

1 绪 论

1.1 回 顾

配位化学是在无机化学基础上发展起来的一门学科。它所研究的主要对象为配位化合物 (coordination compounds, 简称配合物)。按照我国的标准命名, 配合物是由可以给出孤对电子或多个不定域电子的一定数目的离子或分子 (称为配体) 和具有接受孤对电子或多个不定域电子的空位的原子或离子 (统称为中心原子) 按一定的组成和空间构型所形成的化合物^[1]。经典的配位化学则仅限于金属或金属离子 (中心原子) 和其它离子或分子 (配体) 相互作用的化学。

配位化学的创立是以 26 岁的年轻学者 Werner A 在 1893 所发表的一篇著名论文为标志^[2]。当时是为了解释 $\text{PtCl}_2 \cdot (\text{NH}_3)_2$ 与 $\text{CoCl}_3 \cdot (\text{NH}_3)_6$ 分子加合物以及 $\text{PtCl}_2 \cdot \text{KCl}$ 与 $\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{KCl}$ 复盐这些当时认为很复杂的化合物 (complexes, 旧称络合物) 的结构而提出的一种理论。例如对于本来很稳定的分子 CoCl_3 和 NH_3 反应后生成了较为复杂的另一个稳定的新化合物 $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ 。他认为金属原子有主价和副价之分。上例中钴的主价为 3 和 3 个氯原子结合而副价为 6 和 6 个氨分子结合。其主要概念反映在他 1905 年所著的《无机化学新概念》一书中。Hedley 将该书第二版译成英文^[3]。翻译成英文时“coordination” (配位作用) 这个名词 (以及其它用语) 就包含了分子组建 (molecular organization), 甚至分子化合物的概念, 并成为近代分子识别 (molecular recognition) 领域的先驱。按照 Webster 字典及物动词 “coordinate” 配位的含义为使之具有一定的相对有序 (order)。如果我们认识到在 20 世纪初没有光谱和 X 射线衍射法等设备条件, 而只凭着化学计量、比色、异构体数目、分子量和溶液电导等简单物理方法来确定结构, 就可以理解到以立体化学为核心所建立朴素配位化学理论和学科的艰巨性及其历史功勋。

从历史发展的观点来看, 配位化学是在无机化学的基础上发展起来的。相对有机化学而言, 无机化学发展较为迟缓。例如在化学教学中, 早期就从官能团的性质基础上使得有机化学的规律得到较系统的总结, 例如 ROH (醇) 和 $\text{R}'\text{COOR}$ (酸) 反应得到 $\text{R}'\text{COOR}$ (酯), 而与 R 的本性无关。直到第二次世界大战以前无机化学教材中重点还在三酸 (H_2SO_4 , HNO_3 , HCl), 二碱 (NaOH , Na_2CO_3) 和钢铁等工业的制备生产上。早期的配位化学集中在研究以金属阳离子受体为中心 (作为酸) 和以含 N , O , S , P 等给体原子的配体 (作为碱) 而形成的所谓 “Werner 配合物”。典型的例子就是图 1-1a 中所示的 $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$ 配合物。在此基础上引入了配位多面体的概念。例如上述例子就是一个以 $\text{Co}(\text{III})$ 离子为中心的八面体。第二次世界大战期间, 无机化学家在围绕耕耘周期表中某些元素化合物的合成中得到发展。特别是在美国实行原子核裂变曼哈顿 (Manhattan) 工程基础上所发展的铀和超铀元素的研究, 无机化学, 特别是配合物水溶液中反应的热力学和动力学研究的迅猛进步被认为是无机化学在美国复兴的开始^[4]。学术上代表性的成果是 Taube H 应用 ^{36}Cl 同位素对配合物内球和外球的电荷转移机理研究。

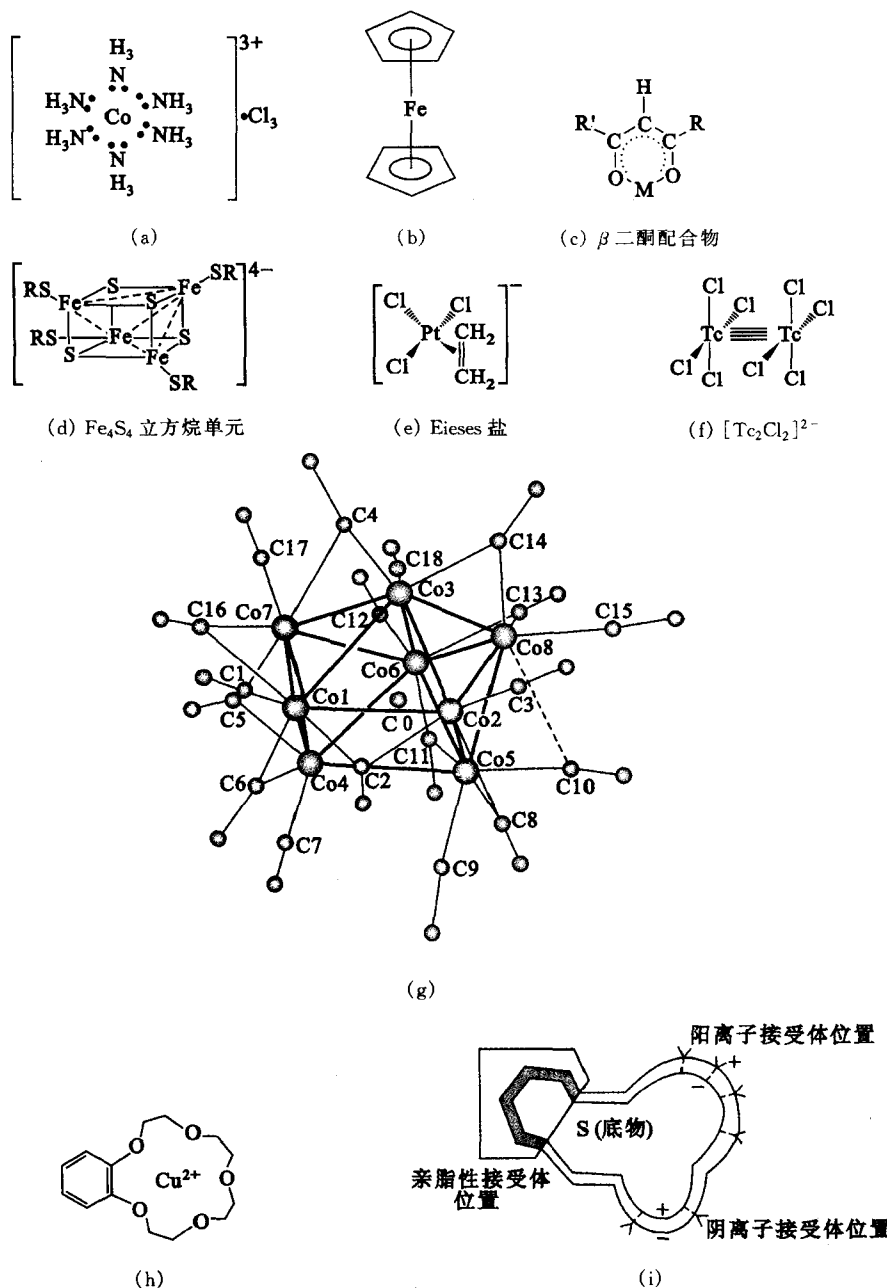


图 1-1 配合物的几种类型

20 世纪 50 年代以来，由于 X 射线衍射仪，停留法等结构和快速动力学测定仪器以及计算机等技术的发展，使得可以对整个周期表中的其它元素化合物进行深入的无机化学研究。工业化及高技术的发展对无机化合物和新材料提出了新的要求。从学科上看，1951 年 Panson 和 Miller 对二茂铁（图 1-1b）的合成打破了传统配位键的概念^[5]。由于配合物的本性及其稳定性差别很大，随着其内容不断的发展和丰富，配合物又被扩展为是由两种或更多种可以独立存在的简单物种相结合而可以独立存在的一种新化合物。这时不再强调它的规则几何构型，而是注重其组

