



无机分子纳米材料的研究进展

王素娜 江国庆 白俊峰* 游效曾*

(配位化学国家重点实验室, 南京大学配位化学研究所, 南京 210093)

摘要: 无机分子纳米材料是至少在一个维度上为纳米尺寸的分子及以其为单元组成的材料。由于其特殊的结构和性质, 这种材料可以作为未来纳米分子电子器件、小分子吸附及储存材料。本文将从合成、结构、性质、应用等方面, 结合最新进展对这一充满活力并有着应用前景的领域作一简要概述。

关键词: 无机分子纳米材料; 组装; 结构; 新材料

中图分类号: O611.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4861(2005)01-0001-11

Recent Developments on Inorganic Molecular Nanomaterials

WANG Su-Na JIANG Guo-Qing BAI Jun-Feng* YOU Xiao-Zeng*

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

Abstract: Inorganic molecular nanomaterials are the materials composed of molecules of nanosize in at least one dimension. Due to their special structures and properties, the materials can be used as nanoelectronic devices, sensors, selective sorption, and so forth in the future. In this perspective, the recent progress in the preparation, structures, properties and applications of this prospective field have been briefly described.

Key words: inorganic molecular nanomaterials; assembly; structure; new materials

0 引 言

所谓纳米科学, 是研究结构尺度在 0.1~100 nm 范围内物质所特有的现象和功能的科学。随着科技的不断发展, 人们对物质的研究已由宏观世界进入微观世界, 纳米科学成为十分热门的研究领域。在纳米量级内, 物质颗粒的尺寸已经接近原子大小, 这时量子效应已开始影响到物质的结构和性能, 产生表面效应、体积效应、量子尺寸效应和宏观量子隧道效应。

早在 1959 年, 著名的理论物理学家、诺贝尔奖金获得者费曼曾预言: “毫无疑问, 当我们得以对细微尺度的事物加以操纵的话, 将大大扩充我们可能

获得物性的范围”^[1]。美国国家科学基金会的纳米技术高级顾问米哈伊尔·罗科也预言: “由于纳米技术的出现, 在今后 30 年中, 人类文明所经历的变化将会比刚刚过去的整个 20 世纪都要多得多”。美国科学技术委员会则把“启动纳米技术的计划看作是下一次的工业革命的核心”。毫无疑问, 纳米科技将成为世纪科学的前沿和主导科学。美国学者已将其列为具有实用前景的技术之一。通过近 30 年的努力已取得了令人兴奋的成果, 合成出室温分子导体及超导体、 T_c 超过室温的分子磁体等。

分子材料是指单个分子或分子单元集合而成的具有特殊功能的物质^[2]。而分子纳米材料是至少在

收稿日期: 2004-07-01。收修改稿日期: 2004-09-04。

国家自然科学基金(No.20301010, G2000077500)和南京大学人才基金及学科建设基金资助项目。

*通讯联系人。E-mail: bjunfeng@nju.edu.cn

第一作者: 王素娜, 女, 23 岁, 博士研究生; 研究方向: 分子纳米材料。

一个维度为纳米尺寸的分子及以其为单元组成的材料,处于纳米材料的底部,是分子材料研究的新层次。相对于已研究较多的纳米颗粒,这种材料组成单一,可以利用已有的分子及超分子科学知识组装及修饰。纳米簇合物、 C_{60} 、纳米碳管、低维分子导线、微孔金属有机分子筛、生命物质分子 DNA 及蛋白质都是分子纳米材料的研究范围。由于其特殊的结构和物理化学性质,这种材料可以作为未来纳米分子电子器件、小分子吸附及储存、催化材料等,具有广阔的应用前景。

本文将结合新近进展着重讨论金属纳米簇合物、纳米微孔配位聚合物、高对称纳米尺寸分子等无机分子纳米材料的组装、结构和应用。

1 类金属纳米簇合物

原子团簇是一类 20 世纪 80 年代才出现的化学物种,是指几个至几百个原子的聚集体。这种簇合物有许多奇异的特征,如极大的比表面积使它具有异常高的化学活性和催化活性、光的量子尺寸效应和非线性效应、电导的几何尺寸效应等等^[3]。类金属纳米簇合物^[4]是以金属原子为主要构筑单元的原子团簇,是介于原子与金属体材料中间层次的物种。与 Cotton 所定义的金属簇合物相比,这种簇合物除了含有金属-配体相互作用,还含有更多的金属-金属直接作用,而且后者占主要地位。由于金属原子的排布与金属中元素的排布类似,因此定义为类金属纳米簇合物。

目前,合成这类簇合物的方法主要是,在 1 000 °C 条件下以气态单卤代物为原料,得到介稳溶液,室温反歧化反应后,金属即以沉淀形式析出。为了得到金属态,需选择适当的配体作为保护性基团形成外壳。当前的研究主要集中在主族金属上,我们只就研究较多的铝和镓的簇合物体系进行论述。

作为周期表中同一主族的元素,工业上具有重要用途的铝和镓的多数化合物表现很强的相似性。两种元素形成金属时却有很大的区别:前者为典型的密堆积结构,而后者则存在多种键合方式,从而形成两种不同的金属簇合物。最典型的例子是 Al_{77} ^[5]、 Ga_{84} ^[6]。

Schnockel 等在 1997 年的《Nature》杂志上曾发表了一个 Al_{77} 的多金属簇合物^[5](图 1),开辟了这类簇合物研究的先河。结构中 Al 作为中心原子,周围

是 3 个 Al 原子数分别为 12、44、20 的同心的多面体壳,最外层的 20 个有机配体稳定该金属核,有效地阻止了大块金属的形成。可见,研究此类簇合物有利于进一步探索主族元素原子物种和大块金属之间的转变。



图 1 类金属簇合物 $[Al_{77}[N(SiMe_3)_2]_{20}]^{2-}$ 77 个 Al 原子的层状结构

Fig.1 Arrangement of the Al atoms in the metalloid cluster $[Al_{77}[N(SiMe_3)_2]_{20}]^{2-}$ in a layered representation [1+12(red)+44(yellow)+20(blue) Al atoms]

采用与 Al 相似的反应条件,可以得到高核数的 Ga 类金属簇合物 $[Ga_{84}[N(SiMe_3)_2]_{20}]^{4-}$ ^[6](图 2)。X-射线衍射表明,分子为层状结构,内层是仅由金属组成的 Ga_{64} 单元,外层是 20 个键合了有机配体的 GaR 单元。 Ga_{64} 结构的中心是 Ga_2 单元, $Ga-Ga$ 间距为 0.235 nm,与所谓的“三键”(间距 0.232 nm)相似,这在 Ga 化学中是很少见的。 Ga_2 的外部是一个 32 个 Ga 原子组成的单元,形成多个二十面体,类似于足球状,还有 30 个 Ga 原子形成一个带状结构环绕 Ga_2Ga_{32} 单元。这种结构具有几乎五或十重的对称性,与富勒烯的结构相似。另一方面,球的层状结构也表明与类金属簇合物具有相似性。因此, Ga_{84} 可视为分子和大块金属两种极端的中间态。

