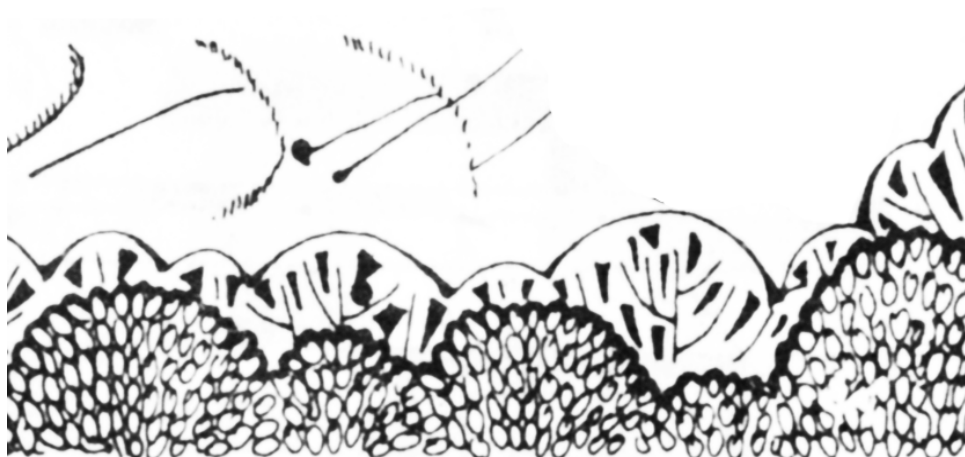


新时代化学概况

(三)

文强 编著



目 录

有机化学与高分子化学.....	1
应用媒质的间接电有机合成.....	1
金属有机化学.....	12
等瓣性类似关系和金属有机化合物合成.....	26
今日农药与展望.....	35
电荷转移复合物和光诱导电荷转移聚合.....	46
旋光性与分子结构关系的新进展.....	58
新型主体分子——杯芳烃类化合物.....	68
一种抗癌药的新构思.....	82
溶胶-凝胶化学与无机-有机杂化高聚物材料的合成.....	90
物理化学与物质结构.....	100
光化学原理及其应用.....	117
对称性.....	134

有机化学与高分子化学

应用媒质的间接电有机合成

应用电化学方法合成有机物质的研究在国内正在兴起,而美、日等国约在 20 年前就已用此法于许多重要的化工产品如己二腈、四乙基铅等,实现了工业规模的有机电合成。

当有机化合物在电极上直接进行电化学反应的速度较慢或电流效率较差时,或当电极产物选择性不佳、收得率不高、或当反应物在电解溶剂中难以溶解以及容易被电极吸附而发生树

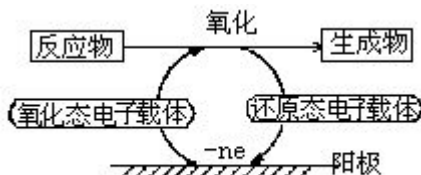


图1使用媒质的间接电解氧化概念图

脂化等现象时,就可以考虑采用间接电氧化或电还原法。所谓间接法,是选用具有氧化或还原活性的电子载体,使有机物进行氧化或还原,电子载体本身则相应地变为还原态或氧化态,通过电解作用它们分别在阳极或阴极上再生,在电合成系统中循环使用,这样,有机反应物便不断地变为相应的产物(见图 1)。我们把这种具有电子载体作用的物质称为媒质。

一、媒质及其选用

媒质分无机媒质和有机媒质两大类。无机媒质包括

金属和非金属的氧化还原电对、某些元素有机化合物的电对。前两种研究得比较多,有些已应用于工业生产中,而后者研究得较少。有机媒质主要集中在叔胺类和有机硫化化合物的研究上。为达到特定的电有机合成的目的,还开发了双媒质和多媒质系统。

间接电解合成的方式,可分为“槽内式”和“槽外式”两种。所谓“槽内式”,是使有机反应物的变化和媒质的变化与再生两方面限定在同一电解槽内进行的工艺。图2是以 Mn^{3+} 为媒质,间接电解氧化甲苯变成苯甲醛所使用的“槽内式”流程。

