

王连生等编译

环境中的有机金属化合物



南京大学出版社

环境中的有机 金属化合物

王连生 孔令仁 韩朔睽
丁 益 黄嘉栋 汪小江
徐良基 编 译

南京大学出版社

1989·南京

内 容 简 介

本书根据 P.J.Craig 所著《Organometallic compounds in the environment》编译而成，全书共分十一章，包括环境中的汞、锡、铅、镉、砷、硅、铝、钴、镉以及硫、磷等化合物。该书保存了原著的特点和系统，为了使读者对环境中的有机金属化合物有一全面认识，编者又增写了一章“环境中有机金属化合物的分析方法”。

本书适用于环境科学、化学专业、高分子专业、环境医学、药物专业以及化工学院的师生参考，也可供从事环境科学研究及化学品危害性评价的专门人才阅读之用。

环境中的有机金属化合物

王连生 孔令权 韩明霞
丁 溢 黄嘉栋 汪小江
徐良基 编、译

南京大学出版社出版

(南京大学校内)

江苏省新华书店发行 江苏省阜宁印刷厂印刷

开本：850×1168 1/32 印张：13.75 字数：356千

1989年12月第1版 1989年12月第1次印刷

印数：1—1500册

ISBN 7-305-00359-X

O·22

定价：5·80元

责任编辑 王兆先

前 言

环境有机金属化学是近20年来发展比较迅速的一门科学。是环境化学领域中一门交叉性学科。首先,它不仅涉及到有机化学及无机化学,还和环境有着密切的关系。由于化学工业的发展,有机金属化学在许多领域中出现并得以广泛使用。例如,作为农用的有机金属化合物的有机汞化合物、有机锡化合物;在高分子合成中到处可以看到有机金属化合物作为聚合催化剂的实例;作为汽油添加剂的四甲基铅、四乙基铅;金属酶化学;微量元素对植物生长的抑制作用;以及排放到环境中的重金属及有机化合物经过微生物的烷基化作用,也是形成有机金属化合物的重要过程。

1950—1975年间,在日本、伊拉克、苏丹等国发生了一系列有机汞中毒事件,从而引起环境界对有机金属化合物的关注。

尽管过去不少文献报导了环境中有机金属化合物的存在、迁移转化过程及其毒性,但作为一个环境科学的分支始于1978年的美国化学会年会。

有机金属化合物是指金属与碳(M—C)直接相联的化合物,如甲基汞($(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$)、甲基锂(CH_3Li)等。尽管硅(Si)、砷(As)和硒(Se)与碳相联的化合物不属于有机金属化合物,至少不是金属和碳直接相联的化合物,但一般仍将其归属于有机金属化合物之列,因为这些化合物具有重要的环境意义;本书还对硫(S)、磷(P)化合物作了简要论述,讨论了这些化合物在环境中化学反应、迁移过程及其毒性。

为了进一步开展我国环境中有机金属化合物的研究工作,我们编译了这本书,作为对这门学科感兴趣的人员参考。

本书由王连生主持编译。分工如下:第一、第二章由韩朔睽编

译，第三、第四章由孔令仁编译，第五、第六章由汪小江编译，第七、第八章由丁益编译，第九章由黄嘉栋编译，第十章由徐良基编译，第十一章由王连生编写。全部书稿由王连生校稿和整理。

本书的编译，得到国家自然科学基金委员会的帮助。在编译过程中得到时惠荣同志的支持，田笠卿教授提出许多宝贵意见，王兆先同志对书稿作了仔细的修改，高松亭同志描绘插图并协助抄写，在此一并致谢。

