

配位化合物的立体化学

[瑞士] 亚历山大·冯·兹莱夫斯基 (Alexander von Zelewsky) © 著
张建国 杨 婷 张同来 白林轶 © 译

STEREOCHEMISTRY OF COORDINATION COMPOUNDS



北京理工大学出版社

BEIJING INSTITUTE OF TECHNOLOGY PRESS

WILEY

配位化合物的立体化学

[瑞士] 亚历山大·冯·兹莱夫斯基 (Alexander von Zelewsky) © 著
张建国 杨 婷 张同来 白林轶 © 译

STEREOCHEMISTRY OF COORDINATION COMPOUNDS

图书在版编目 (CIP) 数据

配位化合物的立体化学/(瑞士) 亚历山大·冯·兹莱夫斯基著; 张建国等译. —北京: 北京理工大学出版社, 2018. 6

书名原文: Stereochemistry of Coordination Compounds

ISBN 978-7-5682-5774-9

I. ①配… II. ①亚…②张… III. ①络合物-立体化学-研究 IV. ①O641.4

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2018) 第 135210 号

北京市版权局著作权合同登记号 图字: 01-2013-0919

Translation from English language edition: *Stereochemistry of Coordination Compounds* (9780471955993) By Alexander von Zelewsky. Copyright © 1996 by John Wiley & Sons Ltd, Baffins Lane, Chichester, West Sussex PO19 1UD, England.

This Translation published under license.

All Rights Reserved. Authorised translation from the English language edition published by John Wiley & Sons Limited. Responsibility for the accuracy of the translation rests solely with Beijing Institute of Technology Press Co., LTD and is not the responsibility of John Wiley & Sons Limited. No part of this book may be reproduced in any form without the written permission of the original copyright holder, John Wiley & Sons Limited.

出版发行 / 北京理工大学出版社有限责任公司

社 址 / 北京市海淀区中关村南大街 5 号

邮 编 / 100081

电 话 / (010) 68914775 (总编室)

(010) 82562903 (教材售后服务热线)

(010) 68948351 (其他图书服务热线)

网 址 / <http://www.bitpress.com.cn>

经 销 / 全国各地新华书店

印 刷 / 保定市中画美凯印刷有限公司

开 本 / 710 毫米 × 1000 毫米 1/16

印 张 / 16

字 数 / 284 千字

版 次 / 2018 年 6 月第 1 版 2018 年 6 月第 1 次印刷

定 价 / 68.00 元

责任编辑 / 封 雪

文案编辑 / 封 雪

责任校对 / 周瑞红

责任印制 / 李志强

译者序

早在 1893 年, Werner 公开发表的配位理论被认为是配位化学起源的标志, “配合物的立体化学” 从那时起就已被系统地阐述。近年来配合物的立体化学在现代生物无机化合物、手性反应催化剂、超分子组装的构筑模块, 以及功能配位单元 (分子器件) 等方面都得到了很好的应用和展现。

本书主要涉及配位化合物立体化学基础知识、金属离子的配位几何理论、配位化合物的拓扑立体化学、金属配合物反应的立体化学过程等内容。

该书可供化学、化工相关专业工程技术人员使用, 也可供化学、材料科学等专业高年级本科生、研究生阅读参考。

本书的翻译出版得到了爆炸科学与技术国家重点实验室出版基金的资助。

本书在翻译过程中, 研究生章固丹同学和曾经选学过《配位化学》课程的部分研究生参与了部分章节的翻译工作, 在此一并表示感谢。原书中一些明显的笔误或印刷错误, 改正后并未加以说明。全书由张建国统稿, 限于译者水平, 加上本书涉及知识面较广, 译文中难免存在不妥甚至错误之处, 恳请广大读者批评指正。译者电子信箱: zjgbit@bit.edu.cn。

前言

配位化合物的立体化学与配位化学一样有着悠久的历史，1893 年问世的、由 Werner 公开发表的配位理论被认为是配位化学起源的标志，其中就“立体化学”这一观点做了系统的介绍。虽然没有达到像有机立体化学那么细致、精确的程度，但配位数和几何学方面的研究也使“立体配位化学”获得了相当的发展。近年来在涉及配位化学的一些领域内所取得的进展表明，立体化学逐渐受到越来越多的重视。它在现代生物无机化合物、手性反应催化剂、超分子组装的构筑模块，以及功能配位单元（分子器件）等方面都得到了很好的应用和展现。

当我遇到光化学分子器件的结构设计这一问题时，我对配位化合物的立体化学产生了很大的兴趣。随后对教科书中的文献检索让我找到了一系列相关的标题，它们的内容都与我在本书中称为“度量的立体化学”的内容密切相关。无机化学教科书通常会从另一个角度给予解释，我称之为“拓扑立体化学”，但在大多数情况下它仅仅给出了基本概念。由此我们可以得出，对于这个领域进行专门的探讨，势必对学生和从事配位化学研究的人员都是十分有益的。

在立体化学的度量方面已经有了一些很权威的著作，因此本书就“度量立体化学”仅做了简略的介绍，没有再详细地探讨，而是将配位数和构型的拓扑立体化学作为主要研究内容。因此，我们以一种金属中心最常见的配位几何构型——六配位八面体构型（OC-6），作为典型代表，进行了详细的介绍。本书以立体化学性质为主线进行系统的编写，而没有单独地根据化学性质分类，因此本书不能被视为是一本基于立体化学观点的配位化学的教科书。第 1 章到第 6 章主要是从静态角度对立体化学进行研究，而第 7 章则是以拓扑立体化学观点概括地论述了一些化学反应和分子重排。显然，完整地阐述立体化学理论是一项非常复杂的工作，而且可以被作为主题独立成书。

本书主要探讨了经典的配位化合物。我并没有试图更大范围地涉及金属有机化学（包括簇合物），因为我觉得以立体化学观点系统研究上述问题将需要涉及更多的连通性问题，即拓扑问题。拓扑立体化学应该是以高度概括和公式的形式进行研究，并且需要相应的数学方法。我们在本书中以对分子模

型的文字理解演绎为诸多立体化学事实作为基础，此外，对于分子模型的观察也是一种通过训练能够达到很高水平的技巧，本书的目的也是希望帮助读者发展对分子立体结构的直观且系统的研究方法。

让读者在进行更深入的研究时也能全面地利用本书，无疑是本书编写的目的。但是无论如何，我不能以任何形式自诩本书对配合物立体化学的重要贡献。教科书的选材是必要的，但总是有很大的随机性，我感到非常遗憾的是有些同行的研究成果或他们认为有价值的文献没能被我引用。我相信那些自己编著过书的人会谅解我，因为他们也曾体会过其中的困难。我非常高兴出版商同意把该书的说明放在互联网上，在 <http://sgichl.unifr.ch/ac/avzbook.html> 有一个网页介绍本书。

