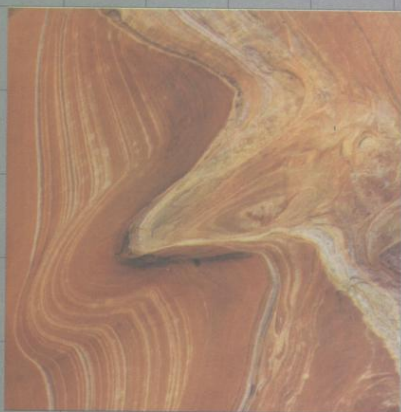


学术著作丛书

元素有机化合物 及其聚合物

冯春祥 宋永才 谭自烈 编著



国防科技大学出版社

元素有机化合物及其聚合物

国防

59

出版社

国防科技大学
学术著作专项
经费资助出版

元素有机化合物及其聚合物

冯春祥 宋永才 谭自烈 编著
谭自烈 审校

国防科技大学出版社
· 长沙 ·

图书在版编目(CIP)数据

元素有机化合物及其聚合物/冯春祥,宋永才,谭自烈编著. —长沙:国防科技大学出版社,1999.3

ISBN 7-81024-503-1

- I. 元素有机化合物及其聚合物
- II. 冯春祥 宋永才 谭自烈
- III. ①元素有机化合物 ②聚合物
- IV. O627

国防科技大学出版社出版发行

电话:(0731)4555637 邮政编码 410073

E-mail: ofkpubs@public.cs.hn.cn

责任编辑:罗青 责任校对:张静

新华书店总店北京发行所经销

国防科技大学印刷厂印装

*

850×1168 1/32 印张:13.125 字数:329千

1999年3月第1版第1次印刷 印数:1—1000册

*

定价:20.00元

国防科技大学出版社

54.58
9

内 容 简 介

本书重点介绍以含硅、氟、磷和硼的元素有机化合物及其聚合物的制备、特性及应用。对过渡金属和非过渡金属元素的有机化合物的基础知识、基本理论及应用作了简介。元素有机化合物及其聚合物已在工业、农业、医药、卫生等领域获得大量应用。本书可供化学、化工、材料高新技术领域内科研人员、高等学校师生参考,也可作为应用化学专业和材料专业的教材参考书使用。

编 者 的 话

有机化合物即碳化合物,其组成中主要含有碳、氢及氧、氮、硫、氯等元素。今天,不容置疑的是:有机化合物以及由不同聚合方法得到的有机高分子,已经在工农业、航空、航天等领域乃至日常生活中获得了广泛的应用。翻开元素周期表就可以看出,除上述几种元素外,还存在大量的金属元素及其它非金属元素。由这些元素形成的有机化合物(即元素有机化合物)及其高分子的研究亦有了长足的进展。从本世纪初至今,不断涌现出来的种类繁多的元素有机化合物,已在工业、农业、医药、卫生等领域获得了大量的应用,在国民经济中占据重要地位。元素有机聚合物由于表现出普通有机高分子所不具备的许多优异特性,而使它们的制备与应用成了数十年来经久不衰的活跃的研究领域,推动了各种新产品、新试剂、新材料的开发与应用。与此同时,元素有机化合物的制备、结构与特性的研究,也不断取得新的重要的成果,不仅丰富和发展了现有的有机化学、结构化学的理论,也在发展中开始形成了自己的理论体系,成为有机化学中一个重要的分支学科。

本书试图在前人的大量实验结果与理论研究的基础上,较为系统地阐述各类元素有机化合物及其聚合物的制备、结构、特性与应用。本书对每一类元素有机化合物,不仅讨论其结构、成键特性,也介绍其主要制备方法、典型反应及其物理、化学特性。对于相应的元素有机聚合物,则主要介绍其一般制备方法、特性及应用。本书是在编者长期从事有机硅化学的教学基础上逐渐扩大、充实而成的。由于元素有机化合物种类繁多,不可能逐一详述各类元素有机化合物及其聚合物,重点以含硅、氟、磷和硼的元素有机化合物为主,对过渡金属和非过渡金属的元素有机化合物仅用两章介绍。由于涉及的知识面广,以及编者的水平有限,难免会出现一些错误

