

配位化学进展

Progress in Coordination Chemistry

游效曾 孟庆金 韩万书 主编

高等教育出版社

内容提要

本书是结合国际配位化学新近动态,较系统地介绍国内外配位化学所取得主要成果的一本专著。全书基于配位化合物的类型共分为十章,分别介绍螯合物、大环配合物、金属有机配合物、原子簇化合物、多核配合物、低维配合物、配位超分子和界面、功能配合物和配位物的物理化学。

本书特点之一是立足于国内配位化学家的研究工作,在必要的配位化学基础上,从新颖性、前沿性和知识性角度论述了该领域的新进展和展望。

由于配位化学是在无机化学基础上发展起来的一门交叉学科,本书不仅可作为从事无机化学,而且可作为从事合成化学和材料化学的高等院校师生的教学参考书,也可供有关研究人员阅读。

图书在版编目(CIP)数据

配位化学进展/游效曾,孟庆金,韩万书主编.—北京:高等教育出版社,2000

ISBN 7- 04- 006765- X

I . 配… II . ① 游… ② 孟… ③ 韩 III . 络合物化学- 研究- 世界 IV . 0641.4

中国版本图书馆 C IP 数据核字(2000)第 26694 号

配位化学进展 Progress in Coordination Chemistry
游效曾 孟庆金 韩万书 主编

出版发行	高等教育出版社				
社 址	北京市东城区沙滩后街 55 号	邮政编码	100009		
电 话	010- 64054588	传 真	010- 64014048		
网 址	http://www.hep.edu.cn				
经 销	新华书店北京发行所				
印 刷					
开 本	787× 1092 1/16	版 次	年 月第 版		
印 张	24.5	印 次	年 月第 次印刷		
字 数	590 000	定 价	45.20 元		

凡购买高等教育出版社图书,如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请在所购图书销售部门联系调换。

版权所有 侵权必究

责任编辑	耿承延	岳延陆
封面设计	于文燕	
责任绘图	朱 静	
版式设计	周顺银	
责任校对	陈 荣	
责任印制		

目 录

前言	(1)	6.1 多酸配合物	(170)
1 绪论	(1)	6.2 多核配合物和磁交换	(182)
1.1 回顾	(1)	6.3 硫桥异核原子簇及其组装	(193)
1.2 配位化学研究的主要领域	(3)	7 低维配合物	(204)
1.3 从配位化学到超分子化学	(9)	7.1 低维配合物磁性材料	(204)
1.4 我国配位化学研究	(13)	7.2 固体配合物和低热合成	(214)
2 螯合物和萃取分离	(17)	7.3 多孔基质组装配合物	(222)
2.1 Schiff 碱配合物及其应用	(17)	8 配位超分子和界面	(233)
2.2 稀土金属配合物和稀土分离	(28)	8.1 包合物和配位纳米化学	(233)
2.3 稀散金属配合物和湿法冶金	(38)	8.2 分子识别和组装	(245)
3 大环配合物	(51)	8.3 分子电子器件	(256)
3.1 冠醚配合物及其应用	(51)	8.4 表面配位化学	(267)
3.2 杂原子大环配合物及其应用	(63)	8.5 配位摩擦化学	(277)
3.3 卟啉配合物及其应用	(74)	9 功能配合物	(289)
4 金属有机配合物	(87)	9.1 导电配合物	(289)
4.1 金属茂及其催化不对称合成	(87)	9.2 自旋交叉磁性配合物	(298)
4.2 金属茂含硫族配合物	(98)	9.3 非线性光学配合物	(309)
4.3 稀土金属有机化合物和均相催化	(108)	9.4 光致和电致发光配合物	(318)
4.4 主族金属有机配合物与 MO CVD		9.5 医用配合物	(329)
源	(121)	10 配合物的物理化学	(340)
5 原子簇化合物	(133)	10.1 配合物的热力学	(340)
5.1 金属—金属原子簇及其价键结构	(133)	10.2 配合物的反应机理	(351)
5.2 富勒烯配合物	(146)	10.3 配合物的光化学	(362)
5.3 硼烷簇化合物及其应用	(156)	10.4 理论配位化学	(370)
6 多核配合物	(170)	主题索引	(381)

