

54.5013
YLB

袁履冰 编著

有机化学 教学研究与改革

大连工学院出版社

有机化学教学研究与改革
Youjihuaaxue Jiaoxueyanjiu yu Gaige

凌履冰 编著

大连工学院出版社出版发行
(大连市甘井子区凌水河)

辽宁省新华书店经销
旅顺包装装潢印刷厂

开本: $787 \times 1092 \frac{1}{32}$ 印张: $5 \frac{1}{8}$ 字数: 110千字

1988年2月第一版 1988年2月第一次印刷
印数: 0001-1000册

责任编辑: 王君仁 责任校对: 巫锡田 封面设计: 葛明

ISBN 7-5611-0027-2/TQ·3 定价: 0.88元

序

言

有机化学和其他学科一样,进入本世纪以来,获得了迅速的发展。任何一门学科能够迅速发展起来,都有其内在的规律性。作为高等学校的教师,要传授好一门学科的知识,为了不断提高教学质量,不仅应该深刻领会教学内容,也须要注重教学方法、掌握教学规律和进行艰巨的教学研究工作,精益求精,刻意创新,才能适应教育要“三个面向”的要求和完成为祖国四化建设培养优秀人才的时代使命。

袁履冰教授任教三十多年来,长期在基础课教学第一线,在有机化学教学工作中积累了丰富的教学经验,教学效果卓著,深受学生爱戴,多次被评为我院教学质量优秀奖、省市优秀教师及省优秀高教研究积极分子。这一方面是由于袁履冰教授深入钻研教材、从事科研工作,在学术上有一定造诣;另一方面也是由于能经常开展教学研究,改进教学方法,注意教书育人,不断提高教育水平的结果。自1980年以来,袁履冰教授在教学岗位上除每年讲授大班课外,还编写出版了四本有机化学教学参考书,在国内各省市应邀讲学十余次,并将有关的教改经验及体会整理写成二十余篇教学研究论文,先后在全国及我院教育杂志上刊登,在国内有一定影响。

为了更好总结经验,不断完善,并抛砖引玉,集思广益,促进攀登新的高度。我院出版社选编了袁履冰教授自1981~1987年内在国内公开发表的21篇关于有机化学教学研

究与教育改革方面的论文，编印成册，内容涉及端正教学思想，深化教学内容，改进教学方法以及关于人才培养、教育改革等方面的论述。这是一本论述颇有见地的小册子，在国内外尚不多见，希望它的出版对我院造成大家都来关心教学工作，重视教学研究，提高教学质量的风气有所促进，也希望能对国内高等学校的教学工作产生一定的推动作用。

大连工学院院长

金同穆

一九八七年六月一日

目

录

近代有机化学发展概况·····	(1)
研究教学规律、提高教学质量·····	(12)
有机化学中的稳定性原理·····	(18)
以“稳定性原理”为主线组织有机化学教学·····	(35)
在有机化学课程中如何使用共振论的几点意见·····	(37)
鲍林及其共振论简评·····	(52)
结构共振论简介·····	(59)
讲授有机化学时结合化学史内容的体会·····	(72)
凯库勒是怎样提出苯的结构的? ·····	(79)
凯库勒的科学思想·····	(88)
精讲多练、加强自学、重在平时、全面考核 ——谈谈有机化学教学方法·····	(99)
有机化学的学习方法·····	(103)
指导毕业论文应着重培养学生的独立工作能力·····	(105)
开辟“第二课堂”增进智能培养——谈开展学生 课外科技活动的问题·····	(111)
1984年研究生入学考试综合化学试题分析 ——兼谈四门化学课的教改方向·····	(117)
国内高校教学改革动态综述·····	(121)
高等化学化工教育的改革·····	(130)

试论化工人才的培养.....	(138)
学科的交叉发展与人才的培养.....	(144)
开展跨学科研究的实践与体会.....	(148)
毕生为振兴中华放射出灿烂的光辉.....	(152)
编 后.....	(156)

近代有机化学发展概况

几十年前，“有机化学”曾被认为是处理名目繁多的有机化合物的一种艺术 (Art)、技术 (Technique) 或方法 (Method)。直至本世纪中，有机化学的主要方向还是有机关成 (Organic Synthesis)。如今它已形成一门既相当成熟又发展迅速的近代科学 (Modern Science) 了，非但在内容广度上极为丰富，而在深度上也达到了较为精确、严格的理论性学科 (Theoretical Course) 了。至于在实际应用方面，结合当代的新技术革命，无论在开发新能源、新材料，以及解决环境污染、研究生命现象等生物工程方面都离不开有机化学！

