

层状无机化合物——磷酸锆的研究和应用进展

耿利娜 相明辉 李 娜³ 李克安

(北京大学化学与分子工程学院 北京 100871)

摘 要 简要概述层状无机化合物的物理和化学性质,以及层状磷酸锆的结构特点和性质,对近年来层状磷酸锆在光、电、催化、分子识别等领域的研究和应用进行了综述,并展望了层状磷酸锆的研究前景。

关键词 层状无机化合物 磷酸锆 主客体复合物

中图分类号: O61414; O61214 **文献标识码:** A **文章编号:** 10052281X(2004)0520717211

Advances of Layered Zirconium Phosphate Application

Geng Lina Xiang Minghui Li Na³ Li Kean

(College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, China)

Abstract The physical and chemical properties of layered inorganic compounds are summarized. The recent progress of layered zirconium phosphate in the fields of optics, electrics, catalysis and molecular recognition is reviewed.

Key words layered inorganic compounds; zirconium phosphate; host2guest compounds

一、引 言

由于纳米粒子尺寸较小,比表面积很大,产生的量子效应和表面效应,使得纳米材料具有很多特殊的性质。近几年,对纳米材料的研究使科学和技术进入了一个新的境界。在各种各样的纳米材料中,一类具有纳米级层间距的层状化合物(layered solids)如:石墨、金属磷酸盐和膦酸盐、金属硫属化合物、水滑石、阴离子和阳离子粘土、层状氧化物以及钙钛矿等引起大家广泛关注。这类材料以其独特的插入反应特性和丰富而优异的物理和化学特性而呈现广阔的发展前景,使得层状化合物在科技和工业领域中成为国内外研究热点。

二、层状无机化合物的结构特点、性质和应用

这类材料(图 1)的基本结构特点是晶体结构规整,存在于同一平面内的原子与原子之间的相互作用力强于平面与平面之间的原子。对于大多数典型的层状化合物如石墨、四价金属磷酸盐和膦酸盐、粘

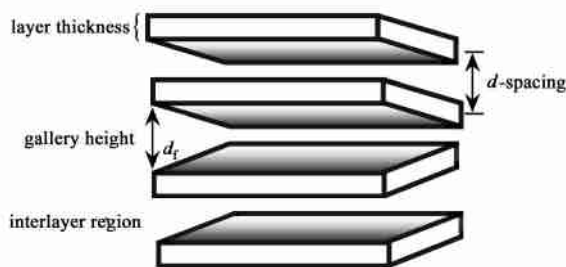


图 1 层状化合物的结构模式图

Fig. 1 The exhibition map of layered compounds^[1]

土等,同一平面上的原子之间以牢固的共价键相结合,而相邻层与层之间存在非共价相互作用,如范德华力和(或)静电作用力。这不但可使层间产生分离,而且层间可以插入数量不同、种类各异的客体,使得层间距可以调节,结构具有可设计性和可调节性。

1. 物理性质

此类化合物具有很强的各向异性。在一定条件下,某些功能性物种可以克服层与层之间较弱的作用力而可逆地插入层间空隙,不仅可以通过调整客

收稿: 2003 年 6 月, 收修改稿: 2003 年 10 月

³ 通讯联系人 e2mail: Lina @chem.pku.edu.cn

体在主体内的排布以及主客体之间的离子、电子和偶极作用等方法来增强或调控客体原有的光、电、磁和催化等特性,而且可以根据应用目的而预先设计分子结构以制备具有特定功能的超分子体系。

2. 化学性质

与具有三维结构的化合物(如分子筛)相比,这一类可插入化合物(intercalation compound)不仅层间距可调,而且材料表面具有良好的化学活性,可进行如下的化学反应^[1]:

(1) 还原反应。具有电子传导性的主体(如石墨、过渡金属硫属化合物、过渡金属卤氧化物以及一些层状的氧化物等),当金属嵌入后,主体表面发生还原反应。

(2) 置换反应。通过简单的平衡过程,其它客体与主体层内结合不牢固的客体发生置换反应而插入,这个方法可以用来制备采用直接插入的方法无法得到的插层化合物。

(3) 接枝反应(grafting reaction)。客体分子的官能团可以与层的表面基团形成共价键,可制备衍生的层状化合物。

(4) 拓扑化学反应(topotactic reaction)。如 2 金属磷酸盐中的磷酸基团(H_2PO_4^-)通过拓扑化学反应生成 $\text{O}_2\text{PR}^1\text{R}^2$ 。这是 金属磷酸盐特有的反应。

(5) 柱撑反应。客体分子同时与主体相邻的两个层面发生接枝或局部置换化学反应,客体在主体层间与上下两层共价结合,从而在层与层之间形成支撑柱(pillars)。如果这些支撑柱的高度适合,并且间距足够大,就可以得到微孔材料,这类具有重要应用价值的热稳定性和化学稳定性均很高的层柱材料已在催化领域引起广泛关注。

(6) 聚合反应。如果聚合物单体在层状化合物层间有规律地排布,并有效控制聚合反应,则可制备结构、性能优良的聚合物/层状化合物纳米复合材料,呈现出比一般宏观复合材料更优越的力学、热学、电磁学和气/液阻隔性能,是材料领域中的研究热点。

(7) 分子识别反应。这类反应有很重要的意义,但目前的相关报道并不多。通过一定方法嵌入有识别能力的物质,在层状化合物层间构建各种特异的分子识别环境,如识别手性异构体、同分异构体等。图 2 给出分别采用直接嵌入、共价接枝以及柱撑三种方法引入客体分子,从而赋予层状材料高选择性的示意图^[2]。

(8) 剥层反应。这是层状化合物的一个重要反

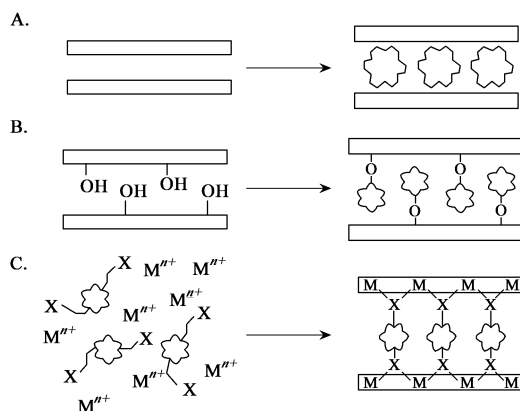


图 2 客体在层状化合物的嵌入、接枝和排布

Fig. 2 Intercalation, grafting, and assembly of layered compounds from host-containing ligands^[2]

应特性。当层状化合物的层间距无限扩大,引起层与层分离,发生剥离反应,此时层状化合物已不再是一个近程有序结构,每一层都是一个动力学独立的片状颗粒,分散到溶液中形成胶体溶液,这种分散体系可以用于以下方面:制备新的插层化合物,特别是插入体积非常大的客体分子;制备具有较高比表面积的材料;制备膜材料以及有机/无机复合材料等^[3]。

(9) 催化反应。层状化合物的一个基本的反应特性是和催化活性相关。层状化合物已构成一类独特的催化剂:常规的异相催化反应是在载体表面进行,在层状化合物中,反应物可以扩散到与本体环境不同的层内空间,从而有可能降低反应的活化能并增强反应选择性;不仅可以作为催化剂,而且可以作为活化剂;柱撑层状结构的出现大大丰富了此类材料在催化领域中的应用,并使得层状化合物成为择形催化领域的强有力手段。

3. 应用

利用层状化合物的化学特性而进行的插入反应是一种非常重要的化学反应,可在低温条件下改变主体或客体的化学以及电学、光学和磁学等物理性质。这是其它技术所不能实现的,所以层状化合物在材料科学技术领域中有不可替代的功能和作用,可应用在异相催化、非线性光学材料、固相质子或电子导体、特异性吸附剂、贮能材料、贮氢材料、超导、高性能工程材料、阻燃材料、固相电化学以及环境保护等许多领域。

