



2010-2011

*Report on Advances in
Chemistry*

中国科学技术协会 主编
中国化学会 编著

化学
学科发展报告



NLIC 2970700913

中国科学技术出版社





2010-2011

化 学

学科发展报告

REPORT ON ADVANCES IN CHEMISTRY

中国科学技术协会 主编

中国化学会 编著



NLIC 2970700913

中国科学技术出版社

· 北 京 ·

图书在版编目(CIP)数据

2010—2011 化学学科发展报告/中国科学技术协会主编;
中国化学会编著. —北京:中国科学技术出版社,2011.4
(中国科协学科发展研究系列报告)
ISBN 978-7-5046-5818-0

I. ①2… II. ①中… ②中… III. ①化学—科学进展—
研究报告—中国—2010—2011 IV. ①O6—12

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2011)第 036288 号

本社图书贴有防伪标志,未贴为盗版

中国科学技术出版社出版

北京市海淀区中关村南大街 16 号 邮政编码:100081

电话:010-62173865 传真:010-62179148

<http://www.kjpbooks.com.cn>

科学普及出版社发行部发行

北京凯鑫彩色印刷有限公司印刷

*

开本:787 毫米×1092 毫米 1/16 印张:17.5 字数:420 千字

2011 年 4 月第 1 版 2011 年 4 月第 1 次印刷

印数:1—2000 册 定价:53.00 元

ISBN 978-7-5046-5818-0/O · 153

(凡购买本社的图书,如有缺页、倒页、
脱页者,本社发行部负责调换)

2010—2011
化学学科发展报告
REPORT ON ADVANCE IN CHEMISTRY

首席科学家 习 复 刘忠范
专家组成员 (按姓氏拼音为序)

卜显和	陈杭亭	陈 晓	陈小明	陈 义
陈拥军	程 京	崔 勇	董建华	方 群
方 智	高飞雪	郭国聪	韩布兴	黄建滨
黄培强	黄岩谊	蒋兴宇	李 丹	李浩然
李永舫	梁文平	林炳承	刘笔锋	刘 冲
刘维屏	鲁统部	马 云	孟庆金	庞代文
沈 珍	宋金良	孙为银	唐功利	陶 军
田伟生	王亚伟	王哲明	武素香	夏兴华
熊仁根	许 林	杨芑原	杨秀荣	姚祝军
叶 成	尉志武	袁倬斌	岳建民	张建玲
张献民	张兆富	赵 刚	赵建龙	郑明辉
朱广山				

学术秘书 刘 钧

序

当前,诸多学科发展迅速,学科分化、交叉和融合愈加明显,新的学科不断涌现。开展学科发展研究,探索和总结学科发展规律,明确学科发展方向,有利于促进学科内部、学科之间的交叉和融合,汇聚优势学术资源,推动学科交叉创新平台的建立。

开拓和持续推进学科发展研究,促进学术发展,是中国科协作为科学共同体的优势所在。中国科协自2006年开始启动学科发展研究及发布活动,至今已经编辑出版“学科发展研究系列报告”108卷,并且每年定期发布。从初创到形成规模和特色,“学科发展研究系列报告”逐渐显现出重要的社会影响力,越来越受到科技界、学术团体和政府部门的重视以及国外主要学术机构和团体的关注。

2010年,中国科协继续组织了中国化学会等22个全国学会分别对化学、心理学、机械工程、农业工程、制冷及低温工程、控制科学与工程、航空科学技术、兵器科学技术、纺织科学与技术、制浆造纸科学技术、食品科学技术、粮油科学与技术、照明科学与技术、动力机械工程、农业科学、土壤学、植物保护、药学、生理学、药理学、麻风病学、毒理学22个学科进行学科发展研究,完成了近800万字、22卷学科发展研究系列报告以及《2010—2011学科发展报告综合卷》。

