

· 学科发展 ·

现代无机合成与制备化学中的几个前沿问题

徐如人*

(吉林大学化学系, 长春 130023)

[摘要] 简述无机合成化学前沿研究的意义, 国外发展动向, 我国的研究现状及差距。介绍目前无机合成与制备化学中的前沿问题: (1) 新合成反应、制备路线、技术的开发以及相关的基础理论研究; (2) 极端条件下的合成路线、反应、方法与制备技术的基础性研究; (3) 仿生合成与无机合成中生物技术的应用; (4) 绿色合成与 (5) 分子(晶体)工程等。

[关键词] 无机合成, 制备化学, 合成反应、路线与技术, 极端条件, 仿生合成, 定向合成

1 重要意义

现代人类的衣、食、住、行, 生存环境的保护和改善, 乃至国防的现代化等, 无不与化学工业和材料工业的发展密切相关, 其中尤以合成化学为技术基础的化学品与各类材料的制造更是起着最为关键的作用。从科学发展的角度来看, 合成化学是化学学科的核心, 是化学家为改造世界、创造社会未来最有力的手段。200年来, 化学家不仅发现和合成了众多天然存在的化合物, 同时也人工创造了大量非天然的化合物、物相与物态, 使得人类社会拥有的化合物品种已达1300万之多, 其中不少已成为人们生产、生活所必不可少。随着21世纪的临近和社会高科技的迅猛发展, 越来越要求合成化学家能够更多地提供新型结构和新型功能的化合物; 同时, 为了能更定向、高效和经济地合成得到现今十分有用的化学品与材料, 相应的研究课题、绿色合成路线与工艺的研究也已提到日程上来, 这些都是新世纪持续迅速发展的一个重要条件。为此, 我国基础性研究“九五”规划与2010年长期规划, 已把“现代合成化学”与“材料制备过程中的基础研究”列为化学和材料科学的首项优先发展领域。

合成化学带动产业革命的例子比比皆是, 如上世纪合成化学带动染料工业的开创; 本世纪中叶高分子的合成建立了非金属合成材料工业; 50年代初无机固体造孔合成技术的进步, 促使一系列分子筛催化材料的开发, 使石油加工与石化工业得到了革命性的进步; 近期来纳米态以及团簇的合成与组装技术的开创将大大促进高新技术材料与产业的发展, 等等。

发展合成化学, 不断地创造与开发新的物种, 将为研究结构、性能(或功能)与反应以

中国科学院院士·

本文于1996年12月16日收到。

及它们间的关系,揭示新规律与原理提供基础,是推动化学学科与相邻学科发展的主要动力。近期的一些例子,如纳米制备与合成技术的发展,为建立纳米物理与纳米化学提供了基础; C_{60} 及复合氧化物型超导体的合成成功推动了团簇化学的建立与超导科学的发展等。

作为合成化学中极其重要的一部分——现代无机合成,不仅已成为无机化学的重要分支之一,且其内涵也大大被扩充了,它已不仅只局限于昔日传统的合成,且包括了制备与组装科学。目前,国际上每年几乎都有10万种以上的新无机化合物和新物相被合成与制备出来,无机合成已迅速地成为推动无机化学及有关学科发展的重要基础。其次,随着新兴学科和高技术的蓬勃发展,对无机材料提出了各种各样的要求,从而更进一步加强了无机合成在材料科学和经济建设中的地位。

2 国外发展动向和我国现状

国外在现代合成化学领域的研究十分活跃,主要表现在4个方面:(1)高难度合成与特殊制备技术的快速发展,使具有复杂结构和功能的新化合物、物相与物态合成数量,及各类复合、杂化与组装材料开发的大幅度增加;(2)在合成与制备化学发展的基础上,新合成反应(如各类高选择性合成反应),新合成路线与方法,新制备技术等飞速发展;(3)生产过程中绿色(节能、高效、洁净、经济)合成路线的研究与开发;(4)特定功能或生物活性的化合物、分子集合体,材料的分子设计、定向合成与分子(晶体)工程研究的积极开展。

