

现代工程科学与技术丛书

总主编·袁渭康

应用化学与技术

田 禾 主编



 科学出版社
www.sciencep.com

现代工程科学与技术丛书

袁渭康 总主编

应用化学与技术

田 禾 主 编

王利民 副主编



科学出版社

北京

内 容 简 介

本书蓝本是华东理工大学化学、应用化学专业博士生“学科技术进展”讲座讲义,所涉及的是功能材料和精细有机合成的最新进展。其主要内容由两部分组成:一为有机光电功能材料、有机非线性材料、先进催化材料、分子机器和超分子化学;二是有机合成新方法、不对称催化、金属催化以及离子液体等。本书结合国际最新的研究成果,着重介绍了华东理工大学近几年来所取得的相关研究成果,内容新颖、翔实;同时,编撰本书的作者大都是从事相关领域科研工作的教授和客座教授,所编著的内容都涉及各自领域的科研成果,特色鲜明。

本书是高等院校化学化工领域研究生和高年级学生较为理想的专业参考书,同时可供从事化工、精细化工、医药化工等领域科技人员阅读和参考。

图书在版编目(CIP)数据

应用化学与技术/田禾主编;王利民副主编. —北京:科学出版社,2007
(现代工程科学与技术丛书/袁渭康总主编)

ISBN 978-7-03-019071-0

I. 应… II. ①田…②王… III. 应用化学 IV. O69

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2007)第 083470 号

责任编辑:张 敏 / 责任校对:刘小梅

责任印制:刘士平 / 封面设计:陈 敬

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

双青印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2007 年 7 月第 一 版 开本: B5(720×1000)

2007 年 7 月第一次印刷 印张: 26

印数: 1—2 000 字数: 427 000

定价: 60.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈双青〉)

“现代工程科学与技术丛书”编委会

总主编：袁渭康

编 委：(按姓氏笔画为序)

马桂敏 王利民 田 禾 叶 勤 李培宁

辛 忠 房鼎业 赵庆祥 胡春圃 俞金寿

秘 书：王燕春

“现代工程科学与技术丛书”序

近几年,我校研究生教育发展迅速,所培养研究生的质量不断提高。按研究生的培养目标,在业务方面应要求他们掌握坚实宽厚的基础理论和系统深入的专业知识,能应用所学理论独立进行科学研究,具有开拓创新能力。为了达到这一要求,使研究生能了解本学科各领域的研究进展和研究动向,了解高新科技在本学科中的交叉和渗透,我校各一级工程技术学科都设置了一门“学科技术进展”课程,作为博士生和硕士生的必修专业课程,课程采用专家讲座的形式,每个学科约 15~20 讲,形成系列。讲座由各学科的博导、教授们承担,每人一讲。“学科技术进展”课程经过多年实践,取得了很好的效果。实践表明,系列讲座拓展了研究生的知识面与专业面,提高了学生分析问题与解决问题的能力,培养了学生的创新思维与创新能力。

本丛书汇编了我校各工程学科为研究生开设的技术进展讲座的内容,名为“现代工程科学与技术丛书”,按学科分为 7 个分册,分别是《化学工程与技术》、《应用化学与技术》、《生物科学与工程》、《材料科学与工程》、《信息科学与工程》、《环境科学与工程》及《机械与动力工程》。丛书可供研究生学习时使用,也可供相关科学研究与工程技术人员参考。

本丛书具有以下特点:① 内容新。科学技术日新月异,研究内容不断深化,研究领域不断交叉,研究成果不断创新。只有紧紧跟踪研究前沿,才能使科学研究充满活力。本丛书的作者们在指导研究生的过程中非常关注国外科技的最新进展,他们在对研究生开设“学科技术进展”讲座时,每年都要更新与补充内容。② 覆盖面宽。现代科学技术的发展需要学科间的交叉与渗透,研究领域才能得以不断拓展。本丛书的各分册覆盖了各工程技术学科的多个研究方向与研究领域,内容覆盖面广。③ 案例多。作为对研究生的讲座课程,各主讲教师非常重视理论联系实际,在讲座中有大量生动的研究与开发案例,这些案例有些是作者自己的研究成果,生动直观,有些是国内外同行的最新成果,内容新颖,吸引力强。④ 应用性强。本丛书的 7 个分册都是工程技术的一级学科,工程技术学科重视工程理论的实际应用,面向经济建设主战场,面向企业,面向技术进步和社会发展,各讲座内容反映了这一特色。

