

物理无机化学

研究进展

黎乐民 游效曾 主审

陈天朗 肖慎修 主编
陈 荣 何福城

内 容 简 介

物理无机化学是一门运用现代物理学的实验与理论方法研究无机化学问题的化学分支学科,包括理论无机化学、结构无机化学、无机化合物反应热力学和动力学以及反应机理等,主要研究无机化合物的反应、制备、结构性能以及有关规律,近年来发展很快。本书编入 57 篇有代表性的学术论文(其中近 90% 为国家自然科学基金委员会资助项目的研究成果),内容涉及物理无机化学领域的几个主要方面,能从总体上反映我国学者近期在物理无机化学前沿领域的研究现状和取得的重要进展与成果。

本书可供从事无机化学、物理化学、材料化学及相关专业研究工作的人员,高等院校化学、应用化学和材料科学等相关专业教师、研究生及高年级大学生参考阅读。

图书在版编目(CIP)数据

物理无机化学研究进展/黎乐民,游效曾主审;陈天朗,肖慎修,陈荣,何福城主编. —北京:科学出版社,2003

ISBN 7-03-011958-4

I. 物… II. ①黎…②游…③陈…④肖…⑤陈…⑥何… III. 物理化学:无机化学-研究 IV. O64

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2003)第 070473 号

策划编辑:黄 海/文案编辑:吴伶伶/责任校对:包志虹

责任印制:钱玉芬/封面设计:耕者设计工作室

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>

丽源印刷厂 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

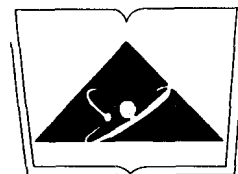
2003 年 8 月第 一 版 开本:787×1092 1/16

2003 年 8 月第一次印刷 印张:19 3/4

印数:1—1 500 字数:454 000

定价:59.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈杨中〉)



国家自然科学基金委员会资助出版

**本书出版得到国家自然科学基金委员会
化学科学部的资助, 谨致谢忱!**

目 录

▲不断吸纳物理科学成果,推动无机化学向前发展·····	黎乐民(1)
▲配合物的物理化学研究 ·····	游效曾(7)
▲一些超分子化合物的自组装和荧光性能 ··· 吴新涛 戴劲草 傅志勇 胡胜民(19)	
▲稀土配合物电致发光中载流子的平衡注入问题 ·····	
····· 辛 颢 卞祖强 李富友 黄春辉(23)	
▲键合在 DNA 中配合物间电荷传递的理论与实验研究 ·····	郑康成 计亮年(26)
人工金属酶及其对核酸切割的作用机理研究 ·····	杨 频(32)
▲二氧四胺类的荧光超分子体系的研究——分子开关和分子机器模型 ·····	
····· 罗勤慧 汪艺宁 沈孟长 蒋立健(39)	
▲相图研究的若干进展 ·····	赵慕愚 宋利珠 万 强 冯守华(44)
2-羟基邻菲咯啉 d^{10} 金属光电功能分子配合物的研究 ·····	郑绍良 陈小明(49)
以柔性配体构筑新型配位聚合物 ·····	
····· 李建荣 郑 艳 谢亚勃 陈 巍 张若桦 卜显和(54)	
▲新型无机聚合物的设计合成、结构规律与性能研究·····	
····· 洪茂椿 曹 荣 苏伟平(60)	
▲IVB, VB 族元素金属有机化学中的平面四配位碳 ·····	赵建社 苏碧云
张荣兰 何水祥 Choukroun. Robert Valade. Lydie Cassoux. Patrick(63)	
▲系列芳香多羧酸配位聚合物的构筑 ·····	张丽娟 徐吉庆(71)
▲间隔基团调控的银超分子化合物 ·····	
····· 陈春龙 苏成勇 蔡跃鹏 廖 森 谭海燕 康北笙(75)	
纳米材料类型及其测定方法 ·····	匡代彬 方岳平 徐安武 刘汉钦(82)
▲低热固相合成反应机理的研究 ·····	景 苏 忻新泉(87)
▲铜系化合物相对论效应研究 ·····	戴大地 王 繁 黎乐民(91)
▲碳纳米(5,0)管的结构优化及其激发态和三阶非线性光学性质研究·····	
····· 程文旦 吴东升 李晓东 蓝尤钊 张 浩 龚亚京(97)	
▲AcMet-Gly 的结构及其与四水合钼(Ⅱ)相互作用的电喷雾质谱和密度泛函理论 研究 ·····	张 琳 洪 瑾 杨高升 金 晨 朱龙根(102)
硼氮环 $B_3N_3H_6$ 芳香性的量子化学研究 ·····	戴柏青 李明霞(110)
▲ $(Me_4N)_2[M(dmit)(SPh)_2]$ 配合物的 PM3 结构计算和热稳定性研究 ·····	
····· 张加生 樊建芬 戴 洁 卞国庆 朱琴玉 贾定先(115)	
镉(Ⅱ)-苯烷基丙二酸-邻菲罗林三元配合物中弱相互作用的理论研究 ·····	
····· 刘祁涛 张向东 葛春华 关 伟 孙丽杰(119)	
▲298.15K 下 $Li_2B_4O_7-H_2O$ 体系浓度由低到过饱和离子相互作用模型的研究 ·····	
····· 张爱云 姚 燕 李丽娟 宋彭生(124)	

