

关于“Agostic”的中文同义词 以及与该词有关的一组趣闻

张中岳 段晓芳

(化工部北京化工研究院, 北京, 100013)

1 引言

随着有机金属化合物科学以及与之相关的烯烃聚合科学的发展,“Agostic”这个字已经在科学文献中崭露头角,但似尚未见于经典英文辞书之中,也未见到正式的中文对应建议词。

笔者建议,根据该词创意人的原始想法以及本身含义,将其译作为“元结”。它可因应用领域的不同而合成出不同的派生词,例如元结键(Agostic bond)、元结体系(Agostic system)等等。

然而为什么原创意人要推荐使用这样一个不见于一般辞书的新创字,而笔者又为什么选用“元结”二字作它的相应词?也许不加介绍读者们是难以了解到其中一段有趣的背景呢!现由本文第一署名人对此加以交待,然后由第二署名人为主对“Agostic”本身含义加以简介,以飨本刊读者,兼就正于本学术领域中的专家。

.....

不久前,黄葆同先生以其为美国“聚合物大百科全书”(Polymeric Materials Encyclopedia)所撰的烯烃聚合与茂金属词条^[1-2]的复本见贻,该件立意严谨,笔势遒劲,繁简适度,是一份不可多得的叙理之作。正巧新研究生小段(第二署名人)要我为她开题推荐一些骨架文献选读,于是就劝其先读黄先生著作,并嘱当求甚解,不清楚处要借鉴工具书深究。

几天后,小段来问,说有一词,可知大意,不解就里。我以为她也许遇到一个方法论的问题,是否工具书有选用不当之处,未问具体何词就逐项查问所用工具书,都属合理。并且不但直接考察了出典文献,还向研究室的资深专家郑莹请教过。但迄未能解其详究其源,更难定中文应作何解。

这个词就是 Agostic! 在有机金属络合物体系文献中,已有所见,顺文推演,也可理解,然而为什么叫这样一个词,对我也是一样未知,虽见过有关文献,但对原创意人提到源于希腊古文,也只能尊重科学现象发现人的命名权。可是我已要求小段做作学问,当求甚解,那么对我来说也无例外,何况,此词在分子化学特别是烯烃聚合催化作用又是那么重要呢。但手头工具

书,小段都已看过。于是我只能“失礼而求诸野”了,首先从文字上着手。请教了几位英文文学教授,未能得到满意答复,但他们强调希腊文古典,胜似拉丁,必须究源才能试析。不成,转而就近向物质结构专家北京化工大学王作新教授求援。开始,他未作出新的解释。然而十分意外地,两天后,他溯本求源地告诉了我这个字的来龙去脉。他说:此词源出英国牛津大学无机化学教授 M.L.H., Green 的发现,但具体选词则是出自于一位古典学家 J. Gritin 的建议,是为了要用一个占雅的字来表述金属有机化合物中 C-H 键与过渡金属中心相互作用的本质云云。我很钦佩王教授治学的精深效率,急询其故。

原来,无巧不成书,北京化工大学的英国合作学者 David 博士在英国时的实验室与 Green 教授毗邻。对 Green 教授发现欣喜及及古典学家助兴命名经过,他全知其详。他还友好地提供了一些小段未以查齐的文献,包括对 Green 的介绍^[3]。Green 是两次 ACS(美国化学学会)奖的获得者。在 1997 年获奖介绍中把他对 π 与 β C-H 部分的直接相互作用,即 Agostic,作为近年来有机金属化合物领域中的最新重要发现而给予肯定。

David 博士很高兴地知道我参加了我国自然科学名词委中化学组的工作,而且有意寻求一个 Agostic 的中文相应词,于是幽默而又书卷气地提出:原词出于希腊古典诗人荷马史诗中的 $\alpha\gamma\omicron\sigma\tau\omega$ 能否请中国学者把此词也与原意一致译得古雅一些,例如从中国著名的唐诗中选出,并且如果发表出来,还希望能由他转送 Green 教授一份复件。我想为两国学术交流留一个有趣插曲也属友好之举,于是冒然应命。从我国唐代伟大诗人李白及李商隐的名句中各取一字,试定 Agostic 的中文相应词为“元结”,其总体含义是“原来就存在的一种结合作用”,用以说明 Green 教授的这一重要发现,是他发现了这种本质上存在的相互结合作用。

第一字“元”,取自李商隐的“韩碑”中“公之斯文若元气”,称赞韩愈的文气。

第二字“结”,取自李白的“月下独酌”中“永结无情游”。

“元”字有本质的意思,在中国的古辞书“说文解字”中解作“元者始也”,又曰“元者,善之首也”。

“结”字这里表述得很清楚就是结合,诗中又有永远存在的结合的含义。

于是形成“元结”一词。把此词征求了我们名词委化学组委员、高分子专业的同事北京大学丘坤元教授,他很赞同,把写稿的动机与内容与最近值庚的本刊副主编北京化工大学焦书科教授及北京大学李福绵教授探讨,他们都给予支持与鼓励,于是就此提出。希能得同行专家的进一步认同以及名词委的接受,这将是本文涉及的全体专家的共同贡献,也希望得到戴老(安邦)的指正。