前 言

配位化学是在无机化学基础上发展起来的边沿学科。现代配位化学的发展与材料科学和生命科学的发展紧密相联。在国家自然科学基金委员会支持下,我国配位化学的研究近十年来得到了重要的资助,其基金项目数量一直处于无机化学学科的首位,约占 40%。从最近几年的项目情况看,学术思想及研究方法的创新性有明显提高;发展了新的合成路线与方法;引入了分子设计、裁剪和分子工程思想;重视了新型化合物合成与特殊物质聚集状态的研究;超分子化学和分子识别的研究课题有所增加;与生命科学等学科的交叉有所发展;开展了与高新技术密切相关的分子功能的研究。有些基础研究成果进入了应用性探索或者开发阶段。

值此国家自然科学基金委员会已成立 12 周年之际,为了反映、展示、交流本分支学科所取得的丰硕成果,并介绍当今国际前沿状况,促进其更快的发展,我们受基金委员会的委托和资助,特邀请了以我国中青年为主体的部分配位化学家撰写了这本《配位化学进展》。我们在编写本书时不只是当作简单的成果汇总,也不是一般的配位化学教科书,它是以自然科学基金资助项目研究成果为基础的综述性著作,其中也概述了当今国际上该分支学科发展现状与趋势。整体上力求其内容的前沿性、新颖性和知识性,并期望它对于我国配位化学教学内容的更新有所促进。

回顾我国配位化学基础研究有了长足进步的同时,我们也认识到与国际先进水平还有一定的差距。提高选择课题的质量,提出新颖的课题,突出创新性是我们追求的目标。

由于配位化学是一个涉及面十分广泛的学科,对于本书未能包括国内外很多优秀学者的成果,挂一漏万在所难免,对此我们深表歉意。

愿本书的出版能促进我国化学的深入发展,鼓励创新思想,获得更高层次的研究成果,逐渐形成我国的研究优势和特色,为我国无机化学乃至整个化学学科的发展作出贡献。

编 者

1999 年 10 月

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 W erner 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。H edley 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 W ebster 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 RCOOR (酸)反应得到 RCOOR (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“W erner 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(M anhattan)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 T aube H 应用³⁶Cl 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,N yholm 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- 1 f, $[\text{Tc}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ 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)。

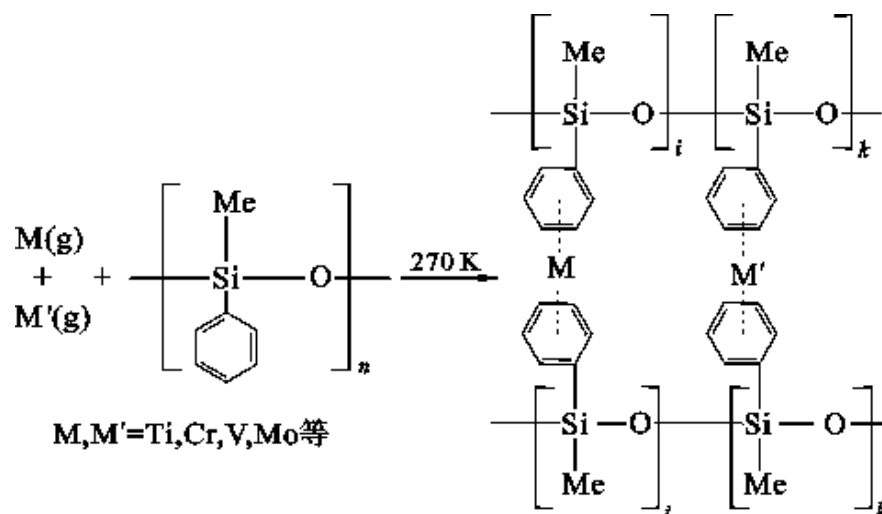


图 1- 2 金属原子蒸气合成的新型化合物

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 $M^{II}(OAc)_2[12-MC_{Mn(III)}N_{shi}-4]$ 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 $M-C$ 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。