虽然这本书由我一个人写成，但这仍与很多同行的帮助密不可分，没有这些人的帮助这本书是不可能完成的。我由衷地感谢加利福尼亚大学（简称加州大学）伯克利分校的 Ken Raymond 教授，我在 1994 年到加利福尼亚度假时受到他的热情接待，这本书的绝大部分就是在那里成形的；我也感谢澳大利亚库克大学的 Richard Keene 教授，他仔细地阅读了本书的原稿，并作了有价值的注释和订正。还有，弗里堡大学的 Liz Kohl 博士从一开始就负责所有计算机文稿和文献。即使当这些文稿因为在加州大学伯克利分校和弗里堡大学两所大学间传递而变得凌乱不堪时，他也都能及时地整理出来。此外，还有我的学生 Veronique Monney，特别是 Marco Ziegler 在绘图方面给了我很大帮助，我感谢他们认真而有价值的工作。另外，Marco 也认真地通读了全稿，我非常感谢他指出了书中的一些不妥和错误，以及提出的建设性改进意见。无疑这本书凝聚了许多人的心血和贡献，对于本书中可能遗留的错误、疏漏和不完美之处将由我个人负责。热情地期盼广大读者对本书提出宝贵的建议和评论，如果世界同行们能把各自的观点告诉我，将不胜感激。大家可以发电子邮件和我联系，邮件请发往 Alexander.Vonzelewsky@unifr.ch。

亚历山大·冯·兹莱夫斯基
1995 年春于瑞士弗里堡

目 录

CONTENTS

第1章 引言	001
1.1 配位化合物立体化学的起源以及在化学中的角色	001
1.2 基本内容：立体化学、结构、几何构型和合成的一般问题， 度量和拓扑立体化学	008
参考文献	010
第2章 关于配位化合物立体化学的方法研究	014
参考文献	017
第3章 金属离子的配位几何学理论基础	018
3.1 配位几何学	018
3.2 主族元素	022
3.2.1 理论模型和预测	022
3.2.2 实验数据	023
3.3 过渡元素	026
3.3.1 理论模型和预测	027
参考文献	030
第4章 配位化合物拓扑立体化学的基本概念	032
4.1 对称性	032
4.2 配体的分类	034
4.2.1 配位原子	035
4.2.2 配体中的原子数目	036
4.2.3 配体的配位性质	036

4.3 异构现象	041
4.3.1 概述	041
4.3.2 配位化合物的手性和前手性	050
4.4 立体化学命名法	055
4.4.1 操向轮参照系统	059
4.4.2 交叉线参照系统	060
4.4.3 定向线参照系统	061
4.5 立体化学用语	063
参考文献	064
第5章 单核配位单元的拓扑立体化学	067
5.1 仅含有非手性单齿配体的配位单元中的配位多面体和异构体	067
5.1.1 配位数为2和3	067
5.1.2 配位数为4	067
5.1.3 配位数为5	070
5.1.4 配位数为6	073
5.2 仅含有非手性单齿配体的配位单元中单齿配体的构型	083
5.3 包含手性双齿配体的配位单元	086
5.3.1 平面螯合环	086
5.3.2 偏离平面性的双齿螯合配体	095
5.4 含有非环状多齿配体的配位单元	103
5.5 具有手性要素配体的配位单元	114
5.5.1 固有手性配体	114
5.5.2 配位时配位中心转化为立体的配体	125
5.5.3 混配配合物中因对称关系产生的手性	128
5.6 单环配体的配位单元	129
5.6.1 配位原子为N、S和P的大环配合物	131
5.6.2 以氧供电子体为主的配体构成的大环配合物	137
5.7 包含多环配体的配位单元(笼状结构)	138
5.8 特殊拓扑结构的配体	146
5.8.1 反式生成的配体	146
5.8.2 带连锁环配体的配合物	148
参考文献	149
第6章 多核配位单元的拓扑立体化学	161
6.1 简单桥联配体的多核配合物	161
6.2 螺旋状、链状、结状分子的桥联配体	170

6.2.1 螺旋配合物	170
6.2.2 分子链和结点	178
参考文献	180
第7章 金属配合物反应的立体化学过程	184
7.1 异构化和取代反应	184
7.1.1 T-4 到 SP-4 的多面体异构化	184
7.1.2 SP-4 配合物的取代反应	185
7.1.3 金属配合物的重排	186
7.2 加成或消除反应	195
7.3 超分子物种的形成	198
7.4 配位配体的反应	199
7.5 电子的转移反应	200
7.6 金属配合物的对映选择催化作用	202
参考文献	205
附录 I 点群概述	211
附录 II 专业术语英中文对照及释义	214
附录 III 不同配位原子的典型配体	221
1. 含 N 配体	221
2. 含 N/O 配体	223
3. 含 O/S 配体	224
4. 含 P/As 配体	225
5. π 配体	225
6. 大环和笼状配体	226
附录 IV 关键词中英文对照表	227

第 1 章

引 言

1.1 配位化合物立体化学的起源以及在化学中的角色

1893 年, Alfred Werner 在出版物^[1]中提出的具有划时代意义的配位理论在很大程度上是基于立体化学的观点。它是继 Le Bel 和 van't Hoff 在有机化学领域引用结构观念 19 年后, 第一次在化学领域系统概括了立体化学的概念。Werner 利用一个非常通俗易懂的事例, 以铬 (Ⅲ)、钴 (Ⅲ)、铂 (Ⅳ) 和铂 (Ⅱ) 的几种配合物的异构体数目, 从中推测出许多金属的八面体配位几何构型。化学文献中所报道的第一个八面体结构代表物如图 1.1 所示。S. M. Jorgensen 基于一元价键理论 (每一种元素拥有一个固定的价态, 该价态就是该原子与其他相同的或不同元素的原子成键的数目), 提出所谓的高阶化合物经验式, 无论怎么讲, 并没有包括真正的立体化学信息。Werner 清楚地认识到中心原子的八面体配位环境可以很好地解释配合物 $[M(NH_3)_4X_2]$ 和 $[M(NH_3)_3X_3]$ 的两种异构体 (图 1.1)。实际上人们已经认识到, 这一切早在发现原子的任何内部结构之前就已经发生了。

