“十一五”国家重点图书

化学与应用化学丛书

高等配位化学

朱龙观 主编

華東理工大學出版社
EAST CHINA UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY PRESS

“十一五”国家重点图书《高等配位化学》编委会

总顾问



郑兰荪　中国科学院院士，厦门大学教授，无机化学家。现任无机合成与制备化学、分子反应动力学国家重点实验室学术委员会主任；固体表面物理化学国家重点实验室学术委员会副主任；结构化学、配位化学、原子分子物理和波谱国家重点实验室学术委员会委员；2006—2010年教育部高等学校化学与化工学科教学指导委员会副主任委员，化学类专业教学指导分委员会主任委员；科技部“973计划”“物质性能的分子设计与结构调控”项目首席科学家。主要从事原子团簇科学研究。1994年获国家自然科学基金首届杰出青年科学基金资助；2000年被聘任为长江学者特聘教授；2006年获国家自然科学奖二等奖。

主任委员



陈小明　中山大学教授，博士生导师。2000—2004年被聘任为长江学者特聘教授；现任中国晶体学会副理事长，中国化学会理事，中国稀土学会理事，《无机化学学报》副主编，《科学通报》特邀编辑以及《结构化学》《中国稀土学报》《中国化学》《高等学校化学学报》编委。主要从事微孔配位聚合物、磁性配位聚合物、动态配位聚合物、发光化合物的合成化学与晶体工程、金属配合物的合成化学等研究工作。作为第一完成人获国家自然科学奖二等奖和广东省自然科学奖一等奖，并获得香港求是科技基金会“杰出青年学者奖”、第五届“中国青年科技奖”和教育部“全国优秀教师”等个人奖励。已发表二百余篇SCI收录论文。



朱龙观　浙江大学教授，博士生导师。主要研究金属串分子导线、配位聚合物化学、高分子材料应用等。已完成两项国家自然科学基金项目，在研一项浙江省自然科学基金重点项目，通过一项浙江省科技厅鉴定项目。出版教材《分子设计导论》（2000年高等教育出版社出版）和《综合化学实验》（2005年科学出版社出版）。已发表SCI收录论文168篇。

“十一五”国家重点图书《高等配位化学》编委会

编 委



袁天佑　广西大学教师。现任广西化学化工学会理事、广西大学教学督导员、广西大学实验室工作指导委员会委员。主要研究配位化学，长期从事无机化学、工程化学的教学工作。完成国家自然科学基金项目一项、广西教委科研项目两项。2006—2007年被评为广西自治区科协“学会先进工作者”；2004年获广西自治区师德论坛征文比赛一等奖；连续八次被学生民主评选为“我心目中的好老师”。出版三本教材，《无机化学实验》获广西自治区优秀教材三等奖。已发表学术论文二十余篇。



邵超英　东华大学教师，硕士生导师。主要研究环境分析方法、环境修复方法、环境地球化学，针对多糖高分子吸附材料性能、在线吸附痕量分析方法及应用、土壤环境中有机污染物测试方法等进行研究。已发表科研论文十余篇。



王芳辉　北京化工大学教师。主要研究纳米材料合成与改性及其在油田化学品中的应用。参与国家自然科学基金、国际合作项目、国家“863”项目、铁道部项目等。参与编写《燃料电池系统原理设计应用》《可再生能源开发技术》《高等无机合成》等教材。已发表科研论文二十余篇，SCI或EI收录15篇。



鲁礼林　武汉科技大学教师。担任药学无机化学和医学化学的教学工作，主要从事超分子光电功能配合物设计合成、对配合物的性质进行量子化学和分子动力学方法模拟研究。参与国家自然科学基金、全军医学科学技术研究“十五”重大课题等项目。已发表科研论文十余篇，SCI或EI收录7篇。



强　敏　武汉科技大学教授，硕士生导师。主要从事应用化学和材料化学研究工作。参与三项国家项目和两项省部级项目的研究。参与两本《有机化学》教材的编写。已发表学术论文二十余篇。

“十一五”国家重点图书·化学与应用化学丛书·

编委会成员名单

总 顾 问

郑兰荪(中国科学院院士,厦门大学)

张玉奎(中国科学院院士,中国科学院大连化学物理研究所)

刘若庄(中国科学院院士,北京师范大学)

杨锦宗(中国科学院院士,大连理工大学)

刘新厚(中国科学院理化技术研究所)

梁逸曾(中南大学)

主任委员(以拼音为序)

陈光巨(北京师范大学)　陈小明(中山大学)　杜一平(华东理工大学)

冯亚青(天津大学)　高士祥(南京大学)　龚跃法(华中科技大学)

何　仁(大连理工大学)　胡常伟(四川大学)　黄可龙(中南大学)

黄元河(北京师范大学)　蓝闽波(华东理工大学)　李浩然(浙江大学)

李祥高(天津大学)　林贤福(浙江大学)　穆　劲(华东理工大学)

聂　进(华中科技大学)　宁桂玲(大连理工大学)　荣国斌(华东理工大学)

童叶翔(中山大学)　王海水(华南理工大学)　王利民(华东理工大学)

谢如刚(四川大学)　杨光富(华中师范大学)　袁履冰(大连理工大学)

张维冰(中国科学院大连化学物理研究所)　张文清(华东理工大学)

委　　员(以拼音为序)

安永林(大连理工大学)　陈东红(华中科技大学)　陈国荣(华东理工大学)

陈立功(天津大学)　陈若愚(江苏工业学院)　方德彩(北京师范大学)

冯文芳(华中科技大学)　郭璇华(华南理工大学)　杭义萍(华南理工大学)

胡　坪(华东理工大学)　康诗钊(华东理工大学)　李方实(南京工业大学)

李桂玲(华中科技大学)　李明慧(大连工业大学)　李　奇(北京师范大学)

李硕凡(华南理工大学)　李向清(华东理工大学)　刘海燕(华东理工大学)

刘建宇(华南理工大学)　刘淑芹(大连理工大学)　卢　怡(华东理工大学)
鲁礼林(武汉科技大学)　罗　钒(华中科技大学)　罗曦芸(上海博物馆)
吕玄文(华南理工大学)　马思渝(北京师范大学)　潘铁英(华东理工大学)
钱　枫(华东理工大学)　邵超英(东华大学)　舒谋海(上海交通大学)
宋慧宇(华南理工大学)　唐明生(郑州大学)　唐　乾(华中科技大学)
唐燕辉(华东理工大学)　陶晓春(华东理工大学)　童晓峰(华东理工大学)
王芳辉(北京化工大学)　王　磊(华东理工大学)　王立世(华南理工大学)
王　敏(华南理工大学)　王　氢(华东理工大学)　王全瑞(复旦大学)
王世荣(天津大学)　王文锦(华南理工大学)　王亚光(华东理工大学)
王　燕(华东理工大学)　王朝霞(华东理工大学)　伍新燕(华东理工大学)
徐志珍(华东理工大学)　许　琳(华南理工大学)　许艳杰(天津大学)
杨铁金(齐齐哈尔大学)　杨　毅(大连工业大学)　于建国(北京师范大学)
俞开潮(华中科技大学)　袁红玲(华中科技大学)　袁天佑(广西大学)
张春梅(华东理工大学)　张大德(华东理工大学)　张　敏(华东理工大学)
张绍文(北京理工大学)　张小平(北京师范大学)　张玉兰(华东理工大学)
张玉良(华东理工大学)　张兆国(上海交通大学)　张正波(华中科技大学)
赵　平(华东理工大学)　郑炎松(华中科技大学)　仲剑初(大连理工大学)
周丽绘(华东理工大学)　周志彬(华中科技大学)　朱　红(北京交通大学)
朱龙观(浙江大学)　邹　刚(华东理工大学)

“十一五”国家重点图书《化学与应用化学丛书》联系邮箱 hxyyyhx@163.com

本书由中国科学院郑兰荪院士

审定编写大纲

序

无机化学作为一门历史最为悠久的化学学科之一，与其他化学分支学科相比，近百年来发展速率相对不快。然而，近年由于在纳米科技、尤其是在纳米材料（包括以纳米孔洞等纳米结构为主要特征的无机和无机-有机杂化材料）制备上取得的突出进展，使得这门古老的学科又焕发了青春活力，并且带动了相关学科的发展。

通过近年来的快速发展，我国的无机化学学科已经改变了过去的“弱势”地位，为我国化学学科的均衡发展与国际竞争能力的增强，做出了较为突出的贡献。据统计，我国研究人员近几年在几个国际最高水平化学期刊上所发表的论文中，与无机化学学科有关的工作占了将近一半。与此相适应，我国无机化学学科的研究队伍、特别是研究生的队伍也增长得较快。因此，根据无机化学学科近年快速发展的态势，编写新的研究生教材，及时地更新与充实研究生的基础知识，使研究生的培养与教育适应学科的发展，已成为一项迫在眉睫的任务。华东理工大学出版社所出版的“化学与应用化学丛书”有多本教材，包括《高等无机化学》《高等无机合成》《高等配位化学》等，正顺应了学科发展的迫切需要，必将为我国无机化学学科人才的培养做出积极的贡献。

近年我国无机化学学科的快速发展，既是由于国际前沿学科发展的推动，也是由于国内该学科的研究人员注重发挥我国在合成化学上的优势，注重对合成产物结构（包括形态）的表征和研究，注重无机化学与有机化学等其他化学分支学科的交叉与合作。然而，无机化学学科要取得进一步的发展，还需要注重合成产物的功能，将无机化合物的结构与性能紧密地关联起来，而且还要注重与生命科学等非化学学科的交叉与融合。令人欣喜的是，这些知识与领域在这套教材中都得到较为充分的阐述。我相信，这套教材能够使研究生了解当今无机化学学科的发展趋势和最新科研进展，拓宽和培养研究生的学术视野和科学素养，从而为我国无机化学研究队伍的培养夯实基础。

中国科学院院士 郑兰荪

前　言

近几年配位化学在超分子化学与功能应用性两个热点的推动下迅速发展，基础学科研究与潜在应用紧密结合是当前学科发展的一个重要特征。配位化学在催化、储气材料及分子器件等方面有巨大发展潜力。鉴于配位化学的快速发展以及国内众多学校开设了多种多样与配位化学有关的课程，我们应华东理工大学出版社之邀请编写了这本书，旨在提高读者对配位化学应用性的认识、拓展在配位化学方面的视野，并展示配位化学的一些发展前沿与研究方向。

由于研究生科研工作繁忙，开设的课程学时一般较短，因此本书选择配位化学中近几年发展较为迅速的几个领域加以介绍，每章为控制一定的篇幅并不深入展开，但阅读者可以通过书后提供的参考文献进一步阅读相关内容。全书共10章，介绍了配合物的功能应用性、配合物制备以及功能配合物的应用领域；本书对配合物的理论研究、实验研究、配合物的基础性研究以及潜在应用均有所涉及。相信本书对刚进入配位化学研究领域或对配位化学研究感兴趣的高年级本科生、研究生能有一点参考价值。

目前各高校及研究机构都有强大的电子期刊资料库，在这繁杂的文献海洋中，从中取材介绍给学生确有一定难度，因为常有一些研究似有相互矛盾之处，如O. M. Yaghi等系列MOF型材料储氢研究就受到其他课题组的强烈质疑。因此本书只是一个尝试，希望能抛砖引玉，为配位化学课程的发展尽点力。

参加本书编写的人员与分工如下：浙江大学朱龙观（第1～2章，第7～9章），东华大学邵超英、北京化工大学王芳辉、武汉科技大学鲁礼林、武汉科技大学强敏（第3～6章），广西大学袁天佑（第10章）。由于各位撰写者工作十分繁忙，在组织、编写过程中碰到了许多困难，因此能完成本书实属不易。

感谢郑兰荪先生、陈小明先生为提高本书质量所付出的辛勤劳动。

由于编者水平有限，文献资料浩如烟海，选材与资料引用肯定有诸多不尽如人意之处，恳请批评指正。

目　录

第 1 章　功能配位化学 …… 1

1.1　国内配位化学的研究历史和最新进展 …… 1

1.2　功能配合物的广泛应用性 …… 3

1.2.1　作为功能材料的应用 …… 3

1.2.2　作为药物的应用 …… 5

1.3　配合物作为先进纳米机器的应用前景 …… 8

习题 …… 10

第 2 章　配合物合成与晶体培养 …… 11

2.1　配合物合成 …… 11

2.1.1　经典溶液合成法 …… 11

2.1.2　扩展经典溶液合成法 …… 12

2.1.3　固相合成法 …… 15

2.1.4　电化学合成方法 …… 16

2.1.5　水热或溶剂热合成法 …… 17

2.2　配合物晶体培养 …… 26

2.3　水热或溶剂热条件下的有机反应 …… 26

2.3.1　C—C 键的形成 …… 27

2.3.2　硝化反应 …… 27

2.3.3　羟基化 …… 28

2.3.4　C—N 键的形成 …… 30

2.3.5　脱羧反应 …… 30

2.3.6　磺化反应 …… 31

习题 …… 32

第 3 章　配合物结构研究方法 …… 34

3.1　过渡金属配合物的电子光谱 …… 35

3.1.1　配体内部的电子光谱 …… 36

3.1.2　配位场光谱 …… 36

3.1.3　电荷迁移光谱 …… 46

3.2　核磁共振波谱 …… 47

3.2.1　核磁共振基本原理 …… 47

3.2.2　配位化合物的核磁共振谱 …… 60

3.3　电子顺磁共振技术 …… 73

3.3.1 基本原理 …… 74
3.3.2 EPR 与 NMR 的比较 …… 74
3.3.3 EPR 谱的影响因素 …… 74
3.3.4 EPR 研究对象及方法 …… 75
3.3.5 过渡金属配合物的研究 …… 76
3.4 X 射线衍射分析 …… 79
3.4.1 X 射线衍射 …… 79
3.4.2 X 射线结构分析在配位化学中的应用 …… 80
3.5 配合物的磁性研究 …… 86
3.5.1 反磁性与顺磁性 …… 87
3.5.2 磁化率 …… 90
3.5.3 金属离子间的超交换相互作用及理论模型 …… 91
3.5.4 桥键角与超交换相互作用的关系 …… 94
3.5.5 羧基桥联双核 Cu(Ⅱ)配合物与超交换相互作用 …… 94
3.5.6 配合物磁性研究的其他例子 …… 95
习题 …… 96

第 4 章 生物体系中的配合物 …… 97
4.1 生命过程中的配位化合物 …… 97
4.1.1 生物体内的各种酶 …… 97
4.1.2 生物体内的蛋白质 …… 97
4.2 配位化合物在医药方面的应用 …… 98
4.2.1 金属配合物作为药物 …… 98
4.2.2 配体作为螯合药物 …… 98
4.2.3 配合物用作抗凝血剂和抑菌剂 …… 98
4.2.4 配合物在临床检验和生化实验中的应用 …… 98
4.3 金属配位离子在生物体中的作用 …… 99
4.3.1 参与生物体内的氧化还原过程 …… 99
4.3.2 作为 Lewis 酸 …… 99
4.3.3 稳定核酸构型 …… 101
4.4 酶 …… 103
4.4.1 金属酶及金属蛋白 …… 103
4.4.2 碳酸酐酶和羧肽酶 A …… 104
4.4.3 固氮酶 …… 106
4.4.4 维生素 B_{12} …… 107
4.4.5 血红蛋白和肌红蛋白 …… 108
4.5 酶的模拟 …… 110
4.5.1 含锌酶的模拟 …… 110
4.5.2 铜酶的模拟 …… 111
4.5.3 固氮酶的模拟 …… 114

4.6　药物 …… 115
4.6.1　金属离子同药物的作用 …… 115
4.6.2　抗癌药物 …… 117
习题 …… 121

第5章　金属有机化合物 …… 123
5.1　金属茂夹心配合物 …… 124
5.1.1　金属茂夹心配合物的结构 …… 124
5.1.2　金属茂夹心配合物的合成 …… 126
5.1.3　金属茂夹心配合物的化学反应 …… 129
5.1.4　金属茂夹心配合物的应用 …… 137
5.2　金属烷基化合物 …… 138
5.2.1　制备 …… 138
5.2.2　反应 …… 140
5.2.3　烷基金属化合物在有机合成中的应用 …… 142
5.2.4　烷基铝在实际中的应用 …… 143
5.3　金属羰基化合物 …… 144
5.3.1　西奇威克(Sidgwick)有效原子数规则及16电子、18电子规则 …… 144
5.3.2　金属羰基化合物中的化学键及其分子内重排 …… 145
5.3.3　金属羰基化合物的合成 …… 148
5.3.4　金属羰基化合物的反应 …… 151
5.3.5　金属类羰基化合物 …… 153
5.4　π键金属有机化合物 …… 155
5.4.1　π键金属有机化合物的结构 …… 155
5.4.2　烯烃π键金属有机化合物的稳定性 …… 156
5.4.3　π键金属有机化合物的合成 …… 157
5.4.4　π键金属有机化合物的反应 …… 158
5.5　金属卡宾、卡拜配合物 …… 161
5.5.1　金属卡宾配合物 …… 161
5.5.2　金属卡拜配合物 …… 172
5.6　金属有机化合物的催化反应 …… 175
5.6.1　催化加氢 …… 175
5.6.2　催化脱氢 …… 176
5.6.3　催化氧化 …… 177
5.6.4　氢胺化 …… 178
5.6.5　羰基化反应 …… 179
5.6.6　加氢甲酰化 …… 181
5.6.7　异构化反应 …… 182
5.6.8　烯烃的聚合 …… 183
习题 …… 185

第6章　原子簇化合物 …… 186
6.1　富勒烯及其性质 …… 186
6.1.1　C_{60}的结构及欧拉定律 …… 186
6.1.2　其他富勒烯分子的结构 …… 187
6.1.3　C_{60}的制备 …… 187
6.1.4　C_{60}的衍生化及富勒烯金属包合物(EMF) …… 188
6.1.5　C_{60}及其衍生物的应用 …… 189
6.2　过渡金属簇合物 …… 195
6.2.1　等瓣相似原理 …… 195
6.2.2　铜、银、金原子簇 …… 196
6.2.3　铁原子簇 …… 199
6.2.4　钌原子簇 …… 201
6.2.5　钯、铂原子簇 …… 204
6.2.6　金属原子簇化合物的应用 …… 208
6.3　碳纳米管 …… 209
6.3.1　碳纳米管的制备及其纯化 …… 210
6.3.2　碳纳米管的修饰 …… 210
6.3.3　碳纳米管的掺杂 …… 211
6.3.4　碳纳米管在复合材料方面的应用 …… 211
6.3.5　碳纳米管在纳米器件中的应用 …… 212
6.4　硼烷、碳硼烷、金属硼烷和金属碳硼烷 …… 212
6.4.1　硼烷和碳硼烷 …… 213
6.4.2　金属硼烷和金属碳硼烷 …… 217
6.4.3　碳硼烷在医学领域中的应用 …… 219
6.4.4　金属硼烷的催化作用 …… 221
习题 …… 223

第7章　超分子配合物 …… 224
7.1　超分子化学 …… 224
7.2　氢键导向的配合物 …… 226
7.3　芳环堆积导向的配合物 …… 228
7.4　配合物中弱键作用 …… 231
7.4.1　弱键作用的普遍性 …… 231
7.4.2　配合物中金属原子与配位原子间弱键作用 …… 232
7.4.3　金属原子间的弱键作用 …… 235
习题 …… 236

第8章　配位聚合物 …… 237
8.1　1D配位聚合物 …… 239

8.1.1　金属与配体计量比为 1∶1 的 1D 配位聚合物 …… 239
8.1.2　金属与间隔配体计量比为 1∶1.5 的 1D 配位聚合物 …… 240
8.2　2D 配位聚合物 …… 241
8.2.1　正方格子 …… 241
8.2.2　其他 2D 建筑 …… 243
8.3　3D 配位聚合物 …… 244
8.3.1　金刚石网络 …… 244
8.3.2　八面体网络 …… 245
8.3.3　其他 3D 网络 …… 246
8.4　配位聚合物的储气功能特性 …… 247
8.4.1　Zn－RBDC 类配位聚合物 …… 252
8.4.2　$[Cu_3(TMA)_2(H_2O)_3]_n$ 配位聚合物 …… 254
8.4.3　配位聚合物$[Cu(4,4'-bipy)_2SiF_6]_n$ …… 255
习题 …… 256

第 9 章　分子电子器件 …… 258
9.1　分子开关 …… 259
9.1.1　异构体互变与配位变化的分子开关 …… 259
9.1.2　氧化还原实现的开关作用 …… 259
9.1.3　轮烷或索烃分子开关 …… 261
9.2　分子梭 …… 261
9.3　分子转子 …… 263
9.4　分子棘齿 …… 264
9.5　分子闸 …… 264
9.6　分子镊子 …… 265
9.7　分子电梯 …… 266
9.8　分子齿轮 …… 266
9.9　分子导线 …… 269
9.9.1　基于有机化合物的分子导线 …… 271
9.9.2　基于生物分子的分子导线 …… 271
9.9.3　基于金属配合物的分子导线 …… 271
习题 …… 278

第 10 章　配合物的化学键理论 …… 280
10.1　历史的回顾 …… 280
10.2　价键理论 …… 280
10.2.1　价键理论的基本点 …… 280
10.2.2　电中性原理 …… 282
10.2.3　对价键理论的评价 …… 283
10.3　晶体场理论 …… 283

10.3.1 晶体场理论的基本点 …… 283
10.3.2 晶体场理论在配位化学中的应用 …… 293
10.3.3 对晶体场理论的评价 …… 295
10.4 配合物的分子轨道理论 …… 296
10.4.1 配合物分子轨道理论的基本点和处理方法 …… 296
10.4.2 金属离子与配体间的σ键合 …… 296
10.4.3 金属离子与配体间的π键合 …… 299
10.4.4 配合物的分子轨道理论对光谱化学序列的解释 …… 300
10.5 角重叠模型(AOM) …… 301
10.5.1 角重叠参数与角重叠因子 …… 301
10.5.2 配合物中中心离子d轨道的能级 …… 302
10.5.3 d电子不同排布时的成键能力 …… 306
10.5.4 角重叠模型对光谱化学序列的解释 …… 308
10.5.5 AOM对配合物空间构型的解释 …… 309
习题 …… 310

参考文献 …… 313

第 1 章　功能配位化学

1.1　国内配位化学的研究历史和最新进展

依据 1980 年中国化学会无机化学命名原则，配合物可以定义为：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（统称为配体）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。由此可见，一个配合物中至少由两部分组成，即中心原子和配体。有记录可查的配合物是 18 世纪发现的普鲁士蓝（Prussian blue，Berlin blue），其化学组成为 $Fe_4[Fe(CN)_6]\cdot nH_2O$，而真正对配合物从理论上进行解释的是 A. Werner 于 1893 年发表的论文。配位化学是在无机化学基础上发展起来的，但目前它是一门具有很强交叉性的学科，戴安邦认为配位化学是无机化学的通道。早期的配位化学集中在研究以金属阳离子为中心，与含 N、O、S、P 等给体原子的配体形成的“Werner 型配合物”。随着对配位化学研究的深入，人们发现配合物的价键和空间结构变化多样，而且由于配合物在生产实践和科学实验中有重要应用（如在研究原子核裂变基础上发展起来的铀和超铀元素的配合物）以及配位化学与有机合成化学和结构化学的有机结合，使配位化学打破了传统的无机、有机和物理化学间的严格界限（如 1951 年 Pauson 和 Miller 对二茂铁的合成等）。

现代配位化学沿着广度、深度和应用三个方向不断得到发展与进步。从广度看，自 Werner 创立配位化学理论学说以来，配位化学一直处于无机化学研究的前沿领域，有大量优秀的化学家从事配位化学的研究，为配位化学的发展做出了较大贡献。从深度看，众多与配位化学研究有关的学者获得了 Nobel 化学奖，如 Werner 创建配位化学，Ziegler 和 Natta 发明金属烯烃催化剂，Lipscomb 创立硼烷理论，Wilkinson 和 Fischer 发展了金属有机化学，Hoffmann 提出等瓣理论，Taube 提出固氮反应机理，Cram、Lehn 和 Pedersen 对于超分子化学的研究，Michel、Deisenhofer 和 Huber 测定出光合作用反应中心膜蛋白-色素的三维空间结构、揭示出电子和能量的传递作用等。从应用看，众多配位化合物在实际工业生产中获得应用，如金属簇合物作为均相催化剂，配合物在湿法冶金和元素分析、分离中也一直有重要的应用。随着配合物研究的深入以及结合其他高新技术发展，具有特殊物理、化学和生物化学功能的功能配合物得到发展，如三维配位聚合物储气与催化的应用研究十分活跃。因此现代配位化学在合成、结构、性质和理论研究方面取得了一系列进展。

自 Werner 创建配位化学至今，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、性质和变化规律的学科。但最近二十年超分子化学的发展，使配位化学上升到一个新的阶段，超分子化学也成为配位化学的一个主要研究领域（也是配位化学不断得到深化的动力）。超分子化学可简单地定义为分子间弱相互作用和分子组装的化学。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、传递和调控过程。近来 Lehn

进一步扩展了他对配位化学的思考，提出了在超分子基础上进一步提升为构造动态化学(constitutional dynamic chemistry)，见图 1－1，不过 Lehn 的新概念 constitutional dynamic chemistry 比较难懂，见图 1－2，似乎未引起化学家的足够重视，目前人们仍偏爱使用超分子化学的概念。

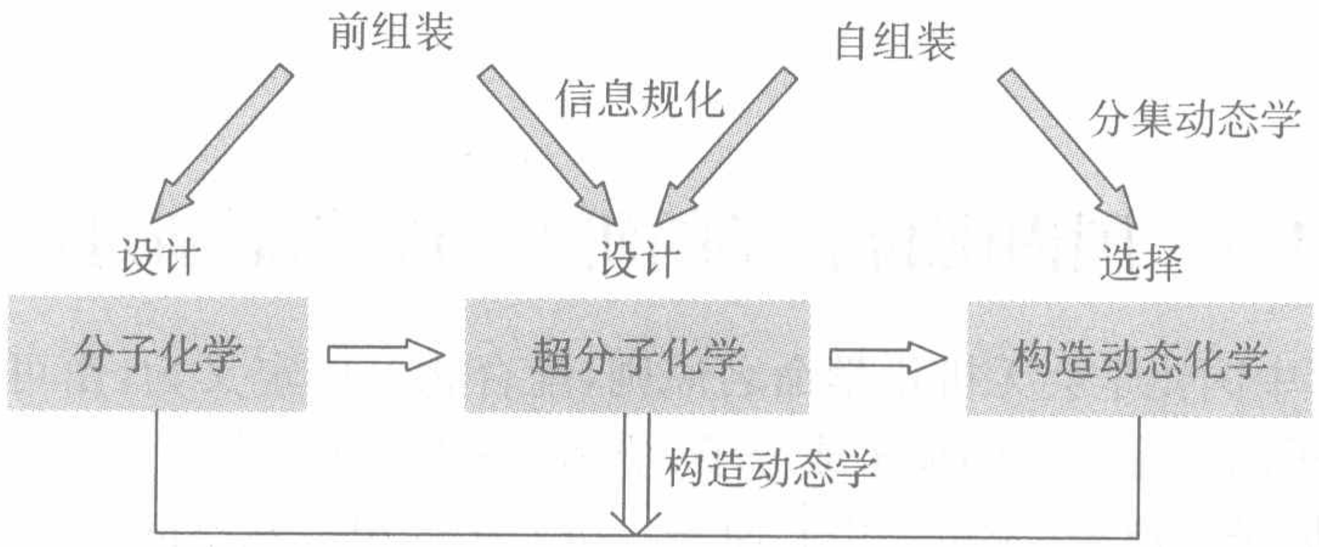


图 1－1　Lehn 提出的超分子化学和构造动态化学等之间的关系

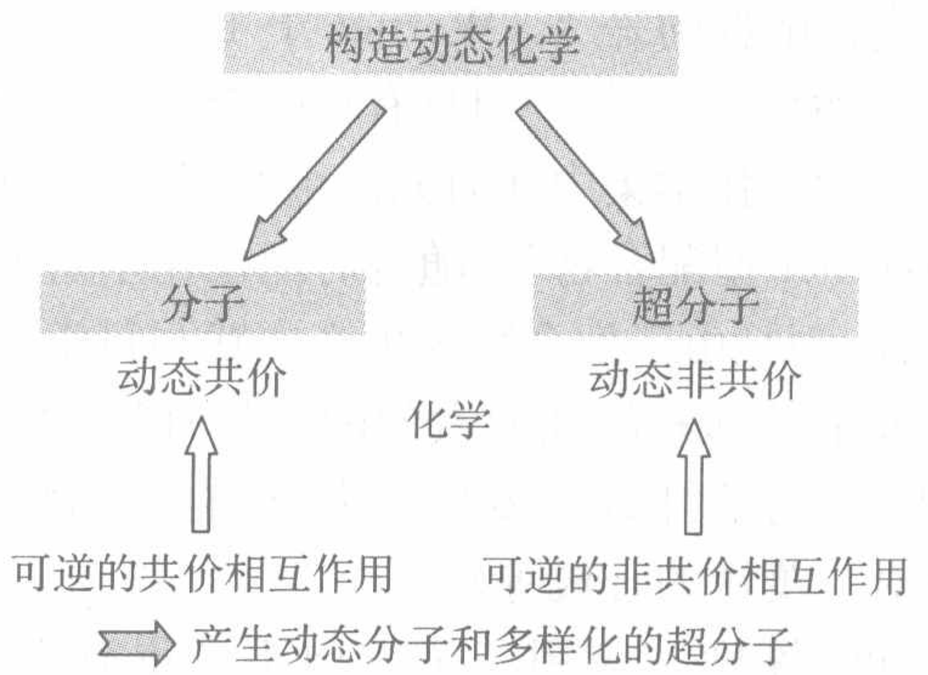


图 1－2　Lehn 认为构造动态化学可包含动态分子化学和超分子化学

我国配位化学的发展从起步到目前的深入研究经历了漫长的过程。1949 年之前，配位化学的研究工作开展比较少；1949 年以后，也仅在少数高等院校及科研单位开展了配位化学的教学和科研工作，主要集中在简单配合物的合成、性质、结构等的研究，在溶液配合物的平衡理论、配合物的稳定性、取代动力学、过渡金属配位催化、稀土配位化学、我国丰产元素的分离提纯和配位场理论等研究方面取得了一定成绩。20 世纪 80 年代后，我国的配位化学取得了较大发展。1985 年创办了《无机化学》杂志，1987 年第 25 届国际配位化学会议在我国召开，成立了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等一批研究中心，一些国家重点实验室也相继成立。在传统的配合物体系研究基础上，在生物无机、金属有机、大环配位化学等领域取得了较大成绩，某些领域进入了国际前沿水平。进入 21 世纪，我国配位化学的研究水平紧跟国际前沿并步入国际先进行列，如在新型配合物、簇合物、金属有机化合物和生物无机配合物，特别是配位超分子化合物的研究取得了巨大成果；在水热和溶剂热合成方面，尤其在水热原位有机配体合成方面取得了国际领先水平；在热力学、动力学和反应机理、溶液中离子萃取分离和均向催化等应用方面也取得了较高水平；对于具有光、电、热、磁特性和生物功能配合物的研究取得很大进展，在配位聚合物功能材料研究方面取得重要进展。

1.2　功能配合物的广泛应用性

1.2.1　作为功能材料的应用

配合物的实际应用并不广为人知，事实上配合物的应用很广，涉及领域也非常宽。配合物作为功能材料应用太宽广了，配合物可以作为皮革工业用鞣剂。所谓鞣剂就是能够使生皮变成革的物质。金属配合物是鞣剂中重要的一类，该类鞣剂机理明确、应用工艺成熟，成革性能优越，有铬盐、锆鞣剂、铝鞣剂、钛鞣剂、铁鞣剂等。锆盐常用的是硫酸锆，其外观为白色或米色的结晶体，在水溶液中是以四聚体的形态存在。金属有机配合物可以作为 DVDR 光存储染料应用。钌配合物可在染料敏化太阳电池中应用。镧系配合物转光剂可在农膜中应用。大量的硫代硫酸钠用于照相术中作定影剂，利用它能够溶解掉照片上的明胶凝胶中未感光的卤化银，生成的是水溶性的配离子。在电镀工艺中，必须控制有关金属离子的浓度足够低以得到良好的镀层；多年来在电镀 Cu、Ag、Au、Zn、Cd 等的工艺中，用氰化钠（钾）使所镀金属的离子形成氰合配离子，从而使相应的自由金属离子的浓度很低，这样可以获得优异的镀层；但是 NaCN 或 KCN 等是剧毒物质，因此进行了用其他配体代替氰化物的研究，在电镀工艺中进行无氰电镀实际上是研究出可代替氰化钠的配体，如 1-羟基亚乙基-1，1-二膦酸便是一种较为理想的通用电镀配体，用于 Zn、Cd、Cu 等的电镀工艺中，所得镀层的质量与氰化物电镀所得的镀层类似。

在聚酯合成中，酯化反应采用的催化剂一般是有机锡配合物，而且这类配合物在塑料行业也广泛用作热稳定剂。

2000 年 Kim 等用含氧和含氮手性配体合成了手性金属有机多孔材料 POST-1，发现这种材料可选择性地进行催化反应，见图 1-3 至图 1-6。

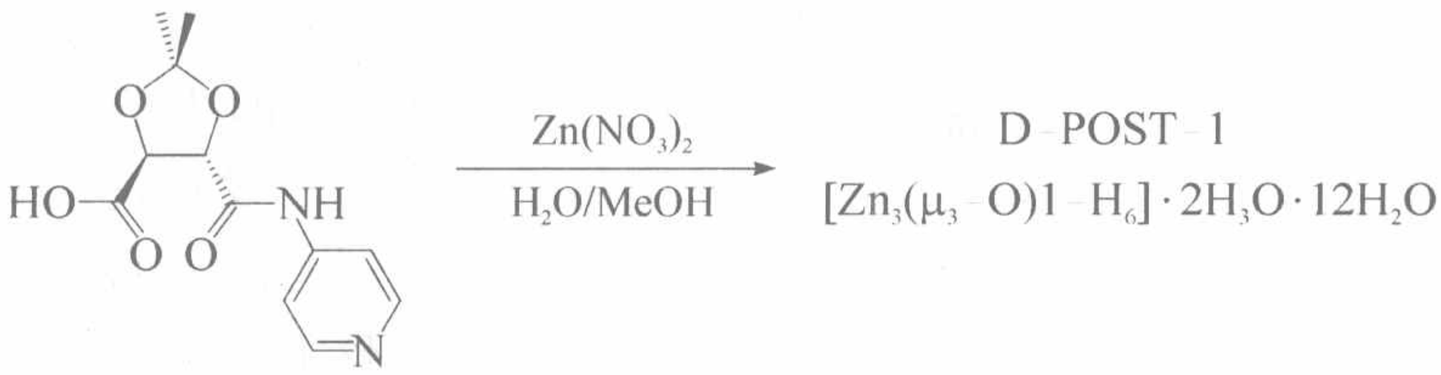


图 1-3　POST-1 的合成路径

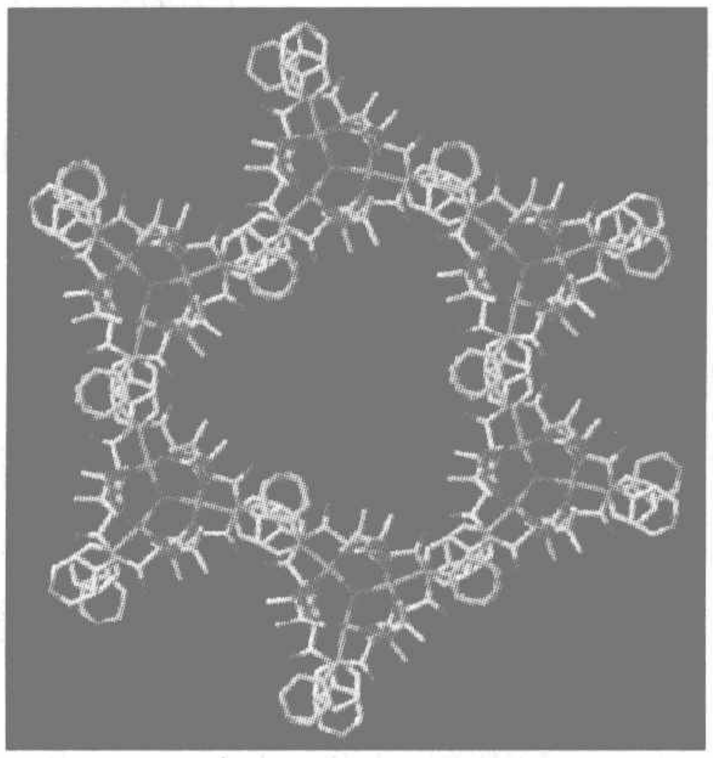


图 1-4　POST-1 的结构



图 1-5　POST-1 催化酯化反应图示

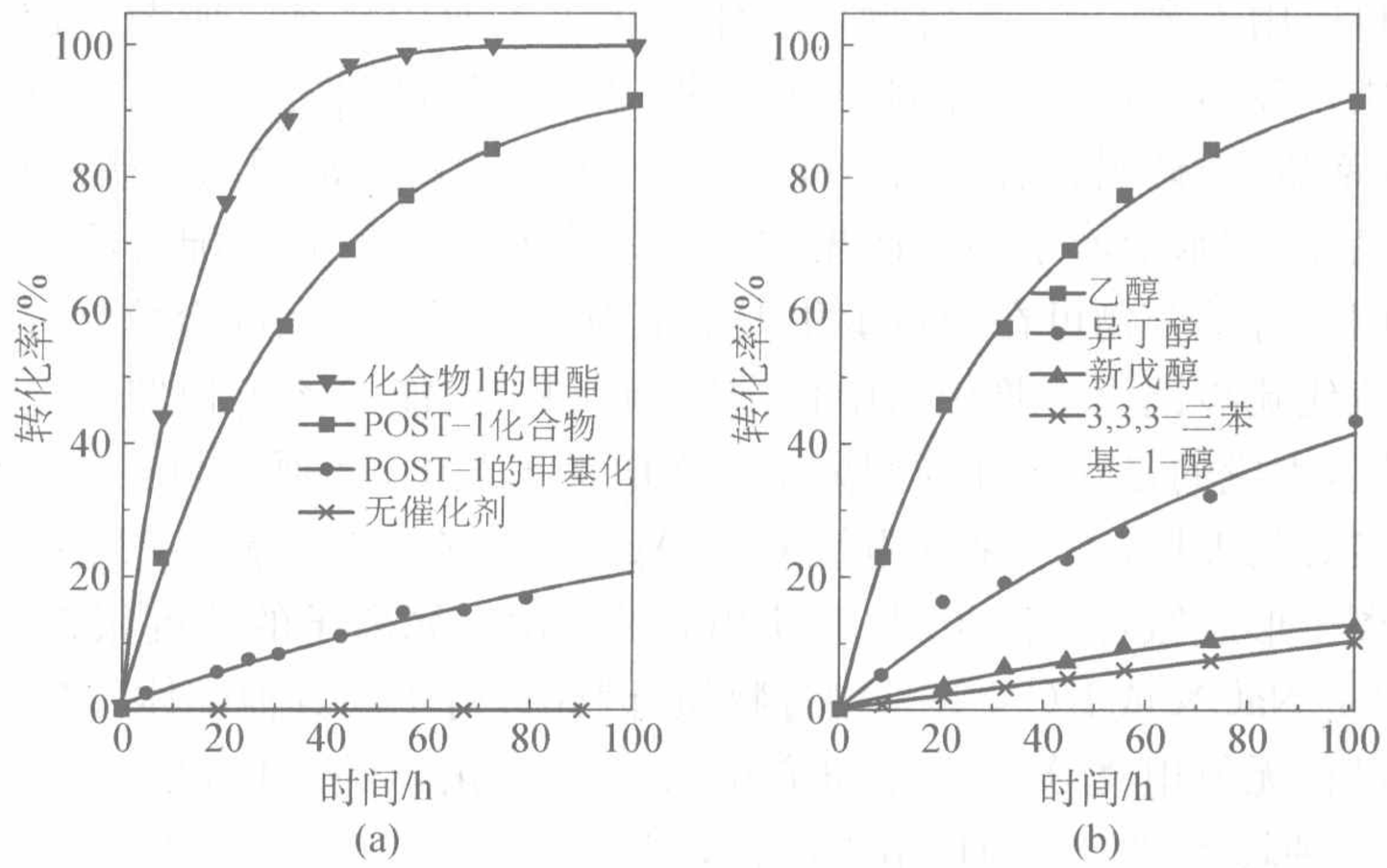


图 1-6　POST-1 与其他催化剂催化酯化反应结果比较

其他如在地质学、矿石浮选、金属的防锈(除锈)、环境保护、纺织工业、造纸工业、橡胶工业、塑料工业、油漆工业等方面都会用到配位化合物。

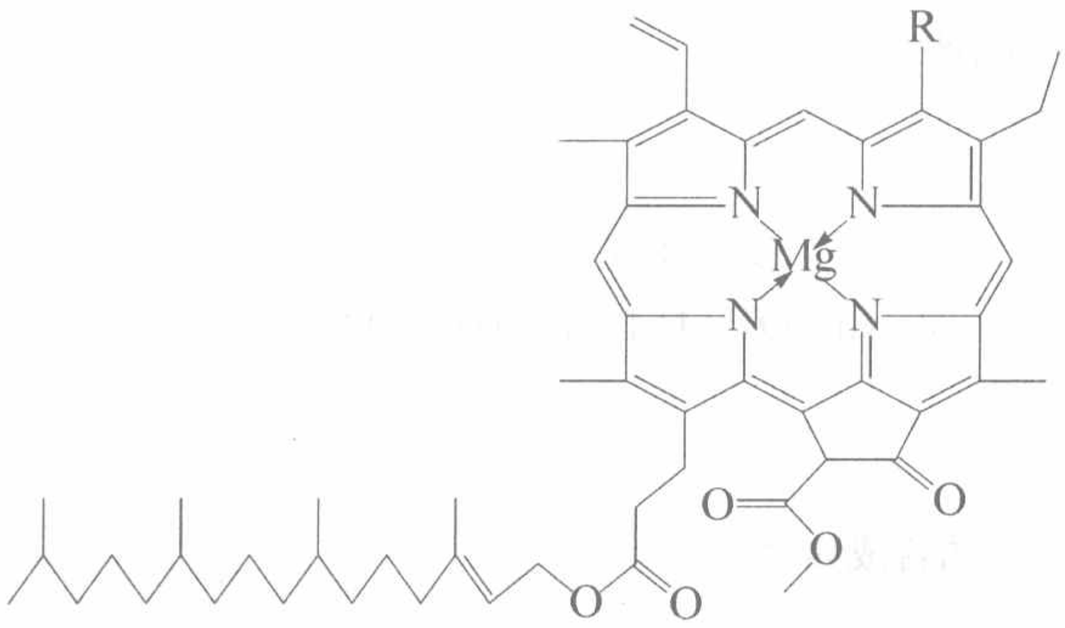


图 1-7　叶绿素的结构

叶绿素在光合作用中起重要作用，是一个标准的配合物。叶绿素属于卟啉化合物，中心离子为 Mg^{2+}，占据分子的中央，见图 1-7。在封闭严实的环境中这种叶绿素能稳定存在，如在考古发掘过程中，经常会在封土堆里发现一些古代的绿色植物标本(各种树木的叶子、枝干和竹片等)，这些植物标本是当初埋葬时随土填进去的，它们大都有几千年的历史，虽然经历了漫长的岁月，却仍然保持着原来的色泽，就像新鲜植物刚埋进土里的情况一样。保存好这些植物标本，对于研究古时候该地区的自然和地理环境很有意义。不过这些植物标本一经出土，若未及时处理，就会在空气中逐渐变黑、变质。原因是这种含镁的结构不太稳定，其中的镁原子较易散失掉，使叶绿素变成植物黑素，使植物由绿色变成褐色。若用铜盐处理，使铜原子进入镁原子的位置，就仍能保持绿色，而且这种以铜原子为核心的叶绿素相当稳定，可以在适当的溶液(如 5%甲醛溶液或 70%乙醇溶液)中长期保存。这个实验非常简单，将配置好的处理液(适当浓度的醋酸铜和醋酸混合溶液)加热到 85℃时，投入植物叶子，溶液温度保持在 85～95℃，待植物叶子先变成褐色，再变回绿色后，即可取出，用水洗，可制成植物标本。

光合作用是地球上最重要的一种能量转换过程。生物就是依靠光合作用而生存的。

光合作用广泛存在于各种植物、藻类和细菌中，虽然在不同的生物体中有不少重要的差别，但其光能转换成化学能的基本效应是相同的。它通过如下的反应将光能转化为化学能：$nH_2O+nCO_2 \xrightarrow{h\nu} (CH_2O)_n+nO_2$。高等植物的主要捕光复合物是由蛋白质分子、叶绿素分子、类胡萝卜素分子和脂类分子所组成的复杂分子体系，它们被镶嵌在生物膜中，很难分离和结晶，测定这样的膜蛋白复合体的晶体结构是国际公认的难题。中国科学院生物物理研究所常文瑞研究组在 2.73Å(1Å=10^{-10} m)分辨率水平上提供了包括蛋白质分子、色素分子、脂分子在内的近三万个原子的三维坐标，首次完整地建立了复合体内能量传递的网络，并对高等植物在高光照条件下的光保护机理进行了有益的探索，是光合作用研究领域的一大突破，对于理解植物光合作用中所发生的捕光和能量传递过程是必不可少的。

1.2.2　作为药物的应用

新颖药物的设计与合成是攻克重大疾病重要的一环，随着对生命科学研究的深入，人们发现许多生命现象包含有金属离子间的相互作用，生命过程中存在着种类繁多的多核金属中心，如细胞色素氧化酶的活性部位包含反铁磁耦合的 Cu(Ⅱ)-Fe(Ⅱ)中心，许多非血红素铁蛋白中存在氧原子桥联的双铁。铋化合物应用于药物已超过 200 年，用来处理幽门螺杆菌感染以及其他肠胃混乱等疾病很有效。事实上在古代或现代医学中自觉或不自觉地利用了不少含有金属配合物的药物进行疾病治疗，并且还取得了不错的成就。

维生素 B_{12} 是一个钴配合物，用于抗贫血病治疗，在很多新陈代谢和基因传递反应中都与它或它的衍生物有关，维生素 B_{12} 的分子式为 $C_{63}H_{88}O_{14}N_{14}PCo$，分子中包含有氰基、咕啉环(由咕啉核和一个核苷酸两个主要部分组成)，咕啉环上的四个 N 原子和三价钴原子配位。维生素 B_{12} 对维持机体正常生长、细胞和红细胞的产生有主要的作用，其作用机理是以辅酶方式促进代谢过程中的某些异构化、甲基转移、氨基酸的生物合成等反应。维生素 B_{12} 的人工合成由 R. B. Woodward 与瑞士 A. Eschenmoser 等合作完成，前后用时 11 年，被认为是物质合成史上的一项划时代的成就。

血红蛋白存在于血液细胞中，它既能将 O_2 从肺部运至组织，又能协助携带 CO_2 由组织运至肺部。人体有两种重要的载氧体，一种是血红蛋白(Hb)，另一种是肌红蛋白(Mb)。血红蛋白是金属蛋白，生命体中有大量的金属蛋白或金属酶存在，如氧合肌红蛋白(Fe)、脱氧肌红蛋白(Fe)、无脊椎血红蛋白(Fe)、红氧化还原蛋白(Fe)、羧酞酶(Zn)、蛋白羧端氨基酸水解碳酸酐酶(Zn)等。Hb 是由珠蛋白和辅基血红素构成的结合蛋白质。血红素是由亚铁离子与原卟啉Ⅸ构成的配合物；血红蛋白是一个四聚体分子，含两个 α 亚基和两个 β 亚基，每个亚基中的珠蛋白的多肽链围绕盘旋着一个血红素，见图 1-8。

血红蛋白未结合 O_2 时，血红素埋在多肽链的疏水口袋中，与靠近的疏水残基(如苯丙氨酸残基)之间有范德瓦尔斯作用力。血红素还通过 Fe(Ⅱ)离子与近侧 F8 组氨酸的咪唑基氮原子形

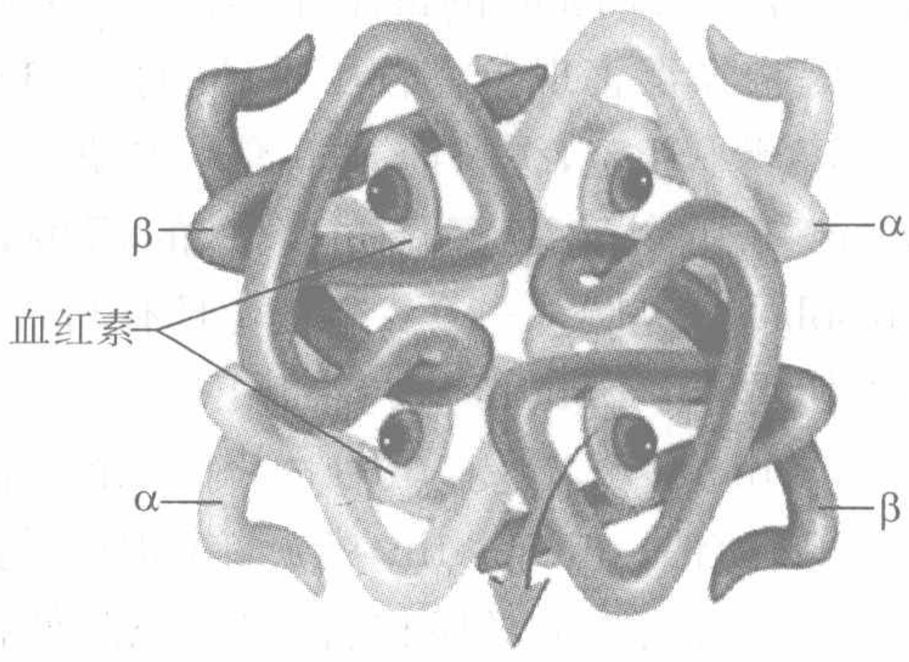


图 1-8　血红蛋白的结构

成配位键，Fe(Ⅱ)处于近似四角锥构型的五配位状态。经测定，未结合 O_2 的 Hb 分子显示顺磁性，表明 Fe(Ⅱ)为高自旋 d 组态。这时 Fe(Ⅱ)离子位于卟啉平面的上方约 0.6Å 处。一般认为这是高自旋 Fe(Ⅱ)离子半径较大的缘故。由于 Fe(Ⅱ)轴向还空一个配位位置，一旦 O_2 进入即可在此配位形成氧合血红蛋白，Fe(Ⅱ)离子就变成六配位的八面体构型，同时配位场强度有所增加，使得Fe(Ⅱ)原来高自旋 d 电子组态变成低自旋组态，减小离子半径而落入卟啉空腔内。氧合过程 Fe(Ⅱ)离子自旋态的改变，不仅影响分子磁性的逆转，更重要的是触发血红蛋白四极结构的重要变化。

高铁血红蛋白血症的特征是血液中含有过量的高铁血红蛋白(MetHb)，Hb 分子中 Fe(Ⅱ)离子部分或全部被氧化为＋3 价态就形成 MetHb。与氧合血红蛋白分子相比，MetHb 分子虽然具有几乎相同的高级结构，但是不仅铁的价态有异，而且铁的轴向第六配位位置结合的是水或羟基，而不是结合的 O_2。一定量 Hb 氧化为 MetHb，可使未氧化为 MetHb 的 Hb 运输 O_2 的功能受损而明显下降。按照病因，临床上将高铁血红蛋白血症分为获得性和先天性两类。前者是外源性物质中毒所致。后者按遗传方式的不同又分成两种：一种是由于红细胞内负责还原 Fe(Ⅲ)的酶机制的缺陷引起的，以常染色体隐性遗传；另一种是常染色体显形遗传的所谓血红蛋白 M 病，由异常的 HbM 所引起。当珠蛋白 α 或 β 亚基中个别氨基酸残基先天性地改变，使血红素中的铁成为稳定的＋3 价态，就形成 HbM。人们现在对于那些由于 DNA 上结构基因突变导致合成失去正常功能的异常蛋白质，从而产生的遗传性疾病称之为“分子病”。血红蛋白 M 病就属于“分子病”的范畴。基于此，HbM 属于那种铁的＋3 价态无法逆转的 MetHb。血红蛋白 M 病的患者迄今未有有效的疗法。至于中毒引起的获得性和红细胞内酶还原机制先天性缺陷引起的两种高铁血红蛋白血症，是可以用某些药物控制病情发展的。

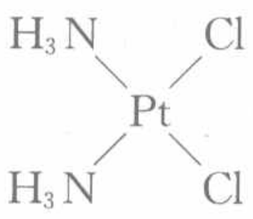
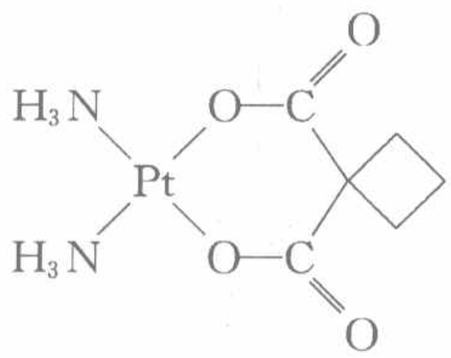


图 1－9　顺铂的结构

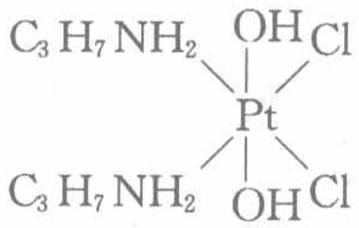
顺铂(*cis*-DDP，cisplatin)是一种十分有效的抗癌药物，见图 1－9。顺铂[顺式-二氯二氨合铂(Ⅱ)]是古老的分子，但近年来研究者对其进行了许多新的研究。

cis-DDP 分子早在 1845 年就首次被合成。A. Werner 于 1893 年推断出它的平面结构。1965 年 B. Rosenberg 偶然发现 *cis*-DDP 的抗癌活性，1972 年美国开始用于临床，1979 年作为药物销售，用于治疗睾丸癌、卵巢癌、膀胱癌、前列腺癌等，对肺癌、食道癌亦有效。*cis*-DDP 之所以具有抗癌活性，是因为它由细胞外进入细胞内后，遇到显著降低的 Cl^- 浓度，于是经水合并与 DNA 链的碱基作用，从而造成 DNA 复制障碍，抑制癌细胞分裂。*cis*-DDP 的毒副作用很大，特别是肾毒性以及恶心、呕吐等消化器官的毒性，视力障碍等神经毒害现象亦较严重；同时 *cis*-DDP 的水溶性小(25℃时水中仅溶解 0.252 3 克)，且水溶液不稳定，缓解期亦短等严重缺点。因此英国的 Johnson Matthey 和美国的 Bristol-Myers 等几个实验室经过广泛的研究，制出了第二代药物：carboplatin，iproplatin 和 spiroplatin，见图 1－10。这几者具有与 *cis*-DDP 相近的抗癌活性，但毒副作用较小。已有许多人使用 carboplatin 进行治疗。

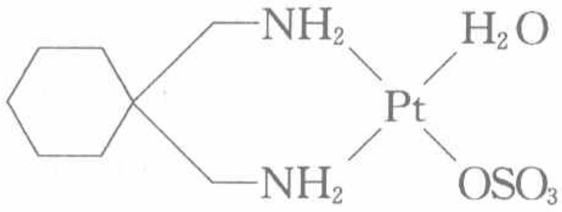
carboplatin，二氨-(1,1－环丁二酸)合铂，碳铂；iproplatin，二羟基二氯(二异丙胺)合铂(Ⅳ)，异丙铂；spiroplatin，螺旋铂(Ⅱ)。与 *cis*-DDP 相比，第二代抗癌药物有如下的特点：更多地用中等大小的环胺代替 NH_3 以降低肾毒性，用羧酸根或螯合二羧酸代替 Cl^- 亦可降低肾毒性。



二氨-(1，1-环丁二酸)合铂



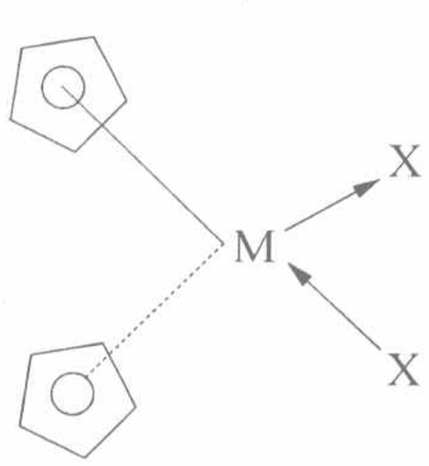
二羟基二氯(二异丙胺)合铂(Ⅳ)



螺旋铂(Ⅱ)

图1-10　几个抗癌铂配合物

第三代抗癌金属配合物是Petra Kopf-Maier及其合作者于1979年发现的，是二卤茂金属和膦-金配合物，见图1-11，与*cis*-DDP不十分相同。



M=Ti、V、Nb、Mo
X=F、Cl、Br、I、NCS

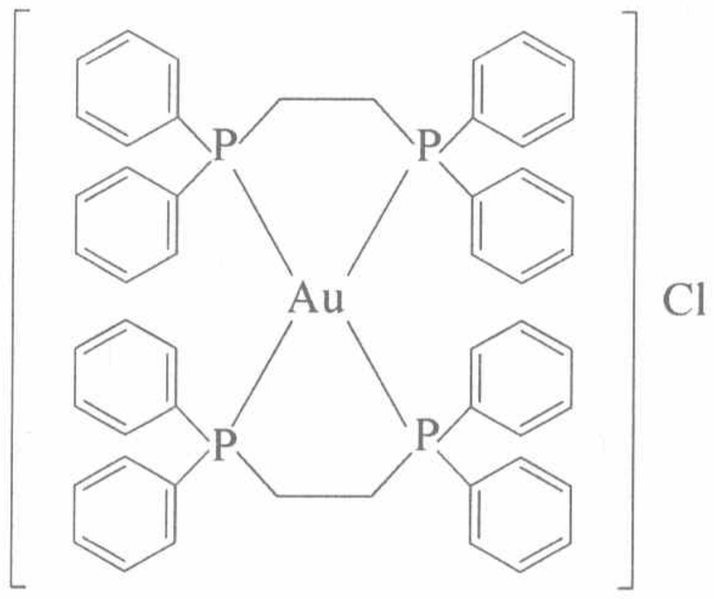


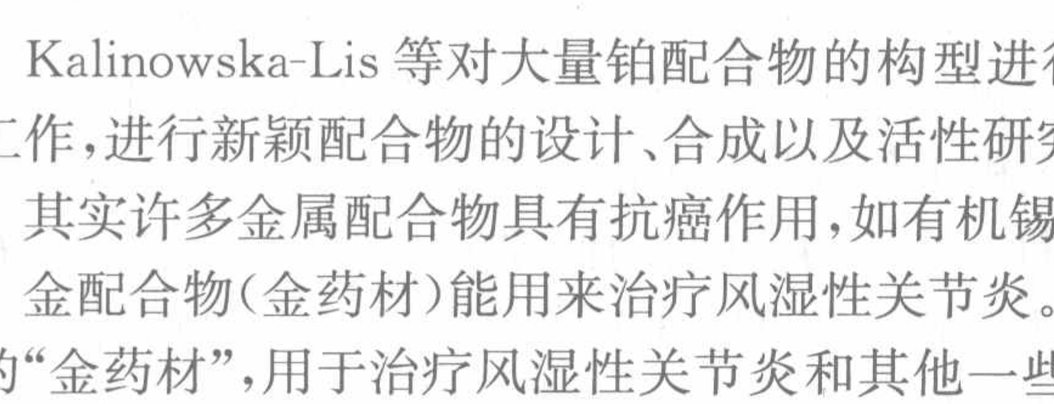
图1-11　卤茂金属和膦-金配合物

Kalinowska-Lis等对大量铂配合物的构型进行了详细总结，对于从事铂配合物药物研究工作，进行新颖配合物的设计、合成以及活性研究是很重要的参考。

其实许多金属配合物具有抗癌作用，如有机锡配合物，在此不再详述。

金配合物(金药材)能用来治疗风湿性关节炎。以金为中心离子形成的某些配合物是著名的“金药材”，用于治疗风湿性关节炎和其他一些炎症。早在1929年，法国医生就用金的配合物来治疗风湿性关节炎和减少某些病例的痛苦，不过由于早期出现中毒现象及偶然死亡，后来治疗关节炎就被可的松代替，但可的松的副作用以及改进了对金配合物用量的控制，使得金疗法在20世纪70年代又开始复兴。目前出售的金药材大约有三十余种，已知的金药材大都是Au(Ⅰ)的配合物。

第一代金药材在结构上属于α-硫醇取代衍生物形成的低聚配合物，见图1-12。



AuSTm　　AuSTg

图1-12　第一代金药材

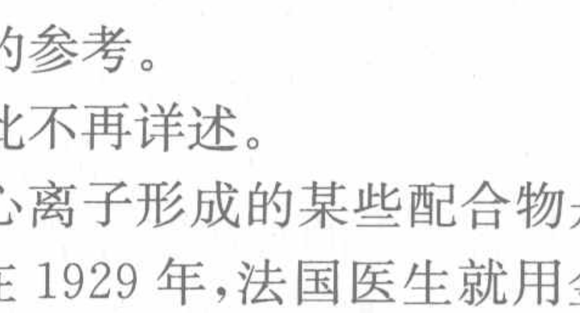


图1-13　第二代金药材

第二代金药材除含有 Au—S 键外，还有叔磷与 Au(Ⅰ)的配位键，见图 1-13。

金的配合物也具有抗炎症的功效，现在已合成了大量这类配合物。

金属配合物还可作为解毒剂。许多重金属元素(如 Hg，Pb，Cd 等)都是有毒的，轻金属 Be 毒性也很大(致癌、铍肺病)，钡离子也可致死。有害金属在体内无法靠机体自身转化为无毒物质排出，一般可选择合适的配体与其配位而排出体外，这种方法称为配体疗法，所用的配体称为解毒剂。作为一个解毒剂它应当满足以下的条件：第一，由于配体在体内不是和游离的金属离子结合，而是从金属-生物配合物中取代出生物配体，或者说从金属-生物配合物中提取金属离子，因此配体与金属离子形成的配合物的稳定性必须大于该金属与体内生物配体形成配合物的稳定性；第二，配体及其与金属形成的配合物必须对人体无毒性并应有较高的配位选择性；第三，形成的配合物应易溶于水中，以便于排出体外。见表 1-1。

表 1-1　解毒剂及其有害金属的消除

解 毒 剂	配位原子	有害金属离子
2,3-二巯基丙醇(BAL)	S	Hg^{2+}、Hg^{+}、Cd^{2+}、Pb^{2+}、Bi^{3+}、Sb^{3+}
D-青霉胺	S、O、N	Cu^{2+}
半胱氨酸	S、N、O	Co^{2+}
$Na_2CaEDTA$	O、N	Na^{+}、K^{+}、Ca^{2+}、Al^{3+}、U^{6+}、Cu^{2+}、Pb^{2+}、Co^{2+}
金黄素三羧酸	O	Be^{2+}
二乙氨基二硫代甲酸钠	S、N	Ni^{2+}
8-羟基喹啉	O、N	Fe^{3+}

铅的慢性中毒导致贫血、损害神经及肾脏。可以注射按一定比例溶于生理盐水或葡萄糖溶液中的 $Na_2[Ca(EDTA)]$来治疗铅中毒，因 $EDTA^{4-}$ 与 Pb^{2+} 形成稳定的配离子 $[Pb(EDTA)]^{2-}$，生成的$[Pb(EDTA)]^{2-}$与剩余的$[Ca(EDTA)]^{2-}$可从尿液中排出。

汞蒸气、烷基汞及其衍生物以及某些无机汞化合物都可能导致中毒，人若内服 0.2～0.4 克 $HgCl_2$ 会死亡；更常见的中毒方式是慢性汞中毒，症状为动作震颤、牙床发炎、神经及肾脏等遭损害。汞的有效解毒剂为 1,2-二巯基丙醇($SHCH_2CH(SH)CH_2OH$，BAL，路易氏毒气解毒剂)。解毒方法为：将 BAL 溶于花生油中约 10%溶液做肌肉注射。对解除汞中毒有疗效，机理是通过两个 S 与 Hg^{2+} 形成稳定配合物。

D-青霉胺解毒剂，化学式为 $CH_3C(CH_3)(SH)CH(NH_2)COOH$。D-青霉胺和铜生成相对分子质量为 2 600 的深紫色配合物$[Cu_{14}(pen)_{12}Cl]$，其中心 Cl 原子被 8 个铜原子包围，Cu 原子又被 12 个青霉胺的硫原子桥联，后者又另和 6 个 Cu 原子配合。D-青霉胺常用来排除体内积累的铜和 Wilson 病。遗传性铜代谢障碍的 Wilson 病患者的肝和脑中铜的含量比正常人高数倍到数十倍。Cu 的积累会引起肝硬化、坏死、神经系统紊乱等。D-青霉胺是 Wilson 病的有效药物，每天 1～2 克的剂量能使初疗者排出 8～9 mg Cu^{2+}，并不会引起正常储藏铜的释放。

1.3　配合物作为先进纳米机器的应用前景

Pauling 曾写过《分子建筑术》一书，对于人们认识微观世界的分子结构产生了重要的影

响。目前配位化学在构建分子类构件或分子级的构筑块方面具有强大的功能，如各种三角形、正方形、六角形等形状的分子，对于梯子状、砖状、皇冠状、项链状、箱子状、笼状等形状的分子构造也是得心应手。将机器的概念扩展到分子水平就是分子水平的机器，作为分子机器的一个重要条件是其组成部分有相对大的运动，而这种运动往往对应着化学反应的发生，因此化学家在这个领域正是大显身手的时候。在迈向先进纳米或分子机器方面，配位化学也有重要的贡献，如基于轮烷和索烃的分子机器、分子开关等。因此讲到配合物作为先进纳米机器的应用就是开发功能性，这是国内外配位化学家一直追求的研究目标，但是对于配合物功能化的开发与拓展应遵循实事求是的原则，也就是要有严谨的科学态度，不宜盲目在配合物研究中追求功能性。

著名的化学家 F. A. Cotton 主要研究具有金属-金属键的配合物，这些配合物具有潜在的功能性和应用性(如分子导线、磁性等)。F. A. Cotton 对科学研究的态度十分严谨，他认为科学家不应去做应用研究，因为这是工业化学家的事，而且现实中确实存在许多优秀的工业化学家。

1989 年有研究者发表了一篇有关 $Cp^* Tc_2O_3$ 的论文($Cp^* = C_5Me_5$)，报道这个结构是无限线型链$[TcO_3TcCp^*]_n$(见图 1-14)，黄色柱状晶体，$Pmnm$，$a=5.946(5)$Å，$b=8.697(4)$Å，$c=10.630(7)$Å，$V=5\,497.0$Å^3，$Z=4$，$R=0.059$，$R_w=0.044$，GOF=2.19，并报道 Tc—Tc 的距离为 1.867(4)Å，这是迄今为止最短的距离，在此之前 F. A. Cotton 报道了 $K_2Tc_2Cl_6$ 配合物中 Tc—Tc 的距离为 2.045Å。F. A. Cotton 认为这个键长是绝对不可信的，他检查了他们的晶体结构数据，认为有可疑之处，并认为是不正确的，他认为得到这么短的键长要么晶体是孪晶或者是无序造成。

F. A. Cotton 认为可能在结构解析上有错误，因此他想再重新解析这一结构，结果做了几年的实验也不能重复文献上的实验结果，那么是 F. A. Cotton 的实验技术有问题，还是另有其他原因呢?

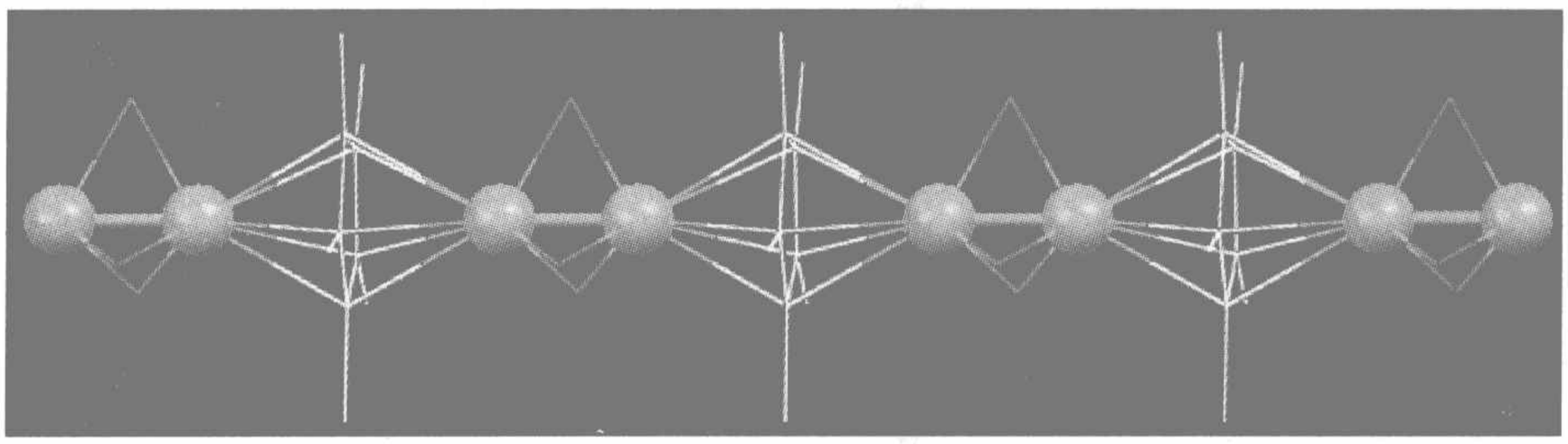


图 1-14　文献报道的 $Cp^* Tc_2O_3$ 结构

F. A. Cotton 想到有一个化合物与上述的化学式类似，$Cp^* ReO_3$，文献上报道它总是形成孪晶，因此这一结构未能解出来；F. A. Cotton 在想 $Cp^* Tc_2O_3$ 是不是 $Cp^* TcO_3$？它也有着相同的孪晶现象？值得注意的是这两个化合物的晶胞参数几乎相同。F. A. Cotton 重新解析了 $Cp^* ReO_3$ 的晶体结构，有趣的是，晶体是孪晶又是无序的，这个化合物由 $Cp^* ReO_3$ 分子构成，以孪晶无序形式排列，结果看起来形成了$(Cp^* ReO_3Re)_n$ 的链，似乎相应于组成 $Cp^* Re_2O_3$。通过比较 $Cp^* ReO_3$ 和 $Cp^* Tc_2O_3$ 的结构解析以及比较两者的 IR 谱 M—O 伸缩振动，只相差 1 cm^{-1}，这种情况对于 Tc 与 Re 来讲是不可能的。F. A. Cotton 获得的结论是不仅 $Cp^* Tc_2O_3$ 不存在，类似的 $Cp^* Re_2O_3$、$Cp^* TcO_3$ 也不存在。这就解释了非常熟练

的化学家一直不能制得 $Cp^*Tc_2O_3$ 及 Cp^*TcO_3 的原因。那么为什么 Kanellakopulos 等报道了 $Cp^*Tc_2O_3$ 的结构呢？最后的结论只能是：一些不幸的人(或粗心者)在整个合成实验过程中用的药品是 $Re_2(CO)_{10}$ 而根本不是 $Tc_2(CO)_{10}$，制得的化合物只能是 Cp^*ReO_3。像这样一类严重的错误在科学研究中时有发现，所以做科研需要本着严谨、认真的态度。

习题

1. 配合物有广泛应用，主要体现在材料与药物应用上，请总结一下配合物作为药物应用的特点。
2. 生物体系中存在大量的金属酶与金属蛋白，请简述必需元素与有毒元素。
3. Lehn 教授不断提出对于超分子化学研究富有启发性的思想，请简要叙述最近 Lehn 教授提出的 constitutional dynamic chemistry 的含义。
4. 我国的配位化学研究在 1978 年以后得到巨大发展，无论是研究人员的素质，还是研究的仪器设备以及研究取得的成果都是前所未有的，请简要论述我国化学家在功能配合物研究中取得的成绩。
5. 光合作用是绿色植物吸收阳光能量制造有机物并释放氧的过程，对于光合作用以及相关研究已被授予多项诺贝尔奖，请简要概述这些诺贝尔获奖成就。
6. 请简要叙述分子病的成病原因以及治疗原则。
7. 顺铂治疗癌的机理是什么？

第 2 章　配合物合成与晶体培养

2.1　配合物合成

对于配合物的研究首先需要获得配合物材料，然后才能有效研究材料的性质与结构。因此配位化合物的合成是配位化学十分重要的内容。合成方法多种多样，但可以从合成原料、合成溶剂、合成方法、pH、合成温度、合成助剂等多方面来讨论。随着对配位化合物研究的深入，人们已总结出许多方法。总体而言，从存在形态来分，有溶液法、固相法和气相合成法；从合成条件分，有高压和低压、高温、中温和低温合成法；另外，随着合成技术与手段的进步，发明了一些特殊合成方法，如极端条件下的合成方法。从目前在配合物合成中使用的方法来看，在有机和无机材料中使用的方法都有可能在配合物合成中得到应用；事实上，从配合物合成的历史来看，配合物合成方法基本是从有机和无机合成方法移植过来的。

配位化合物除经典的 Werner 化合物外，随着研究的深入，许多新型配合物（如金属 π 配合物、夹心配合物、笼状配合物、分子氮配合物、大环配合物、超分子配合物、高维配位聚合物、有机金属配合物和簇合物等）不断被合成与开发，促进了合成方法的创新。经典配合物主要由溶液化学发展而来，水溶液中以 H_2O、NH_3、OH^-、卤素离子、CN^-、SCN^- 等为配体的配合物研究得比较早、也比较充分；随着新颖化合物的合成，非水溶液与固相配合物合成化学得到了迅速发展。从配合物反应的观点来看，一般把合成方法归纳为：直接法化合反应；组分交换法；氧化还原反应法，在制备过程中发生了氧化还原反应，如电化学合成方法等；特殊化合物合成；配体模板法等。有关配合物合成在不同的书籍中有不同的论述，但重要配合物的合成对配位化学的发展有重要影响，可能导致深远的变革，如 I. D. Williams 等合成的 $[Cu_3(TMA)_2(H_2O)_3]_n$（TMA = 均苯三甲酸根）对于合成新颖三维孔洞材料起到了重要作用，见图 2-1。

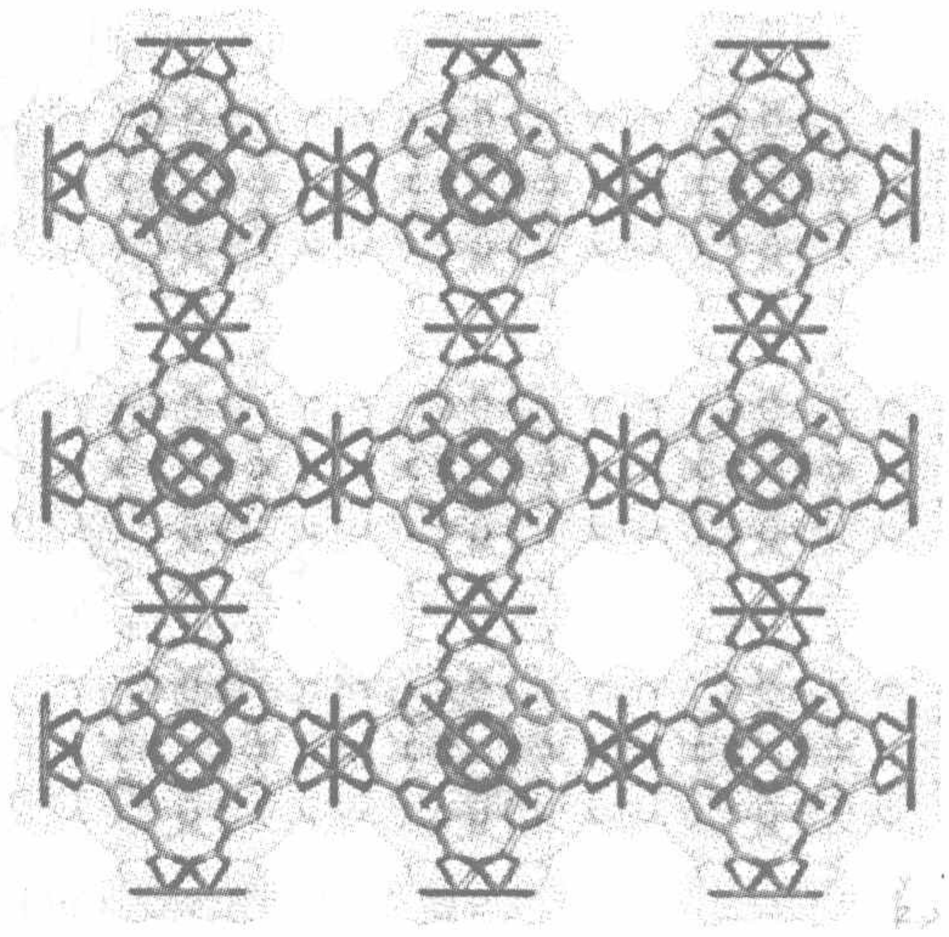


图 2-1　$[Cu_3(TMA)_2(H_2O)_3]_n$ 配合物的三维结构

本文对目前配合物合成中一些常用与重要方法进行介绍。

2.1.1　经典溶液合成法

经典溶液合成法是将反应物用一种或多种溶剂溶解，然而混合反应，可以直接或通过一段时间的反应析出固体产物，可以加热、静置合成配合物，本质是配合物在过饱和溶液中析

出。经典溶液合成法看似简单，实际上如果应用好这种方法，则能合成多种多样的配合物。在配合物合成中，往往这种经典的方法是最先使用的，若这种方法不适于合成目标配合物或希望合成更多新的配合物，可以进一步选用其他方法。合成过程中多种因素会影响到配合物的合成，如 pH、温度、溶液混合顺序、原料之间的配比、不同盐类的使用、模板剂的使用与否以及溶剂等。例如，利用 1,4 -对苯二甲酸与锌盐的合成过程中条件的差异，可获得多种配合物。

在经典溶液合成法中，常会发生有趣的现象，如在 Cu^{2+} /1,4 - bdc/phen 体系中利用经典溶液合成法可以获得两个化合物，分别为$\{[Cu(1,4-bdc)(phen)(H_2O)]\cdot(H_2O)(DMF)\}_n$(1)，分子结构是一维链；[Cu(1,4 - bdc)(phen)(H_2O)](2)，分子结构是单核。化合物合成：将 0.5 mmol $CuCl_2\cdot 2H_2O$加入到含有 0.5 mmol 的 1,4 -对苯二甲酸和0.5 mmol phen 的 20 mL DMF溶液中，搅拌溶液半小时，有一些沉淀生成，过滤，滤液室温放置约一个月，获得蓝色晶体(1)；再放置两个月，晶体(1)转变为蓝色晶体(2)，结构分别见图 2 - 2 和图 2 - 3。两者在放置过程中出现了晶体到晶体的转换，这种转换应该是动力学稳定的产物转化为热力学稳定的产物。

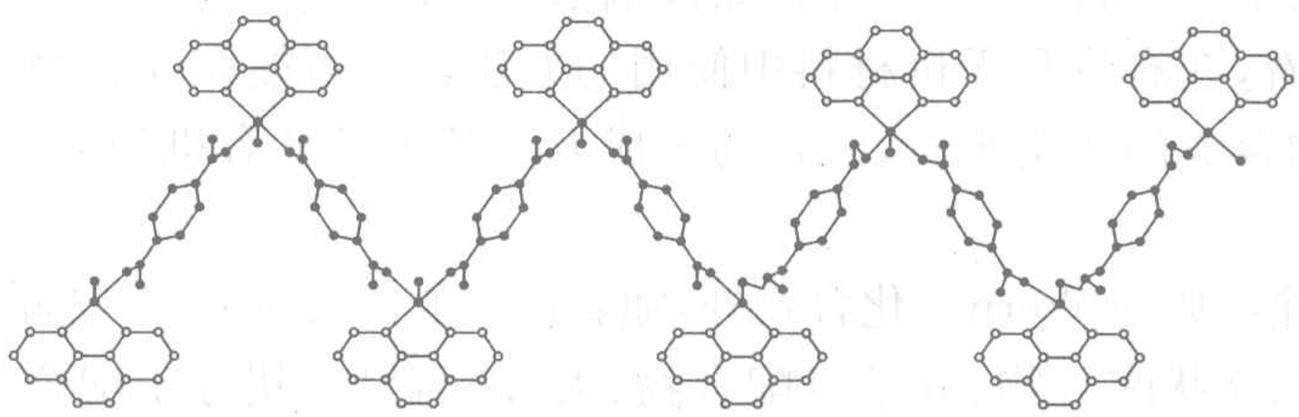


图 2 - 2　配合物$\{[Cu(1,4-bdc)(phen)(H_2O)]\cdot(H_2O)(DMF)\}_n$ 的结构

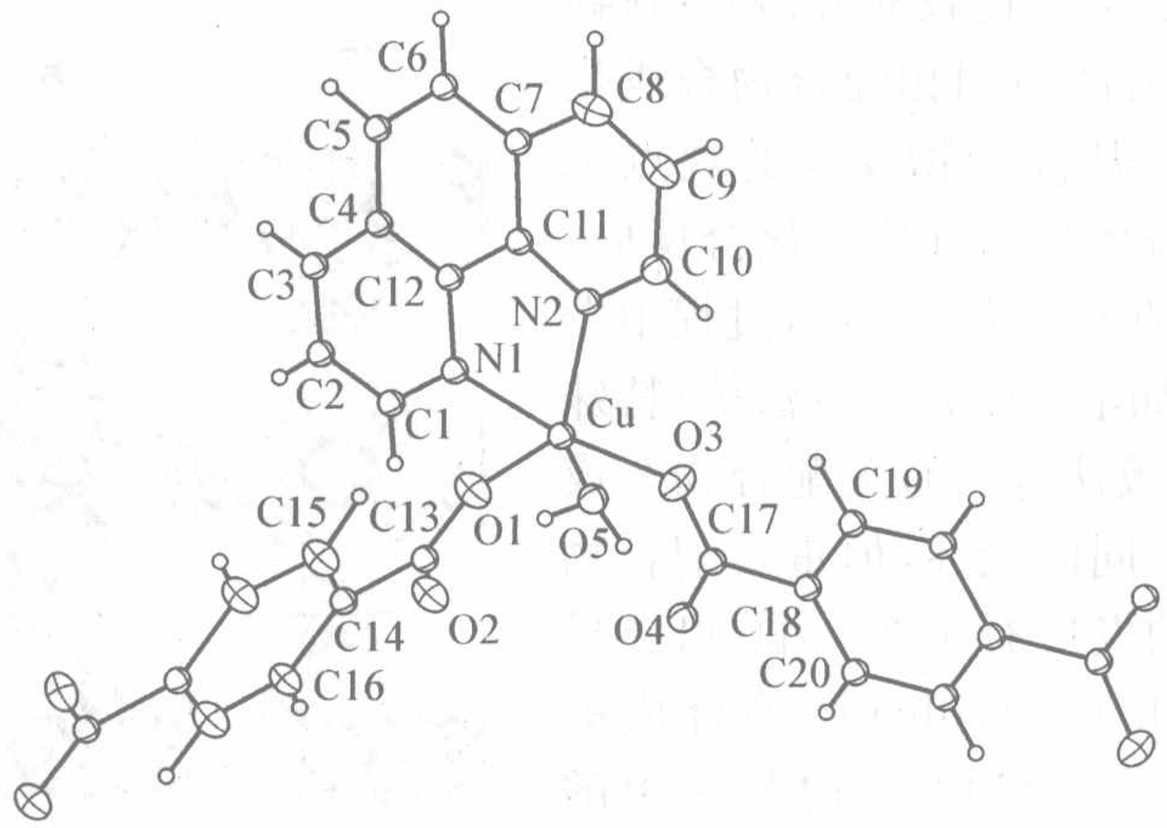


图 2 - 3　配合物[Cu(1,4 - bdc)(phen)(H_2O)]的结构

2.1.2　扩展经典溶液合成法

扩展经典溶液合成法的实质是溶液分层，利用溶剂的密度差异，对包含不同原料的起始溶液进行分层，在重力作用下不同层的溶液进行扩散，扩散过程就是溶液逐渐混合的过程，将有可能产生反应物之间的反应，产生新的配合物。由于扩散较为缓慢，有良好晶体析出的可能。常见的分层是两层或三层。这种扩散方法最好用比较细的管子来做，但太细的管子扩散时间

比较长，常用的管子为 0.5 cm 到 1 cm 管径，管子长度则按要求可长可短（一般25 cm长）。因为溶液的高度与原料的量成正比，通过高度的控制可以调节溶液的量、原料之间的比例以及扩散速率等。一般在使用这种方法时，先用两层，若立即在两层溶液的界面出现沉淀，则可以再引入一层溶剂中间层，通过调节溶剂层的高度可以控制扩散的速率，而且也可以通过调节溶剂层中溶剂之间的比例来控制扩散速率。溶液扩散方法中溶剂的使用十分重要，要考虑到不同溶剂之间的互溶性，因此若两种或多种溶剂的互溶性不好，则在界面的扩散不理想，不利于新化合物的形成，通常使用的溶剂组合为甲醇/水、DMF/水、甲醇/DMF 等。通过大量的溶液扩散实验发现，若将这种方法应用好，可以合成热力学稳定、动力学稳定的化合物或通过经典溶液法、水热合成方法等合成的化合物。例如，在 Cu^{2+} /H_2sal（水杨酸）/4，4′-bipy 体系中，通过溶液分层扩散总共合成了六个化合物，这六个化合物如下。零维：化合物 1 为 $[Cu_2(Hsal)_4(4,4'\text{-bipy})(H_2O)_2(DMF)_2]$；一维化合物 3 个：化合物 2 为 $\{trans\text{-}[Cu(Hsal)_2(4,4'\text{-bipy})](DMF)\}_n$，化合物 3 为 $\{cis\text{-}[Cu(Hsal)_2(4,4'\text{-bipy})](2H_2O)\}_n$，化合物 4 为 $[Cu_2(Hsal)_4(4,4'\text{-bipy})]_n$；二维化合物 1 个：化合物 5 为 $\{[Cu(Hsal)_2(4,4'\text{-bipy})](H_2O)(H_2sal)\}_n$；三维化合物 1 个：化合物 6 为 $[Cu(sal)(4,4'\text{-bipy})]_n$。

合成使用 0.8 cm 直径的管子，这些化合物的合成如下。化合物 1 的合成：用三层溶液，底层为 4 mL 水包含 0.05 mol/L 的 $Cu(CH_3COO)_2\cdot H_2O$，中间层为 4 mL DMF 溶液包含 0.05 mol/L 吡嗪和 0.2 mol/L 水杨酸，上层为 4 mL 甲醇包含 0.05 mol/L 4，4′-联吡啶，几天以后得到天蓝色晶体。化合物 2 的合成：可以用两层或三层分层方法均可以获得目标化合物，两层溶液分层法如下，底层是 DMF 与水 1∶1 溶液 1.5 mL，含 0.05 mol/L 4，4′-联吡啶，上层为 1.5 mL 甲醇溶液，包含 0.05 mol/L $Cu(CH_3COO)_2\cdot H_2O$ 和 0.20 mol/L 水杨酸，几天后获得天蓝色晶体。化合物 3 的合成：用三层溶液分层方法来合成，底层为 2.5 mL 水溶液包含 0.025 mol/L 4，4′-联吡啶，中间层为 1.0 mL 水与甲醇 1∶1 的混合溶剂，上层为 1.5 mL 甲醇溶液包含 0.05 mol/L $Cu(CH_3COO)_2\cdot H_2O$ 和 0.20 mol/L 水杨酸，几天以后获得深蓝色晶体。化合物 4 的合成：与合成化合物 3 的溶液浓度、溶剂一样，只是没有中间层。化合物 5 的合成：用三层溶液分层方法进行合成，底层为 7 mL 水溶液，包含 0.05 mol/L $Cu(CH_3COO)_2\cdot H_2O$，中间层是 4 mL 甲醇与水 1∶1 混合溶剂，包含 0.05 mol/L吡嗪和 0.2 mol/L 水杨酸，上层为 7 mL 甲醇，包含 0.05 mol/L 4，4′-联吡啶。化合物 6 的合成：用三层溶液混合法合成，底层为 5 mL 水溶液，包含 0.2 mol/L 4，4′-联吡啶，中间层为2 mL甲醇和水 1∶1 混合溶剂，上层为 5 mL 甲醇溶液，包含 0.05 mol/L $Cu(CH_3COO)_2\cdot H_2O$和 0.2 mol/L 的水杨酸，几天以后获得绿色晶体，将绿色晶体在真空条件下抽滤 2 小时，获得配合物 6。

这六个化合物的结构见图 2-4 至图 2-9。

这六个配合物均通过溶液分层方法获得，合成过程中考虑合成条件充分变化对配合物合成的影响，仔细控制合成条件并做大量观察实验，最终合成出六个配合物，这六个配合物的空间维数从零维到三维均覆盖到了，而且发现有动力学与热力学稳定的产物，水杨酸的脱氢形式也有三种：完全脱氢、脱一个氢以及以中性配体存在。通过合成的六个配合物的结构分析，可以相信应该还可以合成这个体系新的配合物。三维配合物通过甲烷储存实验，表明有很强的储存能力。从这个例子看出，只要将溶液分层方法应用好，在配合物合成中能发挥十分重要的作用。如果有耐心探索，只要运用这种溶液分层方法就可能合成你希望的目标配合物。

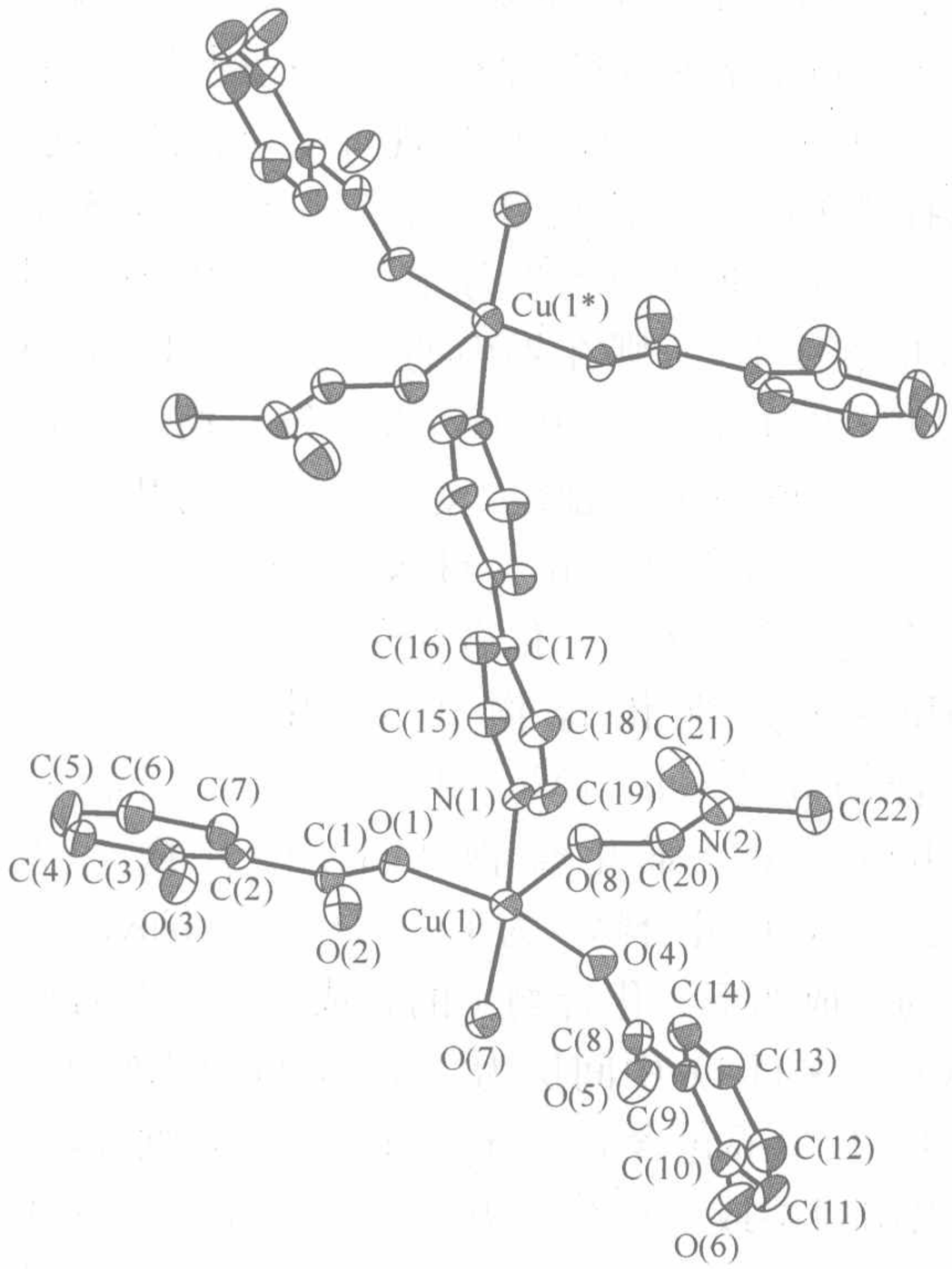


图 2-4　配合物$[Cu_2(Hsal)_4(4,4'-bipy)(H_2O)_2(DMF)_2]$的结构

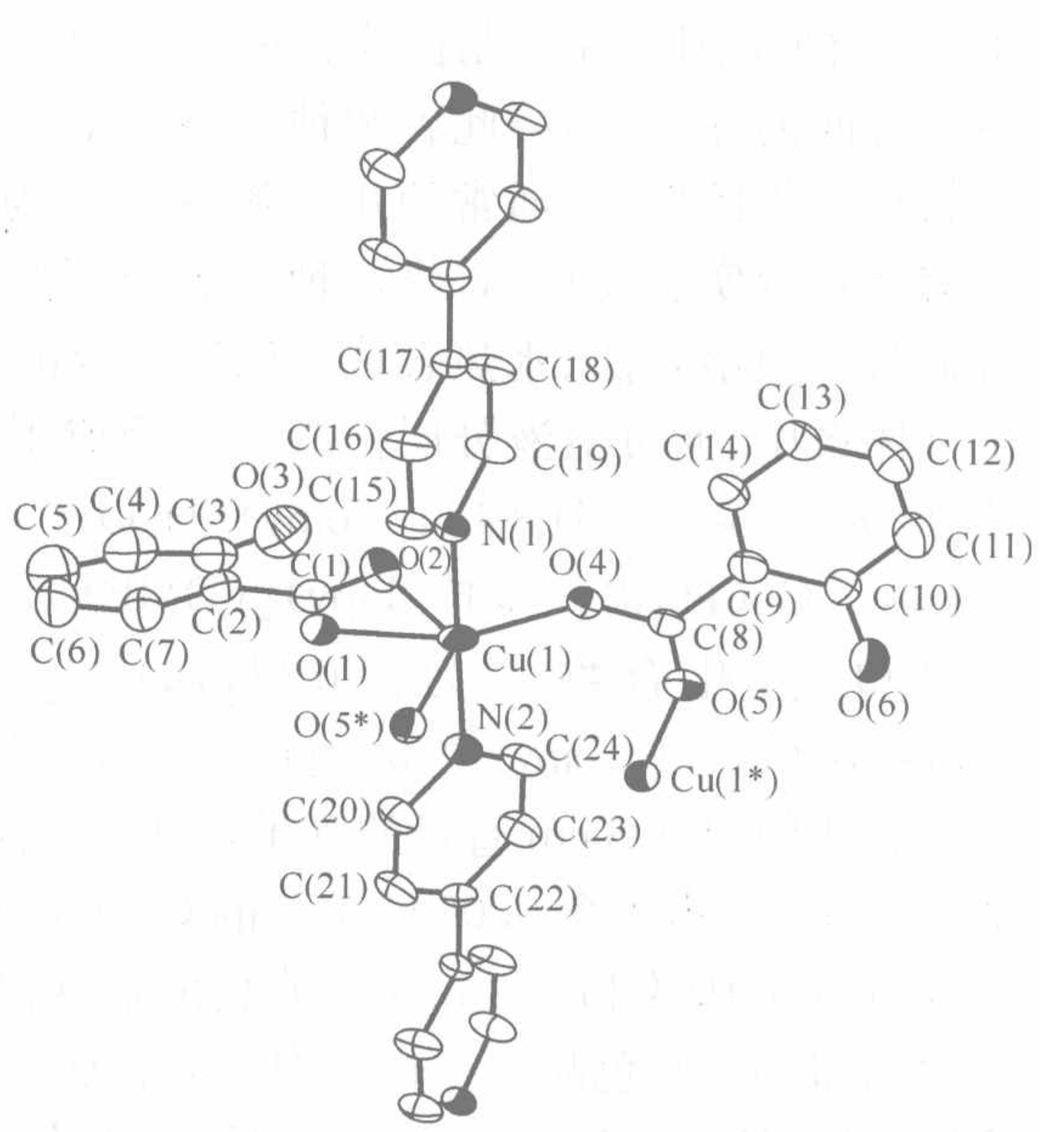


图 2-5　配合物$\{trans-[Cu(Hsal)_2(4,4'-bipy)](DMF)\}_n$的结构

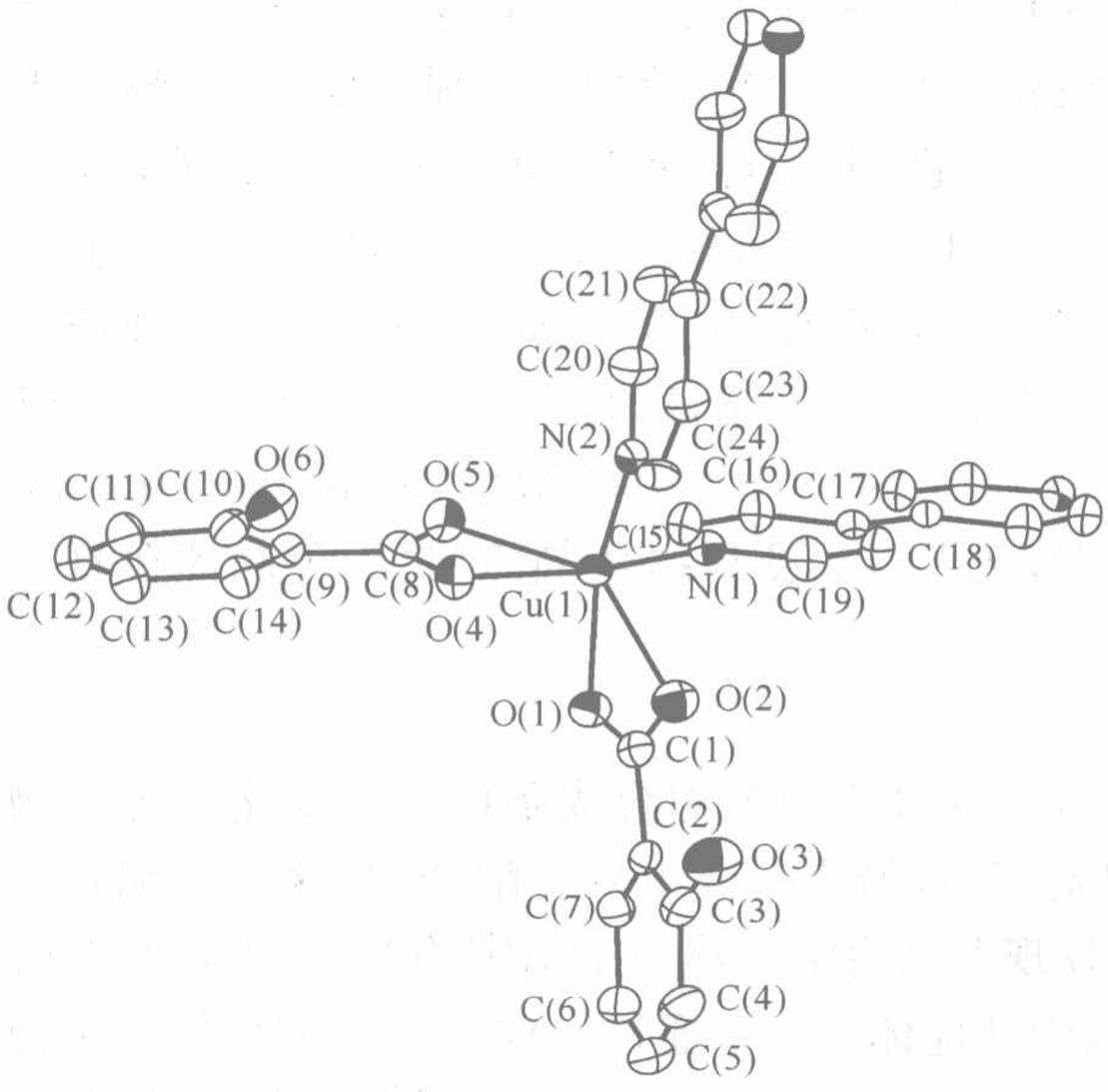


图 2-6　配合物$\{cis-[Cu(Hsal)_2(4,4'-bipy)](2H_2O)\}_n$的结构

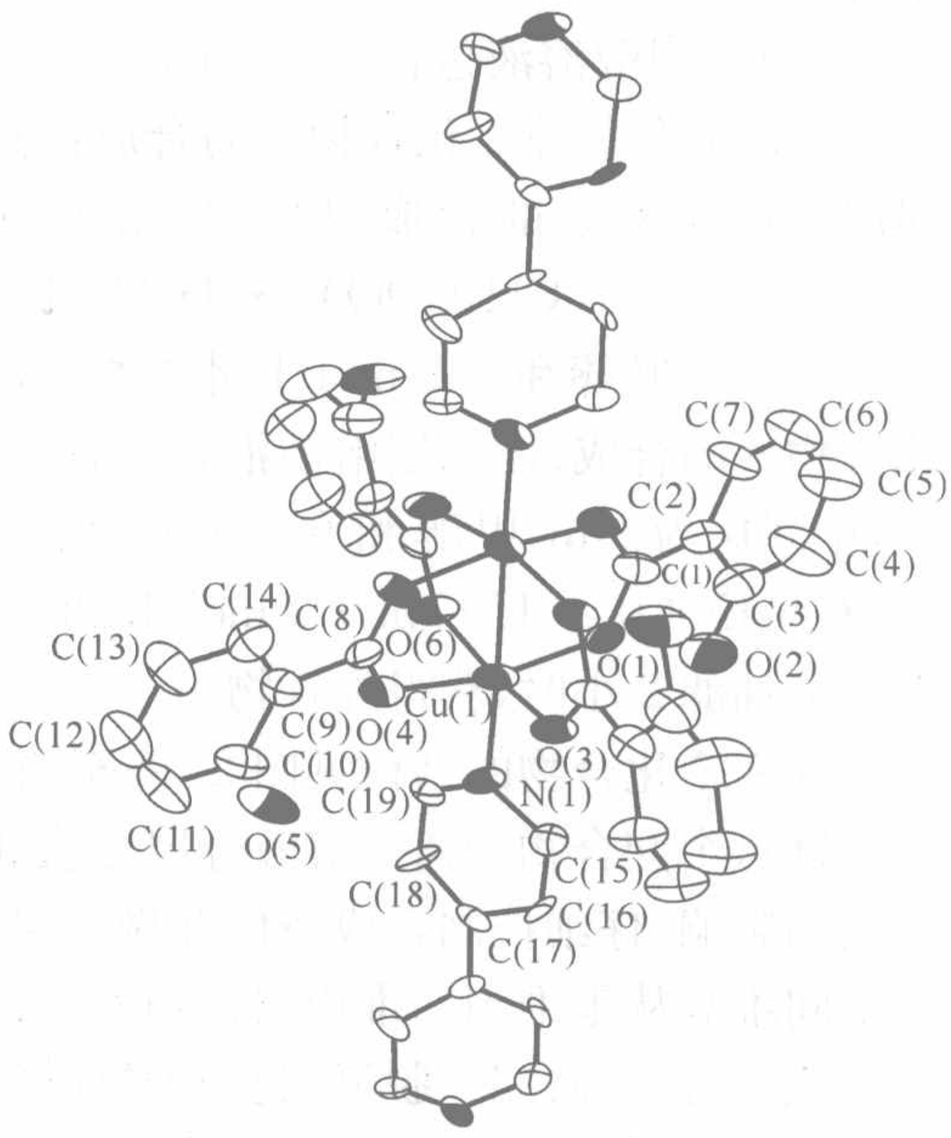


图 2-7　配合物$[Cu_2(Hsal)_4(4,4'-bipy)]_n$的结构

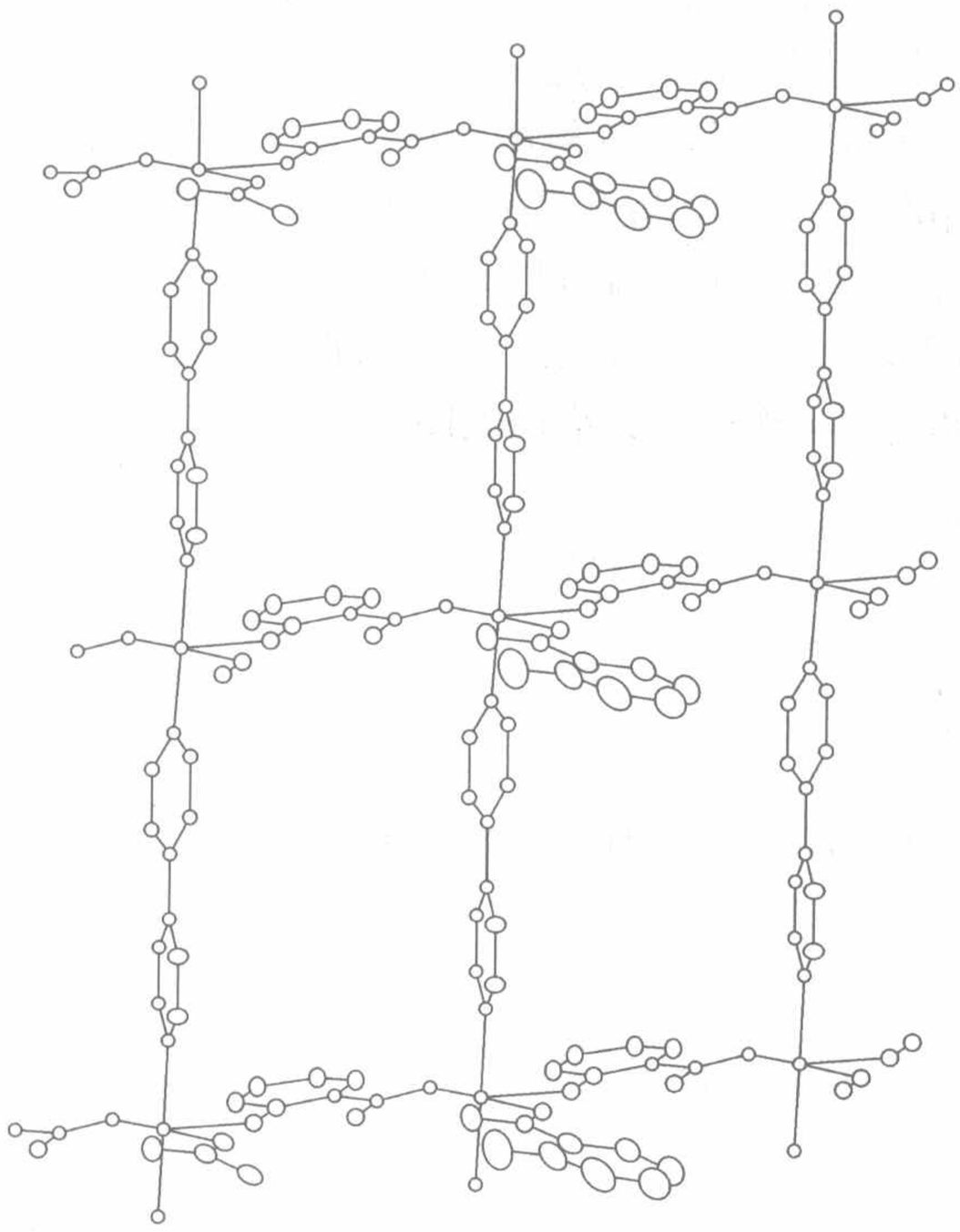


图 2－8　配合物$\{[Cu(Hsal)_2(4,4'-bipy)](H_2O)(H_2sal)\}_n$的网络结构

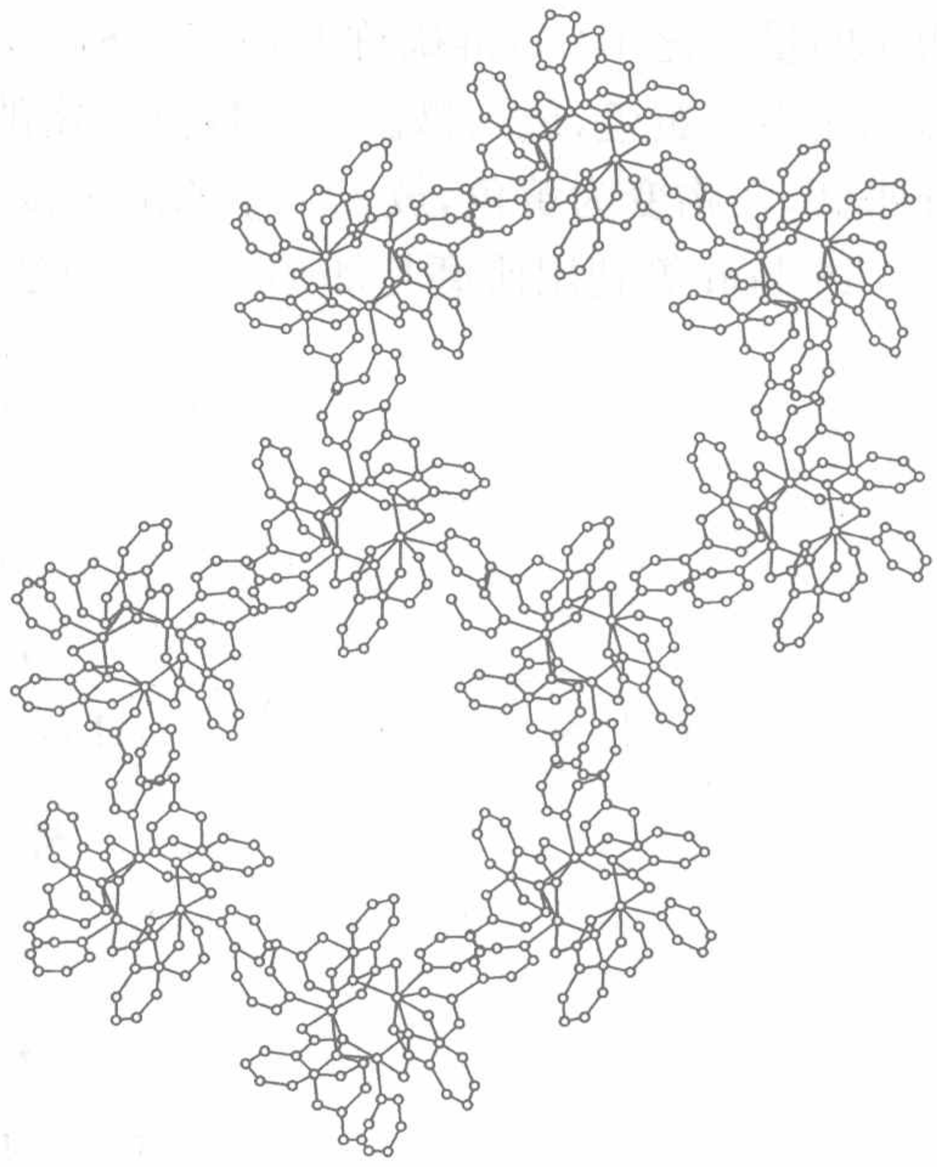


图 2－9　配合物$[Cu(sal)(4,4'-bipy)]_n$的三维结构

2.1.3　固相合成法

固相合成有低温与高温之分，在配合物合成中高温固相合成很少使用，应用比较广泛的是低温固相合成。固相反应不用溶剂，一般产率较高，制备方便简单。固相反应与液相反应有显著差异：溶液反应要求反应物在溶剂中溶解，若反应物不能在溶剂中溶解，则不适用溶液法制备配合物（溶液中出现的晶体到晶体的转换或产物之间的转换则另当别论），但固相合成法就不存在这个问题；溶液合成要求生成的产物在溶剂中能析出，若溶解度很大，不易获得固体产物或者在溶剂蒸发过程不易获得良好质量的晶体；有些反应在溶液中不能发生，但在固相合成状态却容易生成，而且反应很快完成，表明溶剂对反应有时影响巨大；一般固相反应容易得到动力学控制的中间态化合物，对于反应机理的研究提供了一些便利，但溶液反应则要复杂得多；固相反应往往具有较高的产率，而有些溶液反应产率较低，如用多吡啶胺合成九核金属串时，其产率远低于 1%。

固相合成反应在合成新颖配合物方面有重要应用。例如，系列化合物 $RE(L)_3 \cdot 4H_2O$（RE＝镧系元素；L＝苯羟乙酸根）可以利用固相合成方法合成，具体如下：分别准确称取 1.5 mmol $RECl_3 \cdot xH_2O$ 和 4.5 mmol 苯羟乙酸（HL）混合放置于玛瑙研钵中，进行充分研磨，研磨初期就有明显的刺激性气味的气体放出，出现了潮湿现象，逐渐明显直到发黏呈糊状，继续快速研磨，糊状逐渐变干，约 1.5 小时后停止研磨。将研磨物置于 55℃恒温烘箱 3 小时后取出，继续研磨 1 小时，再置于 55℃恒温烘箱过夜后取出，继续研磨直到无刺激性气味的气体放出，约 1.5 小时后停止，将所得到的混合物全部转移到砂芯漏斗中，用无水乙醇和无水乙醚各洗涤三次（每次 8～10 mL），得配合物 $RE(L)_3 \cdot 4H_2O$。与液相法相比，采用

低温固相反应法合成的四种稀土配合物具有产率高、节省溶剂、污染小、便于操作和控制的优点，因此在合成这类配合物时固相合成法是可以优先考虑的方法。

还可以结合微波进行固相合成。有人利用微波固相合成赖氨酸锌配合物，具体如下：按物质的量之比 1∶1，准确称取赖氨酸和二水醋酸锌，混合后置于玛瑙研钵中研磨，颜色由浅棕色变为浅黄色，放入微波炉中控制一定的条件加热，温度不超过 100℃，加热完毕后，再充分研磨，产物变为黄色，放入无水乙醇中浸泡，重复过滤 3 次，抽滤，干燥后即得产品。

Pichon 等利用研磨与加热结合的方法获得晶体产物，合成路径见图 2-10。

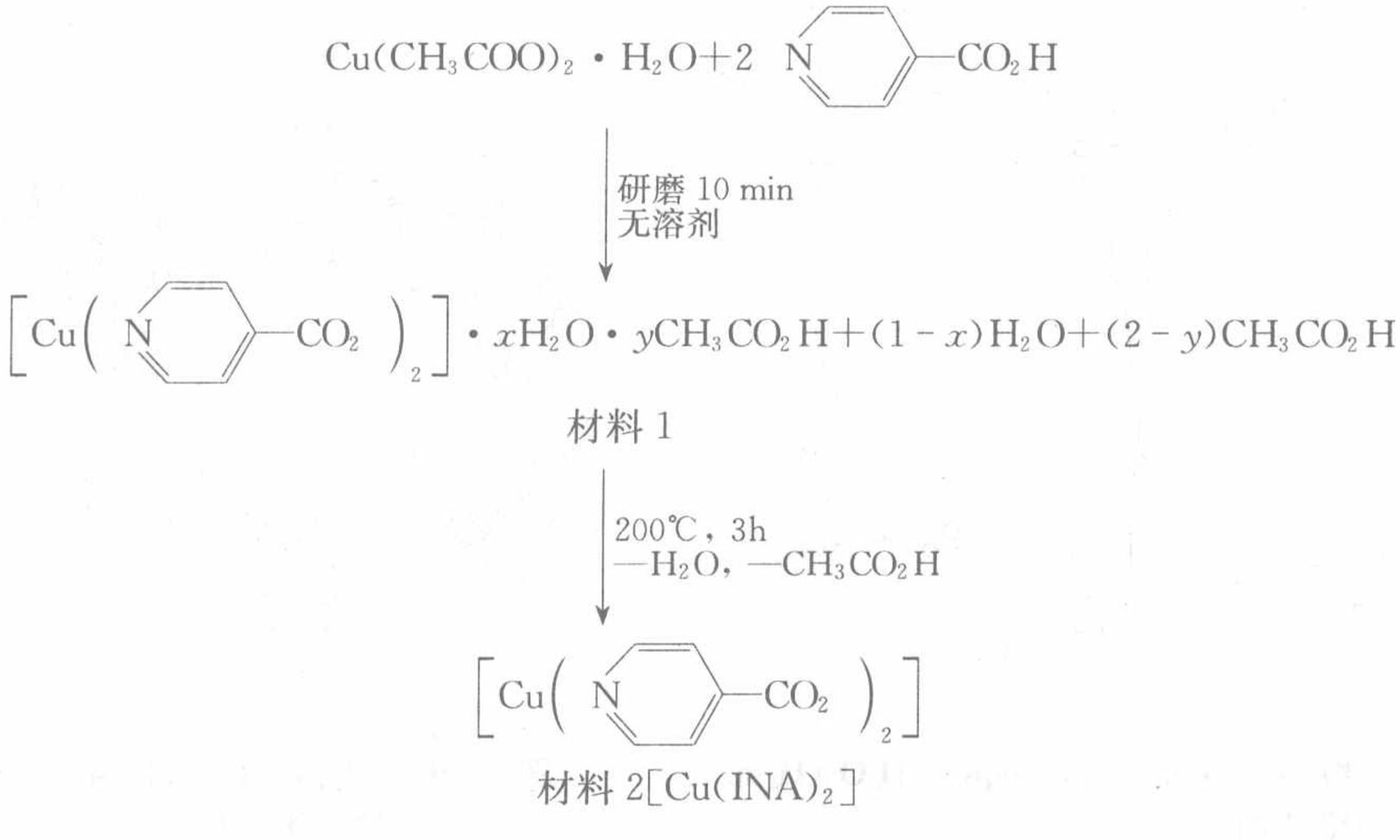


图 2-10　Pichon 等固相合成配合物图示

化合物 1 为 $Cu(INA)_2 \cdot 0.5H_2O$，是如此合成的：在一个 20 mL 钢质容器中加入 $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$(0.203 g，1.0 mmol)，异烟酸(HINA，0.252 g，2.0 mmol)以及一个钢球，振摇研磨 10 min。化合物 2 是通过对化合物 1 在 200℃下加热 3 小时获得的。

2.1.4　电化学合成方法

电化学合成也叫电解合成，是利用电解手段在电极表面进行电极反应从而生成新物质的一种合成方法。与其他配合物合成方法相比，电化学合成方法目前应用还较少，但这种方法有如下特点：电化学合成反应无需有毒或有危险的氧化剂和还原剂，电子本身就是清洁的反应试剂。因此，在反应体系中除原料和生成物外，通常不含有其他反应试剂，故合成产物易分离、易精制，产品纯度高，副产物少，可大幅度降低环境污染，合成具有较高的安全性。在电化学合成过程中，通过改变电极电位可以合成不同的产品，同时也可以通过控制电极电位使反应按预定的目标进行，从而获得高纯度的目标产物，具有较高的产率及选择性。在合成过程中，电子转移和化学反应这两个过程可同时进行。因此，与非电化学合成方法相比，往往能缩短合成工艺，能减少合成成本、降低环境污染。电化学合成通常在常温、常压下进行，反应条件较为温和，能耗也较低。电化学合成方法在绿色化学与清洁合成中有重要应用，因此该项合成技术发展较快，目前在工业上已得到较为广泛的应用，如应用于各种新材料、水处理剂、涂料、化工原料、催化剂、染料、药物、农药、香料、有机试剂、氨基酸等精细化学品和有机中间体的合成。

配合物$[(2,2'-\text{bipy})_2Cu(PhCOO)(ClO_4)(\text{benzil})]$可以进行电化学合成：Pt 作阳极，Cu 作阴极，合成体系是 Ar 气氛，称取 0.062 6 克安息香，0.070 9 克 2,2′-联吡啶，0.036 6 克苯甲酸

溶解在 20 mL CH_3CN 中，加入少量 Et_4NClO_4 作为支撑电解质，起始电压为 5 mA/cm²，电解以后，溶液进行过滤，滤液室温放置数天得到蓝色晶体[$(2,2'-bipy)_2Cu(PhCOO)(ClO_4)(benzil)$，见图 2-11]。

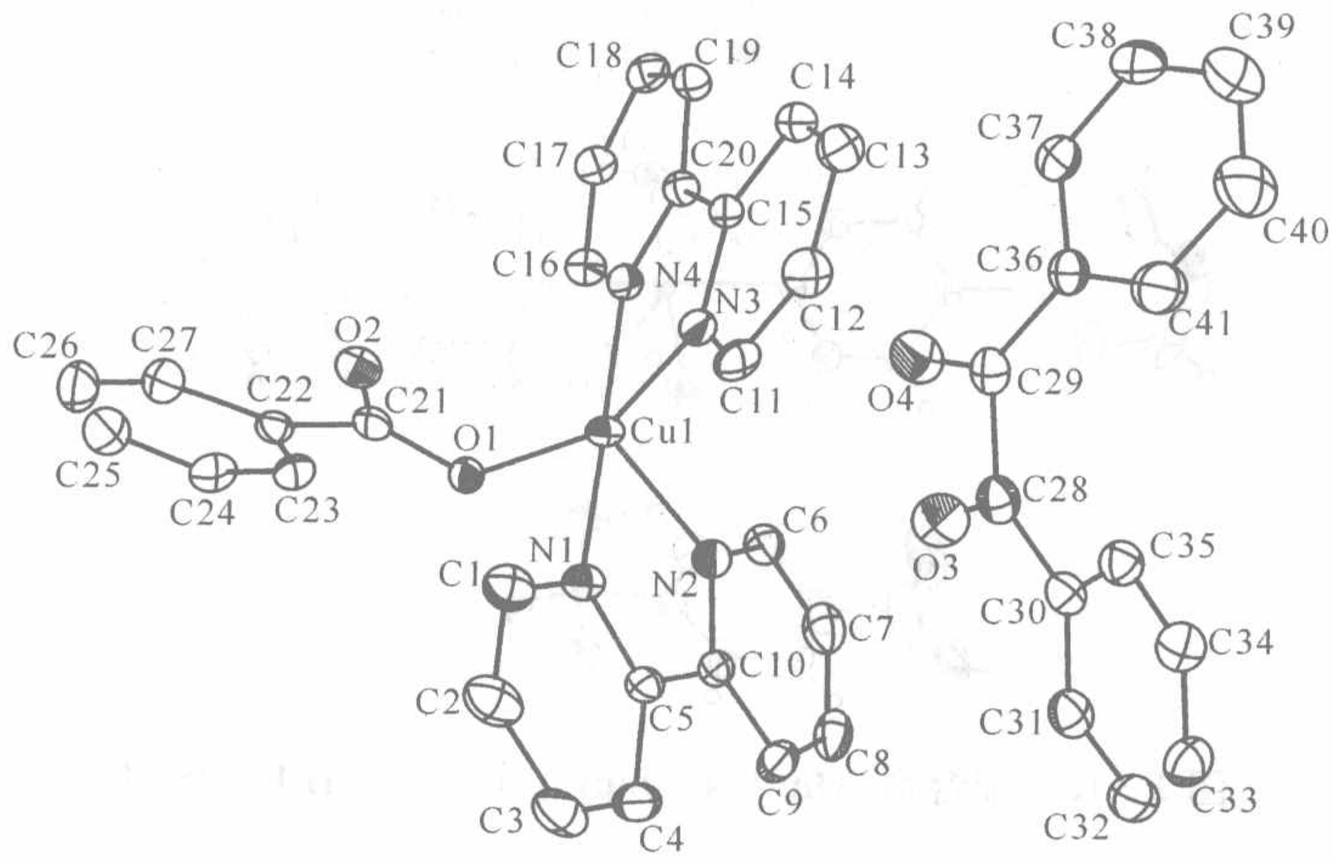


图 2-11　配合物[$(2,2'-bipy)_2Cu(PhCOO)(ClO_4)(benzil)$]的结构

在多吡啶胺金属串的制备过程中也可以使用电化学合成方法，[$M_3(dpa)_4Cl_2$]和[$M_5(tpda)_4Cl_2$]等系列配合物都可以通过电化学合成方法获得其中一个金属离子为三价的新配合物，如[$Co_5(tpda)_4Cl_2$]可以合成得到[$Co_5(tpda)_4Cl_2$](ClO_4)并通过单晶 X 衍射实验证实。因此通过电化学合成方法可以研究配合物之间电子的转移以及电子转移对于配合物结构和性质的影响。

2.1.5　水热或溶剂热合成法

水热合成的历史已超过 100 年，水热合成的溶剂是水；溶剂热合成使用有机溶剂。由于水热合成在合成新材料中发挥着重要作用，因此国际上专门有水热和溶剂热反应研讨会。实际应用中还会使用水和有机混合溶剂，因此一般所称的水热合成，溶剂并不一定是纯水。水热或溶剂热合成是在一定的温度和压力下并在溶剂存在下密闭容器中发生反应生成新化合物的过程。水热和溶剂热合成反应可以分为亚临界和超临界合成反应，配合物合成比较多地使用亚临界合成反应，一般反应温度在 100～200℃。水热和溶剂热合成具有如下特点：水热或溶剂热并不需要常温常压下反应物溶于溶剂，因此溶液法无法使用的情形在水热条件下仍可以反应，这样扩大了配合物合成体系的选择，对于更广泛地寻求新颖配合物具有重要意义；由于在水热或溶剂热条件下中间态、介稳态及特殊物相易于形成，因此能合成一些特殊形态的新化合物；水热或溶剂热的低温、等压和亚临界或超临界溶液条件有利于生长比较完美的晶体；水热或溶剂热的合成条件易于调控，因此可以根据需要合成低价态、中间价态与特殊价态的化合物。水热合成事实上还有一个重要应用往往被人忽略，就是在合成过程中如果得到清亮溶液或仅有少量固体析出，这时候不要将实验废弃，而可以考虑将反应物过滤，室温放置挥发溶剂，往往有意想不到的配合物生成，如配合物[$Mn(4,4'-bipy)_2(H_2O)_4$](Hsb)(1)，[$Mn(4,4'-bipy)_2(H_2O)_4$](sb)(H_2O)(2)和{[$Mn(4,4'-bipy)(sb)(H_2O)_3$]($H_2O$)$_2$}$_n$(3)(sb 为 4-磺基苯甲酸根)中的 4,4′-bipy 都是单齿配位，见图 2-12 至图 2-14，其中配合物(1)和(3)都是通过水热-溶液挥发合成得到的，即先水热合成，然后将获得的溶液过滤，将滤

液放置挥发溶剂，数天以后获得配合物；而采用溶液法合成得到配合物(2)。

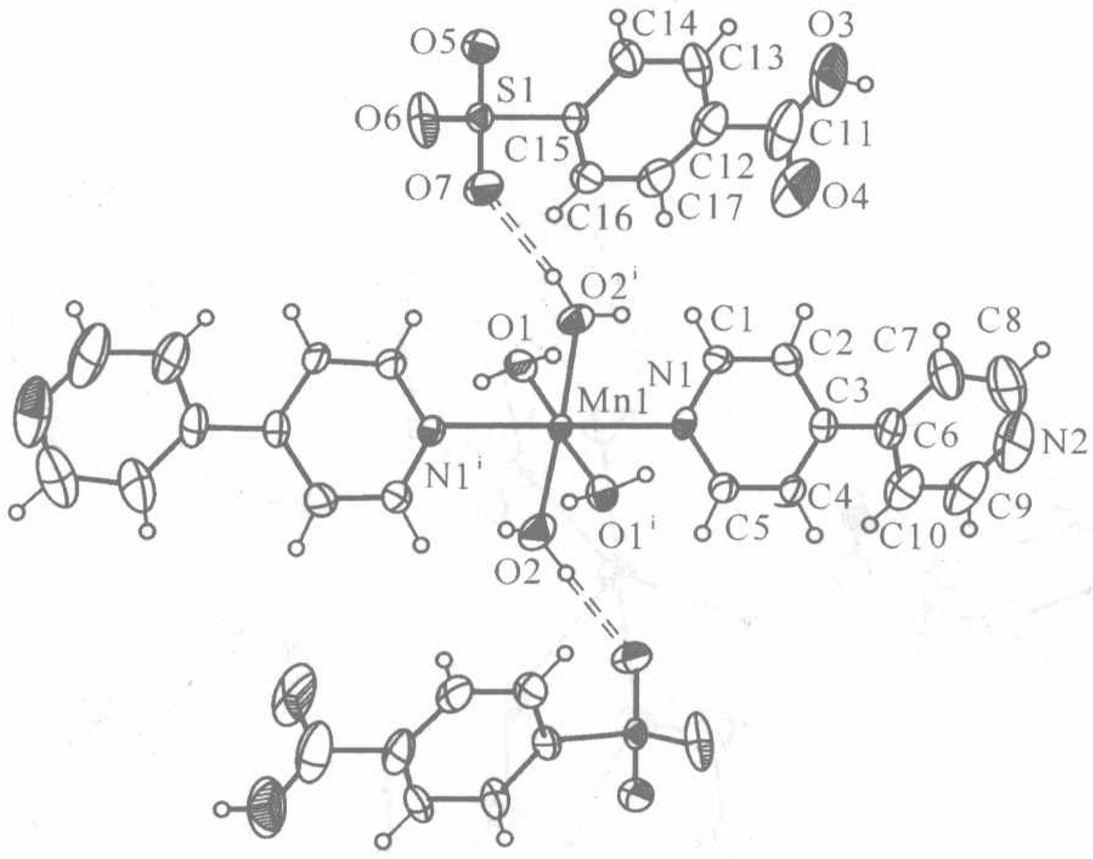
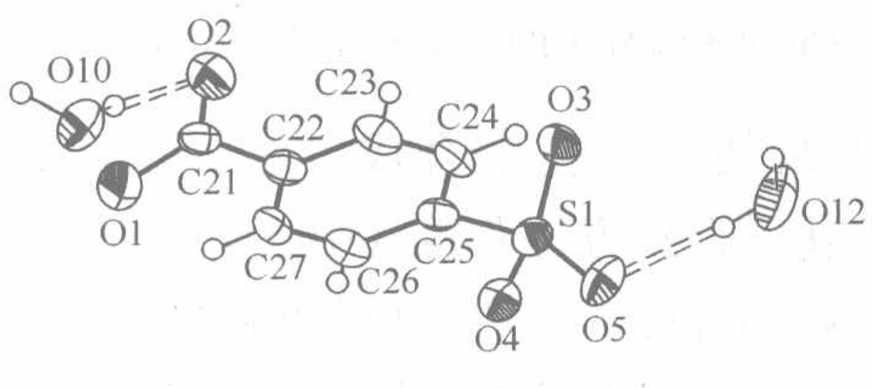


图 2－12　配合物[Mn(4,4′－bipy)$_2$(H_2O)$_4$](Hsb)的结构



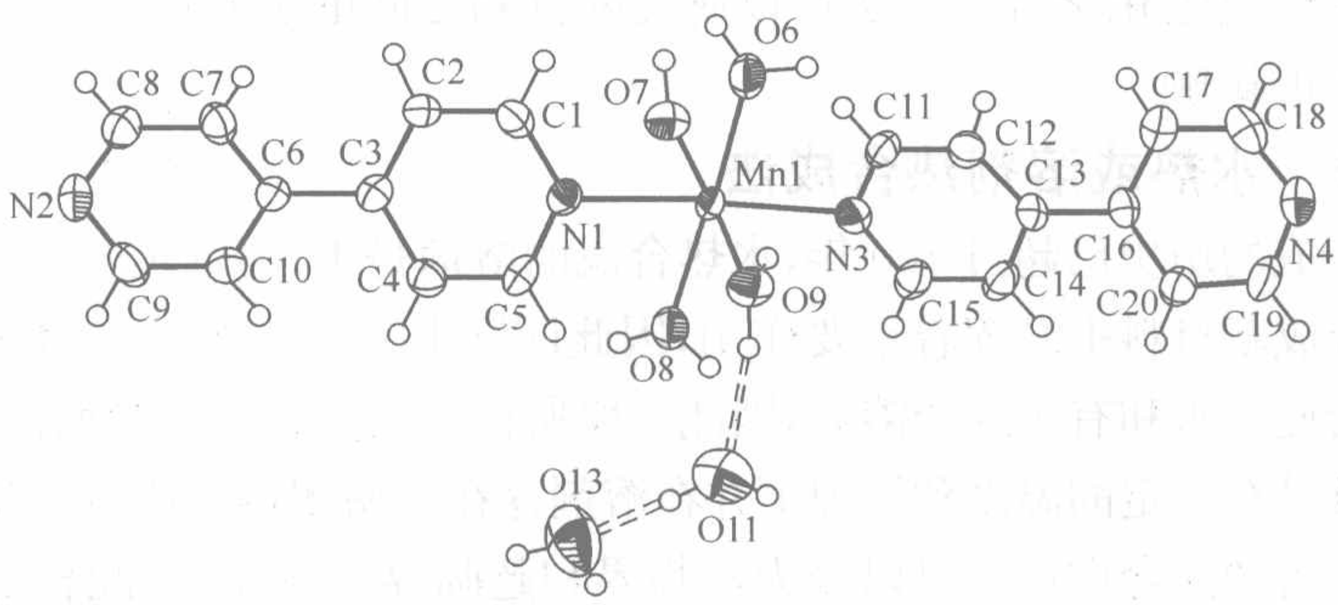


图 2－13　配合物[Mn(4,4′－bipy)(sb)(H_2O)$_3$](H_2O)$_2$ 的结构

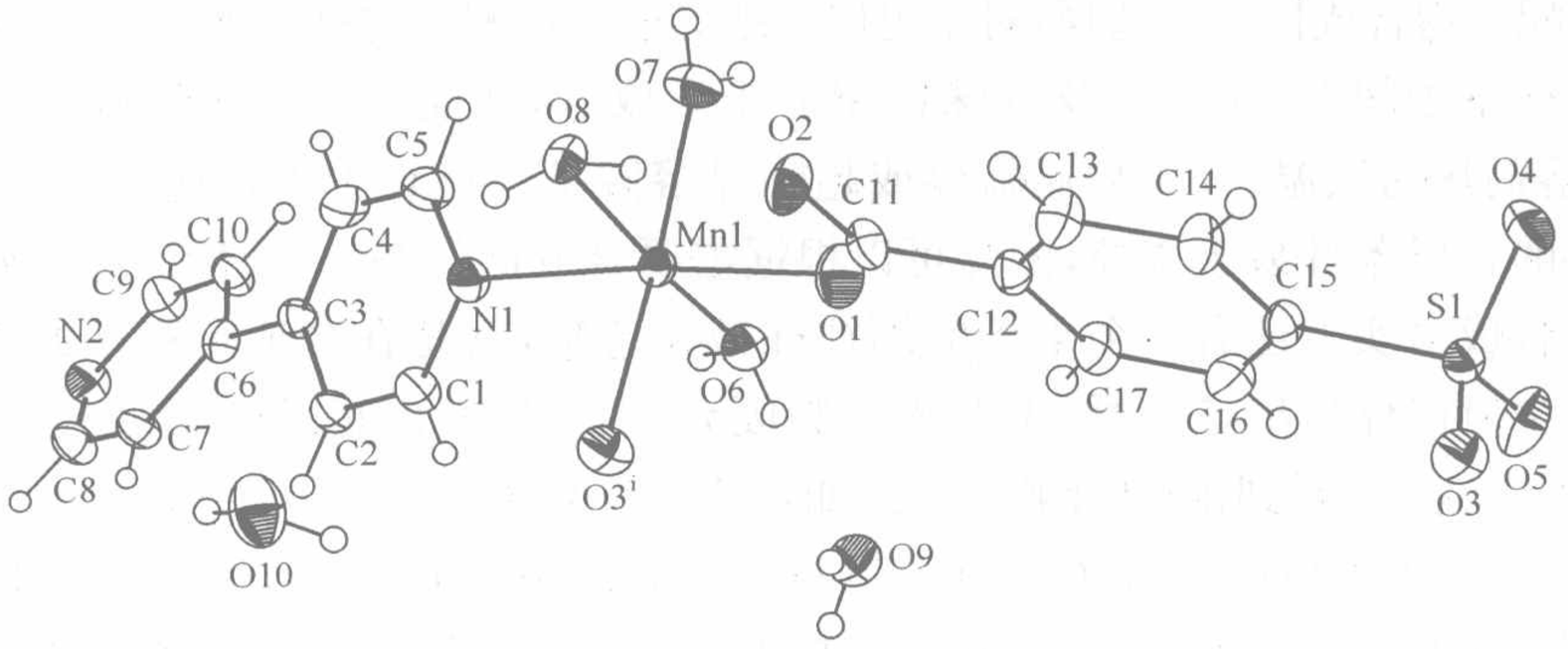


图 2－14　配合物{[Mn(4,4′－bipy)(sb)(H_2O)$_3$](H_2O)$_2$}$_n$ 的结构

有机化学中将多步骤的合成认为是合成艺术，追求合成简便一锅煮是合成的一种境界，但一锅煮在配合物合成中是广泛应用的方法。事实上水热合成就是一锅煮的方法。水热合成用的反应釜见图 2－15。

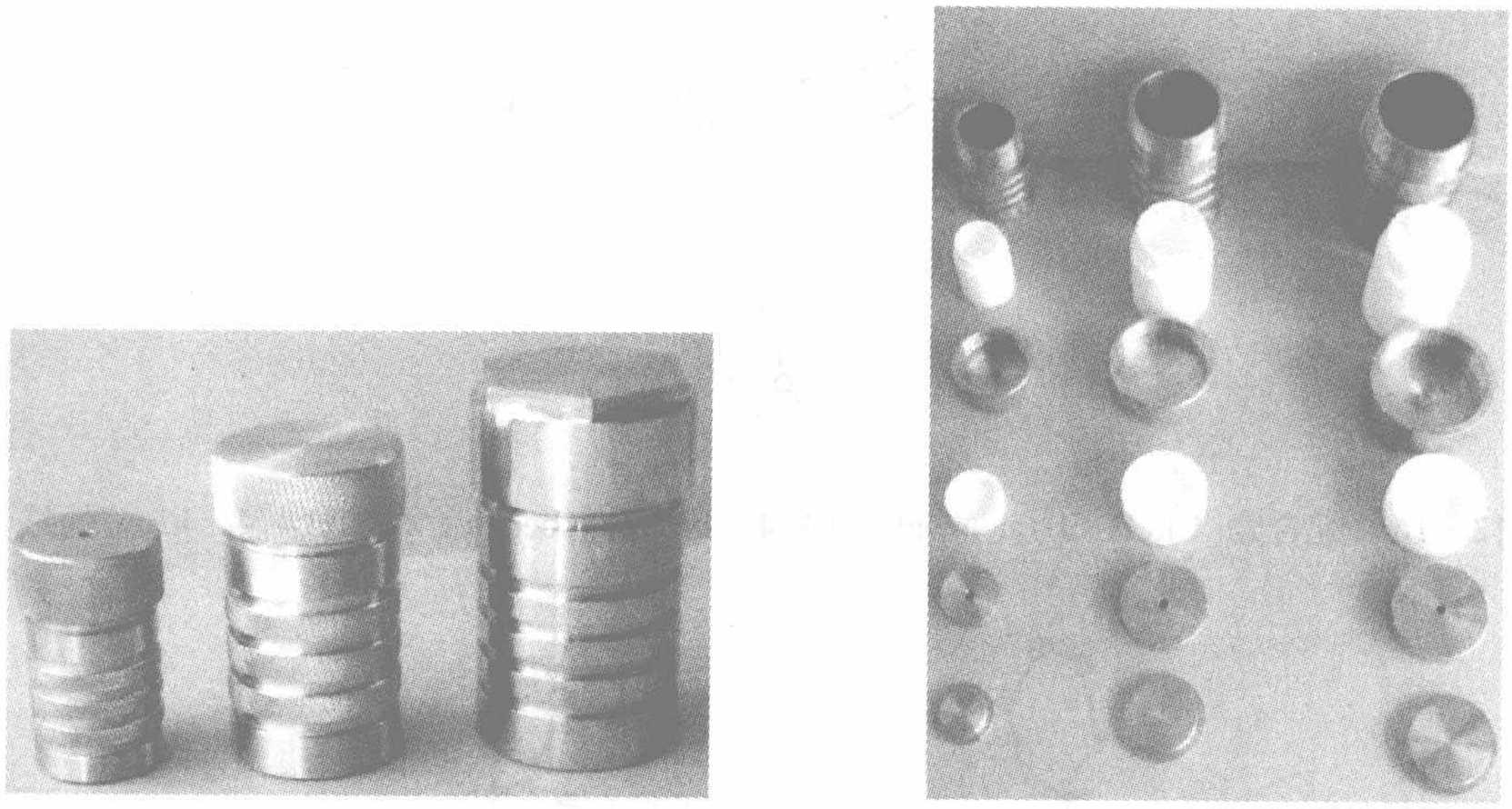


图 2－15　水热合成用的反应釜

水热合成方法是目前配合物材料合成中应用最为广泛的合成法。在水热合成中通过对合成条件的调控可以控制合成化合物的结构，如在 Cu(Ⅱ)/苯甲酸/4,4′- bipy 体系中，利用 pH 的调节来控制多种配合物的合成，总计合成了 5 个配合物

$[Cu(H_2O)(benzoate)_2(4,4'-bipy)_2](benzoic\ acid)_2(4,4'-bipy)$(1)，

$[Cu_2(H_2O)_2(benzoate)_4(4,4'-bipy)_3](H_2O)_9$(2)，

$[Cu_2(benzoate)_4(4,4'-bipy)_3]$ (3)，

$\{[Cu_3(H_2O)_4(benzoate)_6(4,4'-bipy)_{4.5}](4,4'-bipy)(H_2O)_5\}_n$(4)　和

$[Cu_3(OH)_2(H_2O)_2(benzoate)_4(4,4'-bipy)_2]_n$(5)。

配合物$[Cu(H_2O)(benzoate)_2(4,4'-bipy)_2](benzoic\ acid)_2(4,4'-bipy)$(1)的合成：10 mL 甲醇-水混合溶液(体积比 1∶1)中在搅拌下加入 1.0 mmol 苯甲酸、0.5 mmol 4,4′- bipy 和 0.5 mmol醋酸铜。用氨水(浓度约 12%)调节溶液 pH 约 5.5，将混合物转入 25 mL 的反应釜中，加热到 60℃并保持 50 h，然而以 2℃ · h^{-1}的速率冷到室温，即得到蓝色柱状晶体。

配合物$[Cu_2(H_2O)_2(benzoate)_4(4,4'-bipy)_3](H_2O)_9$(2)和配合物$[Cu_2(benzoate)_4(4,4'-bipy)_3]$(3)的合成：这两个配合物的合成与配合物(1)类似，但 pH 调节到 6.0，配合物晶体为蓝色长柱状。在配合物(2)的制备过程中，伴随有蓝紫色柱状晶体(3)出现。

配合物$\{[Cu_3(H_2O)_4(benzoate)_6(4,4'-bipy)_{4.5}](4,4'-bipy)(H_2O)_5\}_n$(4)的合成：配合物(4)的合成类似于配合物(1)，但反应溶液的 pH 调节到 7.5，获得的是蓝色块状晶体。

配合物$[Cu_3(OH)_2(H_2O)_2(benzoate)_4(4,4'-bipy)_2]_n$(5)的合成：配合物(5)的合成与配合物(1)的合成类似，但反应溶液的 pH 调节到 8.0，获得的是蓝色柱状晶体。

从上述合成看出，这个体系对于 pH 比较敏感，仔细控制才能发现这样的细微差别。这些配合物的结构见图 2－16～图 2－20。

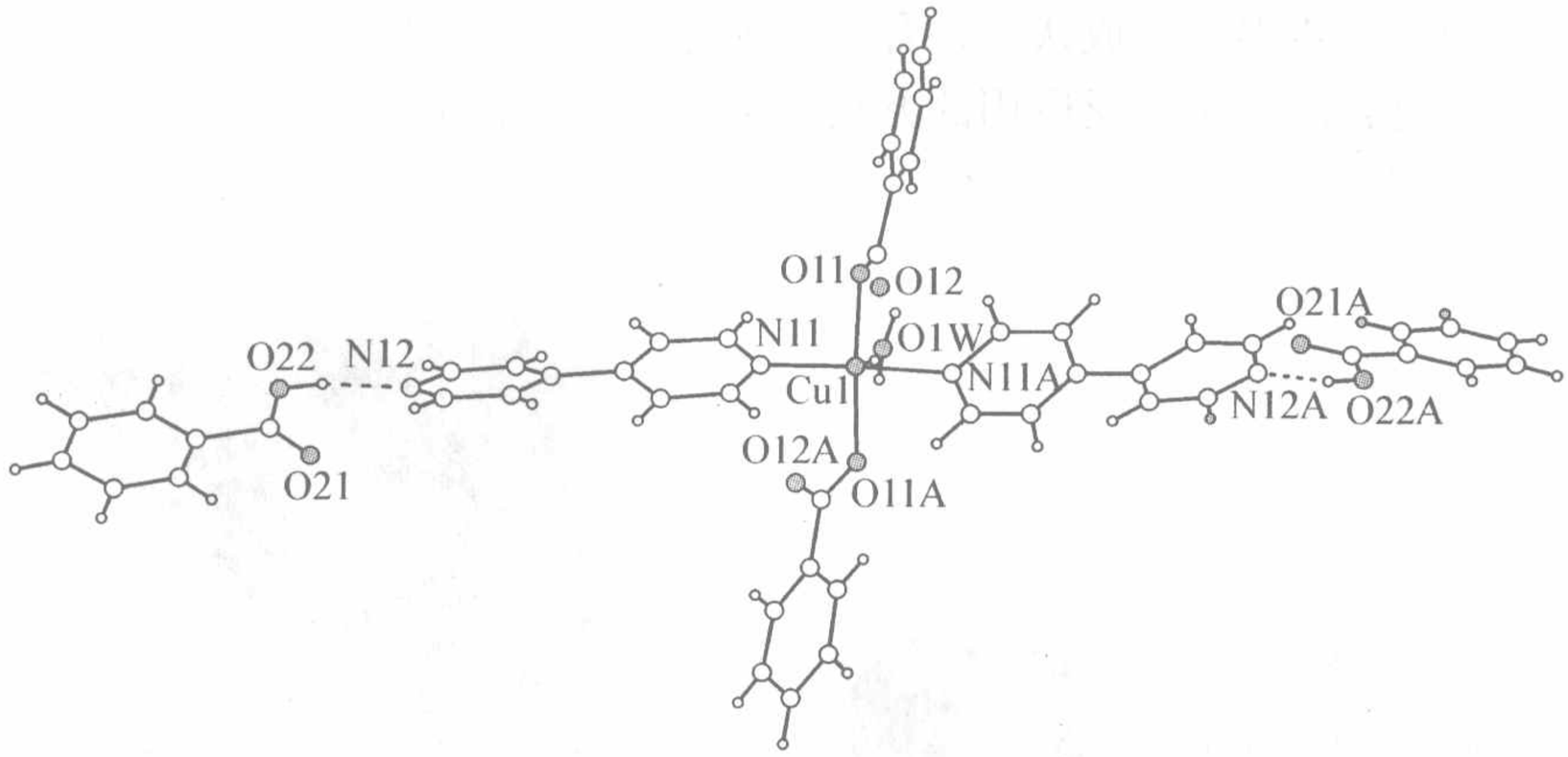


图2－16　配合物[$Cu(H_2O)(benzoate)_2(4,4'-bipy)_2$](benzoic acid)$_2$($4,4'-bipy$)的结构

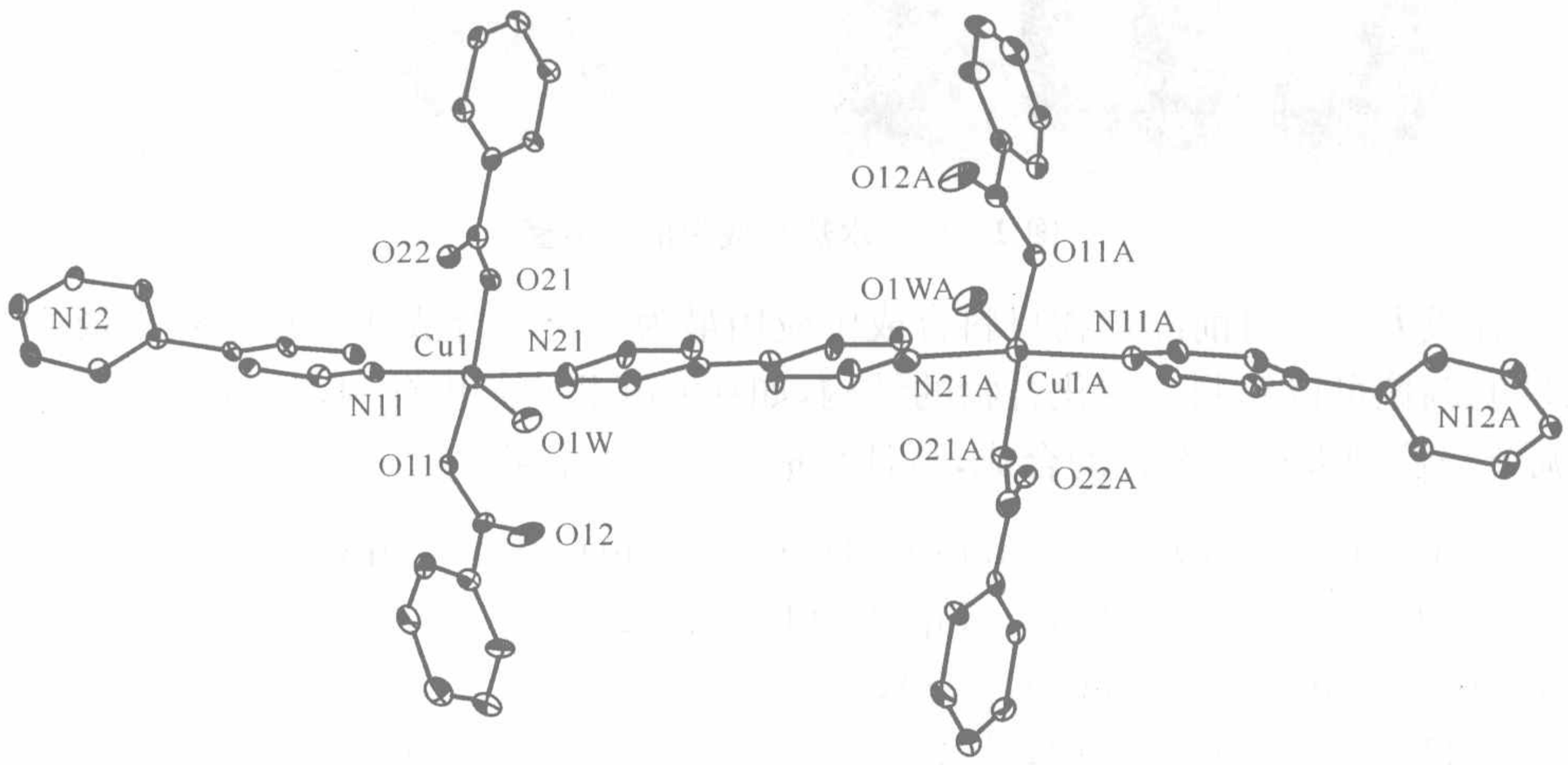


图 2－17　配合物[$Cu_2(H_2O)_2(benzoate)_4(4,4'-bipy)_3$]$(H_2O)_9$ 的结构

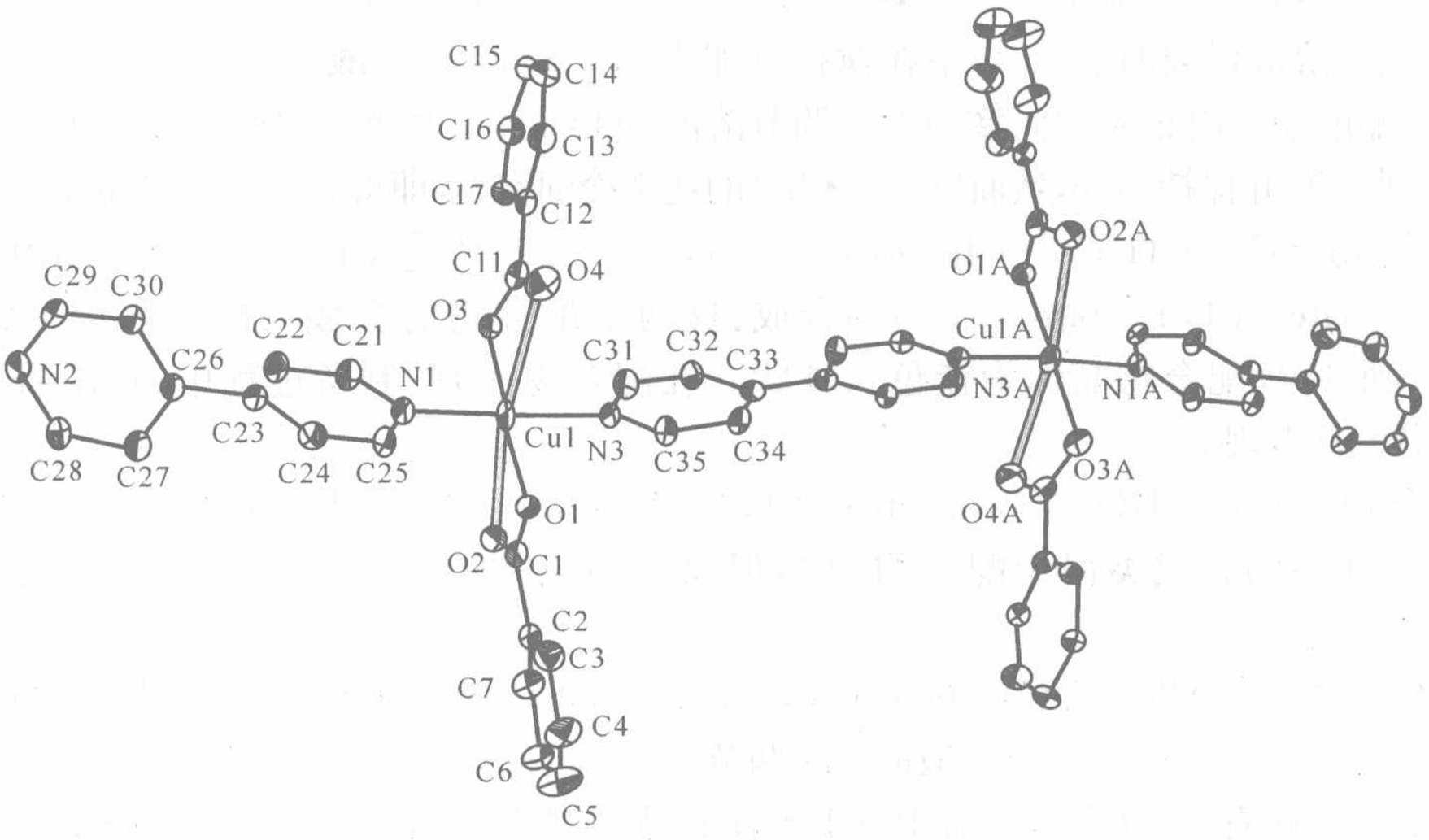
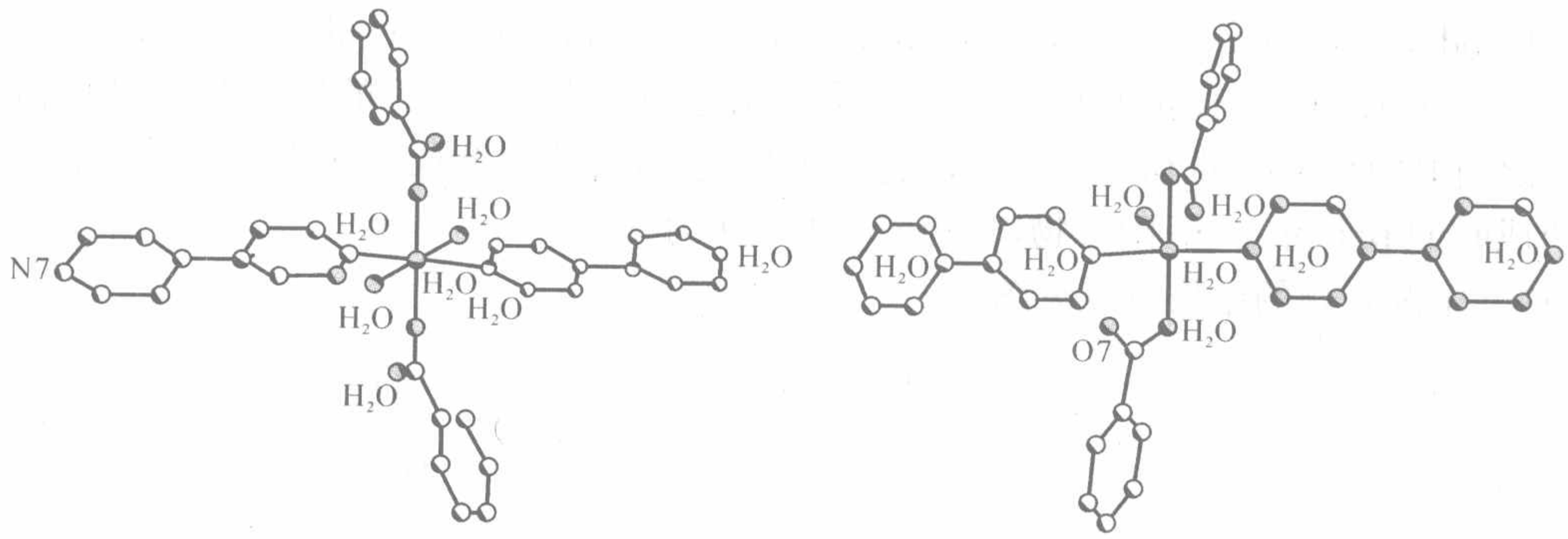


图 2－18　配合物[$Cu_2(benzoate)_4(4,4'-bipy)_3$]的结构



(a)　　(b)

图 2－19　配合物$\{[Cu_3(H_2O)_4(benzoate)_6(4,4'-bipy)_{4.5}](4,4'-bipy)(H_2O)_5\}_n$ 的结构

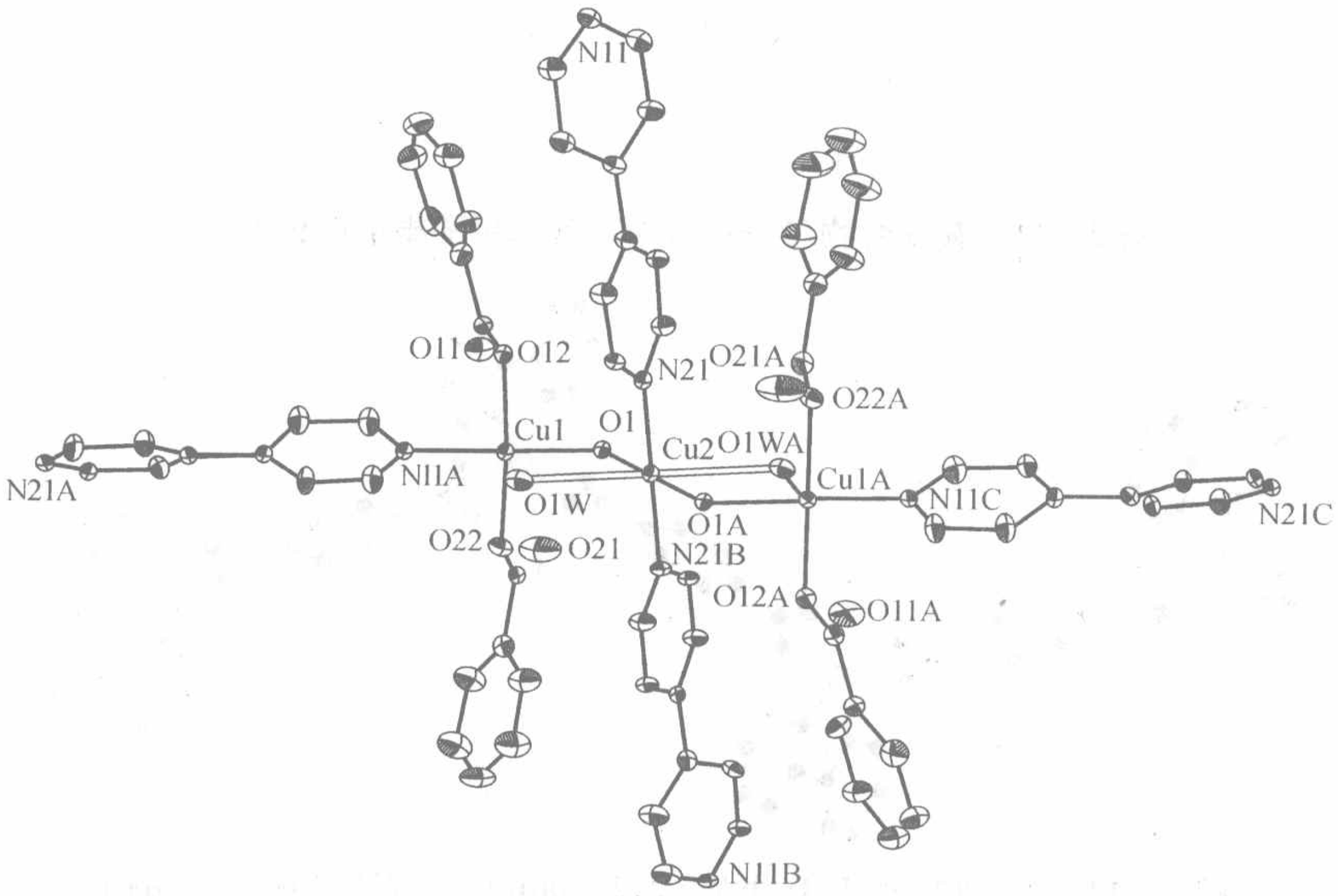


图 2－20　配合物$[Cu_3(OH)_2(H_2O)_2(benzoate)_4(4,4'-bipy)_2]_n$ 的结构

pH 在水热合成中体现出来的特点在上述例子中并不是孤立地出现的，如在 Ni^{2+}/1,4－bdc/2,2′－bipy 体系中也出现 pH 控制的产物，研究者总计合成了 5 个配合物：配合物(1)为$[Ni(1,4-bdc)(2,2'-bipy)\cdot 0.75H_2bdc]_n$，配合物(2)为$[Ni_2(1,4-bdc)(1,4-Hbdc)_2(2,2'-bipy)_2]$，配合物(3)为$[Ni_3(1,4-bdc)_2(2,2'-bipy)_2]_n$，配合物(4)为$[Ni(1,4-bdc)(2,2'-bipy)(H_2O)]_n$，配合物(5)为$[Ni(1,4-bdc)(2,2'-bipy)_2(H_2O)]_n$。

这些配合物的合成如下，配合物(1)的合成：0.42 mmol $NiCl_2\cdot 6H_2O$，0.50 mmol 1,4－H_2bdc，0.76 mmol KOH，0.42 mmol 2,2′－bipy 和水 0.5 mL 混合物放在 23 mL 反应釜中 160℃加热 48 h，获得绿色棒状晶体。配合物(2)合成：0.42 mmol $NiCl_2\cdot 6H_2O$，0.42 mmol 1,4－H_2bdc，0.84 mmol KOH，0.42 mmol 2,2′－bipy 和水 0.5 mL 混合物放在 23 mL 反应釜中 150℃加热 48 h，获得绿色块状晶体。配合物(3)的合成：在合成配合物(2)时温度在 155～280℃时会生成配合物(2)和(3)的混合物，在 180℃时，反应得到纯的配合物(3)，配合物(3)是六方绿色晶体。配合物(4)的合成：0.42 mmol $NiCl_2\cdot 6H_2O$，0.63 mmol 1,4－H_2bdc，1.68 mmol KOH，0.42 mmol 2,2′－bipy 和水 0.5 mL 混合物放在 23 mL 反应釜中 170℃加热 48 h，获得深蓝色晶体。配合物(5)的合成：0.42 mmol $NiCl_2\cdot 6H_2O$，0.63 mmol

1,4 - H_2bdc，1.68 mmol KOH，0.84 mmol 2,2′- bipy 和水 0.5 mL 混合物放在 23 mL 反应釜中 160℃加热 48 h，获得配合物(5)晶体。在合成中配合物(1)的反应混合物的 pH 为 4.0；配合物(2)合成时的 pH 为 4.75；配合物(3)与配合物(2)合成相比提高了温度；配合物(4)合成时的 pH 为 5.25；配合物(5)合成时的 pH 为 8.5。

这 5 个配合物的结构特点见图 2 - 21～图 2 - 26。

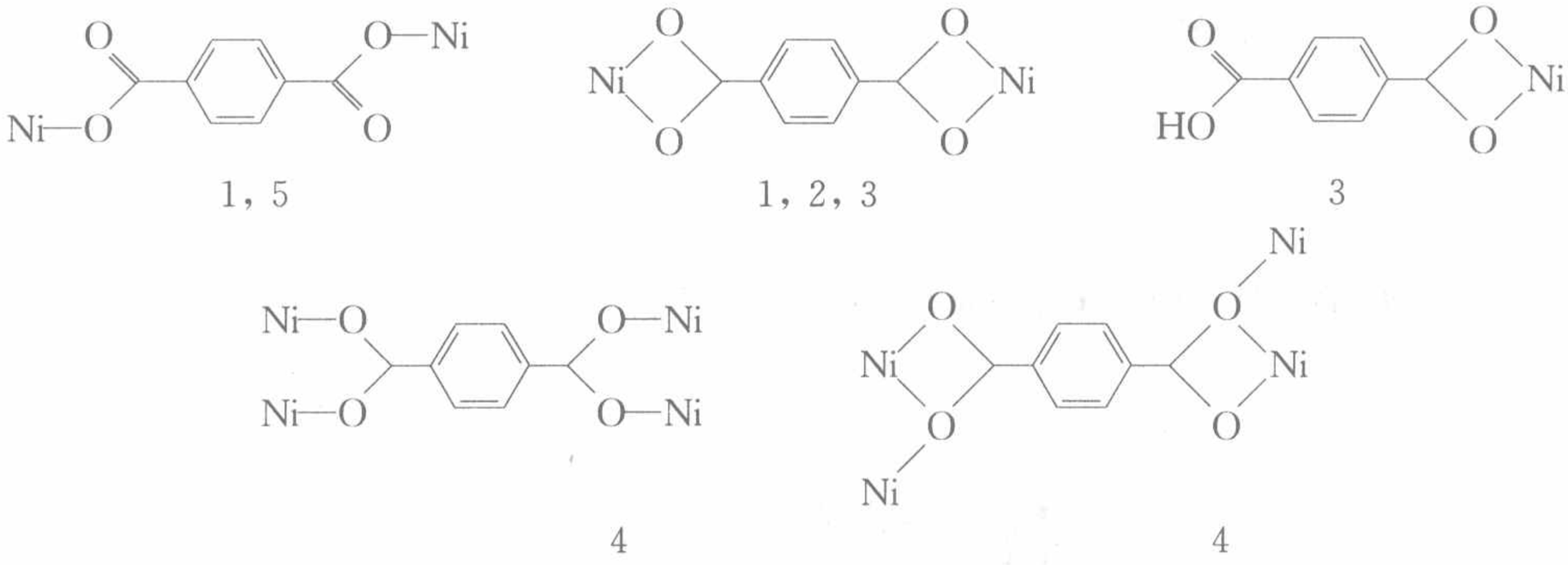


图 2 - 21　在配合物(1)～(5)中对苯二甲酸根的配位方式

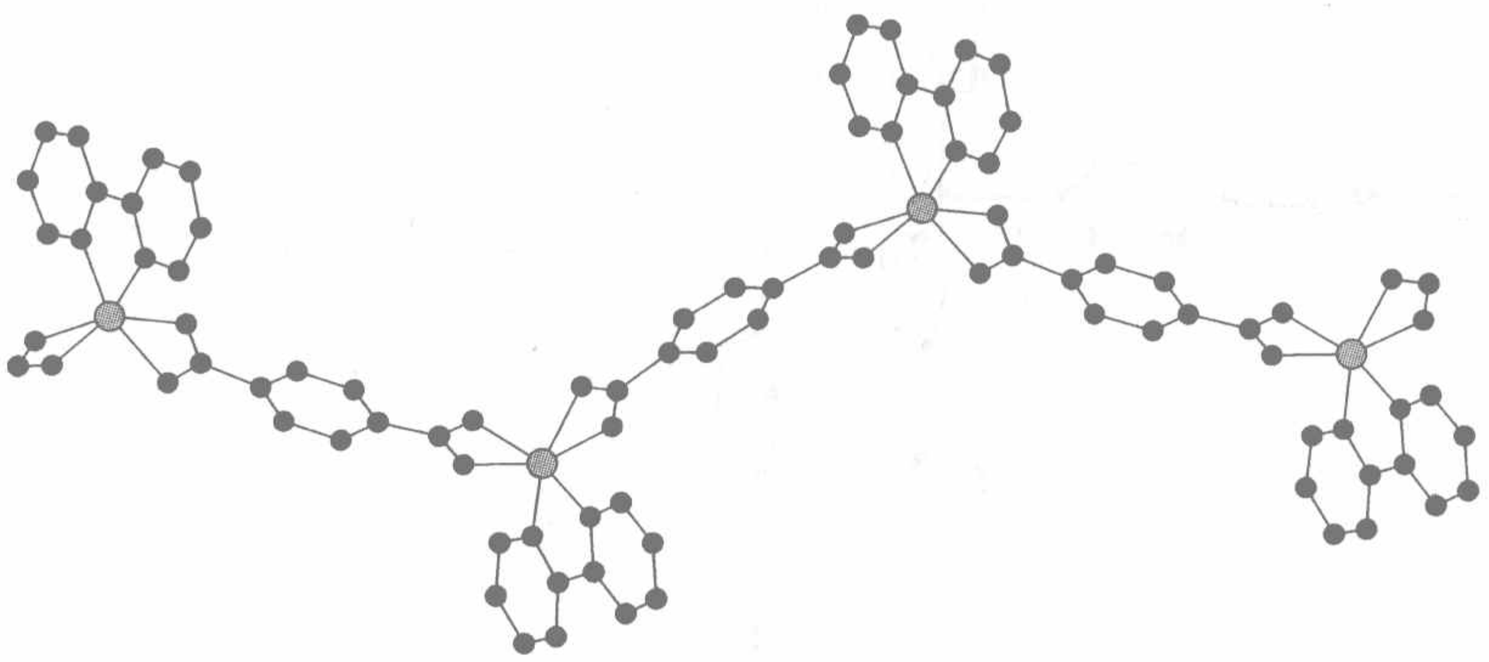


图 2 - 22　配合物$[Ni(1,4-bdc)(2,2'-bipy)\cdot 0.75H_2bdc]_n$ 的结构

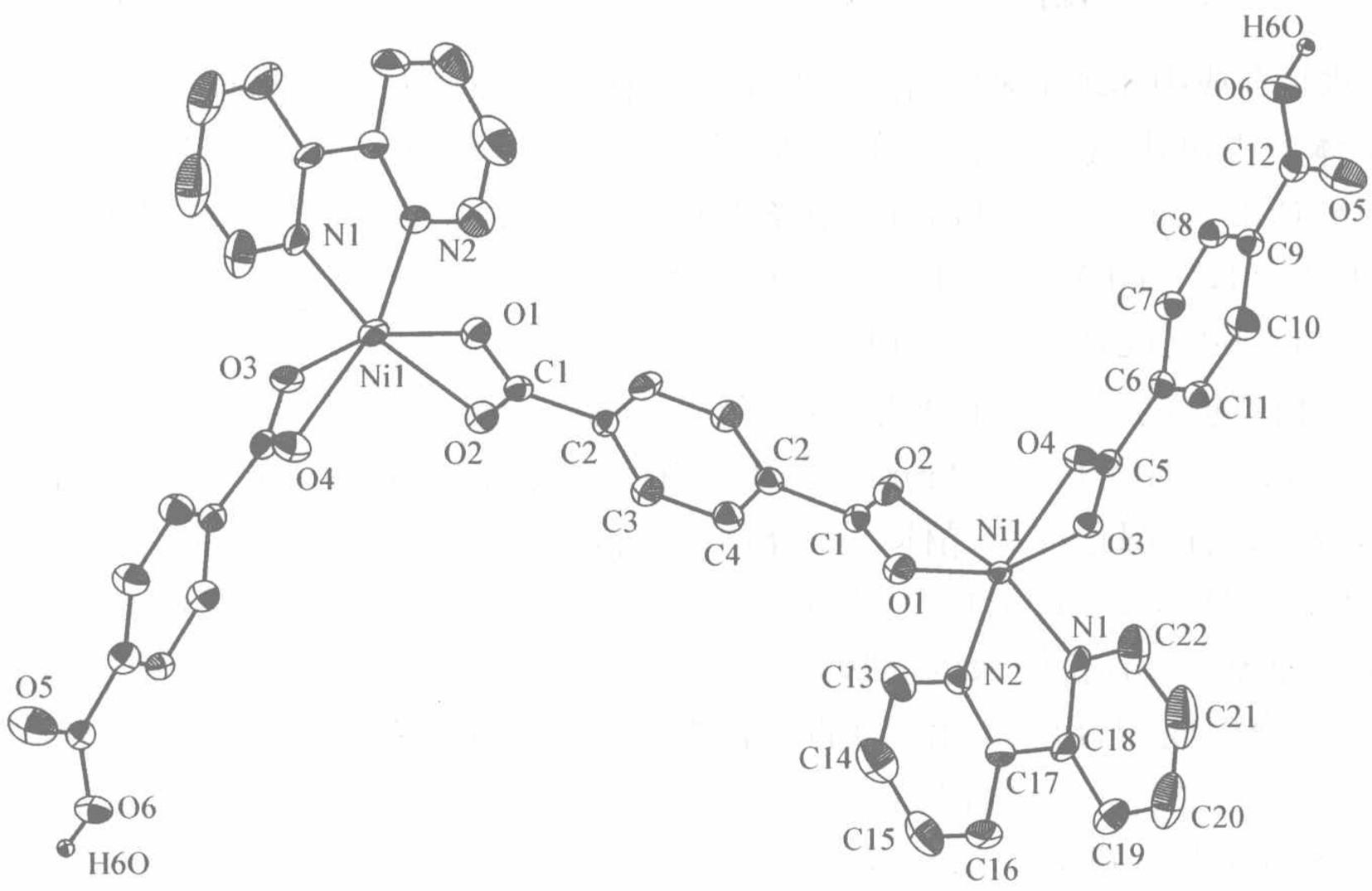


图 2 - 23　配合物$[Ni_2(1,4-bdc)(1,4-Hbdc)_2(2,2'-bipy)_2]$的结构

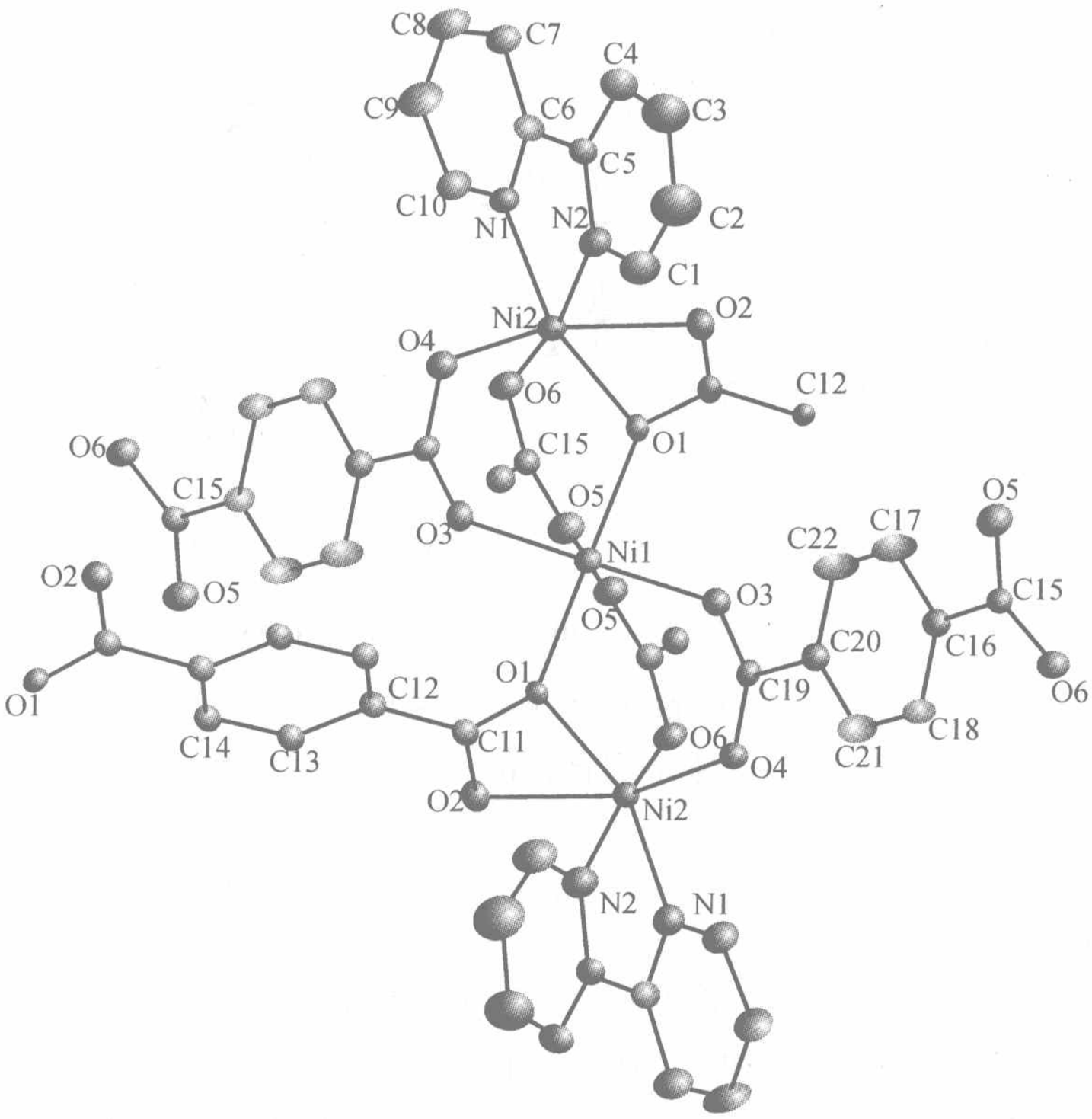


图 2－24　配合物$[Ni_3(1,4-bdc)_2(2,2'-bipy)_2]_n$的结构

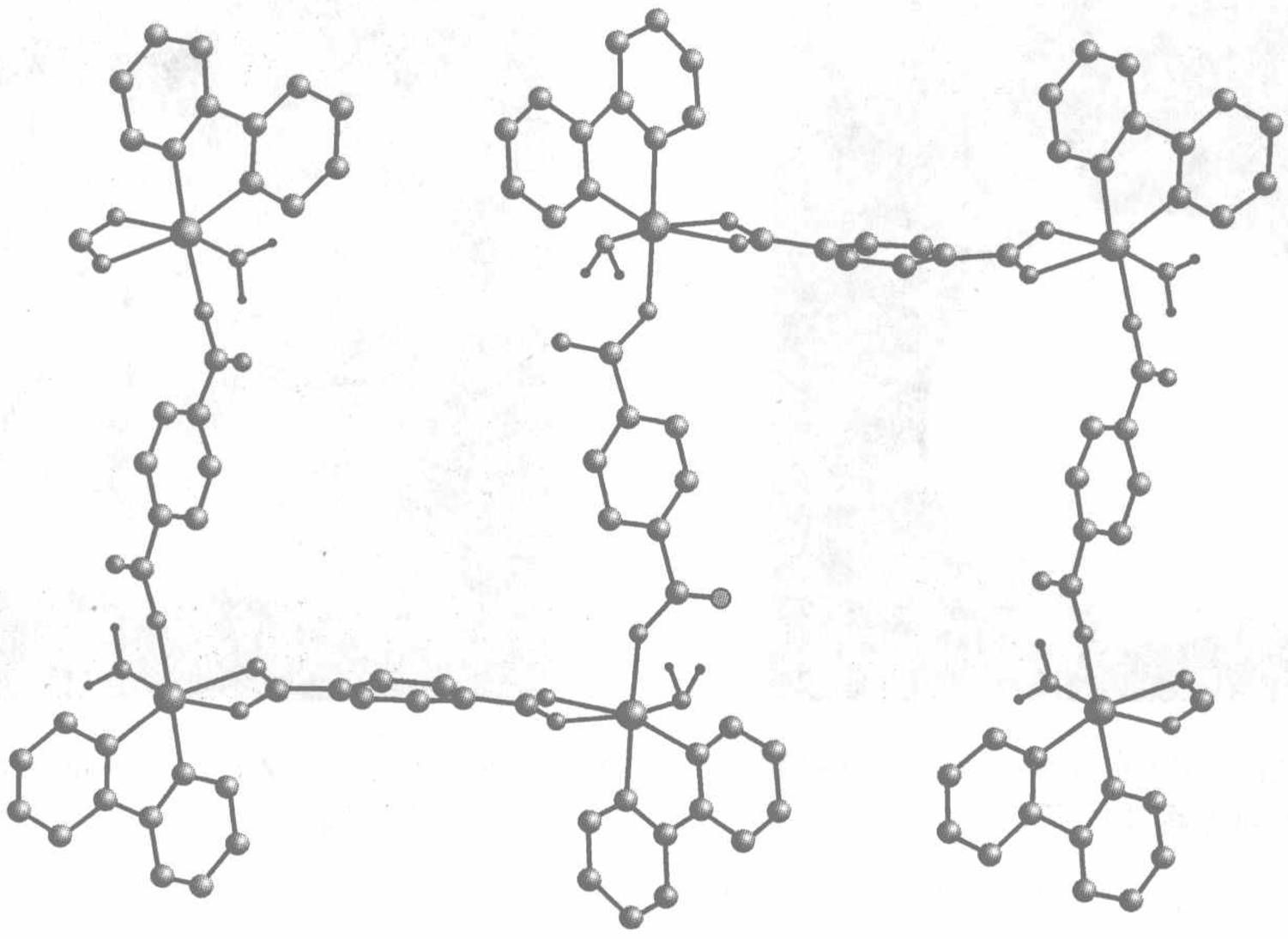


图 2－25　配合物$[Ni(1,4-bdc)(2,2'-bipy)(H_2O)]_n$的结构

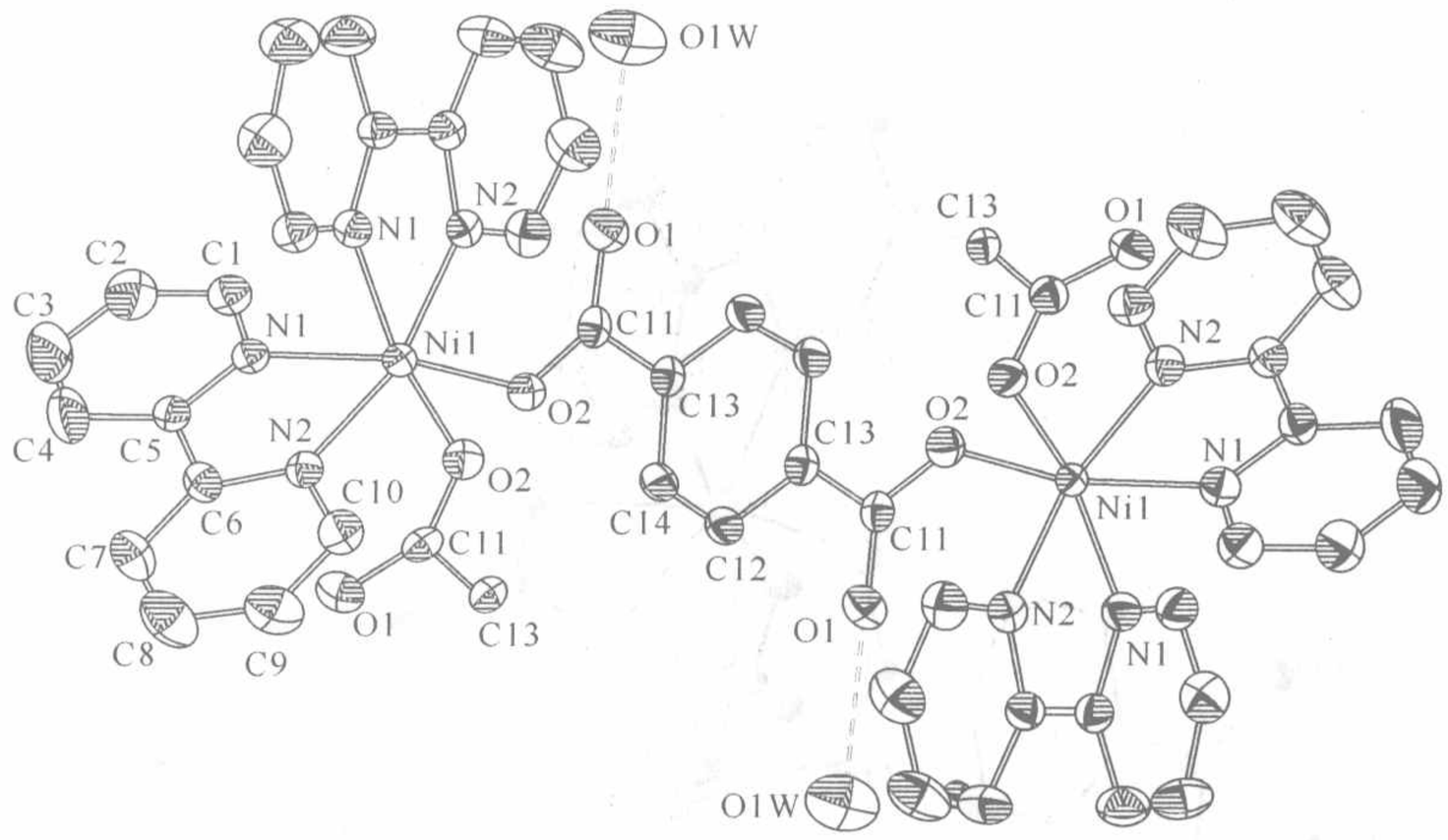


图 2-26　配合物$[Ni(1,4-bdc)(2,2'-bipy)_2(H_2O)]_n$ 的结构

通过前面配合物合成方法的简单叙述，看到配合物合成中常用的方法并不多，主要是以上几种。下面通过 Zn^{2+}/1，4-bdc 体系配合物的合成来理解多种方法的灵活应用在材料多样性的制备中的重要作用。

Yaghi 等合成了配合物$\{[Zn_4O(1,4-bdc)_3](DMF)_8(C_6H_5Cl)\}_n$，这是一个三维配合物，具有非常好的储气性能，被标记为 MOF-5(见图 2-27)。这个配合物的制备如下：将三乙胺扩散到 $Zn(NO_3)_2$ 和对苯二甲酸的 DMF 和氯苯溶液中，并加入少量过氧化氢，获得化合物 MOF-5，这个合成方法获得的产物产率不高；利用溶剂热的合成可以提高产物的产率，即 $Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$，1,4-H_2bdc 和 *N*,*N*-二乙基甲酰胺在密闭反应釜中(85～105℃)加热，获得的产物产率为 90%。

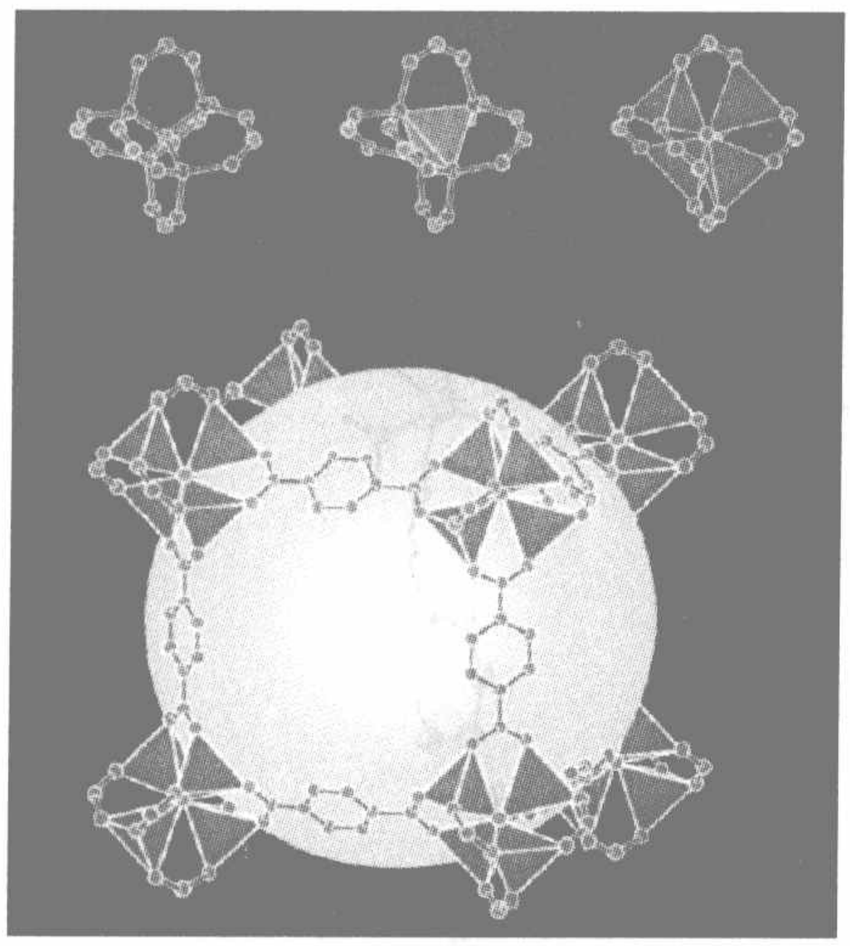


图 2-27　配合物$[Zn_4O(1,4-bdc)_3]_n$ 的结构(未画出客体分子)

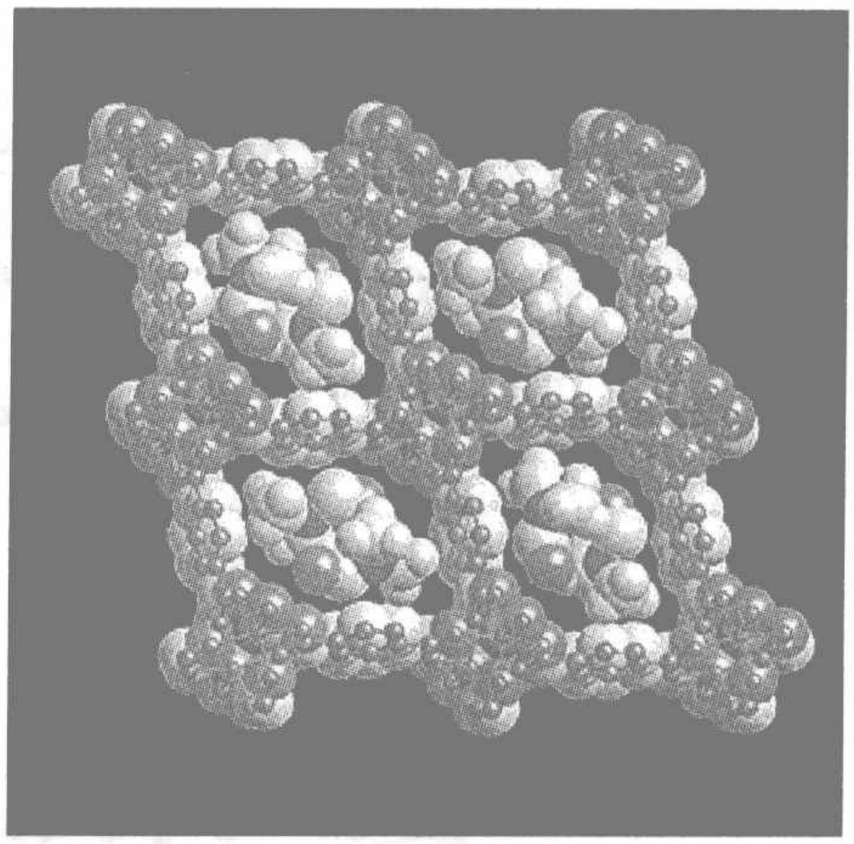


图 2-28　配合物$\{[Zn(1,4-bdc)(H_2O)]\cdot DMF\}_n$ 的结构

在 MOF-5 配合物合成之前，1998 年 Yaghi 等报道了另一个 Zn^{2+}/1,4-bdc 配合物$\{[Zn(1,4-bdc)(H_2O)]\cdot DMF\}_n$，见图 2-28，这个配合物的合成如下：室温下 0.05 mL 的三乙胺和 5 mL 甲苯缓慢扩散进入含有 0.246 mmol 的 $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 和 0.241 mmol 的 1,4-H_2bdc 的 2 mL DMF 和 8 mL 甲苯混合溶液，获得无色棱柱形晶体。这个配合物在移

去水和 DMF 分子后在 315℃之前没有再失重，形成了一个很稳定的材料$[Zn(1,4-bdc)]_n$。

随着 MOF-5 的合成，对 Zn^{2+}/1,4-bdc 体系许多科学家都进行了研究，获得了多种配合物。利用 DEF 和 DMF 作溶剂进行溶剂热合成，合成了配合物$\{[Zn_4O(bdc)_3]\cdot 3DEF\}_n$(solvated MOF-5)，合成如下：当 $Zn(NO_3)_2\cdot 6H_2O$ 和 1,4-H_2bdc 在新鲜的 DEF 中 95℃加热 3 小时时，小的无色晶体析出，得到配合物$\{[Zn_4(\mu_4-O)(\mu-1,4-bdc)_3]\cdot 3DEF\}_n$；但若加热数周，则得到配合物为$\{(NH_2ET_2)_2[Zn_3(\mu-1,4-bdc)_4]\cdot 2.5DEF\}_n$($NH_2ET_2$ 是 DEF 水解产生的)，见图 2-29。若用 DMF 代替 DEF 进行反应，获得配合物$\{(NH_2ME_2)_2[Zn_3(1,4-bdc)_4]\cdot DMF\cdot H_2O\}_n$。这个实验表明：在合成 1,4-bdc 类配合物时，若在一定温度下加热或水热合成应注意溶剂发生变化以及参与反应的可能性，因为 DMF 在合成 1,4-bdc 类配合物中是经常使用的溶剂之一。从 DMF 或 DEF 水解作为阳离子物种参与反应显示反离子在制备 Zn^{2+}/1,4-bdc 类配合物中有重要影响，如有 SiO_4^{4-} 参与的配合物$[Zn_8(SiO_4)(1,4-bdc)_6]_n$ 具有非常高的热稳定性(稳定到 500℃)，配合物的结构见图 2-30。

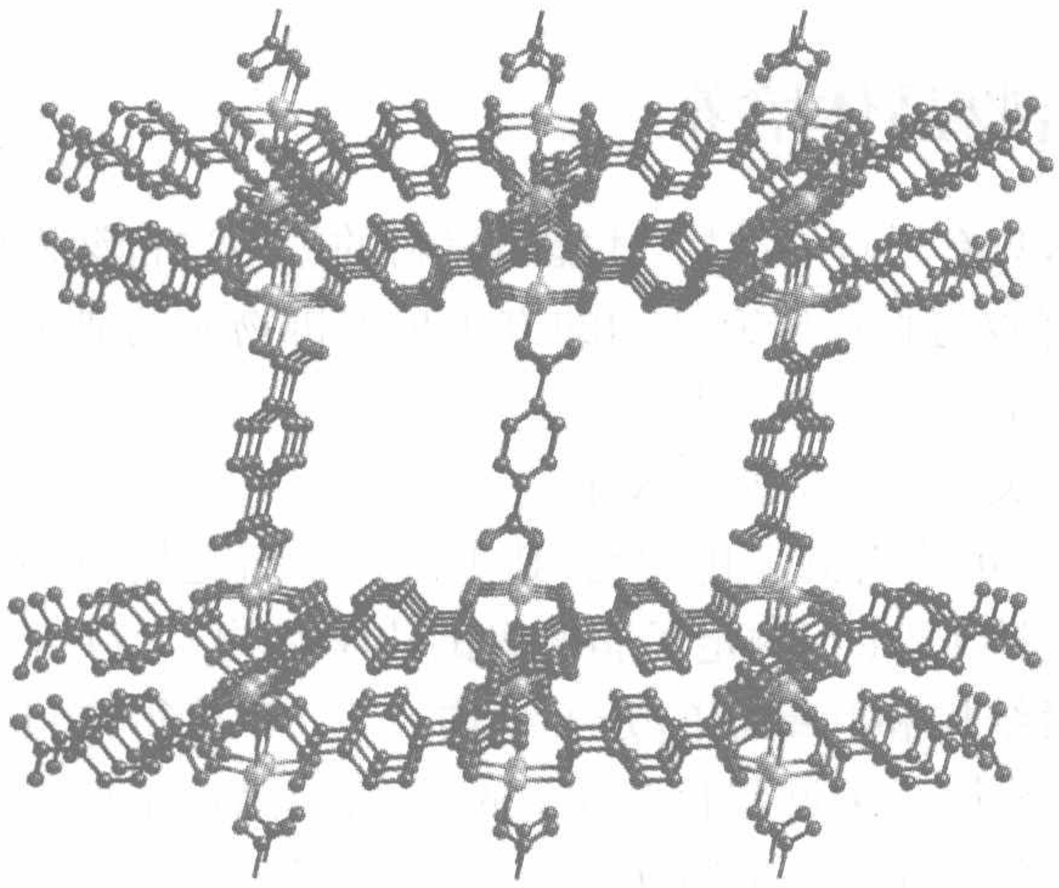


图 2-29　配合物$\{(NH_2ET_2)_2[Zn_3(\mu-1,4-bdc)_4]\cdot 2.5DEF\}_n$的结构

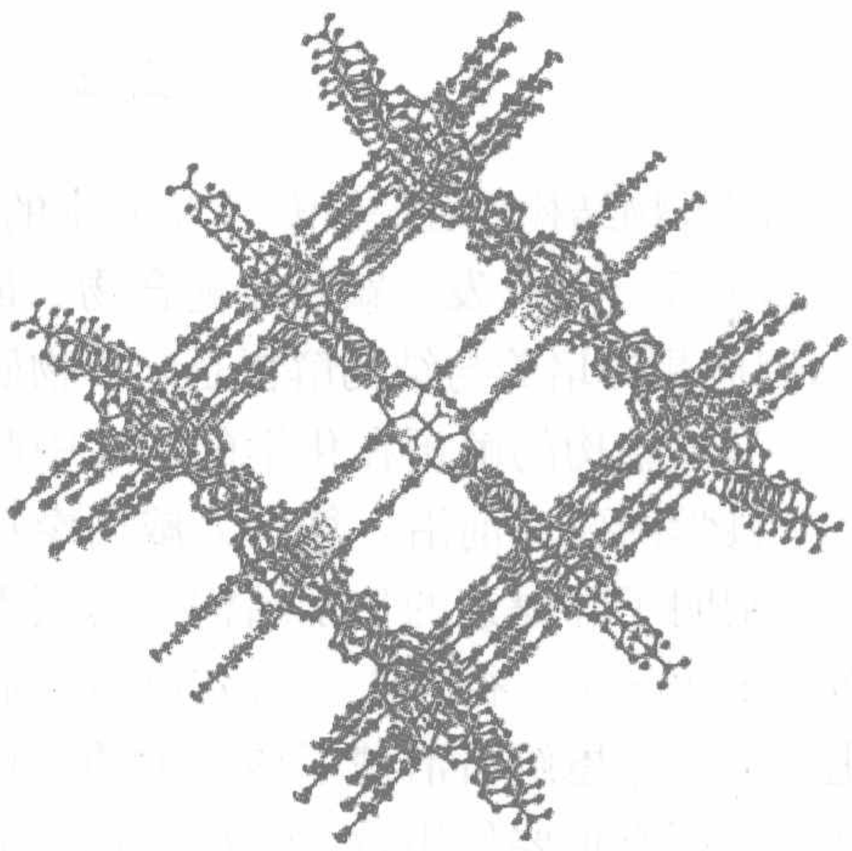


图 2-30　配合物$[Zn_8(SiO_4)(1,4-bdc)_6]_n$的结构

Edgar 等也合成了系列 Zn^{2+}/1,4-bdc 配合物，见图 2-31。

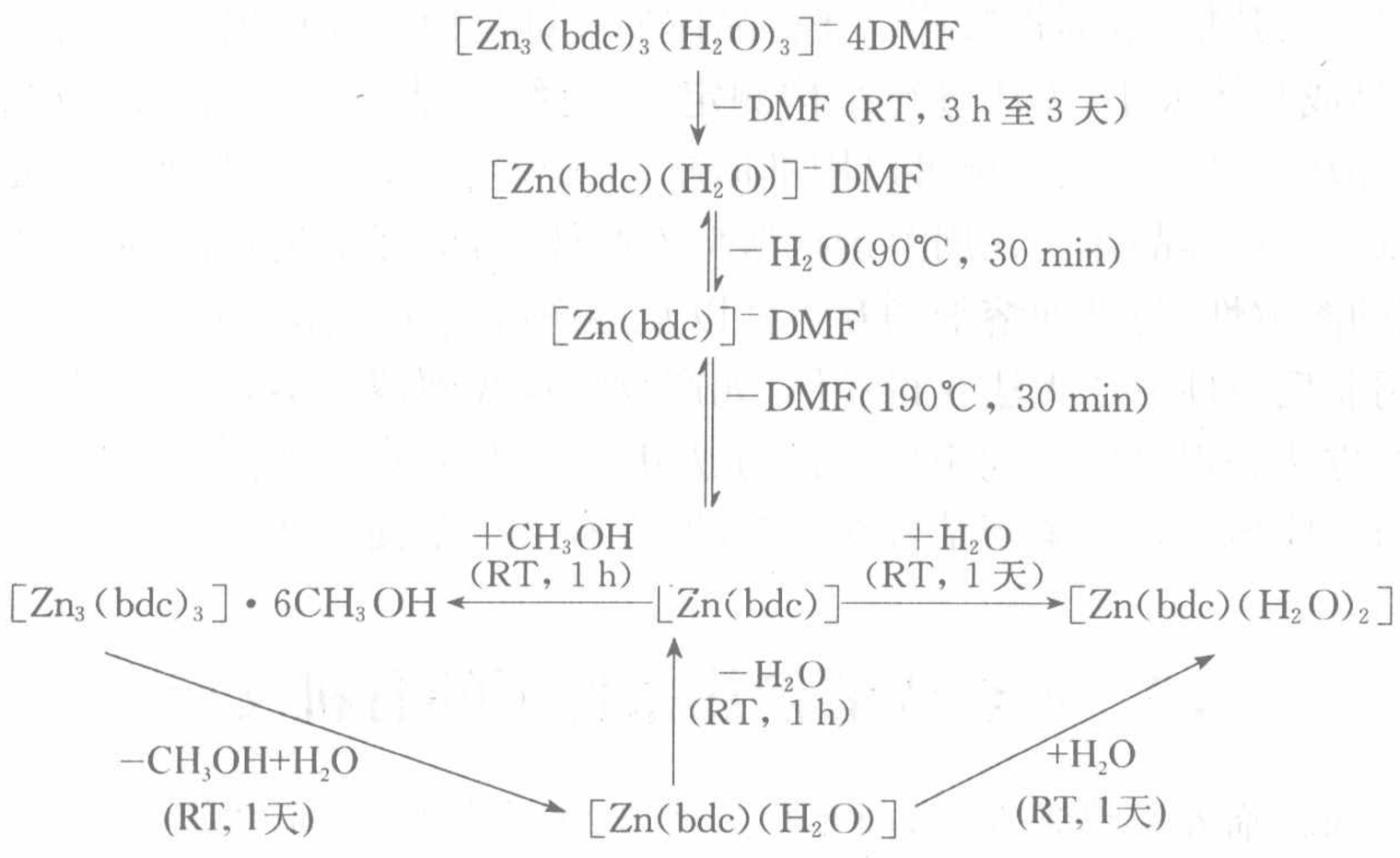


图 2-31　系列 Zn^{2+}/1,4-bdc 配合物合成关系

$\{[Zn_3(1,4-bdc)_3(H_2O)_3]\cdot 4DMF\}_n$ 的合成：$Zn(NO_3)_2\cdot 6H_2O$(0.95 g，5.0 mmol)和对苯二甲酸溶于甲苯(70 mL)和 DMF(35 mL)混合溶剂中，让三乙胺通过蒸气的形式扩散进去，24 h 内在溶液的界面形成晶体产物。

$\{[Zn(1,4-bdc)]\cdot DMF\}_n$ 合成：与合成 $\{[Zn_3(1,4-bdc)_3(H_2O)_3]\cdot 4DMF\}_n$ 配合物类似，但使用经干燥的溶剂。

$[Zn(1,4-bdc)]_n$ 合成：将 $\{[Zn(1,4-bdc)]\cdot DMF\}_n$ 配合物在 190℃下加热 3 h 得到。

$\{[Zn_3(1,4-bdc)_3]\cdot 6CH_3OH\}_n$ 合成：将 $[Zn(1,4-bdc)]_n$ 配合物在甲醇中浸 3 h 获得，也可通过 Yaghi 等提出的方法制备。

$[Zn(1,4-bdc)(H_2O)]_n$ 合成：配合物 $\{[Zn_3(1,4-bdc)_3]\cdot 6CH_3OH\}_n$ 在室温下失去甲醇形成。

$[Zn(1,4-bdc)(H_2O)_2]_n$ 合成：配合物 $[Zn(1,4-bdc)]_n$ 直接加水或者通过化合物 $[Zn(1,4-bdc)(H_2O)]_n$ 加水，再在空气里干燥获得。

2.2 配合物晶体培养

配合物结构表征是配位化学基本的问题，只有了解了结构，才能对材料的应用进行深入研究，进而设计与开发新颖功能配合物。最为有效与直接研究结构的方法是解析物质的晶体结构，因此晶体培养与结构解析是配合物研究中十分关键的一步。

晶体结构的解析在化学的发展中起到了关键作用，通过 X 射线测定物质的结构一直是化学科学的研究前沿。德国人威斯泰特 1915 年获诺贝尔化学奖，其杰出贡献就是用色层分离法阐明了叶绿素的化学结构。德国人维兰德 1924 年测定了胆酸等的化学结构，1927 年获诺贝尔化学奖。德国人菲舍尔测定了血红素结构和叶绿素的分子结构，1930 年获得诺贝尔化学奖。库恩解析清楚了核黄素的结构，1938 年获诺贝尔化学奖。晶体结构测定不仅在小分子方面有重要作用，在生物大分子结构的测定方面也取得了巨大成就，如戴森霍弗、胡伯尔和米歇尔完整地获取了膜蛋白质-色素复合体光合作用反应中心的三维结构及原子水平的模型，1988 年获诺贝尔奖。

配合物晶体的获得可以通过两条途径：反应中获得晶体和非反应方式获得。非反应方式有结晶、重结晶、升华、溶剂扩散等。获得晶体的关键是使产物析出的速率适当，沉淀速率太快，形成微晶或晶体太小，无法进行结构测定；通过缓慢结晶是获取高质量晶体的常用方法。在溶剂扩散中可以用试管，也可以用锥形瓶、干燥器、U 形管等，只要有一定的扩散空间的器具都可以用来培养晶体。在用溶剂扩散培养晶体时，应仔细选择溶剂，应考虑溶剂的挥发速率、溶剂的溶解性、与其他溶剂的互溶性以及溶剂可能在晶体中无序的存在形式等。

如果使用非反应性方法无法获得晶体，如产物很难找到溶剂溶解等，就只有通过在反应中培养晶体的方法获得晶体。利用反应的方法获得晶体在配合物合成中都已提到，因此配合物的合成与晶体培养是要紧密结合在一起的，没有必要单独再详细谈及。

2.3 水热或溶剂热条件下的有机反应

在亚临界和超临界水热条件下，由于反应处于分子水平，反应性提高，因而水热反应可以替代某些高温固相反应。又由于水热反应的均相成核及非均相成核机理与固相反应的扩

散机制不同，因而可以创造出其他方法无法制备的新化合物和新材料。水热合成反应架起了有机和无机化学的桥梁，in situ ligand synthesis（原位配体合成）是一种新颖的有机反应合成方法。通过这种合成方法已经能够进行十多种有机反应，如有 C—C 键的形成、羟化、四唑和三唑化合物的形成、取代、烷基化、醚键形成、水解、氧化水解、酰化、脱羧和硝化等反应。总结现有 in situ ligand synthesis 合成文献可以得出：这种方法能够产生新的有机物；能够产生新的有机反应；能够产生新的有机反应机理。

2.3.1　C—C 键的形成

配合物形成反应主要是配位中心与配体之间的反应，应该不可能出现 C—C 键形成反应，但在金属离子的存在下，配体本身可以发生反应。C—C 键形成的配体原位合成在配合物中出现最早是由 Schröder 等在 1997 年实现的，但他们的反应并不属于水热合成。phen 在配合物的合成中是广泛使用的配体，作为螯合配体常能促使配合物形成、在配合物中的存在能引起分子间的堆积，但这个配体一般是非常稳定地存在的，不过高松等则利用水热合成获得了一个有趣反应：通过 NH_4VO_3，H_3BO_3，$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$，phen 水热合成了配合物[Co(2,2′- biphen)$V_3O_{8.5}$]，其中配体的原位合成见图 2 - 32，两个 phen 通过形成一个 C—C 键生成了一个新的配体。人们发现 2,2′- bipy 在水热条件下也能发生类似的反应。

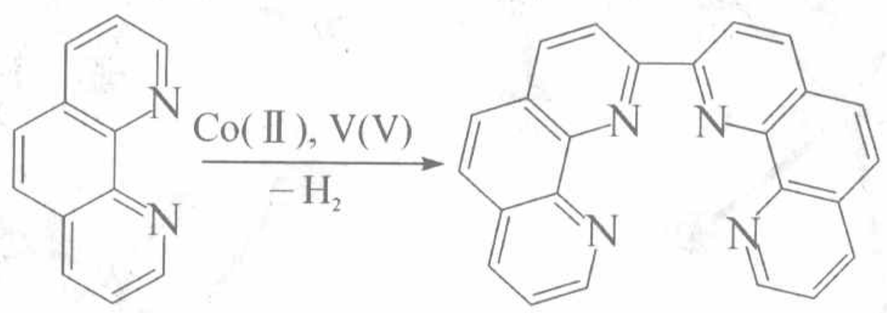


图2 - 32　phen 配体通过原位合成反应形成 2,2′- biphen 新配体

在甲醇氧化变成草酸的过程中也形成了 C—C 键（见图 2 - 33），利用 $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 和吡啶在甲醇中溶剂热合成得到配合物{[methylpyridinium]$_2$[$Zn_2(ox)_3$]}$_n$（ox＝oxalate），配合物中的草酸根组分就是由甲醇通过 C—C 键的原位合成形成的，配合物二维结构见图 2 - 34。

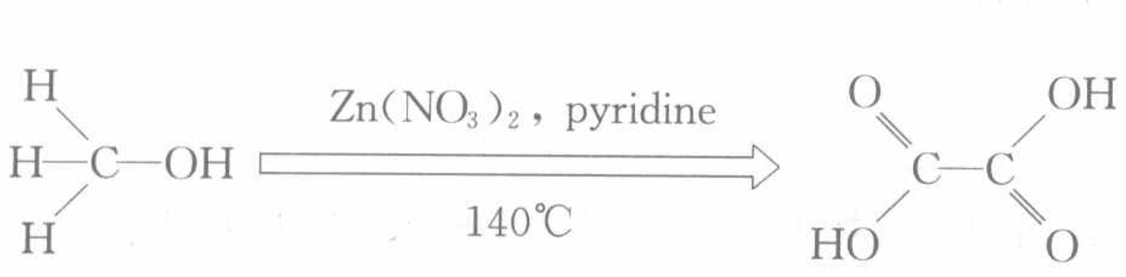


图 2 - 33　甲醇在水热原位合成下转变成草酸

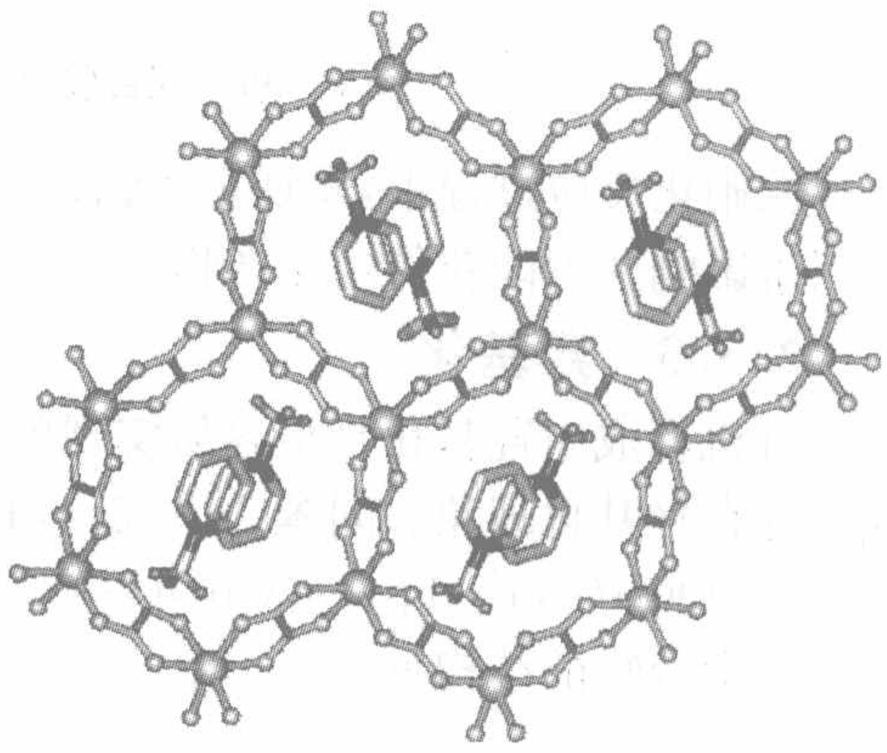


图 2 - 34　配合物{[methylpyridinium]$_2$[$Zn_2(ox)_3$]}$_n$ 的结构

2.3.2　硝化反应

一般硝化反应是在 HNO_3/H_2SO_4 存在下发生的，也有报道在金属离子存在以及 HNO_3/

H_2SO_4 存在下的硝化反应能更温和地发生。但在水热条件下发现利用硝酸铅不加 HNO_3/H_2SO_4 能实现硝化反应。将 $Pb(NO_3)_2$，1,10-邻菲罗啉,5-羟基-1,3-苯二甲酸在水热条件反应(见图 2-35),得到含有硝化产物的配合物$[Pb_3(dnob)_2(phen)_3(H_2O)]_n$,见图 2-36。

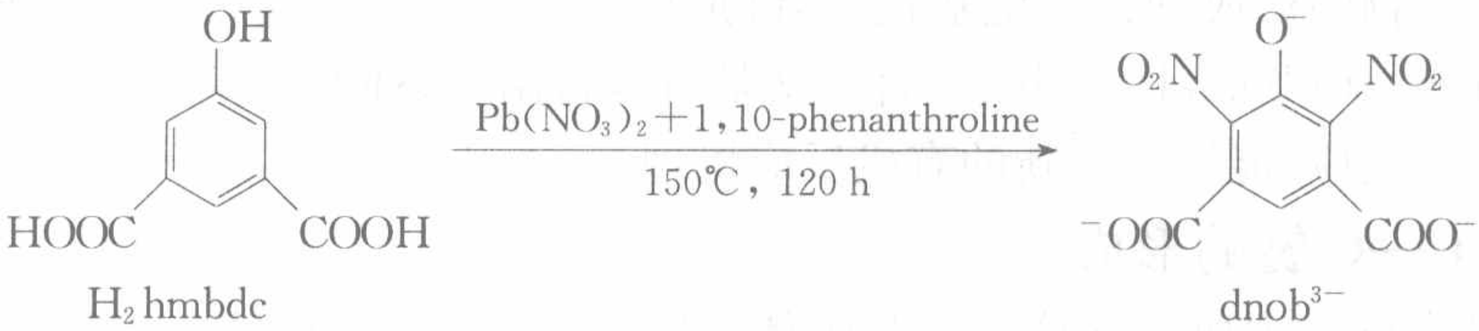


图 2-35　5-羟基-1,3-苯二甲酸在水热原位合成下转变为新的硝化配体

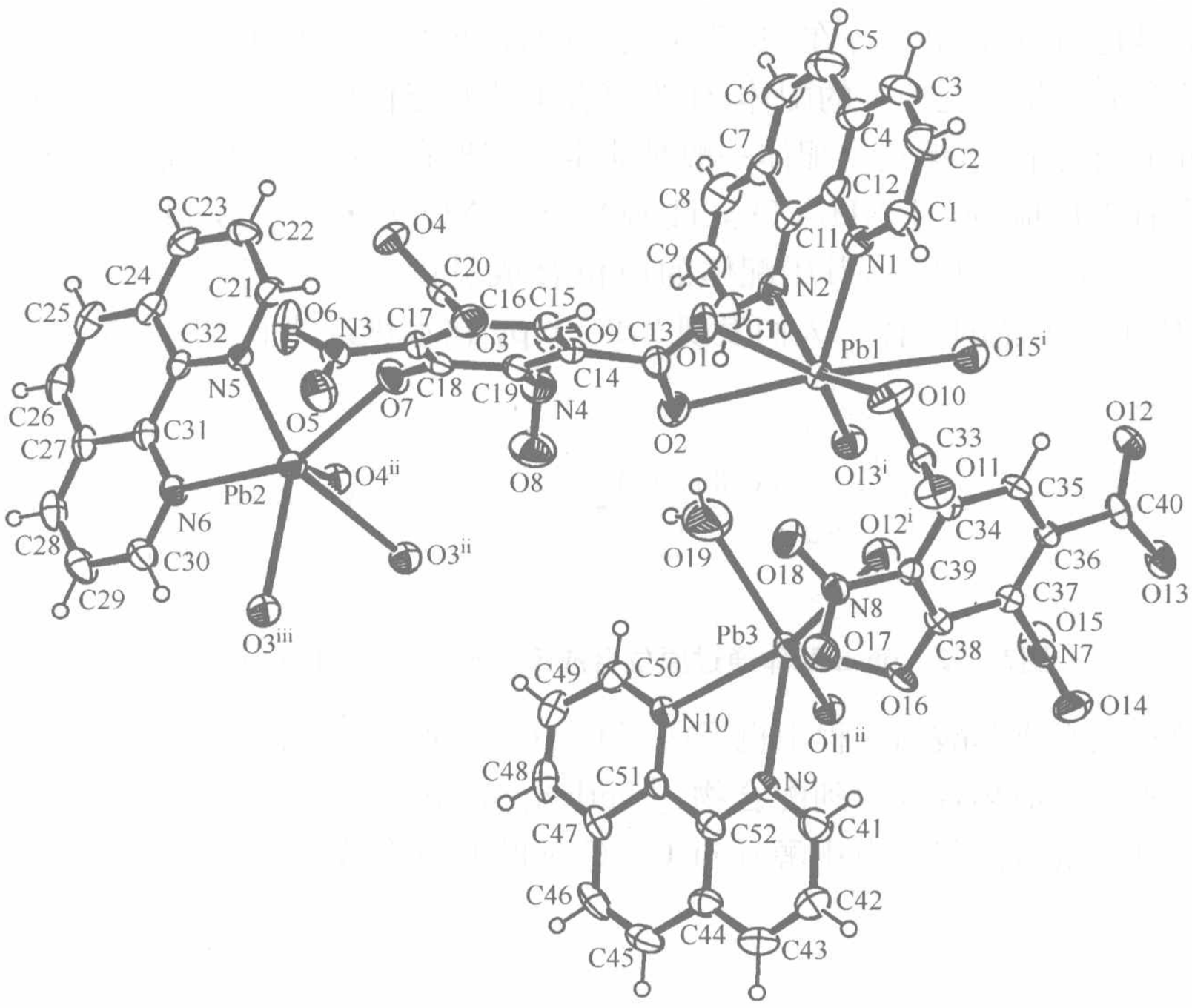


图 2-36　配合物$[Pb_3(dnob)_2(phen)_3(H_2O)]_n$ 的结构

在硝化反应过程中,发现金属铅以及中性配体对于硝化产物的形成起到协同的作用,单一因素影响并不能获得硝化产物。

2.3.3　羟基化

有机合成中羟基化是很容易实现的反应,在配合物水热合成过程中人们也发现了一些反应存在羟基化现象。间苯二甲酸,4,4′- bipy, $Cu(NO_3)_2$ 水热合成得到混合价的铜配合物$[Cu_2(Oip)(4,4'-bpy)]_n$(ipOH=2-羟基间苯二甲酸),反应中形成的新配体 Oip 见图 2-37,配合物的结构见图 2-38。

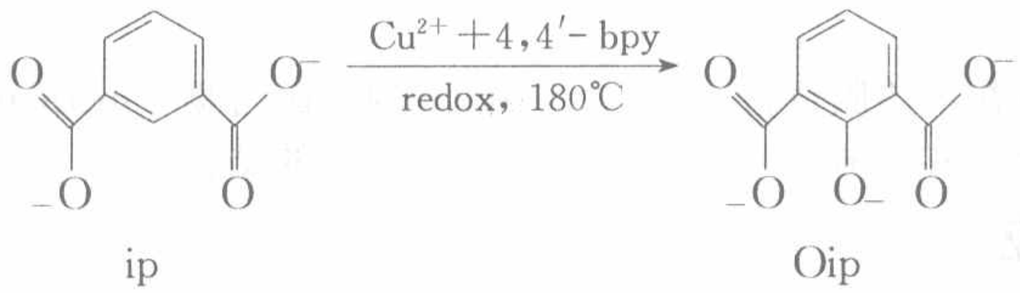


图 2-37　间苯二甲酸在水热条件下转变为 2-羟基间苯二甲酸根

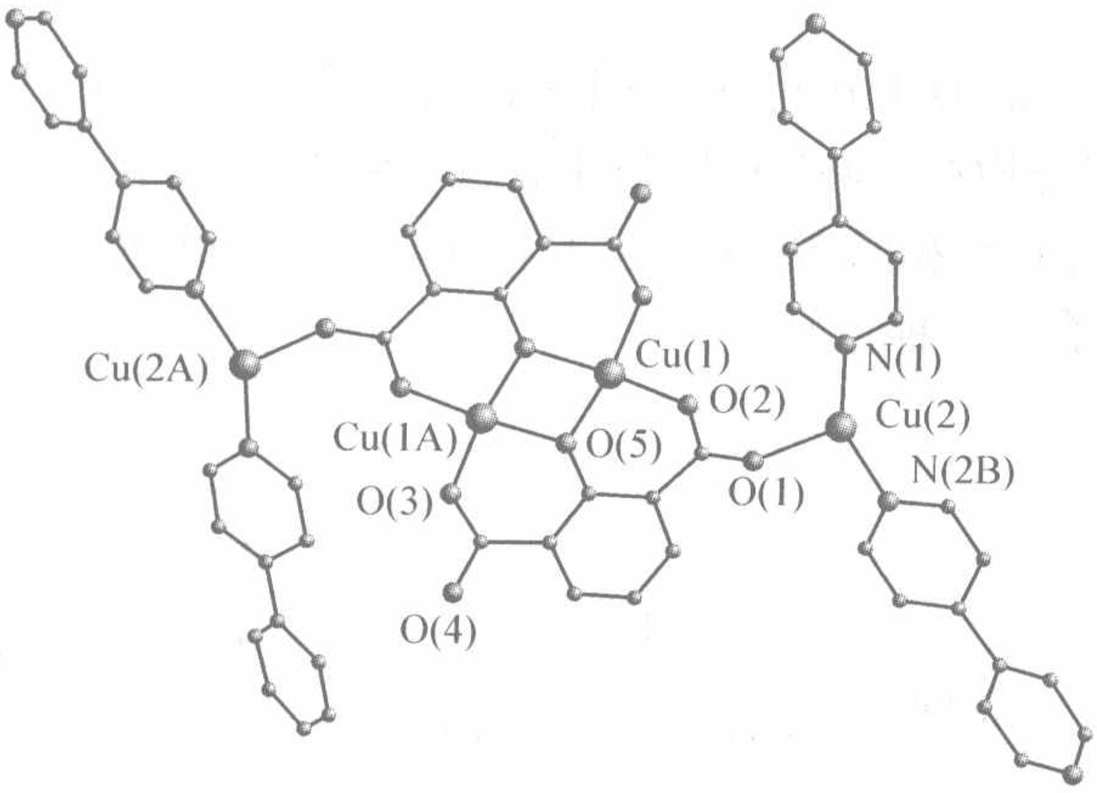


图 2－38　配合物$[Cu_2(Oip)(4,4'-bpy)]_n$的结构

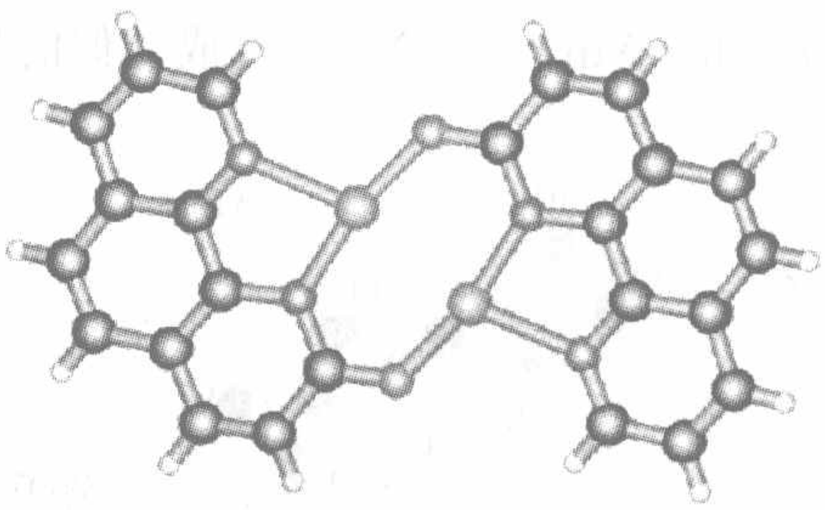


图 2－39　配合物$[Cu_2(Ophen)_2]$的结构

在水热合成中芳环羟基化研究比较深入的配体是 phen 和 2,2′- bipy。例如,将$Cu(NO_3)_2$, phen,水,NaOH 水热合成产生的配合物$[Cu_2(Ophen)_2]$(见图 2－39)中含有原位合成的新配体 HOphen, 2－羟基- 1,10－邻菲罗啉。

陈小明等还对配合物$[Cu_4(Ophen)_4(1,4-bdc)]$(1)形成中 HOphen 的生成机理提出了假设(见图 2－40)。

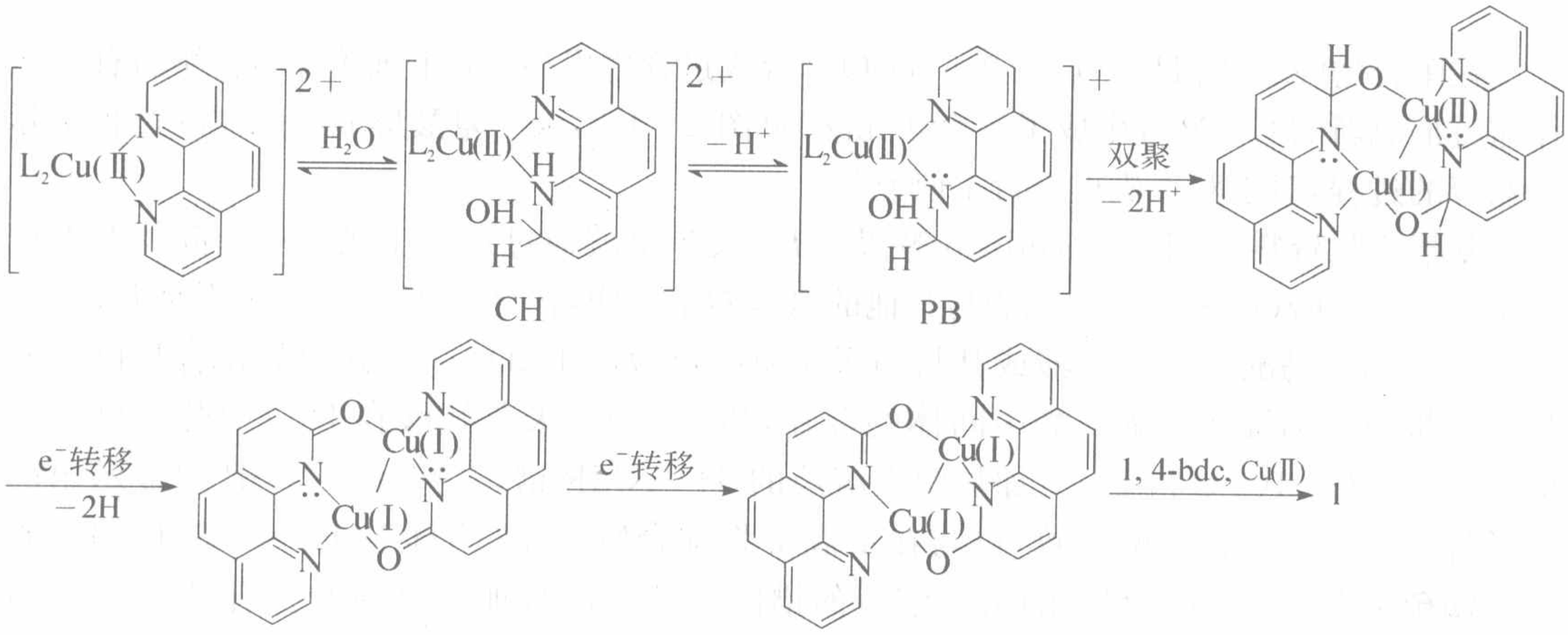


图 2－40　HOphen 形成机理

利用水热原位合成得到的配体 HOphen 可以形成新的银配合物$[Ag_2(Ophen)_2]$(见图 2－41),实验发现其具有很高的导电性能。

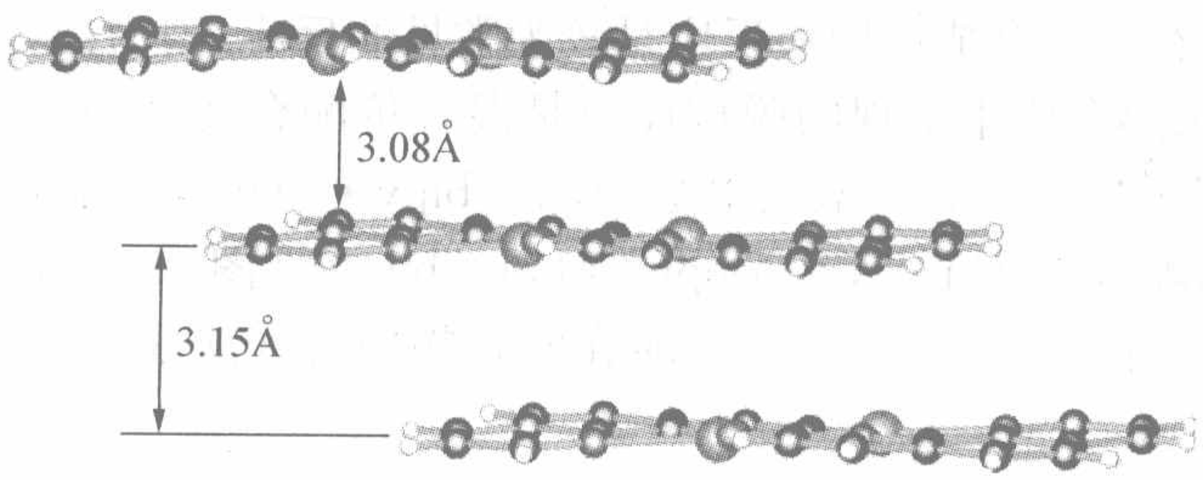


图 2－41　配合物$[Ag_2(Ophen)_2]$的结构与分子间的堆积

2.3.4 C—N 键的形成

A. K. Cheetham 等通过醋酸锌与天冬氨酸水热合成得到配合物$[Zn_2(C_8H_7NO_8)\cdot 0.57H_2O]_n$，配合物的结构见图 2-42。配合物在 180℃水热条件下两天得到的，若在 125℃或温度更低，则没有固体产物生成；150℃得到纯相的多晶产物，产率约 50%。用其他二价金属(如 Mg，Mn，Co，Ni)来合成类似的配合物未能成功。

