

有机氟化合物的化学

〔捷克〕M. 霍特列斯基著 戴行义 王志勤 倪大男等 译

上海科学技术出版社

內 容 提 要

本书对有机氟化合物的化学作了系統的叙述,除詳細闡明有机氟化合物的制备方法、反应及性质外,并对有机氟化学的实驗技巧、設備、試剂及有机氟化合物的应用与分析方法等都給予适当的介紹。书中也收集了該一領域中大量的文献資料与重要的实驗范例。

本书可供从事化学化工研究人員,工厂技术員及高等学校有关专业师生参考。

参加本书翻譯的:第一、二、四章戴行义,第三章孙詩澄,第五章陈少龙,第六章王志勤、倪大男、洪熙君,第七章徐天霏,第八章吕沛銓,第九章徐宝培,第十章吳宝銖。

CHEMISTRY OF ORGANIC FLUORINE COMPOUNDS

M. Hudlický

Pergamon Press · 1961

有机氟化合物的化学

戴行义 王志勤 倪大男等 譯

上海科学技术出版社出版 (上海瑞金二路 450 号)
上海市书刊出版业营业許可証出 093 号

大东集成联合印刷厂印刷 新华书店上海发行所发行

开本 850×1156 1/32 印張 13 4/32 排版字数 320,000
1965 年 4 月第 1 版 1965 年 4 月第 1 次印刷
印数 1—4,000

統一书号 13119·623 定价(科六) 2.00 元

目 录

第一章 緒論	1
氟有机化合物化学的发展	1
氟有机化合物的命名	2
氟、氟化氢和氟化物的操作	6
第二章 仪器和材料	9
實驗室設備和仪器	9
材料的化学安定性	14
玻璃	14
鉄和鋼	15
銅	15
镍	16
鋁、鎂、鉛	16
貴金屬	16
合金	16
塑料	17
第三章 氟化剂	20
氟化氢	20
氟化氢的制备	20
氟化氢的性质	23
氟化氢的应用	25
氟	26
氟的制备	26
氟的性质	28
氟的应用	29
无机氟化物	30
氟化铵	33
氟化鋰	33

(ii) 目 录

氟化鈉.....	33
氟化鉀.....	33
氟化氫鉀.....	33
氟化銀.....	34
二氟化銀.....	34
氟化鋅.....	35
氟化亞汞.....	35
氟化汞.....	36
三氟化硼.....	37
氟硼酸.....	38
氟硼酸盐.....	38
氟化銻.....	39
四氟化硅.....	39
氟硅酸和氟硅酸盐.....	40
四氟化銻.....	40
四氟化鉛.....	40
三氟化銻.....	40
銻的氟氯化物.....	41
五氟化銻.....	42
五氟化鉍.....	42
四氟化硫.....	42
三氟化氯.....	42
过氯酰氟.....	43
三氟化溴.....	43
五氟化碘.....	43
三氟化錳.....	43
三氟化鈷.....	43
作为氟化剂的有机氟化合物	44
第四章 有机化合物中引进氟的方法	45
氟化氫的加成	46
氟化氫对烯烴的加成.....	46
实验 1 由 1, 2-二氯-丙烯-2 制备 1, 2-二氯-2-氟丙烷	
氟化氫对炔烴的加成.....	48
实验 2 由辛炔-1 和氟化氫制备 2, 2-二氟辛烷	
氟化氫对其它不饱和化合物的加成.....	48
氟的加成	49
氟对烯烴的加成.....	49
实验 3 由四氯乙烯、氟化氫和二氧化鉛制备四氯-1, 2-二氟乙烷	