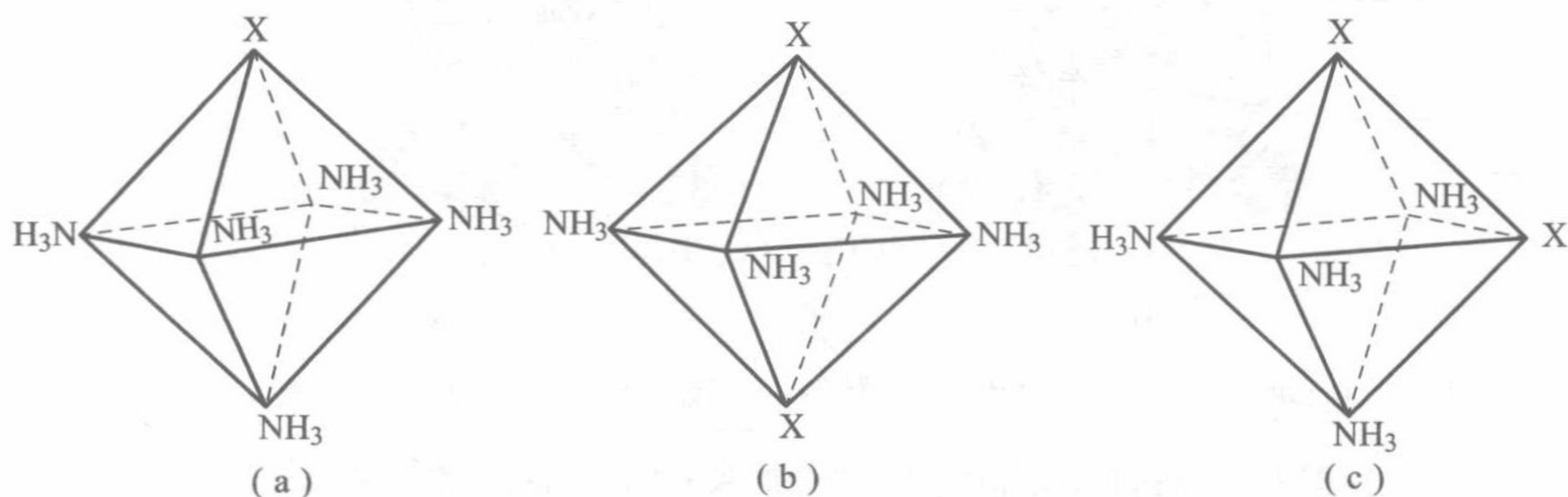


图 1.1 化学文献中第一个八面体结构的代表物

(出自 Alfred Werner 在配位理论方面的重要出版物^[1])

Werner 于 1904 年出版了第一本完全致力于立体化学的书^[2], 尽管它主要

涉及非金属元素，但它表明了立体化学的重要性。在随后的第二本书中，Werner 更全面地介绍了配位理论^[3]。

Werner 在他第一个出版物中提出的除八面体结构以外还有正方形几何构型（图 1.2），清楚地表明了他的宏观思维方式。 $[\text{ma}_2\text{x}_2]$ 化合物在某些情况下有两种异构体形式，可以推测出其具有正方形几何构型。



图 1.2 化学文献中的第一个平面正方形配位结构的代表
(出自 Alfred Werner 在配位理论方面的重要出版物^[1])

非常有趣的是，在 Werner 提出具有平面正方形配位的几何构型的化合物 80 年后，这个化合物成了抗癌药物的先导^[4]。

在第一次发表后，Werner 陆续报道了大量其他的配合物，对配位理论的基本观点进行了更详尽的阐述，并应用于许多具体的实例。1899 年，在 Werner 的一篇论文^[5]中，首次提到了手性配位个体的理论存在可能性。他称这类异构体为“Spiegelbildisometrie”（图 1.3），即镜像异构现象。尽管 Lord Kelvin 已于几年前就创造了“手性”这个词^[6]，然而，Werner 并没有采用这个命名，并且在很久之后才正式用于化学领域。

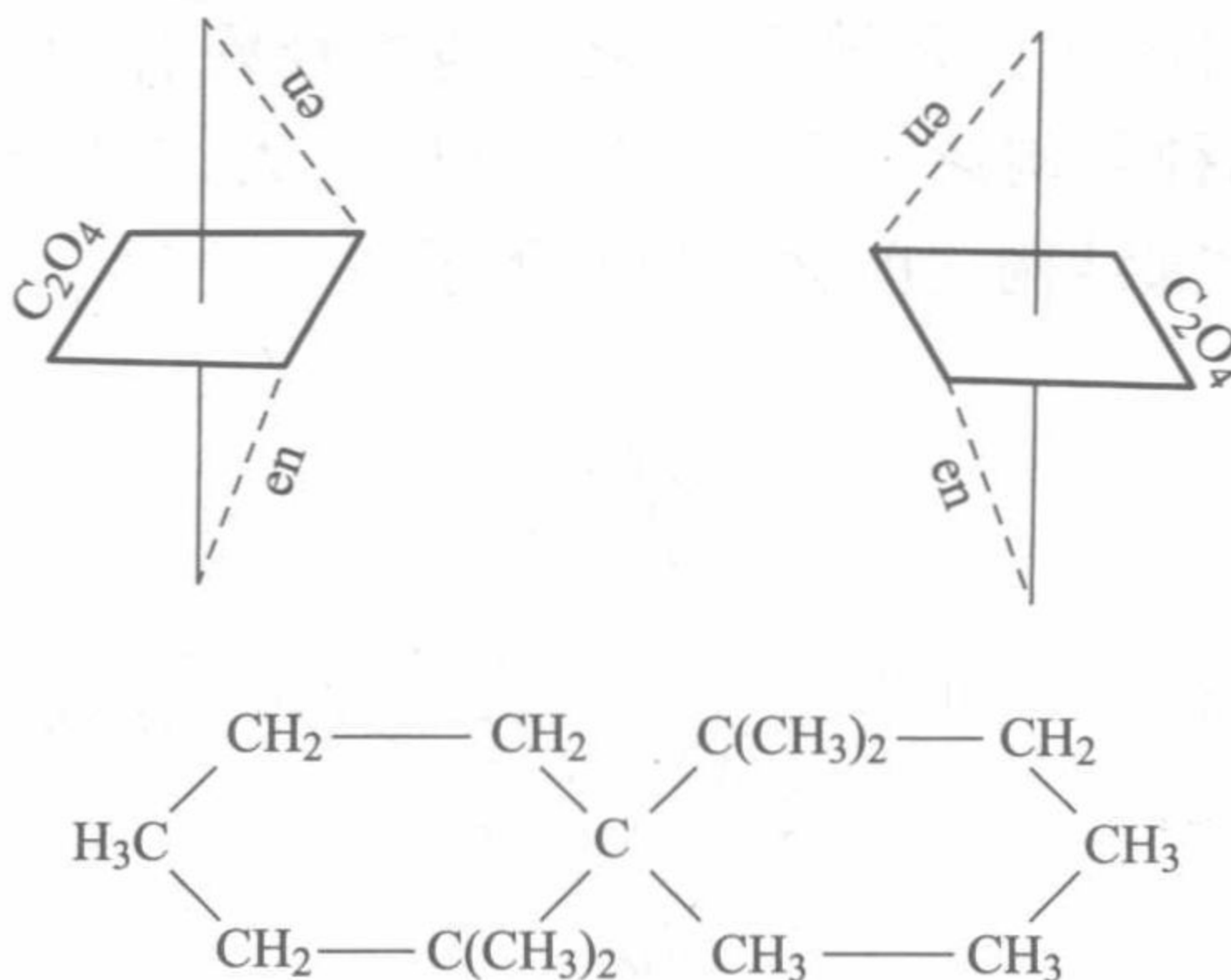


图 1.3 具有八面体配位结构的对映异构体的第一个代表物^[5]

正如 Bernal 和 Kauffman 所指出的^[7]，Werner 没有注意到他实验室里的手性配合物通过自发分离结晶形成对映异构体，如 $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NO}_2)_2]\text{Br}$ （图 1.4），Edith Humphrey 参考 Werner 在 1900 年发表的文献，在其学位论文中

完成了该配合物的制备。在英国皇家化学学会柏林顿展览室, 可以看到 $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NO}_2)_2]\text{Br}$ 的原始样品及其晶体溶液的 CD 光谱, 它是 1991 年瑞士化学会送给英国皇家化学会纪念其成立 150 周年的礼物。

