

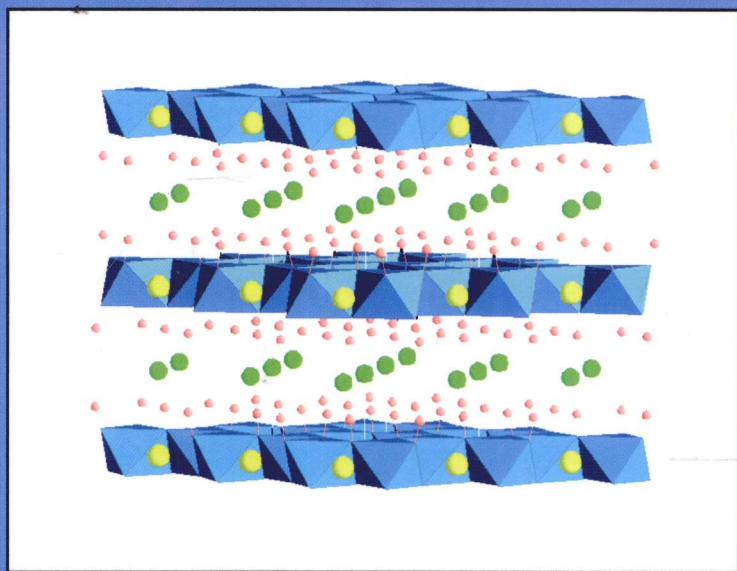
21世纪科学版化学专著系列



无机超分子材料的 插层组装化学

段雪 张法智 等 编著

GH



科学出版社

国家科学技术学术著作出版基金资助出版

21 世纪科学版化学专著系列

无机超分子材料的 插层组装化学

段 雪 张法智等 编著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

超分子化学是基于分子间相互作用和分子聚集体的化学,其研究内容涉及多种分子间弱相互作用的协同性、方向性和选择性,分子识别和分子聚集体的构筑,分子聚集体中的能量传递、物质传输和化学转换等。本书集北京化工大学段雪院士研究团队十多年的科研积累,着眼于超分子化学基础,从插层组装理论入手,首先介绍了无机超分子插层组装化学的研究对象和有关领域,然后详细阐述了插层结构构筑基元的理论基础、插层结构的构筑、插层结构的性质与功能、插层结构薄膜的构筑和性质,最后对石墨、硅酸盐层状插层组装体、磷酸盐、层状过渡金属含氧酸盐及其插层化合物和卤化物等无机超分子材料进行了介绍。

本书可供化学化工科学领域的广大科研、教学、专业技术人员以及研究生和大学生参考、阅读。

图书在版编目(CIP)数据

无机超分子材料的插层组装化学/段雪,张法智等编著. —北京:科学出版社, 2009

(21世纪科学版化学专著系列)

ISBN 978-7-03-025563-1

I. 无… II. ①段…②张… III. 无机材料-合成化学 IV. TB321

中国版本图书馆CIP数据核字(2009)第162916号

责任编辑:袁琦 黄海 / 责任校对:李奕莹

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>

北京佳信达欣艺术印刷有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2009年9月第 一 版 开本: B5 (720×1000)

2009年9月第一次印刷 印张: 17 1/4

印数: 1—2 500 字数: 336 000

定价: 58.00 元

如有印装质量问题, 我社负责调换

序

超分子化学是基于分子间相互作用和分子聚集体的化学。研究多种分子间弱相互作用的协同性、方向性和选择性，分子识别和分子聚集体的构筑，分子聚集体中的能量传递、物质传输和化学转换等对于解释一些新的科学现象并提出新的理论具有重要意义。同时，它能够帮助我们更好地认识信息、能源、生命、环境和材料学中涉及分子以上层次的问题。

十多年来，超分子化学取得了飞速的发展。其中，关于超分子插层结构材料与器件的基础研究是其重要的研究领域。通常认为，插层结构材料与器件的创制及功能的实现是基于插层组装技术上的，是在保持层状主体骨架结构的前提下，基于超分子化学原理引入功能性客体，从而形成具有主客体特征的超分子插层结构的。利用超分子组装原理来构筑插层结构先进功能材料，特别是以层状材料为主体经二维插层组装结构高度有序和具有多种优异功能的先进材料和器件，已成为超分子化学领域的关注热点。