硫酸与尿素反应产物的电子结构与化学键性质的研究	陈天朗 肖慎修 李 平(130)
▲(TTF) ₂ W ₆ O ₁₉ 超分子化合物的电子结构	李 平 陈天朗 肖慎修(135)
双帽 Keggin 型杂多阴离子(H ₄ As ₃ Mo ₁₂ O ₄₀) ⁻ 的离散变分方法研究	王金月 胡常伟 李 平 肖慎修(140)
μ_3 -O 桥联的三核锰配合物的结构及磁性研究	李 珺 张逢星 史启祯(146)
一个新的双核钨配合物的合成和 X 射线晶体结构	李瑞祥 李贤均 唐元友 田金忠 黄宁表(152)
▲一维链超共轭高分子配合物的晶体结构研究	王尧宇 秦文龙 李锦祥 史启祯 彭旭明(157)
Nd(Ⅲ)与水杨醛水杨酰肼配合物的合成、热化学及非等温动力学研究	何水祥 杨 锐 史启祯 胡荣祖(162)
▲单晶结构解析过程中结构无序问题的产生及其处理方法的研究	李一志 王流芳 何凤英 王印月(169)
快速液相沉积法碳/碳复合材料的致密化及其微观结构	王 惠 史启祯 冉新权 文振翼(173)
Rb ₂ Ca[B ₄ O ₅ (OH) ₄] ₂ ·8H ₂ O 的晶体结构	朱黎霞 岳 涛 高世扬 胡满成 郁开北(178)
抗癌药物与表面活性剂微胶团作用的热力学研究 ...	曲晓刚 任劲松 倪嘉纘(182)
在纳米 γ -Fe ₂ O ₃ 晶体上覆 Co 对结构和磁性的影响	张朝平 申德君 郭建阳(185)
具有双帽 Keggin 结构化合物的系列合成与结构	潘成岭 宋江锋 徐吉庆(192)
▲不对称结构双核铜(Ⅰ)配合物的合成、反应与荧光光谱	杨瑞娜 杨 霞 赵 东 郭利兵 金斗满(197)
光致发光 Cu(Ⅰ)-膦-多吡啶混配配合物的合成、结构及性质	李 丹 李蓉珍 吴 涛 冯 巧 齐志宇 蔡继文(201)
▲四- α -(2',2',4'-三甲基-3'-戊氧基)酞菁锌的合成、结构及其光谱性质研究	林梅金 陈耐生 王俊东 黄金陵(207)
光学活性四面体簇合物的不对称诱导合成	殷元骐 赵全义 张玉华 胡 斌 张伟强 朱保华(213)
手性四面体过渡金属簇合物(μ_3 -S/Se)(MCoM')(η^5 -Ind)(CO) ₈ 中的茛基效应...	张伟强 胡 斌 朱保华 赵全义 张玉华 殷元骐(219)
▲具有四重面共享缺角立方体核心的六核混合价态钴配合物[C ₆₀ L ₆ (OH)(H ₂ O) ₃]Cl ₂ ·10H ₂ O 结构与磁性初步研究[H ₂ L=N-(2-羟基苄基)乙醇胺]	解永树 刘雪霆 倪 佳 姜 晖 刘清亮(226)
电动势法测定 RbCl-Rb ₂ SO ₄ -H ₂ O 体系 25℃ 的热力学性质	张 军 高世扬 夏树屏(230)
溶胶-凝胶法合成 LiCo _{0.3} Ni _{0.7} O ₂ 的研究	

..... 童东革 赖琼钰 卢集政 吉晓洋 杨 争(237)	
尖晶石型 $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 高温性能研究	
..... 黄可龙 赵家昌 刘素琴 Mudono Stanford(242)	
LiVMoO_6 锂离子电池负极材料的合成及电化学性质研究	
..... 杨水金 艾常春 孙聚堂(248)	
新单斜相 $\text{BaTb}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ 化合物的合成与结构解析	
..... 孟 健 车 平 薄其兵 冯 静 王静平 张德平 房大庆 曹学强(252)	
稀土对 $\alpha\text{-K}_{10}[\text{SiNi}_3(\text{OH}_2)_3\text{W}_9\text{O}_{37}]$ 配合物的气相扩渗及导电性	
..... 周百斌 郭元茹 韦永德 李中华(258)	
银纳米晶的设计与可控合成	康振辉 王恩波 蒋 敏 廉锁原(264)
模板法制备钛(IV)纳米丝阵列	刘素琴 黄可龙 唐丽娜(268)
自组装模板调控纳米 SiO_2 膜孔径分布的研究	
..... 张金利 王 丽 李韦华 林 晓(272)	
杂多化合物/ TiO_2 催化剂气相光催化氧化性能的研究	
..... 吕晓萌 萧菡曦 邓 谦 蔡铁军(277)	
喷雾热解法制备稀土发光材料	周永慧 王列松 林 君(282)
苯甲酸铈的流变相合成和热分解反应机理研究	
..... 张克立 袁继兵 余幼祖 袁良杰 孙聚堂(287)	
$[\text{Cu}(1,10\text{-phen})_2]_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 配合物的合成及性质	
..... 靳素荣 张联盟 柳士忠(293)	
卤硫铜钼氧簇-ET 荷移盐的制备和表征	
..... 彭 军 马慧媛 韩占刚 王恩波(298)	
陶瓷表层纳米晶 TiO_2 光催化膜的制备及其杀菌抗病毒研究	
..... 咎 菱 彭正合 夏幽兰 黄 玲(302)	

不断吸纳物理科学成果，推动无机化学向前发展^①

(代序)

黎乐民

(北京大学化学与分子工程学院 北京 100871)

