

GH 现代化学专著系列·典藏版 06

分子材料

——光电功能化合物

(第二版)

游效曾 著



科学出版社

现代化学专著系列·典藏版 06

分子材料

——光电功能化合物

(第二版)

游效曾 著

科学出版社

北京

内 容 简 介

本书是一部介绍光电功能化合物这一备受国内外关注的“分子材料”的基础及进展的著作,着重从结构化学、凝聚态物理、材料和分子生物学相互渗透的观点,结合高校教学和科研基础,深入浅出地对当前高新科学技术中光、电、磁、热等物理功能分子材料分章进行介绍,其中包括分子材料的物理研究方法、分子光电材料的制备、分子导体、分子磁体、介电体和介磁体、极化作用和多铁性、非线性光学材料、光的吸收和光致发光、电致发光、机械化学发光和发电、颜色和热致变色、电致变色、光致变色、分子光电体系的组装、分子纳米体系及其膜层体系、光伏电池和化学储能等内容。

本书可作为高等学校化学、材料科学、凝聚态物理学和分子生物学等有关专业高年级学生及研究生的参考书,在适当取舍后,也可作为相关学科的选修课教材以及科研人员的参考资料。

图书在版编目(CIP)数据

现代化学专著系列: 典藏版 / 江明, 李静海, 沈家骢, 等编著. —北京: 科学出版社, 2017.1

ISBN 978-7-03-051504-9

I. ①现… II. ①江… ②李… ③沈… III. ①化学 IV. ①O6
中国版本图书馆 CIP 数据核字(2017)第 013428 号

责任编辑:朱 丽 杨新政 / 责任校对:赵桂芬 张凤琴
责任印制:张 伟 / 封面设计:铭轩堂

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

北京教图印刷有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2017年1月第一版 开本:720×1000 B5

2017年1月第一次印刷 印张:38 1/2

字数:900 000

定价:7980.00元(全45册)

(如有印装质量问题,我社负责调换)



序 言

随着科学技术的高速发展,材料已被誉为现代文明的支柱之一,在社会经济的发展、人民生活质量的提高中都起着重要的作用。材料科学所涉及的领域很宽,它的发展涉及物理、化学等各个基础学科的交叉。化学学科发展的一个重要趋势是它在与材料科学、物理科学及生命科学相互促进过程中日益发展。各种高技术的要求为新材料的开拓带来了生命力。除了常用的结构材料外,目前有实际应用的超导、磁性、非线性光学、激光材料、传感器等新型功能材料大都是由原子(或离子)所组成的原子基材料(atomic-based materials),这些金属和无机离子非金属化合物从主体结构上发挥其功能。早在 20 世纪 70 年代科学家就提出了一类以分子为基础的所谓分子基材料(molecular-based materials),目前已受到国际学者的广泛重视。比起传统的无机原子基材料来,其优点是易于在较低温度下,采用由下而上的方法,通过分子剪裁实现分子设计和聚集态及超分子器件的分子组装。这些具有全新的特异分子光、电、热、磁等物理功能材料,有望成为 21 世纪材料科学的主攻领域之一。

分子材料和分子化合物紧密相关。分子本身就是化学的主要研究对象。在材料科学领域中,如果相对地将原子或离子型化合物列为一类,则按目前国际惯例,另一类分子化合物主要是指通常的有机化合物、聚合物、配位化合物,甚至生物化合物。实质上这种分类也只是相对的,因为即使从化学观点也很难严格定义无机或有机“分子”。目前,以无机和有机化合物相结合的配位化合物和配位键为基础的杂化、界面和复合材料的研究发展很快。基于以上的认识,我们早在 20 世纪 80 年代末就从超分子化学角度注意到国际上对分子功能材料的研究,进而倡导光电功能配位化合物的研究。诚然,比起配位化学在传统化学领域(如催化合成、萃取分离、医药、环保等)所取得的众所周知成就来说,目前对于其物理功能的研究和开发还处于发展和开拓阶段。本书对此作了强调,也算是本书的一个特点吧。

