



普通高等教育“十一五”国家级规划教材

合成化学

Synthetic Chemistry

于九皋 主编



高等教育出版社
Higher Education Press

普通高等教育“十一五”国家级规划教材

合成化学

Synthetic Chemistry

于九皋 主编

第 1 版 2006 年 9 月第 1 次印刷

ISBN 7-04-014511-1 定价：28.00 元

高等教育出版社

内容提要

本书为普通高等教育“十一五”国家级规划教材,将分散在无机合成、有机合成、高分子合成、生化合成中的基本概念、基本原理及基础知识进行重新整合,基础部分含“合成化学原理、方法与技术”,“合成反应中的分离、表征方法与技术”等内容;专业部分则以有机合成为重点,以“化学合成单元反应”的形式构建教材的框架结构。凸显“应用”,着重介绍绿色合成化学及其应用。

本书为高等学校应用化学专业编写,但也适用于材料化学、化学工程与工艺、制药工程等专业的本科生和研究生,并可作为高等学校、科研机构和企业科技人员的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

合成化学 / 于九皋主编. —北京: 高等教育出版社, 2008.9

ISBN 978-7-04-024547-9

I. 合... II. 于... III. 合成化学—高等学校—教材 IV. O6

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2008) 第 113571 号

策划编辑 郭新华 责任编辑 岳延陆 封面设计 于文燕 责任绘图 尹莉
版式设计 范晓红 责任校对 王雨 责任印制 陈伟光

出版发行 高等教育出版社
社址 北京市西城区德外大街 4 号
邮政编码 100120
总机 010-58581000

经销 蓝色畅想图书发行有限公司
印刷 北京七色印务有限公司

开本 787×1092 1/16
印张 25.5
字数 620 000

购书热线 010-58581118
免费咨询 800-810-0598
网址 <http://www.hep.edu.cn>
<http://www.hep.com.cn>
网上订购 <http://www.landracom.com>
<http://www.landracom.com.cn>
畅想教育 <http://www.widedu.com>

版次 2008 年 9 月第 1 版
印次 2008 年 9 月第 1 次印刷
定价 29.20 元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请到所购图书销售部门联系调换。

版权所有 侵权必究

物料号 24547-00

前 言

本教材缘起是根据教育部“面向 21 世纪理科应用化学专业(本科)教学内容和课程体系改革研究”项目中教材建设规划而编写的教材,后被确定为天津市普通高等学校“十五”教材规划立项教材,继之列入教育部普通高等教育“十一五”国家级规划教材项目。它着眼于培养学生解决化学合成实际问题的能力,并为学生今后发展奠定基础。本教材是在原有讲义的基础上,经过应用化学专业多年的教学实践,组织有关教师共同编著而成。

本教材的编写基于以下构思:

1. 教材的性质、任务与作用:合成化学是研究物质合成的原理、路线、规律、方法及技术的一门学科。它的任务是合成新的物质和改进现有的合成方法与技术。通过本教材的学习应使学生能够掌握化学合成的原理和方法,培养创新精神,以适应科技发展对合成化学人才的需求。围绕这一目标和学科发展的需要,我们根据应用化学专业教学计划的学时数,精选教学内容,力求做到条理清楚、重点突出、编出特色。

2. 教材的基本内容和结构:首先,要打破四大合成化学学科的界限,把原先分散在无机合成、有机合成、高分子合成、生化合成中的基本概念、基本原理及基础知识,整合为“合成化学原理、方法与技术”,“合成反应中的分离、表征方法与技术”,作为教材的基础部分;专业部分则以有机合成为重点,以“化学合成单元反应”的形式构建教材的框架结构。其次,要凸显“应用”。每章都有“应用”实例,并恰当反映编者自身的科研成果。

3. 着意介绍绿色合成化学及其应用。

4. 教材的适用对象:高等学校应用化学专业,但也适用于材料化学、化学工程与工艺、制药工程等专业的本科生和研究生,并可作为高等学校、科研机构和企业科技人员的参考书。

本教材由于九皋教授担任主编,参加编写的是:第 1 章、第 12 章于九皋编写;第 2 章、第 10 章张黎明编写;第 3 章马亚鲁编写;第 4 章、第 5 章、第 6 章邱海霞编写;第 7 章、第 8 章程发编写;第 9 章程发、于九皋编写;第 11 章张黎明、于九皋编写。全书由于九皋审核定稿。

在编写本书的过程中参考了国内外有关著作和文献,引用了文献中的部分资料,成书后得到杨宏孝教授详细审阅并提出许多宝贵的修改意见,还得到孙经武、齐欣、张明杰教授审阅并提出宝贵意见;并承蒙高等教育出版社岳延陆、郭新华同志关心、指导,在此表示衷心感谢。