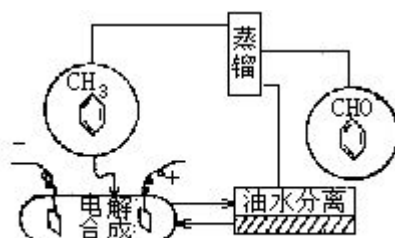


图2“槽内式”间接电解氧化流程图

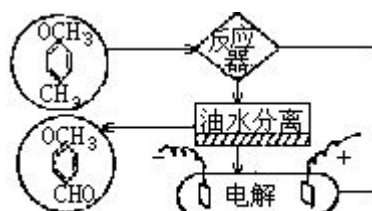


图3“槽外式”间接电解氧化流程图

电解槽内交替进行着苯甲醛的合成与 Mn^{3+} 的电解再生反应：

所谓“槽外式”，是将上述两个过程分别置于反应器和电解槽两个装置中进行。在反应器中，进行有机反应物的氧化（或还原），电解槽则负担媒质再生功能。图3是用 Ce^{4+} 为媒质，间接电解氧化对甲基苯甲醚生成大茴香醛时所使用的“槽外式”流程。

“槽内式”所用媒质的量较少，但只限于有机物对电极表面无不良影响的情形下才可使用，否则，应采用“槽外式”。

在进行间接电解氧化（或还原）时，首先应选用适当的媒质，媒质应具有一定的氧化（或还原）能力以使有机反应物氧化（或还原）成产物，这就需要考虑在给定的电解条件下，媒质与反应物之间的“电位匹配”。同时，还要研究有机物与媒质的反应速度以及媒质在电极上再生的难易等一系列复杂问题。媒质的再生一般需在无机酸介质中进行，所用无机酸对有机物被媒质氧化（或还原）有无影响以及产物能否易于从酸性介质中分离出来等，都是在工业生产中需要研究和解决的问题。为使间接电解反应能顺利地进行，选择适当的溶剂、支持电解质和添加剂，使用合适的电极材料、隔膜以及电解槽的形状等，也都需要一一加以研究，研究的中心是提高产品的得率和媒质的再生电流效率。

二、用金属媒质的间接电解氧化

在选用上述氧化还原电对时，可根据以下原则综合考虑：所选用高价金属离子应能使有机物向所要达到的目的进行变化，且效率要高。高、低价金属盐在电解溶剂中均易溶解。低价金属离子电解氧化再生时，要有较高的电流效率。④当使用“槽内式”时，有机产物容易与无机溶液分离。举例说明。

1. 用 Ce^{4+} 进行间接电解氧化

Ce^{4+} 盐具有强氧化能力，可使仲醇或肟类氧化为羰基，使芳香族的侧链烷氧化成醛或羧酸，使蒽氧化成蒽醌，也能使有机硫化化合物和有机氮化合物氧化。 $(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6] \cdot \text{HNO}_3$ （简称 CAN）使用较多，这不仅由于

其较强的氧化力，且 CAN 在乙酸、乙醇及多种有机溶剂中，或在含水的有机溶剂中，均有较大的溶解度，同时，在 $4\text{mol/L HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 中，用 Pt 或石墨做阳极，很容易将 Ce^{3+} 氧化而使 Ce^{4+} 再生，电流效率高达 90%—98%。

在电解时，所使用的溶剂对产物的种类有时有较大的影响，仍以 CAN 氧化对-甲基苯甲醚为例，可能的反应是：

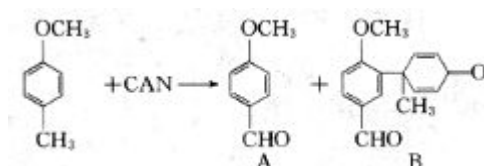


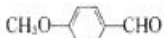
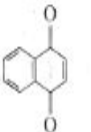
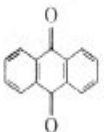
表 2 用 CAN 氧化对-甲基苯甲醚时的溶剂效应

溶 剂	生成物 (%)	
	A	B
$\text{H}_2\text{O-50\%HAC}$	51	18
CH_3OH	92	0
$\text{H}_2\text{O-50\%CH}_3\text{OH}$	90	4