另一方面,高校理工科基础教育正面临 21 世纪新科技成就的挑战。将化学、材料科学、物理科学和生命科学内容交叉融入教学改革已是大势所趋。这不仅是由于产、学、研结合的需要,对于培养学生开拓视野、启发思考和发展创新思维也是大有裨益的。恰恰在这方面,国内外还缺乏一本系统的较全面可资借鉴的材料化学或材料物理等领域的教材。基于这种期望,结合我们在教学和科研中的体验和探讨,在编著本书时就考虑到:根据专业情况及原有基础,对一些较为抽象的数理公式及繁杂的化学叙述进行适当取舍后,本书也能用作大专院校化学、材料、物理和分子生物学等学科的高年级学生和研究生选修教材。实际上,我在 1998 年后分别应新加坡国立大学和台湾大学邀请进行访问讲学时就曾节录本书作为“光电功能材料”的主要内容进行系统教学。

本书的第二版是在第一版基础上进行了全面修正并增补了大量新颖内容,并结合传统原子基材料内容,着重介绍受到国内外关注的分子基光电功能材料的一般原理及其

应用。

自从本书第一版出版以来,我国化学家在分子材料领域中做了很多优秀的和国际同步的工作,并已使光电功能化合物成为材料科学的一个富有前景的方向。但由于篇幅有限,对这些优秀成果只好忍痛割爱,不加细述,对此深为遗憾。

我愿借此机会,向我在南京大学配位化学国家重点实验室多年共同合作的众多同事和历届的研究生,撰写电致发光和光电分子材料制备章节的游宇建博士以及对我关心备致的家人表示衷心感谢,没有他们的协助和支持是难以在这么短的时间内专心致志地完成这项工作。还要感谢国家科学技术部和国家自然科学基金委员会长期对我们科研工作所提供的资助和鼓励。本书的责任编辑朱丽女士和她的同事们为本书的出版做了大量认真细致的工作,在此一并表示感谢。

本书中的图表及文献来自不同学科的著作及期刊,特别是得到了美国化学会、英国皇家化学会、Elsevier 出版公司、麦克米伦公司、美国科学促进会、美国物理学会、Wiley-VCH 出版公司、日本化学会、日本纯粹与应用物理研究所、美国光学学会等,以及我国诸多出版社支持。特此致谢。

在编写过程中虽然企图由大学已有的基础知识,由浅入深、理论结合实际地将结构化学、凝聚态物理、材料科学和分子生物学等不同领域的概念和内容系统地关联,以形成一个完整的体系,但由于我们还刚刚踏入这样一个涉及多科性学科的新园地,实属热情有余而力不从心,错误在所难免,欢迎海内外同行予以批评指正,不胜感激。

游效曾

南京大学 配位化学国家重点实验室

2013年12月第二版

目 录

序言	
第1章 绪论	1
1.1 功能化合物和分子材料	1
1.1.1 分子化合物	1
1.1.2 功能化合物	5
1.1.3 光电分子材料	6
1.2 分子组装和分子工程	9
1.2.1 生物分子中的自组装	9
1.2.2 分子设计	13
1.2.3 晶体工程	16
参考文献	18
第2章 分子材料的物理研究方法	20
2.1 分子材料的理论计算	20
2.1.1 化学键的价键理论	26
2.1.2 分子轨道理论	28
2.1.3 配体场理论	32
2.1.4 分子力学方法	35
2.2 分子固体体系的计算	36
2.2.1 晶体的点阵结构	36
2.2.2 晶体能带理论	40
2.2.3 能带理论应用示例	45
2.2.4 凝聚态体系及其计算模拟	49
2.3 分子体系的宏观性质和微观结构的关联	56
2.3.1 宏观物理化学性质的微观诠释	56
2.3.2 晶体的相变及其对称性性质的关联	61
2.3.3 分子体系结构的物理研究方法	63
参考文献	67
第3章 分子材料的制备	69
3.1 软化学合成方法	69
3.1.1 溶剂热法	70
3.1.2 溶胶-凝胶法	74
3.1.3 固态组合化学	76
3.2 半导体电子材料的制备	81

