

二〇〇〇年的中国研究资料

第五十一集

化学科学国内外水平和差距

内部资料
不得外传

中国科协二〇〇〇年的中国研究办公室

第 51 集

化学科学国内外水平和差距

中国化学会

中国科协2000年的中国研究办公室

1985、7

编写说明

1983年5月,国务院技术经济研究中心和中国科协决定联合开展2000年的中国研究。8月,赵紫阳总理批示:“2000年的中国是一大工程。如能搞出一个有质量的论著,有重要意义,应下力量抓好。”中国科协所属各全国性学会、协会、研究会、以及一些省市、自治区科协,积极、认真地开展了这项研究。赵总理提出应当注意研究世界新的技术革命和我们的对策以后,各学会积极响应,并把这两项研究结合进行。研究的内容一般包括两个部分:①七十年代末八十年代初本学科、本专业、本行业的国内外水平及差距;②对经济和科技发展有重要意义或可能有重要意义的课题的预测和一些论证,提出对策建议。在大批专家、学者、教授和广大科技工作者的支持和努力下,许多学会已相继拿出一批初步成果。

中国科协所属的绝大部分是自然科学和工程技术科学的学会。在2000年的中国研究中,各学会坚持百家争鸣方针,着重从科学技术的角度来阐述我国未来的发展,探讨科技发展与经济、社会发展的适应程度,及应采取的措施。由于各学会情况不同,因而资料的深度、广度、风格、以致文字加工也有所不同。有的学会,为避免与政府部门或研究机构工作重复,只作了些补遗性的工作,因而资料不尽系统全面。

现在,我们把这些初步成果汇总,供各级领导部门参考,同时也为各地各行业的进一步研究提供一些基础资料和背景资料。

本《研究资料》只限内部发行,不得外传。文中有关国内情况的资料,凡是国家未公布过的,或未在公开报刊上发表过的,均不得在公开报刊上引用。

前 言

化学是研究物质的组成、结构、性质及其变化规律的科学。它源于人类的生产活动和科学实验。中国是化学实践最早的国家之一，在殷商时代就开始了青铜冶炼，战国时已有冶铁技术，化学工艺上的三大发明——造纸、瓷器和火药诞生于中国，近代化学的前身一炼丹术创始于我国。然而，由于长期封建社会的束缚，虽然经过了在世界化学史上引以自豪的炼丹术的光辉时期，但终未能继承发扬古代科学成就，创立近代化学。近代化学是经过制药、燃素说，并相继出现了分子运动论和原子学说，元素周期律，结构学说，以及化学热力学、动力学等，进入了它的成熟期。到了19世纪末20世纪初，由于原子结构学说特别是现代结构理论的建立，使化学进入了现代化学阶段。

现代化学发展十分迅速，无论理论上还是实践上都上升到一个新的阶段，为人类从大自然获取自己所需要的物质提供了更多的方法，为研究物质微观世界及揭开生命的奥秘提供了更大的可能。

现代化学随物理学、生物学、数学等各学科的相互渗透以及新成就的引入，特别是随着能源、材料、新技术发展和探索生命奥秘的需要，化学必将发展到一个新阶段。化学的研究将进一步从宏观向微观，从静态到动态，从定性到定量发展，使化学科学从经验科学向理论科学迈进。在各学科的交汇处将形成一些新的边缘科学。人们可以预料，化学将为祖国的四化建设，为人类社会的发展做出巨大的贡献。

这份材料，是由中国化学会组织，请有关方面的专家写的。写的同志看问题的角度及写法都有自己的风格和局限性，写成后没有来得及在比较大的范围内讨论或征求意见。不妥之处，在所难免，请同志们参阅并批评指正。

中国化学会

1984.12.

目 录

无机化学

无机固体化学的展望·····	苏勉曾 (1)
金属配合物的研究现状及发展趋势·····	游效曾 (5)
稀土化学的国内外现状·····	苏 锵 (11)
生物无机化学近十余年的进展·····	王 夔 (13)
环境无机化学的有关课题·····	彭 安 (17)

有机化学

有机化学的现状与比较·····	戴立信 陆熙炎 李兴亚 屠传忠 (23)
-----------------	------------------------

高分子化学

合成高分子材料的现状及展望·····	漆宗能 (37)
烯烃高效催化配位聚合和共聚合的研究有待全力发展·····	林尚安 陆 耘 (41)
生物—医学高分子——功能高分子中一个永远开拓不尽的领域·····	林思聪 (43)
试谈液晶高分子研究·····	周其凤 (47)
选择性透过分离膜及其相关技术的国内外现状及主要差距·····	陈观文 (52)

物理化学

热力学的现状和未来·····	谈 夫 (57)
微观反应动力学的过去、现在和未来·····	楼南泉 何国钟 (61)
关于我国胶体与界面化学现状和发展的几点看法·····	羌 笛 马季铭 (72)
在量子化学的研究和应用中几个活跃领域·····	邓从豪 (75)
结构化学·····	徐广智 (80)
从化学与晶体学的交叉看现代物理化学发展的一些趋向·····	邵美成 (83)
催化化学的国内外发展概况·····	俞启全 (85)

