较普遍的规律。

### 2.2.1 不同 $R_0$ 之间的线性关系

Brese 等<sup>[18]</sup> 在普适参数  $B = 0.037 \text{ nm}$  的基础上扩充  $R_0$  的数据时发现, 同一中心金属原子  $i$  与不同配位原子  $j$  和  $k$  所拟合的  $R_0$  存在着线性关系:

$$R_{ij} = a + bR_{ik} \quad (13)$$

对于氮族、氧族和卤素等非金属原子间  $R_0$  互换的参数  $a$  和  $b$  值已有文献可查<sup>[18]</sup>, 这样就可以从一种配位原子的  $R_0$  去毛估其他配位原子的  $R_0$ 。这样的发现不仅具有实际意义, 而且它的物理基础也得到半经验理论的证实<sup>[23]</sup>。例如对于同一中心金属原子  $i$  与 N 和 O 原子形成的化学键, 其  $R_0$  之间有如下关联 (公式中的系数已对文献<sup>[18]</sup> 中的印刷错误进行了更正):

$$R_N = -0.061 + 1.077R_O \quad \text{或} \quad R_O = 0.056 + 0.928R_N \quad (14)$$

### 2.2.2 键价参数与氧化态的线性关系

长期以来, 人们对于键价参数与中心原子氧化态存在怎样的依赖关系认识很不统一。一种观点认为, 除 Cu—O, Cu—F, Ag—O, Ag—F 等少数化学键外,  $R_0$  与氧化态的关联不是很明显的, 或者说不是很重要的<sup>[23]</sup>。直到最近几年这个问题才逐渐明朗。以 Mo—O 键为例, 在不同的  $B$  (nm) 值下  $R_0$  (nm) 与氧化态  $n$  均呈很好的线性关系, 如图 2 所示<sup>[24]</sup>。

从图 2 可以看出, 所谓的普适参数  $B = 0.037 \text{ nm}$  只是  $B$  的一种选择, 在这种设置下的  $R_0$  随氧化态的不同而有不同的值。特别令我们感兴趣的是图 2 中与横轴平行的直线, 即独立于氧化态的  $R_0$  与  $B$  分别为 0.1880 nm 和 0.030 nm, 与国外同行采用不同手法所得到的适于不同氧化态的  $R_0 = 0.18786(2) \text{ nm}$  和  $B = 0.3049(3) \text{ nm}$  完全吻合<sup>[25]</sup>, 且与早期 Zachariassen<sup>[26]</sup> 的研究

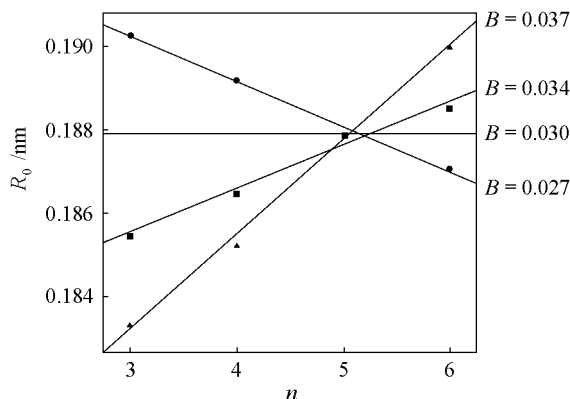


图 2 Mo—O 键的  $R_0$ - $n$  线性关系

结果  $R_0 = 0.1890\text{nm}$  和  $B = 0.0314\text{nm}$  非常接近。对于 W—O 键<sup>[27]</sup>和 M—O (M: V, Fe, Cu) 键<sup>[28]</sup>也得到类似的结果。这一工作不仅在实践上为拟合独立于氧化态的  $R_0$  另辟蹊径,而且从理论上证明在  $B = 0.037\text{nm}$  下一般是不可能存在真正独立于氧化态的  $R_0$  的。最近有报道在  $B = 0.037\text{nm}$  时的 Ce( )—O 和 Ce( )—O 键价参数  $R_0$  分别为  $0.2121\text{nm}$  和  $0.2068\text{nm}$ , 以及同时适用于 3 价和 4 价的键价参数  $R_0 = 0.2094\text{nm}$ <sup>[29]</sup>。不难看出, 这个所谓的独立于氧化态的  $R_0$  是前二者的算术平均值, 而不是真正独立于氧化态的  $R_0$ 。我们可以肯定, 只有在放弃这个普适参数时才有可能拟合出真实的独立于氧化态的  $R_0$  值。