本次出版的学科发展研究系列报告,汇集了有关学科最新的重要研究成果、发展动态,包括基础理论方面的新观点、新学说,应用技术方面的新创造、新突破,科技成果产业化转移的新实践、新推进等。一些学科发展报告还提出了学科建设的对策和建议。从这些学科发展报告中可以看出,近年来,学科研究课题更加重视服务国家战略,更加重视与民生关系密切的社会需求,更加重视成果的产业化转移;学科间的交叉融合更加明显,理论创新与技术突破的联系结合更加紧密。

参与本次学科发展研究和报告编写的专家学者有 1000 余人。他们认真探索,深入研究,披沙拣金,凝练文字,在较短的时间里完成了研究课题。这些工作亦是对学科建设不可忽略的贡献。

在本次“学科发展研究系列报告”付梓之际,我由衷地希望中国科协及其所属全国学会不断创新思路,坚持不懈地推进学科建设和学术交流,以学科发展研究以及相应的发布活动带动各个学科整体水平的提升,在增强国家自主创新能力中发挥强有力的作用,以推进我国经济持续增长和加快转变经济发展方式。

A stylized handwritten signature in black ink, likely belonging to Han Xing, positioned above the date.

2011 年 3 月

前 言

在中国科协指导下,继 2007 年和 2009 年先后两次发布、出版《化学学科发展研究报告》之后,中国化学会再次组织所属各学科委员会和专业委员会对化学学科近两年来取得的进展进行调研,撰写完成了《化学学科发展研究报告(2010—2011)》(以下简称本报告)。

本报告的编写得到化学界的许多院士、专家的大力支持和积极响应,他们亲自参与调研、编写和审稿,对他们付出的辛勤劳动表示衷心感谢。

本报告由“综合报告”、“专题报告”和“附件”三部分组成。在综合报告中,为使读者更好地了解化学学科的新发展,继《化学学科发展研究报告(2008—2009)》之后,再次编写“近年国际化学领域的部分重大进展”一节,希望它能对读者有所裨益。综合报告中“近两年我国化学学科取得的进展”一节是执笔人根据各学科和专业委员会、国家自然科学基金委有关学科以及编写组人员提供的资料和从相关网站收集到的部分资料编写而成,文中共涉及国内科学家近年发表的论文 765 篇。需要强调说明的是,化学涉及的分支学科很多,我国的化学科研规模宏大,受篇幅之限,本报告只涉及部分学科分支,选择的内容也只是中国化学家们每年发表的数以万计的论文内容中的主要部分。鉴于化学各学科特别是新兴学科的综合交叉十分普遍,因此,本报告必然会存在材料取舍和编排不当、疏漏等不足。在此,笔者对于未被选入或安排不当的课题及有关化学家和单位表示诚挚的歉意。

专题报告部分的编写组根据专家座谈会的意见选择了近年在基础研究领域进行较系统和深入研究并取得明显进展的 9 个题目,以此组成本报告的专题报告部分,以便于感兴趣的读者对这些方面的工作有更为具体的了解。

2011 年是联合国确定的“国际化学年”,一系列的“国际化学年在中国”活动在中国大地上展开。编写组希望借本报告的发布为活动添砖加瓦,更祝愿在此项国际性活动的推动下,我国的化学科学取得更为辉煌的成就。

中国化学会

2011 年 1 月

目 录

序	韩启德
前言	中国化学会

综合报告

化学发展研究	(3)
一、引言	(3)
二、近年来国际化学界取得的部分重大进展	(3)
三、近年来我国化学学科取得的进展	(14)
四、展望	(99)

专题报告

配位聚合物研究进展	(107)
有机化学学科发展研究	(116)
基于小分子的信号转导研究进展	(141)
绿色原料利用研究进展	(153)
化学热力学与热分析学科发展研究	(161)
胶体与界面化学学科发展研究(2006—2010)	(170)
微纳流控分析系统研究进展	(184)
有机/聚合物太阳能电池光伏材料研究进展	(197)
持久性有机污染物研究进展	(208)

