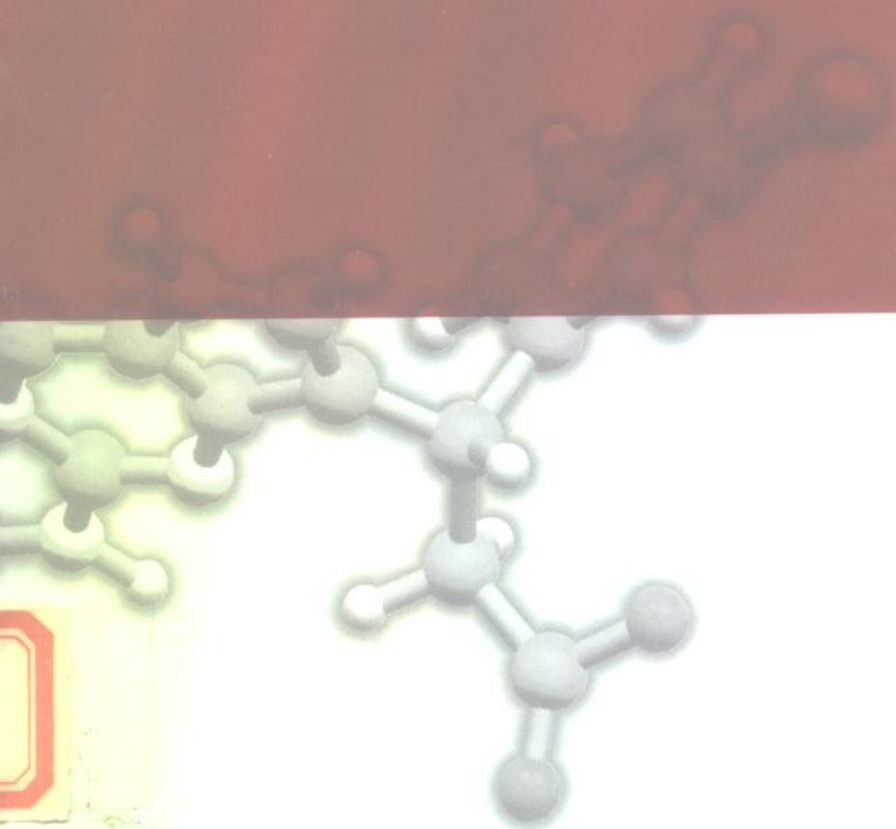


高分子金属络合物

F.Ciardelli E.Tsuchida D.Wöhrle 编著

张志奇 张举贤 译 李福绵 审订



北京大学出版社

北京大学化学科学译丛-1

高分子金属络合物

F. Ciardelli E. Tsuchida D. Wöhrle 编

张志奇 张举贤 译
李福绵 审订

北京大学出版社
北 京

著作权合同登记 图字:01-1999-1169

图书在版编目(CIP)数据

高分子金属络合物/(日)土田英俊等著;张志奇,张举贤译.
—北京:北京大学出版社,1999.6

(北京大学化学科学译丛-1)

ISBN 7-301-04117-9

I. 高… II. ①土… ②张… ③张… III. 金属络合物
N. 0641.4

书 名: 高分子金属络合物

著作责任者: 张志奇

责任编辑: 赵学范

标准书号: ISBN 7-301-04117-9/O·435

出版者: 北京大学出版社

地 址: 北京市海淀区中关村北京大学校内 100871

网 址: <http://cbs.pku.edu.cn/cbs.htm>

电 话: 出版部 62752015 发行部 62754140 编辑室 62752038

电子信箱: zpup@pup.pku.edu.cn

排 版 者: 高新特公司激光照排中心

印 刷 者: 北京大学印刷厂

发 行 者: 北京大学出版社

经 销 者: 新华书店

850毫米×1168毫米 32开本 11.75印张 300千字

1999年6月第一版 1999年6月第一次印刷

定 价: 20.00元

F. Ciardelli · E. Tsuchida · D. Wöhrle

Macromolecule-Metal Complexes

With 94 Figures and 19 Tables



Springer

本书的中文版由德国 Springer 出版公司授权于北京大学出版社出版

Originally published in English under the title:
“Macromolecule-Metal Complexes” by F. Ciardelli,
E. Tsuchida, and D. Wöhrle

Copyright © Springer-Verlag Berlin Heidelberg 1996

All Rights Reserved

内 容 简 介

本书译自德国 Springer 出版公司 1996 年出版的“Macromolecule-Metal Complexes”(高分子金属络合物,简称 MMC)一书。该书由三位著名学者——意大利的 Ciardelli 教授,日本的 Tsuchida(土田英俊)教授和德国的 Wöhrle 教授主编,并组织了国际上在这个研究领域非常活跃的十位专家撰写。