由于编译者水平有限，编译中欠妥甚至错误之处在所难免，敬希读者批评指正。

王连生

1988年于南京大学

目 录

第一章 环境中有机金属化合物的产生、迁移和转化途径

1.1 环境中的有机金属种类	(1)
1.2 环境中有机金属化合物的形成	(1)
1.3 有机金属化合物在环境条件下的稳定性	(8)
1.3.1 综述	(8)
1.3.2 分解作用的热力学及动力学过程	(8)
1.3.3 热稳定性	(11)
1.3.4 光稳定性	(20)
1.3.5 氧化稳定性	(24)
1.3.6 水稳定性	(26)
1.3.7 有机金属化合物在生物系统中的稳定性	(30)
1.3.8 有机金属化合物稳定性小结	(31)
1.4 有机金属化合物毒性综述	(32)
1.5 有机金属物种对配位的选择性	(34)
1.6 控制有机锡稳定性的基本化学因素, 有机锡的分析方法及有 机锡与其他环境有机金属化合物的关系	(38)
1.6.1 有机锡金属化合物的热力学和动力学稳定性	(38)
1.6.2 挥发性有机锡的分析方法	(40)
1.6.3 液相色谱法鉴定带电荷的有机锡和中性有机锡	(45)
1.6.4 有机锡取代基参数与色谱分离相关性	(48)
1.6.5 定量结构—活性关系与有机锡分子拓扑及生物活性相关	(50)
1.6.6 分子拓扑对有机锡毒性的预测	(51)
参考文献	(57)

第二章 环境中的有机汞化合物

2.1 引言	(60)
2.1.1 有机汞中毒事件和生态问题	(60)
2.1.2 鱼体中的甲基汞	(61)
2.1.3 汞甲基化的验证	(61)

2.1.4 甲基化试剂	(63)
2.2 汞和有机汞化合物的用途及控制	(63)
2.2.1 汞的用途	(63)
2.2.2 汞的控制	(66)
2.3 有机汞的毒性	(68)
2.4 环境介质里的有机汞分析	(70)
2.4.1 大气里的有机汞	(70)
2.4.2 淡水和海水里的有机汞	(71)
2.4.3 其他环境基质中的有机汞	(74)
2.4.4 有机汞分析小结	(75)
2.5 甲基汞的形成与衰变	(77)
2.5.1 甲基化和去甲基化的条件	(77)
2.5.2 甲基化试剂	(79)
2.5.3 二甲基汞	(82)
2.5.4 汞的甲基化和物种形成	(83)
2.5.5 汞的甲基化和汞的生物地球化学循环	(84)
2.6 环境中有机汞的水平 and 迁移途径	(84)
2.7 甲基汞和硒	(88)
参考文献	(91)

第三章 环境中的有机锡化合物

3.1 引言	(94)
3.2 有机锡化合物的毒理学模式	(95)
3.2.1 毒理学和作用方式	(95)
3.2.2 代谢	(98)
3.3 有机锡化合物的应用	(99)
3.3.1 有机锡在农业上的应用	(99)
3.3.2 材料防腐剂	(102)
3.3.3 消毒剂	(102)
3.3.4 防附着生物油漆	(103)
3.3.5 PVC稳定剂	(104)
3.3.6 在玻璃上形成 SnO_2 膜	(105)
3.3.7 均相催化剂	(105)
3.4 有机锡化合物进入环境的方式	(106)

3.5 有机锡化合物的水化学.....	(109)
3.6 有机锡化合物在环境中的迁移.....	(113)
3.7 有机锡化合物的降解.....	(115)
3.7.1 紫外线降解.....	(115)
3.7.2 生物降解.....	(117)
3.7.3 化学降解.....	(118)
3.7.4 降解小结.....	(119)
3.8 环境中有机锡化合物的分析.....	(119)
3.8.1 有机锡化合物的测定方法.....	(119)
3.8.2 应用.....	(121)
3.9 小结.....	(130)
参考文献.....	(130)

第四章 环境中的有机铅化合物

4.1 引言.....	(133)
4.2 四烷基铅的来源和用途.....	(135)
4.2.1 汽油抗爆剂.....	(135)
4.2.2 四烷基铅的其他用途.....	(139)
4.2.3 烷基铅的制备.....	(140)
4.2.4 工业暴露和控制.....	(142)
4.2.5 环境中形成的四烷基铅.....	(143)
4.3 环境样品中有机铅化合物的分析.....	(147)
4.3.1 大气样品.....	(147)
4.3.2 水样.....	(148)
4.3.3 沉积物和生物样.....	(149)
4.4 有机铅化合物的环境衰减过程.....	(150)
4.4.1 大气中的四烷基铅.....	(150)
4.4.2 水环境中的四烷基铅.....	(152)
4.5 有机铅化合物的环境浓度.....	(152)
4.5.1 大气中的有机铅.....	(152)
4.5.2 水中的有机铅.....	(157)
4.5.3 生物样中的有机铅.....	(158)
4.5.4 灰尘和沉积物中的有机铅.....	(159)