建方式，并使无机化合物和有机化合物的界限变得很不明确。由于这种多中心键配合物的实践及理论的出现 Nyholm 将它称之为开始了无机化学的复兴时期。这也反映在美国化学年会中参加无机化学分组的人数远多于其它分组。

进一步的研究就扩展到包含多齿螯合物（图 1-1c, β -二酮配合物）多核配合物（图 1-1d, Fe_4S_4 立方烷）烯烃，炔烃和芳香烃等有机配体所形成的有机金属的 π -配合物（图 1-1e, Zeise 盐）金属簇合物（图 1-1f, $[\text{Te}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ 和 1-1g, $[\text{Co}_8\text{C}(\text{CO})_{18}]^{2-}$ ）大环配合物（图 1-1h），甚至各类生物模拟配合物（图 1-1i）。所有类似上述这些配合物都以不同形式反映了配位化学中分子组建这个基本原理^[6]。 $\text{Ni}(\text{CO})_4^{2-}$ 和 $\text{Fe}(\text{CO})_4^{2-}$ 之类化合物的出现，就将中心金属阳离子的原有概念扩展到以中心阴离子，甚至非金属原子为中心原子的配合物。

基于配合物实验研究，在其发展过程中分别出现了简单的 Lewis 酸碱概念、软硬酸碱理论，特别是价键理论，配体场理论^[7,8]，角重叠模型，各种半经验和从头计算类型的分子轨道理论^[9,10]。在配合物反应机理方面有 Taube 和 Marcus 的电子转移理论^[11]、Eigen 的快速反应学派、Basolo 和 Person 的取代机理^[12]、Adamson 等的光化学研究^[13]。对大量配合物进行了热力学和动力学研究^[14~16]。

当代的配位化学沿着广度、深度和应用三个方向发展。在深度上表现在有众多与配位化学有关的学者获得了诺贝尔奖，如 Werner(1913) 创建了配位化学，Ziegler 和 Natta(1955) 的金属烯烃催化剂，Eigen(1967) 研究快速反应，Lipscomb(1971) 的硼烷理论，Wilkinson 和 Fischer(1973) 发展有机金属化学，Hoffmann(1982) 的等瓣理论，Taube(1983) 研究配合物和固氮反应机理，Cram, Lehn 和 Pedersen(1987) 在超分子化学方面的贡献，Marcus(1992) 的电子传递过程等。在以他们为代表的开创性成就的基础上，配位化学在其合成、结构、性质和理论的研究方面取得了一系列进展^[17]。

自 Werner 创立配位化学以来，在广度上表现在配位化学始终成为导向无机化学的通道，处于无机化学研究的主流。配合物以其花样繁多的价键形式和空间结构在化学键理论发展中，及其与物理化学、有机化学、生物化学、固体化学、材料化学和环境科学的相互渗透中，使配位化学已成为众多学科的交叉点。特别是 Lehn 等在超分子化学领域中杰出工作的基础上，使得配位化学的研究范围已大为扩展，为今后的配位化学开拓了一个富有活力的广阔前景^[18]。

在应用方面，结合生产实践，配合物的传统应用继续得到发展，例如金属簇合物作为均相催化剂^[19] 在能源开发中 C_1 化学和 O_2 , N_2 , H_2 , NO , CO , CS , CO_2 , SO_2 及烯烃等小分子的活化，螯合物稳定性差异在湿法冶金和元素分析、分离中的应用等。随着高新技术的日益发展，具有特殊物理、化学和生物化学功能的所谓功能配合物在国际上得到蓬勃的发展^[20]。特别是结合到材料科学和生命科学，配位化学在信息材料、光电技术、激光能源、生物技术等分子光电功能材料近来受到广泛重视^[21]。

下面我们将用几个代表性实例来说明配位化学在这方面的进展。

1.2 配位化学研究的主要领域

近 40 年来配位化学的研究领域已大为开拓。根据国内外的新近进展，其主要研究领域可概

括如下。

1.2.1 新型配合物的合成和结构

随着近代技术的发展，开辟了一系列合成配合物的新途径。由于周期表中各种元素的反应性能差别远比有机化学中所遇到的要大得多，因而在合成方法中经常采用多种独特的方法和技术。除了传统的水相和固相反应方法外，目前广泛使用的高温高压水热合成、厌氧无水操作、离子束法和金属原子蒸气合成法等^[22]，并且所使用的设备都已达到商品化程度。例如由金属原子蒸气法可以制备出一些常规条件下难以制备的化合物（图 1-2）。

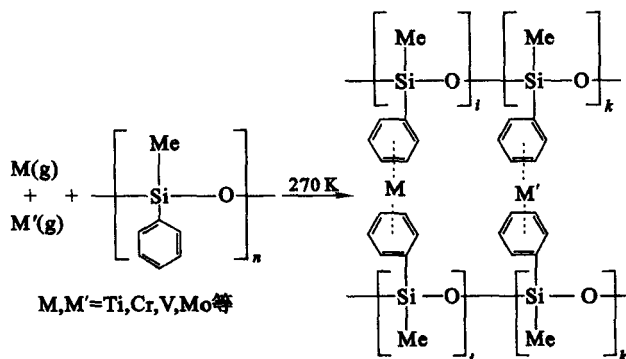


图 1-2 金属原子蒸气合成的新型化合物

目前已制备了大量大环、笼状^[23]、簇状^[24,25]、夹心、包合、层状、非常氧化态和混合价化合物，以及非常配位数和各种罕见构型的配合物。一个新近的例子是像 $\text{Mn}^{\text{II}}(\text{OAc})_2[12 - \text{MC}_{\text{Mn}(\text{III})}\text{N}_{\text{shi}} - 4]$ 之类的金属冠醚配合物的出现，其中 N_{shi} 表示配体上的 N 原子^[26]。对于它们的结构表征^[27]、热力学稳定性、动力学行为和反应性都进行了相应的研究。

由于大量使用有机配体，一系列以 $\text{M}-\text{C}$ 键为特征的有机金属化合物的出现反映了这方面的进展（图 1-1b）^[28]，以致我们只能以“难得模糊”的方式将它和配合物加以区分。实际上在国外大都在无机化学领域中广泛进行有机金属化学方面的工作。

以金属-金属键为特征的金属簇合物的研究得到了蓬勃的发展（图 1-1g 和包含新型四重键的 1-1f）。它弥补了在固体化学和简单分子化合物之间的空白。目前已合成了含有 50 多个金属核的簇合物。碳烯配合物的合成为首次确定 C_{60} 的结构作出了贡献（图 1-3）^[29]。考虑到已合成了几百万种以碳原子为骨架的有机化合物，不难设想以不同金属为核心的簇合物和多核配合物将会有多么宽广的前途。

