

## 十一、过渡金属原子簇化学

20 世纪初发现金属原子簇化合物之后，逐渐形成了一门新兴的化学分支学科——金属原子簇化学。70 年代以来由于化学模拟生物固氮、簇合物催化、超导电性以及材料科学等方面的相关研究促使过渡金属原子簇化学蓬勃发展。

### (一) 原子簇化学的历史背景

金属原子簇化合物是以金属—金属键构成簇核为特点的化合物，这种特殊的化学结构导致了它具有特殊的化学性质。当前化学家对这一领域怀有浓厚兴趣原因是多方面的。

首先，生物无机化学的一系列研究表明：许多生物蛋白和酶的活性中心是铁、钼、铜等过渡金属元素与硫等非金属元素组成的各种簇合物；在目前尚无法直接合成这些生物蛋白和酶的情况下，对其活性中心的组成、结构和性能进行模拟研究，进而实现化学仿生，如通过化学模拟生物固氮的研究等逐渐形成了当前原子簇化学中的一个相当活跃而引人注目的重要方面——铝-铁-硫原子簇化学。其二，正如过渡金属配合物化学在化学发展史上曾起过巨大作用一样，完全可以预料，以具有金属—金属键组成的簇核为其主要特征的原子簇化学的研究和发展必将为合成化学、无机化学以及金属有机化学等相关分支学科开拓全新的研究领域，并为结构化学、理论化学、催化等学科提出一系列研究课题，从而有力地推动这些化学分支学科的发展。第三，金属簇合物中普遍存在着程度不同的金属—金属键，金属原子与配体形成多样的结合方式，中心金属簇核的多变价态及其相应的电子结构，不同离域程度的电荷分布等结构特点；多核簇合物类似于金属固相表面结构，其配体可看成金属催化剂的底物分子，所有这些都必然赋予簇合物具有某些奇特的物理化学性能，如特殊的氧化还原（简称氧还）性能和电子传递性能，而在催化领域和某些高新技术材料等有关应用领域可以预见其广阔的应用前景。

### (二) 金属原子簇化学的现状

当前金属原子簇化学研究基本上可分为三个方面：

1. 围绕生物蛋白酶和生物酶的活性机理研究。实验表明不论生物蛋白酶或生物酶的活性部分中都含有过渡金属原子簇化合物，尤其是过渡金属化合物，因此有人称之为金属酶。随着生物酶活性中心化学模拟研究的发展，出现了 Fe-S, Mo-Fe-S, Mo-Cu-S 以及与之有关的 Co、W、V、Cr 等的含 S, O, Se, Te, P 等配体的簇合物的研究。一些模拟物如  $[\text{Fe}_2\text{S}_2(\text{SR})_4]^{n-}$ ,  $[\text{Fe}_4\text{S}_4(\text{SR})_4]^{n-}$ ,  $[\text{Fe}_3(\text{SR})_3\text{S}]^{n-}$ ,  $[\text{Fe}_3\text{MOS}_4]^{n-}$ ,  $[\text{Fe}_6\text{Mo}_2\text{S}_n]^{n-}$  等以及某些用来理解或解释活性中心局部位置的原子簇，如链状的 Fe-Mo-S, Co-Mo-S, 等均已被合成，测定其单晶结构并研究其物理化学性质和成键性质。

2. 以寻求新型催化体系为目标的原子簇化合物的研究。这一方面的研究自 20 世纪 30 年代合成并测定  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  的结构之后逐渐形成羰基簇合物研究体系，合成了大量的  $\text{M}_n(\text{CO})_m$  或  $\text{M}_n\text{M}_n(\text{CO})_m$  羰基簇合物，但作为催化剂

的金属原子簇体系，则逐渐集中在 d 族过渡金属 (Fe, Co, Ni, Ru, Pt, Rh, Os 等) 同核或异核羰基簇合物，以及与脱硫催化剂有关的含  $S_2$ , S 配体的 Mo - S, Mo - Co - S 簇合物。此外还有光化学反应的 Fe - M 二聚物 (M = Cr, Mo, W)。

### (三) 过渡金属原子簇化合物的研究

作为基础研究的过渡金属原子簇化合物的研究，其中主要是 Mo、W、Fe、Os、Ru、以及 Cu 等的稳定态原子簇化学的系统研究，而新近发展起来的固相合成法研究已经获得一系列同核或异核的非分子稀土/过渡金属原子簇化合物，是一个很有希望的研究方向。