附 录

用阳光驱动世界	(223)
---------------	-------

ABSTRACTS IN ENGLISH

Comprehensive Report

Progress of Chemistry Development	(249)
---	-------

Reports on Special Topics

Advances in Coordination Polymers	(260)
Report on Advances in Organic Chemistry	(260)
Advances in Small Molecule Probe-based Signal Transduction Research	(261)
Progress in Utilization of Green Materials	(261)

Research Report on the Progress of Chemical Thermodynamics and Thermal Analysis	(262)
Advance in Colloids and Interface Chemistry	(262)
Report on Advances in Micro- and Nano-fluidics Analytical System	(263)
Research Progress on the Photovoltaic Materials for Organic/Polymer Solar Cells	(264)
Progress in Chiral Persistent Organic Pollutants and Short Chain Chlorinated Paraffins Researches	(265)

Appendix

Powering the World with Sunlight	(267)
--	-------

综合报告

化学发展研究

一、引言

2008年12月30日,联合国第63届大会通过议案,将2011年作为联合国“国际化学年”,以纪念化学学科所取得的巨大成就和对人类文明作出的重要贡献。化学年的主题是“我们的生活,我们的未来”。联合国教科文组织指出,化学对于人类认识世界和宇宙必不可少。2011年“国际化学年”纪念活动将彰显化学对于知识进步、环境保护和经济发展的贡献。国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)表示,“国际化学年”将在全球范围内对化学科学的发展起到促进作用。通过“国际化学年”的一系列活动,增进公众对化学的认知和了解,提高年轻人对化学科学的兴趣,培养对化学未来发展的热情。

所有已知物质,无论是气体、液体还是固体,都是由化学元素或者是这些元素构成的化合物组成的。分子的转变(化学变化)是食物、药物、燃料、金属等所有产品生产的核心。事实上,所有的生命过程也都是由化学反应所控制的。因此,人类对于物质世界的了解是建立在化学知识基础之上的。化学作为一门基础科学,其根本任务和内涵就是:在分子和原子水平上,研究物质的性质、组成、结构、变化、制备及其应用以及物质间相互作用关系。化学科学与人类社会的发展同行。化学涉及人类的衣、食、住、行以及能源、信息、材料、国防、交通、环境保护、医药卫生、资源利用等方方面面。对于科学与社会的不断进步和人类物质生活质量的不断改善与提高,化学科学都发挥了无可替代的作用。在特别强调坚持科学发展、可持续发展的今天,对于实现低能耗、低排放直至零排放、资源的可再生和循环与综合利用、开发新型能源和绿色制品等一系列目标来说,化学科学作为一门“中心科学”,它的贡献应该而且必将会得到更加极致的体现。

改革开放30年来,与国内各行各业一样,我国的化学科学步入高速发展时期。在过去的两年中,我国广大化学工作者无论在基础研究还是实验室成果转化方面都取得了极其丰硕的成果,涌现出了许多独特的创新成果,发表的学术论文的数量和质量都明显增加和提高,我国化学界已经成为国际化学社会中具有巨大影响的重要力量。

二、近年来国际化学界取得的部分重大进展

能源与资源的短缺、环境污染程度的加重、全球气候变化速度的加剧等,已经对人类社会的持续发展敲响了警钟。对此巨大挑战,化学科学的发展也越来越重视对新能源、新材料和环境友好的绿色化学等领域的研究。浏览近两年来在各种科学杂志上发表的有关化学科学的论文,可以发现,在材料科学、纳米化学、化学生物学、绿色化学特别是绿色催化、选择性有机合成、光电功能分子与材料等方面都有许多新的发现,取得了重要的进展。我们在《化学学科发展报告(2008—2009)》中曾列举了当时的7项热点课题。两年过去