分析化学

分析化学的近况与展望·····	周天泽 慈云祥 (90)
色谱分析法现状及意见·····	陆婉珍 周同惠 (98)
化学统计学 (Chemometrics) 是我国化学发展的薄弱环节·····	罗 旭 (103)
荧光光谱国内外研究简况·····	陈尚贤 (106)
从高等学校教育看分析化学水平·····	陈维杰 (108)
计算化学的现状与展望·····	张懋森 (110)

核化学与放射化学

核化学与放射化学的2000年预测·····	刘元方 张志尧 执笔 (117)
-----------------------	--------------------

应用化学

能源问题和催化.....吴 越 (130)

应用化学及其发展远景.....周 定 (142)

海水提铀研究的预测.....陈邦林 (145)

无机化学

无机固体化学的展望

苏勉曾

(北京大学化学系)

无机材料和金属以及有机高分子材料一起,构成了现代发达社会的物质基础。新的科学技术和社会生产要求越来越多的具有特殊性能的无机结构材料 and 功能材料。例如新能源工业需要有效的光电或光化学能量转换材料;航天技术要求抗氧化、耐腐蚀的高温高强度陶瓷体或无机复合材料;信息的产生、收取、传输、处理、存贮和显示技术需要甚多的激光、光导、换能、敏感和传感材料,而且要具备单色性好、容量大、损耗小、灵敏度高特性。目前大约有70%的化工生产是靠具有特定表面化学活性的催化剂来进行的,而以过渡金属为核心的酶制剂将是今后生物工程所必需。近二十年来,由于物理、化学、冶金及工程学的共同努力,已经创造出数百种具有特殊功能的无机材料,对于科学技术的进步和社会的发展产生了巨大的推动作用。例如半导体晶体硅的制成以及后来在此基础上发展起来的集成电路,已经形成为年产值达百亿美元的工业,开创了一个信息时代,并正在改变着人类文明历史的进程。

六十年代以来,固体科学已成为物理、化学、材料工程学等多学科互相交叉渗透的边缘科学。其中固体物理是一门历史较久、内容丰富、发展已相当深入的学科,它侧重研究构成晶体物质的各种粒子(原子、离子、电子等)之间的相互作用和运动的规律,提出各种模型和理论,以阐明固体的性质。固体化学是在1920年前后从研究有固相参加的化学反应开始的,但是由于研究课题不多,缺少探测固相内微观结构和反应机理的实验手段(固体化学的先驱Hedvall在很长一段时间内只能使用显微镜、热分析仪和X射线粉末照相机来工作),所以固体化学发展很缓慢。只是到了60年代,新的技术领域的发展向固体化学提出了许多研究任务,固体化学家积极地参与了无机功能材料的研究,又得到了一些现代化的物理实验手段(如电镜和各种谱仪),固体化学才开始了一个新的发展阶段。固体化学侧重研究实在的固体物质的合成方法,研究固体的组成、结构以及它们与固体材料的物理、化学性能之间的关系。上述那些实在的固体材料都是人工合成的、新的无机化合物、它们必须具有极高的纯度、完整的结构,但掺杂有指定的杂质和缺陷,其中常常包含有非正常价键的原子和偏离整比的化学组成。它们可以是单晶体或多晶体,也可能是以玻璃态或陶瓷体的形式做成的器件。固体材料的制备和加工处理往往需要在高温、高真空中、高压下或指定气氛中进行。有时还需要控制一个化学反应在固体材料上某个微区发生并进行到指定的程度。因此现代技术中所包括的无机化学反应

内容是很丰富的,涉及到固-固相、固-气相以及固-液相之间的和表面上的多相反应的热力学、动力学及反应机理的研究。固体材料的合成,晶体的生长,表面的刻蚀和外延生长,杂质和缺陷的引入,集成电路中的异质结、绝缘层、导电膜的形成等等,都是通过特定的固相化学反应来完成的。

固体化学所研究的内容很广泛,下面简单地介绍几个方面。

一、固相化学反应

人们对于溶液和气相中的化学反应规律的认识要比对于固相反应的认识深入得多。在半个世纪以前关于决定和影响固相化学反应的各种因素,人们尚知之不多,这些问题曾被称之为“化学的西藏”。目前与陶瓷材料生产有关的粉末反应的动力学已有一些规律性认识,一般设想是一种反应物均匀地分散在另一种连续的反应物之中,或者为另一种反应物的饱和蒸气所包围,从而可以利用固-液或固-气反应模型来处理,解释了一些简单体系的实验结果。由两种金属氧化物生成尖晶石型 $A^{II}B^{III}O_4$ 铁氧磁体,或生成 $FeCr_2O_4$ 铬铁矿耐火材料,这类固-固多相反应的机理及动力学过程也是研究得较多的。烧结体是晶粒、气孔、晶界等组成的集合体,大量晶界的存在是陶瓷功能材料的特点。晶界上的原子扩散较快,杂质在晶界上容易偏析,晶界上有许多电子陷阱并形成势垒。在磁性陶瓷材料的制备中,已经注意到晶界的作用。例如以低阻的n型 ZnO 为晶粒,以高阻的p型 Bi_2O_3 为晶界,可以构成稳压性能良好的磁变阻器。在陶瓷体中引入杂质也可以改变它的电子或离子导电性。材料的物理性能与材料的组成、宏观及微观结构、杂质缺陷以及合成反应条件等有密切的关系。

