

G O N G N E N G F E N Z I C A I L I A O

功能分子材料

陈义旺 李东平 主编



化学工业出版社

G O N G N E N G F E N Z I C A I L I A O

功能分子材料

陈义旺 李东平 主编

袁忠义 袁凯 蔡琥 副主编



化学工业出版社

· 北京 ·

本书根据“以功能为导向分子基材料的设计策略、合成方法、应用前景及发展脉络、前沿及展望”为主题框架，涵括基础，突出前沿及发展，以典型的实例来揭示相关研究领域的进展”的指导原则来进行编著。内容包括有机太阳能电池材料、有机场效应晶体管材料、有机电致发光材料、非线性光学分子材料、聚集诱导荧光材料、铁电功能材料、导电高分子材料、分子基磁性材料、多孔材料、分子催化材料等方面，既涵盖了功能分子材料的基础知识体系，又突出该领域新发展、特点及新的研究方法，体现研究的基本规律，以激发和培养学生科学的思维方法、创新意识和创新能力。

图书在版编目(CIP)数据

功能分子材料/陈义旺, 李东平主编. —北京: 化学工业出版社, 2018.10

ISBN 978-7-122-32835-9

I. ①功… II. ①陈… ②李… III. ①功能材料-高分子材料-研究 IV. ①TB34

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2018) 第 186466 号

责任编辑: 李晓红

装帧设计: 王晓宇

责任校对: 王 静

出版发行: 化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 装: 大厂聚鑫印刷有限责任公司

787mm×1092mm 1/16 印张 25 $\frac{3}{4}$ 字数 640 千字 2018 年 11 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 98.00 元

版权所有 违者必究

前言

材料科学是一门研究材料的结构、性质、生产、应用以及它们之间的相互关系，集物理、化学、电子等学科于一体的科学，材料科学与工程技术 and 工业应用密不可分。进入新世纪的十多年，材料科学蓬勃发展，出现了多个分支。功能材料作为当前化学及材料研究领域中的一个重要分支，涉及理、工、医等各个领域，是发展非常迅速的交叉学科。目前，在化学及材料专业的本科及研究生培养中都开设了有关材料方面的专业课程，使用的主要教材包括《功能高分子材料》《功能材料》及《现代功能材料》等，内容偏重于高分子材料和纳米材料。

功能分子材料作为当前功能材料研究的重要方向，其材料的合成组装、功能调控开发和相关应用研究是当前国际上的研究热点，涵括了功能高分子材料、生物材料、无机材料等多方面的领域，偏重基于分子的功能性材料的发展，但介绍分子基功能材料的教程只有游效曾先生所著的《分子材料——光电功能配合物》一本著作。因此，编著一本既兼备基础知识，又突出介绍学科前沿发展，使读者能了解和熟悉功能材料的前沿领域，了解它们的应用范围、作用机理、设计的基本原则的研究生教材是本书编写的宗旨所在。期望教材能够帮助读者对当前功能分子材料领域的发展脉络及最新研究进展获得一个相对清晰的认识，了解分子材料的合成及设计策略、方法及应用，培养创新思维及能力，有益于研究生独立科研工作能力的培养。同时期望教材能扩展研究生视野、传播学科领域的知识，有助于化学、化工、材料等专业研究生教学质量的提高和相关专业领域产业和科学研究的进步。本书也可以供相关领域的专业人员交流学习参考。

教材共分 12 章，主要内容涵盖了有机太阳能电池、场效应晶体管、电致发光、非线性光学、聚集诱导荧光、铁电、导电、有机半导体、磁性、多孔、催化等各分支领域的功能分子材料，以功能为导向的分子基材料的设计策略、合成方法、应用前景及发展脉络、前沿及展望为主题框架，涵括基础，突出前沿与发展，理论联系实际，以典型的实例来揭示相关研究领域的进展。

本教材是由不同研究领域老师结合学科发展、研究经历及国内外资料编写而成。参与编写工作的有陈义旺（第 1 章）、袁凯（第 2 章）、袁忠义（第 3 章和第 9 章）、熊涛（第 4 章）、魏振宏和蔡琥（第 5 章）、张小勇（第 6 章）、谢永发（第 7 章）、张有地（第 8 章）、李东平（第 10 章）、陈超（第 11 章）、付拯江和蔡琥（第 12 章）。

