

99.15(3)
0643.133U 273-292
1755:1325/x1=15/...
低热固相合成化学

周益明 忻新泉

273-412

(南京大学配位化学研究所,配位化学国家重点实验室,南京 210093)

本文介绍了固相化学反应,概述了高热、中热、低热固相反应在合成化学中的地位,重点阐述了低热固相反应的特征及其在无机、有机、材料化学中的应用,列举已在工业生产中使用的低热固相反应实例,阐明低热固相合成确实是工业生产中一条节能、高效、减污的理想通道。

关键词: 低热固相反应 合成化学 纳米材料 非线性光学材料
工业应用

分类号: O6 固相合成

1 引言

固相化学反应

传统的化学合成往往是在溶液或气相中进行,由于受到能耗高、时间长、环境污染严重以及工艺复杂等的限制而越来越多地受到排斥。虽然也有一些对该合成技术的改进,甚至有些是卓有成效的,但总体上只是一种“局部优化”战术,没有从整体战略上给以彻底的变革^[1]。时代的步伐即将迈入二十一世纪,身处世纪之交的人们在充分享受现代文明带来的幸福的同时,也饱受了环境污染导致的疾病折磨,以及因破坏自然生态平衡而遭到大自然的惩罚。目前,人们正在积极反思,满怀信心地对即将跨入的二十一世纪进行战略规划,清洁化生产、绿色食品、返朴归真等要求已深入人心。面对传统的合成方法受到的严峻挑战,化学家们正致力于合成手段的战略革新,力求使合成工艺合乎节能、高效的绿色生产要求,于是越来越多的化学家将目光投向被人类最早利用的化学过程之一——固相化学反应,使固相合成化学成为化学合成的重要组成部分,大大推动了固相化学的发展。

2 固相化学反应

固相化学作为一门学科被确认是在本世纪初^[2],原因自然是多方面的,除了科学技术不发达的限制外,更重要的原因是人们长期的思想束缚。自亚里士多德时起,直至距今约80年前,人们广泛相信“不存在液体就不发生固体间的化学反应”。直到1912年,年轻的Hedvall在Berichte杂志上发表了“关于林曼绿”(CoO和ZnO的粉末固体反应)为题的论文,有关固相化学的历史才正式拉开序幕^[3]。

收稿日期:1999-01-18。 收修改稿日期:1999-01-21。

国家自然科学基金(No. 29631040)和教育部博士点基金(No. 98028405)资助项目。

通讯联系人。

第一作者:周益明,男,35岁,副教授,博士研究生,研究方向:固相配位化学及固相有机化学。

固相化学反应的定义是化学家们一直争论且至今尚无定论的问题,经常出现对于同一反应体系的矛盾判断。我们认为对一门尚处于完善中的学科,没有理由给予它过多的限制,使之裹足不前。倘若给它以足够的发展时间和空间,待到时机成熟时,这门学科区别于其他学科的“庐山真面目”自然会清晰地呈现于世人面前。所以,可以认为固相化学反应是指有固体物质直接参与的反应,它既包括经典的固-固反应,也包括固-气反应和固-液反应^[1b, 3]。可见,所有固相化学反应都是非均相反应。

固相化学研究固体物质的制备、结构、性质及应用^[4]。自本世纪初被确定为一门学科以来,固相化学一直与固体材料科学有着不解之缘,它已为人类提供了大量推动技术革命的新型功能材料:五十年代高纯单晶半导体的固相成功制备,引发了电子工业的彻底革命;所有石油裂化都使用以硅铝酸盐分子筛作基础的催化剂,其中对催化领域有很大影响的 ZSM-5 分子筛在自然界中尚未找到天然存在的,只得靠人工水热合成;如今的新型高温陶瓷超导材料以及新型光、电、磁材料的固相成功合成,有望引发一场有关通信、运输、计算机、化学制造业等相关领域的技术革命^[5]。

固相反应不使用溶剂,具有高选择性、高产率、工艺过程简单等优点,已成为人们制备新型固体材料的主要手段之一。但长期以来,由于传统的材料主要涉及一些高熔点的无机固体,如硅酸盐、氧化物、金属合金等,这些材料一般都具有三维网络结构、原子间隙小和牢固的化学键等特征,通常合成反应多在高温下进行,因而在人们的观念中室温或近室温下的低热固相反应几乎很难进行。正如美国化学家 West 在其《固体化学及其应用》一书中所写,“在室温下经历一段合理时间,固体间一般并不能相互反应。欲使反应以显著速度发生,必须将它们加热至甚高温,通常是 1000~1500 C^[6]”。1993 年,美国化学家 Arthur Bellis 等人编写的《Teaching General Chemistry, A Materials Science Companion》中也指出,“很多固体合成是基于加热固体混合物试图获得具有一定计量比、颗粒度和理化性质均一的纯样品,这些反应依赖于原子或离子在固体内或颗粒间的扩散速度。固相中扩散比气、液相中扩散慢几个数量级,因此,要在合理的时间内完成反应,必须高温下进行^[6]”。可见,“固相化学反应只能在高温下发生”这一片面认识在许多化学家的头脑中已根深蒂固。

事实上,许多固相反应在低温条件下便可发生。早在 1904 年, Pfeifer 等发现加热 $[\text{Cr}(\text{en})_3]\text{Cl}_2$ 或 $[\text{Cr}(\text{en})_2(\text{SCN})_2]$ 分别生成 *cis*- $[\text{Cr}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ 和 *trans*- $[\text{Cr}(\text{en})_2(\text{SCN})_2]\text{SCN}$ ^[7]; 1963 年, Tscherniajew 等首先用 $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ 与 KCN 固-固反应,制取了稳定产物 $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_6]$ ^[8]。虽然这些早期的工作已发现了低温下的固相化学反应,但由于受到传统固相反应观念的束缚,人们对它的研究没有象对待高温固相反应那样引起足够的重视,更未能在合成化学领域中得到广泛应用。

然而,研究低温固相反应并开发其合成应用价值的意义是不言而喻的,正如 1993 年 Malouk 教授在《Science》上的评述中指出:“传统固相化学反应合成所得的是热力学稳定的产物,而那些介稳中间物或动力学控制的化合物往往只能在较低温度下存在,它们在高温时分解或重组成熟力学稳定产物。为了得到介稳态固相反应产物,扩大材料的选择范围,有必要降低固相反应温度^[5]”。可见,降低反应温度不仅可获得更新的化合物,为人类创造出更加丰富的物质财富,而且可最直接地提供人们了解固相反应机理所需的实验佐证,为人类尽早地实现能动、合理地利用固相化学反应进行定向合成和分子装配,最大限度地发掘固相反应的内在潜力创造了条件。

固相化学反应能否进行, 取决于固体反应物的结构和热力学函数。所有固相化学反应和溶液中的化学反应一样, 必须遵守热力学的限制, 即整个反应的吉布斯函数改变小于零。在满足热力学条件下, 固体反应物的结构成了固相反应进行的速率的决定性因素^[9]。

事实上, 由于固相化学反应的特殊性, 人们为了使之在尽量低的温度下发生, 已经做了大量的工作。例如, 在反应前尽量研磨混匀反应物以改善反应物的接触状况及增加有利于反应的缺陷浓度; 用微波或各种波长的光等预处理反应物以活化反应物等, 从而发展了各种降低固相反应温度的方法。已见文献报道的有如下十一种方法: (1) 前体法 (Precursor)。 (2) 置换法 (Metathesis)。 (3) 共沉淀法 (Cocprecipitation)。 (4) 熔化法 (Flux)。 (5) 水热法 (Hydrothermal Method)。 (6) 微波法 (Microwave)。 (7) 气相输运法 (Gas Phase Transportation)。 (8) 软化学法 (Chimie Douce, Soft Chemistry)。 (9) 自蔓延法 (Self-propagation High-speed Synthesis)。 (10) 力化学法 (Mechanochemistry)。 (11) 分子固体反应法 (包括固相有机反应和固相配位化学反应) (Reactions of Molecular Solids)。

我们根据固相化学反应发生的温度将固相化学反应分为三类, 即反应温度低于 100 °C 的低热固相反应、反应温度介于 100~600 °C 之间的中热固相反应以及反应温度高于 600 °C 的高热固相反应。虽然这仅是一种人为的划分, 但每一类固相反应的特征各有所别, 不可替代, 在合成化学中将充分发挥各自的优势。

高温固相反应已经在材料合成领域中建立了主导地位, 虽然还没能实现完全按照人们的愿望进行目标合成, 在预测反应产物的结构方面还处于经验胜过科学的状况^[5], 但人们一直致力于它的研究, 积累了丰富的实践经验, 相信随着研究的不断深入, 定会在合成化学中再创辉煌。中热固相反应虽然起步较晚, 但由于可以提供重要的机理信息, 并可获得动力学控制、只能在较低温度下稳定存在而在高温下分解的介稳化合物, 甚至在中热固相反应中可使产物保留反应物的结构特征, 由此而发展起来的前体合成法^[40]、熔化合成分法^[41]、水热合成法^[42]的研究特别活跃, 对指导人们按照所需设计并实现反应意义重大。例如, 人们利用前体合成法制备了 TiO₂ 的一种新的同质异形体^[10], 即高温下 KNO₃ 和 TiO₂ 固相反应得层状结构前体 K₂Ti₂O₆, 然后用酸性水溶液进行离子交换得 H₂Ti₂O₆ · H₂O。缓缓地加热除去其中的 H₂O 而将 H₂Ti₂O₆ · H₂O 的层状结构保留至最终所得的 TiO₂ 固体中, 这种介稳晶体在高温下变成常见的金红石结构。

相对于前两者而言, 低热固相反应的研究一直未受到重视, 几乎处在刚起步的阶段^[11, 12], 许多工作有待进一步开展。Toda 等的研究表明, 能在室温或近室温下进行的固相有机反应绝大多数高产率、高选择性地^[11]。忻新泉及其小组近十年来对室温或近室温下的固相配位化学反应进行了较系统的探索, 探讨了低热温度固-固反应的机理, 提出并用实验证实了固相反应的四个阶段, 即扩散-反应-成核-生长, 每步都有可能是反应速率的决定步骤; 总结了固相反应遵循的特有的规律; 利用固相化学反应原理, 合成了一系列具有优越的三阶非线性光学性质的 Mo(W)-Cu(Ag)-S 原子簇化合物; 合成了一类用其它方法不能得到的介稳化合物——固配化合物; 合成了一些有特殊用途的材料, 如纳米材料等。下面重点讨论低热固相化学反应及其在化学合成中的应用。