1 化学：创造社会财富和保障人类健康的科学

化学是在原子、分子水平上研究物质的组成、结构和性能以及相互转化的学科，这是大家普遍接受的观点。不过，化学的中心目标则是：通过化学反应，提取或合成需要的物质，达到创造社会财富和保障大众健康的效果。化学的原始形式——炼金术和炼丹术，探寻点石成金术和炼制长生不老丹，则是直截了当地指明这一目标的。现代化学研究内容丰富多彩，概括起来说就是：在原子、分子水平上研究物质的组成、结构和性能以及相互转化的规律性，但深层追求的目标仍然是不断寻找和制造有用的新物质，为社会创造财富和保障人类的健康。研究物质的结构与性能的关系并掌握物质变化的规律是为了能更加高效率地达到上述目标。两百年来，化学确实在这两方面给人类社会做出了极其伟大的贡献。举目环顾四周，几乎全是以化学研究成果为基础的化工产品。可以说“没有化学研究就没有现代物质文明”。应当指出，化学在发展的过程中，研究范围不断扩大，特别突出的是近年来对伴随生命现象的化学过程的研究。其目的在于深入理解生命现象的微观本质，主要目标不是发现和制造新物质，本文不讨论这方面的问题。不过，生命过程化学研究与上述目标也还是有联系：对生命现象与化学过程的联系有了深入了解，才能更有效地找到包括合成新药物在内的保障健康的途径。

与化学的上述目标相联系，化学研究更注意矛盾的特殊性，即更重视具体化合物的特殊反应和性质。这点与物理学基础研究明显有所不同。物理学研究的对象是自然界各种物质的运动规律和结构，更注意矛盾的普遍性，最终的成就可总结为几个方程，如经典力学的牛顿方程、电磁学的麦克斯韦方程组、热力学三大定律、量子力学方程和相对论力学方程等。当然，研究规律性是离不开物质的。早期强调在物理变化过程中，研究对象不发生质（组成）的变化。在物理学发展的早期，研究对象主要是人类生活直接接触到的物体和运动，与化学研究的内容和目标几乎完全没有联系，所以物理学和化学有明确的分界线。但物理学的研究范围不断扩大，当其研究深入到原子、电子层次时，虽然在运动过程中原子核和电子没有质的改变，体系整体表现出来的性质却可能发生质的变化，包括发生化学变化，这样物理研究的范围就扩展到化学领域了。另外，化学家为得到有特殊性质的物质，必须掌握和利用物质变化的规律，而这些变化规律的基础乃是物理规律。因此，在电子、原子、分子层次上物理学和化学有不可分割的联系，它们之

① 本课题为国家自然科学基金资助项目（批准文号：29928002）。

间必然有交叉和渗透；随着认识的深入，物理学部分融入化学，乃必然趋势。从化学方面说则是不断地吸纳物理学成果的问题。

2 历史的回顾：每次吸纳物理学重大成果 都使化学进入一个新的发展阶段

在化学发展的前期，化学家主要依据归纳法进行工作，即通过归纳实验结果，总结规律、提出概念、解释现象、概括事实，再据此进行新的实验。因此，化学一向被强调为“实验的科学”。这种强调的更深一层的意思是：化学是经验积累的科学。任何科学都是以实验和观察为基础的，特别强调化学是实验的科学，是要强调化学的发展靠的是实验结果和对实验结果的归纳，以区别于物理学很重视从基本原理（或假设）出发的逻辑推理和公式推导。但从历史上看，化学家是随化学研究的深入而不断吸纳物理学成果来解决化学中的问题的，而且每次吸纳物理学重大成果都使化学进入一个新的发展阶段。在实验和理论两方面都是如此。

在实验方面，可以举出的事实很多。实际上，近代物理成就为化学实验研究提供了新的起点。利用 X 射线衍射分析，化学家对化学物质微观结构的推测才得到了直接的实验证据，并且拥有了确定晶体和分子结构的可靠手段。目前化学中使用的研究物质微观结构的方法几乎全是利用物理学的研究成果。各种谱仪是获取物质的分子、电子结构信息不可缺少的工具。就是在合成技术方面，也吸收了不少物理学的方法或思路。例如：原子蒸气合成，化学气相沉积，晶体生长外延技术，区域熔炼提纯等。这些事实大家很熟识，无需赘述。

在理论方面，吸纳物理学成果对化学发展的推动作用更加突出。理论是实践经验的规律性的概括，反映出一个学科不同发展阶段的特征和水平。在化学发展早期，化学家通过总结实验事实，在理论方面得到很多重要成果，其中原子-分子论、元素周期律、反应速率理论以及分子结构理论是标志性的成果。原子-分子论和相关的结构理论说明不同组成物质有不同性质的微观结构基础，元素周期律高度概括了化学变化的规律性，反应速率理论则说明化学变化过程快慢的规律。这些理论概括和解释许多实验事实，在化学的发展过程中起重要作用。这些理论的建立，基本上是独立于物理学的，当时物理学的发展水平还不能处理化学问题。随着科学的发展，化学逐步吸纳物理学的理论研究成果，推动了化学理论的深入发展。从历史上看，迄今这一过程大体可分为四个阶段。第一阶段在化学发展的初期。物理学家阿伏伽德罗把分子的概念引入化学，将道尔顿的原子论发展为原子-分子理论，把化学家关于物质微观结构的观点引上正确的方向，对化学的发展有重要意义。值得指出的是：阿伏伽德罗的观点是在提出约 50 年后经化学家康尼查罗发表论文“化学哲学教程概要”支持才被化学界普遍接受的。第二阶段是在 19 世纪中叶到 20 世纪初，化学吸纳物理学中热力学和统计力学的成果，建立化学热力学和化学统计力学，使化学理论向前迈进了一大步。化学热力学可以判断化学反应进行的方向，定量讨论化学平衡和相平衡，对化学变化的规律性给予更定量的描述。化学统计力学使化学家对微观粒子运动与物质宏观性质的联系有清楚的认识。第三阶段是 20 世纪初量子力学建立到 20 世纪 80 年代左右。1927 年海特勒·伦敦用量子力学处理氢分