在教材的编写过程中，得到了有关部门和一些关心教材编写的老师以及化学工业出版社编辑的热情帮助和大力支持，在此一并表示衷心感谢。

鉴于编者学识有限，书中遗漏和不足之处在所难免，恳请广大同仁和读者批评指正。

陈义旺

2018 年 7 月

目 录



第 1 章 绪论 / 1

1.1 材料的分类及特点	1
1.1.1 材料的分类	1
1.1.2 材料的特点	1
1.2 功能分子材料	2
1.2.1 功能分子材料的定义	2
1.2.2 功能分子材料的特点	2
1.2.3 功能分子材料的发展趋势	3
1.3 展望	6
参考文献	7

第 2 章 有机太阳能电池材料 / 8

2.1 概述	8
2.1.1 有机太阳能电池发展背景	8
2.1.2 有机太阳能电池发展历史	9
2.1.3 本体异质结有机太阳能电池	11
2.1.4 界面缓冲层及器件结构	12
2.1.5 太阳能电池的器件参数	13
2.1.6 活性层材料的设计规则	14
2.2 有机太阳能电池活性层材料	15
2.2.1 聚合物给体材料	15
2.2.2 小分子给体材料	17
2.2.3 聚合物受体材料	23
2.2.4 小分子受体材料	26

2.3 染料敏化太阳能电池	30
2.3.1 染料敏化太阳能电池的发展	30
2.3.2 染料敏化太阳能电池的工作原理	31
2.3.3 染料敏化太阳能电池的研究进展	31
2.3.4 染料敏化太阳能电池光阳极	33
2.3.5 染料敏化太阳能电池中的电解质	33
2.4 有机无机杂化太阳能电池	34
2.4.1 有机无机杂化太阳能的概述	34
2.4.2 杂化电池的原理和结构	34
2.4.3 杂化电池的发展史	36
2.4.4 给体材料的发展和选择	36
2.4.5 无机半导体材料的选择和发展	38
2.5 钙钛矿太阳能电池	41
2.5.1 钙钛矿太阳能电池的发展	41
2.5.2 钙钛矿薄膜的形貌调控	43
2.5.3 太阳能电池中钙钛矿光吸收层的结构设计	44
2.5.4 发展基于钙钛矿的光吸收层	45
2.5.5 带隙调控	46
参考文献	53

第3章 有机场效应晶体管材料 / 58

3.1 概述	58
3.1.1 有机场效应晶体管器件	58
3.1.2 有机场效应晶体管材料	61
3.2 小分子空穴传输材料	61
3.2.1 并苯类	61
3.2.2 联苯和芴类	63
3.2.3 并噻吩类	64
3.2.4 含 O 或 S 原子的稠环类	66
3.2.5 低聚噻吩类	67
3.2.6 酞菁和卟啉类	70
3.2.7 氮杂并苯类	71
3.3 小分子电子传输材料	72
3.3.1 卤素原子修饰类	73
3.3.2 强吸电子基团修饰类	74

3.3.3 酰亚胺类	77
3.3.4 富勒烯类	79
3.4 聚合物空穴传输材料	80
3.4.1 聚噻吩类	80
3.4.2 聚并噻吩类	81
3.4.3 聚吡咯并吡咯二酮类	82
3.4.4 聚异靛蓝类	83
3.5 聚合物电子传输材料	84
参考文献	85

第4章 有机电致发光材料 / 88

4.1 概述	88
4.1.1 OLED 器件结构	88
4.1.2 OLED 制备工艺	89
4.1.3 OLED 性能指标	89
4.1.4 OLED 发光材料分类	90
4.2 蓝光材料	91
4.2.1 小分子蓝光材料	91
4.2.2 枝状蓝光材料	104
4.2.3 聚合物蓝光材料	106
4.3 绿光材料	107
4.3.1 荧光型绿光材料	108
4.3.2 磷光型绿光材料	111
4.4 红光材料	111
4.4.1 荧光型红光材料	111
4.4.2 磷光型红光材料	114
4.5 白光材料	115
4.5.1 小分子型白光材料	115
4.5.2 聚合物型白光材料	117
4.6 其他	119
4.6.1 热活化延迟荧光	119
4.6.2 材料合成	119
4.6.3 材料理论计算	121