键价参数  $B$  与氧化态  $n$  的关系在最近也得到很好的研究成果: 对于 Mo—O 键<sup>[30]</sup>和 Mn—O<sup>[31]</sup>的  $B$ - $n$  拟合结果表明, 键价参数  $B$  和  $R_0$  一样与氧化态  $n$  存在着线性相关, 这些研究成果意义深远, 但因篇幅所限, 不在此作进一步讨论。

### 2.2.3 键价参数的镧系收缩

Zachariassen<sup>[26]</sup> 最早发现  $R_0$  的镧系收缩现象, 随后 Brese 等<sup>[18]</sup> 在普适参数  $B = 0.037\text{nm}$  的设置下拟合出新的与镧系元素相关的键价参数  $R_0$ , 它们都呈现出随元素原子量的增加而递减的现象, 但从未提出  $R_0$  与原子序数  $Z$  的线性关系式。我们利用近年来国内外发表的镧系元素 (Ln) 氨基酸络合物晶体结构数据对前人的工作进行了修订, 仅用 72 个  $\text{LnO}_6$  配位多面体的键长数据就得到了  $R_0$  在  $B = 0.037\text{nm}$  下镧系收缩直线方程<sup>[32]</sup>:

$$R_0 = 0.2879 - 0.00132Z \quad (15)$$

研究发现, 基于金属络合物晶体结构数据拟合得到的  $R_0$  较前人源于纯无机物的拟合数值约小  $0.03\text{nm}$ , 这是一个不小的变动。利用公式 (15) 不难预测至今尚无晶体结构数据的 Pm—O 键价参数。不仅如此, 线性关系的建立将使所拟合  $R_0$  值的误差降低至最小程度。至于基于金属络合物的晶体结构数据小于纯无机物简单结构的拟合结果的缘由仍是有待深入探讨的疑难问题。

上述工作发表两年后, 国外发表了非常相似的工作<sup>[33]</sup>。波兰学者从剑桥晶体学数据库 (CSD) 精心挑选出了 1140 个镧系金属有机物晶体结构数据 (每个晶体结构可能有一个以上的独立的  $\text{LnO}_6$  配位多面体), 拟合出一套 Ln—O 键价参数  $R_0$  值。我们利用该文表 3 中所列出的  $R_0$  ( $B = 0.037\text{nm}$ ) 数据得到如下方程:

$$R_0 = 0.2871(18) - 0.00131(3)Z \quad (16)$$

可以看出它与方程 (15) 基本一致。因为我们的论文<sup>[32]</sup>已被美国《化学文摘》和 SC I 收录但没被引用,所以有了一个后来的说明<sup>[34]</sup>。最近,与 2 价到 4 价镧系元素相关的键价参数拟合研究取得了系统的新进展,在文章中我们再次看到一系列拟合得非常漂亮的镧系收缩键价参数直线方程<sup>[35~36]</sup>。