我国的合成与材料化学在近20年来有了很大的进步,个别方面我们也创造了令国际同行瞩目的业绩,但在整体水平上,我们和先进国家的差距还很大,尤其在一些复杂功能材料体系的合成和高难度合成技术方面,还处于明显落后的地位。与国外的差距主要表现在:(1)虽然我们在基础性研究方面具有一定水平,但由于合成化学基础性研究的薄弱,使得我国在开发新合成反应、路线、方法与制备技术上大大落后于国外,只能停留在跟踪、仿制阶段,创新性明显不足;(2)缺乏具有广阔基础、学科交叉与综合能力的研究与教学队伍;(3)基础研究设备缺乏且分散,特别对大量极端条件下的合成与制备方面的设备极不适应当今科学日新月异发展的需要;(4)科研经费投入不足。主要原因是:在传统的学科分类方法下,合成化学均不能作为一个单独的学科问题而受到重视和加强;其次,由于我国对有关合成设备与特种制备装置的投入很少,且很分散,长期以来合成化学大部分仍沿用经典的合成技术,因而更加大了与国际上的差距。其实,合成化学研究与曼哈顿、阿波罗等大科学研究计划不同,是较多体现个人创造的活动,无需特别多的大型设备和巨大的投资,只要将国内的合成化学队伍加以组织,选择好突破点,重点支持一些前沿课题,强化投入,是完全有可能在较短期内达到国际水平的。

3 无机合成与制备化学中若干前沿课题

3.1 新合成、制备反应、路线与技术的开发以及相关基础理论的研究

现代无机合成与制备往往以下列三类作为研究对象:

(1) 特殊结构的无机物和材料

随着高技术的发展与实际应用的需求,特定结构的无机化合物或无机材质的制备、合成,以及相关技术路线与规律的研究,日益显示其重要性。所有具有特定性能的无机物都有其本

身特点的结构与组成。以缺陷为例，由于物质的很多性质与晶体内的有关缺陷存在相关联，如各种类型的复合氧化物之所以成为具有广泛功能材料的基体，除其具有多种可供调变的组分元素外，可形成多种类型的结构缺陷实属重要原因。因而各类结构缺陷的制备，以及相关制备规律与测定方法的研究，便成为目前无机合成化学家特别应给予关心的一个前沿课题。此外，具有特定结构与化学属性的表面与界面的制备；层状化合物与其特定的多型体 (polytypes)；各类层间嵌插 (intercalation) 结构与特定低维结构无机物的制备；混价无机物和配合物；低维固体与其它特定结构的配合物或簇合物；以及近期蓬勃发展的分子基材料和具有特种孔道结构的微孔晶体、介孔或多孔材料的合成与制备等，也是重要的研究课题。上述个别具体物质的制备和合成虽时见报道，但只是引用了某些反应的特殊性或特种技术巧妙的制备而得到的。然而，真正值得我们注意的是，必须研究其合成、制备规律以及相关的合成技术，这对发展我国的材料产业与材料科学是非常重要的环节。

(2) 特殊聚集态的无机物 and 材料

值得注意的另一个重要对象是特殊聚集态化合物或材料，如超微粒、纳米态、微乳与胶束、团簇、无机膜、非晶态、玻璃态、陶瓷、单晶以及具有不同晶貌的物质如晶须，等等。由于物质聚集态的不同，往往导致新性质与新功能的出现，因而对目前的科学与材料的发展均具有非常重要的意义。

