

进展与评述

混合价化合物及其在新兴领域中的研究进展

王尧宇* 时 茜 张逢星 史启祯

(西北大学化学系, 西安 710069)

本文介绍了混合价化合物的概念、发展史、分类及在生命体系、导电材料和矿物学等新兴领域中的研究进展。

关键词: 混合价化合物 研究进展
分类号: O614

无机化合物

早在1967年, Robin和Day曾感叹:“混合价化学是无机化合物的一个被忽略的角落”^[1]。但随着人们对混合价化学认识的不断深入以及它在颜料、陶瓷、矿物、生物体系及超导材料等方面独特的作用, 该领域的研究已越来越引起人们的兴趣。参加这一领域研究的不仅有化学家、生物学家, 还有物理学家和地质学家等。混合价化合物的研究已成为一门跨学科的前沿性研究课题^[2]。

1 定义和历史简介

混合价化合物是指化合物内的某一元素含有两种明显不同氧化态的一类化合物。例如: $\text{Cu}^I \text{Cu}^{II} [\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}]_5 (\text{imH})_3 (\text{H}_2\text{O})^{3-}$ 和 $[\text{Fe}^{II} \text{Fe}^I \text{O}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_6 (3\text{-Cl-py})_3] \cdot 3\text{-Cl-py}$ ^[3], 前者中Cu的氧化数既显+1, 又显+2, 后者中的Fe既显+2, 又显+3。混合价大多出现在金属离子中, 有时也出现在一些离域的阴离子单元中, 如酞菁Pc与 La^{3+} 形成的夹层化合物 $\text{La}(\text{Pc})_2$, 该化合物中既含有一个-1价的Pc配体, 又含有一个-2价的Pc配体。

1704年人们就合成了第一个混合价无机化合物普鲁氏蓝 $\text{K}[\text{Fe}^I \text{Fe}^{II} (\text{CN})_6]$ 。在18世纪, 该化合物广泛应用于颜料和墨水, 在此期间, 又陆续发现了其它的 Fe^I 和 Fe^{II} 形成的化合物。十八世纪末期, Alfred Werner^[4]指出 $\text{Pt}^I\text{-Pt}^{II}$ 的草酸盐和钨青铜中也含不同氧化态的金属离子成分。20世纪初期, 人们已认识到这类无机化合物颜色较深是由于两种不同氧化态的金属离子相互作用的结果。Hofmann第一次系统地阐述了普鲁氏蓝和其它含铁的混合价物种具有混合氧化态^[5]。量子力学理论建立以后, 人们才明白这类物种具有较深的颜色是由于化合物内价间电子转移所致。受有机颜料通常是一些含有“价振荡”的非饱和物种的启示, Hofmann和Hoschele于1915年提出了混合价化合物的“价振荡”的概念。一个有代表性的实例是“Ce-U蓝”⁽¹⁾。



1

收稿日期: 1998-11-30。 收修改稿日期: 1999-03-31。

国家自然科学基金资助项目(No. 29831010)和南京大学配位化学国家重点实验室基金资助项目。

* 通讯联系人。

第一作者: 王尧宇, 男, 37岁, 博士, 副教授, 研究方向: 物理无机化学。

1922 年, Well 得到了与 Hofmann 的“价振荡”概念相同的结论, 并进一步指出, “价振荡”导致了化合物导电性的提高^[2]。这一阐述与早期研究所得到的浅色(白, 粉红, 灰和黄)的无机化合物粉末不导电, 而深颜色的无机化合物粉末(如钨青铜等)导电的结论一致。到本世纪初期, 人们还经常把化合物具有较深的颜色与混合价联系在一起, 以致许多深色无机盐被错误地描述为混合价。直到晶体场理论和配位场理论被广泛接受之后才得到纠正。

2 分 类

自 1967 年以来, 混合价化合物的研究得以快速发展, 主要标志是 Robin 和 Day 总结了混合价体系的化学性质^[1], Allen 和 Hush^[3]分别用量子力学理论描述了这些体系, Robin 和 Day^[4,6]依据配位场理论对混合价化合物进行了分类(见表 1)。