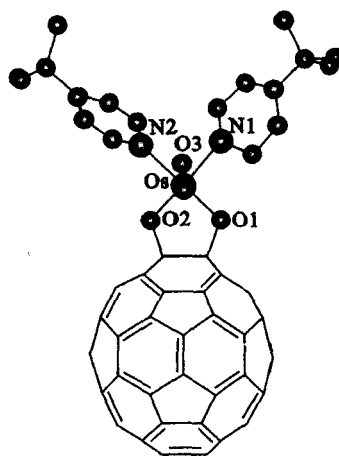


图 1-3 $\text{C}_{60}(\text{OsO}_4)(4\text{-叔丁基吡啶})_2$ 的分子结构示意图

尽管对各种新型配合物的合成积累了不少事实，但还没有系统的方法可循。在制备中常会获得意外的产物，正是“有心栽花花不活，无意插柳柳成荫”。这就要求在今后的工作中加强反应机理及规律性研究。合成化学的内容将是本书的主体。

1.2.2 生物无机化学的崛起

生命金属元素在生物体中的含量不足 2%，但对生物功能的影响极大。生物化学和无机化学相结合而产生的生物无机化学这门科学在 20 世纪 70 年代后得到了蓬勃的发展^[30,31]。X 射线衍射法是测定金属蛋白质的二、三和四级结构的有力武器。目前高分辨二维 NMR 方法被推崇为研究生物分子“溶液结构分析”的有力武器^[32]。

氧的传递、太阳能的转化、细胞间电信号的传递和膜的渗透都是有待探讨的课题。微量元素在生物体内的作用非常微妙。酶的催化作用比简单金属离子的反应要快 10^6 数量级以上。图 1-4 为固氮酶中的 $\text{Fe}_3\cdots\text{Y}\cdots\text{Fe}_7$ 核心结构，其中 Y 为低电子密度的桥基。出人意料的是报道了在固氮的反应机理中钼对于酶的活性并非必要元素^[33]。合成具有凹型表面大分子，引入具有催化能力的过渡金属配合物以模拟天然酶的工作日益受到重视。

在人体的新陈代谢过程中，某些金属元素的缺乏或过剩都将导致生理反常而产生所谓的“分子病”。这正是 Pauling 教授致力于推广服食维生素 C 的根据。在药疗中如何使药物选择性地准确配位到病变抗原或客体上去（所谓“分子导弹”）是一个引人注目的方向。一个熟知的例子是很好的抗癌药物顺铂 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ ，它和 DNA 单股中二个碱基的键合（图 1-5）而阻碍 DNA 的复制及癌细胞的生长。

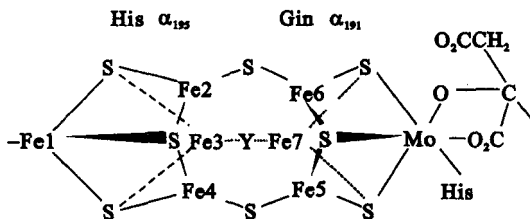


图 1-4 Fe-Mo-辅因子模型结构的示意图

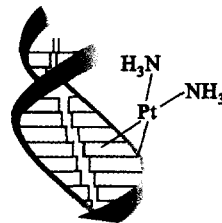


图 1-5 顺铂和 DNA 的作用

目前已设计了很多药物（作为抗体）以裂解 DNA 或干扰其生物化学合成的蛋白质和酶而导致细胞的死亡。

蛋白质中的电子传递和细胞内部的能量转移等基础研究也是一个十分活跃的领域。由于金属离子间相隔甚远，可以想像，电子交换中心间的相互作用是相当弱的。然而发现氧化还原反应却进行得相当快。这种现象引起了实验和理论化学家的关注，试图了解是什么结构因素控制着长程电子转移速度。从无机化学家的观点，蛋白骨架可以看作为桥基配体骨架。图 1-6 为细胞色素 c 中的血红素与蛋白质通过硫醚键共价结合示意图。Gray 等采用化学修饰的方法把给予体或接受体引入结构已确定的金属蛋白中。他采用计算机模拟方法描绘了 $(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{3+}$ 配位于马心细胞色素 c 的组氨酸-33 咪唑氮原子上所形成的 $(\text{NH}_3)_5\text{Ru}(\text{His}-33)\text{cytc}$ 的结构图^[34]。光谱测定已经确定其构象和天然的 cytc 相同。从 Ru^{2+} 到 Fe^{3+} 的电子转移大多是通过 $\sim 12\text{\AA}$ 的

“空间”实现的。在这长程电子转移过程中涉及二个氨基酸残基，亮氨酸和门冬氨酸残基。目前较为盛行的微观动态电子传递机理是所谓的 PKS 理论。实际过程当然远非如此简单，有待进一步研究。由于具有明确结构的金属酶类生物大分子配合物为数不多，虽然原则上它们遵循化学的一般规律，但很多重要的研究还有待于进一步深入。由于篇幅有限，本书对另有专著^[35]的生物配合物不作介绍。

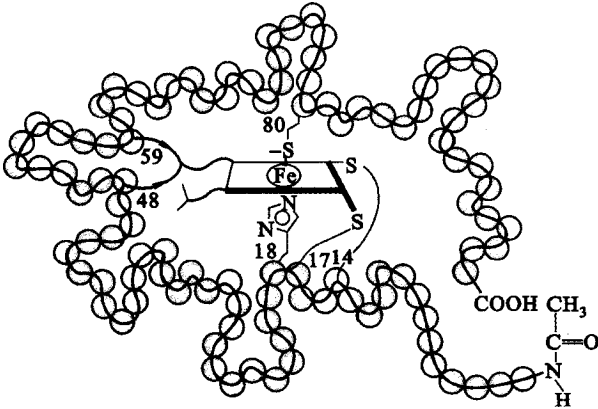


图 1-6 细胞色素 c 的血红素与肽链结合的示意图

1.2.3 功能性配合物材料的开发

根据配合物在溶液中的稳定性的差别，在湿法冶金、生物体系、海水化学、环境保护、电镀、萃取、均相催化、分离分析和试剂改性等领域中广泛应用配合物^[36]。

随着空间技术、激光、能源、计算机和电子技术的发展，配合物固体材料的应用也日益引人注目。很多有机金属化合物的应用也已从作为均相催化剂而转向功能材料。由于在近代技术中薄膜材料的重大意义和生物体系中膜结构的模拟，以及组装分子器件的要求，胶体化学中的 Langmuir-Blodgett 拉膜方式得到广泛的应用^[37]。例如应用 Mn(II) 的脂肪酸得到的磁性膜可以研究二维磁性^[38]。这类所谓的分子电子器件有可能发展成为第六代电子计算机。

利用光化学方法对太阳能进行储存和转换是近代化学中一个具有吸引力的课题。例如配合物 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 吸收可见光而被激发至 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+*}$ ，从而具有贮存太阳能的能力。根据下列电对的标准电极电位：

