

气相过渡金属离子化学研究进展

林 林

(南开大学测试计算中心)

安逢龙* 王序昆 白明章

(南开大学元素有机化学研究所)

[摘要]本文从五个方面简要介绍了气相过渡金属离子化学的进展:(1)一般研究方法;(2)反应类型;(3)反应规律(周烃、醇、卤代烃、胺、腈、羰基化合物、多官能团化合物、金属羰基化合物、硝基化合物及亚硝酸酯等的反应);(4)热力学数据的测定;(5)反应机理研究。

关键词:气相过渡金属离子 进展

随着离子化技术和联机的发展,检测系统灵敏度的大幅度提高,气相过渡金属离子化学得到了迅猛的发展。从七十年代末开始^[1]至今已有上千篇论文发表。本文简要介绍这一领域的进展。

气相过渡金属离子化学的发展如此之快主要有四方面的原因:(1)气相金属离子与有机物的反应是金属有机化学的一个新的领域,主要研究金属离子对碳—氢、碳—碳等键的活化,具有重要的理论意义;(2)金属—氢、金属—碳、金属—配体之间键能数据的测定,这些热力学数据在聚集态中受到辅助配体、溶剂等的影响;(3)对各种催化反应的模拟研究;(4)生成新化合物的方法和对活性中间体的研究。还有与凝聚态的比较研究、特定组成化合物的结构研究等。由于过渡金属对碳—氢、碳—碳等键的活化以及对各种催化反应的多样性和选择性,气相过渡金属离子化学具有独特的重要性。美国化学会志现在每期都刊登两篇有关文章。其中最活跃的化学家是 D. B. Jacobson, B. S. Freiser。到目前为止主要研究了第一过渡系列元素,特别是Ⅷ族元素。而对第二、三过渡系列元素的研究仅开始而已。

气相过渡金属离子一般包括没有或有配体的离子^[2,3],其中也包括单一元素的^[4,5]和多种元素的原子组成的^[6~8]原子簇。离子可带正电^[4~8],也可带负电^[9~11]。大部分文献是有关单电荷离子的,但也有报导双电荷过渡金属离子的性质^[12]。虽然也有文献报导气相过渡金属离子与无机物的反应^[13,14],但这些反应数量少且不重要。对单原子离子来说可以是基态,也可以是激发态。当然后者的反应活性高得多^[15]。有的元素其基态不反应,但

1991年5月25日收

• 联系人

其激发态离子有反应。如 Cu^+ 基态不与烷烃反应,而它的激发态离子可与烷烃反应^[16]。有时 M^+ 与有机物的反应实际上是激发态离子的反应,但一般情况下指该元素的基态离子的反应。原子簇离子中由于金属—金属键一般很弱,故不存在激发态。

一般研究方法

在常压下,气相金属离子是不稳定的。所以反应、分离和鉴定体系要始终保持高真空或超高真空,反应产物应立即鉴定,所以研究是在质谱仪内进行的。一般情况下,先用各种方法产生所要研究的气相金属离子。这一领域发展很快。包括一般质谱仪的离子化技术如 EI^[10]、CI、FAB、火花离子源等^[16],还有特种金属离子源、激光多步离解和电离(MPD/MPI)技术^[17]。然后产生的金属离子与有机物反应。有机物一般是可导入的挥发性小分子,如烷烃^[18]、烯烃^[8]、卤代烷^[19]、腈^[20]、醇^[21]及胺^[22]等。也可以是金属羰基化合物^[23]。产物离子经分离后可进行进一步的反应,称为第二、三……离子—分子反应^[24]。也可以做碰撞诱导的分解谱(CID)或碰撞活化的分解谱(CAD)^[25,26]研究它的结构。在 CAD 或 CID 研究中常用氘试剂来分析产物中的氘的分布和重氢交换^[27]。最后是离子的分离及鉴定。这是质谱仪的功能。由于整个过程是在高真空中进行的,而且两个反应物均气相,所以为了提高产物的浓度要增加反应时间和碰撞次数。这些条件的限制使早期研究大多采用了 EI 或具有较高局部浓度的 FAB 离子源^[28~29],研究速度也较慢。后来随着离子束、分子束技术和离子回旋共振(ICR)技术^[30~32]的广泛应用,推动了这一领域的发展,而 FTMS 仪的应用为低灵敏度的反应研究提供了强有力的手段^[33,34]。同时,离子束技术的应用使用金属—氢、金属—碳、金属—配体之间键能的测定成为可能^[35,36]。当然激光技术也可用来测定这些参数的^[17],下面以 Y. Huang^[33]等工作具体说明。