几十年来，它的发展趋势及当前的发展概况可以概括为四个发展方向及两个前沿阵地。这四个发展方向是：(1) 由感性向理性方向发展；(2) 由定性向定量方向发展；(3) 由宏观向微观方向发展；(4) 由单学科向综合性学科方向发展。例如：氢键→分子的构型构象→金属有机配位和络合物化学→分子生物学；自由基→聚合反应→高分子合成→化学力学。两个前沿阵地是：(1) 有机化学结合生物化学。可以体现在合成甜味剂、香味剂、药物等，合成有生物活性的人工蛋白质，研究生命遗传现象，发展了分子生物学、量子生物化学、基因工程等领域。例如美国纽约洛克菲勒大学的布鲁斯·梅里菲尔德教授由于研究成功获取肽和蛋白质的简单而巧妙的方法，荣获1984年的诺贝尔化学奖。

(2) 有机化学结合近代物理学。可以体现在有机合成与近代的物理技术(如同位素标记、微观动力学、立体化学等)的结合,以解决一系列理论问题(如活性中间体、反应动态学),以及量子力学、图论、群论和大型计算机在有机化学中的应用,开拓了物理有机化学等新的学科领域。

具体的发展概况可以从下列四个“新”的方面来阐明。

一、新的有机化合物和新的有机化学反应层出不穷

几十年来,新的有机化合物以非常惊人的高速度问世,就以近二十年为例。据不完全统计:

1961年有175万个有机化合物

1972年达400万个有机化合物

1984年近800万个有机化合物

平均十年翻一番;每年新增加30万个新的有机化合物,平均每天1000个。它们包括环状化合物、有机金属化合物(如钼系、铜系)、合成多肽、酶等蛋白质化合物等等,不仅数量可观,而且结构尤其复杂,如1972年美国化学家伍德瓦特(Woodward)合成的维生素 B_{12} ,仅杂环部分就含9个手性碳原子,可以有512个立体异构体,合成技术属当时的最高水平,伍德瓦特因此荣获诺贝尔化学奖。在此之前,我国的有机化学家及生物化学家等团结合作,于1965年破天荒地合成出了具有生物活性的结晶牛胰岛素,这是一种含51个氨基酸分子的复杂化合物,我国化学家在探讨生命奥秘的征途中攀登上了第一座高峰!接着,美国化学家合成了含124个氨基酸的核糖核酸酶蛋白质;1970年,又合成出了含188个氨基酸的人生长激素,可见其周期之短,速度之快!值得提及的是,1981年11月,我国的科学家们又合成了人工合成酵母丙氨酸

转移核糖核酸,它的分子量在26000道尔顿以上,是牛胰岛素的4~5倍,它的每个分子包含76个核苷酸分子,由磷酸二酯链连接成一条核苷酸链,象76节车厢组成的一排长长的“列车”。它的合成是我国在有机化学和生物化学研究领域夺得了一项“世界冠军”,为人工合成生命物质迈开了新的一步,它的合成,也为人类文明创造一奇迹,正如恩格斯所说:

“要求化学在今天或明天做出自然界本身在个别天体上的非常适宜的环境中经过千百万年才做成功的事情,这就等于要它制造奇迹了。”

在合成一系列新的有机化合物的同时,也就发展了一系列新的有机化学反应,如周环反应等。据不完全统计,近年来发现的新反应多达一百多个。而一个新的反应发现,又反过来推动了一连串新的有机化合物问世。

二、新的理论和概念日新月异

在有机化学的发展过程中孕育着新的理论概念,新的理论概念一经确立,又推动了有机化学的突飞猛进!下面仅从近二十年来的某些重大理论概念的发现及其意义,可见有机化学发展的一斑。

1963年,美国化学家皮尔逊(Pearson)从研究络合物的稳定度开始,把路易士(Lewis)酸碱分为软硬两类,提出软硬酸碱理论(HSAB),它能够把路易士酸碱反应的许多事实归纳起来,并进行一定的预测,不失为一个简单而有用的规律,在有机化学中引起了广泛的应用。

