



“十二五”国家重点图书出版规划项目
材料科学研究与工程技术系列

材料合成化学与合成实例

Material Synthetic Chemistry and Synthesis Instance

● 徐甲强 向群 王焕新 编著

哈尔滨工业大学出版社

“十二五”国家重点图书出版规划项目
材料科学研究与工程技术系列

材料合成化学与合成实例

徐甲强 向 群 王焕新 编著

哈尔滨工业大学出版社

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实例。本书综合介绍了无机材料合成、有机材料合成及高分子材料合成的原理与方法,并突出了合成化学在新材料合成中的应用。

本书可作为高等理工院校材料类、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参考。

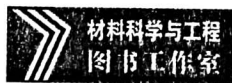
图书在版编目(CIP)数据

材料合成化学与合成实例/徐甲强,向群,王焕新编著. —哈尔滨:
哈尔滨工业大学出版社,2014.12

ISBN 978-7-5603-4979-4

I. ①材… II. ①徐…②向…③王… III. ①合成材料-合成
化学-高等学校-教材 IV. ①TB324 ②TQ031.2

中国版本图书馆CIP数据核字(2014)第257406号



责任编辑 张秀华

封面设计 卞秉利

出版发行 哈尔滨工业大学出版社

社 址 哈尔滨市南岗区复华四道街10号 邮编 150006

传 真 0451-86414749

网 址 <http://hitpress.hit.edu.cn>

印 刷 哈尔滨市工大节能印刷厂

开 本 787 mm×1092 mm 1/16 印张 17.5 字数 420千字

版 次 2015年2月第1版 2015年2月第1次印刷

书 号 ISBN 978-7-5603-4979-4

定 价 36.00元

(如因印装质量问题影响阅读,我社负责调换)

前 言

本书是根据国家教育部 1998 年调整的专业目录,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)教学使用的教材。

全书由 6 章组成,第 1 章为材料合成化学的理论基础;第 2 章为材料合成化学的条件与优化;第 3 章为材料合成的方法与设计;第 4 章为材料合成的技术与设计;第 5 章为无机化合物的合成实例;第 6 章为有机化合物与高分子化合物的合成实例。书中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,涉及无机材料合成、有机材料合成和高分子材料合成,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参考。

3. 新颖。结合国内外最新资料及编著人员的科研成果编写而成,内容新、体系新。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。

参加本书编写的人员有:上海大学徐甲强(绪论,第 2 章,附录,参考文献),郑州轻工业学院王焕新(第 1 章),上海大学向群(第 3 章 3.1),郑州轻工业学院尹志刚(第 3 章 3.2,第 6 章 6.1),哈尔滨工业大学王玲(第 3 章 3.3),上海大学张源(第 4 章),上海大学程知慧(第 5 章),郑州轻工业学院李亚东(第 6 章 6.2~6.4)。本书由徐甲强负责统稿、定稿。中国科技大学陈春华教授,北京理工大学曹传宝、曹茂盛教授审阅本书并提出了许多宝贵的修改意见,在此作者表示衷心的感谢。

本书在编写过程中得到材料科学与工程系列教材编写委员会和作者所在单位的大力支持与协作,谨此一并致谢。

限于作者水平书中难免有不足与不妥之处,恳请提出宝贵意见,将不胜感谢!

作 者

2014 年 11 月

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
0.1.1 无机合成化学的地位与作用	1
0.1.2 无机合成化学的发展趋势	1
0.1.3 无机材料合成化学的前沿课题	2
0.2 有机合成化学	4
0.2.1 有机合成化学的研究进展	4
0.2.2 有机合成方法学研究进展	6
0.2.3 有机合成化学今后的研究热点	7
0.3 高分子合成化学	9
0.3.1 高分子合成化学的发展史	9
0.3.2 高分子化学的发展前景	10
0.3.3 高分子合成化学研究的前沿领域	12
第1章 材料合成化学的理论基础	13
1.1 化学热力学与材料合成	13
1.1.1 化学反应方向的判断	14
1.1.2 反应的耦合	18
1.1.3 反应条件的控制与选择	20
1.2 化学动力学与材料合成	23
1.2.1 化学反应速率与材料合成	24
1.2.2 化学反应机理与材料合成	29
1.2.3 催化剂与材料合成	31
第2章 材料合成的条件与优化	36
2.1 溶剂的选择与提纯	36
2.1.1 溶剂的作用与分类	36
2.1.2 溶剂的选择	38
2.1.3 溶剂的提纯	42
2.1.4 非水溶剂在合成化学上的应用	46
2.2 气体的分离与净化	47
2.2.1 常用的气源	48
2.2.2 气体的净化	48

