

无机合成化学

第五章 配合物的合成策略

—低热固相合成法

张文华

苏州大学材料与化学化工学部

Email: whzhang@suda.edu.cn

主要内容

低热固相合成法简介

延伸固体和分子固体(原料筛选)

低热固相合成法的反应机理与规律

低热固相合成法在合成配合物中的应用

优缺点总结

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予彻底的变革。面对传统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，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。**

固相化学反应



陶土在烧制过程中发生的化学反应大致有这么几类：

- 一、结晶水的分解：比如高岭土($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)当它们加热到一定温度后结晶水会分解、气化、挥发；
- 二、某些碳酸盐的分解，石灰石、白云石、菱镁矿、菱铁矿、菱锰矿等，他们在加热到一定温度下会发生分解，生成相应的氧化物和 CO_2 逸出；
- 三、不同氧化物之间的固相反应生成低熔点化合物，不同比例的硅钙镁铝氧化物在不同的温度会形成不同的矿物结构，有尖晶石、长石、方柱石、辉石等；
- 四、如果使用原料特殊可能会有一些特殊的反应，比如含氟、含汞、含砷等。

固相化学

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。

固相化学

- ◆ 英国化学家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。欲使反应以显著速率发生，必须将它们加热至甚高温度，通常是1000-1500°C”。
- ◆ 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率。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，必须在高温下进行”。

固相反应的意义

但是，许多固相反应在低温条件下便可发生，而且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。传统固相化学反应合成所得到的是热力学稳定产物，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热力学稳定产物。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。

延伸固体和分子固体

晶体结构的研究表明，固体中原子或分子的排列方式是有限的。根据固体中连续的化学键作用的分布范围，可将固体分为延伸固体和分子固体两类。所谓延伸固体是指化学键作用无间断地贯穿整个晶格的固体物质。一般地，原子晶体、金属晶体和大多数离子晶体中的化学键(即共价键、金属键、离子键)连续贯穿整个晶格，属于延伸固体。

延伸固体和分子固体

分子晶体中物质的分子靠比化学键弱得多的分子间力结合而成，化学键作用只在局部范围内(分子范围内)是连续的，绝大多数固体有机化合物、无机分子形成的固体物质以及许多固体配合物均属于分子固体。

在有大阴离子存在的配合物中，由于电荷被分散且被配体分开，因此离子之间的相互作用大大削弱，从而削弱了离子键。导致其性质表现得如同分子晶体一样，故也把它归类于分子固体。

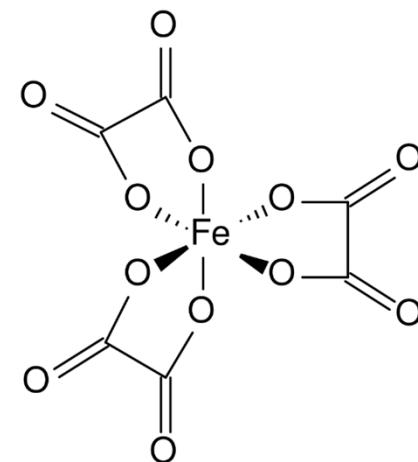
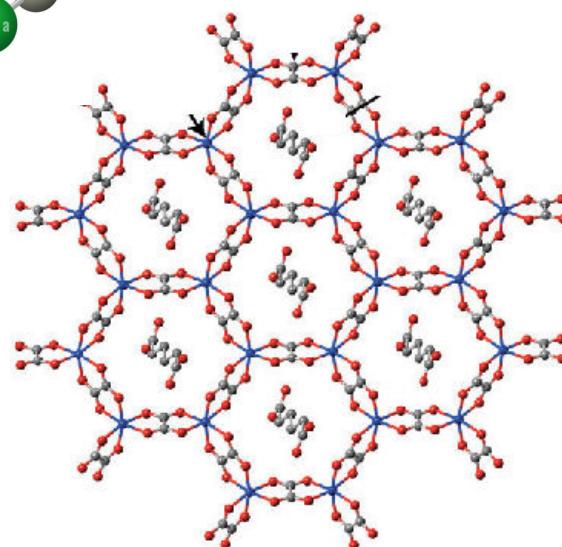
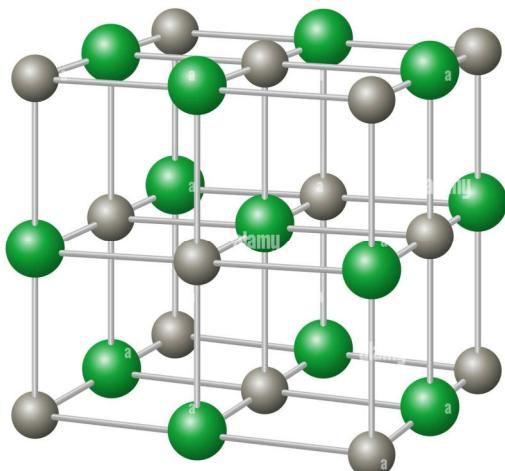
延伸固体和分子固体