子的成功标志着这一阶段的开始。在量子力学建立以前,为解释原子能结合为分子的现象,化学家假定存在某种化学力,化学力是原子固有的特征,表现为每种原子只能与特征数目的其他原子结合,形成化学键。但化学力的本质是什么并不清楚,化学键的强度没有明确定义,更不能用理论方法计算。海特勒·伦敦的工作阐明了化学键的本质,说明化学变化服从量子力学规律,解释化合现象不需要假定存在含义不清的“化学力”。从此化学理论有了更坚实的物理学基础,化学学科的发展进入一个新的阶段。像物理学一样,化学变化原则上也是可以精确地预测的。1929年量子力学奠基人之一狄拉克指出:“大部分物理学和全部化学的基本规律已经完全知道了,困难只是在于运用这些规律得到的数学方程太复杂,无法求解。”不过,由于计算能力的限制,通过求解薛定谔方程定量研究化学问题在当时是难于想像的,对于绝大多数化学家来说狄拉克的话并无实际意义,化学还是纯粹实验的科学。即使如此,20世纪30年代到80年代,用量子力学定性处理化学问题还是取得了辉煌的成果。用鲍林提出的杂化轨道价键理论和慕利肯提出的分子轨道理论以及贝特和范弗雷克提出的晶体场理论(配位场理论),加上福井谦一提出的前线轨道理论和霍夫曼提出的轨道对称性守恒原理,几乎可以定性和半定量地解释所有化学现象和规律,从元素周期律到有机合成中立体异构产物的择优生成。许多从传统化学观点看来很特殊的分子(例如: π 配位化合物、惰性气体化合物、惰性元素分子离子等)能稳定存在都得到了圆满的解释。第四阶段可以认为从20世纪80年代开始至今。一方面依靠提出新的理论和计算方法,更重要的是依靠计算机的进步和计算能力的极大提高,化学家开始有能力根据量子力学原理定量处理相当复杂的化学问题了。1998年诺贝尔化学奖被授予柯恩和波普尔两位量子化学家,在颁奖公报中指出:“20世纪90年代快结束的时候,我们看到,化学理论和计算的研究有了很大的进展,其结果使整个化学正在经历着一场革命性变化”;“量子化学已经发展成为广大化学家使用的工具,将化学带入一个新时代,在这个新时代里,实验和理论可以共同配合探讨分子体系的性质,化学不再是纯实验科学了”。还指出“今天,量子化学实际上已经应用到化学的所有分支,得以增加我们对物质内部结构的认识”。化学被认为是一门实验与理论并重的科学,基于物理理论的计算已经成为化学不可缺少的组成部分,标志着化学的发展进入新的阶段^[1]。化学已经发展到像物理学一样依靠“实验、理论和计算”三根支柱推动,不是仅仅依靠实验一根支柱了。理论化学计算的对象越来越逼近复杂的真实化学体系和在其中发生的过程,与实验配合研究实际化学问题。计算模拟在实际化学问题研究中占据越来越重要的地位,正在发展成为一种其他方法不能代替的强有力的研究工具。随着理论计算能力的提高,微观反应动态学的理论研究正在迅速发展。通过理论计算不但可以得到化学体系静态微观结构信息,而且能得到化学体系中发生的过程的动态信息。

3 他山之石,可以攻玉:走向分子工程学 的新阶段^[2~4]

化学追求的目标是探寻新的有用物质,从天然产物中发现(分离、提纯)和合成是基本的手段。在炼金术、炼丹术时代,探寻是盲目的。当化学发展为严格的科学以后,

通过不断总结规律，合成逐步从自发走向自觉，化学家越来越能有把握地合成所需物质了。人们力图根据掌握的结构与性能的关系，估计所需物质的组成和结构，然后设法制备出来。所谓分子工程学，就是指根据对物质的性质或功能的要求在分子层次上设计分子（或其聚集体）的组成和结构，然后按预定的途径合成，或者再进一步组装为产品或器件。如果能够从反应物出发得到惟一的所需产品，“绿色化学”的理想就彻底实现了。分子工程学的设想，其实早就是化学家想实现的目标，并且一直在不同程度上实施。早期主要是比较粗略的设计，合成也没有把握；随着对化学变化规律认识的深入，设计水平逐步提高，实现预定的合成也比较有把握了。通过理论计算，定量预言新物质的优异性质并把它制备出来，已有成功的例子，如硬度可与金刚石媲美的 $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ 晶体的合成、负泊松比材料的设计和实现等。几年前，美国国家科学理事会曾提出未来 30 年中十个主要研究方向，其中的三个是：计算机模拟和想像（化学过程）；设计好的化学合成；利用计算物理和化学进行材料设计。从这些内容可以看出实现分子工程学的意向。但目前情况与分子工程学的理想差距还很大。想要达到像宏观工程学那样的水平，显然需要有以下几方面定量的化学知识和在原子分子水平上操纵微观对象的能力。

(1) 掌握物质的性能与其分子组成和结构的关系

这是实现根据要求设计所需物质的基础。预测有特殊性能的化合物，也为实验探索研究提示新方向。人们已经掌握许多这方面定性和半定量的规律。要得到精确定量的分子性能与其组成和结构的关系，最终还是要求解量子力学方程。对简单的气态分子体系，目前已经可以得到相当满意的结果了，随着计算机能力的迅速发展，必将能精确计算更复杂的实际化学体系。与其他计算任务比较，量子化学定量计算的特殊难点在于计算精度要求非常高，因为化学研究的着眼点在矛盾的特殊性上，相似的物质或者同一体系不同状态之间的差异经常很小，而表现出来的化学性能差异却可能很大。用现有理论方法处理问题计算量太大，开展有关理论和计算方法的研究，进一步提高计算精度和计算效率是非常必要的。按目前情况，可以预期在 30~50 年之内能够实现对化学中经常遇到的实际体系进行精度满足一般要求的理论计算。