表 1 四类混合价化合物的特征

Table 1 Characteristics of the Four Classes of Mixed Valence Compounds

| class I | class II | class III -A | class III -B |
|---|--|--|--|
| metal ions in ligand fields of very different symmetry and/or strength, i. e. tetrahedral vs octahedral | metal ions in ligand fields of nearly identical symmetry, differing from one another by distortions of only a few tenths Å | metal ions indistinguishable but grouped into polynuclear clusters | all metal ions indistinguishable |
| $\alpha = 0$, valences very firmly trapped | $\alpha > 0$, valences distinguishable, but with slight delocalization | α maximal locally | α maximal; complete delocalization over the cation sublattice |
| insulator; resistivity of $10^{10}\Omega \cdot \text{cm}$ or greater | semiconductor; resistivity in the range $10-10^7\Omega \cdot \text{cm}$ | probably insulating | metallic conductivity; resistivity in the range $10^{-2}-10^{-6}\Omega \cdot \text{cm}$ |
| no mixed valence transitions in the visible region | one or more mixed valence transitions in the visible region | one or more mixed valence transitions in the visible region | absorption edge in the IR, opaque with metallic reflectivity in the visible region |
| clearly shows spectra of constituent ions, IR, UV, Mössbauer | shows spectra of constituent ions at very nearly their normal frequencies | spectra of constituent ions not discernible | spectra of constituent ions not discernible |
| magnetically dilute, paramagnetic or diamagnetic to very low temperatures | magnetically dilute, with both ferromagnetic and antiferromagnetic interactions at low temperatures | magnetically dilute | either ferromagnetic with a high Curie temperature or diamagnetic, depending upon the presence or absence of local moments |

混合价化合物可分为三大类。第 I 类混合价化合物中处于 A 态和 B 态的不同价态的离子具有不同的配位环境和对称性, 配位场强度也不同。处于 A 态的金属离子和处于 B 态的金属离子可以被辨认出来。如果电子从 A 态跃迁到 B 态, 需要克服 A 态和 B 态之间较大的能量差, 而且 A 态和 B 态的金属离子配位环境也需要重组。对于这类混合价化合物而言, 描述两种状态的混合度系数 α 一般为 0。第 II 类混合价化合物含有部分离域键的性质, 处于 A 态和 B 态的不同价态的金属离子通常具有相近的配位环境。一般情况下, 联系两种状态的电子在两种状态上出现的几率不一定相同, 两种状态的金属-配体间距也略有不同, 并随着价间电子的转移而发生相应的轻微变化。电子转移的难易与两状态间的振动势有关^[7,8], 描述这类混合价化合物中两种状态的混合度系数 $\alpha > 0$ 。第 III 类混合价化合物中, A 态和 B 态之间含有非常强的

离域键,处于两状态的金属离子具有完全相同的配位环境和对称性。电子在两状态间转移所需要的能量为 0,描述两种状态的混合度系数 α 很大。根据多个金属离子(单独不可辨认)形成的多核簇在晶体结构中是否可以辨认,又将第 III 类混合价化合物划分为 II-A 和 II-B 两类。

