

包結化合物

F. 克萊末

科学出版社

63

54.

007-03

包 結 化 合 物

F. 克萊末 著

李 森 譯

任 新 民 校

科 學 出 版 社

1963

FRIEDRICH CRAMER
EINSCHLUSSVERBINDUNGEN

Springer-Verlag
Berlin-Göttingen-Heidelberg
1954

內 容 簡 介

本书轉譯自俄文譯本。原著比較全面地敘述了一类新型化合物——包結化合物。对于这类化合物进行系統的研究还只是近年来才开始。这是一种特殊的分子化合物，其組成是借成分之一形成一个多孔的籠状骨架，将另一成分“机械地”包围在其孔穴中，依这种机械力而結合起来的。这一类化合物在理論和实用上都具有很大的意义；它常常被应用于催化中以及分离化学性质类似的化合物。

书中除了对实验事实的敘述外，还含有一些能够对包結化合物的进一步发展起促进作用的理論性結論。

包 結 化 合 物

F. 克萊末 著
李 森 譯
任 新 民 校

*

科学出版社出版 (北京朝陽門大街 117 号)
北京市书刊出版业营业許可證出字第 061 号

中国科学院印刷厂印刷 新华书店总經售

*

1963 年 2 月第 一 版	书号：2679 字数：102,000
1963 年 2 月第一次印刷	开本：850×1168 1/32
(京) 0001—2, 130	印张：4

定价：0.70 元

俄譯本前言

建議苏联讀者注意, F. 克萊末(Cramer)的书是詳尽地論述所謂包結化合物——介于通常的固溶体和真正的化合物之間的物質——的一本书。

包結化合物的概念, 出現于科学之中, 还是近年来的事。在这个概念之下包括的化合物是将一种类型的个别的或許多分子, 包藏于由另一种类型的分子所构成的孔穴或晶格中而形成的。各种在化学組成上极不相同、然而在反应机理及物理性質上却有許多共同点的物質, 都可归属于包結化合物一类。在一系列場合, 包結化合物提供了理論研究的有意义的資料, 其結果能够給出关于在类似的化合物中的化合力的本性的結論。然而包結化合物的意义还不止于此; 它正开始在涉及分离化学性質相近而几何构型不同的物質及催化的工业过程中起十分重要的作用。

克萊末的书的毫无疑义的优点就在于对这方面的問題給予特別重視。讀者可以在此书中找到数以十計的对于原始文献加以极詳細的分析和正确的引証的例子。书中除了对实验事实的叙述外, 还含有一些能够对包結化合物的进一步发展起促进作用的理論性結論。但是应当指出, 不能苛求克萊末的书反映出理論問題的現狀, 自然也不能要求它具有完善的、理論性的概括。

克萊末在“*Angewandte Chemie*”杂志上发表的文章, 已經是在德文版书的出版之后, 因为其中叙述了一些得自近年来的关于包結化合物的新的結論, 促使我們將它翻譯出来, 并附于俄譯本之最后。

总之, 这本书对于工作在各个化学領域及化学工业中的化学家及工程师, 是十分有价值的。

И. И. 切爾尼亞耶夫(Черняев)

作者前言

科学的研究开始于对自然现象的观察。这种观察是在完全确定的观点下进行的,并且追求着确定的目标。人们企图通过自然过程的实验重现来深化关于物质世界及其作用的知識。研究的方向在最近的世紀之內,总是变化的,然而目的却始終如一。

专门研究物质世界的多样性的化学,必然首先是原始資料的积累,之后被經典的化学家,其中特别是李比希 (Liebig)、本生 (Bunsen) 及凱庫勒 (Kékulé) 所概括,由他們理論加工成为完整的体系。

这些学者的劳动使合成有机化学能够和它們所生成的物质一道获得巨大的发展。而关于物质的知識的更进一步的扩展,重新又引起了它們在理論上深化的必要性。

自原子間的鍵的特征的观点来描写有机物分子,是理論有机化学的任务。现代的另一重要的观点是,以立体的观点来研究有机物分子。两种观点对于包結化合物的化学都具有很大的价值。

