

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  
IV 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](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 Wohrle 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 研究领域中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 Wohrle 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 Wohrle 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. Wohrle

# 目 录

|                |       |
|----------------|-------|
| 本书使用的缩写词 ..... | (VII) |
|----------------|-------|

|                   |     |
|-------------------|-----|
| 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,<br>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<br>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<br>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<br>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<br>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 $\pi$ -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力合成 MMC<br>的一种方法·····                       | (86)  |
| 2.3                            | <b>I 型 MMC:金属络合物或金属作为聚合物链或<br/>网络的一部分·····</b>          | (87)  |
| 2.3.1                          | 金属络合物的配体作力聚合物链或网络的<br>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<br>(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<br>(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<br>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                          | 茂金属作力聚合物链的一部分(聚茂金属) ···                                 | (110) |
| 2.4                            | <b>II 型 MMC 以物理作用与高分子化合物相连的<br/>金属络合物,零价金属和金属簇·····</b> | (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) |
| <b>第三章 生物体系中的高分子金属络合物·····</b> |                                                         | (130) |
| 3.1                            | <b>绪论 ·····</b>                                         | (130) |
| 3.2                            | <b>有关生物体系中的配体的概述 ·····</b>                              | (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                            | <b>存在于生物体系中的金属离子 ·····</b>                              | (139) |

|            |                                       |              |
|------------|---------------------------------------|--------------|
| 3.3.1      | 概况 .....                              | (139)        |
| 3.3.2      | 金属离子的化合价和配位数 .....                    | (139)        |
| 3.4        | 生物体系中金属络合物的作用 .....                   | (143)        |
| 3.4.1      | 金属离子的输运和存储 .....                      | (143)        |
| 3.4.2      | 高分子对小分子的输运和存储 .....                   | (144)        |
| 3.4.3      | 生物大分子中金属离子的催化作用 .....                 | (144)        |
| 3.4.4      | 金属离子的药用功能 .....                       | (146)        |
| 3.4.5      | 生物无机化学原理在聚合物领域里的<br>非生物学应用 .....      | (151)        |
| 3.5        | 结束语 .....                             | (152)        |
| <b>第四章</b> | <b>高分子金属络合物中的电子过程.....</b>            | <b>(153)</b> |
| 4.1        | 离子传导性高分子材料 .....                      | (153)        |
| 4.1.1      | 前言 .....                              | (153)        |
| 4.1.2      | 离子传导性高分子的进展 .....                     | (154)        |
| 4.1.3      | 高分子中无机盐的离解 .....                      | (159)        |
| 4.1.4      | 高分子体系中的离子传导机理 .....                   | (165)        |
| 4.1.5      | 离子传导高分子的性能 .....                      | (172)        |
| 4.1.6      | 结束语 .....                             | (177)        |
| 4.2        | 输运现象和小分子的分离 .....                     | (178)        |
| 4.2.1      | 以金属络合物为载体的促进输运 .....                  | (178)        |
| 4.2.2      | 固体 MMC 中络合物部分对小分子的<br>化学选择性可逆键合 ..... | (181)        |
| 4.2.3      | 用于促进输运和气体分离的固体 MMC 膜 ...              | (186)        |
| 4.2.4      | 氧在多孔 MMC 膜中的表面扩散 .....                | (192)        |
| 4.3        | 组合卟啉和氧配位作用 .....                      | (196)        |
| 4.3.1      | 前言 .....                              | (196)        |
| 4.3.2      | 固态组合卟啉体系 .....                        | (197)        |

|       |                                     |       |
|-------|-------------------------------------|-------|
| 4.3.3 | 两亲卟啉在水中的自组合体 .....                  | (201) |
| 4.3.4 | 自组装磷脂卟啉囊泡及其氧配位行为 .....              | (209) |
| 4.3.5 | 作为氧载体的磷脂血红素微球 .....                 | (215) |
| 4.4   | MMC 的催化作用 .....                     | (220) |
| 4.4.1 | 基本概念 .....                          | (220) |
| 4.4.2 | 以有机高分子为载体,基于单核过渡金属<br>络合物的催化剂 ..... | (223) |
| 4.4.3 | 涉及过渡金属簇的高分子体系 .....                 | (232) |
| 4.4.4 | 无机物载荷的过渡金属络合物 .....                 | (235) |
| 4.4.5 | 结束语 .....                           | (243) |
| 4.5   | 多电子转移氧化聚合的新进展 .....                 | (244) |
| 4.5.1 | 前言 .....                            | (244) |
| 4.5.2 | 金属络合物的多电子转移和分子转变 .....              | (245) |
| 4.5.3 | 苯酚的氧化聚合 .....                       | (252) |
| 4.5.4 | 二硫化物的氧化聚合 .....                     | (259) |
| 4.5.5 | 苯的氧化聚合 .....                        | (268) |
| 4.5.6 | 结束语 .....                           | (270) |

## 第五章 高分子金属络合物的光致电子转移..... (273)

|       |                                                         |       |
|-------|---------------------------------------------------------|-------|
| 5.1   | 溶液中的光致电子转移 .....                                        | (274) |
| 5.1.1 | 速率和机理 .....                                             | (274) |
| 5.1.2 | 聚合物-侧基 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 的光致电子转移 ...       | (276) |
| 5.1.3 | 聚合物-侧基卟啉络合物中的光致<br>电子转移和能量转移 .....                      | (283) |
| 5.1.4 | $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 与胶体微粒之间的光致<br>电子转移 ..... | (287) |
| 5.1.5 | 分子集合体中的光致电子转移 .....                                     | (289) |
| 5.2   | 在固/液界面上的光致电子转移.....                                     | (292) |

|             |                                                           |       |
|-------------|-----------------------------------------------------------|-------|
| 5.2.1       | 以 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 为激发中心的光电化学<br>电子转移 ..... | (292) |
| 5.2.2       | 大环金属络合物的光致电子转移 .....                                      | (295) |
| 5.2.3       | 半导体激发中心与起催化剂或电荷介体作用<br>的金属络合物共存下的光电化学电子转移 ...             | (297) |
| 5.3         | 固体 MMC 的导电和光导行为 .....                                     | (303) |
| 5.3.1       | 导电性 .....                                                 | (304) |
| 5.3.2       | 光电导性 .....                                                | (310) |
| 5.3.3       | 光电器件 .....                                                | (313) |
| 5.3.4       | 非线性光学性质 .....                                             | (315) |
| 5.3.5       | 烧孔 .....                                                  | (316) |
| <b>第六章</b>  | <b>展望</b> .....                                           | (318) |
| 6.1         | MMC 的结构 .....                                             | (318) |
| 6.2         | MMC 的性质和应用 .....                                          | (319) |
| 6.3         | 结束语 .....                                                 | (322) |
| <b>参考文献</b> | .....                                                     | (323) |

## 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) <sub>4</sub> | 5,10,15,20-四(4-吡啶基)卟啉合钴(Ⅱ)                        |
| CoPPh <sub>4</sub>   | 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 $1.65 \times 10^{-24}$ 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)              |
| DMIIm               | 1-十二烷基-2-甲基咪唑        |
| dmsO                | 二甲亚砜                 |
| DMSO                | 二甲亚砜                 |
| 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 <sub>2</sub> TPP  | 四苯基卟啉                |
| H <sub>4</sub> 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 <sup>2+</sup> | 甲基紫精,1,1'-二甲基-4,4'-联吡啶噻二氯化物 |
| MX <sub>n</sub>  | 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-苯基硫酸酯                   |
| 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                        |
| PAAI             | 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                       |