结构的对称性是 M_xL_y 簇合物的首要特征。只有当簇合物中金属原子排布一致时,这种纳米结构的类金属簇合物的物理性质才可以得到进一步的解释。因此,晶体结构的确定是研究此类物质的先决条件。下一步则取决于能否从晶格中分离出独立的簇合物单元,然后测定其物理性质。当前的研究主要集中在金属的导电性^[7]和超导性^[8]上。

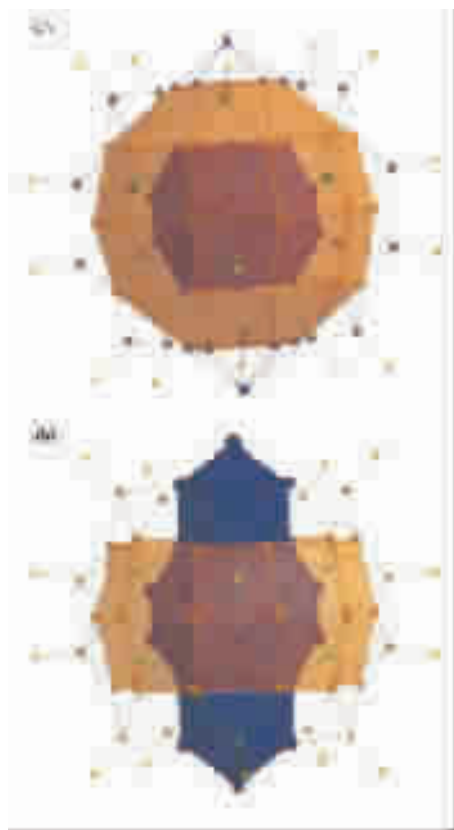


图 2 $[\text{Ga}_{84}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_{20}]^{4+}$ 的分子结构(只列出了与 Ga 原子键合的 N 原子)(a)与 Al_{77} 相似的层状表示;(b) Ga 间键长表示

Fig.2 Molecular structure of $[\text{Ga}_{84}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_{20}]^{4+}$ (only the N atoms directly bonded to the Ga atoms are shown): (a) Layered representation analogous to the representation of the Al_{77} cluster; (b) Representation corresponding to the relationship of the bond lengths within the Ga_{84} cluster

2 金属硫(硒,碲)簇合物

近年来,在化学和材料科学的研究中,硫桥簇合物尤其是 Cu、Ag 的硫簇合物越来越受到人们的关注。铜的硫属原子簇化合物表现了相对较高的离

子^[9]和电子传导性^[10],导致其具有介于半导体和金属相之间的性质,而且可能具有生物活性作用和催化性能^[11],作为潜在的新型材料具有广阔的应用前景^[12]。

这些化合物都非常敏感,其制备必须在无水无氧情况下进行或者用低温固相反应。例如,在叔磷存在时,铜盐如醋酸亚铜或氯化亚铜与硅基取代的硫属化合物 $\text{E}(\text{SiMe}_3)_2$ 或 $\text{RE}(\text{SiMe}_3)_3$ ($\text{E}=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$; R 为有机基团)反应,可得到稳定的簇合物。

这类簇合物的结构多样,但很多铜硫簇合物都含有 $[\text{Cu}_{12}\text{S}_6(\text{PR}_2\text{R}')_8]$ 这个基本单元,它也是已知的最小的 $[\text{Cu}_{2n}\text{E}_n]$ ^[13]铜硫簇合物核(图 3)。在这个单元中, Cu 原子存在两种配位方式,其中 4 个 Cu 与 S 线性配合形成 Cu_4S_4 环,另外 2 个 S 分别位于环的上下。其余的 8 个 Cu 原子分别与 2 个 S 原子形成三角形结构并通过 $\text{PR}_2\text{R}'$ 联接。 S_6 八面体位于 Cu_{12} 八面体的内部。然而,后者却因为与磷配体的螯合发生扭曲,从而使 Cu 原子的位置发生了偏移。配体分布的不同可以得到两种异构体 I 和 II。在 I 型中,8 个磷原子沿着簇合物的表面排列形成了一个近似的立方体,而在 II 中,磷原子联接起来形成了一个 P_8 十二面体构型。两种排布在球面上的 8 个点都形成了最稳定的多面体结构。

对于 Se 簇合物, Cu 原子数少于 59 的簇合物往往为球状结构,并且与 CuS 簇合物的结构特征相似,但由于 Se 原子的半径较大,一个 Se 原子往往可以键合比 S 原子更多的金属离子。而核数更多的簇合物则具有更复杂的结构。有时,铜原子还可以自己形成 Frank-Kasper 多面体^[14]。与含硫或硒的簇合物相比,铜碲体系则表现出了形成非化学簇合物的趋势。缺少或富余电子,这不但可以从整体的价键表现出来,也可以从这些化合物的光谱图中表现的价带看出。对电子带结构的推导和计算显示,不同氧化

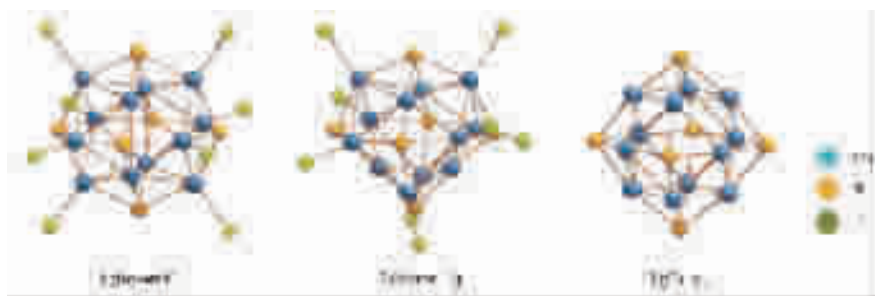


图 3 $[\text{Cu}_{12}\text{S}_6(\text{PEt}_2\text{Ph})_8]$ (1)和 $[\text{Cu}_{12}\text{S}_6(\text{PnPr}_3)_8]$ (2)的分子结构及计算所得的 $[\text{Cu}_{12}\text{S}_6]$ 单元 (3)

Fig.3 Molecular structures of $[\text{Cu}_{12}\text{S}_6(\text{PEt}_2\text{Ph})_8]$ (1) and $[\text{Cu}_{12}\text{S}_6(\text{PnPr}_3)_8]$ (2) (without organic groups) and of a calculated "naked" $[\text{Cu}_{12}\text{S}_6]$ core (3)

态不可能定域在同一位置。富余电子离域在 $\text{Te}(5p)$ - $\text{Cu}(4s)$ 键的分子轨道中,其产生不能归咎于 d^{10} - d^{10} 作用^[15]。