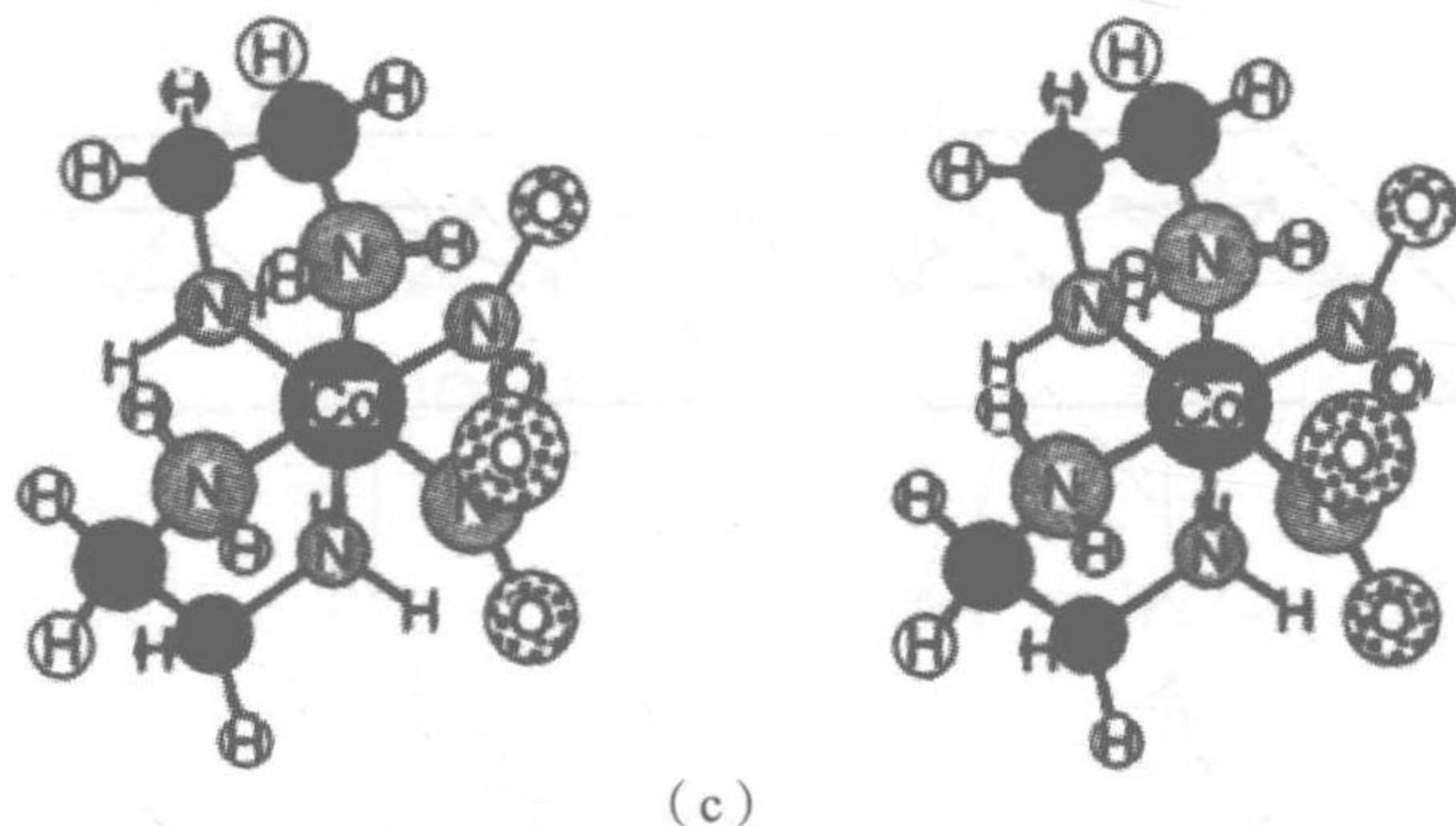
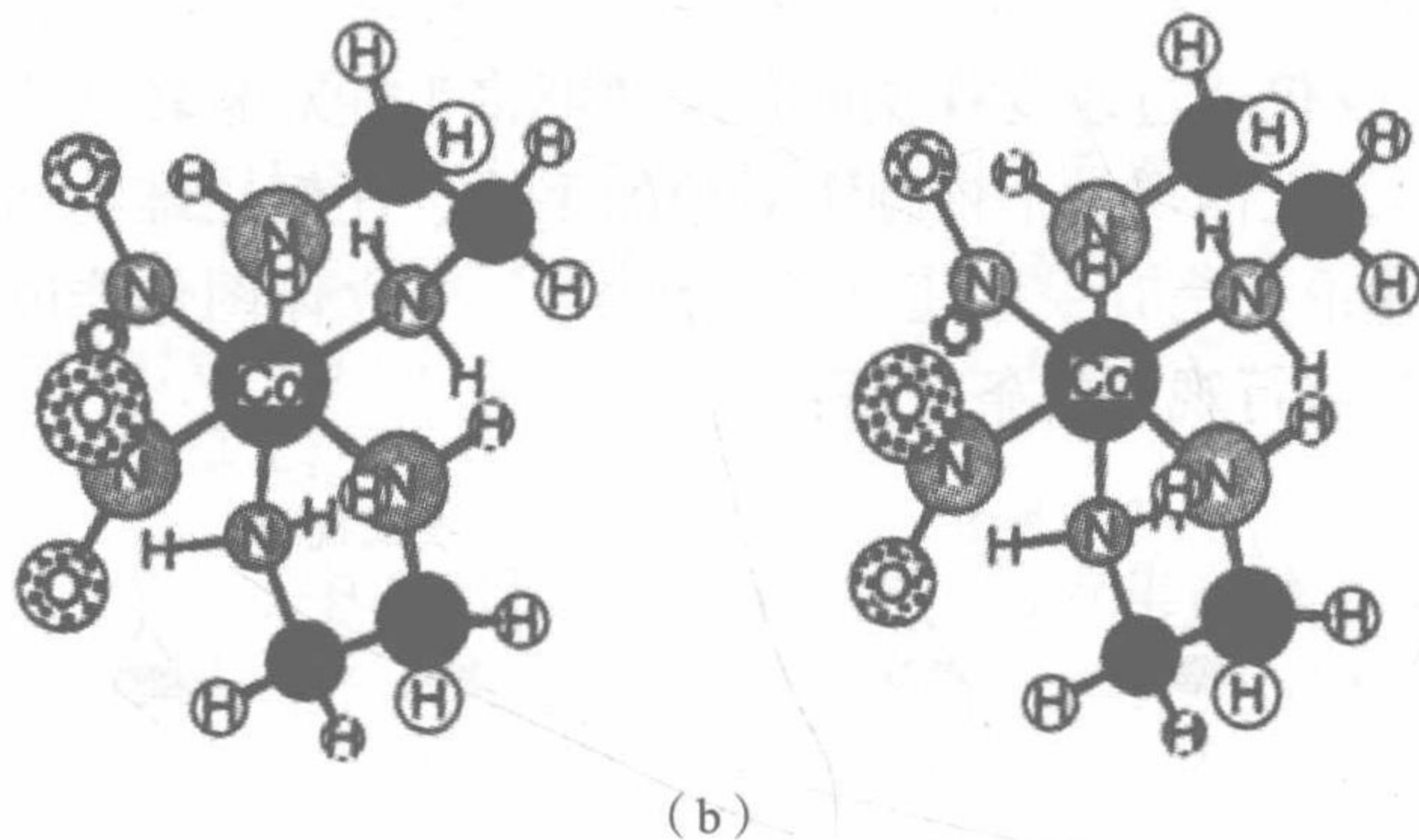
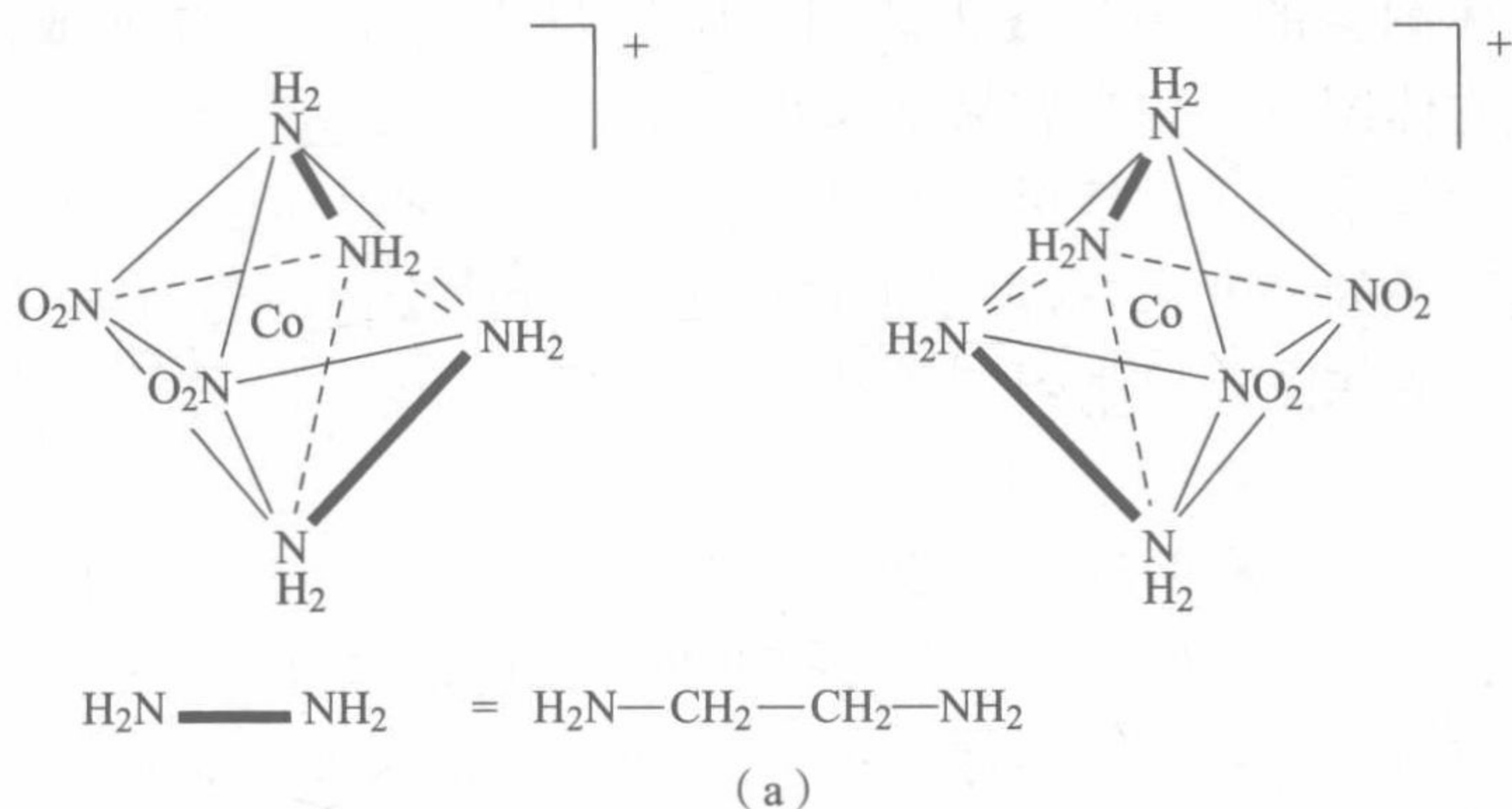