由表 2 可知，为获得所需产品，应选择适当的溶剂。

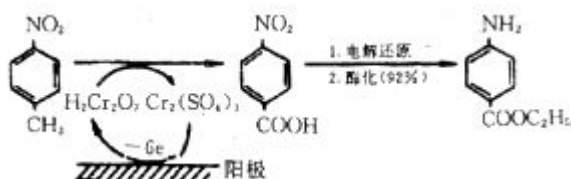
表 3 用 Ce^{4+} 间接电解氧化的条件和结果

表 3 用 Ce^{4+} 间接电解氧化的条件和结果

反应物	媒 质	生成物(%)	电解液(电极)	电流效率(%)
	CAN	 (70)	4 mol/L HNO_3 (Pt/Ti)	95
	CAN		HNO_3 (Pt)	93
	$\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$		H_2SO_4 (Pt)	72
	CAN	 (98)		90
	$\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ (50 °C)	(81)		95
	CAN	 (90)		
	$\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ (22 °C)			

2. 用 Cr (VI) 间接电解氧化

Cr (VI) 也是一种强氧化剂, 其还原形 Cr (III) 在 H_2SO_4 或 H_3PO_4 介质中, 极易在 ($\text{Pb}-\text{PbO}_2$) 阳极上再生, 故可用 Cr (VI) 为媒质, 使许多有机物变为相应的产品。例如邻-甲基苯磺酰胺合成糖精, 转化率高达 85%, 由蒽制造醌等均已应用于工业生产。由对-硝基甲苯出发合成苯唑啡因时, 可先用 Cr (VI) 将对-硝基甲苯进行间接电解氧化成对-硝基苯甲酸, 然后经电解还原和酯化两个步骤而得到产品, 反应的过程简单表示如下图, 条件和结果见表 4。



3. 用 Mn^{3+} 间接电解氧化

用 Mn^{3+} 氧化芳香族侧链, 可以得到芳醛, Mn^{2+} 在 55% H_2SO_4 中以 PbO_2 -Pb 阳极氧化再生, 电流效率为 68%—

78%。如在电解液中加入 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ，电流效率可至 80%—97%。在工业上，采用“槽内式”以 Mn^{3+} 氧化甲苯而制得苯甲醛。如降低硫酸的浓度或升高电解温度，则得到的产物为苯甲酸（见表 5）。

表 4 用 Cr(VI) 间接电解氧化的条件和结果

表 4 用 Cr(VI) 间接电解氧化的条件和结果

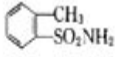
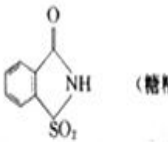
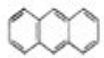
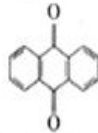
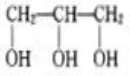
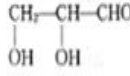
反应物	媒 质	生成物	电解液(电极)	电流效率(%)
	$\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$		$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3\text{-H}_2\text{SO}_4$	79
	$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$		$\text{Cr}_2\text{O}_3 + 50\% \text{H}_2\text{SO}_4 (\text{Pb})$	
	$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	 (糖精)	$\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{浓 H}_2\text{SO}_4 (\text{PbO}_2\text{-Pt})$	85
	$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$		$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$	

表 5 用 Mn^{3+} 间接电解氧化的条件和结果

表 5 用 Mn^{3+} 间接电解氧化的条件和结果

反应物	媒 质	生成物	电解液(电极)	电流效率(%)
CH_3OH	$\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3\text{-(NH}_4)_2\text{SO}_4$	HCHO	$\text{MnSO}_4\text{-(NH}_4)_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4 (\text{Pb})$	80
	同上		同上	
	同上		同上	
	$\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3\ 60^\circ\text{C}$	 (77)	$\text{MnSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 (\text{Pb})$ (1 mol/L)	62—70