了,回过头来看,除了其中的以石墨烯为代表的纳米材料、铁基层状超导体、立体控制反应以及金纳米催化剂等依然是当前的热点课题之外,又涌现出了不少新的热点与亮点。

“科学探视(Science Watch)”数据库每2个月发表1份有关过去2年中发表的论文在过去2个月间被汤姆逊—路透(Thomson Reuters)收录的期刊(即目前人们习惯称之为“SCI收录的期刊”)所引用的次数的统计排行榜,其中列前10位的论文即被作为该时间段的“化学顶级10篇论文(Chemistry Top Ten Papers,简称Top 10)”。对2008年11/12月至2010年5/6月共10期的Top 10论文的统计表明,总共有40篇论文入围。以入围论文数排序,它们所涉及的学科内容依次包括:石墨烯12篇,超导体5篇(铁基4篇,镍基1篇),选择性合成与反应(染料敏化与聚合物)5篇,太阳能电池4篇,纳米发电机及纳米氧化锌、硅纳米线及其热电效应、理论化学和晶体结构各3篇,金属—有机框架化合物、化学生物学以及单电子与分子电子器件各2篇(部分论文涉及上述的2个甚至多个方面,因此总数超过了40篇)。从上统计可以看出当今国际化学界所积极开展的一些热门研究课题的端倪。尽管由于经济发达程度和各国国情的不同,各国各自的研究重点不尽相同,但是,就基础科学而言,对学科总的发展趋势的了解还是颇具参考价值的。因此,本报告特摘译了由该数据库聘请的资深科学家及专栏评论家所撰写的对部分论文的评述(原文可在Thomson Reuters的ISI Web of KnowledgeSM中的“其他资源”部分的Science Watch查到),连同对有关统计结果的分析一并奉献给读者,以供参考。

(一)国际化学界取得重要进展的部分热点课题

1. 铁基层状超导体

继2006年8月日本东京理工学院Kamihara等首次报道氟化物掺杂后的超导临界温度 T_c 为3K的铁基层状超导体LaOFeP[J. Am. Chem. Soc. (本报告以下简称为JACS), 2006, 128(31):10012]以后,又于2008年3月发表了 T_c 达到26K的掺氟LaOFeAs铁基层状超导体(JACS, 2008, 130:3296),并证实氟化物的额外电子是观察到超导性的来源。该文发表后的次月即被他人引用,至2010年11月15日,已经被引用了1621次,不仅在所统计的10期Top 10中期期入围,而且除了2008年5/6月这一期列次席之外,一直位居榜首。到了2008年5月,此超导体的 T_c 又进一步提高到43K[Nature, 2008, 453(7193):376]。

其后,各国许多研究团队都竞相加入到铁基超导体的研究中。其中,由中国科学院物理研究所王楠林及其小组与美国科学家合作于2008年6月发表的对此类材料超导性与磁序关系的研究结果[Nature, 2008, 453(7197):899]对其超导机制的研究具有十分重要的意义,在2008年9、10月起连续入围8期Top 10,至2010年11月15日累计已经被引用586次,列所统计的20个月中入围的40篇论文的第2位。

有关铁基超导体的论文,除了上述3篇的被引总频次分别位居10期Top10中入围的40篇论文的前3位之外,入围的论文总数(4篇)也占总入围数的10%,加上另一篇镍基超导体(其实,该论文也可视为是铁基超导体出现的前奏或铺垫)的论文,有关超导体的论文入围数占到了总入围论文数的12.5%。

按照“科学探视”的有关评论可以看出,铁基超导体研究的重要意义至少有二:①铁基

超导体是继 20 余年前钇钡铜氧系超导体之后开发出的又一类高温超导体,大大拓展了超导体的种类;②更重要的是,铁基超导体的出现扭转了传统的在制备超导材料中应避免铁元素的错误概念,不仅拓展了超导元素,而且对超导机制与理论研究提出严峻挑战。

2. 石墨烯(Graphene)