3 低热固相化学反应

一个室温固-固反应的实例:固体 4-甲基苯胺与固体 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 按 2:1 摩尔比在室温 (20℃) 下混合,一旦接触,界面即刻变蓝,稍加研磨反应完全,该反应甚至在 0℃ 同样瞬间变色^[17]。但在 CoCl_2 的水溶液中加入 4-甲基苯胺(同上摩尔比),无论是加热煮沸或研磨、搅拌都不能使白色的 4-甲基苯胺表面变蓝,即使在饱和的 CoCl_2 水溶液中也是如此。这表明虽然使用同样的起始反应物,同样的摩尔比,由于反应微环境的不同使固、液反应有明显的差别,有的甚至如上一样,换一种状态进行,反应根本不发生;有的固、液反应的产物不同,所有这些正是我们合成化学家所孜孜以求的。

3.1 固相反应机理

与液相反应一样,固相反应的发生起始于两个反应物分子的扩散接触,接着发生化学作用,生成产物分子。此时生成的产物分子分散在母体反应物中,只能当作一种杂质或缺陷的分散存在,只有当产物分子集积到一定大小,才能出现产物的晶核,从而完成成核过程。随着晶核的长大,达到一定的大小后出现产物的独立晶相。可见,固相反应经历四个阶段,即扩散-反应-成核-生长,但由于各阶段进行的速率在不同的反应体系或同一反应体系不同的反应条件下不尽相同,使得各个阶段的特征并非清晰可辨,总反应特征只表现为反应的决速步的特征^[14-17]。长期以来,一直认为高温固相反应的决速步是扩散和成核生长,原因就是在很高的反应温度下化学反应这一步速度极快,无法成为整个固相反应的决速步。在低热条件下,化学反应这一步也可能是速率的控制步^[18]。

3.2 低热固相化学反应的特有规律

固相化学反应与溶液反应一样,种类繁多,按照参加反应的物种数目可将固相反应体系分为单组分固相反应和多组分固相反应。到目前为止,已经研究的固相反应有如下十五类:(1)中和反应^[19]。(2)氧化还原反应^[11,19]。(3)配位反应^[19]。(4)分解反应^[11,19]。(5)离子交换反应^[19]。(6)成簇反应^[19]。(7)嵌入反应^[19]。(8)催化反应^[11,19]。(9)取代反应^[19]。(10)加成反应^[11,19]。(11)异构化反应^[19]。(12)有机重排反应^[11]。(13)偶联反应^[11]。(14)缩合或聚合反应^[11,19]。(15)主客体包含反应^[20]。从上述各类反应的研究中,发现低热固相化学与溶液化学有许多不同,遵循其独有的规律:

(1)潜伏期^[21]。多组分固相化学反应开始于两相的接触部分,反应产物层一旦生成,为了使反应继续进行,反应物以扩散方式通过生成物进行物质运输,而这种扩散对大多数固体是较慢的。同时,反应物只有集积到一定大小时才能成核,而成核需要一个温度,低于某一温度 T_n , 反应则不能发生,只有高于 T_n 时反应才能进行。这种固体反应物间的扩散及产物成核过程便构成了固相反应特有的潜伏期。这两种过程均受温度的显著影响,温度越高,扩散越快,产物成核越快,反应的潜伏期就越短;反之,则潜伏期就越长。当低于成核温度 T_n 时,固相反应就不能发生。

(2)无化学平衡^[19]。根据热力学知识,若反应 $0 = \sum_{B=1}^N \nu_B B$ 发生微小变化 $d\xi$, 则引起反应体系吉布斯函数改变为: $dG = -SdT + Vdp + \left(\sum_{B=1}^N \nu_B \mu_B \right) d\xi$ 。若反应是在等温等压下进行的,则 $dG =$

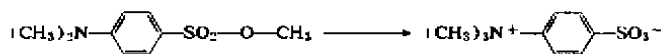
$(\sum_{B=1}^N \nu_B \mu_B) d\xi$, 从而得该反应的摩尔吉布斯函数改变为 $\Delta_r G_m = (\frac{\partial G}{\partial \xi})_{T, p} = \sum_{B=1}^N \nu_B \mu_B$, 它是反应进行的推动力的源泉。

设参加反应的 N 种物质中有 n 种是气体, 其余的是纯凝聚相(纯固体或纯液体), 且气体的压力不大, 视为理想气体, 则将上式中的气体物质与凝聚相分开书写, 有

$$\Delta_r G_m = \sum_{B=1}^N \nu_B \mu_B = \sum_{B=1}^n \nu_B \mu_B + \sum_{B=n+1}^N \nu_B \mu_B = \sum_{B=1}^n \nu_B (\mu_B^\ominus + RT \ln \frac{p_B}{p^\ominus}) + \sum_{B=n+1}^N \nu_B \mu_B^\ominus = \sum_{B=1}^n \nu_B \mu_B^\ominus + RT \ln \left[\prod_{B=1}^n \left(\frac{p_B}{p^\ominus} \right)^{\nu_B} \right]$$

很显然, 当反应中有气态物质参与时, 确实对 $\Delta_r G_m$ 有影响。如果这些气体组分作为产物的话, 随着气体的逸出, 毫无疑问, 这些气体组分的分压较小, 因而反应一旦开始, 则 $\Delta_r G_m < 0$ 便可一直维持到所有反应物全部消耗, 亦即反应进行到底; 若这些气体组分都作为反应物的话, 只要它们有一定的分压, 而且在反应开始之后仍能维持, 同样道理 $\Delta_r G_m < 0$ 也可一直维持到反应进行到底, 使所有反应物全部转化为产物; 若这些气体组分有的作为反应物, 有的作为产物的话, 则只要维持气体反应物组分一定分压, 气体产物组分及时逸出反应体系, 则同样可使一旦反应便能进行到底。因此, 固相反应一旦发生即可进行完全, 不存在化学平衡。当然, 若反应中的凝聚相是以固熔体或溶液形式存在, 则又当别论。不过, 这样的体系仅具理论意义, 实际上由于产物以固熔体形式存在或溶解在液体中而增加了分离的负担, 这不是我们所希望的。

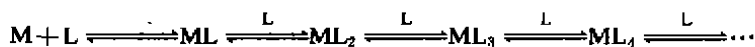
(3) 拓扑化学控制原理^[11, 22]。我们知道, 溶液中反应物分子处于溶剂的包围中, 分子碰撞机会各向均等, 因而反应主要由反应物的分子结构决定。但在固相反应中, 各固体反应物的晶格是高度有序排列的, 因而晶格分子的移动较困难, 只有合适取向的晶面上的分子足够地靠近, 才能提供合适的反应中心, 使固相反应得以进行, 这就是固相反应特有的拓扑化学控制原理。它赋予了固相反应以其它方法无法比拟的优越性, 提供了合成新化合物的独特途径。例如, Sukenik 等研究对二甲氨基苯磺酸甲酯(mp 95°C)的热重排反应, 发现在室温下即可发生甲基的迁移, 生成重排反应产物(内盐)^[23]:



该反应随着温度的升高, 速度加快。然而, 在熔融状态下, 反应速度减慢。在溶液中反应不发生。该重排反应是分子间的甲基迁移过程。晶体结构表明甲基 C 与另一分子 N 之间的距离(C...N)为 0.354 nm, 与范德华半径和(0.355 nm)相近, 这种结构是该固相反应得以发生的关键。

我们的研究中发现, 当使用 MoS_4^{2-} 与 Cu^+ 反应时, 在溶液中往往得到对称性高的平面型原子簇化合物, 而固相反应时则往往优先生成类立方烷结构的原子簇化合物^[24], 这可能与晶格表面的 MoS_4^{2-} 总有一个 S 原子深埋晶格下层有关。显然, 这也是拓扑化学控制的体现。

(4) 分步反应^[25-27]。溶液中配位化合物存在逐级平衡, 各种配位比的化合物平衡共存, 如金属离子 M 与配体 L 有下列平衡(略去可能的电荷):



各种型体的浓度与配体浓度、溶液 pH 值等有关。由于固相化学反应一般不存在化学平衡, 因此可以通过精确控制反应物的配比等条件, 实现分步反应, 得到所需的目标化合物。

(5) 嵌入反应^[4c]。具有层状或夹层状结构的固体, 如石墨、 MoS_2 、 TiS_2 等都可以发生嵌入反应, 生成嵌入化合物。这是因为层与层之间具有足以让其它原子或分子嵌入的距离, 容易形成嵌入化合物。 $\text{Mn}(\text{OAc})_2$ 与草酸的反应就是首先发生嵌入反应, 形成的中间态嵌入化合物进一步反应便生成最终产物^[16]。固体的层状结构只有在固体存在时才拥有, 一旦固体溶解在溶剂

中,层状结构不复存在,因而溶液化学反应中不存在嵌入反应。

3.3 固相反应与液相反应的差别

固相化学反应与液相反应相比,尽管绝大多数得到相同的产物,但也有很多例外。即虽然使用同样摩尔比的反应物,但产物却不同,其原因当然是两种情况下反应的微环境的差异造成的。具体地,可将原因归纳为以下几点:

(1) 反应物溶解度的影响。若反应物在溶液中不溶解,则在溶液中不能发生化学反应,如 4-甲基苯胺与 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 在水溶液中不反应,原因就是 4-甲基苯胺不溶于水中,而在乙醇或乙醚中两者便可发生反应^[28]。 Cu_2S 与 $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$, $n\text{-Bu}_4\text{NBr}$ 在 CH_2Cl_2 中反应产物是 $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2\text{MoS}_4$, 而得不到固相中合成的 $(n\text{-Bu}_4\text{N})_4[\text{Mo}_8\text{Cu}_{12}\text{S}_{42}]$ ^[25], 原因是 Cu_2S 在 CH_2Cl_2 中不溶解。

(2) 产物溶解度的影响。 NiCl_2 与 $(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$ 在溶液中反应,生成难溶的长链一取代产物 $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{NiCl}_3$ 。而固相反应时,则可以控制摩尔比生成一取代的 $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{NiCl}_3$ 和二取代的 $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{NiCl}_4$ 分子化合物^[29]。

(3) 热力学状态函数的差别。 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 与 KI 在溶液中不反应,但固相中反应可以生成 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 和 I_2 ^[30], 原因是各物质尤其是 I_2 处于固态和溶液中的热力学函数不同,加上 $\text{I}_2(\text{s})$ 的易升华挥发性,从而导致反应方向上的截然不同。