层状化合物种类繁多,其中层状四价金属磷酸盐/磷酸铝的研究和应用很活跃。以下详细介绍磷酸铝的应用和研究进展。

二、磷酸锆的结构和特点

1. 结构

磷酸锆有两种不同的结构类型^[4] (图 3): 2 磷酸锆和 2 磷酸锆。2 磷酸锆 ($2\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 2

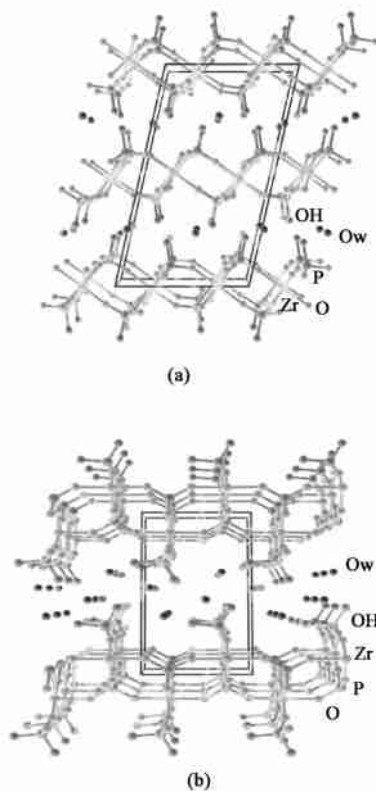


图 3 磷酸锆的结构示意图 (a) 磷酸锆 (b) 磷酸锆
Fig. 3 Representation of the two layers types of zirconium phosphate as viewed down the b_2 axis; water molecules were not shown^[4]

ZrP) 的层与层之间是以 ABAB 的方式堆积在一起的。每一层由近似处于同一平面的 Zr 原子, 以及将 Zr 原子夹在中间的上下两层 $\text{O}_3\text{P}_2\text{OH}$ 构成。指向层内空间的 $\text{O}_3\text{P}_2\text{OH}$ 基团与 Zr 原子共用 3 个氧原子, 其氢质子 (P_2OH) 可以被交换, 层内的水分子与一个层面上的 P_2OH 形成氢键, 层与层之间的作用力是范德华力^[5], 层间距为 0.176nm , 每一个 P_2OH 基团周围的自由面积为 0.124nm^2 ^[6]。2 磷酸锆 ($2\text{Zr}(\text{PO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 2ZrP) 的每一层中, Zr 原子处于两个相互平行的平面上, 中间以 PO_4 和 H_2PO_4 基团为桥梁, 其中 PO_4 基团的 4 个氧原子与 4 个 Zr 原子共用, 而 H_2PO_4 基团与两个 Zr 原子共用两个氧原子, 剩余的两个 $-\text{OH}$ 基团指向层内空间。层与层之间的作用力是 H_2O 分子和相邻两个层面上的

$=\text{P}(\text{OH})_2$ 形成的氢键作用力。层间距为 1122nm , 每个 $=\text{P}(\text{OH})_2$ 基团周围的自由面积为 0.136nm^2 ^[7]。

2. 特点

层状磷酸锆 (layered zirconium phosphate) 不仅有层状化合物的共性, 而且还具备其它层状化合物所不具备的个性: (1) 制备容易, 晶形好; (2) 不溶于水和有机溶剂, 能耐强的酸度和一定碱度, 热稳定性和机械强度很强, 化学稳定性较高^[8]; (3) 层状结构稳定, 在客体引入层间后仍然可以保持层状结构; (4) 有较大的比表面积, 表面电荷密度较大, 是一种较强的固体酸, 可以发生离子交换反应; (5) 层表面的一 OH 基团可以被其它基团 ($-\text{OR}$ 或 $-\text{R}$) 置换, 从而将磷酸锆有机衍生化, 引入各种官能团 (如烷基、芳香基、羧基、氨基酸基团、磺基苯以及冠醚等), 因而可以根据需要选择适合的基团, 同时可调整基团的排布和取向, 这样不仅可以改变层间表面的亲水/疏水等性质, 创造有利于客体插入的层内环境而且可以改变主体材料的物理性质; (6) 在一定条件下, 可发生剥层反应^[9-11]。

三、层状磷酸锆的研究和应用进展

磷酸锆由于具有上述的优异特性而备受青睐, 研究和应用十分广泛。

1. 有关层状磷酸锆嵌入科学的研究

一些烷基胺^[12,13] 和芳香胺^[14-16]、烷醇^[17]、氨基酸^[18,19]、氨基酸^[20] 等小分子以及金属离子^[21] 可以通过离子交换或酸碱中和反应嵌入磷酸锆层间。对由于动力学或热力学原因不能直接制备的插层化合物, 如某些体积相对较大的分子, 主体层与层的间距有限, 客体分子不能直接插入, 有 3 种不同的途径: (1) 先使用易于直接嵌入主体层间的小分子对磷酸锆做预撑处理, 使层间距增大, 然后进一步通过离子交换等作用插入大体积分子, 如在高价金属离子和复合离子的插入反应中, 可以先使用丁胺预撑, 然后与铝 keggin 离子发生置换反应, 制备层柱化合物^[22,23]; (2) 先使主体层板剥离, 加入客体后, 采用酸化或增大溶液离子强度的方法, 使体系发生聚集或凝聚, 已被剥离成单一片状的磷酸锆重新叠层堆垛, 从而将客体分子夹带包于层间^[24]; (3) 采用交替沉积自组装技术 (layer by layer assembly, LBL) 将活性客体组装于无机薄层之间。Decher^[25-27] 1991 年提出

了由带相反电荷的聚电解质在液固界面通过静电作用交替沉积形成多层膜的一种新技术。由于其具有过程简单,不需要复杂的仪器设备,成膜物质丰富,成膜不受基底大小和形状的限制,制备的薄膜具有良好的机械和化学稳定性,薄膜的组成和厚度可控等诸多优点,近年来被广泛接受^[28-30]。其中,吉林大学张希研究组较早地开展了这方面的工作^[30-36],并在一篇综述文章中总结了这种新型的超薄膜自组装技术的发展现状,着重对成膜推动力、生物分子的层状组装、无机/有机杂化结构、有机小分子化合物的层状组装、超薄膜化学修饰电极+层间化学反应及非平面基底上的层状构筑等几个方面的问题进行了讨论^[30]。有多种物质已经被成功地组装到多膜体系中,如人工合成的聚电解质、蛋白质、DNA、胶体颗粒、无机薄层等^[30]。Mallouk 首次制备了 2 磷酸锆/聚阳离子多层膜体系^[37]。研究认为单纯使用高分子材料构筑多膜体系,层与层之间由于相互渗透(interpenetrate)而没有明显界限,影响多层膜体系的性能,但使用二维层状无机材料和高分子材料交替组装而成多层膜体系克服了上述缺陷^[38-41]。

目前,不少侧重于研究复合材料的组成、结构,分析客体的排布、插层机理和动力学,以及对磷酸锆的特性的深入阐明的报道如:Alberti 研究短链烷基胺在 2ZrP 的嵌入^[42];Costantino 将 12 烷醇、1,2 烷基二醇嵌入 2ZrP 层间,研究烷基链所存在相转移过程^[19];Kumar 考察固定于 2ZrP 层间的染料分子之间的能量转移^[43];Endo 研究 Fe^{2+} 的二亚胺螯合物在 2ZrP 层间的化学状态和晶格动力学^[44];Na2 kamura 等使用固相 NMR 分析制备的四胺 P 2ZrP 插层复合物^[45]等等,这些都是为开发和应用磷酸锆打下必不可少的坚实基础。还有许多科学工作者从应用的角度,着重通过插层建立一个具备一定功能的超分子体系,将其广泛应用在光化学、电化学、分子识别、手性识别以及催化反应等领域。