近 30 多年来，已合成了从两核至数十核的数以千计的各种金属簇合物，而且新型的原子簇化合物仍然不断涌现。在合成方法方面积累了多种金属成簇的合成方法，而且从寻找各类簇合物的合成方法及其结构表征的探讨发展成从根本上探求其成簇机理，从而揭示其合成化学的规律性，因而对某些金属簇成簇的可能性和合成的难易程度逐渐能做到先行的估计和了解。在结构与性能的研究方面，采用各种结构化学和谱学等实验手段和量子化学计算等理论方法对金属簇合物的结构特征和各种物理化学性质以及成簇机理等进行研究，从理论上总结出几类簇合物的电子计数、成键能力和结构规律，如 Lipscomb 的硼烷三中心键模型，Sidgwick 等的有效原子数 (EAN) 规则，Wade 的多面体骨架成键电子对理论，Cotton 的金属—金属多重键理论，Lauher 的金属原子簇的簇价轨道 (CVM) 理论，Mingos 的多面体簇价电子对理论，张文卿 (Teo, B.K) 的金属原子簇拓扑电子计数理论和我国学者提出的各种结构规则和理论，如唐敖庆的成键与非键价轨道数的 (9N—L) 规则，卢嘉锡的类立方烷结构规则，徐光宪的  $nxc$  结构与成键规则以及张乾二的多面体分子轨道理论等。这些规律的适用范围虽然存在着某些局限性，但从不同角度揭示了金属原子簇的内在结构规律。值得特别提出的是 Hoffmann 提出的“等瓣相似原理” (Isolobal analogy) 不仅对沟通无机化学和有机化学两大领域取得了突破，而且对合成原子簇化合物也具有重要的指导意义。由此可见，随着对簇合物的深入研究，更为普遍的结构规律性将被揭示出来。

### (四) 中国化学家对过渡金属原子簇化学的贡献

卢嘉锡教授领导的中国科学院福建物质结构研究所的研究集体，从 70 年代起开展了过渡金属原子簇化学的研究，是我国较早从事这一领域的单位之一。20 多年来，在过渡金属原子簇化合物的合成化学、结构化学、量子化学探讨和谱学表征方面进行了综合研究，并提出了一些新概念，如原子簇化合物的“活性元件组装”理论和簇合物的“类芳香性”概念等。这些新颖而富有创见的学术思想对原子簇化合物的合成、物理化学性质、结构规律的研究以及新型原子簇材料和无机功能材料，如非线性光学晶体材料的研制都具有重要的指导意义。

#### 1. 活性元件组装理论

时至今日，对一些原子簇的形成过程有过某些局部的反应机理推测，无可讳言的是真正的普遍规律尚未被人们揭露和掌握，至今一些建议的模型物

仍未能被合成出来。“碰运气”的合成方法以及由此形成的“打了就跑”的研究模式是原子簇合成化学初期的一个重要特点。因此，研究原子簇的生成规律是当前一个热点。

陆森黑盐 ( $K [Fe_4S_3(NO)_7]$ ) 和陆森红盐 ( $K_2 [Fe_2S_2(NO)_4]$ ) 是在 1858 年由 Z. Roussin (陆森) 用“一锅煮”的方法偶然得到的过渡金属原子簇化合物，按 Holm 的说法是 Spontaneous assembly (卢嘉锡及其同事们试译为自兜)，百余年来一直不能正确阐明其机理。卢嘉锡和林慰桢合作对陆森红盐和陆森黑盐的生成条件进行了系统研究得到了一个明确启示，黑盐阴离子之由来是通过红盐阴离子这样一个“簇元”的生成然后二缩聚而成的。他们还发现用相同的起始原料 ( $Fe^{2+}$ 、 $S^{2-}$ 、 $NO^{2-}$  和  $OH^-$ ) 在基本相似的条件，改变不同的摩尔配比，在高压釜内即可分别制出高纯度而又高产率的陆森红盐和陆森黑盐。

卢嘉锡总结了铁钼硫簇合物合成反应的大量事实，发现了立方烷型 (包括欠完整立方烷型) 的原子簇在其自兜反应的生成过程中，经常留下了反应物基本单元的结构“遗迹”，因而提出：复杂的簇合物可由简单的原子簇“元件”通过活化成为“活性元件”而组装起来。

元件组装设想不仅说明陆森红盐阴离子  $[Fe_2S_2(NO)_4]^{2-}$  通过二聚缩成陆森黑盐阴离子  $[Fe_4S_3(NO)_7]^-$ ，而且说明了从二铁氧还蛋白类似物  $[Fe_2S_2(SR)_4]^{2-}$  的二聚缩合物生成四铁氧还蛋白类似物阴离子  $[Fe_4S_4(SR)_4]^{2-}$  的组装途径。这些组装途径也得到量子化学理论计算的支持。在元件组装设想的启发和指导下，福建物构所合成了许多新型类立方烷型铁硫、钼铁硫原子簇化合物和其他类型的簇合物。

从“元件组装”设想能推广到立方烷型以外的一些簇合物的合成看来，“元件组装”设想很可能是反映含桥基原子簇结构单元的一个比较普遍的规律，将使处于黑暗中摸索的原子簇化学出现一线光明。