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。

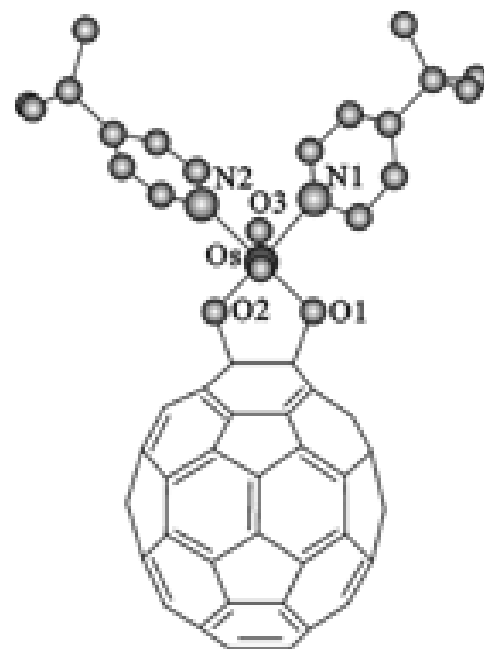


图 1- 3 $C_{60}(OsO_4)(4\text{-叔丁基吡啶})_2$ 的分子结构示意图

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 N M R 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。

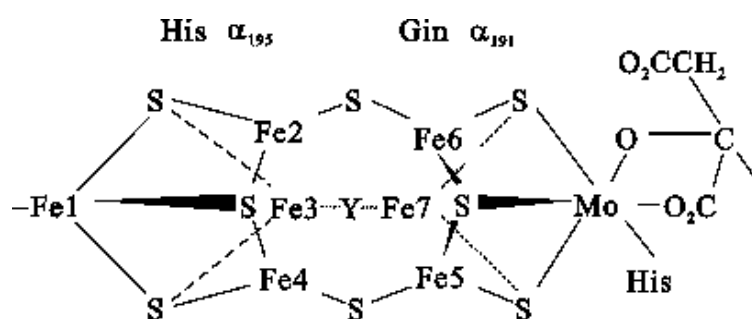


图 1-4 Fe- M o- 辅因子模型结构的示意图

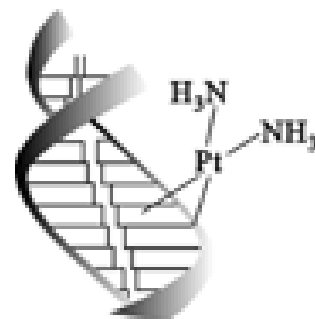


图 1-5 顺铂和 DNA 的作用

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 ~ 12 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 PK S 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。