电 对	$\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+} / \text{Ru}(\text{bpy})_3$	$\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+} / \text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+*}$	$\text{H}^+ (\text{pH}=7) / \frac{1}{2}\text{H}_2$
$E^\ominus / \text{V}$	-1.28	-0.68	-0.41
电 对	$\frac{1}{4}\text{O}_2, \text{H}^+ (\text{pH}=7) / \text{H}_2\text{O}$	$\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+*} / \text{Ru}(\text{bpy})_3$	$\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+} / \text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+*}$
$E^\ominus / \text{V}$	0.82	0.84	1.26

$\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 和 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ 分别具有还原 H_2O 成 H_2 和氧化 H_2O 成 O_2 的可能性。可以采用光电解池方法将太阳能转化为化学能，也可采用光伏电池方法将太阳能转化为电能。图 1-7 为用浸于乙腈中的 n 型半导体 $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ 作电极，以 Fc^+/Fc 作氧化还原对 R/O 的液接光伏电池的示意图。在能量为 $h\nu$ 的光子激发下，电子 e^- 由价带激发到导带而在价带留下空穴 h^+ ，其中阳极和阴极分别发生反应：

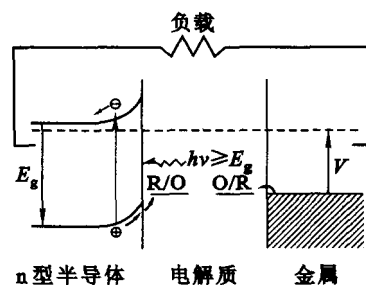
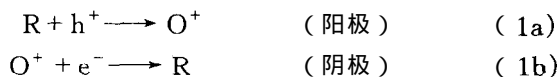


图 1-7 太阳能电池

在电解中未发生净的化学反应。光子增加了半导体电极中自由电子的能量，在回路转化为电能产生电压 V 而又重新回到基态。在自然光下其转换效率已高达 13.0%^[39]。这种液接光伏电池与固态光伏电池相比，其优点是易于建立势垒（即只需将电极浸入电解质中就可以使能带弯曲），可以应用多晶半导体膜而不会过分降低效率，调节电解质的氧化还原电位可以改变能带的弯曲。

各种光、电、热、磁等配合物敏感器件相继出现。通过修饰电极等方法^[40]制备了几乎可以在可逆电位下催化分子氧四电子还原为水的面对面的双钴卟啉配合物。这种新催化剂的特点是可以被吸附在电极上而不必溶解在溶液中。

具有高技术意义的光、电、磁材料几乎都是由原子或离子所组成的纯无机材料。但已发现一系列由分子型化合物所组成的所谓分子材料（molecular-based materials）具有特殊的光电性能^[41]。从目前“分子尺寸”的分子电子器件研究情况看来，兼具有无机和有机化合物的特性的配位化合物也许正孕育新的生长点。

1.2.4 结构方法和成键理论的开拓

配位化学的发展与近代物理方法的广泛使用密切相关。各种光谱、波谱、能谱和质谱方法在揭示复杂配合物的结构和性质方面起着重要作用^[9,41]。单晶结构分析用于稳定配合物的研究，外衍 X 射线吸收精细结构法（EXAFS）用于研究无定型中心离子邻近的配位和结构，磁圆二色散（MCD）法研究光学活性不对称配合物的几何结构和 d 电子能级分布，电喷雾质谱 ESM 用于溶液中分子结构，时间分辨光谱用于激发态结构等方面都有独到之处。配合物结构研究的动向是由宏观深入到微观，静态深入到动态，从溶液结构到表面结构，从基态结构到激发态结构。例如由 NMR 谱可以揭示配合物内基团重排的流变性（fluxionality）。图 1-8 表示了簇合物中羰基“走马灯”或 merry-go-round 交换，这对于深入了解催化过程十分重要。在图（ $\eta^5-\text{C}_5\text{H}_5$ ） $\text{Fe}(\text{CO})_2$ 及（ $\eta^1-\text{C}_5\text{H}_5$ ） $\text{Fe}(\text{CO})_2$ 分子中的 $\eta-\text{C}_5\text{H}_5$ 基也存在 σ 键 1,2 移位的旋转重排。

目前已应用各种方法对诸如 $\text{LnM}_a\text{L}_b\text{M}_b\text{Ln}$ 型混合价和电荷转移化合物的类型和性质进行了研究。对此通常的晶体结构分析法碰到一些困难，因为有时其中不同金属位置间的差别不超过室温时晶体结构的热椭圆大小，晶体中具有一定对称性的分子还可能以无序的形式存在。例如电荷转移盐 $[(\text{NH}_3)_5\text{RuON}_2\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]^{5+}$ 中的 $\text{Ru}(\text{II})-\text{N}$ 和 $\text{Ru}(\text{III})-\text{N}$ 的键长差别就不超过 0.04 Å，这时其它物理方法具有重要作用。目前各种实验方法的结论往往不太一致。例如，对于上述电荷转移（CT）配合物中的电荷转移速度就得到表 1.1 所示的不同结论。

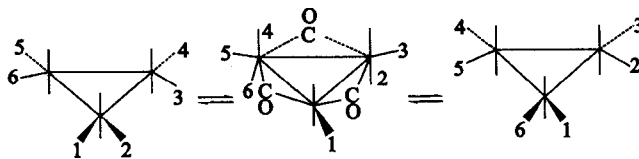


图 1-8 在 $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ 中的 CO 基交换

表 1.1 双钌 $\text{Ru}(\text{II})-\text{Ru}(\text{III})$ 配合物中的电荷转移时间标度

方 法	时间标度	结 论
ESCA	10^{-6}	不明确
可见吸收光谱	10^{-14}	定 域
IR	10^{-12}	不明确,倾向离域
Raman	10^{-12}	定 域
NMR	10^{-7}	离 域
Mössbauer	10^{-6}	定 域
ESR	10^{-9}	不明确,倾向离域

大致的结论是 CT 配合物中电子传递速度大于 10^5s^{-1} 是处于 Robin-Day 的 II 和 III 类型之间的化合物。对于实验方法的时标范围和实验的解释有待进一步探讨。

新型配合物所表现的花样繁多的价键本性及空间结构,促使了化学键理论的发展^[9,42]。众所周知,Pauling 于 20 世纪 30 年代提出的价键理论解释了配合物的几何构型和磁性。Bethe 等所建立的配体场理论解释了配合物的光谱和顺磁共振谱。目前盛行的分子轨道对称性理论在解释反应性能等方面也取得了很大成功。但是随着现代复杂构型的有机金属化合物及簇状化合物的出现(例如我们很难用通常的 sp 杂化等理论来阐明图 1-1j 中中心碳原子的成键)发展新的成键理论和规则已普遍受到重视。尽管由于计算技术的高度发展,更精确的 MP2 和 MP4 等从头计算法得到应用,但对于复杂体系,简单的 Fenske-Hall, EHMO, INDO 等半经验方法仍在使用,有效核 (ECP) 方法和密度泛函理论 (DFT) 在重原子元素化合物中进一步受到重视。

实际上更易于被广大实验化学家所接受的半定量和半经验规律会进一步得到发展。例如继各种形式的“多面体骨架电子对理论”(PSEPT)后^[43], 1981 年 Nobel 奖金获得者 Hoffmann 所提出的“等瓣相似理论”(isolobal analogy theory)在沟通无机化学和有机化学这两大领域方面取得了重大突破^[44]。例如根据下列等瓣性:



