

总主编 曹茂盛 蒋成禹 田永君

总主审 吴 林 马莒生 方洪渊

材料科学与工程系列教材(二)

根据 1998 年教育部颁布本科最新专业目录编写

徐甲强 矫彩山 王玲 尹志刚 编著

曹传宝 曹茂盛 审

材料合成化学

哈尔滨工业大学出版社

材料科学与工程系列教材(二)

总主编 曹茂盛 蒋成禹 田永君

总主审 吴 林 马莒生 方洪渊

材料合成化学

徐甲强 矫彩山 王 珍 尹志刚 编著

曹传宝 曹茂盛 审

哈尔滨工业大学出版社
哈尔滨

内 容 提 要

本书介绍了合成化学的理论基础、实验技术、合成原理与方法、先进手段、设计思想及其在典型化合物和新材料合成中的应用。

本书依据教育部最新专业目录,综合考虑了无机合成、有机合成及高分子合成,并突出了合成化学在新材料合成中的应用。可作为高等理工院校材料科学与工程类、材料科学类、化学类、化工类专业的本科生教材、研究生教学参考书,也可供其他学科及材料科学领域工程技术人员的参考。

图书在版编目(CIP)数据

材料合成化学/徐甲强等编著. —哈尔滨:
哈尔滨工业大学出版社, 2001. 8
ISBN 7-5603-1646-8

I. 材... II. 徐... III. 合成材料—合成化学—高等学校—教材 IV. TQ321

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2001)第 048655 号

出版发行 哈尔滨工业大学出版社
社 址 哈尔滨市南岗区教化街 21 号 邮编 150006
传 真 0451—6414749
印 刷 哈尔滨市龙华印刷厂印刷
开 本 787×1092 1/16 印张 19 字数 439 千字
版 次 2001 年 7 月第 1 版 2001 年 7 月第 1 次印刷
书 号 ISBN 7-5603-1646-8/TB·16
印 数 1~3 000
定 价 20.00 元

材料科学与工程系列教材(二)

总编审委员会

总 顾 问	萧纪美	徐滨士	杜善义
主 任 委 员	吴 林	马莒生	曹茂盛
委 员	王 彪	方洪渊	田永君
	刘勇兵	吴 峰	吴杏芳
	李大勇	荆天辅	徐文国
	徐庭栋	徐惠彬	曹传宝
	蒋成禹		

序 言

材料科学与工程系列教材是由哈尔滨工业大学出版社组织国内部分高校专家学者共同编写的大型系列教学丛书,其中第一系列、第二系列教材已分别被列为国家新闻出版总署“九五”、“十五”重点图书出版计划。第一系列教材 9 种已于 1999 年陆续出版。编写本系列教材丛书的基本指导思想是:总结已有、通向未来、面向 21 世纪,以优化教材链为宗旨,依照为培养材料科学人才提供一个较为广泛的知识平台的原则,并根据培养目标,确定书目、编写大纲及主干内容。为确保图书品位,体现较高水平,编审委员会全体成员对国内外同类教材进行了细致的调查研究,广泛征求各参编院校第一线任课教师的意见,认真分析国家教育部新的学科专业目录和全国材料工程类专业教学指导委员会第一届全体会议的基本精神,进而制定了具体的编写大纲。在此基础上,聘请了国内一批知名的专家,对本系列教材书目和编写大纲审查认定,最后确定各册的体系结构。经过全体编审人员的共同努力,第二系列教材即将出版发行,我们热切期望这套大型系列教学丛书能够满足国内高等学校材料工程类专业教育改革发展的需要,并且在教学实践中得以不断充实、完善和发展。

在本书的编写过程中,注意突出了以下几方面特色:

1. 根据科学技术发展的最新动态和我国高等学校专业学科归并的现实需求,坚持面向一级学科、加强基础、拓宽专业面、更新教材内容的基本原则。
2. 注重优化课程体系,探索教材新结构,即兼顾材料工程类学科中金属材料、无机非金属材料、高分子材料、复合材料共性与个性的结合,实现多学科知识的交叉与渗透。
3. 反映当代科学技术的新概念、新知识、新理论、新技术、新工艺,突出反映教材内容的现代化。
4. 注重协调材料科学与材料工程的关系,既加强材料科学基础的内容,又强调材料工程基础,以满足培养宽口径材料学人才的需要。
5. 坚持体现教材内容深广度适中、够用的原则,增强教材的适用性和针对性。
6. 在系列教材编写过程中,进行了国内外同类教材对比研究,吸取了国内外同类教材的精华,重点反映新教材体系结构特色,把握教材的科学性、系统性和适用性。

