

WJH
XQY

● F. 巴索洛〔美〕

无机化学 前沿

● 高忆慈 王尧宇 史启祯 编译

● 史启祯 校



无机化学前沿

F · Basolo [美]

高忆慈 王尧宇 史启祯 编译
史启祯 审校

兰州大学出版社

1988 · 兰州

无机化学前沿

高忆慈、王尧宇、史启祯 编译

兰州大学出版社出版

(兰州大学校内)

甘肃省激光照排中心排版

甘肃省静宁印刷厂印刷 甘肃省新华书店发行

开本: 787 × 1092 毫米1/32 印张: 2.5

1988年12月第1版 1989年2月第2次印刷

字数: 51 千字 插图: 72 幅 印数: 2001 — 4000

ISBN7-311-00168-4/O·25 定价: 1.15 元



F. Basolo, 著名无机化学家, 美国西北大学 Morrison 教授, 1985 年应聘为兰州大学名誉教授。1983 年担任美国化学会主席, 1979、1983 和 1987 年先后当选美国科学院院士、美国文理科学院院士和意大利国家科学院外籍院士。

作者多年从事配合物化学和金属羰基化合物反应机理研究, 发表学术论文 370 多篇。与他人合写的两部专著“无机反应历程”和“配位化学”均已译为中文出版。

前 言

本书定名为《无机化学前沿》，是根据 F·巴索洛博士为《科学与未来年鉴》撰写的十篇专稿汇编而成的。

作者系美国科学院院士、美国西北大学教授，世界著名的无机化学家。他曾四次访问中国，其中两次访问主要在兰州大学开展活动，并应聘为兰州大学名誉教授。

1987年的最后两个月，我有机会第二次访问了他的实验室，并就我们两个小组之间的一项国际合作科研项目的进展情况进行了交流。访问期间我们讨论了几件事情，其中就包括了编译出版这本书。我愿利用这个机会对巴索洛教授为这次访问和在此之前由高忆慈副教授进行的另一次访问所做的周到的安排表示感谢。

80年代无机化学发展的前沿方向涉及过渡元素金属有机化学、生物无机化学和固态无机化学。从50年代开始迅速发展起来的过渡元素金属有机化学在近十年来发展势头不减，其标志之一是1982年“Organometallics”的创刊。由美国化学会主办的这本杂志已成为该领域内重要的国际性化学刊物。这一时期生物无机化学的研究兴趣主要与生物固氮及人类某些疑难病症的药物学与药理学有关。例如，二氯茂钛作为第三代抗癌金属配合物的代表不但对顺铂治疗效果不大的某些癌变很有效，而且不伤害肾功能。固态无机化学的发展趋向则是寻找具有特殊电性质和磁性质的新材

料。众所周知，1987年发表的有关混合金属氧化物在接近液氮温度下显示超导性的报道就曾引起了世界性的轰动。

无机化学前沿方向的研究工作具有明确的应用前景，无机化学家在解决能源、保健、高科技发展等人类面临的重大挑战面前将会大有作为。

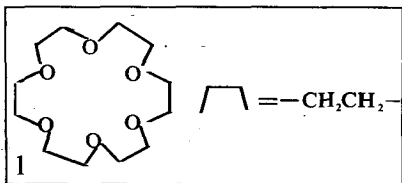
本书内容按年代顺序排列，共 32个标题。由于原稿完成于每年年底或第二年年初，因而有些标题出现了不止一次。我们考虑到本书的主要对象是我国年轻的无机化学家和大学生，在编译过程中对原文文字和图表略有删节。还得感谢巴索洛教授的支持，他将 1987 年的手稿在寄往“年鉴”正式出版之前先寄给我们，从而使本书所含盖的信息能够延伸至 1987 年底。