预期并合成了三角形 $(\text{CO})_5 \text{Mo}-\text{C}(\text{ph})(\text{oMe})-\text{Pt}(\text{pMe}_3)_2$ 图 1-1f 化合物,它对应于有机化合物环丙烯。此外,对于大分子计算的量子力学方法,如分子力学 (MM)、分子动力学 (MD) 和 Monte Carlo (MC) 等方法也已有标准计算程序以资应用(例如在 Gauss 98 程序包中)。

1.3 从配位化学到超分子化学

自从 Werner 创建配位化学至今 100 年以来,以 Lehn 为代表的学者所倡导的超分子化学将成为今后配位化学发展的另一个主要领域^[45-47]。

人们熟知的化学主要是研究以共价键相结合的分子的合成、结构、性质和变换规律。超分子化学可定义为分子间弱相互作用和分子组装的化学。其中由两个以上物种通过弱相互作用(静电作用、氢键、范德华力、短程排斥力等)而形成含有结构和功能的实体。为了说明配位饱和的分子间相互作用而形成的有组织的实体,早在 20 世纪 30 年代就引入了超分子这个名词。类似于生物学中接受体(receptor)和底物(substrate)通常指相互作用中较小的分子的情况,超分子也可看成是由接受体和给予体(receptee)所组成。其涵义分别对应于配位化学中的给体(donor)和受体(acceptor),锁(lock)和钥匙(key)主体(host)与客体(guest),甚至配体和金属等术语。它们只是从不同研究领域中所发展出来的类似概念(但在阅读文献时请注意从上下文区分中、英文中都易于混淆的 receptor, acceptor 等及其相应中文译名的含义)。分子间的相互作用形成了各种化学、物理和生物中高选择性的识别、反应、传递和调制过程。而这些过程就导致超分子的光电功能和分子器件的发展(图 1-9)。超分子器件是基于超分子构造所组建的具有结构组装和功能集成的化学体系。

在由接受体(ρ)和给予体(σ)所形成的超分子过程中,分子的识别作用特别重要,它可以定义为一个具有特殊功能的给定接受体分子对于给予体(或底物)的成键和选择作用。一般说来仅仅成键并不一定是识别作用。

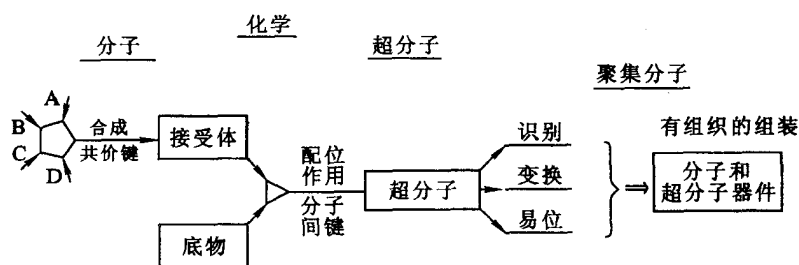


图 1-9 超分子化学与分子器件

如前所述,更广义的配位化学可以定义为研究两个以上的分子通过结合(binding)作用而形成的另一种新化合物的化学。这种定义当然不再以配位多面体为核心了,但保持了其实质含义。不难设想配位化学和超分子化学有着天然的血缘关系。可以认为广义的配位化学是超分子化学的这样一个领域,其中人工的受体分子不限于和过渡金属离子,而且可以扩展到和所有类型的底物(给予体),如有机、无机或生物的阳离子、阴离子或中性的物种相互作用。当然超分子化学比配位化学更为广泛。前者强调了形成过程中分子间相互作用,后者并不排斥共价键的形成,但一

般强调了生成物中仍可区别结合成配合物前的分子实体。

接受体、主体或配体和给予体、客体或中心原子间的互补关系是分子识别的决定因素。正如 Lehn 所指出“互补性是接受体和给予体，主体和客体，或中心原子和配体间形状、大小、电荷和能量或电子相容性的一种协调”。有四个结构因素在分子组装中有着特殊意义，即大小和形状（几何因素）拓扑性^①或连接性和刚性（约束条件），前面两个因素常被看作分子的立体化学效应，实际上后两者也是对分子识别成键亲和力起着一种微妙的调节作用。例如在图 1-10 中表示了金属离子和特定的胺类配体结合后的稳定性随其配体拓扑收缩性而增加。这样超分子化学就从以下几个方面的发展扩大了配位化学的内涵^[1,6]。

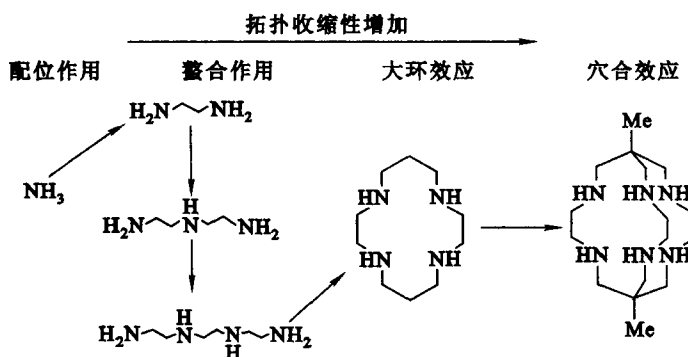


图 1-10 螯合大环和穴状的拓扑效应

1.3.1 新型大环配体

大环配体不仅可以和碱金属离子，而且可以和配合物阳离子和配合物阴离子、中性离子（例如在主-客体配合物中）发生配位作用。

早在 1956 年 Bailar 所出版的代表性配位化学丛书^[48]中只有几个表征得较好的碱金属配合物。现在已经出现了借助阳离子-偶极子作用而配位了阳离子的冠醚和穴状配合物（图 1-1h 和图 1-10 右）。也可以应用配合物本身作为给予体和接受体。例如 NH_3 是配体可以和金属离子 Co(III) 生成配合物 $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ ，此配合物本身又可作为给予体而和接受体拉沙里菌素（Lasaloid）生成新的配合物（图 1-11，有人称之为超配合物），进而若将 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6] \cdot 3\text{Las}$ 放置在作为接受体的膜中，则可以发生类似于生物体系中四级结构的配位作用。

环糊精是由六个以上葡萄糖单元连接起来的给予体，它含有的亲油孔穴和极性周边使得它对中性和阴离子的客体有很好的亲和力而生成对应的配合物。类似地，在簇合物中一层层地构筑三维结构的想法则类似于晶体生长。应用螯合成核配体而构成分形型（fractal-like）多核配合物（图 1-12）则是另一种构成三维扩展结构的途径。

^① 拓扑学（Topology）是涉及物体连接性和形状的连续性质，亦即讨论物体在拉伸和扭转下保持不变的性质。这种“橡皮键合的几何”可能用来描述化学中的分子构型和化学反应。