本书为普通高等教育“十一五”国家级规划教材,今天得以面市,这与在立项研究中曾得到教育部、高等教育出版社、天津大学的指导和支持是分不开的,在此表示由衷的敬意。

限于编者水平有限,不足之处恐难避免,敬请读者批评指正。

编者

2008 年 7 月于天津大学

目 录

绪言	1	第 2 章 合成反应中的分离、表征方法与 技术	42
1. 合成化学发展简史	1	2.1 分离方法与技术	42
2. 合成化学的研究对象和内容	1	2.1.1 根据物质的溶解度差别进行分离 ..	42
3. 合成化学的研究热点	2	2.1.2 根据物质的挥发性差别进行分离 ..	45
第 1 章 合成化学原理、方法与技术	3	2.1.3 根据物质在两相中的分配比不同 进行分离	55
1.1 合成化学基本原理	3	2.1.4 根据物质的吸附性差别进行分离 ..	58
1.1.1 合成反应热力学	3	2.1.5 根据物质相对分子质量大小差别 进行分离	62
1.1.2 合成反应动力学	5	2.1.6 根据物质解离度不同进行分离	66
1.1.3 合成化学的基本原则	7	2.2 表征方法与技术	68
1.2 常用的合成化学方法与技术	7	2.2.1 热分析技术	68
1.2.1 高温合成	7	2.2.2 X 射线衍射法	70
1.2.2 低温合成	11	2.2.3 紫外-可见分光光度法	71
1.2.3 高压合成	13	2.2.4 红外光谱	71
1.2.4 低压合成	15	2.2.5 核磁共振谱	73
1.2.5 电化学合成	16	2.2.6 质谱(MS)	75
1.2.6 光化学合成	20	2.2.7 X 射线光电子能谱	77
1.2.7 激光合成	22	思考题	79
1.3 特殊的合成化学方法与技术	23	参考文献	79
1.3.1 水热与溶剂热合成	23	第 3 章 金属配合物和有机金属化合物 的合成	81
1.3.2 溶胶-凝胶法	25	3.1 概述	81
1.3.3 化学气相沉积法	26	3.2 金属配合物的合成反应	82
1.3.4 微波辐照合成	28	3.2.1 溶液中的合成反应	82
1.3.5 声化学合成	31	3.2.2 固相合成反应	87
1.3.6 等离子体化学合成	33	3.2.3 气相合成反应	87
1.3.7 超临界合成	36	3.2.4 大环配合物的模板合成	89
1.3.8 组合合成法	38		
思考题	39		
参考文献	39		

3.3 有机金属化合物的合成反应	92	4.6 合成路线的选择	147
3.3.1 有机金属化合物的概述	92	思考题	150
3.3.2 烯炔和炔炔配合物的合成反应	93	参考文献	150
3.3.3 夹心配合物的合成反应	102	第5章 碳负离子和碱催化下碳-碳键	
3.3.4 羰基化合物的合成反应	105	的生成反应	152
3.4 金属簇合物的合成反应	108	5.1 碳-氢键的酸性与碳负离子的	
3.4.1 金属簇合物概述	108	形成	152
3.4.2 金属簇合物的结构与合成反应	109	5.1.1 碳-氢键的酸性	152
思考题	115	5.1.2 碳负离子的形成	153
参考文献	116	5.2 碳负离子的烷基化反应	153
第4章 有机合成的选择性与逆合成		5.2.1 活泼亚甲基化合物的烷基化	
分析	117	反应	153
4.1 有机合成反应的选择性	117	5.2.2 醛、酮、腈的烷基化反应	157
4.1.1 化学选择性	117	5.2.3 烯胺的烷基化反应	159
4.1.2 区域选择性	117	5.3 碳负离子的共轭加成反应	161
4.1.3 立体选择性	117	5.3.1 烯醇负离子的 Michael 加成	161
4.2 官能团的保护	118	5.3.2 烯胺的 Michael 加成	163
4.2.1 概述	118	5.4 碳负离子和羰基的缩合反应	164
4.2.2 羟基的保护	118	5.4.1 羟醛缩合反应	164
4.2.3 氨基的保护	119	5.4.2 Claisen 酯缩合反应	169
4.2.4 羰基的保护	120	5.4.3 Knoevenagel 反应	172
4.2.5 羧基的保护	120	5.4.4 Perkin 缩合	172
4.3 不对称合成	121	5.4.5 Darzens 缩合	174
4.3.1 概述	121	5.4.6 Stobbe 缩合	175
4.3.2 不对称合成的基础	122	5.5 Mannich 反应及应用	176
4.3.3 不对称合成的分类	123	5.5.1 Mannich 反应	176
4.3.4 不对称合成的实施方法	124	5.5.2 Mannich 碱的 β -消除	178
4.4 逆合成分析	124	5.5.3 Mannich 碱的氢解	178
4.4.1 概述	124	5.6 Wittig 反应及有关反应	179
4.4.2 逆合成分析中的常用术语	125	5.6.1 Wittig 反应	179
4.4.3 合成子与极性翻转	126	5.6.2 Wittig-Horner 反应	180
4.4.4 逆向合成设计中的策略	128	思考题	181
4.4.5 醇和双官能团化合物的逆合成		参考文献	182
分析	135	第6章 氧化反应和还原反应	184
4.5 复杂化合物合成设计实例	144	6.1 氧化反应	184
4.5.1 青蒿素的合成	144	6.1.1 概述	184
4.5.2 紫杉醇的合成	146		