图 1.4 由计算机生成的手性配合物的一对对映异构体, $\text{cis} - [\text{Co}(\text{en})_2(\text{NO}_2)_2]^+$

(a) 该分子和它的非一致镜像结构; (b), (c) 两个对映异构体的立体结构

立体观测: 图 1.4 包含一对由计算机生成的手性配合物的对映异构体。我们可以通过两只眼睛感知视角不同的两个图像, 再通过大脑对这两个图像构建相似的三维 (3D) 模型。在一对透镜的帮助下, 大多数人都能够从这对

立体图像中重新构建一个与这个分子模型类似的三维图。这对于理解立体化学非常有用，因为用纯粹抽象的思维理解这门学科非常困难。因此，人们能够在表面感官上直接看出一个模型的事实是很重要的。最近，在图形艺术中一种代表立体图像的新方法成为热门，即所谓的随机点立体图或体视图^[8]。利用随机点立体图可以相当容易地获得一个独立的三维视觉。一旦学会了独立的三维视觉技术（正常情况下不到1小时的初始学习加上一些后续的训练，就能够达到熟悉的程度），就可以很容易地应用到如图1.4所示的立体像对类型中。随机点立体图对于学习这种技术并非必不可少，但它可以使任务得到相当的简化。

一般情况下，会有两种不同的观察立体图像的角度（在一个随机点立体图中）方式：“平行”与“交叉”（图1.5）。当从一个角度转变到另一个角度去观察图像时，左右两个图像就在大脑中发生了交换。对于那些已经掌握了在几秒钟内从交叉视图向平行视图转换的人来说（在作者的经验中逆向转换更为困难），仅仅通过改变视觉的角度即可将手性对象转变为其对映异构体的结构。（当然，立体视觉不依赖于对象的手性。任何三维物体都可以在立体视觉中看到，无论其是有手性还是非手性。）一个立体图像能够通过平行视图和交叉视图方法进行观察的条件是：

