

21世纪的无机化学

国家自然科学基金委员会化学科学部 组编

洪茂椿 陈 荣 梁文平 主编



科学出版社

www.sciencep.com

内 容 简 介

近年来,我国无机化学进入了快速发展阶段,取得了许多重大的成绩。本书由国家自然科学基金委员会组织出版,由无机化学界众多知名学者撰写,主要反映了最近几年国内外无机化学学科发展的成就、现状,并就无机化学学科的发展前景进行了热烈的讨论,展望了无机化学学科的未来。本书也是继《分析化学的明天——学科发展前沿与挑战》、《新世纪的物理化学——学科前沿与展望》、《21世纪的环境化学》之后,又一本有关学科战略发展的总结与展望的著作。

本书可供高等院校无机化学、材料科学及相关专业的师生和从事无机化学研究的科研技术人员阅读参考。

图书在版编目(CIP)数据

21世纪的无机化学/国家自然科学基金委员会化学科学部 组编;洪茂椿,陈荣,梁文平主编. —北京:科学出版社,2005

ISBN 7-03-015859-8

I . 21… II . ①国…②洪…③陈…④梁… III . 无机化学-研究
IV . O61

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2005)第 074425 号

责任编辑:杨 震 袁 琦/责任校对:张 琪
责任印制:钱玉芬/封面设计:王 浩

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>

双青印刷厂 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2005年8月第 一 版 开本: B5(720×1000)

2005年8月第一次印刷 印张: 20 1/2

印数: 1—2 500 字数: 382 000

定价: 50.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换<新欣>)

序

有幸看到洪茂椿、陈荣、梁文平三位教授主编的《21 世纪的无机化学》的详细目录和部分稿件,感到非常高兴。18 世纪近代化学的建立,就是从无机化学开始的;后来被飞速发展的有机化学、物理化学、分析化学、高分子化学所超越,无机化学相对沉默了一段时期,到了 20 世纪下半叶,无机化学又复兴了,发展得非常迅猛。

无机化学的“江山如此多娇”,引来了物理化学家为之折腰。你看,洪茂椿、吴新涛、游效曾、杨频、黎乐民和我等许多人,不是都从结构化学、量子化学等领域跨向无机化学的吗?加上无机化学本来就有许多杰出卓越的学术带头人,所以我国无机化学成了化学学科中发展最快的二级学科之一。

本书是国家自然科学基金委员会化学科学部组织编写的,反映了我国无机化学的最新进展。我阅读本书后深深感到:国家自然科学基金委员会成立 19 年来,对我国自然科学基础研究的发展确实起了关键性的作用。无机化学也不例外。本书收集的各个无机化学领域,极大部分是基金委化学科学部重点支持的项目和课题,而这些领域正好是国际无机化学研究的前沿,说明基金委化学科学部历年编写的项目指南是和国际发展趋势接轨的。

我认为 21 世纪化学发展趋势有“五多”:多交叉、多层次、多尺度、多整合、多方法。本书各章节也体现了无机化学发展的“五多”大趋势:①多学科交叉:无机化学与生命、材料、能源科学、纳米科学、电子学、有机化学、高分子化学、物理化学、凝聚态物理学等学科的交叉;②不满足于合成新化合物,而是向分子以上的多个层次发展,直到分子器件、分子机器;③现代无机合成化学设计调控颗粒的形貌和尺度分布,特别是纳米尺度,以达到优异性能的目的;④重视配合物与高分子聚合物、有机化合物的结合,刚性部分与柔性部分的整合,制备刚柔结合、超强度超细纤维和多功能新材料、新器件;⑤采用多种方法协作攻关,例如合成、组装、分离、分析、性能测试、筛选一条龙;实验方法、量子化学理论方法、建模计算虚拟实验以及化学信息学方法联用,推陈出新,攀登无机化学的高峰。

20 世纪的无机物质分为分子和固体两大类:(1)分子物质包括无机小分子、配合物、金属有机化合物、簇合物等;(2)固体物质包括金属、合金、物相、矿物、离子型晶体、配位聚合物、玻璃态、无定形非晶体、复合固体材料等。两者之间的界限是明显的。

21 世纪的无机化学构筑了分子与固体之间的多层次的桥梁和通道,打通了微

观、介观、宏观的界限,打破了化学家合成高纯化合物和电子学家制造芯片与器件的分工,把无机材料的研究开发的不同层面整合起来,达到最高的效率和发展速度。这些多层次的过渡结构可以笼统地称为超分子或泛分子。另一方面,生命体内含有大量液体、溶液、胶体、微乳体和软物质。21 世纪也正在开始或将要构筑分子和液体及生命体液之间的桥梁和通道,其间多层次的结构也是超分子或泛分子。