此外,本系列教材还兼顾了内容丰富、叙述深入浅出、简明扼要、重点突出等特色,能充分满足少学时教学的要求。

参加本系列教材编审工作的单位有:清华大学、哈尔滨工业大学、北京科技大学、北京航空航天大学、北京理工大学、哈尔滨工程大学、北京化工大学、燕山大学、哈尔滨理工大

学、华东船舶工业学院、北京钢铁研究总院等 22 所院校 100 余名专家学者,他们为本系列教材的编审付出了大量心血。在此,编审委员会对这些同志无私的奉献致以崇高的敬意。此外,编审委员会特别鸣谢中国科学院院士肖纪美教授、中国工程院院士徐滨士少将、中国工程院院士杜善义教授,感谢他们对本系列教材编审工作的指导与大力支持。

限于编审者的水平,疏漏和错误之处在所难免,欢迎同行和读者批评指正。

材料科学与工程系列教材编审委员会

2001 年 7 月

序

《材料合成化学》一书是根据国家教育部 1998 年调整的最新专业目录,结合第二届材料科学与工程系列教材编审委员会会议精神,为适应“厚基础、宽专业、多方向、强能力”的新时期教育思想而编写的一本适应理工院校材料类、化学类、化工类等各专业本科生及研究生教学需要的新教材。

全书共分七章。第一章介绍了材料合成化学的理论基础;第二章主要讨论了材料合成的条件与优化;第三章主要讨论了材料合成的战略及其设计方法;第四章主要讨论了材料合成的技术与设计;第五、六、七章分别比较详细地讨论了无机化合物合成实例、有机化合物合成实例及功能高分子合成实例。此外,该书还对材料合成化学的最新进展及其研究热点进行了概述。综观全书具有全面、广泛、新颖、精练和规范等特点。

1. 内容全面:全书涉及无机合成、有机合成与高分子合成,其中既有合成的基础理论、战略设计方法,又包括具体的工艺技术与操作条件。

2. 适用面广:该书既可以做材料类、化学类、化工类等各专业本科生的教材及研究生的参考教材,也可以供从事化学、化工及材料学的广大工程技术人员的参考。

3. 知识体系新颖:作者结合了国内外该领域最新资料以及作者的科研成果编写了本书,确保了内容的新颖性和准确性。此外,作者依据最新专业目录,在该书的编写过程中,突出宽口径应用,注重合成条件、方法对材料性能及应用的影响。

4. 文字精练:该书涉及的学科面广,知识内容繁多,作为宽口径专业本科生教材,作者围绕“材料的合成、结构与性能”这一主线精选内容,做到了深入浅出、删繁就简、文字精练。

5. 书写规范:全书的章节编写以及书中的文字、图表、符号、计量单位等均符合国家标准。

该书的出版,填补了《材料合成化学》教材的空白。

大连理工大学
精细化工国家重点实验室

杨锦宗
2001 年 2 月 28 日于大连

前 言

本书是根据国家教育部 1998 年调整的最新专业目录,结合第二届材料科学与工程系列教材编审委员会会议精神,为适应“厚基础、宽专业、多方向、强能力”的新时期教育思想而编写的一本适合理工院校材料类、化学类、化工类专业本科生(或研究生)教学需要的新教材。

全书共分七章。第一章为材料合成化学的理论基础;第二章为材料合成的条件与优化;第三章为材料合成的方法与设计;第四章为材料合成的技术与设计;第五章为无机化合物合成实例;第六章为有机化合物合成实例;第七章为功能高分子材料合成实例。本书还对合成化学的最新进展与研究热点进行了概述。

本书具有如下特点:

1. 全面。内容全面,涉及无机合成、有机合成和高分子合成,包括合成理论、方法、条件、手段及工艺技术。

2. 广泛。适用面广,既可做材料类、化学类、化工类本科生(研究生)教材,也可供广大工程技术人员的参考。

3. 新颖。知识新、体系新,结合国内外最新资料及编著人员的科研成果,编写的教材内容新颖。依据最新专业目录,突出宽口径应用,突出合成条件、方法等对材料性能及应用的影响,填补了材料合成化学教材的空白。

4. 精炼。由于本书涉及的知识面较广、内容较多,作为宽口径专业的本科生教材,只能围绕“材料的合成、结构与性能”这一主线精选内容,在具体到某一具体内容时,尽量做到文字精炼删繁就简。