本丛书由袁渭康院士担任总主编,他对丛书的编写工作进行了统筹策划,

提出了指导性意见,对讲座内容成文进行了具体指导,各分册主编和研究生院为编辑出版也做出了贡献。由于全书作者多,虽经修改、审核,疏漏之处难免,诚请专家、读者批评指正。

华东理工大学校长

钱旭红

前 言

传统化学的理论框架是基于原子或原子团之间所形成的共价键,其研究对象是分子,因此可称其为“分子化学”,化学工业的发展是以其为科学基础的。随着化学的迅速发展,化学家们惊喜地发现许多现象不仅取决于单个分子的信息,更和分子之间的相互联系有关,如分子的有序排列、分子聚集等,于是在 20 世纪 90 年代产生了“超分子化学”这一新的化学学科。所谓的超分子化学是以分子间的多种弱的相互作用作为科学基础,以分子聚集为研究对象的新型学科。该学科的兴起和发展对于传统的化学乃至物理、生命、医学、环境等领域具有促进作用,同时其所表现出来的特异功能在工业领域中显示出潜在的应用前景,因此,超分子化学受到了不仅仅是化学领域,而且是其他各个领域科技人员的关注。

进入 21 世纪,传统化学工业的产业结构得到不断调整,一般的精细化学品,如染料、颜料、香料等已逐渐转化为普通化工产品;而现代精细化学品所指的是功能型材料、医药、信息化学品、生物化学品、高效催化剂以及专用化学品等。这些不仅以现代化学为学科基石,更和当代前沿学科超分子化学相关联,同时也和物理、生命科学、信息科学、电子学等学科有关,因而是一门多学科交叉的学科。

本书以“分子化学”和“超分子化学”为主要学科基础,以现代精细化学品的合成作为目标,研究这些物种的合成及其构效关系,以及合成新思路、新方法和新技术,涉及分子的有序排列、分子聚集等,同时指出其在不同领域中的应用。基于此,由于本书所介绍的是分子科学和超分子体系较为广泛的化学方面的研究课题,虽然内容不够丰富,也可能会名不副其实,但希望能起到“抛砖引玉”之效。

本书所涉及的内容大体可分为两个部分,即有机/无机功能材料和有机合成方法学的研究。

有机合成是有机化学的基础。一百多年来,化学工作者们创造了无数形形色色的化学品,诸如前面所述的染料、颜料、香料、医药、农药等,因此,化学工业成为了人类赖以生存的产业之一。近年来,由于生命和信息学科以及材料科学的迅速发展,又给合成化学和新兴超分子化学带来了新的机遇和挑战。基于分子水平乃至超分子水平认识生命和其功能、构思设计分子器件和机器,同时合成结构复杂特定功能的分子和超分子,这已成为研究热点和研究前沿。材料科学,尤其是先进功能材料是一个迅速发展的领域,其主要内容有:分子器件与分子机器、分子识别与

组装、有机电致发光材料、有机太阳能电池、非线性光学材料、功能高分子材料、新型催化剂等。

本书的另一部分是现代有机合成化学相关的内容。现代有机合成化学表现分为两个方面,其一是发展新的基元反应;其二是发展新的合成策略和合成路线以实现合成已知和未知的物种。本部分内容是以现代精细化学品的合成为出发点,阐述现代有机化学合成新策略、新方法和新技术。其主要内容为有机合成方法学、不对称催化合成、过渡金属催化、稀土金属催化、离子液体、偶联反应等。

本书是在华东理工大学博士研究生“学科技术进展”讲座讲义的基础上重新撰写而成,其主要内容汲取了国内外本世纪初近5年来有关功能材料和有机合成方面的最新进展,也包括作者们的一些最新科研成果,亦参阅一些相关著述,并适时加以更新,以保持内容的新颖。本书选择一些具有前瞻性的内容,执笔撰写者大都是各自领域的卓有成就的专家学者和部分青年学者,尽管所收集之内容不够全面,但也代表性地显示了作者们在这些领域的研究成果,希望能给予读者带来一点灵感和启发。