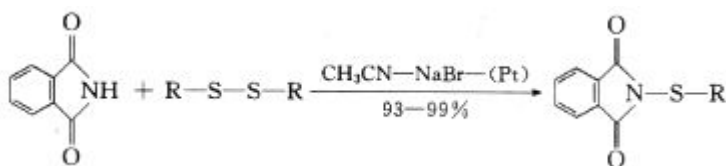
三、用非金属媒质间接电解氧化

用具有氧化活性的非金属媒质做电子载体，能使许

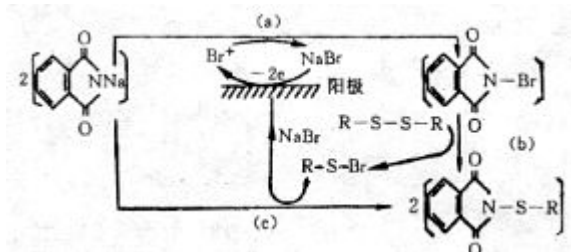
多有机化合物的官能团进行多种多样的变化。在非金属媒质中, 卤素是最具代表性的。在有机电合成中, $\text{Br}^- \rightleftharpoons \text{Br}^+$, $\text{Br}^- \rightleftharpoons \text{BrO}^-$, $\text{I}^- \rightleftharpoons \text{I}_+$, $\text{I}^- \rightleftharpoons \text{IO}^-$, $\text{IO}^- \rightleftharpoons \text{IO}_4^-$, $\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{Cl}^+$ 等电对均已获得应用。卤素在不同酸碱介质中的氧化还原电位 ($E^\ominus$) 在化学手册中可以查到。下面将研究较多的反应分类加以说明。

1. 用 Br^+ 、 BrO^- 间接电解氧化

(1) 用 Br^+ 使 S—N 键生成亲核性较弱的邻-苯二甲酸亚胺与一般胺类不同, 在用直接电解法时, 不能与二硫化物 $\text{R}-\text{S}-\text{S}-\text{R}$ 生成 S—N 键, 但是, 如果用间接电解法, 借助于媒质 Br^+ 就能生成 S—N 键, 反应按下式进行:



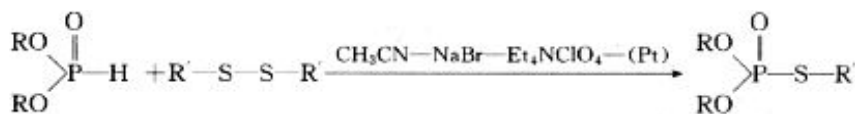
在反应时, 可先将亚胺变成钠盐, 2mol 钠盐可得到 2mol 产物, 反应的机理可示意为:



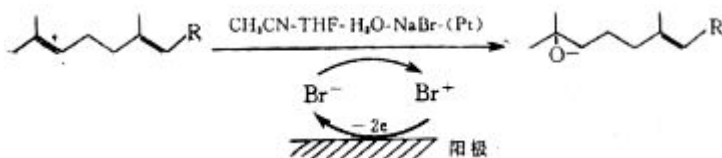
理论上, 每生成 1mol 产物所消耗电量为 1F (法拉第)。如果用 I^+ 为媒质, 也能得到满意的结果, 但钾盐或锂盐则降低产率。

(2) 用 Br^+ 使 P—S 键生成与 (1) 项相似, 以 Br^+ 为媒质进行间接电解氧化, 可使磷酸酯和二硫化物反应,

形成 P—S 键，反应如下：



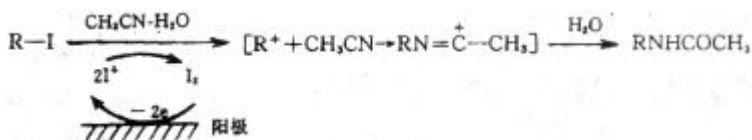
(3) 用 Br^+ 使烯烃发生环氧化在 NaCl 或 KCl 水溶液中，电解氧化乙烯或丙烯，可以制取环氧化物。但复杂的烯类只是在 Br^+ 的作用下才被环氧化，例如：



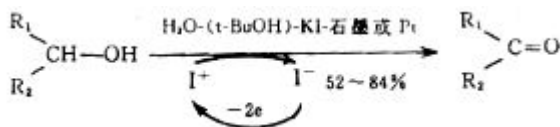
(4) 用 BrO^- 间接电解氧化 例如，在乙酸戊酯加入 2% Bu_4NHSO_4 ，使成乳状液，用“槽内式”进行电解，则在 BrO^- 循环的同时，苯甲醇很容易被氧化成苯甲醛。

2. 用 I^+ 、 IO_4^- 间接法有机电合成

(1) 用 I^+ 使 RI 变为酰胺类化合物 RI 在 $\text{CH}_3\text{CN}-\text{I}_2$ 中进行电解，可制得 RNHCOCH_3 (R ：辛基或环己基等)。反应按下式进行，得率在 45%—60% 之间。

