

·成果简介·

# 无机-有机杂化材料控制合成、结构调控与性能研究

陈 荣

(国家自然科学基金委员会化学科学部,北京 100085)

[关键词] 无机-有机杂化材料,合成化学,晶体工程

传统的无机-有机杂化材料可以包括很多方面,如有机-无机层状复合材料、有机高分子掺杂无机粉末复合材料和功能有机分子修饰的无机材料等。随着配位聚合物晶体工程自上世纪90年代的兴起,以无机基团(如金属离子、簇合物其他纳米簇)和有机桥连配体为分子建筑块构筑的无机-有机聚集体的基础与应用基础研究,已经成为新型无机-有机杂化材料研究的重要对象和发展方向之一。由于有机组分(配体)的引入,无机-有机杂化材料具有与传统纯无机材料不同的特性。金属离子的存在,可以为这类材料提供各种潜在的物理化学性能,例如氧化还原性、磁性、光学性能、吸附性能、反应性能等。同时,与传统无机材料不同,这些杂化材料比较容易通过引入不同有机配体或者对配体的修饰,达到设计、剪裁杂化材料的结构与物理化学性质的目的,甚至可以调控杂化材料的对称性和手性。

已有的研究结果表明,这类新型无机-有机杂化材料可以兼具有机及无机功能基团各自的性质和功能,容易通过结构调控来实现性能调控和优化,而且其物理化学稳定性能等明显优于有机材料。因此,化学家们首先以金属离子作为组装基元,通过金属-桥连配体间的配位作用自组装成零至三维有序结构的配位聚合物,这些化合物不仅展示了丰富多彩的分子拓扑结构,而且初步表明它们在吸附分离与催化、光电子与磁性等方面具有良好的应用前景。但是,若干科学问题还没有很好解决。例如,无机-有机多孔杂化材料,尤其是配位聚合物材料方面的研究,很多工作还停留在合成与结构表征方面。相反,性质性能研究需要进一步的加强。而在可控合成与定向组装方法方面,也有很多问题需要深入的研究和积累,才能通过合理分子设计和合理合成的方法,

达到获得特定结构、特定功能的杂化材料的目标。

国家自然科学基金“十五”重点项目“无机-有机杂化材料控制合成、结构调控与性能研究”(项目批准号:20131020)以分子设计与剪裁为基础,采用溶剂热合成方法和高温固相合成等方法,着重开展新反应、可控合成与定向组装方面的研究,并实现杂化材料的发光、磁性、导电(半导体)、非线性光学等物理化学性质,以及多孔结构与分子吸附、交换等性质,取得以下研究成果:

## 1 新反应、反应机理研究与光电杂化材料合成

考虑到一些难溶、稳定的光电功能配合物在常规溶液合成方法中难以进行,开辟新的合成方法以制备新型光电功能配合物材料成为当前杂化材料化学的重要发展方向。溶剂热法(包括水热法,下同)是在密闭体系、有一定的压力和较高温度下的反应过程,它源于模拟矿物生成的研究,随后被用于纯粹无机材料的制备。尽管溶剂热反应在密闭体系中进行,难以监测,俗称“黑箱”反应,不过,由于其反应条件比较普通溶液法激烈,反应产物往往更加稳定,有利于材料的稳定性。

溶剂热法在配位聚合物等无机-有机杂化材料的合成方面开展得比较晚,不论反应规律性、产物结构与功能控制等均属有待深入研究的前沿课题。该项目不仅成功地建立了系列特定体系杂化材料的合成方法,而且发现系列溶剂热条件下金属/配体反应,并应用于无机-有机杂化材料的合成。例如:发现二联吡啶类配体等有机物在水热条件下的不对称羟基化反应,在结构化学层次上证明了可以解释多二联吡啶配合物反应机理的共价水合物机理。所获

本文于2006年6月15日收到。

得的新配体被进一步用于制备系列无机-有机杂化的分子发光、导电杂化材料,并对一些体系进行理论化学计算与机理分析,为利用超分子作用组装杂化材料与光电功能纳米材料提供一些理论与实验依据。其中,该项目利用晶体工程方法,制备的一种新型非硫配体单组分分子导体,其导电率明显高于国外学者的相关分子导体材料。