4.6 有机铅的人体代谢和生物效应.....	(160)
4.6.1 有机铅的摄入.....	(160)
4.6.2 烷基铅的代谢.....	(161)
4.6.3 毒理学.....	(162)
4.6.4 对人体健康的影响.....	(164)
4.7 有机铅的生物化学循环.....	(164)
参考文献.....	(166)

第五章 环境中的有机砷化合物

5.1 引言.....	(169)
5.2 有机砷在医药和农业上的用途.....	(169)
5.3 砷的生产及其用途.....	(171)
5.4 有机砷类除草剂.....	(172)
5.4.1 酶的研究.....	(172)
5.4.2 吸收和传输.....	(173)
5.4.3 受影响的生物化学过程.....	(176)
5.4.4 选择性.....	(177)
5.5 砷化合物的毒性.....	(177)
5.6 环境样品中有机砷化合物的测定.....	(179)
5.6.1 氯化物的产生方法.....	(179)
5.6.2 液相色谱技术.....	(180)
5.6.3 生物体系中砷的测定.....	(180)
5.7 有机砷化合物的生物合成.....	(181)
5.7.1 砷在非海洋微生物作用下的还原和生物甲基化.....	(181)
5.7.2 高级陆地生物对砷的生物甲基化作用.....	(185)
5.8 有机砷化合物的代谢.....	(187)
5.9 砷的水体循环.....	(188)
5.9.1 藻类对有机砷化合物的生物合成.....	(189)
5.9.2 在海洋无脊椎动物和海洋鱼体内的有机砷化合物.....	(191)
5.10 天然水中的有机砷化合物.....	(194)
5.11 在食物链中的砷——生物放大或生物缩小.....	(197)
5.12 挥发性有机砷的生物合成.....	(197)
5.13 在油页岩和油页岩产物中的有机砷化合物.....	(198)
参考文献.....	(199)

第六章 有机硅化学、生产、应用及其环境影响

6.1	环境中天然硅化合物及合成的有机硅化合物	(201)
6.2	有机硅化合物在工业、医学上的应用	(203)
6.3	有机硅化合物的毒性和生物性质	(208)
6.4	有机硅化合物在天然水系中的分布	(218)
6.5	有机硅化合物的降解	(220)
6.6	作为痕量元素的硅	(221)
6.7	硅在环境中的迁移、生物富集和烷基转移作用	(223)
6.8	环境中常见有机硅化合物的分析	(226)
6.8.1	有机硅化合物中的硅分析	(226)
6.8.2	有机硅化合物的分析	(227)
参考文献		(228)

第七章 环境中第六族元系的有机化合物

7.1	引言	(230)
7.2	第六族元素的应用和对环境的影响	(230)
7.2.1	硫	(230)
7.2.2	硒和碲	(231)
7.2.3	环境污染	(234)
7.3	有机准金属化合物的天然形成——第六族元素的生物甲基化	(236)
7.3.1	硫	(236)
7.3.2	硒	(238)
7.3.3	碲	(239)
7.3.4	硒的生物甲基化	(240)
7.3.5	硫在甲基转移过程中的作用	(243)
7.4	环境中自然存在的第六族元素有机物	(244)
7.4.1	有机硫化物	(244)
7.4.2	硫循环	(245)
7.4.3	生物体内的有机硒化物	(247)
7.4.4	环境中的有机硒化物	(248)
7.5	第六族元素有机物对水生生物的毒性	(249)