延伸固体按连续的化学键作用的空间分布可分为一维、二维和三维固体。

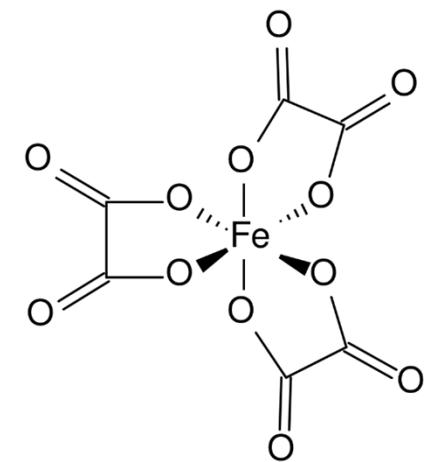
一维和二维固体合称为低维固体。

分子固体中，由于化学键只在分子内部是连续的，固体中分子间只靠弱得多的分子间力联系，故可看作零维固体。

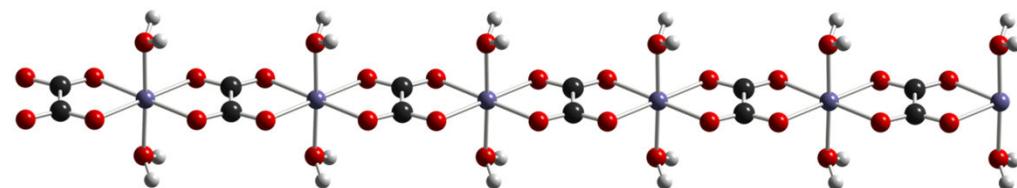
延伸固体和分子固体



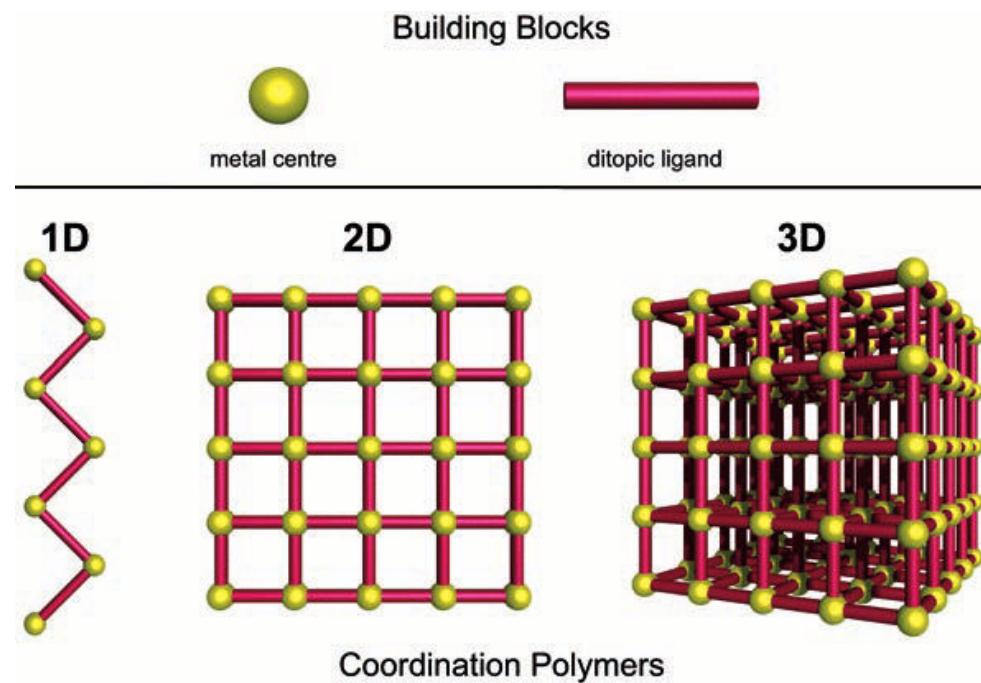
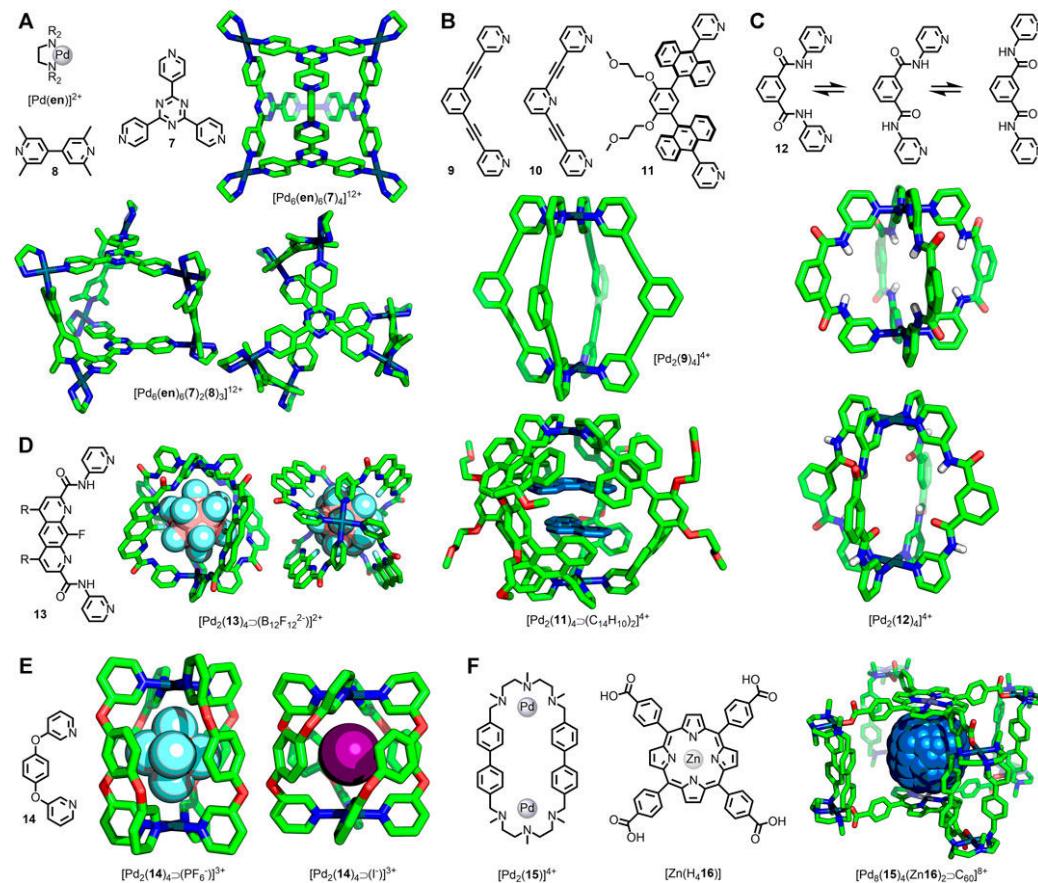
$\Lambda\text{-}[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$



$\Delta\text{-}[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$



离散型 (discrete) 配位化合物及配位聚合物



以碳元素的几种单质为例

以碳元素的几种单质和化合物的结构为例：

金刚石是由共价键将各碳原子连接成具有三维空间无限延伸的网状结构的物质，每个碳原子与相邻的四个碳原子相连，因而它属三维固体；

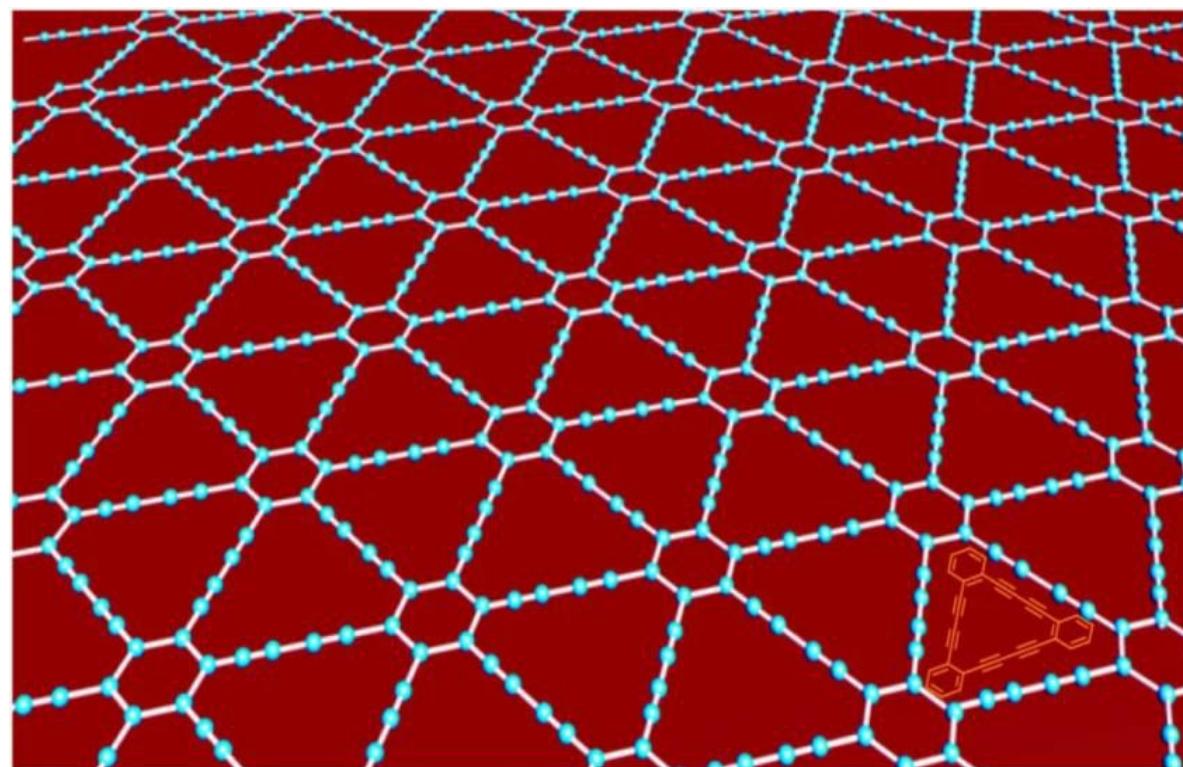
石墨中每个碳原子则与同一平面上的另外三个碳原子以共价键相连，形成二维无限延伸的片，片与片之间以范德华力结合形成一种层状结构，故为二维固体；