由于铜体系具有以上特殊性质,可以进一步研究其热力学性质,把它们作为合成 $\text{Cu}_2\text{E}(\text{E}=\text{S}, \text{Se}, \text{Te})$ 纳米结构的前体,制备具有特殊电、磁性质的化合物。如果制成薄膜材料,将会大大推动太阳能电池的应用^[12]。

Fenske 等成功地合成了一些较高核数的金属硫簇合物^[16],其中 2 个 Ag-S 簇合物 $[\text{Ag}_{70}\text{S}_{16}(\text{SPh})_{34}(\text{PhCO}_2)_4(\text{triphos})_4]$ (简称 Ag_{70}) 和 $[\text{Ag}_{188}\text{S}_{94}(\text{PR}_3)_{30}]$ (简称 Ag_{188})^[17] 具有一定的代表性。 Ag_{70} 中,随着 Ag-S 键长的增大,Ag 原子的配位数逐渐增加,配位环境相应于直线型、平面三角形、四面体。而 Ag_{188} 中 Ag 原子的无序性大大提高,结构更为复杂,这与曾经观察到的现象是一致的:组成为 Ag_2E 的纳米粒子通常比相应的二元晶态物质呈现更高的无序性。选择能够稳定簇合物的叔磷酸配体则对这类 Ag_2S 簇合物的无序性无多大影响。

Ag_{262} 是目前得到的最高核数的 AgS 簇合物^[18]。如图 4 所示,该簇合物为一扁球体,结构中含有 424

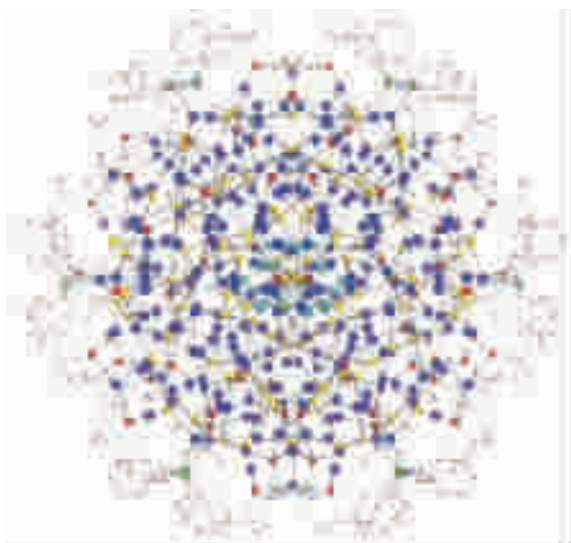


图 4 Ag_{262} 的分子结构(其中,绿色表示 P 原子,黄色表示 S^{2-} 配体,红色表示 $\text{S}'\text{Bu}^-$ 的 S 原子,蓝色表示 Ag 原子,浅蓝色表示无序 Ag 原子)

Fig.4 Molecular structure of Ag_{262} in the crystal
P atoms green, S^{2-} ligands yellow, S atoms
of $\text{S}'\text{Bu}^-$ groups red, Ag atoms blue,
disordered Ag atoms light blue.

Quantum world Classical world Molecular
(bottom-up) approach Classical (top-down)
approach

个 Ag 和 S 原子,Ag 和 S 位于核心直径约 0.8 nm 的区域,整体结构具有 C_2 对称性,如果计算外围的磷烷基配体,扁球的最大直径为 3.7 nm,而较扁的部分最大直径为 2.6 nm。与其他已知的结构相似,Ag 和 S 原子都采用多种配位方式。由于 Ag 和 S 原子的高度无序性,很难精确计算分子的组成。如果考虑原子间距离 ($\text{Ag}-\text{Ag}>280 \text{ pm}$, $\text{S}-\text{S}>400 \text{ pm}$),并假设无序区域只含有独立的 Ag_2S ,再结合元素分析,分子式可表示为 $[\text{Ag}_{262}\text{S}_{100}(\text{S}'\text{Bu})_{62}(\text{dppb})_6]$ 。

我国科学家汤卡罗等人主要研究了 CS_2 的插入反应^[19],将 CS_2 插入 M-S 键,发现单核插入反应的产物 $(\text{PPh}_3)_2\text{M}(\text{S}_2\text{CSR})(\text{M}=\text{Ag}$ 或 Cu , $\text{R}=\text{烷基}$ 或 $\text{芳基})$ 与不同的溶剂反应可得到较高核数的簇合物。改变烷基硫取代物的大小和位置,可以影响配体的立体结构,增大其溶解度,也能得到高核数簇合物。

此外,一些贵金属元素及其他辅助性配体如 CO 的硫属簇合物也逐渐成为研究的热点^[20]。

3 金属氧簇合物(除杂多酸)

金属氧簇合物是很重要的一类纳米簇合物。关于杂多酸,国际著名课题组 Muller^[21]和我国科学家王恩波^[22]等已进行了很好的研究综述,我们只就可以作为单分子磁体的簇合物进行讨论。

单分子磁体是一种纳米尺寸(分子直径在 1~2 nm 之间)的可磁化的分子磁体,由相对独立的分子单元构成,具有单一固定的尺寸。最早发现的单分子磁体是 $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CMe})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]_2(\text{CH}_3\text{COOH})_4\text{H}_2\text{O}$ ^[23],此分子在低温下具有超顺磁的特征,可以作为磁体使用。

单分子磁体要求有较大的自旋和磁各向异性,分别用自旋值 S 和零场分裂值 D 表示,其发挥功能的温度是由 D/S^2 决定的,而控制这些参数的因素是多样的:较大的 S 值来自顺磁性过渡金属多核配合物的铁磁或反铁磁交换,目前已报道了基态 S 值高达 51/2 的分子^[24];而零场分裂值 D 受各种因素的影响:单个离子的零场分裂、各向异性、偶极交换、单离子的相对分布方向及簇合物的磁轴等。

作为单分子磁体的化合物绝大多数是过渡金属簇合物,一般可以由相对简单的试剂通过溶液方法制得。总的来说主要有两种途径:设计组装和任意组装。前者使用已知键合模式的有机配体和配位构型的金属离子,得到可预测的产物;后者较为复杂,只能通过反应物的自发组装,反应产物难以预测。设计

组装的一个很好的例子是利用线形的基团如 CN⁻作为桥联配体,与已知配位构型的金属离子逐步合成,加入具有阻碍作用的配体限制晶体的生长,得到有限结构的簇合物系^[25]。任意组装则主要是利用一些多齿的螯合配体,与金属离子以不同的方式键合,得到多核的簇合物。这种任意的组装产生了一些难以意料的结构。早期使用的一些配体如吡啶酮、西佛碱、胺-醇等,已得到了大量的簇合物^[26]。