仅仅在几年之前才发现的包結化合物,引起了关于“化合物”概念的新的爭論,并且它自身导致了广泛的理論性的討論。这里我必須感謝許多同事的可貴的指示与建議,因为某些由我們的实验所推导出的观念,是发生在这样的爭辯之中的。

如果在这本关于包結化合物的著作中,在許多場合下,对化学分子的微觀立体結構的理解起了决定性作用的話,則我必須为此向我敬爱的老师, K. 弗罗意登别尔格 (Freudenberg) 教授表示誠懇的謝忱。

此书是我为了謀得海德堡大学自然-数学系的講師称号而作的,是我自己工作的全面叙述。

弗立德利希·克萊末 1953年9月海德堡

目 錄

俄譯本前言	v
作者前言	vi
引言. 化学鍵	1
I. 包結化合物概論	4
1. 定义	4
2. 包結化合物的分类	5
3. 研究方法	5
4. 分子比	9
5. 鍵能	9
II. 几类包結化合物	11
A. 晶格包結化合物	11
1. 尿素	11
2. 硫脲	20
3. 絡胆酸	26
4. 4,4'-二硝基联苯	31
5. 苯二酚型籠型化合物	33
6. 气体水化物	35
7. 2'-羟基黄烷	39
8. 三-邻-麝香草酚酸內酯	41
9. 二氰化氨基苯鎳	43
10. 酸性有机染料的硷性鋅盐	43
B. 分子包結化合物	44
环糊精	44
C. 高分子物質的包結化合物	50
1. 矿物土的吸附剂	50
2. 石墨	52

3. 纖維素·····	53
4. 淀粉·····	54
5. 蛋白質·····	55
III. 碘蓝反应·····	63
1. 环糊精的碘化物·····	64
2. 淀粉的碘化物·····	69
3. 碘的低分子包結化合物·····	69
IV. 旋光对映体的分离·····	72
1. 环糊精·····	72
2. 尿素·····	75
3. 三-邻-麝香草酚酸內酯·····	76
V. 在溶液中的包結化合物·····	80
VI. 在包围孔穴中的能量关系·····	82
VII. 包結化合物的催化作用·····	91
1. 負催化作用·····	91
2. 正催化作用·····	94
3. 作为酶的模型的包結化合物·····	99
VIII. 形成包結化合物的条件·····	102
参考文献·····	103
附录·····	109
参考文献·····	120
譯后記·····	122

引言

化学鍵

化学鍵概念的基本內容,是与原子、分子理論同时建立的。事实上,如果原子化合成分子,則在它們之間必然存在着确定的鍵。柏齐里烏斯(Berthelius)就已經提出了那种由于带相反电荷的原子或原子团間的电性引力而形成的鍵。

但是将此理論应用于 1830 年間迅速发展的有机化学上时,碰到了极大的困难。这些困难发生在研究主要是由同样的、因而具有同号电荷的原子,即碳原子所构成的化合物之时。而且这一知識領域中的成果,使化学鍵概念不得不扩展。引入关于化学价,或者換一种方式,按照凱庫勒(Kékulé)的說法——原子价——的新的观念主要是凱庫勒的功劳^[60]。原子被視為供給“小鈎”的質点;当形成各种物質时,各个原子用两个这种小鈎彼此联接起来,就是这样在化合物中形成了化学鍵。后来将两个小鈎改变为简单的价点,然而关于非极性鍵的概念,依然是純机械的。只有依靠玻尔(Bohr)模型*,才能首次闡明这类鍵型,而只有依靠波动力学的概念,才能进行近乎定量的計算。归根到底,非极性鍵也是属于静电的吸引**。电子分布于两个原子核之間。由相邻的每一个带正电的原子核把电子吸向自己。因为电子与核間的距离小于核与核之間的距离,故总的結果是庫仑引力。海脫勒和伦敦^[54]对这种关系的計算,虽然只能用于最简单的氫分子及某些简单的有机分子的場合,然而引导了人們正确地表达事实。計算指出,我們的关于在分子中相同負荷原子間的鍵的观念是正确的^[83]。