KCr_3O_8 属于第 I 类的混合价化合物,它含有明确的 Cr^I 和 Cr^{II} ,而且 Cr^I 与 Cr^{II} 之间没有相互作用。1979 年 coucouvanis 报道的具有深蓝色反磁性的阴离子 $[Cu^I/Cu^{II}(S_3CR_2)]^-$ (图 1)^[9] 是第 I 类混合价化合物的又一典型实例,与一般常见的 d^9 电子结构的 Cu^I 离子一样,该化合物中的 Cu^I 离子位于一个含有四重对称轴的平面四方的环境中。每个 Cu^I 离子键合三个 S 原子,所有 Cu^I 离子具有相同的配位环境,彼此间在配合物分子中具有四重对称轴。二种价态的 Cu 离子处于不同的配位环境中,而且二种 Cu 离子所处环境的对称性很难相互转换。另一个特别有趣的第 I 类混合价化合物是用于治疗 Wilson 疾病(又叫血铜蓝蛋白缺乏症,一种无法排泄过量 Cu 的遗传性功能紊乱症)具有深紫色的 D-青霉胺^[10],该化合物中含有一个混合价簇阴离子 $[Cu^I_4/Cu^{II}_2L_2Cl]^{2-}$ ($L = -S-CMe_2-H(NH_2)CO_2-$),其中 8 个 Cu^I 离子围绕着中心 Cl^- 离子形成立方笼,6 个具有近似平面四方构型的 Cu^{II} 分别位于立方笼的六个面之外(图 2)。 $Cu^I_2/Cu^{II}_2[CH_2=C(CH_3)COO]_4(PPh_3)_4(CH_3OH)_2$ ^[11] 也属于第 I 类混合价化合物, Cu^I 离子具有四面体形配位环境,而 Cu^{II} 离子则具有四角锥形的配位环境。

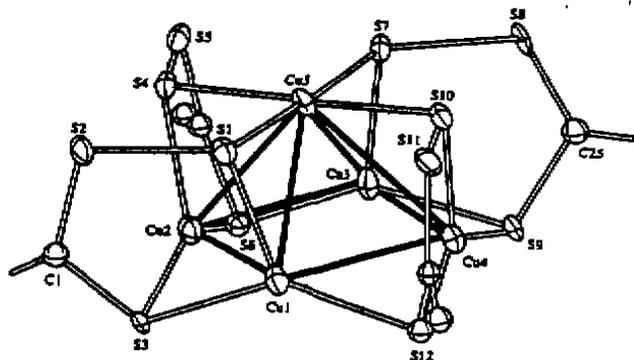


图 1 簇化合物 $[Cu_5(t-Bu_2DEDS)_2]^{2-}$ 的分子结构
Fig. 1 Molecular structure of the $[Cu_5(t-Bu_2DEDS)_2]^{2-}$ cluster (DEDS = $[S_2C(S)C(CO_2Et)_2]^{2-}$)

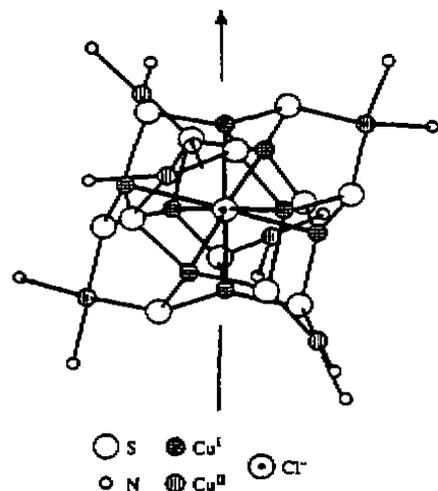


图 2 Cu-青霉胺簇状化合物中 Cu-Cl-N-S 骨架图
Fig. 2 Cu-Cl-N-S framework of the copper-penicillamine cluster (showing the three-fold axis through two Cu^I atoms and the central Cl)

Pt^I/Pt^{II} 的化合物 $PtXX'_2$ ^[12] (其中 X 为一个胺配体, X' 为卤素离子) 是一个属于第 I 类的混合价化合物,其中 $Pt(II)$ 的配位环境接近于平面正方形, $Pt(I)$ 的配位环境接近于八面体。虽然二者的配位环境不完全相同,但两离子间可以充分地相互作用,甚至可发生电子转移。普鲁氏蓝是这类混合价化合物的另一实例^[12],其立方晶格中的 $Fe(II)$ 和 $Fe(III)$ 周围分别由配体 CN^- 的 C 原子和 N 原子按八面体方式配位,桥氰离子为两状态间的电子跃迁提供了一条通道,从而显示蓝色。