1965年,美国化学家伍德瓦特和霍夫曼(Woodward-Hoffmann)在数十年大量的有机合成和反应机理的研究基础上,提出了一个具有共性的规律——“分子轨道对称

守恒” (The Conservation of Orbital Symmetry), 这一原理的提出迅速促进了有机结构理论和有机合成方法的研究, 不断在实践中发挥了重要的指导作用。

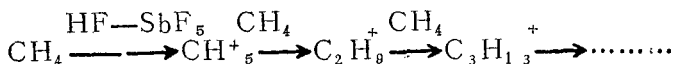
七十年代, 我国化学家蒋明谦, 基于四十年代哈密特 (Hammett) 的线性自由能规律, 提出了一个“同系线性规律”, 这是蒋明谦及其同事们从国内外浩如烟海的有机化合物光谱中, 发现了同系列化合物的分子结构与性能之间存在着定量关系, 从而概括出一组简明的公式。应用此公式就能推算出有机化合物的二十多种物理化学性能, 其中包括六百个以上的同系列、七百多种取代基, 共有几千个化合物, 这是研究有机化合物的结构与性能关系的一项突破, 为此, 荣获国家自然科学发明二等奖。

七十年代初至八十年代初, 美国化学家赫尔顿 (Herdon) 等将分子轨道法和价键法结合起来, 提出了“结构共振论” (Structure Resonance Theory) 的新概念, 解决了早由三十年代鲍林 (Pauling) 提出来的共振论不能量化的困难, 使经典的共振论能进行定量计算而获得新的进展。结构共振论的确立, 可以应用量子化学中的非键分子轨道系数方便地计算出共振结构的数目, 并通过简单的代数运算得到一些很有用的结构参数, 如键序、共振能等等, 还可用于某些反应动力学的研究, 可以认为是开创了有机化学结构理论的新局面。

有机化学理论研究的中心内容是详细了解和预测有机化学反应的本质。半个多世纪以来, 这些工作主要集中在活泼中间体 (Intermediate) 及过渡态 (Transition state) 结构的阐明上, 近一、二十年来的研究成果令人鼓舞, “限于篇

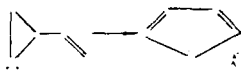
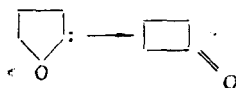
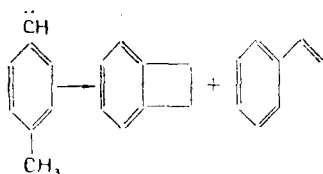
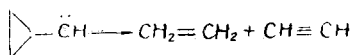
幅，本文仅作点滴介绍：（1）自由基的研究曾在四、五十年代对发展烯类聚合和合成橡胶方面作出过卓越贡献。近年来，通过电子自旋共振谱（ESR）方法，已有可能对自由基进行直接观察，并发现了离子自由基（Ionic radicals）这一新的中间体，它们在合成上的应用正在显著扩大，例如，Birch还原和 α ， β -不饱和羰基体系的还原就是阴离子自由基比较成熟的应用。（2）双自由基（Biradicals）是在脂环化合物的热反应和光化学反应中发现的活泼中间体，它们和周环反应等的研究融合在一起，可以使某些反应的化学行为和立体化学行为得到合理的解释。（3）碳阳离子

（Carbonium ions）的研究曾对一系列重要的化工生产过程提供了理论依据，如石油精炼、烯烃聚合、芳香族化合物的亲电取代等等。近年来，在碳阳离子的研究及应用中，解决了不少令人瞩目的课题，如碳阳离子在生物合成中的作用、不饱和离子的性质研究、超强酸介质中稳定离子的特性等等。理论概念的一旦突破，就能有力地指导实践的应用。如六十年代末，美国化学家奥拉（Olah）发现了超强酸（Super acid）或称魔酸（Magic acid）。如 $\text{HF}-\text{SbF}_5$ ，居然可以产生带电荷的超分子——离子分子，因此可以使烷烃聚合：



同时，也制成了超强酸聚合物，如全氟磺酸树脂（Nafion树脂），它较一般的强酸性阳离子交换树脂的酸性强，在化学工业上显示了强大的威力。（4）碳阴离子（Carbanions）和叶立德（ylid）方面，碳阴离子是最早得到识别的一类活