或不妥之处,恳请读者批评指正。

本书可作为应用化学专业和材料专业学生的教材和参考书。希望能为高等院校师生,为从事新产品、新材料制备与开发的研究者与技术人员,为对本领域有兴趣的读者提供必备的基础知识与基础理论。

编 者

1999.2 于长沙

目 录

第一章 绪论

- § 1.1 元素有机化合物的定义与范围..... (1)
- § 1.2 元素有机化合物中异元素原子与碳原子间价键的类型..... (2)
- § 1.3 元素有机化合物的分类..... (4)
- § 1.4 元素有机化合物的用途和重要性..... (5)

第二章 元素有机化合物的制法与性质

- § 2.1 元素有机化合物的基本制法..... (9)
- § 2.2 元素有机化合物的性质 (16)
- § 2.3 元素有机化合物立体化学 (21)
- § 2.4 流变分子 (28)

第三章 有机氟化合物及聚合物

- § 3.1 有机氟化合物的命名 (31)
- § 3.2 在有机化合物中引进氟的几类反应 (32)
- § 3.3 有机氟化合物的物理性质 (40)
- § 3.4 有机氟化合物的化学性质 (44)
- § 3.5 氟利昂(Freon)..... (46)
- § 3.6 有机氟化合物在医学方面的应用 (49)
- § 3.7 有机氟聚合物 (50)

第四章 有机磷化合物

- § 4.1 有机磷化合物的类型及成键特性 (60)
- § 4.2 三价磷化合物 (71)
- § 4.3 高价磷化合物 (79)

第五章 有机磷聚合物

§ 5.1 侧链上含磷的聚合物	(97)
§ 5.2 主链上含磷的聚合物	(107)
§ 5.3 含磷聚合物的应用	(119)

第六章 有机硅化合物

§ 6.1 有机硅化合物的特性及命名	(124)
§ 6.2 有机卤硅烷	(132)
§ 6.3 有机硅伪卤化物	(150)
§ 6.4 有机硅烷	(151)
§ 6.5 硅活性中间体	(187)

第七章 硅氧烷、硅氮烷及其聚合物

§ 7.1 有机硅醇	(195)
§ 7.2 硅氧烷	(202)
§ 7.3 聚硅氧烷	(218)
§ 7.4 有机硅氮烷及聚硅氮烷	(240)

第八章 聚硅烷和聚碳硅烷

§ 8.1 聚硅烷	(257)
§ 8.2 聚碳硅烷	(282)

第九章 有机硼化合物及含硼聚合物

§ 9.1 有机硼化合物的基本特点、命名法及制备法	(291)
§ 9.2 硼烷及其烃基衍生物	(297)
§ 9.3 其它有机硼化合物	(307)
§ 9.4 含硼聚合物	(315)

第十章 非过渡金属有机化合物

§ 10.1 导论	(324)
-----------------	-------

§ 10.2	I A、II A、III A 族元素的金属有机化合物	(327)
§ 10.3	IB、IIB 族元素的金属有机化合物	(349)
§ 10.4	IVA、VA 族元素的金属有机化合物	(357)

第十一章 过渡金属有机化合物

§ 11.1	过渡金属有机化合物的组成及结构	(369)
§ 11.2	过渡金属有机化合物的制备方法及化学反应	(374)
§ 11.3	几类有代表性的过渡金属有机化合物	(385)
§ 11.4	过渡金属有机化合物催化的有机反应	(397)

