

曾昭掄主編

元素有机化学

第一分册

通 论

科学出版社

內 容 簡 介

本书是主要供科学研究工作者用的中型参考书,也可供教学工作参考。

全书共分六篇,分六个分册出版:(一)通論,(二)有机氟,(三)有机硼,(四)有机硅,(五)有机磷,(六)金属有机化合物。

第一分册通論共分七章,即(一)元素有机化学发展簡史,(二)元素有机化合物的分类及命名,(三)制备方法,(四)分析,(五)化学鍵,(六)性质与結構,(七)元素有机反应机理。

本书作者比較全面地总结了元素有机化学的研究工作,系統地查閱了文献,基本上查到 64 年底。本书内容包括較广、理論联系实际、对我国科学家的研究工作有較多介紹。

元 素 有 机 化 学

第一分册 通論

曾昭掄編著

*

科学出版社出版

北京朝阳門内大街 117 号

北京市书刊出版业营业許可証出字第 061 号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店經售

*

1965 年 6 月第 一 版 开本:850×1168 1/32

1965 年 6 月第一次印刷 印张:9 3/8

精裝:0001—3,900 插頁:4

平裝:0001—3,950 字數:246,000

統一書号:13031·2049

本社書号:3145·13—4

定价:[科六] 精裝本 2.00 元
平裝本 1.50 元

31669/28 序

这部《元素有机化学》是根据作者七年来在武汉大学担任这方面教学及科学研究工作的经验以及为了适应国内科学研究工作的需要编写而成的。初稿曾作为武汉大学的讲义印行，现又经彻底改写，补入最新文献的主要内容，准备陆续分六册出版。原拟改写为高等学校专门课程的教学参考书。后因篇幅较大，同时从工作中体会到，出版一部主要供科学研究工作者用的中型参考书在目前更为需要，所以这次改写时就按这个目标进行。

本书的编写是武汉大学化学系元素有机教研室同志们集体劳动的成果。具体担任编写的主要有曾昭掄、董世华、刘道玉、卓仁禧、徐汉生等。另外有些同志作了部分编写或翻译工作，有些同志则为编写这部书系统地查了有关文献，更多的同志以自己的研究成果丰富了这部书的内容，在这里恕不一一提名。

七年来，我们在工作过程中除对元素有机化学的教学工作积累了一定经验以外，在科学研究工作中也接触到有机氟、硼、磷、硅及金属有机化合物，全教研室成员先后一共发表过三十多篇科学研究论文。但是我们毕竟是在1958年才开始这方面的工作的，在元素有机化学战线上还不过是一批新兵。因此在本书中缺点和错误一定不少。希望读者们多提意见，使我们得以更进一步学习、钻研，并在本书再版时作必要的修订。在写这部书时，国内外文献基本上查到1964年年底，个别地方还引用了1965年的文献。但是由于文献数量浩大，我们自己的水平又低，在选用材料时，遗漏和掌握不恰当的地方一定很多，这方面也希望读者们多提意见。

曾 昭 掄

武昌珞珈山，1965年3月1日

目 录

第一分册 通 論

第一章 元素有机化学发展簡史..... 1

第一节 元素有机化合物的定义与范围 1

第二节 元素有机化学发展簡史 3

(一)元素有机化学的探索阶段(1900 年以前) 3

(二)元素有机化学奠定基础的阶段(1900—1929 年) 6

(三)元素有机化合物开始用在工农业生产的阶段(1930—1949 年) 9

(四)元素有机产品在工农业生产上的大量使用与元素有机化学的大发展阶段(1950 年到现在) 12

第三节 元素有机化学在我国的发展 21

第四节 元素有机化合物的用途 23

第五节 元素有机化学方面的文献 24

参考文献 26

第二章 元素有机化合物的分类及命名..... 29

第一节 周期表中各元素生成有机化合物的情况 29

第二节 元素有机化合物的分类 30

(一)第一类元素中的异元素所成烃基衍生物 32

(二)第二类元素所成金属有机化合物 32

(1)夹心结构化合物 32

(2) π 絡合物 33

(3)羰基絡合物 34

(4)炔基絡合物 35

(三)第三类元素所成茂阴离子化合物 36

第三节 烃基衍生物的分类 38

第四节 元素有机芳香核 42

第五节 元素有机游离基及卡宾 44

第六节 元素有机化合物的命名 49

参考文献 65

第三章 元素有机化合物的一般制备方法..... 67

第一节 生成碳-异元素键的方法 67

- (一)卤代烃与有关元素的单质的直接作用 67
- (二)武慈合成法 68
- (三)金属有机法 69
- (四)金属化作用及其他从烃类出发的合成 72
- (五)傅氏反应 73
- (六)通过重氮化合物进行合成 74
- (七)通过碘鎓盐进行合成 76
- (八)阿尔布卓夫重排及迈耶反应 77
- (九)含有异元素-氮键的化合物与不饱和化合物的加成作用 78