该书作者段雪院士及其创新团队经过十余年来的不懈努力，在超分子插层结构材料与器件的组装与应用研究中取得了重要进展。他们以国家经济和社会发展中的实际需求为切入点，同时充分考虑国际相关学术领域的发展前沿，展开超分子插层结构研究，特别在超分子插层结构的理论构筑原则、插层组装过程的控制以及超分子结构与功能强化间的科学本质等方面，取得了突破性进展。另外，作者在研究中针对超分子插层结构的控制，基于化工原理，提出了多种组装方法，有效控制了主体层板结构和层间客体取向等微观结构，以及晶粒尺寸与其分布等介观形貌，发展了超分子插层组装方法学；基于材料学与化学原理，针对功能性对插层结构的要求，设计并实现了多种超分子插层结构功能材料的创新。

本书的出版将为涉足超分子化学领域的研究生以及对该领域感兴趣的初学者提供一本基础性的教材，并能对读者起到引导和启发的作用。

吉林大学教授，中国科学院院士
沈家骥

目 录

序

第 1 章 绪论	段 雪 张法智 (1)
1.1 超分子化学概述	1
1.1.1 超分子化学的概念	1
1.1.2 超分子化学的发展进程	2
1.1.3 超分子化学与其他学科的交叉	6
1.2 插层组装化学的定义、研究对象和有关领域	8
1.2.1 插层组装化学的定义	8
1.2.2 插层组装化学的研究对象和有关领域	9
1.3 无机超分子插层结构材料简介	10
参考文献	13
第 2 章 插层结构构筑基元的理论基础	蒲 敏 鄢 红 段 雪 (14)
2.1 插层结构的理论计算和模拟方法	15
2.1.1 分子力学方法	15
2.1.2 分子动力学和蒙特卡罗模拟方法	16
2.1.3 量子化学方法	16
2.1.4 理论计算与计算机模拟软件	16
2.2 类水滑石层板结构基元的理论基础	19
2.2.1 类水滑石层板结构构筑的经验规则	20
2.2.2 层板结构基元的理论分类	21
2.3 类水滑石插层结构基元的理论基础	26
2.3.1 类水滑石层板的微观结构特征	27
2.3.2 类水滑石晶体结构的理论构建	29
2.3.3 类水滑石插层结构的理论研究进展	34
参考文献	36
第 3 章 插层结构的构筑	陆 军 靳 兰 徐庆红 段 雪 (44)
3.1 层状材料的制备与形貌控制	44
3.1.1 晶粒尺寸及其分布的影响因素	44
3.1.2 LDHs 晶粒尺寸及分布的控制	44
3.1.3 酸碱度对晶粒尺寸及分布的影响	55
3.1.4 小结	60

3.2	插层材料的微观结构控制	60
3.2.1	主体层板微观结构的控制	61
3.2.2	层间客体微观结构的控制	62
3.3	插层结构的构筑原理	70
3.3.1	超分子插层结构热力学	70
3.3.2	超分子插层结构的反应动力学	75
3.3.3	插层组装的选择性	87
	参考文献	95
第4章	插层材料的结构与功能 ····· 项 项 路艳罗 林彦军 段 雪 (105)	
4.1	引言	105
4.2	插层结构中的超分子作用	105
4.2.1	协同性、方向性和选择性	105
4.2.2	分子识别	113
4.2.3	“分子容器”	115
4.3	插层结构中的电子转移和能量转换	121
4.3.1	电子转移	121
4.3.2	能量转换	124
	参考文献	127
第5章	插层结构薄膜的构筑 ····· 陈 旭 张法智 段 雪 (132)	
5.1	交替层层组装技术	132
5.1.1	技术原理介绍	132
5.1.2	LDHs 纳米片组装	134
5.1.3	LDHs 粒子组装	139
5.2	溶剂蒸发技术	142
5.2.1	技术原理介绍	142
5.2.2	有序 LDHs 纳米结构薄膜的构筑	143
5.3	原位生长技术	149
5.3.1	技术原理介绍	149
5.3.2	以铝为基体 LDHs 薄膜的构筑	151
5.3.3	以云母为基体固载 LDHs 薄膜	157
5.3.4	以聚苯乙烯为基体制备取向 LDHs 薄膜	159
5.4	其他技术	163
5.4.1	胶体沉积技术	163
5.4.2	Langmuir-Blodgett (LB) 技术	164
5.4.3	旋转涂膜技术	166
	参考文献	166