本书的第 1 章是超分子化学进展,第 2 章是磁分子材料研究进展,第 3 章是光电功能配合物分子固体的研究进展等等,这一章节框架安排很有新意,充分体现了 21 世纪无机化学重视过渡结构层次和超分子化学的新面貌。

Lehn 开始研究冠醚配合物,发现冠醚与碱金属离子的配位键非常弱,不同于正常的配位共价键,因此提出超分子化学的概念。现在从本书第 1 章图 1-1 可以看到,超分子化学体现了化学向多交叉、多层次、多尺度、多整合、多方法发展的大趋势,从超分子的主客体化学向识别生物分子和了解生命调控机理的生命化学发展;从配合物分子向簇合物及其超分子组装结构,再向分子基础性和光电等功能材料发展,构建分子化学与固体化学的桥梁,微观尺度与宏观尺度的连续(详见本书第 2、3 章);从超分子的特异性能向催化剂、光电转换材料等发展,使超分子化学成为通向生命科学和材料科学的桥梁;所以,超分子化学在无机化学,乃至整个化学科学中的地位都越来越重要了。

Lehn 把形成超分子的主客体分子称为“Pleromers”,这是从希腊文引进的新名词,原义为互补,可译为互补子。他把信息的起源从生物细胞之间的通讯,移前到主客体分子之间的通讯,还指出互补子之间的信息交流是超分子化学的主线。

我受 Lehn 新概念和信息科学迅猛发展的启发,提出:

1. 任何物质的微观粒子、宏观物体、宇观天体都有某种性质相异而互补的“互补配偶子(体)”和性质相同的“竞争子”。这是物质的普遍属性,与对称性有密切关系。互补配偶子翻译成英文,可以借用 Lehn 提出的 Pleromers。

2. “互补配偶子”之间有通讯,它们互为信源和信宿。它们之间都有某种相互作用,这就是它们互相联系的信道。它们通讯的目的就是互相吸引,组成高一级的粒子或高一级的动态平衡体系,这就是通讯的目的(信的)。所以互补配偶子之间满足通讯的四要素:信源、信道、信宿、信的。

3. 宇宙进化是从四种作用力场的分化,到产生夸克和电子,然后一步一步地向高级结构层次发展。每一层次的粒子都发送信息,去选择/寻找“对象”(即互补配偶子),达到互相结合成为高一级粒子的目的(信的)。

(1) 质子和中子是一对互补配偶子。它们可以互为信源和信宿,发出和接受的信息就是强相互作用,通过强相互作用互相吸引,组成高一级的结构原子核,如氦核, He^{2+} , C^{6+} , O^{8+} 等。质子和中子也有结构,它们是由夸克组成的。各种不同的夸克也是互补配偶子,它们通过强相互作用组成质子和中子。

(2) 带正电荷的原子核和带负电荷的电子也是一对互补配偶子,它们互为信源和信宿,发出的电磁相互作用(库仑吸引力)就是信道,通过后者组成高一级的结构“原子”。

(3) 周期表中没有放射性的稳定元素只有 81 种。它们的原子在运动中发出一种叫做“交换力(exchange force)”的信息。这种交换力属于电磁相互作用的范畴,是由量子力学 Hamilton 算符中的交换积分来表达的。这种交换力在相同的原子之间也存在,并随信源和信宿间的距离缩短而加强,所以当两个或几个原子充分接近时,它们之间可以形成共价键而组成高一级的结构“分子”。

(4) 金属原子之间也是互补配偶子,通过金属键形成金属或合金晶体。

(5) 碱金属阳离子,如 Na^+ 、 K^+ 等,以及卤素阴离子,如 F^- 、 Cl^- 等也是互补配偶子,通过离子键形成离子型晶体。

(6) 不同结构的分子也能形成互补配位子,例如:①酸与碱的中和;②氧化剂与还原剂的反应;③软阴离子如 S^{2-} 与软阳离子如 Cu^{2+} 作用发生 CuS 沉淀;④中心离子与配位体作用,通过配位键形成配位化合物。

(7) 具有某种结构的单体分子,如乙烯、氨基酸、核苷酸等能分别聚合,生成聚乙烯、蛋白质、核酸。

(8) 主体分子和客体分子,抗体和抗原,酶和底物等都是互补配偶子。它们的结构形状,能像锁和钥匙一样互补,通过“非共价键的弱相互作用”,互相接近组成超分子。超分子以上的层次就和生命运动接轨了。

(9) 在宇观的层面上,太阳和它的 9 大行星也是互补配偶体,太阳是信源,行星是信宿。作为信道的相互作用有两种,即万有引力和离心力,两者达到平衡,组成高一级的动态结构:太阳系。

(10) 银河系的银心与它的 1000 亿个恒星也是互补配偶体,信道也是万有引力和离心力,组成动态平衡的银河系。

(11) 星系团与星系团之间不再互相吸引,而是互相远离。这是因为存在暗物质和暗能量形成的“鬼星系团”。星系团和鬼星系团成为互补配偶体,由于暗能量产生的负压力大于万有引力,导致我们的宇宙正在加速膨胀之中。

以上关于超分子化学的信息概念的拓展,对于无机化学的发展有些什么影响呢?