以碳元素的几种单质

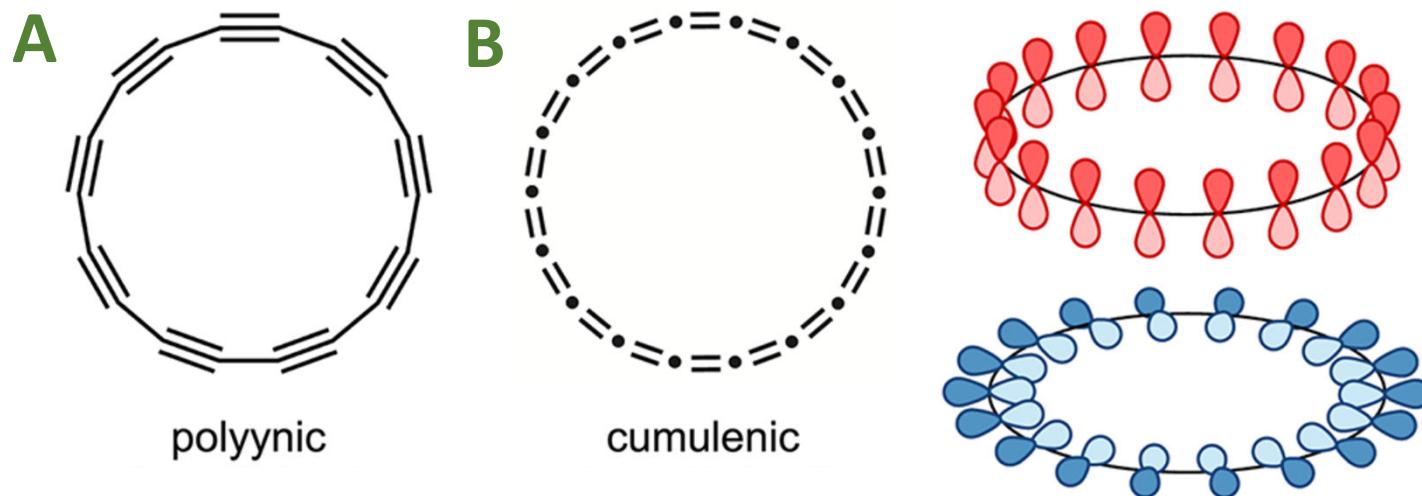
聚乙炔中，每个CH单元与同在一条直线上的另外两个CH单元以共价键结合形成一维无限延伸的链，链与链之间靠范德华力连接形成晶格，此为一维固体；

C_{60} 的结构与上述所有结构都不同，其中每60个碳原子首先连接形成一个“巴基球”，然后这些球体靠范德华力结合形成面心立方晶格，即零维固体。

以碳元素的几种单质：石墨炔



以碳元素的几种单质：C₁₈



2019年，苏黎世IBM公司的Leo Gross和牛津大学的Przemyslaw Gawel等人在Science杂志上(*Science*, 2019, 365, 1299)报道了一种新型的碳同素异型体：环[18]碳(A)。分子A由18个sp-杂化的碳通过单-三键交替链接。该分子一个极为有趣的特点是每个碳上的两组大π键分别和分子平面垂直及指向分子平面中心。另外，密度泛函理论(DFT)和Møller-Plesset微扰理论还推测A的最低能量状态是一个C₁₈轮烯结构B。

高/低维固体的反应性

固体在结构上的此种差异对其化学性质产生了巨大的影响。由于三维固体具有致密的结构，所有的原子被强烈的化学键紧紧地束缚。导致晶格组分很难移动，外界物质也很难扩散进去，所以它们的反应性最弱（多孔材料除外）；

低维固体中，层间或链间靠较化学键弱得多的分子间力(范德华力)相连，晶格容易变形，这使一些分子很容易地嵌入层间或链间。

高/低维固体的反应性

与三维固体相比，低维固体的反应性要强得多；分子固体比所有延伸固体中的作用都弱，分子的可移动性很强，这在其物理性质上表现为低熔点和低硬度，它们的化学反应性也最强。

固相化学反应的分类

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的高温固相反应。

虽然这仅是一种人为的分法，但每一类固相反应的特征各有所不同，不可替代，在合成化学中必将充分发挥各自的优势。

低热固相反应的特有规律

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。

- 1) 潜伏期
- 2) 无化学平衡
- 3) 拓扑化学控制原理
- 4) 分步反应
- 5) 嵌入反应

潜伏期

多组分固相化学反应开始于两相的接触部。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输运，而这种扩散对大多数固体是较慢的。同时，反应物只有累积到一定大小时才能成核，而成核需要一定温度，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。温度对潜伏期的影响是显著的，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 时，固相反应就不能发生。