第 6 章 层状结构薄膜的性质	徐赛龙 张法智 雷晓东 段 雪 (170)
6.1 光学性质	170
6.1.1 光学功能材料简介	170
6.1.2 层状结构薄膜的光学性质	170
6.2 电化学生物传感器性质	172
6.2.1 电化学生物传感器	172
6.2.2 LDHs 薄膜电化学生物传感器	173
6.3 超疏水与金属防腐性质	174
6.3.1 薄膜表面的润湿性	174
6.3.2 LDHs 薄膜表面的润湿性	174
6.4 防腐性能	176
6.4.1 金属表面防腐	176
6.4.2 LDHs 薄膜的防腐性能	177
6.5 催化性能	180
6.5.1 催化材料	180
6.5.2 LDHs 薄膜催化材料	180
6.6 其他性能	183
6.6.1 电化学储能材料	183
6.6.2 磁性材料	185
6.6.3 LDHs 薄膜的吸附性能	186
6.6.4 结束语	188
参考文献	188
第 7 章 其他典型层状结构概述	孙晓明 刘军枫 杨 兰 (194)
7.1 石墨	194
7.1.1 石墨及其插层结构简介	194
7.1.2 石墨插层化合物 (GIC) 的物理化学特性	196
7.1.3 石墨及其插层化合物的制备	198
7.1.4 石墨及其插层化合物的剥层与组装	201
7.1.5 表面改性与有机高分子复合物的制备	202
7.1.6 石墨及其插层化合物的工业应用前景	204
7.1.7 类石墨化合物: 六方氮化硼	207
7.2 硅酸盐层状插层组装体的研究	208
7.2.1 硅酸盐及其插层结构简介	208
7.2.2 蒙脱土	210
7.3 磷酸盐	216
7.3.1 α -磷酸铝	216

7.3.2	层状磷酸铝	220
7.4	层状过渡金属含氧酸盐及其插层化合物	222
7.4.1	层状过渡金属含氧酸盐的结构	222
7.4.2	离子交换反应和插层化学	224
7.4.3	剥层与组装	226
7.4.4	无机物柱撑的层状过渡金属氧化物	228
7.4.5	层状过渡金属含氧酸盐插层化合物的性质和应用	230
7.4.6	层状金属氧化物及其插层化合物	231
7.5	层状过渡金属硫化物	234
7.5.1	过渡金属二硫化物及其夹层化合物	234
7.5.2	层状过渡金属硫代亚磷酸盐及其夹层化合物	239
7.6	卤化物	245
7.6.1	钙钛矿型卤化物结构简介	245
7.6.2	卤化物钙钛矿型层状有机-无机复合材料	246
7.6.3	卤化物钙钛矿型层状有机-无机复合薄膜材料	252
	参考文献	256

第 1 章 绪 论

1.1 超分子化学概述

1.1.1 超分子化学的概念

超分子化学是基于分子间的非共价键相互作用而形成分子聚集体的化学。该概念是 1987 年诺贝尔化学奖获得者 J. M. Lehn 在其获奖演说中提出的。超分子化学不同于基于原子构建分子的传统分子化学,是分子以上层次的化学,它主要研究两个或多个分子通过分子间的非共价键弱相互作用,如氢键、范德华力、偶极-偶极相互作用、亲水/疏水相互作用以及它们之间的协同作用而生成的分子聚集体的结构与功能^[1]。超分子化学的出现使得科学家们的研究领域从单个分子拓宽至分子的组装体。两个世纪以来,化学界创造了两千多万种分子,原则上都可在不同层次上组装成海量的、取决于组装体结构并具有特殊功能的超分子体系。可见,超分子化学开拓了创造新物质与新材料的崭新的无限发展空间^[2]。

超分子化学涉及的核心问题是各种弱相互作用的方向性和选择性如何决定分子间的识别及分子的组装性质。其中包括更基本的科学问题,如弱相互作用的本质是什么以及它们之间的协同效应如何进行等。通过解决这些问题,可以进一步认识弱相互作用的本质及规律,并指导如何通过组装与识别相互作用来构造高级结构、设计功能器件及分子机器。

超分子化学研究内容非常广泛,其中对分子自组装过程的研究是最重要的中心课题之一。分子自组装是指在不借助外力指导或操纵下,直接通过非共价相互作用而进行的系统构建。自组装可进一步分为分子间的自组装和分子内的自组装。分子自组装过程遵循能量最低原理,对于开放的、远离平衡态的、有高度活性的体系可能服从于耗散结构准则。如何模拟生物超分子体系,构筑功能集成的超分子组装体,同时赋予超分子组装体生命物质的一些特征;如何实现无界面依托的三维组装;如何通过组装构筑三维的超分子器件和机器等,弄清这些问题将有助于自组装理论与技术的突破。分子识别与位点识别是超分子体系研究的另一个重要方面。识别以特定空间环境为前提,使几种相同或不同的分子间作用力协同作用于一定部位,形成很强的联系。分子识别可以定义为某给定受体对作用物选择性结合并产生某种特定功能的过程。分子识别是在超分子水平上进行信息处理的基础。分子识别有内外之分,分别可由凹形或凸形受体来完成。由大环穴状配体进