第一,强调层次分类的科学方法,寻找和研究作为信源和信宿的互补配偶子。由于原子只有百余种,而分子已有 8000 万种,“分子王国的人口”正以每年 5%~10% 的速度在增加,所以在原子和分子之间插入分子片层次和结构单元层次,会大有利于“分子王国”的管理,有利于分子片周期律和多维分子周期律的创建。

第二,寻找和研究作为信道的相互作用力的本质。相互作用力也有层次:①最基本的相互作用力只有四种,即强力、弱力、电磁力和万有引力。对于化学来说,最

重要的是电磁作用力,其次是地球的万有引力。②第二层次是一级引申力,例如由电磁力引申出来的量子化学交换作用力产生的共价键、共价配位键,由固体能带结构产生的金属键、离子晶体键等。③第三层次是二级引申力,即分子内和分子间的弱互相作用力,包括氢键、范德华引力(包括离子偶极子的静电作用力、极化率作用力、London 色散力等),空间阻碍力(原子占有空间的排他性),空间匹配作用力, π - π 堆积作用,亲电、亲核互补配偶子之间的作用力,软硬酸碱之间的作用力,亲水-亲水作用力,疏水-疏水作用力等。④第四层次是来源于电磁作用力和地心万有引力的表面张力、毛细管引力、反表面张力-超疏水性等。现代合成化学要依靠自组织、自组装,必须充分研究上述各层次的相互作用力,了解自组装的原动力,才能调动原子分子本身要组成高级结构的积极性。

第三,分子信息量的计算。Stonier 已经推导出熵的减少值 $-\Delta S$ 和信息量的增加值 ΔI 之间的关系:

$$-\Delta S = -1 \text{ J/K mol} = \Delta I = 10^{23} \text{ bit}$$

因此有可能计算化学分子的信息量,开辟化学信息学的一个新领域。上式为同一纯化合物在不同状态的变化值之间的关系,不是绝对熵 S 和绝对信息量 I 之间的关系,要得到后者必须选定不同的标准态。有了绝对信息量 I 才能计算化学反应的信息量变化值,后者可能与自组装的原动力有关。

科学研究需要新的思路和概念,更重要的是要做踏踏实实的实验和理论研究来验证这些新思路,才有意义。我因年事已高,无力再做研究,但也不甘心把这些想法跟着我的骨灰化去,所以讲出来向无机化学专家们就正。研究的结果无论是肯定或否定这些想法,都会促使无机化学发展。这就是我把这些不成熟的思考写出来的初衷,请大家指正。

徐光宪

于北京大学蓝旗营小区宿舍

2005 年 6 月 19 日

目 录

| | |
|---|----|
| 第 1 章 超分子化学进展 | 1 |
| 1.1 概述 | 1 |
| 1.1.1 单分子化学与超分子化学 | 1 |
| 1.1.2 超分子和超分子化学 | 2 |
| 1.2 晶体工程 | 2 |
| 1.3 配位聚合物 | 3 |
| 1.3.1 配位聚合物概述 | 3 |
| 1.3.2 配位聚合物中的合成和研究方法 | 4 |
| 1.4 纳米技术..... | 23 |
| 1.4.1 金属纳米分子的自组装..... | 23 |
| 1.4.2 自组装的金属分子纳米体系..... | 25 |
| 1.4.3 纳米金属原子团簇的自组装..... | 26 |
| 1.4.4 金属软连接的超分子自组装..... | 26 |
| 1.4.5 自组装的(金属)纳米微反应器..... | 27 |
| 参考文献 | 28 |
| 第 2 章 磁分子材料研究进展 | 33 |
| 2.1 分子内自旋载体之间相互作用及其机理的实验和理论研究..... | 33 |
| 2.1.1 双核 4f-3d 分子磁性的密度泛函计算分析 | 33 |
| 2.1.2 金属簇合物及其超分子组装..... | 34 |
| 2.1.3 含稀土异三金属配位高分子 Cr^{3+} - Cu^{2+} - Gd^{3+} | 36 |
| 2.1.4 叠氮桥配位高分子的磁性与结构关系..... | 36 |
| 2.1.5 抗磁离子传递自由基之间强反铁磁耦合..... | 38 |
| 2.2 三维有序分子磁体..... | 38 |
| 2.2.1 氰根桥联的分子磁体..... | 38 |
| 2.2.2 叠氮桥联的分子磁体..... | 40 |
| 2.2.3 二氰胺桥联的分子磁体..... | 41 |
| 2.2.4 磷酸桥联分子磁体..... | 41 |
| 2.2.5 咪唑等不对称三原子桥联接的弱铁磁体..... | 42 |
| 2.2.6 甲酸桥联的分子磁体..... | 42 |
| 2.3 低维分子磁体,包括单分子磁体及单链磁体 | 42 |
| 2.3.1 单离子外磁场依赖的特殊的磁弛豫现象..... | 42 |