6.1.2 锰化合物的氧化反应	184	7.6.3 低压聚乙烯配位聚合	253
6.1.3 铬酸的氧化反应	187	思考题	254
6.1.4 过氧化物的氧化反应	191	参考文献	256
6.1.5 其它氧化剂的氧化反应	195	第8章 逐步聚合反应	257
6.2 还原反应	197	8.1 概述	257
6.2.1 概述	197	8.2 缩聚反应单体	258
6.2.2 催化氢化反应	197	8.2.1 反应官能团和官能度	258
6.2.3 可溶金属还原反应	207	8.2.2 单体的官能度与反应方向	259
6.2.4 负氢转移还原反应	213	8.3 线型缩聚反应	260
6.2.5 其它还原反应	216	8.3.1 线型缩聚反应过程	260
思考题	218	8.3.2 反应程度、平均聚合度及影响 因素	261
参考文献	220	8.3.3 缩聚反应产物相对分子质量 的控制	264
第7章 连锁式聚合反应	221	8.3.4 用缩聚反应合成线型聚合物	265
7.1 概述	221	8.4 体型缩聚反应	266
7.1.1 高分子基本概念	221	8.4.1 体型缩聚的凝胶现象	266
7.1.2 高分子化合物的分类和命名	222	8.4.2 凝胶点的预测	267
7.2 连锁式聚合反应单体	224	8.4.3 用缩聚反应合成体型预聚物	268
7.2.1 连锁式聚合反应单体结构与聚 合反应的类型	224	8.5 其它逐步聚合反应	271
7.2.2 单体聚合热力学判据	226	8.5.1 开环聚合反应	271
7.2.3 聚合上限温度	226	8.5.2 重键加成反应	272
7.3 自由基聚合反应	227	8.5.3 亲核取代聚合反应	273
7.3.1 自由基聚合链引发反应	227	8.5.4 环化缩聚反应	274
7.3.2 自由基聚合反应机理	231	思考题	276
7.3.3 自由基聚合反应动力学及相对 分子质量	236	参考文献	277
7.4 自由基共聚合反应	240	第9章 聚合物的改性与降解	279
7.4.1 二元共聚物组成方程	240	9.1 概述	279
7.4.2 单体在共聚合反应中的相对 活性	242	9.2 聚合物的反应活性及其影响 因素	280
7.5 离子聚合反应	243	9.2.1 物理因素	280
7.5.1 阳离子聚合反应	243	9.2.2 化学因素	280
7.5.2 阴离子聚合反应	246	9.3 聚合物功能基的化学转变	281
7.6 配位聚合反应	250	9.3.1 纤维素的化学改性	281
7.6.1 Ziegler-Natta 配位聚合引发 反应	250	9.3.2 淀粉的化学改性	282
7.6.2 配位聚合机理	251	9.3.3 聚醋酸乙烯酯水解反应及缩醛化	

反应	286	10.4.1 催化作用原理和特点	316
9.3.4 芳环上取代	287	10.4.2 酮的还原反应	316
9.4 聚合物的交联与扩链反应	288	10.4.3 烯烃的还原反应	318
9.4.1 交联	288	10.5 生物催化水解反应	319
9.4.2 聚合物扩链反应(接枝和嵌段 共聚)	290	10.5.1 概述	319
9.5 聚合物的降解反应	293	10.5.2 催化作用原理和特点	320
9.5.1 由链端开始的降解	293	10.5.3 酯的水解反应	320
9.5.2 无规则的链降解	294	10.5.4 腈的水解反应	322
9.5.3 聚合物的水解降解	295	10.5.5 酰胺的水解反应	324
9.5.4 聚合物的光降解	295	10.5.6 环氧化物的水解反应	324
思考题	296	10.6 生物催化加成和消除反应	325
参考文献	297	10.6.1 概述	325
第 10 章 生物催化有机合成反应	299	10.6.2 氰醇反应	325
10.1 生物催化剂——酶	299	10.6.3 水和氨的加成反应	326
10.1.1 酶的分类与命名	299	10.6.4 Michael 加成反应	327
10.1.2 酶的化学本质与组成	300	10.6.5 卤代反应	327
10.1.3 酶催化反应的特点及其影响 因素	301	10.6.6 脱卤素反应	328
10.1.4 酶的催化作用机理	303	思考题	329
10.1.5 酶催化、生物催化与微生物 转化	306	参考文献	330
10.1.6 微生物转化反应的特点	307	第 11 章 生物催化高分子合成反应	332
10.2 生物转化实验方法	309	11.1 概述	332
10.2.1 生物催化剂的来源与制备方法	309	11.2 单体和低聚物的合成	332
10.2.2 微生物转化实验过程	309	11.2.1 手性单体的合成反应	332
10.2.3 微生物转化方法	310	11.2.2 乙烯基单体的合成反应	333
10.2.4 微生物转化的影响因素	311	11.2.3 低聚物的合成反应	334
10.2.5 产物的检测与分离纯化	312	11.3 生物催化的缩聚反应	335
10.3 生物催化氧化反应	312	11.3.1 概述	335
10.3.1 催化作用原理和特点	312	11.3.2 同一单体自身缩聚反应	335
10.3.2 羟化反应	312	11.3.3 不同单体缩聚反应	336
10.3.3 烯烃的环氧化	314	11.4 生物催化的开环聚合反应	337
10.3.4 Baeyer-Villiger 反应	314	11.4.1 生物催化内酯开环聚合反应的 机理	337
10.3.5 芳烃双羟基化反应	315	11.4.2 内酯开环聚合反应	338
10.3.6 多元醇的区域选择性氧化	316	11.4.3 聚碳酸酯的合成反应	339
10.4 生物催化还原反应	316	11.4.4 缩聚与开环聚合相结合反应	341
		11.5 酚类和烯烃聚合反应	341
		11.5.1 苯酚和苯胺的聚合反应	341