行的内识别表面上与配位化学相似,但超分子识别的范围要广得多,它包括对所有阳离子、阴离子及中性有机、无机或生物分子的识别。研究分子识别对阐明分子间作用力的本质及其过程有很大意义,同时又有广阔的应用前景。另外,纳米超分子的研究是超分子体系的一个全新的正在开拓的研究领域,特别是复合而成的生物聚合物材料将会展现出目前已有的金属材料 and 有机超分子材料所不具备的特殊性能。但是对于它们的自组装规律、空间结构、电子结构及其物理化学性能、空间结构与性质和性能的关系规律,仍然需要深入研究与探讨。

1.1.2 超分子化学的发展进程

毋庸置疑,超分子化学目前已经发展成为化学学科的前沿领域,并与其他学科,如:生命科学、材料科学、信息科学、纳米科学与技术等互相渗透、交叉融合。它所涉及的内容从最初的冠醚、窝穴体、球形物等而后认识和发展的环糊精、环芳、杯芳烃。上述主体或受体对铵、金属离子、各种中性分子及至阴离子均有很高的亲和性,形成以各种非共价键相互作用维持、具有新功能的超分子,其与生物体系可以媲美的性质引起化学家的高度重视。^[3]

非共价键相互作用包含许多吸引和排斥作用力的范畴。这些作用力包括偶极-偶极相互作用、氢键、金属配位、疏水力、范德华力、 π - π 相互作用、静电作用等。这些作用力的相互影响以及主体、客体及周围介质(溶剂,晶格,气相等)的影响对于超分子体系的构建非常重要。举例说明如下^[4,5]:

1.1.2.1 偶极-偶极相互作用

两个偶极分子的排列可以导致明显的相互吸引作用,形成邻近的分子上一对单个偶极的排列或者两个偶极分子相对的排列。羰基化合物在固态时存在明显的这种相互作用,计算表明两个偶极分子相对排列时相互作用的能量约为 20kJ/mol,相当于中等强度的氢键。

1.1.2.2 氢键

氢键可以看做是一种特殊的偶极-偶极相互作用,与电负性原子(或拉电子基团)相连的氢原子被邻近的分子或官能团的偶极吸引。由于其相对较强及方向性好的性质,氢键通常被称为“超分子中的万能作用”。一个典型的例子就是形成羧酸二聚体,从而导致红外伸缩振动频率的位移 $\nu(\text{OH})$ 从 3400cm^{-1} 移到 2500cm^{-1} ;同时,峰型变宽,吸收增强。典型的氢键连的 $\text{O}\cdots\text{O}$ 的距离是 $2.50\sim 2.80\text{\AA}$,即使超过 3.0\AA 这种作用也是明显的。尽管氢键的精确长度很大程度上依赖于环境,但是对于较大的原子如:氯原子,其氢键的距离通常较长,氢键强度也减弱,这是由于较大的卤代受体的电负性减弱所致。在超分子化学中氢键是非常独特的。尤其

在许多蛋白质的整体构型、许多酶的基质识别以及 DNA 的双螺旋结构中,氢键起到非常重要的作用。

氢键在长度、强度和几何构型上是变化多样的。每个分子中的一个强氢键足以决定固态结构,并且很大程度地影响其液态和气态存在。弱氢键在稳定结构中起到一定的作用,当有很多氢键协同作用时效果很显著。对于中性物种间的氢键,通常认为,氢键强度(依生成能而定)与氢键受体-给体在晶体中的距离有直接的关系。

1.1.2.3 金属配位作用

众所周知,过渡金属阳离子如 Fe^{2+} 、 Pt^{2+} 等,可以与烯烃以及芳香化合物形成络合物,例如二茂铁 $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$ 和蔡斯(Zeise)盐 $[\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]^-$ 。此类络合物中的键非常强,绝不能看成是非共价键,因为它与金属的部分填充的 d 轨道紧密相连。甚至像 $\text{Ag}^+ \cdots \text{C}_6\text{H}_6$ 这样的物种也有明显的共价成分。然而,碱金属和碱土金属与碳碳双键间的相互作用则多为非共价成分的“弱”相互作用,这种相互作用在生物体系中起着重要的作用。例如,气相中 K^+ 与苯的相互作用能约为 80kJ/mol ,而 K^+ 与单个水分子的结合能仅为 75kJ/mol 。 K^+ 在水里的溶解度之所以比在苯里大,是因为可以有許多 H_2O 分子与 K^+ 作用,但是只有相对较少的大体积的苯分子可以环绕在 K^+ 周围。非金属阳离子如 RNH_3^+ 与双键的相互作用可以看作是 $\text{X}-\text{H} \cdots \pi$ 氢键的一种形式。

