

晶体化学中的次级键

胡盛志^X

(厦门大学化学系 厦门 361005)

应用现代实验技术精确测定分子和晶体的微观结构是 20 世纪自然科学的一项伟大成就。主要基于晶体结构数据归纳出来的 4 套半径数据,即离子半径、共价半径、金属原子半径和范德华半径构成了结构化学的支柱。人们利用其各自具有的恒定性和加和性研究物质的结构以及结构与性能的关系,已经取得了丰硕的成果。

离子键、共价键和金属键是化学键的极限类型。不同化学键型之间的过渡所形成的相对于极限键型的偏离被称为键型的变异,但是化学键与范德华引力是原子间作用力的不同层次。除后者无须电子云重叠因而没有方向性和饱和性外,其作用能要比一般化学键键能小一两个数量级。

随着化学研究的逐步深化和结构数据的不断积累,特别是 20 世纪 60 年代末结构晶体学进入四圆衍射仪时代而进行的大量结构分析,人们发现介于化学键和范德华引力之间越来越多的强弱不等的相互作用形式,在文献上称之为弱键(weak bonding)、半键(semibonding)、非键(nonbonding)作用和短接触(short contact)等等。现在逐渐趋向于采用/ Secondary Bonding⁰这一名称,它是 N. W. Alcock 在总结百余个无机晶体结构特征后最先提出的^[1]。我们将其译为/ 次级键⁰,也有论文译作/ 二级化学键⁰^[2]。

氢键(X) H, Y) 显然是次级键的一个类型,也是研究得最早和最多的次级键。无论是有 H 原子参与的次级键还是没有 H 原子参与的次级键(X, Y) 都在化学中起着重要的作用^[3]。我们认为,重视次级键的研究必将促进结构化学包括生物体系在内的复杂体系和超分子化学的组成、结构和结构性能关系的探讨迈上一个新台阶。

本文首先讨论次级键这一概念提出的依据,其次着重介绍次级键的多种表现形式,最后提出与次级键概念有关的值得探讨的问题。由于次级键的统一成键理论尚在发展之中,文中侧重文献中报道的实验结果以期引起人们的兴趣和重视的意图是很明确的。

1 次级键的提出

从晶体结构数据如何引出次级键这一概念呢? 我们先看一个原子间距的最新统计结果。图 1 是在 0.19~ 0.36nm 大范围内 Hg(0)2N 距离的矩形分布图,其纵坐标是该距离在不同化合物中出现的总计^[3]。从剑桥晶体数据库检索时,剔除了含 NH₄⁺ 和) NO₂ 等 N 原子难以与 Hg(0) 产生相互作用的结构。

X 胡盛志: 厦门大学教授, 博士生导师。

图 1 左端最高峰的 $\text{Hg}(\dot{\text{O}})$ 距离与共价半径和对应是在预料之中的, 而 $\text{Hg}(\dot{\text{O}})$ 距离从共价半径和(约 0.22nm)到范德华半径和(约 0.33nm)的整个区域的连续分布则不能不使我们感到意外。统计还发现, 每个 $\text{Hg}(\dot{\text{O}})$ 除与两个 N 形成键角不小于 140° 的两个短的共价键外, 还有 1~3 个间距介于共价键长与范德华半径和之间的 N 原子形成如下 5 种构型, 虚线代表的正是我们感兴趣的次级键:

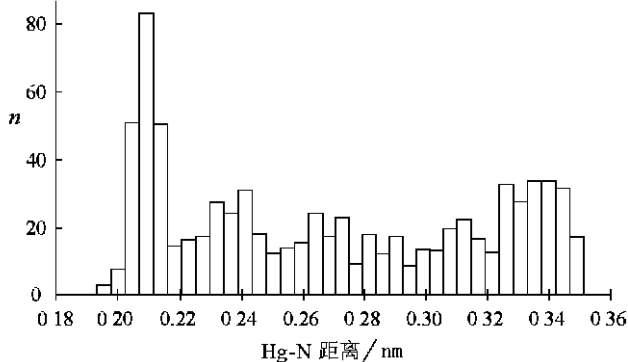
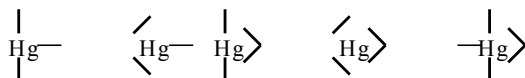


图 1 $\text{Hg}(\dot{\text{O}})$ 2N 距离的统计分布

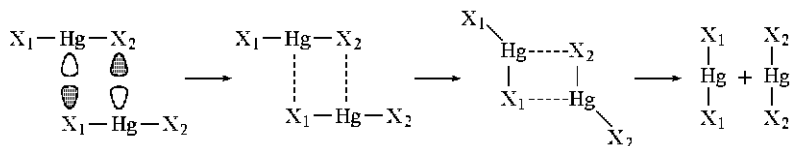


这些结果体现了 $\text{Hg}(\dot{\text{O}})$ 的两个共价键呈线形结构的主要特征。在此基础上所形成的次级键又全面地反映了 $\text{Hg}(\dot{\text{O}})$ 所处的配位微环境。因此图 1 所总结的数据不仅具有统计意义, 而且必定具有丰富的物理内涵。 $\text{Hg}(\dot{\text{O}})$ 2N 距离的广谱分布既说明了次级键的客观存在, 同时也说明共价键、次级键和范德华引力三者之间的严格界限并不是很明确的。当次级键键长靠近共价半径和时, 我们说这个次级键是强的, 而当它接近范德华半径和这一端时, 我们又说这时的次级键是弱的。因此也就难以简单地定义次级键是一种弱键。下面我们从 3 个不同的角度对次级键的客观存在作进一步的阐明。