与此同时,该项目发现了溶剂热条件下有机氰类与氮发生“一锅”环化反应等新反应,制备了多种具有新颖拓扑结构配位聚合物,还完成了有机腈类与氮发生环化反应机理的深层次研究。由于溶剂热反应难以监测,深层次研究溶剂热条件下复杂金属/配体反应机理的难度巨大,国际上未有先例报道复杂体系的机理研究,该项目采用晶体工程中溶剂极性控制法,分离出反应重要中间体及相关产物,从而揭示上述“一锅”环化合成法反应机理。由该工作写成的长篇小说很快就被 *JACS* 正式刊出。此外,项目发现了一种在室温和大气环境下能够高效活化并裂解乙腈碳-碳键的超分子笼状化合物,与文献使用空气敏感化合物催化乙腈碳-碳键断裂的报告明显不同,对新型高效和实用催化剂的开发具有重要的科学意义。

## 2 可控合成、定向组装与手性、多孔、磁性杂化材料合成

项目在原位金属配体反应等的研究基础上,建立了系列新的可控合成方法,组装出数例拓扑结构新颖的微孔配位聚合物及其相关超分子异构体,并阐述这些新颖拓扑结构形成的机理。其中,利用非经典 C—H...O 弱氢键等超分子作用,将二维网聚合物定向组装成三维微孔材料,证明孔洞中溶剂的吸附、脱附、交换过程呈现“从晶体到晶体”的结构转换,被英国化学会 *Dalton* 杂志选为封面论文并被英国化学会的 *Chemical Science* 称为“兼具柔性与无机分子筛坚固性”的层状金属有机框架材料的典型例子。组装出由二维网聚合物互穿形成三维、具有微孔结构的材料,发现互穿网络结构在水的吸附/脱附过程中,不仅孔洞变形,而且互穿结构改变的现象。用混合桥连配体组装出由长方格二维网五重相穿形成坚固的(>230°C)三维微孔金属有机材料,被《欧洲无机化学》选为封面论文。在前述金属配体反应研究中,该项目还报道了两例全新的三维分子拓扑结构,通过精心的分子设计,组装了一例被分子拓扑学创始人和理论权威 Wells 预测“可能不存在”的新

颖拓扑结构聚合物,丰富了分子拓扑学的内容。建立了含疏水基团环型有机分子模板法,合成咪唑基配体桥连八边形和十边形配合物,解决了“超分子异构现象中弯曲型桥连配体与金属离子易形成链状聚合结构这一动力学产物、不易形成分子多边形”的理论难题,提出以“模板分子大小控制分子多边形大小”的方法,获得迄今最多边的单一有机配体桥连分子十边形化合物。建立价态控制法,准备了系列咪唑 Cu(I, II)等配合物,获得新颖拓扑结构的聚合物。

利用金属螺旋体中金属中心具有相同手性指向的特点,选择金属螺旋体作为手性传递研究的简单模型,通过一系列双核、多核和无限螺旋链等的设计合成,探讨分子和固体中金属中心的手性传递过程及其影响因素,自发的手性拆分和手性富集过程中弱作用的协同效应,得到不同层次的手性配合物和手性固体,研究了这些化合物在非线性光学材料方面的潜在应用。

利用二茂铁特殊的氧化还原性和两个环戊二烯可以自由旋转的特点,设计合成了二羧基二茂铁和稀土、过渡金属及主族元素的配合物,研究了金属离子的配位构型对组装过程及产物电化学性能的影响。构筑了系列含二茂铁的金属大环和类大环体系,探讨了该类超分子体系对金属离子和简单阴离子的识别和电化学响应过程。

在可控合成、定向组装取得进展的基础上,该项目进一步开展了以磁性金属离子及其原子簇为结构基元的无机-有机杂化分子磁性材料的研究,通过晶体工程方法,组装出具有新颖互穿(尤其是由两种不同网络互穿)的网络等结构,具变磁性、自旋倾斜、自旋阻挫等性质的分子基磁性材料。通过控制金属的配位构型和氧化还原电位,构建具有混合价和磁性功能的体系,研究其分子内的电子转移、能量传递和磁交换性能。

## 3 无机-有机杂化半导体材料与无机固体红外材料的合成

该项目选取具有电子共轭体系的有机小分子如  $CN^-$ ,  $SCN^-$ , 双氰胺(dca)为桥联配体,分别与具有丰富光化学、物理性质的  $d^{10}$ 金属和具有磁性中心的稀土或过渡金属离子组装,制备了多个系列结构新颖,性能独特的无机-有机杂化光致发光和磁性功能材料。例如,卤氰合亚铜类化合物因具有高强度、强寿命的荧光性质从1990年开始受到化学工作者的广泛关注,但由于较难制备这类化合物的晶体产物,