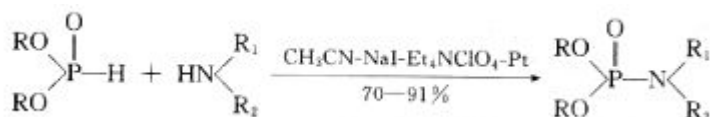


(2) 用 I^+ 使羟基氧化 用 I^+ 为媒质，可以间接电解氧化伯醇，使之变为羧酸（或进而成酯）。亦可使仲醇氧化为酮，得率均较好，例如：

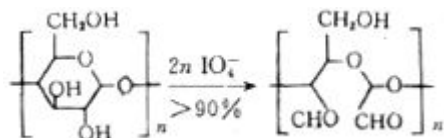


(3) 用 I^+ 使 P—N 键生成 和 Br^+ 的作用相似， I^+ 能

使 P—N 键生成。例如磷酸脂和胺类在 I^+ 的作用下, 经间接电解氧化, 能形成 P—N 键, 反应按下式进行:



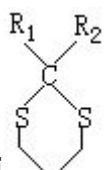
(4) 用 IO_4^- 使 1, 2-二醇间的键断裂成双醛结构淀粉组成部分葡萄糖中 1, 2-二羟基间的键在 IO_4^- 氧化下会断裂并生成醛基, 这为制取双醛淀粉提供了一个新的方法。电解时, pH 控制在 0.7—2.0 之间, 所生成的 IO_3^- 在 5% 的 H_2SO_4 —(PbO₂-Pb) 阴极上可以定量地再生为 IO_4^- 。



四、用有机化合物为媒质的间接电解氧化

叔胺类和硫醚均具有电子载体作用, 可用做媒质来进行电解氧化其他有机物, 例如, 叔胺可以使含硫有机物氧化。

$(\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{N}^-$ 在 1.0V (相对于 NHE) 时, 可在

阳极氧化成 $(\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{N}^+$, 它能使  分步氧化, 致

使 C—S 键断裂, 生成酮 $\begin{array}{c} \text{R}_1 \\ \diagup \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \\ \text{R}_2 \end{array}$ 和二硫戊烷 .

硫醚如 $\text{Ph}-\text{S}-\text{CH}_3$ 亦可作电子载体, 当它在电极上

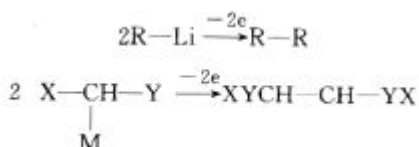
失去 1 个电子变成 $\text{Ph}-\text{S}^+-\text{CH}_3$ 后, 与仲醇反应变成

$$\begin{array}{c} \text{Ph} \\ \diagup \\ \text{S}^+ \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array} - \text{O} - \text{CH} \begin{array}{l} \diagup \text{R}_1 \\ \diagdown \text{R}_2 \end{array}, \text{ 此物脱氢后再与碱作用, 就变成酮}$$

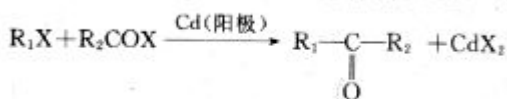
$$\begin{array}{l} \text{R}_2 \\ \diagup \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \\ \text{R}_1 \end{array} \text{ 和 } \text{Ph} - \text{S}^- - \text{CH}_3。$$

五、用金属有机化合物为媒质间接电解氧化

如果将金属有机化合物直接进行电解, 则可得到相应的产物, 例如:



利用 Cd 做阳极进行电解, 可使卤代烷 R_1X 变成 R_1CdX , 如使之与酰卤化合物 R_2COX 反应, 可以得到不对称酮。但格氏试剂 RMgX 与酰卤化合物反应, 一般只能得到醇。

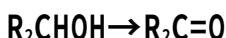


用有机物和金属有机物为媒质的研究尚少, 均值得探索。

六、多媒质系统和“对 (pair) 反应”

在间接电解合成时, 如果让两种或两种以上的媒质协同作用, 就称为多媒质系统。一般说来, 多媒质系统所消耗能量比单媒质系统更低。

上述系统可用于下列反应:



在生物体内, 进行着多种多媒质系统的电子传递, 故如果将多媒质系统的研究和生物体内某些过程联系起

来，就更有意义。

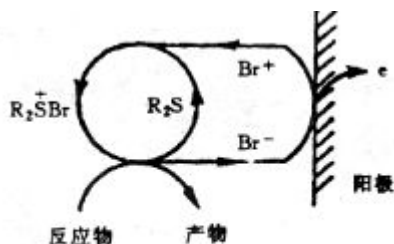


图4 $\text{Br}^+ - \text{R}_2\text{SBr}$ 双媒质系统间接电解氧化示意

“对 (pair) 反应”是指两种有机物分别借助特定的媒质在阴、阳两极同时进行电极反应而生成各自产物的过程。这无论从节省设备或节约能源的观点来说，都将是很有益的。

