

应用合成化学

◎ 曹平 主编



非
外
借



四川大学出版社

责任编辑:梁 胜
责任校对:胡晓燕
封面设计:优盛文化
责任印制:王 炜

图书在版编目(CIP)数据

应用合成化学 / 曹平主编. —成都:四川大学出版社, 2017. 11

ISBN 978-7-5690-1321-4

I. ①应… II. ①曹… III. ①合成化学 IV. ①O6

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2017) 第 288399 号

书名 应用合成化学

YINGYONG HECHENG HUAXUE

主 编	曹 平
出 版	四川大学出版社
地 址	成都市一环路南一段 24 号 (610065)
发 行	四川大学出版社
书 号	ISBN 978-7-5690-1321-4
印 刷	三河市华晨印务有限公司
成品尺寸	185 mm×260 mm
印 张	23.75
字 数	558 千字
版 次	2018 年 12 月第 1 版
印 次	2018 年 12 月第 1 次印刷
定 价	58.00 元



版权所有◆侵权必究

◆读者邮购本书,请与本社发行科联系。

电话:(028)85408408/(028)85401670/
(028)85408023 邮政编码:610065

◆本社图书如有印装质量问题,请
寄回出版社调换。

◆网址:<http://press.scu.edu.cn>

内容简介

《应用合成化学》主要介绍当今无机合成和有机合成领域的新概念和新方法。无机合成部分主要讲授化学热力学与无机合成、低温合成及应用、高温合成及应用、高压合成及应用、水热法及溶剂热合成、无水无氧合成、电解合成及应用、等离子体合成及应用、化学气相沉积合成及应用、溶胶凝胶法合成及应用、无机分离技术及应用以及无机物的一般鉴定和表征。有机合成部分主要讲授有机合成与路线设计的基本知识、现代有机合成方法、绿色合成化学、仿生合成以及具体各种不同产物的合成技术等。《应用合成化学》可以作为应用化学、材料化学、化学工程与工艺等专业本科生和研究生的教材，也可以作为高校、科研机构和企业科技人员的参考用书。

前言

合成化学是研究物质创造与转化的科学，在人类认识自然、改造自然、提高生活质量和健康水平、推动社会进步等方面发挥着不可替代的作用。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，其覆盖范围极其广泛，化合物（或材料）的合成涉及合成目标的确定、合成路线的设计、合成实验、鉴定和结构表征等诸多方面。合成化学的主要任务是合成新的物质和改进现有的合成方法与技术。

鉴于目前国内关于合成化学的教材较少且侧重点各有不同，笔者在多年从事化学教学和科研工作的基础上，以合成化学的应用为重点编写了此书。本书在内容选取上力求反映合成化学学科的发展及合成化学的前沿发展新动态，在传统的无机合成与有机合成的基础上构建应用合成化学新的内容体系，以期使学生通过本教材的学习能够全面掌握化学合成的基本原理、方法与应用，培养学生解决应用过程中实际问题的能力，为其以后的学习和工作打下牢固的基础。

全书内容共分为8章：第1章概括了合成化学的发展历程，研究的内容、方法及热点领域；第2章阐述了合成化学的基本理论；第3章就合成化学学习中必须了解和掌握的两大类合成方法进行了较全面的介绍；第4章从多个方面总结了合成反应中的分离、表征方法与技术；第5、6章为本书的重点，包含的内容有各典型及新型无机物的合成，有机合成路线设计、典型有机试剂的合成及典型的有机合成反应，并结合大量的实例进行了应用分析；第7章主要介绍各类合成材料及其制备的方法与应用；第8章简要介绍了现代合成化学的重要发展方向——绿色合成和仿生合成。

本书的编写参考了国内外相关教材和文献（列于书后），在此谨

向各位作者表示深深的谢意。本书的编写得到了重庆理工大学化学化工学院全学军、李军、胡学步、周德文、唐聪明、朱久进、王敏等同志的帮助和支持，笔者在此向他们表示深深的敬意和衷心的感谢。