Y. Huang 等为了研究 Sc^+ 离子与正丁烷的反应做了如下实验,激光照射安装在离子源的金属钪靶产生气相 Sc^+ 离子,同时导入正丁烷气与之反应。为了增加离子—分子碰撞次数,他们采用了 ICR 技术。反应产物经质谱仪分离、鉴定,得知产生了 $\text{Sc}^+\text{C}_2\text{H}_6$ 、 $\text{Sc}^+\text{C}_4\text{H}_{10}$ 、 $\text{Sc}^+\text{C}_2\text{H}_4$ 等离子。对 $\text{Sc}^+\text{C}_2\text{H}_6$ 离子来说可能存在的结构有

三个,即 $\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \text{Sc}^+-\text{H} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array}$ 、 $\text{H}-\text{Sc}^+-\text{C}_2\text{H}_5$ 和

$\text{CH}_3-\text{Sc}^+-\text{CH}_3$ 。为了确定 $\text{Sc}^+\text{C}_2\text{H}_6$ 的结构,他们用 MS/MS 联机分离出 $\text{Sc}^+\text{C}_2\text{H}_6$ 离子束,以氢气为碰撞气体做了 CID 谱。他们发现其 CID 谱中只有 $\text{Sc}^+\text{C}_2\text{H}_6$ 、 Sc^+CH_3 、 Sc^+CH_2^+ 及 Sc^+ 峰,见图 1。从而断定 $\text{Sc}^+\text{C}_2\text{H}_6$ 的结构为 $\text{CH}_3-\text{Sc}^+-\text{CH}_3$ 。因为其它

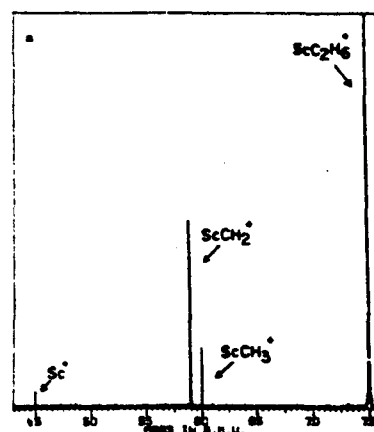


图 1 $\text{Sc}^+\text{C}_2\text{H}_6$ 碰撞诱导分解(CID)谱(碰撞能量为 21eV)

两种结构都应产生 $\text{Sc}^+\text{C}_2\text{H}_5$ 碎片。对第二、三……离子—分子反应及 CID 或 CAD 研究来说,产物离子的信号很弱。为了提高监测器的灵敏度他们使用了 FTMS 仪。

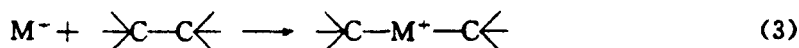
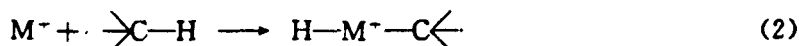
反 应 类 型

1. 络合反应



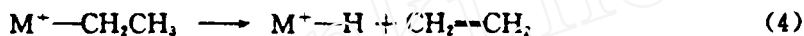
气相过渡金属离子一般都能与有机小分子形成加合物,如涉及到不饱和键或孤电子对时更为明显^[20,21],而 Sc^+ 能与烷烃形成 MR_n^+ 型加合物^[36]。

2. 插入反应



这类反应倾向于发生在弱键^[36]。

3. 消除反应

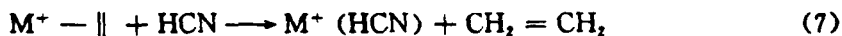


反应中氢的消除是最普遍的。

4. 异构化反应



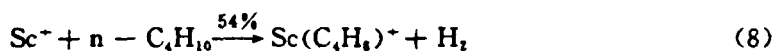
5. 取代反应

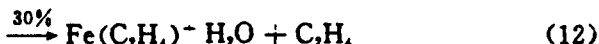
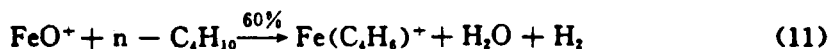