活泼中间体，它们在有机合成中的重要性已越来越为人们所认识，如在芳香族体系的取代反应中，亲核试剂对缺电子芳香族体系的加成作用，就是其中一例。近年来，实用碳阴离子研究中的新进展是相转移催化技术，这一新技术，使某些高度活泼的碳阴离子反应，能在一部分含水体系中进行。与碳阴离子密切相关的是叶立德中间体的研究，包括硫、磷、氮、硒等叶立德中间体，对有机化学理论来说，这还是一片刚刚开拓的生荒地，如关于叶立德的结构与其稳定性及反应方式之间的关系，还有许多值得研究的东西。（5）碳宾（Carbenes）和氮宾（Nitrenes）的研究是五十年代以后的事情。碳宾是一种二价碳中间体，它具有极高的内能，因此有可能进行一些不寻常的反应，例如：



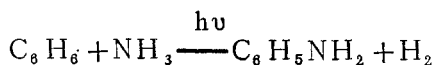
氮宾则是一种一价氮的中间体 ($\text{R}\ddot{\text{N}}:$)，对它们的了解目前

更为不足。

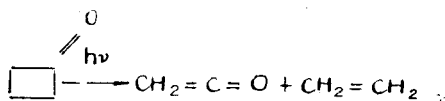
除此之外，一些新的、更为活泼的反应中间体也在不断被发掘出来，如一价碳的碳炔（Carbynes）、配位不饱和的金属有机物、环氧乙烯等等，有的已包含在反应之中；有的可能在不远的将来被分离出来；有的反应中间体还往往有不同的电子组态，如单重态、三重态等等。这些反应中间体的阐明，可以将众多的有机化学反应系统化、精细化、规律化，对有机化学的理论和生产实践都会产生难以估量的作用。

三、新的技术方法不断发展

近代有机化学发展的丰硕成果，有很大一部分在十年以前还是无法想象的，很多进展都应归功于新的技术方法。它们的出现才使有机化学的研究水平深入至定量、微观和更加理论化的高度。新技术方法的应用首推光化学的方法，由于光子具有理想有机试剂的许多性质：（1）光子试剂的选择性可以改变；（2）光子试剂的浓度可以控制；（3）试剂与反应物的混合限于吸收一个光脉冲的时间等等。使过去从热力学上认为不可能的反应成为现实，如苯和氨直接生成苯胺：



使环丁酮受红外激光的激发裂解为乙烯和乙烯酮：



目前光化学研究不断形成新的分支，如红外光化学、激光化学等等，而且在应用上不断开拓新的领域，如利用光敏剂（如血卟啉）加激光诊治癌症；利用光能转化开发太阳能的应用。至于光合作用的研究，仍然是科学家们热衷的课题，虽然关于叶绿素的光化学问题以及叶绿体的模型研究还处于初始阶段，但前途是很有希望的。

除了有机光化学的研究外，应用新技术的有机化学还有，各式各样，如电有机合成、超声波有机合成、高能辐射化学、利用分子束技术研究微观反应动力学等等。

尤其值得一提的是，目前随着电子计算机及软设备的发展，在有机化学中使用计算机越来越普遍了，如包括使用小型机进行相关分析及其他数据处理以及使用大型机进行复杂的量子化学计算、统计处理等方面。近年来随着机器容量和速度的提高（达每分钟百万次级）和软设备的完善，使用“从头算起”法还可用来预示反应途径等。另外，我国已建立了化工数据库，储存了几千个有机化合物的基本参数，今后通过计算机进行“分子设计”、“分子裁剪”等有机合成大概为期也不远了。

四、新的实验测试手段日益更新

近代有机化学的迅速发展除了上述条件外，各种新型、精密仪器的实验测试手段的开创是一个极其重要的因素，它使研究的领域深入到分子内部的原子和电子的运动状态。新的实验测试手段的日益更新体现了学科间的相互渗透，主要包括以下几方面。

（1）磁共振，包括核磁共振及顺磁共振。核磁共振又包括 ^1H 核磁共振和 ^{13}C 核磁共振及 ^{19}F 核磁共振等。所用仪

器亦日益精密，如 ^1H 核磁共振除通用的60兆赫外，已发展了100兆赫、200兆赫、甚至300兆赫，这就为研究复杂的有机分子（如天然有机物）的各种氢原子的状态提供了条件。从 ^{13}C 核磁共振的应用更可以进一步了解各种键的性质，如金属与烯烃络合物的 δ 键及 π 键的性质。