| | |
|--------------------------------------|-----------|
| 2.3.2 “单分子”与“单链”分子磁体····· | 43 |
| 2.4 具有复合功能的分子磁性材料····· | 44 |
| 2.4.1 叠氮桥手性分子磁体····· | 44 |
| 2.4.2 微孔分子磁体····· | 47 |
| 2.4.3 电磁双功能分子磁体····· | 48 |
| 2.5 总结与展望····· | 48 |
| 参考文献····· | 49 |
| 第3章 光电功能配合物分子固体的研究进展 ····· | 53 |
| 3.1 稀土配合物电致发光材料及器件的研究进展····· | 53 |
| 3.1.1 镧配合物的电致发光研究····· | 54 |
| 3.1.2 铽配合物的电致发光研究····· | 57 |
| 3.1.3 展望····· | 58 |
| 3.2 过渡金属配合物发光材料研究····· | 59 |
| 3.2.1 发光 Pt(II)配合物····· | 59 |
| 3.2.2 d ¹⁰ 金属配合物发光材料····· | 62 |
| 3.3 手性及非中心对称配位聚合物的组装及功能····· | 66 |
| 3.3.1 利用非旋光性的配体····· | 66 |
| 3.3.2 利用光学活性的手性配体····· | 68 |
| 3.4 导电配合物及三阶非线性光学和光限制材料····· | 69 |
| 3.4.1 导电配合物····· | 69 |
| 3.4.2 三阶非线性光学和光限制材料····· | 70 |
| 参考文献····· | 72 |
| 第4章 过渡金属有机硫配位聚合物 ····· | 74 |
| 4.1 引言····· | 74 |
| 4.2 具有金属-金属作用的链状银聚合物····· | 74 |
| 4.3 以硫醇为桥的层状聚合物····· | 77 |
| 4.4 具有管道结构的有机硫配位聚合物····· | 82 |
| 4.5 结论····· | 84 |
| 参考文献····· | 84 |
| 第5章 纳米结构的化学合成进展 ····· | 87 |
| 5.1 纳米结构和纳米科技简介····· | 87 |
| 5.2 纳米结构的化学合成进展····· | 88 |
| 5.2.1 零维纳米结构(及其高级组装体)····· | 89 |
| 5.2.2 一维纳米材料(包括由其组装而成的高级纳米结构)····· | 92 |
| 5.3 纳米结构研究和纳米科技前景展望····· | 98 |

| | |
|---------------------------------|-----|
| 参考文献 | 99 |
| 第6章 无机固体材料 | 103 |
| 6.1 固体导电材料 | 104 |
| 6.1.1 半导体材料 | 104 |
| 6.1.2 超导材料 | 105 |
| 6.1.3 金属导体 | 106 |
| 6.2 无机磁性材料 | 107 |
| 6.3 无机光学材料 | 110 |
| 6.3.1 无机发光材料和闪烁晶体 | 110 |
| 6.3.2 无机非线性光学材料 | 110 |
| 6.3.3 无机光开关材料 | 111 |
| 6.3.4 无机光子晶体 | 111 |
| 6.3.5 无机光纤材料 | 112 |
| 6.4 固体传感材料 | 113 |
| 6.4.1 半导体传感材料 | 113 |
| 6.4.2 陶瓷传感材料 | 113 |
| 6.4.3 纳米传感材料 | 114 |
| 6.4.4 生物固体传感材料 | 114 |
| 6.4.5 其他固体传感材料 | 115 |
| 6.5 固体电源材料 | 115 |
| 6.5.1 镍氢电池 | 116 |
| 6.5.2 锂电池 | 116 |
| 6.5.3 燃料电池 | 118 |
| 6.6 微孔与介孔材料 | 119 |
| 6.6.1 微孔分子筛材料 | 119 |
| 6.6.2 介孔分子筛材料 | 120 |
| 参考文献 | 121 |
| 第7章 生物无机化学进展 | 125 |
| 7.1 金属蛋白的突变、结构及性质研究 | 125 |
| 7.2 金属酶模拟 | 126 |
| 7.3 金属及其配合物与生物大分子的相互作用和识别 | 127 |
| 7.4 金属离子生物效应的化学基础 | 128 |
| 7.5 无机药物化学 | 129 |
| 7.6 生物矿化 | 130 |
| 7.7 生物无机化学的发展趋势 | 131 |