第二节 由一种元素有机化合物衍生出另外一种的方法 79

- (一)歧化与再分配反应 79
- (二)对称化作用 80
- (三)裂开反应 80
- (四)置换反应 80
- (五)连于中心原子上的有机基团的取代或加成作用 81

参考文献 81

第四章 元素有机化合物的分析..... 83

第一节 元素有机化合物的定性分析 83

第二节 元素有机化合物的显色试验 85

第三节 元素有机化合物的定量分析 87

参考文献 95

第五章 元素有机化合物中所含的化学键..... 98

第一节 离子键与共价键(附氢键) 98

- (一)离子键 98
- (二)氢键 100
- (三)共价键和它的分类 101
- (四)异元素难成重键 102
- (五)共价配键 103

第二节 $d-p$ π 键及 $d-d$ π 键..... 106

- (一) π 键的类别 106
- (二) $d-p$ π 配键 107
- (三) $d-d$ π 配键 113

第三节 三中心键与 π 络合物 116

- (一)以分子轨道法研究共价键 116
- (二)三中心键 126
- (三) π 络合物 134

第四节 夹心化合物中的化学键——夹心键	142
(一)铁的 d 轨道及 sd 杂化	142
(二)茂环的分子轨道	150
(三)二茂铁分子中的键合	154
(四)二苯铬分子中的键合	161
参考文献	164

第六章 元素有机化合物的结构与性质的关系..... 167

第一节 元素有机化合物的结构与物理性质的关系

(一)沸点与结构的关系	168
(二)熔点与结构的关系	171
(三)密度与结构的关系	175
(四)溶解度与结构的关系	176
(五)颜色与结构的关系	176
(六)旋光性与结构的关系	177
(七)元素有机化合物中的几何异构现象	181

第二节 决定元素有机化合物性质的因素

第三节 极性因素与极性效应

(一)电负性与电负性差值	186
(二)键的极性、偶极矩与可极化性	190
(三)元素有机化合物的化学反应的类型	196
(四)烃基化物的化学活性与周期系的关系	201
(五)诱导效应	207
(六)共轭体系与共轭效应	219
1. 共轭体系	219
2. 共轭效应	221

第四节 空间因素与空间效应

(一)共价半径、离子半径与范德华半径	230
(二)空间效应	236
(三)屏蔽效应	239
(四)空间张力	243

第五节 键能与热稳定性

(一)共价键能与离子键能	246
(二)热稳定性与周期系的关系	250

第六节 元素有机高分子的性质

(一)耐高温性质及其与周期系的关系	252
1. 耐高温高分子材料的重要性与对它所要求的规格	252
2. 形成耐高温高分子的结构因素	253
3. 一些重要类别的元素有机高分子及所含主键	257
4. 目前高分子材料满足耐高温要求的情况	262

(二)耐辐射结构(附有机半导体)	265
参考文献	267
第七章 元素有机反应机理	273
第一节 取代反应	273
(一)游离基取代反应	273
(二)亲电子取代反应	274
(三)亲核取代反应	277
第二节 加成反应	280
(一)亲电子加成反应	280
(二)亲核加成反应	288
(三)游离基加成反应	201
第三节 消除反应	282
第四节 多中心反应	287
第五节 卡宾反应及脱氢苯反应	289
参考文献	292

第 一 章

元素有机化学发展简史

第一节 元素有机化合物的定义与范围

元素有机化学即是指元素有机化合物的化学。有机化合物可以分作普通有机化合物及元素有机化合物两大类。一切有机化合物都含有碳,而且一般还含有氢。除此二元素以外,普通有机化合物所含元素,最常见的是氧和氮,其次有硫和氯,有些化合物则含有溴或碘。(如果在有机化合物中有含除此八种元素以外的其他元素,而这些元素又是直接连于碳原子上的,则这类有机化合物称为元素有机化合物。)应当注意,元素有机化合物首先必需是一种有机化合物,按此,如 SiC , $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 等化合物并不是元素有机化合物。