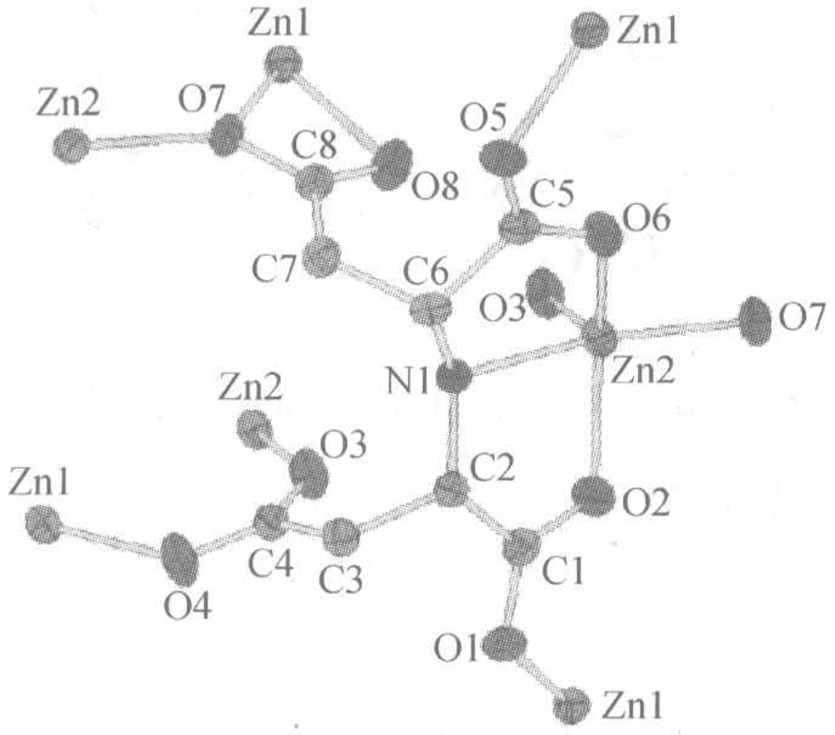


图 2-42 配合物$[Zn_2(C_8H_7NO_8)\cdot 0.57H_2O]_n$的结构

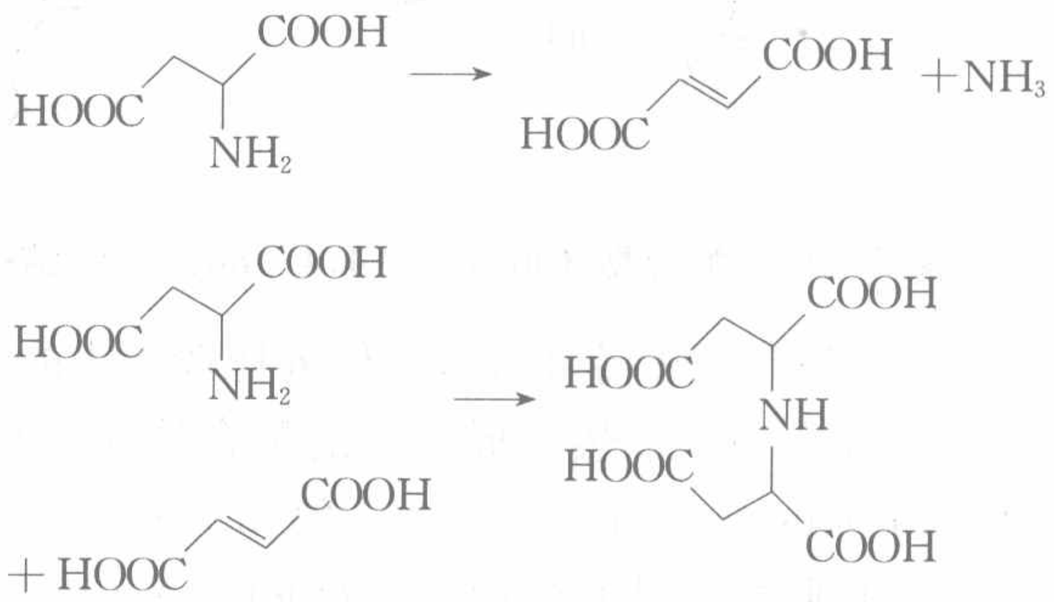


图 2-43 天冬氨酸在水热条件下的双聚

在配合物$[Zn_2(C_8H_7NO_8)\cdot 0.57H_2O]_n$合成过程中发生了配体原位合成，新的有机配体通过形成新的 C—N 键生成了一个四元酸(见图 2-43)，天冬氨酸形成新配体的过程实际是双聚的过程，对于双聚机理进行了研究。

基于文献资料，A. K. Cheetham 等假定 *L*-天冬氨酸通过形成丁烯二酸中间体双聚成亚氨基二丁二酸(IDS)。天冬氨酸与其他的氨基酸不一样：在高温下去胺化而不是脱羧，因此产生氨和富马酸。丁烯二酸或其盐与天冬氨酸反应产生 IDS 或者其盐类化合物已在文献上有报道。为证实丁烯二酸中间体的存在，研究了 *L*-天冬氨酸在 D_2O 中分别已在反应釜中 150℃、100℃和 125℃加热两天溶液的 ^1H-NMR 谱，这些 ^1H-NMR 谱显示出的质子峰与马来酸和富马酸一致，也与在室温下将配合物$[Zn_2(C_8H_7NO_8)\cdot 0.57H_2O]_n$滴加一滴硫酸溶在 D_2O 中制得的 IDS 溶液的谱图一致。而且加热之前的含有 Zn^{2+} 的溶液与不含 Zn^{2+} 的溶液的谱图也是相同的，这一研究表明确实在水热合成过程中有丁烯二酸中间体生成。

2.3.5 脱羧反应

含有羧基的化合物在高温下是能够脱羧的，人们发现在金属离子存在下有时脱羧的条件要温和一些，目前在水热合成中脱羧反应是较为常见的反应，因为配合物合成中经常使用羧酸配体。第一个水热合成中出现的脱羧反应是混合价配合物$[Cu_4(obpy)_4(1,4-bdc)]_n$制备中出现的：将醋酸铜，1,2,4-苯三甲酸，2,2′-bipy·2HCl，氨水和水放置在反应釜中 170℃反应 6 天得到配合物$[Cu_4(2,2'-obpy)_4(1,4-bdc)]_n$(图 2-44)，产率 23%。从配合物的结构很清楚看出，配体 1,2,4-苯三甲酸在配合物中已变成了对苯二甲酸，即苯三甲酸脱去了一个羧基。

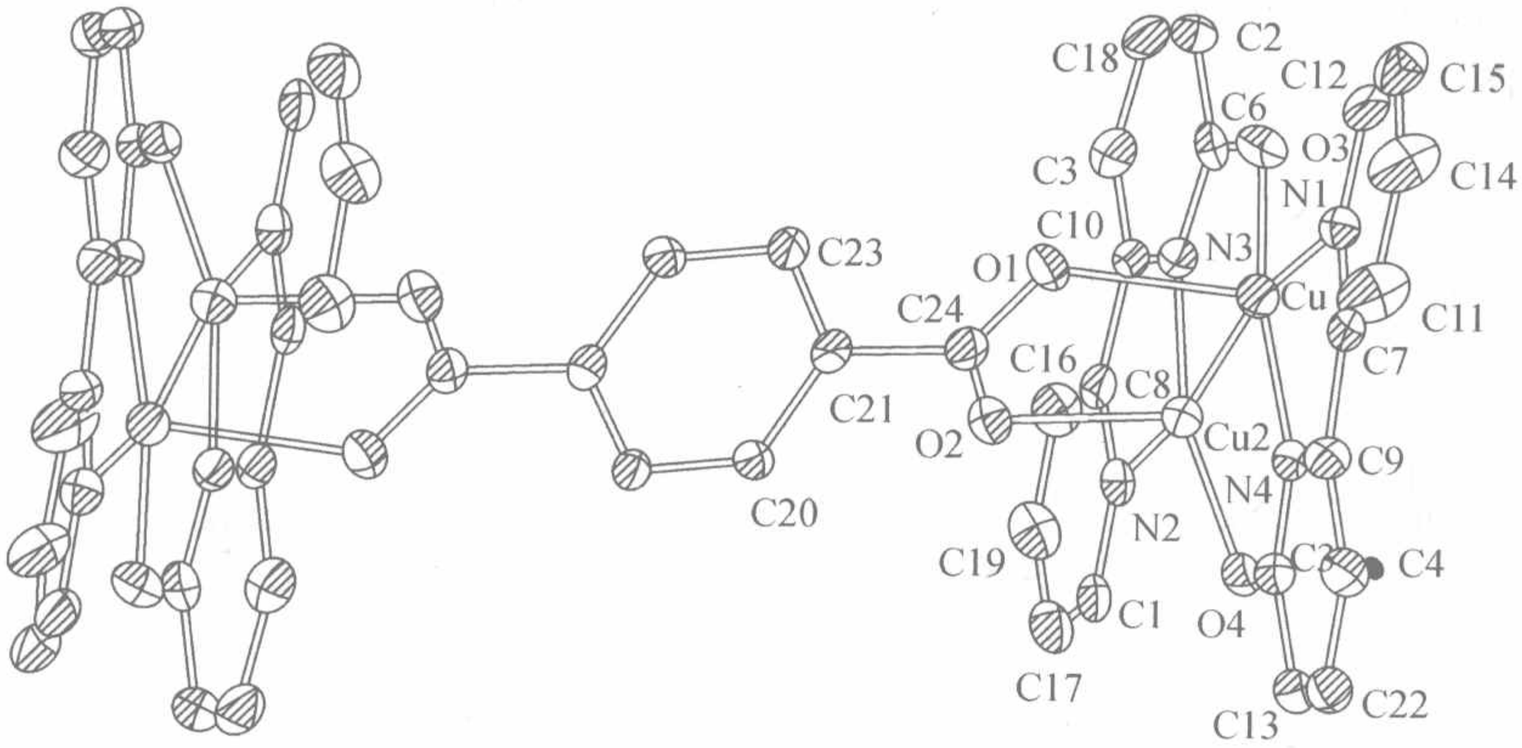


图 2-44　配合物$[Cu_4(2,2'-obpy)_4(1,4-bdc)]_n$的结构

2.3.6　磺化反应

有机合成上磺化是一个简单反应，但是 4-磺基苯甲酸转变成 1,4-二磺基苯理解起来有点困难。熊仁根等将 $Eu(NO_3)_3$，4-磺基苯甲酸，硫酸混合物溶剂热（乙醇）合成得到包含羧基被磺基取代配体的配合物，$[Eu_2(1,4-bds)(4-sb)_2 \cdot 3H_2O]_n$（见图 2-45）。虽然在合成体系中有硫酸存在，但新形成的 1,4-二磺基苯并不是简单地由硫酸根取代羧酸根产生的，因为我们发现在 Ag^+/4-磺基苯甲酸/4,4′-bipy 体系中也会出现 1,4-bds 原位合成配体，但合成体系中并没有硫酸。

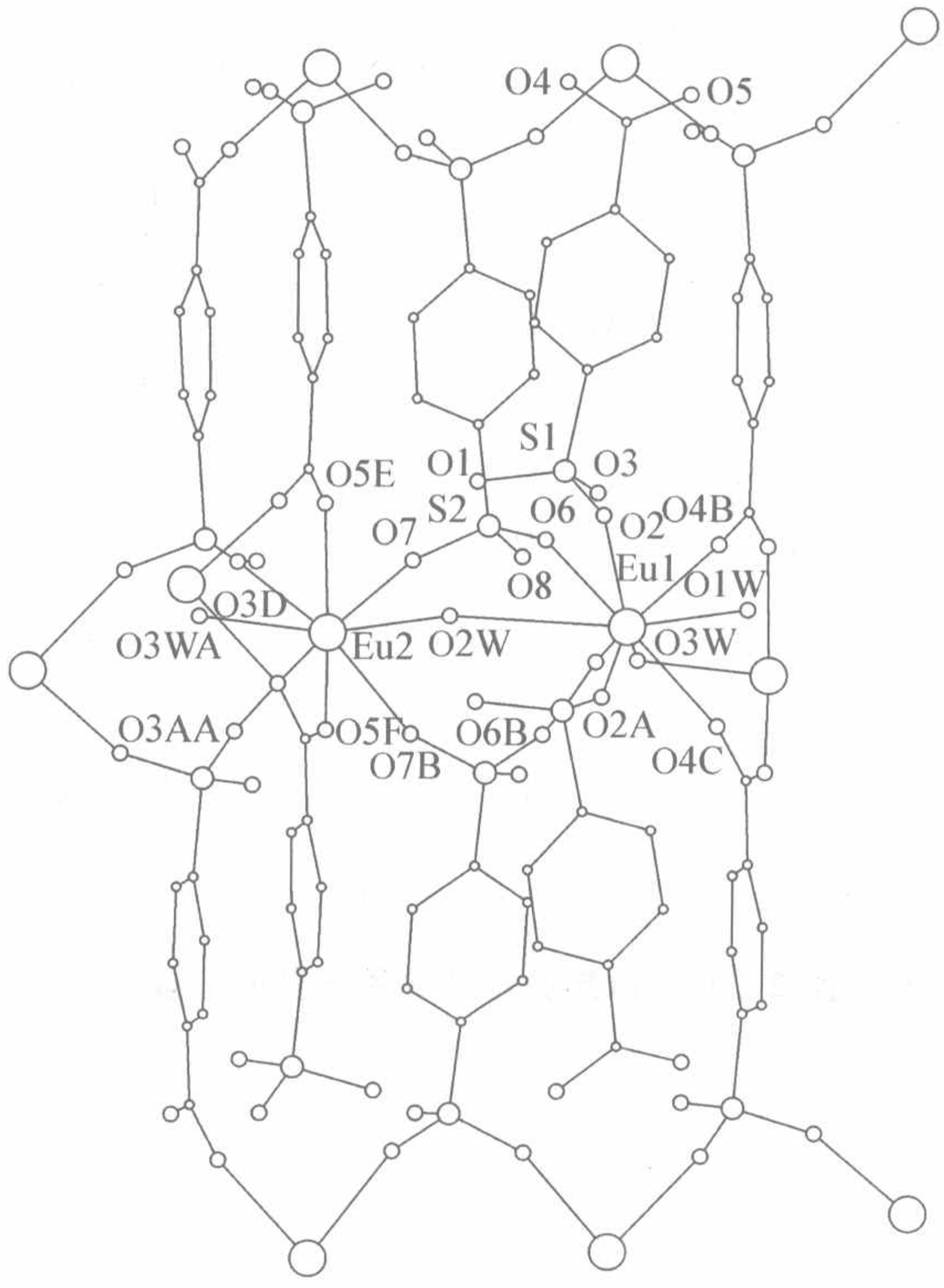


图 2-45　配合物$[Eu_2(1,4-bds)(4-sb)_2 \cdot 3H_2O]_n$的分子结构

水热原位合成的有机新配体近几年非常多，以上简单列举了几例，陈小明等总结了部分研究成果，见图 2－46。

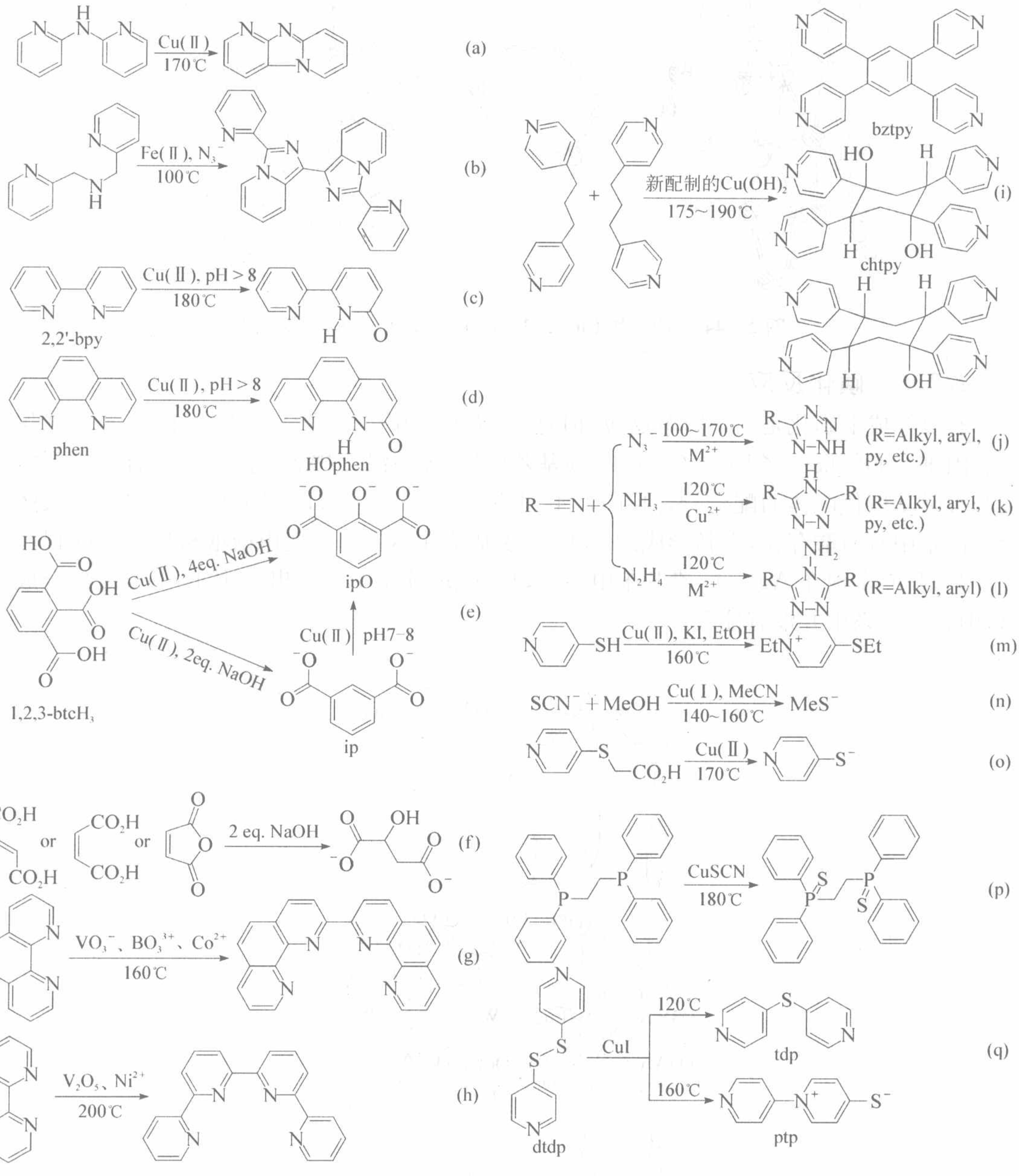


图 2－46　水热原位合成的一些研究成果

习题

1. 晶体与非晶体的本质区别是什么？
2. 溶液分层扩散方法是配合物合成中获得高质量晶体的一种有效方法。溶液能够分层并扩散的原理是什么？进行分层扩散实验应该注意哪些影响因素？

3. 简单叙述水热或溶剂热合成方法获得晶体的特点。
4. 升华法培养晶体的特点是什么？
5. 为什么人们要想方设法到空间去培养蛋白质晶体？
6. 配位聚合物$[Cu(pyz)(sal)(MeOH)]_n$(sal＝水杨酸二价阴离子，pyz＝吡嗪)是一个2D结构，但在晶体制备过程中发现有多种形状的晶体出现，通过单晶X射线衍射分析发现这些不同形状的单晶的结构都是2D结构，没有差异。请问晶体外形与晶体的晶系有没有联系？
7. 请论述配合物合成中经典溶液法与水热合成的特色。
8. 获得配合物高质量晶体是确定其结构的前提，试提出一个获取高质量晶体的实验研究方案。
9. 依据现有文献总结 in situ ligand synthesis 的特点。
10. 总结现有水热合成中 1,10－phenanthroline 发生反应的类型与特点。

第 3 章　配合物结构研究方法

化学家们注意到配合物并对其性质和结构进行研究始于 1798 年法国化学家 Tassaert 的发现。他想用氨水代替氢氧化钠去沉淀盐酸介质中的 Co^{2+}，却得到了一种化学组成为 $CoCl_3 \cdot 6NH_3$ 的橙黄色结晶。加热该化合物到 150℃，或在室温下将强碱加入该化合物的水溶液，均未见放出 NH_3；将碳酸盐或磷酸盐加到该化合物的溶液中，也检不出钴离子；而 Ag^+ 却可与新制的该化合物生成 AgCl 沉淀。这些表明：在溶液中，NH_3 与 Co^{3+} 紧密结合，Cl^- 则呈游离态。此后不久，一系列金属离子（如 Ni^{2+}、Cu^{2+}、Pt^{2+} 等）与 NH_3 和其他配体（如 H_2O、Cl^-、CO、CN^-、NCS^- 等）的配合物相继被合成出来。

当时，化学家们主要通过化学反应来分析配合物的组成和性质，并由此推测其结构。电导率的测定可能是引入配位化学研究的第一种物理方法。配位化学理论的奠基人、瑞士化学家 A. Werner 测定了钴系列和铂系列配合物的摩尔电导率，并推测了每个配合物分子在溶液中解离成的离子数，进而判断配合物的结构。这一实验结果从一个完全不同的角度验证了由化学方法得出的 $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ 在溶液中解离成 4 个离子的结论。

1893 年，Werner 提出了现在常称之为“Werner 配位理论”的学说，进一步指出八面体型配合物 $Co(en)_2(Cl)_2$ 的顺式结构中还应存在光学异构现象；并于 1911 年成功地进行了此类光学活性配合物的分离，于 1914 年制备出具有高度旋光性而完全不含碳原子的化合物 $\{Co[Co(OH)_2(NH_3)_4]_3\}Br_6$。旋光测定结果有力地支持了他的配位学说，为开创配合物立体化学奠定了坚实的实验基础。

路易斯在其价键理论的早期研究中强调，物质的磁化率在提供电子结构知识方面的重要作用。1925 年，Welo 和 Baudish 研究了配合物离子的磁性，并提出了一个以后被 Sidgwick 和其他研究者所采用的简单规则。在早期的工作中，磁矩的观测值常用来对配合物的几个可能的电子结构进行选择。然而，分子的磁性质取决于局部几何构型和分子内原子间的化学成键。这意味着，真正理解磁性体系的性质尚需确定分子的几何构型，这要仰仗于 X 射线晶体结构分析技术。

用 X 射线测定晶体结构和用电子射线测定气态分子结构是美国化学家鲍林（L. Pauling）的两大专长。概括这两方面的实验资料（键长、键角、键能、磁矩等）成了他建立和发展新的化学结构理论的主要经验基础。鲍林既重视实验、强调经验知识，又深信化学结构问题可以通过应用现代物理学的理论来解决。Pauling 对配合物中金属原子和配体间的结合力提出的价键理论可以满意地解释配合物的磁性及其他一些性质，但不能满意地解释六配位配合物对正八面体构型的偏离，以及配合物的电子吸收光谱和配合物的稳定性。

H. Bethe 和 J. H. van Vlack 在 1929 年提出的晶体场理论认为，中心金属离子 5 个简并的 d 轨道在配体的负电荷（负离子或偶极子的负端）场中能级发生分裂。该理论用电子在分裂后的 d 轨道之间的跃迁解释配合物的电子吸收光谱，用晶体场附加稳定化能解释 d 电子数与配合物稳定性的关系，并可较好地说明配合物的磁性和结构畸变等现象。但是，该理

论无法圆满解释依配合物电子光谱数据排出的配体光谱化学序列。1952年，L. E. Orgel把静电场理论和分子轨道理论结合起来，将d轨道的能级分裂视为静电作用和生成共价键分子轨道的综合结果，利用能级分裂图说明过渡金属配合物结构和性能的关系。

随着Zeise盐$K[Pt(C_2H_4)(Cl)_3]\cdot H_2O$和二茂铁$Fe(C_5H_5)_2$分子结构的确定，人们又进一步认识到，此类含不饱和键的有机配体不仅可用π键或离域π键像孤对电子那样参与σ配位键的形成，而且有空的反键π^*轨道与填有电子的金属d轨道重叠形成π配位键（反馈键）。$\sigma-\pi$电子授受配位键模型发展了配合物的化学键理论。

配位化学自20世纪50年代至60年代在分析、分离技术和工业催化领域中得到广泛应用，正在迅速地转变为巨大的生产力。随着无机合成新技术和新方法的出现，各种大环、夹心、多核、簇状、非常配位数、混合价态及各种罕见构型配合物的合成、结构、热力学、动力学和反应性的研究正日趋深入；一系列具有链状、层片状和层柱状特殊结构的配合物已被合成；分子具有非对称中心的配合物作为非线型光学材料、铁磁性分子荷移配合物和热电材料的探索也在进行中。

在生物配位化学领域，用化学模拟法阐明金属离子在体内的存在状态以及结构与功能的关系已成为研究的中心任务。根据磁性、波谱来阐明生物体内的金属在作用过程中配位环境的变化、电子结构及成键情况已成为有效的研究手段。化学家们把金属蛋白、金属酶视为金属和大分子肽形成的配合物，综合研究金属离子及肽链的协同作用。其中，用二维NMR及各种波谱研究金属酶中金属离子配位对蛋白质折叠三维结构的影响和酶催化过程中蛋白质结构的动态变化均有很大进展。

3.1　过渡金属配合物的电子光谱

过渡金属配合物的电子光谱属于分子光谱，它是分子中电子在不同能级的分子轨道间跃迁而产生的光谱。

根据电子跃迁的机理，可将过渡金属配合物的电子光谱分为三种：d轨道能级之间的跃迁光谱，即配位场光谱；配体至金属离子或金属离子至配体之间的电荷迁移光谱；配体内部的电子转移光谱。

电子光谱有两个显著的特点：为带状光谱，这是因为电子跃迁时伴随有不同振动精细结构能级间的跃迁之故；在可见光区有吸收，但强度不大，但在紫外区，常有强度很大的配体内部吸收带。

过渡金属配合物电子运动所吸收的辐射能量一般处于可见区或紫外区，所以这种电子光谱通常也称为可见光谱及紫外光谱。当吸收的辐射落在可见区时，物质就显示出颜色。物质所显示的颜色是它吸收最少的那一部分可见光的颜色，或者说是它吸收色的互补色。

表3-1给出了可见光的吸收与物质颜色之间的对应关系。

表3-1　可见光的吸收及物质的颜色

波长/nm	吸收掉的颜色	观察到的颜色	波长/nm	吸收掉的颜色	观察到的颜色
＜380	紫外		435～480	蓝	黄
380～435	紫	黄绿	480～490	绿蓝	橙

续　表

波长/nm	吸收掉的颜色	观察到的颜色	波长/nm	吸收掉的颜色	观察到的颜色
490～500	蓝绿	红	595～650	橙	绿蓝
500～560	绿	紫红	650～780	红	蓝绿
560～580	黄绿	紫	＞780	近红外	
580～595	黄	蓝			

3.1.1　配体内部的电子光谱

配体(如水和有机分子等)在紫外区经常出现吸收谱带。形成配合物后,这些谱带仍保留在配合物光谱中,但吸收波长位置将会或多或少地发生变动。

配体内部的光谱包括以下三种类型。

第一种,$n\rightarrow\sigma^*$:处于非键轨道的孤对电子到最低未占据的 σ^* 反键轨道的跃迁。水、醇、胺、卤化物等配体常发生这类跃迁。

第二种,$n\rightarrow\pi^*$:处于非键轨道的孤对电子到最低未占据 π^* 反键分子轨道的跃迁,常出现在含羰基的醛和酮类分子中。

第三种,$\pi\rightarrow\pi^*$:处于最高占据 π 分子轨道的 π 电子向最低未占据 π^* 反键分子轨道的跃迁,这类跃迁经常出现在含双键、叁键的有机分子中。

配体分子可以具有上述一种跃迁方式,也可同时具有两种跃迁方式,但同配位场光谱相比,只要记住它们的特点,一是大都出现在紫外区,二是吸收强度大,一般不难识别。

3.1.2　配位场光谱

配位场光谱是指配合物中心离子的电子光谱。这种光谱是由 d 电子在 d 电子组态衍生出来的能级间跃迁产生的,所以又称为 d－d 跃迁光谱或电子光谱。

这种光谱有以下三个特点:一般包含一个或多个吸收带;强度比较弱,这是因为 d－d 跃迁是光谱选律所禁阻之故;跃迁能量较小,一般出现在可见区,所以许多过渡金属配合物都有颜色。

1. 自由离子光谱项

1) 自由离子光谱项的推算

求某一电子组态的能级,就是推导其光谱项,实质上就是推算该电子组态的不同 L 和 S 的组合。

以一个 p^2 组态为例,其排布方式见表 3－2。

表 3－2　p^2 组态的 15 种排布方式

m_L +1	0	−1	$M_L=\sum m_L$	$M_S=\sum m_S$		m_L +1	0	−1	$M_L=\sum m_L$	$M_S=\sum m_S$	
↑↓			2	0	(1)	↑		↑	0	1	(5)
	↑↓		0	0	(2)		↑	↑	−1	1	(6)
		↑↓	−2	0	(3)	↓	↓		1	−1	(7)
↑	↑		1	1	(4)	↓		↓	0	−1	(8)

续　表

m_L +1	0	−1	$M_L=\sum m_L$	$M_S=\sum m_S$	m_L +1	0	−1	$M_L=\sum m_L$	$M_S=\sum m_S$
	↓	↓	−1	−1 (9)	↓	↑		1	0 (13)
↑	↓		1	0 (10)	↓		↑	0	0 (14)
↑		↓	0	0 (11)		↓	↑	−1	0 (15)
	↑	↓	−1	0 (12)					

光谱项书写的一般形式为

$$^{2S+1}L$$

$$L=0,\ 1,\ 2,\ 3,\ 4,\ 5,\ \cdots$$

对应字母　　S, P, D, F, G, H, …

上述光谱项左上角的 $2S+1$ 为自旋多重态，$2S+1=1$，单重态，无未成对电子；$2S+1=2$，二重态，有一个未成对电子；$2S+1=3$，三重态，有两个未成对电子……照这样可对上述微态组合分别写出光谱项，如 $L=2$，$S=0$，^{1}D 简并度 5，单重态，无未成对电子。简并度除能从行列式看出以外，还可由下列关系式直接计算

$$\text{简并度}=(2L+1)(2S+1)$$

用这种方法可以推算出不同 d 电子组态的光谱项(见表 3-3)。

表 3-3　不同 d 电子组态的光谱项

电子组态	光　谱　项
d^{10}	^{1}S
d^1、d^9	ⓐ^{2}D
d^2、d^8	[^{3}F]、^{3}P、^{1}G、^{1}D、^{1}S
d^3、d^7	[^{4}F]、^{4}P、^{2}H、^{2}G、^{2}F、2^2D、^{2}P
d^4、d^6	ⓐ^{5}D、^{3}H、^{3}G、2^3F、^{3}D、2^3P、^{1}I、2^1G、^{1}F、2^1D、2^1S
d^5	^{6}S、^{4}G、^{4}F、^{4}D、^{4}P、^{2}I、^{2}H、2^2G、2^2F、3^2D、^{2}P、^{2}S

由表 3-3 可见，d^{10-n} 与 d^n 具有相同的谱项，可通过“空穴规则”来理解：在多于半满的壳层中，根据静电观点，“空穴”可理解成正电子，正电子也像电子那样会产生相互排斥作用。

例如，d^4，四个电子占据五条轨道；d^6，四个空穴占据五条轨道，产生的静电排斥作用相同。d^4、d^6 以及 d^1、d^9 具有相同的 D 基谱项。

2) 基谱项

同一电子组态中能量最低的谱项称为基谱项，基谱项可根据洪特规则、泡利不相容原理和能量最低原理来确定。

基谱项：具有最高的自旋多重态，即 S 最大的谱项；当 S 相同时，L 最大的谱项。

根据这种原则，我们可以直接写出基谱项，其办法是：尽可能在每条轨道上都安置一个电子，以确保 S 最大；尽可能将电子安排在角量子数最大的那些轨道，以确保 L 最大；计算

M_L 和 M_S，写出谱项符号。

我们可以写出 d^n 电子组态的基谱项(见表 3-4)。

表 3-4　d^n 组态基态光谱项的推算

d^n	m_L					L	S	基态光谱项
	+2	+1	0	−1	−2			
d^1	↑					2	$\frac{1}{2}$	^2D
d^2	↑	↑				3	1	^3F
d^3	↑	↑	↑			3	$\frac{3}{2}$	^4F
d^4	↑	↑	↑	↑		2	2	^5D
d^5	↑	↑	↑	↑	↑	0	$\frac{5}{2}$	^6S
d^6	↑↓	↑	↑	↑	↑	2	2	^5D
d^7	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	3	$\frac{3}{2}$	^4F
d^8	↑↓	↑↓	↓↑	↑	↑	3	1	^3F
d^9	↑↓	↑↓	↓↑	↓↑	↑	2	$\frac{1}{2}$	^2D

其他激发态光谱项能级的相对高低，则很难用简单方法确定，要求助光谱分析和量子力学计算。如 d^2 组态，其光谱项为^3F、^3P、^1G、^1D、^1S，而

$$^3F = A - 8B$$
$$^3P = A + 7B$$
$$^1G = A + 4B + 2C$$
$$^1D = A - 3B + 2C$$
$$^1S = A + 14B + 7C$$

且 $C \approx 4B$。其中 A、B、C 为电子排斥作用参数，其具体值可由光谱测定得到。

由此可得这些光谱项的能级次序如下

$$^1S > ^1G > ^3P > ^1D > ^3F$$

3) 光谱支项

光谱支项表征轨道与自旋的相互作用，这种相互作用称为轨-旋(或旋-轨)耦合，旋-轨耦合把用光谱项表征的能级分裂表征为用光谱支项代表的能级。

由光谱项推求光谱支项的步骤如下。

第一步，由特定谱项的 L 和 S 值求出 J 值。

$$J = \underbrace{L+S}_{\text{最大}},\ \underbrace{L+S-1,\ L+S-2,\ \cdots,}_{\text{相邻差1}}\ \underbrace{|L-S|}_{\text{最小}}$$

当 $S \leqslant L$ 时，J 共有 $2S+1$ 个；当 $S \geqslant L$ 时，J 共有 $2L+1$ 个。

d^2：^3F，$L=3$，$S=1$；$S<L$；J 有 $2\times1+1=3$ 个；

$J=3+1$，$3+1-1$，$3+1-2$，即 J 为 4，3，2。

d^3：^4P，$L=1$，$S=3/2$；$S>L$；J 有 $2\times1+1=3$ 个；

$J=1+3/2$，$1+3/2-1$，$1+3/2-2$，即 J 为 5/2，3/2，1/2。

第二步，在光谱项符号的右下角标记上 J 值，就构成了光谱支项的符号。

$$^{2S+1}L_J$$

如

$$^3F \longrightarrow {}^3F_4 \quad {}^3F_3 \quad {}^3F_2$$

$$^4P \longrightarrow {}^4P_{5/2} \quad {}^4P_{3/2} \quad {}^4P_{1/2}$$

对于同一光谱项包括的不同光谱支项，能级高低根据洪特规则确定：当组态的电子数少于壳层半充满时，以 J 值小的能级低；多于半满时，以 J 值大时的能级为低；半满时，由于 $L=0$，S 必定$\geqslant L$，J 值有 $2L+1=1$ 个。

如 d^2，壳层电子数少于半充满，故能级

$$^3F_4 > {}^3F_3 > {}^3F_2$$

2. 自由离子谱项在配位场中的分裂

如果一个 d^n 电子组态的离子处于一个配位场中，这时将存在两种相互作用：电子间的相互排斥、配体的静电场影响。两者大体上处于同一数量级。可用两种方法来估算这两种作用的综合影响：先考虑电子间的互相排斥作用，即先确定电子组态的光谱项，然后再研究配位场对每个谱项的影响，这种方法称为“弱场方案”；第二种方法是先考虑配位场的影响，然后研究电子间的排斥作用，这种方法称为“强场方案”。

各光谱项在配位场中的分裂情况见表 3-5。

表 3-5　各光谱项在不同配位场中的分裂

光谱项	O_h	T_d	D_{4h}
S	A_{1g}	A_1	A_{1g}
P	T_{1g}	T_1	A_{2g}、E_g
D	E_g、T_{2g}	E、T_2	A_{1g}、B_{1g}、B_{2g}、E_g
F	A_{2g}、T_{1g}、T_{2g}	A_2、T_1、T_2	A_{2g}、B_{1g}、B_{2g}、$2E_g$
G	A_{1g}、E_g、T_{1g}、T_{2g}	A_1、E、T_1、T_2	$2A_{1g}$、A_{2g}、B_{1g}、B_{2g}、$2E_g$
H	E_g、$2T_{1g}$、T_{2g}	E、$2T_1$、T_2	A_{1g}、$2A_{2g}$、B_{1g}、B_{2g}、$3E_g$
I	A_{1g}、A_{2g}、E_g、T_{1g}、$2T_{2g}$	A_1、A_2、E、T_1、$2T_2$	$2A_{1g}$、A_{2g}、$2B_{1g}$、$2B_{2g}$、$3E_g$

下面用弱场方案处理 d^2 电子组态的能级分裂情况。

d^2 组态的电子相互作用分裂为五个能级（见图 3-1），且能级次序为：$^1S>{}^1G>{}^3P>{}^1D>{}^3F$，这些光谱项的八面体配位场相互作用后变为

$$^1S \rightarrow {}^1A_{1g}$$

$$^1G \rightarrow {}^1A_{1g},\ {}^1T_{1g},\ {}^1E_g,\ {}^1T_{2g}$$

$$^3P \rightarrow {}^3T_{1g}$$

$$^1D \rightarrow {}^1E_g,\ {}^1T_{2g}$$

$$^3F \rightarrow {}^3A_{2g},\ {}^3T_{2g},\ {}^3T_{1g}$$

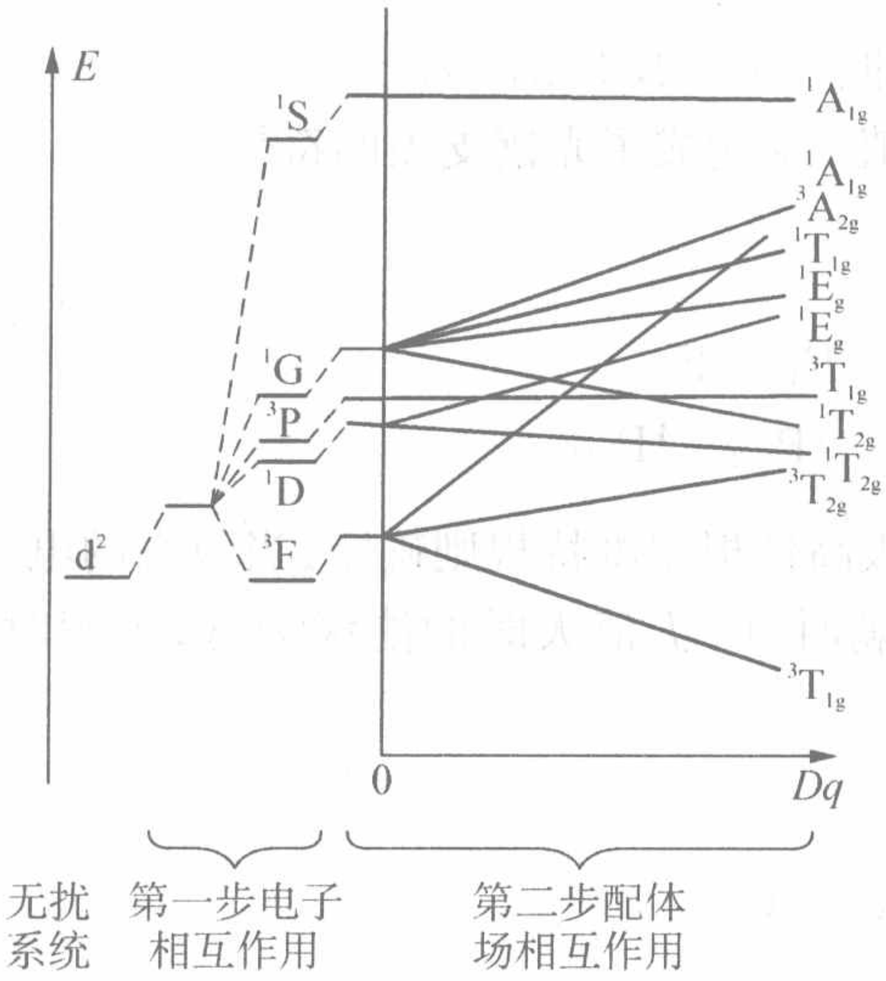


图 3-1　八面体场中 d^2 在弱场情况下的能级分裂

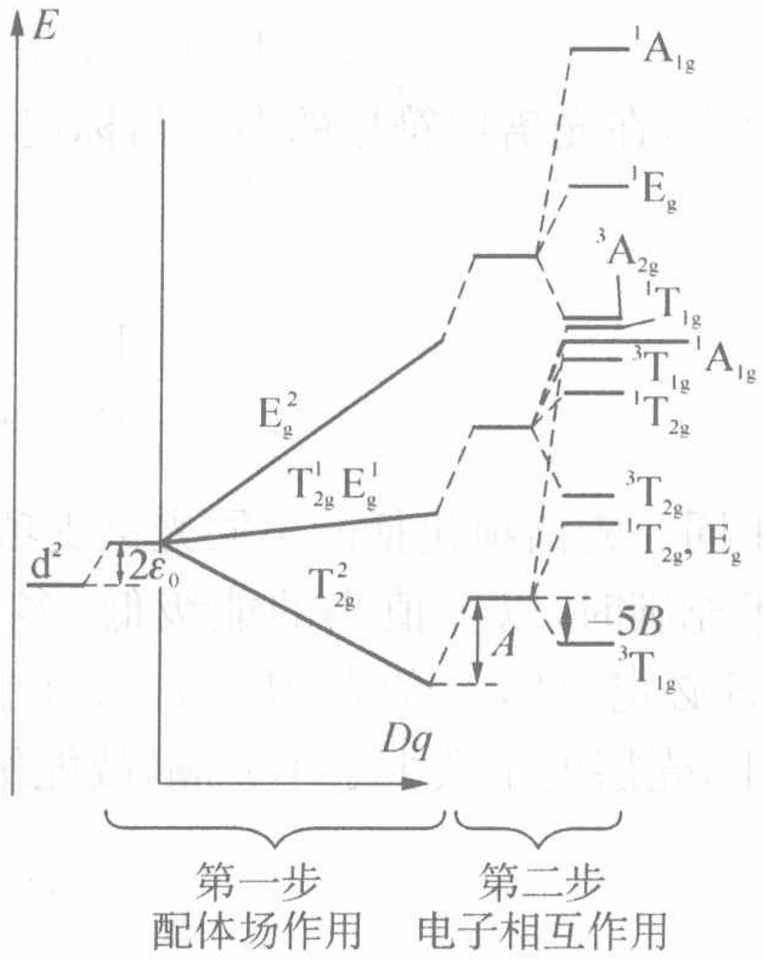


图 3-2　八面体场中 d^2 组态在强场情况下的谱项图

下面用强场方案处理 d^2 电子组态的能级分裂情况。

d^2 组态的离子在八面体强场作用下有三种可能的组态

$$d^2 \begin{cases} \text{第二激发态}(E_g^2) \\ \text{第一激发态}(T_{2g}^1E_g^1) \\ \text{基态}(T_{2g}^2) \end{cases}$$

这三种组态中的电子间产生相互作用而引起分裂(见图 3-2)

$$T_{2g}^2 \rightarrow {}^1A_{1g} + {}^1E_g + {}^1T_{2g} + {}^3T_{1g}$$

$$T_{2g}^1E_g^1 \rightarrow {}^1T_{1g} + {}^1T_{2g} + {}^3T_{1g} + {}^3T_{2g}$$

$$E_g^2 \rightarrow {}^1A_{1g} + {}^1E_g + {}^3A_{2g}$$

两种方法应该得到相同的结果。

3. 能级图

1) Orgel 能级图

图 3-3 示出 d^1、d^4、d^6、d^9 组态在八面体弱场和四面体场中的 Orgel 谱项分裂能级图。

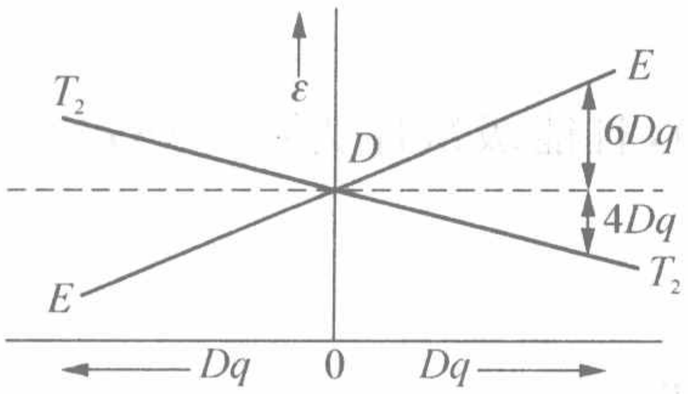


图 3-3　d^1、d^9 和高自旋 d^4、d^6 组态的 Orgel 谱项分裂图

为什么可以把 d^1、d^4、d^6、d^9 组态放到一张图中?这是因为:d^0、d^5、d^{10} 在八面体弱场和四面体场中都是球形对称的,稳定化能均为 0,其静电行为相同;而 d^6 可认为是在 d^5 上增加 1 个电子,如从 d^0 上增加 1 个电子成 d^1 一样,因而 d^1 和 d^6 的静电行为应该相同;d^4 和 d^9 可认为是在 d^5 和 d^{10} 状态上出现了一个空穴,因而 d^4 和 d^9 的静电行为也应相同。由于一个空穴相当于一个正电子,其静电行为正好与一个电子的静电行为相反,电子最不稳定的地方,正电子就最稳定,因此可以预期 d^4 与 d^6、d^1 与 d^9、d^1 与 d^4、d^6 与 d^9 的静电行为相反;而

且 d^1、d^9、d^4、d^6 都具有相同的基谱项 D。

可以参照 d 轨道的对称性来理解 D 谱项。在八面体场中：d 轨道分裂为 E_g 和 T_{2g}，同样 D 谱项也能分裂为 E_g 和 T_{2g}；对 d^1 和 d^6，其能量关系是 $E_g > T_{2g}$；d^4 和 d^9 与 d^1 和 d^6 的静电行为相反（见图 3－4），其能量关系应为 $E_g < T_{2g}$。在四面体场中，能级次序正好与八面体场相反，因而有

$$E < T_2$$

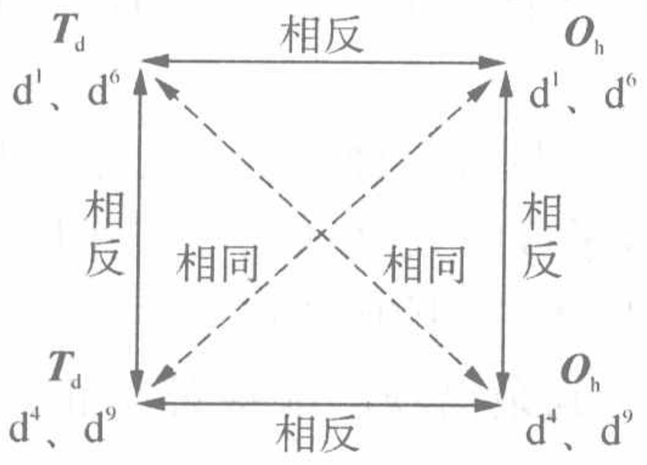


图 3－4　d^1、d^9、d^4、d^6 的静电行为

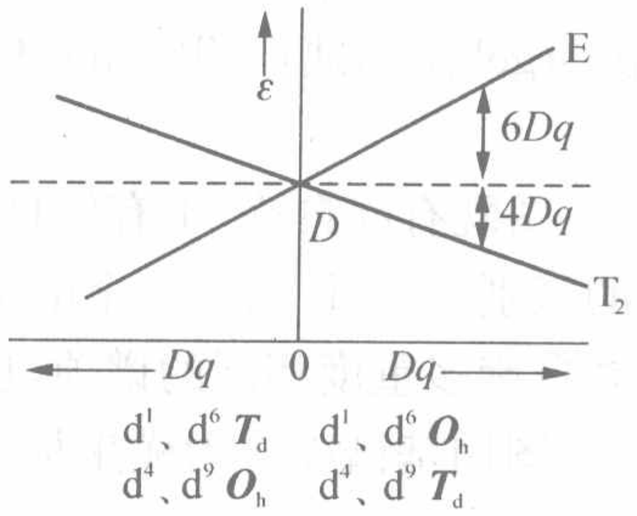


图 3－5　d^1、d^9、d^4、d^6 组态在配位场中的 Orgel 图

这些概念可以用图形来表示，以纵坐标代表谱项的能量，横坐标代表配位场分裂能，于是就得了 d^1、d^9、d^4、d^6 组态在配位场中的 Orgel 图（见图 3－5），其中 d^1 与 d^4、d^6 与 d^9 互为倒反，八面体场和四面体场互为倒反。

其他组态的能级图要比 d^1 组态复杂，这是因为除配位场影响外，还有电子之间的排斥作用。

其中，d^2、d^8、d^3、d^7 的基谱项均为 F，与 F 有相同自旋多重态的谱项为 P，两者的能量差为 $15B'$。

按照 d^1、d^9、d^4、d^6 的思想，d^2 与 d^7、d^3 与 d^8 的静电行为相同，d^3 与 d^2、d^3 与 d^7、d^2 与 d^8、d^7 与 d^8 的静电行为相反；同样地，四面体场与八面体场的行为也相反（见图 3－6）。所以 d^2、d^8、d^3、d^7 也可用同一张 Orgel 图来表示（见图 3－7）。

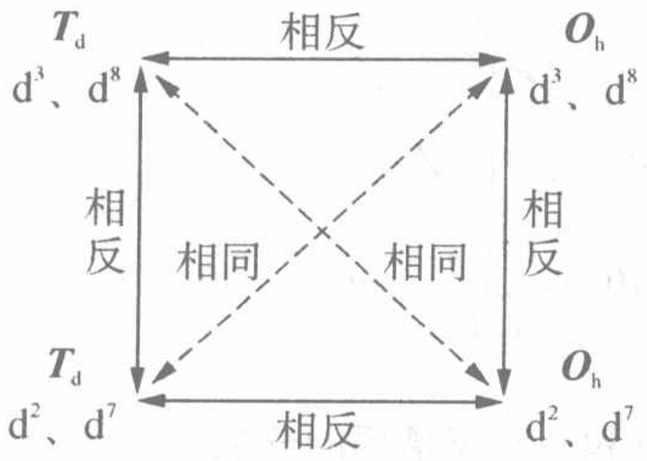


图 3－6　d^2、d^8、d^3、d^7 的静电行为

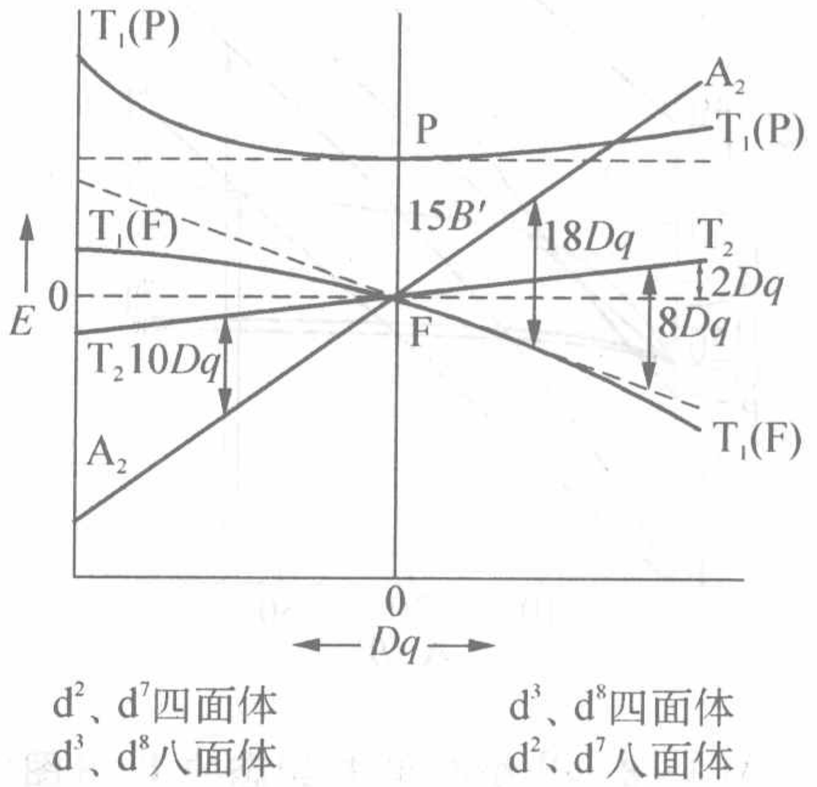


图 3－7　d^2、d^8、d^3、d^7 组态在配位场中的 Orgel 图

由图 3－7 可以发现：F 谱项在配位场中分裂为 T_1、T_2 和 A_2，而 P 谱项不分裂但变成 T_1，基态 F 谱项与 P 谱项能量差为 $15B'$；相同类型的线，如 T_1(P)和 T_1(F)是禁止相交的，它们发生弯曲，互相回避，其弯曲的程度以 C 表示，称为弯曲系数。

Orgel 图简单方便，但是 Orgel 图有它的局限：第一，不能用于强场配合物，只适用于弱场、高自旋的情况，而在强场情况下的谱项能量变化在图上未反映；第二，Orgel 图缺乏定量准确性，对于同一电子组态的离子、不同的配体就要用不同的 Orgel 图，因而特别不方便，这是因为它的谱项能量和分裂能都是以绝对单位表示的，不同的中心离子和不同的配体有不同的谱项能量和分裂能；第三，在 Orgel 图中，基谱项的能量随分裂能的增加而下降，使用起来不方便。

2）T－S(Tanabe－Sugano)图

为了克服 Orgel 图的缺点，Tanabe 和 Sugano 提出了 T－S 图。T－S 图与 Orgel 图的区别主要有 3 点。

第一，T－S 图既有高自旋，也有低自旋的谱项(d^2、d^3、d^8 只有一种排布；d^4、d^5、d^6、d^7 有高、低自旋的区别；d^1、d^9 只有一个电子或一个空穴，无电子或空穴之间的相互作用，故无 T－S 图)；既有自旋多重度相同的谱项，也画出了自旋多重度不相同的谱项。

第二，T－S 图用基谱项作为横坐标并取作能量的零点，其余谱项的能级都是相对于它而画出的。

第三，相同组态的离子可以应用同一张光谱项图。因为 T－S 图是以谱项能同拉卡参数 B' 的比值作纵坐标、以分裂能对拉卡参数 B' 的比值作横坐标而作出的。

下面示出 d^3、d^6 电子组态的 T－S 图(见图 3－8)。为了清晰，在 d^6 电子组态的 T－S 图中只画出了 ^5D 和 ^1I 离子谱项的分裂。将这两个图与 Orgel 图比较，可以看出 T－S 图的特点。由于 d^3、d^8 不存在高、低自旋之分，所以它的 T－S 图只由一个象限组成；而 d^6 电子组态有高、低自旋的差别，所以它的 T－S 图由两部分组成，左边为高自旋的能级次序，右边是低自旋的能级次序，高、低自旋的转变出现在 $\Delta_o/B' = 20$ 处。

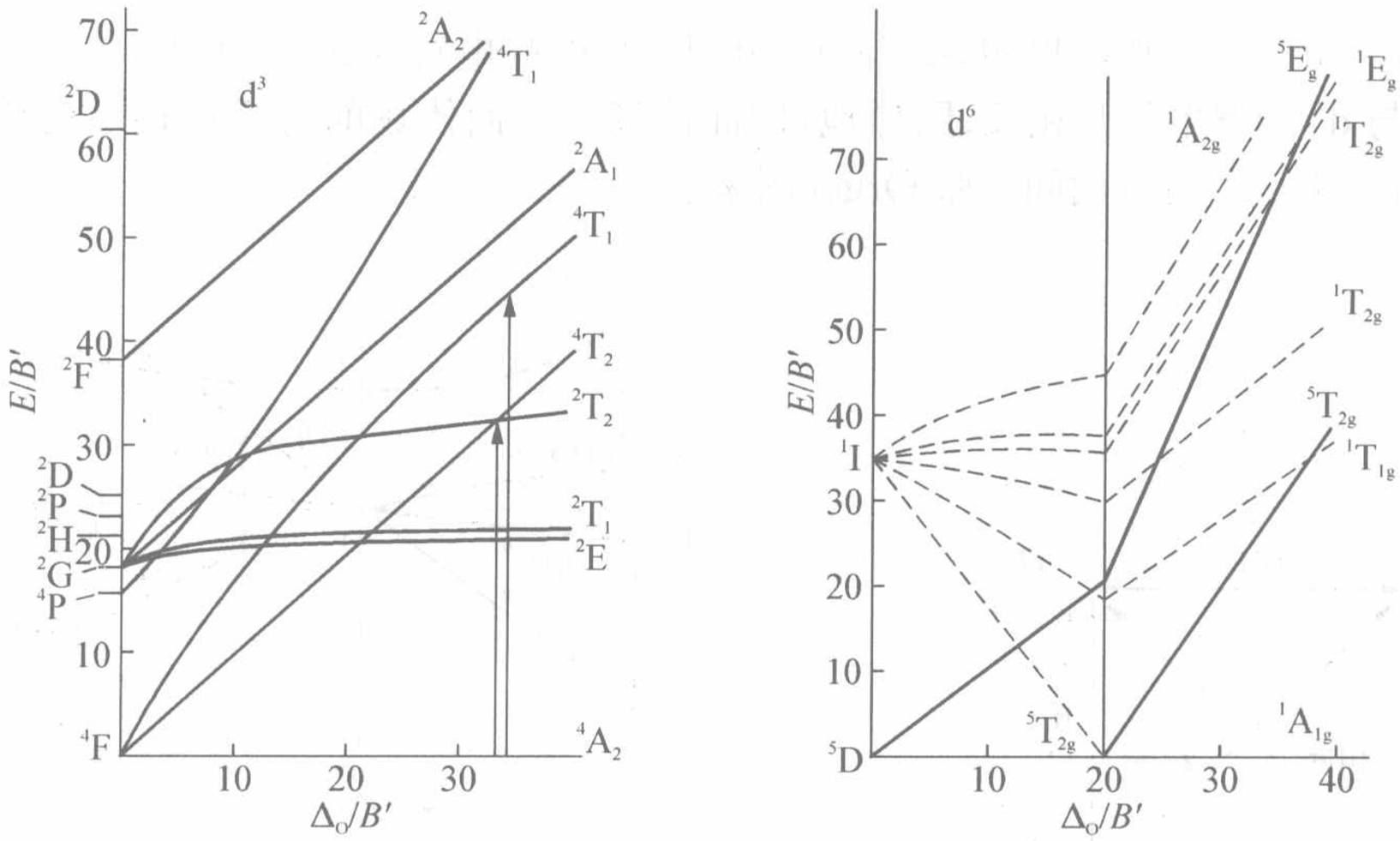


图 3－8　d^3 组态和 d^6 组态的 T－S 图(图中只画出了 ^5D 和 ^1I 离子谱项的分裂)

4. d－d 光谱

1）d－d 光谱的特征

(1) 强度

电子从一个能级跃迁到另一个能级必须遵守一定的规律，这种规律称为光谱选择。光

谱选择有两条选律。

第一条，自旋选律，也称多重性选择。多重性（$2S+1$）相同谱项间的跃迁是允许的跃迁，多重性不同谱项间的跃迁是禁止的跃迁，即 $\Delta S=0$ 是允许跃迁，$\Delta S\neq 0$ 为跃迁禁止。这是因为 $\Delta S=0$ 意味着电子跃迁不改变自旋状态；而 $\Delta S\neq 0$ 则要改变电子的自旋状态，必须供给更多的能量（交换能），因而是不稳定的状态。

第二条，轨道选律，又称 Laporte 选律、对称性选律或宇称选择。它是说，如果分子有对称中心，则允许的跃迁是 $g\rightarrow u$ 或 $u\rightarrow g$，而禁阻的跃迁是 $g\rightarrow g$ 或 $u\rightarrow u$。

由于角量子数 L 为偶数的轨道具有 g 对称性，而角量子数为奇数的轨道具有 u 对称性，故从对称性的角度来说，$\Delta L=1$、3 的轨道之间的跃迁是允许的，而 $\Delta L=0$、2、4 的跃迁是禁阻的。

上述两条光谱选律，以自旋选律对光谱的强度影响最大，其次是轨道选律。

如果严格按照这两条选律，将看不到过渡金属的 d－d 跃迁，当然也就看不到过渡金属离子的颜色，因为 d－d 跃迁是轨道选律所禁阻的。

但事实却相反，过渡金属离子有丰富多彩的颜色，这是因为上述禁阻往往由于某种原因而使禁阻被部分解除之故。这种禁阻的部分解除称为“松动”。

然而，虽然上述禁阻被部分解除，但毕竟 d－d 跃迁是属于对称性选律所禁阻的，所以 d－d跃迁光谱的强度都不大。

（2）d－d 跃迁吸收峰的半宽度

由于振动使得配体-金属之间的键长不停地变化，从而分裂能随键长的增加而减小。而分裂能的变化将导致配位场谱项之间的能量间隔发生变化，并维持在一定的范围。

Jahn－Teller 效应导致轨道能级进一步分裂，这种分裂常使吸收峰谱带加宽。

旋-轨耦合使谱项进一步分裂，从而使谱带加宽。

所以 d－d 跃迁吸收峰的半宽度都较大，跃迁光谱都是带状光谱。

（3）d－d 跃迁产生的吸收的能量

例 3.1　$[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ 在可见光区有三个吸收峰 $\nu_1=17\ 400\ cm^{-1}(\varepsilon=13)$，$\nu_2=24\ 600\ cm^{-1}(\varepsilon=15)$，$\nu_3=37\ 800\ cm^{-1}(\varepsilon=14$，因被靠近紫外区出现的配体的吸收所掩盖，故图中未示出），指明各跃迁，计算 Dq、B'、β 和弯曲系数 C。

解　由于在配离子 $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ 中，Cr^{3+}，d^3 组态，八面体，H_2O 为弱场配体，可使用 d^3 组态 O_h 场的 Orgel 图（见图 3－10），其基态为 $^4A_{2g}$，自旋允许的跃迁是

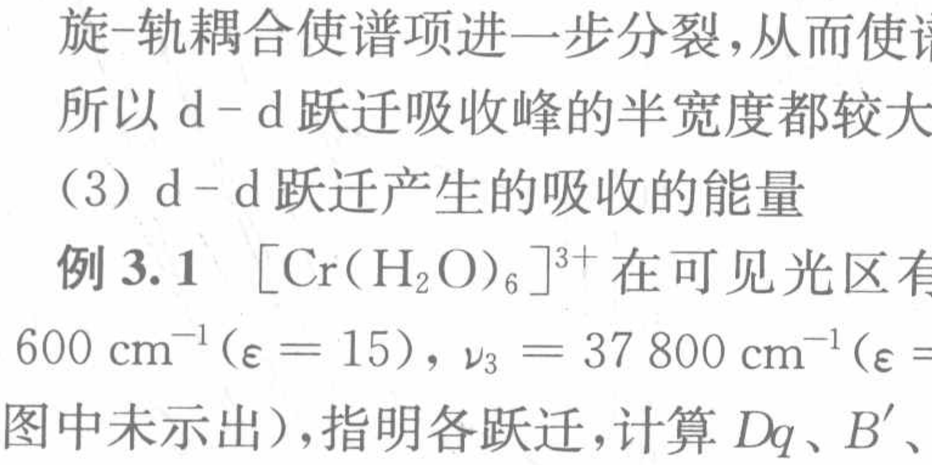


图 3－9　$[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ 在可见光区的吸收峰

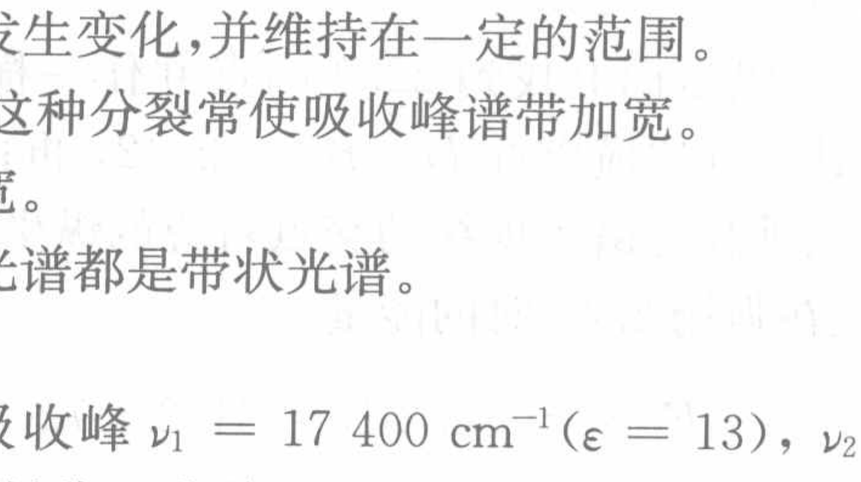


图 3－10　d^3 组态的 Orgel 图

$$^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$$

$$^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}(F)$$

$$^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$$

使用左边部分进行计算，$^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$，$\nu_1 = 17\,400\ cm^{-1}$，相应于$\boldsymbol{O}_h$场中的分裂能，于是由 $10Dq = 17\,400\ cm^{-1}$，得 $Dq = 1\,740\ cm^{-1}$。

由$^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}(F)$，$\nu_2 = 24\,600\ cm^{-1} = 18Dq - C$，由此得 $C = (18 \times 1\,740 - 24\,600)cm^{-1} = 6\,720\ cm^{-1}$。

由$^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$，$\nu_3 = 37\,800\ cm^{-1} = 12Dq + 15B' + C$，由此得 $B' = 680\ cm^{-1}$。

查表得到 Cr(Ⅲ)的 $B = 950\ cm^{-1}$，所以 $\beta = B'/B = 680/950 = 0.72$。

上述跃迁均是自旋允许、对称禁阻的跃迁，故吸收强度不太大。

例 3.2 $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$和$[Co(H_2O)_6]^{3+}$都是 d^6 组态，前者为高自旋离子，其吸收带有一个主峰 $10\,400\ cm^{-1}$和一个肩峰 $8\,300\ cm^{-1}$；后者为低自旋配离子，有两个对称分布的强峰 $16\,500\ cm^{-1}$和 $24\,700\ cm^{-1}$，两个弱峰 $8\,000\ cm^{-1}$和 $12\,500\ cm^{-1}$，指明这些峰的相应跃迁。

解 $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$，高自旋，使用 d^6 组态 T－S 图(见图 3－11)左半部分，发现其跃迁很简单，为$^5T_{2g} \rightarrow {}^5E_g$，其肩峰是由于 d^6 组态的 Jahn－Teller 效应使^5E_g 有一点分裂之故。

$[Co(H_2O)_6]^{3+}$，低自旋，使用图 3－11 的右半部分，其基态为$^1A_1$，自旋允许的跃迁是$^1A_1 \rightarrow {}^1T_1$，$^1A_1 \rightarrow {}^1T_2$；再往上，自旋允许的跃迁能量太高，而能量较低的有$^1A_1 \rightarrow {}^3T_1$，$^1A_1 \rightarrow {}^3T_2$。Co(Ⅲ)的 $B' = 720\ cm^{-1}$，由此得$^1A_1 \rightarrow {}^1T_1$，$\nu_1 = 16\,500\ cm^{-1}$，$E/B' = 16\,500/720 = 22.9$。

在纵坐标上找到 22.9 的点并作一横线与$^1T_1$ 线相交，其交点的横坐标 $Dq/B' = 2.42$，再由 2.42 作一垂线，该垂线与诸谱项线的交点对应的纵坐标表示以 B'为单位在强场 2.42 时的能量。

$$^1T_2,\ E/B' = 34.2\ E = 34.2 \times 720\ cm^{-1} = 24\,600\ cm^{-1}$$

$$^1T_1,\ E/B' = 22.9\ E = 22.9 \times 720\ cm^{-1} = 16\,500\ cm^{-1}$$

$$^3T_2,\ E/B' = 17.8\ E = 17.8 \times 720\ cm^{-1} = 12\,800\ cm^{-1}$$

$$^3T_1,\ E/B' = 11.2\ E = 11.2 \times 720\ cm^{-1} = 8\,100\ cm^{-1}$$

根据这些数据可作如下指认

$$\nu_1,\ ^1A_1 \rightarrow {}^1T_1,\ 16\,500\ cm^{-1}$$

$$\nu_2,\ ^1A_1 \rightarrow {}^1T_2,\ 24\,600\ cm^{-1}$$

$$\nu_3,\ ^1A_1 \rightarrow {}^3T_2,\ 12\,800\ cm^{-1}$$

$$\nu_4,\ ^1A_1 \rightarrow {}^3T_1,\ 8\,100\ cm^{-1}$$

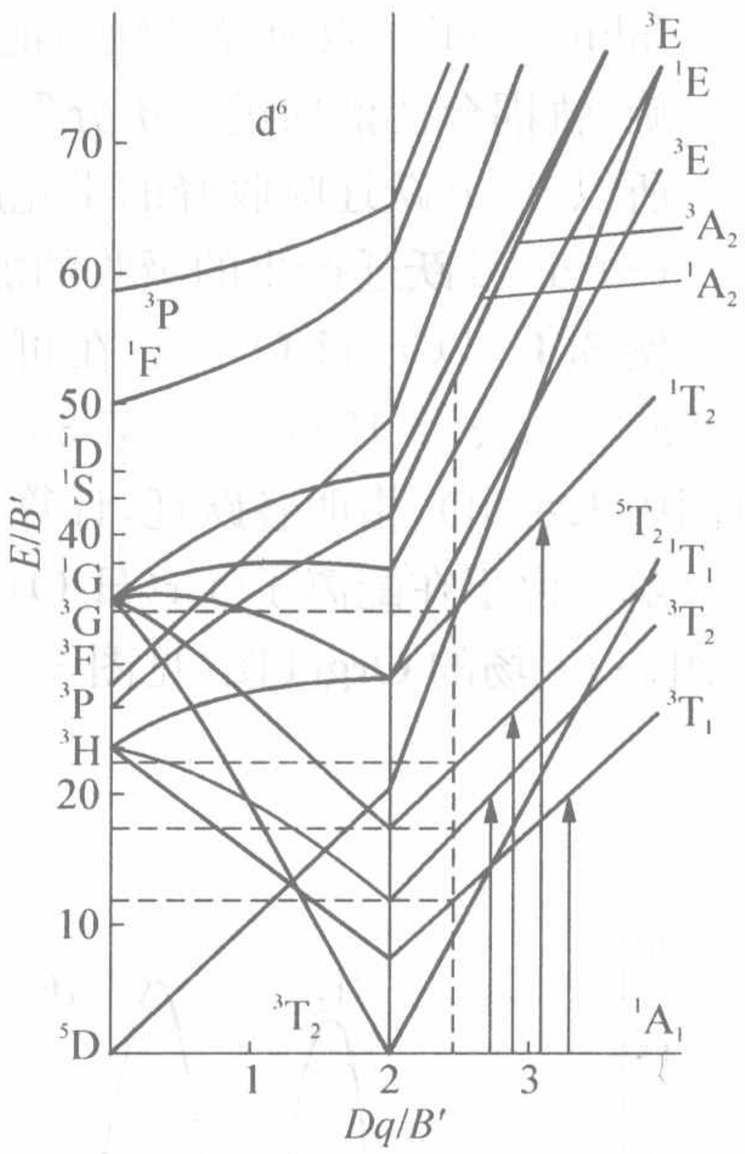


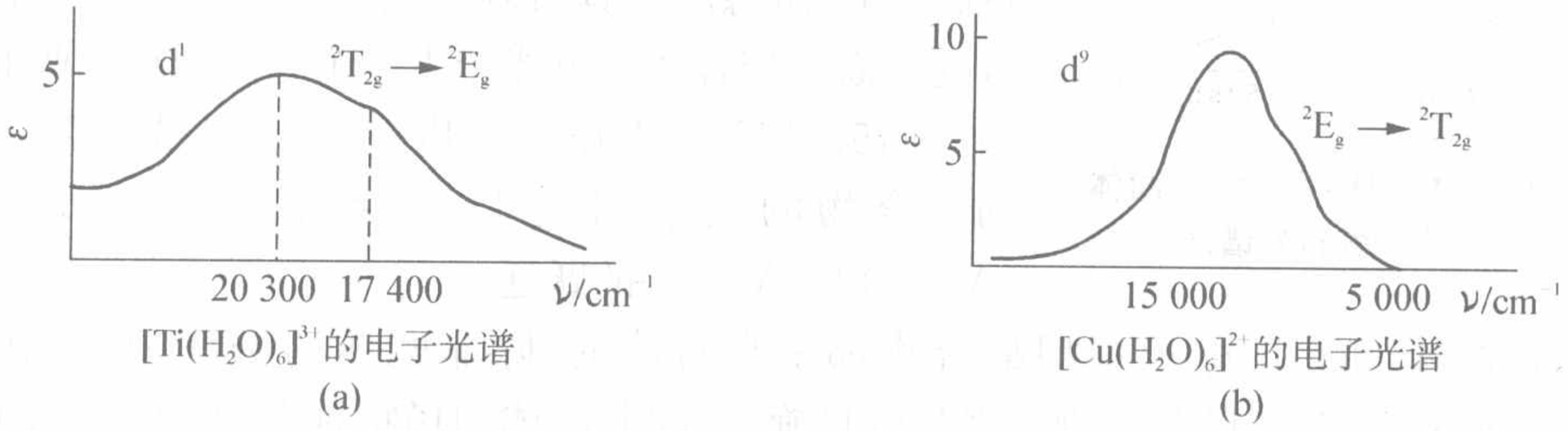
图 3－11　d^6 组态的 T－S 图

2) 第一过渡系金属配合物的 d－d 光谱

根据 Orgel 图及 T－S 图可以预计第一过渡系金属配合物的 d－d 光谱(或配位场光谱，

或电子光谱)。

例如,d^1 组态的八面体配合物只有一个吸收带,根据 Orgel 图 3-12(a),相应于 $^2T_{2g} \rightarrow {}^2E_g$。有时因 d^1 的不对称排布将产生 Jahn-Teller 效应而使吸收带上产生一个肩峰。d^1 构型的四面体配合物很少。MnO_4^{2-} 的绿色来源于 O→Mn 的电荷迁移。d^9 组态为单空穴离子,在八面体配合物中只有一个吸收带,相应于 ^2E_g 到 $^2T_{2g}$(见图 3-12(b))。跃迁的能量就是 Δ_o 值。然而,Cu^{2+} 的配合物通常畸变为拉长了的八面体。由于畸变及自旋-轨道耦合作用的结果,使得单一的吸收带变得很宽。



$[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ 的电子光谱 (a)　　$[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ 的电子光谱 (b)

图 3-12　d^1、d^9 组态八面体配合物电子光谱图

d^2 组态的八面体配合物的三个自旋允许的吸收光谱带相应于 $^3T_{1g}$ 到 $^3T_{2g}$(F)、$^3T_{1g}$(P)、$^3A_{2g}$(图 3-13中未示出)的跃迁。

d^7 组态的低自旋很少见,其八面体配合物 Orgel 图及 F、P 谱项的 T-S 图都与 d^2 组态相同,吸收光谱相应于 $^4T_{1g}$(F)到 $^4T_{2g}$、$^4A_{2g}$ 和 $^4T_{1g}$(P)的跃迁。其四面体配合物的吸收带通常比相应的八面体配合物吸收要强。从 Orgel 图预言它应有三个跃迁,分别属于 $^4A_2$ 到 $^4T_2$、$^4T_1$(F)和 $^4T_1$(P)。

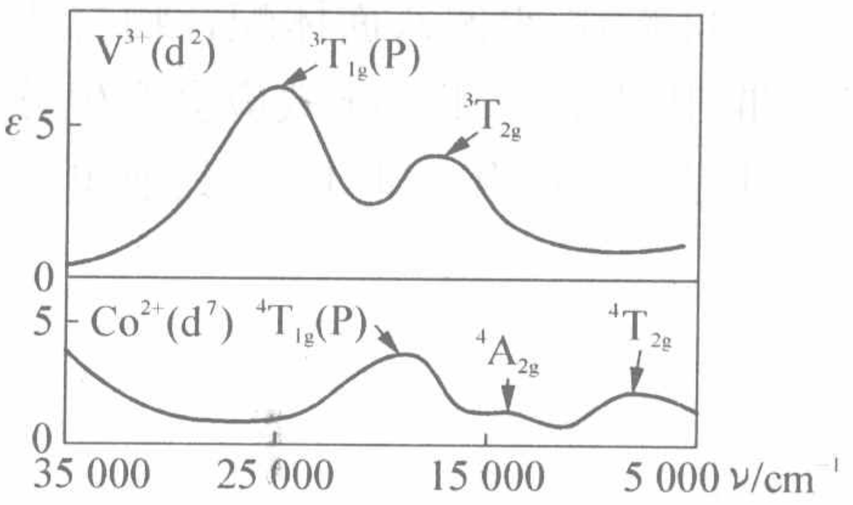


图 3-13　d^2、d^7 组态八面体配合物的光谱图

d^3 组态的八面体配合物的三个自旋允许的跃迁是由 $^4A_{2g}$ 到 $^4T_{1g}$(F)、$^4T_{2g}$ 和 $^4T_{1g}$(P)(见图 3-14(a))。但 $^4A_{2g}$ 到 $^4T_{1g}$(P)常在靠近紫外区出现而被配体的吸收所掩盖。d^3 组态的四面体配合物很少。

d^8 组态的八面体配合物应有三个吸收带,相应于 $^3A_{2g}$ 到 $^3T_{2g}$(F)、$^3T_{1g}$(F)和 $^3T_{1g}$(P)的跃迁(见图 3-14(b))。亮绿色六水合镍(Ⅱ)离子中的水部分或全部被氨(或胺)取代之后成为蓝色或紫色,这是由于水被光谱化学序中较强场一端的其他配体取代之后吸收带要发生位移之故。

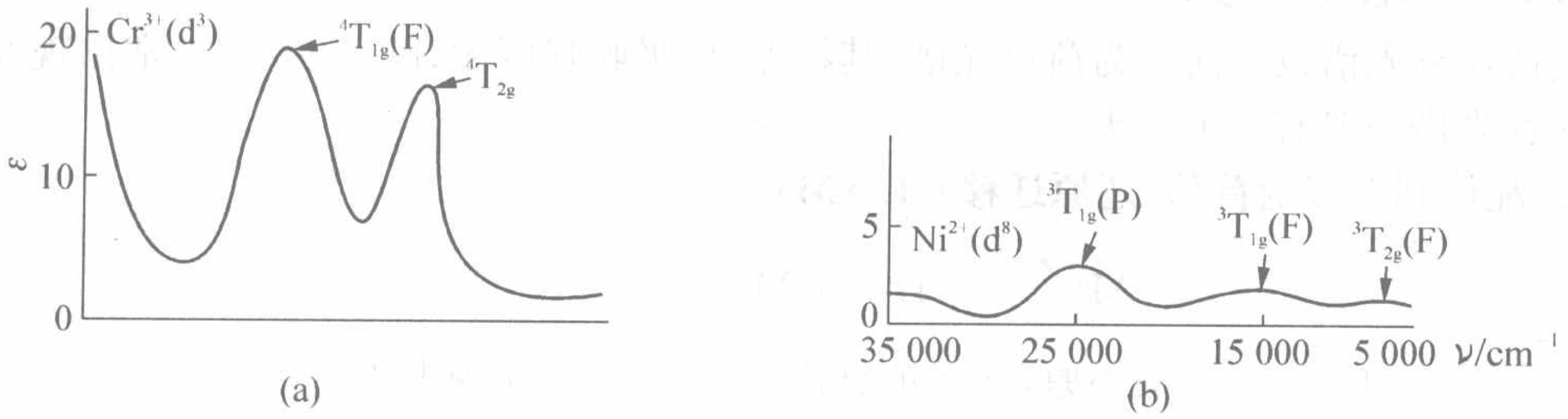


图 3-14　d^3、d^8 组态八面体配合物的电子光谱

d^8 组态的大多数配位数为四的 Ni(Ⅱ)配合物选择正方形构型，在正方形场中 $d_{x^2-y^2}$ 轨道的能量特别高，八个电子占据其他四条 d 轨道，因而 Ni(Ⅱ)正方形配合物是反磁性的。由于在 450～600 nm 有中等强度的吸收带，故正方形配合物常显红、黄或棕色。鲜红色沉淀二丁二酮肟合镍(Ⅱ)就是典型的例子。

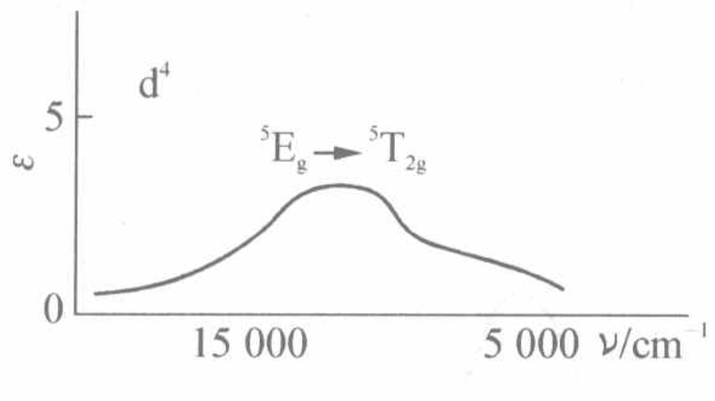


图 3－15　$[Cr(H_2O)_6]^{2+}$ 八面体配合物的光谱图

d^4 组态的八面体中既有 $T_{2g}{}^3E_g^1$ 的电子排布，又有 $T_{2g}{}^4E_g^0$ 的排布。磁性研究表明，除 $[Cr(CN)_6]^{4-}$ 和 $[Mn(CN)_6]^{3-}$ 外，其余配合物差不多都是高自旋的。高自旋的 d^4 组态离子具有唯一的五重态谱项 ^5D，所以其高自旋八面体配合物只可能产生一个自旋允许的吸收带(见图 3－15)，但常因 Jahn－Teller 效应而造成分裂。低自旋的配合物的光谱相应于 $^3T_{1g}$ 到 ^3E_g(H)、$^3T_{2g}$(H)、$^3A_{1g}$(F)和 $^3A_{2g}$(G)的跃迁。

大多数 M^{2+} 的 d^6 电子构型配合物都是高自旋的，除非配体的场特别强(如 CN^-、phen)。与此相反，M^{3+} 的配合物大多是低自旋的，除非配体的场特别弱(如 F^-、H_2O)。而 Ni(Ⅳ)甚至与最弱场的配体也形成低自旋配合物，如 NiF_6^{2-} 配离子中就不具有单电子。

高自旋 d^6 组态八面体配合物与 d^4 一样只有一个五重态 ^5D 谱项，只有一个自旋允许的吸收带(因 Jahn－Teller 效应会产生分裂，见图 3－16)。低自旋的八面体配合物的自旋允许的跃迁是 $^1A_{1g}$ 到 $^1T_{1g}$ 和 $^1T_{2g}$。其他单重态的跃迁能量太高，不易观察到。

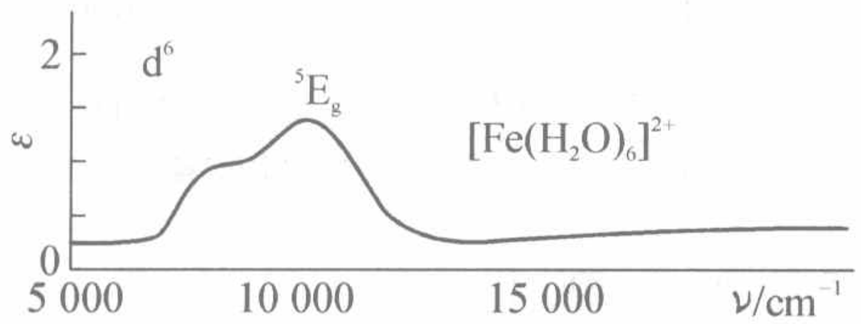


图 3－16　d^6 组态八面体配合物的电子光谱

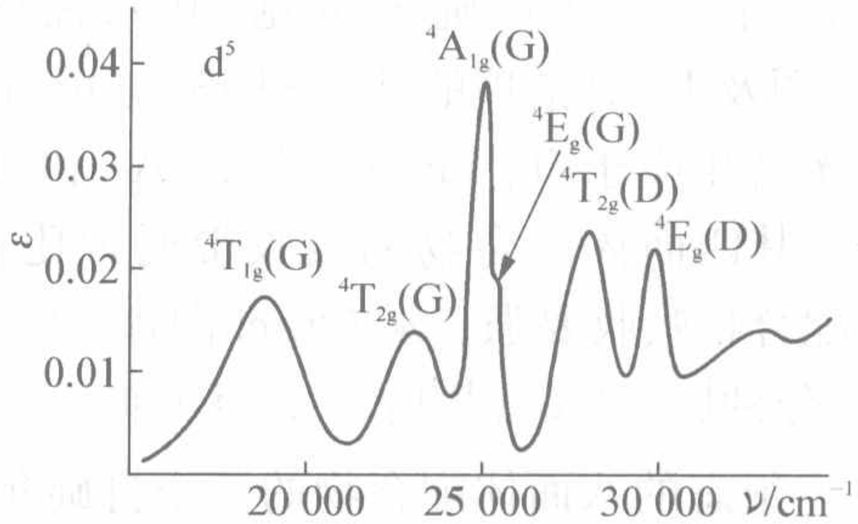


图 3－17　$[Mn(H_2O)_6]^{2+}$ 配离子的电子光谱

对于高自旋的构型，d^5 组态只有一个六重谱项 $^6A_{1g}$，无自旋允许的跃迁，Fe^{3+} 和 Mn^{2+} 离子的颜色都很淡。说明其中的跃迁为自旋禁阻跃迁，强度很小。在 $Mn(H_2O)_6^{2+}$ 的吸收光谱中，对应的跃迁是 $^6A_{1g}$ 到 $^4T_{1g}$(G)、$^4T_{2g}$(G)、$^4A_{1g}$(G)、^4E_g(G)、$^4T_{2g}$(D)、^4E_g(D)，见图3－17。

d^0 和 d^{10} 构型不产生 d－d 跃迁光谱，其颜色均由荷移产生。

3.1.3　电荷迁移光谱

电荷迁移光谱也常简称为荷移光谱，其特点是：吸收强度大；跃迁能量高，常出现在紫外区。荷移光谱一般有如下三类。

1. 配体到金属的荷移(还原迁移)(L→M)

$$M^{n+} \xleftarrow{\delta-} L^{b-} \rightarrow M^{(n-\delta)+} \text{——} L^{(b-\delta)-}$$

这种跃迁相当于金属被还原，配体被氧化，但一般并不实现电子的完全转移。

以配离子 $[ML_6]^{(6b-n)-}$ 为例，其荷移跃迁能级图见图 3－18。

预期的四种跃迁为

$$\nu_1 = \pi \rightarrow \pi^*(T_{2g}) \qquad \nu_2 = \pi \rightarrow \sigma^*(E_g)$$

$$\nu_3 = \sigma \rightarrow \pi^*(T_{2g}) \qquad \nu_4 = \sigma \rightarrow \sigma^*(E_g)$$

每一种跃迁都表明电荷由一个主要具有配体性质的轨道迁移到一个主要具有金属性质的轨道中去。

可以预料，金属离子越容易被还原，或金属的氧化性越强和配体越容易被氧化或配体的还原性越强，则这种跃迁的能量越低，跃迁越容易，产生的荷移光谱的波长越长，观察到的颜色越深。

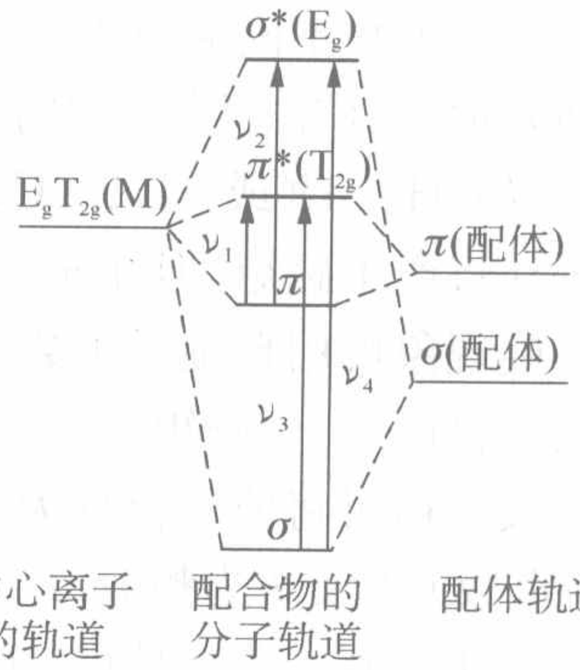


图 3-18　$[ML_6]^{(6b-n)-}$ 的简化 MO 能级图

如在 O^{2-}、SCN^-、F^-、Cl^-、Br^-、I^- 所形成的配合物中，碘化物颜色最深；在 VO_4^{3-}、CrO_4^{2-}、MnO_4^- 系列中，中心金属离子氧化性逐渐增强，电荷迁移所需能量逐渐降低，所以含氧酸根离子颜色逐渐加深。如 MnO_4^- 中的 Mn(Ⅶ)比 CrO_4^{2-} 中的 Cr(Ⅵ)的氧化性强，跃迁能量低，跃迁容易，所以 MnO_4^- 吸收 500～560 nm(绿色)的光，呈现紫红色；CrO_4^{2-} 吸收 480～490 nm(绿蓝色)的光，呈现橙色。

2. 金属对配体的荷移(氧化迁移)(M→L)

这类光谱发生在金属很容易被氧化、配体又容易被还原的配合物中。

$$M^{n+} \overset{\delta^-}{\frown} L^{b-} \longrightarrow M^{(n+\delta)+} \text{——} L^{(b+\delta)-}$$

要实现这种跃迁，一般是配体必须具有低能量的空轨道，而金属离子最高占据轨道的能量应高于配体最高占据轨道的能量。

这种跃迁一般发生在从以金属特征为主的成键 π 分子轨道到以配体特征为主的反键 π^* 分子轨道之间的跃迁。

$$\pi(\text{金属}) \longrightarrow \pi^*(\text{配体})$$

3. 金属到金属的荷移($M \rightarrow M'$)

这种光谱出现在一种金属离子以不同价态同时存在于一个体系的时候，这时在不同价态之间常发生电荷的迁移。

$$M^{m+} \rightarrow M^{n+}(n > m)$$

如普鲁氏蓝 $KFe(Ⅲ)[Fe(Ⅱ)(CN)_6]$ 的 Fe(Ⅱ)→Fe(Ⅲ)的电荷迁移，钼蓝中的 Mo(Ⅳ)→Mo(Ⅴ)的迁移。

如果用 α 表示金属离子的价离域的程度，则：$\alpha \approx 0$ 时，两种金属处于不同的环境中，不发生混合，不产生金属到金属的荷移，配合物的性质为不同价体系的叠加；α 是不大的数值，两种价态的环境相差不大，两种金属之间常有桥联配体存在；α 值很大，电子有很大的离域作用，不同价的金属已完全混合，其间已分不清差别。

3.2　核磁共振波谱

3.2.1　核磁共振基本原理

1. 原子核的自旋和磁矩

核磁共振现象产生的基本条件之一是外磁场中存在着具有磁矩的原子核。一些质子数

相同而中子数不同的原子核被称为同位素核，同位素核之间电荷数相同，而质量数不同，为区别表示，在核磁共振波谱学中常以在元素符号左上角标出质量数的方法来标明各种同位素核，如^{1}H、^{2}D(或^{2}H)、^{12}C、^{13}C等。原子核除具有质量和电荷外，还将做自旋运动，其自旋运动将产生磁矩，但并非所有原子核都具有磁矩。不同的原子核，自旋现象不同。原子核的自旋现象可用自旋量子数I表示，它与原子核中的质子数和中子数有关。只有$I\neq0$的原子核，自旋才产生磁矩。

按I值可将原子核分为$I=0$以及$I\neq0$两类，其中$I\neq0$又可分为I为半整数($I=n/2$，n为奇数)以及I为整数($I=n$，n为自然数)两种情况。

1) $I=0$的原子核(质子数和中子数均为偶数的原子核)

在这类核中由于质子数和中子数均为偶数，因此核中质子的自旋数与中子的自旋数均成对出现，其结果导致核的表观自旋为零(净的核自旋为零)，即$I=0$。这种核包括^{12}C、^{16}O、^{32}S等。

2) $I\neq0$的原子核

(1) I为半整数(质子数和中子数互为奇偶数的原子核)

这类核中有偶数个成对的质子自旋数和奇数个未成对的中子自旋数或反之，因此核的表观自旋不为零(净的核自旋为非零的半整数)，此时I为非零的半整数，即$I=n/2$，n为奇数。如$I=1/2$：^{1}H、^{13}C、^{19}F、^{31}P、^{15}N等；$I=3/2$：^{7}Li、^{11}B、^{23}Na、^{35}Cl、^{79}Br等；$I=5/2$：^{17}O、^{27}Al等。

(2) I为整数(质子数和中子数均为奇数的原子核)

在这类核中有奇数个未成对的质子自旋数以及奇数个未成对的中子自旋数，因此核的表观自旋不为零(净的核自旋为非零的整数)，此时I为非零整数，即$I=n$，n为自然数。如$I=1$：^{2}H、^{6}Li、^{14}N等；$I=2$：^{58}Co；$I=3$：^{10}B。

可见，只有第2类原子核才具有磁矩。对于这类$I\neq0$的原子核，还可分为两类：第一类为$I=1/2$的核，这类核的电荷在原子核表面呈均匀分布，可看作是球对称的(见图3-19(a))，这样的核不具有电四极矩，其核磁共振谱线较窄，容易得到高分辨图谱，适宜于核磁共振的检测；第二类为$I>1/2$的核，这类核的电荷在原子核表面为非均匀分布，其结果可看作是椭球体(见图3-19(b)和图3-19(c))，这样的核具有电四极矩Q，其值可正可负，用下式表示

$$Q=\frac{2}{5}Z(b^2-a^2) \tag{3-1}$$

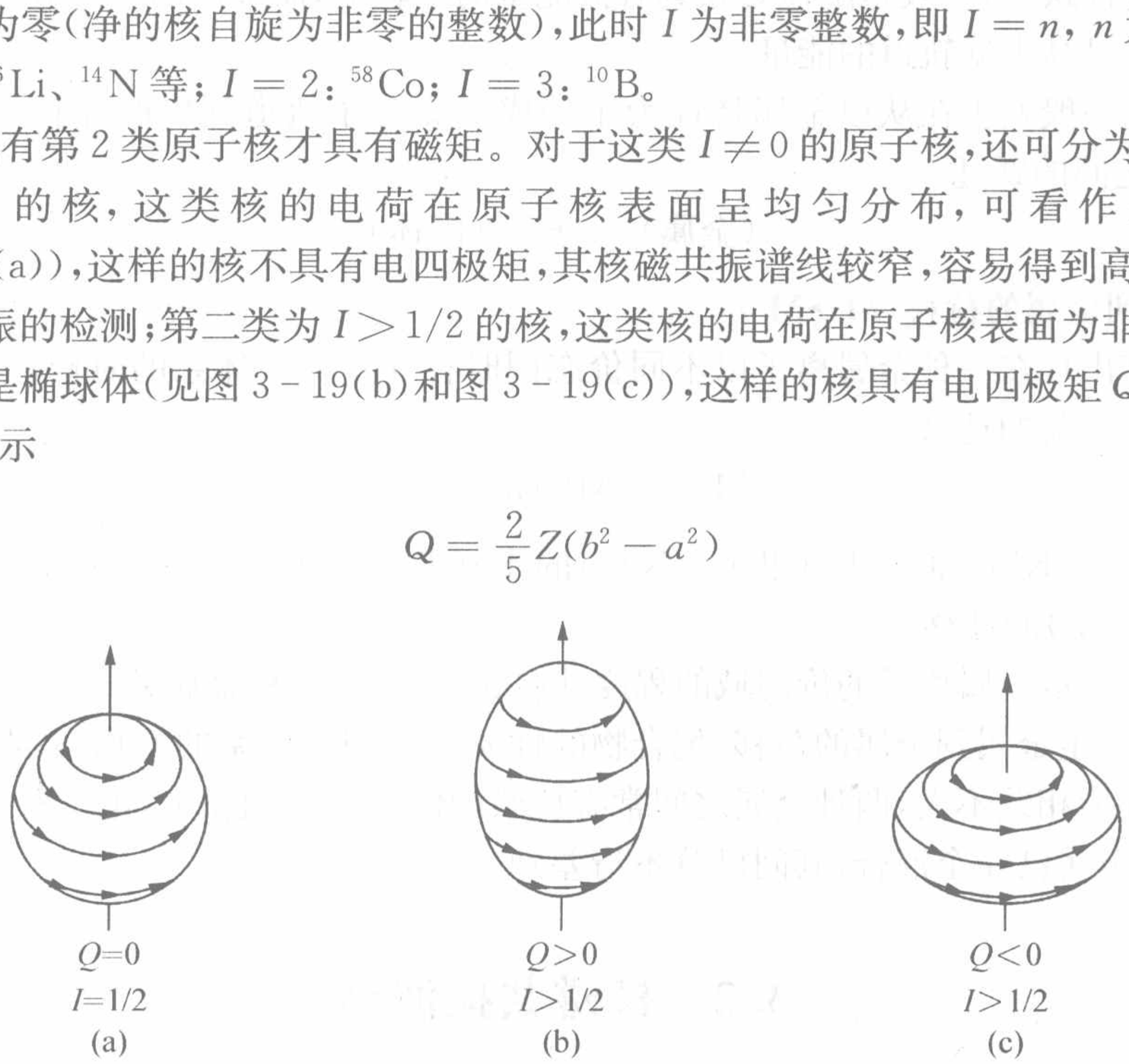


图3-19　电荷在原子核表面的分布情况

式中，b，a分别为椭球体的纵向和横向半径；Z为球体所带的电荷。具有电四极矩的原子核都具有特有的弛豫机制，常导致核磁共振谱线加宽，而不利于核磁共振信号的检测。

当 $I \neq 0$ 的原子核在外磁场中做自旋运动时，具有自旋角动量 P。原子核的自旋角动量 P 是一个矢量，不仅有大小，而且有方向。其大小可用式(3-2)表示

$$P = \frac{h}{2\pi}\sqrt{I(I+1)} = \hbar\sqrt{I(I+1)} \tag{3-2}$$

式中，h 为普朗克常数，等于 6.624×10^{-34} J·s；$\hbar = h/2\pi$。根据量子力学原则，P 是空间量子化的。假设外磁场的方向与 z 轴相同，则 P 在直角坐标系 z 轴上的分量 P_z 由式(3-3)决定

$$P_z = \frac{h}{2\pi}m = \hbar m \tag{3-3}$$

式中，m 是原子核的磁量子数，表示原子核的自旋状态，m 的值取决于自旋量子数 I，可取 I，$I-1$，$I-2$，…，$-I$，共 $2I+1$ 个不连续的值。如对 ^{1}H 核来说，$I=1/2$，则 m 可取 $+1/2$ 或 $-1/2$；而对 ^{2}H 核来说，$I=1$，m 可取 1、0 和 -1，如图 3-20 所示。

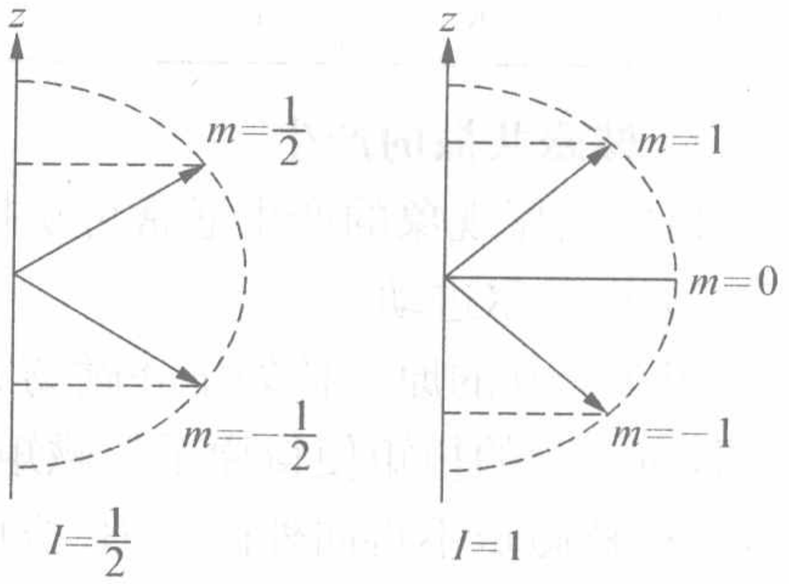


图 3-20　原子核的自旋角动量 P 的空间量子化

由于原子核是一种带正电荷的粒子，旋转的带电粒子，类似于在环路上运动的电流，将产生磁场，从而具有磁矩 μ。原子核磁矩 μ 也是一个矢量，其方向与自旋角动量的方向重合，它的大小与自旋角动量 P 关系如下

$$\mu = \gamma P \tag{3-4}$$

式中，γ 称为磁旋比或旋磁比，不同的原子核具有不同的磁旋比，其值可正可负，是原子核的基本属性之一，部分原子核的磁旋比可从表 3-6 中查得。核磁矩 μ 与自旋角动量 P 一样也是空间量子化的，当它置于沿 z 轴方向的外磁场中时，它在 z 轴上的分量 μ_z 为

$$\mu_z = \gamma P_z = \gamma m\hbar \tag{3-5}$$

式中，m 为磁量子数，$m = I$，$I-1$，$I-2$，…，$-I$，即核磁矩共有 $2I+1$ 个取向。对 $I=1/2$ 的核来说，μ_z 有 $+1/2$ 和 $-1/2$ 两种取向。与外磁场 B_0 同向的磁矩为 $+1/2$ 取向，处于低能态，与外磁场 B_0 相反的磁矩为 $-1/2$ 取向，处于高能态。

由式(3-2)和式(3-4)可知，原子核自旋角动量 P 和磁矩 μ 均与核的自旋量子数 I 有关，当 $I=0$ 时，$P=0$，$\mu=0$。即，自旋量子数 $I=0$ 的原子核不具有自旋角动量和磁矩，不会产生核磁共振现象。

表 3-6　一些常见磁核的性质

同位素	天然丰度/%	质子数	中子数	质量数	自旋量子数 I	磁旋比 /($T^{-1}\cdot s^{-1}$)	电四极矩 /(10^{-30} m^2)	磁矩 /核磁子
^{1}H	99.98	1	0	1	1/2	26.75×10^7	0	2.79
^{2}H	1.15×10^{-2}	1	1	2	1	4.107×10^7	0.286	0.86
^{13}C	1.07	6	7	13	1/2	6.728×10^7	0	0.70
^{14}N	99.64	7	7	14	1	1.934×10^7	2.044	0.40
^{15}N	0.36	7	8	15	1/2	-2.713×10^7	0	−0.28

续 表

同位素	天然丰度/%	质子数	中子数	质量数	自旋量子数 I	磁旋比 /($T^{-1}\cdot s^{-1}$)	电四极矩 /(10^{-30} m^2)	磁矩 /核磁子
^{17}O	3.8×10^{-2}	8	9	17	5/2	-3.628×10^{7}	−2.558	−1.89
^{19}F	100	9	10	19	1/2	25.16×10^{7}	0	2.62
^{27}Al	100	13	14	27	5/2	6.976×10^{7}	14.66	3.64
^{29}Si	4.7	14	15	29	1/2	-5.319×10^{7}	0	−0.55
^{31}P	100	15	16	31	1/2	10.84×10^{7}	0	1.13

2. 核磁共振的产生

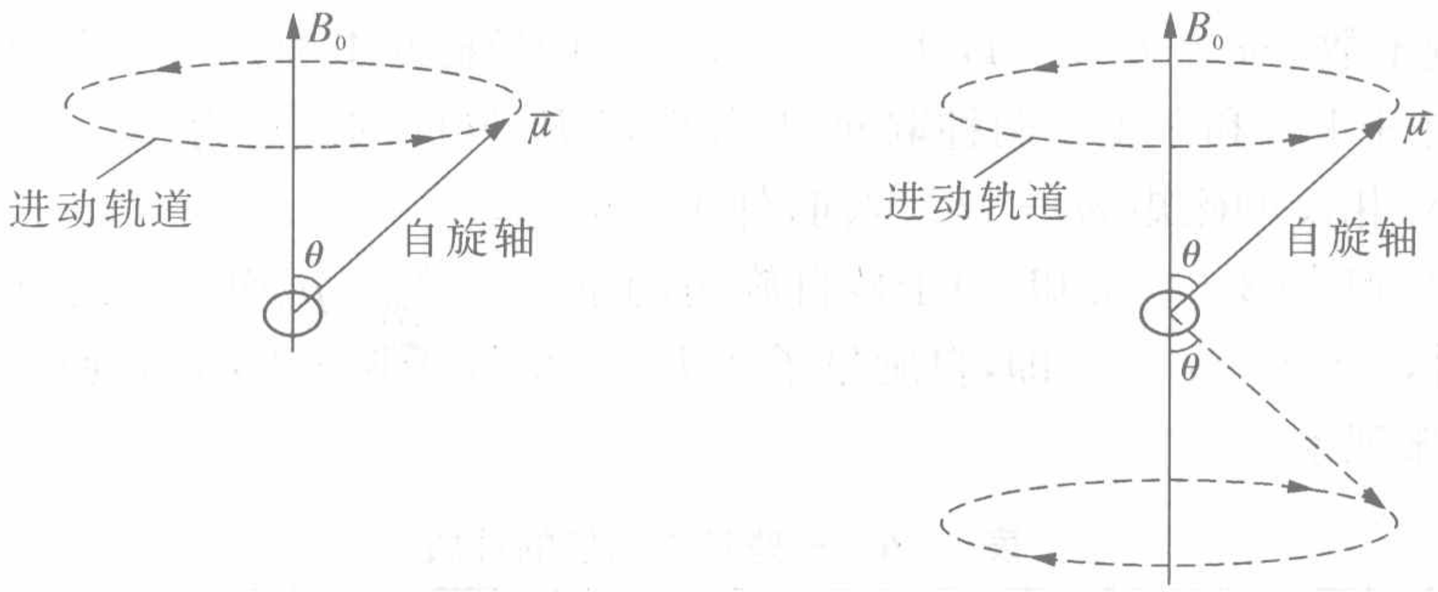
核磁共振现象的产生通常可从拉莫尔进动和能级跃迁的角度来描述。

1) 拉莫尔进动

当 $I\neq0$ 的原子核处于外磁场 B_0 中时，一方面由于外磁场与原子核磁矩 μ 之间的相互作用，所产生的扭矩使得原子核磁矩向外磁场 B_0 方向倾倒；另一方面，因为原子核的自旋运动，使得核磁矩不再向外磁场 B_0 方向倾倒，而是与外磁场保持着某一夹角 θ，绕外磁场进动，这种运动方式也称为拉莫尔进动(见图 3-21(a))，类似于陀螺在地球重力场中的进动。核磁矩 μ 在外磁场 B_0 中的进动频率由式(3-6)决定

$$\nu_0=\frac{\gamma}{2\pi}B_0 \tag{3-6}$$

式中，γ 为核的磁旋比；B_0 为外磁场强度；ν_0 为核的进动频率。可见核的进动频率 ν_0 与外磁场强度 B_0 以及 γ 成正比，因此在同一外磁场中，不同核因 γ 值不同而有不同的进动频率。



(a) 未加偏振磁场B_1时　　(b) 加上偏振磁场B_1，$\nu=\nu_0$时

图 3-21　$I=1/2$ 的磁性核在外磁场中进动示意图

此时若在垂直于外磁场 B_0 的平面上加上一个与磁矩 μ 的旋转方向相同的偏振磁场 B_1，磁矩 μ 将与 B_1 产生相互作用，当 B_1 的旋转频率为 $\nu(\nu\neq\nu_0)$ 时，则磁矩 μ 与外磁场 B_0 的夹角 θ 将有稍微晃动；当 B_1 的旋转频率为 $\nu_0(\nu=\nu_0)$ 时，则磁矩 μ 将同时受到外磁场 B_0 与 B_1 的影响，其与外磁场之间的夹角将发生大幅振荡，使磁矩 μ 的方向发生了翻转(改变了进动夹角 θ)，即原子核吸收了能量，使其核磁矩 μ 在外磁场中从一种取向变到了另一种取向

(见图 3-21(b)),这种当 $\nu = \nu_0$ 时而产生的能量吸收现象就是核磁共振现象。

2) 能级跃迁

当 $I \neq 0$ 的原子核处于沿 z 轴方向的外磁场 B_0 中时,其磁矩 μ 与外磁场 B_0 发生相互作用,原子核的能量为

$$E = -\mu \cdot B_0 \tag{3-7}$$

由磁矩 μ 在 z 轴上的分量 $\mu_z = \gamma P_z = \gamma m\hbar$ 代入

$$E = -\mu \cdot B_0 = -\gamma m \hbar B_0 \tag{3-8}$$

则原子核不同能级之间的能量差为

$$\Delta E = -\gamma \Delta m \hbar B_0 \tag{3-9}$$

由量子力学选律可知,只有 $\Delta m = 1$ 的跃迁才是允许的,所以相邻能级之间发生跃迁所对应的能量差为

$$\Delta E = -\gamma \hbar B_0 \tag{3-10}$$

由式(3-10)可知,原子核 E 的能量以及相邻能级之间的能量差 ΔE 除与核本身的性质(磁旋比 γ)有关,还与外磁场 B_0 的大小有关。当 $B_0 = 0$ 时,$\Delta E = 0$;$B_0 \neq 0$ 时,$\Delta E \neq 0$;即外磁场不存在时,原子核不产生能级裂分,只有在外磁场存在时,原子核才会产生能级裂分,并根据其核磁矩的取向可裂分成 $(2I+1)$ 个不同能级。图 3-22 为外磁场中原子核的能级裂分示意图。当用一定频率电磁波 ν 照射某一原子核时,如其能量刚好满足该核相邻能级间的能量差,该原子核就将吸收电磁波的能量而从低一级的能级跃迁到高一级的能级,从而实现能级间的跃迁,这种跃迁称为核磁共振。因此产生核磁共振的条件为

$$h\nu = \gamma \hbar B_0 \tag{3-11}$$

即

$$\nu = \gamma B_0 / 2\pi \tag{3-12}$$

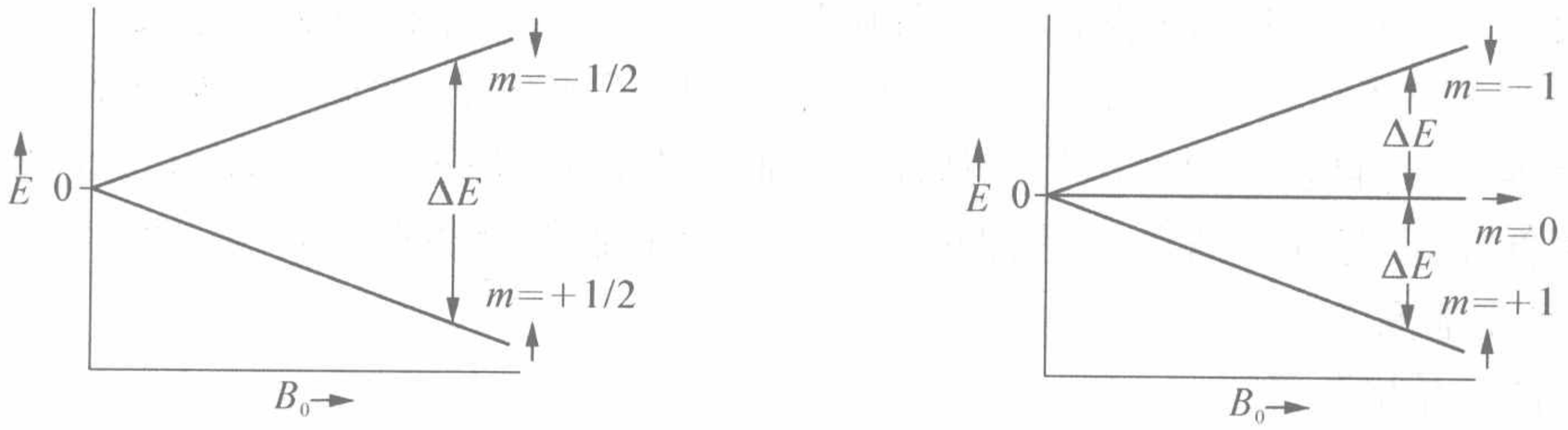


图 3-22　外磁场中原子核的能级裂分示意图

由式(3-12)可知,对于相同的原子核,外磁场强度越大,产生核磁共振所需的能量就越大,即共振频率越大;而当外磁场强度相同时,相同的原子核产生核磁共振所需的能量相同,即共振频率相同,不同的原子核产生核磁共振所需的能量不同。例如,当 $B_0 = 1.409$ T 时,^{1}H 的吸收频率为

$$\nu = 26.753 \times 10^7 \ \mathrm{T^{-1} \cdot s^{-1}} \times 1.409 \ \mathrm{T}/(2\pi) = 60 \ \mathrm{MHz}$$

^{13}C 的吸收频率为

$$\nu = 6.728 \times 10^7\ T^{-1} \cdot s^{-1} \times 1.409\ T/(2\pi) = 15.1\ MHz$$

当 $B_0 = 11.75$ T 时，^1H 的吸收频率为

$$\nu = 26.753 \times 10^7\ T^{-1} \cdot s^{-1} \times 11.75\ T/(2\pi) = 500\ MHz$$

^{13}C 的吸收频率为

$$\nu = 6.728 \times 10^7\ T^{-1} \cdot s^{-1} \times 11.75\ T/(2\pi) = 125.77\ MHz$$

3. 弛豫过程

如前所述，外磁场中具有磁矩的原子核会裂分成 $2I+1$ 个不同能级，不同能级上的原子核的数目不等。如对于 $I = 1/2$ 的质子（^1H 核）来说，质子将分布在 $+1/2$ 和 $-1/2$ 两种能态上，根据 Boltzmann 分布定律

$$N_i \propto e^{-E_i/(kT)} \tag{3-13}$$

式中，N_i 为第 i 个能级的核数；E_i 为第 i 个能级的能量；k 为 Boltzmann 常数；T 为绝对温度；e 为自然对数底数。

在室温（300 K）下，当外磁场强度为 1.409 T 时，处于低能态上的质子数目与高能态上的质子数目之比由式（3-13）可得

$$\frac{N_{(+1/2)}}{N_{(-1/2)}} = e^{\Delta E_i/(kT)} = e^{\gamma\hbar B_0/(2\pi kT)} = 1.000\,009\,9$$

可见低能态上的原子核数目略多于高能态上原子核的数目。当照射原子核的电磁波的频率 ν 满足核磁共振产生的条件时，低能态上原子核吸收该频率的电磁波跃迁到高能态，其结果使得低能态上原子核的数目逐渐减少，而高能态上的原子核的数目逐渐增加，因此能量的净吸收逐渐减少，如高低能态上的原子核的数目相等，则能量的净吸收为零，此时核磁共振信号消失，这种状态称为饱和状态。

为了持续接收到核磁共振信号，必须保持低能态上原子核的数目始终多于高能态上原子核的数目。在核磁共振波谱中，因为外磁场作用造成能级分裂的能量差 ΔE 是很小的，因此高能态原子核不可能像其他光谱中的高能态的原子或分子（如原子发射光谱、红外光谱、紫外光谱等）通过自发辐射放出能量从而回到低能态，而是通过另一种能量传递的过程失去能量回到低能态，这个过程就是弛豫过程。原子核的弛豫经历两个过程，即自旋-晶格弛豫和自旋-自旋弛豫。

1）自旋-晶格弛豫

处于高能态的原子核将能量传递给周围环境（晶格）回到低能态的过程称为自旋-晶格弛豫或纵向弛豫。这里周围环境（晶格）通常是指样品中的溶剂分子、添加物或其他同类分子等。纵向弛豫过程所经历的时间用 T_1 表示，T_1 愈小、纵向弛豫过程的效率越高，测定核磁共振谱需花费的时间越少，越有利于核磁共振信号的测定。不同的原子核有不同的 T_1 值，同一分子中同类原子因其化学环境不同 T_1 值也不相同。^1H 核的 T_1 值一般小于 ^{13}C 核和其他的杂核。另外，液体及气体样品中原子核的 T_1 值较小，固体样品或黏度大的液体样品中原子核的 T_1 值较大，测定核磁共振谱时常需花费较多的时间。

2）自旋-自旋弛豫

核与核之间进行能量传递的过程称为自旋-自旋弛豫或横向弛豫。它是相邻核之间由于核磁矩的相互作用而使得彼此交换自旋取向。在这一过程中，各种能级的核数目不变，体系的总能量不变，对恢复 Boltzmann 平衡没有贡献。横向弛豫过程所需时间以 T_2 表示，T_2 的大小反映了核磁矩在某种能态上停留时间的长短。核磁共振谱线的宽度与 T_2 有关，T_2 越小，谱线越宽。一般的气体及液体样品 T_2 值为 1 秒左右，而固体及黏度大的液体试样由于核与核之间比较靠近，有利于磁核间能量的转移，因此 T_2 值很小，只有 $10^{-5}\sim10^{-4}$ 秒，故固体谱线较宽。

4. 宏观磁化矢量

前面以单个原子核在外磁场中的行为讨论了核磁共振现象的发生，其实核磁共振是大量原子核的行为，因此可从宏观角度来讨论。假设样品的单位体积中有 N 个 $I=1/2$ 的原子核，当它们被置于外磁场中时，各个核的磁矩 μ_i 将按各自的取向（$+1/2$ 或 $-1/2$）绕 B_0 进动。设 $+1/2$ 取向的核磁矩，其合成磁矩为 M_+；$-1/2$ 取向的核磁矩，其合成磁矩为 M_-，根据 Boltzmann 分布定律，低能态上的原子核的数目略多于高能态上的原子核的数目，因此从总的效果上来说，是一定数量的 $+1/2$ 取向的核磁矩在外磁场 B_0 中进动。现用宏观磁化矢量 M 来表征这种原子核群在外磁场中进动的总效果。定义宏观磁化矢量 M 为单位体积中 N 个原子核磁矩 μ_i 的矢量和

$$M=\sum_{i=1}^{N}\mu_i \tag{3-14}$$

式中，M 可分解为平行于 B_0 方向的分量 $M_{\parallel}$ 和垂直于 B_0 方向的分量 $M_{\perp}$。

图 3-23 用宏观磁化矢量 M 形象地描述了在外磁场中 $I=1/2$ 的原子核发生核磁共振前后的行为，图中“↑”代表原子核磁矩 μ。

图 3-23(a)，当外磁场 B_0 不存在时，每一个核磁矩 μ_i 的方向是任意的，体系处于混乱

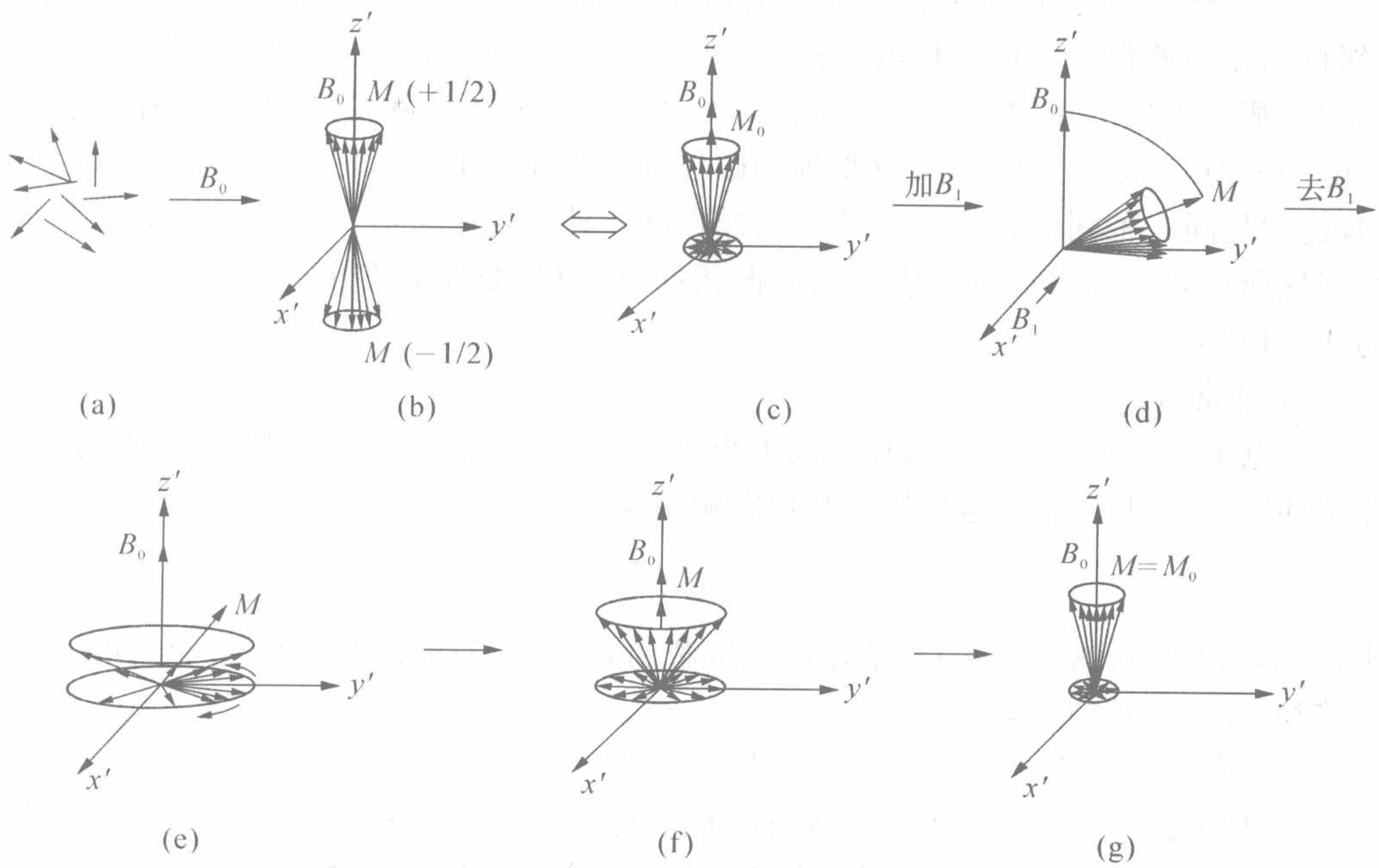


图 3-23　在外磁场中 $I=1/2$ 的原子核发生核磁共振前后的行为

状态。

图 3-23(b)，当它们被置于外磁场中时，各个核的磁矩 μ_i 将按各自的取向(+1/2 或 −1/2)绕 B_0 进动。

图 3-23(c)，宏观磁化矢量 M 沿着与 B_0 相同的方向，此时 $M_{\parallel} = M_z = M_0 = M_+ - M_-$，$M_{\perp} = 0$。

图 3-23(d)，当在垂直于 B_0 的方向上施加射频场 B_1 时，处于低能级的核吸收 B_1 的能量发生共振，从低能级跃迁到高能级，宏观磁化矢量 M 偏离平衡位置，向 y 轴倾倒。

图 3-23(e)，当射频场 B_1 的作用停止后，弛豫过程开始，经过一段时间，已有明显的横向弛豫，此时 $M_{\parallel} < M_0$，$M_{\perp} \neq 0$。

图 3-23(f)，某一时刻，由于横向弛豫时间 T_2 较小，横向弛豫结束，纵向弛豫还在进行，此时 $M_{\parallel} < M_0$，$M_{\perp} = 0$。

图 3-23(g)，纵向弛豫结束，M 回复到平衡状态，即 $M_{\parallel} = M_z = M_0$，$M_{\perp} = 0$。

5. 化学位移

W. G. Proctor 等人在研究硝酸铵的 ^{14}N 核磁共振时，发现有两条共振谱线产生。显然，一条谱线是铵离子中的氮原子产生的，另一条则是硝酸根中的氮原子产生的，因而认为处于不同化学环境的同一种同位素核具有不同的共振条件，即化学位移。后又发现因相邻自旋核而引起的多重谱线，即自旋-自旋耦合，由此开拓了核磁共振在化学领域的应用和发展。

1) 化学位移的产生

式(3-12)表明在同样强度的外磁场中不同的原子核因有不同的磁旋比 γ，共振频率不同，但对同一种同位素的原子核来说，共振频率应是相同的。那么，为什么硝酸铵的 ^{14}N 核磁共振会有两条共振谱线呢？那是因为在讨论核磁共振基本原理时，把原子核当作了孤立的粒子，即裸核。实际上，分子中的原子核并不是一个个裸核，一方面，在核外有电子云(负电荷)存在，电子自旋产生的磁场与外磁场方向相反，对原子核有一定的屏蔽作用；另一方面，每个原子核还与分子中其他的原子核相连(或相邻)，即每个核都处于不同的化学环境，邻核的作用使得每个原子核的核外电子云密度和形状均有差别，从而导致每个核所感受到的屏蔽作用也不相同。因此在外磁场 B_0 中，各个原子核除受到 B_0 的作用，还将受到核外电子云对其的屏蔽作用，所感受到的磁场强度将不再是 B_0，而是与 B_0 略有差别的场强 B，这就是同一种同位素的原子核在同样强度的外磁场中会有不同的共振频率的原因。这种因核所处化学环境改变而引起的共振条件(核的共振频率或外磁场强度)变化的现象称为化学位移。

2) 屏蔽常数

核外电子云对原子核的屏蔽作用的大小用屏蔽常数 σ 表示。屏蔽常数 σ 与原子核所处的化学环境有关，其中主要包括以下几项影响因素

$$\sigma = \sigma_d + \sigma_p + \sigma_a + \sigma_s \tag{3-15}$$

式中，σ_d 表示抗磁屏蔽的大小；σ_p 表示顺磁屏蔽的大小；σ_a 表示相邻核的各向异性的影响；σ_s 表示溶剂、介质等其他因素的影响。

抗磁屏蔽 σ_d 是指核外球形对称的 s 电子在外磁场感应下产生的对抗性磁场，它使原子核实际受到的磁场稍有降低，所以这种屏蔽作用称为抗磁性屏蔽。例如，对于 ^1H，核外只有 s 电子，所以 σ_d 是主要影响因素，因此在核磁共振氢谱中，主要考虑抗磁屏蔽的影响。

顺磁屏蔽 σ_p 是指核外非球形对称的电子云产生的磁场所起的屏蔽作用。它与抗磁屏蔽产生的磁场方向相反，所以起到增强外磁场的作用。s 电子是球形对称的，对顺磁性屏蔽没有贡献。而 d、p 电子是各向异性的，对这一项都有贡献。对于 ^1H 以外的所有其他原子核，核外有 d 电子和(或)p 电子存在，所以 σ_p 比 σ_d 重要。如 ^{13}C，核外有 p 电子存在，所以 σ_p 是主要影响因素，因此在核磁共振碳谱中，主要考虑顺磁屏蔽的影响。有时分子中其他原子或化学键的存在使所讨论的原子核核外电子运动受阻，电子云呈非球形，也会对 σ_p 有贡献，此时 σ_p 都比 σ_d 重要得多。

除了核外电子类型的影响之外，相邻基团的各向异性以及溶剂、介质的性质对屏蔽常数也有影响，但相比之下，σ_d 和 σ_p 对各种核的影响比 σ_a 和 σ_s 的影响大。

总的说来，屏蔽作用的大小与核外电子云的密度有关，电子云的密度越大，屏蔽作用也越大。

前面提到，由于核外电子云对原子核的屏蔽作用，因此原子核所感受到的磁场强度将不再是 B_0，而是与 B_0 略有差别的场强 B，可用式(3-16)表示

$$B = B_0(1-\sigma) \tag{3-16}$$

将式(3-16)代入式(3-12)，则核磁共振条件为

$$\nu = \frac{\gamma}{2\pi}B_0(1-\sigma) \tag{3-17}$$

式中，σ 为屏蔽常数。可知，当固定照射频率时，若要使共振发生，则必须增加磁场强度；当固定磁场强度时，则必须降低照射频率。

3）化学位移的表示方法

如前所述，某种同位素原子核因处于不同的化学环境，发生共振的频率或磁场强度不同，即核磁共振谱线位置不同，有化学位移。在核磁共振波谱学中，通常用化学位移常数 δ 值来表示化学位移，并规定核磁谱图的横坐标从左至右的方向为化学位移常数 δ 值减小的方向，同时也是(当固定照射频率时)磁场强度增加的方向，或(当固定磁场强度时)频率减小的方向。也就是说，在谱图右端的谱线相对处于高场(低频)，δ 值较小，而左端的谱线相对处于低场(高频)，δ 值较大。化学位移常数 δ 值是核磁共振提供的最重要的参数。

由于化学位移现象的产生是由核外电子云的屏蔽作用产生的，而这种屏蔽作用是相对于裸核而言的，因为自然界中不存在任何一个裸核，故不可能测得任何一个核的化学位移常数 δ 的绝对值。因此在实验中通常采用将某一物质作为基准物质，以基准物质的谱线位置作为核磁谱图的坐标原点，人为定义其 δ 值为零，测定样品和该基准物质的谱线位置的距离，来获得化学位移常数 δ 的相对值。δ 按式(3-18)计算

$$\delta = \frac{\nu_{样品} - \nu_{标准}}{\nu_{标准}} \times 10^6 \tag{3-18}$$

式中，$\nu_{样品}$、$\nu_{标准}$ 分别为样品中磁核与基准物中磁核的共振频率。

式(3-18)适合于固定外磁场强度、改变射频频率时用。同样，当固定射频频率而改变外磁场强度时，δ 可按式(3-19)计算

$$\delta = \frac{B_{样品} - B_{标准}}{B_{标准}} \times 10^6 \tag{3-19}$$

式中，$B_{样品}$ 和 $B_{标准}$ 分别为样品中的磁核和基准物中的磁核产生共振吸收时的外磁场强度。因为 $\nu_{样品}$ 和 $\nu_{标准}$ 的差值很小，而 $\nu_{标准}$ 与仪器的振荡器频率 ν_0 非常接近，故 $\nu_{标准}$ 可用振荡器频率代替。式(3-18)可写成

$$\delta = \frac{\nu_{样品} - \nu_0}{\nu_0} \times 10^6 \tag{3-20}$$

可见 δ 是一个无量纲的相对值。由于 $\nu_{样品}$ 和 $\nu_{标准}$ 的数值都很大(MHz 级)，它们的差值却很小(通常不过几十至几千赫兹)，因此化学位移常数 δ 的值非常小，一般在百万分之几的数量级，为了便于读、写，在式中乘以 10^6，以 ppm(百万分之一)表示。

对于不同核的检测，通常会采用不同的基准物。在 ^1H、^{13}C、^{29}Si-NMR 的检测中，当样品可溶于有机溶剂中时，最常用的基准物是四甲基硅烷(简称 TMS)，定义其 δ 值为零。而在其他核的测试中，也会采用一些别的物质作为基准物。如 ^{27}Al-NMR，一般采用三氯化铝($AlCl_3$)作为基准物，定义其 δ 值为零；^{31}P-NMR，采用 80%的磷酸(H_3PO_4)作为基准物，定义其 δ 值为零。在样品检测中，基准物可作为内标使用，也可用作外标。一般在用 TMS 作为基准物时，常作为内标使用。

采用 TMS 作为基准物的优点有以下几个方面。

第一，TMS 化学性质不活泼，与样品之间不发生化学反应和分子间缔合。

第二，TMS 是一个对称结构，四个甲基有相同的化学环境，因此无论在氢谱还是在碳谱中都只有一个吸收峰。

第三，因为 Si 的电负性(1.9)比 C 的电负性(2.5)小，TMS 中的氢核和碳核处在高电子密度区，产生大的屏蔽效应。它产生 NMR 信号所需的磁场强度比一般有机物中的氢核和碳核产生 NMR 信号所需的磁场强度都大，因此出现在谱图的最右端，与样品信号之间不会互相重叠干扰。

第四，TMS 沸点很低(27℃)，因此在作为内标时容易去除，有利于回收样品。

值得注意的是，式(3-17)表示共振频率与外磁场强度 B_0 成正比。当磁场强度不同时，同一种化学环境的核共振频率不同。反之，当用不同的射频频率照射同一种化学环境的磁核时，磁核产生共振吸收时的外磁场强度也不同。因此若用磁场强度或频率表示化学位移，则使用不同型号(即不同照射频率)的仪器所得的化学位移值不同。而用化学位移常数 δ 值表示磁核的共振位置时，则不同规格型号的仪器上所测得的化学位移值相同，从而使各仪器上所测得的图谱具有可比性。

6. 自旋-自旋耦合

在 1950 年 W. G. Proctor 等人发现自旋核的共振频率与核周围的化学环境有关之后，Gutowsty 等人在 1951 年又发现 $POCl_2F$ 溶液中的 ^{19}F 核磁共振谱中存在两条谱线。由于该分子中只有一个 F 原子，显然不能用化学位移来解释这一现象，由此发现了自旋-自旋耦合裂分现象。

1) 自旋-自旋耦合的基本原理

分子中的原子核并不是一个个孤立的裸核，一方面，在核外有电子云存在；另一方面，每个原子核还与分子中其他的原子核相连(或相邻)。其实，邻核的作用不仅使得每个原子核的核外电子云密度和形状有差别，而且核本身的自旋作用也会产生一个微弱的附加磁场干扰与它相邻的核。由于原子核的磁矩在外磁场 B_0 中按照其自旋量子数 I 有 $m = 2I+1$ 个取向，每种取向的自旋作用都将产生一个附加的弱磁场(ΔB)，因此共产生 $2I+1$ 个强度相同、

方向不同的弱磁场，其结果使与之相邻的原子核感受到 $2I+1$ 个强度相同、方向不同的弱磁场的干扰，实际感受到的磁场强度不再是 $B_0(1-\sigma)$，而是 $2I+1$ 个$[B_0(1-\sigma)+\Delta B]$，因此共振条件应在式(3-17)的基础上进一步修正

$$\nu_i = \frac{\gamma}{2\pi}[B_0(1-\sigma)+\Delta B_i] \tag{3-21}$$

式中，$i=1, 2, 3, \cdots, n$，对应于 $i, i-1, \cdots, -i$ 共 $2i+1$ 个数。要注意的是，ΔB 为一个矢量。按式(3-21)，可得到 $2I+1$ 个不同的共振频率，即谱线发生裂分，出现 $2I+1$ 条共振谱线。由于原子核的磁矩在外磁场 B_0 的取向是关于 B_0 垂直面($B_0=0$)对称分布的，所以这 $2I+1$ 条共振谱线也是对称分布于由式(3-17)计算所得的共振频率周围。例如，在核磁共振实验中，我们常用氘代氯仿(C^2HCl_3 或 $CDCl_3$)作为溶剂，当观察 ^{13}C 核时，可看见其 ^{13}C-NMR 谱图中出现强度相等、间距相等的三条谱线(见图 3-24)。这是因为 ^{13}C 与 ^2H 核之间存在着耦合作用，由于 ^2H 核的自旋量子数 $I=1$，故其磁矩在外磁场中有三个取向：+1、0、−1，核的自旋产生 3 个大小相同、方向不同的弱磁场(见图 3-25)。当取向为 +1 时，核的自旋将产生一个与 B_0 方向相同的弱磁场 ΔB，在 z 方向上的投影为 ΔB_z，此时与其相邻的 ^{13}C 原子核实际受到的磁场强度不再是 $B_0(1-\sigma)$，而是$[B_0(1-\sigma)+\Delta B_z]$，按式(3-21)，对应的共振频率 ν_1 为

$$\nu_1 = \frac{\gamma}{2\pi}[B_0(1-\sigma)+\Delta B]$$

同样，当取向为 0 时，核的自旋将产生一个与 B_0 方向垂直的弱磁场 ΔB，则在 z 方向上的投影为 0，^{13}C 原子核实际受到的磁场强度为 $[B_0(1-\sigma)+0]$，对应的共振频率 ν_2 为

$$\nu_2 = \frac{\gamma}{2\pi}[B_0(1-\sigma)+0]$$

当取向为 −1 时，核的自旋将产生一个与 B_0 方向相反的弱磁场 ΔB，在 z 方向上的投影为 $-\Delta B_z$，此时与其相邻的 ^{13}C 原子核实际受到的磁场强度是 $[B_0(1-\sigma)-\Delta B_z]$，对应的共振频率 ν_3 为

$$\nu_3 = \frac{\gamma}{2\pi}[B_0(1-\sigma)-\Delta B]$$

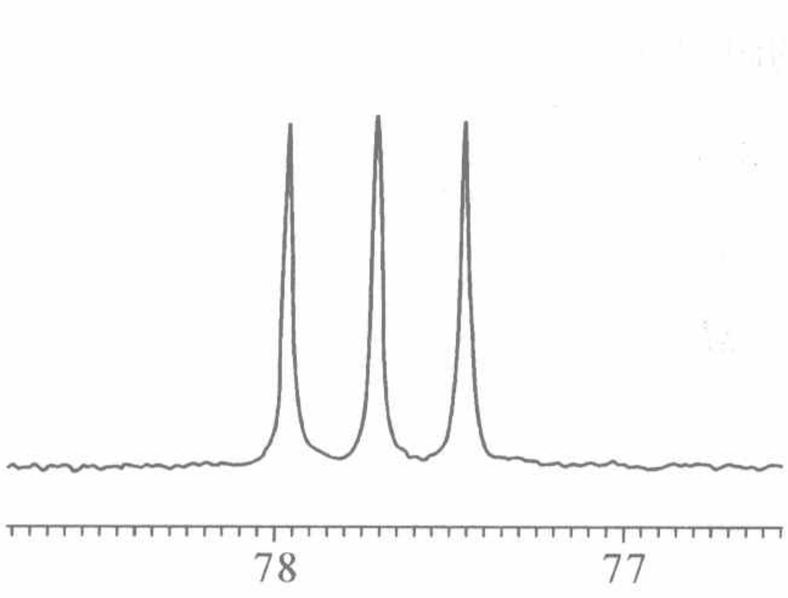


图 3-24　氘代氯仿的 ^{13}C-NMR 谱

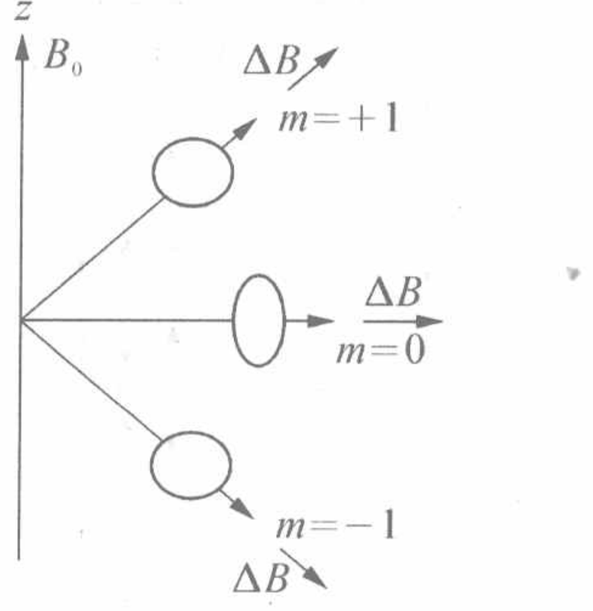


图 3-25　^2H 核的自旋作用产生附加磁场的示意图

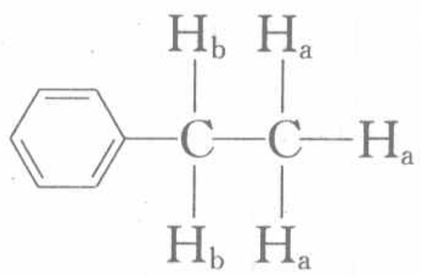
可见 ^{13}C 核此时共有三个共振频率 ν_1、ν_2 和 ν_3，且 ν_1 和 ν_2 之间以及 ν_2 和 ν_3 之间的间距均为 $\gamma\Delta B/(2\pi)$。又因为核磁矩的三种取向概率近似相等，故三条谱线强度也近似相等。这种因

相邻核的自旋作用而引起的共振谱线变化(分裂)的现象称为自旋-自旋耦合。

2) 耦合裂分

因相邻核的自旋作用而引起的共振谱线分裂称为耦合裂分。当一个核(A 核)邻近有 n 个核(X 核)与其相耦合,且耦合作用均相同时,这些 X 核的磁矩均有 $2I+1$ 个取向,则这 n 个 X 核共有 $2nI+1$ 种分布情况,因此 A 核的共振谱线分裂为 $2nI+1$ 条。对于 $I=1/2$ 的核,如 ^{1}H、^{31}P、^{19}F 核等来说,自旋-自旋耦合产生的谱线分裂为 $n+1$ 条,称为 $n+1$ 规律。

现以乙基苯中甲基和亚甲基上的质子(^{1}H)为例进一步说明邻核之间自旋-自旋耦合相互作用所产生的耦合裂分。乙基苯结构如下



由于甲基和亚甲基均为单键(σ 键)可以自由旋转,因此可认为在溶液中甲基上的 3 个 H 是等同的,称为化学等价(分子中两个相同的原子或基团处于相同的化学环境时,称它们是化学等价),即它们有相同的化学位移,标为 H_a。同理,亚甲基上的 2 个 H 也可认为是等同的或化学等价,标为 H_b。同时甲基上的 3 个 H_a 各自和亚甲基上的 2 个 H_b 之间的耦合作用相同,或者说 3 个 H_a 是磁等价的(如果两个原子核不仅化学位移相同(即化学等价),而且还以相同的耦合常数与分子中的其他核耦合,则这两个原子核是磁等价的),2 个 H_b 也是磁等价的。由于质子的自旋量子数 $I=1/2$,故每个质子都有 2 种取向,且概率几乎相等,因此甲基上的 3 个质子共有 8 种可能的取向($2^3=8$),每种取向出现的概率均为 1/8;而亚甲基上的 2 个质子则有 4 种可能的取向($2^2=4$),每种取向出现的概率则为 1/4。表 3-7 和表 3-8 分别列出了甲基上的质子 H_a 对亚甲基上的质子 H_b 产生的附加磁场,以及亚甲基上的质子 H_b 对甲基上的质子 H_a 产生的附加磁场。"↑"表示+1/2 取向,附加磁场在 z 轴上的投影与外磁场方向相同;"↓"表示−1/2 取向,附加磁场在 z 轴上的投影与外磁场方向相反。由此可见,H_a 使 H_b 的共振峰裂分为四重峰,其强度比为 1∶3∶3∶1,同样 H_b 使 H_a 的共振峰裂分为三重峰,其强度比为 1∶2∶1(见图 3-26)。

表 3-7 H_a 对 H_b 产生的附加磁场

序 号	H_a 的取向	产生的附加磁场	概 率
1	↑ ↑ ↑	$+3\Delta B$	1/8
2	↑ ↑ ↓	$+\Delta B$	3/8
3	↑ ↓ ↑	$+\Delta B$	
4	↓ ↑ ↑	$+\Delta B$	
5	↑ ↓ ↓	$-\Delta B$	3/8
6	↓ ↑ ↓	$-\Delta B$	
7	↓ ↓ ↑	$-\Delta B$	
8	↓ ↓ ↓	$-3\Delta B$	1/8

表 3-8　H_b 对 H_a 产生的附加磁场

序　号	H_b 的取向	产生的附加磁场	概　　率
1	↑ ↑	$+2\Delta B$	1/4
2	↑ ↓	0	2/4
3	↓ ↑	0	
4	↓ ↓	$-2\Delta B$	1/4

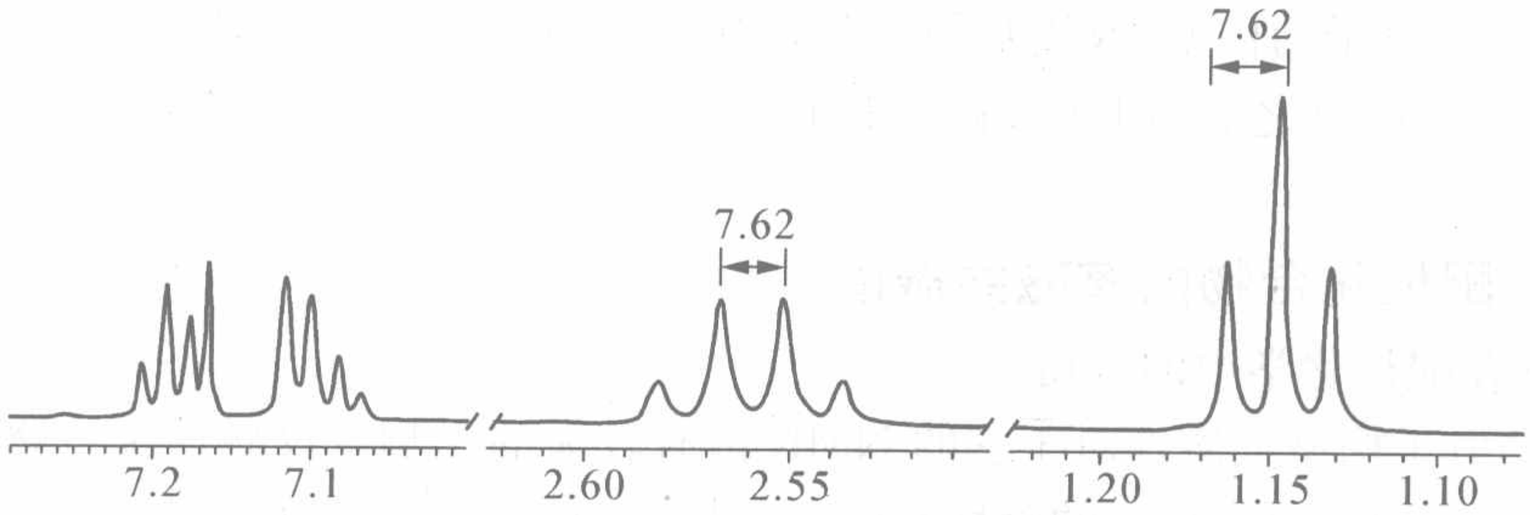


图 3-26　乙基苯的^{1}H-NMR 谱

一般来说，自旋耦合作用具有下述规律。

第一，一组磁等价的核如果与另外 n 个磁等价的核相邻时，这一组核的谱峰将被裂分为 $2nI+1$ 个峰，I 为自旋量子数。对于^{1}H 以及^{13}C、^{19}F、^{31}P 等核磁共振研究得最多的核种来说，$I=1/2$，裂分峰数目等于 $n+1$ 个，因此通常称为“$n+1$ 规律”。

第二，如果某组核既与一组 n 个磁等价的核耦合，又与另一组 m 个磁等价的核耦合，且两种耦合常数不同，则裂分峰数目为 $(n+1)(m+1)$。

第三，因耦合而产生的多重峰相对强度可用二项式 $(a+b)^n$ 展开的系数表示，n 为磁等价核的个数。即相邻有一个耦合核时($n=1$)，形成强度基本相等的二重峰；相邻有两个磁等价的核时($n=2$)，因耦合作用形成三重峰强度为 1∶2∶1；相邻有三个磁等价核时($n=3$)，形成四重峰强度为 1∶3∶3∶1，等等。

第四，磁等价的核相互之间有耦合作用，但没有谱峰裂分的现象。

第五，裂分峰组的中心位置是该组磁核的化学位移值。

3) 耦合常数

磁核之间相互耦合作用的大小，可用耦合常数 J 值表示。J 值为共振峰耦合裂分后相邻两峰之间的距离，单位为赫兹。J 的表示方法如下

$$^nJ_{A—X}$$

这里 A 和 X 表示两个相互耦合的磁核的种类，n 表示两核相隔的化学键数目。如$^1J_{C-H}$，表示直接相连的^{13}C 和^{1}H 之间的耦合作用(C—H)，而$^3J_{H-H}$表示相隔三个化学键的^{1}H 和^{1}H 之间的耦合作用(^{1}H—C—C—^{1}H)。

图 3-26 中可见，三重峰中相邻两峰之间的距离相等，均为 7.62 Hz。同样，四重峰中相邻两峰之间的距离也相等，也为 7.62 Hz。即 H_a 与 H_b 之间的耦合常数 $^3J_{H_a—H_b}=7.62$ Hz。

耦合常数 J 具有下述规律。

第一，J 与外加磁场强度无关，只与两个核在分子中相隔的化学键数目有关。由于自旋

耦合是通过成键电子传递的，故一般情况下，两核中间相隔的化学键数目越多，则 J 值越小，一般当两核相隔四个化学键以上时就很少存在耦合作用。

第二，相互耦合的两个核在各自谱线中具有相同的耦合常数。

第三，J 与相互耦合的核的种类有关。当某一原子核与不同的核相互耦合时，其 J 不同。如对于—CH_3 基团，$^1J_{C-H} = 125$ Hz，而—CF_3，$^1J_{C-F} = -271$ Hz。

第四，J 与两个耦合核之间相隔的化学键的类型有关，即与原子核的杂化类型有关。如当 C 原子为 sp^3 杂化时，$^1J_{C-H} = 125$ Hz 左右，而当 C 原子为 sp^2 杂化时，$^1J_{C-H} = 165$ Hz 左右。

第五，J 还与分子的构型、取代基的类型等有关，对不同核之间的耦合，影响各不相同。

第六，J 值有正负之分，但在核磁共振谱图上反映不出来，一般在图谱解析时可以不考虑。

3.2.2 配位化合物的核磁共振谱

1. ^1H 谱在配位化学中的应用

配合物的电子构型或磁性对于它的 NMR 谱有较大的影响。反磁性配合物无未成对电子，其 NMR 不受中心金属离子的磁性影响，可以根据有机化合物分子（配体）的波谱特点进行解析；顺磁性配合物受中心金属离子的未成对电子的影响，可以观测到接触位移或超精细相互作用等特征性现象，由此可以得到非常有用的信息。

1）配合物的核磁共振谱

（1）接触位移

接触位移（Contact Shift，简称 C. S.）就是指原子核受不对称电子自旋造成的较大磁场的影响而引起的 NMR 信号的位移。电子自旋非常迅速地进行 $\uparrow \rightleftharpoons \downarrow$ 的转换（电子自旋弛豫），因此核所感受的磁场并不是 $\uparrow$ 自旋和 $\downarrow$ 自旋分别造成的磁场，而是两种取向自旋造成的叠加磁场的平均值，所以 NMR 信号实际上只有一条谱线。但是由于信号出现的位置受到自旋向下（$\downarrow$）和自旋向上（$\uparrow$）的不同叠加作用，所以稍偏离于 H_0，这种偏离就是接触位移。

（2）假性接触位移

假性接触位移（Pseudo-contact Shift，简称 P. S.）是通过空间由未成对电子与核相互作用直接引起的。这种相互作用类似于经典的偶极-偶极相互作用，因此这种相互作用称为偶极相互作用，而由此引起的化学位移叫做假性接触位移，即 P. S.。

顺磁性金属配合物的 NMR 图谱的化学位移主要表现为上述的接触化学位移（C. S.）及假性接触位移（P. S.）。若只考虑 C. S. 的大小，则它随着配合物中金属与配体间和配体分子内部的未成对电子的不同传递机制而发生变化。

含有 f 电子的顺磁性配合物三（β-二酮）铕（Ⅲ）或镨（Ⅲ）加入到含有氨基、羟基等能与金属相互作用的官能团的有机化合物中时，可以提高 ^1H - NMR 谱的分辨率。Lewis 酸配合物（位移试剂，简写为 SR）与含有官能团的有机化合物（S）相互作用，在溶液中形成 1∶1 或 1∶2的配合物，造成如下快速平衡体系

$$nS + SR \rightleftharpoons [(S)_n \cdot SR] \quad n = 1, 2$$

峰位置为 S 和[$(S)_n \cdot SR$]的平均化位置，这种顺磁性化学位移对于质子而言主要是由 P. S. 引起的，通过该化学位移的大小可以推定中心金属离子与各质子的距离，以及主辅配体间的角度。通过这个方法，确定了多种复杂化合物在溶液中的结构。

（3）超精细相互作用和自旋密度

未成对电子和核自旋 I 之间的超精细相互作用为

$$H_{\mathrm{hf}} = \frac{8\pi}{3} g\beta\gamma\hbar \sum_K \delta(\gamma_K - \gamma_s) S_z^K I_z$$

式中，$g = 2.003$；β 为 Bohr 磁子；γ 为核磁旋比；$\hbar = \frac{h}{2\pi}$；S_z^K 和 I_z 分别表示第 K 号的电子自旋和核自旋的 z 成分；$\sum_K$ 为分子之中所有电子的总和；$\delta(\gamma_K - \gamma_s)$ 参数是仅当 $\gamma_K = \gamma_s$（即电子来到核的位置时）才取非零值，也就是电子必须与核“接触”，这就是称 H_{hf} 为接触 Hamilton 的理由。可见，只有当 s 轨道上有未成对电子时，才能取非零值，因为其他轨道（如 p 轨道、d 轨道）在核的位置上出现的概率为零。

（4）金属核的化学位移

金属配合物中，从金属核的化学位移可以知道与中心金属离子的键合或构造有关的信息，通过综合考察配体核 NMR 的测定结果，可以获得极其有用的知识。

过渡金属有各种各样的氧化态，从而形成具有各种特点的结构。一般情况下，高氧化态的化学位移比低氧化态的化学位移出现在更低的磁场位置。另外，高氧化态金属的化学位移出现的范围很广。一般来讲，金属核的化学位移出现的位置范围极大，如 ^{53}Cr(2 000)、^{95}Mo(5 500)、^{56}Mn(3 000)、^{57}Fe(7 000)、^{59}Co(18 000)。

（5）核 Overhauser 效应（NOE）

1953 年 Overhauser 发现在金属原子体系中，如果饱和电子自旋，则引起核自旋的共振信号加强，此现象称为 Overhauser 效应。1965 年发现，在核磁共振中，饱和某一自旋的核，则与其相近的另一个核的共振信号也加强（两核之间不一定存在相互耦合作用），这种现象叫做核 Overhauser 效应。

NOE 实际上是另一种类型的双照射，它不但可以找出相互耦合的两个核的关系，更重要的是可以找出不相互耦合的两个核（但空间距离较近）的关系。

（6）自旋-自旋耦合

① 一键耦合。原子核间的自旋耦合，是通过成键电子传递的，自旋-自旋相互作用与核上电子云密度有极大关系。由于核上只能有 s 电子云，所以相互作用的大小与化学键的 s 成分相关。对于 ^{13}C—^{1}H 化学键，由于它们的键合轨道为 sp、sp^2 或 sp^3 杂化轨道，所以键中的 s 成分依次减少，因此耦合相互作用程度也依次减弱。典型的 $^1J_{^{13}\mathrm{C}-^{1}\mathrm{H}}$，sp 为 240 Hz，$sp^2$ 为 160 Hz，sp^3 杂化中 s 成分更小，所以耦合常数值也更小，仅为 125 Hz。在 X—H 键中（X=^{15}N、^{31}P、^{119}Sn 等）可以看到类似的倾向，X 基团不同，有效核电荷发生变化，X—H键的杂化状态也发生改变。X 的电负性越大，耦合相互作用就越强，也即 X—H 键的 s 性增加。

② 二键耦合。多数情况下，由于核的磁等价，同核间二键耦合通常观测不到。尽管如此，从二键耦合常数仍可以得到许多化合物的结构信息。在重金属配合物中，与顺式耦合常数相比，反式耦合常数较大。超共轭作用对二键耦合常数也有较大的影响。

③ 多键耦合。在 XCCY 饱和键系列中，三键耦合常数 $^3J(\mathrm{XY})$ 随 X—C—C—Y 的二面角 ϕ 不同而发生变化。其大小可用式(3-22)表示

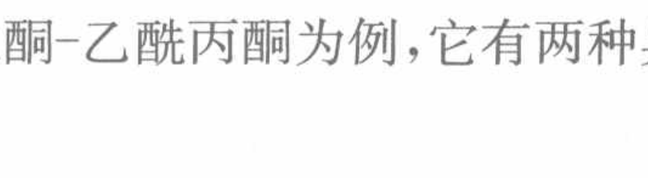
$$^3J(XY) = A\cos^2\phi + B\cos\phi + C \tag{3-22}$$

这里 A，B，C 是通过实验测定的系数。这种关系适用于${}^3J(HH)$、${}^3J(PH)$、${}^3J(PC)$、${}^3J(FH)$。

π 电子体系远程耦合中，类似于下面的叁键和链烯化合物的超长距离耦合也已知道。

$H_3C—C\equiv C—C\equiv C—C\equiv C—CH_3$　　${}^9J(HH)=0.65\ Hz$

$H_3^aC—C\equiv C—C\equiv C—C\equiv C—CH_2^b—OH$　　${}^9J(H_aH_b)=0.4\ Hz$



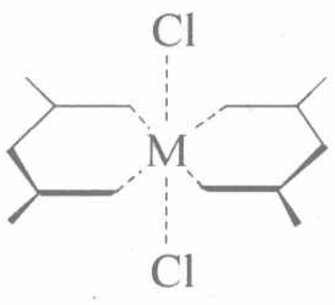
${}^9J(H_aH_b)=-1.2\ Hz$

2）反磁性配合物的结构判定

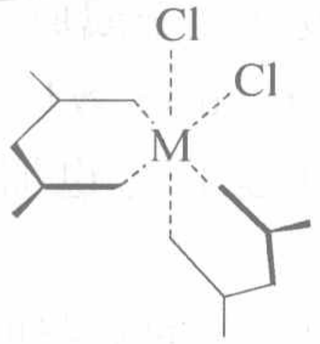
配位化学中 NMR 波谱的测定大部分是为了判定配合物的结构。一般而言，反磁性配合物的 NMR 谱较简单，因此从信号的位置、强度以及信号的分裂形式可以确定其归属，即确定核自旋所对应的种类（通常为质子），又根据其强度确定其数目，因此只要获取上述简单的信息，再加上核自旋相互作用所致信号的分裂形式，就可用于判断配合物的结构，下面举例加以说明。

（1）双（β-二酮）配合物的顺反异构

第Ⅳ族金属除 Pb（Ⅳ）以外均能与 β-二酮形成［$M(Ⅳ)Cl_2(\beta-dik)_2$］型配合物。以对称性 β-二酮-乙酰丙酮为例，它有两种异构体



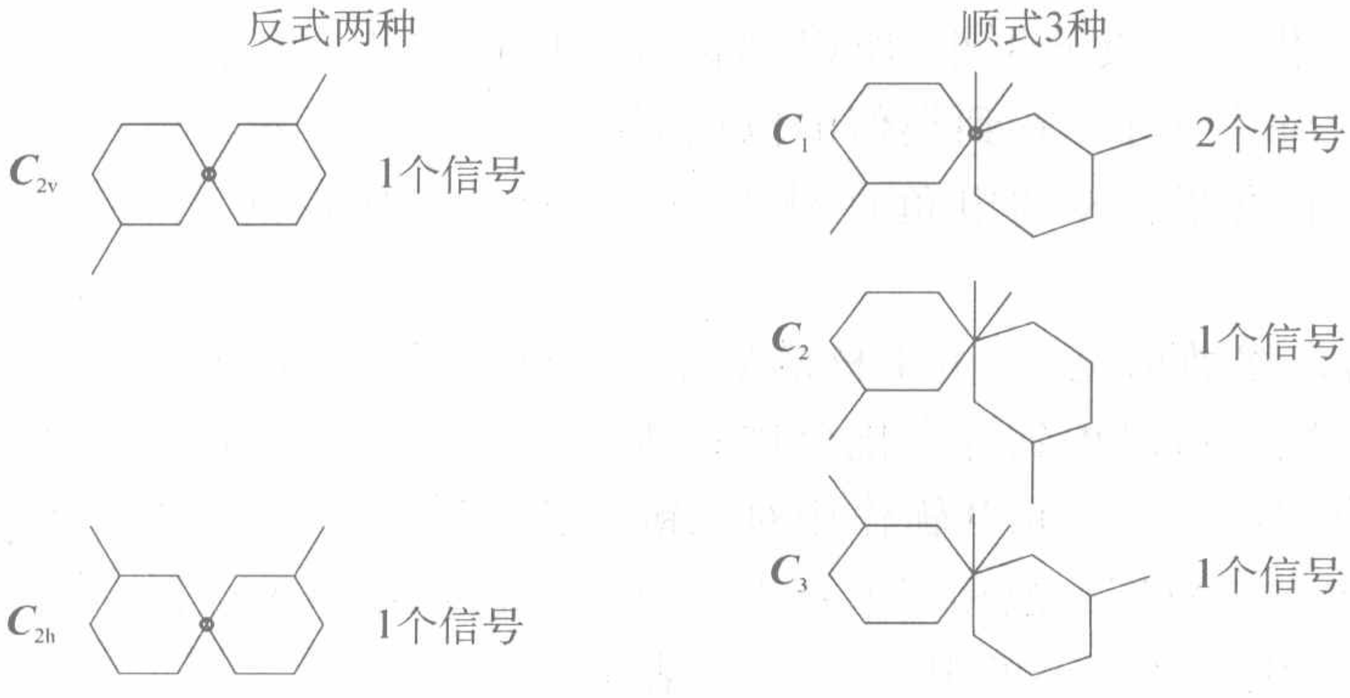
4 个甲基等同，单峰



每 2 个甲基等同，有强度相等的 2 个峰

实际的波谱测定表明，其有 2 组强度相等的甲基峰，故为顺式结构。

非对称性的 β-二酮配位情况就不大相同了。例如，用叔丁基（t-Bu）取代乙酰丙酮（acac）中的一个甲基而形成的 β-二酮-三甲基乙酰丙酮（pvac）的配合物可能有五种异构体存在



它们各自的甲基、叔丁基的信号数目（峰数）可直接推测出来。但实际波谱表明（图

3-27)无论甲基或叔丁基，均有6个信号出现，说明它在溶液中5种异构体全部存在。

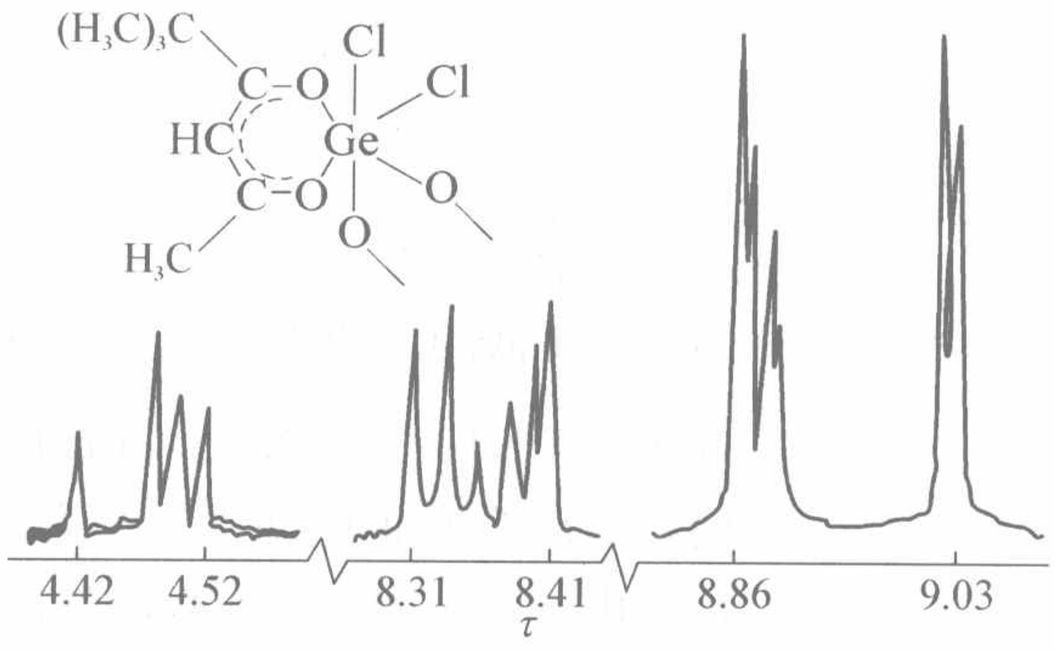


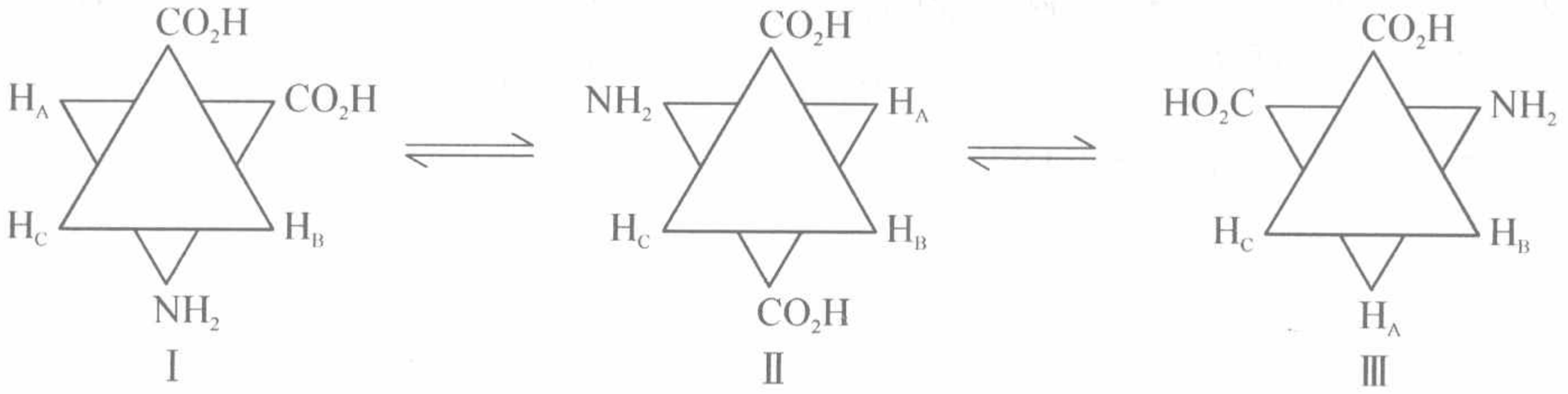
图3-27　$Ge(pvac)_2Cl_2$ 的NMR谱（苯溶液，40℃，浓度12.0 g/100 mL）

（2）铂配合物中乙酰丙酮的配位方式

二价、四价铂与 $acac^-$ 配位时，除了有2个氧配位形成螯合物外，有时还通过次甲基进行配位。这已由X射线单晶结构分析确定，但用NMR也可以看出这种配位形式的不同。

（3）旋转异构体存在概率的确定

耦合常数值有时能确定某些旋转异构体存在的概率。*L*-天冬氨酸作为旋转异构体考虑有如下三种



这三种旋转异构体之间的势垒较低，故观测到的耦合常数（如 J_{AB}）实际是各异构体自由旋耦合常数的叠加平均。Ⅰ中的 J_{AB} 为 J_t（*trans*），Ⅱ和Ⅲ中的 J_{AB} 为 J_g（*gauche*），三种异构体存在的概率分别以 $p_Ⅰ$、$p_Ⅱ$、$p_Ⅲ$ 表示，实际 J_{AB} 为

$$J_{AB} = p_Ⅰ J_t + p_Ⅱ J_g + p_Ⅲ J_g \qquad (3-23)$$

$$J_{AC} = p_Ⅰ J_g + p_Ⅱ J_t + p_Ⅲ J_g \qquad (3-24)$$

$$p_Ⅰ + p_Ⅱ + p_Ⅲ = 1$$

往*L*-天冬氨酸水溶液中加入 Zn^{2+} 的溶液，在改变pH的情况下，测定其NMR谱，并解析确定 J_{AB}、J_{AC}、J_{BC}，其结果如图3-28所示。Zn(Ⅱ)+*L*-天冬氨酸（离子）⟺Zn(Ⅱ)配合物，但由于反应很快，*L*-天冬氨酸的信号是Zn(Ⅱ)配合物中的天冬氨酸（或离子）和未配位的天冬氨酸（离子）的平均信号，即只能观测到它

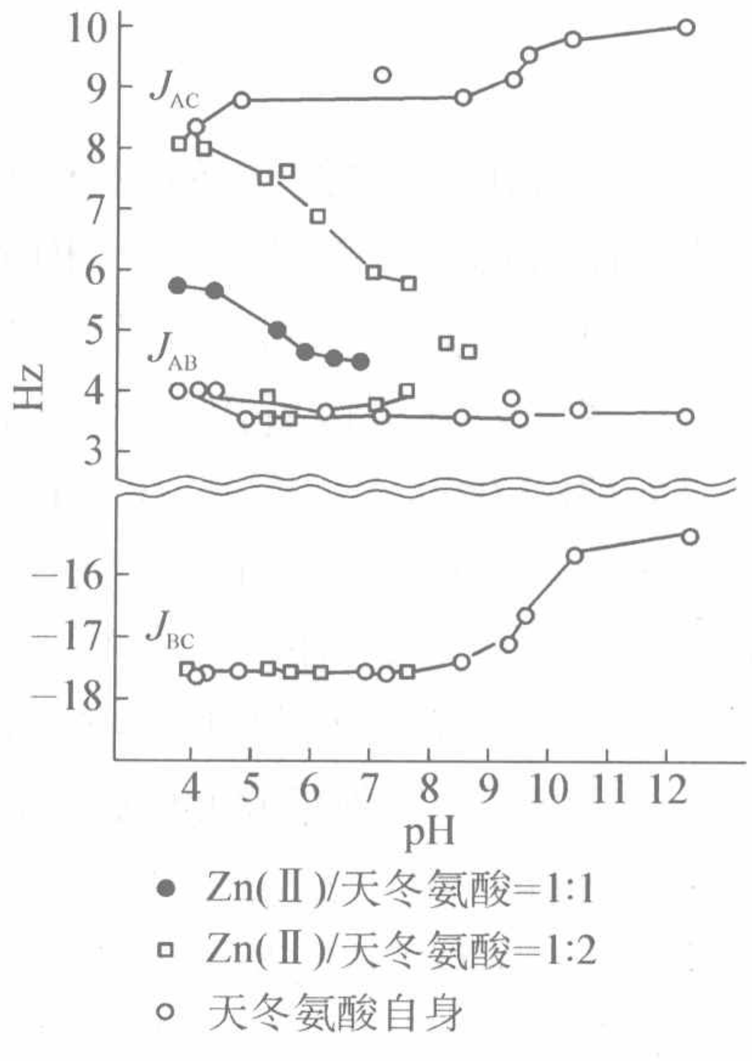
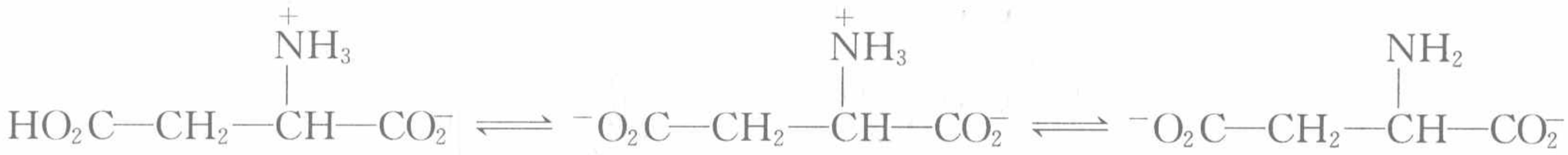


图3-28　*L*-天冬氨酸的CH质子间耦合常数随pH变化

们的“平均构造”。结合这一点，再看不含 Zn^{2+} 的溶液的 J_{AC}，其上段曲线有 2 个阶段变化，即对应于如下两步解离



即在 pH 低的弯曲点为羧基质子的解离，pH 高的弯曲点相当于 $\overset{+}{N}H_3 \longrightarrow NH_2$，再看加入 Zn^{2+} 后的耦合常数值，J_{BC} 几乎无变化，但 J_{AC}、J_{AB} 则有相当显著的变化，这是由于 Zn^{2+} 配合物的贡献所引起的。

图 3－29 是根据图 3－28 的耦合常数，结合上面几个式子求出的各种 pH 下各自的存在概率 p_{I}、p_{II} 和 p_{III}。若假定 $J_t = 13.6$ Hz，$J_g = 2.6$ Hz，并且这些值不随 Zn(Ⅱ)配合物的生成而变化，可以看出异构体Ⅲ的存在概率。当 Zn^{2+} ：天冬氨酸＝1：1 及 1：2 时，在 pH＝6.7 和 8.6 附近，各自达到约 65%后便达到一定值。在此范围内，氨基因 Zn^{2+} 而变为 $-NH_3^+ \longrightarrow -NH_2\cdots Zn^{2+}$。这是由 NMR 的化学位移推断出来的。这也说明 *L*－天冬氨酸以异构体Ⅲ的结构与 Zn(Ⅱ)形成三齿配位化合物。

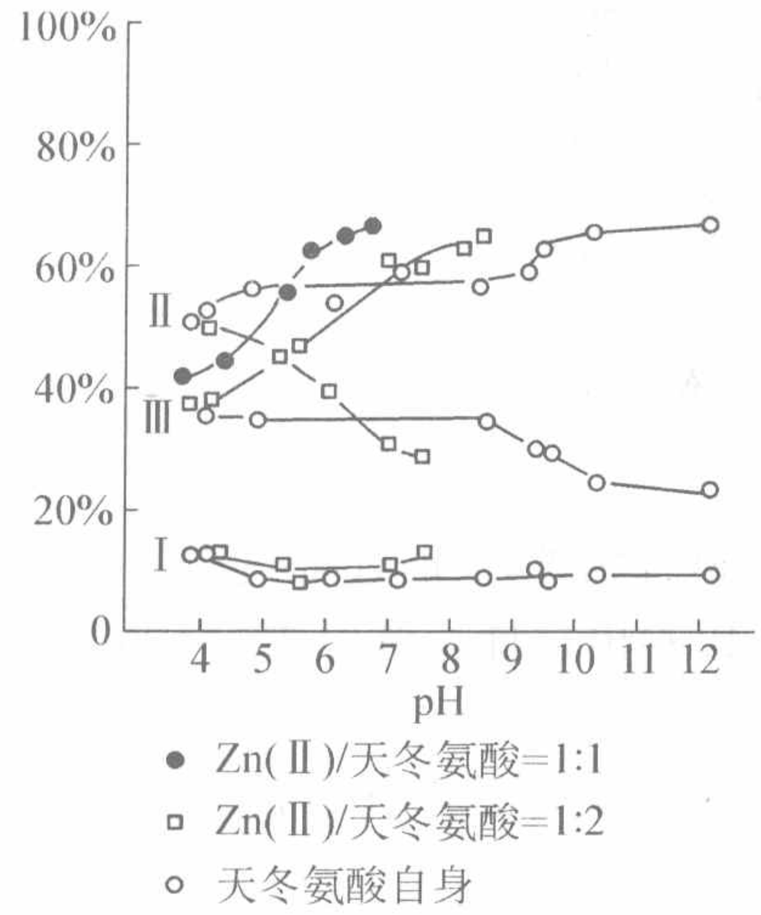
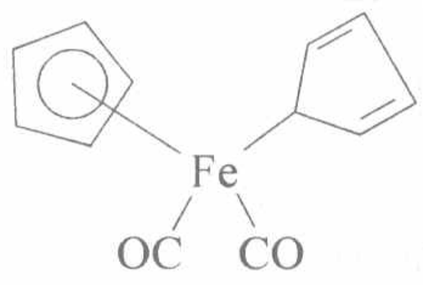
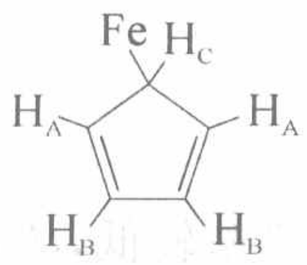


图 3－29　*L*－天冬氨酸的三种异构体的存在概率随 pH 变化

（4）反磁性配合物的动态结构



12



13

① 金属配合物的交换过程。以 $(\eta^1-C_5H_5)(\eta^5-C_5H_5)(CO)_2Fe$ 配合物为例分析配合物的交换过程。X 射线单晶结构分析已经确定了该配合物的晶体结构。该配合物的 ^1H－NMR 谱随温度变化情况如图 3－30 所示。

从图 3－30 可以看出，－80℃时，$\eta^5-C_5H_5$ 的质子为单峰（$\delta=4.4$），$\eta^1-C_5H_5$ 的 1 位质子为单峰（$\delta=3.5$）和 $\eta^1-C_5H_5$ 上其他 4 个质子为多峰（$\delta=6.0\sim6.4$），构成 $AA'BB'$ 系统。随着温度的升高，$\delta=4.4$ 的单峰几乎没有变化，但 $\delta=3.5$ 的单峰峰形变宽，另外低场的 $AA'BB'$ 的峰形变得非对称，这表明，由于温度的升高，配合物中与铁原子键合的碳的位置发生了变化，这个成键位置是 1，2 迁移还是 1，3 迁移？根据 Fe 原子的 1，2 迁移和 1，3 迁移可以列出质子位置移动式。根据 1，2 迁移，两个 H_A 分别变成 H_B 和 H_C，但两个 H_B

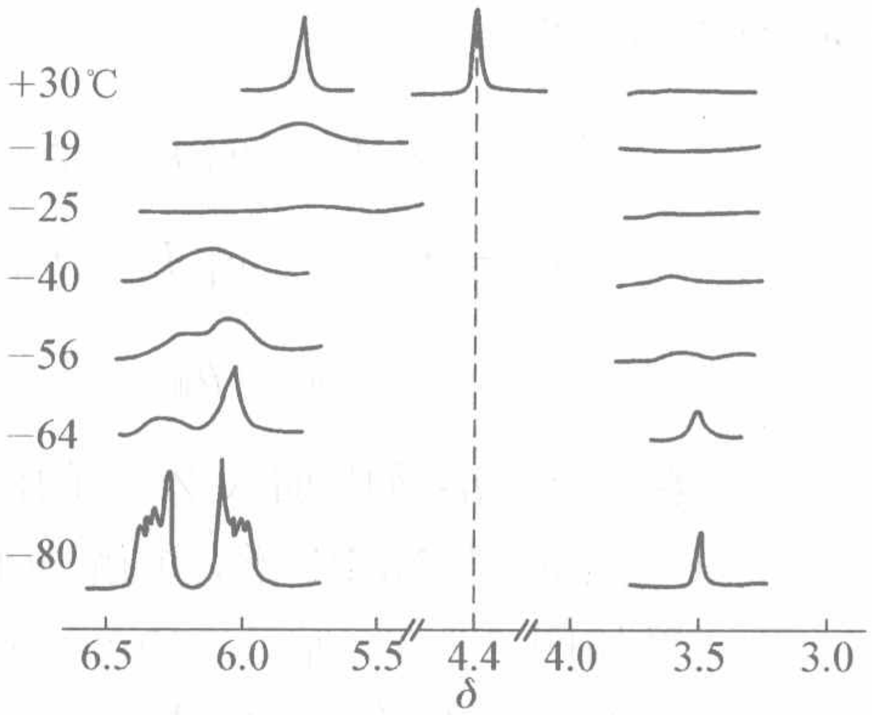
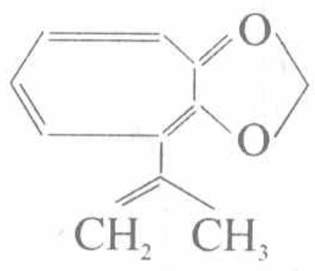


图 3－30　$(\eta^1-C_5H_5)(\eta^5-C_5H_5)Fe(CO)_2$ 的 ^1H－NMR 谱随温度变化情况（CS_2 溶液）

中的一个变成了 H_A，而另外一个 H_B 仍为 H_B，说明 H_B 的寿命长。而在 1，3 迁移机制中，H_A 的寿命较长，任何质子信号都随着温度的上升而变得向非对称形状转移。这个系列中，H_C 和 H_A 的自旋耦合常数比 H_B 和 H_C 的自旋耦合常数大，低磁场测得信号归属为 H_A，这个信号随着温度的上升，图形变得非对称化，说明为上述的 1，2 迁移机制。

目前利用 NMR 谱已说明了许多金属配合物的动态性质，这一点对于了解配合物中键的电子状态很重要。

② $M(A—B)_3$ 配合物的异构化机理。通过对变温 NMR 谱的分析，可以确定螯合物的动态结构。现以不对称 β-二酮(示为 A—B)与钴(Ⅲ)的配合物为例，介绍该方法的原理。

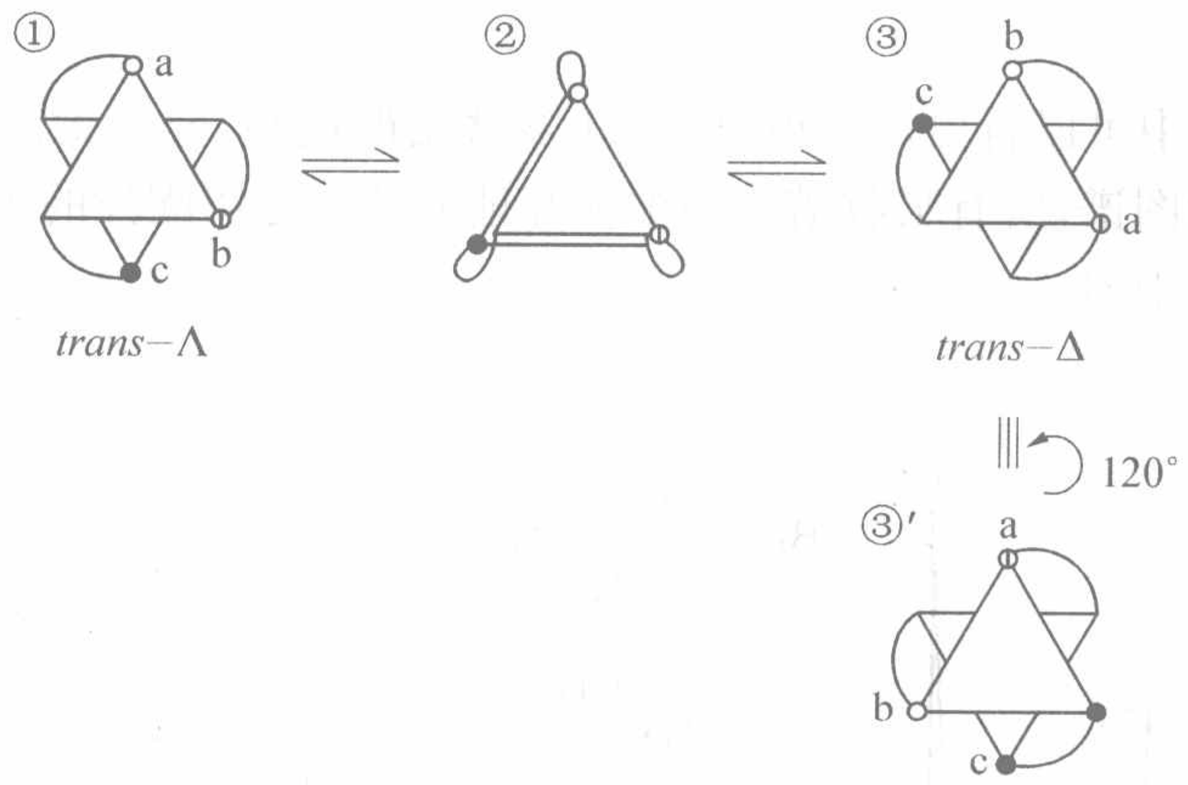


$Co(\alpha\ C_3H_5T)_3$

将此配合物溶于氯仿，在－24～76℃测定其 NMR 谱。图谱随温度变化，对于甲基信号，可以看出低温下的复杂信号峰形随着温度的上升逐渐简单化，最终变为单峰。从 NMR 图可知，在－24℃下有 4 个甲基信号峰，说明两种异构体共存。随着温度的上升，峰形简单化，说明这些几何异构体和光学导构体之间产生了异构化反应。

根据 Bailar 型的三角扭曲机理，只能在面式与面式之间、径式与径式之间才有变换，意即只有 $\Delta \rightleftharpoons \Lambda$ 的光学对映体之间才能有反转。与此相反，根据正交扭曲机理或键断裂机理，除了 $\Delta \rightleftharpoons \Lambda$ 之外还可引起面式⇌径式异构化。

图 3－31 中，$M(A—B)_3$ 的 3 个 b(此时为甲基)分别以○、Φ 和●表示，a、b、c 则表示甲基所处的环境。以○标记的甲基来往于环境 a(①)和 b(③)之间，这可以从将③旋转 120°所得的③′为①的对映体很容易看出来。同样，以Φ标记的甲基往复于 b 和 a 的环境之间。与此相反，以●标记的甲基的环境则始终为 c，于是，当①⇌②⇌③的反应很快时，○和Φ甲基即被平均化，从而可推测只有一个信号峰。但是●甲基的信号则不受影响，仍在原位上。



○ 表示甲基在环境a和b间来往；Φ 表示来往于环境b和a；● 表示处于环境c中

图 3－31　Bailar 型的三角扭曲(反体场合)

上述变化规律，可用图 3－32 加以说明，根据 Bailar 的三角扭曲机理，顺式体的信号不受影响。与此相反，当引起正交扭曲或键断裂时则所有谱线均被平均化，故在高温下只能看

到一个信号谱带。

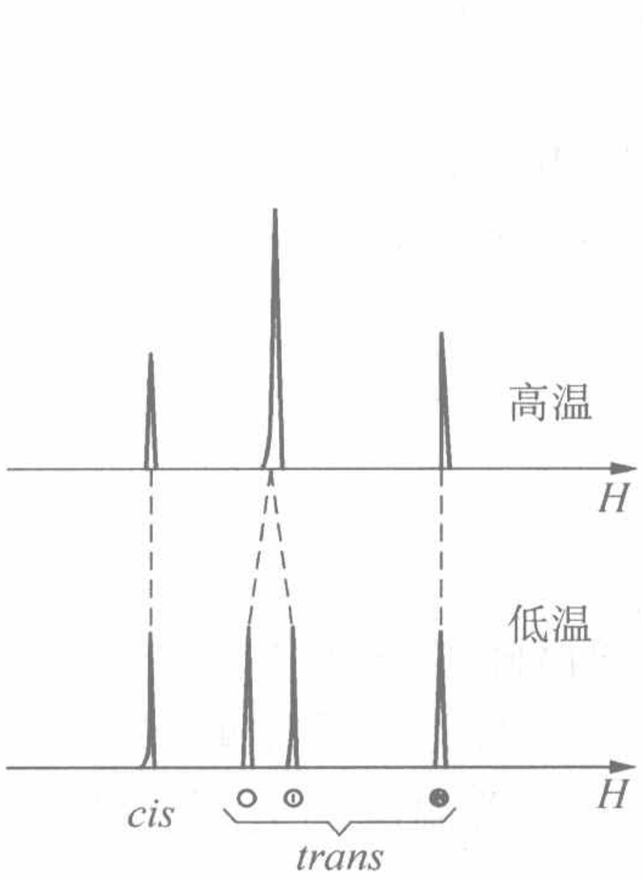
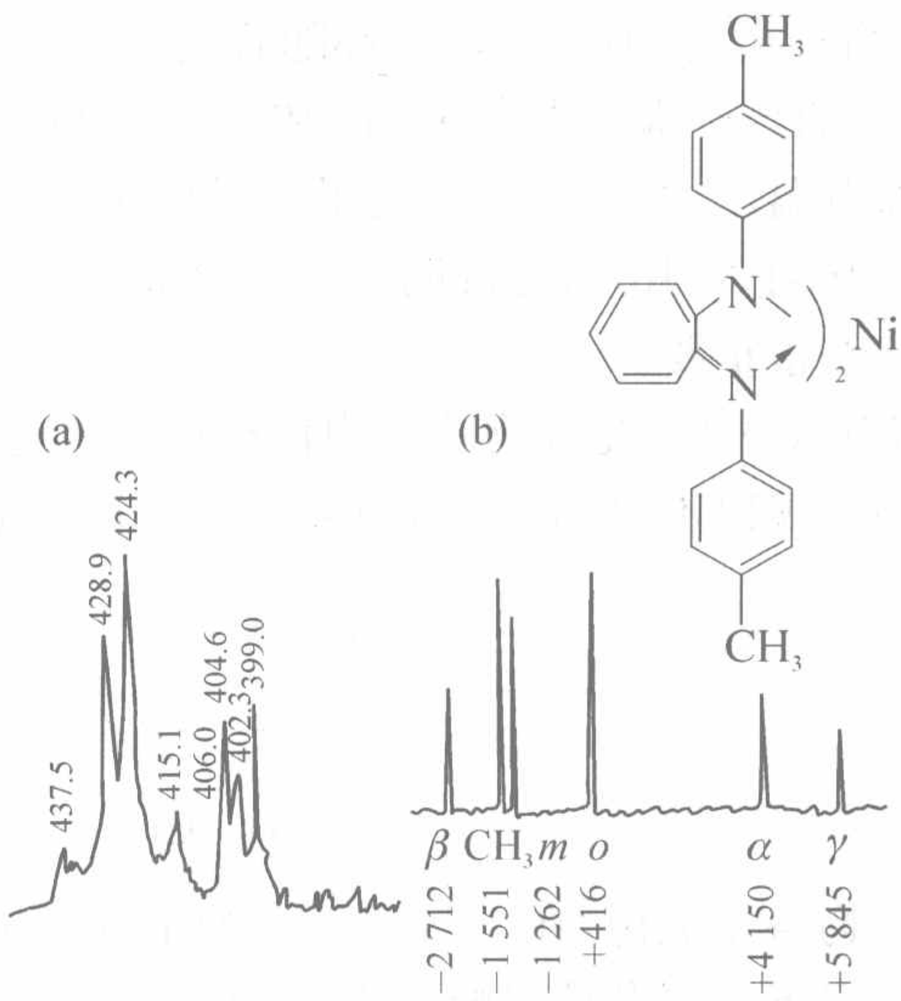


图 3－32　Bailar 型的三角扭曲所预期的 NMR 谱



(a) 图中的数据以TMS为基准(Hz)；
(b) 图中的数字为顺磁性位移(Hz)

图 3－33　*N*，*N*′-双(对甲苯)基氨基环庚三烯基胺及其 Ni(Ⅱ)配合物的图谱

3）顺磁性配合物

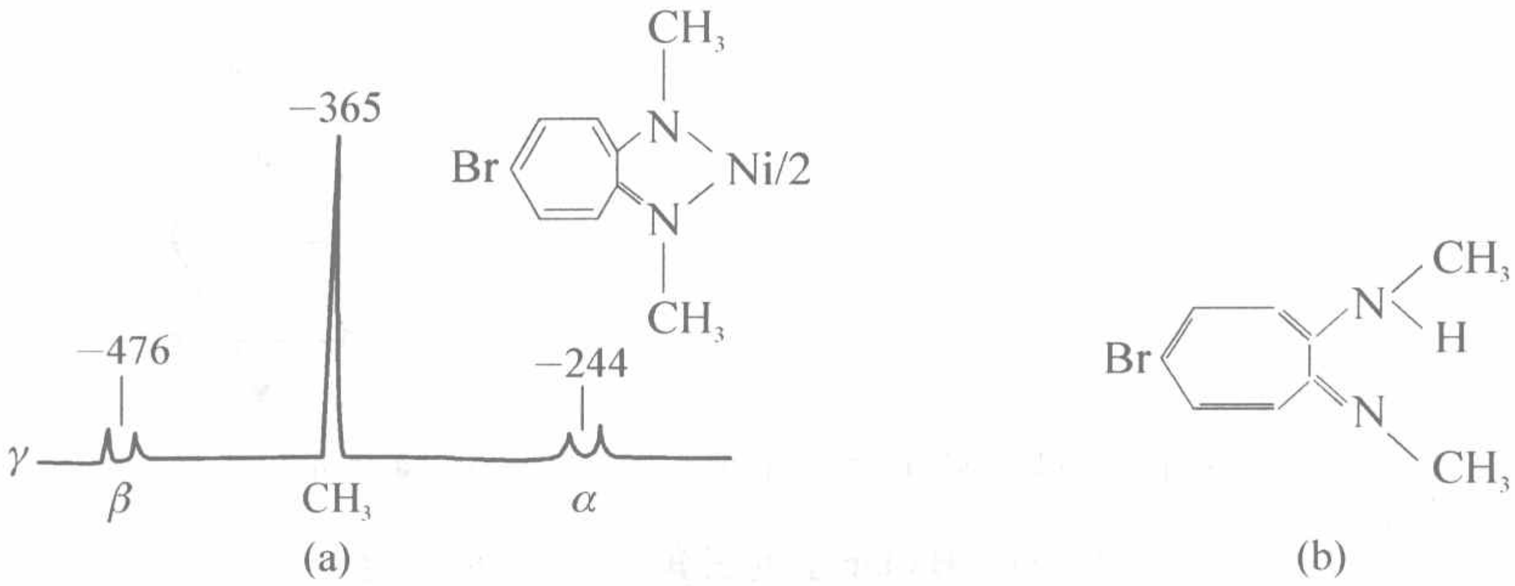
对于具有取代基 X 和 R 的 *N*，*N*′-取代氨基芳庚酮的一系列配合物，从 NMR 的接触位移可以获得有趣的信息。

(1) 自旋-自旋耦合常数

配位于顺磁性金属离子上的配体的质子表现出很大的顺磁性位移(包括 C. S 和P. S)。现举例说明如何利用这一点使图谱简化以求出自旋-自旋耦合常数。

图 3－33 是 *N*，*N*′-双(对甲苯)基氨基环庚三烯基胺(a)及其 Ni(Ⅱ)配合物的 NMR 图谱。

从图 3－33 中可以看出，(a)很复杂，许多谱线被重叠，似乎无法解析。(b)为该亚胺与 Ni(Ⅱ)配合物的图谱，所有吸收谱线均被很好地分开。芳庚酮环的 γ 位上取代有 Br 的亚胺配合物的谱图示于图 3－34 中。



(a)γ-溴-*N*，*N*′-双甲基氨基环三庚烯亚胺 Ni(Ⅱ)配合物的 NMR 图谱；(b)游离配体[CS_2 溶液；60 MHz，数据为常磁性位移(Hz)]

图 3－34　芳庚酮环的 γ 位上取代有 Br 的亚胺配合物的谱图

将图 3－33 中的图(b)和图 3－34 相比较，便可易于进行各谱线的归属。游离的配体为图 3－34(b)，其环上质子构成 A_2B_2 自旋系统，该 A_2B_2 型谱已经解析，其参数如下

$$J_{\alpha\beta} = (12.2 \pm 0.2)\text{Hz},\ \delta_{\alpha\beta} = 56.3\ \text{Hz},\ \delta/J = 4.6$$

该配体的 Ni(Ⅱ)配合物的 NMR 谱图 3－34(a)甚为单纯，自旋-自旋耦合常数可以直接从谱图上读出

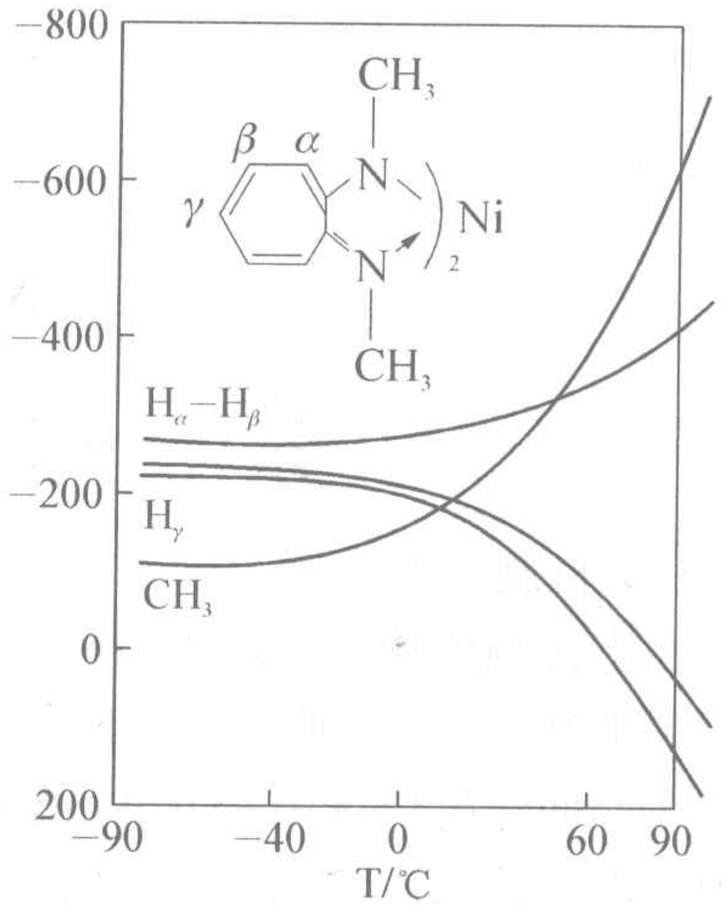
$$J_{\alpha\beta} = (12.2 \pm 0.2)\text{Hz},\ \delta_{\alpha\beta} = 232.0\ \text{Hz},\ \delta/J = 19.2$$

游离配体的情况下，α 和 β 的化学位移差 $\delta_{\alpha\beta}$ 与自旋-自旋耦合常数 $J_{\alpha\beta}$ 之比为 4.6，NMR 图谱一般比较复杂。而当化学位移差大于耦合常数，上述游离配体形成螯合物时，$\delta/J = 19.2$，NMR 图中化学位移占绝对优势，谱图符合 $n+1$ 规律，此时 A_2B_2 系统已转化为 A_2X_2 自旋系统。

由上例可以看出，游离配体的耦合常数 J 不因形成 Ni(Ⅱ)配合物而改变。

(2) 一重项⟹三重项平衡

N，N'-二甲氨基环庚三烯亚胺的 Ni(Ⅱ)配合物的 NMR 谱随温度发生显著的变化，如图 3－35 所示。从图 3－35 可以看出，无论哪一种信号，随着温度的降低，其化学位移逐渐趋于一定值；而当温度升高时，尽管因质子的种类不同而有方向之别，但位移之值都变大(或正或负)。这是由于溶液中存在如下的平衡所致



(内标：TMS，重氯仿溶液，测定频率为 40 MHz)

图 3－35　N，N'-二甲氨基环庚三烯亚胺合 Ni(Ⅱ)的接触位移的温度变化

平面正方形⟹四面体型

反磁性 ($S=0$)　　顺磁性 ($S=1$)

低温范围的化学位移相当于平面正方形(反磁性)，温度升高，则三重项(顺磁性，$S=1$)的配合物增多，出现较大的顺磁性位移。又由于上述平衡建立很快，所以实际观测到的图谱为单重项 ($S=0$) 和三重项($S=1$) 谱线的平均叠加谱。

有人用式 3－25 表示这种体系的接触位移

$$\frac{\Delta H_i}{H_0} = -\frac{a_i}{2S}\frac{\gamma_e}{\gamma_H}\frac{g\beta S(S+1)}{kT}[\exp(\Delta G/RT)+3]^{-1} \qquad (3-25)$$

式中，γ_e、γ_H 分别表示电子和质子的磁旋比；g 为 g 因子。ΔG 和平衡常数 K 之间有如下关系

$$-RT\ln K = \Delta G = \Delta H - T\Delta S \qquad (3-26)$$

将上述接触位移公式与图 3－35 的曲线进行对照，则可以得到各质子相应的 a_i 和 ΔG，从而可以求得 ΔH 及 ΔS 的值。

三重项配合物的摩尔分数 N_i 为

$$N_i = \frac{1}{\exp(\Delta G/RT)+3} \qquad (3-27)$$

在 23℃时，仅有 0.5%为顺磁性三重项态。

对只含有四面体型配合物的体系来说，一重项⟛三重项体系的接触位移公式应为

$$\frac{\Delta H_i}{H_0} = -a_i \frac{\gamma_e}{\gamma_H} \frac{g\beta(S+1)S}{3kT} \tag{3-28}$$

现在所讨论的系统是具有“平面正方形⟛四面体型”平衡的体系，接触位移只需考虑 $S=1$ 的配合物的贡献，因为 $S=0$ 的配合物的位移正是顺磁性位移（$S=1$）的基准，$\Delta H_i=0$，故 $S=0$ 的位移可以不加考虑。$S=1$ 的配合物的摩尔分数设为 N_T，则上述平衡体系的接触位移为

$$\frac{\Delta H_i}{H_0} = -a_i \frac{\gamma_e}{\gamma_H} \frac{g\beta(S+1)S}{3kT} N_T$$

上述平衡体系的平衡常数为

$$K = [(1/N_T) - 1]^{-1}$$

$$\Delta G = -RT\ln K$$

$$\Delta G = RT\ln[(1/N_T) - 1]$$

$$N_T = [\exp(\Delta G/RT) + 1]^{-1}$$

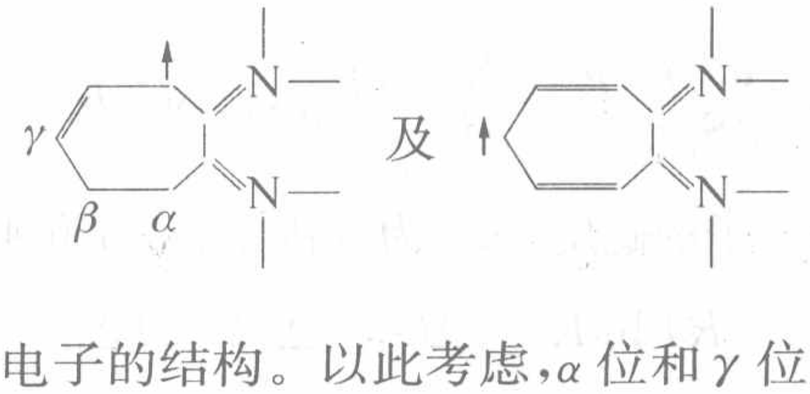
$$\frac{\Delta H_i}{H_0} = -a_i \frac{\gamma_e}{\gamma_H} \frac{g\beta S(S+1)}{3kT} [\exp(\Delta G/RT) + 1]^{-1} \tag{3-29}$$

（3）自旋密度分布

在将接触位移公式同实验曲线进行对照时，不仅能确定 ΔG 值，而且超精细耦合常数 a_i 也一起被确定下来，现讨论一下从 a_i 得到的信息。

在四面体配位场中，Ni(Ⅱ)离子具有未成对电子，故配体质子的接触位移得以观测，其原因是由于该未成对电子流入配体中（四面体配位场中，Ni^{2+} 配合物的 g 因子可认为是各向同性的，从而可忽略假性接触位移，而只考虑接触位移）。

T_d 对称场中 Ni(Ⅱ)的未成对电子（令为 α-自旋）是在 d_{xy}、d_{yz} 或 d_{xz} 轨道上，作为供电子基团的氮原子的 p 轨道可与上述 d 轨道形成 π 键，未成对电子就通过这个 p 轨道移入配体的 π 键轨道，但究竟有多少自旋密度发生移动就要由 π 键的性质来决定，这样就可以把它看成是具有 α-自旋电子的自由基。对于七元环上存有未成对电子的价键结构，可以考虑 α 位和 γ 位上有自旋，其结构如下



这里写不出 β 位上有未成对电子的结构。以此考虑，α 位和 γ 位上碳的 π 原子轨道自旋密度 $\rho_C^{\pi}(\alpha)$ 和 $\rho_C^{\pi}(\gamma)$ 均为正。而 β 位上则由于交换诱导出负的自旋密度。根据前面所述知识，ρ_C^{π} 的符号与连结在碳上的质子的接触位移是同向的，因此可以认为 H_α 和 H_γ 为高磁场位移，而 H_β 为低磁场位移。

2. ^{13}C-NMR 用于研究金属配合物

^{13}C-NMR 在研究金属有机化合物、过渡金属配合物的结构、碳与金属原子的成键性质以及它们在溶液中的动态过程都极为有效。在实际应用时，也会遇到一些困难，主要有：许

多此类样品的溶解度很差；顺磁性离子的存在会产生较大的位移和信号加宽；T_1 太长；金属原子的核四极矩使与之成键的碳的谱线加宽。尽管有这些问题，但由^{13}C－NMR 得出的结构信息仍然是很有用的。

1）不含有机配体的金属羰基合物

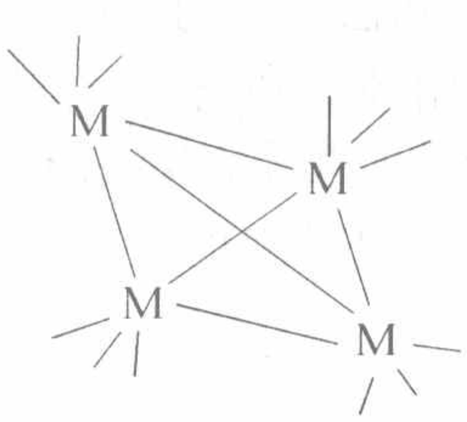
金属羰基合物 $M_x(CO)_y$ 的特点是金属原子处于零价状态，价电子层的空轨道全部被 CO 的孤对电子所填满。

在单核羰基化合物 $M(CO)_n$ 中，根据 M 价电子层的空轨道数 $n=9-\frac{N}{2}$，即可决定它与几个 CO 配位形成不同几何构型的配合物，从而得出不同的^{13}C－NMR 谱。其中 N 为 M 的价电子数目。如在正四面体的 $Ni(CO)_4$ 中，正如所预期的，只得到单一的羰基碳峰。但在五配位的 $Fe(CO)_5$ 中，由于几何构型为三角双锥，似乎应有两种羰基碳峰，实际上即使在－170℃时，仍只能观察到单一峰，这是由于两个轴向式 CO 与三个平伏式 CO 间存在快速的互变过程，这一点已通过实验得到了证实。

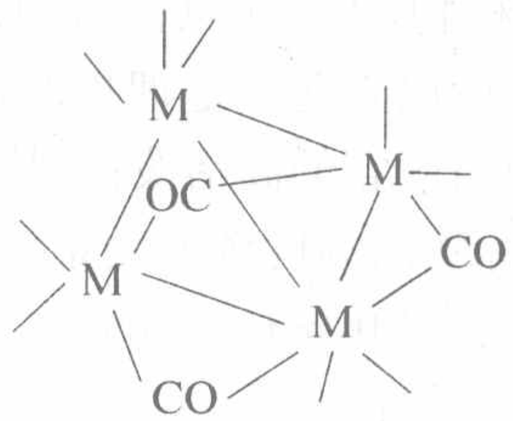
在 M=Cr、Mo、W 的正八面体配合物 $M(CO)_6$ 中，它们的 δ_C 分别为 212、202 及 192，有趣的是 $\delta_C(CO)$随着 M 的原子序数增加而减小。

在双核羰基化合物 $M_2(CO)_n$ 中，$n=17-N$。如 Co 原子有 9 个 d 电子，有 4 个空轨道，形成 $Co(CO)_4$ 后，还剩一个未成对的 d 电子，从而导致形成二聚体 $Co_2(CO)_8$。但其^{13}C－NMR 谱图上仅给出一个 δ_C 为 203.8 的单峰，在－140℃时实验，仍得到这一单峰，说明在配合物 $Co_2(CO)_8$ 中端式羰基与桥式羰基存在有快速交换。

对于 M=Co、Rh、Ir 的多核羰基化合物，曾提出如下两种可能结构



Ⅰ

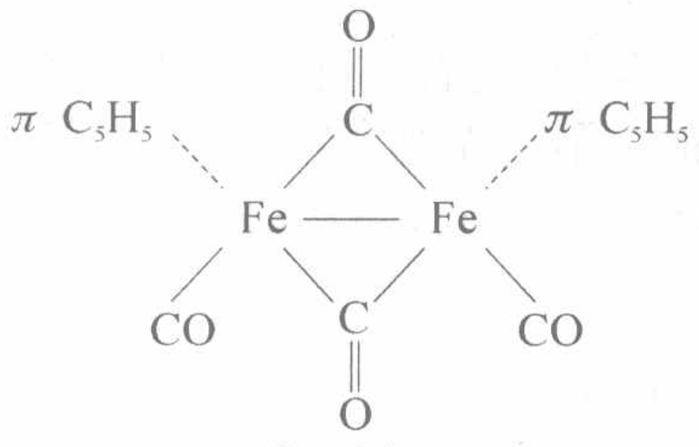


Ⅱ

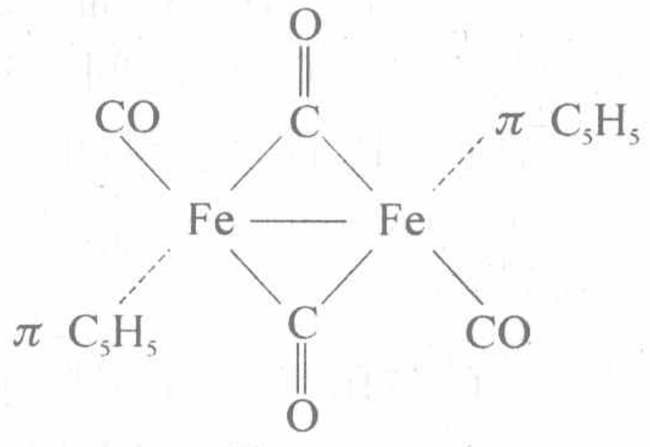
温度较高时(63.2℃)，$Rh_4(CO)_{12}$的^{13}C－NMR 谱带清楚地呈现 $J_{RhC}=17$ Hz，和强度之比为 1∶4∶6∶4∶1 的五重峰，这有力说明每一个碳原子核都是与 4 个 Rh 核等同耦合的，说明结构Ⅰ与结构Ⅱ之间有快速交换。

2）含有机配体的金属羰基化合物

典型例子是以环戊二烯为配体的金属羰基化合物的^{13}C－NMR 研究，环戊二烯四羰基合铁有两种异构体



Ⅰ(顺式)



Ⅱ(反式)

高温时只有 $\delta_C = 243$ 的单峰，随温度降低逐渐变宽；在临界温度－35℃时，在 274.7、242.6 及 210.5 各出现一个单峰；温度进一步降低，242.6 峰变宽，并于－85℃时消失。这种变化表明，配合物存在三种动态过程，其中两种与结构Ⅰ和Ⅱ中桥式羰基与端式羰基的交换有关，另一种则与Ⅰ和Ⅱ间顺-反互变异构有关，它们的活化能各不相同。$\delta_C = 274.7$ 和 $\delta_C = 210.5$ 的单峰分别归属为桥式羰基和端式羰基的 ^{13}C 化学位移，而 $\delta_C = 242.6$ 的单峰是由于反式异构体的转变所致。

3）多氰基烯类和过渡金属氰合物

（1）多氰基烯类配合物

在多氰基烯类与过渡金属形成的配合物中，CN 的 δ_C 与 CN 的伸缩振动频率 ν 之间有线性关系。

（2）过渡金属氰合物

以 CN^- 为配体的顺磁性配合物中未成对电子引起的高场位移相当大，这种高场位移是由于未成对电子云密度从中心金属离子转移到配体的接触作用所产生的。另一方面，中心金属离子的未成对电子使 ^{13}C 的自旋-晶格弛豫加快，从而也使谱线加宽。

3. ^{31}P 核磁共振谱及其在配位化学中的应用

1）^{31}P - NMR 谱的获得及其主要参数

^{31}P 核的主要 NMR 参数：天然丰度 100%，磁矩 $\mu = 1.958\,1$，磁旋比 $\gamma = 10.829 \times 10^7$ (rad $T^{-1} \cdot S^{-1}$)，频率 $\nu = 40.480$ MHz($H = 2.350\,0$ T)，$D^p = 0.066\,3$，$D^C = 3.77 \times 10^2$。

^{31}P - NMR 谱的获得相对容易些。就目前的研究来看，^{31}P - NMR 的获得主要存在两个方面的困难：膦化合物一般都比较活泼，因此没有普遍适用的内标准物，通常是用 85% H_3PO_4 作为外标物，大部分文献报道的数据都是用该外标物法获得的。由于外标物 H_3PO_4 的信号峰较宽，所以它还不是理想的标准物质，有人建议用纯 P_4O_6 作外标物，P_4O_6 的信号峰是尖锐的，但由于它的高活泼性，故阻碍了其广泛使用；文献报道的数据不一致，因为几乎无人对这些外标物的温度依赖关系做过研究。另外，它们的灵敏度也很少见有校正，因而常见到同一物质的 ^{31}P 化学位移相差 5 以上。

（1）^{31}P 化学位移

根据目前的研究结果，^{31}P 化学位移（相对于 85% H_3PO_4，下同）范围随 P 的氧化数不同而发生变化，P(Ⅲ)化合物的 ^{31}P 化学位移最大范围是从 P_4 的 461 到 PF_2Me 的 245。P(Ⅴ)化合物的化学位移范围相对要小许多，一般在 50 到 100 之间。

^{31}P 化学位移根据 Van Wazer 等人的处理方法可以得到合理的解释。事实上，有三种因素影响 ^{31}P 化学位移值，即键角、取代基的电负性及取代基的 π 键特性。

（2）^{31}P 耦合常数

自旋-自旋耦合常数是一种核的自旋对其近旁另一核自旋影响程度的量度，一般来讲，$^1J(^{31}P, X)$ 依赖于氧化数。P(Ⅲ)化合物的 $^1J(^{31}P, ^1H)$ 大约为 200 Hz，而 P(Ⅴ)化合物的 ^1J 值在 400 Hz 到 1 100 Hz 之间。对于 P(Ⅴ)化合物，随着 P 上取代基电负性的增加，$^1J(^{31}P, ^1H)$ 值增大。P(Ⅲ)化合物的 $^1J(^{31}P, ^{13}C)$ 值一般为负值，在－25 Hz 到 0 Hz 之间，而 P(Ⅴ)化合物的 $^1J(^{31}P, ^{13}C)$ 一般为正值，在 45 Hz 到 300 Hz 范围内。

（3）^{31}P 弛豫测定

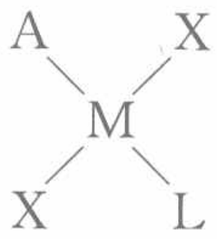
^{31}P 弛豫数据的应用，基本上局限于考察溶液中的分子运动。

2）^{31}P - NMR 用于研究过渡金属配合物中 M—P 键的键强度

通过观察$^{31}P-NMR$谱，可以得到金属与金属之间、金属与配体之间以及配体与配体之间相互作用的有力证据。有关膦配体的铂配合物中Pt—P键的耦合常数$^{1}J(Pt, P)$数据有不少文献报道，用这些数据相对于Pt—P键距作图就可得到键距$d(Pt—P)$与$^{1}J(Pt, P)$的关系曲线。$^{1}J(Pt, P)$值越大，Pt—P键距就越小，即Pt—P键越强。因此，在无X射线分析数据的情况下，利用$^{31}P-NMR$测定配合物的$^{1}J(Pt, P)$数据可间接得到Pt—P键强弱的信息。

3）$^{31}P-NMR$用于研究反位效应

除动力学意义上的反位效应外，事实上，还存在另一种反位效应，即热力学意义上的反位影响，它使反位上的化学键强度变弱。这种静的反位影响，是在如下的配合物中



配体A与M形成的键使得处于其反位的配体L与M结合的键强度减弱。

X射线衍射法是一种直接测定反位上的配体与金属间的键是否变弱的常用方法。但由于键距变化一般很小，故有必要进行更精确的测定。图3-36为配合物$PtCl_2(PR_3)_2$的顺、反异构体的部分键长数值。

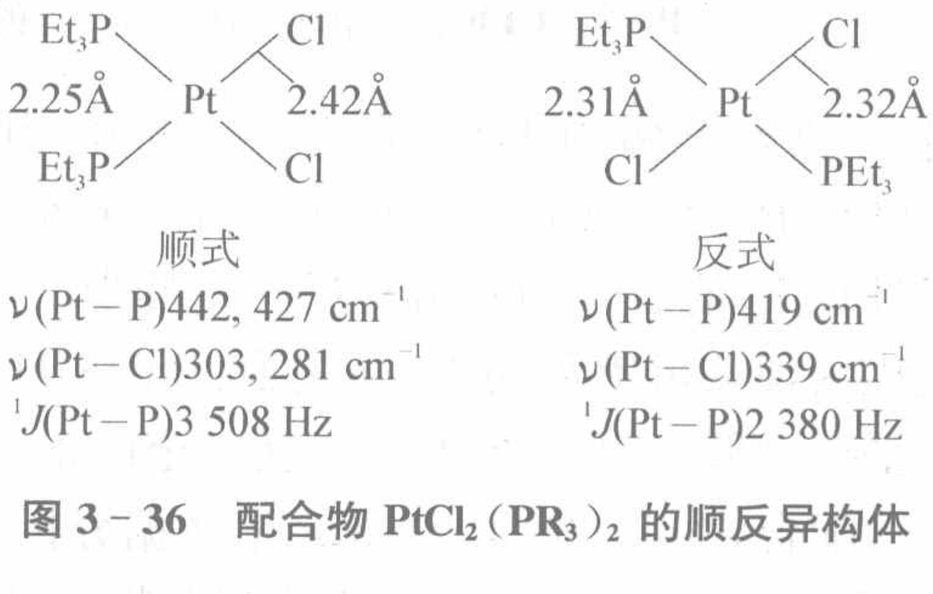


图3-36　配合物$PtCl_2(PR_3)_2$的顺反异构体

从图3-36的数据可以看出，PR_3的反位影响比Cl的反位影响强。反位效应通过红外光谱也能观察到，金属与配体键的伸缩振动频率，处于P的反位比处于Cl的反位降低更多。$^{1}J(Pt, P)$处于Cl的反位时为3 508 Hz，而处于P的反位时为2 380 Hz，顺、反异构体的$^{1}J(Pt, P)$值相差近2/3，由此得出两个结论：$^{1}J(Pt, P)$越大，Pt—P键越强；由于反位效应，Pt—P键强度变弱表现在键距上是很小的，但在耦合常数$^{1}J(Pt, P)$值上则可明显地表现出来。

金属有机铂配合物$PtCl(Me)(PEt_3)_2$中，Me基反位上的PEt_3的$^{1}J(Pt, P)$为1 719 Hz，而Cl反位上的PEt_3的$^{1}J(Pt, P)$为4 179 Hz。甲基的反位影响远大于Cl的反位影响，这是由于甲基反位上的P和Pt键中的s成分剧减，使其Pt—P键强度减弱。

B. L. Shaw等人研究了一系列的配合物$[PtR_2(dppm-pp')]$和顺-$[PtR_2(dppm-p)_2]$，发现$^{1}J(Pt, P)$同样对处于P反位的配体的性质极其敏感，即配体的反位影响越大，耦合常数$^{1}J(Pt, P)$值就越小。

对于二烷基配合物，$^{1}J(Pt, P)$值的减小顺序为：$PhCH_2>Me>Et>Me_3CCH_2$，该趋势与电负性降低的顺序是一致的。同样对于二芳基配合物，$^{1}J(Pt, P)$值的减小顺序为$C_6F_5>$1-萘基$>$Ph，$C_6H_4Me-p>C_6H_4Me-o>C_6H_2Me_3-2, 4, 6$，这也是电负性减小，反位效应增加的趋势。

4）$^{31}P-NMR$用于研究配合物的立体异构体

（1）构象异构

配合物$[Pt(1-萘基)_2(dppm-pp')]$（Ⅰ）和配合物$[Pt(C_6H_4Me-o)_2(dppm-pp')]$（Ⅱ）的研究结果表明，在低温下，由于旋转受阻造成配合物（Ⅰ）和（Ⅱ）分别存在着顺叠

(*syn*)和反错(*anti*)两种异构体。配合物(Ⅰ)在20℃时其$^{31}P-\{^{1}H\}$NMR谱只给出一个共振尖峰。随着温度降低,共振峰变宽,并逐渐分裂成两组峰,−50℃时,得到两个强度相等的尖锐单峰,而且每个单峰都有一条Pt伴线。回升温度,上述的实验现象也回复,至最后20℃时得到一单峰。这是由于萘基的体积大,造成Pt—C键旋转受阻,因而在低温下就存在着顺叠和反错两种构象,$^{31}P-NMR$谱给出两个单峰。

配合物(Ⅱ)也出现类似上面的现象,同样认为在低温下存在顺叠和反错两种构象。该配合物在更低的温度−70℃时其Pt—C键的旋转才能完全停止,给出两个强度相等的单峰。

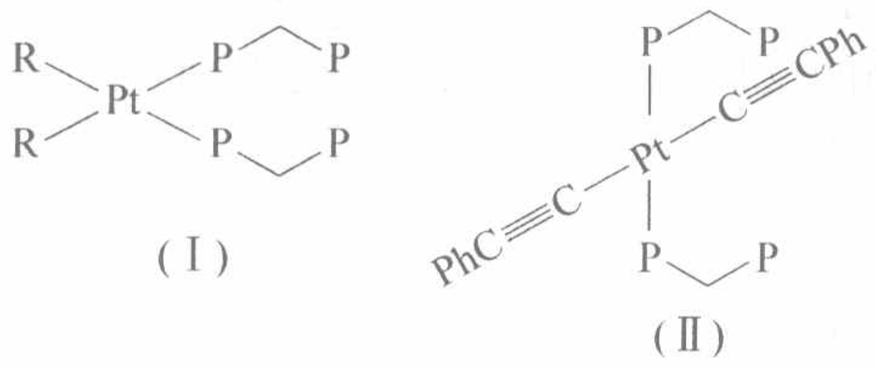


图3-37 配合物$[PtR_2(dppm-p)_2]$(Ⅰ)[1]和配合物$[Pt(C{\equiv}CPh)_2(dppm-p)_2]$(Ⅱ)[1]的结构

(2) 顺、反异构

$^{31}P-NMR$谱是研究膦配体配合物顺-反异构体的一个有力手段。图3-37为配合物$[PtR_2(dppm-p)_2]$(Ⅰ)和配合物$[Pt(C{\equiv}CPh)_2(dppm-p)_2]$(Ⅱ)的结构。

室温时,配合物(Ⅱ)的$^{31}P-NMR$谱给出两个宽的共振峰,其中的一个具有^{193}Pt伴线,但无其他精细分裂。−20℃时,该谱给出两组形状规正的三重峰,其中的一组共振峰由于^{193}Pt的耦合而有伴线,$^{1}J(Pt, P)$为2 516 Hz。而另一个$^{1}J(Pt, P)$值很小(78 Hz),这可归属为叁键耦合^{3}J。$^{1}J(Pt, P)$值2 516 Hz和标准三重峰形式表明两个dppm配体是反位排列的。这种随温度变化的现象可解释为端-端交换:$Ph_2PCH_2^*PPh_2Pt \rightleftharpoons Ph_2^*PCH_2PPh_2Pt$,该式在室温下为一平衡过程,而在−20℃时交换完全停止。

配合物(Ⅰ)的$^{31}P-NMR$谱数据分析发现,在+50℃到−60℃之间,配合物(Ⅰ)的$^{31}P-NMR$谱线均为尖峰,这说明该配合物不是流变性的,也不因和自由dppm发生交换而峰形变宽。$^{1}J(Pt, P)$的值都与烷基或芳基处于P的反位是一致的,即该配合物为顺式构型。

5) $^{31}P-NMR$用于研究双齿膦配体的配位方式

处于近距离的两个金属能与底物分子发生协同作用,这种作用使能够将两个金属锁在这样的近距离内的配体数目得到很大的扩展。在这类配体中,尤以双齿膦配体dppm, dppe用得最多、最广泛。双齿膦配体在形成过渡金属配合物时,可以单齿或桥联的方式进行配位,因此确定其配位方式对于确定配合物的结构很重要。

配合物$[PtR_2(dppm-p, p')]$可以作为起始物质合成配合物$[PtR_2(dppm-p)_2]$和$[Pt_2R_2(\mu\text{-}dppm)_2(\mu-Cl)]Cl$,这些配合物中dppm的配位方式都曾用$^{31}P-NMR$谱得到确定。

根据$Me_2Pt(dppm)$的$\delta(P)$和$^{1}J(Pt, P)$数据可以得出两个结论:20℃时两个P的$\delta(P)$值相等,说明两者化学环境相同;$^{1}J(Pt, P)$值较小,说明该配合物中dppm为螯合配体,因为$^{1}J(Pt, P)$值与螯合环的大小有关。dppm螯合物的$^{1}J(Pt, P)$值总小于同类dppe螯合物或$PMePh_2$配合物的$^{1}J(Pt, P)$值(1 700～1 900 Hz)。

双(dppm)单核配合物给出两组共振峰,两者数值相差许多,其$\delta(P)$与dppm中没有参与配位的P的化学位移(自由dppm的$\delta(P)=-23.0$)基本相同。而配位P原子的$\delta(P_A)$比其螯合物的$\delta(P)$高出45～55;从$^{1}J(Pt, P)$值的大小比较可以得出dppm为单齿配体的结论,开环后$^{1}J(Pt, P)$值应比螯合物的高出许多,这可从测得的数据得到证实。

dppm作为桥联配体时,$\delta(P)$数据说明P处于同等化学环境中。此处$^{1}J(Pt, P)$值的大小受到三个因素的影响:环张力的大小、反位效应、中心金属的氧化态。从$\delta(P)$和$^{1}J(Pt, P)$

数据的综合分析得出 dppm 为桥联配体的结论。

在配合物 Mer-$[Cr(CO)_3(dppm)_2]$中，dppm 存在螯合与单齿两种配位方式。

$\delta=-26$ 的二重峰归属为单齿 dppm 中没有配位的 P_D 核的化学位移，自由 dppm 的 $\delta(P)$为−23.0，$\delta(P_D)$负移是由于 P_D 与 P_C 的耦合 $J(P, P)$为 37 Hz。这样一来，就可把 $\delta(P)=65$ (ddd)的多重峰归属为 P_C，$J(P, P)$分别为 P_C 与 P_D(37 Hz)，P_C 与 P_A(18 Hz)，P_C 与 P_B(27 Hz)的耦合。$\delta(P)$为 26(dd)或 50(dd)的多重峰归属为 P_A 核或 P_B 核的化学位移。

6) dppm 为桥联配体的异双核配合物的结构研究

各种膦桥双核化合物由于其特殊的结构，新奇的反应性能和催化行为受到人们的普遍关注。此处以$[(BuNC)_2Rh(\mu-dppm)_2Ag][PF_6][NO_3]$异双核化合物为例说明$^{31}P-NMR$谱是如何确定配合物结构的。

用 dppm(2.4 mol)处理面对面型同双核化合物$[Rh_2(CNBu)_4(\mu-dppm)_2]Cl_2$ 得到的溶液中，$^{31}P-NMR$ 谱表示同双核物存在，另外还有一共振宽峰 δ 为−7.2。−60℃时$^{31}P-NMR$ 谱表示同双核化合物仍存在，但宽共振峰分裂成一组四重峰和一组双四重峰。使用 4.1 mol 的 dppm 重复上述实验，+21℃时$^{31}P-NMR$ 谱表示同双核化合物不存在，仅有 $\delta=-11.9$ ppm 的宽峰。

低频单四重峰 $\delta=-28.8$ 类似于自由 dppm 中不参与配位的 P 化学位移，这是典型的自由 CH_2PPh_2 部分的共振峰。双四重峰的共振分裂型式 ($\delta=16.3$) 是典型的与 Rh 配位的三级膦的裂分型式($^1J(Rh, P)=129$ Hz)。这些事实表明，产物中每 1 mol Rh 配合物有 3 mol dppm 配体。因而该产物的分子式为$[Rh(CNBu)_2(dppm)_3]^+Cl^-$。

用 2 mol dppm 和 $AgNO_3$ 处理双核物$[Rh_2(CNBu)_4(\mu-dppm)_2][PF_6]_2$ 得到异双核物$[(BuNC)_2Rh(\mu-dppm)_2Ag][PF_6][NO_3]$。在 $CDCl_3$ 溶剂中，该配合物的$^{31}P-NMR$ 谱由两组 $AA'XX'$ 四重峰和一个$[PF_6]^-$ 共振峰构成。一组四重峰表示^{103}Rh 的短程耦合 $^1J(Rh, P_A)=121$ Hz，另一组四重峰则表示^{109}Ag 或^{107}Ag 的短程耦合。

^{31}P 核磁共振谱在过渡金属配合物中的应用除以上谈到的几个方面外，还可用来研究膦配体配合物的分子内交换及分子间交换、配合物的形成机理等。

3.3　电子顺磁共振技术

电子顺磁共振(Electron Paramagnetic Resonance，EPR)，亦称电子自旋共振(Electron Spin Resonance，ESR)，它是直接检测和研究含有未成对电子的顺磁性物质的现代分析方法。为了更确切地表达其含义并与核磁共振(NMR)相对应，国际上建议将其命名为电子磁共振(Electron Magnetic Resonance，EMR)。但是在本文中，为了广大读者的习惯与方便，我们仍采用电子顺磁共振，对其在催化研究领域中的应用进行介绍。

自从物理学家 Zavoisky 于 1945 年首次提出了检测 EPR 信号的实验方法，电子顺磁共振已有多年的历史，在 20 世纪 60 年代初 EPR 开始广泛应用于固体催化剂的研究，目前 EPR 的理论、实验技术和仪器结构、性能等诸方面都有了很大的发展。尤其是从 20 世纪 70 年代以来，随着电子计算机和固体器件等电子技术的发展及其推广使用，EPR 实验技术有了许多重大的突破。利用电子计算机处理 EPR 数据，不仅可以提高 EPR 波谱仪的灵敏度和分辨率，还解决了谱线随时间而变化的三维图像问题。随着科学技术的发展，EPR 这一

现代分析方法将在物理学、化学、生命科学、环境科学、医学、材料学、地质学和年代学等许多领域获得越来越广泛的应用。

3.3.1 基本原理

在多数情况下，电子在分子(或原子)轨道中是配对的，由于它们处于同一轨道中，且自旋方向相反，所以，这类化合物是反磁性物质。但是，有许多化合物的分子轨道或原子轨道中存在着未配对的电子。这类含未成对电子的物质就是 EPR 研究的对象。含有未成对电子的物质，在没有外磁场作用时，这些未成对电子的取向是随机的，它们处于相同的能量状态；当它们受到外磁场作用时，发生能级分裂，称为齐曼(Zeeman)分裂，能级分裂的大小与磁场强度成正比。此时，如果在垂直于磁场 B 的方向上施加频率为 ν 的电磁波，当磁场强度和电磁波频率满足

$$h\nu = g\beta B \tag{3-30}$$

则样品中处于上下两能级的电子发生受激跃迁，其净结果是有一部分低能级中的电子吸收电磁波能量跃迁到高能级中，这就是电子顺磁共振现象。式(3-30)则称为 EPR 共振条件式，h 是普朗克常数，g 称为 g 因子。由受激跃迁产生的吸收信号经电子学系统处理可得到 EPR 吸收谱线，EPR 谱呈现了谱线及其强度随磁场变化的关系。通常，现代 EPR 波谱仪记录的是吸收信号的一次微分线型，即一次微分谱线。

3.3.2 EPR 与 NMR 的比较

如上所讲电子顺磁共振(EPR)又称电子自旋共振(ESR)，它是针对电子自旋磁矩的磁共振而言的。但是实际情况下，电子的磁共振往往必须将电子轨道磁矩的贡献考虑在内。由此可见，将此种情况下的电子磁共振称之为电子顺磁共振(EPR)更为适宜。

提及电子磁共振，我们自然想到前文所介绍的与其共同属于磁共振技术范畴的核磁共振技术(NMR)。为了使读者对两者的区别以及联系产生更为具体的认识，在此我们对两者作一简单的比较。电子顺磁共振(EPR)通常是在波谱中的微波段，而核磁共振(NMR)一般是属于射频波谱学的范畴，因此两者在仪器结构上是有差别的。EPR 研究的是电子磁矩与外磁场的相互作用，而外磁场所引起的能级劈裂通常认为是齐曼效应引起的。因此，EPR 可以说是研究电子齐曼能级间的直接跃迁，即 EPR 研究的是一个未配对电子由低能级到高能级时自旋取向的改变，而 NMR 则是研究核齐曼能级间的跃迁。由此可见，EPR 和 NMR 是分别研究使电子自旋磁矩和核磁矩在外磁场中重新取向所需能量的。

另外，EPR 是一个灵敏度十分高的方法，能探测含量为百万分之几的未配对自旋。故通常不需要信号平均化和傅里叶变化。分析 EPR 谱可以鉴别催化剂中活泼物种的化学性质，提供活泼物种的价态、邻近原子的性质、表面部位对称性以及单位催化剂内物种(未配对自旋)的总数目等信息。

3.3.3 EPR 谱的影响因素

EPR 实验中常把样品浸没在频率固定的辐射中，然后变化磁场。样品在一个共振腔内暴露在电磁辐射下，辐射波被吸收的情况用微波检测器测定，其谱图通常以微商形式记录。在 EPR 技术基础理论部分所介绍的情况均是建立在理想条件下的，在此条件下电子是自由电子，它们之间不存在任何作用和约束。但是实际情况并非如此，电子之间存在各种相互作用。下面我们将对这些相互作用作简单介绍。

1. g 因子

在实际情况中电子是受约束的，被束缚的未配对电子的 g 因子与自由电子存在一定的

差别。而 g 值变化的主要原因在于电子自旋磁矩和轨道运动间的相互作用，其被称为自旋-轨道耦合。一个未配对电子的轨道角动量取决于其化学环境，因此实际电子的 g 值与自由电子的 g 值之差可以提供化学环境信息。具有角动量的电子是位于有方向性的轨道上的，故通常来说，g 因子应表现为各向异性。

2. 超精细分裂

超精细分裂来源于电子磁矩与核磁矩间的相互作用。这种作用的结果是使在外磁场作用下产生的 Zeeman 能级，又进一步分裂为次能级，而这些附加能级间的跃迁将产生超细谱线。实际上是因核磁矩产生超精细磁场，于是引起超精细分裂。通常核磁矩有多少取向，就有多少超精细分裂次能级。

3. 晶场分裂

位于晶体电场中的过渡金属离子与催化作用有着十分密切的关系。d 电子与电场通过自旋-轨道耦合作用引起自由离子简并 d 轨道分裂，其称之为晶场分裂，这种分裂常常是各种相互作用中最重要的，也是在催化研究中最具有意义的相互作用。离子周围结晶场的对称形状（八面体、四面体、正方形）对 g 因子的数值和各向异性有显著影响，故吸收谱可以提供有关顺磁中心对称性的信息。

4. 线宽

EPR 与 NMR 类似同样会出现线展宽现象，其也可以用时间常数 T_1 和 T_2 来表征。EPR 的灵敏度很高，因此常需用稀释后的样品体系，以避免发生过分的偶极宽化（T_2）。但是这对催化体系并不会产生很大的影响，因为催化体系中顺磁中心通常是相互分离的。在室温和略高于室温的条件下自旋-晶格弛豫时间 T_1 可能很小，从而造成谱线宽化，且不好分辨。在此情况下，改用低温则有可能获取较好的谱图。