2. 层状磷酸锆在电学领域中的应用研究

由于磷酸锆分子中磷酸基团的氢质子可以在层内空间自由扩散,加之该无机化合物的良好热稳定性和化学惰性,该化合物已成为优良的离子交换和质子传导材料。特别是该类化合物有关铝 keggins 离子^[46]、路易斯碱的嵌入^[47,48]以及有机衍生化^[17,49,50]等研究的不断深入,更加推动了该类化合物成为优良的质子传导和离子交换材料^[51],可用于制备许多电化学设备如固相气体传感器^[52]、聚合物无机质子传导膜材料^[53]、全固相燃料电池^[54,55]以及电致发光

材料等^[56]。复旦大学邓稼骥^[57,58]首次将充当电子传递的媒介体固定于具有质子传导性的层状化合物层间,不仅使媒介体稳定持续发挥作用,并且发现存在正电流偏移。这一有益特性引起电化学科学家的关注,成为有关磷酸锆应用的一个活跃领域^[59-63]。最近,Compton 等利用磷酸锆又建立一种新的分析方法:将甲基绿固定于 2ZrP 层间,制备化学改性电极,监测甲基绿与被分析对象抗坏血酸之间由于发生氧化还原化学反应而产生的电流,进行光电化学分析溶液中的抗坏血酸^[64,65]。

3. 层状磷酸锆在光学领域的应用研究

客体插入层状主体层间后,所处的环境和相互作用力发生变化,并且利用层内有限空间,控制生色团的定位和取向,从而影响了客体的电化学和物理性质,产生如高效形成激发态、加速电子转移、改进选择性以及增强能量传递等与其在体相溶液中显著不同的行为;加之磷酸锆具有良好的化学反应活性,可进一步对体系的能量和电子传递过程进行调节,从而使磷酸锆在分子电子设备、非线性光学材料、人工光合作用等器件研制中具有诱人的应用前景。早在 1980 年人们就借助于层状磷酸锆研究嵌入层间的具有荧光特性的化合物的光化学行为。阳离子吡啶络合物^[66],含镁、铬、铁或钴离子等的荧光染料^[67],以及一些染料如溴化乙啶、acridinium HCl ^[68]、甲基绿、硫堇、罗丹明 B^[69]、劳氏紫^[70]、结晶紫^[71,72]以及蒽基、芘基、edidum 和吡啶类衍生物等染料^[73,74],依靠离子交换、酸碱中和或者还原反应等嵌入层间,并且还可以根据客体需要对载体衍生化处理。这样不仅可以了解磷酸锆层内的微环境对客体的光学特性的影响,制备了各种用途的光学材料^[75-79];而且反过来,可以以有机染料为探针研究层内环境特性。这一领域研究非常活跃。还有一些工作者考察了磷酸锆的有机小分子如硫堇^[70]和偶氮染料^[80]插层复合物的非线性光学特性,Lacroix 对非线性发色团与无机层状物质所组成的杂化材料进行了综述^[81]。有报道荧光素 P 罗丹明嵌入磷酸锆层间后,两个客体之间能产生有效的能量转移^[82];而嵌入铈酰卟啉,则给体和受体之间的能量转移加快^[83]。这些都为建立模拟天然光合作用的人工光能俘获天线装置创造了条件^[84]。在各种磷酸锆插层化合物中,由于三(2,2'-吡啶)钌盐(二价)具有好的稳定性、长的激发态寿命、可吸收可见光和还原等优异特性,引起科学家的浓厚兴趣,是无机探针、光化学催化以及人工光能俘获体

系中应用研究最为广泛的客体对象之一^[76,85-88]。卟啉以及金属卟啉类化合物是一类不仅可以结合氧,而且具有催化活性和光敏感性质,所以研究磷酸锆的卟啉插入化合物^[89]也很有意义,如 Vliers 等采用 LBL 技术制备了具有光化学活性的卟啉磷酸锆超薄膜体系^[89-92]。另外,磷酸锆和 viologen 所组成的插层化合物具有光电变色的现象,有望开发其在太阳能贮存方面的应用^[93,94]。

4. 在催化领域中应用研究

由于磷酸锆具有良好的化学、热稳定性和机械强度,并且可以提供相当大的比表面积,所以在高效催化剂方向有很大的应用前景。磷酸锆本身具有固体酸催化功能^[95],并且以层内空间作为反应器,因反应物或产物形状不同,导致它们进出层间的动力学过程不同,从而在催化反应过程中出现形状选择性。相关报道有研究磷酸锆的催化特性和结构关系以及催化机理^[96,97],更多是侧重于磷酸锆酸性催化活性的应用^[98-102]。另一方面,磷酸锆受到青睐的原因还在于,可以通过各种手段引入各类不同的活性物质,以制备不同用途的催化剂和催化剂载体。采用离子交换或与层内杂环有机胺络合的方法,把具有催化活性的金属离子如 Rh^{3+} 、 Pd^{2+} 、 Pt^{2+} ^[103] 插入主体层间^[104,105]。Dragone 制备磷酸锆的组氨酸插层化合物,用于催化 H_2O_2 的氧化反应^[106]; Karlsson 将膦化铪固定于 2ZrP ,用于催化丙烯和己烯的加氢催化反应^[105]。Nino 将卟啉和酞菁插入 2ZrP 层间,催化氧化石蜡^[107]等等^[49,108,109]被考察较多的金属离子磷酸锆插层化合物,可以催化氢化、水解、聚合和氧化等多种反应。磷酸锆并不限于作酸性催化剂,在 2ZrP 层间通过离子交换嵌入 K^+ ,可制备一种有效的碱性催化剂^[110]。

近年来,层柱材料以其具有良好的酸碱特性、离子交换性、择形性、载体特性以及与功能性材料的复合性能,已经引起国内外催化研究工作者的广泛重视,在层状无机材料的应用中开拓了一个新的空间。层柱催化材料极具潜力的特点在于它可以根据目标反应的要求进行催化剂分子设计。根据目标反应体系对催化剂的孔道结构、催化活性中心、稳定性等方面的要求,选择不同性能的催化活性中心,从而得到所需催化剂;也可以根据催化剂所表现的催化活性、选择性、稳定性等,调整组成该层柱催化剂的主体和客体,以满足目标反应的需要,层柱催化材料的这种可设计性使其具有广阔的应用空间^[111,112]。目前,制备层柱磷酸锆 (pillared layered zirconium phosphate)

有两种方法:(1)使用金属阳离子多聚体为柱撑剂。首先通过离子交换制备大体积聚合阳离子插入多聚体柱撑磷酸锆层间,再通过焙烧,制得类似于石墨的多孔无机氧化物柱磷酸锆^[111-115]。已制备含具有催化活性的 Al_2O_3 ^[113-116]、 CrO_3 ^[117]、 ZrO_2 ^[118] 和 SiO_2 ^[115] 等金属元素氧化物柱磷酸锆,用于脱氢、聚合、脱水以及选择性氧化反应。(2)Alberti 研究发现在制备 2 磷酸锆的过程中,如果使用苯磷酸代替磷酸,则生成与 2 磷酸锆一样具有层状结构的膦酸盐,其分子式为 $\text{Zr}(\text{O}_3\text{P}_2\text{R})_2$ ^[119]。此后,Dynes 等^[120]使用焦磷酸代替磷酸,得到分子式为 $\text{Zr}(\text{O}_3\text{P}_2\text{R}_2\text{PO}_3)_2$ 的二膦酸盐,其中的二价有机基团 R 作为一个与层面垂直的支撑柱,通过共价键与主体的相邻两层结合。与直接合成制备有机柱撑 2 磷酸锆不同, 2 磷酸锆是在水和丙酮的体系中,采用局部置换的方法将 $\text{O}_2\text{P}(\text{OH})_2^-$ 置换为 $\text{O}_2\text{P}(\text{OH})_2\text{R}_2\text{P}(\text{OH})\text{O}_2^{2-}$ 基团^[114,121]。和石墨等某些层状材料相比,柱撑磷酸锆的孔道结构和化学特性都具有可设计性。这种方法制备的层柱材料作为催化剂或催化剂载体,用于异相催化和择形催化^[122]、分离和吸附^[123,124]以及作为微反应器进行聚合反应^[125-127]和包裹不稳定半导体颗粒^[128-130]等领域,应用研究十分活跃。有关柱撑层状金属磷酸锆的综述^[131,132]中有更详尽介绍。