### 3 键价理论的应用

键价理论的实际应用在有关文献中已有了很好的介绍和总结<sup>[1,5,6]</sup>,这里仅就我们感兴趣的关于键价理论的应用及其潜在应用前景作简介和讨论。

#### 3.1 晶体结构分析

价态的指定,原子的判断和轻原子的定位以至空间群的测定等都是晶体结构分析中容易产生失误而具有一定挑战性的问题。我们知道,衍射技术是当今测定分子和晶体结构的主要实验手段,而在工作中无意或有意的失误将使它本来具有的终审权威多少有些逊色。正是键价计算可在这方面助我们一臂之力,甚至有些问题唯有键价分析才能回答并达到事半功倍的效果。Pauling 曾利用简单的电价计算对化合物  $\text{Li}_3\text{ThF}_6$  的四方晶系空间群  $P4/ncc$  指定提出质疑<sup>[37]</sup>,因为这个结构涉及到轻原子 Li,结合中子衍射在 10 年之后才证实其空间群应为正交晶系的  $Ccca$ <sup>[38]</sup>。这可能是结构化学中少数空间群指定对称性过高而被更正的案例之一,让我们看到了键价研究方法的强大威力,以及 Pauling 这位大师做学问的高招。诚然,由于当前像 PLATON 检查程序<sup>[39]</sup>的开发使空间群指定失误率大为降低,但是,所有的检查程序远非万能,价态的指定、原子的判断和混合价与无序等问题都不能依赖检查程序。借助键价分析却可以堵塞检查程序的漏洞,减少以至避免失误,为此,我们建议在结构测定完毕后必须进行键价计算确定 CIF 文件的最后版本<sup>[40]</sup>。例如,最近我们看到了两篇 4 价铈化合物的晶体结构报道<sup>[41,42]</sup>,并利用刚发表的 Ce( )—O 键价参数  $B = 0.037\text{nm}$ ,  $R_0 = 0.2077\text{nm}$ <sup>[36]</sup> 计算 Ce 的键价和。显然其中一个的确是 4 价而另一个只是 3 价的铈化合物,见表 2。

表 2 两个 Ce( ) 化合物的键价分析

化合物 1[41]			化合物 2[42]		
键	键长 /nm	键价和	键	键长 /nm	键价和
Ce—O(2)	2.478(2)		Ce—O(7)	2.469(3) ×6	
Ce—O(4)	2.546(3)		Ce—O(6)	2.512(3) ×6	
Ce—O(6)	2.527(3)				
Ce—O(8)	2.432(3)				
Ce—O(9)	2.670(3)				
Ce—O(9)	2.541(3)				
Ce—O(10)	2.590(3)				
Ce—O(12)	2.552(3)				
Ce—O(13)	2.576(4)				
$\sum s_{ij}$		2.55			3.90

众所周知,稀土的特征价态是 +3,有近 10 个元素呈可变的价态,但是在指定非正常的 2



价和 4 价时必须特别小心。不然,错误的价态指定在所难免<sup>[43]</sup>,除非利用能谱等复杂实验手段另行测定。价态指定涉及到结构和性能等很多问题,从结构化学的角度来看,改变价态必定导致整个分子式的重写,有时甚至必须对整个结构分析从头进行再精修。

X 光晶体结构测定在指定轻原子和相邻原子的判断上都存在相当的局限性。例如区别 C、N、O 原子或甄别等电子的  $O^{2-}/Na^+, Ba^{2+}/La^{3+}$  或  $Pb^{2+}/Bi^{3+}$  等都要求我们务必倍加小心。然而用简单的键价分析判断可以说是易如反掌以致事半功倍,更不必说在周期表上相距更远的原子指定问题。为说明此问题,在这里讨论一个所谓的稀土镍的复合物晶体结构<sup>[44]</sup>:  $[YQ(HQ)_2][NiQ_3][CD_4]$  (Q: 8 羟基喹啉), 单斜晶系, 空间群  $P2_1/c$ , 单胞参数:  $a = 0.16972(4), b = 0.14128(3), c = 0.22615(4) \text{ nm}$ ,  $\beta = 103.16(2)^\circ; Z = 4$ 。

按原文报道,单胞中的正负络离子中 Y 和 Ni 均呈八面体的 6 配位,它们的键长见表 3。

表 3  $[YQ(HQ)_2][NiQ_3][CD_4]$  的部分键长

键	键长 /nm		键	键长 /nm	
	文献 [44]	本文		文献 [44]	本文
Y—O (1)	0.237 (2)	0.217 (3)	Ni—O (4)	0.208 (4)	0.208 (4)
Y—O (2)	0.230 (1)	0.210 (3)	Ni—O (5)	0.202 (1)	0.203 (2)
Y—O (3)	0.235 (1)	0.215 (3)	Ni—O (6)	0.206 (1)	0.205 (2)
Y—N (1)	0.255 (1)	0.215 (3)	Ni—N (4)	0.209 (1)	0.209 (2)
Y—N (2)	0.255 (1)	0.215 (4)	Ni—N (5)	0.213 (2)	0.212 (4)
Y—N (3)	0.246 (1)	0.205 (4)	Ni—N (6)	0.196 (9)	0.196 (6)