EPR 技术可以鉴定样品中是否有顺磁性物质的存在，并根据对上述影响 EPR 实验谱图的线宽、线型、g 因子、超精细耦合和自旋浓度等波谱参数的分析，获得样品中未成对电子以及分子结构信息。

3.3.4　EPR 研究对象及方法

1. EPR 研究对象

EPR 主要用于研究以下几类含有未成对电子的物质。

自由基：自由基是指在分子中含有一个未成对电子的物质。

双基或多基：在一个分子中含有两个或两个以上未成对电子的化合物，但它们的未成对电子相距较远，相互作用较弱。

三重态分子：这种化合物的分子轨道中含有两个未成对电子，但与双基不同的是，两个未成对电子相距很近，彼此之间有很强的相互作用，如氧分子。

过渡金属离子和稀土离子：这类分子在原子轨道中出现未成对电子，如 Ti^{3+}、V^{3+}、Mn^{2+}、Fe^{2+} 和 Cu^{2+} 等。

固体中的晶格缺陷：一个或多个电子或空穴陷落在缺陷中或其附近，形成一个有单电子的物质。

具有奇数电子的原子和含有单电子的分子等。

2. EPR 研究方法

电子顺磁共振是直接研究和检测顺磁性物质的最灵敏和有效的方法。由于顺磁性物质含有未成对电子，所以大多数都呈现相当活泼的化学性质。对于性质稳定的顺磁性物质，不

管是固体、液体，还是气体，都可以直接进行检测。电子顺磁共振分析方法的特点是制样简单，通常不用对样品进行特别处理，直接取样即可；它的检测方便、快捷；其灵敏度很高。

但是，有些自由基的化学活性非常高、其寿命极短，如溶液中羟基自由基的寿命大约是微秒级的。对于这类物质，要用专门研究短寿命自由基的自旋捕获技术等特殊方法，将其转变为较稳定的顺磁性物质，再用 EPR 检测。

另外，对有些原来不能直接用 EPR 测量的非顺磁性物质，如高分子化合物、生物细胞膜等，通过用自旋标记法和自旋探针法把一种稳定的顺磁性基团以共价结合或非价键结合的方式引入反磁性的被研究体系，利用顺磁性物质的 EPR 信号及其变化来研究反磁性物质的物理和化学性质。

3.3.5 过渡金属配合物的研究

1. 过渡金属配合物 EPR 的特点

过渡金属和镧系、锕系金属离子分别在 3d、4d、5d、4f、5f 壳层中具有未成对电子，因而均能显示出 EPR 谱。它们的 EPR 谱往往具有如下一些特征：谱线一般很宽；往往需要低温（液氮或液氦温度）才能观测到 EPR 信号；影响 EPR 谱的因素不仅来自金属离子本身，而且还显著地受离子周围化学环境的影响，故理论处理比较复杂。

过渡金属离子配合物的 EPR 谱可以提供如下的有用信息：配位键的共价性；中心金属离子的微观对称性；中心金属离子的价态和电子组态。

2. 配合物中 g 值的计算

在配合物中，电子的轨道运动要受到配位场的微扰作用，轨道的简并度部分地被消除或猝灭，但仍存在轨道角动量与自旋角动量的轻微耦合。故配合物的 g 值并不等于 2.002 3，也不是各向同性的。例如，对于 d^1 组态的四方场（D_{4h}）配合物，气态的 d^1 离子的光谱项为 ^2D，它在八面体场中分裂为 $^2T_{2g}$ 和 ^2E_g，在四方场中 $^2T_{2g}$ 能态又分裂为 ^2E_g 和 $^2B_{2g}$。由于存在自旋-轨道耦合，轨道角动量没有完全被猝灭，我们通常将这种情况看作是基态与邻近激发态发生混合。如果自旋-轨道耦合作用小于四方畸变的作用，这种混合作用就可用微扰理论来处理。这样，上述体系 $\left(S=\frac{1}{2}\right)$ 在外磁场中的完全 Hamilton 算符为

$$\hat{H}=\hat{H}(\text{Zeeman})+\hat{H}(\text{SO})=\beta H\cdot(\hat{L}+g_e\hat{S})+\lambda\hat{L}\cdot\hat{S} \tag{3-31}$$

上述 $\lambda\hat{L}\cdot\hat{S}$ 项的引入，就是为考虑自旋-轨道耦合而对简单的单电子 d 轨道波函数的修改。现在对于 d^1 离子的基态 $^2B_{2g}$ 能态，考虑其自旋-轨道耦合作用，应用一级微扰理论，对 Kramer 二重项 $|\pm\rangle$ 波函数进行进一步计算，最后可得 $S=\frac{1}{2}$ 体系（单自旋体系）g 值的计算通式为

$$g=2.002\,3+\frac{n\xi}{E_0-E_n} \tag{3-32}$$

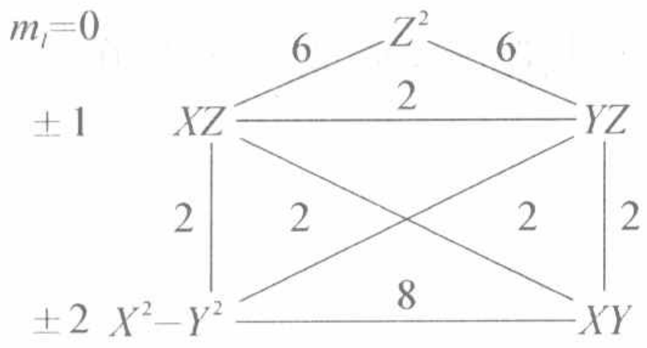


图 3-38 魔法五角形

式中，ξ 代表单电子自旋-轨道耦合常数。当 L 层只有一个电子时，$\lambda=+\xi$，E_0 和 E_n 分别代表基态和激发态的能量。这里求算 g 值的问题便归结为确定 n 值的问题。n 值可由魔法五角形求得，见图 3-38。魔法五角形告诉我们：$g_{/\!/}$ 的 n 值就是满足 $\Delta m_l=0$ 条件的两个轨道间连线上的数字；$g_\perp$ 的 n 值就是

满足 $\Delta m_l = 1$ 条件的两个轨道间连线上的数字。例如，d^9 离子(Cu^{2+})在 z 轴缩短的四方场中，基态时未成对电子占据 d_{z^2} 轨道，d_{z^2} 轨道的 $m_l = 0$，没有能满足 $\Delta m_l = 0$ 的其他轨道与之相连，故 $n = 0$，因此，$g_z = g_{/\!/} = 2.0023$。能满足 $\Delta m_l = 1$ 的轨道有 d_{xz}，d_{yz}，连线上的数字为 6，因而

$$g_x = g_y = g_\perp = 2.0023 + \frac{6\xi}{E_{yz} - E_{z^2}} (YZ(XZ) - Z^2,\ \Delta m_l = 1) \tag{3-33}$$

这里 d^9 是半充满后的组态，可以想象这里发生正电空穴的跃迁，因此式(3-33)第二项中的分母变为 $E_n - E_0$，且 λ 取负值，$\lambda = -\xi$。

在 z 轴拉长的四方场中，基态时未成对电子占据 $d_{x^2-y^2}$ 轨道。很明显，对于同一金属离子，应用

$$g_z = g_{/\!/} = 2.0023 + \frac{8\xi}{E_{xy} - E_{x^2-y^2}} (\Delta m_l = 0) \tag{3-34}$$

$$g_x = g_y = g_\perp = 2.0023 + \frac{2\xi}{E_{yz} - E_{x^2-y^2}} (\Delta m_l = 1) \tag{3-35}$$

可以计算出 $g_{/\!/}$ 和 $g_\perp$ 值。

Cu^{2+}(d^9)的配合物存在着明显的 Jahn-Teller 效应，所以多具四角双锥结构，属于 D_{4h} 对称性。从理论上讲，未成对电子既可占据 d_{z^2} 轨道，形成压扁的四角双锥体，也可占据 $d_{x^2-y^2}$ 轨道，形成拉长的四角双锥体。但由式(3-33)至式(3-35)可知，它们的 g_z 值和 g_x、g_y 值差别明显，故根据实测的 $g_{/\!/}$ 值和 $g_\perp$ 值便可推知 Cu^{2+} 离子的电子结构(单占轨道)。例如，据报道 Cu^{2+} 的卟啉配合物 $g_z = 2.70$ 和 $g_y = 2.04$，说明它是拉长的配合物。又如，在 90 K 测得的 $CuSiF_6 \cdot 6H_2O$(以相应的反磁性 Zn 盐稀释)EPR 参数为

$$g_{/\!/} = 2.221, \qquad g_\perp = 2.230, \qquad A = 0.0021$$

说明它也是拉长的四角双锥体。实验研究表明，Cu^{2+} 的配合物四方压缩的很少，而拉长的配合物很普遍。

对于 d^5 组态离子的配合物，单占轨道是 d_{xy}，其中未成对电子激发至 $d_{x^2-y^2}$ 或 d_{yz}，d_{zx} 轨道上的成对电子中的一个激发至 d_{xy} 上的跃迁应优先考虑，故由计算可得

$$g_{/\!/} = g_e - \frac{8\xi}{\Delta_2}$$

$$g_\perp = g_e + \frac{2\xi}{\Delta_1} \tag{3-36}$$

注意，这里低自旋 d^5 组态，对 T_{2g} 亚层是半充满后，E_g 亚层是半充满前，故单电子自旋-轨道耦合参数 ξ 应有不同的符号。

平面正方形 d^9 组态 Cu^{2+} 的配合物的对称性也属 $\boldsymbol{D}_{4h}$，单占轨道是 $d_{x^2-y^2}$，这个轨道直接指向配体。用多电子自旋-轨道耦合参数 λ 代替单电子参数 ξ 后，可以作为单电子问题处理

$$\lambda = \pm \xi / 2S$$

由计算可得

$$g_{/\!/} = g_e + 8\lambda / \Delta_1$$

$$g_{\perp} = g_e + 2\lambda/\Delta_2 \tag{3-37}$$

在用这两个公式时，λ 均取正值，因这里的轨道混合全都相当于电子从双占轨道进入单占轨道，g 值大于自由电子 g_e 值。

四方畸变四面体(D_{2d})配合物，对于 d^1 组态金属离子，基态时 d_{z^2} 是单占轨道，由计算可得

$$\begin{aligned} g_{/\!/} &= g_e \\ g_{\perp} &= g_e - \frac{6\xi}{\Delta} \end{aligned} \tag{3-38}$$

3. 配合物中的超精细耦合

许多过渡金属的最丰同位素具有核自旋，金属超精细耦合常常可以分辨。对于 p 和 d 轨道上的未成对电子，超精细耦合主要来自偶极-偶极作用。

$$\hat{H} = P\{W_x I_x + W_y I_y + W_z I_z\}$$

这里 $P = 2\beta g_N \beta_N \langle r^{-3} \rangle$，$\langle r^{-3} \rangle$是对电子的$(1/r^3)$的平均值。

计算 A 张量的各个分量可以利用下式

$$\begin{aligned} A_{zz} &= 2P\langle + | W_z | + \rangle \\ A_{xx} &= -2P\langle - | W_x | + \rangle \\ A_{yy} &= -2iP\langle - | W_y | + \rangle \end{aligned}$$

但是，通过自旋极化和其他途径，p 和 d 轨道上的未成对电子也能显示 Fermi 接触作用，产生各向同性的超精细耦合分量，这时可引入参数 k 来描述这一接触项，它与接触耦合常数 a 存在如下关系

$$a = -g\beta gN\beta Nh\langle r^{-3} \rangle k \tag{3-39}$$

例如，引入 k 参数

$$\begin{aligned} A_{/\!/} &= P\left\{\frac{4}{7} - k + \frac{6}{7}(\xi/\Delta)\right\} \\ A_{\perp} &= P\left\{\frac{2}{7} + k + \frac{45}{7}(\xi/\Delta)\right\} \end{aligned} \tag{3-40}$$

通过实验测得 a 值后，可以计算 3d 自旋密度进入 4s 轨道的分数。一个 3d 未成对电子通过自旋极化对超精细耦合常数的贡献可以用 A_{3d}表示，其数值约为$-90g\beta$(单位 Gs)，而一个 4s 未成对电子对超精细耦合常数的贡献 A_{4s}为 $1\,320g\beta$(Gs)，这样，3d 自旋密度直接离域进 4s 的分数 x 可用式(3-41)计算

$$a = x(A_{4s}) + (1-x)(A_{3d}) \tag{3-41}$$

例如，对各种 Co(Ⅱ)配合物，测得六配位的 a 值约为$-45\sim-30$ Gs；五配位的为$-25\sim-5$ Gs；平面正方形配位的为 0 Gs。由此分别可得 $x = 3\% \sim 4\%$，$x = 4.5\% \sim 6\%$ 和 $x = 6.5\%$。

4. 配位键共价性的研究

配合物中金属离子 g 张量主分量对自由电子 g_e 的偏离 $\Delta g_{\alpha\alpha}$具有如下的形式

$$\Delta g_{\alpha\alpha} = g_{\alpha\alpha} - g_e = \frac{a_{\alpha\alpha}\lambda}{\Delta E_{\alpha\alpha}} \tag{3-42}$$

这里的 λ 是自旋-轨道耦合参数，$\Delta E_{\alpha\alpha}$ 是激发态与基态的能量差(即激发能)，$a_{\alpha\alpha}$ 是一个数值因子，它的大小和符号决定于基态和激发态的单电子占据轨道。λ 值可由自由离子发射光谱测得，$\Delta E_{\alpha\alpha}$ 可由配合物的电子吸收光谱测得。由 d 电子数和晶体场对称性可以确定单电子占据轨道，因而 $\Delta g_{\alpha\alpha}$ 可以求得。由 EPR 实验可以测得 $\Delta g_{\alpha\alpha}$ 值。当将计算值与实验值进行对比时，发现有的符合得很好，但在大多数情况下，实验值总是比由晶体场理论计算的值更接近于 g_e 值 2.002 3，即 $\Delta g_{\alpha\alpha}$(实验) $<$ $\Delta g_{\alpha\alpha}$(计算)，这一差异被认为是配位键的共价性造成的。共价性的大小可以用比值 λ(配合物)/λ(自由离子)来描述，配位键的共价成分越高，这一比值越小。

配合物的成键轨道 ψ_b 可以写成金属原子轨道 ϕ_M 和配体轨道 ϕ_L 的线型组合

$$\psi_b = N(\phi_M + c\phi_L) \tag{3-43}$$

这里 N 是归一化系数。在忽略重叠积分时归一化条件为

$$N^2(1 + c^2) = 1 \tag{3-44}$$

式(3-44)表明，N 通常小于 1。且 c 越大，N 小于 1 的程度越大，也即说明配位键的共价成分越大。因此对于配合物，式(3-42)应作如下修正

$$\Delta g_{\alpha\alpha} = \frac{a_{\alpha\alpha}\lambda(NN')^2}{\Delta E_{\alpha\alpha}} \tag{3-45}$$

这里 N' 是 ψ' 的归一化系数。共价成分的大小可以用 $(NN')^2$ 表示，设

$$k = (NN')$$

并认为

$$k^2 = (NN')^2 = \lambda(\text{配合物})/\lambda(\text{自由离子}) \tag{3-46}$$

得

$$\Delta g_{\alpha\alpha} = \frac{a_{\alpha\alpha}\lambda k^2}{\Delta E_{\alpha\alpha}} \tag{3-47}$$

通过比较 k^2 值，就能说明配合物中配位键的性质。

3.4　X 射线衍射分析

3.4.1　X 射线衍射

X 射线衍射(XRD)是测定结晶材料最常用的一种表征方法。利用 XRD 方法，可测定多晶材料的晶相及组成、材料的应变、晶粒尺寸、晶体的取向和缺陷结构等。原则上任何原子序数(Z)的元素组成的材料都可用 XRD 衍射方法进行检测，但是由于 Z 值高的元素的衍射强度要高于 Z 值低的元素，因此灵敏度更高。对 Z 值较低的元素，可采用中子或电子衍射方法。X 射线衍射仪的构造可参考有关专著。

X 射线衍射的基本原理是物质对 X 射线的散射或反射。这种散射通常有相干散射(或弹性散射)和非相干散射(或非弹性散射)两种，只有弹性散射(散射前后波长不变)才会产生衍射。产生衍射的另一个条件是散射波之间产生干涉，这种干涉条件可用布拉格定律表示。

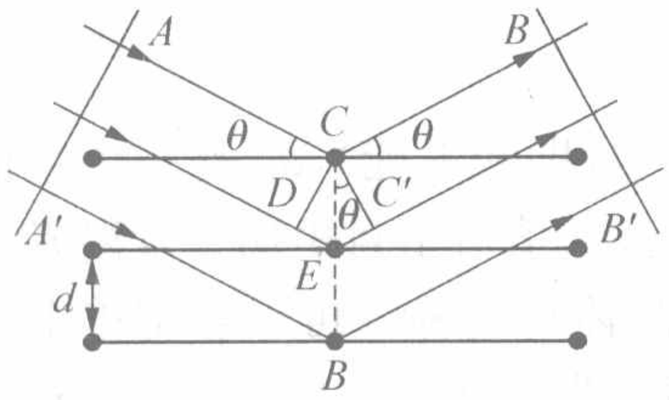


图 3-39　晶体的布拉格反射

由图 3-39 可见，当两散射波的光程差

$$DE + EC' = 2d\sin\theta = n\lambda \tag{3-48}$$

时，会产生干涉。式(3-48)中，λ 为 X 射线波长，d 为晶面间距。

由于晶体是由原子或原子团在三维空间周期排列构成的，其晶格内原子间距与 X 射线波长在同一数量级范围内，因此在某一方向的散射波会产生干涉现象，形成衍射花纹(通常使用的 X 射线波长为 0.05～0.25 nm，而一般晶体内原子间距为 0.2 nm 左右)。

3.4.2　X 射线结构分析在配位化学中的应用

结构决定性能，性能反映结构，测定配合物的晶体结构，了解配合物分子的大小和形状，熟知各成键原子的键长和键角，往往就能对许多重要的化学过程加以阐明。下面我们将选择几类重要的配合物作为例子，说明 X 射线结构分析方法的具体应用。

1. 金属羰基配合物

金属羰基配合物是一氧化碳中性分子和低氧化态过渡金属形成的配合物，其中 σ 键和反馈 π 键同时形成，增加了羰基配合物的稳定性。自 1890 年首次发现 $Ni(CO)_4$ 以后，许多单核或多核羰基配合物均已被制备出，它们在制取纯金属、作抗震剂和有机合成催化剂方面得到广泛应用。

金属原子和 CO 分子的配位形式有三种：一种是 CO 分子以碳原子一端与金属原子配位，称为端基配位；另一种是 CO 分子同时与两个金属原子配位，称为桥基配位；还有一种为面桥基配位，即 CO 分子与三个金属原子同时配位，这种形式不多见。X 射线结构分析为 CO 分子的配位形式提供了更直接的证据。

图 3-40 为配合物 $Co_3Ru(CO)_{11}(NO)$ 的分子结构示意图，它是一个正四面体结构的分子，3 个钴原子和一个钌原子分别占据四面体的 4 个顶端，每两个钴原子之间有一个 CO 分子桥联着，除了 3 个桥基配位的 CO 分子之外，另外的 8 个 CO 分子分别端位键联在 4 个金属原子上。通过单晶分析才能了解一氧化碳分子的以上存在形式，为金属羰基配合物的开发利用提供依据。

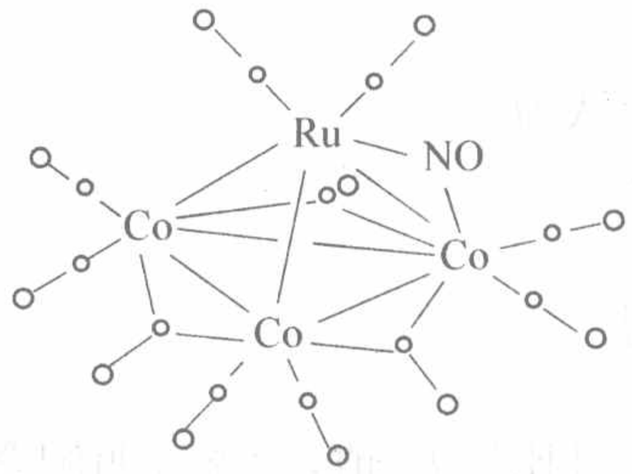


图 3-40　$Co_3Ru(CO)_{11}(NO)$ 的分子结构

2. 分子氮配合物

过渡金属的含氮分子配体的配合物称为分子氮配合物。第一个分子氮配合物 $[Ru(N_2)—(NH_3)_5]Cl_2$ 是用肼还原 $RuCl_3$ 水溶液制得的。以后又陆续发现这类化合物也可由气体 N_2 直接制得。为了实现在温和条件下从 N_2 合成 NH_3 的工业化生产，必须开展具有类似固氮酶活性部位结构的过渡金属分子氮配合物的合成及其催化性能的研究。

在分子氮配合物中，氮分子的键合形式通常有以下五种



其中最常见的是端基配位型(Ⅰ)，从量子化学和结构化学理论的观点出发，氮分子取端基配位更为有利。氮分子的具体配位形式还得靠 X 射线结构分析来证实。

分子氮配合物 $Mo(N_2)_2(PMePh_2)_2(Ph_2PCH_2CH_2SMe)$(简写为 $Mo(N_2)_2$)的分子结构见图 3-41。钼的配位多面体为八面体。MoNN 键角分别为 168°和 174°,N—N 键长分别为 1.04Å 和 1.10Å,两个氮分子明显属于端基配位。

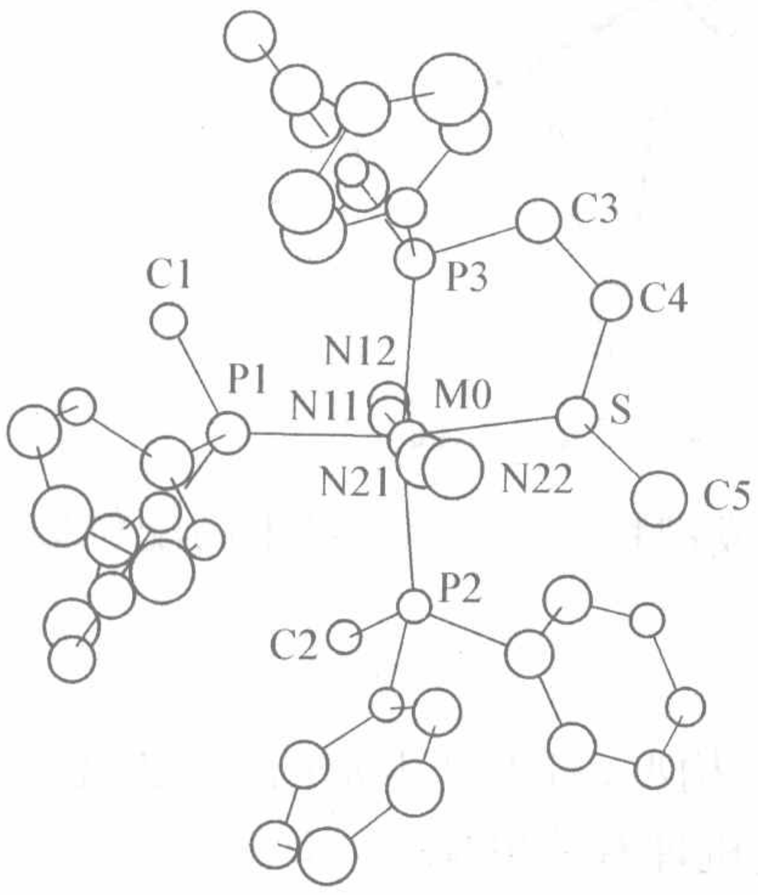


图 3-41　$Mo(N_2)_2$ 的分子结构

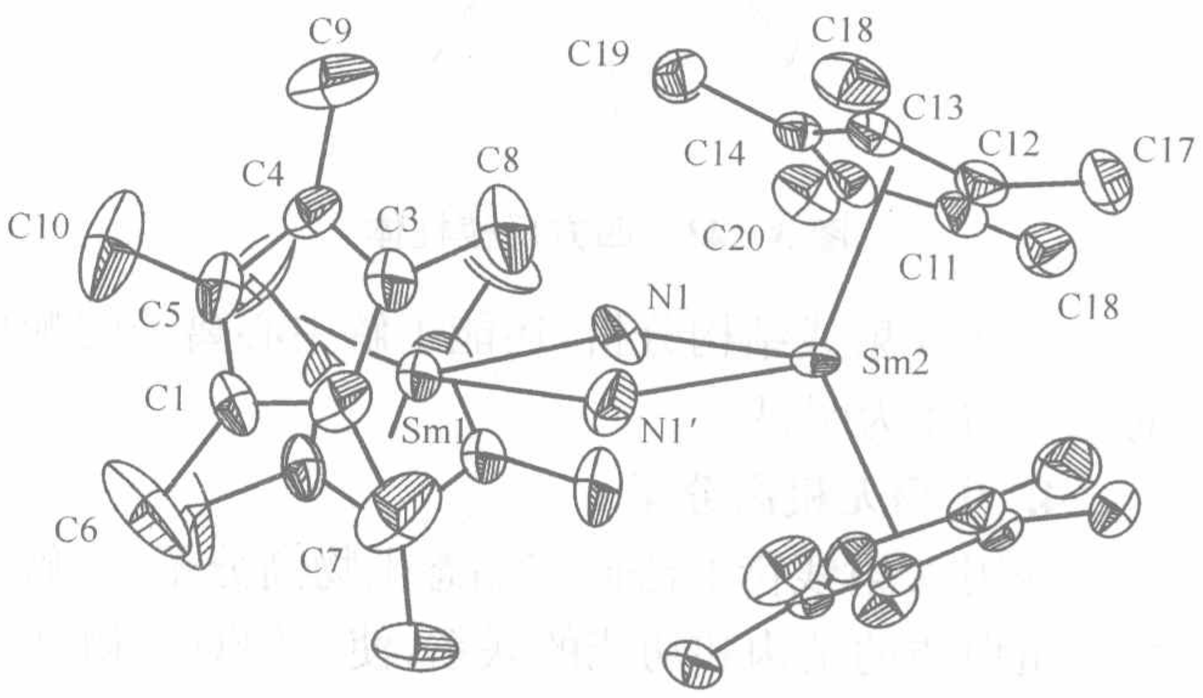


图 3-42　$[(C_5Me_5)_2Sm]_2(N_2)$的分子结构

在配合物$[(C_5Me_5)_2Sm]_2(N_2)$中(见图 3-42),N_2 部分与两个 Sm 原子组成一个含 Sm1—Sm2 C2 轴平面,其中 Sm1—N1 和 Sm2—N2 键长分别为 2.347Å 和 2.368Å, N—N 键长为 1.088Å,小于自由 N_2 分子键长(1.097 5Å),这是第一个平面型的、一个 N_2 配体与两个金属原子形成侧基键合方式的配位化合物。

另一个具有新奇 N_2 配位模式的配合物是$[(C_{10}H_8)(C_5H_5)_5(C_5H_4)Ti_4(N_2)]$,该配合物中 N_2 同时与三个 Ti 原子相连,与一个 Ti 原子以 σ 键配位,而与另外两个 Ti 原子以(σ+π)键合方式配位,由于 N_2 分子同时受到端基配位和侧基配位的活化,其 N—N 键长(1.301Å)远远大于自由氮分子的键长,而处于—N═N—双键(1.24Å)和 $\rangle N—N\langle$ 单键(1.44Å)之间。

由此可见,通过对分子氮配合物进行 X 射线结构分析,才能搞清 N_2 分子的具体配位模式及其他结构信息,从而为进一步研究分子氮配合物的催化性能奠定基础。

3. 高配位数配合物

高配位数配合物中常见的配位数为 8。中心离子配位数为 8 的配合物属于下列 4 种可能的立体结构之一:立方体、四方反棱柱体、三角十二面体和六角双锥结构。有计算机参与的 X 射线结构分析使这些复杂配合物的结构确定成为可能,并为进一步研究配合物的成键特征提供依据。在这 4 种立体结构中,最常见的是四方反棱柱体(见图 3-43)和三角十二面体(见图 3-44)。

结构分析数据表明,三角十二面体和四方反棱柱结构的成键性质十分相似,具体采取哪种结构是由下列因素决定的,如配体间的相互排斥作用、中心原子非键轨道上电子的影响或螯合配体的空间障碍等。

经 X 射线衍射分析得知,$Y(acac)_3 \cdot 3H_2O$ 具有四方反棱柱结构,三个乙酰丙酮基和两个水分子与中心钇离子形成八配位结构,第三个水分子借助氢键存在于配合物晶格中。

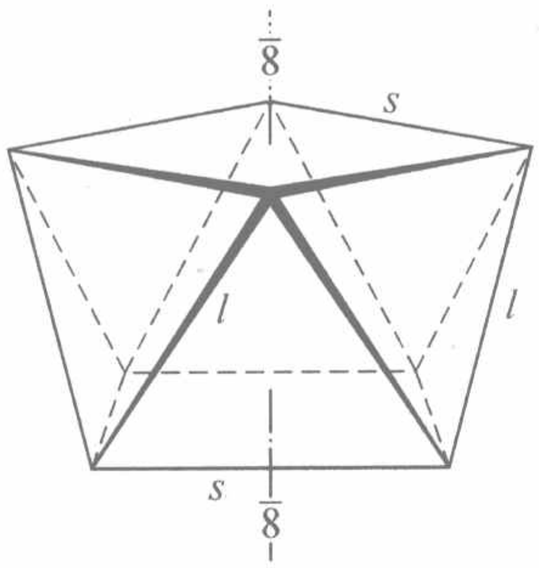


图 3-43　四方反棱柱体

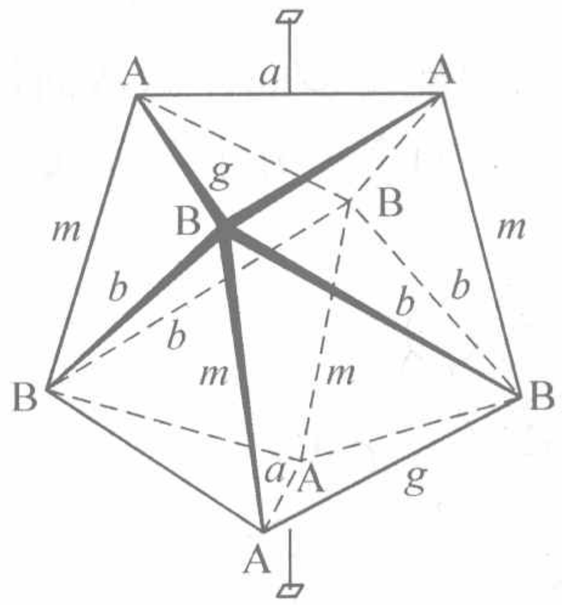


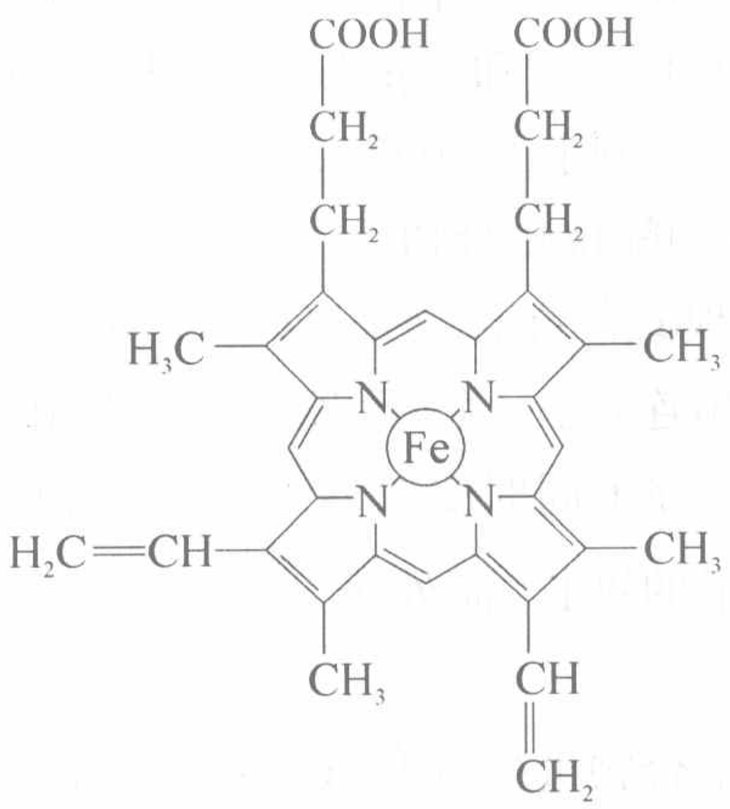
图 3-44　三角十二面体

通过 X 射线结构分析，还能了解中心离子的配位构型、成键特征等信息，对于高配位数的配合物尤为明显。

4. 生物无机高分子

利用 X 射线衍射法研究晶态生物高分子，了解它的空间构型，可得到丰富的结构信息，探讨蛋白质的结构和功能的联系，使人们对生物过程的作用机理有着更深入的认识。

血红蛋白和肌红蛋白是较早测定出空间结构的蛋白质分子，在肌红蛋白的每一个分子中（或在血红蛋白的每一个亚基中），都含有一个血红素辅基，其结构式如下



辅基通过组氨酸和多肽链相联结，每一辅基约和多肽链中的 60 个原子以范德瓦尔斯距离接触。脱氧血红蛋白中含有半径较大的 Fe(Ⅱ)，铁原子不能嵌入卟啉环的 4 个 N 原子的平面中，而是离开平面 0.7～0.8Å，Fe-N 距离为 2.2Å，Fe 属于五配位，当血红蛋白和 O_2 结合，铁由高自旋态变成低自旋态，这时半径缩小，能嵌入卟啉环的平面中，呈六配位状态。

血液中的血红蛋白是血液中 O_2 的储存者和携带者，肌红蛋白是肌肉中氧的携带者和储存者，二者都能可逆地和 O_2 结合，通过它们的晶体结构测定，人们能从分子和原子水平上，对新陈代谢的过程有明确的认识。

因此，生物高分子配合物的结构分析测定，能从原子、分子水平上研究它们的微观结构及运动规律，促进人们了解生命过程的具体内容，把握生命过程的各个细节。

5. 金属簇状化合物

含有 M—M 金属键的具有多面体结构的多核配合物，称为金属簇状化合物，它们在合成化学、材料科学和配位催化等方面的应用都与其结构特征密切相关，因而 X 射线结构分析

显得尤为重要。

X射线结构分析根据金属-金属键键长就能直接确定多核配合物中是否存在金属-金属键。如果配合物中金属原子间的键长比在纯金属晶体中短，说明有金属键存在，通常以Mo—Mo键长作为比较基础。$[Mo(C_5H_5)(CO)_3]_2$是第一个用X射线结构分析证明存在金属-金属键的多核配合物。

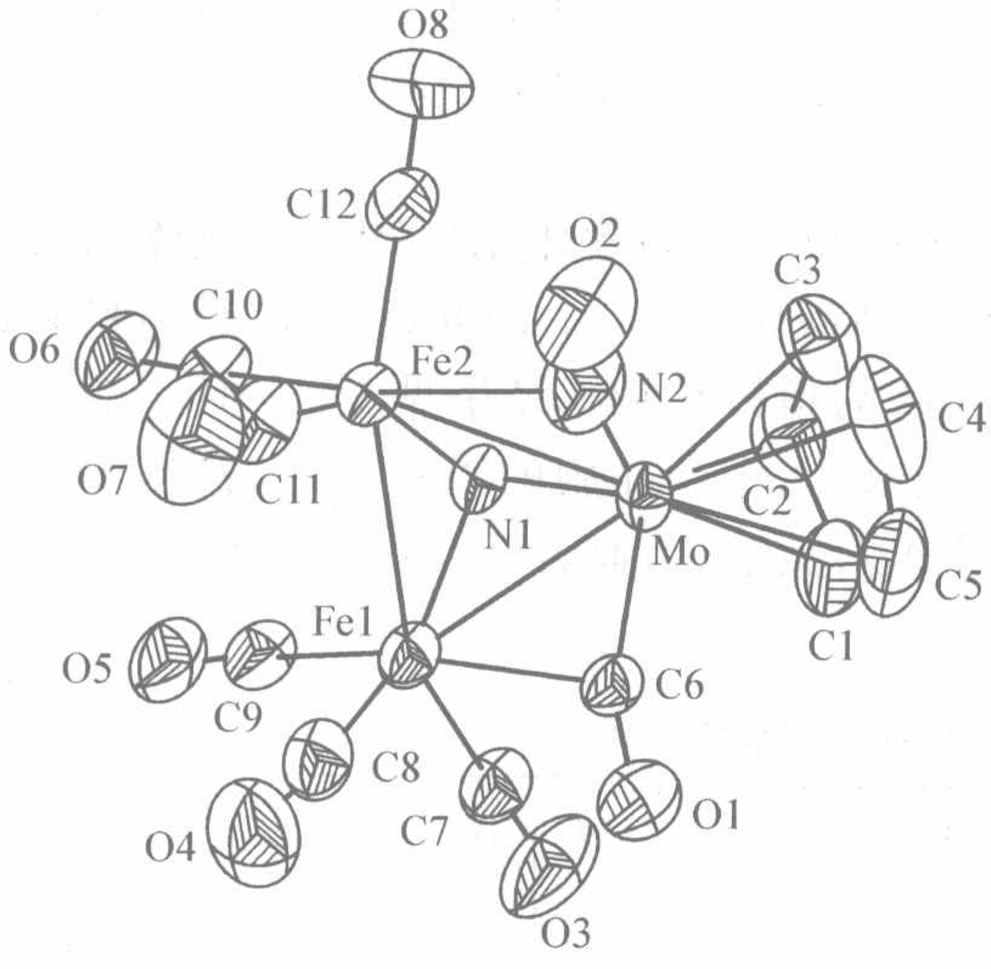


图3-45　簇合物Fe_2Mo的非氢原子结构图

在Mo_2Cl_{10}配合物中，Mo—Mo键距是3.84Å，远远大于金属中Mo—Mo键长(2.73Å)，X射线分析表明，两个中心原子通过氯桥相连结不存在金属-金属键。

簇合物$(\mu_5-C_5H_5)Mo(\mu_3-NH)(\mu_2-NO)(\mu_2-CO)-Fe_2(CO)_6$的分子结构如图3-45所示，Mo—Fe1、Mo—Fe2和Fe1—Fe2的键长分别为2.703Å、2.714Å和2.552Å，证明配合物中金属-金属键的存在，金属原子Fe1、Fe2和Mo构成一三角平面。

6. 粉末法在配合物研究中的应用

在配合物的研究过程中，并不是所有的配合物都能培养出单晶，即使都培养出了单晶，也不值得逐个进行X射线单晶分析，但是通过化合物的X射线粉末衍射图的分析也能推测反应产物是不是一个新相及同一系列配合物是否类质同晶。

表3-9为有关化合物的粉末衍射数据，L_1、L_2分别为B-15-C-5和bipy(2.2′-联吡啶)，配合物C_1、C_2分别为$La(NO_3)_3\cdot bipy\cdot B-15-C-5\cdot 2H_2O$和$Nd(NO_3)_3\cdot bipy\cdot B-15-C-5\cdot 2H_2O$。

表3-9　配体及配合物的粉末衍射数据

L_1	$2\theta(°)$	8.549	15.255	17.261	19.617	20.837	23.573	24.956	26.619
	I/I_0	100	25	9	23	10	34	28	14
	d(Å)	10.339	5.800	5.134	4.521	4.259	3.770	3.564	3.346
L_2	$2\theta(°)$	14.979	16.882	18.004	20.683	22.950	26.799	28.614	32.069
	I/I_0	10	100	39	72	41	46	7	9
	d(Å)	5.909	5.247	4.922	4.291	3.871	3.323	3.116	2.788
C_1	$2\theta(°)$	9.406	11.135	13.123	16.533	20.575	33.380	35.084	37.110
	I/I_0	100	63	67	33	44	36	30	47
	d(Å)	9.389	7.939	6.737	5.356	4.312	2.682	2.555	2.420
C_2	$2\theta(°)$	9.630	11.314	13.336	16.750	20.786	33.725	35.325	37.350
	I/I_0	100	50	53	26	37	29	22	47
	d(Å)	9.171	7.811	6.631	5.289	4.269	2.655	2.538	2.405

比较配合物和配体之间衍射数据的异同，可以看出，配合物与生成它们的原料相比，主

要衍射峰的相对强度和衍射角均有明显差异，而且配合物中出现了一些新的衍射峰，同时原料中的衍射峰在配合物中消失了，说明配合物形成后，结构已发生了质的变化，不是金属盐与配体的机械混合物，因为任何具有两种以上物相的混合物，各物相的衍射线应同时出现在衍射图上，因而证实配合物确已生成。比较不同中心离子的两个配合物的衍射数据，主要衍射峰的衍射位置、晶面间距及衍射强度都十分相似，再加上二者组成及红外光谱相似，我们有理由推测二者属类质同晶物质，配合物 C_1 的分子结构和晶体结构已测定，这样也就推知了配合物 C_2 的分子结构。

前面已经提到，对于结构不十分复杂的配合物也可以通过粉末衍射图得到晶体结构数据，对于难以得到单晶的化合物更有意义。单辛基磷酸锆 $Zr(C_8H_{17}OPO_3)_2$ 的晶体粉末在 D/max－C X 射线衍射仪上，摄取粉末图，各衍射线的指标化最终结果见表 3－10。通过对单辛基磷酸锆粉末衍射数据进行倒易晶胞参数的求算、正当晶胞的求算、粉末数据的指标化，并结合密度等实测数据，确定单辛基磷酸锆为单斜晶系，晶胞属于单斜简单点阵型式，晶胞中所含分子数 Z 为 8。

表 3－10　单辛基磷酸锆指标化的最终结果[a)]

序号	d	hkl	序号	d	hkl	序号	d	hkl	序号	d	hkl
1	24.523	010	15	4.481	042	29	2.672	530	42	1.671	067
2	12.804	001	16	4.269	003	30	2.655	134	43	1.545	762 851
3	12.275	110	17	4.086	330	31	2.557	253	44	1.533	198
4	11.337	011	18	3.898	052	32	2.478	511	45	1.381	605
5	8.195	030	19	3.742	340	33	2.453	204	46	1.353	774
6	7.643	101	20	3.645	224	34	2.401	224	47	1.336	754
7	7.284	111	21	3.576	104	35	2.201	256	48	1.271	804
8	6.803	210	22	3.504	043	36	2.040	225	49	1.197	775
9	6.187	012	23	3.343	513	37	1.882	424	50	1.098	677
10	5.878	231	24	3.248	430	38	1.865	771	51	1.094	786
11	5.670	022	25	3.065	444	39	1.778	454	52	1.058	757
12	5.358	230	26	2.905	223	40	1.752	086	53	1.014	817
13	4.717	221	27	2.788	114	41	1.701	514	54	0.851	889
14	4.550	122	28	2.705	445						

a) $a = 1.699$ nm, $b = 1.537$ nm, $c = 2.454$ nm; $\beta = 123.56°$, $Z = 8$.

7. 扩展 X 射线吸收精细结构(EXAFS)技术的应用

1) 引言

EXAFS 谱具有同一般 X 射线衍射分析不同的特点，不仅可用于晶体物质，也可用于无定形物质、多相催化剂、催化剂载体、簇状化合物、溶液及高分子物质等，用 EXAFS 技术进行结构测定的特点如下：可以测定样品中每一类原子的局部原子环境；周围原子的种类可由它们对 EXAFS 谱的贡献加以区别；在一定平均距离上原子数目及其围绕平均距离的位置变化只有 EXAFS 谱可以定量测定；在非取向样品中，只有中心原子与其相邻原子的径向距

离能被测定，取向样品中对称性低于三次的，角位置也能清楚看到；由吸收边位移及近边结构测量可以测定原子的化学状态。

由此可见，用 EXAFS 技术能得到配合物键长、配位原子种类及个数等重要信息，使各类配合物能像晶体一样容易研究。

2）EXAFS 技术的基本原理

前面已经叙述过 X 射线的吸收性质，当物质吸收 X 光量子能量达到能够激发原子中某一壳层电子所需能量时，吸收明显增大（称为吸收边），此时电子产生跃迁，同时发射光子。在吸收边的高能侧，X 射线的吸收并非单调变化，甚至可扩展到边以后一千电子伏大小，呈现起伏变化的精细结构，这种非单调变化称为扩展 X 射线吸收精细结构（EXAFS），它开辟了一般衍射技术不能进行的结构测定途径。

吸收曲线的起伏现象可解释为：吸收原子的内层电子吸收 X 光子后引起电子跃迁而发射光量子，光量子以球面波的形式向外发射，碰到周围的配位原子时被反射回来，在吸收原子处与向外发射的球面波相遇而发生干涉，使吸收加强或减弱，因而使吸收曲线产生起伏改变。干涉波的相位差取决于吸收原子与配位原子之间的距离和入射 X 射线的波长，反向散射波的振幅取决于配位原子的种类和数量，因此 EXAFS 技术可以用来测定吸收原子周围的配位原子种类、数量及距离等结构参数。

EXAFS 谱的理论计算公式为

$$x(K)=\frac{1}{K^n}N\sum_j N_jF_j(K)\exp\left(-\frac{2r_j}{\lambda}\right)\exp(-2\sigma_j^2K_j'^2)\times\frac{K'^n}{Kr_j'^2}\sin[2K'r_j+\varphi_j(K')] \tag{3-49}$$

式中，K^n 为权重因子；N 为总比例因子；N_j 为 j 类散射原子的个数；$F_j(K)$ 是 j 类散射原子在距离吸收原子 r_j 处且 Debye－Waller 因子为 σ_j 时散射原子的振幅；$\exp(-2r_j/\lambda)$ 为散射过程的非弹性损失。

配位原子结构状态的分析方法有 Fourier 变换法和参数移植法。在 EXAFS 谱中由于吸收原子氧化态及周围环境的变化，会产生吸收边位移现象。

最常见的同步辐射 EXAFS 实验装置见图 3－46。实验装置由同步辐射光源、选频器、电离室和数据收集 4 部分组成。在同步加速器或电子存储环中，高速运动的电子在强大磁场的偏转力作用下，向外发射一种强度高、平行性好、偏振的辐射，波长从远紫外到硬 X 射线范围内连续可调，称为同步辐射，其强度比 1 kW 的 X 射线管大 $10^5\sim10^7$ 倍，是 EXAFS 最理想的光源。

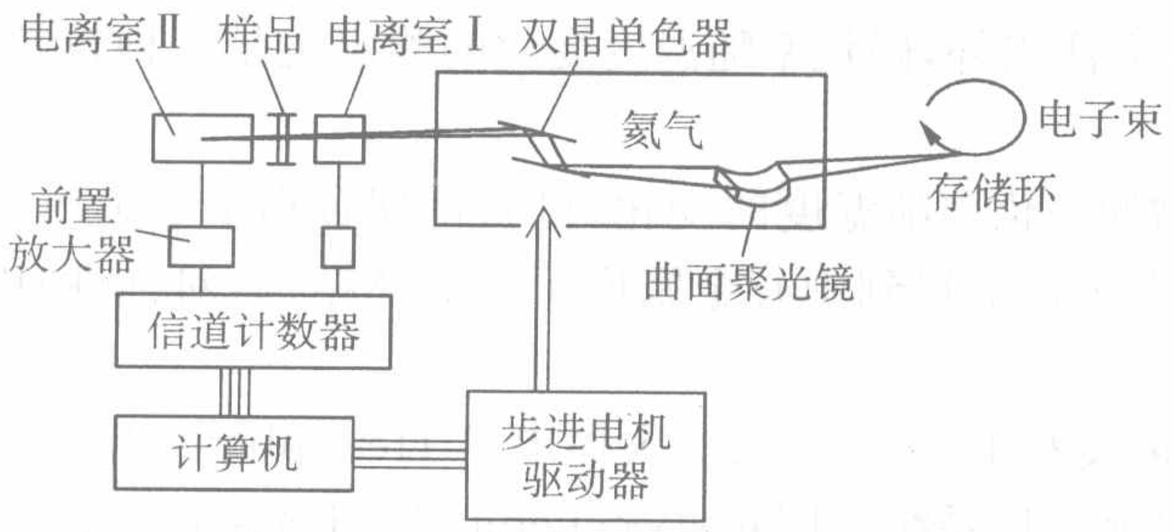


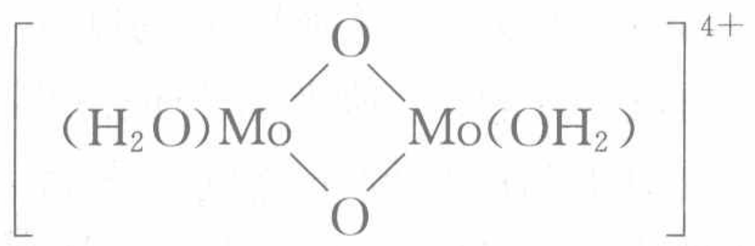
图 3－46　同步辐射 EXAFS 实验装置

同步辐射的光经聚光镜汇聚后，通过可调的双晶单色器进行选频，选择出所需要的波长，再进入电离室测定入射 X 射线强度，由此让其通过样品，并用另一电离室检测透射 X 射线的强度，选频以及数据的收集和处理均由计算机控制进行。

3）EXAFS 在配合物研究中的应用

从金属配合物形成前后 EXAFS 谱的变化，可以了解金属原子的配位数、键长等直接信息。近年来，由于配合物作为催化剂的高效率、高选择性及有利于反应体系的分离等优点，越来越受到人们的重视，因而对配合物活性中心结构的形成过程、使用过程中的变化等都可用 EXAFS 谱进行研究，这种研究将有助于选择性能优良的催化剂。

EXAFS 谱对于金属配合物的结构分析非常重要。如对于 Mo^{4+} 水溶液，从 EXAFS 谱得知 Mo—Mo 间距为 2.51Å，而 Mo—O 键长存在 1.96Å 和 2.20Å 两个数值，因而确认 Mo^{4+} 的配位结构为双核配合物



由铁蛋白和钼铁蛋白构成的固氮酶是生物大分子的重要研究课题，铁蛋白的活性中心已有一定的了解，而对钼铁蛋白却了解甚少。EXAFS 实验提供了很有价值的结论，钼铁蛋白中钼的最邻近配位原子是硫，每个钼有 3～4 个 Mo—S 键，键长为 2.32Å，外层的配位原子是铁，Mo—Fe 键长为 2.72Å，钼铁蛋白的核心是一个 Mo—Fe—S 原子簇，由此设想了两种可能结构（见图 3－47），这就为固氮酶的研究提供了依据。

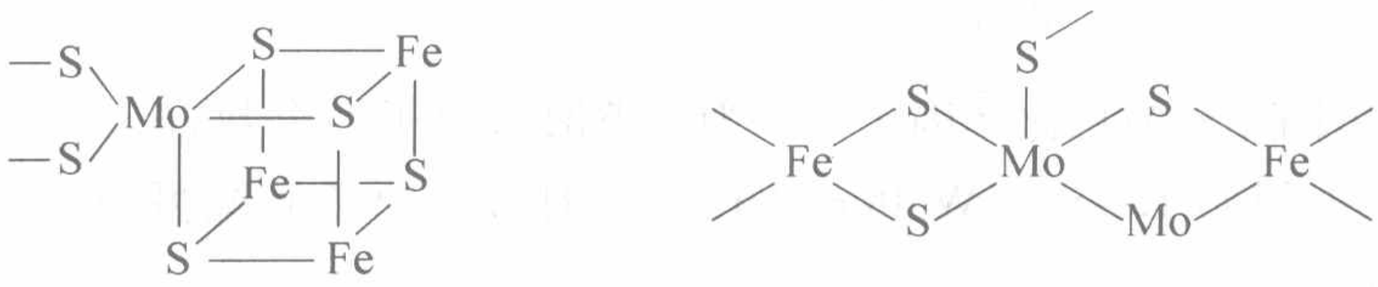


图 3－47　钼铁蛋白的可能结构

EXAFS 谱能够研究化合物中任何一种原子周围的局部化学环境，可以直接给出配合物的键种类、键长及配位数等重要信息，是测定配合物结构的又一种有效的工具。

3.5　配合物的磁性研究

对于过渡金属配合物的结构、磁性及二者之间关系的研究，除目前常用的 NMR、ESR、Mössbauer 谱等研究方法以外，磁化率随温度变化的测定也是一种较常用的方法，并且该法仪器简单、操作方便。

通过测定配合物的磁化率随温度的变化，可获得配合物中心金属的氧化态和电子构型等有关信息，某些情况下还能得到中心金属原子的立体结构（对称性）以及配合物的价键性质的有关信息。

1934 年 Van Vleck 和 Krame 等人首次提出了 Heisenberg-Dirac-Van Vleck（HDVV）理论模型并应用到过渡金属系统。同年，Becquerel，De Haas 和 Van den Handel 等人获得了三维无机晶格中存在超交换相互作用的证据。1950 年，Krame 首次从化学角度出发，发

表了多核乙酸铬(Ⅲ)和乙酸铁(Ⅲ)配合物分子内反铁磁性相互作用的研究论文。1952年，Bleaney和Bowers的关于乙酸铜(Ⅱ)单水合物的反常磁性质的研究论文引起了较大的震动。1960年，Pauling在他的“化学键的本质”一书中描述了组成为 NiX_4^{2-} 的Ni(Ⅱ)配合物的结构，根据磁性测定的结果，该配合物可分为平面型(反磁性)和四面体型(顺磁性)两种结构。近年来，配位化学的发展非常迅速，仅用磁化率来确定配合物的结构的年代已经结束，但是磁化率随温度变化的测定依然是结构表征的有效手段之一。

3.5.1　反磁性与顺磁性

1. 反磁性

在磁天平中，反磁性物质受外磁场的排斥，而表现为质量减小。反磁性是物质的共有性质，它来源于物质在外磁场中成对电子间的相互作用。由于含有未成对电子的过渡金属也含有数个填满壳层，所以这些电子同样也对配合物的磁化率有一定反磁性贡献。反磁性物质的磁化率与温度无关。反磁磁化率远小于顺磁磁化率，并且也能利用其与温度无关的性质改变温度测定磁化率从而容易地将其与顺磁性物质分开。实际上，顺磁磁化率在低温下变得极大，这时反磁磁化率的变化往往可以忽略。

分子中原子的磁化率大体上是具有加和性的。Pascal总结和分析了大量有机化合物的反磁磁化率，得出结论如下：“分子的反磁磁化率($\chi_{反}$)等于分子中原子的反磁磁化率($\chi_{原子}$)的总和加上分子结构的反磁磁化率($\chi_{结构}$)的总和”，即

$$\chi_{反} = \sum \chi_{原子} + \sum \chi_{结构} \tag{3-50}$$

实际应用时可从Pascal常数表中直接查得$\chi_{原子}$和$\chi_{结构}$的数据。反磁磁化率为负值。

2. 顺磁性

1) 自由离子的顺磁性

顺磁性物质受外加磁场的吸引，在磁天平中表现为质量增加。许多顺磁性物质存在相互作用，使它们表现为反铁磁性或铁磁性。顺磁磁化率与绝对温度有以下关系

$$\chi = \frac{c}{T} \tag{3-51}$$

式(3-51)称为居里(Curie)规则，T为绝对温度；c为居里常数。可见顺磁磁化率为正值。

若考虑热运动对磁矩的平均化作用，则式(3-51)可写成如下的统计式

$$\chi_A = \frac{N\mu^2}{3kT} = \frac{c}{T} \tag{3-52}$$

式中，χ_A为分子的摩尔磁化率；居里常数为$N\mu^2/3k$，k为Boltzmann常数。

Curie规则的另一种形式为

$$\chi_A = \frac{c}{T} + N\alpha \tag{3-53}$$

式中，α为与温度无关的顺磁性；$N\alpha$相当于1摩尔与温度无关的顺磁性。

Curie规则不仅适用于气体，也适用于固体和液体，但顺磁性分子或离子间必须没有磁相互作用，即Curie规则仅适用于自由离子的场合。这种场合称为“磁稀释”，是指邻近分子或离子间没有使磁矩平行的强铁磁性相互作用、也没有使磁矩反平行的强反铁磁性相互作

用的场合。当有磁相互作用时，Curie 规则不成立。

磁化率是物质的宏观性质，而磁矩表现的是物质的微观性质。虽然电子及原子核都在不停地运动，但由于原子核质量大，运动速率远比电子小，所以可以不考虑由原子核运动所产生的磁矩（核磁子只有 Bohr 磁子的 1/1 836）。相反，电子运动所产生的磁矩则不可忽视。但一个电子所产生的磁矩很小。无法测定，所以只能先测定一定量的实物的磁化率，然后再根据有关公式计算出磁矩。

原子、离子或分子的磁性与电子的轨道运动及自旋运动有关。轨道运动产生轨道角动量和轨道磁矩，自旋运动产生自旋角动量和自旋磁矩。总角动量为 J，与磁矩有如下关系

$$\mu = g\mu_B \sqrt{J(J+1)} \tag{3-54}$$

在利用式(3-54)进行计算时，根据自旋-轨道相互作用的大小有不同的考虑方案。依此，可以对顺磁性离子作如下分类。

(1) 多重谱线分裂值很大(稀土型)

稀土离子的未成对 4f 电子受到外层的 5s 和 5p 电子的屏蔽，基本不受化合物中其他原子的影响，而且基态和激发态之间的能量差远大于动能，使电子处于基态，故它们严格遵守式(3-54)和式(3-51)。

(2) 中间大小的多重谱线分裂值

这种情况下分子在不同的能级上按玻耳兹曼方程分布。该类物质对 Curie 规则偏差较大。

(3) 多重谱线分裂值很小

这种情况下电子处于激发态。磁矩公式为

$$\mu = \mu_B \sqrt{4S(S+1)+L(L+1)} \tag{3-55}$$

$4S(S+1)$ 和 $L(L+1)$ 分别为自旋磁矩和轨道磁矩。此类离子服从 Curie 规则。

(4) 唯自旋型

第一系列过渡元素(Ti ⟶ Cu)离子未充满的 d 轨道裸露在最外层，没有其他电子层的屏蔽，因此周围配体的电场将其轨道磁矩完全“冻结”，只剩下自旋磁矩，其计算公式为

$$\mu = \mu_B \sqrt{4S(S+1)} = \mu_B \sqrt{n(n+2)} \tag{3-56}$$

式(3-56)称为唯自旋式，其中 n 表示未成对电子数目。唯自旋式是 S 态原子($L=0$)的特性。这种类型是最为常见的。

(5) 自旋成对型

由于配体的强配位场的作用使得中心金属的未成对电子配对，从而使其磁矩比自由离子的磁矩小许多。这也是一种较为常见的类型。

(6) 重原子型

由于第三系列过渡元素的核电荷很大，核的强电场作用于 d 轨道，使其 L 和 S 向量反向排列，抵消了一部分自旋磁矩，从而常常表现为配合物的磁矩比唯自旋磁矩理论值低。

2) 配合物的顺磁性

(1) 配位晶体场效应

作用于金属离子的配体产生的配位场的大小对配合物的磁性有很大影响。对于稀土元

素，由于中心离子的 f 电子与配体之间的相互作用极小甚至没有，因而处于理想的“磁稀释”体系。稀土离子的这一特点特别适用于磁分析。例如，在用分步法纯化稀土元素时，可由测定各步产物的磁化率来确定其纯度。

对于“自旋成对型”的顺磁性离子，配体的场强对磁性的影响最为显著。而对于唯自旋型顺磁性离子，配位场能“冻结”轨道磁矩，使其只剩下自旋磁矩和自旋角动量。

(2) Curie-Weiss 规则

前面讲到，当配合物中存在磁相互作用时，Curie 规则不能成立。但实际上，绝大多数的配合物中都有磁相互作用存在。这种顺磁性离子间的磁相互作用可分为两类，一种是直接的自旋-自旋交换相互作用，它是通过金属离子之间的直接金属键进行的；另一种是间接的自旋-自旋交换相互作用，这是桥联的金属离子通过桥联配体进行的，所以这种作用称为超交换相互作用。超交换相互作用是配合物磁性研究中较常见的，在存在超交换相互作用的情况下，配合物在比较高的温度范围内的磁化率服从如下的 Curie-Weiss 公式

$$\chi_A = \frac{c}{T-\theta} \tag{3-57}$$

这里 θ 为 Weiss 常数。

若加上与温度无关的顺磁性，则 Curie-Weiss 公式写为

$$\chi_A = \frac{c}{T-\theta} + N\alpha \tag{3-58}$$

随着温度的上升，磁性离子或原子间存在的铁磁性或反铁磁性相互作用会由于热能的影响达到一个极大点。对于铁磁性相互作用，该温度点称为 Curie 点或 Curie 温度，常以 T_c 表示；而对于反铁磁性相互作用，该温度点一般称为 Néel 点或 Néel 温度，常以 T_N 表示。当温度高于 T_c 或 T_N 时，磁性物质均表现为顺磁性，并服从 Curie-Weiss 规则。下面分别以图 3-48 和图 3-49 表示 $\theta > 0$ 和 $\theta < 0$ 的两种情况，来说明 θ、T_c 和 T_N 的物理意义。

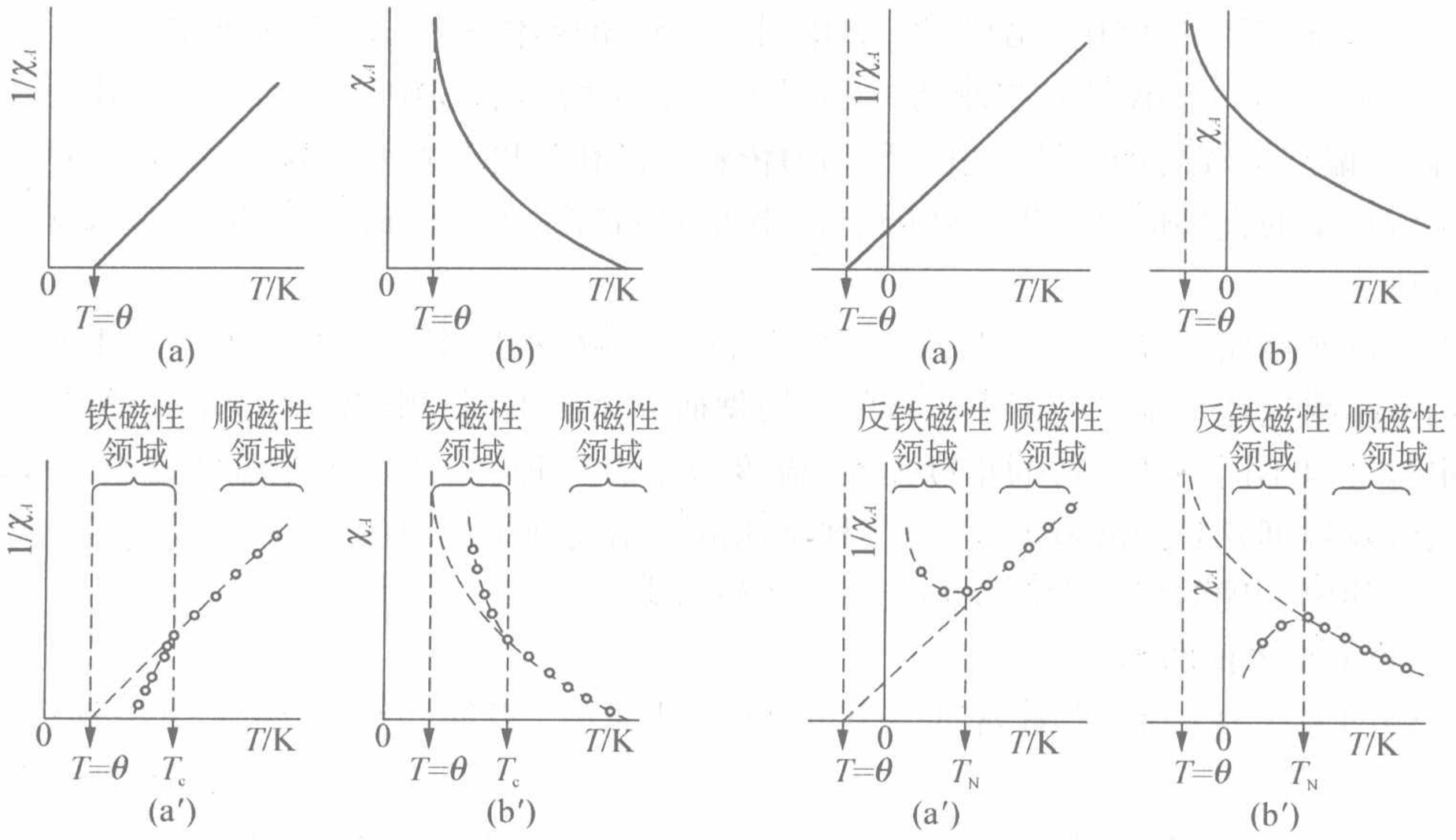


图 3-48　$\theta > 0$ 时 Curie-Weiss 规则

图 3-49　$\theta < 0$ 时 Curie-Weiss 规则

$\theta>0$ 铁磁性相互作用的场合，根据式(3-57)，当 $1/\chi_A=0$ 时，$T=\theta$。当 $\theta>0$ 时，如图3-48(a)所示，$T>0$ 的区域为一条与温度轴相交的直线。以实测结果作图，则图3-48的(a)和(b)分别为(a′)和(b′)。

$\theta<0$ 反铁磁性相互作用的情况与 $\theta>0$ 的情形相反，$1/\chi_A=0$ 的点处在 $T<0$ 的区域，如图3-49的(a)和(b)。图(a′)和(b′)为实测结果。

3.5.2 磁化率

1. 磁化率的理论计算公式

多核配合物的哈密顿(Hamilton)算符可表示如下

$$\hat{H}=-2\sum J_{ij}\,\hat{S}_i\cdot\hat{S}_j$$

而双核配合物的 Hamilton 算符则可表示为

$$\hat{H}=-2J_{12}\,\hat{S}_1\cdot\hat{S}_2$$

根据双核配合物的哈密顿算符可求出计算双核 Cu(Ⅱ)-Cu(Ⅱ) $\left(S_1=S_2=\frac{1}{2}\right)$ 体系的磁化率的理论公式

$$\chi_M=\frac{2N\beta^2g^2}{kT}\left[3+\exp\left(-\frac{J}{kT}\right)\right]^{-1}(1-\rho)+\frac{N\beta^2g^2}{2kT}\rho+N\alpha \qquad (3-59)$$

式中，χ_M 为分子磁化率；ρ 是不参与相互作用的不纯物质的比例；$N\alpha$ 为与温度无关的顺磁性；其他符号均具有通常意义。

2. 磁化率的测定

当样品放在磁场中时，由于磁感应，样品与磁场作用，用磁天平测出力的大小，即可计算出一定温度下样品的磁化率。Faraday 法和 Gouy 法均属于这种方法。但 Faraday 法不仅具有 Gouy 式磁天平的简便、快速、直观的特点，而且具备样品用量少，适用于各种磁性物质的测量等优点，而广泛应用于配合物、催化剂、合金、超导体等物质的磁性研究。

Faraday 法和 Gouy 法均要求将样品置于一个非均匀磁场中。一个移动力作用于样品上，使样品偏向于较高场区域。由于移动力依赖于磁化程度和场强梯度，所以该力的测量给出样品磁化率的直接信息。当温度低于 80 K 时进行样品的变温磁化率测定时，极少使用这两种方法。

由于过渡金属配合物一般在 100～200℃发生分解，磁化率的变温测定实际上是在极低温度到室温附近这个温度范围内进行的。根据研究目的不同，测定温度范围各异，因而相应的测定装置也不同。从设备的角度出发，温度范围有三种：一种是从室温到液氮温度，第二种是从液氮温度开始到液氦温度，第三种是从液氦温度到更低温度。第一种仪器设备简单，而第二种和第三种的仪器设备及测定技术比较复杂。

3. 测定结果的图示法

在用图来表现磁化率随温度变化的测定结果时，为便于解析物质的磁性，一般用(a) $1/(\chi_A-N\alpha)-T$，(b) χ_A-T 和(c) $\mu_{\text{eff}}-T$ 三种坐标方法作图。(c)最为常用，因为该种图和唯自旋值相比较，轨道角动量、自旋-轨道耦合等对磁矩的影响能较明显地表示出来。而(a)和(b)法的优点是能连续表示金属离子间的反强磁性相互作用。

1) $1/(\chi_A - N\alpha) - T$ 法示例

(1) $\theta > 0$ 的情况

在甲酸铜(Ⅱ)的水合物中，有二水合物和四水合物两种，而在甲酸铜(Ⅱ)无水化合物中，有青色、深蓝色和淡青色3种不同颜色的无水化合物。在上述这些化合物中，四水合物和深蓝色无水物的晶体结构已经解出。前者如图3-50所示，为anti-anti排列的Cu—O—C—O—Cu连接的层状结构，每个铜离子上有2个水分子配位形成八面体结构。深蓝色无水化合物的结构如图3-51所示。Martin等人合成了上述五种配合物，并在80～360 K温度范围内测定了它们的磁化率。图3-52为根据测定结果用$1/(\chi_A - N\alpha)$对T所作的图。二水合物及深蓝色无水物的Weiss常数为正值，说明这两种配合物中存在铁磁性相互作用。

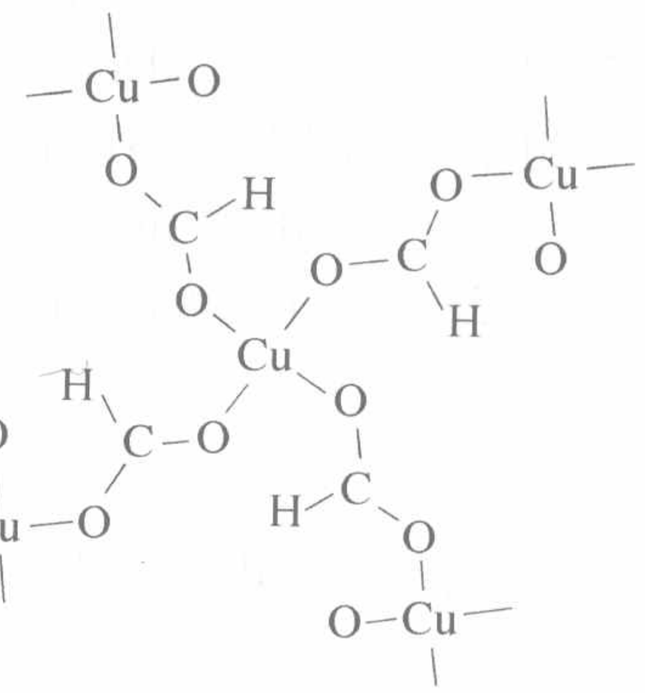


图3-50　四水合甲酸铜(Ⅱ)

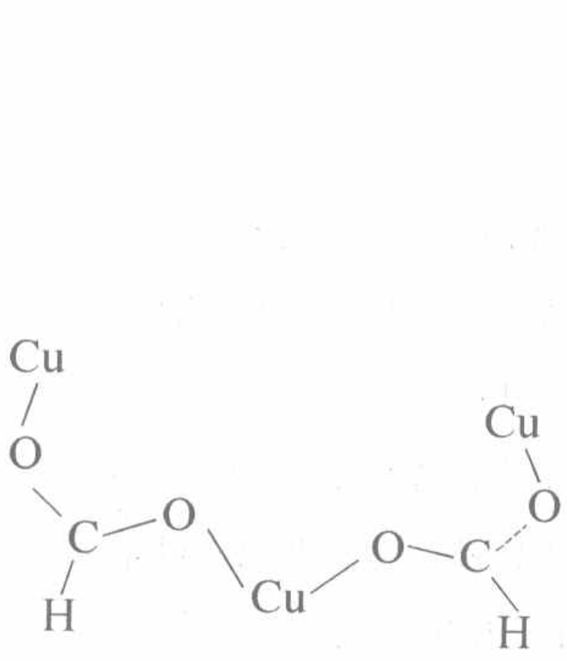


图3-51　无水甲酸铜(Ⅱ)

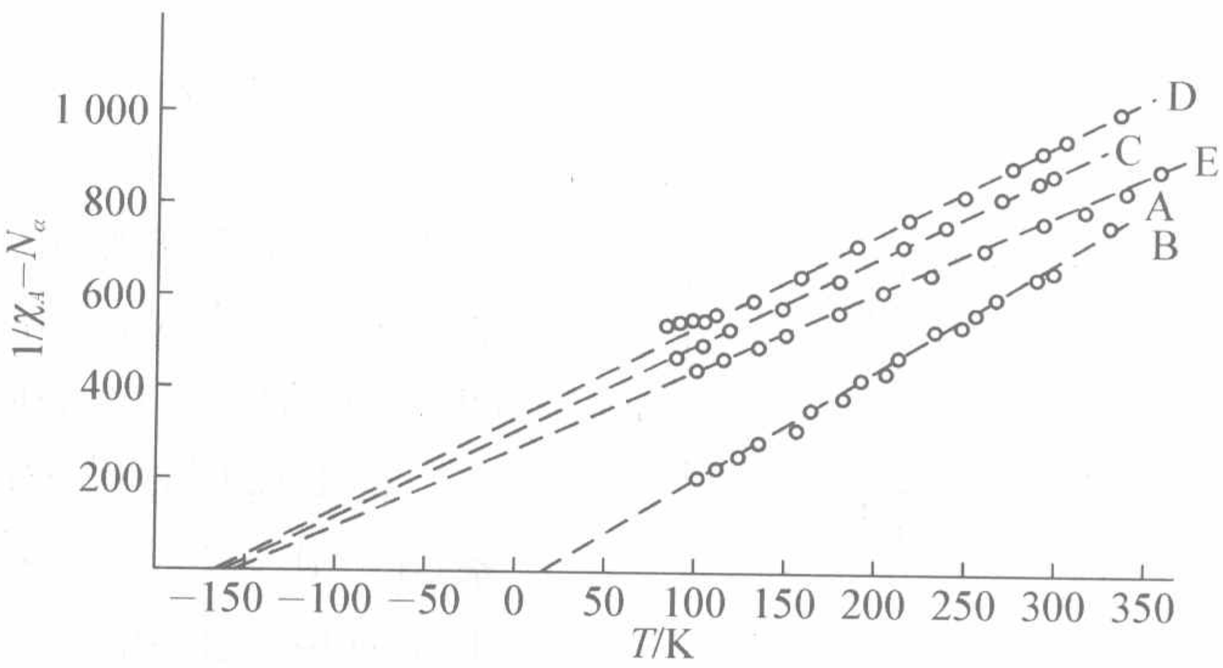


图3-52　变温磁化率测定结果

A:二水合甲酸铜;B:深蓝色无水甲酸铜;
C和D:青色和淡青色无水甲酸铜;E:四水合甲酸铜

(2) $\theta < 0$ 的情况

小林等测定了1.4～80 K的甲酸铜(Ⅱ)四水合物的磁化率随温度的变化。根据测定结果，约60 K时磁化率极大，并服从Curie-Weiss规则，Weiss常数θ约为−175 K，表明该配合物中存在反铁磁性相互作用。根据井上等人在4.2～300 K变温磁化率的测定结果，青色无水物为反铁磁性，而深蓝色为铁磁性。

2) $\chi_A - T$ 法示例

乙酸铜(Ⅱ)一水合物的磁性研究已有较长的历史，有人认为它是多核配合物磁性研究的开端。

3.5.3　金属离子间的超交换相互作用及理论模型

在由多原子配体桥联的双核及多核配合物中，由于磁性离子相距较远，金属-金属间直接自旋交换相互作用比通过桥联原子或离子进行的超交换相互作用弱得多，相比之下，对于配合物的磁性与结构二者之间关系的研究后者更为重要。

1. 金属离子间交换耦合的近似分子轨道理论模型

以共价键形式为基础，Anderson首次成功地建立了能够计算耦合金属对的能级次序的

超交换耦合近似分子轨道理论模型。后来，Kahn 对 Anderson 的模型加以完善，提出了更为有效的模型。该模型大致如下，对于一个 d^1-d^1（或 d^9-d^9）系统，每个中心金属离子上的未成对电子占据一个轨道（磁轨道），在没有相互作用的情况下，金属 A（M_A）周围的未成对电子主要集中在 M_A 上，同时部分地分布于周围任何桥联或端基配体上，对于 M_B 周围的未成对电子，情况同上。M_A 和 M_B 的相互作用产生两个分子状态，即自旋单重态和自旋三重态。两个状态的能量差为 J，而 J 可描述为两组分之和，即 $J = J_{AF} + J_F$，其中 J_{AF} 为负的反铁磁性项，J_F 为正的铁磁性贡献。该模型假设 J_{AF} 大于 J_F。J_{AF} 和 J_F 值可分别表示如下

$$J_{AF} = -2S(\Delta^2 - \delta^2)^{\frac{1}{2}}, \quad J_F = 2j$$

式中，S 为两个磁轨的重叠积分；j 为两个电子的交换积分。定义两个磁轨间的重叠密度为

$$\rho(i) = \phi_A(i)\phi_B(j)$$

则 S 和 j 可分别表示为

$$S = \int_{space} \rho(i)\,d\tau_i$$

$$j = \int_{space} \frac{\rho(i)\rho(j)}{r_{ij}}\,d\tau_i\,d\tau_j$$

对于 $S=1$ 的状态，由磁轨组成的两个分子轨道 ψ_A 和 ψ_B 的能量差表示为 Δ，δ 为 ϕ_A 和 ϕ_B 磁轨间能量差（见图 3-53）。很明显，若 $M_A = M_B$，则 $\delta = 0$，此时 $J_{AF} = -2\Delta S$。

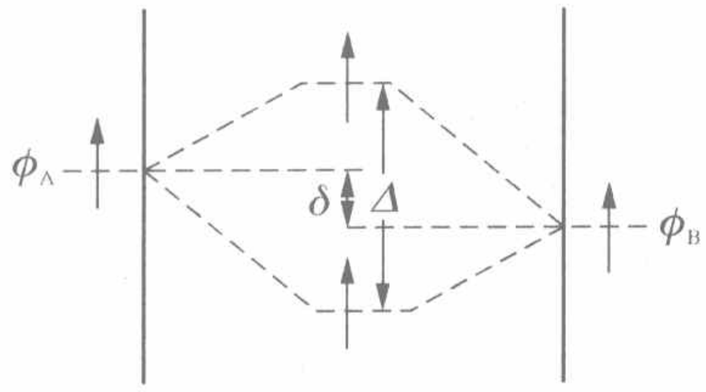


图 3-53　Δ 和 δ 的定义

根据模型假设，有两种简单情况，其一是在二电子体系（d^1-d^1，d^9-d^9）中，当 M_A 和 M_B 的磁轨相对取向不利于任何相互作用时，ρ 可以忽略，此时 $J_{AF} = J_F = 0$。在这种情况下，双核配合物的磁性质与单核配合物的磁性质完全相同。当然这种情况对于磁交换相互作用的研究没有意义；第二种简单情况是当 $\rho \neq 0$ 而 $S = 0$ 时，$J_{AF} = 0$，此时 $J = J_F$，体系为铁磁超交换相互作用，这种情况对应于相互作用的磁轨正交化。磁轨的正交化导致 $\Delta = 0$。

在多原子桥联多核配合物中，J_{AF} 占绝对优势是最为常见的情况。该近似分子轨道理论模型可以半定量地解释一系列双核配合物的磁性质，也能用于更为复杂的桥联结构。

在 Cu—X_2—Cu 平面骨架（$X = OH^-$、F^-、Cl^-、N_3^-、OR^-）中有导致偶然正交的因素。属于 $d_{x^2-y^2}$ 金属轨道的两个磁轨可以转化为 C_{2v} 点群的 B_1 不可约表示。若忽略端基配体，它则描述每个 Cu（Ⅱ）周围的区域对称性。这两个区域对称性为 B_1 的磁轨，可以组成与 CuN_2O_2 骨架镜面垂直的具有 $B_{2u}(\psi_s)$ 和 $B_{1g}(\psi_A)$ 对称性的两个分子轨道。当桥键角为某一指定值 ϕ_0 时，两个分子轨道偶然简并，此时，$J_{AF} = -2\Delta S = 0$。当 $\phi > \phi_0$ 时，B_{2u} 轨道能级较低，而当 $\phi < \phi_0$ 时，B_{2u} 轨道能级则较高（见图 3-54）。当 $X = OH^-$ 时，理论计算该 Cu—

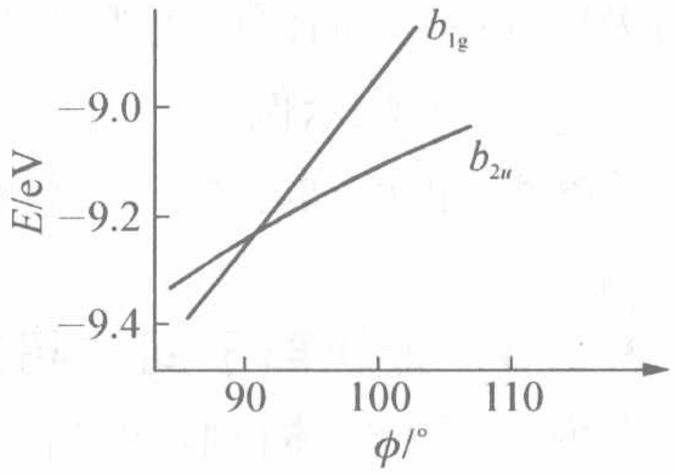


图 3-54　（μ-OH）双核 Cu（Ⅱ）配合物的平面骨架中 b_{1g} 和 b_{2u} 能量随 ϕ 变化的关系曲线

OH—Cu 桥键角 ϕ_0 为 90°，实验测定 $\phi_0 \approx 97.5°$。当 $\phi > 97.5°$ 时，J_{AF} 组分占优势，配合物出现反铁磁性相互作用；当 $\phi < 97.5°$ 时，$J > 0$，J_F 占优势，配合物表现出铁磁性相互作用；当 $\phi \ll 90°$ 时，金属-金属直接相互作用显得更重要，但这种情况很少，因为桥键角 ϕ 的大小受空间因素等的制约。桥联 Cl^- 比桥联 OH^- 的电负性大，因此在含有离子 $Cu_2Cl_6^{2-}$ 的配合物中，根据理论模型推算 ϕ_0 约为 92°，而实验测得 $\phi_0 \approx 94°$，说明该理论模型比较接近实际。对于有 OH^- 和 N_3^- 混合桥联的配合物 $[Cu_2(tmen)_2(N_3)(OH)][ClO_4]_2$，该理论模型也能给予较满意的解释。该配合物的 Cu—O—Cu 和 Cu—N—Cu 桥键角 ϕ 分别为 102.5°和 95.7°，从 ϕ 值判断该配合物应表现出反铁磁性相互作用，但事实上，该配合物表现出较强的铁磁性相互作用（$2J \approx 200\ cm^{-1}$），并且观察到稳定的自旋三重态基态。这是由于当 ϕ 处于 90°和 110°之间时，对于 $X = N_3^-$ 桥基，Δ 值较小，J_{AF} 近似于零，铁磁贡献占较重要地位。

草酸根桥联的双核 Cu(Ⅱ)配合物是研究磁性多金属分子工程的一个重要模拟化合物。在配合物 $[Cu_2(C_2O_4)_2(terpy)]$（terpy 为联三吡啶）中，$-2J = 94.40\ cm^{-1}$，在配合物 $[Cu(oxpn)Cu(phen)](ClO_4)_2$ 中，$J = -462.92\ cm^{-1}$。以上两个配合物中的 Cu(Ⅱ)—Cu(Ⅱ)间的反铁磁性超交换相互作用均可利用 Kahn 的上述理论模型得到解释。

2. 超交换相互作用机理的 AGK 理论

AGK 超交换相互作用机理理论模型是在 Krames 和 Anderson 等人的早期工作基础上发展而成的。该理论以化学键为研究对象，化学工作者比较容易接受。另外，该理论不仅适用于简单配合物体系，而且适用于多核配合物及多原子配体桥联配合物等复杂配合物体系。

AGK 理论模型的自旋耦合机理如图 3-55 所示。夹在 M_1 和 M_2 中间的原子或离子 X 上有一对电子，假定 M_1 上的未成对电子自旋向上，那么 X 上的自旋向下的部分电子向 M_1 的未成对电子占据的 d 轨道移动，结果造成 X 上的电子对占据的轨道中自旋向上部分填满了，而自旋向下的轨道由于电子向 M_1 的部分移动而空位。因此，X 上的自旋向上产生了激发态，若它与 M_2 上的未成对电子相互作用，总的结果就是 M_1 和 M_2 的自旋交换相互作用。在这种情况下，为允许电子转移，供给电子的 X 上的轨道和接受电子的 M_1 上的轨道必须是非零重叠，而且电子移动遵循 Pauli 排他律。

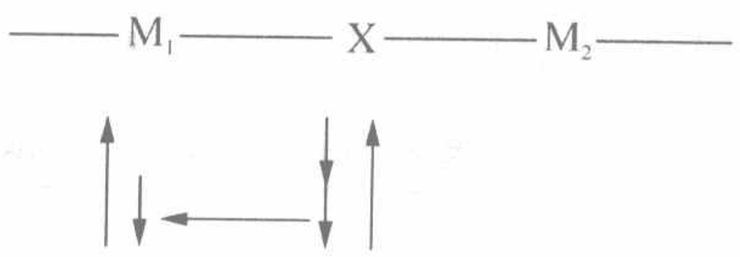


图 3-55　AGK 理论模型的自旋耦合

一般而言，轨道 ϕ_i 和 ϕ_j 间为非零重叠，并且电子转移满足 Pauli 排他律时，两个轨道间发生反平行自旋相互作用（表现为反磁性相互作用），这意味着 ϕ_i 和 ϕ_j 间产生电子转移和弱小共价键。此种状态表示为 $\phi_i // \phi_j$。正交轨道 ϕ_i 和 ϕ_j 间发生自旋平行相互作用（表现为磁性相互作用），该状态表示为 $\phi_i \perp \phi_j$。

电子对占据的 p 轨道或 s 轨道参与相互作用时，自旋反平行的电子对分别与邻近轨道上的自旋电子相互作用。另外，交换相互作用途径（简称交换途径）上有杂化轨道的场合，多数情况下，一个轨道仅分配一个自旋电子。由于轨道重叠与正交性有关，金属离子的电子状态（d 层电子数、自旋自由或自旋成对、配位形式等）和桥联原子的状态（有无轨道杂化、杂化的形式）是决定超交换相互作用性质的重要因素。另外，交换相互作用途径不止一个，一般都是由数个轨道相互作用而产生的。根据轨道的对称性，这些交换途径可分为 σ 途径和 π 途径两种类型。

M—X—M 桥键角 ϕ 可以从 180°到小于 90°角。下面为 180°交换相互作用机理的一个

例子。d^3-d^3 型(反强磁性相互作用,一个反磁性阴离子 X 桥联的 2 个六配位八面体型磁性离子 M_1 和 M_2 结构),反强磁性相互作用比磁性相互作用更强,认为 d^3-d^3 型配合物($\phi=180°$)应为反强磁性相互作用。

3.5.4 桥键角与超交换相互作用的关系

根据 AGK 理论,一个桥联原子连结的两个金属离子所形成的桥键角可以从 180°曲折到 90°,交换相互作用的机制也随着桥键角 ϕ 的变化而发生质的变化。因此,确认磁交换相互作用与 ϕ 的关系是证实超交换相互作用的方法之一。

二(μ—OH)双核 Cu(Ⅱ)配合物$[CuL(OH)]_2^{2+}$(L 为双齿配体)是目前最透彻地确定了结构参数与两个金属中心离子间交换耦合符号和数值相互关系的配合物体系。迄今为止,至少有数十种此类配合物得到结构与磁性相互关系的研究。通过综合研究,得到了单一三重态能量差 $2J$ 值与 Cu—O—Cu 桥键角 ϕ 和 Cu—Cu 键距 R_{Cu-Cu}之间的线性关系。

研究结果表明,这些配合物的 $2J$ 值在 $-509\sim+172\ cm^{-1}$,相应的 ϕ 角在 95.6°~104.1°。

从表 3-11 中数据可知,此类配合物的交换能$|2J|$值随着金属-金属间距离的增长而增加。若 Cu(Ⅱ)—Cu(Ⅱ)间相互作用是由 d 轨道的直接重叠而产生的,那么相互作用的强度应随 R_{Cu-Cu}的增长而减弱,因此,此类配合物存在的磁交换相互作用是通过桥联羟基进行的超交换相互作用,$\phi=97.5°$ 是磁相互作用符号的转折点(即 $\phi_0=97.5°$)。$2J$ 值与 R_{Cu-O}及 Cu(Ⅱ)离子周围的配位环境的关系也值得注意,显示出反强磁性相互作用的配合物的 R_{Cu-O}比显示出强磁性相互作用的配合物的 R_{Cu-O}短,说明除桥键角 ϕ 外,R_{Cu-O}对交换积分也有较显著的影响。

表 3-11 二(μ—OH)双核 Cu(Ⅱ)配合物的结构参数与磁交换相互作用数据

配 合 物[a)]	ϕCu—O—Cu/°	$2J/cm^{-1}$	R_{Cu-Cu}/Å	$R^{b)}_{Cu-O}$/Å
$(Cu(tmen)(OH))_2Br_2$	104.0	−509	3.000	1.902
$(Cu(teen)(OH))_2(ClO_4)_2$	103.0	−410	2.978	1.903
β-$(Cu(dmaep)(OH))_2(ClO_4)_2$	100.4	−201	2.935	1.910
$(Cu(eaep)(OH))_2(ClO_4)_2$	99	−130	2.917	1.916
$(Cu(bpy)(OH))_2SO_4\cdot5H_2O$	97	48	2.893	1.94
$(Cu(bpy)(OH))_2(ClO_4)_2$	96.6	93	2.870	1.92
$(Cu(bpy)(OH))_2(NO_3)_2$	95.6	172	2.847	1.922
α-$(Cu(dmaep)(OH))_2(ClO_4)_2$	98.4	−10	2.938	1.942

a) α 型结构与 β 型结构磁相互作用差别较大的主要原因可能是由于 R_{Cu-O}的不同。另外,两种结构中 Cu(Ⅱ)离子配位环境不同,α 型结构为六配位,而 β 型结构为五配位;

b) 桥联羟基氧与 Cu(Ⅱ)键距。

3.5.5 羧基桥联双核 Cu(Ⅱ)配合物与超交换相互作用

含有 4 个羧基桥联结构的类似乙酸铜(Ⅱ)单水合物的双核 Cu(Ⅱ)配合物,由于其特殊的结构及 2 个 Cu(Ⅱ)中心离子间的显著反强磁性相互作用,人们对其进行了深入广泛的研究,并有大量文献报道。部分此类配合物的结构与磁性的关系见表 3-12。

表 3-12　$Cu_2(R\cdot CO_2)_4\cdot 2L$ 的结构参数与磁性

编　号	1	2	3	4	5	6[a)]	7[a)]	8	9	10	11	12[b)]	13[b)]
R	H	H	H	CH_3	CH_3	CH_3	CH_3	CH_3	CF_3	CCl_3	CH_3	C_6H_5	C_6H_5
L	NCS	尿素	二噁烷	H_2O	NCS	吡啶	吡啶	喹啉	喹啉	2-Cl-P_y	PPH_3	PPH_3	吡啶
平均键距/Å													
Cu—Cu	2.716	2.657	2.58	2.614	2.643	2.630	2.645	2.642	2.886	2.766	—	—	—
Cu—O	1.983	1.95	1.96	1.967	2.03	1.98	1.96	1.93	1.972	1.957	—	—	—
平均桥联长度(Cu—O—C—O—Cu)/Å													
	6.45	6.45	6.40	6.45	6.54	6.44	6.42	6.43	—	6.36	—	—	—
交换相互作用强度													
$-2J(cm^{-1})$	485	440～520	552	300	305	～325	～325	320	310	217	365		

a) 6 单斜晶系，7 正交晶系；

b) $12\mu_{eff}=1.55\mu_B(281\ K)$，$13\mu_{eff}=1.3\mu_B(281\ K)$。

根据表 3-12 中数据，可以看出此类配合物的结构与磁性之间的关系如下。

当 R 基团相同时(尤其当 R 为烷基时)，J 值基本相近 ($-2J\approx 300\ cm^{-1}$，$\mu_{eff}\approx 1.4$B. M.)。

与二(μ-OH)双核 Cu(Ⅱ)配合物不同，此类配合物的 $R_{Cu—Cu}$，$R_{Cu—O}$，$R_{Cu—O—C—O—Cu}$ 与 J 值之间没有简单的线性关系，尤其是对于甲酸铜(Ⅱ)双核配合物更是如此。

将表 3-12 中的配合物 1 和配合物 5 比较，将配合物 9 和配合物 4 比较，发现相比较的配合物中，$R_{Cu—Cu}$ 较长的磁性相互作用反而更强，这说明在这些配合物中，超交换相互作用占优势。但不能完全否定 Cu(Ⅱ)—Cu(Ⅱ)直接键合的相互作用。目前仍认为此类配合物中 Cu(Ⅱ)—Cu(Ⅱ)直接键合是磁交换相互作用的基本因素。

6-氨基嘌呤及其相关衍生物的 Cu(Ⅱ)双核配合物具有乙酸铜(Ⅱ)单水合物结构型的桥联结构，$R_{Cu—Cu}=3$Å，因此认为实际上不存在直接的 Cu(Ⅱ)—Cu(Ⅱ)键合，观察到该配合物为反强磁性相互作用 ($-2J=210\sim 280\ cm^{-1}$)。

已知在配合物$[Cu_2(RCO_2)_4(L)_2]$中，当 L 为苯胺时，$|J|$一般为通常值的 1/3 左右。L 为对-甲苯胺时，单晶结构分析表明，Cu(Ⅱ)与 Cu(Ⅱ)离子间仅有两个羧基桥联，$R_{Cu—Cu}=3.2$Å，$-2J=105\ cm^{-1}$，这说明在该配合物体系中，当桥联羧基减少时，配合物反强磁性相互作用减弱。

渡边直文等人研究了配合物$[Cu(RCO_2)(phen)(NO_3)\cdot 3(H_2O)]_2$(R═H 或 CH_3)的结构与磁性质。该配合物 Cu(Ⅱ)与 Cu(Ⅱ)之间有两个羧基桥联，R═H 时，$-2J=125\ cm^{-1}$，$\mu_{eff}=1.72$B. M. (295 K)；R = CH_3 时，$-2J=86\ cm^{-1}$，$\mu_{eff}=1.77$B. M. (295 K)。$|J|$值比通常值减少$\frac{1}{2}$到$\frac{3}{4}$。以上结果表明在此类配合物中通过羧基桥联进行的超交换相互作用占优势。

3.5.6　配合物磁性研究的其他例子

综合前面所讲的内容，配合物磁性的研究主要有两个方面的应用：第一，用于区分配合物的键型，将实测的磁矩值与按自由离子唯自旋式计算得到的理论磁矩值相比较，若二者相近，则配合物为外轨型(高自旋)配合物，若二者相差较大，并且实测值相对较小或为零，则配

合物为内轨型(低自旋)配合物;第二,推断配合物的立体构型,对于八面体或四面体配合物,凡电子组态为 T_{2g}^1、T_{2g}^2、T_{2g}^4和 T_{2g}^5的都有轨道磁矩,而电子组态为 T_{2g}^3和 T_{2g}^6的则无轨道磁矩,这是因为,轨道角动量对轨道磁矩有无贡献,取决于外磁场改变时电子能否自旋平行地在不同轨道之间再分配,这种分配必须在对称性相同的能级之间进行。在八面体场中,d 轨道分裂成两个能级组,即 T_{2g}轨道和 E_g 轨道。这两种能级由于轨道对称性不同,所以电子不能在其间再分配。但 3 个 T_{2g}轨道对称性相同,所以它们对轨道磁矩有贡献。但当 3 个轨道各有一个电子占据时,这种再分配不能进行,因此半满的 T_{2g}^3轨道电子磁矩也被"冻结"。如 T_{2g}^4,因为对同一自旋方向的电子来说还有两个空轨道,所以能对轨道磁矩做出贡献。而对于 E_g 轨道,因为这两个简并轨道形状不相同,所以对轨道磁矩没有贡献。因此高自旋八面体的Co(Ⅱ)和四面体的 Ni(Ⅱ)配合物中有轨道磁矩的贡献,而八面体的 Ni(Ⅱ)和四面体的 Co(Ⅱ)则没有轨道磁矩的贡献。这样就能根据磁性的测定结果来区分 Co^{2+}及 Ni^{2+}配合物的立体化学构型。例如,实测两种 Co^{2+}(d^7)离子配合物的磁矩分别为

$[Co(H_2O)_6]^{2+}$　　粉红色　　$\mu_{eff} = 4.8 \sim 5.2$B. M.

$[CoCl_4]^{2-}$　　蓝色　　$\mu_{eff} = 4.3 \sim 4.7$B. M.

H_2O 和 Cl^- 均为弱场配体,以上两个配合物都应是高自旋的外轨型配合物,二者均有 3 个未成对电子。按唯自旋式计算,磁矩应为 3.87B. M.,实验值与理论值的偏差较大。根据上述讨论,可以推断粉红色的钴是八面体型配合物,而蓝色的则是四面体型配合物。

除了上述两种应用外,配合物磁性研究还可用于磁化学分析等。

通过测定过渡金属配合物的磁化率,可以确定金属离子的未成对电子数。为了精确计算,必须考虑影响磁化率的各种因素。另外,通过测定磁化率不能直接确定未成对电子所处的位置。因此为了弄清配合物中金属离子的电子状态,要在很宽温度范围内进行配合物的磁性研究,并且有必要与其他的研究手段所得到的结果合并起来综合分析。

习题

1. 你认为过渡金属配合物的电子光谱是如何产生的?试简述你的认识。
2. 配体内部的电子光谱有哪几种类型?它们各自对应的有机分子是哪些?
3. 配位场光谱是如何产生的?它有哪些特点?
4. 自由离子光谱项是如何推算的?试举一例进行推算,并写出推算过程。
5. 能级图有哪几类?它们的用途分别是什么?各有哪些优缺点?
6. 核磁共振的基本原理是什么?核磁共振谱是如何应用在配位化合物中的?
7. EPR 主要用来研究哪些物质?过渡金属配合物 EPR 的特点有哪些?
8. X 射线衍射是如何应用在配位化学中的?试举一例进行说明。
9. 你认为应如何研究配合物的磁性?试简述你的认识。

第 4 章　生物体系中的配合物

现代配位化学的研究领域已远远超出了纯无机化学的范围，它涉及有机化学、催化机理、物质结构、化学键理论以及生命现象中一系列与金属离子有关的重要问题，形成了金属有机化学、配位催化、配位场理论以及生物无机化学等新的、充满活力的边缘学科。同时配位化学还在抗癌、杀菌、抗风湿、治疗心血管病等重要药物的研制以及其他国民经济的许多重要领域中，得到了广泛的应用。

4.1　生命过程中的配位化合物

4.1.1　生物体内的各种酶

生物体内的锌参与许多酶的组成并使酶表现活性。已报道的锌酶有 300 多种，如羧肽酶 A 和碳酸酶等。当人体缺锌时，许多酶的活性降低，引起有关代谢紊乱，可以使人体发育和生长受阻、厌食、影响生殖等。铜在人体中的含量仅次于铁和锌，它是细胞素、氧化氢酶、过氧化氢酶、酪氨酸酶、单胺氧化酶、超氧化物歧化酶及抗坏血酸等的活性组分。其中酪氨酸酶用于形成黑色素、皮肤染色素，遗传性的缺乏酪氨酸酶会导致白化病。钴配合物最典型的例子是维生素 B_{12}，又名钴胺素。由于它在治疗恶性贫血症方面效果显著，因而引起人们的极大关注。除此之外，铁、锰、钼、铬、镍、钒等都以金属酶的形式存在，参与各种代谢过程。近几年来，人们对微量元素硒非常关注。硒是心肌和肝内一种过氧化物酶（谷胱甘肽过氧化物酶）的组成部分。这种酶催化氧化还原反应，该反应使过氧化氢和不饱和脂肪酸的过氧化物消耗，保护了血红蛋白，使之免受过氧化氢的氧化。缺硒的红细胞丧失了保护效能，是由于酶缺乏硒作为激活剂。值得注意的是，硒的生物功能与它的浓度有关，每克红细胞中含硒 0.1 μg 是有益的，而超过 10 μg 则可引起癌症；与之相反，缺硒会导致以心肌变性坏死和纤维化为主要表现的克山病，采用服亚硒酸钠进行治疗，发病率可大幅度下降。

4.1.2　生物体内的蛋白质

铁是血红蛋白和肌红蛋白的组成成分，在体内参与氧的运输和储存；它也是细胞色素的组成成分，参与氧的利用。铁在血红蛋白、肌红蛋白和细胞色素分子中都以 Fe^{2+} 与原卟啉环形成配合物的形式存在。血红蛋白中的亚铁血红素的结构是血红蛋白（Hb），它与氧合血红蛋白（HbO_2）之间存在着可逆平衡（$Hb + O_2 \rightleftharpoons HbO_2$），血红蛋白起到氧的载体作用。另一类铁与含硫配体键合的蛋白称为铁硫蛋白，也称为非血红素蛋白。所有铁硫蛋白中的铁都是可变价的，所以主要功能是电子传递体，它们参与生物体的各种氧化还原作用。锰以 Mn^{2+} 和 Mn^{3+} 存在于体内，大部分以结合状态的金属蛋白质存在于肌肉、骨骼、肝脏和血液中，它主要参与造血过程，影响血的运输和代谢。

4.2 配位化合物在医药方面的应用

4.2.1 金属配合物作为药物

有些具有治疗作用的金属离子因其毒性大、刺激性强、难吸收性等缺点而不能直接在临床上应用。但若把它们变成配合物就能降低毒性和刺激性，利于吸收。如柠檬酸铁配合物可以治疗缺铁性贫血；酒石酸锑钾不仅可以治疗糖尿病，而且和维生素 B_{12} 等含钴螯合物一样可用于治疗血吸虫病；博莱霉素自身并无明显的亲肿瘤性，与钴离子配合后其活性增强；阿霉素的铁、铜配合物比阿霉素更易被小肠吸收，并透入细胞；在抗菌作用方面，8-羟基喹啉和铜、铁各自都无抗菌活性，它们间的配合物却呈明显的抗菌作用；镁和锰的硫酸盐、钙和钙的氯化物可使四环素对金黄色葡萄球菌、大肠杆菌的抗菌活性大增；在抗风湿炎症方面，抗风湿药物（如阿司匹林及水杨酸衍生物等）与铜配合后疗效大增。$(HN_3)_{16}(S_8W_{20}O_{80})\cdot 30H_2O$ 及 $(NaSb_7W_{21}O_{86})^{18-}$ 等具有抗病毒及抗癌作用，这引起了科学家的极大兴趣；顺式铂钯配合物具有抗癌作用；一些铁配合物可作为抗病毒剂。

4.2.2 配体作为螯合药物

许多配体能有选择地与有毒金属或类金属离子（如砷、汞）形成水溶性螯合物，经肾脏排出而解毒。因此，含此类配体的合剂称为解毒剂，这是近年来迅速发展起来的治疗药物。常用解毒剂如二巯基丙醇，可从有机体内排出砷、汞、铝、钒、镉、锑、金、铅、铋等金属。

Ca-EDTA 治疗铅中毒是利用其稳定性小于 Pb-EDTA 的稳定性，Ca^{2+} 可被 Pb^{2+} 取代而成为无毒的可溶性的 Pb-EDTA 螯合物经肾脏排出。除上述两种外，二巯基丁酸（DMSA）具有良好的耐受性，副作用缓和，对血铅和尿铅等有明显作用，被广泛用于治疗铅、汞和砷中毒。缺铜会引起贫血症，但积累过多又会导致 Wilson 氏病（即肝豆状变性），临床口服青霉胺（$H_3CCCH_3SHCHNH_2COOH$），它与铜形成稳定的螯合物被排出体外。*N*-乙酰基-D-青霉胺，毒性更小，口服还可用于钋、铜、钨的促排。对于放射性核素，DTPA、EHDP 等螯合剂具有优良的亲和性，尤其表现在对锕系、镧系金属元素有良好的促排效果。

4.2.3 配合物用作抗凝血剂和抑菌剂

加少量 EDTA 的钠盐或柠檬酸钠可螯合血液中的 Ca^{2+}，防止血液凝固，有利于保存。此外，因为配体能与细菌所必需的金属离子结合成稳定的配合物，防止生物碱、维生素、肾上腺素等药物被细菌破坏而变质，所以通常也称 EDTA 为这些药物的稳定剂。

4.2.4 配合物在临床检验和生化实验中的应用

利用配合物反应生成具有某种特殊颜色的配离子，根据不同颜色的深浅可进行定性和定量分析。例如，测定尿中铅的含量，常用双硫腙与 Pb^{2+} 生成红色螯合物，然后进行比色分析；而 Fe^{3+} 可用硫氰酸盐和其生成血红色配合物来检验。

人类每天除需要摄入大量的空气、水、糖类、蛋白质及脂肪等物质外，还需要一定量的“生命金属”，它们是构成酶的活性中心的重要组成部分。“生命金属”过量或缺少，或污染金属元素在人体内大量累积，均会引起生理功能的紊乱而致病，甚至死亡。因此，配位化学在医药方面越来越显示出其重要作用。

4.3　金属配位离子在生物体中的作用

4.3.1　参与生物体内的氧化还原过程

某些过渡金属离子具有可变的氧化数，它们作为酶的活性中心时可以与底物发生电子的交换作用，从而催化底物的氧化与还原。铜和铁是两种最重要的金属元素，它们以自身所具有可变氧化态和广泛的可配位作用在生命体系中发生着十分重要的作用，两者都参与呼吸过程的反应。例如，血红蛋白和肌红蛋白中的铁、血蓝蛋白中的铜都是氧载体。铁是各种细胞色素体、过氧化物酶的组成成分，它们都是含卟啉环结构的酶。另外，铁氧化还原蛋白是一种相当重要的非高铁血红素蛋白的复合体，它常存在于绿色植物的叶绿体中，且为光活化叶绿素分子的最初的电子受体。

血蓝蛋白是一种铜蛋白，存在于软体动物血液中作为氧载体。血浆铜蓝蛋白也是一种铜蛋白，是生物体内一种重要的氧化酶，生物体内的对苯二胺、抗坏血酸以及亚铁等都可被其催化氧化。无论是作为氧载体还是作为氧化酶，在它们发生生物学作用过程中，肯定要在金属蛋白或金属酶与底物之间发生电子的转移。因此在变价金属蛋白或金属酶的研究中，确定活性中心上金属离子的氧化态本身就是一个很重要的工作。

钼也存在于多种氧化还原酶中。在自然界的氮循环中，钼与硝酸盐的还原密切相关。在硝酸盐的还原过程中，钼由+5上升为+6氧化态。

应当提及的是，某些没有可变氧化态的金属的金属酶也可催化生物体内降解或氢转移反应。有时没有可变氧化态的金属离子对具有可变氧化态的金属离子的催化作用具有协同作用。例如，铜-锌超氧化物歧化酶(Cu-Zn SOD)对超氧阴离子自由基的催化歧化作用，主要是在铜结合部位进行，在作用过程中，锌离子起到了结构调整的作用。

4.3.2　作为 Lewis 酸

金属离子与配体配位时能够接受电子对而起 Lewis 酸的作用。从电子效应来说，在配键的形成过程中，金属离子对配位原子施加的静电场产生影响，引起了后者电子云分布的改变，促使配体分子中的一个键或若干个键发生活化。金属离子的这种极化作用可近似地看作与其离子势(Z/r)有关，显然，半径小而带有高电荷的离子将具有较大的 Lewis 酸催化活性。许多生物体内为金属酶催化的反应也可被简单的水合金属离子所催化。例如，酶催化的草酰乙酸脱羧反应是细胞中营养物进行生物氧化的一个重要反应，它可用第一过渡系列的金属离子催化，如图4-1所示。反应中形成的酮式配合物(a)具有催化活性，金属离子对羰基的极化引起配体内部电子的转移，导致 C—C 键的断裂而放出 CO_2，反应产物为烯醇式螯合物(b)，其结构与对应的草酸根配合物(c)很相似。过渡金属离子形成配合物的稳定

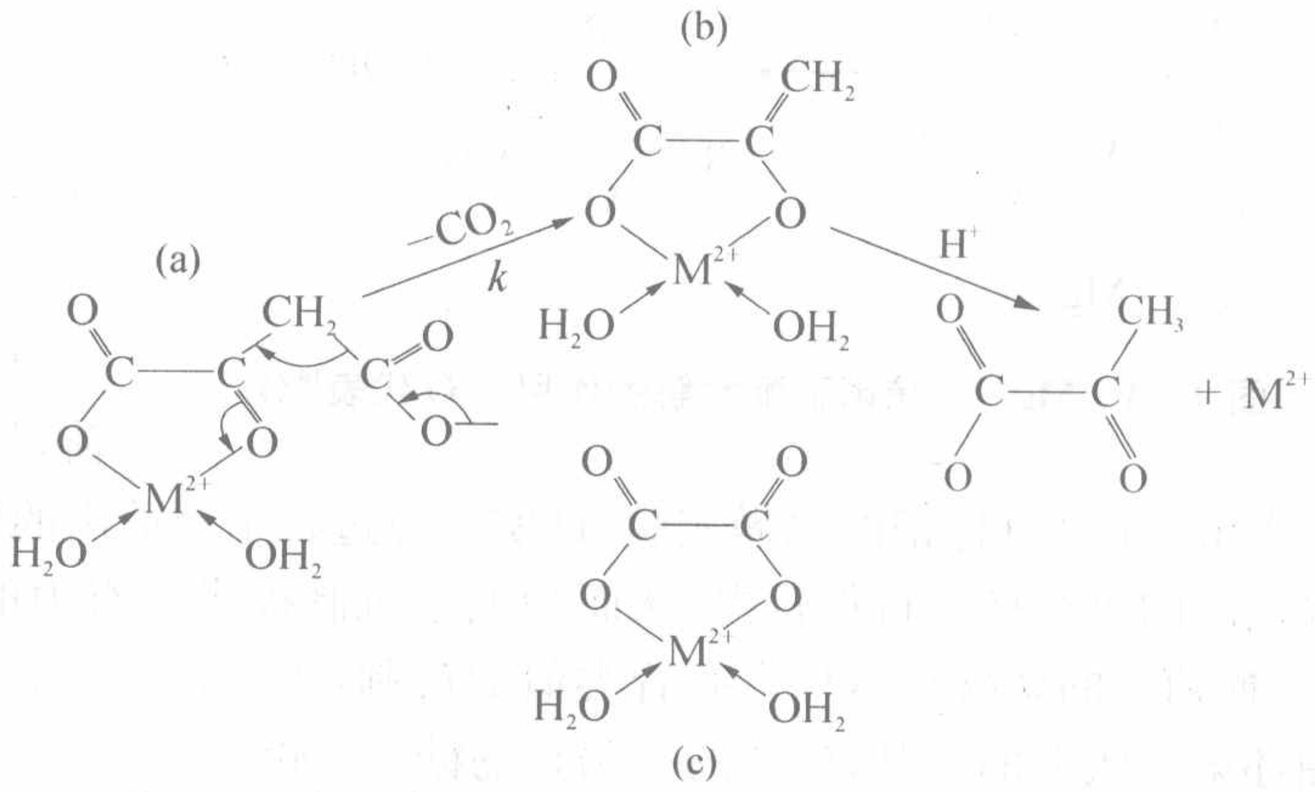


图4-1　金属离子对草酰乙酸脱羧反应的催化作用机制

性，除了与离子势有关外，还应考虑配体场稳定化能，这些因素的综合影响使二价金属离子配合物稳定性的递变有着以下的顺序

$$Mn^{2+} < Fe^{2+} < Co^{2+} < Ni^{2+} < Cu^{2+} > Zn^{2+}$$

上述脱羧反应的速率常数与对应的草酸根配合物的生成常数呈线性关系(见图 4-2)。这个事实表明，反应过程中配合物(b)越易形成，则脱羧反应速率越快，即金属离子作为 Lewis 酸的催化活性也越大。

有关的 k 和 $\lg K(MC_2O_4)$ 等数据列于表 4-1 中。

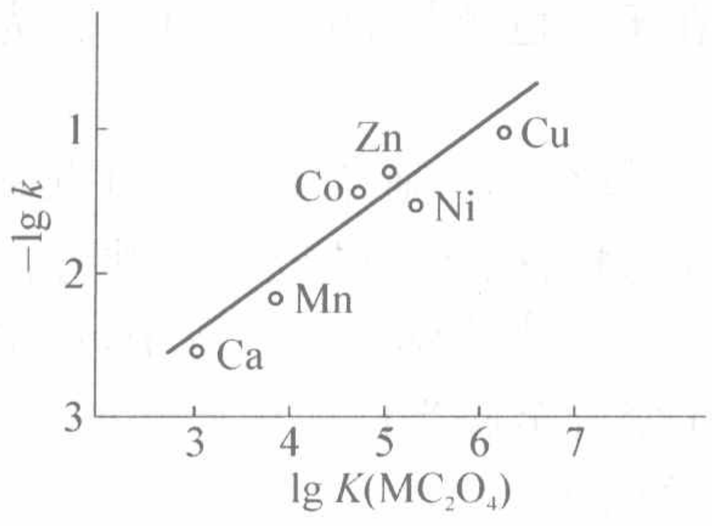


图 4-2　草酰乙酸配合物的脱羧速率常数和草酸根配合物的生成常数的关系

表 4-1　草酰乙酸金属配合物的脱羧速率常数和相应草酸根配合物的生成常数(37℃，$I = 0.1$)

ML	Z/r/(C/Å)	k/min^{-1}	$\lg K(MC_2O_4)$
CaL	2.00	2.4×10^{-3}	3.0
MnL	2.41	6.5×10^{-3}	3.9
NiL	2.90	2.3×10^{-2}	5.3
CoL	2.68	2.4×10^{-2}	4.7
ZnL	2.70	3.1×10^{-2}	4.9
CuL	2.74	6.6×10^{-2}	6.3

注：L 代表草酰乙酸二价阴离子。

在很多发生于酶的活性部位的化学反应中，质子起着“捕捉”电子的 Lewis 酸作用，金属离子可以作为提供正电荷中心的模型来模拟质子的类似功能。但是金属离子有两个特点：首先它的氧化态可以大于+1，在接近中性的条件下，它仍可发挥 Lewis 酸的催化作用，而这对质子却已无法奏效。其次，质子本身并无任何立体专一性，而金属离子对周围配体(Lewis 碱)的配位却有着特定的立体化学要求。从模拟酶催化的专一性来说，金属离子较质子更为合适，但是前者的催化活性明显不如后者。

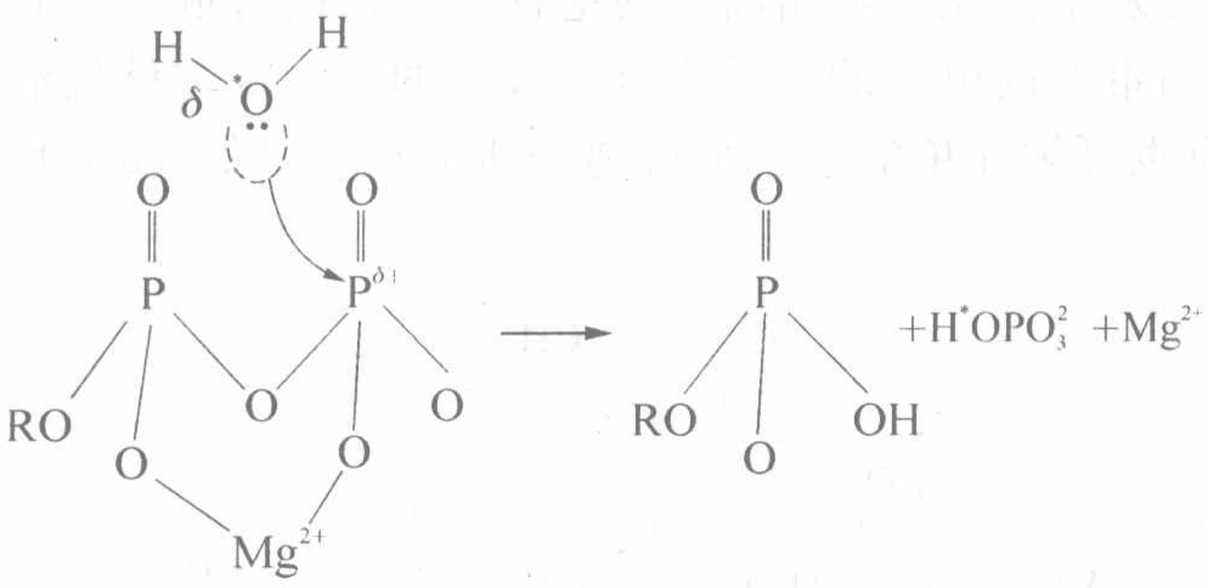


图 4-3　Mg^{2+} 对焦磷酸酯水解的作用(*O 代表 ^{18}O)

在生物体中 Mg^{2+} 是一种重要的 Lewis 酸催化剂，在绝大多数有关磷酸根转移的酶催化反应中，都需有激活剂 Mg^{2+} 参与，同时 ATP 通常是这种酶系统的作用底物。下面以焦磷酸酯的水解为例，说明 Mg^{2+} 在反应过程中的作用(见图 4-3)。

由于 Mg^{2+} 的螯合使焦磷酸根极化，导致端基 P 原子带有部分正电荷，易为亲核试剂水分子所进攻而发生水解。以 ^{18}O 标记的水做实验，证实反应过程中释放出的磷酸根中含有 ^{18}O，由于磷酸根和水之间的氧交换进行得较慢，从而为上述机制提供了有力的支持。在己糖激酶的催化作用下，葡萄糖的磷酸化过程也有着类似的机制，不过这里的亲核试剂不是水分子，而是葡糖吡喃环第 6 碳上的羟基，生成的产物是葡糖-6-磷酸。

$$\text{葡萄糖} + \text{ATP} \xrightarrow[Mg^{2+}]{\text{己糖激酶}} \text{葡糖-6-磷酸} + \text{ADP}$$

但是在其他 ATP 水解的酶促反应中，反应过程往往分两步进行。例如，ATP 在腺苷三磷酸酶的作用下发生的水解，首先 Mg^{2+}-ATP 配合物中的端基 P 原子受到酶中氨基酸侧链上的羧酸根的亲核进攻，生成 ADP 和 $-C(=O)-O-P(=O)(OH)-OH$；然后不稳定的中间产物（酰基磷酸）进一步水解。尽管这些酶催化反应在形式上互有差别，但它们的共同点都是必须形成 Mg^{2+} 和多磷酸盐的配合物。此外，在水解酶中 Zn^{2+}、Mn^{2+} 和 Ca^{2+} 也都起着 Lewis 酸的作用。

4.3.3　稳定核酸构型

核酸是多聚负电荷，因此它需要相反的电性来稳定结构。这些相反的电荷被用来部分或全部中和磷酸基团的负电荷，以便电脉冲不会引起不良的结构变化。这种电性中和的任务是通过一些非特异的配合物来完成的（这些配合物含有 Na^+、K^+ 和 Mg^{2+}），或是通过精胺上的带正电的聚胺来实现。在有些情况下，特异性较好的金属结合部位已经被鉴定出来，以下讨论一些有代表性的例子。

1. 转运 RNA

对 RNA 的结构了解得比较清楚的是各种类型的 tRNA。这些 tRNA 分子含有约 80 个碱基，并且折叠成 L 型结构。金属与 tRNA 的结合作用被详细研究过，无论是着眼于金属对 tRNA 的稳定作用，还是在 X 射线晶体学研究中制备重金属衍生物。图 4-4 显示了酵母 Phe-tRNA 与金属离子结合的位置。

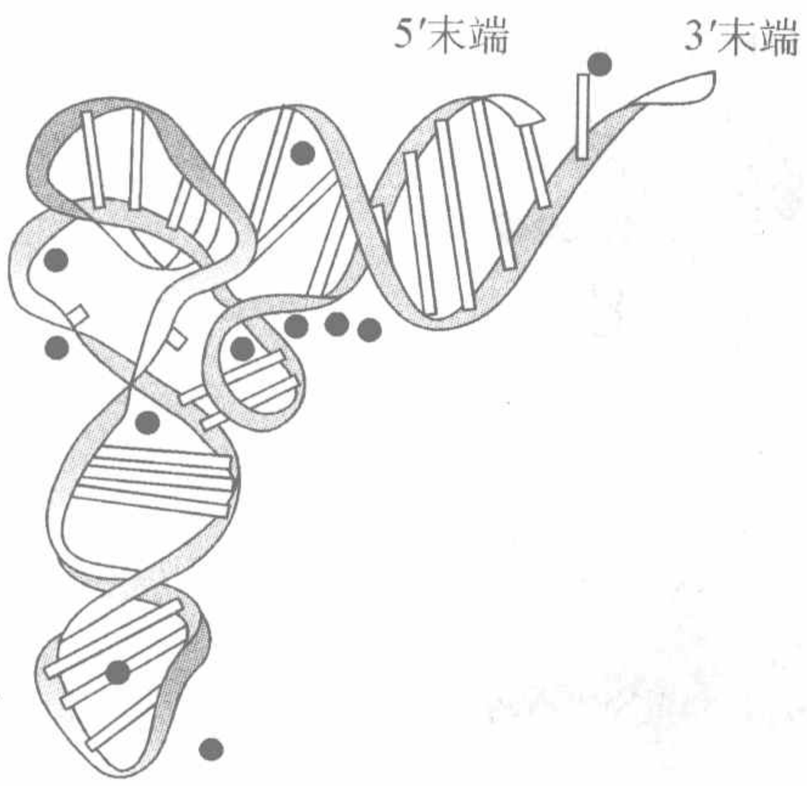


图 4-4　通过 X 射线晶体学方法确定的几个 tRNA 上的金属结合位点

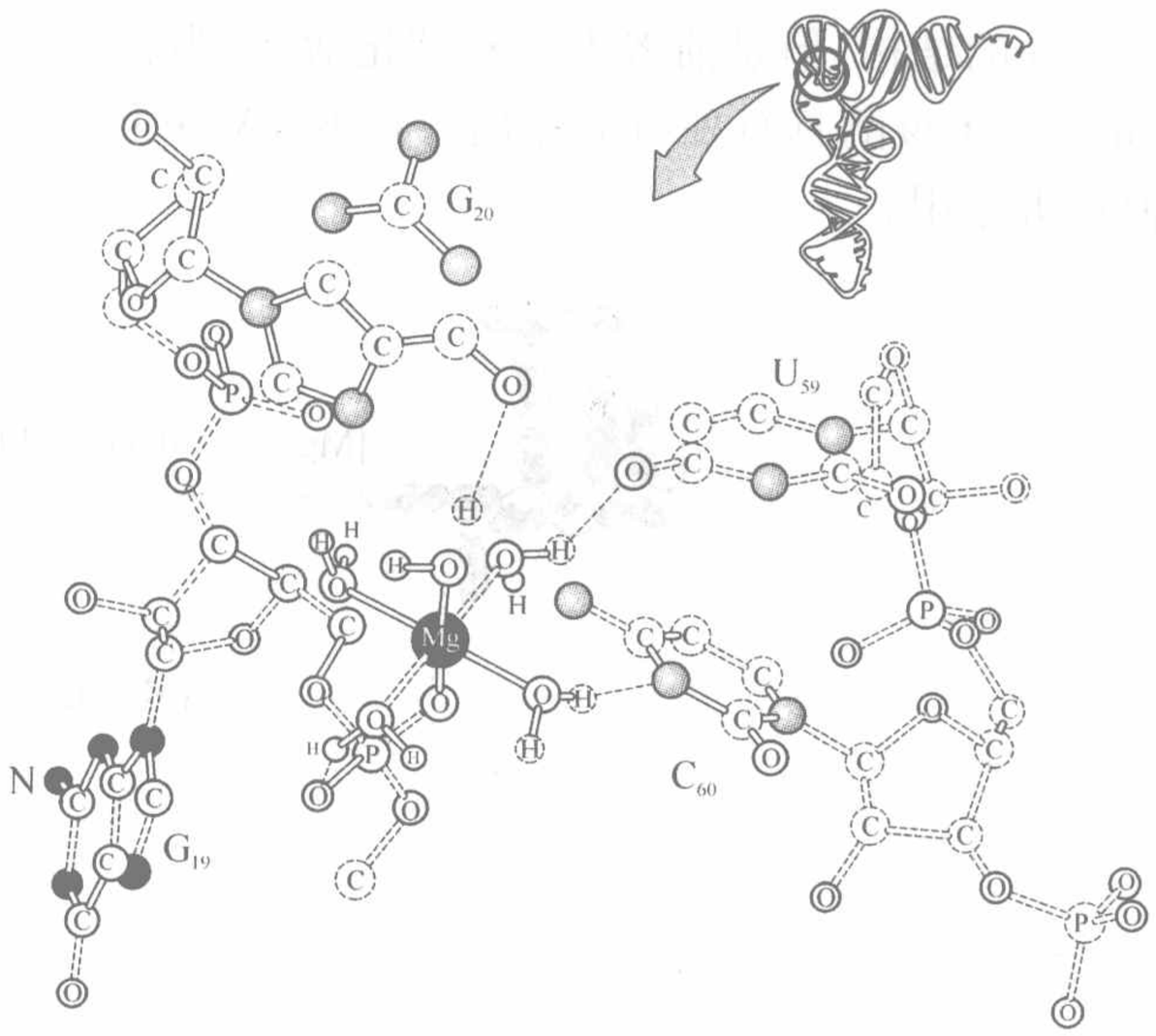


图 4-5　酵母 Phe-tRNA 上的 Mg^{2+} 结合位点的结构

对稳定结构有重要作用的部位是能被 Mg^{2+} 或 Mn^{2+} 占据的位置，尽管这两个位置在结构上并不完全一致。在溶液中进行的结构稳定性的测量，显示这些位点在 D 环和 T 环上。图 4-5 显示了通过 X 射线晶体学的方法所确定的 Mg^{2+} 的结合位置。

在前述讨论的蛋白质中，金属结合部位与核酸结合部位之间存在着重要的关系。在蛋白质中，金属离子往往是接近或完全脱水的，它的所有液相中存在的水分子都被蛋白质的侧链所取代。相反，在 tRNA 和其他的一些核酸分子中，大多数的水合分子仍然保持配位作用，仅仅有 1 个或 2 个核酸的侧链基团与金属离子直接结合。水分子占据的螯合点对金属离子的结合特异性仍然是很重要的，因为它们影响核酸上的磷酸和其他基团之间的氢键的反应。

2. RNA 分子的催化活性

近年来一个最重要的发现是某些特定的 RNA 分子能够在有些生化反应中起到催化剂的作用。已经有一些不同的具有催化活性的 RNA 分子（或称核酶），被鉴定出来，并且在进行结构与功能的研究。在这些分子中的金属离子的作用也在研究中，现在已经明确金属离子是通过两种途径发挥作用的：通过稳定 RNA 的结构和通过参与化学反应。以四膜虫为来源的一个能自切割的内含子是目前广泛研究的一个例子，图 4-6 显示了它的二级结构。这个 RNA 分子在缺乏 Mg^{2+} 和 Mn^{2+} 的情况下是没有活性的。其他的离子（如 Ca^{2+}、Ba^{2+} 和 Sr^{2+}）能降低 RNA 分子对 Mg^{2+} 或 Mn^{2+} 的需要。但单独的任何离子均不能产生有催化活性的分子。目前发展起来的一项技术——羟基放射印迹技术，即通过标记 RNA 的四级结构，来直接跟踪这些离子的不同作用，这种方法以前曾用于研究 DNA 分子。在这种方法中，羟基的放射性是通过 Fe(Ⅱ)EDTA 和过氧化氢来对 RNA 进行切割和放射标记的。切割位点可以通过检测凝胶电泳经放射自显影后显示的切割片段的大小来确定。不同位置的切割速率依赖于分子的折叠结构。应用这一方法已经证明1 mmol/L 的 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 能够产生完全折叠的分子，这种分子不会像没有折叠的 RNA 分子那样被切割。尽管通过羟基放射切割保护实验证明 Ca^{2+} 结合的分子与 Mg^{2+} 结合的分子具有几乎一样的结构，但是前者不具有催化活性，当补加了 Mg^{2+} 后则可诱导出催化活性。因此，Mg^{2+} 对于核酶具有独特的作用。在 RNAase P 和“锤头”核酶中，也观察到金属离子的这种双重作用。

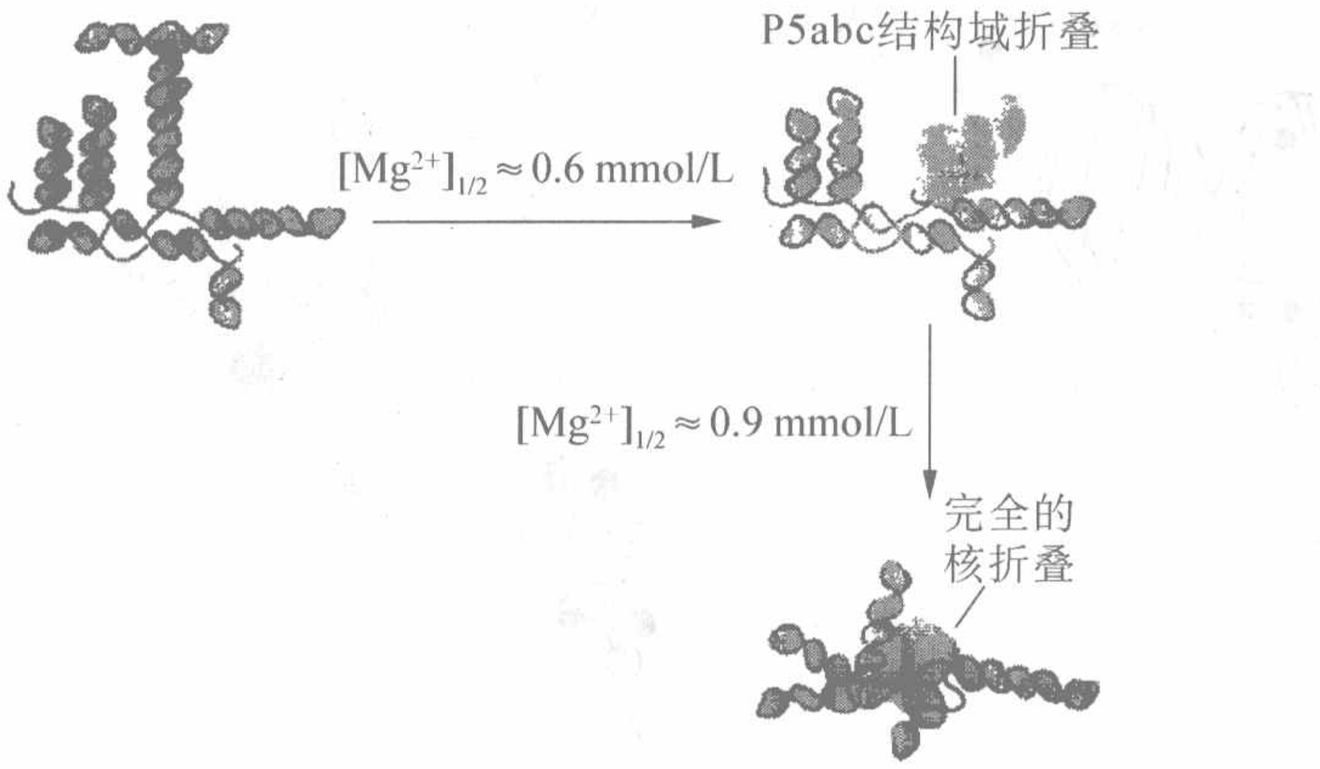


图 4-6　四膜虫的一种可自切割的内含子在结合 Mg^{2+} 后的折叠样式

3. 端粒

在大多数情况下，DNA 的结构比 RNA 的结构规则，DNA 都具有典型的 Watson-Crick 双螺旋结构。但是也有特殊结构的 DNA 存在，端粒就是一种。这种结构存在于染色体的末端，在染色体进行复制时，这种结构的存在可以确保染色体末端的遗传信息不丢失。

四膜虫来源的一种端粒序列如下

$$5'-GGGGTTGGGGTTGGGGTTGGGGTTGGGGTTGGGG-3'$$
$$3'-CCCCAACCCCAACCCCAACCCC-5'$$

实验证明，含有以上序列的寡聚核苷酸或含有连续 G 的其他寡聚核苷酸，会形成特殊的结构，在凝胶电泳上的迁移率表现异常。这种结果与实验中使用的盐离子有关，钾离子能够特异地稳定其中的一种结构，而钠离子则对其他种的结构更有效。钾稳定的结构是一种二聚体，其 3′突出端发生自身折回，这一特殊的几何结构已通过化学保护实验得以证实。在这一结构中，有 8 个鸟嘌呤残基的氧原子形成一个空洞，正好适合钾离子的大小。

最近，通过 NMR 和 X 射线晶体学方法，进一步证实了这种模型。图 4-7 显示了已经确切证明的三种结构。在 50 mmol/L NaCl 溶液中制备的含序列 d(G4T4G4)的二聚体，用 NMR 技术，证明这一结构含有一种鸟嘌呤组成的四聚物。进一步的研究也都支持图 4-7 显示的结构。

相邻的 DNA 双链，有一半处于平行，另一半处于反平行。在 100 mmol/L NaCl 溶液中制备的含有序列 d(TG4T)四聚体的 NMR 分析表明存在另一种不同的结构，所有的 DNA 双链都处于平行状态。已经在含有 60 mmol/L K^+ 的溶液中培育出了这一晶体，结构证明存在第三种结构，即是平行和反平行的混合物，但是具有完全不同的连接方式。在晶体结构分析中，一个意外的发现是在鸟嘌呤四聚体的中心存在部分无规则的钾离子。关于这些和其他结构的稳定性，还需大量的化学和生物方面的研究才能确定，一种可能是这种不同结构的转换是依赖于金属离子的。

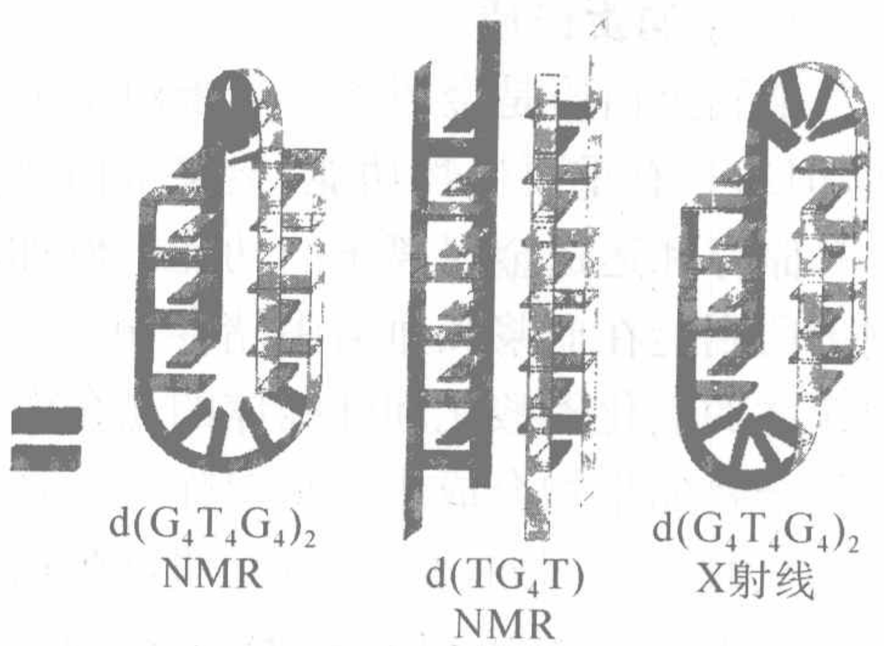


图 4-7　通过 NMR 和 X 射线晶体学方法确定的三种含有鸟嘌呤四聚体的寡聚核苷酸的结构

4.4　酶

4.4.1　金属酶及金属蛋白

1. 金属酶

在众多的酶中，大约有三分之一的酶只有在它们本身结构中含有金属离子或者虽本身不含金属但必须有金属离子存在时才具有活力，前者称为金属酶，后者称为金属激活酶。两者的主要区别在于金属离子与蛋白质(酶蛋白)结合的紧密程度。金属离子与酶蛋白牢固结合的酶叫金属酶，如细胞色素 C 等。金属离子与酶蛋白微弱结合的酶叫做金属激活酶，其辅因子若为金属离子，则称为激活剂，辅因子若为金属配合物或有机化合物时，则称为辅酶。例如，Mg 激活 ATP 酶就是金属激活酶，其中的 Mg^{2+} 就是激活剂。而脱氢酶中的 NAD^+ 就是一种辅酶。

金属酶结构中的金属离子多为第一系列过渡金属离子(如 Mn、Fe、Co、Cu、Zn 等)，第二系列中唯有 Mo 离子一种。表 4-2 列举了一些有代表性的金属酶。

表 4-2　一些有代表性的金属酶

金属	酶	生 物 功 能
铁	铁氧还蛋白，琥珀酸脱氢酶	光合作用，糖类需氧氧化
铜	细胞色素氧化酶，酪氨酸酶	电子传递，皮肤色素沉积
锌	碳酸酐酶，羧肽酶，碱性磺酸酯酶	CO_2 的水合作用，蛋白质消化，磷酸酯水解
锰	精氨酸酶，丙酮酸羧化酶	脲的形成，丙酮酸代谢
钴	核苷酸还原酶，谷氨酸变位酶	DNA 生物合成，氨基酸代谢
钼	黄嘌呤氧化酶，硝酸盐还原酶，固氮酶	嘌呤代谢，硝酸盐利用，电子传递、固氨

2. 金属蛋白质

金属蛋白质是金属离子与蛋白质分子形成的生物配合物，这类配合物并不表现催化活性，但却具有重要生物功能，金属蛋白质在生物体中的功能因其结构而异，有些金属蛋白质具有储存和运送金属离子的功能。例如，铁蛋白用于储铁，铁传送蛋白用于输送铁，血浆蓝铜蛋白则能在血浆和血清中储存铜。有些金属蛋白质则被用作电子传递体，如细胞色素在线粒体的氧化磷酸化和叶绿体的光合作用中起作用，铁硫蛋白则在光合作用、固氮作用和甾族化合物的生物合成中起重要作用。还有一些金属蛋白质能够运送氧气供生物体所需，故称为氧载体。例如，血红蛋白、肌红蛋白、血紫蛋白和血清蛋白等。

4.4.2　碳酸酐酶和羧肽酶 A

1. 碳酸酐酶

碳酸酐酶存在于动物、植物和微生物中。1933 年人们提取出碳酸酐酶，到了 1940 年才发现碳酸酐酶含有锌，这是人们发现的第一个锌酶。它是红细胞中仅次于血红蛋白的蛋白质成分，碳酸酐酶的生物学功能是催化二氧化碳可逆水合作用

$$CO_2 + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + H^+$$

碳酸酐酶对人和动物呼吸作用极为重要。在人和动物体内，由碳酸酐酶催化 CO_2 水合生成 HCO_3^-，并随血液循环到肺泡后，又由碳酸酐酶催化使它分解为 CO_2 排出体外。

人碳酸酐酶 B(HCAB)和 C(HCAC)、牛碳酸酐酶 B(BCAB)研究最多，这些酶功能相同，性质相近，结构相似。

碳酸酐酶的相对分子质量约 30 000，由单一肽链组成。每个酶分子含 1 个 Zn^{2+} 离子，酶蛋白约含 26 个氨基酸残基，脯氨酸含量较高，没有二硫键。1972 年报道了人碳酸酐酶 X 射线结构分析结果，见图4-8。

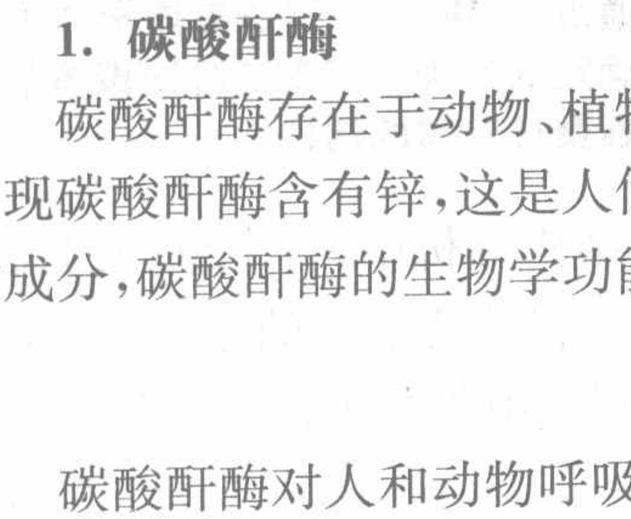


图 4-8　人碳酸酐酶 X 射线结构示意图

碳酸酐酶分子呈椭球形，大小约 4.0 nm×4.5 nm×5.5 nm，分子中有一个袋形空腔，腔体深约 1.5 nm，腔口宽约 2.0 nm，Zn^{2+} 就结合在这个空腔底部。Zn^{2+} 与组氨酸 His93、His95、His117 的 3 个咪唑基氮原子配位，第四个配位位置由 H_2O 分子或羟基占据，呈畸变四面体结构。Zn^{2+} 结合部位见图 4-9。

用透析法把 Zn^{2+} 从酶中除去，酶失去活性，旋光色散研究表明，酶的三级结构没有变

化，表明Zn^{2+}在酶中起活性作用不起稳定结构作用。由于Zn^{2+}有封闭电子壳层而很难用光谱法来检测，但可通过Co^{2+}为探针取代Zn^{2+}，碳酸酐酶可恢复50%的活性。从Co(Ⅱ)- HCAB的吸收峰与$[Co(H_2O)_6]^{2+}$和$[CoCl_4]^{2-}$电子光谱相比，可看出碳酸酐酶钴与钴的四面体配合物相似，与八面体型配合物不同，八面体吸收峰强度弱。另外Co(Ⅱ)- HCAB光谱随pH变化，与pH＝7.1的弱酸滴定曲线相似，说明活性中心部位存在pK_a约为7.1的基团。这就说明催化CO_2水合作用的基团必须去质子化，有人认为与金属配位的水分子去质子化后留下一个配位的羟基，这种观点与碳酸酐酶很多动力学研究结果一致。

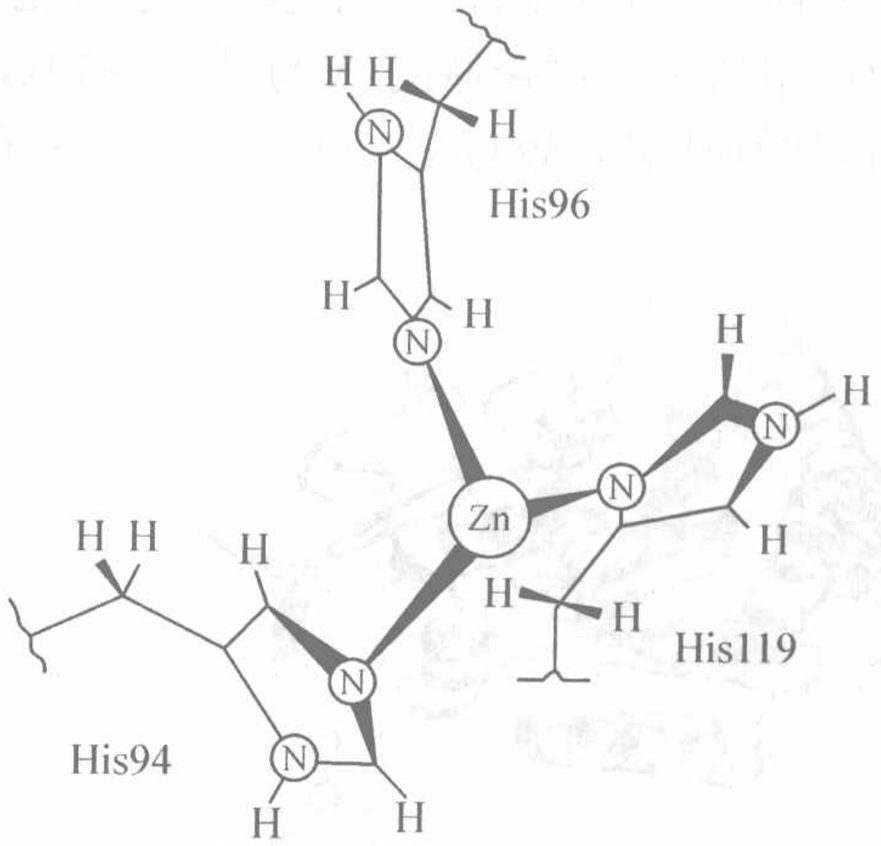


图4-9　HCAC中Zn^{2+}的结合部位

2. 羧肽酶A

羧肽酶(CPD)A存在于哺乳动物的胰脏中，是由约300个氨基酸残基组成的单一多肽链，含一个Zn(Ⅱ)作为辅基。研究较多的是牛羧肽酶A，一种含锌肽链端解酶，催化肽链C-端氨基酸的水解，并显示优先选择C-端芳香侧链为底物。CPD A是首先被发现的锌酶，同时也是首例被发现的金属酶。

迄今，人们已获得三种形式的牛胰羧肽酶，分别记为A_α、A_β、A_γ，各含307、305、300个氨基酸，后两种形式在N-端稍短。羧肽酶A_α的高分辨X射线晶体结构已经测得，分子整体呈椭球形，大小为$50\times42\times38Å^3$(1Å＝0.1 nm)，其结构全貌见图4-10。在组成CPD A的307个氨基酸中，约有一半形成螺旋或折叠，其余的残基则构成空间结构上柔性易变的部分，以适应与结合底物相联系的构象变化。锌原子位于接近蛋白分子表面稍低处的一个腔袋中，与组氨酸(His)-69、His-196的侧链咪唑氮配位，并与谷氨酸(Glu)-72的羧基氧双齿配位。另外还有一个水分子参加配位，因此Zn(Ⅱ)是五配位的。在底物和抑制剂存在下，Glu-72就变成近乎单齿配位的形式。这种Glu或Asp残基的结构重排过程被称为羧基位移，它使金属离子上的配位数即使在结合了各种形式的底物时也能够保持基本不变。活性位点的周围是一个疏水性腔袋，这是底物的结合部位，底物的C-末端芳香环可伸入到酶的活性部位。由此易于理解，Zn(Ⅱ)的存在为羧肽酶A发挥活性所必需。

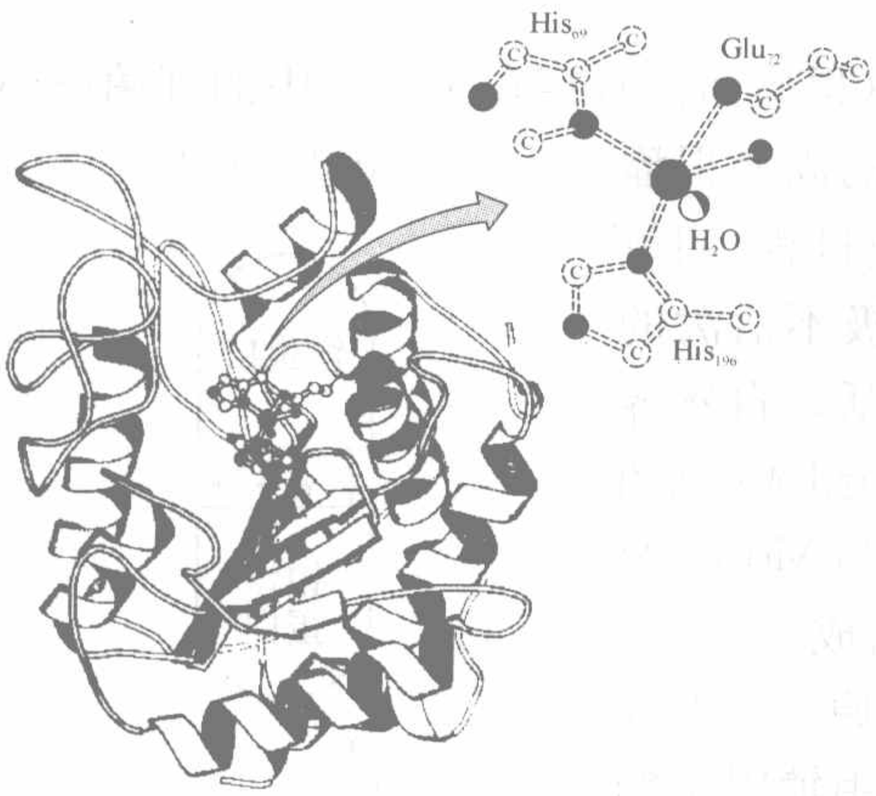
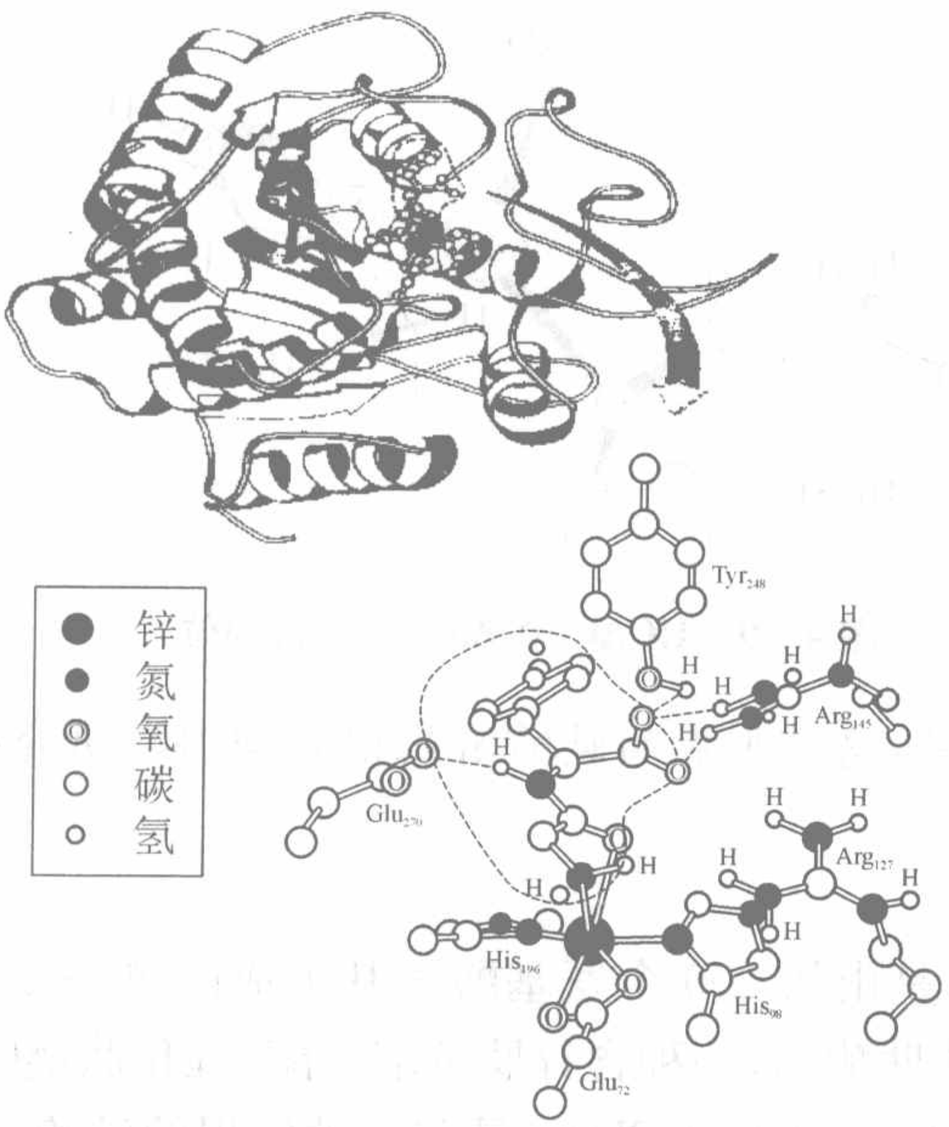


图4-10　牛胰羧肽酶A的结构和活化中心的结构

早期的蛋白链化学修饰法就已确定了羧肽酶A的活性部位。除了与Zn(Ⅱ)配位的His-69、His-196以及Glu-72直接参与催化作用的活性位点外，还有精氨酸(Arg)-145、酪氨酸(Tyr)-248和Glu-270也在催化过程中发挥作用，它们

的侧链基团也与底物结合。当这些残基被化学修饰时，酶就失去了活性。

业已报道了几例羧肽酶 A 与某些底物或抑制剂形成的复合物的高分辨 X 射线晶体结构，包括甘氨酰酪氨酸 Gly－Tyr、(—)－2－苯甲基－3－对－甲氧苯甲酰基丙酸(一种酯类似物)以及从马铃薯中提取到的一种含 39 个氨基酸残基的抑制剂。对 Gly－Tyr－酶复合物所做的低温(－9℃)、高分辨率(0.16 nm)条件下的晶体结构分析，向人们展现了它的几个重要特征(见图 4－11)：酪氨酸的芳香环取代水分子进入疏水袋，而甘氨酸残基利用其酰胺上的碳基氧和末端的氨基氮与锌形成了双齿配位螯合物。末端氨基氮占据的配位点原本由与锌配位的 1 个水分子占据、现在由于水分子被取代，使得该酶－底物复合物不能再发生肽链水解反应。否则，Gly－Tyr 就会在收集衍射数据的过程中发生水解，从而使这个酶－底物复合物的结构解析不可能进行。这些结果为阐明酶作用机理提供了间接证据，说明水分子通过与锌离子的配位作用而被活化是一个关键的步骤。数据还显示，Arg－145 与羧端 $R-CO_2^-$ 形成了氢键，Glu－270 的 γ－羧基处在与肽链酰胺氮原子形成氢键的距离之内。另外还得出，Arg－127 也定位于活性位点周围，在 Glu－270 的对面位置上。



(活性位点上的氨基酸残基参与形成的氢键用点线示出)

图 4－11　羧肽酶 A 的活性位点结合了抑制剂甘氨酰－L－酪氨酸(用断线框示出)的结构

4.4.3　固氮酶

我们都知道，由 H_2 和 N_2 合成氨需要高温、高压和催化剂。可是自然界进化出一种完全不同的不需高温、高压的更加精巧的合成路线，这就是通过固氮酶的生物固氮过程。该过程的特征，也是最诱人的地方，是该合成反应可以在常温、常压的温和条件下进行。固氮酶只有在无氧条件下才能催化这种氧化还原反应。

固氮酶广泛存在于与豆科植物根共生的根瘤体(根瘤菌)中，存在于土壤中的细菌(如克雷白氏杆菌、固氮菌、蓝藻细菌)以及赤杨树上生长的固氮根瘤中。生物固氮作用是由固氮酶系催化的复杂的反应过程，固氮酶研究中迄今解决了的问题也只是知道如何活化极不活泼的 N≡N 分子。固氮酶非常不稳定，在空气中极易失活。自然界存在的固氮酶由钼铁蛋白(MoFepr)和铁蛋白(Fepr)组成(见图 4－12)。钼铁蛋白的活性中心由 2 个铁钼辅因子(FeMoco)及 2 个铁硫簇组成；铁蛋白的活性中心由 2 个铁硫簇组成。

靠着这两种蛋白的协同作用，固氮酶催化还原 N_2 生成 NH_3。铁蛋白是催化还原 N_2 时的电子给予体。铁钼辅因子的化学计量比为 Mo：Fe：S＝1：7：9，它是底物配合还原的活性部位。自然界利用 ATP(磷酸三腺苷)作为还原剂，依据下面

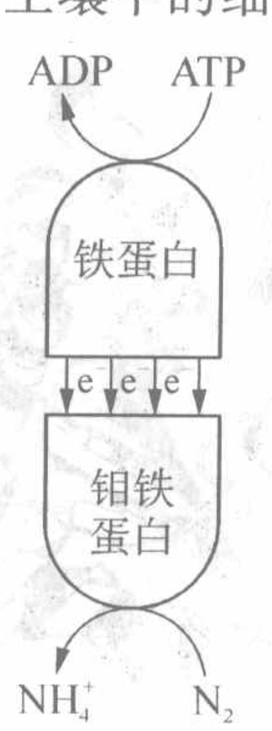


图 4－12　铁蛋白和钼铁蛋白的协同作用

的半反应来合成 NH_3：

$$N_2 + 8e^- + 8H^+ + 16MgATP \xrightarrow{\text{固氮酶}} 2NH_3 + H_2 + 16MgADP + 16Pi$$

这里 Pi 为无机磷酸盐。

4.4.4　维生素 B_{12}

维生素 B_{12} 是人体内重要的含钴化合物，维生素 B_{12} 及其衍生物的结构见图 4-13。图中 $R = CN^-$ 是维生素 B_{12}，所以俗名称氰钴胺素。R＝腺苷基：B_{12} 辅酶；R＝羟基：羟基 B_{12}；R＝H_2O：水合 B_{12}。维生素 B_{12} 是复杂的大环化合物，也是自然界存在的最复杂的化合物之一。它由 181 个原子组成，其分子式为 $C_{63}H_{88}O_{14}N_{14}PCo$，它以 Co^{3+} 为中心、一个修饰的卟啉环为其结构基础（通常又叫做咕啉环）。通过双电子或单电子还原反应产生一个 Co(Ⅱ)和强亲核的含 Co(Ⅰ)且 R＝腺苷基的 B_{12} 辅酶。B_{12} 辅酶是生物体的活性物质。80%以上的维生素 B_{12} 以 B_{12} 辅酶的形式存在于鸟类和哺乳动物的肝中。烟酰胺腺嘌呤二核甘酸（NAD）、烟酰胺腺嘌呤二核甘酸磷酸（比 NAD 多一个磷酸基，NADP）是氧化还原酶和脱氢酶的辅酶，可完成这些反应

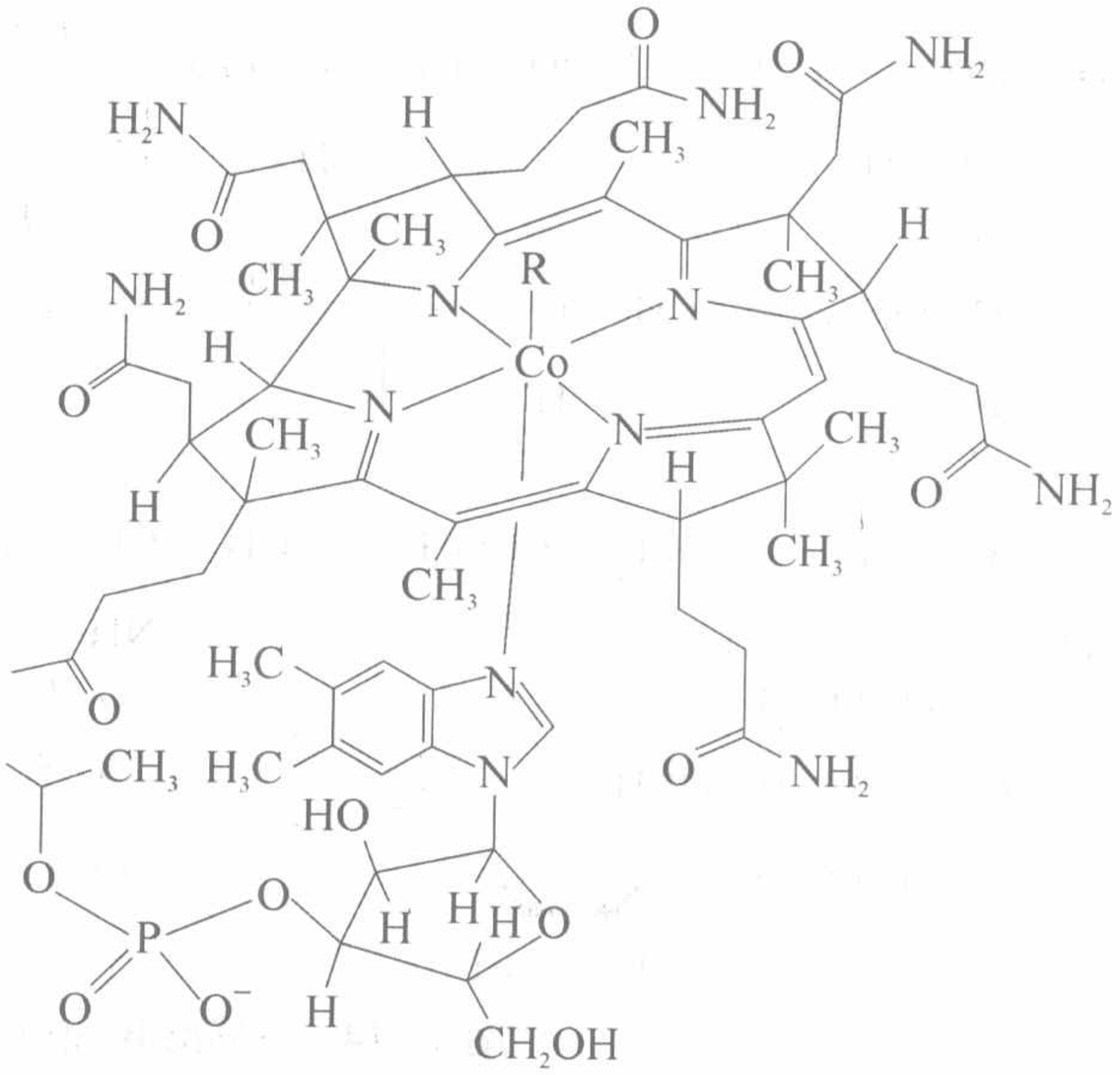


图 4-13　维生素 B_{12} 及其衍生物的结构

$$B_{12}Co(Ⅲ) \xrightarrow{NADP} (B_{12}Co(Ⅱ)) \xrightarrow{NAD} 辅酶(B_{12}Co(Ⅰ))$$

由此可知，辅酶 B_{12} 的生物合成是通过还原 Co(Ⅲ)的维生素衍生物经 Co(Ⅱ)最终到 Co(Ⅰ)的氧化还原水平实现的。在最后的形式中，金属中心为富电子型，因而具有亲核性。它进攻 ATP 的 5′碳原子并取代三磷酸根形成 Co-C。该反应相当于在钴中心的氧化加成，将它氧化到 Co(Ⅲ)。与辅酶 B_{12} 相关的酶催化反应见图 4-14。

从这些酶促反应来看，辅酶 B_{12} 在人体的重要功能是组成一些氨基酸变位酶和核苷酸还原酶，所以其生物功能是通过钴的不同价态交替（被氧化、被还原），各自构成有效的电子传递链，结果将氧还原为水或过氧化氢，实现生物体内呼吸作用的重要一环，对维持核酸的正常代谢有重要作用。同时对稳定核酸的构型和性质，以及对于脱氧核糖核酸（DNA）的正常复制、氨基酸的降解有重要影响。由此可知，维生素 B_{12} 是一种有多种功能的物质。它参与氨基酸的代谢及核酸和蛋白质的合成，不足时干扰 DNA 的自我复制，使之产生误差，导致细胞的某些功能退化，代谢异常，甚至造成细胞死亡。维生素 B_{12} 还参与叶酸的储存、硫醇酶的活化以及髓磷脂的形成。由于微量元素钴的生物功能主要通过维生素 B_{12} 表现出来，所以当人体内钴含量不足时会引起心血管病、贫血、脊髓炎、气喘、青光眼等病变。不过其主要功能是造血，促进红细胞成熟，否则就不能长出正常的红细胞，在血液中就会出现一种特殊的没有细胞核的巨红细胞，出现恶性贫血。1985 年，南京大学有关人员测定了 4 000 多位自述无

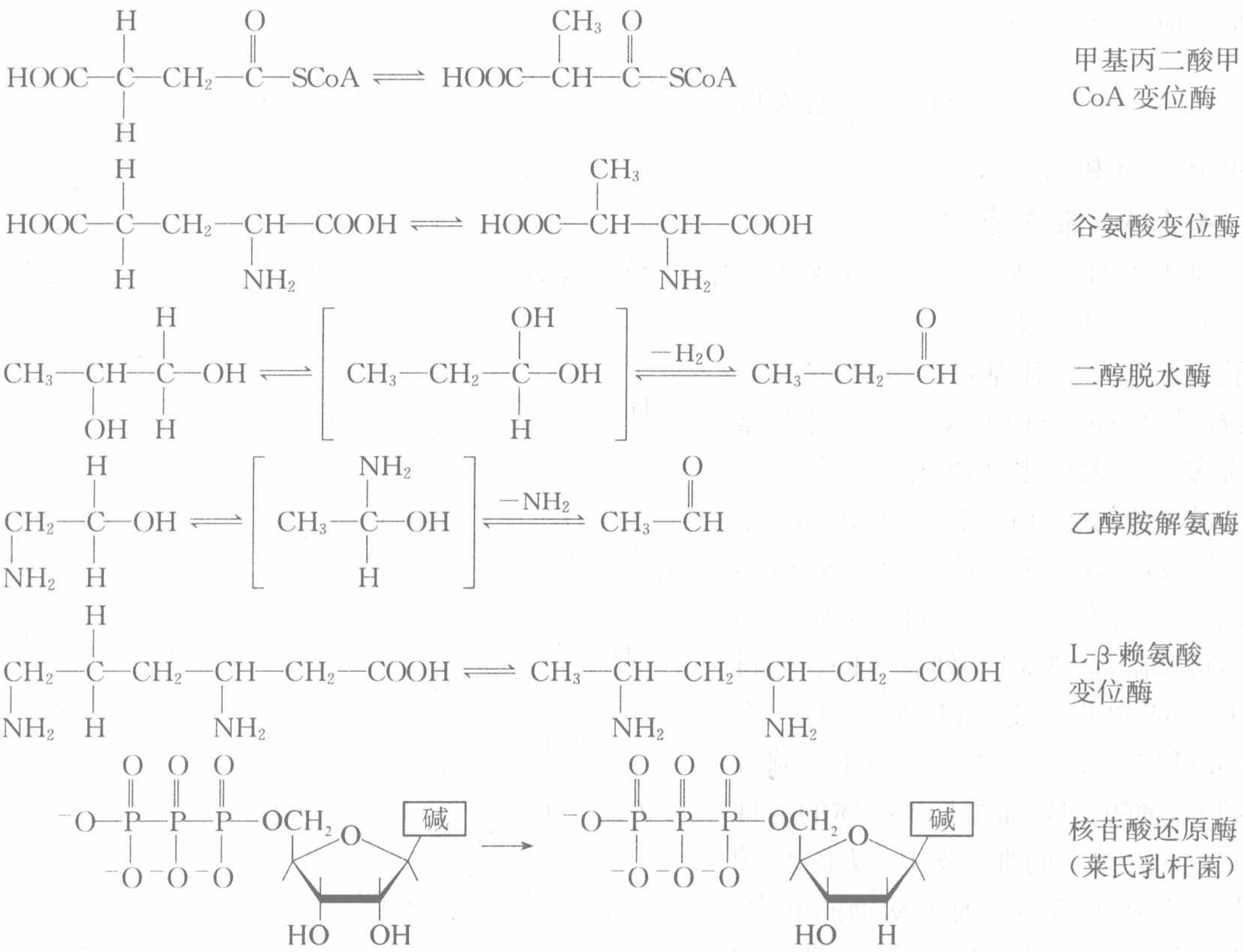


图 4-14　与辅酶 B_{12} 相关的酶催化反应

心血管病者的头发中钴含量，发现其值偏低，病情偏重。可见微量元素钴与心血管疾病有密切关系。维生素 B_{12} 虽有许多重要功能，但维生素 B_{12} 的吸收是有限的。一个正常人每天的饮食里大约有 5～15 μg 的维生素 B_{12}，但也只能吸收 5 μg。这是因为维生素 B_{12} 的吸收过程是复杂的，有一种特殊的蛋白质充当专门运载工具，维生素 B_{12} 先与这种蛋白质结合然后才能被吸收。要注意的是游离的钴离子在正常人的血液里允许量还不到 2.0×10^{-3} mg/L，所以其生化功能一般难以测出。近年来发现 Co^{2+} 能激活生物体内某些酶，对小白鼠分别按每千克体重饲喂 10 mg、25 mg、35 mg、40 mg 的钴，可使其因 3-甲基胆蒽致癌作用被抑制 49%、58%、60%及 71%。但绝对禁止用无机钴盐来治病，因为血液里过量的钴离子是有毒的，它首先使甲状腺功能受阻，严重时会导致心肌、心力衰竭、高血脂、癌症等病变。

4.4.5　血红蛋白和肌红蛋白

高等脊椎动物体内的氧载体有两类，一类是红细胞中的血红蛋白（hemoglobin，Hb），一类是肌肉中的肌红蛋白（myglobin，Mb）。两者在结构、功能、载氧特性上都有很大的相似性，也有很多不同。

1. 血红蛋白与肌红蛋白的结构异同

一个 Hb 分子由 1 个珠蛋白分子和 4 个血红素（heme）分子组成；一个珠蛋白又由 4 条多肽链组成。每个血红素也由 4 个吡咯基组成 1 个环，环的中心为 Fe^{2+}；Fe^{2+} 一端连接多肽链中组氨酸残基，另一端可结合 O_2 或 CO；每条多肽链与 1 个血红素构成 Hb 的 1 个亚单位。不同动物 Hb 分子的肽链组成不同；成人 Hb 的多肽链主要是 2 条 α 链和 2 条 β 链构成的 $\alpha_2\beta_2$ 结构，占全部 Hb 量的 98%，称为 HbA；成人还有一种量很少的 HbA_2 型，多肽链由

2条α链和2条δ链构成的$\alpha_2\delta_2$结构，它仅占全部Hb的2%。胎儿Hb是2条α链和2条γ链构成的$\alpha_2\gamma_2$结构，称为HbF；出生后不久HbF即为HbA所取代。人Hb分子的β、δ、γ链具有相似的氨基酸顺序，只在F2－F3位置上氨基酸不同，β链为Ala-Thr，δ链为Ser-Gln，γ链为Ala-Gln。每个α链含141个氨基酸，每个β链含146个氨基酸；所以人Hb相对分子质量约为640 000～670 000。每条多肽链都折叠为7段（见图4－15），血红素分子位于肽链折叠形成的一个疏水性“口袋”中，受到保护，不与水接触，以免Fe^{2+}被氧化为Fe^{3+}，影响Hb与O_2的结合。

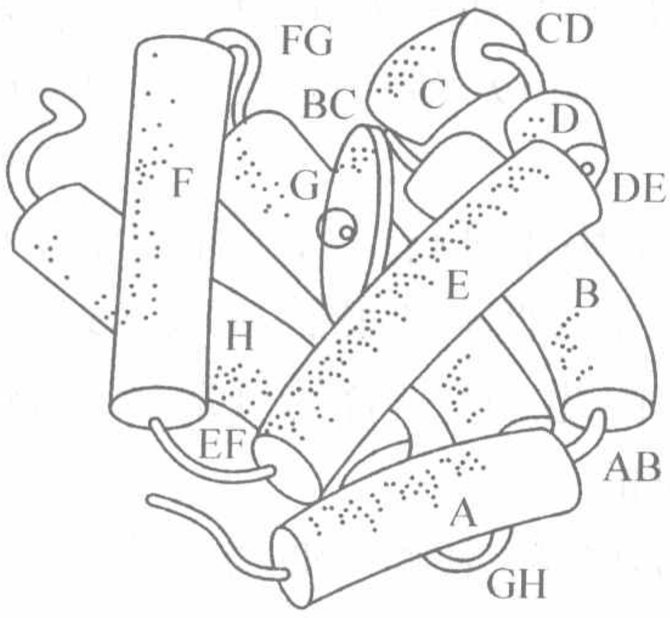


图4－15　Hbβ肽链的三级结构

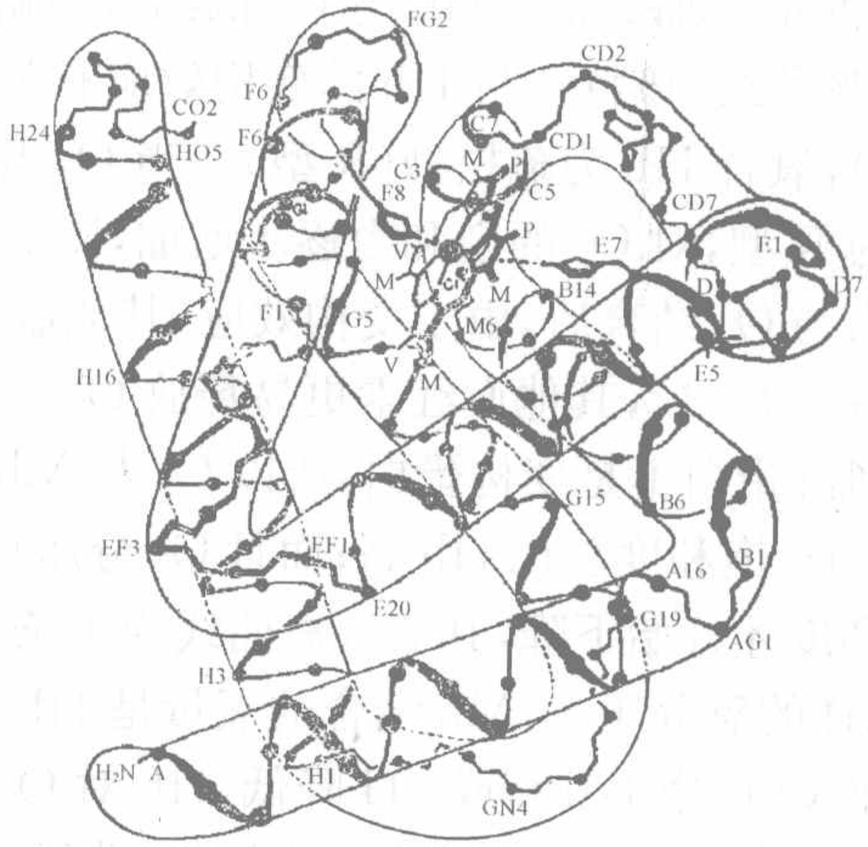


图4－16　Mb肽链的三级结构

Mb是由153个氨基酸构成的单一肽链，相对分子质量为17 800，其主链的75%折叠成α螺旋构象，共有8段主要的螺旋，以A～H命名。螺旋区之间有5个非螺旋段，还有两个非螺旋区。在氨基末端的2个残基命名为NA1和NA2，羧基末端的5个残基命名为HC1～HC5。Mb的主链（见图4－16）与Hb的α链和β链的折叠形成的三维结构非常相似。Mb内部几乎都是非极性残基，外侧含极性和非极性两种残基，结构极为紧凑，体积为45Å×35Å×25Å，内部很少空隙，血红素位于Mb分子的一条沟缝中，放在一个非极性的龛中，它可以保护Fe^{2+}不致氧化为Fe^{3+}；其Fe^{2+}一端与肽链F8位置的组氨酸残基相结合，氧在第六配位键位置上与Mb结合成为氧合Mb，在脱氧的Mb中，该位置是空位。F7位置的第二个组氨酸靠近这个位置，邻接组氨酸增加血红素对O_2的亲和性，远侧组氨酸则借位阻限制CO的结合。第六配位位置附近的远侧组氨酸和其他残基也抑制血红素被氧化为高铁状态。

Hb和Mb具有相似的可见吸收光谱，它们的吸收光谱在结合O_2后明显改变。

2. Hb和Mb的功能特点

Hb和Mb都能运载O_2。Hb和O_2能可逆地结合和解离，决定因素是氧分压

$$Hb + O_2 \underset{\text{氧分压降低(组织)}}{\overset{\text{氧分压升高(肺部)}}{\rightleftharpoons}} HbO_2$$

HbO_2是血液运输O_2的最主要形式，占动脉血全部运氧量的近98.5%，仅1.5%的是以物理溶解形式运输的。1分子Hb可以结合$4O_2$，氧饱和时，1 g Hb可结合1.34～1.39 mL的O_2。Mb也能可逆地与O_2结合

$$Mb + O_2 \underset{\text{氧分压降低}}{\overset{\text{氧分压升高}}{\rightleftharpoons}} MbO_2$$

MbO_2 称为氧合肌红蛋白，Mb 称为脱氧肌红蛋白。但肌红蛋白的功能只是把氧从肌细胞附近毛细血管的血液通过细胞膜运到肌细胞中，以 MbO_2 形式暂时储氧，并可携带氧在肌肉中运动，在肌肉急剧运动时把氧释放出来，以保障肌肉强烈代谢对氧的需要。此外，血红素对 CO 有很高的亲和性，Hb 和 Mb 对 CO 的结合力比 O_2 约大 200 倍。

二者不同之处在于，O_2 与 Hb 结合有协作关系。即 1 个血红素与 O_2 结合会促进四聚体中其他 3 个血红素同 O_2 结合；反之，1 个血红素脱下 O_2，也会促进其他血红素脱 O_2。这种作用也称为血红素-血红素相互作用，这种作用使 Hb 对 O_2 协作结合，比氧合部位独立时传递 O_2 的量增加 2 倍。Hb 与 O_2 的结合或解离随 O_2 分压变化，但不呈直线比例关系，而是呈“S”形曲线；该特点与 Hb 的变构效应有关。目前认为 Hb 有两种构型：去氧 Hb 为紧密型（T 型），氧合 Hb 为疏松型（R 型）。当 O_2 与 Hb 结合后，盐键逐步断裂，HB 分子逐步由 T 型变为 R 型，对 O_2 的亲和力逐步增加，R 型 Hb 对 O_2 的亲和力为 T 型的数百倍。所以 1 个血红素与 O_2 结合后，由于变构效应，其他血红素更易于与 O_2 结合；反之，当 HbO_2 的 1 个血红素脱下 O_2 后，其他血红素更易释放 O_2。

而肌红蛋白不是变构蛋白，所以 O_2 与 Mb 结合并不协作进行。对于任何给定的 O_2 分压，Mb 的氧饱和度总比 Hb 高；而且 O_2 分压从 13.3 kPa 一直降到很低，如 1.33 kPa 时，Mb 的氧饱和度才开始下降，其氧解离曲线为 1 条双曲线。因此 Mb 结合的氧量多于 Hb。据报道，在同样的氧分压下，Mb 结合的氧量是 Hb 结合氧量的 6 倍。

血液 CO_2 分压升高或 pH 降低，Hb 对 O_2 的亲和力降低，氧解离曲线右移；CO_2 分压降低或 pH 升高，Hb 对 O_2 的亲和力增加，曲线左移。酸度对 Hb 氧亲和力的这种影响称为波尔效应。波尔效应的生理意义是：当血液流经肺时，CO_2 从血液向肺泡扩散，血液 CO_2 分压下降，H^+ 浓度也降低，促进 Hb 对 O_2 的亲和力增加，血液结合的 O_2 量增加。当血液流经组织时，CO_2 从组织扩散进入血液，血液 CO_2 分压和 H^+ 浓度升高，促使 Hb 对 O_2 的亲和力降低，促进 HbO_2 解离，向组织释放 O_2。2,3-二磷酸甘油酸（2,3-DPG）在调节 Hb 与 O_2 的亲和力中起重要作用，2,3-DPG 浓度升高，Hb 对 O_2 的亲和力降低；2,3-DPG 浓度降低，Hb 对 2,3-DPG 的亲和力增加。其原因可能是 2,3-DPG 与 Hb 链形成盐键，促使 Hb 变成 T 型的缘故。此外，2,3-DPG 可以提高 H^+ 浓度，通过波尔效应来影响 Hb 对 O_2 的亲和力。但 pH 在很广的范围内，血液 CO_2 分压的变化对 Mb 结合 O_2 并无影响；2,3-DPG 对 Mb 的亲和性也无影响。

4.5 酶的模拟

模拟酶的研究就是从酶中挑选出那些起主导作用的因素来设计并合成一些能表现出生物功能的、比天然酶简单得多的非蛋白分子，以它们作为模型来模拟酶对底物的结合及催化过程，进一步找出控制生化过程的重要因素，寻找酶的高效、专一特性的根据，发展新的非生物催化剂——模拟酶。

4.5.1 含锌酶的模拟

锌酶的模拟研究具有数量多、作用范围广等特点。在不同功能的锌酶中，活性中心锌离子的几何构型可以发生较大的变化。锌（Ⅱ）离子的 d^{10} 电子构型使其配合物不具有晶体场稳定化作用，而具有更大自由度的配位数选择性以及较强的不同多面体构型的可变性。因此，探讨锌（Ⅱ）离子与不同类型配体的配位方式是深入探讨锌酶特性的一个重要途径，同时

也是开展模拟酶催化动力学研究的基础。

锌(Ⅱ)配合物中配位水离解产生的配位羟基 Zn(Ⅱ)…OH 在水解酶催化机理中扮演着十分重要的角色,同时,水解过程中锌(Ⅱ)离子以五配位构型作为反应中间体的作用也逐渐被认识。

4.5.2　铜酶的模拟

铜蛋白质参与生物体内的电子传递、氧化还原、氧的输送以及活化过程。铜蛋白质按其光谱性质可分为三类:Ⅰ型铜,600 nm 附近有非常强的吸收,具有小的超精细耦合常数;Ⅱ型铜,具有一般铜(Ⅱ)配合物相近的分子吸光系数和超精细耦合常数;Ⅲ型铜,两个铜原子彼此呈反强磁性相互作用,在 330 nm 附近存在强吸收。近年来,已得到了各种类型铜蛋白质的 X 射线结构分析结果。1977 年关于铜的生物传递作用研究取得了重大进展,含铜加氧酶和氧化酶的机理已经从最近的晶体结构分析澄清,蛋白质折叠展示由于活性中心疏水基团和轴向配体的配位作用改变了铜蓝蛋白的还原电位。David 对铜及其配合物在生物体系中的作用特点进行了详细讨论,相关模拟反应研究也不断出现。

1. Ⅰ型铜蛋白质

Ⅰ型铜,即蓝铜由 Cys·S、Met·S 以及两个 His·N 形成正方形或四面体的配位结构,在 600 nm 有强吸收。但 Agrin 则由 2 个 His、1 个 Cys 形成三角形,上下分别有 Met 和肽羰基配位。在 EPR 中,其超精细结构非常小。蓝铜按其结构可分为四类,见图 4-17。最典型的蓝铜在质体蓝素(1)中发现,它由 Cys·S、Met·S 以及两个 His·N 形成变形的四面体结构。Cu(Ⅱ)S…Met 的距离较长,为弱键,Cu(Ⅱ)S…Cys 则为强键。Cu(Ⅱ)还原为 Cu(Ⅰ)的蓝铜结构有微小的变化,1 个 His 质子化后离开配体。用 Hg(Ⅱ)取代铜后,Met·S 与 Hg(Ⅱ)的键明显增长,因此蓝铜被认为是处于 entatic or rack 状态。第二种蓝铜是天青精(2),它有一个羰基氧穿过轴向的 Met·S,Cu(Ⅱ)S·Met 的键长比质体蓝素的长,其强度是质体蓝素的 1/4。用 Zn(Ⅱ)代替 Cu(Ⅱ),Zn(Ⅱ)OCC·Gly 的距离较短,形成变形的四面体结构。第三种蓝铜是有孔洞的蓝铜(3),在 450 nm 有强吸收。第四种蓝铜是轴向取代的蓝铜(4),它的 Met·S 被别的氨基酸残基取代。Ⅰ型铜还原电势很高,质体蓝素的电势是 350 mV,天青精的电势是 250 mV。质体蓝素和天青精中的蓝铜,其几何结构在还原状态变化很小。质体蓝素含于高等植物或藻类中,是与光合成Ⅰ系和光合成Ⅱ系之间电子传递有关的铜蛋白质。从白杨的叶子中分离的质体蓝素的 X 射线结构分析表明:铜周围是两个 His 和一个 Cys 以强键与铜离子结合(形成三角平面),再从轴向由 Met 上的硫以弱键配位的变形四面体。基于这种异常的配位结构,质体蓝素显示一般 Cu(Ⅱ)配合物中看不到的如下性质:600 nm 附近有强的吸收带;EPR 中铜的超精细结合常数非常小;氧化还原电位异常高。因此,近年来试图合成能再现这种特异性质的模型配合物的研究非常活跃。但遗憾的是 Cu^{2+} 由于受姜-泰勒效应的影响很容易从正八面体变成四面体配位结构。Cu(Ⅱ)硫醇配合物的 CuS 键易于开裂,对热不稳定。至今合成分离成功的 Cu(Ⅱ)硫醇配合物为数极少,因其配位结构为四边形,不能再具有质体蓝素的光谱学性质。曾认为只有围绕铜离子的坚固蛋白链才能使

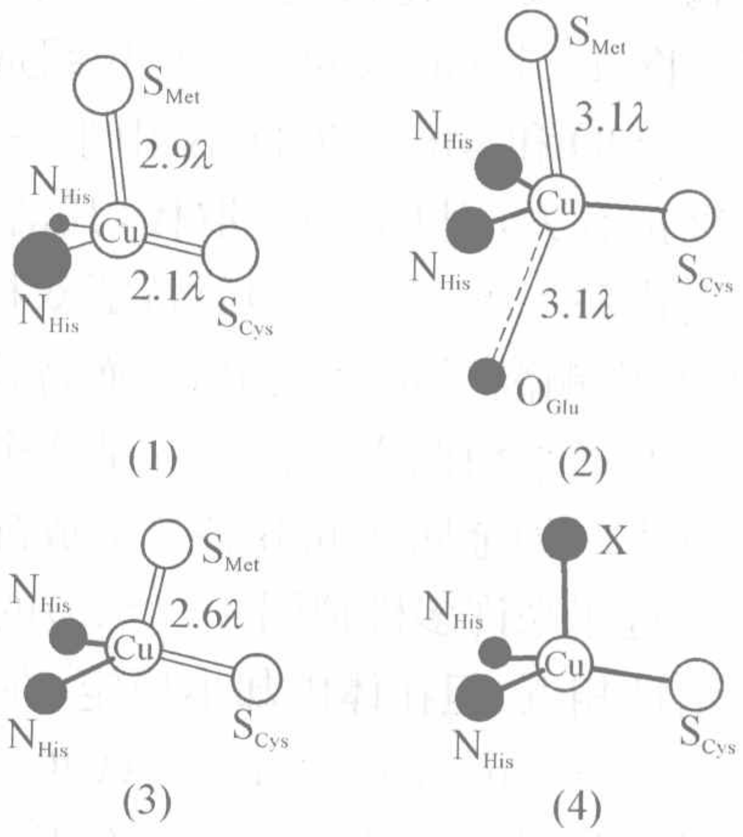


图 4-17　蓝铜

之稳定，最近才用能稳定四面体配位结构的三脚架配体合成、分离了较好再现质体蓝素光谱性质的 Cu(Ⅱ)硫醇配合物：$[Cu(SC_6F_5)B(3,5-{}^{i}Pr_2pz)_3]$，并确定了其分子结构，这个模型配合物的合成成功证明了按目的分子设计的低相对分子质量人工配体可以用蛋白质中金属配合物的异常配位结构来稳定再现。

2. Ⅱ型铜蛋白质

超氧化物歧化酶(SOD)催化超氧化物歧化生成氧和过氧化氢的反应，自 1969 年 Freedvich 发现含有铜的 SOD 以来，至今已从各种生物发现了不同类型的 SOD，按所含金属大致可分为 Fe-SOD、Mn-SOD、Cu/Zn-SOD 三种。罗勤慧教授对铜锌超氧化物歧化酶的模拟化学作了深入探讨，讨论了模型配合物对 SOD 活性中心和咪唑桥行为的模拟、铜(Ⅱ)中心结构与功能的关系及其动力学和生物学效能的研究现状。

^{56}Fe-SOD 和 Mn-SOD 是以同一亚单位组成的二聚体或四聚体存在，各自的氨基酸排列的相同性高，在部分细菌中即使 Mn 和 Fe 相互替换也能保持其活性，配位环境相似。无论 Fe-SOD 还是 Mn-SOD，其相对分子质量分别为 42 000 或 85 000，一个亚单位中含一个金属原子，超氧化物歧化反应速率常数比图 4-18(a)($2\times10^9\ mol^{-1}\cdot L\cdot s^{-1}$)低一个数量级。图 4-18(a)以同一亚单位组成的二聚体存在，相对分子质量为 32 000，氨基酸水平上与 Fe-SOD 和 Mn-SOD 不相同，一个亚单位中各含一个铜原子和锌原子，Zn 与酶立方结构的维持有关，用 Co 原子取代，其活性不变，另外 Cu 是催化活性所必需的金属，不能用其他金属代替。图 4-18(a)属特征双核配合物结构，是以咪唑基为桥联的铜和锌的异双核配合物，其中铜离子是催化中心，而锌离子则只起次要的结构作用，铜形成 4 个 His 残基咪唑配位的变形平面四方结构。锌是 3 个 His 残基和 1 个 sp 残基配位的四面体结构，然后 1 个咪唑位于两种金属之间并各自形成配位键，构成双核配合物结构。

近年来许多模拟图 4-18(a)的结构和功能的配合物不断合成，有的在体外与图4-18(a)的活性相近，但在体内却不稳定，在众多模型配合物中，模拟 SOD 中 Cu(Ⅱ)Zn(Ⅱ)异双核配合物$[(tren)Cu(im)Zn(tren)](ClO_4)_3CH_3OH$ 见图 4-18(b)的合成，为Cu/Zn-SOD 活性中心结构的模拟创造了条件。在天然酶中 Cu(Ⅱ)、Zn(Ⅱ)处在不同的配位环境，其空间结构各异，而在合成的模拟配合物中，Cu(Ⅱ)和 Zn(Ⅱ)分别与相同的配体键合，其结构等同，且 Zn(Ⅱ)的配位环境和构型与天然酶中的 Zn(Ⅱ)不尽相似。此外，在天然酶中，铜和锌处于卷曲的蛋白链中十分稳定，在歧化 O_2^- 时，Cu(Ⅱ)被还原成 Cu(Ⅰ)，并能实现二者构型的转变，由于蛋白链的作用使 Cu(Ⅰ)对氧有一定的动力学惰性。合成具有精确活性中心结构、热力学稳定、动力学惰性的 Cu/Zn-SOD 模拟化合物，仍是今后努力的方向，人们利用金属

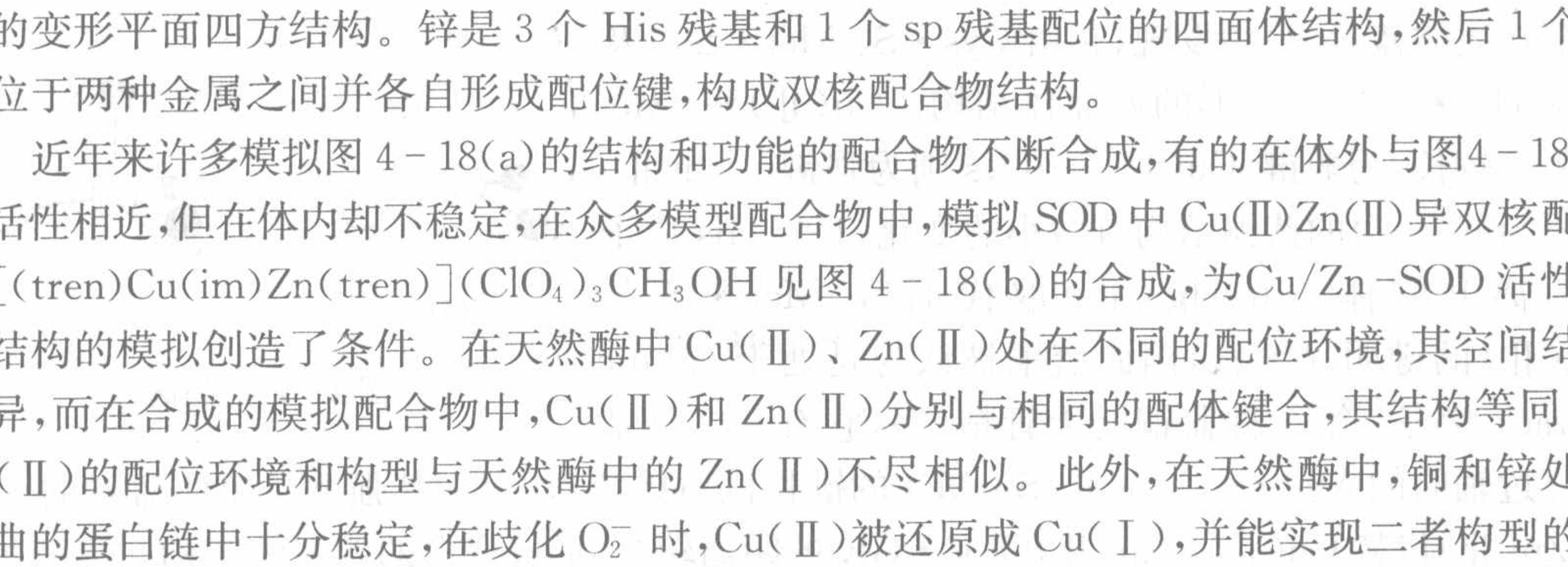


图 4-18　Ⅱ型铜蛋白质举例

铜粉和过氧键之间的氧化加成反应合成了包括咪唑在内的多种双核铜(Ⅱ)配合物。反应机理研究表明,铜首先被氧化生成铜(Ⅰ),继而生成铜(Ⅱ)化合物。近年来超分子用于SOD的模拟研究得到人们的重视。目前对SOD及其模拟物的活性测定多采用间接法,缺乏可靠性,建立测定SOD活性的简单精确的方法,对SOD结构和功能的研究十分重要。

3. Ⅲ型铜蛋白质

血蓝蛋白是在软体动物血淋巴中参与氧搬运的铜蛋白质,Hc的结构是每个亚单位含2个铜原子并结合一个O_2,氧分子结合部位组成两个变形的三角形,[Cu(Ⅰ)(N·His)$_3$]几乎共面,咪唑基交错通过Cu…Cu,其间没有桥键。在低浓度时,[Cu(Ⅰ)(N·His)$_3$]在三角平面上方,形状更不规则,Cu…Cu间的距离更长,与氧反应显蓝色,引起其他配体的重排。分子中的2His·N形成一个近似的平面$Cu_2(Ⅱ)O_2N_4$,每个Cu(Ⅱ)与另外一个His·N形成四方锥型配位。血蓝蛋白和酪氨酸酶的不同之处在于酪氨酸酶的活性部位即耦合的2个Cu对外部的配体来说更容易接近。

酪氨酸酶广泛分布于动植物及微生物界,是把苯二酚类氧化为邻醌的单加氧酶,它在动植物中的一种特殊功能是保护伤口不被细菌及昆虫伤害,促进伤口愈合。酪氨酸酶在休止状态下加入过氧化氢或还原型上氧化,便成为氧化型酪氨酸酶,和血蓝蛋白一样,具有双核铜中心,氧以μ-过氧状态配位于铜原子,许多研究者试图合成出μ-过氧双核配合物并从其反应性明确酪氨酸酶的反应机理,由于μ-过氧配合物的热稳定性差,合成分离比较困难,以至未能详细探讨其反应性。对质体蓝素模型化合物合成很有效的三脚架配体,也用来合成了μ-过氧配合物$[Cu\{HB(3,5-{}^{i}Pr_2pz)_3\}]_2(O_2)$,分子结构表明,过氧离子采取$\mu-\eta_2:\eta_2$配位方式等价配位于两个铜离子。对于$\mu$-过氧配合物和苯酚类之间的反应,提出由过氧离子与苯酚的酸碱取代反应生成酚氧中间体,再借助酚氧自由基在铜配位范围内的选择性反应来进行酪氨酸酶的催化反应。

4. Ⅳ型铜蛋白质

已知的混合型铜蛋白质有抗坏血酸氧化酶、血浆铜蓝蛋白、漆酶等,它们的共同点是伴随基质的氧化把O_2还原生成H_2O。三者的EPR特征说明有键合的Ⅱ型铜和Ⅰ型铜中心及耦合的Ⅲ型铜中心,Ⅱ型铜和Ⅲ型铜形成原子簇显示磁性循环二向色性。细胞色素C和蛋白还原酶都有一个由两个铜原子形成的Cu_A中心。

抗坏血酸氧化酶是把2分子的抗坏血酸氧化成脱氧抗坏血酸的氧化酶,在自身被还原的过程中,Ⅱ型铜中心变化很小,Ⅲ型铜则失去羟基桥键形成三配位结构。结构分析表明,Ⅰ型铜有2个His和Cys、1个Met配位,Ⅱ型铜上配位有2个His和第三配体(OH或H_2O),Ⅲ型铜的两个铜分别与3个His配位,Ⅱ型铜和Ⅲ型铜形成特征的三角簇状物,Laccase能催化氧化酚类成自由基的反应,最近发现的亚硝酸还原酶及次氧化氮还原酶,参与$NO_3^- \longrightarrow NO_2^- \longrightarrow NO \longrightarrow N_2O \longrightarrow N_2$的脱氮反应。

细胞色素C氧化酶有一个双核的Cu_A、一个$heme_a$和一个双核$heme_{a3}-Cu_B$部位,哺乳动物的细胞色素C氧化酶还含有Mg^{2+}和Zn^{2+}。Cu_A是[Cu(1.5)Cu(1.5)]结构,[Cu(1.5)Cu(1.5)]有两个桥式的Cys,每个Cu上有一个His,其中一个铜上有蛋氨酸配位,另一个铜有一个Glu配位,每个铜原子都是四配位的不规则的四面体结构。$heme_a$中的Fe是6配位的,有2个轴向的His配位。$Heme_{a3}$是五配位的,有一个轴向的His配位,Fe处于卟啉面之外。$heme_a$和$heme_{a3}$的卟啉面垂直,$heme_{a3}$ Cu_B反磁性耦合。细胞色素C氧化酶在催化氧化底物时能把O_2还原成H_2O,其活性中心是$heme_{a3}-Cu_B$。反应中间产物有

Fe(Ⅲ)-O-O，Fe(Ⅳ)=O，N-Fe=O，Fe(Ⅴ)=O。

血浆铜蓝蛋白是最复杂的多核铜氧化酶，Ryden 和 Bjork 提出人体的 Cp 中含有 6 个铜原子和一个稳定的铜结合部位。血浆铜蓝蛋白含有处于两种不同环境的Ⅰ型铜、3 个Ⅱ型铜和Ⅲ型铜形成的原子簇，第 6 个铜的功能还不清楚。血浆铜蓝蛋白能氧化芳香族二胺和芳香族化合物；催化氧化 Fe(Ⅱ)为 Fe(Ⅲ)，促进铁的代谢；是细胞色素 C 氧化酶等的铜的来源；还能保护细胞内物质不被破坏。

随着各类铜蛋白质分子结构的确定，对其活性部位模型配合物的研究日益盛行。所有Ⅰ型铜蛋白质都具有 N_2SS^*（N 为组氨酸的氮，S 为半胱氨酸的硫，S^* 为蛋氨酸的硫）变形四面体配位结构，因此期望合成具有相同结构的铜(Ⅱ)配合物，这相当困难，由于 Jahn-Teller 效应的影响，铜更容易呈现平面正方形配位结构，自体积庞大的三脚架配体 $HB(3,5-{}^{i}Pr_2pz)_3$ 合成后，才从非配位溶剂中首次合成了四面体型结构，具有Ⅰ型铜性质的模型配合物。以Ⅱ型铜为活性中心的氧化酶为数众多。通常认为，在多巴胺 β 羟化酶、苯丙氨酸羟化酶等铜单加氧化酶中，氢过氧化铜(Ⅱ)作为中间体起着重要作用。人们已合成过这类模型配合物，并研究了它们的反应性。苯丙氨酸羟化酶的反应活性必须以叶酸作为辅助因子，该酶的活性部位结构至今尚不清楚，但可以肯定叶酸直接配位于铜，目前已合成了多种铜(Ⅱ)-叶酸模型配合物。细胞色素 C 氧化酶是在呼吸系统末端把氧还原成水的重要酶，结合氧的部位是由血红素铁和铜组成的双核结构，据 EXAFS 判断 Fe-Cu 距离约 3.0Å，为了模拟引起的磁性相互作用，合成了各种桥式硫化物、氧、过氧离子异核铁铜配合物。

生物经过长期进化，通过利用其周围有限的金属元素，才实现了具有各种各样的催化活性的最适宜结构，其中很多结构是含有金属活性中心的。综合考虑配合物中心金属的种类及价态、配体的种类、结构以及围绕它们的配位环境，设计并合成单核、双核或多核配合物，它应具有分子内部和分子间的电子传递功能，不仅自身可以进行氧化还原反应，而且可促进其他氧化还原反应，还可以模拟生物体内金属酶的催化过程。这些功能型配合物预期在模拟酶化学方面潜力巨大，研究类似酶活性部位结构的过渡金属配合物的合成日益活跃。因此，探索配合物的合成、设计规律和结构特征将有助于探索相应金属酶的电子结构和成键特征及生物体内金属蛋白酶参与体内氧化还原过程的规律，探明金属间及金属与配体间相互作用，无论从配位化学本身或配位催化及金属酶的化学模拟角度均具有重要的实际意义，但是这些模型化合物都是小分子，尽管可以准确再现金属酶活性中心的物理化学性质，但却不一定能重复其功能。人们广泛开展了对这些配合物反应特征的研究，除了相关配合物的合成、结构及反应外，仍需继续探讨合成化学的实际催化过程。预计配合物或簇合物催化剂在生命科学研究中具有潜在价值，开拓利用它们结构及反应特性的新方法，寻找真正的催化循环体系是今后努力的方向，预期将给配位化学的前沿研究领域带来新的生机。

4.5.3 固氮酶的模拟

固氮酶模拟报道比较多。钼铁硫原子簇已合成出二十余类、三百多个化合物，还有钼-硫醇(钼-半胱氨酸)钼-二硫代氨基甲酸钼-氰负离子等的研究报道。对 MoFe 原子簇化合物的研究表明，合成该类物质的结构分为立方烷和线型，组成可以是双核，也可以是三核。

在测定反应性能时，把人造的辅基与不含 MoFe 辅基的固氮酶混合也有固氮作用。人们已成功地合成了许多新的 Mo-Fe-S 立方烷类和立方烷型簇合物。其他模拟体系如下

$$Mo(V)+Mo(V)\longrightarrow Mo(IV)+Mo(VI)$$

$$Mo_2O_3(S_2CNFt_2)_4 \rightleftharpoons MoO(S_2CNFt_2)_4+MoO(S_2CNFt_2)_2$$

$$Mo(VI)\longrightarrow Mo(IV)$$

以及 Mg－ATP 能否与铁蛋白活性中心 $Fe_4S_4^*$ 原子簇配合可通过模型化合物来检验。模拟实验研究表明，ATP 与 $[Fe_4S_4(SPh)]^{2-}$ 的配合，增加了 $Fe_4S_4^*$ 簇骼上的配位数和配位场，模拟体系具有 Mg－ATP 与铁蛋白相互作用时相似的物理化学性质等。

固氮酶的生物化学和化学模拟工作的进展，已使我们能够对固氮酶的活性中心结构和作用机理提出一些看法，说明了一些问题。但是关于这一方面仍有不少细节问题需要进一步确认。化学模拟生物固氮工作的主要目的不在于检验几个活性中心模型，而在于以这种对于生物固氮客观规律的认识，去指导配位催化方面的实践，首先是寻找催化效率较高的合成氨催化剂。作为比较远期的设想，将来可望利用光催化方法，以水为氢源，以太阳能为能源，使分子氮还原为 NH_3。

4.6　药　　物

4.6.1　金属离子同药物的作用

研究药物与金属离子的作用，对于阐明药物的作用机理和药效是很有帮助的。很多药物被认为是通过同金属离子的整合作用而生效的。由药物的结构可以看出很多药物在生理条件下是很好的配位基。通常，药物是通过影响亚细胞结构或干扰酶的行为，从而控制细胞的机能而发生作用的。例如，戒酒硫治疗慢性酒精中毒，就是通过与金属离子的螯合作用来控制或抑制酶的活力而生效的。

1. 金属-药物作用的类型

1）螯合作用

体内大多数的金属离子是可以同蛋白质结合的。当然也可以同氨基酸、肽、核酸、外加的药物配体结合，每个金属离子可受到许多配体的竞争。药物分子作为金属离子的竞争配体，首先是同金属离子作用形成配合物。例如，抗结核菌的药物异烟肼可与几十种金属离子生成稳定的配合物，异烟肼和铜的配合物结构如图4－19所示。抗病毒药物吗啉胍在溶液中也能同许多金属离子发生配合作用形成稳定的金属配合物。许多药物分子与金属离子形成配合物之后能使它的许多性质发生变化而有可能提高其药效。如异烟肼与金属离子形成配合物后改变了其溶解性，导致其抗菌活性提高。药物分子也可以与金属离子或其他配体（如蛋白质、核酸等）一起形成混配的多元配合物，金属离子作为桥梁作用，促进了药物分子当底物的作用，从而可以更好地发挥其药效。

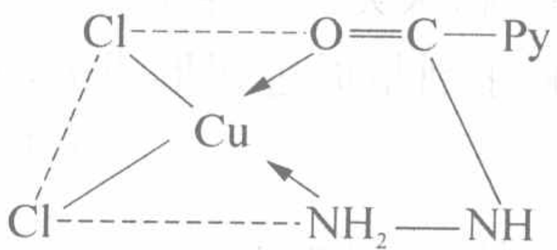


图 4－19　异烟肼和铜的配合物结构

2）催化分解药物作用

金属离子同药物作用，有时可以引起或促进药物的分解，即产生了催化作用。我们知道如果长期服用青霉素，细菌会产生耐药性，其他药物也有类似的情况出现。细菌具有耐药性实际上就是细菌能够繁殖出一种对 β－内酰胺类抗生素起破坏作用的酶，人们称这种酶为 β－内酰胺酶，这种酶中含有锌离子。在溶液状态下，当有金属离子存在时，β－内酰胺类抗生

素易分解。药物的这种不稳定性就是由于金属离子催化其β-内酰胺环的开环分解。这种作用会降低药物的效能。

2. 能与金属离子作用的一些药物

1）维生素类

维生素是维持人体正常代谢所必需的物质。多效维生素是辅酶的组成成分，在体内能使氧化型谷胱甘肽转变为还原型谷胱甘肽，使酶分子中的巯基维持还原状态，从而保护含巯基的酶。对于有机、无机毒物有解毒作用，可用于铅、汞、砷、苯等慢性中毒和放射病的防治。维生素C有助于铁的吸收，对血红蛋白的合成和红细胞的成熟有一定的促进作用，用于治疗巨红细胞性和缺铁性贫血。过量的维生素D可引起高血钙、软组织钙化，而过量的维生素C可增加尿中草酸盐的排泄，有可能形成结石。因此服用过量的维生素也是有害的。

2）强心类

毛地黄和许多相近的药物对心脏具有特殊和有效作用。毛地黄是毛地黄植株的干叶，它的有效成分是糖苷类，毛地黄可引起心肌收缩力量增强，同时能使衰弱心脏的快速、不规则和无效搏动的心率变慢。

细胞中碱金属和碱土金属阳离子的分布与强心苷有关。已知G毒毛旋花苷干扰转移ATP酶，所以它是离子通过细胞膜主动运输的有效抑制剂。对心肌制剂的研究表明，强心苷的效力随K^+浓度的改变而改变，而强心苷达中毒剂量可引起心脏的K^+损耗和Na^+增加。因强心苷过量而引发的症状，能够用增加血浆K^+浓度的方法来治疗。而用强心苷治疗的病人，当出现血浆K^+浓度衰竭时，可能遭受强心苷毒害。还有许多其他类似的研究表明，强心苷的作用是抑制转移ATP酶。例如，镁能催化转移ATP酶而降低强心苷的毒害作用。

肌肉收缩是由于肌肉细胞中钙离子的存在，神经系统受到刺激放出一种乙酰胆碱，神经刺激就开始传送下去。乙酰胆碱分子带正电，当它穿过细胞膜时，就把那里的钙离子挤到细胞里面去。放出的钙离子马上在肌球蛋白与肌动蛋白之间搭桥，而把它们拉在一起，引起肌纤维收缩。已知，G毒毛旋花苷能使钙吸收进入搏动心肌的量增加，而钙离子浓度的增加则会加重强心苷的毒性。因此，钙和毛地黄成为增效效应。因毛地黄过量而产生的症状可通过注射EDTA钠盐，使血浆钙浓度降低而得到减轻。

3）利尿类——汞利尿剂

利尿剂是促进尿形成的药物。汞利尿剂是研究得最清楚而且是非常有效的。它们都是

$$R-CH_2\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}H-CH_2-HgX$$

丙酵汞的衍生物：，R是一种非极性的疏水基团。汞制剂限定只用于肌肉注射，因为用于静脉注射是剧毒的，而口服的吸收效果又非常不好。有机基团使汞具有脂溶性。在组织中，这种药物被选择吸收。在肾脏中，有机汞利尿剂全部离解产生汞离子，这种汞离子可能是有效的药物。汞制剂是通过抑制含—SH的酶而起作用的。例如，已知在肾小球中，汞制剂抑制ATP酶和琥珀酸脱氢酶。汞制剂用于细菌感染也是利用了它们与细菌中的—SH相结合。

4）凝血类

血液由血浆（水、有机溶质、无机离子、血清蛋白、球蛋白和血纤维蛋白原）和各种细胞（血小板、红细胞和白细胞）组成。在肾上腺皮质荷尔蒙的影响下，血液中Na^+和K^+的水平受肾小管的细胞调节。肾衰弱导致K^+浓度上升同时产生毒害。因出汗而发生的Na^+的枯

竭可导致痉挛和疲劳。血纤维蛋白原是当组织受到伤害时参与血液凝固的蛋白质。通过凝血酵素催化血纤维蛋白原使之聚合成血纤维蛋白而形成血液凝块。血小板在止血中具有特定的作用。血液的凝固过程简示如下

$$\text{凝血酶原} \xrightarrow[Ca^{2+}]{\text{促凝血酶原激酶}} \text{凝血酵素}$$

$$\text{血纤维蛋白原} \xrightarrow{\text{凝血酵素}} \text{血纤维蛋白}$$

促进凝血酶原激酶的形成要有 Ca^{2+} 参加。

防止血液凝固(如防止血栓形成)的药物显然是很重要的。一种方法是除去钙,在生物体外可使钙成为一种难溶盐沉淀下来从而达到除去钙的目的,但在生物体内是做不到的,使用 EDTA 和柠檬酸钠可以除去钙。抗生素类药物(四环素)的浓度非常高时也能影响血液凝固,因为抗菌类药物对钙有很高的亲和力。

5) 抗菌类

从四环素对血凝过程的影响来看,一些抗生素类药物(或至少是它们中的某些药物)的效力依赖于对金属离子的配合作用。药物与金属离子配位后,有可能比原药的脂溶性增加而有助于输运药物通过细胞膜。此外,金属离子本身可能具有毒性,而配位的抗生素类药物的作用是作为金属离子通过细胞膜的载体。

四环素进入人体可以配合金属离子这一现象引起了人们的注意。已经证明,药物所具有的抗菌性的强弱同它与钙离子形成稳定螯合物的能力之间存在着相关性。四环素的效力和它与 Cu^{2+}、Ni^{2+}、Zn^{2+} 形成 2∶1 配合物的能力之间就具有这种相关性。

四环素类抗生素的作用机理主要是药物作用于菌体的核蛋白体,抑制菌体内蛋白质的合成,并通过改变细菌胞浆膜的通透性使药物易于在菌体内积聚。四环素类可与细菌胞浆膜上转运系统的 Mg^{2+} 螯合,形成一种阻止药物流出的通透性屏障,而药物的流入不受影响,由于菌体内药物的积聚干扰了蛋白质的合成而产生抑菌作用。而抗结核药物则是通过干扰细菌核糖体 Mg^{2+}-亚精胺配合物而起作用,这可能与 Mg^{2+} 的螯合作用有关。例如四环素对大肠杆菌生长的抑制,可因加入高浓度的 Mg^{2+} 而得到恢复。

抗结核药物异烟肼因干扰结核菌的代谢而产生作用,异烟肼的抗菌机理尚未完全阐明。然而异烟肼金属配合物的药效更高,主要是由于配合物较药物本身脂溶性更强而易于吸收之故。在体内,异烟肼还可能与重金属离子(如 Cu^{2+}、Fe^{2+})相结合形成稳定的配合物。某些细菌的酶必须在 Cu^{2+} 存在下才能维持正常的生理机能,当 Cu^{2+} 与异烟肼结合后使酶的活力降低,从而发挥抗菌作用。

8-羟基喹啉与 Fe^{3+} 螯合时具有抗真菌和抗细菌的能力。艾伯待(Albert)曾指出,当配位基与 Fe^{3+} 相互分离时两者都是钝性的,但当它们结合在一起时,特别是当它们以 1∶1(物质的量之比)存在时药效最好。艾伯特认为唯有 3∶1 配合物能透过细胞膜。一旦 3∶1 配合物进入细胞内部就会分解成 2∶1 型和 1∶1 型。显然,金属对于 8-羟基喹啉分子进入细胞是必需的。应该指出,亲水基取代 8-羟基喹啉使抗菌作用降低,这就支持了脂溶性是决定这个配合物药性的一个重要因素。

4.6.2　抗癌药物

癌症成为 20 世纪以来人类健康的主要杀手,是仅次于心血管疾病的第二大死因。世界卫生组织调查表明癌症患者正在逐年增加,对癌症的治疗显得尤其紧迫,但无论是内科治疗

还是外科手术都无法根治癌症。联合治疗时代的到来主要体现在内科治疗显示其越来越重要的地位，尽管目前已有数十种化疗或辅助抗癌药物运用于临床，而且对其中的一些肿瘤已取得相当高的治愈率，但大多数药物只能是缓解病情。因而各国都在抗癌药物的研究与发展上投入了大量的人力、物力，有望在不久的将来有所突破。这里对当前的一些金属抗癌药物的研究状况和金属抗癌药物的理论作简单介绍。

1. 铂类抗癌药物

铂类抗癌药物在癌症化疗中有着重要地位，在目前具有的铂类药物中顺铂(CDDP)和卡铂(也称碳铂)的研究和临床应用最为广泛，可用通式$[Pt^{Ⅱ}A_2X_2]$表示，其中A_2为2个单齿氨(胺)配体或1个双齿胺配体，是药物的载体部分；X_2为2个单齿阴离子或1个双齿阴离子配体，是反应活性基团或离去基团。在细胞中它们以DNA为作用靶，通过取代反应与DNA上鸟嘌呤的N_7原子形成加合物，抑制DNA的复制。但由于生物体内药物存在的介质环境并非单一物质，除水分子外，还含有大量的氯离子、蛋白质以及其他亲核性生物分子，所以铂(Ⅱ)类抗癌药物在进攻DNA靶前，就有可能发生水合、取代等多种反应。不同的铂(Ⅱ)类抗癌药物，化学结构不同，反应特性各有差异，但通过目前的研究初步确定铂(Ⅱ)类抗癌药物的抗癌作用机制分为四个步骤：跨膜运动、水合离解、靶向迁移、进攻DNA。目前的工作主要集中在改良铂(Ⅱ)类抗癌药物或转向其他铂类抗癌药物的研发上。

第一铂类抗癌药物是顺铂[*cis*-二氯二氨合铂(Ⅱ)]，作为一种广谱抗癌药物，在临床上已广泛使用。它在19世纪末就被合成出来，20世纪60年代Rosenberg和Van Camp发现它具有抗癌活性，1971年首次应用于临床。但早期由于顺铂具有肾毒性、胃肠道反应、水溶性差、耳毒性以及交叉抗药等缺陷，使其应用受到限制。直到1976年通过水化或使用利尿剂的方法缓解其肾毒性以及通过服用5-HT_3受体拮抗剂来减轻恶心呕吐的症状，才使顺铂应用逐渐广泛起来。研究人员先后合成了2 000多种铂类配合物并进行筛选。研究发现，当配体被较大的有机基团取代时，顺式和反式铂的配合物都具有抗肿瘤活性。在设计反式铂类抗癌配合物时，利用一些空间位阻较大的基团来减少动力学活性。

第二代是卡铂[1,1-环丁二羧酸二氨合铂(Ⅱ)](或称碳铂)，由美国Squibb-Bristol Myer公司、英国癌症研究所和Johnson Matthey公司合作开发出来的第二代铂族抗癌药物。卡铂与紫杉醇联用在治疗晚期头颈部癌、小细胞肺癌等方面的应用很有价值。卡铂具有以下特点：化学稳定性好，溶解度比顺铂高16倍；毒副作用低于顺铂，主要毒副作用是骨髓抑制，通过自身骨髓移植和采用克隆刺激因子可防止对骨髓的毒副作用；作用机制与顺铂相同；与非铂类抗癌药物无交叉耐药性，可以与多种抗癌药物联合使用。

奈达铂[顺式-乙醇酸-二氨合铂(Ⅱ)]，是日本盐野义制药公司开发的一个第二代铂类抗肿瘤药物，1995年在日本首次获准上市。用于治疗头颈部肿瘤、小细胞和非小细胞肺癌、食道癌、膀胱癌、子宫颈癌等。其毒性谱与顺铂不同，剂量限制性毒性为骨髓抑制所致的血小板减少，骨髓抑制的发生率为80%，血液学毒性较顺铂高，肾毒性和胃肠道副反应有所降低。

第三代新型铂类抗癌药物，也称为“创新型”铂类抗癌药物。

草酸铂[反式-1-1,2-二氨基环己烷草酸合铂](又称奥沙利铂)，缩写为L-OHP，草酸铂的突出点是与顺铂、卡铂无交叉耐药性或交叉度低，对结(直)肠癌的治疗效果较好，而且水溶性高、毒性低、抗癌谱广。L-OHP的药理特性与其他铂类药物相似，其作用机理是L-OHP上的Pt原子嵌合在DNA内部两个相邻的鸟嘌呤或者鸟嘌呤与腺嘌呤之间，阻断其复

制和转录，作用要强于顺铂(DDP)。

韩国 Sunkyong Industries 研制了舒铂 *cis* -[(4*R*, 5*R*)- 4,5 -双(氨甲基)- 2 -异丙基- 1,3 -二氧戊环](丙二酸)铂，与顺铂及卡铂相比，舒铂具有如下突出的优点：毒副作用小、抗肿瘤作用强、抗肿瘤谱广、不易产生耐受性、水溶性好。

近年来，具有生物活性非离子基团的铂类抗癌配合物的合成引起了人们广泛的兴趣。

Pt 的高价配合物中四价铂抗癌配合物的研究被逐渐展开，其中最具代表性的有 JM216 [顺式-二氯-反式-二乙酸-顺式-氨，环己胺合铂]。T. W. Hamblry 等人研究发现，在血液中 JM216 的 Cl 配体最易解离。国内的研究认为，在溶液中处于平面上的 Cl 配体发生水合解离作用。

多核铂配合物的合成成为研究新型铂类抗癌药物的又一突破。Farrell 和他的同事在此领域从事大量的研究，并合成了一系列双核铂的配合物。研究结果表明，它们与 DNA 发生多点键合，对 DNA 结构破坏更加严重。其抗癌活性远高于顺铂，并与之无交叉耐药性。

乐铂名为 1,2 -双胺甲基环丁烷铂(Ⅱ)乳酸盐，是由德国爱斯达制药有限公司开发研制的第三代铂类抗肿瘤药物。研究表明，该药的抗肿瘤效果与顺铂和卡铂相当，但肾毒性、神经系统毒性和胃肠道反应较轻，且对部分卡铂和顺铂耐药的肿瘤有效。

2. 其他金属抗癌药物

1) 钌配合物

早在 20 世纪 70 年代初，钌的配合物被合成出来，1984 年意大利化学家 Giovanni Mestroni 首次发现顺式和反式的 $Ru(Ⅱ)Cl_2(DMSO)_4$ 对几种鼠类转移性肿瘤具有抑瘤生长的性质。1989 年 Keppler 等人合成了一批反式的 $(im)_2RuCl_4$ 型配合物(im 可为吲哚、咪唑等及其衍生物)，通过反复研究发现：反式钌配合物的活性要好于顺式钌配合物，并且其抗癌活性已远高于顺铂，而毒性远低于顺铂。钌的配合物可应用于光化学疗法又称光动力学疗法(PDT)。PDT 作为治疗癌症的新技术，临床应用已有二十多年，主要用于治疗皮肤癌、支气管肺癌、膀胱癌、头颈部癌等。

生物学研究表明，酞菁钌体外对标准人肿瘤细胞株 Hela 细胞毒性很小，即使浓度大于 10^{-5} mol/L 也不显示毒性，但用 650 nm 的光照射时，则产生对 Hela 细胞强大的杀灭作用。在小鼠的 RTF - 1 肿瘤模型上，腹腔给予 20 mg/kg 的酞菁钌，在无光照射时，对肿瘤不产生作用，然而当采用 150 J/cm^2 的 650 nm 的激光照射时，则可以彻底破坏肿瘤，观察不到肿瘤的再生长。目前酞菁钌的研究结果优于血卟啉，是一种具有开发前景的第二代 PDT 光敏药物。

2) 有机锗配合物

自 1971 年日本学者浅井一彦发现药物 Ge - 132($GeCH_2CH_2COO)_2O_3$)具有广谱抗癌活性以来，在对有机锗配合物抗癌活性方面的研究取得很大的发展。通过研究，人们发现饱和烃基锗类化合物的毒性很小。例如，四乙基锗易被白鼠代谢，虽然其沸点较高，但可以在呼吸过程中以气体形式排放出来。根据国内外资料报道，有机锗配合物(Ge - 132 的酰胺衍生物、二甲基锗卟啉配合物、螺锗、锗酰胺倍半氧化物、有机酸锗配合物等)对于胃癌、肺癌、子宫颈癌、乳腺癌等都具有一定的疗效。尽管目前对其抗癌机理还不十分清楚，但有关研究表明，它可能与下列因素有关：首先，降低癌细胞膜的生物电位，阻止高电位的癌细胞分裂增生；其次，增强机体的免疫功能；第三，影响肿瘤细胞线粒体能量的合成；第四，抑制蛋白质 DNA、RNA 的合成。1974 年 Rice 等人合成出具有抗癌活性的螺环锗化合物(简称螺锗)，

并对其进行了生物活性研究。1982 年 Slavik 等人报道螺锗具有抑制各种肿瘤增殖的活性，它是治疗白血病的有效药物，现已应用于临床。

3）金属茂类抗癌配合物

1980 年，Kopf 等首次发现二氯二茂钛[$(C_6H_5)_2TiCl_2$]的抗肿瘤活性。金属茂类化合物作为过渡金属的茂夹心化合物有不同的抗癌结构类型，主要分三类：二茂金属二酸根配合物，通式为[Cp_2MX_2]，如二氯二取代茂化钛类化合物(Cp_2TiCl_2)、离子性的茂钛化合物[$Cp_2TiCl(NCH_3)$]$^+$[$FeCl_4$]$^-$；金属镓离子盐，如二茂铁金镓离子盐、[Cp_2Fe]$^+$[$FeCl_4$]$^-$；主族金属茂化合物，如[$(C_6H_5)C_5$]Ge。大量实验表明，金属茂类化合物有广泛的抗癌谱，其中以二氯二茂钛效果最好，而且它的毒副作用低。金属茂类化合物在生物体内的主要靶分子可能是核酸。单茂金属离子或金属裸离子进入体内后，主要积累到细胞内富有核酸的区域，在异核染色质区域浓度最高，为了研究金属茂类化合物作用的分子原理，Marks 等利用 Cp_2MoCl_2 在接近生理 pH 条件的水溶液中通过 NMR 和 EPR 方法，证实了 Cp_2Mo^{2+} 与 DAMP 的 N－T 及磷酸基上的氧原子发生双齿配位。

4）有机锡配合物

1972 年 Brown 首先发现 $Ph_3SnOOCCH_3$ 对癌细胞的生长具有抑制作用；随后 Crowe 报道了一些二烃基锡衍生物具有抗癌活性，这一领域的研究引起了人们的极大兴趣，20 世纪 80 年代后，人们对锡的配合物进行了研究和筛选，发现不仅二烃基类四配位($R_2SnX_2(NN)$)有机锡有抗肿瘤活性，而且其中有些锡化合物的抗癌活性比顺铂高出很多，但其缺点是副作用大、抗瘤谱狭窄。目前对其抗肿瘤机理不甚明确，正在进一步研究。四配位配合物中研究较多的是有机锡酸衍生物。1997 年 Gielen 等人又合成了二丁基锡芸香酸酯类化合物。结果表明，它们对 MCF 等 9 种癌细胞均有较好的抑制作用，优于目前临床应用的 Mehotreate 和 Doxorubicin。岳淑美等人合成了二烃基环戊醇衍生物，研究表明，这些化合物对 KB、HCF 和 Bel 癌细胞均有很好的抑制作用。

5）钯配合物

自 1984 年 Gill 合成了对 S－180 具有抗癌活性的钯配合物以来，相继出现了一系列的有抗癌活性的钯配合物的报道，国内也在这方面做了很好的工作，制备出十多种平面型的钯配合物，并通过荧光法研究了钯配合物与 DNA 结合作用，已经发现其中[$Pd(stn)(NO_3)_2$]和[Pd(ted)lys]Cl·$3H_2O$ 具有较好的抗癌活性。目前一些钯配合物已进入了临床实验阶段。

3. 金属抗癌理论

目前金属抗癌理论中最具影响的是两极互补理论和抗癌双配位键合理论。

1）两极互补理论(TPCT)

杨频教授等在对有代表性的 Pt、Ru、Ti、Sn、Pd、V 等 6 类 180 余种金属配合物的结构、活性及抗癌作用机理进行研究的基础上，创立了“两极互补理论”，该理论分为三个层次。

第一，分子结构的两极互补。有活性的药物分子结构存在亲水性和疏水性，其性质上呈现正电性和负电性的两极，这种具有两极互补的分子既可以使药物溶于水，快速输送到细胞膜表面，又能穿过细胞膜，到达靶分子附近。

第二，受体-底物作用方程式的两极互补。药物分子与靶分子的相互作用是由活性中间体与 DNA 骨架上的磷酸根氧位点(电价性)或嘌呤、嘧啶的氮位点(共价性)键合(通过电荷控制或轨道控制这种电价性和共价性两极互补的作用方式)。

第三，受体、底物在对称性上的两极互补。对于手性药物分子与 DNA 的作用，表现出药物分子的右手性对映体与左手 DNA 的键合，形成左手和右手两极互补的复合体。

DNA 分子是两极分子表面带电荷的骨架磷酸-糖链，双螺旋内部为疏水性碱基的层层堆叠，根据互补理论，药物分子首先与 DNA 的磷酸基作用结合，然后，才能借助于 DNA 分子本身的动态构象变化及 DNA 的疏水区对药物亲脂基团的牵曳，使碱基电位点裸露，从而使金属与碱基发生配位作用，磷酸基团氧位点具有较高的负电荷，是高的轨道电负性给予体，它与金属的作用主要是由静电性和吸引作用引起的，属于电荷控制反应，形成电价键，碱基氮为低的轨道电负性给予体，与金属的配位属于轨道控制反应，形成共价键，两者共同存在、相互作用，才能有效地使药物分子与 DNA 形成稳定的键合，从而导致 DNA 损伤，发挥其抗癌作用。

2）抗癌双配位键合理论

对于过渡金属离子来说，由于外层电子失去，存在着 d、f 空穴轨道或成单电子，根据泡利不相容原理，每个轨道需要自旋反平行的电子去填充，满足它的饱和性，这种不饱和性的成单电子或空轨道正是我们要用的，而 DNA 分子中氨基上的 N 原子、磷酸根中的 O 原子都有孤对电子，这些孤对电子正好与过渡金属离子的空穴轨道配位，形成稳定的配合物。例如，铂原子→铂离子(Ⅱ)，外层电子结构由 $5d^9 6s^1 \rightarrow 5d^8$ 有 6s 空穴和 5d 成单电子，顺铂在体外可与 DNA 同股链内相邻鸟嘌呤及腺嘌呤的同股两个 GN7、N1 配位键合或者链间相邻鸟嘌呤的两个 GN7、N7 配位键合，形成双齿螯合物，主要形成 GG、AG、GNG 三种螯合物。螯合物的形成抑制了 DNA 聚合酶 ε 的合成活性，使聚合酶停留在结合顺铂的鸟嘌呤的 3′-OH 末端，而不能越过顺铂结合区，继续催化 DNA 的复制反应，这就干扰了聚合酶 ε 在体内同股鸟嘌呤 GG 或 GA 的 N7 螯合，造成 DNA 损伤，从而抑制其模板功能，使 DNA 复制不能进行，这是抗癌的主要原因。

4. 前景与展望

由于目前的金属类抗癌药物为数众多，不能一一详述，但真正应用于临床而且效果很好的广谱抗癌药物十分有限，并存在不同程度的毒副作用。因此合成高效、广谱、低毒、持续时间长的金属类抗癌药物成为当前主攻的方向。由于没有十分成熟的理论体系的支持，现在对癌症的研究正处在摸索阶段，对一些药物在体内的作用机理不明确，阻碍了研究的进展。但近年来，生命科学(分子肿瘤学、分子药理学等)的发展使肿瘤本质正在逐步阐明；大规模快速筛选、组合化学、基因工程等先进技术的发明和应用加速了药物开发进程；人们对癌症的认识加深和实践经验不断积累；计算机在此领域的广泛涉足，一方面对抗癌药物研究提供更多的资金，另一方面通过计算机对药物的分子结构研究，有助于进一步深入了解。

分子结构及对抗癌活性的预测，生命科学的发展所促进的对人体本质的了解，都为抗癌药物发展提供了强大的支持。

习题

1. 自然界是怎样选择不同的金属完成不同类型的催化过程的？具体来说，为什么用于催化氧化还原反应的酶大多数含有铜、铁和钴？为什么用于催化水解反应的酶大多数含有锌？
2. 虽然不同的酶有不同的结构，但是它们之间有共同点。为什么大多数锌酶中的锌离子

都处于变形四面体中心？为什么它总是留有一个配位位置给水？在大多数含锌的酶中，锌除去表现催化作用之外，还表现什么作用？为什么锌能表现这些作用？

3. 如果把所有依靠金属的酶都概括进来，它们有什么共同点？抛开金属离子、配位环境、蛋白质以及底物的不同，抛开催化的反应机理的差别，所有酶的组装方式都是相似的。例如，为什么都要有一个疏水的微环境和一个亲水的“外壳”？为什么活性部位总是位于靠近表面的凹陷处，而且常有通道与外环境相通？为什么活性中心中的金属立体构型多为变形的？
4. 一般将酶与底物之间的关系比喻为锁和钥匙之间的关系，借以说明酶催化作用的高度选择性。试对这种比喻进行评价。
5. 生物元素指的是什么？根据体内功能的不同，可将生物元素分成哪几类？作为生命必需元素应该满足哪些条件？
6. 有的微量元素是人体必需的，又是对人体有害的。如何理解这种看来是矛盾的现象？
7. 金属元素的生物学作用可概括为哪几个方面？
8. 因对维生素 B_{12} 的研究，历史上有很多人多次获得诺贝尔奖，试查阅资料说明之。
9. 生物体内含有哪些必需元素？它们在周期表内的分布有什么特点？
10. 什么叫酶？什么叫金属酶？什么叫金属激活酶？举例说明它们的主要区别。
11. 说明 K^+、Ca^{2+}、Mg^{2+}、Zn^{2+}、Co^{2+}、Cu^{2+} 金属离子在生物体内的一项重要生物功能。
12. 什么是血红蛋白？什么是肌红蛋白？它们在输送和储存氧气中各起什么作用？
13. 说明碳酸酐酶的化学功能，以及它在动物体内的重要性。
14. 简述固氮酶还原 N_2 的机制。
15. 什么是“顺铂”抗癌药物？说明为什么它们具有治疗癌症的功效。

第 5 章　金属有机化合物

具有含金属-碳键的化合物不仅在一些重要的反应中表现出良好的催化活性，而且还为各种成键理论提供了严格的检验模型。因而，早在 20 世纪 50 年代就引起了科技工作者的广泛关注。由此，人们进行了大量而系统的研究，形成了一门新型的交叉学科——金属有机化学。金属有机化学的产生为无机化学研究开辟了一个崭新的领域，目前已成为无机化学研究中最为活跃的领域之一。

金属有机化学的研究对象主要是含金属-碳键的一类化合物，即金属有机化合物。主要包括各种烃的衍生物(R－M)、金属羰基化物(metal carbonyl)、含碳的螯合配合物(chelates)等。目前，金属有机化合物的定义已大大扩展，除了上述含金属-碳键的化合物，有机硅化物、各种含准金属(如 B、Si、As、Te、Se、P 等)-碳键的化合物也被包含在金属有机化合物范畴中。F. A. Cotton 将金属有机化合物定义为“金属、准金属、惰性气体与碳键合形成的化合物”。由此可见，金属有机化学具有广泛的研究范围和丰富的研究对象。

从无机化学的角度来看，金属有机化合物中的有机基团可看作是配位到金属原子上的配体。根据配体所提供的电子数，可将其分为单电子配体、双电子配体、三电子配体、四电子配体、五电子配体、六电子配体、七电子配体等。

通常情况下，有机配体与金属主要以两种形式成键：配体中的碳原子通过 σ 键与金属键合；配体以 π 键的形式与金属键合。此外，金属与有机配体之间还可以形成反馈 π 键，此类 π 键可以分为两大类：其一为端头反馈 π 键，即金属与 π 电子的节面平行时形成的反馈 π 键，如 CO 与金属形成的反馈 π 键；其二为侧面反馈 π 键，又称 μ 键，即金属与 π 电子的节面垂直时形成的反馈 π 键，如烯烃与金属所形成的反馈 π 键。

金属有机化合物可以按照有机配体的类型进行分类，也可以按照化合物中 M—C 键的性质进行分类。本章根据化合物中 M—C 键的性质对金属有机化合物的种类进行简要的介绍。

离子型金属有机化合物　该类化合物主要由ⅠA、ⅡA、ⅢA 族金属形成的化合物组成，也包括由稀土金属形成的金属有机化合物。它们的特点是熔、沸点高，可形成规则的晶体，在非水溶剂中可导电。