本书从介绍 MMC 的基本状况出发,从化学、物理、生物和材料科学的角度对 MMC 的合成、结构和性能,生物体系中的 MMC 进行了全面、系统的论述,既包括基本理论、新结构的研究方法,又重点介绍了包括气体输运、电荷转移、催化等特殊功能的最新研究成果。该书不仅提供了有关 MMC 的最新信息,还特别倾注作者在研究过程中的大胆构思和研究哲学,并在方法论及拓展研究方面有所启示。另外该书还提供了非常翔实的参考资料,读者可以方便地查阅到具体的实验方法。作为 MMC 研究领域的一本颇具权威的专著,本书的出版将会促进具有各种专门知识的科学家在这一领域深入耕耘,并有可能开辟新的研究领域,创造出更多的新型功能材料。

本书可供从事功能高分子工作的科研、工程技术人员、高等院校有关专业师生参考。

译 序

高分子金属络合物(MMC)是功能高分子研究领域中的一个重要内容。这是由于生命现象中的能量转化和高选择性催化活性等特殊功能无不涉及 MMC。MMC 的研究涉及多个学科,高分子合成化学的发展使得具有新结构并表现出新功能的高分子层出不穷;随着先进、精密检测方法的出现,MMC 结构和功能的研究日趋深入,现在已每两年召开一次国际性的 MMC 学术会议。

本书是第一本较全面、系统地介绍 MMC 的基本理论、合成、结构与功能的专著。本书由意大利的 Ciardelli 教授,日本的 Tsuchida(土田英俊)教授,德国的 Wöhrle 教授共同主编。三位作者以其渊博的学识对全书进行了精心编排,组织十位在该领域有造诣的专家共同撰写完成。第一章和第六章由三位主编共同撰写,分别介绍了 MMC 的基本情况并对这一研究领域未来的发展做了展望;第二章由意大利的 Pomogailo 和 Ciardelli 教授共同完成,主要论及 MMC 的合成及结构表征;第三章由荷兰的 Reedijk 教授执笔,主要论述有关生物体系中的 MMC;第四章的作者为土田英俊教授、武冈真司教授、西出宏之教授等,内容涉及 MMC 的电子过程;第五章由金子正夫教授和 Wöhrle 教授完成,主要内容为 MMC 的光引发电子转移。本书的另一特点是列举了大量的原始参考文献,便于读者深入研读。承蒙本书作者之一,日本早稻田大学土田英俊教授推荐和鼓励,谨将此书译献给读者。

北京大学化学学院高分子科学与工程系副教授李子臣博士对中文译稿细心校核,北京大学出版社赵学范副编审在该书的出版过程中给予很大支持。本书的出版还得到河南大学的大力支持。谨在此表示深深的谢意。

对于原著中一些化学术语及物理量符号与单位的表述,有些进行了换算,有些加了注释,但涉及到图与表中不便修改处,则基本维持原貌,敬请读者原谅。此外,限于译者的学术水平,翻译中不妥和疏忽之处在所难免,盼望读者多提宝贵意见。

译 者

1998 年 12 月

原 序

高分子金属络合物(MMC)对地球上的生命来说是必不可缺的。不同的 MMC 分别可对光合作用的能量变换、辅助因素和酶的多电子转移和催化作用、血液及其他过程的气体输运等起着重要的调控作用。高分子和被一个配体部分围绕的金属之间的特定结构排列极大地影响 MMC 的活性和选择性。MMC 的一个重要研究领域集中在对生物高分子金属络合物的结构与功能的研究。随着人们对这些体系了解的加深,最近几年人们对合成 MMC 的研究兴趣日益增加,这同时伴随着对小分子金属络合物、有机金属和金属簇研究的加强。

高分子与金属的结合在改善结构高分子材料的功能方面发挥巨大的潜力。“高分子”不单指有机高分子,也包括无机高分子量化合物。金属可以是金属离子、金属络合物、金属螯合物或金属簇。一方面,MMC 无限的结构可能性会产生出具有新的静态和动态特性的产物;另一方面,它也引起电子、质子和小分子的相互作用。该研究领域不论是基本理论还是应用都是高度学科交叉的,因此,关于 MMC 的研究论文和相关国际学术会议的日益增多也就不足为奇了。

本书首次尝试完整地介绍 MMC 的不同科学理论及其应用。本书涉及有关 MMC 结构、合成和形成、以及不同活性和性质等诸多方面。我们相信,MMC 将越来越会引起物理学家、化学家、生物学家、医学家和工程技术人员的研究兴趣。因此,有必要提供有关

MMC 研究的基本状况、应用及发展趋势的全面知识。MMC 提供的科学和技术的挑战可以用莎士比亚戏剧人物哈姆雷特的一句话来描述：

Horatio(哈姆雷特的朋友),天堂里还有很多事情是你想象不到的。(There are more things in heaven, Horatio, than are dreamt of in your philosophy.)