参考文献

第一章 绪 论

§ 1.1 元素有机化合物的定义与范围

元素有机化合物是一类特殊的有机化合物。

大家知道有机化合物就是碳化合物。在一般有机化合物中除碳之外,常见的元素是氢、氧、氮、硫、氯、溴、碘几种;元素有机化合物则含有除这几种常见元素以外的其他元素,这些“其他元素”可统称为“异元素”,以区别于那些常见的元素。

并不是所有含异元素的有机化合物都属于元素有机化合物。在元素有机化合物中还必须有异元素原子与碳原子直接键合,形成异元素—碳键。我们可以给元素有机化合物下这样一个比较简单的定义:元素有机化合物是含有异元素—碳键的有机化合物。

根据上述定义,含异元素的化合物,三甲基硼烷 $(\text{CH}_3)_3\text{B}$ 、溴化乙基镁 $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ 、三苯基氯硅烷 $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiCl}$ 及乙基膦酸二甲酯 $\text{C}_2\text{H}_5\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_3)_2$ 都是元素有机化合物,因为它们至少含有一个异元素—碳键;苯酚钠 $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa}$ 和钛酸乙酯 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 的异元素原子是间接(通过氧原子)与碳原子连接的,就不能说它们是元素有机化合物了。不过,人们习惯上仍把某些不含异元素—碳键的化合物,如有机磷杀虫剂、叶绿素、氧化血红素等,看作元素有机化合物。

在周期表中所有的金属元素,以及除碳、氢、氧、氮、硫、氯、溴、碘以外的其他非金属元素,都可以作为异元素引进有机物分子中,形成元素有机化合物,因此可以说元素有机化合物的品种异常繁多。这些元素有机化合物从结构及性质来看,与一般有机化合物相

似,但在某种程度上它们又像无机化合物,过渡金属的元素有机化合物还被划入配合物的范围。

元素有机化学是研究元素有机化合物的化学,它实际上介于有机化学与无机化学之间,是一门边缘学科。

在这里必须指出,元素有机化合物这个名词在前苏联用得较为普遍,英文文献中只是偶尔见到。在美英等国,人们把含有金属—碳键的有机化合物称为金属有机化合物;硼、硅、砷等被看作是准金属元素,它们形成的元素有机化合物常和金属有机化合物一起,作为金属有机化学研究的对象。

§ 1.2 元素有机化合物中异元素原子与碳原子间价键的类型

在不同的元素有机化合物中,异元素原子与碳原子之间形成的价键,可属于不同类型。

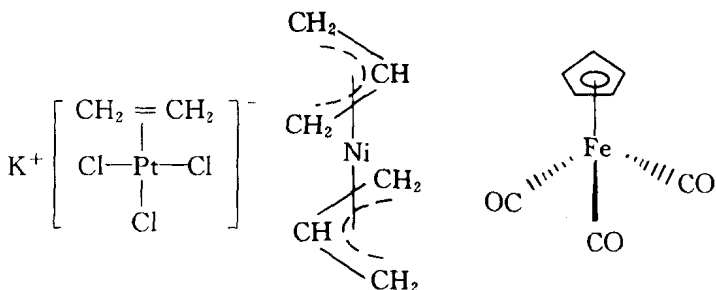
表 1-1 一些元素的电负性值 (按周期表排列)

IA	IIA	III B	IV B	V B	VI B	VII B	VIII B	IB	II B	III A	IV A	V A	VI A	VII A		
H																
2.1																
Li	Be									B	C	N	O	F		
1.0	1.5									2.0	2.5	3.0	3.5	4.0		
Na	Mg									Al	Si	P	S	Cl		
0.9	1.2									1.5	1.8	2.1	2.5	3.0		
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br
0.8	1.0	1.3	1.5	1.6	1.6	1.5	1.8	1.8	1.8	1.9	1.6	1.6	1.8	2.0	2.4	2.8
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I
0.8	1.0	1.2	1.4	1.6	1.8	1.9	2.2	2.2	2.2	1.9	1.7	1.7	1.8	1.9	2.1	2.5
Cs	Ba	La—Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At
0.7	0.9	1.1—1.2	1.3	1.5	1.7	1.9	2.2	2.2	2.2	2.4	1.9	1.8	1.8	1.9	2.0	2.2