5. 应用于分子识别领域的研究

由于层状化合物可选择性吸附刚性平面结构的分子,如多氯联苯 (PCBs)、多环芳烃 (PAHs)、PCDDs 等杀虫剂^[133],所以早在 70 年代,层状化合物就被应用到环境保护领域,去除环境污染物。近年来不少科学家纷纷在高级别的期刊上报道有关层状化合物的分子识别特性的研究成果,对这类材料又有新的认识。Johnson^[134]和 Mallouk^[135]通过柱撑磷酸盐对烷基醇和烷基胺的不同几何异构体的选择性吸附,进一步揭示了层状化合物的择形嵌入特性 (shape selectivity)。O'hare 小组在这一方面研究工作开展较多,如以层状二价氢氧化物 (layered double hydroxides, LDH) 为载体,采用择形离子交换的方法分离了 1,5-亚萘基二磺酸盐和 2,6-亚萘基二磺酸盐^[136];采用同样的方法分离了单磷酸酐^[137]等^[138-141]。除了上述用于择形插层分离以外,最近 Ferragina 考察了在 2ZrP 上进行 蒽烯的选择性异构化反应^[142]。

手性识别与异构体识别相比,难度进一步提高^[143]。无机体系通常缺乏主体识别客体的高选择性所需要的多点非共价作用力^[144],所以单纯使用层

状化合物进行手性识别的效果一般^[145]。Mallouk 提出如果通过插层或对层表面进行共价接枝,可以赋予层状主体更好和丰富的选择性。他首先采用在层状 2 磷酸锆的层间引入专一性手性识别剂(图 4)^[143],如样品 1,所制备的复合材料对外消旋体系(样品 2)中的某一手性异构体具有很强的优先选择性。这样将层状材料的高比表面积、结构可调节性和手性识别剂的手性选择性结合起来,建立专一的手性识别环境来分离所对应的手性对映体^[146,147]。另外,携带有手性基团的杯芳烃插层化合物已成功应用到非对称合成^[148-150]、合成感应器(synthetic receptors)^[151,152]和手性分离固定相的制备中^[153,154],一类具有广谱手性识别能力的物质如冠醚^[155-157]、环糊精^[158]和杯芳烃等已经被嵌入层状化合物层间,所构成的超分子体系有望在立体化学领域中得到应用。

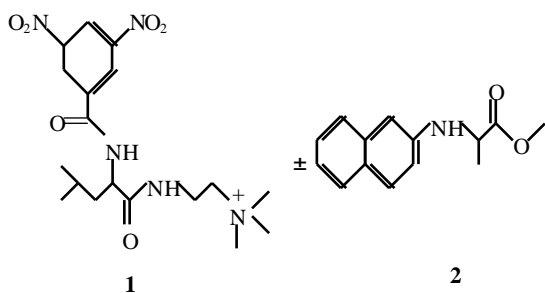


图 4 手性识别剂(1)和外消旋体(2)

Fig. 4 The special chiral recognizer (1) intercalated into 2ZrP for racemic sample (2)

6. 层状磷酸锆在生物领域的应用研究

层状无机材料以其独特的性质和嵌入这种崭新的固定生物活性方式引起关注,在生物领域的研究和应用目前尚不是很多^[159-161],但研究的兴趣在不断扩大。文献中报道的有:Kanzaki^[159]和 Ding^[162]将蛋白质固定到层状磷酸盐的层间,但所采用的 pH 值条件(2—3 或 >8)以及长的反应时间都对生物活性的保留不利。Kumar^[163]和 Belleza^[164]选用 2 磷酸锆以及改性 2 磷酸锆作为载体固定酶。Lozzi^[165]将辣根过氧化物酶固定于蒙脱土层间。Shen^[166]通过将页硅酸盐水解后与大豆脂肪氧化酶交联固定在粘土层间的方法固定酶。国内段雪、Evans 研究小组对酶在层状化合物层间的固定也开展了研究工作^[167]。除了蛋白酶,Choy 进行了有关制备了 DNA 等核苷酸与层状金属氢氧化物的纳米复合材料的研究,开发层状材料在基因存贮材料方面的作用^[168-170]。目前,已有多种采用 LBL 方法建立包含 DNA 和蛋白质

等生物活性分子的自组装多层膜体系^[171,178]。我们课题小组也采用不同的方法制备磷酸锆与生物活性分子,如血红蛋白^[179]、胰蛋白酶^[180]和溶菌酶^[181]组成的纳米复合材料,并考察了其在生物化学分析中的应用^[181]。值得注意的是,由于磷酸锆不仅层间距可调,而且层表面可进行化学改性,所以在层状化合物用作固定蛋白质等生物分子的载体方面,磷酸锆具有独特的优势,必将在生物领域成为一种具有研究潜力和使用价值的新材料。

7. 层状磷酸锆在其它方面的研究

在层状化合物的应用中,还有一个成绩斐然的领域。插层复合技术能够实现聚合物与无机物在纳米尺度上的复合,所得纳米复合材料可将无机物的刚性、尺寸稳定性和热稳定性与聚合物的韧性、可加工性及介电性结合起来,产生许多优异特性,如高强度、高耐热性、高阻隔和自熄灭性、良好的导电导热功能^[182],在改进聚合物的机械增强、气体渗透性以及导电性等许多方面有广泛的应用前景^[54,183-188]。国内如中科院化学所等多个研究小组,在制备聚合物蒙脱土纳米复合物材料方面已相继开拓和发展了多种制备技术,取得了很好的成果^[189-196]。聚合物基纳米复合材料的研究虽起步较晚,但几年内发展相当迅速,在众多无机增强体中,层状无机物以其独特的结构及性能引起高分子材料领域的广泛关注。

北京化工大学段雪研究小组在插层组装超分子结构有机柱撑层状材料方面进行了深入和卓有成效的研究工作^[197-201]。

在环境保护领域中,由于磷酸锆具有良好的离子交换特性和较大的内表面积,所以在放射性核废料^[202-204]和污水处理^[205,206]等去除有害物质方面的研究成果也不断见诸报端。层状化合物作为一种微孔材料,已被用于开发吸附气体和感应气体的材料,如 Danjo 制备 polyamine 插层的 2ZrP 用于吸附甲醛、甲酸等有害气体^[207],采用 LBL 技术制备石英晶体微天平(QCM)金电极上的薄膜材料监测气体浓度^[208]。

我们课题组除了制备生物纳米复合材料外,还开展了磷酸锆的衍生化和有机染料嵌入研究,从多角度探讨此类纳米材料在生物分析中的应用。

四、结 语

目前,磷酸锆的研究概括起来主要分为以下几点:

(1) 对原有方法进行改进或合成新的磷酸锆化合物,包括对磷酸基团进行有机衍生化或柱撑处理等,如国内复旦大学高滋研究小组进行了层状苯膦酸2磷酸锆的合成与磺化研究^[209]。

(2) 利用各种手段,合成各种新的磷酸锆嵌入化合物,如 Brunet 将 C_{60} 以及钉螯合物共价嵌入 $2ZrP$ ^[210], Hasegawa 尝试在 $2ZrP$ 嵌入 N,N -二甲基苯乙胺^[211];或侧重于合成新的功能性嵌入化合物,考察在光、电、催化、分子识别和生物等领域中应用。