气相过渡金属离子与有机物的反应规律

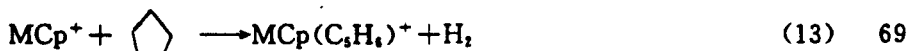
1. 与烃的反应

在凝聚态化学中烷烃的碳—氢、碳—碳键是非官能团。但在这一领域中反应物是金属离子且没有被溶剂缓冲,故反应性大大提高,从而使这些键成为官能团。虽然碳—碳键比碳—氢键弱,但后者的断裂总是占优势。这说明反应物太活泼,反应在很大程度上取决于碰撞机会。在同一过渡系列中,前期过渡金属离子倾向于形成多个金属—氢键和 MCH_n^+ 或 MCH^+ 、 M^+ (烯)插入碳氢键,而后期过渡金属离子倾向于形成单个金属—氢键, MCH_n^+ 、 M^+ (烯丙基)、 M^+ (双烯)插入碳—碳键,与环戊烷、环己烷或 C_5 以上的直链烃形成 MCp_n^+ 或 $\text{M}(\text{C}_6\text{H}_8)^+$ ^[27,33,37,38]。





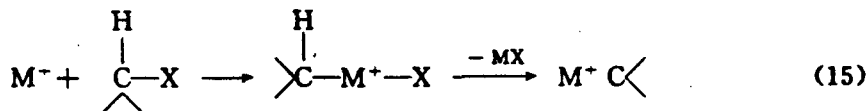
M: Fe% Co%



二次离子反应研究表明对反应活性顺序一般 $\text{MH}^+ > \text{M}^+ > \text{MCH}_3^+$ [27, 39-42], 反应活性低倾向于插入碳—碳键, 反之易插入碳氢键。在同一族元素中, 随着原子半径的增加反应性降低。这也是有关第二、三过渡系列元素性质的文章较少的主要原因之一。对 IB 族元素来说, M^+ 基态为 d^{10} 构型, 所以表现为惰性, 而其一些性质实际上是激发态离子的性质 [16]。对 IB 族元素来说, M^+ 为 $(n-1)d^{10}n\text{S}^1$ 构型, 当然表现为惰性, 对初级产物的研究表明, 一般的离子可逐步降解为 M^+ , 但二茂金属离子只生成 M^+ 和 C_5H_5 , 而 $\text{M}(\text{C}_5\text{H}_5)_2^+$ 形成 MC_5H_5^+ , 这说明二茂金属离子的特殊热稳定性 [37]。 M^+ 与烯烃或炔烃的反应和烷烃相似, 但由于不饱和键的配位, 烯(炔)两位键的活化占有重要意义 [41, 43, 44]。从键能数据得出 MCH_3^+ 、 MCH_2^+ 、 MCH^+ 中金属—碳键分别为单、双、单键 [39, 44], 但也有例外 [45]。

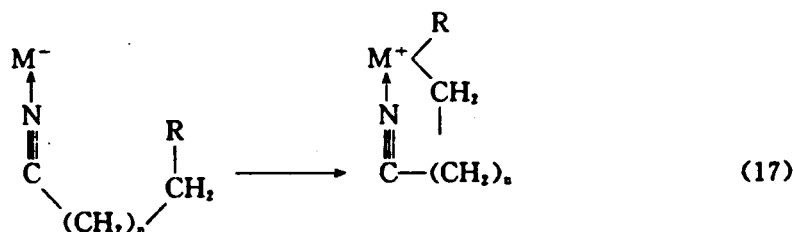
2. 与醇、卤代烃、胺的反应

由于碳—氧、碳—卤、碳—氮、氧—氢、氮—氢键比碳—碳、碳—氢键强, 所以反应与烷烃的情况类似。只是伴随消除水 [17, 32]、卤化氢 [31-33, 39, 46] 和氨的副反应, 且随碳链的缩短增强。与卤代物的反应中, 最引人注目的是金属负离子 M^- 或 $\text{M}(\text{CO})_n^-$ 取代卤素的反应, 很多方面类似于凝聚态的 SN_2 反应 [30]。