共价型金属有机化合物　形成该类化合物的金属主要存在于ⅢA、ⅣA、ⅤA、ⅠB、ⅡB族。它们的特点是具有挥发性，易溶于有机溶剂中，性质与有机化合物接近。

共价 π 键型金属有机化合物　该类化合物又可进一步分为四类含缺电子型键的化合物，这类化合物中价电子少于按电子配对法成键所需的价电子数，如 $Al_2(CH_3)_6$；碳原子为 π 给体的共价 π 键型金属有机化合物，如烯烃-金属配合物；夹心型 π 键化合物，如二茂铁，该类化合物不仅具有芳香烃的性质，而且易于发生亲电反应；$\sigma-\pi$ 配键型金属有机化合物，如金属羰基化合物。

下面以几种典型的金属有机化合物为例，对金属有机化合物化学的研究进展进行简要介绍。

5.1 金属茂夹心配合物

1951年，Pauson和Miller等分别合成出了一种新型金属配合物——二茂铁。这是金属有机化学发展的里程碑，它的出现极大地推动了无机化学和金属有机化学的发展。经过半个多世纪的研究，大量的金属茂夹心配合物被合成出来，对其性质及应用的研究也愈来愈广泛和深入，现已成为无机化学的重要研究领域。

金属茂夹心配合物是指金属被对称地夹在两个平行的环戊二烯阴离子配体（以下简称茂基或Cp）之间的化合物。广义的金属茂夹心配合物还包括茂环间有一定夹角的不对称夹心型化合物、单个茂环的配合物及多核夹心配合物等。这些茂环上的π电子数符合Hükel规则，为六电子π给体，因此具有一定的芳香性。

5.1.1 金属茂夹心配合物的结构

1. 对称夹心型

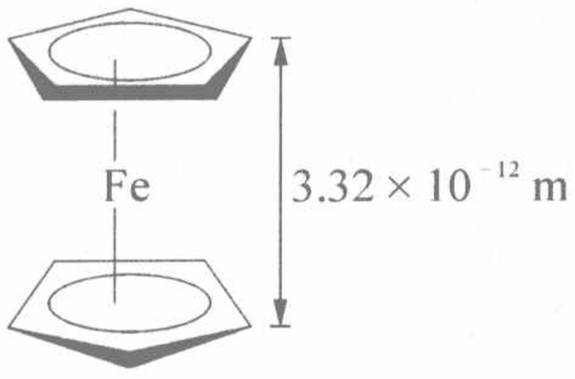


图5-1 二茂铁结构示意图

最典型的对称夹心型金属茂夹心配合物是二茂铁，现就以它为例，介绍一下对称夹心型金属茂夹心配合物的结构。二茂铁中，铁原子被夹在两个平行的茂环之间，两个茂环相互交错，间距为3.32×10^{-12} m（见图5-1）。研究表明，茂环中的C—C键键长均相等，并且溶液中茂环可自由旋转。

二茂铁分子的对称性较高（D_{5d}群），因此可利用分子轨道理论讨论其成键情况。图5-2为定性的分子轨道能级图。由图可以看到，茂基与铁的键合主要涉及茂环的π分子轨道和

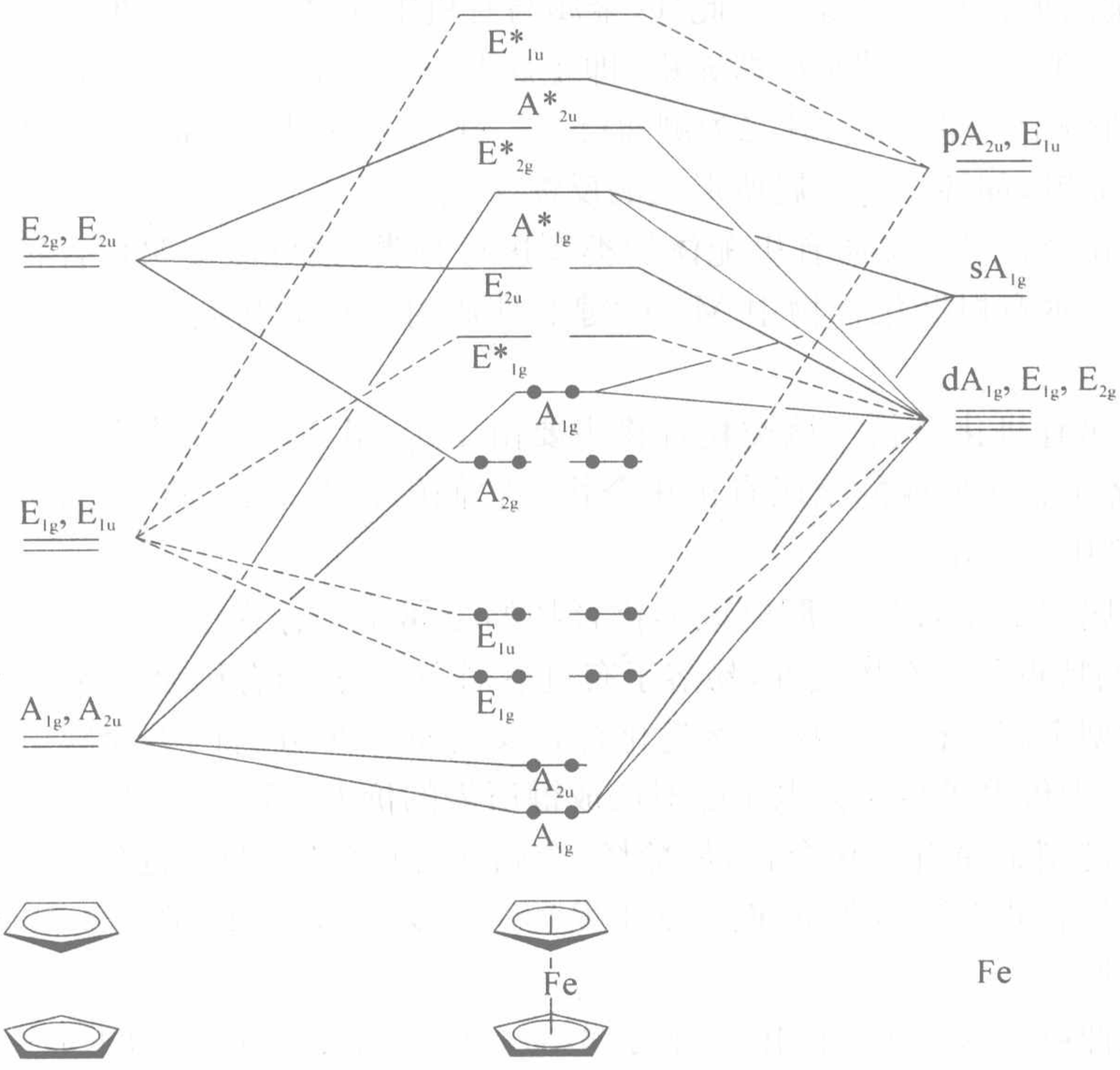


图5-2 二茂铁的分子轨道能级图

金属的 d 轨道。其中，分子轨道 E_{1g} 和 E_{1u} 都是成键轨道，E_{1g} 表示金属原子对茂环的电子给予作用，E_{1u} 表示茂环对金属的电子给予作用。由此可知，茂环既可以接受 π 电子也可以给出 π 电子，具有双重性。由图我们还可以看到，二茂铁总共具有九个成键轨道和九个反键轨道，18 个价电子都处于成键轨道上，因此二茂铁是非常稳定的。其他具有类似结构，价电子超过 18 的金属茂夹心配合物，如 Ni、Co 的茂配合物等，总有价电子处于反键轨道上，这些电子易于失去，因而这些化合物极易氧化。

2. 不对称夹心型

一些价电子少于 18 的金属茂夹心配合物，如 15 个价电子的二茂钒、16 个价电子的二茂钼，其 E_{2g} 和 A_{1g} 分子轨道未被填满，会表现出缺电子性。金属原子还会与其他配体形成不对称夹心型配合物。在这些配合物中，两个茂环不再相互平行，而是具有一定的夹角，其结构如图 5－3 所示。这类化合物一般用通式 Cp_2ML_x 表示，其中常见的配体 L 有 H－、R－、卤素、烯烃和亚硝酰等。

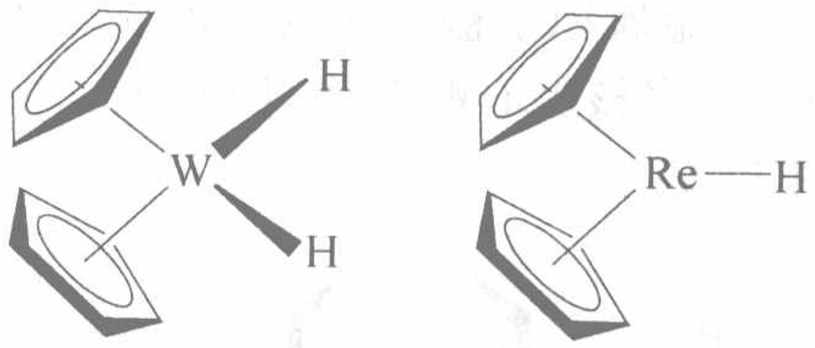


图 5－3　不对称夹心型茂夹心配合物的结构示意图

3. 多层夹心型

金属与茂基不仅可以形成单层夹心化合物，还可以形成多层夹心配合物，如 Cp_2Ni 与路易斯酸（如 BF_3）反应形成三层夹心配合物（见图 5－4）

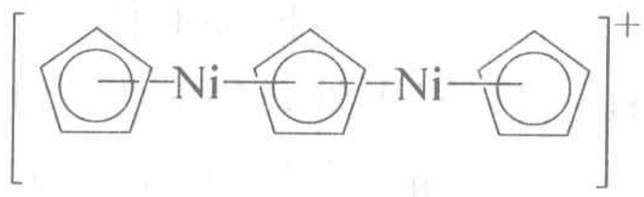
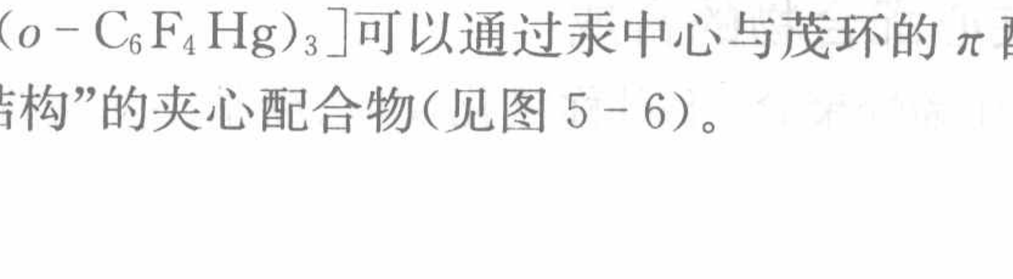


图 5－4　$[CpNiCpNiCp]^+$ 的结构示意图

其反应机理如下



在形成多层茂夹心配合物过程中，可以使用其他环状配体代替茂环形成混合配体的多层夹心配合物，例如茂环、环辛四烯、Co 可以形成三层夹心配合物（见图 5－5）。

图 5－5　茂环、环辛四烯、Co 形成的三层夹心配合物

最近，人们发现平面金属配合物也可以与茂环相互作用，形成具有“双三明治结构”的夹心金属配合物。例如，$[(o-C_6F_4Hg)_3]$ 可以通过汞中心与茂环的 π 配位作用，与 $[Cp_2Fe]$ 形成一个具有“双三明治结构”的夹心配合物（见图 5－6）。

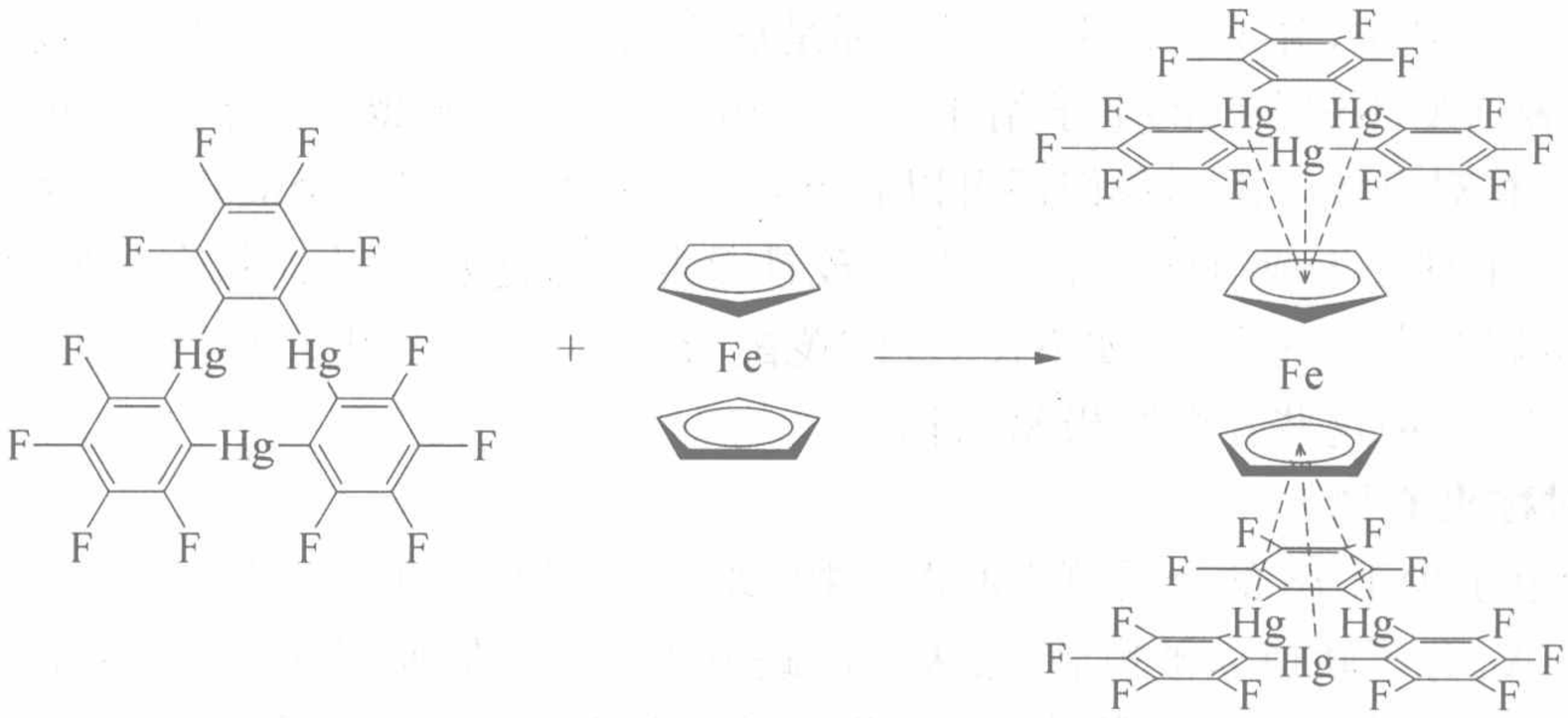


图 5-6 $[(o-C_6F_4Hg)_3]$与$[Cp_2Fe]$形成的“双三明治结构”夹心配合物

4. 多核夹心配合物

上述茂夹心配合物都是一个金属原子被夹在两个茂环之间。除此之外，两个茂环也可以将多个金属原子夹在中间形成多核夹心配合物，例如，Co、Ni 都可以通过 M—P—O—M 桥形成多核夹心配合物(见图 5-7)。

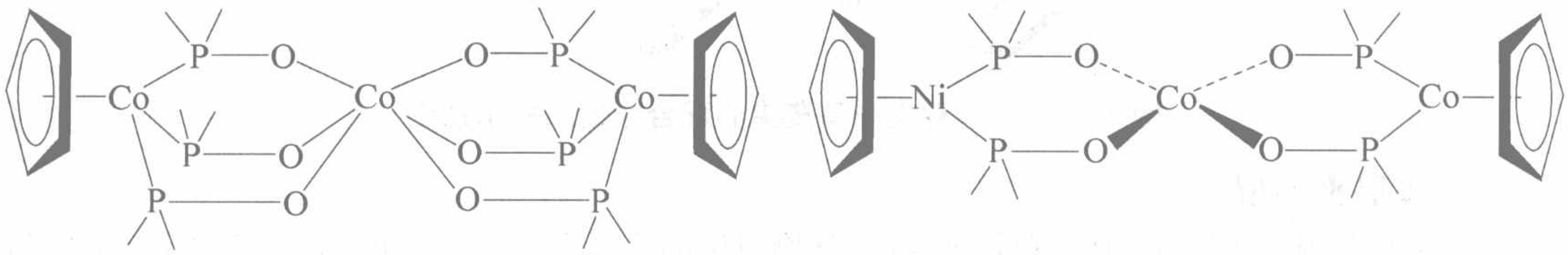


图 5-7 通过桥键形成的多核夹心配合物

多核夹心配合物中，金属与金属除了通过桥键作用外，还可以通过金属-金属键直接相互作用，如$[\eta-CpFe(CO)_3]_2$中既存在 Fe—C—Fe 桥键，也存在 Fe—Fe 键。最近，合成了含有直接金属-金属键的茂夹心配合物$[Zn_2(\eta^5-C_5Me_5)_2]$，其结构如图 5-8 所示。与前不同的是，该化合物中不存在桥键，金属之间只通过金属-金属键相互作用。这个化合物是人们得到的第一个只存在金属-金属键的茂夹心配合物，是一个重大突破，为茂夹心化合物化学开辟了一个新领域，有可能成为茂夹心化合物合成的新热点。

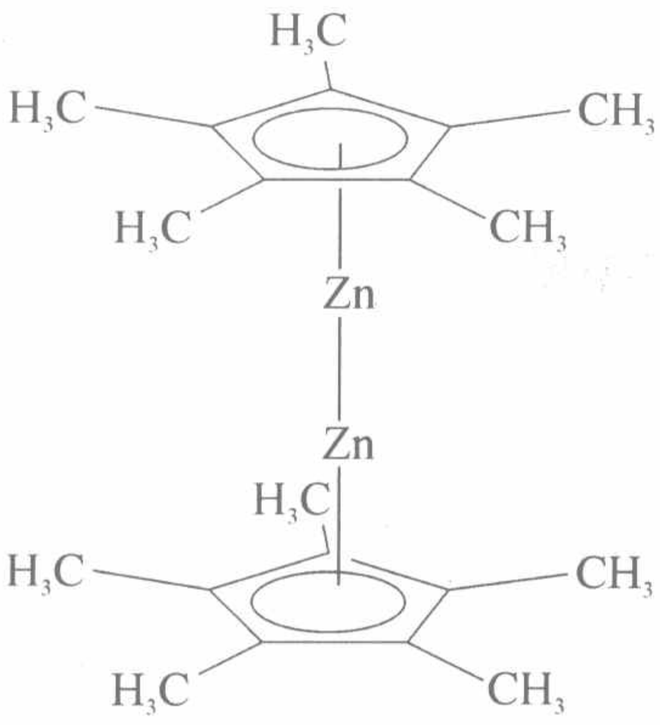


图 5-8 $[Zn_2(\eta^5-C_5Me_5)_2]$结构示意图

5. 单茂环型配合物

单茂环型配合物即只含有一个茂环的金属配合物，如 $CpMn(CO)_3$、$CpCuPR_3$。这些化合物的化学性质有些与上述茂夹心配合物相似，因而常常被广义地定义为茂夹心配合物。其最典型的代表是 $CpMn(CO)_3$ 型配合物。在这些化合物结构中茂环与三个羰基所构成的平面平行。

5.1.2 金属茂夹心配合物的合成

金属茂夹心配合物在烯烃聚合、不对称氢化反应、羰基不对称加成反应等催化反应、电

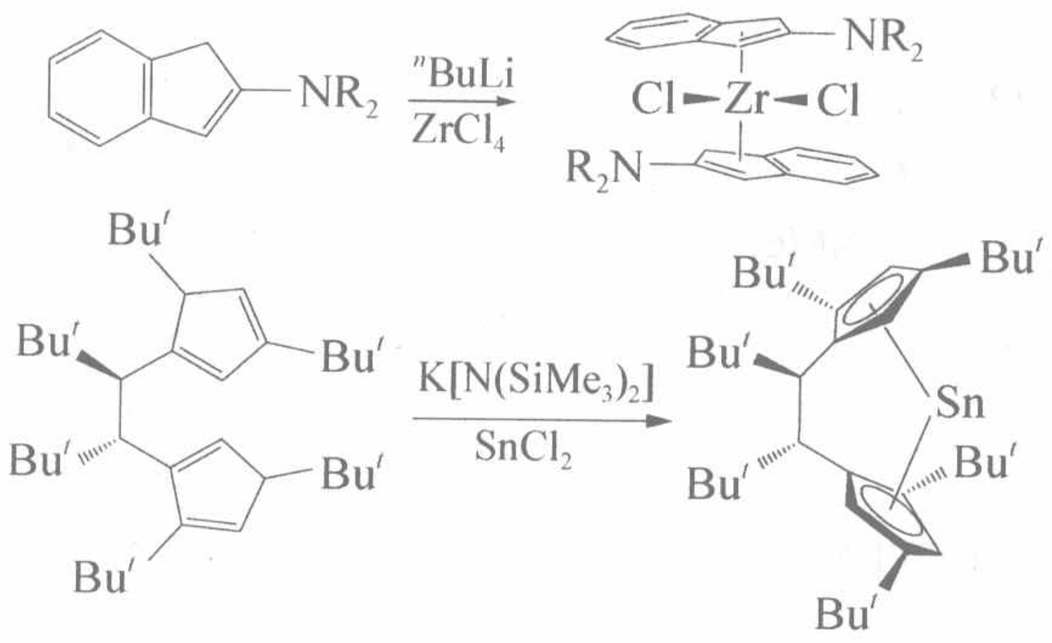
化学、医药等领域具有重要的基础理论研究意义以及巨大的应用前景，引起了学术界和产业界的极大兴趣。从铁、镍等过渡金属茂夹心配合物到铍、碱土金属等主族金属茂夹心配合物，大量的金属茂夹心配合物被合成出来。近些年来，茂夹心配合物的合成进一步扩展到了杂原子茂配合物，出现了含磷茂环配位的夹心配合物。

1. 直接配合法

金属茂夹心配合物的合成一般是通过脱质子化后的配体与相应金属卤化物的反应进行的，如二茂铁即是通过 NaCp 与 $FeCl_2$ 反应生成

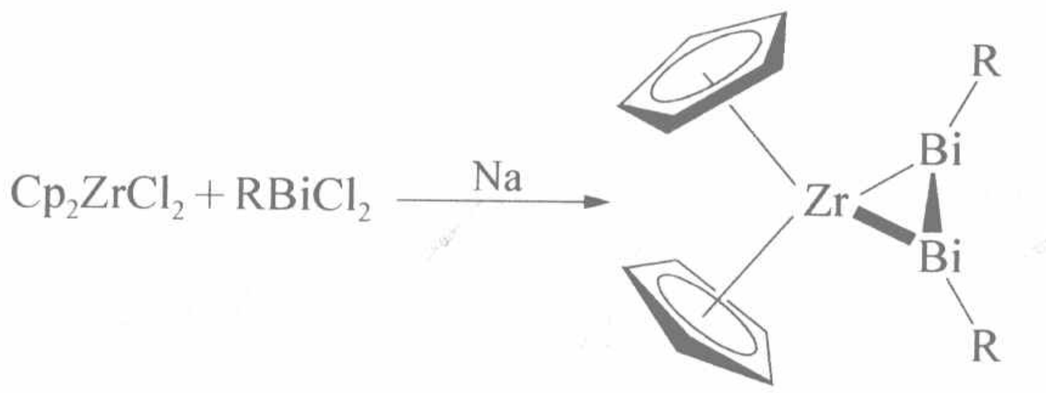
$$NaCp + FeCl_2 \longrightarrow Cp_2Fe + NaCl$$

目前金属茂配合物中的配体非常复杂，种类繁多，已由单环配体-茂环发展到了多环配体(如茚等)。此外，金属所配位的两个单独配体也被桥联配体所取代。但是，其合成的基本思路仍然和上面提到的二茂铁合成路线类似，即首先合成配体，然后与烷基锂等强碱进行脱质子化反应生成配体阴离子，最后再与相应的金属卤化物反应生成所要的夹心配合物。



2. 茂环、金属原子修饰法

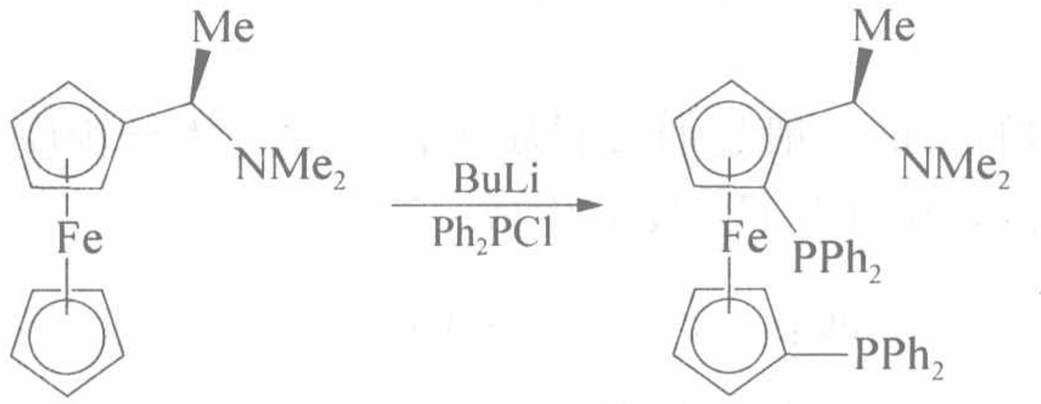
以金属茂夹心配合物为起始原料，对其茂环、金属原子进行修饰，以制备新的金属茂夹心配合物是另一条常用的金属夹心配合物制备路线。例如，利用 Cp_2ZrCl_2 为原料，与 RBi_2Cl_2 反应可以合成 Bi 修饰的锆茂配合物。



由于平面手性二茂铁有望在不对称合成领域得到广泛应用，其合成受到了人们的广泛重视。因而，这里着重介绍一些平面手性二茂铁的合成方法。对于平面手性二茂铁的合成来说，比较常见的方法是利用二茂铁作为原料，然后进行茂环修饰以获得目标化合物。其中，最常用、最重要的方法是通过易得的手性池(chiral pool)作为手性助剂，合成平面手性二茂铁。其基本思路是：在茂环上引入手性基团，利用手性基团的邻位导向作用，使有机锂试剂高选择性地、立体专一地进行锂化反应，生成平面手性二茂铁目标产物。此外，有目的地修饰先前引入的手性基团，可以进一步衍生化得到更多种类的手性产物。这些引入的手性基团又被称作手性邻位导向基团(COG)。

1）手性 N,N-二甲氨基-α-乙基

这个方法是 Ugi 等人首先使用的。他们利用这个方法获得了 ee 为 96% 的 (R, S_p)-BPPFA。该方法被认为是合成平面手性二茂铁的经典方法。



(R)-3　　(R, S_p)-BPPFA

此外，COG 中的氨基易于被其他基团取代，且不易发生消旋化，因此，可以在得到的产物上进一步合成更为复杂的手性二茂铁。例如，可以利用 N-P 之间的亲核取代反应，在同一茂环上引入不同膦基团，得到具有双膦或三膦基团的手性二茂铁。

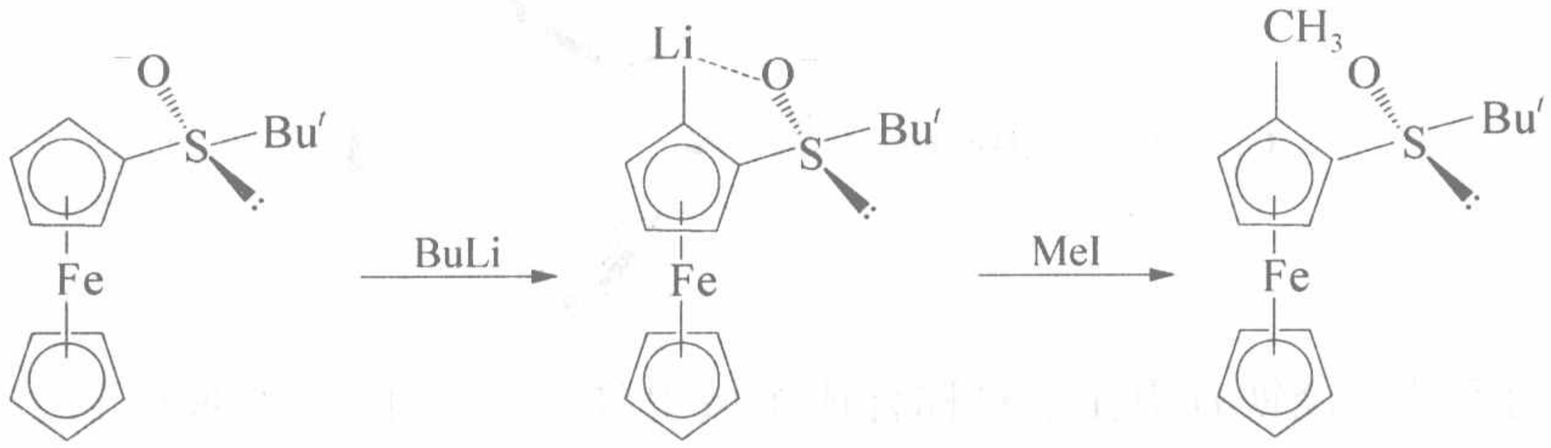


(R, S_p) PPFA　　(R, S_p) 5

除此之外，还可以利用 N—N、N—S、N—O 等取代反应合成含 N、S、O 等杂原子的手性二茂铁衍生物。

2）手性亚砜基

该方法的机理与上面的反应类似，不同之处在于锂与氧原子配位，因此当手性亚砜基上的基团位阻较大时，所生成的产物主要为(S, R_p)构型。

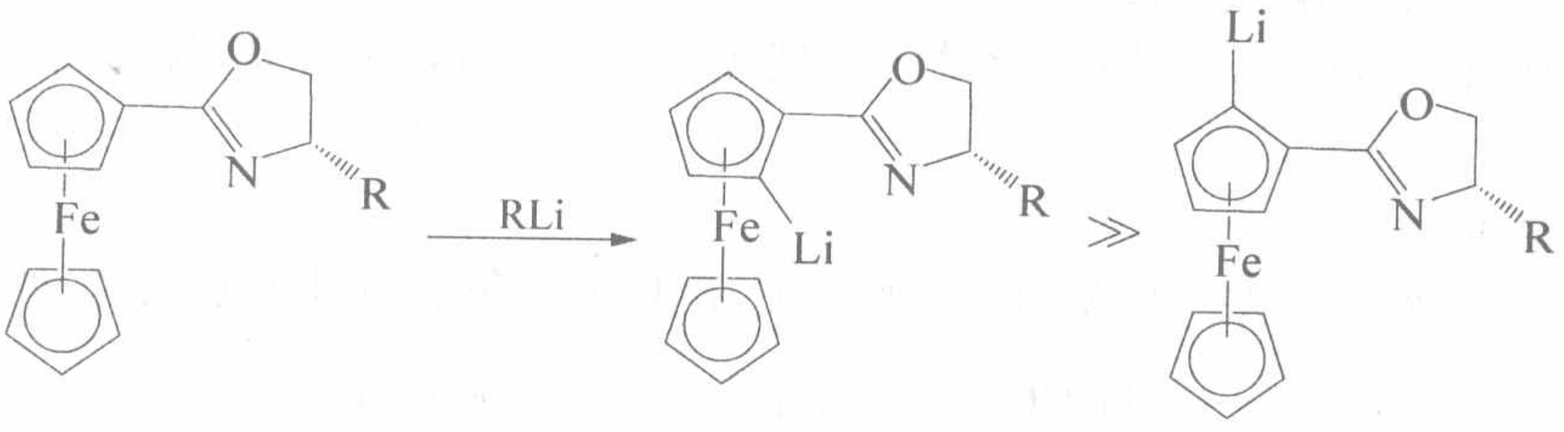


3）手性乙缩醛

使用手性乙缩醛作为 COG，可以得到含有醛基的平面手性二茂铁。在醛基上人们可以容易地将其转化为其他基团，这就为设计、合成新的平面手性二茂铁提供了方便。

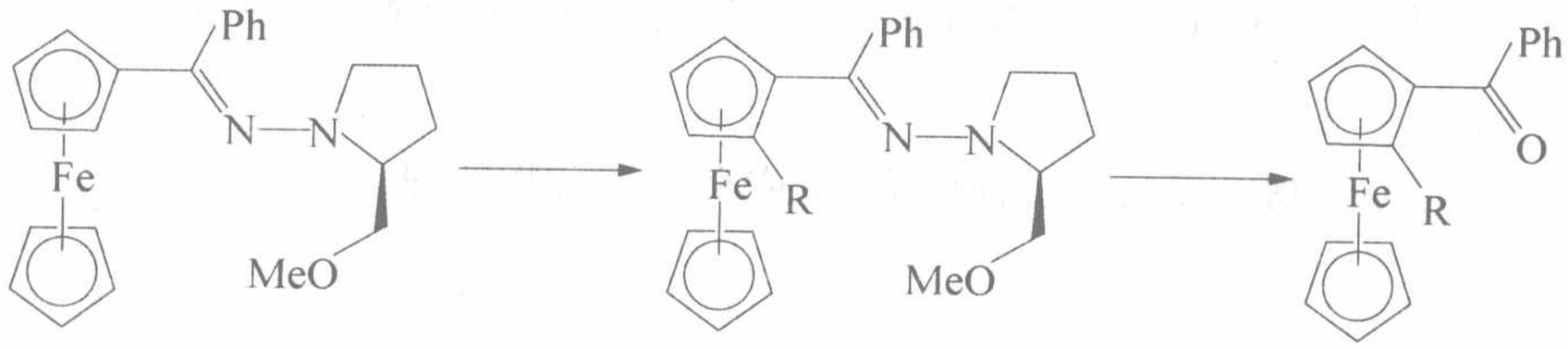
4）手性噁唑啉

使用手性噁唑啉作为 COG 可以得到具有很高光学纯度的手性二茂铁。这个方法一问世就得到了人们的关注，是一个很有前途的合成方法。



5）(*S*)-脯氨酸衍生物(SMP 或 SAMP)

由于 SMP 极易被取代，因此利用它作为 COG 可以合成只含有平面手性的二茂铁衍生物。如利用 SAMP 作为 COG，形成 Schiff 碱型平面手性二茂铁，然后再脱去 SAMP，则可得到只具有平面手性的二茂铁衍生物。

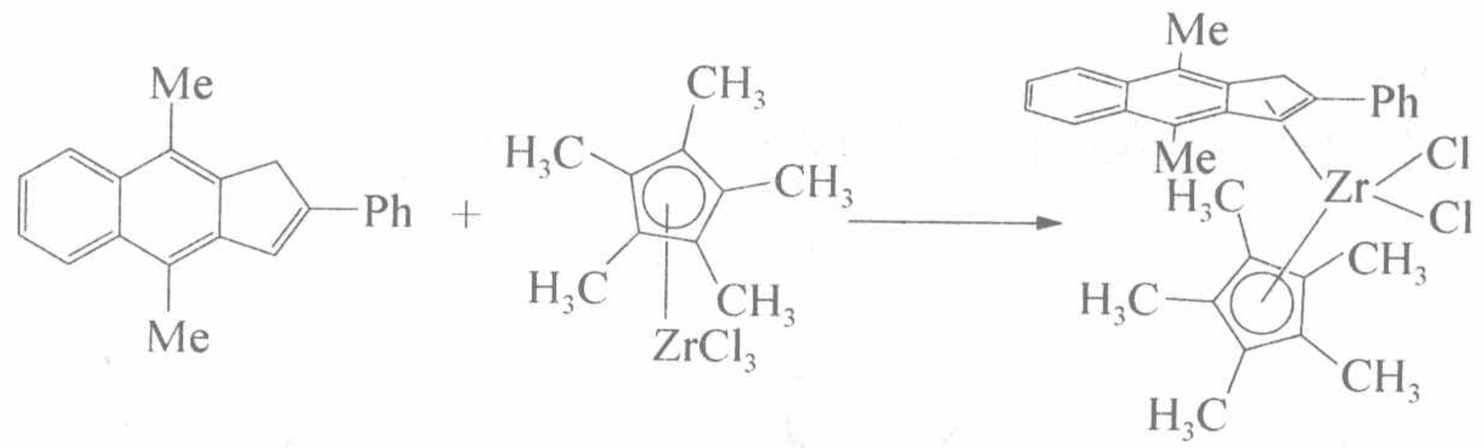


随着 COG 法的发展，科学家发现只要使用少量的手性试剂即可诱导非手性二茂铁发生定向反应，合成平面手性二茂铁衍生物。如利用手性噁唑啉作为催化剂，合成了环状平面手性二茂铁，*ee* 值可达 78%。这将是平面手性二茂铁合成的一个新方向。

COG 法是目前使用最多的平面手性二茂铁合成方法，除此之外，也可以利用手性环戊二烯衍生物作为配体合成手性二茂铁。或者，首先通过非手性二茂铁与底物反应制备光学纯度较低的混合物，然后使用酶或其他手性试剂进行拆分，得到高光学纯度的目标产物。

3. 取代法

茂及其衍生物可以取代其他金属有机化合物中的配体生成茂夹心配合物，如 $(C_5Me_5)ZrCl_2$ 可以与苯并茚衍生物反应生成相应的锆茂。



金属茂夹心配合物的合成方法一直受到人们的关注。随着研究的深入，人们进一步发现可以在原位合成茂环后，直接与金属配位，一步得到茂夹心配合物。上面提到的杂原子茂夹心配合物即是利用这种方法合成的。

5.1.3　金属茂夹心配合物的化学反应

金属茂夹心配合物的反应大致可以分为两类：一类是发生在茂环配体上的反应；另一类是发生在金属原子上的反应。下面就按此分类分别对其进行介绍。

1. 发生在茂环配体上的反应

茂环及其衍生物具有一定的芳香性，一般不易氧化，可以发生亲电取代、亲核取代等反应。

1）酰化反应

与苯类似，在路易斯酸（如 $AlCl_3$）的作用下，茂环上的氢可以被酰基取代，如

$$Cp_2Fe + CH_3COCl \longrightarrow CpFe(C_5H_4COCH_3) + HCl$$

酰化后的产物还可以继续与酰基进行反应，生成二酰代产物。这个反应一般发生在不同的茂环上，酰基在同一茂环上的产物非常少。

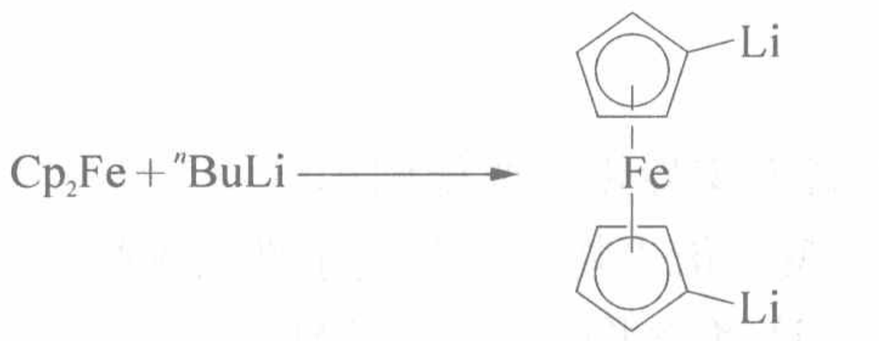
2）缩合反应

在酸（如醋酸、亚磷酸）存在下，二茂铁可以和甲醛、胺发生缩合反应

$$CP_2Fe + CH_2O + HNMe_2 \longrightarrow CpFe(C_5H_4CH_2NMe_2) + H_2O$$

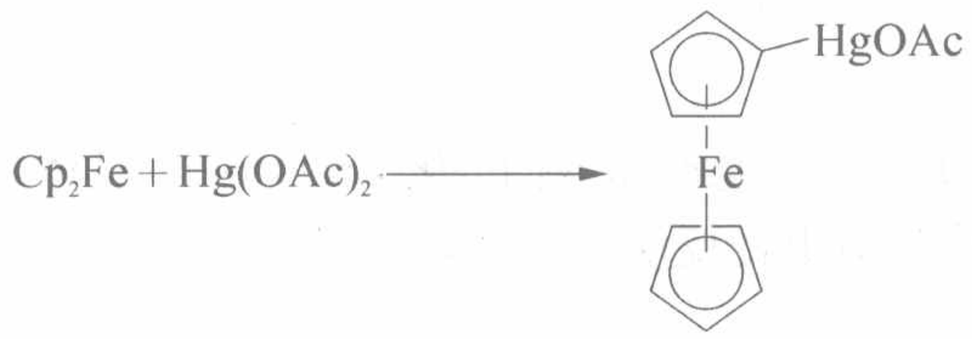
3）金属化

金属茂夹心配合物可以与烷基锂反应，生成夹心配合物的锂化物，如



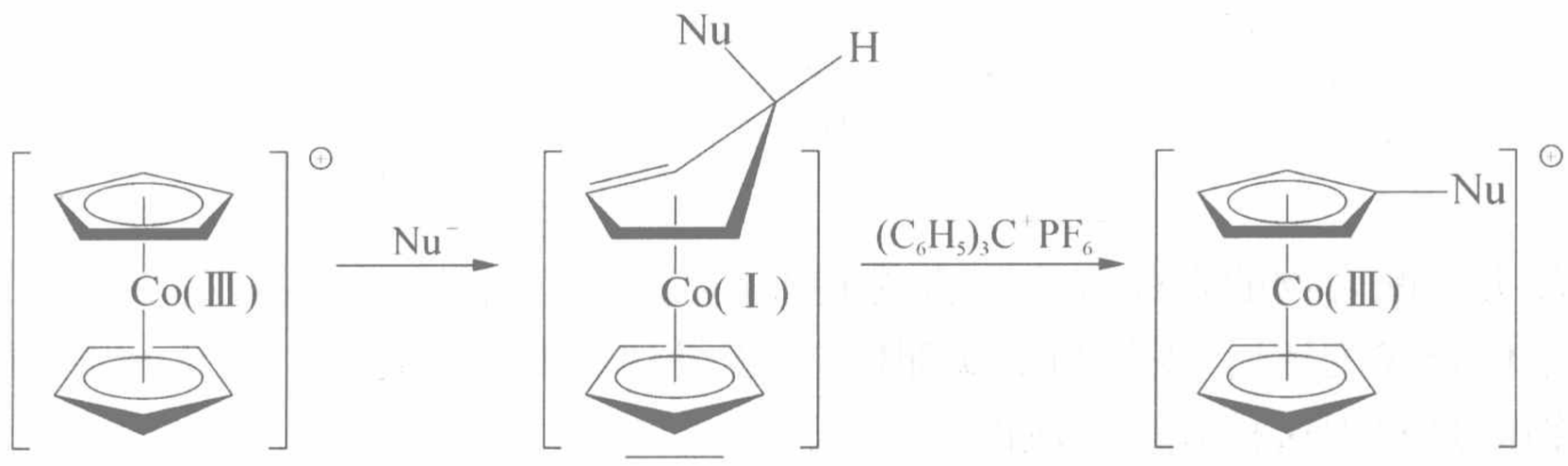
这种金属化衍生物对氧和水非常敏感，是重要的中间体。通过它可以对茂环进行进一步的修饰。

另外，金属茂夹心配合物还可以进行汞化反应



4）亲核取代

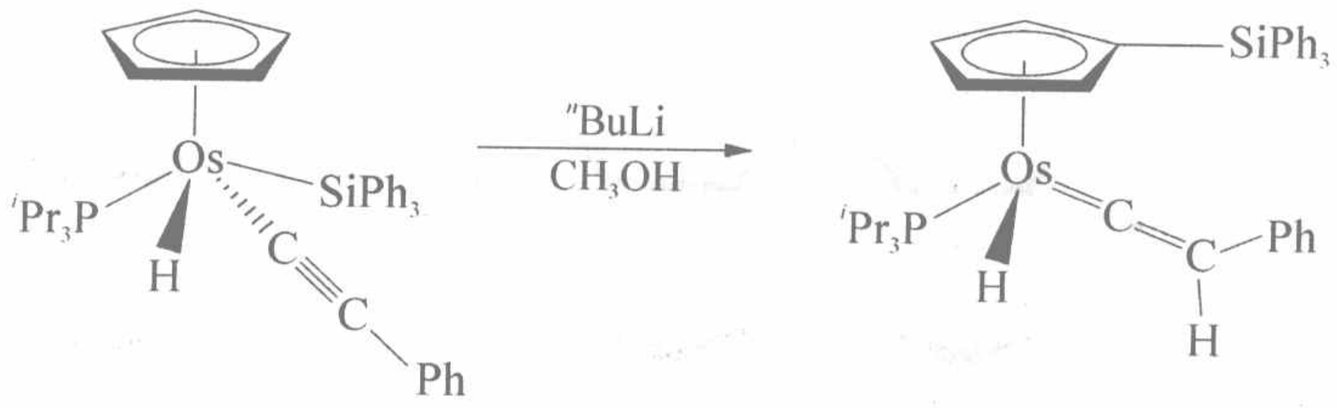
金属茂夹心配合物中的茂配体可以与碳负离子发生类似于 S_N2 的亲核取代反应



人们进一步发现当亲核试剂进攻一个茂环时，离去基团不在同一茂环上，而是在另一个环上。并且当环上已存在烷基时，利用亲核反应，可在其 β 位上引入另一个烷基。

5）迁移反应

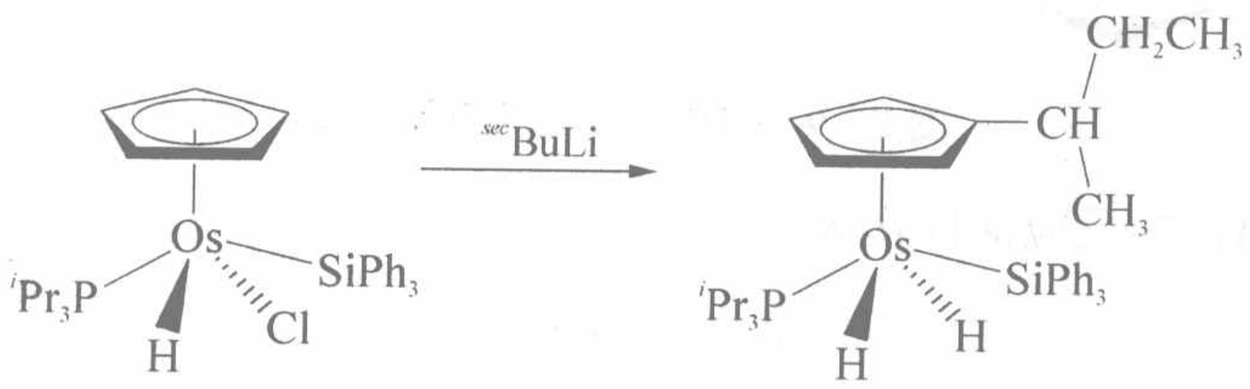
单茂环型配合物中的单齿配体可以从中心过渡金属原子迁移到茂环上，如



经研究，人们认为这个反应的机理是：首先，$SiPh_3$ 基团由 Os 迁移到茂环上，生成 $[OsH(\eta^5-C_5H_4SiPh_3)(C\equiv CPh)(P^iPr_3)]^-$ 阴离子；然后甲醇中的氢进攻炔基的 β 碳生成最终产物。

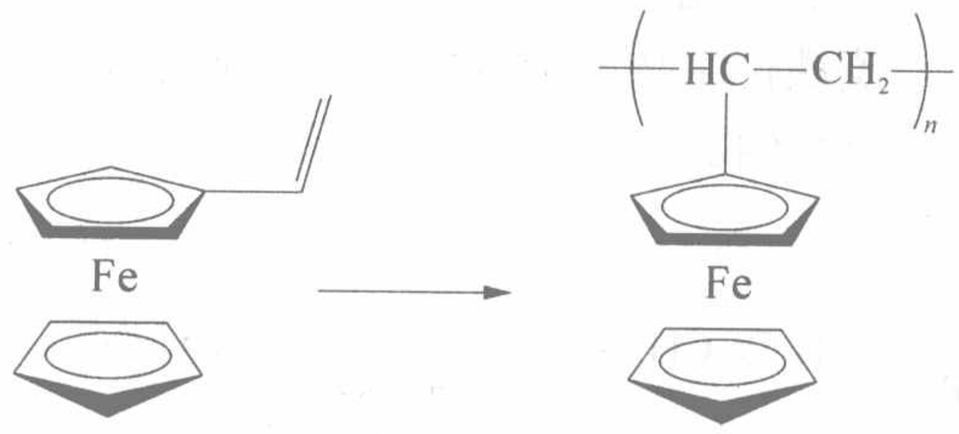
6）茂环上的 C—H 键插入反应

单茂环型锇配合物中的茂配体还可以与烷基锂等试剂发生 C—H 键插入反应



7）茂环上的聚合反应

如果二茂铁茂环上的取代基含有不饱和键，在自由基引发剂的作用下，可以发生自由基聚合、齐聚反应，如



对其动力学研究表明，含乙烯基二茂铁发生均聚反应时，反应速率很慢。其反应速率方程为 $r=k[M]^{1.1}[I]^{1.1}$，式中，$[M]$为单体浓度；$[I]$为引发剂浓度。这个速率方程与普通烯烃的自由基聚合速率方程（$r=k[M][I]^{0.5}$）有所不同。这说明在二茂铁衍生物发生自由基聚合反应时，其链中止反应是一级反应而不是通常自由基聚合反应中的双分子二级反应。在链中止反应中，铁原子起了重要的作用。其作用机制是：铁原子上的电子经内部电子转移过程，转移到链末端的自由基上，导致自由基被很快地猝灭，中止了链的增长（见图 5-9）。由于分子内电子转移、猝灭非常容易发生，因此，当乙烯基二茂铁衍生物发生自由基聚合反应时，均聚反应速率一般很慢，且共聚反应产物的含量比较高。

为了预测茂夹心化合物共聚产物的组成以及更好地理解乙烯基二茂铁（或其他类似单体）的反应活性，可以 Q、e 两个参数表征含不饱和基团的二茂铁衍生物的活性，其中 Q 为共振参数、e 为不饱和基团的极性。当单体的共振稳定性较高时，其 Q 值较大。e 值为负时表明该单体具有较多的电子。相反，对于缺电子的单体，e 值则为正。对于 M_1、M_2 两个单体

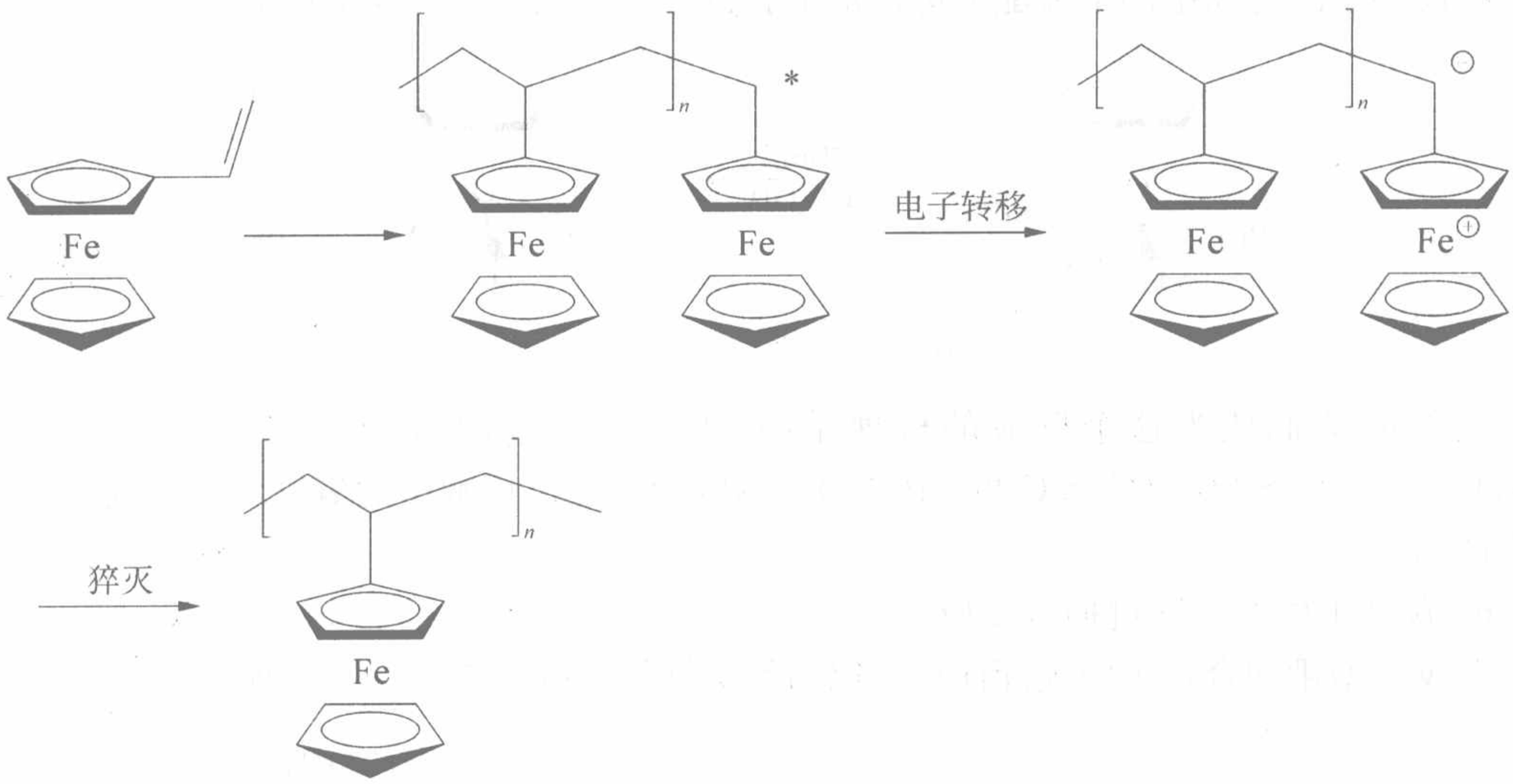


图 5-9　链中止反应机理示意图

的共聚反应，M_1、M_2 的反应活性比为

$$r_1 = (Q_1/Q_2)\exp[-e_1(e_1-e_2)]$$

$$r_2 = (Q_2/Q_1)\exp[-e_2(e_2-e_1)]$$

$$r_1 r_2 = \exp[-(e_1-e_2)^2]$$

因此，根据 M_1、M_2 的起始物料比，人们可以推算出共聚产物中 M_1、M_2 的含量。

当二茂铁衍生物中乙烯基不与茂环直接相连时（如图 5-10 所示单体），不会发生分子内电子转移，因而，这时的二茂铁衍生物的聚合反应动力学与普通烯烃的自由基聚合反应类似，可以得到较高分子量的均聚产物。

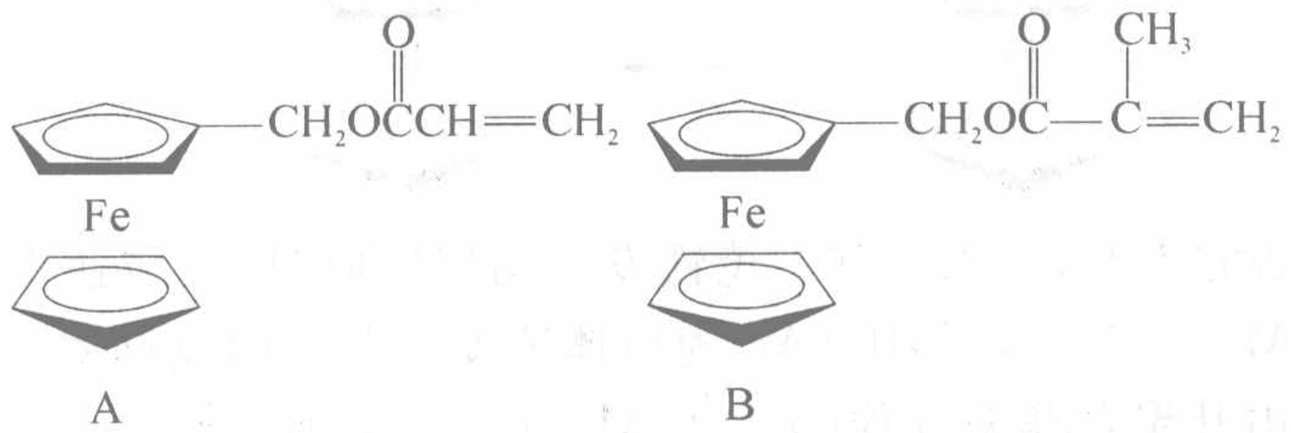
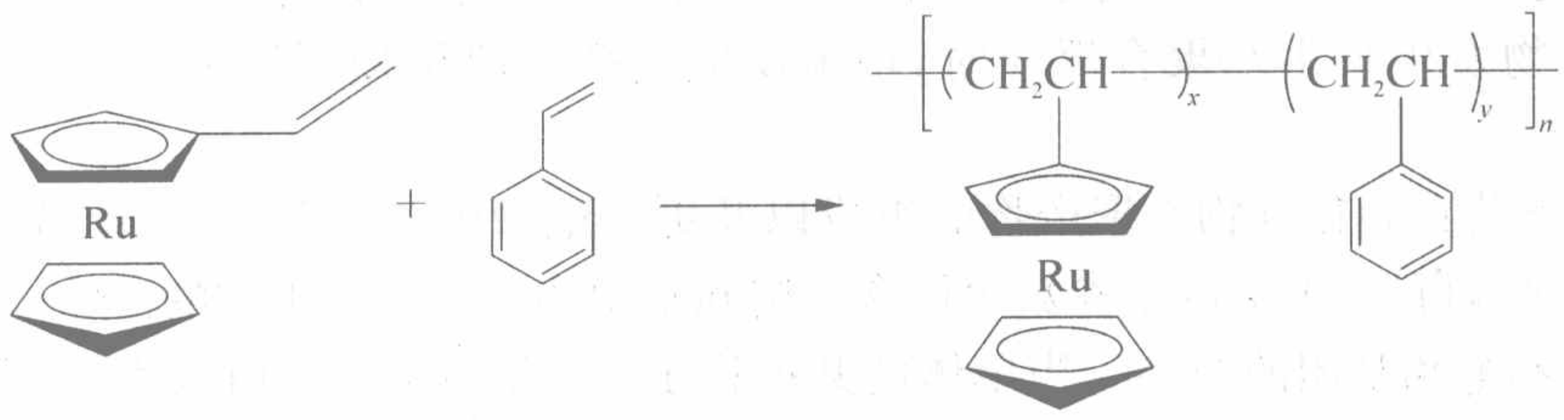
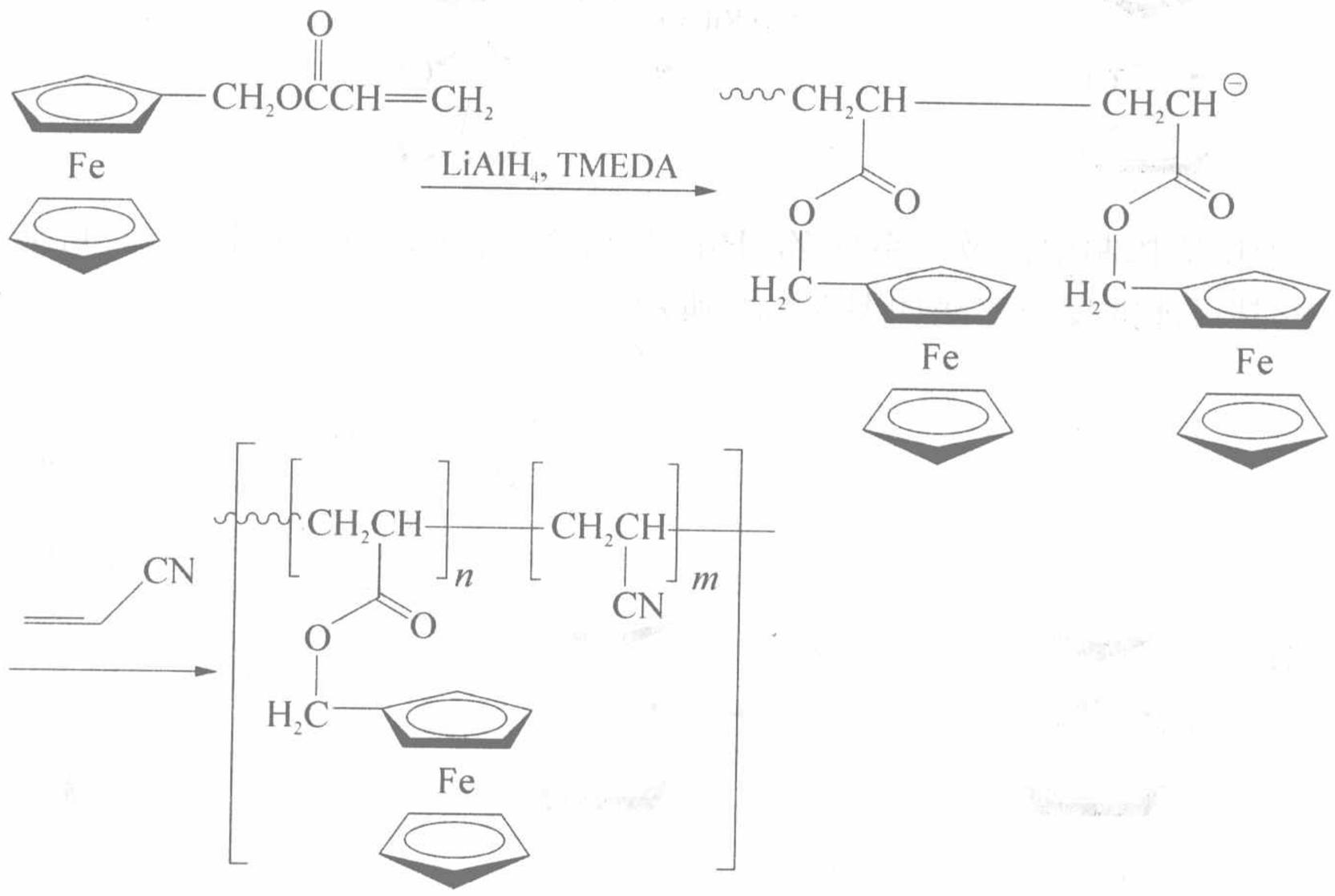


图 5-10　乙烯基不与茂环直接相连的二茂铁衍生物

除了二茂铁衍生物外，其他类似的金属茂夹心配合物也可以发生类似的聚合反应，如乙烯基茂钌可以在 AIBN 的引发下与乙烯基苯发生共聚反应



上述反应均为自由基引发的烯基聚合反应，但也有一些二茂铁衍生物，如图 5－10 所示单体，还可以发生阴离子引发的聚合反应。反应产物的相对分子质量可以通过控制单体与引发剂的比例来调节。如在高真空环境中，图 5－10 中的单体 A 可以被^{n}BuLi、Napht$^-$、PhMgBr、$LiAlH_4$ 等引发，发生聚合反应，其相对分子质量可达 277 000，且分布较窄。通过研究这种阴离子引发的反应，人们发现当使用适当的引发剂（如 $LiAlH_4$－TMEDA）时，可以得到相应的活性聚合物。它们可以与其他单体继续反应生成嵌段共聚物，如单体 A 可以在 $LiAlH_4$－TMEDA 引发下，均聚形成活性聚合物。继续与丙烯腈反应则可得到二茂铁单体与丙烯腈单体的嵌段共聚物。



8）茂环骨架的“撕裂”反应

以往的反应中，茂环都表现出一定的“惰性”，也就是说茂环在反应过程中以及反应前后本身不发生变化，茂环骨架保持稳定。而随着金属有机化学的发展，人们逐渐发现，在一定的条件下，茂环骨架也可以被“撕裂”，但目前有关的文献还比较少。下面对最近这方面的进展作一些简单的概述。

2003 年，席振峰等人发现在腈的存在下，二茂钛杂环戊二烯中的一个茂环被“撕裂”成两部分。一部分含三个碳，另一部分含两个碳。三碳部分与腈生成一吡啶衍生物，而两碳部分则与二茂钛杂环戊二烯中的环戊二烯部分生成取代苯（见图 5－11）。

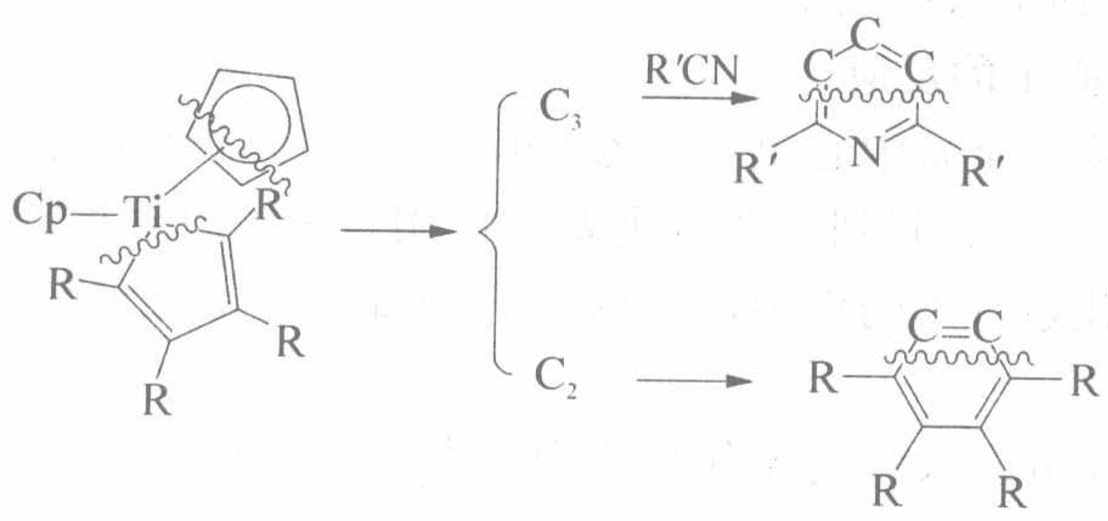
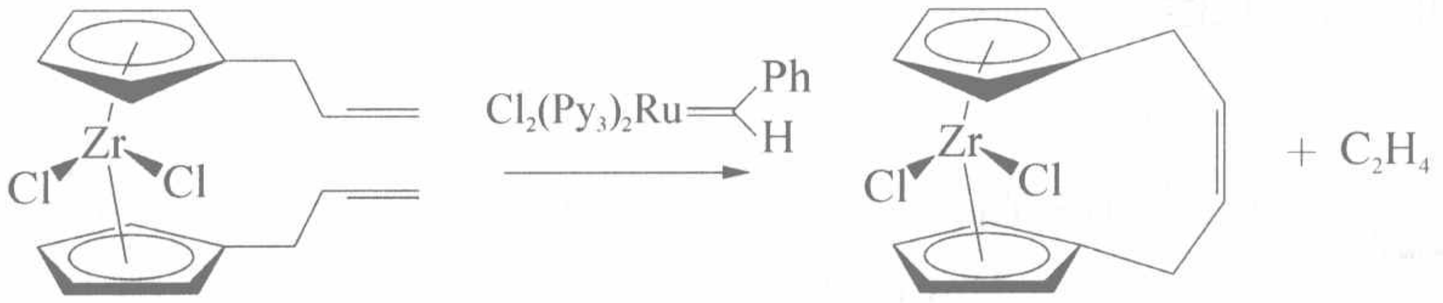


图 5－11　二茂钛杂环戊二烯的“撕裂”反应路线

研究表明，该反应的机理如下：首先在腈的活化下，茂环发生两次 C—C 键的断裂反应生成一个两碳单元和一个三碳单元。两碳单元是通过分子内偶联与钛杂环戊二烯部分生成取代苯，而三碳单元是通过分子间偶联与两分子腈反应形成吡啶衍生物。

茂环除了可以发生 2 个 C—C 键的断裂反应外，还可以通过一个 C—C 键的断裂进行重排反应。如二茂钛衍生物中的茂环可以发生一次 C—C 键的断裂，然后通过分子内的偶联反应生成更稳定的二茂钛衍生物。

在催化剂的作用下，茂环上的烯基之间可以发生复分解反应，如



人们推测这个反应机制中涉及一系列 Zr/Ru 双金属配合物，并且中间物中有可能含有金属卡宾配合物，其可能的反应路线如图 5－12 所示。

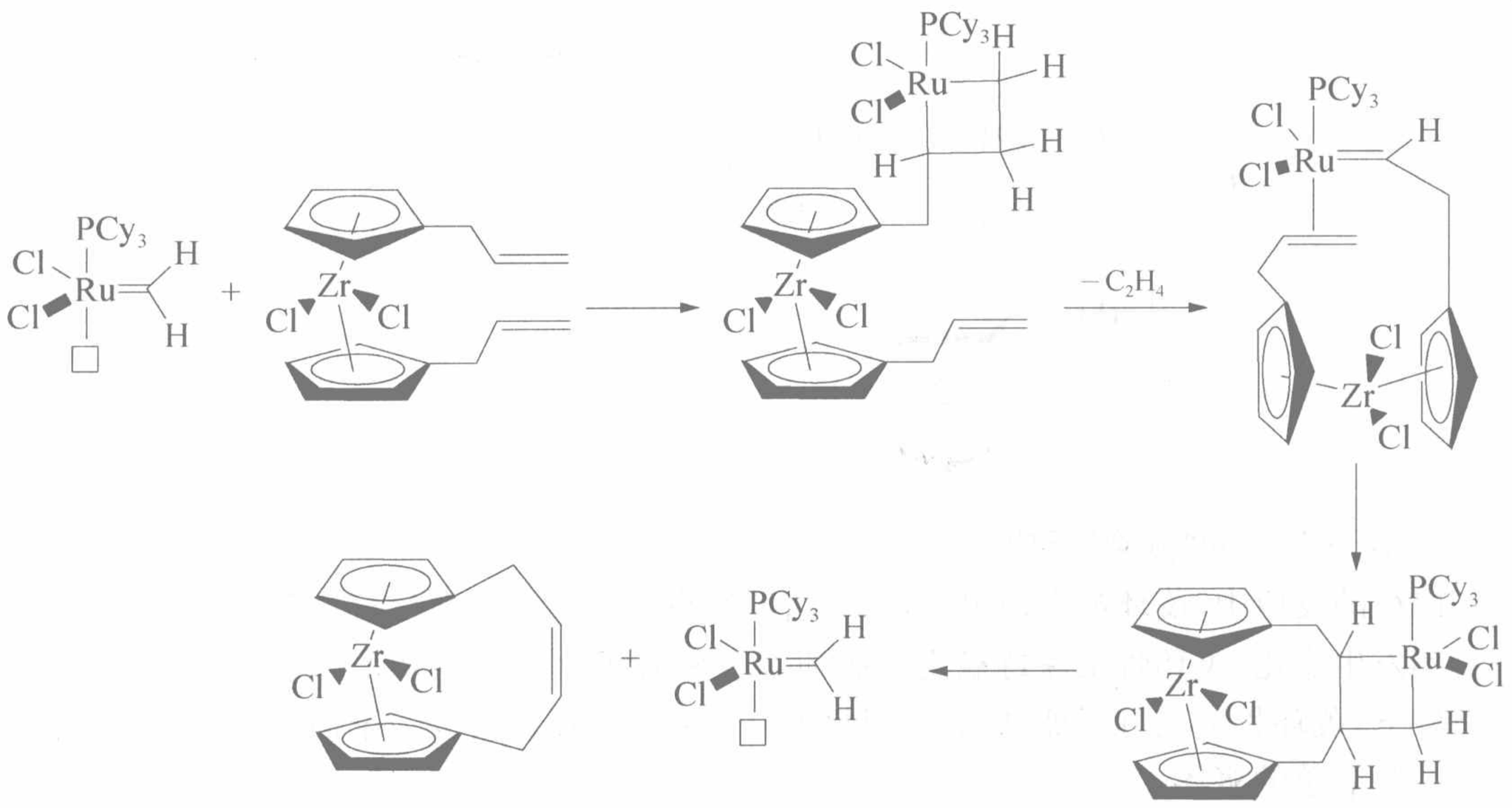


图 5－12　烯烃复分解反应的机理

由图 5－12 可以看到利用此反应可以将茂环连接起来，因此，目前这类反应已成为有机合成中的有效工具，受到了人们的重视。

2. 发生在金属中心上的反应

茂金属夹心化合物的金属中心也可以参与反应。对于烯烃聚合、催化氢化等催化过程中，茂夹心化合物的金属中心起到了非常重要的作用。为了更好地理解下面章节中所论述的茂夹心化合物在催化过程中的作用，我们对发生在金属中心上的典型反应进行重点介绍。

1）水解反应

Cp_2MX_2 型卤化物可以水解或部分水解为氧卤化物，但水解速率比简单金属卤化物要慢，如

$$Cp_2TiCl_2 + H_2O \longrightarrow [Cp_2TiOH]^+$$
$$Cp_2ZrCl_2 + OH^- \longrightarrow [Cp_2ZrCl]_2O$$

2）分子内重排

Be的夹心配合物中，Be与茂环的相互作用具有很强的共价性。当茂环上的氢被甲基全部取代时，其共价性增强。固态时，$[Be(C_5Me_5)_2]$的结构与二茂铁类似，具有对称的三明治结构。但在溶液中，$[Be(C_5Me_5)_2]$会发生分子内重排，使得一个茂环由 η^5 配位形式转变为 η^1 配位形式，即由 π 配位转变为 σ 配位。

此外，夹心配合物内还会发生 1,5－σ 迁移及“分子转变”，导致茂环可绕着 Be—C 键旋转，且两个茂环不停地相互转化（见图 5－13）。

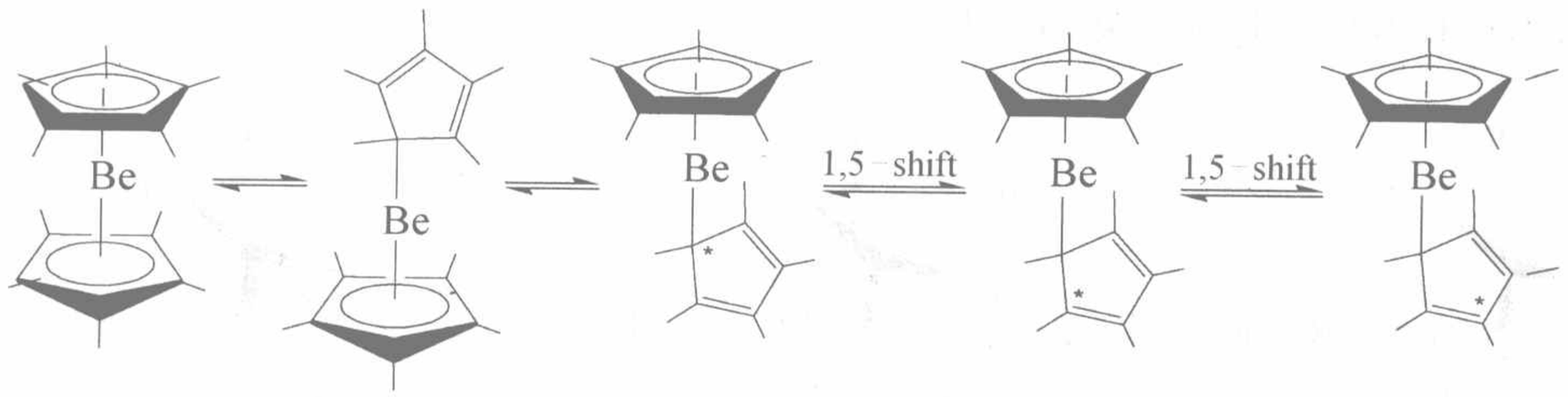


图 5－13　Be 夹心配合物中的分子内重排

在一些不对称茂夹心化合物中，除了茂环，其余的配体之间也可以发生分子内重排，进行互相转换。例如，$[(\eta^5-C_5H_4)_2-CMe_2MoH(H_2)]^+$ 中的配体 H、H_2 之间可以在低温下快速地相互转换（见图 5－14）。

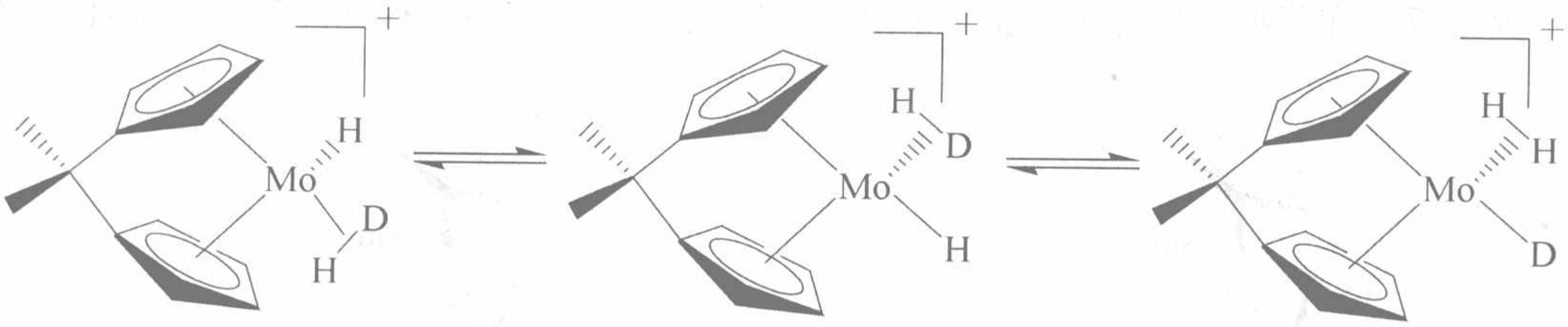
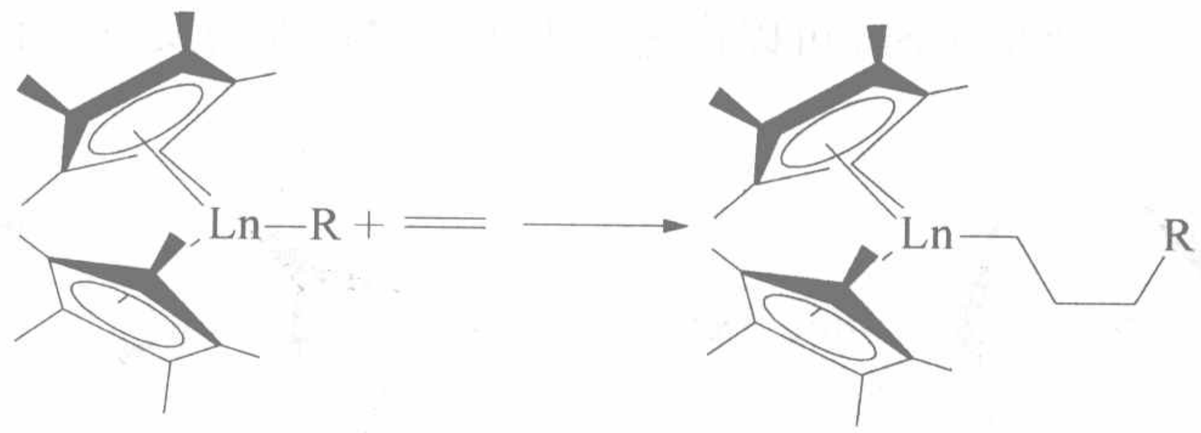


图 5－14　$[(\eta^5-C_5H_4)_2-CMe_2MoH(H_2)]^+$ 中的重排

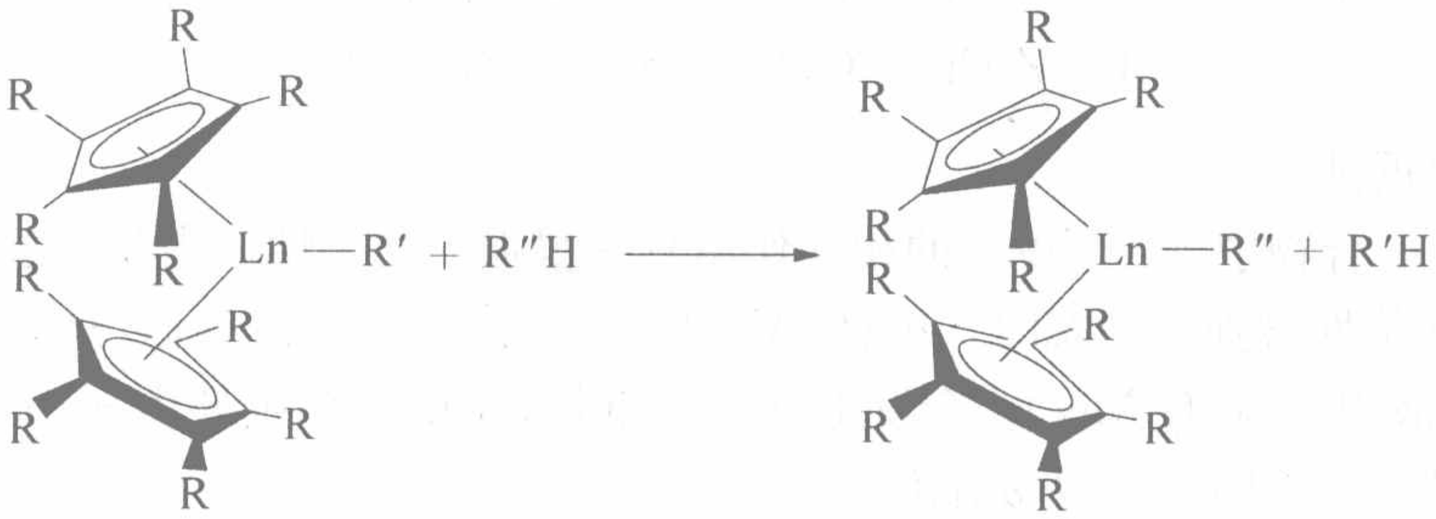
3）烯烃的插入反应

Cp'_2LnR 型镧系金属的不对称茂夹心配合物（$Cp'=\eta^5-C_5Me_5$，R＝H、$CH(SiMe_3)_2$，Ln＝La、Nd、Sm、Y、Lu）可以与烯烃发生插入反应



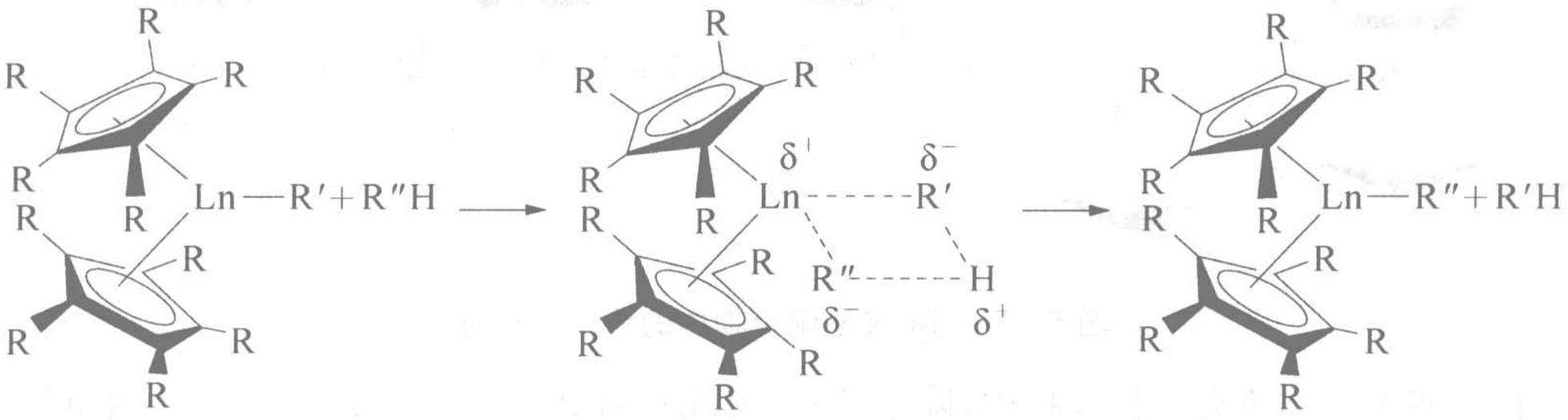
4）置换反应

镧系金属的不对称茂夹心配合物还可以和具有一定“酸性”的碳氢化合物发生配体的置换反应，生成新的不对称茂夹心配合物



(R, R′, R″ =H, alkyl)

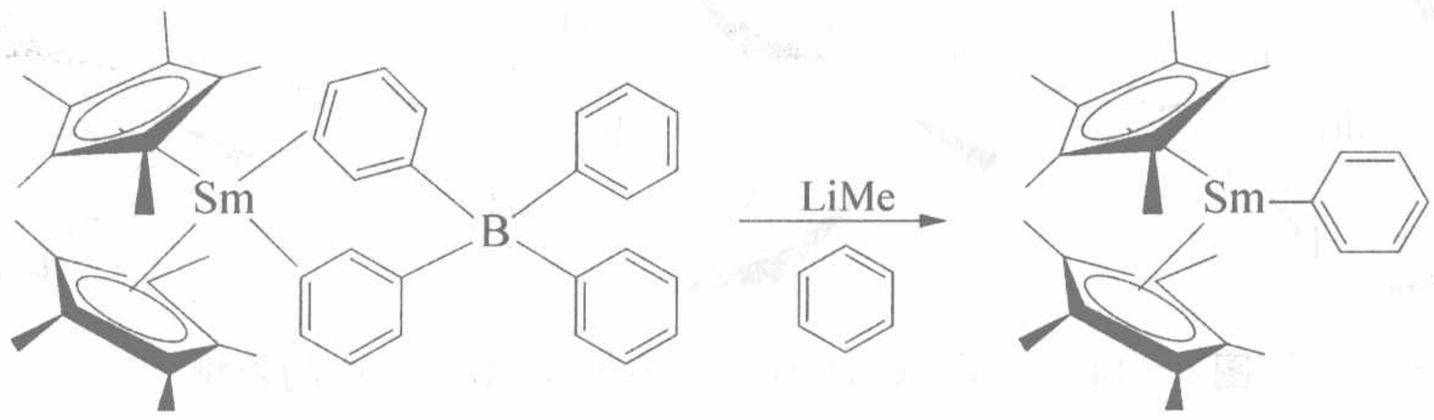
它是通过一个四元环状中间体进行的，即茂夹心配合物首先与反应底物进行反应形成环状中间体，然后环“破裂”形成产物(见图 5-15)。



(R, R′, R″ =H, alkyl)

图 5-15　置换反应机理示意图

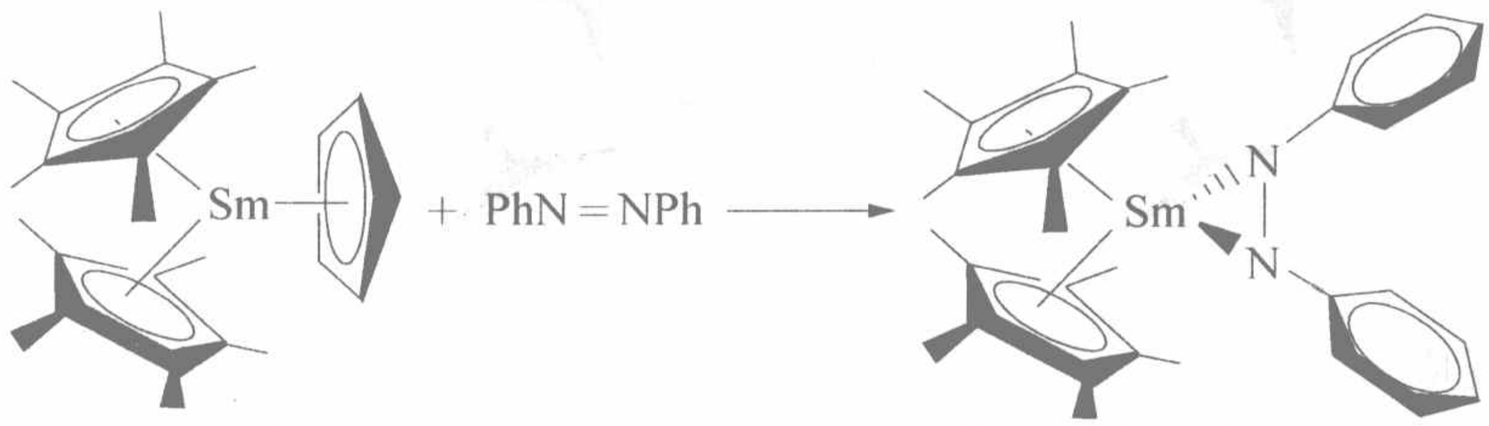
这个反应在茂夹心配合物中非常重要，可以用来合成一些不易得到的茂夹心配合物，如



此外，如产物中还含有烯基等不饱和基团，还可以在金属原子的诱导下发生成环反应，这在烯烃环化、烯烃的氢化和胺化等催化反应中十分重要，我们将在下面章节中予以介绍。

5）氧化还原反应

在合适的条件下，$(C_5Me_5)_3Sm$ 可以作为单电子还原剂参与反应，如

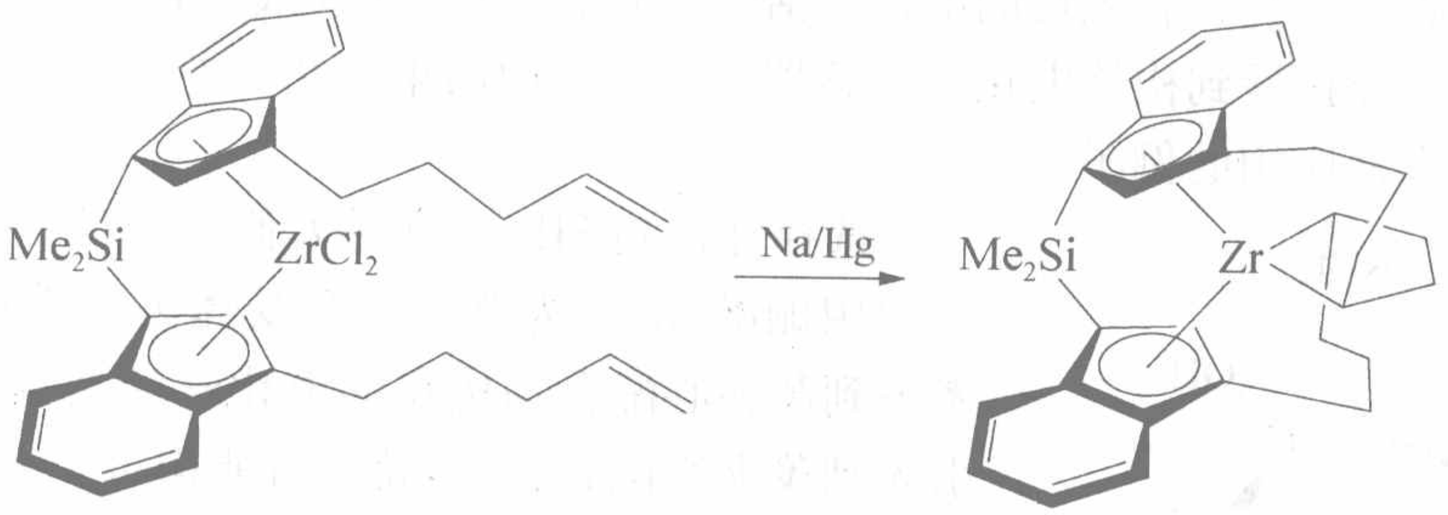


此外，最近还发现 Te 配位的不对称 Sm 茂配合物在 65℃下也可以表现出一定的氧化还

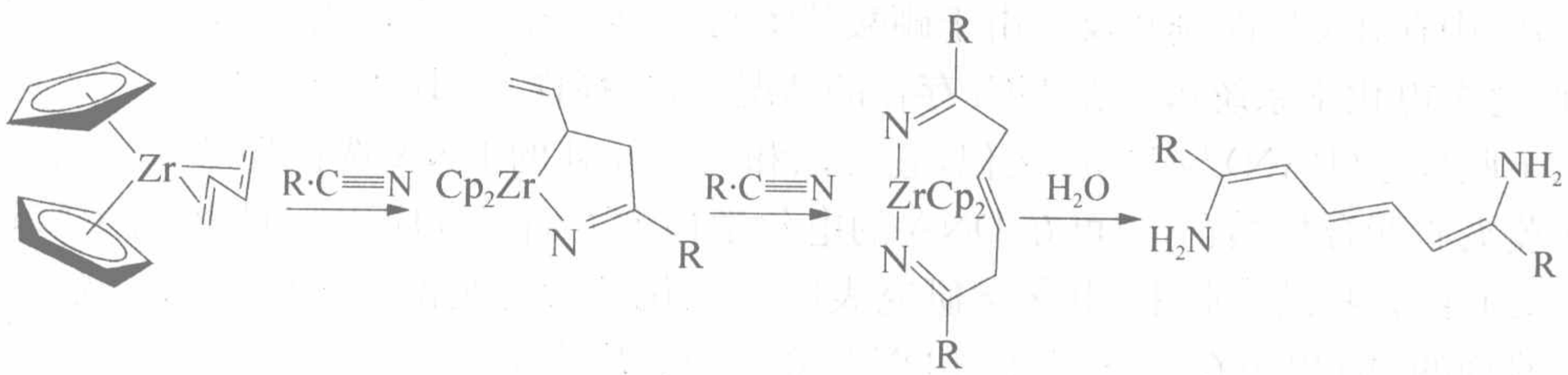
原性。但是，在一般情况下茂夹心配合物的氧化还原性较弱。

6）金属原子诱导的烯烃成环反应

不对称茂配合物中的金属原子可以诱导自身取代基中的烯基或其他不饱和分子在中心金属处发生成环反应，如



如果所得环化产物中仍然含有不饱和基团，金属原子可以进一步诱导它与其他不饱和分子反应，使环扩大。这为从小分子合成较大分子提供了一个有效的方法，如



5.1.4　金属茂夹心配合物的应用

金属茂夹心配合物在烯烃催化聚合、电化学、医药等领域具有巨大的应用潜力。为此，人们进行了大量而深入的研究。尤其是其在催化聚合等催化领域的应用得到了科学家们更为密切的关注。金属茂夹心配合物在催化领域的应用，我们将在下面的章节中专门介绍，在本节就不赘述了。此处主要介绍金属茂夹心配合物在医药、传感器等领域的应用方面的最新进展。

1. 金属茂夹心配合物在医药方面的应用

由于具有抗癌活性，Cp_2MCl_2 型茂夹心配合物（M＝Ti、Mo、V、Nb）引起了人们极大的兴趣。Cp_2TiCl_2 目前已被应用于临床治疗，但药理还不是很清楚，一般认为有可能是这些化合物在体内阻碍了核酸的合成，从而抑制了癌细胞的生长。因此，详细了解这些化合物与DNA的相互作用具有重要的理论意义。为此，人们研究了 Cp_2MoCl_2 与核酸、谷胱甘肽、氨基酸之间的相互作用，实验结果表明，Cp_2MoCl_2 非常易于与巯基配位。在竞争配位中，Cp_2MoCl_2 与巯基配位能力要大于其与磷酯基团中O或杂环基团中N的配位能力。这表明含有巯基的氨基酸或蛋白质表面的巯基才是 Cp_2MoCl_2 进攻的活性位，它与 Cp_2TiCl_2 的作用机理完全不同。这些实验结果说明不同的金属茂夹心配合物具有不同的药理。根据其特定的相互作用有可能开发出作用于癌细胞不同部位的药物，从而提高疗效。

抗癌药物的药效与癌细胞对其的吸收紧密相关。此外，如果能将药物富集在癌细胞的特定部位，也对提高疗效或提高诊断的准确度有很大好处。因此，为了提高癌细胞对茂夹心配合物的吸收和实现在癌细胞中的定向富集，人们设计了许多茂夹心配合物，例如，将肽连接到茂环上，合成了一系列肽修饰的钴茂。这些配合物可以很快地被癌细胞吸收，并且被富

集到细胞质中。通过调整肽的结构和组成，还可以使配合物被富集到癌细胞的细胞核中。另一方面，控制实验显示单独的肽和钴茂都不能进入癌细胞的细胞核中。因此，选择合适的肽修饰茂环可以将药物定向富集到癌细胞的细胞核中，这对提高药物疗效具有重大意义。

2. 金属茂夹心配合物在电化学方面的应用

金属茂夹心配合物具有优良的电化学活性，因而在电化学领域得到了广泛应用。目前，该方面的研究已经扩展到构筑电化学传感器方面。下面简单介绍一些金属茂夹心配合物在电化学传感器方面应用的例子。

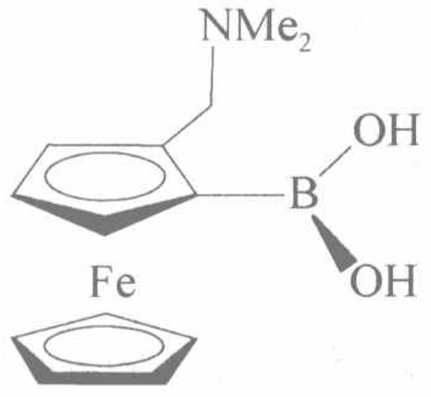


图 5-16　硼酸基团修饰的二茂铁

选择性检测 HF 一直是人们关注的问题。有人报道了利用硼酸/酯作为路易斯酸受体可以选择性键合 HF。考虑到茂夹心配合物优良的电化学活性，将硼酸/酯基团引入到茂夹心配合物中，就有可能构筑一个 HF 选择性电化学传感器。最近，合成了硼酸基团修饰的二茂铁衍生物(见图 5-16)，并研究了其电化学行为。结果表明，当溶液中存在 F^- 时，茂配合物的电化学响应向负方向移动，而溶液中存在 Cl^- 时则相反。由于硼酸基团与 F^- 离子的结合能力比与 Cl^- 的结合能力强，因此这个电化学系统可以在 HCl 存在的情况下，选择性对 HF 作出响应。

由于肽核酸(PAN)与 DNA 类似，它可以和与其互补的 DNA 选择性结合。因而，将它与金属茂夹心配合物结合，则可在 DNA 的电化学检测方面得到应用。例如，将 PAN 与钴、铁的茂夹心配合物结合起来，电化学研究表明其电化学行为是准可逆的。以二茂铁-PAN 衍生物修饰的 Au 电极在与其互补的 DNA 溶液中表现出电化学响应，这预示着 PAN 修饰的二茂铁有可能用于 DNA 序列的测定。

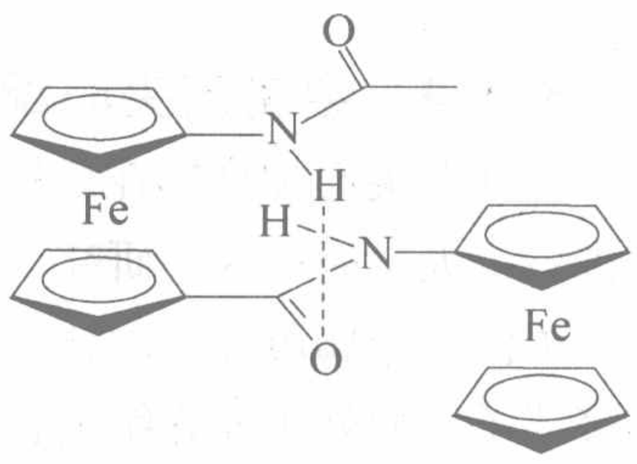


图 5-17　双-二茂铁-二胺

此外，还可以利用茂夹心配合物的电化学性质，研究分子内相关基团的运动。例如，在溶液中，双-二茂铁-二胺(见图 5-17)由于分子内氢键作用，两个茂环不能相对旋转，相当于茂环被“锁住”了。当向溶液中加入 Cl^- 时，分子内氢键被破坏，分子被“打开”了，两个茂环开始相对旋转。这个运动在其电化学行为上有所反应，即加入 Cl^- 其电化学响应向负方向移动。分子被完全打开后，电化学响应就不再移动。当 Cl^- 被移除时，分子又被“锁上”了，电化学响应就又回到了起始状态。因此，可以将电化学响应看作是离子触发的分子运动的电输出，这对于今后构筑分子机器很有意义。

5.2　金属烷基化合物

以 σ 键键合金属的烷基是最常见的单电子配体，其形成的金属烷基化合物(M—R)结构简单，化学性质活泼，因此，在工业过程中被大规模地使用。目前，进一步的研究表明，带有较大体积烷基的烷基化合物还可以作为立体选择性反应的试剂。因此，金属烷基化合物是与实际应用联系最为紧密的金属有机化合物之一。

5.2.1　制备

金属烷基化合物可以通过许多方法进行制备，其中比较常见的路线有以下几种。

1. 以金属为起始原料

金属与卤代烃直接反应可生成相应的烷基金属化合物，该类反应又被称为金属与卤素之间的取代反应

$$M + RX \longrightarrow R{-}M + MX$$

该方法对制备烷基锂非常适用，对其他碱金属烷基化合物也适用，但有可能发生副反应

$$R{-}M + RX \longrightarrow R{-}R + MX$$

为了克服这个缺点，一般使用氯代烃作为溶剂。这个方法还可以用来制备 In 等其他金属烷基化合物，但由于其他金属的活泼性较差，反应需在碱金属的存在下才能进行，如 In 在锂存在下可与碘代甲烷反应，生成三甲基铟

$$In + Li + MeI \longrightarrow InMe_3 + LiI$$

此外，较活泼的金属与另一活泼性较差的金属烷基化合物可以发生金属-金属之间的取代反应

$$M + M'{-}R \longrightarrow M{-}R + M'$$

利用这个反应，可以制备碱金属等活泼金属的烷基化合物。

活泼的碱金属还可以直接与带有活泼氢的烃类发生金属-氢取代反应，生成相应的金属烷基化合物，如

$$Ph_3CH + K \longrightarrow Ph_3CK + H_2$$

2. 与格氏试剂反应

在无氧条件下，利用金属卤化物与格氏试剂反应可合成相应的金属烷基化合物，如

$$CrCl_3 + C_6H_5MgX + THF \longrightarrow Cr(C_6H_5)_3 \cdot 3THF + MgXCl$$

格氏试剂还可以与其他卤代金属烷基化合物反应，生成相应的金属烷基化合物。最近，人们利用这个反应，合成了三烷基铟。这类反应的一个潜在优点在于有可能合成由多种烷基配位的金属烷基化合物(R—M—R′)。

3. 以碱金属烷基化合物为烷基化试剂

活泼的碱金属烷基化合物可以作为烷基化试剂，与金属卤化物反应制备相应的金属烷基化合物，例如，以 MeLi 为烷基化试剂，在乙醚中与 $InCl_3$ 反应，制备了三甲基铟。这种方法比较简便，并且产物易于分离，是目前最常用的方法之一。

4. 以羰基过渡金属阴离子作为亲核试剂

羰基过渡金属阴离子可以与卤代烷烃发生亲核反应，生成含烷基的混合配合物，如

$$Na[Mn(CO)_5] + CH_3I \longrightarrow CH_3Mn(CO)_5 + NaI$$

这类方法比较简便，是另一种目前最常用的制备方法。

5. 电化学方法

这类方法主要是牺牲阳极法，如以 Ga 为电极，在 MeMgCl 的 THF 溶液中进行电化学反应，制备了 Me_3Ga。

$$MeMgCl \rightleftharpoons MgMe_2 + MgCl_2$$

$$Me_2Mg + Ga + THF \longrightarrow Me_3Ga \cdot THF + Mg$$

然而，这类方法有几个缺点：一是电流密度太小，使反应时间过长；二是需要加入支持电解质，使产物的分离变得复杂；三是无法得到非溶剂化的金属烷基化合物。为了克服这几个缺陷，人们进一步利用更活泼的格氏试剂作为反应物，在乙醚中直接进行电解。通过这种改进的电化学反应，人们得到了原来无法得到的 Me_3In，并且产率接近 100%。这条路线有可能是一条大批量制备烷基金属化合物的理想方法。

6. 金属有机化合物对不饱和分子的加成反应

含有氢-过渡金属键的金属有机配合物可以与烯、炔等不饱和分子进行加成反应，生成相应的金属烷基配合物

$$Co(CO)_4H + C_2F_4 \longrightarrow Co(CO)_4CF_2CF_2H$$

$$(CO)_5MnH + CF_3C \equiv CCF_3 \longrightarrow (CO)_5Mn(CF_3)C = CHCF_3$$

此外，其他键合金属的有机配体也可以进行加成反应，如

$$Co_2(CO)_8 + C_2F_4 \longrightarrow (CO)_4Co - CF_2CF_2Co(CO)_4$$

由此可见，利用这些反应可以拓展烷基金属化合物的合成领域，是制备一些特种烷基金属化合物的有效途径。

5.2.2 反应

烷基金属化合物比较活泼，可以发生许多反应，其基本类型为：M—C 键的裂解反应；不对称加成反应；M—C 键的插入反应；烷基的取代反应；烯烃的脱除及质子的消除反应。

1. M—C 键的裂解反应

烷基金属化合物中的金属-烷基键可以被氢、氯化氢和卤素所裂解，其反应机理一般为氧化加成、还原消除。例如，氯化氢可以与$[(PEt_3)_2Pt(C_6H_5)_2]$进行氧化加成反应，得到$[(PEt_3)_2Pt(C_6H_5)_2HCl]$。所得到的$[(PEt_3)_2Pt(C_6H_5)_2HCl]$随后可以还原消除一个苯，得到$[(PEt_3)_2PtCl(C_6H_5)]$(见图 5-18)。

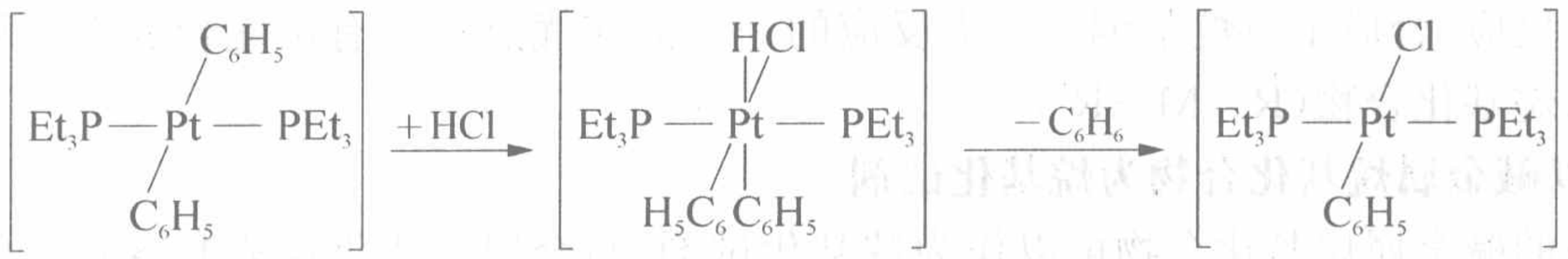


图 5-18 $[(PEt_3)_2Pt(C_6H_5)_2]$与 HCl 的反应

按这种反应机理发生反应要求：金属必须具有两种氧化态，且价态差为 2；低氧化态时的金属配位数要低于高氧化态时的金属配位数。当金属烷基化合物中的金属是配位饱和的或处于最高氧化态时，则不能按照氧化加成、还原消除机理进行 M—C 键的裂解反应。其裂解反应是按照 $S_{E\%}$ 机理进行的，如

$$SnR_4 + XY \longrightarrow R_3Sn\cdots R\cdots X^{\delta+}\cdots Y^{\delta-} \longrightarrow R_3SnY + RX$$

烷基金属化合物在受热时也可发生 M—C 键的裂解反应。对于甲基、芳香基金属化合物会生成非常活泼的自由基，这些自由基相互反应生成烷烃或烯烃。对于较长的烷基金属化合物则可以发生 β-氢消除反应，生成烯烃。

2. 加成反应

烷基金属化合物可以与烯烃发生加成反应

$$Ti-R+CH_2=CH_2 \longrightarrow Ti-CH_2CH_2R$$

近年来的研究表明，除此之外，烷基金属化合物还可以与不饱和羰基化合物发生不对称共轭加成。例如，烷基锌在$(CuOTf)_2$的催化下，可以与不饱和的 N-酰基唑烷酮进行不对称的共轭加成反应。当手性配体存在时，其反应的手性选择性可高达98%(见图5-19)。

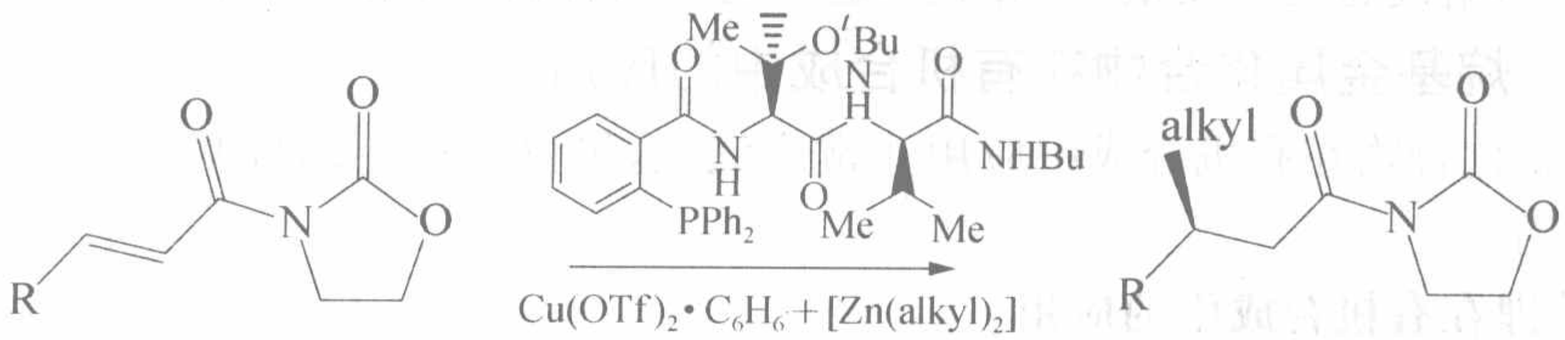


图5-19　烷基锌对 N-酰基唑烷酮的不对称共轭加成

3. 插入反应

不饱和的CO、SO_2、异腈化合物可以与烷基金属化合物进行反应，反应过程与烯烃类似，产物可以看作是这些分子插入到R—M键中。这类反应是许多工业合成以及理论研究的基础反应，被广泛研究。其中，一氧化碳的插入反应生成酰基衍生物，这是烯烃甲醛化的重要方法。利用烷基异腈化合物与金属烷基化合物的插入反应可以合成许多含亚氨基的配合物，其反应机理为迁移插入，即反应物先与金属结合，同时烷基迁移到反应物分子上，形成产物。例如，CO与甲基锰反应，CO先与金属结合，同时烷基迁移到C上，烷基-金属键断裂，形成产物(见图5-20)

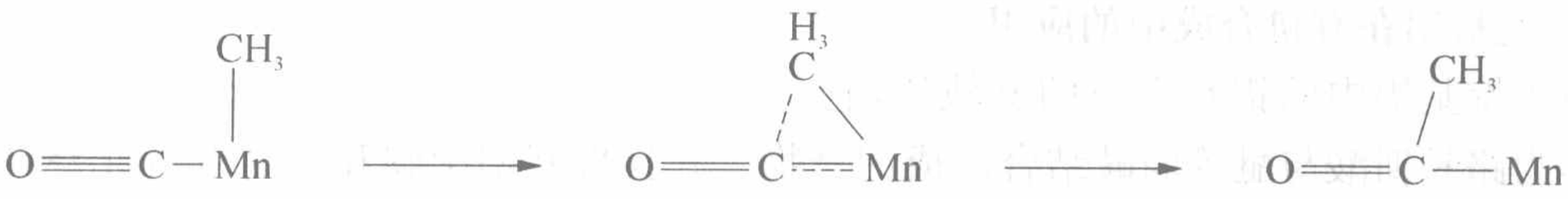


图5-20　迁移插入机理示意图

烷基金属化合物中配体的大小对反应的立体选择性影响很大。Royo等人的研究表明，当烷基异腈化合物插入时，随着配体的增大，反应活性逐渐降低，然而较大的配体使得反应具有较高的立体选择性，它对反应立体选择性的影响甚至超过了电子效应。由此可见，插入反应受配体的空间位阻效应的影响非常大。

4. 烯烃的消除反应

烷基金属化合物中，烷基β-碳原子上的氢可与金属形成金属氢化物，同时烷基以烯烃的方式"脱出"，这个反应一般是可逆的。发生这种反应的关键是金属具有一个空的配位点，并夺取烷基β-碳原子上的氢。因此，没有β-氢的烷基金属化合物比较稳定，不会发生消除反应。另外，有一些配体如叔膦(PR_3)、叔胂(AsR_3)与金属结合比较强，不易从金属上"脱去"。因而，金属没有空的配位点用来夺取β-氢时，这些烷基金属配合物也比较稳定。

5. 取代反应

活泼的烷基可以取代另一个键合相对较弱的烷基，如

$$NaC_2H_5+C_6H_6 \longrightarrow NaC_6H_5+C_2H_6$$

这个反应与酸和弱酸盐的取代反应类似，利用这类反应，可以比较烃类的酸性。正如强酸与弱酸盐反应放出弱酸，我们据此可以认为苯的酸性要比直链烷烃强。

除了烷基可以发生取代反应外，两个烷基金属化合物的金属也可以发生互换取代反应，如

$$C_2H_5Li + (CH_3)_2Hg \rightleftharpoons CH_3Li + (C_2H_5)_2Hg$$

该类反应一般是可逆的，但总的趋势是正电性强的金属与电负性强的烷基相结合。此外，反应物、产物的溶解度也是重要的影响因素，适当的溶剂有利于平衡向右移动。

5.2.3 烷基金属化合物在有机合成中的应用

烷基金属化合物在有机合成中应用非常广泛，这里仅简单介绍烷基锂和烷基铝在有机合成中的应用。

1. 烷基锂在有机合成中的应用

烷基锂具有与格氏试剂类似的性质，但其反应速率比格氏试剂快 100 倍。因此，当格氏试剂反应较慢或难于制备时，一般都改用烷基锂。它是有机合成中仅次于格氏试剂的重要的金属有机化合物。

烷基锂可与不饱和基团发生加成反应、与活性基团发生取代反应，其反应式与格氏试剂相同。例如，RLi 与 CO_2 反应生成羧酸盐，这是制备羧酸的新路线。它对空间位阻效应不敏感，因此可加成到具有较大位阻的羰基上，而使用格氏试剂很难得到产物。另外，烷基锂还可与有机卤化物发生武兹反应，如图 5-21 所示。这个反应对于合成新的 C—C 键非常重要。

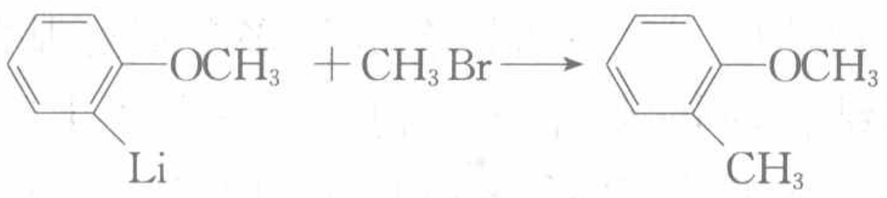


图 5-21 烷基锂与有机卤化物的武兹反应

2. 烷基铝在有机合成中的应用

由于烷基铝中的铝具有空的 p 轨道，它可以作为路易斯酸与醚等弱碱结合形成配合物。并且烷基铝中碳和铝的电负性差异较大，Al—C 键中的碳可以看作带有一定的负电荷。因此，烷基铝表现出 Al 元素的路易斯酸性和烷基的亲核性，在反应中具有较强的亲核性。此外，含有较大体积烷基的烷基铝化合物只从空间位阻较小的方向形成反应中间体，故烷基铝还可以作为立体选择性反应的试剂。这里只对其在立体选择性反应、开环移位聚合、ATRP 反应中的应用作简要介绍。

手性配体修饰的烷基铝分子可以作为邻二胺类化学酶的辅助因子，用于催化不对称的 Diels-Alder 反应，实现立体选择性反应，如图 5-22 所示，利用手性配体修饰的烷基铝可使反应的对映选择性达到 97%。烷基铝还可以催化开环移位聚合、原子转移自由基聚合(ATRP)反应。催化开环移位聚合是通过烷基铝反应所产生的卡宾来进行催化的，其反应产物的双键主要为顺式构型。在催化 ATRP 反应时，烷基铝是作为助催化剂。它与低价态的过渡金属化合物协同作用，可以催化甲基丙烯酸酯等多种单体聚合，并且所得聚合物相对

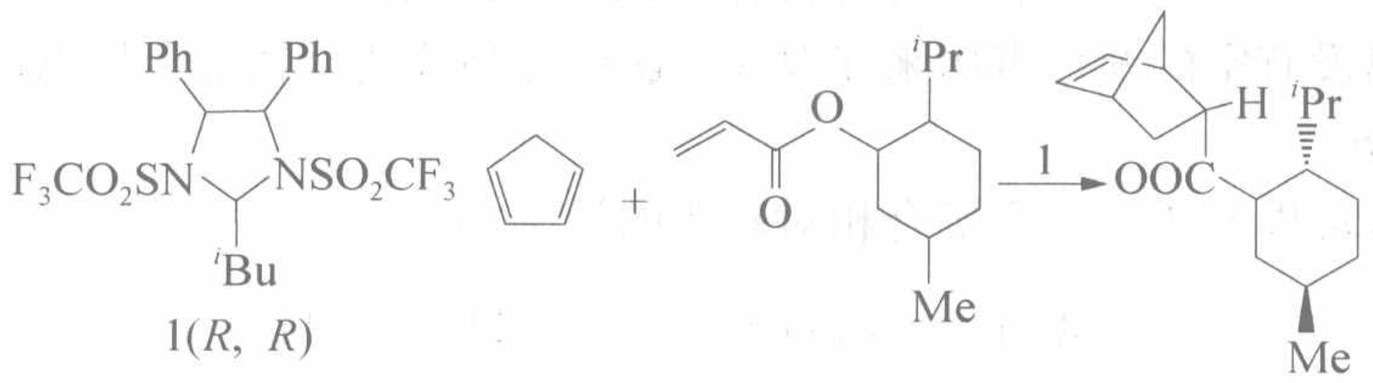


图 5-22 烷基铝对不对称的 Diels-Alder 反应的催化

分子质量分布较窄。

5.2.4　烷基铝在实际中的应用

1953年Ziegler等人发现三乙基铝和四氯化钛体系(后被称为Ziegler催化剂)可在$1\times10^5\sim5\times10^5$ Pa和50℃下催化乙烯聚合。1954年,Ziegler等利用铝粉、氯气和乙烯直接合成了三乙基铝,解决了大规模工业化生产问题。从此以后,以三乙基铝为中心的催化剂在聚合物合成、烯烃齐聚、烯烃二聚等合成工业中得到了广泛应用。

Ziegler-Natta催化剂是目前最为常用的均相催化剂之一,一般由主催化剂和助催化剂组成,比较典型的体系有:用于合成高密度聚乙烯的$TiCl_4-AlEt_2Cl$、$TiCl_4-AlEt_3$;用于合成聚丙烯的$TiCl_3-AlEt_2Cl$;用于合成乙丙橡胶的$VOCl_3-Al_2Et_2Cl_3$;用于合成丁二烯橡胶的$CoCl_2-AlEt_2Cl$等。其中,助催化剂对催化活性和选择性影响很大,目前最有效的助催化剂是甲基铝氧烷(MAO)。它是三甲基铝部分水解产生的低聚物,其聚合度为20,结构为线型或环形。含MAO的Ziegler-Natta催化剂不仅对直链烯烃具有催化活性,并且对环烯烃也有较高的活性和选择性。这种催化体系中,Al和Zr的比例是调控烯烃低聚和高聚的关键。当Al和Zr的比例小于100时,烯烃发生齐聚反应。Al和Zr的比例大于100时,随着比例的升高,聚合度增大。但Al和Zr的比例达到一定值后,再增大会使反应中止。

由于聚乙烯工业的需求,人们不停地在寻找更有效的催化体系。1980年,Kaminsky等人发现茂金属和MAO组成的体系对烯烃聚合具有良好的催化活性。其典型体系是$Cp-2ZrCl_2$($Cp=\eta^5-C_5H_5$)和MAO组成的均相催化剂。它对烯烃聚合是通过烯烃配位、迁移插入、还原增长的机理进行的。反应条件对其催化活性影响非常大,升高反应温度有助于提高体系的催化活性,但不利于提高聚合度。Kaminsky型催化剂与传统的Ziegler-Natta催化剂相比,具有催化活性高,活性中心单一,具有分子剪裁性,利用率高等优点。并且,还能催化Ziegler-Natta催化剂所不能催化的烯烃。因此,引起了聚烯烃研究者的极大关注,是目前聚烯烃催化剂的研究热点。

过渡金属有机化合物与烷基铝组成的体系在烯烃聚合工业中也得到了广泛应用,如目前乙烯低聚生产α-烯烃所采用的催化剂就是三乙基铝和镍配合催化剂。其中,最有工业价值的是过渡金属有机化合物与烷基铝体系可以在较温和的条件下催化烯烃规整聚合,如芳烃稀土配合物/烷基铝体系可以催化丁二烯、异戊二烯聚合为高顺1,4-聚合物。

烷基铝在工业上的另一个重要用途是用于合成直链脂肪醇。通过乙烯与三乙基铝进行链增长反应可得到长链烷基铝,然后再氧化、水解就可制备出长链脂肪醇,产品为C_6到C_{30}之间的直链偶碳伯醇。

烷基铝还是一种重要的金属烷基化试剂,可以用来合成多种金属有机化合物,用得最多的是合成有机锡化合物,反应式如下

$$R_3Al+SnCl_4\longrightarrow SnR_4+AlCl_3$$

利用烷基铝作为烷基化试剂合成的其他金属有机化合物还有:有机镓、有机铟、有机汞等。

此外,它也是氢氰化试剂和还原剂,在医药、农药等生产上被广泛应用,如利用三乙基铝、HCN和酮类进行反应,可以生产止痛药等多种药物。二异丁基铝和三异丁基铝是工业过程中常见的还原剂。

根据三乙基铝等烷基铝能量高、可以自燃、着火延迟时间短等特点,烷基铝可以作为火

箭、喷气式发动机的高能燃料。目前所使用的烷基化合物主要是三甲基铝和三乙基铝。由于三甲基铝的冰点比较高，限制了它在高爬升时的应用。为克服这个缺点，通常把三甲基铝和三乙基铝混合使用。三乙基铝可以在空气中自燃，遇水会发生爆炸，因而，可作为炸药应用于武器装备(如燃烧弹)中。

综上所述，我们简要介绍了烷基金属化合物的制备、性质及其应用。随着对其研究的深入，近年来，金属有机化合物在固体表面的接枝引起了人们的兴趣，并逐渐发展成了一个新的研究领域——表面金属有机化学。其典型的研究是锡、锗、钛等烷基金属化合物在沸石、氧化物等固体表面的接枝。研究表明，通过将烷基金属化合物的接枝可知制备出表面组成、结构确定和性能特殊的功能材料。例如，当把烷基锡接枝到沸石表面时，我们可以得到对较大尺寸的烷烃有选择性吸附效应的新型沸石，这为开发具有选择性的催化剂提供了可能。

5.3 金属羰基化合物

1891 年，L. Mond 第一次合成了金属羰基化合物(羰基镍和羰基铁)，这也是人们第一次获得含零价金属的金属有机化合物。这些化合物的物理性质与当时已知的过渡金属化合物的性质完全不同，而类似于非金属物质。因而，一问世就受到了科学家的广泛关注。随着研究的深入，人们进一步发现了含有负价态过渡金属的羰基金属阴离子，它们表现出类似于卤素、硫族元素和磷族元素的性质。羰基金属阴离子的发现引起人们极大的兴趣，被认为是“在无机和有机化学之间架起了一座桥梁”。经过 1905 至 1950 年间的富有挑战性的研究，人们获得了一系列一价、二价、三价、四价羰基金属阴离子，并对其化学性质有了较为充分的认识。近年来，金属羰基化合物这个大家族中又诞生了一个新成员——羰基金属阳离子及其衍生物，其通式为$[M(CO)_n]^{m+}$，其中 m 为 1 到 3。这类化合物中，化合价为+2 和+3的羰基金属阳离子具有超亲电性，因此，大部分羰基金属阳离子目前又被认为是超亲电的物质。由此可见，随着研究的深入，新的金属羰基化合物不断涌现，尽管人们发现羰基化合物的历史已经非常久远了，但这一古老的家族仍具有非常蓬勃的活力，仍是当前金属有机化学领域中的研究热点之一。

金属羰基化合物按照金属原子的个数可以分为简单羰基化合物和多核羰基化合物两类。由于原子簇化合物概念的扩展，目前有些科学家将多核金属羰基化合物归为原子簇化合物。我们也将其归为原子簇化合物中，并将在第 6 章进行介绍。因此，本节只对简单羰基化合物、羰基金属阴离子、羰基金属阳离子的结构、合成、性质及其应用进行简要概述。

5.3.1 西奇威克(Sidgwick)有效原子数规则及 16 电子、18 电子规则

自 $Ni(CO)_4$ 和 $Fe(CO)_5$ 被合成以来，金属羰基化合物的电子结构以及成键方式一直是人们研究的热点。最初，认为 $Ni(CO)_4$ 和 $Fe(CO)_5$ 可能具有类似于有机化合物的环状结构(见图 5-23)。然而研究表明，这类化合物应是金属与 CO 配位而成的配合物。羰基金属化合物中金属将通过与适当数目的 CO 配位，从而使它达到惰性气体的电子数。在此基础上，进一步提出了 18 电子规则或惰性气体定律。目前该定律被广泛运用，并在预测化合物结构、解释其成键方式、判断化合物稳定性等方面取得了一定的成功。

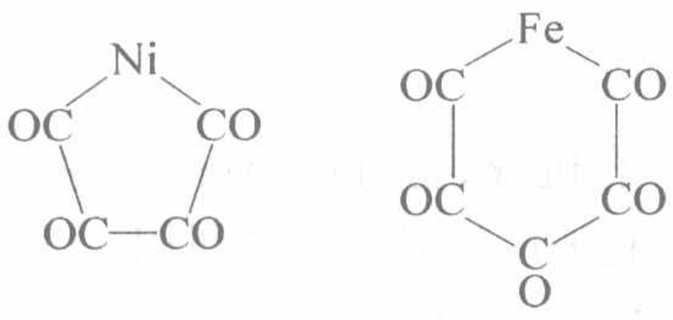


图 5-23 Mond 设想的 $Ni(CO)_4$ 和 $Fe(CO)_5$ 结构

为了方便大家深入理解 16 电子、18 电子规则，我们首

先简单介绍一下西奇威克有效原子数规则。西奇威克有效原子数规则是一般共价键及配位共价键的路易斯解释在过渡金属配合物中的延伸，即在形成配位键时，过渡金属离子总是力图获得适当数目的电子以使其具有对应的惰性气体结构。在这个理论中，西奇威克沿用路易斯理论中的有效原子序数(EAN)概念来表示配离子中总的电子数。他认为形成配合物时中心过渡金属离子的有效原子序数应和相对应的惰性气体元素的原子序数相近。例如，$Fe(CN)_6^{4-}$ 中的 Fe^{2+} 自身不能获得惰性气体的电子构型。当它与六个 CN^- 形成六个配位键后，其有效原子序数变为 36，与对应的惰性气体氪的原子序数相同，获得了惰性气体的电子构型。但是，EAN 概念在经典配位化学中的意义并不大，也没有在经典配位化学领域得到广泛应用。

所谓 16 电子、18 电子规则就是凡价电子层中含有 16、18 个电子的金属有机化合物是较稳定的，它也可以表述为金属有机化合物中的金属 d 电子与配体的配位电子数之和不能超过 18 个。这个规则是基于这样一个实验事实，即当金属参与成键的 $(n-1)$d，ns 和 np 轨道完全充满电子，电子数为 18 个时，其电子构型比较稳定。18 电子规则中，金属有机化合物的金属价电子数(number of valence electron，NVE)对于电中性的化合物是金属的价电子数与配体所提供的电子数之和。对于带电荷的化合物，NVE 是价电子数与配体所提供的电子数之和加上或减去化合物所带电荷。对于配体所提供的电子，形成一个共价键，提供一个电子；形成一个配位键，提供两个电子；形成不饱和的 η^n 键，提供 n 个电子。

例：$Cr(CO)_6$

$Cr: 3d^5 4s^1 = 6$

$6CO: 6 \times 2 = 12$

$NVE = 12 + 6 = 18$

$[\eta^5 - C_5H_5Fe(CO)_2C_2H_4]^+$

$Fe = 3d^6 4s^2 = 8$

$2CO = 2 \times 2 = 4$

$C_2H_4 = 2$

$\eta^5 - C_5H_5 = 5$

$NVE = 8 + 4 + 2 + 5 - 1 = 18$

对于预测过渡金属有机化合物的结构，16 电子、18 电子规则是非常有用的工具。然而，也存在不符合 16 电子、18 电子规则的金属有机化合物。这是由于 16 电子、18 电子规则的基础是：过渡金属的 ns、np 和 $(n-1)$d 轨道具有近似的能量。但是，随着过渡金属原子序数的增加，轨道能量增加的幅度并不相同。其中，ns、np 轨道能量变化速率基本相同，而 $(n-1)$d 轨道的能量增加得相对较快。引起周期表两端的过渡金属的 ns、np 和 $(n-1)$d 轨道能量的近似性下降，从而不满足 16 电子、18 电子规则，如钛的金属有机化合物大多不满足 16 电子、18 电子规则。

5.3.2　金属羰基化合物中的化学键及其分子内重排

深入了解金属羰基化合物的成键情况及其结构，是认识和利用羰基化合物的关键。人们已对电中性金属羰基化合物、羰基金属阴离子中的金属—CO 键进行了大量的研究，并获得了较为深入的认识。近年来，随着对羰基金属阳离子研究的深入，对羰基金属阳离子化学键的研究也取得了一系列成果。下面就这些成果对金属羰基化合物中的化学键及其结构的共振性作一简要介绍。

刚开始人们简单地认为金属羰基化合物只是CO的配合物，金属—CO键只是简单的配位键。然而，到目前为止，仍几乎没有关于CO具有碱性的报道。因而将CO只看作形成金属配合物的强配体似乎不妥。而金属羰基化合物中金属—CO键的异乎寻常的稳定性，也表明金属—CO键不仅仅是简单的配位键。经过大量的研究，人们认为金属羰基化合物中金属与羰基之间形成了如图5-24所示的σ-π重键。重键中的σ键是由CO满的sp杂化轨道与对称性匹配的金属空轨道相互重叠而成的，后者可以是原子轨道也可以是金属原子的杂化轨道，如$Ni(CO)_4$中就为sp^3杂化轨道；反馈π键是由金属满的d轨道与CO的π反键轨道重叠而成的。由此可见，碳原子不仅是σ键的给体，也是π键的受体。重键的强度一般由σ键和π键的协同效应所决定，σ键的形成使金属原子上的电子密度增加，CO基团具有了部分正电性，这提高了π反键轨道接受电子的能力；另一方面，π键的产生却使得金属原子上的电子密度减小，CO基团具有部分负电性，提高了CO基团给出电子的能力。因此，σ键和π键是相互依存、相互增强的，但它们对键级的作用却是相反的，其中σ键使M—C键的键级提高，而π键使M—C键的键级降低。

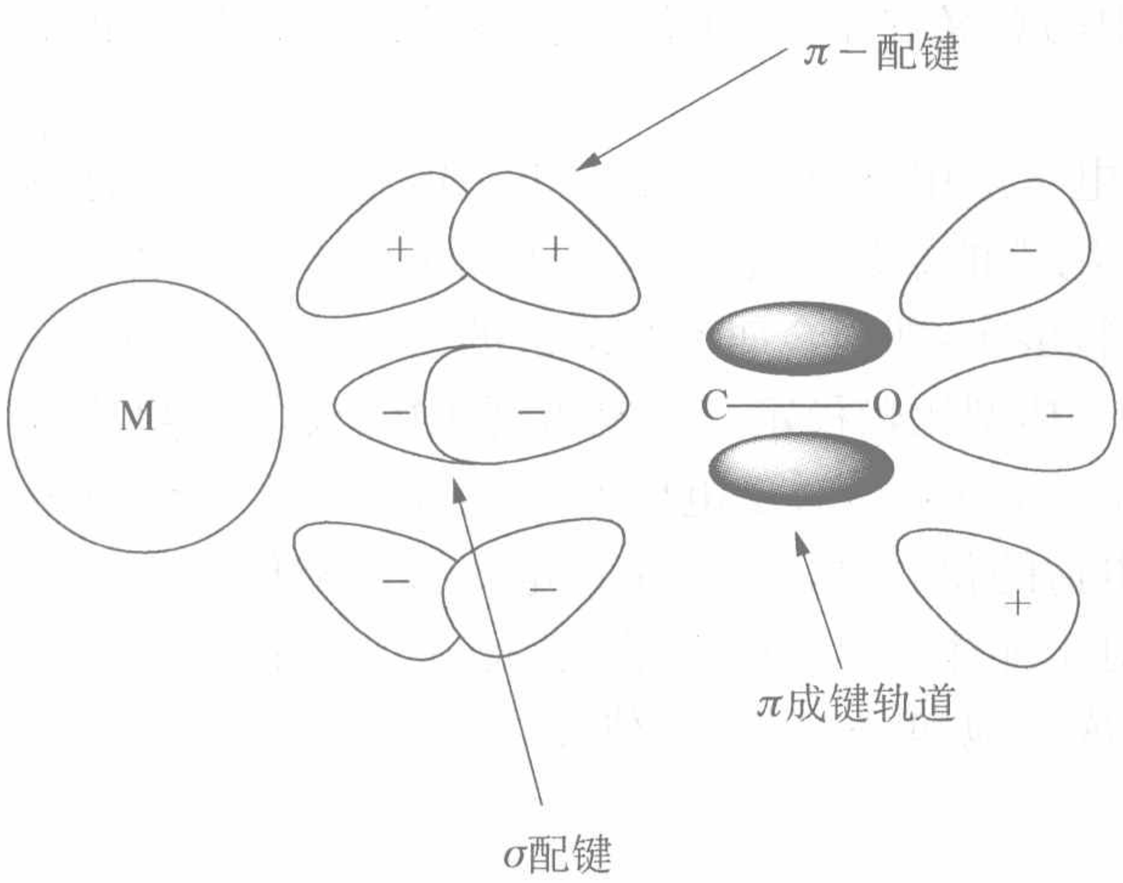


图5-24　金属羰基化合物中的化学键

反馈π键的强弱以及σ键、π键对重键的影响可以利用IR光谱和晶体的X射线衍射数据进行研究。CO气态时伸缩振动吸收峰为2 155 cm^{-1}，与金属发生作用后降到了2 000 cm^{-1}左右，这表明上文所指出的，反馈π键的形成导致了C—O键级的降低。同样，晶体的X射线衍射数据也可反映σ键、π键对重键的影响。在分析了已知的两万余种羰基金属有机化合物的晶体数据后，发现当金属—CO键增强时，C≡O键变长，这表明π键的重叠增大，并且这种变化趋势具有周期性。此外，还发现C≡O键长随金属—C键长的变化可分为三个区域(见图5-25)，区域一是金属—C键非常短的区域，这个区域中π键的影响占主导地位，这时的C≡O键长随金属—C键长的增加急剧变短，金属—CO键长在这个范围内的化合物占总数的4%。区域二是σ键、π键的影响几乎平衡时的区域，在这个区域内C≡O键长随金属—C键长的增加变化比较平缓，在这个区域的化合物占总数的90%。区域三是σ

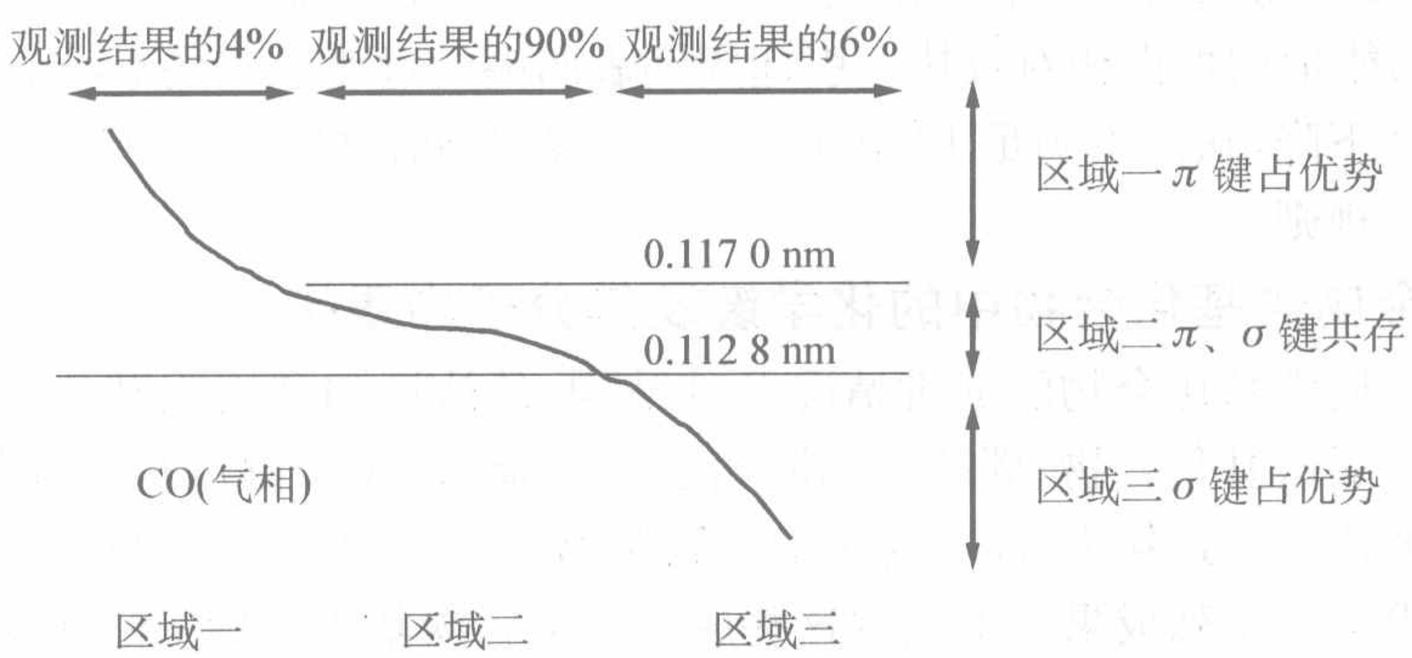


图5-25　C≡O键长随金属—C键长的变化图

键影响和离子相互作用占主导的区域，这时的C≡O键长小于气态CO的键长，C≡O键长又随金属—C键长的增加急剧变短。表明π键在金属—C键中非常弱，已不能平衡σ键影响和离子相互作用，这类化合物占总数的6%。由此可见，σ键和π键是相互依存的，当σ键、π键的影响几乎平衡时，羰基化合物最稳定，单一的哪个键都不会使羰基化合物太稳定。从图中我们还可以看到，羰基化合物中C≡O键长等于气态CO键长时，σ键、π键的影响相等；羰基化合物中C≡O键长大于气态CO键长时，π键在金属—C键中占主导，反之则σ键占主导。

与电中性金属羰基化合物有所不同，羰基金属阳离子中的化学键具有自己的特殊之处，下面以羰基金属阳离子$[M(CO)_n]^{m+}$的$[SbF_6]^-$盐为例，对羰基金属阳离子中的化学键作一简要介绍。如图5-26所示，羰基金属阳离子化合物中存在着明显的、由超亲电的羰基金属阳离子和阴离子$[SbF_6]^-$相互作用所产生的、离子间的C…F相互作用。在这个作用中，CO利用π_3、π_4反键分子轨道作为受体轨道。作用的强弱由羰基的配位数n所决定，随着配位数的增加，CO的亲电性以及阴离子的变形性降低所引起的。当阳离子具有相同的构型时，一系列的实验证据表明C与F相互作用是随着金属的氧化数增加而增强的。总之，在羰基金属阳离子盐中，除了普通羰基化合物中的σ-π重键外，还存在着其他的相互作用。一种是M^{m+}所引起的CO键的极化，这个作用和σ配键是互补的，可以有效地加强C—O键。另一种是F→π*离子间的电子离域效应，它与反馈π键是相互竞争的。由于电子填充到CO的反键轨道中，这个作用将削弱CO键。

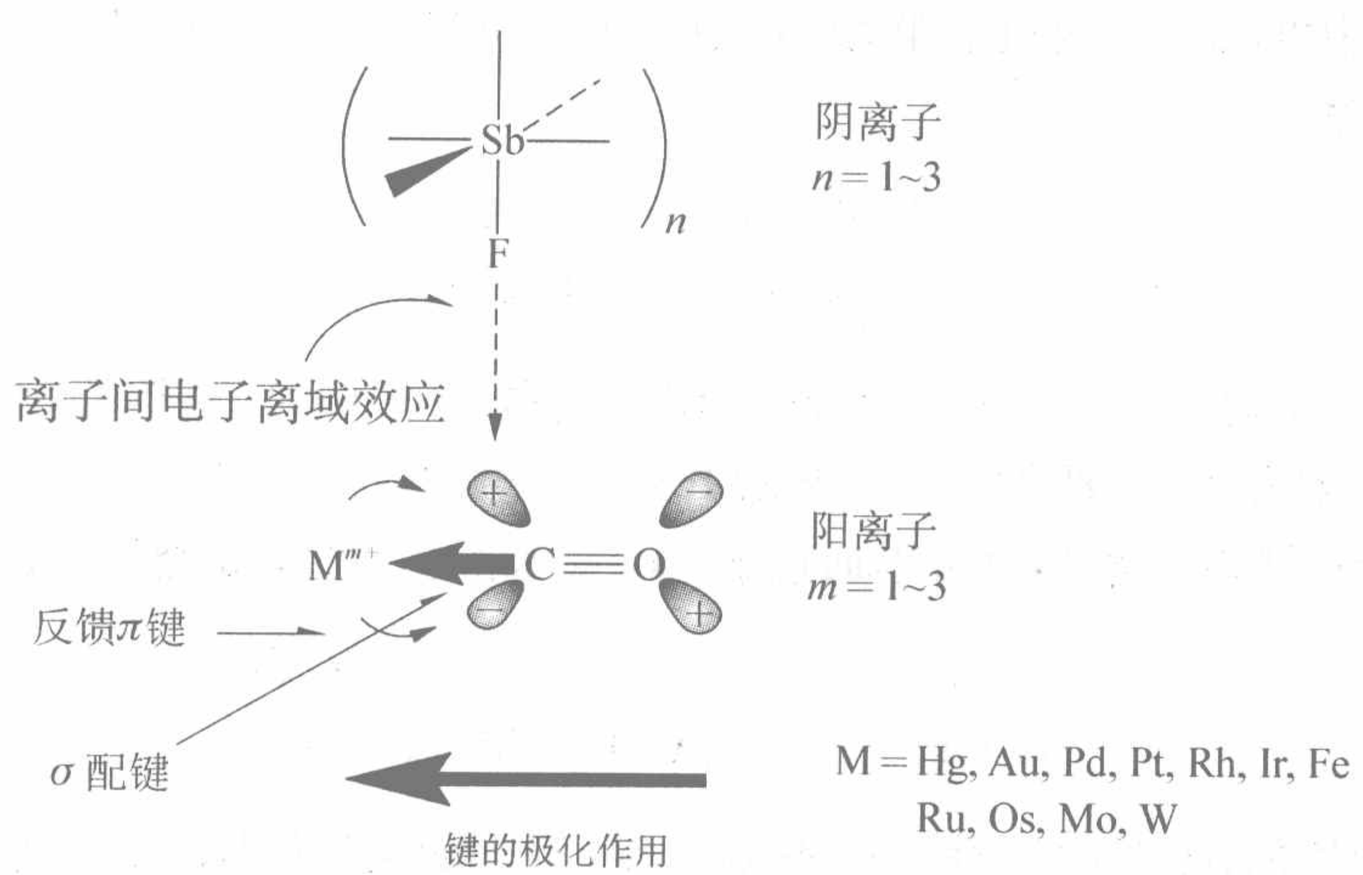


图5-26　羰基金属阳离子的化学键

对于金属羰基化合物来说，其结构并不是固定不变的，而是各个化学键在分子内不断地进行重排，具有一定的“流动性”。例如，在检测$(\eta^5-C_5H_5)Fe(CO)_2(\eta^1-C_5H_5)$的$^1H$ NMR谱时，只得到了两个具有同样强度的信号。这使得很多人非常困惑。为了解释这个现象，人们假设金属在很快地进行1,2-重排。之后，人们在检测$C_8H_8Fe(CO)_3$（见图5-27）的^1H NMR谱时，又发现了类似的现象。$C_8H_8Fe(CO)_3$满足18电子规则的可能结构有两种（见图5-27(a)和图5-27(b)）。但这两种结构的^1H NMR谱理论上都不可能只产生一个峰，而实验结果却是其^1H NMR谱只有一个峰。其解释是八元环在不停地快速“跳跃”，导致环上的氢在NMR测量的时间尺度中是等价的（见图5-27(c)）。为了证明上述假设，在低温下检测了$(\eta^5-C_5H_5)Fe(CO)_2(\eta^1-C_5H_5)$的$^1H$ NMR谱。当温度降低时，化合物的重排变

得较慢，使得以前由于快速重排而等价的氢原子变得不等价了，从而可以验证上述假设的正确与否。实验证明，当温度降到－100℃时，原先的谱线产生了分裂。并且通过分析谱图随温度的变化，可以了解到重排的路径只能是1,2-或1,3-重排。然而，对于$C_8H_8Fe(CO)_3$，由于其重排能垒太低，以至于不能利用低温^1H NMR谱获得重排的详细信息。运用理论模拟的方法，可以证明在该化合物中发生了1,2-重排。通过一系列类似的实验，科学家总结出羰基化合物重排的主要途径是1,2-重排，但也有1,3-重排和随机重排。此外，多核羰基化合物中，其结构也是具有“流动性”的，限于篇幅的原因就不一一介绍了。总之，在羰基金属化合物中，各个结构态是同时存在的，其结构处于不停的“流动”中。

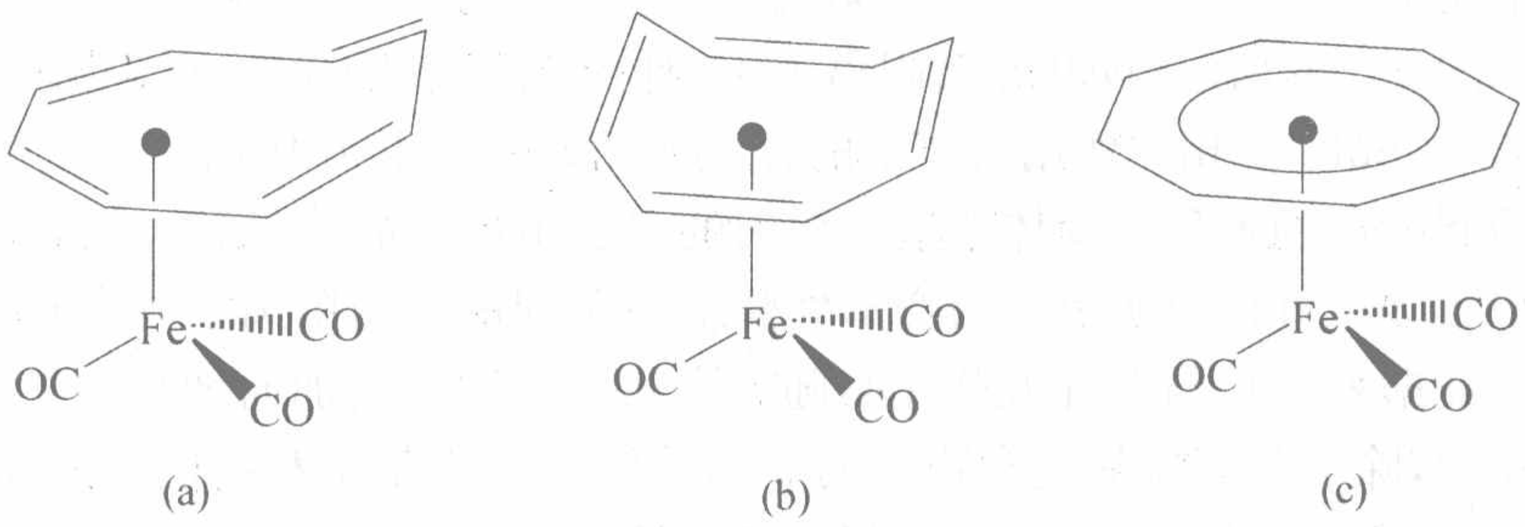


图5-27　$C_8H_8Fe(CO)_3$的可能结构以及常温下符合^1H NMR谱的结构

5.3.3　金属羰基化合物的合成

简单的电中性的金属羰基化合物可以使用相应的金属粉末与CO直接反应制备，如铁和镍的羰基化合物

$$Ni + 4CO \longrightarrow Ni(CO)_4$$
$$Fe + 5CO \longrightarrow Fe(CO)_5$$

其中，$Ni(CO)_4$在室温、约10^5 Pa下就可以反应生成；而$Fe(CO)_5$则需要相对较高的反应温度和较大的反应压力，它需要200℃、约10 MPa才能生成。

电中性的金属羰基化合物也可以通过在CO气氛下还原金属盐制得，如

$$CrCl_3 + (C_2H_5)_6Al_2 + CO \longrightarrow Cr(CO)_6$$
$$MoCl_3 + Na + CO \longrightarrow Mo(CO)_6$$

这类反应中所使用的还原剂一般是烷基铝、钠、镁、锌等活泼金属以及氢等，反应压力一般为20～30 MPa，溶剂为乙醚、四氢呋喃、乙二醇二甲醚等。有时CO也可以作为还原剂，不需要其他还原剂帮助，直接将金属还原，生成相应的电中性金属羰基化合物，如

$$OsO_4 + CO \longrightarrow Os(CO)_5$$
$$RuI_3 + CO \longrightarrow Ru(CO)_2I_2$$

此外，还有人利用羰基化合物与其他金属盐的反应，制备相应的金属羰基化合物，如

$$WCl_6 + Fe(CO)_5 \longrightarrow W(CO)_6$$
$$MoCl_6 + Fe(CO)_5 \longrightarrow Mo(CO)_6$$

第一个被合成出来的羰基金属阴离子化合物是$K_2[Fe(CO)_4]$，利用的是零价金属羰基化合物与氢氧根离子或烷氧根离子的反应。随后，人们利用$Fe(CO)_5$与过量的氢氧根离子

反应得到了 $H_2[Fe(CO)_4]$。

$$Fe(CO)_5 + 2OH^- \longrightarrow H_2[Fe(CO)_4] + CO_3^{2-}$$

与电中性的金属羰基化合物的合成类似，羰基金属阴离子也可以通过在 CO 的气氛下还原相应的金属卤化物、金属氧化物或其他前驱体来制备，如 $K[Co(CO)_4]$的制备

$$CoCl_2 + KOH + CO \longrightarrow K[Co(CO)_4] + K_2CO_3 + KCl + H_2O$$

这条路线是目前制备金属羰基化合物及其相应阴离子的最重要途径，也是最常用的合成路线，被称之为还原羰基化。由于所需还原剂及一些前驱体对水非常敏感，因此该方法在水溶液中应用不多，大部分是在无水的极性溶剂（如液氨、乙醚）中进行的。

目前，为了获得具有很强还原性的羰基金属阴离子，如$[Rh(CO)_4]^-$，人们一般利用体积较大的、具有弱氧化性的阳离子处理还原羰基化后的产物，其中使用$(Ph_3P)N^+$（PPN^+）获得了很好的效果，利用它可以获得稳定的$[PPN][Rh(CO)_4]$，产率达到 70%～75%。此外，将萘基碱金属引入还原羰基化过程中代替常见的氢氧化物或烷氧化物，可以大大降低反应温度和减小反应压力，并使产率大大提高，如利用该反应可使$[Nb(CO)_6]^-$的产率由 30%～50%提高到 60%～70%。

也可在液氨中，利用电中性的金属羰基化合物与活泼金属反应直接制得羰基金属阴离子，这条路线被称之为碱金属或碱土金属还原，如 $Na[Co(CO)_4]$的合成

$$Co_2(CO)_8 + Na \longrightarrow Na[Co(CO)_4]$$

第一个被合成的高价羰基金属阴离子是$[Mn(CO)_4]^{3-}$，它是通过 $C_5H_5Mn(CO)_3$ 与过量的金属钠在 HMPA（六甲基磷酸酰胺）中反应得到的。目前，三价羰基金属阴离子合成路线中比较方便也比较常用的是在 HMPA、THF、DME（二甲基醚）中，用金属钠或萘基钠将一价羰基金属阴离子进一步还原，如

$$Na[V(CO)_6] + Na \longrightarrow Na_3[V(CO)_5] + Na_2[C_2O_2]$$

尽管四价羰基金属阴离子不易得到，但人们仍获得了$[Cr(CO)_4]^{4-}$、$[Mo(CO)_4]^{4-}$、$[W(CO)_4]^{4-}$等几种四价羰基金属阴离子。使用的合成路线为液氨中用钠直接还原电中性的金属羰基化合物

$$Cr(CO)_4(TMEDA) + Na \longrightarrow Na_4[Cr(CO)_4] + TMEDA$$

作为金属羰基化合物新成员的羰基金属阳离子及其衍生物，其合成方法引起了科学家们的广泛兴趣。到目前为止，人们已合成了从第ⅡB族（Hg）到第ⅥB族（Mo，W）的羰基金属阳离子。它们一般都是在超酸中进行合成的，最常用的超酸是液态 SbF_5（最强的分子超酸）和复合超酸 $HF-SbF_5$（最强的质子超酸）。

1. 还原羰基化

这条路线是在 SbF_5 或 $HF-SbF_5$ 中使用 CO 还原金属盐，如

$$Pt(SO_3F)_4 + CO \longrightarrow [Pt(CO)_4][Pt(SO_3F)_6] + CO_2 + S_2O_5F_2$$
$$PtF_6 + CO + SbF_5 \longrightarrow [Pt(CO)_4][Sb_2F_{11}]_2 + COF_2$$
$$IrF_6 + CO + SbF_5 + HF \longrightarrow [Ir(CO)_6][SbF_6] \cdot 4HF + COF_2$$

该方法非常有效，适用性很强，并且反应副产物 CO_2、$S_2O_5F_2$ 等的挥发性大，不会影响产物

的分离，易于得到较纯的产品。因而得到广泛的应用，利用它已合成了铂族金属（如 Pt，Pd，Ir，Os，Ru）和金的羰基金属阳离子。

2. 溶剂羰基化

该路线是在超酸中，金属盐与 CO 直接反应，反应过程中金属的氧化价不发生变化，如

$$Hg(SO_3F)_2 + CO + SbF_5 \longrightarrow [Hg(CO)_2][Sb_2F_{11}]_2 + Sb_2F_9(SO_3F)$$

$$cis\text{-}M(CO)_2(SO_3F)_2 + SbF_5 + CO \longrightarrow [M(CO)_4][Sb_2F_{11}]_2 + Sb_2F_9(SO_3F)$$

$$(M = Pd,\ Pt)$$

这个方法比较简单，产率较高，但是目前的使用比较有限，只是在合成 Hg 的羰基金属阳离子方面应用较多，利用该方法合成的$[Hg(CO)_2][Sb_2F_{11}]_2$ 是当前唯一的后过渡金属羰基化合物。

3. 氧化法

即在超酸中，氧化零价金属羰基化合物，如

$$Fe(CO)_5 + CO + XeF_2 + SbF_5 \longrightarrow [Fe(CO)_6][Sb_2F_{11}]_2 + Xe$$

$$[Rh(CO)_2\mu\text{-}Cl]_2 + CO + SbF_5 \longrightarrow [Rh(CO)_3Cl][Sb_2F_{11}] + SbF_3$$

$$W(CO)_6 + SbF_5 \longrightarrow [W(CO)_6(FSbF_5)][Sb_2F_{11}] + SbF_3$$

这个方法反应物易得，产量较高，在合成第Ⅷ B 和Ⅵ B 族羰基金属阳离子方面非常重要。在反应中零价金属羰基化合物中的 CO 数可以增加、不变或减少，但是反应的副产物很难除去，影响产物的分离。

4. SbF_5 消除法

该路线主要用于由羰基金属阳离子的$[Sb_2F_{11}]^-$盐制备相应的$[SbF_6]^-$盐。它的应用范围比较窄，目前只在第Ⅷ B 族羰基金属阳离子的合成方面得到应用，如

$$[M(CO)_6][Sb_2F_{11}]_2 + HF \longrightarrow [M(CO)_6][SbF_6]_2 + HF\text{-}SbF_5$$

$$(M = Fe,\ Ru,\ Os)$$

5. 改进后的合成途径

尽管上述合成方法在制备羰基金属阳离子方面取得了很大成功，但是由于 SbF_5 具有一定的氧化性，因此对于一些对 SbF_5 氧化性敏感的金属，如 Cr、Co、Rh、Ir 等，使用 SbF_5 或 $HF\text{-}SbF_5$ 无法得到它们的一价羰基金属阳离子。为了解决这个问题，人们对合成路线进行了改进，改进后的合成途径有以下几种。

第一种，用Ⅲ A 族的路易斯酸（如 AlX_3，X=Cl、Br；M_2C_6，M=Al、Ga）代替上面所使用的超酸，如

$$M(CO)_5X + AlX_3 + CO \longrightarrow [M(CO)_6][AlX_4]$$

$$(M = Mn,\ Te,\ Re;\ X = Cl,\ Br)$$

$$[Rh(CO)_2Cl_2]_2 + M_2Cl_6 + CO \longrightarrow [Rh(CO)_4][M_2Cl_7]$$

$$(M = Al,\ Ga)$$

第二种，用 CO 置换羰基化合物中的芳香配体，如

$$[(\eta^6\text{-}C_6H_6)Rh(CO)_2][1\text{-}Et\text{-}CB_{11}F_{11}] + CO \longrightarrow [Rh(CO)_4][1\text{-}Et\text{-}CB_{11}F_{11}] + C_6H_6$$

第三种，使用 H_2X^+（X=F，SO_3F）氧化羰基金属簇，如

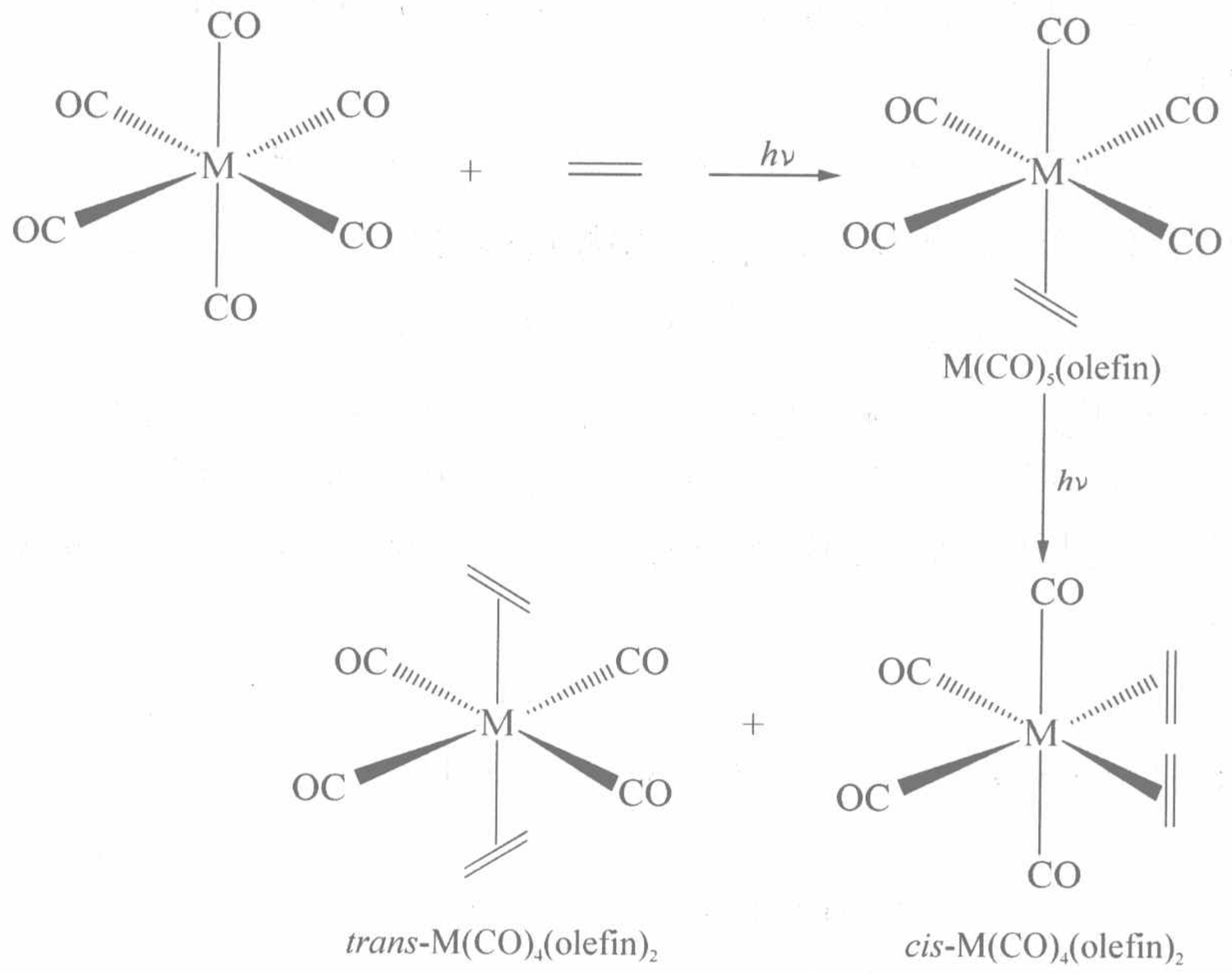
$$Co_2(CO)_8 + (CF_3)_3BCO + HF \longrightarrow [Co(CO)_5][(CF_3)_3BF] + H_2$$

这个方法克服了使用 $HF-SbF_5$ 的合成路线的另一个局限性，即在 $HF-SbF_5$ 中许多第三周期的过渡金属（Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn）二价离子只是生成 $M[SbF_6]_2$ 而不是羰基化。值得注意的是，在这个路线中使用原位合成的 $(CF_3)_3B-HF$ 体系作为超酸代替常规超酸。由于 $(CF_3)_3B-HF$ 体系没有氧化性，可以克服使用常规超酸无法得到一价羰基金属阳离子的局限，因此这个方法可以扩展到制备其他羰基金属阳离子方面，具有广阔的应用前景。

5.3.4　金属羰基化合物的反应

1. 金属羰基化合物的取代反应

金属羰基化合物中的 CO 可以被其他配体取代，产物一般为混合配体的金属羰基化合物。适当反应条件下，可以取代任意数目的 CO，但仅在很少的情况下，羰基被全部取代。反应中，金属可以被氧化，也可以保持原来的零价态。例如，第ⅥB族金属羰基化合物 $M(CO)_6$（M=Cr，Mo，W）在光照下，CO 可以被烯烃取代，生成 $M(CO)_n(olefin)_{6-n}$ 型混合配体羰基化合物，其反应历程如下。



利用该反应可以制备含胂、膦、碲衍生物以及多齿配体等金属羰基化合物衍生物。它是目前合成金属羰基化合物衍生物的常用方法。

2. 金属羰基化合物的加成反应

金属羰基化合物可以在适当的条件下，直接与卤素进行加成反应，生成高配位的衍生物，如

$$Fe(CO)_5 + X_2 \longrightarrow Fe(CO)_5X_2$$

金属羰基化合物还可以与含烯基的分子进行加成反应，如与含乙烯基的高分子反应，其反应过程如下。



3. 羰基金属化合物的热分解

当将羰基金属化合物加热至较高温度时，它们会发生分解反应，生成金属与 CO，如羰基锰可在 200～250℃下分解为锰及 CO

$$Mn(CO)_n \longrightarrow Mn + nCO$$

利用该反应可以制备高纯金属，例如，可利用 $Fe(CO)_5$ 的热分解反应制备磁芯所使用的高纯铁粉。

4. 羰基金属阴离子的反应

羰基金属阴离子可以与酸反应，生成金属羰基氢化物，如

$$K[Co(CO)_4] + HCl \longrightarrow HCo(CO)_4$$

这些金属羰基氢化物一般为不稳定、易挥发的液体，可以进一步分解生成多核金属羰基化合物。

它也可以与金属盐发生简单的“盐取代”反应，如 $K[Co(CO)_4]$ 在氨水中与 $AgNO_3$ 反应可生成 $AgCo(CO)_4$

$$K[Co(CO)_4] + AgNO_3 \longrightarrow AgCo(CO)_4 + KNO_3$$

羰基金属阴离子作为亲核试剂，可与卤代烷烃进行反应，其反应通式如下

$$[M(CO)_n]^- + RX \longrightarrow (CO)_nMR + X^-$$

通式中的 R 可为烷基、芳香基、硅烷基、膦基等。最近，人们进一步将其扩展到卤代氟苯、全氟烯烃，合成了含氟苯基、全氟烯烃基的金属羰基化合物。通过上述研究，发现羰基金属阴离子与含氟烷烃的亲核反应，除了按通式所表示的途径进行反应外，还可生成含卤代酰基的羰基金属阴离子。

$$C_6F_5Cl + [M(CO)_nL_m]^- \longrightarrow C_6F_5^- + ClM(CO)_nL_m \begin{cases} \longrightarrow C_6F_5Fe(CO)_2Cp \\ \longrightarrow [C_6F_5COMn(CO)_4Cl]^- \end{cases}$$

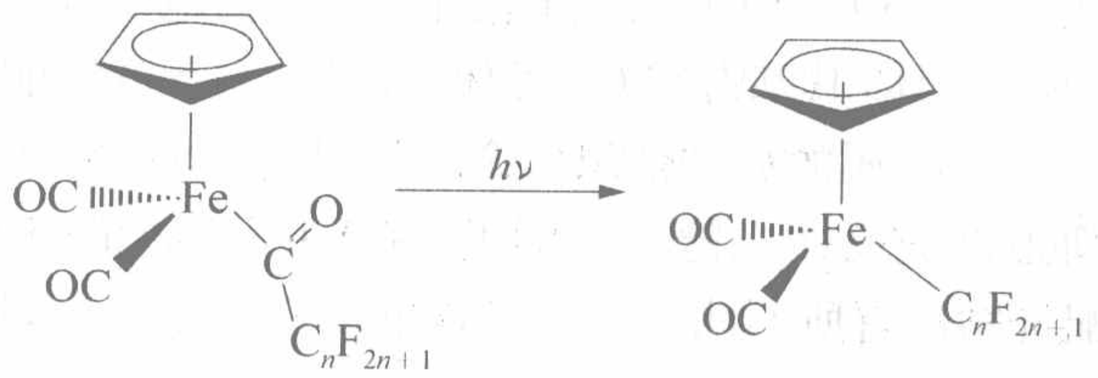
$$(M(CO)_nL_m = CpFe(CO)_2,\ Re(CO)_5)$$

5. 羰基金属化合物的光化学反应

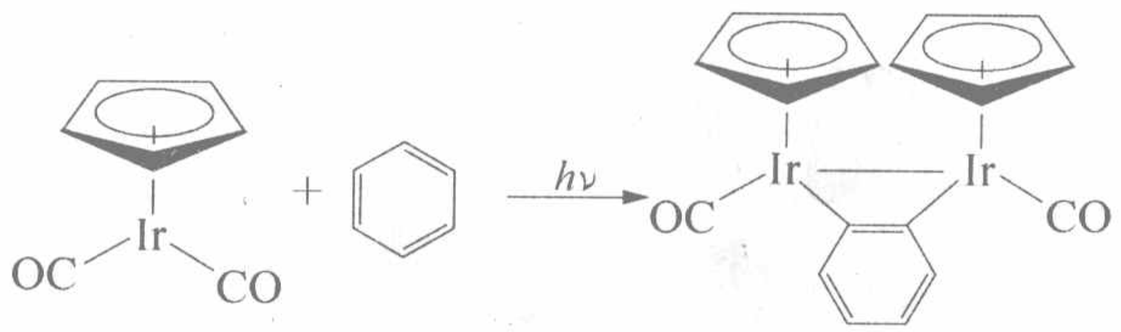
当光照射羰基化合物时，羰基化合物可以失去 CO 配体，生成反应中间体，当有其他配体存在时，该中间体可再与其他配体反应，生成混合配体的羰基金属化合物，如 $Fe(CO)_5$ 可以在光照下与环辛四烯反应，生成新的羰基化合物。如反应过程中不存在其他配体，而只是在 Ar、Kr、Xe 等惰性气体基质中进行光反应，则可以观测到由于 CO 配体的离去而形成的中间体，实验已验证了上述的反应机理。然而，随着研究的深入，人们进一步发现第ⅣB 族羰基金属化合物在适当的条件下，可在光照下与惰性气体发生溶剂化反应，生成 $M(CO)_5S$（S 为惰性气体原子）。

光照下，羰基金属化合物配体中的酰基还可以发生芳基、烷基迁移。在这个反应中，只

涉及酰基以 CO 形式脱去，因此，当烷基具有手性时，反应产物仍可保持手性不变。



羰基金属化合物光化学中令人最感兴趣的是，在光照下，羰基化合物中的金属可以插入到有机化合物的 C—H 键中。例如，$CpIr(CO)_2$ 可以在光照下与苯反应，生成 $[Cp_2Ir(CO)]_2(\mu-\eta^1,\eta^1-C_6H_4)$，这相当于 $CpIr(CO)_2$ 基团氧化加成到苯上，因此这类反应又称作氧化加成。



金属羰基化合物在光照下不仅可以插入到芳烃的 C—H 键中，还可以与直链烷烃、硅烷衍生物反应，插入到其 C—H、Si—H 键中。对这类反应的机理研究表明，反应中金属羰基化合物首先失去一个 CO 配体，生成一个缺电子的中间体，然后再进行加成反应。另外，光化学中间体的自旋态对反应历程具有一定的影响。三重态的中间体，如 $CpV(CO)_3$、$CpCo(CO)$、$Fe(CO)_4$，不与硅烷衍生物中的烃基形成环键，倾向于直接与 Si—H 键反应生成产物。与此相反，单重态的中间体，如 $CpRh(CO)$、$CpRe(CO)_2$，与硅烷衍生物中的烃基形成比较稳定的环键，Si—H 键的活化需要等待中间体的重排，因而反应历程一般较长。

5.3.5　金属类羰基化合物

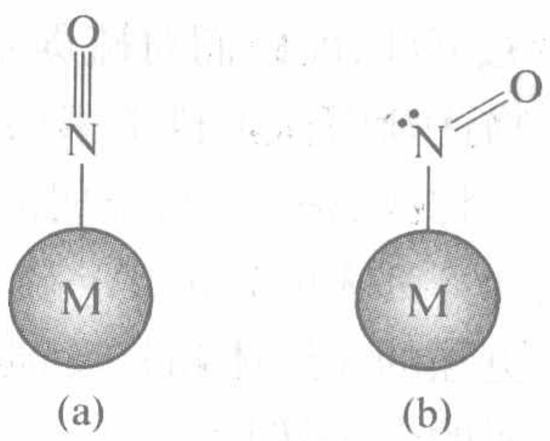
金属类羰基化合物主要包括亚硝酰基化合物、氰基化合物、硫羰基化合物、双氮化合物等。其中，由于 NO 在生命过程中具有重要作用，因此，亚硝酰基化合物受到了广泛关注。下面我们首先对亚硝酰基化合物的结构以及性质进行简要概述。

NO 与 CO 的电子结构相似，NO 可以部分或全部取代金属羰基化合物中的 CO 配体，形成亚硝酰基化合物。

$$Fe_2(CO)_9 + NO \longrightarrow Fe(CO)_2(NO)_2 + CO$$

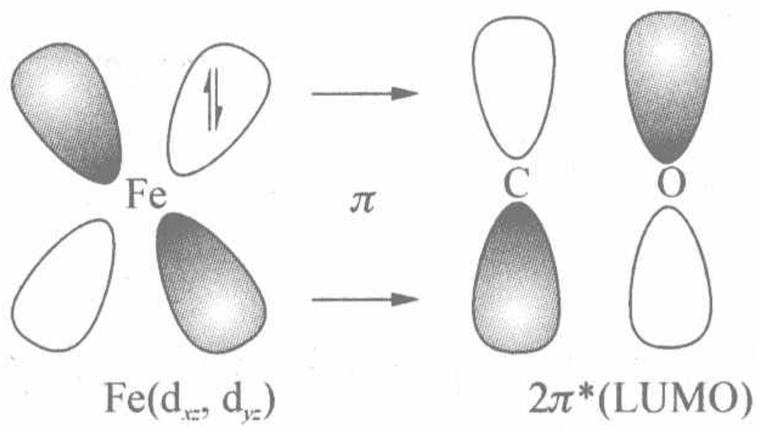
$$Fe(CO)_5 + NO \longrightarrow Fe(NO)_4 + CO$$

在亚硝酰基化合物中，NO 与金属端基配位的方式有两种：NO 以亚硝酰基阳离子（NO^+）的形式与金属成键，这时的 M—NO 键的键角大约为 180°；NO 以亚硝酰基阴离子（NO^-）的形式与金属成键，这时的 M—NO 键的键角大约为 120°。因此，在亚硝酰基化合物的形成过程中存在着电子转移，前者是电子从 NO 转移到金属，后者则转移方向相反。为了判断亚硝酰基化合物中 NO 与金属的成键方式，Feltham 等提出了 $\{MNO\}^n$ 公式。这里 n 是金属的 d 电子数和亚硝酰基 π 反键轨道上的电子数之和。当 $n \leqslant 6$ 时，M—N—O 的角度为 180°；当

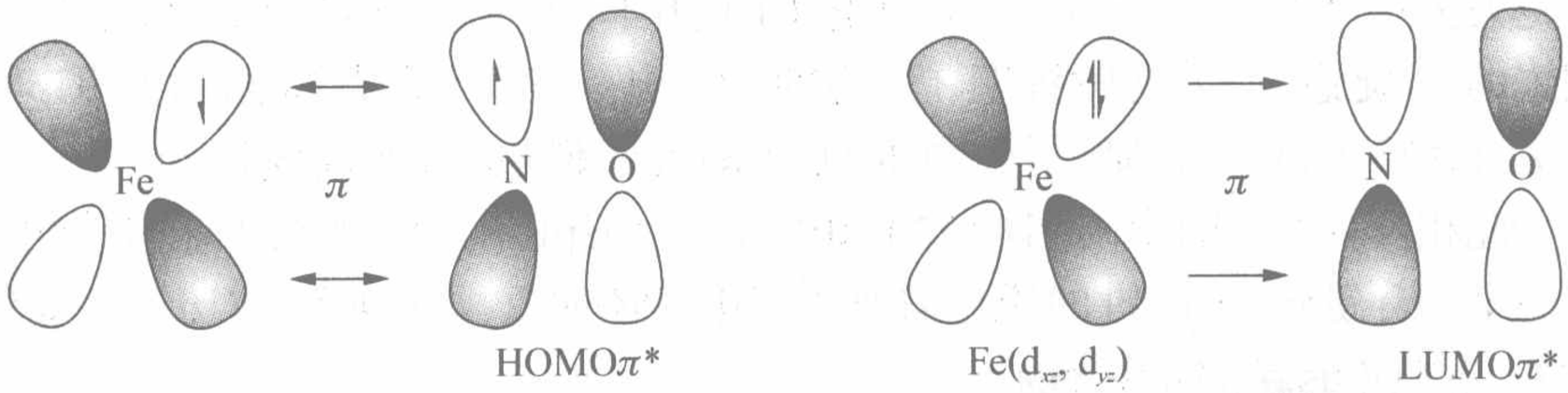


$n>6$ 时，则 M—N—O 的角度为 120°。

在上述两种成键方式中，NO^+ 与 CO 是等电子体，它们的电子在分子轨道上的排布基本一致；而 NO^- 与 O_2 是等电子体，其基态与 O_2 类似。因而，当 NO 以亚硝酰基阳离子(NO^+)的形式与金属成键时，NO 与金属的成键情况与金属羰基化合物类似，金属上的电子可以提供给亚硝酰基 π 反键轨道形成反馈 π 键。但由于 NO 的反键轨道上含有一个电子，其与金属的配位与金属羰基配合物还有所不同。例如，Fe(Ⅱ)-羰基体系中，铁的两个 d_π 轨道上的电子与空的羰基 π 反键轨道形成反馈 π 键。由于反馈 π 键的形成，Fe—C 键的键级增加，而 C—O 键的键级降低。对于其等电子体的 Fe(Ⅲ)- NO 体系，只有一个铁的 d_π 轨道上的电子与空的亚硝酰基 π 反键轨道形成反馈 π 键。另一个半充满的 d_π 轨道电子与 NO 的 HOMO 轨道上的单电子形成共价键，这两个电子在 Fe 和 NO 上是离域的。因此，Fe—NO 键的键级和 N—O 键的键级都将增加，其成键过程示意如下。



(a)



(b)

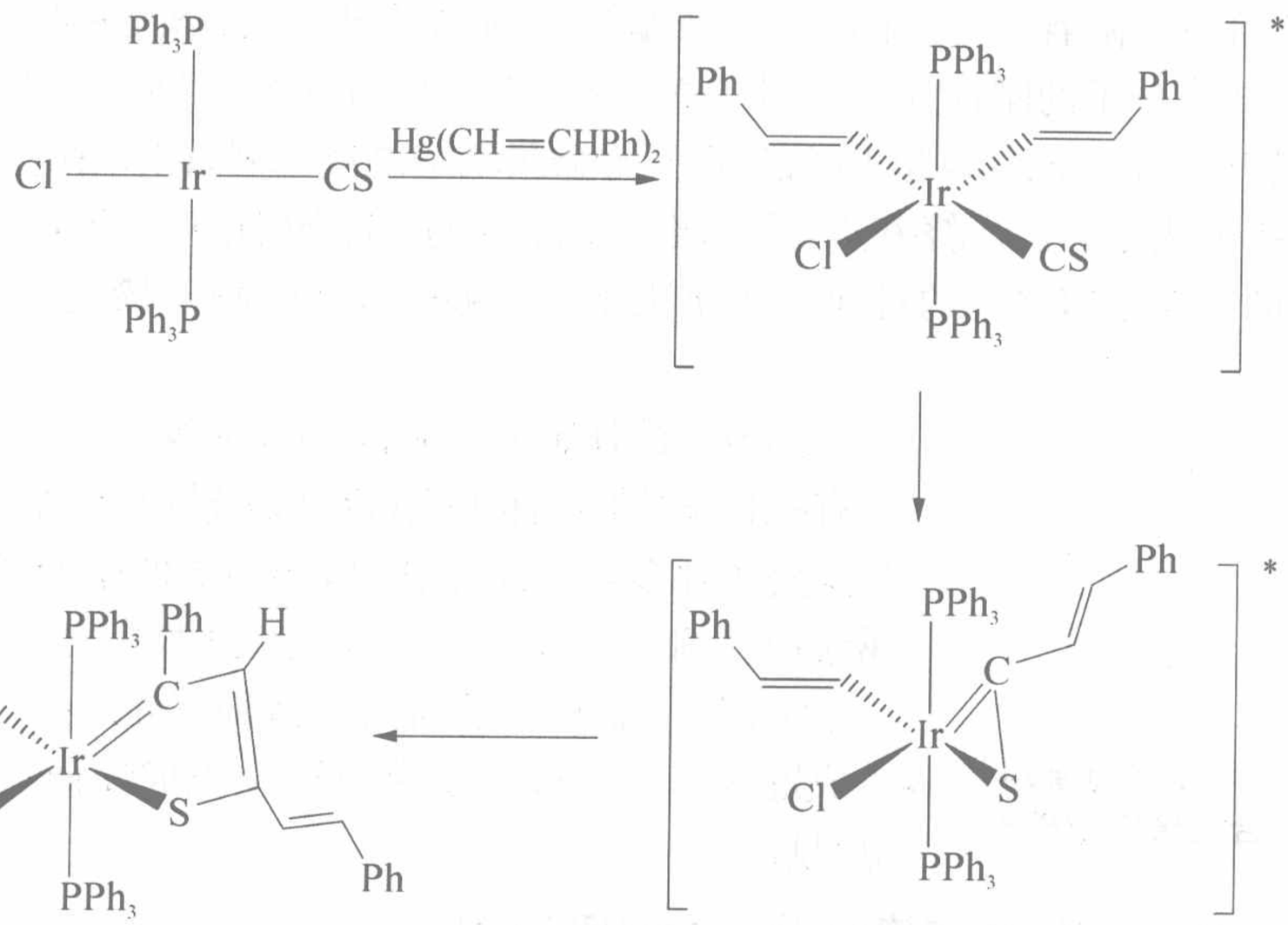
亚硝酰羰基化合物与相应的羰基金属化合物物理性质极为相似。它们可与其他配体(如 R_3P、NH_2)发生取代反应，但取代的配体是 CO，而不是 NO。此外，亚硝酰基化合物可以氧化 CO，如 $Ir(PPh_3)_2(NO)_2^+$ 可与 CO 反应生成 CO_2、N_2O 和 $Ir(PPh_3)_2(CO)_3^+$。人们利用这个性质和 NO 对羰基的取代作用，将金属羰基化合物作为催化剂，在汽车尾气污染治理方面进行了尝试。

亚硝酰基化合物还可以与亲电试剂进行反应。一般来说，对亚硝酰基化合物的亲电进攻没有选择性，例如，氢离子对亚硝酰基化合物的亲电反应可以发生在金属上、亚硝酰基的氮上或亚硝酰基的氧上。

作为 CO 的等价分子，CS 也是金属有机化学中常见且重要的一种配体，但由于 CS 分子不稳定，以前人们对硫羰基化合物研究得比较少。近年来，随着研究的深入，金属硫羰基化合物逐渐引起了科学家们的兴趣。从理论上讲，CS 与过渡金属的成键情况类似于金属羰基化合物，只是 CS 与金属的相互作用要比相应的羰基化合物强得多，如红外光谱研究以及理论计算都表明，Au、Ag 硫羰基化合物中的化学键要比相应的羰基化合物强。这是由于 CS 是更强的 σ 给体和 π 反馈给体，且与 NO 类似，金属硫羰基化合物中也存在着一定的由硫向金属的电子转移。

CS配位的金属有机化合物的制备一般采用的方法是：在固体氩中电离CS_2分子制得CS，然后与热蒸发的金属原子直接进行反应。人们利用这种方法已获得了$Ni(CS)_4$、CuCS、$Cu(CS)_2$、AuCS等。由于CS稳定性较差，为了获得稳定的研究体系，化学工作者使用氨基甲硫酰基、烷氧基硫羰基代替CS合成了一系列金属硫羰基化合物。其主要合成路线为：金属羰基化合物与$Me_2NC(=S)Cl$进行亲核取代或氧化加成反应。此外，还有一些改进的合成方法，如氨对亲电的硫羰基配合物的亲核进攻；H_2S与卤代氨基卡宾或异腈配体进行反应。

金属硫羰基化合物可以进行加氢反应，如$[IrH(CS)(PPh_3)_3]$可以加氢生成$[IrH_2(SCH_3)(PPh_3)_3]$，其硫羰基配体也可以作为亲核进攻位点，进行亲核反应生成氢化物，例如，通过氢化$[IrCl_2(CS)(CO)(PPh_3)_2]^+$，可以得到$\{IrCl_2[C(H)=S](CO)(PPh_3)_2\}$。此外，金属硫羰基化合物还可以与金属的烯烃σ配合物反应，生成芳香性的金属杂环化合物，其比较典型的例子是：$IrCl(CS)(PPh_3)_2$与$Hg(CH=CHPh)_2$反应可生成2-铱杂噻吩。



5.4　π键金属有机化合物

烯烃、炔烃可以通过π配键与过渡金属形成π键金属有机化合物。自1827年人们首次获得乙烯与铂的金属有机化合物起，这类化合物一直备受人们关注。本节主要以乙烯金属有机化合物为例，简述其结构及化学性质。

5.4.1　π键金属有机化合物的结构

对于乙烯、乙炔等对称烯烃、炔烃的金属有机化合物，其主要结构特征是重键的两个碳原子与金属原子的距离相等。金属原子与乙烯配体之间的相互作用主要包括：离子-偶极之间的静电相互作用；乙烯中充满电子的π轨道与过渡金属原子空的s轨道相互重叠形成的配键；金属原子中充满电子的d轨道和乙烯中的π反键轨道形成的反馈键。乙烯金属有机化合物成键过程如图5-28所示。

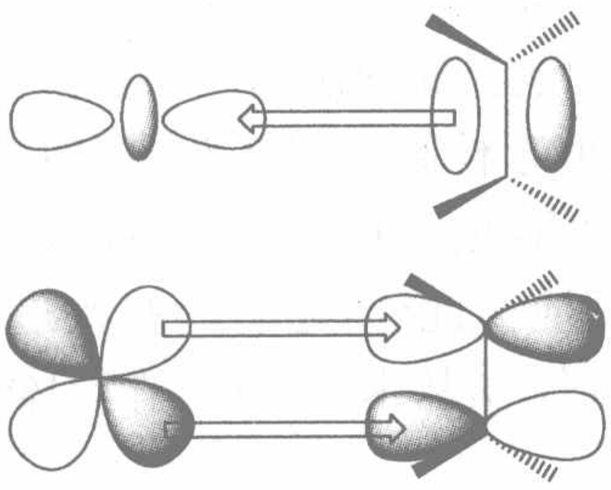


图 5-28　乙烯金属有机化合物成键示意图

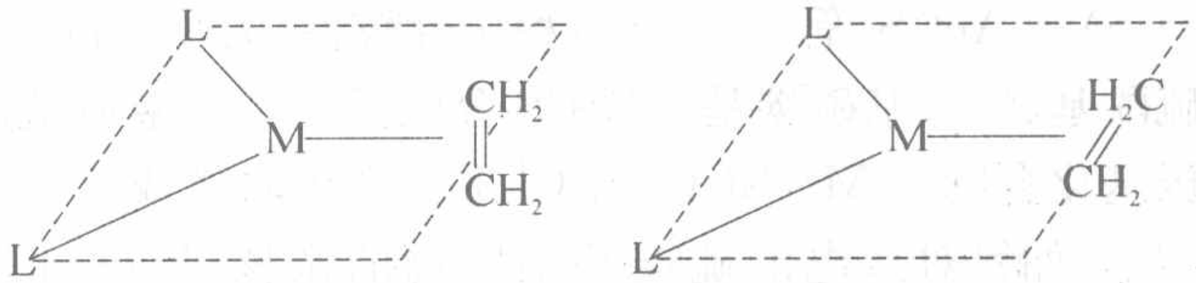


图 5-29　乙烯金属化合物中乙烯的两种键合模式

在乙烯金属有机化合物中，乙烯可以有两种键合模式，即 S 型和 T 型。S 型键合乙烯双键的轴垂直于金属原子与其他配体形成的平面；T 型键合乙烯双键的轴平行于金属原子与其他配体形成的平面（见图 5-29）。这两种模式可以通过乙烯的旋转而相互转换。经研究人们发现其有三条旋转途径：绕着乙烯-金属键进行旋转；绕着乙烯键轴进行旋转，即乙烯可逆地解离和配位；伴随着配合物的 Berry 准旋转而进行旋转。当乙烯按着第一条途径进行旋转时，其旋转与分子的刚性无关。对于 $M(\eta^5-C_5H_5)L_2(\eta^2-C_2H_4)$ 型化合物，当化合物为 T 型时，充满电子的乙烯轨道与充满电子的金属轨道之间的排斥作用最小，因此 T 型配位模式为优势模式。当乙烯绕着乙烯-金属键进行旋转时，旋转能垒由充满电子的乙烯轨道与充满电子的金属轨道之间的排斥作用所决定。一般来说，金属-乙烯键越强，其旋转能垒就越高。

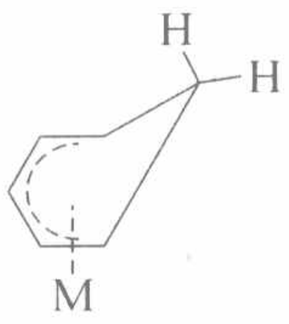


图 5-30　π 环己二烯金属化合物结构示意图

其他 π 配体，如丁二烯、环多烯等，与金属形成的 π 键金属有机化合物的结构、成键情况都与乙烯金属化合物类似。只是对于环多烯金属化合物，碳环上的碳原子并不是都与金属成键。例如，π 环己二烯金属化合物中，成键的碳原子处于一个平面内，金属原子与这些碳原子的距离几乎是相等的。未成键的碳原子远离金属原子位于成键碳原子平面的另一侧（见图 5-30）。

5.4.2　烯烃 π 键金属有机化合物的稳定性

目前，人们已制得许多 π 键金属有机化合物并对其稳定性进行了大量研究。现仅以烯烃 π 键金属有机化合物为例，对 π 键金属有机化合物的稳定性作简要介绍。

烯烃与金属形成的配键主要有两种，一种是给予键，一种是反馈键。在给予键中，金属是电子受体，可看作具有路易斯酸性，相反烯烃是电子给体，具有路易斯碱性。因此，当金属的氧化数增大或烯烃上含有给电子基团时，都会使给予键增强。与给予键相反，在反馈键中，金属具有路易斯碱性，而烯烃具有路易斯酸性。因而，当金属氧化数降低或烯烃上含有吸电子基团时，会使反馈键增强。由此可见，金属-烯烃键的强弱是由这两个键协同作用所决定的。但有些情况下，化合物的稳定性是由两种键中的一种所决定的。

对于 Ag、Pd、Pt 等金属与烯烃形成的 π 键金属有机化合物，金属-烯烃键的强弱主要由给予键决定。因而，在这些配合物中，三取代烯烃配合物要比二取代烯烃配合物稳定。

而对于 Fe、Ni 等金属，其与烯烃形成的 π 键金属有机化合物中反馈键占主导。当烯烃上含有强吸电子基团时，烯烃可以与这些金属形成较稳定的配合物，如镍可以与丙烯腈、丙烯醛形成非常稳定的配合物。

除电子效应外，空间阻碍以及键张力也对金属有机化合物的稳定性有一定的影响。例如，具有较大张力的环烯配位后，其环张力被清除了，这导致具有较大张力的环烯所形成的配合物反而更稳定。因此，我们可以观察到环烯与 Ag^+ 配位能力按下列次序增大：顺环辛烯＜环己烯＜环庚烯＜环戊烯。

5.4.3　π 键金属有机化合物的合成

由于 π 键金属有机化合物的性质比较活泼，制备这类化合物必须在无氧、无水的环境下，在惰性溶剂（如烷烃、乙醚）中进行。其原料一般为金属卤化物、金属羰基化合物、溶入有机溶剂的乙酰丙酮等。

1. 还原反应

在配体存在的情况下，使用还原剂还原金属卤化物等，是制备 π 键金属有机化合物的常用方法。例如，在四氢呋喃中，2,3-二甲基-1,3-丁二烯存在下，利用钠汞齐还原 MCl_3Cp''（M=Zr、Hf；$Cp''=\eta-C_5H_3(SiMe_3)_2-1,3$）制得了 $MCl(2,3-Me_2C_4H_4)Cp''$。采用这种方法需注意在反应前应用还原剂预先处理反应物。除了金属汞齐外，金属、连二硫酸盐等也可被用作还原剂，如在 $Me_3SiC\equiv CSiMe_3$ 存在时，利用金属镁还原 $\{TiCl_2[\eta^5:\eta^5-(C_5Me_4SiMe_2)_2O]\}$ 可以制得 *ansa*-$[Ti\{\eta^5:\eta^5-(C_5Me_4SiMe_2)_2O\}(\eta^2-Me_3SiC\equiv CSiMe_3)]$。

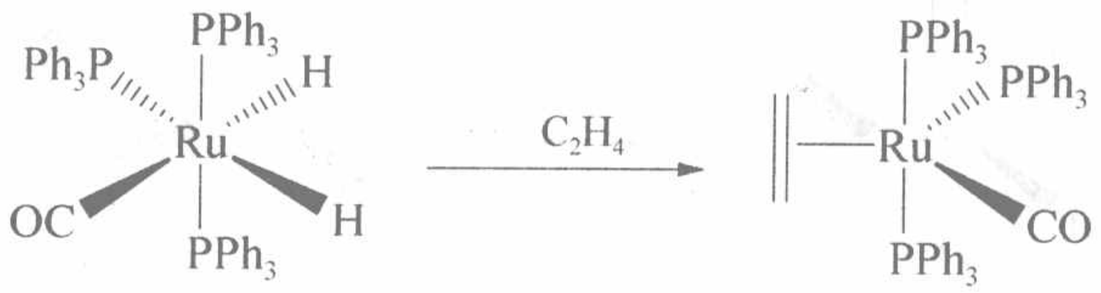
2. 取代反应

配体的取代反应是制备 π 键金属有机化合物最常用、最有效的方法。最早的 π 键金属有机化合物 W. C. 蔡斯盐就是利用取代反应制备的。

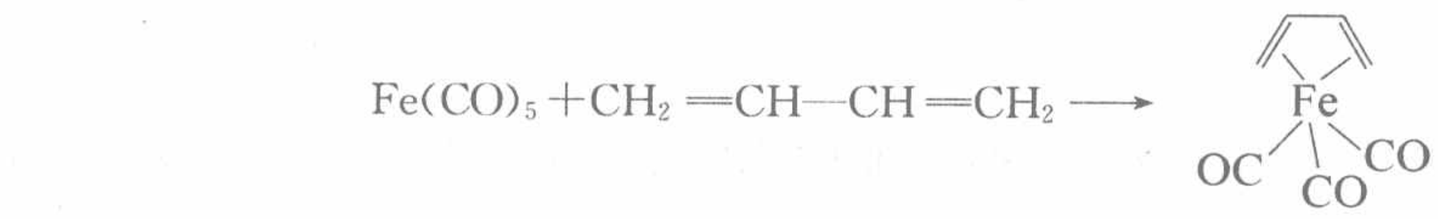
$$[PtCl_4]^{2-}+C_2H_4\longrightarrow[Pt(C_2H_4)Cl_3]^-$$

在配体的取代反应中，乙烯等 π 配体可以取代氢、CO 等配体生成相应的 π 键金属有机化合物。

当 $RuH_2(CO)(PPh_3)_3$ 与过量的乙烯反应时，乙烯可以取代 $RuH_2(CO)(PPh_3)_3$ 中的氢，生成 $Ru(PPh_3)_3(CO)(C_2H_4)$。

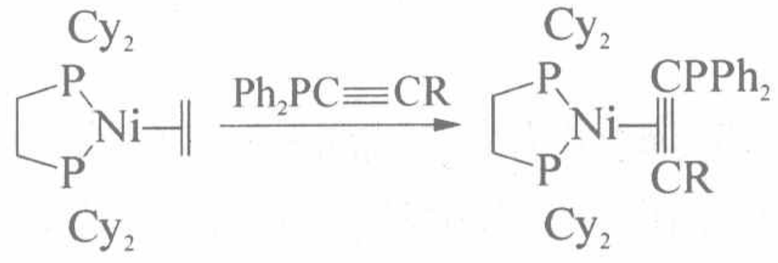


$Fe(CO)_5$ 与 1,3-丁二烯在 2 MPa 下进行反应，丁二烯可取代羰基铁中的羰基生成相应的丁二烯金属化合物。



乙烯等 π 配体之间也可以相互取代，这种 π 键金属有机化合物之间的配体转移反应也可以被用来制备 π 键金属有机化合物。Wenger 及其同事就利用配体之间的相互取代将乙

烯镍化合物转变为乙炔镍化合物。



3. 羰基阴离子与卤代烃的反应

这类反应首先生成的是σ键配合物，经过紫外光照射后，再转化为相应的π键金属有机化合物。

$$[Mn(CO)_5]^- + ClCH_2—CH=CH_2 \longrightarrow (CO)_5Mn—CH_2CH=CH_2$$

$$(CO)_5Mn—CH_2CH=CH_2 \longrightarrow (CO)_3Mn(\pi\text{-Allyl})$$

4. 以格氏试剂为原料制备π键金属有机化合物

利用格氏试剂与金属卤化物反应，可以制取相应的π键金属有机化合物，如

$$MCl_2 + CH_2=CH—CH_2MgCl \longrightarrow M(\pi\text{-Allyl})_2$$

5.4.4 π键金属有机化合物的反应

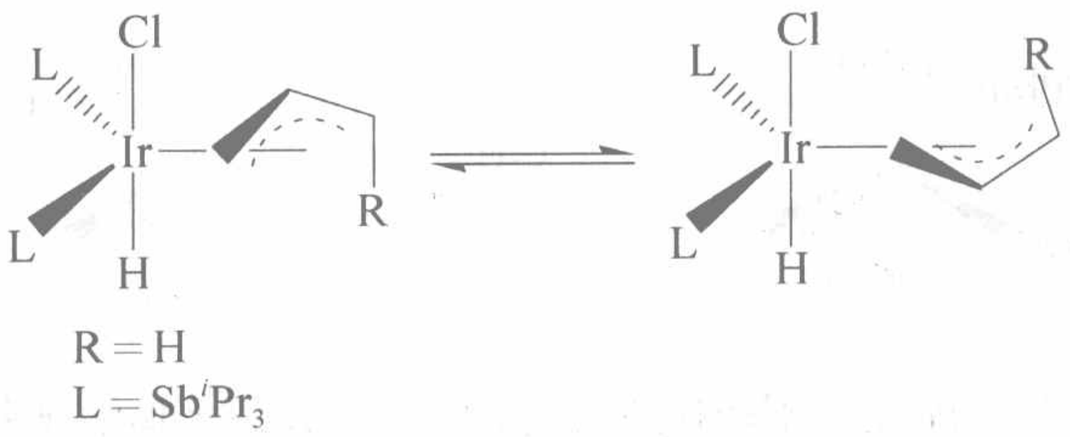
π键金属有机化合物的化学性质比较活泼，可以发生氧化、取代、重构、加成等诸多化学反应。

1. 氧化反应

π键金属有机化合物中的金属在适当的条件下可以被氧化成较高价态，如Co(Ⅰ)的π有机配合物可与HBF_4反应，被氧化为相应的Co(Ⅱ)的π有机配合物。

2. 重构反应

π配体在π键金属有机化合物中可以有多种键合模式。一般来说，不同键合模式之间的能垒较小。因此，不同键合模式在室温下就可以相互转换。一个典型的例子就是上文提到的乙烯可以绕着乙烯-金属键进行旋转，从S型转变为T型，或从T型转变为S型。其他π配体也与乙烯类似，例如，在室温下，*exo*-$[IrHCl(\eta^3-C_3H_5)(Sb^iPr_3)_2]$可以转变为*endo*-$[IrHCl(\eta^3-C_3H_5)(Sb^iPr_3)_2]$(见图5-31)。



R=H
L=Sb^iPr_3

图5-31 $[IrHCl(\eta^3-C_3H_5)(Sb^iPr_3)_2]$的重构反应

3. 重排反应

π键金属有机化合物中金属配位点未被全部占据时，π键金属有机化合物在溶液中配合物会发生重排反应，以满足金属配位数的要求，如在苯中，$[IrCl(C_8H_{14})(Sb^iPr_3)_2]$会发生重排，其环庚烯上的氢与Ir配位，生成$[IrCl(\eta^3-C_8H_{13})(Sb^iPr_3)_2]$(见图5-32)。

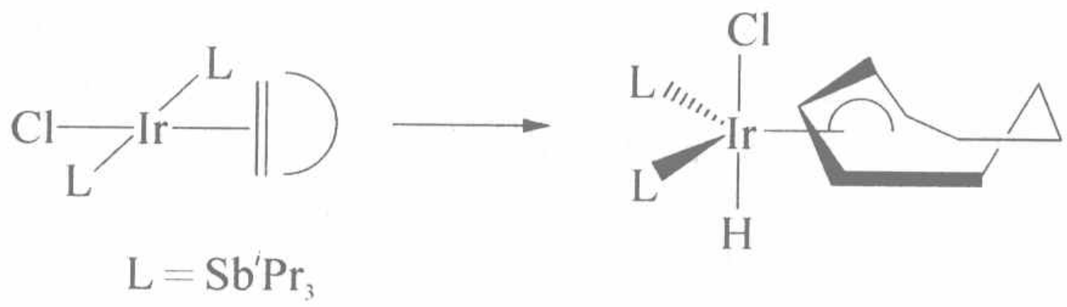


图 5－32　[IrCl(C_8H_{14})(Sb^iPr_3)$_2$]的重排反应

4. 亲电反应

$B(C_6F_5)_3$ 等亲电试剂可以进攻 π 乙烯金属有机化合物，生成两性离子化合物。反应中，即使金属有机化合物存在两个亲电位，亲电进攻也都发生在乙烯上。例如，$Cp_2Zr(\eta^2-C_2H_4)PPh_2Me$ 与 $B(C_6F_5)_3$ 反应生成的是 $Cp_2Zr^+(PPh_2Me)CH_2CH_2B^-(C_6H_5)_3$，而不生成 $Ph_2MeP \cdot B(C_6F_5)_3$（见图 5－33）。

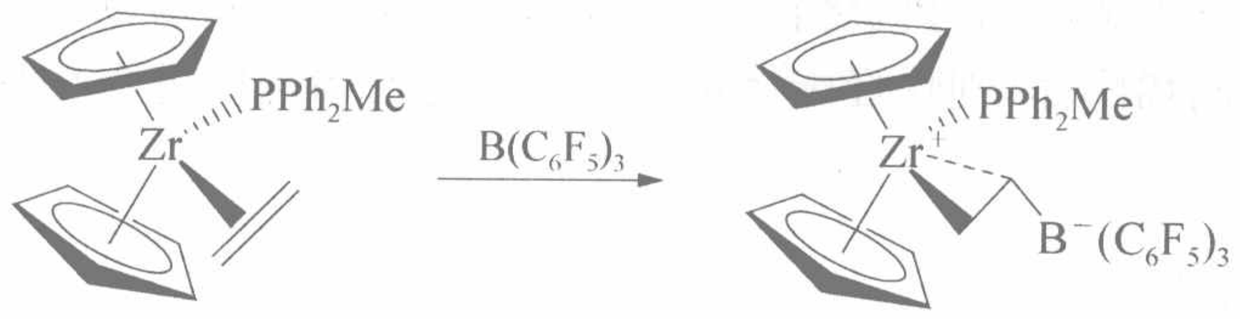


图 5－33　$Cp_2Zr(\eta^2-C_2H_4)PPh_2Me$ 的亲电反应

5. C—C 偶联反应

π 乙烯金属有机化合物可以与重氮化合物反应，生成卡宾金属化合物。当重氮化合物比较活泼时，所生成的卡宾金属化合物可以通过[3＋2]环加成过程继续与重氮化合物反应，生成 C—C 偶联产物。如果重氮化合物活泼性不够，则只生成卡宾金属化合物（见图5－34）。

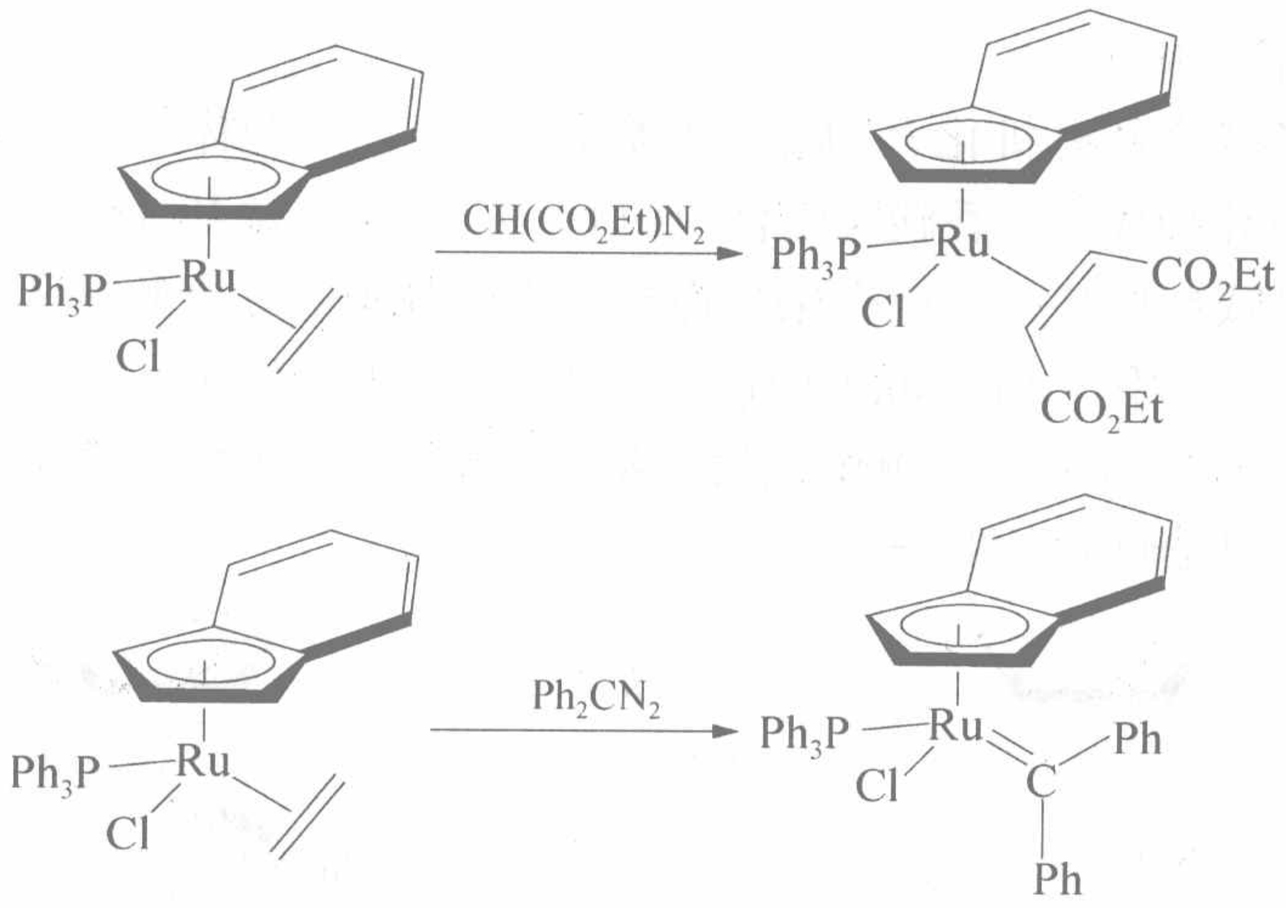


图 5－34　π 乙烯金属有机化合物的 C—C 偶联反应

π 键金属有机化合物不仅可以发生上述分子间的 C—C 偶联反应，而且在合适的条件下，还可以发生分子内的 C—C 偶联反应，如铑的炔配合物可以首先与炔烃发生插入反应生成烯、炔混合配合物，然后烯、炔混合配合物发生分子内的 C—C 偶联反应，最终使原来炔配体的碳链加长（见图 5－35）。

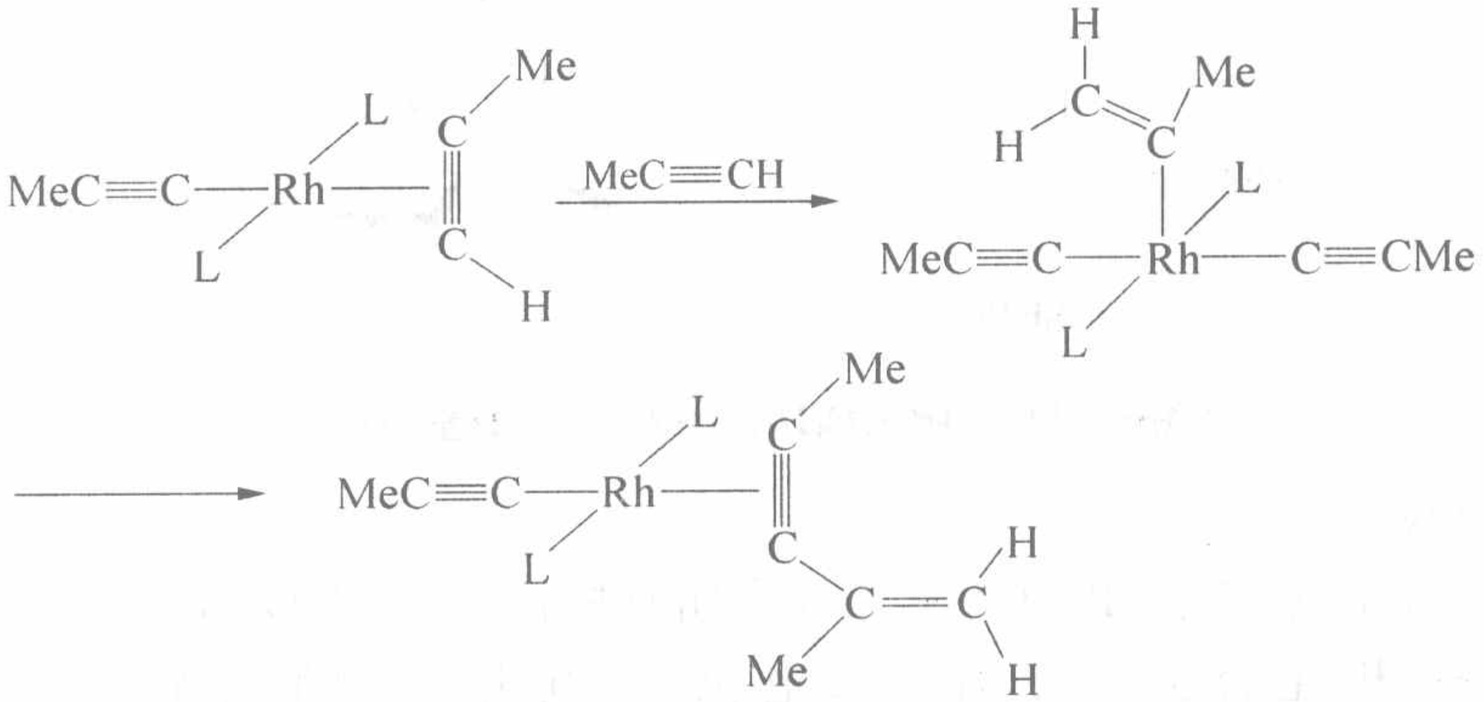


图 5-35　π键金属有机化合物分子内的 C—C 偶联反应

6. 环加成反应

炔烃可以取代π乙烯金属有机化合物中的乙烯配体，生成乙烯、炔混合配合物。如混合配合物中还存在π乙烯配体，则炔烃配体可以进一步与乙烯配体进行环加成反应，反应历程如图 5-36 所示。

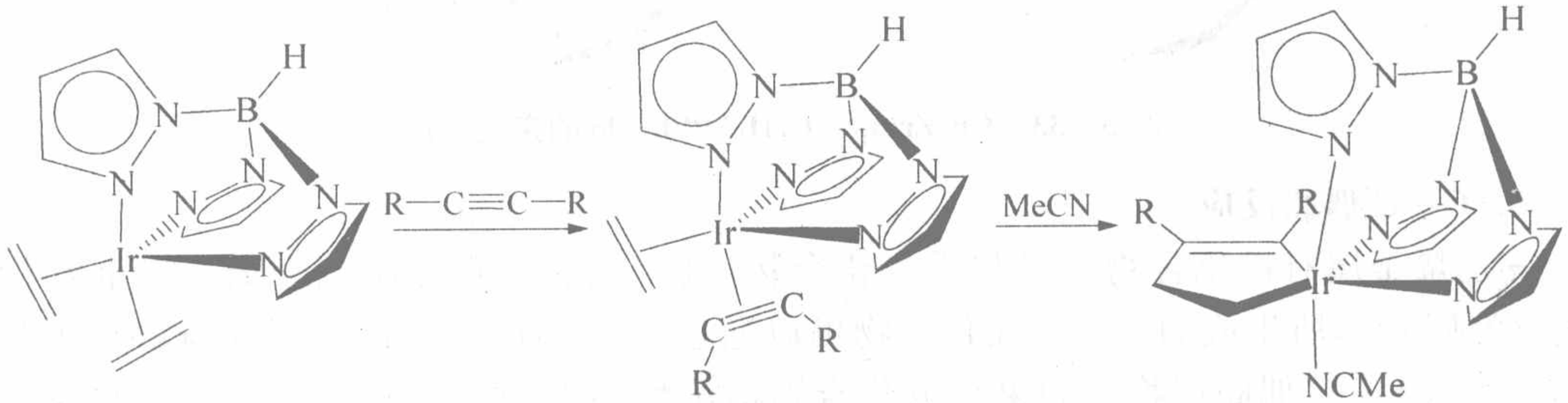


图 5-36　π乙烯金属有机化合物与炔烃的加成反应

7. 光化学取代反应

溶液中的π乙烯金属有机化合物经光照后，会脱去乙烯配体形成不饱和的分子碎片。该碎片可以通过氧化加成与芳香碳氢化合物的 C—H 键或三烷基硅烷的 Si—H 键反应，生成相应的σ键烷基或硅烷基金属有机化合物。如果芳香碳氢化合物中不含 C—H 键，则生成相应的π键金属有机化合物。如$[Rh(\eta^5-C_5H_5)(PPh_3)(\eta^2-C_2H_4)]$在光照下可以与间二氟苯反应生成相应的σ键间二氟苯金属有机化合物。而当它与全氟苯反应时，则生成π键全氟苯金属有机化合物(见图 5-37)。

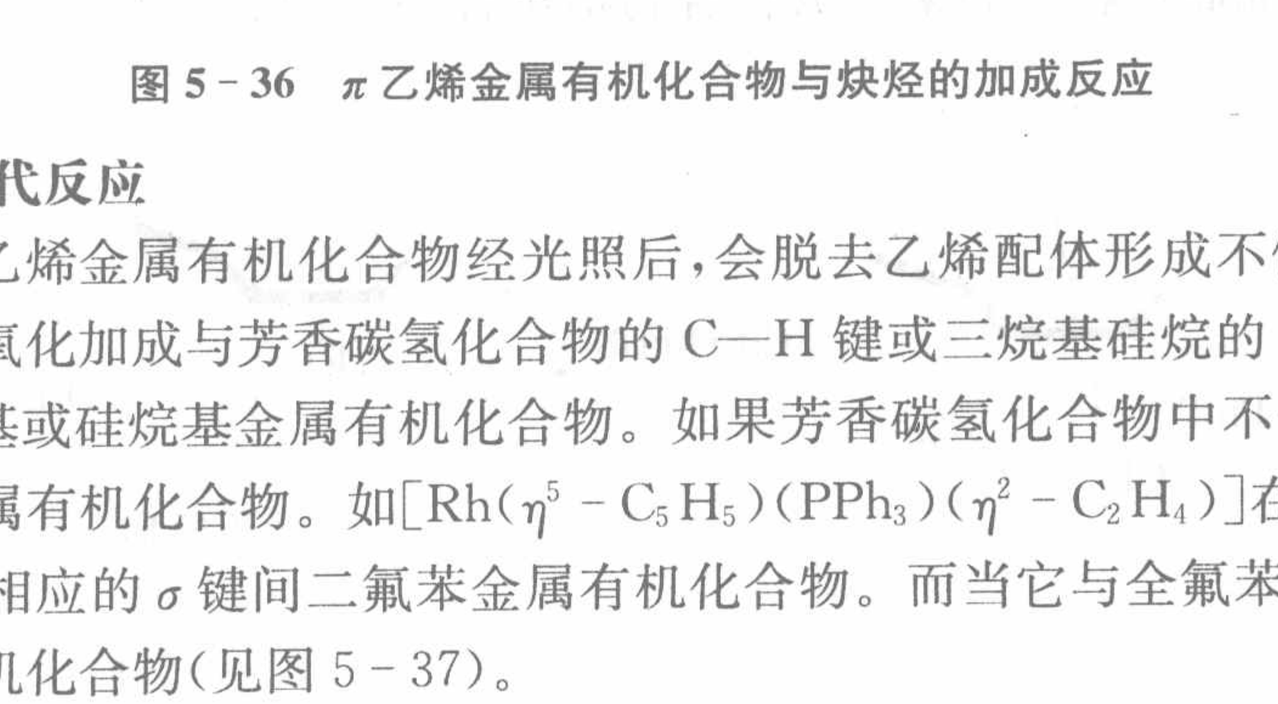


图 5-37　$[Rh(\eta^5-C_5H_5)(PPh_3)(C_2H_4)]$的光化学取代反应

8. 取代反应

π键金属有机化合物中的π配体可以被许多配体取代，如上文所述的炔烃取代π乙烯金属有机化合物中的乙烯分子。由于在许多催化过程中都涉及π键金属有机化合物的取代反应，π键金属有机化合物取代反应的动力学研究对于人们具有重要意义，为此，人们利用$Ru(CO)_4(\eta^2-C_2H_4)$作为模型化合物对其进行了广泛的研究。研究表明，$Ru(CO)_4(\eta^2-C_2H_4)$发生取代反应时，$Ru(CO)_4(\eta^2-C_2H_4)$首先脱去乙烯生成$Ru(CO)_4$，$Ru(CO)_4$再与配体反应生成目标产物，其反应历程如下

$$Ru(CO)_4(\eta^2-C_2H_4) \rightleftharpoons Ru(CO)_4 + C_2H_4$$

$$Ru(CO)_4 + L \longrightarrow Ru(CO)_4L$$

除了炔烃等小分子有机配体，金属有机化合物碎片也可以取代乙烯等π配体，形成金属-金属键，从而生成异核金属有机化合物，例如，SnR_2可以取代$[(\eta^5-C_5Me_5)Co(\eta^2-C_2H_4)_2]$中的乙烯配体，形成Sn—Co键，生成了Sn、Co异核金属有机化合物（见图5-38）。

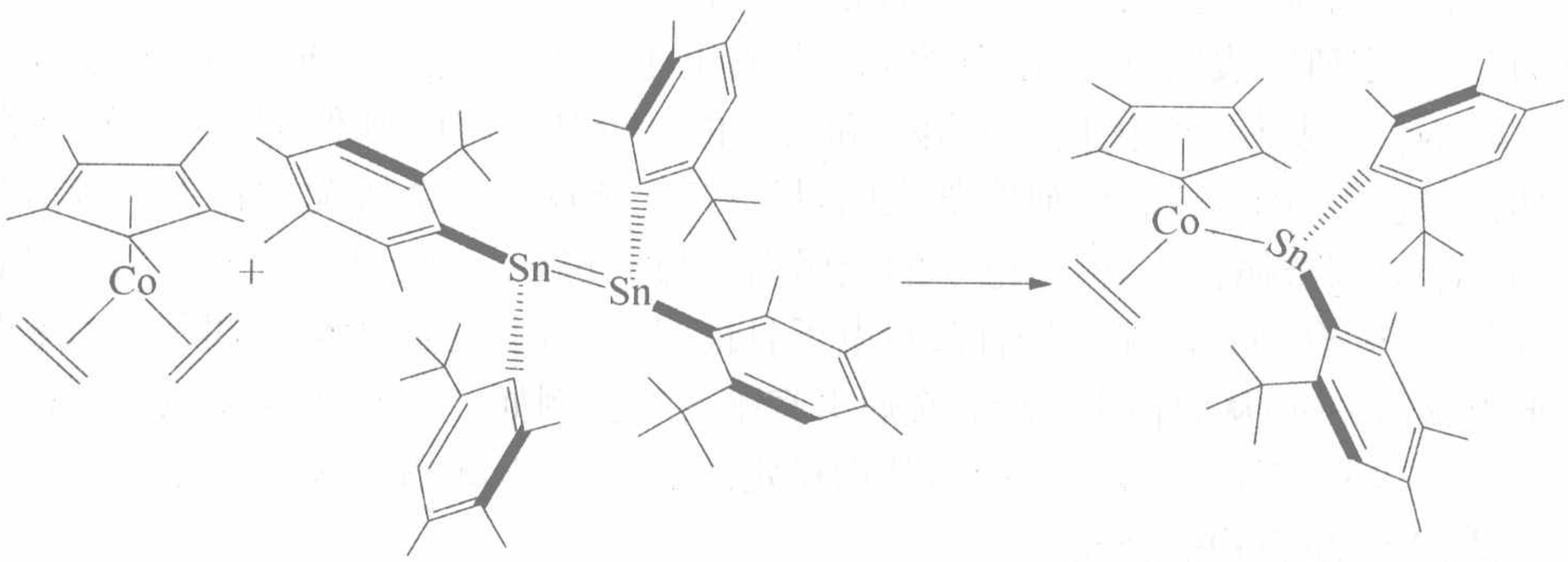


图5-38　$[(\eta^5-C_5Me_5)Co(\eta^2-C_2H_4)_2]$与$SnR_2$的反应

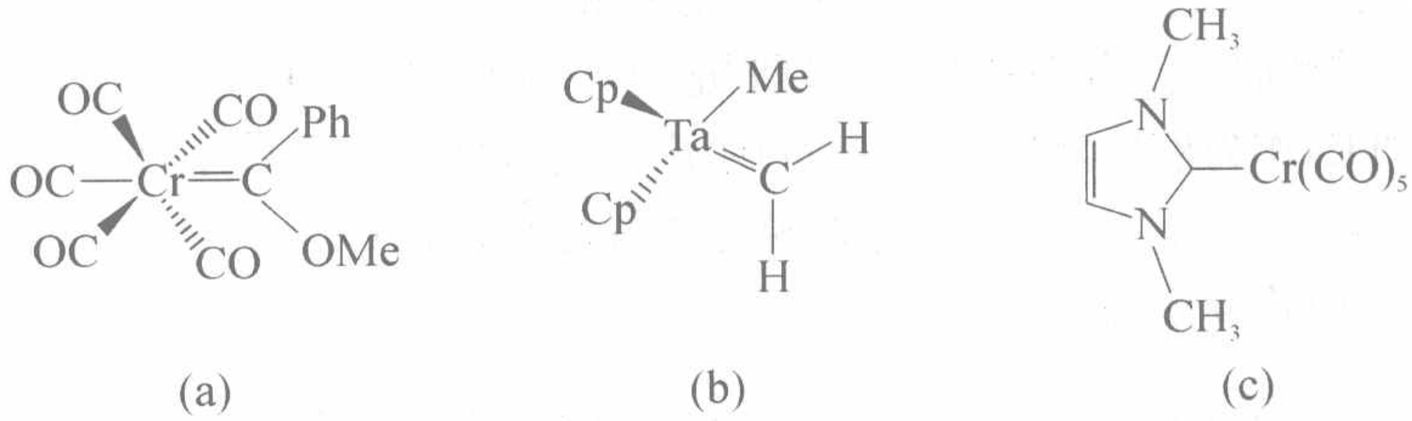
5.5　金属卡宾、卡拜配合物

卡宾作为反应中间体一直在有机化学中扮演着重要角色。但由于其寿命短暂，很难将其分离出来。1964年，Fischer等人首次将卡宾作为过渡金属配体制备了金属卡宾配合物，为化学家提供了可随时捕捉卡宾的来源。在此基础上，科学家们进一步合成了金属卡拜配合物。今天，金属卡宾、卡拜配合物在有机化学中已得到了广泛的应用，是金属有机化学的前沿领域之一。

5.5.1　金属卡宾配合物

到目前为止，几乎所有的过渡金属卡宾配合物均已被合成出来。传统上，根据中心金属的氧化态和卡宾配体的性质不同，过渡金属卡宾配合物一般被分为两大类：Fischer型金属卡宾配合物和Schrock型金属卡宾配合物。前者主要包括低氧化态的ⅥB-Ⅷ族金属卡宾配合物。卡宾配体为单线态，给电子能力较差，并且被一系列具有吸电子性质的配体（如CO）所稳定（见图5-39(a)）。因此，卡宾碳原子具有较强的亲电性，易受到亲核试剂的进攻。与之相反，Schrock型金属卡宾配合物主要为前过渡金属的卡宾配合物。卡宾配体为三线态，卡宾碳为电负性，是一个亲核中心（见图5-39(b)）。随着研究的深入，除上述两种卡宾配合物外，人们还合成了一系列其他种类的金属卡宾配合物，如*N*-杂环卡宾金属配合物（见图

5－39(c))。而有的金属卡宾配合物也可以形式上是 Fischer 型，而实际行为却是 Schrock 型。由此可见，金属卡宾配合物化学是一个非常活跃的研究领域。



(a)　　(b)　　(c)

图 5－39　不同类型的金属卡宾配合物

1. 金属卡宾配合物的结构

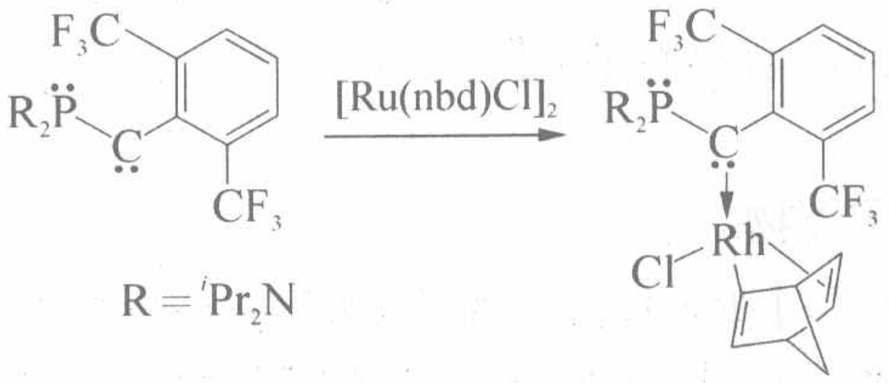
尽管金属卡宾配合物的种类繁多，但其结构都具有一共同的特征，即通过一个 sp^2 杂化的碳原子和一个中心金属原子相配合。传统的 Fischer 型金属卡宾配合物和 Schrock 型金属卡宾配合物可以认为是金属、碳通过部分双键的形式相互连接的。但在 *N*－杂环卡宾金属配合物中，很多研究表明，由于临近的氮原子将电子给了卡宾碳，占据了卡宾碳的空轨道，使得 *N*－杂环卡宾成为一个优良的 σ 给体和很差的 π 受体，金属、碳似乎是通过单键相互连接的。然而，进一步的理论化学研究却表明，尽管 *N*－杂环卡宾金属配合物中的卡宾配体主要是作为 σ 给体与金属作用，但富电子的金属离子与卡宾 p－π 轨道之间的反馈 π 键也不可忽视。此外，当配合物其他配体具有孤对电子且能量匹配时，这个配体有可能替代金属与卡宾配体形成反馈 π 键，从而稳定高价态金属卡宾配合物。例如，*N*－杂环卡宾－三氯－氧－钒(Ⅴ)中的氯可以与卡宾配体形成反馈 π 键，从而稳定了钒的 Fischer 型卡宾配合物。

2. 金属卡宾配合物的合成

金属卡宾配合物的合成可大致分为三类：将非卡宾配体转变为卡宾配体，然后与金属配位；卡宾母体加成到配位不饱和的金属配合物中；卡宾配合物的修饰。随着研究的深入，人们进一步发展了金属卡宾配合物的合成方法。其种类十分繁多，不能尽述，下面我们挑选一些合成实例简单地介绍合成金属卡宾配合物的常用方法。

1）直接合成

一些可稳定存在的卡宾可以作为配体与相应的金属前体进行反应生成金属卡宾配合物，如

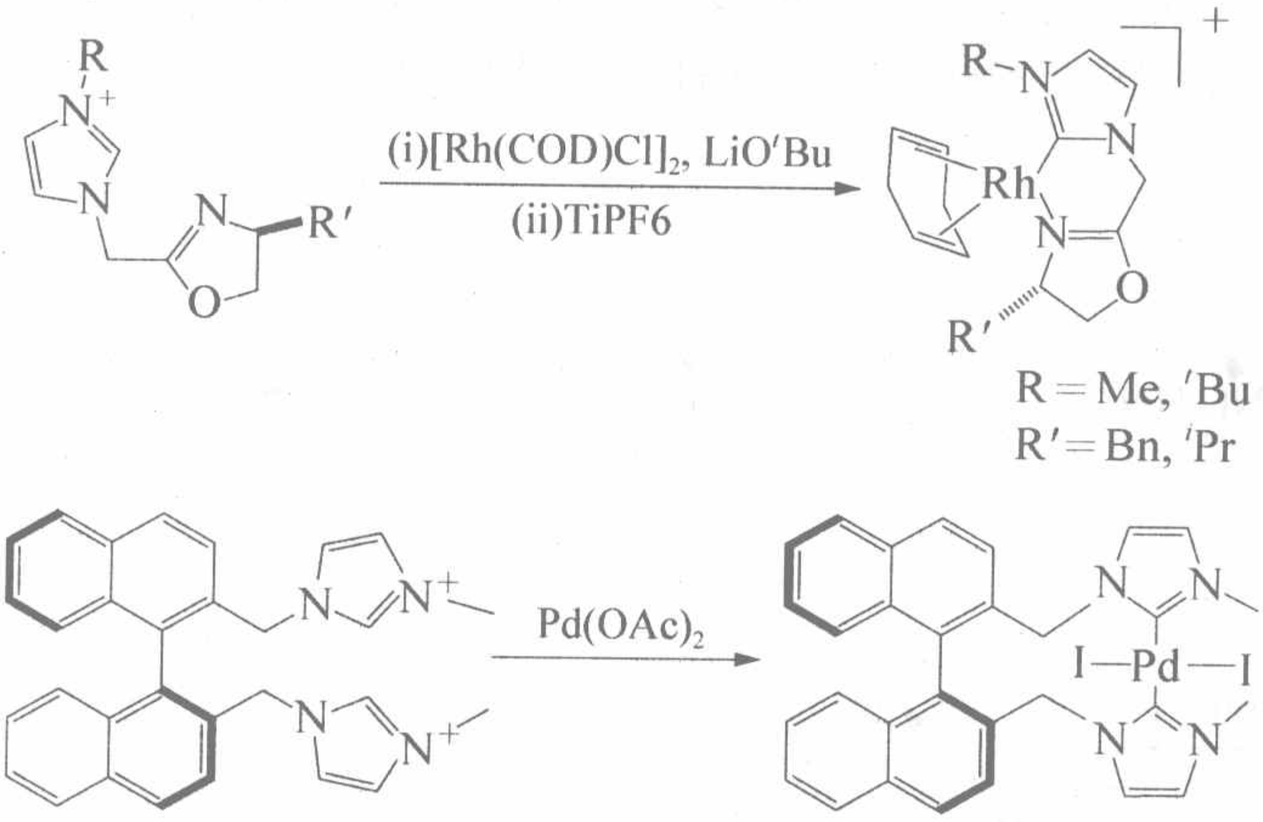


这些游离的卡宾与金属的配位能力很强，可以替代金属配合物中的许多类型配体，如烯烃、羰基、芳烃、磷化物等，形成金属卡宾配合物。

2）原位法

在金属前体存在下，通过反应将非卡宾配体转变为卡宾配体，然后原位与金属配位生成金属卡宾配合物，这是目前使用得最多的合成方法。例如，咪唑鎓盐在碱的作用下可以进行脱质子化反应，生成卡宾配体，然后能直接与金属配位形成卡宾配合物，或者与含碱性配体

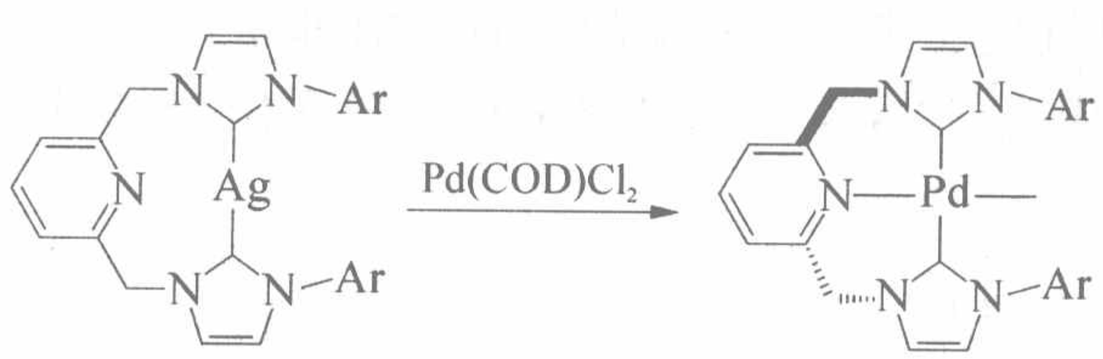
的金属配合物反应转变为金属卡宾配合物。



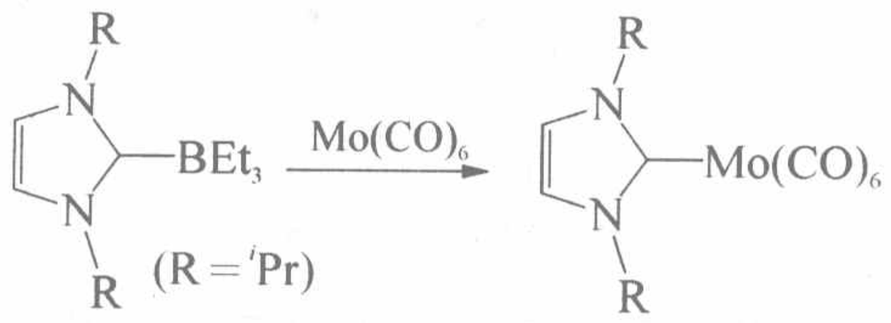
这种方法不仅在合成过渡金属卡宾配合物方面得到广泛的应用，最近，人们还利用这种方法合成了s区金属的卡宾配合物。这大大扩展了金属卡宾配位化学的研究领域。