本书可谓仁智之见,其内容也有一定的局限性;囿于水平,时间仓促,难免疏漏,有失偏颇;诚请校正,不胜感谢。

在本书付梓之际,感谢为本书的撰写付出辛勤劳动的专家教授,也感谢华东理工大学研究生院在本书成稿过程中给予的支持和帮助;同时感谢所有促进此书面世的诸位。

田禾

2007年5月

目 录

“现代工程科学与技术丛书”序

前言

第 1 章 分子机器的研究进展	1
1 引言	1
2 分子机器的定义	1
3 分子机器的类型	2
3.1 基于轮烷(rotaxane)和索烃(catenane)的分子机器	2
3.2 基于类轮烷(pseudorotaxane)的分子机器	3
4 分子机器的驱动能量	4
4.1 化学能	4
4.2 电化学能	4
4.3 光化学能	6
4.4 溶剂变化	9
4.5 热能	11
5 分子机器位置状态的识别	12
5.1 紫外-可见吸收光谱法(ultraviolet-visible absorption spectroscopy)	12
5.2 核磁共振法(nuclear magnetic resonance spectroscopy)	12
5.3 循环伏安法(cyclic voltammograms)	14
5.4 圆二色光谱法(circular dichroism spectrum)	15
5.5 荧光光谱法(fluorescence spectroscopy)	16
6 分子机器的应用	18
6.1 分子开关	18
6.2 分子逻辑门	20
6.3 存储器	22
6.4 分子晶体管	24
6.5 电致变色器件	24
6.6 分子电梯	26
6.7 分子肌肉	26

7 展望	28
参考文献	30
第2章 有机电致发光材料与器件进展	34
1 引言	34
2 OLED 的结构与发光机理	35
3 OLED 的主要材料	36
3.1 空穴传输材料	36
3.2 电子传输材料	38
3.3 电致发光材料	41
4 OLED 最近的重要进展	55
4.1 PLED 技术发展日趋成熟	55
4.2 高色纯度红色 OLED 发光材料的开发	56
4.3 柔性显示器	56
4.4 新型白色 OLED 光源问世	57
5 OLED 研发重点	57
6 OLED 存在的问题与前景展望	58
6.1 OLED 存在的主要问题	58
6.2 OLED 展望	59
参考文献	61
第3章 富勒烯有机太阳能电池的研究进展	66
1 引言	66
2 有机太阳能电池工作原理	66
3 有机太阳能电池的几个基本概念	67
3.1 光电流工作谱的定义	67
3.2 太阳能电池的光电流和光电压	67
3.3 光电转换效率的计算	69
4 富勒烯有机太阳能电池的研究进展	69
4.1 含有富勒烯(C ₆₀)的聚合物	69
4.2 含富勒烯的小分子衍生物	73
5 有关富勒烯有机太阳能电池的研究工作	75
5.1 新型的含有 C ₆₀ 花染料的合成和性能	75
5.2 新型的偶氮噻吩-富勒烯星状化合物的合成和性能	79
5.3 菁染料同时作为异质结型有机薄膜太阳能电池的给体和受体	81

5.4 新型的菁染料 C_{60} 双体化合物的合成及在有机薄膜太阳能电池中的应用	86
6 展望	93
参考文献	93
第4章 酞菁类功能材料的光物理性能	96
1 引言	96
2 线性和非线性吸收的理论背景	100
2.1 线性吸收	100
2.2 双光子吸收	102
2.3 激发态吸收	103
2.4 光限幅响应	106
3 在溶液及固态中的 NLO 和 OL 响应	109
4 光诱导电子转移过程	116
4.1 卟啉-富勒烯体系	117
4.2 叶绿素-富勒烯体系	123
4.3 酞菁/苯酞菁-富勒烯体系	124
4.4 卟啉/苯酞菁-富勒烯超分子体系	127
5 结束语	131
参考文献	133
第5章 RAFT 可控/活性自由基聚合——结构可控功能高分子材料的合成新方法	141
1 引言	141
2 RAFT“活性”自由基聚合机理的理解	146
2.1 RAFT 链转移剂	147
2.2 单体	150
2.3 引发方法	150
2.4 溶剂	151
2.5 聚合温度与时间	151
3 RAFT 方法合成的聚合物材料	152
4 结论	154
参考文献	155
第6章 功能性纳米二氧化钛光催化剂的制备和表征	157
1 引言	157
2 过渡金属掺杂和贵金属表面沉积	158