1.1 过渡态的证实

化学家很早就在化学反应过渡态理论中引入了当今称之为次级键的概念。我们知道, 一个化学反应必然涉及旧键的断裂和新键的生成。在反应过程中形成的过渡态正是以次级键(常以点线表示)为特征的中间体或活化络合物。晶体学家对于研究那些介稳的中间体特别着迷, 因为其结构的测定不仅在方法上存在着挑战, 而且其结果可以追踪甚至全面揭示化学反应的历程和机理^[4]。

如下对称反应, 其过渡态是 $\text{Hg}(\dot{\text{O}})$ 与卤素形成共价键与次级键相间的四元环化合物。



当 X 为 Cl 原子时, 我们发现这种 Hg_2Cl_2 四元环结构出现在反式 **B** 氯乙烯基氯化汞($\dot{\text{O}}$)的晶体结构中^[5], 如图 2(a) 所示。两个 Hg, Cl 次级键键长分别为 0.2892 和 0.3326nm, 它们比分子的两个共价键长 0.2290 和 0.2346nm 要长得很多, 但均短于范德华半径和(约 0.345nm)。当 X 为 Br 原子时, 借助两个 Hg, Br 次级键形成的多聚物如图 2(b) 所示^[6]。 $\text{Hg}(\dot{\text{O}})$ 与 P 电子、N 和卤素原子均可形成次级键, 其共同特点是 $\text{Hg}(\dot{\text{O}})$ 的 6p 空轨道与 P 电子或 N 与 X 的孤对电子发生了作用。化学反应的过渡态可以说是千姿百态, 为深入研究次级键提供了丰富的题材。

1.2 NMR 的证据

除单晶结构数据外, 化学家主要根据波谱、光谱和反应性能等实验结果来证明次级键的存

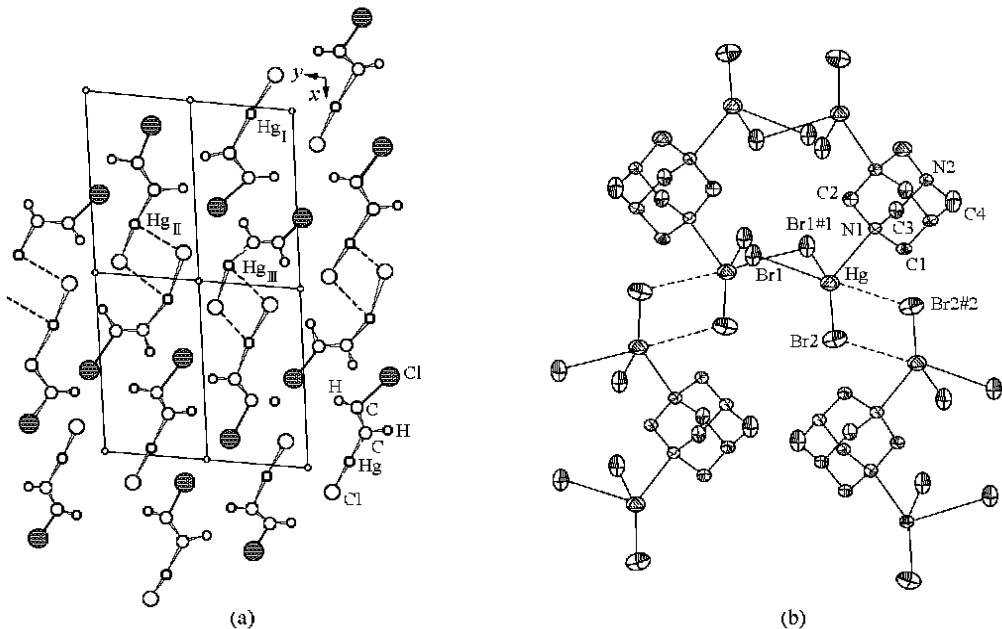


图2 trans-2 ClHgCH=CHCl (a) 与 [Hg(hmt)_{1/2}Br₂] (b) 的晶体结构

在^[2]。例如, NMR 实验中非相邻原子的长程自旋耦合作用就为次级键的作用直接提供了佐证。我们知道, 一些硫属、磷属和卤素的原子核可提供这样的实验条件, 已有不少诸如 Se, N 等相互作用的有关报道。

金属原子间是否存在次级键是个比较容易引起争论的问题, NMR 测量则可以提供强有力的证据。一个很好的例子是呈/ 共价0的 J (Pb₂Pt) 在 14~ 18kHz, 而在冠醚络合物 [AcPb(冠-P₂)Pt(CN)₂]⁺ 中减小到 274Hz, 实测的 Pb, Pt 距离为 0.331nm^[7]。