在编写过程中，笔者参阅了大量的中外文献资料，限于篇目，未能一一列举，敬请有关作者谅解。由于笔者经验和水平有限，书中错漏之处仍难免，欢迎广大读者提出宝贵意见。

曹平

2017 年 12 月

目 录

第1章 概 论 / 001

- 1.1 合成化学及发展历程 / 001
- 1.2 合成化学研究内容及方法 / 002
- 1.3 合成化学热点领域 / 003

第2章 合成化学基本理论 / 005

- 2.1 合成反应热力学 / 005
- 2.2 合成反应动力学 / 009
- 2.3 溶剂 / 025
- 2.4 反应的选择性 / 037
- 2.5 晶体生长基本理论 / 040

第3章 合成方法 / 050

- 3.1 常用合成方法 / 050
- 3.2 新型合成方法 / 067

第4章 合成反应中的分离、表征方法与技术 / 091

- 4.1 分离方法与技术 / 091
- 4.2 表征方法与技术 / 121

第5章 无机合成及其应用 / 138

- 5.1 典型无机合成 / 138
- 5.2 新型无机功能材料的合成与制备 / 160

第6章 有机合成及其应用 / 175

- 6.1 有机合成路线设计 / 175
- 6.2 典型有机试剂的合成 / 208
- 6.3 典型有机合成反应 / 261

第7章 合成材料 / 277

- 7.1 金属配合物材料 / 277
- 7.2 多孔材料 / 284
- 7.3 纳米材料 / 293
- 7.4 有机光电材料 / 306
- 7.5 高分子材料 / 314

第8章 合成应用新方向 / 330

- 8.1 绿色合成及其应用 / 330
- 8.2 仿生合成及其应用 / 355

参考文献 / 369

第1章 概 论

1.1 合成化学及发展历程

化学作为自然科学的一个分支,是在原子、分子水平上研究物质的组成、结构、性质以及变化规律的基础科学。它有别于其他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以满足人类需要为中心任务的一门学科。

从最早的炼丹术开始,合成化学已经有千年的发展历史,尽管早期的研究给人类社会留下了历史糟粕,但同时也给冶金化学、药物化学、合成化学积累了大量的化学知识、技能及经验,推动了合成化学的发展。19世纪20年代,合成化学进入了一个新的时期。1828年,德国化学家维勒(F.Wohler)用无机物氰酸铵成功地合成了有机物尿素。随着化学理论的逐步建立,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,对整个世界物质面貌的改变产生了无可估量的影响。

20世纪60年代以后,化学家们开始致力于控制有机合成反应的选择性,提出合成化学中的合成策略和合成设计的问题。反合成分析的概念逐渐成为有机合成,尤其是复杂天然产物分子合成时普遍接受的策略。自此,由于合成设计思想的提出,复杂天然产物分子的成功合成不仅是合成大师的艺术杰作,更是科学和艺术的结晶,是想象力和逻辑推理以及实验技术的综合产物。合成设计思想在20世纪70年代得到空前发展,不仅使得一批简单的有机分子作为基本化工原料可以成千上万吨地进行大规模工业生产,而且使得一些精细复杂的药物分子也能够车间里合成。与此同时,实验室内的有机合成化学更为突飞猛进,发展到早年无法想象的地步。20世纪80年代,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)的合成;1983年上海有机研究所著名合成化学家周维善院士领导的课题组完成了青蒿素的全合成,这是继人工合成胰岛素后我国在合成领域的又一里程碑;20世纪90年代初剧毒海洋毒素——海葵毒素的成功合成,被誉为化学合成中的“珠穆朗玛峰”。这些都是有机合成创造的辉煌成就。

实现合成化学的重大突破的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,由此,组合合成、分子工程和绿色合成应运而生。

1.2 合成化学研究内容及方法

合成化学的主旨是获得新物质,围绕着这一目标开展的改进现有的化合物合成及提取路线、开发新的合成及提取技术等合成理论的研究构成了合成化学丰富的内涵。

合成是一个获取新物质很有效的手段。长期以来,化学家们利用天然资源或简单分子,通过一系列的化学反应合成了具有特殊性能或复杂结构的化合物,促进了大批工业的崛起,向社会提供了各种不同的物质,满足人们的需求。与日俱增的社会需求又反过来促使合成化学不断发展,合成更多的新化合物,从而使合成化学变得更加繁荣昌盛。今后合成新物质研究将会更加活跃。