史启祯

1978 年

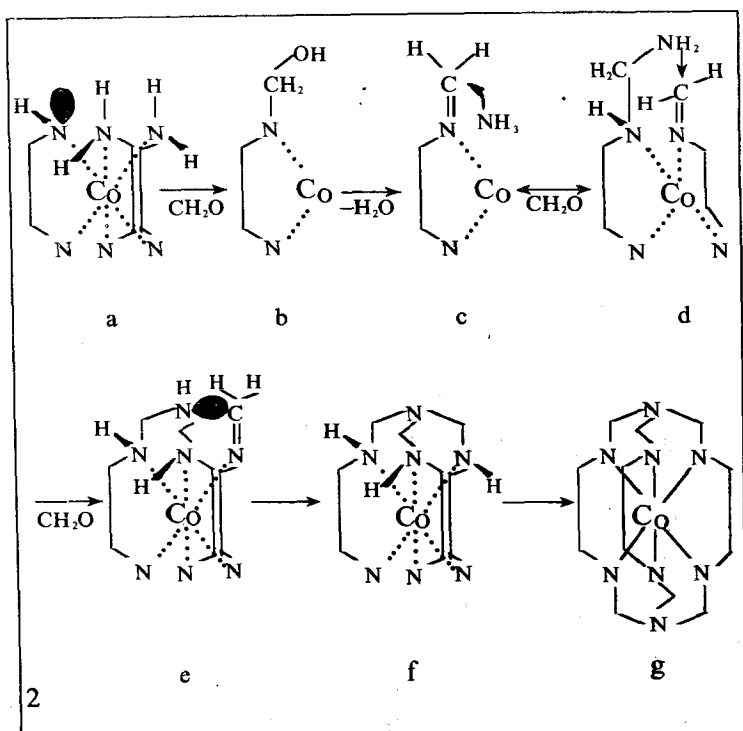
笼包金属离子 1967 年, C. J. Pedersen (E. I. Du Pont de Nemours and Co, in the U. S.) 报道了 33 个环聚醚以及它们的某些金属配合物的制备方法。这些配合物极为稳定, 其中包括了碱金属阳离子(例如 Na^+ , K^+ 和 Rb^+) 的配合物。从那以后, 市场上逐渐能够买到某些聚醚商品, 并将其称之为冠醚。获得这一名称既是由于聚醚分子模型的外观象皇冠, 也由于它能“戴”在金属离子上从而将其捆在环中心。

18-冠-6 分子的图形参见图 1。六个次乙基 ($-\text{CH}_2\text{CH}_2-$) 与六个氧原子连成环。数字 18 表示分子中的环原子总数,



数字 6 表示 6 个氧原子能与中心金属离子结合形成配合物。1970 年, J. M. Lehn 以及合作者 (the University of Strasbourg, 法国) 合成了与冠醚性质相似的“穴状配位体”, 这种配位体以氮原子和氧原子与中心金属离子相结合。

最近, A. M. Sargeson 与其合作者 (the Australian National University, Canberra) 在冠醚和穴状配体金属配合物的基础上又向前跨进了一步, 制备出一类化合物能将金属离子完全囊包起来, 形成所谓的金属囊包配合物, 而冠醚和穴状配体与金属离子的结合方式仅仅是环包。钴的囊包配合物的多步合成法见图 2。甲醛 (CH_2O) 与一个配位氨分子 (a) 缩合形成配位的甲醇氨 (b, $-\text{NCH}_2\text{OH}$); 消除一个 H_2O 分子生



成的亚胺 (c, $\text{CH}_2 = \text{N}-$) 受 NH_3 分子进攻得到偕二胺; 另一配位氨分子与甲醛加合通过类似的消除反应得亚胺, 该亚胺与前面生成的偕二胺发生分子内缩合形成第一个六元环 (d); 重复加合甲醛的反应过程 (e), 在八面体配合物 (a) 的一侧形成完整的配位“罩” (f); 用同样的方法产生八面体配合物另一侧的配位“罩”后得到笼包金属离子 (g)。由金属将有机反应物以某种特定的方式拉在一起的反应, 叫模板反应 (template reaction), 金属在此好比模板一样, 将所需的块

