

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 $(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{Mo}_2\text{Cu}_6\text{S}_6\text{O}_2\text{Br}_2]_4$ 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相化合物, 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,他先后合成了喹宁、胆甾醇、羊毛甾醇、马钱子碱、利血平、四环素、维生素B₁₂、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,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。

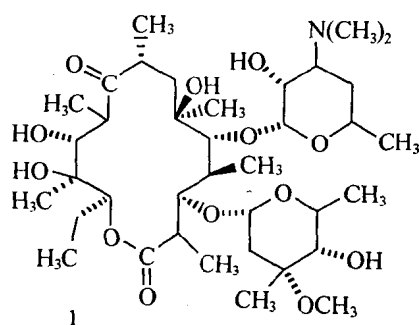


图0.1 红霉素的结构

* 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

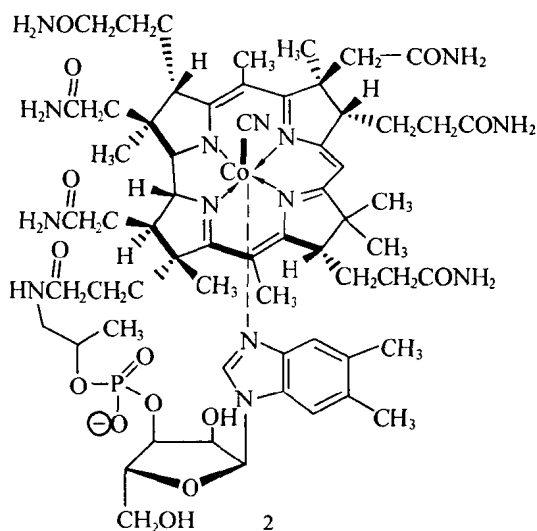


图 0.2 维生素 B₁₂ 的结构

的全合成。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 有机合成理论不断完善 还会有更困难的问题待解决。

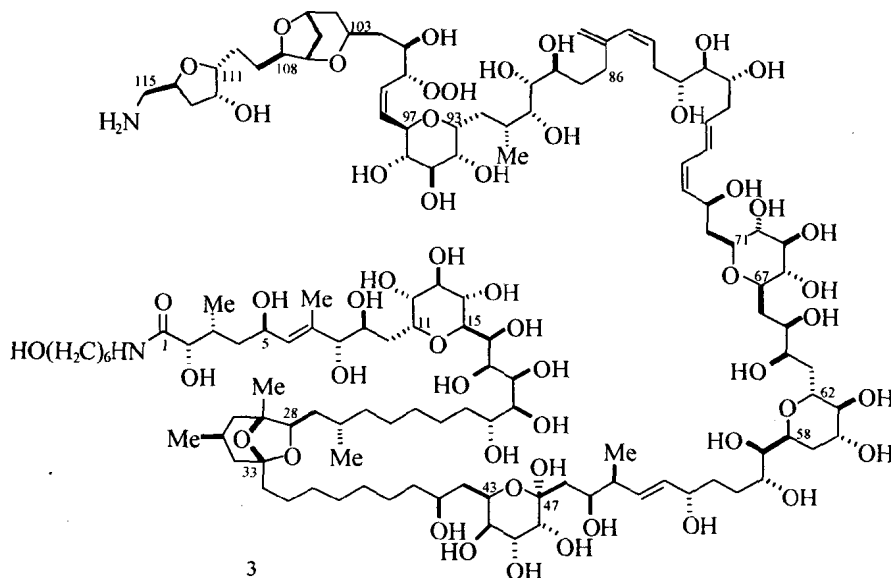


图 0.3 海葵毒素的结构

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析出了“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 4，然后用呋喃捕获，并用还原剂处理得到 1,2,7,8-二苯并 [2,2] 对环萘 (图 0.4)。