保持基质晶体结构基本不变而进行的局域规整反应(topotaxial reaction),在单晶表面上外延接续生长反应(epitaxial reaction),都是集成电路制作过程中经常使用的固相反应,研究这类反应的条件、机理与生成物薄膜、结点的电学性质间的关系,探索新的液相取向附生(LPE)或化学气相淀积(CVD)反应等,对于保证大规模集成电路的质量,有十分重要的意义,只重视工艺条件的试验是不能从根本上解决问题的。

二、晶体的生长

人们对于固体的认识在很大程度上是以单晶为基础的,现代技术中使用的各种功能材料也多半是单晶的形态,所以单晶的制备和研究是固体化学研究中的重要问题。通过对晶体内部结构及缺陷的系统研究,揭示了各类固态物质的组成、结构、缺陷与物质的物理、化学性质的关系,例如缺陷的存在、离子及电子运动规律,物质扩散及化学反应的关系等。由于制得了单晶,才能发现固体的一些新的性能,例如高纯度铁、铬、钛的单晶质地柔软,晶须的强度是多晶体的一千倍。某些固体独特的光学、磁学和电学性质往往是由单晶体表现出来的。实际上晶体生长技术的发展决定着半导体技术的发展,只有当人们掌握了制备纯度高、尺寸大、不含应力和位错的完整的硅单晶技术之后,才可能出现大规模集成电路,也才可能有现代计算机。

我国已建立起各种制备晶体的方法和设备,可以生长高质量的锆酸铋、水晶等单晶,其他各种技术晶体多数也能制备,例如产生激光振荡的红宝石(YAG:Eu^{3+} 等)、激光信频晶体(铌酸锂、铌酸钡钠等)、光学晶体、压电晶体等等。但是某些已有的技术晶体我们尚未能大规模制备或使用,新的化合物晶体还有待研究。单晶体制备并不是一个纯物理相变过程,其中总是包含有化学过程,需要研究过饱和度与温度、浓度及蒸气压力的关系,需要精确地研究体系的相关系,需要研究出一些新的适当的化学反应,能把相应的化学组分从分散相输运到将要生长的晶体上。这些问题都需要固体化学积极参与工作。

三、固相的缺陷化学

组成符合整比关系、结构完整的理想完善的晶体,不仅自然界不存在,而且技术上也无用处,只可作为理论模型来研究。但是一些组成和结构有缺陷的实在晶体,倒具有重要理论意义和实用价值,因为各种缺陷的存在规定了晶体的光、电、声、磁、力和热学性质,使晶体成为功能材料。同时缺陷也赋予固体特定的化学活性,固体一切化学反应都是通过缺陷的运动(扩散)才能发生和进行的。所以可以说缺陷的化学是固体无机化学的核心。

一个实在的晶体可以看作是一个溶液体系。晶格点阵是溶剂,微量的点缺陷(杂质、空位)和载流子(电子和空穴)是溶质。当缺陷和载流子浓度很低时,这种晶体可以类比为稀溶液体系,可以应用溶液理论和电解质平衡等来讨论晶体中缺陷及载流子的化学平衡,例如可以把缺陷的电离生成电子或空穴,电子与空穴的复合等看作弱电解质的电离。这样处理可以回答晶体中的缺陷是怎样生产的,缺陷的种类和浓度是怎样决定着固体的性质,怎样用实验参数来控制缺陷的生成、浓度和电离等问题;从而可以制备出各种具有规定技术性能和化学活性的固体材料。国外对于二元硫化物体系中缺陷的化学平衡研究得比较充分,已经发表了上千篇的论文和专著讨论固体中缺陷的物理化学。我国这方面的基础研究尚有待开展。

四、固体的表面化学

固体物质的相变或化学反应首先是在表面上开始的,如晶体的生长、凝聚、熔融、烧结、外延、局域规整反应等都是在表面上开始进行的。化学反应在表面上或晶界上进行的速度要比在体相中快几个数量级。石油化工中巨大规模的裂解和聚合过程,都是建立在多相催化反应的基础之上的,所有化学反应都是以一定的方向和速度在具有选择性的催化剂表面上进行的。生物体内的大脑、骨骼、组织细胞都包含有极大面积的生物膜,许多精细的生理生化过程也是在这些膜的界面上进行的。另一方面固体表面又是固体材料防御化学腐蚀或机械损伤的第一道防线,因此人们想方设法使固体表面钝化,采取各种表面处理的方法(如渗氮或渗碳在金属表面上生成氮、碳化物的薄层),以提高材料的抗锈蚀性能和机械强度。固体电子元件的生产,也多半是在晶体的表面上进行掩膜、