3. 与腈的反应

腈是很强的配体, 在气相中能牢固地配位到金属离子而活化远离氰基的碳—氢、碳—碳键 [20]。这一反应对配位能力强的 VIII 族元素尤其重要。现多数人认为氰基对 M^+ 的配位可以采取 Side-on 或 End-on 形式且后者更稳定, 所以碳链长于 7 时主要采取 End-on 形式。对活化的键的距离来说各个元素有所不同。如 Fe^+ 为 C_6 , Ni^+ 为 C_7 , Co^+ 为 $\text{C}_7 \sim \text{C}_8$ [20]。碳链较短则采取 Side-on 形式活化碳—氢、碳—碳键。对腈的异构物异腈的研究表明其反应与腈类似, 但几乎都按 End-on 形式活化相应的键 [47]。

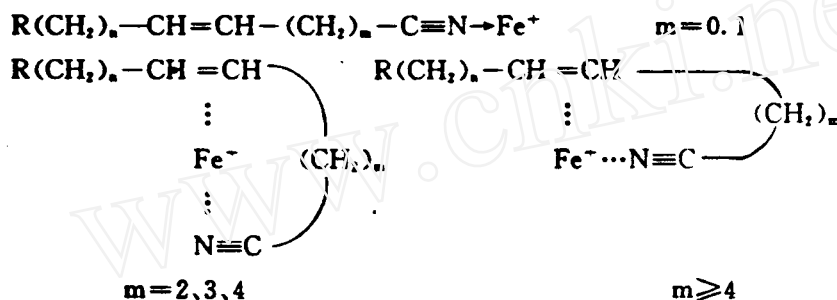


4. 与羰基化合物的反应

过渡金属离子与羰基化合物的反应特征是去羰化反应^[1a]。这一反应对工业中的羰化反应具有重要意义。但由于铑等好的羰化试剂离子化的困难,在这一领域未能取得重大进展。

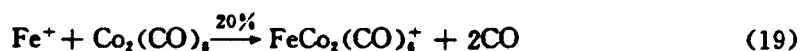
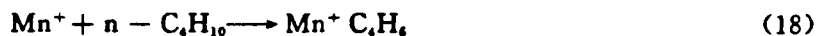
5. 与多官能团化合物的反应

在与多官能团化合物的反应中,反应性更强的官能团起决定性作用。如与不饱和腈的反应中,当烯烃与氰基相隔 2~4 个碳时活化远离氰基的烯丙位键。离得太远时各自起作用,但由于腈的强配位能力,腈的性质占主要地位。当烯烃和氰基相隔一个碳或直接相连时,金属离子根本“感觉”不到烯键的存在^[4a]。



6. 与金属羰基化合物的反应

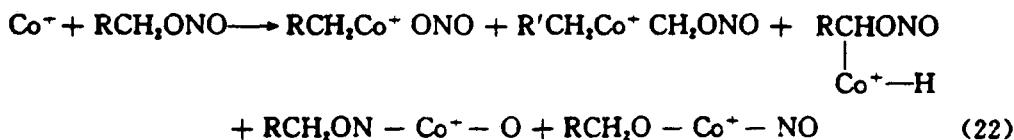
通过与金属羰基化合物的反应可得到一元或多元金属原子簇离子,这些原子簇离子具有与其它单核金属离子相异的特殊性质^[1a,49]。如 Mn^+ ($\text{M}=\text{Ni}, \text{Pd}, n=2\sim4$) 与烷烃反应主要插入碳—氢键并失去两分子氢生成丁二烯络合物^[49]。这些原子簇离子有时多含 10 个金属原子,它们的反应性与不饱和度有关。当不饱和度为 1~1.5 时,变化不大并表现出相对的情性,而在 1.5~2 区反应性迅速增加并达到极限值碰撞速度^[4]。更有意思的是金属正离子能取代 CO 配体,性质类似于一些配体^[5,24]。但是金属负离子只发生电荷转移^[9]。



7. 与硝基化合物、亚硝酸酯的反应

因为碳—氧、氧—氮、碳—氮键较强,所以插入这些键的反应以副反应出现。相应的 RNO_2 和 RONO 的反应相似。如对 Co^+ , 与 RCH_2ONO 的反应多出一个 $\text{RCH}_2\text{O}-\text{Co}^+$ —

NO 以外,其它产物离子一一对应,且具有相同的性质。所以认为反应过程中硝基化合物转化为亚硝酸酯^[3,50]。键能数据表明 $D^0(M^+C_2H_5) < D^0(M^+NO) < D^0(M^+H)$ $M = Fe, Co$ 。