周期表中的非金属元素,除碳、氢、氧、氮、硫、氯、溴、碘之外,实际上只有硼、硅、磷、砷、硒、碲及氟。在这七种元素生成的元素有机化合物中,碳与异元素原子是以 σ 型共价键相连接的,键的极性可以根据表1-1中的元素电负性值作粗略估计。异元素与碳之间的电负性值相差越大,键的极性也越大,靠近电负性值较大的原子一方有较大的电子云密度分布。以有机氟化合物中的碳—氟键为例,碳和氟的电负性值分别为2.5和4.0,差值达1.5,据此可以推断碳—氟键极性很强,而且键的电子云是向氟原子一方偏移,即 $C^{\delta+}-F^{\delta-}$ 。除氟外,其余几种非金属元素的电负性值都比碳的小一些,例如,硅、硼及磷的电负性值分别为1.8、2.0及2.1,小于碳的电负性值,但差值不大,因此可以大致上肯定形成的异元素—碳键的极性不会很强,而且键中电子云是向碳原子一方偏移,如 $Si^{\delta+}-C^{\delta-}$ 。

金属元素可分为过渡金属与非过渡金属两大类。在非过渡金属元素中,电负性值很小的元素,如IA族的钠、钾、铷、铯和IIA族的钙、锶、钡常生成离子键型金属有机化合物。其余非过渡金属元素一般生成共价键型金属有机化合物,但有时也生成离子键型金属有机化合物。其原因是与金属相连接的不是孤立的碳原子,而是有机基团中的碳原子,有机基团的结构对金属—碳键的极性有一定影响,有时甚至会改变键型,例如,在二乙基镁 $(C_2H_5)_2Mg$ 中的镁—碳键是极性共价键,二环戊二烯基镁 $(C_5H_5)^{-2}Mg^{2+}$ 则是离子键型化合物。共价键型金属有机化合物中金属—碳键的极性,也可以根据金属与碳的电负性差值来估计。

过渡金属元素生成金属有机化合物的情况,与非过渡金属元素有很大的差别,过渡金属虽然也与有机基团(如烃基、酰基)形成 σ 型金属—碳共价键,但更多的是它们与不饱和的有机基团或分子形成非经典的多原子 π 型键,如:



三氯乙烯合铂(Ⅰ)
酸钾(蔡斯盐)

二(π-烯丙基)镍

π-环戊二烯基
三羰基铁

这种非经典 π 型键将在第十一章介绍。

§ 1.3 元素有机化合物的分类

元素有机化合物的数目众多,对它们分类具有重要意义。合理的分类系统有助于实验事实的管理与归纳。

前面已提到,周期表中的许多非金属和金属元素都可以生成元素有机化合物,显然,元素有机化合物可以按照所含异元素的种类分类。具体的做法,可以是不论金属或非金属一律按异元素在周期表中的族分类,也可以先分为非金属元素有机化合物与金属元素有机化合物两大类,然后再按族分类。如果要把元素有机聚合物纳入分类系统,可将各类元素有机化合物再进一步分为低分子化合物与聚合物。按异元素的族分类的方法,对非金属和非过渡金属的元素有机化合物是合适的,因为这两大类元素与碳原子间形成的是极性共价键或离子键,连于异元素原子上的有机基团品种不多,对照比较同族或不同族元素生成的元素有机化合物性质,容易找出各类元素有机化合物的特性和性质递变规律。但是对于过渡金属生成的元素有机化合物来说,情况就不同了。过渡金属原子不

