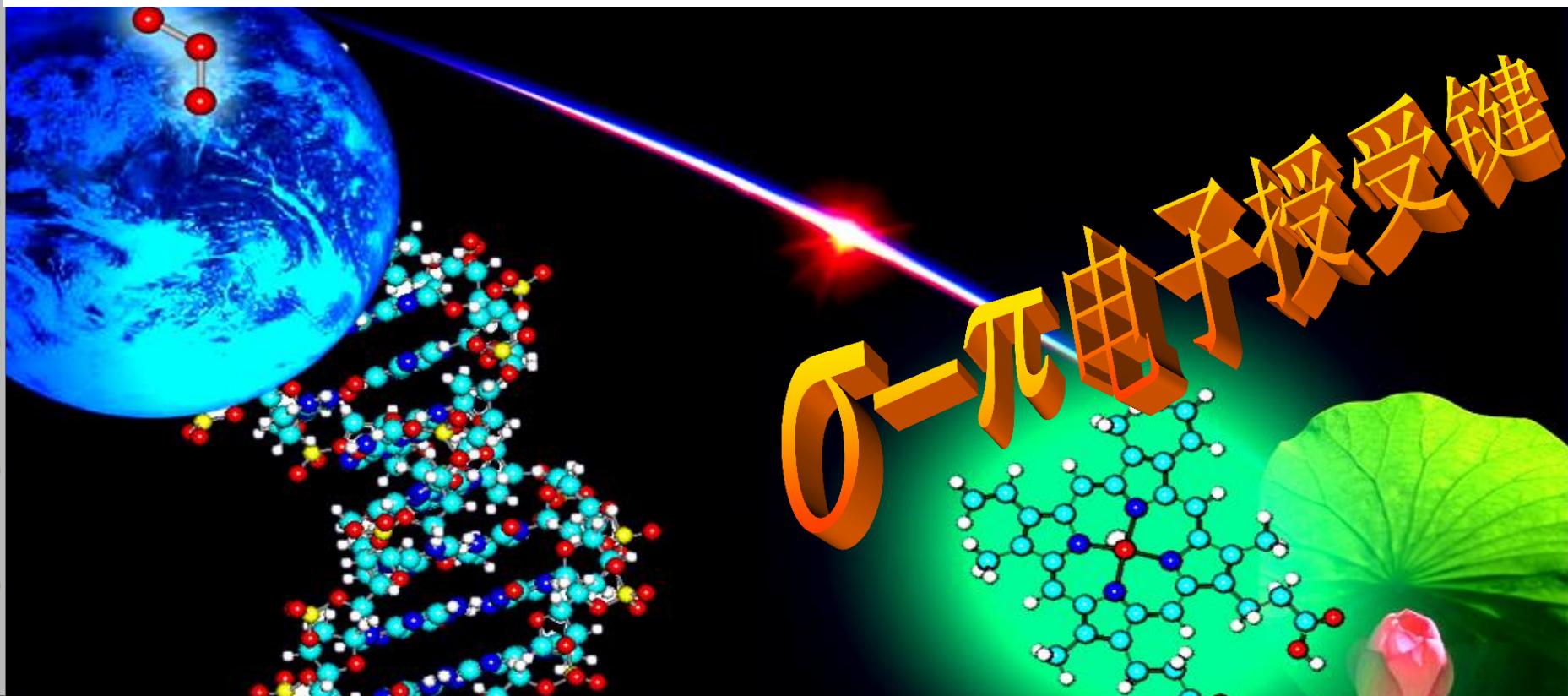




# 第六章 配位化合物和簇合物的结构与性质

Chapter 6 Structures and Properties of Coordinate Compounds and Clusters



# 第六章 配位化合物和簇合物的结构与性质 目录

## Contents

### § 6.1 配位场理论简介

6.1.1 晶体场理论

6.1.2 配合物的分子轨道理论

### § 6.2 CO和N<sub>2</sub>配位化合物的结构与性质

6.2.1 羰基配合物

6.2.2 N<sub>2</sub>的配合物

### § 6.3 有机金属配合物的结构与性质

6.3.1 蔡塞盐

6.3.2 夹心式配合物

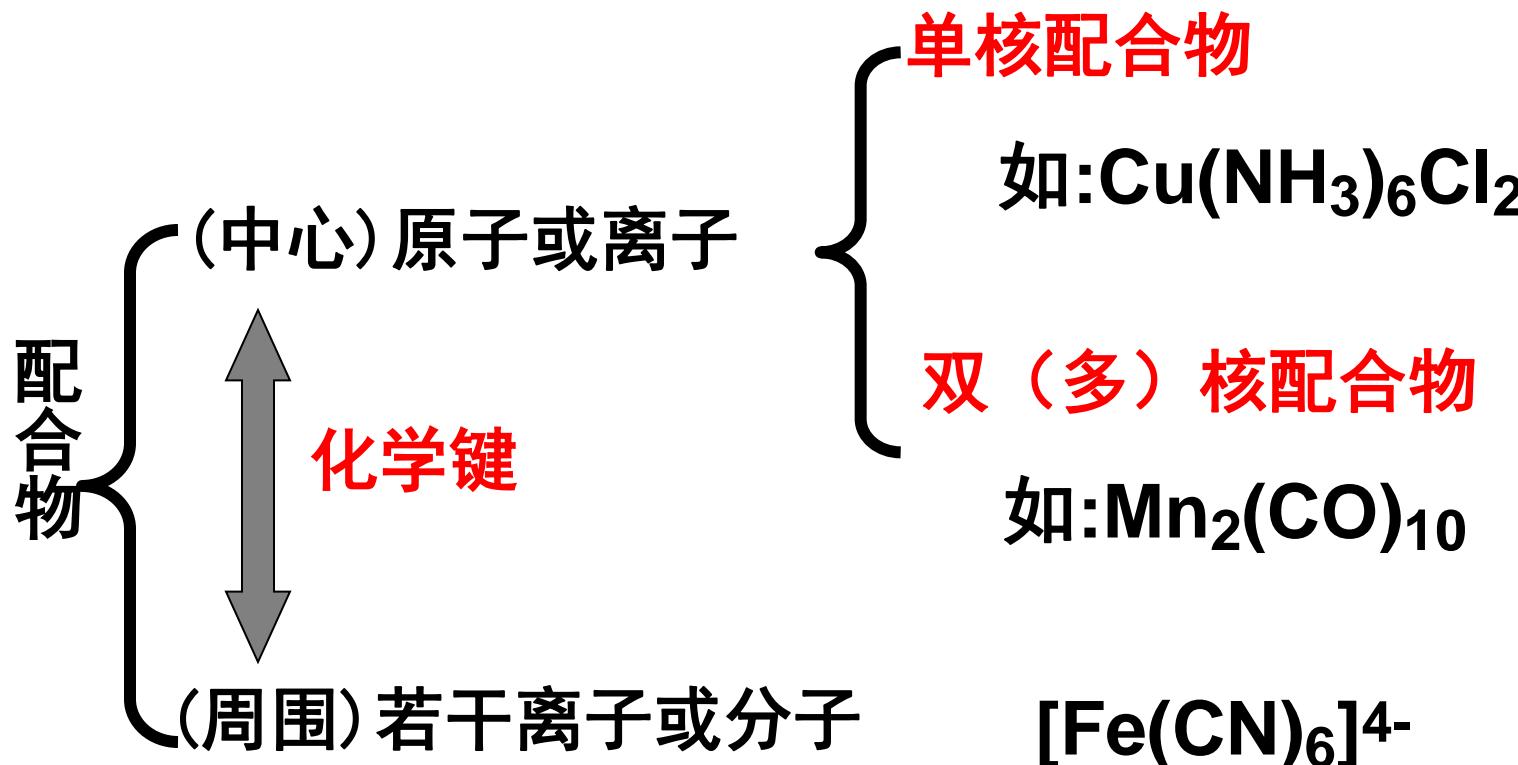
### § 6.4 原子簇化合物的结构与性质

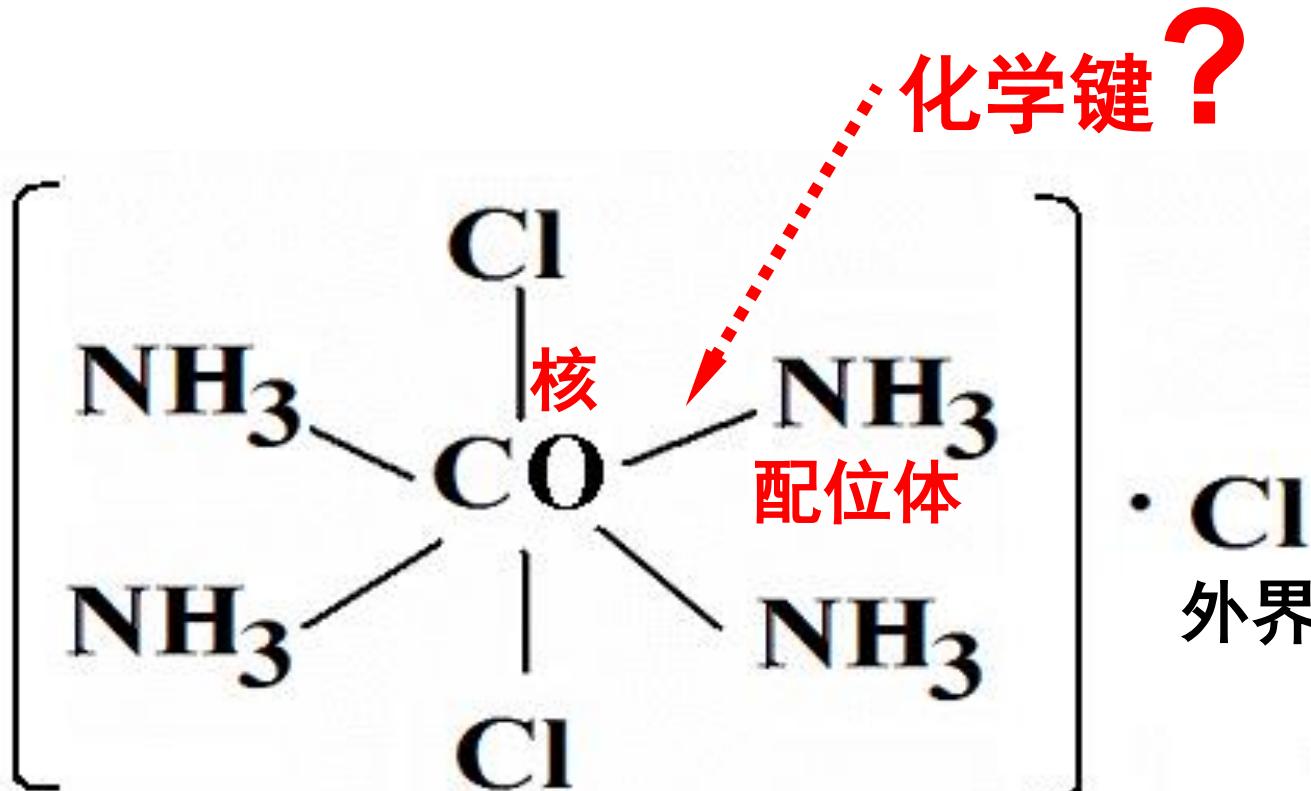
6.4.1 过渡金属簇合物

6.4.2 碳笼烯



配位化合物是指由中心金属原子或离子 ( $M$ ) 及周围若干配体 ( $L$ —分子或离子) 组成的化合物 ( $ML_n$ )





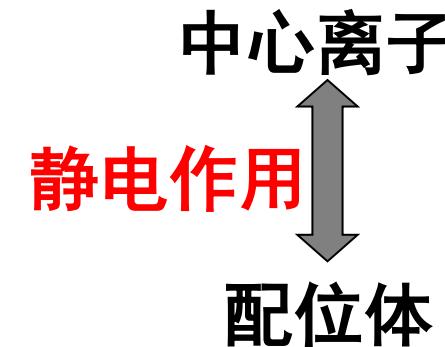


## 化学键理论研究：

①价键理论（VBT） 30's Pauling      杂化轨道思想

②晶体场理论（CFT）

离子型配合物



③分子轨道理论（MOT）

核

轨道作用

配位体



三大理论统称为配位场理论。



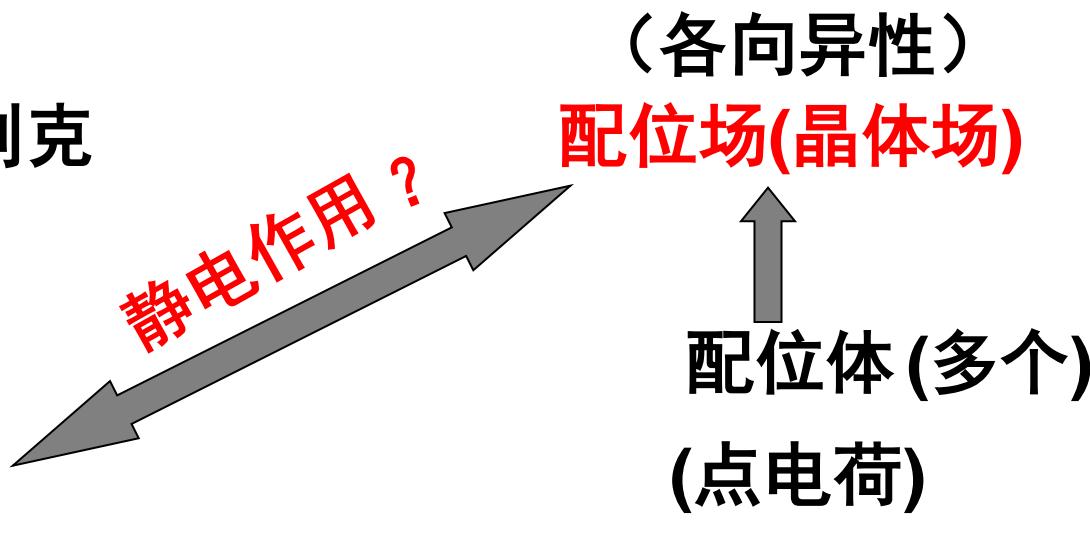
## § 6.1 配位场理论简介

### 6.1.1 晶体场理论

30's, 倍台和范弗利克

基本思想：

中心离子  
 $d$  轨道



例如：  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  八面体场

$[\text{CoCl}_4]^{2-}$  四面体场

$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  平面正方形场



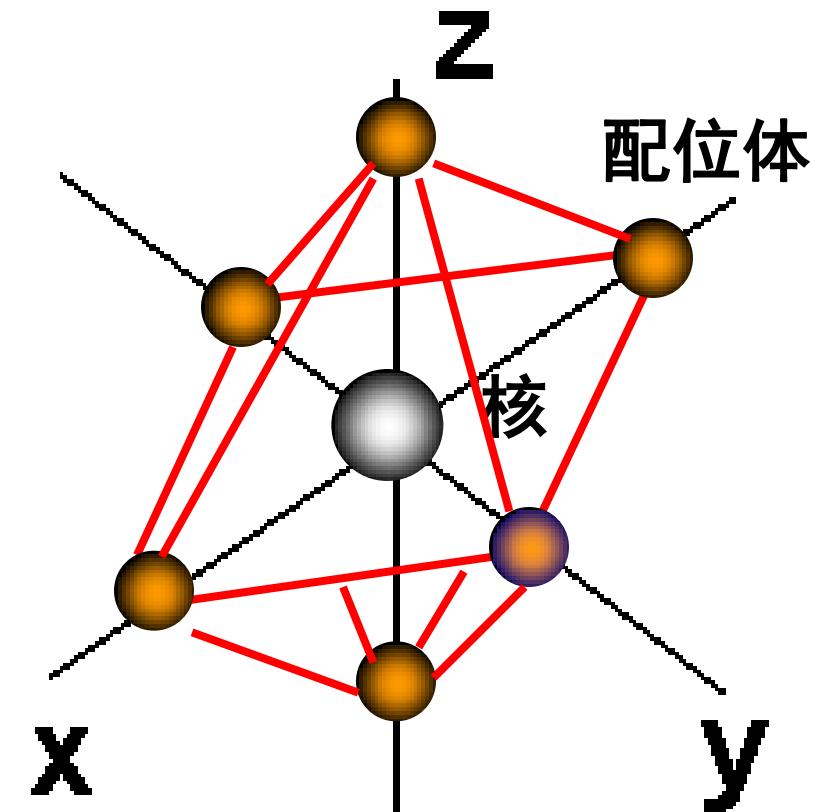
### 6.1.1.1 $d$ 轨道能级的分裂

(1) 正八面体场

如:  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$

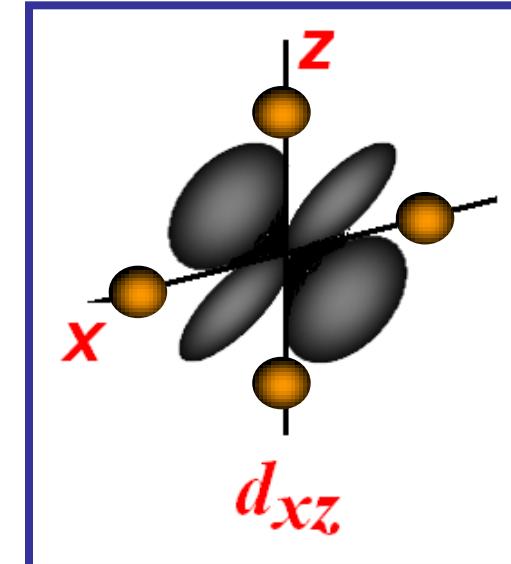
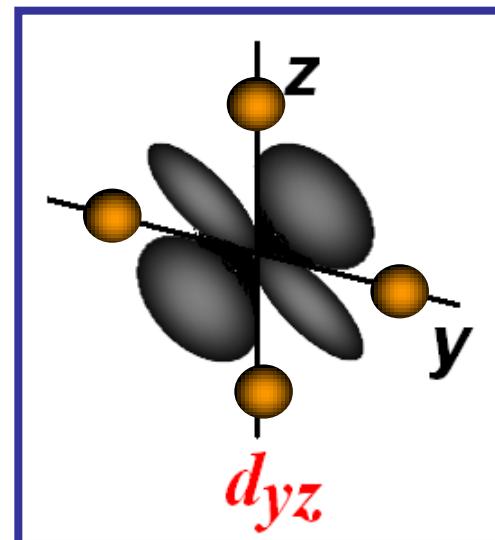
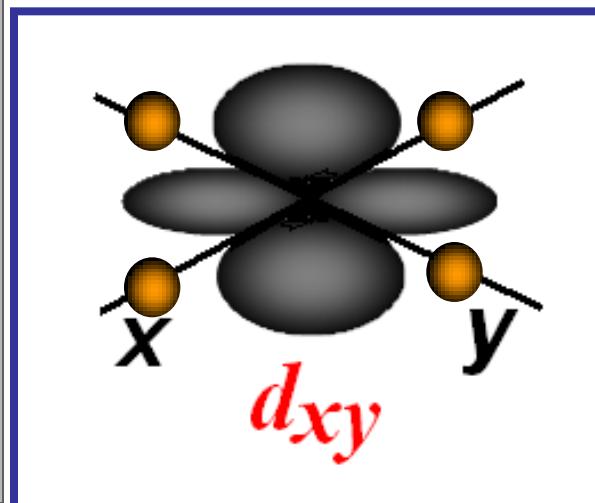
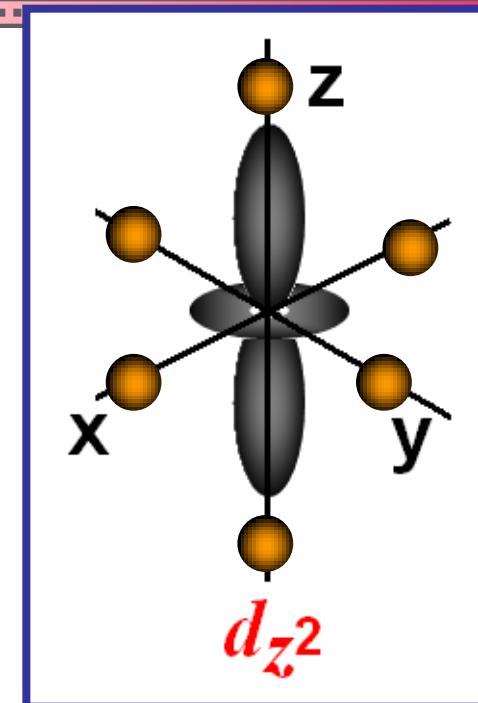
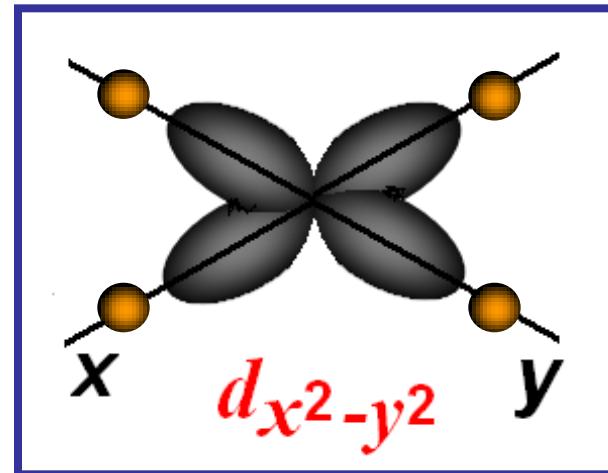
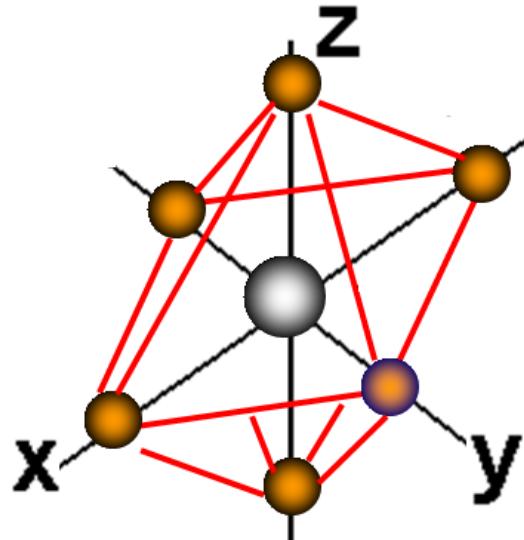
核置于坐标原点

六个配位体置于  
X、Y、Z的正负轴上.