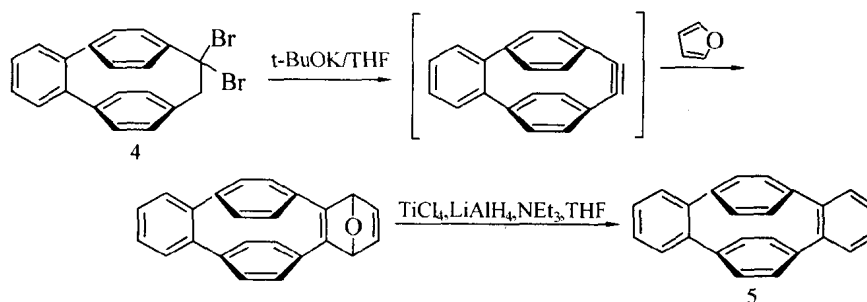
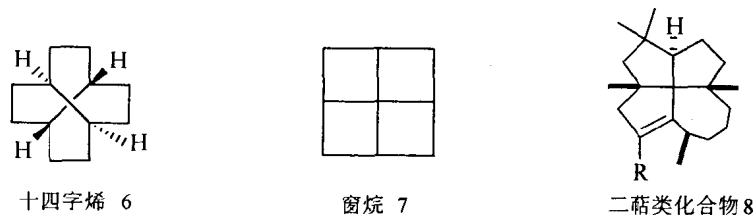
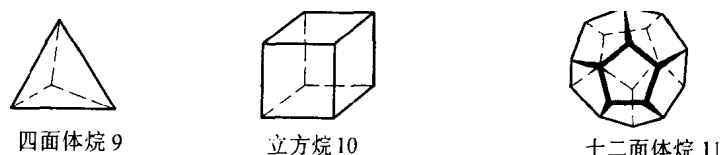


图 0.4 1,2,7,8-二苯并 [2,2] 对环萘的合成

Cook 则合成了十四字烯，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

比较方便 但脱保护基条件较为苛刻 改用三甲基硅醚后 可解决这一问题 只是三甲基硅醚对质子性溶剂太不稳定 从而使其应用受限 后来发现二甲基叔丁基硅醚 其稳定性较三甲基硅醚高了近万倍 不仅如此 该保护基对水中氧化、氢解及其它温和还原均较稳定，保护完后可用氟离子在室温下脱去。我国有机合成工作者报道了醛羰基的选择性保护，从而实现在同一分子中 让活性小的酮羰基反应 而保护醛基不受影响。

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，这里举几个研究十分成熟且可作为规律性介绍的实例。

(1) π -烯丙基体系的区域选择性进攻

取代烯丙基乙酸酯与丙二酸二甲酯钠盐在不同条件下区域选择性反应如下

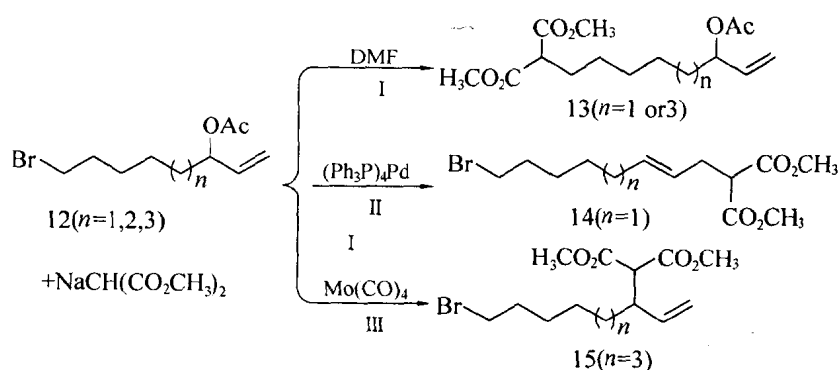
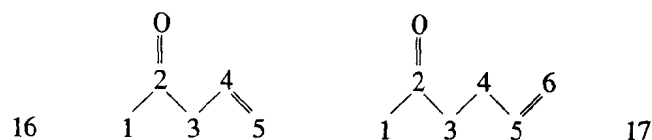


图 0.5 π -烯丙基体系的区域选择性进攻

当无金属有机物存在时 只发生传统的烷基化(溴被置换)当用不同过渡金属有机物时,因烯丙位活化分别发生 II 和 III) 两种不同方式的反应。我国有机合成工作者陆熙炎已将这种方法用来合成烯丙基膦酸。

