

·成果简介·

我国无机化学研究最新进展

陈 荣 梁文平

(国家自然科学基金委员会化学科学部,北京 100085)

[关键词] 无机化学,研究,进展

在国家自然科学基金及其他基础项目的支持下,近几年我国无机化学基础研究取得突出进展,成果累累,一批中青年专家脱颖而出。有的专家在科研成果转化、产业化方面作出了突出成绩;有的专家在国际高水平的专业杂志 *Science*, *Accounts of Chemical Reserch*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, *J. Am. Chem. Soc.* 上发表了一批有影响的科学论文。以化学著名期刊 *Angew. Chem. Int. Ed.* 和 *J. Am. Chem. Soc.* 为例,据不完全统计,近两年,大陆学者在 *Angew. Chem. Int. Ed.* 上共发表论文 30 篇,无机化学领域的专家发表 16 篇,占 53%,增长迅速;近 10 年大陆学者在 *J. Am. Chem. Soc.* 上发表论文 53 篇,无机化学学者发表 11 篇,占 20%;有机化学领域的专家,在 *Angew. Chem. Int. Ed.* 上共发表论文 8 篇;在 *J. Am. Chem. Soc.* 上发表论文 14 篇,也表现出良好的发展势头。我们相信在国家自然科学基金的资助下,化学学科能够继续取得基础研究的突破,开创新领域,开展国际领先的独创性研究工作。无机化学在以下几个方面取得了令人瞩目的成绩:

(1) 中国科技大学钱逸泰、谢毅研究小组在水热合成工作基础上,在有机体系中设计和实现了新的无机化学反应,在相对低的温度下制备了一系列非氧化物纳米材料。溶剂热合成原理与水热合成类似,以有机溶剂代替水,在密封体系中实现化学反应。他们在苯中 280℃ 下将 GaCl_3 和 Li_3N 反应制得纳米 GaN 的工作发表在 *Science* 上,审稿人评价为“文章报道了两个激动人心的研究成果:在非常低的温度下苯热制备了结晶 GaN;观察到以前只在超高压下才出现的亚稳的立方岩盐相。……”文章已被 *Science* 等刊物引用 60 次。在甲苯中溶剂热共还原制成 InAs,文章发表在 *J. Am. Chem. Soc.* 上;在

KBH_4 存在下,在毒性低的单质 As 和 InCl_3 反应制得纳米 InAs,文章发表在 *Chem. Mater.* 上;在 700℃ 下将 CCl_4 和金属 Na 发生类似 Wurtz 反应制成金刚石,该工作在 *Science* 上发表不久就被美国《化学与工程新闻》评价为“稻草变黄金”;用溶剂热合成了一维 CdE ($\text{E} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$),文章发表在 *Chem. Mater.* 上;用金属 Na 还原 CCl_4 和 SiCl_4 在 400℃ 下制得一维 SiC 纳米棒的工作发表在 *Appl. Phys. Lett.* 上,被审稿人认为这是一种“新颖的和非常有趣的合成方法,……将促进该领域更深入的工作”;多元金属硫族化合物纳米材料的溶剂热合成:如 AgMS_2 和 CuMS_2 ($\text{M} = \text{Ga}, \text{In}$) 的文章分别发表在 *Chem. Commun.* 和 *Inorg. Chem.*;成功地将部分硫族化合物纳米材料的溶剂制备降至室温,其中一维硒化物工作发表在 *J. Am. Chem. Soc.* 和 *Adv. Mater.* 上;不定比化合物的制备和亚稳物相的鉴定:如 Co_9S_8 等不定比化合物的溶剂热合成发表在 *Inorg. Chem.* 上,岩盐型 GaN 亚稳相的高分辨率电镜鉴定工作发表在 *Appl. Phys. Lett.* 上。