NMR 谱虽能提供非键原子相互作用以至形成次级键的重要信息, 但是它一般不能给出原子间距。考虑到次级键键长是一个必不可少的判据, 因此 NMR 信息是重要的, 特别是与晶体数据相结合将使我们次级键的形成有一个比较全面的了解。

1.3 晶体学的验证

迄今为止, 次级键的研究主要源于晶体结构分析。其实, 根据晶体化学中的基本原理, 次级键的出现实属必然。众所周知, 一个晶体结构总要服从最多成键原则、最大利用空间原则和最高对称原则, 这个/ 三最0原则是体系遵守能量最低原理的具体体现。忽视或否认次级键将会违背这些基本原则, 下面以实例进行深入一层的分析。

(1) [SnEt₂Cl(C₉H₆NO)]^[8]

在此络合物中, 82羟基喹啉的 N 和 O 原子与两个乙基 C 原子和一个 Cl 原子形成五配位的三方双锥结构, 处于顶点的两个 C 原子形成夹角 N C₂Sn₂C 约 141°, 如图 3(a) 所示。

实验证明, 在与 O 原子反位的开阔空间中有一邻近分子的 Cl 原子, 其间距 Sn, Cl 为 0.3690(1)nm, 既长于一般共价键长(例如前一 Sn₂Cl 距离为 0.2469(1)nm), 又短于范德华半径和(0.385~ 0.400nm)。承认这一次级键将使中心 Sn 原子的配位键从 5 提升为 6, 且使它处于畸变的八面体配位环境中。

有意思的是, 在空间允许的条件下, 像苯环这样的分子也可形成形式上相似的次级键, 如

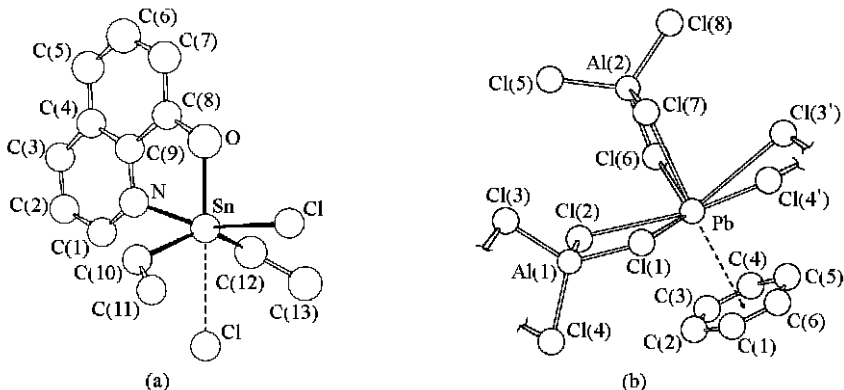


图3 [SnEt₂Cl(C₉H₆NO)](a)和[P₂PhM(AlCl₄)₂](M= Sn(ò), Pb(ò))(b)的结构

图3(b)所示的[P₂PhPb(AlCl₄)₂]结构。中心Pb原子与苯环的6个C原子等距(平均距离0.311(4)nm),环中心距Pb约0.277nm,它与Cl(7)构成五方双锥的轴向顶点, N环中心2Pb2Cl(7)为177.8(4)°,非常接近理论值180°。如将苯分子整体看作一个结构基元参加配位,则中心金属原子的配位数据提升为7。人们不仅对这类授受体络合物的次级键本质感到兴趣,而且还因为它们是一类可能的小分子烯烃载体^[9]。

(2) [Pb(TLA)#NO₃]⁺#NO₃^[10]

TLA(三(2-(6-甲基吡啶基)甲基)胺)与硝酸铅(ò)的加成物是讨论次级键的又一个恰当的例子。它曾被描述为Pb是处于TLA的4个N与硝酸根的1个O原子所形成的四方单锥配位环境中,如图4(a)所示。此时Pb呈五配位,而且在Pb2N的反位留下一个开阔的空间。