料按一定的顺序堆积成分子。

对配合物阳离子 $[\text{Co}(\text{sepulchrate})]^{3+}$ 的晶体结构的研究表明 Co 是被捆在 Sepulchrate 笼内的。这一成就第一次让人们有可能用极端稳定的笼状环境将金属离子隔离起来进行研究。现在估价这类金属配合物的重要意义还为时过早,但它们在今后几年会得到更广泛的研究却是无疑的。对笼状钴配合物的研究发现了一种非常有意义的立体化学和氧化还原性质,这些研究找到了目前已知的唯一稳定的 $\text{Co}(\text{II})$ 旋光配合物。所谓旋光化合物是指象人的左右手那样形式相似,但不相同的一对化合物。右旋 $[\text{Co}(\text{sep})]^{2+}$ 和左旋 $[\text{Co}(\text{sep})]^{3+}$ 单独放置时都能稳定存在若干天,但其等量混合的溶液却迅速失去旋光性。旋光活性消失是由 $\text{Co}(\text{II})$ 和 $\text{Co}(\text{III})$ 之间的电子转移引起的,失活速度比经典配合物 $[\text{Co}(\text{en})_3]^{2+/3+}$ ($\text{en} = \text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_2$)大了 10 万倍。这个现象表明用以解释上述乙二胺配合物中电子转移速度慢的那种理论可能存在严重缺陷,因为 $[\text{Co}(\text{sep})]^{2+/3+}$ (电子交换速度快)与 $[\text{Co}(\text{en})_3]^{2+/3+}$ 不但具有相同的电子结构,而且 $\text{Co}-\text{N}$ 键的键长也几乎相等。

广延 X-射线吸收精细结构 (EXAFS) EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) 涉及到 X-射线吸收边界之外所发现的精细光谱,这种方法将给结构化学,特别是无机化学和生物无机化学带来一场革命。到那时,就不必求助于 X-射线单晶研究去解决某些分子结构上的问题了。EXAFS 法不需要事先制备单晶。不但能测定任何物理状态和溶液中的分子结构,还能测定那些由于原子数太多而无法用 X-射线晶体衍射法进行研究的特大分子的局部

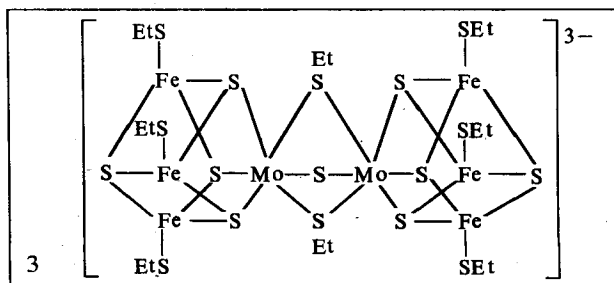
结构。对无机化学家来讲十分幸运的是, EXAFS 光谱是研究金属原子周围环境的十分有力的工具。具体地说, 就是研究与金属相联接的原子种类、原子数目和金属与这些原子之间的距离。

遗憾的是, 获得高分辨率的 EXAFS 光谱需要高强度 X-射线源, 特别是同步加速器辐射源。世界上能够提供后一种光源的实验室不超过一打。回旋加速器的辐射是由高能电子流或正电子流产生的, 斯坦福直线加速器中心(斯坦福大学)的 SPEAR(the Stanford Positron Electron Accelerating Ring)能够提供这种辐射源。世界范围的研究人员将他们的样品送往 Stanford Synchrotron Radiation Laboratory (SSRL) 进行研究, 在那里无机化学和生物无机化学样品主要由 Keith O. Hodgson 负责。

下面介绍最近报道的两个重要的生物无机体系, 不用 EXAFS 是得不到这种结果的。第一个例子涉及血红蛋白。血红蛋白由四个亚单元组成, 每个单元均含珠蛋白和金属配合物血红素, 血红素又由卟啉分子和位于它中心位置的与 N 相键合的 Fe 原子组成。血红蛋白在动物呼吸过程中的作用依赖于 Fe 原子与 O_2 分子结合并放出 O_2 的能力。Robert G. Shulman 与其合作者(Bell Laboratories, Murray Hill, N. J.) 研究了氧化血红蛋白和脱氧血红蛋白分子中 Fe 与卟啉 N 之间键长的差别。与早先从结晶学研究所获得的信息不同, EXAFS 研究结果表明, 脱氧后 Fe 原子离开卟啉环平面(即血红素分子平面)的距离比 $0.7\text{\AA}$ 小得多。这一重要发现表明, 实验上观察到的协同现象(结合的氧越多, 血红蛋白对氧的亲合力越大)不能用原先的模型做解释, 原先的模型假定“协同