11.5.2 烯烃聚合反应	344	12.2 原子经济反应	364
11.6 寡糖和多糖的合成	344	12.2.1 原子经济的概念	364
11.7 微生物细胞催化的聚合反应	345	12.2.2 原子经济反应	365
11.7.1 聚羟基脂肪酸酯(PHA)的合成 反应	345	12.3 绿色化学原理与应用	369
11.7.2 多肽的生物合成反应	348	12.3.1 绿色化学原理	369
11.7.3 聚乳酸的合成反应	350	12.3.2 绿色化学应用实例	370
11.7.4 聚赖氨酸的合成反应	351	12.4 绿色合成化学的发展趋势	391
11.8 酶催化生物可降解聚酯的合成 ...	352	12.4.1 合成新的、环境友好的、高选择 性的催化剂	391
11.8.1 概述	352	12.4.2 利用可再生资源作为化学化工 原料	391
11.8.2 开环聚合反应	352	12.4.3 开发“洁净”反应介质	391
11.8.3 缩聚反应	356	12.4.4 开发新的原子经济反应,提高 已有反应的原子经济性	391
11.8.4 酯交换聚合	357	思考题	391
思考题	362	参考文献	392
参考文献	362		
第 12 章 绿色合成化学及其应用	364	索引	394
12.1 绿色合成化学	364		

绪言

1. 合成化学发展简史

古代的炼金术和炼丹术,在给人类社会留下历史糟粕的同时,也给冶金化学、药物化学、合成化学积累了大量的化学知识、技能及经验。19世纪20年代,合成化学进入了一个新的时期。近代合成化学的萌芽始于1828年,它的标志是德国人F. Wöhler用无机物氰酸铵成功地合成了有机物尿素。随着化学理论逐步建立,合成化学逐步显示出它的威力。“三酸二碱”、氨、染料、炸药、农药、医药、合成橡胶、合成纤维、合成树脂等先后问世,1965年,我国在世界上首次合成了由51个氨基酸组成的具有生命活性的蛋白质——结晶牛胰岛素。到20世纪80年代,我国又在世界上首次合成了一种具有与天然分子化学结构相同和完整生物活性的核糖核酸——酵母丙氨酸转移核糖核酸,这标志着人类在探索生命科学的历程中向前迈进了重要的一步。人工晶体、沸石、C₆₀、超导材料的合成,在合成化学发展史上都具有里程碑的意义。合成化学提供的新材料,使空间技术、原子能工业、海洋资源开发等得到进一步发展。登上月球的宇航员的宇宙服,是由合成材料制成的;制取浓缩铀²³⁵所需耐腐蚀的含氟材料也是合成的;在离子交换树脂基础上发展起来的离子交换膜,在淡化海水、人造肾、药物的定时释放等方面都起着很重要的作用。合成化学也促进了农业现代化,合成氨制成化肥,以及生产植物生长调节剂(如矮壮剂、除草剂、催熟剂等)和各种农药(如化学合成的第三代农药——昆虫激素等),提高了农业产量。

合成化学提供了很多药物生产的新途径,合成了磺胺类、抗生素类、维生素类以及口服避孕药等。现在很多镇痛剂、麻醉剂、防腐剂、催眠剂等都是合成出来的。合成化学与生物学、物理学等学科的密切配合,预计将来在征服疾病如癌症、精神病,控制遗传,以及延长人类的寿命等方面会发挥重要作用。

实现合成化学的重大突破其关键在于设计新的功能物质及反应途径。如今,合成化学正在向“分子设计”这个方向发展。随着合成化学研究的深入,特种合成实验技术的引入,合成反应的开发,合成化学正向高难度合成与特种制备技术快速发展,并研究新的合成反应(高选择性合成反应)、新的合成路线和方法、新的制备技术。在学科之间相互交叉、相互渗透的发展时期,合成化学对生命、材料、环境、能源及信息学科的发展起到重要作用的同时,自身也得到了发展,例如,合成化学介入生命科学、材料科学、环境科学,组合合成、分子工程和绿色合成应运而生。

2. 合成化学的研究对象和内容

化学作为自然科学的一个分支,是在分子水平上研究物质,它有别于其它自然科学的地方就在于可以创造新物质。合成化学是化学学科的核心,是以人工合成或从自然界分离出新物质供人类需要为中心任务的一门学科。由于自然界无法造就所有元素的每一种可能的组合,甚至是对一些现存的元素的普通组合,因而大自然没有为人类完全提供各种可能存在的物质。合成