元素有机化合物这个名词是从俄文名词 элементоорганические соединения 翻译过来的。英文文献中虽然偶尔也用 element-organic (或 elemental-organic) compounds 一名来作俄文名词的直译,但一般多把这类化合物叫作 heteroorganic compounds 或 organometallic compounds (金属有机化合物),尤以后一名词为更常用,虽然即按广义来说,金属有机化合物也很难包括有机磷化合物。

元素有机化合物与普通有机化合物的界限并不是很明确的。

有的化学家把含有硫、氯、溴或碘的化合物也划入元素有机化合物的范围。这种办法我们认为不够妥当，因为那样就会把相当大一部分常见的普通有机化合物也划归元素有机化合物。虽然如此，卤素（氯、溴、碘）的鎔型化合物以及一些多氯取代物（如利用四氯化碳作调节剂合成的调聚物、以及用作农药的有机氯制剂）往往被看作是元素有机化合物。

元素有机化合物中所含 C, H, O, N, S, Cl, Br, I 以外的元素叫作“异元素”，“异”字相当于英文中的 hetero- 这个词头（注意：以前在中文文献中多将这种元素的原子叫作杂原子。由于在杂环化合物中所谓杂原子主要是指 N, O, S, 为避免混淆起见，在这里我们改用异元素一名）。一个元素有机化合物至少含有一个异元素原子连于碳上；如果以 E' 代表任何一种异元素，则元素有机化合物分子中至少含有一个有机基团（烃基或取代烃基）与异元素之间的 C—E' 键。这是狭义的元素有机化合物的定义，平常所说的元素有机化合物也大都是指此。由于直接连上的异元素原子对所连有机基团影响大，这样下定义是恰当的。另一方面，一些只含有异元素间接（通过 O, S 或 N 原子）连于碳上的有机化合物习惯上常划入广义的元素有机化合物的范围。这方面突出的例子是用作农业杀虫剂的有机磷制剂，它们大多数不含 C—P 键而只是含有磷通过 O, S 或 N 连于碳上，也就是含有 C—O—P, C—S—P 或 C—N—P 键。值得特别指出的是：到现在为止，除乙-氨基乙膦酸衍生物^[59]及个别有机氟化合物* 在自然界存在外，已知的狭义的元素有机化合物都是合成产品，在自然界没有发现过，而广义的元素有机化合物则包括一些生物化学上非常重要的化合物，如叶绿素含有镁，氧化血红素含有铁，维生素 B-12 含有钴，核酸及卵磷脂、脑磷脂都是有机磷酸酯等等。

应当指出，并不是一切含有异元素间接连于碳上的有机化合物都是元素有机化合物。一般有机酸（羧酸）的金属盐（例如醋酸

* 例如氟乙酸^[51]。

鈉)不算作元素有机化合物,原因是这类盐电离成为金属阳离子和酸根(阴离子),它們的化学反应基本上是这两种离子的反应.以类似理由,象 $(\text{CH}_3\text{NH}_2)_2\text{PtCl}_6$, $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{PtCl}_6$ 这样一类简单胺的盐或季铵盐与重金属卤化物所成絡盐也不算作元素有机化合物.至于醇或硫醇的金属衍生物以及酚盐或硫酚盐是否属于广义的元素有机化合物,則在两可之間.

在研究元素有机化合物的性質时,分子中所含异元素一般是注意力的集中点,而且除了第一族及第七族以外,异元素原子一般也都連有不止一个原子或基团.因此元素有机化合物分子中的异元素原子也經常叫作中心原子.

第二节 元素有机化学发展簡史

从組成、結構和性質上来看,元素有机化合物可以說在某种程度上是介乎无机化合物与有机化合物之間.因此元素有机化学可以說是有有机化学中的一个領域,也可以說是无机化学与有机化学之間的一个学科.它在近年来的迅速发展已开始将十九世紀初年分开的这两个学科(无机化学及有机化学)联成一个整体.