1.1.2.4 疏水力

这种作用力通常是与大颗粒或弱溶剂化的粒子对极性分子(尤其是水分子)的排斥力相联系的(例如,借助氢键或者偶极作用)。这种作用在互不混溶的矿物油和水之间尤其明显。水分子相互作用很强烈,使得其他物质(例如非极性有机分子)自然形成一个聚集体,从而被挤出强的溶剂间相互作用之外。虽然同种有机分子间存在范德华力和 $\pi-\pi$ 堆积相互作用,但这种作用可以在一种有机分子与另一种分子之间产生类似吸引力的效应。在水中环糊精和环芳主体结合有机客体的过程中,疏水效应尤其重要,并可以分为两种能量作用机理:焓和熵。焓疏水效应就是客体把水分子从主体空腔替换出来的稳定性作用。因为主体空腔通常是疏水的,空腔内的水分子与主体分子的内壁作用不强,因此能量比较高。当释放到大量溶剂中时,通过与其他水分子的相互作用而达到稳定。熵疏水效应来源于这样的事实,溶液中两个分子(主体和客体,通常是有机分子)的存在,使得在大量水分子结构中产生两个“孔”,主体和客体结合形成的络合物使溶剂结构的破坏减小,因此熵增加(导致总的自由能减少)。

1.1.2.5 范德华力

范德华力是邻近的核子靠近极化的电子云而产生的弱静电相互作用。这种力是没有方向的,因此在设计特定的主体对特殊客体的选择性络合时的应用范围有限。一般来讲,范德华力可发生在大多数“软”物种(可极化分子)之间。惰性气体之间的作用力也是范德华力。在超分子化学中,它对包合物的形成也是非常重要的。在包合物中,小分子尤其是有机化合物松散地分布在晶格中或者分子空穴中。例如:在基于对叔丁基苯酚的大环化合物——对叔丁基杯芳烃^[4]——分子空穴内包结的甲苯分子。

严格来讲,范德华力被分成色散力和交换-排斥力。色散力是由邻近分子的波动多重偶极(四极、八极等)作用力引起的吸引力。这种吸引力随着距离的增大而急速减弱(与 r^{-6} 成正比),它存在于分子内的每个化学键,对整个相互作用能有贡献。交换排斥力决定分子的形状并在一定范围内平衡色散力,它以原子间距离的12次幂方式递减。

1.1.2.6 π - π 相互作用

这种弱静电相互作用发生于芳香环之间,通常存在于相对富电子和缺电子的两个分子之间。虽然 π 堆积有各种各样的中间构型,但常见的有两种:面对面和边对面。面对面的 π 堆积使得石墨有光滑感,可用作润滑剂。类似的核酸碱基对的芳环间的 π 堆积作用有助于稳定DNA的双螺旋结构。边对面相互作用可以看作是一个芳环上轻微缺电子的氢原子和另一个芳环上富电子的 π -电子云之间形成弱氢键。在一些包括苯在内的小的芳香化合物晶体结构中,特征人字形的堆积结构主要是边对面作用的结果。

基于上述重要的非共价键相互作用,超分子体系发展了从最小二聚、多聚体到更大的有组织、有确定结构、复杂的分子建筑,而这些大量的多种多样的分子建筑都是在一定条件下由分子识别导演,通过自加工、自组装和自组合所形成的分立的低聚分子超分子或伸展的多分子聚集体,如分子层、薄层、胶束、凝胶、中间相、庞大的无机本体以及多金属配位建筑等,表现出与组成分子完全不同、更加复杂的化学、物理和生物学性质。

分子识别是由于不同分子间的一种特殊的、专一的相互作用,它既满足相互结合的分子间的空间要求,也满足分子间各种次级键力的匹配,体现出锁和钥匙原理。在超分子中,一种受体分子的特殊部位具有某些基团,正适合与另一种底物分子的基团相结合。当受体分子和底物分子相遇时,相互选择对方,一起形成次级键;或者受体分子按底物分子的大小尺寸,通过次级键构筑起适合底物分子居留的孔穴的结构。所以分子识别的本质就是使受体和底物分子间具有形成次级