(2) 掌握化学反应进行的规律

要得到所需分子必须通过一定的化学反应，即找到一种或连续一系列的化学反应，能高速稳定进行并获得高产率的产品。掌握化学反应进行的定量规律是达到上述目标的基础。宏观化学反应动力学的成就为现代化工生产提供了理论基础。要在微观水平上控制化学反应，必须开展微观过程的动态学研究。比起掌握静态物质的结构与其性能的关系来，这是更困难的工作，因为体系随时间在变化，精确计算要求的计算量更大。还可能涉及非线性动力学行为或混沌状态等问题，因此除要精确求解含时量子力学方程以外，还要研究非线性过程、非平衡态有关的动力学问题。由于问题的复杂性，理论研究还很不成熟，相关的实验研究是不可缺少的。有关的理论和实验研究是近年来化学的重要前沿课题，已经取得不少成果，但比起上述第一项研究来，成熟度还比较低，要达到理想的境界还需要付出更多的劳动和更长的时间。

(3) 在合成和组装中拥有在原子分子水平上操纵微观对象的能力

实在的物质终归要通过实验或生产来实现。在设计出所需物质的组成与结构和拟定化学反应途径以后,关键就是设法使反应按预定的途径进行,本质上是如何在原子分子水平上操纵微观对象的问题。理想情况是实现分子体系的自组装。当然在所有通常的化学合成中分子都是自组装产生的。不过,这里要实现的自组装是指在反应中自组装出惟一的指定分子或其聚集体。近年来合成和组装方法有不少进步和创新,但总的说来还是没有普遍的方法可以按人们的意愿制备想要的物质。能否合成出感兴趣的化合物,既靠经验和技巧,也得靠运气。如果这种情况不改变,即使有能力设计出符合要求的分子或晶体,分子工程学的设想还是不能实现。当前,拥有按设计合成和组装的能力比设计出有特殊性能化合物是更卡脖子的问题。现在公认 C_{60} 是 1985 年才由 Smalley 和 Kroto 发现的,并且动了很多脑筋才想出它具有类似足球的构型;实际上早在 20 世纪 60 年代就有人理论上证明 C_{60} 是稳定分子并预言它的结构和一些性质了。但在没有拿到实际物质以前,化学界根本不看重这一预测。目前,可靠地预言某些分子稳定存在已经不是困难的事了,问题在于制备不出来。例如:20 世纪 80 年代就有人通过理论计算肯定 $C_{60}Si_{60}$ 是稳定分子,但至今制备不出来。又如:理论计算表明,正十二面体构型的 N_{20} 是动力学稳定的分子,分解为 10 个 N_2 将放出 3765 kJ/mol 的能量,而且没有环境污染问题,是理想的高能燃料或炸药。但如何合成是个大难题,更不用说大规模生产了。应该指出,要在这一问题上取得突破,不但在实验设备、实验技术和实验思路要有创新,在理论上对化学微观过程的深入认识也是重要条件。

为了实现分子工程学的设想,化学除了发挥自己现有的优势以外,还需要吸纳物理学的成果。物理学向化学渗透,在无机化学中比在有机化学方面更突出,而物理无机化学更应该是吸纳物理学新成果的前锋。当前特别要注意利用近年在物理学成就的基础上发展起来的计算技术和激光技术。计算机可以看成是人脑的延伸,激光技术则是人的眼和手的延伸。上述三个问题的研究,理论方面都需要吸纳物理学的理论和计算研究成果,不但有量子力学的,还有非线性科学、非平衡态统计力学等方面的成果。在化学动态过程的实验研究中,应该充分利用激光技术。在合成和组装实验方面,物理学家的思路也值得借鉴。例如:蒸气沉积、粒子喷溅、离子注入、分子剪裁、特定光辐射下或外场存在下的合成等。主动吸纳其他学科最新理论和技术成果,是促进本学科发展的成功经验。

4 结束语:海纳百川,有容乃大

18 世纪以前,在自然科学发展的开始阶段,化学与物理是完全独立地发展起来的。侯后化学吸纳物理学的重大成就,不论是在实验技术还是理论概念和方法方面,每次都有力地推动了学科的发展。现在,化学更应该自觉地不断吸纳物理学的新成就,取他人之长补自己之短,发展自己的学科领域,不要担心化学因增添新的内涵就丧失或者改变了自己的传统。化学家应该突破“经验”的框架,不能满足于当“艺术家”。骄傲常孕育着落后,化学学科应该走开放的道路。

或许有人忧虑：这样一来化学是否要融入物理学而等于被兼并了？不会，至少在相当长的时间内不会！物理学科与化学学科的目标、特点是不同的。这点不会因化学吸纳物理学的成就而改变，而化学将因此而推向更高的发展阶段。“海纳百川，有容乃大”，化学学科将通过开放而发展得更快更好。

参 考 文 献

- [1] 陈敏伯. 化学不再是纯实验科学. 科学, 51 (1): 58~61 (1999)
- [2] 熊家炯主编. 材料设计. 天津: 天津大学出版社, 2000, 12
- [3] National Academy of Sciences (USA). Computational and theoretical techniques for materials science. 1995
- [4] Cohen M L. Predicting useful materials. Science, 1993, 261: 307~308

配合物的物理化学研究^①

游效曾

(南京大学国家配位化学重点实验室 配位化学研究所 南京 210093)

物理化学是应用物理学的概念、方法和理论来研究化合物的结构、成键、反应机理以及结构和性能间关系的学科。它是研究无机化学的理论基础。从它的发展历史来说,也许可以追溯到诺贝尔奖金获得者 J. H. Van't Hoff, S. Arrhenius (1903), F. W. Ostwald (1900) 和配位化学创始者 Wernz (1901) 等的早期工作。20 世纪 30 年代前后,随着基础化学实践深入到原子、分子层次,在量子力学基础上分别建立了酸碱理论、价键理论、分子轨道理论、配位场理论。在近代物理技术的促进下,各种光谱、波谱、能谱和质谱等分析方法对于无机化学的发展起了巨大的促进作用。物理化学的早期发展多以无机化合物为研究对象。无机化学早期也常被喻为狭义的物理化学。1963 年出版的《物理无机化学》也许是这方面代表性的早期教学参考书^[1]。