(3) 在先进表征仪器等手段的帮助下,侧重于理论和基础探讨,如对结构、嵌入反应机理和动力学以及结构和性能关系等进行研究,如 Alberti 采用分子动力学模拟使用丁胺撑层 $2ZrP$ 的结构^[212]; Trchova 通过红外和拉曼光谱分析,并使用分子模拟研究磷酸锆烷基胺嵌入化合物中主客体之间的相互作用^[213]。

(4) 自组装薄膜技术是一个新的课题,已引起极大兴趣,有大量有关在纳米尺寸超薄膜状态下,光、电、磁、催化等功能特性的研究文献报道。该体系在电子及光学器械、能量贮存、催化、生物传感器等各个领域有望得到广泛开发应用^[30]。其中,磷酸锆非常适合采用 LBL 方法组装类似 Y 型 LB 膜的超分子薄膜的一种层状无机化合物^[208]。

磷酸锆具有备受瞩目的优异特性,并且还有丰富的磷酸盐化学可以借鉴,这些都为在低温条件、纳米级尺寸下嵌入客体制备功能材料提供了很大的灵活性,近来磷酸锆科学的蓬勃发展显示了其巨大的应用前景。作为层状无机化合物家族的重要一员,从磷酸锆的发展可以了解层状化合物的的发展现状和未来,相信这类物质必将在材料科学和技术领域中发挥举足轻重的作用。

目前,基于磷酸锆的纳米复合材料的理论探讨和开发应用等方面已取得不少成果,但在理解结构和性能关系、研究客体组装的排布和取向以及有关插层机理等方面,还不够深入和系统,要靠化学家、物理学家和材料学家等共同努力,以提高应用效果,拓宽应用领域。其中,有关这类包括磷酸锆在内的层状材料在生物化学、分子生物学、医药学等生命科学技术中的应用,相对在其它领域的应用而言,更是一个尚待深入研究的未知领域;对主体结构 and 性质对生物活性分子的影响,主客体的结合机制以及控制客体的排布和取向等还没有了解清楚。研究层内微环境本身具有相当的难度,目前仍不断有关于简单小分子的嵌入行为的研究报道,而生物活性分子

具有的复杂和多变性,所以将该类层状物质应用在生命科学技术中,使它在探索纷繁复杂的生物世界的过程中发挥作用是一项很富有挑战性的研究。

参考文献

- [1] Alberti G, Costantino U. Comprehensive Supramolecular Chemistry. Oxford, UK: Elsevier, 1996. Vol 7, Chapter 1, 1—24
- [2] Mallouk T E, Gavin J A. Acc. Chem. Res., 1998, 31: 209—217
- [3] Jacobson J. Comprehensive Supramolecular Chemistry. Oxford, UK: Elsevier, 1996. Vol 7, Chapter 10, 315—336
- [4] Alberti G, Vivani R, Marmottini F, Zappelli P. J. Por. Mater., 1998, 5: 205—220
- [5] Troup J M, Clearfield A. Inorg. Chem., 1977, 16: 3311—3314
- [6] Clearfield A, Stynes J A. J. Inorg. Nucl. Chem., 1964, 26: 117—123
- [7] Bojary D M, Shepizer B, Clearfield A. J. Chem. Soc., Dalton. Trans. 1995: 111—113
- [8] 傅相锴(Fu X K), 马学兵(Ma X B), 龚成斌(Gong C B), 李龙芹(Li L Q), 陈静蓉(Chen J R). 西南师范大学(自然科学学报)(J. Southwest China Normal University, Natural Science) 2000, 4: 414—419
- [9] Alberti G, Casciola M, Costantino U. J. Colloid Interface Sci., 1985, 107: 256—263
- [10] Alberti G, Cavalaglio S, Dionigi C, Marmottini F. Langmuir, 2000, 16: 7663—7668
- [11] Alberti G, Casciola M, Costantino U, Peraio A, Rega T. J. Mater. Chem., 1995, 5: 1809—1812
- [12] Dvigalpiya W M, Frind R R F, Morrison S R. Science, 1989, 246: 369—371
- [13] Kaschak D M, Johnson S A, Hooks D E, Kim H N, Ward M D, Mallouk T E. J. Am. Chem. Soc., 1998, 120: 10887—10894
- [14] Costantino U. Inorganic Ion Exchange Materials. Boca Raton: CRC Press, 1982. 111
- [15] Alberti G, Costantino U. Intercalation Chemistry. New York: Academic Press, 1982. 147—179
- [16] Alberti G, Marmottini F, Cavalaglio S, Severi D. Langmuir, 2000, 16: 4165—4170
- [17] Okuno S, Matsuyashi G. Inorg. Chim. Acta, 1995, 233: 173—177
- [18] Costantino U. J. Inorg. Nucl. Chem., 1981, 43: 1895—1901
- [19] Costantino U, Vivani R, Zina V, Benes L, Melanova K. Langmuir, 2002, 18: 1211—1217
- [20] Costantino U, Paesani C, Vivani R. CISC 902 Proceeding of Con2 gresso Interdivisionale delle Società Chimica Italiana. Rome: SCI, 1990. 465
- [21] Kijima T, Seich U. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1986, 61—65
- [22] Clearfield A. Inorganic Ion Exchange Materials (ed. Clearfield A). Boca Raton: CRC Press, 1982. 1—74
- [23] Alberti G. Inorganic Ion Exchange Materials. Boca Raton: CRC Press, 1982. 75—109