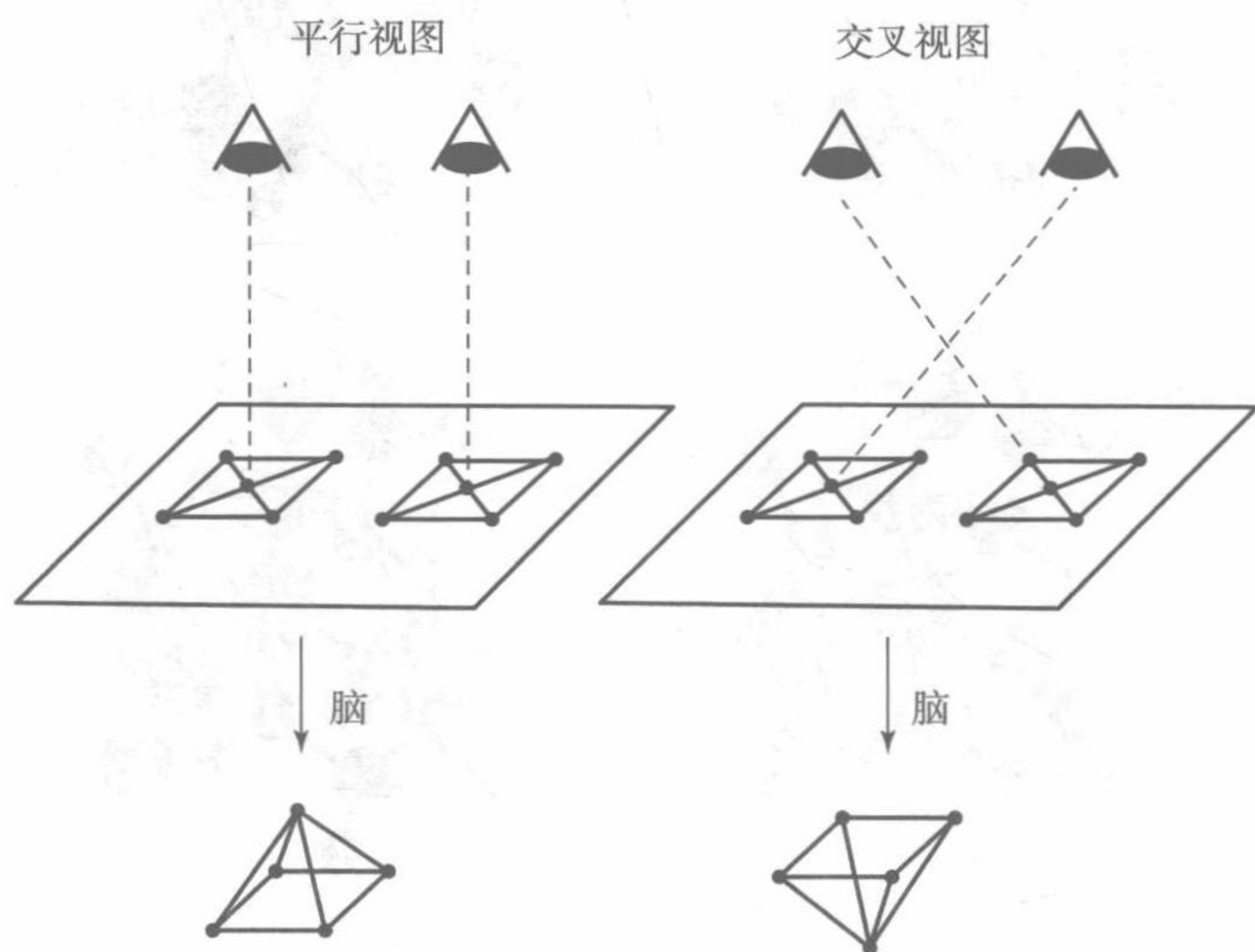


图1.5 观察立体图的不同视角

（大脑组合两个单一的图像成为一个三维物体。从平行观察转到交叉观察，可以使图像反转。通过聚焦于图片前的一些小的物体（如：手指、铅笔），交叉观察也可以很容易实现）

- 没有部分或完全隐藏的原子；

- 相同原子的大小相等而且嵌入深度也相对独立。

图 1.6 中给出了满足这些条件的例子，本书中其他的立体像对均以平行视图体现。特别建议那些对立体化学感兴趣的人尝试一下这两种独立立体视图的方法。此外，建立物理模型对理解立体化学内容也是非常有用的。

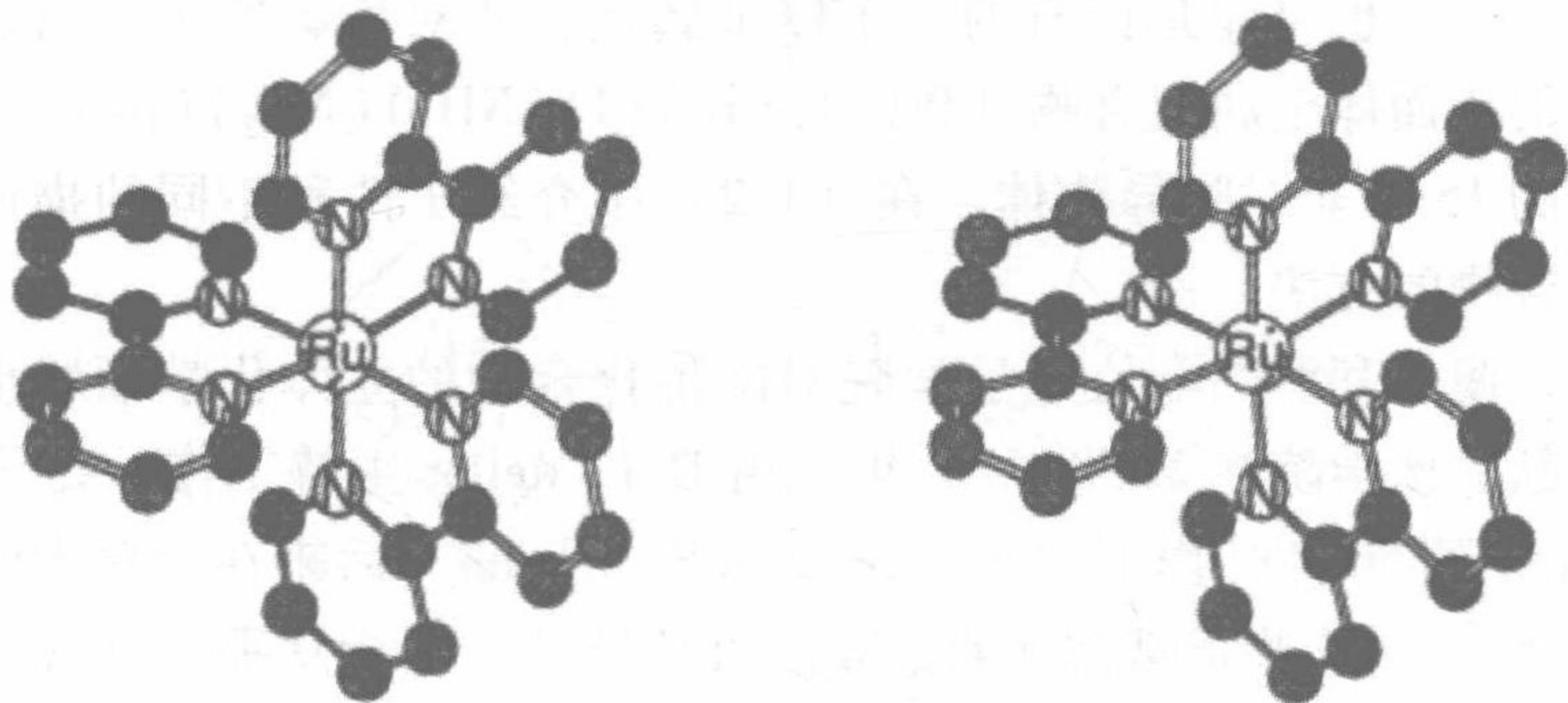
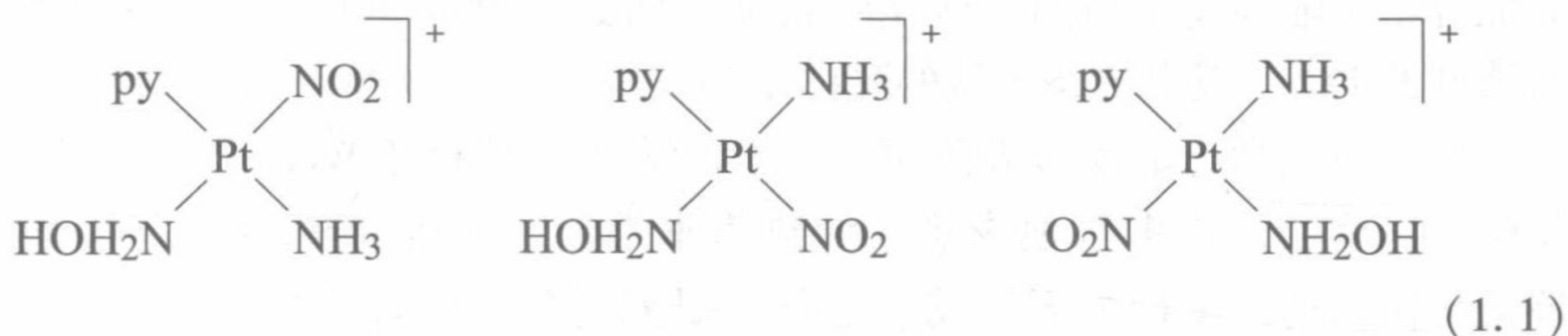