同时凱庫勒的关于当碳原子化合时主价鍵的概念,使解釋許

* 解釋非极性鍵只有在海脫勒-伦敦(Heitler-London)的工作之后才有可能,他們用完全不同的观点来解釋这种鍵。——俄譯本註

** 非极性鍵仅仅归結为静电作用,按本質來說是錯誤的。——俄譯本註

許多多的有机化合物的結構及合成它們成为可能，并且使得許多自然过程得以被理解。这个概念在現代的、涉及由含有 10^4 以上的单体彼此以主价鍵相联結的鏈組成的高分子物質的科学中，达到了它的頂点。

在这一世紀的开始，关于化合价的概念，仍然不能明白地解釋观察到的全部現象。現在仍然存在着一一些事实，它們与此理論相矛盾，或者要求在一定的方面进行补充。醌氢醌、羟基酮及二酮与金属离子的絡合物、胺及氨基酸的絡合物、醚特别是吡喃酮(pyrone)、不饱和分子与金属卤化物的加成产物、硝基化物及苦味酸与芳香烴以及許多其他的加成物等，全是一些在老的价鍵理論中安排得欠妥當的化合物。所有这些物質都是由两个飽和的、因而在能量上是很安定的分子彼此化合而成的系統。在形成这类化合物时，並沒有使用真正的价力，因此实际上意味着，在其中象是以副的或部分的价力結合的。这个概念系基于維涅尔(Werner)的配位学說上，按照这个学說，完整的分子，或者正确地說，在分子的中心原子上，还能“配上”一些原子或原子团。副价按照維涅尔的說法就是配价鍵。

普費弗(Pfeiffer)^[86]首先企图将后一类化合物系統化，并且以一致的观点，亦即是以維涅尔的配位理論的观点来研究。他称这类物質为有机分子化合物，因为其中一般有两个彼此疏松地結合起来的完整的分子。但是当时还只停留在关于引起分子間的亲和力的本質問題的探討上，現在我們也用电子理論的观点来研究这类物質。普費弗认为，醚的鮮化物的形成是由于氧的配位价是三价。按現代概念說就是在醚分子中的氧原子上有着两个自由的电子对。酸的質子能与这种电子对中的一个結合，由此在醚分子中的氧上帶有正电荷，成为阳离子，因而其本身看来象一个礮。以現代的概念，用同样的方式，能够研究許多其他有机分子化合物，然而迄今为止只能用于个别場合。

維涅尔-普費弗的理論明显地和合理地使得描写許多有机分子化合物成为可能。然而它也有其自身的限制，普費弗^[86]自己这

样写道：“不言而喻，現在这样的系統化还是不能沒有缺点和把許多分子化合物硬納入系統中的权宜情况。通常总是應該注意到，对不安定的分子化合物，特别是属于它的大部分真正的有机分子化合物的結構式，不可能象对于真正的化合物及稳定的无机分子化合物那样可靠地确定。”

在1916年发现的絡胆酸就是属于那种不能包括在維涅尔-普費弗的理論范围内的物質。此地所指的是去氧胆酸与脂肪酸形成的化合物。形成这种化合物时所需的去氧胆酸分子的数目，决定于脂肪酸分子的大小。絡胆酸在很长的一段时间中始終是莫明其妙的例外現象。只是在最近几年来，由于实质上是开始于施林克(Schlenk)^[108]和本根(Bengen)^[12,9c]的工作，发现了一系列結構上类似的物質，这样一来才有可能将所有这类化合物归納在一个类型之下，称之为“包結化合物”*。

* 名称是由 W. 施林克^[108]提出的，在英国的文献中使用“inclusion compounds”这一名詞。

1. 包結化合物概論

1. 定 义

由于去氧胆酸与那些化学性質迥异的物質，如脂肪酸、樟腦、苯甲醛等化合不能用現有的概念解释，因而引入了形成化合物的新原則，自然在开始时其中还是有許多不清楚的地方。只有在几年之后，研究了脲、苯二酚、环糊精等等的加成物之后，积累了必要的实验事实，才可能把这些种化合物归納成单一的类型。