羧酸盐是最常见配体,具有多种配位方式,不可能所有的配位原子都结合在一个金属中心,改变反应条件,可以得到不同核数的簇合物^[27]。以三甲基乙酸盐为配体,得到了 7 种核数的钴的簇合物。这些簇合物具有较大的溶解度,因此可以在多种溶剂中反应,得到不同构型的化合物。有趣的是,簇合物中较高氧化态往往位于中心,而较低氧化态则位于外围。因此为设计不同价态的杂金属多核簇合物提供了一定的依据。

磷酸盐含有 3 个氧原子,理论上最多可以键合 9 个金属离子,是一类生成多核配合物的理想配体。虽然金属的磷酸盐溶解度有限,容易得到聚合物,如二维层状结构,但可以将其作为共配体,与其他配体协同作用,得到簇合物。Winppney 等人利用磷酸盐与铁的低核簇合物反应,得到了一些磷酸取代的高核簇合物,而且这些前体物的结构在终产物中不发生变化,因此,磷酸盐可以取代羧酸配体,作为较大的簇合物的连接单元^[28]。

由于单分子磁体只在阻塞温度下才出现磁滞回线,当前合成的主要目标是提高单分子磁体的阻塞温度。改变反应条件,尽可能得到高核数的簇合物是较常用的方法。水热或溶剂热合成不仅可以使低沸点溶剂的反应在高温下进行,而且有利于晶体的形成。高核数的簇合物可以直接从溶剂中析出,而常规的回流反应得不到类似物。而且低聚物在回流、重结晶或高温下可以重新组合得到高度聚合的产物。一系列以氧为中心的金属羧酸三角形簇合物,如 Cr₃、Mn₃,于 200~400 °C 在 N₂ 中反应,得到了核数更高的化合物^[29],产物取决于金属、羧酸和平衡离子的种类。对已知的簇合物进行确定位点的修饰也是一个较好的方法,例如 Mn₁₂ 族的羧酸盐体系,用适当的硝酸、磷酸取代,得到了不同的产物,从而改善了簇合物的性质。如 Fe₄ 簇合物,配体取代后对称性由 C₂ 提高到 D₃,分子的磁各向异性和能垒大大增大^[30]。

Anastasios 等报道了目前最大的单分子磁体 {Mn₈₄}^[31]。该分子以超分子纳米管的形式结晶析出,具有直径达 4 nm 的圆环面结构,表现出磁滞回线和量子隧道效应。就分子而言,{Mn₈₄}是很大的,几乎接近于经典的纳米粒子,图 5 比较了 3 nm 的 Co 纳米粒子^[32]和单分子磁体 {Mn₄}^[33]、{Mn₁₂}^[23]、{Mn₃₀}^[34]及 {Mn₈₄}的大小。可以看出 {Mn₈₄}与最小的纳米粒子大小相近,而且 {Mn₈₄}的总原子数是 1 032,几乎与 3 nm 的 Co 纳米粒子(1 000)相等。从磁学角度,以 Neel 矢量,即总单自旋数为标准,比较其磁的“大

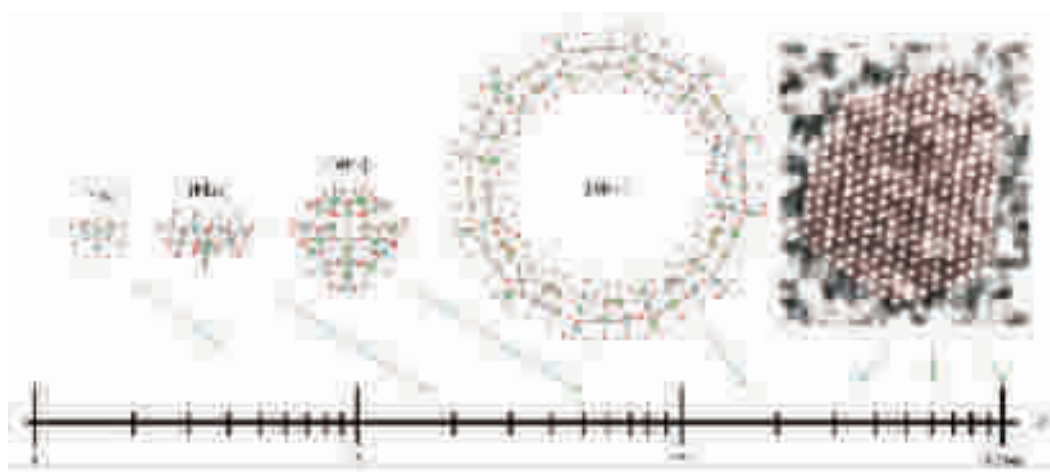


图 5 {Mn₈₄}在原子和纳米数量级的位置

Fig.5 Position of {Mn₈₄} on a size scale spanning atomic to nanoscale dimensions

On the far right is shown a high-resolution transmission electron microscopy view along a [110] direction of a typical 3 nm diameter cobalt nanoparticle. The green arrows indicate the magnitude of the N8el vectors for the indicated SMMs, which are 7.5, 22, 61, and 168 for {Mn₄}, {Mn₁₂}, {Mn₃₀} and {Mn₈₄}, respectively.

小”, $\{\text{Mn}_4\}$ 、 $\{\text{Mn}_{12}\}$ 、 $\{\text{Mn}_{30}\}$ 、 $\{\text{Mn}_{84}\}$ 分别为 7.5、22、61 和 168。而经典的纳米粒子根据金属和粒子大小的差异,可以从几百达到几千。显然,168 位于经典的纳米粒子的下限。因此, $\{\text{Mn}_{84}\}$ 的合成可以视为连接物理学和化学方法制备纳米粒子的桥梁。

4 纳米微孔配位聚合物

多孔材料是能允许分子可逆地从其表面的孔洞中通过的晶体或无定形体。传统的无机多孔材料主要是铝硅酸盐和磷酸盐。近年来,无机-有机杂化配合物作为一种新型的多孔材料引起了人们的广泛关注^[35]。人们将这种配合物定义为金属有机类分子筛,其孔洞处在纳米的数量级,又称纳米微孔配位聚合物。这类材料的功能可以通过无机物种或有机桥联分子进行调节。过渡金属可以将其还原转化为沸石性主体,从而产生一些有趣的具有磁性和光谱特性的孔洞,而有机物质可以调节孔道尺寸、改变孔的内表面,还具有化学反应性或手性,可以弥补传统分子筛的许多不足,在异相催化、手性拆分、气体存储、离子交换、主客体化学、荧光传感器,以及光电磁多功能材料等领域显示出良好的应用前景^[36]。