我国在物理无机化学研究方面尽管从总体上看和国际水平有一定的差距^[2],但在某些领域也取得了相当的成果。本文将简要介绍我们在物理无机化学方面的一些主要进展。

1 热力学和动力学物理参数研究

随着电子学、计算机和激光等技术的发展,新的谱学等物理技术在化学实验中得到充分的应用。比起传统的物理方法,它无论在准确度、精确度和时间分辨率方面都大为提高,而且使研究对象扩大到一些过去不能研究的激发态、动态和瞬态。我们将谱学方法应用于一些无机特别是配合物体系的热力学和动力学参数研究,进而探讨其规律性。

(1) Lewis 酸和碱加合常数的色谱法研究

配位不饱和的过渡金属配合物作为一种 Lewis 酸(受体 A)可以进一步和 Lewis 碱(给体 D)作用形成加合物 DA,很多生化过程、超分子化合物的形成和催化作用都与此相关。气液色谱法是研究酸碱相互作用较弱体系热力学性质的有效方法。用含不同 Lewis 碱浓度的溶液及角鲨烷制备负载量不同的测量柱。在一定的温度、压力和流量下注入一定量的 Lewis 碱,根据实验的保留时间 t_R 和保留体积 V_N 这种方法我们研究了过渡金属配合物 $Ni\{[CH_3(Co \cdot CHC(CH_3)=NCH_2)_2] \cdot H_2O\}^{[3]}$ 、 $Ni[(C_8H_{17}O)_2PS_2]_2$ 等二硫膦酸酯配合物 $M[(CRO)_2PS_2]_2$ 和一些有机醇和胺作为碱的加合常数 K 、 ΔH 和 ΔS ,并讨论了其与碱原子数之间的线性规律。

① 本项目为国家自然科学基金(No. 90101028)和国家科技委员会(2000077500)基金资助项目。对于多年来合作的同事、研究生和协助本文成稿的刘玮和陶蓉蓉同学表示感谢。

(2) 溶液中电子受体 A 的碘和作为给体 D 的吡啶衍生物相互作用

生成加合物 $D \cdot I_2$, 研究了该体系在不同浓度和温度的可见光谱, 测得其平衡常数 K , 进而通过下式求得反应的热焓 ΔH 和熵变 ΔS , 结果表明, 熟知的 Hammett 方程^[4]

$$\lg(K/K_0) = \sigma\rho \quad (1)$$

也适用于这一类加合物。对于特定的反应, ρ 是一个常数, σ 是与取代基相关的常数。

(3) 核磁共振法研究配合物的稳定常数

溶液中不同组分中磁性核之间发生快速反应时, 核磁共振是一个按各组分物质的量平均的交换峰, 谱峰化学位移 δ 和各组分浓度 x_i 间关系为

$$\delta = \delta_0 + \left(\sum_{i=1}^N \alpha_i x_i D_i \right) / L_0 \quad (2)$$

式中: δ_0 , D_i ——纯配体和纯的第 i 个组分对纯配体的化学位移;

α_i ——第 i 个组分中配体的个数;

L_0 ——配体的总浓度;

N ——组分数(不包括纯配体), 即平衡常数个数。

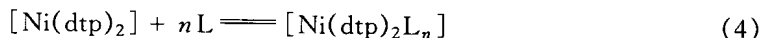
多个组分的浓度又必须同时满足 N 个平衡常数关系式

$$f_i(x_1, x_i, \dots, x_N; k_i) = 0, \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (3)$$

由这些方程式及 NMR 化学位移数据的分析, 我们得到了在丙酮溶液中 18-冠-6 和 CoCl_2 配合物主要存在 $\text{Co}(18\text{-冠-6})$ 和 $\text{Co}_2(18\text{-冠-6})$ 两种平衡^[5]。通过化学位移的大小和方向分析, 进而确定了其位移机理是电子磁矩和共振核的核磁矩通过空间直接偶极-偶极相互作用。利用 ^{119}Sn NMR 谱也确定了 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 在 $\text{H}_2\text{O}/\text{HCl}$ 溶液中的物种分别为 $\text{SnCl}(\text{H}_2\text{O})_5^{3+}$, $\text{SnCl}_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$, $\text{SnCl}_3(\text{H}_2\text{O})_3^+$, $\text{SnCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2$, $\text{SnCl}_5(\text{H}_2\text{O})^-$ 和 SnCl_6^{2-} ^[6]。

(4) 量热和吸收光谱联合法研究配合物生成热力学

对于 $[\text{Ni}(\text{dtp})_2][\text{dtp} = (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{PS}_2]$ 和一系列含 N 给体 L 在苯溶液中所生成配合物 $[\text{Ni}(\text{dtp})_2L]$ 和 $[\text{Ni}(\text{dtp})_2L_2]$ 的总生成反应^[7]



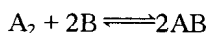
$$\beta_n = [\text{Ni}(\text{dtp})_2L_n] / [\text{Ni}(\text{dtp})_2][L]^n \quad (5)$$

采用上述两种实验方法得到溶液 i 在波长 λ_j 下的吸光度 A_{ij} 及热量 q_i , 应用计算机分峰和计算程序, 分别得到了其热力学参数生成常数 K_n , 生成焓 $\Delta H_n^\ominus$ 及熵 $\Delta S_n^\ominus$ 。大多数含 N 大环配体及含 S 螯合物等给体常和受体 $\text{Ni}(\text{II})$ 生成反磁性的四方型配合物。进而阐明了所有的 $[\text{Ni}(\text{dtp})_2L]$ 呈现同样的电子光谱, 并呈现五配位的 NiNS_4 发色团, 而 $[\text{Ni}(\text{dtp})_2L_2]$ 为三重态八面体 $\text{Ni}(\text{II})$ 发色团(除 $L = \text{PiP}$ 例外, 它具有五配位的 NiN_2S_3 发色团)。