元素有机化学的发展可以分作四个阶段:

(一) 元素有机化学的探索阶段(1900 年以前)

第一个元素有机化合物——氧化二甲基碲,在 1760 年就以不純淨的状态得出来了.在十九世紀上半世紀,关于元素有机化合物的工作还不过是零星的.到十九世紀中叶,这方面的系統研究才慢慢地逐步展开.表 1-1 将 1900 年以前元素有机化学方面的一些重要发展列成年表.

从表 1-1 可以看到,在十九世紀上半叶合成了广义的(含有 $\text{C}-\text{O}-\text{E}'$ 鍵的)有机磷、硅、硼化合物,在 1846 年并合成了第一个狭义的有机磷化合物.1850 年左右英国化学家佛朗克兰的工作是金属有机化学发展史上的一个里程碑.他在 1849 年从鋅和碘

表 1-1 1900 年以前元素有机化学的重要发展

年 份	科 学 家	重 要 贡 献
1760	法, 卡代 (Cadet)	得到了不纯的 $[(CH_3)_2As]_2O$ ——第一个制得的金属有机化合物
1812	法, 沃克林 (Vauquelin)	从动物脑中分离出不纯的卵磷脂——第一个从天然物质中离析出来的广义的元素有机化合物
1820	法, 拉赛尼 (Lassaigne)	合成了磷酸酯: $(RO)_3P(O)$
1827	德, 蔡塞 (Zeise)	合成了蔡塞盐: $K[CH_2=CH_2 \cdot PtCl_3] \cdot H_2O$ (一种 π 络合物)
1841	德, 本生 (R. W. Bunsen)	制得了 $(CH_3)_2As-As(CH_3)_2$ (第一个在纯净状态下合成的烷基金属)
1845	埃勃曼 (Ebelmann)	合成了 $Si(OC_2H_5)_4$
1846	埃勃曼和布克 (Bouquet)	合成了 $B(OC_2H_5)_3$, $B(OC_2H_5)_3$, 及 $B(OC_2H_5)_3$
1846	法, 推纳 (L. J. Thénard)	合成了 $(CH_3)_3P$ ——第一个含有 C—P 键的有机磷化合物
1849	英, 佛朗克兰 (E. Frankland)	合成了 $(C_2H_5)_2Zn$
1855	英, 佛朗克兰	用 R_2Zn 合成了有机砷化合物
1859	英, 佛朗克兰和都拔 (Duppá)	用 R_2Zn 合成了 $(CH_3)_3B$ 和 $(C_2H_5)_3B$ ——最早的含有 C—B 键的有机硼化合物
1863	法, 傅里德尔 (C. Friedel) 和美, 克拉夫茨 (J. M. Crafts)	用 R_2Zn 合成了 $(C_2H_5)_4Si$ ——第一个含有 C—Si 键的有机硅化合物
1865	英, 布克顿 (Buckton) 和奥德令 (Odling)	从 $(CH_3)_2Hg$ 和 Al 合成了 $(CH_3)_3Al$
60 年代	俄, 布特列洛夫 (A. M. Бутлеров)	用 R_2Zn 合成了 $(CH_3)_3C-OH$
1873	德, 拉登堡 (A. Ladenburg)	用 $(C_6H_5)_2Hg$ 合成了有机硅化合物
1887	俄, 瑞弗尔马茨基 (С. Н. Реформатский)	发现瑞弗尔马茨基反应
1872—1915	德, 米哈艾利斯 (A. Michaelis)	有机磷化合物的系统研究

乙烷的作用制得了二乙基锌。随着他就制备和研究了一系列的其他金属有机化合物。稍后一些, 他将二烷基锌用来进行元素有机化合物的合成 (见表 1-1)。

金属有机化学的早期发展是与当时有机化学工业的发展以及化学结构理论的形成密切关联的。十九世纪中叶,有机化学工业在欧洲开始发展,在有机化学方面积累了不少实际资料,但是理论的发展落后于实际的需要。将感性知识提高到理性知识就成为当时化学家面临的迫切任务,这就促成了1860年左右化学结构理论的建立。这个理论是先后经过将近半世纪的摸索得到的最后成果。在这方面的较早期工作中,一个需要搞清楚的问题就是有机基团能不能以游离状态存在。德国化学家本生在1841年让氯替二甲基砷与锌起作用,得到脱氯的反应,他以为所得产品是以游离状态存在的二甲砷 $[(CH_3)_2As]$ 基,但后来证明实际上是四甲基联砷 $[(CH_3)_2As-As(CH_3)_2]$ 。佛朗克兰在1849年研究碘乙烷与锌的作用,原来也是想通过这个反应制得游离的乙基。虽然他得到的一种产品确实是相当于乙基的组成,但这个产品后来证明是正丁烷。重要的乃是从这反应得到的另一种产品,就是上面提到的二乙基锌。将这工作扩展下去,他发现每种金属只能生成一种挥发性的甲基或乙基化物。将这些金属的挥发性烷基化物经过元素定量分析,求得它们的化学式,加以比较,结果导致佛朗克兰在1852年提出原子价的观念。

