

自然科学学科发展战略研究报告之十五：——无机化学

Strategic Research on Natural Science Disciplines: Inorganic Chemistry

国家自然科学基金委员会

早期的无机化学研究重点是分门别类地耕耘周期表。重点放在各种无机化合物的提取、制备、化学性质、应用和宏观规律的建立上。二战以后,原子能技术、计算机、通信技术等的发展大大推动了无机化学的发展。无机化学的现代化始于化学键理论的建立和新的物理方法的出现。它使无机化学的研究能够将物质的宏观性质和反应与其微观结构相联系。50年代初,国际上无机化学进入蓬勃发展时期。其标志之一是二茂铁的合成及其结构的确定。从此,出现了很多新概念、新理论、新反应、新方法和新型结构的化合物。

当前无机化学的发展有两个明显趋势。一是在广度上拓宽,在化学学科范围内与有机化学相互渗透,形成元素有机化学、金属有机化学等,与物理化学学科大面积交叉而形成物理无机化学。在化学学科范围之外,与材料科学结合,形成固体无机化学和固体材料化学,向生物化学渗透,形成生物无机化学。因此,与数十年前相比较,无机化学学科面目已大为改观。二是在深度上推进。在无机化学研究中现在广泛采用物理学和物理化学的实验手段和理论方法,深入到原子、分子和分子集聚体层次去弄清物质的结构及其与性能的关系,以及化学反应的微观历程和宏观化学规律的微观依据。

在研究方法上,当前的无机化学研究显示出以下特征:第一,以无机合成为基础,除用常规方法合成出各种各样的化合物外,很重视发展新的合成方法,特别是在特殊或极端条件下,以便得到在通常条件下不能合成的新化合物或材料。第二,结构测定和谱学方法的应用。谱学方法除给出一定几何结构信息外,还能给出电子结构的信息,如化学键的性质、自旋分布、能级结构等。对于动态快速过程的追踪,更是只能应用谱学方法。第三,理论分析的深入,包括实验数据的详尽分析和量子化学计算方法的应用。

一、无机化学学科的战略地位

随着学科的相互渗透及其自身的新成就无机

化学已发展到一个新阶段,具有重要的战略地位。

无机化学的各个前沿领域,在化学学科的基础研究中具有重要地位。它们促进了化学学科的发展,并为其展现了广阔的前景。化学基础研究中最核心的化学理论的发展很多和无机化合物的发展密切相关。配位键的电子给予—接受(D—A)理论、“有效原子序数”理论、d—s—p杂化理论和价键理论、电子对排斥理论、晶体场和配位场理论,以及拓扑理论和多面体骨架电子对理论都是在当时新型结构和性质化合物的促进下形成的。

作为现代文明三大支柱的能源、信息和材料,以及粮食、环境和资源等人类所面临的问题都与无机化学的基础研究密切相关。许多国家都在努力研究可以用于高效率转换太阳能为电能的材料以及充分利用太阳光谱的集光材料。无机化学家研制的太阳能转换装置效率已达67%。有实用前景的高能蓄电池首推以钠为正极,硫为负极和以 β' - Al_2O_3 钠离子导体为固体电解质的钠硫电池。信息的产生、转换、调制、传输、传感、处理和显示都与材料的内禀性质(光、磁、电、热、力、化学性质)和结构、织构以及固体制备方式和经受的处理有关。固体无机化学常是发展新材料的基础,超导材料、半导体材料、快离子导体材料、非线性光学材料、光电转换材料、激光材料、储氢材料、催化剂、分子筛材料、化学敏感材料、功能陶瓷材料、耐高温材料等都是当前固体无机材料结构与性能研究的主要对象。

生物无机化学是当代无机化学研究热点之一。关于金属酶和金属蛋白的活性中心结构与作用机理的关系,金属离子与生物分子作用与生物功能的关系及其在生命过程中的作用的基础研究正在开展。不久前固氮酶中含有Fe、Mo簇合物活性中心结构的确定是基础研究成功的一个例子。过去关于结构—性质—活性的关系大都是基于对离析出的个别生物活性物质所作的研究。如何根据生物大分子及其配合物在溶液中“刚柔相济,动静结合”的特征,并按照生物系统的特点去研究是一个富有前景