设计晶体材料的先决条件是结构单元能够通过连接形成特殊构型的结构。通过二、三和多齿的含氮有机配体如 4,4'-bpy 得到了一些阳离子的骨架结构^[37],但在除去客体分子或进行客体交换时,主体的结构很容易被破坏。而一些多齿的连接体如羧酸能够聚集金属离子,得到 M-O-C 的簇合物,使结构更加稳定。这些 M-O-C 的簇合物称为二级结构单元(SBU),所谓二级结构单元就是一些分子配合物或簇合物,配体的配位模式和金属的配位环境可以由多配位点的连接体连接转化为扩展的多孔网状构型^[38]。经验表明,分子在组装过程中,最易形成高对称性的结构。三角形、平面方形、四面体或八面体为构筑块得到的三维单元往往分别得到 SrSi_2 、 NBr 、金刚石和立方网状型结构^[39]。改变二级结构单元和有机配体,可以得到不同构型的网状结构。

多功能的羧酸配体是孔洞材料中最常见的配体。这类配体本身具有很多优点:首先,含有多个桥联部分,与金属离子有多种配位模式,可以产生更多结构;其次,根据去质子的程度,配体本身可以同时作为氢键受体和给体。一些刚性的多羧酸配体如对苯二酸(BDC)、均苯三酸(BTC)和苯均四酸(BTEC)及其衍生物和类似物可以得到具有选择性吸收性质的

较稳定的“沸石”结构^[40]。

草酸离子作为一种刚性的双齿配体,具有不同的配位模式,键合能力较强,还可以桥联多个金属中心,与过渡金属、主族金属和稀土元素反应,得到了一系列 0~3D 拓展结构^[41]。其中最常见的是 2D 蜂窝结构,这种结构使得分子类型和孔洞功能具有很大的可变性。低维草酸结构的一个共同特征是存在氢键、 π - π 或其他弱相互作用,在一定程度上增大结构的稳定性。草酸本身具有特殊的电子离域效应,可以作为顺磁金属离子的媒介,制备具有磁学性质的化合物。

一些柔性的羧酸配体如琥珀酸^[42]、1,4-环己二酸^[43]也可得到孔洞材料。这类脂肪酸具有以下特点:(1) 不同的配位模式,如单齿、双齿;(2) 羧酸具有多种构型,顺-顺、反-反、顺-反,不同的构型对应不同的配位模式;(3) 氧原子可以三配位。这些结构往往通过 $\{\text{Mo}_6\}$ 多面体共面或共边形成 M-O-M 的连接。但与刚性的配体相比,这些柔性配体很难得到晶体。

此外,一些配体也用来构建具有其他特征的金属-有机结构。以咪唑或甲基咪唑为配体,得到具有类沸石结构的多孔化合物^[44];以极性的有机配体和混合价态的金属为构筑块得到了具有非线性光学特征和磁性的有机金属化合物^[45];利用以卟啉和金属冠醚为基块的固体生成了具有导电性质的化合物^[46];利用具有旋光性的配体组装成了能够进行手性分离和分子识别的类沸石化合物^[47,54]。

相互贯穿是指两个基本点或多个相互独立的对称性相似的、但不存在共价键的结构的周期性排布,这种排布能够填充空间,周期间存在弱的非共价相互作用。对于具有多孔性结构稳定的晶体物质,相互贯穿是很难避免的。使用长链的键合配体,理论上可以得到较大的孔洞,实际上由于形成相互贯穿的结构,使其孔道较小或不存在,一般对微孔材料的尺寸和可进入性具有负的效应,但仍然存在较大空洞结构的例子^[48]。

如何具有尽可能大的表面积,是多孔材料研究面临的很大挑战。已报道的无序结构中,表面积最大的是碳,为 $2030 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。而有序结构中,表面积最大的是 Y 型沸石,为 $904 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。但是随着金属有机孔洞材料的发展,表面积已大大提高。Yaghi 等人曾报道了至今金属有机孔洞材料表面积最大的化合物 $\text{Zn}_4\text{O}(1,3,5\text{-BTB})$,其表面积达 $4500 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,并对如何设计表面积更大的结构进行了计算和探讨^[49]。

多孔材料最重要的性质是对气体的吸附。吸附等温线用来测定化合物对不同气体的吸附。一般来说,金属有机纳米簇合物一般显示类型 I (即 Langmuir 型) 吸收。关于沸石对不同气体(CH_4 、 N_2 、 CO_2 、Ar、Kr 和 Xe)的吸附性能的研究表明,气体的亲合性与孔洞大小相关^[50]。此外,还受其他因素的影响:亲合力、空间位阻等,如 $\text{M}_3(\text{BTC})_2\text{H}_2\text{O}$ 对于含有孤电子对的气体如 H_2O 、 NH_3 有较好的亲合力,而对于 CO 、 CO_2 等只含有活性较差的电子对,吸附性很差;而一些大的分子,则因空间位阻而不能进入孔道^[51]。

作为气体吸附材料,一个很好的例子是 Yaghi 等人在 2003 年的《Science》杂志上发表的一种金属-有机材料^[52]。选择对苯二酸和其类似物为有机配体,得到了相应的簇合物 $[\text{OZn}_4(\text{CO}_2)_6]$ (MOF-5),其结构如图 6 所示,无机八面体 $[\text{OZn}_4]^{6+}$ 单元由 $[\text{O}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2]^{2-}$ 相互连接得到稳定的多孔立方体结构,连接体是相互独立的,可以从各个不同的侧面吸收气体分子,这种结构是气体吸附的理想模型。他们采用非弹性中子衍射谱来判断氢气的键合点,数据表明, H_2

首先与 $[\text{OZn}_4]^{6+}$ 单元在立方体的角键合,高压下再与有机连接单元键合,而且不同的有机单元中子衍射的峰形表现出不同的衍射强度和分裂方式,因此,有机基团对这类有机沸石的吸附性能具有很大的影响。

测定了 MOF-5 在 78 K 和 298 K 时 H_2 的吸附等温线,如图 7 所示^[52]。78 K 时,等温线表现为类型 I 吸附,在低压下即可达到饱和,根据高压状态换算的最大吸收能力可达 1 g MOF-5 分子吸收 45 mg H_2 (即质量分数为 4.5%,每个 $\text{Zn}_4\text{O}(\text{BDC})_3$ 分子单元吸收 17.2 分子的 H_2)。与美国能源部 6.5% 的应用目标十分接近。低压下能达到饱和,表明 MOF-5 与 H_2 存在较强的分子间作用力,而且与已经观察到的 MOF-5 对其他一些有机气体的吸收相似,它对 H_2 的吸收也是可逆的^[51]。室温下的吸附等温线则明显不同,随压力的增大, H_2 的吸收呈线性增加,压力为 2×10^6 Pa 时 H_2 的质量百分数可达 1.0%。这种线性递增表明,这种材料在一定压力范围内对 H_2 的吸附是未饱和的,原则上,更高的压力下可以吸收更多的