第 II 类混合价化合物中由于形成共价性或金属性的金属-金属键而导致电荷离域化。例如青铜色的金属性导体 $Ag_2F^{[6]}$ 中含有金属-金属键键合的带有正电荷的 Ag 原子层,故其属于

迁 2 之间的能量差与 Cu(II) 在正方形配位场中最低跃迁 A 的能量相等。与定域的平面正方形 Cu(II) 配合物中发生 A、B、C 三种跃迁情况不同,该混合价体系中则共有 4 种跃迁发生。价间电子跃迁的强度是配位场中电子跃迁强度的 100~1000 倍。

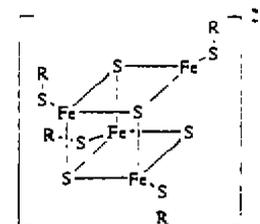
在 Robin 和 Day 之后的 1978 年, Piepho, Krawsz 和 Schatz^[13] 以价键法为基础,首次精确解出了混合价共振体系的薛定谔方程,提出了 PKS 模型。Schatz^[14] 和 Piepho^[15~18] 等分别对该模型进行了修正,修正后的模型增加了轨道振动常数。

Piepho 分子轨道模型^[15] 运用了包括价域体系的 MOs 在内的标准 MO 理论,成功地解释了诸如 Creutz-Taube 离子这样的含有桥配体的混合价体系,利用这一模型绘制的 Creutz-Taube 离子的分子轨道示意图见图 4。

4 几个新兴领域中的混合价研究

4.1 生命体系中的混合价

生命体系为我们提供了一个研究混合价化合物重要场所,如研究混合价参与能量储存和能量转移的方式,研究光合作用中光能转变为化学能的反应活性,研究氧化还原反应中混合价所扮演的角色等。该领域中的混合价研究已取得了许多成果^[19]。数种含有混合价金属簇的化合物已被鉴别出来,其中包括几个含有多种氧化态的金属离子以不同的结合方式形成的簇。四核的 Fe-S 体系和与之有关的 Fe₂ 和 Fe₃ 配合物^[14,20] 与蛋白质中的氧化还原过程相联系。蛋白酶要么在膜上运动,要么被固定在膜上。以铁氧蛋白氧化态形式存在簇单元由混合价 [Fe₄S₄(SR)₄] 单元组成。Holm 及其同事得到了模拟化合物 [Fe²⁺Fe³⁺S₄(SR)₄]²⁻ (2)^[1]。与之相关的一个立方烷 Fe₄S₄ 单元也存在于高电势的铁蛋白(HPIP)中。虽然从模型研究中可以看到结构信息,但引起蛋白质内部这些簇化物电势不同的原因还没有被充分认识(HPIP, -150/+400 mV, 铁氧蛋白, -300/-600 mV)。有一点可以肯定,蛋白质完全支配了簇化物的结构,致使各种蛋白质内的电势不同。



2

有机酸与 Fe(I, II) 形成的混合价簇状化合物也引起了众多科学家的兴趣,因为这些簇状化合物据认为是生物矿化过程和铁蛋白形成过程中的中间体^[20]。Caneschi 模拟合成了 Fe₁₂(O)₂(O₂CCH₂Cl)₅Cl₆·7(CH₃O)₁₈(CH₃OH)₄^[21], Taft 模拟合成了 Fe₁₂(O)₂(O₂CCH₃)₆(CH₃O)₁₈(CH₃OH)₄ 和 Li[Fe₁₂(O)₂(O₂CCH₃)₁₀(CH₃O)₁₄(CH₃OH)₂]^[22,23], 他们成功地测出了这些簇状混合价化合物的结构,并对其磁性和电性进行了充分的阐述,为人们认识生物矿化过程和铁蛋白形成过程提供了重要信息。

生命体系中含有许多带有咪唑基的化合物,研究它们与 Fe(I, II) 形成的混合价化合物具有重要意义^[24]。Vaira 成功地模拟合成了这类混合价化合物 [FeL][FeCl₄]Cl, (L=1, 4, 7-tris(pyranzol-3-ylmenthyl)-1, 4, 7-triazacyclononane)^[25], 测出了该混合价化合物的晶体结构,研究了其磁性、电子转移过程性和反应活性。