## M的5个d轨道与配位体的作用





$e_g$

d轨道能量上升较大

$d_{x^2-y^2}$  和  $d_{z^2}$

轨道电子云的极大值

作用强

对准

配位体

$t_{2g}$

d轨道能量上升较小

$d_{xy}$ 、 $d_{yz}$ 、 $d_{xz}$

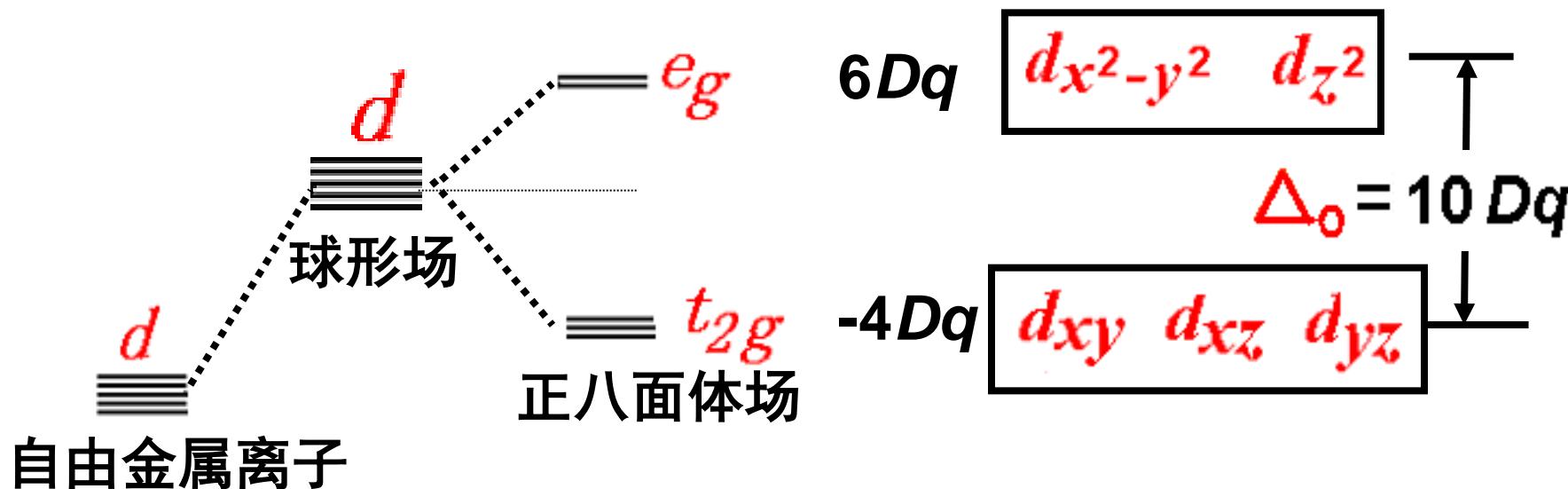
轨道电子云的极大值

作用弱

不对准

配位体

## $d$ 轨道在正八面体场中的分裂



$$E_{e_g} - E_{t_{2g}} = \Delta_0 \text{ 分裂能} = 10 Dq$$

$Dq$ : 能量单位, 与物质种类有关。

配位场=球形场+不对称的微扰场

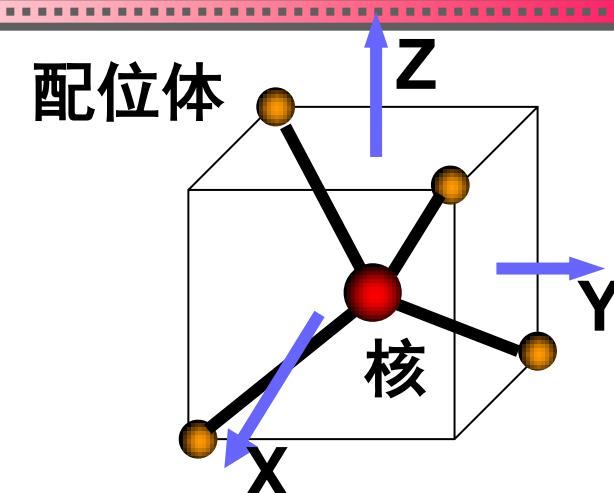


## (2) 四面体场

例:  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ 

核置于立方体的中心，  
配位体位于立方体的顶点。

坐标原点置于核处, X、Y、Z 轴穿过面心。



### $d$ 轨道与 (四面体) 配位场作用

 **$t_2$** 

$d_{xy}$ 、 $d_{yz}$ 、 $d_{xz}$  轨道  
电子云的极大值

指向立方体的  
四个边的中点,  
离配位体较近

作用强  
能量升高较高

**e**

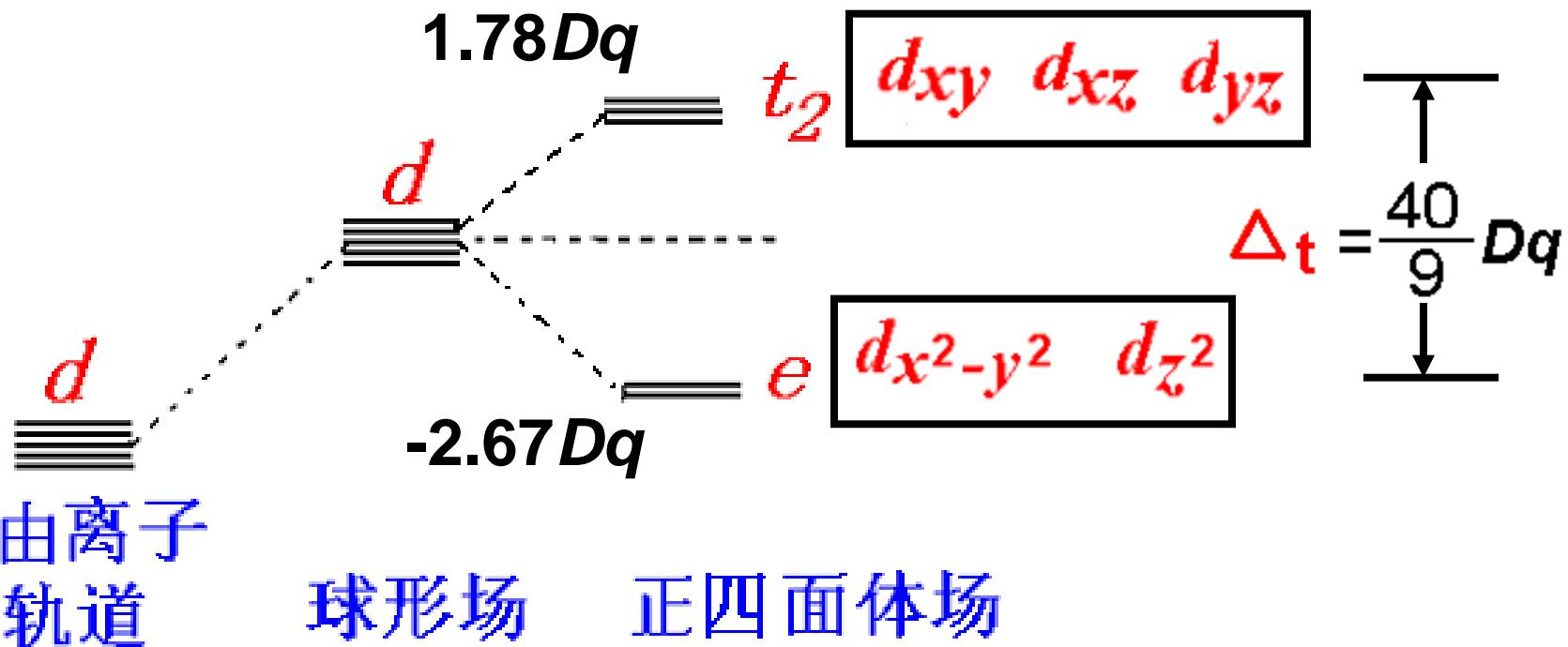
$d_{x^2-y^2}$  和  $d_{z^2}$  轨道  
电子云的极大值

指向立方体的  
面心,  
离配位体较远

作用弱  
能量升高较少



## $d$ 轨道在正四面体场中分裂

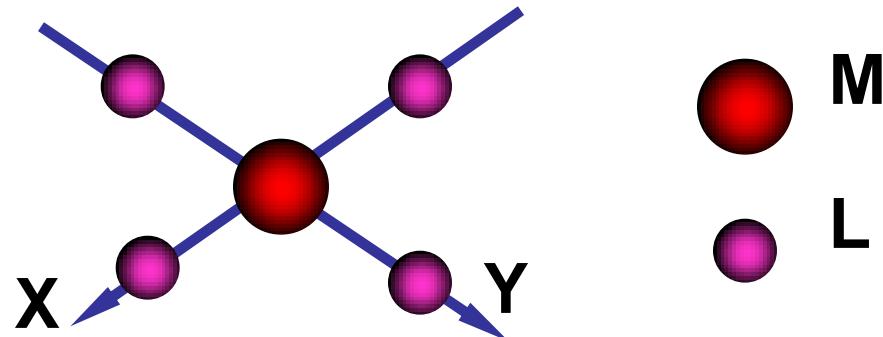


$$E_{t_2} - E_e = \Delta_t \approx \frac{4}{9} \Delta_O$$

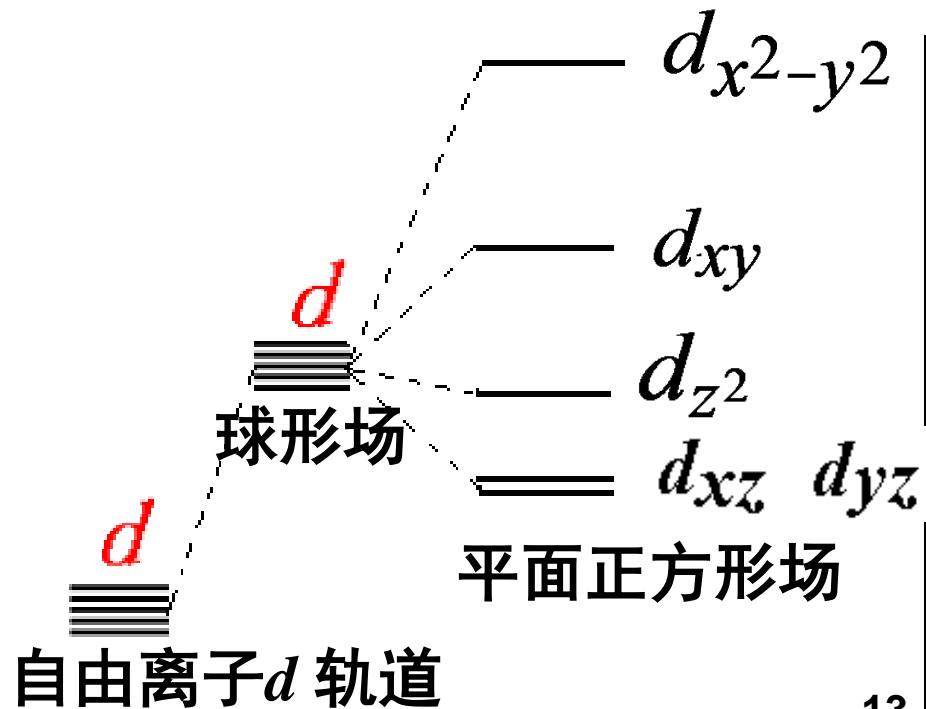
分裂能

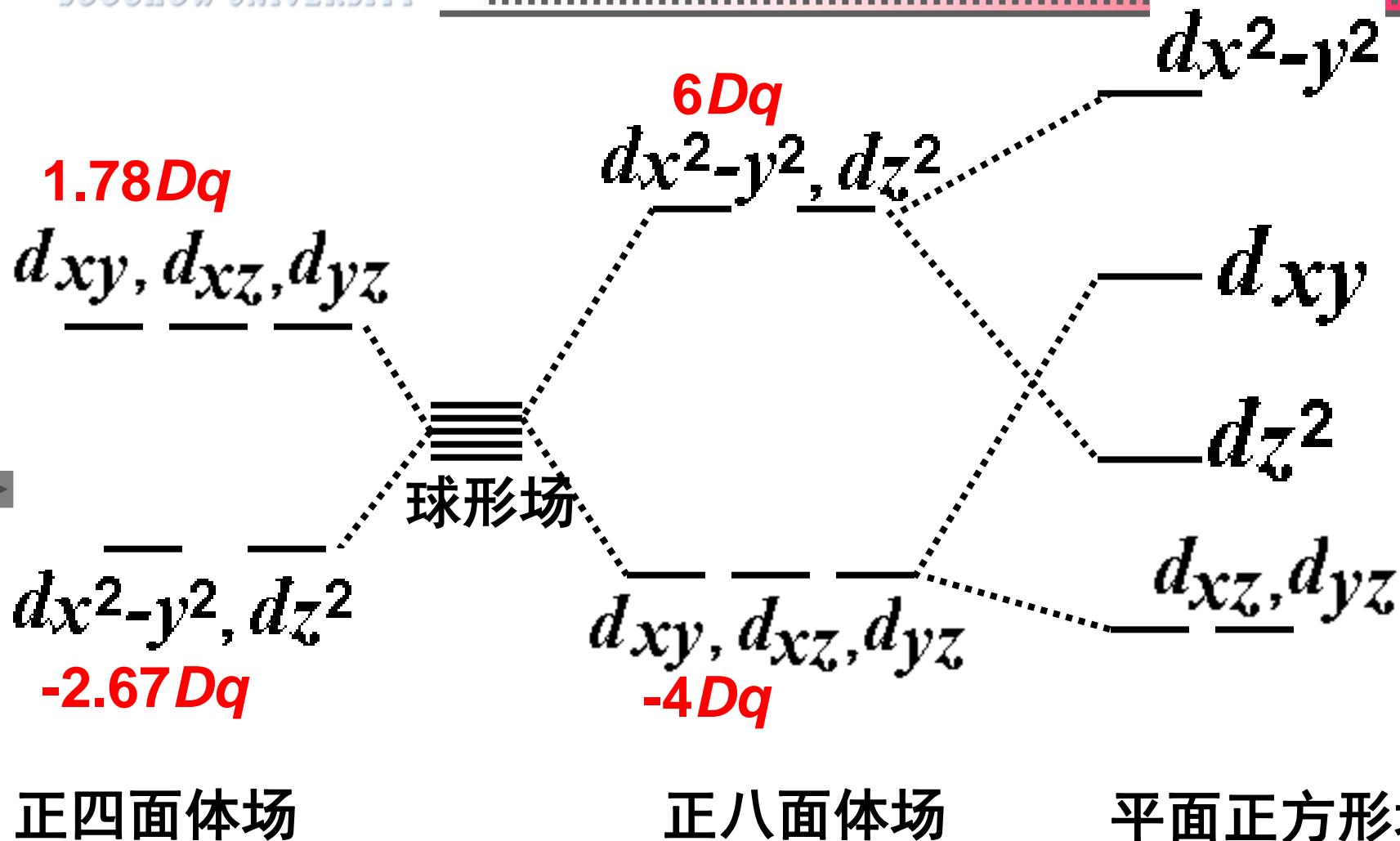


## (3) 平面正方形场

例:  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ 

- ①  $d_{x^2-y^2}$  对准配位体  
作用最强
- ②  $d_{xy}$  在配位体所在平面  
作用次强
- ③  $d_{z^2}$  在XY平面有部分电子云  
作用较弱
- ④  $d_{xz}$   $d_{yz}$  → 作用最弱

 **$d$  轨道在平面正方形场的分裂**



正四面体场

正八面体场

平面正方形场

“重心规则” 如： $6Dq*2+(-4Dq)*3=0$

## 6.1.1.2 $d$ 轨道中电子的排布

——高自旋态和低自旋态 {  
 分裂能  
 成对能}

### (1) 分裂能

——高能  $d$  轨道与低能  $d$  轨道间的能量差。

$$\textcircled{1} \quad \Delta_t \approx 4/9 \Delta_0$$

② 分裂能~配位体种类 光谱化学序列



例:  $[\text{CrCl}_6]^{3-}$        $\Delta_0 = 13600 \text{ cm}^{-1}$

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$        $\Delta_0 = 17400 \text{ cm}^{-1}$

$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$        $\Delta_0 = 21600 \text{ cm}^{-1}$

$[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$        $\Delta_0 = 26300 \text{ cm}^{-1}$