氟对芳香族系的加成.....	51
氟对其它类型的双键和叁键的加成.....	52
以氟取代氢	54
用元素氟的氟化.....	55
实验 4 由庚烷和氟制备全氟庚烷	
用二氟化银的氟化.....	59
实验 5 由甲苯和二氟化银制备全氟-(甲基环己烷)	
用三氟化钴的氟化.....	61
用其它氟化物的氟化.....	63
电解氟化法.....	66
实验 6 电解乙酐制备三氟乙酸	
以氟取代卤素	68
用元素氟以氟取代卤素.....	69
用氟化氢以氟取代卤素.....	70
实验 7 由 1, 1-二氯丙烯-1 制备 1, 1, 1-三氟丙烷	
用锑的氟化物以氟取代卤素.....	74
实验 8 由三氯甲苯制备三氟甲苯	
实验 9 由全氯丁二烯制备 2, 3-二氯-六氟丁烯-2	
用氟化银以氟取代卤素.....	80
用氟化汞以氟取代卤素.....	81
实验 10 由 α, α, β -三溴丙酸甲酯制备 α -氟- α, β -二溴丙酸甲酯	
实验 11 由 1, 2, 2-三氯丙烷制备 1-氯-2, 2-二氟丙烷	
用氟化卤素以氟取代卤素.....	85
用碱金属氟化物以氟取代卤素.....	86
实验 12 由氯乙酸乙酯制备氟乙酸乙酯	
用其它氟化物以氟取代卤素.....	93
以氟取代氧	94
实验 13 由甲苯磺酰乳酸乙酯和氟化钾制备 α -氟丙酸乙酯	
以氟取代氨基	97
实验 14 由苯胺制备氟苯	
制备有机氟衍生物的其它方法.....	101
实验 15 由氟甲酸烷基酯分解制备氟代烷烃	
第五章 氟有机化合物的制备	106
氟烷烃及其卤素衍生物的制备	106
氟代烯烃及其卤素衍生物的制备	114
氟化环烷烃和氟化环烯烃及其卤素衍生物的制备	120
含氟炔烃的制备	122

[iv] 目 录

含氟芳香族化合物的制备	123
含氟羧基衍生物及其酯和醚的制备	128
含氟醛和酮的制备	130
实验 16 由对-氟甲苯制备对-氟苯甲醛	
含氟酸及其衍生物的制备	134
实验 17 由氟乙酸乙酯的水解制备氟乙酸	
实验 18 三氟乙酸的制备	
含氟硫衍生物的制备	141
含氟胺和其它含氮衍生物的制备	142
硅、磷和其它元素的含氟衍生物的制备	145
第六章 有机氟化合物的反应	147
还原	147
催化氢化	148
用络合金属氢化物还原	151
实验 19 全氟醛和假全氟醇的制备	
用金属还原	154
用无机化合物还原	156
用有机化合物还原	157
氧化	159
用氧氧化	159
用过氧化氢氧化	160
用氧化氮及硝酸氧化	160
用铬化合物氧化	161
用高锰酸钾氧化	162
实验 20 由 2, 3-二氟六氟-2-丁烯制备三氟乙酸	
用其它试剂氧化	165
卤化	165
与卤素的反应	166
卤素的加成反应(166) 氢被卤素取代(168) 羧基被卤素取代(174)	
实验 21 由三氟乙酸银及碘制备三氟碘甲烷	
含氟化合物和卤素的其它反应(177)	
与卤化氢的反应	178
卤化氢的加成反应(178) 卤化氢的取代反应(180)	
与非金属和金属卤化物的反应	180
加成反应(181) 取代反应(181)	
硝化	183
实验 22 由氟苯制备 2, 4-二硝基氟苯	

亚硝化	186
实验 23 由 2, 2, 2-三氟乙基胺制备 2, 2, 2-三氟重氮乙烷	
磺化	188
酯化	189
实验 24 三氟乙酸乙酯的制备	
水解	192
分子中不含氟部份的水解	192
一氟衍生物的水解	193
偕位二氟衍生物的水解	196
实验 25 一氟一氟乙酸乙酯的制备	
三氟甲基的水解	198
实验 26 三氟甲苯的水解	
全氟衍生物的水解	201
氟仿反应	202
Friedel-Crafts 合成	203
含氟化合物在 Friedel-Crafts 反应中作为“被作用”成份	203
含氟化合物在 Friedel-Crafts 反应中作为“作用”成份	204
实验 27 由苯及三氟乙酰氯制备 ω, ω, ω -三氟苯乙酮	
有机金属化合物的反应	207
有机镁化合物	207
含氟化合物与格氏试剂的反应 (207) 含氟格氏试剂的制备与反应 (210)	
实验 28 1, 1-二氟全氟-1-丁醇的制备	
有机锂化合物	217
有机锌化合物	221
有机镉化合物	221
有机汞化合物	222
磷和砷化合物	222
碱性缩合	223
醛及酮的醇缩合	223
含氟酯的 Claisen 缩合	225
实验 29 由氟乙酸乙酯及三氟乙酸乙酯制备 $\alpha, \gamma, \gamma, \gamma$ -四氟乙 酰乙酸乙酯	
分子重排	228
双键转移	229
卤素的转移	230
碳链中的变化	230
实验 30 由全氟丁酰氯制备全氟丙基异氰酸酯	