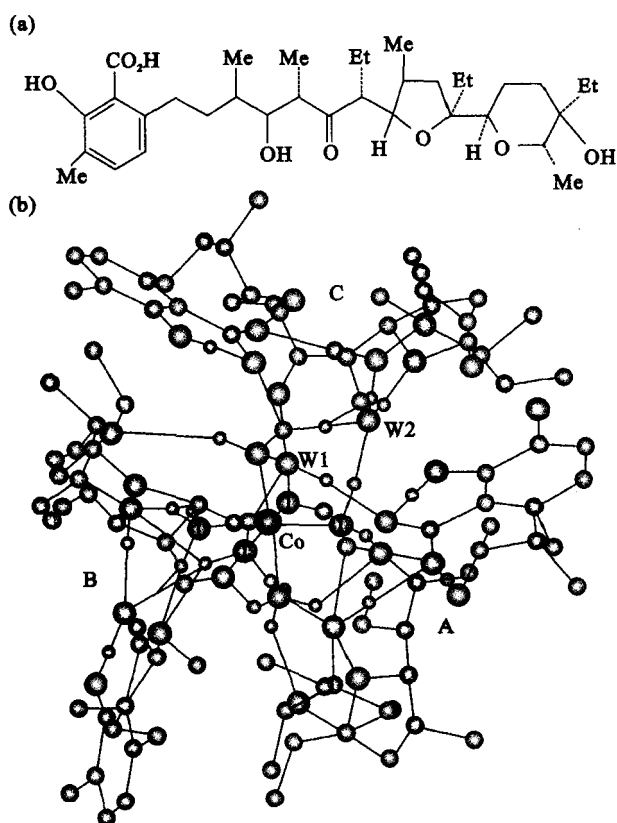


图 1-11 受体 LasA(a) 和它所形成的 $2[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} \cdot 3\text{Las}$ 超配合物 b)

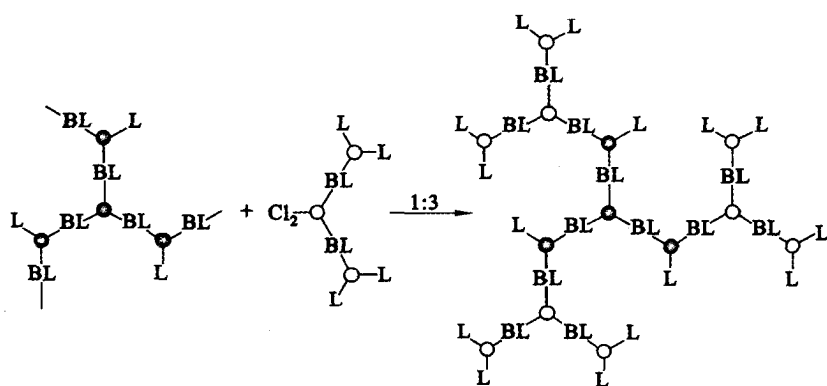


图 1-12 基于分形型生长的多核扩展结构^[11]

1.3.2 小分子和氢键接受体的配合物

藉用在基因材料中所熟知的碱基通过氢键而配对的原理是分子识别方面的一个主题。图 1-13a 为巴比妥酸盐和所谓的 Hamilton 受体所形成的配合物。在配位化学中还有可能引起

芳香基团间堆砌作用的特殊的氢键花样 (图 1-13b)。

1.3.3 多齿配体上的超结构

即在原有母体结构 (本身也是接受体, 例如大环配体) 上再引入不同功能官能团的超结构, 以形成新的配合物。例如图 1-14 为在卟啉环上可以接上将轴向碱基固定在大配体上的微结构, 就可以保护被 O_2 结合的区域, 而使之接受其它可能的底物。

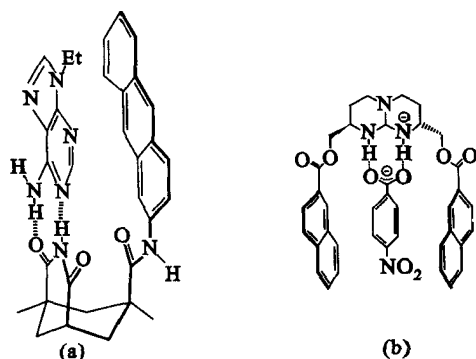


图 1-13 氢键堆积 (a) 和氢键相结合 (b) 的配合物

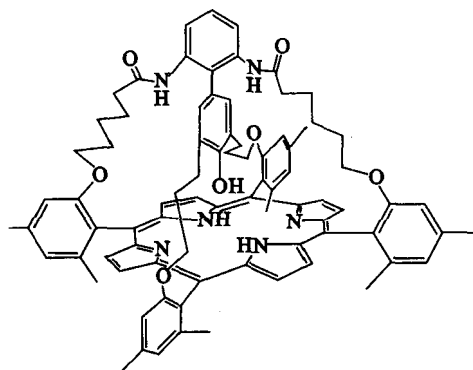


图 1-14 超结构轴向配体

1.3.4 单个配合物中引入各种类型的多重接受体

最简单的例子是如图 1-15 所示的冠醚和卟啉的面对面接受体, 它提供了一种使得碱金属和过渡金属离子相互靠近的环境。

这类例子中最单纯的情况是单重、双重、三重或多重接受体沿着一维链状, 二维层状或三维空间作类似于聚合物或离子交换树脂的重复排列。也可以通过调节和选择多核配合物的组分, 例如在 $[Pt(en)_2][PtX_2(en)_2]ClO_4$ 对混合价配合物调整其桥联基团 X 为 Br 或 Cl , 模拟晶体外延生长的方式, 实现超晶格分子聚集体的组装^[49]。这种对于给予体的分离, 导电聚合物和分子铁磁性偶合等功能化合物的研究具有重要意义。较复杂的例子可以扩展到酶, 特别是金属酶这种令人激动的多重接受体系。其作用位置可以是 a. 金属离子位置; b. 底物结合位置 (亲水 氢键 堆积); c. 活性位置环境的控制 (极性, 非极性); d. 亲核或亲电子辅基; e. 电子和能量传输体系。当然并非都是利用接受作用, 其中有些功能是通过取代基及柔性而起作用。

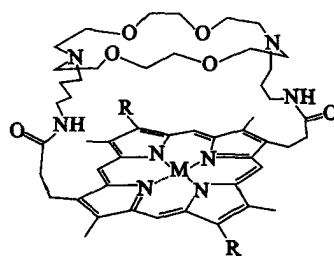


图 1-15 面对面的卟啉 - 冠醚接受体

这方面的发展有赖于设计并合成出具有各种特殊立体结构关系的有机配体, 它们大都以分子组装的方式加以确认。

1.4 我国配位化学研究

我国配位化学的研究在解放前几属空白。解放后随着国家经济建设的发展,仅在个别重点高等院校及科研单位开展了这方面的教学和科研工作。20世纪60年代中期以前,主要工作集中在简单配合物的合成、性质、结构及其应用方面的研究;特别是在溶液配合物的平衡理论,混合和多核配合物的稳定性,取代动力学,过渡金属配位催化,稀土和W、Mo等我国丰产元素的分离提纯以及配位场理论的研究^[50]。除了个别方面的研究外,总体来说与国际水平差距还较大。20世纪80年代后,在改革开放政策指引下,我国配位化学取得了突飞猛进的发展。中国化学会于1985年创办了《无机化学》杂志。在国家自然科学基金委员会,国家科学技术部和〈国际纯粹和应用化学联合会〉(IUPAC)发起下,1987年在我国召开的“25届国际配位化学会议”标志着我国配位化学开始走向国际。我国无机化学工作者在环顾了国际上的最新进展后,除了对传统的配合物体系继续发展之外,还开始填补了一些诸如生物无机、有机金属、大环配位化学等原属空白的分支学科。南京大学配位化学研究所、北京大学稀土研究中心、中国科学院长春应用化学研究所和福建物质结构研究所等相关研究实体的建立,标志着我国配位化学研究已步入国际先进行列,研究水平大为提高。特别在下列几个方面取得了重要进展^[51]。