(3) 无机功能材料的复合、组装与杂化

近年来，下列方向深受人们注意：(1) 材料的多相复合。主要包括纤维 (或晶须) 增强或补强材料的复合、第二相颗粒弥散材料的复合、两 (多) 相复合材料、无机物和有机物复合材料、无机物与金属复合材料的制备、梯度功能材料的复合以及纳米材料的复合等。(2) 材料组装中的宿-客体化学 (host-guest chemistry)。这是既令人向往又很复杂的研究领域，如在微孔 (microporous) 或介孔 (mesoporous) 骨架宿体中不同类型化学个体的组装，即能生成量子点或超晶格的半导体团簇，非线性光学分子，由线性导电高分子形成的分子导体，以及在微孔晶体孔道内自组装生成电子传递链与 D-A 传递对等。所用的组装路线主要通过离子交换、各类 CVD、“瓶中造船”、微波分散等技术。(3) 无机-有机纳米杂化。无机-有机杂化体系的研究是近年来迅速发展新兴边缘研究领域，它将无机与高分子学科中的加聚、缩聚等化学反应，无机化学中的溶胶-凝胶过程巧妙地配合而研制出的新型杂化材料。这些材料具备单纯有机和无机物所不具备的性质，是一类完全新型的材料，将在纤维光学，波导，非线性材料等方面具有广泛的应用前景。1996年，P. Judeinstein 以“Hybrid Organic-Inorganic Materials: A Land of Multidisciplinarity”为题，展望了此类材料的发展前景 (J. Materials Chemistry, 1996, 6 (4), 511-525)。

从上述研究对象来看，无机合成与制备和有机合成不同，后者主要是围绕分子加工，而前者更看重晶体或其它凝聚态结构上的精雕细琢。围绕开发新合成反应、制备路线与技术，精雕细琢成具有特定结构与聚集态的无机物或其加工材料，是我们合成与制备工作者的一个重要任务。从以往的经验来看，开发出一条新合成路线或技术，往往能带动一大片新物质或新材料的出现。如溶胶-凝胶合成路线的出现，为纳米态与纳米复合材料，玻璃态与玻璃复合材料，陶瓷与陶瓷基复合材料，纤维及其复合材料，无机膜与复合膜，溶胶与超细微粒，微晶，表面，掺杂，以及杂化材料等的开发与新物种的出现，起了极其重要的作用。

由于这条合成路线的中心化学问题是反应物分子(或离子)母体在水溶液中进行水解和聚合,即由分子态→聚合体→溶胶→凝胶→晶态(或非晶态),所以这条合成线路可通过对过程化学上的了解和有效的控制来合成一些特定结构和聚集态的固体化合物或材料。遗憾的是,由于无机分子缩聚反应问题的复杂性(包括理论与实验),使人们对 Sol-gel process 的认识还有待于提高。这类基础理论问题的研究,更是我们搞合成与制备的无机化学工作者义不容辞的任务。

3.2 极端条件下的合成路线、反应方法与制备技术的基础性研究

在现代合成中,愈来愈广泛的应用极端条件下(如超高压、超高温、超高真空、超低温、强磁场与电场、激光、等离子体等)的合成方法与技术来实现通常条件下无法进行的合成,并在这些极端条件下开拓出多种多样在一般条件下无法得到的新化合物、新物相与新物态及其新合成路线与方法。例如,在模拟宇宙空间的高真空、无重力的情况下,可能合成出没有位错的高纯度晶体;在超高压下,许多物质的禁带宽度及内外层轨道的距离均会发生变化,从而使元素的稳定价态与通常条件下有所差别,因而有人认为在超高压下,整个元素周期表要进行改写;再如,在中温中压水热条件下,可以晶化出具有特定价态、特殊构型与晶貌的晶体,以代替与弥补目前大量无机功能材料的高温固相反应合成路线的不足。

由于我国以往在极端条件下的无机合成基础相当薄弱,因而亟需有重点的选择若干领域,组织力量深入研究其合成与制备化学的基本规律,开发新合成与制备路线,新合成反应与技术。

3.3 仿生合成与无机合成中生物技术的应用

仿生合成将成为 21 世纪合成化学中的前沿领域。一般用常规方法非常复杂的合成过程,若利用仿生合成则将变为高效、有序、自动地进行合成。例如,生物体对血红素的合成可以从最简单的甘氨酸经过一系列酶的作用,很容易合成出结构极为复杂的血红素;许多生物体的硬组织如乌贼鱼骨是一种目前尚不能用人工合成制得的具有均匀孔度的多孔晶体;又如动物的牙齿,一种极其精密结构的陶瓷等。因而,仿生合成无论从理论及应用来看都将具有非常诱人的前景。