仅能与有机基团形成极性共价键,还经常与许多不饱和有机基团或分子形成非经典 π 型键,由于与过渡金属原子连接的有机基团和分子是多种多样的,这些基团和分子能够对过渡金属原子产生不同的影响,结果使按族分类出现困难。有一些学者认为,对于过渡金属有机化合物来说,与其按异元素在周期表中的族分类,不如按连接的基团和分子的类型分类更为方便。

目前人们认为,比较合适的分类方法是:非金属和非过渡金属的元素有机化合物,按异元素在周期表中的族分类;过渡金属有机化合物,则按照所连接的基团和分子的类型分类。例如非过渡金属有机化合物可分为 I A 族金属有机化合物(包括锂、钠、钾、铷、铯的金属有机化合物)和 II A 族金属有机化合物(包括铍、镁、钙、锶、钡的金属有机化合物)等等;过渡金属有机化合物则可分为 σ -烃基金属有机化合物、羰基金属、金属卡宾、 π -烯烃金属、 π -环戊二烯基金属等等。

本书是为应用化学专业学生和从事新材料制备与开发的研究工作者需求而编写的,篇幅有限,不能对各类元素有机化合物作全面论述。本书内容偏重于非金属元素有机化合物,对硅、磷、硼、氟的元素有机化合物及聚合物采取分章讨论,金属有机化合物只占了两章的篇幅,在这两章里分别对非过渡金属有机化合物及过渡金属有机化合物的制法、结构及性质,作一般性介绍。

§ 1.4 元素有机化合物的用途和重要性

元素有机化合物之所以受到广泛的重视,是因为这类化合物有许多直接用途,而且在有机合成方面起着非常重要的作用。

元素有机化合物在医药上的应用历史悠久。20 世纪初,德国化学家 P. Ehrlich 研究用有机化合物治疗疾病,先后合成许多种有机砷化合物并加以试验,终于找到了治疗梅毒的特效药砷凡纳

明(arsphenamine, 商品名称为“606”)和新肿凡纳明(neoarsphenamine, 商品名称为“914”)。由于成功地研制出这些医疗上用的特效药,他建立了“化学治疗学”(chemotherapy)这门学科,在他的影响下,不少化学家对砷、锑、锡、汞的元素有机化合物进行过不少研究工作。

我国的化学家们于20世纪五六十年代,结合消灭血吸虫病和治疗黑热病,制备过许多锑化合物(包括锑盐),以满足全国临床上的需要,共治愈血吸虫病和黑热病患者100多万人。为了减低锑剂的毒性,他们还合成了一些新的有机锑化合物。

直到现在,元素有机化合物在医药卫生方面的应用,仍然是很活跃的研究领域。人们研究并生产了治疗多种疾病的特效药和高效低毒的杀菌剂及防腐剂,对抗癌药物的研究也取得了一定的进展。在人造器官、人造血液等的研究方面,所用的材料多半是元素有机化合物及其聚合物,例如有一种全氟碳化合物是很好的血液代用品,像血液一样能携带氧气,从肺部输送到全身各个组织,而且适用于各种血型。

元素有机化合物在农业方面的应用,主要是为消灭危害农作物的虫害和病害,研究和生产高效低毒的农药。有机磷化学研究在这方面取得了巨大的成就,例如杀虫剂“敌百虫”(一种膦酸酯),具有高效低毒的优越性,广泛用于农业及牧业。目前我国防治水稻稻瘟病主要是用一些硫代磷酸酯。此外,有一些有机磷化合物还可以用作农业上的除莠剂和植物生长调节剂。在这里顺便提一下,某些含磷有机化合物还是神经性毒剂。

元素有机化合物在工业上的用途是多种多样的,例如四乙基铅是汽油的抗震剂,二氟二氯甲烷及其它“氟利昂”(freon)产品广泛用作冷冻剂,磷酸酯可用作溶剂或增塑剂,有机锡化合物广泛用作聚氯乙烯的稳定剂和聚烯烃、橡胶等的防老剂等等。