4.7 结语	121
参考文献	123

第5章 非线性光学分子材料 / 126

5.1 非线性光学基础	126
5.1.1 非线性光学简介	126
5.1.2 非线性光学基本概念	126
5.1.3 非线性光学原理	127
5.1.4 非线性光学发展进程	128
5.2 非线性光学分类	129
5.2.1 按光学性能分类	129
5.2.2 按材料类型分类	129
5.3 应用与展望	144
参考文献	145

第6章 聚集诱导荧光材料 / 147

6.1 概述	147
6.2 基于 AIE 染料纳米探针的设计方案	148
6.2.1 聚集诱导发光分子和两亲性高分子的自组装	148
6.2.2 共价结合聚集诱导发光染料和高分子	149
6.2.3 乳液聚合	151
6.2.4 可逆加成断裂链转移聚合	152
6.2.5 开环易位聚合	154
6.2.6 开环反应	155
6.2.7 溶胶-凝胶封装法	157
6.3 生物医学应用	158
6.3.1 生物成像	158
6.3.2 生物传感器	162
6.3.3 诊疗	163
6.4 基于聚集诱导发光分子的传感检测	166
6.4.1 检测带电生物分子	167
6.4.2 核酸酶活性测定和抑制剂的筛选	169

6.4.3	选择性 ATP 检测和相关磷酸酶测定	171
6.4.4	乙酰胆碱酯酶活性测定和抑制剂的筛选	172
6.4.5	特定阴离子和金属阳离子的选择性测定	173
6.4.6	挥发性和爆炸性有机化合物的检测	176
6.5	结论和展望	176
	参考文献	177

第 7 章 铁电功能材料 / 180

7.1	铁电材料的历史	180
7.2	铁电材料基础	181
7.2.1	铁电材料的表征	181
7.2.2	极化和铁电畴	183
7.3	铁电材料的分类及研究进展	184
7.3.1	有机-无机杂化铁电材料	184
7.3.2	有机铁电材料	219
7.3.3	液晶铁电材料	226
7.4	铁电材料的发展前景	229
	参考文献	230

第 8 章 导电高分子材料 / 236

8.1	概述	236
8.2	本征型导电高分子材料	237
8.2.1	本征型导电高分子材料概述	237
8.2.2	本征型导电高分子材料的导电机理	238
8.2.3	本征型导电高分子的制备	239
8.2.4	离子型导电聚合物的制备	241
8.3	主要结构型导电高分子	242
8.3.1	主要结构型导电高分子的种类	242
8.3.2	本征型导电高分子材料的应用	243
8.4	复合型导电分子材料	252
8.4.1	复合型导电高分子材料的分类	252
8.4.2	复合型导电高分子材料的导电理论	255

8.4.3 影响复合型导电高分子材料导电性能的因素	257
8.4.4 复合型导电高分子材料的应用	257
参考文献	263

第 9 章 梯形共轭聚合物类有机半导体 / 266

9.1 概述	266
9.2 典型的梯形共轭聚合物 BBL 和 LPPP	267
9.2.1 聚苯并咪唑萘酰亚胺	267
9.2.2 梯形聚苯	268
9.3 聚并苯类梯形聚合物	269
9.4 梯形共轭聚合物的构建方法	273
9.4.1 Suzuki 反应的构建	273
9.4.2 Yamamoto 反应的构建	275
9.4.3 Diels-Alder 反应的构建	275
9.5 聚染料类梯形聚合物	276
9.5.1 聚茈萘酰亚胺类梯形聚合物	276
9.5.2 梯形共轭聚卟啉	281
参考文献	283

第 10 章 分子基磁性材料 / 285

10.1 概述	286
10.2 磁性的分类	287
10.2.1 抗磁性	287
10.2.2 顺磁性	288
10.2.3 Van Vleck 方程和磁耦合	288
10.2.4 铁磁性	291
10.2.5 反铁磁性	292
10.2.6 亚铁磁性	292
10.2.7 倾斜弱铁磁性	293
10.2.8 介磁性	293
10.3 单分子磁体	294
10.3.1 过渡金属单分子磁体	296

10.3.2	3d-4f 单分子磁体	301
10.3.3	稀土金属单分子磁体	304
10.3.4	单离子磁体	313
10.4	单链磁体	323
10.5	自旋玻璃	325
10.6	自旋交叉材料	325
10.7	高 T_c 材料	329
10.8	磁制冷材料	329
10.9	多功能磁性材料	333
10.9.1	手性磁体	333
10.9.2	导电磁体	335
10.9.3	光诱导磁体	339
10.9.4	多铁材料	341
	参考文献	344