化学可以调节原子和分子在物质中的组合配置,控制物质的微观性质、宏观性质和表面性质,合成出某种符合需求的物质。合成化学的发展带动了产业革命,染料工业的开创、高分子的合成、无机固体造孔合成、石油化工、纳米材料的合成等技术的发展,使合成化学成为一门系统性和应用性很强的化学分支学科。

合成化学不仅可以仿制自然界存在较少的物质,而且还创造了很多自然界不存在的物质。

3. 合成化学的研究热点

(1) 绿色化学合成 随着 21 世纪的来临,生态环境的保护和社会的可持续发展问题愈来愈成为国际社会关注的焦点,被提到发展战略的高度。当今的许多化工产品及其生产过程多以 20 世纪前 50 年,甚至是 19 世纪的技术为基础发展起来的,它们对人类的衣食住行和医疗保健等方面做出贡献的同时,也对生态环境造成严重破坏。从经济角度来说,当时的加工费用仅包括原材料、能耗和劳动力的费用。而现在的加工费用又增加了废物控制、处理和排放,环保监测、达标,事故责任赔偿等费用。1992 年,美国化学工业用于环境保护的费用为 1150 亿美元,清理已污染地区花去 7000 亿美元。所以,从环保、经济和社会的要求看,需要大力开发与研究从源头上减少和消除污染的技术。这对合成化学更是提出了挑战,同时也提供了学科发展的机会,由此,绿色化学合成应运而生,它是使用化学的技术和方法去减少或消灭那些对人类健康、社区安全、生态环境有害的原料、催化剂、溶剂或试剂、产物及副产物等的使用和产生。绿色化学的理想是不再用有毒、有害的物质,不再产生、处理废物,是一门从源头上阻止、消除污染的化学。

(2) 仿生合成化学 仿生合成是指模仿生物矿化中无机物在有机物调制下合成的过程,也称模板合成。生物矿化是指在生物体内形成矿物质的过程。生物矿化区别于一般矿化的显著特征是,生物矿化是通过有机大分子和无机物离子在界面处的相互作用,从分子水平控制无机矿物相的析出,从而使生物矿物具有突出的多级结构和组装方式。生物矿化中,由细胞分泌的自组装的有机物对无机物的形成起模板作用,使无机矿物具有一定的形状、尺寸、取向和结构。

仿生合成为制备实用新型的无机材料提供了一种新的化学方法,通过巧妙地选择合适的表面活性剂和溶剂,组装成胶束、微乳、液晶和囊泡等作为无机物沉积的模板,是仿生合成的关键。近几年来,无机材料的仿生合成已成为材料化学研究的前沿和热点,并形成一门新的分支科学——仿生材料化学。目前利用仿生合成的方法已经成功地制备了纳米微粒、薄膜、涂层、多孔材料和具有与天然生物矿物相似的复杂形貌的无机材料。

(3) 组合化学合成法 20 世纪下半叶,伴随着生命科学和医药科学技术的发展,尤其是对生物体遗传基因的研究,急需大量候选、先导化合物。一种快速制备大量相关化合物,并可对其快速进行生物活性筛选的革新性技术和方法,即组合化学合成法应运而生,成为近年来合成化学中一个引人注目的热点和学科前沿。

(4) 提高合成反应选择性的研究 有机反应的选择性包括区域选择性、化学选择性和立体选择性。反应的选择性不但直接影响合成的效率,而且还直接影响产物的生理活性,因此近 20 多年来,选择性合成,尤其是不对称合成一直是有机合成的中心问题。合成化学是化学科学的核心,在新世纪学科交叉、融合中,合成化学在支撑材料、开发能源、调控生命、推动信息及改善环境等方面都将起到非常重要的作用。

第 1 章

合成化学原理、方法与技术

本章首先简述曾学过的化学反应热力学、动力学要点,以在化学基础课和合成化学专业之间起到承上启下的作用,然后重点介绍合成方法与技术。

1.1 合成化学基本原理

1.1.1. 合成反应热力学

1. 热力学反应方向的判据

为确定一个反应或过程自发性的判据,美国著名物理化学家 J. W. Gibbs 提出一个综合了体系焓变、熵变和温度三者关系的新的状态函数变量,称为摩尔 Gibbs 自由能变量,以 $\Delta_r G_m$ 表示。在等温、等压的封闭体系中摩尔 Gibbs 自由能变与摩尔反应焓变($\Delta_r H_m$)、摩尔反应熵变($\Delta_r S_m$)、温度(T)之间有如下关系:

$$\Delta_r G_m = \Delta_r H_m - T\Delta_r S_m$$

在等温、等压的封闭体系中,不做非体积功的前提下, $\Delta_r G_m$ 可作为热化学反应自发过程的判据:

$\Delta_r G_m < 0$, 反应为自发过程, 化学反应向正方向进行;

$\Delta_r G_m = 0$, 平衡状态;