分裂能增大

卤素离子是弱场  
 $\text{H}_2\text{O}$ 是中等偏弱  
 $\text{NH}_3$ 中等  
 $\text{CN}^-$ 强场

## ③分裂能~中心离子的电荷

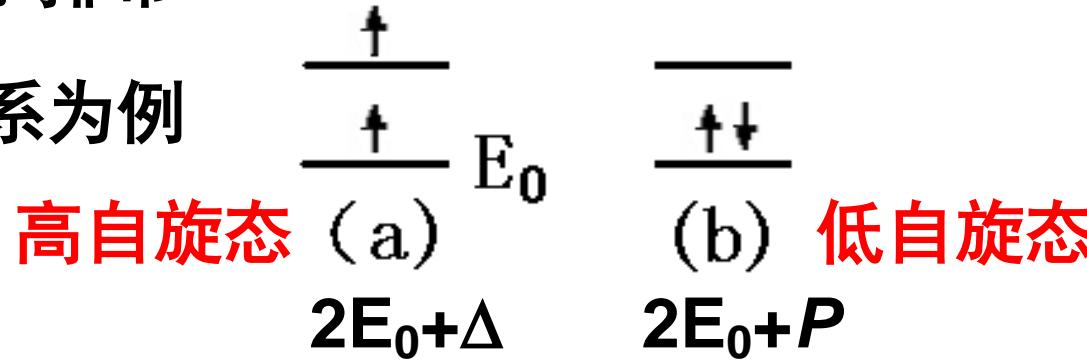


(2) 成对能



(3)  $d$  轨道中电子排布

以二电子体系为例



当  $\Delta < P$  (弱场) 时, (a) 稳定  $\rightarrow$  弱场高自旋态

当  $\Delta > P$  (强场) 时, (b) 稳定  $\rightarrow$  强场低自旋态

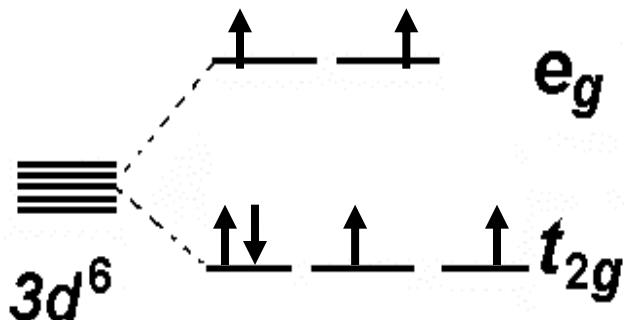
例1:  $[\text{CoF}_6]^{3-}$

$\text{Co}^{3+}, 3d^6$

$\Delta_o = 13000 \text{ cm}^{-1}$

$P = 21000 \text{ cm}^{-1}$

弱场高自旋



电子组态:

$(t_{2g})^4 (e_g)^2$

顺磁性

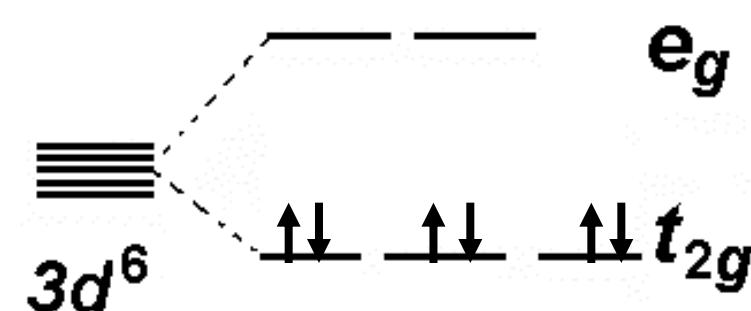
例2:  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$

$\text{Co}^{3+}: 3d^6$

$\Delta_o = 23000 \text{ cm}^{-1}$

$P = 21000 \text{ cm}^{-1}$

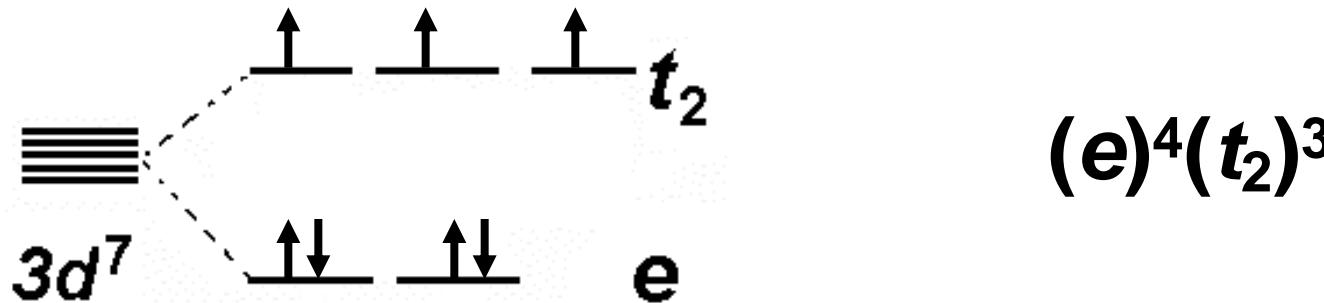
强场低自旋



电子组态:  $(t_{2g})^6$

抗磁性

例3： $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ ， $\text{Co}^{2+}$ ： $3d^7$



四面体配合物 → 高自旋态  $\Delta_t$  较小

八面体配合物 → 高、低自旋态 ← 场的强度

思考：哪些d电子组态，电子排布分高、低自旋态？  
 哪些d电子组态，高、低自旋态的电子排布没有区别？

## (4) 晶体场稳定化能 (CFSE)

**CFSE** :  $d$ 电子在晶体场中重新排布, 引起的能量值。

### ① 高自旋态

例1:  $d^6$ , 八面体场

$$(t_{2g})^4(e_g)^2$$

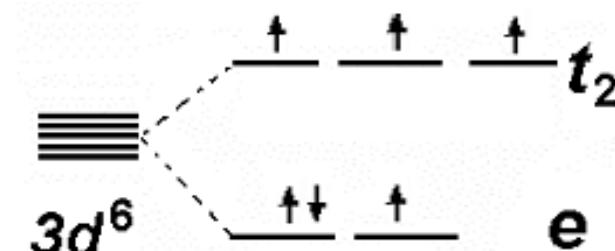
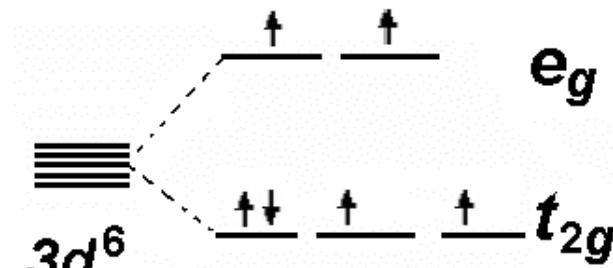
$$CFSE=0-[4*(-4Dq)+2*6Dq]=4Dq$$

例2:  $d^6$ , 四面体场,

高自旋态

组态为:  $(e)^3(t_2)^3$

$$CFSE=0-[3*(-2.67Dq)+3*1.78Dq]=2.67Dq$$

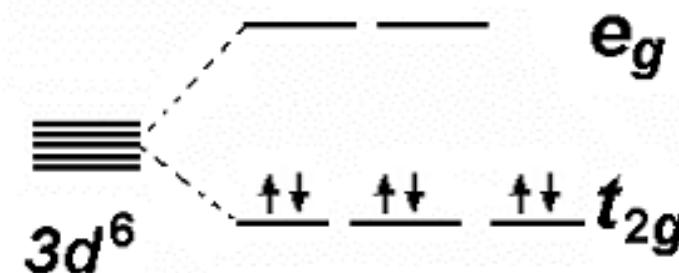




## ②低自旋态—考虑成对能

例： $d^6$  八面体场

组态为： $(t_{2g})^6$

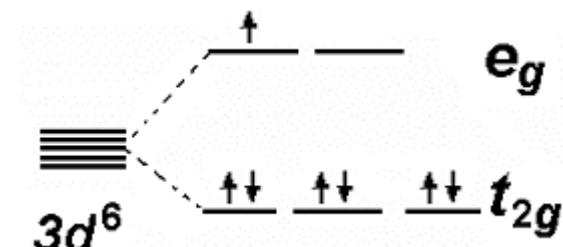


$$CFSE = 0 - [6 * (-4Dq) + 2P] = 24Dq - 2P$$

低自旋态比对相应的高自旋态多出的电子对数

成对电子数：多出2对

再例： $d^7$ ，低自旋态，八面体场，



$$CFSE = 0 - [6 * (-4Dq) + 1 * 6Dq + P] = 18Dq - P$$

### 6.1.1.3 配合物的光谱、水合热及几何特征

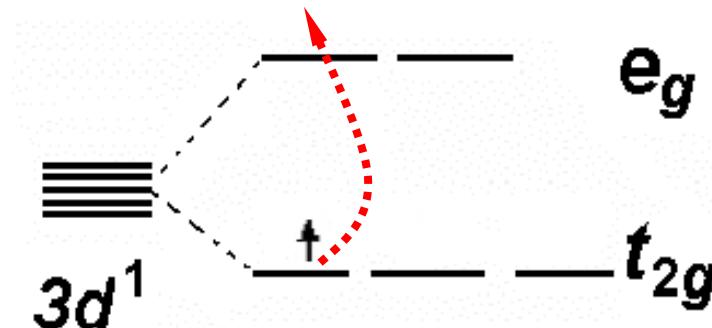
#### (1) UV光谱

颜色  $\longleftrightarrow$  吸收可见光  $\longleftrightarrow$   $d-d$ 跃迁

例1： $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$

淡紫色,  $\lambda=490 \text{ nm}$

$\text{Ti}^{3+}$  :  $3d^1$



利用吸收光谱峰位  $\longrightarrow$  分裂能

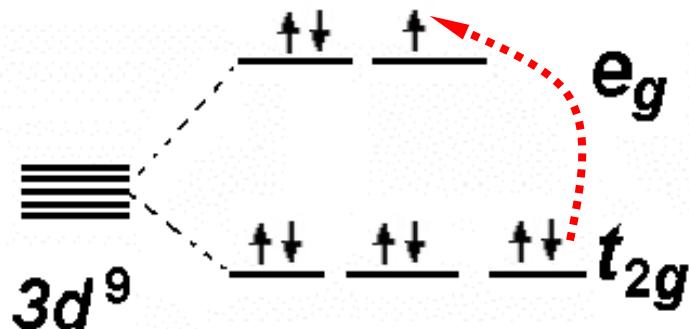
$$\Delta_o = hc/\lambda$$



例2:  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$

淡兰色  $\lambda = 800 \text{ nm}$

$\text{Cu}^{2+} : 3d^9$



可以发生d-d跃迁

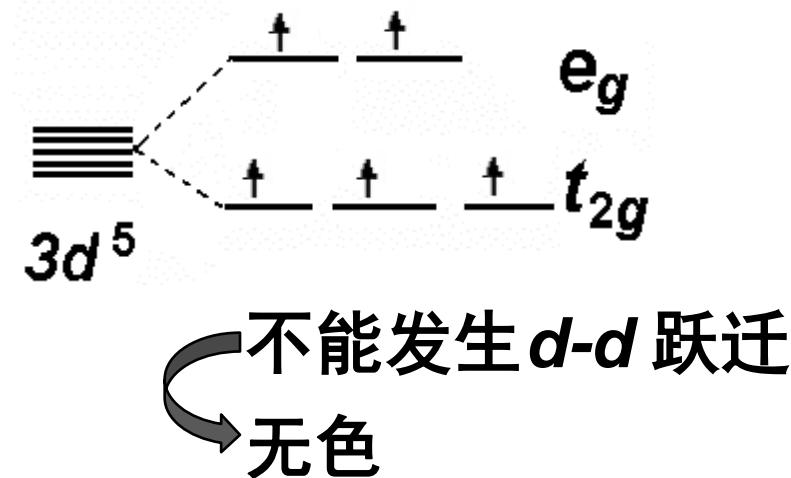
$$\Delta_o = hc/\lambda$$

$$\lambda = 800 \text{ nm}$$

例3:  $[\text{FeF}_6]^{3-}$  无色?

{ d-d, 吸收不在可见光区  
d-d, ×

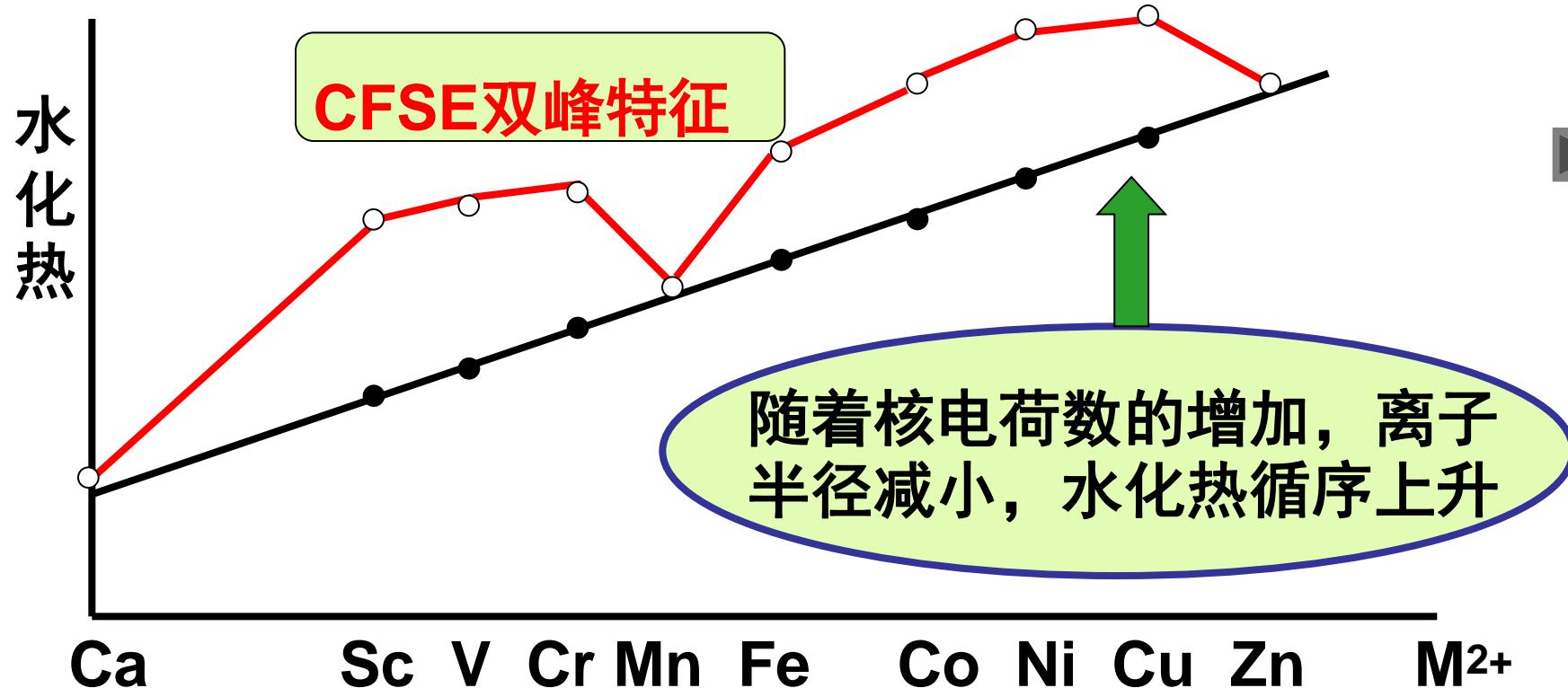
Fe<sup>3+</sup>: 3d<sup>5</sup> 弱场高自旋



电子在跃迁过程中自旋状态是不变的



## (2) 水化热



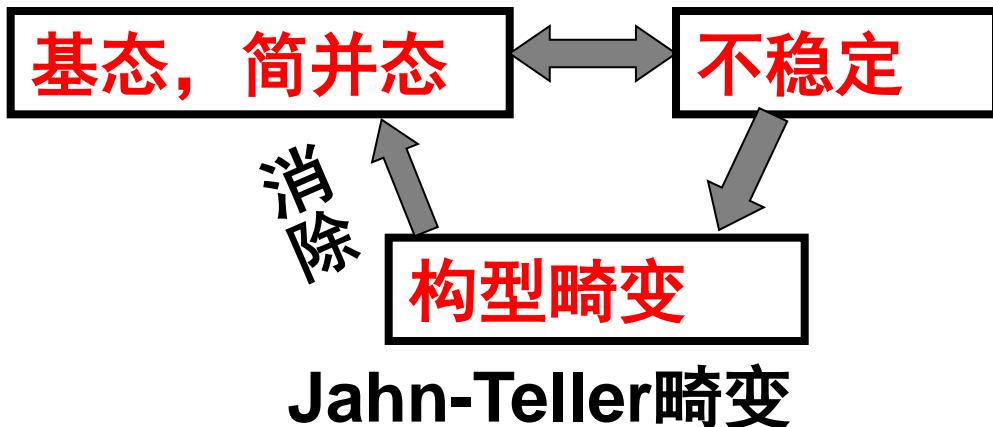
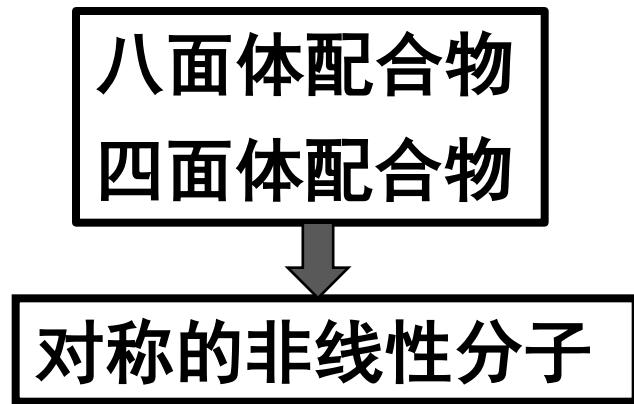
第一系列过渡元素M<sup>2+</sup>水化热双峰曲线

$M^{2+}$ 和 $H_2O$ 形成六配位的配合物 $[M(H_2O)_6]^{2+}$ , 弱场。

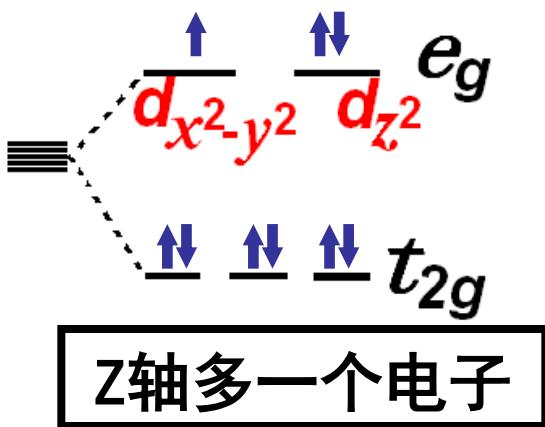
$M^{2+}$	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn
$d$ 电子数目	0	1	2	3	4	5
$CFSE$	$0Dq$	$4Dq$	$8Dq$	$12Dq$	$6Dq$	$0Dq$
$M^{2+}$	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	
$d$ 电子数目	6	7	8	9	10	
$CFSE$	$4Dq$	$8Dq$	$12Dq$	$6Dq$	$0Dq$	