第 11 章 多孔有机功能材料 / 351

11.1	概述	351
11.2	金属-有机框架材料	351
11.2.1	MOFs 的特点及性质	351
11.2.2	MOFs 的构筑策略及设计合成	353
11.2.3	MOFs 材料的应用	354
11.3	共价有机框架材料	358
11.3.1	COFs 材料的特点及性质	358
11.3.2	COFs 的构建策略与设计合成	362
11.3.3	COFs 的应用开发	364
11.4	共轭微孔聚合物	367
11.4.1	CMPs 的结构特点	367
11.4.2	CMPs 的设计合成及应用	368
11.5	多孔芳香骨架材料	370
11.5.1	PAFs 的性质特点	370
11.5.2	PAFs 的合成及应用	370
11.6	展望	371
	参考文献	371

第 12 章 分子催化材料 / 373

12.1 概述	373
12.2 过渡金属化合物作分子催化材料	374
12.2.1 d 区元素化合物作分子催化材料	374
12.2.2 ds 区元素化合物作分子催化材料	387
12.2.3 主族金属元素化合物作分子催化材料	390
12.3 有机酸碱化合物作分子催化材料	392
12.3.1 有机酸化合物作分子催化材料	392
12.3.2 有机碱化合物作分子催化材料	395
12.4 分子催化材料的未来与展望	397
参考文献	398

第1章

绪论

材料是人类生存和发展的物质基础。在人类发展的历史中，材料占有非常重要的地位，如早期人类文明可以根据使用材料的不同划分为石器时代、青铜器时代、铁器时代等等。随着科学技术的高速发展，材料已经成为除信息和能源外的现代文明三大支柱之一，与国民经济、国防建设及人们的生活息息相关。因此，材料的发展和应用在人类社会的发展中具有重要的地位，一直伴随着时代的前行而进步。

1.1 材料的分类及特点

一般而言，材料是指经过加工后具有一定功能或性能，并能应用于机械、器件和产品的物质。材料可以重复和持续使用，除了正常损耗外不会不可逆地转化成别的物质^[1-3]。材料可以通过原料加工来得到。

1.1.1 材料的分类

材料的种类繁多，既有从天然物质加工获得的，也有人工合成得到的；既有有机物质，也有无机物质，或者无机-有机复合的材料。从不同的角度可以区分成不同类型的材料。除去通常所说的难以完全区分界定的传统材料和新材料外，可以将材料分为以下几类^[4]：

- ① 按照化学组成分类 分为金属、无机非金属、聚合物和复合材料；
- ② 按照功能分类 分为结构材料和功能材料；
- ③ 按照结构分类 分为晶体、非晶态、液晶、流变体、气体等材料；
- ④ 按照应用领域分类 分为导电、绝缘、生物医用、航天航空、能源材料等；
- ⑤ 按照物质形态及尺寸分类 分为块体、薄膜、纤维、粉体、多孔、纳米材料等。

1.1.2 材料的特点

结构材料是具有优良的力学性能，能承受外加载荷而保持其形状和结构稳定的物质。这些材料通常称为建筑材料和机械制造材料，统称为结构材料。结构材料主要用作产品、设备等的结构部件，关注的是强度和韧性。从广义上来看，结构材料可以看作是一种具有力学性

能的材料。但由于对应力学功能的机械运动是一种宏观物体运动，与对应于其他功能的微观物体的运动有着显著区别，习惯上把结构材料单独归为一类^[5]。

功能材料最早由美国贝尔实验室的 J. A. Morton 提出，其后逐渐为各国普遍接受，是具有优良光、电、磁、热、声、化学或生物学等功能及其相互转换的功能，被用于非结构目的的高技术材料^[6]。随着科学技术的迅猛发展，具有各种不同功能和应用的新型功能材料，如导电材料、生物材料、航空材料、能源材料等不断涌现，引起了人们的广泛关注。

在材料发展的早期，随着工业革命的兴起，结构材料占主要地位，发展非常迅速，形成了庞大的生产体系，而功能材料发展则相对缓慢。随着第二次世界大战后高科技领域的发展，微电子、信息、能源、生物和医学等高新技术产业的兴起，功能材料成为了支撑这些产业的物质基础。目前，功能材料的种类和应用范围不断扩展，产生的经济效益和作用日益显著。