在德国化学家开库勒(F. A. Kekulé)于1857年肯定了碳是四价的元素以后,俄国化学家布特列洛夫发表了他的化学结构理论。根据这个理论,他预言了叔丁醇的存在。随后在1864年,从丙酮与二甲基锌的作用,他果然合成了叔丁醇,这样验证了他的结构理论。在十九世纪的七十年代,布特列洛夫的学生查依采夫(A. M. Зайцев)和瓦格涅尔(E. E. Вагнер)进一步扩展了有机锌化合物在有机合成上的应用。梯森科(B. E. Тищенко)从甲醛及有机锌化合物合成了伯醇。1887年,俄国化学家瑞佛尔马茨基发现,从 α -卤羧酸酯与锌及醛的反应所得产品,水解后得到 β -羟基羧酸,这个反应后来就叫作瑞佛尔马茨基反应。在十九世纪下半世纪,特别是最后四分之一世纪,有机锌化合物在实验室中广泛用来进行有机合成,这些合成主要是普通有机化合物的合成,但也包

括一些元素有机化合物的合成。为了后一目的,当时在这方面的
重要性仅次于有机鋅化合物的試剂是有机汞化合物,后者在 1865
年就已经用来合成金属有机化合物(具体的是有机鋁)(見表1-1)。
1881 年,俄国化学家庫切洛夫 (М. Г. Кучеров) 发现,以汞盐作
催化劑,使乙炔水化成乙醛;这个后来成为工业上生产乙醛的反应
就叫作庫切洛夫反应,在反应过程中有某种形式的有机汞化合物
生成。

化学結構理論的建立推动了有机化学这門学科的发展,从而
推动了有机化学工业的进一步发展,而有机化学工业(特别是合成
染料工业)在十九世紀下半世紀的发展又促使化学家钻研有机合
成的方法和进行巨大数量的新化合物的合成。在这种情况下,金
属有机化学得到了发展,非金属有机化合物的研究也带动了,在后
一方面特別值得提起的是德国化学家米哈艾利斯从 1872 年起对
于有机磷化合物的基本化学所进行的系統研究,他一生从事这方
面的工作达四十余年之久(到 1915 年止)。

从上所述可以看到,金属有机化学以至整个元素有机化学这
門学科可以說是发源于有机合成。下面将要看到,一直到現在,元
素有机化学的发展始終是与有机合成以及結構理論的发展紧密地
联系在一起的。

(二) 元素有机化学奠定基础的阶段 (1900—1929 年)

在二十世紀的最初三十年中,金属有机化学进一步有了很大的
发展。这主要是由于:(1)格氏反应的发现,和(2)某些金属有
机化合物在医药上的应用。

1899 年,德国化学家巴比叶 (P. R. Barbier) 最初試用有机
鎂化合物来进行合成。1900 年,他的学生格里尼雅 (V. Grignard)
大大改进和发展了这个方法^[1],从卤代烴与鎂制成卤化烴基鎂
(RMgX),即現在化学家很熟悉的格氏試剂[格里尼雅試剂 (Gri-
gnard reagent) 的簡称],用它来进行种种有机合成[这些合成中所
起反应就叫格氏反应 (Grignard reaction)],使用这种試剂的結果