(2) 吉林大学冯守华、徐如人研究组应用水热合成技术,从简单的反应原料出发成功地合成出具有螺旋结构的无机-有机纳米复合材料, $\text{M}(4,4'\text{-bipy})_2(\text{VO}_2)_2(\text{HPO}_4)_4$ ($\text{M} = \text{Co}; \text{Ni}$)。在这两个化合物中, PO_4 四面体和 VO_4N 三角双锥通过共用氧原子交替排列形成新颖的 V/P/O 无机螺旋链。结构中左旋和右旋的 V/P/O 螺旋链共存。这些左旋和右旋的螺旋链严格交替,并被 $\text{M}(4,4'\text{-bipy})_2$ 结构单元连接,形成开放的三维结构。无机螺旋链的形成,归因于 $\text{M}(4,4'\text{-bipy})_2$ 结构单元上的两个吡啶刚性分子分别与两个相邻螺旋链上的钒原子配位产生的拉力。研究结果发表在 *Angew. Chem. Int. Ed.* 2000,

本文于 2002 年 5 月 15 日收到。

Vol. 39, No. 13, 2 325—2 327。

鉴于在国际上无机水热合成前沿领域的系统和创新性研究工作,吉林大学无机合成与制备化学国家重点实验室冯守华教授和徐如人院士2001年应邀为美国化学会《化学研究评述》(Accounts of Chemical Research)撰写综述论文。综述题目为“New Materials in Hydrothermal Synthesis”(Acc. Chem. Res., 34(3), 239—247, 2001)。该文从以下七个方面系统地总结了新材料水热合成化学方面的研究成果:微孔晶体;离子导体;复合氧化物和复合氟化物;低维磷酸铝;无机/有机杂化材料;特殊聚集态材料;材料,生命,环境与社会问题。

(3)南京大学熊仁根、游效曾等在光学活性类沸石的组装及其手性拆分功能研究方面设计和合成具有手性与催化功能的无机-有机杂化的多维结构,他们改性了光学活性的天然有机药物(奎宁),以它作为配体同金属离子自组装构成了一个能进行光学拆分(或选择性的包含S-构型)消旋2-丁醇和3-甲基-2-丁醇,拆分率达98%以上的三维多孔类沸石。在成功设计这个类沸石时,他们主要考虑了以下一些因素:负一价阴离子的配体(排除了外部阴离子占据空洞的可能性);配体具有大量的有机部分增强了疏水性;同时也有亲水基团, N, OH等基团共存于一个配体中,这样配体具有两性;多个手性中心(4个)。这是目前第一个能拆分的具有光学活性的类沸石,该工作被认为是非常重要和有意义的工作,发表在Angew. Chem. Int. Ed., (2001, 40, 4 422—4 425)上,并被选为 Hot Paper。

(4)中国科学院福建物质结构研究所洪茂椿、吴新涛等在纳米材料和无机聚合物方面的工作有30篇论文发表在国际高水平的刊物如 Angew. Chem. Int. Ed., J. Am. Chem. Soc., Chem. Eur. J., Chem. Commun., Inorg. Chem. 上,引起了国内外同行的广泛重视。

他们在纳米金属分子笼(nanometer-sized metallo-molecular cage)的合成,结构和性能研究方面考虑有机桥联配体与金属离子的协同作用和结构调控,设计合成了一种含有机硫和氮的三齿桥联配体 tpst, 其中的吡啶环与中心金属离子通过柔性的硫醚联结。通过 tpst 配体与两价的镍、钨或铂离子自组装反应,成功地构筑了具有 O_h 对称的立方体金属-有机笼子 $[Ni_6(tpst)_8Cl_{12}]$, 其笼内体积超过 $1\ 000\text{\AA}^3$, 可以同时容纳多种离子和溶剂分子。该笼子在 100^\circ C 下稳定并有12个较大的可变的窗口,可以让小分子进出笼