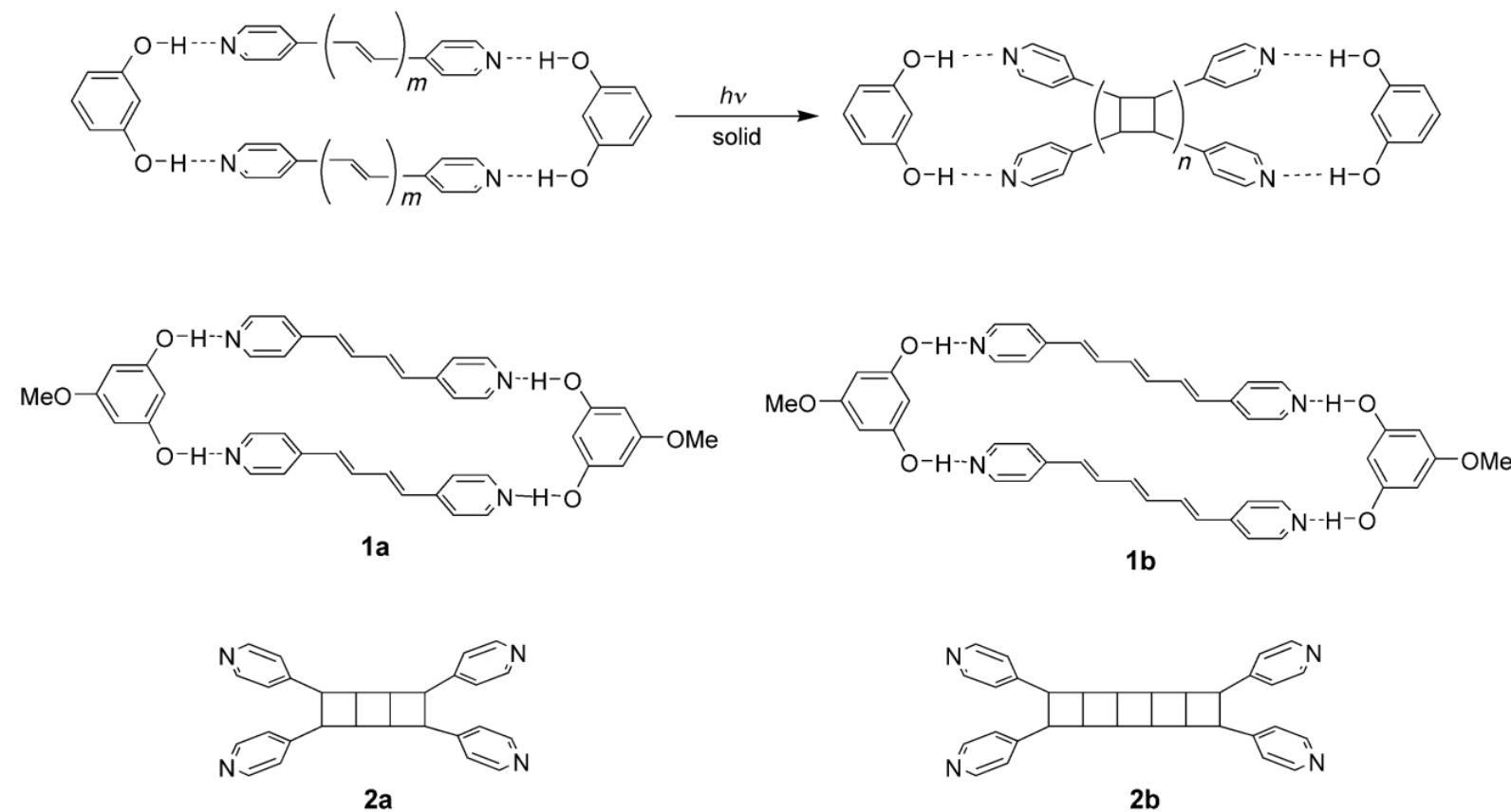
无化学平衡

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熔体的情形下进行，因此固相反应的产率往往都很高，尤其是反应物或产物有气体参与/形成时。

拓扑化学控制

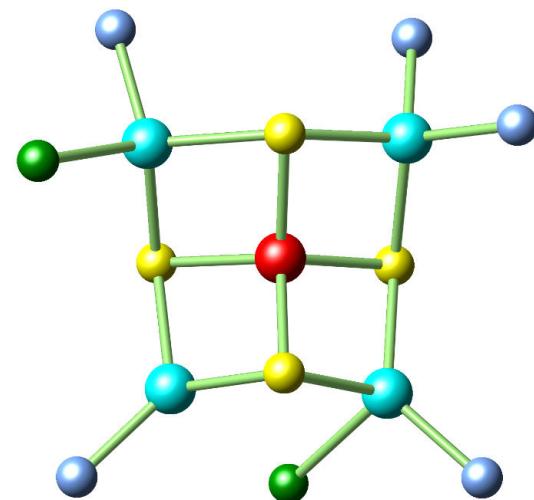
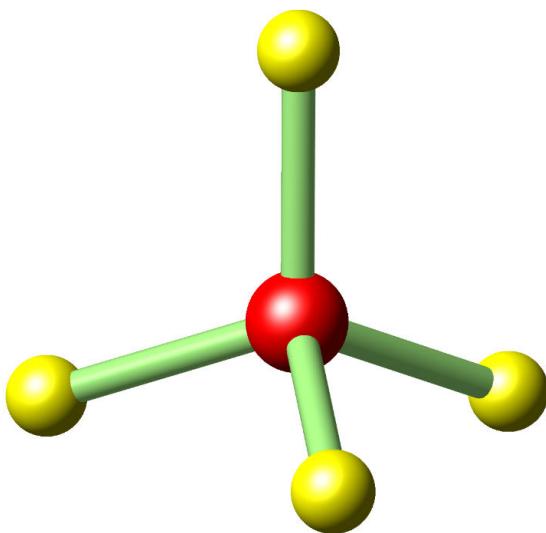
溶液中反应物分子处于溶剂的包围中。分子碰撞机会各向均等，因而反应主要由反应物的分子结构决定。但在固相反应中，各固体反应物的晶格是高度有序排列的，因而晶格分子的移动较困难，只有合适取向的晶面上的分子足够地靠近，才能提供合适的反应中心，使固相反应得以进行，这就是固相反应特有的拓扑化学控制原理。

拓扑化学控制

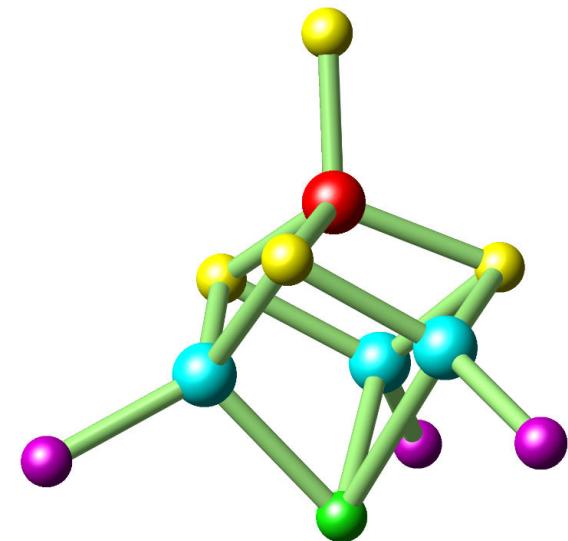


DOI: 10.1002/anie.200352713

$[\text{MoS}_4]^{2-}$ 与 Cu^+ 的反应



液相



固相

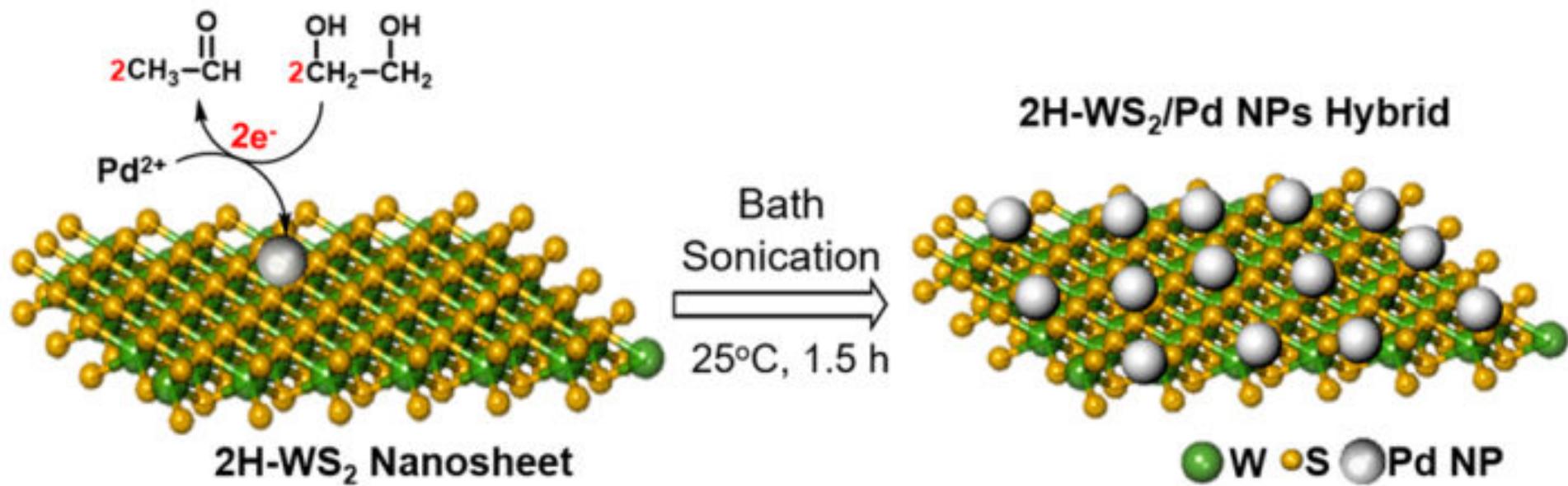
分步反应

分步反应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。各种配合物的浓度与配体浓度、溶液pH值等有关。由于固相化学反应不存在化学平衡，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。