为更有效地合成新物质,新技术、新方法的开发成为合成化学研究的重要任务和内容。一些新技术,如高温、高压、低温等极端条件的合成技术,微波、超声波等新技术在合成得到越来越多的应用;仿生合成、绿色合成等方法受到更多的重视;新溶剂、新催化剂不断被开发出来,这些新技术、新方法的应用使合成更高效、更环保,能够得到性能更好的新化合物,推动了合成化学的迅猛发展。

伴随着合成化学的发展,化学理论一直在进步。在合成过程中难免会碰到新的问题,需要在理论上进行研究,以解释实验现象和过程,得到的结论又反过来指导合成的进行,可以说合成化学推动了化学理论的进步,而每一次理论上的进步都会引起合成化学新的飞跃。

合成化学的发展离不开表征技术的应用,红外光谱、紫外光谱、核磁共振、质谱、X衍射、扫描电镜、透射电镜等现代分析测试技术的发展使合成产物的表征更加快捷准确,尽管合成化学本身并不研究表征技术,但现代测试技术及其新的发展使合成化学如虎添翼、快速发展。

合成化学发展到今天,更多地进入了理性阶段,即在合成过程中,首先要有明确的目的和任务,确定要合成的产品及其需要具备的功能,这就需要充分了解合成化学发展现状和社会需求。有了明确的目标和任务,还需要解决问题,即确定要采用的方法和技术,包括溶剂、催化剂的选择,设计出合适的合成路线。一条好的合成路线可以使后续的合成实验达到事半功倍的效果,减少人力、物力的浪费,这也需要设计人员具备深厚的化学功底和纯熟的设计技巧。合成路线设计好后需要进行评价,通过热力学、动力学研究在理论上检验设计的合成路线是否可行,通过原子经济研究判断合成是否高效、经济,还要考虑对环境的影响,努力做到绿色合成;如达不到要求,则需返回重新设计,如果可行则进入合成实验。合成路线尽管可以通过理论研究证明

它的可行性,但是否真正可行还得通过实验来验证,因此合成实验是不可缺少的关键步骤,且需要具有扎实实验功底的科研人员经过细致、艰苦的多次实验才能完成。即便如此,得到的产物不一定就是目标产物,需要通过测试技术进行鉴定表征。如没有达到预定的要求,需要返回重新合成,甚至重新设计合成路线。符合要求后即可进行应用研究以发挥合成产物的功效。

1.3 合成化学热点领域

1.3.1 绿色合成

21 世纪,生态环境的保护和社会的可持续发展问题越来越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,它们在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,等等费用。1992 年,美国化学工业用于环境保护的费用为 1 150 亿美元,清理已污染地区花去 7 000 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。绿色合成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。

1.3.2 仿生合成

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,并已形成一门新的分支学科——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。

1.3.3 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。

1.3.4 提高合成反应选择性的研究

在现代合成化学中，反应的选择性是一个非常重要的问题。这主要是由于客观的需要，例如为了节约能源，我们就必须降低反应的温度、压力，开发那些在常温常压下进行的反应，因此，必须提高反应的得率；为了避免环境污染，我们必须使反应减少“三废”，必须研究具专一效能化合物的合成方法，以减少没有用的副产物。有机反应的选择性，包括了化学选择性、区域（位置）选择性、官能团的键性选择性以及立体选择性等。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。近 20 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，其作为一门古老而活力四射的学科，在新世纪学科交叉、融合中，仍在不断萌发新的方向和目标，创造新的机遇和挑战。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起着非常重要的作用，也一定能够为人类美好的生活发挥其无限的创造力，做出更大的贡献。

第2章 合成化学基本理论

2.1 合成反应热力学

无论是合成新的化合物，还是研究新的合成方法和技术，都离不开化学热力学的指导。在一定条件下，合成反应能否进行以及反应进行的方向和限度如何，是合成工作者最关心的问题之一。化学热力学就是解决这一问题的有力工具，应用化学热力学可以判断反应的方向和限度，它对新反应的设计和传统反应的改造均有重要的指导意义。

2.1.1 热力学判据

大多数化学反应在等温等压或等温等容条件下进行，因此判断反应方向的热力学判据主要是 $\Delta G_{T,p}$ 或 $\Delta F_{T,V}$ ，即：

$$\Delta G_{T,p} \text{ (或 } \Delta F_{T,V} \text{)} \begin{cases} < 0, \text{ 反应自发进行} \\ = 0, \text{ 平衡状态} \\ > 0, \text{ 反应不能自发进行} \end{cases}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2-1)$$

