

过渡金属原子簇化学研究

卢嘉锡

(中国科学院福建物质结构研究所)

[摘要] 本文介绍了国家自然科学基金重大项目“过渡金属原子簇化学研究”的意义、背景、研究内容和研究进展以及今后的设想。其中研究进展主要是:系统地研究了若干系列簇合物的反应规律,使“活性元件组装”由设想发展为合成方法;在国际上率先提出了 $[\text{Mo}_3\text{S}_3]^{6+}$ 簇环体系中存在的类芳香性概念;在国际上首次合成及表征了数百种过渡金属同核及异核新簇合物(例如含钼、钨、铁、铜、钴、镍、钒及稀土等系列的新型簇合物);对钴、钨和铁羰基簇合物二元复合体系的双金属协同效应及稀土-过渡金属簇合物的新体系等的研究。

一、过渡金属原子簇化学研究的意义和背景

“过渡金属原子簇化合物化学”是近20年来化学学科中一个十分活跃的前沿领域。其研究有以下几方面的重大意义:(1)对于发展生命科学和实现化学仿生有重大的科学意义。生物无机化学一系列研究表明,许多生物蛋白和酶的活性中心(如Mo, Fe, Cu, Mn, Co, Ni, V, Cr等过渡金属元素)与S, O, N等非金属元素组成的配合物或原子簇化合物直接或间接有关,固氮酶活性中心是Mo-Fe-S簇, Mo-Cu对抗生物现象与Mo-Cu-S簇合物有关等。研究这些有关簇化合物的化学有助于理解生物蛋白和酶的中心结构与功能,并进而合成模拟物,实现化学仿生。(2)对于寻找新材料、高效催化剂和发现新反应具有重要的现实意义。过渡金属原子簇化合物中存在着不同程度的金属-金属相互作用,金属与配体的多种结合方式,中心簇络的多变价态和电子结构、电荷的不同离域程度等特点,这些都必然使簇合物具有某些潜在的应用价值,如特殊的氧化还原性能、电子迁移性能、导电性能、催化性能、光电性能和磁学性能等。如已发现某些六核钼簇合物作为组分的物质具有超导性, Mo-Co-S化合物组成的催化剂在加氢脱硫反应中活性会比 MoS_2 催化剂高出一个数量级等。所以,开展过渡金属原子簇化合物研究必将会带来在寻找新材料、高效催化剂和发现新反应上取得突破性的进展。(3)对于发展化学学科中各分支学科和对化学键理论本质问题的进一步认识有重要的理论意义。如具有M-M电子配对为主要特征的原子簇化学研究和发 展,必将为合成化学、无机化学、金属有机化学、结构化学、理论化学、催化化学等相关分支学科开拓全新的研究领域。特别是由于其有独特而丰富的空间结构和电子结构问题,深入对簇合物簇络成键形式和M-M键性质的研究,可望在化学键理论上有着重大的突破。

为此,国内外物理学家和化学家们对过渡金属原子簇化合物化学研究的兴趣有增无减。我国在原子簇化合物化学方面的研究工作主要发源于由唐敖庆教授、蔡启瑞教授和作者本人主

本文于1993年9月29日收到

持研究的生物固氮酶活性中心化学模拟的理论分析和模拟物的试探合成。本人提出的固氮酶活性中心的网兜模型所具有的簇合物的网兜结构特色及与氮分子络合的特点,相当接近地预见到最近关于 2.2 Å 分辨率的固氮酶的研究新结果^[1]。1978 年在上海召开的中国化学年会上,作者介绍了国际上过渡金属原子簇化合物化学的进展情况,并首先倡议在我国开展“过渡金属原子簇化合物化学”这一化学前沿领域的研究^[2,3]。唐敖庆教授、徐光宪教授和张乾二教授也相继发表了有关簇合物成键规律的研究论文,提出了探讨多面体分子轨道的理论方法、成键与非键 MO 数的 9N-L 规则, $nx\sigma\pi$ 和 LBNV 结构规则,用于从分子骨架估算结构类型等。此后,国内许多单位先后开展了这方面的研究工作,在钼铁硫、钼铜硫和金属羰基簇合物的合成、结构表征化学性能以及理论探讨等方面做了不少工作。1988 年,在国家自然科学基金会的支持下,由作者主持的“过渡金属原子簇化合物化学”作为重大项目得到了基金的资助。五年来,在我们的研究工作组织中始终坚持“五重双结合”(即实验与理论、化学与物理(和其他非化学学科)、结构与性能、静态与动态、基础与应用),建立了从合成、分离、分析、结构表征等一系列化学与物理性能及理论分析的研究,顺利地完成了研究计划,使我所在过渡金属簇合物的研究方面已进入国际先进水平,受到国内外同行的赞赏。本文现对该项目研究内容和取得的进展作一介绍。