键的最佳条件,互相选择对方结合在一起,使体系趋于稳定。超分子自组装是指一种或多种分子依靠分子间相互作用自发地结合起来,形成分立的或伸展的超分子。由分子组成的晶体,也可看作是分子通过分子间作用力组装成的一种超分子。分子识别和超分子自组装的结构化学内涵体现在电子因素和几何因素两个方面,前者使分子间的各种作用力得到充分发挥,后者适应于分子的几何形状和大小,能互相匹配,使在自组装时不发生大的阻碍。分子识别和超分子自组装是超分子化学的核心内容。

进入20世纪90年代,随着超分子化学的日趋成熟和研究工作的不断深入以及对超分子概念的进一步理解,超分子化学开始延伸,吸引那些曾经独立发展的化学研究领域逐渐合并起来,其中最值得推崇的是包含富勒烯、碳纳米管、插层结构、沸石等在内的多级孔道材料。这些多级孔道材料能吸附和包入小的或中等尺寸的有机分子。

上述这些发现极大地鼓舞了科学家进行各种超分子聚集体的设计,从而打开了通向超分子器件和超分子材料的通道,如超分子导体、半导体、磁性材料、液晶、传感器、导线和格栅等,设计组装成超分子光子器件、电子器件、离子器件、开关、信号与信息器件。这些与机械、光物理、电化学功能类似的逻辑闸门,按照分子识别,在超分子水平上进行信息处理,即通过电子、离子、光子和构象变化将其转化为信号,进行三维信息储存和输出,因而对物理科学和信息科学都有深远的影响。目前,智能的功能超分子材料、网络工程和多分子图形的研究课题不断增加。通过自组装生成有确定功能纳米尺寸的超分子建筑,来获得有机、无机固体纳米材料,其结果是将超分子化学与材料科学交融,编织出多姿多彩的新材料,并由此建立起纳米化学。另外,利用非共价相互作用和分子识别,调控、模拟生物过程中的酶催化、DNA结合、膜传递、细胞-细胞识别、药物缓释作用等,使超分子概念不断向生命科学渗透。

在分子或超分子水平上处理信息或信号是通过分子识别对分子的光、电、离子性能和构象的改变来完成的。分子识别结合物质的转换和移位便可产生分子器件,它是由有序分子组合与膜、孔穴和液晶等结合起来的超分子体系^[6],如:

1. 光化学分子器件(分子光子学)

用光活性组分构成的超分子体系具有与原组分不同的特性,在这类器件中可进行光诱导能量传递、通过电子或质子迁移产生电荷分离和光折变等过程,还可改变基态和激发态氧化还原电位及进行选择性光化学反应等。在这一体系中,通过分子识别可使分子信息转变成光信号。对此领域的深入研究便形成分子光子学。

2. 分子电子器件(分子电子学)

分子电子器件是在分子水平上来操纵的器件,它可以使电路的元件从微米级降至纳米级。由电子操纵的分子器件中,受体与作用物通过识别相结合时,它们的电化学性质便发生相应的改变,从而将分子信息转变成电子信号,研究分子电化学性质(氧化还原性质)与分子识别的关系被定义为超分子电化学。利用分子识别及 LB 膜技术有可能开发出分子开关、二极管、三极管和整流器等一系列分子电路元件。

3. 离子分子器件(分子离子学)

在离子选择识别、反应和迁移的基础上,通过外部信号的调制可形成超分子离子器件。在受体中引入对光或氧化还原敏感的基团将对离子的结合与迁移产生影响,从而产生类似于传感器、触发器或开关的功能。在一项潜在的欧洲研究计划——离子匹配计算机项目中,已考虑采用离子受体、离子开关等技术,而基于分子识别的选择性化学传感器则已获得相当的进展。

关于超分子化学的发展趋势,Lehn 教授指出,通过对分子间相互作用的精确调控,超分子化学逐渐发展成为一门新兴的分子信息化学,它包括在分子水平和结构特征上的信息存储,以及通过特异性相互作用的分子识别过程,实验超分子组装机在分子尺寸上的修正、传输和处理。这导致了程序化化学体系的诞生。他预言,未来超分子体系化合物的特征应为:信息性和程序性的统一;流动性与可逆性的统一;组合性和结构多样性的统一。所有这些特性便构成了“自适应/进化程序化化学体系”这一概念的基本要素。考虑到超分子化学涉及的物理和生物领域,超分子化学便成为了一门研究集信息化、组织性、适应性和复合性于一体的物质的学科。

1.1.3 超分子化学与其他学科的交叉

发展进程表明,超分子化学是在与周边科学不断交叉、融合、渗透的过程中发展起来的,从最初的有机主体与有机小分子、离子构成的体系扩展到与高分子和生物大分子构成的超分子。有机主体从天然环糊精、冠醚、穴醚、杯芳烃到有各种基团或单元组合的分子裂缝、笼等。无机分子与有机分子杂交,无机多级孔道材料的介入,已使超分子化学与生命科学、材料科学、纳米科学紧密相连,以致常常难以分辨和划清界限。所有这些在 20 世纪使超分子化学逐渐与相应的物理学、生物学一起发展,构成超分子科学和技术,其被认为是 21 世纪新概念和高技术的重要源头之一。