$\Delta_r G_m > 0$, 反应为非自发过程, 化学反应向逆方向进行。

若在标准状态下, 上式变为

$$\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T\Delta_r S_m^\ominus$$

显然, 在标准状态、等温、等压下反应自发进行的判据为 $\Delta_r G_m^\ominus < 0$ 。反应的标准摩尔 Gibbs 自由能变($\Delta_r G_m^\ominus$)可依据上式计算外, 还可通过标准摩尔生成 Gibbs 自由能($\Delta_f G_m^\ominus$)计算:

$$\Delta_r G_m^\ominus = \sum \nu_i \Delta_f G_m^\ominus (\text{生成物}) - \sum \nu_i \Delta_f G_m^\ominus (\text{反应物})$$

对于不同温度下的标准态, 由于 $\Delta_r H_m^\ominus$ 和 $\Delta_r S_m^\ominus$ 随温度的变化不大, 可近似认为

$$\Delta_r H_m^\ominus (T) \approx \Delta_r H_m^\ominus (298.15 \text{ K})$$

$$\Delta_r S_m^\ominus (T) \approx \Delta_r S_m^\ominus (298.15 \text{ K})$$

则

$$\Delta_r G_m^\ominus(T) = \Delta_r H_m^\ominus(T) - T\Delta_r S_m^\ominus(T) \approx \Delta_r H_m^\ominus(298.15 \text{ K}) - T\Delta_r S_m^\ominus(298.15 \text{ K})$$

通过上式计算出任意温度下的 $\Delta_r G_m^\ominus(T)$, 即可判断反应自发进行的方向。例如, 计算石灰石热分解自发进行的温度。石灰石的热分解反应为



由手册查到对应物质的热力学函数值如下:

	CaCO ₃ (s)	CaO(s)	CO ₂ (g)
$\Delta_f H_m^\ominus(298.15 \text{ K})/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	-1206.92	-635.09	-393.50
$S_m^\ominus(298.15 \text{ K})/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	92.9	39.75	213.74

$$\begin{aligned} \Delta_r H_m^\ominus(298.15 \text{ K}) &= \sum \nu_i \Delta_f H_m^\ominus(\text{生成物}) + \sum \nu_i \Delta_f H_m^\ominus(\text{反应物}) \\ &= (-393.50 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}) + (-635.09 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}) + (-1) \times (-1206.92 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}) \\ &= 178.33 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r S_m^\ominus(298.15 \text{ K}) &= \sum \nu_i S_m^\ominus(\text{生成物}) + \sum \nu_i S_m^\ominus(\text{反应物}) \\ &= 213.74 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} + 39.75 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} + (-1) \times 92.9 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \\ &= 160.59 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \end{aligned}$$

欲使反应能自发进行, 则要求:

$$\begin{aligned} \Delta_r G_m^\ominus(T) &\approx \Delta_r H_m^\ominus(298.15 \text{ K}) - T\Delta_r S_m^\ominus(298.15 \text{ K}) < 0 \\ 178.33 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} - T160.59 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} &< 0 \\ T &> 1110 \text{ K} \end{aligned}$$

所以, 石灰石的热分解温度必须在 1110 K 以上。

实际上很多化学反应是在非标准状态下进行。根据热力学推导反应摩尔 Gibbs 自由能变有如下关系式:

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln J = -RT \ln K^\ominus + RT \ln J = RT \ln J / K^\ominus$$

式中, J 为反应商, K^\ominus 为标准平衡常数。

可见, 当 $J < K^\ominus$ 时, $\Delta_r G_m < 0$, 正反应可自发进行; 当 $J = K^\ominus$ 时, $\Delta_r G_m = 0$, 反应处于平衡状态; $J > K^\ominus$ 时, $\Delta_r G_m > 0$, 逆反应可自发进行。

2. 反应的偶合(coupling reaction)

设体系中的两个化学反应, 若一个反应的产物为另一个反应的反应物之一, 则这两个反应称为偶合反应。



若反应(1)的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 值较大, 不能自发进行, 而反应(2)的 $\Delta_r G_m^\ominus \ll 0$, 则可以利用反应的偶合, 把反应(1)带动起来。

例如, 在 298.15 K 时,



反应(1)、(2)耦合,使反应(3)进行。

1.1.2 合成反应动力学

1. 化学反应速率和反应速率方程

对于任何一个合成反应而言,热力学只能判断反应进行的可能性和反应进行的限度,而不能判断反应的速率。例如,若一个反应的 $\Delta_r G_m^\ominus \ll 0$,反应趋势很大,但是如果反应进行得很缓慢,就无实际意义了。

化学反应动力学是研究化学反应速率和机理的科学,它对于了解反应的本质,控制反应速率,探索工艺条件、选择或设计反应设备均有实际意义。

一般在反应容器内进行的化学反应,系统的体积不变,对于此类恒容反应,例如:



其恒容反应速率可表示为

$$v = -\frac{1}{a} \frac{dc_A}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{dc_B}{dt} = \frac{1}{d} \frac{dc_D}{dt} = \frac{1}{g} \frac{dc_G}{dt}$$