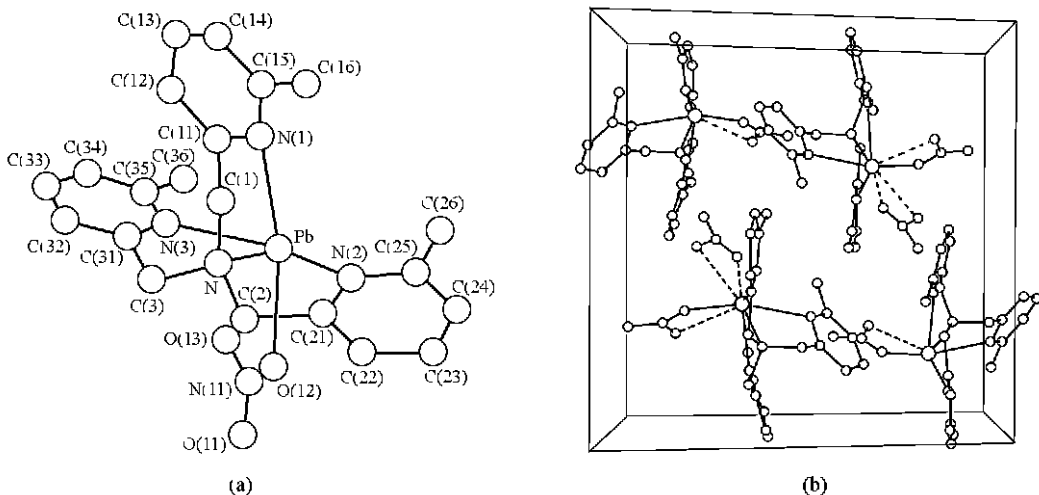


图4 [Pb(TLA)#NO₃]⁺的结构(a)和[Pb(TLA)(NO₃)₂]的单胞图(b)

实际的情况可能是两个硝酸根均呈双齿配位,即中心Pb处于一个八配位的封闭配位环境中。表1列出全部配位键长和各自的键价。后者系运算程序IVTON得到^[11]。

从表1不难得到如下结论: 1 4个Pb)O键长均大于共价半径和而又小于范德华半径和(0.350~0.357nm),很难理解仅有O12配位而排除其余3个O原子; °前5个键的键价和仅为1.69,证明远未达到配位饱和,而计及其余3个O原子配位时,键价和接近2.0; »两个硝酸根配位的情况存在差异。O21和O23虽然距中心Pb较远,但它们的贡献是不能忽略的。经过

表1 [Pb(TLA)#NO₃]₂的配位键长(nm)和键价

键	键长	键价	键	键长	键价
Pb2N	2.545	0.414	Pb2O12	2.558	0.300
Pb2N1	2.676	0.291	Pb2O13	2.771	0.169
Pb2N2	2.613	0.346	Pb2O21	3.055	0.078
Pb2N3	2.621	0.338	Pb2O23	2.966	0.099

认真分析,我们认为Pb处于一畸变双帽三方柱的八配位环境,参见图4(b)。N1和O23为帽原子,N1、N2和O12与N3、O13和O21分别构成三方柱的两个三角平面。因此,络合物的化学式可改写成[Pb(TLA)(NO₃)₂]。

在配位化学中,最多成键原则和键价和计算相结合是判断配位饱和度的根据。忽略次级键将导致配位数指定不必要的降低,从而无法对配位多面体和晶体结构进行正确的完整的描述。

2 次级键的类型

2.1 氢键型

氢键是最早进行系统研究的次级键。氢键之所以受此殊遇缘于其重要作用和广泛存在于从小分子直至生物大分子包括DNA的双螺旋结构中。传统氢键(X)H, Y)中的X和Y均为电负性较高的F、O和卤素原子。后来承认C原子在一定环境中也能形成氢键^[12]。随着结构研究的开展,现已发现过渡金属原子M和P键体系参与氢键,而且还有双氢键,这些进展已及时引进到教材中^[13],它们可归纳为:

- (1) M)H, O)分子间氢键;
- (2) M, H)X(X=C, N等)分子内氢键;
- (3) M)H, H)X(X=C, N, O, S等)双氢键;
- (4) X)H, P(X=C, N, O, S, Cl等)分子内和分子间氢键。P体系包括Ph、C≡C、C=C、C=N、SCN⁻、Py、Cp和咪唑、吡咯等。这类氢键在生物体系的分子识别过程中扮演着重要的角色^[14]。

氢键的概念正在更新和发展,相信在新的世纪里还会有新型的氢键不断被发现。

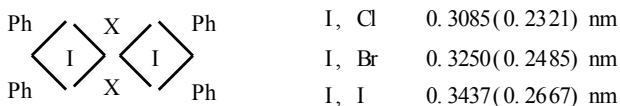
2.2 非氢键型

鉴于次级键表现的多样性,我们按非金属原子间、非金属金属原子间和金属原子间次级键分别遴选实例依次加以介绍。

2.2.1 非金属原子间次级键

- (1) Ph₂(L2X)₂Ph₂(X=Cl, Br, I)^[15]

这类化合物的晶体结构报告是Alcock提出次级键这一新概念后的首篇工作。藉次级键I, X形成中心对称的平面分子,如下图所示,苯环则偏离平面:



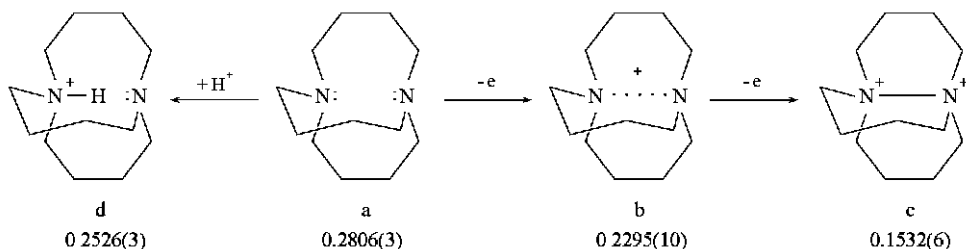
上式右边所列出的I, X距离均比气相中双原子分子IX的键长(列于括号中)约长0.076nm,但