2 简介

以下将简单介绍一下 Green 教授提出 Agostic 这个术语的重要意义及这种相互作用在有机金属化合物中的重要性。

通常人们认为 C-H 键,尤其是饱和(sp^3)碳上的 C-H 键是化学惰性的。但实际上,许多证据表明,在许多场合,C-H 基团作为过渡金属的配体与过渡金属中心相互作用形成一个三中心两电子键(3c-2e)。这种相互作用对分子的结构和电子特性乃至分子的反应性都有显著的影响。

Green 教授^[4]于 1983 年首次提出了“Agostic”这个术语来描述有机金属化合物中 C-H 基团与过渡金属中心的这种共价相互作用,并提出用 C-H-M 来表示这种相互作用,其中半箭头表示 C-H 基团给金属中心两个电子。

早在很多年前就有人发现在一些有机金属化合物中过渡金属与氢原子存在弱的相互作用。1965 年,Masson^[5]和 Ibers^[6]等分别首次观察到在化合物[trans-Pd₂(PMe₂Ph)₂]和[RuCl₂(PPh₃)₃]中,芳基膦配体的邻位氢向金属中心接近。他们把这个现象与催化作用和金属催化的氢转移反应联系起来。Trofimenko^[7]发现在 Ni[E₂B(Pz)₂]₂(Pz = Pyrazole)的 ¹H NMR 谱图中乙基氢向低场移动,提出这个氢原子向镍中心接近。Maitlis 等^[8]分析了 Pd(PPh₃)₂(CMeMeCMeCH₃Me)Br 的晶体结构,发现其中 Pd-C(H₃Me)的键长小于范德华半径之和,后来观察到了这个氢和两个等价的³¹P 核的自旋-自旋偶合作用,因此提出存在直接的 Pd-H-C 相互作用。后来,IR、¹H、¹³C NMR 和晶体结构测试都表明在许多体系存在着 C-H 基团与过渡金属中心的相互作用。

1983 年,Green 教授将 C-H 基团与过渡金属相互作用这种现象加以归纳总结,并把这种相互作用定义

为“Agostic”相互作用。正如在介绍 1997 年 ACS 奖获得者的文章^[3]中所评价的:这是有机金属化学领域近年来最重要的发现之一。从此以后,Green 教授继续对这种相互作用进行了深入的研究,取得了重大的成绩。

目前已经发现具有这种相互作用的体系有很多。例如许多烷基化合物^[9]、烯基化合物^[10]、多烯基化合物^[11]、双核和多核化合物^[12]中都存在这种相互作用。

近年来,人们已经发现在 Ziegler-Natta 催化剂催化烯烃聚合时这种相互作用非常重要。Green 教授^[4]首次提出 C-H-M 这种桥键相互作用可能对烯烃聚合起重要作用。他提出 α -桥联氢减小了形成 C-C 键步骤的空间位阻,使 α -碳上其他原子远离进攻烯烃的碳原子,从而形成 C-C 键。同时由于 α -烯烃的取代基可以顺式或反式排列,决定 α -烯烃的定向聚合。

目前,晶体结构分析和理论计算都已证明了这种相互作用对烯烃聚合的重大影响。黄葆同先生^[2]强调指出这种过渡金属与氢的相互作用是烯烃聚合活性中心的非常重要的结构特点。烯烃聚合时可能存在 α -H、 β -H 及 γ -H 与过渡金属的相互作用。 α 相互作用使金属-烷基键变弱,金属中心更加缺电子,使插入反应更容易进行。 β 相互作用影响烯烃插入和 β -消除的相对速率,从而决定增长聚合物链 β -C 的构象,决定 α -烯烃聚合的立体选择性。 γ 相互作用则稳定最后的产物。

对 [Cp'₂Zr(CH₂CH₂R)(THF)⁺][BPh₄]⁻ (Cp, 为 MeCp), 由于 Zr-O 键占用了 C-H-M 相互作用所需要的 Zr 中心的 LUMO,阻止了 C _{β} -H _{β} -Zr 相互作用,因此不能发生 β -H 消除。反之,当用 MeCN 或 PMe₃ 代替 THF 时,由于只形成 σ 键,Zr 上有一个空轨道,形成 C _{β} -H _{β} -Zr 相互作用,发生 β -H 消除反应^[13,14]。

对于 Cp₂ZrCH₃⁺ 形成 Cp₂ZrC₃H₇⁺ 的过程,理论计算表明 C _{α} -H _{α} -M 这种相互作用对形成 C-C 键的插入反应非常重要,C _{γ} -H _{γ} -Zr 作用则可以稳定产物^[15]。