F. Ciardeli, E. Tsuchida, D. Wöhrle

本书使用的缩写词

AA	丙烯酸
AAm	丙烯酰胺
AcAc	乙酰丙酮化物
ADP	腺苷 5'-二磷酸
Asp	天冬氨酸
ATP	腺苷 5'-三磷酸
Bchl- <i>a</i>	细菌叶绿素 <i>a</i>
bpy	联吡啶
BQ	对-苯醌
15C5	15-冠(醚)-5
18C6	18-冠(醚)-6
21C7	21-冠(醚)-7
CMC	羧甲基纤维素
CMCS	氯甲基化(苯乙烯-二乙烯基苯)共聚物
CN	金属离子配位数
Cnd	配位节形成
CoP	钴-卟啉
CpMn	环戊二烯二羰基锰
CoP(py) ₄	5,10,15,20-四(4-吡啶基)卟啉合钴(Ⅱ)
CoPPh ₄	5,10,15,20-四苯基卟啉合钴(Ⅱ)
Cys	半胱氨酸
Da	道尔顿, 摩尔质量单位, 氧原子质量的十分之一, 约为 1.65×10^{-24} g

DA	脱羟基氧化铝
DDQ	2,3-二氯-5,6-二氰基苯醌
dib	对-二异氰基苯
DMF	N,N-二甲基甲酰胺
dmgH	丁二酮肟(合)
DMIm	1-十二烷基-2-甲基咪唑
dmso	二甲亚砷
DMSO	二甲亚砷
DPPC	双棕榈酰磷脂酰胆碱
DS	脱羟基二氧化硅
EC	碳酸乙二醇酯
EDTA	乙二胺四乙酸
EPR	顺磁共振
EXAFS	扩展 X 射线吸收精细结构
FAD	黄素腺嘌呤二核苷酸
FeMoco	固氮酶中含铁和钼的辅因子
gr	接枝的
His	组氨酸
HSAB	硬、软酸和碱
H ₂ TPP	四苯基卟啉
H ₄ edta	乙二胺四乙酸
ITO	铟锡氧化物玻璃
L	配体
LADH	肝醇脱氢酶(EC 1.1.1.1)
M	金属
MAA	甲基丙烯酸
MAO	甲基环氧乙烷硫酸铝
MCM	含金属单体

Met	甲硫氨酸,蛋氨酸
MMA	甲基丙烯酸甲酯
MMC	高分子金属络合物
MMCh	高分子金属螯合物
MMO	甲基单氧酶
Moco	在钼酶中(而不是在固氮酶中)发现的含钼的辅因子
MV ²⁺	甲基紫精,1,1'-二甲基-4,4'-联吡啶噻二氯化物
MX _n	金属化合物,金属盐
NADH	被还原的烟酰胺-腺嘌呤二核苷酸
NASICON	Na-超离子导体
OAc	醋酸根
OOE	低聚氧乙烯
OPS	低聚对-苯基硫醚
PAN	聚丙烯腈
P2VP	聚 2-乙烯基吡啶
P4VP	聚 4-乙烯基吡啶
PAAc	聚丙烯酸
PAAl	聚烯丙醇
PB	普鲁士蓝
PC	碳酸丙二醇酯
Pc	酞青
PChE	聚合物螯合效应
PDA	部分脱羟基氧化铝
PDAA	聚二烯丙醇
PDS	部分脱羟基二氧化硅
PE	聚乙烯
PEG	聚乙二醇
PEI	聚乙烯亚胺

P _i	无机磷酸盐
PMA	聚 2-甲基丙烯酰基丙酮
PMEO _n	聚[α -甲基丙烯酰氧基- ω -甲基低聚(氧乙烯)]
PMAAc	聚甲基丙烯酸
PMVK	聚甲基乙烯基(甲)酮, 聚丙烯酮
POE	聚氧乙烯
POP	聚氧丙烯
PP	聚丙烯
PPDPS	聚-对-二苯磷基苯乙烯
PPE	聚 2,6-二甲基亚苯基醚
PPG	聚丙二醇
PPhS	聚甲基- β -苯乙基硅氧烷
PPIX	原卟啉 IX
PPP	聚亚苯
PPS	聚亚苯基二硫醚
PQQ	吡咯并喹啉酮(2,7,9-三羧基-1H-吡咯[2,3-f]-喹啉-4,5-二酮)
PS	聚苯乙烯
PVAc	聚醋酸乙烯
PVAI	聚乙烯醇
PVC	聚氯乙烯
PVCz	聚 N-乙烯吡嗪
PVdf	聚偏氟乙烯
PVPd	聚 N-乙烯基吡咯烷酮
pyz	吡嗪
RNR	核(糖核)苷酸还原酶(EC 1.17.4.1)
salen	N,N'-亚乙基双(亚水杨基胺合-)
smdpt	双[(3-亚水杨基胺基)丙基]-甲胺