石墨烯是继布基球(C_{60})和碳纳米管之后于 2004 年发现的又一种新的碳的形式。据《Science》在 2009 年 12 月 18 日出版的“年度突破”专刊上所公布的、由该刊组织评选的 2009 年十大科学突破中,石墨烯被评为第 4 项重大突破,并刊出专文予以评述。该文指出,石墨烯是一种二维晶体,厚度只有一个原子的直径,它是目前已知的世界上最薄的材料,几克这种材料就能覆盖整个足球场;但是它比钻石还硬,它也是有史以来见过的最结实材料;它传输电流的速度比电脑芯片里的硅元素快 100 倍。石墨烯跟钻石一样,都是纯碳。它由六边形网状原子构成,通过电子显微镜观察,它看起来很像蜂巢或者一块细铁丝网。虽然它很结实,但是柔韧性跟塑料包装一样好,可以随意弯曲、折叠或者像卷轴一样卷起来。石墨烯的潜在应用方向包括触摸屏、太阳能电池、能量储存装置、手机和高速电脑芯片。不过,有关专家认为,要用这种材料取代电脑芯片里的硅,可能还需要很长时间。目前,各国政府和大学的实验室、美国国际商用机器公司(IBM)等著名公司,以及新成立的小企业都在努力解决制造石墨烯遇到的难题,希望最终把它转变成有用产品。

有关石墨烯的大量高水平论文的出现是近 2 年化学学科发展中的一个明显特点。仅 2008 年就有大约 1500 篇与石墨烯有关的科学论文发表。但是,直到 2008 年,石墨烯都是采用“透明胶带技术”来制造的,即:把石墨层粘贴在透明胶上,然后慢慢把一层石墨与胶带分开。2009 年,科学家发现了一种生产石墨烯更加有效的方法:先把石墨放在铜、镍或硅上,然后小心把它们分开。

在“科学探视”数据库所统计的 10 期 Top 10 论文中,有关石墨烯的论文共有 12 篇,占 30%,特别是在 2010 年 5/6 月这一期的 10 篇入围论文中有 5 篇是有关石墨烯的,明显占据了主宰 Top 10 的位置。这些论文涉及石墨烯的化学合成、石墨烯薄片和石墨烯带的制备、石墨烯性能的控制以及力学和电学等性能的测试、器件应用的化学途径以及作为电极材料在太阳能电池中的应用等许多方面。比如,美国西北大学 Stankovich 等[Carbon, 2007, 45(7):1558]用水合肼还原氧化石墨,把石墨分离为石墨烯单层,得到了具有半导性的石墨烯薄片,这是最早采用化学方法制备石墨烯片、石墨烯带的工作之一。所得到的石墨烯薄片是一种完全由碳原子构造的、具有导电性的平面多层。虽然此方法并不太方便,但多种表征证明该方法确实是成功的。

斯坦福大学戴宏杰等在 2008 年 2 月发表的题为“化学衍生的超光滑石墨烯纳米带半导体”[Science, 2008, 319(5867):1229]一文至 2010 年 11 月 15 日已被引 567 次,名列入围 Top 10 的有关石墨烯的 12 篇论文之首。该文报道了通过把石墨烯悬浮于溶剂中并用非共价聚合物功能化制备石墨烯纳米带的化学方法,所得纳米带的宽度小于 10nm 并随其长度可变,而且具有特别光滑和明确的锯齿或锚链边缘结构。电传输实验表明,与单壁碳纳米管不同,它是一种潜在的制备分子电子器件的半导体,由其制得的场效应晶体管的室温开关比达到约 10^7 。其后,他们[Nature, 2009, 458(7240):877]发表的又一篇有关制

备石墨烯纳米带的工作更像是在进行一次灵巧的手术。他们把纳米管嵌埋在聚合物膜中,用等离子蚀刻把纳米管切开成薄片,然后把它们展平并把纳米管从聚合物中取出后于 300℃ 加热,得到了半导体性石墨烯纳米带。这种纳米带可以薄至单层,而且比化学法得到的更窄。

