

无机-有机复合聚合物: 材料研究的一个新领域

洪茂椿

(结构化学国家重点实验室, 中国科学院福建物质结构研究所, 福州 350002)

无机-有机复合聚合物特别是类分子筛聚合物、类多层钙钛矿和仿生物材料的合成及其应用研究成为近几年来一个热门的研究领域。我们瞄准了这一前沿领域并合成和表征了以下四个系列具有纳米孔洞的分子笼和一维、二维或三维的新型无机聚合物: (1) 带有纳米尺寸空腔和孔状结构的新过渡金属和稀土金属聚合物; (2) 含有螺旋链的一维链状聚合物; (3) 具有石墨形态层状结构和优异导电性能的聚合物; (4) 以强金属-金属相互作用为核心, 有机分子为稳定外壳的纳米线聚合物。本文总结这四个系列化合物的合成结构和特性。

关键词: 聚合物 新功能材料 结构 性能
分类号: O61

由于具有广泛的应用性能, 无机-有机复合聚合物特别是类分子筛聚合物, 类多层钙钛矿和仿生物材料的合成及其应用研究成为近几年来一个热门的研究领域。这些无机-有机复合聚合物材料的结构和性能都具有可调性。例如, 沸石态孔状聚合物的内腔和通道的尺寸与形状是可以有机配体的选择来控制的; 有机组份的变化, 也可以改变无机-有机杂化多层钙钛矿的无机层状排列, 从而调节这些化合物的物理特性。这类聚合物具有许多特殊的性能, 在新功能材料如选择性催化、分子识别、可逆性主客体分子(离子)交换、超高纯度分离、生物传导材料、光电材料、磁性材料和芯片等新材料开发中显示了诱人的应用前景。另外, 由于此类化合物具有丰富的配位化学, 加上有些具有功能特性, 它们是目前功能材料研究中很重要的一类聚合物。因此, 深入地了解过渡金属聚合物的合成规律、结构规律及性能与应用是近年来化学家和材料学家追求的目标。这类复合聚合物的应用主要取决于它们的桥联分子与金属的连接类型。数年来这一领域的研究基本上集中在以有机桥基和金属离子为单元构筑各类具有功能特性的聚合物。

无机-有机复合材料在纳米科技也扮演重要角色。用单个原子和单个分子可以构建量子结构、量

子器件、量子电路等。在化学中通过有机化学、无机化学、超分子化学、表面化学、结构化学和组合化学的合成方法研究制备无机-有机复合材料, 为纳米制备和表征提供基础。

Satishkumar^[1]等通过裂解金属有机前体一二茂镍和噻吩成功地合成Y型结碳纳米管。这种复合三点的碳纳米管, 能够把不同直径和手征性的碳纳米管联接起来, 从而可能作为纳米电子的建块。隧道电导测量表明, 这种Y型结碳纳米管象一个结二极管(junction diode), 其*I-V*特征曲线对零偏压是反对称的。

通过自组装人们已经创造各种样式奇异的纳米结构的格子、管、笼、线。这些分子笼可作为存储、输送不稳定药物分子也可作为化学反应的坩埚, 作为生成各种纳米级分子的模板。有人设想既然有机分子和高聚物在溶液中可以形成层状、球状、盘状、管状等丰富超分子结构, 那么处于界面的分子, 由于基底的二维空间影响, 其分子组装时将处于时间和空间的受限状态, 因此有理由推测界面分子组装有可能为产生有序规则结构提供一种新方法^[2,3]。可以设想由界面分子组装, 来构造模式化表面以突破传统光刻方法的尺寸限制。已有报道气/液界面超分子构筑、树状分子化学吸附和两亲性分子的表面集聚