(vi) 目 录

以氮或氧轉移至碳	234
烴化、芳化及酰化	235
烴化	235
实验 31 由 1-溴-6-氟己烷制备 7-氟-庚腈	
芳化	239
酰化	241
加成	243
对双鍵的加成	243
不生成新碳-碳鍵的加成 (243)	
实验 32 由四氟乙烯与 2, 2, 2-三氟乙醇加成制备 $\alpha, \alpha, \beta, \beta, \beta', \beta', \beta'$ -七氟二乙醚	
形成碳-碳鍵的加成 (250)	
实验 33 由三氟碘甲烷与三氟氯乙烯制备 1-氯-1-碘六氟丙烷	
烯烴对烯烴及双烯的加成	256
Diels-Alder 反应	258
对叁鍵的加成	261
不形成碳-碳鍵的加成 (261) 形成碳-碳鍵的加成 (262)	
含氟衍生物的其它加成反应	263
消除反应	264
脱卤反应	264
分子內的脱卤反应 (264) 分子間的脱卤反应 (267)	
脱卤化氢反应	269
脱水反应	271
脱羧反应	272
实验 34 由全氟戊酸钠制备全氟丁烯-1	
脱羰基反应	275
热解反应	275
实验 35 聚四氯乙烯解聚成四氯乙烯	
第七章 作为化学試剂的有机氟化物	280
三氟乙酸	280
实验 36 由二苯甲酮肟制备苯甲酰苯胺	
三氟乙酐	281
实验 37 由己炔和乙酸制备 2, 4-辛二酮	
过三氟乙酸	285
实验 38 由环己酮制备 6-己内酯	
三氟乙酰基羧胺	287
三氟乙酰基次卤酸酯	288

N-溴代氟酰基酰胺	288
其它试剂和溶剂	289
第八章 有机氟化合物的性质	291
物理性质	291
熔点	291
沸点	291
密度	300
折光率	303
介电常数	304
表面张力	304
粘度	305
溶解度	305
物理化学性质	308
分子络合物与恒沸物的形成	308
作为酸与碱的含氟化合物	310
生理性质	312
氟磷酸酯	313
氟乙酸酯	313
其它含氟衍生物	315
第九章 有机氟化物的分析	316
氟的定性试验	317
氟离子的定量测定	319
连接于碳上的氟的测定	321
有机氟化物中其它元素的测定	325
氟和氟化氢的分析	327
无水氟化氢中水份的测定	328
氟里昂和其它含氟产品的分析	330
第十章 有机氟化合物的实际应用	333
氟里昂	333
氟里昂的制备	334
实验 39 二氯二氟甲烷的制备	
实验 40 一氯二氟甲烷的制备	
实验 41 1, 1, 2-三氯三氟乙烷的制备	
氟里昂的性质	339
氟里昂的用途	342

{viii} 目 录

含氟聚合物	343
单体的制备	344
实验 42 由 1, 1, 2-三氟三氟乙烷制备三氟氯乙烯	
聚合反应	346
实验 43 三氟氯乙烯调聚成高沸点油	
实验 44 三氟氯乙烯在水悬浮液中的聚合反应	
含氟聚合物的性质	350
聚三氟氯乙烯 (350) 聚四氟乙烯 (352) 含氟共聚物 (353)	
含氟聚合物的加工和应用	354
有机氟化合物的其它应用	356
参考文献	359
杂志全名与缩写	399
名词索引	403

第一章 緒 論

氟有机化合物化学的发展

氟及其化合物的历史并非起源于古埃及或腓尼基，也不是中世纪的阿拉伯，而是由 Scheele 在 1771 年制得氟化氢和 Moissan 在 1886 年制得元素氟才开始的。对氟有机化合物的系统研究，直到 1900 年左右才由 Swarts 开始在这方面进行基础性的工作。氟有机化合物化学的另一重要进展是甲烷和乙烷的氟化衍生物在冷冻工艺上的应用 (Midgley, Henne, 1930)。这一发现激起了对这些化合物制备和性能研究的新高潮。全氟衍生物的重要性约在 1940 年被公认了，且研究出了它们的制备和生产方法，例如用元素氟的非催化和催化氟化以及用银和钴的高价氟化物的氟化方法。与此同时发现了聚四氟乙烯 (Plunkett, 1940)；几年之后，聚三氟氯乙烯的工业生产也开始了。近年来电化氟化法方面最重要的发现之一，是在无水氟化氢中电解有机物制取氟化衍生物 (Simons, 1948)。这一方法可容易地制得全氟羧酸，再由此制备全氟烷基卤化物。与烯烃和炔烃进行加成，全氟烷基卤化镁的制备及其合成应用，以及由全氟羧酸的热解制取全氟烯烃等都是电化氟化法制备化合物的应用实例。