与戴宏杰等同时,休斯敦 Rice 大学的 Kosynkin 等也在该期 *Nature* 上发表了他们用化学法制备石墨烯纳米带的重要进展[Nature, 2009, 458(7240):872]:通过先用浓硫酸处理多壁纳米管,随之再用高锰酸钾处理,得到了几层厚的石墨烯纳米带。令人惊奇的是,这些纳米带可以溶于有机溶剂和水;而且,与由戴宏杰等得到的纳米带显示半导体性不同,在用化学还原(比如,在氢气氛中加热)把这些纳米带边缘的氧除去后,所得到的纳米带显示出了由石墨烯结构所预期的金属导体行为。上述结果表明,用碳纳米管产生的石墨烯纳米带因所采用的方法不同而显示出非常不同的行为,这也许可以为石墨烯开启新的用途,诸如作为电子组分、甚至是植入体内的传感器用材料。

石墨烯的制备方面入围 Top10 的论文还有加州大学洛杉矶分校的 Gilje 等的有关器件应用的石墨烯的化学制备方法[Nano Lett., 2007, 7(11):3394]和美国西北大学 Stankovich 等的石墨烯组合物制备[Nature, 2006, 442(7100):282]等论文。

石墨烯研究中另一个主要内容是其应用探索。除了场效应晶体管等分子电子器件之外,最令人感兴趣的是石墨烯作为太阳能电池中的可持续使用的透明电极。为收集太阳能用于发电,太阳能电池必须有透明电极。目前只有铟锡氧化物(ITO)和氟锡氧化物(FTO)2 种材料能够满足要求,但后者不够有效,所以人们更多选用前者。然而,铟很稀缺,必须从锌和铅矿中提取,即使在这些矿中铟也是含量很少的组分,每年全球的产量还不足 500 吨。此外,ITO 和 FTO 还存在着对于红外光不透明的特点,限制了它们收集更宽波长范围的太阳光;在酸、碱存在下,它们不稳定,其金属粒子动辄会扩散到聚合物层中,降低了效率;除非它们的结构十分完整(实际很难达到),否则就存在漏电等诸多缺点。石墨烯导电且可以制成透明薄膜,而且石墨烯便宜和可持续得到供应,因此,使用石墨烯有望克服 ITO 等的缺点。德国马普研究所智林杰(现已回国,任职国家纳米科学中心研究员)和 Müllen 等[Nano Lett., 2008, 8(1):323]报道的适合在更宽光谱范围收集光的固态染料敏化太阳能电池中使用的石墨烯电极就是一个极好的例子。他们的石墨烯膜为数十层厚、10nm 宽;与 ITO 和 FTO 不同,石墨烯膜对红外光透明,尽管其对波长 500nm 的可见光的透过率(71%)要比 ITO(90%)和 FTO(82%)低;薄膜的电导率为 550S/cm,可以与石墨的 1250S/cm 相比;他们得到的石墨烯膜化学稳定,对强酸尤为稳定,这对于 TiO₂ 基太阳能电池就更为重要,因此显示出作为电极的巨大潜力。在发表了上述结果的次年,由冯新亮和 Müllen 领导的马普研究所小组又发表了更为令人激动的结果[Nanotech., 2009, 20(43):434007],他们改进了成膜方法,不仅修复了薄片中存在的缺陷,而且使薄片在保持光学透明性的同时把电导率提高到 1425S/cm。同年,他们又报道了把大的芳香给体和受体分子包结到石墨烯中使其功能化的结果[Adv. Mater., 2009, 21(31):3191],所得到的膜的电导率达到 1314 S/cm,也超过了普通的石墨烯。冯新亮告诉 *Science Watch* 的编辑说,他们的工作可能是石墨烯在未来电子学中最为吸引人的应用。他们目前正在继续改进石墨烯膜的透过率和电导率,以达到替代传统 ITO 窗口电极的要