(1) 新型配合物、簇合物、有机金属化合物和生物无机配合物,特别是配位超分子化合物的基本无机合成及其结构研究取得丰硕成果,数量品种不断增多。

(2) 开展热力学、动力学和反应机理方面的研究,特别在溶液中离子萃取分离和均相催化等应用方面取得了成果。

(3) 现代溶液结构的谱学研究及其分析方法以及配合物的结构和性质的基础研究水平大为提高。

(4) 随着高新技术的发展,具有光、电、热、磁特性的功能配合物的研究正在取得进展。

它的很多成果还包含在其它不同学科的研究和化学教学中^[52~54]。

我国配位化学的进展具有一系列特点。作为核心科学——化学的重要分支领域之一的配位化学,在其学科本身发展的同时创造出更为奇特的新材料,揭示出更多生命科学的奥妙^[55~57]。在研究对象上日益重视与材料科学和生命科学相结合。配位化学作为一门科学要继续进步和发展,就要在更加重视化学合成工作的基础上,开拓新的分子种类,不能固步自封而局限在传统的研究领域。在与材料科学相关的研究中也必须重视功能体系的分子设计以提高分子组装水平。从分子合成进而到材料^[58~60]这方面,目前已初有成效。金属离子在生物体系中的成键,除维生素B₁₂中的Co—C键以外,几乎都是以配位键形式结合。其功能体系组装是一个更为复杂的问题。这时客观的要求是将正确的物种放在正确的位置(在与动力学有关的问题中,还要按着正确的时间)才能发挥应有的功能。高效、经济和微量的组合化学(combination chemistry)的应用将有助于分子合成和设计的实践。

从超分子之类的新观点研究分子的合成和组装在我国日益受到重视。化学模板有助于提供组装的物种和创造有序的组装^[61],但是其最大的困难在于克服热力学第二定律所要求的无序,此时配位化学家的任务之一就是需要和热力学进行妥协。尽管目前我们了解一些局部的组装规

律和方法，但比起自然界长期进化而得到的完满程度而言还有很大差距。正如有了一群能分别演奏各种乐器的音乐家，若没有很好的指挥还不能演奏出一场满意的交响乐，其原因就是没有很好有意识地进行组装。对于组装的本质和规律，有很多基础性研究有待深入进行。

作为边沿学科的配位化学日益和其它相关学科相互渗透和交叉。正如 Lehn 所指出，超分子化学可以看作是广义的配位化学；另一方面，配位化学又是包括在超分子化学概念之中^[18]。配位化学的基本原理和规律无疑将对未来复杂分子水平的和分子层次以上的聚集态体系的研究起着重要作用。其概念及方法也将超越传统学科的界线。我国配位化学家在进一步促进它和化学内有机化学、物理化学、分析化学、高分子化学、环境化学、生物化学以及凝聚态物理、分子电子学等学科的结合方面有了很好的开端。进一步的发展必将给配位化学带来新的机遇。

我国幅员辽阔，资源丰富，经济建设中有多方面的要求，学科上还存在一些无人问津的薄弱领域，例如配位光化学、表面配位化学、纳米配位化学、新型和功能配合物和配位超分子化合物的研究。金属配合物的研究有明显的背景，具有开发前景和取得重大经济效益潜力。它的基础和理论性研究也处在现代化学发展的前沿领域，对 21 世纪我国化学学科的发展必将产生广泛影响。

本书此后各章为国内部分配位化学家分别将结合国际当前配位化学的进展及他们的研究领域，更具体介绍我国近十几年来在本领域中取得的主要进展和展望。考虑到化学最主要的任务是制造（包括组装）新物质，本书将立足于从简单到复杂，循序渐进的方式介绍各种类型配合物的合成、结构、性质和应用。

（南京大学 游效曾）

参 考 文 献

- [1] 中国化学会. 无机化学命名原则北京：科学出版社，1980
- [2] Werner A. Z Anorg Chem, 1893, 3:267
- [3] Werner A. New Ideas on Inorganic Chemistry. Translated by Hedley E P. London: Longmans, Green and Co, 1911
- [4] Basolo F. Coord Chem Rev. 1993, 125:13
- [5] Kealy T J. Panson P L. Nature, 1951, 168
- [6] Busch D H. Chem Rev, 1993, 93:847 及其中所引文献
- [7] 施莱弗 H L 格里曼 G 著. 配体场理论基本原理. 曾成 王国雄等译. 南京：江苏科学技术出版社
- [8] 欧格尔 L E 著. 过渡金属化学导论——配位场理论. 游效曾等译. 北京：科学出版社，1966
- [9] 游效曾编著. 配位化合物的结构和性质. 北京：科学出版社，1992
- [10] Boca R, Pelikan P. Coord Chem Rev, 1992, 188:1
- [11] 赵成大编著. 理论无机化学——结构与反应机理. 长春：东北师范大学出版社，1994
- [12] 巴索洛 F 皮尔逊 F G 著. 无机反应历程——溶液中金属络合物的研究陈荣悌，姚斌译北京：科学出版社，1987
- [13] Balzani V, Scandola F. Supramolecular Photochemistry. New York: Ellis Horwood. 1991
- [14] Martell A E ed. Coordination Chemistry. Vol. 1. New York: Von Nostrand Reinhold Co, 1971
- [15] 陈荣悌著. 配位化学中的线性相关分析. 合肥：安徽科学技术出版社，1996