键价计算<sup>[20]</sup>发现这个 Y 呈 2 价,实属罕见,很有可能是遗漏配位原子而使配位尚未饱和。于是我们根据原文的原子坐标对表 3 键长数据一一核查,发现 Y 和 Ni 确实均呈 6 配位。不过, Y—O 和 Y—N 键长与原文分别相差 0.020nm 和 0.040nm,而 Ni—O 和 Ni—N 键长相同,参见表 3。按本文计算的键长用 Ni—O 和 Ni—N 键价参数进行键价复算,键价和为 1.91,接近期待值 2.0。(建议读者对如下键价参数作一次练习和核对,键价参数是:  $B = 0.037 \text{ nm}$ ,  $Y(\text{---})\text{—O}, Y(\text{---})\text{—N}, Ni(\text{---})\text{—O}$  和  $Ni(\text{---})\text{—N}$  的  $R_0$  分别为 0.2019, 0.2143, 0.1654, 0.1743nm。)这样看来,原作者有可能是有意将这个不含稀土的络合物通过改变键长的办法报道为一个含 Y 的络合物,但是人为改变的数据完全经受不了键价和计算既简单而又严格的检验。从 Y( ) 回到真实的 Ni( ) 必然涉及到整个分子式的改写。由于没有原始衍射强度数据,根据一种“模拟计算结构因子”重新确定这个化合物的分子式为一水双镍络合物:  $[H_3O][Ni_2Q_3(HQ)_3](CD_4)_2$ <sup>[45]</sup>, 该化合物已被剑桥数据库 (CCDC) 收录,代号为 [HAXOE]。

### 3.2 配位多面体描述

化学配位多面体是中心原子所处微环境的完整描述,包含配位数、对称性和顶点的原子指定几个方面,而配位数是配位多面体正确描述的前提。配位原子遗漏将导致缺位的配位环境、貌似原子处于配位不饱和的介稳状态。在这种情况下当然不可能指定配位多面体最接近的几何构型和点群对称。经验告诉我们,即使有一个在正常成键距离内的配位原子被遗漏,也将在键价和计算中看出来<sup>[32]</sup>,忽视次级键也会在键价和计算值中有所反映<sup>[46]</sup>。

键价计算不仅在判断配位是否饱和时能派上用场,配位多面体的畸变和晶体的稳定性问

题也可从键价计算中得到非常重要的信息。我们知道,从一个等同配位原子形成的等键长理想多面体到键长不等的实际配位多面体必然导致中心原子的平均键长增加。这个畸变原理或规则<sup>[23]</sup>可以说是不言而喻的,因为要维持中心原子的键价恒定而产生的畸变除增加平均键长外实在别无它法。最近 BROWN<sup>[47]</sup>提出,畸变导致的平均键长增长正是描述配位多面体畸变程度的一个非常好的定量指标。在企图描绘配位多面体畸变程度的众多的量化参数中,我们推荐 BROWN提出的这一指标,计算方法和具体实例可参阅有关的文献。

### 3.3 生物大分子体系

生物大分子中金属离子常处于重要的活性部位,这为键价分析大显身手提供了平台。从20世纪90年代以来,基于X射线外延精细谱(EXAFS)和红外光谱等实验手段提供的键长数据,利用键价计算成功获得一些金属蛋白的金属氧化态和活性中心重要信息,甚至在个别情况下用于探索酶催化的机理<sup>[11]</sup>。过渡金属一般涉及不同的氧化态,而碱金属和碱土金属也常与蛋白质表面结合,这里会出现小分子晶体结构分析中的金属原子指认和诸如 $\text{Na}^+$ 离子和水分子的判断问题<sup>[48]</sup>。曾有人用简单的键价计算对蛋白质数据库(PDB)中2742个蛋白质晶体结构的水分子进行核查,发现了一批本应为 $\text{Na}^+$ 但误定为水分子的失误<sup>[49]</sup>。从结构化学的角度来看,水分子形成氢键常呈4配位, $\text{Na}^+$ 离子的典型配位数是6或7,但由于大分子结构中有些配位水并未确定,从而使问题变得并不那么简单。如果将键价计算用于相当奇特的固氮酶铁钼辅因子活性部位的原子指认,我们将会进一步看到生物大分子体系中问题的复杂性。