远小于范德华半径和。

可以肯定, Ph_2IX 藉次级键形成双聚体时涉及 IX 键长的调整, 因 4 个 I, X 键两两相等, 两者可相差 0.004nm 。双聚体的空间构型与 I_2Cl_6 分子相似, 但后者桥联 I-Cl 键长仅 0.270nm 。

(2) 1, 6, 2-氮双杂环[4, 4, 4] 十四烷^[16]

实验证明, 二元胺分子(a) 极易氧化, 也不像一般的胺易与 H^+ 生成盐。但后来用特殊方法最终合成相应分子, 继而成功测定其晶体和分子结构。两个 N 原子间距(nm) 标在插图分子下方:



中性二元胺分子(a)的 N 原子间距 $0.2806(3)\text{nm}$ 比范德华半径和($0.30\sim 0.31\text{nm}$) 短, 尽管 N 的孤对电子间存在排斥力。当一个 N 原子质子化后, 结构分析证明 H 位于两个 N 原子中央, 即形成对称氢键 $\text{N}, \text{H}, \text{N}$, 其键长 $0.2526(3)\text{nm}$ 是已知的最短 $\text{N}-\text{H}, \text{N}$ 氢键。与(a) 相比, 一价正离子(d) 的 N 原子间距收缩 0.028nm 。

若中性分子(a) 氧化则首先生成一价正离子(b), N 原子间距 $0.2295(10)\text{nm}$ 表示已缩短 0.051nm , 显然这是一个两中心三电子的次级键。继续氧化则生成二价正离子(c), 此时 N 原子间形成正常 R 单键, 其键长与 N 原子共价半径和 0.150nm 相当。这些氧化还原反应呈可逆性, 从这种/ 桥头0 结构勾画出了不同键型过渡的相当完整的图像, 为化学成键研究提供了一个好证据^[17]。

二元胺分子(a) 与杂氮锗和硅三环类化合物有相似之处。它们的三环结构均呈三次轴对称的几何构型。曾被称为/ 超级键0 的 N, Ge 和 N, Si 看来都是典型的次级键, 其键长都落在共价半径和与范德华半径和之间。所不同的是这种次级键是形成于 N 原子与半金属原子 Ge 和 Si 之间, 其成键本质和电子结构相应地要复杂得多^[18]。

非金属原子间的次级键在有机化学和超分子化学特别是在复杂的生物体系中具有重要的地位。它们与氢键型次级键不同的是原子间没有 H 原子参与, 而判断 H 原子存在与否对 X 光结构分析有时并非易事。无论如何, 它们一同被重视的程度正与日俱增。

2.2.2 金属原子与非金属原子间次级键

(1) 0.10nm 判据^[19]

由于金属原子范德华半径难以确定甚至无从查询, 一个可靠的次级键判据是短接触不超过金属-非金属原子单键键长 0.10nm 。例如, 在判断一类 $\text{Rh}(\text{O})$ 络合物中是否存在 $\text{Rh}(\text{O}), \text{Cl}$ 次级键时, 考虑到 $\text{Rh}(\text{O})_2\text{Cl}$ 键长一般为 0.237nm , 因此 0.337nm 可作为衡量次级键的键长上限。当然, 在应用这一判据时, 如有波谱的支持再加上量子化学计算就更好了^[20], 因为存在这样的可能性, 即原子的短接触是由于分子内配体构象的限制或分子间产生的堆积效应等等。

应当指出的是, 次级键具有一定的方向性, 这在前述各例中已可看到这一特征。当非金属

原子与金属原子配位时必定位于一个配位多面体的顶点。其次,它们必须服从键价和原理。最后,计及次级键的配位多面体将是封闭的而不是缺位的,从而使金属原子处于一对称性较高的配位环境中。下面以孤对电子呈强烈立体活性的三价铟络合物为例作具体的分析。

(2) $Sb(\dot{O})_2Edta$ 型络合物

三价铟的孤对电子立体活性使其立体化学倍受瞩目。如以 E 代表孤对电子而 X 为配位原子,已发现 $Sb(\dot{O})X_nE$ 的多种缺位配位多面体(\mathbb{W} coordination polyhedron), E 所在位置按 VSEPR 理论确定,参见图 5^[21]。

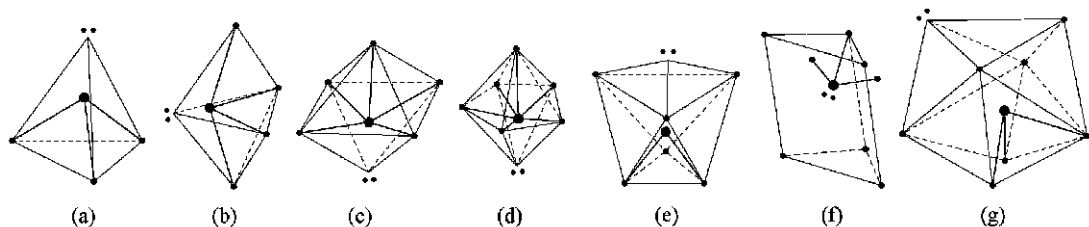


图 5 $Sb(\dot{O})X_nE$ ($n=3\sim 8$) 的配位多面体

二胺多羧酸的 $Sb(\dot{O})$ 螯合物已有详细的结构研究,它们均为 2 个 N 与 4 个羧酸 O 原子形成缺位七配位多面体, E 既可处于五方双锥轴向位置(即图 5(d)),也可处于赤道平面上(近似图 5(e))^[22]。例如在 $Na[Sb(cdta)]\cdot 3H_2O$ 中,其配位多面体如图 6(a) 所示。