1.2 功能分子材料

1.2.1 功能分子材料的定义

功能分子材料可以看作是功能材料进一步的细分。目前具有实际应用的功能材料，如超导材料、磁性材料、非线性光学材料等都是基于原子或离子所组成的原子基材料。在这些材料中，金属和无机离子非金属化合物从主体结构上发挥功能。与此相对应，早在 20 世纪 70 年代，科学家们就提出了一类以分子为基础的分子基材料。我国无机化学家游效曾先生曾指出，分子材料是由不同组分、结构和尺寸的分子或聚集体为基块在低温下通过溶液和有机金属（或配位化学）的软合成方法制备组装的^[7]。这类材料和分子化合物紧密联系在一起，在固态时分子内保持共价键的结合方式，分子间一般以范德华力和氢键相结合。这些基块之间的相互作用能赋予分子材料新的独特的性质。分子化合物主要包含无机分子材料、有机分子材料和配合物材料三个方面。例如，具有钙钛矿单胞结构的 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 等无机超导分子材料；具有导电/光电性能的有机高分子聚合物材料；具有光/电/磁性能的配合物材料等都属于这一范畴。其中，无机分子材料一般具有氧桥联的多面体配位结构；有机高分子材料结构以碳原子杂化后形成的共价键为骨架；配合物由金属离子和配体通过配位键形成。

因此，功能分子材料可以定义为具有光、电、磁、热、声、化学或生物学等及其相互转换功能的分子基材料。这类材料以分子为主体发挥功能。此外，在生物体系中，生物分子之间也主要是依靠分子间的范德华力和亲-疏水性使底物和受体结合在一起。因此，按照超分子化学把借助分子间“弱相互作用”而形成的超分子体系看作是广义的配位化学范畴的概念，生物分子体系也可以看作是功能分子材料的一部分^[8]。

1.2.2 功能分子材料的特点

传统无机原子或离子构成的原子基材料具有结构简单、稳定性高、易于形成大块晶体等特点，但难以通过组成和结构的调控来改变其功能。功能分子材料是随着高新技术的发展而产生、推动的。这类材料涵括了有机材料和无机材料两大领域，其中的配合物材料可以兼容两类材料的优点，在功能分子材料中处于特殊地位。相比于原子基材料，功能分子材料存在以下显著的特点：

① 大部分功能分子材料，如配合物或有机分子材料，可以通过分子裁剪来设计、合成新型的分子，进而调控材料的性能，相关研究受到广泛的重视。如在染料敏化太阳能电池中，通过改变连接在染料分子上的功能团来设计合成新型的有机染料分子，以提高太阳能转换效率是常见的一种研究策略。

② 功能分子材料的基础是分子，材料性能不仅是微观分子性质的表现，还与分子间组装及排列有关^[9]。化学家可以尝试利用化学合成及组装的方法，如晶体工程、自组装等，通过超分子体系中的分子识别来控制分子材料体系的有序排列，从而得到不同性能的功能材料。例如，铁电性材料要求结晶于极性空间群，从手性原料出发合成手性配合物，调控结晶溶剂的极性可以使材料结晶于极性或其他空间群，从而表现出不同的铁电性质。

③ 得益于现代表征手段的高速发展，功能分子材料的结构表征已经越来越成熟，为人们分析分子微观结构与材料的性能之间的关系提供了可能，进而为后续设计、合成新型的功能材料，抑或发现材料新的性能提供了理论基础。例如，生物大分子借助于冷冻电镜技术，在对生物分子结构表征方面取得了巨大突破，为人们理解生物分子的功能提供了有益的信息。与此同时，计算机技术、信息处理技术、人工智能的发展将有可能为相关的研究提供巨大的助力。

1.2.3 功能分子材料的发展趋势

20 世纪 80 年代以来，电子信息、新能源、生物和新材料等高新技术的迅猛发展推动了功能材料的突跃性发展。高新技术的发展和应用依赖于新的功能材料及其器件的发展，也促进了功能材料相关基础研究的发展。功能分子材料的发展也是功能材料的进一步深入发展的结果，以满足高新科技器件小型化、智能化及可折叠等应用方面的需求。