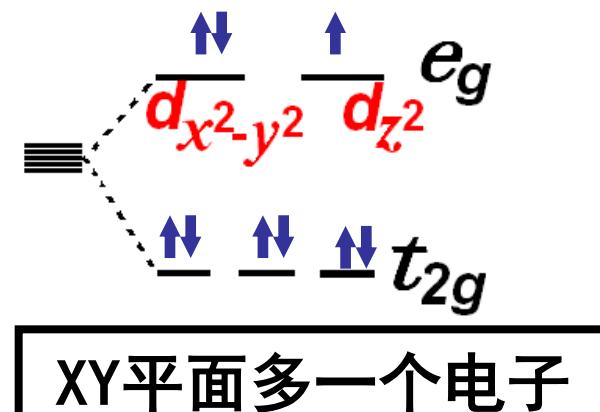
### (3) 几何结构特征



例:  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ ,  $d^9$ , 八面体场, 两种简并态



拉长八面体



压扁八面体



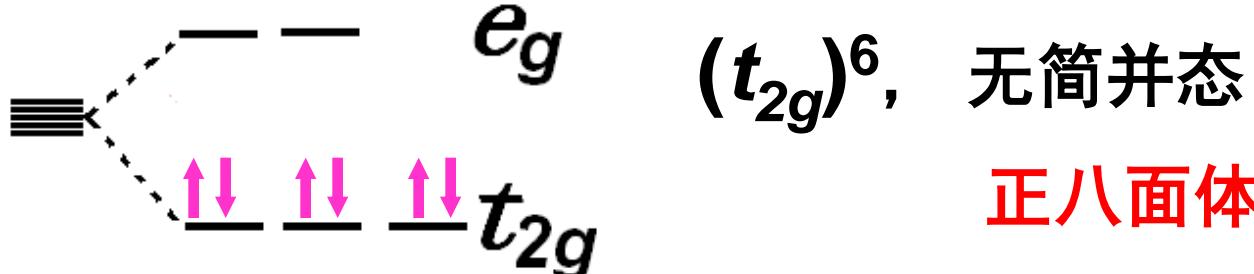
## Notes:

(1) 基态, 无简并态, 理想构型

(2) 高能轨道上出现简并  $\rightarrow$  大畸变

(3) 低能轨道上出现简并  $\rightarrow$  小畸变

例1:  $[\text{Fe}(\text{CN}^-)_6]^{4-}$   $d^6$  八面体强场

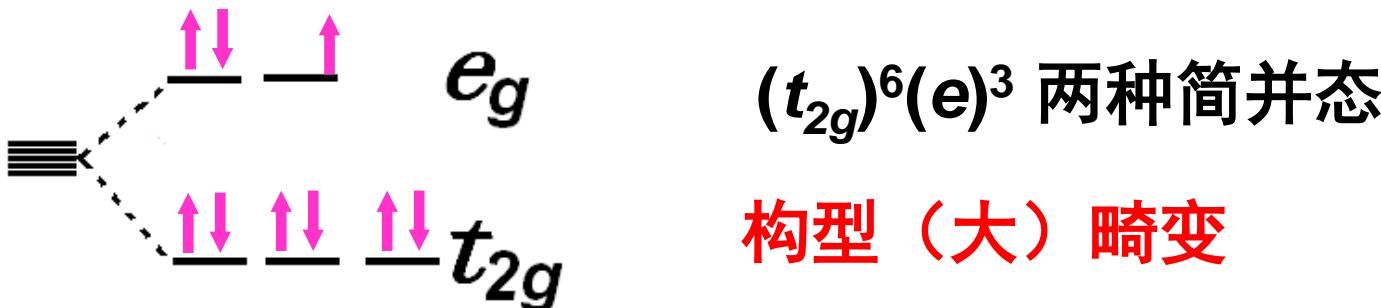




例2:  $[\text{Fe}(\text{CN}^-)_6]^{3-}$ ,  $d^5$ , 八面体强场

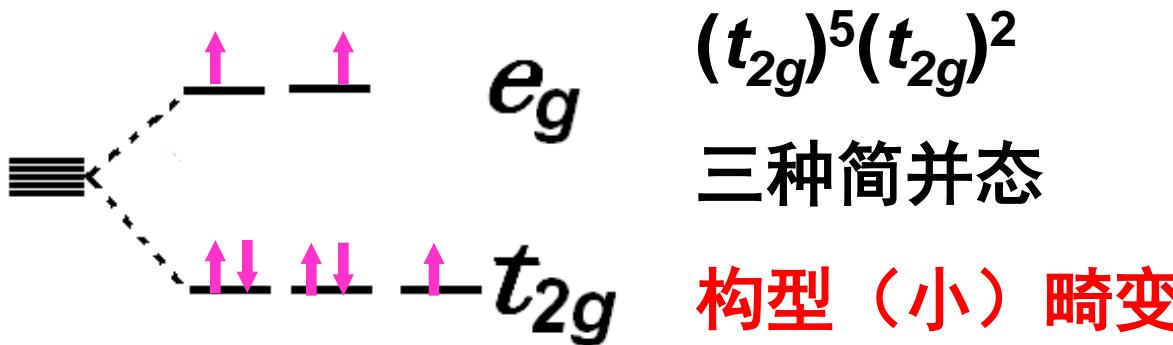


例3:  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ,  $d^9$ , 八面体弱场

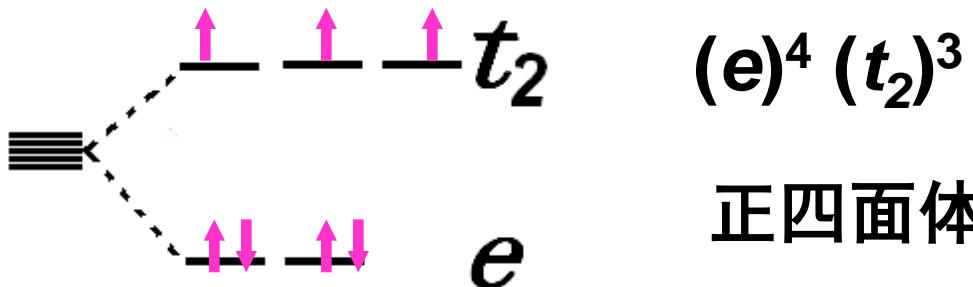




例4:  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ ,  $d^7$ , 八面体弱场



例5:  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ ,  $d^7$ , 四面体场（弱）





## 6.1.2 配合物的分子轨道路理论

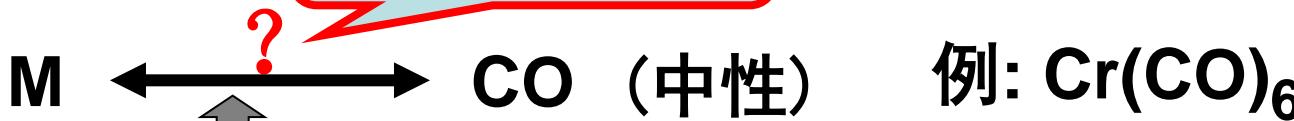
晶体场理论 → 颜色、磁性、稳定性、构型等

### (1) 光谱化学系列

$\text{I}^- < \text{Br}^- < \text{Cl}^- < \text{F}^- < \dots < \text{H}_2\text{O} < \text{NH}_3 < \dots < \text{CN}^-$  ?

### (2) 羰基化合物

无静电作用



共价键

分子轨道路理论

轨道相互作用



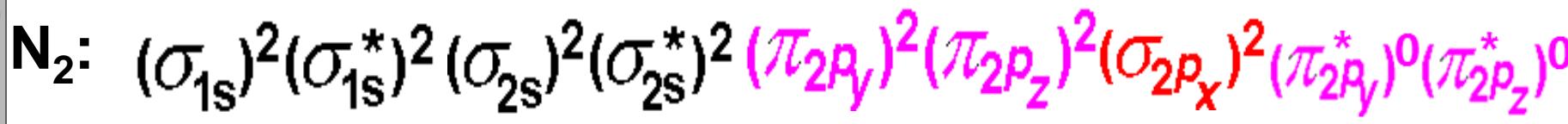
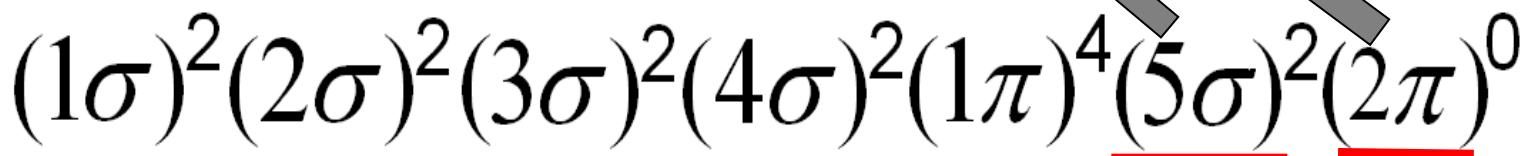
成键三原则：

能量相近，对称性匹配，最大重迭

↑  
↓  
**价轨道**

{ 过渡金属  $(n-1)d$ ,  $ns$ ,  $np$   
配位体  $\sigma$  或  $\pi$  型轨道

例：CO分子：





例: Cr(CO)<sub>6</sub>

Cr:

3d (5个)

4s (1个)

4p (3个)

核

配位体

新的分子轨道

σ-MO

σ-配键

π-MO

π-配键

作用

6个σ型群轨道

12个π型群轨道

6个5σ

12个2π

6个CO

co: (1σ)<sup>2</sup>(2σ)<sup>2</sup>(3σ)<sup>2</sup>(4σ)<sup>2</sup>(1π)<sup>4</sup>(5σ)<sup>2</sup>(2π)<sup>0</sup>

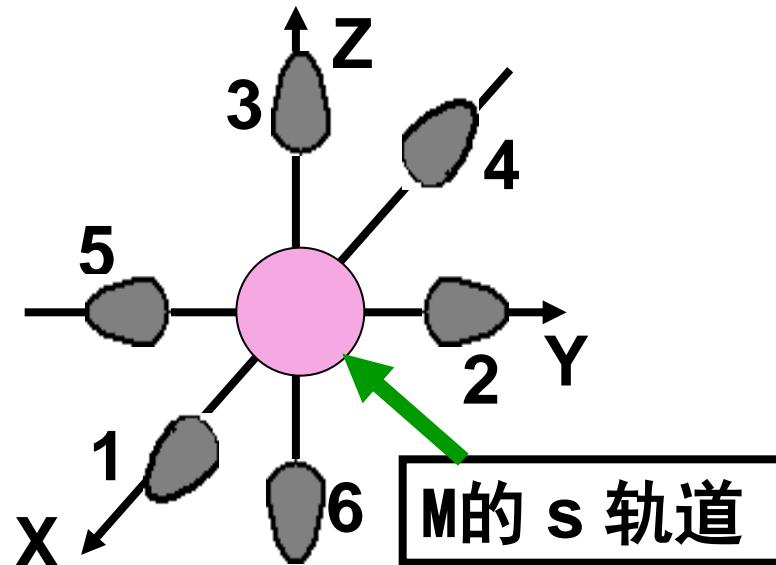


# 1. 正八面体配合物中的 $\sigma$ -配键

例:  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  6个 $\sigma$ 型群轨道

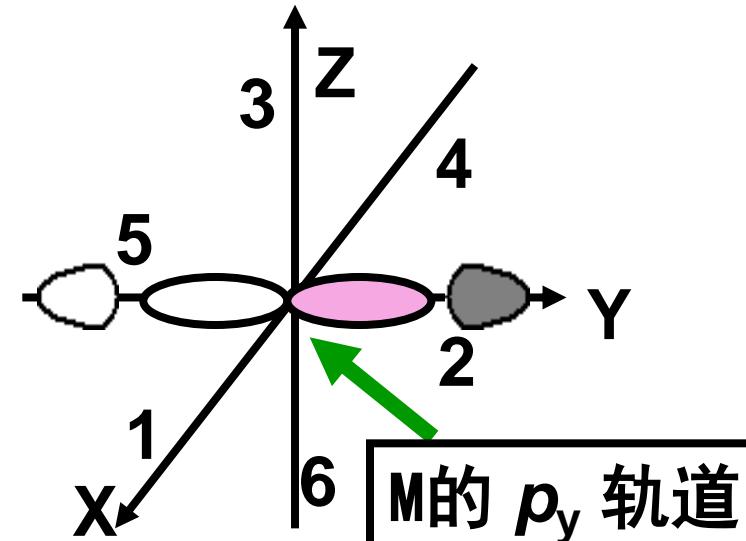
配位体 $\sigma$ 型群轨道1:

$$L_1^{\sigma} = \sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4 + \sigma_5 + \sigma_6$$



配位体群轨道2:

$$L_2^{\sigma} = \sigma_2 - \sigma_5$$



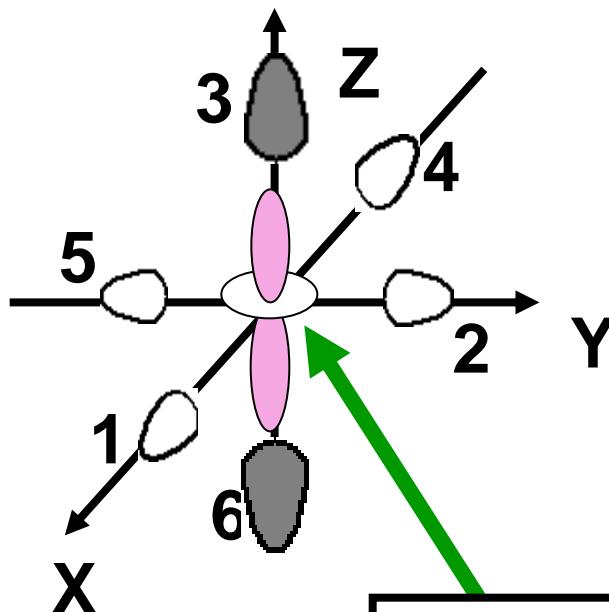


配位体群轨道3:

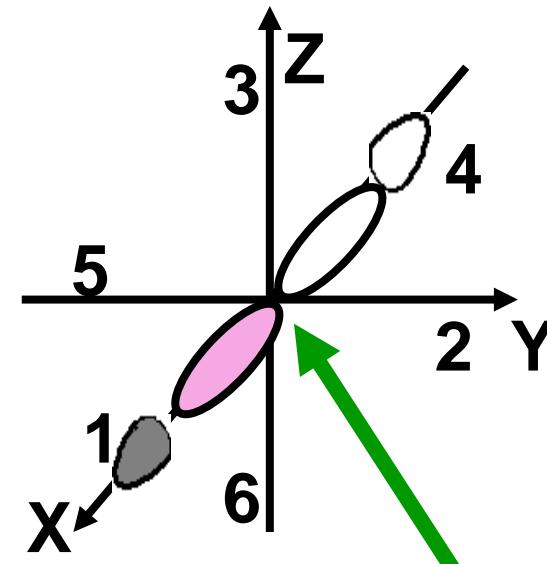
$$L_3^\sigma = -\sigma_1 - \sigma_2 + 2\sigma_3 - \sigma_4 - \sigma_5 + 2\sigma_6$$

配位体群轨道4:

$$L_4^\sigma = \sigma_1 - \sigma_4$$



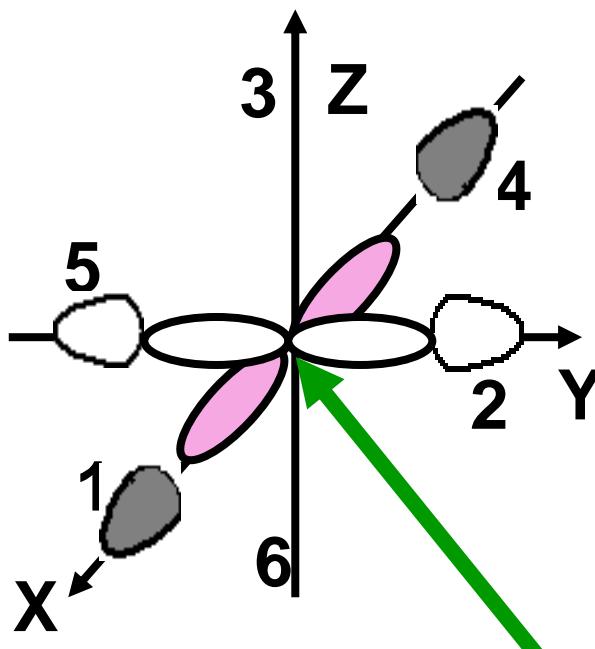
M的  $d_{z^2}$  轨道



M的  $p_x$  轨道

配位体群轨道5:

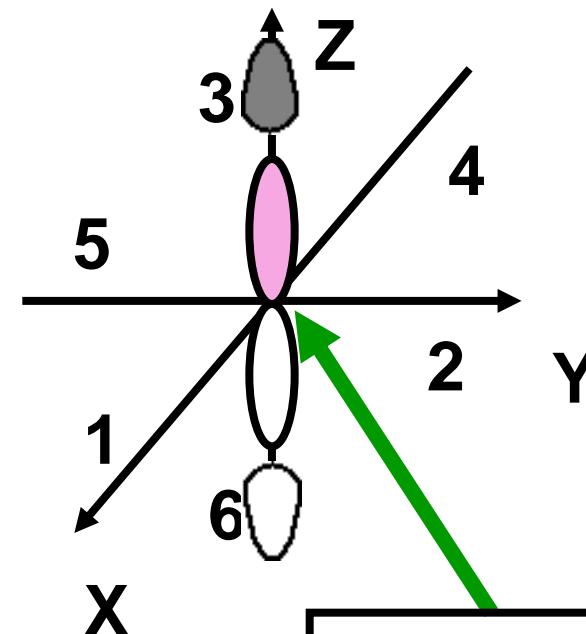
$$L_5^{\sigma} = \sigma_1 - \sigma_2 + \sigma_4 - \sigma_5$$



M的  $d_{x^2-y^2}$  轨道

配位体群轨道6:

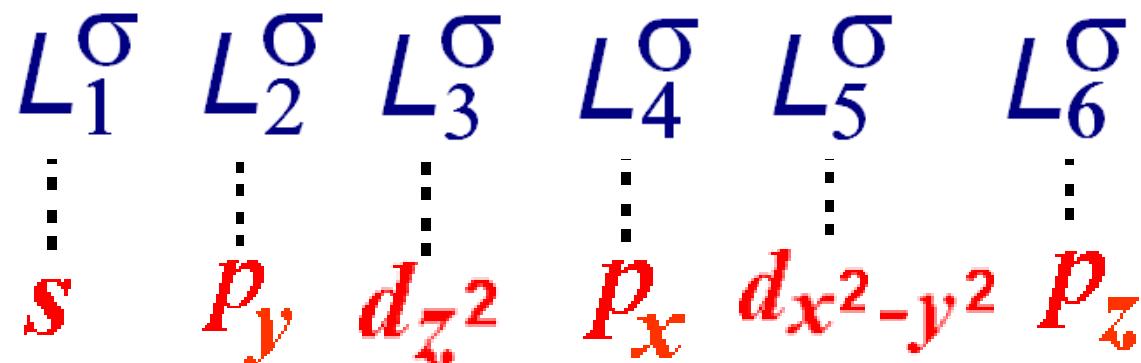
$$L_6^{\sigma} = \sigma_3 - \sigma_6$$

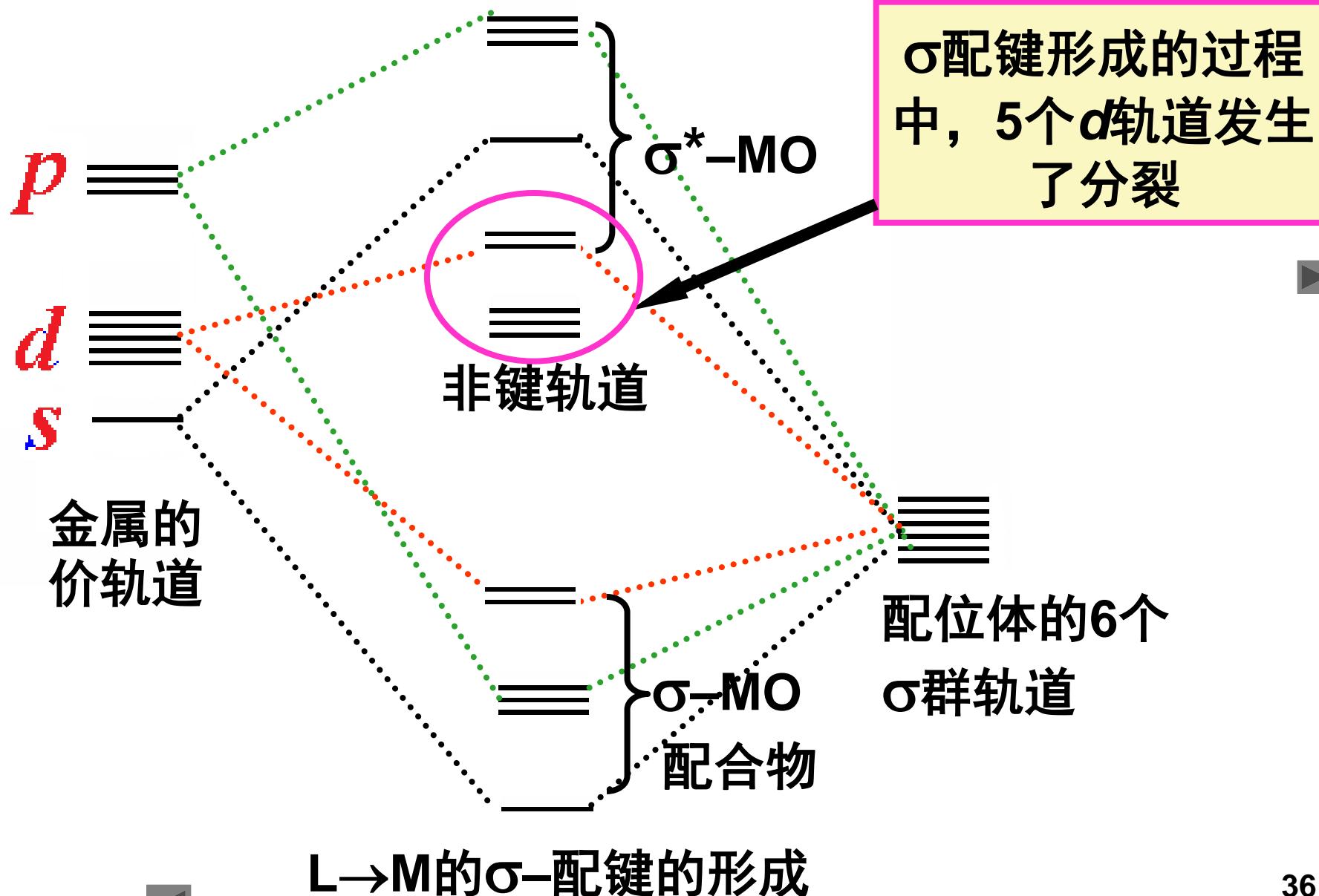


M的  $p_z$  轨道

配位体  
( $\sigma$ 群轨道)

中心原子

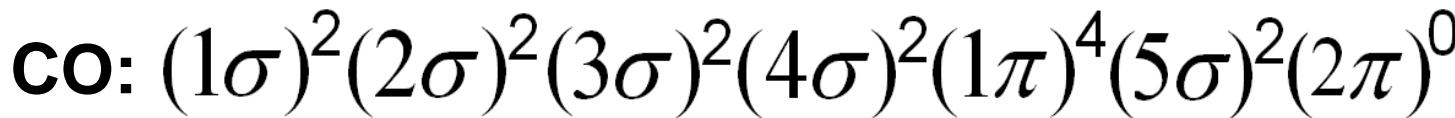






## 2. 正八面体配合物 $\pi$ -配键

例:  $\text{Cr}(\text{CO})_6$



每个CO提供2个 $2\pi$ 空轨道



6个CO  $\rightarrow$  12个 $2\pi$ 轨道  $\rightarrow$  12个 $\pi$ 型群轨道

配位体的3个 $\pi$ 型群轨道

强交盖

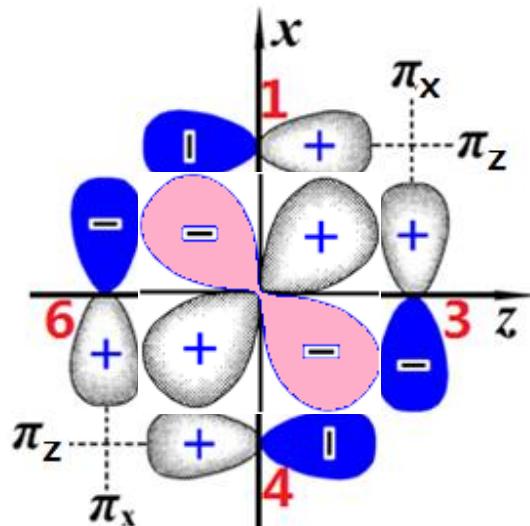
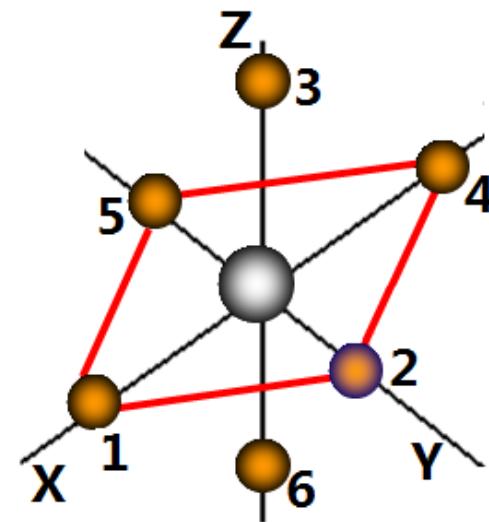
M的  $d_{xy}, d_{yz}, d_{xz}$

6个CO配体的3个对称性匹配π群轨道：

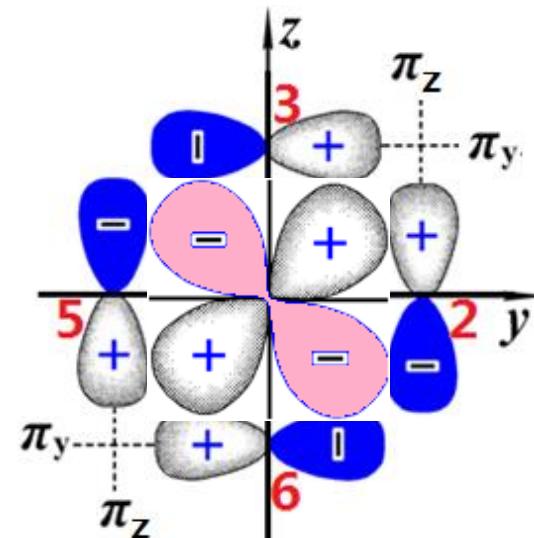
$$L_1^\pi = \frac{1}{2} (\pi_1^z + \pi_3^x - \pi_4^z - \pi_6^x)$$

$$L_2^\pi = \frac{1}{2} (\pi_2^z + \pi_3^y - \pi_5^z - \pi_6^y)$$

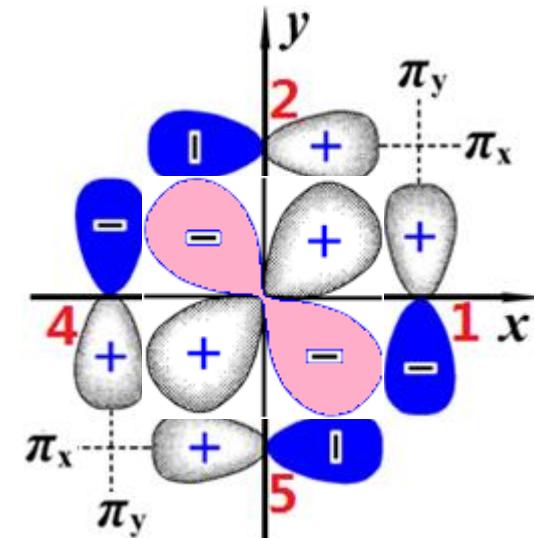
$$L_3^\pi = \frac{1}{2} (\pi_1^y + \pi_2^x - \pi_4^y - \pi_5^x)$$



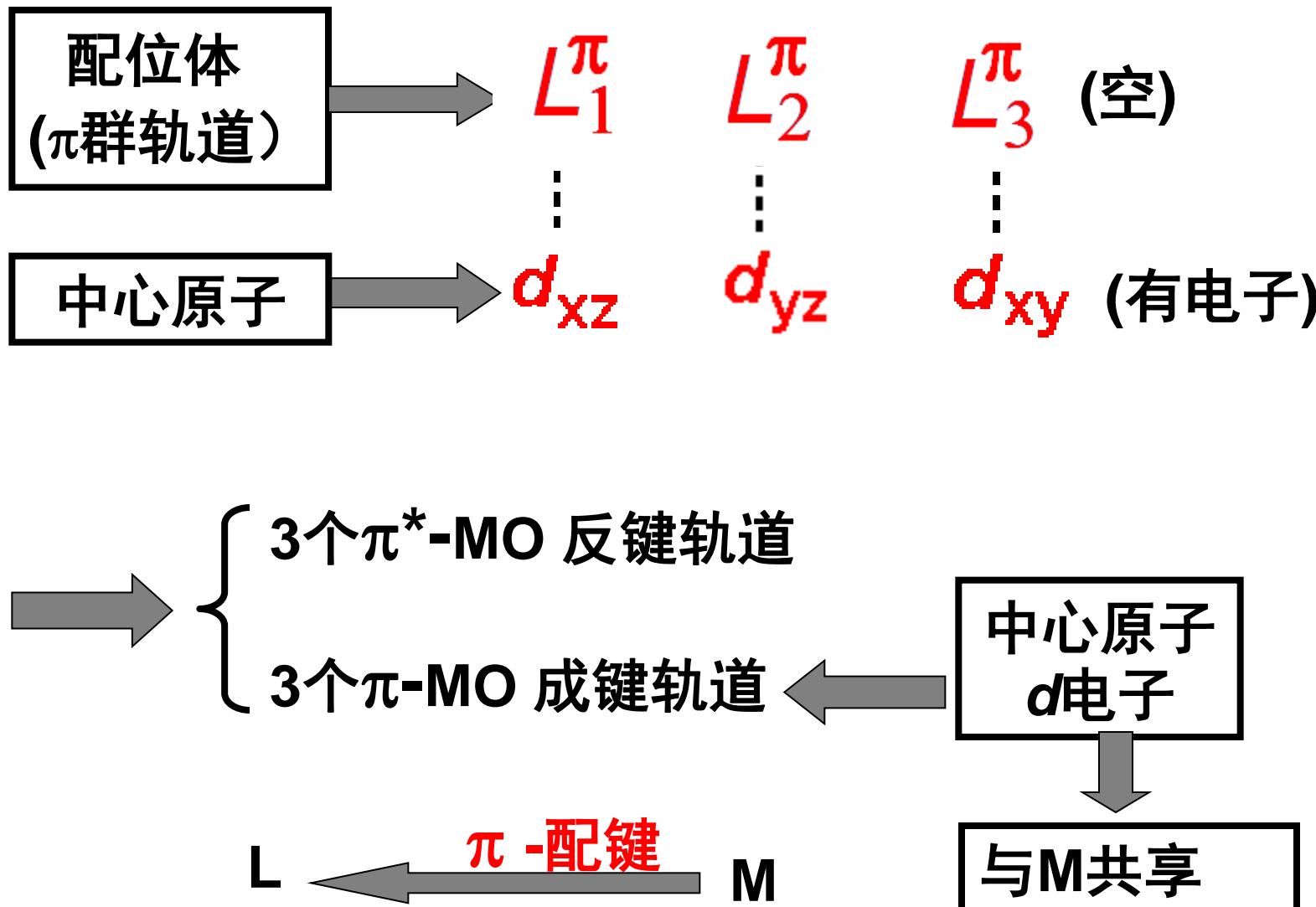
$L_1^\pi + d_{xz}$



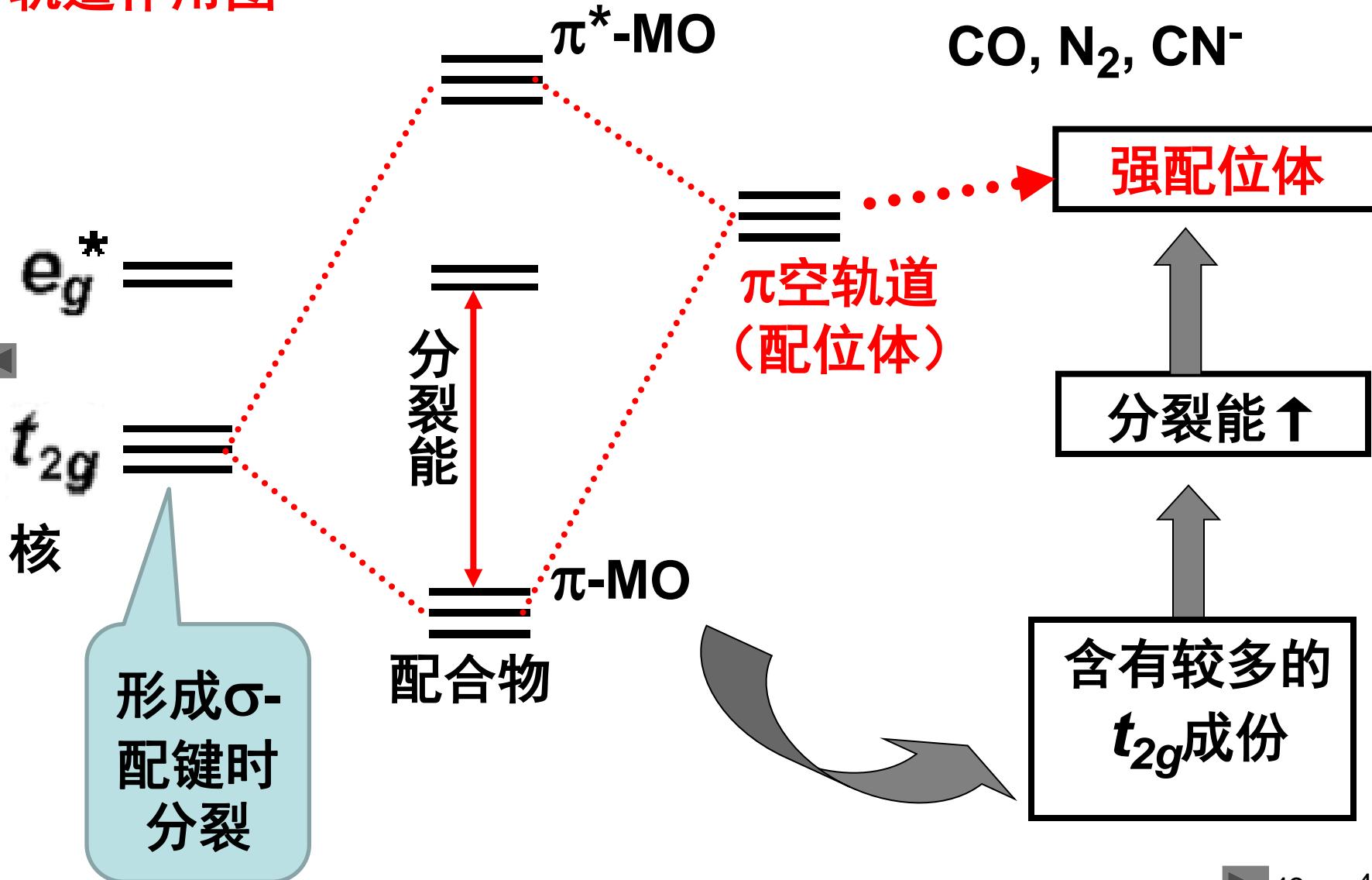
$L_2^\pi + d_{yz}$

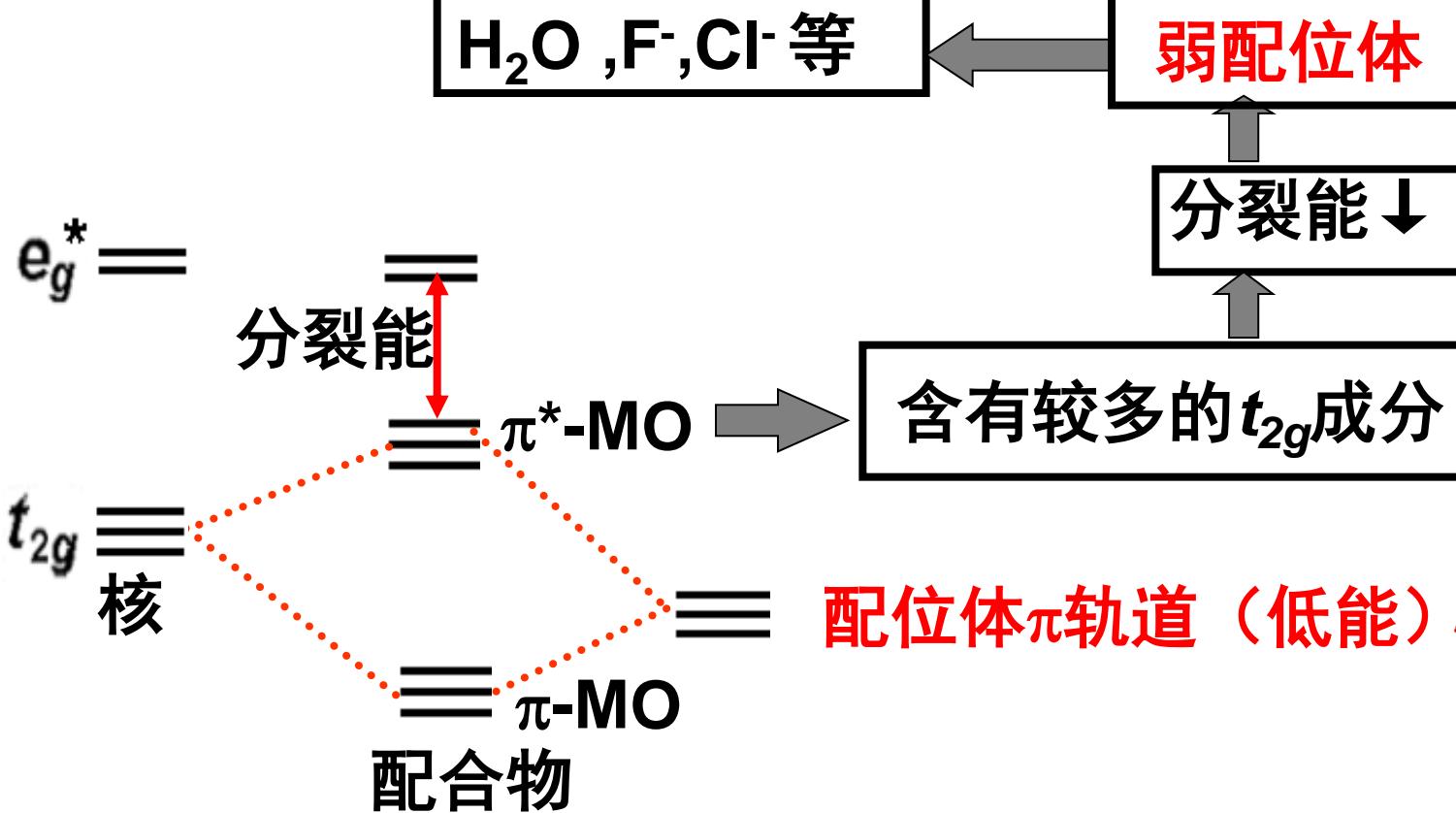


$L_3^\pi + d_{xy}$



## 轨道作用图





$F^-: 1s^2 2s^2 2p^6 \rightarrow \pi \text{型(占有)轨道} \curvearrowright$

$H_2O: (\Phi_{1s}^\circ)^2 (\Phi_{so})^2 (\Phi_{a1})^2 (\Phi_{s1}')^2 (\Phi_{2p_z}^\circ)^2$  O原子的  
参阅微课11  $2p_z$  轨道