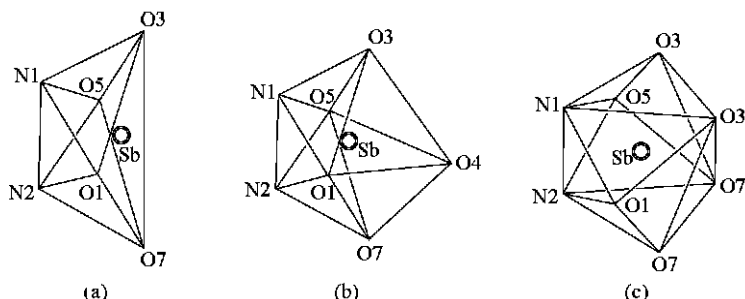


图 6 $Na[Sb(cdta)]\cdot 3H_2O$ (a, b) 和 $(NH_4)_2[Sb(cdta)]Cl$ (c) 的配位多面体

当忽视在 $Sb(\dot{O})$ 的孤对电子周围开阔空间可能存在的次级键时, $Sb(\dot{O})$ 的键价和均小于 3.0。这说明 $Sb(\dot{O})$ 处于不太对称的缺位配位体中并未达到配位饱和。但是当计及 Sb, O 次级键时,则其键价和均趋于合理值 3.0,相应地我们看到缺位配位多面体被整体配位多面体所取代,最终中心 $Sb(\dot{O})$ 处于一个封闭的较对称的配位微环境^[23]。

一般而言,在键价和原理制约下仅 1~2 个次级键满足 0.10nm 判据,如图 6(b) 和 (c) 所示。而在前述的 $[Pb(TLA)(NO_3)_2]$ 中应计及 3~4 个次级键,直到 $[Sb(FOCMe)_3]$ 中必须承认的次级键竟高达 6 个之多,最终配位多面体从 SbO_3E 提升到三帽三方柱^[24]。

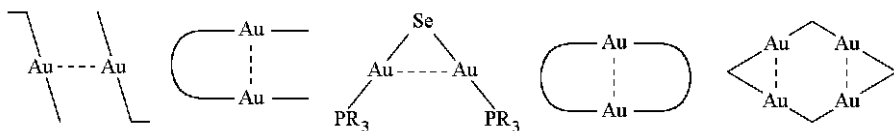
2.2.3 金属原子间次级键

我们挑选货币金属对其表现形式作一简介。与前面讨论的次级键不同,现在没有孤对电子的作用,但其结构化学内容仍然丰富多采。

(1) Au, Au

Au 可形成多种次级键,如 $Au, N, Au, H) C, Au, P$ 和 Au, Au 等。其中以 Au, Au 次级键最为引人注目,被称之为亲(亚)金(Aurophilic)效应。以双聚来说,至今已发现如下 5 种

Au, Au成键方式^[25], 其 Au, Au 距离一般在 0.32nm 左右, 注意 Au 的共价半径、金属原子半径和范德华半径分别为 0.30, 0.288 和 0.332~ 0.340nm。



对于多聚簇合物, 通过次级键形成的多样构型, 由于篇幅所限, 我们不可能详细介绍。实际上, 已从剑桥数据库检索得到 Au(\tilde{N}), Au(\tilde{N}) 在范德华半径和以内的连续键长分布^[31], 它与前述图 1 相似。这种特殊的亲和作用, 在金属有机化学中占有重要地位, 也与 Au(\tilde{N}) 化合物的奇特光学性能密切相关。

我们知道, 在周期表过渡金属靠后位置的 Au 和 Hg 表现出明显的相对论效应等与众不同的性质。对于上述亲和作用, R. Hoffmann 认为应用 (n-1)d 和 ns 对 np 空轨道的杂化即可解释^[26]。而 P. Pykkö 将这类次级键归纳为 s^2 , s^2 和 d^{10} , d^{10} 间所谓/ 闭壳层强相互作用^[25]。看来要形成一个普适的理论以揭示联结一般化学键和范德华引力的次级键本质, 还有待于理论工作者在新世纪里作出贡献。

(2) Ag, Ag

Ag 和 Cu 不像 Au 那样呈强的亲和作用, 特别是 Ag, 要形成 Ag, Ag 次级键较难, 而形成接近金属键的化合物就更难。国内曾进行过这方面的探索, 迄今我们所见到的唯一接近金属键距离 0.289nm 的是化合物 $[Ag_2(PhCS_2)_2]_n$ ^[27]。大多数化合物中, Ag, Ag 间距在 0.30nm 附近或更长。文献报道的 Ag 范德华半径和为 0.340~ 0.344nm, 图 7 中所列笼状物的 Ag, Ag 间距均大于 0.340nm, 但我们仍认为乙炔阴离子 C_2^{2-} 分别包含于 Ag 所形成的八面体, 单帽三方柱和单帽八面体等之中^[28], 否则将不能对 C_2^{2-} 所处的微环境有一全面的了解。