的基础研究领域。

高新技术的发展导致了一门新兴的边缘学科——超分子化学和超分子器件的产生和迅猛发展,引起了理论和实验化学家以及生物化学家和物理化学家的广泛重视,而无机化学合成则是其重要的化学基础之一。超分子可定义为由整个分子通过分子间作用而形成的复杂但有组织的化学体系。将 $\text{Cu}(\text{II})$ 离子和适当的线性聚联吡啶配体键合已经得到了无机双螺旋的自组装结构,分子器件有可能组装成纳米线路,并有可能和多分子系统结合成最终可以进行检测、储存、处理、放大并具有藉助各种偶合和调节作用的光子、电子、质子、金属离子和分子等中介体传递信息的功能。第六代电子计算机将是它们的目标之一。

从现代科学发展来看,一种新化合物的制得及其特性的发现往往导致一个新的科技领域的产生,或一个崭新工业的兴起。例如在固体无机化学中 InP 的合成开始了Ⅲ—V族化合物半导体的应用; Y_2O_3 、 ZrO_2 以及 $\text{Na}-\beta-\text{Al}_2\text{O}_3$ 的合成,兴起了固态电解质的研究以及钠—硫燃料电池的开发应用; LiNbO_3 晶体的制得促进了现代非线性光学的发展;红色荧光体 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ 的发现推动了彩色电视机的发展; UF_6 的合成促进了原子能的发展。由于高新技术的发展,作为新型特殊功能材料的固体配合物材料十分引人注目,如 C_{60} 衍生物磁性材料和超导材料等。溶胶—凝胶法是当前制备无机纳米材料和聚合物的重要方法。据日本对材料市场的统计,无机材料产值居于首位。

在工农业生产和国民经济中,作为无机化学通道的配位化学有着广泛的应用。例如,原子能工业、稀有及有色金属工业中的萃取、分离和制备,化学工业中的催化和合成,高新技术中的光电材料和器件前体物的开发和涉及人类健康的医药和环境等大都基于特殊性能配合物的生成。无机化合物与生物体的相互作用对人类的生存具有重大的影响。人类所栖息的地球的生物环境由大气圈、水圈、岩石圈和生物圈等四部分组成,除了生物体内固有的成分外,其周围环境成分相当大部分是由无机物构成的。先进国家已十分重视建立从小到玩具大到城镇规模的生物圈试验站,研究在这一巨系统中生物体与无机物之间的相互作用、相互制约、相互转化的各个环节,无疑对整个社会都有很大意义。

无机化学对开发新能源、同位素化学、核化学和放射化学对开发能源和发展国防都起着重要作用。当前轻水型动力反应堆所需的富集铀—235和重水型动力堆所需的重水,每年的需求量都以千吨计。从长远来看,受控核聚变一旦实现,氘的需要量将大大增加,那时一升海水相当于300升汽油。氘作为人类取之不尽的能源具有巨大的潜力。

无机化学学科的深入发展和广泛应用使无机化学家面临前所未有的世界性挑战,他们的贡献也将是前所未有的。

二、主要分支学科现状和发展趋势

近40年来,由于有机化学、物理化学、生物化学等化学分支学科对无机化学的渗透,大大拓宽了无机化学的研究内容。新型化合物如夹心化合物及笼状、簇状、穴状化合物等层出不穷,为很多无机化学边缘学科的产生和发展提供了很好的基础。根据国际上最新的进展和我国的具体情况,当前无机化学的六个主要学科分支是:元素无机化学、固体无机化学、配位化学、生物无机化学、物理无机化学和核化学,后者由于历史原因也划归于无机化学。

1. 元素无机化学

各种元素及其化合物的化学合成、反应、性质及其应用的研究是无机化学最基础的工作。各国在元素无机化学研究方面,一般根据本国的天然资源、经济实力、工农业生产需要和尖端科技的要求等具体情况有所选择和侧重。我国在元素无机化学研究中的重点自应放在我国资源丰富的钨、钼、锑、硒、锌、铅和汞等元素以及储量名列世界前茅的稀土元素、分散元素及盐湖资源化学等方面。