(4) 控制反应的因素不同。溶液反应受热力学控制,而低热固相反应往往受动力学和拓扑化学原理控制,因此,固相反应很容易得到动力学控制的中间态化合物^[5,31]; 利用固相反应的拓扑化学控制原理,通过与光学活性的主体化合物形成包结物控制反应物分子构型,实现对映选择性的固态不对称合成^[32]。

(5) 溶液反应体系受到化学平衡的制约,而固相反应中在不生成固溶体的情形下,反应完全进行,因此固相反应的产率往往都很高。

4 低热固相反应在合成化学中的应用

低热固相反应由于其独有的特点,在合成化学中已经得到许多成功的应用,获得了许多新化合物,有的已经或即将步入工业化的行列,显示出它应有的生机和活力。随着人们的不断深入研究,低热固相反应作为合成化学领域中的重要分支之一,成为绿色生产的首选方法已是人们的共识和企盼^[1]。

4.1 合成原子簇化合物

原子簇化学是无机化学的边缘领域,它在理论和应用方面都处于化学学科的前沿。 $\text{Mo}(\text{W}, \text{V})\text{-Cu}(\text{Ag})\text{-S}(\text{Se})$ 簇合物由于其结构的多样性以及具有良好的催化性能、生物活性和非线性光学性等重要应用前景而格外引人注目。传统的 $\text{Mo}(\text{W}, \text{V})\text{-Cu}(\text{Ag})\text{-S}(\text{Se})$ 簇合物的合成都是在溶液中进行的^[24,33]。低热固相反应合成方法利用较高温度有利于簇合物的生成,而低沸点溶剂(如 CH_2Cl_2)有利于晶体生长的特点,开辟了合成原子簇化合物的新途径。已有两百多个簇合物直接或间接用此方法合成出来,其中七十余个确定了晶体结构,发现了一些由液相合成方法不易得到的新型结构簇合物,如二十核笼状结构的 $(n\text{-Bu}_4\text{N})_4[\text{Mo}_8\text{Cu}_{12}\text{S}_{42}]$ ^[25], 鸟巢状结构的 $[\text{MoOS}_3\text{Cu}_3(\text{py})_5\text{X}]$ ($\text{X}=\text{Br}, \text{I}$)^[34], 双鸟巢状结构的 $(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{Mo}_2\text{Cu}_6\text{S}_8\text{O}_2\text{Br}_2\text{I}_4]$ ^[35], 同时含有 Ph_3P 和吡啶配体的蝶形结构 $\text{MoOS}_3\text{Cu}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{py})_2$ ^[36] 以及半开口的类立方烷结构的

$(Et_4N)_3[MoOS_3Cu_3Br_3(\mu-Br)]_2 \cdot 2H_2O$ ^[37] 等等。

到目前为止, 已合成并解析晶体结构的 Mo(W,V)-Cu(Ag)-S(Se)簇合物有 190 余个, 分属 23 种骨架类型, 其中液相合成的有 120 余个, 分属 20 种骨架结构; 通过固相合成的有 70 余个, 从中发现了 3 种新的骨架结构^[24]。迄今已解结构的 190 余个 Mo(W,V)-Cu(Ag)-S(Se)簇合物中最大的 20 核簇合物 $(n-Bu_4N)_4[M_6Cu_{12}S_{32}]$ (M=Mo, W)^[25], 就是固相合成的, 其结构中 20 个金属原子组成立方金属笼, 8 个 Mo 原子(或 W 原子)位于立方体的 8 个顶点, 12 个 Cu 原子位于各边的中点。

4.2 合成新的多酸化合物

多酸化合物因具有抗病毒、抗癌和抗爱滋病等生物活性作用以及作为多种反应的催化剂而引起了人们的广泛兴趣。这类化合物通常由溶液反应制得。目前, 利用低热固相反应方法, 已制备出多个具有特色的新的多酸化合物。例如, 汤卡罗等用固相反应方法合成了结构独特的多酸化合物 $(n-Bu_4N)_2[Mo_2O_2(OH)_2Cl_4(C_2O_4)]$ ^[38] 以及 $(n-Bu_4N)_6(H_3O)_2[Mo_{13}O_{40}][Mo_{13}O_{40}]$ ^[39], 并测定了它们的晶体结构。后者结构中含有两个组成相同而对称性不同的簇阴离子 $[Mo_{13}O_{40}]^{4-}$, 且都具有 Keggin 型结构, 由中心微微扭曲的 MoO_4 四面体和外围十二个 MoO_6 八面体连接而成。此外, 朗建平等以 $(NH_4)_2MS_4$ (M=Mo, W) 为原料合成了同时含有簇阳离子和多酸阴离子的化合物 $[WS_4Cu_4(\gamma-Mepy)_2][W_6O_{18}]$ ^[40] 以及含两种阴离子的多酸化合物 $(n-Bu_4N)_4[Ag_2I_4][M_6O_{18}]$ (M=Mo, W)^[41]; 还合成了含砷的硅钨酸化合物 $(n-Bu_4N)_3[As(SiW_{11}O_{39})]$ 等。

4.3 合成新的配合物

应用低热固相反应方法可以方便地合成单核和多核配合物 $[C_5H_4N(C_{16}H_{33})]_4[Cu_4Br_8]$ ^[42], $[Cu_{0.84}Au_{0.16}(SC(Ph)NPh)(Ph_3P)_2Cl]^{[43]}$, $[Cu_2(PPh_3)_4(NCS)_2]^{[44]}$, $[Cu(SC(Ph)NPh)(PPh_3)_2X]$ (X=Cl, Br, I)^[44], $[Cu(HOC_6H_4CHNHNCSNH_2)(PPh_3)_2X]$ (X=Br, I)^[45] 等, 并测定了它们的晶体结构; Liu 等合成了铜系金属与乙酰丙酮和卟啉大环配体的混配化合物^[46]; Yao 等获得了铜系金属与乙酰丙酮和冠醚大环配体的混配化合物^[46]; 王曼芳等合成了烷基二硫代氨基甲酸铜的配合物^[47]; 从二价金属的苯磺酸合成聚氨酯高分子聚合物更是固相反应的一个很有意义的应用领域^[48, 49]。

4.4 合成固配化合物

低热固相配位化学反应中生成的有些配合物只能稳定地存在于固相中, 遇到溶剂后不能稳定存在而转变为其它产物, 无法得到它们的晶体, 因此表征这些物质的存在主要依据谱学手段推测, 这也是这类化合物迄今未被化学家接受的主要原因。我们将这一类化合物称为固配化合物。

例如, $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ 与 α -氨基嘧啶(AP)在溶液中反应只能得到摩尔比为 1:1 的产物 $Cu(AP)Cl_2$ 。利用固相反应可以得到 1:2 的反应产物 $Cu(AP)_2Cl_2$ ^[50]。分析测试表明, $Cu(AP)_2Cl_2$ 不是 $Cu(AP)Cl_2$ 与 AP 的简单混合物, 而是一种稳定的新固相化合物, 它对于溶剂的洗涤均是不稳定的。类似地, $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ 与 8-羟基喹啉(HQ)在溶液中反应只能得到 1:2 的产物 $Cu(HQ)_2Cl_2$, 而固相反应则还可以得到液相反应中无法得到的新化合物 $Cu(HQ)Cl_2$ ^[26]。

某些有机配体(例如醛), 它们的配位能力很弱, 并且容易在金属离子的催化下发生转化^[51]。已知的醛的配合物主要是一些重过渡金属与螯合配体(如水杨醛及其衍生物)的配合物, 而过渡金属卤化物与简单醛的配合物数目很少, 且制备均是在严格的无水条件下利用液相

反应进行的。用低热固相反应的方法可以方便地合成 CoCl_2 , NiCl_2 , CuCl_2 , MnCl_2 等过渡金属卤化物与芳香醛的配合物, 如对二甲胺基苯甲醛 (*p*-DMABA) 和 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 通过固相反应可以得到暗红色配合物 $\text{Co}(\text{p-DMABA})_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ^[52], 测试表明配体是以醛的羰基与金属配位的, 这个化合物对溶剂不稳定, 用水或有机溶剂都会使其分解为原来的原料。

具有层状结构的固体参加固相反应时, 可以得到溶液中无法生成的嵌入化合物^[61]。例如 $\text{Mn}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的晶体为层状结构, 层间距为 9.7 \AA 。当 $\text{Mn}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 与 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 以 2 : 1 摩尔比发生固相反应时, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 先进入 $\text{Mn}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的层间, 取代部分 H_2O 分子而形成层状嵌入化合物, 在温度不高时, 它具有一定的稳定性。XRD 谱显示它有层状结构特征, 新层间距为 11.4 \AA ; 红外谱表明该化合物中既存在 OAc^- , 又存在 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 。但当用乙醇、乙醚等溶剂洗涤后, XRD 谱和红外谱都发生明显变化, 层间距又缩小到 9.7 \AA , 表明嵌入于 $\text{Mn}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 层间的 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 已被洗脱出去。由于 $\text{Mn}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的层状结构只存在于固态中, 因此同样摩尔比的液相反应无法得到嵌入化合物。

利用低热固相反应分步进行和无化学平衡的特点, 可以通过控制固相反应发生的条件而进行目标合成或实现分子装配, 这是化学家梦寐以求的目标, 也是低热固相化学的魅力所在。如 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 与 8-羟基喹啉(HQ)以 1 : 1 摩尔比固相反应, 可得到稳定的中间产物 $\text{Cu}(\text{HQ})\text{Cl}_2$, 以 1 : 2 摩尔比固相反应则得到液相中以任意摩尔比反应所得的稳定产物 $\text{Cu}(\text{HQ})_2\text{Cl}_2$ ^[62]; AgNO_3 与 2,2'-联吡啶(bpy)以 1 : 1 摩尔比于 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 固相反应时可得到浅棕色的中间态配合物 $\text{Ag}(\text{bpy})\text{NO}_3$, 它可以与 bpy 进一步固相反应生成黄色产物 $\text{Ag}(\text{bpy})_2\text{NO}_3$ ^[53]。