(2) 不饱和酮体系的选择性进攻

亲核试剂对一个 α, β -不饱和羰基化合物的进攻,究竟发生 1,2-位亲核进攻还是 1,4-位亲核进攻,已是熟知的合成方法了,但对非共轭体系的不饱和羰基化合物来说,亲核试剂从何处攻击呢?比如,下列两个不饱和 α -基化合物,戴立信将它们分别变为缩硫酮后 在 Pd(II) 存在下 亲核试剂可专一性地进攻前者的 5-位与后者的 6-位。



(3) 环氧醇的区域选择性开环

环氧醇是烯醇不对称氧化的必然产物 由它开环后形成的二醇应用广泛 但对环氧醇分子中不同位置的亲核进攻会形成不同的产物 因此 研究该类化合物的区域选择性开环

十分活跃。

(4) 远程区域控制反应

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 对甾族化合物来说 $\text{Mo}(\text{CO})_6/t\text{-BuOOH}$ 不能将分子中双键环氧化, 但将其装上末端有羟基的模板后, 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 (见图 0.6)。

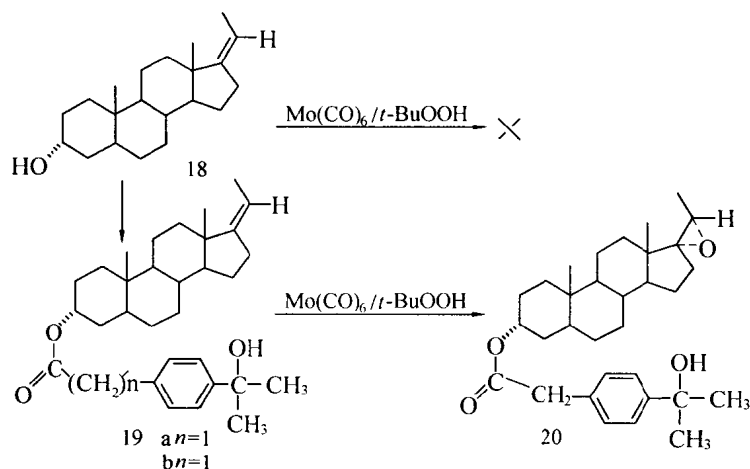


图 0.6 远程区域控制反应实例

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 19) 中 当 $n=2$ 变为 19b) 时 或 19a) 中模板上两个基团不在对位时, 上述远程区域控制反应都不会发生, 这种远程区域控制反应的良好选择性来自于过渡金属的配位作用。这类反应也可以推广到有机合成的其它领域。

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。

(1) 顺反异构选择性

在形成双键的反应 (如炔烃还原, 羰基化合物的 wittig 反应以及其它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 40 年来, 这方面的研究十分活跃, 文献报道也举不胜举。

(2) 对映面选择性

对映面的选择性是目前极富挑战性的问题, 近二十几年来, 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、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具有手性等等。

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。当然，有时为了其它条件，也必须在这方面作些让步。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，继之出现了在过量磷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磷配体的两相工艺。他们在三苯膦的苯环上引入磺酸盐基团，水溶性达到 1.1 kg/L 如此反应完毕后 铑留在水中，有机相产物移去后即可继续反应。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。

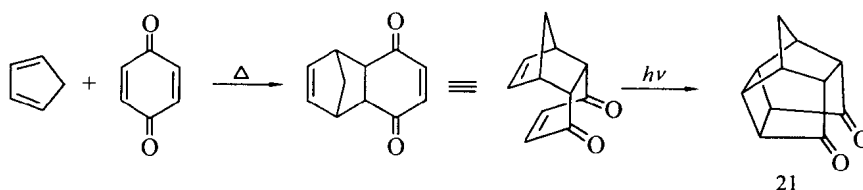
5) 由化学计量向催化循环反应转换

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。今天，对精细化工产品 Fine Chemicals 或 Pecialify Chemicals 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，下列目标化合物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，其反应过程如下



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 如图 0.7)。

有关催化循环的实例还很多，随自然界的进化与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，一直是近二十几年来很受合成工作者重视的热点。