- [24] Clearfield A, Roberts B D. *Inorg. Chem.*, 1988, 27: 3237—3240
- [25] Decher G, Hong J D, Ber. Bunsen2Ges. Phys. Chem., 1991, 95: 1430—1436
- [26] Decher G. *Science*, 1997, 227: 1232—1237
- [27] Decher G, Eckle M, Schmitt J, et al. *Curr. Opin. Colloid In.*, 1998, 3: 32—39
- [28] Fendler J H. *Chem. Mater.*, 2001, 13: 3196—3210
- [29] Hammond P T. *Curr. Opin. Colloid & Inter. Sci.*, 1999, 4: 430—442
- [30] 吴涛 (Wu T), 张希 (Zhang X). *高等学校化学学报 (Chem. J. Chinese Univ.)*, 2001, 6: 1057—1065
- [31] 沈家骢 (Shen J C), 张希 (Zhang X). *自然科学进展 (Progress in Natural Science)*, 1997, 7: 1—6
- [32] Xiong H M, Chen M H, Zhang X, et al. *Adv. Mater.*, 1998, 10: 529—532
- [33] Sun Y P, Zhang X, Shen J C, et al. *Macromol. Chem. Phys.*, 1996, 197: 147—153
- [34] Sun Y P, Hao E C, Zhang X, et al. *Chem. Commun.*, 1996, 2381—2382
- [35] Sun Y P, Hao E C, Zhang X, et al. *Langmuir*, 1997, 13: 5168—5174
- [36] Sun J Q, Wang Z Q, Zhang X, et al. *Macromol. Chem. Phys.*, 2001, 202: 967—973
- [37] Keller S W, Kim H N, Mallouk T E. *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, 116: 8817—8818
- [38] Ferguson G S, Klerinfeld E R. *Adv. Mater.*, 1995, 7: 414—416
- [39] Kaschak D M, Mallouk T E. *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, 118: 4222—4223
- [40] Mitzi D B. *Chem. Mater.*, 2001, 13: 3283—3298
- [41] Kotov N A, Haraszi T, Turi L, Zavata G, Gear R E, Dekany I, Fendler J H. *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, 119: 6821—6832
- [42] Alberti G, Cavalaglio S, Dionigi C, Marmottini F. *Langmuir*, 2000, 16: 7663—7668
- [43] Kumar C V, Chaudhari A. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2000, 41: 307—318
- [44] Endo K, Saito I, Hnoda C, Mastumoto K, Kanzaki Y, Katada M. *Chem. Pharm. Bull.*, 2000, 48: 1602—1605
- [45] Kaneno M, Yamaguchi S, Nakayama H, Miyakubo K, Ueda T, Eguchi T, Nakamura N. *Inter. J. Inorg. Mater.*, 1999, 1: 379—384
- [46] Jones D J, Leloup J M, Ding Y, Roziere J. *Solid State Ionics*, 1993, 61: 117—123
- [47] Casciola M, Costantino U, Marmottini F. *Solid State Ionics*, 1989, 35: 67—71
- [48] Casciola M, Costantino U, Calevi A. *Solid State Ionics*, 1993, 61: 245—250
- [49] Ferragina C, Cafarelli P, De Stefani A, Mattei G. *Mater. Res. Bull.*, 1999, 34: 1039—1053
- [50] Alberti G, Casciola M. *Solid State Ionics*, 1997, 97: 177—186
- [51] Yaroslavtsev A B, Nikonenko V V, et al. *Uspekhi Khimii*, 2003, 72: 438—470
- [52] Miura N, Yamazoe N. *Proton Conductors*. Cambridge: Cambridge University Press, 1992. 527
- [53] Alberti G, Carbone A, Palombar R. *Sensors Actuat. B2Chem.*, 2002, 86: 150—154
- [54] Yang C, Srinivasan S, Arico Ascreti P, Baglio V, Antonucci V. *Electrochemical and Solid State Letters*, 2001, 4: A31—A34
- [55] Bonet B, Jones D J, Roziere J, Tchicaya L, Alberti G, Casciola M, Massinelli L, Bauer B, Peraio A, Ramunni E. *J. New Mater. Electrochem. Sys.*, 2000, 3: 87—92
- [56] Casciola M, *Comprehensive Supramolecular Chemistry*. Oxford, UK: Elsevier, 1996, Vol 7, Chapter 12, 355—378
- [57] Lei C, Deng J. *Anal. Chem.*, 1996, 68: 3344—3349
- [58] Yang F, Ruan C, Xu J, Lei C, Deng J. *Fresenius J. Anal. Chem.*, 1998, 361: 115—118
- [59] Borgo C A, Lazzarin A M, Gushikem Y. *Sensor Actuat. B2 Chem.*, 2002, 87: 498—505
- [60] Malinauskas A, Ruzgas T, Gorton L. *J. Solid State Electro2 chem.*, 2001, 5: 287—292
- [61] Malinauskas A, Ruzgas T, Gorton L. *J. Colloid Interf. Sci.*, 2000, 224: 325—332
- [62] Pessoa C A, Gushiken Y, Kubota L T, Gorton L. *J. Electroanal. Chem.*, 1997, 431: 23—27
- [63] Kubota L T, Gorton V. *Electroanal.*, 1999, 11: 719—728
- [64] Cooper J A, Woodhouse K E, Chippindale A M, Compton R G. *Electroanal.*, 1999, 11: 1259—1265
- [65] Cooper J A, Wu R G. *Anal. Chem.*, 1998, 70: 2922—2927
- [66] Okuno S, Matsubayashi G. *Inorg. Chim. Acta*, 1996, 245: 101—104
- [67] Rosenthal G L, Caruso J. *J. Solid State Chem.*, 1991, 93: 128—133
- [68] Kumar C V, Williams Z, Kher F. *Micropor. Mater.*, 1996, 7: 161—171
- [69] Danjo M, Tsuchiko M, Nakayama H, Eguchi T, Nakamura N, Yamaguchi S, et al. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1997, 70: 1053—1060
- [70] Rodriguez2Castellon E, Jimenez2Lopez A, Olivera2Pastor P, Siegel G G. *Mater. Sci. Forum*, 1994, 152: 379—382
- [71] Hoppe R, Alberti G, Costantino U, Dionigi C, Ekloff G S, Viva2 ni R. *Langmuir*, 1997, 13: 7252—7257
- [72] Katz H E, Wilson W L, Scheller G. *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, 116: 6636—6640
- [73] Munn R W, Ironside C N. *Principles and Applications of Nonlin2 ear Optical Materials*. London: CRC, 1993
- [74] Katz H E, Scheller G, Putvinski T M, Sohilling M L, Wilson W L, Chidsey C E D. *Science*, 1991, 254: 1485—1487
- [75] Kaschak D M, Lean J T, Waraksa C C, Saupe G B, Usanao H U, Mallouk T E. *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, 121: 3435—3445
- [76] Colon J L, Yang C Y, Clearfield A, Martin C R. *J. Phys. Chem.*, 1988, 92: 5777—5781
- [77] Kumar V, Williams Z J, Turner R S. *J. Phys. Chem.*, 1998, 102: 5562—5568
- [78] Byrd H, Suponeva E P, Baarsly A B, Thompson M E. *Nature*, 1996, 380: 610—612