人们对 Fe(II, II) 的混合价金属有机化合物知之甚少^[26,27]。最近, Diaz 模拟合成了一系列 [Cp(dppe)Fe-(μ-CN)-Fe(dppe)Cp] 混合价金属有机化合物(其中 dppe=双膦配体, Cp=环戊二

烯基)^[24]。实验和理论研究表明该化合物属于第 I 类混合价化合物,金属间存在着强烈的电子转移。

Wieghardt 研究了模拟配合物 $[LFe^I(OH)_3Fe^II L]$ (L = 多齿配体)^[14],该配合物中两种不同价态金属离子之间存在着反铁磁性偶合,虽然两种价态是离域的,但存在平行自旋。

被深入研究的生命体系中另一个重要的混合价体系是双核 Mn 过氧化氢酶和水光合氧化过程中的四核锰^[14,29]。虽然研究工作尤其是运用 ESR 谱对物质进行表征方面取得了相当进展,但由于缺乏好的模型,研究遇到了很多困难。研究已经发现在双核 Mn 过氧化氢酶中,存在四种组合,它们是 $Mn^I Mn^I$ 、 $Mn^I Mn^{II}$ 、 $Mn^{II} Mn^{II}$ 和 $Mn^I Mn^{II}$ 。其混合价态在本质上对过氧化氢歧化无催化作用。Dismukes 提出了一个包括以上各种组合的 Mn 过氧化氢酶机理^[14,30]。

人们对生命体系中 $Cu(I, II)$ 混合价配合物也给予了极大的关注。Karlin 模拟研究了生物体系中一个含有 Cu 的混合价体系,提出了吸收和释放 O_2 的运动机理^[31]。有机酸与 $Cu(I, II)$ 混合价配合物的模拟研究也已取得了部分成果,到目前为止,人们共合成了五种这类配合物^[3,11],它们分别是 $\{Cu^I Cu^II (CH_3COO)_6 [P(OEt)_3]_2\}_n$ 、 $Cu^II_2 Cu^I_2 (CH_3COO)_6 (PPh_3)_4$ 、 $[Cu^II_2 Cu^I_2 (NH_3CH_2COO)_4 Cl_6]_n$ 、 $Cu^II_2 Cu^I_2 [CH_2 = C(CH_3)COO]_4 (PPh_3)_4 (CH_3OH)_2$ ^[11] 和 $Cu^I Cu^II [CH_2 = C(CH_3)COO]_5 (imH)_3 (H_2O)$ 。这五种化合物具有不同的结构类型,但具有某种内在的联系,它们之间的相互转换机理最近已被提出^[31]。二元有机酸与 $Cu(I, II)$ 混合价化合物也于近期首次被报道, Darensbourg 成功的合成了模型化合物 $(PPh_3)_4 Cu^II Cu^I (OOCCH_2COO)_2$ 和 $(Cy_3P)_4 Cu^II Cu^I (OOCCH_2COO)_2$,虽然两种化合物组成相似,但却具有不同的晶体结构类型^[32]。

4.2 导电材料与混合价

第 I 类混合价化合物中电子在不同价态间转移需要极高的能量,因而,固态时这类化合物通常是绝缘体。但对于第 I 类和第 III 类混合价化合物而言,电子在价间的转移变得越来越容易,故可从中筛选出一些性能优异的导电材料和超导材料。人们已广泛研究了具有重要光学意义的青铜色物质,如 $LiFe^I Fe^II F_6$ ^[14]。虽然这类物质在建筑材料和磁性材料领域已得到应用,但其典型特征是室温下电阻率高达 $10^9 \Omega \cdot cm$ 。Hendrikson 阐述了这类物质固态时分子内电子转移的影响因素^[14]。由于这类物质在分子电子学方面具有潜在的应用前景,故其分子内电子转移成为这一领域研究的重点。