利用低热固相配位反应中所得到的中间产物作为前体, 使之在第二或第三配体的环境下继续发生固相反应, 从而合成所需的混配化合物^[54], 成功实现分子装配。例如, 将 $\text{Co}(\text{bpy})\text{Cl}$ 和 $\text{Phen} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 以 1 : 1 或 1 : 2 摩尔比混合研磨后分别获得了 $\text{Co}(\text{bpy})(\text{phen})\text{Cl}_2$ 和 $\text{Co}(\text{bpy})(\text{phen})_2\text{Cl}_2$; 将 $\text{Co}(\text{phen})\text{Cl}_2$ 和 bpy 按 1 : 2 摩尔比反应得到 $\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{phen})\text{Cl}_2$ ^[55]。

总之, 低热固相反应可以获得高温固相反应及液相反应无法合成的固配化合物, 但这类新颖的配合物的纯化、表征及其性质、应用研究均需要更多化学家的重视和投入。

4.5 合成功能材料

4.5.1 非线性光学材料的制备

非线性光学材料的研究是目前材料科学中的热门课题^[56]。近十多年来, 人们对三阶非线性光学材料的研究主要集中在半导体和有机聚合物上。最近, 对 C_{60} 和酞菁化合物的研究受到重视^[57], 而对金属簇合物的非线性的研究则开展很少^[24]。忻新泉及其小组在低热固相反应合成了大量簇合物的基础上, 在这方面开展了探索研究, 发现 $\text{Mo}(\text{W}, \text{V})-\text{Cu}(\text{Ag})-\text{S}(\text{Se})$ 簇合物有比目前已知的六类非线性光学材料, 即无机氧化物及含氧酸盐、半导体、有机化合物、有机聚合物、金属有机化合物、配位化合物有更优越的三阶非线性光限制效应、非线性光吸收和非线性折射等性能^[35, 37, 58~70], 是一类很有应用潜力的非线性光学材料。

$\text{Mo}(\text{W}, \text{V})-\text{Cu}(\text{Ag})-\text{S}(\text{Se})$ 簇合物之所以具有优异的非线性光学性质, 是因为这类化合物有比半导体、 C_{60} 及其它非线性光学材料更优越的结构特点^[60], 即 (1) 这类簇合物的组成元素通常是重原子, 且其变化范围很广, 与同数量的碳原子相比, 重原子间的相互作用可产生更多的次级能态, 这样可有更多自旋允许的激-激跃迁产生。(2) 骨架中的重原子可通过旋-轨偶合使分子在单重态(S)和三重态(T)之间顺利转换。正如酞菁体系中的情形一样, 如果期望的非线性吸收与分子的三重态(T)有关, 大的旋-轨偶合常数显然是有利的。(3) 骨架配位模式和

结构类型丰富,加上外围配体的可置换性,可依据宇称和能量的需要而进行分子设计,也可以通过提高或降低骨架的振动频率来达到改变非线性光学性的目的。(4)与那些单靠金属—金属键结合的簇合物相比,Mo(W,V)-Cu(Ag)-S(Se)簇合物体系的骨架金属很多都是靠三齿硫配体桥连的, μ_3 配位模式提供了最稳定的骨架结构,这可以抵消那些由于电子从骨架成键轨道到反键轨道的跃迁而诱导的光致降解。

实验发现,一些具有代表性骨架的簇合物所表现的非线性光学性规律是^[71]:(1)类立方烷结构,具有强非线性吸收,弱自聚焦。(2)半开口类立方烷结构,具有强非线性吸收,强自聚焦或自散焦。(3)鸟巢状结构,具有较强非线性吸收,弱自聚焦或强自散焦。(4)蝶状,弱非线性吸收,弱自聚焦。(5)双鸟巢状,较强非线性吸收,弱自散焦。(6)六方棱柱状,强非线性吸收,弱自聚焦。(7)平面正方形结构,具有强非线性吸收,强自散焦。簇合物骨架从立方烷到蝶状少了一个金属原子和一个非金属原子,而从立方烷闭合结构到半开口再到鸟巢状,则对应于一个 μ_3 -X配体变换成一个 μ_2 -X直至最后去掉这个X配体,这些变化是这类簇合物非线性光学性变化的关键。

总结已有的实验结果,可得出如下结论^[71]:(1)簇合物骨架趋于复杂,重原子增多,非线性吸收效应增强。(2)随着簇合物骨架的改变,非线性折射的自聚焦和自散焦效应关系更加复杂化。经验告诉我们,通过骨架元素的微小调整,可实现从自聚焦到自散焦转换的控制。(3)外围配体的置换只对非线性光学性质产生微小的影响。在三阶非线性光学性能应用方面,一般说,大的非线性吸收和折射的物质适合于制成光限制材料,而小的吸收和大的折射的物质可制成光信号加工和处理装置。

4.5.2 T-AlPO₄ 的制备

AlPO₄具有多种结构,T-AlPO₄是其中的一种。过去,人们通过AlCl₃·6H₂O与NH₄H₂PO₄在水溶液中于950℃下反应二十天得到的^[72],产率极低,且至今尚未有它的完整的晶体衍射数据。在固相中,AlCl₃·6H₂O和NH₄H₂PO₄或AlCl₃·6H₂O与NaH₂PO₄·H₂O在150℃下反应二小时即可得到T-AlPO₄^[73]。显然,由于反应温度的大大降低,使介稳产物T-AlPO₄能稳定存在,产率很高。

当采用Al(OH)₃·6H₂O与NH₄H₂PO₄加热到300℃仍不反应,这是因为Al(OH)₃具有较致密的层状结构,并且Al³⁺和OH⁻之间的结合力很强,固相反应难于发生;而AlCl₃·6H₂O属于非常松散的链状结构,Al³⁺没有直接与Cl⁻形成离子键,而是和水分子上的氧相连,结合力弱,因此易于发生固相反应^[73]。

4.5.3 其它材料的制备

邓建成等用CoCl₂·6H₂O与六次甲基四胺室温固相反应,直接制备Co(Ⅰ)-六次甲基四胺配合物,由于该配合物具有较好的可逆热致变色性质而成功地用作化学防伪材料^[74]。

李海鹏等用一系列羧酸与含Zn(Ⅰ)化合物室温固相化学反应合成羧酸锌,这些化合物因在食品、医药保健、农药和轻工等方面起着重要作用而得到广泛应用^[75]。

利用固相反应的简单易行性,人们还陆续合成了其它一些化合物。例如,Zheng和Huang^[76]等人在室温下用Na₄P₂S₆·6H₂O与SnCl₂、NiCl₂等发生固相反应,方便地合成了具单斜三维结构且具有二阶铁电—反铁电转变性的Sn₂P₂S₆和具层状结构的Ni₂P₂S₆;周志华、杜江燕等人^[77]在室温下用Pb(Ⅰ)化合物与NaOH按不同比例固相研磨反应,生成铅红和铅黄的混合物,并发现当Pb(OAc)₂·3H₂O与NaOH按1:1固相混合时发生分步反应,最终产物为白色

的 $3\text{Pb}(\text{OAc})_2 \cdot \text{PbO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。这些都与溶液中反应明显不同。溶液中 $\text{Pb}(\text{II})$ 化合物与 NaOH 反应只得到 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 白色沉淀, 当 NaOH 过量时, 白色沉淀消失, 得澄清的 Na_2PbO_2 溶液。

此外, 用固相反应方法还成功地合成了几种荧光材料, 并用于织物的仿伪技术。

表 1 室温一步固相反应合成的各种纳米粉体

Table 1 Nanocrystals Prepared at Ambient Temperatures by One Step Solid State Reactions

reactions	products	yields, %	average sizes /nm
oxide series			
$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{NaOH}$	CuO	92.4	20(2)
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{NaOH}$	CuO	91.5	50(5)
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{NaOH}$	CuO	92.0	80(7)
sulfide series			
$\text{Cu}(\text{OH})_2 + \text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	CuS	95.1	50(5)
$\text{Zn}(\text{OH})_2 + \text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	ZnS	92.8	50(5)
$\text{Cd}(\text{OH})_2 + \text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	CdS	93.2	40(4)
$\text{Pb}(\text{OH})_2 + \text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	PbS	95.0	40(5)
oxalate series			
$\text{Nb}(\text{acac})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Nb}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	91.8	60(5)
$\text{La}(\text{acac})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	92.3	30(4)
$\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{CuC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	92.5	10(2)
$\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	93.4	50(5)
$\text{Mn}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	90.4	50(5)
$\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	91.6	30(4)
$\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	92.8	40(4)
carbonates			
$\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{CO}_3$	BaCO_3	93.8	50(5)
$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{CO}_3$	CaCO_3	90.0	30(4)
salts of 8-hydroquinoline (HOxin)			
$\text{La}(\text{acac})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{HOxin}$	$\text{La}(\text{Oxin})_3$	93.6	30(2)
$\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{HOxin}$	$\text{Zn}(\text{Oxin})_2$	90.4	50(5)

acac = acetylacetonate; OAc = acetate.

4.6 纳米材料的制备

纳米材料由于尺寸量子效应而具有不同于晶态体材料和单个分子的固有特性, 显示出一些不同于晶态体材料的特殊电学、磁学、光学及催化性质, 因此被公认为一种有开发应用前景的新型材料^[78], 是当前固体物理、材料化学中的活跃领域之一。制备纳米材料的方法总体上可分为物理方法和化学方法两大类。物理方法包括熔融骤冷、气相沉积、溅射沉积、重离子轰击和机械粉碎等, 该法可制得粒径易控的纳米粒子, 但因所需的设备昂贵而限制了它的广泛使用; 化学方法主要有热分解法、微乳法、溶胶-凝胶法、LB膜法等, 虽然这些化学制备方法成本低、条件简单、适于大批量合成、易于成形、表面氧化物少、可以通过改变成核速度调变粒子大小^[79], 但其适用范围较窄; 可调变的范围也有一定的限制, 而且原料利用率不高, 并造成环境污染。

贾殿增等人发现用低热或室温固相反应法可一步合成各种纳米粉体^[80~83], 表 1 列出了一些结果。该法不仅使合成工艺大为简化, 降低成本, 而且减少由中间步骤及高温固相反应引起的诸如产物不纯、粒子团聚、回收困难等不足, 为纳米材料的制备提供了一种价廉而又简易的全新方法, 亦为低热固相反应在材料化学中找到了极有价值的应用。

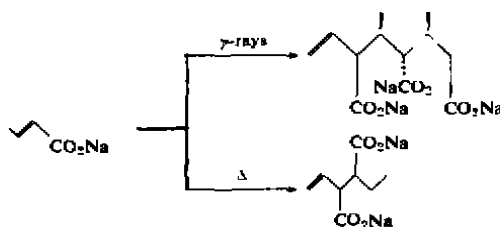
汪信、李丹等用低热固相反应的前体分解法制备了纳米六角晶系铁氧体和纳米氧化铁^[44],即将一定比例的反应物混合发生低热固相反应,生成配合物后,在较高温度下热分解可以得到颗粒直径为 100nm 的纳米粉体。