| | | |
|---------------|---------------------------|-----|
| 7.7.1 | 金属蛋白、金属酶的结构及其生物功能的化学基础研究 | 131 |
| 7.7.2 | 与核酸化学相关的无机化学问题 | 131 |
| 7.7.3 | 无机药物化学以及重大疾病的防治 | 132 |
| | 参考文献 | 132 |
| 第 8 章 | 螺旋状配位聚合物的研究进展 | 136 |
| 8.1 | 引言 | 136 |
| 8.2 | 设计螺旋配位聚合物 | 137 |
| 8.2.1 | 通过设计柔性和有角度的两极配体来构筑螺旋配位聚合物 | 138 |
| 8.2.2 | 通过设计刚性铰链型的双极配体来构筑螺旋配位聚合物 | 140 |
| 8.2.3 | 通过设计柔性的不对称桥联配体来构筑螺旋配位聚合物 | 145 |
| 8.2.4 | 利用一些刚性的吡啶或羧酸配体来构筑螺旋配位聚合物 | 147 |
| 8.2.5 | 构筑螺旋的无机-有机杂化聚合物 | 147 |
| 8.2.6 | 与螺旋有关的超分子异性 | 149 |
| 8.3 | 从螺旋到手性配位聚合物 | 150 |
| 8.4 | 结论与展望 | 152 |
| | 参考文献 | 153 |
| 第 9 章 | 金属磷酸盐功能配合物研究进展 | 157 |
| 9.1 | 概述 | 157 |
| 9.2 | 稀土有机磷酸盐及其发光性质 | 157 |
| 9.2.1 | 稀土有机磷酸盐研究概况 | 157 |
| 9.2.2 | 以羧酸及磺酸为第二配体的稀土有机磷酸盐及其发光性能 | 160 |
| 9.3 | 主族及过渡金属磷酸盐中的第二配体 | 165 |
| 9.3.1 | 过渡金属磷酸盐中的第二桥联配体 | 166 |
| 9.3.2 | 主族金属磷酸盐中的第二配体 | 171 |
| 9.4 | 开放骨架的手性金属磷酸盐的合成与结构 | 173 |
| | 参考文献 | 179 |
| 第 10 章 | 三明治型三层金属酞菁配合物研究综述 | 182 |
| 10.1 | 合成 | 182 |
| 10.2 | 晶体结构 | 185 |
| 10.3 | 谱学表征 | 186 |
| 10.3.1 | 质谱 | 186 |
| 10.3.2 | 核磁共振谱(NMR 谱) | 186 |
| 10.3.3 | 电子吸收谱与 MCD 谱 | 187 |

| | |
|---|------------|
| 10.4 电化学性质 | 189 |
| 10.5 磁性质研究 | 191 |
| 10.6 结论 | 192 |
| 参考文献 | 192 |
| 第 11 章 金属有机分子导线 | 193 |
| 11.1 概述 | 193 |
| 11.2 氧化还原分子导线 | 194 |
| 11.2.1 碳链为桥联配体的分子导线 | 197 |
| 11.2.2 氮杂环为桥联配体的分子导线 | 204 |
| 11.3 光诱导分子导线 | 205 |
| 11.3.1 三(2,2'-联吡啶)钌(铱)为发光团 | 206 |
| 11.3.2 二(联三吡啶)钌(铱)为发光团 | 208 |
| 参考文献 | 209 |
| 第 12 章 金属-氧簇聚合化学研究进展及展望 | 213 |
| 12.1 金属-氧簇的诠释 | 213 |
| 12.2 前过渡金属-氧簇及其聚合化学 | 213 |
| 12.2.1 前过渡金属-氧簇的合成和研究方法 | 213 |
| 12.2.2 前过渡金属-氧簇的研究现状 | 215 |
| 12.3 后过渡金属-氧簇 | 219 |
| 12.3.1 后过渡金属-氧轮簇 | 219 |
| 12.3.2 后过渡金属-氧笼簇 | 220 |
| 12.4 稀土-氧团簇及其聚合化学 | 220 |
| 12.4.1 稀土团簇 | 220 |
| 12.4.2 稀土团簇的分类及配位几何构型 | 221 |
| 12.4.3 稀土-氧团簇 | 223 |
| 12.4.4 稀土-过渡金属异核簇合物 | 227 |
| 12.4.5 稀土-氧轮簇 | 227 |
| 12.5 主族金属-氧簇及其聚合化学 | 228 |
| 12.5.1 铝-氧簇阳离子 | 228 |
| 12.5.2 锆-氧簇及其聚合化学 | 228 |
| 12.5.3 其他类型的锆-氧簇 | 230 |
| 12.5.4 锆-氧簇与主族非金属-氧簇构建的锆酸盐骨架 | 230 |
| 12.6 总结及展望 | 230 |
| 12.6.1 基于相同组成、不同结构类型的簇单元构建的金属-氧簇聚 合物 | 231 |