电子顺磁共振则主要用于研究自由基、离子基的结构及反应机理、分子的活化中心等等。

（2）分子光谱，包括红外光谱及紫外可见光谱。红外光谱除可以了解分子中各种官能团及化学键的结构外，还是研究化学动力学及动态过程的一种有效手段。紫外可见光谱则是研究共轭体系分子的重要手段，如了解染料分子的颜色与结构的关系等。近年来发展起来的激光拉曼光谱，则是一种高分辨率的分子光谱，它与红外光谱互相补充，用于研究分子的振动、转运能级。

（3）质谱，质谱分析在有机结构的研究中主要用于如未知物定性鉴定、解释复杂分子结构、进行动力学研究等等。近年来发展起来的色质谱联用技术，由于结构简单、线性扫描，能满足大部分工作的需要，国外已相当普遍，我国也已加紧推广使用。

（4）X射线和中子衍射，X射线衍射用以分析单晶结构，目前仍是研究有机晶体整体结构的主要手段，由于衍射结果得到精确的键长、键角的数据。可以解释化合物的结构及立体化学，它的局限性在于单晶的制备困难及X射线辐照引起晶体的破坏。

中子衍射则由于不受核电荷的影响以及可用于氢原子的定位等优点，近年来在晶体研究上日益发展。

(5) 其它方面, 还有如电子能谱, 它是直接将电子结构与实验技术联系的最重要手段; 紫外光激发的能谱则用于有机化合物的键能测量及分子轨道计算; 旋光谱对于研究有机化合物的立体构型是不可缺少的手段; 高倍度电子显微镜的问世则使测定分子结构的精度达到 $1.8\text{\AA}$ 的程度。

总之, 新的实验测试手段及新的技术方法日益更新, 使近代有机化学的发展突飞猛进、一日千里, 体现在新的有机物、新的有机反应、新的理论及新的概念层出不穷、日新月异, 为人类文明创造了难以估量的价值。远的不说, 仅以1983年来看, 有机化学领域中的科技成果就令人鼓舞, 例如:

(1) 发现了一族具有超导性的有机化合物;

(2) 初步的叶绿素模型试验开创了人工进行光合作用的前景;

(3) 阐明了香烟的烟尘和空气污染如何影响人们肺气肿的化学问题;

(4) 发现桔子皮中的油具有杀虫剂的效力;

(5) 找到了打破烃类键的新方法, 有可能将简单的化合物转变为药物和其他复杂的材料;

(6) 利用太阳能将水裂解为氢和氧的方法, 更趋近于可以实现的工业方法, 为人类利用新的能源开创了新的局面;

(7) 一系列新型抗癌药物的研究成功, 使人类征服癌症为期不远了。

展望今后, 不少权威的化学家们纷纷预言, 到本世纪末或二十一世纪初, 在有机化学领域里会达到如下的成就:

(1) 全部化学产品(主要是有机物)将有一半是目前尚未生产的,如塑料的产量将等于钢铁的产量(重量),其中如耐高温工程塑料、超导电高分子化合物等更是前所未有的;

(2) 癌症将最终被人类所征服,而且新型抗癌药物的合成将使癌细胞逆转成正常的细胞;

(3) 脱氧核糖核酸的化学合成,可以获得更丰富复杂的生命材料,为控制遗传、防止衰老、优生学奠定物质基础;

(4) 有机化学和生物化学相结合的仿生学,可以合成一系列的人工脏器;

(5) 利用太阳能将海水分解制氢,人类将可以通过热核反应,利用地球上多达 2×10^{12} 吨的重氢,这是人类取之不尽、用之不竭的能源;

(6) 利用分子设计进行有机合成,包括合成蛋白质、合成粮食等。

综上所述,到本世纪末,展现在我们面前的是一幅多么光辉灿烂的文明前景,我们应该满怀信心地进行创造性劳动,为祖国的四化,为人类的高度文明贡献我们的力量!

(本文转载自《数理化信息(一)》51~61页,辽宁教育出版社,1985年)