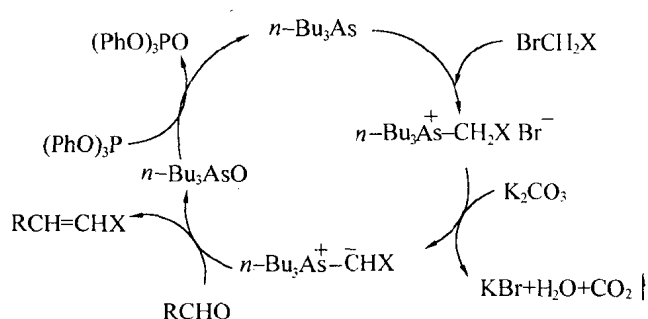
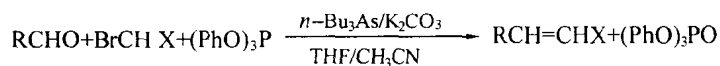


图 0.7 Wittig 型反应的催化循环

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它物理或化学方法根本无法实现的反应。例如直链淀粉链上 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。由此可见，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

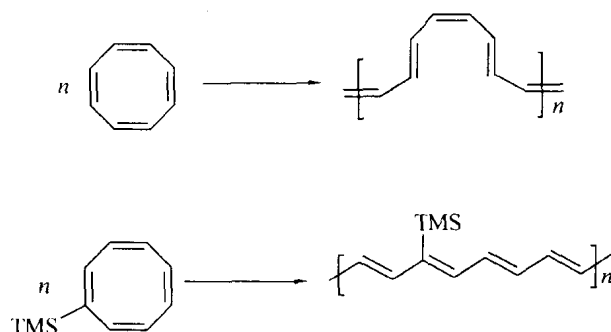
科学发展不仅使人们对生命现象的秘密有所了解，而且在实验室合成出许多具有生理活性的物质。但人们对生命现象的认识还有待进一步发展，选择生命科学中的重要物质例如由基因芯片测 DNA 分子序列用的荧光标记分子等作为合成对象，对人类进一步揭示生命现象有一定的指导意义。近二十几年来，随着人类回归大自然的要求呼声增高，由自然界中最丰富的糖类物质合成人类社会的必需品亦将成为新世纪的另一个研究热点。

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，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) 与有机导体有关的新材料有机合成

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。



聚乙炔相对分子质量可达 13 700 用碘掺杂后导电率为：

顺式 $< 10^{-5} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$

反式 $0.2 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$

由于聚乙炔溶于苯、四氯化碳，因而便于加工。我国有机合成工作者，利用有机铬催化剂使全氟丁炔 -2 聚合，在掺杂后得到稳定的，导电率达 $4.8 \times 10^{-8} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 的聚乙炔衍生物材料。

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，兴起了一种称为纳米技术或纳米材料的研究。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，它必将成为新世纪研究的热点。

8) 利用超临界 CO_2 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 CO_2 技术合成了含氧聚合物后，超临界 CO_2 技术成为近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它使用超临界 CO_2 作反应介质 或称为溶剂 反应后不仅产物纯净 而且没有任何污染 (环境友好) 因此 进一步实现超临界 CO_2 技术的工业化也会成为新世纪有机合成的热点之一。

9 有机合成化学将更加紧密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，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，新世纪内，有机合成的发展也必将与物理有机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。但自然界与人类本身认识的发展必然会不断向有机合成化学家提出更新、更严峻

的挑战，从日益发展的精细化工产品的需求来看，必然会要求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的材料。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 出现了各种赛璐珞制品 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。