近半个世纪以来,在有机氟聚合物和有机聚硅氧烷(即硅酮聚

合物)方面的研究,取得了相当大的进展。用这两类聚合物已分别制成各种橡胶、塑料、涂料、粘合剂、润滑剂等,在国民经济中获得了广泛应用,特别是可用作火箭、高速飞机等现代科技领域中要求耐高温并兼具其他优异性能的合成材料。

除有机氟聚合物及有机聚硅氧烷外,对其他元素有机聚合物的研究也取得了一定的进展。利用聚合、缩聚及其他反应已制得多种元素有机聚合物,包括高分子金属络合物,并已开始在工业上得到应用,例如用作胶粘剂、阻燃剂、催化剂等。有些元素有机聚合物呈现极好的高温稳定性。

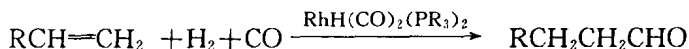
近年来,元素有机聚合物又有了一种新的用途,即在粘流态拉丝制成其他形状,冷却后经化学或物理方法处理使形状固定,然后高温裂解使其转变成具有相应形状的陶瓷材料。用这种方法已由有机聚碳硅烷(一种有机硅聚合物)制得碳化硅纤维。

元素有机化合物还广泛用作有机合成试剂。提到有机合成试剂,人们会立刻联想到格氏试剂(Grignard reagent),即由卤代烃与镁制得的卤代烃基镁,在有机化学课中已经知道,用这种试剂可进行多种有机合成。除格氏试剂外,在实验室中或工业上常用的有机合成试剂还有有机锂、有机钠、有机锌、有机汞化合物、三乙基铝、硼氢化试剂(含 B—H 键的化合物)、三烷基硼烷、磷、胂、锑、铋的叶立德(Ylide)、铅氢试剂等。广泛使用元素有机化合物作为有机合成试剂的结果,推动了有机合成工业及有机化学的发展。

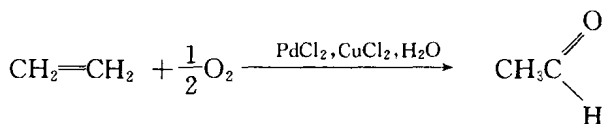
除了用作有机合成试剂外,元素有机化合物还是许多重要的有机反应的催化剂。用作催化剂的元素有机化合物多数都是金属有机化合物,特别是过渡金属有机化合物。对有的反应直接加入元素有机化合物作为催化剂,有的则是加入无机化合物(如金属卤化物),在反应中这种无机化合物转化为元素有机化合物并产生催化作用。下面举几个例子。

例如烯烃氢甲酰化的 OXO 反应,可在 $\text{RhH}(\text{CO})_2(\text{PR}_3)_2$ 催

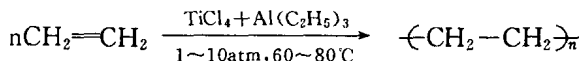
化下进行:



又如乙烯氧化成为乙醛的 Wacker 法,是在 π -乙烯钯配合物参加下完成的(加进反应体系中是 PdCl_2 ,反应开始时 PdCl_2 与 $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ 反应生成 π -乙烯钯配合物):



再如低压法生产聚乙烯是用 $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 作为催化剂:



这样的例子还有很多,不胜枚举。

由上述可以看出,元素有机化合物在有机合成中起了十分重要的作用。有人估计,近 30 年来,至少有 50% 以上的有机合成新方法是元素有机化合物作为试剂或作为催化剂来完成的。

在注意元素有机化合物的实际应用的同时,不应忽视元素有机化学理论研究对此学科发展的作用。元素有机化合物的研究结果,丰富和发展了化学结构理论,有力地推动了无机化学,特别是配位化学的发展。目前,已有不少人为了发展科学及造福人类,从事元素有机化合物方面的研究,估计今后会有更多的人进入这一研究领域。