| | | |
|---------------|--------------------------|------------|
| 12.6.2 | 基于不同组成的簇单元构建的前过渡金属-氧簇聚合物 | 231 |
| 12.6.3 | 前过渡金属-氧簇与主族元素-氧簇构建的聚合物 | 232 |
| 12.6.4 | 前过渡金属-氧簇与稀土-氧簇构建的聚合物 | 232 |
| 12.6.5 | 后过渡金属-氧簇与稀土-氧簇构建的聚合物 | 233 |
| | 参考文献 | 233 |
| 第 13 章 | 稀土发光材料进展 | 243 |
| 13.1 | 稀土离子的发光特性 | 243 |
| 13.2 | 照明用稀土发光材料 | 245 |
| 13.2.1 | 灯用稀土三基色荧光粉 | 245 |
| 13.2.2 | 金属卤化物发光材料 | 247 |
| 13.2.3 | 半导体照明(白光 LED)用荧光粉 | 247 |
| 13.3 | 显示用稀土发光材料 | 256 |
| 13.3.1 | CRT 用荧光粉 | 257 |
| 13.3.2 | FED 用荧光粉 | 258 |
| 13.3.3 | PDP 用荧光粉 | 259 |
| 13.3.4 | 其他显示方式用稀土发光材料 | 261 |
| 13.4 | 特种稀土发光材料 | 262 |
| 13.4.1 | 稀土长余晖荧光粉 | 262 |
| 13.4.2 | X 射线稀土发光材料 | 265 |
| 13.4.3 | 上转换稀土发光材料 | 266 |
| 13.5 | 新型稀土发光材料的探索 | 267 |
| 13.5.1 | 稀土离子高激发态光谱及应用 | 267 |
| 13.5.2 | 一维结构的发光与能量传递 | 268 |
| 13.5.3 | 量子切割研究 | 270 |
| 13.5.4 | 发光薄膜及其图案化 | 271 |
| 13.6 | 稀土纳米发光材料的研究 | 271 |
| 13.6.1 | 零维稀土纳米粒子发光特性 | 272 |
| 13.6.2 | 一维稀土纳米线、纳米管和纳米带等的制备与光谱特性 | 276 |
| 13.6.3 | 二维稀土纳米发光薄膜的图案化和介孔组装 | 277 |
| | 参考文献 | 278 |
| 第 14 章 | 晶体工程简介 | 281 |
| 14.1 | 晶体工程的基本概念、发展历程及主要研究内容 | 281 |
| 14.2 | 晶体工程中的作用力 | 283 |
| 14.2.1 | 配位键与强氢键 | 283 |
| 14.2.2 | 其他弱作用力 | 283 |

| | |
|----------------------------|-----|
| 14.3 有限结构分子聚集体与配位聚合物····· | 285 |
| 14.3.1 某些典型的有限多核分子聚集体····· | 285 |
| 14.3.2 配位聚合物····· | 288 |
| 14.4 配位聚合物的结构及影响因素····· | 293 |
| 14.4.1 拓扑与网络结构····· | 293 |
| 14.4.2 影响配位聚合物结构的因素····· | 295 |
| 14.5 前景与展望····· | 306 |
| 参考文献····· | 306 |

第 1 章 超分子化学进展

洪茂椿

(结构化学国家重点实验室,中国科学院福建物质结构研究所,福州,350002)

1.1 概 述

1.1.1 单分子化学与超分子化学

化学是关于物质及其变化的一门科学,它为我们理解各种物质现象,并驾驭、改变和控制这些现象,进而发现它们新的表现形式起到了最原初的作用。分子是由原子通过强的共价键和其他作用力组成的。它能通过原子排列的重组生成各式各样在被创造以前并不存在的新组合、新结构;并可以用一些立体化学的概念,如组成、构象和构型来清晰地描述。单分子化学已发展了一系列高度复杂、有效的方法来构筑具有前所未有复杂性的分子结构,并通过适宜的合成策略,来提高反应的选择性和产率;而这些都是是在一定的条件下,通过打破或形成原子间共价键得以实现的^[1]。随着化学研究的逐步深入和分析测试手段的不断发展,特别是一些交叉学科的兴起,以共价键为基础的分子化学的局限性逐步显现出来。一方面,如果一种物质,特别是复杂生物分子的所有组分都依靠共价键连接起来,其形成的困难是难以想像的,而且,最终产物的合成需要大量的时间;另一方面,一些非共价的分子间作用力很难用分子化学的观点解释清楚。这样,在单分子化学的基础上就形成了超分子化学。它把分子间的协同作用扩展到两个或两个以上不同物种(分子、离子)间的作用。其目标是控制分子间的价键。与单分子化学相比,超分子化学基于分子间的相互作用,即是两个或两个以上的建筑模块靠分子间键缔合。图 1-1 表明了从分子化学到超分子化学的发展过程以及超分子的功能。

