

·学科进展·

# 含金属团簇基元超分子聚合物的设计 合成及其光电性能研究

洪茂椿\*

(中国科学院福建物质结构研究所结构化学国家重点实验室,福建 350002)

**[摘要]** 介绍了国家杰出青年科学基金项目“含金属团簇基元超分子聚合物的设计合成及其光电性能研究”的背景、国内外现状、发展趋势、拟开展的研究工作和预期的目标。主要研究内容包括:将金属原子以三角形( $M_3$ )、四边形( $M_4$ )、六边形( $M_6$ )、八面体( $M_6$ )、立方体( $M_8$ )或二十面体( $M_{13}$ )形成的团簇活化后构成基本活性单元,设计合成含金属团簇基元的具有光电性能的一维、二维或三维超分子聚合物。应用结构化学研究手段,研究它们的组装规律、空间结构、电子结构及其与物理化学性能的关系,研究电子在金属链或网间传递的过程及其金属相互作用的方式与固体材料性能的关系,寻找这些化合物在光电等材料领域中的可能应用。

**[关键词]** 超分子化学,聚合物,团簇,光电性能

## 1 项目的研究背景和国内外研究现状

超分子聚合物具有许多特殊的性能,如光电、非线性光学、分子识别等,并在新功能材料如分子磁性、选择性催化、可逆性主客体分子(离子)交换、超高纯度分离、微电子器件和光电等材料中显示了诱人的应用前景<sup>[1-3]</sup>,因此,超分子化学成为90年代化学学科中最为活跃的研究领域之一。多年来这一领域的研究基本上集中在以联多吡啶为桥基和金属离子为构筑单元垒成的零维、一维、二维或三维聚合物上,如近几年来 Lehn<sup>[4]</sup>采用联多吡啶、Fujita<sup>[5,6]</sup>采用芳香环平面多齿吡啶分别合成和表征了零维的超分子聚合物1和2(图1,2),其中化合物2具有一个纳米级的腔,腔内可同时容纳多个客体分子,并可在腔内进行取代和催化反应。

Ciani<sup>[7]</sup>和 Robson<sup>[8]</sup>等人利用苯联二吡啶连接金属离子分别制成了一维超分子聚合物3和4(图3,4),其中化合物3有两条相互拧在一起的无机螺旋链。Robson<sup>[2,9]</sup>和 Champness<sup>[10]</sup>等人分别利用苯联多吡啶和乙基联二吡啶连接金属离子制成了二维和三维超分子聚合物5和6(图5,6)。其中6在晶体

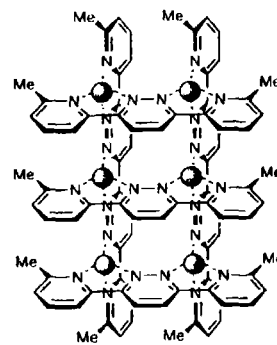


图1 聚合物

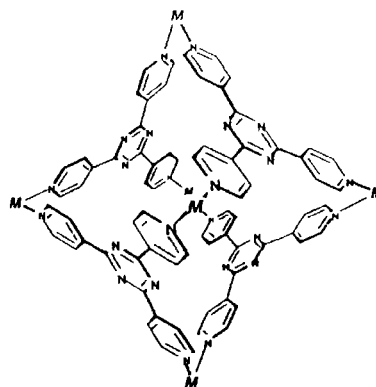


图2 聚合物

\* 1998年度国家杰出青年科学基金获得者,批准号29825103.

本文于1999年3月3日收到.