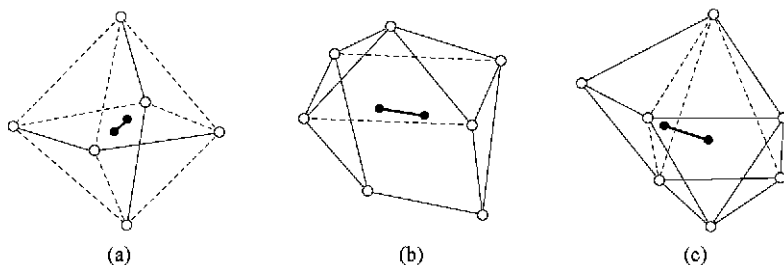


图 7 完全包含 C_2^{2-} 离子的几种 Ag 笼状物

(3) Cu, Cu

无论在小分子络合物还是生物大分子中均发现这类次级键。前者如 Cu(\tilde{O}) 的脲和乙酸多元络合物 $[Cu_2(OAc)_4(Ur)_2] \cdot 2H_2O$ ^[29], 它的 Cu, Cu 距离 0.2613(2)nm 比范德华半径和(0.280~ 0.286nm) 短得很多, 但比细胞色素 C 氧化酶(图 8(a)) 中双硫桥联的 Cu, Cu 距离 0.250nm 长^[30]。

有意思的是连结两个金属原子的双硫桥结构在固氮酶活性中心大量出现, 参见图 8(b)。它是著名的 FeMo 辅因子的核心部位, 显然是金属原子间的整体协同效应而非个别原子在起着固氮作用。

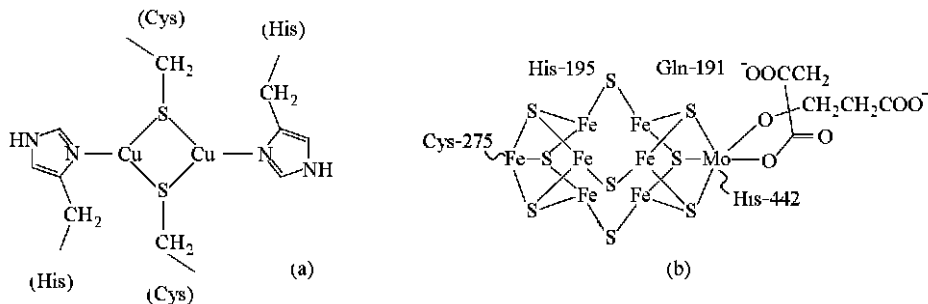


图 8 细胞色素 C 氧化酶的双核 Cu 中心(a)和固氮酶活性中心 FeMo 辅因子(b)

3 结束语

通过实例的讨论,我们认为如下几个方面值得提出来考虑和商榷。

(1) 化学作用力的连续性

化学键一般是指原子结合成分子和晶体的强作用力,它抓住了原子间相互作用的主要矛盾,这一点应予以首肯。但是另一方面,它又不是作用力的全部。次级键则是在通常化学键的基础上,对化学作用力作较全面的揭示。范德华引力也是一种类型的化学键,它是化学作用力最深沉的部分,是一种弱作用力。一般的化学键与次级键与范德华键代表化学作用力的不同强弱层次。氢键可认为是靠近范德华键这一端的次级键。我们认为,重视次级键的研究有利于了解化学作用力的全貌。

(2) 半径加和规则的局限性

半径加和性和恒定性在一定范围内和某种程度上是正确的,但突破这些规则而出现的各种反常现象实不必感到意外。次级键是不存在什么次级键半径的,即使共价半径和范德华半径等也并不存在非常精确的普适值。以 H 原子为例,就有从 0.10 到 0.145nm 的不同范德华半径文献值。多数情况下宜取 0.120nm,但将它指定为唯一的可选值显然是不适当的。我们认为,半径加和规则应与键价和规则相配合,二者既相辅相成又相得益彰。

(3) 配位多面体的完整性

配位多面体是对金属原子所处微环境或内配位球的最全面描述。在晶体化学和配位化学中,忽视次级键的一个严重后果是使配位多面体的指定残缺不全,从而得出中心原子是处在配位未饱和的介稳状态。我们认为,配位多面体的正确描述是完整反映化学力分配的一个基本无机立体化学课题,值得高度重视。