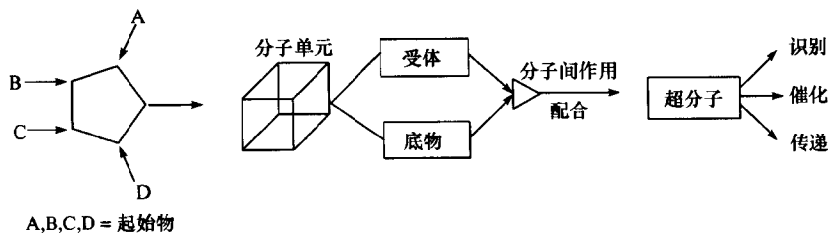


图 1-1 从分子化学到超分子化学

1.1.2 超分子和超分子化学

超分子通常是指由两种或两种以上分子依靠分子间相互作用结合在一起,组装成复杂的、有组织的聚集体,并保持一定的完整性,使其具有明确的微观结构和宏观特性^[1-3]。如果能在已有的分子水平的结构和性质的指导下,通过适宜的组装方法和规律,设计和合成具有特定性质和功能的超分子化合物,则能够减少盲目性,增加理论的预见性。超分子自组装是指一种或多种分子依靠分子间的相互作用,自发地结合起来,形成分立的或伸展的超分子。超分子化学为化学科学提供了新的观念、方法和途径,通过设计和制造自组装的建筑模块,开拓分子自组装的途径,使具有特定的结构和基团的分子能按一定的方式组装成所需的超分子。超分子化合物因其在光、电、磁化学和分离、吸附、催化等领域所具有的技术应用前景而备受青睐。人们已初步总结出一套设计合成理论,并能利用超分子相互作用和预先设计的化学和物理性质,将特意挑选的结构单元通过设计,合成出微孔固体、多相催化剂、磁性和 NLO 材料,同时已经发现了许多具有迷人的、拓扑的化合物。

在超分子化学中,不同类型的分子间的相互作用力是可区分的,根据它们不同程度的强度、取向以及对距离和角度的依赖性,可分为:金属离子的配位键、氢键、 π - π 堆积作用、静电作用和疏水作用等。它们的强度分布由氢键的弱到中等,到金属离子配位键的强或非常强。这些作用力成为驱动超分子自组装的基本方法。这样我们就可以根据超分子自组装的原则,使用分子间的相互作用力作为工具,把具有特定的结构和功能的组分或建筑模块按一定的方式组装成新的超分子化合物。这些新的化合物不仅仅能表现出单个分子所不具备的特有性质,而且能大大增加化合物的数目,把人们对物质世界的认识和理解引向更高的一个层次。如果人们能够很好地控制超分子的自组装过程,就可以按预期的想法更简单、更可靠地得到具有特定结构和功能的化合物。因此,超分子化学已成为当前配位化学、材料和生命科学等领域中的主流和热点之一,并呈现出突飞猛进、方兴未艾的发展趋势^[4-8]。可以预期,对这些新型体系结构和性能的研究不仅能开拓化学发展的新局面和促进相关学科的交叉融合,而且能进一步拓展其在生物、医药、电子、光学、电化学、催化、分离等诸多领域中的广阔应用前景。在无机化学方面,超分子化学的研究包括:晶体工程,配位聚合物和金属纳米分子。

1.2 晶体工程

分子科学家使用各种方法已经合成了数以千万计的化合物,超分子化学家发展了许多新的方法制备出数目众多,千姿百态的超分子。但在溶液中,超分子体系的结构仍难以精确地测定和表征。分子晶体可以看成是无数个分子,通过严格的

周期性自组装而形成的具有宏观尺度的超分子整体。其晶体结构可以通过单晶 X 射线衍射精确测定,并可以通过大量的晶体结构数据分析得到分子间的相互作用的规律,为超分子建筑打下坚实的基础。因此,固体结构可以作为溶液体系的一个模型,固体超分子则是晶体学工程的一个重要组成部分。

晶体工程是根据分子堆积和分子间的相互作用,将超分子化学的原理、方法以及控制分子间作用的策略用于晶体,以设计和制备出奇特新颖,种类繁多,具有特定的物理性质和化学性质的新晶体。晶体工程的根本研究目的还在于寻求分子识别和分子组装的规律,从而获得具有预期功能品质的分子材料;同时对分子之间的相互作用进行表征^[9-15]。近年来,随着晶体工程理论研究的不断深化及其在分子识别、分子材料和分子器件的研究与开发中日益广泛的应用,晶体工程已成为设计组装各种光、电、磁、离子交换、催化等新型功能材料的主要合成策略。晶体工程涉及分子或化学基团在晶体中的行为、晶体的设计和结构与性能的控制,晶体结构的预测是在探索固体状态下,分子的排列状态与材料的预期功能之间关系过程中形成的一个独立分支,是实现从分子到材料的一条重要途径。原则上讲,一个有效的晶体工程策略意味着有效的设计原则和方法,可以指导合成出具有预期品质功能的晶体结构。因此,以结构信息为研究基础的晶体工程处于化学、材料、生物、物理等许多学科的交叉点,是当今最为活跃的前沿研究领域之一。