中形成了一条条隧道,客体离子或小分子可在隧道中移动。

南京大学游效曾教授、唐雯霞教授、中山大学陈小明教授分别在分子器件、无机螺旋体和主客体分子化学开展了研究,取得了很有意义的结果。

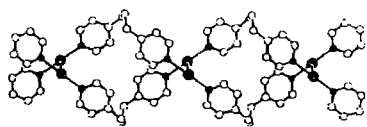


图3 聚合物

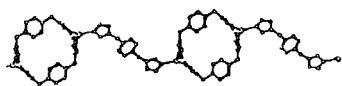


图4 聚合物

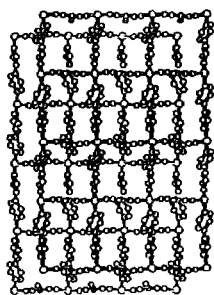


图5 聚合物

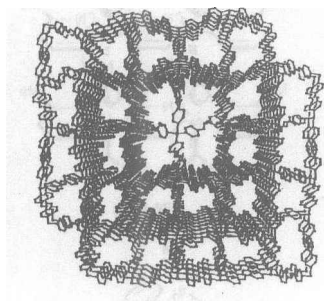


图6 聚合物

## 2 项目发展趋势

正如上一节所述,十多年来在超分子化学中采用联多吡啶桥联金属离子构筑超分子聚合物已有大量的系统的报道,然而采用联吡啶、无机桥联或直接的金属相互作用将团簇单元构筑成超分子聚合物,以及它们的组装规律、结构表征和特殊性能的研究在近2年才刚刚开始。这一类化合物深深地吸引着化学家、物理学家和材料学家,因为(1)这类化合物中金属原子间有较强的相互作用,电子可以在金属

链或网间远程传递;(2)这类化合物除了具有一般分子的性质外,还有一般分子所没有的特性,如金属单质的属性,类似于固体或金属单质的能带和电子结构,复杂多变的空间结构以及由此引起的丰富多样的物理和化学性质等;(3)这类化合物可以作为探索金属和新材料的模型物,可以在氧化还原反应中作为电子库,可望进行单电子操作并制成微电子器件,可望作为一类良好的光电材料等。因此,它们的设计合成、结构化学、电子结构及其物理化学性能之间关系的研究,特别是寻找它们在具有特殊功能新材料中的应用,是21世纪化学和物理学科中最重要的研究领域之一。

已报道的含金属团簇基元的超分子聚合物还不多,在数十个化合物中多数为富电子的后过渡金属元素与硫或卤族原子等结合的产物。如 Parish 等人成功地用2价铜离子连接团簇合成出含有铜团簇基元的聚合物7(图7)<sup>[11]</sup>,吉林大学杨国昱、徐吉庆和冯守华教授采用水热法设计合成了含杂多酸簇单元的聚合物8(图8)<sup>[12]</sup>。本实验室近期合成的具有强金属键的硬币金属团簇聚合物9和10(图9,10)<sup>[13,14]</sup>可望是一种良好的光电材料。

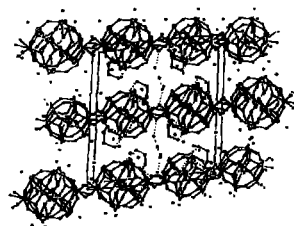


图7 聚合物

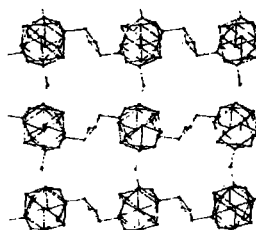


图8 聚合物

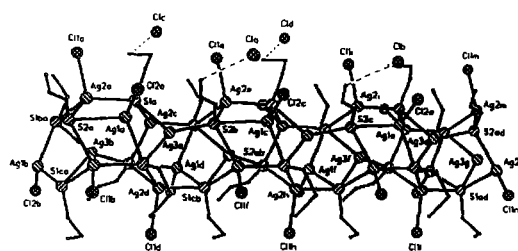


图9 聚合物

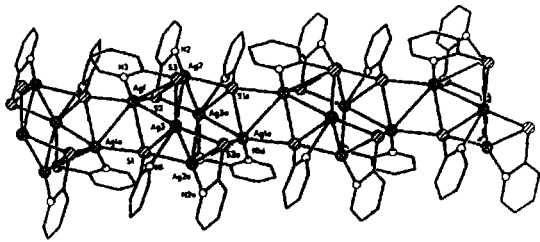
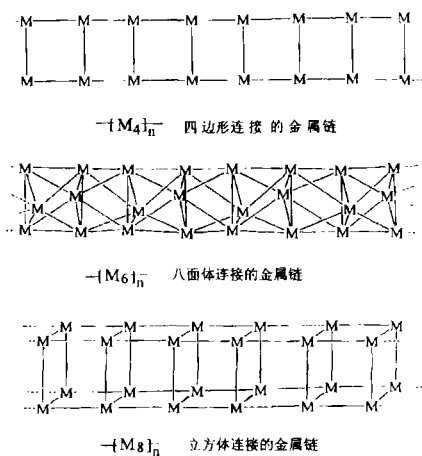