非常成功,不久它就几乎完全取代了有机鋅化合物的地位,并发展成为实验室中进行有机合成最重要的試剂,它的广泛使用使有机合成得到迅速发展。

二十世紀初年,德国化学家艾利希 (P. Ehrlich) 研究用有机化合物来治疗疾病。通过先后合成許多种有机砷化合物,并加以試驗,终于在 1909 年合成了治疗梅毒的特效药凡納明 (商品名称: 六〇六); 经过进一步研究,又在 1912 年合成了类似化合物新凡納明 (商名: 九一四)。由于成功地得到这些医疗上用的特效药,他建立了化学治疗学 (chemotherapy) 这门学科。这种发现当时引起了化学界很大的兴趣,因而化学家对种种有机砷、銻、鉍、汞化合物作为化学治疗剂以及有机汞化合物在医药方面的其他用途 (如作为消毒剂) 进行了不少研究工作,这样有关金属有机化合物在医药卫生事业的实际用途以及在这方面潜在的可能性推动了对这些类别的金属有机化合物的研究,结果是在本世紀的二十年代关于有机砷、銻、汞化学积累了不少系統知識,分別出版了有关专著;有机鉍化学也获得了一定进展。

虽然从实用观点来看,金属有机化合物在医药上的应用是这个阶段突出的特点,但是金属有机化合物在工业上的应用也在这个时期露头了。经过一系列的研究,美国化学家密德格勒 (T. Midgley, Jr.) 認識到,內燃机在运转中的爆震性质是由于燃料的分子结构^[2]。从这个观点出发进行钻研,他在 1921 年发现了四乙基鉛是一种非常有效的汽油抗爆剂 (antiknock agent, 也譯作抗震剂)^[20]。这个化合物不久就投入生产,在 1936 年已达到年产 2 万吨左右,目前则达几十万吨,成为元素有机化合物中每年用量最大的化合物。由于对抗爆剂的研究,有机鉛化学在二十年代获得了发展,特别是对于四烷基鉛的系統研究开展得較多。

在这个时期得到系統研究的金属有机化合物不限上述有直接实际用途的几类。一类得到系統研究的化合物是碱金属有机化合物。俄国化学家肖雷金 (П. П. Шорыгин) 从 1906 年起就开始研究有机鈉化合物,他也是最早研究有机鋰化合物的化学家^[3]。1914

年起,德国化学家舒伦克 (W. Schlenk) 也开始从事这方面的工作。稍后一点,德国化学家齐格勒 (K. Ziegler) 开始研究碱金属化合物。

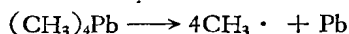
从 1900 到 1929 年这个阶段元素有机化学的发展,在表 1-2 中以年表方式列出来。从这表可以看到,在这个时期,不但金属有机化学获得了很大的发展,对于非金属有机化合物(有机硅、磷、硼、氟化合物)也有化学家进行了很好的系统研究工作,突出的是比利时化学家斯瓦滋 (F. Swarts) 关于有机氟化合物的工作、俄国化学家阿尔布卓夫 (A. E. Арбузов) 关于有机磷化合物的基本化学的研究和英国化学家启平 (F. S. Kipping) 关于有机硅化合物的基本化学的研究,都先后持续达几十年之久。德国化学家司塔克 (A. Stock) 和克劳斯 (E. Krause) 的工作(前者从 1921 年起研究硼烷,后者从 1921 年起开始研究有机硼化合物)也为有机硼化学的发展打下了基础。总的说来,在这个阶段,有机硅、磷、硼、氟化合物以及几类金属有机化合物的化学已经奠定了基础,为

表 1-2 1900—1929 年元素有机化学的重要发展

年 份	科 学 家	重 要 贡 献 或 发 现
1900	法,格里尼雅	用格氏试剂进行合成
1890—1939	比利时,斯瓦滋	有机氟化合物的系统研究
1903—1940	德,鲁夫 (O. Ruff)	无机及有机氟化合物的系统研究
1898—1939	英,启平	有机硅化合物的系统研究
1905 起、	俄,阿尔布卓夫	有机磷化合物的系统研究
1906	俄,肖雷金	开始研究碱金属有机化合物
1909	德,艾利希	合成了六〇六
1914—1930	德,舒伦克 (W. Schlenk)	金属有机(有机碱金属、有机镁)化合物的研究
1921	美,密德格勒	发现四乙基铅的抗爆性质
1916—1932	德,克劳斯	关于金属有机及有机硼 (1921 起) 化合物的研究
1913—1936	德,司塔克	关于硼烷(以及硅烷等)的研究
1929	苏,涅斯米扬诺夫 (A. H. Несмеянов)	发现从 $ArN_2Cl \cdot HgCl_2$ 制芳基汞化合物的方法(涅斯米扬诺夫反应)
1929	德,潘内特 (F. Paneth)	从四甲基的热解得到游离的甲基