3.2.1	半导体的类型	81
3.2.2	pn 结	83
3.2.3	功能膜的形成及技术	84
3.2.4	MOCVD 技术	85
3.3	金属有机化学气相沉积方法及其前体物	88
3.3.1	Ⅲ-V 族材料和Ⅱ-VI 族材料	90
3.3.2	加合物型 MOCVD 前体物	92
3.3.3	金属及其氧化物膜	97
	参考文献	99
第 4 章	分子导体	102
4.1	金属和半导体的导电基础	104
4.1.1	金属导体和半导体的电子传输过程	104
4.1.2	导体的量子理论	107
4.1.3	金属超导性	109
4.2	分子导体	111
4.2.1	电荷转移有机分子导体的合成和结构	112
4.2.2	分子导体的分子设计	118
4.3	C ₆₀ 衍生物电荷转移导体	124
4.3.1	富勒烯的合成和结构	124
4.3.2	C ₆₀ 的导电特性	128
4.4	导电聚合物	130
4.4.1	有机和配位聚合物	130
4.4.2	导电配位聚合物	133
	参考文献	138
第 5 章	分子磁体	141
5.1	分子磁性基础	141
5.1.1	原子磁性和磁性的类型	141
5.1.2	顺磁性的 van Vleck 方程	146
5.1.3	零场分裂和各向异性	150
5.2	协同磁性效应的本质	154
5.2.1	轨道正交偶合机理	154
5.2.2	组态相互作用机理	155
5.2.3	偶极-偶极交换机理	160
5.3	分子的铁磁、反铁磁和亚铁磁性磁体	161
5.3.1	双核化合物	162
5.3.2	链式磁性化合物	163
5.3.3	亚铁磁性链	164
5.4	其他类型的分子磁体	165

5.4.1	高自旋-低自旋转换	165
5.4.2	光诱导自旋转换	169
5.4.3	价态互变异构转换	171
5.4.4	量子隧道单分子磁体	172
	参考文献	175
第 6 章	介电体和介磁体	177
6.1	介质的极化作用及其机理	177
6.1.1	电子极化	179
6.1.2	离子位移极化	180
6.1.3	固有电偶极矩取向极化	180
6.2	极化弛豫和介电性对频率和温度的依赖	184
6.2.1	分子极化弛豫	185
6.2.2	偶极子极化弛豫	186
6.2.3	聚合物的介电性质及其应用	187
6.3	磁介质和介磁性	192
6.3.1	物质的介磁性	192
6.3.2	电磁波和隐身材料	196
	参考文献	202
第 7 章	极性分子晶体的铁性材料	204
7.1	极性晶体和相变	204
7.1.1	晶体的极性和铁性的热力学	204
7.1.2	时间反演操作和磁性	208
7.1.3	分子铁电性	215
7.1.4	铁性相变理论	220
7.2	分子铁弹性和多功能铁性	225
7.2.1	铁弹性	225
7.2.2	多铁性	227
7.2.3	多功能分子材料	228
7.3	压电性、热电性和智能材料	231
7.3.1	压电性	231
7.3.2	热电性	233
7.3.3	智能材料和结构	238
	参考文献	242
第 8 章	分子非线性光学	245
8.1	非线性光学的物理基础	245
8.1.1	极化作用	245
8.1.2	非线性光学效应	248
8.1.3	非线性电极化率 χ 的对称性分析	252

8.2	非线性光学的分子设计	254
8.2.1	分子设计基础	254
8.2.2	二阶非线性光学效应	257
8.2.3	三阶非线性光学效应	262
8.3	非线性光学的晶体工程	264
8.3.1	晶体工程基础	264
8.3.2	有序聚集体的倍频效应	266
8.3.3	双光子吸收和光限幅效应	272
	参考文献	277
第9章	光的吸收和光致发光	279
9.1	分子的吸收和发光	279
9.1.1	分子发光基础	279
9.1.2	分子的荧光、磷光和化学发光	282
9.1.3	其他非辐射过程	285
9.2	半导体的光吸收和发光	290
9.2.1	介电质的光学性质	291
9.2.2	半导体吸收和发光基础	299
9.2.3	激子的吸收和发光	301
9.3	稀土发光材料	306
9.3.1	稀土发光特性	306
9.3.2	稀土发光的激发机理	308
9.3.3	上转换和下转换发光	310
	参考文献	313
第10章	电致发光	314
10.1	无机电致发光材料和器件	315
10.1.1	分散型无机电致发光	315
10.1.2	交流型薄膜电致发光	317
10.1.3	界面注入型发光二极管	320
10.2	分子电致发光器件的结构和材料	322
10.2.1	分子电致发光器件	322
10.2.2	分子电致发光材料	323
10.3	分子电致发光原理	328
10.3.1	分子材料的电致发光	328
10.3.2	电致发光器件中载流子的传输	329
	参考文献	333
第11章	机械化学、机械发光和机械发电	335
11.1	机械化学及其物理过程	336
11.1.1	机械化学合成和润滑剂	336