图10 聚合物

含金属团簇基元超分子聚合物的研究也是化学、物理和材料科学的交叉和前沿领域。科学家预测21世纪这一研究领域特别是含纳米级金属团簇基元超分子聚合物的研究将是一个蓬勃发展的新兴领域。目前国际上有不少化学家、物理学家和材料学家正在致力于这方面的研究,在我国开展这方面的研究工作具有重要的科学意义和巨大的应用前景。

### 3 拟开展的研究工作和预期的目标

本项目总的目标是以金属团簇为基元设计合成具有光电性能的超分子聚合物,如把金属原子以三角形( $M_3$ )、四边形( $M_4$ )、六边形( $M_6$ )、八面体( $M_6$ )、立方体( $M_8$ )或二十面体( $M_{13}$ )形成的团簇活化后构成基本活性单元,设计合成各类含金属团簇基元的一维、二维或三维超分子聚合物,它们的核心金属链如:



其中,  $M = Cu, Au, Ag, Ni, Pd, Pt, Zn, Cd$ 。应用结构化学研究手段,研究它们的组装规律和反应规律、空间结构、电子结构及其与物理化学性能的关系。特别是电子在金属链或网间传递的过程及金属相互作用的方式与固体材料性能的关系,寻找这些化合物在电和光等材料领域中的可能应用。

在合成方面,拟用硫族、卤族或一些可形成 $\pi$ 体

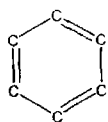
系的特殊配体如芳基双硫(氮)配体为桥联,与硬币金属(如铜、银、金、镍、钯、铂)及铁、钴等金属离子反应制备基本团簇单元,然后把这些簇单元在一定的条件下活化聚合,或引入不同的桥联基团将它们联结成目标的超分子聚合物。如以含有有机硫化物  $SR, S_2R, S_2\phi$  与金属碎片如  $ML_4, ML_6$  或  $M_2L_{8-10}$  ( $M = Co, Ni, Pd, Pt, Ag, Au; L = PR_3, CO, NO, CN$ ) 等反应制成团簇单元,然后在一定的条件下使它们活化,把  $PR_3$  变成  $XPR_3$  ( $X = S; R = Et, Ph$ ) 从配体上脱离从而使金属活性碎片聚合。同时采用含 Se 和 Te 的有机化合物  $SeR, Se_2R, TeR, Te_2R$  或  $Se_2\phi$  代替有机硫化物与  $ML_4, ML_6$  或  $M_2L_{8-10}$  等反应,制备以 Se 或 Te 为桥联的超分子聚合物。

在结构表征方面,拟对所合成的超分子聚合物进行单晶结构分析,研究超分子聚合物中不同的联结方式和不同桥联原子对空间结构和电子结构及其物理化学性能、固体材料性能的影响以及结构与性能间的关系。在此基础上总结规律,对系列聚合物的合成和物化性能提出规律性的见解,探索这些超分子聚合物中金属-金属相互作用与光、电性能的内在联系。

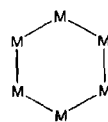
在性能研究方面拟进行光学和电学性能包括电致发光、荧光性能、非线性光学性能的研究。测定这类超分子聚合物的电性、光学性能特别是荧光和非线性光学性能。把它们制成膜,研究它们在场或光作用下发光的性质。我们已经合成了一类团簇<sup>[15]</sup>,研究表明这类团簇具有很好的荧光性质。若以这类团簇为基元组装成超分子聚合物,其荧光性能可望会更好。几年前,我们曾成功地设计合成了一类单金属原子链的一维超分子聚合物<sup>[16]</sup>,美国同行把它们制成膜,吸附某些有机溶剂后在可见区显示出很奇特的荧光性能,可望作为新一代的气敏材料。在本项目中,我们将这一研究拓展到多金属原子链体系,设计合成出以金属团簇为基元的一维链状超分子聚合物,其光电性能将会更好。已有的研究表明,一些含硫的团簇具有很好的三阶非线性光学性能<sup>[3]</sup>,我们计划将这类团簇为基元组装成超分子聚合物,或把这些团簇分子中硫用硒或碲取代后设计合成超分子聚合物,它们的三阶非线性光学性能将会大大提高,预计可提高1—3个数量级。