二、项目研究内容简介

本重大项目从学科前沿和应用背景的角度出发,共选择了六个子课题。

1. 钼铁硫原子簇化合物的合成、结构、性能研究

这一课题由中国科学院福建物构所和吉林大学共同承担。主要研究内容:合成系列的 Mo-Fe-S 原子簇化合物,并对其合成、结构、反应性能和生物活性进行系统研究,总结合成、结构成簇及反应规律,以期进而合成酶活性中心模型及新型原子簇,开发有应用前景的性能。这些研究对理解酶活性中心结构与功能,实现化学仿生有重大意义。

2. 中间价态钼钨簇合物的结构化学研究

这一课题由中科院福建物构所和福州大学共同承担。主要研究内容:研究中间价态钼钨原子簇化合物的合成方法,并应用 X 射线衍射单晶结构和谱学方法测定产物结构,同时开展理化性能研究,总结各种相关规律。这些研究将丰富钼和钨的化学,为在催化、材料等领域提供基础依据,开拓应用前景。

3. 钼(钨)、铜、硫原子簇化合物的合成、结构及反应性能研究

这一课题由中科院福建物构所承担。主要研究:合成系列的钼(钨)、铜、硫(或多硫)的同核及异核原子簇,进行结构表征及反应性能的研究,并侧重利用 EXAFS 谱,扩展到钴、镍、钨、铈等簇合物。为研究生物体中钼铜对抗作用的本质以及探索新型的加氢脱硫催化剂而合成系列簇合物,并总结其合成化学、结构化学以及反应性能的规律性。

4. 碎片合成 VI、VII 族混合金属原子簇化合物

这一课题由中科院福建物构所承担。主要研究:采用碎片法合成过渡金属钼(铬、钨)铁和钴等混合金属原子簇化合物。研究合成和结构化学规律以及簇合物的反应性能和某些化学反应的可能机理,以期开拓过渡金属原子簇化合物在催化化学中的可能实际应用。

5. VIII 族金属羰基原子簇的合成、结构和催化性能研究

这一课题由中科院福建物构所和中科院兰州化物所共同承担。主要内容:合成四面体和排状平面结构等类型的Ⅷ族金属同核及异核羰基原子簇化合物。通过簇合物的配位不饱和性和金属-金属之间的协同效应的研究,探索簇合物在甲酰化、异构化、不对称加成、雷柏反应和同系化等反应的催化性能,并开拓其工业应用前景。

6. 过渡金属原子簇化合物的化学键理论

这一课题由中科院福建物构所承担。主要对过渡金属原子簇化合物的电子结构进行系统计算,总结化学键性质及成键规律。从化学键理论出发研究过渡金属原子簇化合物的结构与性能间的关系,为化学模拟生物固氮及新型原子簇材料的研究提供必要的理论信息。

三、取得的学术进展

本项目深入系统地研究了(1)与生物酶活性中心有关的 Mo, W, V, Fe, Co, Ni, Cu 簇合物;(2)在材料和能源领域中有潜在应用前景的簇合物以及(3)与催化有关的金属羰基化合物等三大类簇化合物的合成化学、结构化学、物化性能以及结构与性能的关系。合成了双核、三核链状和平面型、四核链状、蝴蝶型和类立方烷型、五核平面型、六核篮状、七核欠完整双立方烷型、八核双立方烷型和多核同金属或异金属簇合物三百多个。通过 X 射线衍射单晶结构分析和各种谱学手段进行表征,研究了各类系列簇合物的物理化学性能,总结了各种化学规律,并采用量子化学计算方法,从理论上探讨了系列簇合物的成键规律、微观结构与宏观性能之间的关系。在过渡金属原子簇化合物的合成化学和结构化学方面,还进而总结出一些新的规律和提出了一些新的学术思想。

取得的进展主要包括三个方面:

1. 原子簇化合物的合理合成方法、反应机理和规律

过渡金属簇合物的合成目前尚无固定的模式,也无成熟的规律可以遵循。国际上许多化学家正致力于寻找合成簇合物的规律和方法。我们在研究簇合物的合成规律中提出了“活性元件组装设想”^[4],并在此设想的指导下,开辟了几条合理合成簇合物的新途径。

“活性元件组装设想”的基本思想可描述如下:过渡金属原子簇化合物,特别是含 μ_2 和 μ_3 桥的立方烷原子簇化合物,能够由构成该原子簇的基本结构元件在一定的活化条件下组装而成,组装的关键决定于元件的受活化条件,即决定于(1)过渡金属的种类和氧化态;(2)桥基的本质;(3)端基的本质及对簇元稳定性的影响;(4)反应体系的介质。根据这一思想,通过对大量簇结构单元以及由它们组装而成的簇合物进行系统的实验工作和理论计算,结果表明:具有配位不饱和和具有孤对电子的无机硫或桥基原子和金属原子之间的相互作用,是构成该系列稳定簇合物的主要因素。如具有菱形结构 $M \begin{matrix} X \\ \diagdown \\ \diagup \\ X \end{matrix} M'$ (M 和 M' 为 Mo 或 Fe 原子;X 为 O, S 等硫系原子)是组成该系列簇合物的一种基本结构单元,两种这样的单元可在一定的条件下组装成 $M_2M'_2S_4$ 类立方烷型簇合物,这就从理论上阐明了“活性元件组装”的科学性。

根据“活性元件组装设想”,第一,可以合理解释由我们自己合成和文献报道的多种结构类型的簇合物的合成过程;第二,从我们已制得的某些系列结构元件,在一定条件下也成功地合成出一系列钼铁硫簇合物,这就为“活性元件组装设想”提供了直接的证明;第三,用“活性元件组装设想”能圆满解释从固氮酶分离出的铁钼辅基(FeMoCo)表现出非定比的活性元件组成却

有几乎同样高的活性现象;第四,在这种思想的指导下,采用并推广了 R. Hoffmann 的“等瓣相似原理”,把金属-配体碎片视为活性结构元件,并对前线轨道图象进行理论分析,和相应的碳氢化合物碎片进行类比,成功地指导了含羰基和茂基的另一类钼铁簇合物的合成。

本项目研究的主要成果之一就是要把类立方烷型的“活性元件组装”由设想变为现实。现在已发展为过渡金属硫桥原子簇的元件组装方法^[3]。另外,本项目在研究活性元件合成规律中也寻找了另外几种合理合成簇合物的方法:(1)固相反应法。采用高温固态反应和气相化学传输法,合成出具有一系列一维无限链状,二维平面结构等簇合物。其中具有八元环结构的稀土簇合物 $\text{Sm}_8\text{Se}_{10}$,其环结构与 S_4N_4 类似。建立了固相反应合成簇合物的方法,并系统地研究了反应温度、原料配比和传输剂等因素对反应产物的影响,摸索出一系列固相合成簇合物的规律。(2)协同效应在合成活性元件中的应用。协同效应是自然界客观存在的一种规律,我们把协同效应原理应用到簇合物的合成,其基本思想是把簇合物的金属原子和配基视为形成簇合物的基本单元,它们之间在成簇时必然存在着某些协同作用。在此思想的指导下,利用某些配体在成簇中的协同作用及独特的配位行为合成簇合物,得到了一系列结构新颖、配位独特的簇合物。(3)以 VIII 族羰基化合物为起始原料,采用氧化还原,取代活化、催化偶联、缩聚成簇、三键加成和直接羰基化等方法,合成出 50 多种过渡金属羰基簇合物。