在包結化合物中所指的是，一对化合物之間的純空間形成的鍵。此时不产生任何的主价鍵或副价鍵，而是一种分子将另一种分子立体地包围于自身之中。被包围分子一旦被包围于牢固的晶格中之后，就不能离开其位置，虽然它沒有与构成网状骨架的分子直接結合。必然地，孔穴或者是在相当大(分子量大于1000)的个别分子中，或者是存在于由許多小分子共同排列的結果形成的空間格子中。因此可用十分特别的观点来看待这类化合物。这类化合物的形成既不决定于化学亲合力，也不决定于一定的官能团。相反地，在此地具有意义的是如下的先决条件：1)网状骨架必須具有象分子那样大小的孔穴；这种孔穴若是分子的晶格則不必預先存在，它常常是当在被加成物存在时形成的；2)被包围物必須容納入孔穴之中，因此立体构型具有决定性的意义，立体关系的适应在这里起着化学反应性能的作用。

自然，当形成包結化合物的分子的作用力范围紧密接触时，其間一定也进行着相互的作用。在后面的叙述中我們还会繼續提到它。然而化合物的組分的立体构型終究是最重要的。

按此，包結化合物就是完整的有机分子彼此純粹是按空間关系相結合，而其中每种分子的价鍵結構保持不变的化合物。

2. 包結化合物的分类

当以所叙述的观点来审核各种有机物质时可以确定, 預先能够作出只有少数包結化合物可能存在的假定。大部分个别分子的直径, 或者是已知的, 或者可由間接的数据来确定, 但預先却不能知道一定形状的分子是如何結晶的, 它的晶格是否能够扩大而形成能将其他分子包藏于其中的隧道或孔穴。这种关系只有在由于它自身的分子结构的緣故而包含有孔穴的大环分子中才是比較清楚的。象环糊精(見 44 頁) 这样的大环分子, 是包結化合物的特別明显的例子。在高分子物质中也存在着可包藏其他分子的孔穴。

因此我們將包結化合物分成如下的种类: 1) 晶格包結化合物: 只有在形成晶格时才在其中产生孔穴的物质属之, 这类化合物按照孔穴的形状可分为隧道型和籠型(clathrate); 2) 分子包結化合物; 3) 由高分子物质生成的包結化合物。

3. 研究方法

这类包結化合物要求采用特殊的、在某些場合与一般有机物质研究方法根本不同的研究方法。

处理大量实验資料的必要性是研究包結化合物的特征, 因为在这里实验远不能象在合成有机化学中那样地目标集中。迄今所知的有机包結化合物中的絕大部分完全是偶然发现的, 因此常常涉及关于早已知道的物质, 如气体的苯二酚和水合物。在其他場合下也得到同类化学物质的包結化合物, 例如絡胆酸、*r* 及 *s*-糊精, 它們的结构不可能用現有的已知資料来解释。

照例, 包結化合物可以在組分混合之后形成, 而尤易在饱和或过饱和溶液中形成。然而有时在简单的粉碎作用中, 或象在碘与淀粉的化合物的場合那样, 当将一种物质凝結在另一种物质上时也可能获得包結化合物。

的确, 真正与包結化合物有关系的証据是不易获得的。由于

其易变性，甚至要测定有机分子化合物的结构都是非常困难的。在包结化合物中，通常在被包围物与网状骨架分子间不存在任何键。因此照例当包结化合物溶解时就分解了，因而，一切在溶液中进行的反应都不能利用来研究它。只有环糊精和高分子物质的包结化合物是例外。

X-射线照相术。 为了研究包结化合物，除了用化学方法外，在适宜的条件下物理方法的利用有着首要的意义。X-射线分析在其中居有首要的地位。这个方法在今天还是能够精确地测定微小分子或晶格的立体结构并且是能正确地证明包容孔穴的存在的方法(见图1)。