5. 规范。章节编写及书中文字、图表、符号、计量单位等均符合国家标准要求。

本书第三章(3.1)、第四章(4.1~4.3)、第五章由郑州轻工业学院徐甲强编写;绪论(0.1)、第一章、附录及参考文献由哈尔滨工程大学矫彩山编写;绪论(0.3)、第三章(3.3)由哈尔滨工业大学王 玲编写;绪论(0.2)、第三章(3.2)、第四章(4.4~4.5)、第六章由郑州轻工业学院尹志刚编写;第二章由郑州轻工业学院张宏忠编写;第七章由郑州轻工业学院闫春绵编写。全书由徐甲强负责统稿、定稿。大连理工大学、精细化工国家重点实验室主任杨锦宗教授为本书作序。北京理工大学曹传宝教授、哈尔滨工程大学曹茂盛教授审阅全书并提出了许多宝贵的修改意见,作者在此表示衷心的感谢。

本书在编写过程中,得到了材料科学与工程系列教材编审委员会和编者所在单位,特别是郑州轻工业学院的全心支持与协作,谨此一并致谢。

限于作者水平,不足与不妥之处在所难免,恳请使用本书的师生及读者批评指正。

编 者

2001 年 2 月

来信请寄:哈尔滨工业大学出版社 张秀华(收)

地 址:哈尔滨市南岗区教化街 21 号

邮 编:150006

目 录

绪 论 材料合成化学的进展与研究热点	1
0.1 无机合成化学	1
0.2 有机合成化学	4
0.3 高分子合成化学	13
第一章 材料合成化学的理论基础	17
1.1 化学热力学与材料合成	17
1.2 化学动力学与材料合成	27
第二章 材料合成的条件与优化	45
2.1 溶剂的选择与提纯	45
2.2 气体的分离与净化	56
2.3 真空的获得与测量	59
2.4 高温的获得与测量	64
2.5 低温的获得与测量	74
第三章 材料合成的方法与设计	79
3.1 无机物的合成方法	79
3.2 有机化合物的合成方法	108
3.3 高分子化合物的合成方法	137
第四章 材料合成的技术与设计	170
4.1 等离子体合成	170
4.2 激光合成	174
4.3 微波化学合成	177
4.4 相转移催化	189
第五章 无机化合物合成实例	216
5.1 氧化物材料的合成	216
5.2 非氧化物材料的合成	222
第六章 有机化合物合成实例	241
6.1 合成染料	241
6.2 合成药物	250
第七章 功能高分子材料的合成实例	259
7.1 分离功能高分子材料的合成	259

7.2 电磁功能高分子材料的合成	275
7.3 液晶高分子材料的合成	278
附 录	283
I 某些物质的标准摩尔生成焓($\Delta_f H_m^\ominus$)、标准摩尔生成吉布斯函数($\Delta_f H_m^\ominus$)和标准 摩尔熵($S_m^\ominus$)(298.15K)	283
II 某些有机化合物的标准燃烧焓(298.15K)	287
III 某些气体的恒压热容与温度的关系	288
IV 一些反应的标准吉布斯函数与温度的关系	290
参考文献	293

绪论 材料合成化学的进展与研究热点

0.1 无机合成化学

0.1.1 无机合成化学的地位与作用

无机合成化学是无机化学学科的一个重要分支,是 20 世纪 50 年代之后无机化学复兴时代活跃的前沿阵地,是开发利用自然资源,改善人类生活条件、环境、质量,推动科技和社会进步的有力手段。无机合成化学的最重要的目的是合成不同用途的无机材料,而无机材料的使用则是人类文明的进步和时代划分的标志。古代社会石器、铜器、铁器的使用是人类文明进步的见证,而采用化学方法合成的新型无机材料的使用又标志着近代文明的发展。也就是说,不论是最早的炼丹术,古代的火药、陶瓷发明、金属的冶炼,还是现代的高温超导材料,生物陶瓷,超硬材料,信息与能源转换材料的合成应用都可以认为是无机合成化学的重要成就。

近 30 年来,各种合成产物大量问世,既有自然界存在的金刚石、水晶、宝石,也有自然界没有的各种功能陶瓷材料和高性能结构陶瓷材料。目前无机合成化学已成为推动无机化学及有关学科发展的重要基础,成为发展新型无机材料及现代高新技术的重要基础之一。可以说,没有高纯度的半导体,就没有今天的计算机;没有高强度、耐高温结构材料的合成,就没有今天的航空航天工业……同时,一种新的化合物的合成,新方法的应用及新特性的发现往往会导致一个新的科技领域的产生,或一个崭新工业的兴起,而它们反过来又促进化学理论及科学技术的发展。例如,在无机固体材料的发展过程中,InP 的合成开始了 III ~ V 族化合物半导体的应用;LiNbO₃ 晶体的制得促进了非线性光学的发展;UF₆ 的合成促进了原子能的发展,SnO₂、ZnO 半导体气敏材料的合成,开辟了气体传感器研究的新天地。