混合价线形链状化合物是一类具有特殊性质的迷人的固态物种。对其进行研究的范围非常广泛,从诸如 TTF-TCNQ 这样的有机金属到线形链状金属配合物。Miller 对线形链状金属配合物进行了总结^[33]。从这时起,TCNQ 型有机材料的超导性一直是人们研究的热点,1993 年终于发现了当时在有机超导体中临界温度最高的这类超导材料,临界温度高达 $11 \sim 12K$ 。由于这一重要发现,无机—有机组合的化合物立即引起人们的关注。在这类化合物中,正如混合价的 Cu-S 化合物^[14],非金属部分是混合价物种。King 研究了这类硫化物在 Chevrel 相的超导性^[34]。1991 年,富勒烯(C_{60})掺入碱金属后被发现有超导性^[35]。这类化合物的导电性通常由有机部分电子的离域性所支配—而磁性则通常与金属中心相联系,因而成为一个令人兴奋的新研究领域。

人们早就知道混合价氧化物的超导临界温度 T_c 在 $10K$ 左右,但 1986 年和 1987 年的重大发现^[36]震撼了整个科学界,这一发现使人们相信得到室温超导体只是个时间问题。正是在这一时期,人们发现了 $YBa_2Cu_3O_7$ 和 $Tl_2Ba_2CaCu_2O_8$ 的超导临界温度分别为 $75 \sim 91K$ 和 $120K$ (均在液氮的沸点之上),并有迹象表明特殊处理过的 $YBa_2Cu_3O_7$ 纤维状薄膜的超导临界温度可达

220K, 经 He 和 O₂ 煅烧后的 Y₅Ba₆Cu₁₁O₂ 薄膜再现超导临界温度在 160~200K 之间。

4.3 矿物学与混合价

无数的氧化物矿和硅酸盐矿的颜色及其它物理性质从侧面反应了混合价化学的复杂性。结构的多样性和缺陷的频繁性使人们认识这些矿物中电子的特性变的困难。尽管如此, 这方面的工作仍取得了一定的进展。Burns^[14]在这方面做了大量的研究工作。

具有重要生物活性的混合价体系可能来自于矿物, 因而生命体系和矿物体系通常具有基本相同的混合价金属。常见的混合价金属离子有: Fe^I, Fe^{II}; Ti^I, Ti^{II}; Mn^I, Mn^{II}, Mn^{III}; Mo^I, Mo^{II}; Co^I, Co^{II}; Cu^I, Cu^{II} 等。

在对矿物研究的过程中, 发现了混合价导致配合物光谱强度增强的实例, 如近期对蓝铁矿和磷铁矿(组成为 Fe₃(PO₄)₂ · 8H₂O)的研究表明, 当这些矿物被氧化的程度增大时, 其配位场光谱强度也增强(示于图 5)。

Burns 在一篇综述中讨论了各种混合价矿物中价间电荷转移的能量^[14]。表 2 给出了部分实例。

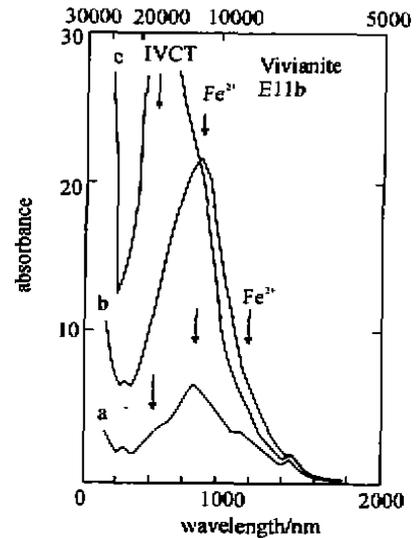


图 5 蓝铁矿和磷铁矿中 Fe^I-Fe^{II} 价间电荷转移的光谱吸收带
Fig. 5 A Fe^I-Fe^{II} intervalence charge transfer band in the mineral vivianite, Fe₃(PO₄)₂ · 8H₂O up oxidation