7.6 结束语	(250)
---------------	-------

参考文献	(251)
------------	-------

第八章 自然界存在和合成试剂中具有环境意义的甲基转移反应

8.1 引言	(253)
--------------	-------

8.1.1 论述的范围和课题的重要性	(253)
--------------------------	-------

8.1.2 近代评述概要	(255)
--------------------	-------

8.1.3 钴—碳键裂解的一般特性	(255)
-------------------------	-------

8.2 甲基转移给汞	(256)
------------------	-------

8.2.1 有机试剂和有机准金属化合物作为甲基供体	(256)
---------------------------------	-------

8.2.2 二价硫离子的反应	(258)
----------------------	-------

8.2.3 甲基钴胺素作为甲基供体	(258)
-------------------------	-------

8.2.4 甲基金属配合物作为甲基供体	(260)
---------------------------	-------

8.3 甲基转移给锡	(265)
------------------	-------

8.3.1 有机锡化合物在水中的稳定性	(265)
---------------------------	-------

8.3.2 有机试剂作为甲基供体	(266)
------------------------	-------

8.3.3 甲基钴胺素作为甲基供体	(268)
-------------------------	-------

8.3.4 钴的配合物作为甲基供体	(270)
-------------------------	-------

8.4 甲基转移给铅	(271)
------------------	-------

8.4.1 有机铅化合物在水中的稳定性	(271)
---------------------------	-------

8.4.2 有机试剂作为甲基供体	(272)
------------------------	-------

8.4.3 甲基钴胺素作为甲基供体	(275)
-------------------------	-------

8.4.4 金属配合物作为甲基供体	(276)
-------------------------	-------

8.5 甲基转移给其他金属和准金属	(278)
-------------------------	-------

8.5.1 铂(Ⅱ/Ⅲ)——氧化-还原机理	(278)
-----------------------------	-------

8.5.2 金(Ⅲ)——氧化-还原机理	(280)
---------------------------	-------

8.5.3 铬(Ⅱ)——甲基受体	(281)
------------------------	-------

8.5.4 钼(Ⅱ)——碳负离子受体	(282)
--------------------------	-------

8.5.5 铈(Ⅲ)——碳负离子受体	(283)
--------------------------	-------

8.5.6 铈(Ⅲ)——碳正离子受体	(283)
--------------------------	-------

8.5.7 其他金属作为甲基受体	(284)
------------------------	-------

8.6 小结	(284)
--------------	-------

参考文献	(286)
------------	-------

第九章 高聚物中的有机金属化合物——它们与环境的作用

9.1 引言	(289)
9.2 聚合物的形成	(290)
9.2.1 有机锂催化剂	(291)
9.2.2 有机钠催化剂	(291)
9.2.3 有机镁催化剂(烷基镁)	(291)
9.2.4 有机铝催化剂	(291)
9.2.5 有机镭催化剂	(292)
9.2.6 钨和钼催化剂	(293)
9.3 有机硅作为粘合促进剂	(293)
9.3.1 化合物类型	(293)
9.3.2 应用	(294)
9.4 反应催化剂	(296)
9.4.1 氨基甲酸酯化学中的催化剂	(296)
9.4.2 用于硅氧烷弹性体的催化剂	(298)
9.4.3 作为酯化作用催化剂的锡化合物	(298)
9.4.4 锡化合物作为含氟弹性体的硫化剂	(299)
9.5 有机锡稳定剂	(299)
9.5.1 中间体的制备	(300)
9.5.2 转化成稳定剂	(301)
9.6 有机金属高聚物	(301)
9.6.1 乙烯基的聚合物	(302)
9.6.2 金属茂亚甲基聚合物	(304)
9.6.3 亚金属茂基聚合物	(305)
9.6.4 聚硅烷基和聚硅氧烷基二茂铁	(306)
9.6.5 含三烷基锡酯的高聚物	(306)
9.6.6 缩聚物	(307)
9.7 防污涂料	(309)
9.7.1 普通涂料(粘合剂基)	(309)
9.7.2 浸蚀高聚物涂料	(310)
9.8 与环境的作用	(311)
9.8.1 低含量的添加剂	(312)
9.8.2 在PVC中的有机锡稳定剂	(314)
9.8.3 含金属缩聚物的生物活性	(315)

9.8.4 有机锡防污化合物	(317)
9.8.5 硅氧烷弹性体	(321)
9.9 硅氧烷化合物的致癌性试验	(321)
9.10 小结	(322)
参考文献	(323)

第十章 环境中其他有机金属化合物

10.1 铈	(325)
10.2 锆	(330)
10.3 铊	(332)
10.4 钴— $\text{CH}_3\text{C}_6\text{B}_{11}$ 和 $\text{AdenC}_6\text{B}_{11}$	(334)
10.5 磷	(340)
10.5.1 有机磷的发展过程	(340)
10.5.2 有机磷化合物的作用及机制	(347)
10.5.3 有机磷化合物的毒性及分布	(350)
10.5.4 有机磷化合物的迁移、代谢与转化	(353)
10.5.5 自然环境中的有机磷	(361)
10.6 $\text{Mn}-\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_3$ (MMT)	(364)
10.7 镉	(369)
参考文献	(370)