## § 6.2 CO和N<sub>2</sub>配位化合物的结构与性质

### 6.2.1 羰基配合物

金属原子和所有CO的价电子总数=18



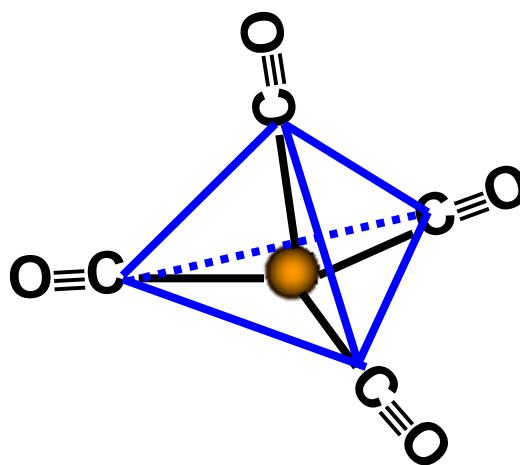
单核配合物

反之，多核配合物

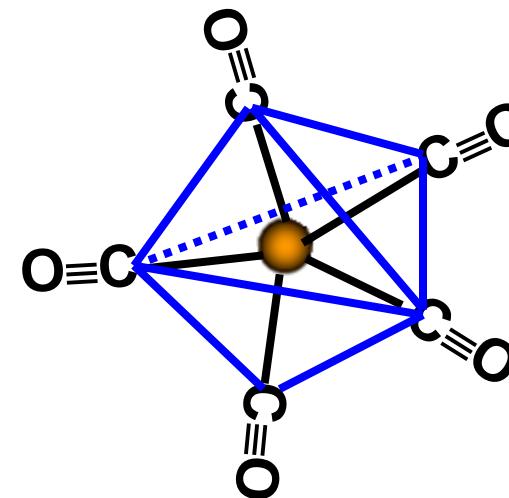
例：Ni，3d<sup>8</sup>4s<sup>2</sup>，10个价电子 → Ni(CO)<sub>4</sub> 四面体

Fe，3d<sup>6</sup>4s<sup>2</sup>，8个价电子 → Fe(CO)<sub>5</sub> 三角双锥

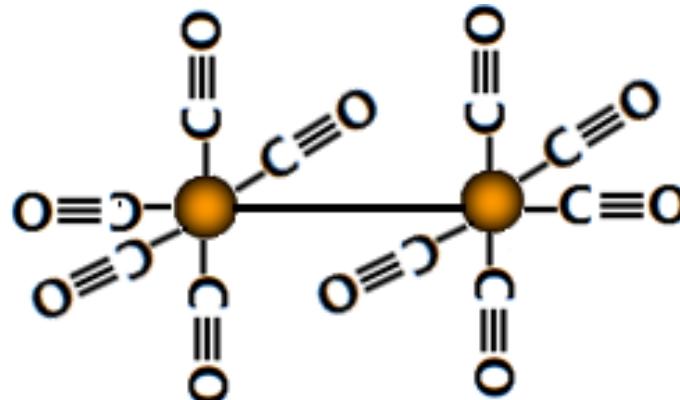
Mn，3d<sup>5</sup>4s<sup>2</sup>，7个价电子 → Mn<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub>



$\text{Ni}(\text{CO})_4$  四面体



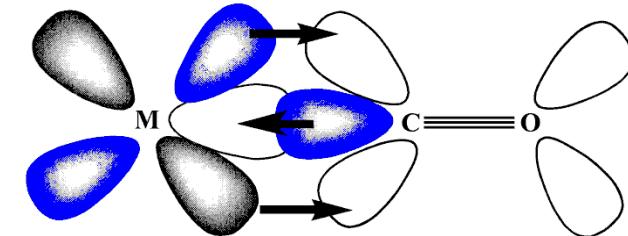
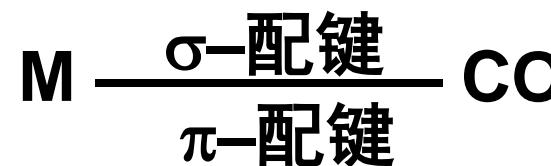
$\text{Fe}(\text{CO})_5$  三角双锥



$\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$

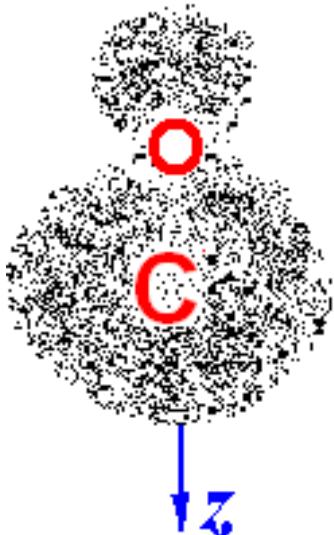


羰基化合物中：



$\sigma$ - $\pi$ 电子接受键：

羰基化合物稳定存在的根本原因

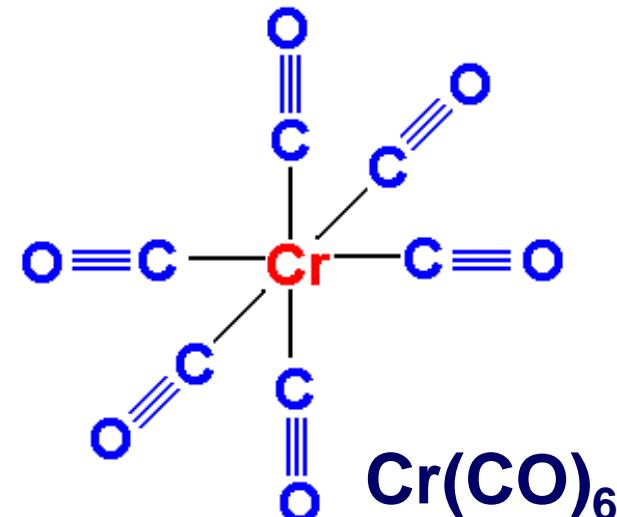


CO:  $5\sigma$ , 沿z轴 (键轴)

端基配位

电子云密  
集于C

C与M  
直接键连

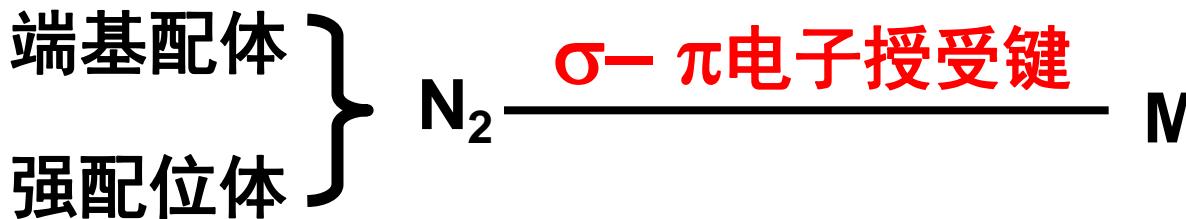
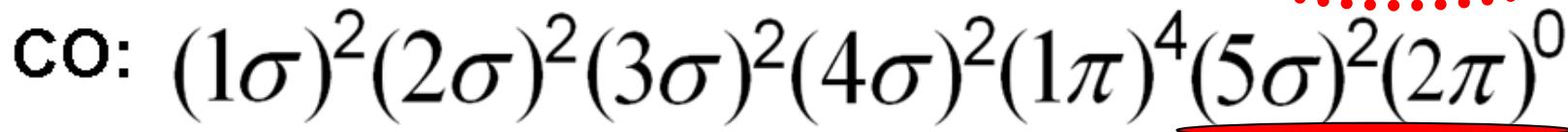
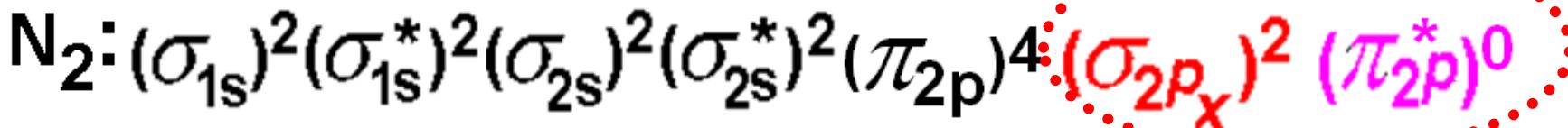




## 6.2.2 N<sub>2</sub>的配合物

二苯基膦

例： $\text{Mo}_2(\text{N}_2)_2\text{(diphos)}_2$      $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{N}_2)_2]\text{Cl}_2$



## § 6.3 有机金属配合物的结构与性质

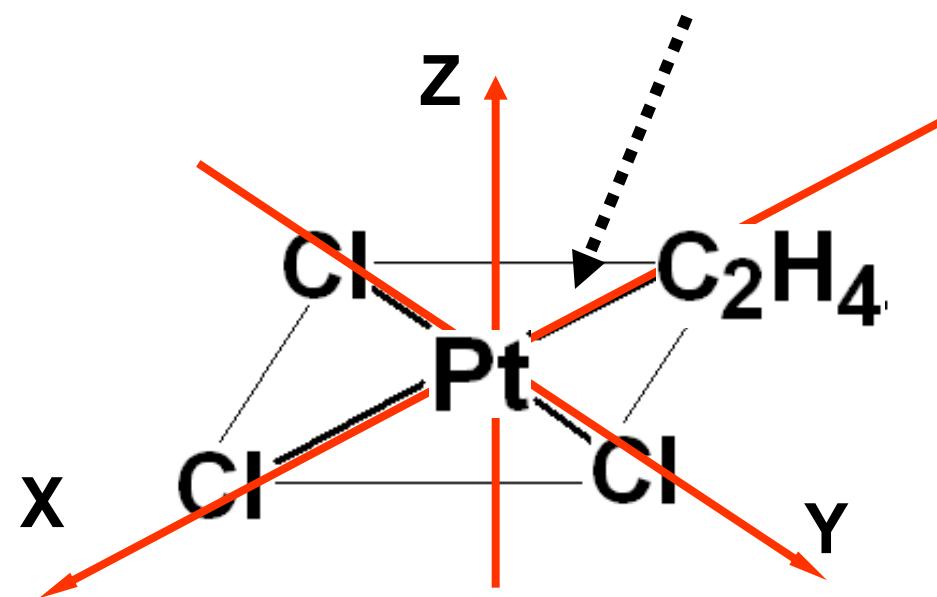
配位体： 有机基团

### 6.3.1 蔡塞盐



四配位在XY平面

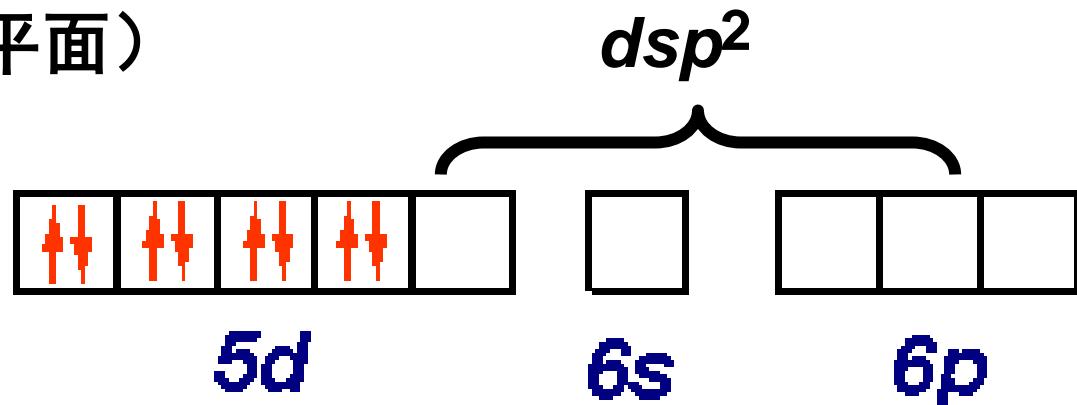
如何成键？





Pt<sup>2+</sup>: 四配位 (xy平面)

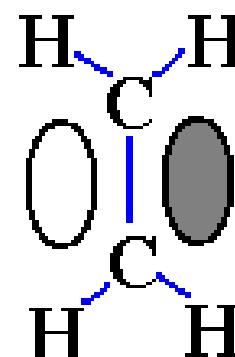
$dsp^2$



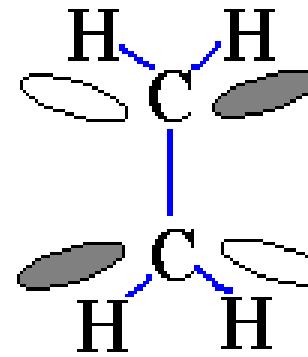
Pt<sup>2+</sup> 价轨道

**5d (有电子)**  $\rightarrow$   **$dsp^2$  (空)**

C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 前沿轨道



**$\pi$ -MO ,有电子**

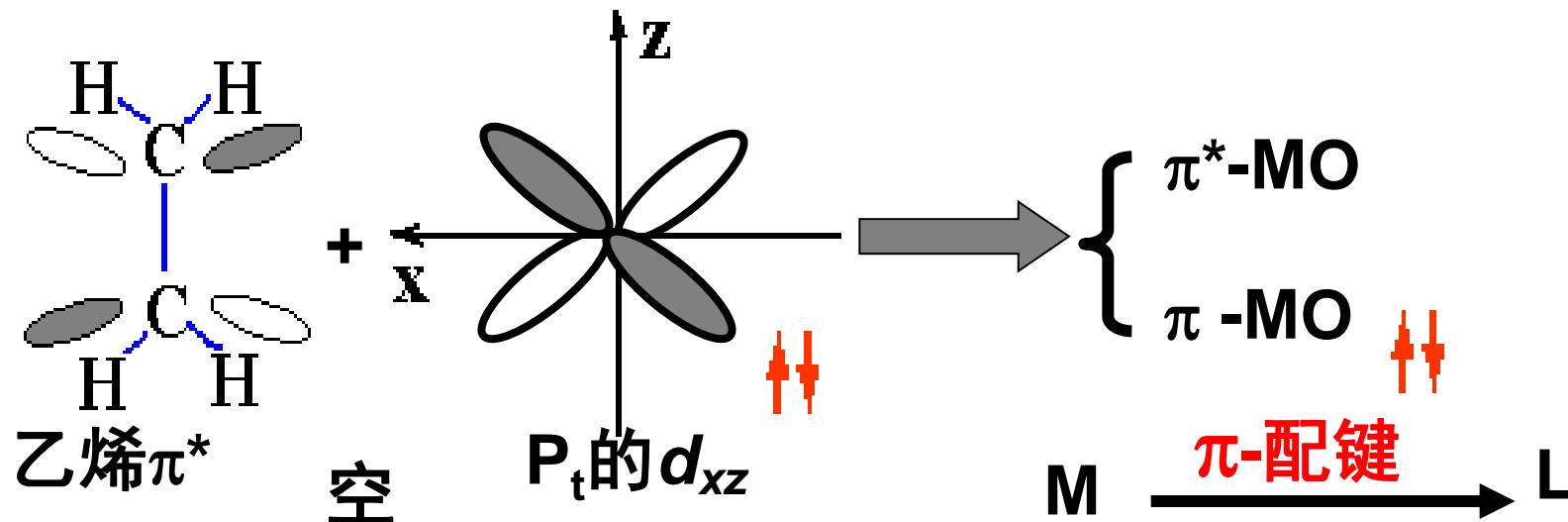
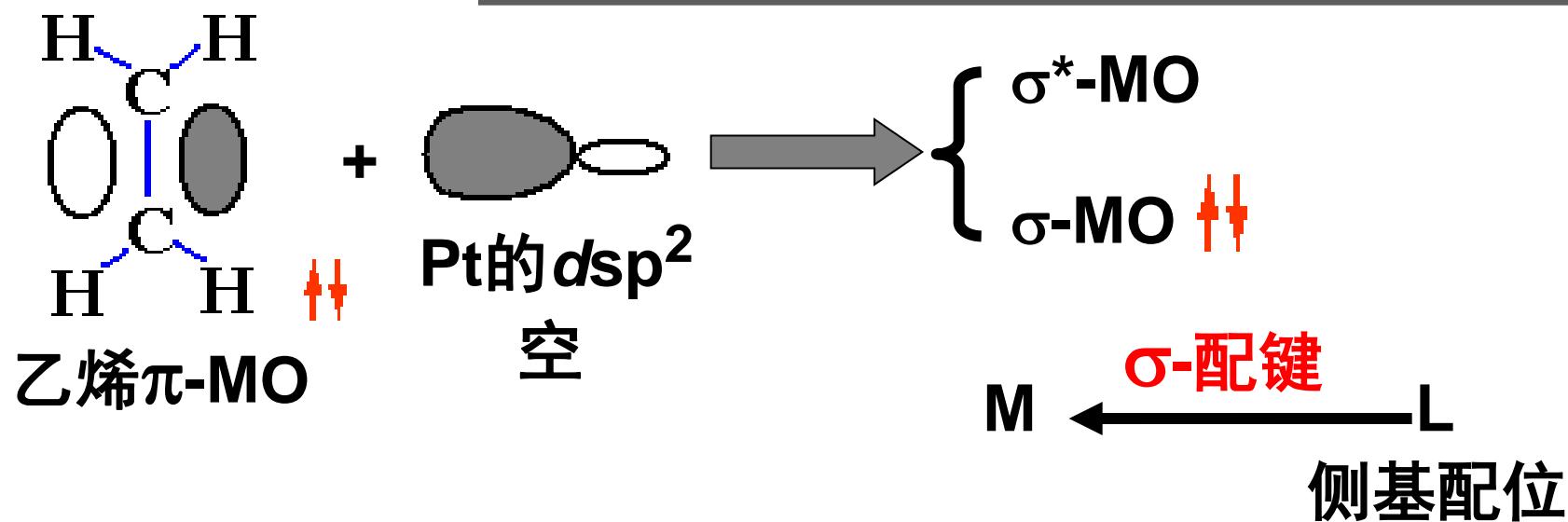


**$\pi^*$ -MO ,空**



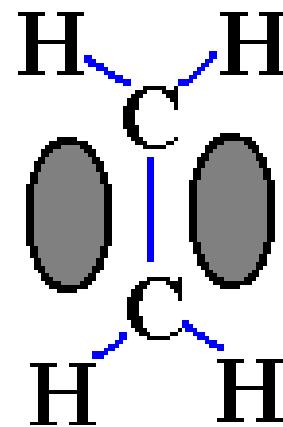
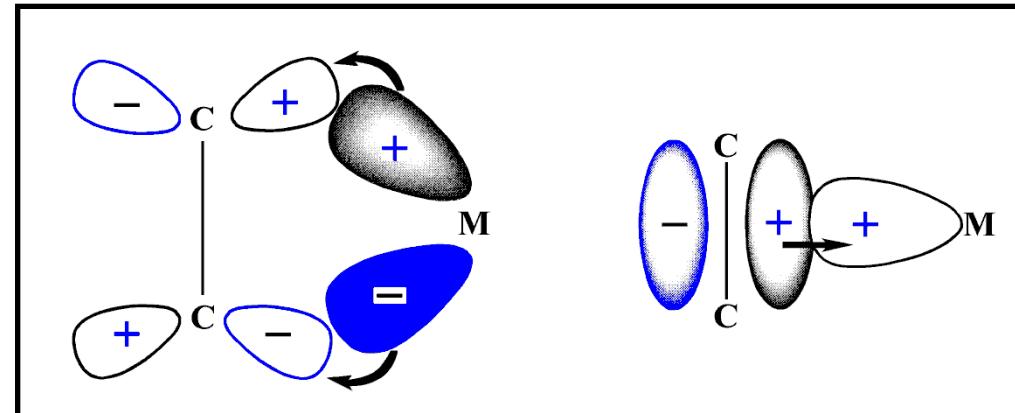
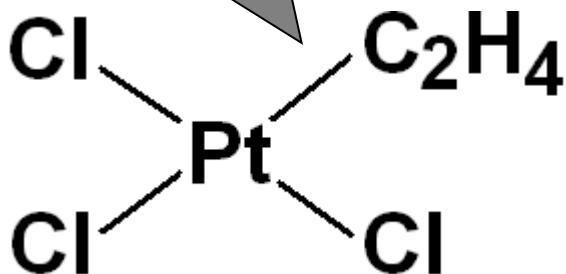
# 《结构化学》第六章