2.3	真空的获得与测量	51
2.3.1	真空的基本概念	51
2.3.2	真空的获得	51
2.3.3	真空的测量	55
2.4	高温的获得与测量	56
2.4.1	高温的获得	56
2.4.2	高温电阻炉	57
2.4.3	高温热浴	58
2.4.4	反应容器的选择	58
2.4.5	温度的测量	61
2.5	低温的获得与测量	65
2.5.1	低温的获得	65
2.5.2	低温测量与控制	67
第3章	材料合成的方法与设计	71
3.1	无机物的合成方法	71
3.1.1	固相反应	71
3.1.2	低温固相合成化学	77
3.1.3	化学气相沉积	84
3.1.4	水解反应	92
3.1.5	沉淀反应	96
3.2	有机化合物的合成方法	101
3.2.1	分子设计过程中的集束战略	101
3.2.2	尽可能使合成问题简化	103
3.2.3	基团保护	113
3.2.4	导向基运用	119
3.2.5	极性反转	126
3.3	高分子化合物的合成方法	130
3.3.1	高分子设计	130
3.3.2	逐步聚合反应	131
3.3.3	连锁聚合反应	139
3.3.4	高分子设计与合成方法	157
第4章	材料合成的技术与设计	168
4.1	等离子体合成	168
4.1.1	等离子体——物质的第四态	168
4.1.2	产生等离子体的常用方法和原理	169
4.1.3	等离子体化学的特点	170
4.1.4	等离子体在合成化学中的应用	171

4.2	激光合成	172
4.1.1	激光的产生及特点	172
4.1.2	激光合成精细陶瓷粉末	173
4.2.3	激光化学气相沉积制备薄膜材料	174
4.2.4	激光催化	175
4.3	微波化学合成	175
4.3.1	微波及其特性	175
4.3.2	物质对微波的吸收	176
4.3.3	微波的化学反应的影响	177
4.3.4	微波化学反应系统	179
4.3.5	微波与无机合成化学	180
4.3.6	微波与有机合成	182
4.3.7	微波与高分子合成化学	185
4.3.8	微波加速化学反应的机理	187
4.4	光化学有机合成	188
4.4.1	概述	188
4.4.2	有机光化学反应的基本原理	189
4.4.3	典型的有机光化学反应及其应用	190
4.4.4	周环反应	194
4.4.5	烯烃的光氧化反应及其应用	196
第5章	无机化合物合成实例	201
5.1	氧化物材料的合成	201
5.1.1	直接合成法	201
5.1.2	热分解法	203
5.1.3	碱沉淀法	206
5.1.4	水解法	206
5.1.5	硝酸氧化法	207
5.2	非氧化物材料的合成	207
5.2.1	无水金属卤化物的合成	207
5.2.2	氮化物的合成	212
5.2.3	碳化物陶瓷	218
5.2.4	硼化物	223
5.2.5	硅化物	224
第6章	有机化合物合成实例	226
6.1	合成染料	226
6.1.1	偶氮染料	226
6.1.2	蒽醌染料	229

6.1.3	三苯二噁嗪染料	231
6.2	物理功能高分子	234
6.2.1	感光性高分子	234
6.2.2	高分子半导体与光致导电高分子	241
6.2.3	本征型导电高分子的典型合成方法	246
6.2.4	导电高分子的掺杂反掺杂性能及应用	250
6.3	生物降解高分子	250
6.4	支化和交联高分子	258
附录	261
表 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($\Delta_f G_m^\ominus$)和 标准摩尔熵(S_m^\ominus)(298.15K)	261
表 II	某些有机化合物的标准燃烧焓(298.15K)	265
表 III	某些气体的恒压热容与温度的关系	266
表 IV	一些反应的标准吉布斯函数与温度的关系	267
参考文献	271

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,还是现代的纳米材料,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。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;石墨烯的合成推进了新能源材料及柔性微制造工业的发展;金属有机框架(MOFs)的合成使温室气体H₂等的吸附和分离成为可能。