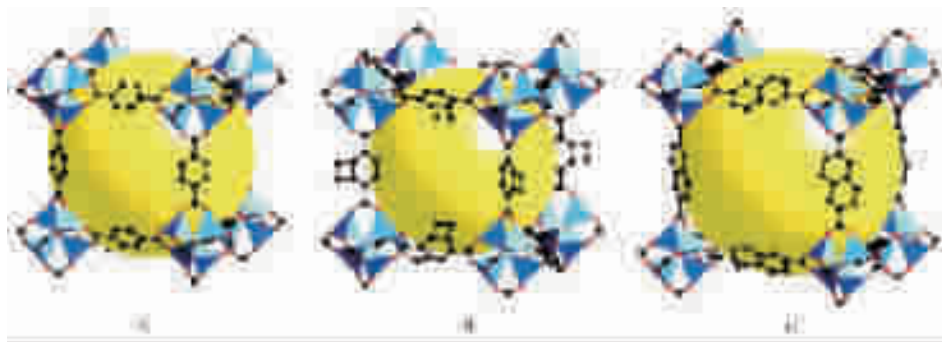


图 6 $\text{Zn}_4\text{O}(\text{BDC})_3$ 及其类似物的分子结构(较大的黄球表示孔洞中能够容纳的最大的范德华球体)

Fig.6 Single-crystal X-ray structures of $\text{Zn}_4\text{O}(\text{BDC})_3$ and its analogues(The large yellow spheres represent the largest sphere that would fit in the cavities without touching the van der Waals atoms of the frameworks)

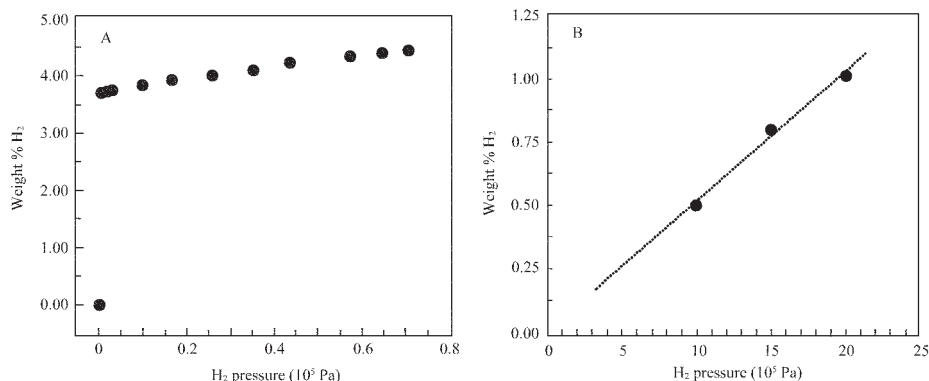


图 7 $\text{Zn}_4\text{O}(\text{BDC})_3$ 分子在(A) 78 K 和(B) 298 K 时 H_2 的吸附等温线

Fig.7 Hydrogen gas sorption isotherm for $\text{Zn}_4\text{O}(\text{BDC})_3$ at (A) 78 K and (B) 298 K

H₂, 可达 78 K 时所观察到的吸附量, 而 MOF-5 的其他衍生物室温下则有更好的吸收, MOF-5 及其相关衍生物具有极高的比表面积(2 500~3 000 m²·g⁻¹)和较好的热稳定性(300~400 °C), 而且制备简便、成本较低、产率很高, 可见 MOFs 化合物具有很好的应用前景。

继 Yaghi 后不久, Pan 等人制备了一个 Cu 化合物^[53], 4.8×10⁶ Pa 时, 气体存储的质量分数为 1%。为了进行比较, 再次测定了 MOF-5 的 H₂ 吸附等温线, 发现 4.8×10⁶ Pa 下, 气体的存储质量分数可达 1.65%, 是 Cu 化合物的 1.8 倍。而 MOF-5 分子的孔洞体积却是后者的 6.6 倍。这表明, 孔洞体积并不是决定气体吸附量的唯一因素, 还应考虑孔洞质量, 而后的关键因素是吸附气体与孔洞体积的相对大小。因此, 最好的材料要具有合适的孔洞吸附气体, 还要具有尽可能大的孔洞体积。

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材料, 以奎宁作为配体同金属离子自组装构成了一个能进行光学拆分的三维类沸石。这是目前第一个能拆分的具有光学活性的类沸石^[54]。

5 高对称纳米尺寸配位复杂分子

球状及类球状高对称分子组装是当前超分子配位化学研究的热点之一, 也是无机分子纳米材料研究的重要内容。美国 Stang^[55]、日本 Fujita^[56]做了开创性的工作。中国科学院福建物质结构研究所洪茂椿、吴新涛等在纳米金属分子笼的合成结构和性能研究

方面取得了很大的进展, 考虑了有机桥联配体与金属离子的协同作用, 设计合成了一种含有有机硫和氮三齿桥联配体 tpst, 其中的吡啶环与中心隔离体通过柔性的硫醚联接, 通过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^[57](图 8)。

在 Scheer 教授指导和合作下, 白俊峰等在率先利用含无机磷单元(P_n)金属有机簇合物构造新颖配位聚合物的工作基础上成功地组装出无机非碳 C₆₀ 状分子(图 9), 被视为 C₆₀ 的表兄弟^[58]。

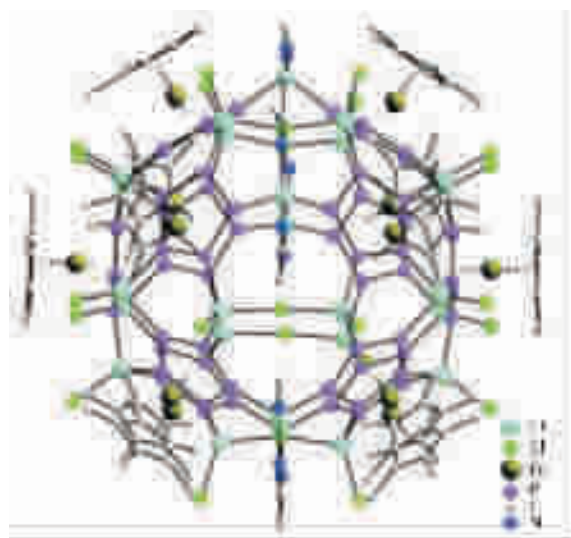


图 9 第一个无机非碳 C₆₀ 分子 $[(Cp^*Fe(\eta^5-\eta^1-\eta^1-\eta^1-\eta^1-P_3))_{12}[CuCl]_{10}[CuCl_3]_5[Cu(CH_3CN)_2]_3]$ 的结构图

Fig.9 Molecular structure of the spherical molecule $[(Cp^*Fe(\eta^5-\eta^1-\eta^1-\eta^1-\eta^1-P_3))_{12}[CuCl]_{10}[CuCl_3]_5[Cu(CH_3CN)_2]_3]$