樊建芬





**σ- π电子接受键**



**侧基配位**

## 6.3.2 夹心式配合物

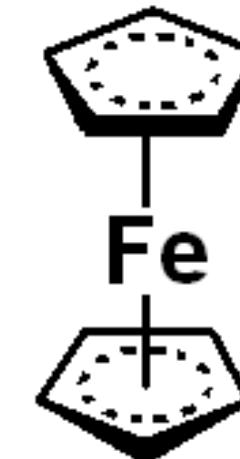
1951 年，Kealy 和Panson在合成富烯(fulvalene) 时，意外地得到了二环戊二烯基铁。

Fisher E O 等用X 射线衍射，确定其具有 $D_{5d}$ 群。

次年，Wilkinson 和Woodwand 通过红外等手段判断它具有夹心结构(sandwich structure )，并命名为二茂铁(ferrocene)。

Wilkinson 与Fisher 共同获得1973 年诺贝尔化学奖。

二茂铁



交叉式

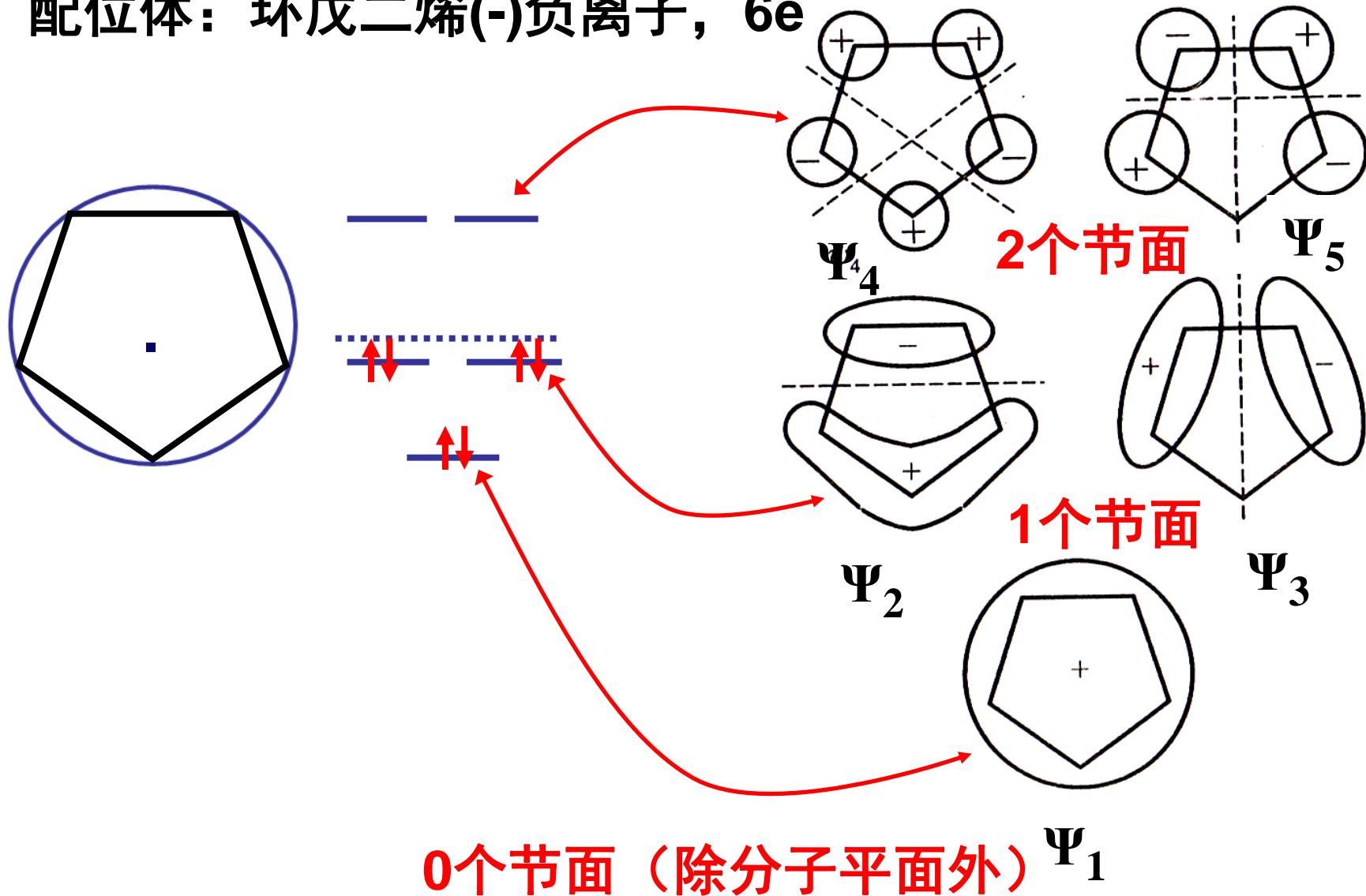
$D_{5d}$ 群

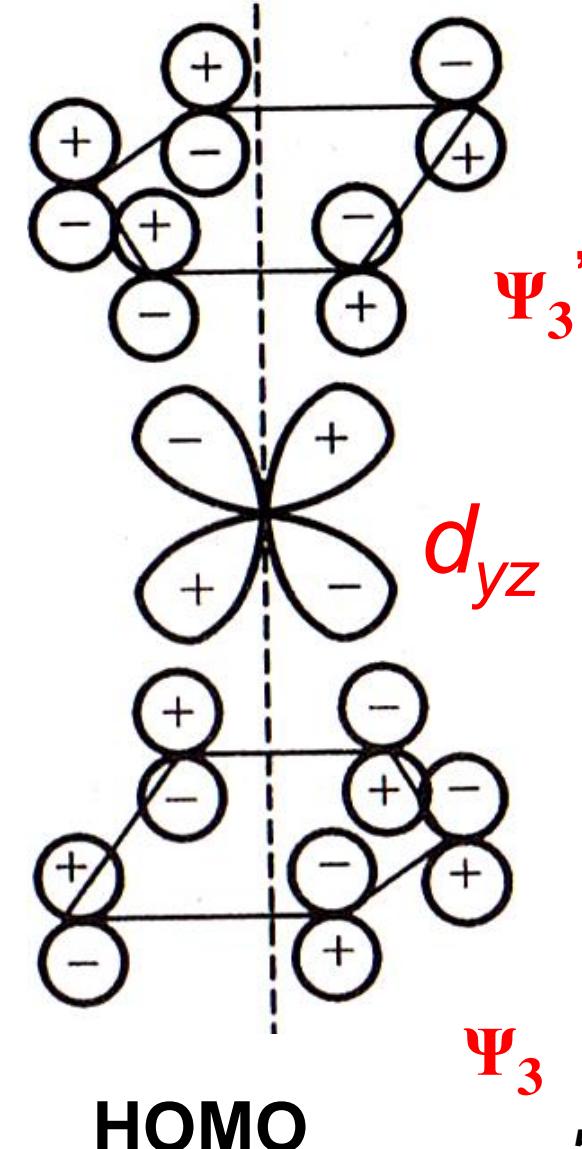
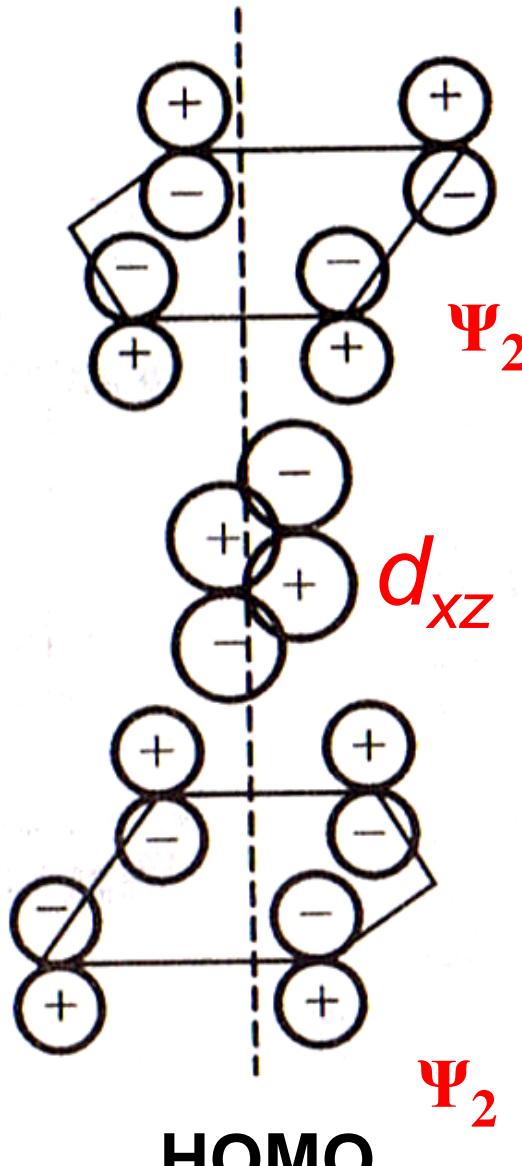
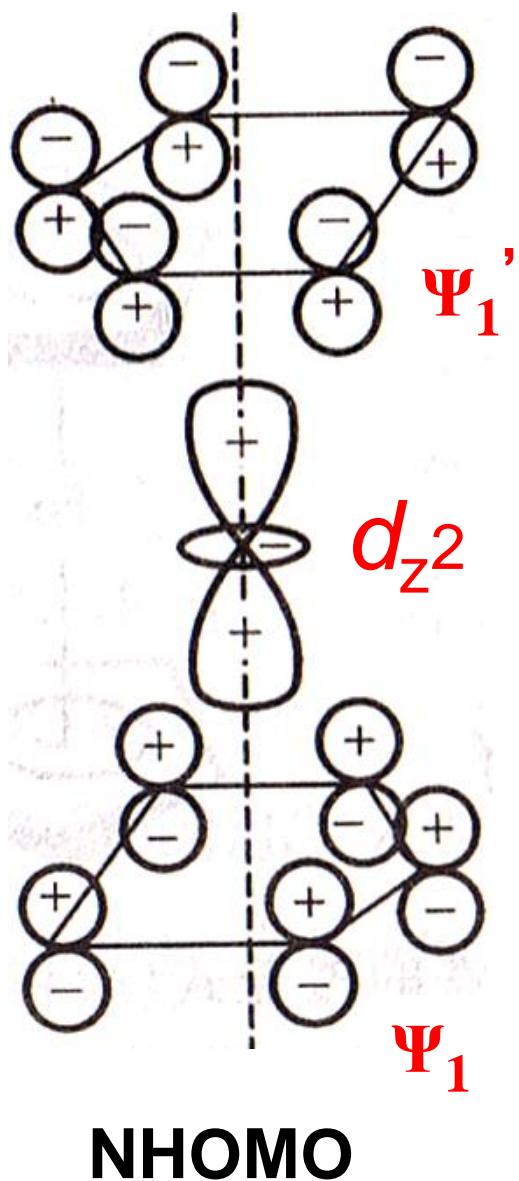
穆斯堡尔谱学数据显示，二茂铁中心铁原子的氧化态为+2，每个茂环带有一个单位负电荷。因此每个环含有6个 $\pi$ 电子，符合休克尔规则中 $4n+2$ 电子数的要求（n为非负整数），每个环都有芳香性。每个环的6个电子 $\times 2$ ，再加上二价铁离子的6个d电子正好等于18，符合18电子规则，因此二茂铁非常稳定。

二茂铁的发现展开了环戊二烯基与过渡金属的众多 $\pi$ 配合物的化学，也为有机金属化学掀开了新的帷幕。



配位体：环戊二烯(-)负离子， $6e^-$

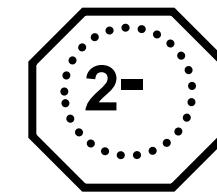
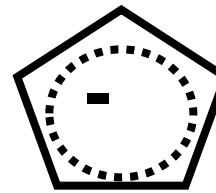
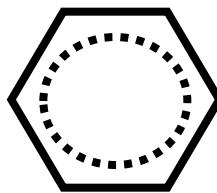






二茂铁合成以后，各种过渡金属如**Fe、Co、Ni、Mn、Cr、W、Ru**等与各种共轭环多烯所形成的双层或多层夹心化合物不断合成出来。

配位体：

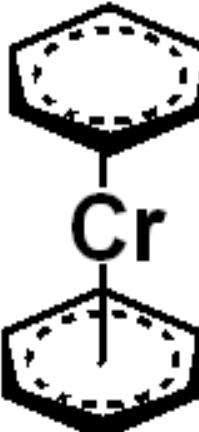


.....

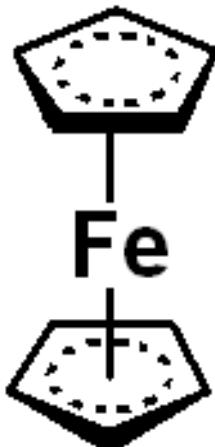
离域大π体系 —— 平面



例：二苯铬



二茂铁



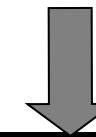
交叉式

$D_{5d}$ 群

三茂铁



键轴垂直于离域π体系的平面



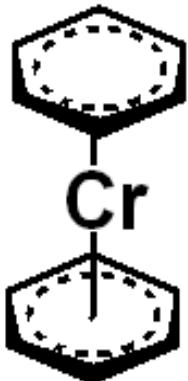
夹心  
结构

重叠型结构 ( $D_{5h}$ ) 与交错型结构 ( $D_{5d}$ )  
间的能垒仅有8-20 kJ/mol。  
各构象均可能存在





# 二苯铬中苯环与Cr原子之间如何成键？



能量

$$E_1 = \alpha + 2\beta$$

$$E_2 = \alpha + \beta$$

$$E_3 = \alpha + \beta$$

$$E_4 = \alpha - \beta$$

$$E_5 = \alpha - \beta$$

$$E_6 = \alpha - 2\beta$$

分子轨道

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{6}} (\varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3 + \varphi_4 + \varphi_5 + \varphi_6)$$

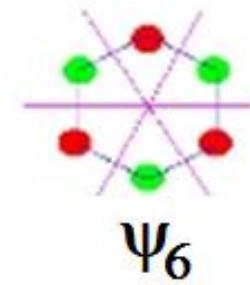
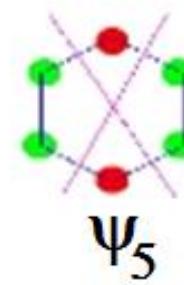
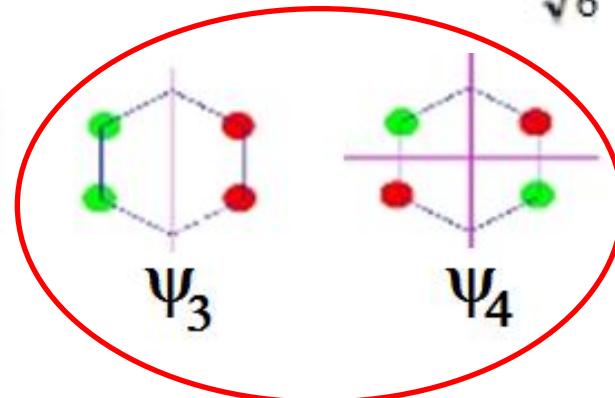
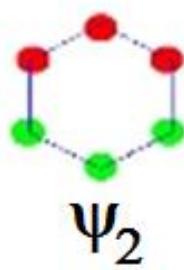
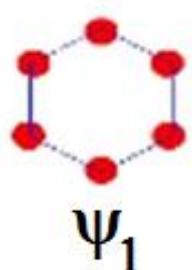
$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{12}} (2\varphi_1 + \varphi_2 - \varphi_3 - 2\varphi_4 - \varphi_5 + \varphi_6)$$

$$\psi_3 = \frac{1}{\sqrt{4}} (\varphi_2 + \varphi_3 - \varphi_5 - \varphi_6)$$

$$\psi_4 = \frac{1}{\sqrt{4}} (\varphi_2 - \varphi_3 + \varphi_5 - \varphi_6)$$

$$\psi_5 = \frac{1}{\sqrt{12}} (2\varphi_1 - \varphi_2 - \varphi_3 + 2\varphi_4 - \varphi_5 - \varphi_6)$$

$$\psi_6 = \frac{1}{\sqrt{6}} (\varphi_1 - \varphi_2 + \varphi_3 - \varphi_4 + \varphi_5 - \varphi_6)$$





过渡金属夹心化合物广泛用作光电功能材料、非线性光学材料、不对称有机合成的催化剂等。

例如： $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{Me})_2][(\text{CN})_2\text{C}=\text{C}(\text{CN})_2]$ 是第一个被发现的金属有机铁磁性化合物。