3）配体“转移”法

银卡宾配合物的卡宾配体在卤离子存在下，可以从银“转移”到其他金属上，形成新的金属卡宾配合物。这是一个很有效的方法，尤其是在合成手性金属卡宾配合物方面。

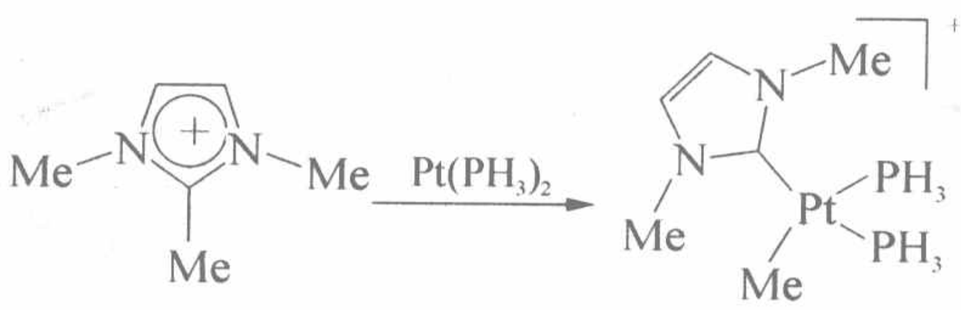


除了银卡宾配合物外，最近人们发现硼的卡宾配合物也可以作为卡宾配体“源”，与金属配合物反应，生成相应的金属卡宾配合物



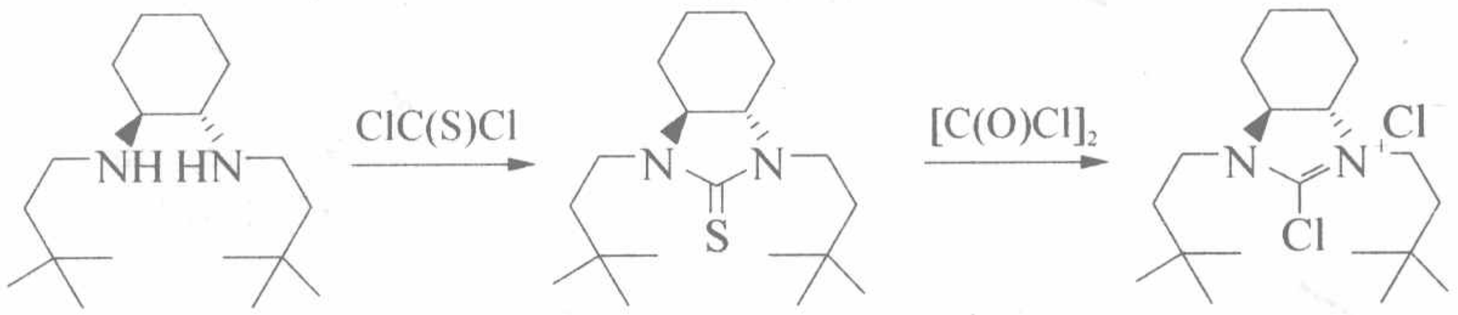
4）氧化加成法

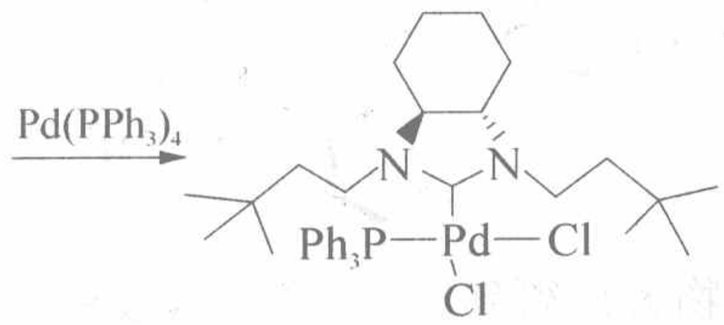
氧化加成法是另一种常用的合成方法，它可以不必合成游离的卡宾而直接合成金属卡宾配合物。例如，咪唑鎓盐可以直接与富电子的d^{10}金属配合物进行氧化加成反应，生成d^{10}金属卡宾配合物



最近，对于碳-卤素键的氧化加成反应也被用于金属卡宾配合物的合成。其中，咪唑鎓

盐的 C—Cl 键氧化加成反应可以在温和的条件下进行，是一个方便的制备方法。在此基础上发展了一种两步合成方法，即首先将所设计的配体合成为氯代咪唑鎓盐，然后再利用氧化加成反应合成相应的卡宾金属配合物。这种方法比较简单，有利于空间位阻较大的卡宾配合物的合成，如





这种方法反应条件比较温和，即使是金属配合物中含有卡宾配体，也可以将第二个卡宾配体在相当温和的反应条件下与金属配位，形成多卡宾金属配合物。例如，利用这种方法合成了三卡宾配合的 Ni、Pa 配合物。此外，卡宾配体上的取代基对反应也具有很大的影响。研究表明，如果卡宾配体是一个螯合配体，它的反应活性较单齿配体高。并且取代基的大小对氧化加成反应发生的位置具有非常巨大的影响。例如，对于 N-杂环卡宾，当其取代基较大时，反应主要发生在环的 5 位；相反则反应可发生在环的 2 位(见图 5-40)。

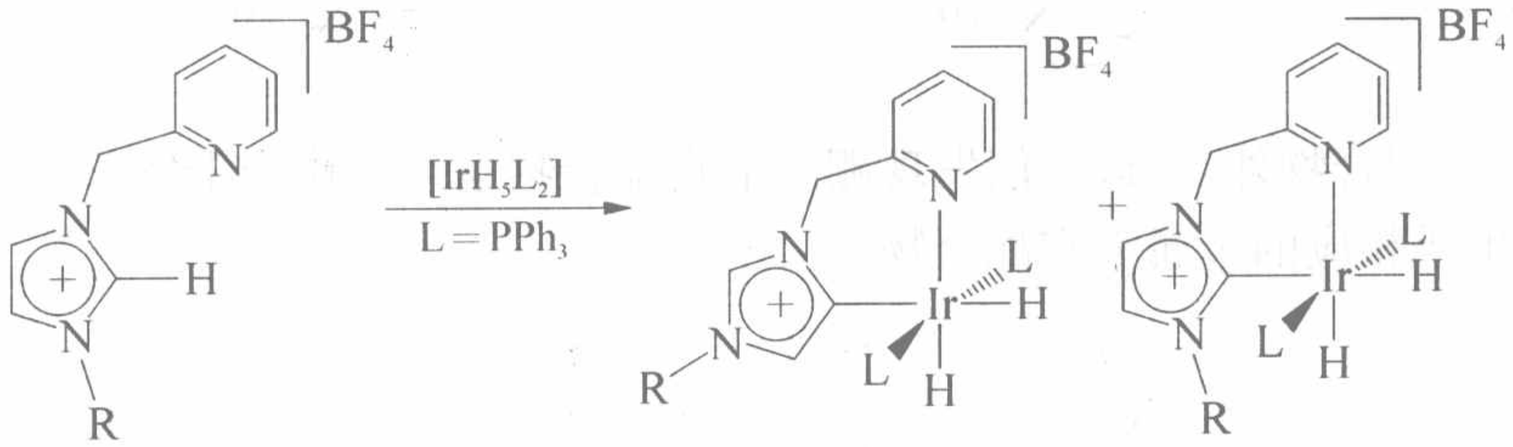
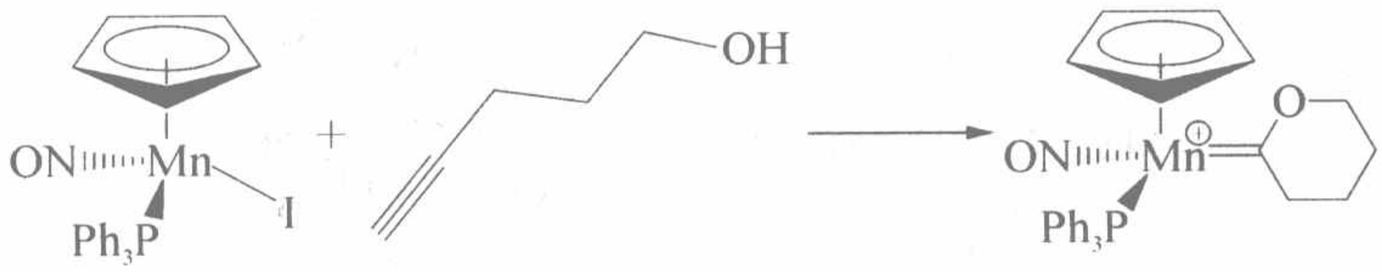


图 5-40　取代基对氧化加成反应位置的影响

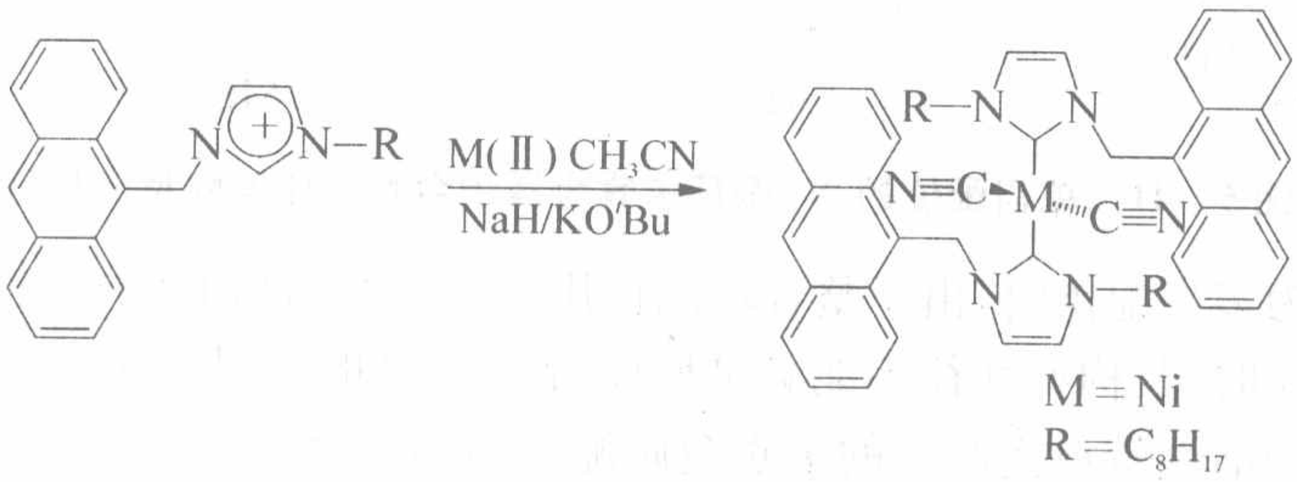
5）取代反应

炔烃可以与金属配合物发生取代反应，形成金属-炔 π 配合物。通过分子内的重排，金属-炔 π 配合物可以转化为金属卡宾配合物。近来已有报道，这个反应可以被用来合成手性金属卡宾配合物。



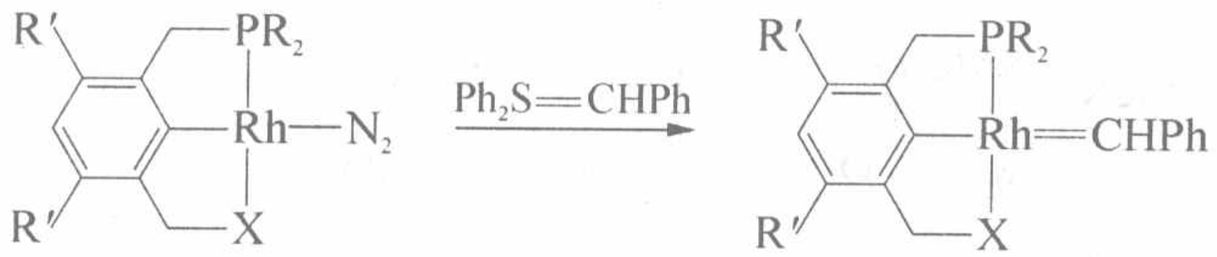
6）C—C 键的断裂反应

CH_3CN 中的 C—C 键在 NaH 存在下可以断裂。利用这个反应可以合成含有 CN^- 配体的金属卡宾配合物。



7）硫叶立德法

金属的重氮化合物可以与硫叶立德反应，生成金属卡宾配合物。这个方法非常有意义，产率也很高，可以被用来合成用其他方法无法合成的金属卡宾配合物。例如，一般方法很难获得的 Rh、Os 金属卡宾配合物，可以使用这个方法进行制备。



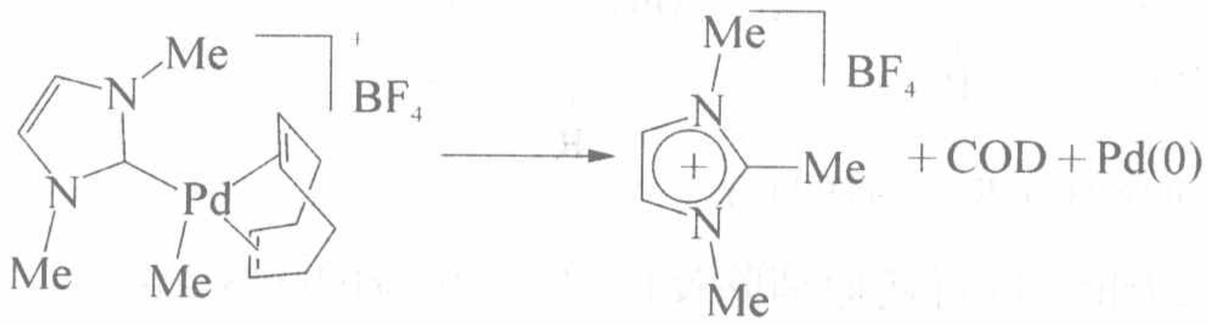
除了上述几种合成方法之外，还可以利用重氮化合物与富电子烯烃的反应、胺与烷氧基卡宾配合物的反应、炔基卡宾配合物与双烯的 Diels-Alder 反应等来制备金属卡宾配合物。由于篇幅的原因，这些方法在这里就不再详细介绍了。

3. 金属卡宾配合物的性质

金属卡宾配合物具有非常新奇独特的化学特性，人们对此进行了广泛而深入的研究，取得了许多有益的和具有开创性的成果。

1）还原消除反应

N-杂环卡宾金属配合物可以进行还原消除反应，从而使其分解。对于单齿配位的 *N*-杂环卡宾金属配合物，其消除反应是 *N*-杂环卡宾与其他配体的顺式消除，反应较易进行。例如，离子型 Pd 卡宾配合物甚至可以在室温下发生消除反应，生成咪唑鎓盐和 Pd 单质。



中性金属卡宾配合物的还原消除反应活性相对较小，配合物所带的正电荷有利于其发生还原消除反应。此外，其他配体对消除反应也具有较大的影响。例如，尺寸较大的配体有利于反应，而富电子的配体则会降低消除反应的速率。另外，由于螯合作用，双齿配体也会急剧降低卡宾配合物的反应活性。

理论和实验研究均表明，该反应是通过一个四配位中间体的迁移-插入反应进行的。如图 5-41 所示，首先与处于离去基团反式位置的配体发生解离，生成一个四配位中间体；然后与卡宾配体顺式的配体由金属迁移到卡宾配体上；最后 C—Pd 键断裂，完成消除反应。

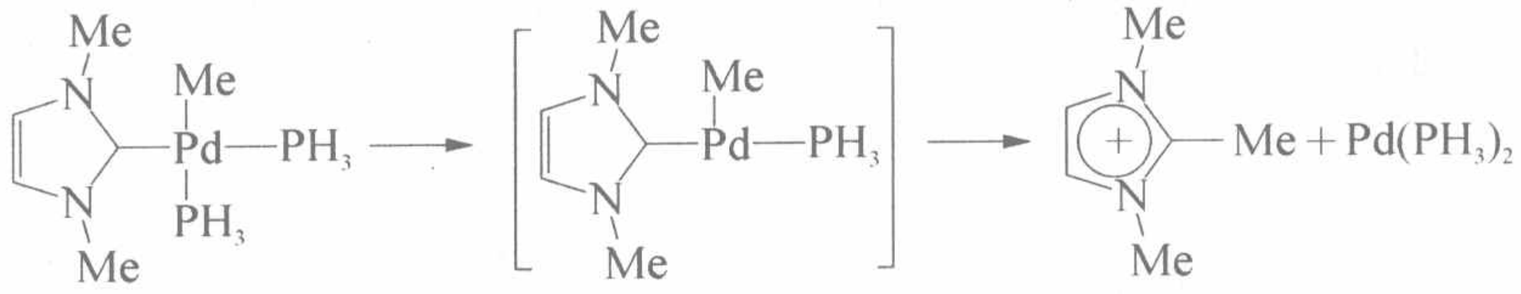
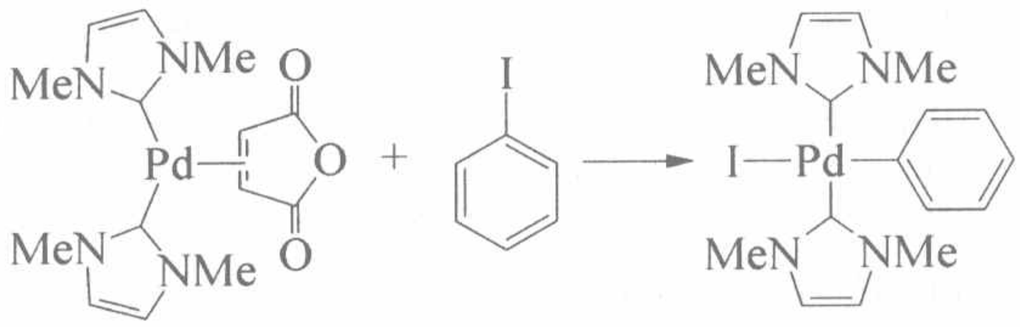


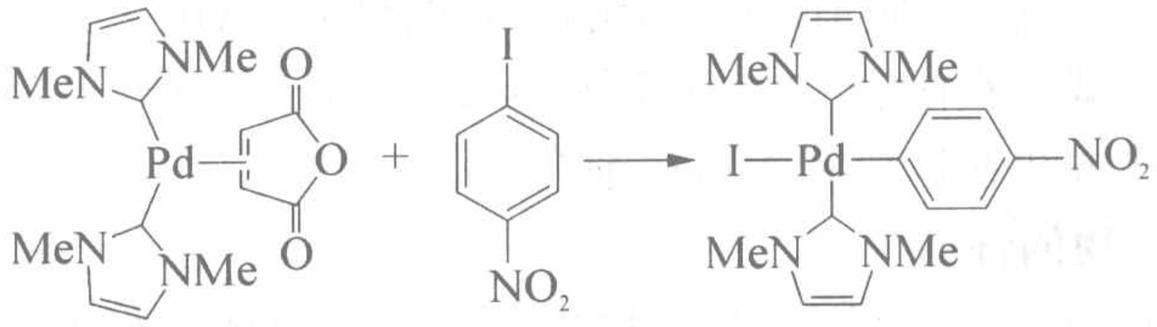
图 5-41　单齿配位的 *N*-杂环卡宾金属配合物还原消除反应机理

当卡宾配体为多齿配体时，由于螯合环的作用，使得配合物构型的刚性较强。这导致在发生还原消除反应时，其构型往往不能满足反应所需。因此，这类多齿配位的 *N*-杂环卡宾金属配合物的反应活性较单齿配位的卡宾金属配合物小得多。

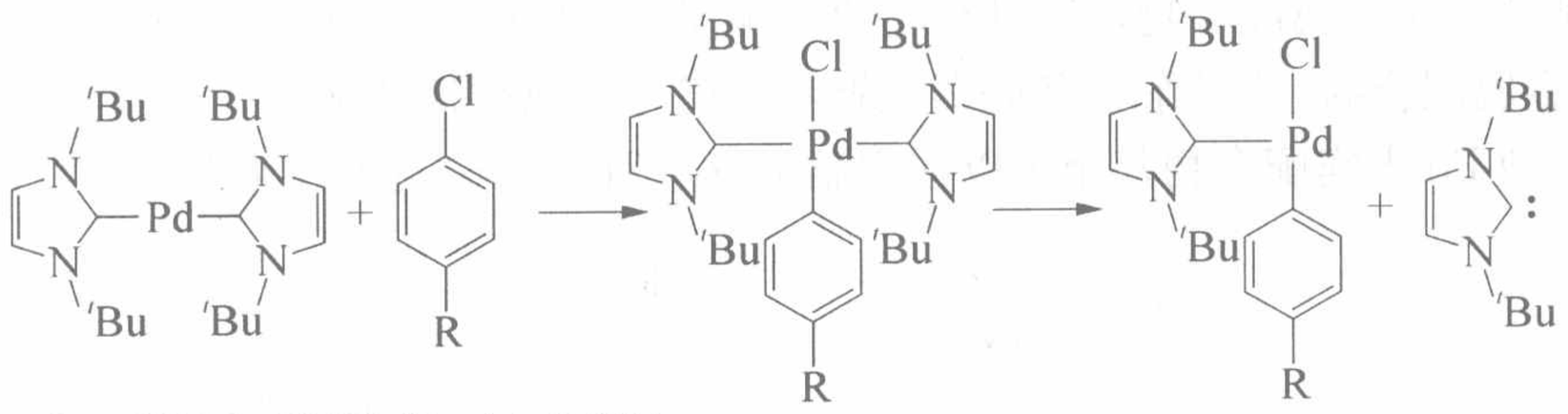
2）氧化加成反应

N-杂环卡宾金属配合物中均为芳香配体时，它们可以与卤代芳香化合物进行加成反应。如果芳香环上带有硝基，则有利于其进行氧化加成反应。例如，Pd 的卡宾配合物与碘苯在 60℃时才能进行氧化加成反应，而与碘代硝基苯在 25℃时即可进行反应。





这类反应的产物还可以进一步解离，放出一个游离的卡宾配体。当芳香化合物具有吸电子基团（如 CO_2Me）时，这种解离趋势会被大大增强

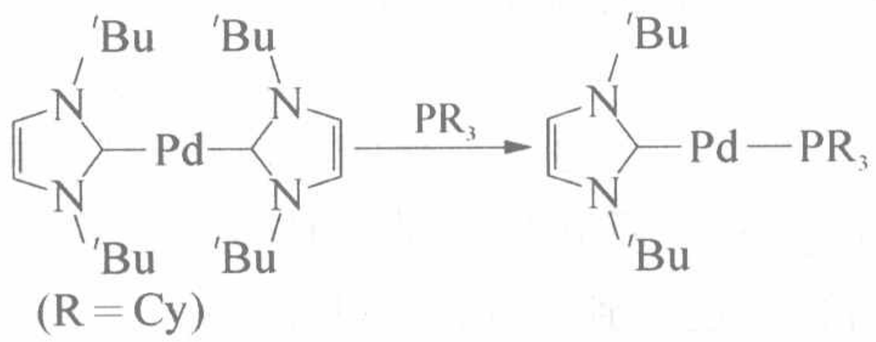


$R = CO_2Me(60℃)$, $R = Me(90℃)$

另外，反应产物也可以继续进行还原消除反应，生成相应的咪唑鎓盐。

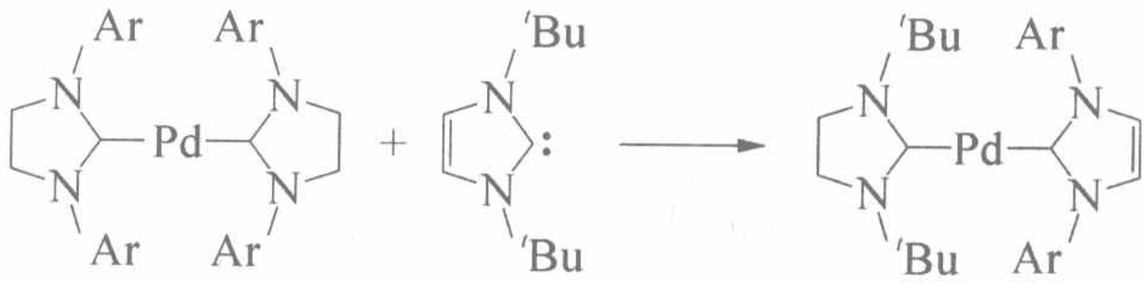
3）取代反应

金属卡宾配合物中的卡宾配体可以被其他配体所取代，生成游离的卡宾配体和新的金属配合物，如



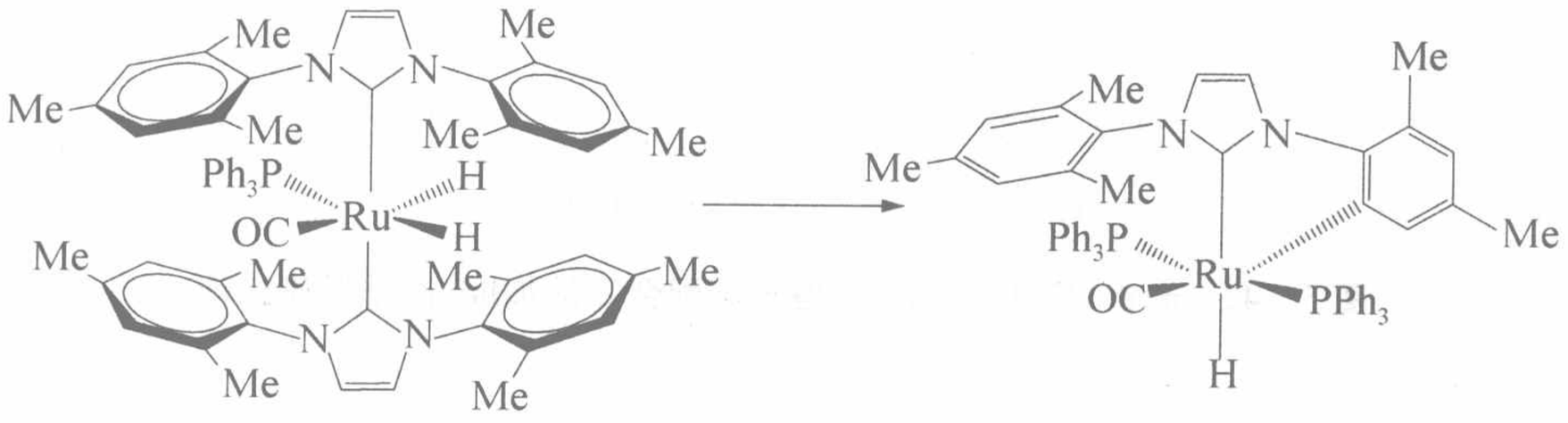
(R = Cy)

游离的卡宾也可以与金属卡宾配合物进行取代反应，相当于卡宾配体的交换反应，生成的是混合卡宾配体配位的金属配合物。这为合成不同卡宾配位的金属配合物提供了一条简单可行的路线。



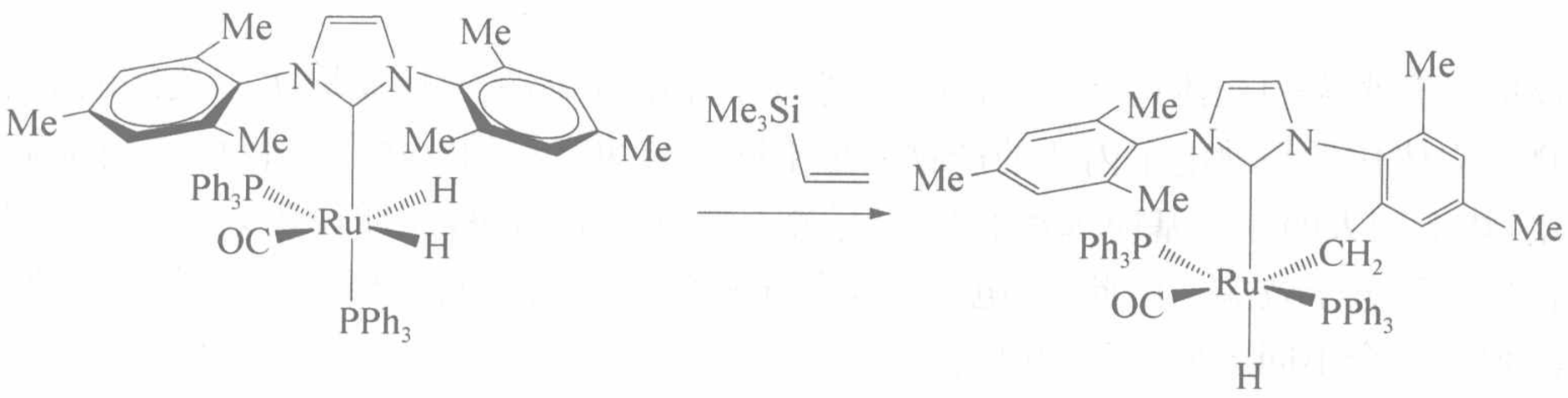
4）C—H、C—C活化

N-杂环卡宾金属配合物中，其氮上的C—H、C—C键可以被活化，发生断裂。



这可能是由于卡宾的强电子给体性质使得中心金属上的电子密度增大，而氮上的C—H、C—C键由于*N*-杂环卡宾配体空间位阻的缘故与中心金属距离很近。这两个因素导致氮上的C—H、C—C键被活化。

对于C—H、C—C键的活化，C—C键的活化产物比C—H键的产物稳定，因此，一般优先发生C—C键的活化。然而，如果反应物中存在氢受体，则优先发生C—H键的活化，而不是C—C键的活化，如



5）加成、重排反应

Ⅵ B族金属的α，β-不饱和Fischer型卡宾配合物，可以与亲核试剂发生标准的1，4-或1，2-加成反应。在适当催化剂的催化下，加成产物还可以进行进一步的重排反应。例如，Cr的不饱和卡宾配合物可以与邻苯二胺发生加成反应，并在SiO_2的催化下，得到异腈基配位的金属配合物。对其反应机理的研究表明，重排反应是通过进一步的分子内加成进行的，如图5-42所示，加成产物可以进行分子内加成，形成环状中间体。中间体再进一步通过电子重排，形成带有亚氨基的、异腈基配位的金属配合物。该配合物进行水解就可得到最终产物。当使用非水溶剂（如THF）时，也可以得到带亚氨基的金属配合物。

含烯基的α，β-不饱和卡宾配合物可以看作是双烯的类似物，它们可以与炔发生Diels-Alder环加成反应，生成含金属的杂环化合物。这个杂环化合物可以进一步发生重排反应，

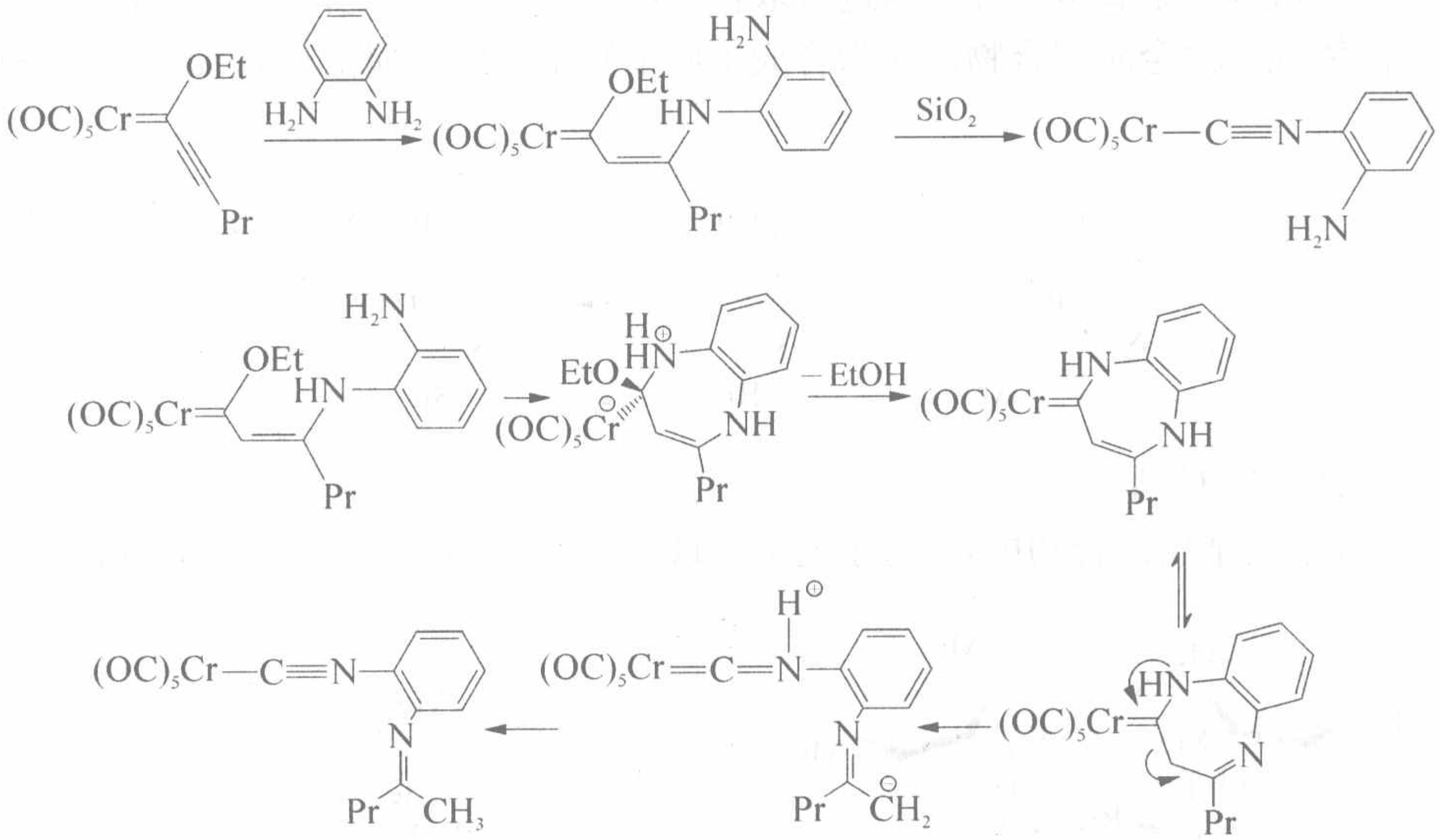
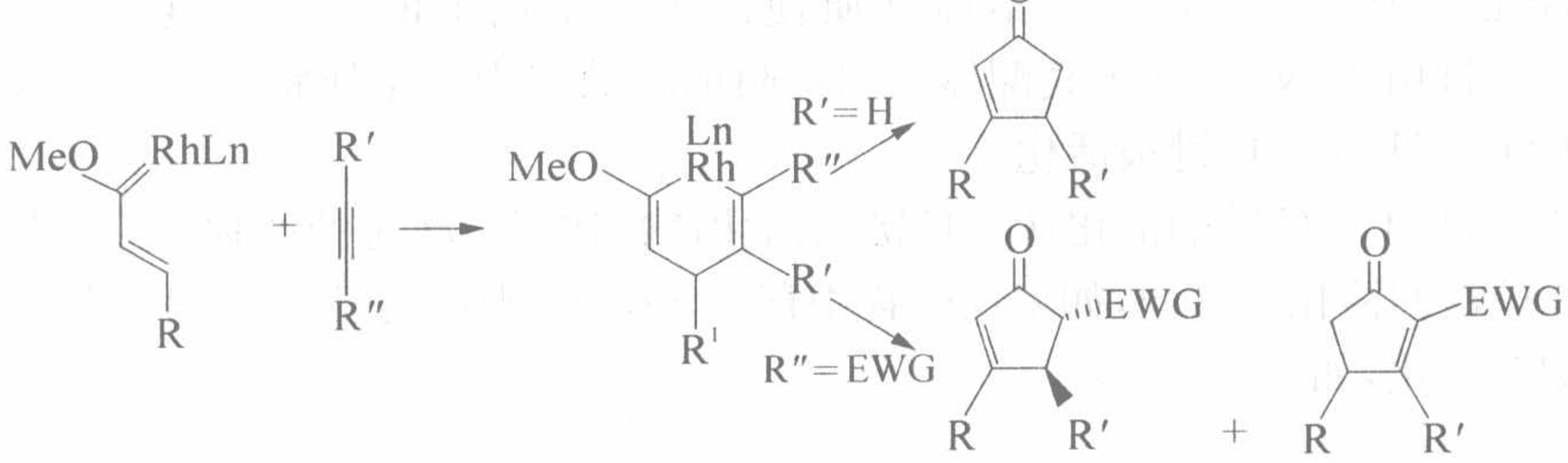


图 5-42　α,β-不饱和 Fischer 型卡宾配合物的加成、重排反应机理

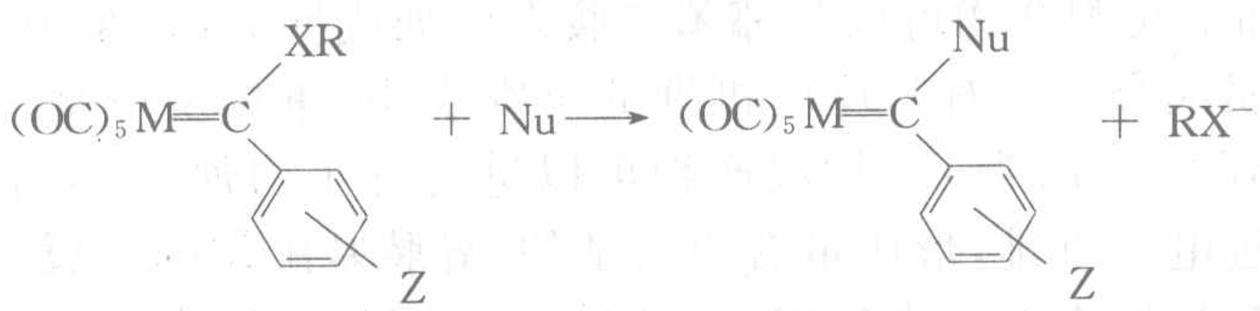
生成环状化合物



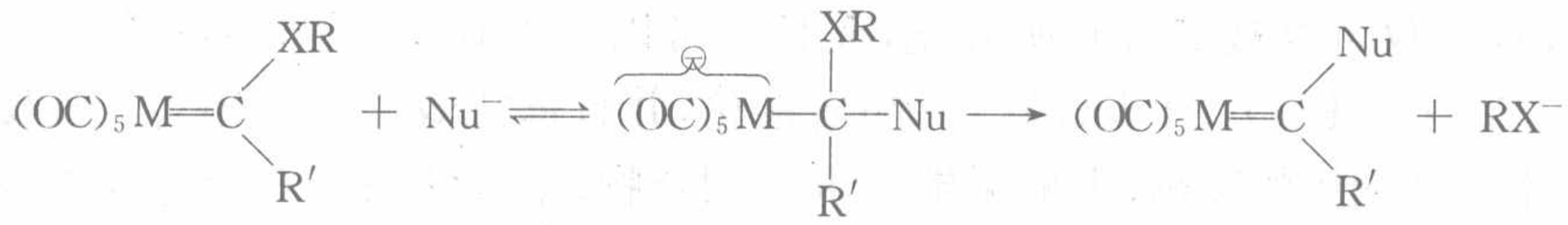
上述反应具有很强的立体选择性且产率较高，其产物的立体化学性质取决于炔烃的类型，端炔产物的立体化学与缺电子内炔的产物完全不同。端炔产物的立体化学仅由空间位阻效应所决定，炔上较大的取代基应远离金属。而对于缺电子的内炔，立体位阻效应影响不大，起主要作用的是电子效应。因此，亲电的金属与亲核的 α 炔碳之间的相互作用，导致了反应按照立体化学完全不同的成环路线进行。

6）亲核反应

Fischer 型卡宾配合物的卡宾碳具有亲电特性，它所具有的 CH_3X(X=S、O)基团可以与亲核试剂(如 OH^-、水、MeO^-、氨等)进行亲核取代反应。其反应通式为

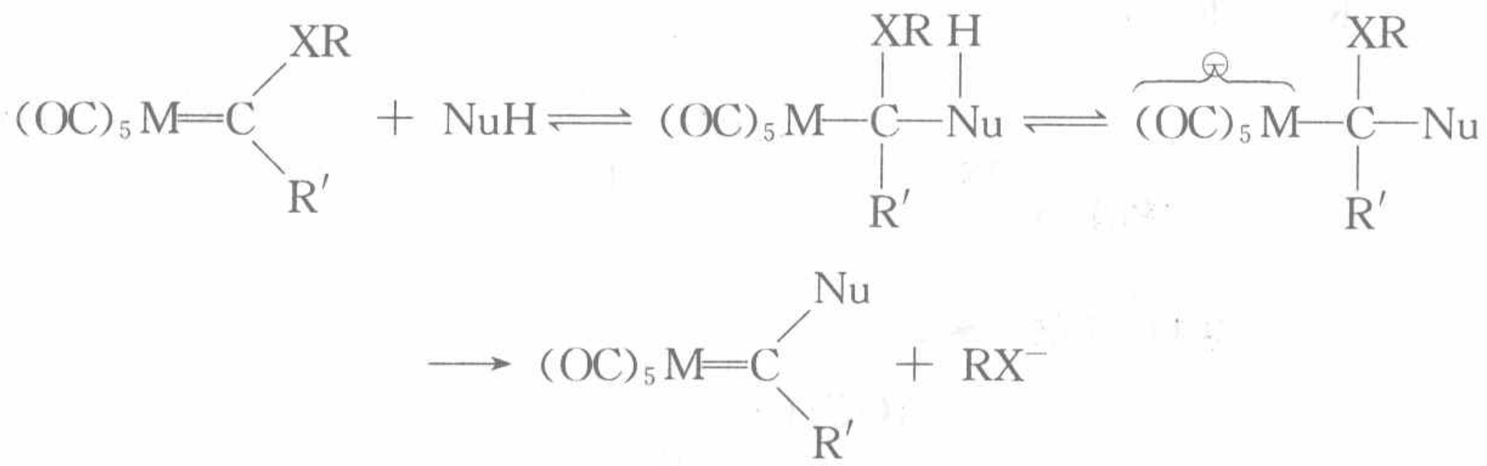


该反应无论是否存在碱性催化剂均可以进行，但是反应机理以及反应速率的决定步骤完全不同。在碱性催化剂存在下，即进攻的亲核试剂带有负电荷时，反应按照下述路线进行



动力学研究表明，这个反应是一个准一级反应。一般来说，CH_3O 基团的被取代速率要大于 CH_3S 基团。表明含硫基团的内部能垒较高，这应该归因于过渡态中硫较大的空间位阻。此外，甲氧基的 π 给体效应要大于甲硫基，这也有利于过渡态的稳定，因此，相对来说，甲氧基易于离去。

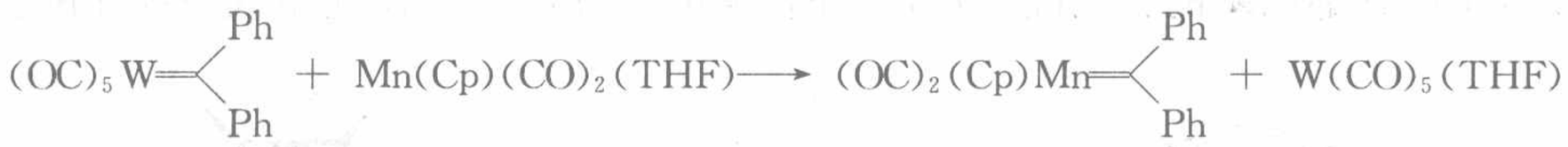
与此相反，当中性亲核试剂进攻时，其反应则是按照下面路线进行的



动力学结果也与碱存在时完全不同，是一个严格的二级反应，对于 NuH 是一级反应，同时对于卡宾配合物也是一级反应，速率控制步骤是第一步。在这类反应中，离去基团的空间效应起着重要作用。

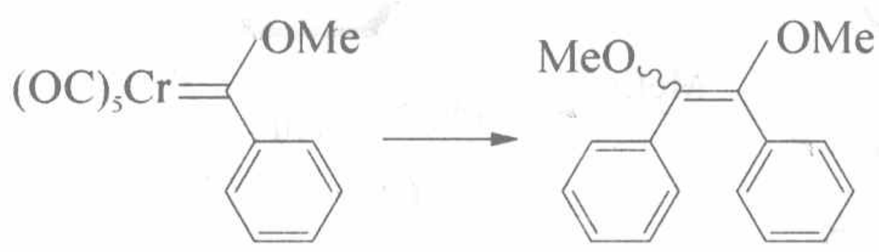
7）卡宾配体的迁移反应

如同上文所介绍的，不仅银卡宾配合物可以与其他金属配合物进行反应，其他金属卡宾配合物也可以发生类似的卡宾迁移反应。例如，卡宾钨配合物中的卡宾配体可以从钨迁移到另一配合物的中心金属锰原子上，形成新的卡宾锰配合物

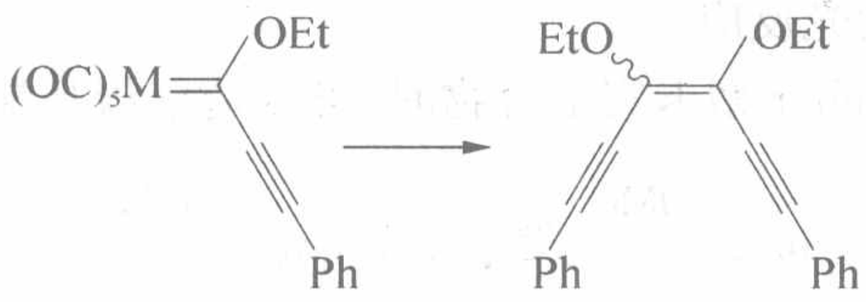


8）卡宾配体的自二聚反应

在 Pd 的催化下，金属卡宾配合物中的卡宾配体可发生自二聚反应，两个卡宾配体二聚生成相应的烯烃



当卡宾配体中含有不饱和基团时，也可以进行自二聚反应，且不饱和基团不参与反应。这为合成高共轭的分子提供了一个非常有用的方法



这个反应不仅可以被 Pd(0)所催化，而且还可以被 Pd(Ⅱ)的盐或配合物(如 $PdCl_2(MeCN)_2$、$PdCl_2(PPh_3)_2$、$Pd(OAc)_2$ 等)所催化，并且催化效率基本相当。其反应机理如下：首先发生卡宾配体的转移，生成了钯的卡宾配合物；生成的钯卡宾配合物进一步接受反应物中的卡宾配体，形成双卡宾钯配合物；当配体中缺乏 α-氢时，双卡宾钯配合物消除钯生成最终产物。如果钯卡宾配合物中含有 α-氢，则会发生重排反应，而不会生成双卡宾钯配合物。因而，反应最终不会生成二聚产物(见图 5-43)。

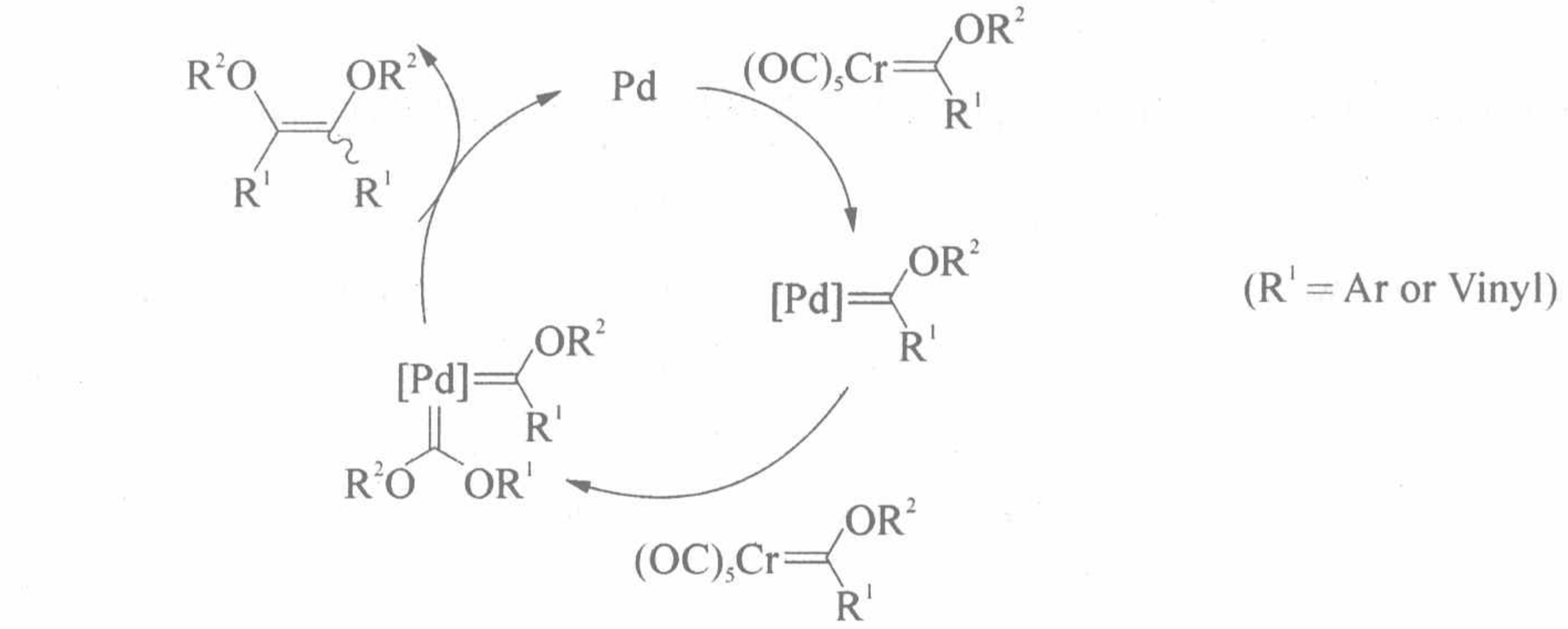
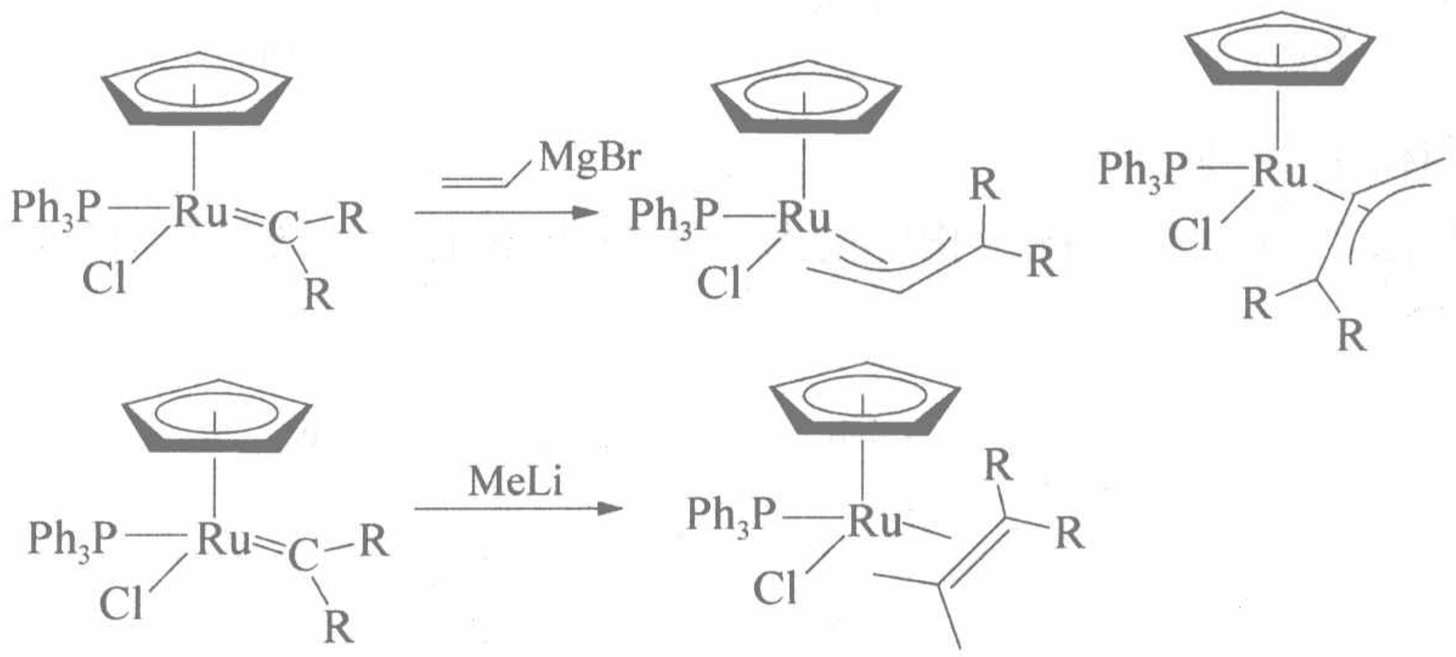


图 5-43　卡宾配体自二聚反应的机理

9) C—C 偶联反应

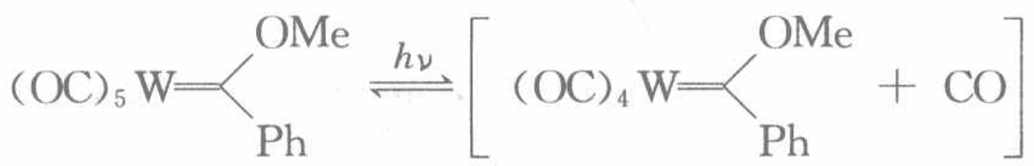
对于 Schrock 型金属卡宾配合物，其缺电子的中心金属极易受到亲电试剂的进攻。因此，它们可以与格氏试剂、PhLi 等反应。例如，Ru 的卡宾配合物可以与格氏试剂发生 C—C 偶联反应，生成含烯丙基的金属配合物，另外它也可以与 CH_3Li 反应生成烯烃 π 配合物

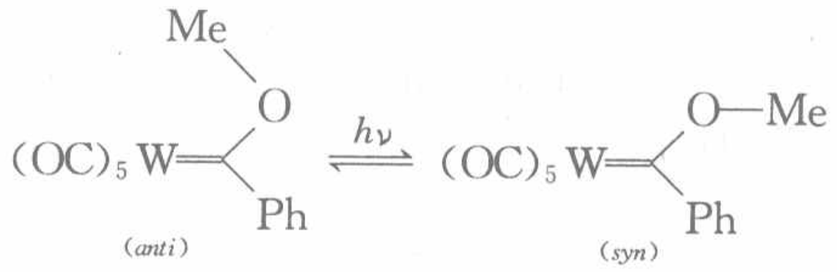


含烯丙基的金属配合物可以进行酸化，使得烯丙基-金属之间的 η^3 -键断裂，放出烯烃。这是合成三取代乙烯的非常有效的方法。

10) 金属卡宾配合物的光反应

当光照射含羰基的 Fischer 型卡宾配合物时，可以造成羰基配体的解离或构型的重排





这些光反应与其吸收谱带密切相关。不同的光致电子跃迁会导致其光反应路线完全不同。Fischer 型卡宾配合物紫外吸收光谱主要包括以下谱带：500 nm 附近的受限的金属-配体电荷跃迁(MLCT)；350～450 nm 的低能配位场(LF)吸收；300～450 nm 的高能 LF 吸收。由 LF 吸收引起的光反应主要为羰基的解离。高能 LF 吸收会使顺式的 CO 配体解离，而低能 LF 吸收则会使反式的 CO 解离。对于重排反应来说，则主要是由 MLCT 所引起的。

此外，研究表明，MLCT 吸收还可以诱导金属的单电子氧化，这使得顺式 CO 配体可以插入到 M—C 键中，生成乙烯酮式中间体。这个过程在有机合成中具有极大的应用前景。例如，McGuire 等利用这个机理，使用 Cr、Mo 的卡宾配合物将亚胺几乎定量地转变为内酰胺。

11）[1,3]-金属移动

炔基卡宾配合物可以发生[1,3]-金属移动。该反应的溶剂效应比较小，这说明反应基态和过渡态的极性相差不大。为此，人们推测其反应机理见图 5－44。

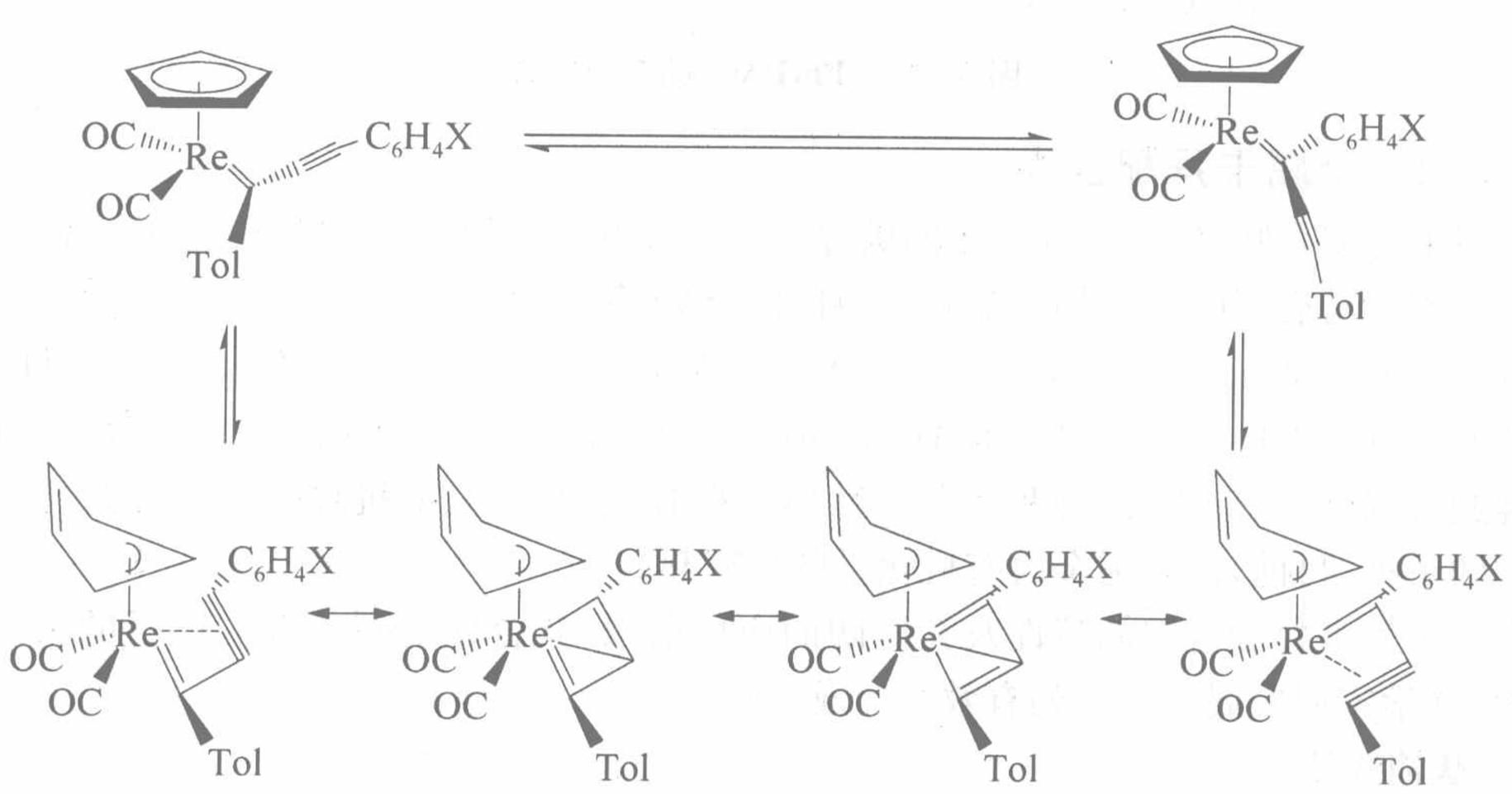


图 5－44　[1,3]-金属移动的机理示意图

由图 5－44 可知，该反应涉及一个环的“滑移”过程，即 η^5 配位的 Cp 环首先“滑移”变为 η^3 配位，同时 C≡C 键与金属配位；随后发生重排，最终完成金属的[1,3]-移动。从这个机理，我们可以推测当取代基为吸电子基团时，其反应活性会增强；相反，给电子基团则会降低反应速率。实验结果也证明了这一点。

12）亲电加成

Fischer 型金属卡宾配合物中，其吸电子基团使与卡宾碳相连基团上的氢具有较强的酸性。因此，亲电试剂可以与其反应生成 β-取代的卡宾配合物(见图 5－45(a))。此外，氢解离后，卡宾配合物会发生重排，因此，亲电进攻也可能发生在金属上(见图 5－45(b))。

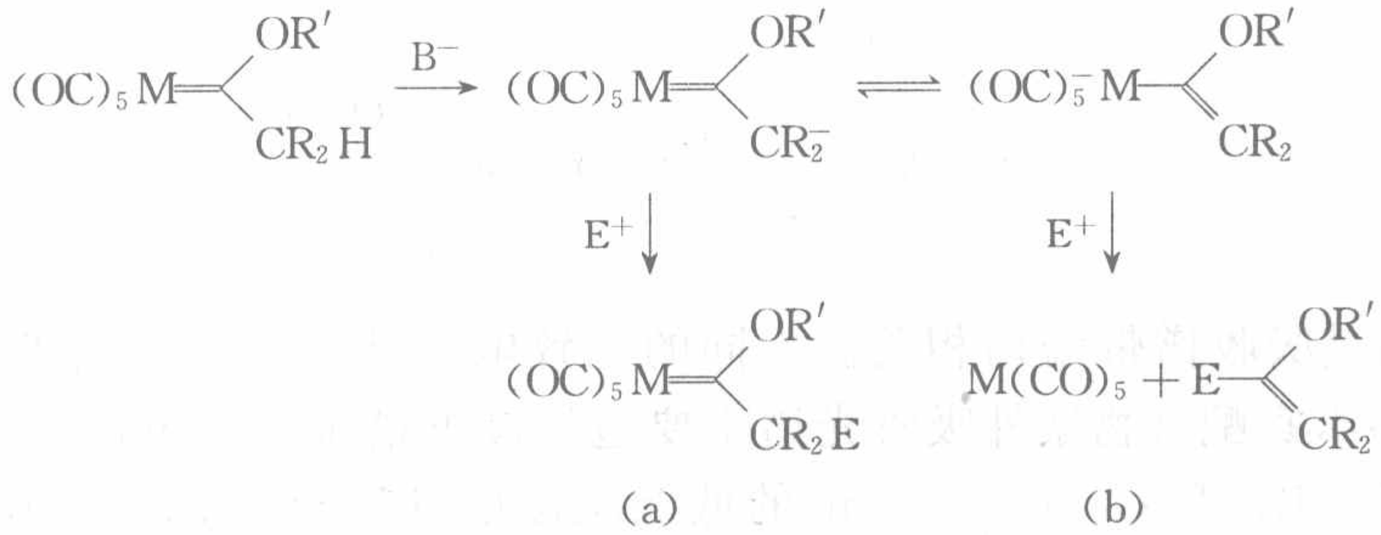


图 5-45　对 Fischer 型金属卡宾配合物的亲电进攻路线

最近，使用 Ph_3PAu^+ 作为亲电试剂，成功地合成了 Au 与 Cr、Mo、W 的双金属配合物（图 5-46）。这证明了第二条路线的存在。这个研究结果为合成双金属配合物提供了一个简便、有效的方法，有可能在金属有机化学领域得到广泛的应用。

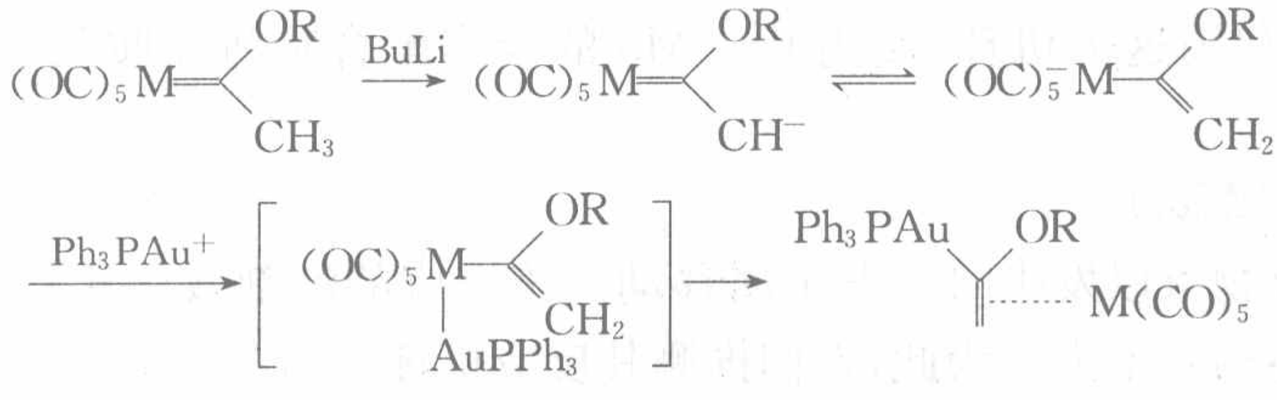


图 5-46　Ph_3PAu^+ 的亲电加成

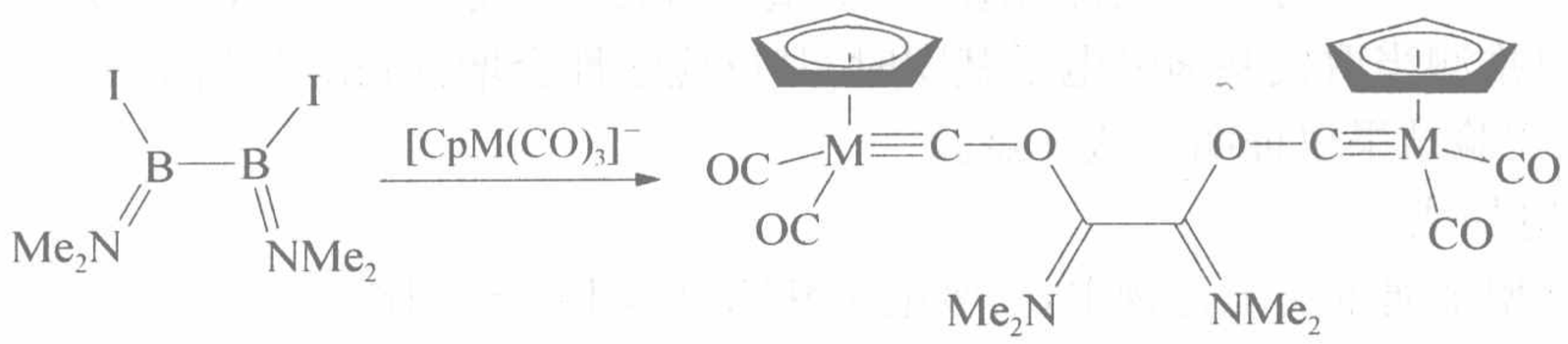
5.5.2　金属卡拜配合物

金属卡拜配合物是一个 sp 杂化的碳原子和一个中心金属原子以叁键的形式相连接所形成的金属配合物。常见的金属卡拜配合物有：$[A(CO)_2M \equiv CR]^+$（M = Cr，$A = \eta^6—C_6H_{6-x}Me_x$（$x$ = 1，2，3）；M = Mn、Re，A = η^5—Cp、$\eta^5—C_5H_4Me$）、$[(CO)_5Cr \equiv C—NR_2]^+$、$[(CO)_5Re(CO)_4Re \equiv CSiPh_3]^+$）等。与金属卡宾配合物类似，金属卡拜配合物也具有非常独特和新奇的性质。在有机合成、反应机理研究等方面越来越受到人们的重视，目前，已成为金属有机化学的研究热点。

由于金属卡拜配合物的特性及其广阔的应用前景，其合成受到了人们广泛的关注。在研究中，科学家们发展了一系列有效的合成方法。

1. 盐消除法

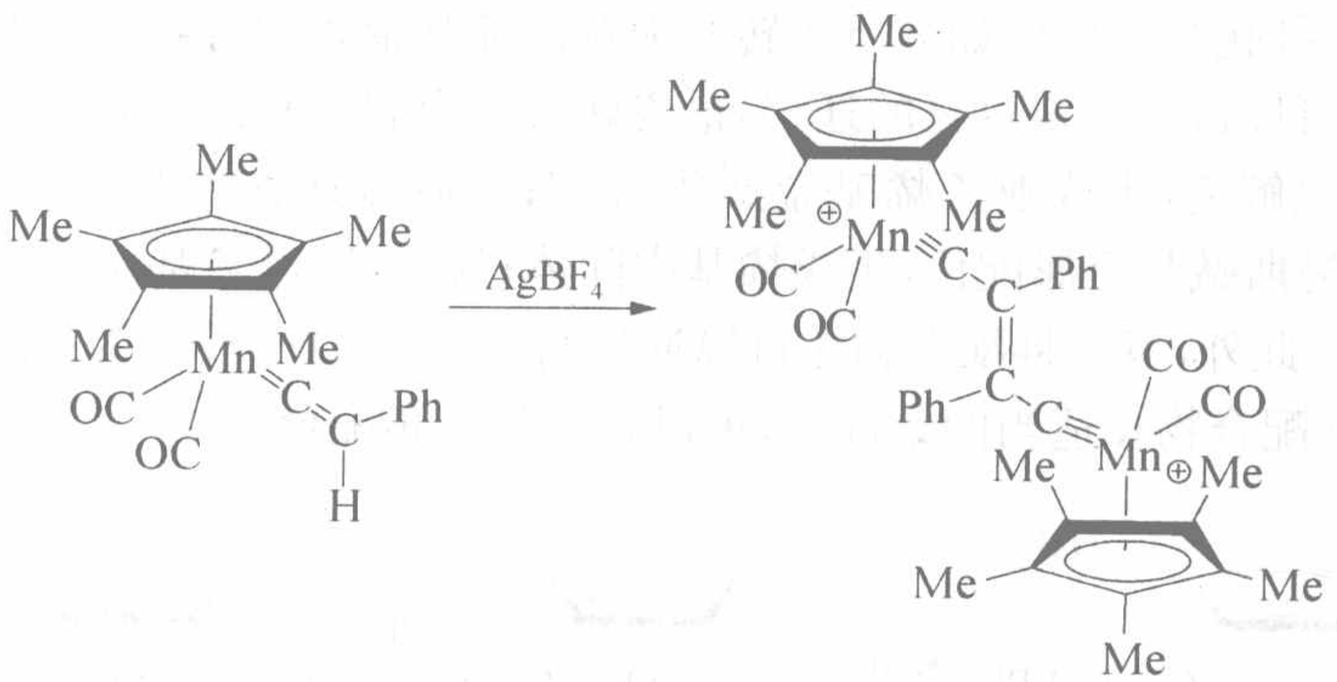
羰基过渡金属配合物阴离子与适当的试剂可以通过盐消除路线进行反应，生成 $[L_x(CO)_{y-1}M \equiv C—ER_z]$（E = O，Si 等）型金属卡拜配合物，如 $B_2(NMe_2)_2I_2$ 可以与 $K[(\eta^5—C_5H_5)M(CO)_3]$（M = Mo、W、Cr）反应生成相应的金属卡拜配合物。



2. 氧化脱氢二聚法

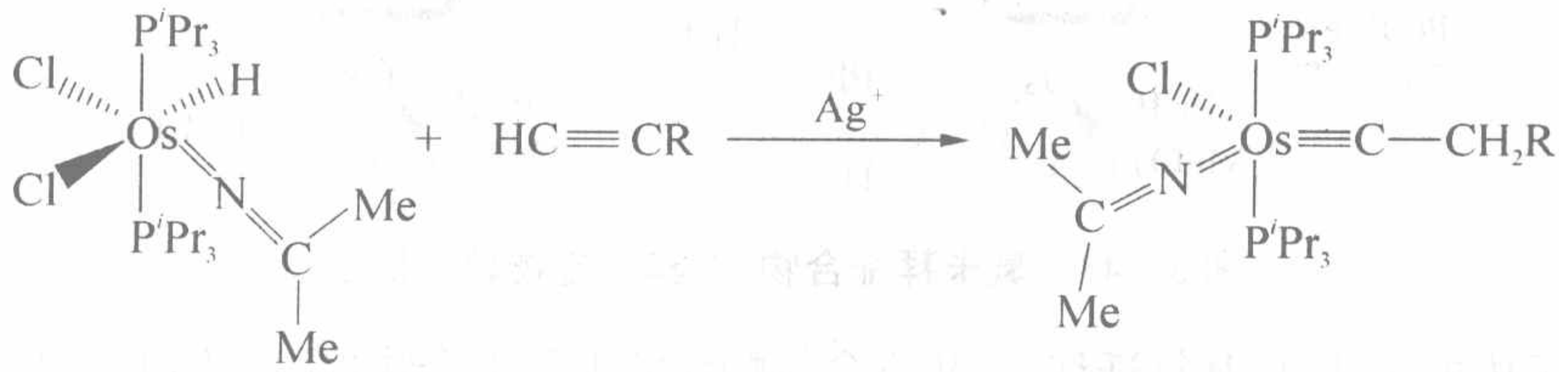
亚乙烯基（$CH_2:C=$）金属配合物可以被 $AgBF_4$ 等氧化剂氧化，发生氧化脱氢二聚反

应，生成金属卡拜配合物，如



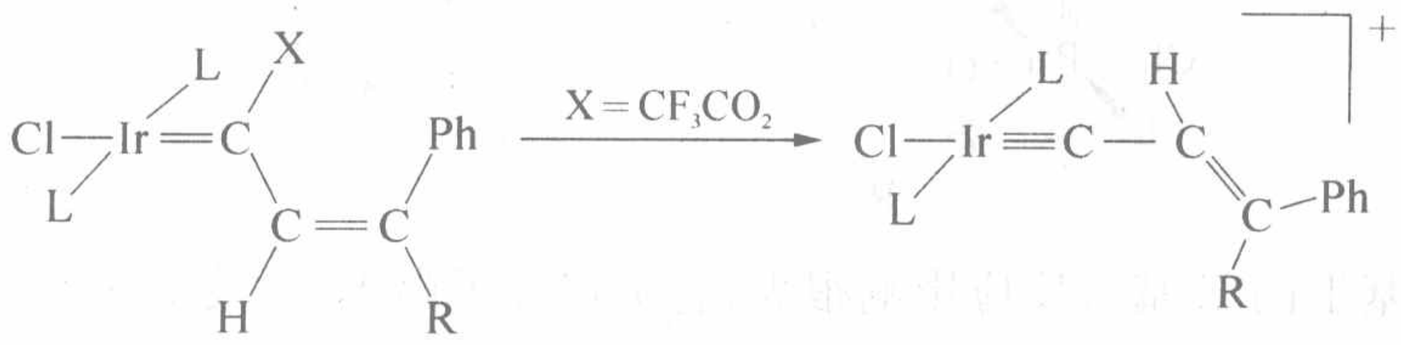
3. 加成法

端炔可以与氮杂乙烯基（$CH_2=N=$）氢金属配合物进行反应，加成到 M—H 键上，形成氮杂乙烯基金属配合物，然后通过 1,3-氢迁移，生成金属卡拜配合物，如



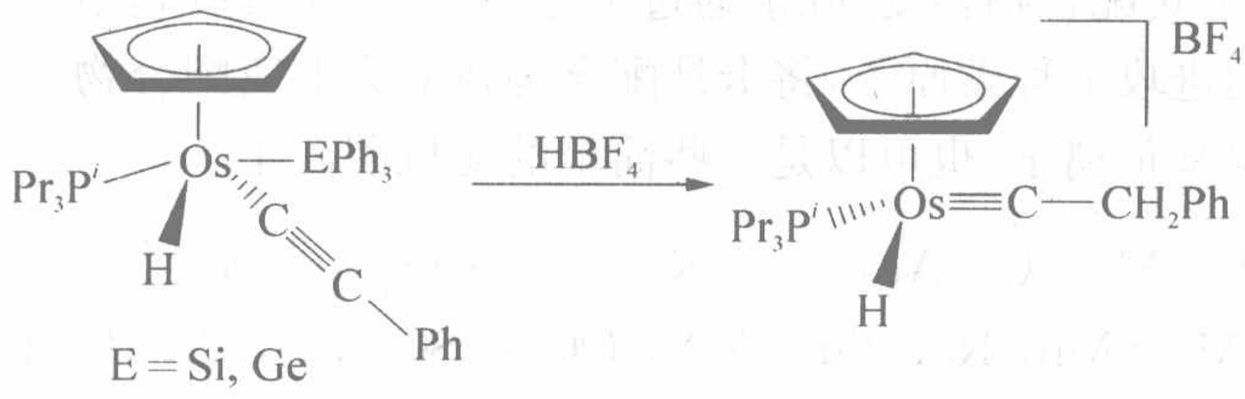
4. 卡宾法

在非电解质溶剂（如苯）中，$ClL_2Ir=CX-CH=RPh$（$X=CF_3CO_2$）型卡宾可以通过异构化，转变为其异构体-相应的离子型金属卡拜配合物

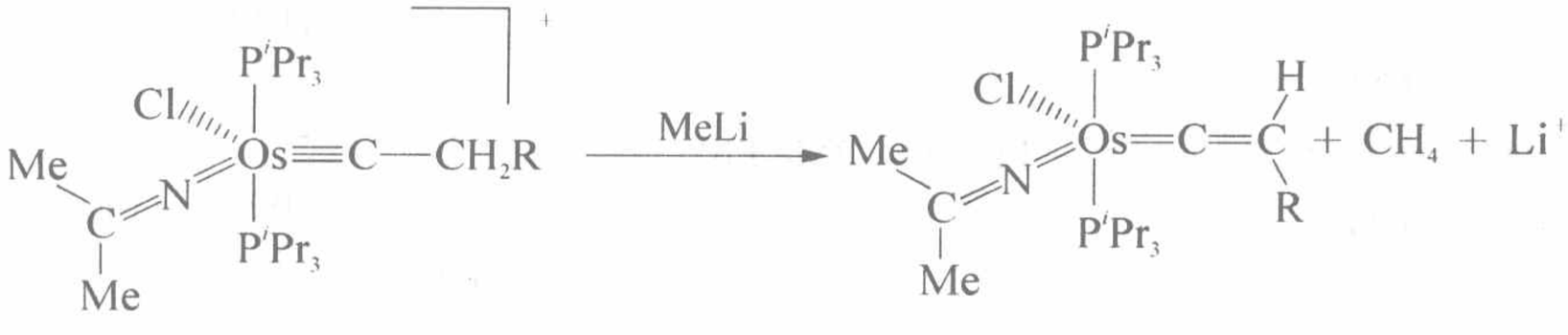


5. 炔配合物转化法

氢-炔基金属配合物在 HBF_4 的作用下，可以转变为氢卡拜金属配合物



金属卡拜化合物具有较强的酸性，在碱中能发生分解。例如，所合成的金属卡拜化合物，在甲基锂存在时发生分解，转变为起始原料



由于卡拜配体中 α—C 上的氢酸性较强，在碱作用下很容易发生脱质子反应。因此，在碱性条件下，氢卡拜化合物可以如上所述转变为亚乙烯基金属配合物。在路易斯碱存在时，亚乙烯基产物还可以进一步通过氢的迁移，最终转变为金属卡宾配合物。其反应路线如下：首先卡拜配体的氢解离，生成亚乙烯基金属配合物；然后氢迁移到亚乙烯基金属配合物的 α—C 上；随后路易斯碱与金属配位，生成烯基中间体；最后，通过烯基 α—C 的质子化完成反应(见图 5－47)。此外，氢卡拜配合物还可以通过与 CO 的反应，转变为相应的卡宾配合物。由此可见，氢卡拜配合物在适当的条件下，可以转变为卡宾配合物。

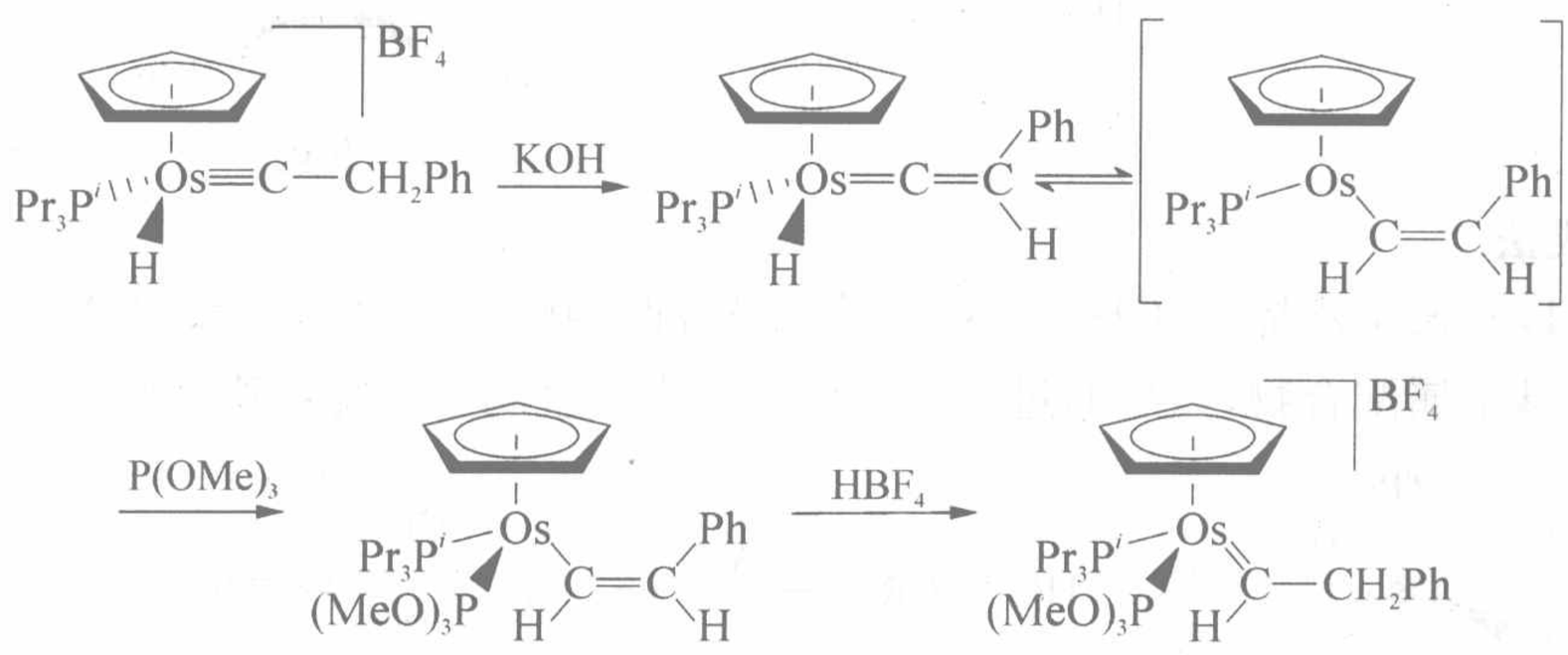


图 5－47　氢卡拜配合物-卡宾配合物转变机理

通过分子内的 1,2－羧基氧迁移，一些不含氢配体的卡拜配合物也可以转变为卡宾配合物。

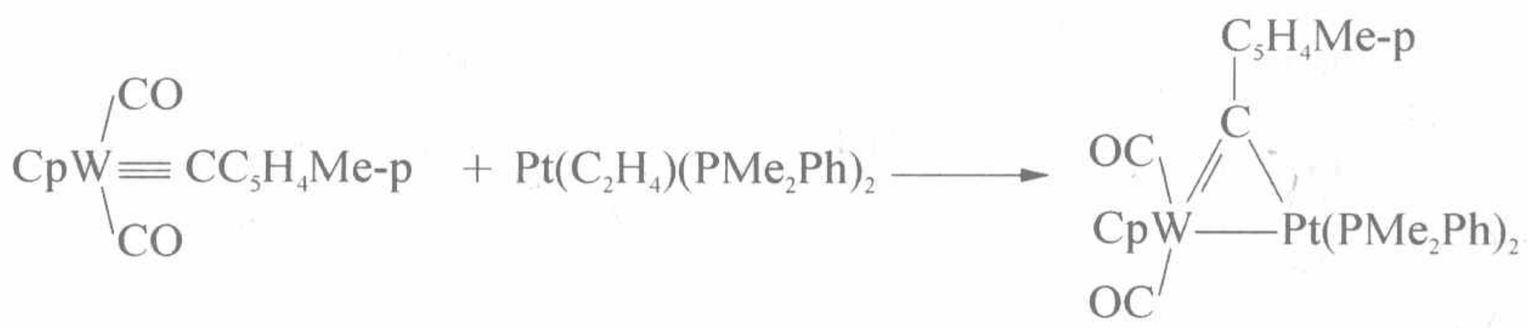
上述反应中，羧基上的 R 基对反应影响很大，它决定分子内 1,2－羧基氧迁移能否进行。当 R═H、CH_3、Ph 时，不能发生卡拜配合物向卡宾配合物的转变。只有当 R═CF_3 时，相互转换的能垒才变得足够小，以至于溶液中可以观察到卡宾配合物与卡拜配合物之间的平衡。

卡拜配合物向卡宾配合物转变，除了通过上述路线外，还可以利用卡拜碳原子很强的亲电性，使用亲核试剂进攻卡拜碳原子，将卡拜配合物转变为卡宾配合物。亲核试剂可以是烷基、芳基、烷氧基、氨基负离子，也可以是一些简单的无机阴离子。

$$[Cp(CO)_2M\equiv C—Ar]^+ + Nu^- \longrightarrow Cp(CO)_2M=C—Ar(Nu)$$

(M═Mn，Re；Nu═CN，OCN，SCN，F，Cl，Br，I)

由于单金属卡拜配合物在结构上与炔烃类似，因而，它可以与低价的金属配合物反应，生成简单的金属原子簇化合物-金属桥卡拜配合物



其反应路线如图5-48所示，富电子的低价金属配合物(如Pt(0)配合物)具有一定的亲核性。它进攻卡宾碳，先形成一个1,3-偶极体，这个偶极体发生成环反应，生成金属桥卡拜配合物。

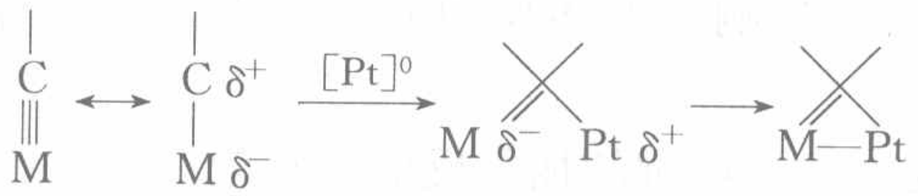


图5-48　卡拜配合物与低价金属配合物的反应

5.6　金属有机化合物的催化反应

金属有机化合物作为催化剂已被广泛应用于有机合成和工业生产中。与常规催化剂相比，金属有机化合物具有高催化活性、高选择性等特点。

5.6.1　催化加氢

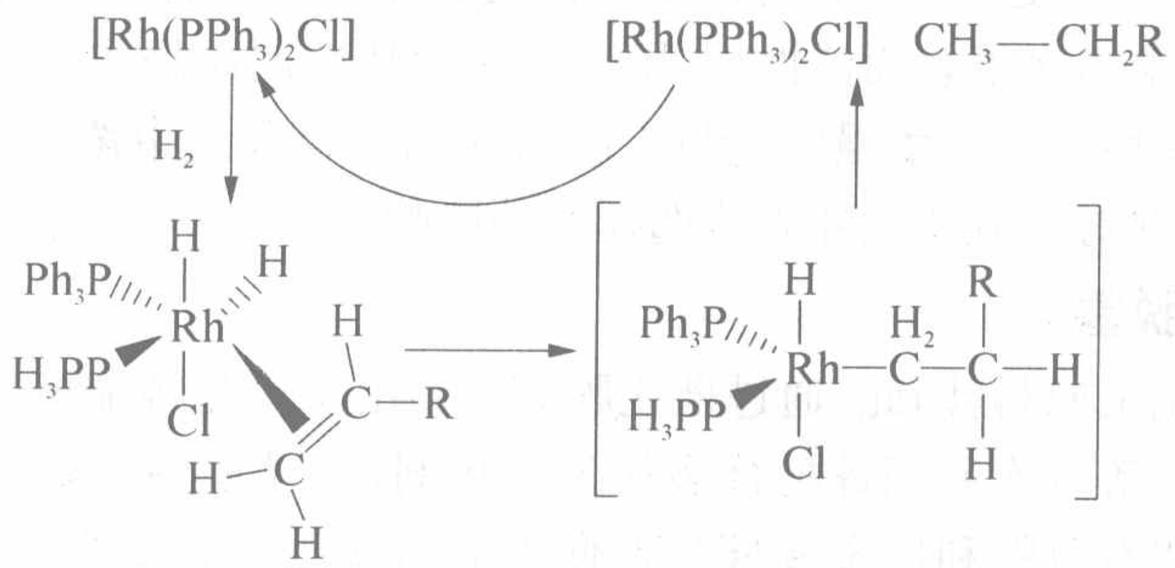
金属有机化合物可以催化不饱和分子的加氢反应，如α-乙酰氨基丙烯酸、α,β-不饱和酸、β-酮酯等的加氢反应。在这些催化反应中，金属有机化合物中金属的作用主要有以下几点。

第一，中性金属可以使H_2的裂解沿能量较低的路线进行。

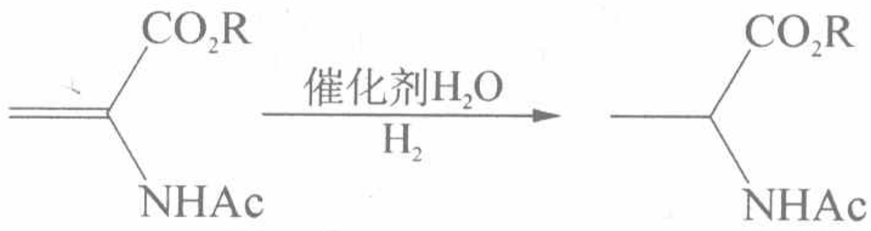
第二，通过配位作用，削弱不饱和键。

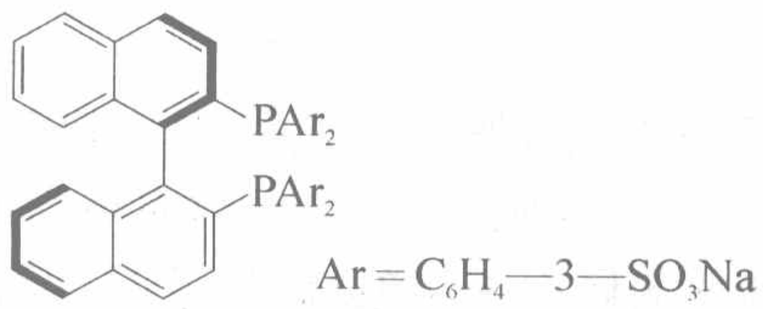
第三，为H碎片提供传递途径。

在金属上，H_2可以通过两条途径进行裂解：氧化加成、自由基裂解。所生成的含氢配合物可以再与不饱和键配位，使反应底物与氢原子靠近。最终通过两步反应，得到氢化产物和金属有机化合物。该化合物可再次开始催化循环，见下式



当金属有机化合物中存在手性配体时，它们还可以催化不对称氢化反应，并且可以达到较高的立体选择性。例如，$[Rh(COD)(BINAP)]ClO_4$作为催化剂可以催化α-乙酰氨基丙烯酸或其甲酯的加氢反应，并且其ee值可达70%。

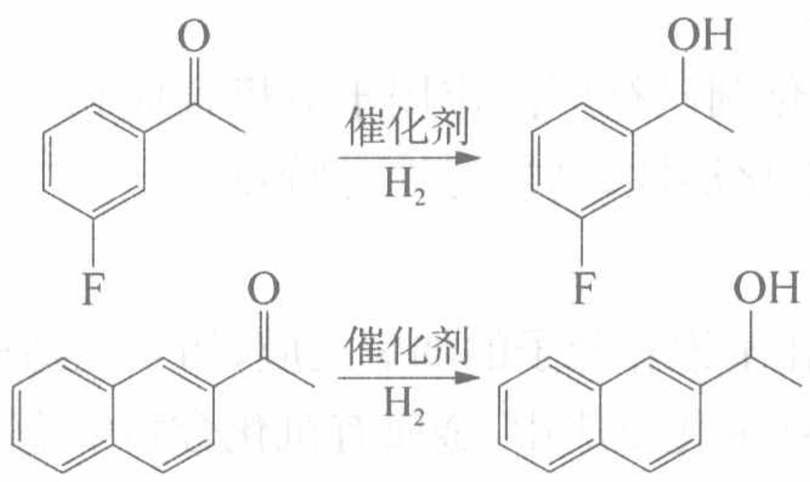




BINAP

手性助剂和金属有机配合物的混合体系也可以催化不对称氢化反应，如$[Ru(C_6H_6)Cl_2]_2$－BINAP混合体系也可以催化同样的反应。值得注意的是，溶剂对反应的立体选择性方向具有很大的影响。上述反应在水中和在有机溶剂中其立体选择性完全相反。

金属有机化合物不仅对C═C键的加氢反应具有较高的催化活性，对C═O、C═N等不饱和键的加氢反应也有较强的催化活性。当手性配体存在时，同样具有很高的立体选择性。近来，人们发现$[CpRhCl_2]$或$[CpIrCl_2]$在手性配体的存在下，可以催化芳香酮的不对称氢化反应，并且反应的立体选择性高达95%。

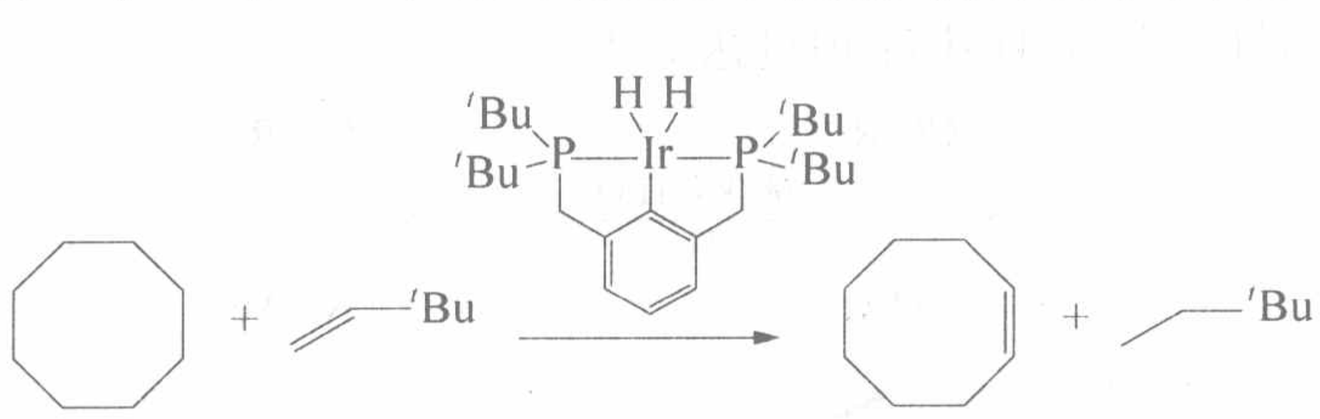


与有机体系相比，水中的氨基酸前驱体加氢反应的立体选择性较低。这可能是由溶剂的影响和两种不同的反应动力学所引起的。不同溶剂中的立体选择性与其憎溶剂因子S_p有关：$\lg(\%S/\%R)$（$\%S$、$\%R$分别为产物中S型、R型产物的百分含量）与S_p呈线性关系。

此外，其他助剂，如表面活性剂，对立体选择性也有很大的影响。适当的表面活性剂可以显著提高催化剂的立体选择性，有时甚至可以使在水中的立体选择性提高到与甲醇体系相当。研究表明，无论阴离子表面活性剂、阳离子表面活性剂还是非离子表面活性剂都可以影响反应的立体选择性。这个增强效应与表面活性剂的临界胶束浓度（CMC）密切相关，在CMC附近表面活性剂对反应活性和立体选择性的影响最大。

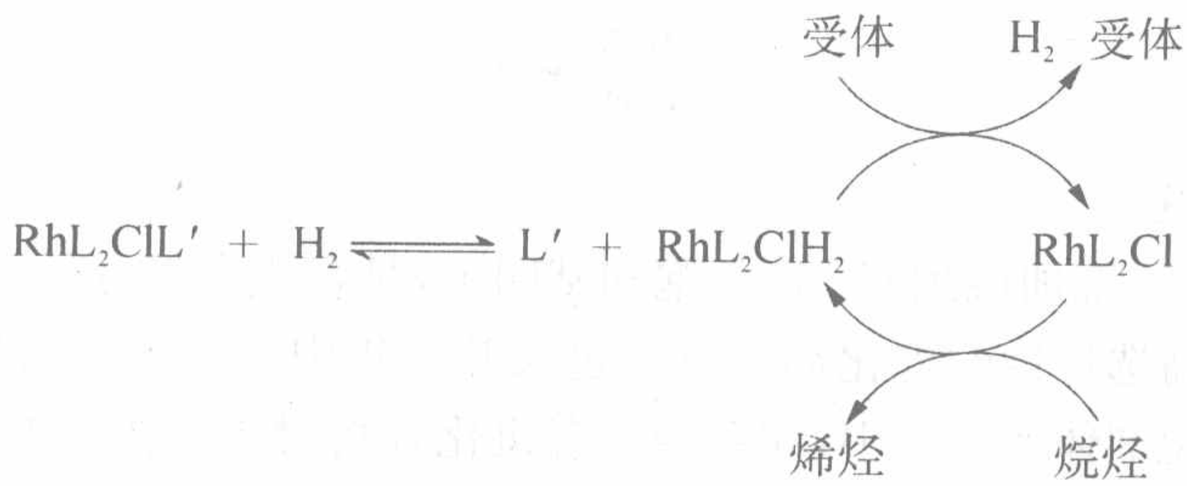
5.6.2 催化脱氢

烯烃是重要的化工原料，因此，通过催化脱氢直接由烷烃制备烯烃一直为化学家们所关注。1983年，Baudry等首次利用铼配合物作为催化剂，通过加热使烷烃脱氢转变为相应的烯烃。这个成果表明有可能利用金属催化剂使烷烃直接脱氢转变为烯烃。为此，人们进行了大量的研究并发现金属有机化合物可以催化烷烃脱氢反应。例如，$[IrH_2(\eta^3—C_6H_3(CH_2P^tBu_2)2-2,6)]$可以催化环辛烷脱氢转化为环辛烯

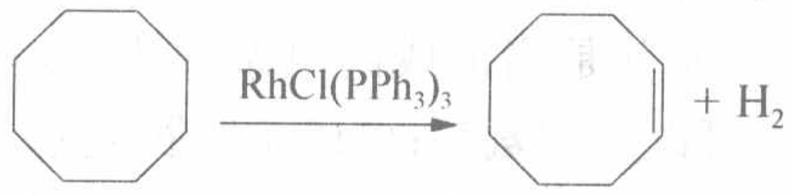


反应物中的烯烃是H_2受体，它接受烷烃脱去的氢，使反应朝正方向进行。

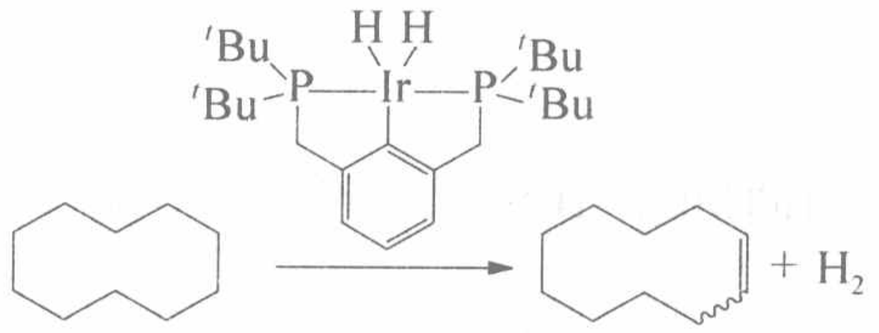
目前，金属有机化合物催化的烷烃脱氢反应中，效率最高的是$[RhCl(CO)(PMe_3)_2]$催化的环辛烯脱氢反应。这个催化剂体系十分独特，除了H_2受体外，还使用了较高的H_2气氛。其机理如下



由此可以看出，催化脱氢时首先是CO离去，H_2加成到金属有机化合物上，然后金属有机化合物将氢转移到受体上，生成$[RhCl(PMe_3)_2]$。同时烷烃发生脱氢反应，所生成的分子氢与$[RhCl(PMe_3)_2]$反应完成催化循环反应。由此可见，如能将生成的分子氢快速移去，也可以推动这个反应向正方向进行。为此，人们利用剧烈回流使得反应所产生的H_2快速放出，从而获得了脱氢产物，如



最近，随着研究的深入，人们发现一些金属有机化合物在很高温度下可以不需要H_2受体，就可以独自催化烷烃的脱氢反应。例如，201℃时，含η^3-$C_6H_3(P^tBu_2)_2$-1,3(PCP)的铱配合物可以在无H_2受体条件下催化烷烃脱氢。



研究表明，反应成功的关键是作为催化剂的金属有机化合物在非常高的温度下不能长时间稳定。这为今后用金属有机化合物作为催化剂在烯烃工业中的应用提供了可能性。

5.6.3　催化氧化

烷烃的部分氧化非常困难，例如，甲烷部分氧化产物为甲醇，但甲醇对氧很敏感，因而，很容易被过氧化为甲醛、CO或CO_2。而如果利用金属有机化合物活化C—H键，然后再进行氧化，则可以避免过氧化问题。此外，这类C—H键的活化一般发生在长链烷烃的端头，这与利用常规方法(如自由基、亲电试剂)所活化的位置完全不同。因而，利用金属有机化合物活化C—H键可以得到一些特殊的产物。

C—H键的活化是通过一个σ中间配合物进行的。烷烃的C—H键可以与金属形成σ中间配合物(见图5-49)。由于金属的作用，C—H键具有很强的酸性，因此，可以发生氧化加成，失去质子，生成金属-烷基配合物，从而使C—H键断裂。这个反应优先发生在立体阻碍小的C—H键上，所以在金属有机化合物的催化下，C—H键的活性为：伯氢>仲氢>叔氢。

图5-49　C—H σ-配合物的结构

目前，人们利用金属有机化合物对C—H键的活化进行了一系列的催化氧化反应，如利用$Cp^*Rh(\eta^4-C_6Me_6)$(Cp^*=C_5Me_5)作为催化剂，将直链烷烃转变为直链烷基硼烷



5.6.4 氢胺化

氢胺化，即 N—H 键加成到 C—C 不饱和基团上，是合成含氮分子的有效途径。在这个领域中，寻找高效、高选择性的催化剂一直是过去几十年中备受关注的焦点。在此期间，人们考察了一系列催化剂体系。其中，镧系金属有机化合物对于不饱和 C—C 基团的分子内、分子间的氢胺化、环化反应均具有很高的催化活性。与其他催化体系相比，镧系金属有机化合物具有很多特性：镧系金属的地质储量比较丰富，没有毒性；通过改变中心金属的离子半径，可以比较简便地调制配合物的空间电子态；便于改变辅助配体，催化体系的优化比较容易；中心金属氧化态稳定。因此，镧系金属有机化合物很可能发展为一种新型的氢胺化催化剂。

1. 分子内氢胺化、环化反应

氨基烯烃在镧系金属有机化合物（如 $Cp'_2LnCH—(TMS)_2$（$Cp'=C_5Me_5$））催化下，可以发生分子内氢胺化、环化反应。尤其是当形成的氮杂环为 5、6、7 元环时，反应效率很高。反应中的氨基可以是伯氨基也可以是仲氨基；可以是脂肪氨基，也可以是芳香氨基。其催化循环（见图 5－50）中，氨基烯烃首先与金属有机化合物形成氨基-金属中间体。然后，通过一个四元中间态，烯烃发生分子内的插入反应，形成金属-烷基配合物。最后，该配合物与氨基烯烃反应生成产物，并且金属有机化合物恢复到始态，完成催化循环反应。这个反应对于氨基底物是零级反应，对于催化剂是一级反应。反应速率对于中心金属周围的空间要求非常

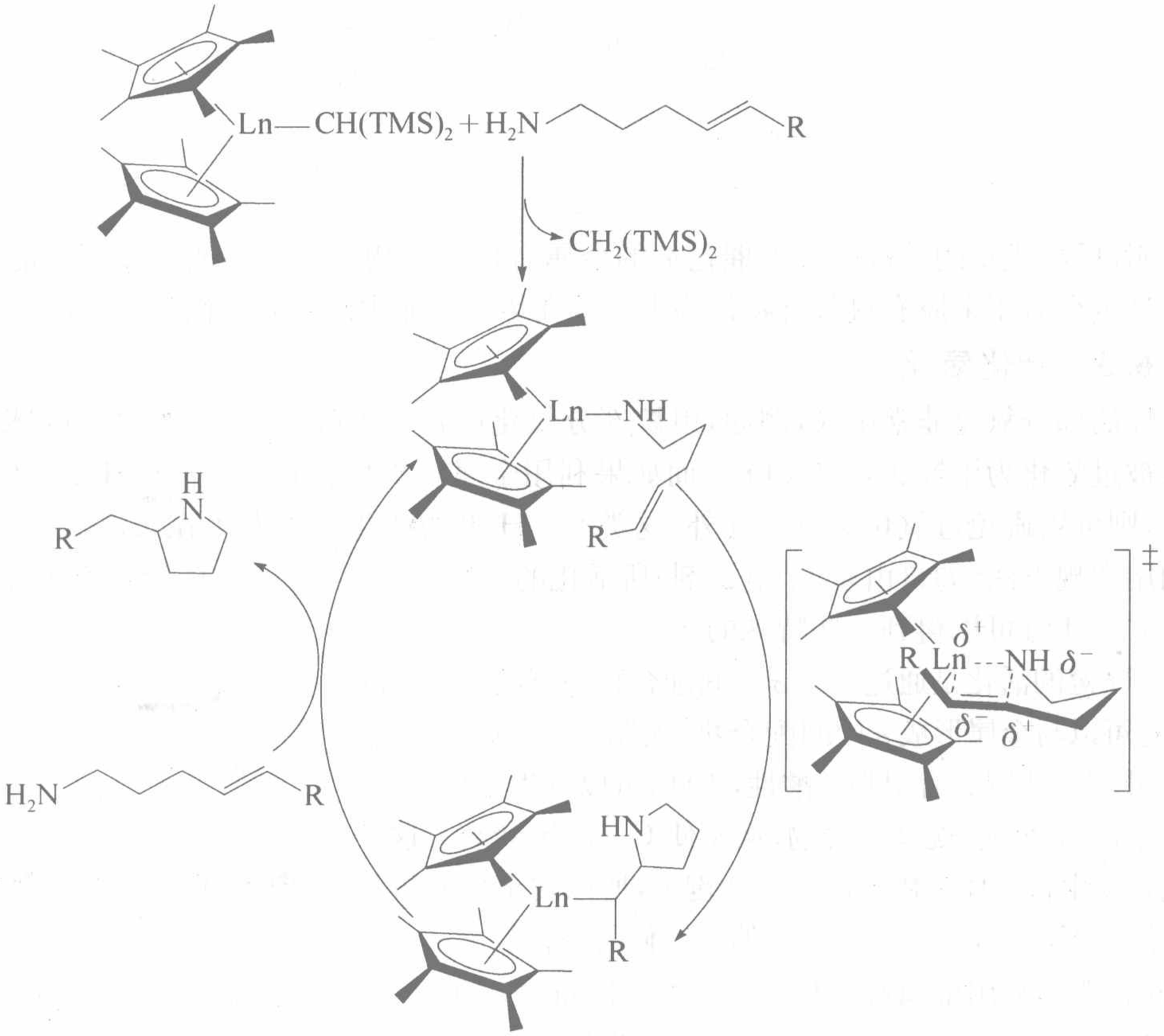


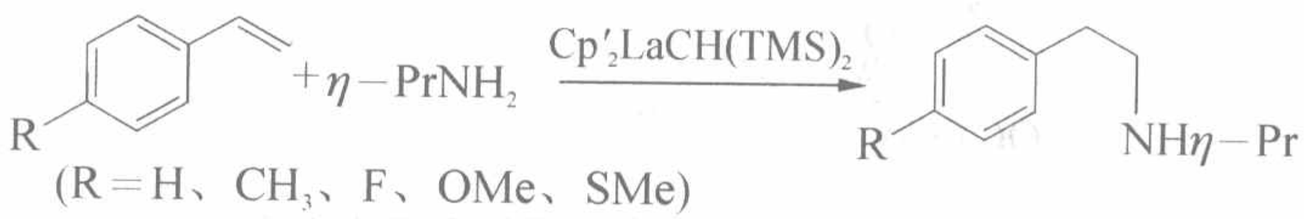
图 5－50　分子内氢胺化、环化反应机理

敏感。因此，镧系金属离子半径越大，两个茂环之间的角度越大，反应速率越快。

除了氨基烯烃外，镧系金属有机化合物还可以催化氨基炔烃、1,2-二取代内氨基烯烃、氨基丙二烯、氨基二烯等的分子内氢胺化、环化反应。

2. 分子间氢胺化反应

镧系金属有机化合物还可以高效、立体选择性地催化各种烯烃、炔烃的分子间氢胺化反应。与分子内氢胺化相比，分子间氢胺化反应速率较慢。但其速率方程很相似，对于氨基底物是零级反应，而对于烯烃和催化剂分别是一级反应。反应速率也是随镧系金属离子半径和两个茂环之间的角度增大而增大。这些都说明分子间氢胺化反应的路线类似于分子内氢胺化反应。镧系金属有机化合物在催化乙烯基芳烃的氢胺化时，反应具有很强的立体选择性，它们的产物是反马氏规则的，如



这个反应的特殊立体选择性可能应归因于亲电性的中心金属和芳烃π体系所引起的芳基定向效应。

近来，这类反应被扩展到E—H（E＝Si、B、P）键对C—C不饱和键的催化加成反应。镧系金属有机化合物可以催化这些加成反应，但催化机理各有不同，有的甚至立体选择性完全相反，例如，镧系金属有机化合物催化乙烯基芳烃进行硅烷化反应时，其反应产物完全符合马氏规则。

5.6.5　羰基化反应

羰基化反应是指有机化合物引入羰基或其他基团而转变为含氧化合物的反应。这类反应是目前催化合成中最为活跃的领域之一，其中，杂环化合物与CO的羰基化反应尤为引人关注。自20世纪60年代以来，各国化学家对此进行了广泛而深入的研究，发现钴、铑、钯、铁、镍等金属的有机化合物能够催化杂环化合物与CO的羰基化反应，其产物为相应的内酯和内酰胺。

在已知的催化体系中，钴配合物具有价格低廉、高活性、高区域选择性和高立体选择性等特点，是目前研究最多的催化体系。在钴配合物中，最常见的是八羰基二钴及其衍生物。

1. 三元杂环化合物的羰基化扩环反应

1963年，Heck等利用$HCo(CO)_4$和$Co(CO)_4^-$作为催化剂，实现了环氧乙烷的羰基化反应，在此基础上，进一步研究发现加入路易斯酸作为助剂，可以大大提高催化体系的催化效率。对反应区域选择性研究表明，CO的插入发生在位阻较小的C—O键之间，即环碳原子上取代基较少的C—O键之间。其反应机理是一个多点催化的过程：环氧化合物的活化以降低开环能垒和形成稳定的中间体；催化剂进攻位阻最小的碳原子，发生亲核开环反应，形成钴配位的开环过渡态，这相当于一个S_N2反应历程；CO插入到Co—烷基键间；烷氧基团进攻酰基碳原子，得到闭环产物内酯。

路易斯酸为助剂时，环氧化合物的羰基化反应机理如图5-51所示。从反应机理可以看出，由于路易斯酸具有缺电子结构，当它存在时，可以使开环活化能降低，并可稳定中间体，因此，路易斯酸存在时，可以提高Co配合物的催化活性。然而，要注意的是，路易斯酸性越强，开环就越容易；而另一方面，闭环反应就比较困难。所以，在选择路易斯酸作为助剂

时，应综合加以考虑。

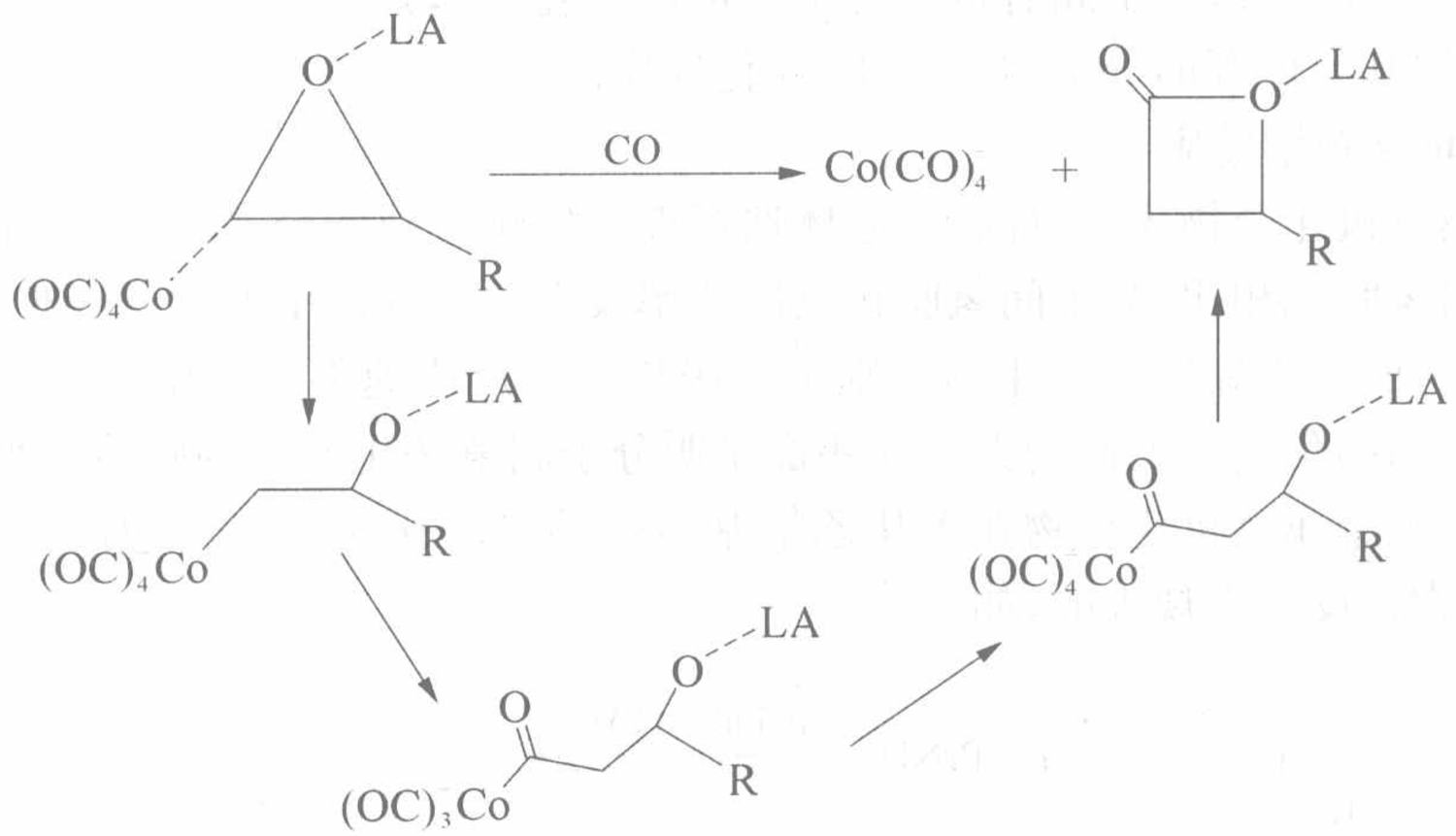
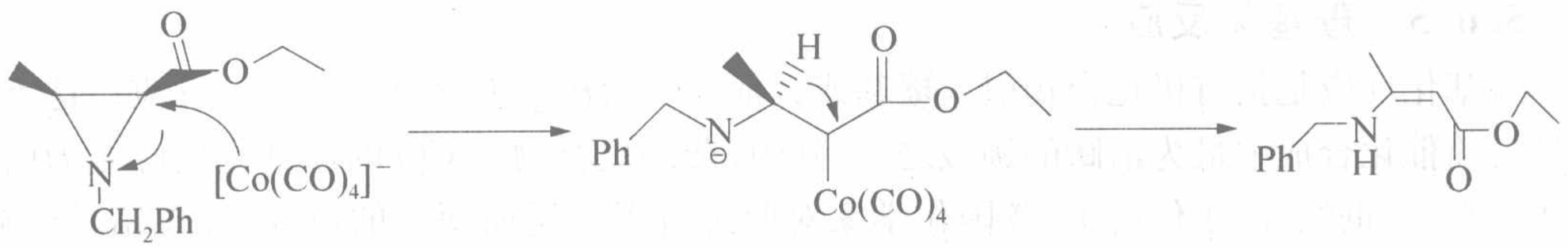


图 5-51　环氧化合物羰基化反应的机理

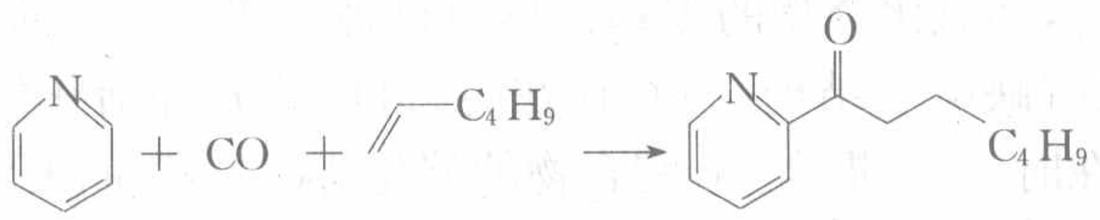
除环氧乙烷外，羰基钴还可以催化氮杂环丙烷的羰基化扩环反应，生成相应的内酰胺，其反应机理与环氧乙烷类似。与环氧乙烷所不同的是：CO 的插入是发生在取代基较少的 C—N 键中还是发生在取代基较多的 C—N 键中由取代基性质决定。当取代基为苯基、乙烯基等富电子取代基时，插入发生在取代基多的 C—N 键中；而当取代基为 $COOCH_3$、$COCH_3$、CHO 等基团时，得到的是消去产物而不是扩环产物：



2. 三元杂环化合物和 CO 的羰基化聚合反应

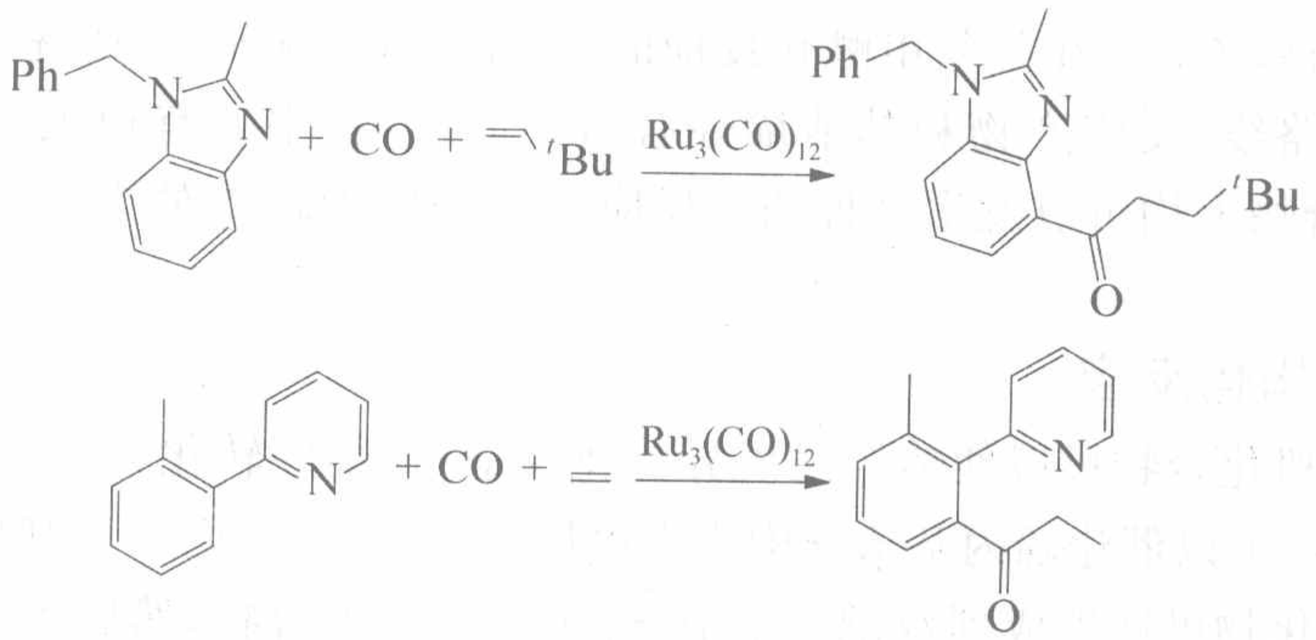
1965 年，人们就发现环氧化合物和一氧化碳在金属配合物的催化下可以发生羰基化聚合反应。但是，这个反应要求比较苛刻，所以一直没有什么较大的进展。最近，人们在这方面取得了突破性进展，将环氧丙烷羰基化为 β-丁内酯。β-丁内酯进一步在二亚氨基的催化下，聚合为聚 β-羟基丁酸酯(PHB)。对于机理的研究表明，环氧丙烷与 CO 的羰基化聚合反应路线与使用的催化体系有密切关系。当使用 $Co_2(CO)_8$/3-OH-Py 体系时，所得产物是环氧丙烷与 CO 直接交替共聚而成的；而使用 $Co(acac)_3/AlR_3$，反应产物则是通过中间产物 β-丁内酯的开环聚合(ROP)得到的。

另一类受人关注的羰基化反应是金属有机化合物催化的 C—H 键、CO、烯烃的偶联反应。尤其是金属有机化合物催化的芳烃、CO、烯烃偶联反应不仅反应活性高，而且还具有很高的选择性。例如，$Ru_3(CO)_{12}$作为催化剂，可以催化吡啶选择性进行羰基化反应，得到α-酰基化吡啶



此外，其他五元氮杂芳香化合物（如吡唑、噁唑等）也都可以在金属有机化合物催化下发生羰基化反应，并且羰基化反应均发生与 sp^2 杂化 N 相连的 α 碳上。

这个反应的关键是底物通过 sp^2 杂化 N 与中心金属配位，底物的酸碱性以及底物的空间构型对反应的选择性具有很大的影响。因而，当底物的 pK_a 越大，反应的活性就越高。底物的空间构型、电子结构也可以使反应优先发生在 N 的 β 位甚至 γ 位



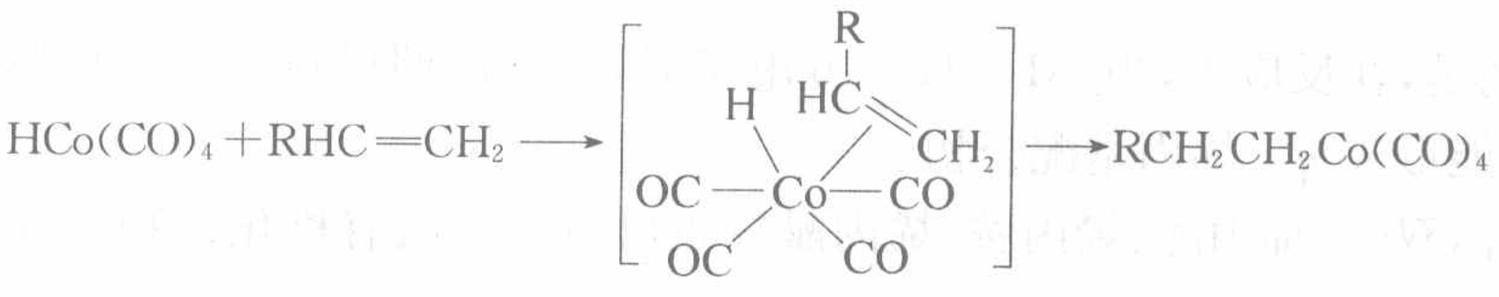
金属有机化合物还可以催化一种特殊的羰基化反应，即在引进羰基的同时发生脱氢反应，如

在这个反应中，如 4 - N 上带有给电子基团（如甲基）或吡啶环上带有吸电子基团（如 5 - COOMe，4 - COOMe，5 - CF_3），则反应活性显著提高。

5.6.6　加氢甲酰化

加氢甲酰化反应是 H_2 和 CO 加成到端烯上得到醛。金属有机化合物可以催化这个反应，工业上常用的催化剂是 $HCo(CO)_4$，其反应路线如下。

第一步，烯烃与金属配位，然后插入到 Co—H 键中，形成烷基-金属配合物



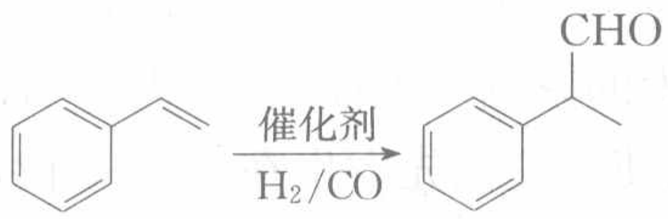
第二步，CO 插入到烷基-金属键中，形成酰基配合物

$$RCH_2CH_2Co(CO)_4 \longrightarrow RCH_2CH_2COCo(CO)_3$$

第三步，酰基配合物与氢气反应生成醛和 $HCo(CO)_3$，$HCo(CO)_3$ 再与 CO 反应生成催化剂 $HCo(CO)_4$。

这个反应被广泛地用于醛类的制备。烯烃发生加氢甲酰化反应所生成的醛的立体选择性不高。然而，当催化体系中含有手性助剂时，这类反应也可以用于不对称醛的合成。例

如，在 $Rh(CO)_2(acac)$- BINAS 的催化下，苯乙烯可以立体选择性地进行加氢甲酰化反应，生成 2 -苯基丙醛(产率 95%)，并且光学选择性可达 18%。



需要注意的是，乙烯发生加氢甲酰化反应时，由于乙烯具有插入到酰基-金属键中的能力，因而，其反应路线、反应产物和其他烯烃有所不同，产物中含有很大一部分酮或聚酮。Co、Rh、Pd 配合物上均可以发生这种插入反应，其中 Pd 配合物对乙烯转变为酮的反应催化活性最大。

5.6.7 异构化反应

过渡金属有机化合物可以使烯烃发生异构化反应，使烯烃转化为热力学更稳定的异构体，如 $HCo(CO)_4$ 可以催化烯丙基苯异构成为更稳定的 1 -苯基丙烯。其机理主要有两种。第一种是金属氢化物可逆加成到双键上形成 σ -金属烷基配合物，然后不同的氢消除，烯烃恢复，导致异构化(见图 5 - 52)。金属氢化物可以是催化剂，也可以是在反应中形成的中间体。第二种机理是烯烃与金属配位，接着烯烃插入到烯丙基的 C—H 键中生成 π 烯丙基金属配合物。金属上的氢发生迁移，导致异构化(见图 5 - 53)。

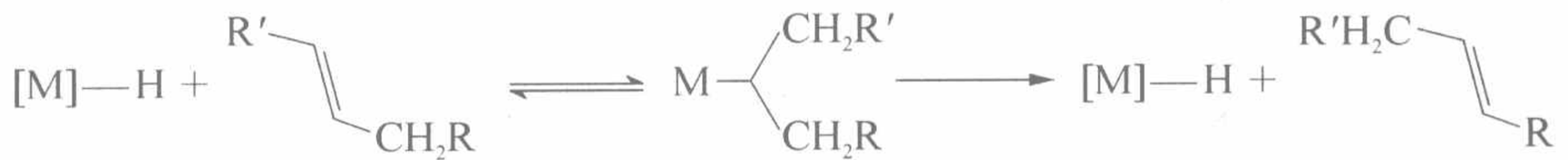


图 5 - 52 异构化反应机理 1

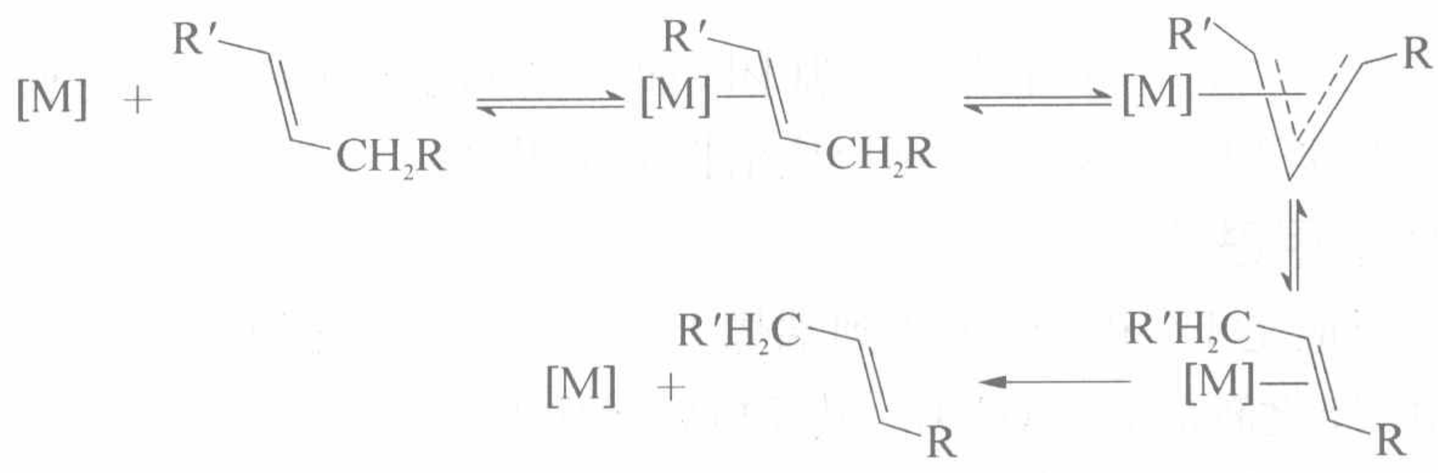
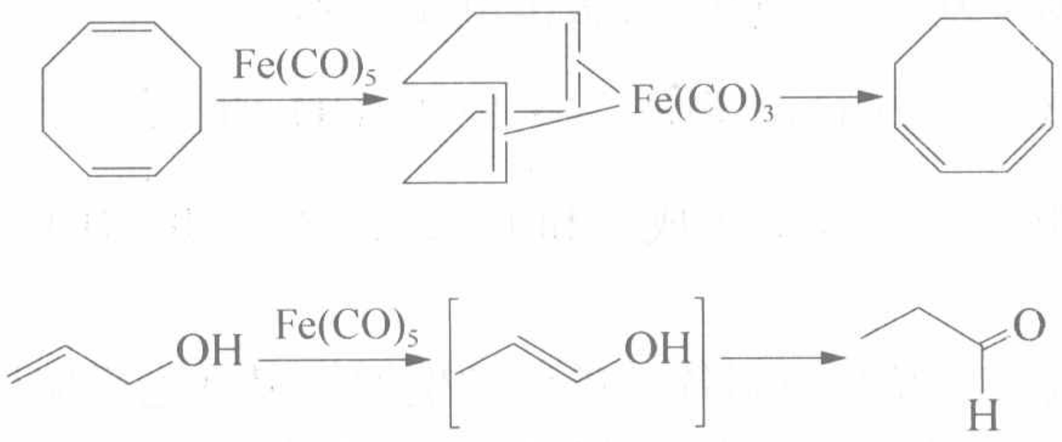


图 5 - 53 异构化反应机理 2

要注意的是，在反应中，当[M]- H≤16 电子时，才能按照机理 1 进行反应；而[M]必须是 14 电子才能形成 η^3 -烯丙基配合物。

除烯烃外，双烯、烯丙醇、烯丙胺、烯丙醚等也可以在金属有机化合物的催化下，进行异构化反应



5.6.8　烯烃的聚合

许多金属有机化合物可以使烯烃催化二聚或低聚。其一般机理是：中心金属与烯烃分子配位，从而削弱了烯烃的双键；烯烃配体发生插入反应，生成烷基金属配合物；其余的烯烃分子反复插入到金属-烷基键中，最终形成聚合产物。按照催化剂的配位位置以及立体化学，所得聚合烯烃的立体结构可以是全同立构、间同立构和无规立构。

聚丙烯晶体中相邻甲基的取向一致，即所谓的全同立构（“m”关系）（图 5－54(a)）。无规立构的聚丙烯中甲基的取向是随机的（“r”和“m”关系共存）（图 5－54(b)），这时的聚丙烯为非晶态。当聚丙烯链中交替存在全同立构和无规立构时（图 5－54(c)），聚丙烯则具有弹性。由此可见，在聚合物中，全同立构和无规立构的长度以及聚合物结构决定着聚合物的机械性能。因而，可以通过控制聚合物链中无规立构部分的长度和分布调制其机械性能。

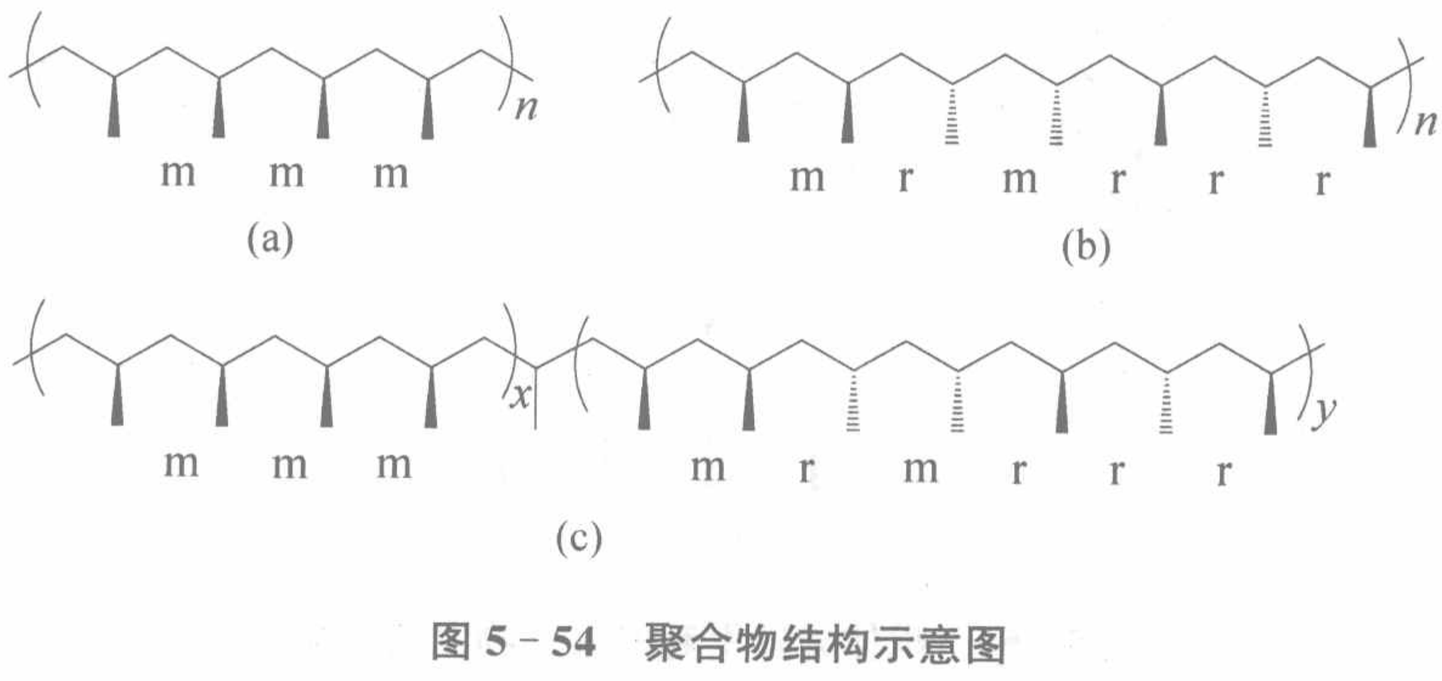


图 5－54　聚合物结构示意图

当金属有机化合物催化烯烃聚合时，它的立体选择性会不停地发生变化。这导致聚合物链在不同催化环境中或配位点上时，其立体选择性不同。因而，当聚合物链在不同催化环境中迁移时，其链的立构也会有所不同。这时，全同立构和无规立构的长度就受到单体反应速率、立体选择性以及环境立体选择性改变速率的多重影响。由此可见，金属有机化合物可以使人们在分子水平上“剪裁”烯烃聚合物的结构，控制聚合物的性质（见图 5－55）。

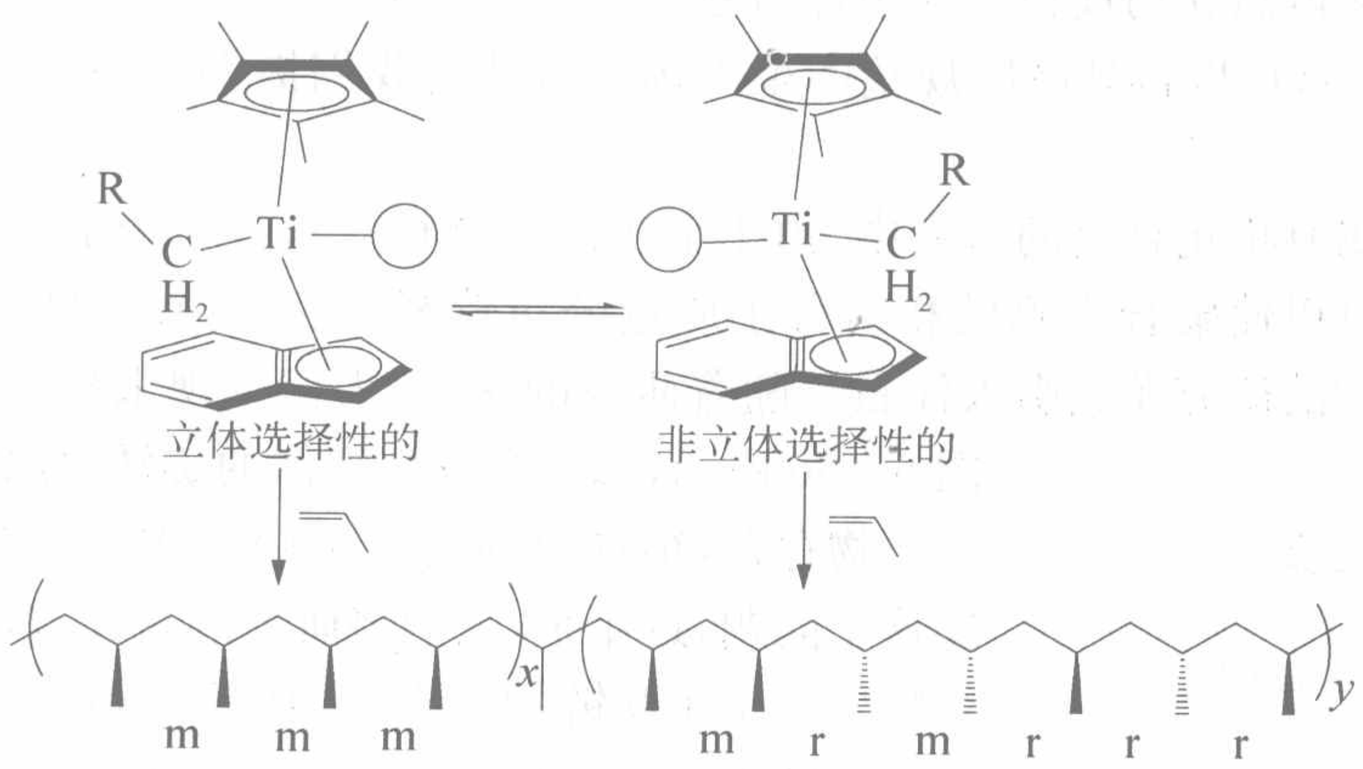


图 5－55　金属有机化合物对聚合物立构的控制机理

在金属有机化合物催化烯烃聚合时，单体浓度变大，则全同立构的长度变长，这说明金

属有机化合物是通过一个动力学过程调控聚合烯烃立构的。进一步的研究表明，金属有机化合物中的配体旋转是这个动力学过程的起源。例如，对于金属茂化合物 G，当它的茂环绕着 M—Cp 键进行旋转时，产生了两个不同的构型：一个是手性的反式构型，另一个是非手性的顺式构型。当它催化烯烃聚合时，就会产生具有不同立构的聚合物链。由于这两个构型相互转换的能垒较低，因而，在催化过程中，这两种构型不停地相互转换，导致不同立构的聚合物片段交替出现(见图 5－56)。

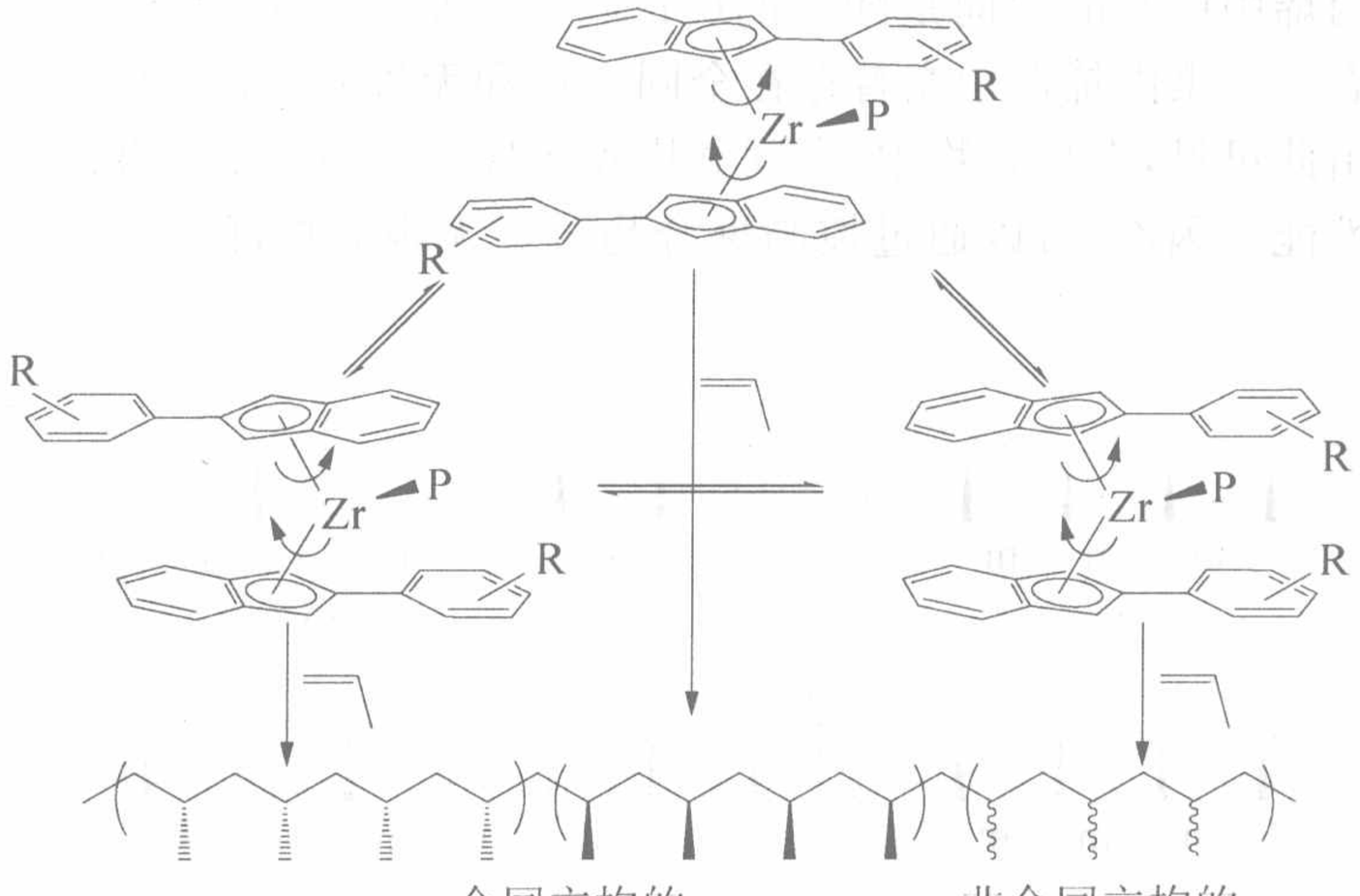


图 5－56　配体旋转引起的聚合物立构变化

按照这个动力学模型，催化剂的立体选择性对于温度、压力、单体浓度等催化环境以及配体、金属、助催化剂性质非常敏感。例如，相对于 Zr 催化剂，使用 Hf 催化剂时，由于烯烃的插入速率较慢，导致全同立构片段的长度较短，聚合物的微结构相对无序。在各种影响因素中，配体的结构及取代基性质对金属有机化合物的立体选择性影响尤其巨大。例如，图 5－56中，取代基如果在苯环的 3,5 -位，其对立体选择性影响很大，而邻位取代基的影响就小得多。人们可以通过引入适当的取代基，使催化剂构型平衡向有利于烯烃规整聚合的方向移动，就可以获得高立构规整度的聚合物分子。例如，在图 5－56 所示茂化合物的苯环上引入 CF_3 或'Bu 后，可以得到高度规整的聚丙烯。这就为我们提供了一个控制聚合物立构的方法。

目前，在金属有机化合物的研究中，由于金属茂化合物只具有一个催化活性位点，催化烯烃聚合时，它可以使聚合产物的相对分子质量分布较窄，且具有较高的立构规整度。因此，金属茂化合物的研究尤其引人注目。随着研究的深入，人们发现未桥联的茂化合物，如图 5－56 所示，总是会发生配体的旋转，导致不同立构的聚合产物存在，很难得到完全全同立构的聚合烯烃。为了解决这个问题，近年来，人们将研究的目光投向了桥联的茂化合物。由于桥联链的存在，配体的旋转受到阻碍，因此，茂配合物的构型相对“固定”。这有利于得到高规整度的聚合烯烃。例如，使用桥联 Zr 茂化合物(见图 5－57)，可以催化丙烯聚合为完全全同立构的聚丙烯。

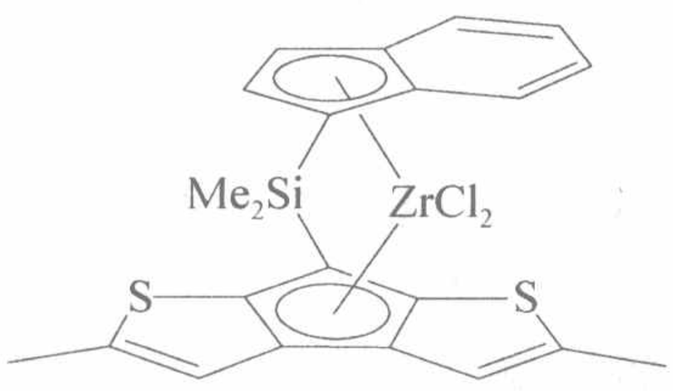


图 5－57　桥联茂化合物结构

习题

1. $[Mo(C_7H_7)(CO)_3]BF_4$ 中金属与碳之间含有几种形式的键，分别是什么？
2. μ 键和 π 键之间的区别是什么？
3. $Ni(CO)_4$ 和 $Fe(CO)_5$ 的金属价电子数是多少？它们是否稳定？
4. 羰基金属阳离子盐中存在着哪几种相互作用？其作用分别是什么？
5. $(\eta^5-C_5H_5)Fe(CO)_2(\eta^1-C_5H_5)$ 内的结构重排是通过什么实验证明的？其原理是什么？
6. 还原羰基化一般在什么溶剂中进行？
7. 为了获得 $[Rh(CO)_4]^-$，需用什么样的试剂进行处理？为什么？
8. NO^+、CO 与金属配位时，它们与金属之间成键情况有何不同？
9. 何种烷基金属配合物可以被卤素裂解？
10. 烷基锂与格氏试剂相比，有何优点？
11. 为何烷基铝具有路易斯酸性和亲核性？
12. 乙烯金属配合物中，S 型与 T 型之间相互转换的途径有哪些？
13. 对于 Ag、Pd、Pt 等金属与烯烃形成的 π 键金属有机化合物，烯烃上具有吸电子基团时，化合物的稳定性如何？
14. 为何 Ni、Co 的茂配合物易于氧化？
15. 在 $AlCl_3$ 的作用下，茂夹心配合物与酰基反应生成何物？
16. Fischer 型金属卡宾配合物和 Schrock 型金属卡宾配合物有何差别？
17. 催化反应中，金属有机化合物中的金属有什么作用？
18. 如何能使催化脱氢向正方向进行？
19. 三元杂环化合物的羰基化扩环反应中，CO 优先插入哪个 C—O 键中，为什么？
20. 金属有机化合物是如何控制聚合物的立体结构的？

第 6 章　原子簇化合物

原子簇化学是 20 世纪 60 年代以来发展起来的新的研究分支，是目前化学中一个非常活跃的前沿领域。所谓原子簇，徐光宪先生定义为“以三个或三个以上的有限原子直接键合组成多面体或缺顶点多面体骨架为特征的分子或离子”。它是由几个到几百个原子组成的介于原子、分子和凝聚态之间的聚集体，包括金属原子簇化合物、硼烷、碳硼烷、金属硼烷、金属碳硼烷和富勒烯等。由于其空间结构、电子结构复杂多变，因而具有十分独特的物理、化学性质。

原子簇基本上可以分为金属簇和非金属簇两大类。金属簇又分为含有配体的金属簇合物和不含配体的金属簇合物（即金属团簇）。此外，金属簇合物还可以按照配体类型分类（如羰基簇合物、含卤素配体簇、含硫族配体簇等）；按同核（含同种金属原子）和异核（含不同种金属原子）分类；按核数分类（如二核簇、三核簇等）；按结构类型分类（如分立簇、扩展簇）。金属簇最根本的结构特征是簇合物中存在金属-金属键，但目前有的文献把没有金属-金属键的多核配合物也列为金属簇合物。

非金属簇包括硼烷、碳硼烷及其衍生物、富勒烯等。目前研究表明，除硼、碳外，磷、硫、硒和碲等非金属元素也可形成原子簇化合物。

由于原子簇化合物具有多方面的应用前景，因而引起了人们的广泛关注。对其的研究涉及物理、化学、材料等许多学科，并取得了一系列研究成果。下面简要介绍几种典型簇合物的发展概况。

6.1　富勒烯及其性质

人们对碳的两种同素异构体（金刚石、石墨）的研究和应用由来已久。1985 年，C_{60} 的发现使人类对碳的认识进入了一个新阶段。它使我们看到了一个崭新的碳化学世界：从平面对称分子到球形高对称分子；从简单分子到超分子等，引起了各国科学家广泛关注。人们在该领域进行了大量的研究和探索。1990 年，科学家利用电弧法成功地大量合成了 C_{60}，这为富勒烯的深入研究奠定了基础。在此基础上，人们陆续发现了具有与 C_{60} 封闭笼状结构类似的 C_{70}、C_{74}、C_{76}、C_{78}、C_{80}、C_{82}、C_{240} 等，这些化合物通称为富勒烯。

6.1.1　C_{60} 的结构及欧拉定律

Kroto 等认为 C_{60} 的结构是由五边形和六边形构成的球形 32 面体，相当于截顶 20 面体，其 60 个碳原子处于截顶 20 面体的顶点（见图 6-1）。每个碳原子与周围 3 个碳原子以 σ 键相连，剩余的轨道形成 π 键，因此，C_{60} 中的这些碳原子是等价的，这在其 NMR 谱中得到了证实。C_{60} 中共有 60 个单键和 30 个双键，六边形和六边形公用边为双键（6/6），六边形和五边形公用边为单键（6/5）。单键键长为 0.145 5 nm（中子衍射测试结果），而双键键长为0.139 1 nm（中子衍射测试结果），因此，C_{60} 分



图 6-1　C_{60} 结构示意图

子的键长不完全相等，严格讲 C_{60} 并不是规则的截顶 20 面体。

由于富勒烯分子结构是由五边形和六边形构成的多面体，因此，应服从多面体 Euler 公式，即面数(F)、顶点数(V)和棱数(E)存在以下关系

$$F+V=E+2$$

由于该多面体只由五边形和六边形组成，每个 C 原子和相邻的 3 个 C 原子相连，并且每条棱和两个 C 原子相连，因此存在以下关系

$$3V=2E$$

$$2E=5F_5+6F_6$$

$$3V=5F_5+6F_6$$

由以上关系可知：$6(F_6+V-E)=F_5=12$

$$F_6=1/2V-10$$

由此可见，富勒烯分子中必须有 12 个五边形，且每增加两个碳原子则增加一个六边形。如两个五边形相连将导致富勒烯分子的球面曲率增大和更大的张力，所以五边形不互相连接有利于分子稳定，这就是所谓的分离五边形规则(IPR)。满足 IPR 的最小富勒烯分子是 C_{60}，其次是 C_{70}，所以目前还未合成出小于 C_{60} 和在 C_{60} 与 C_{70} 之间的富勒烯分子。

6.1.2　其他富勒烯分子的结构

除 C_{60} 外，人们还合成了一系列其他富勒烯分子，如 C_{70}、C_{74}、C_{76}、C_{78}、C_{80}、C_{82}、C_{240} 等。随着碳原子数的增加，富勒烯分子中的六边形数目不断增加，12 个五边形的排列方式也随之增多，因此导致高级富勒烯分子中存在同分异构体。在服从分离五边形规则的基础上，C_{60}、C_{70} 和 C_{76} 只有一种结构，其他高级富勒烯均有不同数目的同分异构体，其数目见表6－1。由于以目前技术手段分离高相对分子质量的富勒烯比较困难，目前对高级富勒烯分子的研究较少。

表 6－1　富勒烯分子的同分异构体数目

C_n	同分异构体数目	对　称　性
C_{60}	1	$\boldsymbol{I}_h$
C_{70}	1	$\boldsymbol{D}_{5h}$
C_{76}	1	$\boldsymbol{D}_2$
C_{78}	5	$\boldsymbol{D}_3$，$\boldsymbol{C}_{2v}$，$\boldsymbol{C}_{2v}$，$\boldsymbol{D}_{3h}$，$\boldsymbol{D}_{3h}$
C_{80}	7	$\boldsymbol{D}_{5d}$，$\boldsymbol{D}_2$，$\boldsymbol{C}_{2v}$，$\boldsymbol{D}_3$，$\boldsymbol{C}_{2v}$，$\boldsymbol{D}_{5h}$，$\boldsymbol{I}_h$
C_{82}	9	$\boldsymbol{C}_2$，$\boldsymbol{C}_s$，$\boldsymbol{C}_2$，$\boldsymbol{C}_s$，$\boldsymbol{C}_2$，$\boldsymbol{C}_s$，$\boldsymbol{C}_{3v}$，$\boldsymbol{C}_{3v}$，$\boldsymbol{C}_{2v}$
C_{84}	24	—
C_{86}	19	—
C_{88}	35	—

6.1.3　C_{60} 的制备

目前，最常用的大量生产 C_{60} 的方法是电弧法。石墨棒在氦气氛中放电，所产生的烟灰中含有 C_{60}、C_{70} 混合物，随实验条件的不同，产率为 7%～20%。此外，还可用苯作原料，在

火焰中不完全燃烧来制备富勒烯，其产率取决于燃烧室压力、碳氧比例、稀释气体种类等因素。最佳条件下，1 000 g 苯可得到 4 g C_{60}、C_{70} 混合物。其他还有高频加热法、等离子体法等，但是成本和产率都不能与电弧法相比。

然而，电弧法要求所使用的石墨为高质量、导电的石墨棒。并且，由于电弧中紫外光对富勒烯分子具有光裂解作用，这使得电弧法的产率较低。因而，为了将富勒烯分离需要使用大量的甲苯。这些因素导致了 C_{60} 的生产成本上升，限制了其在实际中的应用。为了降低 C_{60} 的生产成本，一些科研工作者试图利用太阳能使碳蒸发从而有效地合成 C_{60}。他们将太阳光（≥1 100 W/cm^2）聚焦在石墨靶上，将靶加热到 3 500 K 以上，控制蒸发和冷却环境，可以有效地制备 C_{60}，产率可达 20%。与电弧相比，太阳光中的紫外光含量非常低。因此，光裂解作用很弱，这大大提高了产率。产率的提高使溶剂的消耗降低，从而降低了成本。此外，该方法对石墨的要求较低，人们有可能利用较便宜的石墨甚至石墨粉来制备 C_{60}。因此，这是一个很有前途的制备方法。

6.1.4 C_{60}的衍生化及富勒烯金属包合物（EMF）

C_{60} 具有笼型结构和以下独特的电子结构：C_{60} 是全碳组成的分子，含有 30 个 6/6 双键和 60 个 6/5 单键；C_{60} 分子具有很大的表面张力，比石墨的稳定性差；C_{60} 分子容易被还原而不易被氧化，实验证明 C_{60} 可以被还原得到 1～6 个电子。

因此，C_{60} 可以和自由基、亲核试剂以及卡宾进行加成反应，也可以被氧化，还可以与过渡金属形成配合物。

1991 年，一些科学家报道了多种 La EMF 的制备。他们使用 M@C_{2n} 来表示 EMF，即原子 M 包含在@符号左边的富勒烯 C_{2n} 中。目前合成 EMF 的方法主要有激光法、电弧法和核反应法。能够与富勒烯形成包合物的金属元素几乎遍及元素周期表，这些金属可以与富勒烯形成单、双及三金属包合物，也可以形成杂原子包合物，表 6－2 列出了目前得到的一些纯 EMF。

表 6－2　已制备的纯金属包合物

金属	单金属包合物	双金属包合物	三金属包合物	杂原子包合物
Li	Li@C_{60}			
Ca	Ca@C_{72}			
	Ca@C_{74}			
	Ca@C_{80}			
	Ca@C_{82}（Ⅰ～Ⅳ）			
	Ca@C_{84}（Ⅰ，Ⅱ）			
Sr	Sr@C_{80}			
	Sr@C_{82}			
	Sr@C_{84}			
Ba	Ba@C_{80}			
	Ba@C_{82}			
	Ba@C_{84}			

续　表

金属	单金属包合物	双金属包合物	三金属包合物	杂原子包合物
Sc	$Sc@C_{82}$	$Sc_2@C_{74}$	$Sc_3@C_{82}$	$Sc_3N@C_{80}$
		$Sc_2@C_{82}$（Ⅰ，Ⅱ）		
		$Sc_2@C_{84}$		
		$Sc_2@C_{86}$（Ⅰ，Ⅱ）		
Y	$Y@C_{82}$			
La	$La@C_{82}$	$La_2@C_{72}$		
	$La@C_{90}$	$La_2@C_{80}$		
Ce	$Ce@C_{82}$	$Ce_2@C_{80}$		
Pr	$Pr@C_{82}$	$Pr_2@C_{80}$		
Nd	$Nd@C_{82}$			
Eu	$Eu@C_{60}$			
	$Eu@C_{74}$			
	$Eu@C_{82}$			
Gd	$Gd@C_{82}$			
Tb	$Tb@C_{82}$			
Dy	$Dy@C_{82}$			
Ho	$Ho@C_{82}$	$Ho_2@C_{82}$	$Ho_3@C_{82}$	$HoTm@C_{82}$（Ⅰ，Ⅱ，Ⅲ）
Er	$Er@C_{82}$	$Er_2@C_{82}$		
Tm	$Tm@C_{82}$	$Tm_2@C_{82}$		
		（Ⅰ，Ⅱ，Ⅲ，Ⅳ，Ⅴ）		
Yb	$Yb@C_{82}$			
Lu	$Lu@C_{82}$			
Hf	$Hf@C_{84}$	$Hf_2@C_{80}$		

EMF的电离势较小，而电子亲和能较大，因此，EMF既可以作为较强的电子给体，也可以作为较强的电子受体。它是较一种活泼的化学反应试剂。与空心富勒烯相比，EMF具有更高的反应活性，例如，EMF不仅可以进行光加成反应，还可以进行热加成反应，而空心富勒烯则只能进行光加成反应。但由于EMF分离困难，关于其化学修饰方面的报道目前仍然较少。

6.1.5　C_{60}及其衍生物的应用

C_{60}分子具有纳米尺度的、规则的球形结构，其电子、光学和机械性能非常独特，是性能良好的电子受体。因此，C_{60}及其衍生物作为功能块被广泛用于功能有序组装膜的构筑、太

阳能电池材料、光限幅材料、非线型光学材料、光开关、液晶材料、半导体电子性质的调制以及纳米结构的构筑等领域。其中，C_{60}及其衍生物在太阳能电池材料、光限幅材料以及非线型光学材料方面的应用更引人注目，科学工作者在上述领域进行了深入研究，取得了大量研究成果。

1. C_{60}及其衍生物在太阳能电池材料方面的应用

作为性能优良的电子受体，C_{60}及其衍生物有可能在能量转化和能量储存材料方面得到广泛应用。为此，人们利用其与有机染料、聚合物等构筑了一系列给体-受体体系，并探讨了这些体系在太阳能电池材料方面的应用。这些体系主要通过以下途径构筑：C_{60}与电子给体化合物反应，生成电子给体修饰的 C_{60} 衍生物，如 C_{60}-卟啉衍生物、C_{60}-偶氮化合物（见图 6-2）；C_{60}分散在聚合物中形成 C_{60}-聚合物复合材料；C_{60}作为聚合物单体与其他单体共聚，生成 C_{60} 排列规则的共聚物或与聚合物链反应，形成 C_{60} 功能化的聚合物；C_{60}作为核，构筑功能枝状分子或者 C_{60} 与枝状分子直接复合，形成超分子光电池；C_{60} 与低聚共轭聚合物结合，合成低聚共轭聚合物修饰的 C_{60} 衍生物等。其中，卟啉与 C_{60} 形成的电子给体-受体体系可以作为太阳能转化的模型以及光合作用的模拟体系，因而引起了人们的广泛兴趣。下面以卟啉与 C_{60} 形成的电子给体-受体体系为例，对 C_{60} 及其衍生物在太阳能电池材料方面的应用进行简要介绍。

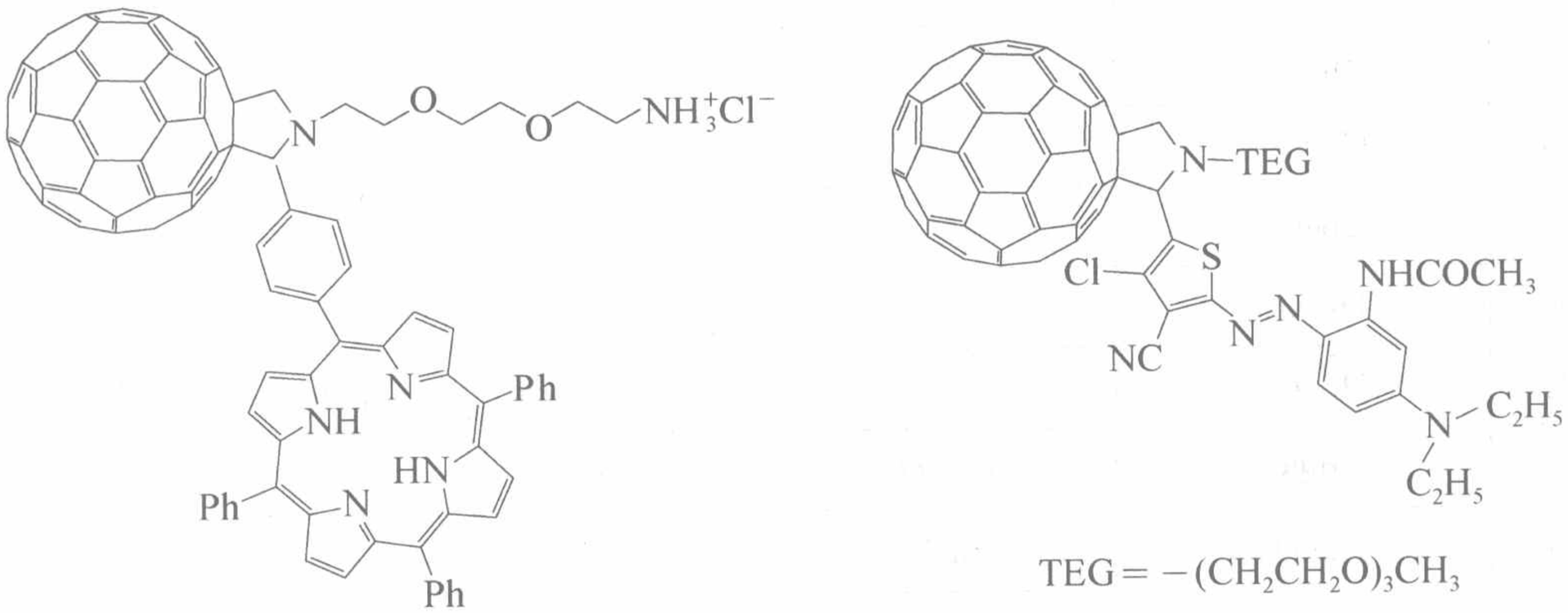


图 6-2　C_{60}-电子给体体系

一般来说，有机太阳能电池的能量转化效率都比较低。为了克服这个缺陷，人们进一步构造了染料敏化电池和体相异质结太阳能电池。体相异质结太阳能电池是由互相交叉、连续的电子给体（如共轭聚合物、卟啉）和电子受体（如 C_{60}）层构成。在这个体系中，光诱导的电荷分离速率超快，电荷分离态稳定（80 K 时寿命可达几毫秒）且量子效率接近百分之百。因而，为有机太阳能电池的使用开辟了新途径。近年来，科学家在这个领域做了大量工作，其研究主要集中在以下几个方面。

1）金属卟啉-C_{60}的复合体系

目前，利用金属卟啉-C_{60}之间的强 $\pi-\pi$ 相互作用，人们已得到了 Mn、Co、Ni、Cu、Zn、Fe 卟啉与 C_{60} 的超分子结构，如 Co 卟啉与 C_{60} 形成的超分子链（见图 6-3）。当光照射时，这些体系会发生分子间的电荷转移

$$ZnP^- + C_{60} \longrightarrow ZnP + C_{60}^-$$

因此，可将该类体系应用于光能转换方面。

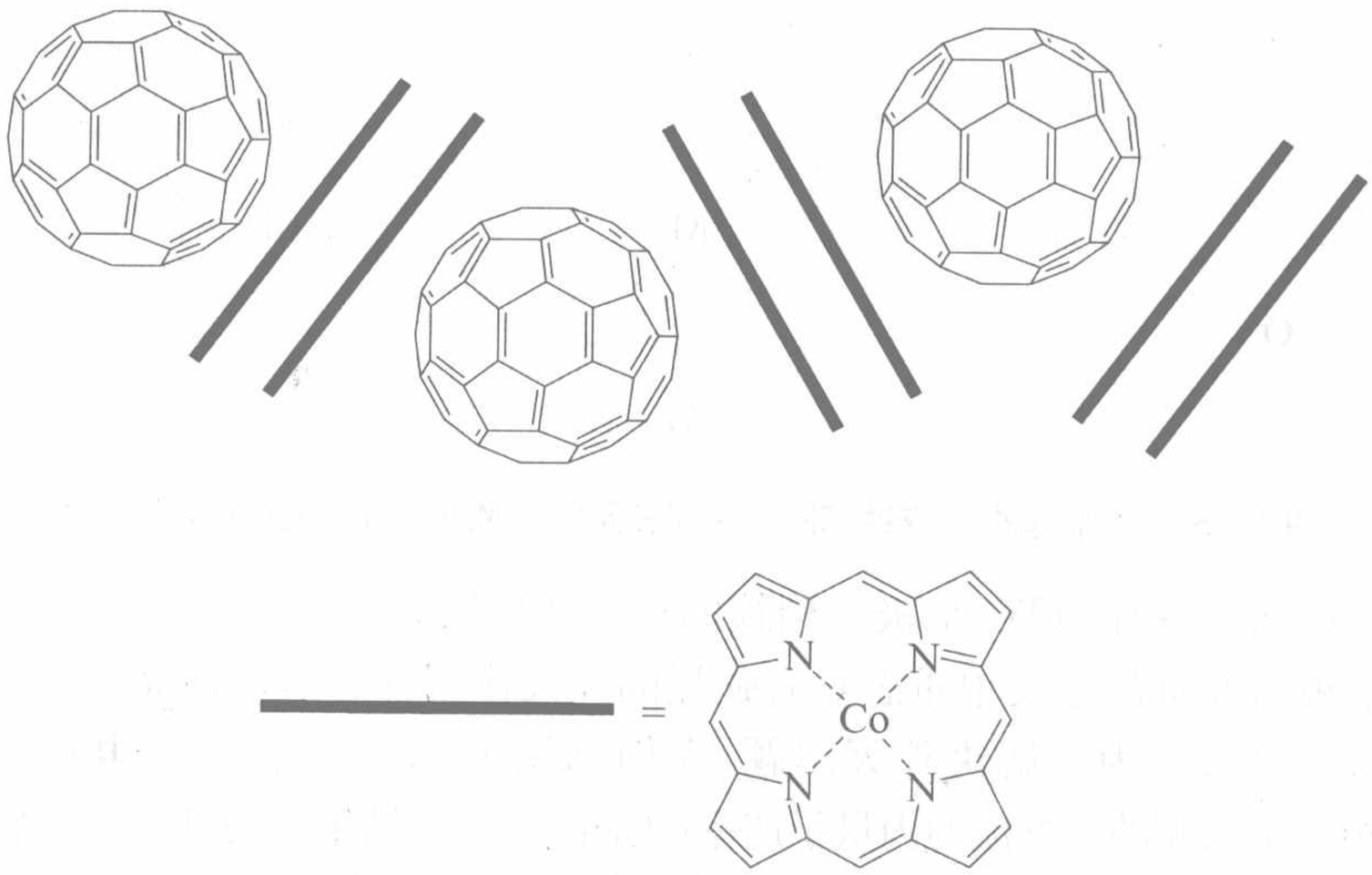


图 6-3　Co 卟啉与 C_{60} 形成的超分子链

2）卟啉-C_{60}衍生物在金电极上构筑的自组装单层膜

通过自组装方法，可将含巯基的卟啉-C_{60}衍生物组装在金电极上形成紧密堆积的有序单层膜(见图 6-4)。该电极可以作为工作电极，与 Pt 电极组成光电化学器件。实验结果表明，该器件的光电流的内量子产率为 0.5%。与不含 C_{60} 的卟啉体系相比，其光电流密度增强了 5 倍。这说明 C_{60} 在电荷转移过程中是一个性能优良的媒质。

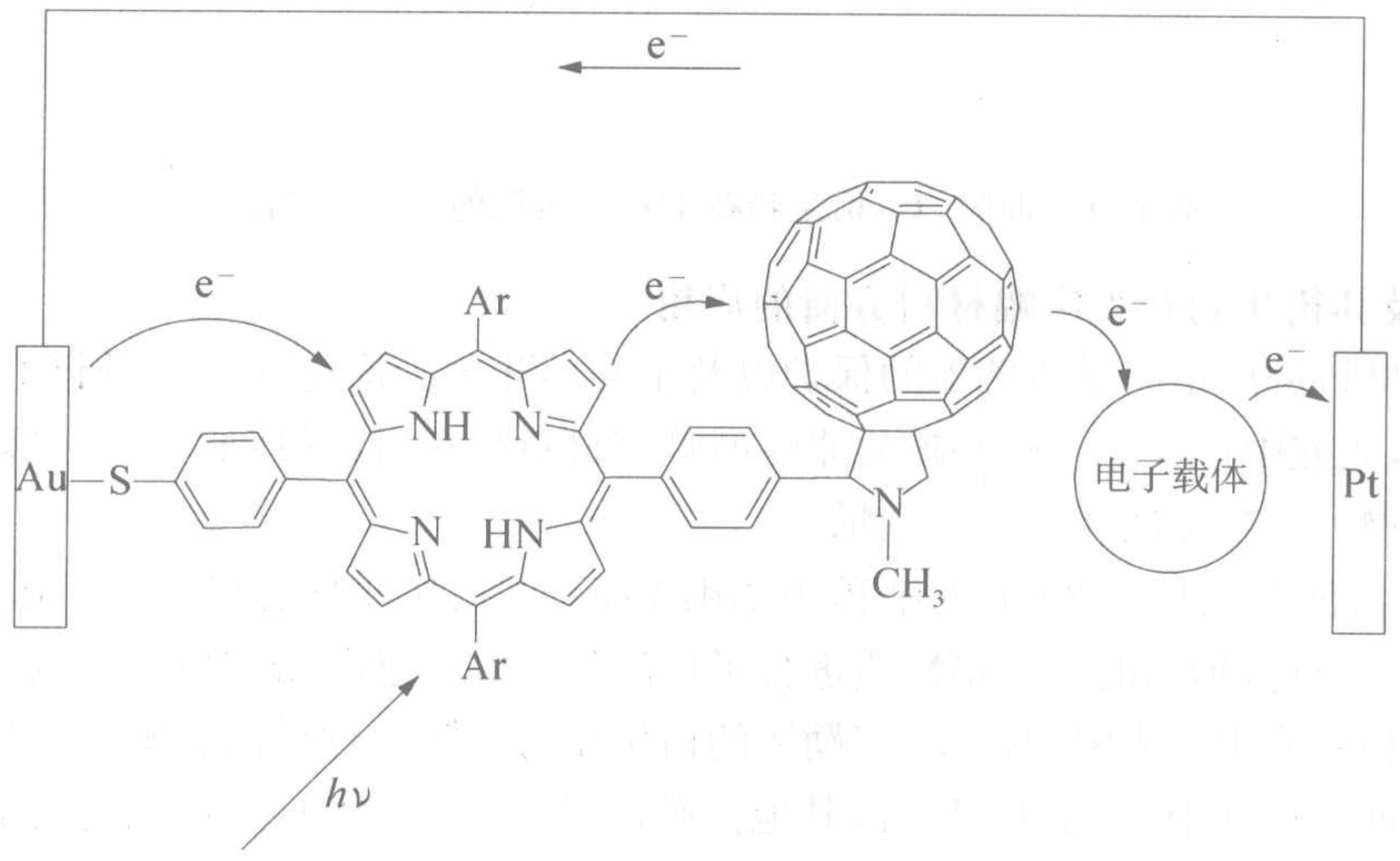


图 6-4　含巯基的卟啉-C_{60}衍生物所构筑的光电化学器件

3）与卟啉-C_{60}连接的三元衍生物在金电极上构筑的自组装单层膜

为了提高能量转换效率，人们在金电极上构筑了含巯基的二茂铁-卟啉-C_{60}三元衍生物的自组装单层膜，并将其作为工作电极，与 Pt 电极组成光电化学器件(见图 6-5)。在最佳条件下，这个体系的光电流的内量子产率可达 20%～25%。其中，卟啉是产生光电流的主要光活性基团。

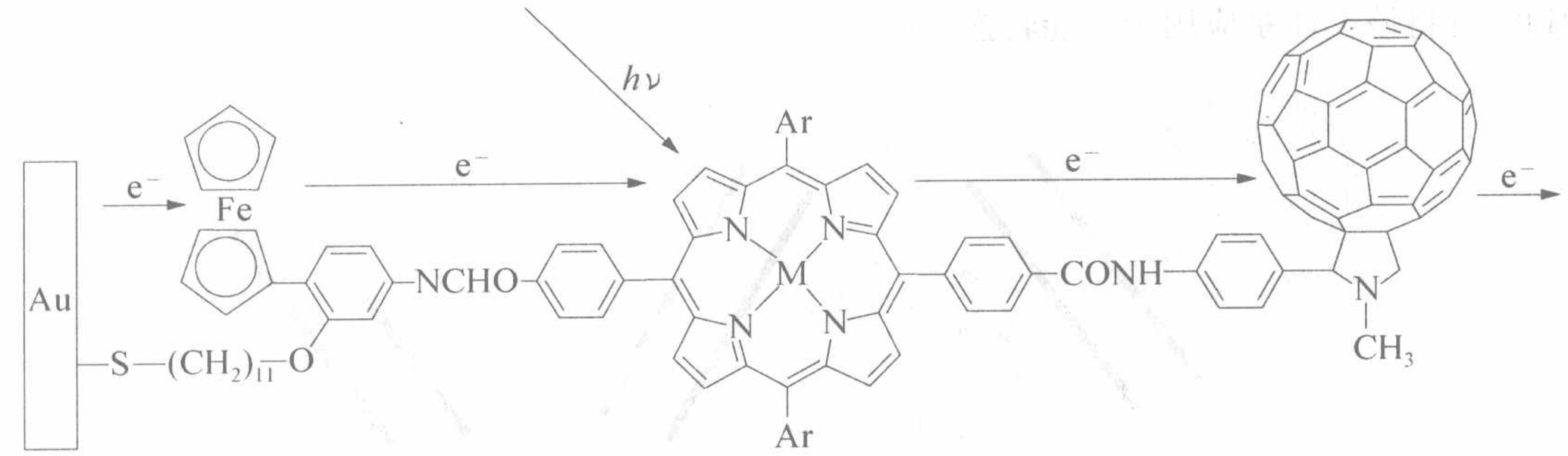


图 6-5　含巯基的二茂铁-卟啉-C_{60}三元衍生物所构筑的光电化学器件

4）卟啉-C_{60}衍生物在 ITO 电极上构筑的自组装单层膜

由于金电极对卟啉的激发单重态具有强烈的猝灭作用，因此，使体系的电荷分离量子产率不能达到百分之百。为了解决猝灭问题，人们利用 ITO 电极代替金电极，考察了卟啉-C_{60}衍生物自组装单层膜的光电流的内量子产率(见图 6-6)。结果表明，ITO 电极上的自组装体系的内量子产率比金电极上的高 280 倍。在最佳条件下，这个体系的光电流的内量子产率可达 6.4%。

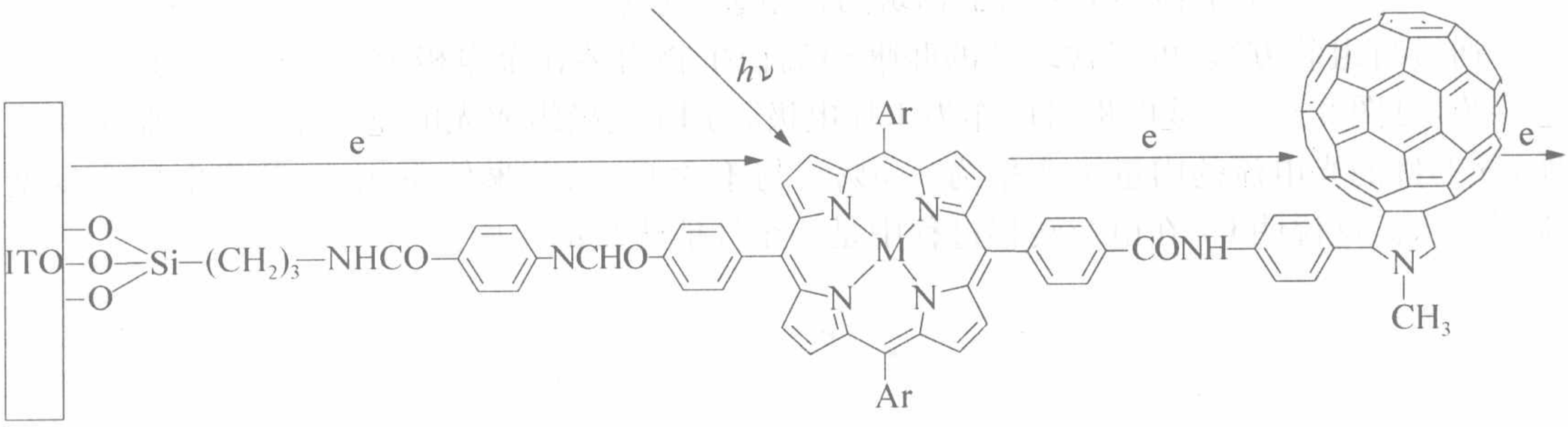


图 6-6　卟啉-C_{60}衍生物在 ITO 上构筑的光电化学器件

2. C_{60}及其衍生物在光限幅材料方面的应用

光限幅材料可用于光学传感器的保护以及全光学开关的构建，因此，引起了人们的极大关注。目前，研究中比较令人感兴趣的非线型吸收材料是有机染料(如金属卟啉和酞菁)、混合金属配合物和混合金属簇以及富勒烯。

C_{60}甲苯溶液对波长 532 nm 的纳秒级 Nd:YAG 激光脉冲具有优异的光限幅性质。在此基础上，人们对富勒烯的光限幅性质进行了广泛的研究。这些研究可以分为三类：富勒烯在不同环境和介质中的光限幅性质；富勒烯的衍生化对光限幅性质的影响；富勒烯光限幅性质的产生机理。这其中，除了C_{60}以外，其他富勒烯(如C_{70}、C_{76}、C_{78}及C_{84}等)的光限幅性质也被广泛研究。

1）不同环境中的富勒烯光限幅性质

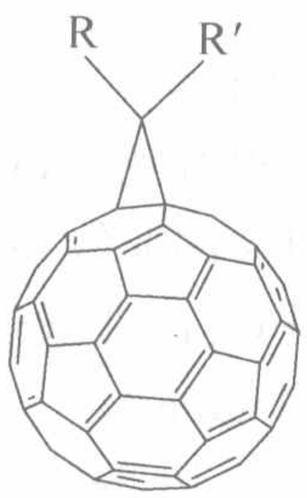
对C_{60}在不同波长下和不同溶剂中的光限幅性质的研究表明，不同波长下的光限幅性质不同，其中在远红外波长范围内，其光限幅性质最好。而当溶剂变化时，其光限幅性质变化不大。但当溶剂具有电子给体性质时，则溶剂对C_{60}光限幅性质具有较大影响，如 *N*,*N*-二甲基苯胺(DMA)可使C_{60}的光限幅性减弱。

当C_{60}被分散在固体基质中时，仍可保持较好的光限幅性质。利用这个特性，可以将C_{60}

分散在凝胶中，制得覆盖波长较宽的光限幅材料。但一般来说，分散在固体基质中的 C_{60} 的光限幅性质要比 C_{60} 溶液的光限幅性质差。

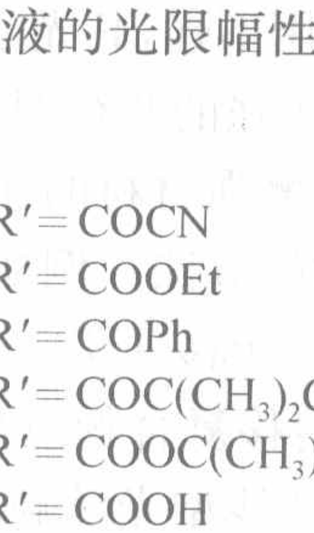
2）富勒烯衍生物和聚合物的光限幅性质

为提高 C_{60} 的光限幅性质，人们考察了大量的富勒烯衍生物和聚合物的光限幅性质。与母体 C_{60} 相比，通过 C_{60} 的衍生化一般可使其具有更好的溶解性。因而，对于含有 C_{60} 的溶胶-凝胶玻璃的制备来说，C_{60} 衍生物更容易分散进入溶胶-凝胶玻璃中。最近，人们考察了一系列单功能基的 C_{60} 衍生物和 C_{60} 二聚体的光限幅性质（见图 6-7）。有趣的是，这些 C_{60} 衍生物的光限幅性质不仅几乎一致，而且和室温下的 C_{60} 溶液的光限幅性质也基本相当。但 C_{60} 二聚体是个例外，其光限幅性质要比 C_{60} 溶液的光限幅性质差得多。



$R=H, R'=COCN$
$R=H, R'=COOEt$
$R=H, R'=COPh$
$R=H, R'=COC(CH_3)_2CH_2COOEt$
$R=H, R'=COOC(CH_3)_3$
$R=H, R'=COOH$
$R=H, R'=CONEt_2$
$R=R'=COOEt$
$R=R'=COOH$





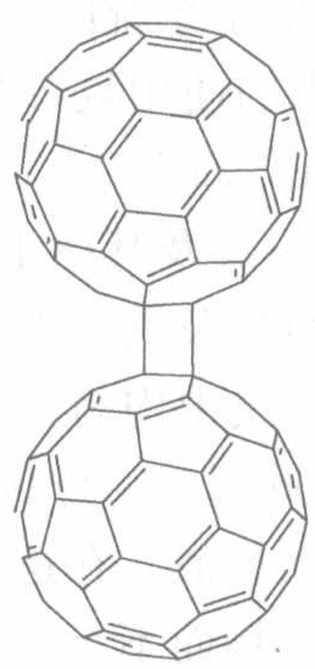


图 6-7　一些单功能基的 C_{60} 衍生物和 C_{60} 二聚体

C_{60} 聚合物与简单的 C_{60} 衍生物相比，由于聚合作用，其光限幅性质的改变要比 C_{60} 衍生物的大得多。一些含有芳香基团和氯的 C_{60} 聚合物（见图 6-8）对 532 nm 的 8 ns 激光脉冲的限幅作用要比母体 C_{60} 有效。但聚合物的光限幅性质与制备聚合物的方法和实验条件有关，有时 C_{60} 聚合物的光限幅性质要比母体 C_{60} 和单功能基的 C_{60} 衍生物要差。由上述结果可以看出，到目前为止，与 C_{60} 衍生物和聚合物相比，母体 C_{60} 的光限幅性质是最好的。

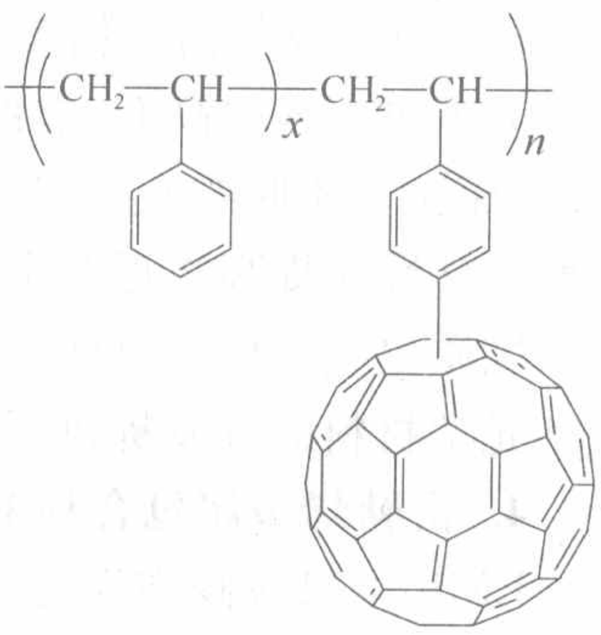


图 6-8　含有芳香基团的 C_{60} 聚合物

3. C_{60} 及其衍生物在非线型光学材料方面的应用

具有非线型光学（NLO）性质的有机材料（如含有共轭 π 电子的分子和聚合物）是目前光学材料领域的研究热点之一。该领域的最新进展是在掺杂有光学活性的有机分子的固态复合材料的制备方面取得的。C_{60} 是一个具有三维离域 π 电子的高度对称分子，具有良好的非

线型光学性质，在非线型光学研究领域是一个备受关注的材料。因此，C_{60}及其衍生物被广泛用于制备固态非线型光学复合材料。

1）复合C_{60}及其衍生物的固态材料

制备该类材料的最简单的方法是将聚合物和C_{60}及其衍生物在同一个溶剂中混合，或者将C_{60}作为单体与其他单体进行共聚反应。此外，采用溶胶-凝胶方法，可制备含有C_{60}及其衍生物的陶瓷材料，这种材料具有优良的非线型光学性质。也可以利用注入法或扩散法将C_{60}及其衍生物负载在多孔基质（如凝胶）中。所选择的基质对材料的光学性质影响很大。在一些材料中，基质与C_{60}及其衍生物相互作用增强了各自的光学性质；而在另外一些材料中，基质与C_{60}及其衍生物之间相互作用不强，其光学性质与上面的材料完全不同。

2）基质与C_{60}及其衍生物相互作用强的非线型光学材料

对材料的电子结构进行修饰可以增强材料的非线型光学响应。对于C_{60}及其衍生物来说，构筑电子给体-受体体系是最常用的方法。例如，含C_{60}的聚合物中，具有给体性质的聚合物链和C_{60}之间会发生分子内的电荷转移（CT），这增强了C_{60}的非线型光学响应。此外，将C_{60}掺杂进聚合物基质中形成电子转移复合物，也可以增强C_{60}的非线型光学响应。与纯C_{60}相比，利用这种方法可以使其三阶非线型光学响应增强一个数量级。

在制备固态材料过程中，C_{60}及其衍生物会形成分子数小于10的簇和聚集体。这种聚集体的形成降低了系统间的三重态杂交效率，因而，减弱了材料的非线型光学响应。为了克服这个缺陷，人们使用复合基质代替单一基质制备固态非线型光学材料，如在基质中加入有机分子和$TiCl_4$、$SiCl_4$、$Ti(O^tBu)_4$等Lewis酸。

3）基质与C_{60}及其衍生物之间相互作用不强的非线型光学材料

为了消除C_{60}及其衍生物聚集对非线型光学响应的影响，还可以利用C_{60}与基质弱相互作用，使其在基质中均匀分散，相互之间的作用较小，从而可以认为是C_{60}分子在基质中是处于分离状态。同时，C_{60}与基质弱相互作用又是可以忽略的。因此，这些材料的光学性质一般与C_{60}溶液态类似。在这个过程中，为了提高材料的质量和得到C_{60}含量比较大的材料，一般使用C_{60}衍生物而不是母体C_{60}。

这类材料主要包括C_{60}及其衍生物掺杂的聚合物，如以poly(methyl methacrylate)（聚甲基丙烯酸甲酯）、poly-bicyanovinylpyridine（二氰基乙烯基吡啶）、polysilanes（聚硅烷）为基质的材料；C_{60}及其衍生物掺杂的凝胶，如以使用TMOS制备的凝胶为基质的材料。

为了更大地提高C_{60}非线型光学材料的性能，人们除了研究上述固态复合材料的制备外，还探讨了还原的C_{60}衍生物的非线型光学性质。研究进展表明，还原C_{60}可以使其二阶非线型光学性质提高将近两个数量级。近来，人们进一步发现还原的C_{60}衍生物的三阶非线型光学性质也大大优于母体C_{60}，其三阶非线型光学响应提高了三个数量级。这为今后新型非线型光学材料的开发提供了广阔的前景。

4. 富勒烯金属包合物EMF在医学上的应用

EMF可以被修饰为可溶性分子，且笼中的金属原子在溶液中不会发生离解。进一步的生物实验证明，EMF没有毒性，并可从小白鼠体内完全排出。因此，其有可能在医学上得到应用。目前的应用研究主要集中于诊断、用放射性药物治疗以及核磁共振对比剂两个方面。其中，在核磁共振对比剂方面，已取得接近临床的成果。

由于溶解性的原因，以往的医学研究一般使用的是$Gd@C_{82}$，但其产率较低，需要进行多步的HPLC分离才能得到纯净的样品。这限制了它在医学上的广泛应用。而产率较高的

$Gd@C_{60}$由于溶解性较差，没有得到深入的研究。为了能使 EMF 广泛应用，最近人们对$Gd@C_{60}$进行了衍生化，制得了水溶性的 $Gd@C_{60}$衍生物。体内的 MRI 检测和体内分布数据表明，对于同一动物，$Gd@C_{60}$衍生物在体内的行为与目前已商业化的含 Gd 配合物的 MRI 对比剂相似。注射后，$Gd@C_{60}$衍生物很快地被富集在肾脏。核磁共振成像实验证明其效果与目前商用 MRI 对比剂相当。这个研究为降低 EMF 药物成本提供了可能性，具有良好的应用前景。

6.2　过渡金属簇合物

过渡金属簇最根本的结构特征是簇合物中存在金属-金属键。对于其形成，有两个基本规律。第一，当金属原子氧化数较低时，金属-金属容易成键。例如，在羰基金属簇合物中，金属的氧化数一般为零甚至是负值。当金属表观氧化数为+5 或更高时就很少发现有金属-金属键生成。这可能是由于高电荷引起轨道收缩，使得高氧化数金属之间的轨道重叠太小以至于不能有效成键。第二，元素周期表中同一族元素之间，重元素的成键倾向通常较大。大部分金属簇合物都符合上述规律，但需要指出的是，也有许多例外情况。

簇合物中的金属-金属之间的距离特别短，远小于相应金属键的长度，如 $Re_2Cl_8^{2-}$，其中的 Re—Re 距离很短，且小于金属铼中的 Re—Re 键长。这表明金属之间存在强相互作用。为解释这个现象，F. A. Cotton 提出了四重键理论，即铼原子的键轴为 z 轴，两个铼原子除形成 σ 键外，还有其 d_{xz} 和 d_{yz} 轨道形成的两个 π 键，以及 d_{xy} 轨道重叠形成的 δ 键，两个铼原子之间共形成四个金属键。这类四重键短而强，使得 Re—Re 之间距离缩短。实验结果表明，金属之间除可以形成四重键，还可以形成三重键和双重键。此外，金属之间的相互作用也可以是弱相互作用甚至是排斥。如 $Re_2Cl_8^{2-}$ 中的 Re—Re 间存在一个很强的四重键，而 $Cu(O_2CCH_3)_4(H_2O)_2$ 中的 Cu—Cu 之间只存在铜原子未成对电子的弱耦合作用。

金属簇中，金属和配体间存在三种常见的键合方式：端式、桥式、帽式。

端式：配体通过一条直线或近似直线的 M－A－R(A－R 为配体)单元，端式连接于一个金属原子。

桥式：双重桥联于两个金属原子之间，配位分子轴和 M-M 轴互相垂直或基本垂直。

帽式：多重桥联于几个金属原子之间，配位分子轴垂直于或接近垂直于金属原子所在平面。

研究结果表明，绝大部分过渡金属元素都可与配体结合，形成簇合物。目前所报道的过渡金属原子簇大致可分同核簇和异核簇两类，下面代表性地概述其组成、结构和性质。

6.2.1　等瓣相似原理

等瓣相似原理是 R. Hoffmann 在他的 Nobel 获奖演说中提出来的。该原理适用范围广，在有机化学和无机化学间架起了一座桥梁，有力地推动了金属有机化学和原子簇化学的发展，使上述学科进入了一个理性设计的新阶段。

CH_3、CH_2、CH 是构成有机分子的基本碎片，而 ML_n(M 为金属，L 为配体，n 为配体数)则是构成金属簇合物的基本碎片。Hoffmann 等人利用推广的 Hückel 分子轨道法对大量的 ML_n 碎片进行了理论计算，得到了有关碎片前线分子轨道的大量信息。从中他们发现，尽管有机碎片 CH_3、CH_2、CH 与无机碎片 ML_n 截然不同，但它们的前线轨道即最高占据轨道(HOMO)和最低空轨道(LOMO)具有相似性(见图 6－9)。

Hoffmann 将这些电荷数、对称性、轨道形状和前线轨道能量相近的分子碎片称为等瓣

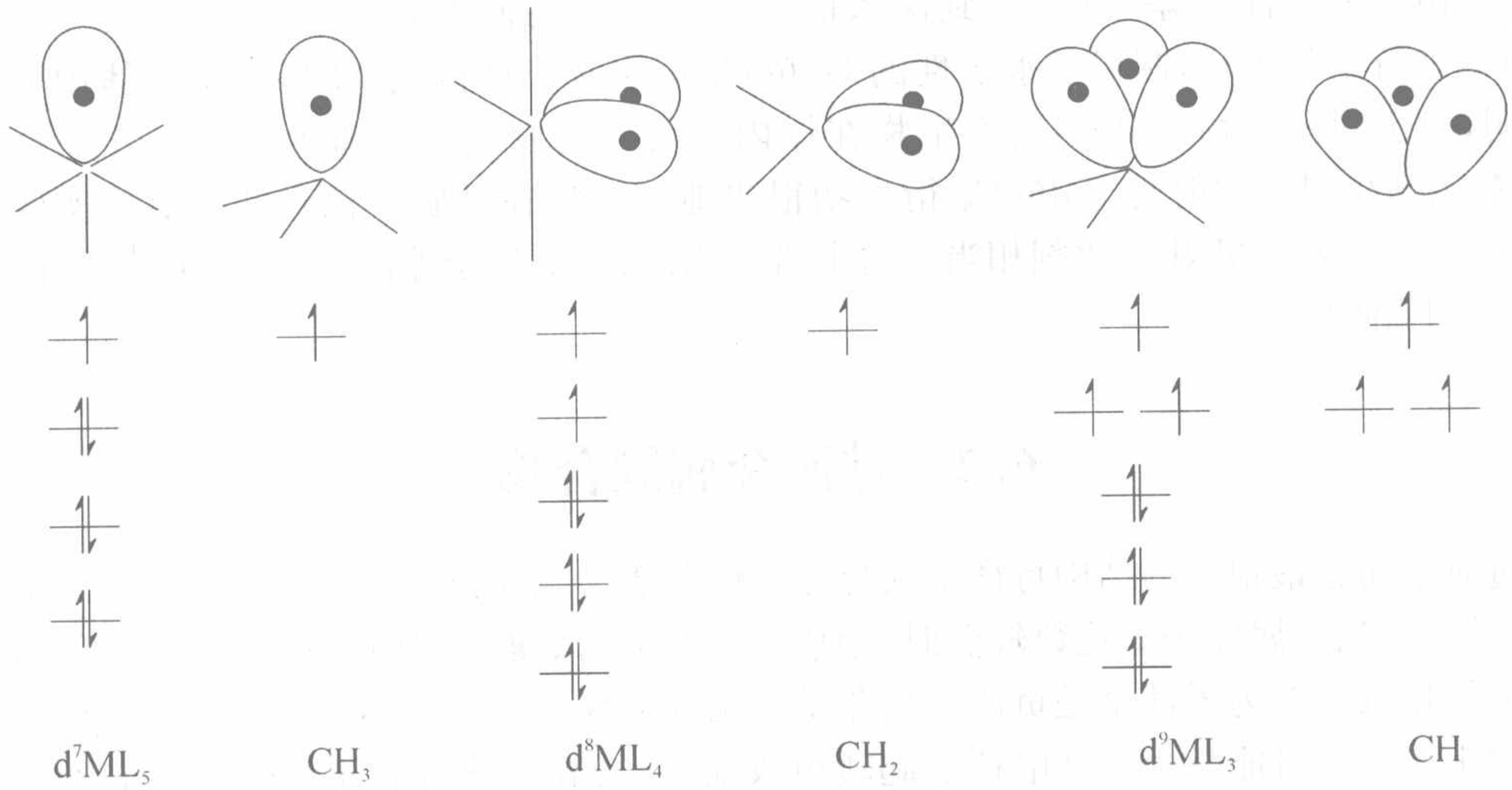


图 6-9　d^7ML_3/CH_3，d^8ML_4/CH_2 及 d^9ML_3/CH 的前线轨道

碎片。等瓣相似指的是碎片所具有的前线轨道在数目、对称性、能量、形状及所含电子数上的相似性。

按照等瓣相似原理，一般可将两个等瓣的分子碎片互换，而得到一个具有等同结构的稳定分子。例如，$Mn(CO)_5$ 与 CH_3 是等瓣碎片，它们不仅可以自身结合生成 $CH_3—CH_3$ 和 $(CO)_5Mn—Mn(CO)_5$，还可以互换生成 $CH_3—Mn(CO)_5$。

近年来，等瓣相似原理已被广泛地应用于原子簇化合物的设计与合成。人们已发现了一系列等瓣试剂和等瓣反应，并利用它们合成了许多性质独特的金属簇合物，如 $FeCo_2(CO)_9(\mu_3-E)$（E=S，Se）和 $\eta^5-RC_5H_4M(CO)_3Na$（M=Mo，W）发生等瓣反应，生成 $\eta^5-RC_5H_4M(CO)_2FeCo(CO)_6(\mu_3-E)$。在此基础上，科技工作者进一步发现了一种桥联双等瓣试剂，它可以与两分子底物发生等瓣置换反应，生成新型桥联原子簇化合物（见图 6-10）。

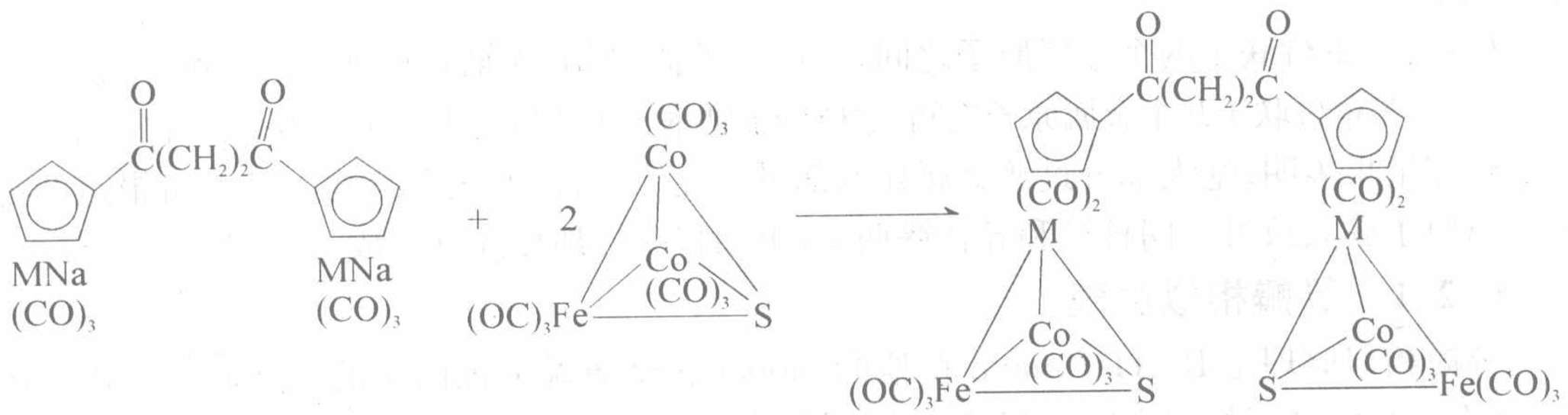


图 6-10　桥联双等瓣试剂反应示意图

6.2.2　铜、银、金原子簇

铜、银和金属于ⅠB族，其外层电子为 $nd^{10}(n+1)s^2$，可与很多中性、阴离子配体结合形成原子簇合物。由于它们的簇合物具有良好的光物理、光化学性质，因而得到了人们的广泛关注。到目前为止，科研工作者合成了种类繁多的铜、银、金原子簇，其中报道得比较多的是核数为 3、4、6 的原子簇化合物，如已合成了铜的三原子簇$[Cu_3(\mu-dppm)_3(\mu_3-\eta^1C\equiv C-$苯并-15-冠-5$)_2]PF_6$，报道了铜、银六原子簇$[Cu_6(mtc)_6]$、$[Ag_6(mtc)_6]$，合成了金的四

原子簇[$Au_4(P_2S_6)(PPh_3)_4$]。所使用的配体包括含羰基配体，如 CO；含炔基配体，如 p-$HC{\equiv}CC_6H_4OMe$；含卤素配体，如 Cl、Br、I；含硫族配体，如硫醇；含磷配体，如 $Ph_2P(CH_2)_3Ph_2P$；含氮配体，如吡啶等。

该族元素的原子簇合物结构花样繁多，即使核数相同，其空间几何构型也表现出很大的差异。下面对其常见空间构型作一简单介绍(见图 6-11)。

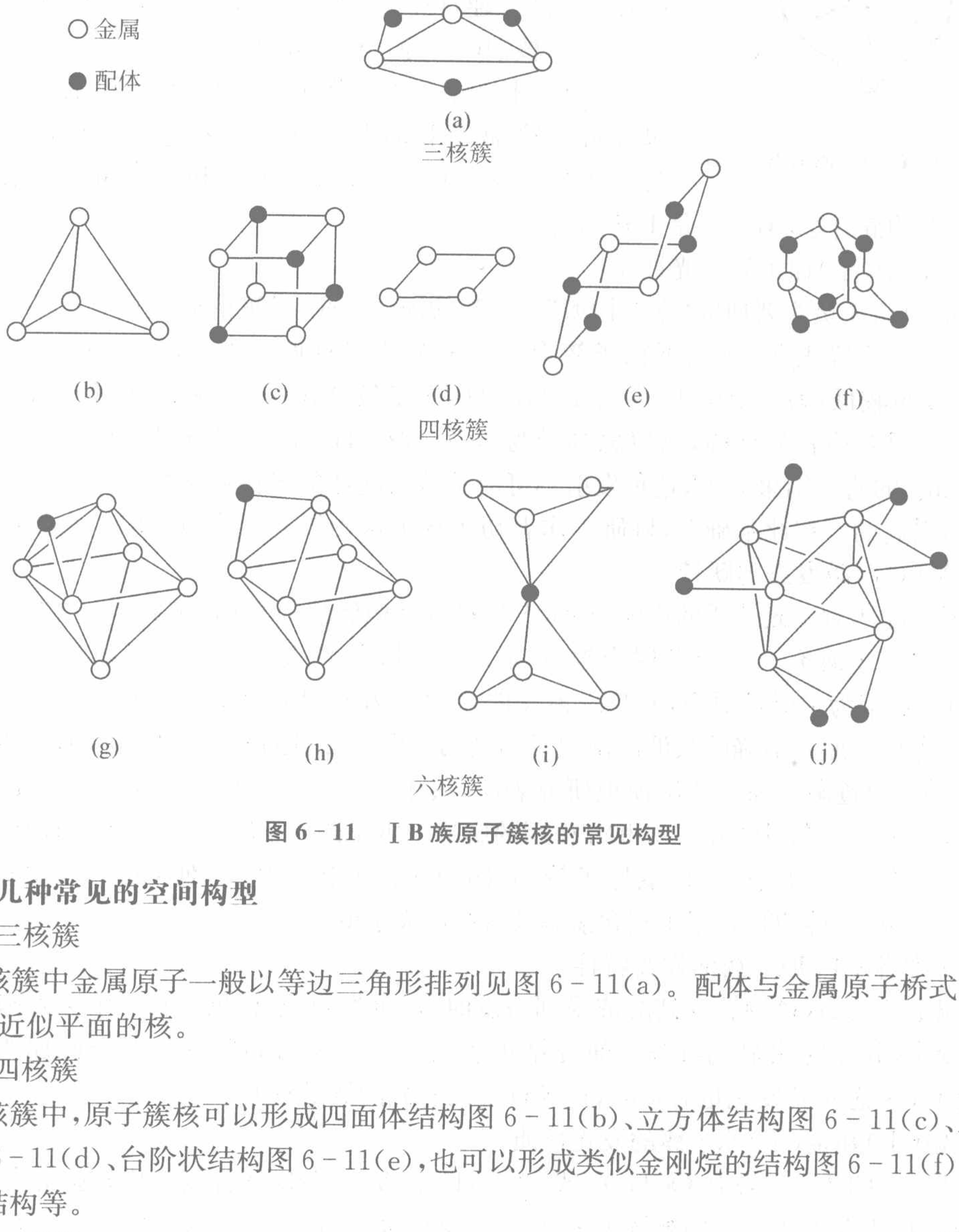


图 6-11　ⅠB 族原子簇核的常见构型

1. 几种常见的空间构型

1）三核簇

三核簇中金属原子一般以等边三角形排列见图 6-11(a)。配体与金属原子桥式相互作用，形成近似平面的核。

2）四核簇

四核簇中，原子簇核可以形成四面体结构图 6-11(b)、立方体结构图 6-11(c)、正方形结构图 6-11(d)、台阶状结构图 6-11(e)，也可以形成类似金刚烷的结构图 6-11(f)以及一些变形结构等。

3）六核簇

六核簇中，原子簇核的空间构型有正八面体结构图 6-11(g，h)、哑铃形结构图 6-11(i)、蝴蝶形结构图 6-11(j)以及一些变形结构等。其中正八面体结构分为两类，一类配体与金属原子以桥式键合相互作用图 6-11(h)，一类配体以帽式键合与金属相互作用图 6-11(g)。

此外，该族原子簇还可以作为结构单元，形成更为复杂的原子簇超结构。如以合适的分子相互连接，形成线型或螺旋形原子簇链，通过自组装技术组装为二维有序膜或三维网状结构。

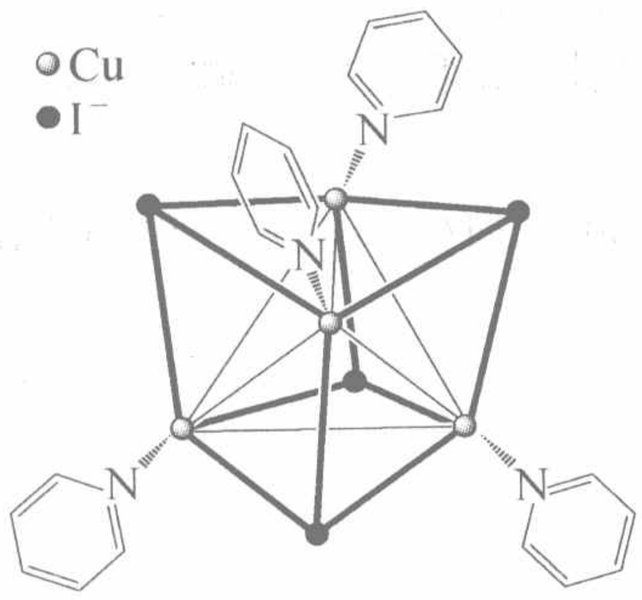


图 6-12　$Cu_4I_4(Py)_4$ 的结构

2. 光物理、光化学性质

该族元素的原子簇合物具有良好的光物理、光化学性质，初期的研究集中在亚铜的碘簇合物，如 $Cu_4I_4(Py)_4$（见图 6-12）。研究结果表明，这类簇合物具有“热致变色”性能，即其发光颜色随着温度的变化而变化。因此，引起了科研工作者的广泛兴趣，他们在这方面进行了大量的研究。

1）三核铜（Ⅰ）原子簇发光性质

关于三核铜簇发光性质的研究相对较少，最近的实验结果表明，该类簇合物激发后可产生 $\lambda>350$ nm 的长寿命荧光。其发光态为 Cu_3 中心的 d-s 态和配体向金属电荷转移（LMCT）态的混合态，但主要是 LMCT 态。

2）四核铜（Ⅰ）原子簇发光性质

早期，科研人员主要研究“立方构型”原子簇的固体发光，最近的研究重点已转移到其溶液发光行为。研究表明，室温下该类簇合物发光光谱呈现两个发光峰，一个位于 690 nm（LE）处，能量较低；另一个位于 490 nm（HE）处，能量较高；690 nm 处发光峰相对较强。当温度降低时，LE 带首先红移，然后急剧变为蓝色，同时 HE 带变强，这导致了“热致变色”。Regensburg 的研究结果显示，这种发射不可能是涉及配体的未饱和 π 轨道的电荷转移激发态跃迁所引起的。在此基础上，科研工作者初步认为这种发光行为应归因于金属向配体电荷转移（MLCT）激发态的跃迁。

为了解配体对发光性质的影响，科研人员对具有相似结构的 $Cu_4X_4L_4$（X=Cl、Br、I，L 为 dpmp）进行了研究。人们发现当温度为 77 K 时，发光光谱显示卤素向配体电荷转移（XLCT）发射带为主要发射峰，并且发射光能量顺序为 I>Br>Cl。当温度升高时，含溴和碘簇的发光谱在原发射峰的长波区出现了归属为簇中心发射的一个肩峰。并且随着温度的升高，峰强度也逐渐增强。理论模拟研究表明，簇中心发射与簇中 Cu—Cu 相互作用有关，而 XLCT 发射不受簇中 Cu—Cu 相互作用的影响。由于碘原子较大，因此铜四面体核较小，使金属轨道有较大的交叠。而氯原子较小，因而铜四面体核较大，使 Cu—Cu 相互作用变弱。所以当温度升高时，观察不到含氯簇的簇中心发射峰。

3）六核铜（Ⅰ）原子簇的发光特性

室温下，固态六核铜簇及其溶液受到激发时，均可发出较强的红光。当温度下降时，其发射峰变窄，并伴随明显的红移。研究结果表明，对于六核铜簇，发光态应归属为 LMCT 态。同时，d-s 态对其发光也有贡献，这导致其发射光的能量较低。

4）银（Ⅰ）和金（Ⅰ）原子簇的发光性质

对于 $Ag_4Cl_4L_4$（L 为 $P(OCH_3)_3$ 或 $P(C_6H_5)_3$）簇，由于四面体银核中较强的金属-金属相互作用，因而其发光态开始被认为是 d-s 三重激发态。但考虑到 Ag^+ 的氧化性，所以其发光态更可能是 d-s/LMCT 混合激发态。$Ag_4I_4(PPh_3)_4$ 簇有两个异构体，一个核空间构型为“立方体”，另一个为变形的“椅”式结构。其中，前者的发射光波长较长，这可能是由于“立方体”结构中的 d 和 s 轨道具有更大的离域性。

核空间构型为正方形的四核金簇的发光行为与四核银簇类似。发光光谱表明，LMCT 态对金簇发光的贡献不大，其发光态可能是核中心的 d-s 激发态。

此外，该族元素还可以与其他金属元素结合生成异核金属簇合物，如与 Co 生成

$Cu_3\{\mu_2\text{-}[CCHCo_2(CO)_6]\}$。最近，人们利用简单的单核簇作为功能基，构筑了一系列具有特殊结构的铜、银原子簇，如利用$[MS_4]$(M＝Mo、W)作为功能基，构筑了具有一维梯形结构、一维螺旋结构以及二维网络结构的异核 Cu(Ⅰ)及 Ag(Ⅰ)原子簇。这些簇合物具有良好的三阶非线型光学性质，并可以作为研究固氮酶时的模型化合物，因此，预计今后将成为人们研究的重点。

6.2.3　铁原子簇

研究表明，很多生物系统中都有铁原子簇存在，很多生物化学过程也涉及铁原子簇。在这些研究的推动下，人们合成了大量的铁原子簇化合物，铁原子簇化学迅速地发展起来。到目前为止，核数为 2、3、4、5、6、8、9 的铁原子簇均已有报道，并且更多核的铁簇合物也已被合成出来。所使用的配体有羰基、含炔基配体(如 HC≡CH)、含磷配体(如 $P(^tBu)_3$)、含卤素配体(如 Cl)、含氮配体(如 NO 和芳香胺)、含硫族配体(如硫醇、硫、硒、碲)、含氧配体(如烷氧基)等。其中，由于铁硫原子簇在生物固氮过程中起重要作用，得到了科研人员更广泛的关注。人们在制得这些生物原子簇的模拟物的基础上，深入研究了它们的结构及氧化还原性。

铁硫簇合物的结构多种多样，铁原子可以和硫原子一起构成簇核的骨架，图 6－13 给出了一些常见的铁硫簇核结构。

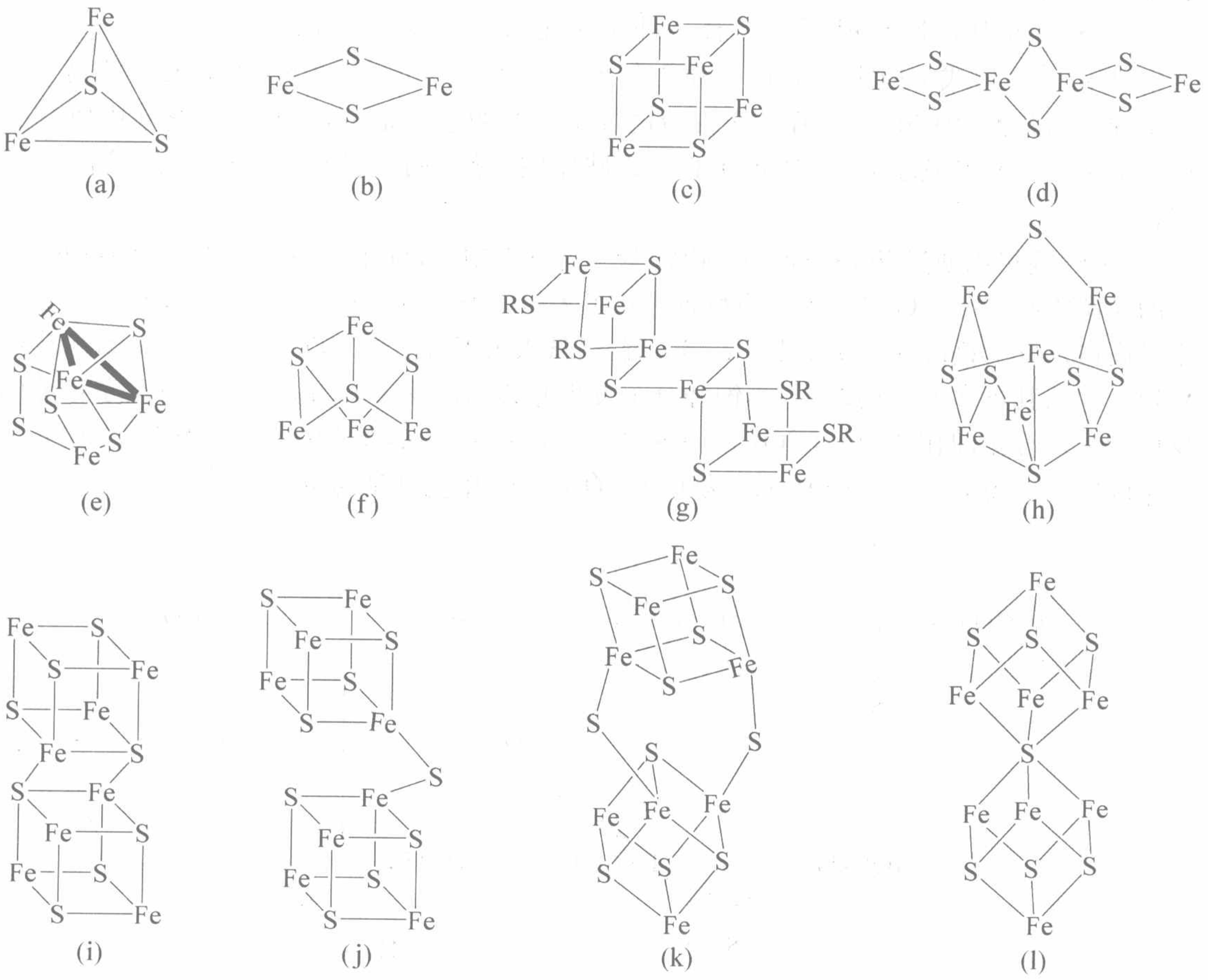


图 6－13　常见的铁硫簇核结构

1. 二核簇

二核簇主要的结构为四面体图 6－13(a)和菱形图 6－13(b)，且可以在光化学反应过程中互相转变。一般的二核羰基铁硫簇为四面体，当硫被体积较大的配体(如 $POC_6H_2-4-Me-2,6-{}^tBu_2$)代替时，则从四面体构型转变为菱形构型。

2. 四核簇

四核簇中，铁原子和硫原子的骨架结构较为常见的是立方体图 6－13(c)。此外，也有关于线型图 6－13(d)、V 形结构图 6－13(e)、骰子形图 6－13(f)等四核簇合成的报道。

3. 六核簇

六核簇中，原子簇空间几何构型有台阶状图 6－13(g)、巢状图 6－13(h)等。

4. 八核簇

八核簇的结构一般是以四核簇(Fe_4S_4、Fe_4S_3、Fe_4S_5)作为结构单元，通过双 Fe—S 键图 6－13(i)、μ_2－S 桥原子图 6－13(j)、双 μ_2－S 桥原子图 6－13(k)、S 核原子图 6－13(l)等连接而成的。

由上述结构可以看到 Fe_4S_4 立方体是铁硫簇合物的重要结构单元，并且 Fe_4S_4 簇中的铁具有多种价态，可以作为反应中的电子源或电子受体。因而，它在铁硫簇氧化还原过程中具有重要作用。

Fe_4S_4 簇从其特性来说可以具有三种氧化态，即$[Fe_4S_4]^+$、$[Fe_4S_4]^{2+}$、$[Fe_4S_4]^{3+}$。其中$[Fe_4S_4]^{2+}$形式上应由 2 个 Fe^{3+} 和 2 个 Fe^{2+} 组成。然而实验表明，所有四个铁离子都处于同一氧化态，即 $Fe^{2.5+}$。在这个混价的簇中多余的电子是不定域的，因此簇中所有的铁均呈现一种氧化态。由于多余电子的离域作用，导致两个铁中心之间为纯粹的铁磁耦合。

Fe_4S_4 簇可以通过 Fe_2S_2 簇二聚而成，为了得到生物簇合物的精确模拟物，人们对 Fe_2S_2 簇的模型体系($Fe_2(CO)_6S_2$)的反应机理进行了大量研究。理论计算结果表明，$Fe_2(CO)_6S_2$ 中最高占据分子轨道(HOMO)是 Fe—Fe 键，最低未占据分子轨道(LUMO)为 S—S 的反键轨道。因而其可在 S—S 键处与不饱和分子发生光致加成反应。图 6－14 中给出了可能的反应途径。首先，四面体 $Fe_2(CO)_6S_2$ 中的 Fe—Fe 和 S—S 键在光的作用下断裂，形成光反应中间物——菱形的 $Fe_2(CO)_6S_2$。菱形 $Fe_2(CO)_6S_2$ 中的铁都为不饱和的五配位 Fe^{2+}，反

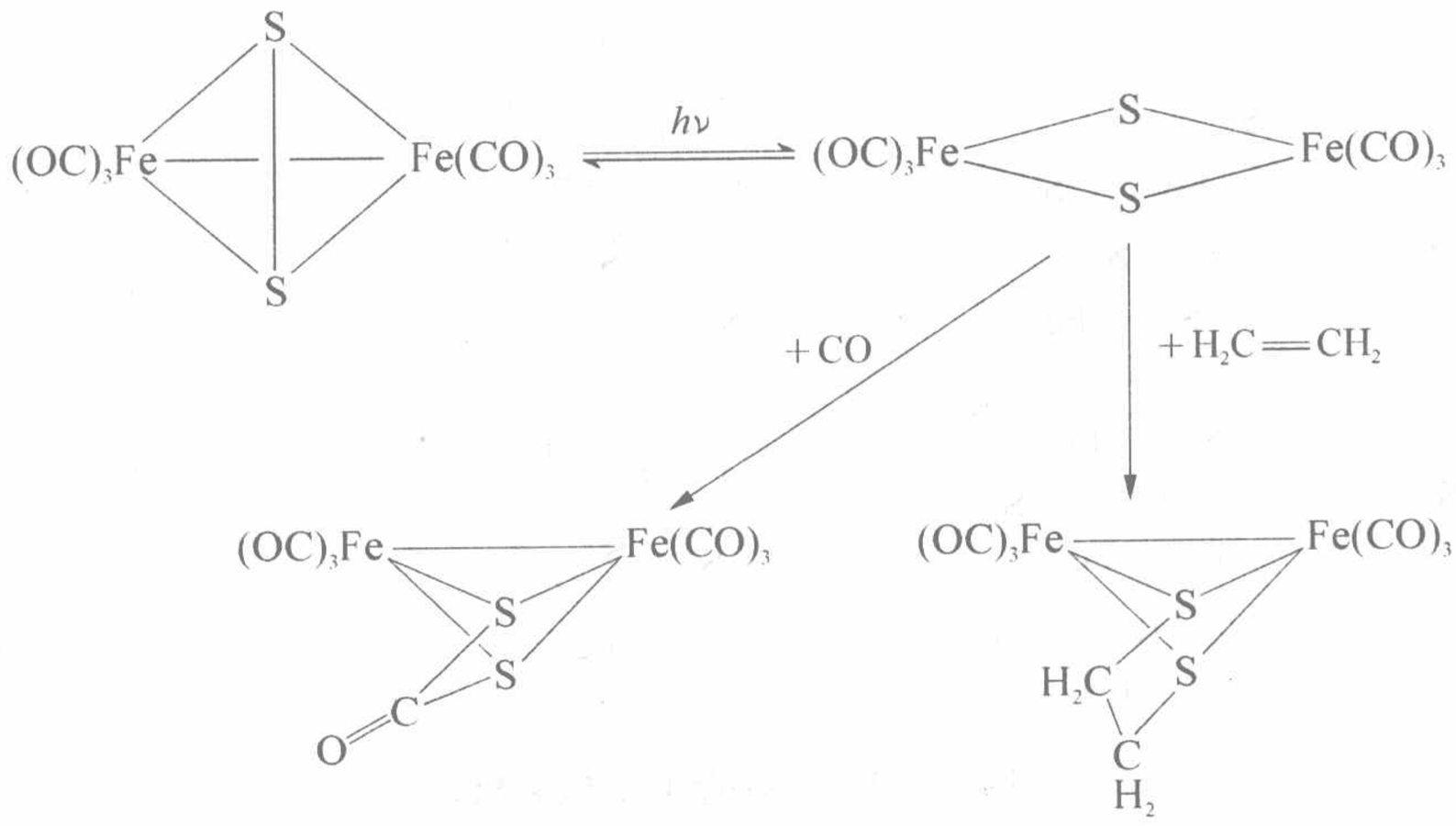


图 6－14　$Fe_2(CO)_6S_2$ 与 CO 和 $CH_2═CH_2$ 的光反应路径

应活性很高。因此，在加成过程中，不饱和分子与硫的加成会导致重新形成 Fe—Fe 键。此外，$Fe_2(CO)_6S_2$ 的羰基取代反应也被广泛研究，如 PPh_3、$AsPh_3$、$P(OPh)_3$ 等。一般单羰基取代反应发生于 Fe—Fe 键的轴向上。$Fe_2(CO)_6S_2$ 的还原行为也与它的 LUMO 轨道（S—S 反键轨道）特性一致，如 $Fe_2(CO)_6S_2$ 可与钠等还原剂发生两电子还原反应。在这个反应中，由于电子填充于 S—S 的反键轨道上，因此，簇中的 S—S 键发生断裂，生成蝴蝶状结构的 $Fe_2(CO)_6S_2^{2-}$。当 $Fe_2(CO)_6S_2$ 中的硫被硒代替时，铁硒簇的结构和化学性质与铁硫簇非常相似。而铁碲簇不稳定，得不到纯固体样品，这可能是由 Te—Te 键的不稳定性引起的。

近年来，铁氧簇合物的单分子磁行为得到了人们的广泛重视。具有单分子磁性的簇合物要求其自旋基态较大，同时 D 值为负。而具有较大自旋基态的 Fe^{3+} 簇合物目前还很少，因此，这方面的工作具有很大的发展空间。最近，已取得了一些成果，如合成了一种结构为蝴蝶状的铁氧簇，当温度低于 1.2 K 时，其单晶可表现出单分子磁性。

铁可与许多其他金属元素形成异核簇合物，如铜、钴、锰、钼、稀土元素等。与结构近似的同核簇合物相比，这些异核簇合物的性质具有相当大的差异。例如，对于具有蝴蝶形结构的 $Fe_4(\mu_4-C)$簇，当其质子化时，首先是翅根的 Fe—Fe 键的质子化，然后，C—Fe 键进一步质子化形成 η^2-CH 键（见图 6-15）。而结构类似的、翅根的 Fe 为 Rh 所替代的异核簇（$[Fe_3Rh(\mu_4-C)]^-$），质子化首先发生在碳原子上。翅尖的 Fe 被 Mn 替代的异核簇（$[Fe_3Mn(\mu_4-O)]$）则不能进行质子化。

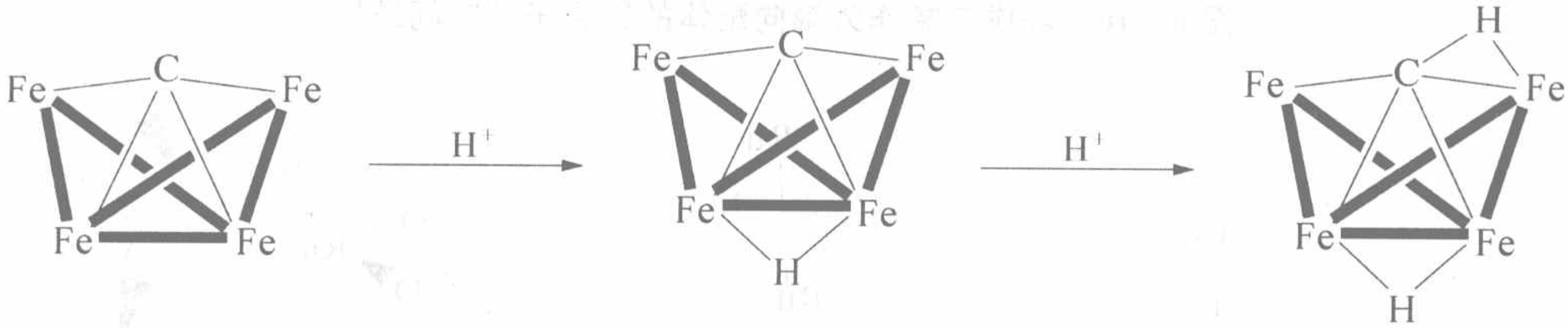


图 6-15　$Fe_4(\mu_4-C)$簇质子化过程

由于铁原子簇可以作为氧化还原中心，因此人们试图将它作为功能块与冠醚结合，从而制备出含有钼铁硫簇的新型冠醚。这种冠醚可以通过改变原子簇的氧化态调制冠醚对金属的配位能力。目前已合成了一系列含钼铁硫簇的冠醚。研究表明，当溶液中含有碱金属离子时，这些冠醚的循环伏安图中的氧化还原峰可发生移动，表明该体系有可能成为氧化还原开关体系。

6.2.4　钌原子簇

由于可能在有机合成领域中得到应用，最近过渡金属簇合物的反应活性受到了广泛重视，关于钌原子簇的研究是其中最为活跃的领域之一。

目前，人们已合成了与含磷配体、含氧配体、含氮配体、含硫配体等配合的一系列新型钌原子簇。例如，人们利用含有环戊二烯（Cp）的钌配合物作为功能块，合成了环戊二烯作为轴向配体，空间结构（见图 6-16）分别为线型、四面体、蝶形、正方形、三角双锥、四方锥的双核、四核、五核原子簇。此外，一些主族元素（如 Ge、S、O 等）可以作为钌原子之间的桥联体进入簇核，与钌原子一起构成簇的骨架（见图 6-17）。

使用三（2-呋喃）膦作为配体，可合成一系列四核钌原子簇。实验结果表明，配体在形成

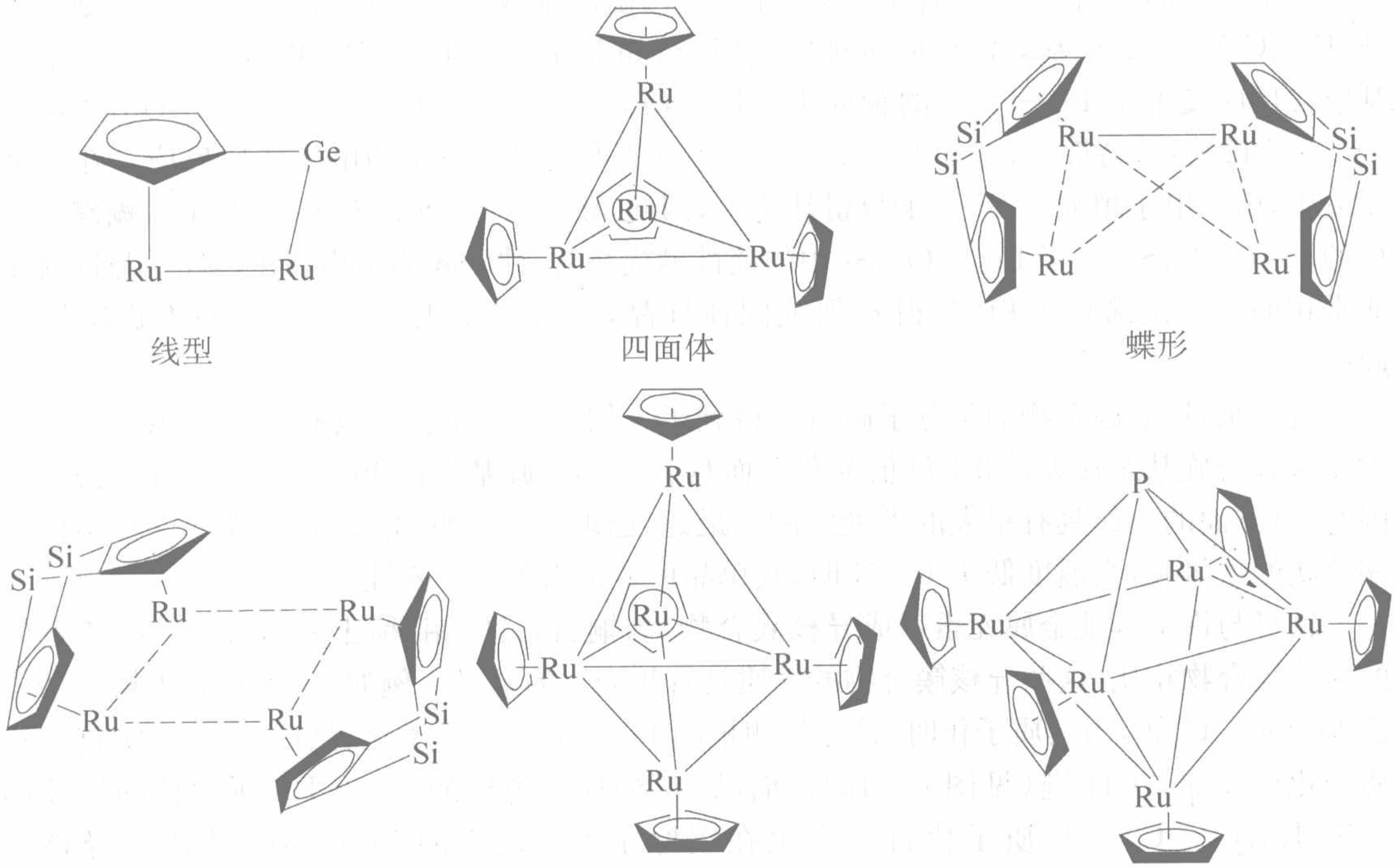


图 6-16　环戊二烯作为轴向配体的钌原子簇空间结构

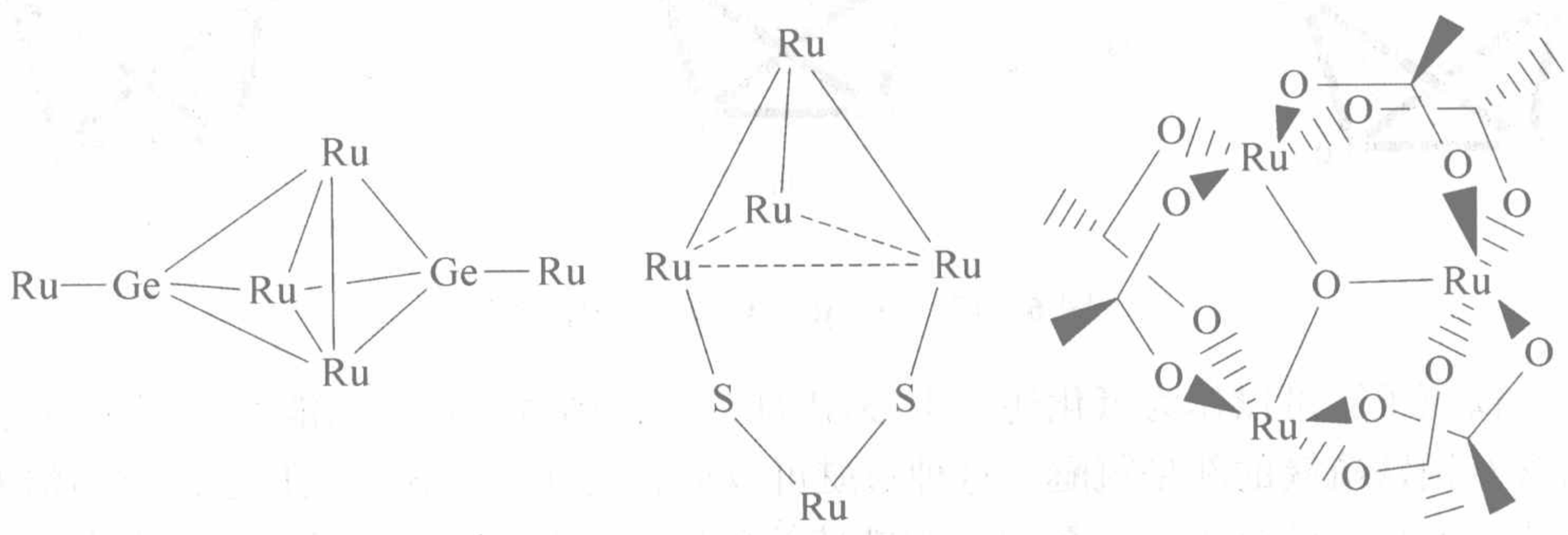


图 6-17　主族元素作为桥联体的钌原子簇骨架

原子簇时，自身的键可以发生断裂，解离的呋喃基可以与金属原子形成 $\mu-\eta^1$、η^2、$\mu_3-\eta^1$、η^1、η^2 键，同时磷与金属原子形成的 σ 键可以转变为 μ、μ_3、μ_4 键，导致配位情况发生改变，从而使原子簇骨架的差异较大，呈现出四面体、蝶形、正方形等不同的空间构型。