- [79] Abdelrazzaq F B, Kworg R C, Thompson M E. J. Am. Chem. Soc., 2002, 124: 4796—4803
- [80] Doughty S K, Simpson G J, Rowlen K L. J. Am. Chem. Soc., 1998, 120: 7997—7998
- [81] Lacroix P G. Chem. Mater., 2001, 13: 3495—3506
- [82] Kumar C V, Chaudhari A. Micropor. Mesopor. Mater., 1993, 32: 75—79
- [83] Odobel F, Massiot D, Harrison B S, Schanze K S. Langmuir, 2003, 19: 30—39
- [84] Gust D, Moore T A, Moore A L. Acc. Chem. Res., 1993, 26: 198—205
- [85] Lin C T, Sutin N. J. Phys. Chem., 1976, 80: 97—105
- [86] Creutz C, Sutin N. Inorg. Chem., 1976, 15: 499—500
- [87] Ferragina C, Cafarelli P, Di Rocco R. Mater. Res. Bull., 1998, 33: 305—311
- [88] Kumar C V, Williams Z J, Turner R S. J. Phys. Chem., 1995, 99: 17632—17639
- [89] Ungashe S B, Wilson W L, Katz H E, Scheller G R, Putvinski T M. J. Am. Chem. Soc., 1992, 114: 8717—8719
- [90] Kim R M, Pillion J E, Burwell D A, Groves J T, Thompson M E. Inorg. Chem., 1993, 21: 4509—4516
- [91] Tomita I, Enomoto A, Hasegawa Y. J. Includ. Phenom., 1995, 23: 213—221
- [92] Halma M, Wypych F, Drechsel S M, Nakagaki S. J. Porphyr. Phthalocya, 2002, 6: 502—513
- [93] Dutta P. Nature, 1992, 358: 621
- [94] Vermeulen L A, Snover J L, Sapochak L S, Thompson M E. J. Am. Chem. Soc., 1994, 116: 3175
- [95] Clearfield A, Costantino U. Comprehensive Supramolecular Chemistry. Oxford, UK: Elsevier, 1996, Vol 7, Chapter 4, 107—150
- [96] Clearfield A, Thakur D S. J. Catal., 1981, 69: 230—233
- [97] Busca G, Lorenzelli V, Galli P, Gnestrà A La, Patrono P. J. Chem. Soc., Faraday Trans., 1987, 83: 853—864
- [98] Cheung H C, Clearfield A. J. Catal., 1986, 98: 335—342
- [99] Segawa K, Kuru Y, Nakajima Y, Kinoshita M. J. Catal., 1985, 94: 491—500
- [100] Curini M, Marcotullio M C, Epifano F, et al., Synthetic Commun., 1999, 29: 541—546
- [101] Al2Qallaf F A H, Hodson L F, Johnstone R A W, Liu J Y, Lu L, Whittaker D. J. Mol. Catal., 2000, 152: 187—200
- [102] Alberti G, Cavalaglio S, Marmottini F, et al. Appl. Catal. A: Gen., 2001, 218: 219—228
- [103] Ferragina C, Cafarelli P. J. Thermal. Anal. Calorim., 1998, 53: 189—206
- [104] Giannoccaro P, De Giglio E, Garagano M, Arestra M, Ferragina C. J. Mol. Catal. A, 1996, 4: 135—144
- [105] Karlsson M, Andersson C, Hjortkjaer J. J. Mol. Catal., 2001, 166: 337—343
- [106] Dragone R, Galli P, Massucci M A, Trombetta M. J. Mater. Chem., 2003, 13: 834—840
- [107] Nino M E, Graldo S A, Paez M, E A. J. Mol. Catal. A2 Chem., 2001, 175: 139—151
- [108] Jimenez Lopez A, Rodriguez Castellon E, Santamaria Gonzalez J, Braos Garcia P, Felici E, Marmottini F. Langmuir, 2000, 16: 3317—3321
- [109] Giannoccaro P, Doronzo S, Ferragina C. Heterogeneous Catalysis and Fine Chemicals, Vol IV. Amsterdam: Elsevier, 1997. 633
- [110] Curini M, Epifano F, Marcotullio M C, Rosati O, Tsadjout A. Synthetic Commun., 2002, 32: 355—362
- [111] 杜以波 (Du Y B), Evans D G, 孙鹏 (Sun P), 周子牛 (Zhou Z N), 段雪 (Duan X). 石油学报 (Acta Petrolei Sinica), 2000, 16: 68—73
- [112] Clearfield A, Wang Z K. J. Chem. Soc., Dalton. Trans., 2002, 15: 2937—2947
- [113] Merida Robles J M, Olivera Pastor P, Jimenez Lopez A, Rodriguez Castellon E. J. Phys. Chem., 1996, 100: 14726—14735
- [114] Nsmoyini F, Murcia Mascaro S, Vivani R. Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1994, 33: 1594—1560
- [115] Bojary D M, Cahill R A, Clearfield A. Chem. Mater., 1994, 6: 2364—2368
- [116] Xu J X, Gao Z. Micropor. Mesopor. Mater., 1998, 24: 213—222
- [117] Tang Y, Zhang H, Tang X, Gao Z. Chem. J. Chin. Univ., 1997, 18: 1337—1342
- [118] Wu Y M, Xu J S, Tang Y, Cao Z. Acta Chim. Sin., 1998, 56: 1099—1105
- [119] Alberti G, Costantino U, Allulli S, Tomassini N. J. Inorg. Nucl. Chem., 1978, 40: 1113—1117
- [120] Dynes M B, Cooksey R E, Griffith P C, Lane R H. Inorg. Chem., 1983, 22: 1003—1004
- [121] Alberti G, Murcia Mascaro S, Vivani R. Mater. Chem. Phys., 1993, 35: 187—192
- [122] Alberti G, Brunet E, Dionigi C, Juanes O, de la Mata M J, Rodriguez Ubis J C, Vivani R. Angew. Chem. Int. Ed., 1999, 38: 3351—3353
- [123] De Stefanis A, Perez G, Tomlinson A A G. J. Mater. Chem., 1994, 4: 959—964
- [124] Maireles Torres P, Olivera Pastor P, Rodriguez Castellon E, Jimenez Lopez A, Tomlinson A A G, Keyehan Y, Perez G, EP RM 92A 000 376, 1998
- [125] Kanatzidis M G, Tonge L M, Marks T J, Marcy H O, Kannewurf C R. J. Am. Chem. Soc., 1987, 109: 3797—3799
- [126] Wu C G, Bein T. Chem. Mater., 1994, 6: 1109—1112
- [127] Merida Robles J, Biondi E, Hernandez Huesca M V R, Maireles Torres P, Rodriguez Castellon E, Jimenez Lopez A. Industr. Cer2 em., 2002, 22: 33—36
- [128] Cao G, Rabenberg L K, Nunn C M, Mallouk T E. Chem. Mater., 1991, 3: 149—156
- [129] Brus L. J. Phys. Chem., 1986, 90: 2555—2560
- [130] Bein T. Supramolecular Architecture. Washington, D. C: American Chemical Society, 1992. 274
- [131] Alberti G, Vivani R, Marmottini F, Zappelli P. J. Por. Mater., 1998, 5: 205—220

- [132] Olivera²Pastor P, Maireles²Torres P, Rodriguez²Castellon E, Jimenez²Lopez A, Jones D J, Roziere J. Chem. Mater., 1996, 8: 1758—1769
- [133] Jinno K, Mae H, Tamaguchi M, Ohtsu Y. Chromatographia, 1991, 31: 239—242
- [134] Johnson J W, Jacobsen A J, Butler W M, Rosenthal S E, Brody J F, Lewandowski J T. J. Am. Chem. Soc., 1989, 111: 381—383
- [135] Cao G, Mallouk T E. Inorg. Chem., 1991, 30: 1434—1438
- [136] Khan A I, O'Hare D. J. Mater. Chem., 2002, 12: 3191—3198
- [137] Lotsch B, Millange F, Walton R I, O'Hare D. Solid State Sci., 2001, 3: 883—886
- [138] Fogg A M, Green V M, Harvey H G, O'Hare D. Adv. Mater., 1999, 11: 1466—1469
- [139] Rhee S W, Lee J H, Jung D Y. J. Colloid Inter. Sci. 2002, 245: 349—355
- [140] Fogg A M, Dunn J S, Shju S G, Cary D R, O'Hare D. Chem. Mater., 1998, 10: 351—355
- [141] O'Hare D, Fogg A, Green V M, Harvey H G. Mbl. Cryst. Liq. Cryst., 2000, 341: 1099—1103
- [142] Ferragina C, Cafarelli P, Perez G. React. Kinet. Catal., 2002, 77: 173—179
- [143] Cao G, Garcia M E, Alcalá M, Burgess L F, Mallouk T E. J. Am. Chem. Soc., 1992, 114: 7574—7575
- [144] Garcia M E, Naffin J L, Dong N L, Mallouk T E. Chem. Mater., 1995, 7: 1968—1973
- [145] Ikeda T, Amoh H, Yasunaga T. J. Am. Chem. Soc., 1984, 106: 5772—5775
- [146] Evans O R, Ngo H L, Lin W B. J. Am. Chem. Soc., 2001, 123: 10395—10396
- [147] Gavin J A, Mallouk T E. Accounts Chem. Res., 1998, 31: 209—217
- [148] Whitesell J K. Chem. Rev., 1989, 89: 1581—1590
- [149] Jacobsen E N. Catalytic Asymmetric Synthesis (ed. Ojima I). New York: VCH, 1993. Chapter 4
- [150] Trosbt B M, Lee C B, Weiss J M, J. Am. Chem. Soc., 1995, 117: 7247—7248
- [151] Yoon S S, Still W C. J. Am. Chem. Soc., 1993, 115: 823—824
- [152] Wennemers H, Yoon S S, Still W C. J. Org. Chem., 1995, 60: 1108—1109
- [153] Gasparrini F, Misiti D, Pierini M, Villani C. J. Chromatogr., 1996, 724: 79—90
- [154] Gavin J A, Deng N L, Alcalá M, Mallouk T E. Chem. Mater., 1998, 10: 1937—1944
- [155] Kijima T, Matsui Y. Nature, 1986, 322: 533—534
- [156] Kijima T. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1990, 425—428
- [157] Brunet E. Chirality 2002, 14: 135—143
- [158] Alberti G, Costantino U, Dionigi C, Murcia²Mascaros S, Viviani R. Supramol. Chem., 1995, 6: 29—40
- [159] Kanzaki Y, Abe M. Bull. Chem. Soc. Jpn., 1991, 64: 2292—2294
- [160] Monsan P, Combes D. Meth. Enzymol., 1988, 137: 584—598
- [161] Das G, Prabhu K A. Enzyme Microb. Technol., 1990, 12: 625—630
- [162] Ding Y, Jones D L, Maireles²Torres P, Roziere J, Chem. Mater., 1995, 7: 562—571
- [163] Kumar C V, Chaudhan A. J. Am. Chem. Soc., 2000, 122: 830—837
- [164] Bellezza F, Cipiciani A, Costantino U, Negozio M E. Langmuir, 2002, 18: 8737—8742
- [165] Lozzi I, Calamai L, Fusi P, Bosetto M, Stotzky G. Soil Biology & Biochemistry, 2001, 33: 1021—1028
- [166] Shen S, Hsu A²F, Foglia T A, Tu S I. Appl. Biochem. Bio2 tech., 1998, 69: 79—90
- [167] Ren L, He J, Zhang S, Evans D G, Duan X. J. Mbl. Catal. B, 2002, 18: 3—11
- [168] Choy J H, Kwak S Y, Park J S, Jeong Y J. J. Mater. Chem., 2001, 11: 1671—1674
- [169] Choy J H, Kwak S Y, Park J S, Jeong Y J, Portier J. J. Am. Chem. Soc., 1999, 121: 1399—1400
- [170] Choy J H, Park J S, Kwak S Y, Jeong Y J, Han Y S. Mbl. Cryst. Liq. Cryst., 2000, 341: 1229—1233
- [171] Decher G, Eckle M, Schmitt J, Struth B. Curr. Opi. Colloid & Interface Sci., 1998, 3: 32—39
- [172] Caruso F, Furlong D N, Ariga K, Ichinose I, Kunitake T. Langmuir, 1998, 14: 4557—4565
- [173] Keller S W, Kim H N, Mallouk T E. Biotechnol. Bioeng., 1996, 51: 163—170
- [174] Ladam G, Schaaf P, Cuisinier F J G, Decher G, Voegel J G. Langmuir, 2001, 17: 878—882
- [175] Lvov Y, Ariga K, Ichinose I, Kunitake T. J. Am. Chem. Soc., 1995, 117: 6117—6123
- [176] Onda M, Lvov Y, Ariga K, Kunitake T. J. Ferment Bioeng., 1996, 82: 502—506
- [177] Caruso F, Niikara K, Furlong D N, Okahata Y. Langmuir, 1997, 13: 3427—3433
- [178] Lvov Y, Munge B, Graldo O, Ichinose I, Suib S L, Rusling J F. Langmuir, 2000, 16: 8850—8857
- [179] Geng L N, Li N, Dai N, Wen X, Zhao F, Li K. Colloid Surf. B (Biointerface) 2003, 29: 81—88
- [180] Geng L N, Li N, Xiang M H, Wen X, Xu D, Zhao F, Li K. Colloid Surf. B (Biointerface), 2003, 30: 99—109
- [181] Geng L N, Bo T, Liu H, Li N, Liu F, Li K. Chromatographia, 2004, 59(1P2): 65—70
- [182] 李侃红(Li K H), 蔡金武(Cai J W), 樊晓萍(Fan X P), 闫兰英(Yan L Y). 西安科技学院学报(J. Xi'an University of Science & Technology), 2001, 21: 140—144
- [183] Vaivars G, Azens A, Granqvist C G. Solid State Ionics, 1999, 119: 269—273
- [184] Bujdak J, Hackett E, Gannelis E. Chem. Mater., 2000, 12: 2168—2174
- [185] Wang Z, Lan T, Pinnavaia T J. Chem. Mater., 1996, 2: 2200—2210