如今“元件组装”设想已上升而成“元件组装”理论。

## 2. 关于类芳香性的研究


尽管过渡金属原子簇化学经历了最近几年的蓬勃发展，它在合成化学和化学反应方面仍然处于朦胧时期。在福建物构所参加合作的福州大学黄健全等人发现某些钼硫簇合物的簇骼中含有  $[Mo_3S_3]$  折叠六元环，不仅  $[Mo_3S_3]$  簇环中基本等长的 Mo-S 键明显地较一般的 Mo-S 单键短，介于单双键长之间；这个簇环还在置换、加成和氧化等典型苯环化学反应中表现了和苯环相类似的化学行为，从而总结出了  $[Mo_3S_3]$  簇环的“类芳香性”概念。卢嘉锡和其同事们认为这是一个很有前景的苗头，立即组织了有关量子化学计算和实验验证性的研究，从理论上深化了这一概念。

自 1825 年苯被发现以来，苯和其他芳烃的芳香性起源一直是化学键理论中的一个热门话题。1865 年，Kekule 提出第一个苯的动态平衡结构，20 世纪 30 年代美国的鲍林和英国的英戈尔德 (C. K. Ingold) 大同小异地创立了共振论和中介论，把价键理论用于苯分子。现代分子轨道理论把苯描述为一种离域的  $\pi$  电子结构。近年来，又有关于苯分子定域结构的提法。为了阐明  $[Mo_3S_3]$  簇环类芳香性的本质，卢嘉锡和其同事们对苯分子的能量定域化分子轨道进行计算，计算表明：多中心  $\pi$  电子体系看来不可能作为芳香性的一种判据。重要的是芳香烃的  $\pi$  电子是一个连续而又封闭的体系，而反芳香烃

的电子体系并不连续。存在多中心键只是说明了在 3 个原子间的这一分子局部存在着电子离域；连续而又封闭的多中心键则形成分子骨架范围内的大共轭型体系，使分子具有额外的稳定性。

CNDO/2 近似下的能量定域化分子轨道计算提供了  $[\text{Mo}_3\text{S}_4]^{4+}$  电子结构的量子化学图象。结果表明， $[\text{Mo}_3\text{S}_4]^{4+}$  簇络的电子结构特征与苯分子有共同之处。由 3 个中心键组成的连续而又封闭的大共轭体系使  $[\text{Mo}_3\text{S}_3]$  簇环格外稳定。这种三中心键在苯环表现为 (p-p-p) 共轭；在  $[\text{Mo}_3\text{S}_4]^{4+}$  中是 (d-p-d) 共轭。

这样，卢嘉锡和他的合作者就把有机化学中最重要最基本的传统观念——芳香性引伸到过渡金属原子簇化学中来，并把芳香性概念推广到  $[\text{Mo}_3\text{S}_4]^{4+}$  簇合物中的  $[\text{Mo}_3\text{S}_3]$  非平面折叠六元环，从而把平面芳香性扩展到非平面折叠六元环芳香性。他们还发

现  $\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_6$  中平面  $[\text{P}_3\text{N}_3]$  环并不具有芳香性，相邻的  (d-p-d)

是分离的，原子轨道并没有交联，可见重要的是交联，而不在乎是否为平面。他们的工作揭示了  $[\text{Mo}_3\text{S}_4]^{4+}$  簇合物中  $[\text{Mo}_3\text{S}_3]$  非平面折叠簇环的 (d-p-d) 三中心双电子键共轭体系的成键特性，建立了六元簇环芳香性和三中心键模型。

事实上，这里提到的过渡金属原子簇的类芳香性不仅仅是一个用于解释实验现象的化学新概念，并且他们已经在这一概念指导下有意识地合成一些新的原子簇化合物。并且发现无机类芳香性簇合物的非线性光学性能，合成了如 BBO (低温相偏硼酸钡  $\text{BaB}_2\text{O}_4$ ) 和 LBO (三硼酸锂  $\text{LiB}_3\text{O}_5$ )，自激活激光晶体 NAB [硼酸钕铝  $\text{NdAl}_3(\text{BO}_3)_4$ ] 以及 NYAB {掺钕(Nd)硼酸钕铝  $\text{Nd}_x\text{Y}_{1-x}\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$ } ( $x = 0.04$ )，可把 Nd 发出的  $1.06\text{\AA}$  不可见远红外激光自倍频为  $0.53\text{\AA}$  的绿色可见激光，从而巧妙地制成小型自倍频绿色激光器等一系列“中国牌”的新晶体材料。

中国结构化学家卢嘉锡，1915 年生于福建省厦门市。获英国伦敦大学博士学位后去美国加州理工大学师从鲍林从事结构化学研究 5 年半。1945 年冬回国，历任厦门大学化学系教授兼系主任、福州大学副校长、中国科学院福建物质结构研究所所长、中国科学院院长。有人曾用“创华晶、拓芳构、巧组装、毛估创见敢与世界较谁长”来概括他在科学上的贡献。