表 2 某些矿物中价态间电荷转移能

Table 2 Some Examples of Intervalence Charge Transfer Energies in Minerals

| mineral | M-M distances/ nm | IVCT energy/ cm ⁻¹ | molar absorptivity/ (M ⁻¹ · cm ⁻¹) | half-width/ cm ⁻¹ |
|--|----------------------|----------------------------------|--|---------------------------------|
| Fe ²⁺ → Fe ³⁺ IVCT | | | | |
| aegerine-augite | 0.320 | 13 700 | 160 | — |
| babingtonite | 0.330 | 14 710 | 60 | 5500 |
| euclase | 0.294 | 14 930 | — | 4600 |
| glaucophane | 0.309 | 16 130 | — | 6600 |
| glaucophane | 0.331 | 18 520 | — | 7000 |
| ilvaite | 0.283 | 12 300 | 150 | — |
| ilvaite | 0.283 | 14 500 | — | — |
| taramellite | 0.339 | 14 290 | — | — |
| vivianite | 0.285 | 15 870 | — | — |
| Fe ²⁺ → Ti ⁴⁺ IVCT | | | | |
| taramellite | 0.339 | 21 740 | 450-1300 | 9000 |
| tourmaline | 0.304 | 24 100 | — | 4000 |
| traskite | — | 22 730 | 75 | 7000 |
| Ti-augite | 0.313 | 20 600 | — | — |
| Ti ³⁺ → Ti ⁴⁺ IVCT | | | | |
| Ti-augite | 0.315 | 15 000 | — | — |
| Mn ²⁺ → Ti ⁴⁺ IVCT | | | | |
| tourmaline | 0.304 | 30 770 | 450 | 7000 |
| Mn ³⁺ → Fe ³⁺ IVCT | | | | |
| babingtonite | 0.330 | 18 020 | — | — |

在一些矿物中还观察到了具有热力学活性的电子离域现象。硅酸盐矿物(黑柱石)中的 Fe^{2+} - Fe^{3+} 混合价的穆斯堡尔谱、磁性和电性^[14]研究表明 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的相互作用发生在相邻的位置上。335K—343K 间的相变伴随有 300K—400K 间的热力学活性的电子离域;120K 以下,黑柱石具有有序的反铁磁性。

5 结束语

随着混合价化学研究的不断深入,人们越来越认识到它的重要性,并已引起了我国众多化学工作者浓厚兴趣。国家自然科学基金学科发展战略调查报告^[37]中指出:“混合价化合物的研究,不但有助于其中电子传递等基本的微观过程机理,还可能从中开发出功能分子器件,如高速触发开关、记忆元件等”。1998 年度国家自然科学基金项目指南中已将该领域的研究列为重点资助课题^[38]。