陈懿、胡征等将 FeCl_3 与 KBH_4 在无水无氧条件下发生低热固相反应,成功地制得了硼含量高达 50% (原子分数) 的 FeB 纳米非晶合金微粒^[45],这是以往的快速急冷法(含 B < 30%)及液相化学法(含 B < 40%)所无法制备的。同样还制备了 CoB 、 NiB 体系的纳米非晶粒子,含 B 量高达 33% 以上^[45]。因此,这种方法已成为一种制备纳米非晶合金的重要方法。

4.7 合成有机化合物

众所周知,加热氰酸铵可制得尿素(Wöhler 反应),这是一个典型的固相反应,可恰恰又是有机化学诞生的标志性反应。然而,在有机化学的发展史上扮演过如此重要角色的固相反应本身却被有机化学家们遗忘殆尽,即使在找不到任何理由的情况下,亦总是习惯地将有机反应在溶液相中发生,这几乎已成了思维定势^[41]。

不过,也有一些例外。1968 年 Merrifield 创立并发展了固相多肽合成的方法^[46],对化学、生化、医药、免疫及分子生物学领域都起了巨大的推动作用。该法的核心是将氨基酸的羧基键联在一个完全不溶的树脂上,然后在另一端形成并生长肽链,从而形成了一种由液相的可溶试剂与链接于不溶的固体物质上的肽链之间的多相反应。很明显,固相多肽合成反应是在固体表面上进行的。该法自创立至今虽仅短短的三十几年,但已可以半自动甚至全自动地快速合成多肽、寡核苷酸和寡糖^[47],成为合成各类生物大分子(如蛋白质、核酸、多糖)的不可或缺的手段。Merrifield 因此获得了 1984 年的 Nobel 化学奖。此外,固相光化学反应的研究一直受到注意。固相化学反应中的拓扑化学控制原理就是源于固相光化学反应的广泛研究,它揭示了晶体原料中分子的堆积方式是固相反应的重要决定因素,只有相邻分子的合适反应中心靠得足够近,且晶面取向合适方可发生固相反应。例如,固相光聚合反应是通过烯基 $>\text{C}=\text{C}<$ 加成到一起而发生的,人们发现,为使在固态中发生聚合作用,烯基的双键应该是大致平行的,且相距不超过大约 4 Å,两个烯基加成到一起产生了一个环丁烷连接单位^[48]。借助于光的辐射而发生的光固相化学反应既不同于溶液中反应,也不同于热固相反应,正如下例所示,同样是固相反应, γ -射线照射时生成三聚物^[49],而加热则生成二聚物^[49]。



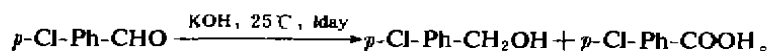
可见两者机理是不同的。有关固相光化学的详细内容,可参阅文献^[50],这里我们不作讨论。

近年来的研究发现,一些有机合成反应若在低热固相下能够进行的话,多数较溶液中表现出高的反应效率和选择性^[11],因此低热固相反应在有机合成中不仅有重要的理论意义,也具有广泛的应用前景^[51,52]。

4.7.1 氧化/还原反应

已见报道的有在固体状态下的 Baeyer-Villiger 氧化反应^[53]、硼氢化还原反应^[54]、酚的氧化及醌的还原反应^[55]。

在固体状态下,一些无 α -氢原子的芳香醛在 KOH 的作用下发生分子内的氧化还原反应(歧化反应,此即 Cannizzaro 反应),高收率地得到歧化产物。例如,



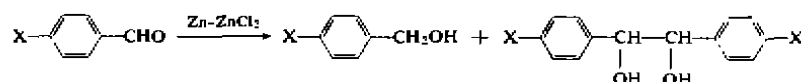
4.7.2 重排反应

已见报道的有在固体状态下的 Pinacol 重排反应^[96]、Meyer-Schuster 重排反应^[97]、甲基迁移重排反应^[23]。

4.7.3 偶联反应

酚的氧化偶联通常是将酚溶解后加入至少等摩尔的 Fe(III) 盐进行反应,但经常由于副产物醌的形成而使收率较低。但该反应固相进行时,反应速度和收率等均有增加,辅以超声辐射,效果更好。甚至催化剂量的 Fe(III) 盐便可使反应完成^[94]。

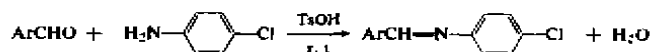
芳香醛与 Zn-ZnCl₂ 的固态还原偶联反应也能有效地进行^[99]。反应式为:



对于芳香酮,反应的选择性更高,只生成偶联产物。显然,这种与 Zn-ZnCl₂ 固态偶联反应是制备 α -二醇类化合物的简便且有效的方法。

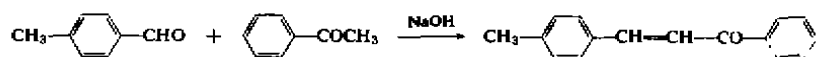
4.7.4 缩合反应

将等摩尔的芳香醛与芳香胺固态研磨混合,在室温或低热温度下反应可以高产率地得到相应的 Schiff 碱,酸可以催化该固相缩合反应^[100]。反应式形如:



芳香醛与芳香胺现场固相缩合而得的 Schiff 碱可与已存在的过渡金属醋酸盐发生固相配位反应,几乎定量地生成相应的 Schiff 碱配合物,实现配合物的自组装合成。

在室温下研磨苯乙酮、对甲苯甲醛和 NaOH 糊状物 5 min,变成浅黄色固体,纯化后得 4-甲基查尔酮^[101]。反应式为:



芳香醛与乙酰基二茂铁(FeCOMe)也易发生上述的固态缩合,得到相应的查尔酮^[99]。

含活泼 CH 的氮杂环化合物如吡唑啉酮、吲哚等,也可与羰基化合物如芳香醛、芳香酮、菲醌类化合物发生固态缩合反应^[102],反应选择性很高。该反应活性受反应条件、羰基化合物的结构及取代基性质的影响。超声波对该缩合反应有明显的促进作用,而且反应选择性增加^[103]。

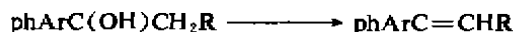
4.7.5 Michael 加成反应

吡唑啉酮、吲哚等含活泼 CH 的氮杂环化合物也可与 α,β -不饱和化合物发生固态 Michael 加成反应。反应选择性高,是一种制备同碳上含多个杂环基团的有效方法^[104]。

Toda 等报道了对映选择性的固态 Michael 加成反应^[105]。

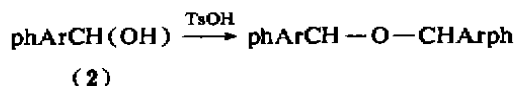
4.7.6 醇的脱水或成醚反应

醇的酸催化脱水反应在固态下进行更加有效^[97]。室温下,将醇(1)在 HCl 气氛中保持 5.5h 或用 Cl₂CCOOH 处理 5 min,可高产率地得到分子内脱水产物:



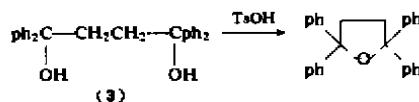
(1)

将等摩尔的 TsOH 和醇(2) 固态混匀,则发生分子间脱水反应,得到醚类化合物:



而同样的反应在苯中进行时,产率则较低^[97]。

在 TsOH 的作用下,醇(3) 可发生分子内的固态脱水反应,生成环状化合物^[106]:



4.7.7 主客体包含反应

Toda 等将手性主体与外消旋的客体固相混合,利用固相主客体包含反应的分子识别效应,使主体与客体的一种对映体固相反应生成包含配合物。加热此时的固态混合物,则未能与主体发生包含反应的另一种对映体可在较低的温度下被蒸馏出来,而与主体包含的对映体则在较高的温度下蒸馏出来,这样非常有效地分离了客体分子的对映异构体^[20,107]。此外,Toda 等还利用主客体包含反应选择反应物的光学构型,从而实现了映选择性的固态不对称合成^[32]。

5 低热固相化学反应在生产中的应用

本世纪初,人们就希望固相反应能广泛应用于工业化生产,然而,由于一直缺乏必要的理论指导,这一过早的期盼至今未能完全如愿以偿。如今,我们虽然逐渐懂得了固体的反应性,掌握了控制固相反应的基本方法,但整体上仍没有较好的系统理论,因而发展固相反应的工业化过程成了耗时费力的总结经验,尚未形成一门科学。尽管如此,人们对固相反应的期盼仍一如既往,因为它是工业上绿色生产的一条理想通道。

5.1 固相热分解反应在印刷线路板制造业中的应用

工业上,传统的制造印刷线路板的方法是在本世纪五十年代提出的,其基本过程包括绝缘板在一系列水溶液中的连续处理,即(1)在 SnCl₂ 水溶液中的敏化和沉积钯微粒的表面活化阶段。(2)化学镀铜阶段,即沉积有钯微粒的绝缘板在甲醛的存在下表面沉积铜。(3)电镀铜阶段。这些阶段中交替地用水洗涤,废水和废液中的重金属离子如 Cu²⁺、Sn²⁺、Pd²⁺ 等严重地污染了环境^[108]。虽然电镀阶段的废液中的铜可以回收,但化学镀铜阶段留在废液中的铜却无法回收,因为该废液中的铜是以配合物形式存在,且浓度很稀,几乎没有既经济又实用的回收技术。此外,板的刻蚀、敏化、化学镀铜、电镀后洗涤板的废水也产生了污染。制作 1 m² 的线路板,因洗涤会损失 >0.1 g 的钯,它虽未严重污染环境,但却使生产极不经济。虽然采用了特殊的收集装置回收钯,但仍有 30% 的钯随洗涤的水而流失。从生态环境角度看,该制造工艺中主要的污染倒不是钯而是铜离子,因为铜离子在人体内会累积,导致诱发病变的中毒,而制作 1 m² 的线路板可产生 18 g 的铜污染物,考虑工业规模生产的话,该工艺过程造成的环境污染是多么令人可怕!