近年来所发现的含氟衍生物许多有趣的反应证明，氟有机化合物化学的重要性和发展在不断地增长，也表明这一领域内很重要的化合物和反应将不断出现。

有机氟化合物中具有最重要意义的是那些分子中含有大量氟原子的化合物(多氟和全氟衍生物)。这些化合物所以有意义是由于其惰性、对热和化学的安定性。在理論上引起惊奇的是它們的性质与其它卤素化合物常有很大的偏差。

目前,氟有机化合物化学所包括的衍生物已有数千种,而发表的文献是如此之多,以致对这一領域的全貌无法掌握。論述所有氟有机化合物的完整著作現尚未見,而詳尽的綜述又太專門。除了已发表在各种书刊上的綜述文献(106, 352, 432, 433, 758, 918)外,还可提到下列数种:

- Advances in Fluorine Chemistry*, M. Stacey, J. C. Tatlow 和 A. G. Sharpe 主編, 第一卷(1960)(966) (中譯本, 徐积功等譯, 科学出版社), 第二卷(1961).
- Aliphatic Fluorine Compounds*, A. M. Lovelace, D. A. Rausch 和 W. Postelnek 著, (1958)(624) (中譯本, 黃耀曾等譯, 科学出版社).
- Fluorine Chemistry*, 專輯載于 *Ind. Eng. Chem.*, **39** (1947) 和 *Anal. Chem.*, **19** (1947).
- Fluorine Chemistry*, J. H. Simons 主編, 第一卷(1950)(947) (中譯本, 路之康等譯, 科学出版社), 第二卷(1954)(948).
- Fluorine and its Compounds*, R. N. Haszeldine 和 A. G. Sharpe 著, (1951)(387).
- Fluorocarbons*, M. A. Rudner 著, (1958)(892).
- Organische Fluorverbindungen in ihrer Bedeutung für die Technik*, G. Schlemann 著, (1951)(919).
- Phosphorus and Fluorine. The Chemistry and Toxic Action of their Organic Compounds*, B. C. Saunders, (1957)(910).
- Preparation, Properties and Technology of Fluorine and Organic Fluoro Compounds*, C. Slessor 和 S. R. Schram, (1951)(959).
- Toxic Aliphatic Fluorine Compounds*, F. L. M. Pattison; Elsevier (1959).

氟有机化合物的命名

分子中仅含有一个或少数氟原子的氟有机化合物, 在命名时并无任何困难。可按照現行規則用数字或希腊字母在化合物名称中标明氟原子的位置, 例如:

- 1 $\text{CH}_2\text{F}-\text{CF}_2-\text{CH}_3$ 1, 2, 2-三氟丙烷
 $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{F}$ 甲基- β -氟代乙基甲酮

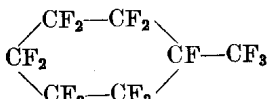
但对于那些氟原子数超过连于碳架上其它元素原子数的化合物, 以及所有的氢原子全被氟所取代的化合物, 则发生命名上的困难。如各个氟原子的位置一一加以注明, 这就会使名称太长, 并感到累赘。例如:

- 2 $\text{CHF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CHF}-\text{CF}_3$ 1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 5, 5,
 5-十氟戊烷
 $\text{CHFCl}-\text{CF}_2-\text{CF}_3$ 1-氟-1, 2, 2, 3, 3, 3-六
 氟丙烷

对那些分子中氢原子数不超过 4, 而氢原子与卤素原子的数目比不大于 1:3 的多氟衍生物, 可在名称中标出氟原子的总数, 而氢或卤素的原子数和位置按下列形式表示(18, 645):

- 3 1H, 4H-十氟戊烷
 1H, 1-氟六氟丙烷

如分子中不含氢或其它卤原子时, 可采取在未取代的化合物母体名称前加上前缀词“全氟”(perfluoro) 的命名方法(16, 18), 例如:

- 4 C_7F_{16} 全氟庚烷
 全氟甲基环己烷

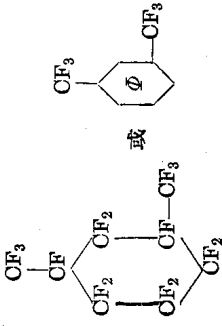
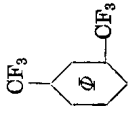
也可用希腊字母“ Φ ”代替前缀词“全氟”, 如此, 上述化合物可写作(327):

- 5 Φ -庚烷 Φ -甲基环己烷

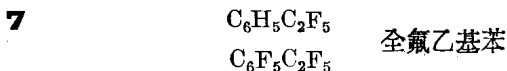
这一命名方法也适用于仅含一个或少数氢原子的多氟衍生物(327)。在 2 式中所引的第一个化合物可称为:

- 6 1, 4-二氢- Φ -戊烷

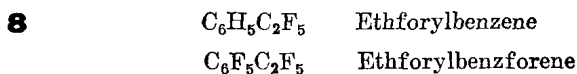
但是“全氟”命名法在某些情况中也会使人感到有些含糊, 如

化 学 式	按化学文摘 (C. A.) 命 名	国际化学会提出的 命 名 法	“全氟-”命名	“-for-”命名
$\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}=\text{CF}_2$	六氟-1,3-丁二烯 Hexafluoro-1,3-butadiene	—	全氟-1,3-丁二烯 Perfluoro-1,3-butadiene	Butadifluorene
 或 	十氟-1,3-双-(三氟甲基)-环己烷 Decafluoro-1,3-bis-(trifluoromethyl)-cyclohexane	1,3-双-(三氟甲基)-十氟环己烷 1,3-Bis-(trifluoromethyl)-decafluoro-cyclohexane	全氟-(1,3-二甲基环己烷) Perfluoro-(1,3-dimethylcyclohexane)	1,3-Dimethylforyl-cyclohexofluorene
$\text{C}_3\text{F}_7\text{OC}_3\text{F}_7$	双-七氟丙醚 Bis-heptafluoropropyl ether	七氟丙氧基七氟丙烷 Heptafluoropropoxyheptafluoropropane	全氟正丙醚 Perfluoro-n-propylether	Dipropoforyl ether
$\text{CF}_3\text{COOCC}_2\text{F}_5$	三氟乙酸五氟乙酯 Pentafluoroethyl trifluoroacetate	三氟乙酸五氟乙酯 Pentafluoroethyl trifluoroethanoate	全氟乙酸乙酯 Perfluoroethyl perfluoroacetate	Ethforyl acetofluorate

下面的例子中前綴詞“全氟”是指整个还是部份的分子就不十分确切。



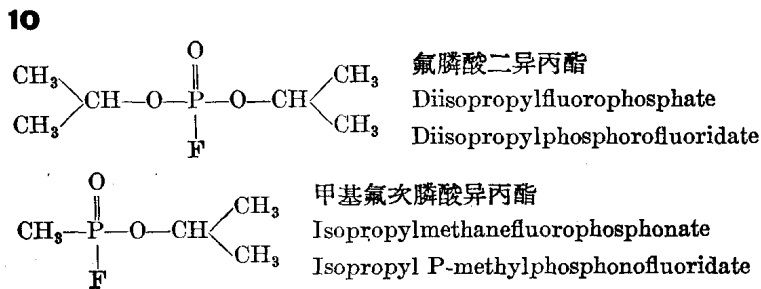
因此曾提出一完全新的命名系統,即采用未取代的化合物名称,而在表明其化学特征的字尾前插入“for”(fluor 的缩写) 字样(946)。这样前述二个乙基苯衍生物的名称可讀作:



这一方法对全氟衍生物命名来说是清楚和实用的。但另一方面对于氟化学了解很少的化学家則很不易理解,也不够通俗。

各种命名方法的比較列于第 4 頁的表中。

对磷的氟化有机化合物采用了一种新的更为一致的但較特別的命名方法(910):



討論含氟化合物的命名还应涉及一些冷冻剂的商品名称,它們的組成用特殊名称和数字来表示。甲烷和乙烷的氟化衍生物通常称作“氟利昂”(Freon),并按下列規則用数字标明:

第一个数字是碳原子数目減去 1。

第二个数字是氢原子数目加上 1。

第三个数字是指氟原子数目。

氟原子的数目不必标出。

这样,甲烷衍生物由于第一位数字“0”被省略,只用二位数表

示;而乙烷衍生物則是由 1 开始的三位数。可以看到这种命名系統并非明确而普遍的,由于代号是根据經驗式而来的如乙烷衍生物的位置异构体就不能正确地分开,对称和非对称衍生物在名称上也无任何差异。对含溴的衍生物常在氟利昂数字之后加上 B 字及溴原子数目来表示。