七、结束语

用间接法来电解合成有机化合物有许多优点，例如，与直接电解法相比，间接电解法可以在较低的电压下进行，这从节约电能来看是有利的；间接电解法一般均有较高的得率，如电解时所用媒质及条件等因素选用得当，反应可以有很高的选择性，即副反应很少；间接法除消耗一些电能外，几乎不消耗其他化学试剂，不需要处理像一般有机合成中所产生的大量副产物，也不污染环境；无论是直接电解或间接电解法所用厂房、设备及能量的总消耗，与现有有机合成工艺相比，只及其 1/2 到 1/3。最为可喜的是：某些有机物在目前尚无法用经典合成法制取，但间接法却展现了可能性；间接法还提供了研究生物体内的巨大分子所进行变化和合成具有生物活性物质的有力手段。

从国内外发表的资料来看，对多数反应的研究都还处于经验状态，尚未从基础理论做深入的研究，例如电极过程、选择性、溶剂、支持电解质、电极的修饰和隔

膜性能等的研究都未上升到应有的理论高度。这些课题,涉及电化学、有机化学、无机化学和生物无机化学乃至药物化学等诸领域。把研究成果应用于工业生产,在我国尚少例子,但却是很有意义的事。

金属有机化学

金属有机化学和配位化学是从有机化学发展起来的,目前已汇成一股洪流,成为近代化学前沿领域之一。它的发展打破了传统的有机化学和无机化学的界限,金属有机化学已成为有机化学中主流之一,它的发展又与理论化学、合成化学、催化、结构化学、生物无机化学、高分子科学等交织在一起。

什么是金属有机化合物?凡是化合物中含有碳-金属键的都是金属有机化合物。不言而喻,根据我国化学名词命名法,凡有金字偏旁的元素与碳成键的化合物,当然属于金属有机,而有石字偏旁的元素(类金属)如硼、硅、砷与碳成键的化合物,根据《Comprehensive Organometal-lic Chemistry》一书,亦搜罗在内。于是出现了另一种归类方法,一个新名称,把周期表中第13族所有元素,第14族碳以下的元素,第15族氮以下的元素,第16族氧以下的元素与碳成键的化合物的化学,称之为杂原子化学(Heteroatom Chemistry),并出一种国际性期刊《Het-eroatom Chemistry》,于1990年问世。

二、历史回顾

金属有机化合物的发现很早,第一个Zeise盐 $K[(C_2H_5)_2PtCl_3]$,发现于1827年,第二个是Cacodyl $(C_2H_5)_2As-As(C_2H_5)_2$,发现于1837年,但前者的结构则

在发现后 100 多年才得到阐明，而后者在发现的当时曾被看作是自由基 $[(\text{CH}_3)_2\text{AS} \cdot]$ 。从 19 世纪 50 年代 (1850) 迄至 20 世纪 50 年代 (1950) 这期间，金属有机的发展，主要是主族元素的金属有机，过渡元素的金属有机则是在 50 年代以后才大大发展起来的。

在这 100 年中金属有机在合成中的应用方面有：有机锌（二烷基锌和 Reformatsky 反应），有机钠（Wurtz 反应、Wurtz-Fittig 反应），有机镁（Grignard 反应），有机锂，有机铜（Sandmeyer、Gattermann、Ullmann 反应）、Reppe 合成， $\text{PdCl}_2(\text{CH}_2=\text{CH}_2)$ 水合为乙醛。在材料医药方面有：四乙基铅应用为石油添加剂；有机锡应用为聚氯乙烯的稳定剂；有机砷作为医药和农药的应用。

三、现状

本世纪 50 年代金属有机出现了一个飞跃的发展。一个并非预期的实验结果，偶然性地发现了二茂铁。由于 Wilkinson、Woodward 的智慧以及 Fischer 的工作，它的结构得以阐明。接着，Dewar、Chatt 和 Duncanson 提出了 π -络合的理论。从那时起可以说周期表中没有一种元素不可以与碳形成键，或为 σ 键，或为 π 键。过去只是少数过渡金属与碳成键的化合物被合成出来，可是 60 年代就成功地合成了不少这类化合物，并研究其反应性能。运用分子轨道理论来了解其结构，用 X 光衍射来证实其晶体结构。