第十一章 环境中有机金属化合物分析举例

11.1 巯基棉—气相色谱法分析水、土、生物等样品中的 甲基汞	(372)
11.1.1 原理	(372)
11.1.2 实验	(372)
11.1.3 实验方法讨论	(376)
11.2 用石墨炉原子吸收分光光度法测定鱼体中的有 机(甲基)汞	(381)
11.2.1 原理	(381)
11.2.2 实验	(381)
11.2.3 实验方法讨论	(382)
11.3 气相色谱仪和测汞仪联机测定有机汞	(387)

11.3.1	原理	(387)
11.3.2	实验	(387)
11.3.3	实验方法讨论	(389)
11.4	整合萃取及气相色谱—原子吸收联机测定水中二价铅离子、二烷基铅、三烷基铅、四烷基铅	(390)
11.4.1	原理	(390)
11.4.2	实验	(391)
11.4.3	实验方法讨论	(392)
11.5	气相色谱法测定大气中的四乙基铅	(395)
11.5.1	原理	(395)
11.5.2	实验	(396)
11.5.3	实验方法讨论	(397)
11.6	铜系有机金属化合物中金属的测定	(399)
11.6.1	原理	(399)
11.6.2	实验	(399)
11.6.3	实验方法讨论	(401)
11.7	有机化合物中硫元素的微量库伦分析	(402)
11.7.1	原理	(402)
11.7.2	实验	(402)
11.7.3	实验方法讨论	(404)
11.8	气相色谱—微波发射光谱联机测定农药及环境样品中的烷基砷酸	(406)
11.8.1	原理	(406)
11.8.2	实验	(406)
11.8.3	实验方法讨论	(410)
11.9	水环境中甲基锡化合物的分析	(411)
11.9.1	原理	(411)
11.9.2	实验	(411)
11.9.3	实验方法讨论	(412)
11.10	水中三苯基锡氢氧化物及其降解产物的测定	(415)
11.10.1	原理	(415)
11.10.2	实验	(415)
11.10.3	实验方法讨论	(419)
11.11	比较气相色谱及高效液相色谱分离烷基锡的方法	(420)

第一章 环境中有机金属化合物的产生、迁移和转化途径

1.1 环境中的有机金属种类

自然环境里存在着众多的有机金属物种（例如化合物、配合物或离子），有些有机金属物种或是在环境中形成的，或是人为引进自然界的。在进入环境的有机金属化合物中，有些是因其性质与环境有关（如除虫剂）被作为产品有目的地在环境中使用；有些则因有特殊功能（如石油产品添加剂、聚合物稳定剂）伴随着其他物质一同进入环境。一般说来，现在对引入环境中的有机金属物种的行为已认识得较为清楚，根据这些物种的直接毒性、稳定性、衰变过程及衰变产物毒性，评价了它们对环境的影响。汞、砷、锡、铅的有机化合物有着重要用途，本书第二至五章将分别介绍这些化合物在环境中的作用与行为。自然环境中的其他有机金属物种将在本书第六至十章介绍。应该指出，并非所有在环境中发现的有机金属物种都是人为引进的，实际上，有些有机金属物种是由进入环境中的无机体转变而成的，是生物地球化学循环的一部分。

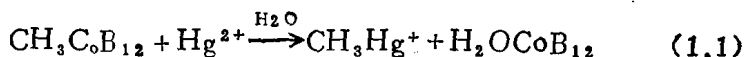
1.2 环境中有机金属化合物的形成

某些有机金属化合物无疑可在环境中由其母体无机化合物转变而成。从本质上来说，这是金属环境甲基化过程（有时称生物甲基化）的结果，不过除了甲基衍生物外，形成其他有机化合物的根据还不充分。对环境中的汞和砷的甲基化（第二、五章）作用已作过仔细研究，然而二者甲基化机理有相当大的差别。在河流和海洋里已发现了甲基锡衍生物。有关甲基铅在环境中形成的机理将在第四章中讨论。非生物模型的实验室工作有助于揭示