由于高分子工业的蓬勃发展 刺激了高分子化学的研究工作。原先对淀粉、橡胶和蛋白质等一类物质具有高的相对分子质量的结论并不被学术界承认，认为是高分子缔合的结果。1890 年到 1919 年间 Email 和 Fisher 研究蛋白质的结构时，开始提出了高分子结构的论据。这个概念得到公认是在 1920 年以后。Staudinger 提出了高分子的概念，如聚苯乙烯是由苯乙烯结构单元通过共价键连接的大分子。这个概念经过 10 年的争论到 1930 年才普遍接受。1929 年 Dupont 公司的 Carothers 开始从特定结构的低分子化合物进行高分子合成，尤其对缩聚反应进行了系统研究，他的研究成果进一步验证和发展了大分子理论 同时开发了聚酯和聚酰胺的合成，1938 年尼龙 - 66 工业化生产。30 年代 工业化了一系列烯类低聚物 如 1931 年出现了聚甲基丙烯酸甲酯，1936 年用醋酸乙烯酯做安全玻璃的夹层，1937 年法国开始生产聚苯乙烯，1939 年开发生产聚氯乙烯和聚乙烯等。这些聚合物都是通过自由基聚合制成的。自由基聚合已经突破了经典的有机化学范围，成为这一时期的重点 此时 高分子合成反应及方法已建立起一定的理论基础 由此形成了高分子链式自由基聚合反应理论，这一理论极大地推动了高分子合成工业的发展。与此同时，缩聚反应理论也在研究聚酰胺和聚酯的合成反应中建立起来。因此，缩聚反应理论和自由聚合理论奠定了高分子化学学科发展的基础。而高分子溶液理论和相对分子质量测定

帮助了高分子化学的发展。

在缩聚和自由基聚合等高分子化学基本原理指导下,20世纪40年代到60年代合成高分子化学和工程得到了快速发展。相继开发了丁苯橡胶、丁腈橡胶、氟树脂。1947年和1948年出现了环氧树脂和ABS树脂(丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物)同时发展了乳液聚合和共聚合的基本理论。陆续出现其它各种类型的缩聚物(如不饱和聚酯树脂、有机硅树脂及聚氨酯等)的合成反应及新的缩聚反应方法(如环化缩聚反应、脱氢缩聚反应等)的理论研究及应用。1950年生产了聚酯和聚丙烯腈纤维。50年代由于Ziegler-Natta催化剂的发明,开发了高密度线型聚乙烯、等规立构聚丙烯,发展了离子聚合和配位聚合的合成方法,建立了有规的定向聚合理论、计量的离子聚合反应。同期,Szwarc对活性阴离子聚合做了深入研究,又相继开发了聚甲醛、聚碳酸酯、聚氨酯。60年代出现了一大批主链含有芳环、杂环结构的高分子和梯形高分子如聚苯醚、聚砜、聚酰亚胺、聚苯并咪唑、聚吡咯烷酮,合成橡胶又出现了顺丁聚异戊二烯、顺式聚丁二烯、乙丙橡胶以及SBS(苯乙烯-丁二烯-苯乙烯)嵌段共聚热塑性弹性体。70年代发展了液晶高分子,许多耐高温和高强度的合成材料层出不穷,这给缩聚反应开辟了新的方向。

60年代是聚烯烃、合成橡胶、工程塑料以及溶液聚合、配位聚合、离子聚合蓬勃发展的时期,与以前开发的聚合物品种、聚合方法、生产工艺配合在一起,形成了合成高分子全面繁荣的局面。

从19世纪到现在,经过了100多年的奋斗,不少学者和科学家在分子化学研究方面作出了贡献,Staudinger、Natta、Ziegler、Flory等人荣获诺贝尔奖。

0.3.2 高分子化学的发展前景

高分子合成化学的发展是随着高分子合成材料的发展而日渐成熟完整,到现在已形成比较完善的学科体系。近年来,随着新的高分子材料、新的聚合反应研究深入,高分子合成化学将向纵深发展。

(1) 扩大通用、重要的高分子的生产规模

量大面广的通用高分子与国民经济的发展密切相关,通用大规模的生产品种如塑料中的聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚氯乙烯,合成纤维中的聚酯、尼龙、聚丙烯腈、维尼纶,合成橡胶中的氯丁、丁苯、丁腈、顺丁、乙丙胶、异戊橡胶等,应扩大生产规模。一方面对单体的生产技术要作进一步改进、降低成本,另一方面对聚合的方法、生产工艺也要作进一步改进,提高生产率和设备利用率,提高产品的综合性能,降低消耗定额,研究新的活性催化剂。特别是高效催化剂的使用,简化了生产过程。再就是对通用高分子的改性。通过共聚、接枝共聚、交联改性,利用分子设计原理,在大分子链上引入有反应性能的官能团,制得新的品种,改变原有品种的结构及组成,从而改变高聚物聚集态及综合性能;也可利用物理方法共混、填充、互穿网络制得复合材料,或加工中加入不同高分子材料或其它增强材料使通用高分子改性。