11.1.2 机械化学的物理机理	342
11.1.3 机械化学的微观理论	345
11.2 摩擦发光	346
11.2.1 声致发光	346
11.2.2 摩擦发光化合物	348
11.2.3 摩擦发光的本质	352
11.3 机械变形诱导的发光和发电	356
11.3.1 弹性变形诱导的机械发光	356
11.3.2 机械发电	357
11.3.3 人造皮肤	358
参考文献	361
第 12 章 颜色和热致变色	363
12.1 颜色和热致变色的本质	363
12.1.1 光谱和颜色	363
12.1.2 颜色及其产生的物理基础	366
12.1.3 热致变色的物理和化学机理	369
12.2 热致变色有机化合物	374
12.2.1 有机热致变色化合物	374
12.2.2 次乙基和二硫化物的衍生物	375
12.2.3 无机和过渡金属配合物	378
12.3 聚合物的热变性	384
12.3.1 热变体系的光散射	384
12.3.2 热变性聚合物的智能材料	385
12.3.3 热感应形状记忆材料	387
参考文献	388
第 13 章 光致变色	390
13.1 有机化合物的光致变色	393
13.1.1 几何异构体	393
13.1.2 质子转移型	397
13.1.3 键裂解反应	401
13.2 无机电荷转移型光致变色	406
13.2.1 卤化银体系	406
13.2.2 其他变色体系	408
13.3 配位化合物和有机金属的光致变色	410
13.3.1 金属配合物的光致变色	410
13.3.2 多功能光致变色体系	414
参考文献	416

第 14 章 电致变色	419
14.1 电子显示器件	419
14.1.1 电子显示器件的类型及其特性	419
14.1.2 电致变色薄膜器件的结构及表征	423
14.2 电致变色材料	428
14.2.1 无机电致变色材料	429
14.2.2 有机及聚合物电致变色材料	431
14.2.3 混合物电致变色材料	433
14.3 电致变色机理	435
14.3.1 无机化合物的电致变色能带结构和色心模型	435
14.3.2 电化学反应模型和电荷转移模型	439
14.3.3 聚合物电致变色机理及其调控	441
参考文献	445
第 15 章 分子光电材料的组装及其功能	448
15.1 超分子体系	448
15.1.1 分子识别	449
15.1.2 分子自组装和光电传感器	454
15.1.3 层级结构研究方法	455
15.1.4 有机-无机杂化材料	459
15.2 功能界面膜	465
15.2.1 功能膜的类型	466
15.2.2 LB 膜界面成膜技术	469
15.2.3 胶体和胶体晶体	473
15.3 分子印迹法技术	475
15.3.1 分子印迹法基础	475
15.3.2 分子印迹法在生物分离制备上的应用	477
15.3.3 固相芯片、光刻和三维打印技术	479
参考文献	483
第 16 章 功能纳米及其膜层体系	485
16.1 纳米微粒的特征及其制备	485
16.1.1 纳米微粒的特征	485
16.1.2 纳米材料的制备	490
16.1.3 单分散纳米粒子的制备	494
16.1.4 中空纳米材料的合成	496
16.2 纳米生物材料	499
16.2.1 量子点在生物成像和药物检测中的应用	499
16.2.2 药物纳米载体	504
16.2.3 纳米拓扑结构	505

16.2.4 纳米 DNA 分子机器	509
16.3 分子电子器件	512
16.3.1 分子电子器件的元件	513
16.3.2 分子电子器件的模型	517
16.3.3 单电子纳米晶体管	520
16.4 分子巨磁阻和分子自旋电子学	523
16.4.1 巨磁阻材料	524
16.4.2 自旋相关散射双电流模型	526
16.4.3 多层膜巨磁阻器件	530
16.4.4 分子磁体的自旋电子学	533
参考文献	537
第 17 章 光伏电池和化学储能	539
17.1 新能源	539
17.1.1 化学电池	539
17.1.2 太阳能光解制氢和氢燃料电池	542
17.1.3 光伏效应和硅太阳能电池的结构和特性	545
17.2 有机和塑料太阳能电池	551
17.2.1 激子机理	552
17.2.2 有机太阳能电池模式	553
17.3 太阳光化学电池	554
17.3.1 染料敏化太阳能电池	554
17.3.2 半导体和氧化-还原溶液界面处的能态分析	556
17.4 物理储能和化学储能	558
17.4.1 物理储能	558
17.4.2 双电层超电容器	561
17.4.3 电化学赝电容器	565
17.4.4 电化学超电容材料	570
参考文献	576
第 18 章 结束语	579
18.1 从化学分子到固体材料的空间结构	579
18.2 材料的宏观性质和微观结构	581
18.3 物理化学中的微观电子结构理论	582
参考文献	584
附录 1 物理参数的张量运算	586
参考文献	589
附录 2 物理量的单位、换算因子和常数	590
参考文献	593
索引	594