近年来,被誉为合成技术中的重要突破是出现了组合合成技术,例如将不同氨基酸组成的多肽,按组合排列的方法可在很短时间内合成出惊人数目的新化合物,从而使新药及新农药的筛选过程大大缩短。

3.4 绿色(节能、洁净、经济)合成反应与工艺的基础性研究

现有的合成反应,尤其是当今精细化工和医药工业中的合成反应,经常会产生几十倍乃至上百倍的副产品,这给环境带来极大的威胁。为此,研究充分利用原料和试剂中所有的原子,减少以至完全排除污染环境的副产品的合成反应,已成为追求的目标。对此,具有高选择性的各类催化合成反应将会起着重要的作用。

随着学科交叉渗透的加强以及人类对生存环境的要求日益严格,以上两点已成为极其重要的前沿研究领域。

3.5 特种结构无机物或特种功能材料的分子设计、剪裁及分子(晶体)工程学

(1) 近年来,分子设计和分子工程已不乏成功的事例,它们在化学、材料科学和生命科学中已越来越受到重视,并寄以厚望。应用传统的化学工作方法来开发具有特定结构与优异

性能的化合物，它依靠的是从成千上万种化合物中去筛选，因而，自然而然地会把发展重心放在制备和发现新化合物上。从1950年到现在，已知化合物已从200万种增到1000万种以上。化学必须珍视这个传统特色，而且，化学在这方面享有极大优势，因为它拥有一个庞大无比的化学物库并能越来越有效地扩大这个储备。当然，筛选工作也正在结构化学以及生命科学或材料科学等的配合下不断减少其盲目性。

但分子工程学作为化学的一个新分支或发展中的一个新阶段，做法很不一样，它是逆向而行的，是根据所需性能对结构进行设计和施工。分子工程学对化学学科最有益的冲击，还在于促使它对性能、结构和制备三个方面的视野大为开阔，更多地注意生物或材料技术性能与结构的关系，更好地认识到分子结构以外的结构类型和层次，而不会把制备工作过多地局限在单个化合物的合成上了。就开展这一领域的中、近期任务来看，应选取一些人们对其性质-结构-合成与制备三元关系认识较深，且能结合国家需要的功能体系来进行启动，以此为突破口，总结经验，揭示规律与原理，逐步推广开展。

(2) 具有特定结构的微孔晶体及其相关的功能体系的分子设计与定向合成

微孔晶体具有特定规整的孔道结构。由于客体分子在孔道中与骨架结构之间的化学作用远大于一般的多孔材料，故其孔道结构特征与性质如孔道的大小(3—20 Å)、形状、维数、走向、孔壁的性能，以及孔道中空、笼和缺陷等，将影响孔道中分子的扩散、吸附、脱附、分子间反应的选择性、中间态的生成，等等。因而微孔晶体是最具特色的，并且从目前发展水平来看又是应用特别广泛的一大类催化材料与吸附材料。近年来，在大量与高技术有关的新型材料开发应用中，微孔晶体显示出广泛的潜力。目前人工合成微孔晶体(如硅铝酸盐型、磷酸盐的分子筛等)的骨架结构已有200多种，人们对其结构特点，骨架结构对其中分子运动与反应的影响，造孔合成反应规律，晶化成孔机理与晶化技术，以及孔道、窗口与内表面的修饰等方面的研究，已有相当基础。因而，从性能与反应的要求出发，进行微孔晶体特定孔道结构的设计与定向合成，既有实用意义又有可能以此作突破口，为进一步发展其它复杂体系的分子工程提供经验和基础。然而直到目前，在国际上尚未见到一个比较成功的实例。

微孔晶体的设计与定向合成，首先要根据性能的要求，设计出晶体的孔道模型，然后借结构孔道数据库的帮助来选择与制定理想模型及其稳定存在的条件，最后再借合成反应库的指导，选择合成方案和修饰途径。为此，目前亟需开展以下工作：