最近,Lomovsky 等提出一种制造印刷线路板的全新工艺^[109],该新工艺大大减少了传统工艺的湿法步骤,根本不需贵金属钯,降低了废水污染。其核心步骤是一个固相反应,即次磷酸铜的热分解反应,此步产生的活泼铜沉积在绝缘板上,然后便可电镀铜,因而废除了传统工艺中

的 SnCl_2 溶液的预处理、钯盐溶液中的表面活化和洗涤以及化学镀铜等一半多的湿法步骤, 不仅大大减少了对环境的污染, 而且也更经济, 平均每块板子比原来便宜了两倍。可以预料, 通过对热分解反应机理的研究, 人们有可能设法控制工艺过程的速度及分解产物的催化、导电等性质, 最终实现整个过程的全自动化。

5.2 固相热分解反应在工业催化剂制备中的应用—前体分解法

固相反应的特征之一—拓扑控制原理有着非常好的应用前景, 因为产物的结构中哪怕是最大限度地保持反应物的特征亦会节省大量能源, 而且可以通过选择生成不同的前体而达到对最终产物进行分子设计, 实现目标合成, 这已在一些重要的工业催化剂的制备中得以体现。例如, Oswald 等利用配合物作前体来合成具有独特结构和性质的氧化物催化剂—无定形 V_2O_5 [110]。我们知道, 无定形 V_2O_5 在工业上广泛用作 SO_2 氧化为 SO_3 的催化剂。传统的制备是通过 NH_4VO_3 的热分解, 而 NH_4VO_3 结构中 VO_3 四面体形成长链, 因而其热分解所得产物 V_2O_5 结构中保留了该长链, 且呈晶态结构, 因此还需采用其它方法将 V_2O_5 从晶态变成无定形。无定形 V_2O_5 中的 VO_3 四面体是互相隔开的, 没有形成长链结构, Oswald 等人选择符合该结构特征的配合物前体—— $(\text{NH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_3)_2^{2+}(\text{V}_2\text{O}_7)^{2-} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ——进行热分解, 一步即得粒子平均大小为 100nm 的高活性准无定形 V_2O_5 , 因为在该配合物的结构中, 阴离子 $\text{V}_2\text{O}_7^{2-}$ 是被较大的 $(\text{NH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_3)^{2+}$ 阳离子隔开的, 在它的热分解过程中该特征保留在产物结构中。

5.3 低热固相反应在颜料制造业中的应用

通常, 镉黄颜料的工业生产有两种方法, 一种方法是将均匀混合的镉和硫装入封管中于 500~600 C 高温下反应而得, 该法中产生了大量污染环境的副产物—挥发性的硫化物。第二种方法是在中性的镉盐溶液中加入碱金属硫化物沉淀出硫化镉, 然后经洗涤、80 C 干燥及 400 C 晶化获得稳定产品。在这些过程中要消耗大量的水, 且产生大量污染环境的废水。此外, 还需专门的过滤及干燥装置, 长时间的高温 (400 C) 晶化更使该法不受人们欢迎。作为上述两法的替代方法, Pajakoff 将镉盐 (如碳酸镉) 和硫化钠的固态混合物在球磨机中球磨 2~4 小时 (若加入 1% 的 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, 则球磨反应时间可更短), 所得产品性能可与传统方法的产品相媲美 [11]。

类似地, 镉红颜料也可采用该法合成: 将碳酸镉、硫化钠和金属硒化物的固态混合物在球磨机中球磨即可得高质量产品, 并且改变硒化物的含量可以将颜料的颜色从桔黄色调节到深红色。该法优于传统制法之处是无需升温加热, 因此彻底消除了 SO_2 、 SeO_2 等有毒气体对环境的污染。

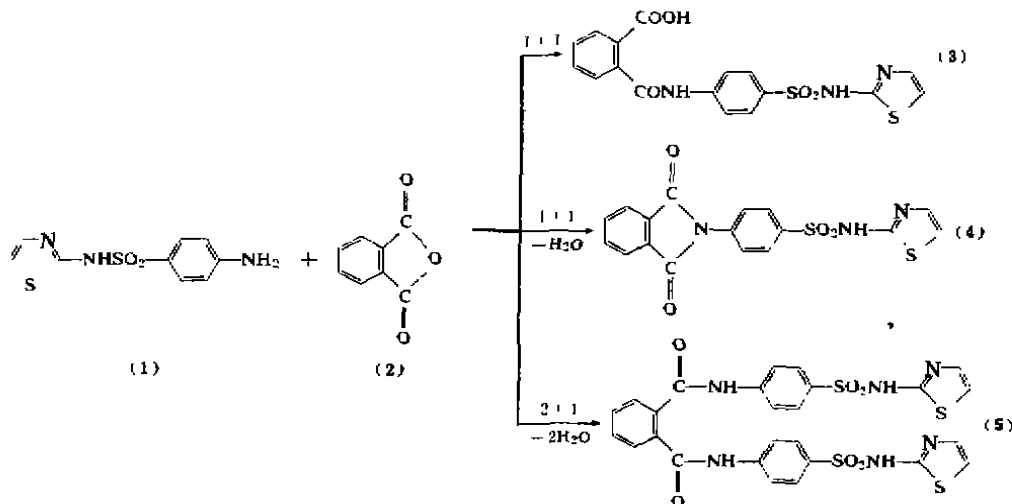
5.4 低热固相反应在制药业中的应用

苯甲酸钠在制药业中是一种重要的产品。传统的制法是用 NaOH 来中和苯甲酸的水溶液, 一个标准的生产工序由六步构成, 生产周期为六十小时, 每生产 500 kg 的苯甲酸钠需 3000 L 的水。然而改用低热固相法, 将苯甲酸和 NaOH 固体均匀混合反应, 生产同样 500 kg 的产品只需 5~8 小时, 根本不需要消耗大量的水, 消除了大量污水造成的环境污染, 同时大大缩短了生产周期 [11]。

另一个类似的实例是水杨酸钠的工业制备。传统的生产过程需六道工序, 生产周期为七十小时, 生产 500 kg 的水杨酸钠需消耗 500 L 的水和 100 L 的乙醇。而换以低热固相反应法, 将固体反应物均匀混合反应, 同样生产 500 kg 的产品仅需七小时, 完全不用溶剂, 其优点显而易见。

水杨酸是合成 Aspirin 的重要原料之一,其合成一直采用低热固相法早为人们熟知^[51b]。这是一个典型的气-固反应,即在一定温度(120~130℃)和一定压力(7 bar)下,固体苯酚钠和气体 CO₂ 反应生成邻羟基苯甲酸钠,再用酸中和便得水杨酸。虽然该反应的机理仍不清楚^[112],但工业上却一直在大规模地使用该合成反应^[91b]。

低热固相反应用于工业中,其吸引人之处不仅在于缩短生产周期,无需使用溶剂及减少对环境的污染,而且还在于反应选择性高,副反应少,产品的纯度高,使最后的产品分离、纯化操作大大简化。例如,传统制药业中生产邻苯二甲酸噻唑(phthalozole, 3)是加热磺胺噻唑(1)与邻苯二甲酸或邻苯二甲酸酐(2)的乙醇(或水-乙醇)溶液,反应如下图所示。



可见,除了主产品(3)之外,难以避免地还有副反应产物(4)和(5)的生成,必须进行后期分离才得产品(3)^[113]。而直接固相反应法可得无杂质的纯品(3),不需要分离^[114]。

5.5 在工业中的其它应用

工业上采用加热苯胺磺酸盐(或邻位,间位的 C-烷基取代苯胺磺酸盐)制备对氨基苯磺酸(或相应的取代对氨基苯磺酸)^[16];采用固相反应制备比色指数为瓮黑 25 的染料^[16];利用 CO₂ 与尿素在高压容器内发生固相反应高效制备三聚氰胺^[16],此合成方法实际上在二次世界大战前德国已工业化生产;使偶氮吡啶-β-萘酚固相季胺化也已工业化^[16]。还有一些新的固相反应如今已在工业规模上使用,其详细内容在有关的专利中有介绍,如美国专利 2760961、3418321,欧洲专利 2741395 等。

将低热固相反应原理应用于工业生产中,已有蛋白素、高氏净水剂、高氏凝絮剂、MUST-4B 配位催化剂、金属保护剂等低热固相反应产品问世。Borman 等提出了利用室温固相反应方法在球磨机中用生石灰销毁多氯联苯和 DDT 等有毒化学品,其销毁率可达 99.9996%^[15]。

6 结 语

低热固相反应作为一个发展中的研究方向,需要解决的问题还很多,但其发展前景是诱人的,尤其是在即将跨入二十一世纪的今天,具有“减污、节能、高效”特征的低热固相反应符合时代发展的要求,必然更加受到人们的关注,并在化学合成领域中生根、发芽、开花、结果。