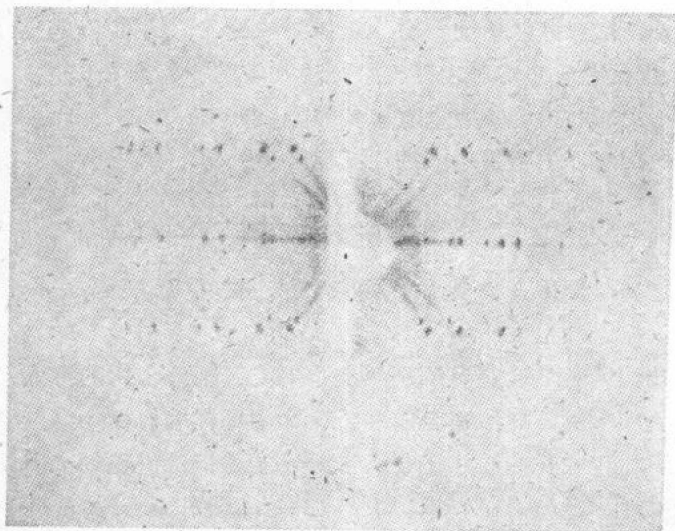


图1. 纯的四角晶型尿素的旋转 X-射线照片[根据格洛克 (Glocker)]

用二维及三维傅里叶分析能够得到晶格中的电子密度分布的精确图形。这个方法曾被利用来研究苯二酚的晶格笼型化合物(见33页)。如果被包围分子被固定于笼型格子中的确定位置上，则它给出三维晶格内的 X-射线衍射图，并且该时可按相应点上的电子云密度来确定其位置。可以变换被包围物质或在其位置上引入强

散射性的分子，例如碘或溴分子。这常常显著地便利了X-射线结构分析。在这种场合按照旋轉晶体法得到带有层状綫的通常的X-射线照片，这种綫表明了晶体內部的空間排列。

如果將三維晶体結構研細成許多微小的聚集体，互相平行排列成只能保存在沿 c 軸方向的順序；則該时在X-射线照片上得到所謂纖維X-射线照片(見圖2)。在这种場合涉及关于体积元沿 c 軸方向的一維綫狀排列。

纖維素及蛋白質的綫束給出这类纖維X-射线照片。



圖2. 压延了的鋁片的纖維的X-射线照片
(按照格洛克)

相反地，一維結構的一維排列是不可思議

的，因为象这类由原子或分子鏈形成的結構，能够平行地排列而彼此不相互作用并且它們自己也不形成三維結構是困难的。

然而在包結化合物的隧道中，因为这些隧道具有分子般大小的直径，就有了那样的安置各个分子的可能性，在那种隧道中，分子由于位置的不充裕，将被強迫地保持綫型的排列。因而此地原子或分子的一維排列是由特殊的空間条件所导致的例外。如果將包結化合物的隧道平行地排列，則其本身建立了一維結構的綫狀排列的可能性。相似的結構特征是H. 第脱利希(Dietrich)和W. 波尔切特(Börschert)^[11]所发现的在X-射线照片上的不連續的层状綫(見圖3)。这些作者曾首先于尿素型包結化合物中解释了这类层状綫。

被包围分子与包围的网状骨架間相互无关是呈現这些綫的前提。此时每一单晶排列成內部的三維晶格。如果在被包围的物質和构成网状骨架的物質之間存在着能量上的強烈的相互作用，并