超分子科学的显著成就之一是导向信息科学,其表现是有组织的、复杂的和适

应的,从无生命到有生命。自然界亿万年的进化创造了生命体,而执行生命功能的是生命体中的无数个超分子体系。事实上,自然存在着亿万个超分子体系居于生命体的核心位置,例如,在细胞内的生物化学过程都由特定超分子体系来执行,像DNA与RNA的合成、蛋白质的表达与分解、脂肪酸合成与分解、能量转换与力学运动体系等。因此超分子科学是研究生物功能、理解生命现象、探索生命起源的一个极其重要的研究领域^[7]。

从超分子及超分子化学的定义来看,超分子是由主体和客体两个部分组成的,这两部分之间的关系可以比喻为锁和钥匙的关系。这些提法实际上是从生物学中借用过来的,虽然二者的作用机制可能不尽相同,但是却突出了化学家对生命现象的关注和使某些化学体系具有仿生特性的强烈愿望。另外,分子识别中的识别概念,也同样是从小生物学中借来的。化学家们向生物界学习,利用包括氢键、金属配位、 π - π 堆积、亲疏水作用、静电作用以及其他范德华力作用使单体分子组装成各种可逆的动态组成的结构,如以弱键代替共价键形成的超分子聚合物、胶束、囊泡及各种图纹的自组装单层或多层膜等。在化学中,随着分子结构和行为复杂程度的提高,信息语言扩展到分子构造中,使分子构造表现出具有生物学特性的自组织功能。这一过程的展开向传统化学研究方式提出了前所未有的挑战,促使化学研究正在实现从结构研究向功能研究的转变,而这一前瞻性的转变将会首先发生在超分子化学领域^[8]。

近年来,将高分子化学与超分子化学相结合,形成所谓超分子高分子化学,已成为高分子科学的一个新的十分活跃的成长点。至今文献上已有许多尝试将各种超分子结构经高分子聚合而实现共价(超分子结构的固定)结合,从而获得各种具有特殊结构和性能的新物质、新材料,如空心微球、纳米管等。虽然它们主要是通过先形成预定的超分子结构再通过高分子的交联固化反应作为制备这些新材料的手段,但仍为高分子合成化学提供了很多启示。实际上,高分子化学家们更关心的是如何巧妙地将超分子化学中的弱相互作用应用于高分子合成,控制高分子的微观结构,从而获得具有特殊结构和性能的特种结构高分子。在这方面具有代表性的成功尝试已见报道,如:利用近晶相液晶的模板作用合成二维高分子;利用 Cu^{2+} 与胺的配位作用合成了结构规整的聚轮烷;利用聚乙二醇模板和氢键弱相互作用合成了聚环糊精管状高分子等;利用单体分子间的弱相互作用控制三官能团单体的聚合,合成一系列结构规整的可溶性梯形聚合物,并以此为前体制备更高层次结构有序的高分子——管状高分子及拟筛板状高分子。随着对超分子认识的深入,人类有望在不久的将来合成出类似于生物大分子(如DNA)一样结构规整的聚合物^[9]。

以超分子化学为基础的超分子材料,是一种正处于开发阶段的现代新型材料,

它一般指利用分子间非共价键的键合作用(如氢键相互作用、电子供体-受体相互作用、离子相互作用和憎水相互作用等)而制备的材料。决定超分子材料性质的,不仅是组成它的分子,更大程度上取决于这些分子所经历的自组装过程,因为材料的性质和功能寓于其自组装过程中,所以,超分子组装技术是超分子材料研究的重要内容。超分子材料作为一种新型的现代实用材料,在很多行业均有着广泛的用途,如:超分子器件、超分子生物体材料、液晶材料、纳米超分子材料等^[10]。

物理化学与超分子化学的结合则有望改变后者当前定性科学的现状。从微观和宏观上把分子间力、分子识别、分子自组装等过程选择性地用适当的变量进行定量描述,从而提高人们对超分子化学的认识、预测和控制能力,并最终寻求解释超分子体系内在运动规律和预言此类体系整体功能的理论工具^[11]。