前过渡元素的多酸化学是丰产元素化学传统的研究领域。近年来由于杂多酸在催化、生物、离子交换及其他新材料方面的应用,已成为当前的热门领域之一。钨、钼、钒和硫等元素的配位化学与固氮酶活性中心模型和催化利用密切相关。主族元素金属有机化合物花样繁多,作为材料前体物正处于发展阶段。稀土元素固体化学主攻方向是研究在激光、发光、高密度存储、永磁、能源和传感等有广泛应用前景的领域。分散元素化学的发展较慢,主要集中在具有特异性质的合金及无机盐、金属有机等化合物的合成、性质、状态、结构及应用上。在我国丰产元素自然资源中,伴生矿和低品位矿的选矿和冶炼都比较困难,因而开展矿物冶炼、萃取、分离和综合利用的理论和应用研究仍是应特别重视的工作。丰产元素的多核配合物和金属有机化合物仍然是长盛不衰的研究方向。盐湖化学应加强盐湖溶液化学的基础研究,同时运用太阳能和其它高新技术进行盐湖的综合利用,还应开展盐类分离、提纯、加工和高产值化过程中的化学问题研究。

2. 固体无机化学

固体无机化学是无机合成化学与固体物理及其技术相结合的一个新兴领域。80年代以来,高温陶瓷、半导体、超导体、快离子导体。低维光电材料、磁性材料和发光材料等有实用意义的合成固体材料几乎都是“无机的”。固体无机化学当前的发展趋势

势主要表现在两个方面:

首先是新型固体化合物的设计和合成。在寻找和开发新的材料方面,可以进行分子设计和剪裁。由此无机化学家可以根据材料的分子工程学原理,提供更多新的具有预期形态或指定结构和功能的前体物、材料或器件,研究各类固态化合物,特别是具有非正常价态离子、非正常键合方式、非化学整比的新化合物以及新的智能材料,并研究其空间结构和物理化学性质。开展无机固体材料的价键理论、能带结构、晶体和非晶态结构、缺陷、固相反应动力学和机理以及固体材料中原子、电子和声子运动规律等方面的研究,具有更重要的指导作用。

其次是运用新的化学反应步骤和特殊条件(超高温、超低温、超高压、强超声、辐射、等离子体、强激光、超高真空及厌氧无水等)研究新的化学和物理制备方法合成出新的功能材料和一系列具有特定形态、特殊结构和特殊要求的块材和复合材料。

3. 配位化学

据统计,新近无机化学杂志中有 70% 的论文与配位化学有关,配体和金属之间以配位化学键形式相联结为特点的金属配位化学以其花样繁多的价键形式和空间结构在化学键理论的发展中起着重要作用,又以其特殊性能而使其在生产实践和新技术发展中获得重要应用。配位化学和物理化学,有机化学,生物化学,固体物理和环境科学相互渗透,成为众多学科的交叉点,引起化学家的深切关注。

零价和低价金属有机化学中含主族元素的金属有机化学蒸发沉积源及制备具有特殊结构和性能的茂基和羰基化合物的合成与性质的研究等都非常引人注目;原子簇化学的发展则集中在催化和生物模拟等方面。近期发展迅速的功能性簇合物、碳簇合物等课题是国际上最活跃的前沿课题。功能配合物化学已经成为无机化学的一个新方向,目前主要在光、电、磁等功能配合物的合成及应用方面开展研究。骨架上含有 O、N、P、S、As 等配位原子的大环配合物(包括各种冠醚、穴醚、球醚和卟啉类)、主客体复合物与分子识别等仍是当前十分活跃的研究领域。通过分子组装技术,LB 膜技术和其它近代技术进行分子有序体系组装,合成新型电荷转移配合物,在分子水平上实现模拟生物过程制造电子器件。配位光化学和电化学中激发态和表面态电子传递、能量转移和微多相体系光化学研究也非常活跃。与上述领域密切相关的超分子化学被认为是今后配位化学中最激动人心的研究领域。