性”是由结合氧之后 Fe 原子相对于血红素平面移动引起的。因此,与 Fe 的部位较远的某种因素似乎在起作用。

第二个例子涉及固氮。固氮是无机化学和生物无机化学非常活跃的一个研究领域。这种状况不难理解,因为动植物的生命循环本身与氮的固定过程有关。化学家们对分子 N_2 易被某些细菌转化为 NH_3 的事实既感兴趣,又感到迷惑。1978 年, Hodgson, R. H. Holm 与其合作者 (Stanford University) 通过 EXAFS 为固氮酶 FeMo 蛋白的结构提供了重要信息。人们乐观地感到,这些信息对了解固氮酶的工作机理可能是个突破。FeMo 蛋白及其辅助因素 (FeMo-Co) 的 EXAFS 光谱表明这些物种中的 Mo 原子具有相似的环境; 尽管光谱还不能详细地确定 MoFeS 簇的结构,但却表明 Mo 原子与 Fe 和 S 相连。这些信息和先前合成“简单”Fe-S 簇(某种程度上类似于天然金属蛋白铁氧化还原蛋白)的经验促使他们去制备含两种金属原子 (Mo 和 Fe) 的对应簇化物。也许是老天爷发善心,他们在甲醇溶液中将 $[Et_4N]_2MoS_4$, $FeCl_3$ 和 $NaOCH_3$ 混合竟得到了组成为 $[Et_4N]_3[Mo_2Fe_6S_9(SET)_8]$ 的黑色晶体。阴离子的 X-射线结晶学研究表明 $MoS(SET)_2Mo$ 将两个畸变了的立方体 $MoFe_3S_4(SET)_3$ 桥联在一起 (参见图 3)。



更为令人兴奋的是, Mo 原子的 EXAFS 光谱与 Clostridium Pasteurianum 细菌固氮酶中发现的 FeMo 蛋白的光谱相同。化学家第一次确定了固氮酶中 Mo 原子的环境, 这无疑有助于更好地了解它在固氮过程中所起的作用。

固态化学 固态化学作为无机化学的一个历史较久的领域, 在美国和其它国家的工业实验室以及欧洲的几所大学的研究工作一直十分活跃。这种研究工作最近十年内更为活跃, 其目的在于寻找具有非寻常的电学性质、光学性质和磁学性质的新材料。

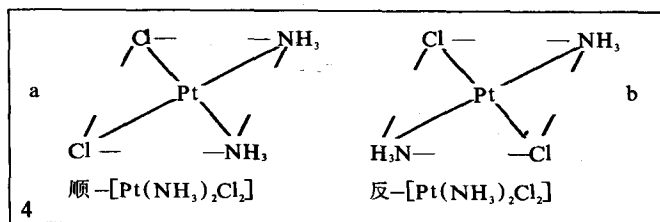
固体电解质是用来制备具有重要电学性质的固体材料的一组无机化合物, 它们又被称为快离子导体(Fast-ion Conductor) 或超级离子导体(Super-ionic Conductor)。在导电性最高的固体材料中阳离子(个别情况下为阴离子)淌度与水溶液中的离子淌度接近。与金属和半导体的电子移动导电不同, 这种材料的传导性是由离子移动引起的。快离子导体在各种装置(包括化学传感器和化学电池)中具有现实和潜在的应用价值。1967 年, 福特汽车公司研究实验室的 Joseph T. kummer 和 Neill Weber 报道了钠-硫电池的概念。在这种高能浓度电池中, 将熔化的金属钠与熔化的多硫化钠隔开的 Sodium β -alumina 就是一种钠离子固体电解质。这一进展激发了人们合成更好的钠离子固体电解质的兴趣。Lincoln 实验室的 John B. Goodenough(现在在牛津大学)和他的同事们于不久前报道了一项很有前途的研究成果, 他们通过精心设计合成了一种交叉隧道直径适于 Na^+ 迅速通过的新固体。由于其分子式和系统命名太麻烦, 他们给钠离子超级离子导体创造了一个名称“nasicon”(Na⁺ Super-ionic Conductor)