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S \quad (2-2)$$

由式(2-1)可知，在温度不是太高，熵变 ΔS 不是太大时，可用焓变作为反应判据，对许多有机反应的热力学判断就是如此。反应的焓变是反应物和产物间的键能差，焓变可由所有键的形成能的总和，加上由于共振、张力或溶剂化能所引起的任何能量的改变，减去所有发生破裂的键能总和来求得。而熵的变化则完全不同，它涉及体系的无序性或混乱度。在温度较高时，熵变 ΔS 的影响就显得重要了，这时 ΔG 随温度变化而明显变化。

当反应体系还存在非体积功，如电功时，则：

$$-\Delta G_{T,p} \geq W_{\text{电}} = nFE$$

对溶液或多组分体系，还常表达为：

$$\Delta G_{T,p} = \sum u_i dn_i \leq 0$$

化学位 μ_i 是研究物质平衡状态的枢纽, 广泛应用于化学平衡、相平衡等问题中。

化学热力学非常有价值的成就, 是在原则上可以通过一系列数据 $\Delta_f G_m^\ominus$ 、 $S_m^\ominus$ 、 $C_{p,m}^\ominus$ 、 $\Delta_f H_m^\ominus$ 等求得一个化学反应的平衡常数及判断反应方向性。对于任意反应:



$$\Delta_r G_m^\ominus(T) = \left[\sum \nu_B \Delta_f G_m^\ominus(T) \right]_P - \left[\sum \nu_B \Delta_f G_m^\ominus(T) \right]_R$$

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

$$\Delta_r G_m^\ominus(T) = -RT \ln K^\ominus$$

几乎都适用。在手册中, 一般化合物在 298K 时, $\Delta_f G_m^\ominus(298K)$ 、 $\Delta_f H_m^\ominus(298K)$ 、 $S_m^\ominus(298K)$ 及 $C_{p,m}^\ominus$ 均能查得到。但是对于不常见化合物, 数据则难以在相关手册中获得, 得根据物质的价键结构、原子数目、官能团、晶格能、电离能等来估计上述数据, 如用键焓估计 $\Delta_f H_m^\ominus$ 。要学会灵活运用有关原理和可以利用的间接数据进行估计和推算。

如 1-丁硫醇与三氯化砷在四氯化碳溶液中的反应:



这些物质与四氯化碳的相互作用很小, 可以假定在四氯化碳中的反应热与在气相中的反应相同, 因为 BuS—基在反应过程中保持不变, 可以将反应式改写如下:



$$\Delta_r H^\ominus = 3(E_{\text{S—H}} + E_{\text{As—Cl}} - E_{\text{As—S}} - E_{\text{H—Cl}})$$

式中, 键能 E 可查有关手册。查得 $E_{\text{S—H}} = 339\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $E_{\text{As—Cl}} = 298\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $E_{\text{As—S}} = 197\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $E_{\text{H—Cl}} = 431\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。所以

$$\Delta_r H_m^\ominus = 3(339 + 298 - 197 - 431) \approx 0$$

很多反应并非在室温下进行, 对此可利用下式求得另一温度下的平衡常数

$$d \ln K^\ominus / dT = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{RT^2} \quad (2-3)$$

$$\Delta_r H_m^\ominus(T) = \Delta_r H_m^\ominus(298K) + \int_{298}^T \Delta C_{p,m}^\ominus dT \quad (2-4)$$

等压热容 $C_{p,m}^\ominus$ 是温度的函数, 如果 $C_{p,m}$ 数据齐全, 则可由式 (2-4) 求算不同温度下反应平衡常数和 $\Delta_r G_m^\ominus(T)$ 。当数据不齐全或无必要精确计算时则往往作近似计算, 有以下两种情况。

(1) 如果反应的 $\Delta C_p \approx 0$, 则可视 $\Delta_r H_m^\ominus$ 、 $\Delta_r S_m^\ominus$ 为常数, 则近似简化为:

$$\Delta_r G_m^\ominus(T) = \Delta_r H_m^\ominus(298K) - T \Delta_r S_m^\ominus(298K) \quad (2-5)$$