求。他认为,如果可以用容易而便宜的方法来大规模制造石墨烯电极,预期其将可以拥有巨大的市场,对此,他们的工作是领先的。现在人们似乎确实可以相信,具有可持续发展特点的太阳能面板正在向人们走来。

石墨烯的理化性能研究也是备受关注的领域。比如,入围 Top 10 的就有有关石墨烯的可逆氢化[Elias et al. Science, 2009, 323(5914): 610]、单层的弹性和本征强度[Lee et al. Science, 2008, 321(5887): 385]、可见区的透明性[Nair et al. Science, 2008, 320(5881): 1308]、热导率[Balandin et al. Nano Lett., 2008, 8(3): 902]以及电子传输性能[Gomez-Navarro et al. Nano Lett., 2007, 7(11): 3499]等。

自从石墨烯于 2004 年问世以来,不长的时间就取得了一系列的重要进展,甚至出现了占领一期 Top 10 的半壁江山的局面。有关石墨烯的这些论文的发表充分表明,对石墨烯的研究已经从基础研究开始向应用基础研究发展,而且应用探索也已经展开。石墨烯研究对进一步理解碳结构、碳的特殊性能与结构的关系以及开发新能源、新分子电子器件都具有极其重要的意义。从其发展趋势来看,这种发展势头还将得到延续,在未来的一段时间内,似乎还将保持这种石墨烯的研究独领风骚的态势。值得一提的是,就在本报告已经写出初稿时,瑞典皇家科学院诺贝尔奖委员会把 2010 年诺贝尔物理奖授予石墨烯的发现者,这无疑将给石墨烯的研究以更大的推动和促进。

3. 过渡金属配合物催化的有机合成与反应

过去一段时间中,运用金属有机化合物催化的化学合成、反应取得了重大进展。

(1) 以 *N*-杂环卡宾为配体的过渡金属配合物催化剂

卡宾具有 1 个带有 2 个共价键与 1 对电子的中心碳原子,从理论上讲,它是一种理想的配体,它的过渡金属配合物作为烯烃交换反应、氢化反应、氢硅化反应、交叉偶联反应以及异构化反应的催化剂已经引起了人们的巨大兴趣。现在有证据说明,卡宾配合物在许多方面要比普通的膦配合物更好,它们不仅对空气和湿度更稳定,而且它们中的某些还具有独特的催化能力。

N-杂环卡宾(NHCs)是 1991 年被首次分离出来的,此后,先后出现了有关其的钌、钯和铜配合物的优异催化性能的报道。这些 NHCs 配合物现在已经可以大规模合成而且在市场上就可以买到。Kelly 等[Organometallics, 2008, 27(2): 202]发表的有关 NHCs 为配体的铱配合物的工作使得人们对 NHCs 为配体的过渡金属配合物的催化性能有了更为清楚的理解。他们由相应的环辛二烯配合物制备的 9 种不同 NHCs 的铱配合物[(NHC)Ir(CO)₂Cl]的合成产率高达 90%。他们用产物的羰基伸缩振动频率来确定 NHCs 物种的给电子能力,证明了 NHCs 作为配体的给电子能力比此前最强的叔膦类更强,而且这些配合物的催化性能的主要贡献来源于卡宾体。其后,他们又报道了 NHCs 的金配合物[JACS, 2009, 131(2): 448]可以在无酸条件和 10⁻⁶ 浓度水平下催化炔烃的水合作用,把腈变成酰胺[Chem. Eur. J., 2009, 15(35): 8695]。他们指出,对配体基础性质的了解,对于金属有机化学和均相催化的发展具有普遍意义,并有望对绿色化学工业的可持续发展提供帮助。目前,他们正在致力于了解甚至预言过渡金属配合物的反应性,一旦获得成功,就有可能设计出在许多方面性能都得到改善的催化剂,甚至可以设计新的化学反应。