刻蚀、扩散等反应。常见的吸附、解吸、染料、照像乳剂、胶体等等都涉及到固体表面的问题。

因为固体表面上原子的密度要比体相中的小得多，过去缺少灵敏的实验检测手段，不能够从高密度体相原子($\sim 10^{22}$ 原子/ cm^3)的背景上直接获取低密度表面原子($\sim 10^{15}$ 原子/ cm^2)的信息，加上固体表面原子的化学活性大，极易被杂质所污染掩盖，所以长期以来人们不识固体表面的真面目，对于固体表面的组成和结构、电子组态，吸附分子与表面原子间的相互作用等问题是不清楚的。只是从60年代开始，由于有了一些新的实验手段，新技术的发展又提出要求，表面科学才深入发展起来。在这以后，人们可以得到和应用高纯度的单晶体作为研究对象，应用 10^{-10} 托的超高真空技术，利用细聚焦的带电粒子或电磁辐射作为探针，借助现代谱学技术所提供的高分辨率的能量分析器，从而可能有了各种有效的实验手段，象电子显微镜、电子探针微区分析仪、低能电子衍射、光电子能谱等，去直接观测和研究洁净晶体表面上几个原子厚度的结构、组成、化学键、缺陷、吸附层本质以及催化反应机理等等。

对固体表面的认识可以包括下列三个层次：（1）表面热力学，它反映的是表面原子集合的性质，这是经典表面化学的内容；（2）表面的原子结构，研究的是表面原子的有序排列及缺陷，以及它们与表面性质的关系；（3）表面的电子结构，它规定着表面原子的化学键、电荷迁移、电子发射以及化学吸附和表面化学反应机理等性质。表面化学与催化反应动力学配合，可以阐明催化过程的本质，优选高效催化剂和最佳的反应条件，以获得最大的生产效益。

五、无机功能材料

无机材料的理论基础是无机固体化学。周期表中Ⅲ_A到Ⅶ_A族五个族中的非金属元素，如硼、碳、硅、硒等，或者以元素形态或者以二元和多元化合物的形式，构成了许多功能材料，如半导体晶体硅，光导电硒鼓，硼和碳的纤维，声光晶体氧化碲，高温高强陶瓷氮化硅等。这些非金属元素与金属元素构成的二元化合物、它们的复合物、以及形成的盐类，提供了种类更多的无机功能材料，如硅酸盐、铝酸盐、锆酸盐、铌（钽）酸盐可以组成多种具有光、电、声、磁功能的材料。随着材料组成和结构的改变，其功能也丰富多样。甚至可以由单一功能发展成为多功能组合材料，如光电、声光两项组合功能发展成具有光、声、电三项组合效应的材料。近年来，无机新材料层出不穷，新结构，新性能、新效应的功能材料不断被发现制备出来，新的应用不断推广，无机功能材料有着广阔的发展前景。

例如发光材料的研究和应用，是固体物理、固体化学及量子化学等基础学科相互交叉渗透的领域，通过发光这一宏观现象可以认识物质内部的微观结构、能量状态以及电子和缺陷运动的规律。发光材料的制备和性能涉及到超纯物质制备、高温固相反应机理、晶体生长的动力学、材料的组成、结构、物相、杂质、缺陷、激活离子与基质间的相互作用等众多的固体化学问题。发光材料已广泛地应用作为新的光源，作为信息传输，存储和显示的手段，作为能量转换和探测器等。发光材料研究的最终目的是改善现有各种

材料的性能和质量,并研制新的材料和器件;以满足各新技术领域的需要。固体激光材料的基础理论和应用研究与发光材料相似,激光材料的发光中心受激发后,处于粒子反转状态,随后以毫秒级的寿命发射出单色性好、聚焦细、能量大的脉冲光束,已广泛地应用于通讯、测距、摄影、加工、医疗各方面。国际上已有近300种激光物质,我们现已掌握的数目还不多。我们的任务也是通过基础的和工艺的研究,掌握现有全部的各种固体激光晶体,和研制新型的激光物质,为四化服务。

其他无机功能材料种类甚多,应用面广,新的品种和性能还有待研究开发,这些都是需要固体化学工作者去贡献力量的。

金属配合物的研究现状及发展趋势

游 效 曾

(南京大学配位化学研究所)