子。这是目前已测定单晶结构的容量最大的一个金属-有机笼子(J. Am. Chem. Soc. 2000, 122, 4 819—4 820)。

进行了具有大孔洞的新型金属—有机类分子筛(New type of metal-organic macroporous zeotype)的合成,结构和性能的研究。这一方面的研究工作主要集中在合成合适的有机配体设计合成孔洞大小和形状适宜的复合聚合物。他们最近把 tpst 配体和一价的金属离子进行逐步组装,制成了一种具有纳米级管的一维聚合物 $[Ag_7(tpst)_4(ClO_4)_2(NO_3)_5]_n$, 管中可以同时容纳离子和小分子。这是目前唯一的一种具有金属-有机纳米管的一维聚合物。

他们还成功地构筑了一个新型的具有纳米级孔洞的类分子筛 $[Zn_4(OH)_2(bdc)_3 \cdot 4(dmsO)2H_2O]_n$, 其中孔洞的大小近一纳米。骨架的金属可以是具有催化活性的金属团簇。把多齿羧酸大配体与稀土金属和过渡金属离子反应,制成了多种含稀土金属和过渡金属且具有大孔洞的一维、二维和三维聚合物, $[Gd_2Ag_2(pydc)_4(H_2O)_4]_n$, $[Gd_2Cu_3(pydc)_6(H_2O)_{12}] \cdot 4H_2O$, $[Gd_4Cu_2(pydc)_8(H_2O)_{12}] \cdot 4H_2O$, $[Gd_2Zn_3(pydc)_6(H_2O)_{12}] \cdot 4H_2O$ 。

金属纳米线和金属-有机纳米板的合成和结构研究。设计合成了一些金属纳米线、金属-非金属纳米线和金属有机纳米板,应用结构化学研究手段,研究它们的自组装规律、空间结构、电子结构及其物理化学性能,探索空间结构与性质和性能的关系规律。

(5)北京大学高松研究小组在磁分子材料的研究方面取得了突出成果。

外磁场依赖的特殊的磁弛豫现象。在水溶液中以1:1:1的摩尔比缓慢扩散 $K_3[M(CN)_6]$ ($M = Fe^{III}, Co^{III}$), bpym (2,2'-bipyrimidine) 和 $Nd(NO_3)_3$, 合成了第一例氰根桥联的4f-3d二维配位高分子 $[NdM(bpym)(H_2O)_4(CN)_6](3H_2O)$, 24个原子形成的大六边形环,分别以顶点和边相连,构筑成独特的二维拓扑结构。通过对结构相同的两个化合物的磁性比较研究,确定了 $Nd^{III}-Fe^{III}$ 间存在弱的铁磁相互作用。尽管在2K以上未观察到长程磁有序,零外场下变温交流磁化率也表现出通常的顺磁行为,但是,在外磁场(2kOe)存在时交流磁化率表现出慢的磁弛豫现象,与超顺磁体和自旋玻璃有类似之处。用该体系几何上的自旋阻挫给予了初步解释(Angew. Chem. Int. Ed., 40(2), 434—437, 2001)。

金属簇合物为结构单元的超分子组装。以混合稀土盐 $Dy(ClO_4)_3$ 和天冬氨酸的水溶液,调节溶液

的 pH 到大约 6.5, 合成得到了一个三维开放骨架结构的配位高分子, 其孔径达 11.78 Å。用天冬氨酸这个二元羧酸替代一元氨基酸的结果是, 在生理 pH 条件下形成的氨基酸稀土配合物从分立的四核立方烷结构组装成三维的超立方烷 (Angew. Chem. Int. Ed., 39(20), 3644—6, 2000)。