(2) 金正在成为未来化学的明星

在最近的化学热点论文中,金扮演了突出的角色。过去,金一直被认为是化学惰性的,但是现在,它几乎在所有的化学合成和纳米技术应用中都取得了成功。在《化学学科发展报告(2008—2009)》中曾对此有过介绍,并指出:金基催化剂使得化学更加绿色。这2年,金基催化剂继续在反应及其机制研究方面取得了一系列重要进展。

加州大学伯克利分校的 Toste 等[JACS, 2007, 129(18): 5838]报道了以亚砷为氧化剂、用金(I)化合物(典型的是与 AgSbF_6 合用的 Ph_3PAuCl)催化,可成功地使炔发生氧化重排,反应产率高达 94%。他们认为,这是由于所形成的催化剂中间体具有卡宾体性质的缘故(叠氮化物合成吡啶的工作为此提供了佐证[Chem. Rev., 2008, 108(8): 3351])。由于此重排反应得到的产物中含有羰基,因此可以为进一步合成其他分子提供有效途径。2008年,他们进一步用这些新催化剂很好地进行了 ventircosene 全合成中的扩环环异构化反应[Org. Lett., 2008, 10(19): 4315]、氮杂合成中分子间成环反应[JACS, 2008, 130(29): 9244]、1,5-丙二烯炔类(1,5-allenynes)的环异构化[JACS, 2008, 130(13): 4517]。还有,用金(I)催化烯炔类和炔烃的成环得到茚与苯乙烯的反应也取得成功[JACS, 2008, 130(12): 3736]。

X 射线晶体学方法测定外层包裹了对巯基苯甲酸分子的金原子的纳米尺寸附聚物的结构表明,它们全都由 102 个金原子同样排列而成,这是由于簇内的电子力导致形成 Au_{102} ,从而完成特别稳定的 58 电子壳层所致。这是金纳米粒子的结构研究中具有重要学术意义的进展,也许会对金催化剂的设计与性能研究提供十分有价值的启示。

(3) 芳烯偶联反应

在本报告已经完成初稿之际,传来“钯催化的交叉偶联反应”被授予 2010 年诺贝尔化学奖的消息。这一授奖更说明碳氢成键反应在有机化学中的重要作用与地位。其实,碳氢键活化领域正在以一个 5 年前从未有过的方式取得革命性的进展。出现的具有重要影响的论文不仅回应了“什么是可能的”这样的概念性挑战,而且取得了实际的技术进展。最近,钯基催化剂的发展赋予了推动涉及碳氢键特别是芳烯类(含芳香环的分子)化学发展的动力,提高了芳香化合物之间的交叉偶联反应的效率与产率。这些工作使得芳烯基在电致发光器件(LED)用材料、液晶和药用化合物的合成中得到应用,从而显示其所拥有的重要商业价值。

把 2 个芳香环(芳烯)分子结合在一起是很不容易的。过去采用的方法是,例如,把卤化物加成到一个环上,把一个电负性基团加到另一个环上,从而使 2 个环活化。不过,这些初级反应物的合成本身也许就需要几步反应,导致总产率降低,而且以溶剂、催化剂和试剂的形式产生了许多废弃物。Fagnou 等[Science, 2007, 316(5828): 1172]把活化的反应物悬浮,并用由三氟乙酸钯(II)与乙酸铜(II)、3-硝基吡啶和新戊酸钯(*aka* 2,2-二甲基丙烯酸酯)得到的含钯催化剂催化,实现了取代苯和取代吡啶的直接和选择性交叉偶联,并且没有观察到吡啶与吡啶或苯与苯的自偶联产物的生成。通过选择吡啶上的取代基团的种类和位置,交叉偶联的产率可高达 84%;采用微波加热时,可以把反应时间从 48h 缩短为 5h。研究表明,其中钯(II)物种起催化剂的作用,2-硝基吡啶则被认为起到了稳定在催化循环末期之前所产生的钯(0)的作用,而钯(0)又被铜盐再氧化为活性钯(II),