参 考 文 献

- 1 Alcock N W. *Adv Inorg Chem Radiochem*, 1972, 15: 1
- 2 赖城明,袁满雪,唐,等. *高等学校化学学报*, 1995, 16(6): 877
- 3 Kuzmina. *Russ J Coord Chem*, 1999, 25(9): 599
- 4 胡盛志. *大学化学*, 1991, 6(2): 5
- 5 Pakhomov V I, Kitaigorodskij A I. *Zh Strukt Khim*, 1966, 7(6): 860
- 6 Pan L, Zheng N W, Wu Y G, et al. *Inorg Chim Acta*, 2000, 303: 121
- 7 Balch A L, Fung E Y, Nagle J K, et al. *Inorg Chem*, 1993, 32: 3295
- 8 Shi D S, Hu S Z. *J Struct Chem*, 1987, 6(3): 193

- 9 Gash A G, Rodesiler P F, Amma E L. *Inorg Chem*, 1974, 13(10): 2429
- 10 张智慧, 卜显和, 朱志昂, 等. *无机化学学报*, 1997, 13(1): 58
- 11 Balic2Ounic T, Vickovic I. *IVTON*, Geological Inst, Univ of Copenhagen, 1994
- 12 Chen M D, Huang M S, Hu S Z. *J Struct Chem*, 1992, 11(1): 12
- 13 周公度. *结构和物性(化学原理的应用)*. 第2版. 北京: 高等教育出版社, 2000
- 14 Desiraju G R, Steiner T. *The Weak Hydrogen Bond in Structural Chemistry and Biology*. Oxford Univ Press, 1999
- 15 Alcock N W, Countryman R M. *J C S Dalton*, 1977, 217
- 16 Alder R W, Orpen A G, White J M. *J C S Chem Commun*, 1985, 949
- 17 Matlis. *化学中的成就*. 华彤文译. 北京: 北京大学出版社, 1988
- 18 赖伍江, 陈明旦, 胡盛志. *结构化学*. 1992, 11(6): 442
- 19 Richardson M F, Wulfsberg G, Marlow R, et al. *Inorg Chem*, 1993, 32: 1913
- 20 Garcia M P, Jim6ncz V, Cuesta A, et al. *Organometallics*, 1977, 16(5): 1026
- 21 Udovenko A A, Volkova L M. *Koord Khim*, 1981, 7(12): 1763
- 22 Hu S Z, Tu L D, Huang Y Q, et al. *Inorg Chim Acta*, 1995, 232: 161
- 23 Hu S Z, Fu Y M, Toennessen L E, et al. *Main Group Met Chem*, 1998, 21(9): 501
- 24 Bullivant D P, Dove M F A, Haley M J. *J C S Dalton*, 1980, 105
- 25 Pykk6 P. *Chem Rev*, 1997, 97: 597
- 26 Merz K M, Hoffmann R. *Inorg Chem*, 1988, 27: 2120
- 27 Tang K L, Jin X L, Xiao Q N, et al. *J Struct Chem*, 1988, 7(2): 159
- 28 Guo G C, Zhou G D, Mak Thomas C W. *J Am Chem Soc*, 1999, 121: 3136
- 29 Zhang H H, Zhao Y, Yang R S, et al. *Chin J Struct Chem*, 1996, 15(2): 109
- 30 Bertagnolli H, Kaim W. *Angew Chem Int Ed*, 1995, 34(7): 771

5大学化学实验绿色化教学研讨会6在武汉召开

如何把绿色化学融合于大学化学教学内容和课程体系改革中,使绿色化学成为21世纪化学教学的重要组成部分,促进大学化学实验教学改革,对化学教育工作者来说是一个崭新的课题。为了共同提高实验教学水平 and 质量,由中国化学会化学教育委员会和高等学校化学教育研究中心主持,国家理科基地武汉大学化学专业基地点承办,2001年4月29日至30日在武汉大学珞珈山庄举行了/全国大学化学实验绿色化教学研讨会0。会议共收到26个省市自治区的近60所高校(原部属院校化学基地均有代表参加)150篇论文,内容涉及化学、应用化学专业以及与理工农医等学科门类相关的化学实验教学的改革、化学实验绿色化设计与实践等各个方面。表明全国各高校都在积极进行化学实验教学的研究和改革,做出了很大的努力,取得了很好的成绩。

两天的会议有北京大学、厦门大学、复旦大学、武汉大学等近20所院校代表作了大会发言,分别介绍了各校有关大学化学实验教学体系改革的构想与实践,大学化学实验绿色化的设计与实践以及大学化学综合实验的设置等,还分组进行了讨论,代表们发言踊跃,讨论热烈。与会代表一致认为,化学实验教学绿色化应提到实验教学改革的议事日程上来。近几年,我国部分高校已开始对大学基础化学实验教学进行改革,在提高综合性和设计性实验的比例,引入新的实验技术,促进实验微型化、绿色化,培养学生创新能力,全面提高学生实验技术和综合素质方面,取得了很多经验和成绩。本次会议为深化大学化学实验教学改革,在化学实验教学中强化绿色化及环保意识的教育,增进兄弟院校之间相互交流,起到了很好的作用。都表示这个会议开得很必要,会期的确定与会议的安排均有利于在一线从事实验教学的教师参加会议,为从事实验教学的老师提供了相互交流、学习的机会,并建议化学会今后不定期召开/大学化学实验绿色化教学研讨会0,云南大学化学系的代表表示了承办下次会议的意向。

(季振平供稿)