2. 簇合物的结构化学规律以及 $[\text{M}_3\text{S}_3]^{6+}$ 簇环的类芳香性

我们在研究钼硫原子簇化合物的合成化学和结构化学时,对所表征的一系列三核钼原子簇化合物进行结构分类的量化分析,阐明了这类原子簇中金属-金属的成键规律,揭示三核钼原子簇的共面效应和 Jahn-Teller 畸变等结构规律,较深入和系统地研究了具有不同类型配体和 $[\text{M}_3\text{S}_3]^{6+}$ 簇环中心的一类簇合物的反应性能,包括配基置换反应、氧化还原反应和加成反应,从结构上归纳出此类化合物簇环中四种不同钼硫键的键长与其化学活性顺序的对应关系。将此化合物的反应特性与有机化合物中的苯进行对比,发现 $[\text{M}_3\text{S}_3]^{6+}$ 簇环与苯环之间具有十分相似的性质,从而提出了这类化合物 $[\text{M}_3\text{S}_3]^{6+}$ 具有类芳香性的重要结构规律^[5]。还进而通过系列量化计算,从理论上揭示该类簇合物的类芳香性本质。LMO 研究表明,由 d-p 共轭而形成的多中心键之间的强相互作用,沿簇环形成连续、封闭的立体 d-p-d 共轭体系(相当于苯环平面多中心大 π 键)从而使 $[\text{M}_3\text{S}_3]^{6+}$ 簇环具有类芳香性。 $[\text{M}_3\text{S}_3]^{6+}$ 簇环类芳香性的提出,概括了一类簇合物所具有的独特结构规律,圆满解释了这类簇合物的 $[\text{M}_3\text{S}_3]^{6+}$ 簇环具有超常稳定性结构化学特征以及与苯环类似的各种化学反应性能的内在原因。通过进一步的量子化学研究,类芳香性已从 $[\text{M}_3\text{S}_3]^{6+}$ 推广到整个前过渡周期金属元素和部分后过渡周期金属元素的三核簇 $[\text{M}_3\text{X}_4]^{4+}$,并能解释其相对容易制备和稳定存在。“类芳香性”结构规律的提出,再一次沟通了无机化学和有机化学之间的相互关系,同时也为利用这一结构化学特征制备新型簇合物等应用方面找到一条可行的途径。事实上,我们已经根据这规律,利用 $[3+1]$ 的加成反应,设计合成出多种异核簇合物。

本项目研究的主要成果之二是提出了类芳香性这一结构化学规律,阐明了其本质并扩展到前过渡周期金属以及部分后过渡金属元素。

另外,我们还研究了以下两条结构化学规律:

(1)通过系列化的异核、同核 dtrR_2 , dtp 配体的立方烷状簇合物及 RS 配体的双立方烷簇合物的研究,提出了类立方烷簇环的协同效应,即类立方烷单元在簇合物各种物理化学行为中

的整体作用,它表现为:(a)簇的合成过程不是简单的加成而是有效的电子转移,形成稳定的离域化的立方烷簇电子结构。(b)在化学反应及溶液的物化行为中,簇表现出特殊的稳定性,反应通常只发生在外围配体。(c)簇电子的增减仍可保持立方烷簇芯构型基本不变,只是 $[M_4S_4]$ “盒”的体积和对称性的变化。(d)从 $[Mo_4S_4](dtp)_6$ 簇合物的电化学行为的环伏安曲线呈现三对单电子可逆氧化还原峰的结果表明,此类簇合物的 M-M 成键电子数由 9—12 而可保持立方烷簇芯构型不变。对其它 $[M_4S_4]$ 或 $[M_3M'S_4]$ 的立方烷状簇合物的电化学行为也表现为整体的电子得失。这一学术思想对了解固氮酶活性中心的功能与作用有重要的意义,且有效地指导了不同类型立方烷及多核簇合物的合成。

(2)首次提出了 d-p 立体共轭的过渡金属硫桥簇合物的设计合成新概念,并着重研究含 Mo-S-Cu 单元的过渡金属簇合物。该单元的电子结构类似于烯丙基正离子的共轭体系,从而解释了生物体中钼铜对抗的本质问题。

3. 簇合物的催化性能研究

簇合物的催化性能研究主要有以下三方面:

(1)关于 VIII 族羰基簇合物的催化性能,我们发现用 Fe, Co, Ru 的同核或异核簇合物作为催化剂,在烯烃的醛化反应和氢羰甲基化反应(即 Reppe 反应)中具有较高的催化活性和选择性,并首次证实了 β 氢转移在烯烃异构化双键移位等反应中的重要作用。这些研究对设计和选择高效催化活性的新型烯烃羧化合成催化剂具有一定的理论指导意义和实际应用价值。

(2)在乙烯的氢甲酰化反应中,我们用 Ru-Co 或 Ru-Fe 双金属簇合物作为催化剂,发现其催化活性远大于单金属的催化剂,证实了在该催化反应中存在着双金属的协同效应,即催化作用在某一金属中心上进行的同时,另一金属中心所起的协同作用。