0.1.2 无机合成化学的发展趋势

无机合成化学发展的趋势主要体现在三个方面。

1) 设计和合成系列化合物,研究它们特定的物性,筛选出具有最佳性能的物种。例如,在固体电解质的研究中,已知锂离子半径小,易于在固相中迁移;硫的电负性低于氧,硫离子可以弱化传导阳离子与阴离子之间的化学键,玻璃态组成可调,并具有三维无序结构。因此,人们为了探索硫化物玻璃作为锂离子导体的可能性,而合成出各种含锂的硫化物玻璃体系。

2) 制备具有非正常价态离子和非正常键合方式的新化合物,探索其结构和性质。同

一元素的不同价态化合物往往具有完全不同的性质。由于采用新的反应和新的合成技术,发现越来越多的元素具有异常价态,如 Fe^{4+} 、 Nd^{4+} 、 Dy^{4+} 、 Cu^{3+} 等。固体材料中,离子价态改变或产生混合价态,可使固体的电性、磁性和化学性质发生明显改变。例如可使绝缘体转变为半导体以至导体,可使逆磁体和顺磁体,反铁磁体和铁磁体之间发生相互转变。利用电荷补偿和不等价取代反应,合成 d 或 f 元素变价或混合价化合物,并研究其价态和自旋状态的变化,有可能发现一些新型电学和磁学材料,如 Fe_2O_3 是高电阻材料,而 Fe_3O_4 则是低电阻材料;再如,以 C_{60} 、 C_{70} 为代表的碳多面体原子簇,其中每个碳原子均与近邻的三个碳原子以 σ 键连接,并各自贡献一个剩余的价电子形成离域的球面大 π 键。这类碳原子簇具有独特的结构和不同寻常的物理和化学性质。可以把某些金属离子嵌入其球体中,形成高温超导体,还可能生成许多衍生物。对这类新型固态物质的研究将深化人们对固态体系的结构、化学键和物性的理解。

3) 制备已知化合物的指定形态或指定结构的产物,以备作为材料或制成功能器件。功能材料都是结构敏感的,对材料的形态、形貌、单相性、纯度、掺杂成分及含量、缺陷种类及浓度、单晶的品质、多晶的晶粒尺寸、陶瓷体的结构与晶界等都有特定的要求。例如将 Y_2O_3 或 CaO 掺入 ZrO_2 ,使 ZrO_2 转变为在高、低温下均可稳定的耐热冲击的立方晶型结构,从而可以作为固体电解质用于高温测氧传感器中; $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 具有较高的物理和化学稳定性,通常不具有气敏性能,但利用掺杂或化学方法制成超细粉或薄膜材料后,则具有良好的气敏性能,可用作测定可燃气体的敏感材料。再如,将 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 磁粉做成微细的针状,即可大大提高磁记录信息量。

为了获得特定形态,特殊结构以及特殊要求的材料,通常利用新的化学反应步骤,在特殊条件下(超高温、超低温、超高压、强超声、辐射等离子体,强激光、微波、超高真空及厌氧、无水等),或者在非常缓和的条件下(如通过溶胶-凝胶过程制备高温陶瓷,利用室温固相反应合成配合物和纳米材料等)合成目标化合物。

0.1.3 无机材料合成化学的前沿课题

1) 低温固相合成化学

室温或近室温($<40^\circ\text{C}$)条件下的固-固相化学反应是近几年刚刚发展起来的一个新的研究领域。相对于传统的高温固相反应而言,低温固相反应可以合成一些热力学不稳定产物或动力学控制的化合物,这对人们了解固相反应机理,尽早实现利用固相化学反应进行定向合成和分子装配大有益处。此外,从能量学和环境学的角度考虑,低温固相反应可大大节约能耗,减少三废排放,是绿色化工发展的一个主要趋势。

目前,低温固相合成化学可以合成出二百多种簇合物,其中有些是利用液相不易得到的新型簇合物,如鸟巢状结构的 $[\text{MoOS}_3\text{Cu}_3(\text{py})\text{SX}](\text{X} = \text{Br}, \text{I})$,双鸟巢状结构的 $(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{Mo}_2\text{Cu}_6\text{S}_6\text{O}_2\text{Br}_2\text{I}_4]$ 及半开口的类立方烷结构的 $(\text{Et}_4\text{N})_3[\text{MoOS}_3\text{Cu}_3\text{Br}_3(\mu\text{-Br})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 等。这些材料可望在催化剂、生物活性材料及非线性光学方面取得应用。

利用低温固相反应合成的新的多酸化合物,如 $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_2\text{O}_2(\text{OH})_2\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{O}_4)]$ 及