不过,万物都是矛盾的统一体。我们在热切期盼低热固相合成法能给我们带来更加丰富的

物质的同时,千万不要忘记考虑合成反应的安全性,因为随意将高氯酸盐或含硝基化合物尤其是硝基苯酚等与其它物质研磨时是可能会出现意外的。

参 考 文 献

- [1] Boldyrev V. V. Ed *Reactivity of Solids: Past, Present and Future*, Blackwell Science Ltd. , 1998, (a)p269, (b)p91, (c)p279, (d)p233.
- [2] Bernard J. *Pure & Appl. Chem.* , 1984, 56, 1659.
- [3] Japanese Chemical Society (Ed.), Translated by DONG Wan-Tang(董万堂), DONG Shao-Jun(董绍俊) *Inorganic Solid State Reaction*(无机固态反应), Beijing: Science Press, 1985.
- [4] West A. R. Ed *Solid State Chemistry and its Applications*, John Wiley & Sons, 1984, (a)p1, (b)p5, (c)p25, (d)p16, (e)p18, (f)p41, (g)p667.
- [5] Stein A. , Keller S. W. , Mallouk T. E. *Science*, 1988, 260, 1558.
- [6] Arthur Bellis Ed *Teaching General Chemistry, A Materials Science Companion*, American Chemical Society, 1993.
- [7] Pfeifer P. *Ber.* , 1904, 37, 4255.
- [8] Tscherniajew J. J. , Bobkow A. W. *Doklady Akad. Nauk, SSSR*, 1993, 162, 882.
- [9] LEI Li-XU(雷力旭), XIN Xin-Quan(忻新泉) *Huaxue Tongbao (Chemistry)*, 1997, 2, 1.
- [10] Marchand R. , Brohan L. , Tournoux M. *Mater. Res. Bull.* , 1990, 15, 1129.
- [11] Toda F. *Acc. Chem. Res.* , 1996, 29(12), 480 and references therein.
- [12] Xin X. Q. , Dai A. B. *Pure & Appl. Chem.* , 1988, 60, 1217.
- [13] Chen T. N. , Liang B. , Xin X. Q. *J. Solid State Chem.* , 1997, 132, 291.
- [14] LAI Zhi(赖 芝), XIN Xin-Quan(忻新泉), ZHOU Heng-Nan(周衡南) *Wuji Huaxue Xuebao (Chinese J. Inorg. Chem.)* , 1997, 13(3), 330.
- [15] LAI Zhi(赖 芝) *Master Dissertation of Nanjing University*(南京大学硕士论文), 1997.
- [16] JING Su(景 苏) *Master Dissertation of Nanjing University*(南京大学硕士论文), 1995.
- [17] ZHOU Yi-Ming(周益明), YE Xiang-Rong(叶向荣), XIN Xin-Quan(忻新泉) *Gaodeng Xuezu Huaxue Xuebao (Chem. J. Chin. Univ.)* , 1999, 20(3), 361.
- [18] JING Su(景 苏), XIN Xin-Quan(忻新泉) *Huaxue Xuebao (Acta Chimica Sinica)* , 1995, 53, 26.
- [19] Xin X. Q. , Zheng L. M. *J. Solid State Chem.* , 1993, 100, 451.
- [20] Toda F. , Tanaka K. , Sekikawa A. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* , 1987, 279.
- [21] MIAO Qiang(缪 强), XIN Xin-Quan(忻新泉), HU Cheng(胡 澄) *Huaxue Wuli Xuebao (Chinese J. Chem. Phys.)* , 1994, 7(2), 118.
- [22] (a) Cohn M. D. , Schimdt G. M. J. *J. Chem. Soc.* , 1964, 1996.
(b) Cohn M. D. , Schimdt G. M. J. , Sonntag F. I. *J. Chem. Soc.* , 1964, 2000.
(c) Schimdt G. M. J. *J. Chem. Soc.* , 1964, 2014.
- [23] Sukenik C. N. , Bonapace J. A. P. , Mandel N. S. , Lau P. Y. , Wood G. , Bergman R. G. *J. Am. Chem. Soc.* , 1977, 99, 851.
- [24] Hou H. -W. , Xin X. -Q. , Shi S. *Coord. Chem. Rev.* , 1996, 163, 25.
- [25] Li J. G. , Xin X. Q. , Zhou Z. Y. , et al *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* , 1991, 249.
- [26] (a) Lei L. X. , Xin X. Q. *Thermochimica Acta* , 1996, 273, 61.
(b) Lei L. X. , Wang Z. X. , Xin X. Q. *Thermochimica Acta* , 1997, 297, 193.
- [27] LIN Jian-Jun(林建军), ZHENG Li-Min(郑丽敏), XIN Xin-Quan(忻新泉) *Wuji Huaxue Xuebao (Chinese J. Inorg. Chem.)* , 1996, 11(1), 106.
- [28] Ahuja I. S. , Brown D. H. , Nuttall R. H. , Sharp D. W. A. *J. Inorg. Nucl. Chem.* , 1965, 27, 1625.

- [29] CHEN Zhang-Rong (陈章荣) *Master Dissertation of Nanjing University* (南京大学硕士论文), 1994.
- [30] YUAN Jin-Hua (袁进华), WANG Xiao-Ping (王晓平), XIN Xin-Quan (忻新泉), DAI An-Bang (戴安邦) et al *Wuji Huaxue Xuebao (Chinese J. Inorg. Chem.)*, 1991, 7(3), 281.
- [31] Lei L. X., Xin X. Q. *J. Solid State Chem.*, 1995, 119, 299.
- [32] (a) Toda F. *J. Inclusion Phenomena Mol. Recognition in Chem.*, 1989, 7, 247.
(b) Toda F., Mori K. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1989, 1245.
- [33] (a) XIN Xin-Quan (忻新泉), LANG Jian-Ping (朗建平) et al *Wuji Huaxue Xuebao (Chinese J. Inorg. Chem.)*, 1992, 8(4), 472.
(b) Lang J. P., Xin X. Q. et al *J. Solid State Chem.*, 1994, 106, 118.
- [34] Hou H. W., Xin X. Q., Lu S. F., Huang X. Y., Wu Q. J. *J. Coord. Chem.*, 1995, 35, 299.
- [35] Hou H. W., Xin X. Q., Liu J., Chen M. Q., Shi S. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1994, 3211.
- [36] Hou H. W., Xin X. Q., Huang X. Y., Cai J. H., Kang B. S. *Chin. Chem. Lett.*, 1995, 8, 91.
- [37] Shi S., Chen Z. R., Hou H. W., Xin X. Q., Yu K. B. *Chem. Mater.*, 1995, 7, 1519.
- [38] TANG Ca-Luo (汤卡罗), NI Hai-Hong (倪海洪), JIN Xiang-Lin (金祥林) et al *Jiegun Huaxue (Chinese J. Struct. Chem.)*, 1994, 13(4), 300.
- [39] Jin X. L., Tang K. L., Ni H. H. et al *Polyhedron*, 1994, 13(15/16), 2439.
- [40] Pope M. T., Lang J. P., Xin X. Q. et al *Chin. J. Chem.*, 1995, 13(1), 40.
- [41] (a) Hou H. W., Ye X. R., Xin X. Q. et al *Acta Cryst.*, 1995, C51, 2013.
(b) Hou H. W., Xin X. Q., Yu K. B. et al *Chin. J. Chem.*, 1996, 14(2), 123.
- [42] LANG Jian-Ping (朗建平), ZHU Hui-Zhen (朱慧珍), XIN Xin-Quan (忻新泉) et al *Gaodeng Xueyuan Huaxue Xuebao (Chem. J. Chin. Univ.)*, 1992, 13, 18.
- [43] Bao S. A., Lang J. P., Xin X. Q. et al *Chin. Chem. Lett.*, 1992, 3(12), 1027.
- [44] (a) LANG Jian-Ping (朗建平), BAO Shi-An (鲍时安), XIN Xin-Quan (忻新泉) et al *Gaodeng Xueyuan Huaxue Xuebao (Chem. J. Chin. Univ.)*, 1993, 14(6), 750.
(b) Zheng H. G., Zeng D. X., Xin X. Q., Wong W. T. *Polyhedron*, 1997, 16(20), 3499.
- [45] Liu G. F., Shi T. S. *Chin. Chem. Lett.*, 1994, 5(5), 403.
- [46] Yao K. M., Wang X. L. *Chin. J. Chem.*, 1992, 10(6), 492.
- [47] WANG Man-Fang (王曼芳), HUANG You-Qing (黄幼青) *Xiamen Daxue Xuebao (J. Xiamen Univ., Natural Science Edition)*, 1994, 33(1), 34.
- [48] Qiu W. L., Zeng W. X., Zhang X. X. et al *J. Appl. Polym. Sci.*, 1993, 49, 405.
- [49] QIU Wu-Lin (仇武林), ZENG Wen-Xiang (曾文翔), DENG Li-Jun (邓利君) et al *Wuji Huaxue Xuebao (Chinese J. Inorg. Chem.)*, 1993, 9(3), 297.
- [50] Yao X. B., Zheng L. M., Xin X. Q. *J. Solid State Chem.*, 1995, 117, 333.
- [51] Barton D., Ollis W. D., Stoddart J. F. *Comprehensive Organic Chemistry*, Vol. 1, Pergamon, Oxford, 1979.
- [52] Liang B., Dai Q. P., Xin X. Q. *Synth. React. Inorg. Med.-Org. Chem.*, 1998, 28(2), 165.
- [53] LIANG Bin (梁斌) *Ph. D. Dissertation of Nanjing University* (南京大学博士论文), 1997.
- [54] (a) ZHANG Wei-Ling (张蔚玲), ZHENG Li-Min (郑丽敏), LEI Li-Xu (雷立旭), XIN Xin-Quan (忻新泉) *Gaodeng Xueyuan Huaxue Xuebao (Chem. J. Chin. Univ.)*, 1994, 15(10), 1443.
(b) Li Chang-Xiong (李昌雄), LEI Li-Xu (雷立旭), XIN Xin-Quan (忻新泉) *Kexue Tongbao (Chinese Sci. Bull.)*, 1993, 38(23), 2207; *Chin. Sci. Bull.*, 1994, 38(4), 349.
- [55] LEI Li-Xu (雷立旭) *Ph. D. Dissertation of Nanjing University* (南京大学博士论文), 1995.
- [56] (a) Long N. J. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1995, 34, 21.
(b) Burland D. M. *Chem. Rev.*, 1994, 94, 1.