与此同时，在工业实验室开发了金属有机化合物的应用。例如甲基环戊二烯二羰基锰作为汽油的抗震剂，二茂铁作为燃速催化剂。其中以乙烯氧化为乙醛的 Wacker 流程和烯烃的络合催化聚合对基础化工特别显

得重要。

Wacker 流程的工业化代表了均相催化剂的发展。过去可溶性催化剂曾应用于乙炔和 HX 分子 ($X=Cl, CN, AcOH, OH$) 的加成, 以形成乙烯型单体或乙醛, 这些产品曾在 1922 年至 1955 年间化学工业中起过重要作用。Wacker 流程使价廉的乙烯得以取代价格昂贵的乙炔, 并消除了汞催化剂的公害。因此, 可以说, Wacker 流程的发展结束了以乙炔为原料的化学工业。

Ziegler-Natta 催化剂的发现, 对乙烯、丙烯和其他烯烃的聚合, 不仅提供了新的流程, 并提供了新的产品, 如线型聚乙烯和等规立构的聚丙烯。这些产品在美国 1980 年的产值达 87 亿美元。这种催化剂对金属有机的研究带来了巨大的推动力。

合成纤维、塑料、薄膜、橡胶、胶粘剂等都需要新的有机化合物作为原料和中间体。例如尼龙需要己内酰胺或己二酸和己二胺, 聚酯需要对苯二甲酸和乙二醇。这些聚合物所需的单体, 其纯度要求在 99% 以上。这又要藉助于催化剂在温和条件和易控条件下来达到高选择性目的。

50 年代中, 主族元素的金属有机也有重要的发展。最重要的莫过于 Brown 的硼氢化反应和 Wittig 的烯基化反应的发现。前者又引起其他金属氢化物对碳-碳双键和碳-氧双键的加成反应, 后者虽不算是金属有机试剂, 但它的发现开拓了其他金属有机化合物进行 Wittig 型反应的研究。

50 年代金属有机化学的突破性发展, 使得在此后 20 多年期间即 1963—1983 年间, 许多化学大师 K. Ziegler, G. Natta, G. Wilkinson, E. O. Fischer, W. N. Lipscomb,

Jr.H.C.Brown, G.Wittig 以及与金属有机化学有关联的配位化学大师 H.Taube 等 8 个人获得诺贝尔化学奖。在 20 年期间诺贝尔化学奖如此集中地授予同一三级学科实是史无前例的。

8 人之中的 Ziegler 和 Natta 由于他们发现金属有机催化烯烃定向聚合而共享 1963 年化学奖 ;Fischer 和 Wilkinson 由于他们独立地阐明夹心金属有机化合物的结构而共享 1973 年化学奖 ;Lipscomb 由于他研究硼有机化合物的结构而获得 1976 年化学奖 ;Brown 和 Wittig 由于他们分别发展了硼有机化合物和磷有机化合物在合成中的应用而共享 1979 年化学奖 ;Taube 由于他在金属配合物电子转移反应机理的研究而获得 1983 年化学奖。值得指出的是在 50 年代前,诺贝尔化学奖授予从事金属有机的只有 V.Grignard 一人,且是 1912 年的事。

实际上,这些大师们对金属有机的贡献并不止此。例如,Ziegler 是首创将烷基锂或苯基锂应用于有机合成。Fischer 的金属卡宾和卡拜的工作也极重要。Wilkinson 经过对 σ -C-M 键 (M=金属) 的长期研究发现了 β -消除等现象。此外,1981 年与福井谦一 (K.Fukui) 共享诺贝尔化学奖的量子化学家 R.Hoffmann 的诺贝尔演讲词就是等瓣相似原理。该原理为无机化学和有机化学架设了沟通的桥梁。

60 年代金属有机化学的发展,有 Heck 的钴催化氢甲酰化机理的研究和 Cramer 的铑催化烯烃二聚机理的研究。这两项开创了均相催化机理研究的先河。在技术方面,则是对铑络合物催化的确认。Wilkinson 催化剂

$\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ 和 Schrock-Osborn 催化剂 $[\text{RhL}_2(\text{PR}_3)_2]^+$