$(n - \text{Bu}_4\text{N})_6(\text{H}_3\text{O})_2[\text{Mo}_{13}\text{O}_{40}]$ 等,因具有抗病毒、抗癌和抗艾滋病等生物活性作用和催化性能而受到人们的关注。

利用低温固相反应方法可以方便地合成单核和多核配合物,如 $[\text{C}_5\text{H}_4\text{N}(\text{C}_{16}\text{H}_{33})]_4[\text{Cu}_4\text{Br}_8]$, $[\text{Cu}(\text{HOC}_6\text{H}_4\text{CHNNHCSNH}_2)(\text{PPh}_3)_2\text{X}](\text{X} = \text{Br}, \text{I})$ 等;还可以合成高温固相反应及液相反应无法合成的固配化合物,如 $\text{Cu}(\text{HQ})\text{Cl}_2$ (HQ为8-羟基喹啉)等。

利用低温固相反应可以合成各种功能材料,如非线性光学材料 $\text{Mo}(\text{W}, \text{V}) - \text{Cu}(\text{Ag}) - \text{S}(\text{Se})$ 等,气敏材料 ZnS 、 CdS 、 SnO_2 、 LaFeO_3 、 ZnSnO_3 、 CdSnO_3 等,还有化学防伪材料,生物活性材料,铁电材料,无机抗菌剂及荧光材料等。

利用低温固相反应合成各种纳米材料是最近的研究热点,用该方法合成的氧化物、金属及合金等已在许多方面取得了应用。

2)溶胶-凝胶合成法

溶胶-凝胶合成法是制备材料的湿化学方法中的一种崭新的方法,由于其具有工艺过程温度低,制品纯度高,均匀性好等优点,所以在新材料的合成上备受人们关注。但由于该法所用的原料多为金属有机化合物,而使其成本变高。目前研究的热点是用廉价的无机盐取代金属有机化合物降低成本,及通过溶胶-凝胶过程的控制,合成结构均匀的纳米材料、无裂纹的膜材料及复合材料等。

利用溶胶-凝胶法合成的 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ (PZT)铁电陶瓷与薄膜,可降低预烧温度 200°C ,使制得的陶瓷致密,晶粒均匀,具有较好的介电性能。

利用该工艺在 SiC 晶须上涂覆 Al_2O_3 后而制得的增韧陶瓷复合材料的力学性能得到了明显的提高。

利用该工艺合成的各种纳米材料颗粒小,纯度高,是结构陶瓷及功能陶瓷材料研究的热点课题。

3)无机合成材料的颗粒尺寸及形貌控制

无机材料尤其是功能材料的性能在很大程度上取决于材料的颗粒大小和形貌。例如,无机材料的粒子尺寸进入纳米级后,本身就具有量子尺寸效应、小尺寸效应、表面效应和宏观量子隧道效应等,因而会展现出许多特有的性质,在催化、滤光、光吸收、医药、磁介质及新材料等方面有广阔的应用前景。

为了制得纳米微粒,一般都采用化学方法。颗粒尺寸的控制可通过选择合适的制备方法(一般情况下用气相法制备的颗粒尺寸小于液相法,而用液相法制备的小于固相法和热处理工艺、后处理工艺。但纳米微粒属热力学不稳定体系,久放及加热容易团聚和生长。要克服这些问题可采用水热生长法、气相沉积法制备纳米粉,也可用表面活性剂及助剂包裹法抑制晶粒团聚和生长。

无机材料的外形可采用工艺条件控制,如晶种诱导,添加剂诱导及乳液调节等方法实现。不同均匀性及外形的材料应用性能不同。除了用化学方法控制产物外形、均匀性外,物理场的应用,如微波、超声波、激光、辐射、等离子体等,也会对产物外形、均匀性产生一定的影响。