且产生固定的鍵,則两个組分形成通常的晶格,其X-射綫衍射图例外地是三維的。

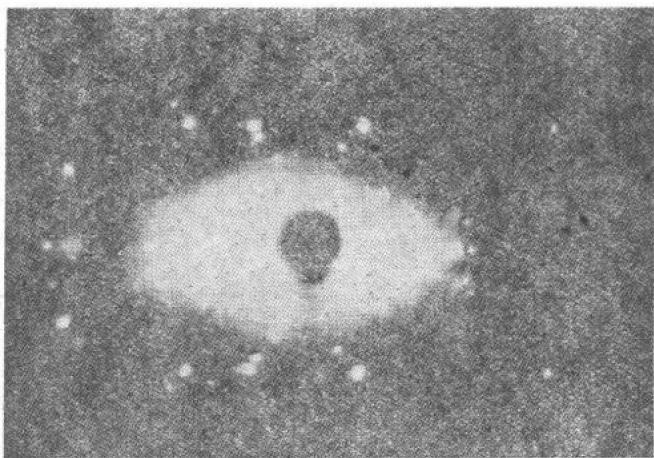


图3. 尿素与癸酸的加成物的带有层状綫的X-射綫照片
(据波尔切特^[141])

对于这类最简单的结构不能期望任何的消光,也就是說在其中能直接地确定被包围于隧道中的分子的长度。

这样,一維层状綫是研究包結化合物,特别是隧道型的包結化合物的重要的工具。曾依靠它解释了蓝色的碘的加成物(見64頁)。

立体模型。 組分的立体构型对于包結化合物有着重要的意义。两个分子能够接近到那样的距离,那时它們的电子云仅仅是相接触而不是交盖。这个距离就称为范德华(van der Waal)距离。原子和原子团的范德华半径在絕大部分场合是用物理方法精确測定的,并且在其基础上規定了所謂司徒阿特(Stuart)模型。这些模型也考虑到已知的鍵角,使我們可以按比例构成大分子并确定其立体构型。这种模型已由布里格列布(Briegleb)^[17b]詳尽无遺地叙述过了。

吸收光譜。 包結化合物的不安定性引起了在固态来研究它的必要性。为了研究被包围于孔穴中的物質的性質,应当采用在

研究时被包围物仍然留在孔穴中的方法。这样的方法之一就是吸收光谱的测量。

克萊末^[25]认为被包围分子的光谱常常是呈特征性的方式改变的。吸收峰的改变有时能给出关于被包围分子发生变化的结论。在个别例子中我们还会继续地说到它。

仅仅在今天才流行起来的上述的三个方法开辟了研究包结化合物的途径。

4. 分子比

在包结化合物中不是以确定的分子互相结合，而是一组分子联系住另一个或另一组分子。因此在这类化合物中一般不存在整数的分子比。“主体分子”在自身中包围了根据有效空间的设想所能容纳的那样多的“客体分子”，或者打一个比喻，能被安置于旅馆中的旅客的最大数目，是直接和旅馆中的床位数目而不是构成这旅馆的砖头数成比例。

这样，例如为了包围长链烃就需要较之形成己烷的包结化合物为多的尿素分子数。具有未填满的孔穴的包结化合物一般是不常见的。如果取出被包物，则在大多数情况下包结化合物的特殊晶格就消失了，因为它是处在比网状晶格更为有利的能态上。这种情况使得包结化合物遵守定比定律，因此它之属于化合物是完全正确的，因为遵守这个定律被认为是化合物存在的充分条件。

然而在包结化合物中有时也还会碰到不遵守这个定律的情况*，例如在络胆酸中发生了整数的分子比，在笼型化合物及环糊精的包结化合物中也可能存在着空孔穴。这些将在专门的章节中讨论。

5. 键能

对包结化合物的生成热来说，除了熵效应以外，键能的大小实

* 所指的是包结化合物不遵守简单整数比定律及不安定的包结化合物具有未填满的孔穴。——俄译本注

質上只有范德华力那样的数量級, 1 千卡。然而因为在被包围分子上各个方面都受范德华引力的作用, 則鍵能如果是属于 1 克分子被包围物質的話, 能达到相当大的值。尿素的加成物生成热的数量級达 5—10 千卡/克分子^[103], 碘与淀粉的加成物 19.6 千卡/克分子^[116], 环糊精的加成物为 12 千卡/克分子^[179]。因而在一定的条件下生成热可能較之通常的分子化合物为高, 例如与三硝基甲苯生成的分子化合物的生成热約为 4 千卡/克分子。