6 结论与展望

无机分子纳米材料的研究是当前科学的前沿领域, 需要整个物质科学的协作。尽管要在短时间内解决所存在的科学及技术问题为时尚早, 但是我们相信通过科学家精诚合作, 创新求知, 无机分子纳米材料的研究将为化学学科作出新的贡献, 中国科学家的贡献将不可磨灭。

本综述的部分工作已作为中国化学会第 24 届学术年会邀请报告内容。

参考文献:

- [1] This transcript of the classic talk that Richard Feynman gave on December 29th 1959 at the annual meeting of the

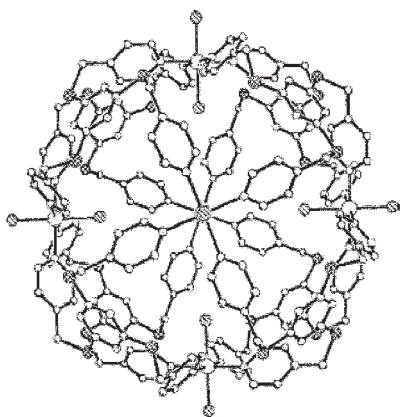


图 8 $[Ni_6(tpst)_8Cl_{12}]$ 分子笼的结构图(沿四重轴)

Fig.8 A view of the $[Ni_6(tpst)_8Cl_{12}]$ cube cage from the 4-fold axis

- American Physical Society at the California Institute of Technology (Caltech) was first published in the February 1960 issue of Caltech's Engineering and Science.
- [2] YOU Xiao-Zeng(游效曾). *Molecular-based Materials-Opto-electronic Functional Compounds*(分子材料-光电功能配合物). Shanghai: Science Press, 2001.
- [3] ZHANG Li-De(张立德), Mou Ji-Mei(牟季美). *Nanomaterials and Nanostructures*(纳米材料和纳米结构). Beijing: Science Press, 2001.
- [4] (a)Purath A, Koppe R, Schnöckel H. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**,**38**:2926~2928
(b)Schnepf A, Stosser G, Schnöckel H. *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**,**122**:9178~9181
(c)Kohnlein H, Stosser G, Baum E, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**,**39**:799~801
(d)Schnepf A, Schnöckel H. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**,**40**:712~715
(e)Kohnlein H, Purath A, Klemp C, et al. *Inorg. Chem.*, **2001**, **40**:4830~4838
(f)Schnepf A, Jee B, Schnöckel H, et al. *Inorg. Chem.*, **2003**, **42**:7731~7733
(g)Steiner J, Stosser G, Schnöckel H. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**,**43**:302~305
- [5] Ecker A, Weckert E, Schnöckel H. *Nature*, **1997**,**387**:379~381
- [6] Schnepf A, Schnöckel H. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**,**41**:3533~3552
- [7] Bakharev O N, Zelders N, Brom H B, et al. *Eur. Phys. J.*, **2003**,**D24**,101~104
- [8] Hagel J, Kelemen M T, Fischer G, et al. *Low Temp. Phys.*, **2002**,**129**:133~142
- [9] Fedorin V A. *Semiconductors*, **1993**,**27**:354~357
- [10](a)Mansour B A, Demian S E, Zayed H A. *J. Mater. Sci.*, **1992**,**3**:249~252
(b)Vucic' Z, Milat O, Horvatic'V, et al. *Phys. Rev.*,**1981**,**B24**:5398~5401
- [11]Muller A, Diemann E, Jostos R, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1981**,**20**:934~955
- [12](a)Dehnen S, Eichhofer A, Fenske D. *Eur. J. Inorg Chem.*, **2002**,**2**:279~317
(b)Eichhofer A, Fenske D, Scheer P. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2004**,**1**:93~97
- [13](a)Dehnen S, Schäfer A, Fenske D, et al. *Angew. Chem. Int.*, **1994**,**33**:764~768
(b)Dehnen S, Fenske D, Deveson A C. *J. Clust. Sci.*, **1996**, **7**:351~369
(c)Deveson A, Dehnen S, Fenske D. *J. Chem. Soc., Dalton. Trans.*, **1997**:4491~4498
- [14](a)Frank F C, Kasper J S. *Acta Crystallogr.*, **1958**,**11**:184~190
(b)Frank F C, Kasper J S. *Acta Crystallogr.*, **1959**,**12**:483~499
- [15]Ahrlrichs R, Besinger J, Eichhöfer A, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**,**39**:3929~3933
- [16](a)Krautcheid H, Fenske D, Baum G, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1993**,**32**:1303~1306
(b)Fenske D, Zhu N Y, Langetepe T. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**,**37**:2639~2644
(c)Fenske D, Langetepe T, Kappes M M, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**,**39**:1857~1860
- [17]Wang X J, Langetepe T, Persau C, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**,**41**:3818~3819
- [18]Fenske D, Persau C, Dehnen S, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**,**43**:305~309
- [19]Tang K L, Xie X J, Zhao L, et al. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2004**, **1**:78~85
- [20](a)Eichhöfer A, Deglmann P. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2004**,**2**:349~355
(b)Gray T G, Rudzinski C M, Meyer E E, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**,**125**:4755~4770
- [21](a)Muller A, Roy S. *Coord. Chem. Rev.*, **2003**,**245**:153~166
(b)Muller A, Kogerler P, Dress AWM. *Coord. Chem. Rev.*, **2001**,**222**:193~218
(c)Muller A, Serain C. *Acc. Chem. Res.*, **2000**,**33**:2~10
(d)Muller A, Peters F, Pope M T, et al. *Chem. Rev.*, **1998**, **98**:239~271
(e)Liu T B, Diemann E, Li H L, et al. *Nature*, **2003**,**426**:59~62
- [22](a)Xiao D R, Xu Y, Hou Y, et al. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2004**, **7**:1385~1388
(b)Peng J, Ma H Y, Han Z G, et al. *J. Chem. Soc., Dalton. Trans.*, **2003**,**20**:3850~3855
(c)Wang X L, Guo Y Q, Li Y G, et al. *Inorg. Chem.*, **2003**, **42**:4135~4140
(d)Li Y, Hao N, Wang E, et al. *Inorg. Chem.*, **2003**,**42**:2729~2735
(e)Xu L, Zhang H Y, Wang E B, et al. *Mater. Lett.*, **2002**, **54**:452~457
(f)Xu L, Li M Q, Wang E B. *Mater. Lett.*, **2002**,**54**:303~308
- [23]Roberta S, Hui L T, Ann R S, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**,**115**:1804~1816
- [24](a)Larionova J, Gross M, Pilkington M, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**,**39**:1605~1609
(b)Murugesu M, Habrych M, Wernsdorfer W, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**,**126**:4766~4767
- [25]Marvaud V, Decroix C, Scullier A, et al. *Chem. Eur. J.*, **2003**,**9**:1692~1705