嵌入反应（二维材料）

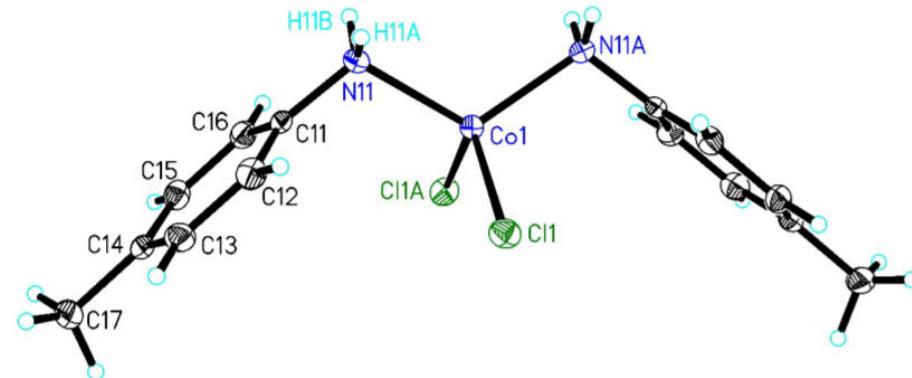
嵌入反应具有层状结构的固体，如石墨、 MoS_2 、 TiS_2 等都可以发生嵌入反应，生成嵌入化合物。这是因为层与层之间具有足以让其他原子、离子或分子嵌入的距离，容易形成嵌入化合物。显然，层状结构只存在于固体中，一旦固体溶解在溶剂中，层状结构就不复存在。因此，嵌入反应只发生在固相中，溶液化学反应中不存在嵌入反应。

嵌入反应（二维材料）



J. Am. Chem. Soc. 2017, 139, 14767-14774.

固相VS液相



Polyhedron, 2019, 168, 1-10

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°C)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°C同样瞬
间变色。但在 CoCl_2 的水溶液中加入4-甲基苯胺(摩尔比同上)，
无论是加热煮沸还是研磨、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。

固相VS液相

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，所有这些正是合成化学家所孜孜以求的。

固相反应与液相反应的相似性

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。

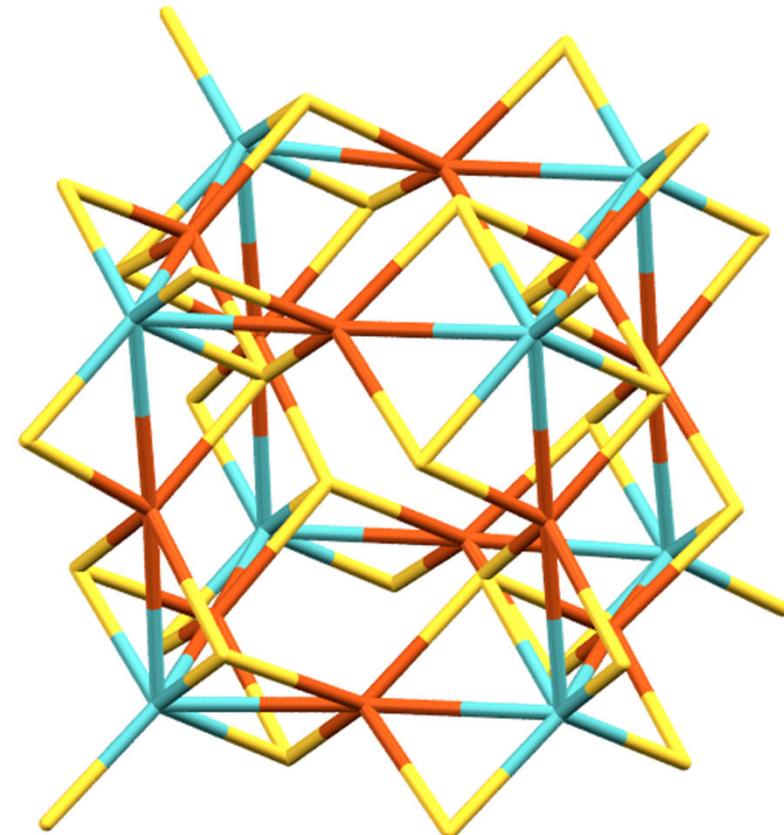
固相反应与液相反应的差别

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：

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。 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 $(n\text{-Bu}_4\text{N})_4[\text{Mo}_8\text{Cu}_{12}\text{S}_{32}]$ ，原因是 Cu_2S 在 CH_2Cl_2 中不溶解。



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 $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{NiCl}_3$ ，而以固相反应，则可以生成一取代的 $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{NiCl}_3$ 和二取代的 $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{NiCl}_4$ 分子化合物。

热力学状态函数的差别

$K_3[Fe(CN)_6]$ 与KI在溶液中不反应，但固相中反应可以生成 $K_4[Fe(CN)_6]$ 和I₂，原因是各物质尤其是I₂处于固态和溶液中的热力学函数不同，加上I₂(s)的升华挥发性，从而导致反应方向上的截然不同。

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；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。

化学平衡的影响

无平衡，可彻底进行。

溶液反应体系受到化学平衡的制约，而固相反应
中在不生成固熔体的情形下进行，因此固相反应
的产率往往都很高。

固相反应经历四个阶段（机理）

可见，固相反应经历四个阶段：

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。

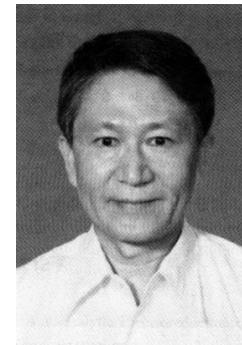
多组分固相反应类型

按照参加反应的物种数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。

已研究的多组分固相反应有如下：

- (1) 中和反应；(2) 氧化还原反应；(3) 配位反应；
- (4) 分解反应；(5) 离子交换反应；(6) 成簇反应；
- (7) 嵌入反应；(8) 催化反应；(9) 取代反应；
- (10) 加成反应；(11) 异构化反应；(12) 有机重排反应；
- (13) 偶联反应；(14) 缩合或聚合反应，(15) 主客体包含反应。