第 1 章 绪 论

材料科学是研究有关材料成分、结构、工艺流程及其对材料的性质和应用影响规律的一门学科。它的发展过程和物理、化学及工程技术领域的交叉密切相关。其重要的进展之一表现在“材料科学”和“固体化学”分支学科的建立。化学是研究物质合成、组成、结构、反应、性质和应用的科学。在物理、材料和其他相关学科的配合下,化学在认识物质、改造物质和创造物质方面起着主体作用,并处于现代科学的重要地位。

在通常的物质世界中,从日常衣食住行中的生活用品到宇宙飞船、火箭核弹以及其他新型材料,都是由化学元素周期表中的 110 多个元素以化合物的形式所构成。除了天然的化合物外,为满足人类社会的需求,近百年来化学家已人工合成了大量化合物。已知化合物,从 1880 年的约 1200 种,1940 年的 50 万种增至 1972 年的 600 万种,到目前已迅猛增加到千万种。现在世界上平均每月约有百种新化合物出现。正是这些化合物为材料科学的发展提供了源泉和基础。本章将对光电功能分子材料做一简介^[1]。

1.1 功能化合物和分子材料

1.1.1 分子化合物

宏观上看起来,在形式多样的化合物中,化学家常根据其中原子(例如 A 和 B 等)间的电子分布,按它们的微观成键方式粗分为:电子完全转移的离子键(A^+B^-),电子共享的共价键($A:B$),金属原子间电子完全离域的金属键和配体原子中孤对电子配位于金属空轨道的配位键($A \rightarrow B$)这四种形式。表 1.1 中列出了这些键型的一些主要特点。

表 1.1 化合物的不同键型

类 型 (主要存在形式)	示 例	键能/(kJ/mol)	成键特点	物理性质
离子键 (固态,液态)	NaCl	795	静电作用和短距离排斥力,无方向,高配位数	熔点、沸点高,溶于极性溶剂,硬度大,导电性能一般
	LiF	1 010		
共价键 (原子晶体,分子,分子晶体)	H ₂	452	定域或离域电子,具方向性,低配位数	熔点、沸点低,硬度高,溶解度取决于极性,导电性能差
	金刚石	715		
	SiC	1 010		
金属键 (固态,液态)	Na	110	电子气,无方向性,高配位数	熔点、沸点中等,不溶解,硬度中等,导电
	Fe	395		
	合金			

续表

类 型 (主要存在形式)	示 例	键能/(kJ/mol)	成键特点	物理性质
配位键 (气态,液态,固态)	Fe(CO) ₅ Ga(CH ₃) ₃ Co(NH ₃) ₆ Cl ₃	范围很宽,介于 共价键和分子 间键之间	一般为孤对电子的配体 和空价轨道的金属间的 成键	包含金属 d、f 电子而使其 物理性质多样化
氢键 (分子间)	H ₂ O	50	有方向性	熔点低,绝缘
	HF	30		
范德华键 (原子或分子间)	CH ₄	10	偶极作用 诱导作用 色散作用	熔点低,绝缘
	Ar	7.6		

通常将化合物按其组成和结构分成无机化合物和有机化合物(后者又延伸出相对分子质量更大的高分子化合物,甚至生物分子)。从化学的角度看,有机化合物是由碳和氢元素为主体的化合物,无机化合物则包括除有机化合物以外的所有元素及其化合物。实际上大多数离子型无机化合物为离子键结合,分子型有机化合物和高分子化合物主要是以共价键的方式结合。从材料科学的角度看,大多数材料是以固体的形式出现,根据其组成可分为原子(包括离子)材料和分子材料。当分子形成分子固体时在分子内仍然保留其共价键结合方式,只是在分子间大致是以氢键和范德华力(表 1.1)结合;但离子化合物形成离子晶体时离子间则仍以离子键结合;而当原子间相互作用形成金属或合金之类的金属固体时,则以一种电子离域的金属键的形式相互结合。在分子型化合物中,众所周知的有机分子和高分子结构中大多数都是以碳原子或杂原子的 sp^3 、 sp^2 和 sp 杂化结合的单键、双键和叁键等形成的骨架。在下面将要介绍的配位化合物,由于还可能包括可以和有机分子配位的 d、f 等轨道的金属原子,因而使得分子化合物的内容和形式愈来愈多样化。非化学专业的读者可能对配位化合物不太熟悉,下面做简短介绍,以便读者了解本书要讨论的更复杂分子化合物成键、结构和功能的多样性。实际上,以无机和有机相结合的配合物及配位键,在讨论杂化、界面、缺陷和复合材料的结构及性质时有着重要的意义。