目前这种命名法已在专利文献和商业上普遍采用和使用,表 1 列出了最普通的商品名称。

表 1 氟利昂的命名

化 学 名 称	化 学 式	商 品 名 称
三 氯 氟 甲 烷	CCl_3F	氟利昂 11
二 氯 二 氟 甲 烷	CCl_2F_2	氟利昂 12
一 氯 三 氟 甲 烷	CClF_3	氟利昂 13
二 氯 一 氟 甲 烷	CHCl_2F	氟利昂 21
一 氯 二 氟 甲 烷	CHClF_2	氟利昂 22
三 氟 甲 烷 (氟仿)	CHF_3	氟利昂 23
四 氯 二 氟 乙 烷	$\text{C}_2\text{Cl}_4\text{F}_2$	氟利昂 112
三 氯 三 氟 乙 烷	$\text{C}_2\text{Cl}_3\text{F}_3$	氟利昂 113
二 氯 四 氟 乙 烷	$\text{C}_2\text{Cl}_2\text{F}_4$	氟利昂 114
一 氯 五 氟 乙 烷	C_2ClF_5	氟利昂 115
二 氯 二 氟 乙 烷	$\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2\text{F}_2$	氟利昂 132
一 溴 三 氟 甲 烷	CBrF_3	氟利昂 13B1
二 溴 二 氟 甲 烷	CBr_2F_2	氟利昂 12B2
全 氟 环 丁 烷	$\begin{array}{c} \text{CF}_2 - \text{CF}_2 \\ \quad \quad \\ \text{CF}_2 - \text{CF}_2 \end{array}$	氟利昂 C318

氟、氟化氢和氟化物的操作

氟、氟化氢和若干氟化物都是非常活泼的物质。因此操作时要相当谨慎。它们对各种材料的作用,将在有关制备和与有机物反应的章节中讨论。这里仅是简略地提及操作时的安全措施(717)。

沒有稀釋的气体氟，即使在室温时也能和許多有机及无机物质作用，甚至如石棉、水这些物质，因此在操作时要极端小心。氟的伤害作用和氯及臭氧相仿。空气中要避免有氟气存在。在操作含氟气的設備时要戴上橡皮手套，因为氟和氟化氫一样地会燒伤皮肤。这种燒伤的治疗和处理氟化氫的燒伤相同(602)(参看下段)。

操作氟化氫比氟更为經常。而即使是稀的氟化氫水溶液也会造成剧烈的灼伤，尤其是指甲縫里。无水氟化氫尤其危險，因为它会在中和前立刻与皮肤作用形成剧痛和长久不能愈合的伤口。所以双手必須戴上完好的橡皮手套(用合成橡胶制的)加以保护，脸部也要用聚苯乙烯或有机玻璃面罩防护，并圍以塑料或橡胶圍裙，穿着胶靴。手套和靴子要經常檢查有无裂縫，如手套上即使有一个很不明显的碎裂也可能造成严重事故。

本书作者曾受到无水氟化氫透过橡皮手套上的一个針形小孔而与拇指相触。由于拇指皮肤感觉較差，当时就沒有注意皮肤上留着氟化氫，約一刻钟后当其透入相当深而达到手指神經时开始疼痛，差不多延續了24小时，后来在拇指上形成一个疼痛的皮下水泡，一星期多才痊愈。

无水氟化氫的蒸气能損伤肺和粘膜組織(尤其是眼睛)，所以必須在效能高的毒气橱或通风良好的房間中进行操作。

无水氟化氫与水剧烈作用，几乎是爆炸式的，所以在处理氟化氫廢液时，要小心并加保护以防噴濺。較少量的廢液可傾于水槽內，并立刻用大量的水冲掉，較大量时用石灰浆处理。

当皮肤沾上无水氟化氫时，应迅速用大量的水冲洗伤处(602)，也可在冰冷的饱和硫酸鎂溶液或70%酒精中浸半小时(717)，最后敷以由硫酸鎂20%、氧化鎂6%、甘油18%、水55%和普罗卡因盐酸盐1.2%混合配成的药膏(603)。伤势較重則須注射葡萄糖酸鈣(717)。

眼部受伤須先以水洗滌一刻钟，再滴入0.5%潘妥卡因(pan-tocaine)溶液2~3滴作用一刻钟。不使用油膏(717)。