合成原子簇化合物



忻新泉

原子簇化合物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。

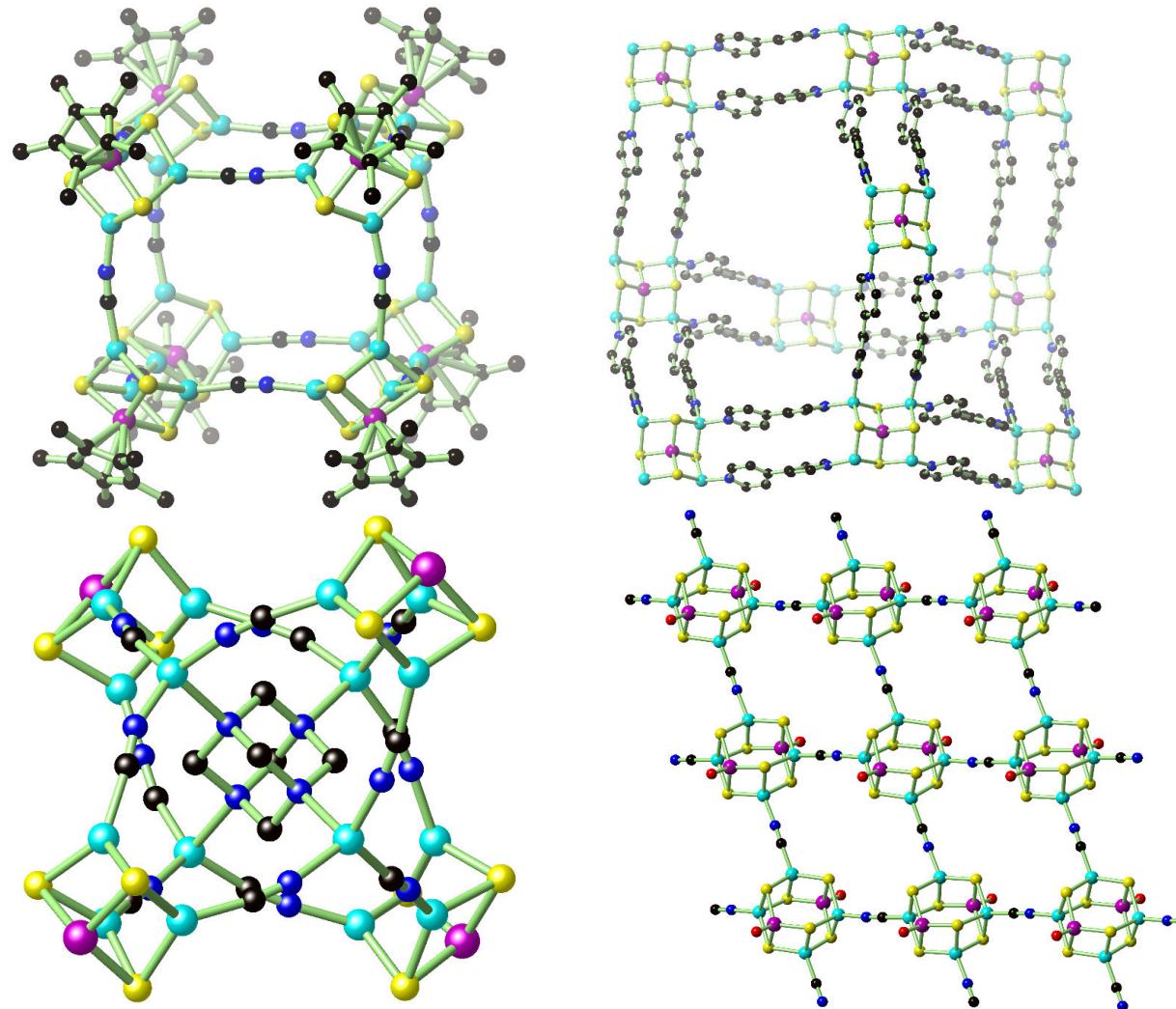
如Mo(W, V)-Cu(Ag)-S(Se)簇合物由于其结构的多样性以及具有良好的催化性能、生物活性和非线性光学性等重要应用前景而格外引人注目。

Zhang and Lang et al, Coord. Chem. Rev. 2017, 350, 248;
Chem. Soc. Rev. 2016, 45, 4995; Coord. Chem. Rev. 2015, 293–294, 187.

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，研究主要集中在半导体和有机聚合物上。忻新泉及其小组以低热固相反应合成了大量簇合物，发现 Mo(W,V)-Cu(Ag)-C(Se) 簇合物有比目前已知的六类非线性光学材料（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衍射等性能，是一类很有应用潜力的非线性光学材料。

合成原子簇化合物



合成原子簇化合物

典型的合成路线如下：

将四硫代钼酸胺(或四硫代钨酸铵等)与其它化学试剂(如 CuCl, AgCl, n-Bu₄NBr或PPh₃等)以一定的摩尔比混合研细，移入一反应管中油浴加热(一般控制温度低于100°C)，N₂保护下反应数小时，然后以适当的溶剂萃取固相产物，过滤，在滤液中加入适当的扩散剂，放置数日，即得到簇合物。

合成原子簇化合物

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，分居23种骨架类型，其中液相合成的有120余个，分居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。迄今已解结构的190余个Mo(W,V)-Cu(Ag)-S(Se)簇合物中最大的二十核簇合物 ($n\text{-Bu}_4\text{N}$)₄[Mo₈Cu₁₂S₃₂](M = Mo,W)，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。

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

$\text{C}_5\text{H}_4\text{N}(\text{C}_{16}\text{H}_{33})_4[\text{Cu}_4\text{Br}_8], [\text{Cu}_{0.84}\text{Au}_{0.16}(\text{SC}(\text{Ph})\text{NHPh})(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Cl}],$

$[\text{Cu}_2(\text{PPh}_3)_4(\text{NCS})_2]$

$[\text{Cu}(\text{SC}(\text{Ph})\text{NHPh})(\text{PPh}_3)_2\text{X}] (\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I})$

$[\text{Cu}(\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{CHNNHCSNH}_2)(\text{PPh}_3)_2\text{X}] (\text{X} = \text{Br}, \text{I})$ 等，并测定了它们的晶体结构。