此外,另有文献报导气相过渡金属离子与磷炔(phosphaalkynes, $R-C\equiv P$)^[51]、硫醇、硫醚^[10]的反应。

热力学数据的测定

热力学数据的收集是气相金属离子化学的主要内容之一。定量分析需要一定强度的离子束,近年来发展的 ICR 和离子束技术为这些参数的测定提供了有效的方法。其原理如下:用一定能量的离子束碰击 H_2 或要研究的有机小分子,记下有相应反应时的离子束能量 E 。如对下面反应来说由于 $D^0(H-H)$ 、 $\Delta H^0(H)$ 等数据是已知的,用这种方法可求得金属离子—氢的键能。另一种方法是以一定能量的激光束照射所要研究的离子束或分子束,记下有相应反应时的波数 ν ,则离解能可用 $h\nu$ 表示。用这两种方法和一些其它方法^[9],到目前为止测定了众多的 M^+-H 、 $[M]-H$ 、 $[M^+]-CH_3$ 、 $[M]-CH_3$ 、 $[M^+]-CH_2$ 、 $[M^+]-CH$ 以及 $[M^+]-$ 烯^[50]、 $[M^+]-$ 丁二烯^[42]、 $[M^+]-$ 环戊二烯基^[27]、 $[M^+]-$ 烯丙基^[42]、 $[M^+]-$ 苯^[27]等键能数据。



$$D^0(M^+ - H) = D^0(H - H) + E - \Delta H^0(H)$$



下面列出一些数据:

	Sc ⁺	Cr ⁺	Fe ⁺	Co ⁺	Ni ⁺	Cu ⁺
H	55 ± 4 ^[35]	41.8 ± 3 ^[52]	58 ± 2 ^[50]	52 ± 2 ^[50]		
CH ₃	65 ± 5 ^[35]			49.1 ± 3.5 ^[53]	45.0 ± 2.4 ^[53]	29.7 ± 1.7 ^[53]
	V	Cr	Fe	Co	Ni	Cu
H	37.9 ± 3 ^[9]	41.2 ± 3 ^[9]	29.6 ± 3 ^[9]	46 ± 3 ^[59]	58 ± 3 ^[53]	61 ± 4 ^[53]
				42.2 ± 3 ^[9]		
CH ₃			42 ^[30]		55 ± 3 ^[53]	58 ± 2 ^[53]
						> 59 ^[21]
Nb ²⁺ - CH ₂			Nb ⁺ - CH ₂ ⁺		Nb ⁺ - CH ₂	
197 ± 10 ^[12]			107 ± 10 ^[12]		109 ± 10 ^[54]	

(注:以上能量单位是 Kcal/mol)

	Sc ⁺	Y ⁺	La ⁺	Lu ⁺
H	2.48±0.09 ^a	2.70±0.06 ^a	2.52±0.09 ^a	2.11±0.16 ^a
HM-H	2.53±0.16 ^b	2.82±0.09	2.72±0.12	2.15±0.19
CH ₂	4.27±0.23 ^b	4.13±0.13	4.26±0.06	≥2.49±0.05
CH ₃	2.56±0.13 ^b	2.58±0.05	2.39±0.15	1.97±0.21
C ₂ H ₂	3.38±0.10 ^b	≥3.07	≥2.82	≥1.39±0.08
C ₂ H ₄	≥1.52±0.05 ^b	≥1.26	≥1.01	

(注:以上能量单位是 eV, a 的数据来自[55], b 的数据来自[56], 其它数据来自[45])

除上述数据之外,还测定了 $D^0(\text{Fe}^+ - \text{苯炔})$ 为 $76 \pm 10 \text{ Kcal/mol}^{[57]}$ 、 $\text{Fe} \blacklozenge$ 、 $\text{Co} \blacklozenge$ 的张力各为 $18, 22 \text{ kcal/mol}^{[58]}$, $D^0(\text{Fe}^+ - \text{NH})$ 为 $54 \pm 14 \text{ Kcal/mol}^{[58]}$ 等。

催化机理的研究

气相过渡金属离子与有机物的反应中有很多例子可以解释一些凝聚态的反应机理,但作为整个反应机理的解释还很不够,一是因为反应中间体的多样性和复杂性,二是因为气相过渡金属离子的反应中很难确定反应中间体的确切空间结构,所以现在还处在萌芽阶段。有成果的研究是水煤气反应的机理。传统的金属有机化学以其基本理论对水煤气反应提出如图 2 所示的催化循环。但 Kelley R. Lane 等^[59]的研究表明失去 CO_2 的步骤中铁络离子应是负二价,即:

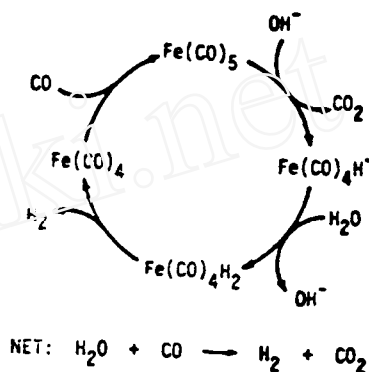
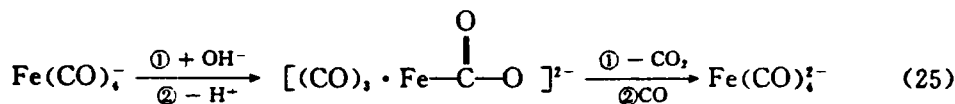


图 2 水煤气反应催化循环



总之,气相过渡金属离子化学方兴未艾,很多新领域有待开发,具有广泛的发展前途。

参 考 文 献

- [1] (a) J. L. Beauchamp et al., Pure & Appl. Chem., 51, 967(1979)
(b) Erwin Baumgarther et al., J. Organomet. Chem., 171, 387(1979)
- [2] D. B. Jacobson, B. S. Freiser, J. Am. Chem. Soc., 105, 7484(1983)
- [3] C. J. Cassidy et al., J. Am. Chem. Soc., 106, 6125(1984)
- [4] Wilma K. Meckstroth et al., J. Phys. Chem., 89, 612(1985)
- [5] D. B. Jacobson et al., J. Am. Chem. Soc., 106, 1159(1984)
- [6] R. L. Hettich et al., J. Am. Chem. Soc., 109, 3537(1987)
- [7] M. B. Wise et al., J. Am. Chem. Soc., 107, 1590(1985)