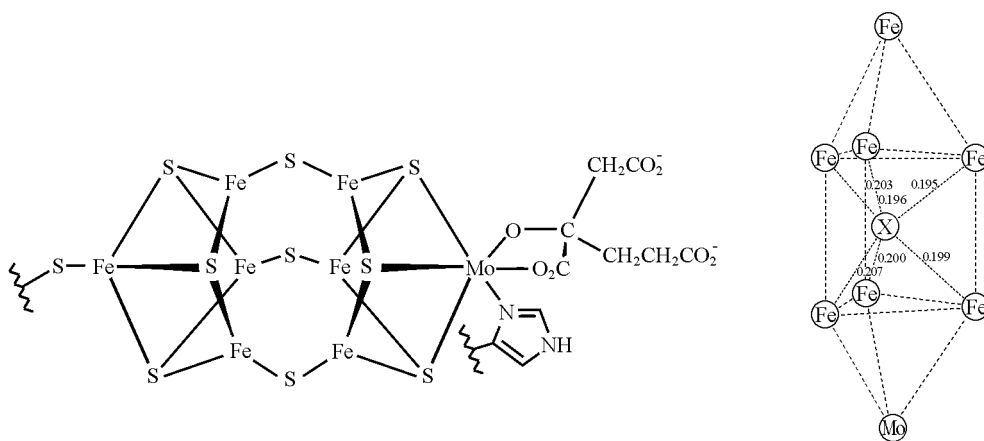


图3 固氮酶活性中心——FeMo辅因子

1992年固氮酶晶体结构首次公布<sup>[50]</sup>,原以为天然的固氮机理的破解指日可待。可是到2002年拿下0.116nm分辨率精确结构<sup>[51]</sup>后仍然存在蹊跷。先让我们大开眼界的是Mo原子不在簇合物的一个中心位置,见图3左图;后来让我们感到奇怪的是这个 $1\text{Mo}7\text{Fe}9\text{S}$ 的原子簇笼状物中竟出现了一个X原子,见图3右图。X可能为C、N或O,键距亦见图3右图,但X射线单晶衍射技术至今还不能像小分子晶体结构分析那样能够将X原子轻易指定下来。正如最近召开的一次固氮酶研究专题会议<sup>[52]</sup>上所指出的,即使最新实验手段和密度泛函计算都使用上了,要明确判断这个X原子的真面目和揭示固氮酶的催化机理仍尚需时日,而这个X原子正是人们争取诺贝尔奖道路上的一个绊脚石。对此,人们不禁要问,X与6个配位的Fe原子的间距已经知道,这不正是键价分析一显身手的好地方吗?这里存在的问题有:第一,

Fe—X键价参数  $R_0$  还没有齐备, 尽管我们已经很好地拟合出适于不同价态的 Fe—O 键参数<sup>[28]</sup>。这是由于 Fe 原子呈可变价态, 而独立于氧化态的 Fe—N 和 Fe—C 键参数  $R_0$  还没有拿到。第二, 近似于三方柱对称的簇合笼状物在不停地伸缩, 实验求得的平均 Fe—X 键距的标准偏差高达 0.003 nm。因此, 就目前的单晶衍射技术水平而言, 我们在大自然母亲孕育的这个杰作面前区分 X 究竟是 C、N 或 O 原子还感到力不从心。

最后应该指出, 键价模型要求结构单元处处遵守键价和规则。但这个模型对于电子完全公共化的金属和合金相全不适用。Pauling 在世时坚决反对呈五重轴对称性的准晶存在, 除键价分析在此无能为力外, 还与他晚年思想趋于保守不无关系, 具体的分析已超出本文的范围。