的缩写)。

除了合成更好的离子导体外, 研究人员的兴趣还表现在试图解释固体中离子淌度为什么这样高。固态无机化学家解决这个问题的途径之一是合成一系列具有不同流动离子的相关固体并研究其性质。Duward F. Shriver, Donald H. Whitmore 及其合作者(Northwestern University, Evanston, Ill. USA)通过变温 Raman 光谱发现了最早的 In^+ , Tl^+ 卤化物导体, 在产生无序相的那些温度下光谱线总变宽(注: 良好的离子导体以流动离子的无序排列以及在可能作为晶格结点的那些位置上具有空位为特征)。研究表明具有 $d^{10}s^2$ 电子结构的 In^+ 和 Tl^+ 的流动性小于具有 d^{10} 结构的 Cu^+ 和 Ag^+ , 他们认为淌度上的这种差别是由两种类型的电子云形状不同引起的。

1979 年

铂的抗癌药物 六十年代末 Barnett Rosenberg 与其合作者(Michigan State University)发现 $\text{Pt}(\text{II})$ 的某些化合物具有抗癌活性。经过十多年精心研究, 顺-二氯二氨合铂(II) (参见图 4-a) 终于成为治疗人类几种癌症的临床药物。



服用一种与铂形成配合物的试剂能使铂从体内排出,从而解决了服用顺铂造成的金属中毒问题。

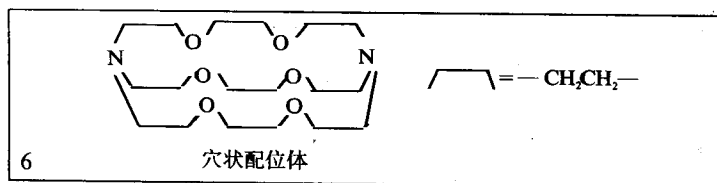
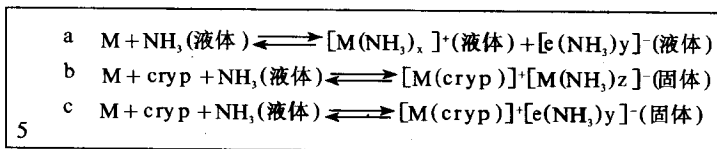
尽管顺- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ 是有效的抗癌药物,而它的反式异构体(参见图 4-b)却不是。为了了解铂的顺、反异构体在抗癌活性上的差异以及顺式异构体为什么如此有效,人们详尽研究了两类异构体的生物学行为。七十年代末形成的普遍看法是铂配合物与体内的脱氧核糖核酸(DNA)起反应,但对反应的确切性质却知之甚少。1979年,Stephen J. Lippard (Columbia University, New York City)在生物体外模拟了DNA的实际细胞环境(犹如在细胞核中一样,DNA被一组组蛋白所包围形成微粒集合体),研究了这种环境中的DNA与顺、反- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ 两种异构体之间的作用,结果发现两种异构体与DNA的反应类型截然不同。

顺式异构体主要和DNA链结合,导致DNA的双螺旋结构解旋。未被组蛋白包围的DNA链与顺铂作用也按这种方式发生,由此推断组蛋白存在与否对反应没有影响。反式异构体则不同,它既在DNA链和蛋白质载体之间、也在微粒的蛋白质分子之间形成交联键。这些实验表明顺、反异构体与DNA之间的作用是结合方式的不同,而不是结合强弱程度的差别。

Lippard 与纽约州立大学(Stong Brook)的 William R. Bauer 合作进一步重点研究了顺铂与DNA链作用的部位。实验中使用了大肠杆菌中微小的细菌质粒(一种独立存在于细菌染色体中的环形DNA分子),这种质粒的组成结构单元核苷酸的排列顺序是已知的。在该体系中加入某种酶可以研究顺式异构体对DNA的影响,DNA浓度可以低到接近于

顺铂对其显示生物活性的那种浓度。通常情况下,酶在质粒的四个特定位置上将其分裂成四个碎片。然而,当质粒和顺铂接触后,酶分裂 DNA 的能力就减弱,产生的碎片数目少而碎片本身变大了,随着与质粒相结合的顺铂数量进一步增大,其中一个位置上分裂减慢的速度比其它三个位置大得多。他们测定了这个位置上核苷酸的顺序后初步断定:顺铂是结合于 DNA 一条链上由四个鸟嘌呤核苷酸构成的区域内的某个位置上;这四个鸟嘌呤又和 DNA 另一条链上四个胞嘧啶核苷酸配对结合。不过,顺-[Pt(NH₃)₂Cl₂] 与 DNA 结合的确切位置尚待研究。