后来的发展提供了有利的条件。

在这个阶段，金属有机化合物的研究对化学结构理论继续有所贡献。虽然在十九世纪中不同的化学家屡次企图制备以游离基状态存在的有机基团，始终没有成功（参阅上面5页）。美国化学家刚伯格（M. Gomberg）终于在1900年证明了三苯甲基在溶液中存在。在那以后三十年，德国化学家潘内特通过四甲基铅的热解，制得第一个脂肪族游离基——在气相中存在的游离的甲基^[4]：



这个反应需要将反应物在减压（1—2毫米压力）下，在氢气（或氮气）气流中，通过灼热到500—600℃的石英管，方能进行。原因是游离的甲基寿命很短（半衰期0.006秒），只有当实验技术进步到这个水平时才有可能证实它的存在。

（三）元素有机化合物开始用在工农业生产的阶段

（1930—1949年）

这个时期开始的时候，苏联正在执行第一个五年计划、进行社会主义建设，因此在这个阶段苏联科学家对元素有机化学作出了较多的重要贡献。资本主义国家里面，美国的化学工业规模已经超过欧洲；就化学方面的科学研究工作来说，美国也在逐步赶上和在若干方面超过西欧国家，因此在重要发展中美国的贡献逐步占有更大的比重，改变了以前重要贡献基本上来自欧洲的局面。

在这个阶段，在一些工业先进的国家里，化学工业（包括有机化学工业在内）进入了大发展的阶段，这就对化学家提出了许多新的任务和新的要求，同时也在仪器设备和药品的供应上对他们的实验工作提供了新的便利。在三十年代，一般高分子工业（塑料、合成橡胶、合成纤维、有机玻璃）的工业建立起来了。四十年代开始进行有机硅高分子的生产。

在这个阶段，世界上经历了第二次大战（1939—1945年），在大战期间出现的原子能工业对特殊合成材料提出了要求，其中一

部分由于有机氟产品的制成而得到解决。

向元素有机化学提出要求的不仅是工业，农业生产也在这方面提出了要求。为了保证农作物不受或少受病虫害所引起的损失，需要发明和制造高效的农业杀虫剂和杀菌剂。为了满足这种需要，在四十年代兴起了有机磷制剂的生产。

在这个阶段，金属有机化学继续迅速发展，一方面使有机合成得到新的进展，另一方面继续对化学结构理论有所贡献。

表 1-3 将这二十年的重要发展列成表。

表 1-3 1930—1949 年元素有机化学的重要发展

年 份	科 学 家	重 要 贡 献 或 发 展
1930	德，齐格勒和哥洛尼乌斯 (H. Colonius)	发现 $RX + 2Li \rightarrow RLi + LiX$ 这个反应 (有机锂化合物的简便制法)
1930	美，密德格勒和亨纳 (A. L. Henne)	发现 CF_3Cl_2 是很好的冷冻剂
1930—1955	美，亨纳	有机氟化合物的系统研究
1931—1959	美，希来辛格 (H. I. Schlesinger)	硼化合物的研究 (包括硼烷及有机硼化合物)
1936	美，吉尔曼 (H. Gilman)	总结出金属有机化合物的化学活性的规律
1937—1944	德，希拉台尔 (G. Schrader)	有机磷杀虫剂的经典的研究工作
1937	苏，安德里阿诺夫 (K. A. Андрианов)	合成了有机硅高分子 (硅树脂)
1937	美，席孟斯 (J. H. Simons)	合成了全氟烷
1941—1943		全氟烷用在原子能工业上
1941 左右	美，罗乔 (E. G. Rochow)	发现了合成有机硅单体的直接法
1943—1945		有机硅产品 (硅油、硅橡胶、硅树脂) 开始生产
1942	德，维梯希 (G. Wittig)	提出了脱氢苯作为反应中间物的假设
1944	美，勃朗 (H. C. Brown)	提出了空间张力的观念
1946 起		磷制剂开始用作农药
1946	苏，卡巴契尼克 (M. И. Кабачник)	第一次合成了有机磷高分子
1946		聚四氟乙烯投入工业生产
1947	苏，涅斯米扬诺夫	研究了有机汞化合物的双重反应性能

我们之所以选择了 1930 年作为这个发展阶段的起点，是基于