总之 C-H-M 这种相互作用存在于许多金属有机化合物中,因此认识到这种相互作用就显得非常重要。进一步表明 Green 教授提出这个命名有非常重要的意义。

3 参考文献

- 1 Baotang H, Jun T. Polymeric Materials Encyclopedia. Vol 6. 1996. 4191
- 2 Baotang H, Jun T. Polymeric Materials Encyclopedia. Vol 6. 1996. 4740
- 3 C&EN, 1997, Jan, 13, 30

- 4 Brookhart M, Green M L H. J Organomet Chem, 1983, 250: 395
- 5 Bailey N A, Jenkins J M, Mason R, Shaw B L. J Chem Soc, Chem Commun, 1965, 237
- 6 Laplaca S J, Ibers J A. Inorg Chem, 1965, 4: 778
- 7 Trofimenko S. J Am Chem Soc, 1968, 90: 4754
- 8 Roe D M, Bailey P M, Moseley K, Maitlis P M. J Chem Soc, Chem Commun, 1972, 1273
- 9 Cooper N J, Green M L H. J Chem Soc Dalton Trans, 1979, 355
- 10 Goddard R J, Hoffman R, Jemmis E D. J Am Chem Soc, 1980, 102: 7667
- 11 Bladon P, Monro C A M, Pauson P L, Mahaffy C A L. J Organomet Chem, 1981, 221: C79
- 12 Calvert R B, Shapley J R. J Am Chem Soc, 1973, 100: 7726
- 13 Jordan R F, Lapointe R E, Bradley P K, Baenziger N C. Organometallics, 1989, 8: 2829
- 14 Guo Z, Swenson D C, Jordan R F. Organometallics, 1994, 13: 1424
- 15 Janiak C. J Organomet Chem, 1993, 452: 63

关于“专论”栏目的说明

本刊原设有“专论与综述”栏目,发表高分子科学各领域、各方向、各方面的新进展,内容可以是文献综述或作者本人的工作总结。自从中国化学会制订了“高分子基础研究王葆仁奖实施条例”和“高分子科学创新奖实施条例”后,本刊将“专论”与“综述”分开,作为两个独立的栏目,请大家投稿时写明稿件属于哪一栏目。为便于作者对“专论”栏目投稿,特明确对“专论”栏目稿件的要求如下:

1. 专论应是研究者(包括共同工作者)针对某一科学问题或围绕某一方向和领域开展深入系统的研究工作,并在公开的学术刊物上发表一系列论文后,在此基础上所撰写的总结性论述;
 2. 专论的标题应与内容相符,恰如其分地反映内容的主旨;
 3. 专论的内容要以本人(包括共同工作者)的研究成果为基础,可以引用他人的相关文献,但仅作专论内容的背景,不能作内容的主体;
 4. 投稿时应附上撰写专论所依据的本人(包括共同工作者)已发表论文的抽印本各一份。
- (郑 平)
- 热诚欢迎大家给《高分子通报》的“专论”栏投稿。

中国化学会主办学术期刊联合征订

邮发代号	刊 名	刊期(页码)	编辑部地址	电 话	单价(元)
2-28	化学通报	月刊(64)	北京中科院化学研究所	010-62554183	8.00
2-106	化学教育	月刊(48)	北京师范大学化学系	010-62207875	4.50
2-498	高分子学报	双月(128)	北京中科院化学研究所	010-62588927	15.00
4-209	化学学报	月刊(104)	中科院上海有机化学所	021-64163300-2403	14.00
4-285	有机化学	双月(112)	中科院上海有机化学所	021-64163300-2401	12.00
8-43	色谱	双月(80)	中科院大连化学物理所	0411-3693405	7.50
8-184	应用化学	双月(118)	中科院长春应用化学所	0431-5682801-295	9.80
12-6	分析化学	月刊(128)	中科院长春应用化学所	0431-5682801-235	9.00
18-109	高分子通报	季刊(96)	北京中科院化学研究所	010-62588926	7.00
28-133	无机化学学报	季刊(120)	南京大学化学系	025-3592307	6.50
34-61	电化学	季刊(120)	厦门大学化学系	0592-2085349	5.00
82-163	物理化学学报	月刊(96)	北京大学化学系	010-62751724	12.00
82-314	大学化学	双月(64)	北京大学化学系	010-62751721	6.00
CHINESE CHEMICAL LETTERS		月刊(94)	北京中国医学科学院药物所	010-63013366-277	13.50
JOURNAL OF MOLECULAR SCIENCE		季刊(64)	东北长春师范大学化学系	0431-5685085-3326	4.00
CHINESE JOURNAL OF CHEMISTRY		双月(96)	中科院上海有机化学研究所	021-64163300-2407	35.00
CHINESE JOURNAL OF POLYMER SCIENCE		季刊(96)	北京中科院化学研究所	010-62588928	25.00