2.1 研究现状	158
2.2 溶胶-凝胶和水热处理协同合成 Fe^{3+} 、 Cr^{3+} - TiO_2 光催化剂	159
2.3 H_2O_2 化学沉积法和紫外光还原法制备高紫外光光催化活性的 Ag/TiO_2 光催化剂	161
2.4 具有高紫外光和可见光光催化活性的 Fe^{3+} 掺杂, Au 负载 TiO_2 的制备	163
3 非金属元素掺杂	166
3.1 研究现状	166
3.2 非金属掺杂的纳米二氧化钛光催化剂的低温制备和表征	168
参考文献	172
第7章 高性能有机颜料	175
1 引言	175
2 高性能有机颜料	175
3 喹吖啶酮类颜料	176
3.1 喹吖啶酮颜料的应用性能	177
3.2 喹吖啶酮颜料的合成	177
3.3 喹吖啶酮颜料的同质多晶性	178
4 二噁嗪颜料	179
4.1 C.I. 颜料紫 23 的应用性能	180
4.2 C.I. 颜料紫 23 的合成	180
5 异吲哚啉酮颜料和异吲哚啉颜料	181
5.1 异吲哚啉酮颜料的合成	182
5.2 异吲哚啉有机颜料的合成	183
5.3 研究与开发异吲哚啉酮和异吲哚啉颜料的重要性	184
6 1,4-吡咯并吡咯二酮系颜料	184
6.1 DPP 系颜料的化学结构	185
6.2 合成方法及反应机理	185
6.3 单晶 X-射线衍射分析	186
6.4 国内的研究状况	188
7 杂环蒽醌颜料	188
8 花系颜料	191
9 苯并咪唑酮颜料	193
9.1 性能与应用	194
9.2 合成	195

10 喹酞酮类颜料	196
11 无色荧光颜料	198
11.1 无色荧光颜料与荧光增白剂的不同	198
11.2 无色荧光颜料的品种、结构和性能	199
11.3 应用	199
11.4 生产	199
参考文献	200
第 8 章 超分子体系中的分子识别与组装	201
1 引言	201
2 冠醚的离子/分子识别	201
3 杯芳烃的离子/分子识别	207
4 环糊精的分子识别	215
5 分子组装	226
6 结束语	233
参考文献	233
第 9 章 高张力的小分子——亚甲基环丙烷的研究进展简介	251
1 引言	251
2 过渡金属催化的亚甲基环丙烷反应性能介绍	252
2.1 过渡金属催化的亚甲基环丙烷 I 类型开环反应简介	252
2.2 过渡金属催化的亚甲基环丙烷 II 和 III 类型开环反应简介	256
3 路易斯酸催化的亚甲基环丙烷反应性能介绍	260
3.1 路易斯酸催化各种亲核试剂对亚甲基环丙烷的开环反应	260
3.2 路易斯酸催化亚甲基环丙烷与醛类化合物的环加成反应	262
3.3 路易斯酸催化亚甲基环丙烷与磺酰亚胺的环加成反应	267
3.4 路易斯酸催化亚甲基环丙烷与 N-芳基亚胺的环加成反应	268
3.5 蒙脱土 KSF 催化亚甲基环丙烷与醛、胺的三组分杂 Diels-Alder 环加成反应	269
4 结论	270
参考文献	270
第 10 章 三氟甲磺酸稀土盐(其他金属盐)催化的有机反应	276
1 引言	276
2 碳碳键形成的反应	276
2.1 分子内 Friedel-Crafts 反应	276

2.2	吡啶的反应	276
2.3	烷氧基化 Friedel-Crafts 反应	278
2.4	活泼亚甲基化合物与环烯类物质反应	278
2.5	氮杂 Diels-Alder 反应	279
2.6	亚胺-烯反应	279
2.7	杯状环三藜芦烯的合成	279
2.8	内酯的合成	280
2.9	Nazzrov 反应	280
2.10	缺电子烯烃的环化	281
3	碳氮键的形成反应	282
3.1	分子内杂 Diels-Alder 反应	282
3.2	偶极环加成反应	283
3.3	亚甲基环丙烷反应	283
3.4	环氧化物的开环反应	283
3.5	合成 1,5-苯并二氮䓬及衍生物的反应	284
3.6	喹啉及衍生物的合成	284
3.7	亚胺的合成	285
3.8	三组分 Mannich 反应	285
4	碳氧键的形成反应	286
4.1	环氧化物的合成	286
4.2	Cannizzaro 反应	286
4.3	四氢呋喃及衍生物的合成	287
4.4	聚合氧化物的环化	287
4.5	1,3-二氧杂环戊烷的合成	287
5	糖苷化反应	288
5.1	N-乙酰氨基葡萄糖的合成	288
5.2	低聚糖的合成	288
5.3	低聚糖的组装	290
6	还原反应	291
7	与大分子配体配合催化的典型反应	291
7.1	Friedel-Crafts 反应	292
7.2	芳香卤化物与氮杂环化合物的 N-烷基化反应	292
8	本小组的研究成果	293