配位化学一般系指金属或金属离子(中心原子)和其它离子或分子(配体)相互作用的化学。它所研究的主要对象——配合物——的特点是有一组配体围绕着中心原子按一定的空间构型结合,所形成的键中全部或部分是属于配位键型。自1891年瑞士25岁的A·Warner明确提出配位理论后而使配位化学在传统上正式成为无机化学的一个重要领域。目前,它的研究领域已远远超过了纯无机化学的范围。在学科上,它和有机化学结合出现了有机金属化学;和物理的结合出现固体无机化学;和生物化学结合出现了生物无机化学;和环境化学结合出现了环境无机化学,从而成为各个学科的汇合点的边缘学科之一。在金属配合物的研究发展过程中总是和科学实践和生产实践相联系,并多次促进了基础理论的发展。由于从事与配位化学有关的研究而获得诺贝尔奖者已有多人。例如早期Warner的配位键理论;1901年Grignard的有机镁配合物;1955年Ziegler和Natta的金属烯烃催化剂;1965年Wilkinson的加氢配合物;1971年Lipscomb的硼烷理论;1982年Hoffmann的配合物等瓣理论;1983年Taube的配合物动力学方面的工作,等等。

五十年代以来,配合物以其和有机合成化学及结构理论化学的结合为特点开始无机化学的复兴时期。现在已能合成许多由一些稳定程度不同的有机或无机配体与一个或多个金属原子配位的新型化合物。它们的出现,从实践上打破了传统的无机物和有机物之间的界限。它们的应用几乎涉及国民经济的各个部门,例如原子能工业中元素的提取,分离,半导体,激光,发光,超导,计算元件等新材料的研制;石油化工,化肥,煤的深度加工,高分子,有机合成中的催化剂;生物体的反应及其化学模拟,病理和生命现象以及农业和环境保护等方面的研究。

新型配合物的发展也开拓了新的边缘学科领域,其新奇的特殊性能在生产实践和尖端技术中取得了重大的应用。花样繁多的价键及空间结构已使得通常的化学键理论无能

为力，从而也引起理论化学家的密切关注，为化学键理论的发展提供了广阔的前景。目前，与它的发展和应密切关联的学术团体势力浩大。例如，“国际配位化学会议”（ICCC）已成为最庞大的国际学术活动之一，每二年一次，每次与会者常近千人。发行的刊物种类繁多，以Coord. Chem. Rev为代表的有关杂志不下十余种。据估计，近无机化学杂志中有70%的论文是与配位化学有关。下面仅从四个方面对配合物研究的现状与发展趋势进行简要说明。

一、新型配合物的合成

人类最早使用的是无机材料，它也是与现在和将来最有前途的金属，高分子相提并论的三大材料之一。从广义的金属配合物角度来看，除了一系列众所周知的具有耐高温、抗氧化、耐腐蚀、高韧性（如氧化锆等一类氧化陶瓷）材料外，目前在配合物方面的重点研究在于合成一系列具有特殊的光、电、热、磁等性能的功能配合物；具有高选择性、高活性催化剂（包括有机合成和工业催化）、或模拟具有生物活性的金属配合物，结合我国资源的一些新型的稀土配合物与简单离子性无机和共价性的有机合成不同，配合物的合成尽管积累了不少实验事实，但还是没有系统的方法，周期表中各种元素的反应性能差别远比有机化学中所遇到的要大，在研究中必须经常使用独特的仪器、技术和方法例如厌氧，无水高压等合成条件。特别是簇合物的合成中选择性低，在制备中经常获得非预期的产物。F·A·Cotton曾比喻为像一个人在野外散步时偶然拾到一块宝石那样。平常采用的方法十分多样化，例如直接合成法，配体反应装置法还原加成法，还有很多属于转化或变更配体的反应，真是五彩缤纷。

当前除了沿用原有这些富有成果的合成方法外，更主要的是：

- 1、采用新的技术和设备，不断改进合成方法，开拓新的合成途径：对于固体无机化合物，物相转变的缓慢性有可能通过骤冷的方式以获得各种亚稳态。利用配合物氧化还原及结构特性不仅可以研究电极和催化反应的机理，而且为化学合成设计出最新的氧化还原反应物。

合成方法正在向越来越微量、精密的方向发展。气相介质的溅射法，离子束导法日益取得进展，必将导致更多的性能和结构新颖的配合物。新近已制备一些只有在气相才稳定的活泼自由基和配合物的新技术，预计这时合成化学将展现新的前景。高温高压下（目前约可达2500°C和20万大气压）及低温真空等极端条件下有着重要的意义。

- 2、探索制备各类新型金属有机配合物的条件，以求减少副反应，提高产量，找出合成的规律性：例如对于三核簇合物的合成已经发现新的反应规律，即将不饱和金属配合物加合到 $M \equiv C$ 多重键中去。

- 3、在现代结构化学和理论指导下设计合成出指定结构和性能的配合物：这时像碎片的导瓣相似理论对此具其一定的指导作用。

不对称合成日益广泛应用于有机化学领域，这时理论预示和不对称催化剂的研制及其反应过程是重要的。从某种意义上说它可以与酶参与立体专一的反应相比拟。

二、配合物在溶液中的平衡和反应性能的研究

湿法冶金, 生物体系, 海水化学, 电镀、萃取, 均相催化, 配位滴定等很多实际体系都是处于溶液状态, 配合物在溶液中的稳定性和反应性能的研究具有重要的实践意义。在这个传统的领域中积累了很多数据, 除了经典的电位法, 萃取法, 溶解度法, 量热法, 电导法, 分光光度法外, 核磁共振, 顺磁共振和拉曼光谱等方法将更为完整, 发展的趋势是将混合配体, 多核配合物溶液从水溶液扩展到非水溶液, 而各种新型配合物及高温高压实际体系有关簇合物溶液中的平衡问题还有待开发。