锡和铅发生环境甲基化的原因,但目前掌握的证据还不够准确。甲基铅和乙基铅由于作为石油产品添加剂得到了广泛应用,因而也干扰了对环境中铅甲基化的研究工作。一般是不能把在环境中发现的甲基铅看作是环境的产物。不过在自然界,特别是在海洋环境中发现的其他金属的甲基化合物通常可假定它们是在环境中形成的(第十章)。现已掌握了锑、硒、碲,特别是锗在环境中形成甲基化合物的证据。甲基金属化合物在环境中形成的过程一般的看法是:甲基以负碳离子(CH_3^-)的形式转移到一个具有最高氧化态,没有孤电子对的金属上,形成甲基金属化合物。甲基碳负离子一般来源于天然存在的生物甲基化试剂——甲基钴胺素($\text{CH}_3\text{CoB}_{12}$),此外,也可以来自于其他的有机金属物种(例如 $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}^+$, $(\text{CH}_3)_3\text{Pb}^+$)。第二、八、十章要讨论 $\text{CH}_3\text{CoB}_{12}$ 在环境中的作用及在甲基化中的作用,这里要强调一下 $\text{CH}_3\text{CoB}_{12}$ 是生物化学中已知的唯一的碳负离子转移剂。其他天然甲基化试剂提供的甲基都是自由基($\text{CH}_3^\cdot$)或正碳离子(CH_3^+)。虽然 $\text{CH}_3\text{CoB}_{12}$ 结构复杂,但基本上可以认为是一个有八面配位体的甲基钴(Ⅲ)衍生物(图1.1)。

甲基与钴结合稳定,在适当的条件下也能够转移到某些金属物种上。下面是甲基迁移到汞离子上的机理(方程1.1,机理I,直接取代):

机理 I



按照这个方式反应,汞的氧化态在形式上未改变。处于低氧化态而又能进一步氧化的元素(即有孤电子对的元素),在甲基自由基或正碳离子进攻孤电子对时,同样有可能发生甲基化作用。甲基比金属更能吸引电子,受吸引的电子偏离金属轨道,使其氧化态发生改变。可提供甲基自由基和正碳离子的来源很多,其中包括 $\text{CH}_3\text{CoB}_{12}$ 。在适当的条件下, $\text{CH}_3\text{CoB}_{12}$ 可以失去象

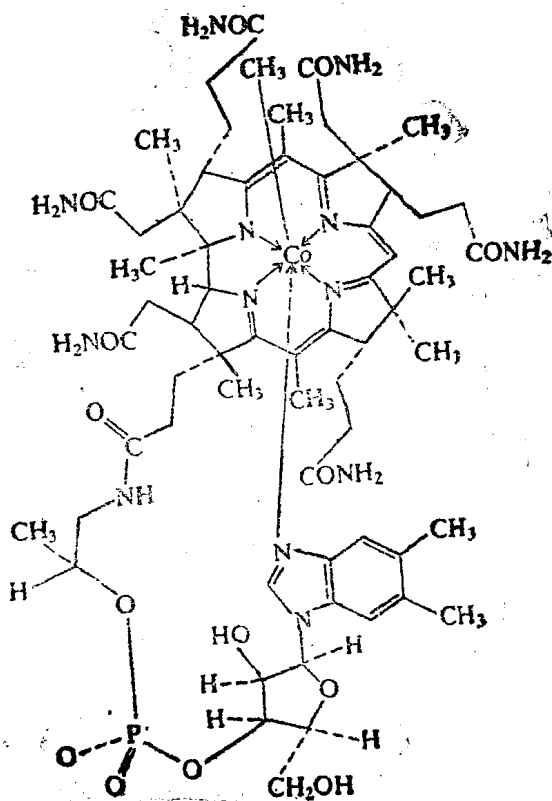


图1.1 甲基钴胺素辅酶($\text{CH}_3\text{CoB}_{12}$)的结构
轴基团是苯并咪唑, B_{12}

$\text{CH}_3\cdot$ 或 CH_3^+ 这样的甲基。天然甲基化试剂 S-腺苷甲硫氨酸, N-甲基四氢叶酸及众多的生物化学反应中的衍生物(例如硫化物, 碘甲烷、甜菜碱)都可使金属氧化态在形式上发生改变后甲基化。大气光化学反应中产生的自由基也是甲基的一个来源。甲基钴胺素转移甲基的几种可能方式如图1.2所示。

甲基自由基转移到金属上形成甲基金属化合物的反应机理近年来已作了研究。如果甲基自由基来源于 $\text{CH}_3\text{CoB}_{12}$, 那么这个自由基是在甲基-钴键均裂时产生的。在甲基化过程中, 甲基自由基