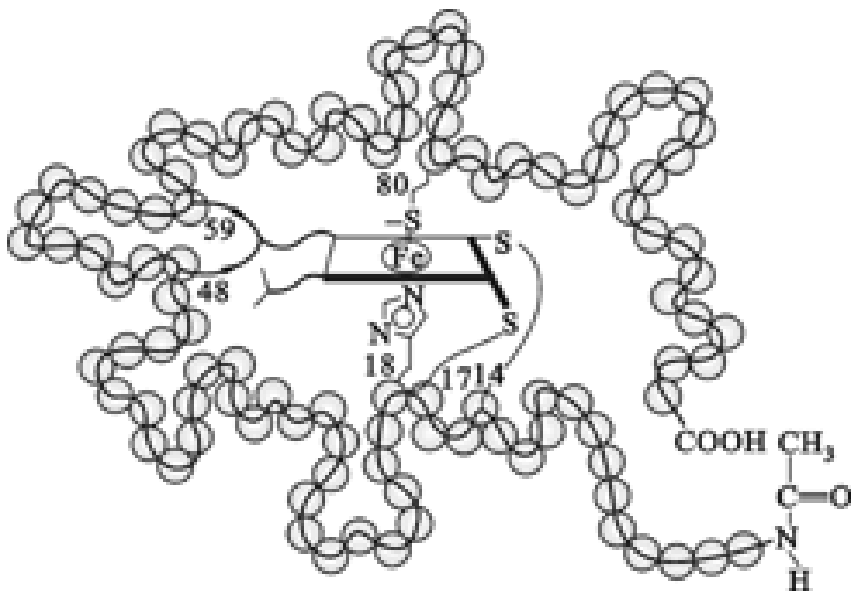


图 1- 6 细胞色素 c 的血红素与肽链结合的示意图

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Ru(bpy)₃²⁺吸收可见光而被激发至Ru(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	Ru(bpy) ₃ ²⁺ / Ru(bpy) ₃	Ru(bpy) ₃ ³⁺ / Ru(bpy) ₃ ^{2+*}	H ⁺ (pH = 7) / $\frac{1}{2}$ H ₂
E ⁰ /V	- 1.28	- 0.68	- 0.41
电 对	$\frac{1}{4}$ O ₂ , H ⁺ (pH = 7) / H ₂ O	Ru(bpy) ₃ ^{2+*} / Ru(bpy) ₃	Ru(bpy) ₃ ³⁺ / Ru(bpy) ₃ ²⁺
E ⁰ /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:

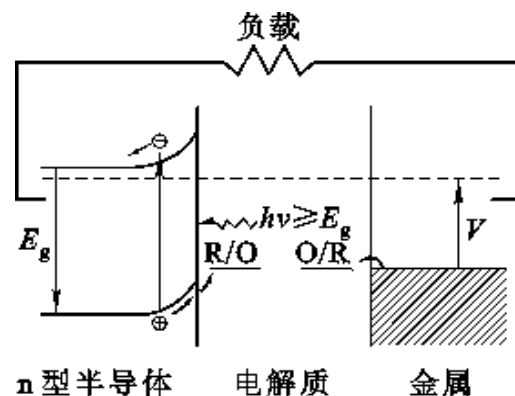
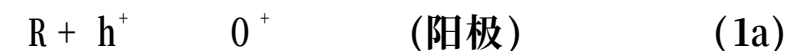


图 1-7 太阳能电池

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。

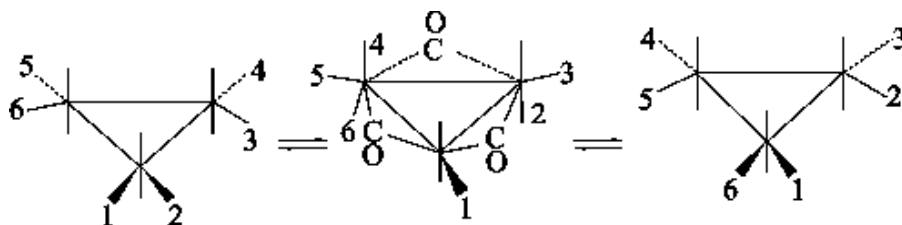
具有高技术意义的光、电、磁材料几乎都是由原子或离子所组成的纯无机材料。但已发现一系列由分子型化合物所组成的所谓分子材料(molecular-based materials)具有特殊的光电性能^[41]。从目前‘分子尺寸’的分子电子器件研究情况看来,兼具有无机和有机化合物的特性的配位化合物也许正孕育新的生长点。

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’式(merry-go-round)交换,这对于深刻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 $\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5$ 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球大小,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 $[(\text{NH}_3)_5\text{RuO}_2\text{N}_2\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]^{5+}$ 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。

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

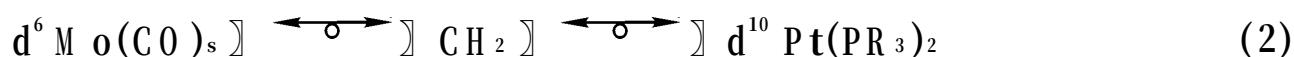
图 1- 8 在 $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ 中的 CO 基交换

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 10^5 s^{-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- 1 j 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, EHM0, INDO 等半经验方法仍在使用, 有效势(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”(isobele 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 $(\text{CO})_5\text{Mo}-\text{C}(\text{ph})(\text{oMe})-\text{Pt}(\text{pMe})_2$ 图 1- 1f 化合物, 它对应于有机化合物环丙烯。此外, 对于大分子计算的非量子力学方法, 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(recept tee)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。