配位化合物(coordination compounds, 简称为配合物)通常是由无机金属或金属离子(称为中心原子)和其邻近的其他离子或分子(称为配位体,或简称为配体,大都是有机化合物)相互作用而形成的化合物^[2-3]。由于早期对这类化合物的本性了解不够清楚,故最初曾称其为“复合物”(complex compounds),也曾译为“错合物”和“络合物”。由于不同配合物的本性及其稳定性差别很大,本身又处于不断发展和丰富的过程,所以至今仍无一致的确切定义。通常认为它是由两种或更多种可以独立存在的简单物种(species)结合起来的一种化合物。

最早的配合物是 1878 年法国 Tassart 报道的 $CoCl_3 \cdot 6NH_3$, 它是由较为简单的两种稳定物种 $CoCl_3$ 和 NH_3 反应而得的一个较为复杂的化合物。自 1891 年瑞士的青年化学家 Werner 教授在其发表的具有历史意义的博士论文《无机化学新概念》^①中对这类化合物的研究明确提出配位键理论后才使配位化学正式成为化学中的一个分支。他认为金属

① Zeit. Anorg. Chem, 1893, 3: 267-330

原子有主价和副价之分,例如在上例中钴的主价为 3 和三个氯原子化合,而副价为 6 和六个氨分子结合。

1916 年美国 Lewis 提出配价键理论,对这类经典配位化合物的本质从微观的成键角度做了更深刻的阐明,即它是具有孤对电子的配体和具有空轨道的中心金属原子形成的配价键。按此,配合物 $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ 的电子结构应写为 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ (图 1.1)。其中配价键中的共享电子对(记为 $:$)是由 NH_3 单方面作为电子给体 D(donor)提供给作为电子受体 A(acceptor)的 Co^{3+} ,即



其中,用配价键“ \rightarrow ”区别于共价键“ $-$ ”记号(例如水分子 $\text{H}-\text{O}-\text{H}$)。在配价键概念引导下,由已独立存在而稳定的饱和化合物进一步合成了大量的所谓经典配位化合物,其特点是,中心金属离子有明确的氧化态及空轨道,配体为具有孤对电子的饱和化合物,二者之间可以形成配价键。当时这类配体大多为简单的无机化合物,如 NH_3 、 H_2O 、 OH^- 、 F^- ,以及乙二胺、 $(\text{HOOCCH}_2)_2\text{NCH}_2-$

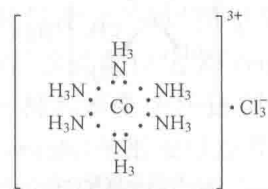


图 1.1 经典配合物 $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$ 的 Lewis 结构

$\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$ (化学上根据其英文名称第一个字母简记为 EDTA) 等含 O、N、S、P 原子的有机配体。早期应用化学分析、旋光性、电导等经典方法研究了它们在溶液中的配位数、稳定性、反应动力学、立体结构和异构现象等性质。它们的一系列特殊性能在元素的分析分离、矿物的提取精选、有机合成和工业催化等传统生产实践中得到广泛的应用。

金属配合物是相当普遍存在的化合物形式之一。实际上,早在 1827 年就制备了含有不饱和有机配体的 Zeise 盐 $\text{K}[\text{PtCl}_3\text{C}_2\text{H}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ [图 1.2(a)]。20 世纪 50 年代初测定了含有金属-碳键的夹心面包式二茂铁 $\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2$ 的结构后[例如图 1.2(b)],使得有机金属化合物得到了迅猛发展,并被作为无机化学复兴的标志。在这类新型有机金属配合物中配体和中心离子生成了离域的多中心键。这时,即使从实验化学的角度来看,也很难区分有机化合物和无机化合物。不同于一般双电子配价键的经典配位化合物(例如图 1.1),在这些烯烃、环戊二烯等配体中并没有可以提供给金属的定域孤对电子而是离域的 π 电子体系,人们称之为新型配合物。