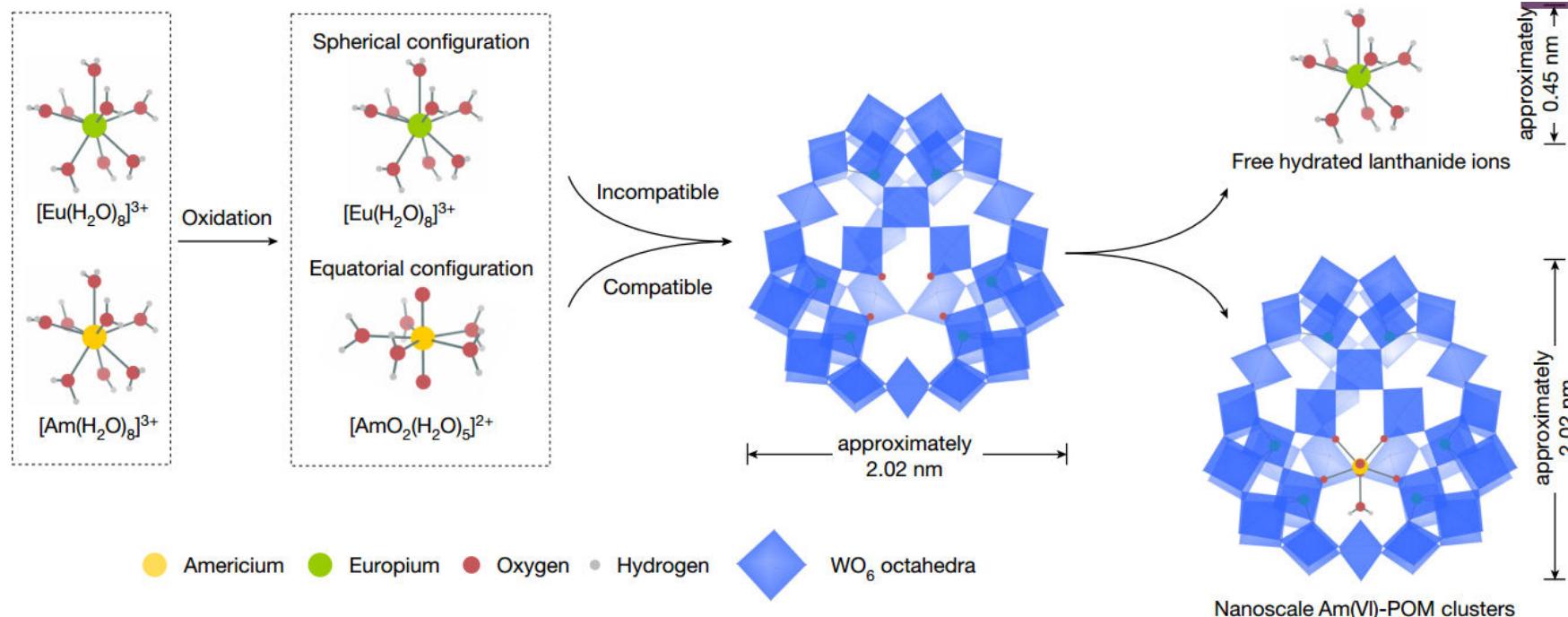
合成新的多酸化合物

多酸化合物因具有抗病毒、抗癌和抗艾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元化合物 $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_2\text{O}_2(\text{OH})_2\text{Cl}_2(\text{C}_2\text{O}_4)]$ 以及 $(n\text{-Bu}_4\text{N})_6(\text{H}_3\text{O})_2[\text{Mo}_{13}\text{O}_{40}][\text{Mo}_{13}\text{O}_{40}]$ 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 $[\text{Mo}_{13}\text{O}_{40}]$ 。

合成新的多酸化合物

Ultrafiltration separation of Am(VI)-polyoxometalate from lanthanides



教学科研

《Nature》刊发我校王殳凹教授团队在核能放射化学领域取得的研究成果

4月20日，《Nature》刊发我校王殳凹教授团队在核能放射化学领域取得的研究成果。

合成新的多酸化合物

1980s, 适于对生物固氮酶金属簇核的模拟合成兴趣

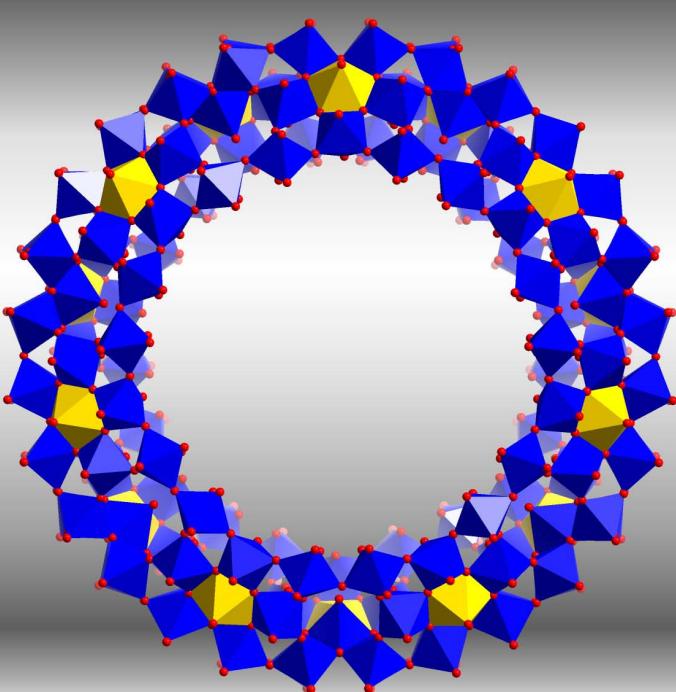


Achim Müller
U. Göttingen

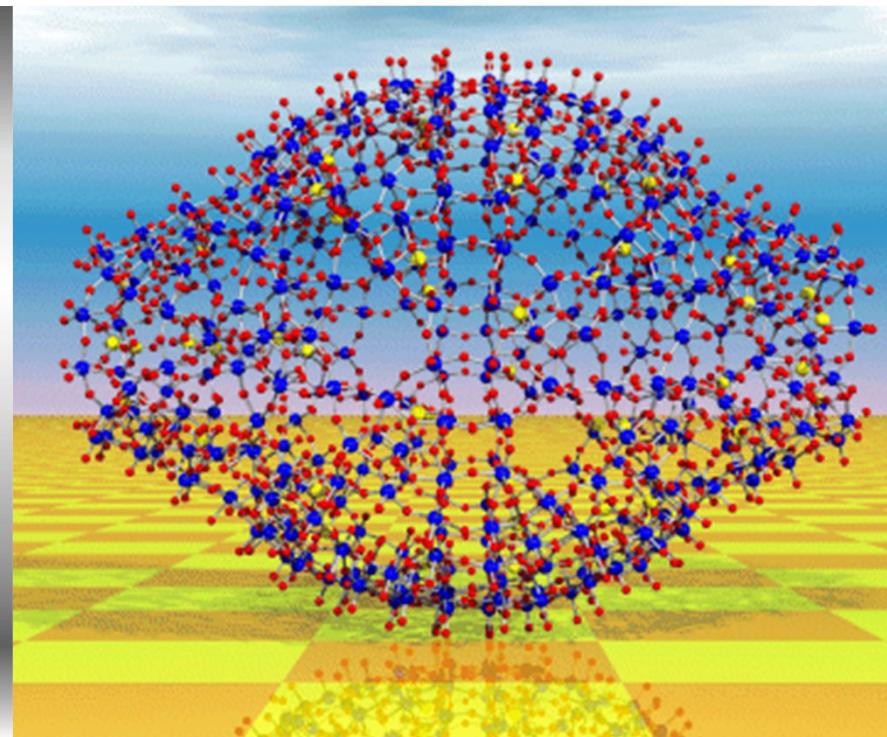


Lee Cronin
U. Glasgow

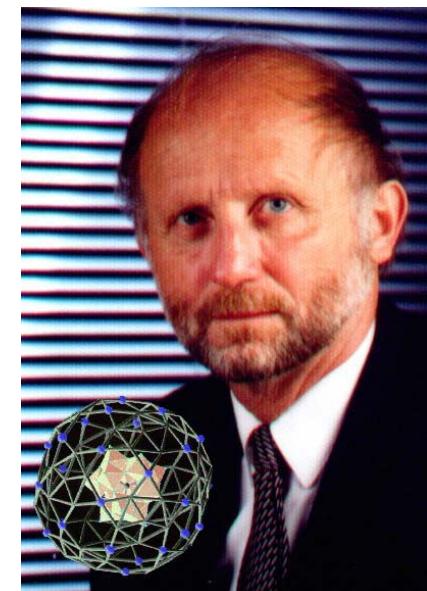
合成新的多酸化合物



Mo₁₅₄

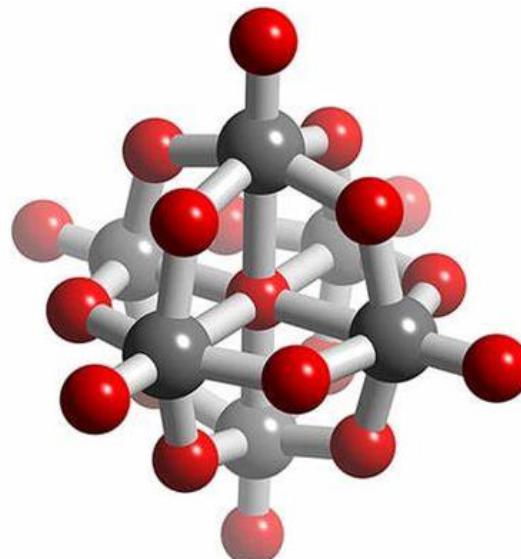


Mo₃₆₈



合成新的多酸化合物

此外，忻新泉等以 $(\text{NH}_4)_2\text{MS}_4$ (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 $[\text{WS}_4\text{Cu}_4(\gamma\text{-MePy})_8\text{W}_6\text{O}_{19}]$ 以及含两种阴离子的多酸化合物 $(n\text{-Bu}_4\text{N})_4[\text{Ag}_2\text{I}_4]\text{[M}_6\text{O}_{19}](\text{M} = \text{Mo,W})$ ；还合成了含砷的硅钨酸化合物 $(n\text{-Bu}_4\text{N})_3[\text{As}(\text{SiW}_{11}\text{O}_{39})]$ 等。