在钌原子簇化学中，关于含硫、氮的配体与羰基钌原子簇反应的研究尤其活跃。这是因为这些配体具有花样繁多的结构和良好的电子给体性质。其中对于三核簇的研究非常深入，下面就以三核羰基钌原子簇为例，对钌原子簇与含硫、氮分子反应的活性、立体选择性作一简要概述。

由于簇必须有空位反应分子才能进入簇的配位壳中，因此，羰基的解离对于羰基钌原子簇反应是必不可少的。这就预示着该步骤的活化能越低，其反应的选择性就越差，如果簇中具有“硬”给体原子（如卤素）的桥联配体，则其反应活性比较高。目前所使用的配体

一般既含有“软”给体原子，也含有“硬”给体原子。由于“软”给体原子与金属键合得更强，因而“硬”给体原子与金属的配合提供了一条活化能较低的反应途径。此外，为了保证簇骨架不被破坏，这些配体使反应在邻近“硬”给体原子的反应位上进行，导致反应具有立体选择性。

对2-氨基吡啶、2-巯基吡啶、2-羟基吡啶与三核羰基钌原子簇反应的研究结果表明，分子的酸碱性对分子的反应活性影响很大。2-氨基吡啶与羰基钌原子簇反应的立体选择性很强，反应产物只有三核钌原子簇的氢化物、氨基吡啶以帽式键合的方式与金属原子配合，且与氢形成反式构型。而2-巯基吡啶、2-羟基吡啶与三核羰基钌原子簇反应则不止一种产物。

利用$[Ru_3(\mu_3-apyMe)(CO)_9]^-$与$PPh_3$反应，对取代反应的机理以及反应路线的探讨表明，三核羰基钌原子簇与氨基吡啶反应后，如再与其他配体进行取代反应，则遵循一个两步反应路线。即磷首先与金属原子配位，同时氨基的一个Ru—N键被打开，形成中间体；然后氨基进攻金属原子，形成Ru—N键，同时一个CO离去，形成产物。第二步的活化能取决于氨基的亲核性。如果氨基上的取代基为苯环时，则可以分离出中间产物，而当取代基为甲基时，则得不到中间体。

由于羰基钌原子簇与含氮的分子反应的产物可以与其他配体反应，且帽式键合的吡啶配体具有立体阻碍作用，因而是具有立体选择性、性能优良的催化剂前驱体。例如，6-甲基-2-氨基吡啶(apyMe)与三核羰基原子簇反应所得的$[Ru_3(\mu-H)(\mu_3-apyMe)(CO)_9]^+$。炔烃可以很容易地以烯烃形式与它配合，从而被活化。由于空间几何作用，6-甲基-2-氨基吡啶使炔烃对羰基的取代反应发生在反式反应位上，且其氨基上有无取代基决定了簇中烯烃配体的位置(见图6-18)。此外，在反应过程中，三核原子簇的骨架保持不变，而氢化三核原子簇在同样的条件下可失去一个金属原子，变为双核簇。这表明帽式配合的吡啶配体对于稳定原子簇骨架非常重要。

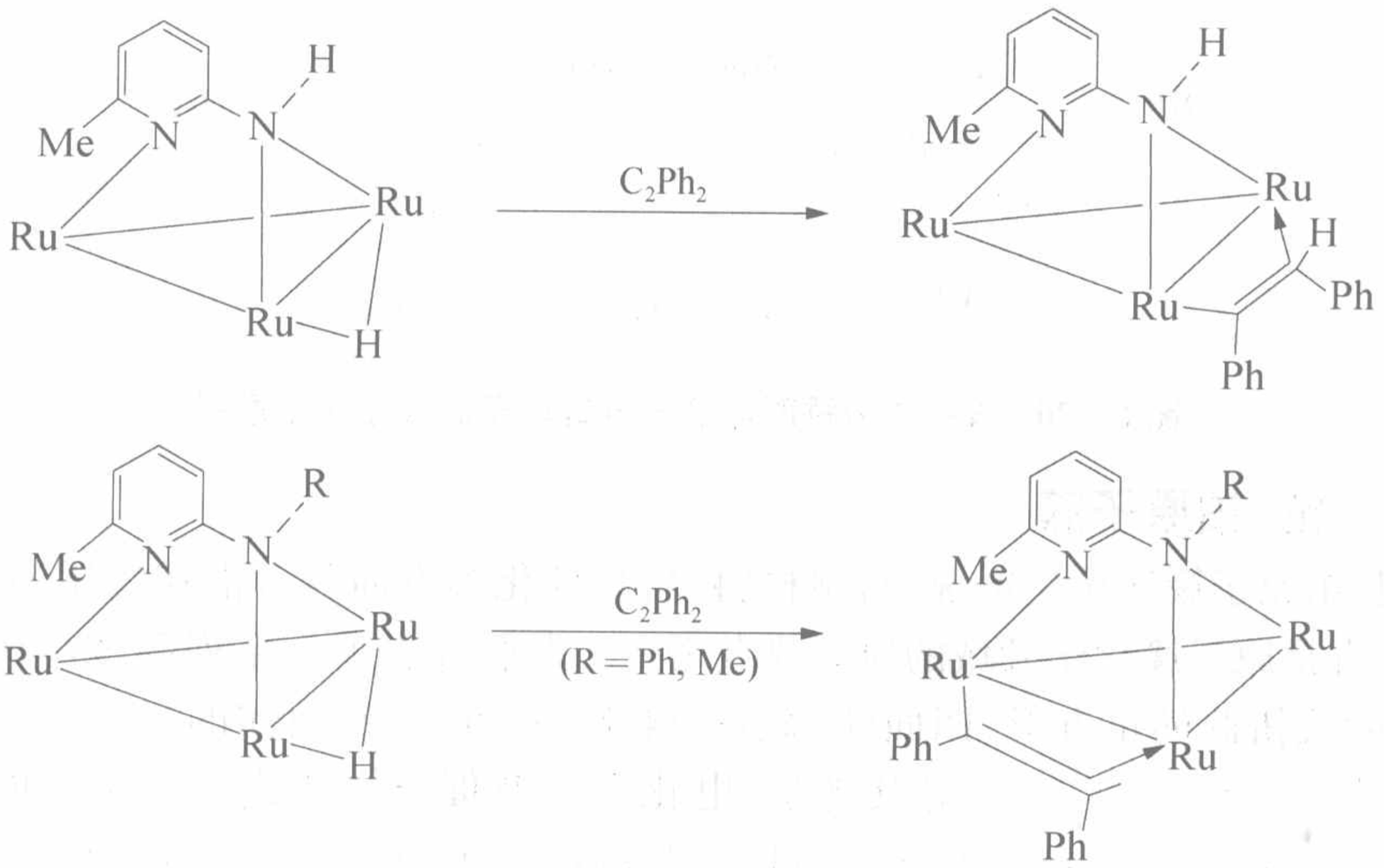


图6-18　$[Ru_3(\mu-H)(\mu_3-apyMe)(CO)_9]^+$与炔烃的反应示意图

铂、钯、钴、钛等过渡金属元素可以与钌形成异核原子簇化合物。这些异核原子簇在结构和性质方面经常表现出与钌簇合物相似的性能。在研究钌钛硫簇时就观察到这种现

象。在这种立方结构的原子簇中，其 Ru—Ru 键与钌簇中类似，都能可逆地发生移动（见图6－19）。

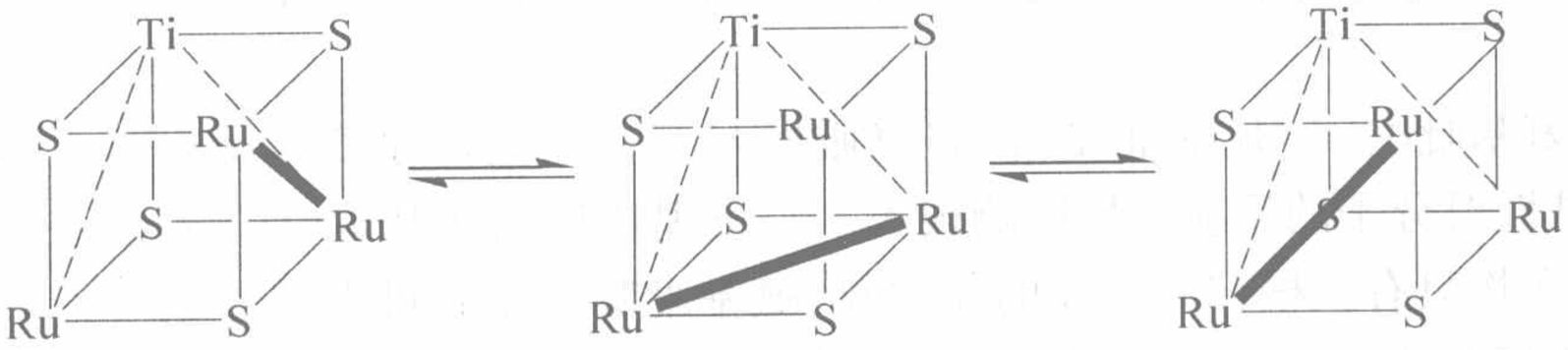


图 6－19　钌钛硫簇中 Ru—Ru 键移动示意图

钌原子簇可作为功能块，通过自组装技术，组装成有序的超分子结构。例如，利用 $[Ru_6C(CO)_{16}]^{2-}$ 作为功能结构单元，Ag^+ 作为桥联体，成功地构造了具有不同结构的一维钌原子簇线（见图 6－20）。此外，钌原子簇还可与导电聚合物复合，形成有机金属聚合物。复合材料中的原子簇对聚合物的性质起决定作用，通过它们可以对这些聚合物的电学、光学性质进行调控。

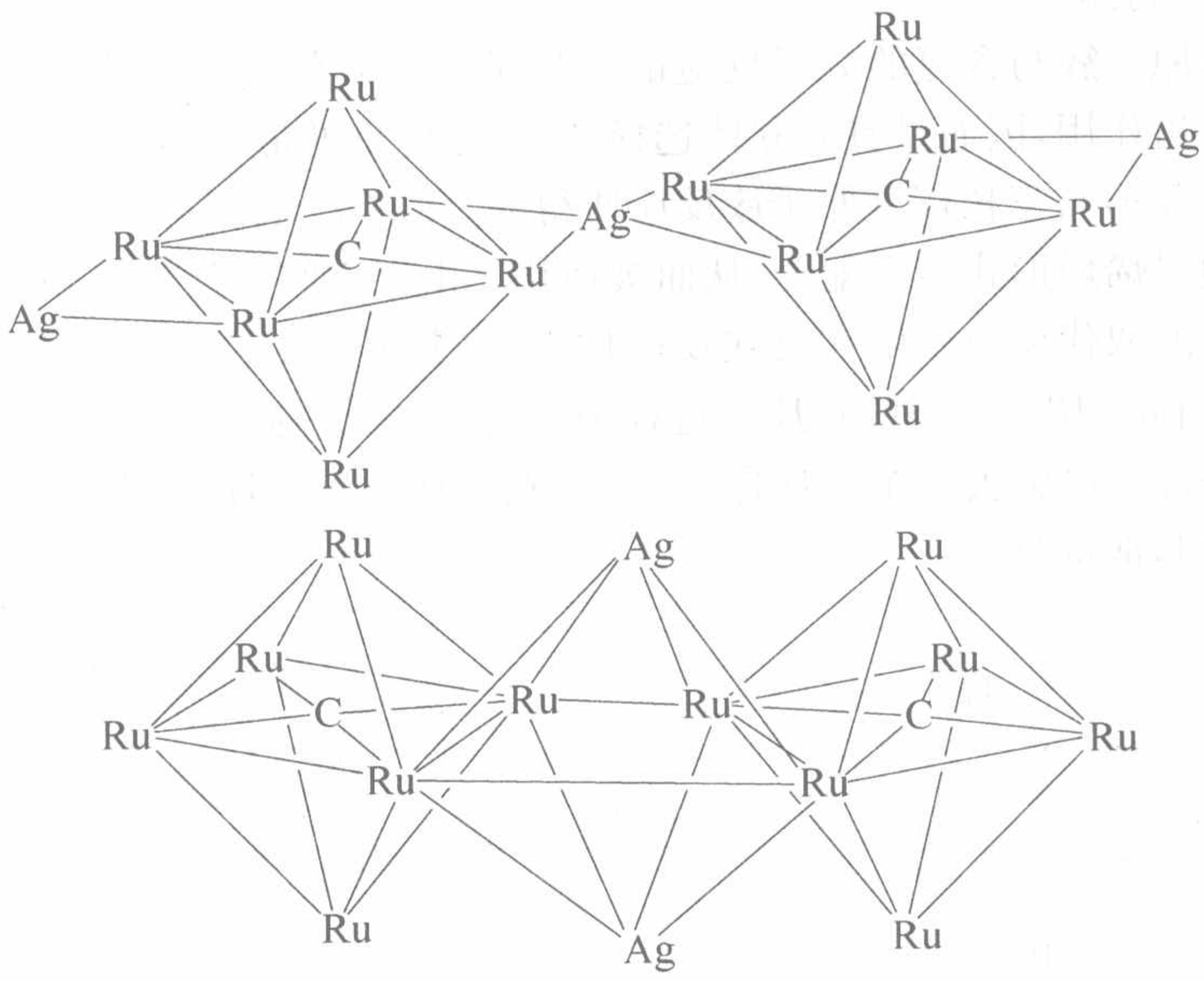
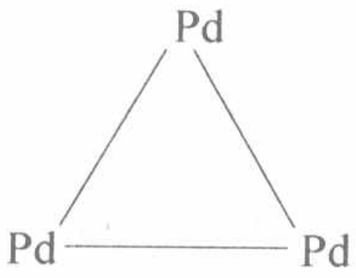


图 6－20　Ag^+ 作为桥联体的一维钌原子簇线结构示意图

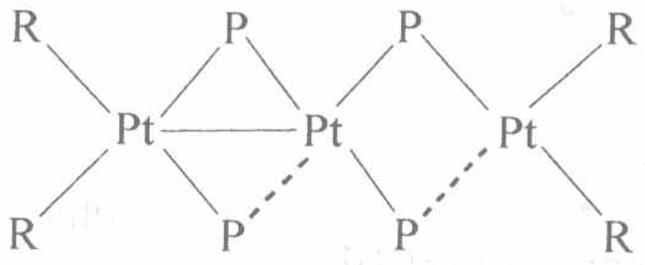
6.2.5　钯、铂原子簇

由于钯、铂原子簇在仿生系统、新型材料、均相催化等方面具有潜在应用前景，因此，近二十年来一直是原子簇化学领域的研究热点之一。人们合成了一系列簇核结构为三角形、线型、折叠的或扭曲的正方形、四面体、矩形、蝶形、六角形、八面体的，核数为三、四、六的钯、铂原子簇（见图 6－21）。并对其光学、电化学以及催化性质进行了系统的研究，下面以 $Pd_3(dppm)_3(CO)^{2+}$ 和 $Pd_4(dppm)_4(H)_2^{2+}$ 为例，对这些研究作一简单介绍。

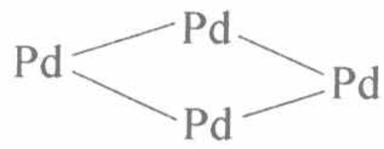
$Pd_3(dppm)_3(CO)^{2+}$ 是一个具有 42 个电子的不饱和原子簇，它包括一个等边三角形 Pd_3 骨架，该骨架的一面与羰基帽式键合，而另一面却未饱和。Pd 原子所构成的三角形骨架的未饱和面可以与卤素、氰化物、硫氰酸盐发生强烈的相互作用。此外，dppm 配体中的苯基



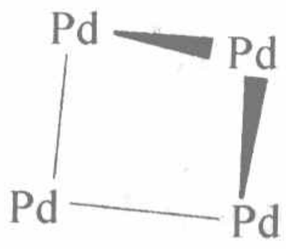
三角形



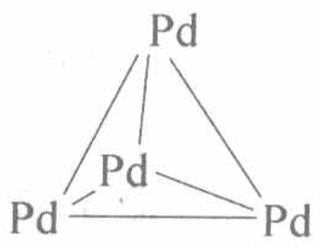
线型



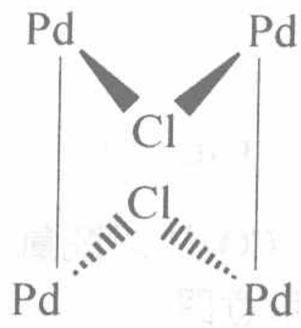
扭曲的正方形



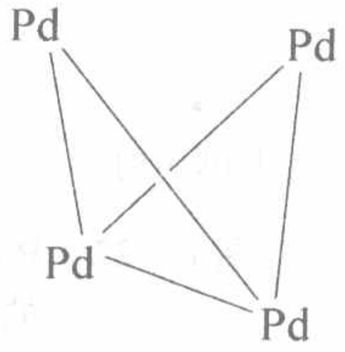
折叠的正方形



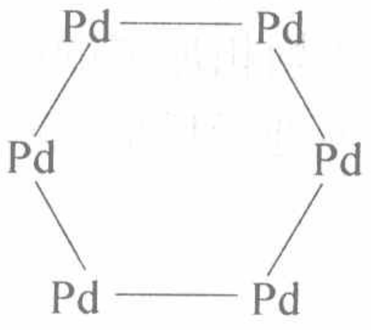
四面体



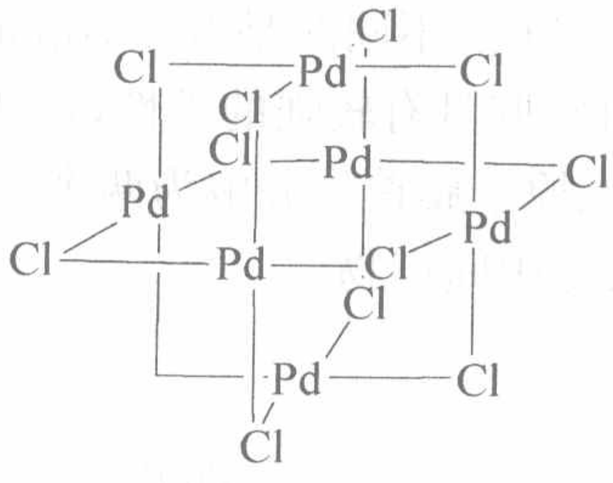
矩形



蝶形



六边形



八面体

图 6-21　部分钯、铂原子簇核结构示意图

在不饱和面上形成了一个 2.6～5 Å 的空腔，并且由于 dppm 配体具有不同的构象，从而使该空腔的尺寸可变。因此，该原子簇化合物可以与卤素以及一些有机小分子形成主-客体复合物。带有负电荷的客体分子与原子簇的结合能力远远大于中性客体分子。如客体分子中带有芳香基团，则也具有较强的结合能力。这说明静电相互作用和疏水相互作用是复合过程的重要驱动力。

该原子簇在光照射下可以与氯代烷烃发生氧化加成-分解反应，反应过程是通过一个原子在激发态时的转移进行的，而未发现在反应中有电子转移现象。当有机底物分子较大时，它与原子簇之间的主-客体相互作用确定了其反应活性。

$$Pd_3(dppm)_3(CO)^{2+} + R{-}Cl + h\nu \longrightarrow Pd(dppm)Cl_2 + organics$$

$Pd_3(dppm)_3(CO)^{2+}$ 还可以与酰氯(RCOCl)反应，生成 $Pd_3(dppm)_3(CO)Cl^+$ 和相应的酰基阳离子。

$$Pd_3(dppm)_3(CO)^{2+} + RCOCl \longrightarrow Pd_3(dppm)_3(CO)(Cl)^+ + RCO^+$$

当使用铜作为工作电极时，通过单电子氧化，可将 $Pd_3(dppm)_3(CO)Cl^+$ 还原为 $Pd_3(dppm)_3(CO)^{2+}$。如此就提供了一个催化循环(见图 6-22)。在该催化过程中可由酰氯生成相应的酰基阳离子。这个酰基阳离子与醇或 F^- 反应，可在温和的条件下合成不对称酯和酰氟，该方法与常用方法相比，反应条件更加温和，反应产率有很大的提高。

$$Pd_3(dppm)_3(CO)(Cl)^+ + Cu{-}e^- \longrightarrow Pd_3(dppm)_3(CO)^{2+} + CuCl(s)$$

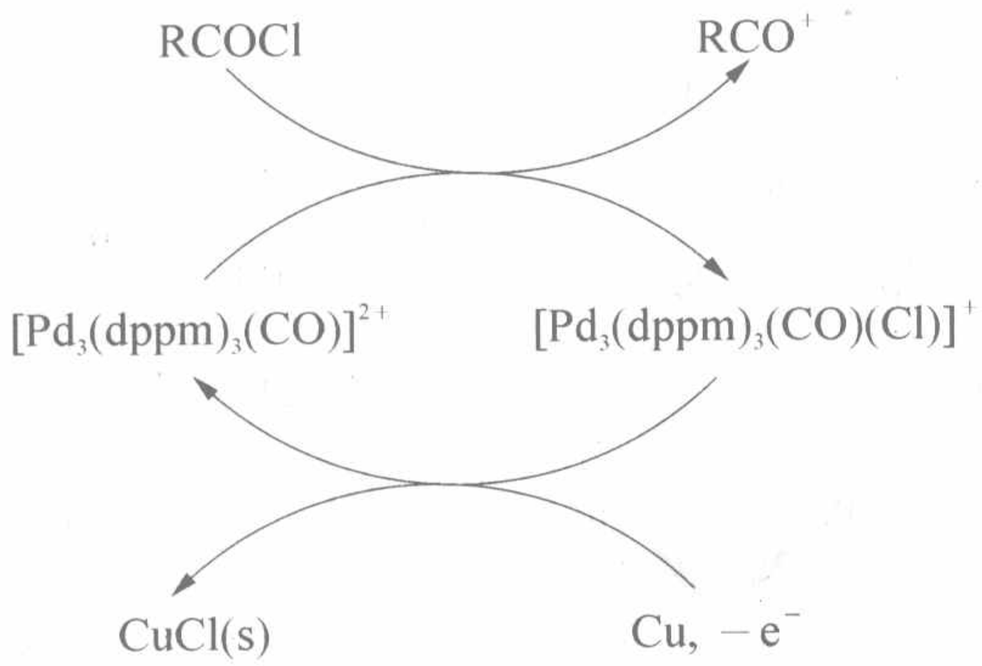


图 6-22　$Pd_3(dppm)_3(CO)^{2+}$ 对酰氯的催化过程示意图

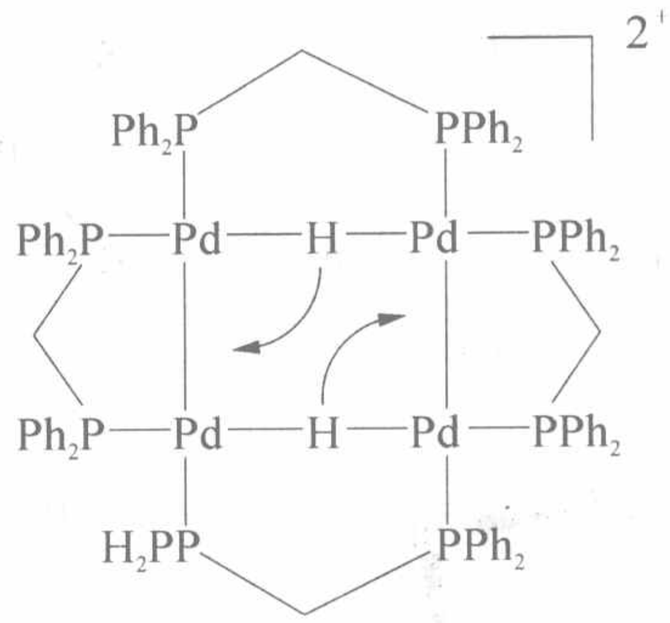


图 6-23　$Pd_4(dppm)_4(H)_2^{2+}$ 中氢移动示意图

与 $Pd_3(dppm)_3(CO)^{2+}$ 类似，$Pd_4(dppm)_4(H)_2^{2+}$ 在主-客体相互作用面上也有一个空腔。与 $Pd_3(dppm)_3(CO)^{2+}$ 不同的是，$Pd_4(dppm)_4(H)_2^{2+}$ 中的氢绕着四个 Pd 原子快速移动(见图 6-23)，并且空腔具有较强的柔性，这使它成为烯、炔均相加氢的高效催化剂。与上面的催化过程不同，该原子簇首先分解为两个二聚体，然后再进行反应(见图 6-24)。二聚体是催化过程中的关键中间产物。

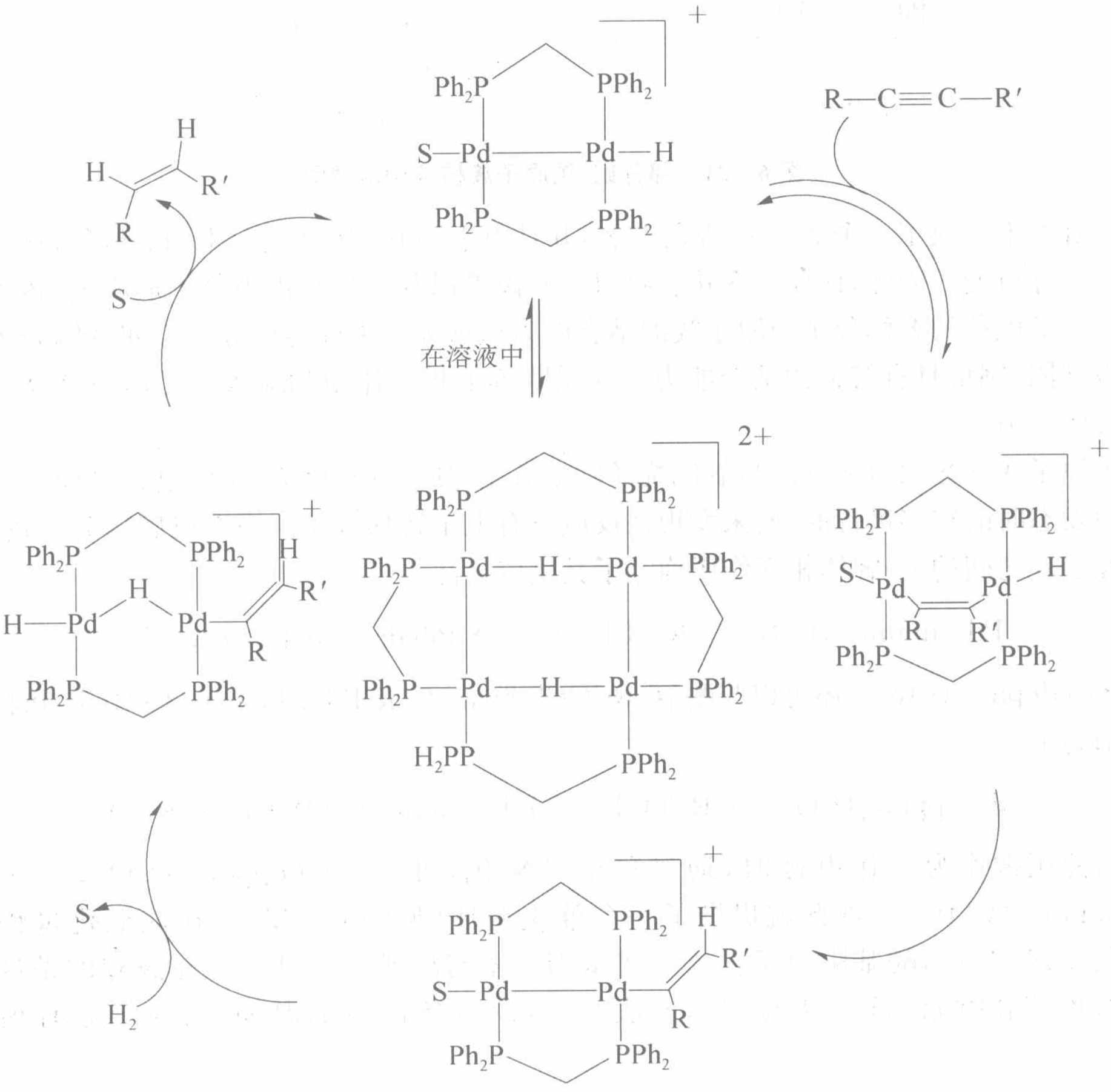
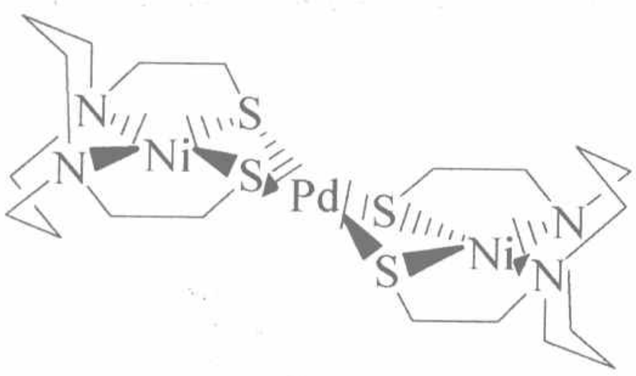
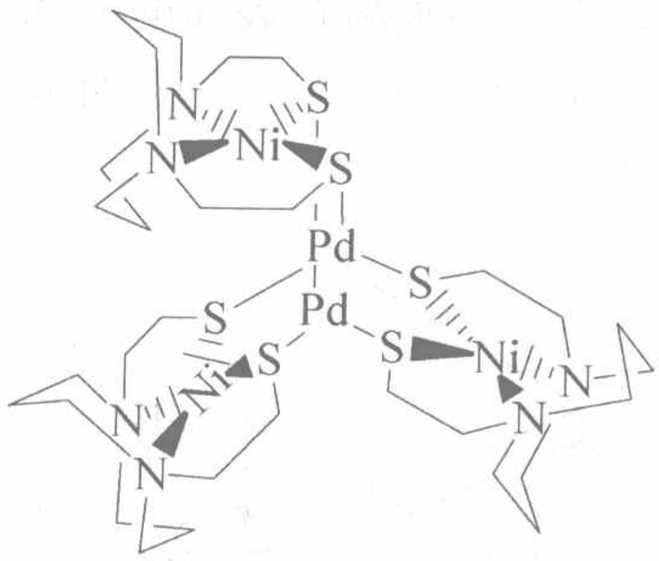


图 6-24　$Pd_4(dppm)_4(H)_2^{2+}$ 对炔烃的催化过程示意图

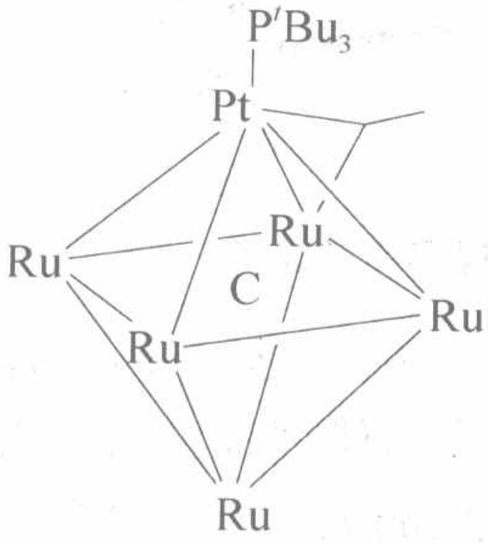
由于不同的金属之间存在协同作用，可以预计双金属原子簇或多金属原子簇的催化活性和选择性将大大优于单金属原子簇。例如，立方体 $PdMo_3S_4$ 簇对于醇或羧酸与炔烃的立体选择性加成反应具有良好的催化活性，其催化活性及立体选择性均优于单核的钯配合物。因此，钯、铂异核原子簇受到了广泛关注。目前，人们已合成了 PtRu 簇、PdOs 簇、PdIr 簇、PtIr 簇、PdW 簇、PdMo 簇、PtCd 簇、PtPd 簇、PdNi 簇等。所得异核钯、铂原子簇化合物结构除了具有与同核相似的结构外，还具有一些同核原子簇所不具备的结构，如 $(N_2S_2)Ni-Pd$ 簇核表现出篮状和风车状的空间结构，PtRu 簇表现出可以相互转换的开式和闭式结构（见图 6-25）。在异核簇中，钯、铂原子和其他金属原子存在直接键合作用，也可以通过其他桥联原子相连。在 PdOs 簇中可以观察到这个现象，Pd 原子与 Os 原子直接键合，也可以通过 I 原子的桥联作用相互连接（见图 6-25）。



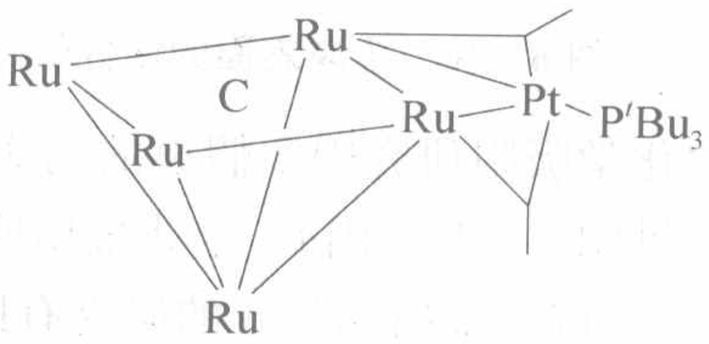
篮式PdNi簇



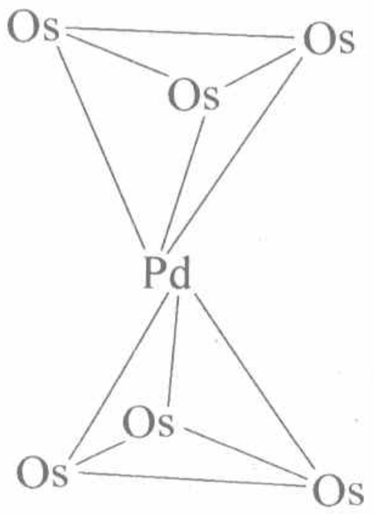
风车式PdNi簇

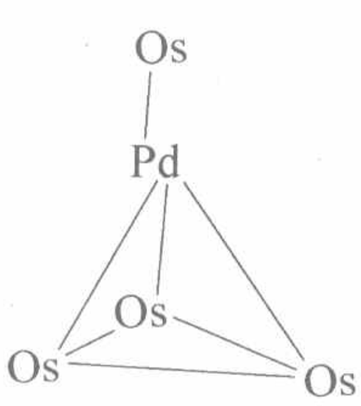


闭式PtRu簇

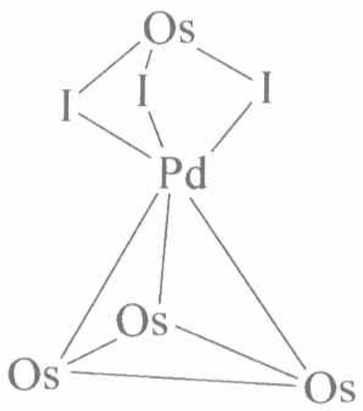


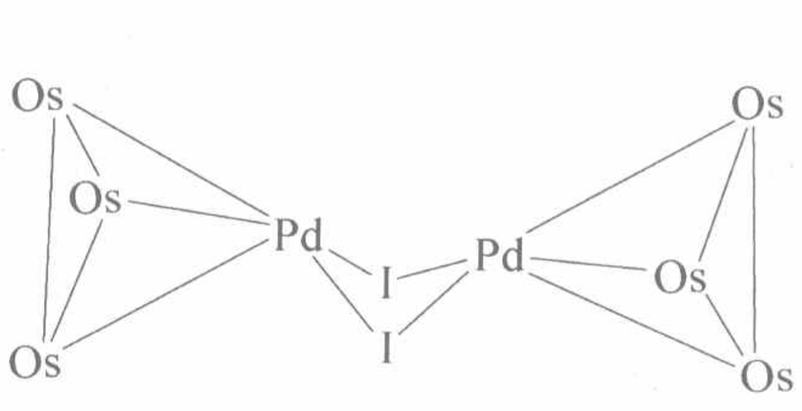
开式PtRu簇





Pd、Os直接作用的PdOs簇





Pd、Os通过I桥联的PdOs簇

图 6-25　钯、铂异核原子簇结构、成键示意图

关于核数超过十的多核钯簇的研究是目前的另一热点。最近，具有纳米尺度的 $[Pd_{30}(CO)_{26}(PEt_3)_{10}]$、$[Pd_{54}(CO)_{40}(PEt_3)_{14}]$ 等多核钯原子簇已见报道。值得关注的是，在

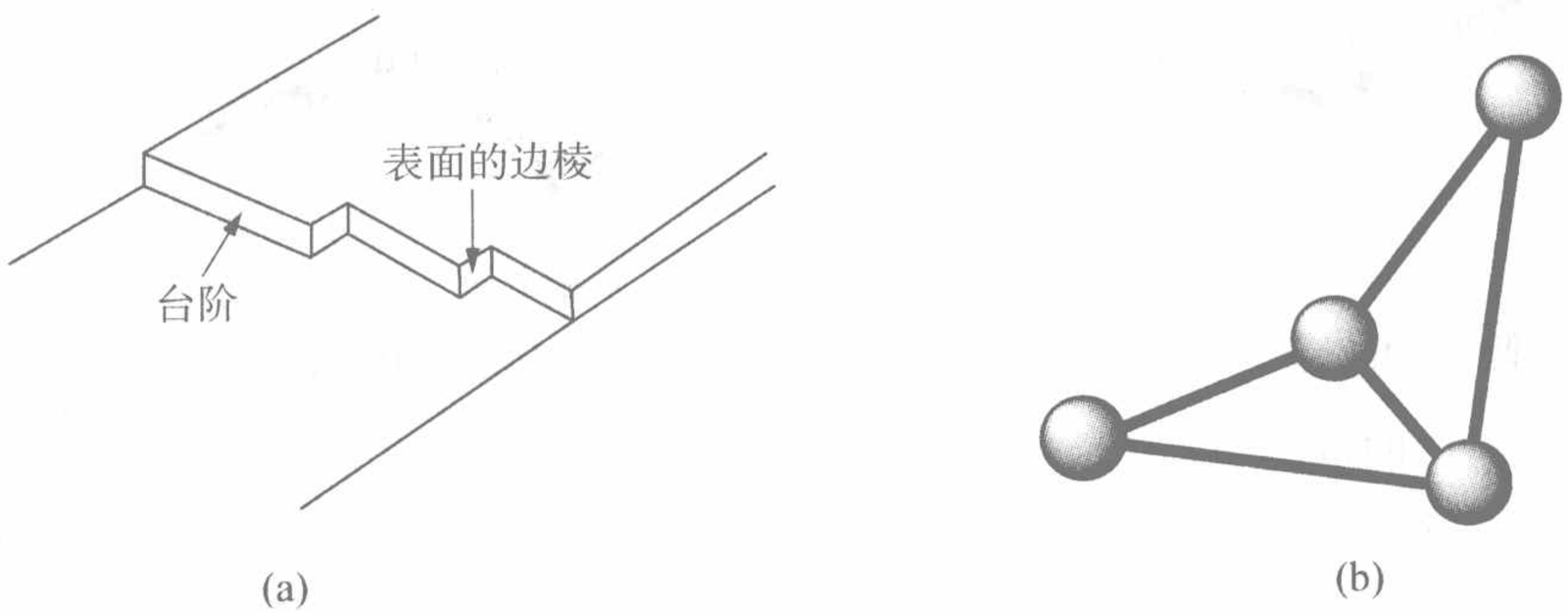
这些研究中发现多核簇也表现出类似主-客体复合物的结构。如$[Pd_{69}(CO)_{36}(PEt_3)_{18}]$簇核中具有由 33 个 Pd 原子构成的线型共面的三个二十面体，这三个二十面体外面是由 30 个 Pd 原子构成的六角形管。这可以看作是一个六角形 Pd 管套在一个线型分子上。多核的异核钯原子簇同样引起了人们的研究兴趣。关于 PdTl 簇以及 PdNi 簇的合成与结构研究已有人涉足。预计今后这方面的研究会更加活跃。

6.2.6 金属原子簇化合物的应用

金属原子簇化合物在表面科学、异相催化、均相催化、生物有机金属化学和材料科学等领域已得到广泛应用。下面对其在上述领域的应用作一简要介绍。

1. 表面科学

金属原子簇化合物可以作为金属表面模型，如$[Rh_{13}(CO)_{24}H]^{4-}$和$[Pt_{38}(CO)_{44}]^{2-}$可以被看作是一小块金属和吸附在表面的 CO。金属表面存在着台阶、空位、边棱等化学缺陷并表现出结构的分布(见图 6-26(a))。而蝶形结构的金属原子簇则可以模拟金属表面的边棱(见图 6-26(b))。



(a) (b)

图 6-26 金属表面的活性位(a)和作为活性位模型的蝶形原子簇(b)

此外，在化学吸附研究中所假设的与表面键合的中间体与一些金属原子簇化合物的结构非常相似(见图 6-27)，因此，这些金属原子簇化合物还可以作为研究金属表面化学吸附的模型体系。对这些金属原子簇的研究有助于我们深入理解金属的吸附行为以及预测本体材料的宏观性质。

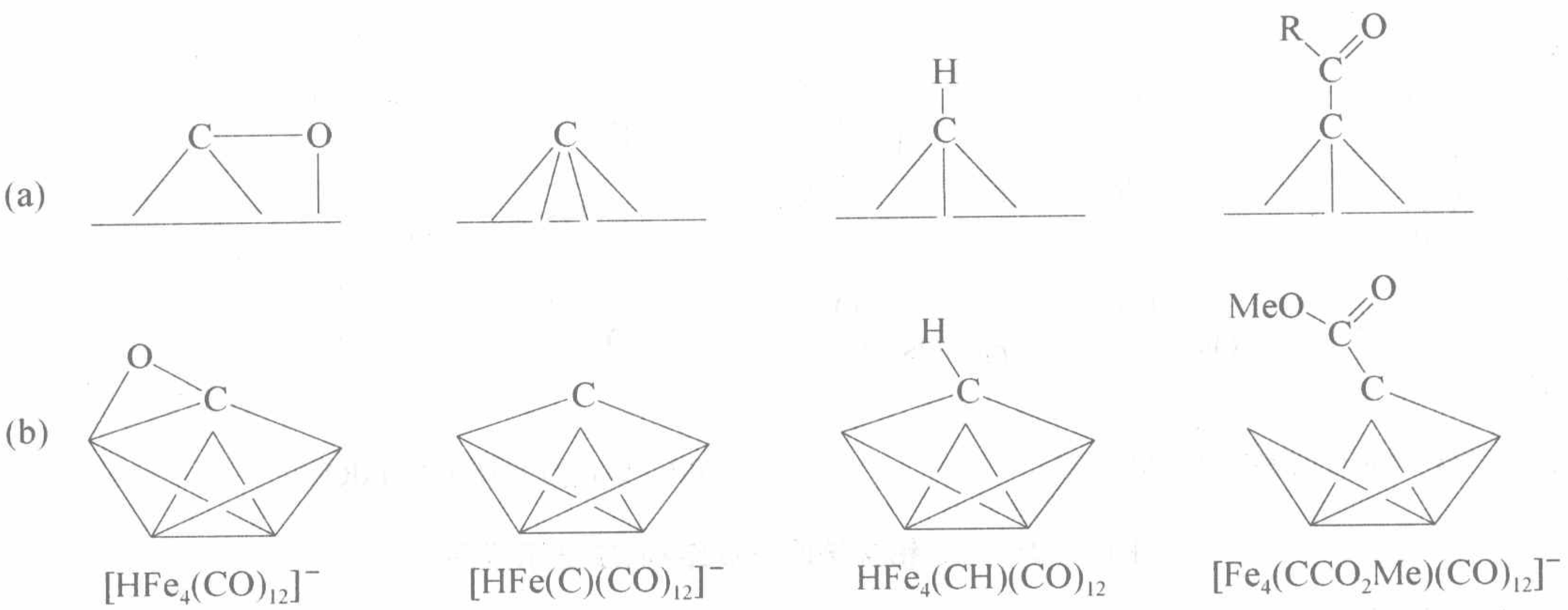


图 6-27 假设的与表面键合的中间体(a)以及与中间体类似的原子簇(b)

2. 异相催化

除了上述理论研究外，金属原子簇化合物还可以在异相催化剂的制备中得到应用。目前，使用的制备方法主要有两种：原子簇连同配体一起被固定在载体上；经过热处理将原子簇转变为金属催化剂。使用金属原子簇化合物制备催化剂与常规方法相比，具有很多优点。首先，由于原子簇可以溶于有机溶剂，因此可以在催化剂的无水合成方面得到应用；其次，可以很容易合成无卤素的催化剂；第三，原子簇化合物中的金属原子的价态一般比较低，因此可以在比较温和的条件下活化催化剂；第四，催化剂的组成一定并且容易控制。此外，使用金属原子簇化合物为前驱体制得的金属颗粒的大小、尺寸分布以及催化活性都优于使用常规方法制备的金属催化剂。例如，使用 $Ru_6(CO)_{17}$ 制备的 Ru 颗粒的大小为 1.2～2.0 nm，并且其催化活性是用 $RuCl_3$ 制备的颗粒的 22 倍。

两种金属组成的催化剂的活性一般要比单一金属组成的催化剂高。为此，双金属催化剂引起了人们极大的兴趣。由于金属原子簇化合物的组成一定，使用金属原子簇作为前驱体，可以制备组成一定、高分散的双金属催化剂，如使用 $[FeCo_3(CO)_{12}]^-$ 精确制备了 Fe/Co 为 1∶3(物质的量之比)的、高分散的双金属催化剂。该催化剂对 C_1 和 C_2 醇的生成有很高的催化活性和选择性。通过这些研究，可以预计，选择合适的原子簇的金属组成可以使我们根据不同反应有目的地设计双金属催化剂。

3. 均相催化

原子簇化合物自身也是一种高效的均相催化剂。由于其金属网络的协同作用和原子簇表面活性位的有限，使它既具有异相催化剂活性高的优点，又具备均相催化剂选择性高的特性。因此，最近该领域的研究十分活跃，如双金属硫簇 $Cp'_2Mo_2Co_2(CO)_4S_3$ ($Cp'=CH_3C_5H_4$)已被用作氢化脱硫催化剂。

研究结果表明，在适当的条件下原子簇化合物可以生成金属胶体，而不是聚集形成金属。在合适的三维表面的限制下，它们也可以生成具有固态性质的非常小的金属簇(1～10 nm)前驱体。原子簇中配体与金属比下降，会导致原子簇核数上升，这有利于降低配体对催化性质的影响。通过降低原子簇中配体与金属比，合成多核原子簇化合物，我们就可以利用金属的电子性质和配体壳的溶解性，制得性能优良的均相催化剂。例如，巨核钯簇 $Pd_{561}L_{60}(OAc)_{180}$ (L＝1，10 - phenanthroline (phen)或 2，2′-联吡啶)和 $Pd_{561}(Phen)_{60}O_{60}X_{60}$ (X＝PF_6，ClO_4，BF_4 或 CF_3CO_2)均可溶于水或极性有机溶剂中，并可将脂肪醇催化氧化为酯，或催化乙烯的乙酰基氧化反应将其转变为酸。

4. 材料科学

目前，在构筑固态薄膜时，比较常用的方法是利用原子簇化合物作为前驱体的化学气相沉积法。例如，人们利用 $HFe_3(CO)_9BH_4$ 作为制备金属玻璃 $Fe_{75}B_{25}$ 的前驱体，构筑了 Fe_3B 的多孔薄膜材料。这种方法具有毒性小、沉积温度低以及膜化学计量易于控制等优点。此外，人们利用 Mossbauer 谱对上述 Fe_3B 薄膜进行分析时，发现该薄膜的磁性质与其他方法制备的薄膜不同，其磁矩取向垂直于而不是平行于膜平面。这表明，利用原子簇化合物作为前驱体，人们可以在低温条件下构筑含有亚稳相的、化学计量一定的性能优良的金属薄膜。

6.3　碳纳米管

碳纳米管是由碳原子形成的石墨烯片卷成的无缝、中空的管体，一般分为单壁碳纳米管

(SWNTs)和多壁碳纳米管(MWNTs)。由于碳纳米管的长径比很大,故可视为准一维纳米材料。它具有发射阈值低、发射电流密度大、稳定性高等优异的场发射性能,可望在高性能平板显示器、纳米晶体管等领域得到广泛应用。碳纳米管的结构为完整的石墨烯网络,其强度接近于碳-碳键的强度,并具有很好的柔韧性,因而被称之为超级纤维。将其作为增强体,与其他材料复合制成的高级复合材料在航空、航天等高技术领域的应用前景十分诱人。此外,碳纳米管还具有很好的吸附特性,有可能高效储存氢气。因此,关于碳纳米管的研究受到了各国科学家的广泛关注,是当今科学研究的热点和前沿。

6.3.1 碳纳米管的制备及其纯化

自从 1991 年 Iijma 发现碳纳米管以来,人们就在不断地探索及完善其制备技术。目前,制备碳纳米管的方法主要有三种:石墨电弧法、化学气相沉积(CVD)法和激光蒸发法。

一般来说,石墨电弧法和激光蒸发法制备的碳纳米管纯度和晶化程度较高,但产量较低,成本较高,不适合大规模合成。化学气相沉积法则是实现工业化大批量生产碳纳米管的有效方法。近年来,科技工作者对此进行了大量的研究,并取得了许多引人注目的成果,例如,用 CVD 法在常压、625～775℃及惰性气体氛围中,通过催化裂解二甲苯及二茂铁的混合物,合成了长度可达 50 μm 的高纯度且定向排列的多壁碳纳米管。

然而,用这些方法制得的产物除碳纳米管外,还会含有一定量的碳纳米球和少量的碳覆盖的金属、富勒烯及碳氢化合物等杂质。这些杂质的存在影响了碳纳米管的性能及其应用,因而,在研究制备方法的同时人们就开始了对碳纳米管纯化的研究。

到目前为止,已提出了多种碳纳米管的纯化方法,这些方法大致可以分为物理法和化学法两类。物理法主要根据碳纳米管与杂质物理性质的不同而将其相互分离。例如,可以利用微过滤法来纯化由激光法制得的单壁碳纳米管,最终将制得的混合物分离为:纯化的单壁碳纳米管、碳纳米球、富勒烯和聚芳香碳三组产物。化学方法则主要利用碳纳米管和碳纳米颗粒、无定形碳等杂质的氧化速率不同,通过与氧化性物质进行反应以除去杂质。常用的有高温氧化法、石墨插层化合物法等。

经过科学家们多年来的努力,目前,已基本实现多壁碳纳米管的规模制备;并且,单壁碳纳米管的宏量制备也取得了长足的进展,有可能在近期实现规模制备。这些成果极大地推动了对碳纳米管的结构、本征性质和应用的探索,同时也使制备方面的研究工作进入低成本、规模化及可控制的新阶段。

6.3.2 碳纳米管的修饰

碳纳米管具有独特的结构、电学、光学、磁学和机械性能,在电池、扫描探针显微镜、纳米电子装置、平板场发射装置和分子计算机等领域具有广阔的应用前景。但由于碳纳米管不溶于水或常见的有机溶剂,使其应用受到很大的限制,所以对碳纳米管进行修饰以改善其溶解性引起了广大研究人员的极大兴趣。

1. 碳纳米管的修饰路线

目前,最常见的修饰路线是通过对碳纳米管进行酸处理,将羧基引入碳纳米管。带有羧基的碳纳米管进一步与 $SOCl_2$ 反应,将羧基转化为酰氯。酰氯再进一步与氨基或羟基化合物反应,生成新的修饰碳纳米管。此外,由于碳纳米管中的 C—C σ 键不稳定,因此,碳纳米管的侧壁也可以发生各种反应。通过这些反应,我们不仅可以在碳纳米管的端部引入修饰基团,而且还可以将碳纳米管的侧壁功能化。例如,人们利用碳纳米管与重氮盐的反应,在碳纳米管的侧壁上引入了芳香基团。

最近，其他化学反应也被用于对碳纳米管的修饰。例如，在碳纳米管的二氯苯溶液中加入 $CHBr(CO_2Et)_2$ 和 DBU，搅拌后，碳纳米管会发生环丙烷化反应生成环丙烷化的碳纳米管。此外，还可以用等离子体将一些功能基团引入碳纳米管，已见报道的有聚合物等离子体、乙醛等离子体等。

碳纳米管的管外修饰最初是与可溶性碳纳米管的发展联系在一起的，因此很多修饰方法提出的初衷是通过引进适当的功能基团使之在某些溶液环境或者纳米复合材料中能均匀分散。随着化学修饰的发展，人们进一步将 CdSe 等纳米无机功能材料固定在了单壁碳纳米管上，并通过控制反应时间等实验条件调节连接到 SWNT 上的无机纳米颗粒数以及连接位置，从而制备出了新型的碳纳米管——无机纳米颗粒复合材料。目前，碳纳米管的管外化学已经发展成为通过化学修饰来制备具有某些特定功能的碳纳米管及其复合材料的有效手段。

2. 可溶性碳纳米管

通过对碳纳米管的修饰，可以将一些亲脂性、亲水性基团引入碳纳米管，使其溶解性得到大大的改善。例如，利用水溶性氨基化合物（葡萄糖胺）来修饰碳纳米管，可以得到溶于水的碳纳米管。此外，利用碳纳米管与其他功能分子之间的 π 电子相互作用、疏水作用等非共价相互作用，可把长链有机物分子固定在碳纳米管外壁，从而得到可溶性的碳纳米管。使用这种方法修饰的碳纳米管几乎可以保持其全部的固有性质，这对碳纳米管今后的应用具有重要意义，是改善其溶解性的另一条重要途径，尤其在制备全长度水溶性碳纳米管方面，相比化学修饰，具有不可比拟的优势。

6.3.3　碳纳米管的掺杂

通过适当的方法，可将其他功能材料填充到碳纳米管的纳米空腔中，得到掺杂的碳纳米管。填充有其他功能材料的碳纳米管表现出许多新颖的电、磁等性质，在电子、信息等领域具有广阔的应用前景。

目前，使用的填充方法有两种：一种是先得到碳纳米管，再通过一定的方法将功能材料填充进去；另一种则是在制备碳纳米管的同时，就将功能材料包合在碳纳米管的空腔中。其中较为常见的是第一种方法，人们利用该方法已制备了许多掺杂碳纳米管，例如，将碳纳米管加入到 $AgNO_3$ 或 $AuCl_3$ 的水溶液中充分搅拌，然后将混合物在一定的温度下进行热处理，结果发现有 70% 的碳纳米管中被注入了 Ag 或 Au。在填充过程中，除了可利用扩散作用外，也可利用毛细管作用将有机功能分子（如酞菁铒（$HErPc_2$））包裹在碳纳米管的空腔中。通过实验发现，碳纳米管对其所包含的功能材料具有很强的保护作用。人们曾将前文提到的酞菁铒掺杂的碳纳米管长时间暴露在 120 keV 的电子束中，与裸露在外的 $HErPc_2$ 相比，其包含的 $HErPc_2$ 十分稳定。由此，我们可以设想，如果将生物分子包裹在碳纳米管空腔中，则可以保护其不受外界条件（如辐射）的破坏。这对今后生物分子构筑的功能器件的实际应用具有一定的意义。

近几年来，也有人利用第二种方法，在制备碳纳米管的过程中，将 Fe、Ru、Co 等金属填充在其空腔内。

6.3.4　碳纳米管在复合材料方面的应用

碳纳米管的理论力学性能明显优于其他晶体材料，具有很高的轴向强度和刚度。此外，碳纳米管的中空无缝管状结构使其具有较低的密度和良好的结构稳定性。这使得碳纳米管在复合材料领域具有诱人的应用前景。

环氧树脂等高分子材料在工业和日常生活用品中的应用十分广泛，因此，人们首先想到

的便是碳纳米管与高分子材料的复合。然而，把碳纳米管和环氧树脂、沥青混合，其复合物的力学性能的改善并不太理想。这主要因为：碳纳米管在有机物基体中没有均匀分散；碳纳米管的管身非常平滑，同有机物的结合能力较弱，受到剪切力时容易和基体产生相对滑动。目前，一般是借助于分散剂，如聚乙烯吡啶(PVP)、聚偏二氟乙烯(PVDF)，来改善 SWNT 在聚合物中的分散情况。这些分散助剂一般都与碳纳米管的作用力很强，并可与基体材料互混。利用这些性质，我们可将碳纳米管很均匀地分散到有机物基体中。增强碳纳米管与基体材料之间的结合力是充分利用其机械性能的关键，但目前关于这方面的研究还不是很多见。预计通过将适当的基团引入碳纳米管可以改善其与有机物的结合能力，有可能成为今后碳纳米管复合材料研究的热点。

将碳纳米管添加到氧化铝陶瓷中，可以起到增加强度和增加韧性的作用，从而解决了陶瓷材料的脆性问题。这为提高陶瓷材料的可靠性、扩大陶瓷材料的应用开辟了一条新途径。一般是通过一个溶胶过程来实现碳纳米管与氧化铝陶瓷的复合，即在剧烈搅拌的条件下，将 Al_2O_3 溶胶逐滴加入到碳纳米管的悬浮液中，通过改变 pH 将碳纳米管悬浮液和 Al_2O_3 溶胶的 Zeta 电位调节到最佳值，使得它们通过静电力紧密地结合在一起，从而得到碳纳米管、Al_2O_3 复合材料。由于在混合的过程中，碳纳米管被 Al_2O_3 粒子包裹起来，因而碳纳米管被均匀地分散到 Al_2O_3 中，即使只有 0.1%的含量，也能大大提高 Al_2O_3 的机械性能。

此外，由于金属材料具有良好的性能，并已经得到广泛使用，科学家们很自然地想到将碳纳米管与金属基体复合，目前已报道了碳纳米管与铁基、铝基、镍基等基体的复合材料方面的研究。

6.3.5 碳纳米管在纳米器件中的应用

碳纳米管的直径仅数纳米至数十纳米，且其耐电流密度可达铜的 100 多倍，因而可以作为超级耐高电流密度的布线材料，在今后的纳米线路中发挥重要作用。此外，半导体型的碳纳米管还可以用来构筑纳米场效应晶体管等纳米器件。

由于构成的原子都在表面上，因此，修饰基团、表面吸附分子对其电性质有很大的影响。通常情况下，半导体型的碳纳米管显示出 p 型半导体性质。通过化学掺杂则可以使其由 p 型半导体转变为 n 型半导体。基于这个性质，人们通过选择性化学修饰，将碳纳米管一半修饰为 n 型半导体，而另一半仍保留原先的 p 型半导体的性质。这样就构筑了具有整流性质的线状纳米电子器件。在这个基础上，科学家进一步构筑了可在室温下工作的单电子晶体管。最近，报道了另外一种构筑电子器件的方法。将不同的有机分子吸附在碳纳米管的不同部位，利用表面吸附分子对其电性质的影响，构筑了一个纳米整流二极管。这为今后人为调控碳纳米管的电性质、构筑纳米器件提供了一个简便的方法。

近年来，利用这些器件，人们进一步设计、构建了变频器、NOR 逻辑电路以及环形振荡器等各种逻辑电路，使碳纳米管元件向着实用迈了一大步。不过要将碳纳米管真正应用于元件还有工艺控制、材料控制等诸多问题需要解决。然而，碳纳米管在纳米电子学领域表现出的潜力足以使人对其发展充满期待。

6.4 硼烷、碳硼烷、金属硼烷和金属碳硼烷

由于硼元素具有特殊的缺电子性质，硼化学研究得到了科学工作者的广泛重视。其中，硼烷及其衍生物化学更是被认为是连接有机化学、无机化学乃至金属化学的桥梁，成为现代

无机化学的重要研究内容之一。

6.4.1　硼烷和碳硼烷

1912—1936年，Stock及其同事对硼烷进行了大量开创性和基础性研究。在此期间，他们合成并鉴定了B_2H_6、B_4H_{10}、B_5H_9、B_5H_{11}、B_6H_{10}和$B_{10}H_{14}$六种硼烷。20世纪四五十年代，由于B_5H_9和$B_{10}H_{14}$具有很高的燃烧焓，有可能作为火箭的高能燃料，因此硼烷化学得到了巨大发展。在这个阶段，通过乙硼烷同乙炔反应合成了一系列碳硼烷化合物。近年来，对硼烷、碳硼烷的研究更加广泛，人们对其结构和键合理论也有了较深入的认识。

1. 硼烷

目前已经发现了二十几种硼烷，其分子结构一般是建立在以三角形为棱面的多面体基础上的(见图6-28)。就其闭合度来说，主要可分为三类：笼型、巢型、网型。

1）笼型硼烷

该类硼烷可用通式$B_nH_n^{2-}$（$n=6\sim12$）来表示。它们的骨架结构均为由三角面组成的完整多面体。多面体的顶点全部是B原子，每个硼原子都由一个氢原子与其键合。这种端梢的B—H键称为外向B—H键，该氢原子称为端氢。

2）巢型硼烷

这类硼烷的通式为B_nH_{n+4}。它们的骨架结构可以看成是由笼型硼烷的多面体脱掉一个角顶B原子衍生而来。在巢型硼烷中，存在两种不同的氢原子。一种是端梢向外的氢原子，另一种是与两个硼原子相连接，称为桥式氢原子。

3）网型硼烷

网型硼烷的通式为B_nH_{n+6}。与巢型硼烷类似，它们的骨架结构也可以看成是由笼型硼烷的多面体脱掉两个角顶B原子衍生而来。在这类硼烷中，存在三种结构上不同的氢原子。除了外向和桥式氢原子外，还有一种端氢原子。它们的指向是其对应的完整多面体的外接球面的切线方向，故称为切向氢原子。

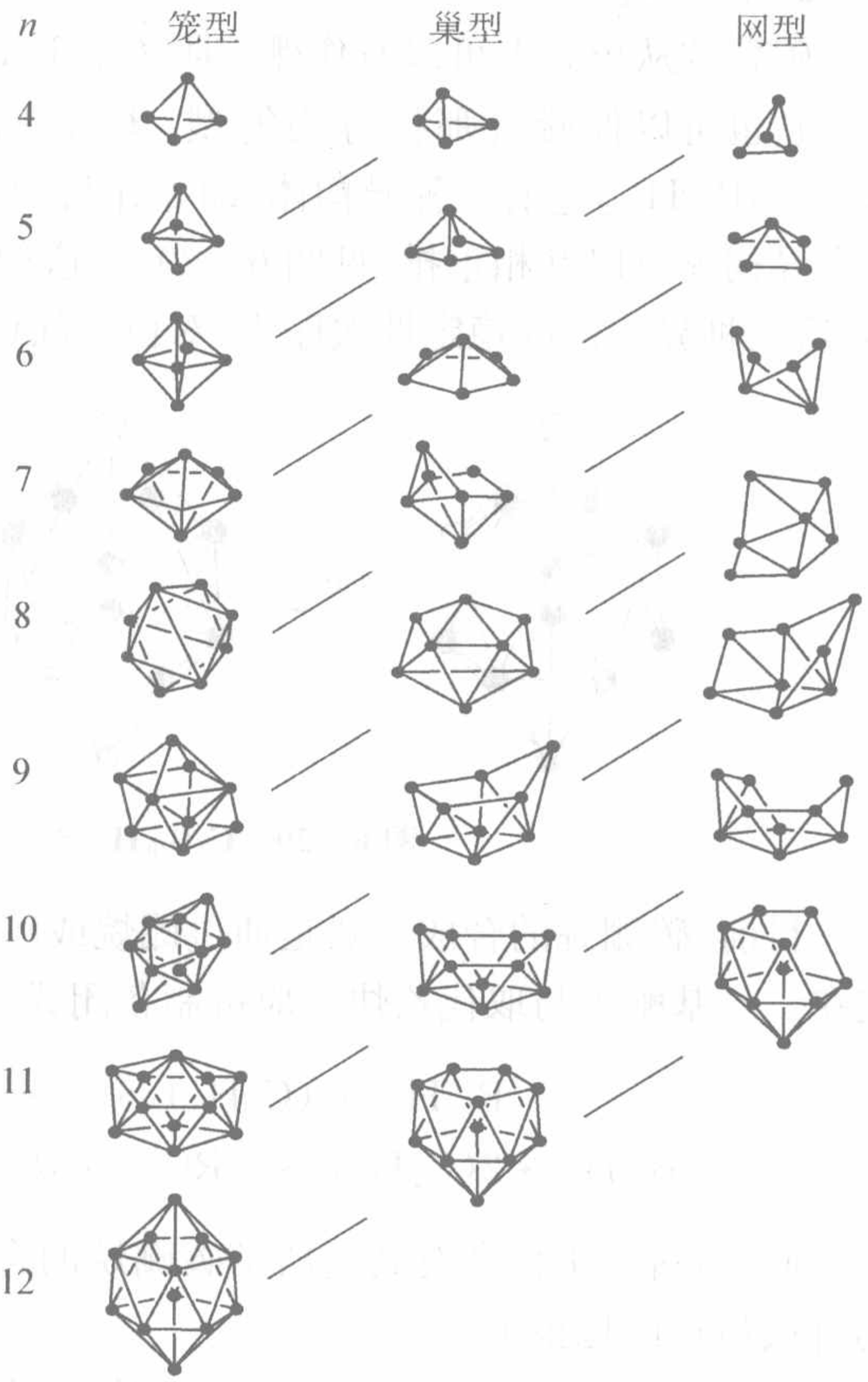


图6-28　笼型、巢型、网型硼烷的理想多面体骨架

在上述三类硼烷中，巢型、网型硼烷的结构不是闭合的多面体，因此它们又被总称为开式硼烷。此外，还存在两类硼烷：一是通式为B_nH_{n+8}的硼烷；另一类是连接型硼烷，它们由以上三种基本类型的硼烷组合而成，大体上可分为单边、双边、共边、共面等类型。

硼烷是一类较活泼的化合物。它们对热的稳定性不高，易发生水解、醇解和氧化反应，对氨等电子给体的反应能力也较强。此外，其氢原子还可以被卤素或烷基所取代。

$$B_2H_6 + N(CH_3)_3 \longrightarrow (CH_3)_3N:BH_3$$

$$B_2H_6 + HI \longrightarrow B_2H_5I$$
$$B_2H_6 + H_2O \longrightarrow B(OH)_3 + H_2$$

简单硼烷(如 B_2H_6)可以通过硼氢化钠与三氟化硼反应制备。如果制备量不大,也可以利用硼氢化钠与浓硫酸或磷酸反应制备。

$$NaBH_4 + BF_3 \longrightarrow B_2H_6 + NaBF_3(\text{在乙醚存在下})$$
$$NaBH_4 + H_2SO_4 \longrightarrow B_2H_6 + NaHSO_4 + H_2$$

较高级硼烷的合成大都利用乙硼烷的热解。随着研究的深入,人们发现硼烷在癌症治疗上有潜在的应用前景。因此,富含^{10}B的硼烷的合成受到了广泛关注。为获得富含^{10}B的高级硼烷,人们建立了一系列新的高级硼烷合成途径,如利用 $H_3{}^{10}BO_3$ 合成$^{10}B_{18}H_{22}$等。

2. 碳硼烷

碳硼烷从形式上可以看作硼烷阴离子 $B_nH_n^{2-}$ 中的 BH^- 基团被其等结构体 CH 取代而成。它也可以像硼烷那样分为笼型、巢型和网型三类。其中,研究得较多的是二十面体 $1,2-C_2B_{10}H_{12}$,它有三种异构体,即邻、间、对-二碳代闭式-十二硼烷。当化合物受热时,这三个异构体可以互相重排(见图 6-29)。这种立体异构现象是碳硼烷的重要特点。研究表明,这三种异构体的稳定性次序为:对位>间位>邻位。这说明碳原子越远,异构体越稳定。

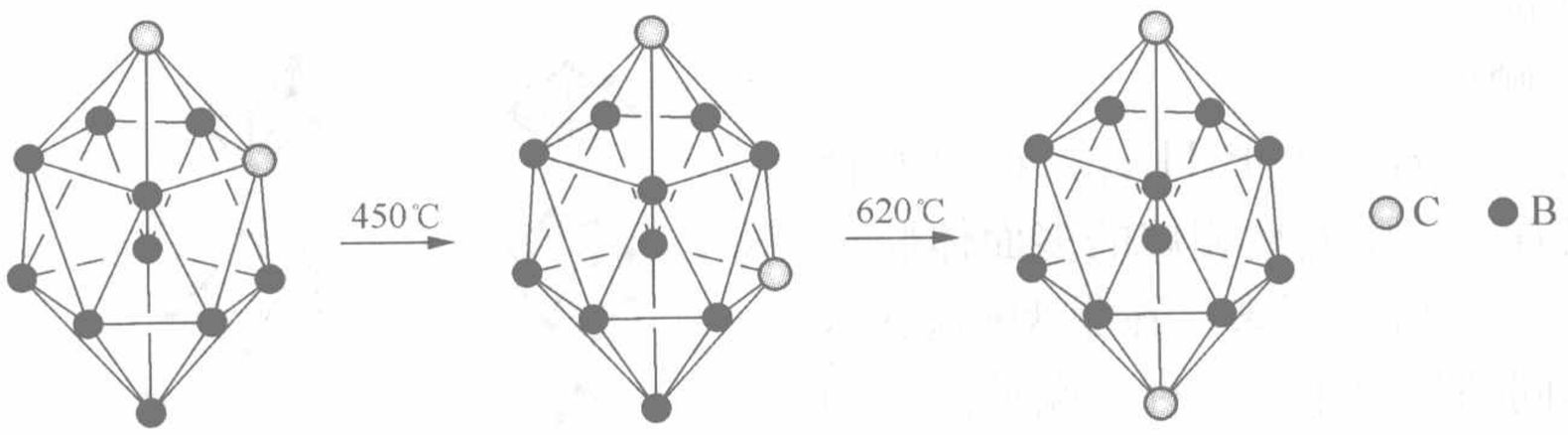


图 6-29 $C_2B_{10}H_{12}$的三种异构体的结构及其重排

目前,碳硼烷的合成一般是通过硼烷或硼烷加合物同炔烃的反应来进行的。例如,癸硼烷在二乙基醚中与取代乙炔反应可制备闭式 $C_2B_{10}H_{12}$。

$$B_{10}H_{14} + (C_2H_5)_2S \longrightarrow B_{10}H_{12} \cdot 2(C_2H_5)_2S + H_2$$
$$B_{10}H_{12} \cdot 2(C_2H_5)_2S + RC{\equiv}CR \longrightarrow R_2C_2B_{10}H_{12} + (C_2H_5)_2S + H_2$$

此外,科学工作者对其他新型碳硼烷的合成也很感兴趣,一些三碳代硼烷、四碳代硼烷的合成最近已见报道。

由于碳的电负性比硼大,因而碳硼烷具有特殊的化学性质。它们主要可发生两类化学反应:一类是发生在碳上的有机反应;另一类是发生在硼上的化学反应。碳硼烷笼具有很强的吸电子能力,导致 CH 基上的 H 具有一定的酸性。因此,在碳上进行反应的路线主要是首先通过与丁基锂的反应生成碳硼烷锂,接着再与 CO_2、卤素、NOCl、CH_2O 等进行反应生成取代的碳硼烷,如

$$C_2B_{10}H_{12} + C_4H_9Li \longrightarrow Li_2C_2B_{10}H_{10}$$
$$Li_2C_2B_{10}H_{10} + I_2 \longrightarrow I_2C_2B_{10}H_{10}$$

在硼上的反应主要是发生在碳附近硼上的亲电反应。尤其是当碳处于相邻位置上时,在协同吸电子效应的作用下,附近硼上的亲电反应更容易进行。例如,与乙醇钠反应时,1,2-

$C_2B_{10}H_{12}$的反应活性比 1,7 - $C_2B_{10}H_{12}$大。

3. 多面体结构理论

1）骨架结构的 Wade 规则

通过研究，K. Wade 认为硼烷和碳硼烷的分子构型与其骨架成键电子对数密切相关。并于 20 世纪 70 年代提出了骨架成键电子对理论（Wade 规则），其要点如下：硼烷和碳硼烷结构都是以三角形为棱面的多面体；多面体的顶点全部被硼或碳原子占据的是笼型，空一个顶点的是巢型，空两个顶点的是网型；每个骨架硼或碳原子都端式连接一个氢原子（或其他类似的单键配体），并在硼或碳原子上定域一对电子；硼和碳原子提供三个原子轨道及剩余的 b 对价电子给骨架成键；硼和碳提供的原子轨道组合成 $n+1$ 个骨架成键分子轨道，多面体的顶点数 $n=b-1$，其对称性由分子轨道决定；如化合物有 n 个骨架原子，b 个骨架成键电子对，则当 $b=n+1$ 时，化合物为笼型；当 $b=n+2$ 时，化合物为巢型；当 $b=n+3$ 时，化合物为网型。

利用分子轨道理论，从硼烷和碳硼烷的结构可以粗略地理解 Wade 规则，以笼型 $C_2B_4H_6$ 为例（见图 6 - 30）。$C_2B_4H_6$ 骨架中的硼和碳原子有 4 个价轨道（s+p），经 sp 杂化后，有一个轨道与 H 原子形成向外的 σ 键。剩余的 3 个轨道的取向如图 6 - 30 所示，每个骨架原子上的 2 个轨道与相邻原子的原子轨道相互重叠，组成了 n 个成键分子轨道和 n 个反键分子轨道。每个骨架原子还有一个指向多面体中心的轨道，它们重叠组成一个分子成键轨道。因此，在骨架上共有 $n+1$ 个分子成键轨道，可容纳 $n+1$ 个成键电子对。

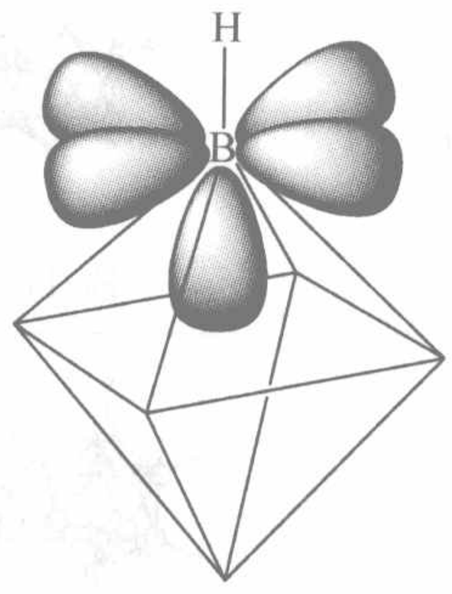


图 6 - 30　在多面体硼烷中 B 原子轨道的取向分布

2）$6m+2n$ 电子规则及其他电子规则

Wade 规则适用于单多面体硼烷和碳硼烷的研究，对其几何构型的预测非常成功。但对于近年来人们合成的一系列新型硼烷和碳硼烷，该理论还需进一步改进。为此，科技工作者进行了大量的研究，下面对其中的一些进展作一些简要介绍。

针对“海胆”型硼烷，即其多面体结构的棱面含有非三角形的开式硼烷，提出了 $6m+2n$ 电子规则。从具有 $(CH)_p$ 笼的有机多面体开始，认为当 BH 替代顶点的 CH 时就转变为开式硼笼 $(BH)_p$。这时的多面体具有三角形、矩形、五边形和六边形面。由于成键电子数不足以维持这种多面体结构，因此，需要在非三角形面上加 CH 和 BH“帽”并注入电子才能保持这种几何构型。其中的 BH 与 CH“帽”数目的比值和硼烷所带电荷符合 $6m+2n$ 电子规则，即 $(BH)_p$ 开式多面体要稳定存在，则其骨架电子数应为 $6m+2n$，m 为多面体中非三角形棱面数，n 为多面体中的三角形棱面数。

King 认为网式硼烷的成键模式应为定域成键模式，而不是芳香性的三维球形离域模式。因而，他认为网式硼烷可以看作是硼三角形构成的网，每个硼原子至少和一个氢原子成键。“额外”的六个氢原子表现为桥联氢原子（B—H—B 桥）或 BH_2 基团，因此，网式硼烷中的一些硼顶点连有两个氢原子。这样，硼顶点的连接度与 $B_{12}H_{12}^{2-}$ 中的“理想”硼连接度（6）有所不同，这样的顶点被 King 定义为“缺陷”顶点，其中连接度小于 6 的称为“缺”顶点（deficient vertices），连接度大于 6 的称为“过”顶点（excessive vertices）。通过研究，King 提出在 B_nH_{n+6} 和 $B_nH_{n+5}^-$ 这种开式结构中，其几何构型应遵循以下原则：“额外”氢原子的分布应使“缺陷”顶点最少。如果由于结构限制，“缺陷”顶点必须存在时，它们应互相离得尽可能远。

一些高元硼烷、碳硼烷可以看作是一些简单硼烷和碳硼烷(如 $B_6H_6^{2-}$ 或 $C_4B_2H_6$)缩合而成。这样的缩合一般可以通过共享一个、二个、三个或四个顶点完成。随着研究的深入,人们发现缩合后稳定多面体所需的电子对数符合 *mno* 规则,即稳定多面体所需的电子对数是笼数(m)、顶点数(n)和分享原子的单顶点数(o)的总和。如 $B_{20}H_{16}$ 是 $B_{12}H_{12}^{2-}$ 通过共享 4 个顶点缩合而得的,它应具有 22 个成键电子对($m=2$, $n=20$, $o=0$)才能稳定,其他以二十面体为单元的一些缩合范例示于图 6-31。

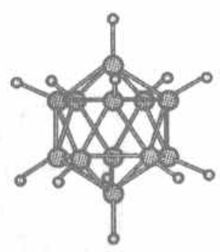
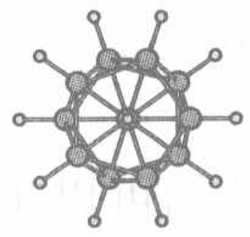
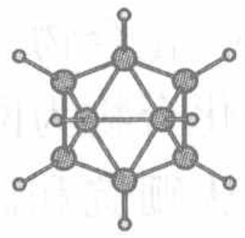
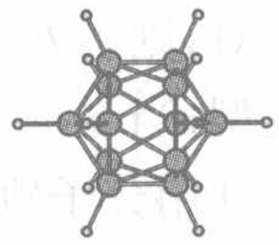
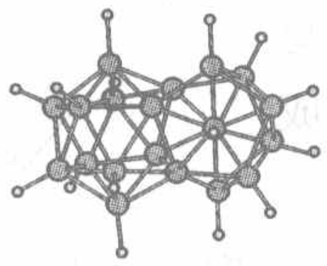
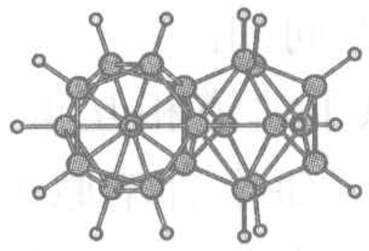
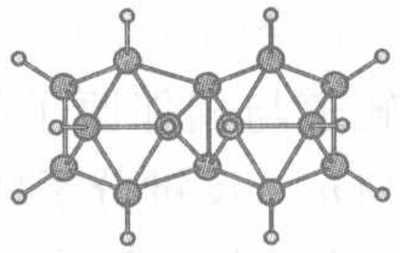
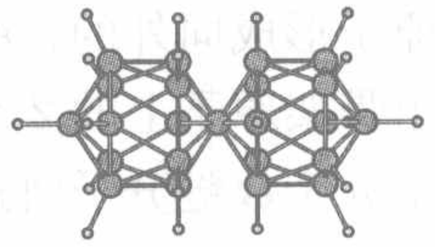
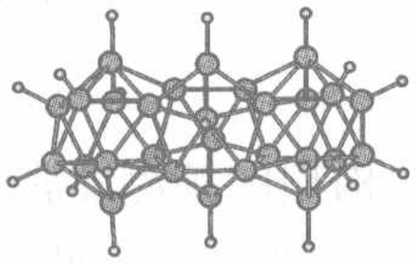
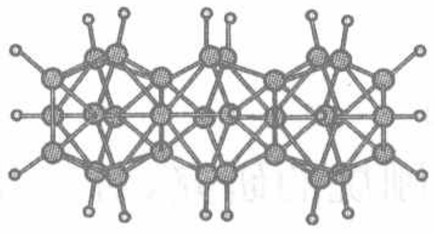
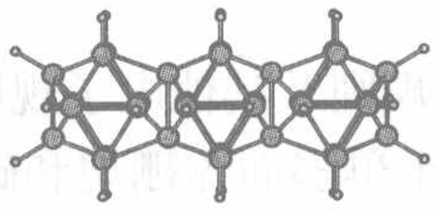
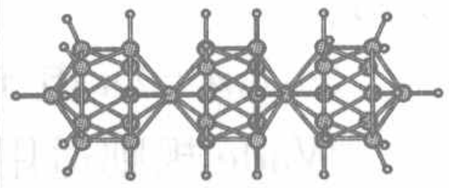
	缩合方式			
	共四位顶点 ($B_{8m+4}H_{4m+8}^{2m-4}$)	共面 ($B_{9m+3}H_{6m+6}^{m-3}$)	共边 ($B_{10m+2}H_{8m+4}^{2-}$)	共单顶点 ($B_{11m+1}H_{10m+2}^{-3m+1}$)
$m=1$	 $B_{12}H_{12}^{2-}$	 $B_{12}H_{12}^{2-}$	 $B_{12}H_{12}^{2-}$	 $B_{12}H_{12}^{2-}$
$m=2$	 $B_{20}H_{16}$	 $B_{21}H_{18}^{-}$	 $B_{22}H_{20}^{2-}$	 $B_{23}H_{22}^{5-}$
$m=3$	 $B_{28}H_{20}^{2+}$	 $B_{30}H_{24}$	 $B_{32}H_{28}^{2-}$	 $B_{34}H_{32}^{8-}$
$m=4$	$B_{36}H_{24}^{2+}$	$B_{39}H_{30}^{+}$	$B_{42}H_{36}^{2-}$	$B_{45}H_{42}^{11-}$
电荷增量	+2	+1	0	−3
实例	*closo*-$B_{20}H_{16}$	*nido*-$B_{20}H_{16}$-$(NCCH_3)_2$ *nido*-$S_2B_{16}H_{16}$	*nido*-$B_{22}H_{22}^{2-}$ *bisnido*-$B_{18}H_{20}^{2-}$	*closo*-$[(B_{11}H_{11})_2Cu]^{3-}$

图 6-31　多面体缩合方式示意图

3) $4n-F$ 规则

$4n-F$ 规则是我国化学工作者提出的。它能较好地说明硼烷(特别是连接型硼烷)的结构和价电子数之间的关系。其要点如下:价电子全部容纳在成键分子轨道中;如硼烷为完整多面体结构,即该多面体的所有面均为三角形,则给它加上一个顶点,使其成为戴帽多面体;如硼烷的结构为不完整的多面体,则加上一个或几个顶点使之成为完整多面体;如硼烷中硼原子数为 n,多面体的三角形面数为 f,实际硼烷骨架多面体与完整多面体的顶点差为 s(巢型、网型用负号,戴帽多面体用正号,笼型为零),则多面体硼烷的成键分子轨道数(VBO)为

$$\mathrm{VBO}=4n-f-3[(s+1)]=4n-F$$

上式可以解释笼型、巢型、网型硼烷的结构,一些实例列于表 6-3。

表 6-3　笼型、巢型、网型硼烷的 VBO

硼　烷	f	s	$F=f+3$	VBO	价电子数
$B_6H_6^{2-}$	8	0	11	13	26
$B_{10}H_{10}^{2-}$	16	0	19	21	42
B_5H_9	8	−1	8	12	24
$B_{10}H_{14}$	18	−1	18	22	44
B_5H_{11}	10	−2	7	13	26
$B_{10}H_{14}^{2-}$	20	−2	17	23	46

6.4.2　金属硼烷和金属碳硼烷

20 世纪 70 年代金属硼烷的发现是硼化学中最引人注目的突破之一。金属硼烷是硼烷骨架中含有一个或多个金属原子的笼型硼烷。目前已经合成了从 4～5 个顶点到大的笼型多面体的金属硼烷，如 $Cp_3^*Co_3B_2H_4$（$Cp^*=C_5Me_5$）、$Cu(B_{11}H_{11})_2^{3-}$ 等。并且随着研究的深入，一些开式的金属硼烷也已合成出来，如$[(Cp^*Ru)_2B_8H_{12}]$、$(Cp^*ReH)_2B_7H_9$ 等。由于比较小的硼烷对金属的反应活性较高，因此，金属一般将占据多个位置。并且骨架上的金属原子很容易发生重排，这导致反应产物一般为含两个或多个金属原子的金属硼烷混合物，且其异构体十分复杂。闭式金属硼烷的几何结构与其等电子的 $B_nH_n^{2-}$ 相类似，开式金属硼烷具有与中性硼烷相对应的几何结构。但也有例外，如簇合物 $Cp_4M_4B_4H_4$（M=Co、Ni）分别具有 16 个和 20 个骨架电子，但却采取了像 $B_8H_8^{2-}$ 18 个电子体系的 8 顶点笼型多面体结构。

Hawthorne 首先注意到 $C_2B_9H_{11}^{2-}$ 与 $C_5H_5^-$（Cp）十分相似，制备出了 Fe^{2+} 和 Co^{3+} 的夹心式金属碳硼烷（见图 6-32）。随后，人们又合成出了许多既含有一个 $C_2B_9H_{11}^{2-}$，又配位了其他配体（如 $C_5H_5^-$ 和 CO）的混合型金属碳硼烷。在此基础上，化学家进一步合成了 $C_2B_9H_{11}^{2-}$ 与 Nb、Ta、W、Cr、Ni、Pd、Mo 等其他过渡金属形成的金属碳硼烷。近年来，由于金属碳硼烷在有机催化领域具有潜在的应用前景，导致大量新型金属碳硼烷被合成。其中的研究热点之一是在骨架碳上进行功能化，引入配位基团，然后制备具有“半三明治结构”的金属

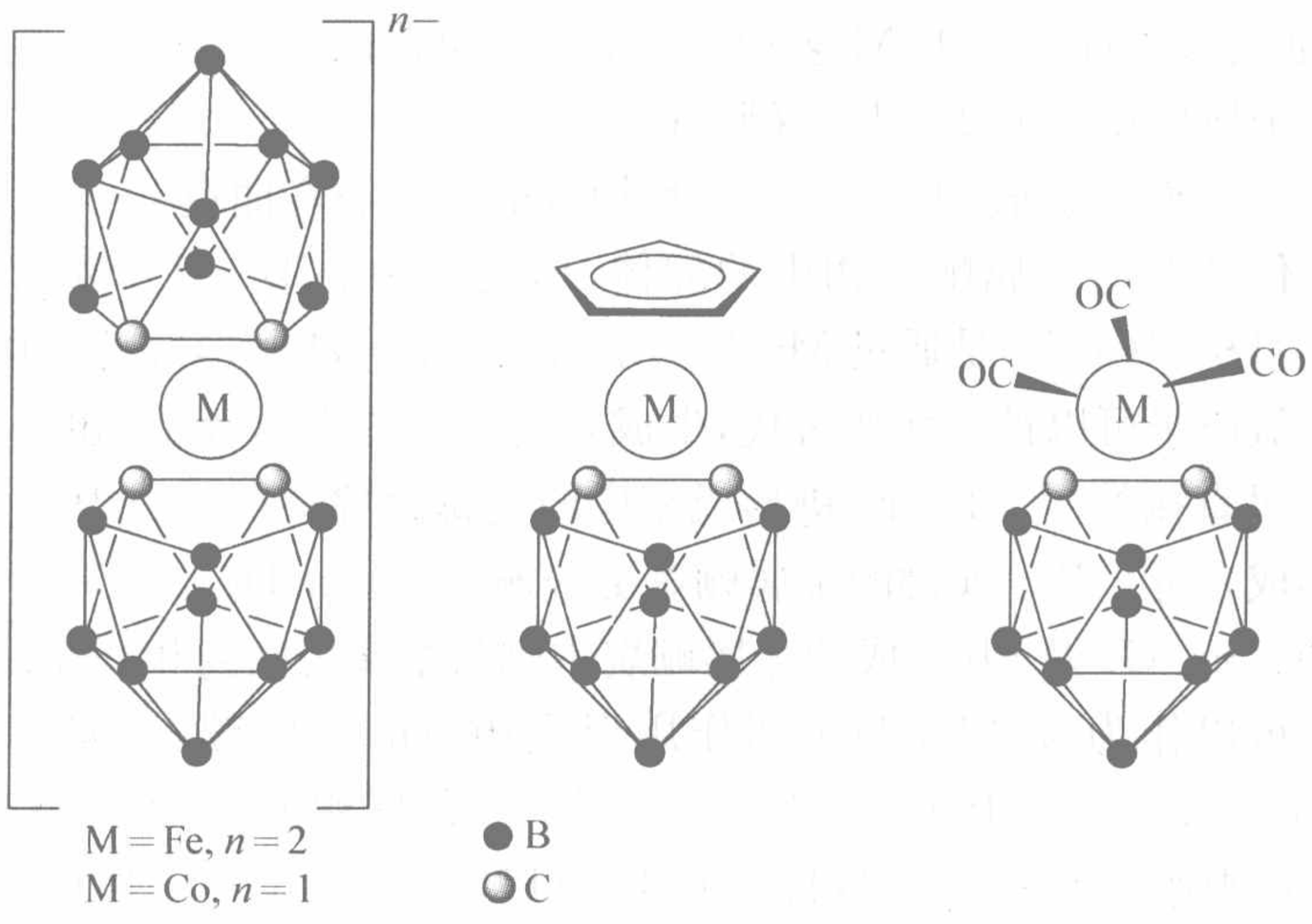


图 6-32　一些金属碳硼烷结构示意图

硼烷。

目前，除了上述的 MC_2B_9 二十面体金属碳硼烷体系外，MC_2B_4 五角双锥体金属碳硼烷体系也被广泛研究。其中在 C_2B_4 骨架的 B 原子上引入取代基团（如烷基、氨基硅烷基等），然后制备出新型过渡金属硼烷是当前所取得的进展之一。除此之外，第 ⅡA 族 Ca、Ba、Sr 的 MC_2B_4 型金属硼烷的合成也有人涉足，并成功地合成出了双碳硼烷钡。

三碳代硼烷（如 *nido*－7,8,9－$C_3B_8H_{12}$）也可以像 $C_2B_9H_{11}^{2-}$ 一样与过渡金属结合，形成金属碳硼烷。这方面的研究中，值得注意是三碳代硼烷在与金属作用时会发生骨架重排，从而发生异构化。另外，利用上面提到的骨架重排，可将氨基引入到 $C_3B_8H_{12}$ 笼的对位，与 Fe 反应生成夹心式双碳硼烷铁。通过分子间的氢键，就可获得金属碳硼烷的线型超分子结构（见图 6－33）。这个结果是当前值得注意的进展之一。

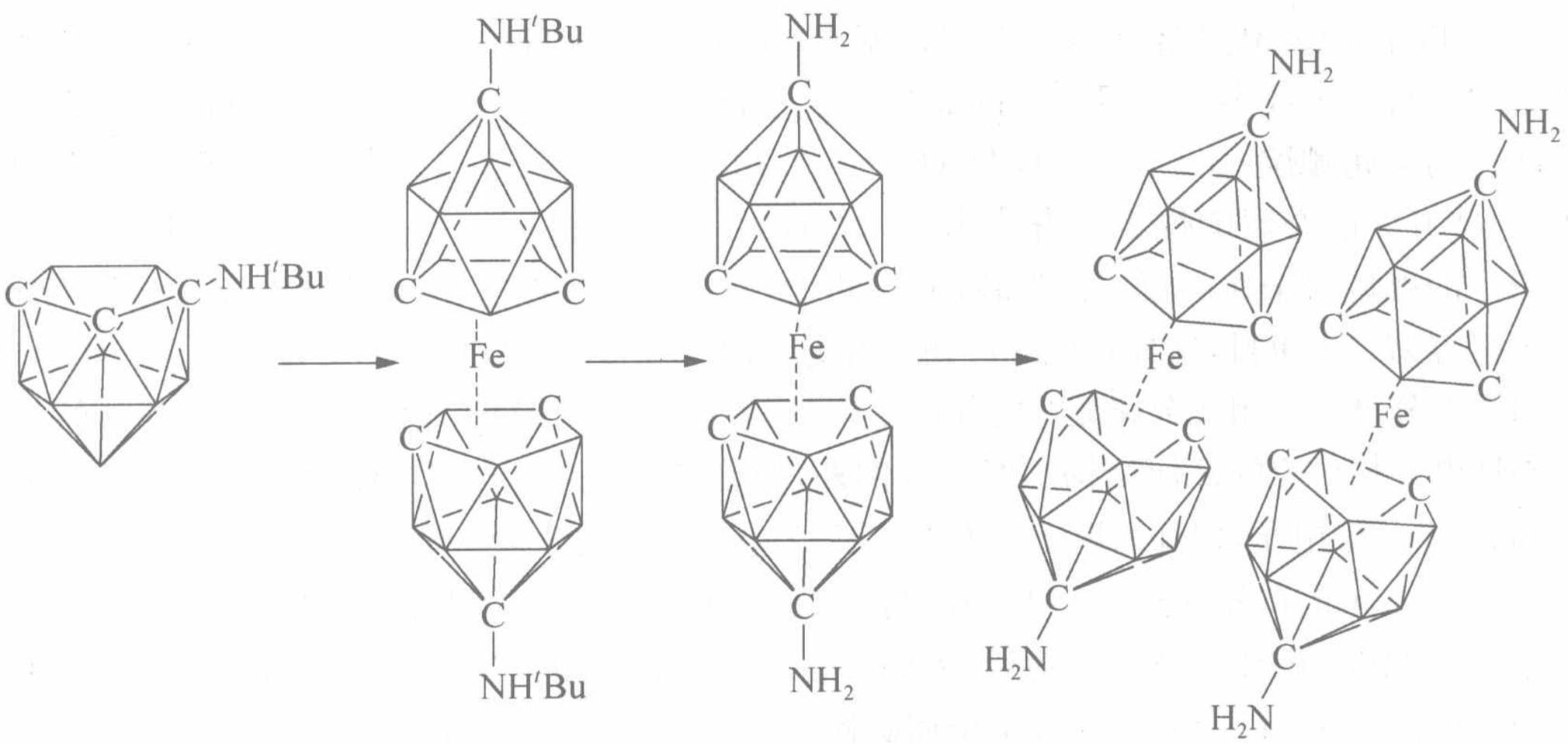


图 6－33　*nido*－7,8,9－$C_3B_8H_{12}$ 与铁形成的线型分子

甲硼烷及其阴离子可以作为电子给体或配体与金属形成给体-受体复合物或配合物。此外，$C_2B_9H_{11}^{2-}$ 与 $C_5H_5^-$（Cp）也十分相似。因此，通过提供 B—H 的电子对形成三中心 B—H—M弯曲键或形成直接的 B_nM 多中心键，硼烷和碳硼烷可以成为性能优良的配体。并且这样形成的金属硼烷一般要比母体硼烷稳定得多。

B—H 可以与金属 M 形成 η^1、η^2、η^3 三种模式的三中心弯曲键。一些金属硼烷可以认为是硼烷阴离子代替普通金属配合物中的配体，形成三中心 B—H—M 弯曲键而成的，如 *fac*－[$Mn(\eta^3-B_8H_{13})(CO)_3$]是通过 Mn 与一个由三个 B—H 基形成的三角面配合而成的。

硼上的端基氢原子可以被金属所替代，生成含 η^1－键的金属硼烷，如 Ir、Mn、Re 或 Fe 可以和 $B_5H_8^-$ 通过直接的 η^1－B—M 键形成相应的金属硼烷。在研究中，与上面相比，硼烷阴离子与金属形成含 η^2－B—M 键的金属硼烷更普遍一些。$B_5H_8^-$ 与 Cu、Ni、Pd、Pt、Ag、Au、Cd、Hg、Si、Sn、Ge 及 Pb 形成的金属硼烷中硼与金属之间的相互作用即为 η^2－B—M 键。中性硼烷也可以作为 η^2 配体与金属作用形成相应的金属硼烷，如 *nido*－B_6H_{10} 可与 Zeise's 盐反应生成 *trans*－[$Pt(\eta^2-B_6H_{10})_2Cl_2$]。金属硼烷中还存在 η^3－B_3M 键和 η^4－B_4M 键，其典型例子是[$Ir(\eta^3-B_3H_7)(CO)H(PPh_3)_2$]、[$Ir(\eta^3-B_5H_8)(CO)(PPh_3)_2$]、[$Fe(\eta^4-B_4H_8)(CO)_3$]、[$Co(\eta^4-B_4H_8)(\eta^5-C_5H_5)$]。

由此可见，硼烷及其阴离子可以作为多配点配体与金属作用形成具有多面体结构的金属硼烷。从而，有机金属化合物中所涉及的配体（如 $\eta^5-C_5H_5$ 和 $\eta^6-C_6H_6$）都可看作是相应硼烷配体的等结构体，这大大扩展了新型金属硼烷的设计思路，如 $\{Ru_3[\eta^6-B_{10}H_8(OEt)_2](\eta^6-C_6Me_6)_2(\mu_2-H)(\mu_3-H)\}$ 中的 $B_{10}H_8$ 可看作是 $\eta^6-C_6H_6$ 的等结构体，在形式上可认为是 $B_{10}H_8$ 顶替了相应原子簇中的 $\eta^6-C_6H_6$ 配体而成的。

6.4.3　碳硼烷在医学领域中的应用

1. 碳硼烷在硼中子俘获治疗法（BNCT）中的应用

当 ^{10}B 原子捕获一个慢中子时可以发生核裂变反应，生成 $^7Li^{3+}$ 和 $^4He^{3+}$ 并放出 2.4 MeV 的能量，对细胞的杀伤力很强。但它所产生的 $^7Li^{3+}$ 和 $^4He^{3+}$ 的传播距离稍小于细胞的直径，因而有可能使它在人体内特定区域释放能量，而不影响邻近细胞。根据这个原理，科学家发展了硼中子俘获治疗法（BNCT）。它被认为是目前对肿瘤最有效的治疗方法之一。由于将碳硼烷引入 BNCT 药物中可以增强药物与受体之间的疏水作用，提高药物在人体内的稳定性和药物中的硼含量，因此，碳硼烷作为 BNCT 药物和生物探针被广泛应用。其中，二碳代-闭式-十二硼烷的功能化及其药物化学的研究一直是近四十年来的研究热点。下面就这方面的研究进行简要概述。

为了有效杀死癌细胞，BNCT 药物应将一定量的硼选择性地输送到癌细胞中，一般认为，每克癌细胞中含 10～30 μg ^{10}B 是比较合适的。另一方面，BNCT 药物应尽快地从血液中清除，癌细胞中的硼含量与血液中硼含量的比至少应为 5∶1。为了达到这个标准，人们通过将一系列功能基团引入到碳硼烷骨架上，合成了许多新型 BNCT 药物。

1）碳水化合物

通过将葡萄糖、乳糖、麦芽糖引入到二碳代-闭式-十二硼烷的骨架碳上，人们探讨了碳水化合物-碳硼烷作为 BNCT 药物的可能性。发现它们可以与癌细胞表面的受体特性结合，并且毒性较低。体内实验表明，这些分子可以富集在 B-16 黑素癌细胞和 C6 鼠神经胶质癌细胞中。当热中子照射时，可以有效杀死这些癌细胞。但这些分子的缺点是血液中的碳硼烷浓度几乎不变，这对其临床应用不利。为了提高碳水化合物-碳硼烷与癌细胞膜的结合能力，人们将亲脂链引入到碳水化合物-碳硼烷骨架的另外一个碳上。体外人气管癌细胞培养实验结果说明，这些分子的浓度达到 300 $\mu mol \cdot L^{-1}$ 时也不表现出细胞毒性。

2）卟啉及相关化合物

含有碳硼烷的卟啉衍生物作为 BNCT 药物已被广泛研究。最近，已有报道将含有碳硼烷的 VB_{12} 连接在卟啉骨架上，以及合成了含有碳硼烷的金属卟啉，如 Cu、Ni。这些卟啉衍生物可以复合一些放射性金属元素（如 ^{67}Cu），这就为新型 BNCT 药物开发提供了一条新途径。药物实验表明，这类分子在癌组织中的浓度可达 100 μg ^{10}B（每克癌细胞）。并且癌细胞中的硼含量与血液中硼含量的比以及癌细胞中的硼含量与脑硼含量的比均较高，分别大于 500∶1 和 50∶1，因此具有良好的应用前景。

3）多胺

带有碳硼烷的多胺分子与 DNA 可以发生特性结合。但这些分子具有较强的毒性。为了改善它们的性质，一系列水溶性取代基被引入到带有碳硼烷的多胺分子中。实验结果表明，这些分子可以与 DNA 相互作用，并可迅速富集到 F98 神经胶质癌细胞中。水溶性取代基的引入大大降低其毒性。但这些分子对于另外一些癌细胞，如 G1261 神经胶质癌细胞，结

合力不强，不能将足够的硼输送到癌细胞中。

此外，人们还将核苷、抗体、脂质体、叶酸衍生物等与碳硼烷结合，制备了一系列 BNCT 药物，这里就不一一赘述了。

2. 碳硼烷在磁成像(MRI)方面的应用

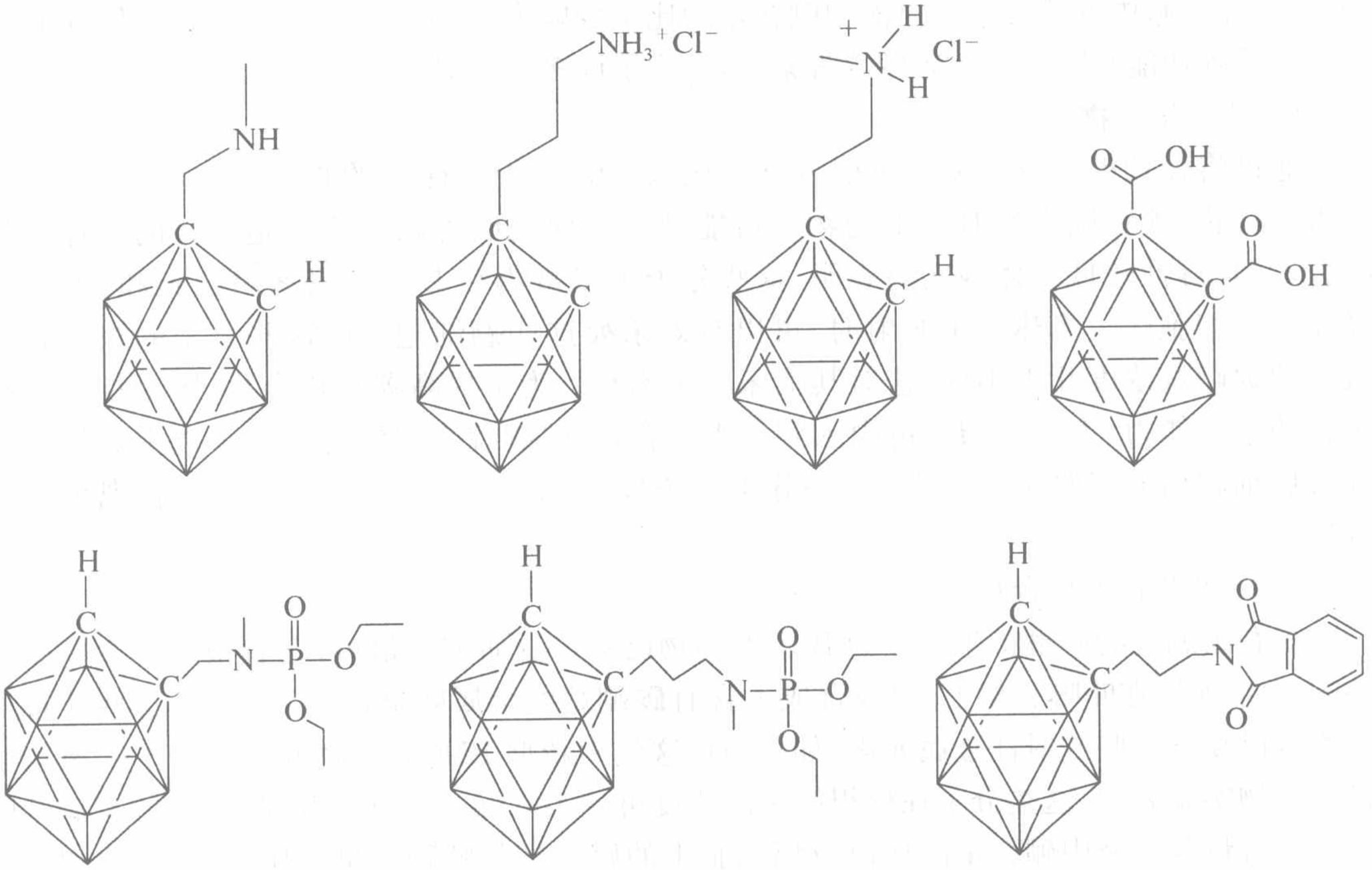
由于确定 BNCT 治疗方案需要准确了解注射后多长时间进行中子照射比较恰当，因此，医疗工作者利用成像技术，如磁成像技术，对 BNCT 药物的生物分布进行了探讨。

尽管^{10}B和^{11}B都是 NMR 活性核，但它们的弛豫时间短，并且信号强度与硼所处的生物环境有关。因此，使用碳硼烷进行磁成像有很多缺点需要克服。目前，主要通过改进成像技术和开发新成像试剂两条途径来克服这些缺陷。对成像技术的改进包括单点成像和三维发射法。运用这些方法已成功地获得了鼠、狗体内碳硼烷的分布像。近年来，对成像试剂的研究也取得了一些成果，如[Gd(Ⅲ)- DTPA -碳硼烷]作为成像试剂，可以通过利用其纵向弛豫速率与 Gd 浓度呈线性关系的特点克服上述缺陷。

3. 碳硼烷药物

1) 细胞毒素抗癌剂

研究表明一些碳硼烷(见图 6 - 34)具有抗癌的细胞毒性。已观察到这些分子对于白血病和 Hela-S^3 癌组织具有细胞毒性。它们是通过抑制调整酶来减少癌细胞 DNA 的合成，从而杀死癌细胞的。


NH
H
$NH_3^+Cl^-$
Cl^-
OH
O
OH
O
P
O
O
O

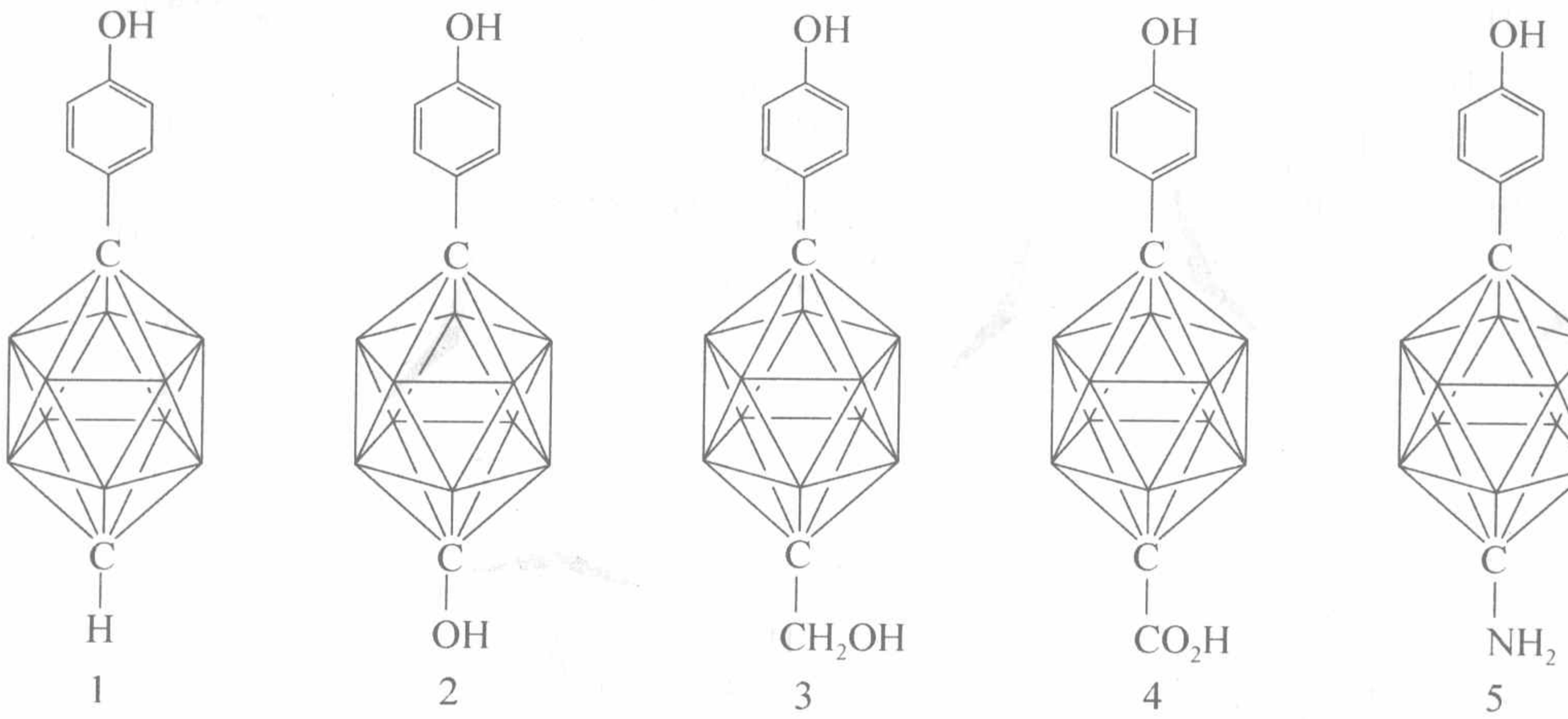


图 6-35　作为雌激素显效剂的碳硼烷

碳硼烷衍生物不仅可以作为雌激素的显效剂，当引入适当功能团后还可以表现出对雌激素的抑制作用(见图 6-36)。这些化合物可以在乳腺癌的治疗中得到应用，如化合物 C 可以作为一种新型它莫西芬衍生物用于乳腺癌的治疗。

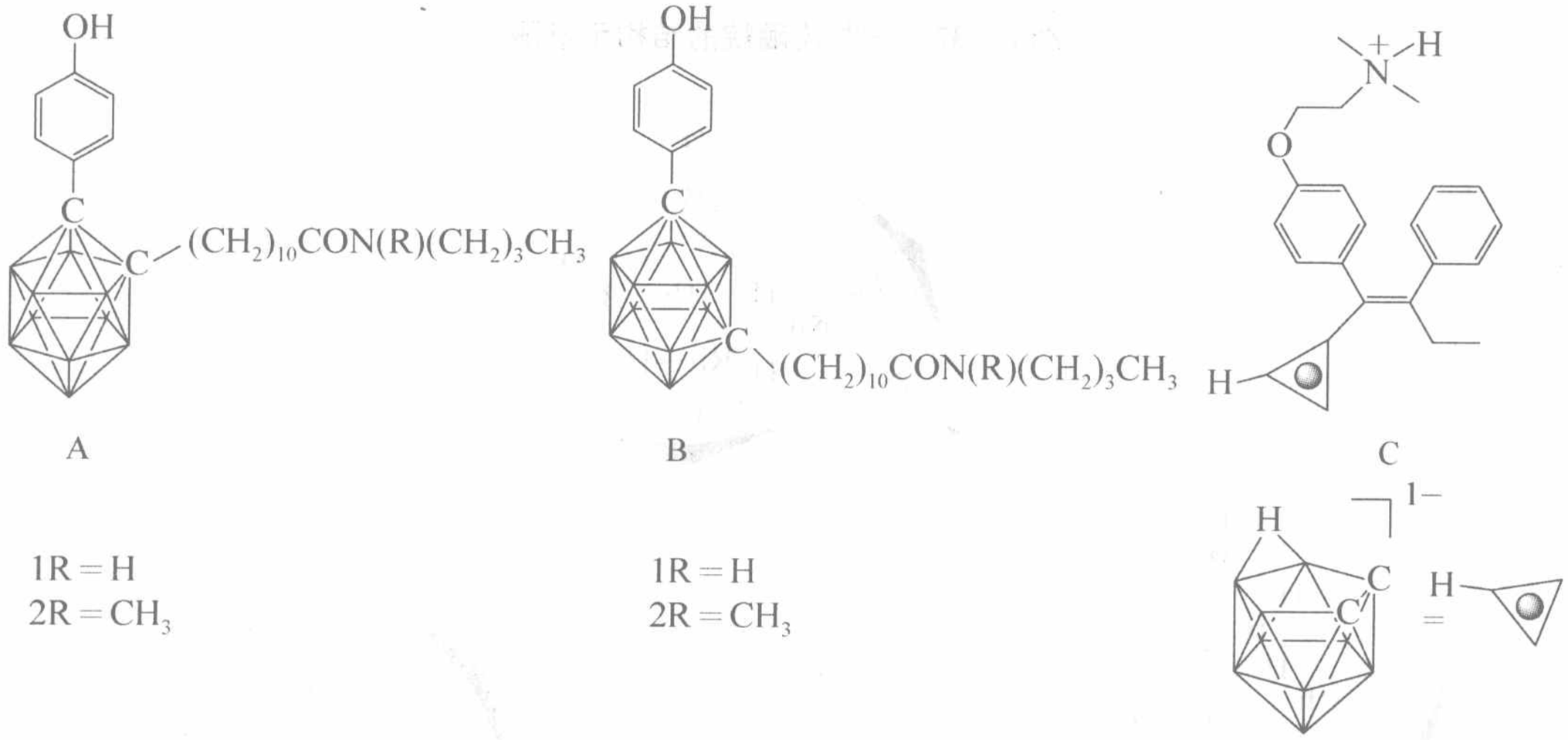


图 6-36　作为雌激素抑制剂的碳硼烷

6.4.4　金属硼烷的催化作用

金属硼烷的电子结构与它的母体和过渡金属类似物都相差很大，导致其化学反应与硼簇和金属簇有显著差异。因而，人们对它的催化作用进行了细致的研究。下面以铑硼烷(见图 6-37)对端炔和内炔的催化环化作用为例，对金属硼烷的催化作用进行简单介绍。

图 6-37 中化合物 1、2、3 与 PhC≡CH 反应时，没有生成新的金属硼烷，而是使炔发生了环化反应，这表明化合物 1、2、3 对炔具有催化环化作用。但化合物 4 与 PhC≡CH 反应时，却没有发生环化反应。对其催化活性、选择性的研究表明，化合物 1、2、3 的催化活性依次递减。对于带有较大取代基的端炔和内炔的催化活性较低。催化不对称炔时，其立体选择性比较低，催化机理总结见图 6-38。由此可见，这类化合物可以分为两部分：硼簇部分和

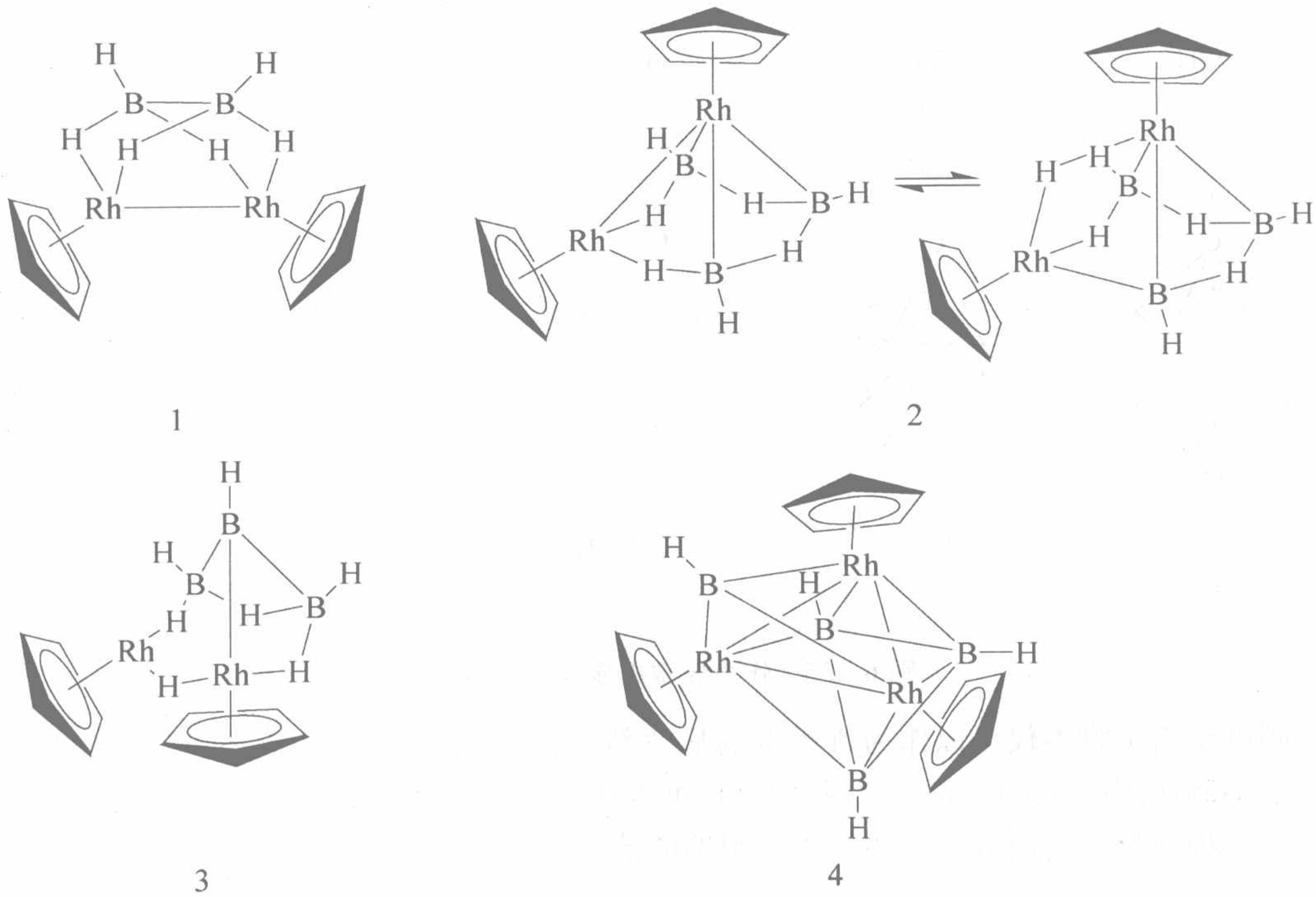


图 6－37　一些铑硼烷的结构示意图

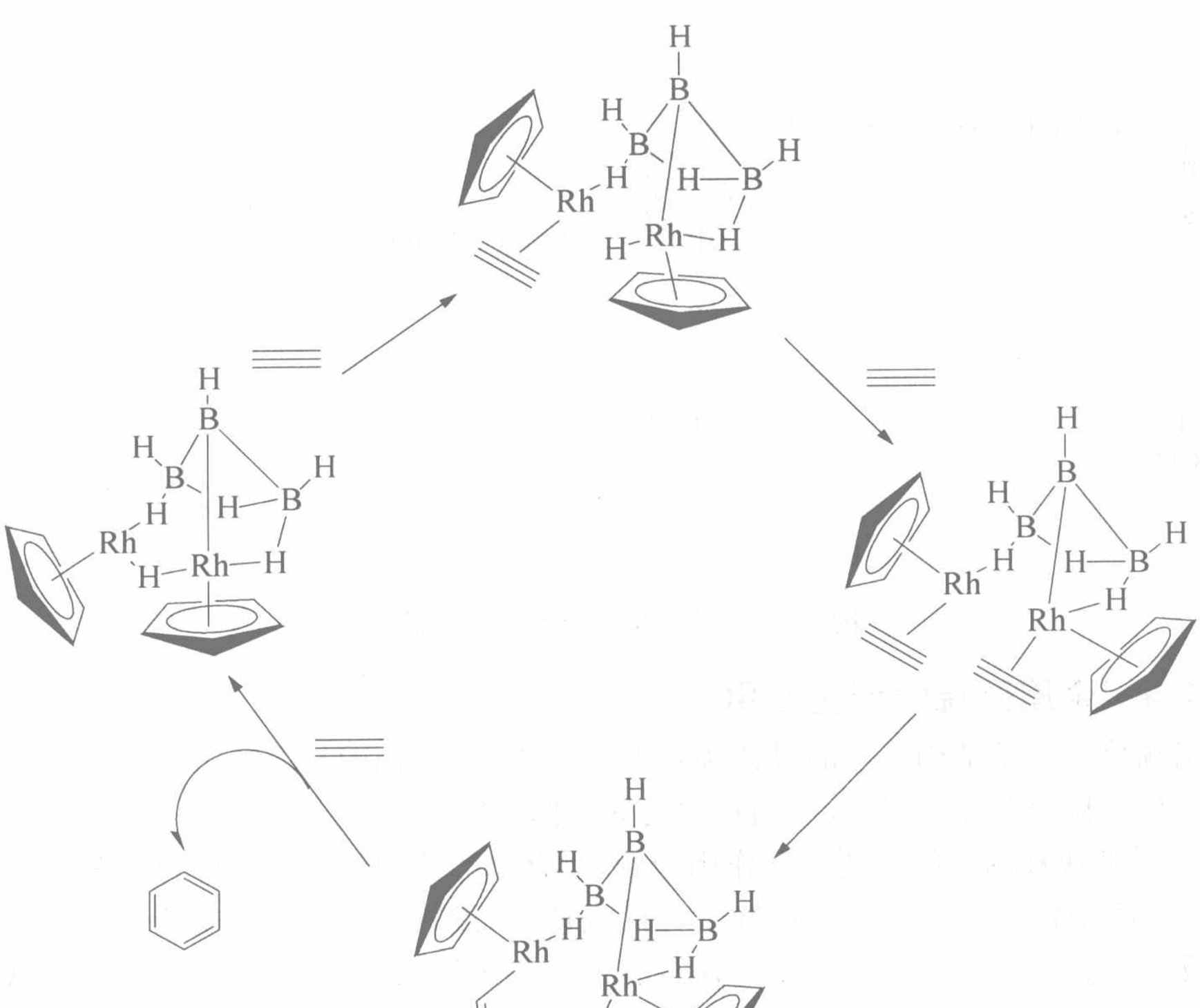


图 6－38　铑硼烷对炔的催化环化

过渡金属簇-双金属部分。硼簇部分只是为双金属部分提供一个簇环境，在催化过程中起辅助作用，而在催化过程中起主要作用的是双金属部分。这为利用过渡金属簇合物的催化活性提供了一种新思路。

习题

1. $Re_2Cl_8^{2-}$ 中，Re—Re之间的四重键是由哪几个轨道参与形成的？
2. 目前已知的碳硼烷结构按闭合度可分为几类？各举一个例子。
3. Wade规则在什么情况下适用？$B_{20}H_{16}$是否可以用Wade规则进行判断？
4. 具有与闭式金属硼烷、开式金属硼烷对应的几何结构的物质是什么？
5. 为何 $C_2B_9H_{11}^{2-}$ 与金属形成的配合物比相应的母体硼烷金属配合物稳定？
6. BNCT药物引入碳硼烷有何好处？
7. 邻、间、对位碳硼烷中，哪类可以作为药物使用？请举例。
8. 金属硼烷起催化作用时，各部分的作用是什么？
9. C_{75}是否存在，为什么？
10. C_{60}可以发生哪些反应？
11. EMF如何表示？含义是什么？
12. 溶剂对C_{60}光限幅性质是如何影响的？
13. 碳纳米管的掺杂一般通过哪些方法实现的？各有什么优缺点？
14. 为什么碳纳米管对复合材料力学性能的改善并不理想？如何解决？
15. 有机碎片 CH_3、CH_2、CH与哪些无机碎片等瓣相似？如何利用它们之间的相似性？
16. 四核金簇可能有几种空间构型？分别是什么？
17. Fe_4S_4 簇中的Fe的氧化态是否一致？为什么？
18. $Pd_3(dppm)_3(CO)^{2+}$ 为何可以与卤素结合形成主-客体复合物？
19. 如何模拟金属表面的边棱？
20. 如何将金属原子簇化合物固定在催化剂的骨架上？

第 7 章　超分子配合物

7.1　超分子化学

超分子这个概念在文献中应用非常广，超分子的研究已在化学领域中引起了广泛的注意，为更好地讨论配合物中的非键作用，有必要将超分子配合物单独进行讨论。本章的内容着重在分子间的非键作用，如弱的静电作用、偶极作用、氢键、堆积、疏水作用、范德瓦尔斯作用等。这些作用对于分子的稳定存在、分子的性能往往有重大影响。

在配合物化学领域，超分子是最为广泛讨论的概念，Lehn 对于超分子的论述是公认的权威阐释。超分子概念最早由 Wolf 在 1937 年提出，超分子化学的概念与术语在 1978 年引入，Lehn 对于超分子化学的定义为：正如基于共价键存在着分子化学领域，基于分子有序体和分子间价键而存在着超分子化学。通俗地说：超分子是两个或两个以上的化学物种通过分子间作用力缔合在一起而形成的具有更高复杂性的有组织实体。超分子化学的基础是识别、配位以及自组装。由于超分子之间是通过分子间的作用结合起来的，因此超分子就存在多种作用力。使用超分子的概念扩大了配位化学研究的基础，对于深入理解诸如生命现象也有重要意义。例如，光合作用中叶绿素发挥作用的本质是芳环的堆积，这种作用就是使叶绿素分子在生物体内缔合成新的有序体，发挥光合作用的功能。

分子间相互作用在一定条件下起加合和协同作用，形成有特定方向性和选择性的强作用力，成为超分子形成、分子识别和分子组装的主要作用力。分子间的相互作用力和化学键之间有显著差别，但不能确定它们的界限。大多数分子的分子间作用能在 10 $kJ \cdot mol^{-1}$ 以下，比一般的共价键键能小 1～2 个数量级，作用范围约为 0.3～0.5 nm。分子间相互作用有中程与远程相互作用力之分。最重要的中程相互作用力是范德瓦尔斯力（包括静电力、诱导力、色散力和交换力），其他的分子间作用力还有氢键、堆积作用力（包括 $\pi-\pi$ 堆积，$n-\pi$ 堆积，C—H$\cdots\pi$ 堆积，离子-π 作用和疏水相互作用）等几种形式。带电荷基团间的静电作用，其作用能正比于互相作用基团间荷电的数量级，与基团电荷重心间的距离成反比，其本质和离子键相当。静电力来自永久多极矩之间的相互作用，诱导力来自永久多极矩和诱导多极矩之间的相互作用，色散力来自瞬间多极矩之间的相互作用。偶极子、诱导偶极子和高级电极矩间的相互作用，是范德瓦尔斯作用力。静电力、诱导力只存在于极性分子中，色散力则不管是极性分子或非极性分子都存在。这些作用力不仅存在于分子间，而且还存在于同一分子内的不同原子或基团之间。

在理解化学键的作用和分子间的作用时，离子半径、金属半径、共价半径和范德瓦尔斯半径是十分重要的判别依据。范德瓦尔斯半径比共价半径大，变动范围大。现在应用最广的范德瓦尔斯半径是由 Pauling 20 世纪 30 年代定出来的；而数据最全又被认为是最合适的范德瓦尔斯半径是由 Bondi 定出的，目前是经常使用的数值。胡盛志等对于范德瓦尔斯半径作了较为深入的研究，给出了所有金属的平均范德瓦尔斯半径值并与多套著名数据进行

表 7-1　一些分子间作用力与距离的关系

作用力类型	与距离的关系	作用力类型	与距离的关系
荷电基团-静电作用力	$1/r$	偶极子-诱导偶极子	$1/r^6$
离子-偶极子	$1/r^2$	诱导偶极子-诱导偶极子	$1/r^6$
离子-诱导偶极子	$1/r^4$	非键斥力	$1/r^9 \sim 1/r^{12}$
偶极子-偶极子	$1/r^6$		

了比较，在应用中是十分重要的参考。

π…π 堆积作用是两个或多个平面型的芳香环平行地堆叠在一起产生的能量效应。最典型的是石墨层型分子间的堆叠，其中层间相隔距离为 3.35Å。在配合物中包含芳香环的配体间出现互相堆叠在一起的现象非常普遍，这种芳香堆积与芳香分子轨道同相叠加有关，给超分子配合物带来相当大的额外的稳定性，是配合物稳定存在的一种作用力。不过影响芳香堆积的因素十分复杂，如芳环的大小、芳环匹配性、金属离子、温度、溶剂等。芳环-芳环或苯环-苯环相互作用的能量大约为 5～10 kJ/mol。值得关注的是在光合作用中起作用的就是 π…π 堆积导致的，因此超分子配合物的研究是具有十分重要意义的。分子堆积靠分子间的相互作用来实现(加合与协同)，自组装成超分子化合物，这种有特定方向与选择性的作用对于超分子的结构与性能产生影响。

氢键可以定义为一种 D—H…A 的作用，满足：组成一个定域键、D—H 作为质子给体给予 A。对于氢键有距离限制，一般 H…A 的距离对于强的 O—H…O/N 氢键为 1.5～2.2Å，键角 D—H…A 为 140°～180°；对于弱的作用 C—H…O/N，H…A 的距离在 2.0～3.0Å，键角为 120°～180°。不过对于具体的判别标准，文献上有一定的差异。目前能确定的最早提出氢键说法的是 Moore 和 Winmill，引起广泛重视的是 1920 年 Latimer 与 Rhodebush 对于氢键的研究。氢键在本质上是静电力，常被认为是一种特殊的范德瓦尔斯力。它常增加超分子的稳定性，具有方向性和饱和性，在超分子的形成和分子识别中具有重要意义。氢键作用是分子间最重要的强相互作用。

一般将氢键归纳为四种基本型式，见图 7-1。

化合物中表现出来的多样的氢键网络基本都可以由上述四种型式组合获得，对于氢键的表示方法可以用图论来实现，即 $G_d^a(n)$，其中用 d 表示给体原子数，a 表示受体原子数，G 表示氢键型式的类型，n 表示重复单元中的总原子数，图 7-2 就是用图论方法表示的氢键结构。

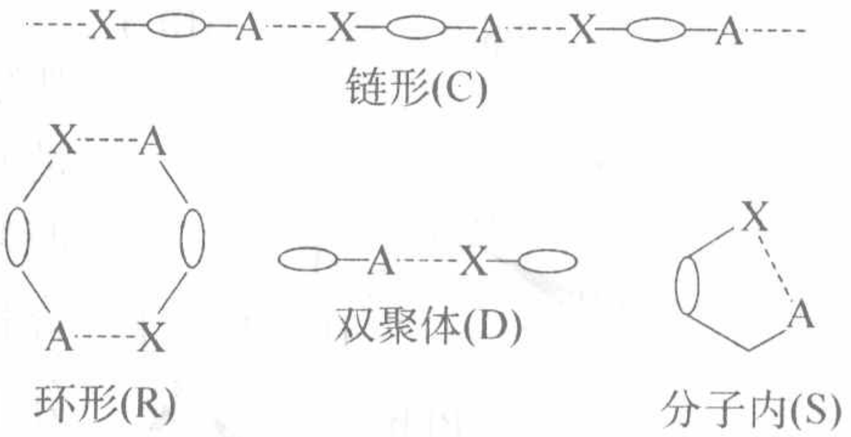


图 7-1　四种基本氢键型式

在配位化学中讨论弱作用具有十分重要的设计意义，因为相比共价键，氢键、配键等更容易断裂，在配合物设计中针对相对较弱的作用位点进行修饰与裁剪，有可能获得特定结构与预定性能的配合物。

目前对于分子间作用的研究有两种方法，即理论与实验。实验研究有光谱法、核磁共振法、单晶 X 射线衍射法、色谱法和生成热测定法等。理论计算法有量子化学方法和统计热力学等。

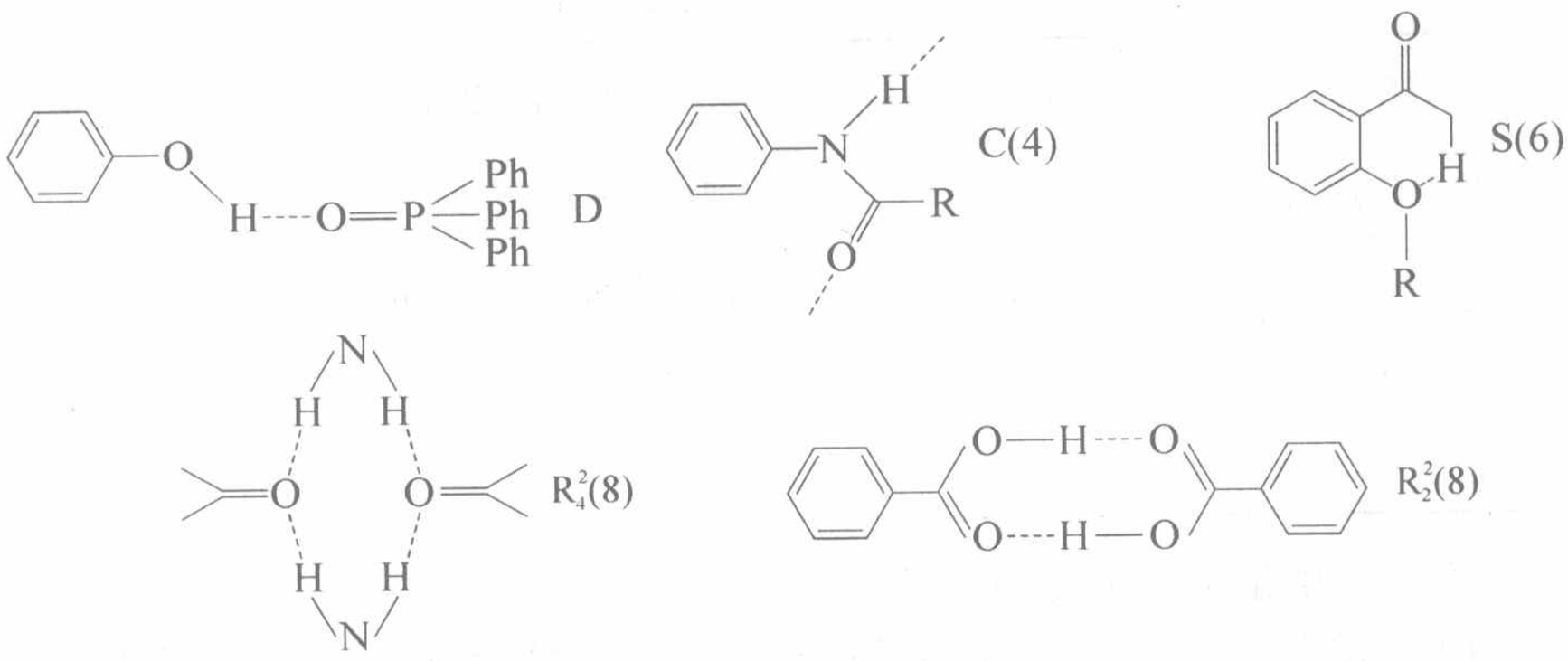


图 7-2　图论表示的氢键结构

7.2　氢键导向的配合物

氢键在化学、催化、生物化学过程以及超分子化学和化学工程等领域中起重要作用，如 Kitagawa 等较为详细论述了通过氢键作用构造孔道材料，这些配位聚合物具有可变的客体分子容存孔洞，研究发现这样的配合物具有与客体分子作用的高选择性。不过 Kitagawa 等所论述的氢键是常见的经典氢键，而在过去的二十多年里，在金属有机化合物或配合物中发现了多种氢键新类型并且研究非常活跃。这里讨论几种较为新型的在配合物中出现的氢键，依据配位点和金属有机物的作用大致可以分成三种类型：$MH^+\cdots X^-$ 型氢键、M…HX 型氢键、H…H 型氢键。

第一种，$MH^+\cdots X^-$ 型氢键。许多中性的氢化物是熟知的强酸，1994—1995 年在配合物中发现了阳离子氢化物作为一个质子给体形成的离子型的（$MH^+\cdots X^-$）或离子-分子型（$MH^+\cdots B$）的氢键。通过利用 IR、UV 等对钼和钨 $MH_4(dppe)$ 配合物与不同质子化能力的质子受体的作用研究表明，在第一阶段形成了 OH…M 氢键型配合物，质子转移以后则形成 $MH^+\cdots O$ 型的氢键。

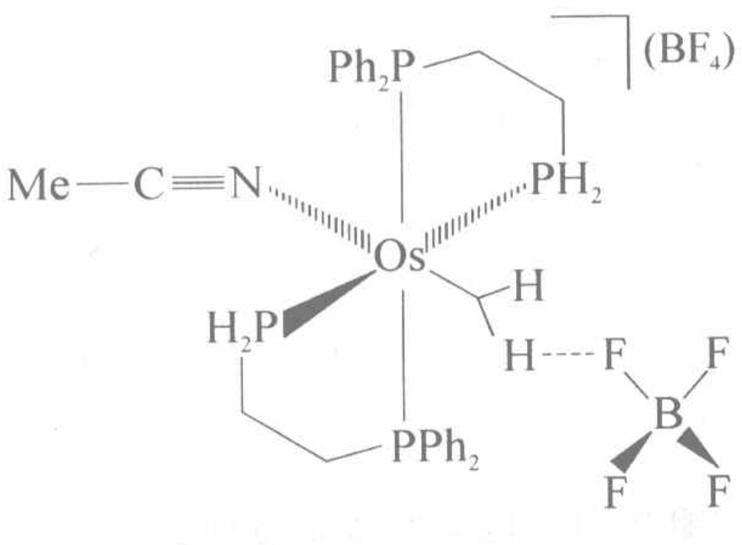


图 7-3　配合物 $[Os(\eta^2-H_2)(CH_3CN)(dppe)_2](BF_4)_2$ 中的氢键作用

在阳离子氢化物 $(Cp_2^*OsH)^+$ 和 $[WH_5(dppe)_2]^+$ 中观察到氢键的离子形式是质子给体，三氟醋酸阴离子则是质子受体（X^-）。人们发现氧化膦（B）作为离子-分子型氢键是非常好的质子受体，并能与弱碱形成氢键。配合物 $[Os(\eta^2-H_2)(CH_3CN)(dppe)_2](BF_4)_2$ 中出现了分子内的氢键（见图 7-3），两个 BF_4^- 阴离子中一个阴离子的氟接受一个质子形成具有 H…F 大约 2.4Å 键长的氢键，这个距离小于氢与氟范德瓦尔斯半径加和，通过核磁的研究发现氢键的形成对于在溶液中互变异构体的反应稳定性有影响。

在配合物中 $[WH_3(\eta^1-OCOMe)(PH_2PCH_2CH_2PPh_2)_2]$（dppe=$PH_2PCH_2CH_2PPh_2$）出现了 W—H…O 氢键（见图 7-4），配合物 $[WH_3(\eta^1-OCOMe)(PH_2PCH_2CH_2PPh_2)_2]$ 是通过 $[WH_2(\eta^2-OCOMe)(dppe)_2]^+$ 电化学还原制得的，NMR 和单晶 X 衍射研究显示，这个配合物形成了分子内的 W—H…O═C 氢键。

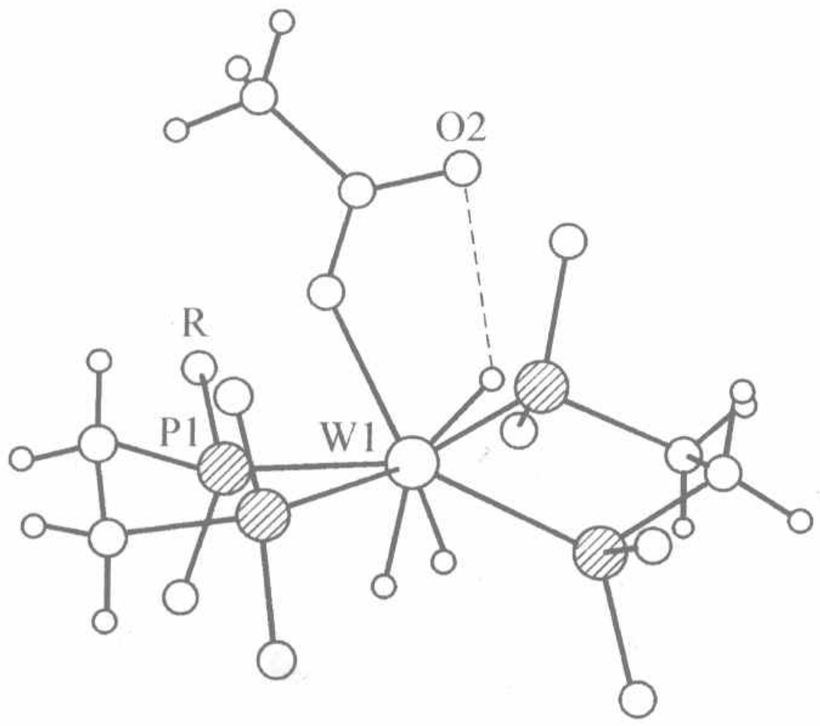


图 7-4　配合物$[WH_3(\eta^1-OCOMe)(PH_2PCH_2CH_2PPh_2)_2]$中的氢键

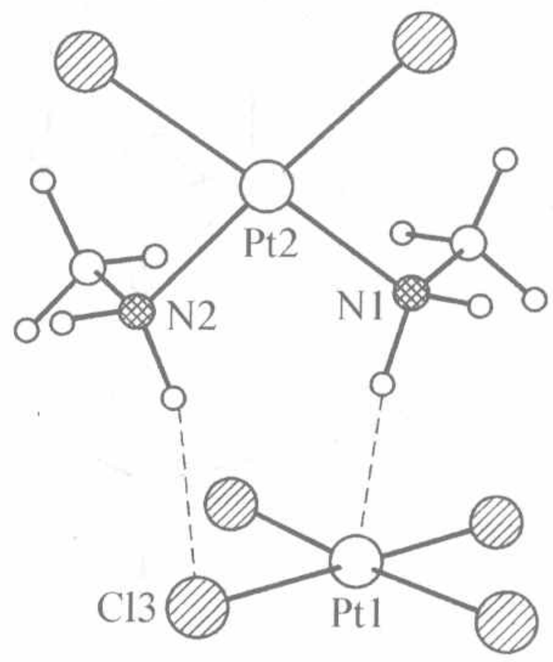


图 7-5　配合物$[NPr^n_4]_2[PtCl_4]\cdot cis-[PtCl_2(NH_2Me)_2]$中的氢键

第二种，M…HX 型氢键。对于分子内 M…HX 氢键已经知道至少有 30 年了。过渡金属原子具有 d 轨道电子对，因此可以在氢键中作为受体。1990 年发现了第一个 M…HX 型分子间氢键。例如，在配合物$[NPr^n_4]_2[PtCl_4]\cdot cis-[PtCl_2(NH_2Me)_2]$中就存在 M…HX 氢键(见图 7-5)，通过单晶中子衍射研究确定了配合物中的 N—H…Pt 作用，Pt…H 键长为 2.262(11)Å，N—H…Pt 键角为 167.1(9)°，这个氢键是三中心四电子键；也在这个配合物中观察到弱的 C—H…Pt 的作用。

对于系列$X^+Co(CO)_4^-$化合物的研究获得了 Co…H—X 氢键的深入认识。从谱学的研究发现一些配合物形成了 Co…H—X 氢键(见表 7-2)。

表 7-2　系列$X^+Co(CO)_4^-$配合物 N—H…Co 氢键的 IR 证据

化 合 物	ν(CO)/cm^{-1}	溶　剂	阳离子-阴离子作用类型	阴离子对称性
$HCo(CO)_4$	2 117，2 054，2 023	CH_3CN	无(不适用)	C_{3v}
$Et_3NH^+Co(CO)_4^-$	2 015，1 931，1 895	$C_6H_5CH_3$	N—H…Co	C_{3v}
$Et_3NH^+Co(CO)_4^-$	1 892	CH_3CN	被极性溶剂分隔开	T_d
$DabcoH^+Co(CO)_4^-$	2 020，1 935，1 898	$C_6H_5CH_3$	N—H…Co	C_{3v}
$DabcoH^+Co(CO)_4^-$	1 892	CH_3CN	被极性溶剂分隔开	T_d
$C_TNH_{15}^+Co(CO)_4^-$	2 020，1 931，1 896	$C_6H_5CH_3$	N—H…Co	C_{3v}
$C_TNH_{15}^+Co(CO)_4^-$	1 891	CH_3CN	被极性溶剂分隔开	T_d

从晶体学的研究发现，这些键可以认为形成了氢键(见表 7-3，图 7-6)，M…H 的距离为 2.34～2.632 Å，小于范德瓦尔斯半径加和，是典型的三中心四电子键。

表 7-3　不同的$Co(CO)_4^-$盐中 N—H…Co 氢键的结构数据

阳 离 子	N…Co/Å	H…Co/Å	N—H…Co/°	CO_{eq}—Co—CO_{eq}/°
Et_3NH^+	3.684	2.632	180	112.4
$[(N$-甲基哌嗪$)_3H_2]^{2+}$	3.639	2.592	175.5	112.1
(奎宁环)H^+	3.563	2.519	172.4	111.7
(Dabco)H^+	3.437	2.392	173	111.2
Me_3NH^+	3.389	2.340	179.6	112.7

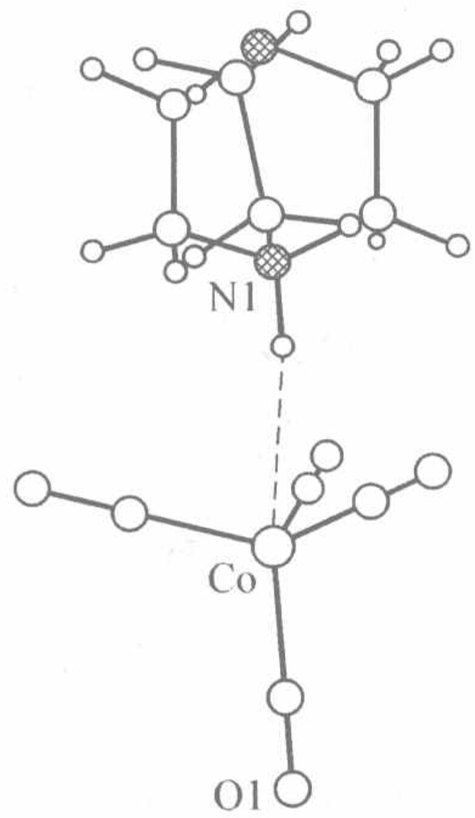


图 7-6　配合物 $(DabcoH)^+[Co(CO)_4]^-$ 中的 N—H···Co 氢键

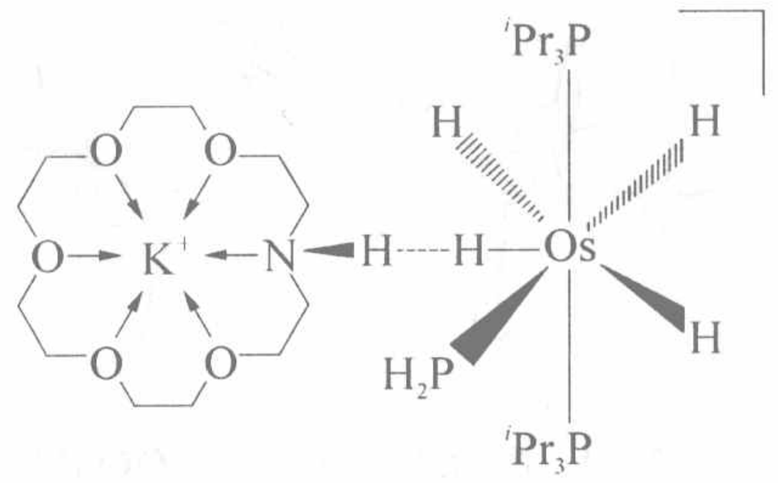


图 7-7　Os 配合物与冠醚化合物之间形成的氢键

第三种，H···H 型氢键。最早提出在氢化物与酸氢原子之间形成氢键的是 Milstein，他研究了 *cis*-$IrH(OH)(PMe_3)_4(PF_6)$ 配合物，但发现在晶体结构中 H···H 之间的距离是 2.441Å，与正常的氢键相比键长有点长。Crabtree 课题组利用中子衍射研究了分子间 H···H 的作用，Shubina 等则利用光谱、热力学和结构数据研究了 MH···HX 在溶液中的作用。不过这种不普通的双氢键(DHB)，本质上其性质与普通氢键相同。

图 7-7 的配合物中氢化物部分带负电，冠醚部分带正电，两者之间形成了双氢键。通过对配合物 $[K(QNH)]^+[MH_5(P^iPr_3)_2]^-$ 和 $[K(QNH)]^+[MH_3(CO)(P^iPr_3)_2]^-$ (M = Ru，Os)双氢键的研究发现钌化合物的氢键强度大于 Os 配合物。

Lau 等对涉及 Ru 配合物中通过双氢键的作用可以发生一系列有趣的反应进行了研究，如配合物 $[(\eta^5-C_5H_4(CH_2)_3NMe_2H^+)RuH(dppm)]\cdot BF_4$ 与 CS_2 反应转变为 $[(\eta^5-C_5H_4(CH_2)_3NMe_2H^+)Ru(\eta^1-SCSH)(dppm)]\cdot BF_4$(见图 7-8)。

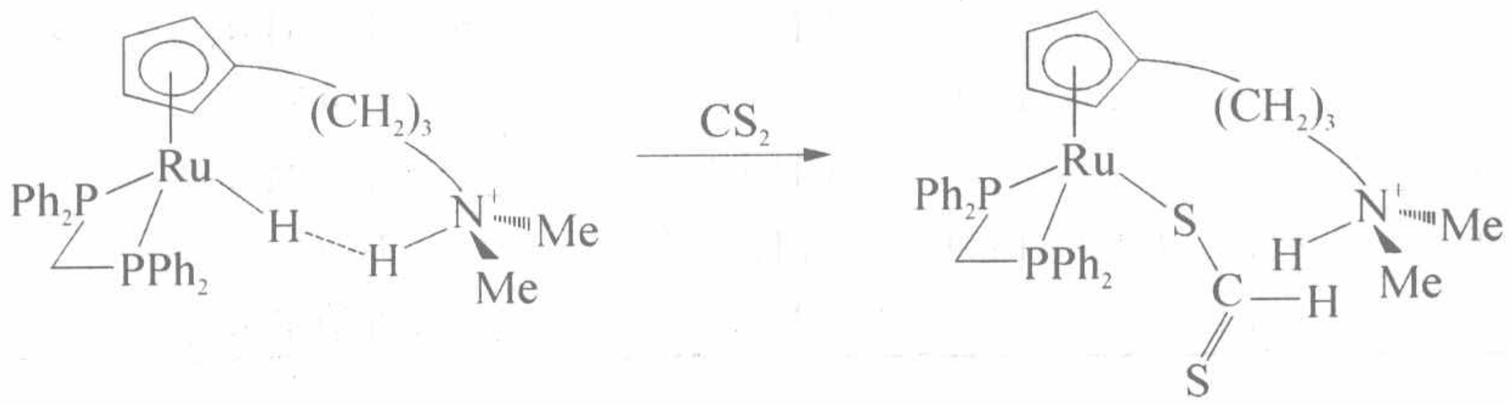


图 7-8　$[(\eta^5-C_5H_4(CH_2)_3NMe_2H^+)RuH(dppm)]\cdot BF_4$ 的反应

7.3　芳环堆积导向的配合物

芳环堆积一般可以分为三种形式(见图 7-9)：完全面对面堆积、部分偏离面对面堆积(滑斜)以及点对面的 T 形重叠。一般认为有堆积作用的面与面的距离在 3.3～3.6Å(强的堆积)，对于完全面对面堆积这种距离的计算比较方便，但对于部分偏离面对面堆积的计算就非常麻烦和不确定，由于部分偏离的情形导致面与面往往并不平行，因此偏离的程度及面与面的非平行性两个因素均应在堆积计算中加以考虑，对于这种情形可以通过 Platon 程序

的计算加以判断：既考虑面与面的平行性，也考虑两个面与面中心的距离。芳环的堆积对于配合物的形成、配合物的稳定性、配合物中配体的配位方式、配合物的性质等均产生一定的影响。在配合物合成中配体的类型对于芳环堆积也产生较大影响。在配合物的研究中除了考虑强的堆积外，弱的堆积也常会考虑。

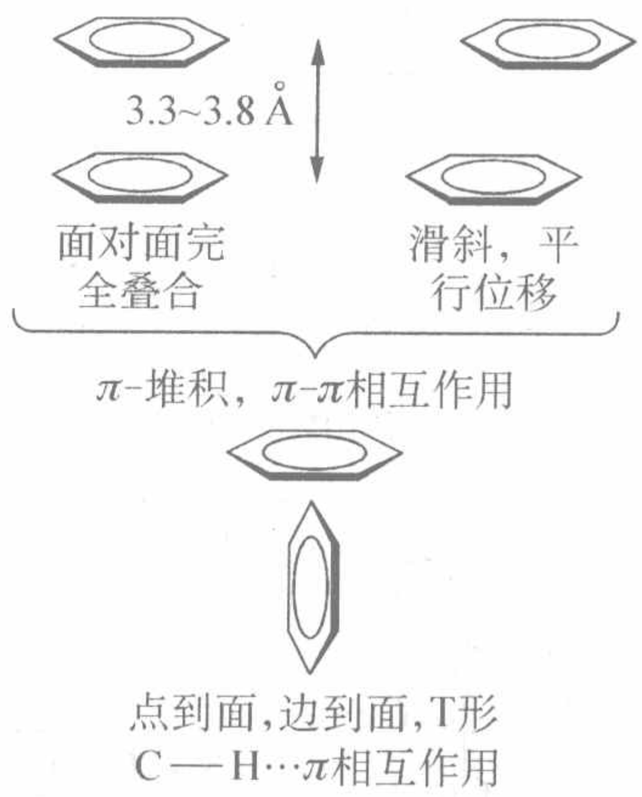


图 7-9　芳环堆积的形式

目前对于 $\pi-\pi$ 相互作用也没有好的定义。对于 $\pi-\pi$ 相互作用机理的研究已提出许多种，如 Morokuma 等基于短程效应的电荷转移说，Schneider 等提出与溶剂极性有关的疏溶剂作用，以及 Hamilton 等提出的基于诱导能的原子电荷说等。20 世纪 90 年代，Hunter 等研究了卟啉系分子复合物，提出在考虑分子间的非共价作用时，一般应该包含以下五个方面的内容：第一，范德瓦尔斯作用，主要决定非共价作用的形状和大小；第二，静电作用，分子本身因电荷不均所产生的偶极子之间的相互吸引作用；第三，诱导作用，永久偶极子与诱导偶极子之间的相互作用，这种作用一般较弱；第四，电荷转移效应，电子供(受)体因激发而产生的一种暂时的电荷分离状态($AB \rightarrow A^+B^-$)；第五，疏溶剂效应，分子间相互作用前必须去溶剂化以减少其干扰而产生的一种效应，这种作用一般在极性溶剂中表现比较突出。在此基础上，Hunter 还进一步提出了能较好揭示 $\pi-\pi$ 作用实质的“三明治”静电模型，将参与 $\pi-\pi$ 作用的原子抽象为三部分带电荷的单元，居中部分带正电，相当于原子核，而包裹核的上下两部分带负电，相当于核外的电子，其电量总和等于居中部分的正电量。

芳环堆积能有利于配合物形成超分子网络，提高配合物的维数与稳定性。例如，Cu(Ⅰ)与 1-氨基苊(apyr)反应形成的单核阳离子 $[Cu(apyr)_3]^+$，Cu(Ⅰ)的配位数为 3，有分子内和分子间的 $\pi-\pi$ 作用，最后形成二维的超分子网络，见图 7-10。

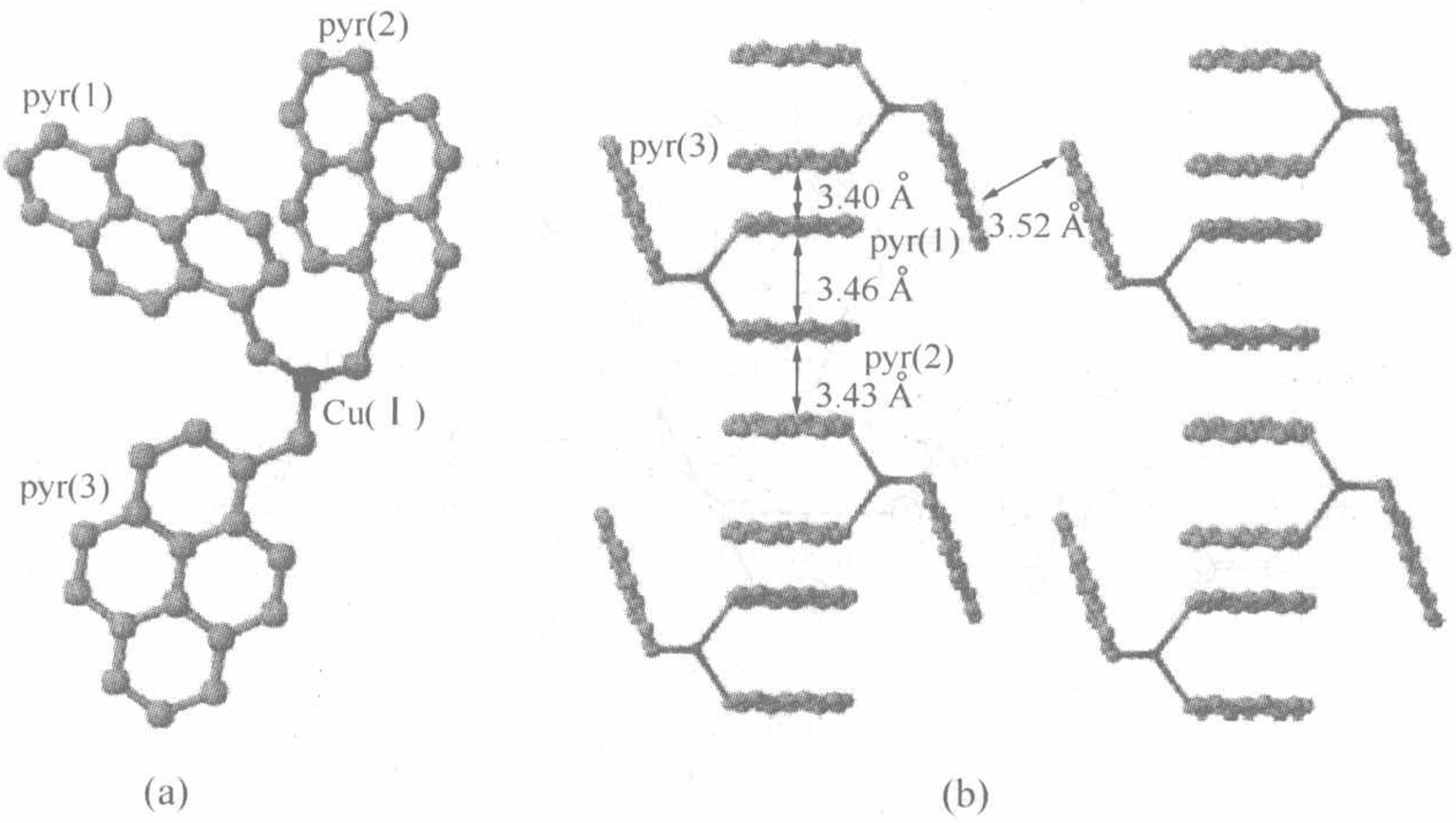


图 7-10　配合物阳离子 $[Cu(apyr)_3]^+$ 的结构以及分子间的堆积作用

配合物形成过程中由于堆积作用能增强配合物的稳定性，但是配位导致芳环的堆积，还是配合物稳定存在需要堆积，人们对这两者有一定的分歧和看法。Reau 等合成了通过配位形成具有分子内堆积的配合物(见图 7-11)。

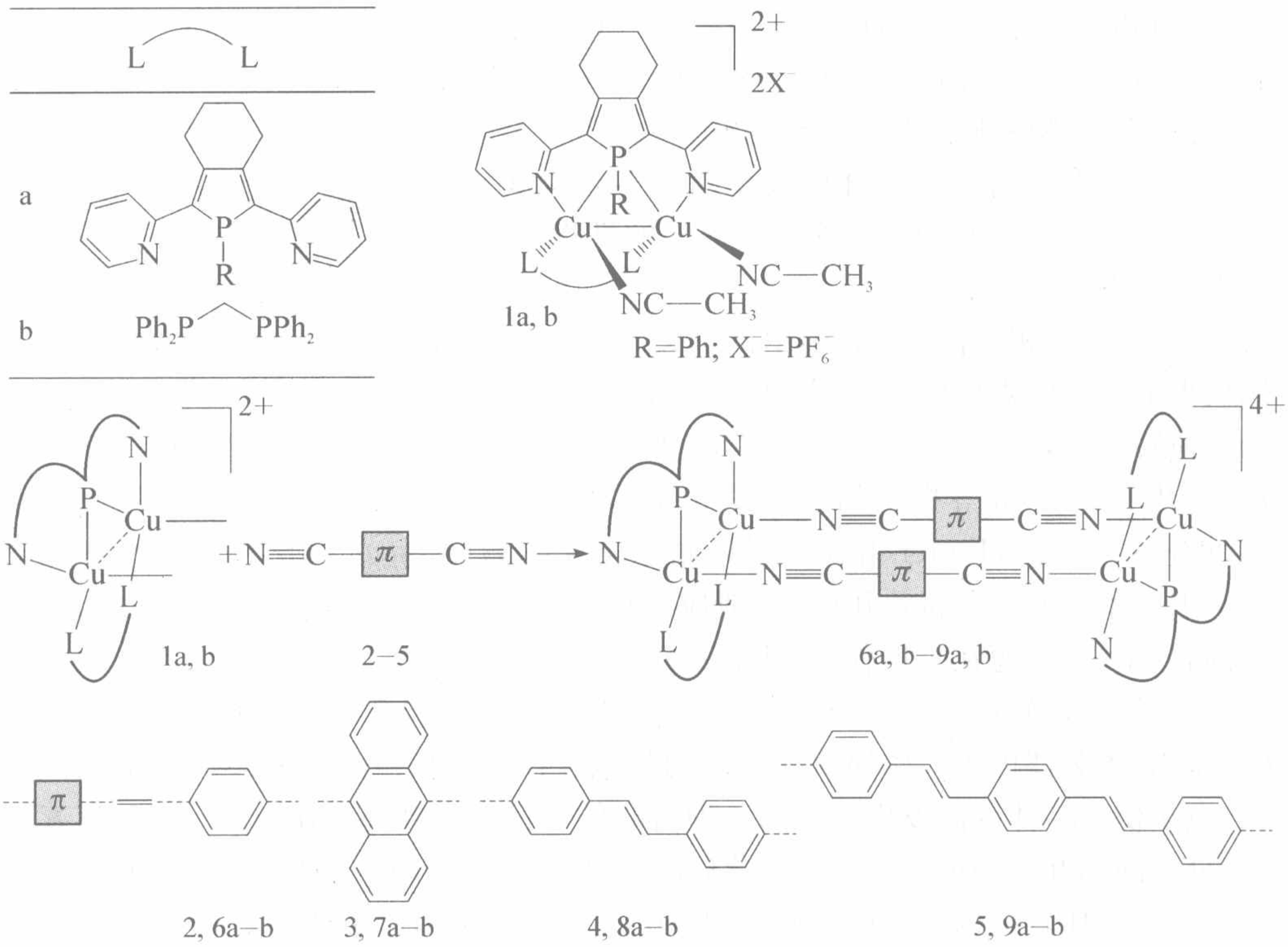


图 7－11　通过配位作用形成分子内的堆积作用

童明良等合成的配合物$[Mn(4,4'-bipy)_2(H_2O)_4][ClO_4]_2 \cdot (4,4'-bipy)_4$中4,4'-bipy有配位与不配位(见图7－12)两种情况。

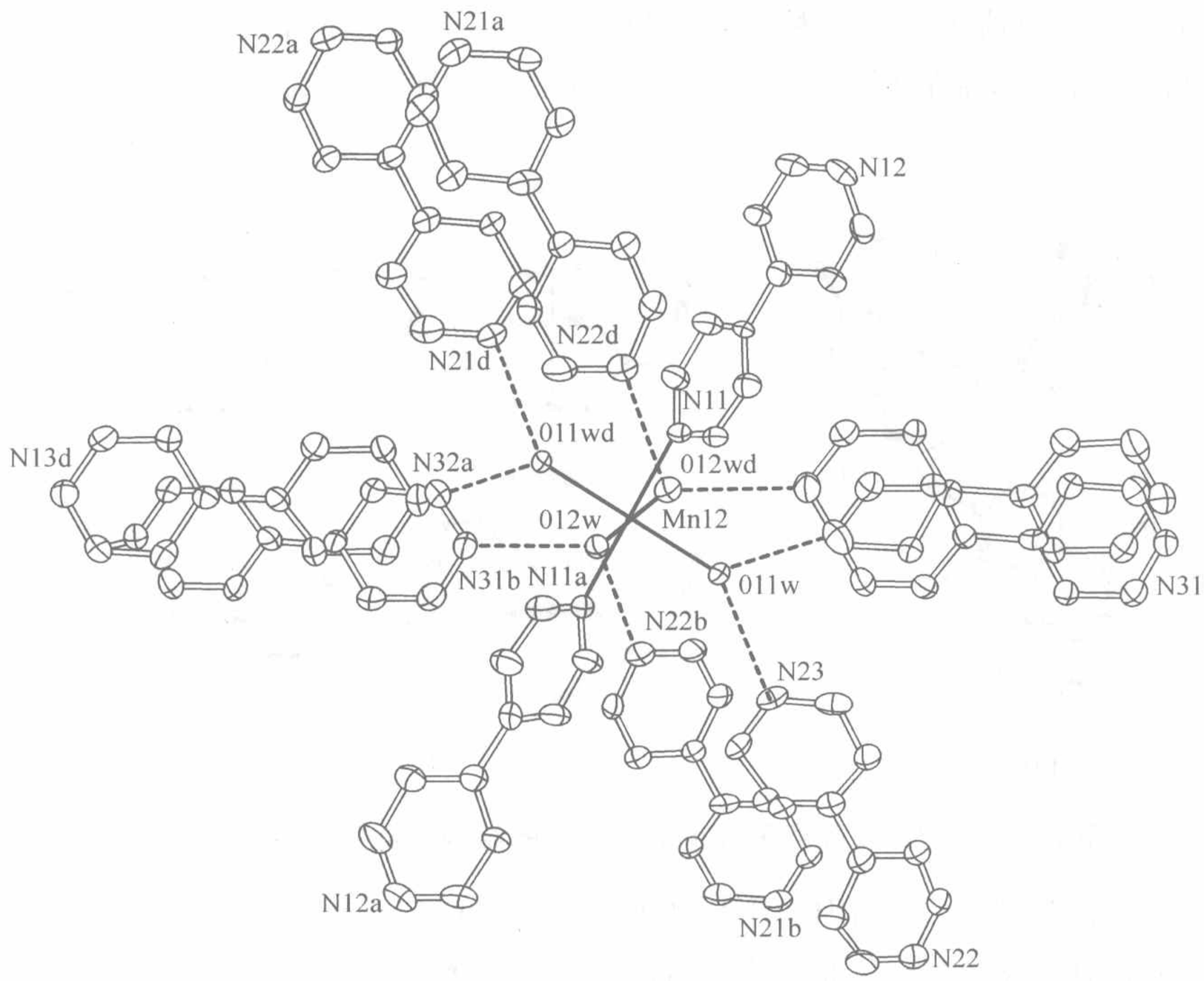


图 7－12　配合物$[Mn(4,4'-bipy)_2(H_2O)_4][ClO_4]_2 \cdot (4,4'-bipy)_4$的结构

而配位的 4,4′- bipy 配体只是单齿配位,其原因在于 4,4′- bipy 的 π-π 堆积阻碍了另一端与金属的配位(见图 7-13)。

非共价的作用不仅能获得各种超分子结构,而且还产生了十分有趣的性能,如电子、光学和磁性的变化。已发现堆积作用能调节反铁磁和铁磁耦合作用。例如,陈小明等合成的$[Ag_2(ophen)_2]$配合物由于 π-π 的堆积作用以及 Ag 与芳环的作用具有非常高的导电性。

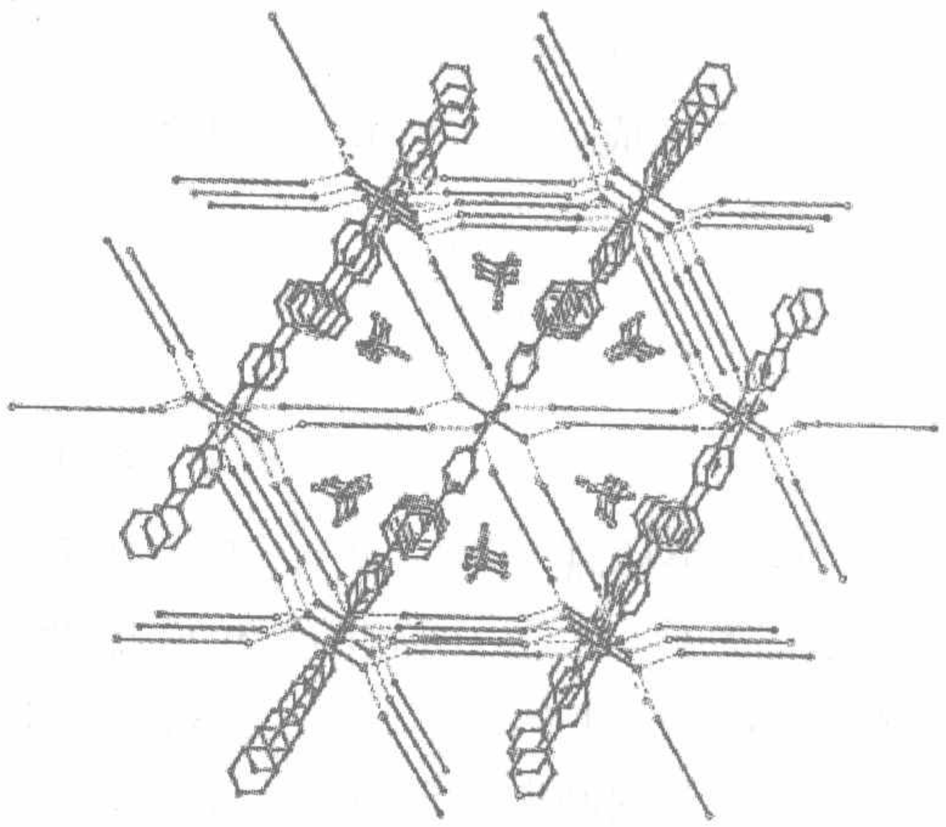


图 7-13　配合物$[Mn(4,4'-bipy)_2(H_2O)_4][ClO_4]_2 \cdot (4,4'-bipy)_4$ 中的芳环堆积导致 4,4′- bipy 的单齿配位

在一些情形下,一些荧光的红移或蓝移由于 π-π 的堆积作用而产生。配合物$[Cu(1,4-bdc)(py)]_n$的发射峰出现在 464 nm,而对苯二甲酸出现在 446 nm;配合物的发光强度是自由配体的 100 多倍。在配合物$\{[Cu(PPh_3)(N,N-(2-pyridyl)(4-pyridylmethyl)\ amine)_{1.5}] \cdot 0.5CHCl_3 \cdot ClO_4\}_n$中发现自由配体的发射峰在 460 nm,而配合物的发射峰在 490 nm,配合物的强度比自由配体强 10 倍。

例如,配合物$[Ni(1,4-bdc)(phen)(H_2O)]_n$和$[Ni(1,4-bdc)(2,2'-bipy)(H_2O)]_n$都是一维配合物,但在这两个化合物中链的伸展差异很大,因此芳环之间的堆积也有很大差异,它们的热稳定性也有很大差异,$[Ni(1,4-bdc)(phen)(H_2O)]_n$配合物在 115℃开始失水,但$[Ni(1,4-bdc)(2,2'-bipy)(H_2O)]_n$配合物失水的温度高达 205℃。

7.4　配合物中弱键作用

通过从晶体结构数据归纳获得的 4 套半径数据(即离子半径、共价半径、金属原子半径和范德瓦尔斯半径)来研究化合物成键特征是配位化学中结构研究的重要内容。不过,离子键、共价键和金属键是化学键的极限类型,不同的化学键型之间可以发生过渡,这种过渡往往不易归属与判定。一般认为两原子间距离小于范德瓦尔斯半径加和但大于三种化学键的键长,可以认为它们形成了弱键。这种介于典型化学键与范德瓦尔斯作用力之间的强弱不等的作用形式,文献上有许多称谓,如弱键(weak bonding)、半键(semibonding)、非键(nonbonding)作用、短接触(short contact)、次级键(secondary bonding)等。

7.4.1　弱键作用的普遍性

对于 Hg(Ⅱ)- N 的作用距离,有人利用剑桥晶体数据库研究了近 700 个 Hg(Ⅱ)配合物的结构,在 0.19～0.36 nm给出了 Hg(Ⅱ)- N 距离的矩形分布图(见图 7-14)。

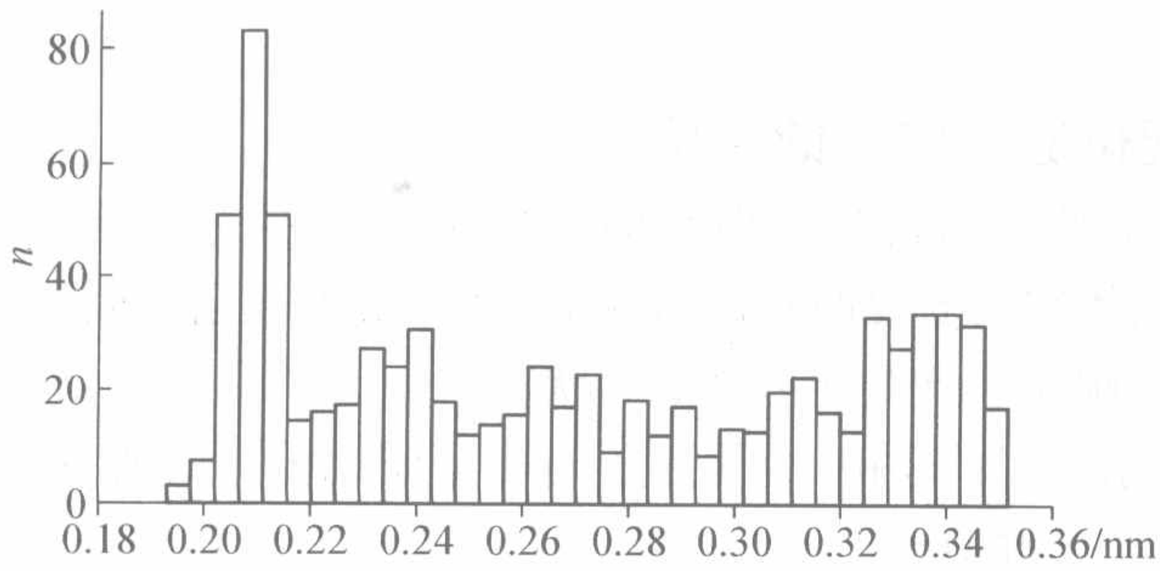


图 7-14　Hg(Ⅱ)- N 距离的统计分布

图 7－14 中左端最高峰的 Hg－N 距离与共价半径和对应占最大比值，而 Hg－N 距离从共价半径和(约 3.3Å)的整个区域的连续分布则说明 Hg(Ⅱ)－N 距离分布的广泛性。Hg(Ⅱ)最常见的配位数为 2，但高到 8 也有。统计还发现，每个 Hg(Ⅱ)除与两个 N 形成键角不小于 140°的两个短的共价键外，还有 1～3 个间距介于共价键长与范德瓦尔斯半径和之间的 N 原子形成如下 5 种构型(见图 7－15)，图 7－15 中虚线表示可能存在的弱键作用。



图 7－15　Hg 的配位与潜在配位点

这些结果体现了 Hg(Ⅱ)的两个共价键呈线型结构的主要特征。在此基础上所形成的弱键又反映了 Hg(Ⅱ)所处的配位微环境。Hg(Ⅱ)－N 距离的统计广谱分布说明了弱键的客观存在，也说明共价键、弱键和范德瓦尔斯作用三者之间并不具有严格界限。可以依据弱键的键长特征判断弱键的强弱：当弱键键长靠近共价半径和时，弱键是强的；而当它接近范德瓦尔斯半径和这一端时，弱键是弱的。

可以通过多种研究手段来证明弱键的存在，如谱学、理论研究、晶体 X 衍射分子结构分析等。化学反应一般都不是一步完成的，有可能形成中间状态或过渡态，因此化学家很早就在反应过渡态理论中引入了弱键的概念。一个化学反应只有旧键的断裂才能形成新键，而在反应过程中形成的过渡态正是以弱键为特征的中间体或活化配合物。对于介稳中间体的研究可以全面揭示化学反应的历程和机理。例如，图 7－16 的反应，其过渡态是 Hg(Ⅱ)与卤素形成共价键与弱键的四元环配合物：当 X 为 Cl 原子时，发现这种 Hg_2Cl_2 四元环结构出现在反式 β－氯乙烯基氯化汞(Ⅱ)的晶体结构中。

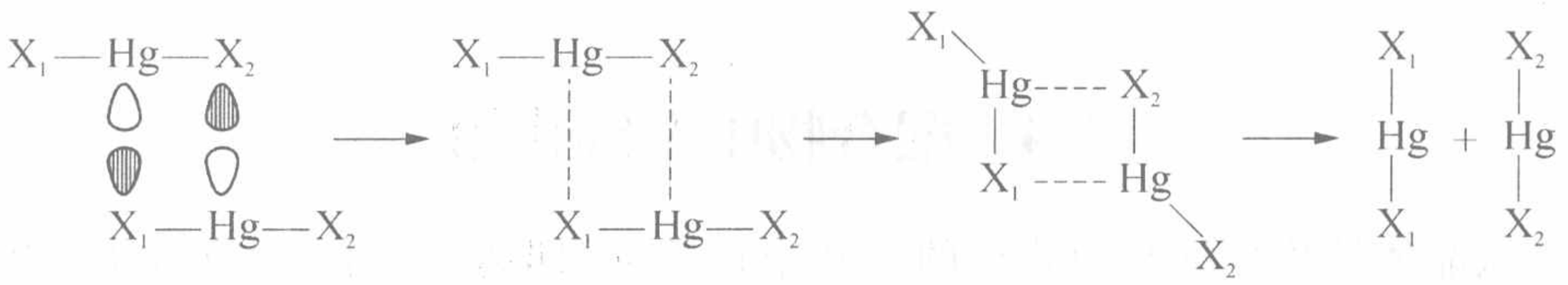


图 7－16　卤素 Hg(Ⅱ)配合物的过渡态

两个 Hg…Cl 弱键键长分别为 2.892Å 和 3.326Å，它们比分子中形成的两个共价键长 2.290Å 和 2.346Å 要长，但短于范德瓦尔斯半径加和(约 3.45Å)。当 X 为 Br 原子时，通过两个 Hg…Br 弱键形成配位聚合物(见图 7－17 和图 7－18)。研究发现 Hg(Ⅱ)与 π 电子、N 和卤素原子均可形成弱键，其共同特征是 Hg(Ⅱ)的 6p 空轨道与 π 电子或 N 与卤素的孤对电子发生了作用。

7.4.2　配合物中金属原子与配位原子间弱键作用

对于配合物中弱键的研究最有力的工具是单晶 X 衍射结构分析，因为根据晶体化学的基本原理，弱键的出现实属必然。一个晶体结构需要服从最多成键原则、最大利用空间原则和最高对称原则，也就是使这个晶体分子倾向于具有能量最低的状态。

分子间弱键的作用可以分为非金属原子间的弱键、金属原子与非金属原子间的弱键、金属原子间的弱键。表现形式有氢键型与非氢键型。

配合物分子的中心原子一般是金属原子或由金属原子组成的构造单元，对于金属原子

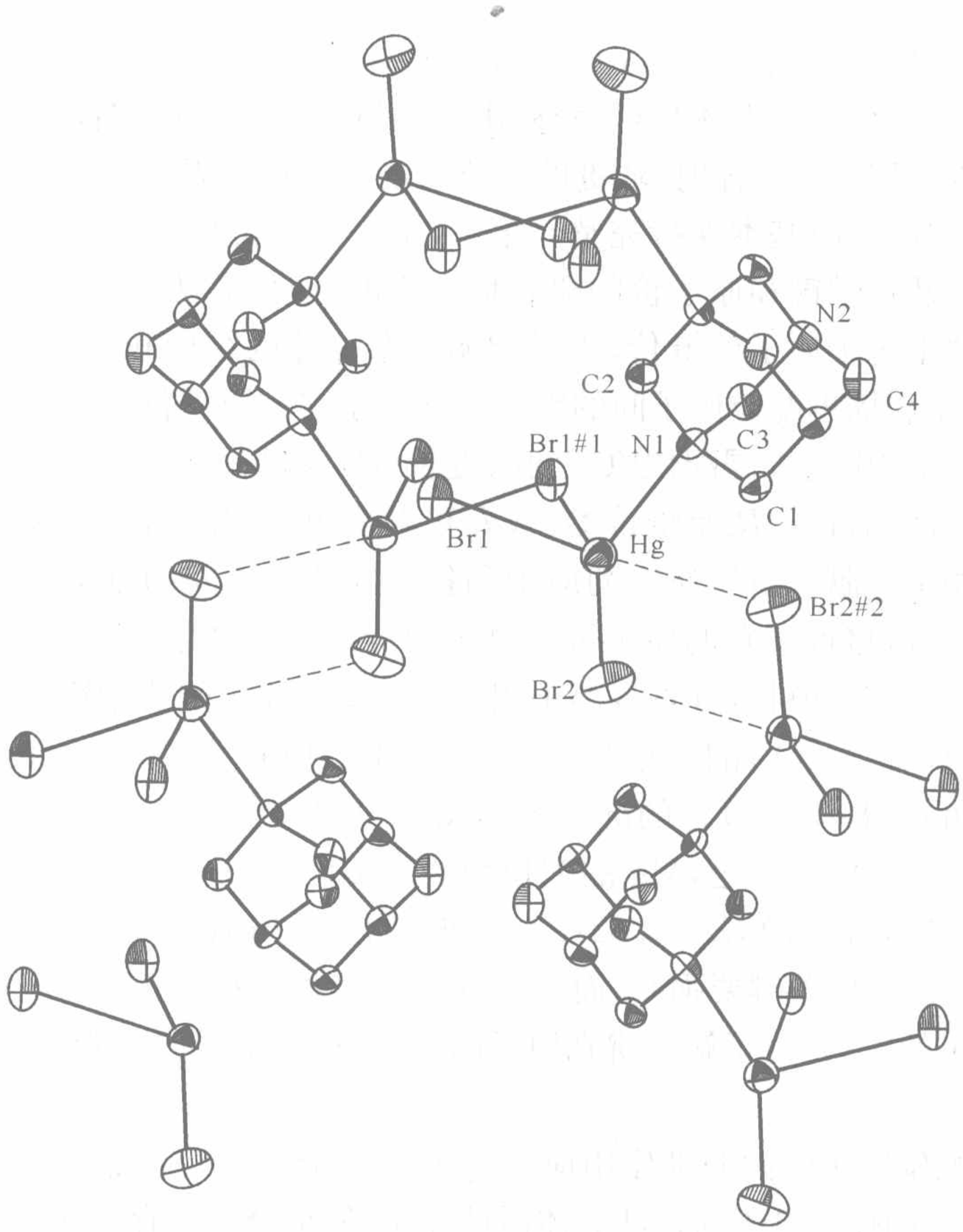


图 7－17　配合物$[Hg(hmt)_{1/2}Br_2]_n$ 中的弱键(hmt＝六次甲基四胺)

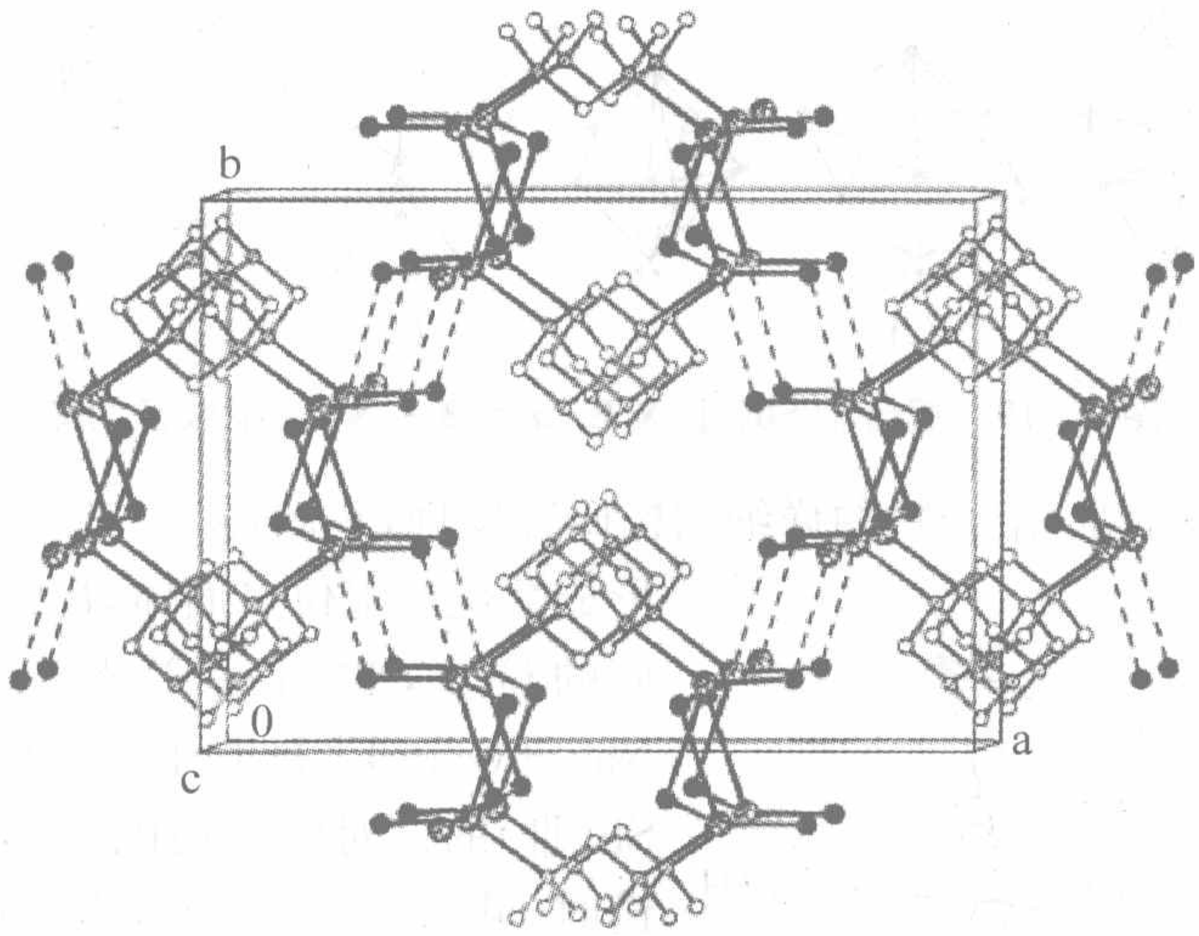


图 7－18　通过弱键作用形成的配合物$[Hg(hmt)_{1/2}Br_2]_n$ 中的堆积

与配位原子之间的作用是属于正常的化学键还是弱键作用，可以依据以下几点来判断。第一，1.0Å 判据，即一个可靠的弱键判据是短接触距离不超过金属-非金属原子单键键长的1.0Å(但应小于范德瓦尔斯半径加和)，如判断 Rh(Ⅱ)配合物中是否存在 Rh(Ⅱ)…Cl 弱键

时，以一般的 Rh(Ⅱ)—Cl 键长 2.37 Å 加上 1.0 Å，即 3.37Å 作为衡量 Rh(Ⅱ)—Cl 弱键存在的键长上限。第二，配位多面体是否完整，由于弱键具有一定的方向性，因此在金属与配位原子形成作用构成配位多面体时，弱键的配位点也应该在正规多面体的附近，虽然可能使多面体有变形，但多面体应基本保持完整。第三，是否满足键价和规则，键价方法是根据大量晶体结构数据以及化学键和原子价的概念提出来的，键价方法用原子间的距离和经验参数定量地计算晶体中每个原子的键价，用以阐明复杂晶体的结构和性能之间的关系。按照键价方法，每个原子和周围配位原子间的键价总和等于它的原子价，原子和配位原子间键价(S)可由该原子在结构中与周围配位原子间的键长(R)通过公式 $S=\exp[(R_{ij}-d_{ij})/b]$ 来计算，d_{ij} 是 i 和 j 原子间的键长，R_{ij} 是键价参数(d_{ij} 和 R_{ij} 的单位用皮米)，b 则是一个普适常数，有关参数可查阅相关文献。将所研究的原子和各个配位原子间的键价加和在一起，即得该原子的键价，其数值应接近于它的原子价。对于键价的研究文献较多，也有多种改进计算。键价方法有广泛的应用，如可以计算各离子团或晶体中各原子间化学键的键价，不论键型如何，一般均可应用，如 MgO 晶体属于 NaCl 型，Mg—O 间距离为 2.105 6Å，已知 $R=1.636$Å，$b=42$，可算得 Mg—O 键的键价 $S=\exp[-(210.6-163.6)/42]=0.33$，所以每个 Mg—O 键强度相当于 0.33 个键，Mg 的配位数为 6，$6\times0.33\approx2$，近似等于它的原子价；又如 PO_4^{3-} 中 P—O 键长 1.54Å，$R=1.62$Å，$b=36$，所以 $S=\exp[-(154-162)/36]=1.25$，说明磷酸根中 P—O 键比单键要强些，而 4 个键的键价之和为 5，正好等于 P 的原子价；可以判别晶体中各原子的价态，可了解和辨别原子的种类，检验结构的正确性以及了解氢键的强弱和键价分配等。

对于金属与配位原子间的弱键作用应该将上述三个原则综合起来应用。例如，在三价锑配合物中由于 Sb 的孤对电子的强烈立体活性作用，使配合物中存在多个弱键作用，已发现 Sb(Ⅲ)X_nE 型配合物(E 代表孤对电子，X 为配位原子)的多种缺位配位多面体(见图 7-19)。

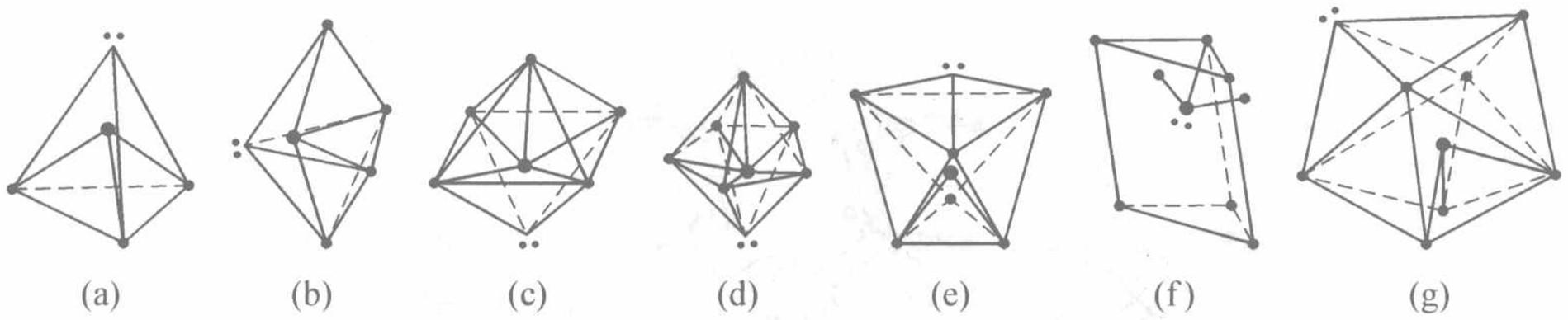


图 7-19　配合物 Sb(Ⅲ)X_nE($n=3\sim8$)的配位多面体

二胺多羧酸的 Sb(Ⅲ)配合物的详细结构研究发现，它们均为 2 个 N 与 4 个羧酸 O 原子形成缺位七配位多面体，E 既可处于五方双锥轴向的位置，也可处于赤道平面上。又如，在 $Na[Sb(edta)]_3H_2O$中(见图 7-20)，当忽视在 Sb(Ⅲ)的孤对电子周围开阔空间可能存在的弱键时(见图 7-20(a))，Sb(Ⅲ)的键价和均小于 3.0。说明 Sb(Ⅲ)处于不太对称的缺位配体中，并未达到配位饱和；当考虑 Sb…O 弱键时，则其键价和均趋于合理值 3.0(见图 7-20(b))，原来的缺位配位多面体被整体配位多面体所取代，最终中心 Sb(Ⅲ)处于一个封闭的较对称的配位微

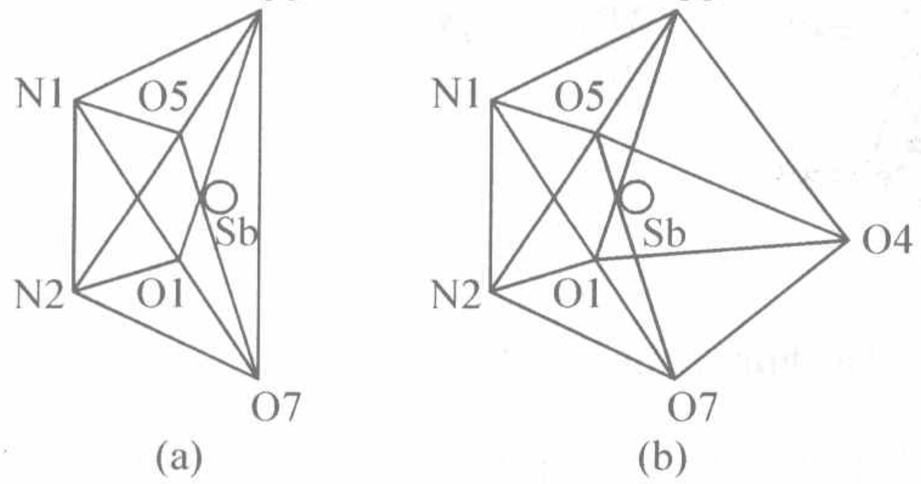


图 7-20　配合物 $Na[Sb(edta)]_3H_2O$ 中的配位多面体

环境，Sb(Ⅲ)的配位数为7。

铅配合物中往往表现出较为丰富的弱键作用，其原因是由于6s孤对电子的作用。例如，在配合物$\{[Pb(Hssal)(2,2'-bipy)](4,4'-bipy)_{0.5}\}_n$中若不考虑弱键的作用，Pb(Ⅱ)的配位数为6，配位多面体明显是缺位的；若通过键价计算考虑两个弱键，在满足键价规则下，配位多面体相应要完整一些，Pb(Ⅱ)的配位数上升到8，而且这种弱键作用也提升了分子堆积的维数。

7.4.3　金属原子间的弱键作用

金属原子间往往也存在弱键的作用，如Au…Au、Ag…Ag、Cu…Cu等的作用。Au可形成多种弱键，如Au…N、Au…H—C、Au…π作用等，其中Au…Au弱键最引人注目，称之为亲金效应。例如，图7-21给出了一些Au…Au作用方式。

Au和Hg在周期表过渡金属靠后位置，表现出明显的相对论效应，对于Au…Au的亲和作用，R. Hoffmann认为应用$(n-1)$d和ns对np空轨道的杂化即可解释；而P. Pyykko将这类弱键归纳为$s^2\cdots s^2$和$d^{10}\cdots d^{10}$间的“闭壳层强相互作用”。因此对于亲金作用的本质解释还需要做深入研究。

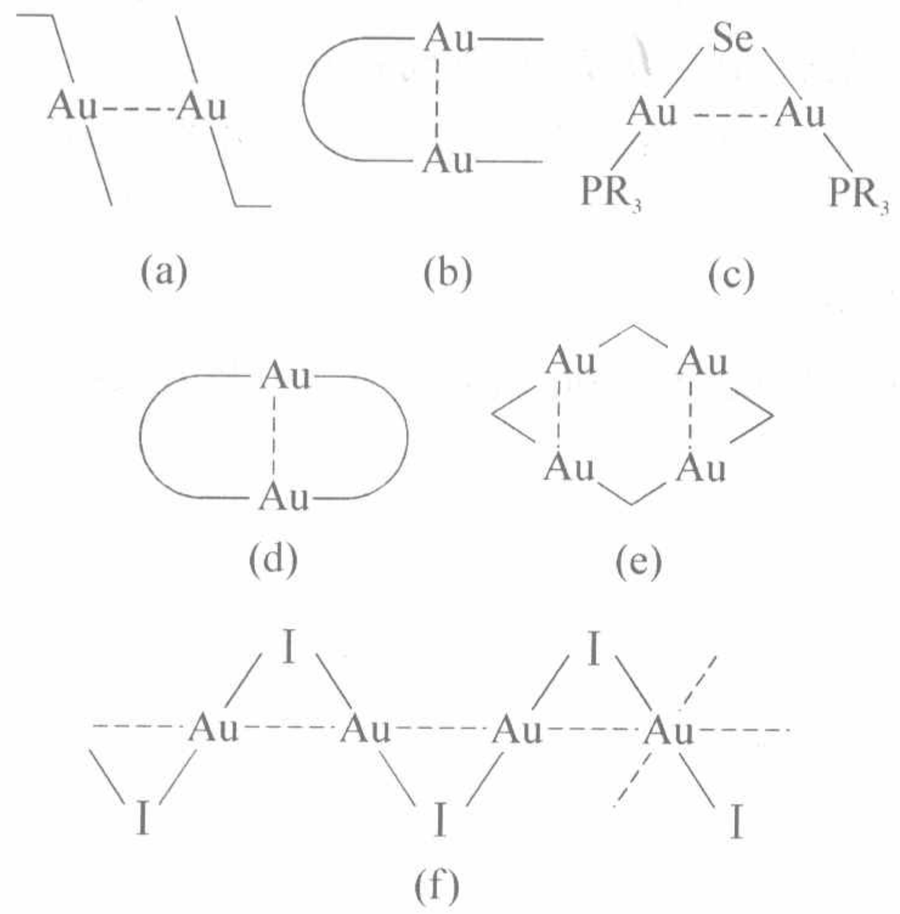


图7-21　Au…Au之间的亲金作用

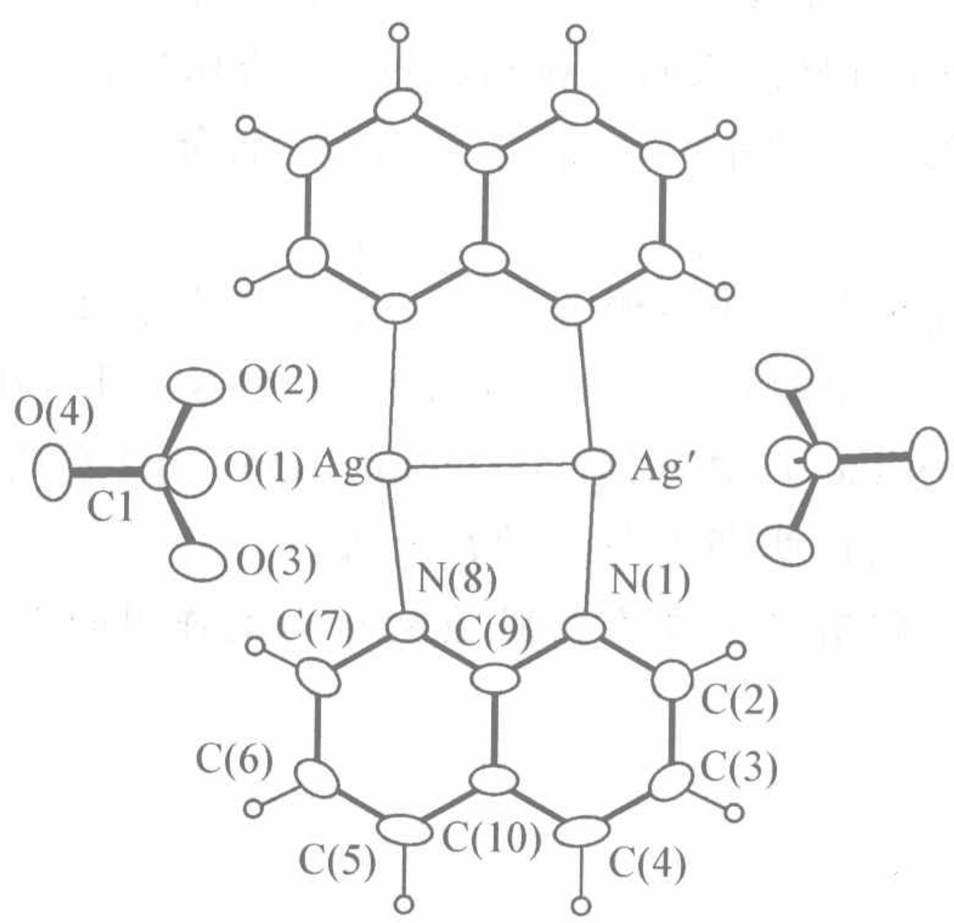


图7-22　配合物$[Ag_2(C_8H_6N_2)_2]\cdot 2ClO_4$中的Ag…Ag作用

Ag和Cu不像金那样呈强的亲和作用，要形成Ag…Ag弱作用相对较难，但人们在不断发现一些亲银作用。在配合物$[Ag_2(PhCS_2)_2]_n$中，Ag…Ag间的作用距离接近金属键距离2.89Å。研究发现，在大多数有亲银作用的银配合物中，Ag…Ag间距在3.0Å附近或更长，这比Ag的范德瓦尔斯半径和(3.40～3.44Å)要短，显示存在一定的弱键作用。然而在配合物$[Ag_2(C_8H_6N_2)_2]\cdot 2ClO_4$中Ag…Ag之间的距离只有2.756(1)Å(见图7-22)，显示出非常强的亲银作用。

对于Cu…Cu的作用，双核铜配合物的研究最丰富，而且在生物分子中也发现这类弱键作用，如在细胞色素C氧化酶中的双硫桥联的Cu…Cu距离只有2.50Å，见图7-23。

图7-23　细胞色素C氧化酶的双核Cu中心

在各种各样的配合物中，尤其是多核配合物中金属与金属间的弱键作用得到了关注，相关研究也在不断深入之中，这种研究并不局限于 Au、Ag、Cu、Pb、Hg 等常见的金属，也扩展到人们较少关注的诸如 Tl 等金属，因此在金属弱键作用领域有广阔的研究前景。

习题

1. 依据你的理解谈谈对超分子这一概念的认识。
2. 在超分子结构构造中，分子间作用力是研究的重点。分子间作用力包括氢键、芳环堆积、弱键作用等，简要论述芳环堆积的类型、作用强度以及判别标准。
3. 分子间作用力的存在往往影响配合物中配体的配位能力与方式，也影响超分子结构的堆积方式，如平常见到的 4,4′- bipyridine(4,4′- bipy)是以桥联方式形成配位聚合物的，但目前有不少研究例子发现，4,4′- bipy 能形成双核连接子、单齿配位、质子化等多种方式。请简要总结 4,4′- bipy 的配位方式并举例说明。
4. $[Pb(TLA)(NO_3)](NO_3)$配合物中 Pb 被认为形成四方锥构型。但有人认为原文对于 Pb 的配位球的分析值得改进，请你结合有关文献详细分析该配合物的配位情况。
5. 氢键类型十分丰富，有强氢键、弱氢键，有传统氢键，也有新颖的氢键，举例总结你所接触的氢键类型。
6. 简要总结非共价作用对于配合物分子性质的影响。
7. 辨析弱键(weak bonding)、半键(semibonding)、非键(nonbonding)作用、短接触(short contact)、次级键(secondary bonding)等概念。
8. 举例说明弱键作用的广泛性。
9. 如何有效并令人信服地判断弱键作用的存在？

第8章　配位聚合物

近几年配位化学的一个重要研究热点是配位聚合物。配位聚合物是指由配体与配位中心体以配位键和其他弱化学键的形式形成无限伸展结构的配合物。配位聚合物按向空间不同方向伸展的类型可以分为一维链状(1D)、二维层状(2D)与三维网状(3D)配位聚合物;按荷电情形分为带正电荷配位聚合物、带负电荷配位聚合物和电中性配位聚合物。从配位聚合物的构成看,配位中心可以是带正电荷的金属离子、构造单元,也可以是带负电荷的构造单元以及电中性单元。对配体而言,按荷电情形可以分为带正电荷配体、带负电荷配体和中性配体。带正电荷的配体相对较少,目前构造配位聚合物的配体主要是电中性和带负电荷的配体。带负电荷的配体有卤素、酸根、含金属类等配体;电中性的配体有杂环类以及带有配位原子的脂肪烃类配体或是两者的组合等。按配体空间占据体积的大小,可分为小分子和大分子配体。从与配位中心体配位的配位原子而言,在配位聚合物中使用较为广泛的配位原子有 N、O、S、卤素等。按配体的配位原子的功能看,配体有端接与桥联配体,但这种划分在实际中并不是绝对的,如 Cl^- 一般是单齿配位,但也常以桥联形式出现;4,4′- bipy 一般是桥联配体,但单齿配位也是常见的。

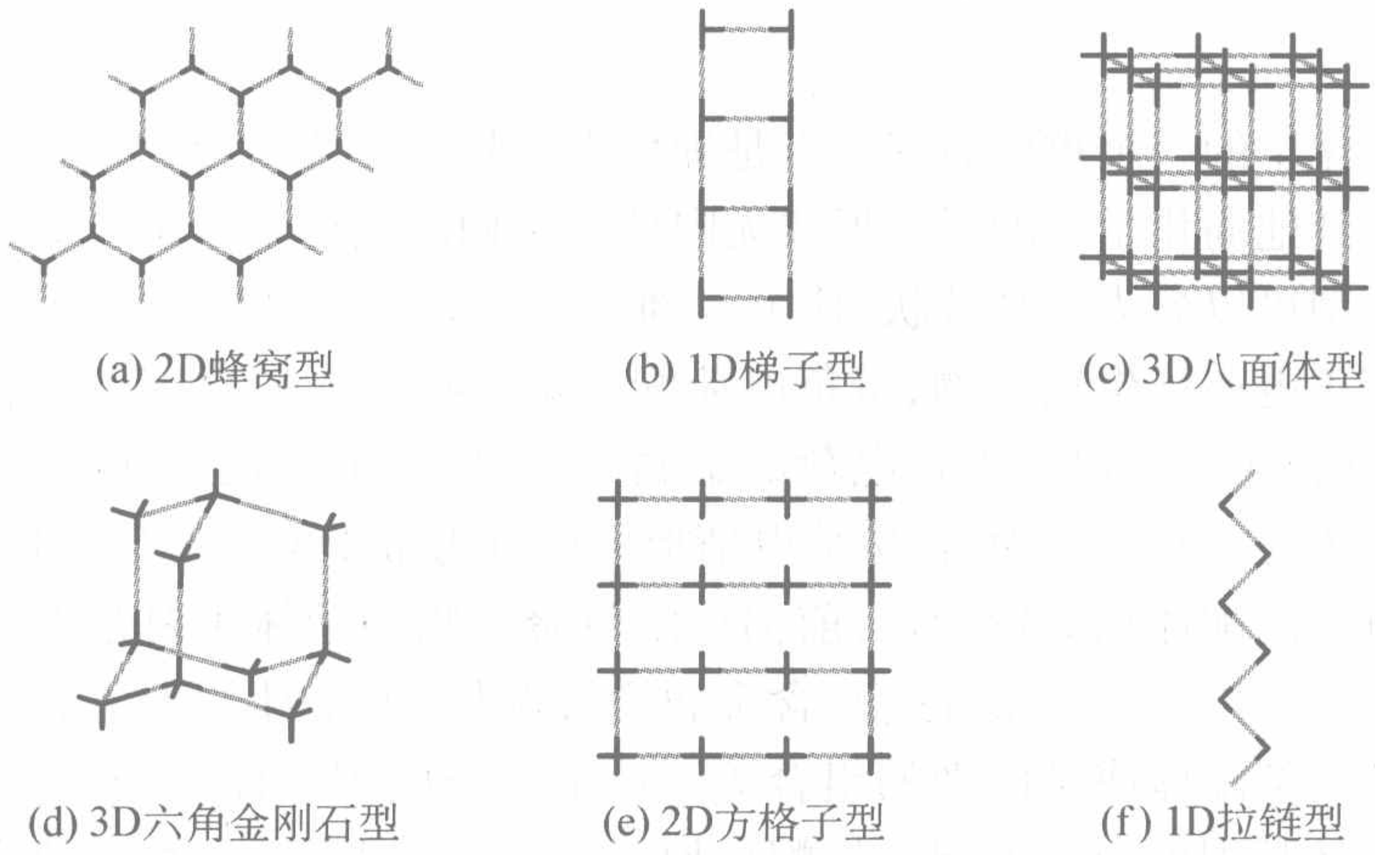
配位聚合物与由 Si - O 构成的无机聚合物以及高分子化合物都有显著的差异。配位聚合物是合成高分子,与平常意义上的高分子化合物不同的是高分子化合物并不是纯净物,而是一堆混合物,只有用平均相对分子质量来衡量,存在一定的相对分子质量分布,但配位聚合物是纯净物。配位聚合物之所以受到重视与广泛研究,是由于其展现出性质独特、结构多样化以及不寻常的光、电和磁效应,在非线型光学材料、传感材料、磁性材料、超导材料以及催化、储气等诸多方面都有极好的应用前景。配位聚合物的概念由 Bailar 在 1964 年首先提出,配位聚合物的合成、结构与性质研究一直有报道,但一般认为配位聚合物发展的一个重要标志是在 1989—1990 年 Robson 发表的工作,Robson 开创性工作有力地推动了配位聚合物的发展,他们合成的配合物 $Cu[C(C_6H_4CN)_4]BF_4 \cdot xC_6H_5NO_2$ 是具有孔洞的三维配位聚合物。在配位聚合物理论研究方面 A. F. Wells 早在 1977 年就出版了《三维网络和多面体》一书,对于配位聚合物的研究有重要理论意义。

从几何学或拓扑学的观点看,配位聚合物可以剖析成如下两类。

第一类,用连接点方式描述(connected points)。1D 化合物可以由 2 -连接点构成,即一条线-O-O-O-O-O-O-;在 2D 网络中,最简单的方式是 3 -连接点与 4 -连接点,即由两条平行线组成,4 -连接点是二维网络中最简单的连接单元,如蜂窝状结构就由这样的连接点构成;三维网络中的连接点组成三条非平行线,有 6 -连接点、4 -连接点和 3 -连接点等。

第二类,用顶点和间隔子来描述(node and spacer approach)。将配体抽象成几何形状,点、线,即 node(顶点、节点、接点、结点)、spacer(间隔子)以及一定的几何体(如四面体、三角形等)。从分子设计的观点看,每一个网络至少有两种组分(即 node 和 spacer),用此种方法已成功地进行了网络结构的预测。

从图 8-1 可以看出，即使最简单的网络结构也存在空隙或孔洞，由于结构本身和连接配体的尺寸原因，这些孔隙或孔洞就固有存在。这种特征十分吸引人，最近十多年有大量文献涉及开放骨架配位聚合物的研究，这些配位聚合物显示出前所未有的孔隙水平及高水平的热力学稳定性，对于开发具有实用价值的储气材料积累了一定的基础。



(a) 2D蜂窝型　(b) 1D梯子型　(c) 3D八面体型

(d) 3D六角金刚石型　(e) 2D方格子型　(f) 1D拉链型

图 8-1　配位聚合物网络结构的几种简单类型

对于配位聚合物的构造，Kitagawa 等进行了总结，概括为配位聚合物的构造与接头(connector 或 node)、连接子(linker 或 spacer)、构造配体、反离子和客体分子有关，总结的接头与连接子见图 8-2，通过接头、连接子构造的网络骨架见图 8-3。

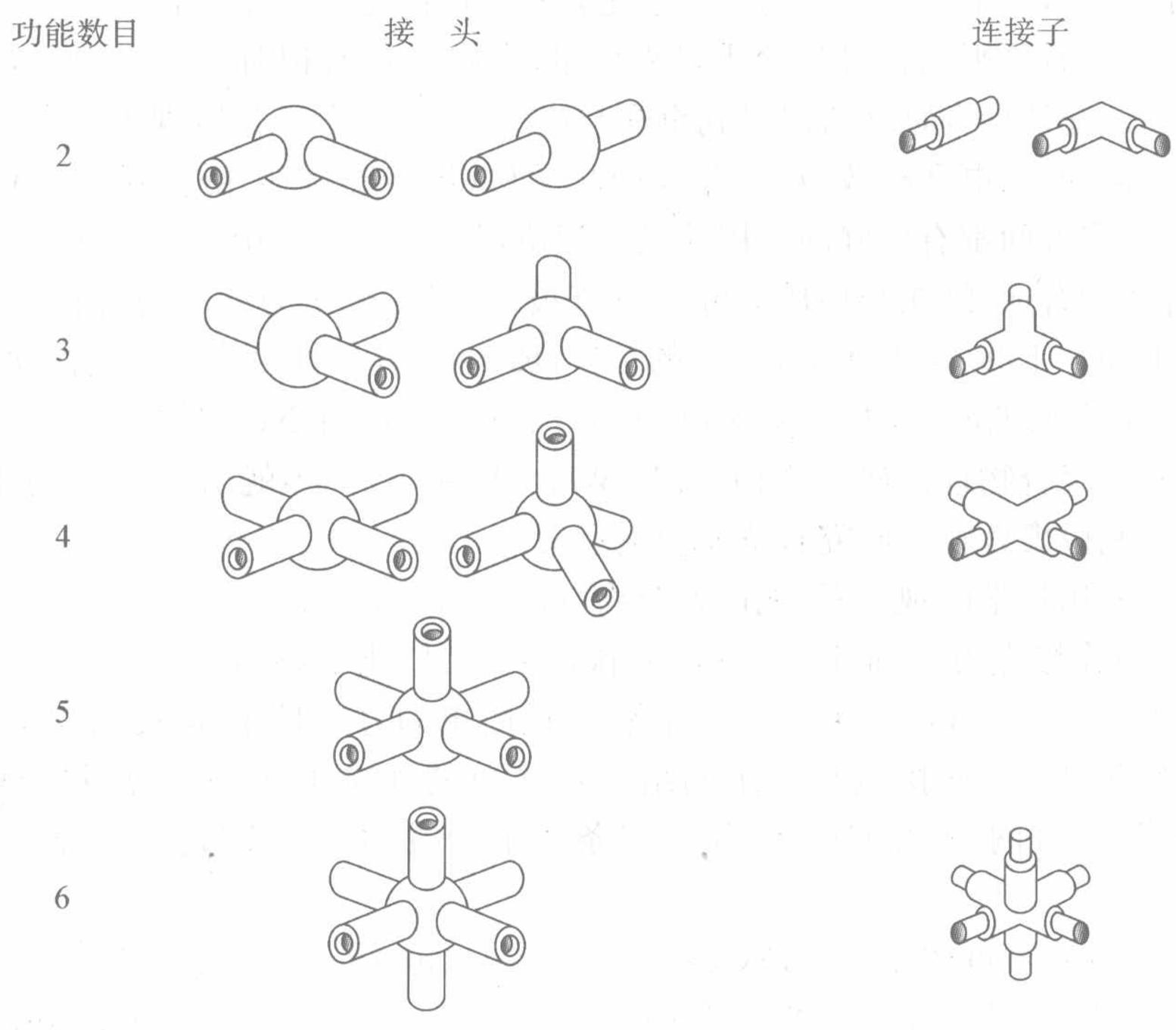


图 8-2　接头与连接子

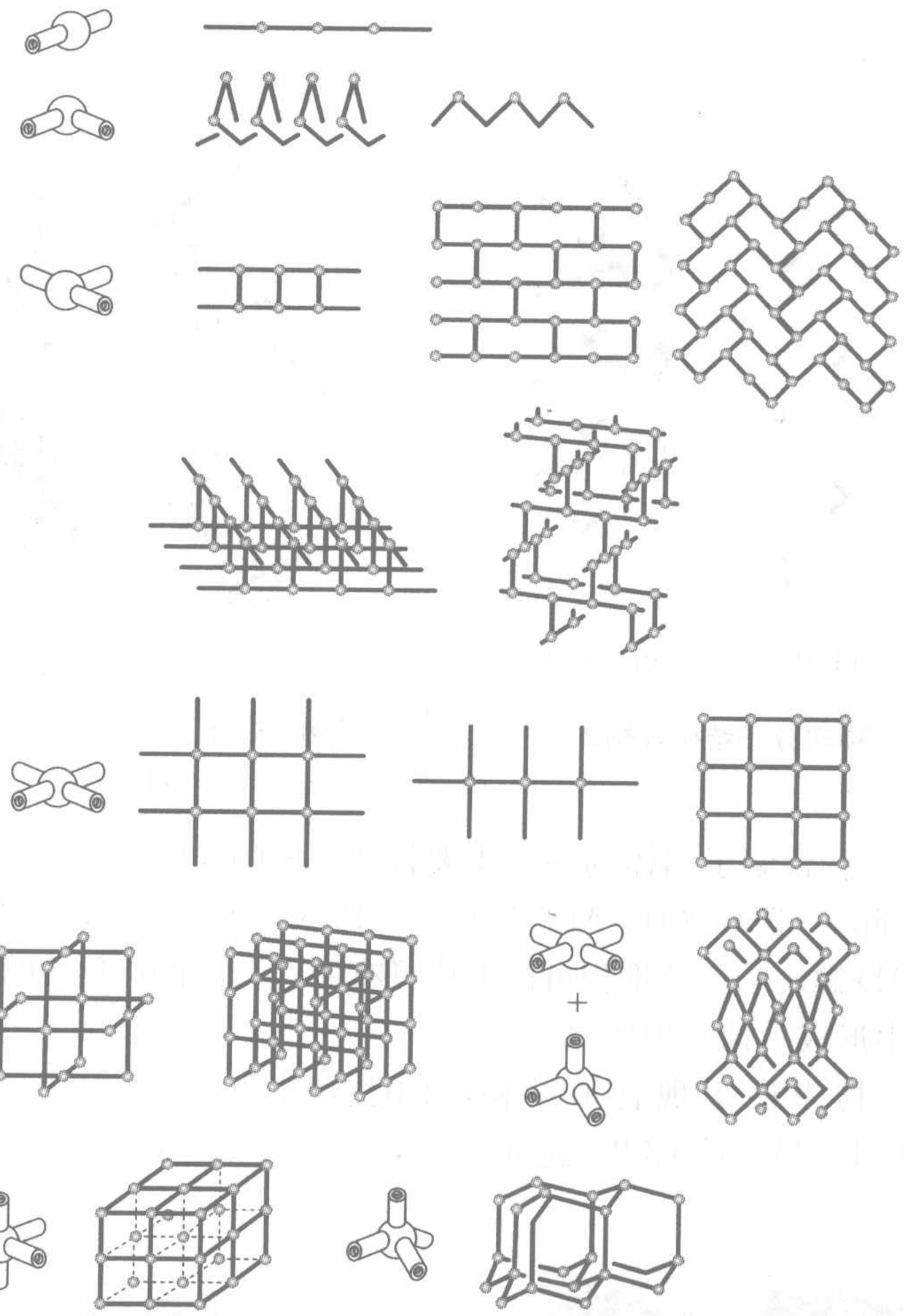


图 8-3　通过接头、连接子构造的网络骨架

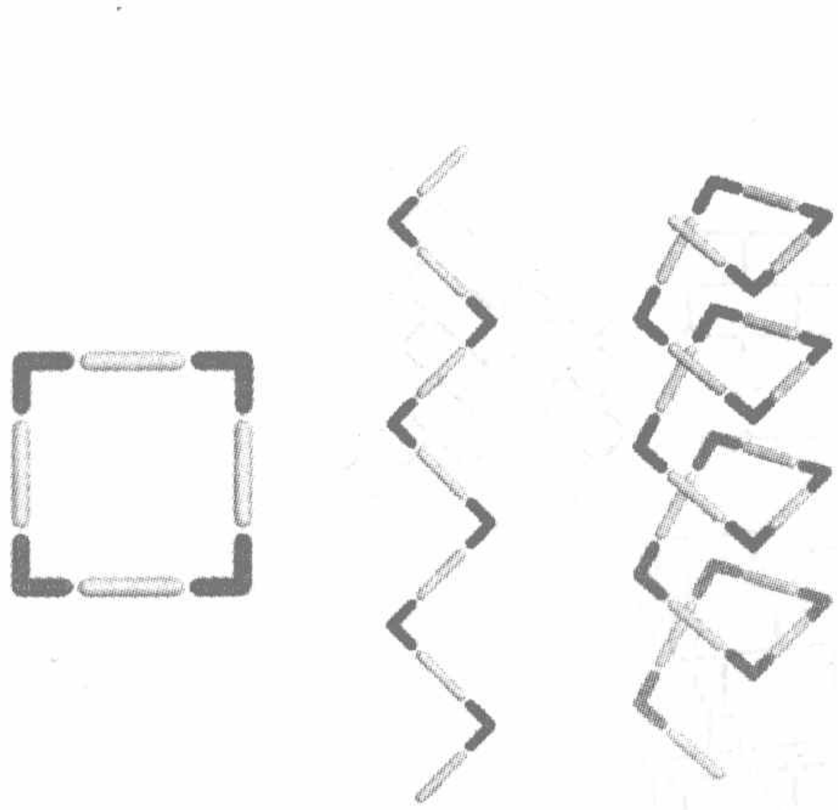
8.1　1D 配位聚合物

1D 配位聚合物的结构有直线形(linear chain)、拉链形(zig-zag chain)、双链形(double chain)、螺旋形(单股、双股、三股等)(helix)、鱼骨形(fish-bone)、梯子形(ladder)、铁轨形(railroad)、缎带形(ribbon)等。

8.1.1　金属与配体计量比为 1∶1 的 1D 配位聚合物

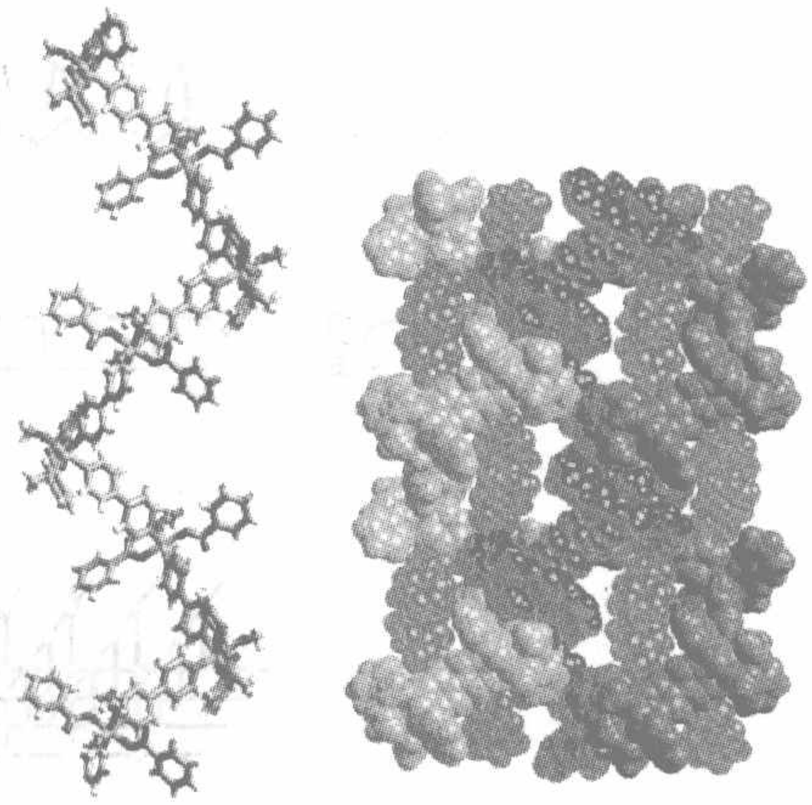
这里讨论的金属与配体比例是对网络扩展有实质影响的组分之比。利用金属与配体可以构造出一系列配位异构物,对系列异构配合物结构的分析有助于进行结构的预测并合成希望结构的配合物,图 8-4 说明了两个构造单元(1∶1)至少可以自组装出 3 个结构类型的网络,这些网络构型特点是两个金属与一个配体(桥联特征)进行组装形成的。

图 8-4 中,(a)是正方形分子,0 维结构;(b)是拉链形配位聚合物(分子链条),在实际研究中会广泛接触到,这样的结构往往倾向于有效堆积,但不易形成具有开放骨架或孔洞结构的化合物;(c)是螺旋形结构的配位聚合物,以前发现不多,但近几年在逐渐增多,这类结构有手性,这种内在结构的手性是由构造单元在空间的不同配置形成的,并不一定要有手性原



(a) 0D方格子　(b) 1D拉链形　(c) 1D螺旋形

图 8-4　三种超分子结构异构体



(a)　(b)

图 8-5　配合物$\{[Ni(4,4'-bipy)(PhCOO)_2(MeOH)_2]\cdot(PhNO_2)\}_n$的结构

子存在，因此这类结构说明了固体的一个重要性质：非手性单元能产生手性晶体。例如，配合物$\{[Ni(4,4'-bipy)(PhCOO)_2(MeOH)_2]\cdot(PhNO_2)\}_n$本身是一个1D的螺旋形结构（见图8-5(a)），1D螺旋结构的堆积可以形成具有手性孔洞的网络（见图8-5(b)），客体分子能在手性孔洞中形成手性二聚体。

1D配位聚合物中还出现管形结构，如配合物$\{[Ag(trans\text{-}tach)](CF_3SO_3)\ CH_3OH\}_n$[tach=1,3,5-三氨基环己烷]具有如图8-6、图8-7所示的一维结构。

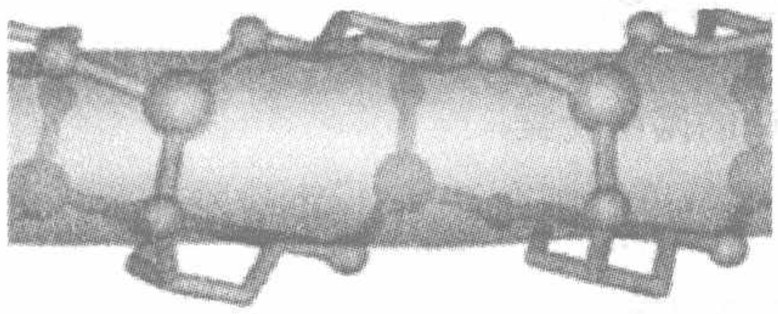


图 8-6　配合物$\{[Ag(trans\text{-}tach)](CF_3SO_3)\}_n$的结构

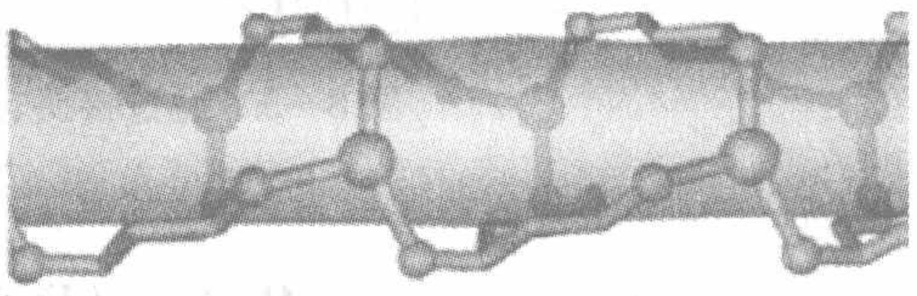


图 8-7　配合物$\{[Ag(cis\text{-}tach)](CF_3SO_3)\ CH_3OH\}_n$的结构

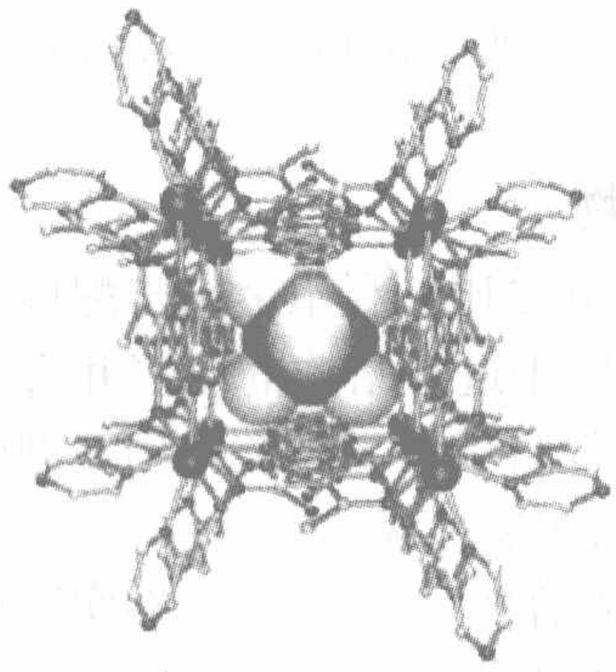
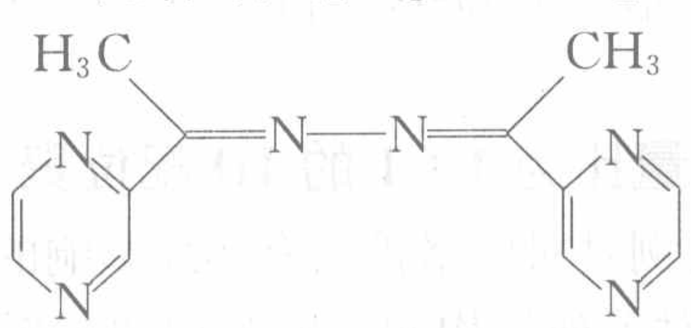


图 8-8　配合物$\{[Ag_2(L)_2](SbF_6)_2\cdot CH_2Cl_2\}_n$的结构

配合物$\{[Ag_2(L)_2](SbF_6)_2\cdot CH_2Cl_2\}_n$（L=

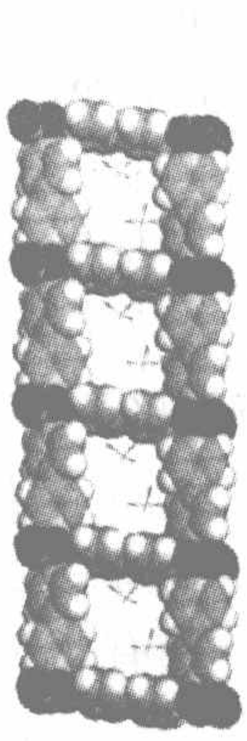


）的结构见图8-8，具有一维管状结构。

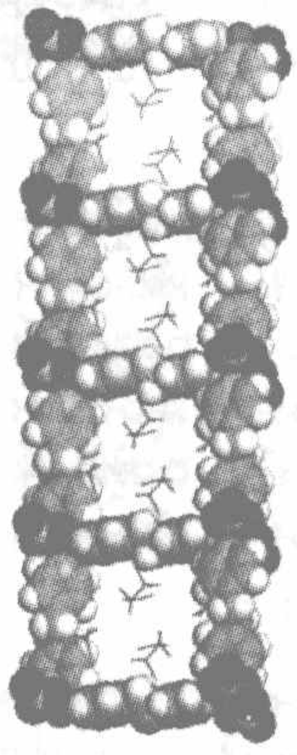
8.1.2　金属与间隔配体计量比为1∶1.5的1D配位聚合物

“分子梯子”代表了另一类1D配位聚合物（上述介绍了1D拉链、螺旋形以及管状结构），“分子梯子”与分子链条和螺旋体在两个重要方面不相同：最明显的是它们的计量比不

同，“分子梯子”一般是每个金属与1.5个间隔配体自组装形成的，分子构造单元是“T状”构件；在单个分子梯子中也能包含孔洞，孔洞由间隔配体的长度、形状和取向来决定。分子梯子的简单例子是配位聚合物$[M(\mu-L)_{1.5}(NO_3)_2]_n$（L＝4，4′-联吡啶（4，4′- bipy），见图8-9(a)；二(4-吡啶)乙烷(bipy-eta)，见图8-9(b))。