0.2 有机合成化学

0.2.1 有机合成化学的研究进展

有机合成化学是利用现有的已知物质(单质或化合物),采用合成手段或技术,根据一定的反应原理,合成出人们所期望的目标分子。人们在了解自然、认识自然并改造自然的过程中,首先遇到了许多对人类有利的天然化合物,并通过已有方法阐明了这些天然化合物的结构,有机合成化学家则在实验室中用人工方法来合成这些天然产物,用以证明它们的结构。这种证明往往是最直接、最严格、最有效的,也是最后的证明。在这种验证过程中,既不能单凭勤恳,也不能凭灵机一动就进行工作。它要求有机合成化学家必须具有丰富而又扎实的基础知识,利用理性思维按“计划”进行工作,这里的“计划”包含了对已知反应原理的归纳总结,对现有合成手段的评价,对目标分子的系统分析以及对目标分子的合成设计。合成化学家的目的不仅于此,他们还可以根据人类社会的需要来改造天然产物的结构,甚至创造出一种全新的结构。在此必须强调的是,有机合成化学家在合成“复杂”天然化合物* 的过程中所运用的方法与理论往往会给后人留下一种宝贵的经验,从而出现了有机合成方法学。例如,罗宾逊(Robert Robinson)在合成环状化合物过程中,对于化学结构和反应性以及反应过程之间关系的深刻思考,对于将机理分析应用于有机合成等都产生了深远的影响,也使有机合成化学第一次成为一门课程。他发展的一些巧妙的有机合成方法,更是启发了后人发现一些新的有机合成手段与反应规律。因此,有机合成是改造物质世界的有机合成,正如美国有机化学家伍德沃德(R. B. Woodward)所说的那样,“有机合成在现有的自然界旁边建立了一个新的自然界”,从而给人类繁复的大千世界增添了更加丰富多彩的内容。

1) 复杂天然产物合成进展

谈到复杂天然产物的合成,自然会想到伍德沃德与他领导的研究小组所合成的复杂天然产物。伍德沃德是一个敢于不断向最复杂天然产物挑战的人,从27岁开始,他先后合成了奎宁、胆甾醇、羊毛甾醇、马钱子碱、利血平、四环素、维生素 B_{12} 、红霉素。在此特别值得一提的是红霉素与维生素 B_{12} 的合成。红霉素分子(见图0.1)中含有18个手性中心,理论上应有262 144个异构体,对如此复杂的对象,若不能对它的立体化学、构象分析、有机合成等有极为精确的了解,要立体专一地完成它的全合成工作是难以想象的,该项工作仅署名作者就达49人之多。

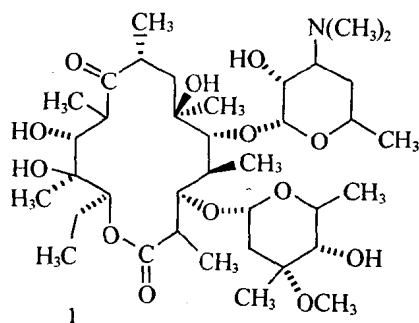


图0.1 红霉素的结构

* 这里的“复杂”是指在当时合成条件下,所要合成的目标分子是复杂的,而在今天,这种“复杂”分子也许不再复杂,或者完全是简单分子。

维生素 B₁₂ (见图 0.2) 的合成, 则几乎组织了近百人、耗时达 15 年之久。这项工作的完成使有机合成更多地从艺术走向理性, 因为在这项十分艰巨的合成工作中, 伍德沃德及其合作者 (瑞士的 Eschenmoser) 不仅提出了一些新的合成方法, 而且还发现了周环反应的重要规则, 即分子轨道对称性守恒原则。为此, 他曾获得了诺贝尔化学奖。红霉素与维生素 B₁₂ 的合成是伍德沃德一生合成工作的顶峰, 但毕竟不是有机合成的世界顶峰。近年来, 又出现了具有多个手性中心的莫能霉素、博来霉素、银杏内酯等的全合成工作。特别值得一提的是, 海葵毒素的全合成。

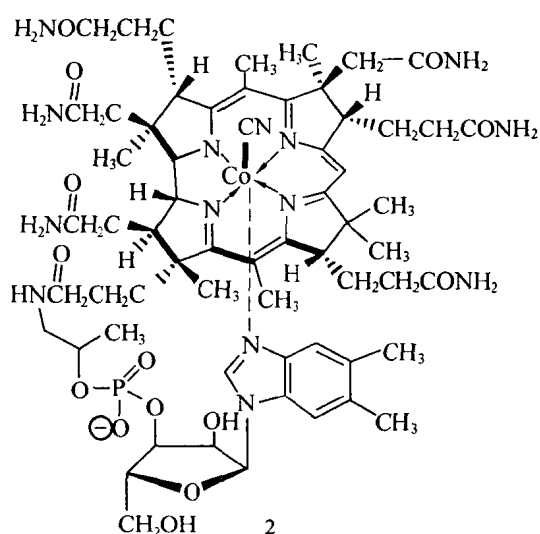


图 0.2 维生素 B₁₂ 的结构

海葵毒素 (见图 0.3) 的分子式为 C₁₂₉H₂₂₃N₃O₅₄, 分子中具有 64 个手性中心和 7 个骨架内双键, 因此具有 2⁷¹ 个异构体 (近于天文数字), 要立体专一地合成该分子, 其艰巨性是可想而知的; 又由于海葵毒素是迄今为止已知最毒的物质之一, 它的合成自然十分引人注目, 难怪美国的化学与工程 (新闻) 评论说: 若有机合成也有珠穆朗玛峰的话, 海葵毒素的合成就是其珠穆朗玛峰。然而, 对有机合成来说, 这决不是顶峰, 随着有机合成手段的不断增多, 有机合成理论的不完善, 还会有更困难的问题待解决。