1.3 配位聚合物

1.3.1 配位聚合物概述

在晶体工程中,利用超分子的相互作用,能将预先挑选的具有特定物理和化学性质的结构单元,通过设计合成得到预期功能的晶体材料。在构造这些晶体材料时,涉及两类相互作用:连接金属中心和适当配体的配位共价键以及有机固体中的氢键。配位共价键和氢键这两种分子间的作用有着极好的互补性,一般来说,包含共价网络或金属配位网络的晶体材料,通常要比仅靠有机构造单元之间的氢键作用形成的网络结构稳定得多,而氢键具有极好的方向性和选择性。Robson^[9,10]和 Desiraju 等^[11]分别在配位键和氢键形成化合物的研究领域中做了大量的基础工作。当配位键和氢键协同作用到合成的操作与修饰、主客体应用、分子识别、分离和催化上时,有着比其中任何一种键更广泛的应用^[12-14]。这样,化学家可以利用配位键以及各种超分子作用力(如氢键,芳香环堆积作用等),构筑拓扑结构和聚集结构新颖的大量配位聚合物,并探索它们在化学与材料科学中的潜在应用,甚至寻找具有美学价值的分子拓扑和分子结构。

自 Werner 于 1893 年创立配位化学以来,对配合物的研究就成为无机化学中最活跃的领域。1951 年 Wilkisen 和 Fisher 合成出二茂铁及夹心型化合物而获得

1973年的诺贝尔奖。目前已有 20 多位科学家因从事与配位化学有关的研究而获得诺贝尔奖。可以说,配位化合物已深入到各个研究领域。Robson 等化学工作者将晶体工程和超分子自组装的概念应用到配位化学中,不仅将超分子化学的研究范围进一步扩大,而且开创了配位聚合物的先河。配位聚合物属于配位化合物,是有机配体和金属离子之间通过配位键形成的具有高度规整的无限网络结构的配合物,是晶体工程应用于超分子化合物的具体体现之一。

在配位聚合物中,有机配体和金属离子或金属簇之间的相互排列具有一定的指向性,可以形成各式各样、精彩纷呈的零维、一维、二维和三维网络结构的功能配合物,表现出多种多样的结构形式和独特的光、电、磁等性质。如果我们能把具有特定功能的有机配体和金属离子或金属簇按照预先设想的方式排列起来,便能设计出具有预期结构和功能的新化合物,从而达到设计和合成配位聚合物的目的。然而,金属离子和有机配体在不同实验条件下的组装有时可能得到拥有不同的结构和性能的化合物,这导致了结构的多样化和难以预测性。不过,由于配位聚合物在形成过程中可在多种影响因素的共同作用下自发进行调整从而形成最稳定的结构。一方面由于配位键强度较强,高度扭曲且具有较大结构张力的骨架是无法形成的;另一方面,“自然不喜欢真空”^[15],如果结构中存在大量的自由空间又没有适合的客体加以支持或骨架彼此的相互插入,也会导致结构骨架的崩溃。因此,如果我们能够找出影响配位聚合物结构的因素并了解其影响方式,通过控制反应条件,可设计并能合成出具有预期结构和功能的配位聚合物。

1.3.2 配位聚合物中的合成和研究方法

1.3.2.1 配位聚合物合成方法

金属-有机超分子化合物通常采用常规的溶液法,扩散法(包括气相扩散、液层扩散和凝胶扩散)以及水热或溶剂热合成法制备。这三种方法相互补充,有时不同的合成方法能产生具有不同结构和功能的化合物。

(1) 常规的溶液法:将选择的金属盐、配体以一定的比例溶解在适当的溶剂中,静置使其自组装产生金属-有机超分子化合物晶体的方法。

(2) 气相扩散:将选择的金属盐、有机配体溶解在适当的溶剂后,对于中性配体,常用易挥发的溶剂(如乙醚)扩散进溶液中使溶液达到过饱和而析出晶体。对于羧酸类的配体,常用气态碱性物质(如易挥发的三乙胺)扩散进溶液中使羧酸脱质子,进而与金属离子反应生成金属-有机化合物。

(3) 液层扩散:将适当的金属盐、配体分别溶解在不同的溶剂中,小心地将一种溶液放在另一种溶液上,两种溶液在接触面通过扩散发生反应而析出晶体。

(4) 凝胶扩散:将一种组分(配体)配制在凝胶(硅胶)中,将另一种组分(金属盐)的溶液放置在凝胶上,两种组分通过扩散在交界面上生成产物。