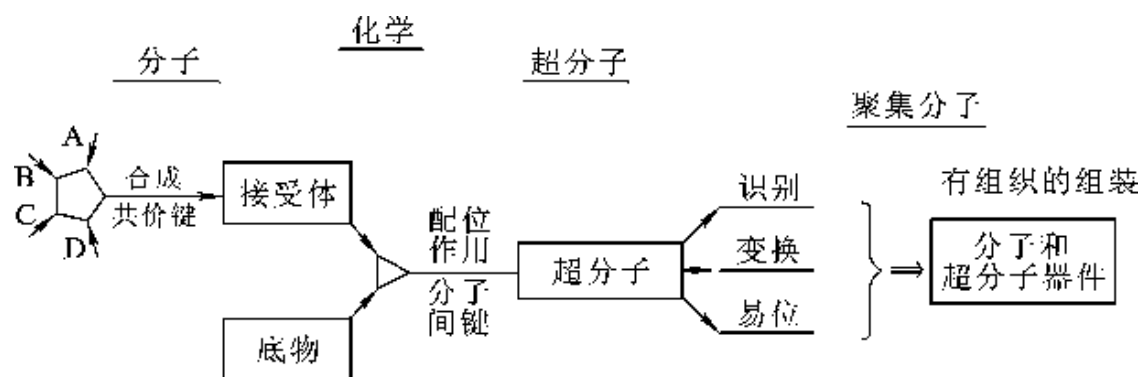


图 1- 9 超分子化学与分子器件

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]。

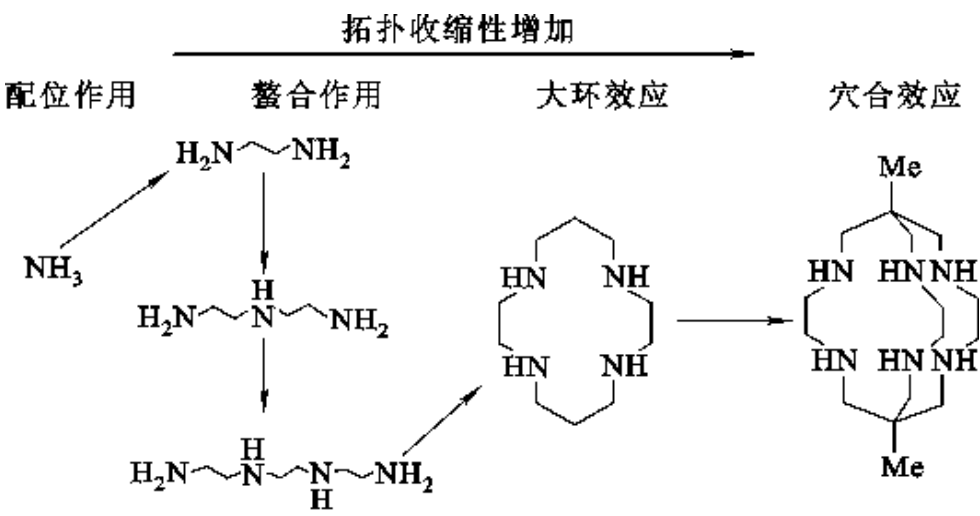


图 1- 10 螯合大环和穴状的拓扑效应

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 $\text{Co(NH}_3)_6^{3+}$, 此配合物本身又可作为给予体而和接受体拉沙里菌素(Lasalcid)生成新的配合物(图 1- 11,有人称之为超配合物)。进而若将 $[\text{Co(NH}_3)_6] \cdot 3\text{Las}$ 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。