(5) 簇合物的裂解反应及其产物氢化反应的谱学研究

自 Wikinson 等将 $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ 用作均相溶液中的烯 $\rightarrow$ 烃氢化反应的催化剂后,

Rh(I)的配位化学研究备受重视。我们研究了 $(\text{RhL}_2\text{Cl})_2$ 的裂解反应及其产物 RhL_2ClB 的吸氢反应^[8],由于量热法不适于平衡常数较大的体系,我们用光谱法按



得到裂解反应的平衡常数 $K_c = 180\text{M}^{-1}$, 氢化反应的 $K_H = 347\text{M}^{-2}$ 。通过其³¹P及¹H NMR谱证实了 Rh(I)和 Rh(III)配合物分别具有四方平面和八面体结构。

(6) 二维 NMR 交换谱研究 SnCl_6^{2-} 的水解动力学

对于慢速交换的动力学过程, 二维核磁共振交换光谱(2D EXSY)是一种有效的方法。我们仍以前述的 SnCl_6^{2-} 水解过程为例^[9], 在稀溶液、不包含三分子反应及单向磁化强度传递近似下, 将复杂的微分方程简化为代数方程。根据所示实验的 EXSY 谱可以得到水解速率常数 k_i , 交换速率常数 k_{ij} 和相应的水解平衡常数 K 。

(7) 光化学方法

我们合成了一系列二茂铁的衍生物及其碘化物, 并研究了它们的联吡啶发光的猝灭作用^[10]。结果表明, 当过程的自由能 $-\Delta G$ 很小时, 其分子间电子转移速率常数的对数与二茂铁衍生物的氧化还原电位具有近似的线性关系, 当 $-\Delta G$ 很大时, k_Q 趋近于定值而接近于溶液的扩散控制的速率常数。实验 k_Q 值和 Marcus 理论的计算值较为一致。

将发光剂 A 和光致剂 Q 通过桥联配体而组成一个“超分子”的配合物则可以研究分子内的猝灭。它不仅可以避免扩散效应, 而且可能引起新的猝灭机制。我们合成了双核光敏配合物, 对一系列 $\text{Ru(II)}-\text{Fe(II)}$ 的分子内能量传递过程进行了分析。发现其自由配体对联吡啶钉的猝灭为电子转移过程, 但在双核配合物中的分子内猝灭为能量传递过程, 此后对一系列希夫碱桥联吡啶钉-Q 配合物进行了猝灭研究。其中 Q 为含 OCH_3 、 $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 、 OH 和 NO_2 基团。发现后三者官能团对猝灭有影响, 而含 OCH_3 的则影响很小^[11,12]。

2 结构和性质的谱学研究

结构和性质的关联是物理无机化学研究的一个主要内容^[13]。

(1) 配合物的电化学性质

使用循环伏安法研究了一系列双取代基二茂铁衍生物 ($\text{C}_4\text{H}_4\text{X}-\text{Fe}-\text{C}_4\text{H}_4\text{X}$) ($\text{X} = -\text{CH}_2\text{OH}$, $-\text{COCH}_3$, $-\text{COOCH}_3$, $-\text{CHO}$, $-\text{COOH}$) 在不同亲核性溶剂中的氧化还原电位 E_f ^[14]。它们有很好的单电子反应可逆性。将 Hammett 方程式(1)应用于该指定的反应时, ρ 为常数。将这些吸电子取代基的 σ_m (正值) 对实验的 E_f (相对 SCE) 作图具有很好的线性关系

$$E_f = 1.43\sigma_m + 0.413 \quad (6)$$

说明环茂二烯基环上取代基极性效应主要是诱导作用, 共轭效应为常数。由于二茂铁分子满足 18 电子规则, 所以溶剂极性对 E_f 影响不大。应用量子化学前线轨道分析可以说

明 E_f 值随 σ_m 值增大的规律。

我们应用量子化学 CNDO/2 方法探讨了冠醚 12-C-4 碱金属离子 Li^+ , Na^+ 和 H^+ 配合物的电子结构^[15]。阐明了其作为硬碱易于和碱金属之类的硬酸相结合。在离子作用较弱的有机溶剂中,以自由离子状态进行配位时 H^+ 将具有比碱金属离子较高的稳定性,但在纯水相中,考虑到水化后则碱金属离子具有比 H^+ 较高的选择性,特别在实际上由于配位金属离子侧面的部分溶剂化时 Li^+ 的配位具有特殊的稳定性。这和 Li^+ 离子选择电极的实验结果是一致的。

(2) 冠醚配合物在溶液中的 ESR 研究

为了直接和 ESR 实验数据进行比较,通常采用自旋哈密顿 $\hat{H}_s$ 来表示含自旋 s 体系中的相互作用

$$\hat{H}_s = \beta \cdot \mathbf{H} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{s} + s \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{s} + s \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{I} \quad (7)$$

我们应用 ESR 方法对丙酮溶液中 $\text{Cu}(\text{II})$ -苯并-16-冠-5 配合物的结构进行了研究^[16]证实 $\{\text{Cu}(\text{II})(\text{C}_{14}\text{O}_5\text{H}_{20})(\text{H}_2\text{O})_2\}(\text{ClO}_4)^2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 在丙酮溶液中解离为 $[\text{Cu}(\text{II})(\text{C}_{14}\text{O}_5\text{H}_{20})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ 和 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 两种配位离子。基于 ESR 谱中 $g_{11} < g_{\perp}$ 的事实和分子轨道及配体场理论的计算,证实在 $[\text{Cu}(\text{II})(\text{C}_{14}\text{O}_5\text{H}_{20})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ 离子中未成对电子自旋密度(≈ 0.95)主要集中在 d_{z^2} 轨道上,并对该配合物的成键特性及配合物的 NMR 谱化学位移方向从电荷密度大小方向进行了阐明。