收稿日期: 2001-10-11。收修改稿日期: 2001-11-02。

国家杰出青年科学基金资助项目(No. 29825103)。

作者: 洪茂椿, 男, 47岁, 研究员, 博士生导师; 研究方向: 超分子与晶体工程。E-mail: hmc@ms.fjirsm.ac.cn

三种方法在构筑表面图案化的成功尝试^[14]。

我们瞄准了这一前沿领域设计合成了一些有机配体, 自组装成一些具有纳米孔洞的分子笼和一维、二维或三维的新型无机聚合物^[15-21], 并把一些含硫的簇单元、通过结构调控后合成出一系列一维新型高聚物。我们已经探索了几种方法, 通过使用含有稀土和有机配体的过渡金属离子来设计和制备具有有机分子成份和(或)金属-金属相互作用的无机链状和网状物, 并且得到了一系列新型过渡金属配位聚合物。我们已经制备了下列类型的聚合物并表征了其结构。(1)带有纳米尺寸空腔和孔状结构的新型过渡金属和稀土金属聚合物;(2)含有螺旋链的一维链状聚合物和国际上首 5 例带有 μ_4 -桥状硫醇盐的聚合物;(3)具有石墨形态层状结构和优异导电性能的聚合物;(4)用强金属-金属相互作用为核心、有机分子为稳定外壳的纳米线聚合物。总之, 对于具有一维链状、二维层状、三维网状结构的 50 多种新型过渡金属配位多聚物, 我们已经完成了其合成、结构和性能(包括导电性和磁性)的研究。

1 新颖结构纳米级分子和纳米管金属-有机聚合物的设计合成和结构与性能的关系研究

我们设计了一种有机化合物, 2, 4, 6-三[(4-吡啶)-硫代甲基-1, 3, 5-三-吡啶](tpst), 并得到了一种关于 O_h 对称、内腔约为 1000Å 的立方笼状金属超分子 $[\text{Ni}_6(\text{tpst})_6\text{Cl}_2]$ 。就我们所知, 具有 O_h 对称的这么大的笼状物, 在其它超分子种类中是很少见的。该分子是 M_6L_4 立方笼状金属超分子的第一例, 也是该类分子中第一个用 X-射线衍具有 O_h 对称的纳米尺寸超分子笼状物。

同样, 我们也报道了含有纳米管的单股一维配位聚合物 $[\text{Ag}_7(\text{tpst})_4(\text{ClO}_4)_2(\text{NO}_3)_5]_n$ 的制备和结构表征。在超分子配位化学中, $[\text{Ag}_7(\text{tpst})_4(\text{ClO}_4)_2(\text{NO}_3)_5]_n$ 是唯一的一种含有阵列纳米管单链的结构。

2 具有纳米孔洞的新型的无机-有机杂化聚合物材料

我们设计合成了一种 bpsb(1, 2-bis[(2-pyrimidinyl)-sulfanylmethyl] benzene) 配体, 并通过自组装

反应制成了具有纳米孔洞的二维聚合物 $[\text{Ag}_2(\text{bpsb})_2(\text{ClO}_4)_2]_n$ 。把 bdc(1, 4-Benzenedicarboxylate) 有机配体和 $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$ 在 DMSO 溶液中自组装反应, 我们成功地构筑了一个新型的具有纳米级孔洞的类分子筛 $[\text{Zn}_4(\text{OH})_2(\text{bdc})_3(\text{DMSO})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$, 其中空洞的大小近一纳米, 制备和表征了新型的铜聚合物, 其中有的含有 4Å × 8Å 微孔通道, 有的具有 11Å × 11Å 的较大微孔通道。这类高聚物介孔材料在选择性吸附及催化等方面有应用前景, 这一体系的探索为进一步研究介孔材料打下良好基础。另外利用含有 S、N 的配体, 通过自组装或离子模板诱导, 制备了具有不同核芯的一系列一维、二维、三维的多聚配合物。

3 以团簇单元聚合的链状及二维聚合物

制备和表征了由 M_4 四面体、 M_6 八面体、 M_8 立方烷 (M 为后过渡金属原子) 核心的团簇单元, 把它们活化后聚合成金属纳米导线。导线的核心具有金属键。设计合成了多齿配体, 制备和表征了一系列具有螺旋链状及蜂巢状的铜、银团簇聚合物。合成与表征了多个低维高聚物 (Z 形与梯形) 及二个二聚簇化合物。开展金属类石墨状金属聚合物的研究工作, 制备了两个银及两个铜的金属类石墨状聚合物, 对它们进行了结构表征, 并发现银的聚合物具有优良的半导体性能。

4 稀土-过渡金属混合聚合物的合成与性能研究

研究了稀土 Gd^{3+} 与过渡金属离子混合聚合物的磁性, 表明在 $[\text{Gd}_2\text{Cu}_4\text{L}_4]_n$ 聚合物内有较强的 Cd-Cu 铁磁性相互作用, 在 Gd-Cu 单元内既有 Gd-Cu 反铁磁性相互作用又有 Gd-Cu 铁磁性相互作用。研究了 Gd-Zn 化合物的磁学性质。在 Gd_2Zn_2 和 Yb_2Zn_2 聚合物里, 稀土离子之间有弱的铁磁性相互作用。