- [26](a)Winpenny REP. *J. Chem. Soc., Dalton. Trans.*, **2002**:1~10
(b)Parsons S, Winpenny REP. *Acc. Chem. Res.*, **1997**,**30**:89~95
(c)Winpenny REP. *Chem. Soc. Rev.*, **1998**,**27**:447~452
- [27]Aromi G, Batsanov A S, Christian P, et al. *Chem. Eur. J.*, **2003**,**9**:5142~5161
- [28]Tolis E I, Helliwell M, Langley S, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**,**42**:3804~3808
- [29](a)Coxall R A, Parkin A, Parsons S, et al. *J. Solid. State. Chem.*, **2001**,**159**:321~327
(b)Soler M, Wernsdorfer W, Folting K, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**,**126**:2156~2165
- [30]Cornia A, Fabretti A C, Garrisi P, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**,**43**:1136~1139
- [31]Tasiopoulos A J, Vinslava A, Wernsdorfer W, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**,**43**:2117~2121
- [32]Jamet M, Wernsdorfer W, Thirion C, et al. *Phys Rev. Lett.*, **2001**,**86**:4676~4679
- [33]Aubin SMJ, Dilley N R, Wemple M W, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**,**120**:839~840
- [34]Soler M, Wernsdorfer W, Folting K, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**,**126**:2156~2165
- [35]Rao C N R, Natarajan S, Vaidhyanathan R. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**,**43**:1466~1496
- [36](a)Beauvais L G, Shores M P, Long J R. *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**,**122**:2763~2772
(b)Eddaoudi M, Kim J, Rosi N, et al. *Science*, **2002**,**295**:469~472
(c)Halder G J, Kepert C J, Moubaraki B, et al. *Science*, **2002**,**298**:1762~1765
(d)Guo D, Zhang B G, Duan C Y, et al. *J. Chem. Soc., Dalton. Trans.*, **2002**:3783~3784
(e)Kitagawa S, Kitaura R, Noro S. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**,**43**:2334~2375
(f)Dybtshev D N, Chun H, Yoon S H, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**,**126**:32~33
(g)Rowell JLC, Millward A R, Park K S, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**,**126**:5666~5667
- [37](a)MacGillivray L R, Subramanian S, Zaworotko M J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**:1325~1326
(b)Carlucci L, Ciani G, Proserpio D M, et al. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**:2755~2756
(c)Yaghi O M, Li H. *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**,**117**:10401~10402
(d)Yaghi O M, Li H, Groy T L. *Inorg. Chem.*, **1997**,**36**:4292~4293
- [38]Eddaoudi M, Moler D B, Li H L, et al. *Acc. Chem. Res.*, **2001**,**34**:319~330
- [39]Chae H K, Kim J, Friedrichs O D, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**,**42**:3907~3909
- [40](a)Lu T B, Xiang H, Luck R L, et al. *New J. Chem.*, **2002**, **26**:969~971
(b)Prior T J, Rosseinsky M J. *Inorg. Chem.*, **2003**,**42**:1564~1575
(c)Shi Z, Li G H, Wang L, et al. *Cryst. Growth & Des.*, **2004**,**4**:25~27
(d)Ying S M, Mao J G. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2004**,**6**:1270~1276
- [41](a)Felthouse T R, Laskowski E J, Hendrickson D N. *Inorg. Chem.*, **1977**,**16**:1077~1089
(b)Modéc B, Brencic J V, Dolenc D, et al. *J. Chem. Soc., Dalton. Trans.*, **2002**:4582~4586
(c)Escuer A, Vicente R, Solans X, et al. *Inorg. Chem.*, **1994**, **33**:6007~6011
(d)Kitagawa S, Okubo T, Kawata S, et al. *Inorg. Chem.*, **1995**,**34**:4790~4796
- [42](a)Forster P M, Cheetham A K. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, **41**:457~459
(b)Guillou N, Livage C, Beek W, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**,**42**:643~647
- [43](a)Kim Y, Jung D Y. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **2002**, **8**:908~909
(b)Qi Y J, Wang Y H, Hu C W, et al. *Inorg. Chem.*, **2003**, **42**:8519~8523
(c)Kurmo M, Kumagai H, Hughes S M, et al. *Inorg. Chem.*, **2003**,**42**:6709~6722
- [44]Tian Y Q, Cai C X, Ji Y, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, **41**:1384~1386
- [45](a)Lacroix P G. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2001**,(2):339~348
(b)Zhang H, Wang X M, Zhang K C, et al. *J. Solid State Chem.*, **2000**,**152**:191~198
- [46]Sun D F, Cao R, Weng J, et al. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**:291~292
- [47]Seo J S, Whang D, Lee H, et al. *Nature*, **2000**,**404**:982~986
- [48](a)Kepert C J, Prior T J, Rosseinsky M J. *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**,**122**:5158~5168
(b)Reineke T M, Eddaoudi M, Moler D, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**,**122**:4843~4844
(c)Carlucci L, Ciani G, Moret M, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**,**39**:1506~1510
(d)Chen B L, Eddaoudi M, Hyde S T, et al. *Science*, **2001**, **291**:1021~1023
(e)Carlucci L, Cozzi N, Ciani G, et al. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **2002**:1354~1355
- [49]Chae H K, Siberio-Perez D Y, Kim J, et al. *Nature*, **2004**, **427**:523~527

- [50]Kondo M, Yoshitomi T, Seki K, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1997**,**36**:1725~1727
- [51]Eddaoudi M, Li H, Yaghi O M. *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, **122**:1391~1397
- [52]Rosi N L, Eckert J, Eddaoudi M, et al. *Science*, **2003**,**300**: 1127~1129
- [53]Pan L, Sander M B, Huang X, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**,**126**:1308~1309
- [54]Xiong R G, You X Z, Abrahams B F, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**,**40**,4422~4425
- [55](a)Stang P J, Olenyuk B. *Acc. Chem. Res.*, **1997**,**30**:502~518
- (b)Leininger S, Olenyuk B, Stang P J. *Chem. Rev.*, **2000**, **100**:853~907
- (c)Seidel S R, Stang P J. *Acc. Chem. Res.*, **2002**,**35**:972~983
- (d)Noveron J C, Lah M S, Del Sesto R E, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**,**124**:6613~6625
- (e)Das N, Mukherjee P S, Arif A M, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**,**125**:13950~13951
- (f)Mukherjee P S, Das N, Kryschenko Y K, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**,**126**:2464~2473
- [56]Fujita M. *Chem. Soc. Rev.*, **1998**,**27**:417~425; Fujita M. *Acc. Chem. Res.*, **1999**,**32**:53~61
- [57]Hong M, Zhao Y, Su W, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, **122**:4819~4820
- [58](a)Bai J F, Virovets A V, Scheer M. *Science*, **2003**,**300**:781~783
- (b)Bai J F, Leiner E, Scheer M. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**,**41**:783~786
- (c)Bai J F, Virovets A V, Scheer M. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**,**41**:1737~1740