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, 可使固体的电学、磁学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 YSZ, 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数百种簇合物, 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 、 ZnO 、 CdS 、 SnO_2 、 In_2O_3 、 LaFeO_3 、 ZnSnO_3 、 CdSnO_3 、 ZnFe_2O_4 等,还有化学防伪材料、电极材料、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近年的研究热点,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,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。为此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 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模板限制和工艺条件控制,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。除了用化学方法及模板剂控制产物外形、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。利用物理化学方法控制纳米微粒的生长和组装,从而得到一维纳米线、纳米管、纳米棒、纳米带及三维薄膜、三维结构材料是材料制备的研究热点。

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,合成人们所期望的目标分子的一门科学。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。然后,有机合成化学家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。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对上世纪产生了深远的影响,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,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。

有机合成包括复杂天然化合物的合成与具有结构兴趣的非天然产物的合成。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。伍德沃德先后合成了喹宁、胆甾醇、羊毛甾醇、马钱子碱、利血平、四环素、维生素 B₁₂ 和红霉素。在此特别值得一提的是红霉素与维生素 B₁₂ 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,

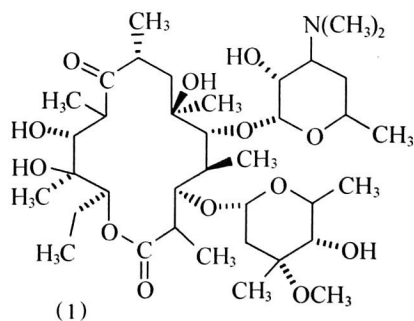
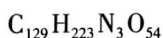


图 0.1 红霉素的结构

要立体专一地完成它的全合成工作是难以想象的。维生物 B₁₂(见图 0.2)的合成使有机合成更多地从艺术走向理性,因为这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分子轨道对称性守恒原则。近年来,又出现了具有 17 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(见图 0.3)的全合成。海葵毒素的分子式为



分子中具有 64 个手性中心和 7 个骨架内双键,因此具有 2^{71} 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,如果说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,有机合成理论不断完善,还会有更困难的问题有待解决。

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。它主要包括三类物质:第一类为“类平面”环烷烃,典

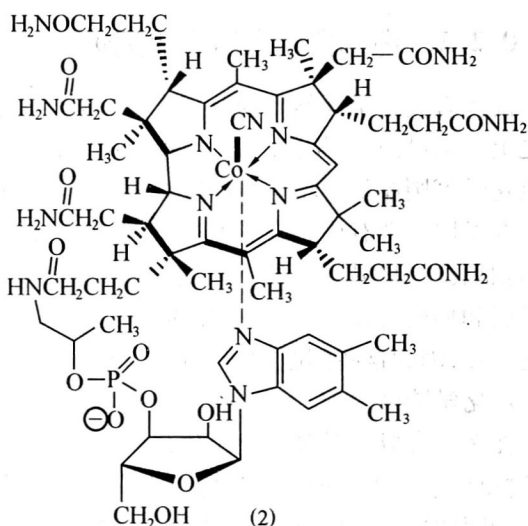


图 0.2 维生素 B₁₂ 的结构

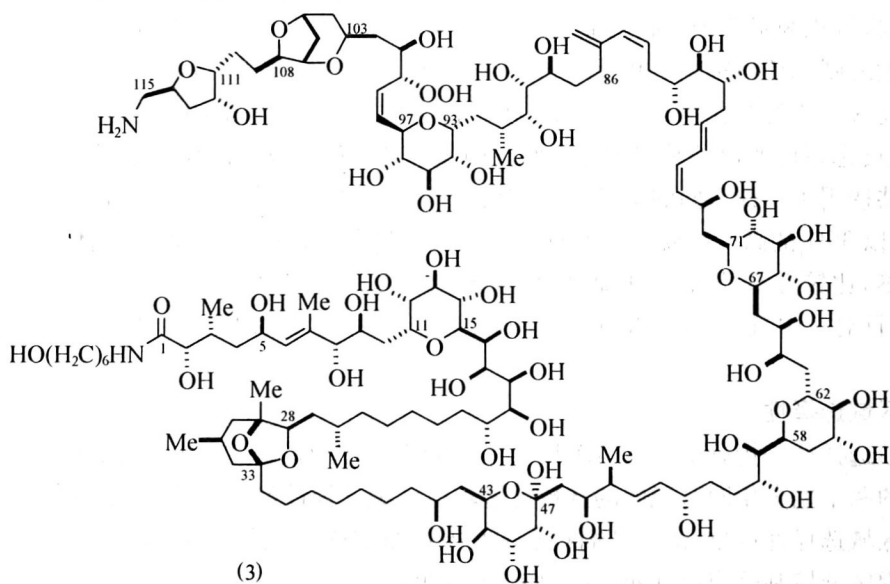


图 0.3 海葵毒素的结构

型代表有:二苯并[2,2]对环蕃、十四字烯、窗烷和二萜类化合物;第二类为具有 $(CH)_x$ 通式的化合物 $x=4, 8, 12, \dots$, 其典型代表为:四面体烷、立方烷和十二面体烷;第三类为足球碳,即 C_{60} , 该化合物因其球形结构被称为足球碳。这些合成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。