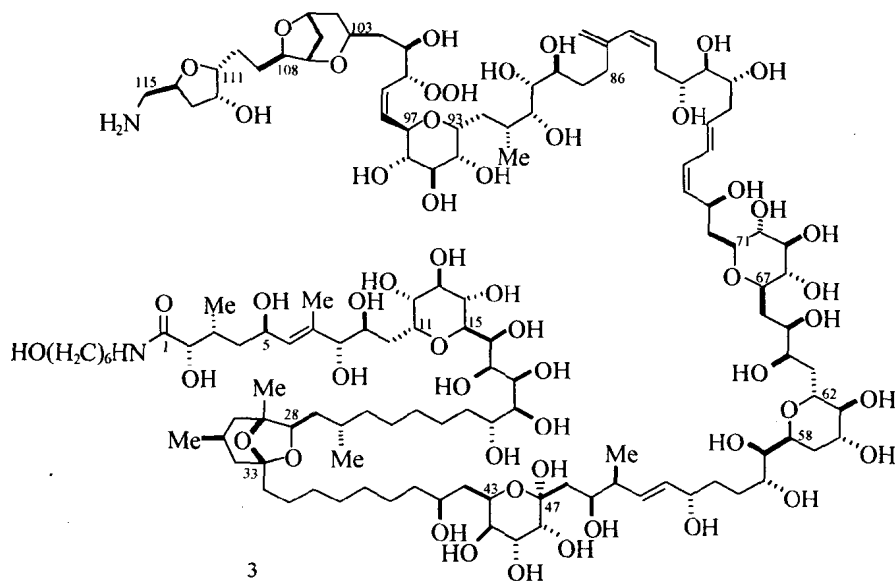


图 0.3 海葵毒素的结构

2) 具有结构兴趣的非天然产物的合成进展

在复杂天然产物合成之外, 另一类显示有机合成创造力工作的是高张力非天然产物

的合成。这类工作既发展了众多合成方法,又为物理有机化学提供了经验,同时,亦为有机合成方法学研究提供了必要的内涵。有机化学家 Corey 正是从这些众多合成法中离析了“反合成理论”,提出了“合成子”概念,使合成化学几乎完全从艺术走向逻辑与理性,这也正是 Corey 1990 年获得诺贝尔化学奖的主要功绩之一。

早在 20 世纪 70 年代,美国一本著名的有机化学教科书中曾列举了一些高张力化合物作为合成研究的难题,如今这些难题有相当一部分已经解决。例如,Chan 等人用叔丁基钾在无水四氢呋喃(THF)中处理化合物然后用水淬灭,并用还原剂处理得到 1,2,7,8-二苯并[2,2]对环蕃(图 0.4)。

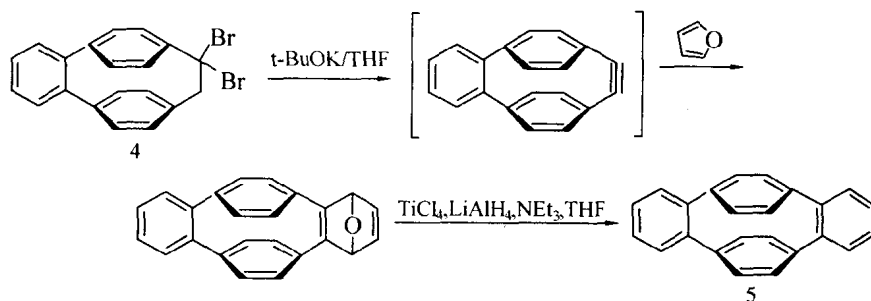
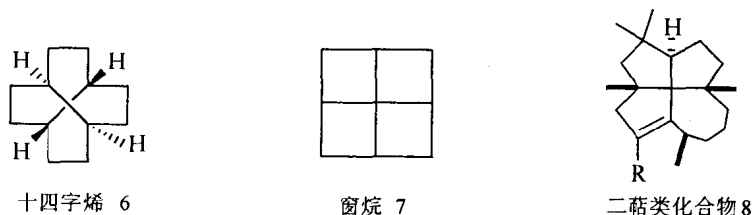
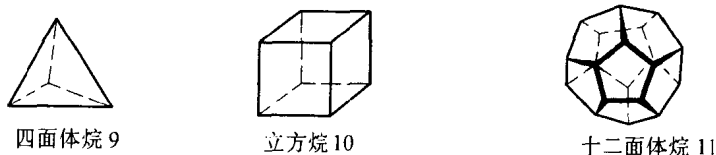