(2) 对工程塑料及特种橡胶领域进行开发使材料获得新性能

现有的工程塑料及特种橡胶,所用单体的成本高,所以必须改进单体的生产技术和方法,降低成本。高分子合成有不少需进一步改善的问题,如工程塑料中聚苯醚、聚砜、聚

酯、聚酰胺、含硅及含氟高分子材料的改性以及新品种的开发都是十分重要的。特种橡胶在航空、航天、工业、交通、电子、信息、日用电气等部门有广阔的市场。如氟橡胶、硅橡胶、丙烯酸酯橡胶、聚氨酯橡胶等类产品是高新技术的重要原材料。对特种橡胶密封制品要求具有耐高温、耐寒、耐油、耐紫外线、耐辐射等性能。随着国防工业的现代化，对材料的性能要求越来越高，有的品种不适应要求，所以在这方面需继续进行研究。

(3) 发展高强、耐热和具有功能的高分子材料

对碳纤维、刚玉晶需要的增强材料等所要求的高强度结构材料、耐热的杂环高分子和碳化高分子材料等都进行了许多研究工作。至于“功能高分子”是指具有光、电、磁等优异性能以及某些生物性能的高分子材料。利用分子设计原理，把具有不同功能的官能团引入大分子主链或侧链，使其成为具有功能的光敏高分子材料、高分子磁性材料、高分子导电材料。在大分子中引入反应型的基团，制成各种高分子试剂、高分子催化剂、高分子生物酶，用作医药上的缓释剂、高分子药物。高分子离子交换树脂已是众所周知的重要材料，用途广泛，品种多，高分子膜材料已是生产中的重要材料。高分子液晶是一种新型材料，具有生命力，用作高性能工程材料、高吸水材料。医学上用的人工心脏、人工肺、人工牙、人造乳房、人造皮肤等也是新的功能高分子材料。这方面的研究大有作为。生物高分子材料是各国积极开发的热门领域，特别是农业科学上所需的各类功能高分子，如生长剂、除草剂、除害虫的药物、食品添加剂等方面的研究刚起步，有大量科研工作等待人们去做。

(4) 对智能高分子复合材料的开发具有重要意义

智能材料是指对环境具有可感知、可响应，并具有生物赋予高级功能发现能力，如预知与预告能力、自修复与自增殖能力、认识与鉴别能力等的新材料。若此新材料是用高分子制成即称智能高分子材料。智能高分子材料主要具有智能化性能，是当前工程学发展的国际前沿，也是21世纪的先进材料。用现有材料组合，并引入多重功能，特别是软件功能是智能高分子材料的设计思路，如从分子设计考虑，可利用光化学异构化反应，模拟植物色素的光变换模式设计和制造光能量变换及贮存用的高分子材料、刺激响应高分子凝胶、智能的高分子药物膜与微球、智能高分子复合材料等是各国学者正在进行研究的课题。

(5) 高分子精细化工产品在今后高分子材料开发的重要领域

各种高性能涂料，包括船舶、汽车、火车、摩托车、自行车、家具、家电设备所用各类油漆涂料，建筑行业的所需内外装修的高分子材料，日用化工中高分子品种如包装材料、衣服、皮革、皮衣、高档印刷纸等也需各种高分子涂饰材料。纺织印染工业的发展也需要特殊性能的高分子材料。

(6) 研究保护环境和防止污染的方法

聚合物生产中大量使用了各种化工原料，不可避免地要产生某些有害气体、污水和废渣。又由于聚合物材料的产量日益增大，废弃的聚合物材料日益增多。为防止污染、减少公害，研究处理“三废”和废弃的聚合物材料的方法，已成为当务之急。另外，又要致力于研究新的无污染的聚合物，如光裂解高分子，即用时稳定，不用时可用阳光分解的高分子材料以及聚合物的生物降解材料。