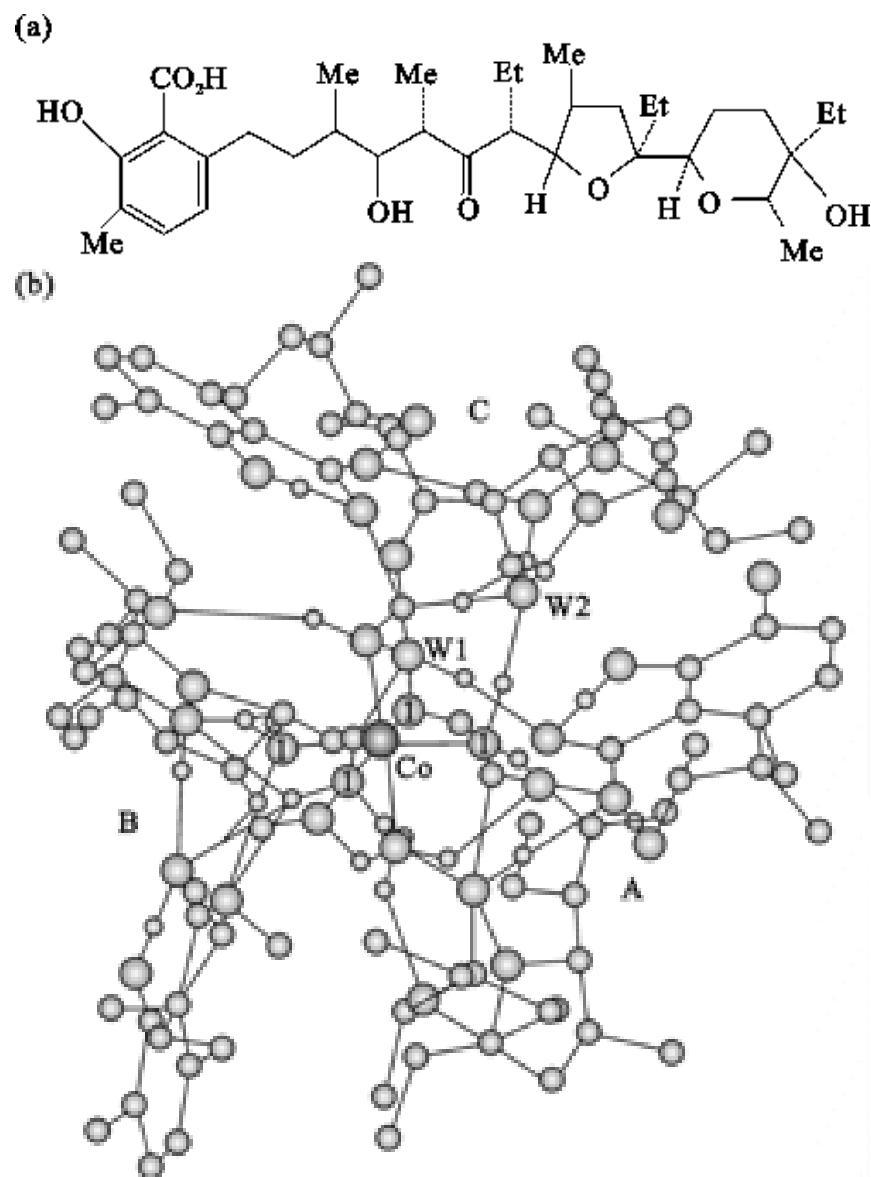


图 1- 11 接受体 LasA (a) 和它所形成的 $2[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} \cdot 3\text{Las}$ 超配合物(b)