(a) $[Co(bipy)_{1.5}(NO_3)_2]\cdot 2CHCl_3$

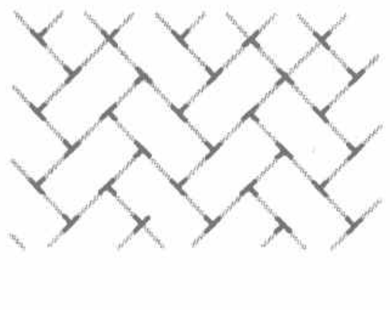


(b) $[Co(bipy-eta)_{1.5}(NO_3)_2]\cdot 3CHCl_3$

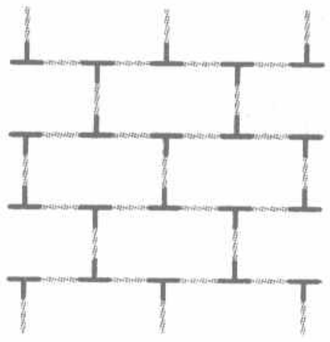
图8-9　两个分子梯子的晶体结构

8.2　2D配位聚合物

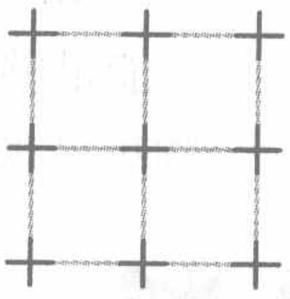
2D配位聚合物的网络骨架有鲱骨或人字形席纹地板、蜂窝形砖墙结构、正方格子、双层结构等，见图8-10。



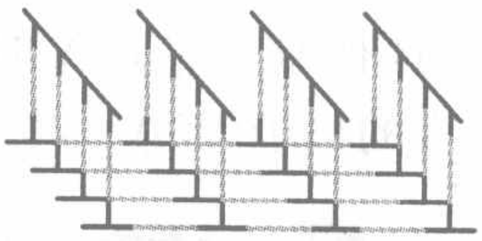
(a) 鲱骨或人字形席纹地板



(b) 蜂窝形砖墙结构



(c) 正方格子



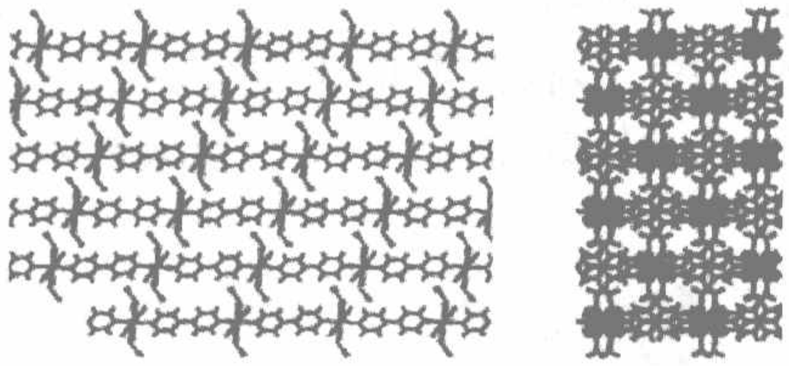
(d) 双层结构

图8-10　2D配位聚合物的网络

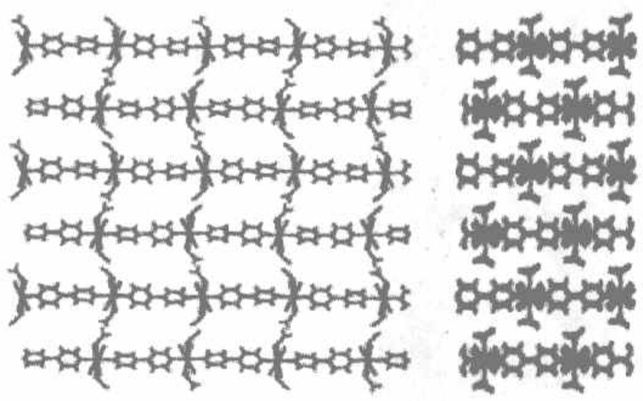
8.2.1　正方格子

正方格子网络是一类比较简单、普遍存在并可预测的2D配合物网络。正方格子配合物是基于用线型双功能间隔配体以金属配体1∶2的形式形成的配合物。最早报道的例子是用氰基(CN)作配体，近来则往往用哌嗪、4，4′-联吡啶或更长的连接子来构造正方格子型配位聚合物。据文献查询由4，4′- bipy形成的配位聚合物的晶体结构在1990年以前只有9个，1990—1998年约有70个，目前合成的配位聚合物已有数千个。这些配合物可预期有容纳客体分子的能力。这样的结构存在着潜在的催化活性点。因此，在聚合物结构中通过间隔配体的长度和宽度的精修可以控制孔洞体积。

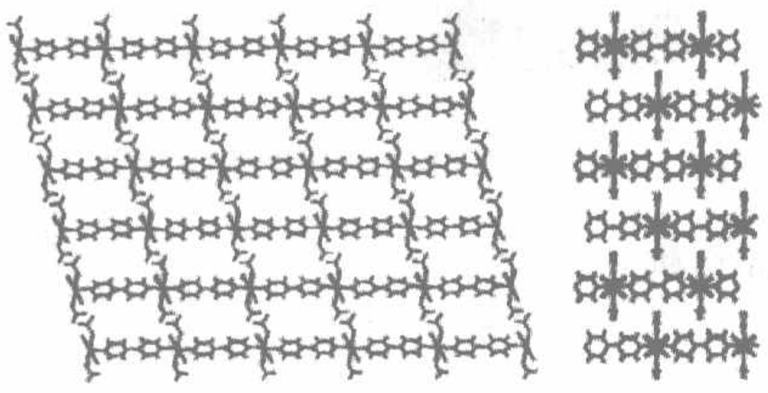
开放骨架正方格子网络最早是Fujita用4，4′- bipy配体合成得到(1994年)。Fujita的结构基于Cd(Ⅱ)金属，随后一系列其他的化合物陆续发表，主要基于过渡金属，如Co(Ⅱ)，Ni(Ⅱ)和Zn(Ⅱ)等。尽管这些2D配位聚合物的网络是相同的(对角线有效尺寸是(13Å×13Å))，但化合物的晶体结构在网络相互堆积方式上不相同(层间距离从6Å到8Å)。



(a) A型格子



(b) B型格子



(c) C型格子

图 8-11 具有方格网络配合物[M(4,4′-bipy)$_2$(NO$_3$)$_2$](图中删去了客体分子)

Zaworotko 等总结了系列[M(4,4′- bipy)$_2$(NO$_3$)·guest]配合物的结构特点。

图 8-11 是系列配合物[M(4,4′- bipy)$_2$(NO$_3$)·guest]的结构,这些配合物已得到广泛与深入的研究,观察到有三种基本晶体结构类型。类型 A:这类配合物的晶体具有类似的晶胞参数,单斜 C2/c, a = 21.5Å, b = 11.5Å, c = 13Å, β = 102°,具有 2∶1 的客体/主体分子计量比,平面层间距为 6Å。晶体堆积受一个正方格子的 4,4′- bipy 配体和邻近正方格子的 NO_3^- 间相互作用的 C—H···O 氢键影响。近邻格子在一个方向上稍微倾斜 20%,也即每 6 个格子层一个重复层。类型 B:类型 B 化合物的晶体堆积受近邻层间弱相互作用控制。它们一般结晶时每一金属中心伴随有 2.5 个客体分子,晶胞参数十分相似, a = 16Å, b = 14.75Å, c = 16Å, β = 100°,层间距是 8Å。类型 C:类型 C 化合物层间距离类似类型 B 化合物。类型 C 合成的 4 个化合物具有 3∶1 计量比,3 个结晶为空间群 C2/c,单斜 a = 16Å, b = 11Å, c = 23Å, β = 100°;另一个空间群为 Cc。后者具有与其他 C 类型配合物类似的晶胞参数,仅在 a 轴方向和晶胞体积上有差异。所有这些化合物晶体中客体分子约占 50%体积。

配合物{Ni[1,2 - bis(4 - pyridyl)ethane]$_2$(NO$_3$)$_2$}$_n$ · 2veratrole(veratrole=邻二甲氧基苯)具有 16 Å×16Å 的格子尺寸,能足够大地容纳一个芳香烃分子(见图 8-12)。不过具有更大的格子(20Å×20Å)的配合物也已报道。

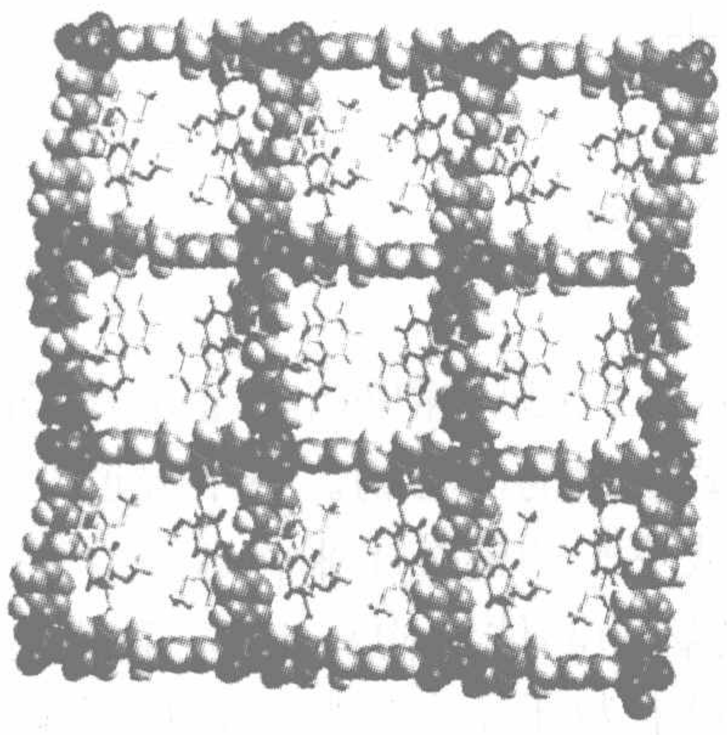


图 8-12 配合物{[Ni(bipy - eta)$_2$(NO$_3$)$_2$]·2Ph(OMe)$_2$}$_n$ 结构

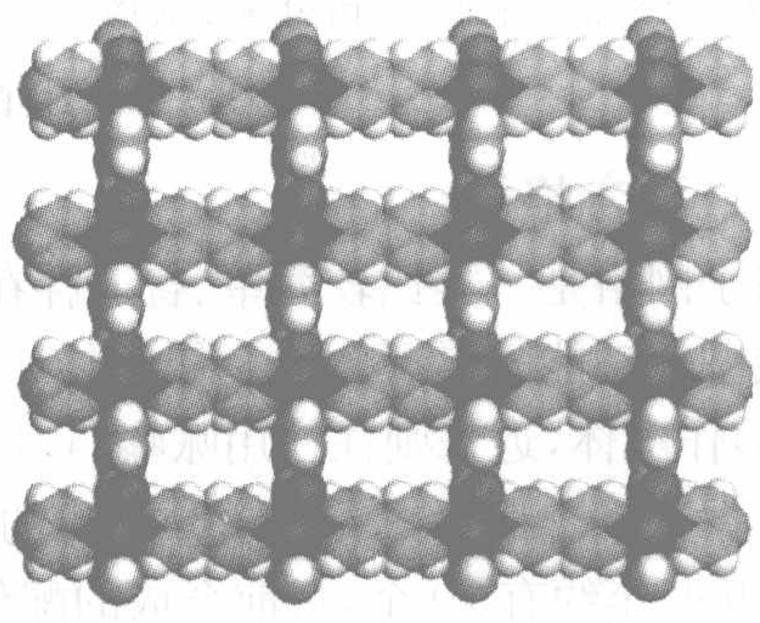
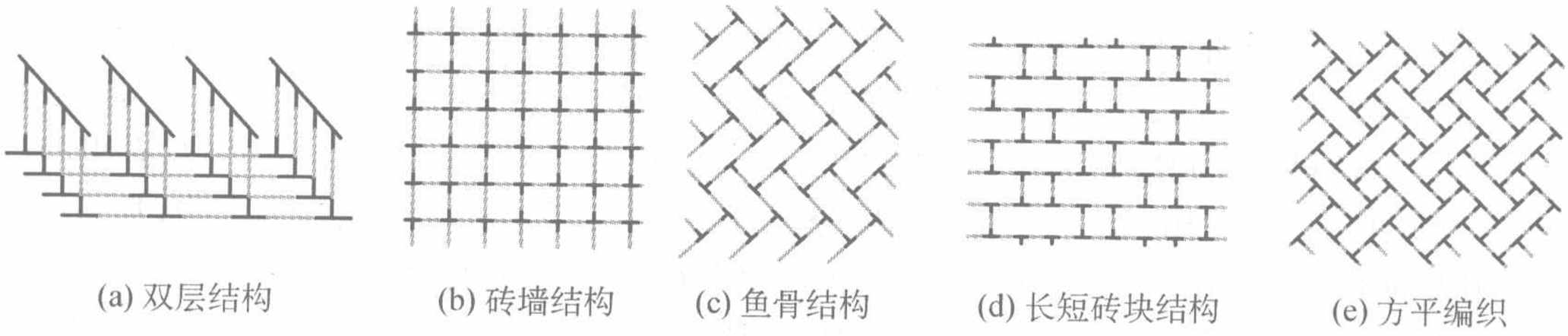


图 8-13 配合物{[Co(pyca)(4,4′- bipy)(H$_2$O)$_2$][NO$_3$]·(4,4′- bipy)(H$_2$O)$_{1.5}$}$_n$ 的结构

除了具有正方格子的配合物有不少报道外,具有长方格子的配合物也能通过引入不同间隔长度桥联配体来合成。图 8-13 就是配合物{[Co(pyca)(4,4′- bipy)(H$_2$O)$_2$][NO$_3$]·(4,4′- bipy)(H$_2$O)$_{1.5}$}$_n$ 的结构。

8.2.2　其他 2D 建筑

T 形构造单元在配位聚合物的合成中有重要意义，用计算方法来计算 T 形的可能配置方式应有 5 种 2D 结构(见图 8－14)，利用这样的构造单元已合成了许多 1D、2D 和 3D 网络的配合物，具有 T 形构造单元的三种 2D 网络，即砖墙结构、鱼骨结构和双层网络已在文献上报道。



(a) 双层结构　(b) 砖墙结构　(c) 鱼骨结构　(d) 长短砖块结构　(e) 方平编织

图 8－14　由 T 形构造单元构造的 5 种 2D 可能网络

砖墙结构较广泛地被观察到，如在七配位 Cd(Ⅱ)与 1,4－bis((4－pyridyl)methyl)－2,3,5,6－tetrafluorophenylene 反应的产物中观察到。砖墙结构也在 $\{[Ni(azpy)_2(NO_3)_2]_2[Ni_2(azpy)_3(NO_3)_4]\cdot 4CH_2Cl_2\}_n$ 中观察到，这一结构用两个垂直的正方格网相互贯穿(见图8－15)。

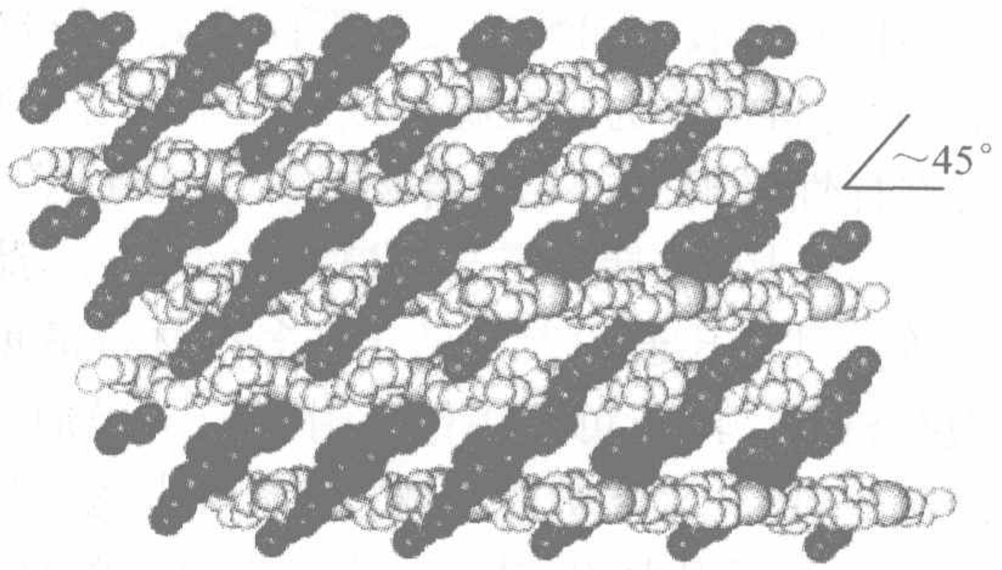


图 8－15　配合物 $\{[Ni(azpy)_2(NO_3)_2]_2[Ni_2(azpy)_3(NO_3)_4]\cdot 4CH_2Cl_2\}_n$ 中的网络互穿

人字形结构或席纹地板结构已在多个配合物中观察到，如在配合物 $[Cd(NO_3)_2(C_{12}H_{10}N_4)_{1.5}\cdot CH_2Cl_2]_n$ 和 $[Co(NO_3)_2(C_{12}H_{10}N_4)_{1.5}\cdot CH_2Cl_2]_n$[$C_{12}H_{10}N_4$＝1,4－二(3－吡啶)－2,3－二氮杂－1,3－丁二烯]中配位球类似于砖墙结构：七配位 Cd(Ⅱ)或 Co(Ⅱ)与两个双齿硝酸根以及三个中性桥联配体的一端配位(见图8－16)，形成二维网络结构。

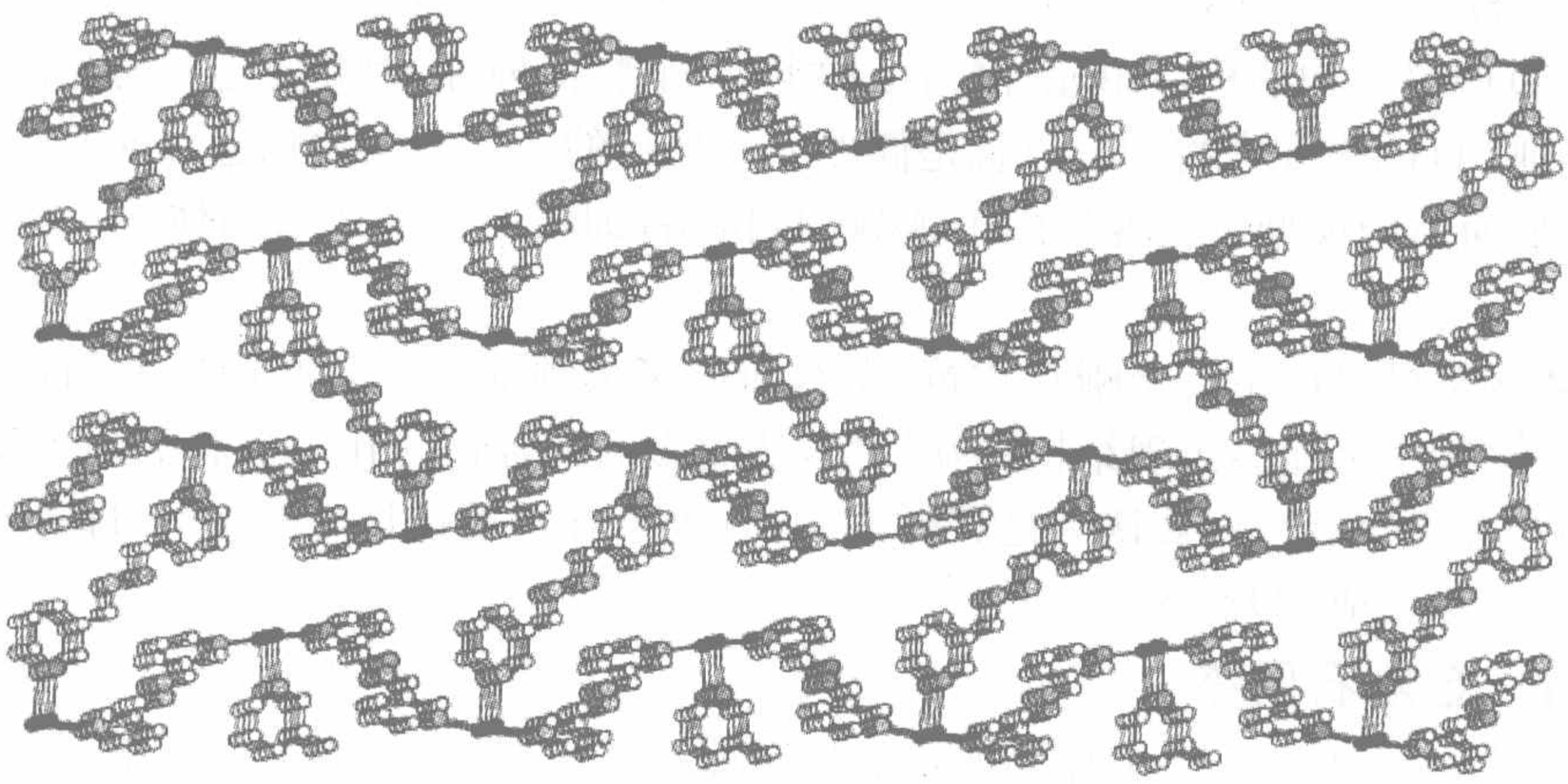


图8－16　配合物 $[M(NO_3)_2(C_{12}H_{10}N_4)_{1.5}\cdot CH_2Cl_2]_n$ 的结构(硝酸根和客体分子未画出)

双层结构也在一些化合物中观察到，如 $Co(NO_3)_2$ 和 4,4′－bipy 反应物中就有这种结构

形式：$[Co(4,4'-bipy)_{1.5}(NO_3)_2]_n$。长短砖块结构和方平编织结构现在仍未实现构筑，但可以预计组装这样的结构形式只是一个时间问题。

8.3 3D 配位聚合物

分子筛是一类具有重要工业价值的多孔性材料，近几年合成类分子筛配位聚合物获得了长足的进步。虽然大量具有孔洞的配位聚合物被合成出来，但作为多孔性材料加以研究与实际应用的十分有限，要制造出具有实用价值的多孔配位聚合物目前仍是一项具有很大挑战性的课题：在保持材料孔洞性的基础上，要使配合物具有足够高的稳定性，而且还要具有吸附或储存气体或作为反应器的能力，在脱去客体分子时仍能稳定存在或可以可逆地吸附，甚至在外界作用力的影响下具有自我调节能力，保持配位聚合物骨架的稳定存在。

沸石是最早知道的微孔材料(1756 年发现天然沸石)，20 世纪 40 年代人工合成了沸石。沸石的严格定义为：一类结晶的硅铝酸盐微孔晶体(包括天然的与人工合成的)。具有类似沸石结构的磷酸盐和纯硅酸盐等称为类沸石材料，而有吸附能力(客体分子或模板剂能被除去的)的材料被称为微孔材料或分子筛。分子筛的概念由 McBain 在 1932 年提出，其显著特征是选择性吸附。多孔化合物或以多孔化合物为主体的多孔材料，共同的特征是有规则均匀的孔道结构(包括孔道与窗口的大小尺寸与形状、孔道的维数、孔道的走向、孔壁的组成与性质等)，其中孔道的大小尺寸是多孔材料最重要的特征。一般孔道尺寸在 2 nm 以下的称为微孔材料。沸石可以用作吸附剂与干燥剂，如天然的菱沸石能迅速吸附水、甲醇、乙醇和甲酸蒸气，但几乎不吸收丙酮、乙醚和苯；也可以用来分离一些气体分子，在沸石的人工合成方面已取得了很大的进展，但沸石类材料的自由孔容还未达到最大优化，其设计性能也比较差，因此近 10 多年来开展的类分子筛配位聚合物的研究就是瞄向改进自由孔容和材料的吸附量，如 Yaghi 等合成的一系列具有 Zn_4O 四面体结构的三维孔洞材料的自由孔容已大大超过了八面体沸石，而吸附能力类似于沸石的微孔特征，配位聚合物可以依据功能的要求进行有目的的设计与定向合成，达到精细地控制材料的骨架与自由孔容，因此具有非常好的潜在应用前景。

设计与合成具有 3D 网络结构的配合物要比合成 2D 结构配合物更加复杂，这需要研究清楚构造 3D 网络结构的构造单元、网络结构类型、组装机理等，因此要达到对晶体结构控制和预测，否则 3D 网络配合物的合成就是偶然的或盲目的。在复杂的构造单元组装可能性设计中，两个最简单的模型可较容易用于预测 3D 网络，即由四面体或八面体接头自组装形成的网络。

四面体接头可以产生类金刚石建筑，而八面体接头预期可产生八面体网络。在这些网络类型的配合物中可能会出现结构相互贯穿，从而影响配合物的孔洞性和吸附分子的能力。不过，网络相互贯穿结构也被认为是获得 3D 结构的潜在重要设计来源之一，即可以通过 2D 网络的相互贯穿变成 3D 骨架。

8.3.1 金刚石网络

用四面体金属(如 Zn、Cd)作为网络的构造接头，CN^- 作为空间连接间隔子形成的金刚石型网络是典型的金刚石型配位聚合物，如 $Zn(CN)_2$ 和 $Cd(CN)_2$ 形成的金刚石型网络具有二重相互贯穿网络，但可以用 CCl_4 填充其孔穴获得无贯穿单一网络 $Cd(CN)_2$ 配位聚合物。由此可见，网络相互贯穿在适当的模板剂或客体分子存在时可以避免。$Zn(CN)_4^{2-}$ 通

过与 Cu(Ⅰ)反应也能得到金刚石型网络，这种阴离子网络可以认为是由四面体 Zn 组成的，再通过 CN^- 与四面体 Cu(Ⅰ)连接。

较早发表的金属有机配合物金刚石型结构是[Cu(2,5 - dimethylpyrazine)$_2$(PF_6)](1993 年)，随后相关化合物[Cu(4,4′- bipy)$_2$(PF_6)](1994 年)和[Ag(4,4′- bipy)](CF_3SO_3)(1994 年)得到报道。图 8 - 17 显示出配合物{[Zn_2(μ - OH)(4 - pyridylbenzoate)$_3$] · EtOH}$_n$ 具有金刚石型网络结构，这个配合物具有网络互穿特征。

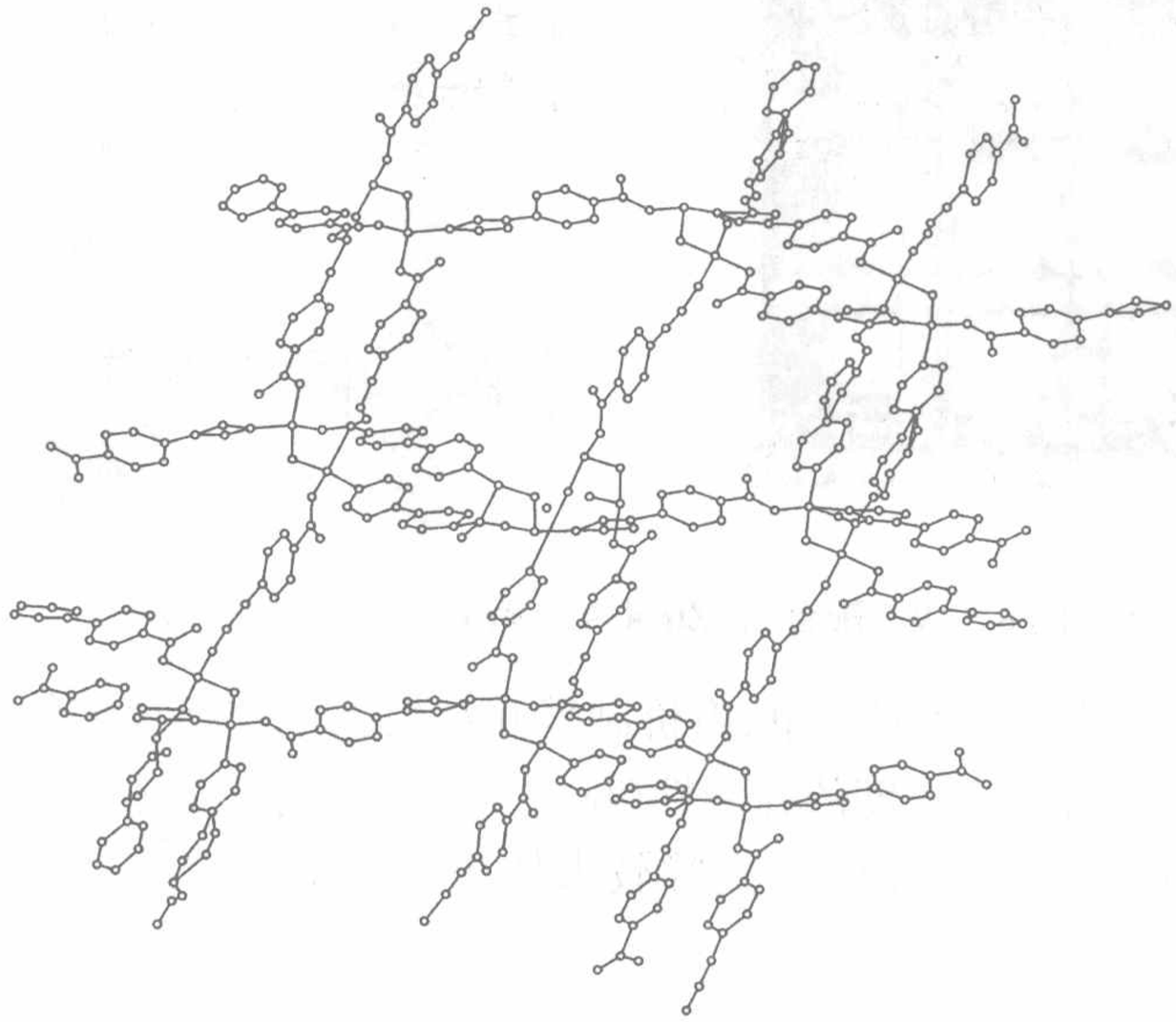


图 8 - 17　配合物{[Zn_2(μ - OH)(4 - pyridylbenzoate)$_3$] · EtOH}$_n$ 的结构

应该注意的是，尽管相互贯穿减小或消除孔洞性，但对于这种金刚石网络结构至少有两个重要特性：可预先设计安排形成非心网络，因为在一个四面体接头上没有固有的翻转中心；对于阴离子选择性交换非常有用。

8.3.2　八面体网络

八面体网络的典型例子可用铁氰化合物来说明。这样的化合物已有深入研究，用作颜料已有好几个世纪了。Berlin 绿[(FeFe(CN)$_6$]，Prussian 兰[KFeFe(CN)$_6$]以及 Turnbull [K_2FeFe(CN)$_6$]通过早期 X 射线的研究表明，铁阳离子在八面体排列方式中用作接头并与线型 CN 配体连接。这些配合物形成的网络结构差异主要在包含 K 的程度以及铁原子的氧化态上的差异。Berlin 绿被认为是开放骨架八面体网络的一个典型例子，然而 CN 配体的有限长度使得这些配合物基本不具有孔洞性。

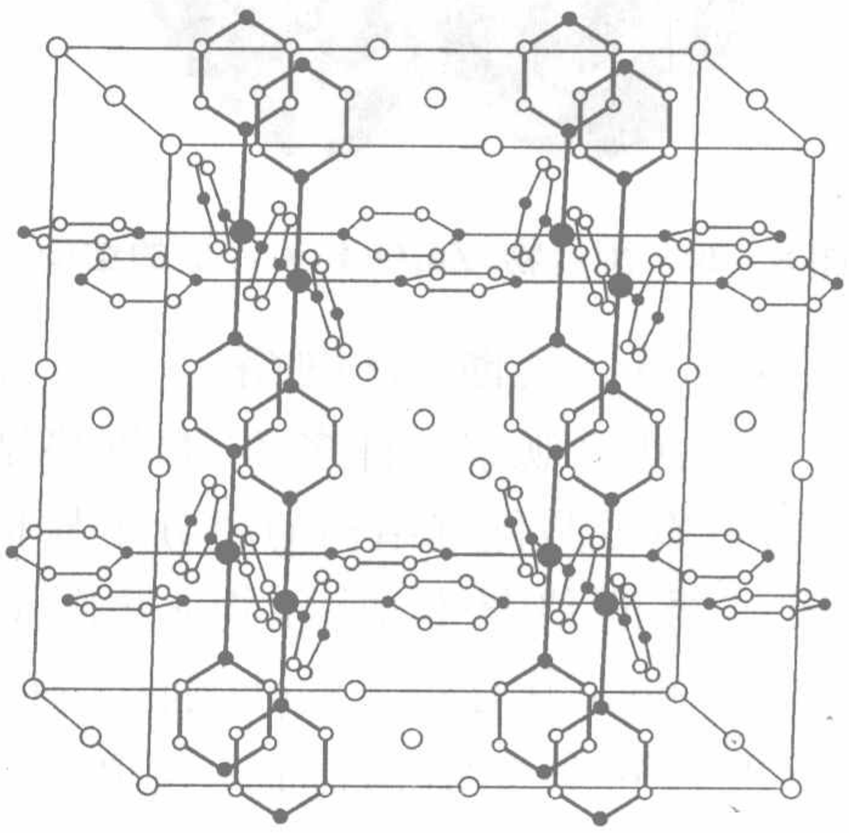


图 8 - 18　配合物{[Ag(pyz)$_3$](SbF$_6$)}$_n$ 的结构

合成的金属有机八面体网络最早在 1995 年报道，合成的配合物为{[Ag(pyz)$_3$][SbF_6]}$_n$(见图8 - 18)，

Ag(Ⅰ)是六配位八面体阳离子,三维骨架是阳离子性质。另一个中性的类似结构配合物是$[Zn(4,4'-bipy)_2(SiF_6)]_n$(见图 8-19),是刚性八面体结构。孔道有效部分是 8Å×8Å,并占有晶体的 50%体积。孔道中包含的溶剂分子很容易消除,但骨架在失去溶剂时不可逆地垮塌。也许这种结构最显著的特点是能依据形状和尺寸预测其网络特点。$[Zn(4,4'-bipy)_2(SiF_6)]_n$ 的 Cu 类似物具有相似的结构,并有很高的 CH_4 吸收能力。

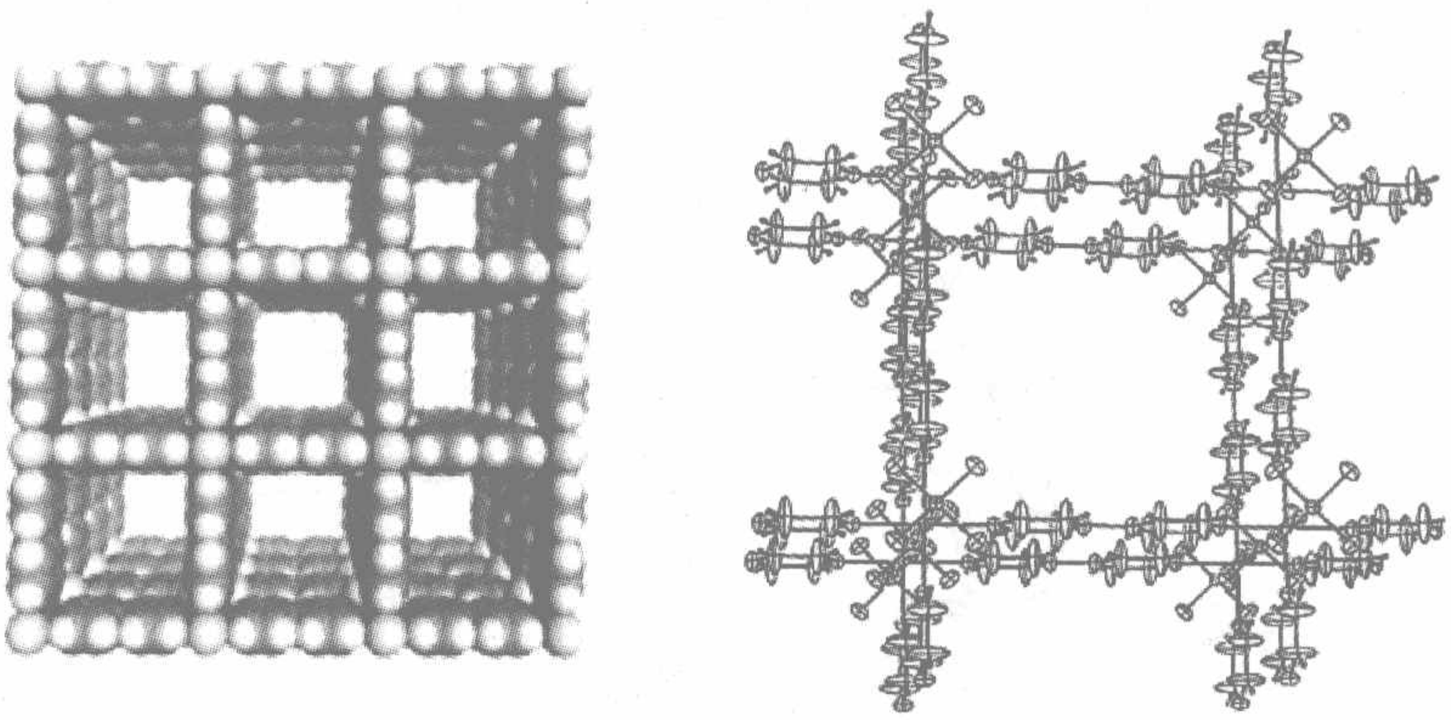


图 8-19　配合物$[Zn(4,4'-bipy)_2(SiF_6)]_n$ 的结构

$[Zn_4O(BDC)_3]_n$ 是一个相对简单、廉价制得并在失去或交换掉客体分子后十分稳定的配合物,显著特征是具有相当程度的孔洞性(见图 8-20)。它具有很大的自由孔容使客体分子能留在其中,能容纳氯苯和 DMF 等这样较大体积的分子,具有 60%的孔洞性,而典型的分子筛的孔洞性一般是 30%。

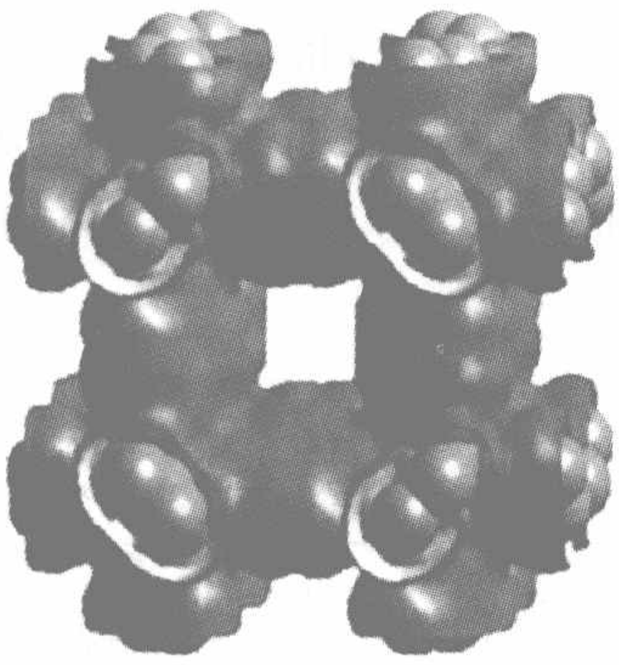
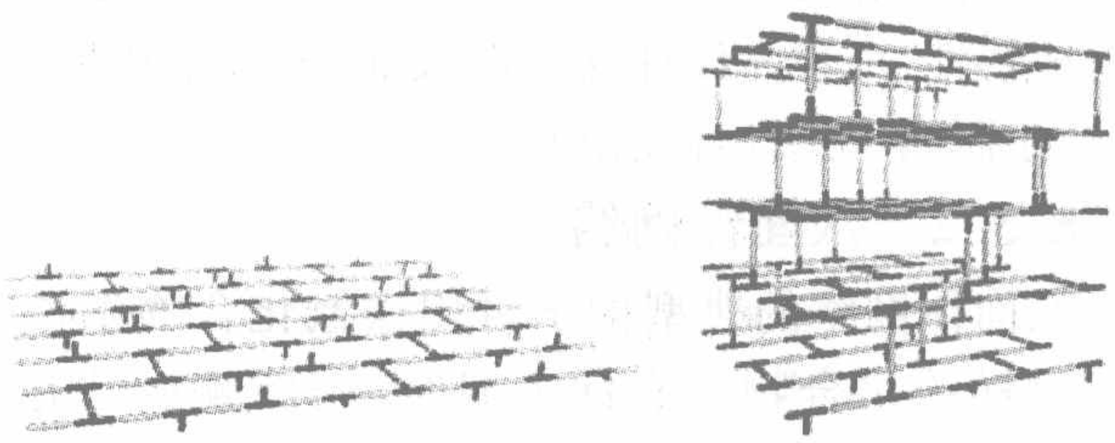


图 8-20　配合物$[Zn_4O(BDC)_3]_n$ 的结构



(a) 单层网络　　(b) 3D网络

图 8-21　3D 框架结构自组装

8.3.3　其他 3D 网络

近几年来观察到许多的 3D 网络结构,它们并不具有简单的四面体或八面体的网络结构,可以看成是低维结构的超分子异构物。例如,可由 T 形接头(见图 8-21(a))自组装形成三维网络结构配合物(见图 8-21(b))。配合物 $\{[Co(bipy)]_{1.5}(NO_3)_2]\cdot 1.5benzene\}_n$ 具有较大的孔洞性,有 8Å×40Å(见图 8-22);这些大的孔洞使配合物具有三重相互贯穿结构,而且孔道中包含客体分子(见图 8-23)。配合物$[Ag(4,4'-bipy)(NO_3)]_n$ 则产生另一类 T 形组分自组装的三维网络,被描述成“Lincoln-log”型结构,具有三重相互贯穿。

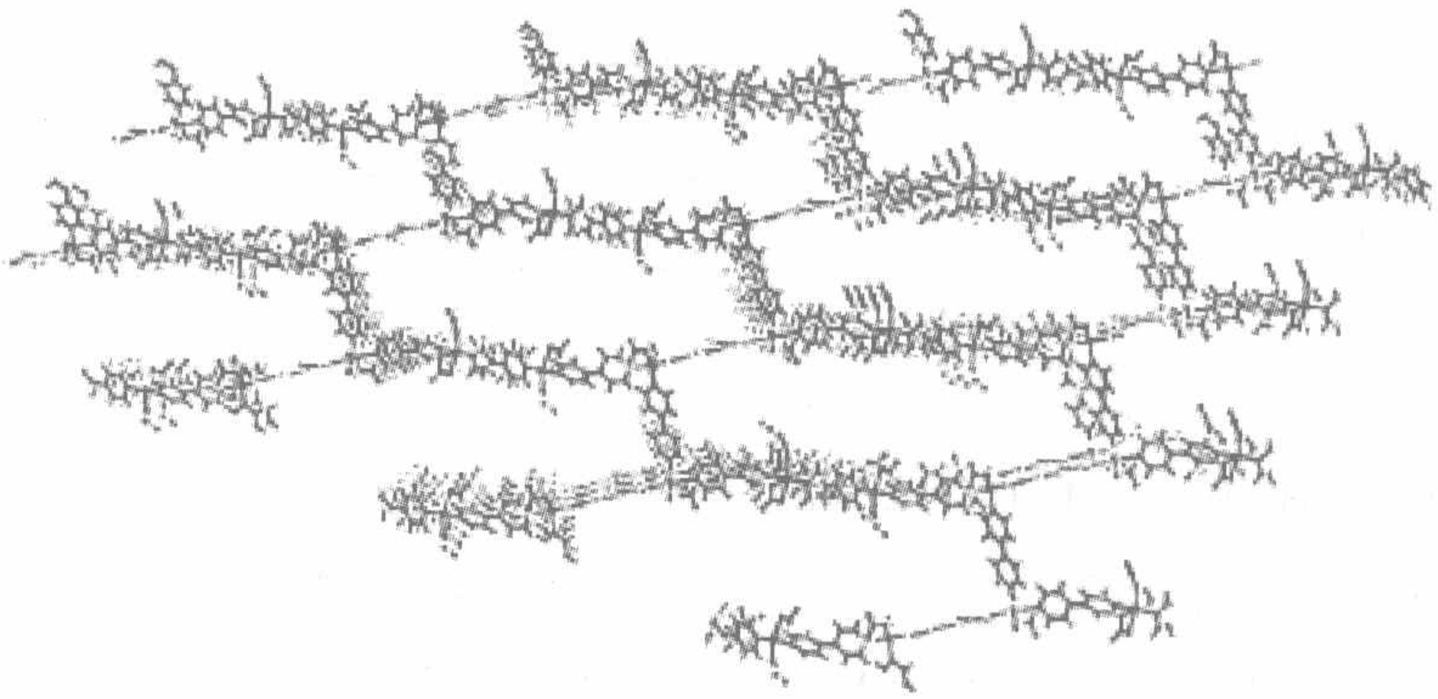


图 8-22　配合物$\{[Co(bipy)_{1.5}(NO_3)_2]\cdot 1.5benzene\}_n$的孔洞性

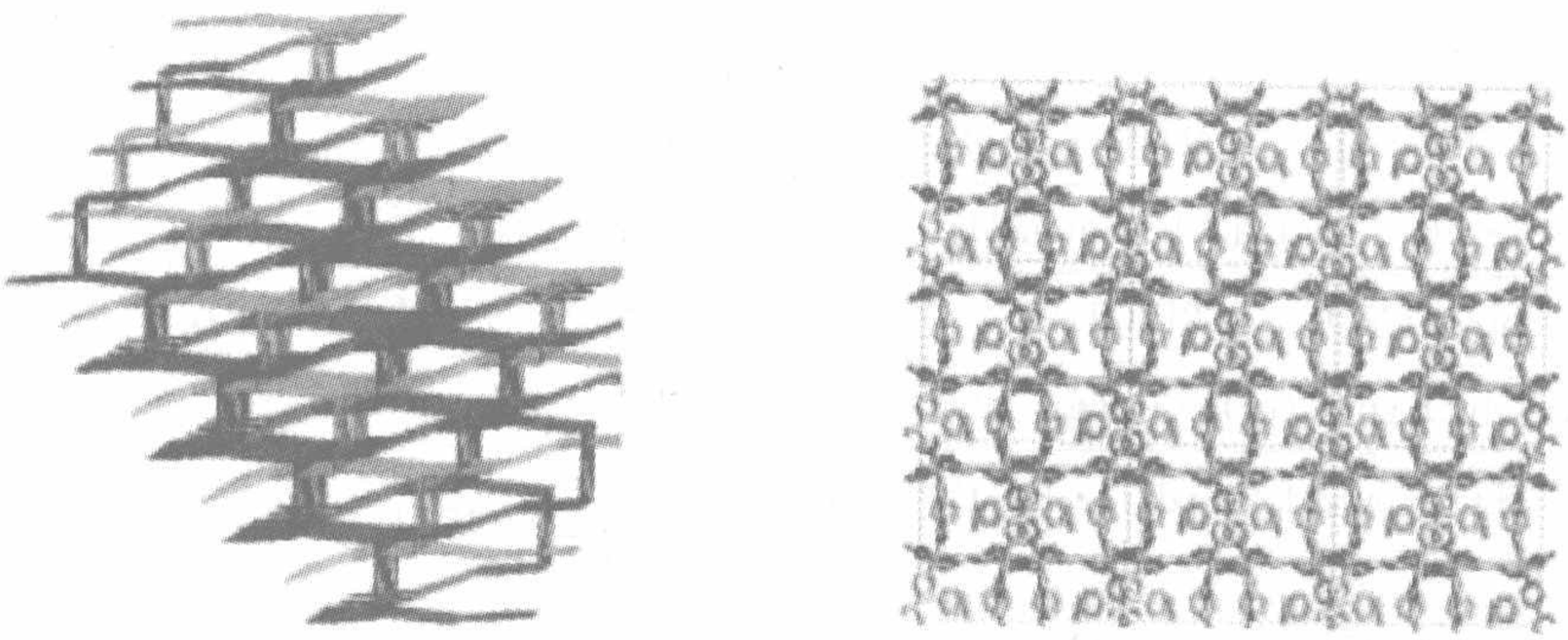


图 8-23　配合物$\{[Co(bipy)_{1.5}(NO_3)_2]\cdot 1.5benzene\}_n$的网络互穿与三维结构

8.4　配位聚合物的储气功能特性

对于配合物的功能特性，目前主要作为光电磁、药物、催化等特性进行应用。配位聚合物作为储气特性的研究，近几年十分活跃。Kitagawa 等对一系列配位聚合物的吸附、客体分子的交换、阴离子交换、阳离子交换等进行了总结，见表 8-1。

表 8-1　配位聚合物及其功能特性

化　合　物	客体分子或反应物
$\{[V(OH)(1,4-bdc)]\cdot 0.75H_2 1,4-bdc\}_n$	N_2、乙醚、三甲基苯、2-甲基-1-丙醇
$\{[Cr(OH)(1,4-bdc)]\cdot 0.75H_2 1,4-bdc\}_n$	N_2、H_2O
$\{[Cr(OH)(1,4-bdc)]\cdot 0.75H_2 1,4-bdc\}_n\cdot nH_2O$	DMF
$\{[Fe_2(NCS)_4(azpy)_4]\cdot EtOH\}_n$	甲醇、乙醇、正丙醇
$\{[Fe[Ni(bpca)_2]_{1.5}]\cdot 2ClO_4\cdot 4.5CHCl_3\cdot 3MeOH\cdot 10H_2O\}_n$	PF_6^-、$CHBr_3$
$\{[Co_{1.5}[Co(tcpp)](py)_3(H_2O)]\cdot 11\ py\}_n$	疏水客体分子、N_2、H_2O、甲苯、四氢呋喃
$\{[Co_2(4,4'-bpy)_3(NO_3)_4]\cdot 4H_2O\}_n$	N_2、O_2、CH_4
$\{[Co(NCS)_2(3-pia)_2]\cdot 2EtOH\cdot 11H_2O\}_n$	四氢呋喃、H_2O、丙酮

续 表

化 合 物	客体分子或反应物
$[Co(NCS)_2(3-pia)_2]_n$	环醚、丙酮
$\{[Co_2(azpy)_3(NO_3)_4]\cdot Me_2CO\cdot 3H_2O\}_n$	CH_4
$\{[Co(NCS)_2(azpy)_2]\cdot 0.5EtOH\}_n$	CH_4
$\{[M_3(1,3,5-btc)_2(H_2O)_{12}]_n$(M=Co, Ni, Zn)	NH_3
$\{[Co(1,3,5-Hbtc)(py)_2]\cdot 1.5\ py\}_n$	芳环化合物客体分子
$\{[Co_3(citrate)_2(4,4'-bpy)_4(H_2O)_2]\cdot 4H_2O\}_n$	甲醇、乙醇
$\{[Co_2(H_2O)_4][Re_6S_8(CN)_6]\cdot 10H_2O\}_n$	大的客体分子(醇、腈、醚、DMF 等)
$\{[Co(H_2O)_3]_4[Co_2(H_2O)_4][Re_6Se_8(CN)_6]\cdot 44H_2O\}_n$	大的客体分子(醇、腈、醚、DMF 等)
$\{[Co_3(bpdc)_3(4,4'-bpy)]\cdot 4DMF\cdot H_2O\}_n$	碳氢化合物
$\{[Co_5(im)_{10}]\cdot 2(3-methyl-1-butanol)\}_n$	乙醇、甲苯、二甲苯
$\{[Ni_2(4,4'-bpy)_3(NO_3)_4]\cdot 2EtOH\}_n$	甲醇、N_2、Ar、CO_2、N_2O、甲苯
$\{[Ni_3(1,3,5-btc)_2(py)_6(eg)_6]\cdot x(eg)\cdot y(H_2O)\}_n$	甲醇、乙醇
$\{[Ni_3(1,3,5-btc)_2(py)_6(1,2-pd)_3]\cdot 11\ (1,2-pd)\cdot 8(H_2O)\}_n$	乙醇、2-甲基-1-丁醇
$\{[Ni_7(suc)_4(OH)_6(H_2O)_3]\cdot 7H_2O\}_n$	N_2
$\{[Ni(4,4'-bpy)_{2.5}(H_2O)_2]\cdot 2ClO_4\cdot 1.5\ (4,4'-bpy)\cdot 2H_2O\}_n$	PF_6^-
$\{[Cu_2(pzdc)_2(dpyg)]\cdot 8H_2O\}_n$	甲醇
$\{[Cu(1,4-bdc)(py)_2(H_2O)]\cdot py\cdot H_2O\}_n$	N_2
$[Cu(dicarboxylate)(dabco)_{0.5}]_n$	Ar、CH_4
$\{[Cu(AF_6)(4,4'-bpy)_2]\cdot 8H_2O\}_n$(A=Si and Ge)	CH_4、Ar、H_2O
$\{[Cu(dhbc)_2(4,4'-bpy)]\cdot H_2O\}_n$	N_2、O_2、CO_2、CH_4、甲醇
$[Cu(1,4-bdc)(4,4'-bpy)_{0.5}]_n$	N_2、CH_4、甲醇
$\{[Cu_2(bz)_4(pyz)]\cdot 2MeCN\}_n$	N_2
$\{[Cu_2(Br-1,4-bdc)_2(H_2O)_2]\cdot 8DMF\cdot 2H_2O\}_n$	N_2、Ar、CO、CH_4、CCl_4、CH_2Cl_2、苯、己烷、间二甲苯、有机溶剂
$\{[Cu_{24}(1,3-bdc)_{24}(DMF)_{14}(H_2O)_{10}]\cdot 50H_2O\cdot 6DMF\cdot 6EtOH\}_n$	H_2O
$\{[Cu_2(atc)(H_2O)_2]\cdot 4H_2O\}_n$	N_2、Ar、CH_2Cl_2、苯、CCl_4、C_6H_{12}
$\{[Cu(pymo)_2]\cdot 2.25H_2O\}_n$	N_2、$MClO_4$(M=NH_4^+、Li、Na、K、Rb)
$\{[Cu(4,4'-bpy)(BF_4)_2(H_2O)_2]\cdot 4,4'-bpy\}_n$	N_2、Ar、CO_2
$\{[Cu_5(bpp)_8(SO_4)_4(EtOH)(H_2O)_5]\cdot SO_4\cdot EtOH\cdot 25.5H_2O\}_n$	甲醇、CH_3CN

续 表

化 合 物	客体分子或反应物
$\{[Cu(CF_3SO_3)_2(4,4'-bpy)_2]\cdot solvent\}_n$	乙酸戊酯、CH_3NO_2、4-甲基-2-戊酮、正癸烷、四氯乙烷
$\{[Cu_3(ptmtc)_2(py)_6]\cdot 2EtOH\cdot H_2O\}_n$	甲醇
$\{[Cu(in)]\cdot 2H_2O\}_n$	甲醇、乙醇、正丙醇
$\{[Cu(4,4'-bpy)_{1.5}]\cdot NO_3\cdot 1.5H_2O\}_n$	SO_4^{2-}、BF_4^-
$\{[Zn_3(OH)_2(bpdc)_2]\cdot 4DEF\cdot 2H_2O\}_n$	苯、$CHCl_3$、异丙醇、四氢呋喃、甲苯
$\{[Zn_3(OH)_2(ndc)_2]\cdot 4DEF\cdot 2H_2O\}_n$	苯、氯仿、异丙醇、四氢呋喃、甲苯
$\{[Zn_4O(dicarboxylate)_3]\cdot x(DEF)\}_n$(MOF-5 和 IRMOF-1 ~16)	Ar、N_2、C_6H_{12}、CCl_4、CH_2Cl_2、苯、CH_4、$CHCl_3$
$\{[ZnO(tta)(dma)_2]\cdot 3dma\cdot 21H_2O\}_n$	N_2、Ar、CH_2Cl_2、CCl_4、苯、C_6H_{12}
$\{[Zn(1,4-bdc)]\cdot DMF\cdot H_2O\}_n$	N_2、CO_2、CH_2Cl_2、$CHCl_3$、苯、C_6H_{12}
$\{[Zn_3(1,4-bdc)_3]\cdot 6MeOH\}_n$	N_2、Ar、CO_2、CH_2Cl_2、苯、CCl_4、C_6H_{12}、甲醇
$\{[Zn_2(1,3,5-btc)(NO_3)]\cdot 5EtOH\cdot H_2O\}_n$	甲醇、DMF
$\{[Zn_3I_6(tpt)_2]\cdot 6(solvent)\}_n$(solvent = $PhNO_2$ 和 PhCN)	苯、1,3,5-三甲基苯、顺式 1,2-二苯乙烯、$CHCl_3$
$\{[Zn(1,4-bdc)(H_2O)]\cdot DMF\}_n$	甲醇
$\{[Zn(in)]\cdot 2H_2O\}_n$	N_2
$\{[Zn(dimto)_2]\cdot xDMF\}_n$	CH_3CN
$[Rh(bz)_2(pyz)_{0.5}]_n$	CO_2、N_2
$\{[Pd(tib)]\cdot NO_3\}_n$	I^-
$\{[Ag(3-pySO_3)]\cdot 0.5MeCN\}_n$	CH_3CN
$\{[Ag(hat)]\cdot ClO_4\cdot 2MeNO_2\}_n$	H_2O
$\{[Ag(edtpn)]\cdot anion\}_n$	NO_3^-、$CF_3SO_3^-$、ClO_4^-
$\{[Ag(3,3'-Py_2S)]\cdot anion\}_n$	BF_4^-、ClO_4^-、PF_6^-、NO_3^-
$\{[Ag(4,4'-bpy)]\cdot NO_3\}_n$	PF_6^-、MoO_4^{2-}、BF_4^-、SO_4^{2-}
$\{[Ag(bptp)]\cdot CF_3CO_2\}_n$	CF_3COO^-、ClO_4^-、PF_6^-
$\{[Ag(bpp)]\cdot ClO_4\}_n$	PF_6^-
$\{[Ag(4,4'-bpy)]\cdot anion\}_n$	BF_4^-、NO_3^-
$\{[Ag(3,3'-Py_2O)]\cdot anion\}_n$	BF_4^-、ClO_4^-、PF_6^-、NO_3^-
$\{[Ag(bpcah)]\cdot anion\}_n$	ClO_4^-、$CF_3SO_3^-$、NO_3^-
$\{[Ag(2,4'-Py_2S)]\cdot anion\}_n$	BF_4^-、ClO_4^-、PF_6^-
$\{[Cd_2(azpy)_3(NO_3)_4]\cdot 2Me_2CO\}_n$	CH_4
$[Cd(1,5-nds)(H_2O)_2]_n$	NH_3、胺

续　表

化　合　物	客体分子或反应物
$\{[InH(1,4-bdc)_2]\cdot 1.5DMF\cdot 4H_2O\}_n$	N_2
$\{[Tb_2(adb)_3(DMSO)_4]\cdot 16DMSO\}_n$	$CHCl_3$、DMF
$\{[Tb_2(1,4-bdc)_3]\cdot 4H_2O\}_n$	H_2O、NH_3
$\{[Tb(1,4-bdc)(NO_3)]\cdot 2DMF\}_n$	H_2O、CO_2、CH_2Cl_2、甲醇、乙醇、异丙醇
$\{[Ln_2(pda)_3(H_2O)]\cdot 2H_2O\}_n$(Ln=La, Er)	CO_2

作为吸附材料需要满足几个条件:孔道足够大,一般是三维孔;尽量避免网络互穿;热力学稳定性高;孔道结构稳定;具有可逆性等。作为储存材料应用的三维配位聚合物经历了三个发展阶段(见图 8-24):第一代配位聚合物显示可变的孔结构,但客体分子失去以后不稳定;第二代配位聚合物具有稳定的骨架结构,可逆性地脱去或重新吸收客体分子,在相与结构上没有变化;第三代配位聚合物显示出动力学结构特征,外部的刺激(如压力、光等的变化)对于配合物骨架相应会产生影响。

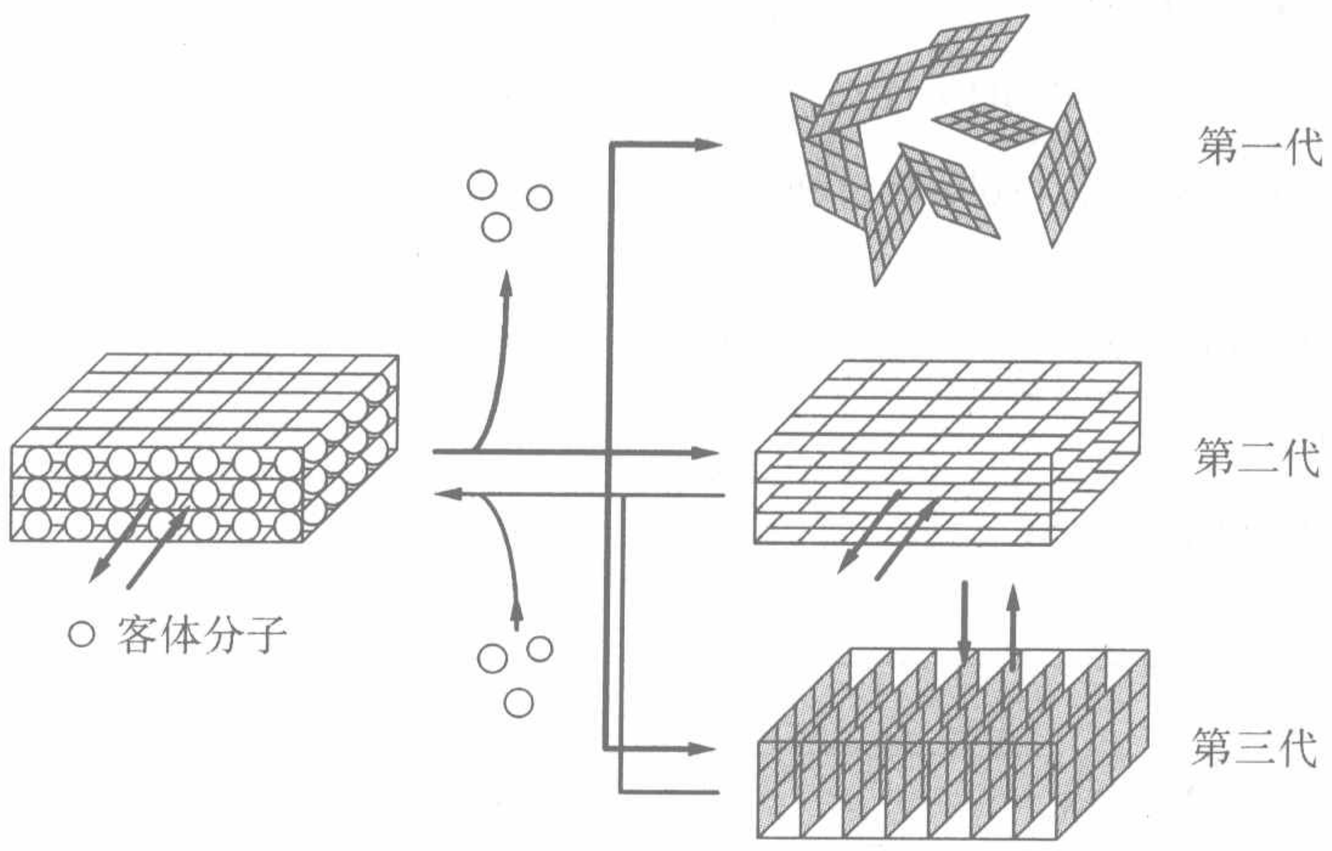


图 8-24　具有孔洞的三维配位聚合物发展历程

我们往往对具有吸附能力的配位聚合物的孔洞性进行描述,在文献上有两种孔径表示方法来描述孔洞大小:一种为金属与金属之间距离,金属是不占空间体积的粒子,一般写为"separation";另一种是有效孔径,用范德瓦尔斯半径表示原子,在范德瓦尔斯半径外空间就是孔径。这两种方法普遍使用,用得最多的是第一种方法。因此在比较有效孔径时要看清楚文献中指的是哪一种表示方法。例如,配合物$[Cu(SiF_6)(bipy)_2]_n$的孔洞,第一种表示方法为 11Å×11Å,第二种表示方法是 8Å×8 Å,第二种表示方法明显比第一种表示方法的孔径小,而第二种方法可以判断这种材料适用到何种分子能进入孔洞中。

在合成大的孔洞的材料中,特别要注意:一是配位聚合物结构稳定性,移去客体分子仍能保持稳定;二是防止网络互穿。防止网络互穿的方法有两种:第一,设计不易形成互穿网络的配体,对于网络互穿也有不同看法,认为具有网络互穿的配位聚合物也有可能作为材料,只要有孔洞性,仍可能用于储气,网络互穿是提高了稳定性(热稳定性、结构稳定性),而且若不以孔洞为应用性,则其余方面的应用性可能会增强,如配合物$\{Mn[C(CN)_3]_2\}_n$具有网络互穿结构(见图 8-25),网络中 Mn-Mn 有强的磁耦合效应,表现出强的反铁磁耦合;

第二，用有机溶剂填充孔洞，只要使用的溶剂分子合适，就可避免网络互穿。事实上，网络互穿非常复杂，单是正方形格子的二重倾斜互穿就有三种情形（见图 8－26）。

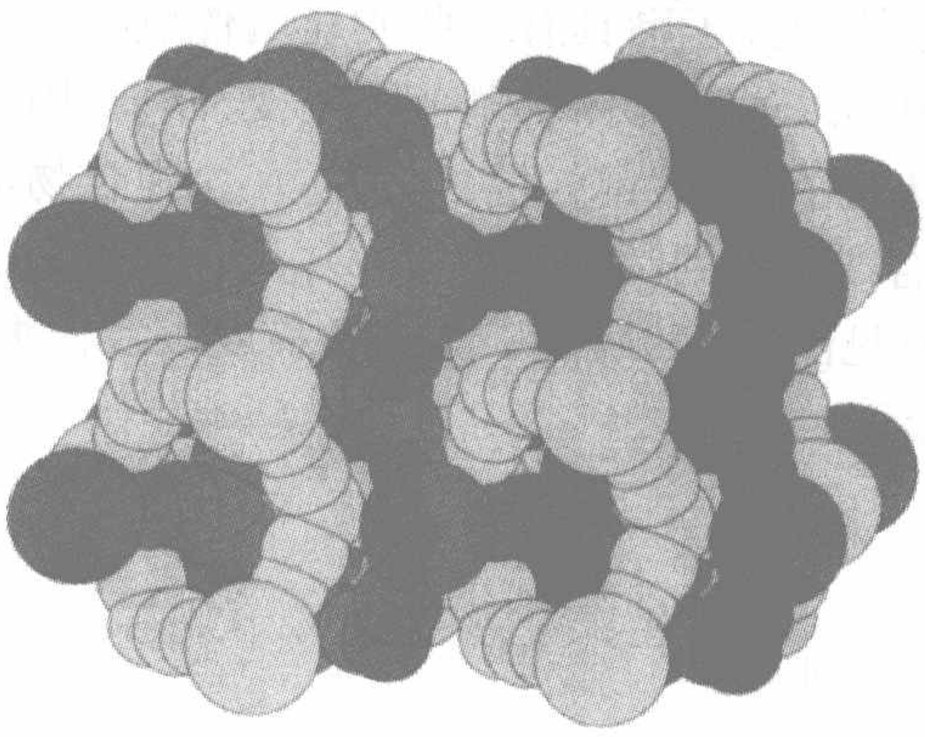
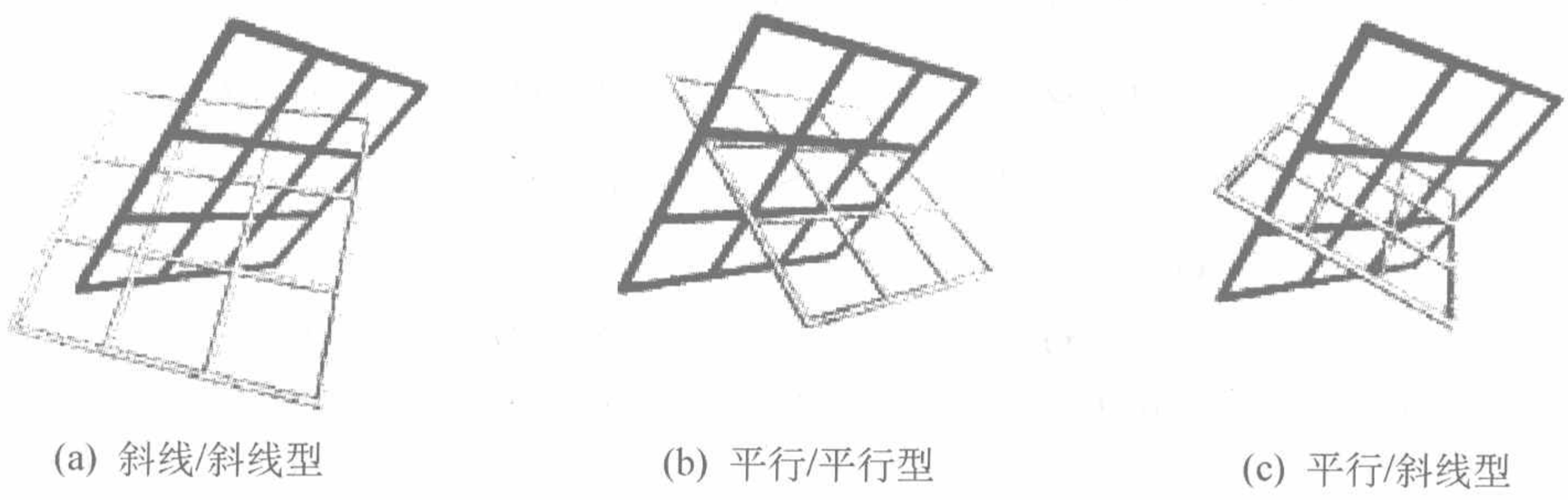


图 8－25　具有网络互穿特征的配合物$\{Mn[C(CN)_3]_2\}_n$结构



(a) 斜线/斜线型　　(b) 平行/平行型　　(c) 平行/斜线型

图 8－26　正方形格子的三种网络互穿

经过仔细研究与总结，发现客体分子进入配位聚合物的孔道中会发生结构上的一些变化，主要有三种情形，见图 8－27。

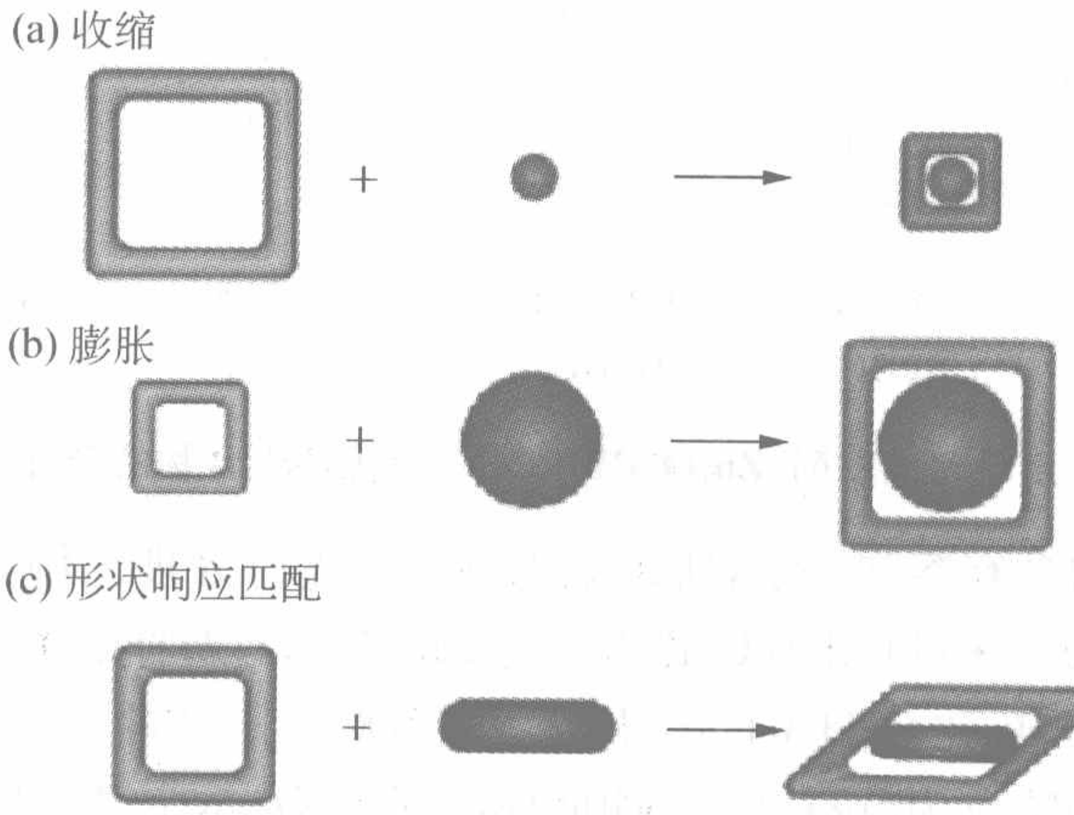


图 8－27　客体分子对配位聚合物孔道的影响

目前研究的具有储气特性的配位聚合物主要有两类：金属-芳香羧酸类和金属-联吡啶桥联类。Yaghi 认为后一类意义不大，因为热稳定性不够高，所以 Yaghi 除了早期合成过含联吡啶的配位聚合物外，主要的精力都投入到金属-芳香羧酸类配位聚合物的设计与构造上。我们举几个重要的配位聚合物的储气特性进行介绍。

8.4.1 Zn－RBDC 类配位聚合物

$[Zn_4O(RBDC)_3]_n$（RBDC＝取代芳香二元羧酸根）类配位聚合物可以看作是第三代开放式骨架结构的原型，比传统的分子筛具有一些明显的优点。从系列配位聚合物的合成看出，配位聚合物形成的孔道可以通过配体的调节来改变、修剪，因此形成的孔道结构特征就可以预测出来。Yaghi 等基于合成$[Zn_4O(1,4-BDC)_3]_n$ 配合物的经验，通过对 1,4－苯二甲酸的修饰（见图 8－28）合成了系列$[Zn_4O(RBDC)_3]_n$ 配合物，正如预期的一样，合成的配位聚合物具有类似的结构（见图 8－29），由于配体的长度以及占据空间体积的差异，合成的配位聚合物具有不同的孔洞性。

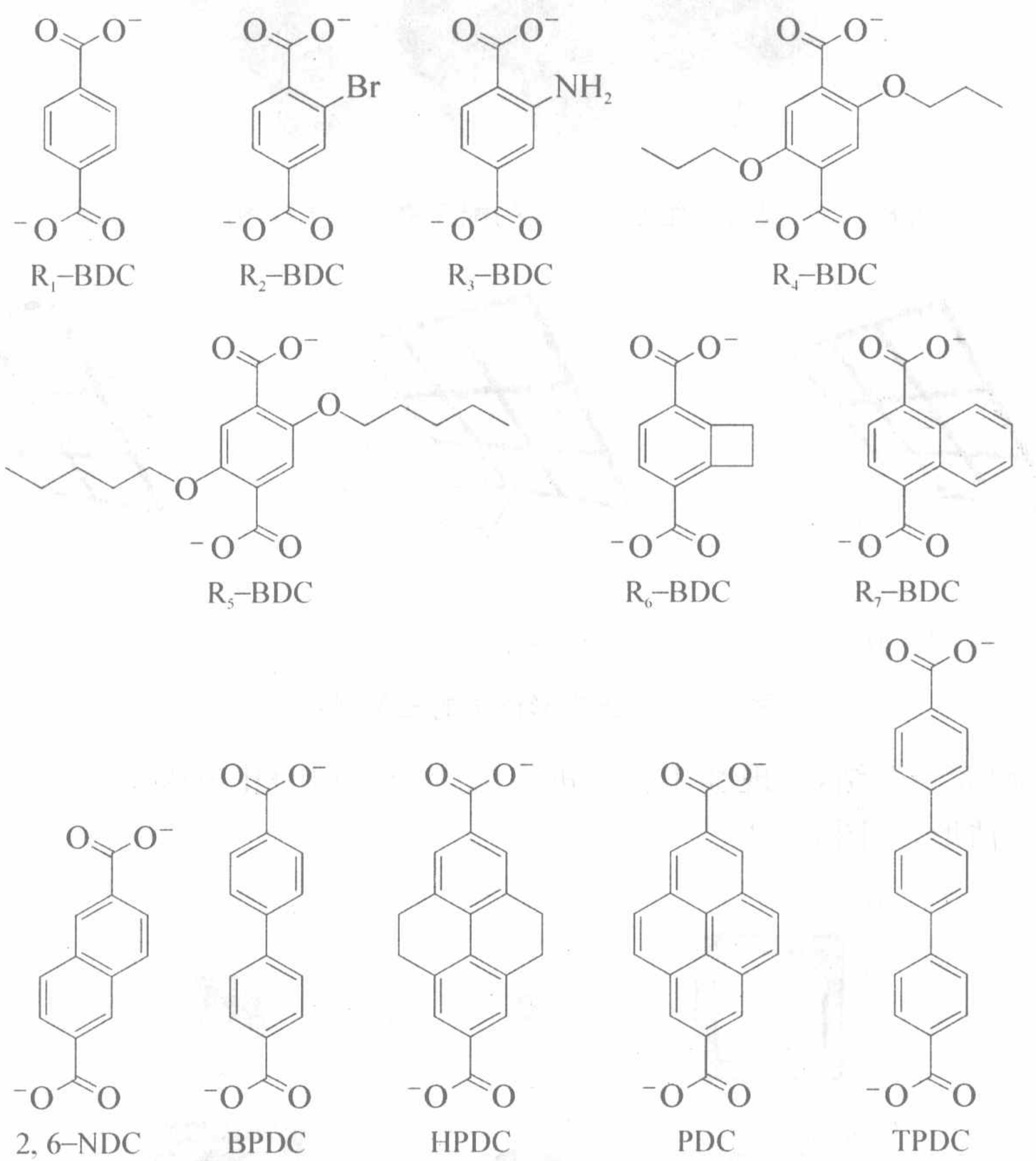


图 8－28　用于合成系列$[Zn_4O(RBDC)_3]_n$ 类配位聚合物的芳香羧酸配体

合成的系列配合物含有溶剂分子，所以需要对样品进行处理。例如，用对苯二甲酸合成的配合物为$[Zn_4O(BDC)_3 \cdot (DMF)(C_6H_5Cl)]_n$（MOF－5），对样品的处理如下：将配合物加热到 350℃可以脱去 DMF 和 C_6H_5Cl，获得$[Zn_4O(BDC)_3]_n$ 材料。

这些配合物的结构特点为具有 Zn_4O 四面体顶点结构，每个 Zn 四面体的一条边由羧基戴帽形成一个 $Zn_4O(CO_2)_6$ 原子簇，然后扩展形成三维配位聚合物。这些配合物具有非常大的孔洞性。

这些配合物具有结构上的稳定性，即在脱除客体分子后，配合物仍能稳定存在；完全溶剂化的配合物晶体于空气中 300℃加热 24 h，再用单晶 X 射线衍射测定发现晶胞参数未改变，晶体的结构骨架没有变化。

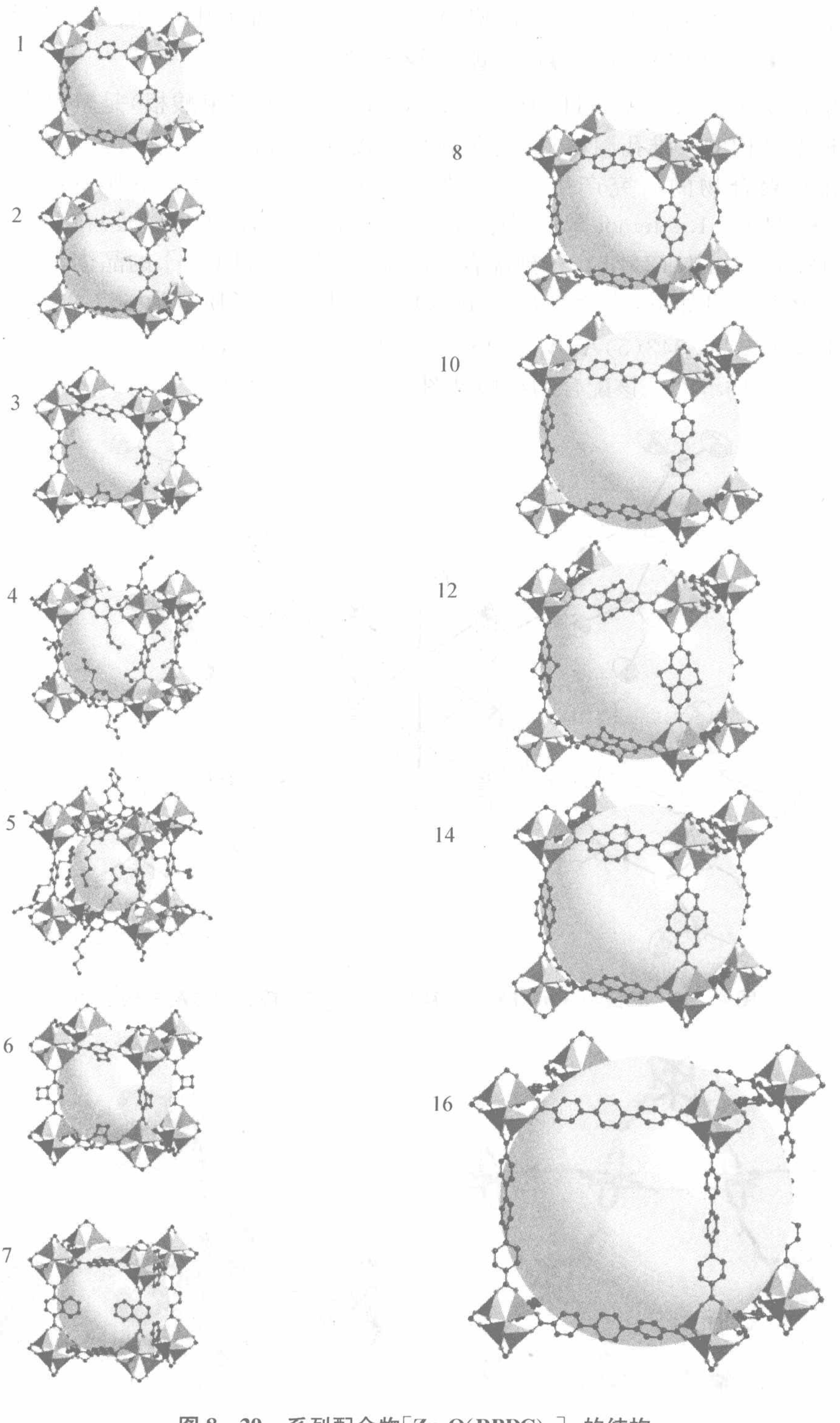


图 8-29　系列配合物$[Zn_4O(RBDC)_3]_n$的结构

由于这些系列配合物具有较大的孔洞性，通过对从CH_2Cl_2、$CHCl_3$、CCl_4、CO_2、C_6H_{12}储气的吸脱附实验看出，吸脱附是可逆的。

虽然这些配合物具有很大的孔洞性，但我们有一点应十分明确：并不是孔洞越大，储气能力

越高，如配合物 IRMOF－6 的孔洞比$[Zn_4O(BDC)_3]_n$小，但前者储存甲烷的能力却比后者大。

8.4.2 $[Cu_3(TMA)_2(H_2O)_3]_n$ 配位聚合物

配位聚合物$[Cu_3(TMA)_2(H_2O)_3]_n$(TMA＝1，3，5－苯三甲酸根)是较早合成的具有金属有机框架结构的三维孔洞材料，其孔洞直径接近 1 nm，因此这一配合物的合成对于三维大孔配位聚合物的研究产生了较大影响。这个配合物的制备如下：1.8 mmol 的$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$，1.0 mmol 苯三甲酸，12 mL 水和乙醇(体积比 1∶1)在 23 mL 的密闭反应釜中 180℃下加热 12 小时，得到配合物$[Cu_3(TMA)_2(H_2O)_3]_n$的晶体，产率为 60%。该配合物晶体的信息如下：化学式为$C_{18}H_{12}O_{15}Cu_3$，相对分子质量为 658.9，立方晶系，空间群 $Fm\bar{3}m$，$a = 26.343(5)$ Å，$V = 18\,280(7)$ Å^3，$Z = 16$，$d = 0.96$ g·cm^{-3}，$R_1 = 5.99\%$，$wR_2 = 16.78\%$。该配合物结构见图 8－30 至图 8－33。

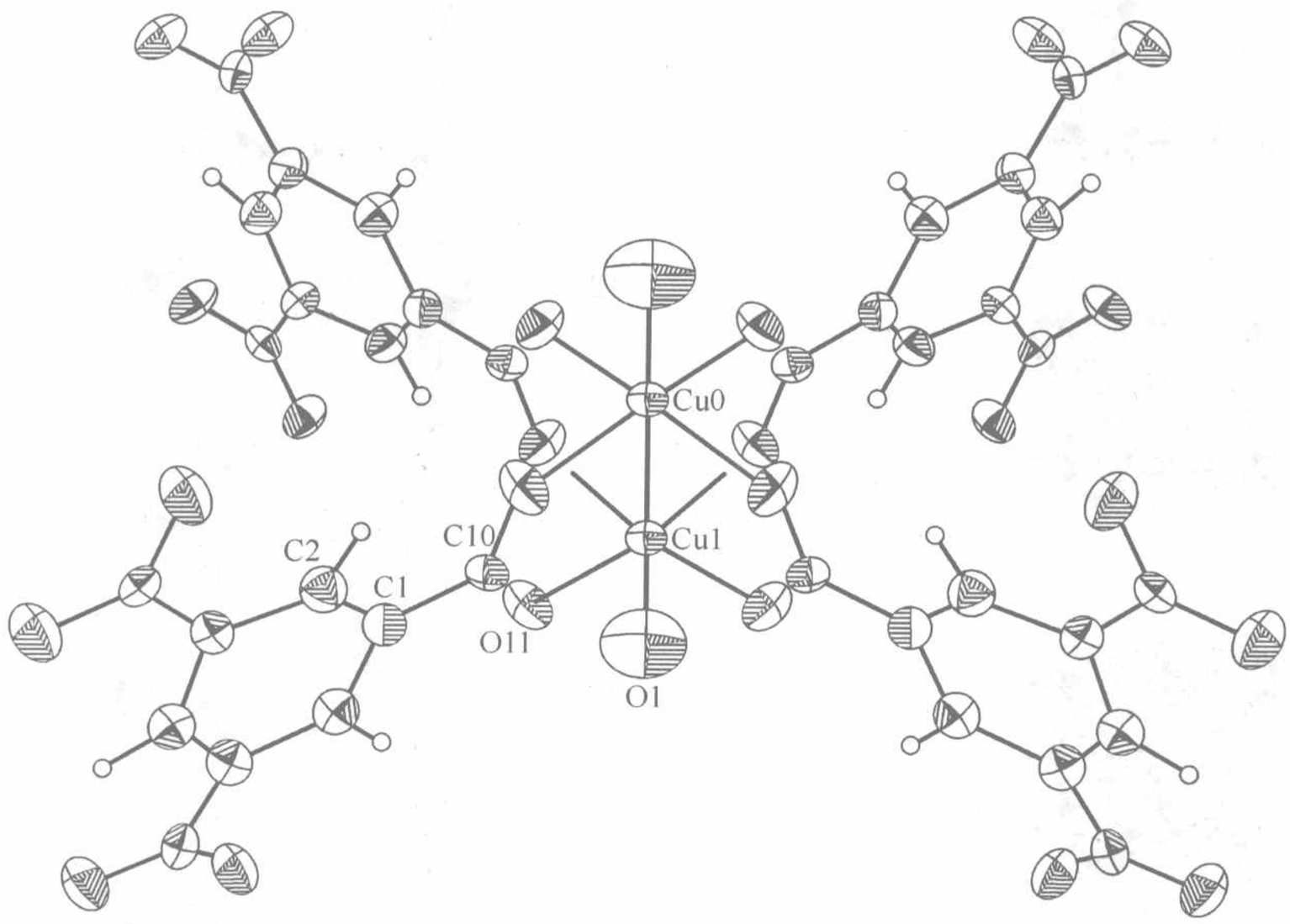


图 8－30　配合物$[Cu_3(TMA)_2(H_2O)_3]_n$中的双核铜四羧酸根构造块

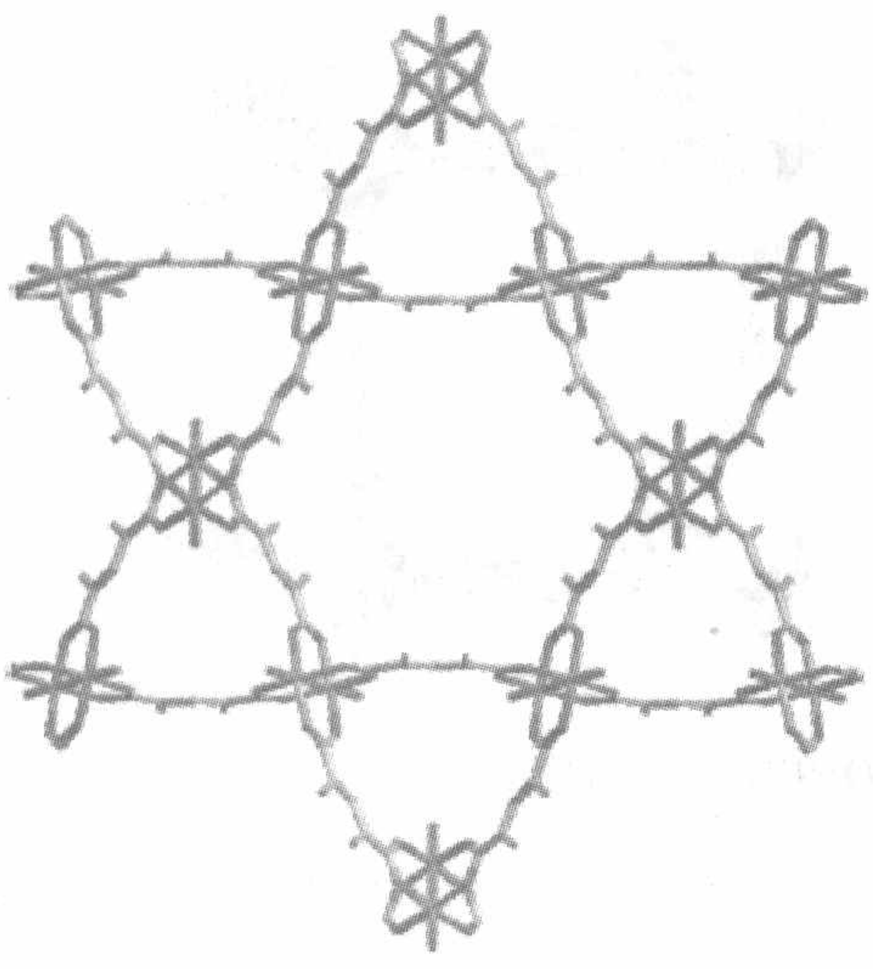


图 8－31　配合物$[Cu_3(TMA)_2(H_2O)_3]_n$中的六角形构造单元

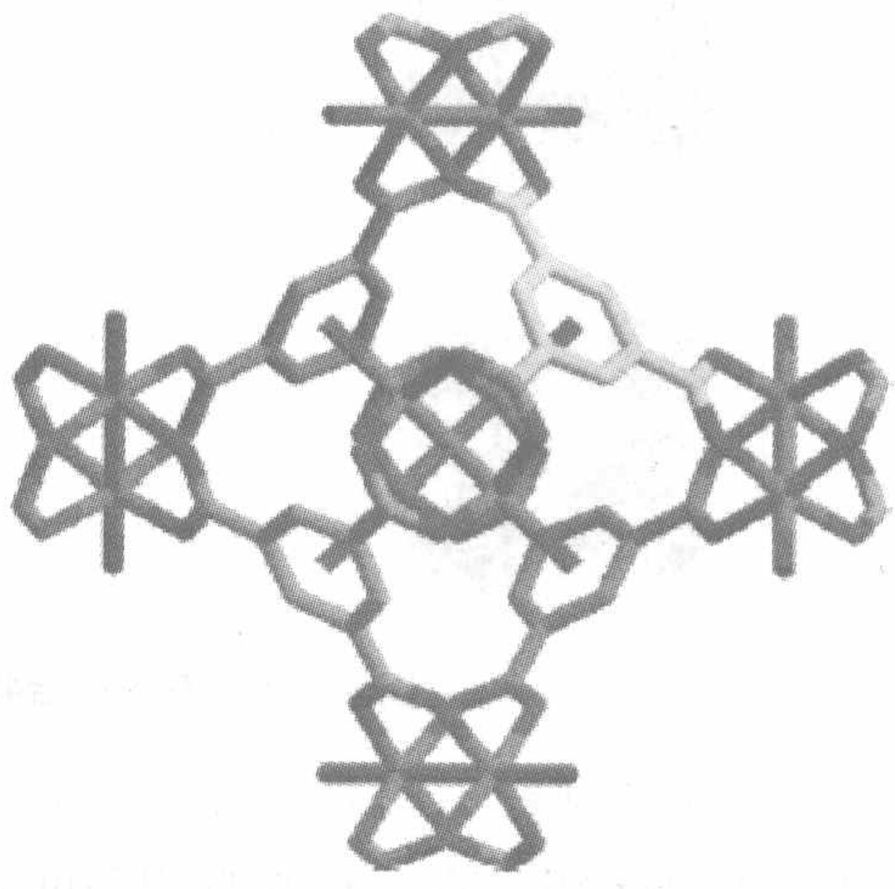


图 8－32　配合物$[Cu_3(TMA)_2(H_2O)_3]_n$中的次级构造单元

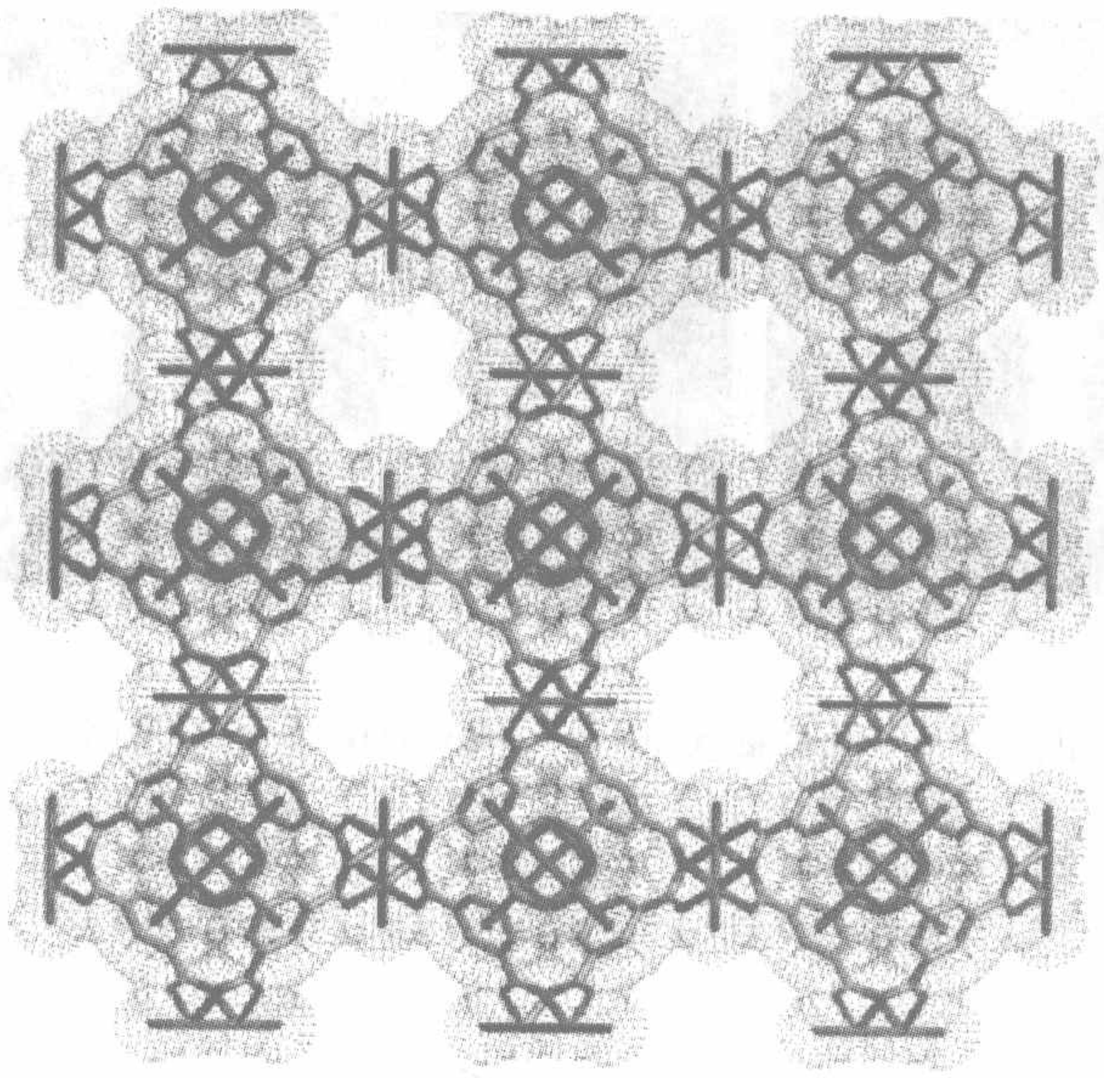


图 8-33　配合物$[Cu_3(TMA)_2(H_2O)_3]_n$的三维结构(图中显示出纳米孔道)

配合物通过双核四羧酸根[Cu-Cu距离 2.628(2)Å]作为接头,再通过六角形构造单元与次级构筑块形成三维结构,形成的孔道有 9Å×9Å。配合物有较高的热稳定性,加热到240℃仍保持结构的稳定性。通过实验测定了吸收性能,孔体积为 0.333 cm^3/g,孔洞性为 40.7%。

8.4.3　配位聚合物$[Cu(4,4'-bipy)_2SiF_6]_n$

利用中性配体(如 4,4′- bipy)来构造配位聚合物的研究非常多,其中$[Cu(4,4'-bipy)_2SiF_6]_n$是一个较为典型的例子(见图 8-34)。起始原料$Cu(ClO_4)_2$、$(NH_4)_2SiF_6$、4,4′- bipy 利用多种溶剂通过溶液分层方法可以合成$[Cu(4,4'-bipy)_2SiF_6]_n$配位聚合物,使用的溶剂可以是乙醇、乙二醇等。不同的溶剂和合成条件下,孔道中填充的客体分子有差异,但主体骨架不会变化。另外,值得注意的是这个配位聚合物放置在空气中会逐渐失去晶体特征,变成粉末状固体,但无论是晶体还是粉末都有储存气体的能力,因此在从晶体变成粉末状产物后其孔道可能仍未垮塌,不过精细的实验研究发现,晶体特征与变成粉末的材料以及放置时间的差异会导致这个配合物的气体储存能力有差异。另外若不使用高氯酸铜,则合成产物可能复杂化,如若起始原料用醋酸铜会出现$\{[Cu_2(CH_3COO)(OH)(H_2O)(4,4'-bipy)](2H_2O)(SiF_6)\}_n$产物。

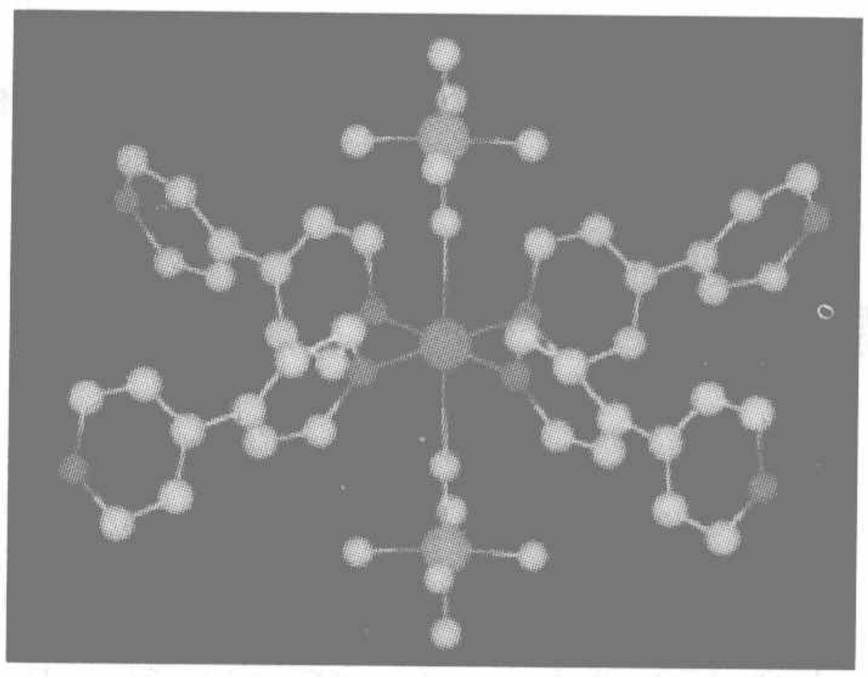
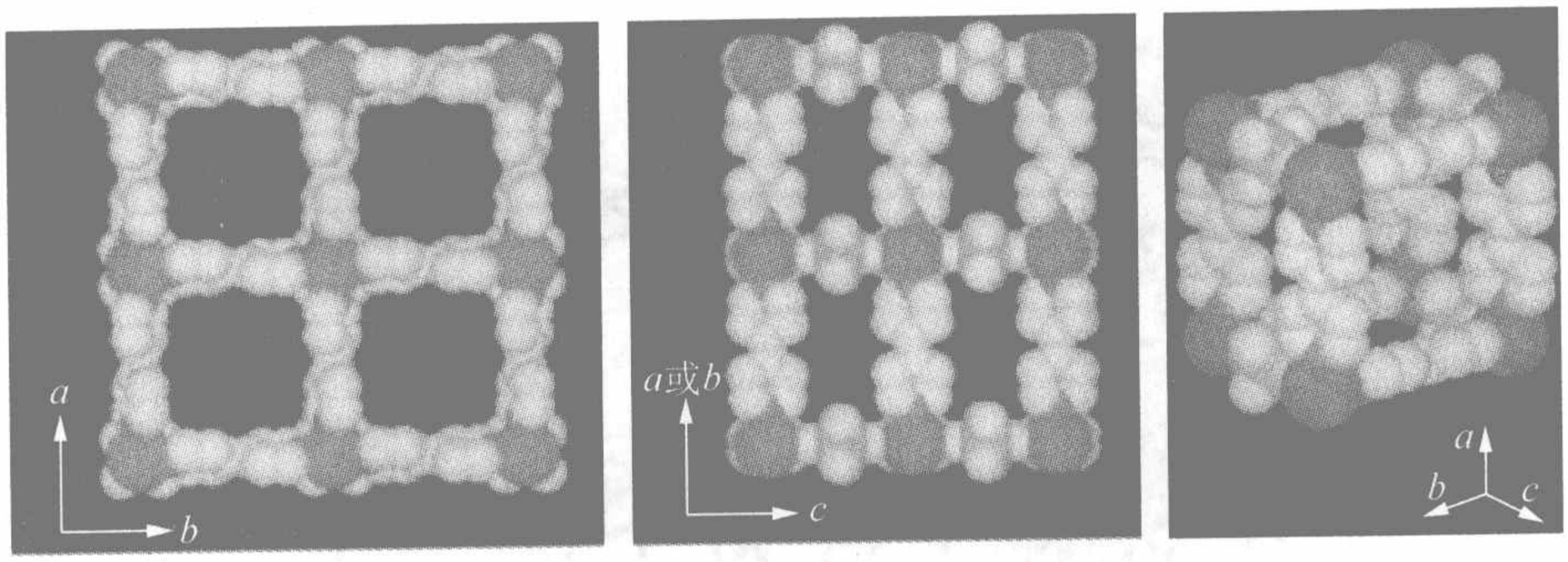


图 8-34　配合物$[Cu(4,4'-bipy)_2SiF_6]_n$的结构

这个配合物从不同方向观察,发现分别具有 8Å×8Å 和 8Å×4Å 的孔道特征(见图 8-35),研究表明,这样的孔道足可以容纳甲烷分子,因此可以用于甲烷等气体分子的储存。实验发现$[Cu(4,4'-bipy)_2SiF_6]_n$有很高的甲烷吸附量。在 36 个标准大气压、298 K 下 CH_4 吸附量为 6.5 mmol/g,作为对比 5 Å 分子筛在 36 个标准大气压下甲烷吸附量为



(a) (b) (c)

图 8-35 配合物$[Cu(4,4'-bipy)_2SiF_6]_n$的三维网络

3.7 mmol/g(见图 8-36)。

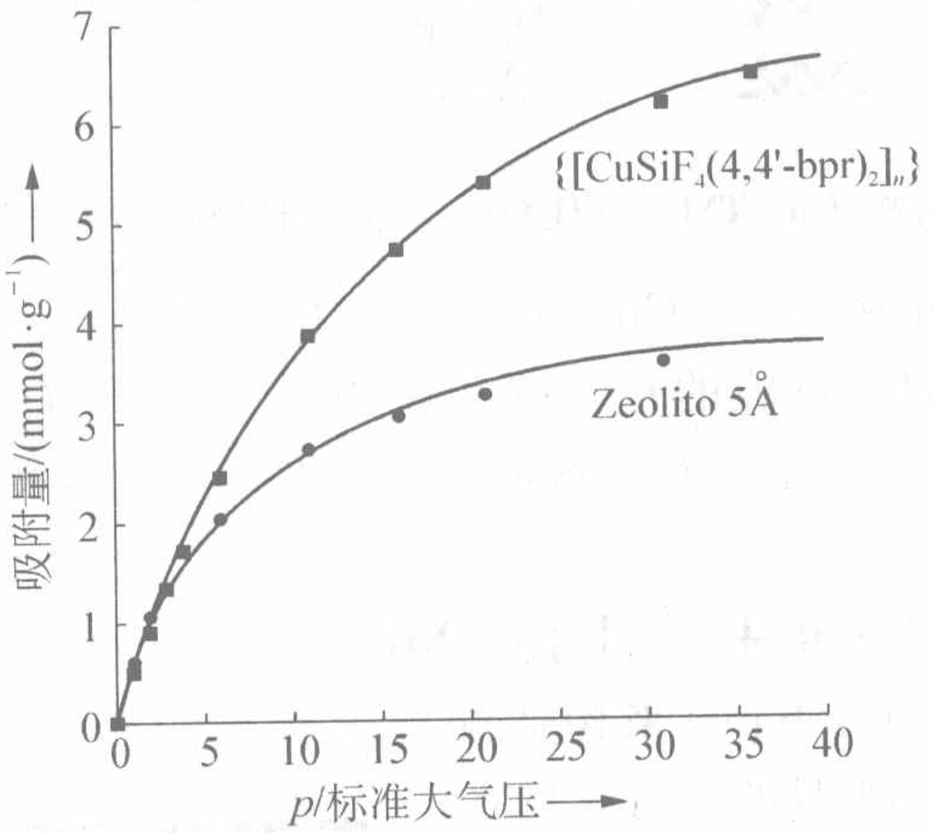


图 8-36 配合物$[Cu(4,4'-bipy)_2SiF_6]_n$与 5Å 分子筛吸附甲烷的比较

习题

1. 简要总结配位聚合物构造中的配体类型与特点。
2. 配位聚合物的结构在多种因素作用下会发生变化,现在已观察到一些有趣现象,如结构的伸缩、旋转、呼吸等。简要举例总结这些现象。
3. 请简要论述 1D、2D、3D 配位聚合物的结构类型与特点。
4. Yaghi 等通过锌氧四面体构造单元$[Zn_4O]$制备了许多具有较大孔洞的配位聚合物,试总结 Zn_4O 单元构造配位聚合物的结构特点。
5. 简述配位聚合物孔洞大小的分类以及 IUPAC 对于吸附等温线的分类。
6. 如何从吸附等温线来判断无孔洞材料到微孔材料的结构转变?
7. 在配位聚合物的化学式表达中,往往有一个 n 值,如$[Cu(4,4'-bipy)(1,4-bdc)]_n$;在高分子表达式中 n 有取值范围,并能给出具体数值范围,请问为什么配位聚合物的表达式中 n 在书籍与文献中从来没有给出一个具体数值?有机化学家或高分子化学家往往很困惑,请给出合理解释。

8. 配位聚合物研究非常热门，尤其是三维具有孔洞化合物的研究更是吸引了许多化学家的注意力。将配位聚合物用作气体储存材料，如储甲烷、储氢气。但配位聚合物用作储氢方面有较大的争论，简述有关储氢研究方面的一些观点。
9. 在配位聚合物的制备中，有一种观点认为制得的孔洞越大越好，但制备这样大孔洞的配位聚合物容易出现网络互穿或结构坍塌，因此有许多研究者专注于预防网络结构互穿与结构坍塌的研究。不过另有观点认为并非制备孔洞越大的材料越好，试举例说明孔洞大小与储存气体分子并非成正比关系。
10. 总结配位聚合物孔洞的表示方法并论述各自的特点。

第 9 章　分子电子器件

所谓机器是指由能传送动力、运动或能量从一处到另一处的装置集成体。对于宏观肉眼所见的机器大家很熟悉，但化学上构造的微观机器就不易研究。图 9－1 所示是一个潜在分子马达化合物。

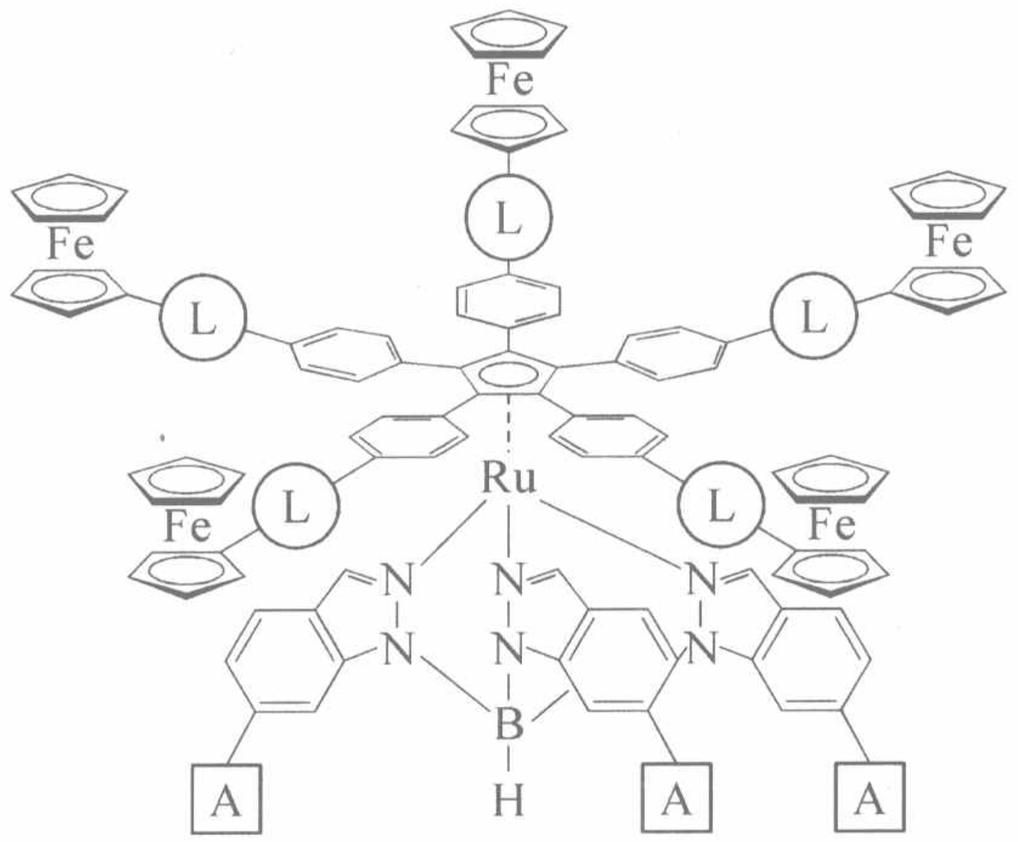


图 9－1　基于五苯基环戊二烯三(吲唑基)硼酸盐钌配合物的潜在分子马达

化学上的分子运动一般是绕着单键转动进行的，是利用化学、光和电等手段可以控制分子的运动，据此可以设计出各种各样的分子器件。1959 年 Richard Feynman 就提出了分子器件的设想；1974 年 Aviram 进行了分子器件设计的尝试；1981 年 F. L. Carter 提出了在分子水平上组装分子电子器件的概念；1988 年 J. M. Lehn 在获 Nobel 化学奖的演说中系统地阐述了分子器件的概念、原理以及应用前景等。所谓分子器件是指在分子水平上通过光子、电子或离子等来操纵的器件。那么，我们为什么要研究分子电子器件？因为以硅基材料通过光刻技术制造的器件有几个基本限制：当硅芯片上的元件尺寸小到纳米级时，电子以波动性为主，器件将通过电子波位相来工作；器件存在的热效应会限制器件性能的一致性，导致器件无法工作；光刻技术能刻出的图形约是所用波长的一半，当光波达到 157 nm 以下时，已难应用光刻技术进行工作。因此在分子水平上制造器件就成为一个重要研究方向。要制造出一个分子器件，应该具有如下的条件：元件分子应该含有光、电或离子活性功能基；元件分子应能按特定需要组装成组件，大量组件的有序排列能形成更大的器件；分子器件输出的信号应易于检测。

分子器件的分类有许多种，依据介质的种类可分为光化学分子器件、分子电子器件和分子离子器件三大类；依据分子器件的功能与用途可以分为分子开关、分子梭、分子转子、分子棘齿、分子闸、分子镊子、分子电梯、分子导线等。

9.1　分子开关

分子开关具有双稳态特性的量子化体系。开关的主要作用是用作多种器件的制作，在以二进制为基础的电子计算机中的主要器件之一就是开关，而要在分子水平上研制出分子电子计算机，分子开关是关键部件之一。在生物体系中已发现有大量分子水平的开关执行着多种生理功能，如新陈代谢物质通过细胞膜的迁移、神经信号的传递、蛋白质通过氧化还原发生折叠等。分子开关控制的方式有光控、温控和电控等类型。

9.1.1　异构体互变与配位变化的分子开关

图9-2中化合物1与2通过光的作用实现结构的互变，完成“开-关”过程；化合物2与3之间则通过配位与光的作用实现开与关的作用。

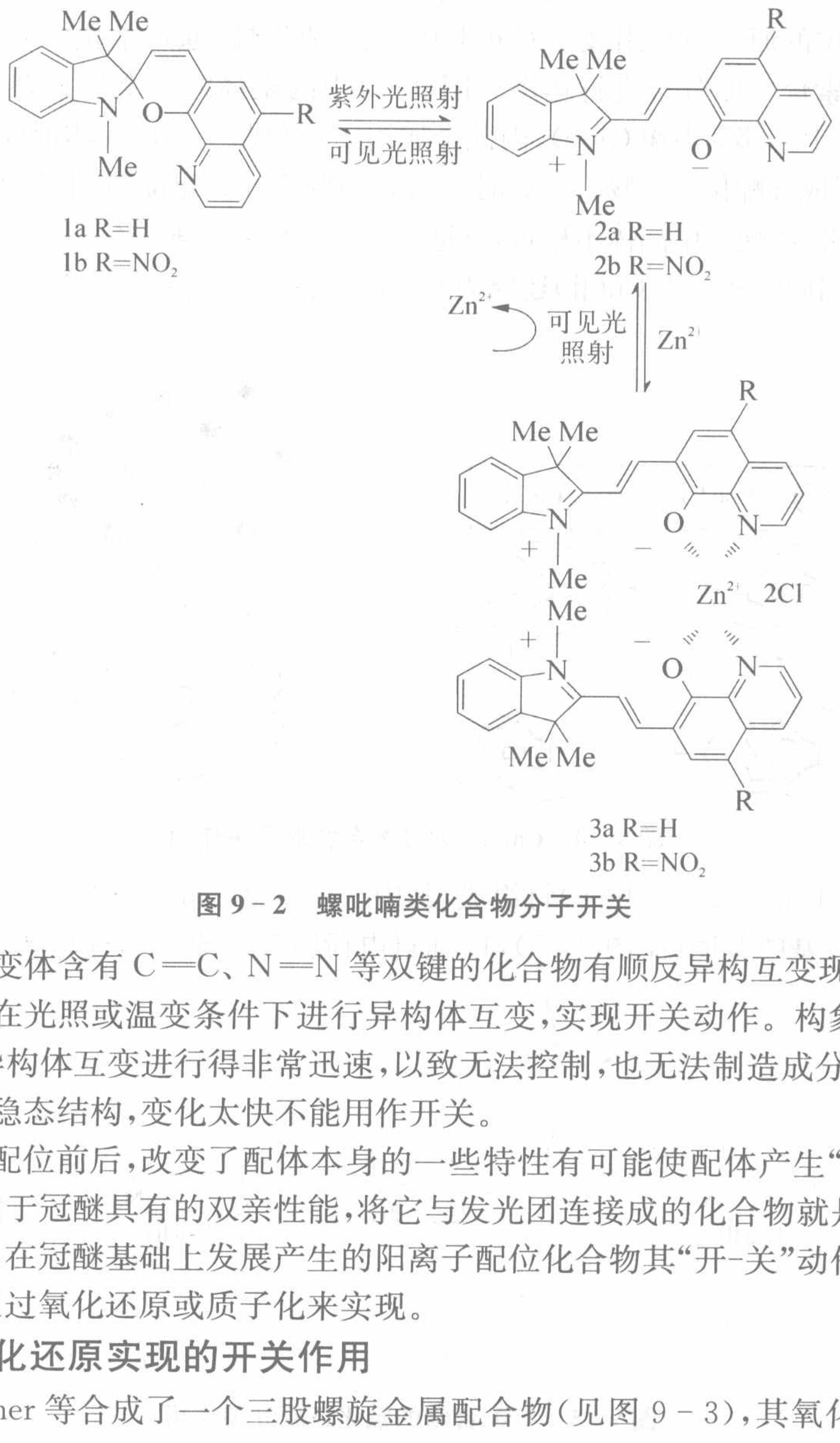


图9-2　螺吡喃类化合物分子开关

构型异构互变体含有C═C、N═N等双键的化合物有顺反异构互变现象，经过精心设计的此类分子可在光照或温变条件下进行异构体互变，实现开关动作。构象异构体之间的能垒相差太小，异构体互变进行得非常迅速，以致无法控制，也无法制造成分子开关，能成为开关的要实现双稳态结构，变化太快不能用作开关。

离子与配体配位前后，改变了配体本身的一些特性有可能使配体产生“开”和“关”的两个状态。例如，由于冠醚具有的双亲性能，将它与发光团连接成的化合物就是非常理想的阳离子光分子开关，在冠醚基础上发展产生的阳离子配位化合物其“开-关”动作可以通过配位来完成，也可以通过氧化还原或质子化来实现。

9.1.2　氧化还原实现的开关作用

1995年Shaner等合成了一个三股螺旋金属配合物（见图9-3），其氧化还原分子开关

作用是基于配体中包含了两种不同类型的基团，分别适合于氧化态和还原态的金属离子，因此 Fe(Ⅱ)和Fe(Ⅲ)可在配体不同部位间产生平动。

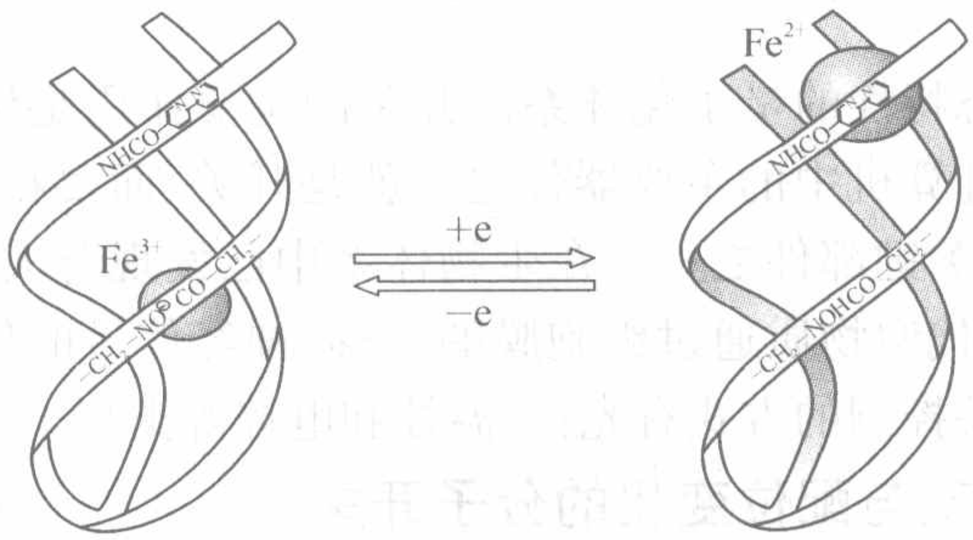


图 9-3　三股螺旋铁配合物的开关过程

法国的 Louis Pasteur 大学的 Sauvage 等利用不同价态的过渡金属离子配位数的不同，根据可选择性配位的原理成功组装了 Cu(Ⅰ)的轮烷或索烃，通过电化学氧化还原或光信号可诱导该轮烷或索烃中的分子进行运动。图 9-4 中的索烃的一个环具有二齿螯合配体的 2，9-二苯基-1，10-邻菲罗啉(dpp)，因此金属离子可与两个 dpp 配体形成四配位或与一个 dpp 和一个 tpy 形成五配位配合物。开始时，Cu(Ⅰ)与两个 dpp 配位，电化学氧化导致 Cu(Ⅰ)→Cu(Ⅱ)，由于 Cu(Ⅱ)四配位中间体不稳定，它进一步重排形成五配位化合物。造成了一个环相对于另一个环的圆周旋转。当 Cu(Ⅱ)还原为 Cu(Ⅰ)，最初的索烃可以重新产生。

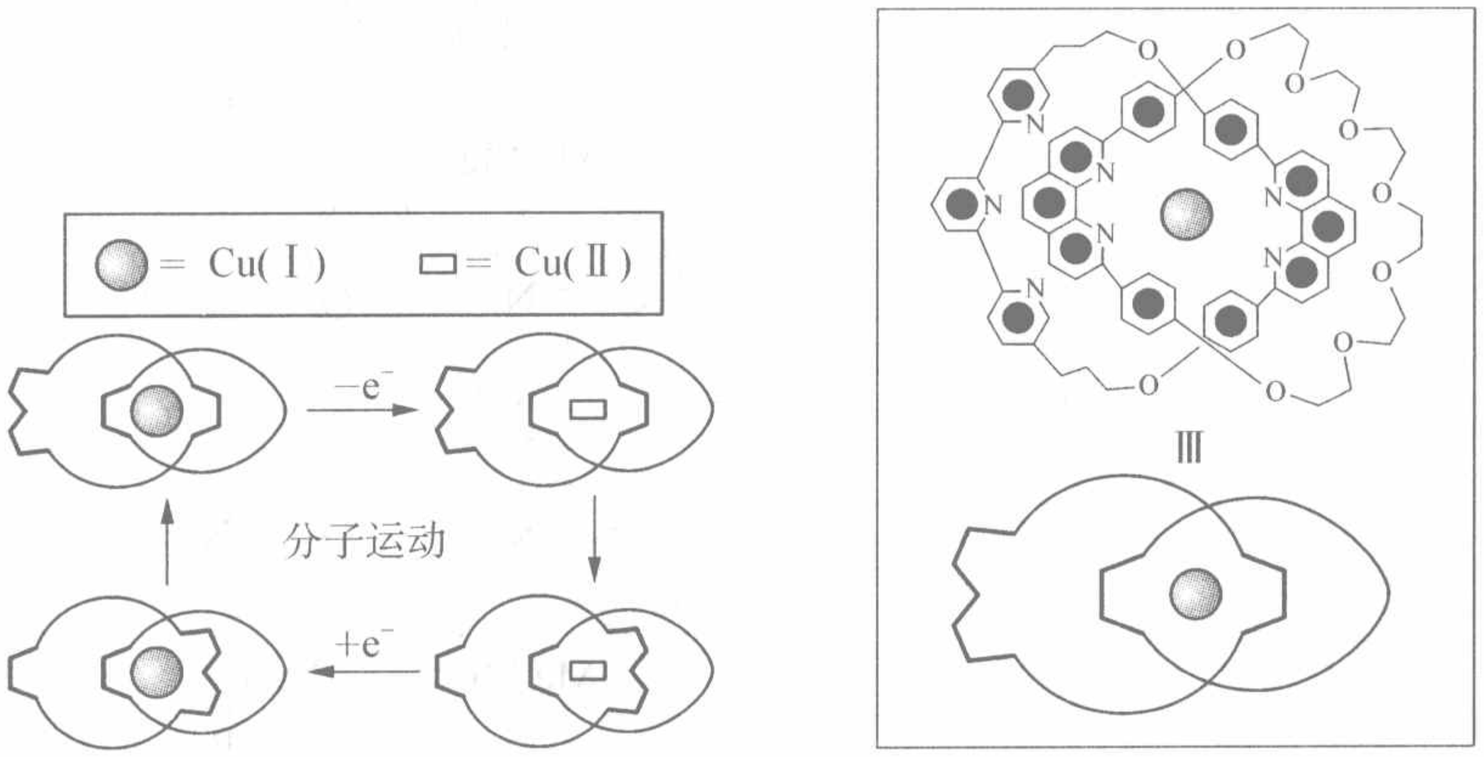


图 9-4　Cu(Ⅰ)索烃配合物的开关作用

配合物分子 1 由三(2，2′-bipy)钌组成，其中一个 2，2′-bipy 共价连接有一个具有氧化还原活性的醌/羟基醌基团(见图 9-5)，1_{ox}通过电荷转移形成 1_{red}，这种转移可以逆向进行，

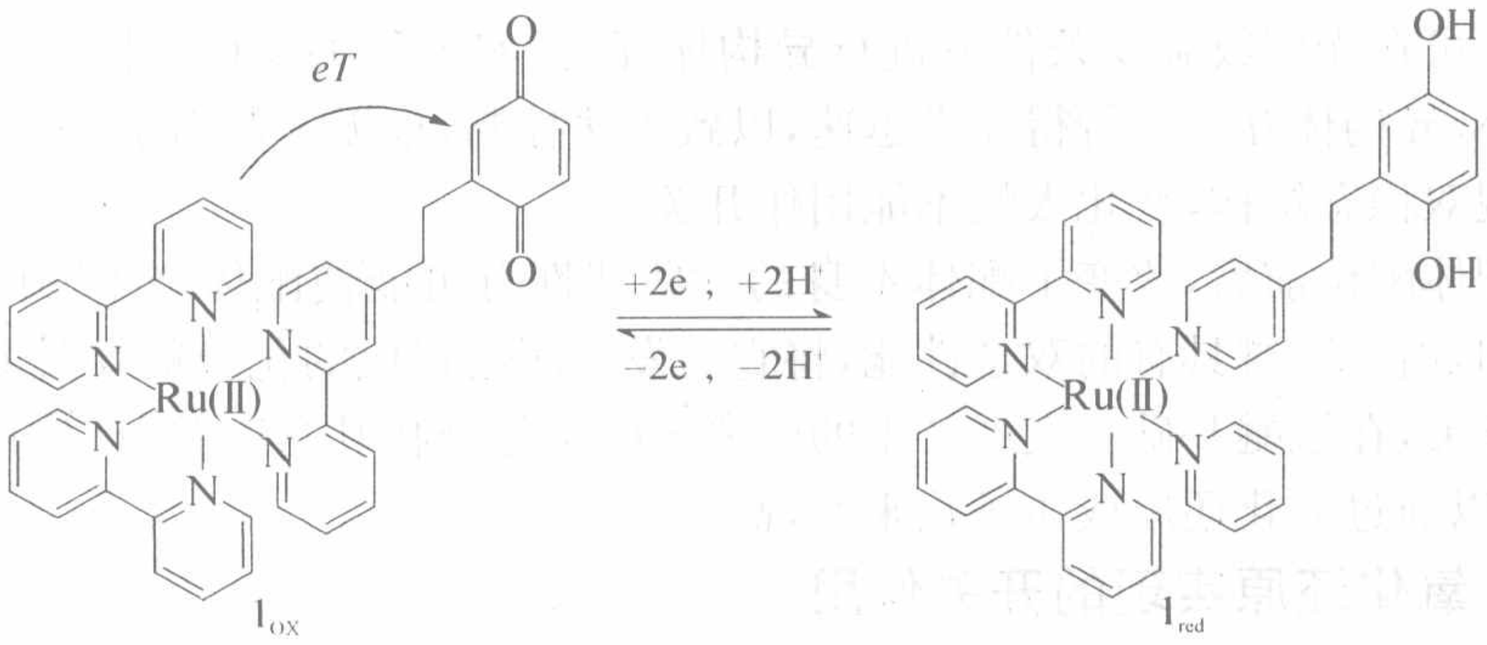


图 9-5　钌配合物的氧化还原开关作用

实现开关作用。

线型多吡啶胺多核金属串配合物是十分有前景的一类分子开关或导线。多吡啶胺配合物 1_{red} 包含三个镍(Ⅱ)离子(见图 9-6),单晶 X 衍射结构分析和磁性测量表明在化合物 1 中没有金属-金属键的作用。1_{red} 与 $AgPF_6$ 反应产生 1_{ox},这个化合物与 1_{red} 相比具有 1 电子的氧化态,1_{red} 氧化成为 1_{ox} 使得 Ni—Ni 的距离缩短 0.22 Å,晶体结构和磁性研究显示形成了离域的 Ni—Ni 键。对于五核的化合物 2 也具有类似的性质。

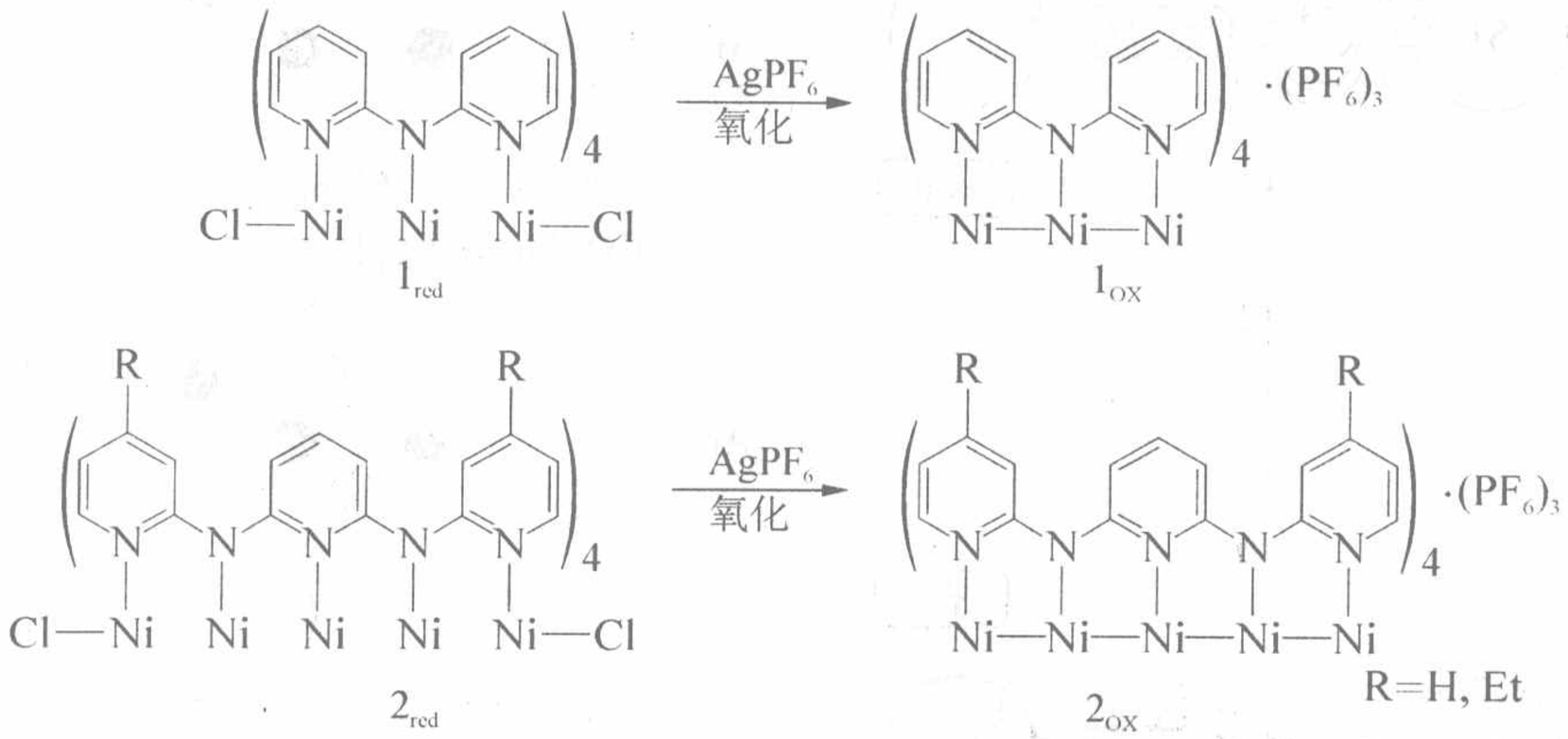


图 9-6　金属串分子开关

9.1.3　轮烷或索烃分子开关

基于轮烷或索烃超分子的分子梭或分子开关已有许多文献报道。轮烷、类轮烷和索烃的结构中都包含了穿入到环状的主体的线状片段或交叉连接的环。轮烷呈哑铃形,两端有塞子,以防止棒状部分从环中脱出;类轮烷没有塞子,在轮烷或类轮烷中环被穿到一个棒上,它可以此为轴发生旋转或平动。同样在索烃中,一个环能够在另一个环中滑动或转动。实现轮烷或索烃开关作用的动力可以是化学、电化学或光能等。

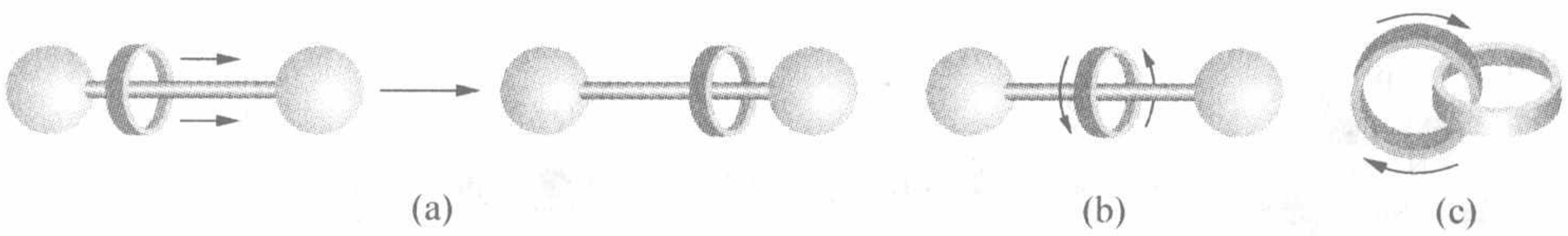


图 9-7　轮烷或索烃分子开关

9.2　分子梭

1991 年,美国加州大学洛杉矶分校的 Stoddart 等通过模板导向法自组装合成了第一个分子梭轮烷,其中含有两个苯醌的有机客体穿入环酚,在室温下每秒可平动 500 次。但它本身的两个简并状态不能作为开关,进一步将不同识别位点引入棒状部分,该轮烷可成为电化学或化学诱导的分子开关。1994 年美国宾夕法尼亚大学的 Swager 等报道了在 π 给体中掺入噻吩,制备了第一个导电高分子类轮烷。光诱导的分子梭轮烷也已报道,Benniston 等合成了以二茂铁为塞子穿入环酚的轮烷,在激光诱导下电荷重组造成了环酚移动。1998 年

Ashton 等组装了酸碱可控的分子梭，该体系由二苯并[24]冠-8 为大环，穿入的棒中含有二烷基胺和 4,4′-联吡啶两个不同识别点。加入碱使胺去质子，则环酚移向 4,4′-bipy；加入酸则产生相反方向的运动。分子梭工作示意图见图 9-8。

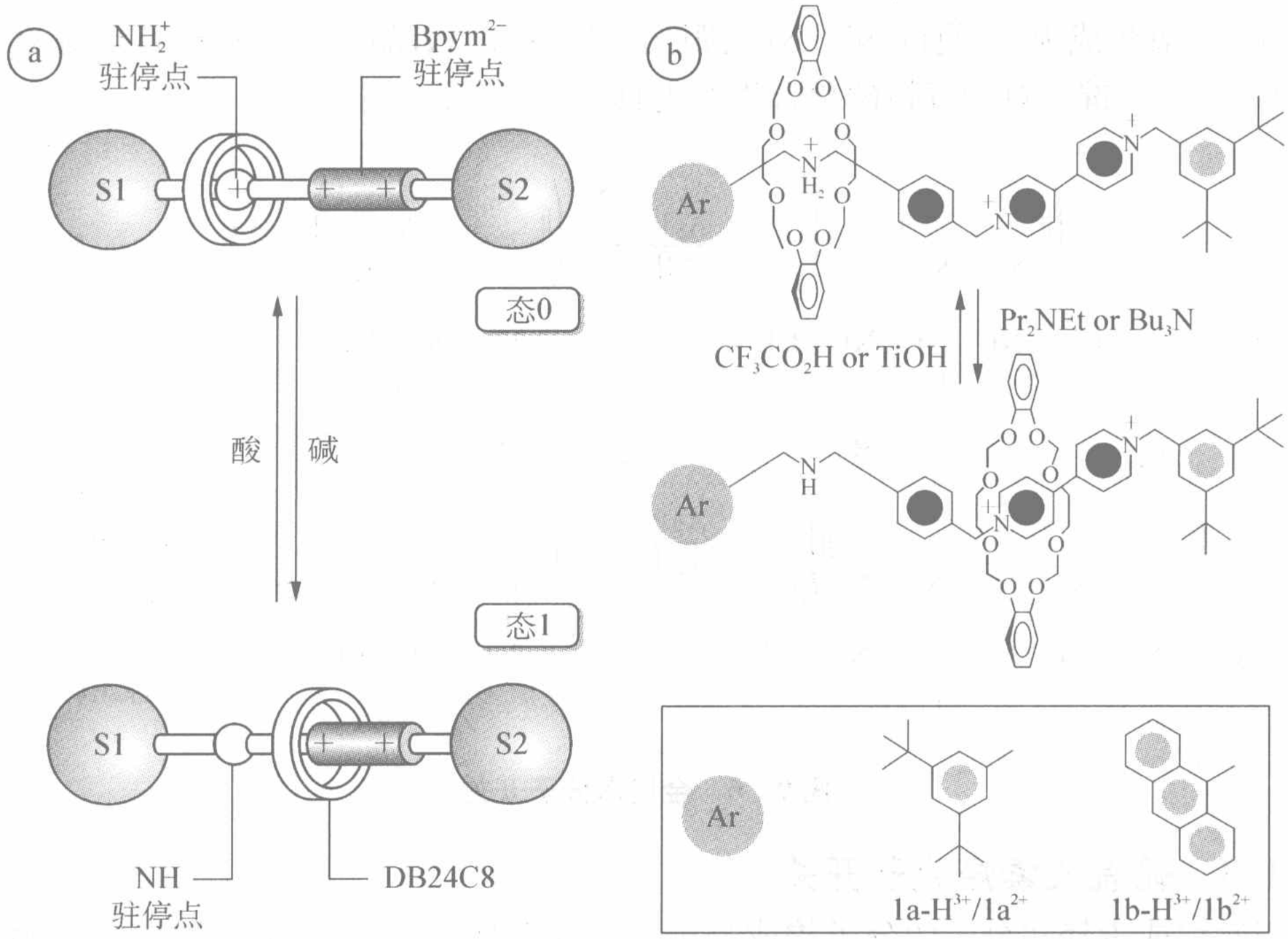


图 9-8　分子梭工作示意图

由光能提供动能的分子梭的设计与构造是十分有趣与具有挑战性的课题。基于以往的研究经验，在溶液中可以将轮烷 3^{6+} 设计成可以通过光提供动能的分子梭（见图 9-9 和图 9-10）。

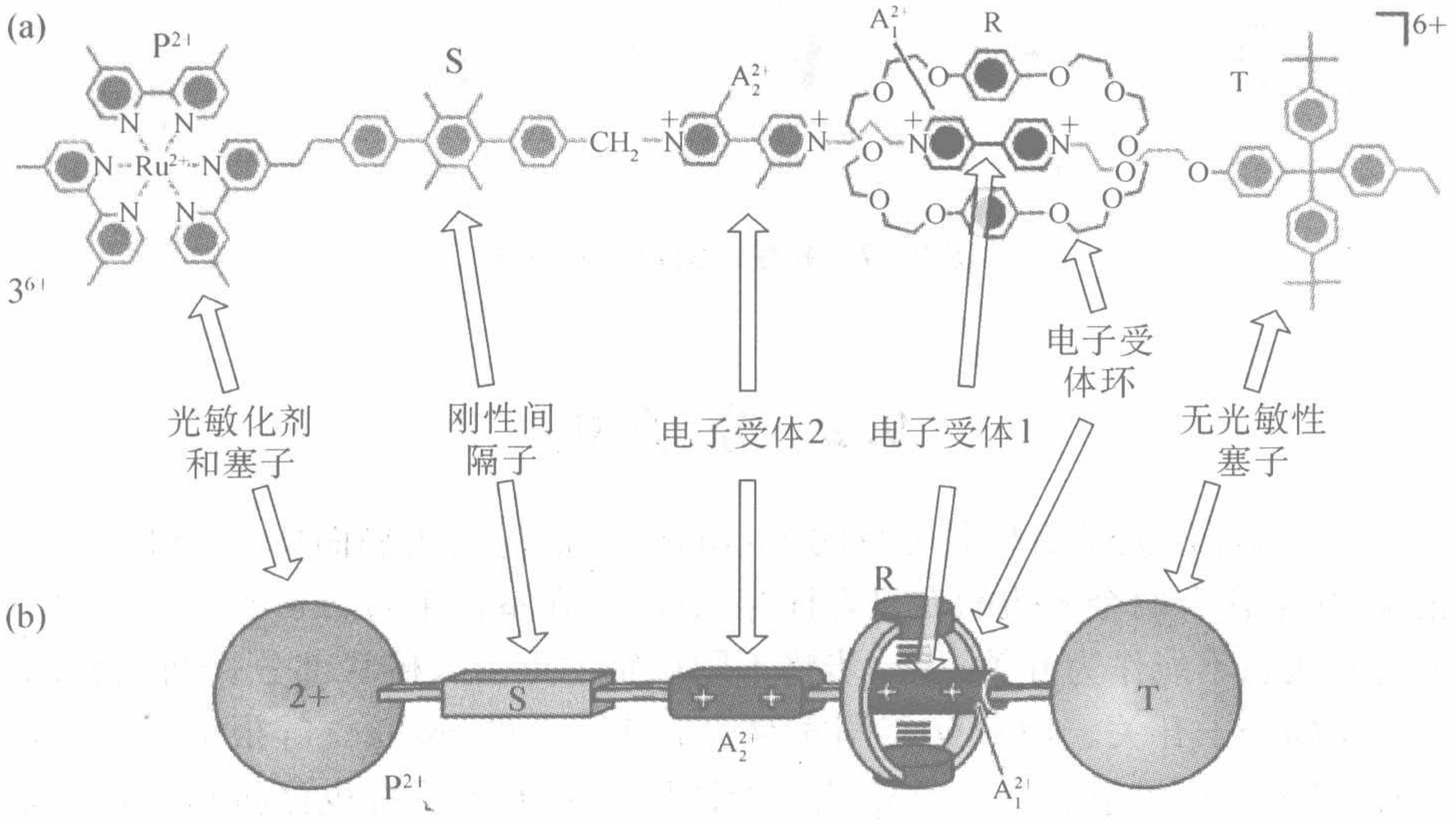


图 9-9　光驱动的分子梭的设计

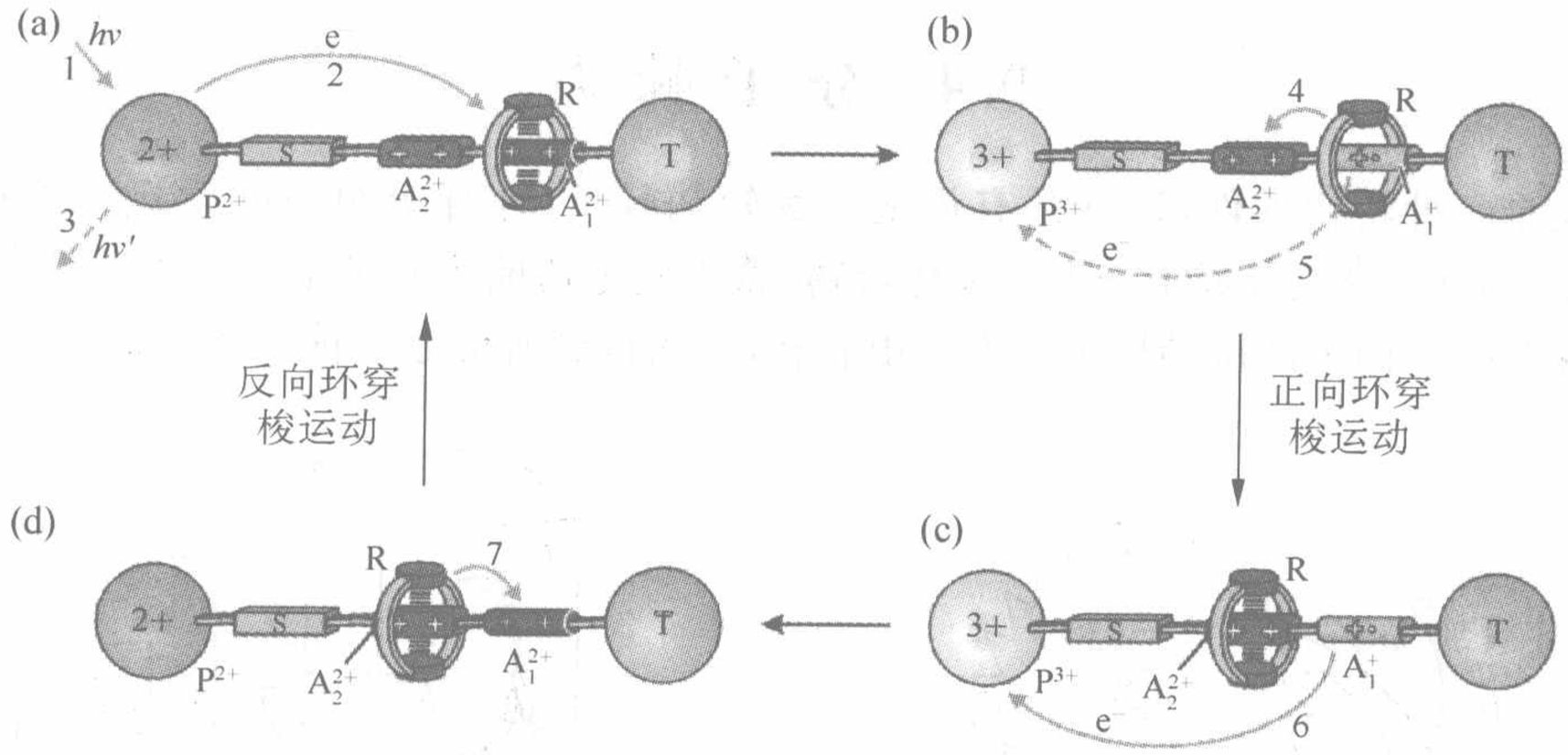


图 9－10　轮烷 3^{6+} 在光驱动下作为分子梭的工作示意图

9.3　分子转子

分子转子可以定义为一个分子系统中一个分子或一个分子的部分面对分子的另一部分或面对一个宏观实体(如一个表面或固体)进行旋转。事实上,仅依靠分子热运动来克服旋转能垒,得到单方向的旋转是不可能的,因为这违反热力学第二定律。在最近的改进工作中,Kelly 等在分子上引入了官能团,利用官能团相互作用产生的化学键推动分子转动部分旋转,使其单向性问题得到了解决。在叶轮的一个苯环和弯曲取代基的末端引入可以相互作用的官能团,分子本身的热运动使两个官能团相互靠近,并通过化学键结合形成具有张力的分子。在这种张力的驱动下,叶轮部分进一步旋转,最后用化学手段断开官能团之间的化学键,得到顺时针转 120°的构型。

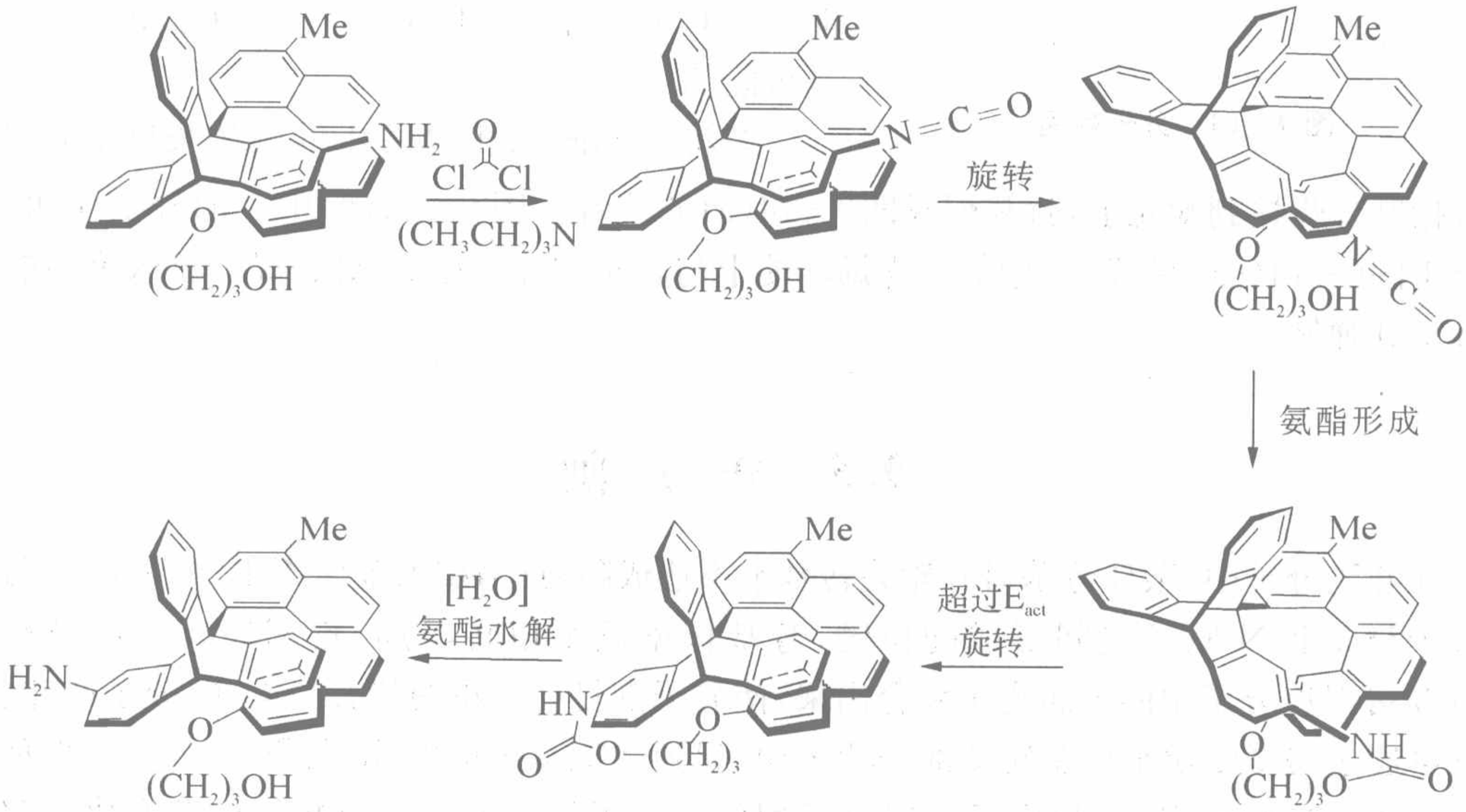
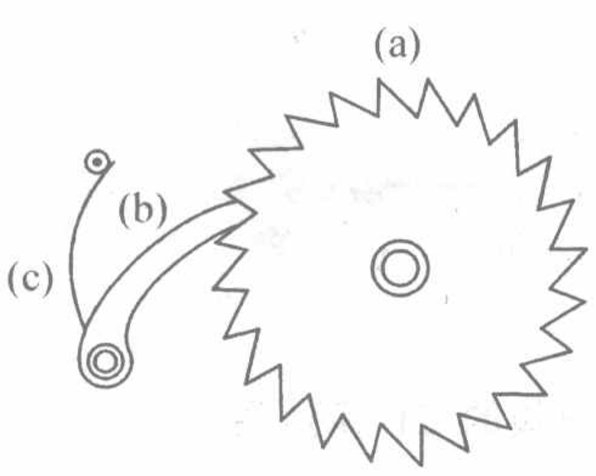


图 9－11　分子转子工作示意图

9.4 分子棘齿

棘轮是一种轮状零件，通常是有齿的。棘轮和棘爪、连杆等组成间歇运动的机构（见图 9－12）。Kelly 等人合成了分子棘齿化合物，希望通过弯曲形状的取代基的引入使分子转动部分在某一方向上的旋转比另一方向更有利，从而得到所谓分子棘齿（见图 9－13）。



(a)一个棘齿轮；(b)棘爪、制转杆；(c)一根弹簧

图 9－12　简单的机械棘齿

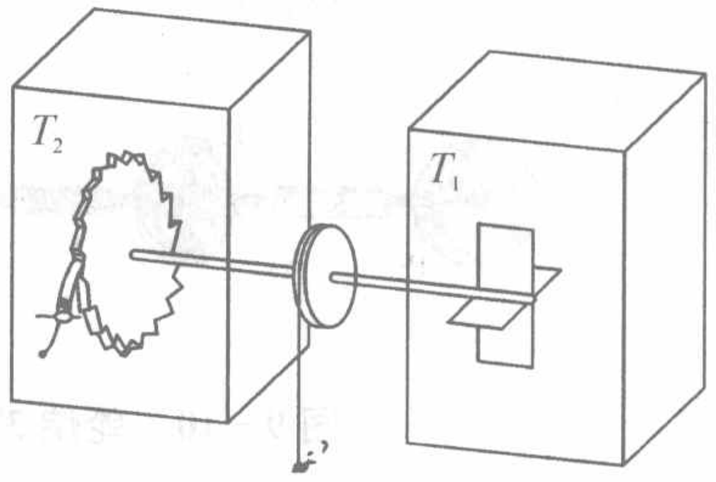


图 9－13　分子棘齿模型

1962 年由 R. Feynman 在获 Nobel 物理奖的演讲中提出来，他说："我们试图发明一种违反热力学第二定律的装置，即一个装置在相同温度下从热源做功，我们有一个一定温度的气体箱，里面有一个带叶片的轴，但取 $T_1 = T_2 = T$，由于气体分子在叶片上的碰撞，叶片会振动或轻微摇动，现在我们不得不做的是把轴的另一端钩紧在一个轮子上，这个轮子只能以一种方式转动（即它是棘齿和棘爪），然而杆以一种方式摇动，叶片就会振动，轮子就会慢慢转动（由于气体分子的碰撞），也许我们甚至可以系一个跳蚤在一根线上，跳蚤悬挂在杆上的鼓上并能使跳蚤上升，这是否可能？按 Carnot 假设，不可能。"但从上面的叙述似乎是可能的。

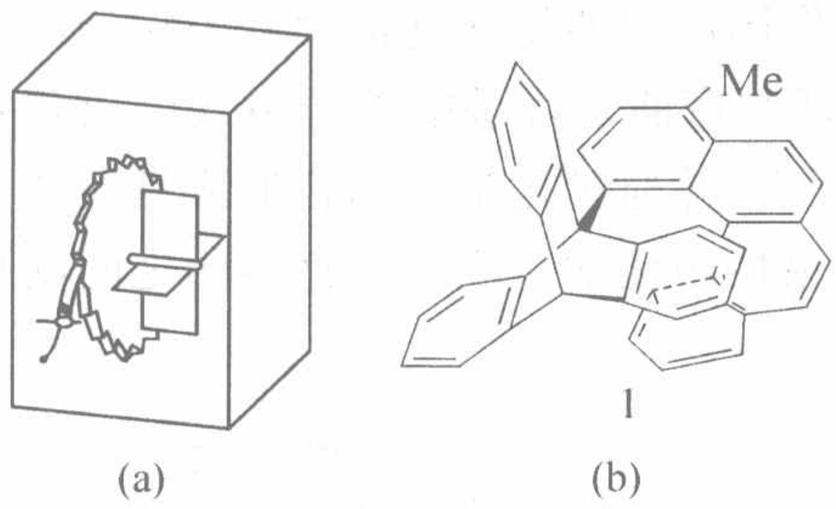


图 9－14　分子棘齿

若将 Feynman 的装置中的轴的长度缩短到 0，并且把叶片焊接到棘轮上，就装配成图9－14(a)的装置。图 9－14(b)中 1 的分子在功能上等价于图9－14(a)的装置，1 中的三蝶烯功能上与轮子和叶片相似，螺旋烃具有双重功能：作为棘爪和弹簧。

9.5 分子闸

在叶轮分子中，杂环芳基对叶轮旋转基本不造成阻碍；当加入金属离子（如 Hg^{2+}）时，金属离子与 2 个 N 原子之间形成配位键，芳基构型发生扭转，与叶轮苯环产生位阻作用。EDTA 可以将分子中的金属离子螯合出来，使分子恢复到叶轮的状态。这样，分子的非转动部分可通过构型变化来控制转动部分的运动，起到类似车闸的作用（见图 9－15）。例如，美国波士顿学院的 Kelly 等研究了金属离子配位在分子的可动位置引起的构型变化，使分子齿轮围绕 C—C 键可逆地旋转，成为第一例分子刹车。

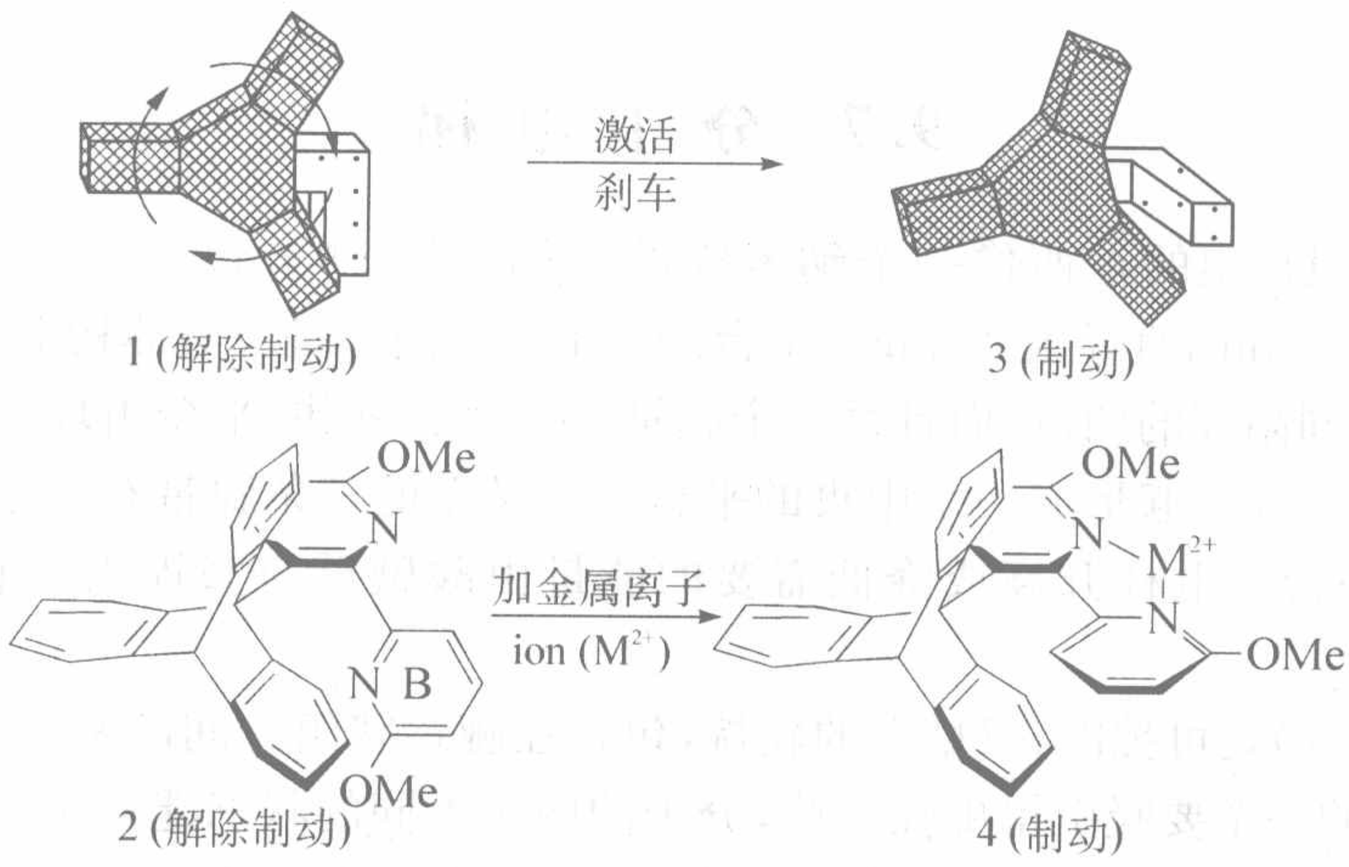


图 9－15　分子闸

9.6　分 子 镊 子

最近《自然》杂志又报道了美国 Bell 实验室和英国牛津大学的科学家用 DNA 构筑的纳米镊子，它由三条 DNA 链组成，在连接处有一活动的枢纽，利用 DNA 基本元件碱基的配对机制，可通过充当“燃料”的辅助 DNA 链的添加而控制该镊子的开启和闭合。如果能用它钳起分子或原子，并对它们随意组合，制造纳米机器就有望实现。

图 9－16 是 Bell 实验室以 DNA 为燃料的分子器件。DNA 不仅作为构筑材料，还作为机器的燃料。这个机器是由 3 股 DNA 单链 A、B 和 C 组成的，呈现一个镊子的结构，A 股由两个 18 碱基序列区域组成，两个区域分别与 B 股和 C 股的末端通过碱基序列互补形成刚性的双臂。图 9－16(b)表示的工作原理：图 9－16(a)的状态在图 9－16(b)中是开(open)的状态，当在开的状态时，加入 F 单股分别与 B 股、C 股的自由碱基杂合。在这里，F 单股 DNA 充当燃料的作用，同时 F 股还有 8 个碱基未配对。再加入消除 $\overline{F}$ 股，它是 F 股的互补链。当等量的 $\overline{F}$ 股从该分子机器中移去，该分子机器又回到了开的状态。实际上，这种装置是在杂化能的驱动下，实现了这两种状态间的互变。

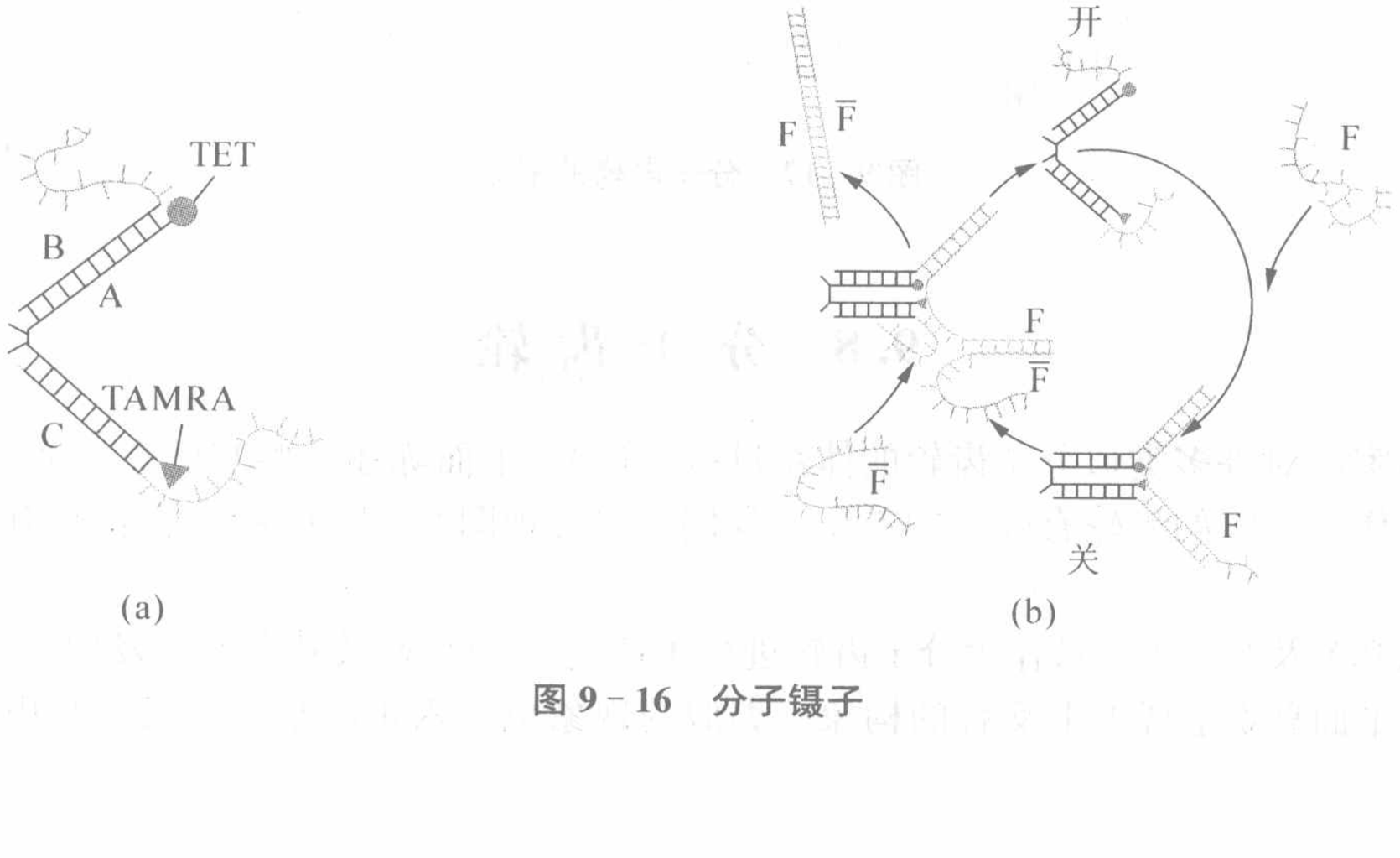


图 9－16　分子镊子

9.7 分子电梯

Stoddart 等设计出的东西像一个纳米级的电梯(见图 9-17(c)),大小为 2.5 nm×3.5 nm,高度为2.5 nm,直径为 3.5 nm,平台是一个三叉的设备。具体构造:一个三叉的车,每个腿有两个不同高度的凹口,而且每一个腿被一个平台锁住;平台由环线组分组成(三个大环),三个大环连在一起形成一个中央的平台。三叉车的三条腿带有一个体积较大的脚,可以预防脱离平台。电梯升高或降低需要的能量由酸碱反应来提供。电梯大约能升降 0.7 nm。

图 9-17 中(a)是可控的、双稳态的轮烷,包含在哑铃状组分间的两个不同识别点或驻停点,环组分中的一个要吸引得更强一些,分子的两个不同的状态能通过外部的刺激导通,如 pH 的改变等。图 9-17(b)在轮烷$[1H]^{3+}$中,哑铃状组分包含一个—NH^{2+}—中心和一个 $BIPY^{2+}$单元作为驻停点,在酸中对于冠醚环更好的驻停点是—NH^{2+}—中心,因为能形成强的氢键,一旦加入碱,—NH^{2+}—中心会被去质子化并且冠醚环部分向 $BIPY^{2+}$单元移动,这样给体与受体相互作用起到稳定化作用。图 9-17(c)在三冠醚 2 和三铵离子$[3H_3]^{3+}$之间的平衡在乙腈和二氯甲烷溶剂中更倾向于形成右边的化合物。

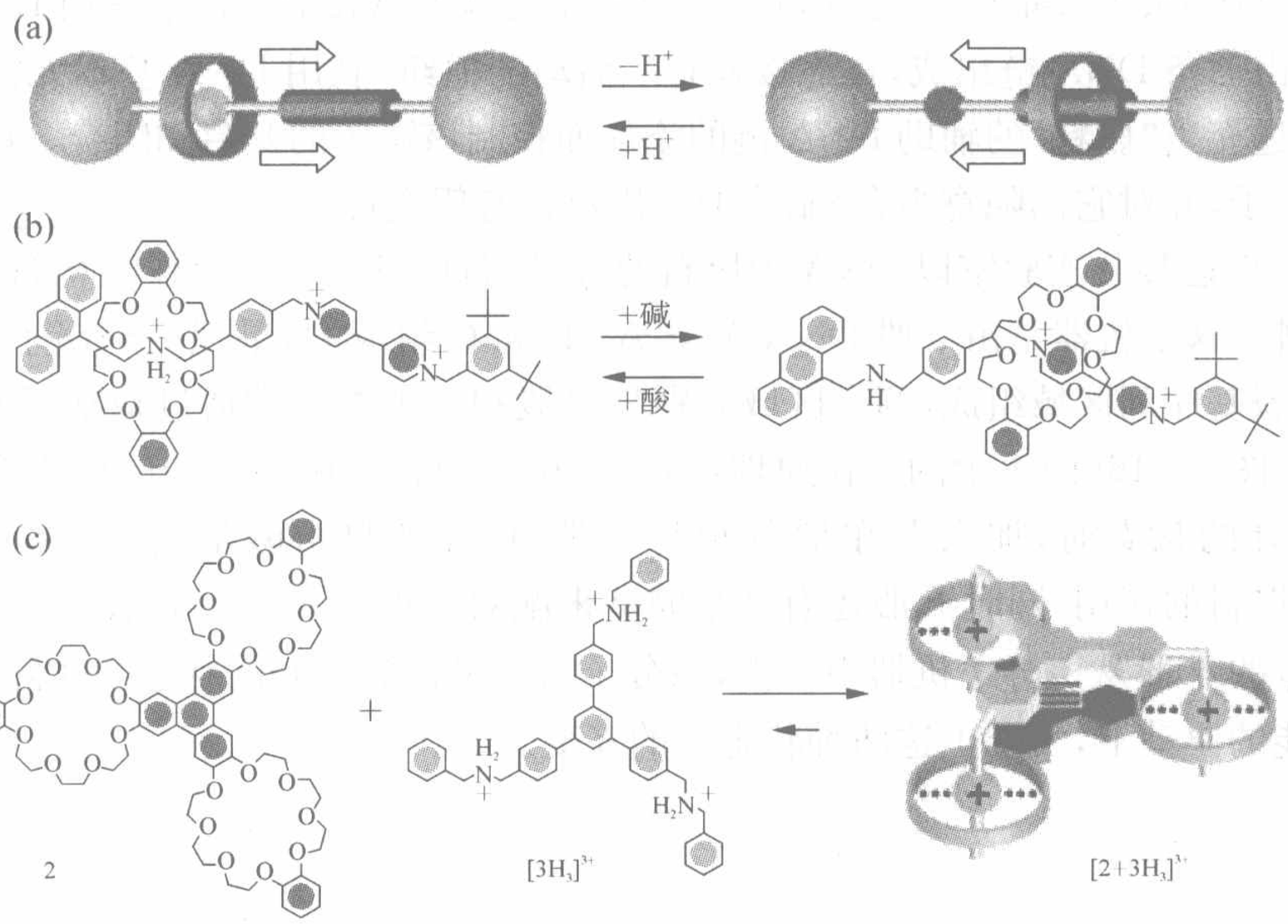


图 9-17 分子电梯的形成

9.8 分子齿轮

化学家已对许多类似分子齿轮的体系进行了研究,下面陈述一些与此有关的工作,其中的一些工作与实际的齿轮有较大的差距。我们可以发现图 9-18 中的配合物具有类似齿轮的特点。

六乙基苯及其衍生物被作为分子齿轮进行了研究。Mislow 及其合作者发现,乙基基团相对于苯环平面喜欢呈现上下交替的构象。类似的现象也在六正丙基苯以及六溴甲基苯中发

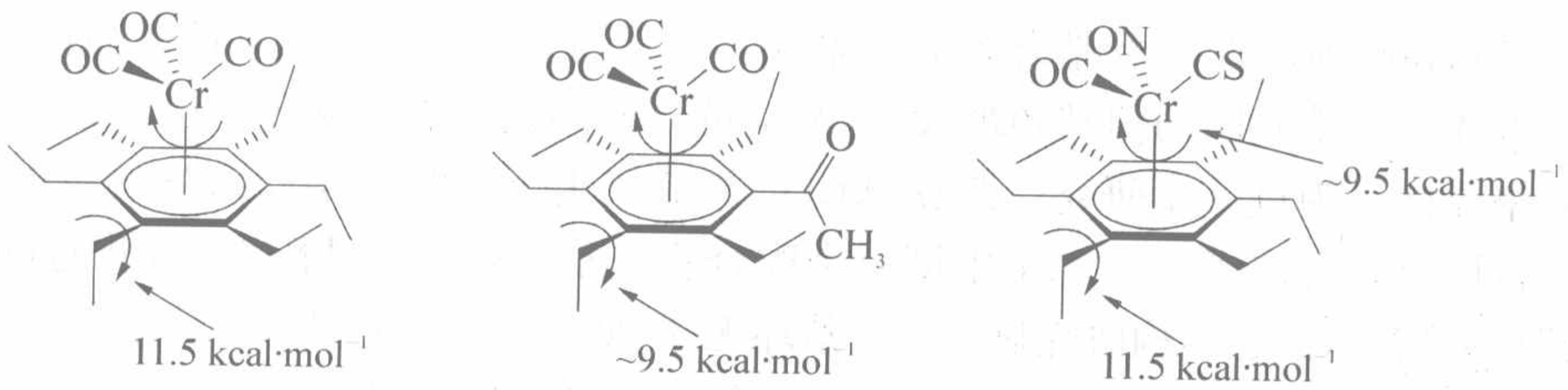


图 9-18　分子齿轮类配合物

现。McGlinchey 及其合作者对于基于六乙基苯-三羰基铬配合物的分子锥齿轮进行了研究，探讨乙基基团的旋转问题。用一个乙酰基取代一个乙基，这样打破了分子的对称性，他们观察到乙基的旋转能垒大约是 9.5 kcal/mol(1 kcal=4 184 J)，不过三脚架[$Cr(CO)_3$]的旋转能垒无法测定。在进一步精致的实验中，他们改变了与金属配位的配体，形成一个手性铬阳离子$[(C_6Et_6)Cr(CO)(CS)(NO)]^+$，结果测定了三脚架[Cr(CO)(NO)(CS)]的旋转能垒大约为 9.5 kcal/mol，乙基的旋转能垒大约为 11.5 kcal/mol，表明乙基的旋转与羰基铬的旋转并不关联。

Siegel 和 Kilway 也进行过类似研究，不过他们用芳烃取代基与 $Cr(CO)_3$ 形成的配合物进行研究，得到的结论类似。类似于锥齿轮的分子类似物见图 9-19。

在上述的配合物中，McGlinchey 及其合作者也发现：三脚架型的旋转并不与苯环的旋转齿合。很清楚，这些体系不是真正的锥齿轮。

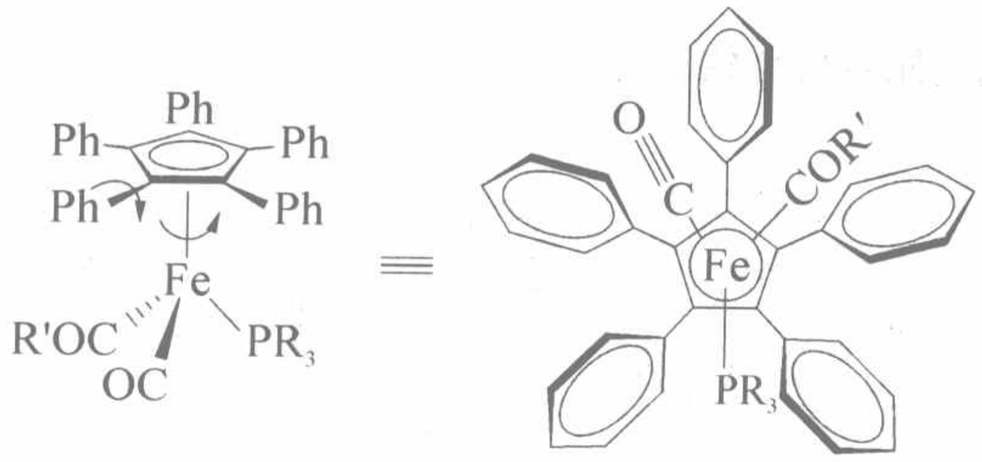


图 9-19　类似于锥齿轮的配合物

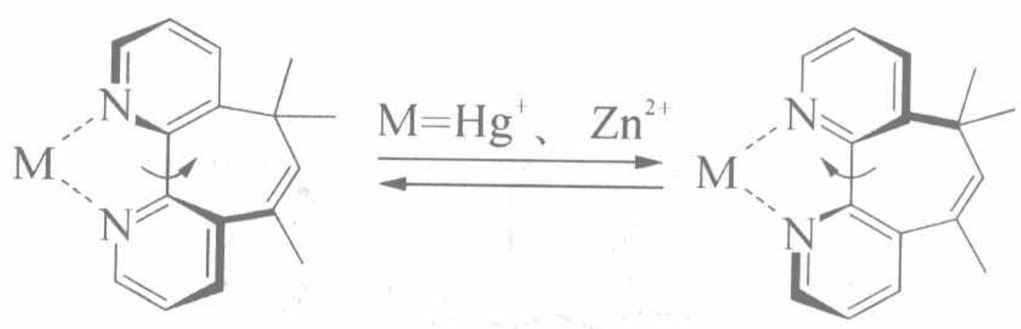


图 9-20　金属配位减低能垒的体系

与金属键合的二苯类型简单体系可以看成是齿轮的粗糙模型，在这个例子中，用 $HgCl_2$ 或 $ZnCl_2$ 配位能减低能垒到 10.5 kcal/mol(见图 9-20)。

有机金属多芳环化合物中发现了类似于螺旋桨的系统，见图 9-21。

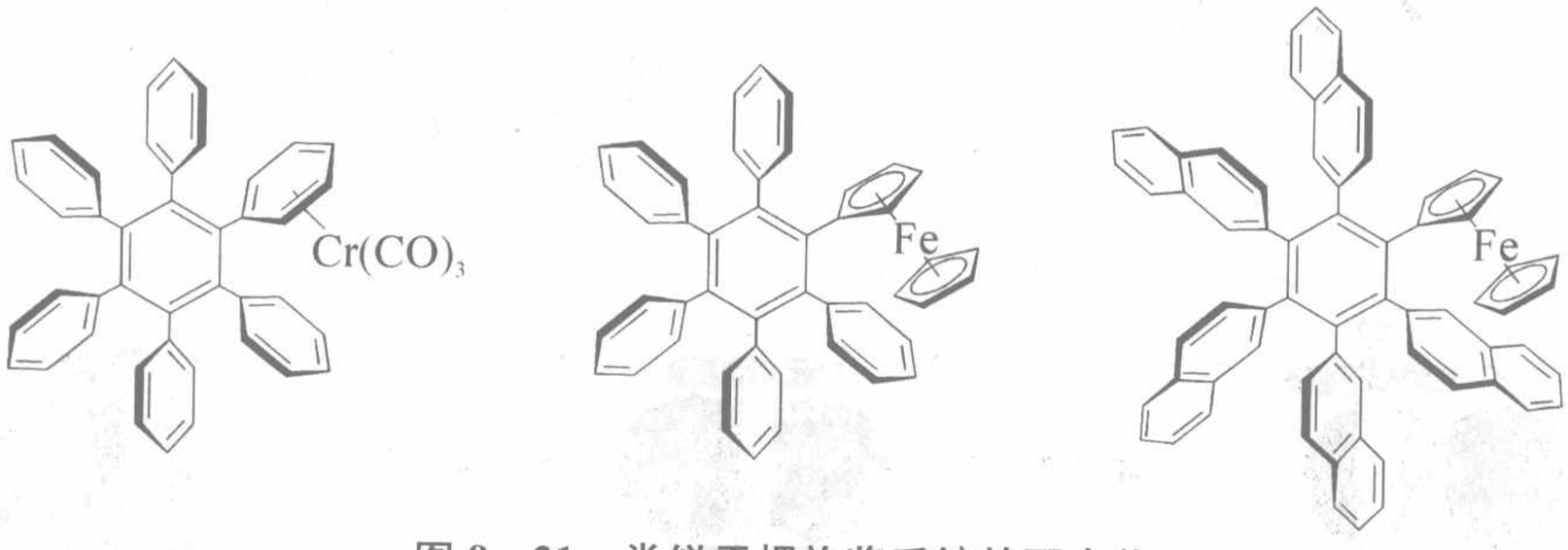


图 9-21　类似于螺旋桨系统的配合物

McGlinchey 及其合作者使用不同有机金属来标记六芳基苯螺旋桨系统的芳环。在六苯基苯三羰基铬中，环的无阻碍旋转导致 C_{2v} 的对称性，但苯基三羰基铬的旋转降低到 C_s 对称性。配合形成的环的旋转能垒值大约为 12 kcal/mol。用二茂铁组分代替苯基-$Cr(CO)_3$

单元，McGlinchey 等发现一个螺旋桨型构象并不是最低能量的结构，而且在晶体结构中发现与中心苯环二茂铁基团的扭转角增大；与相应的三羰基铬配合物相比，用二茂铁形成的配合物的能垒要低。为进一步研究二茂铁基团对芳基苯化合物螺旋桨动力学的影响，选择萘类基团进行研究。合成了图 9－21 中第三个配合物五萘基苯二茂铁配合物，并通过了 NMR 和 X 射线衍射研究，固态结构研究显示三个萘环无序，低温 NMR 证实这个分子是旋转异构体的混合物。很显然，这些体系不是分子齿轮的好的候选者。这些研究者认为应合成含更大的基团的配合物，但这样的设想是否能产生实际的应用还有待进一步确认。McGlinchey 及其合作者把铬的配位化学与三蝶烯化学结合起来进行合成分子刹车的研究。他们合成了图 9－22 的化合物。通过脱质子与质子化使得金属组分发生移动，这种转变的能垒大约是 13 kcal/mol。

Aida 等已发展了基于卟啉足球烯系统的振子（见图 9－23），这种富有想象力的化合物将分子间作用力加以有效控制，达到分子水平器件的工作、运转。

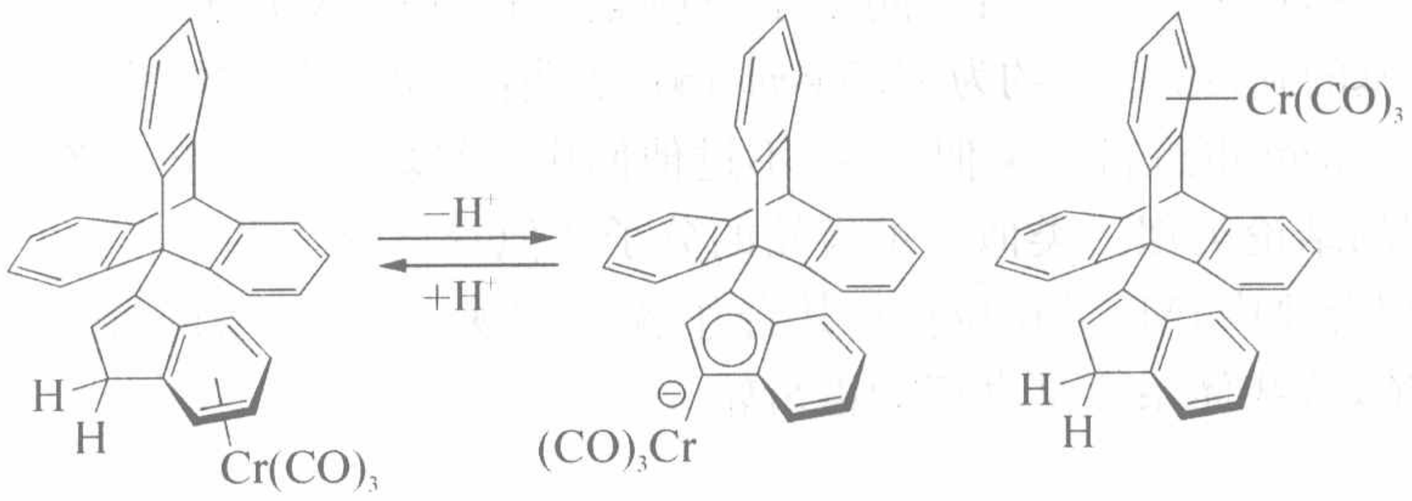


图 9－22　基于三蝶烯的金属有机齿轮系统

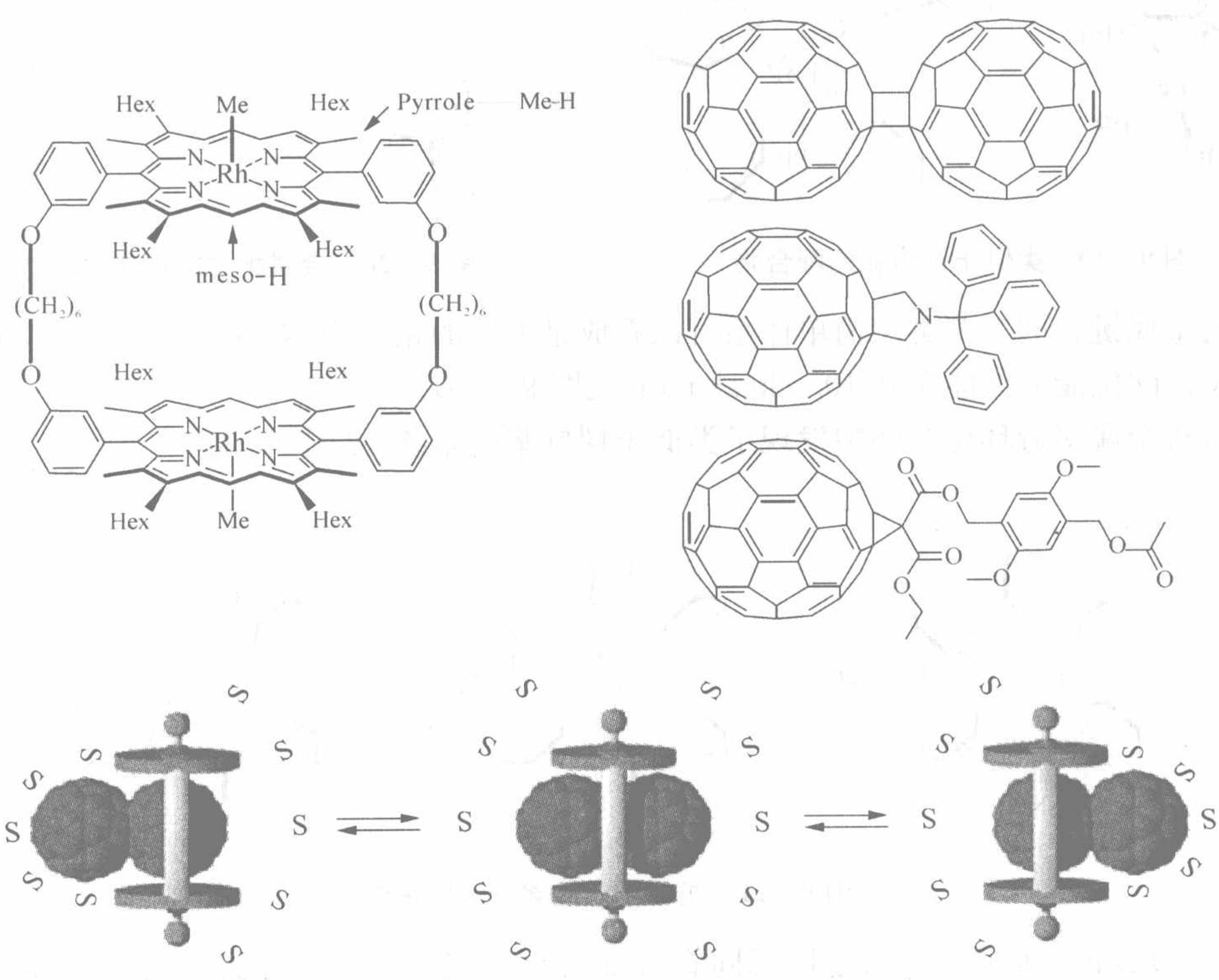


图 9－23　基于足球烯与卟啉面对面形成的双聚体的分子振子

与分子齿轮系统相似或类似的器件中，分子转盘的制备也十分受关注，Launary 及其合作者合成了一个 Ru 夹心型的化合物（见图 9－24），在这样一个拥挤的分子中十分令人惊奇的是未观察到在环戊二烯配体或环戊二烯环上苯基的阻碍旋转。图 9－24 右边的示意中（1）绕 Ru 轴旋转并且（2）绕苯环旋转。为了使（1）的旋转发生，必须使旋转发生在苯环垂直排列之外，这样才能使吲唑基团通过。

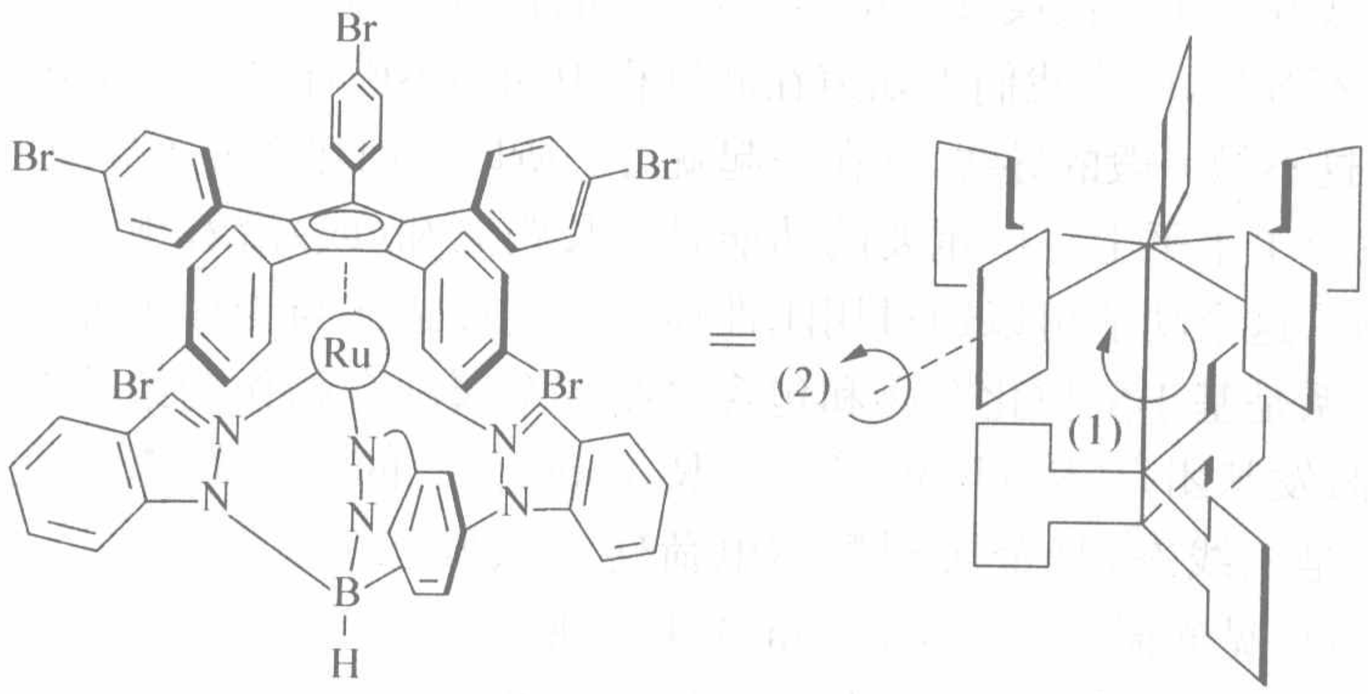


图 9－24　类分子转盘配合物

Shionoya 等合成的银配合物具有分子转盘特征（见图 9－25），分子转盘由 1 和 2 通过三个银离子形成。

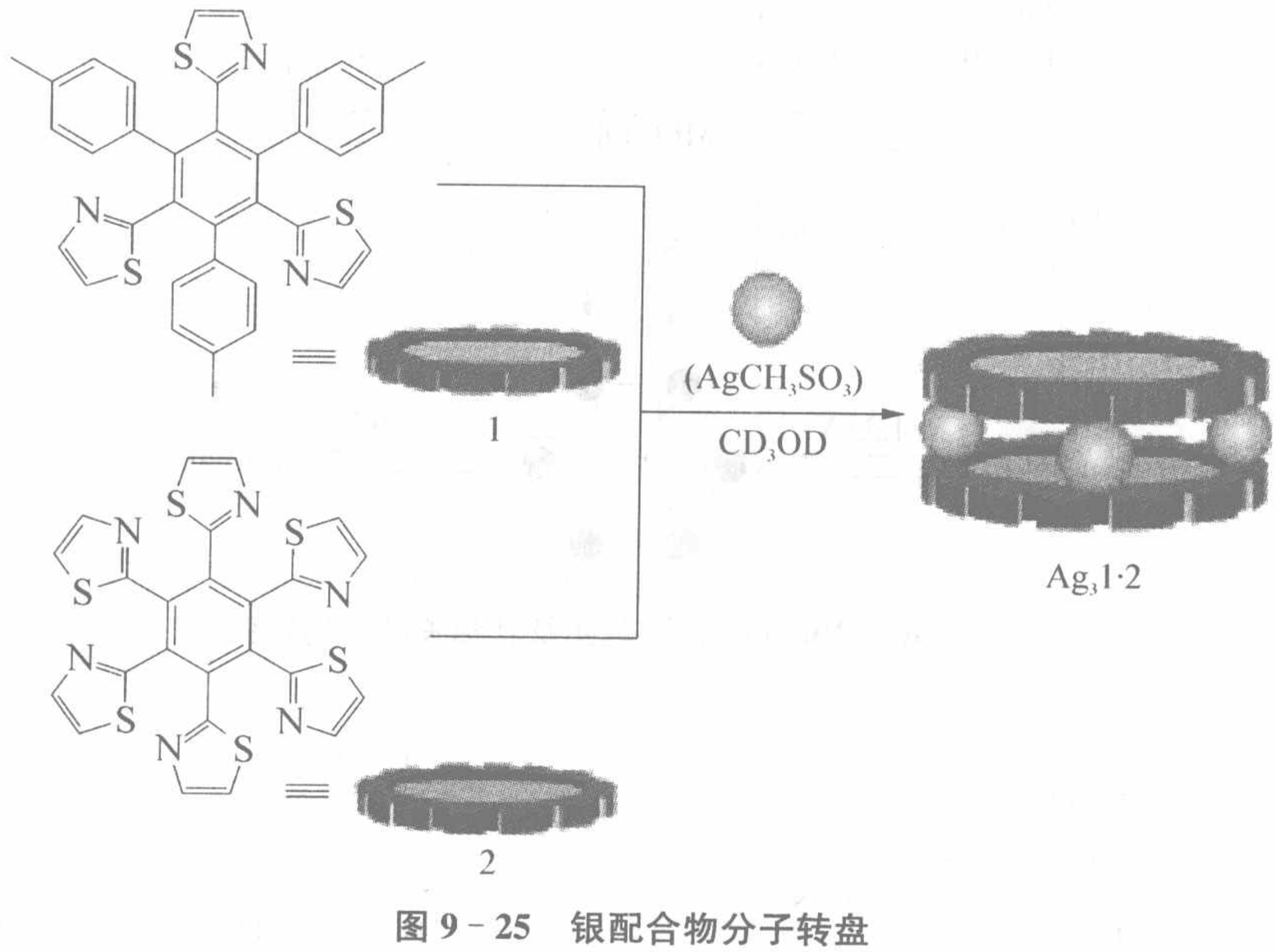


图 9－25　银配合物分子转盘

9.9　分子导线

美国《科学》杂志评出 2001 年世界十大科技突破，第一项就是分子导线、纳米碳管等。分子导线的研究一直是科学研究的前沿领域。导线能传输信号、信息等。分子导线的定义：能在远端（终端）基团之间进行一个电子（空穴）交换，并且能与外部交换电子的一维分子。

分子导线必须满足以下条件：导电；有一个确定的长度；含有能够连接到系统单元的连

接点;允许在其端点进行氧化还原反应;与周围绝缘以阻止电子的任意传输。目前研究的分子导线多是具有大π共轭体系的有机分子长链。

分子导线与传统意义上的导线比较有几个优点:比普通的金属导线传输更大的电流;可以利用相同的基本物理过程作为标准的硅微电子元件,这使其更易理解和操作;作为微晶体管,能作为互连器和元件,具有双重的作用;分子器件必须用分子导线连接。

制备分子导线和分子器件仅仅是第一步,更大的挑战是这些分子器件的互连和整合。要使用分子导线并不容易,因为我们不知道在此进程中如果不破坏这些微小导线,应如何建立良好的电子连接。这不像一般的导线,拧在一起就行。所以如何建立分子导线层是一个挑战。

分子导线在分子水平上一个重要的功能是在长距离和(或)沿着预定的方向光诱导电子和进行能量转移。这个功能可以通过用刚性连接子连接给体与受体组分来实现。现在已研究过的大多数体系是基于配位化合物和包含多吡啶金属配合物作为给体和受体单元。在几种情形下,如光激发基团是$[Ru(bpy)_3]^{2+}$,$[Ru(bpy)_3]^{2+}$的激发态(起氧化还原剂或能给予作用)是最低的,是三线态,是金属到配体电荷转移激发态(见图 9-26),这大概高于基态 2.1 eV,并能通过可见光激发 ($\lambda \approx 450$ nm) 来实现。

一个非常有趣的系统是 4 nm 长的三价 6^{3+}(见图 9-27)。配合物由 Ir(Ⅲ)二(三吡啶)配合物与三苯基胺电子给体(D)以及一个萘二酰亚胺电子受体(A)组成。一旦电子给体(D)

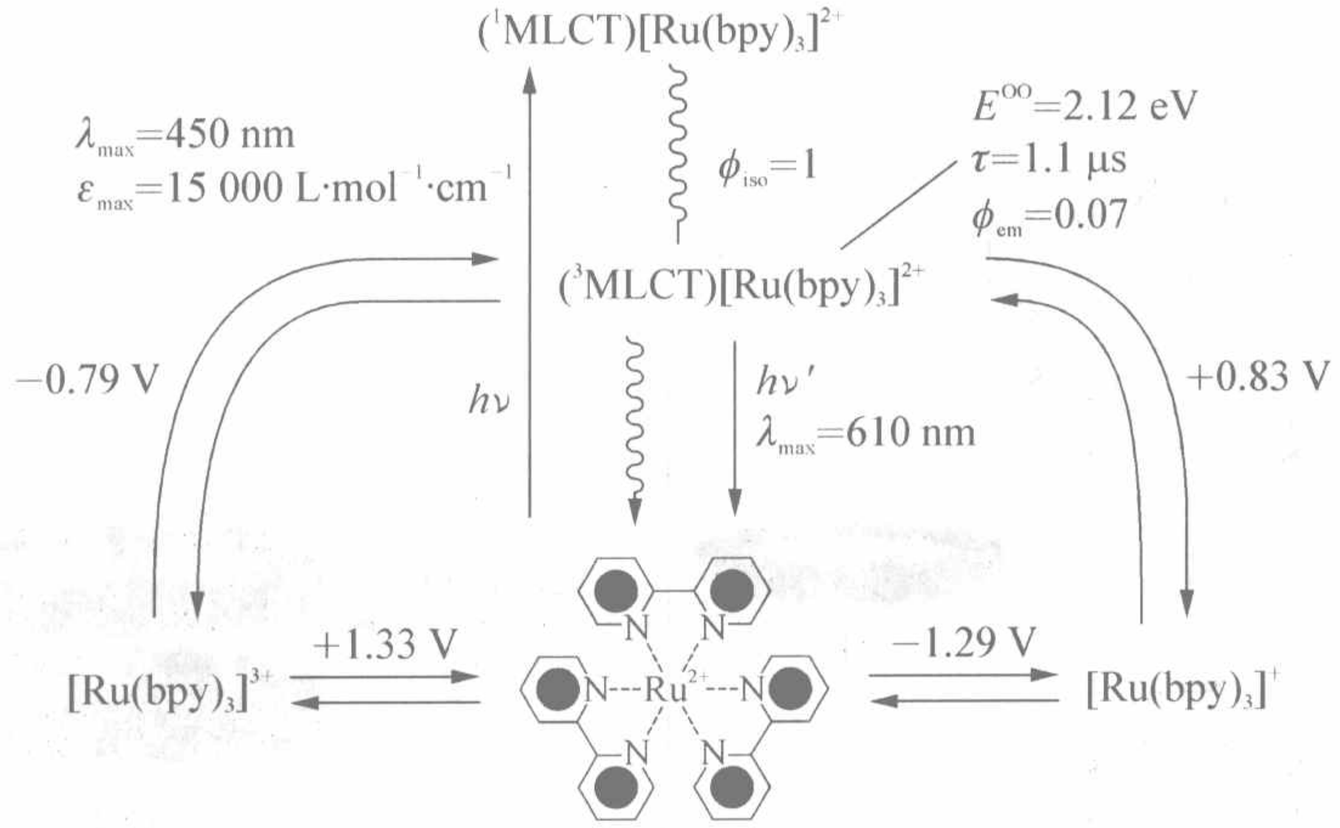


图 9-26 $[Ru(bpy)_3]^{2+}$基团及其相关状态的转变

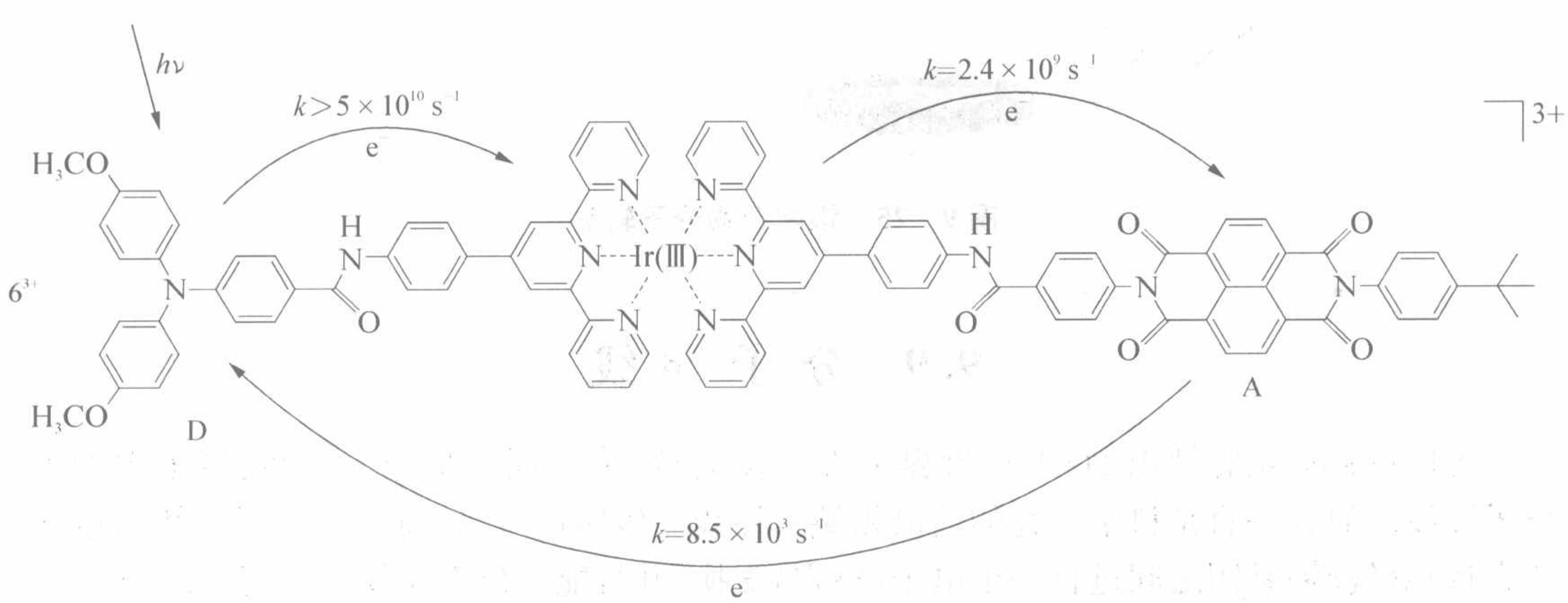


图 9-27 在 6^{3+}中电子转移过程

激发，形成一个电荷分离态 D^+-Ir-A，产率为 100%，时间少于 20 ps，并在 400 ps 内成功导致 D^+-Ir-A^- 的形成，产率为 10%。值得关注的是，完全的电荷分离态 D^+-Ir-A^- 在室温消除二氧化碳的乙腈溶液中有 120 μs 的寿命。

9.9.1　基于有机化合物的分子导线

1991 年英国学者 N. Boden 等人提出利用盘状液晶作分子导线。例如，三亚苯基环类盘状液晶，在六取代三亚苯基环类分子结构中，三个亚苯基外侧均由具有良好绝缘性能的脂肪链环绕（见图 9-28）。又由于盘状液晶分子在外电场作用下有着特殊的分子排列，因此 Boden 等人设想，如果将少量具有缺电子空轨道的分子渗入盘状液晶分子中，使具有共轭体系的三亚苯基环中心出现正电性空穴，再沿三亚苯基环中心轴线方向施加一定的电压，环内电子就可定向移动。这一设想与无机半导体导电原理极为相似。

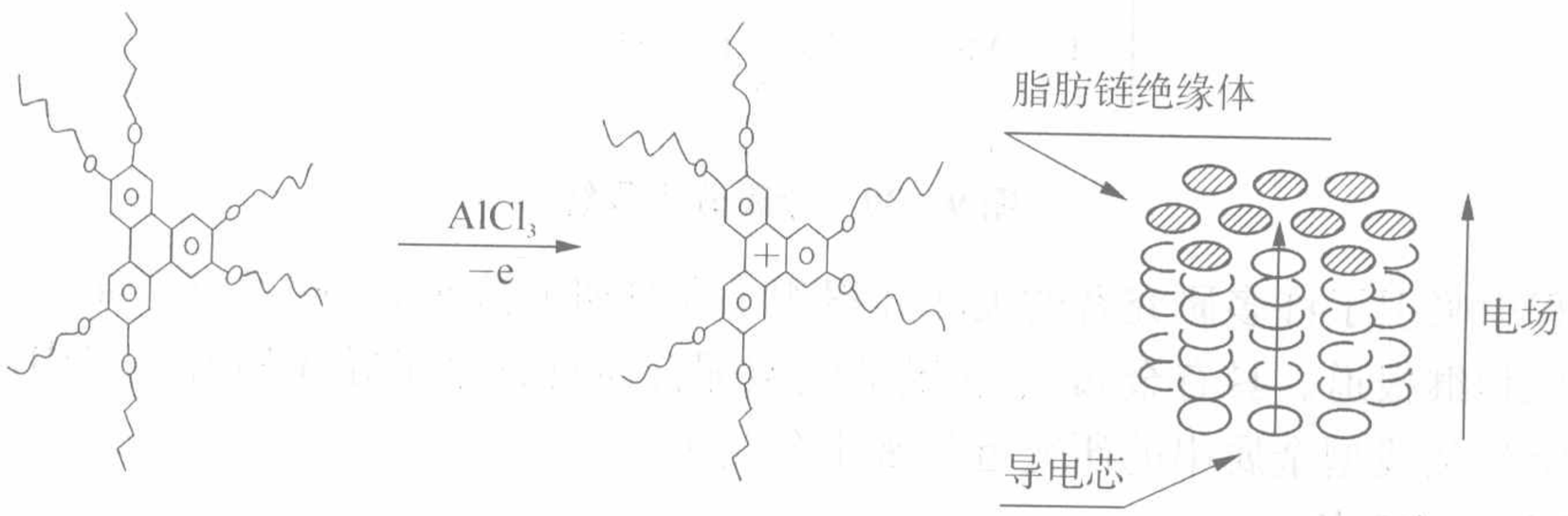


图 9-28　有机分子导线

9.9.2　基于生物分子的分子导线

设想以脱氧核糖核酸为导线，再使其两端分别连接具有共轭体系的有机分子作为能量接受端和能量释放端，从而使能量借助于脱氧核糖核酸得以传导（见图 9-29）。与其他具有导电性能的多聚炔烃相比，核酸体系相对要稳定一些。

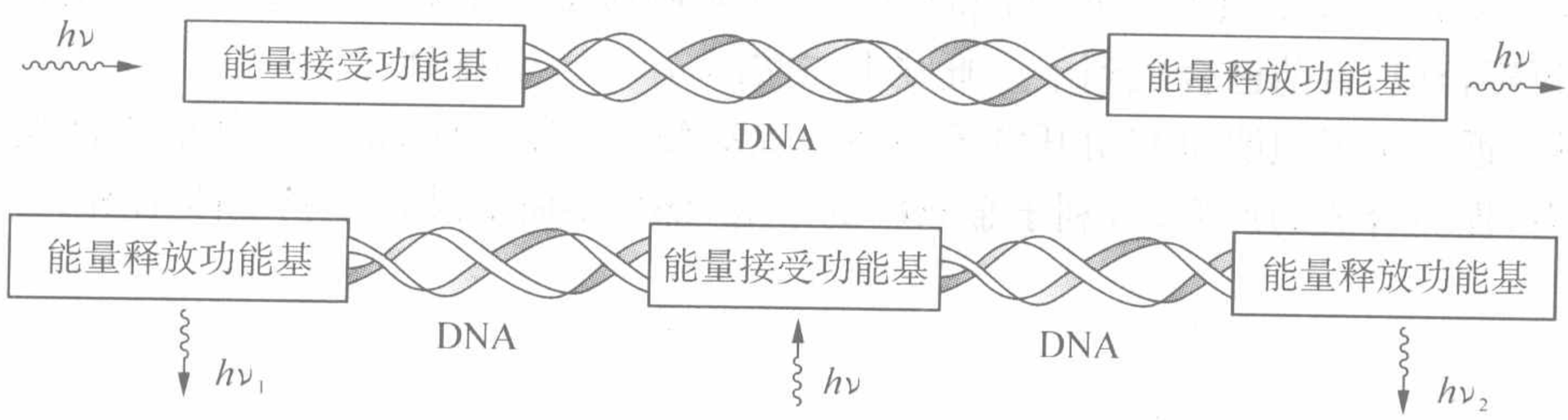


图 9-29　基于生物分子的导线

9.9.3　基于金属配合物的分子导线

金属线分子或金属线配合物是指具有线型金属原子链的分子化合物，这样的分子有用作潜在分子导线的可能（见图 9-30）。

在金属分子导线中，部分或全部相邻的金属原子以成键距离相接触，存在金属与金属相互作用。具有金属-金属键的配合物一直以来吸引了许多研究者的关注，尤其 $[Re_2Cl_8]^{2-}$ 配合物被合成出来以后，加深了对具有多重金属-金属键配合物的研究。由于具金属-金属键的配合物在磁性、电性等方面的重要性，在从双核配合物迈向具有金属-金属键多核配合物

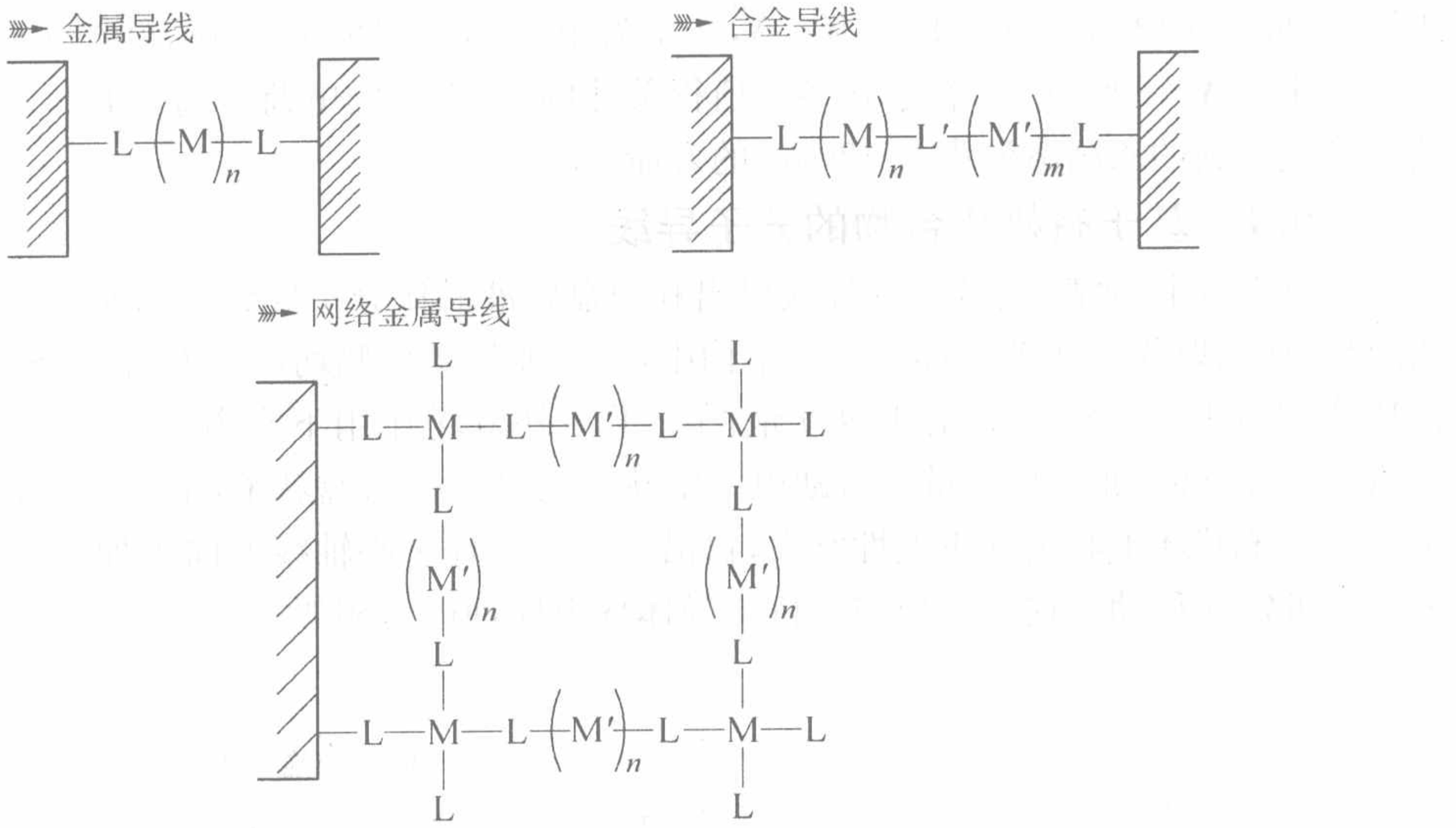
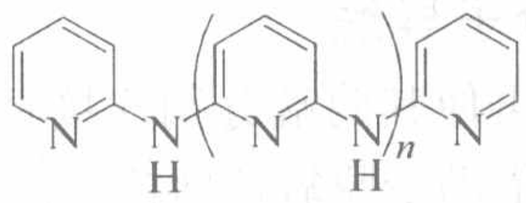


图 9-30　金属分子导线

的研究过程中吸引了许多研究者的关注并累积了大量研究成果，一些具有金属-金属键的一维配合物也相继报道。具有金属-金属键的线型配合物具有分子导线的潜在应用，线型金属串尤以多吡啶胺线型金属串的研究近年来十分受关注。

1. 多吡啶胺配体

多吡啶胺配体的通式可表示为



$n = 0$，二吡啶胺（Hdpa）；$n = 1$，三吡啶二胺（H_2tpda）；$n = 2$，四吡啶三胺（H_3teptra）；$n = 3$，五吡啶四胺（H_4peptea）。多吡啶胺配体中除了 Hdpa 外，其余配体均由彭旭明教授合成，目前已合成到十三吡啶十二胺即 $n = 11$ 的配体。

另外，近几年彭旭明研究组开发了一系列吡啶胺衍生物配体，部分配体能提高配位点的配位能力，提高合成的产率，有利于金属串的形成，部分多吡啶胺衍生物配体见图 9-31。

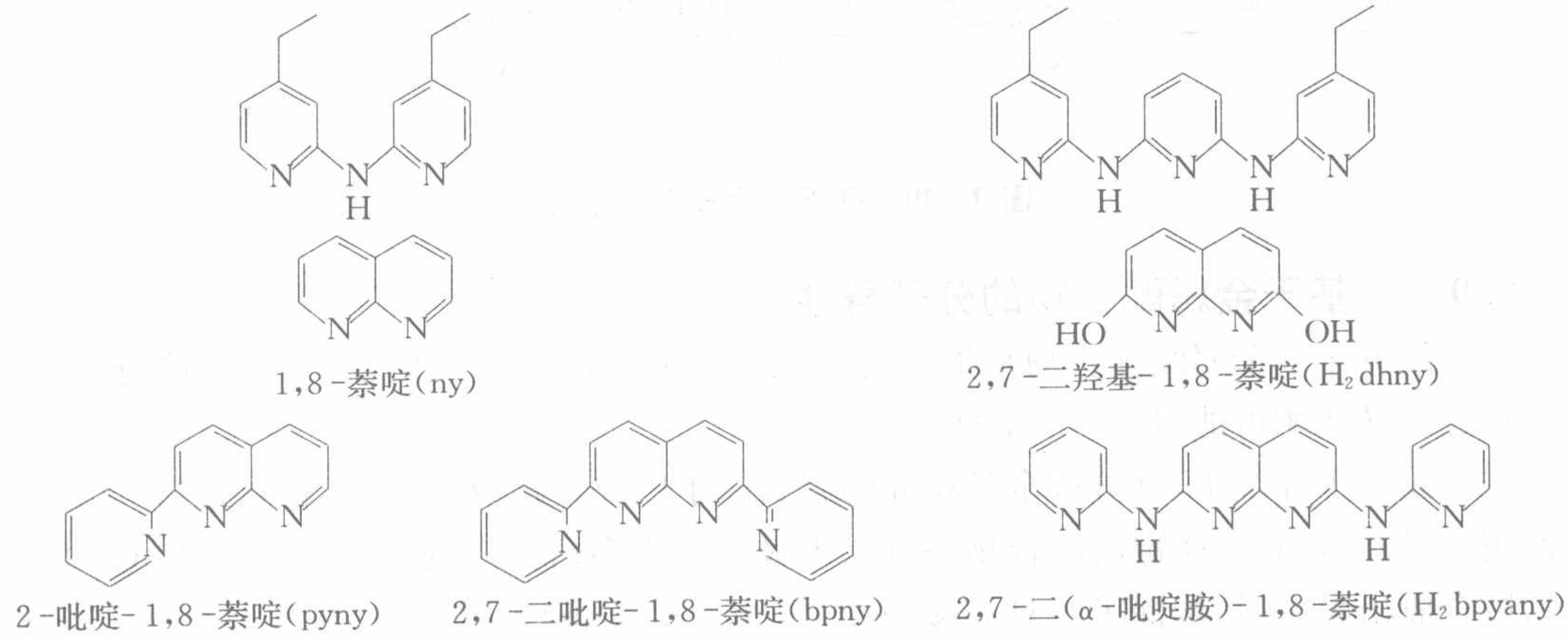


图 9-31　多吡啶衍生物配体结构

2. 奇数核金属串配合物

三核金属串：dpa 有三种配位方式（见图 9－32），六元环的反-反式最容易形成，一般为双齿配位方式，如 $Pd(dpa)_2$ 与 $Cu(dpa)_2$。顺-反式的构型不多见，目前仅发现存在于自由配体[Hdpa（双聚）]以及有机反应后含硅的产物[$(SiCH_3CH_2)(dpa)$]中。以 Hdpa 为配体进行线型金属串配合物的合成一直在努力，1931 年就有 Hdpa 配合物的报道，1970 年有专文总结，但一直未能合成出顺-顺式配位的配合物。1968 年 Hurley 得到了化学式为[$Ni_3(dpa)_4Cl_2$]的配合物，提出了一个十分奇怪的结构模型，但由于没有人得到过顺-顺式配合物的经验，直到 1990 年没有人对此抱任何怀疑。

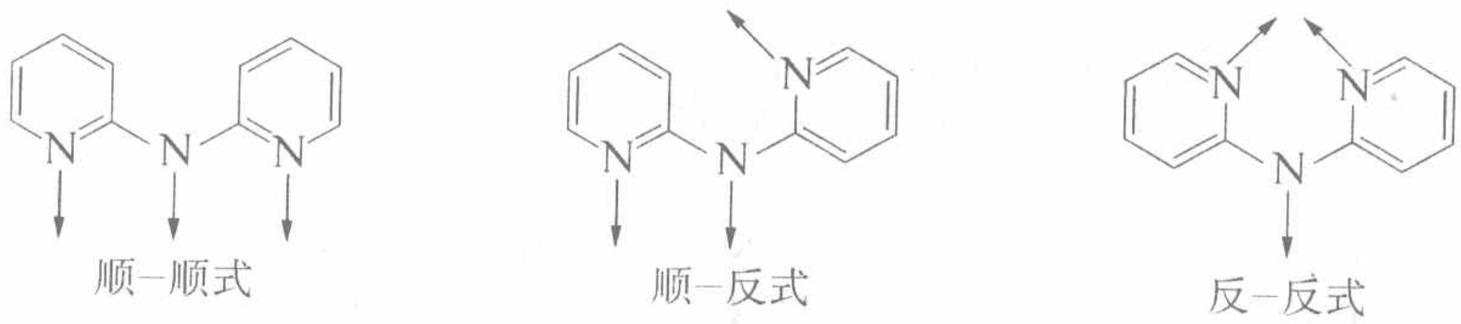
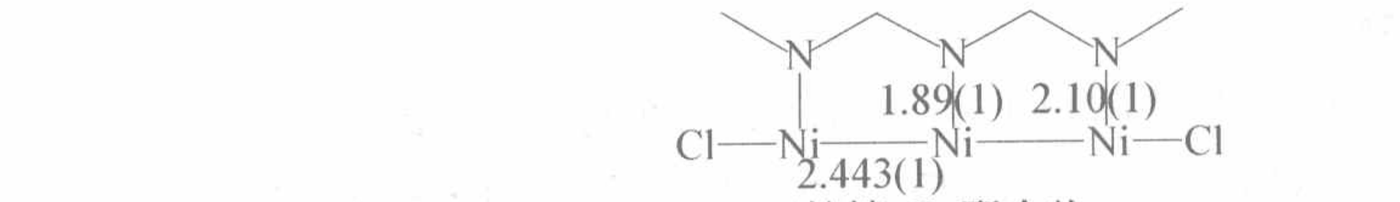


图 9－32　dpa 的三种配位方式

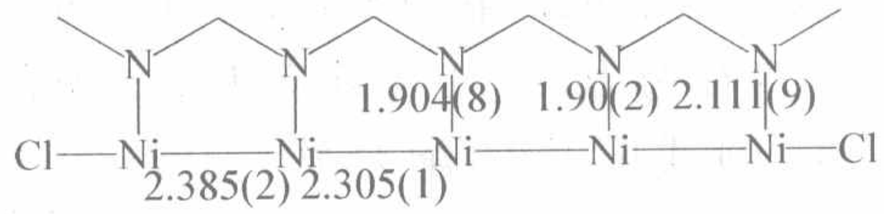
1990 年 Hathaway 合成了[$Cu_3(dpa)_4Cl_2$]，并成功地解出其晶体结构，得到了令人有全新认识并使人期待已久的配合物结构，即 dpa 为顺-顺式配位的配合物；同时另一个课题组几乎同时亦发表了该配合物的晶体结构，可见这类配合物研究的突破时机成熟，绝非是偶然解出这一化合物的晶体结构。Hathaway 由此想到了 Hurley 的研究，再重复实验并解出了 $Ni_3(dpa)_4Cl_2$ 的晶体结构，证明与[$Cu_3(dpa)_4Cl_2$]具有相同的结构，对比原来推测的结构，差异非常大。自此以后，1994 年彭旭明完善了萘烧法合成得到了[$Co_3(dpa)_4Cl_2$]、[$Ru_3(dpa)_4Cl_2$]、[$Rh_3(dpa)_4Cl_2$]，1997 年 Cotton 得到了[$Cr_3(dpa)_4Cl_2$]金属串。目前以 dpa 为配体的三核金属串已合成以上六种金属配合物。彭旭明等也得到了含杂金属的三核金属串，如合成了[$Co_2PdCl_2(dpa)_4$]，其分子结构与其他三核金属串类似。

五核、七核和九核金属串配合物：以 tpda 为配体的五核金属串配合物目前有三种金属类型的配合物已合成，即 Ni、Co、Cr，1997 年彭旭明实验室报道了[$Ni_5(tpda)_5Cl_2$]和[$Co_5(tpda)_4(NCS)_2$]，1999 年则报道了[$Cr_5(tpda)_4Cl_2$]的结构，Cotton 在同年亦报道了该金属串的结构。1999 年彭旭明报道了[$Ni_7(teptra)_4Cl_2$]和[$Cr_7(teptra)_4Cl_2$]的结构。2000 年彭旭明报道了[$Ni_9(peptea)_4Cl_2$]的结构。比较 Ni_3、Ni_5、Ni_7、Ni_9 金属串配合物的键长情况（见图 9－33），从镍-镍距离以及 Ni—N 键长来看，逐渐趋于定值，从理论来看更长的金属串应能合成，但难度极大；Co 和 Cr 的情况比较复杂。

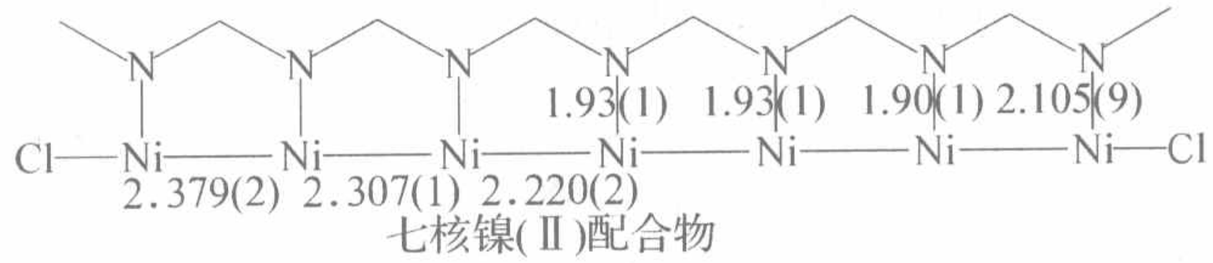
奇数核金属串配合物的特点：轴向两端各有一个配位点；由于在吡啶胺分子中，相邻的吡啶环上 β-氢原子间的空间阻碍，使四个配体环绕金属-金属轴向呈螺旋状排布，从端基看 4 个吡啶胺配体绕轴呈八瓣排列；有四配体。随着金属串长度的增长，合成越来越困难，主要受三个因素影响：配体合成困难，合成的配体长度越长，合成步骤越多，合成产率也大为降低；金属串萘烧合成大为困难，主要是合成产率急剧降低，而且需要的配体量也大为增加，由于配体本身合成的困难，使金属串的萘烧合成难上加难；晶体培养困难，由于金属串长度的增长，溶解性变差，能用于扩散或重结晶培养晶体的溶剂极为有限。



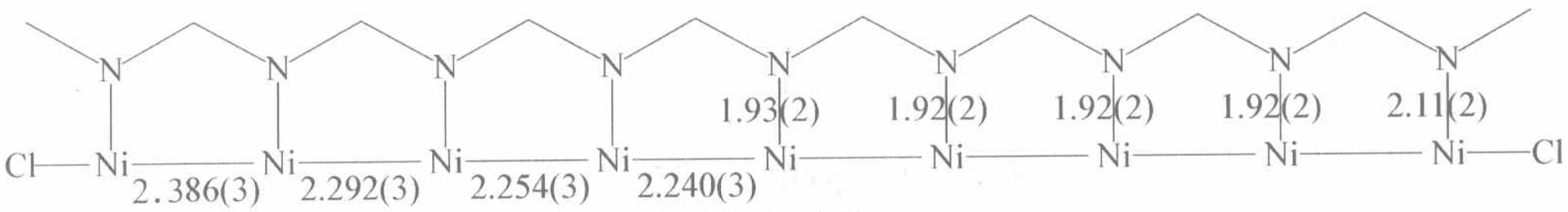
三核镍(Ⅱ)配合物



五核镍(Ⅱ)配合物



七核镍(Ⅱ)配合物



九核镍(Ⅱ)配合物

图 9-33　系列 Ni 金属串 Ni—Ni 距离与 Ni—N 键长比较

3. 偶数核配体和配合物

多吡啶胺四核金属串配合物目前成功合成并得到晶体结构的只有一个(见图 9-34),它的特点是无轴向配体,这类配合物的合成极为不易,原因是这类配体容易生成奇数核、有轴向配体的配合物;而且晶体的培养也非常困难。但是,也可以通过不同的多吡啶胺配体的组合获取轴向有配体的偶数核金属串,如 Hdpa 和 H_2tpda 的组合合成了三种金属串 $[Ni_4(tpda)_4]$、$[Ni_4(tpda)_3(dpa)Cl]$和$[Ni_4(tpda)_2(dpa)_2Cl_2]$,但这类偶数核金属串的晶体非常难以培养。彭旭明等近几年利用系列多吡啶胺的衍生物合成了一些偶数核的配合物,如系列偶数核钴配合物(见图 9-35)。

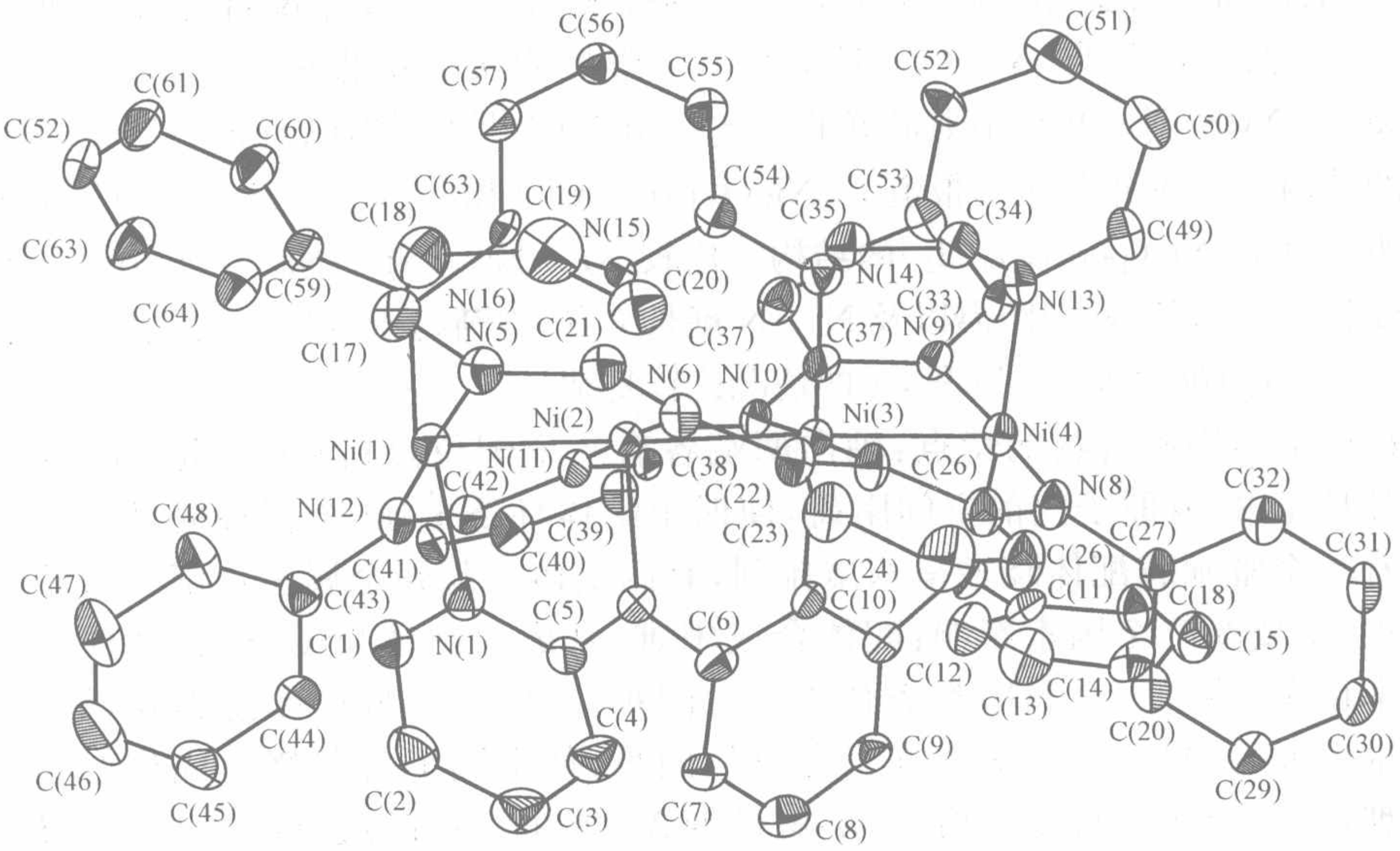


图 9-34　四核配合物$[Ni_4(phdpda)_4]$的结构

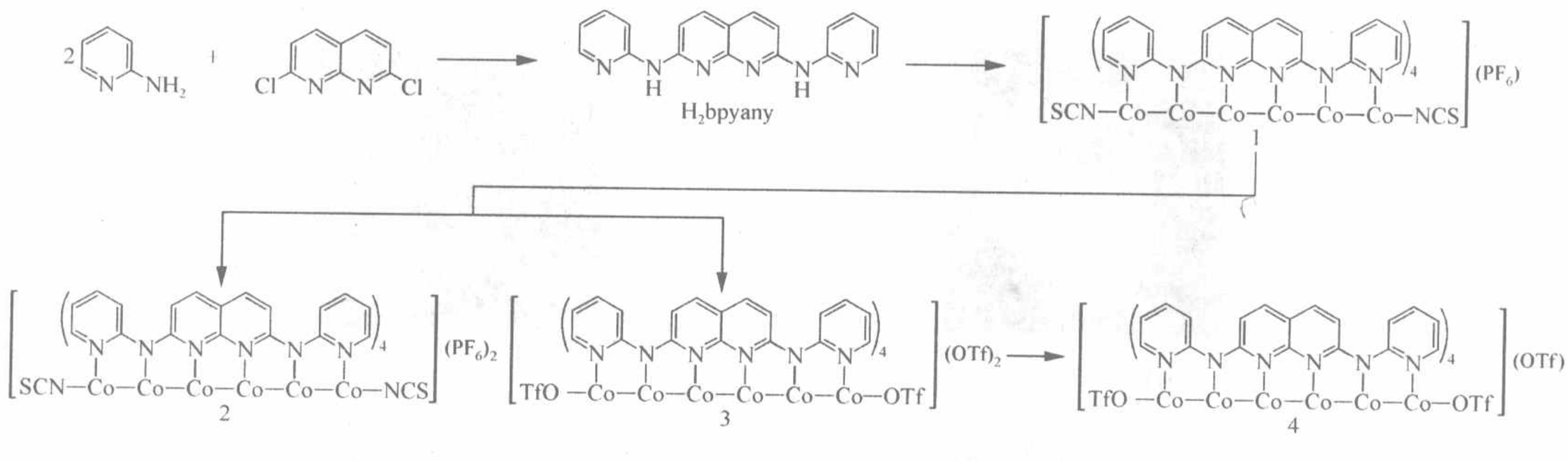


图 9-35　系列偶数核钴配合物合成图示

4. 对称与不对称线型配合物

非常有趣的是在刚获取金属串的时候，即 1994 年，钴三核配合物的结构与铜镍以及后来合成的(如 Ru、Rh 和 Cr)明显不一样，即呈现不对称的结构，而其他的 5 个结构则为对称结构。1997 年 Cotton 对此提出怀疑，成功合成并解出了结构为对称的钴三核结构，由此 Cotton 断定这个不对称结构是错误的，而且认为这可能是历史上的键异构配合物(键伸缩异构现象)的翻版(历史上出现此类报道，最后证明均为错误)，同时也有学者从量子化学的角度计算后认为，钴三核不对称的结构，理论计算不予支持；但 1999 年 Cotton 却也解出了结构对称的钴三核配合物。由此可见，要获取正确的认识需要长的时间及深入细致的研究，Cotton 在这方面持续的研究最终澄清了片面认识；值得再深入探讨的是这种对称与不对称现象，目前仅在钴三核配合物中有发现(见表 9-1、图 9-36 和图 9-37)。