产物的直接表征困难

通常通过比较溶液固相反应最早的异同进行推测

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。

纳米材料的制备

纳米材料的研究是当前固体物理、材料化学中的活跃领域之一。

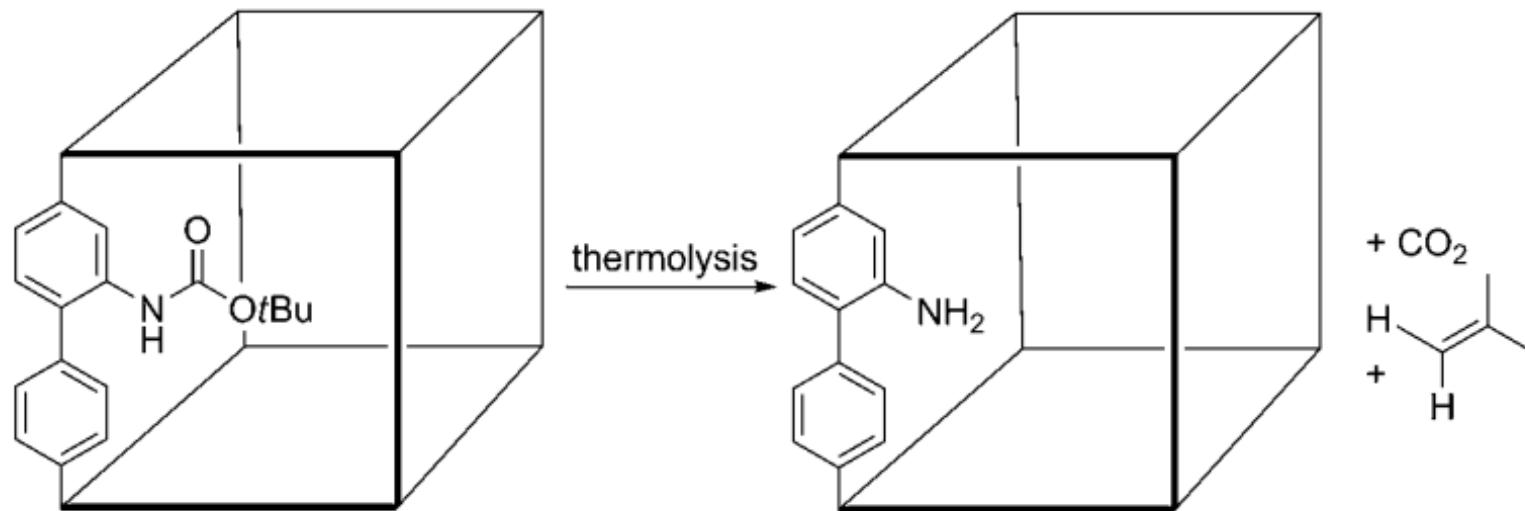
低热或室温固相反应法可制备纳米材料，它不仅使合成工艺大为简化，降低成本，而且减少由中间步骤及高温固相反应引起的诸如产物不纯、粒子团聚、回收困难等，为纳米材料的制备提供了一种价廉而又简易的全新方法，亦为低热固相反应在材料化学中找到了极有价值的应用。

纳米材料的制备

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，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。

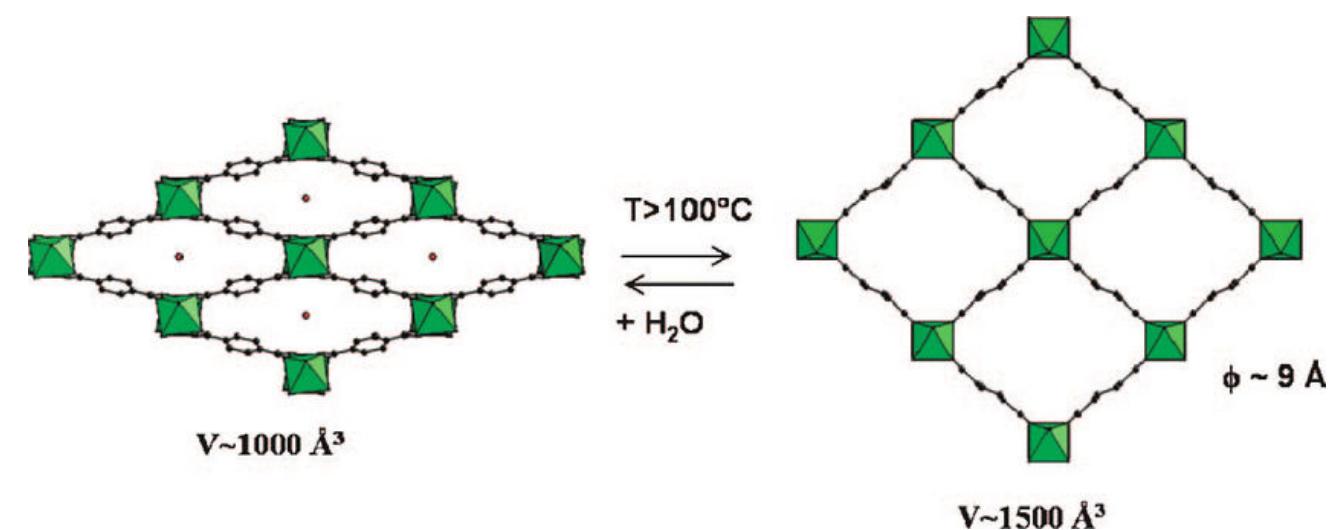
贾殿赠等用直接低热固相反应法一步合成了粒径为20 nm左右的CuO纳米粉、粒径为10 nm左右的ZnO纳米粉、粒径为30 nm的 $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 纳米粒子，以及粒径为30 nm的CdS、ZnS、PbS的纳米粉。

固相反应的拓展（热化学）



Angew. Chem. Int. Ed. **2010**, *49*, 4598 –4602.

固相反应的拓展（压力）



低热固相反应的优缺点

优点：1) 操作简单；2) 无溶剂参与，符合绿色化学要求；3) 可以彻底高效反应；4) 可得到和液相合成不同的产物。

缺点：1) 机理较难掌握，产物跟踪检测困难（一般的光谱、色谱法，如核磁、质谱、紫外等大部分在溶液中进行，很难说清楚所得材料是在固相中已经形成或是经过在溶剂中进一步反应形成，除非反应有明显的变化，如颜色，气味等）；2) 合成反应的安全性，例如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。

本节课作业

- 1) 试述低热固相反应有哪些反应规律?
- 2) 低热固相反应和液相反应相比有哪些优缺点?