从酸碱的观点研究配合物仍然是一个饶有兴趣的项目。例如从软硬性, 电价—共价或氧化—还原等概念进行分类并作为联系各种关系和性质的手段。

配合物化学反应动力所研究的反应速率和机理具有重大的实际和理论的意义。工业化学家从动力学方程及机理知识设计工艺设备和流程。理论化学家从中寻找其微观变化的规律性, 与在反应中一般保持骨架不动的有机反应不同, 无机反应的特征常常是分子结构的完全破裂。因此, 尽管使用了各种现代手段, 目前真正弄清的配合物反应机理还为数不多。现在为研究无机化学中经常出现的快速动态过程的阻流仪器 (Stopped—low instrument) 的商品化为这方面的研究开辟了一个新领域。我国在这方面的的工作还有待开展。

有机金属配合物是很有效的有机合成催化剂, 在完成一个有效而有选择性的多步合成中至少有一半以上的有机合成新方法都是在这类化合物催化下完成的。有些反应在均相配位催化中具有关键性意义。特别是金属羰基配合物这类特殊的配合物的研究, 其中金属处在零价或负价状态而具有一系列特殊催化性能, 例如环聚反应, 包括碳骨架改变的反应, 环化, 异构化、歧化, 加成, 低聚、高聚等反应。

目前发展迅速的均相催化固载化既保持均相催化的高选择性, 又具有复相催化的多次循环使用的优点。为实现分子设计开辟道路。例如高分子钯配合物可以在温和条件下进行烯烃、炔、醇、醛等各种化合物的和氢反应。它如利用分子筛硅胶所形成的锁笼化合物的研究。

光化学中利用太阳能光源分解水制氢, 还原 N_2 , 氧化硫化氢成硫, 都是目前活跃的研究课题, 应用过渡金属配合物作均相配位催化剂是其重要途径之一, 这种研究对于分子激发态性质的理解很有意义。虽然目前在耗费及效率方面还很不满意, 但不少化学家坚信这一领域发展前景相当宽广。

目前一个共同观点是实现催化循环需要通过配合物活性结构的动态性质和电子传递的互相协调, 掌握它们的规律对于催化实践有着重要的意义。多肽合成中的保护基团, 高选择性 (区域选择性, 空间选择性, 不对称合成性) 等课题都是目前研究的方向, 而用一般的有机化学合成方法则非常复杂甚至做不到。高氧化态的过渡金属配合物及其催化活性正在受到很大重视。近期发现钨等过渡元素处于高氧化态时很容易和碳原子以双重甚至三重键的结合进而形成金属本身在内的金属环, 它们能使乙烯等发生重排。

三、应用性研究

配位化合物在科学实验及生产实践中有着广泛的应用前景。择其要者,介绍如下。

1、有机合成工业的高效、高选择性催化剂:配合物常可作为有机合成中的试剂,中间体和催化剂。如前所述,配位催化是当前配合物和簇合物发展的原动力和主要应用场所。除了众所周知的大量单核工业催化剂外一些富有潜力的簇合物均相催化剂有待开发。

2、能源的开发:在基础有机化工中与配位催化剂密切相关。分子中只含一个碳(如CO, CH₃OH, HCHO, CH₄等)的C₁体系的开发是当前现代化学工业的重要基础部门。

与此相关的小分子活化问题随着能源开发的研究而日益活跃。它是1982年召开的第二届国际均相会议中的主题之一。在氢能利用中,光分解法比热分解法优越。氢的来源丰富,直接可作无公害燃料。这时, Ru, Pt等贵金属配合物及氢化物组成了氧化还原催化体系。

簇合物是一类全新的催化剂,它具有单中心配合物所没有的多金属中心的特殊催化活性,生物活性及超导性能,在C₁化学, N₂的活化、饱和的C—C, C—H键的活化方面都很可能由它来突破。

3、在元素分离分析中的应用:根据配合物或螯合物的稳定性和溶解度差异,通过溶剂萃取法,沉淀分离及离子交换等方法进行元素分离富集和提取是配合物的经典应用之一。由于原子能工业的核燃料,半导体,激光材料,稀有金属以及有色金属湿法冶炼的发展,冠醚之类的大环新试剂今后将以工业生产规模出现。

有机配位剂已广泛作为显色剂、沉淀剂,萃取剂,滴定剂,掩蔽剂以及解蔽剂而在元素的分析化学中起着重要作用,特别是高灵敏度选择性和准确度的三元配合物反应已成为近代分析化学发展方向之一。

4、各种类型的添加剂:在某些体系中加入少量金属配合物常可大大改进其性能,众所周知的夹心配合物二茂铁及其衍生物加到火箭燃料中既改进抗震作用,又改善其燃烧性能。它对于碳粒的氧化也有催化作用。其它如在硅树脂和橡胶的熟化剂,紫外光的吸收剂等方面的应用,芳基二茂铁被用作有机硅聚合的稳定剂,防老剂和抗磨剂。