- [8] E. C. Tews et al. , J. Am. Chem. Soc. , 109, 4433(1987)
- [9] Larry Sallans et al. , J. Am. Chem. Soc. , 107, 4379(1985)
- [10] L. Sallans et al. , J. Am. Chem. Soc. , 111, 865(1989)
- [11] Richard N. McDonald et al. , J. Am. Chem. Soc. , 108, 3105(1986)
- [12] Steven W. Buckner et al. , J. Am. Chem. Soc. , 109, 1247(1987)
- [13] Karl K. Irikura et al. , J. Am. Chem. Soc. , 111, 75(1989)
- [14] Jack S. Uppal et al. , J. Am. Chem. Soc. , 102, 4144(1980)
- [15] J. L. Elkind et al. , J. Am. Chem. Soc. , 108, 2765(1986)
- [16] William L. Grady & Maurice M. Bursey, Int. J. Mass Spectrom. & Ion Phys. , 52, 259(1983)
- [17] Sunkwei Huang et al. , Organometallics, 5, 1857(1986)
- [18] D. B. Jacobson, B. S. Freiser, J. Am. Chem. Soc. , 106, 5351(1984)
- [19] Richard N. McDonald et al. , J. Am. Chem. Soc. , 107, 5578(1985)
- [20] Carlito B. Lebrilla et al. , J. Am. Chem. Soc. , 109, 5639(1987)
- [21] D. A. Weil and C. L. Wilkins, J. Am. Chem. Soc. , 107, 7316(1985)
- [22] S. J. Babinec and J. Allison, J. Am. Chem. Soc. , 106, 7718(1984)
- [23] DonnaJean Anderson Fredeen and David H. Russell, J. Am. Chem. Soc. , 109, 3903(1987)
- [24] D. B. Jacobson, B. S. Freiser, J. Am. Chem. Soc. , 107, 4373(1985)
- [25] D. B. Jacobson, B. S. Freiser, J. Am. Chem. Soc. , 105, 736(1983)
- [26] Petra A. M. Van Koppen et al. , J. Am. Chem. Soc. , 111, 1921(1989)
- [27] D. B. Jacobson, B. S. Freiser, J. Am. Chem. Soc. , 106, 3900(1984)
- [28] John E. McMurry et al. , J. Am. Chem. Soc. , 101, 1332(1979)
- [29] Erwin Baumgartner et al. , J. Organomet. Chem. , 171, 387(1979)
- [30] Babara S. Larsen, D. P. Ridge, J. Am. Chem. Soc. , 106, 1912(1984)
- [31] Roger W. Jones, Ralph H. Staley, J. Am. Chem. Soc. , 102, 3794(1980)
- [32] J. Allison, D. P. Ridge, J. Am. Chem. Soc. , 101, 4998(1979)
- [33] Y. Huang, M. B. Wise et al. , Organometallics, 6, 346(1987)
- [34] J. Allison et al. , J. Am. Chem. Soc. , 101, 1332(1979)
- [35] M. A. Tolbert, J. L. Beauchamp, J. Am. Chem. Soc. , 106, 8117(1984)
- [36] D. B. Jacobson, B. S. Freiser, J. Am. Chem. Soc. , 105, 5197(1983)
- [37] T. C. Jackson et al. , J. Am. Chem. Soc. , 106, 1252(1984)
- [38] D. B. Jacobson, B. S. Freiser, J. Am. Chem. Soc. , 107, 7399(1985)
- [39] A. Kasem Chowdhury et al. , J. Am. Chem. Soc. , 109, 5336(1987)
- [40] D. B. Jacobson, B. S. Freiser, J. Am. Chem. Soc. , 105, 5197(1983)
- [41] D. B. Jacobson, B. S. Freiser, J. Am. Chem. Soc. , 107, 5876(1985)
- [42] D. B. Jacobson, B. S. Freiser, J. Am. Chem. Soc. , 106, 3891(1984)
- [43] David A. Peake et al. , J. Am. Chem. Soc. , 109, 600(1987)
- [44] D. B. Jacobson, B. S. Freiser, J. Am. Chem. Soc. , 107, 2605(1985)
- [45] L. S. Sundgrlin, P. B. Arenttrout, J. Am. Chem. Soc. , 111, 3845(1989)
- [46] A. Tsarbopoulos, J. Allison, J. Am. Chem. Soc. , 107, 5085(1985)
- [47] Paul C. J. Kamer et al. , J. Am. Chem. Soc. , 110, 6818(1988)
- [48] Tilmann Prüsse et al. , J. Am. Chem. Soc. , 111, 2857(1989)
- [49] Thomas F. Magnera et al. , J. Am. Chem. Soc. , 109, 936(1987)

- [50] C. J. Cassady, B. S. Freiser, J. Am. Chem. Soc., 107, 1566(1985)
[51] Karsten Eller et al., J. Am. Chem. Soc., 111, 4228(1989)
[52] L. Sallans et al., J. Am. Chem. Soc., 105, 6352(1983)
[53] R. Georgiadis et al., J. Am. Chem. Soc., 111, 4251(1989)
[54] Hettich, R. L.; Freiser, B. S.; J. Am. Chem. Soc., in press(12)
[55] Elkind, J. L.; Sunderlin, L. S.; Arentrou, P. B.; J. Phys. Chem. in press(45)
[56] Sunderlin, L. et al., J. Am. Chem. Soc., 109, 78(1987)
[57] Yongqing Huang, Ben S. Freiser, J. Am. Chem. Soc., 111, 2387(1989)
[58] Steven W. Bucher et al., J. Am. Chem. Soc., 110, 6606(1988)
[59] Kelley R. Lane et al., J. Am. Chem. Soc., 106, 5767(1984)

Advances in Gaseous Transition—Metal Ion Chemistry

Lin Chui

(Test and Computer Center, Nankai University, Tianjin)

An Fenglong* Wang Xukun Bai Mingzhang

(Institute of Elemento—Organic Chemistry, Nankai Uni. Tianjin 300071, PRC)

Received 1991-05-25

Abstract

In this paper advances in gaseous transition—metal ion chemistry are briefly introduced in five aspects: (1) general research method; (2) reaction types; (3) the law of the reaction (with hydrocarbons; alcohols, halohydrocarbons, amines; nitriles; carboxydes; compounds of containing functional groups; metal carbonyls; nitro—compounds and nitrous acid esters et al.); (4) collection of thermodynamic data; (5) study on mechanisms.

Keywords: gaseous transition—metal ion, advances