对于气相反应,也可用各组分的分压改变量代替浓度的改变量来表示反应速率,即

$$v = -\frac{1}{a} \frac{dp_A}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{dp_B}{dt} = \frac{1}{d} \frac{dp_D}{dt} = \frac{1}{g} \frac{dp_G}{dt}$$

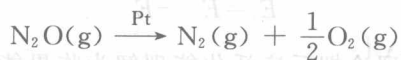
反应速率方程为

$$v = kc_A^m \cdot c_B^n$$

2. 反应级数

速率方程中反应物浓度的指数(或方次)称做反应的级数。若 m 为 1,反应对 A 为一级反应;若 $n=2$,反应对 B 为二级反应。反应总级数为反应物浓度的指数之和,即 $m+n$ 。 $m+n$ 的数值就是反应级数。

(1) 零级反应 反应速率不随时间而改变的反应叫零级反应。发生在固体表面的多相体系反应属于零级反应。例如, N_2O 气在 Au 或 Pt 催化剂表面分解:



反应速率方程为

$$v = -\frac{dc(\text{N}_2\text{O})}{dt}, \text{ 或 } v = kc^0(\text{N}_2\text{O}) = k$$

(2) 一级反应 一级反应是指反应速率只与反应物浓度的一次方成正比的反应,速率方程为

$$v = -\frac{1}{\nu_B} \frac{dc_B}{dt} = kc$$

一级反应的例子很多,如热分解反应, N_2O_5 分解即为一例。

(3) 二级反应 二级反应是指反应速率与反应物浓度的二次方成正比的反应,速率方程为

$$v = -\frac{1}{\nu_B} \frac{dc^2}{dt} = kc^2$$

3. 酶促反应动力学

米氏(Michaelis Menten)方程:

$$v = \frac{v_{\max} [S]}{K_m + [S]}$$

式中, K_m 为米氏常数, v_{\max} 为最大反应速率, $[S]$ 为底物浓度。这个方程式表明当已知 K_m 及 v_{\max} 时酶促反应速率与底物浓度之间的定量关系。

当酶促反应处于 $v = \frac{1}{2} v_{\max}$ 的特殊情况时,上式转变为

$$\frac{v_{\max}}{2} = \frac{v_{\max} [S]}{K_m + [S]}$$

$$\frac{1}{2} = \frac{[S]}{K_m + [S]}$$

$$[S] = K_m$$

K_m 的物理意义为当酶促反应速率达到最大反应速率一半时的底物浓度。

4. 反应的活化能

根据反应速率随温度变化,可以得出 Arrhenius 经验关系式:

$$k = A e^{-\Delta E_a / RT}$$

式中, E_a 为反应的经验活化能。

对 1889 年 S. A. Arrhenius 提出的反应活化能概念,后人有不同理解。1918 年 W. C. M. Lewis 认为反应活化能是指活化分子所具有的最低能量 (E^*) 与反应物分子平均能量之差; 1925 年 R. C. Tolman 认为反应活化能 (E_a) 是指活化分子所具有的平均能量 (\bar{E}^*) 与普通分子的平均能量 (\bar{E}) 之差:

$$E_a = \bar{E}^* - \bar{E}$$

从理论角度描述:分子碰撞理论把反应活化能理解为临界能 (E_c),即发生有效碰撞分子应具有的最小碰撞动能;过渡状态理论把反应活化能理解为使反应进行所必须克服的最小势能垒。

理论活化能与经验活化能(又称实验活化能)尽管定义有所不同,但其含义实质上是一致的,都认为反应活化能越小,反应速率越大。

影响反应速率的重要因素是催化作用。例如,过氧化氢的分解反应:



一般条件下上述分解反应进行得很慢,但若加入少量 MnO_2 ,反应立即发生。又如,合成氨的反应:



若不使用催化剂,即使提高温度、增加压力,合成速率仍很慢。若使用铁催化剂,利用此反应可进行工业化生产。因此,催化剂的研究是合成化学研究领域中的永恒课题。

1.1.3 合成化学的基本原则

传统的合成化学一般主要考虑合成反应可行,合成路线简捷,产物收率高;原料来源丰富,价格低廉;设备简单,操作简易安全;产物质量好、性能优,贮存、运输方便。随着社会的进步,现代合成化学还必须遵循“环境友好、可持续发展”的绿色合成化学原则。

(1) 合成化学路线应是简单、安全、环境友好和资源有效的方案,能将原料最大限度地转化为目标产物,无有害物质生成。既充分利用了资源,又不污染环境。

(2) 化学反应的原料、媒介物、目标产物应尽量选用对环境无污染,对人类无害的物质,能与生态系统相容。

(3) 化学工艺的循环性和闭路性:化学工艺的设计,使用原料、副产物、媒介物和能源均处于闭路循环之中,整个工艺流程只有原料和必需的能量输入,产出的是产品,其余的物质和能量在工艺过程的内部循环,对环境无影响,或者说对环境做到“零排放”。