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。上世纪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产率、反应条件、反应选择性(包括化学、区域及立体选择性)、反应起始原料来源、使化学计量反应尽可能向催化循环发展和环境友好。其中,温和的反应条件、优异的选择性及催化循环反应往往是有机合成的焦点,因为这些问题解决意味着高产率与低污染。

1. 化学选择性

在多步合成或对多官能团化合物的反应中,往往要进行特定官能团的转换、引入或脱除,这就要求所进行的合成反应具有高的化学选择性。因此,化学选择性主要指试剂对不同官能团的选择性反应,它主要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研究得比较成熟,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。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,人们将氧化剂附着于硅胶之上,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,氧化伯醇而仲醇完全不受影响的试剂则较少。控制氧化程度最主要的是由醇或醛或酮。在有机合成(尤其在复杂的多官能团化合物的合成)中高度选择性的保护基团十分重要。例如,前述海葵毒素(图0.3)的合成中,Kishi合成小组共选用了8种不同的保护基团,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。又如,羟基保护常用烯基醚(如乙烯基乙醚)比较方便,但脱保护基条件较为苛刻,改用二甲基叔丁基硅醚后,可解决这一问题,而且对水中氧化、氢解及其他温和还原均十分稳定,保护完后可用氟离子在室温下脱去。

2. 区域选择性

区域选择性是指试剂对于一个反应体系的不同部位的进攻,也可以是对两个处于不同位置的两个完全相同官能团的选择性进攻。区域选择性最常见的实例包括: π -烯丙基体系的区域选择性进攻;亲核试剂对不饱和和酮体系的选择性进攻;环氧醇的区域选择性开环和远程区域控制反应(Scheme 1),如图0.4所示。

值得注意的是,羰基钼与叔丁基过氧化氢只对烯丙醇体系发生烯烃的环氧化反应,因此,对甾族化合物(4)来说, $\text{Mo}(\text{CO})_6/t\text{-BuOOH}$ 不能将分子中双键环氧化,但将(4)装上末端有羟基的模板成为(5)后,在空间上烯烃与该羟基构成类似于烯丙醇的系统,因而能顺利将分子中双键环氧化。显然,末端模板的大小、方向必须恰好满足使其末端羟基与原分子中末端双键在空间上构成“烯丙醇结构”。所以(5)中 $n=2$ 变为(5b)时,或(5a)中模板上两个基团不在对位时,则远程区域控制反应都不会发生。这种远程区域控制反应也可以推广到有机合成的其他领域。

3. 立体选择性

立体选择性主要包括顺反异构选择性和对映面选择性。在形成双键的反应(如炔烃

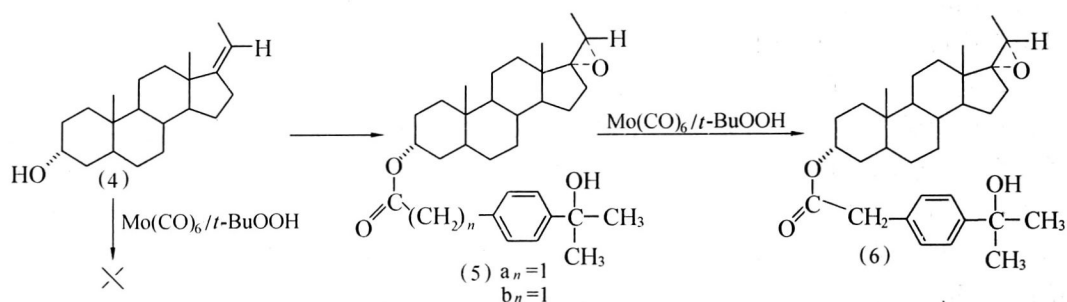


图 0.4 远程区域控制反应实例

还原,羰基化合物的 Wittig 反应,以及其他多重键的进攻或加成等反应)中,只要形成的双键碳上所带的基团不同,必然涉及产物的 Z 式或 E 式结构,近 30 年来,这方面的研究十分活跃。相比之下,对映面的选择性是极富挑战性的问题,近 10 年来,多种不对称合成反应已经取得了相当出色的成果,应用不对称合成的工业装置已经建立。如不对称氧化的 L-Dopa 的手性合成,不对称氢转移反应的 1-薄荷醇的大规模生产,特别是新、特医药的工业合成等。可以预测,对映面选择性仍然是今后有机合成化学的发展方向之一,因为人体本身就是一个不对称物质的综合体,如人体中葡萄糖均为 D 型,人体中的乳酸均为左旋,许多治疗人体疾病的药物也都为手性化合物等。