- Meites L, et al. *Electrochemical Data Organic, Organometallic and Biochemical Substances*. New York; Wiley, 1974
- [16] Wilkenson Sir, Stone G F A, Abel E W. *Comprehensive Coordination Chemistry—The Synthesis, Reaction, Properties and Applications of Coordination Compounds*. Oxford: Pergamon Press, 1987
- [17] William A F, Floriani C, Merbach A E. *Perspectives in Coordination Chemistry*. Basel: Velag Helvetica Chimica Acta, 1992 156
- [18] 钱延龙, 陈新滋主编. *金属有机化学与催化*. 北京: 化学工业出版社, 1997
- [19] 徐光宪, 袁承业. *稀土的溶剂萃取*. 北京: 科学出版社, 1987
- [20] 游效曾编著. *分子材料—光电功能化合物*. 上海: 上海科技出版社, 2000
- [21] 徐如人主编. *无机合成化学*. 北京: 高等教育出版社, 1991
- [22] Lindoy L F. *The Chemistry of Macrocyclic Ligand Complexes*. Cambridge University Press, 1989
- [23] Mingos D M P, Wades D J. *Introduction to Cluster Chemistry*. New Tercsy: Prestice Hall, 1990
- [24] 卢嘉锡. *过渡金属原子簇化学的新进展*. 福州: 福建科技出版社, 1997
- [25] Cram D J. *Angew Chem Int Ed Engl*, 1988 27:1009
- [26] Mak T C W, Zhou Gongdu. *Crystallography in Modern Chemistry*. Wiley Sons Inc, 1992
- [27] (a) 洛克哈特 C M 著. *有机金属化学*. 史启桢, 高忆慈, 薛舜卿等译. 兰州: 兰州大学出版社, 1998
- [28] (b) 黄耀曾, 钱延龙主编. *金属有机化学进展*. 北京: 化学工业出版社, 1987
- [29] Hirsch A. *The Chemistry of the Fullerenes*. New York: Thime Medical Publishers Ins, 1994
- [30] 计亮年, 英庭焕等编著. *生物无机化学导论*. 广州: 中山大学出版社, 1991
- [31] 杨频等编著. *生物无机化学导论*. 西安: 西安交通大学出版社, 1991
- [32] 恩斯特 R R 博登豪森 G 沃考恩 A. 著. *一维和二维核磁共振原理*. 毛希安译. 北京: 科学出版社, 1997
- [33] Kim J Rees D C. *Science*, 1992, 257: 1677
- [34] Mayo S L, Ellis W R Jr, Crutchley R J, Gray H B. *Science* 1986, 233: 949
- [35] 王夔, 韩万书主编. *中国生物无机化学十年进展*. 北京: 高等教育出版社, 1997
- [36] (a) 黄春辉. *稀土配位化学*. 北京: 科学出版社, 1987
- (b) 王恩波 胡长文 许林著. *多酸化学导论*. 北京: 化学工业出版社, 1998
- [37] (美) 芬德勒 J H 著. *膜模拟化学*. 和虎民, 高月英译. 北京: 科学出版社, 1991
- [38] Pometants M, Dracol F H, Segmuller A. *Phy Rev Lett*, 1978, 40: 246
- [39] Gronet C M, Lewis N S. *Nature*, 1982, 300: 733
- [40] 董绍俊, 车广礼, 谢远武著. *化学修饰电极*. 北京: 科学出版社, 1987
- [41] (美) 狄拉果 R S 著. *化学中的物理方法*. 游效曾 袁伟荣 李重德等译. 北京: 高等教育出版社, 1991
- [42] 陈慧兰, 余宝源编著. *理论无机化学*. 北京: 高等教育出版社, 1989
- [43] 唐敖庆 李前树著. *原子簇的结构规则和化学键*. 济南: 山东科学技术出版社, 1998
- [44] Hoffmann R. *Nobel 演讲*. 译文见: *有机化学*, 1983, 3: 215
- [45] Lehn J M. *Angew Chem Int Ed Engl*, 1989, 27: 89
- [46] Vogtle F. *超分子化学*. 张希 林志宏 高倩译. 长春: 吉林大学出版社, 1995
- [47] Lehn J M, Atwoodm J L, Davies J E D, et al. *Comprehensive Supramolecular Chemistry*. Vol. 1~11. Pergamon, 1996
- [48] Bailar J C Jr. *Chemistry of the Coordination Compounds*. New York: Reinhold Publishing Corp, 1956
- [49] Pecorato V L, Stemmler A J. In: Karlin K D. *Progress in Inorganic Chemistry*. Vol. 45. New York: Wiley-Interscience, 1997, 83
- [50] 戴安邦等. *配位化学*. 北京: 科学出版社, 1987

- [51] 国家自然科学基金委员会，自然科学学科发展战略调研报告 无机化学，北京：科学出版社，1994
- [52] (a) 罗勤慧，配位化学，南京：江苏科技出版社，1984
(b) 刘祁涛编著，配位化学，沈阳：辽宁大学出版社，1986
- [53] 徐志固编著现代配位化学，北京：化学工业出版社，1987
- [54] (美) 雪维尔 阿特金斯 兰弗著，无机化学 第二版，高忆慈 史启桢 李丙瑞等译，北京：高等教育出版社，1997
- [55] Laidler K J. *Frontiers of Chemistry*. Pergamon Press, 1981
- [56] Grunewald H. *Chemistry for the Future. Proceeding of the 29th IUPAC Congress*. Cologne:Pergamon, 1984
- [57] 美国化学科学机会调查委员会，化学中的机会，中国化学会译，1986
- [58] Alivisatos A P, Barbara P F, Castleman A W, et al. *Adv Mater*, 1998,10:1297
- [59] Chen Chin - Ti, Suslick K S. *Coord Chem Rev*, 1993 128:293
- [60] 国家科委基础研究高技术司组织，唐有祺等主编.逆向而行——功能体系的分子工程学研究，长沙 湖南科学技术出版社，1997
- [61] Pietraszkiewicz M. *Synthetic Methods in Supramolecular Chemistry*. *J Coord Chem*, 1992,27:151

2 螯合物和萃取分离

金属螯合物是指以具有两个以上配位原子的多齿配体（常称为螯合剂）和同一个金属离子形成螯合环的一类配合物。常见的螯合剂如乙二胺 $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ 、草酸 $\text{HOOC}-\text{COOH}$ 和 Schiff 碱等。它们和金属离子形成螯合物的能力大致遵守软硬酸碱理论。配位原子上负电荷愈定域化则其和金属离子配位的能力愈强。螯合物因其具有热力学稳定性和热稳定的特点，故常应用在水的软化、工业清洗、食物保存、解毒药物和分离分析和萃取等过程中。本章基于这种常见的螯合作用来介绍典型配合物在萃取和分离过程中的应用。

2.1 Schiff 碱配合物及其应用

Schiff^[1]首次报道了伯胺与羰基化合物发生的缩合反应，生成具有甲亚胺基（azomethine）的产物 $\text{R}^1-\overset{\text{R}^2}{\underset{|}{\text{C}}}=\text{NR}^3$ （ $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3$ 分别为烷基、H、环己基、芳香基或杂环）后人称之为 Schiff 碱。迄今国内外学者仍在不断开展此领域的工作，推陈出新，方兴未艾。特别是在其合成、结构与应用等方面均有引人注目的进展。

Schiff 碱及其配合物长期受到重视，有其内在因素。从结构上分析， R^1, R^2 及 R^3 均可被各种基团所取代，其合成涉及到加成-消去反应。最核心的应是 >C=N- 基团，其杂化轨道上的 N 原子具有孤对电子，赋予它重要的化学与生物学上的意义。此基团左右又可引入各类功能基团使其衍生化，从而在应用上独具特色。许多学者往往把形成缩合反应产物中含有 >C=N- 者称之为 Schiff 碱，但实际上也有把含酰胺基团的称为 Schiff 碱。

Schiff 碱是一类非常重要的配体，其合成相对容易，能灵活地选择各种胺类及带有羰基的不同醛或酮反应物进行反应。改变连接的取代基，变化给予体原子本性及其位置，便可开拓出许多从链状到环合，从单齿到多齿，性能迥异、结构多变的 Schiff 碱配体，它们可以与周期表中大部分金属离子形成稳定性不一的配合物。如基团中含有 O、N、S 等给予体原子，无疑将成为有利于形成异核配合物的配体。所以它在配位化学发展过程中起着重要的作用。尤其是随着功能配合物和生物无机化学的进展，更促进了 Schiff 碱配合物的发展。

2.1.1 各类 Schiff 碱的合成方法与缩合反应机理

(1) 一般合成方法^[2]

a. 直接合成法或称“现场合成法”(in situ synthesis) 其合成通式如下：