氰根桥联的三维铁磁体。以 $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{acac})_2(\text{CN})_2]^-$ 为“建筑块”与 3d 金属离子 $\text{Mn}(\text{II})$ 反应, 合成了一个氰根桥联的类金刚石结构的三维配位高分子。磁性研究表明, Ru-Mn 间呈铁磁性作用, 并且在 3.6 K 以下表现出长程铁磁有序。这是第一例含 Ru(III) 的分子铁磁体。缓慢扩散 $\text{Cu}(\text{en})(\text{H}_2\text{O})_2\text{SO}_4$ 的水溶液到 $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]$ 的水-乙醇溶液, 得到一个氰根桥联的结构新颖的三维配位高分子 $[\text{Cu}(\text{E-tOH})_2][\text{Cu}(\text{en})]_2[\text{Cr}(\text{CN})_6]_2$, 磁性研究表明, Cr-Cu 间呈铁磁相互作用, 并且在 57 K 以下表现出长程铁磁有序。这是第一个结构和磁性表征的 Cr-Cu 三维分子磁体 (Angew. Chem. Int. Ed., 40(16), 3031—3, 2001; J. Am. Chem. Soc., 123, 11809—10, 2001)。

(6) 清华大学李亚栋研究组在新型一维纳米结构的制备、组装方面取得了突出的进展。李亚栋课题组首次发现了由具有准层状结构特性的金属铋形成的一种新型的单晶多壁金属纳米管, 有关研究成果在美国化学会志上 (J. Am. Chem. Soc. 123(40), 9904—9905, 2001) 报道。这是国际上首例由金属形成的单晶纳米管, 铋纳米管的发现为无机纳米管的形成机理和应用研究提供了新的对象和课题。

他们还设计利用人工合成的有机无机层状结构作为前驱体合成出金属钨单晶纳米线和高质量的 WS₂ 纳米管, 并借助小角 X 射线衍射和高分辨电镜微结构分析, 详细研究了由层状前驱体到纳米管的层状卷曲机制, 为一维纳米线和纳米管的合成提供了新的方法和思路。这方面的工作发表在德国应用

化学 (Angew. Chem. Int. Ed. 41(2), 333—335, 2002) 和美国化学会志 (J. Am. Chem. Soc. 124(7), 1411—1416, 2002) 上。

一维氧化物纳米线、带及管由于其广泛的应用情景而倍受重视。李亚栋等通过液相反应途径, 在较温和的条件下成功地合成了高质量的 α 和 β 二氧化锰纳米线和纳米棒, 同时实现了对产物成相的调控。此外, 他们还合成出了单晶 MoO_3 纳米带和钛酸盐纳米管。这方面的工作部分已发表在美国化学会志 (J. Am. Chem. Soc. 124(12), 2880—2881, 2002) 等杂志上。

无机化学在最近几年里所取得的突出进展主要表现在固体材料化学、配位化学方面, 在某种程度上与国际保持同步发展。从传统的无机化学角度来看, 生物无机化学和放射化学的研究则相对滞后。在国家自然科学基金委员会政策局、化学部和中国科学院化学部的共同支持下, 2002 年 3 月 5—7 日在深圳举行了生物无机化学发展战略研讨会。会议分析了国内外生物无机化学发展过程和在目前生命科学和化学科学交叉发展相互促进的强大动力和趋势。我国生物无机化学是在 20 世纪 80 年代开始发生发展的, 当时落后于国际约 10 年。在国家自然科学基金委员会十几年连续支持下, 在全体从事生物无机化学研究者的努力下, 生物无机化学的研究 10 年内跃升了三个台阶, 研究对象从生物小分子配体上升到生物大分子; 从研究分离出的生物大分子到研究生物体系; 近年来又开始了对细胞层次的无机化学研究, 研究水平逐年提高。我国在金属配合物与生物大分子的相互作用、金属蛋白结构与功能、金属离子生物效应的化学基础, 以及无机药物化学、生物矿化方面都有了相对固定的研究方向, 研究队伍日益年轻化。但我国生物无机化学的总体水平与国际水平还有一定差距, 究其原因研究经费投入不足, 研究周期较长, 但最突出的问题是缺乏杰出的青年研究人才。

NEW RESEARCH PROGRESS IN INORGANIC CHEMISTRY

Chen Rong Liang Wenping

(Department of Chemical Sciences, NSFC, Beijing 100085)

Key words inorganic chemistry, innovation research groups, inorganic synthesis