4. 反应条件力求温和

在近几十年的有机合成研究中,除满足选择性外,对反应条件的要求越来越趋向温和,温度最好是室温,介质最好是中性水介质,压力最好是常压,也就是说尽可能与生化过程相贴近。例如,过去利用钴催化剂的氢甲酰化剂方法,因正异比不理想,出现了在过量膦存在下的铑催化方法,但铑的回收是必须解决的。于是德国 Hoechst 公司发展了一种利用水溶性膦配体的两相工艺。利用该工艺,鲁尔化工公司建立了一座年产 10 万吨,由丙烯制丁醛的工厂,其中丁醛的正异比大于 95 : 5。

5. 由化学计量向催化循环反应转换

在大宗化工产品的生产中,必须实现催化循环,否则催化反应将失去工业意义。钯催化的乙烯氧化制乙醛,若没有实现铜促进的循环反应,是不可能成为 Wacker 流程的。对精细化工产品也要力求实现催化循环反应,这对于降低成本或减少污染是必不可少的。当然,在精细有机合成中,化学计量反应很多,人们的努力方向则要力求实现催化循环反应。

0.2.3 有机合成化学今后的研究热点

1. 借助于物理手段进行有机合成反应

这里的物理方法主要指光、电、声、热和微波等对有机合成反应所起的特殊作用,例如,化合物五环[6,2,1,0^{4,10},0^{5,9}]十一烷 3,6-二酮是一个具有结构兴趣的非天然化合物,若不借助物理方法是很难获得的。实际上它的合成十分简单,先让对苯醌与环五二烯进行 Diels-Alder 反应,所得产物进行光照即可,由此可见物理方法的奇特作用。近几十年来,利用物理方法进行有机合成的研究十分活跃,特别值得一提的是,随着微波加热技

术的广泛应用,20世纪80年代开始,人们开始利用微波炉进行有机合成反应,获得越来越引人注目的成果,从而出现了微波化学。

2. 借助催化循环实现有机合成工业化

在催化反应中,特别是金属催化反应中,实现催化循环是降低成本的主要途径。因为过渡金属(尤其稀有过渡金属)催化剂,往往制备困难,成本较高,若能实现催化循环(如钯催化乙烯氧化制乙醛工艺中的Wacker流程),则催化剂仅需要催化量,就能使反应顺利进行。例如,我国合成工作者首次将Wittig型反应实现催化循环。随着人类对大自然认识过程的不断深化,那些对人类社会有利的反应,对它们实现催化循环,仍然是摆在广大有机合成工作者面前的热点问题。

3. 借助生物酶实现有机合成

生物酶在有机合成中的独特作用,一直是近十几年来合成工作的热点。特别是酶在一些手性合成子的制备上显示出其无与伦比的重要性。在过去已有的研究中,酶以其高选择性实现了用其他物理或化学方法根本无法实现的反应。例如,直链淀粉链上的2-、3-与6-位羟基的定向反应正是借助酶来实现的。众所周知,一个酶体系一般仅催化一种类型的有机合成反应,在其优异的化学选择性之外,其区域、立体等选择性亦是极好的。例如,酶可以只和一对外消旋体中的一个异构体(左旋体或右旋体)进行反应。酶还能以极好的对映面选择性同一个手性的化合物进行反应。显然,利用酶来实现有机合成,仍旧是新世纪有机合成化学的热点之一。

4. 选择生命科学中重要的物质作为合成对象

科学发展不仅使人们对生命现象的秘密有所了解,而且在实验室合成出许多具有生理活性的物质。但人们对生命现象的认识还有待进一步发展,选择生命科学中的重要物质作为合成对象,对人类进一步揭示生命现象有一定的指导意义。近十几年来,随着人类回归大自然的要求呼声增高,由自然界中最丰富的糖类物质合成人类社会的必需品亦将成为新世纪的另一个研究热点。