金属石墨具有金属的性质又有石墨的性质。我们已成功地合成一种金属苯结构的  $M_6$  六边形单元并把它组装成一类以  $M_6$  六边形为单元的具有金属石墨结构的二维超分子聚合物,可望把它制成一类

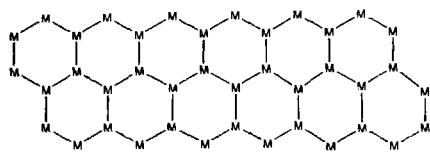
新型的导电材料。



苯



金属苯



金属石墨

### 参 考 文 献

- [1] Schmid G, Chem. Rev. 1992, **92**:1709.  
 [2] Batter S R, Robson R. Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1998, **37**: 1461.  
 [3] Huang Q, Wu X T et al. Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1996, **35**: 868.  
 [4] Lehn J M et al. Angew Chem. Int. Ed. Engl., 1997, **36**:1978.  
 [5] Fujita M, Oguro D, Miyazawa M et al. Nature, 1995, **378**:469.  
 [6] Fujita M et al. Angew Chem. Int. Ed. Engl., 1998, **37**:1461.  
 [7] Carlucci L, Ciani G, Budenberg D W et al. Inorg. Chem. 1997, **36**: 3812.  
 [8] Hoskins B F, Robson R, Slizys D A. J. Am. Chem. Soc, 1997, **119**: 2952.  
 [9] Abrahams B F, Betten S R, Robson R et al. Chem. Commun., 1996, 1313.  
 [10] Schoder M, Champness N R, Chung S S M et al. Chem. Commun., 1997, 1005.  
 [11] Parish R V, Salehi Z, Pritchard P G. Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1997, **36**:251.  
 [12] 杨国昱,徐吉庆,冯守华等. '98 青年原子簇研究进展研讨会, 1998, 11.  
 [13] 苏伟平,曹荣,洪茂椿等. Chem. Commun., 1998, 1389.  
 [14] 洪茂椿,苏伟平,曹荣等. Inorg. Chem. 1999, **38**:600.  
 [15] 洪茂椿,黄致盈,刘汉钦等. 科学通报, 1993, **38**:912.  
 [16] Mansour M A, Connick W B, Eisenberg R et al. J. Am. Chem. Soc, 1998, **120**:1329.

## THE DESIGNS, SYNTHESSES, PHOTO- AND ELECTRO-PROPERTIES OF SUPRAMOLECULAR POLYMERS CONTAINING METAL CLUSTER BUILDING BLOCKS

Hong Maochun

(State Key Laboratory of Structure Chemistry, Fujian Institute of Research on the structure of Matter, Fuzhou, Fujian 350002)

**Abstract** This paper presents the background, status, progress, research works, and goals of the studies on the supramolecular polymers containing metal cluster building blocks, which is one of the Distinguished Youth projects supported by the National Natural Science Foundation of China. The research works included: (1) design and syntheses supramolecular polymers containing metal atom chains built from the trigonal  $M_3$ , tetrahedral or tetragonal  $M_4$ , hexagonal or octahedral  $M_6$  cubane  $M_8$ , and icosahedral  $M_{13}$ ; (2) the characterization of the supramolecular polymers by methods of structural chemistry; (3) investigation of their synthetic mechanism, geometric and electronic structures, as well as relationship between the structures and properties; (4) metal-metal interactions and electron transfers along the metal chains; (5) their application in material field.

**Key words** supramolecular chemistry, polymer, cluster, photo- and electro-properties