对这类化合物荧光性质的研究仅限于液体中。该项目采用无水无氧的溶剂热反应,成功合成了系列从一维到三维的此类化合物,对这类化合物的固体发光机理进行了系统的研究。采用传统的液相合成法以及研磨合成法,在辅助配体 DMF 和 DMSO 的存在下,可溶性稀土盐与铁氰化钾反应生成氰根桥联的杂化普鲁士蓝配合物,得到了系列零至二维结构特征的几十个含稀土杂化普鲁士蓝配合物,研究表明这类化合物具有丰富的磁学性质。

利用溶液法和溶剂热的合成技术,选择具有钙钛矿结构的无机半导体(IV—VII 和 V—VII)和具有优异半导体性质的主族硫属化物,与有机组份形成杂化功能材料。本项目将混合卤离子引入体系  $\text{PbI}_2$  无机体系中,首次表征了系列新颖的混合卤离子杂化材料的单晶结构,对其半导体性能的研究表明混合卤离子对调节材料的能带结构和发光性能起着重要的作用。该项目还成功地将磁性过渡金属配合物引入低维的  $\text{PbI}_2$  无机主体,从而获得集成了光、电、磁于一体的杂化材料。采用  $[\text{AsS}_4]^{3-}$  为次级构建单元,模板调控合成出了具有新型链状结构和混合价的宽带半导体材料  $[\text{Mn}(\text{dien})_2]_n[\text{Mn}(\text{dien})\text{AsS}_4]_{2n} \cdot 4n\text{H}_2\text{O}$  和  $[\text{Mn}(\text{en})_3]_2[\text{Mn}(\text{en})_2\text{AsS}_4]_2[\text{As}_3\text{S}_6]$  (带隙 2.18 和 2.48 eV),而且具有很强的荧光性质。

固体材料品种多、功能各异、应用范围广。该项目在硫属化合物红外半导体材料方面取得了有意义

的研究成果。采用固相合成方法合成了一系列结构新颖的硫属化合物,如  $\text{KAg}_2\text{M}^{\text{v}}\text{Se}_4$  ( $\text{M}^{\text{v}} = \text{Nb}, \text{Ta}$ ) 和  $\text{K}_3\text{Ag}_3\text{M}_2^{\text{v}}\text{S}_8$  ( $\text{M}^{\text{v}} = \text{Nb}, \text{Ta}$ ), 并进行结构研究和性质表征。其中多种化合物有望成为新型的红外非线性光学材料和潜在的光电转换材料。该项目还成功合成了很多类汞镉硒红外材料,并进行了物理性能的测试,比如  $\text{Hg}_4\text{CdSe}_4\text{Br}_6$ ,  $\text{HgCdSeBr}$  以及铈化铟的衍生物等。

该项目在合成与反应规律、具有特定功能化合物的性质与性能研究等方面取得可喜成果。在一些有国际影响力的杂志上发表系列论文 91 篇,如 *JACS*, *Angew. Chem.*, *Chem. Eur. J.*, *Chem. Commun.*, *Inorg. Chem.*, *New J. Chem.*, *Eur. J. Inorg. Chem* 和 *Dalton Trans.* 等,其中在 *JACS* 和 *Angew. Chem.* 上分别发表论文 6 篇和 3 篇,并应邀为 *Chem. Commun.* 撰写 Feature Article。申请发明专利 8 件。据不完全统计,这些论文已经被同行在 SCI 收录论文中引用达 776 次,其中单篇论文最多被他人引用 85 次。项目负责人陈小明教授曾 7 次应邀在国际学术会议上作报告。

该项目探索性强,涉及面比较广,承担任务的人数多。通过相互交流、强化管理促进了项目的顺利完成。经过 4 年的不懈努力,项目取得了丰硕成果,不仅在国际上产生一定影响,占据一席之地,而且带动了国内的相关研究,对提高我国在无机-有机杂化材料领域参与国际竞争起到了积极的推动作用。

## BIREF ACCOUNTS ON THE NSFC KEY PROJECT “CONTROLLED SYNTHESIS, STRUCTURAL MODULATION AND PROPERTIES OF INORGANIC-ORGANIC MATERIALS”

Chen Rong

(Department of Chemical Sciences, NSFC, Beijing 100085)

**Key words** inorganic-organic materials, synthetic chemistry, crystal engineering