又如非线性光学材料二茂铁基团的吡啶季胺盐，其粉末倍频效应为尿素的220倍。

手性膦基二茂铁胺的金属配合物可用作 $\beta$ -羟基- $\alpha$ -烷基氨基酸的不对称合成催化剂，对映选择性很高。

## § 6.4 原子簇化合物的结构与性质

{ 具有金属—金属键的多核化合物  
  { 具有非金属—非金属键的多核化合物

本节：过渡金属簇合物及碳簇合物C<sub>60</sub>等。

### 6.4.1 过渡金属簇合物

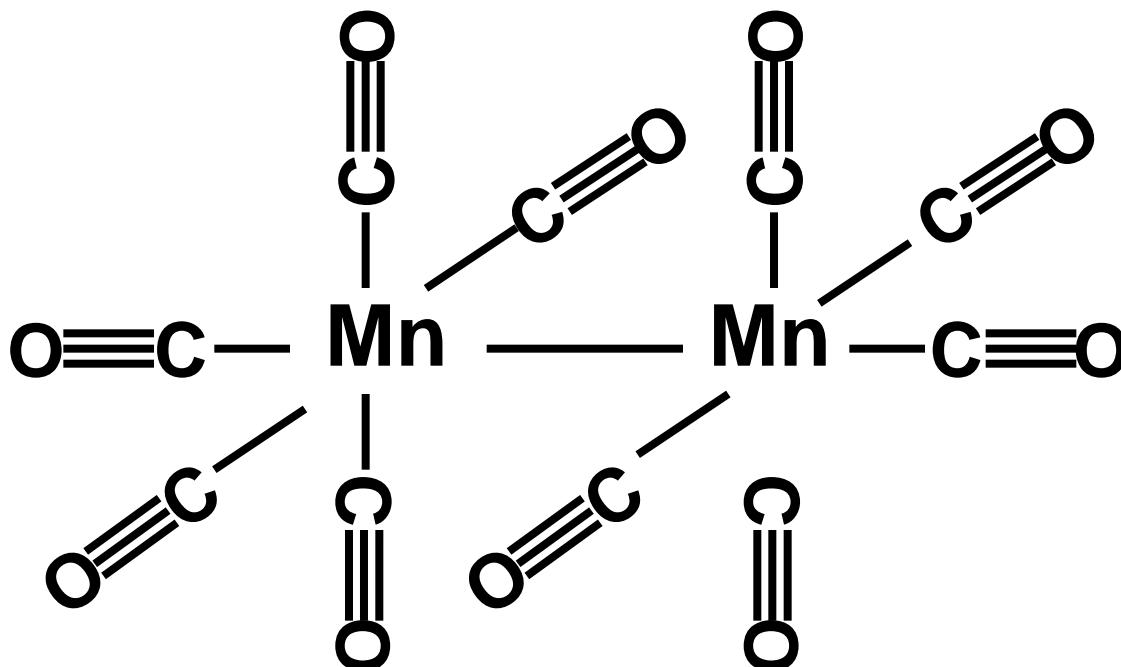
#### 6.4.1.1 三种分类方法

- ① 羰基簇和非羰基簇
- ② 低核簇和高核簇
- ③ 同核簇和异核簇



# 双核簇合物 $Mn_2(CO)_{10}$

属于低、同核羰基簇合物。



## 6.4.1.2 簇合物的18电子规则和核骨架的几何构型

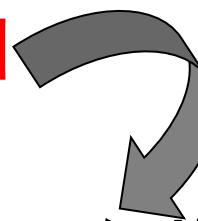
18电子规则：

$$N_{M-M} = \frac{1}{2} (18n - N_e)$$

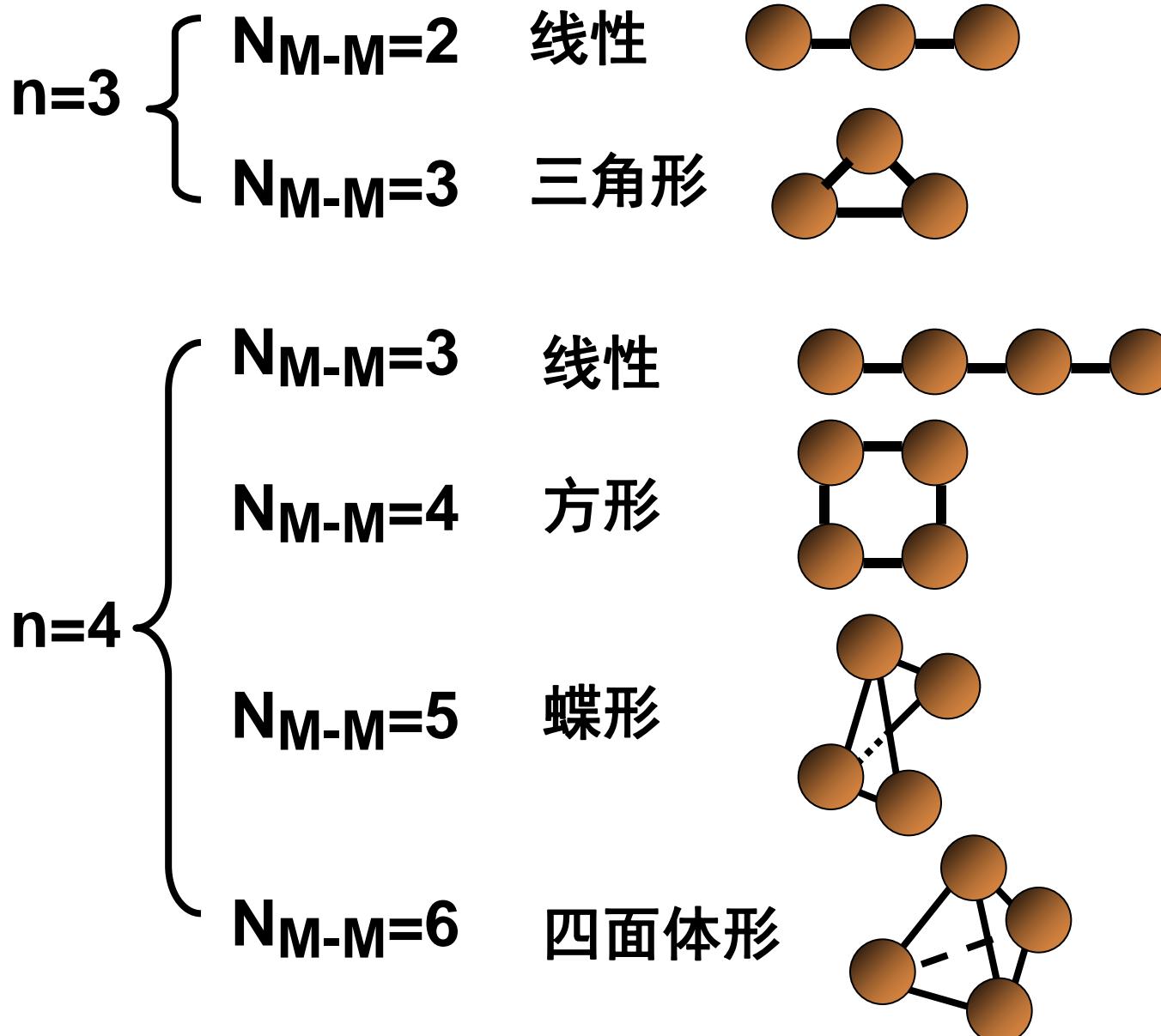
$n$ : 金属原子数 (适用于:  $n \leq 4$ )

$N_e$ : 配位体提供的配位电子 + 金属价电子

$N_{M-M}$ : 金属键数目



判断簇合物的几何构型



例1：Co<sub>4</sub>(CO)<sub>12</sub>

Co: 3d<sup>7</sup>4s<sup>2</sup>, 价电子9个

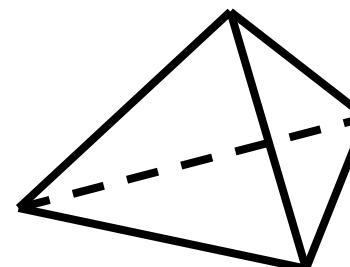
CO: 各提供2个配位电子

$$N_e = 9 * 4 + 2 * 12 = 60$$

$$N_{M-M} = \frac{1}{2} (18n - N_e) = \frac{1}{2} (18 * 4 - 60) = 6$$

四个Co原子构成一正四面体。

整个分子结构？





例2：Os<sub>5</sub>(CO)<sub>16</sub>

Os: 5d<sup>6</sup>6s<sup>2</sup>, 价电子8个

CO: 提供2个配位电子

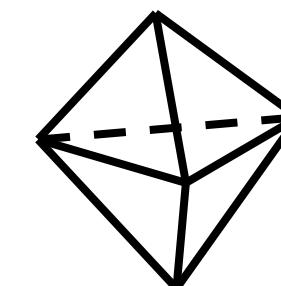
$$N_e = 8 \times 5 + 2 \times 16 = 72$$

$$N_{M-M} = \frac{1}{2} (18n - N_e) = \frac{1}{2} (18 \times 5 - 72) = 9$$

5个Os原子构成一三角双锥。

整个分子结构？

P201 表6.6



## 6.4.2 碳笼烯

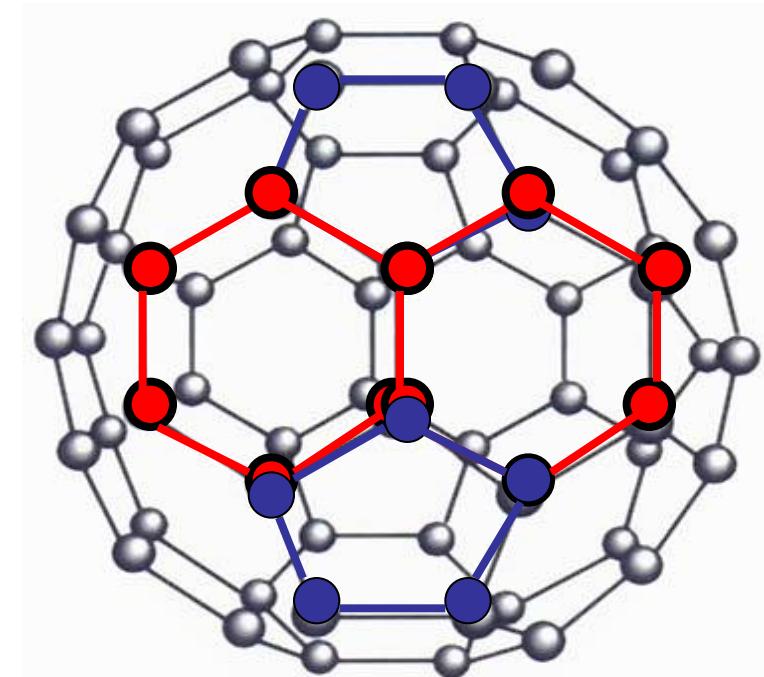
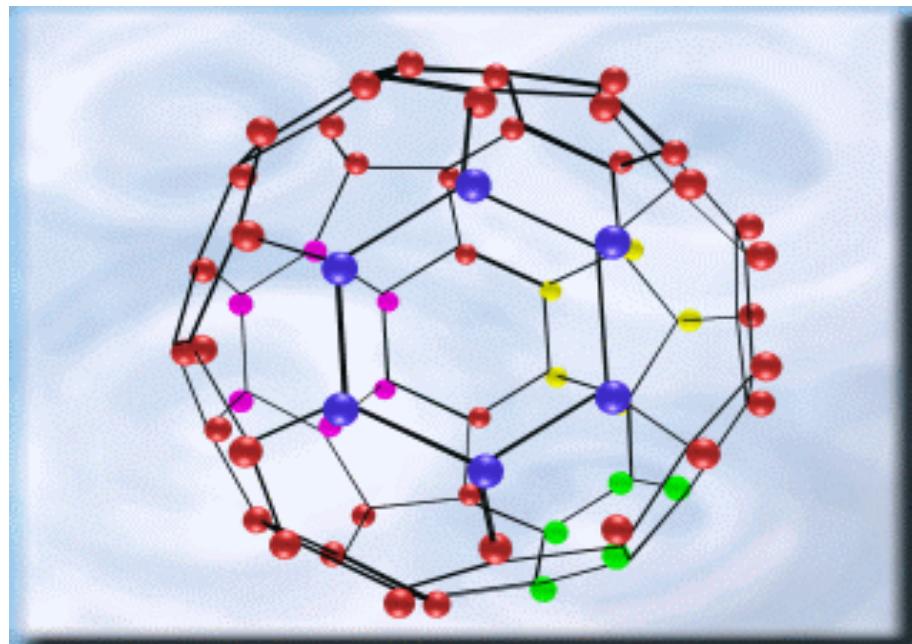
1985 年，Kroto H W 和Smalley R E 等用时间飞行质谱在激光轰击石墨所得蒸气中发现了含量最高的C<sub>60</sub>，并建议它为足球状几何构型。

1990 年，Kratschmer W 等用红外确定了的C<sub>60</sub>分子结构。

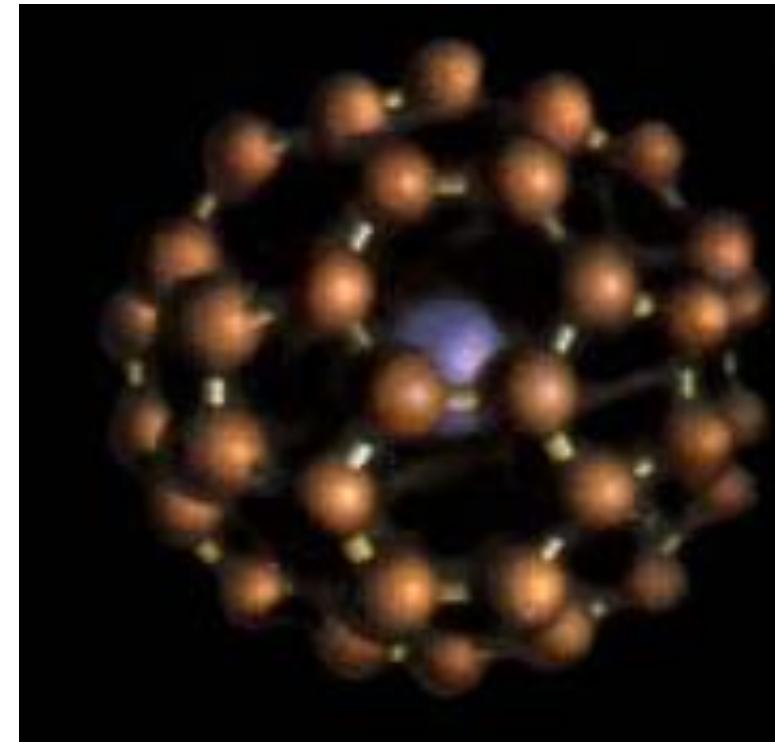
1996 年，Curl R F Jr 、Kroto 和Smalley 为此荣获诺贝尔化学奖。



$C_{60}$ 结构如足球，由12个五元环和20个六元环围成，碳原子位于这32面体的60个顶点。



每个C取 $sp^2$ 杂化，与相邻的3个C形成 $\sigma$ 键，剩余的垂直于球面的 $p$ 轨道在笼面外  
“肩并肩”形成离域 $\pi$ 键。

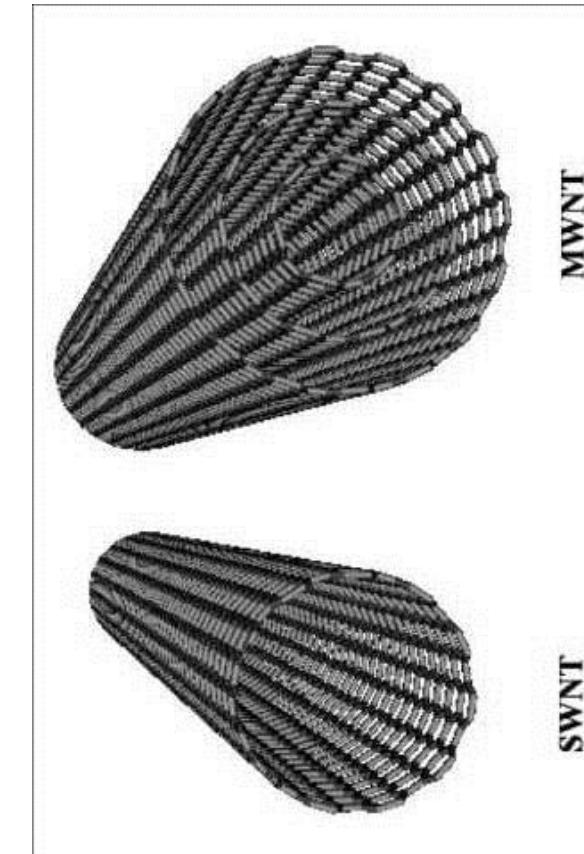
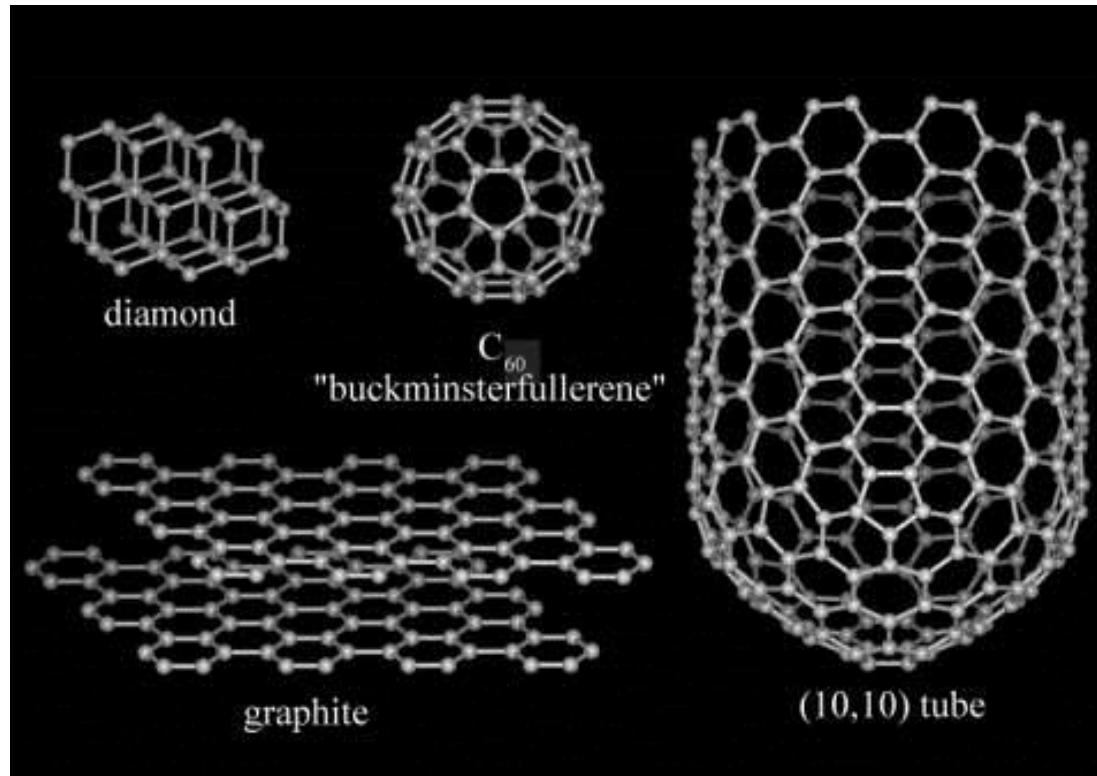


这个离域 $\pi$ 键的骨架是非平面的，所以 $C_{60}$ 的芳香性较弱，具有较强的反应性，可发生加成、聚合反应。金属原子可进入笼内形成 $C_{60}$ 为外壳的包合物。



研究发现碱金属掺杂后的C<sub>60</sub>具有超导性，超导转变温度为18 K。

1991年Iijima S发现了管型高碳原子簇，即纳米碳管或巴基管，它们有单层与多层之分。



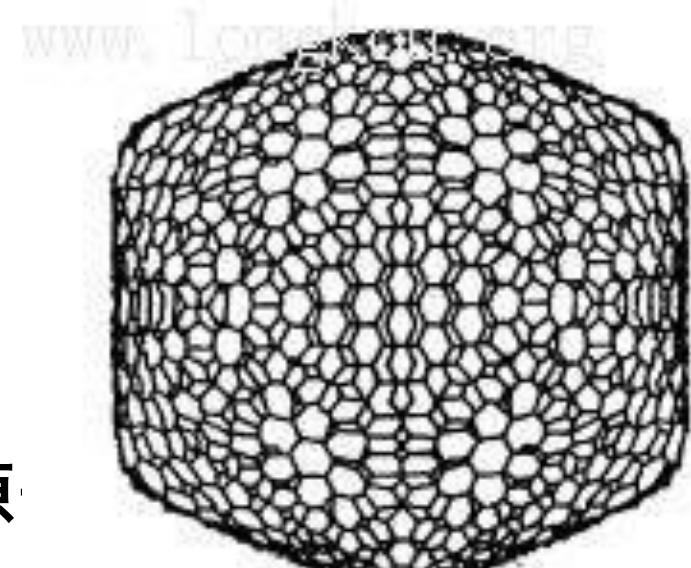


1992年，Ugarte D用电子轰击石墨，发现多达70-80层同心笼型的巴基葱，即**多层巴基球**。

1997年，Jacobsen R L 和 Monthioux M 发现了锥型高碳原簇，**巴基锥**。

同年，Liu J、Dai H J 和Hafner J H 观察到由碳管卷成的轮胎状的**巴基胎**。

1996年，Curl R F Jr 、Kroto 和Smalley 为此荣获诺贝尔化学奖。



巴基葱结构示意图