4. 生物无机化学

生物无机化学是从 60 年代逐渐兴起的无机化学和生物学交叉的领域,研究金属离子和生物分子结合和反应的性质及机理,不仅加速了对生命现象的了解,而且对于生物技术的发展有着重要作用。

在电子传递、金属离子与蛋白质或 DNA 的相互作用以及生物矿化等方面显示了对基本的生物无机反应进行共性研究的重要性。研究这些基本反应时的指导思想应着重研究大分子配体与小分子配体的差异和生物反应介质与化学反应介质的差异。生命过程的核心问题之一是能量转换(如呼吸和光合作用),而能量转换的中心过程是电子传递,因此生物电子传递成为近年来生物无机化学研究的热门课题。金属离子及配合物与细胞的相互作用是金属的摄入、转运、分布以及它们表现的生物效应的化学基础。研究金属离子与细胞的相互作用显然是解释这些生物效应的分子机理所必需的。但过去只注意研究金属离子分离出的某种特定细胞组分之间的反应,忽视生物体系是一复杂体系。金属蛋白(包括金属酶)是生物无机化学的主要研究对象。人体必需的金属元素绝大多数与金属蛋白有关。金属离子使它们具有各种生物活性,推动、调节、控制各种生命过程。在生物无机化学中应继续采取模拟物或天然酶和金属蛋白方法进行研究。

微量元素与疾病发生、植物生长等密切相关。应根据实际情况,首先研究与国民经济和人民健康关系最大的一些微量元素。硒的生物无机化学的发展是建立在发现硒是一种有抗氧化功能的必需元素的基础之上的。对稀土农用增产的机理和对顺铂类抗癌配合物的作用机理的研究都是生物无机化学研究的热点。

环境化学从开始形成一个学科就把无机物中毒作为主要研究内容之一,不过着眼点在某种无机物的来源、在环境中的形态和转化、进入食物链的途径以及治理方法。目前环境生物无机化学则把研究范围延伸到环境中的各种致毒因子是如何在体内引发一系列化学反应而产生毒性的。

5. 物理无机化学

无机化学进入现代化的一个重要标志是广泛应用物理的理论和方法指导无机化学合成,并对合成物的结构、性能和反应等进行表征。这就形成了物理无机化学这一新的重要领域。

电子传递(转移)过程、分子之间原子(基团)转移或交换过程、分子内原子或基团的变动方式以及催化作用、光化学反应等的动力学和机理研究目前最受重视。结构研究在无机化学中日趋重要,其中包括研究各种稳态分子的几何结构、电子结构及其性能与其结构的联系。分子瞬态、动态、激发态的研究则通常是与某种过程的机理研究紧密结合的。具有特殊结构的配合物、固体无机功能材料等的结构与性能的研究也是当前十分活跃的领域。

70 年代以来,计算能力的迅速提高使人们能用量子力学方法定量研究比较复杂的模型体系中的微观粒子运动问题。簇合物分子的稳定性、含重元

素化合物中相对论效应对化学成键的作用、j 轨道是否参与成键、结构“异常”或有张力的分子的电子结构和成键等问题是人们有兴趣的研究课题。除极简单的反应过程外,直接用仪器观察反应过程或途径仍然是非常困难的。而量子化学理论和计算方法的发展有可能提供反应途径的信息。这类研究,近年有持续发展的趋势。谱学方法和模式识别方法用于新材料的合成、预报等也受到极大的重视。

6. 核化学

同位素化学诞生于本世纪 30 年代,它研究同一元素由于核内中子数不同引起的电子能级改变所关联的化学效应。同位素可分为稳定同位素和放射性同位素两种。稳定同位素 ^6Li 和 D 等是核能的重要材料。 ^{13}C 、 ^{15}N 、 ^{18}O 和 ^{34}S 等稳定同位素是示踪技术的原料,随着生命科学的发展,对它们的需求日益增加。随着激光技术的发展,人们在尝试用激光法取代传统方法分离同位素。在未来生命体系的探索中,愈来愈涉及在复杂的、变化中的生物体系内发现、观察极微量(有时还是瞬时存在的)物质的变化,以了解某一生物过程的分子机理。在这种研究中,同位素标记将得到更多的应用,对同位素标记分子本身提出更高的要求。使高比活(丰度)、高纯度、定位标记等三项指标同时体现在一种标记分子中是对示踪技术的最佳要求。