即 $\Delta_r G_m^\ominus(T) = A + BT$ A, B 为常数

一些反应的 A, B 值可在相关手册中查到 (注意使用的温度范围和误差范围)。

(2) 如果反应的热容差 $\Delta_r C_p$ 为常数, 则 $\Delta_r G_m^\ominus(T)$ 可简化为:

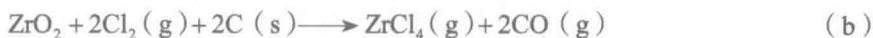
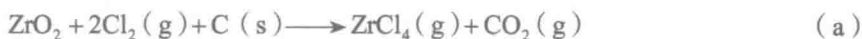
$$\Delta_r G_m^\ominus(T) = \Delta_r H_m^\ominus(T) - T\Delta_r S_m^\ominus(T) + \Delta_r C_p T [\ln(298/T) + 1 - 298/T] \quad (2-6)$$

即
$$\Delta_r G_m^\ominus(T) = I + A'T + B'T \ln T \quad (I, A', B' \text{ 为常数})$$

一般大多数的化学反应 $\Delta_r H_m^\ominus$ 、 $\Delta_r S_m^\ominus$ 符号相同, 即大多数吸热反应同时伴随熵的增加, 而放热反应往往熵会减少。由式 (2-5) 可以看出, 当 $\Delta_r H_m^\ominus$ 、 $\Delta_r S_m^\ominus$ 为负值时, 低温对反应有利; 当 $\Delta_r H_m^\ominus$ 、 $\Delta_r S_m^\ominus$ 为正值时, 高温对反应有利。以 $\Delta_r G_m^\ominus$ 为零时的温度作为转折温度, 可根据下式估计对反应有利的温度:

$$T = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{\Delta_r S_m^\ominus}$$

对于体系同时存在多个反应时, 提高反应温度往往有利于 $\Delta_r S_m^\ominus$ 增大较多的反应, 如 ZrO_2 的氯化反应, 可能发生如下两个反应:



反应 (b) 生成 CO 的量多, $\Delta_r S_m^\ominus$ 增大较多。可以预期, 升高温度有利于反应 (b)。但是从工业生产来看, 反应 (b) 生产的 CO 量多, 这会给分离后处理步骤带来困难, 而且焦炭消耗量也增大。因此要选择适宜的反应温度, 促进反应 (a)。

2.1.2 热力学数据的查取、计算及在合成中的应用

高温合成反应中, 反应容器如坩埚的选择是一项重要而困难的工作。在很多情况下, 可以直接根据热力学计算来推测某种坩埚材料与金属或需要高温熔融的试料可能发生的反应。如是否可以用 Al_2O_3 刚玉坩埚熔化铁? 分析表明, 在惰性气体中, 用 Al_2O_3 刚玉坩埚熔化铁最可能发生的反应为:



查相关手册得:

$$\text{Fe}(\text{l}) + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{FeO}(\text{l}) \quad \Delta_r G_{\text{m}, \text{FeO}(\text{l})}^\ominus = -25\,601 + 56.86T (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$$

$$2\text{Al}(\text{l}) + \frac{3}{2}\text{O}_2 = \text{Al}_2\text{O}_3(\text{s}) \quad \Delta_r G_{\text{m}, \text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})}^\ominus = -1\,687.2 \times 10^3 + 326.81T (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$$

则上述反应在 1 873K 时有:

$$\begin{aligned} \Delta_r G_m^\ominus &= 3\Delta_r G_{\text{m}, \text{FeO}(\text{l})}^\ominus - \Delta_r G_{\text{m}, \text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})}^\ominus \\ &= 929\,017 - 156.77T = 6.254 \times 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} > 0 \end{aligned}$$

说明在 1 600℃ 时刚玉坩埚不至于与铁反应, 刚玉坩埚可用于熔化铁。

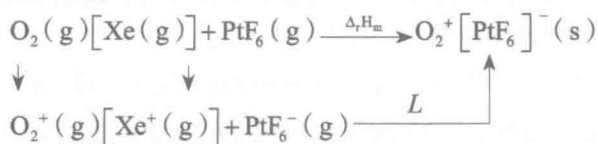
稀有气体化合物 $\text{Xe}^+[\text{PtF}_6]^-$ 的合成也是热力学在合成应用中的一个很好的例子。从发现 Ar 算起的 68 年内, 该族元素一直处在“没有化学反应”的局面。在此期间, 理论化学家也曾预言稀有气体能够形成化合物, 但实验无机化学家合成其化合物的尝试却屡屡受挫。直到 1962 年, 人们才成功地制备出第一个“惰性气体”化合物 $\text{Xe}^+[\text{PtF}_6]^-$, 它由美国青年化学家巴特利