(a) 完善结构数据库。开拓新的生长微孔晶体单晶的技术路线，培养可供结构分析的微孔晶体单晶，以发现全新的骨架拓扑结构与新型的一级、二级结构单元。建立比较完整的骨架拓扑结构与相应的理论XRD谱图的数据以及它们的能量数据库，这对大量粉末微孔晶体新相的结构识别以及判别结构存在的稳定性有指导意义。

(b) 建立与完善造孔合成反应数据库。总结已知的合成反应与晶化产物结构的关系与规律，开展以硅铝分子筛为对象的成孔机制的研究。如深入研究硅酸盐与铝酸盐在溶液中的聚合状态及其分布；硅酸盐与铝酸盐间的缩聚反应规律；中间态凝胶的结构以及造孔中的模板效应、成核规律、晶体生长与转晶等，以使我们能从分子水平上认识与总结造孔反应的规律与细微的控制因素。同时，不断开拓新型造孔合成反应及研制大量新型微孔晶体，从中总结成孔合成新规律。目前我国已开发了一系列新型微孔晶体，其中包括微孔磷酸镓、磷酸铍、磷酸盐、硼酸盐、钛酸盐、氧化锆与锆酸盐等系列，将微孔晶体的成孔元素由传统的Si, Al, P,

推广到 Ga, B, Ge, Ti, As 与 Be 等 20 多种; 将微孔化合物类型推广到了新型 $M(III)X(V)O_4$, 氧化物与硫化物型, 硼酸盐与钛酸盐型等, 并开辟了大量在有机体系中的造孔反应。这些结果与规律大大丰富了造孔反应数据库的建立, 且对结构数据库的完善也提供了基础。

(c) 根据我国炼油工业、石化工业与精细化工的实际需要, 以及相关的催化反应对微孔晶体结构的要求, 以固体离子导体对结构的要求为导向, 进行理想结构模型的设计工作。目前国际上对微孔晶体功能材料的分子设计、剪裁与施工的研究正处于蓬勃开展的初期。从 80 年代中期起, 几位著名的分子筛结构化学家如美国的 J. V. Smith, J. T. Kokotailo 和瑞典的 W. M. Meier 等人, 对微孔晶体的假想骨架结构 (Hypothetical channel framework structure) 的设计研究已有比较系统的报道。我们也曾试探性地以微孔晶体中目前已知的次级结构单元按其对称性特征作用于相关的空间群, 设计了一系列具有 18 员环特大孔和中孔的混合孔道结构与具有 24 员环特大孔结构的理想结构模型及其相应的理论 XRD 图谱; 同时, 根据自己设计的合成方案在非水体系中合成出了目前国际上具有最大环数孔道结构的磷酸铝 (JDF-20) 晶体。这些结构将为进一步设计合成具有特大孔道结构的硅铝酸盐分子筛催化材料提供有益的基础。

(d) 根据性能或功能的要求进行微孔结构的修饰。精细地调变微孔孔口和孔道表面的化学属性, 并将特定的活性物质 (包括离子, 金属颗粒, 氧化物或盐类、络离子、团簇等) 按一定方式组装到 (修饰) 孔道中或 (修饰) 表面上。

致谢 在本文形成过程中曾与倪嘉缙院士做过讨论, 得到他很好的帮助, 特此致谢。

RECENT ADVANCES IN INORGANIC SYNTHESIS AND PREPARATIVE CHEMISTRY

Xu Ruren

(Chem. Dept., Jilin University, Changchun 130023)

Abstract This paper is meant to review the recent advances in the area of inorganic synthesis and preparative chemistry which includes: (1) development of new synthetic reactions, routes and techniques in inorganic synthesis and their basic research, (2) synthetic strategy, route and technique under extreme conditions, (3) biomimetic synthesis and biotechniques in inorganic synthesis, (4) "green synthesis" and (5) molecular design and rational synthesis of inorganic materials. Due to space limitation, it can only be discussed in a very brief manner.

Key words inorganic synthesis, preparative chemistry, synthetic strategy, route and technique, extreme conditions, biomimetic synthesis, rational synthesis