0.3.3 高分子合成化学研究前沿领域

在 高分子化学领域 新的有用的高分子化合物的分子设计及合成 新的聚合反应及聚合方法 始终是高分子化学研究的前沿领域。首先 在这个发展线索的推动下 可控制反应物的空间立构及其相对分子质量、相对分子质量分布的可控聚合、活性聚合、生物酶催化聚合 微生物合成 新功能化合物的分子设计及合成 高性能 (耐高温、高强度、高模量) 化合物的分子设计及合成, 纳米粒子的合成方法, 各种有机 - 无机分子内杂化材料的合成 聚合物加工成型过程中的化学反应 (反应加工) 聚合物材料的化学改性方法 (表面改性、分子改性) 基于分子识别和着眼于各种新材料探索而出现的分子有序组装体系的设计及组装合成方法而形成的超分子体系组装化学等, 已成为当今高分子化学的前沿领域。其次 对已有的聚合新技术还应从聚合理论、合成方法及改性与应用方面做深入研究 已报导的聚合新技术不少是有理论和经济价值的 诸如模板聚合、等离子体聚合、基团转移聚合反应、大分子单体的合成和聚合、大分子引发剂的合成和聚合、管道聚合、旋光活性聚合、固态聚合等 这些研究将为今后开辟新材料奠定理论基础。

第一章 材料合成化学的理论基础

目前,人类已知的化学元素虽只有 113 种,但由它们组成的无机物却有几万种,而有机化合物更多达 300 万种,高分子化合物和生命物质更不计其数。由于人们正在不断地掌握人工合成技术,成千上万种自然界本来不存在的物质,也越来越多地被人们合成出来。自然界存在的一些特殊物质,也由人们不断地合成复制出来。现在全世界每年要合成出 30 多万种新的化合物。

化学变化的一个显著特点就是在变化进行时伴随有物理现象的发生,如化学变化时常伴有热量、光能或电能等能量的变化。吸热反应在反应过程中需吸收外部环境的热量,否则就很难进行或进行得非常慢;放热反应在反应进行过程中要向环境放出热量;有机物、磷、氢气、一氧化碳等的燃烧反应既要向环境放出热量又要发光,而有些反应需在光照下才能完成,如石蜡的氯化、植物的光合作用等。有人早就做过实验,在黑暗的条件下叶绿素是不会进行光合作用而将 CO_2 和 H_2O 转化为葡萄糖和淀粉的;电解、电镀等反应要消耗电能,化学电源则又是利用化学反应产生电能的。正是这些现象奠定了化学热力学研究的基础。

对于任一未知的合成化学反应,首先必须考虑的问题是要通过热力学计算其推动力,只有那些净推动力大于零的化学反应在理论上才能够进行;其次还必须考虑该反应的速率甚至反应的机理等问题。前者属于化学热力学问题,后者则属于化学动力学问题,两者是相辅相成的。如某一化学反应在热力学上虽是可能的,而反应速率过慢也无法实现工业化生产,还必须通过动力学的研究来降低反应阻力,加快其反应速率,而对那些在热力学上是不可能的过程就没有必要再花力气去进行动力学方面的研究了,除非是先通过条件的改变来使其在热力学上成为可能的过程。

1.1 化学热力学与材料合成

对于合成化学工作者来讲,具有运用自如的热力学基础知识是非常必要的。如稀有气体的成功合成是化学发展过程中的重要里程碑,也是应用化学热力学原理指导无机合成的一次重大胜利。1962 年,英国青年化学家巴特利特 N. Bartlett 在研究铂和氟的反应时,发现在玻璃或石英容器中, Pt 与 F_2 反应生成的化合物之一是深红色固体,在 100°C 下可以升华,后又发现氧气同 PtF_6 蒸气在室温下反应也可得到此化合物,经 X 射线衍射实验分析和其它实验确定该化合物是 $\text{O}_2^+ \text{PtF}_6^-$ 。巴特利特注意到 O_2 和 Xe 的第一电离能相当接近, $I_{\text{O}_2} = 1164 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $I_{\text{Xe}} = 1170 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, PtF_6 既然可以氧化 O_2 ,能否氧化 Xe 呢?他利用 Bron-Haber 循环对两个反应进行比较