特 (N.Bartlett) 首次合成。历史回顾可以让我们更深地领会化学热力学的作用。

1962 年, 巴特利特在研究 Pt 和 F_2 的反应时, 发现在玻璃或石英容器中, Pt 和 F_2 反应生成的化合物之一是深红色固体, 在 100°C 以下可以升华, 后又发现 O_2 同 PtF_6 蒸气在室温下反应也可得到此化合物。这是一种新的化合物。经 XRD 和其他实验确定, 该化合物是 $O_2^+ [PtF_6]^-$:



巴特利特看到手头的一张电离能数据表, 发现 Xe 的第一电离能 $I_{Xe} = 1.171.5\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 与 O_2 的第一电离能相当接近。为此他考虑, PtF_6 既然可以氧化 O_2 , 能否氧化 Xe 呢? 他利用 Bron-Habbe 循环对两个反应比较:



因为 $I_{O_2} \approx I_{Xe}$, O_2^+ 的半径与 Xe^+ 半径相近, 两者所形成的化合物 $O_2^+[PtF_6]^{-}$ 与 $Xe^+[PtF_6]^{-}$ 的晶格能 (L) 也相近, 故而反应的 $\Delta_r H_m$ 也相近。于是巴特利特在室温下将等量的 Xe 与 PtF_6 的蒸气混合, 立即得到橘黄色晶体, 该化合物为 $Xe^+[PtF_6]^{-}$ 。追随巴特利特的结果, 克拉森等以 Ni 为容器, 将 Xe 与 F_2 的混合物加热至 400°C , 成功合成了无色晶体 XeF_4 。这两个结果给 20 世纪 30 年代以来长期停滞不前的该领域的研究带来了生机。许多稀有气体化合物相继被合成出来。

Xe 与 F_2 反应往往得到混合物, 如何能得到较纯净的化合物呢? 可以用热力学来分析合成条件。如希望制备 XeF_2 , 显然应当使用过量的氙。氙和氟反应的平衡常数已经测出 (见表 2-1)。



表2-1 Xe和 F_2 反应平衡常数

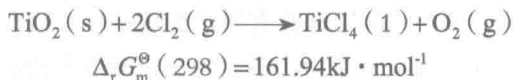
温度 / $^\circ\text{C}$	(a)	(b)	(c)
250	8.80×10^4	1.07×10^8	1.01×10^8
400	3.60×10^2	1.98×10^3	36.0

如要求产物中 XeF_4 的量小于 1%, 热力学计算表明, 必须从 Xe 与 F_2 的比约大于 2.5 开始反应。

2.1.3 反应的耦合

当某化学反应的 $\Delta_r G_m^\ominus \geq 0$, $K^\ominus \leq 1$ 时, 该反应不能自发进行。在这种情况下, 只要与一个 $\Delta_r G_m^\ominus \leq 0$, $K^\ominus \geq 1$ 的反应进行耦合, 使不能自发进行的反应中的某产物成为 $\Delta_r G_m^\ominus \leq 0$ 反应中的反应物, 这样就能把不能进行的反应带动起来。这称为反应的耦合。

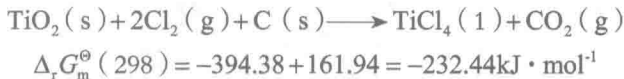
如 TiCl_4 的制备就利用了反应的耦合。金红石或高钛渣(含 $\text{TiO}_2 > 92\%$)直接氯化:



该反应宏观上不能进行, 虽然升温有利于反应向右进行, 但也不会有明显改观。为此可考虑加入碳:

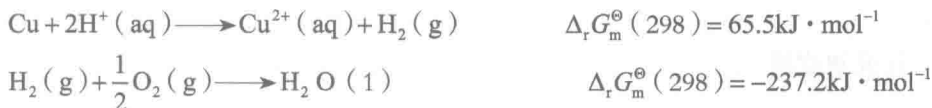


由于反应发生耦合:

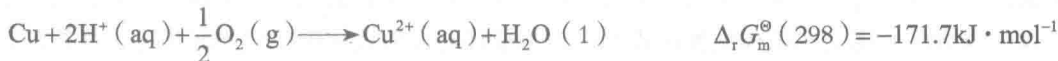


反应可以自发进行。工业上 TiCl_4 生产就是利用这一原理, 在碳存在下于 1000°C 左右氯化, 然后进行分馏提纯, 除去杂质 FeCl_3 及 SiCl_4 。

耦合反应的例子还很多, 如铜不溶于稀硫酸, 但如果充足供给氧气, 则反应可以进行:



反应耦合则:



配合物的生成往往也能促进反应的进行, 如:



反应不可能进行, 但若加入盐酸, 形成王水, 则金会发生溶解:



2.2 合成反应动力学

化学研究可以分为结构分析和化学转化两大类。结构分析是对给定分子状态进行表征, 化学转化的实质就是动力学现象。对一个合成反应, 热力学可以告诉我们反应的可能性(方向)和反应限度(平衡), 动力学则研究反应速率和反应机理。一个反应的 $\Delta_r G_m^\ominus \leq 0$, 即反应趋势极大, 但反应可能进行得非常缓慢, 因而没有实际的意义。所以动力学研究对于合成反应具有重要意义。

2.2.1 反应速率的主要影响因素

2.2.1.1 温度

反应温度对速率的影响,通常有图 2-1 所示的几种情况。绝大多数反应的速率随温度上升而增大[如图 2-1(a)],范特荷夫(Van' t Hoff)规则指出,温度升高 10K,反应速率增加 2 ~ 4 倍。可见从动力学观点来看,温度升高有利于反应进行,但温度太高,副产物可能会增加,对于放热反应($\Delta_r H_m < 0$)更应注意由于温度的上升造成平衡的移动,抵消速率提高带来的好处,因此选择合成温度要由动力学和热力学两方面来确定。图 2-1 中:(b)是爆炸反应;(c)是典型的酶催化反应,当温度升高至某一值时,酶被破坏,反应速率急剧下降;(d)是某些烃类的气相氧化反应;(e)是为数甚少的气相三级反应。

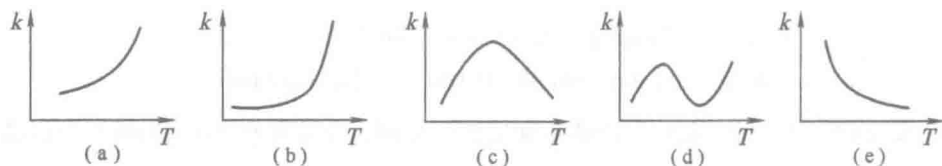
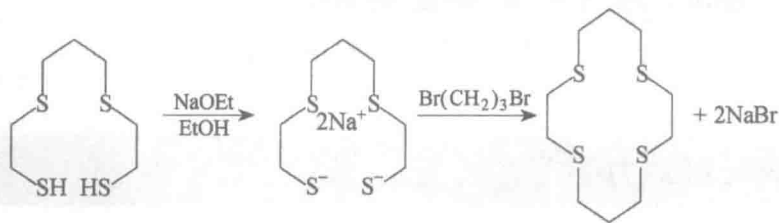


图 2-1 速率常数与温度的关系

2.2.1.2 反应物浓度

一般地说,增加反应物浓度有利于提高反应速率,且反应级数越高,影响越大,只有零级反应时反应物浓度与反应速率无关。可利用这一原理来选择合成反应的条件。例如在大环化合物的成环合成中,用上述原理来提高收率。因为成环与成链式多聚反应同时进行,往往成环为一级反应,成链反应级数较高。在这种情况下,反应物浓度低有利于成环(这已成为成环反应的一条普遍规则)。布什(Bush)等人把二硫醇和溴化物在乙醇中用 Na 使之闭环缩合,不按高度稀释法制备,收率仅 7.5%,而用高度稀释法闭环,收率可提高到 55% 以上。



2.2.1.3 溶剂

溶剂对反应速率的影响一般存在两种情况。

(1) 溶剂没有特殊作用,只是提供反应介质,对于许多在气相和液相中都能进行的反应,基本上都是符合上述规律的。特别是对于单分子反应或速控步骤为单分子的反应,它们的速度