(3)在 F-T 催化合成中,我们用多核的羰基铁簇合物作为催化剂,发现在催化反应中有利碳链的增长,也具有更高的催化活性和选择性,这在 CO 的活化、加氢及碳链增长上有一定的应用价值。

总之,本项目的研究着重注意解决原子簇合成化学合理化问题,组织多学科渗透,多手段综合,系统化研究,探索原子簇形成和结构规律,阐明结构与性能的关系,在合成路线、结构类型、规律探讨和新领域的研究方面都出现了许多创新,表现出有别于国内外同类研究的特色。尤其是“活性元件组装设想”和“类芳香性”两个重要规律的提出,深化了对过渡金属原子簇化合物的合成规律与结构化学规律的认识,使我国过渡金属原子簇化合物化学研究工作在当今这一化学前沿领域中跻身于世界先进行列,对指导过渡金属簇合物的合成,以及为这类簇合物的催化过程、生命过程、材料科学以及其它方面的可能应用奠定理论基础作出贡献。

本项目五年中共发表论文 311 篇,其中在国外发表有 85 篇,出版专著 8 本;获中国科学院自然科学奖一等奖二项,国家自然科学基金三等奖一项,国家科委科技进步奖(甲类)一等奖一项,中国科学院自然科学奖三等奖二项;培养博士生 20 名,硕士生 50 名;参加国内外会议 188 人次,组织国内外学术会议 4 次。1993 年 5 月,以学部委员吴征铠教授为首的验收专家组严格评议后一致认为:该项目总体上达到国际先进水平,部分居于领先;项目研究梯队素质高,经费的投资效益好。

四、今后的计划和设想

1. 过渡金属原子簇化合物化学还有大量的研究工作需要完成,如至今一些酶活性中心理想的模拟物及高效催化剂模型物未能成功地合成出来,更多特殊类型的簇合物尚待合成,簇合物的成键规律也有待进一步揭示。这主要是因为普遍可循的原子簇化合物合成化学和结构化学规律仍未被人们彻底掌握。因此在“八五”期间,我们将坚持“五重双结合”,对原子簇化学研究的关键是深入研究和总结簇合物的合成和化学规律,揭示结构与性能的相互关系,继续深入地寻找合理合成方法,研究将趋于更系统化,手段更综合化。我们在这领域的研究中将继续保持自己的特色和优势,并希望有所创新,有所突破。

2. 蕴藏丰富的簇合物的潜在应用需待突破性地开拓和应用。“八五”期间,我们将多方设计合成一些具有特殊性能的簇合物,同时在原有已合成的化合物中进一步进行性能应用的研究,争取获得技术上的应用。

3. 在管理方面,为鼓励探索,增强活力,我们将引入竞争机制。在研究过程中,对原子簇化合物化学项目研究的子课题,我们将定期组织交流、评比,鼓励竞争,加速研究工作的进展。

参考文献

- [1] 卢嘉锡,科学通报,1975, No. 12, 540—557; M. K. Chan, J. Kim, D. C. Rees, *SCIENCE*, 1993, Vol. 260, 792—794.
- [2] 卢嘉锡,中国化学会 1978 年年会学术报告集,科学出版社,1981, 35—60.
- [3] 吴新涛,卢嘉锡,结构化学,1989, Vol. 8, 399—409.
- [4] 卢嘉锡,庄伯涛,结构化学,1989, Vol. 8, 223—248.
- [5] 卢嘉锡,结构化学,1989, Vol. 8, 327—339.

THE CHEMISTRY OF TRANSITION METAL CLUSTER COMPOUNDS

Lu Jiayi

(Fujian Institute of Research on the Structure of Matter, Chinese Academy of Sciences)

Abstract

This paper presents the significance, background, substance, progress, and tentative idea in the studies on the chemistry of transition metal cluster compounds, which is one of the major projects supported by National Natural Science Foundation of China. Following advances have been made in this project; the “unit construction” has been developed as one of the synthetic methods from systematic studies of the reactivities of a series of the transition metal cluster compounds; quasi-aromaticity of a kind of cluster compounds with $[M_3S_3]^{6+}$ cores has first been advanced; more than three hundred new cluster compounds have been synthesized; the synergistic effect for bimetallic cluster compounds, such as cobalt, ruthenium, and iron carbonyl clusters, in the catalytic reactions and the solid state chemistry of rare-earth and other transition metal clusters have been studied.