核化学是研究原子核运动的基本规律——核反应、核衰变和核结构问题的一门学科。当前人们兴建了先进的加速器,不仅可以加速元素周期表上全部稳定元素的离子束流,还可以得到放射性离子束流。加速粒子的能量已从低能、中能,一直到高能($E>200$ 兆电子伏/安)区。核化学研究的特点及其灵活性使它已深入到重离子核科学研究的许多领域中。现代钢系理论认为,钢系元素前半与 d 元素相似,后半与镧系元素的前半相似。在配合物结构化学方面,尽管对铀和钍有大量研究,但只有很少关于锆钪和镧配合物结构的报道。在裂变产物元素化学的研究中,引人注目的是高产额的稳定裂变产物。由于核燃料后处理工艺的出现,裂变产物元素化学应运而生。放射性药物化学是当今应用放射化学领域发展迅速的一个分支,它和核探测技术一起,成为核医学的两大支柱和基础。国际上重点开发的是心肌和脑血流灌注显像剂,近年来又积极发展 $^{99\text{m}}\text{Tc}$ 标记的单克隆抗体的显像研究和应用。今后十年内,体内放射性药物发展的总趋势将围绕正电子发射显微技术(PET)和单光子发射技术(SPECT)所要求的放射性药物的方向发展。

三、我国无机化学的现状、 战略目标和措施

长期以来,我国广大无机化学工作者,除在配位化学、钨、钼多酸化学、稀土元素化学、和溶液热力学等领域作了较深入的工作外,还开辟了一系列过去只初步涉足或尚无人问津的新领域,如固体无机化学、金属有机化学、原子簇化学、大环化学、生物无机化学、物理无机化学等。在一些重点院校和科研单位逐步建立了国家或科学院、部委重点实验室,形成了一支学科齐全的队伍,做出了一批国际水平的成果,解决了盐湖资源综合利用等许多经济建设中的问题,对我国无机化学赶超国际先进水平作出了贡献。

但从整体看,与先进国家还有差距。在当代无机化学的许多光彩夺目的新领域,诸如超分子化学,无机快速反应动力学、分子设计和分子工程等领域只有少数人问津;某些边缘学科,如固体无机化学、生物无机化学和理论无机化学等基础研究仍比较薄弱。应用研究无重大突破,有些选题仍属于重复和模仿性的内容。

我国无机化学基础研究的近、中期战略目标应是:尽力避免不必要的模仿研究课题,在若干已经有较好基础的研究方向上逐步深入发展,形成自己的特色,接近或达到世界先进水平,同时有重点地发展一些新的国际前沿基础研究领域,在材料科学和生命科学这两个当代重要领域取得突出的研究成果,以逐渐提高我国无机化学的整体水平。

为实现上述基本战略目标,当前应特别强调:

1. 建设一支优秀的无机化学队伍,积极吸引更多有才华的青年从事无机化学的研究工作。
2. 加强经费支持,争取多渠道的资助,增加投入,促使我国无机化学研究领域现代化。
3. 加速建成一批重点科研和实验基地,并以此为依托,鼓励开展国际合作研究及国际学术交流。

为此建议在九五规划中增设生物无机化学和理论无机化学两方面的重点项目,并分别对六个分支学科的 30 多个优先发展领域,择优重点支持。还应积极推动那些处于科学前沿和新生长点以及对开拓新兴技术领域、发展高科技或对促进科技进步和经济发展有重要指导意义和深远影响的基础性研究,重视科研成果向生产力的转化。

(本文为自然科学学科发展战略研究报告的摘要,全文由科学出版社出版)(责任编辑 刘先曙)