#### 4 结语与展望

键价理论具有可靠的理论基础, 计算简单的键价和分析是结构化学中的一个不可或缺的重要工具。相关的理论研究和键价参数和拟合都有很大的发展空间, 要重视键价参数的扩充和相关规律性研究, 而不要认为前人已把所有的工作都做完了。键价参数  $R_0$  与温度和压力的关系已取得很好的研究成果<sup>[53~54]</sup>, 但与配位数究竟有何关系至今尚未取得共识。此外, 从前键价参数的拟合完全建立在晶体结构数据的基础之上, 利用 EXAFS<sup>[55]</sup> 和气相电子衍射数据<sup>[56]</sup> 拟合键价参数的研究业已见诸报道。我们认为, 作为单价键长的  $R_0$  拟合研究注重分子几何参数和晶体结构数据的结合是大有前途的一个课题<sup>[57]</sup>, 而同时进行  $R_0$  和  $B$  双参数拟合更是对普适参数  $B = 0.037 \text{ nm}$  的补充, 在理论上具有重要意义<sup>[58]</sup>。最后我们还要看到, 近年来我国在键价理论的应用方面做了很好的工作, 涉及到超导材料、无机化合物和晶体结构以及表面结构<sup>[59~62]</sup> 等诸多方面, 但就课题的广度和深度而言, 总的说来还远没有发挥键价理论的潜力。创新课题有很多, 其中包括基于键价模型的原子间距的预测, 甚至于进而预测整个晶体结构。近 20 年来我国在小分子晶体结构分析领域的工作突飞猛进, 这个大好局面应予以充分肯定。但是在晶体结构数据的二次开发研究方面还显得相对比较单薄。我们期待通过本文引起国内同行的广泛重视和兴趣, 共同促进键价理论研究和应用的进一步发展。

#### 参 考 文 献

- 1 Brown ID. The Chemical Bond in Inorganic Chemistry: The Bond Valence Model IUCr Monographs on Crystallography. Oxford: Oxford University Press, 2002
- 2 Unusov V S, Orlov I P. *Crystallogr Rep*, 1999, 44: 686
- 3 Brown ID. *J Chem Edu*, 1976, 53: 100, 231
- 4 Brown ID. *J Chem Edu*, 2000, 77: 1070
- 5 邵美成. 大学化学, 1986, 1: 3
- 6 邵美成. 鲍林规则与键价理论. 北京: 高等教育出版社, 1993
- 7 Pauling L. *J Am Chem Soc*, 1947, 69: 542
- 8 Schleyer P R, Maslak P, Chandrasekhar J, et al. *Tetrahedron Lett*, 1993, 34: 6387
- 9 Bürgi H B, Dunitz J. *J Am Chem Soc*, 1987, 109: 2924
- 10 Jansen L, Chandran L, Block R. *J Mol Struct: THEOCHEM*, 1992, 260: 81
- 11 Brown ID, Shannon R. *Acta Cryst*, 1973, A29: 266
- 12 Burdett J K, Hawthorne F C. *Am Mineral*, 1993, 78: 884
- 13 周公度, 段连运. 结构化学基础. 第 3 版. 北京: 北京大学出版社, 2002
- 14 Mohri F. *Acta Cryst*, 2003, B59: 190
- 15 Mohri F. *J Mol Struct: THEOCHEM*, 2005, 756: 25