在金属表面技术中广泛使用可与金属离子配位的试剂、缓冲剂和添加剂等,以获得具有各种功能(如导电磁性、可焊性、耐磨、润滑和太阳能吸收等)的表面镀层结构。离子选择性电极方面的工作也将取得进展。

5、作为新型特殊功能材料:随着空间技术,激光能源,计算机和电子技术的发展配合物固体材料的应用也逐渐引人注目。例如高纯度金属原材料及镀膜的制备。

纯无机材料在实际上几乎是具有技术意义的唯一电磁材料,作为高温超导材料已发现钼等一些簇合物具有一维导电性能,即它仅在某个特定方向和金属导电性接近。这些分子导体在电子计算机电路,开关器件以及显示和印刷系统方面都有十分重要的应用。这方面的研究还有待于无机化学和物理学的密切结合。它也应用于诸如紫外吸收剂和光

敏物质, 合成抗静电物质, 金属物质的粘结剂等各个方面。

6、生命活动和生物配合物的化学模拟。已知在很多生物过程中, 微量的金属起着关键作用, 它和生物大分子的结合会产生特异的功能。含 Fe^{2+} 血红蛋白之于动物的氧载体, 含 Co^{3+} 的维生素 B_{12} 之于抗贫血病, 海水中的痕量V被海鞘类动物富集一百万倍。虽然人们期待由此发展的分子生物学将在下一个世纪中才能取得巨大进展, 但对它们的结构和机理的研究将加深对生命现象奥秘的了解, 对生产技术的发展以及对推动医学, 药物等领域的研制和模拟将发挥重大的作用。

四、配合物和簇合物基础理论的研究

在配合物的合成, 反应和应用的研究中既要从现有理论解释各种现象, 更要总结基元反应规律, 创立新理论, 以预测分子的稳定性和反应活性, 为实际应用提供理论信息。新型螯合试剂和螯合物, 簇状、笼状、包结、夹心以及非常氧化态, 混合价态配合物, 非常配位数, 罕见构型稳定配合物的合成不仅丰富了配位化学的内容, 也促进了结构化学和结构理论的研究。

1、结构化学的研究: 各类配合物和簇合物以其新颖多采的结构形式吸引着人们。现代各种结构分析方法对该领域的发展起着重大作用。典型的X线衍射法晶体结构测定将转向大分子复杂配合物和不稳定配合物的研究。各种光谱、波谱、能谱等方法将得到充分应用。如红外光谱确定各种羰基特征频率, 核磁共振研究溶液的几何构型。质谱决定簇合物组成, 气相色谱研究催化反应, 循环伏安法研究氧化还原反应, X射线吸收精细结构 (EXAFS) 法研究金属原子邻近的配位和结构。

与静态结构相对应, 有关组成原子的迁移动力学行为, Jahn—Teller畸变, 气态簇状分子结构以及载体上簇合物结构的研究尚有待深入。除了继续用衍射法测定一些难于制备和稳定性差的新型化合物的结构外, 不稳定配合物及其在溶液中的结构是今后研究的一个重要课题。配合物及簇合物在溶液中由于受溶剂的影响, 其结构和在晶体中的常有所不同。配合物的结构特征之一是通过分子振动或分子内重排而使分子从一种核构型转化到另一核构型的瞬变性 (fluxionality)。稀土探针在大分子构型中的应用将得到发展。配合物的溶液组成和平衡方法开始扩张到簇合物研究。目前的研究动向是从热力学平衡方面转向动力学和结构, 从水溶液转向非水溶液。

2、结构理论的研究: 主要是应用量子化学方法研究原子和分子中电子的运动规律目前的重点在于:

(1) 配合物和簇合物的成键理论: 我们熟知配合物的结构理论有诺贝尔奖金获得者L·Pauling于三十年代提出的价键理论, 随后H·Bethe等的晶体场理论, 以及目前盛行的分子轨道理论。随后新型配合物, 特别是多中心离域键簇状化合物的出现, 由于簇合物体系的复杂性及多样性, 它的成键理论受到普遍的重视。特别是Hoffmann所导出的导瓣相似理论, 在沟通一直被分离的无机化学及有机化学这二大领域方面取得重大突破。应用图论讨论金属有机配合物的结构将取得进展。从“定量”的计算方面, 各种量子化学方法在阐明簇合物以及包含f轨道配合物的成键, 结构和性质方面起着越来越重要

的作用。

(2) 配合物反应规律性的研究：在基础理论研究中过去大都偏重稳定和静态的物性研究。即使在配合物的反应性问题上重点也常常放在配体对中心金属原子影响上，这对广义配体概念有着重要应用。金属对配体的影响，所谓配体反应性已引起人们广泛的重视。