- [186] Ruiz2Hittzy E, Adv. Mater. , 1993, 5: 334—340
- [187] Ishida H, Campbell S, Blackwell J. Chem. Mater. , 2000, 12: 1260—1267
- [188] Nakayama H, Hayashi A, Eguchi T, Nakamura N, Tsuchioka M. Solid State Sci. , 2002, 4: 1067—1070
- [189] 王胜杰(Wang S J)、李强(Li Q)、漆宗能(Qi Z N)等. 高分子学报(Acta Polymer Sinica) , 1998, 2: 129—133
- [190] 王胜杰(Wang S J)、李强(Li Q)、王新宗(Wang X Z)等. 高分子学报(Acta Polymer Sinica) , 1998, 2: 149—153
- [191] 王立新(Wang L X)、袁金凤(Yuan J F)、张楷亮(Zhang KL)等. 河北工业大学学报(J. Hebei Univ. Technol.) , 2000, 29: 22—26
- [192] 刘立敏(Liu L M)、乔放(Qiao F)、朱晓光(Zhu X G)等. 高分子学报(Acta Polymer Sinica) . 1998, 3: 304—310
- [193] 徐卫兵(Xu W B)、戈明亮(Ge M L)、何平笙(He P X). 中国塑料(China Plastics) , 2000, 14: 27—31
- [194] 张经(Zhang J)、杨玉昆(Yang Y K). 高分子学报(Acta Polymer Sinica) , 2001, 1: 79—83
- [195] 陈中华(Chen Z H)、龚克成(Gong K C)、刘书根(Liu S G). 合成树脂及塑料(Synth. Resin Plast.) , 2000, 17: 44—48
- [196] 张晓辉(Zhang X H)、范永起(Fan Y Q)、李强(Li Q)等. 高分子学报(Acta Polymer Sinica) , 2000, 5: 563—567
- [197] 孟锦宏(Meng J H)、张慧(Zhang H)、王治强(Wang Z Q)、Evans D G、段雪(Duan X). 化学通报(Chemistry) , 2003, (2): 85—94
- [198] 任玲玲(Ren L L)、何静(He J)、段雪(Duan X). 化学通报(Chemistry) , 2001, 64(11): 686—691
- [199] 卫敏(Wei M)、何静(He J)、李峰(Li F)等. 石油学报(Acta Petro.) , 1999, 15(1): 71—74
- [200] L Li, Q S Luo, X Duan J. Mater. Sci. Lett. , 2002, 21(6): 439—441
- [201] 段雪(Duan X)、矫庆泽(Jiao Q Z). CN 00 132 145, 2001
- [202] Nakayama S, Itoh K. J. Eur. Ceram. Soc. , 2003, 23: 1047—1052
- [203] Dyer A, Shaheen T, Zanmin M. J. Mater. Chem. , 1997, 7: 1895—1899
- [204] Abou2Meslam M M, J. Radioanal. Nucl. Chem. , 2002, 251: 579—583
- [205] Alberti G. Recent Development in Ion Exchange. London: Elsevier Applied Science , 1987. 233
- [206] Varshney K G, Pandith A H. J. Indian Chem. Soc. , 2001, 78: 250—253
- [207] Danjo M, Hayashi A, Nakayama H, Kinmura Y. Bull. Chem. Soc. Jpn. , 1999, 72: 2079—2084
- [208] Mallouk T E, Kim H, Ollivier P J. Comprehensive Supramolecular Chemistry. Oxford, UK: Elsevier , 1996. Vol 7, Chapter 6, 189—218
- [209] 肖进兵(Xiao J B)、徐金锁(Xu J S)、唐颐(Tang Y)、高滋(Gao Z). 高等学校化学学报(Chem. J. Chin. Univ.) , 1998, 7: 1107—1111
- [210] Brunet E, Alonso M, Mata M J D L, Fernandez S, Juanes O, Lhavanos O, Rodriguez2Urbis J C. Chem. Mater. , 2003, 15: 1232—1234
- [211] Hasegawa Y, Matsuda R, Kisa M, Iso M. J. Inclusion Phenom. Macro. , 2002, 42: 33—38
- [212] Alberti G, Lombardo G M, Pappalardo G C, Viviani R. Chem. Mater. , 2002, 14: 295—303
- [213] Trchova M, Capkova P, Matejka P, Melanova K, Benes L. J. Solid. State. Chem. , 1999, 145: 1—9