图 1.6 到底是左右哪种手性？

(配体 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ 的立体像对在平行视图下是右手螺旋结构，而在交叉视图下又变为左手螺旋结构。因此，如果满足一定条件，三维手性对象的两个对映体均可以由一个单一的二维立体像对表示，结果只取决于视角的相对位置)

这种化合物形成了非中心对称的空间群 $P2_1$ 的聚集晶体（见 4.3.1 节），即它可以自发结晶。1991 年 Werner 与 V. L. King 一起首次实现了配合物对映异构体的分离^[9,10]。三年后，Werner 和他的同事又首次完成了无机化合物（无碳）对映异构体的分离^[11]。



并且在 Werner 之后，许多立体化学的成果在配位化学的发展过程中都达到了里程碑式的效果。俄罗斯科学家是第一次应用 Werner 理论的人，Kurnakov 提出了区分 Pt^{II} 的顺反异构体的常规反应^[12,13]。Chugaev 在 1907 年描述了非对称配体的配位方式^[14]。1925 年 Chernyaev 合成了 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)(\text{NH}_2\text{OH})(\text{py})(\text{NO}_2)]^+$ 的三种异构体 (1.1)^[15]，进一步证明了 Pt^{II} 的正方形平面几何构型，同时建立了反位效应体系。

美国的配位化学之父 John C. Bailar, Jr, 在他的职业生涯中很早就对立体化学问题感兴趣。Bailar 和 Auten 研究了钴配合物在反应时的结构转化（见第 7.1.3.2 节）^[16]。Bailar 对配位化学中的立体化学问题的研究持续了 50 余年，

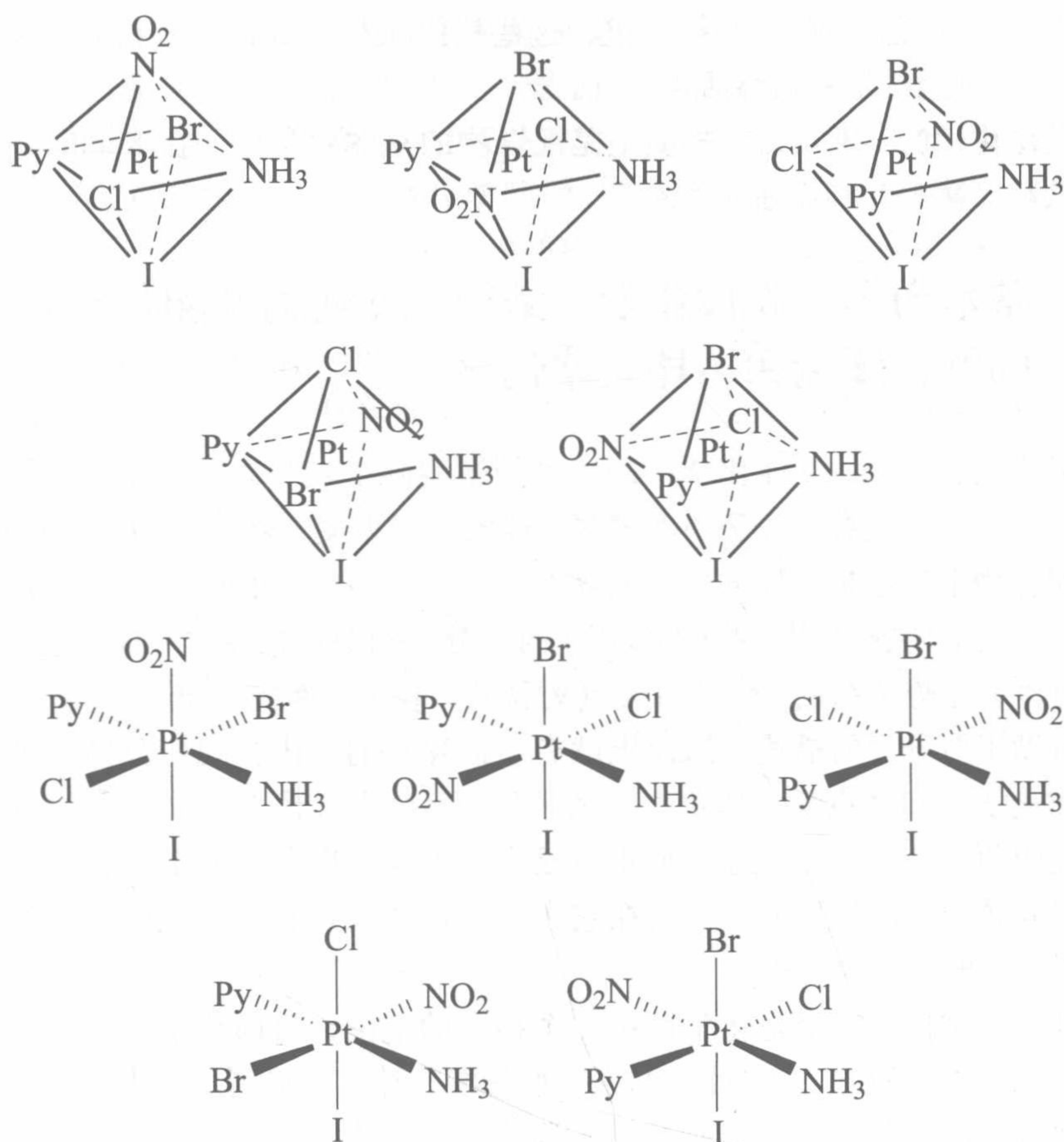
这期间他连同许多同事发表了 50 余篇关于配位化学中立体化学问题的论文^[17]。