(4) 化学反应技术具有安全性和可持续性,最好采用高新技术,特别是生物技术如基因技术、酶技术。

(5) 化学生产的可持续性,充分利用自然界可再生的自然资源代替不可再生的资源作为化学反应的原料和能源。例如,利用可再生的植物资源代替矿物资源生产化工原料;利用太阳能、沼气、水能和风能代替石油和煤炭,使化工生产能持续发展。

1.2 常用的合成化学方法与技术

1.2.1 高温合成

高温条件下的合成是制备无机材料的常用方法,不少无机合成和材料制备反应需要在高温条件下才能进行。例如,制备各种陶瓷材料、金属氧化物、含氧酸盐,以及各种类型的复合氧化物等组分间的固相反应的高温下的固相合成;用 H_2 、 CO 还原金属化合物制备金属、碱金属蒸气在高温下的还原、金属或非金属的高温氧化、氯化反应等高温下的固-气合成;用来合成新化合物、分离提纯、制备单晶的高温下的化学转移反应;以及高温熔炼和合金制备;高温下的相变合成;高温熔盐电解;等离子体激光、聚焦等作用下的超高温合成;高温下的单晶生长和区域熔融提纯等。

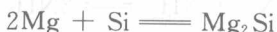
最常用的高温设备有高温电阻炉如马弗炉、管式炉、坩埚炉等,应用不同的电阻材料可以获得 1 273~3 273 K 的温度,其优点是设备简单、使用方便、控制温度精确。

1. 高温固相合成反应

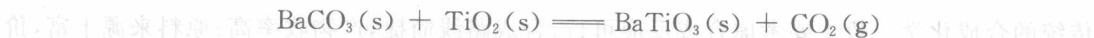
高温下的固相合成反应,是无机化学中很经典的一类合成反应。例如,碳、硅、硼的二元金属化合物,是通过高温固相反应合成的,其中碳化钙(CaC_2)可通过高温灼烧氧化钙和碳得到:



又如,硅化镁可通过高温灼烧工业硅和金属镁得到:



硼化镁 MgB_2 也可用类似的方法制得。此外,许多精细陶瓷的复合氧化物粉末也是通过高温固相反应获得。例如:



影响高温固相合成反应速率的主要因素如下:

(1) 固体反应物的接触面积 高温下的固相合成反应,是固-固相反应,一个由两相共存的体系,反应一般只能在两相的界面上进行,很难深入到各相的内部,阻碍了反应的进行。如果要加快反应速率,必须增大相与相的接触面积。增大有效接触面积的方法就是将反应物的颗粒变小,增大表面积。因此,可以通过充分破碎和研磨,或通过各种化学途径制备粒度细、比表面大、表面活性高的反应物原料;也可通过加压成片、甚至热压成型使反应物颗粒充分均匀接触;或通过化学方法使反应物组分事先共沉淀;或通过化学反应制成反应先驱物。

(2) 相界面间生成物相层的离子扩散 固相反应主要在相界面间进行,相界面上产生的生成物形成的包薄层会将反应物隔开,而且包薄层随反应进行而逐渐加厚,影响反应速率。因此对固-固相反应,应尽量使反应生成物的包薄层变薄,使分子的扩散行程缩短,以增加反应速率。从扩散观点看,反应物颗粒越小,反应速率越快。更有效的方法是使生成物刚形成后就立即脱落,不形成隔离层。若生成物的熔点温度低于反应温度,则在反应过程中设法使生成物以液体形式存在,在反应参加物颗粒间不形成隔离层;若生成物的熔点温度高于反应温度,则须向反应体系中加入助溶剂降低生成物的熔点,阻止隔离层的形成。

(3) 生成物相的成核速率 如果原料固体结构与生成物结构相似,则结构重排较方便,成核较易。成核速率还与反应物的来源和制备条件、存在状态,特别是其表面的结构情况有密切关系。从制备方法、反应条件和反应物来源的选取等方面应着眼于原料反应性的提高,对促进固相反应的进行是非常有作用的。例如,在固相反应以前制取具有高反应性的原料如粒度细、比表面积高的、非晶态或介稳相;新沉淀、新分解、新氧化还原或新相变的新生态反应原料,这些反应物往往由于结构的不稳定性而呈现很高的反应活性。其次,反应物一般均为多晶粉末,晶体不同部分的表面具有不同的结构,因此具有不同的反应性。

高温固相合成方法是一类古老、经典的方法,应用该方法可以制备许多具有特种性能的无机材料和化合物。然而高温固相反应存在的问题是,反应进程难控制,得到的是反应参加物和产物的混合物;很难得到组成上均匀的产物,因此近些年来研究开发一些新的方法。

2. 高温还原反应

高温下的还原反应是在科研和化工生产中常用的一类合成反应,大多数金属单质及部分非金属都是利用高温下的还原反应来制备的。氧化物、硫化物、卤化物等的矿物、化工产品及化学试剂为常用的原料; H_2 、 CO 、 C 和活泼金属如 Al 、 Mg 、 Zn 、 Na 等为常用的还原剂。例如,高温下用焦炭与黄铁矿(FeS_2)作用制铁;用氢气还原 WO_3 制备钨。又如,用铝与硼的酸酐或卤化物作