5. 催化性抗体酶

酶的位置专一性的诱变已是人的能动性的很好表现,而催化性抗体酶则是这一能动性的更好表现,催化性抗体酶实际上是酶学、免疫学与有机合成化学密切结合的产物。合成具有预定专一性的催化剂抗体酶,一直是对有机合成工作者最富挑战性的课题。因为酶与抗体酶的差别在于:酶选择性地与反应过渡态相结合,而抗体酶则是与基态分子相结合。合成催化性抗体酶显然需要很好的生物技术与有机合成手段,这必将是新世纪研究的热点之一。特别是单克隆技术的发展,对抗体酶制备、筛选优化起到一定的促进作用。

6. 与有机导体有关的有机合成

聚乙炔类物质作为有机导体的研究受到很大重视,人们发现环辛四烯聚合后,可得到聚乙炔。通过控制聚合度,和磺掺杂等手段可以得到不同的导电率的有机材料。这必在以信息产业为主导的21世纪得到独特的发展。

7. 与微电子技术有关的有机合成

在微电子学进入分子器件水平之后,出现了一种对被称为纳米技术或纳米材料的要求。有机合成化学家通过一系列的专一性反应,合成了在纳米尺度上的分子线或分子尺

以及“分子马达”,特别是“分子马达”的出现,有可能与人类延长寿命有关。因此,它也将成为新世纪研究的热点。

8. 利用超临界 CO₂ 技术进行有机合成

自美国北卡大学 Joe · Desimone 在 1992 年利用超临界 CO₂ 技术合成了含氧聚合物后,超临界 CO₂ 技术成为近十几年合成化学家关注的焦点之一。因为这一技术最大的优势就在于用该技术合成的产物纯净,没有环境污染,因此怎样使该技术规模化也将成为本世纪研究的焦点之一。

9. 有机合成化学将更加紧密地与物理有机化学相结合

有机合成化学从来就是与物理有机化学紧密相连的,无论是早期的罗宾逊还是后来的伍德沃德,亦还是近几年来诺贝尔奖的获得者 Corey,他们都在研究有机合成的同时,又发展了合成理论,在某种程度上,可以说第一流的有机合成化学家也必然是第一流物理有机化学家。过去的有机合成的许多技术如基团选择、软硬酸碱应用、反应条件、介质、极性反转等概念的出现,都与物理有机化学有关。因此,本世纪内,有机合成的发展也必将与物理有机化学的研究更为密切地相结合。

综上所述,有机合成化学不论在天然产物或非天然产物合成中都获得了十分辉煌的成就,但是自然界与人类本身认识的发展必然会不断地向有机合成化学家提出更新的、更严峻的挑战。从日益发展的精细化工产品的需求来看,对有机合成化学的必然要求是更加理想的高选择性反应,更加温和的反应条件,同时又是环境友好的有机合成。

0.3 高分子合成化学

0.3.1 高分子合成化学的发展史

高分子合成化学始于有机化学,由于对大分子化合物特殊性质的兴趣,运用有机化学的知识探讨高分子化合物的合成及合成方法,逐渐形成了一门新的学科——高分子合成化学,简称高分子化学。高分子化学是研究高分子化合物的合成原理、聚合反应与聚合物的相对分子质量和相对分子质量分布,以及聚合物性质与结构之间关系的一门学科。

自古以来,人类就与高分子密切相关,食物中的蛋白质和淀粉就是高分子。远在几千年以前,人类就使用天然的高分子材料,如用植物中的棉、麻、树木、植物纤维做衣服、鞋、帽、住房、工具等,用动物的皮革、毛、丝等做成各类革制品。纤维造纸、皮革鞣制、天然胶和油漆的应用是天然高分子早期的化学加工。

高分子化学的开始是在 19 世纪中期,1838 年利用光化学第一次使氯乙烯聚合。1839 年合成聚苯乙烯,同年英国 Montosh、Hancock 和美国 Goodyear 发明了天然橡胶的硫化,用于制作轮胎和防雨布。1868 年,Hyatt 发明了硝基纤维素,1870 年进行了商业化生产,出现了各种赛璐璐制品,推动了塑料工业的发展。1893 年到 1898 年英国开始了人造丝生产。20 世纪初合成了苯乙烯和双烯类共聚物。1907 年德国开发出第一种合成树脂——酚醛树脂,1909 年工业化。第一次世界大战期间,出现了丁钠橡胶。20 年代,醇酸树脂、醋酸纤维、脲醛树脂相继投入生产。