(3) 单晶顺磁共振参数的测定

我们曾经对所合成的 $(\text{NH}_3\text{Pr}^i)_6[(\text{CHO})_2\text{Mo}_8\text{O}_{28}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 单晶进行光照。 $\text{Mo}(\text{VI})$ 还原为 $\text{Mo}(\text{V}, d^1)$, 质子来源于 $[\text{NH}_3\text{Pr}^i]^+$, 从而得到了它的 ESR 谱可以分解为一组谱线具有一条强双重线及六条弱双重线的结构^[17]。通过实验和理论的计算机模拟,我们分别求出了参数 g_{Mo} , A_{Mo} 和 A_{H} 各张量的分量,从 McConnell 公式求出了其总自旋密度分布为 $0.01(\text{H}1s) + 0.07(\text{Mo}5s) + 0.97(\text{Mo}4d)$, 证实了半充满分子轨道成分为 Mo 的 d 轨道。

用类似的实验及处理还研究过单晶 $\text{Cu}[(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O})_2\text{PS}_2]_2$, $\text{Ni}(\text{dtp})_2$, 在光照下的杂多盐 $(\text{NH}_4)_6[(\text{CHO})_2\text{Mo}_8\text{O}_{28}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 单晶、磁性稀释 $\text{Na}_3(\text{AlMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6) \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, 并对它们的成键性质进行了讨论^[18]。

(4) 诱导 NMR 位移研究配合物溶液结构

当顺磁性配合物中的电子自旋弛豫时间 T_{1Q} 很小时有可能在溶液中记录到其窄的 NMR 谱。在实验中常应用偶极子贡献比较大的顺磁性稀土离子和配体形成顺磁性配合物时^[19], 主要关心偶极子贡献, 它与分子结构有关的几何因子

$$G_m = (3\cos^2\theta_m - 1)/r_m^3, \quad G_m' = (\sin^2\theta_m \times \cos^2\phi_m)/r_m^3 \quad (8)$$

式中: r_m ——从稀土离子 n 到配体核 m 的距离,

θ_m —— r_m 和分子主对称轴的夹角,

ϕ_m —— r_m 在 XY 平面上的投影和 X 轴的夹角。

我们设计了一套计算方法,从配体场理论上已有的 In^{3+} 离子 $\langle S_z \rangle$ 和有关参数,则从 NMR 实验结果可以在预先不知道对称性和磁化率能量主轴体系取向的情况下,通过计算机模拟分离出偶合常数 A_m 和几何因子 G_m 和 G_m' 。由此我们得到了 In^{3+} 离子和底物 L-aspartic 酸在溶液中形成双卤 1:2 加合物的几何构型。

(5) 不同卟啉取代衍生物的光物理研究

对于二氯甲烷溶液中一系列十二苯基卟啉取代衍生物的吸收及荧光的光物理参数 Φ_F 和 τ 等进行了研究。用分子动力学计算的结构表明这些分子具有类似的分子构象而与其中心苯环上取代基无关。外围取代基的电子效应对该系列分子的光谱红移和寿命的缩短有影响。其寿命次序为^[20]

$$\tau_{\text{OME}} > \tau_{\text{ME}} > \tau_{\text{CF}_3} > \tau_{\text{CN}} > \tau_{\text{NO}_2}$$

(6) 激发态分子内质子转移 (ESIPT) 三重态研究

在有些分子发生反应过程中会产生寿命很短的三重激发态。可以采用时间分辨 ESR 谱学方法研究这种状态的结构和性质。例如有的芳香希夫碱衍生物在激光照射下,在 PS 时间标内,烯-醇型单线激发态发生光诱导分子内质子转移而异构化为反式酮型互变异构体。在弛豫过程中会产生酮型三重态^[21],由此求出了其三重态的零场分裂参数 $|D|$ 和 $|E|$ 值以及其在三个零场子能级的相对集居度分布 P_x , P_y 和 P_z 。实验表明吸电子的 $-\text{NO}_2$ 基影响系间交叉的选择性,但对零场参数影响不大。

我们曾经用具有能量梯度技术的半经验 SCF MO 方法研究了 Schiff 碱 SA(1) 等的质子转移反应^[22],得到的势垒表明在室温下应容易进行热致变色反应。

3 结构和性质的半经验规则

在化学的微观结构和宏观性质的研究中,纯粹用第一原理的量子化学计算的演绎方法取得了很大的进步^[23]。采用化学的直观及借助理论概念的指引而采用将实验数据归纳的方法也是解决实际问题的一种良好途径。

(1) 混合电解质活度系数的经验规则

活度系数对于溶液中离子吸引理论及平衡的计算具有重要意义。我们基于 Guggenheim 方程和统计力学,对于实用活度系数 γ ,推导出了电解质 x_1y_1 在有共存盐 $x_2y_2, \dots, x_iy_i, \dots, x_ny_n$ 的混合电解质中活度系数的对数为^[24]

$$\begin{aligned} \log \gamma_{x_1y_1}^{x_2y_2, \dots, x_iy_i, \dots, x_ny_n} = & \log \gamma_{x_1y_1} - \frac{1}{4\mu} \sum_i [x_i] \left\{ K_1 x_i \log \gamma_{x_1y_1} - K_2 x_i \log \gamma_{x_iy_i} - \frac{K_3 x_i A}{1 + \mu^{-\frac{1}{2}}} \right\} \\ & - \frac{1}{4\mu} \sum_i [y_i] \left\{ K_1 y_i \log \gamma_{x_1y_1} - K_2 y_i \log \gamma_{x_iy_i} - \frac{K_3 y_i A}{1 + \mu^{-\frac{1}{2}}} \right\} \quad (9) \end{aligned}$$

式中: x, y 和 $[x], [y]$ ——正、负离子的电价和重量摩尔浓度;

A ——常数;