Mills 和 Quibell 通过制备内消旋二氨茛二氨基异丁烯合铂 (II) 盐^[18], 为 Pt^{II} 的正方形平面配位的几何构型做出了进一步的证明。Essen 和 Gel'man 合成了第一个, 也可能是仅有的一个以金属代替非对称碳原子、通过不同的配体形成的八面体金属配合物 $[\text{Pt}(\text{Cl})(\text{Br})(\text{I})(\text{NH}_3)(\text{NO}_2)(\text{py})]$ ^[19,20], 得到了可能的 15 种非对映异构体。在 (1.2) 中介绍了两种不同的描述这样的八面体配合物的方法。

此外, 澳大利亚的配位化学学院对配位化合物的立体化学领域也做出了特别的贡献。该学院在 20 世纪 30 年代由 D. P. Mellor 主持工作, 并分别于 20 世纪 40 年代到 50 年代由 F. P. Dwyer 和 R. S. Nyholm (后来在伦敦大学学院任教) 所传承^[21]。这些贡献被证明是高度可持续的, 因为从那时起澳大利亚的科学家们一直活跃在配位化学的最前沿。

在 Bijvoet 等人的经典实验被报道^[22] 后不久, Saito 等人阐述了 $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ 对映异构体的完整构型^[23]。1959 年 Corey 和 Bailer 首次提出了配位化合物的构象分析^[24]。Eisenberg 和 Ibers 在 1965 年发现了三棱柱几何构型的配合物^[25]。1,4,8,11-四氮杂环十四烷配体的发现开启了大环配位化学时代^[26], 之后随着冠醚配体的发展^[27] 进入了碱金属的配位化学时期。Lehn^[28] 和 Boston、Rose^[29] 发现笼状配体与碱金属能够形成配合物, 之后 Sargeson 又发现笼状配体可与过渡金属形成配合物^[30,31]。配位化合物及其立体化学行为也是合成索类结构及其他更复杂结构的关键部分, 如分子结^[32-35]。即使是相对简单的配合物也能表现出新的立体化学特征。例如, 1990 年首次描述了正方形平面构型的 Pt^{II} 呈现出的螺旋状的配体结构^[36]。

在配位化学历史的形成初期, 立体化学观点对验证 Werner 理论起到了重要作用。后来, 许多其他内容, 如热力学性质、多种光谱性质、电子结构、催化活性和动力学行为等, 成了主要的研究对象。配合物的立体化学经常采取假设的方式以达到本质上的理解。然而, 从一个完整的发展状态看, 配体的几何构型与配位数大于 4 的配合物在立体化学中具有很大的潜力。那些以配位数为 4 的碳为主要研究对象的有机化学家, 能够非常熟练地从分子层面上描述立体化学。这个问题在经典教材中已经给出^[37-39], 而且最近进行了再版^[40]。可以说, 有机和无机立体化学之间还是存在差异的, 因为碳元素在周期表中是独一无二的, 它能够形成大量的 (事实上, 可能存在的有机分子的数量是无限的) 四面体配位的惰性取代分子。虽然一些金属元素也具有四面体配位, 但它们很少能真正取代惰性元素, 而大多数取代惰性元素的金属配合物为正方形平面或八面体配位几何构型。



(1.2)

金属有机化学在分子立体化学中是一个扑朔迷离的领域。无论是在稀土配合物、金属茂配合物中，还是在原子簇化合物中，金属元素形成的多中心键合能力将结构特性提升到了一个新的层面。尽管立体化学概念不应局限于化学的某些领域，但很难将一大类金属有机化合物作为配合物的立体化学进行一般性讨论。本书中的相关概念适用于金属有机化合物，但并不能完全描述它们的立体化学特性。书中的方法仅限应用于 Werner 型化合物，即一个或多个配位中心有确定的配位数是明确可辨的。其中包括一些金属有机配合物，如环金属化配合物和有三个电子对配位的四面体配合物，以及环戊二烯 (CP) 型的 π 键环状配体，但不包括别的其他分子，特别是那些以金属键键合的所谓的原子簇化合物。

最近，配位化合物的立体化学出现了新的热门领域，并且已经取得了重要的新成果。一些发展促进了该领域的形成，其中最重要的是：不对称催化^[41,42]、生物无机化学^[43,44]和超分子化学^[45]。结合非常翔实的实验方法，特

别是 X-射线衍射和核磁共振光谱, 这些热门领域无疑把配合物的立体化学推上了 21 世纪科学的强势话题。

配位化学的早期历史, 本质上是配合物的立体化学史, 在 Kauffman 的许多文献和书籍中都有详细的论述^[46]。

1.2 基本内容: 立体化学、结构、几何构型和合成的一般问题, 度量和拓扑立体化学

需要注意的是, 立体化学中的各种问题实际上是分布在化学的不同领域的。它与绝大多数有机分子的立体异构现象密切相关^[37,40], 这对于 Werner 时期的配合物来说也是一样的。然而现在的一些无机立体化学书籍根本没有考虑这一方面的内容^[47,48]。就像 Burdett 的《分子构型》描述的一样, 这些书中的重点内容是分子结构的定量计算(配位几何构型、距离、键角)。这些观点显然有助于对分子的描述, 因而也就有它们存在的理由。我们分别命名“拓扑立体化学”和“度量立体化学”来区分这两个立体化学的分支^[49]。在目前的研究中两种分支均会考虑, 但重点是拓扑方面, 即分子间的立体异构现象和连接问题。而度量方面, 则会在它作为配合物的拓扑立体化学中必须讨论的基本问题时, 才会考虑。

度量立体化学理论是化学键中一个很大的范围, 目前化学键理论主要应用两种略有重叠的方法: “计算方法”使用现代计算机得到量子力学基本方程的近似解, 而“化学理论”则是基于描述的化学事实, 通过量子化学的推理而得出基本概念。一些类似的理论能够应用于度量立体化学问题。特别建议那些想更深入研究这个领域的人可以参考 Burdett 对包括大量配合物的无机分子的研究。这些“化学”理论(VSEPR、CF、MO、AOM 等)提出的一些基本概念, 能够以合适的方式应用于全部化合物。另外, 计算理论可以为不太复杂的系统提供一些令人感兴趣的结果。

拓扑立体化学可根据它们之间的关联性分为三类问题: 对称性、拓扑结构和列举性能。乍一看, 它们似乎都可以用数学方法解决。事实上, 对于所有这些内容, 确实存在这样的用数学方法来解决化学问题的情况。

化学家, 特别是无机化学家, 已经能够应用群论解决对称性问题。毫无疑问, 群论有助于根据对称性给对象分类, 对某些分子性质的推导, 如电子态简并的确定和振动模式的分配也有很大的作用。

拓扑立体化学的基本概念已经在一些作者的文章中得到了应用^[50-52]。一般情况下, 化学家不需要依赖于数学拓扑, 但对分子拓扑的基本考虑可以产生新颖的观点。