参 考 文 献

- [1] Robin M. N., Day P. *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **1987**, *10*, 247.
- [2] King R. B. *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, Chichester, New York, **1984**, 2270.
- [3] WANG Yao-Yu, SHI Qian, SHI Qi-Zhen, et al *Chinese Chemical Letters*, **1990**, *10*(2), 131.
- [4] WU Chi-Cheng, Sher A. H., Peter K. G. et al *Inorg. Chem.*, **1987**, *30*, 4717.
- [5] Allen G. C., Hush N. S. *Prog. Inorg. Chem.*, **1987**, *8*, 357.
- [6] Shriver D. F., Atkins P. W., Langford C. H., Translated by GAO Yi-Ci(高忆慈), SHI Qi-Zhen(史启祯), LI Ping-Ren(李丙瑞) et al *Inorganic Chemistry(无机化学)*, Beijing: Higher Education Press, **1987**, 553.
- [7] Bersuker I. B. *The Jahn-Teller Effect and Vibratic Interactions in Modern Chemistry*, Plenum: New York, **1984**.
- [8] Bersuker I. B., Polinger V. Z. *Vibratic Interactions in Molecules and Crystals*, Springer-Verlag: Berlin, **1989**.
- [9] Coucluvanis D. *Prog. Inorg. Chem.*, **1978**, *26*, 301.
- [10] Birker W. L., Freeman H. C. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1976**, 312.
- [11] WANG Yao-Yu, SHI Qian, SHI Qi-Zhen, et al *Chinese Chemical Letters*, **1988**, *9*(11), 1069.
- [12] Fehlhhammer W. P., Fritz M. *Chem. Rev.*, **1983**, *93*, 1243.
- [13] Piepho S. B., Krausz E. R., Schatz P. N. *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, *100*, 2996.
- [14] Prassides K. *Mixed Valence Systems: Applications to Chemistry, Physics and Biology*, NATO ASI Series, Kluwer Academic, Amsterdam, **1980**, Vol. 343.
- [15] Piepho S. B. *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, *103*, 369.
- [16] Piepho S. B. *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, *112*, 4197.
- [17] Piepho S. B. *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, *110*, 6319.
- [18] Piepho S. B. *J. Am. Chem. Soc.*, **1970**, *92*, 4197.
- [19] Peig A. L., Lippard S. *J. Chem. Rev.*, **1984**, *94*, 759.
- [20] Taft K. L., Delfs C. D., Papaefthymiou G. C. et al *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, *110*, 821.
- [21] Caneschi A., Cornia A., Lippard S. J. et al *Inorg. Chem. Acta.*, **1988**, *243*, 295.
- [22] Taft K. L., Papaefthymiou G. C., Lippard S. J. *Science*, **1983**, *250*, 1302.
- [23] Taft K. L., Papaefthymiou G. C., Lippard S. J. *J. Inorg. Chem.*, **1984**, *33*, 1510.
- [24] Vaira M. D., Mani F., Stoppioni P. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1994**, 3739.
- [25] Vaira M. D., Mani F., Stoppioni P. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1997**, 1375.
- [26] Carriedo G. A., Arancibia A., Diaz C. *J. Organomet. Chem.*, **1986**, *508*, 23.

- [27] Beley M., Chodorowski S., Collin J. P. et al *Alqew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1994**, **33**, 1775.
- [28] Diza C., Arancibia A. *Inorg. Chem. Acta*, **1998**, **269**, 246.
- [29] Ciurli S., Carriè M., Weihei J. A. et al *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, **112**, 2654.
- [30] Christon G. *Acc. Chem. Res.*, **1989**, **22**, 328.
- [31] WANG Yao-Yu (王尧宇) *Doctor Thesis, Lanzhou University* (兰州大学博士论文), **1998**, 46.
- [32] Darensbourg D. J., Holtcamp M. W., Khandelwal B. et al *Inorg. Chem.*, **1994**, **33**, 2036.
- [33] Mahroof-Tahir M., Karlin K. D. *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, **114**, 7599.
- [34] King R. B. *Applications of Graph Theory and Topology in Inorganic Cluster and Coordination Chemistry*, CRC Press; Boca Raton, FL, **1993**, 149.
- [35] Greaves C. *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. A*, **1991**, 419.
- [36] Sleight A. W. *Thermochim. Acta*, **1991**, **174**, 1.
- [37] The Committee of National Natural Science Foundation of China (国家自然科学基金委员会), *Strategic Report of Natural Science Development-Inorganic Chemistry* (自然科学学科发展战略调查报告—无机化学), Beijing: Science Press, **1994**, 122.
- [38] The Committee of National Natural Science Foundation of China (国家自然科学基金委员会), *Guide to Programs FY 1998 National Science Foundation of China* (1998 年度国家自然科学基金项目指南), Beijing: Higher Education Press, **1997**, 32.

MIXED VALENCE COMPOUNDS AND THE PROGRESS IN ACTIVE FIELD

WANG Yao-Yu SHI Qian ZHANG Feng-Xing SHI Qi-Zhen

(Department of Chemistry, Northwest University, Xun 710069)

The idea, history, classification of mixed valence compounds were introduced, and the studies in biological system, conductive material and mineral were reviewed in this paper.

Keywords: mixed valence compound progress in study