5 过渡金属-硫属聚合物的设计合成、结构和性能研究

系统的研究了不同类型含硫和有机配体的过渡金属聚合物的合成规律和结构化学, 总结出这类化合物形成过程中的合成规律, 将不同的组装基元组装成不同核心、不同构型的化合物。将 MS_2 ($M = \text{Mo},$

W)合成子的反应研究工作拓展到 MSe_4 ($M = Mo, W$) 的研究工作中, 利用 MSe_4 合成子与 M^+ ($M = Cu^+, Ag^+, Au^+$) 活性碎片反应, 组装了一系列具有金属-金属相互作用的含硒多核聚合物。由于重原子硒的引入, 有利于提高簇合物的三阶非线性吸收系数, 为三阶非线性光学性能的研究提供了良好的研究对象。另外, 在研究中还得到了一个具有荧光性能的银聚合物。总结出合成与结构规律, 并探索出该系列聚合物的半导体性能。

参 考 文 献

[1] Satishkumar B. C., Thomas P., Govindaraj A., Rao C. N. R. *Y-Junction Carbon Nanotubes. Appl. Phys. Lett.* **2000**, **77**, 2530.

[2] Olenyuk B., Whiteford J. A., Fechtenkötter A. et al *Nature*. **1999**, **398**, 796.

[3] Cui S. S. -Y., Lo S. M. -F., Charmant J. P. H. et al *Science*. **1999**, **283**, 1148.

[4] ZOU Bo(邹 勃), ZHANG Li(张 丽), GUAN Li-Xin(关立新), CHI Li-Feng(迟力峰), ZHANG Xi(张 希) *Kexue Tongbao(Chinese Science Bulletin)*, **2001**, **46**, 441.

[5] SU Wei-Ping, HONG Mao-Chun, WENG Jia-Bao et al *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, **39**, 2911.

[6] HONG Mao-Chun, ZHAO Ying-Jun, SU Wei-Ping et al *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, **39**, 2468.

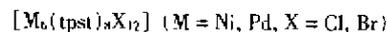
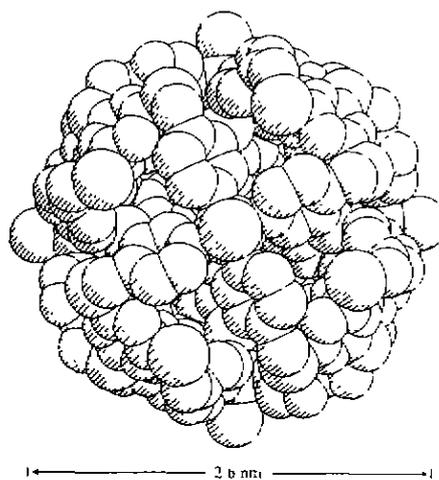
[7] HONG Mao-Chun, ZHAO Ying-Jun, SU Wei-Ping et al *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, **122**, 4819.

Inorganic and Organic Hybride Polymers: A New Opening for Materials Research

HONG Mao-Chun*

(State Key Laboratory of Structural Chemistry, Fujian Institute of Research on the Structure of Matter, Chinese Academy of Sciences, Fuzhou 350002)

Inorganic-organic hybrid framework assemblies ranging from zeolite-like polymers to multilayered perovskites to biomaterials have been intensively interested because of their interesting properties and potential in various applications such as electrical conductivity, magnetism, ion exchange, separation and catalysis. We have explored several ways to design and prepare inorganic chains and networks having organic molecular components and/or metal-metal interactions by using transition metal ions including rare earth metal ions and organic ligands, and obtained a series of novel transition metal coordination polymers. The following polymers have been prepared and structurally characterized in our laboratory: (1) novel transition metal and rare earth metal polymers with nanometer-sized cavities and porous structures; (2) the polymers having one dimensional chain structures, including many helical chains; (3) the polymers with lamellar graphite-like structures and excellent conducting properties; (4) the polymers of nano-wire with strong metal-metal interaction in core and organic molecules as stable shell.



Keywords: polymer new function materials structure property