自从 1967 年 Pederson 合成并发现冠醚配体对于碱金属离子的特殊选择性后,这类配合物引起人们广泛的兴趣[例如图 1.2(c)中化合物,简称为 18-冠-6-钾,其中 18 为成环的质子数,6 为环中杂原子数]。为此,他和 Lehn 分享了 1987 年诺贝尔化学奖。现在已发展到包括过渡金属和稀土离子大环化合物的研究。冠醚一般是由具有 $(-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{X})_n$ 重复单元所组成的大环化合物,其中 $\text{X}=\text{O}$ 、 N 、 S 或 P 等杂原子^[4]。对于杂原子为氧原子的大环聚醚化合物,由于其貌似皇冠而常称为冠醚,当在 $(-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{X})_n$ 键的桥端位置上有两个叔氮原子相连时,则称之为双环或三环穴醚^[4]。这些大环醚都具有疏水的 $-\text{CH}_2$ 外部骨架,使得它们在油相中有较大的溶解度,而又因具有亲水的 $\text{>C}=\text{O}$ 内腔,可以和无机金属离子作用。例如,将苯并-15-冠-5 和含有“软酸”的过渡金属水合盐 $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 在丙酮溶液中反应可以制得 $\{[\text{Cu}(\text{II})(\text{C}_{14}\text{O}_5\text{H}_{20})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2\} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 配合

物(图 1.3 为用 X 射线单晶衍射法测定的分子结构图,常称它为 ORTEP 图)^[5]。结构中含有分立的 $\text{Cu}(\text{II})(\text{C}_{14}\text{O}_5\text{H}_{20})(\text{H}_2\text{O})_2$ 阳离子、两个 ClO_4^- 离子和三个结晶 H_2O 分子。一般由图中 O_1 、 O_2 、 O_3 、 O_4 和 O_5 所组成的五元 15-冠-5 环的大小为 $0.17\sim 0.27\text{nm}$,完全足以容纳直径为 0.144nm 的 $\text{Cu}(\text{II})$ 离子。实验的 $\text{Cu}(\text{II})$ 和氧的距离(平均为 0.223nm)比 $\text{Cu}(\text{II})$ 离子半径(0.072nm)和氧的范德华半径(0.14nm)之和要大,因此它们主要依靠离子-偶极的静电作用键合在一起。

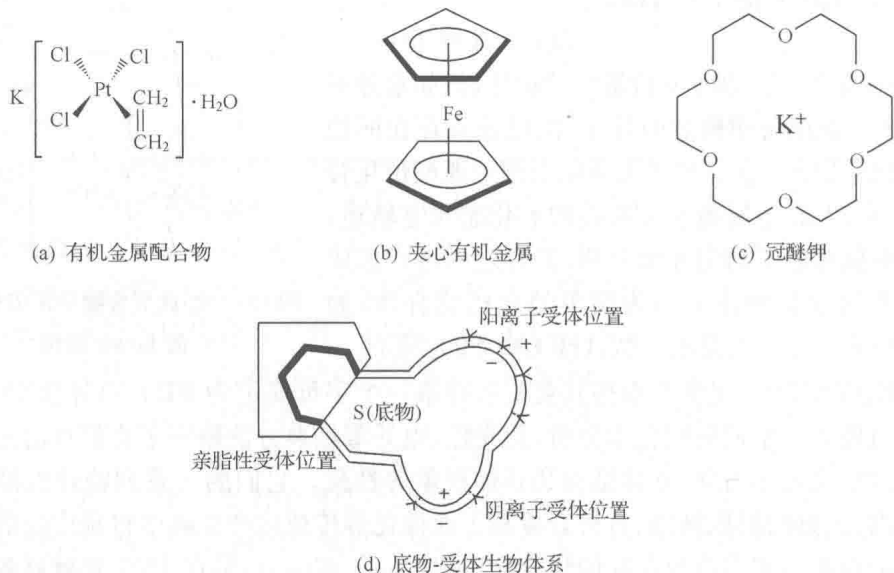


图 1.2 几种典型配合物的分子结构

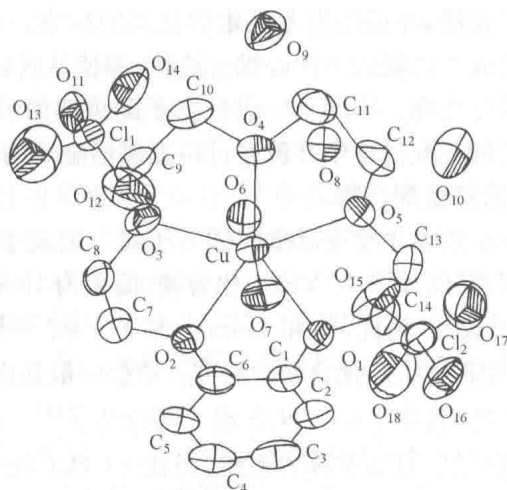


图 1.3 苯并冠醚铜 $[\text{Cu}(\text{II})(\text{C}_{14}\text{O}_5\text{H}_{20})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 晶体中的分子结构图