1.2 插层组装化学的定义、研究对象和有关领域

1.2.1 插层组装化学的定义

插层组装化学是在保持层状主体骨架的前提下,引入功能性客体形成具有主客体特征插层结构的超分子化学。利用插层组装化学原理构筑无机超分子插层结构,特别是以层状材料为主体经二维插层组装结构高度有序和具有多种优异功能的先进材料,已成为插层组装化学领域的关注热点。自1977年在法国召开第1届国际插层组装化学大会以来,以插层组装为主题的国际学术研讨会至2007年已召开14届。以插层组装化学为内容的研究报道逐年增加,自1995以来,10年内发表的SCI论文数目几乎增加一倍,2007年达到2594篇。关于插层组装化学方面的专著和综述性论文也相继出版和发表。历经30余年的发展,插层组装化学在应用化学、无机化学和物理化学等学科交叉的基础上,逐渐发展并形成了新兴研究领域。

超分子化学的出现使得科学家的研究领域从单个分子拓宽至分子的组装体。随着超分子化学的发展,人们越来越清楚地认识到,超分子化学提供了一条用分子聚集体来创造新物质的途径。在超分子化学中,组装等同于传统化学中的合成,各种新型的、复杂的、功能集成的组装体都可以通过不同分子之间的组装而获得。插层组装化学是一门在超分子化学原理指导下的,集基础研究与应用为一体的交叉学科,其最根本的目的之一是通过插层组装与分子复合,以一种更为便捷、经济的手段制备性能提高的功能材料,以及尺寸日益微型化、结构和功能日益复杂化的光电功能器件。为实现这一目标,就需要研究层状前体及插层结构的理论构筑原则、插层组装过程科学及理论、超分子结构的精确描述及其性能预测、层板主体与层间客体间电子转移机理及控制、层板主体对层间客体的分子识别、层内限域空间的化

学反应行为及操纵、插层结构薄膜的构筑及性能等,上述内容也成为插层组装化学研究的热点和前沿领域。

1.2.2 插层组装化学的研究对象和有关领域

插层结构具有多样化的、可调控性的构筑基元,认识和研究插层结构的基元性质,主体层板电荷密度及其分布、层间客体种类及其排列规律,特别是形成和维持该结构的非共价力和超分子聚集体的稳定性,是进行主体、客体结构设计、实现插层结构创新和性能提高的基础。研究表明,超分子稳定形成的因素,可从能量降低因素、熵增加因素及锁和钥匙原理来分析,通过这些分析,可加深对超分子和超分子化学的理解和认识。

超分子体系和其他化学体系一样,由分子形成稳定的超分子因素,在不做有用功时,可从热力学自由焓的降低来理解: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ 。式中的 ΔH 是焓变,代表降低体系的能量因素; ΔG 是使体系的熵增加的因素。分子聚集在一起,依靠分子间的相互作用使体系的能量降低。超分子是分子间的结合,借助的结合力是非共价键力。锁和钥匙原理是指主体和客体之间在能量效应和熵效应上的互相配合、相互促进,形成稳定的超分子体系的原理。主体和客体之间相互匹配,一方面形成数量较多的分子间的相互作用,可以达到客观的能量降低效应,另一方面通过大环效应和疏水空腔效应等,促进体系的熵值增加。这样,锁(指主体)和钥匙(指客体)间的每一局部是弱的相互作用,而各个局部间相互的加和作用、协同作用形成强的分子间作用力,形成稳定的超分子。此方面研究中,由于各研究方法的准确性取决于数据的具体解析,有较大的经验成分,因此,化学家越来越多地引入了一些模型计算工作,一方面是为了验证实验推测出的结构;另一方面,则是为了分析影响结构的因素以进一步指导亚基分子的设计。计算方法包括蒙特卡罗(Monte Carlo)法计算、分子动力学计算等。

从插层结构功能材料的微观和介观结构实施控制,通过在生产工艺层面认识、提出和突破系列插层组装技术,创制系列可控性组装方法,是开发新型插层结构、并进一步实现产业化的关键。同时,对于插层过程的化学动力学研究有助于人们认识超分子体系中按照分子识别要求发生的构象变化以及体系的形成过程和机理。一般认为,热力学参量反映的是静态结合,不能说明一些重要的动态问题,如插层反应速率、客体分子解离速率、插层结构的刚性等,而这些对于无机超分子材料的合理设计而言不可或缺。因而,插层过程的化学动力学研究就显得尤为重要。到目前为止,插层过程的化学动力学研究方面的文献报道较少,特别在详尽的动态结构与功能关系研究方面,更需要测量大量数据并及时总结经验。

插层结构构筑基元和结构的多样化和可调控性,使得其具有极大的结构设计空间,从而功能组合性能被极大强化,可广泛应用于国民经济众多领域和行业,如