- (c) SHENG Yu(生瑜), ZHANG Wen-Gong(章文贡) *Guangeng Cailiao(J. Franc. Mater.)*, **1995**, **28**, 1.
- [57] Wei T. H., Hagan D. J., Sence M. J., Van Stryland E. W. et al *Appl. Phys., B*, **1992**, **54**, 46.
- [58] Shi S., Ji W., Tang S. H., Lang J. P., Xin X. Q. *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, **118**, 3615.
- [59] Shi S., Lang J. P., Xin X. Q. *J. Phys. Chem.*, **1994**, **98**, 3570.
- [60] Hou H. W., Ye X. R., Xin X. Q., Liu J., Chen M. Q., Shi S. *Chem. Mater.*, **1995**, **7**, 472.
- [61] Shi S., Hou H. W., Xin X. Q. *J. Phys. Chem.*, **1995**, **99**, 4053.
- [62] Chen Z. R., Hou H. W., Xin X. Q., Yu K. B., Shi S. *J. Phys. Chem.*, **1995**, **99**, 8717.
- [63] Shi S., Ji W., Xie W., Hong T. C., Zeng H. C., Lang J. P., Xin X. Q. *Mater. Chem. Phys.*, **1995**, **39**, 298.
- [64] Sankane G., Shibahara T., Hou H. W., Xin X. Q., Shi S. *Inorg. Chem.*, **1995**, **34**, 4785.
- [65] Shi S., Ji W., Xin X. Q. *J. Phys. Chem.*, **1995**, **99**, 894.
- [66] (a) Ji W., Shi W., Du H. J., Ge P., Tang S. H., Xin X. Q. *J. Phys. Chem.*, **1995**, **99**, 17297.
(b) Ji W., Du H. J., Tang S. H., Shi S., Lang J. P., Xin X. Q. *Sang. J. Phys.*, **1995**, **11**(1), 55.
- [67] Hoggerd P. E., Hou H. W., Xin X. Q. et al *Chem. Mater.*, **1996**, **8**, 2218.
- [68] LONG De-Liang(龙德良), SHI Su(施舒), MEI Yu-Hua(梅毓华), XIN Xin-Quan(忻新泉) *Kexue Tongbao (Chinese Sci. Bull.)*, **1997**, **42**(11), 1175; *Chu. Sci. Bull.*, **1997**, **42**(14), 1184.
- [69] Zheng H. G., Ji W., Low M. L. K., Sakane G., Shibahara T., Xin X. Q. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1997**, **13**, 2357.
- [70] Ge P., Tang S. H., Ji W., Shi S., Hou H. W., Long D. L., Xin X. Q., Lu S. F., Wu Q. J. *J. Phys. Chem., B*, **1997**, **101**(1), 27.
- [71] LONG De-Liang(龙德良), SHI Su(施舒), HOU Hong-Wei(侯红卫), TAO Rong-Da(陶荣达), XIN Xin-Quan(忻新泉) *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **1998**, **12**(3), 225.
- [72] Floke O. W. *Zeitschrift für Kristallographie*, **1997**, **125**, 134.
- [73] Wells A. F. *Structural Inorganic Chemistry*, 5th Ed., Clarendon Press: Oxford, **1984**.
- [74] DENG Jian-Cheng(邓建成), ZHONG Chao-Fan(钟超凡), WU Heng(吴恒) *Jiuzi Huaxue (Pure Chem.)*, **1998**, **13**(6), 27.
- [75] LI Hai-Peng(李海鹏), ZHENG Wen-Jie(郑文杰), HUANG Ning-Guang(黄宁光) *Guangzhou Huagong (Guangzhou Chem.)*, **1999**, **1**, 19.
- [76] Huang Z. L., Zhao J. T., Zheng L. S. *Book of Abstracts, The 2nd World-wide Symposium on Inorganic Chemistry for Chinese Scientists (WSICS-2)*, Nanjing University, Nanjing, China, August 11~14, **1998**, p136.
- [77] DU Jiang-Yan(杜江燕), LI Ren-Yu(李人宇), ZHU Xiao-Lei(朱晓蕾), CHEN Chang-Yun(陈昌云), ZHOU Zhi-Hua(周志华) *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **1999**, **15**(3), 383.
- [78] ZHANG Li-De(张立德), MOU Ji-Mei(牟季美) *Science for Nanocrystals(纳米材料科学)*, Liaoning: Liaoning Science & Technology Press, **1994**.
- [79] GUO Yi-Cheng(郭贻诚), WANG Zhen-Xi(王震西) Ed *Physics for Amorphous Materials(非晶态物理学)*, Beijing: Science Press, **1984**.
- [80] JIA Dian-Zeng(贾殿赠), YU Jian-Qun(俞建群), XIN Xin-Quan(忻新泉) *One Method for the Preparation of Nanocrystals by Solid State Reaction, CN Patent Appl. No. : 98111231.5*.
- [81] YU Jian-Qun(俞建群), JIA Dian-Zeng(贾殿赠), ZHANG Hui(张慧), ZHOU Rong(周蓉), XIA Xi(夏熙) *Huaxue Tongbao(Chemistry)*, **1998**, **2**, 35.
- [82] JIA Dian-Zeng(贾殿赠), YU Jian-Qun(俞建群), XIA Xi(夏熙) *Kexue Tongbao(Chinese Sci. Bull.)*, **1998**, **43**(2), 172.
- [83] YU Jian-Qun(俞建群), JIA Dian-Zeng(贾殿赠), ZHENG Yu-Feng(郑毓峰), XIN Xin-Quan(忻新泉) *Wuji*

- Huaxue Xuebao (Chinese J. Inorg. Chem.)*, **1999**, **15**(1), 95.
- [84] LI Dan (李丹) *Master Dissertation of Nanjing Science & Technology University (南京理工大学硕士论文)*, **1995**.
- [85] (a) Hu Z., Fan Y., Chen Y. *Mater. Sci. and Engineer.*, **1994**, **B25**, 193.
(b) Hu Z., Fan Y., Chen F., Chen Y. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1995**, 247.
- [86] (a) Merrifield R. B. *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, **85**, 2149; **1984**, **88**, 304.
(b) Merrifield R. B. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1985**, **24**, 799.
- [87] (a) LIAO Wen-Sheng (廖文胜), LU De-Pei (陆德培) *Youji Huaxue (Chinese J. Org. Chem.)*, **1994**, **14**, 571.
(b) XU Jia-Xi (许家喜) *Youji Huaxue (Chinese J. Org. Chem.)*, **1988**, **18**, 1.
- [88] Diaz de Delgado G. C., Wheeler A. K., Snider B. B., Foxman B. M. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1991**, **30**, 420.
- [89] Naruchi K., Miura M. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1987**, 113.
- [90] (a) Schmidt G. M. J. *Pure & Appl. Chem.*, **1971**, **27**, 647.
(b) Thomas J. M., Moresi S. E., Desvergne J. P. *Adv. Phys. Org. Chem.*, **1977**, **15**, 64.
(c) Ramamurthy V. Ed *Photochemistry in Organised and Constrained Media*. VCH, New York, **1991**.
(d) Singh N. B., Singh R. J., Singh N. P. *Tetrahedron*, **1994**, **50**(22), 6441.
- [91] Desiraju G. R. Ed *Organic Solid State Chemistry*, Elsevier, **1987**, (a) p179, (b) p321.
- [92] (a) WANG Lan-Ming (王兰明) *Huaxue Tongbao (Chemistry)*, **1992**, **8**, 14.
(b) LI Xiao-Lu (李晓陆), WANG Yong-Mei (王永梅), MENG Ji-Ben (孟继本) *Youji Huaxue (Chinese J. Org. Chem.)*, **1998**, **18**(1), 20.
- [93] Toda F. et al *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1988**, 958.
- [94] Toda F., Kiyoshige K., Yagi M. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1989**, **28**, 320.
- [95] Morey J., Frontera A. *J. Chem. Ed.*, **1995**, **72**, 63.
- [96] Toda F., Shigemasa T. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1989**, 209.
- [97] Toda F., Takumi H., Akehi M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1990**, 1270.
- [98] Toda F., Tanaka K., Iwata S. *J. Org. Chem.*, **1989**, **54**, 3007.
- [99] Meng J. B., Ma H., Wang Y. M. *Chin. Chem. Lett.*, **1993**, **4**(6), 475.
- [100] ZHOU Yi-Ming (周益明), YE Xiang-Rong (叶向荣), XIN Xin-Quan (忻新泉) *Chin. Patent Appl. No.*: 97107243.4.
- [101] Toda F., Tanaka K., Hamai K. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1990**, 3207.
- [102] (a) LI Xiao-Lu (李晓陆), MA Hong (麻洪), WANG Yong-Mei (王永梅), MENG Ji-Ben (孟继本) *Gaokeng Huaxue Xuebao (Chem. J. Chin. Univ.)*, **1993**, **18**, 1903.
(b) Du D. M., Meng S. M., Wang Y. M., Meng J. B., Zhou X. Z. *Chin. J. Chem.*, **1995**, **13**, 520.
(c) Meng J. B., Du D. M., Wang Y. M., Wang R. J., Wang H. G. *Chin. Chem. Lett.*, **1992**, **3**, 247.
(d) Meng J. B., Wen Z., Wang Y. M., Wang H. G. *Chin. Chem. Lett.*, **1995**, **4**, 865.
- [103] Villemin D., Labiad B. *Synth. Commun.*, **1990**, **20**, 3213.
- [104] Li X. L., Wang Y. M., Tan B., Meng J. B. *Chin. J. Chem.*, **1998**, **14**, 421.
- [105] Toda F., Tanaka K., Sato J. *Tetrahedron Asymmetry*, **1993**, **4**, 1771.
- [106] Toda F. *Japan Patent*, **1994**, 06172244, (CA **1994**, **121**:255630q).
- [107] (a) Kaftory M., Tanaka K., Toda F. *J. Org. Chem.*, **1985**, **50**, 2154.
(b) Toda F., Mori K., Akai H. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1990**, 1591.
(c) Toda F., Tohi Y. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1993**, 1238.
- [108] Lemovsky O. I., Revzin G. E., Boldyrev V. V. *Zhurn. Fizicheskoy Khimicheskoy (Abstracts Mendeleev)*, **1991**, **3**, 340.

- [109](a)Lemovsky O. I., Boldyrev V. V. *Russ. J. Appl. Chem.*, 1989, 11, 2444.
 (b)Lemovsky O. I., Boldyrev V. V. *J. Mat. Synth. Process*, 1994, 4, 199.
- [110]Oswald H. R., Rellier A. *Pure & Appl. Chem.*, 1989, 61(8), 1323.
- [111]Pajakoff S. *Osterreich Chem. Zetsch.*, 1985, 3, 48.
- [112]March J. *Advanced Organic Chemistry, 3rd Ed.* Wiley, New York, 1985, p491.
- [113]Chiang S. -C., Juan C. J., Chang C. -F., Sen M. J. *Acta Chemica Pharm.*, 1957, 5(4), 351.
- [114]Chuev V. P., Lyagina L. A., Ivanov E. Y., Boldyrev V. V. *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, 1989, 307(6), 1429.
- [115]Borman S. *Chem. Engineer News*, 1993, 71(41), 5.

SYNTHETIC CHEMISTRY FOR SOLID STATE REACTION AT LOW-HEATING TEMPERATURES

ZHOU Yi-Ming XIN Xin-Quan*

(Coordination Chemistry Institute, State Key Laboratory of Coordination Chemistry, Nanjing University, Nanjing 210093)

A reasonable definition for a solid state reaction is presented. And the position in synthetic chemistry for a solid state reaction at high, moderate, low-heating temperatures is described, respectively. The characteristics and the potential applications of a solid state reaction at low-heating temperatures to synthetic chemistry, especially in the syntheses of nanocrystals and non-linear optical materials, are emphasized. Some typical examples in chemical industry are illustrated to show that the application of the solid state reaction at low-heating temperatures should be developed in the future chemical industry due to its advantages of conserving energy, achieving good yield, being absent of solvent, and producing almost no pollution.

Keywords: low-heating temperature solid state reaction synthetic chemistry nanocrystal
 non-linear optical materials industrial application