图 0.4 1,2,7,8-二苯并[2,2]对环蕃的合成

Cook 则合成了十字烯,有关的还有窗烷,有趣的是窗烷的结构不仅是理论方面的兴趣,近年来,人们已从自然界中分离出具有类似窗烷结构的二萜类化合物。



第二类有结构兴趣的非天然产物为具有 $(CH)_x$ 通式的化合物 $x = 4, 8, 12, \dots$ 。四面体烷迄今为止仍未得到,而仅得到它的叔丁基衍生物;立方烷分子内张力很高(每个碳-碳键能约为 58.6 kJ/mol),但早已通过合成得到;相比之下,十二面体烷分子内张力(每个碳-碳键能约为 12.6 kJ/mol)要小得多,但直到 20 世纪 80 年代才由 Paquette 小组合成得到。



第三类非天然产物的合成则是足球烯即 C_{60} , 该化合物因其球形结构被称为足球烯,但后来又称之为 Buckminster fullerene,以纪念美国建筑师 Richard Buckminster fuller。 C_{60} 是由激光轰击石墨而得到的,以后还报道了 $C_{60}La$ 的制备,即在 C_{60} 蛋壳结构内又包络了一个 La 的原子,我国科学工作者亦在质谱研究中观察到 C_{180} 的存在。

0.2.2 有机合成方法学研究进展

前述有关复杂天然产物及高张力非天然产物的合成,都是建立在一定的合成手段基础之上。19 世纪 50 年代之前,许多合成方法来自于对天然产物降解的深入研究。如今,有机化学家则能从逻辑思维的理性角度分析设计出目标分子的合成策略及具体的合成手段。

在发展一个有用的合成方法时,有机合成化学家常要考虑如下几个问题:

- (1) 产率;
- (2) 反应条件;
- (3) 反应选择性(包括化学、区域及立体选择性);
- (4) 反应起始原料来源;
- (5) 使化学计量反应尽可能向催化循环发展;
- (6) 环境污染。

而温和的反应条件、优异的选择性及催化性反应往往是当前有机合成化学家关注的焦点。因为这些问题的解决就意味着高产率与低污染。

1) 化学选择性

化学选择性主要指试剂对不同官能团的选择性反应,在有机合成中,往往要进行各种官能团的转换、引入或脱除,因而化学选择性在多步合成或对多官能团化合物的反应中显得十分重要。

化学选择性包括,选择性还原反应、选择性氧化与高度选择性的保护基团。有关选择性还原反应,在 Fuhrhop - Penzlin 所著的有机合成一书中,对各种还原剂对不同官能团反应的难易程度给出了一张比较清晰的相关表。对 Hudlicky 的专著亦应该加以重视。

相比之下,有关选择性氧化反应的研究则远不及还原反应那样透彻,尽管 Fuhrhop - Penzlin 所著的有机合成一书中亦有一张类似还原反应那样的相关图,但氧化剂的选择性往往较差,只能依靠底物不同的特点来认真考察试剂系统。目前,选择性氧化仍主要集中于不同醇类的氧化及氧化程度控制。例如,人们将硝酸铜或 KMnO_4 附着于硅胶之上,可选择性地将仲醇及苄醇氧化为酮与苯甲醛,而对分子中的伯醇则无任何影响。相反地,氧化伯醇与仲醇完全不受影响的试剂则不多,依文献报道,初获成功的这类试剂有:

- (1) 次氯酸钠 - 四甲基六氢吡啶 - N - 氧化物;
- (2) 二氯化钙 - 三苯氧磷 - 苯;
- (3) 二氢化二茂锆催化的 Oppenauer 氧化。

控制氧化程度的问题,最主要的是由醇到醛或酮不被进一步氧化,这类试剂较多,但值得一提的是由草酰氯活化的二甲亚砜(DMSO)氧化体系。

高度选择性的保护基团,在有机合成,尤其在复杂的多官能团化合物的合成中显得十分重要。例如,在海葵毒素的合成中,基团保护显得格外重要,海葵毒素分子中有 1 个羰基,1 个氨基和 41 个羟基,Kishi 合成小组共选用了 8 种不同的保护基团,等合成完带保护基的海葵毒素后,依次又脱去这些基团,最后以 35% 的高产率脱除了 8 种 42 个保护基团。

在有机合成中,羟基保护是常用的合成技术,传统的烯基醚(如乙烯基乙醚)保护虽然