表 9-1　对称与不对称三核钴配合物的结构数据比较

键长/Å	$[u-Co_3(dpa)_4Cl_2]$	$[s-Co_3(dpa)_4Cl_2]$
Co1-Co2	2.290(3)	2.317 8(9)
Co2-Co3	2.472(3)	
Co1-Cl	2.432(4)	2.520(2)
Co3-Cl	2.361(1)	
Co1-N	1.964(av)	1.991(av)
Co2-N	1.900(av)	1.903(av)
Co3-N	2.121(av)	



图 9-36　具有对称与不对称结构的$[Co_3(dpa)_4Cl_2]$配合物

值得一提的是，按照 Parkin 对于键伸缩异构现象的定义“分子的差别仅在一个或多个键长上有差异”来看，这种不对称和对称结构的三核钴配合物是确确实实的键伸缩异构配合物。

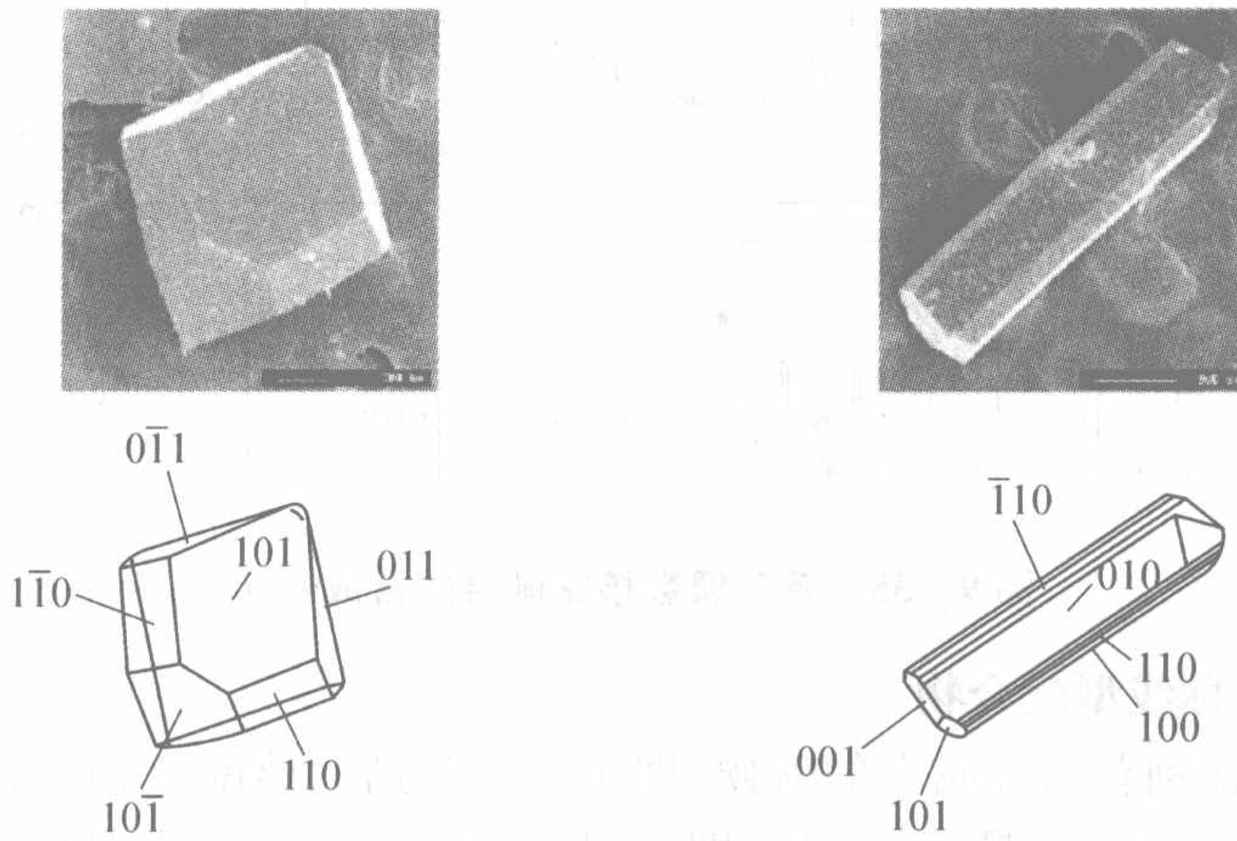


图 9-37　$s-Co_3(dpa)_4Cl_2 \cdot CH_2Cl_2$ 和 $u-Co_3(dpa)_4Cl_2 \cdot 2CH_2Cl_2$ 金属串的晶体

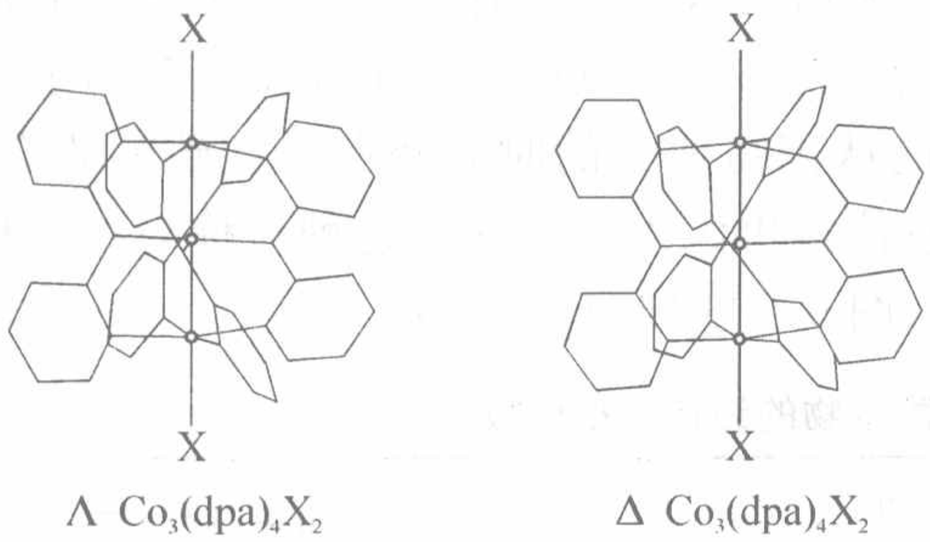


图 9-38　左旋和右旋钴金属串配合物示意图

5. 左旋和右旋金属串配合物

在钴三核金属串的对称和不对称问题搞清楚后，Cotton 意外发现了钴三核的左旋和右旋金属串配合物（见图 9-38）；从理论上讲，金属串的螺旋结构预言有左旋和右旋金属串配合物应非常合理，但实验上一直未有发现，Cotton 的发现提供了一个有趣的现象，但迄今亦只限于钴三核金属串，因此在对称与不对称、左旋和右旋金属串方面有许多工作可做。

6. 金属串氧化还原

金属串配合物本身具有多个配体和金属离子，它们可以形成氧化或还原中心，即电子可以进出配体或中心金属离子。对于镍、钴和铬等金属串，只要仔细实验都有可能出现氧化现象。目前对于金属串的氧化还原研究分为化学法与电化学法。近几年使用化学方法的研究在增多。从研究看，铬和钴的金属串用化学方法氧化比镍金属串容易。通过金属串的氧化，会影响配合物的结构与性质，金属与金属之间的键长也发生了变化，磁性亦有变化。循环伏安法可以初步提供金属中心或配体氧化还原的电位及可逆性。由于金属串在不同位置的金属离子可能具有不同的氧化还原电位，因此可以通过控制电位的改变来制成不同氧化态的金属配合物，进而可以比较它们的电性、磁性的差异。从研究看，电子的传导是这类金属串形成纳米金属导线的重要性质。

7. 金属串配合物的轴向扩展和一维延伸

奇数核多吡啶胺金属串的轴向有两个配位原子，这两个配位原子可以通过多种方法加以取代，从而可以对轴向进行修饰或者扩展。利用小的配体或含芳环的配体进行轴向取代报道得较为充分，如卤素、NCS^-、CN^-、$N(CN)_2^-$、N_3^- 等。

利用含金属的配体对金属串的轴向进行扩展是一个新的思路，如利用 $[M(CN)_2]^-$ 进行研究，成功地进行了轴向长度的扩展，得到了配合物 $\{Ni_3(dpa)_4[Ag(CN)_2]_2\}$（见图 9-39），

由于配合物两端的氮仍有一个潜在的配位点，可以进一步进行扩展。

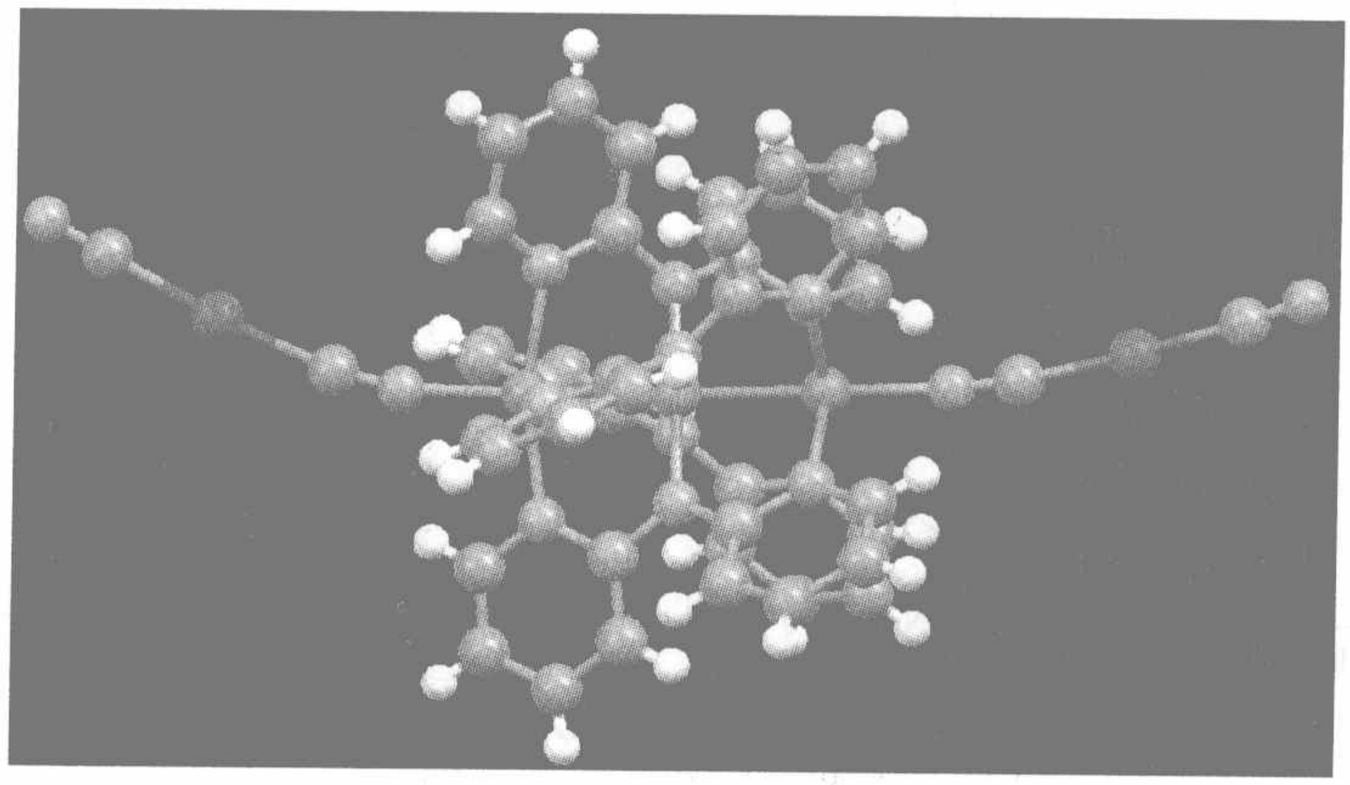


图 9－39　配合物$\{Ni_3(dpa)_4[Ag(CN)_2]_2\}$的结构

也有人合成了轴向含铁的金属串，不过由于轴向取代的配体不再有空的配位点，因此不能再进一步扩展(见图 9－40)。

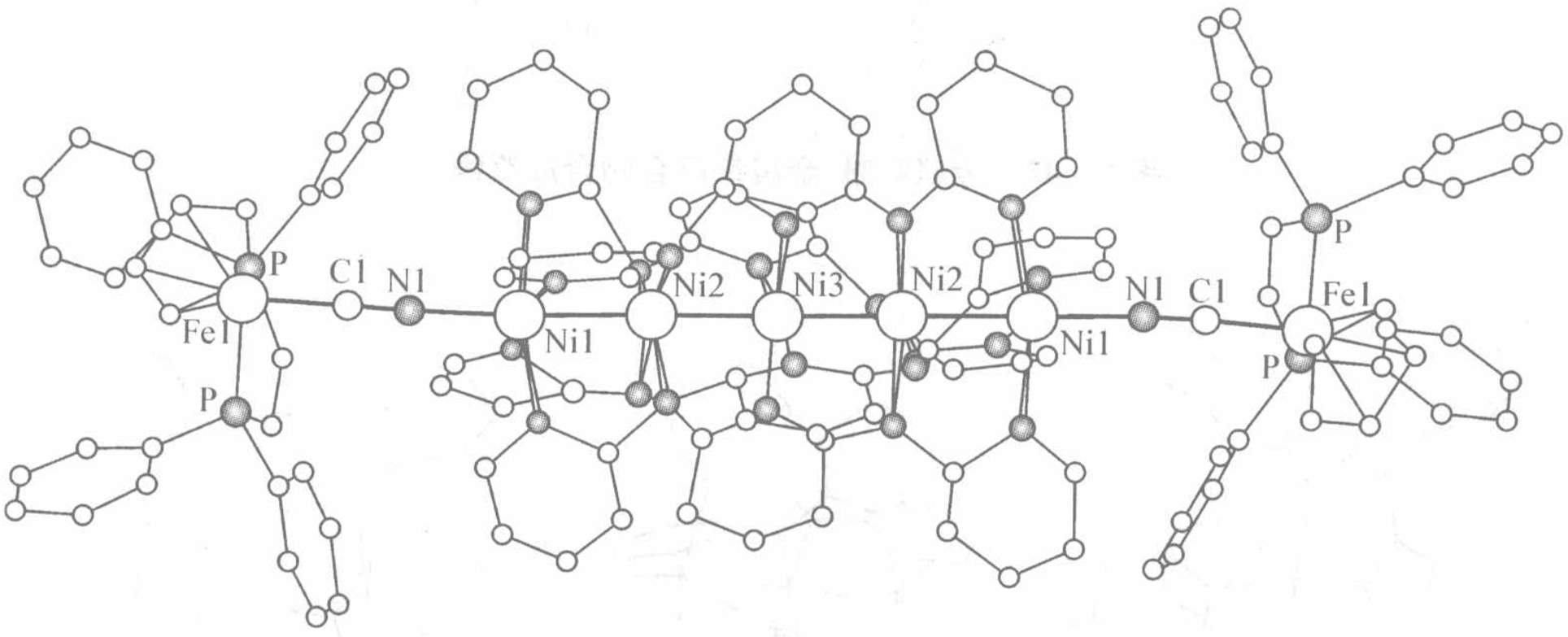


图 9－40　配合物$\{[Ni_5(tpda)_4][Cp(dppe)Fe(CN)]_2\}$的结构

也可以在金属串轴向的两端接上金属卟啉，形成金属卟啉-金属串配合物(见图 9－41至图 9－43)。

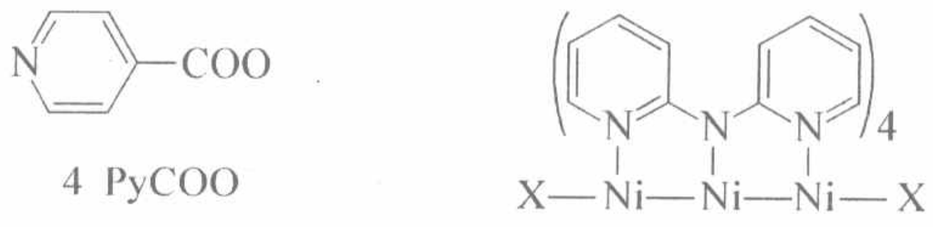


图 9－41　金属卟啉-金属串配合物中构造金属串的组分

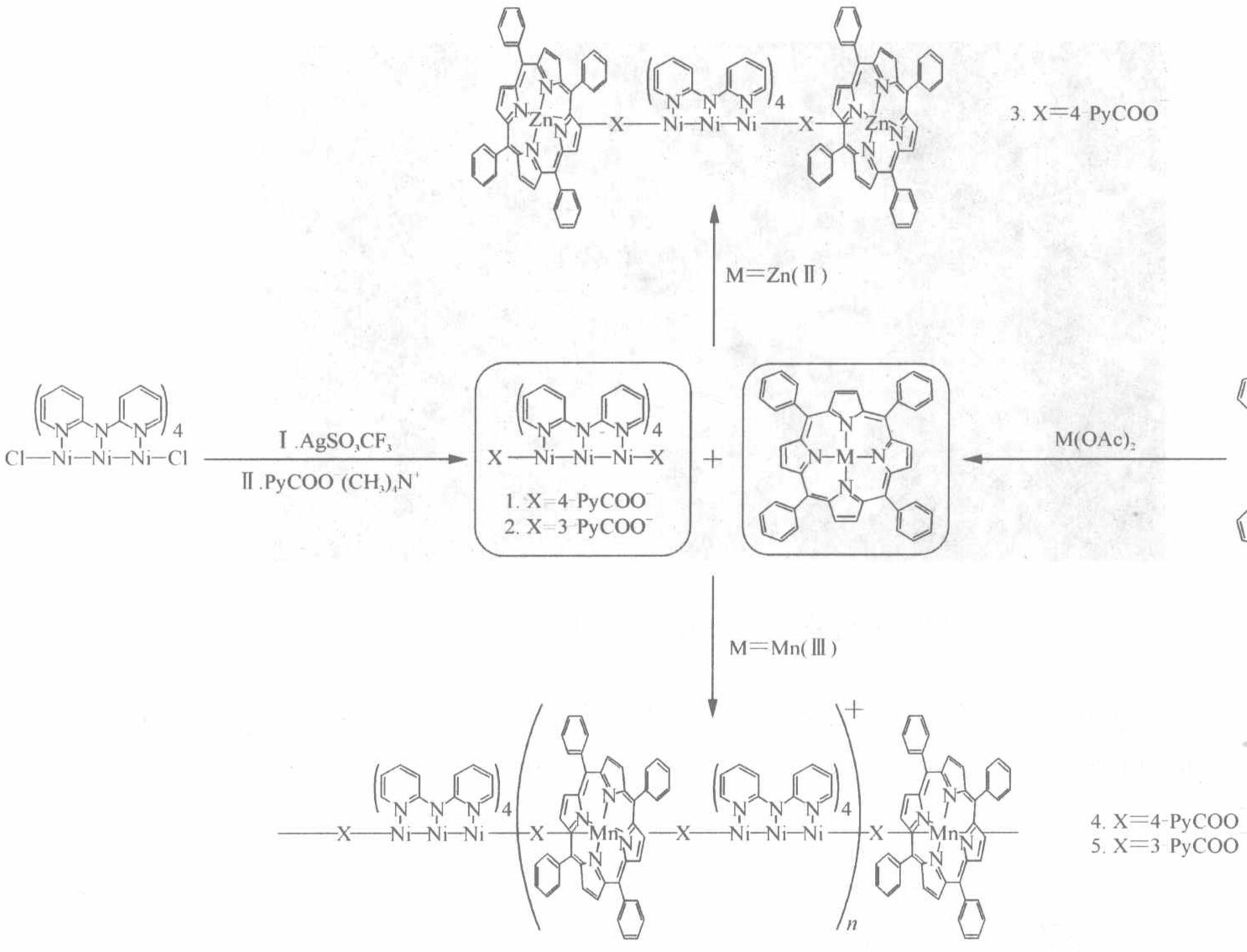


图 9-42　金属卟啉-金属串配合物合成路线图

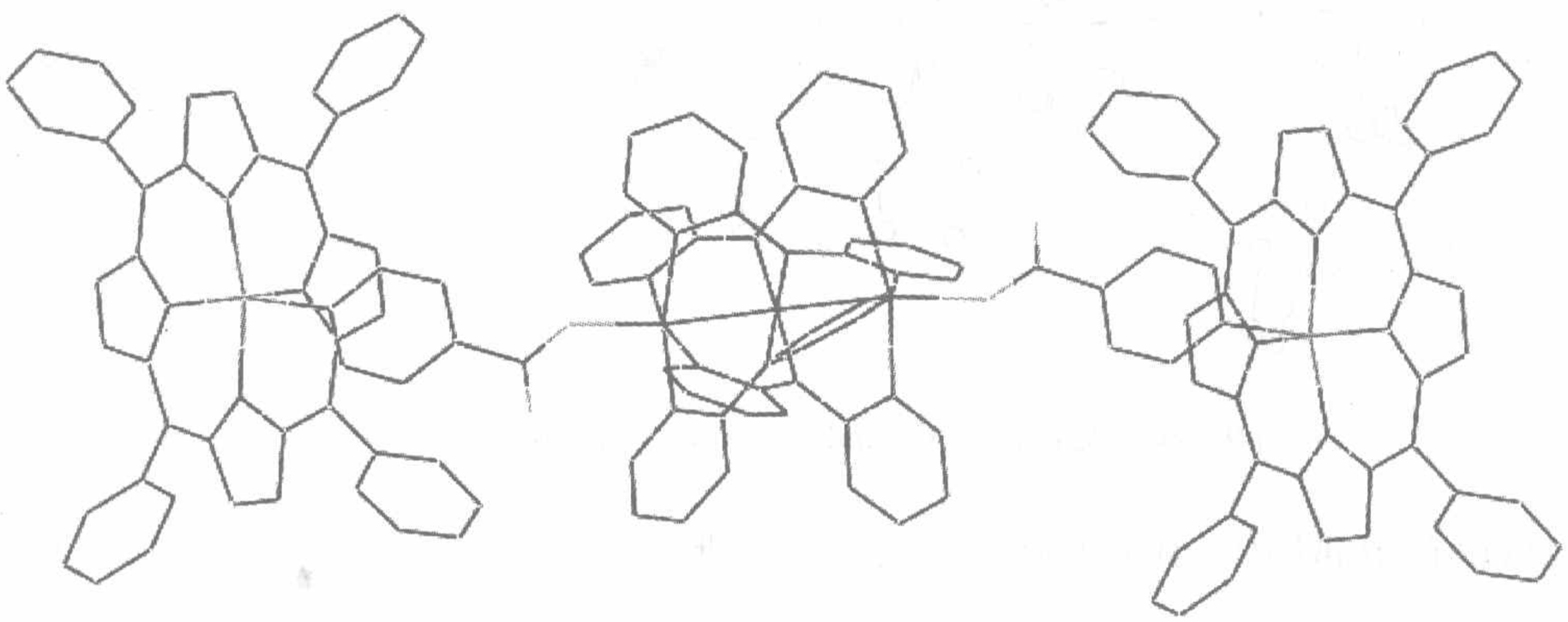


图 9-43　配合物{$[Ni_3(dpa)_4(4-PyCOO)_2][ZnTPP]_2$}的结构

习题

1. 简要说明制备一个分子器件应该满足的条件。
2. 简要举例说明分子开关的类型与特点。
3. 举例说明轮烷与索烃的结构特点以及应用。
4. 如何设计并构造一个配合物分子梭?
5. 简要论述并举例说明分子转子与分子棘齿的工作原理与结构特点。

6. 多吡啶胺金属串分子导线的合成近几年发展迅速，合成的配合物种类繁多，有奇数核、有偶数核，有对称与不对称金属串，有左旋与右旋金属串等，试对多吡啶胺金属串配合物类型进行归纳总结并举例说明。
7. 蛋白质计算机是近几年颇引人关注的研究领域，谈谈对蛋白质计算机的认识。

第 10 章　配合物的化学键理论

10.1　历史的回顾

配位化学是研究配位化合物的制备、性质、结构及应用的一门科学。它是无机化学的重要分支。在历史上，配位化合物又称为络合物，1980 年中国化学会推荐的“无机化学命名原则”把络合物改称为配位化合物，简称配合物。

作为一门学科分支，配位化学的历史并不长。1704 年，柏林的 Diesbach 在偶然情况下发现了普鲁士蓝。1798 年，法国人塔赦特(B. M. Tassaert)合成了第一个氨合物 $CoCl_3 \cdot 6NH_3$，并测定了它的组成。科学界把 1798 年定为对配合物化学了解和研究的开始。1892 年瑞士人维尔纳(A. Werner)发表了著名论文“奉献给无机化合物构造”，提出维尔纳学说以解释配合物的结构，科学界把这一年视为现代配位化学的开端。1931 年美国人鲍林(L. Pauling)提出杂化理论并应用于配位化学，发展为配合物的价键理论。20 世纪 50 年代初，配合物的化学键理论引入了 1929 年物理学家皮塞(H. Bethe)提出的晶体场理论(简写为 CFT)，从而发展为配合物的晶体场理论，在 20 世纪 50 年代末经过改进的晶体场理论发展为配位场理论，简写为 LFT。20 世纪 60 年代后期，分子轨道理论应用于配位化学，形成了配合物的分子轨道理论(简写为 MOT)。虽然配位场理论是晶体场理论的发展，但其实质是配合物的分子轨道理论，所以多数学者将配位场理论和配合物的分子轨道理论不作严格区分，有的以配位场理论进行介绍，有的以配合物的分子轨道理论进行讨论。

由于配合物存在的广泛性以及在工农业生产、医药卫生、环境保护、新型材料制备等方面的重要应用，使配位化学在 20 世纪 40 年代中期形成了一门独立的学科，并成为化学学科中最为活跃的领域之一。配位化学向有机化学的渗透，发展了金属有机化学；配位化学向生物科学的渗透，发展了生物无机化学。配位化学的研究和发展，不仅丰富和发展了化学键理论和物质结构理论，而且大大推动了无机化学、分析化学、有机化学、生物化学、催化动力学、电化学、量子化学等方面的研究和发展。据粗略估计，在目前已知的 1 400 多万种化合物中，大约有 70%是配合物。近年来发表的无机化学论文中，也有 70%左右是与配合物有关的。可见，在现代无机化学中，配位化学占有重要的地位。

10.2　价键理论

10.2.1　价键理论的基本点

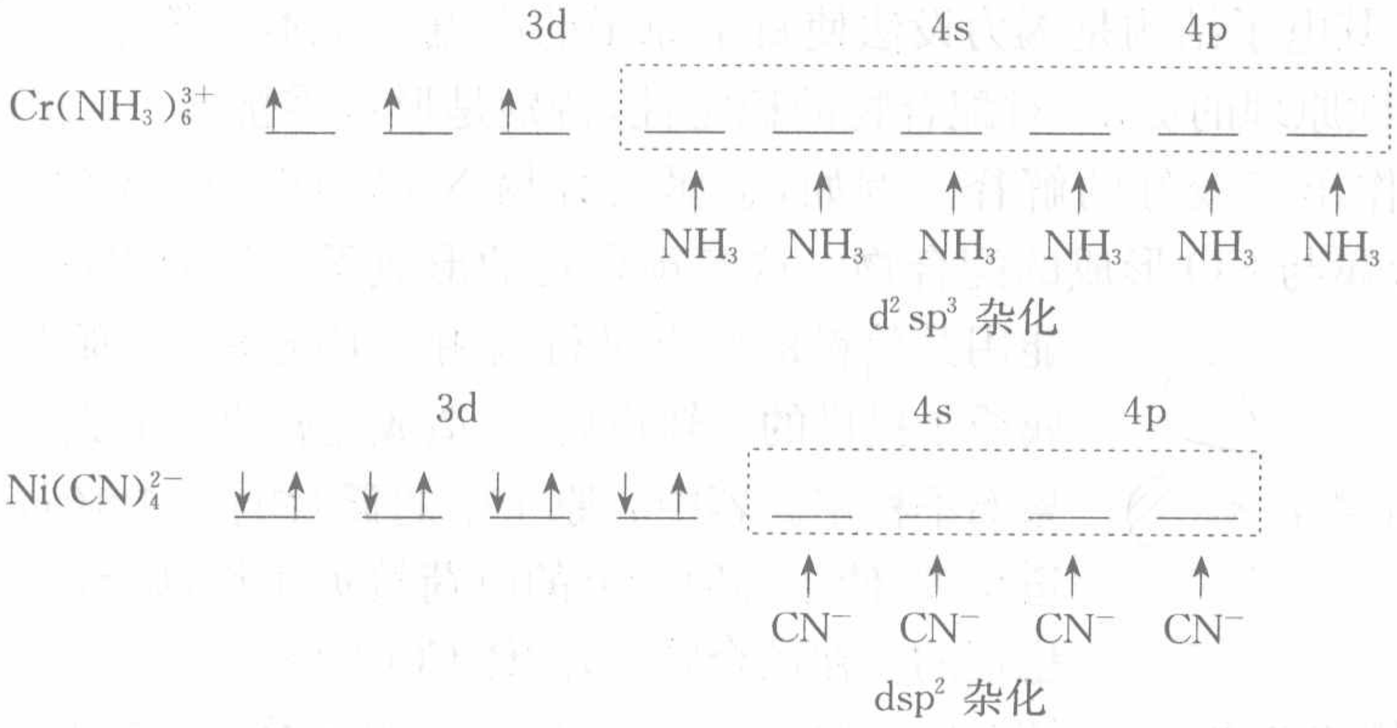
在配合物中，中心离子与配体依靠什么力结合？为什么中心离子只能与一定数目的配体结合？为什么配离子具有一定的空间结构？为什么同一中心离子所形成的配离子有的稳定、有的不稳定？为什么同一中心离子形成的配离子有的为顺磁性、有的却是抗磁性？这些都是配合物研究中需要解决的问题。

价键理论认为，配合物的形成是由配体提供孤对电子进入中心原子的空的价电子轨道而形成配位键（σ 键），配位键在本质上是共价性的。由此可见配位键的形成条件是：中心离子有空的价电子轨道，配体含有一对以上孤对电子（或 π 键电子）。应当指出，这些只是必要条件，还需要满足一些相关的充分条件，才能真正形成稳定的配合物。中心原子所提供的空的价电子轨道都是先进行杂化了的轨道，因而这些轨道具有一定的方向性和饱和性，而且能量相同，其作用是提高成键能力并能形成结构匀称的配合物。由于不同类型的杂化轨道具有不同的空间构型，所以配离子不仅有一定的配位数，而且具有一定的空间构型，见表 10－1。

表 10－1　配位给体的主要杂化轨道的类型及其空间几何构型

配位数	杂化轨道	动用的具体轨道	几何构型	实　　例
2	sp	s，p_x	直线形	$[Ag(NH_3)_2]^+$
3	sp^2	s，p_y，p_z	平面三角形	$[HgI_3]^-$
4	sp^3	s，p_x，p_y，p_z	四面体	$[Zn(NH_3)_4]^{2+}$
	sd^3	s，d_{xy}，d_{xz}，d_{yz}	四面体	MnO_4^-
	dsp^2 或 sp^2d	$d_{x^2-y^2}$，s，p_x，p_y	平面正方形	$[Ni(CN)_4]^{2-}$
5	dsp^3 或 sp^3d	d_{z^2}，s，p_x，p_y，p_z	三角双锥形	$[Fe(CO)_5]$
	dsp^3 或 sp^3d	$d_{x^2-y^2}$，s，p_x，p_y，p_z	四方锥形	$[Ni(CN)_5]^{3-}$
	d^4s	$d_{x^2-y^2}$，d_{xz}，d_{yz}，d_{z^2}，s	四方锥形	$[VO(AcAc)_2]$
6	d^2sp^3 或 sp^3d^2	d_{z^2}，$d_{x^2-y^2}$，s，p_x，p_y，p_z	八面体	$[Co(NH_3)_6]^{3+}$

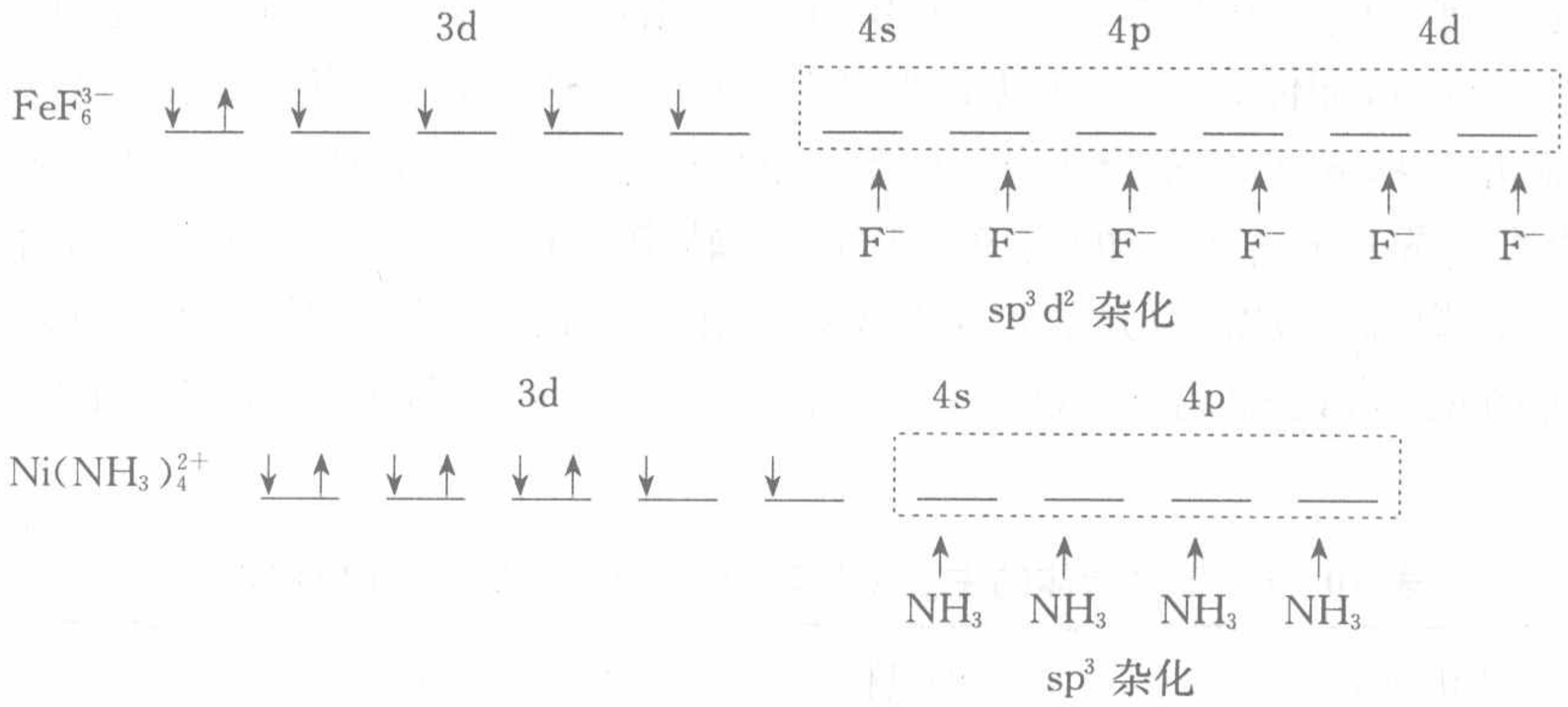
中心离子动用的杂化轨道类型不同，形成的配离子的稳定性和磁性将有差异。在形成配位键时，中心离子所提供的价轨道中有一部分是内层的轨道，即 $(n-1)$d、ns、np，这种配合物称为内轨型配合物。例如，$Cr(NH_3)_6^{3+}$（d^2sp^3 杂化），$Ni(CN)_4^{2-}$（dsp^2 杂化），它们的中心离子价层轨道图分别表示如下



在 $Ni(CN)_4^{2-}$ 中，中心离子的 d 电子在形成配位键的同时，发生了电子的重排并成对。因此，Ni^{2+} 是顺磁性的，而 $Ni(CN)_4^{2-}$ 则是抗磁性的。

在形成配位键时，中心离子所提供的价轨道全部是最外层的轨道，即 ns、np、nd，这种配合物称为外轨型配合物。例如，FeF_6^{3-}（sp^3d^2 杂化）、$Ni(NH_3)_4^{2+}$（sp^3 杂化）。它们的中心

离子价层轨道图可分别表示如下



对于同一中心离子形成的配合物，在内轨型配合物中，由于共用电子对深入内层杂化轨道，所以配位键主要表现为共价键性质，键长较短，配合物较稳定；而在外轨型配合物中，共用电子对处于外层杂化轨道，配位键近于离子键性质，键长较长，配合物不如内轨型配合物稳定。

中心离子利用哪些价层空轨道进行杂化，这与中心离子的价电子层结构有关，也与配体中配位原子的电负性有关。含 1、2、3 个 d 电子的离子总是形成内轨型配合物，因为优先采用能量低的内层轨道进行杂化，如 $Ti^{3+}(3d^1)$、$Cr^{3+}(3d^3)$。含 4、5、6 个 d 电子的离子，既可以形成内轨型也可以形成外轨型，取决于配体的性质。配位原子的电负性较大的配体，如 F^-、H_2O，则形成外轨型；而配位原子的电负性较小的配体，如 CN^-、PR_3、AsR_3，通常形成内轨型；配位原子电负性居中的配体，如 NH_3、Cl^-，则可能形成内轨型也可能形成外轨型，当中心离子电荷数增加时，有利于形成内轨型，如 $Ni(NH_3)_4^{2+}$ 为外轨型，而 $Co(NH_3)_6^{3+}$ 为内轨型。含 7、8、9 个 d 电子的离子，在形成六配位的八面体配合物时，总是外轨型的，而形成四配位的配合物时，可以是外轨型，也可能是内轨型，取决于配体的性质。d^{10} 构型的离子（如 Zn^{2+}、Cd^{2+}、Hg^{2+}），只能形成外轨型配合物。

10.2.2 电中性原理

1948 年，鲍林提出电中性原理，进一步完善了价键理论。该原理指出，在形成一个稳定的分子或配离子时，其电子结构是竭力设法使每个原子的净电荷基本上等于零（即在 −1 到 +1 范围内）。电中性原理的提出，对配合物的稳定性，特别是形成零价或 −1 价的低价态金属配合物的稳定性作出了较好的解释。例如，金属羰合物 $Ni(CO)_4$、$Fe(CO)_5$、$Cr(CO)_6$ 等，它们都是零价金属与 CO 形成的配合物。这些羰合物的形成无法用静电引力来解释，只能用共价键的观点进行说明。但配体提供孤对电子进入金属原子提供的空轨道后，会造成金属原子上大量负电荷的积累而不稳定。若中心原子中的孤对电子能够向配体的空轨道反馈，使中心原子上的电荷接近中性，则该配合物仍然是稳定的。在羰合物中，配体 CO 有空的 π^* 轨道，在空间上能够与中心原子的 d_{xy}、d_{xz}、d_{yz} 相重叠，接受这些轨道的孤对电子，形成反馈 π 键，这种结合情况可用图 10-1 表示。

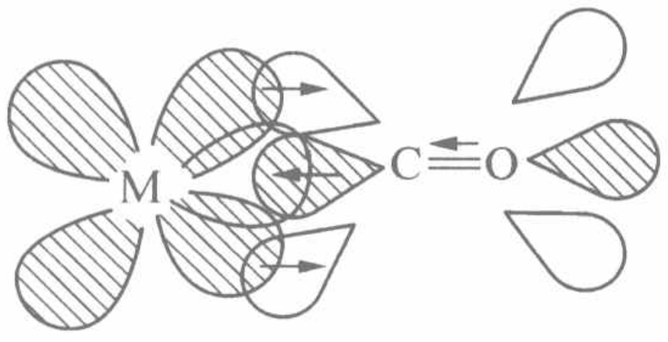


图 10-1 金属羰合物中的键合情况

除了 CO 外，能形成反馈 π 键的配体还有 CN^-、$-NO_2^-$、NO、N_2、PR_3、AsR_3、C_2H_4 等，它们接受 $d\pi$ 电子的空轨道，有的是 π^* 轨道，有的是 $d\pi$ 轨道或 $p\pi$ 轨道。通常是金属离子的电荷越少、d 电子数越多，配位原子的电负性越小且有空的 π 轨道，则越易形成反馈 π 键。

根据电中性原理，当 O^{2-}、OH^-、F^- 等配位时，则能稳定金属的高价态。因为电负性强、吸引电子能力很强的氟、氧等才能与金属结合使其保持高氧化态，不会让电子从这些非金属原子上完全转移而导致金属被还原或非金属被氧化，从而使配合物分解。

10.2.3　对价键理论的评价

价键理论的概念明确、直观，能成功地解释中心离子与配体的结合力，中心离子（或原子）的配位数，配离子的空间构型、相对稳定性及某些配离子磁性的大小等。但价键理论也存在明显的局限性，这表现在如下几方面。一是它只能定性不能定量说明问题，缺乏预见性。二是无法解释 d^9（Cu^{2+}）配合物[如 $Cu(NH_3)_4^{2+}$]的结构与稳定性（按价键理论，该配离子应是 sp^3 杂化形成四面体，可实验测定是 dsp^2 杂化的平面四方形，需要将 1 个 3d 电子激发至 4p 或 5s 轨道，这要很高的能量）。三是无法解释过渡金属离子配合物的特征颜色（吸收光谱）。四是不能预见 d 电子的归并作用（同一配体对不同中心离子 d 电子的重排并成对不相同，无法定量计算进行预测）。五是不能解释第四周期金属离子与同一配体形成的八面体配离子的稳定性随 d 电子数变化时具有如下稳定性顺序

$$d^0 < d^1 < d^2 < d^3 < d^4 > d^5 < d^6 < d^7 < d^8 < d^9 > d^{10}$$

价键理论局限性的根本原因是机械地、孤立地看待配位键的形成过程，忽略了在配位键形成时配体对中心离子的影响。实际上在配合物中，配体对中心离子的 d 电子电子云的分布、d 轨道的能量等都有很大的影响。只有定量地考虑了这些影响，才能较好地解释上述问题。

10.3　晶体场理论

10.3.1　晶体场理论的基本点

晶体场理论将金属离子和配体之间的相互作用完全看作静电的吸引和排斥，即类似于在离子晶体中正负离子间的相互作用，但同时考虑了配体对中心离子 d 轨道的影响，不仅影响电子云的分布，还影响 d 轨道的能量。将这些影响进行定量描述后，成功地对配离子的光学、磁学等性质作出解释，并且能预测配离子的许多性质。晶体场理论的基本内容有以下几点。

1. 中心离子的 d 轨道在配体形成的晶体场影响下发生能级分裂

1）自由金属离子中原来的 d 轨道

作为中心离子的过渡金属离子，d 轨道共有五个，它们的能量相同，但在空间的伸展方向不同，称为简并轨道。

2）在球形对称负静电场影响下的 d 轨道

若将自由金属离子置于一个球形对称负静电场中，由于 d 轨道在各方向上所受到的排斥作用是相同的，因此，d 轨道的能量将升高，$E_0 \longrightarrow E$，但并不发生分裂，如图 10－2 所示。

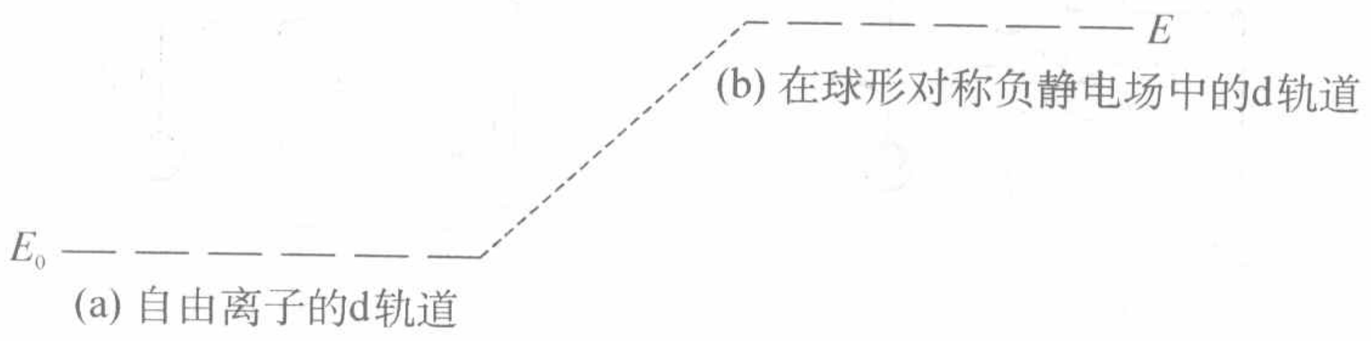


图 10－2　在球形对称负静电场中的 d 轨道

3）在正八面体配离子中配体引起 d 轨道的分裂

在正八面体配离子中配体所形成的配位场并不是球形对称的，六个配体沿 $\pm x$、$\pm y$、$\pm z$ 方向作用于中心离子，相当于将球形对称负静电场的电荷分为六等分置于球面内接的八面体六个顶点上，如图 10－3 所示。

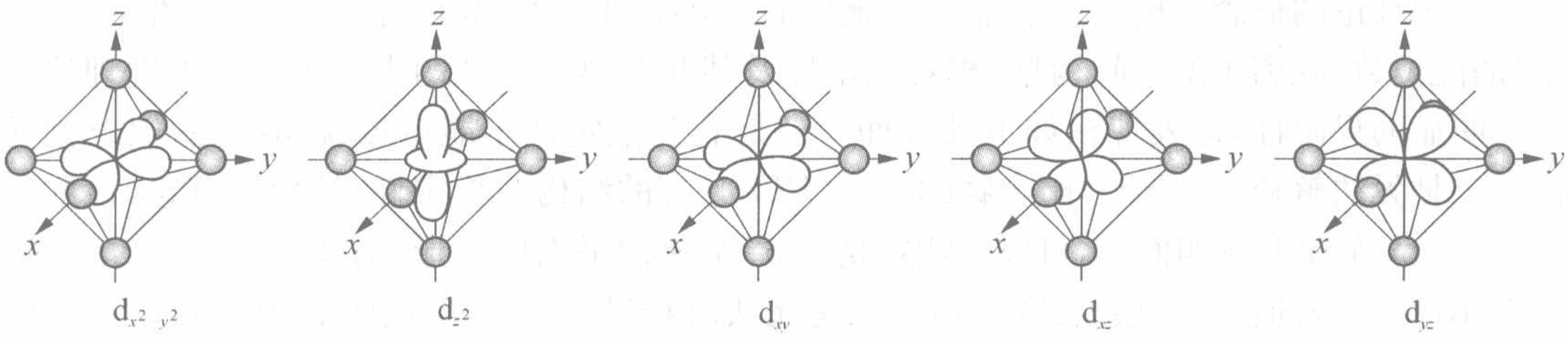


图 10－3　正八面体场中配体与 d 轨道的作用

由于配体与 d_{z^2}、$d_{x^2-y^2}$ 轨道处于迎头作用，距离较近，作用较强烈，因此这两个轨道能量升高较多；而配体与 d_{xy}、d_{xz}、d_{yz} 轨道是从侧面相互作用，距离较远，作用稍小，所以能量升高较少。在八面体场中，五个原来简并的 d 轨道能量将分裂为两组，如图 10－4 所示。

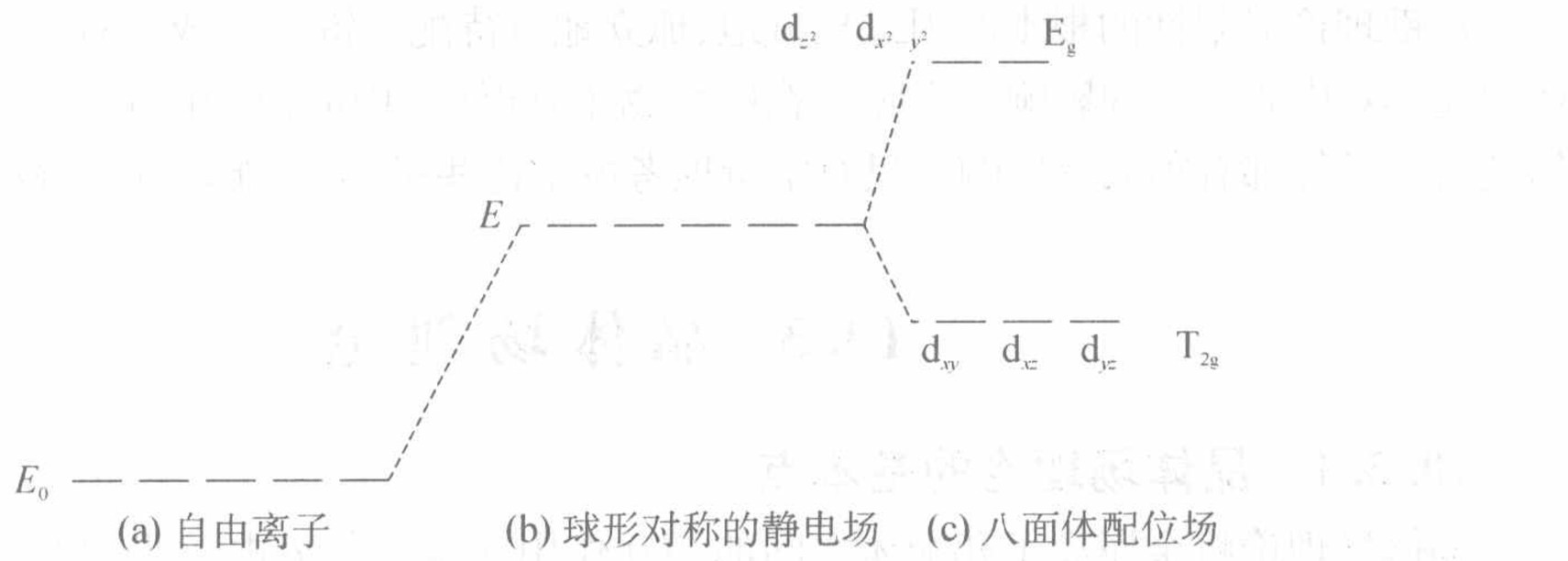


图 10－4　正八面体场中 d 轨道的分裂

图 10－4 中球形对称静电场中 d 轨道的能量 E 相当于在配体场中 d 轨道能量升高后的平均值。图 10－4 中 d_{z^2}、$d_{x^2-y^2}$ 两个轨道以 E_g 表示，d_{xy}、d_{xz}、d_{yz} 三个轨道以 T_{2g} 表示。E_g 和 T_{2g} 是用以表示对称性的群论符号，其中 E 表示二重简并，T 表示三重简并，g 表示有对称中心，2 表示对垂直对称面为反对称。

4）在四面体配离子中配体引起 d 轨道的分裂

假若在一个立方体中心放置中心离子，则四面体配离子的四个配体从立方体相互错开的四个顶角方向接近中心离子，如图 10－5 所示。

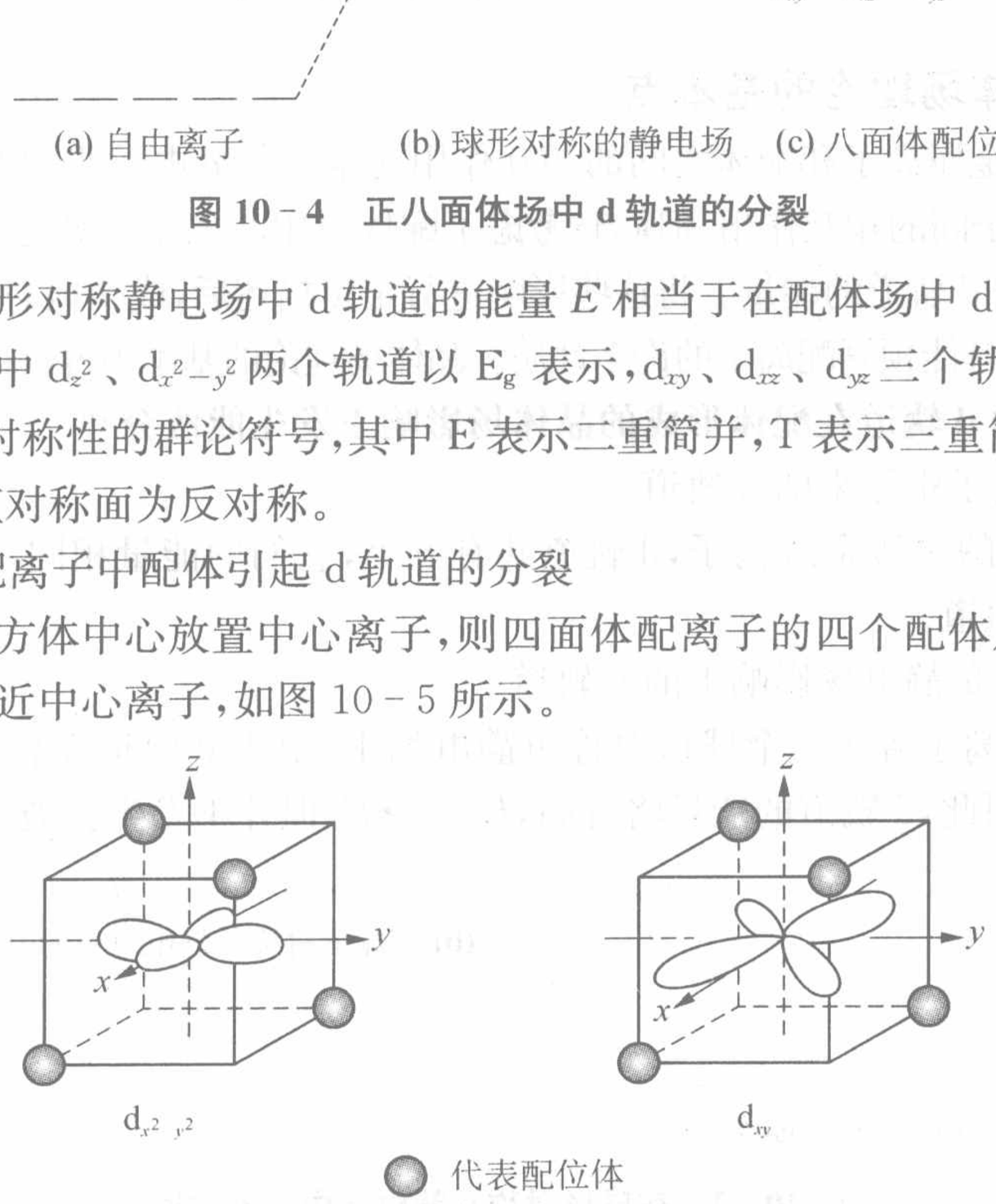
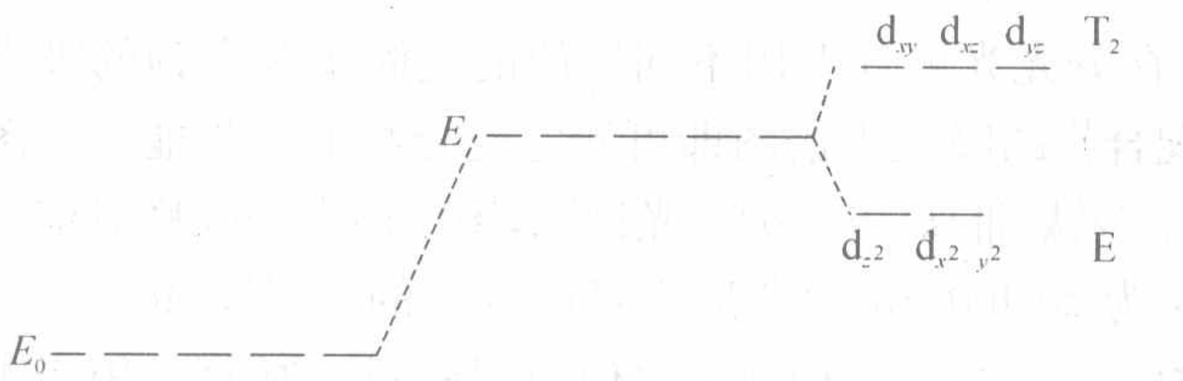


图 10－5　四面体场中配体与 $d_{x^2-y^2}$、d_{xy} 轨道的相互作用

在四面体场中，五个 d 轨道与配体均没有迎头作用，但 d_{xy}、d_{xz}、d_{yz} 轨道的极大值指向立方体棱边的中点，与配体相距稍近（相当于等腰直角三角形的直角边距离），作用较大，能量升高较多一点；而 d_{z^2}、$d_{x^2-y^2}$ 轨道的极大值指向立方体六个面的中心，与配体相距稍远（相当于等腰直角三角形的斜边距离），作用较小，能量升高较少一点。所以，在四面体场中五个 d 轨道也分裂成两组，见图 10－6。

图 10－6 中 d_{z^2}、$d_{x^2-y^2}$ 两个轨道以 E 表示，d_{xy}、d_{xz}、d_{yz} 三个轨道以 T_2 表示。因为四面体无对称中心，所以不再标注符号 g。由于四面体场中，配体与 d 轨道的作用不如八面体中强烈，所以 d 轨道的能量分裂程度也小一点。



(a) 自由离子　　(b) 球形对称的静电场　(c) 四面体配位场

图 10－6　四面体场中 d 轨道的分裂

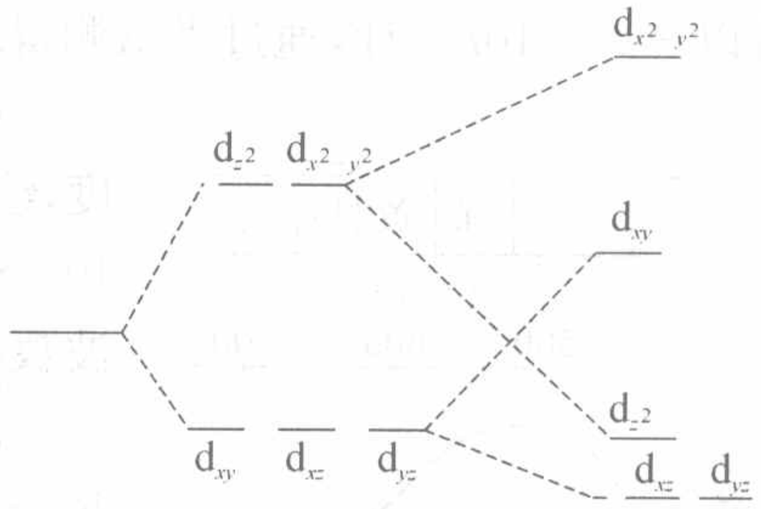


图 10－7　平面四方形场中 d 轨道的分裂

5）在平面四方形配离子中配体引起 d 轨道的分裂

平面四方形配离子中四个配体沿 $\pm x$ 和 $\pm y$ 轴方向作用于中心离子，$d_{x^2-y^2}$ 处于迎头作用的情况，所以受配体的负电荷排斥作用最强，能量升高最多；其次是 d_{xy} 轨道，而 d_{z^2}、d_{xz}、d_{yz} 轨道因离配体较远，它们的能量升高较少，并低于五个 d 轨道能量升高后的平均值。五个 d 轨道能量分裂为四组，如图 10－7 所示。

2. 晶体场分裂能

由于配体电场的影响，使中心离子 d 轨道能级发生分裂的作用，称为配位场效应。d 轨道在不同构型的配合物中分裂的形式不同，分裂后各轨道能量的高低差值也不同；对相同构型的配合物，由于中心离子、配体的不同，分裂形式虽然相同，但各轨道能量高低差值却不一样。

d 轨道能量分裂后，最高能量 d 轨道与最低能量 d 轨道之间的能量差叫做晶体场分裂能（也称为晶体场分离能，以符号 Δ 表示）。晶体场分裂能在数值上相当于一个电子从最低能量 d 轨道跃迁至最高能量 d 轨道时所需吸收的能量。

影响晶体场分裂能数值大小的因素有几个方面。首先是中心离子的影响，中心离子的电荷越多，与配体的静电作用越大，分裂能也越大；中心离子的半径越大，则 d 轨道比较扩展，受配体的作用较大，则分裂能也较大；中心离子所属过渡系也有很大关系，配体相同时，同族元素从上至下分裂能按如下情况递增（因为后者的 d 轨道比较扩展）

$$\text{第四周期} \xrightarrow{\text{增加 40\%～50\%}} \text{第五周期} \xrightarrow{\text{增加 20\%～25\%}} \text{第六周期}$$

其次是配体的影响，同一中心离子配体场强越强，则分裂能越大。在六配位的八面体配合物中，当 M^{n+} 相同时，可测得如下光谱化学序列，序列中以 H_2O 的场强为 1.00，给出了部分配体场强的相对值

$$I^- < Br^-\ (0.76) < Cl^-\ (0.80) < -SCN^- < F^-\ (0.90) \sim \text{尿素}(0.91) < OH^- \approx -ONO^-$$

（亚硝酸根）$<C_2O_4^{2-}(0.98)<H_2O(1.00)<-NCS^-(1.02)<EDTA^{4-}<$ Py（吡啶，1.25）$\sim NH_3(1.25)<$ en（乙二胺，1.28）$<SO_3^{2-}<$ bpy（联吡啶，1.33）$<$ phen（1,10-邻二氮菲）$<-NO_2^-$（硝基）$<CN^-(1.5\sim3.0)$

在上述序列中，通常从 NH_3 开始算作强场。粗略地说，若按配位原子对分裂能的影响看有如下顺序：卤素<氧<氮<碳。

再次是配离子的几何构型对分裂能也有很大的影响。对于相同的中心离子、相同的配体，形成不同空间几何构型的配离子时，分裂能有如下顺序

$$\Delta s(\text{平面四方形})>\Delta o(\text{八面体形})>\Delta t(\text{四面体形})$$

若以 $\Delta o=10Dq$ 计，通过光谱测得 $\Delta t=4/9$，$\Delta t=4.45Dq$，$\Delta s=17.42Dq$。

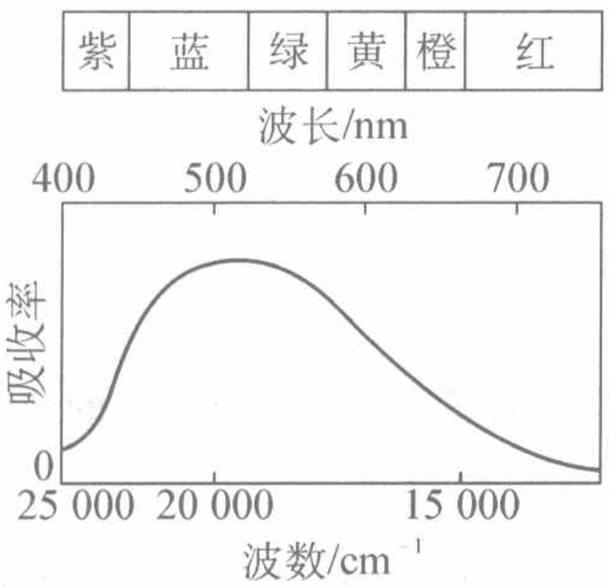


图 10-8 $Ti(H_2O)_6^{3+}$ 水溶液的吸收光谱图

通过在分光光度计上用不同波段的光测定配合物的吸光度，绘出配合物的吸收光谱图即可测定配合物的分裂能。如图 10-8 是水合钛（Ⅲ）离子的吸收光谱图，图中最大吸收峰对应的波数（图上为 20 400 cm^{-1}）即是 $Ti(H_2O)_6^{3+}$ 的分裂能 Δo。

波数（$\tilde{\nu}/cm^{-1}$）是一种能量单位，它是波长的倒数（相当于每 cm 中有多少个波长），所以一定波数相应于一定波长的光，相当于具有这一波长光的能量。波数可与其他能量单位换算：$1\ cm^{-1}=1.239\ 77\times10^{-4}\ eV=1.986\ 236\times10^{-23}\ J=11.963\ 1\times10^{-3}\ kJ\cdot mol^{-1}$。由于 $1\ cm=10^8$ Å，所以 $\frac{1}{\tilde{\nu}}\times10^8=\lambda$（Å）。$Ti(H_2O)_6^{3+}$ 的最大吸收峰为 20 400 cm^{-1}，即对应于 4 902Å的蓝色光。

3. 能量分裂后各 d 轨道相对能值的计算

定性解释配合物的性质，可以不必计算分裂能的绝对值，只需要计算不同情况下分裂能的相对值及各 d 轨道的相对能值，进行比较即可。

1）在八面体场中各 d 轨道的相对能值

欲计算各 d 轨道的相对能值高低，应先确定一个相对的起点。令 $E=0$（即以能量分裂后 d 轨道的平均能值为 0，相当于 d 轨道在球形对称负静电场中能量均匀升高后的能量值）；规定 $\Delta o=EE_g-ET_{2g}=10Dq$。由于 Δo 在数值上相当于一个电子从最低能量 d 轨道跃迁至最高能量 d 轨道时所需吸收的能量，则 $4EE_g+6ET_{2g}=0Dq$（即当 d 轨道充满电子时，相对于平均能量而言，升高能量的总值将等于降低能量的总值）。

解如下联立方程

$$\begin{cases}EE_g-ET_{2g}=10Dq\\4EE_g+6ET_{2g}=0Dq\end{cases}$$

得

$$EE_g=+6Dq$$
$$ET_{2g}=-4Dq$$

2）在四面体场中各 d 轨道的相对能值

同理，计算四面体场中各 d 轨道的相对能值可解如下联立方程

$$\begin{cases}ET_2-EE=4.45Dq\\6ET_2+4EE=0Dq\end{cases}$$

得

$$E\mathrm{T}_2 = +1.78Dq$$
$$E\mathrm{E} = -2.67Dq$$

3）在平面四方形场中各 d 轨道的相对能值

由光谱测得 $\Delta\mathrm{s} = 17.42\,Dq$，通过计算可得

$$E\mathrm{d}_{x^2-y^2} = +12.28Dq$$
$$E\mathrm{d}_{xy} = +2.28Dq$$
$$E\mathrm{d}_{z^2} = -4.28Dq$$
$$E\mathrm{d}_{xz}、\mathrm{d}_{yz} = -5.14Dq$$

图 10－9 把上述计算结果进行了综合比较。但要注意，严格地说这些能级图仅适用于一个 d 电子的情况，对于多于一个 d 电子的体系，由于电子之间的相互作用而变得复杂得多。还应指出的是，分裂能虽然仅占组成配合物的总结合能的很小一部分（约 5%～10%），但它对配合物的相对稳定性却起着至关紧要的作用。

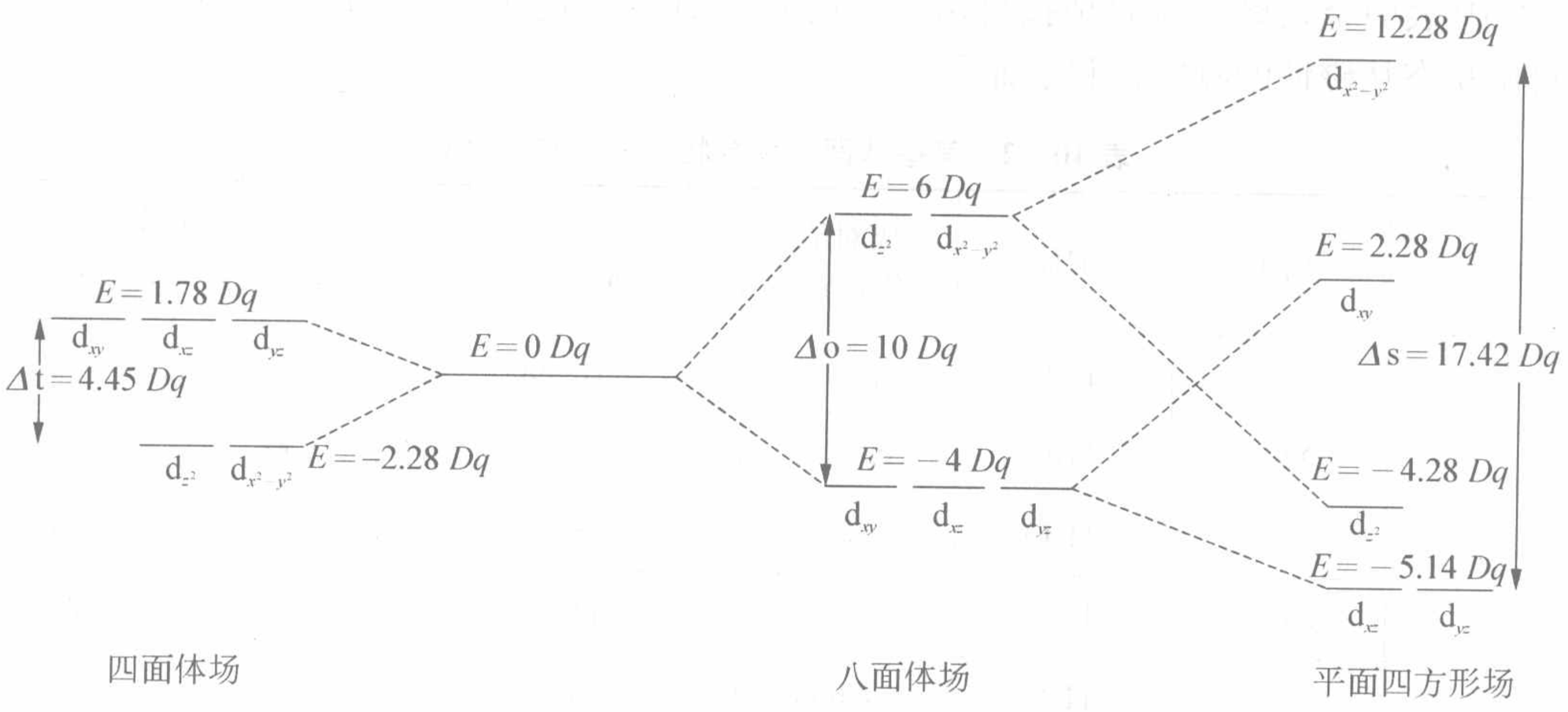


图 10－9　不同配位场中分裂能的相对大小

4. 在分裂的 d 轨道中 d 电子的分布

没有配体存在时，五个 d 轨道是简并轨道，d 电子的分布按洪特规则，即 d 电子尽可能分占不同的轨道并且自旋平行。但在配体存在时，由于 d 轨道发生分裂，能量有高有低，d 电子的分布情况将有所不同。分布的原则仍遵守能量最低原理、泡利不相容原理、洪特规则。例如，自由的 Fe^{3+} 的 d 电子分布为

$$Fe^{3+} \quad 3d^5 \quad \uparrow\ \uparrow\ \uparrow\ \uparrow\ \uparrow$$

而 $Fe(H_2O)_6^{3+}$ 和 $Fe(CN)_6^{3-}$ 的 d 电子分布情况则不同

$$Fe(H_2O)_6^{3+}: \quad \uparrow\ \uparrow \ E_g \qquad \uparrow\ \uparrow\ \uparrow \ T_{2g}$$

$$Fe(CN)_6^{3-}: \quad —\ — \ E_g \qquad \downarrow\ \uparrow\ \downarrow\ \uparrow\ \downarrow \ T_{2g}$$

在分裂的 d 轨道中 d 电子的分布常用 d 电子分布式表示，如上述 $Fe(H_2O)_6^{3+}$ 和 $Fe(CN)_6^{3-}$ 的 d 电子分布可分别写成 $T_{2g}^3E_g^2$ 和 $T_{2g}^5E_g^0$。

在配合物中，中心离子的 d 电子在分裂的 d 轨道中分布时，尽量分占最多的轨道因而具有最多自旋平行的成单电子，这种分布方式称为高自旋型分布，而采取高自旋型分布的配合物称为高自旋型配合物，如 $Fe(H_2O)_6^{3+}$。

在配合物中，中心离子的 d 电子在分裂的 d 轨道中分布时，尽量先进入低能量轨道且自旋成对，使成单电子数最少，这种分布方式称为低自旋型分布，而采取低自旋型分布的配合物称为低自旋型配合物，如 $Fe(CN)_6^{3-}$。

配合物采取哪种 d 电子分布方式取决于分裂能Δ与电子成对能 P 的相对大小。电子成对能是当一个轨道中已有一个电子时，再增加一个电子所需克服电子间斥力的能量，简称成对能。

当 $P > \Delta$（即弱场）时，采取高自旋型分布（简写为 HS）。

当 $P < \Delta$（即强场）时，采取低自旋型分布（简写为 LS）。

气态自由离子的 P 值可以由理论加以计算，在配离子中，由于配体的影响，其 P 值通常将降低 10%～30%。某些 $d^4 \sim d^7$ 组态金属离子在水溶液中的分裂能和成对能值列于表 10－2中（表中金属离子的 P 值按自由离子的 80%计算），这些离子所形成的八面体配合物的自旋状态从磁性的测定得到了证实。

表 10－2　某些八面体配合物的 P 值和Δo 值

组态	离子	配体	成对能 P/cm^{-1}	分裂能 $\Delta o/cm^{-1}$	自旋状态	
					理论推测	磁性测定
d^4	Cr^{2+}	H_2O	23 500	13 900	高	高
	Mn^{3+}	H_2O	28 000	21 000	高	高
d^5	Mn^{2+}	H_2O	25 500	8 500	高	高
	Fe^{3+}	H_2O	30 000	14 300	高	高
d^6	Fe^{2+}	H_2O	17 600	10 400	高	高
		CN^-	17 600	32 800	低	低
	Co^{3+}	F^-	21 000	13 000	高	高
		NH_3	21 000	22 900	低	低
d^7	Co^{2+}	H_2O	22 500	9 300	高	高

由于高自旋态的成单电子多、磁矩大，而低自旋态成单电子少、磁矩小，所以对比相对稳定性时，高自旋态相当于外轨型配合物，稳定性较差；低自旋态相当于内轨型配合物，稳定性较好。但这两者还是有区别的，两者所比较的依据不相同。高低自旋态比较的是稳定化能，内外轨型则是比较内外层轨道的能量差异。

表 10－3 列出了八面体配离子中中心离子的 d 电子分布情况。从表中可以看到，在 $d^1 \sim d^3$ 和 $d^8 \sim d^{10}$ 组态的配离子中，无论场的强弱，d 电子分布方式相同，成单电子数相同，因此它们的磁性变化不大，无高自旋和低自旋之分。在 $d^4 \sim d^7$ 的配离子中，d 电子分布因场强而不同，成单电子数亦不同，当场强使分裂能超过成对能时，d 电子分布取低自旋态；当场强使分裂能小于成对能时，d 电子分布取高自旋态。

表 10-3　八面体配合物中中心离子的 d 电子分布

d 电子数	弱场(HS)电子分布		成单电子数	强场(LS)电子分布		成单电子数
	T_{2g}	E_g		T_{2g}	E_g	
1	↓		1	↓		1
2	↓ ↓		2	↓ ↓		2
3	↓ ↓ ↓		3	↓ ↓ ↓		3
4	↓ ↓ ↓	↓	4	↓ ↑ ↓ ↓		2
5	↓ ↓ ↓	↓ ↓	5	↓ ↑ ↓ ↑ ↓		1
6	↓ ↑ ↓ ↓	↓ ↓	4	↓ ↑ ↓ ↑ ↓ ↑		0
7	↓ ↑ ↓ ↑ ↓	↓ ↓	3	↓ ↑ ↓ ↑ ↓ ↑	↓	1
8	↓ ↑ ↓ ↑ ↓ ↑	↓ ↓	2	↓ ↑ ↓ ↑ ↓ ↑	↓ ↓	2
9	↓ ↑ ↓ ↑ ↓ ↑	↓ ↑ ↓	1	↓ ↑ ↓ ↑ ↓ ↑	↓ ↑ ↓	1
10	↓ ↑ ↓ ↑ ↓ ↑	↓ ↑ ↓ ↑	0	↓ ↑ ↓ ↑ ↓ ↑	↓ ↑ ↓ ↑	0

在四面体配合物中，由于分裂能小，只有八面体场分裂能的$\frac{4}{9}$，这样小的分裂能值通常不会超过成对能 P，因此四面体配合物中 d 电子分布通常都取高自旋态。

5. 晶体场稳定化能(*CFSE*)

由于配体静电场的作用，使中心离子 d 轨道发生能级分裂，d 电子在分裂的 d 轨道中将重新分布，而 d 轨道在分裂前后总能量保持不变。因此只有在 d 电子全满、全空或高自旋半满情况下，才出现配离子总能量不变的情况；在其他电子填充情况下，由于电子总是优先进入低能级的轨道，从而使能量总降低值多于总升高值，配离子的总能量在 d 电子重新分布后有所下降。这部分下降的能量将给配离子带来额外的稳定性，在其他条件相同时，这部分下降的能量则成为决定配合物相对稳定性的决定因素。

在配体场中，中心离子的 d 电子因进入分裂的 d 轨道而比在未分裂的 d 轨道中的总能量降低值称为晶体场稳定化能，以 *CFSE* 表示。*CFSE* 越大，则配合物越稳定。

下面以八面体配合物为例，讨论 *CFSE* 如何计算。*CFSE* 是 d 电子进入分裂的 d 轨道后，能量总降低值与能量总升高值的代数和，所以有下述计算式

$CFSE = n_1 ET_{2g} + n_2 EE_g$（$n_1$、$n_2$ 分别是在 T_{2g}和 E_g 轨道上填充的电子数）

例如，$Fe(H_2O)_6^{2+}$ 是高自旋排布 $T_{2g}^4E_g^2$，则

$$CFSE = 4\times(-4Dq)+2\times(+6Dq) = -4Dq(\text{或}-0.4\quad \Delta o)$$

$Fe(CN)_6^{4-}$ 是低自旋排布 $T_{2g}^6E_g^0$，则

$$CFSE = 6\times(-4Dq)+0\times(+6Dq) = -24Dq(\text{或}-2.4\quad \Delta o)$$

但是，在 $Fe(CN)_6^{4-}$ 中，d 电子在分裂的 d 轨道中排布时有 3 对成对电子，比在未分裂的 d 轨道中排布时多了两对电子，因此需要扣除两个电子成对能，实际上 $CFSE = -24Dq + 2P$。

对于其他构型的配合物，根据在分裂的 d 轨道中相对能值和电子填充情况，可参照上述计算方法分别计算 *CFSE*。表 10-4 列出了几种常见配位场的弱场与强场中的晶体场稳定

化能。

表 10-4　过渡金属配离子的稳定化能(*CFSE*)

d^n	弱场 *CFSE*/*Dq*			强场 *CFSE*/*Dq*		
	八面体	四面体	正方形	八面体	四面体	正方形
d^0	0	0	0	0	0	0
d^1	−4	−2.67	−5.14	−4	−2.67	−5.14
d^2	−8	−5.34	−10.28	−8	−5.34	−10.28
d^3	−12	−3.56	−14.56	−12	−8.01	−14.56
d^4	−6	−1.78	−12.28	−16	−10.68	−19.70
d^5	0	0	0	−20	−8.90	−24.84
d^6	−4	−2.67	−5.14	−24	−6.12	−29.12
d^7	−8	−5.34	−10.28	−18	−5.34	−26.84
d^8	−12	−3.56	−14.56	−12	−3.56	−24.56
d^9	−6	−1.78	−12.28	−6	−1.78	−12.28
d^{10}	0	0	0	0	0	0

说明：表中计算的稳定化能均未扣除成对能(P)，且是以八面体的Δo为基准计算而得的相对值。

决定 *CFSE* 数值大小的因素有如下几个方面。

1）配合物的空间构型

从表 10-4 可知，无论在弱场或强场中，稳定化能的大小有如下顺序：正方形＞八面体＞四面体。在弱场中，正方形与八面体 *CFSE* 的差值，以 d^4、d^9 构型离子为最大；在强场中，则以 d^8 构型离子的差值为最大。

2）中心离子的电荷数

中心离子的电荷数越高，*CFSE* 越大。因为中心离子的电荷数越高，d 轨道的分裂能越大，则每一 Dq 的实际值也越大。例如，$Fe(H_2O)_6^{2+}$ 的 $\Delta o = 10Dq = 10\ 400\ cm^{-1}$，而 $Fe(H_2O)_6^{3+}$ 的$\Delta o = 10Dq = 14\ 300\ cm^{-1}$。

3）配体场强弱

配体的场强越强，使 d 轨道的分裂能越大，则 *CFSE* 越大。例如，$Fe(H_2O)_6^{3+}$ 的$\Delta o = 10Dq = 14\ 300\ cm^{-1}$，而 $Fe(CN)_6^{3-}$ 的$\Delta o = 10Dq = 32\ 800\ cm^{-1}$。

4）中心离子的电子构型

对于表 10-4 中所列几何构型，在弱场中，d^0、d^5、d^{10}型离子的 *CFSE* 均为零。而 d^1 与 d^6、d^2 与 d^7、d^3 与 d^8、d^4 与 d^9 等相差 5 个 d 电子的各对的 *CFSE* 值分别相等。这是因为在弱场中，无论何种几何形态的场，多出的 5 个电子能量降低部分恰与能量升高相抵消，所以对 *CFSE* 没有贡献。随 d 电子数的递变，*CFSE* 的次序为

$$d^0 < d^1 < d^2 < d^3 > d^4 > d^5 < d^6 < d^7 < d^8 > d^9 > d^{10}$$

有两个峰值，八面体场和正方形场在 d^3、d^8，四面体场在 d^2、d^7。在强场中，则是 d^0、d^{10}型离子的 *CFSE* 为零。随 d 电子数的递变，八面体场 *CFSE* 的次序为

$$d^0 < d^1 < d^2 < d^3 < d^4 < d^5 < d^6 > d^7 > d^8 > d^9 > d^{10}$$

只有一个峰值，在 d^6。

6. 八面体构型的畸变和姜-泰勒(Jahn - Teller)效应

八面体构型的配离子虽然很多，但是即使在其中的配体只有一种时，有许多配离子仍然不是正八面体，而是发生一定的畸变，成为拉长或压缩的八面体，如图 10 - 10 所示。

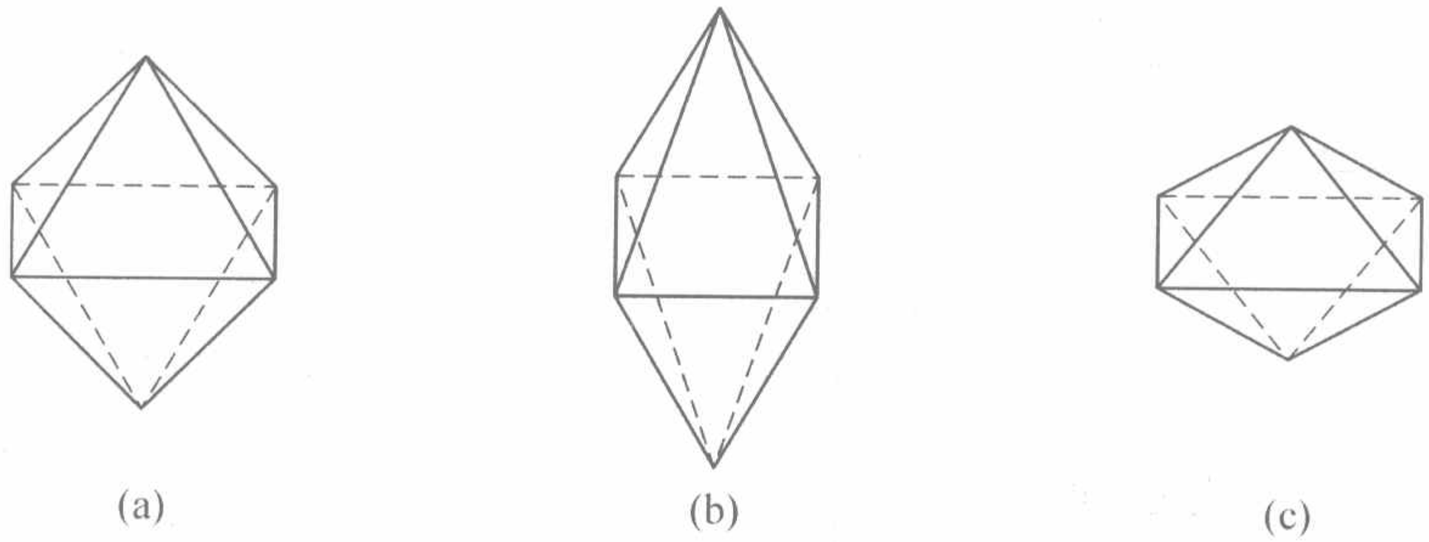


图 10 - 10　正八面体(a)、拉长八面体(b)和压缩八面体(c)

1937 年，姜(H. A. Jahn)和泰勒(E. Teller)共同研究，提出了姜-泰勒(Jahn - Teller)效应来解释这一现象。

姜-泰勒效应指出：在 d 电子分布不对称的非线型分子体系中，如果基态时有几个简并态，则分子构型必然会发生某种畸变以降低简并度而稳定其中某一状态。简言之：由于中心离子 d 电子的不对称分布所引起的配位多面体结构的变形现象叫姜-泰勒效应。

例如，六配位的配离子$[Cu(NH_3)_6]^{2+}$(在液氨中才能制得该配离子的配合物，在氨水中只能制得平面四方形的$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$)经实验测定是拉长了的八面体(即四方双锥体)。为什么会是这样？可以从 d 电子分布不对称性进行分析。Cu^{2+} 是 $3d^9$ 构型，d 电子分布不对称，有如下两种简并态

$(T_{2g})^6(d_{x^2-y^2})^2(d_{z^2})^1$

$d_{x^2-y^2}$(↓↑)　d_{z^2}(↓)

d_{xy}(↓↑)　d_{xz}(↓↑)　d_{yz}(↓↑)

(a)

$(T_{2g})^6(d_{x^2-y^2})^1(d_{z^2})^2$

$d_{x^2-y^2}$(↓)　d_{z^2}(↓↑)

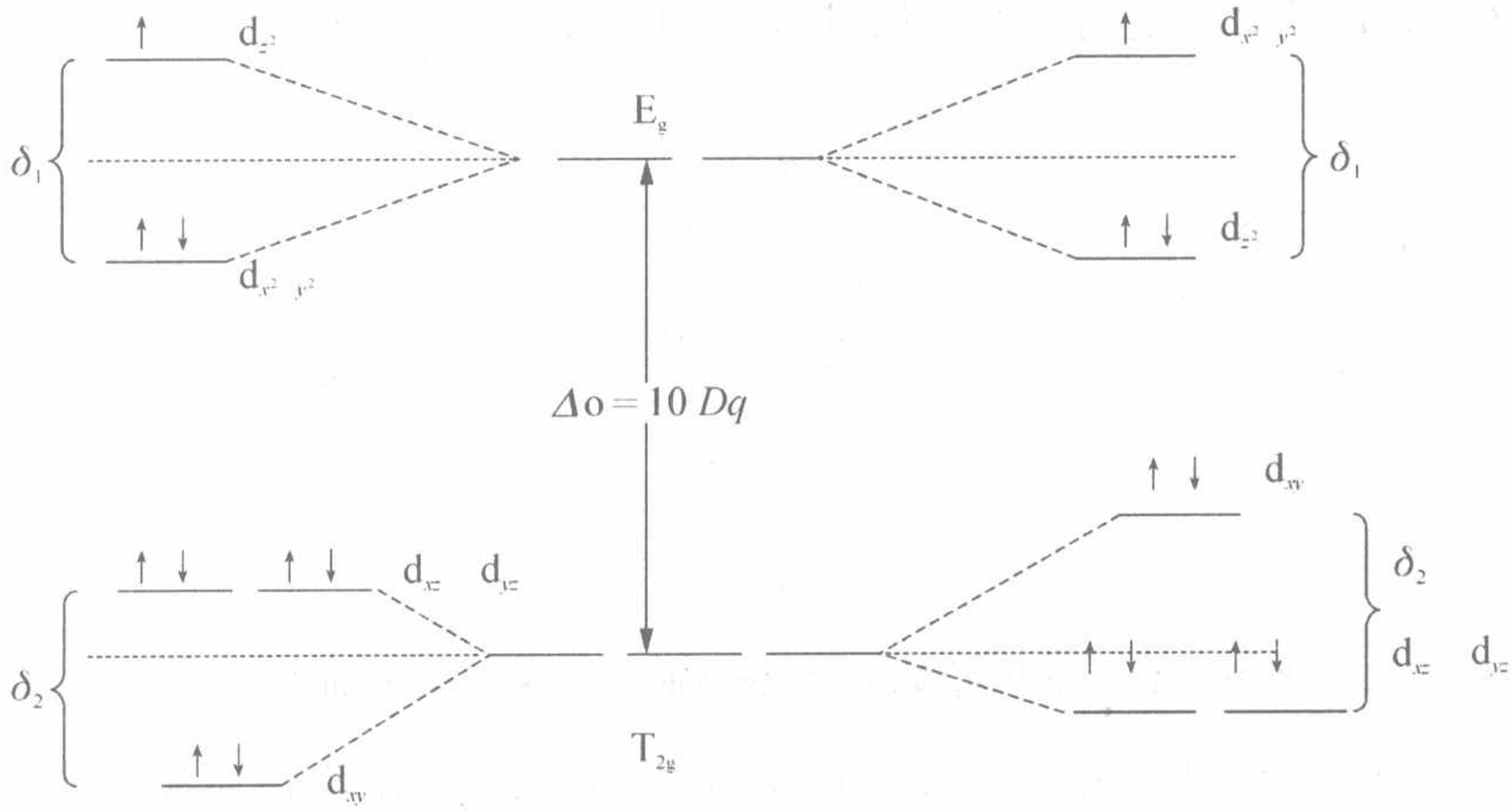
d_{xy}(↓↑)　d_{xz}(↓↑)　d_{yz}(↓↑)

(b)

若采用(a)式时，则在 d_{z^2} 轨道上缺少一个电子，因此在 z 轴上 d 电子对中心离子核电荷的屏蔽效应比对 xy 平面上的小，中心离子对 z 轴方向上的两个配体的吸引力就大于对 xy 平面上四个配体的吸引力，从而使 z 轴方向的两个键缩短，xy 平面上的四个键伸长，因而畸变为压缩八面体。也可以理解为 z 轴上少一个电子，则 z 轴上电子对配体的排斥作用较小，则 z 轴上两个配体可更靠近中心离子，而 xy 轴上四个配体则较远离中心离子。

若采用(b)式时，则在 $d_{x^2-y^2}$ 轨道上缺少一个电子，因此在 xy 平面上 d 电子对中心离子核电荷的屏蔽效应比对 z 轴上的小，中心离子对 xy 平面上的四个配体的吸引力就大于对 z 轴上两个配体的吸引力，从而使 xy 平面上的四个键缩短，z 轴方向上的两个键伸长，因而畸变为拉长八面体。也可以理解为 xy 轴上少一个电子，则 xy 轴上电子对配体的排斥作用较小，则 xy 平面上四个配体可更靠近中心离子，而 z 轴上两个配体则较远离中心离子。

八面体构型发生畸变后，配体对中心离子 d 轨道的作用再次产生差异，原来简并的 E_g 轨道和 T_{2g} 轨道进一步发生分裂，且 E_g 轨道的分裂能 δ_1 要比 T_{2g} 轨道的分裂能 δ_2 大，但两者皆比 Δo 小得多。图 10－11 表示了 d^9 构型的 Cu^{2+} 在八面体场中 E_g 轨道和 T_{2g} 轨道的姜-泰勒效应分裂。



(a) 压缩八面体　　(b) 拉长八面体

图 10－11　Cu^{2+} 在八面体场中 E_g 轨道和 T_{2g} 轨道的姜-泰勒效应分裂

在压缩八面体中，由于配体在 z 轴方向上更接近中心离子，所以 d_{z^2} 轨道能量将升高，d_{xz}、d_{yz} 轨道能量也有升高；在拉长八面体中，由于配体在 x、y 轴方向上更接近中心离子，所以 $d_{x^2-y^2}$ 轨道能量将升高，d_{xy} 轨道能量也有升高。可见，在这两种畸变的八面体中，d 轨道的进一步分裂情况有所不同。

一般情况下，姜-泰勒效应引起的分裂能只占晶体场分裂能的 10%～20%。例如，$\delta_1 = 1\,000 \sim 4\,000\ cm^{-1}$，$\delta_2 = 10 \sim 100\ cm^{-1}$，而 $\Delta o = 10\,000 \sim 20\,000\ cm^{-1}$。

当电子填充进入因姜-泰勒效应而分裂的 d 轨道中时，因总是优先进入低能轨道，由此引起的总能量进一步降低值称为姜-泰勒稳定化能。对于 d^9 构型的 Cu^{2+}，姜-泰勒稳定化能可按如下计算：因为 T_{2g} 轨道电子全充满，所以能量升高值与降低值相抵消；而 E_g 轨道中最高能级轨道只有一个电子，则总的能量降低值为 $2\times\left(-\frac{1}{2}\delta_1\right)+1\times\frac{1}{2}\delta_1=-\frac{1}{2}\delta_1$。

八面体畸变后最终构型如何？对于 d^9 构型，从理论上看采取两种畸变方式获得的姜-泰勒稳定化能相同，因而无法判断究竟畸变为何种构型。实验测定是采取拉长八面体型。因为在无其他能量因素影响下，从总键能看，形成两个长键、四个短键比形成四个长键、两个短键较为有利，所以多数情况下是畸变为拉长八面体。

可能发生八面体畸变的 d 电子组态有 d^1、d^2、d^4（高、低自旋）、d^5（低自旋）、d^1（高自旋）、d^7（高、低自旋）、d^9。由于 E_g 轨道的分裂能 δ_1 要比 T_{2g} 轨道的分裂能 δ_2 大得多，所以只有简并态发生在 E_g 轨道的 d^4（弱场、高自旋）、d^7（强场、低自旋）、d^9 等组态时，姜-泰勒效应较显著，发生大的畸变（$3d^9$ 构型的 Cu^{2+} 形成的配合物因姜-泰勒效应显著，在水溶液中已转化为平面正方形），其他情况只有小的畸变。而 d^0、d^3、d^5（高自旋）、d^6（低自旋）、d^8、d^{10} 等组态的中心离子无简并态，它们形成的单一配体的八面体配合物才具有理想的正八面体构型。

四面体构型的配合物中，当 d 电子分布不对称有简并态时，也会发生相应的畸变，形成压缩四面体或拉长四面体。平面四方形构型的配合物通常由 d^8 组态的中心离子生成，为低自旋排布，由于无简并态而不发生畸变。

10.3.2　晶体场理论在配位化学中的应用

晶体场理论由于考虑了配体对中心离子 d 轨道的影响，并将这一影响进行了量化的计算，得到了晶体场稳定化能，从而对配合物的许多方面作出了定性和一定程度的定量解释，使该理论得到了广泛的应用。

1. 对配合物磁性的解释

物质的磁性来自于成单电子的自旋和轨旋作用，由于在配合物中轨旋磁矩被配体电场抑制，几乎完全冻结，所以配合物的磁矩主要来自于自旋磁矩，可用近似自旋磁矩公式 $\mu \approx \sqrt{n(n+2)}$ 计算，式中 n 为成单电子数。根据晶体场理论，d 电子有高自旋、低自旋两种排布方式，这就可以解释同一中心离子在与不同配体结合时磁性有强（弱场、高自旋）、弱（强场、低自旋）之分。由于电子成对能大小有如下顺序：$P(d^6) < P(d^7) < P(d^4) < P(d^5)$，所以 d^5 组态较易形成高自旋排布，而 d^6 则较易形成低自旋排布。一些第一过渡系金属离子的六配位配合物的磁矩列于表 10－5 中，从表中数据可见，磁矩的近似值可以用上面的近似公式来估算，且测定磁矩大小可以区分出 $d^4 \sim d^7$ 的高自旋和低自旋配合物。

表 10－5　第一过渡系金属离子的六配位配合物的磁矩

离子	d 电子数	高自旋型配合物			低自旋型配合物		
		成单电子数	磁矩（玻尔磁子）		成单电子数	磁矩（玻尔磁子）	
			理论值	实验值		理论值	实验值
Ti^{3+}	1	1	1.73	1.65～1.79			
V^{4+}				1.68～1.78			
V^{3+}	2	2	2.83	2.75～2.85			
V^{2+}	3	3	3.87	3.80～3.90			
Cr^{3+}				3.70～3.90			
Mn^{4+}				3.8～4.0			
Cr^{2+}	4	4	4.90	4.75～4.90	2	2.83	3.20～3.30
Mn^{3+}				4.9～5.00			3.18
Mn^{2+}	5	5	5.92	5.65～6.10	1	1.73	1.80～2.10
Fe^{3+}				5.70～6.0			2.0～2.5
Fe^{2+}	6	4	4.90	5.10～5.70	0	0	抗磁性
Co^{3+}				4.3			抗磁性
Co^{2+}	7	3	3.87	4.30～5.20	1	1.73	1.8
Ni^{3+}							1.8～2.0
Ni^{2+}	8	2	2.83	2.80～3.50	0	0	抗磁性
Cu^{2+}	9	1	1.73	1.70～2.20			

2. 对配合物颜色的解释

我们知道，白光是由七种(严格说是八种)颜色的光组合而成，这些颜色的光两两互补，两种互补色的光混合即可组成白光。图 10－12 列出了光的互补色。当白光透过溶液时，被选择性地吸收了某一种颜色的光，由于其他光皆两两互补，所以将呈现该被吸收光的互补色。配合物的颜色也是对光选择性吸收的结果。含 $d^1 \sim d^9$ 的过渡金属离子的配合物一般是有颜色的，这是由于 d 轨道未充满，中心离子的 d 电子在分裂的 d 轨道中跃迁(称为 d－d 跃迁)所吸收的能量一般为 10 000～30 000 cm^{-1}，它包括全部可见光(14 286～25 000 cm^{-1})，因此会选择性地吸收某种颜色的光，而呈现其互补色。

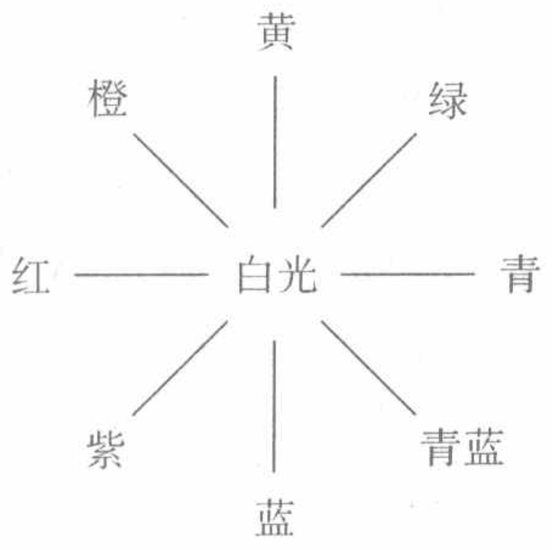


图 10－12　互补色光示意图

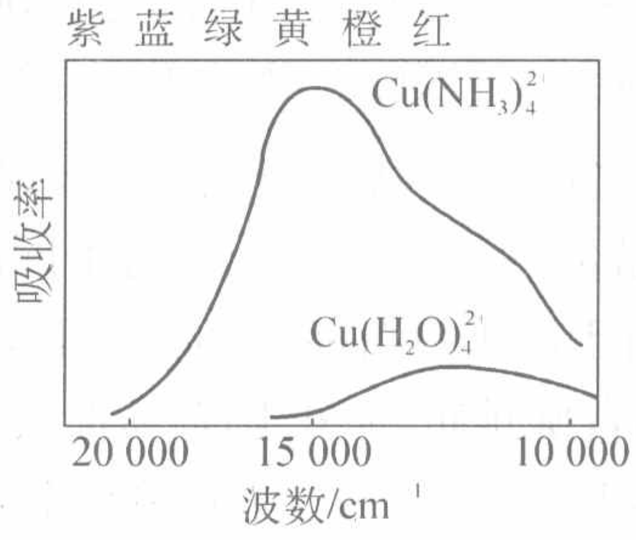


图 10－13　$Cu(H_2O)_4^{2+}$ 和 $Cu(NH_3)_4^{2+}$ 水溶液的吸收光谱图

由于晶体场理论成功地解释了 $Ti(H_2O)_6^{3+}$ 的颜色(最大吸收峰在蓝色区的 20 400 cm^{-1} 处，最少吸收的光区为紫色和红色区，故显紫红色)，使该理论获得了广泛的应用。图 10－13 可见，$Cu(H_2O)_4^{2+}$ 显蓝色，吸收峰在 12 600 cm^{-1} 处，(吸收橙红色光为主)，而 $Cu(NH_3)_4^{2+}$ 显很深的蓝紫色，吸收峰约在 15 100 cm^{-1} 处(吸收橙黄色光为主)。在光谱化学序列中，NH_3 是比 H_2O 更强的配体，它所造成的 d 轨道分裂能要比水的大，所以吸收区向波长较短的方向移动，从而显示出蓝紫色。d^0、d^{10} 构型的离子(如 Ti^{4+}、Zn^{2+}、Cd^{2+}、Hg^{2+})，因无 d－d跃迁，所以不显色。

3. 配合物相对稳定性与 d 电子构型的关系

d 电子数变化时第四周期金属离子与同一配体(弱场)形成的八面体配离子的稳定性具有如下顺序：$d^0 < d^1 < d^2 < d^3 < d^4 > d^5 < d^6 < d^7 < d^8 < d^9 > d^{10}$，这个顺序与八面体弱场中晶体场稳定化能的顺序基本上是一致的

弱场中的 *CFSE*　$d^0 < d^1 < d^2 < d^3 > d^4 > d^5 < d^6 < d^7 < d^8 > d^9 > d^{10}$

其中只有两处出现不一致的情况：d^3 和 d^4、d^8 和 d^9。若再考虑姜-泰勒效应引起的稳定化能，由于 d^4 和 d^9 组态引起八面体大的畸变，姜-泰勒稳定化能很大，再加上晶体场稳定化能，它们总的能量降低值分别超过了 d^3 和 d^8 的配合物，因此会出现上述稳定性顺序。

4. 配合物的空间构型

最常见的配合物是六配位的八面体，其次是四配位的四面体，再其次是四配位的平面四方形。为什么呢？晶体场理论可以通过在不同构型的情况中 *CFSE* 的变化来进行解释。

若从 *CFSE* 的大小看，不同空间构型有如下顺序：平面四方形＞八面体＞四面体(d^0、d^{10} 和高自旋的 d^5，三者 *CFSE* 皆为零除外)，但八面体形因比平面四方形多形成两条配位键，总的能量降低值则是八面体大于平面四方形，所以从能量角度看形成六配位的八面体是最有利的，因此它是最普遍的配合物构型。

在强场时低自旋的 d^8 构型的平面四方形与八面体 *CFSE* 值相差最大，以至形成六配位八面体时多生成两条配位键，但改变不了上述能量降低顺序，这时将形成平面四方形配合物，如 $Ni(CN_4)_4^{2-}$（d^8，强场，平面四方形）。而处于第二、第三过渡系的 Pd^{2+}、Pt^{2+} 和 Au^{3+} 等离子（均为 d^8 构型），由于它们的 Δs 很大，所以总是形成四配位的平面四方形配合物。d^9 构型离子的配合物也常形成四配位的平面四方形，这主要是它们的八面体构型由于姜-泰勒效应显著，发生大的畸变，形成拉长八面体，甚至导致上下两个配体远离中心离子，从而转化为平面四方形构型。

对于 d^0、d^{10} 和高自旋的 d^5，由于它们的 *CFSE* 皆为零，这时配体之间的排斥力成为主要的考虑因素。处于四面体构型时，配体之间的距离较远，排斥力较小。所以当配体体积较大时，主要形成四面体构型，如下面一些配离子即是这样

d^0：$TiCl_4$，$ZrCl_4$，$ThCl_4$。

d^{10}：$Zn(NH_3)_4^{2+}$，$Cd(CN)_4^{2-}$，HgI_4^{2-}。

d^5：$FeCl_4^-$（弱场，高自旋）。

其他：VX_4^-（d^2，弱场），FeX_4^{2-}（d^6，弱场），CoX_4^{2-}（d^7，弱场），NiX_4^{2-}（d^8，弱场），（$X^- = Cl^-$、Br^-、I^-）。由于 X^- 为弱场，使中心离子 d 轨道的分裂能较小，因此 *CFSE* 的数值较小，作用不显著，此时配体排斥作用成为主导因素，因而有利于形成四面体构型。

5. 对第一过渡系 M^{2+} 离子水合热双峰现象的解释

水合作用是一个气态的金属离子与水作用生成一个水合离子的反应。水合的过程是金属离子的静电作用吸引水分子进行有序排列，这一过程是放热的，放出的热称为水合热。根据离子模型理论来观察第一过渡系 M^{2+} 离子水合热大小变化规律，水合热应随着离子半径的减小（或原子序数的增加）而递增，其图像应是一条平滑曲线上升。但实验测定的数值却不是这样，在增加的过程中有起伏，形成所谓“双峰现象”，如图10－14所示。

图 10－14 中，水合热的理论值以虚线表示，而水合热的实验值则以实线表示。水合热的实验值出现两个峰值，这是水合配离子的 *CFSE* 造成的。前已述及，水分子属于弱场配体，水合配离子是高自旋型的八面体构型，*CFSE* 的数值随着 d 电子数的递增分别在 d^3 和 d^8 出现两个峰值。由于 d^0（Ca^{2+}）、d^5（Mn^{2+}）、d^{10}（Zn^{2+}）的 *CFSE* 为零，所以它们的水合热值直接落在平滑曲线上。其他离子的水合热实验值均在平滑曲线的上方，这是由于 *CFSE* 额外放出了能量而造成的。当把相应的 *CFSE* 值扣除后，各水合离子的水合热值也将落在平滑曲线上。

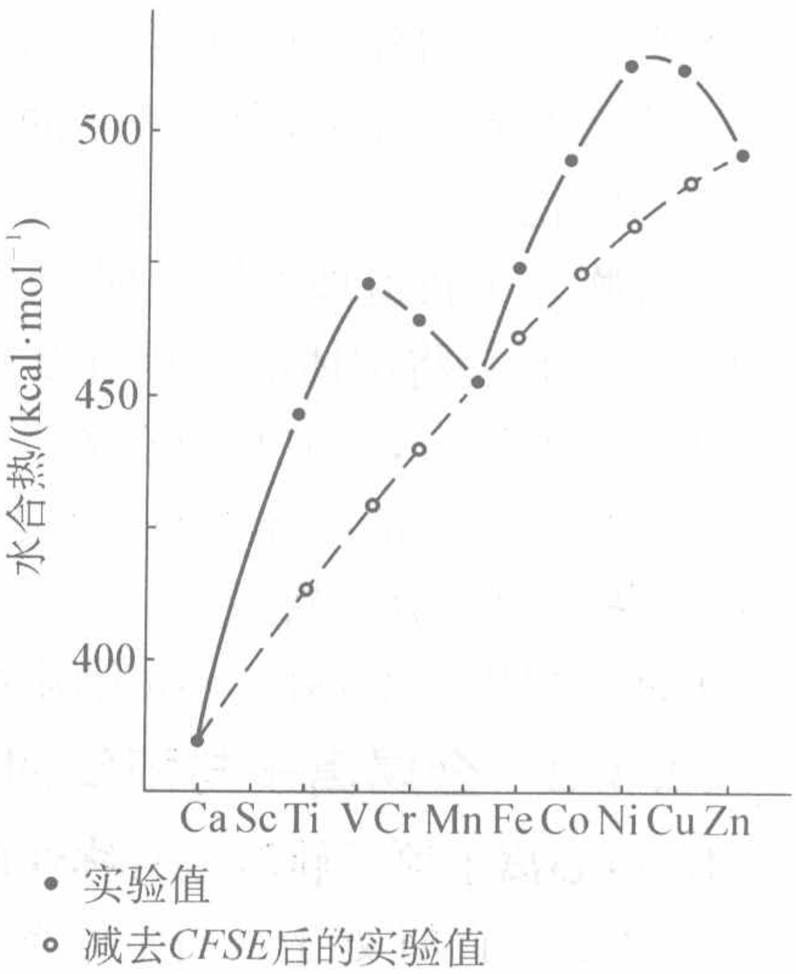


图 10－14　第一过渡系 M^{2+} 离子的水合热

10.3.3　对晶体场理论的评价

晶体场理论的模型简单，图像明确，能较好地解释配合物空间构型、相对稳定性、磁性、颜色等，并能进行一些定量计算，对一些情况能作出预测。

但是，晶体场理论应用的是推广离子模型，它的假设过于简单，把配体看作没有结构的点电荷或偶极子，仅仅是对中心离子产生电场的影响，忽略了配体与中心离子间的共价作用。事实上，配体的电子云和中心离子的电子云是有一定重叠的，特别是一些配体，不

仅有 σ 重叠，还有 π 重叠。因此，晶体场理论用于解释离子性较强、电子云重叠较小的配合物可得到较好的结果；对于有较强共价结合、特别是有 π 键合的配合物则无法作出解释。正是如此，晶体场理论无法对光谱化学序列作出解释。如果晶体场效应完全是由点电荷引起的，则负离子配体对 d 轨道的影响应该远大于中性分子，它们应当位于序列的高端（右边）。但实际情况相反，I^-、Br^-、S^{2-}、Cl^-、F^- 等却都位于序列的低端（左边），都属于弱场配体。此外，NH_3 似乎应在 H_2O 的左边，因为水的偶极矩要大于氨，然而实际情况也正相反。这都是晶体场理论忽视了配体与中心离子间的共价键合特别是 π 键合作用造成的。也因为如此，对于特殊低价的配合物，如羰基配合物 $Ni(CO)_4$、$Fe(CO)_5$ 等，烯烃配合物 $[(C_2H_4)PtCl_3]^-$ 等，夹心配合物 $Fe(C_5H_5)_2$、$Cr(C_6H_6)_2$ 等，晶体场理论也不能作出解释。

10.4 配合物的分子轨道理论

作为修正的晶体场理论而提出的配位场理论，考虑了配体与中心离子间的键合作用，特别是 π 键合作用，其实质是配合物的分子轨道理论，两者常不作严格区分。下面以分子轨道理论进行讨论。配合物的分子轨道理论虽然能给出好的结果，但需要冗长的计算，只有用高速率的计算机才能得出可靠的结果。因此，目前只能进行一些定性或半定量（利用角重叠模型）的讨论。

10.4.1 配合物分子轨道理论的基本点和处理方法

配合物分子轨道理论的基本观点是：中心离子的原子轨道与配体的原子轨道发生重叠，形成整个配合物的分子轨道，中心离子和配体的价电子将在这些分子轨道中运动；在配合物的分子轨道形成过程中，中心离子的 d 轨道发生分裂，价电子进入分裂的 d 轨道时将产生分子轨道稳定化能。

配合物分子轨道理论的处理步骤是：将中心离子的价电子轨道按对称性进行分类，分为 σ 轨道和 π 轨道；将配体的价轨道以其对中心离子-配体键轴方向分为 σ、π 等对称类型，然后再通过线型组合，形成与中心离子轨道对称性相匹配的配体群轨道；将中心离子的原子轨道与对称性相匹配的配体群轨道组合，构成配合物的分子轨道；把所考虑的电子按能级的高低顺序，依次填入分子轨道中。

下面主要以八面体配合物为例讨论金属离子与配体的键合情况。

10.4.2 金属离子与配体间的 σ 键合

1. 中心离子原子轨道按对称性的分类

设中心离子 M 处于直角坐标系原点，6 个配体 L 位于坐标轴上，按 M 与 L 组成的分子轨道是 σ 轨道还是 π 轨道将 M 的价轨道分类。

σ 轨道：凡轨道极大值指向配体的轨道（即极大值沿三个坐标轴方向的），皆有可能与配体形成 σ 键，即可以形成 σ 分子轨道，它们是 s、p_x、p_y、p_z、d_{z^2}、$d_{x^2-y^2}$。

π 轨道：凡轨道极大值方向夹在坐标轴之间，并不直接指向配体的原子轨道，可能与配体形成 π 键，即可以形成 π 分子轨道，它们是 d_{xy}、d_{xz}、d_{yz}。

2. 配体的群轨道

配体中能与中心离子形成 σ 键的是指向中心离子的 p_z 轨道；能与中心离子形成 π 键的

是 p_x、p_y 轨道和某些 d 轨道(d_{xy}、d_{xz}、d_{yz})。根据对称性原则,要得到与中心离子原子轨道对称性相同的轨道,必须把配体的轨道通过线型组合,形成配体的群轨道,从而与中心离子的原子轨道对称性匹配,形成 σ 分子轨道。

中心离子的 σ 轨道与配体相应的群轨道形成可用图 10 - 15 表示。

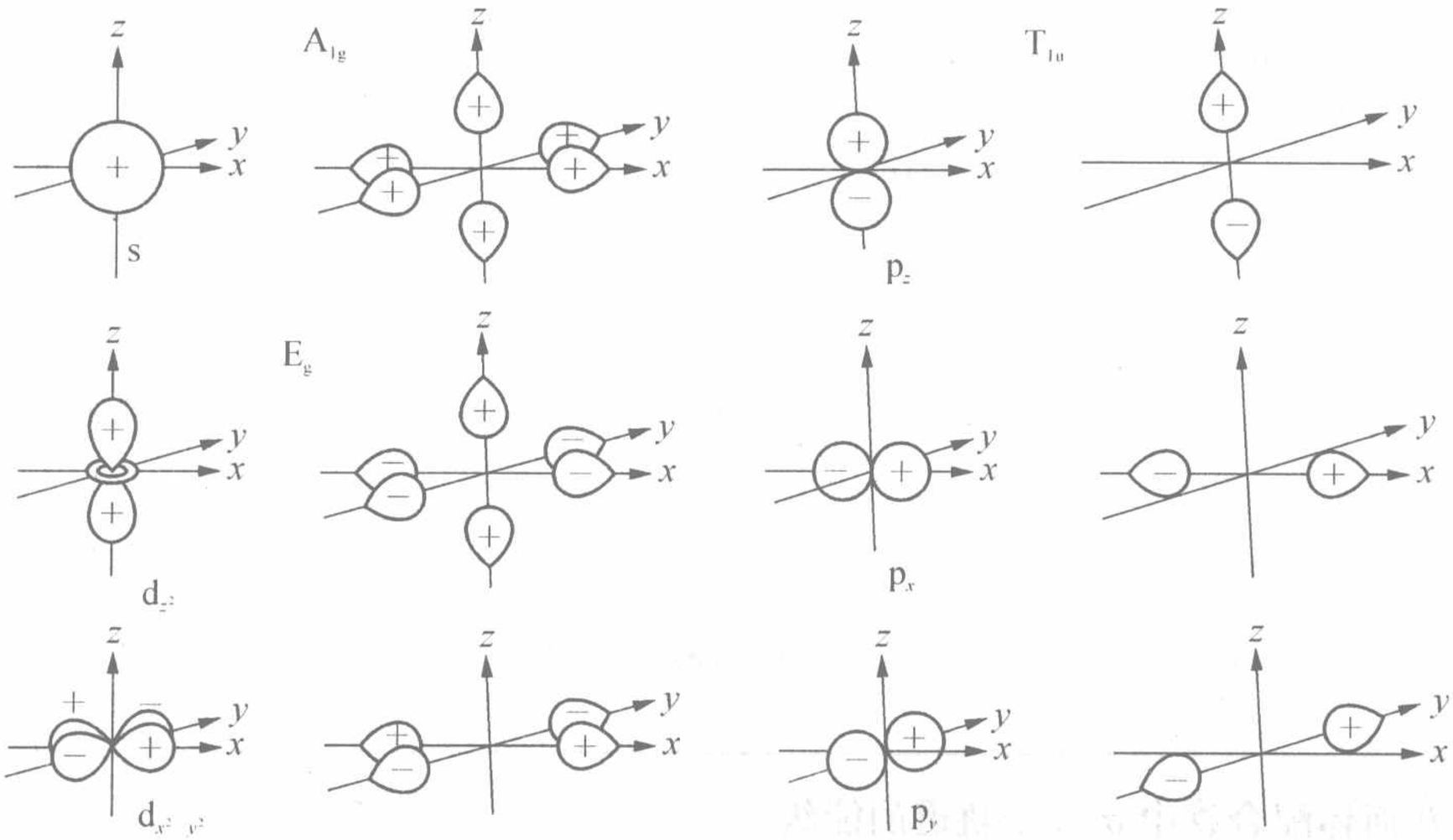


图 10 - 15　中心离子的 σ 轨道及配体的群轨道

图 10 - 15 中一些表示对称类别的群论符号意义如下。

A_{1g}:A 表示一维对称性变换,即原子轨道在 C_n 主轴对称操作后得到的依然是原来的轨道,在成键时是非简并的(无等价轨道);角标 1 表示在 σ_v 对称面(过主轴的垂直对称面)作用下是对称的;角标 g 表示有对称中心。

E_g:E 表示二维对称性变换,即原子轨道在 C_n 主轴对称操作后得到的结果既不对称又不反对称,而是保留部分原子轨道,且与另一个能量相等的原子轨道组合成新的原子轨道(或发生了两个能量相等的原子轨道的相互变换)。注意:在此 C_n 主轴为 x 轴,所以 d_{z^2}、$d_{x^2-y^2}$ 轨道只有旋转 360°才回复原态。角标 g 表示有对称中心。E_g 轨道即指 d_{z^2}、$d_{x^2-y^2}$ 轨道。

T_{1u}:T 表示三维对称性变换,即三个能量相等的原子轨道在 C_n 主轴对称操作下互相变换(或表示三个轨道简并);角标 1 表示在 σ_v 对称面(过主轴的垂直对称面)作用下是对称的;角标 u 表示对 i 中心为反对称。T_{1u}轨道即指 p_x、p_y、p_z 三个轨道。

T_{2g}:T 表示三维对称性变换,有三重简并轨道;角标 2 表示对 σ_v 对称面为反对称;角标 g 表示有对称中心;T_{2g}轨道即指 d_{xy}、d_{xz}、d_{yz} 三个轨道。

3. 八面体配合物的 σ 分子轨道

八面体配合物的 σ 分子轨道组合情况列于表 10 - 6 中。表中配体的群轨道中的数字称为归一化因子,配体的 p_z 轨道相对于 M—L 键轴而言具有 σ 对称性,在此即为 σ 轨道,6 个配体的 σ 轨道分别用 z 加角标表示。配合物的分子轨道表示方法是:成键轨道在右上角标注 b;反键轨道在右上角标注 * ;非键轨道则不加右上角标以示区别。

表 10－6　ML_6 型正八面体配合物 σ 分子轨道的组成

对称类别	中心离子的原子轨道	配体的群轨道	分子轨道	
			成键	反键
A_{1g}	s	$\frac{1}{\sqrt{6}}(z_1+z_2+z_3+z_4+z_5+z_6)$	A_{1g}^{b}	A_{1g}^{*}
E_g	$d_{x^2-y^2}$	$\frac{1}{2}(z_1-z_2+z_4-z_5)$	E_g^{b}	E_g^{*}
	d_{z^2}	$\frac{1}{\sqrt{12}}(2z_3-z_1-z_2+2z_6-z_4-z_5)$		
T_{1u}	p_x	$\frac{1}{\sqrt{2}}(z_1-z_4)$	T_{1u}^{b}	T_{1u}^{*}
	p_y	$\frac{1}{\sqrt{2}}(z_2-z_5)$		
	p_z	$\frac{1}{\sqrt{2}}(z_3-z_6)$		
T_{2g}	d_{xy} d_{xz} d_{yz}	无相应的 σ 群轨道	T_{2g}	

4. 八面体配合物中 σ 分子轨道的能级

八面体配合物中 σ 分子轨道能级高低次序的排定，严格说必须对具体配合物进行计算才能确定。作为相对高低次序的定性讨论，可以有下列原则。

第一，金属离子的价轨道能级顺序：$(n-1)d < ns < np$。

第二，因为配体的价轨道都是填满电子的，能量都较低，所以多数配体的 σ 群轨道能量低于金属离子的价轨道。

第三，金属离子中 ns、np 与配体轨道重叠较多，因此组合成的 A_{1g}^{b}、A_{1g}^{*} 和 T_{1u}^{b}、T_{1u}^{*} 分子轨道在能量上分离较大；而 $(n-1)d$ 轨道与配体轨道重叠较少，则组合成的 E_g^{b} 与 E_g^{*} 分子轨道在能量上分离较小。

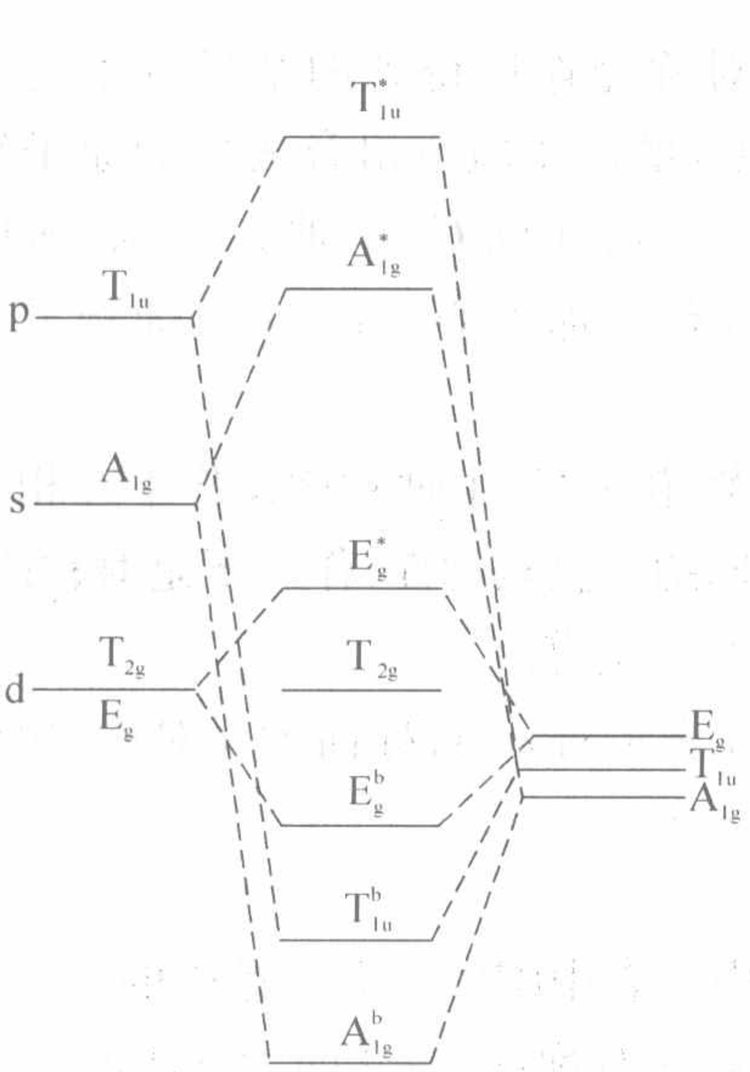


图 10－16　正八面体配合物的分子轨道能级示意图（σ）

第四，T_{2g} 轨道（即 d_{xy}、d_{xz}、d_{yz} 轨道）未参与形成 σ 键（因为配体无相应的群轨道），能级基本保持不变，属于非键轨道。

第五，成键轨道能级将较近于能级较低的配体群轨道，则含配体轨道的成分较多，配体的 6 对孤对电子将进入这些轨道中（相当于形成共价配键），而金属离子的 d 电子将进入 T_{2g} 和 E_g^{*} 轨道中。

第六，E_g^{*} 与 T_{2g} 轨道之间的能量差即为分裂能 Δo（$10Dq$）。（注意：关于 d 轨道分裂能，分子轨道理论与晶体场理论基本上是一致的，区别是在分子轨道理论中进一步指出了 E_g^{*} 轨道的反键性质。）

根据上述原则，可以画出正八面体配合物的分子轨道能级示意图（见图 10－16）。

10.4.3　金属离子与配体间的 π 键合

金属离子和配体除了发生 σ 键合外，还能进行 π 键合。下面同样以正八面体配合物为例，讨论 M—L 间的 π 键合情况。

1. 金属离子的 π 轨道

金属离子的 T_{2g} 轨道（d_{xy}、d_{xz}、d_{yz} 轨道）不直接指向配体，因此不能进行 σ 键合，但可以与配体的 π 轨道发生电子云的重叠。

2. 配体的 π 轨道

配体的 π 轨道有如下几类。

p_π 轨道：p_y、p_z 轨道。因为这些轨道中已填满电子，所以能量较低。它们能向中心离子提供 π 电子。

d_π 轨道：d_{xy}、d_{xz}、d_{yz} 轨道，都是能量较高的空轨道。它们能够接受中心离子反馈的 π 电子。

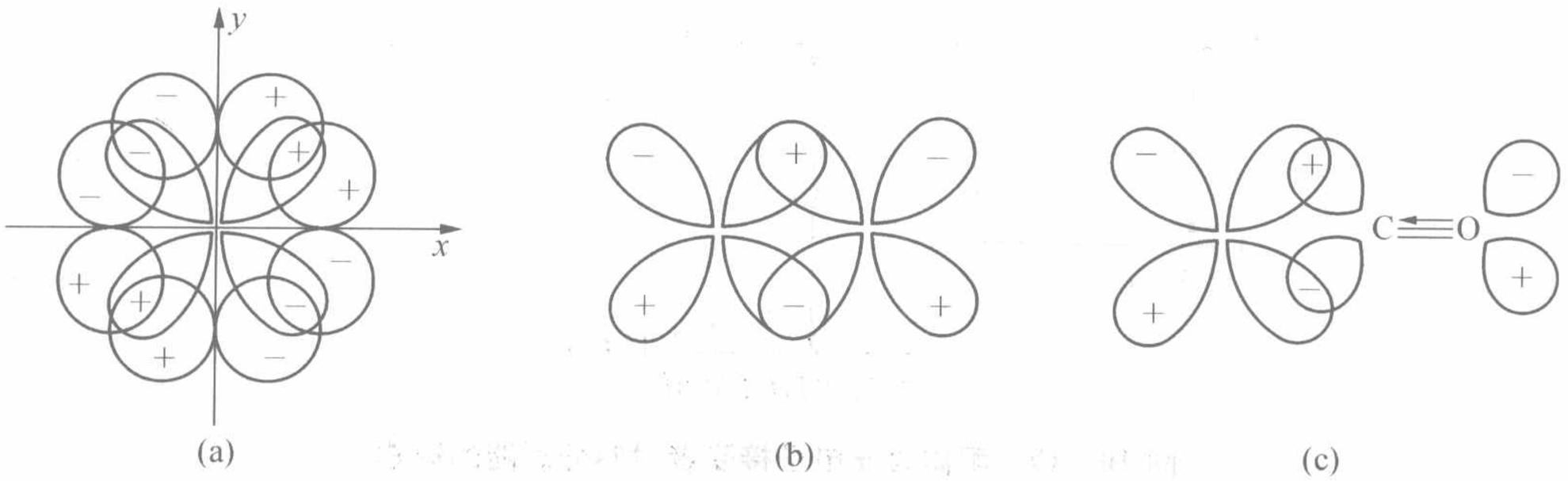
π 分子轨道：成键或反键的轨道，主要是反键的 π^* 空轨道，它们能够接受中心离子反馈的 π 电子。

3. 配体的 π 群轨道

配体的 π 轨道同样要先进行线型组合，形成配体的 π 群轨道，然后才能与金属离子的 π 轨道组合成分子轨道。由于只是定性讨论 π 键合对配合物性质的影响，所以配体的 π 群轨道组合过程在此不作详细讨论。此外，中心离子的 T_{1u} 轨道（p_x、p_y、p_z 轨道）虽然也属于 π 轨道，但它们可与配体的 $T_{1u}\sigma$ 群轨道组合成 σ 分子轨道，因此配体的 $T_{1u}\pi$ 群轨道只是对这些分子轨道的能量略有影响，故不再讨论其 π 键合。

4. M—L 间 π 键合的轨道重叠情况

M—L 间 π 键合如图 10－17 所示。



(a)　(b)　(c)

图 10－17　八面体配合物中 T_{2g} 轨道之一与配体的(a) p 轨道，(b) d 轨道，(c) π^* 轨道（以配体 CO 为例）的 π 键合

由图 10－17 可见，M—L 间的 π 键合主要有三种情况。

第一种，$d_\pi - p_\pi$ 重叠：形成配体向中心离子提供电子对情况，当 L 为 F^-、Cl^-、Br^-、I^-、S^{2-} 等，即发生这种键合。

第二种，$d_\pi - d_\pi$ 重叠：当配位原子外层有空的 d_π 轨道且与 M 的 d_π 轨道能量相近时，配体接受中心离子的 d 电子，形成反馈 π 配键，如 PH_3、AsH_3、R_3P 中的 P、As。

第三种，$d_\pi - \pi^*$ 重叠：当配体的空 π^* 轨道与 M 的 d_π 轨道能量相近时，配体接受中心离子的 d 电子，形成反馈 π 配键，如 CO、CN^-、C_2H_4、Py 等。

5. π键合对d轨道分裂能的影响

当配体的π群轨道充满电子且比中心离子d轨道能量低时，因成键π分子轨道(T_{2g}^{b})能级较近于配体的π群轨道，而反键π*分子轨道(T_{2g}^{*})能级较近于中心离子的T_{2g}轨道。则配体π群轨道中的电子对将进入T_{2g}^{b}轨道，中心离子T_{2g}轨道电子则进入T_{2g}^{*}轨道，d轨道分裂能Δo将减小，如图10-18所示。

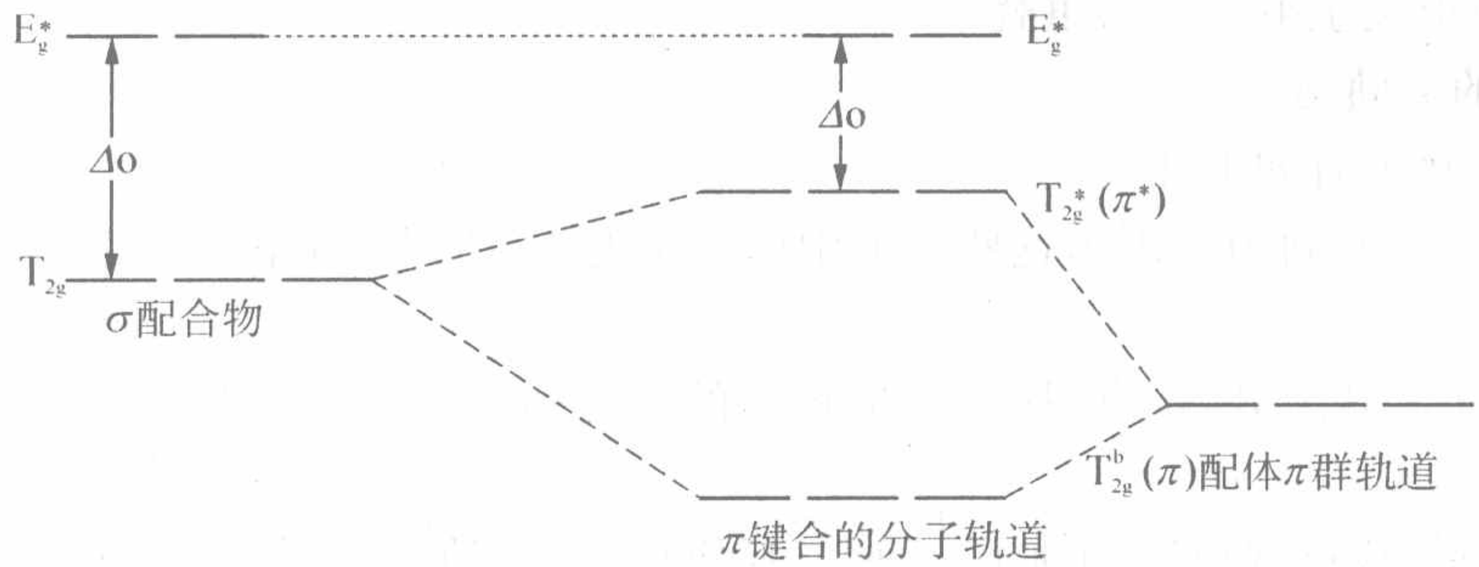


图10-18　配体为π电子供给者时对分裂能的影响

当配体的π群轨道是空的且比中心离子d轨道能量高时，则成键π分子轨道(T_{2g}^{b})能级较近于中心离子的T_{2g}轨道，而反键π*分子轨道(T_{2g}^{*})能级较近于配体的π群轨道，则中心离子的T_{2g}轨道电子将进入T_{2g}^{b}轨道，可视为配体接受d电子，降低了d轨道上负电荷，使d轨道能量下降，导致d轨道分裂能Δo增大，如图10-19所示。

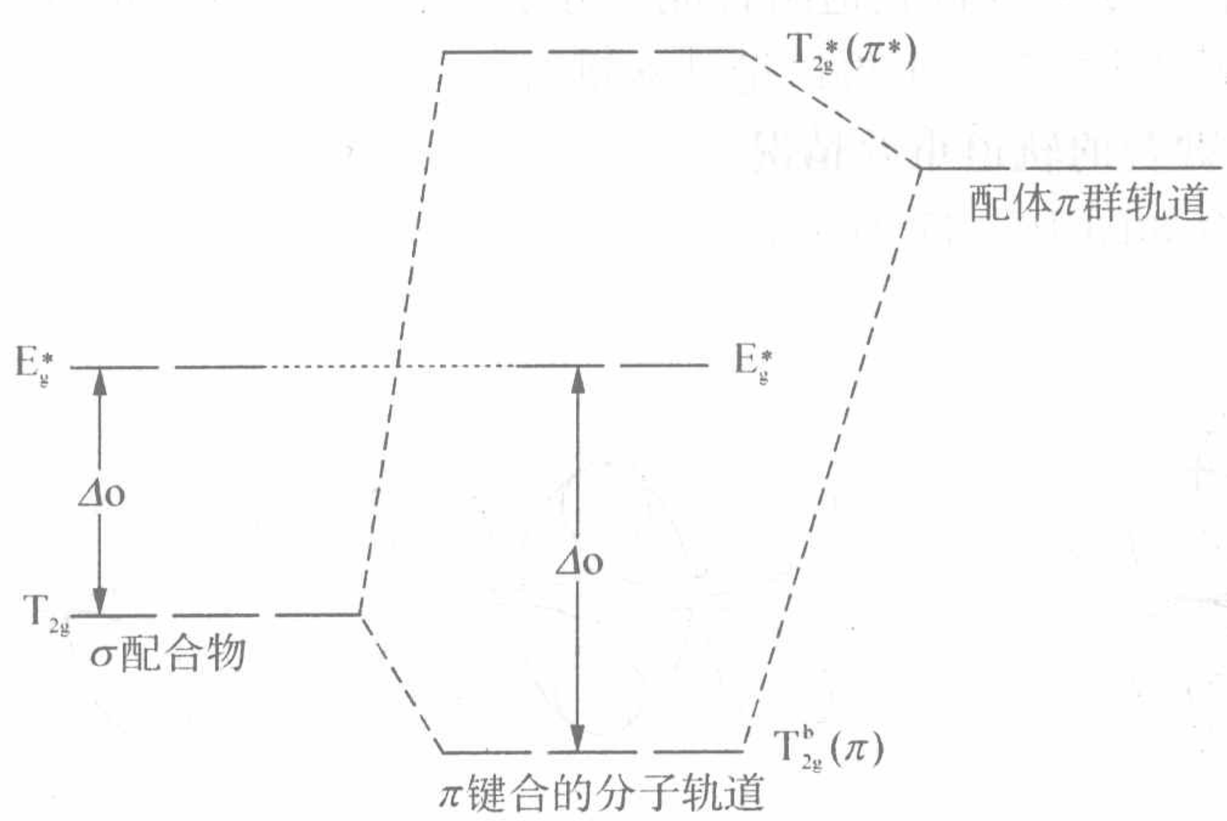


图10-19　配体为π电子接受者时对分裂能的影响

应当指出，发生π键合时，配体的π轨道(空的或者满的)与中心离子的T_{2g}轨道能量上应相差不大，否则其组合就不太有效。例如，卤素离子X^-，既有充满电子的p轨道作为电子对提供者，又有外层空d轨道作为电子对接受者，由于外层轨道能量太高，实际的组合没有效果，所以与中心离子的π键合总的结果是使d轨道分裂能降低了。

10.4.4　配合物的分子轨道理论对光谱化学序列的解释

前已述及，光谱化学序列是实验测定的结果，为什么有些负离子(如X^-)是弱场，还不如中性分子？而有些负离子(如CN^-)又是强场？这些问题用晶体场理论无法作出解释。配合物的分子轨道理论由于考虑了配体与中心离子的键合作用，因此能作出合理的回答。

1. σ 键合效应

在 σ 键合中 L→M，若配体为强 σ 电子供给者，则使配合物的成键分子轨道 E_g 下降，而反键分子轨道 E_g^* 相应上升，分裂能增大，配位场较强。

2. π 键合效应

当配体是 π 电子提供者时，E_g^* 轨道能级不变，但 T_{2g} 轨道能量升高，形成的分子轨道 T_{2g}^* 具有弱反键性质，分裂能将减小。

反之，当配体是 π 电子接受者时，E_g^* 轨道能级不变，T_{2g} 轨道能量降低，分裂能将增大。

3. 综合配体与中心离子的键合作用

弱的 σ 电子供给者和强的 π 电子供给者相结合，产生小的分裂能。

σ 电子供给者序列为：卤素＜氧＜氮＜碳。

π 电子供给者序列为：$I^-<Br^-<Cl^-$，$SCN^-<F^-<OH^-<H_2O$。

通常 σ 键合效应的影响是主要的，故综合结果是卤素离子 X^- 属于弱场配体，排在光谱化学序列前列。

强的 σ 电子供给者和强的 π 电子接受者相结合，产生大的分裂能。所以 CN^-、CO 都是强场配体，排在光谱化学序列的高端部位。

10.5　角重叠模型(AOM)

配合物的分子轨道理论虽然能同时包括晶体场理论和价键理论的成果，但数学处理十分困难，多作近似处理，只能获得近似的结果。1965 年提出的角重叠模型(AOM)，既考虑了 d 轨道的分裂，又注意中心离子与配体的 σ 键合和 π 键合，把分子轨道能量参数化，避开了分子轨道理论的冗长计算，从而得到了半定量的结果，是一个颇为成功的模型。

10.5.1　角重叠参数与角重叠因子

1. M 与 L 的 σ 键合

在形成配合物的过程中，位于 z 轴上的配体 σ 轨道可与金属离子的 d_{z^2} 轨道发生重叠形成 σ 键，得到如图 10－20 所示的分子轨道能级图。

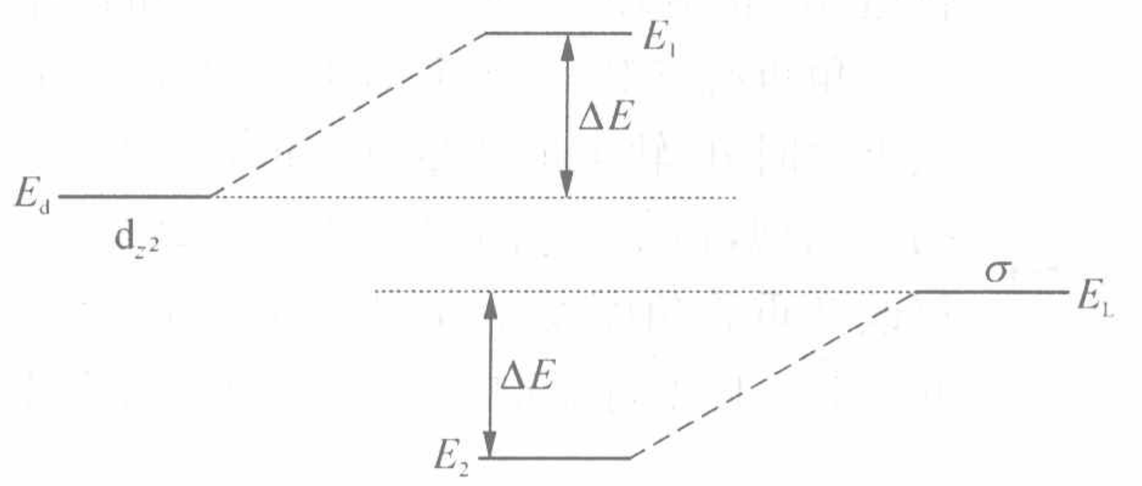


图 10－20　金属离子的 d_{z^2} 轨道与配体的 σ 轨道组合成分子轨道时的能级示意图

图 10－20 中反键分子轨道由于能量 E_1 与中心离子的 d_{z^2} 轨道的能量 E_d 接近，含有较多的 d_{z^2} 轨道成分，因此 E_1-E_d 可视为 d_{z^2} 轨道在形成配合物时的能量改变(ΔE)。

M—L 间相互作用程度——即 d_{z^2} 轨道能量升高和配体 σ 轨道能量下降——可用角重叠参数 e_σ 表示。

角重叠参数 e_σ 就是当金属离子的 d_{z^2} 轨道和配体的 σ 轨道在沿 z 轴方向重叠(即最大重

叠)时的能量升高值 ΔE。角重叠参数值的大小决定于 M—L 重叠积分的大小(与重叠积分的平方成正比,有关数学处理略)和组合轨道之间能量匹配的程度,因此角重叠参数值可表示 M 和 L 键合的性质。不同 L 与同一 M 键合时将有不同的角重叠参数值;不同 M 与同一 L 键合时,角重叠参数值亦不同。角重叠参数值可以从配合物的电子光谱实验求得。

当配体离开 z 轴,只改变 L 相对于 M 的角度位置而不改变 M—L 间距离时(相当于八面体配合物中 z 轴以外的其他配体位置),轨道重叠程度将变小(见图 10-21),这时的重叠积分仅决定于重叠的角度情况,且为配体处于 z 轴时最大重叠积分的分数,可用重叠因子 F_σ 表示不同程度的重叠情况。

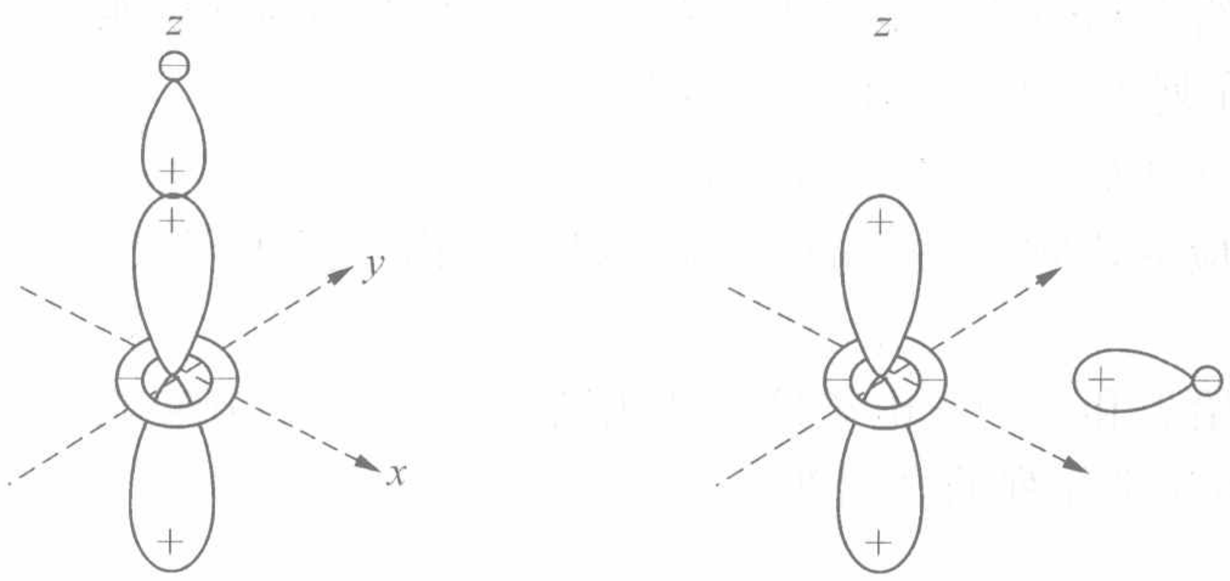


图 10-21　M 与 L 的 σ 轨道组合的最大重叠和非最大重叠

角重叠因子 F_σ 是金属 d_{z^2} 轨道和配体的 σ 轨道在进行非最大重叠时的重叠积分的分数值。由于最大重叠时 $\Delta E = e_\sigma$,非最大重叠时 $\Delta E = F_\sigma^2 e_\sigma (F_\sigma^2 < 1)$。

可见,角重叠参数和角重叠因子与 d_{z^2} 轨道能量升高值的关系是

$$\Delta E = F_\sigma^2 e_\sigma (F_\sigma^2 \leqslant 1)$$

2. M 与 L 的 π 键合

配体的 π 轨道与中心离子的 π 轨道发生 π 键合时,也将引起 d 轨道能量发生变化,这个变化值同样可以角重叠参数 e_π 和角重叠因子 F_π 来描述。

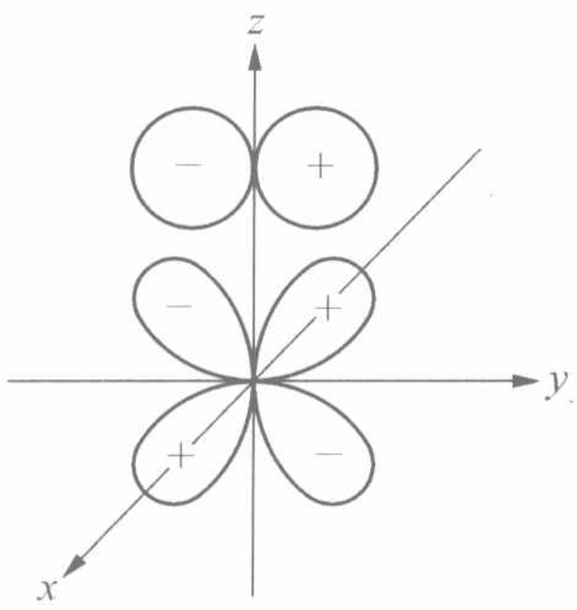


图 10-22　配体 π 轨道与金属离子 π 轨道的最大重叠之一例

图 10-22 画出了配体的 π 轨道(p_y 轨道)与金属离子的 π 轨道(d_{yz} 轨道)沿 z 轴发生最大重叠的一例示意图。

角重叠参数 e_π 是金属离子的 d_π 轨道和配体 π 轨道发生最大重叠时 d_π 轨道的能量升高值,它也是通过光谱数据计算得出的。同理,角重叠因子 F_π 是金属离子 d_π 轨道和配体的 π 轨道仅改变重叠角度发生非最大重叠时的重叠积分的分数值。因此,M 与 L 进行 π 键合时引起的 d 轨道能量升高值

$$\Delta E = F_\pi^2 e_\pi (F_\pi^2 \leqslant 1)$$

应当指出,e_π 的具体数值与键合的配体性质有关。当配体为 π 电子给予体时,e_π 为正值;当配体为 π 电子接受体时,e_π 则为负值;当 e_π 为零时,则表明该配体与中心离子未形成 π 键。在配合物性质的一般讨论中,常常仅使用相对值,不用角重叠参数的具体数值。因此,下面仅对有关相对值的计算作进一步的讨论。

10.5.2　配合物中中心离子 d 轨道的能级

用角重叠模型讨论配合物中中心离子 d 轨道的能级,要考虑到中心离子的每个 d 轨道

与配体键合时，不仅有 σ 键合，还可能有 π 键合。因此 d 轨道能量的改变要把两个键合引起的改变值加合起来：$\Delta E = F_\sigma^2 e_\sigma + F_\pi^2 e_\pi$。又由于配体的 π 轨道有两个，所以角重叠因子 F_π 包括 $F_{\pi x}$ 和 $F_{\pi y}$。所以上式又写成 $\Delta E = F_\sigma^2 e_\sigma + (F_{\pi x}^2 + F_{\pi y}^2) e_\pi$。

中心离子五个 d 轨道分别与单齿配体的一个 σ 轨道和两个 π 轨道键合时角重叠因子的算式列于表 10－7 中，表中所列三角函数见图 10－23。

表 10－7　角重叠因子 F_σ 和 F_π 的计算式

d 轨道	F_σ	$F_{\pi y}$	$F_{\pi x}$
d_{z^2}	$\frac{1}{4}(1+3\cos 2\theta)$	0	$-\frac{\sqrt{3}}{2}\sin 2\theta$
d_{yz}	$\frac{\sqrt{3}}{2}\sin 2\theta\sin\phi$	$\cos\theta\cos\phi$	$\cos 2\theta\sin\phi$
d_{xz}	$\frac{\sqrt{3}}{2}\sin 2\theta\cos\phi$	$-\cos\theta\sin\phi$	$\cos 2\theta\cos\phi$
d_{xy}	$\frac{\sqrt{3}}{4}(1-\cos 2\theta)\sin 2\phi$	$\sin\theta\cos 2\phi$	$\frac{1}{2}\sin 2\theta\sin 2\phi$
$d_{x^2-y^2}$	$\frac{\sqrt{3}}{4}(1-\cos 2\theta)\cos 2\phi$	$-\sin\theta\sin 2\phi$	$\frac{1}{2}\sin 2\theta\cos 2\phi$

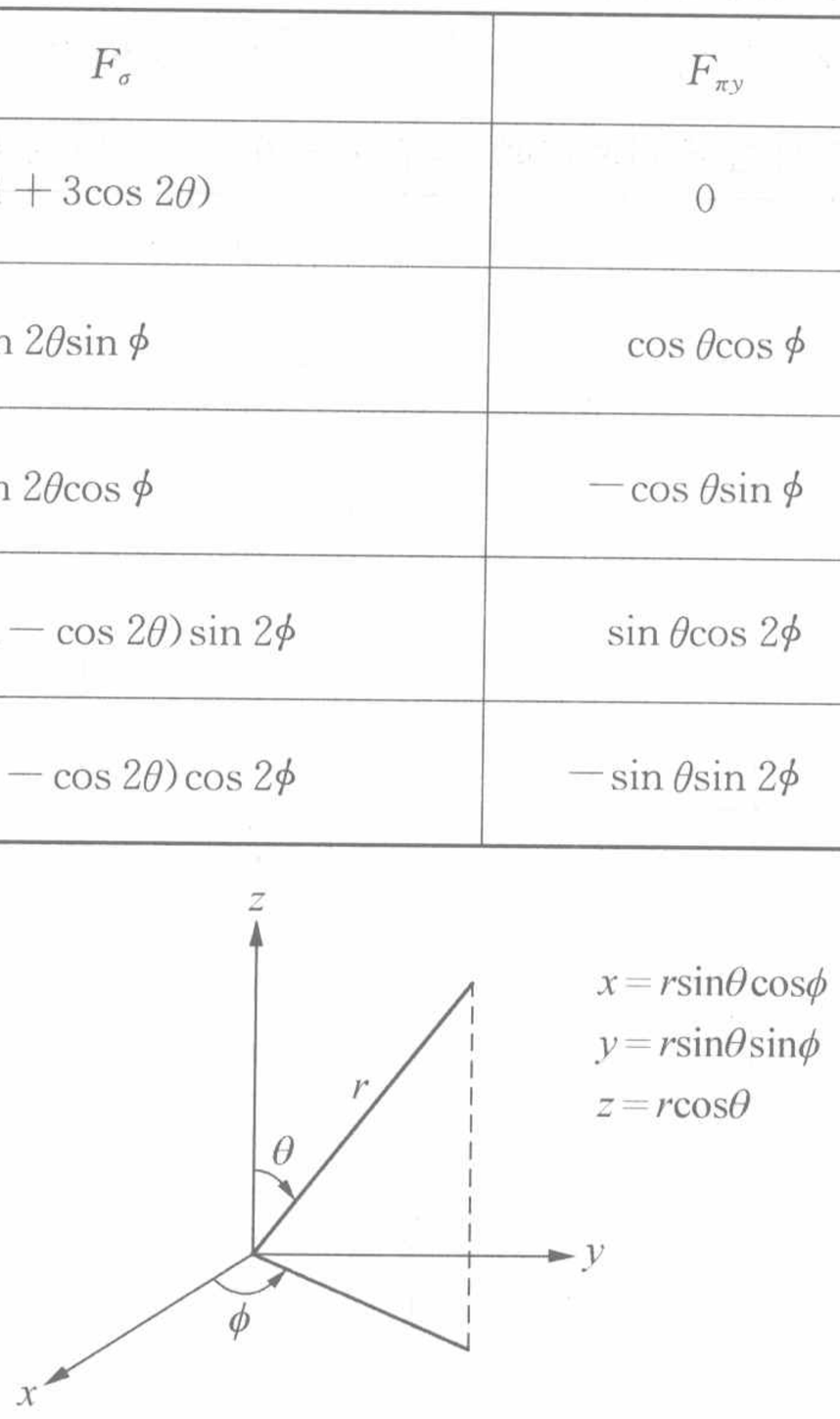


图 10－23　直角坐标与球坐标的转换关系

由于在不同空间构型的配合物中，配体所处的位置不同，因而与中心离子五个 d 轨道发生轨道重叠的角度也各不相同。几种常见配合物构型的配体位置见图 10－24。

直线形　1、6
三角形　2、7、8
正方形　2、3、4、5
正四面体　9、10、11、12
三角锥形　1、2、7、8
三角双锥形　1、2、7、8、6
四方锥形　1、2、3、4、5
正八面体　1、2、3、4、5、6

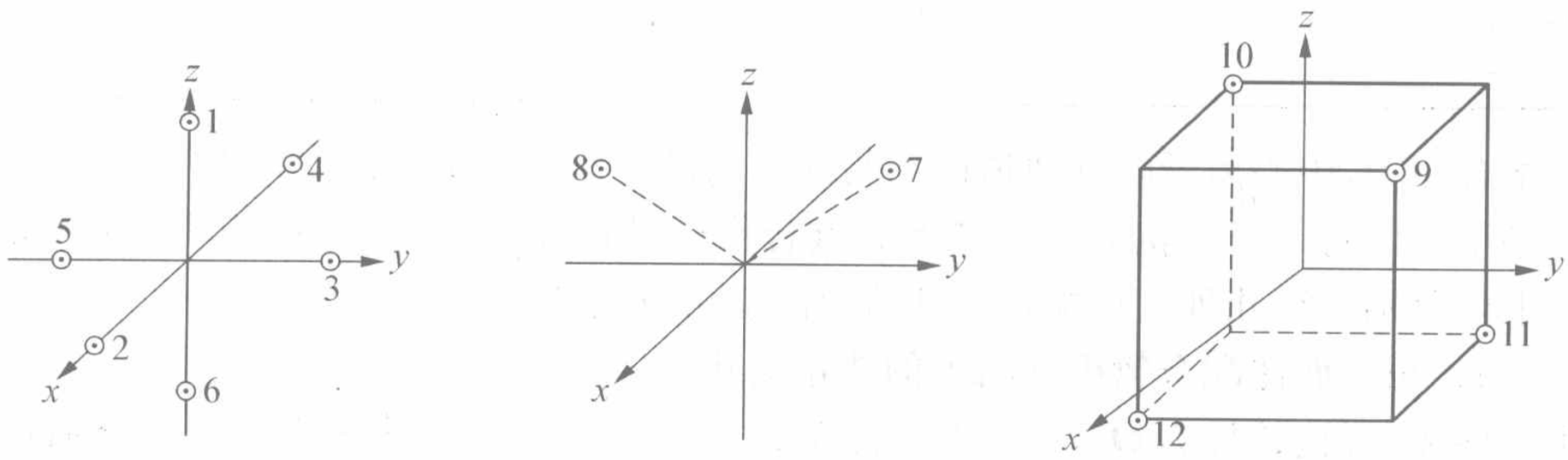


图 10－24　常见构型的配合物中配体的位置

图 10－24 中各位置上的配体 L 的角坐标如下。

L 的位置	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
θ	0°	90°	90°	90°	90°	180°	90°	90°	54.74°	54.74°	125.26°	125.26°
ϕ	0°	0°	90°	180°	270°	0°	120°	240°	45°	225°	135°	315°

根据上述各位置上配体 L 的角坐标，再按表 10－7 的计算式算出不同位置上配体对各 d 轨道的 F_{σ}^{2} 和 F_{π}^{2} 值，可得到表 10－8。注意，其中 F_{π}^{2} 值已包括 $F_{\pi x}^{2}$ 和 $F_{\pi y}^{2}$ 的值。

表 10－8　配体在不同位置时，中心离子五个 d 轨道的 F_{σ}^{2} 和 F_{π}^{2} 值

配体位置	中心离子的 d 轨道				
	d_{z^2}	$d_{x^2-y^2}$	d_{xz}	d_{yz}	d_{xy}
1 σ	1	0	0	0	0
π	0	0	1	1	0
2 σ	1/4	3/4	0	0	0
π	0	0	1	0	1
3 σ	1/4	3/4	0	0	0
π	0	0	0	1	1
4 σ	1/4	3/4	0	0	0
π	0	0	1	0	1
5 σ	1/4	3/4	0	0	0
π	0	0	0	1	1
6 σ	1	0	0	0	0
π	0	0	1	1	0
7 σ	1/4	3/16	0	0	9/16
π	0	3/4	1/4	3/4	1/4
8 σ	1/4	3/16	0	0	9/16
π	0	3/4	1/4	3/4	1/4
9 σ	0	0	1/3	1/3	1/3
π	2/3	2/3	2/9	2/9	2/9
10 σ	0	0	1/3	1/3	1/3
π	2/3	2/3	2/9	2/9	2/9
11 σ	0	0	1/3	1/3	1/3
π	2/3	2/3	2/9	2/9	2/9
12 σ	0	0	1/3	1/3	1/3
π	2/3	2/3	2/9	2/9	2/9

在配合物中，中心离子的 d 轨道由于与配体的键合作用而引起能量的改变，计算时必须把所有各个配体对每个 d 轨道的 σ 键合、π 键合作用进行加合，从而得到各 d 轨道的能量改变值。下面分别计算几种构型配合物 d 轨道的能量分裂情况。

1. ML_6 正八面体配合物中 d 轨道的能量变化

正八面体(群论符号为 O_h)的配体位置为 1、2、3、4、5、6。从表 10－8 中分别查出 F_{σ}^{2} 和 F_{π}^{2} 值进行加合

$$\Delta E(\mathrm{d}_{z^2}) = \left(1+\frac{1}{4}+\frac{1}{4}+\frac{1}{4}+\frac{1}{4}+1\right)e_\sigma = 3e_\sigma \qquad (\sum F_\pi^2 = 0)$$

$$\Delta E(\mathrm{d}_{x^2-y^2}) = \left(\frac{3}{4}+\frac{3}{4}+\frac{3}{4}+\frac{3}{4}\right)e_\sigma = 3e_\sigma \qquad (\sum F_\pi^2 = 0)$$

$$\Delta E(\mathrm{d}_{xy}、d_{xz}、d_{yz}) = (1+1+1+1)e_\pi = 4e_\pi \qquad (\sum F_\sigma^2 = 0)$$

所以在正八面体配合物中 d 轨道分裂为两组简并轨道。

$\Delta E(\mathrm{E_g^*}) = 3e_\sigma$；$\Delta E(\mathrm{T_{2g}^*}) = 4e_\pi$。当配体为 π 电子提供者时，$e_\pi > 0$（见图 10－25(a)）；当配体为 π 电子接受者时，$e_\pi < 0$（见图 10－25(b)）。

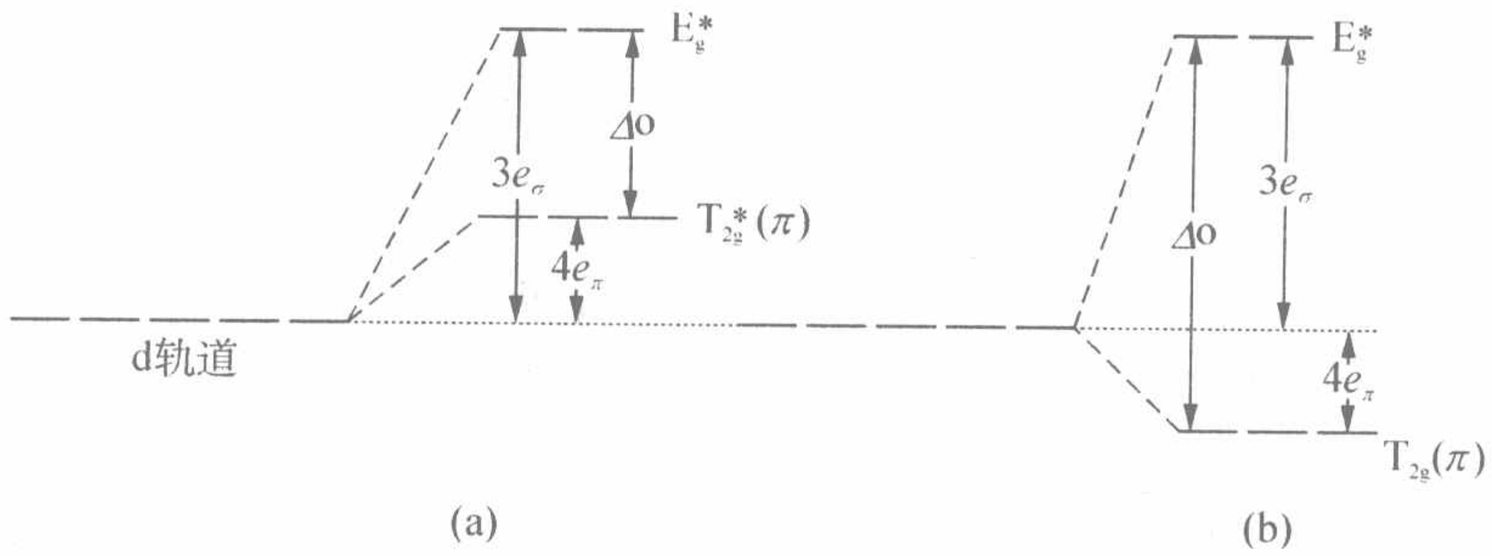


图 10－25　正八面体配合物中 d 轨道能量的变化

从图 10－25 可见，当配体提供 π 电子对时，该负电场使 d 轨道能量升高，$\mathrm{T_{2g}^*}(\pi)$ 轨道则具有反键轨道性质，Δo 将减小；当配体接受 π 电子时，该负电场使 d 轨道能量降低，$\mathrm{T_{2g}}(\pi)$ 轨道则具有成键轨道性质，Δo 将增大。

d 轨道的分裂能 $\Delta o = 3e_\sigma - 4e_\pi$。由于 π 键合对 d 轨道能量变化较小，多数情况下 $e_\pi/e_\sigma < 0.25$，e_π 的数值并不影响对配合物定性讨论的问题实质，所以在简化讨论时常将其忽略，则 $\Delta o = 3e_\sigma$。

2. ML_4 正四面体配合物中 d 轨道的能量变化

正四面体（群论符号为 T_d）的配体位置为 9、10、11、12，当忽略 π 键合时

$$\Delta E(\mathrm{d}_{z^2}) = 0$$

$$\Delta E(\mathrm{d}_{x^2-y^2}) = 0$$

$$\Delta E(\mathrm{d}_{xy}、d_{xz}、d_{yz}) = \left(\frac{1}{3}+\frac{1}{3}+\frac{1}{3}+\frac{1}{3}\right)e_\sigma = \frac{4}{3}e_\sigma$$

正四面体配合物中 d 轨道分裂为两组简并轨道：$\Delta E(\mathrm{E}) = 0$，$\Delta E(\mathrm{T_2^*}) = \frac{4}{3}e_\sigma$，可以用图 10－26 表示。

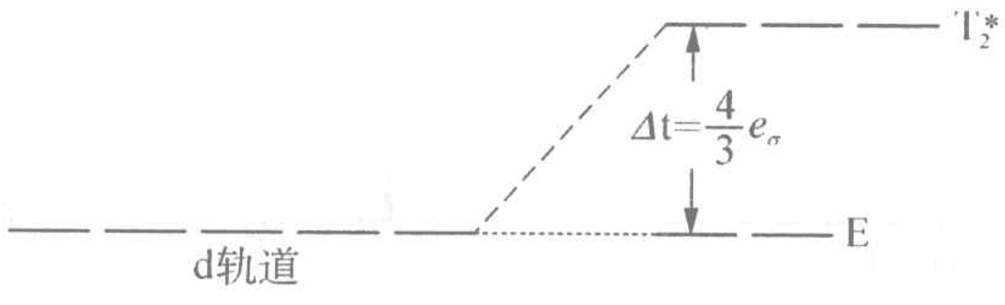


图 10－26　正四面体配合物中 d 轨道能量的变化

$\Delta t = \frac{4}{3}e_\sigma = \frac{4}{9}\Delta o$，这与晶体场理论相同，符合实验结果。

3. ML_4 平面正方形配合物中 d 轨道的能量变化

平面正方形(群论符号为 $\boldsymbol{D}_{4h}$)的配体位置为 2、3、4、5,当忽略 π 键合时

$$\Delta E(d_{z^2}) = \left(\frac{1}{4}+\frac{1}{4}+\frac{1}{4}+\frac{1}{4}\right)e_\sigma = 1e_\sigma$$

$$\Delta E(d_{x^2-y^2}) = \left(\frac{3}{4}+\frac{3}{4}+\frac{3}{4}+\frac{3}{4}\right)e_\sigma = 3e_\sigma$$

$$\Delta E(d_{xy}、d_{xz}、d_{yz}) = 0$$

平面正方形配合物中,d 轨道分裂为三组轨道,可以用图 10-27 表示。

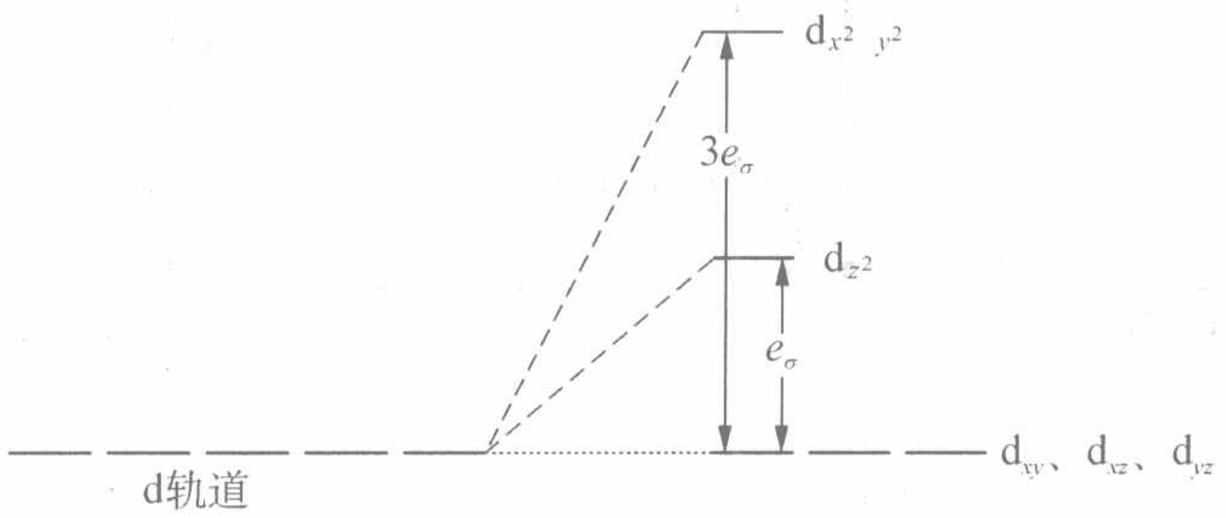


图 10-27　平面正方形配合物中 d 轨道能量的变化

表面上看,图 10-27 似乎与晶体场理论有所不同,实际上当考虑 π 键合后,d_{xy}、d_{xz}、d_{yz} 轨道将进一步分裂为两组,d_{xy} 较高,d_{xz}、d_{yz} 较低,与晶体场理论还是一致的。

4. ML_4 顺式二缺位八面体(变形四面体)配合物中 d 轨道的能量变化

顺式二缺位八面体(或变形四面体)(群论符号为 $\boldsymbol{D}_{2d}$)也是一种较常见的配合物构型,配体的位置是 1、2、3、6。当只考虑 σ 键合时,d 轨道分裂为三组

$$\Delta E(d_{z^2}) = \left(1+\frac{1}{4}+\frac{1}{4}+1\right)e_\sigma = 2.5e_\sigma$$

$$\Delta E(d_{x^2-y^2}) = \left(\frac{3}{4}+\frac{3}{4}\right)e_\sigma = 1.5e_\sigma$$

$$\Delta E(d_{xy}、d_{xz}、d_{yz}) = 0$$

下面用图 10-28 表示这些能量变化。

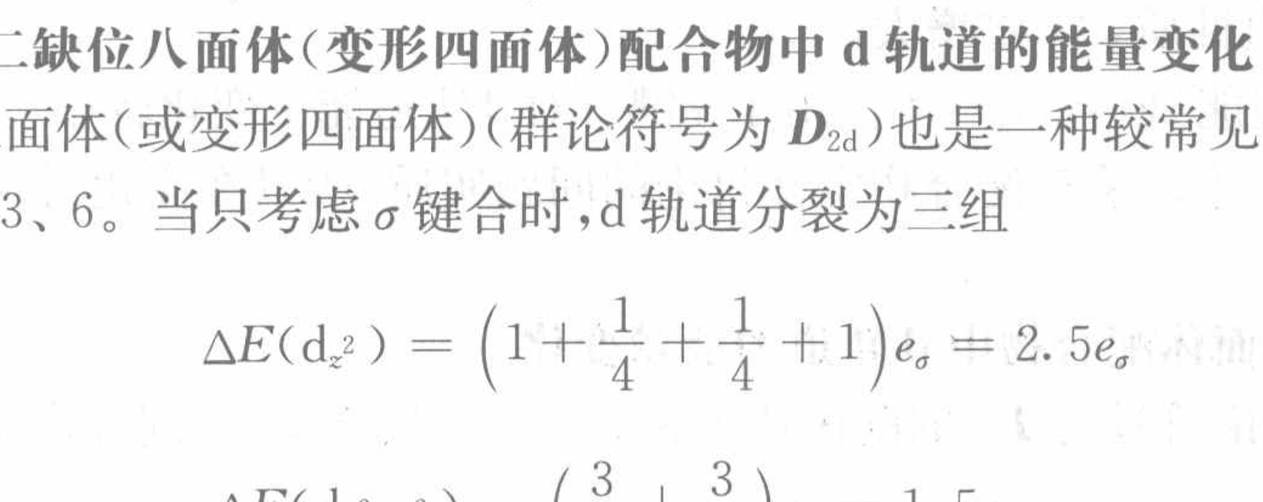


图 10-28　顺式二缺位八面体配合物中 d 轨道的能量变化

10.5.3　d 电子不同排布时的成键能力

当把配合物中成键分子轨道的能量降低值和反键分子轨道的能量升高值看作相等时

(实际上会有少许差异),由于配体的轨道是充满电子的,能量较低而接近成键分子轨道,因此配体的孤对电子优先进入成键分子轨道。中心离子的 d 电子将进入分裂的 d 轨道,只要 d 电子是不全满的,由于优先进入低能量的轨道,所以在反键轨道上的电子必然是未充满的。

在配合物的分子轨道中,d 电子由于填充于分裂的 d 轨道而引起的总能量降低值称为分子轨道稳定化能(*MOSE*)。

由于 d 轨道的分裂能在数值上相当于一个电子从低能量的 d 轨道跃迁至高能量的 d 轨道所需吸收的能量。所以 *MOSE* 在数值上相当于填充在成键轨道上电子的稳定化能之和减去填充在反键轨道上电子的去稳定化能之和。

以 ML_6 的正八面体配合物为例。

$T_{2g}(d_{xy}、d_{xz}、d_{yz})$为非键轨道(忽略 π 键合),能量不变。

E_g^b 成键轨道,能量降低 $3e_\sigma$,由配体的电子对填入,因此总能量降低值为 $4\times 3e_\sigma$。

$E_g^*(d_{z^2}、d_{x^2-y^2})$反键轨道,能量升高 $3e_\sigma$,若电子数为 m 个,则总能量升高值为 $m(E_g^*)\times 3e_\sigma$。

则 $MOSE(\boldsymbol{O}_h)=12e_\sigma-3m(E_g^*)e_\sigma$(注意:这里 *MOSE* 值是以正值表示,有些资料以负值表示,则计算式中取代数和。)

同理,可得到其他构型的 *MOSE* 计算式(都是忽略 π 键合的)

$$MOSE(\boldsymbol{T}_d)=8e_\sigma-\frac{4}{3}m(T_2^*)e_\sigma$$

$$MOSE(\boldsymbol{D}_{4h})=8e_\sigma-m(d_{z^2}^*)e_\sigma-3m(d_{x^2-y^2}^*)e_\sigma$$

$$MOSE(\boldsymbol{D}_{2d})=8e_\sigma-2.5m(d_{z^2}^*)e_\sigma-1.5m(d_{x^2-y^2}^*)e_\sigma$$

d 电子在分裂的 d 轨道中同样有高自旋型和低自旋型之分,由于 $ML_4(\boldsymbol{T}_d)$的分裂能较小,所以全部为高自旋型;而 $ML_6(\boldsymbol{O}_h)$中,$d^1\sim d^3$、$d^8\sim d^{10}$ 只有一种排布,$d^4\sim d^7$ 则有高、低自旋两种排布。对于高电荷金属离子Δo 较大,强的 σ 施主的 e_σ 较大,弱的 π 施主(或强的 π 受主)的 e_π 近于或小于 0,都有利于Δo 增大,有利于 LS 型排布。

几种常见构型在不同 d^n 组态下的 *MOSE* 值列于表 10-9 中。

表 10-9　常见构型配合物的 *MOSE*(e_σ)

电子组态	正八面体		正四面体		平面正方形		顺式二缺位八面体	
	高自旋	低自旋	高自旋	低自旋	高自旋	低自旋	高自旋	低自旋
d^0	12		8		8		8	
d^1	12		8		8		8	
d^2	12		8		8		8	
d^3	12		$6\frac{2}{3}$	8	8		8	
d^4	9	12	$5\frac{1}{3}$	8	7	8	$6\frac{1}{2}$	8
d^5	6	12	4	$6\frac{2}{3}$	4	8	4	8
d^6	6	12	4	$5\frac{1}{3}$	4	8	4	8
d^7	6	9	4		4	7	4	$6\frac{1}{2}$

续　表

电子组态	正八面体		正四面体		平面正方形		顺式二缺位八面体	
	高自旋	低自旋	高自旋	低自旋	高自旋	低自旋	高自旋	低自旋
d^8	6		$2\frac{2}{3}$		4	6	4	5
d^9	3		$1\frac{1}{3}$		3		$2\frac{1}{2}$	
d^{10}	0		0		0		0	

10.5.4　角重叠模型对光谱化学序列的解释

角重叠参数可从光谱测定数据计算而得到。对 $Cr(Ⅲ)N_4X_2$ 配合物体系(N 代表配位原子为 N 的配体，X 代表卤素离子、OH^-、H_2O 等配体)，从光谱数据测定的角重叠参数列于表 10－10 中。

从表 10－10 的数据可得出以下结论。

e_σ 比 e_π 大得多；e_σ 均为正值，而 e_π 有正、负之分。

e_σ 序列：$I^- < Br^- < Cl^- < C_5H_5N < RNH_2 < NH_3 < H_2O \sim F^- \sim en \sim OH^-$。

e_π 序列：$C_5H_5N < NH_3 \cong RNH_2 \cong en < I^- < Br^- < Cl^- < H_2O < F^- < OH^-$。

综合序列：$I^- < Br^- < Cl^- < F^- < H_2O < RNH_2 < C_5H_5N < NH_3 \sim < OH^- < en$。

比较上述综合 AOM 序列与光谱化学序列，仅有 OH^- 应在 H_2O 之前而相互矛盾，其余排序均相吻合。可见，角重叠模型能够半定量地解释光谱化学序列。

表 10－10　在 $Cr(Ⅲ)N_4X_2$ 配合物体系中的角重叠参数(单位：kK)

配　体	e_σ	e_π	综　合
NH_3	7.0	0	7.0
C_5H_5N	5.8	−1.0	6.8
$NH_2(CH_2)_2NH_2$	7.3	0	7.3
$NH_2(CH_2)_3NH_2$	7.4	0	7.4
$NH_2CH(CH_3)CH_2NH_2$	7.3	0	7.3
CH_3NH_2	6.7	0	6.7
$C_2H_5NH_2$	6.7	0	6.7
$C_3H_7NH_2$	6.6	0	6.6
F^-	7.4	1.7	5.7
Cl^-	5.5	0.9	4.6
Br^-	4.9	0.6	4.3
I^-	4.3	0.6	3.7
OH^-	9.0	2.0	7.0
H_2O	7.5	1.4	6.1
CH_3COO^-	7.0	0.2～1.0	(6.5)

注：1 kK = 1 000 cm^{-1} (K 为 Kaiser 的缩写)。

10.5.5　AOM 对配合物空间构型的解释

常见的配合物为 $ML_6(\boldsymbol{O}_h)$，其次为 $ML_4(\boldsymbol{T}_d)$、$ML_4(\boldsymbol{D}_{4h})$、$ML_4(\boldsymbol{D}_{2d})$。

AOM 认为：决定配合物空间构型的主要因素是金属离子的 d^n 构型，它决定了各种可能构型的 *MOSE* 值大小；其次是配体与配体间的排斥作用（当 *MOSE* 相同或相近时，这种排斥作用将成为决定因素）；此外，金属离子的大小、电荷数和配体的构型也有一定影响。

基于上述理由，绘制出配合物的 *MOSE* - d^n 图（分别按 HL 和 SL 作图），可以比较直观地对配合物空间构型进行解释（见图 10 - 29 和图 10 - 30）。

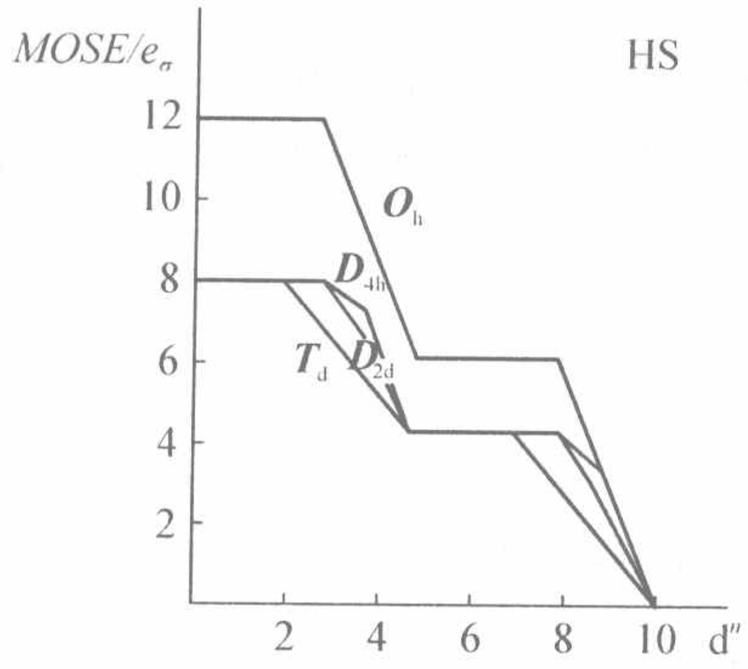


图 10 - 29　HS 排布时各 d^n 组态的 *MOSE*

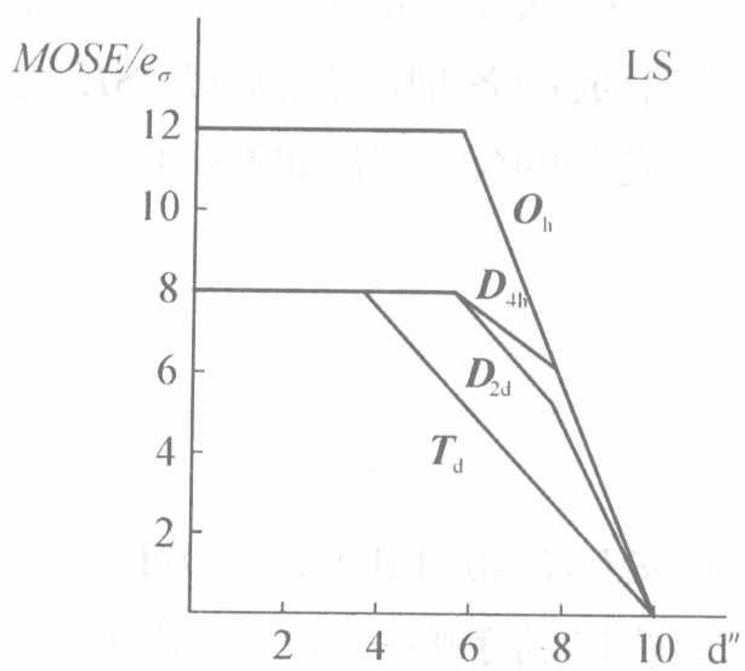


图 10 - 30　LS 排布时各 d^n 组态的 *MOSE*

无论是 HS，还是 LS 型排布，对各 d^n 组态而言，都是以八面体（$\boldsymbol{O}_h$）的 *MOSE* 最高，其次是平面正方形（$\boldsymbol{D}_{4h}$）。几何构型的一般选择次序为：$\boldsymbol{O}_h \geqslant \boldsymbol{D}_{4h} \geqslant \boldsymbol{T}_d$，因此六配位的 $\boldsymbol{O}_h$ 型是最普遍的配合物构型。

当 e_σ 值较大时，金属离子的 d 电子排布将取 LS 型，从图 10 - 30 可见，$d^0 \sim d^7$ 组态时，均是 $\boldsymbol{O}_h$ 型 *MOSE* 最大，而 $\boldsymbol{T}_d$ 型的 *MOSE* 最小；在 d^8、d^9 时，$MOSE(\boldsymbol{O}_h) = MOSE(\boldsymbol{D}_{4h})$。所以几何构型的选择次序为：$\boldsymbol{O}_h$ 和 $\boldsymbol{D}_{4h} \geqslant \boldsymbol{T}_d$。

对于 $d^0 \sim d^7$ 组态，由于 $MOSE(\boldsymbol{O}_h)$ 较大，而且六配位又比四配位可多形成两个金属-配体键，能量上对 $\boldsymbol{O}_h$ 型较有利，故普遍形成六配位的 $\boldsymbol{O}_h$ 型配合物。

d^8 组态时，由于 $MOSE(\boldsymbol{O}_h) = MOSE(\boldsymbol{D}_{4h})$，但价电子对排斥和空间位阻因素有利于 $\boldsymbol{D}_{4h}$ 而不利于 $\boldsymbol{O}_h$，且这时 $MOSE(\boldsymbol{D}_{4h})$ 在 ML_4 三种构型中是最大的，所以 LS 型 d^8 组态离子一般形成 $\boldsymbol{D}_{4h}$ 构型。

d^9 组态时，$MOSE(\boldsymbol{O}_h) = MOSE(\boldsymbol{D}_{4h})$，由于姜-泰勒效应，$\boldsymbol{O}_h$ 型将畸变为四方双锥形（如晶体中的 $Cu(NH_3)_6^{2+}$ 和 CuF_6^{4-}）或转化为 ML_4 的 $\boldsymbol{D}_{4h}$ 型（如溶液中 $Cu(NH_3)_4^{2+}$ 离子）。

当 e_σ 值较小时，金属离子的 d 电子排布将取 HS 型，从图 10 - 29 可见，d 电子数较少时（$\leqslant 3$），$MOSE(\boldsymbol{O}_h)$ 比其他构型大得多；d 电子数较多时，几种构型的 *MOSE* 数值相近或相等。由于 e_σ 值较小，各组态 *MOSE* 的实际数值相差不大（比 LS 型时的差别要小得多），因而配体间排斥因素对几何构型的影响较大，这时几何构型的选择顺序为：$\boldsymbol{O}_h \geqslant \boldsymbol{D}_{4h} \geqslant \boldsymbol{T}_d$。

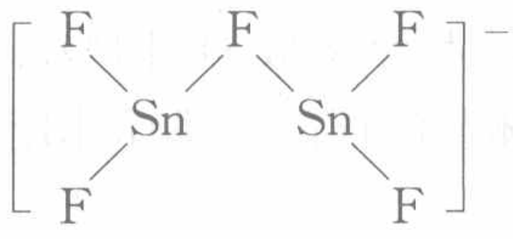
对于 ML_4 型配合物，d^3、d^4、d^8、d^9 组态时，多采取 $\boldsymbol{D}_{2d}$ 构型，而不是 $\boldsymbol{D}_{4h}$ 构型，这时因为两者 *MOSE* 值相同或相近，但 $\boldsymbol{D}_{2d}$ 构型中配体与配体间的排斥作用要比 $\boldsymbol{D}_{4h}$ 构型的小（$\boldsymbol{D}_{2d}$ 可视为 $\boldsymbol{D}_{2d}$ 与 $\boldsymbol{T}_d$ 构型间的中间构型）。例如，$NiCl_4^{2-}$ 为 $\boldsymbol{D}_{2d}$，$CuCl_4^{2-}$ 的构型受阳离子影响，在 $(NH_4)_2CuCl_4$ 晶体中为 $\boldsymbol{D}_{4h}$ 构型，而在 Cs_2CuCl_4 晶体中为 $\boldsymbol{D}_{2d}$ 构型。d^5、d^6、d^7 组态时，$\boldsymbol{D}_{4h}$、$\boldsymbol{T}_d$、$\boldsymbol{D}_{2d}$ 三者的 *MOSE* 值相同，但配体间排斥作用最小的是 $\boldsymbol{T}_d$，所以主要形成 $\boldsymbol{T}_d$ 构型，

如 $FeCl_4^-$（d^5、$\boldsymbol{T}_d$）、$CoCl_4^{2-}$（d^7、$\boldsymbol{T}_d$）。

形成 $\boldsymbol{T}_d$ 构型的主要是 d^{10} 组态，因为这时各种构型的 *MOSE* 值均为 0，配体与配体间的排斥作用成为决定因素，形成 $\boldsymbol{T}_d$ 构型最有利。所以 Zn^{2+}、Cd^{2+}、Hg^{2+} 的 ML_4 配合物都是 $\boldsymbol{T}_d$ 构型。同样，$Ni(CO)_4$ 也是 $\boldsymbol{T}_d$ 构型，因为此时 Ni 原子也可视为 d^{10} 组态，其电子排布为 $(e)^4(t_2^*)^6$。

在 d 电子数较少的前过渡系中，由于 $\boldsymbol{O}_h$ 型的 *MOSE* 值较高，所以不容易出现低配位的配合物。但当配体体积很大时，配体与配体间的排斥作用成为主导因素，这时也会出现低配位的情况，如 $M[N(SiMe_3)_2]_3[M^{3+}=Ti^{3+}(d^1)、V^{3+}(d^2)、Cr^{3+}(d^3)、Fe^{3+}(d^5)]$。而 d^{10} 组态的离子所形成的各型配合物 *MOSE* 均为 0，当配体与配体间的排斥力很大时，也可能出现配位数为 2 或 3 的配合物，如 $Cu(CN)_2^-$、$Ag(NH_3)_2^+$、HgI_3^-、$Pt(PPh)_3$（Pt 在此可视为 d^{10} 组态）。

习题

1. 实验测定配合物$[Pd(Cl)_2(OH)_2]$有两种不同的结构，试推断该配合物中心离子所采用的杂化轨道属于哪一种杂化轨道？
2. 实验测定了下列配离子的构型，试画出它们的中心离子价层电子分布图，指出它们以哪种杂化轨道成键，并估算其磁矩大小(B. M.)。
   (1) $[CuCl_2]^-$（直线形）；　　(2) $[Co(NCS)_4]^{2-}$（四面体）；
   (3) $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$（四面体）；　　(4) $[Ni(CN)_4]^{2-}$（平面四方形）。
3. 已知下列配离子的磁矩，试画出它们的中心离子价层电子分布图，指出中心离子的杂化轨道类型和配离子的空间几何构型。
   (1) $[Co(H_2O)_6]^{2+}$，4.3 B. M.；　　(2) $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$，3.11 B. M.；
   (3) $[Mn(CN)_6]^{4-}$，1.8 B. M.；　　(4) $[Pt(CN)_4]^{2-}$，0 B. M.。
4. 实验测得下列螯合物的磁矩，试画出它们的中心离子价层电子分布图，指出其空间构型，其中哪些是内轨型？哪些是外轨型？
   (1) $[Co(EDTA)]^-$　　0
   (2) $[Co(en)_3]^{2+}$　　3.82 B. M.
   (3) $[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$　　5.75 B. M.
   (4) $[Fe(en)_2]^{2+}$　　5.5 B. M.
5. 根据价键理论判断，锗在 $GeCl_3^-$ 和 GeF_6^{2-} 两种配离子中分别采用什么杂化轨道？这两种配离子分别具有什么样的立体构型？
6. 由价键理论推断，锡和铅在下列各物种中分别采用什么杂化轨道？
   (1) $SnCl_2$；
   (2) $Sn_2F_5^-$ 其结构为  ；
   (3) $K_2SnCl_4 \cdot H_2O$ 经实验测定是一种复盐：$KCl \cdot KSnCl_3 \cdot H_2O$；
   (4) K_3HPbF_8 经实验证明是由 K^+、HF_2^-、PbF_6^{2-} 三种离子组成的。

7. 第四周期的某金属离子，在八面体弱场中的磁矩为 4.90 B. M.，而在八面体强场中的磁矩为零。该中心离子可能是哪个？

8. 实验测定了下列配位个体的有效磁矩，判断哪些是内轨型的？哪些是外轨型的？哪些是高自旋型的？哪些是低自旋型的？

(1) $Fe(en)_2^{2+}$，5.5 B. M.；　　(2) $Mn(SCN)_6^{4-}$，6.1 B. M.；

(3) $Mn(CN)_6^{4-}$，1.8 B. M.；　　(4) $Co(NO_2)_6^{4-}$，1.8 B. M.；

(5) $Co(SCN)_4^{2-}$，4.3 B. M.；　　(6) $Pt(CN)_4^{2-}$，0 B. M.；

(7) $K_3[FeF_6]$，5.9 B. M.；　　(8) $K_3[Fe(CN)_6]$，2.4 B. M.。

9. 推断下列配离子中成单电子数各是多少？估计其磁矩为多少？

(1) $[CoCl_4]^{2-}$；　　(2) $[Ru(NH_3)_6]^{2+}$(LS)；

(3) $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$；　　(4) $[Fe(CN)_6]^{3-}$(LS)；

(5) $[V(en)_3]^{3+}$；　　(6) $[Ni(CN)_4]^{2-}$。

10. 画出下列金属离子在八面体场中 d 轨道能级分裂图，并写出 d 电子排布式。

(1) Co^{2+}(HS 和 LS)；　　(2) Fe^{2+}(HS 和 LS)；

(3) Zn^{2+}；　　(4) Fe^{3+}(HS 和 LS)；

(5) Cr^{3+}；　　(6) Ni^{2+}。

11. 已知下表中配合物的分裂能(Δo)和中心离子的电子成对能(P)，填写表中其他空格。

配 离 子	M^{n+} 的 P/cm^{-1}	$\Delta o/cm^{-1}$	d 电子排布式	估计 μ/B. M.	HS 或 LS	$CFSE/cm^{-1}$
$[Co(NH_3)_6]^{2+}$	22 500	11 000				
$[Fe(H_2O)_6]^{2+}$	17 600	10 400				
$[Co(NH_3)_6]^{3+}$	21 000	22 900				

12. 根据光谱化学序列中有关强场和弱场的划分，填写下表中空格。

配位个体	$[Co(NO_2)_6]^{3-}$	$[Fe(H_2O)_6]^{3+}$	$[FeF_6]^{3-}$	$[Cr(NH_3)_6]^{3+}$	$[Mn(CN)_6]^{4-}$
d 电子排布式					
成单电子数					
$CFSE/Dq$					

13. 根据晶体场理论写出下列 d 电子排布式，计算相应的 $CFSE(Dq)$ 值。

(1) d^4，O_h，LS；　　(2) d^5，T_d，HS 和 LS；

(3) d^6，O_h，HS；　　(4) d^7，O_h，HS 和 LS。

14. 判断下列配合物中，哪些是正八面体型的？哪些是变形八面体型的？

(1) CoF_6^{3-}；　　(2) $[Co(NH_3)_6]^{3+}$；

(3) $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$；　　(4) $[Co(NH_3)_5(H_2O)]^{3+}$；

(5) 顺式$[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$；　　(6) 反式$[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$。

15. 在 ML_6 八面体型配位个体中，对于 $d^1 \sim d^9$ 组态的中心离子，哪些会发生大的畸变？哪些会发生小的畸变？哪些不发生畸变？(列表表示)

16. 分别写出三角双锥形和四方锥形配位个体的 $MOSE$ 计算式(不考虑 π 键合)。

17. 在钴(Ⅲ)的配合物中，$[Co(NH_3)_6]^{3+}$、$[Co(en)_3]^{3+}$和$[Co(NO_2)_6]^{3-}$均为抗磁性、橙黄色，而$[CoF_6]^{3-}$、$[Co(H_2O)_3F_3]$则都为顺磁性、蓝色，为什么会有此不同？

18. 试画出$[Co(NH_3)_6]^{3+}$配离子的分子轨道能级图，标出有关电子在配合物生成前后的排布情况，标明 d 轨道分裂能的位置。

19. 在水溶液中，$[Mn(H_2O)_6]^{3+}$很不稳定，易被氧化，而$[Cr(H_2O)_6]^{3+}$则能稳定存在，试解释之。

20. 硅胶中添加了 $CoCl_2$ 后成为变色硅胶，干燥时呈现蓝色，吸水后呈现粉红色。试解释之。

参 考 文 献

[1] 孙为银. 配位化学. 北京:化学工业出版社,2004.

[2] 袁绪政,王学川. 金属配合物鞣剂的应用及展望. 北京皮革,2007,(11):91-93.

[3] Seo J S, Whang D, Lee H, et al. A homochiral metal-organic porous material for enantioselective separation and catalysis. Nature, 2000,404:982-986.

[4] Liu Z F, Yan H C, Wang K B, et al. Crystal structure of spinach major lightharvesting complex at 2.72Å resolution. Nature, 2004,428:287-292.

[5] Lee S C, Holm R H. Synthesis and characterization of an asymmetric bridged assembly containing the unsupported [Fe(Ⅲ)-O-Cu(Ⅱ)] bridge: an analog of the binuclear site in oxidized cytochrome oxidase. J. Am. Chem. Soc., 1993,115: 11789-11798.

[6] Solomon E I, Brunold T C, Davis M I, et al. Geometric and electronic structure/function correlations in non-heme iron enzymes. Chem. Rev., 2000, 100: 235-350.

[7] 晏孝皋. 古老的分子,新颖的化学. 大学化学,1988,3(5):31-34.

[8] Basolo F. 1985—1986 年无机化学的重要事件. 大学化学,1988,3(6):1-7.

[9] Kalinowska-Lis U, Ochocki J, Matlawska-Wasowska K. Trans geometry in platinum antitumor complexes. Coord. Chem. Rev., 2008,252:1328-1345.

[10] 龚钰秋. 混合配体络合物化学. 杭州:杭州大学出版社,1992.

[11] 刘育,张衡益,李莉,等. 纳米超分子化学. 北京:化学工业出版社,2004.

[12] Cotton F A. Highlights from recent work on metal-metal bonds. Inorg. Chem., 1998,37(22):5710-5720.

[13] Kanellakopulos B, Nuber B, Raptis K, et al. A polymeric technetium compound of the composition $[Tc_2O_3(C_5Me_5)]_n$. Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1989,28 (8):1055.

[14] Cotton F A, Daniels L M, Falvello L R, et al. Verification and reinterpretation of the structure of $K_2Tc_2Cl_6$. Inorg. Chem. Acta, 1991,189:53-54.

[15] Herrmann W A, Serrano R, Bock H. Exhaustive oxidative decarbonylation of metal carbonyls by light and oxygen: the example of $(\eta^5-C_5Me_5)ReO_3$. Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1984,23(5):383-385.

[16] Chui S S Y, Lo S M F, Charmant J P H, et al. A chemically functionalizable nanoporous material $[Cu_3(TMA)_2(H_2O)_3]_n$. Science,1999,283:1148-1150.

[17] Zhu L G, Xiao H P, Lu J Y. In-air structural transformation observed from the synthesis of a new mixed-ligand coordination polymer. Inorg. Chem. Commun., 2004,7:94-96.

[18] Zhu L G, Kitagawa S, Seki K. Crystal engineering of 3D porous coordination polymers through hydrogen bonding to coordination from 1D helical chains. Chem. Lett., 2003,32:588-589.

[19] Zhu L G, Kitagawa S, Miyasaka H, et al. Syntheses and crystal structures of three one-dimensional copper (Ⅱ) complexes constructed by salicylate and 4,4′-bipyridine: ladder, zig-zag, and linear polymeric assembly. Inorg. Chim. Acta, 2003,355:121-126.

[20] Zhu L G, Kitagawa S. The dimeric and two-dimensional copper (Ⅱ) complexes constructed from salicylic acid and 4,4′-bipyridine. Inorg. Chem. Commun., 2003,6:1051-1055.

[21] 徐如人,庞文琴. 无机合成与制备化学. 北京:高等教育出版社,2001.

[22] 李文先,石晓燕,张瑞平,等. 低温固相反应合成苯羟乙酸稀土配合物及其性质研究. 稀土,2008,29(2):7-10.

[23] 胡立新,占稳,张婷. 微波固相合成赖氨酸锌配合物. 化学与生物工程,2007,24(10):25-27.

[24] Pichon A, Lazuen-Garay A, James S L. Solvent-free synthesis of a microporous metal-organic framework. Cryst. Eng. Comm., 2006,8:211-214.

[25] 褚道葆,张秀梅,张莉艳,等. 过渡金属有机配合物的电化学合成研究进展. 化学通报,2006,69:w082.

[26] Yuan Y X, Gu R A, Yao J L. Direct electrochemical synthesis and crystal structure of a new mononuclear copper (Ⅱ) complex: $[(bipy)_2Cu(PhCOO)]ClO_4 \cdot$(benzil)(benzil=1,2-dipheny1-ethane-1,2-dione). 结构化学,2007,26(4):484-488.

[27] Yeh C Y, Chou C H, Pan K C, et al. Linear pentacobalt complexes: synthesis, structures, and physical properties of neutral and one-electron oxidation compounds. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 2002:2670-2677.

[28] Zhang L P, Zhu L G. Monodentate function of the 4,4′-bipyridine that systematically occurs in the 4-sulfobenzoate manganese (Ⅱ) complexes: syntheses, crystal structures, and properties. Cryst. Eng. Comm., 2006,8:815-826.

[29] Wu S T, Long L S, Huang R B, et al. pH-dependent assembly of supramolecular architectures from 0D to 2D networks. Cryst. Growth & Des., 2007,7(9):1746-1752.

[30] Go Y B, Wang X Q, Anokhina E V, et al. Influence of the reaction temperature and pH on the coordination modes of the 1,4-benzenedicarboxylate (BDC) ligand: a case study of the Ni(Ⅱ)(BDC)/2,2′-bipyridine system. Inorg. Chem., 2005,44:8265-8271.

[31] Li H L, Eddaoudi M, O'Keeffe M, et al. Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework. Nature, 1999,402:276-279.

[32] Eddaoudi M, Kim J, Rosi N, et al. Systematic design of pore size and

functionality in isoreticular MOFs and their application in methane storage. Science, 2002,295:469-472.

[33] Li H L, Eddaoudi M, Groy T L, et al. Establishing microporosity in open metal-organic frameworks: gas sorption isotherms for Zn (BDC) (BDC = 1, 4-benzenedicarboxylate). J. Am. Chem. Soc., 1998,120:8571-8572.

[34] Burrows A D, Cassar K, Friend R M W, et al. Solvent hydrolysis and templating effects in the synthesis of metal-organic frameworks. Cryst. Eng. Comm., 2005, 7:548-550.

[35] Yang S Y, Long L S, Jiang Y B, et al. Exceptionally stable metal-organic framework constructed from the $Zn_8(SiO_4)$ core. Chem. Mater., 2002,14:3229-3231.

[36] Edgar M, Mitchell R, Slawin A M Z, et al. Solid-state transformations of zinc 1,4-benzenedicarboxylates mediated by hydrogen-bond-forming molecules. Chem. Eur. J., 2001,7:5168-5175.

[37] Li H L, Davis C E, Groy T L, et al. Coordinatively unsaturated metal centers in the extended porous framework of $Zn_3(BDC)_3 \cdot 6CH_3OH$ (BDC = 1, 4-benzenedicarboxylate). J. Am. Chem. Soc., 1998,120:2186-2187.

[38] 陈小明,蔡继文. 单晶结构分析原理与实践. 2 版. 北京:科学出版社,2007.

[39] Zhang X M. Hydro (solvo) thermal in situ ligand syntheses. Coord. Chem. Rev., 2005,249:1201-1219.

[40] Zhao H, Qu Z R, Ye H Y, et al. In situ hydrothermal synthesis of tetrazole coordination polymers with interesting physical properties. Chem. Soc. Rev., 2008,37:84-100.

[41] Chen X M, Tong M L. Solvothermal in situ metal/ligand reactions: a new bridge between coordination chemistry and organic synthetic chemistry. Acc. Chem. Res., 2007,40:162-170.

[42] Blake A J, Champness N R, Chung S S M, et al. In situ ligand synthesis and construction of an unprecedented three-dimensional array with silver (Ⅰ): a new approach to inorganic crystal engineering. Chem. Commun., 1997,1675-1676.

[43] Liu C M, Gao S, Kou H Z. Dehydrogenative coupling of phenanthroline under hydrothermal conditions: crystal structure of a novel layered vanadate complex constructed of 4, 8, 10-net sheets: [(2, 2′-biphen) Co] $V_3O_{8.5}$. Chem. Commun., 2001:1670-1671.

[44] Xiao D R, Hou Y, Wang E B, et al. Dehydrogenative coupling of 2, 2′-bipyridine: hydrothermal synthesis and crystal structure of a novel polyoxovanadate decorated with the 2, 2′; 6′, 2″; 6″, 2‴-quaterpyridine ligand. Inorg. Chem. Commun., 2004,7:437-439.

[45] Evans O R, Lin W. Synthesis of zinc oxalate coordination polymers via unprecedented oxidative coupling of methanol to oxalic acid. Cryst. Growth Des., 2001,1:9-11.

[46] Xiao H P, Zhu L G. In situ facile nitration in hydrothermal reaction generating novel metal-organic coordination polymer. Inorg. Chem. Commun., 2006, 9: 1125-1128.

[47] Zhang X M, Tong M L, Chen X M. Hydroxylation of N-heterocycle ligands observed in two unusual mixed-valence Cu(Ⅰ)-Cu(Ⅱ) complexes. Angew. Chem. Int. Ed., 2002, 41: 1029-1031.

[48] Zhang X M, Tong M L, Gong M L, et al. Syntheses, crystal structures and physical properties of dinuclear copper(Ⅰ) and tetranuclear mixed-valence copper(Ⅰ, Ⅱ) complexes with hydroxylated bipyridyl-like ligands. Chem. Eur. J., 2002, 8: 3187-3194.

[49] Zheng S L, Zhang J P, Wong W T, et al. A novel, highly electrical conducting, single-component molecular material: $[Ag_2(ophen)_2]$ (Hophen = 1H-[1, 10] phenanthrolin-2-one). J. Am. Chem. Soc., 2003, 125: 6882-6883.

[50] Feller R K, Forster P M, Wudl F, et al. Two coordination polymers created via in situ ligand synthesis involving C — N and C — C bond formation. Inorg. Chem., 2007, 46: 8717-8721.

[51] Yan Y, Wu C D, Lu C Z. Hydrothermal synthesis of two new transition metal coordination polymers with mixed ligands. Z. Anorg. Allg. Chem., 2003, 629: 1991-1995.

[52] Bondi A. van der Waals volumes and radii. J. Phys. Chem., 1964, 68: 441-451.

[53] 胡盛志,周朝晖,蔡启瑞. 晶体中原子的平均范德瓦尔斯半径. 物理化学学报, 2003, 19: 1073-1077.

[54] Steiner T. The hydrogen bond in the solid state. Angew. Chem. Int. Ed., 2002, 41: 48-76.

[55] 白萌,李晖,王宇. 氢键在分子自组装中的花样. 大学化学, 2006, 21(1): 27-35.

[56] Etter M C. Encoding and decoding hydrogen-bond patterns of organic compounds. Acc. Chem. Res., 1990, 23: 120-126.

[57] Epstein L M, Shubina E S. New types of hydrogen bonding in organometallic chemistry. Coord. Chem. Rev., 2002, 231: 165-181.

[58] Shubina E S, Krylov A N, Belkova N V, et al. The role of hydrogen bonds involving the metal atom in protonation of polyhydrides of molybdenum and tungsten of $MH_4(dppe)_2$. J. Organomet. Chem., 1995, 493: 275-277.

[59] Rivas J C M, Brammer L. Hydrogen bonding in substituted-ammonium salts of the tetracarbonylcobaltate(-Ⅰ) anion: some insights into potential roles for transition metals in organometallic crystal engineering, Coord. Chem. Rev., 1999, 183: 43-80.

[60] Milstein D, Calabrese J C, Williams I D. Formation, structures, and reactivity of *cis*-hydroxy-, *cis*-methoxy-, and *cis*-mercaptoiridium hydrides. Oxidative addition of water to Ir(1). J. Am. Chem. Soc., 1986, 108: 6387-6389.

[61] Belkova N V, Shubina E S, Ionidis A V, et al. Intermolecular hydrogen bonding

of $ReH_2(CO)(NO)L_2$ hydrides with perfluoro-tert-butyl alcohol. Competition between M-H…H-OR and M-NO…H-OR interactions. Inorg. Chem., 1997,36(7):1522-1525.

[62] Gusev D G, Lough A J, Morris R H. New polyhydride anions and proton-hydride hydrogen bonding in their ion pairs, X-ray crystal structure determinations of Q[mer-$Os(H)_3(CO)(P^iPr_3)_2$], Q=[K(18-crown-6)] and Q)[K(1-aza-18-crown-6)]. J. Am. Chem. Soc., 1998,120:13138-13147.

[63] Chu H S, Lau C P, Wong K Y, et al. Intramolecular N-H…H-Ru proton-hydride interaction in ruthenium complexes with (2-(dimethylamino) ethyl) cyclopentadienyl and (3-(dimethylamino) propyl) cyclopentadienyl ligands. Hydrogenation of CO_2 to formic acid via the N-H … H-Ru hydrogen-bonded complexes. Organometallics, 1998,17:2768-2777.

[64] 王宇宙,吴安心. 芳环超分子体系中的 π-π 作用. 有机化学,2008,28(6):997-1011.

[65] Roesky H W, Andruh M. The interplay of coordinative, hydrogen bonding and π-π stacking interactions in sustaining supramolecular solid-state architectures, a study case of bis (4-pyridyl)-and bis (4-pyridyl-N-oxide) tectons. Coord. Chem. Rev., 2003,236:91-119.

[66] Nohra B, Graule S, Lescop C, et al. Mimicking [2,2] paracyclophane topology: molecular clips for the coordination-driven cofacial assembly of π-conjugated systems. J. Am. Chem. Soc., 2006,128(11):3520-3521.

[67] Wesolek M, Meyer D, Osborn J A, et al. Ferromagneto-structural correlations in $[Mn(OC_6X_3H_2)_2(bipy)]_2$ compounds, X=Cl, Br. Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1994,33:1592-1594.

[68] Amoroso A J, Jeffery J C, Jones P L, et al. Self-assembly of a ferromagnetically coupled manganese (Ⅱ) tetramer, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1995,34:1443-1446.

[69] Letard J F, Guionneau P, Codjovi E, et al. Wide thermal hysteresis for the mononuclear spin-crossover compound cis-bis (thiocyanato) bis [N-(2′-pyridylmethylene)-4-(phenylethynyl) anilino] iron(Ⅱ). J. Am. Chem. Soc., 1997,119:10861-10862.

[70] Letard J F, Guionneau P, Rabardel L, et al. Structural, magnetic, and photomagnetic studies of a mononuclear iron (Ⅱ) derivative exhibiting an exceptionally abrupt spin transition, light-induced thermal hysteresis phenomenon. Inorg. Chem., 1998,37:4432-4441.

[71] Zheng S L, Zhang J P, Wong W T, et al. A novel, highly electrical conducting, single-component molecular material, $[Ag_2(ophen)_2]$ (Hophen=1H-[1,10] phenanthrolin-2-one). J. Am. Chem. Soc., 2003,125:6882-6883.

[72] Go Y B, Wang X Q, Anokhina E V, et al. A chain of changes: influence of noncovalent interactions on the one-dimensional structures of nickel (Ⅱ)

dicarboxylate coordination polymers with chelating aromatic amine ligands. Inorg. Chem., 2004,43:5360-5367.

[73] 胡盛志. 晶体化学中的次级键. 大学化学,2001,16:6-15.

[74] Fan S R, Zhu L G. Syntheses, structures, and characterizations of four new lead(Ⅱ) 5-sulfosalicylate complexes with both chelating and bridging neutral ligands. Inorg. Chem., 2007,46:6785-6793.

[75] Robin A Y, Fromm K M. Coordination polymer networks with O-and N-donors: what they are, why and how they are made. Coord. Chem. Rev., 2006,250: 2127-2157.

[76] Yaghi O M, O'Keeffe M, Ockwig N W, et al. Reticular synthesis and the design of new materials. Nature, 2003,423:705-714.

[77] Hoskins B F, Robson R. Infinite polymeric frameworks consisting of three dimensionally linked rod-like segments. J. Am. Chem. Soc., 1989, 111: 5962-5964.

[78] Hoskins B F, Robson R. Design and construction of a new class of caffolding-like materials comprising infinite polymeric frameworks of 3D-linked molecular rods, a reappraisal of the zinc cyanide and cadmium cyanide structures and the synthesis and structure of the diamond-related frameworks $[N(CH_3)_4][Cu(Ⅰ)Zn(Ⅱ)(CN)_4]$ and Cu(Ⅰ)[4, 4′, 4″, 4‴-tetracyanotetraphenylmethane] $BF_4 \cdot xC_6H_5NO_2$. J. Am. Chem. Soc., 1990,112:1546-1554.

[79] Kitagawa S, Kitaura R, Noro S. Functional porous coordination polymers. Angew. Chem. Int. Ed., 2004,43:2334-2375.

[80] Moulton B, Zaworotko M J. From molecules to crystal engineering: supramolecular isomerism and polymorphism in network solids. Chem. Rev., 2001,101:1629-1658.

[81] Biradha K, Seward C, Zaworotko M J. Helical coordination polymers with large chiral cavities. Angew. Chem. Int. Ed., 1999,38:492-495.

[82] Chen C L, Kang B S, Su C Y. Recent advances in supramolecular design and assembly of silver(Ⅰ) coordination polymers. Aust. J. Chem., 2006,59:3-18.

[83] Hong M C, Zhao Y J, Su W P, et al. A Silver(Ⅰ) coordination polymer chain containing nanosized tubes with anionic and solvent molecule guests. Angew. Chem. Int. Ed., 2000,39:2468-2470.

[84] Fujita M, Kwon Y J, Washizu S, et al. Preparation, clathration ability, and catalysis of a two-dimensional square network material composed of cadmium(Ⅱ) and 4,4′-bipyridine. J. Am. Chem. Soc., 1994,116:1151-1152.

[85] Kumar R K, Goldberg I. Supramolecular assembly of heterogeneous multiporphyrin arrays-structures of $[\{Zn(Ⅱ)(tpp)\}_2(tpyp)]$ and the coordination polymer $\{[Mn(Ⅲ)(tpp)]_2(tpyp)(ClO_4)_2\}_n$. Angew. Chem. Int. Ed., 1998,37: 3027-3030.

[86] MacGillivray L R, Groeneman R H, Atwood J L. Design and self-assembly of

cavity-containing rectangular grids. J. Am. Chem. Soc., 1998,120:2676-2677.

[87] Carlucci L, Ciani G, Proserpio D M. Three-dimensional architectures of intertwined planar coordination polymers: the first case of interpenetration involving two different bidimensional polymeric motifs. New. J. Chem., 1998, 22:1319-1321.

[88] Dong Y B, Smith M D, Layland R C, et al. A novel noninterpenetrating polycyclohexane network: a new inorganic/organic coordination polymer structural motif generated by self-assembly of "T-shaped" moieties. Chem. Mater., 2000,12:1156-1161.

[89] Evans O R, Lin W. Crystal engineering of nonlinear optical materials based on interpenetrated diamondoid coordination networks. Chem. Mater., 2001, 13: 2705-2712.

[90] Carlucci L, Ciani G, Proserpio D M A. Sironi, Novel networks of unusually coordinated silver (Ⅰ) cations: the Wafer-like structure of $[Ag(pyz)_2][Ag_2(pyz)_5](PF_6)_3 \cdot 2G$ and the simple cubic frame of $[Ag(pyz)_3](SbF_6)$. Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1995,34:1895-1898.

[91] Subramanian S, Zaworotko M J. Porous solids by design: $[Zn(4,4'-bpy)_2(SiF_6)]_n \cdot x$DMF, a single framework octahedral coordination polymer with large square channels. Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1995,34:2127-2129.

[92] Gudbjartson H, Biradha K, Poirier K M, et al. Novel nanoporous coordination polymer sustained by self-assembly of T-shaped moieties. J. Am. Chem. Soc., 1999,121:2599-2600.

[93] Miller J S. Interpenetrating lattices-materials of the future. Adv. Mater., 2001, 13:525-527.

[94] Li H L, Eddaoudi M, O'Keeffe M, et al. Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework. Nature, 1999,2002:276-279.

[95] Eddaoudi M, Kim J, Rosi N, et al. Systematic design of pore size and functionality in isoreticular MOFs and their application in methane storage. Science, 2002,295:469-472.

[96] Chui S S Y, Lo S M F, Charmant J P H, et al. A chemically functionalizable nanoporous material $[Cu_3(TMA)_2(H_2O)_3]_n$. Science, 1999,283:1148-1150.

[97] Noro S, Kitagawa S, Kondo M, et al. A new, methane adsorbent, porous coordination polymer $[Cu(SiF_6)(4,4'-bipyridine)_2]_n$. Angew. Chem. Int. Ed., 2000,39(12):2082-2084.

[98] Zhu L G, Kitagawa S. A 2-D polymer constructed through bridging acetate, hydroxo, aqua and bipyridine ligands: crystal structure of $\{[Cu_2(\mu-CH_3COO)(\mu-OH)(\mu-H_2O)(4,4'-bipy)](2H_2O)(SiF_6)\}_n$. Inorg. Chem. Commun., 2002,5:358-360.

[99] Vives G, Carella A, Launay J, et al. The chemistry of 1, 2, 3, 4, 5-pentaphenylcyclopentadienyl hydrotris (indazolyl) borate ruthenium (Ⅱ)

complexes, building blocks for the construction of potential organometallic molecular motors. Coord. Chem. Rev., 2008,252:1451-1459.

[100] 刘云坛,朱道本. 分子电路. 自然科学进展,2002,12(11):1121-1124.

[101] 陈慧兰. 具有分子机器、分子开关功能的自组装超分子体系. 无机化学学报,2001,17:1-8.

[102] Zelikovich L, Libman J, Shanzer A. Molecular redox switches based on chemical triggering of iron translocation in triple-stranded helical complexes. Nature, 1995,374:790-792.

[103] Gavina P, Sauvage J P. Transition-metal template synthesis of a rotaxane incorporating two different coordinating units in its thread. Tetrahedron Lett., 1997,38:3521-3524.

[104] Armaroli N, Balzani V, Collin J P, et al. Rotaxanes incorporating two different coordinating units in their thread: synthesis and electrochemically and photochemically induced molecular motions. J. Am. Chem. Soc., 1999, 121: 4397-4408.

[105] Otsuki J, Akasaka T, Araki K. Molecular switches for electron and energy transfer processes based on metal complexes. Coord. Chem. Rev., 2008,252:32-56.

[106] Anelli P L, Spencer N, Stoddart J F. A molecular shuttle. J. Am. Chem. Soc., 1991,113:5131-5133.

[107] Bissell R A, Cordova E, Kaifer A E, et al. A chemically and electrochemically switchable molecular shuttle. Nature, 1994,369:133-137.

[108] Marsella M J, Carroll P J, Swager T M. Conducting pseudopolyrotaxanes: a chemoresistive response via molecular recognition. J. Am. Chem. Soc., 1994, 116:9347-9348.

[109] Balzani V, Credi A, Venturi M. Molecular devices and machines. Nanotoday, 2007,2:18-25.

[110] Yurke B, Turberfield A J, Mills A P, et al. A DNA-fuelled molecular machine made of DNA. Nature, 2000,406:605-608.

[111] Badjic J D, Balzani V, Credi A, et al. A molecular elevator. Science, 2004,303: 1845-1848.

[112] Kottas G S, Clarke L I, Horinek D, et al. Artificial molecular rotors. Chem. Rev., 2005,105:1281-1376.

[113] Hiraoka S, Shiro M, Shionoya M. Heterotopic assemblage of two different disk-shaped ligands through trinuclear silver (Ⅰ) complexation: ligand exchange-driven molecular motion. J. Am. Chem. Soc., 2004,126:1214-1218.

[114] Peng S M, Wang C C, Jang Y L, et al. One-dimensional metal string complexes. J. Mag. Mag. Mater., 2000,209:80-83.

[115] Rohmer M, Benard M. Bond stretch isomerism still elusive in linear trimetallic complexes, DFT calculations on Co_3(dipyridylamine)$_4Cl_2$. J. Am. Chem. Soc.,

1998,120:9372－9373.

[116] Clerac R, Cotton A F, Daniels L M, et al. Tuning the metal-metal bonds in the linear tricobalt compound $Co_3(dpa)_4Cl_2$: bond-stretch and spin-state isomers. Inorg. Chem., 2001,40(6):1256－1264.

[117] Clerac R, Cotton F A, Daniels L M, et al. Linear tricobalt compounds with di(2－pyridyl) amide (dpa) ligands: temperature dependence of the structural and magnetic properties of symmetrical and unsymmetrical forms of $Co_3(dpa)_4Cl_2$ in the solid state. J. Am. Chem. Soc., 2000,122:6226－6236.

[118] Clerac R, Cotton F A, Dunbar K R, et al. New Linear tricobalt complex of di(2－pyridyl)amide (dpa), $[Co_3(dpa)_4(CH_3CN)_2][PF_6]_2$. Inorg. Chem., 2000,39:3065－3070.

[119] Cotton F A, Daniels L M, Murillo C A, et al. Tuning metal-to-metal distances in linear trichromium units. Inorg. Chem. Commun., 1998,1:1－3.

[120] 戚冠发. 金属有机化合物化学基础. 长春:东北师范大学出版社,1986.

[121] Sidgwick N V. The Electronic Theory of Valency. London: Oxford University Press, 1927.

[122] 拉戈斯基 J J. 现代无机化学. 孟祥盛,许炳安,译. 北京:高等教育出版社,1982.

[123] Davidson E R, Kunze K L, Machado B C, et al. Acc. Chem. Res., 1993, 26:628.

[124] Herzberg G. Molecular Spectra and Molecular Structure. New York: Van Nostrand Reinhold, 1966.

[125] 叶秀琳. 立体化学. 2 版. 北京:北京大学出版社,1999.

[126] 徐光宪,王祥云. 物质结构. 2 版. 北京:高等教育出版社,1987.

[127] 钟淑琳. 高等无机化学. 成都:四川科学技术出版社,1987.

[128] Greenwood N N, Kennedy J D. Metal Interactions with Boron Clusters. New York: Plenum Press, 1982.

[129] 申泮文. 无机化学. 北京:化学工业出版社,2002.

[130] 成会明. 碳纳米管:制备、结构、物性及应用. 北京:化学工业出版社,2002.

[131] 朱宏伟,吴德海,徐才录. 碳纳米管. 北京:机械工业出版社,2003.

[132] 杨频. 生物无机化学原理. 北京:科学出版社,2002.

[133] 唐宗薰. 中级无机化学. 北京:高等教育出版社,2003.

[134] 计亮年. 生物无机化学导论. 广州:中山大学出版社,1992.

[135] 朱文祥. 固氮酶与化学模拟生物固氮. 化学教育,2002,(4):3.

[136] 伍佑华. 固氮酶的化学模拟机理初探. 化学教育,2003,(5):26－28.

[137] 李慧芳. 金属配合物相关药物的研究进展. 辽宁大学学报:自然科学版,2002,29(1):83－89.

[138] 王秋霞. 微量元素钴在人体中生化功能的探讨. 微量元素与健康研究,2003,20(6):62－64.

[139] 马森. 肌红蛋白的研究进展. 南平师专学报,2004,23(2):41－45.

[140] 商丹. 金属抗癌药物的研究现状. 广州大学学报:自然科学版,2005,22(1):69－

74,88.
[141] 周公度,段连运. 结构化学基础. 3 版. 北京:北京大学出版社,2002.
[142] 戴安帮,等. 配位化学. 北京:科学出版社,1987.
[143] 张祥麟,康衡. 配位化学. 长沙:中南工业大学出版社,1986.
[144] 朱文祥,刘鲁美. 中级无机化学. 北京:北京师范大学出版社,1993.
[145] 曹锡章,宋天佑,王杏乔,等. 无机化学. 3 版. 北京:高等教育出版社,1994.
[146] 大连理工大学无机化学教研室. 无机化学. 4 版. 北京:高等教育出版社,2001.
[147] Poole C P, Kehl W L, MacIver D S. Physical properties of Coprecipitated Chromia-Alumina Catalysts. J. Catal, 1962,1:407.
[148] 杨建军,李东旭,李庆霖. 甲醛光催化氧化的反应机理. 物理化学学报,2001,17(3):278-281.
[149] Groeneved C, Wittgen P P M M, Van Kersbergen A M, et al. Hydrogenation of Olefins and Polymerization of Ethene over Chromium Oxide/Silica Catalysts. J. Catal, 1979,59:153-167.

内 容 提 要

本书充分考虑了研究生和高年级本科生在“高等配位化学”课上的教学特点，从教材编写的内容取材、深度和广度把握、基础知识和新技术搭配等方面做了积极的改革和探索。

全书共 10 章，介绍了配合物的功能应用性、配合物制备以及功能配合物的应用领域；本书对配合物的理论研究、实验研究、配合物的基础性研究以及潜在应用均有所涉及。同时在每章中还专门介绍配位化学研究领域中的最新技术和前沿研究内容。

本书作为化学、化工及其相关专业研究生或高年级本科生的教材，面对的是化学、化工及其相关领域的广大读者群，因此本书特别强调方法的实用性，学以致用。对于环境、材料、生命科学等领域的高年级本科生、研究生和科研人员，本书亦是很好的案头书、工具书，能为学习、深造和科研工作提供方便。

“十一五”国家重点图书·化学与应用化学丛书·

化学与应用化学研究生教学用书——系列书目

书　名	主　编
《高等无机化学》	穆　劲　康诗钊
《高等无机合成》	宁桂玲
《高等配位化学》	朱龙观
《高等有机化学》	荣国斌　袁履冰
《现代有机合成化学》	谢如刚
《精细有机化学品合成化学》	王利民　邹　刚
《金属有机化学》	何　仁　陶晓春　张兆国
《分离分析化学》	张文清
《现代波谱分析方法》	林贤福
《现代仪器分析方法》	杜一平
《量子化学》	陈光巨　黄元河
《绿色化学与化工》	胡常伟
《统计热力学》	李浩然

[General Information]
书名=高等配位化学
作者=朱龙观主编
页数=324
SS号=12238967
出版日期=2009.05

封面
前言
目录
第1章　功能配位化学
1．1　国内配位化学的研究历史和最新进展
1．2　功能配合物的广泛应用性
1．2．1　作为功能材料的应用
1．2．2　作为药物的应用
1．3　配合物作为先进纳米机器的应用前景
习题
第2章　配合物合成与晶体培养
2．1　配合物合成
2．1．1　经典溶液合成法
2．1．2　扩展经典溶液合成法
2．1．3　固相合成法
2．1．4　电化学合成方法
2．1．5　水热或溶剂热合成法
2．2　配合物晶体培养
2．3　水热或溶剂热条件下的有机反应
2．3．1　C—C键的形成
2．3．2　硝化反应
2．3．3　羟基化
2．3．4　C—N键的形成
2．3．5　脱羧反应
2．3．6　磺化反应
习题
第3章　配合物结构研究方法
3．1　过渡金属配合物的电子光谱
3．1．1　配体内部的电子光谱
3．1．2　配位场光谱
3．1．3　电荷迁移光谱
3．2　核磁共振波谱
3．2．1　核磁共振基本原理
3．2．2　配位化合物的核磁共振谱
3．3　电子顺磁共振技术
3．3．1　基本原理
3．3．2　EPR与NMR的比较
3．3．3　EPR谱的影响因素
3．3．4　EPR研究对象及方法
3．3．5　过渡金属配合物的研究
3．4　X射线衍射分析
3．4．1　X射线衍射
3．4．2　X射线结构分析在配位化学中的应用
3．5　配合物的磁性研究
3．5．1　反磁性与顺磁性
3．5．2　磁化率
3．5．3　金属离子间的超交换相互作用及理论模型
3．5．4　桥键角与超交换相互作用的关系
3．5．5　羧基桥联双核Cu（Ⅱ）配合物与超交换相互作用
3．5．6　配合物磁性研究的其他例子
习题
第4章　生物体系中的配合物
4．1　生命过程中的配位化合物
4．1．1　生物体内的各种酶
4．1．2　生物体内的蛋白质
4．2　配位化合物在医药方面的应用
4．2．1　金属配合物作为药物

4.2.2 配体作为螯合药物
4.2.3 配合物用作抗凝血剂和抑菌剂
4.2.4 配合物在临床检验和生化实验中的应用
4.3 金属配位离子在生物体中的作用
4.3.1 参与生物体内的氧化还原过程
4.3.2 作为Lewis酸
4.3.3 稳定核酸构型
4.4 酶
4.4.1 金属酶及金属蛋白
4.4.2 碳酸酐酶和羧肽酶A
4.4.3 固氮酶
4.4.4 维生素B12
4.4.5 血红蛋白和肌红蛋白
4.5 酶的模拟
4.5.1 含锌酶的模拟
4.5.2 铜酶的模拟
4.5.3 固氮酶的模拟
4.6 药物
4.6.1 金属离子同药物的作用
4.6.2 抗癌药物
习题
第5章 金属有机化合物
5.1 金属茂夹心配合物
5.1.1 金属茂夹心配合物的结构
5.1.2 金属茂夹心配合物的合成
5.1.3 金属茂夹心配合物的化学反应
5.1.4 金属茂夹心配合物的应用
5.2 金属烷基化合物
5.2.1 制备
5.2.2 反应
5.2.3 烷基金属化合物在有机合成中的应用
5.2.4 烷基铝在实际中的应用
5.3 金属羰基化合物
5.3.1 西奇威克（Sidgwick）有效原子数规则及16电子、18电子规则
5.3.2 金属羰基化合物中的化学键及其分子内重排
5.3.3 金属羰基化合物的合成
5.3.4 金属羰基化合物的反应
5.3.5 金属类羰基化合物
5.4 π键金属有机化合物
5.4.1 π键金属有机化合物的结构
5.4.2 烯烃π键金属有机化合物的稳定性
5.4.3 π键金属有机化合物的合成
5.4.4 π键金属有机化合物的反应
5.5 金属卡宾、卡拜配合物
5.5.1 金属卡宾配合物
5.5.2 金属卡拜配合物
5.6 金属有机化合物的催化反应
5.6.1 催化加氢
5.6.2 催化脱氢
5.6.3 催化氧化
5.6.4 氢胺化
5.6.5 羰基化反应
5.6.6 加氢甲酰化
5.6.7 异构化反应
5.6.8 烯烃的聚合
习题
第6章 原子簇化合物

6．1　富勒烯及其性质
6．1．1　C63的结构及欧拉定律
6．1．2　其他富勒烯分子的结构
6．1．3　C60的制备
6．1．4　C63的衍生化及富勒烯金属包合物（EMF）
6．1．5　C63及其衍生物的应用
6．2　过渡金属簇合物
6．2．1　等瓣相似原理
6．2．2　铜、银、金原子簇
6．2．3　铁原子簇
6．2．4　钌原子簇
6．2．5　钯、铂原子簇
6．2．6　金属原子簇化合物的应用
6．3　碳纳米管
6．3．1　碳纳米管的制备及其纯化
6．3．2　碳纳米管的修饰
6．3．3　碳纳米管的掺杂
6．3．4　碳纳米管在复合材料方面的应用
6．3．5　碳纳米管在纳米器件中的应用
6．4　硼烷、碳硼烷、金属硼烷和金属碳硼烷
6．4．1　硼烷和碳硼烷
6．4．2　金属硼烷和金属碳硼烷
6．4．3　碳硼烷在医学领域中的应用
6．4．4　金属硼烷的催化作用
习题
第7章　超分子配合物
7．1　超分子化学
7．2　氢键导向的配合物
7．3　芳环堆积导向的配合物
7．4　配合物中弱键作用
7．4．1　弱键作用的普遍性
7．4．2　配合物中金属原子与配位原子间弱键作用
7．4．3　金属原子间的弱键作用
习题
第8章　配位聚合物
8．1　1D配位聚合物
8．1．1　金属与配体计量比为1∶1的1D配位聚合物
8．1．2　金属与间隔配体计量比为1∶1．5的1D配位聚合物
8．2　2D配位聚合物
8．2．1　正方格子
8．2．2　其他2D建筑
8．3　3D配位聚合物
8．3．1　金刚石网络
8．3．2　八面体网络
8．3．3　其他3D网络
8．4　配位聚合物的储气功能特性
8．4．1　Zn-RBDC类配位聚合物
8．4．2　[Cu3(TMA)2(H2O)3]n配位聚合物
8．4．3　配位聚合物［Cu(4，4'-bipy)2SiF6］n
习题
第9章　分子电子器件
9．1　分子开关
9．1．1　异构体互变与配位变化的分子开关
9．1．2　氧化还原实现的开关作用
9．1．3　轮烷或索烃分子开关
9．2　分子梭
9．3　分子转子

９．４　分子棘齿
９．５　分子闸
９．６　分子镊子
９．７　分子电梯
９．８　分子齿轮
９．９　分子导线
９．９．１　基于有机化合物的分子导线
９．９．２　基于生物分子的分子导线
９．９．３　基于金属配合物的分子导线
习题
第１０章　配合物的化学键理论
１０．１　历史的回顾
１０．２　价键理论
１０．２．１　价键理论的基本点
１０．２．２　电中性原理
１０．２．３　对价键理论的评价
１０．３　晶体场理论
１０．３．１　晶体场理论的基本点
１０．３．２　晶体场理论在配位化学中的应用
１０．３．３　对晶体场理论的评价
１０．４　配合物的分子轨道理论
１０．４．１　配合物分子轨道理论的基本点和处理方法
１０．４．２　金属离子与配体间的σ键合
１０．４．３　金属离子与配体间的π键合
１０．４．４　配合物的分子轨道理论对光谱化学序列的解释
１０．５　角重叠模型（ＡＯＭ）
１０．５．１　角重叠参数与角重叠因子
１０．５．２　配合物中中心离子ｄ轨道的能级
１０．５．３　ｄ电子不同排布时的成键能力
１０．５．４　角重叠模型对光谱化学序列的解释
１０．５．５　ＡＯＭ对配合物空间构型的解释
习题
参考文献