碱金属电子盐 1974 年,James L. Dye 和他的研究小组(Michigan State University)制备成功了阴离子为 Na⁻ 的固体盐。这确实是一个稀奇的发现,因为碱金属失去电子形成阳离子的倾向连化学系一年级的学生也是熟悉的。碱金属失电子倾向是如此之大,以致它们易溶于液氨中生成含溶剂化电子{e(NH₃)_y}⁻ 的蓝色溶液(参见图 5-a)。加入与冠醚类似的穴状配位体(参见图 6)后反应按图 5-b 进行,该反

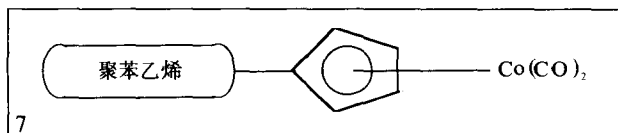


应可能用来稳定固体盐 $[M(\text{cryp})]^+ [M]^-$ 。反应式中的 M 代表碱金属原子,“cryp”代表穴状配位体。X-射线分析明确地证实了钠的固体盐结构为钠化钠,其中的 Na^- 在形式上对应于食盐(NaCl)中的 Cl^- 。

最近,Dye 的工作又将这类不寻常化合物(碱金属化碱金属)的研究向前推进了一大步。他用电子取代了碱金属阴离子或经典卤化物中的卤素阴离子(图 5-c)。除去体系中的氨后生成“电子盐”(electride),钠的电子盐中的 Na^+ 和 e^- 相应于 NaCl 中的 Na^+ 和 Cl^- 。过去一年内这一研究尚处在初期阶段,人们对电子盐的结构和性质了解甚少。然而,初步研究表明这些新物质将会具有令人感兴趣的性质。例如,人们发现锂的电子盐的存在形式有两种。在 -45°C 以上存在的一种形式有广延的非定域电子,这种物质具有高的导电性;而低于 -48°C 的条件下存在的另一种形式中电子似乎是定域的,从而导致其导电性下降。

煤的气化和液化 近几年来,一氧化碳(CO)还原生成碳氢化合物的反应引起了世界各地众多无机化学家的注意。由于煤能用来产生一氧化碳,因而上述还原过程可使煤转化成气体或液体燃料。七十年代后期应用多相催化剂和 Fischer-Tropsch 化学原理实现了上述过程的工业化,但反应需在高温高压下进行,经济效益也较差。因此,寻找更有效、更经济的均相催化过程成为当务之急。

Peter C. Vollhardt 与其合作者(University of California, Berkeley) 近期报道了一种用于一氧化碳还原反应的多相——均相催化剂。这一有趣的催化剂是一种连接于聚苯乙烯之上的钴的羰基化合物(图 7)。独特的连接方式使聚苯



乙烯保持固态的情况而羰基化钴基团却留在溶液中。该体系能在相当温和的条件下催化一氧化碳和氢之间的反应,生成各种碳氢化合物的混合物。初步结果表明产物中的碳原子数从3到20不等。人们认为这一过程所涉及的反应与Fischer-Tropsch反应类似。

Duward F. Shriver 和他的学生(Northwestern University, Evanston, Ill)最近报道了一氧化碳还原为甲烷的一种新型反应。该反应与多核金属羰基阴离子的质子化有关。迄今以使用金属簇阴离子 $[\text{Fe}_4(\text{CO})_{13}]_2^-$ 所得到的结果最为令人满意。反应机理可能是质子进攻CO氧原子生成水,余下的负碳离子(Carbide)再与更多的质子相互作用生成甲烷(图8)。图8未示出 $[\text{Fe}_4(\text{CO})_{13}]_2^-$ 的复杂结构,只给出一个CO配位体,该配体键合于两个相邻的铁原子。质子进攻羰基氧原子并将其以水的形式除去,从而留下非常活泼的负碳离子。处于低氧化态的铁原子能提供形成负碳离子中间体所需的电子,总反应($\text{CO} + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$)中实际提供的电子数为6。现在要评价该方法在使煤转化成碳氢化合物工艺中的应用前景还为时过早,但作为一种新的反应类型对其进行全面考查肯定会受欢迎。