(1) 功能有机分子材料

在有机分子材料中，功能高分子材料是功能分子材料快速发展的一个代表。功能高分子首先提出于 20 世纪 60 年代，以交换树脂和高分子分离膜等吸附分离材料和高分子负载催化剂的迅速发展并实现产业化为标志。20 世纪 50 年代，感光树脂被发现并被应用于印刷工业；随后被应用到电子/微电子工业。1957 年，人们发现了聚乙烯基吡唑的光电导性；1966 年发现塑料光纤；1977 年发现导电功能聚合物。到 20 世纪 80 年代，功能高分子材料逐步拓展出分离膜、高分子催化剂、高分子液晶、导电高分子、光敏高分子、医用高分子、高分子药物与储能材料等十分宽广的交叉研究领域（表 1-1）^[10]。

表 1-1 功能高分子材料及其应用

功 能		种 类	应 用
光	光导	塑料光纤	通信、显示、医疗器械
	透光	镜片、阳光选择膜	医疗、农用膜
	偏光	液晶	显示
	光色	光致变色/发光高分子	防静电、屏蔽材料、发光材料
	光化	感光树脂、光刻胶	电极、电池
电	导电	高分子导体/半导体/超导体 导电塑料/薄膜、高分子聚电解质	电极、固体电解质材料
	介电	高分子驻极体	释电
	热电	热电高分子	显示、测量
	光电	光电导高分子、电致变色高分子	光电池、电子照相

功 能		种 类	应 用
磁	导磁	塑料橡胶/磁石、光磁材料	显示、记录、存储、中子吸收
	热变形	形状记忆高分子、热收缩塑料	医疗、玩具
热	绝热	耐烧蚀塑料	火箭、宇宙飞船
	热光	热释光塑料	测量
声	吸音	吸音防震高分子	建筑
	声电	声电换能/超声波发振高分子	音响设备
化学	反应性	高分子试剂/催化剂 可降解高分子材料	高分子反应 环保塑料制品
	吸附分离	交换/螯合树脂 絮凝剂、高吸水树脂	水净化、分离 保水/吸水用品
生物	仿生医用	仿生/智能高分子、高分子药物、医用高分子	生物医学工程、外科材料、医疗卫生

我国的功能高分子材料研究同样始于离子交换树脂的研究，但真正的发展阶段是在 20 世纪 70 年代之后。目前国内功能高分子材料研究已经涵盖了光、电、磁、信息、医用、药用等诸多领域，并逐渐向高功能化、多功能化、智能化和实用化等方面发展^[11]。例如，纳米材料具有独特的表面效应、体积效应、尺寸效应和宏观量子隧道效应，使之在力学、电学、磁学等各个方面都有奇特的性能。因此，通过自组装得到功能聚合物纳米材料是当前功能高分子材料发展的方向之一。对于纳米高分子，目前已经有聚乙炔、聚吡啶、聚噻吩等光电功能高分子材料的报道，并拓展至纳米线、纳米管、纳米插层复合物等材料。此外，智能型高分子材料也是当前研究非常活跃的领域。这种材料是一种能够感知环境变化、并自我判断、自我执行的新型材料。如高分子凝胶受到环境刺激时，凝胶内部链段的构象会发生很大的变化，在溶胀相和收缩相间自发地发生转化，从而导致凝胶体积的突变。当外界刺激消失后，凝胶会自动恢复到内能较低的稳定状态。智能高分子材料在柔性可执行元件、微机械、药物释放体系、生物材料等方面都有广泛的应用前景。

得益于功能高分子材料的蓬勃发展，高分子材料的设计策略与合成手段也得到了进一步发展和完善。在功能高分子材料中，官能团和聚合物骨架起着重要的作用。因此，目前功能高分子材料研究中经常采用的设计思路有：将小分子材料的功能与聚合物骨架的性能相结合；利用小分子或官能团与聚合物骨架间的协同作用，如空间位阻作用、邻位官能团协同作用等；拓展已有分子材料的功能；借鉴无机掺杂、生物仿生等其他领域的方法。与此同时，在常见的高分子加成聚合和缩合聚合的基础上，开发出了活性聚合，如阳离子可控聚合、原子转移自由基聚合、基团转移聚合、活性开环等大批“可控聚合”的合成方法。这些方法的应用也有效地推动了功能有机分子材料的发展。

(2) 功能配合物分子材料

自从 1891 年瑞士的 Werner 教授提出配位键理论之后，配位化学作为无机化学的重要分支，不仅在成键理论上不断更新，而且各种新型的功能配合物材料也不断被发现或合成出来。据估计，目前无机化学杂志中有 70% 的论文与配位化学相关。全世界每年创造合成的新物质中，有很大一部分是配合物材料。功能配合物材料的研究已经从化学、化工的各个分支学科，拓展到物理、材料、生物、医学和环境等众多的领域^[12]。