SME	固体高分子电解质
SOD	超氧化物歧化酶
SRPEs	固体氧化还原聚合电极
Tap	烷基化四吡啶并-四氮杂卟啉
TCNQ	四氰基喹啉并二甲烷
terpy	三吡啶基
THF	四氢呋喃
TPP	5,10,15,20-四苯基卟啉
TpyP	烷基化四吡啶基氧化酞菁
Tyr	酪氨酸,3-对羟苯基丙氨酸
tz	四嗪,四氮杂苯
VA	醋酸乙烯酯
VO(acac) ₂	双(2,4-戊二酮合)氧化钒(Ⅳ)
VO(Bzac) ₂	双(1,3-苯基丁二酮合)氧化钒(Ⅳ)
VO(salen)	(N,N'-亚乙基双(亚水杨基胺合))氧化钒(Ⅳ)
VO(TPP)	5,10,15,20-四苯基卟啉合氧化钒(Ⅳ)
VP	乙烯基吡啶
WLF	William-Landel-Ferry
XOH	2,6-二甲基苯酚

0804/22

目 录

本书使用的缩写词	(VI)
----------------	------

第一章 绪论和基本状况	(1)
-------------------	-----

1.1 高分子金属络合物(MMC)	(1)
1.2 MMC 的类型,形成和结构特点	(2)
1.3 MMC 的性质和应用	(6)
1.4 本书的目的	(9)

第二章 高分子金属络合物的合成和结构	(10)
--------------------------	------

2.1 MMC 形成的主要结构原理和特点	(10)
2.1.1 可形成 MMC 的高分子配体的分类, 主要条件和原理	(10)
2.1.2 MMC 形成的一般原理	(26)
2.1.3 计算 MMC 速率常数的主要方法	(28)
2.1.4 MMC 形成过程中的协同效应	(34)
2.1.5 MMC 形成的热力学描述	(36)
2.1.6 在络合物形成过程中,高分子配体和过渡金属 化合物的主要变化	(41)
2.1.7 MMC 组成和结构的表征方法	(47)
2.2 I 型 MMC:通过配体或金属离子键合于高分子 载体上的金属络合物	(53)
2.2.1 以配位键键合于合成有机高分子和无机 高分子化合物上的金属络合物	(53)
2.2.2 以共价键和离子键键合于合成和无机 高分子化合物上的金属络合物	(63)

2.2.3	高分子金属螯合物·····	(72)
2.2.4	过渡金属离子的高分子 π -络合物 ·····	(81)
2.2.5	天然高分子形成的高分子络合物·····	(82)
2.2.6	含金属单体的聚合和共聚作为合成 MMC 的一种方法·····	(86)
2.3	Ⅱ型 MMC:金属络合物或金属作为聚合物链或 网络的一部分·····	(87)
2.3.1	金属络合物的配体作为聚合物链或网络的 一部分(聚合型金属络合物)·····	(88)
2.3.2	配体和金属作为聚合物链或网络的一部分 (金属配位聚合物)·····	(98)
2.3.3	金属间以共价键键合构成的均链聚合物 (均一金属聚合物) ·····	(101)
2.3.4	金属与另一种元素之间以共价键键合的杂链 聚合物(杂金属聚合物) ·····	(102)
2.3.5	共面叠层高分子金属络合物 ·····	(105)
2.3.6	茂金属作为聚合物链的一部分(聚茂金属) ···	(110)
2.4	Ⅲ型 MMC:以物理作用与高分子化合物相连的 金属络合物,零价金属和金属簇·····	(112)
2.4.1	与有机高分子的混合 ·····	(113)
2.4.2	与无机高分子体系的混合 ·····	(122)
第三章 生物体系中的高分子金属络合物·····		(130)
3.1	绪论 ·····	(130)
3.2	有关生物体系中的配体的概述 ·····	(133)
3.2.1	配体的一般配位作用 ·····	(133)
3.2.2	生物体系中与金属键合的配体的概述 ·····	(134)
3.3	存在于生物体系中的金属离子 ·····	(139)