(3) 表面结构和配位催化机理的研究：七十年代以来，随着新的测定表面结构方法的建立，对它们的催化性能作了广泛的研究。特别是簇合物的催化性能。作为均相催化剂，在小分子活化功能上（包括生物化学等重大课题）它具有重要的潜在应用。这与它兼有单核化合物和表面金属的多功能的优点分不开。

综上所述，当前配合物及簇合物的发展趋势可以概括为“多样化”。无论是在合成方法，特殊性质，应用潜力，物质种类，结构层次和理论阐明都表现了它的这一特征。因此，其各个领域的发展将是齐头并进的。它们的很多理论及实际问题都处在化学学科的前沿，有待于人们去开发。估计到1990年将有更大突破，并在工业中获得更多的实际应用。

五、结 束 语

配合物的研究在国外即使从Werner创立配位理论算起也有近一百年的历史。我国配位化学的研究在解放前几属空白、解放后随着国家经济建设的发展，特别是十一届三中全会以后，许多高等院校及科研单位开展了这方面的教学和科研工作。六十年代中期以前，主要工作集中在简单配合物的合成、性质、结构及其应用方面的研究。特别是在溶液配合物的平衡理论，混合和多核配合物的稳定性，取代动力学，过渡金属配位催化以及稀土和W，Mo等我国丰产元素的分离提纯和化合物的合成研究以及配位场理论的研究。除了个别方面的研究外，整个来说与国际水平差距还较大。我国无机化学工作者在回顾了国际上这十几年来的最新进展后，除了对传统的配合物体系继续发展之外，还开始填补了一些原属空白的分支学科，研究水平也有不同程度的发展和提高。展望未来，通过更系统的工作将在下列几个方面取得改善：

- 1、新型配合物和簇合物的基本无机合成条件将得到改善，数量品种不断增多；
- 2、除热力学工作外将开辟动力学和反应机理方面的研究；
- 3、在应用方面将更为扩大。例如除复相配位催化方面的工作外，在均相催化方面工作将有更多发展；

- 4、除了广为应用的晶体结构方面外，对溶液结构及其分析方法和基础理论工作方面将得到加强。

我国幅员辽阔、资源丰富。经济建设中有各方面的要求。但还存在一些无人问津的空白领域。新型配合物的研究有明显的应用背景和前景，具有开发成重大经济效益潜力的科学领域。它的基础和理论性研究也处在现代化学发展的前沿领域，具有重大科学意义。金属配合物研究的发展对我国四化建设必将产生广泛影响。

稀土化学的国内外现状

苏 锵

一、稀土的分离化学与溶液化学

国内外近几年都着重研究使用溶剂萃取法分离稀土,在这方面我们与国外差距不大,有些方法还有我们的特色。例如,自从我们在1962年提出可利用改变钇在镧系元素中的位置来分离钇的基本原理以后,已在实践中利用水杨酸,马尿酸或环烷酸等萃取富集和分离钇,其中用环烷酸萃取分离钇已在生产中使用。又如用甲基膦酸二甲庚酯萃取分离镧也是国内首先使用的。目前国内外都继续研究有机含磷萃取剂、胺类萃取剂或羧酸来分离稀土,国内外均可达到轻镧系元素的分离全部使用萃取流程,现正大力研究分离重镧系的全萃取流程。在新萃取剂的合成、萃取分配系数、分离因素,萃合物组成和平衡常数的测定以及数学模拟等研究在国内已形成一定力量。但在生产过程中的萃取设备与监控与国外生产厂相比仍有一定差距。

在稀土溶液配位化合物的研究方面,近年国内已开始使用近代的物理方法(如红外、拉曼、吸收、荧光等光谱和核磁等方法)来进行研究,与国外差距有所缩短,并从简单的单核的配合物逐步扩大到大环配合物和金属有机化合物的研究。其中使用稀土金属有机配合物作为合成橡胶催化剂的工作还有我们的特色。但由于受国内缺乏新的配位剂和显色剂等合成研究的限制,工作面和创新都受到影响,而国外这方面的试剂较多,便于作开创性的工作。

近年来,由于生物科学的蓬勃发展,在国外也促进了稀土无机生物化学的研究,利用稀土离子的4f电子具有特殊的光谱和磁学性能,其配合物的性质又近似于钙等碱土金属(它们无光谱和磁学的信息),因此,开辟了一个研究稀土结构探针的新领域,把稀土引入DNA、血清、蛋白和酶中取代钙,研究其荧光和核磁等光性和磁性,根据这些信息,推导出在上述一些生物大分子中钙离子周围环境的结构,这方面的工作目前国内还属空白。

二、稀土价态的研究

关于稀土价态的研究,近年国外也很重视,一方面探索是否在溶液中可以存在稳定的四价状态的 Pr^{4+} 和 Tb^{4+} 等离子,另一方面并寻找新的氧化和还原的手段,有可能用于稀土的分离和分析中。国内与苏联等国家都开展了工作,找到了一些可以存在四价 Pr^{4+} 和 Tb^{4+} 的溶液体系。目前,发现新的稀土元素的历史时期已告结束(从1794年至1947