8.1 Hantzsch 反应	294
8.2 双 Aldol 反应	294
8.3 Knoevenagel 反应	294
8.4 苯并咪唑衍生物的合成	295
8.5 苯乙酮、芳香醛、芳香胺三组分 Mannich 反应	295
8.6 Phillips 反应:合成喹啉-2, 3-二酮衍生物	296
8.7 一锅法合成顺式-喹啉酸衍生物	296
8.8 一锅法合成 2-芳甲基-N 取代苯胺类化合物	297
9 结束语	299
参考文献	299
第 11 章 生命科学中的糖药物	305
1 引言	305
1.1 糖结构的多样性	305
1.2 糖的生物学功能	306
2 糖类药物的应用	308
2.1 天然糖类药物	308
2.2 合成糖类药物	309
3 糖药物的研究进展	310
3.1 糖疫苗	310
3.2 唾液酸(sialic acid, N-acetylneuraminic acid)	310
3.3 环糊精	311
3.4 肝素模拟物	311
3.5 选择蛋白拮抗剂	311
4 结束语	312
参考文献	312
第 12 章 离子液体中的精细有机合成反应	314
1 引言	314
2 离子液体中的分子骨架构建反应	315
2.1 芳烃的付-克烷基化和酰基化反应	315
2.2 烯烃二聚	318
2.3 过渡金属催化的 C—C 键偶联反应	319
2.4 羰基缩合反应	321
3 离子液体中的官能团转化反应	324

3.1 氧化	324
3.2 催化氢化	328
3.3 酯化	330
3.4 亲核取代反应	330
3.5 硝化	332
3.6 有机官能团的保护与脱保护	333
4 展望	334
参考文献	334
第 13 章 精细化工中应用的几类不对称催化反应	338
1 引言	338
2 不对称催化还原反应	341
2.1 C=C 键的不对称氢化反应	341
2.2 C=O 双键的不对称氢化反应	345
2.3 C=N 双键的不对称氢化反应	346
2.4 不对称氢转移反应	347
2.5 不对称硼氢化反应	348
2.6 不对称硅氢化反应	348
3 不对称催化氧化反应	351
3.1 烯烃的不对称环氧化反应	351
3.2 烯烃的双羟基化反应	355
3.3 硫醚的氧化	356
4 不对称催化双键转移反应	357
5 不对称催化环丙烷化反应	357
6 不对称有机催化 ^[66]	359
7 结语	362
参考文献	362
第 14 章 过渡金属催化的交叉偶联反应	366
1. 引言	366
2. 代表性的过渡金属催化的交叉偶联反应	369
2.1 Stille 偶联	369
2.2 Suzuki 偶联	370
2.3 Sonogashira 偶联	371
2.4 Buchwald-Hardwig 偶联	372

2.5 Heck 偶联	374
3. 过渡金属催化的交叉偶联反应中催化剂研究新进展	376
3.1 环境友好的交叉偶联催化剂	376
3.2 无机钯催化体系	378
3.3 有机环钯共价化合物	378
4. 过渡金属催化的交叉偶联反应范围的拓展	379
4.1 Hiyama 偶联	379
4.2 活化亚甲基化合物和羰基化合物的偶联	380
4.3 有机氟硼酸盐的 Suzuki 偶联	381
4.4 烷基硼酸的 Suzuki 偶联	382
4.5 氰(腈)化物的交叉偶联	383
4.6 卤代烷烃的 Suzuki 偶联	383
4.7 高价碘盐的交叉偶联	384
4.8 羧酸衍生物中 C—O 键活化偶联	384
4.9 炔烃与有机硼酸的偶联	385
4.10 醛酰基 C—H 参与的交叉偶联	385
4.11 芳香重氮盐和季铵盐参与的交叉偶联	386
5. 过渡金属催化的新型交叉偶联反应	386
5.1 有机硼酸与烯烃的偶联及共轭加成反应	387
5.2 配位辅助的芳烃 Csp^2 -H 键的活化及其偶联反应	388
5.3 钯催化的芳香羧酸和磷酸的偶联	389
5.4 铜催化的交叉偶联反应	390
6. 展望	391
参考文献	391