- 16 Steiner T. *Angew Chem Int Ed*, 2002, 41: 48
- 17 Brown ID, Altematt D. *Acta Cryst*, 1985, B41: 244
- 18 Brese N E, O Keeffe M. *Acta Cryst*, 1991, B47: 192
- 19 Brown ID. [http://www.ccp14.ac.uk/ccp/web-mirrors/I\\_d\\_brown/bond\\_valence\\_pam](http://www.ccp14.ac.uk/ccp/web-mirrors/I_d_brown/bond_valence_pam)
- 20 Brown ID. *J Appl Cryst*, 1996, 29: 479, <http://www.ccp14.ac.uk/ccp/web-mirrors/valence>
- 21 胡盛志. *大学化学*, 2001, 16: 6
- 22 Eichhorn K. *Z Kristallogr*, 1984, 169: 313
- 23 Unusov V S. *Acta Cryst*, 1995, B51: 641
- 24 陈明旦, 周朝晖, 胡盛志. *科学通报*, 2002, 47: 349
- 25 Zocchi F. *Solid State Sci*, 2002, 4: 149
- 26 Zachariassen W H. *J Less-Common Met*, 1978, 62: 1
- 27 洪麒麟, 周朝晖, 胡盛志. *化学学报*, 2004, 62: 1733
- 28 Hu S Z, Zhou Z H. *Z Kristallogr*, 2004, 219: 614
- 29 Roulhac P L, Palenik G S. *Inorg Chem*, 2003, 42: 118
- 30 Zocchi F. *Chem Phys Lett*, 2006, 421: 277
- 31 Unusov V S. *Dokl Phys Chem*, 2006, 408 (Pt 2): 152
- 32 陈明旦, 胡盛志. *物理化学学报*, 2002, 18: 1104
- 33 Trzesowska A, Kruszynski R, Bartczak T J. *Acta Cryst*, 2004, B60: 174
- 34 Trzesowska A, Kruszynski R, Bartczak T J. *Acta Cryst*, 2004, B60: 490
- 35 Trzesowska A, Kruszynski R, Bartczak T J. *Acta Cryst*, 2005, B61: 429
- 36 Trzesowska A, Kruszynski R, Bartczak T J. *Acta Cryst*, 2006, B62: 745
- 37 Pauling L. *Acta Cryst*, 1979, B35: 1535
- 38 Lalignat Y, Le Bail A, Aignand D, et al. *J Solid State Chem*, 1989, 80: 206
- 39 Spek A L. *J Appl Cryst*, 2003, 36: 7
- 40 Hu S Z, Parthe E. *Chin J Struct Chem*, 2004, 23: 1150
- 41 Kozitsyna N Yu, Nefedov S E, Dolgushin FM, et al. *Inorg Chem Acta*, 2006, 359: 2072
- 42 Wang J P, Shen Y, Guo G L, et al. *Chin J Struct Chem*, 2006, 25: 204
- 43 Huang M H, Liu P, Wang J, et al. *Chin J Struct Chem*, 2006, 25: 453
- 44 张明杰, 黄春辉, 徐光宪. *高等学校化学学报*, 1990, 11: 1313
- 45 Ng S W, Hu S Z. *Acta Phys-Chim Sin*, 2001, 17: 1040
- 46 胡盛志, 陈明旦, Robertson B E. *物理化学学报*, 2005, 21: 646
- 47 Brown ID. *Acta Cryst*, 2006, B62: 692
- 48 Müller P, Köpke S, Sheldrick G M. *Acta Cryst*, 2003, D59: 32
- 49 Nayal M, Di Cera E. *J Mol Biol*, 1996, 256: 228
- 50 Georginadis M M, Komiyama H, Chakrabarti P, et al. *Science*, 1992, 257: 1653
- 51 Einsle O, Tazean F A, Andrade S L A, et al. *Science*, 2002, 297: 1696
- 52 Howard J B, Rees D C. *PNAS*, 2006, 103: 17088
- 53 Brown ID, Dabkowski A, McCleary A. *Acta Cryst*, 1997, B53: 750
- 54 Brown ID, Klagest P, Skowron A. *Acta Cryst*, 2003, B59: 439
- 55 Wester D W, Hess N J. *Inorg Chim Acta*, 2005, 358: 865
- 56 Sidey V. *Acta Cryst*, 2006, B62: 949
- 57 胡盛志. *物理化学学报*, 2007, 23: 786
- 58 Adams St. *Acta Cryst*, 2001, B57: 278
- 59 蔡俊修, 罗捷. *厦门大学学报 (自然科学版)*, 1990, 29: 416
- 60 周公度. *大学化学*, 1996, 11: 9
- 61 李琦, 温晓泉, 蔡小海, 等. *物理化学学报*, 2002, 18: 558
- 62 Xue D, Zuo S, Ratajczak H. *J Rare Earths*, 2004, 22: 743