早期的配位化学研究中，人们侧重于配合物的结构及其成键的研究。随着高新技术产业

的兴起,具有特殊光、电、磁、热等物理性能,高选择性和高活性的化学特性及生物活性的功能配合物分子材料得到了迅速发展。例如,在当前化学工业重要基础的“C₁”体系(CO、CH₄、HCHO、CO₂等)开发中,采用了大量的过渡金属配合物或聚合物作为催化剂。在光催化转化CO₂还原研究中,20世纪80年代早期Lehn等最早采用贵金属配合物[Ru(bpy)₃]²⁺作为光敏剂在水中进行反应^[13]。随后,大量的过渡金属配合物(Fe^{II}、Mn^I、Co^{II}等)被研究^[14],并取得了不错的效果。自20世纪中叶起,人们开始了配合物模拟固氮酶的研究,即在温和的条件下,将空气中的N₂分子转化为化合物,从而加以利用。这一研究包含功能模拟和结构模拟两个方面。1965年,Allen等就在水溶液中用水合肼和RuCl₃反应获得了第一例较稳定的分子氮配合物[Ru^{II}(NH₃)₅(N₂)]Cl₂,之后不断出现单核、双核和多核配合物的相关报道。目前,只有少量配合物中的氮气分子可以被还原成肼或者胺,但随着人们对天然固氮酶的结构越来越清楚,模拟固氮的目标也越来越明确。固氮酶中的三类簇合物Fe₄S₄簇合物(铁蛋白)、P-簇合物(钼铁蛋白)和铁钼辅因子的模拟配合物不断被报道,为相关的研究提供了新的机遇和挑战。在生物医学方面,功能配合物在医学中的应用及其与人体内分子间作用、机理方面的研究具有重要的理论和现实意义。1965年,Rosenberg等报道了顺铂cis-Pt(NH₃)₂Cl₂具有抗癌活性,打破了人们一直认为药物主要是有机化合物的传统观念,引起了科学家们的广大兴趣。随后,人们不断开发出新的铂类抗癌药物,已有4种被批准临床使用(图1-1)。这些功能配合物药物的开发和应用从未间断,并不断有新的突破,为人类彻底战胜癌症带来了希望。

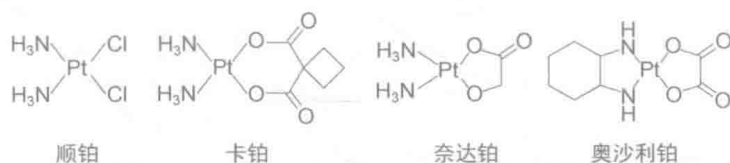


图 1-1 具有抗癌活性的功能配合物药物

在临床诊断中,核磁共振技术是疾病和组织损伤诊断强有力的手段之一,为及早发现癌症等疾病,提高治疗效果具有重要作用。在核磁共振成像中使用的造影剂也是含Gd^{III}、Mn^{II}、Fe^{III}等顺磁性离子的功能配合物。这些配合物通常具有稳定、低毒、高弛豫率、靶向性及易于排出体外等特点。目前,获得临床诊断批准的造影剂主要是三价钆的配合物(图1-2)。

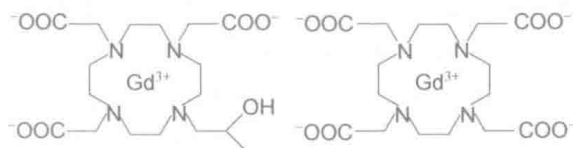


图 1-2 临床上使用的造影剂含钆功能配合物

随着空间技术、激光、能源及计算机等高新技术的发展,光电磁功能配合物的发展及其应用也非常迅猛。例如,有机电致发光二极管(OLED)具有反应时间快、发光效率高、驱动电压低等特点,被喻为下一代照明技术。1987年,美国柯达公司设计合成得到具有热稳定性好、真空下易沉积成膜、荧光量子产率达到25%~32%的8-羟基喹啉铝应用于有机电致发光,获得了良好的应用效果并沿用至今。此后,大量的功能配合物材料(如8-羟基喹啉镓/铟、 β -二酮类稀土配合物等)作为空穴传输层、电子传输层或主发光层被应用于OLED研究