注: 图中略去了氢原子; O_6 和 O_7 为配位水中的氧, O_8 、 O_9 和 O_{10} 为结晶水中的氧

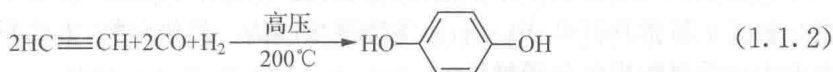
更有意义的是,在生物学所研究的体系中也出现类似的“键合”情况。在生物体系中

研究由较小分子的底物(substrate)和较大分子的受体(receptor)的相互作用所形成的这一对“物种”时[图 1.2(d)],在局部作用的区域内,其中底物和受体间键合的含义约略对应于化学中常用的钥匙(key)和锁(lock),客体(guest)和主体(host),甚至 Lewis 酸和 Lewis 碱,配位化学中的电子受体(acceptor)和电子给体(donor),金属和配体等概念。在生物体系中主要依靠分子间的范德华力或亲水-疏水性使底物和受体缔合在一起。

近 40 年来,随着对碱金属冠醚配合物,或比其更为广泛的包合物等主体-客体化学和生物体系中受体和底物相互作用的深入研究,一门与配位化学有密切血缘关系的学科——超分子化学得到了迅速的发展。超分子可以看成是由受体(receptor)和底物(有时也用给体 receptee)所组成。诺贝尔奖得主 Lehn 曾经将这种借助分子间“弱相互作用”(静电作用、范德华力、氢键、短程排斥力)而形成的超分子看作广义的配位化学(generalized coordination chemistry)研究领域^[6]。实际上,我们从在分子材料研究中所提到的诸如“复杂化合物(complex compounds)和加合物(addition compounds)的形成以及其他可能较高有序(order)的化合物”等描述及术语中,就可以理解其中蕴含了弱相互作用、分子组装、分子识别等近代很多配合物和超分子化学的概念(参见第 16.1 节)。配位化学和超分子化学的成长沿着宽度、深度和应用这三个方向发展,使得“分子”的概念及其所包含的内容已今非昔比,为分子和生物分子体系,凝聚态和固态体系间的联系架起了一座宽阔的通道^[7,8]。

1.1.2 功能化合物

广义地说,化合物的功能就是指其有应用的性质,主要包括物理、化学和生物等功能。对于化学功能方面,在合成化学和生物酶转化工业生产过程中,就要用到能加快反应速度的酸碱和氧化还原等特定功能的催化剂。例如,对于分子中只含一个碳(CO、CH、CO₂、HCHO、CH₄等)的“C₁体系”的开发是当前化学工业的重要基础。在这些反应中使用了大量的过渡金属羰基配合物和簇合物作为催化剂,或引入其他有机配体以改进其性质。与此相关的小分子活化问题也随着能源开发等研究而日益活跃,例如在催化剂羰基钌 Ru₂(CO)₁₂作用下由乙炔制备聚合物材料所需的二苯酚的反应:



根据有机配体和金属离子所形成配合物的稳定性和溶解度差异,可通过溶剂萃取法、沉淀分离法和离子交换法等进行元素分离、富集和提取,这也是该有机分子配体的一种功能。由于原子能工业、核燃料、稀有金属及有色金属工业的发展,广泛使用特定配合物的湿法冶炼方法在 20 世纪 60 年代后也以工业生产规模出现。

特定性质的有机分子和高分子已用作紫外吸收剂和光敏物质、合成抗静电物质和金属物质的表面黏合剂等。在某些材料中加入少量金属化合物添加剂,常可大大改进其性能。众所周知,将有机金属化合物二茂铁及其衍生物加到火箭燃料中,可作为抗震剂而改善基体燃烧性能,对于碳粒的氧化也有催化作用。在金属表面技术中,广泛使用可与金属离子配位的有机缓冲剂和添加剂等,以获得具有各种功能(如导电性、磁性、可焊性、耐磨、滑润和太阳能吸收等)的表面镀层结构。

在生物功能方面,很多特效的抗癌药物、农药等都是具有特定结构的有机化合物。已