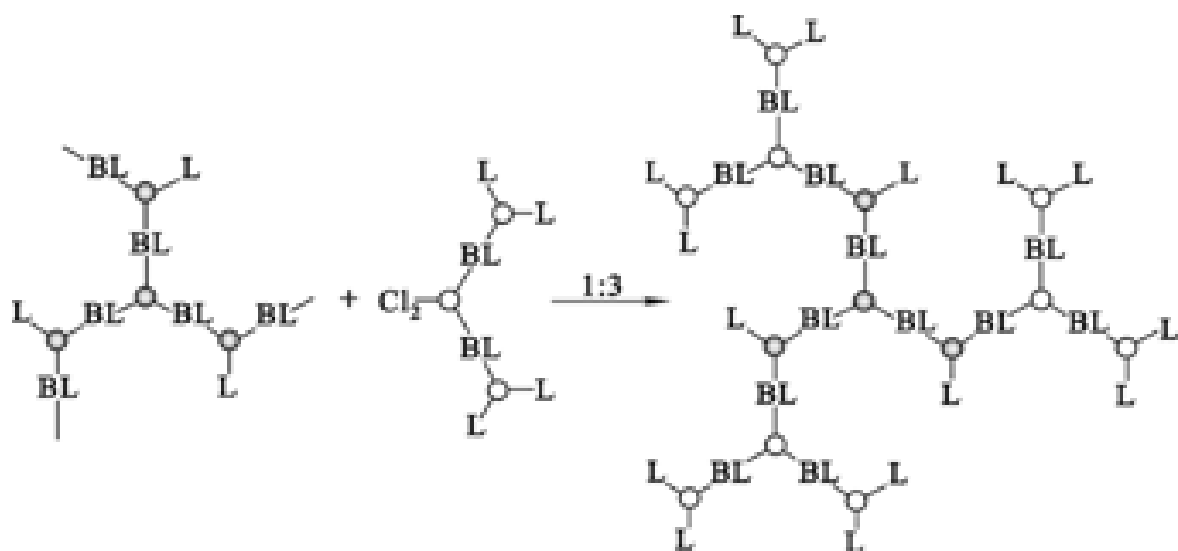


图 1- 12 基于分形型生长的多核扩展结构^[11]

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 H am ilton 接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。

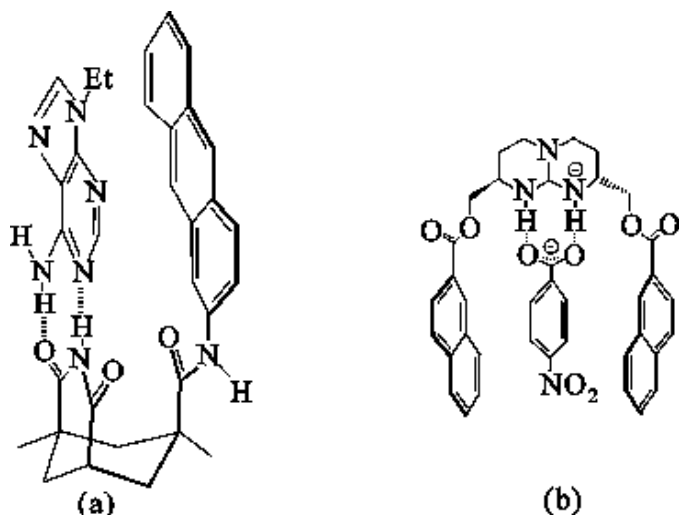


图 1- 13 氢键堆积(a)和氢键相结合(b)的配合物

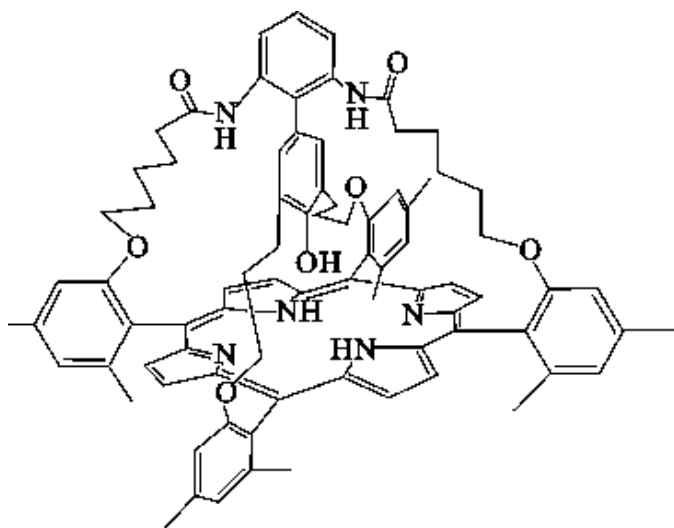


图 1- 14 超结构轴向配体

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。

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。

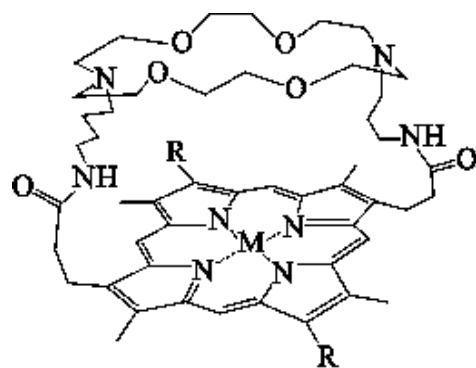


图 1- 15 面对面的卟啉-冠醚接受体