

高等学校应用化学专业系列教材

合成化学

潘春跃 主编

Chemical Industry Press



化学工业出版社
教材出版中心

高等学校应用化学专业系列教材

合 成 化 学

潘春跃 主编



化学工业出版社
教材出版中心

· 北京 ·

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

合成化学/潘春跃主编. --北京:化学工业出版社,
2005.5

(高等学校应用化学专业系列教材)

ISBN 7-5025-7038-1

I. 合… II. 潘… III. 合成化学-高等学校-教材
IV. 06

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2005) 第 046017 号

高等学校应用化学专业系列教材

合 成 化 学

潘春跃 主编

责任编辑: 陈有华 徐世峰

文字编辑: 管景岩

责任校对: 凌亚男

封面设计: 潘 峰

*

化学工业出版社 出版发行
教材出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64982530

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

大厂聚鑫印刷有限责任公司印刷

三河市东柳装订厂装订

开本 787mm×1092mm 1/16 印张 25 3/4 字数 637 千字

2005 年 6 月第 1 版 2005 年 6 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-7038-1

定 价: 43.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

序

为了提高化学学科应用化学专业毕业生对从事化学、化工以及相关研究和工业领域工作的适应能力和创造能力,为了获取更好的教学效果和更高的教学质量,我们组织编写了应用化学专业系列教材,作为应用化学专业、与化学学科相关的各专业,以及化学专业本身的主要教学用书或教学参考书。

应用化学专业系列教材是在教育部高等学校化学及化工学科教学指导委员会化学专业教学指导分委员会的支持和指导下,在化学分委员会应用化学协作组的组织下,由全国七十多所高校的应用化学专业同仁主持、参与和帮助编写的。因此,系列教材具有知识点来源丰富、适用面广泛的特点,写作组连续十多年稳定的教学交流年会更有利于教材的推广和交流,有利于缩短教材的再版周期,体现出与现代科学和技术知识更新、拓展的同步节拍。

化学学科是一门传统的基础学科,是许多相邻学科、专业和新兴学科、专业,如材料、生物、电子、制药、纺织、能源、医学和组织工程等 的支撑或支持学科,应用化学系列教材将成为本专业知识拓展和相关专业知识引进的知识集成,成为新兴人才培养的知识源泉。化学学科对相关学科、专业的知识输出,显著地促进了这些学科、专业的发展。近年,迅速发展 的相关学科、专业的知识也开始对化学学科知识体系反馈,同样有效地促进了化学学科的发展,化学对生物输出产生了生物化学专业,而生物学对化学的反馈产生了化学生物学专业,这就是一对很好的例证。化学家编辑的适应多学科知识传授的应用化学系列教材,运用化学的基本原理深入探索相关学科、专业的规律和知识体系,能更好地体现出化学知识体系在有关学科、专业中基础和支撑、支持作用,有利于应用化学专业培养的人才在这些学科、专业中充分发挥其作用,有利于提高化学专业学生接受新学科领域知识的能力。

我们欢迎应用化学专业的同仁们选择本系列教材作为他们的教学用书,也欢迎化学专业、相关专业的教师们选择本系列教材作为他们的教学用书或教学参考书,并衷心希望得到他们的宝贵意见,以在再版时进行增补、修正。

感谢化学教学指导委员会领导、各学校应用化学专业同仁和化学工业出版社编辑们为本系列教材的出版做出的贡献。

俞庆森 唐小真

2005 年 4 月

前 言

现代化学的发展已经打破了传统四大化学的界限，一些著名学者近年来提出了化学新的分类方法，其中合成化学被认为是现代化学的重要基础和分支。合成化学研究化合物合成的规律和方法，包括与合成有关的各种理论。合成化学涉及的内容极其广泛，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化合物、改进现有的和发展新的合成方法与技术。从广义上来说，合成化学的研究对象也包括材料的制备（分子水平上的化学自组装过程）。因此，合成化学的发展对化学及材料等学科的发展都有重要意义。

鉴于目前国内还没有一部系统介绍合成化学的专著或教材，本书作者在近年来从事合成化学的科研和教学工作的基础上编写了本书。本书在内容选取上力求反映合成化学学科的发展，介绍合成化学的概念、基本理论和主要方法，适当介绍合成化学的新成果和前沿发展动态，在传统的无机合成与有机合成基础上初步建立合成化学新的内容体系。本书前三章分别为合成反应原理、合成路线设计与合成方法、合成技术，主要介绍合成化学的基本概念、基本原理、主要方法和技术，可看做是合成化学的基础篇。第4章和第5章为典型无机化合物的合成、新型无机功能材料的合成与制备，重点讨论无机合成化学。第6章到第9章介绍有机合成化学的主要内容，包括碳骨架的构建，官能团的引入、转换与保护，元素及金属有机化合物和不对称合成。第10章介绍复杂分子的合成实例。第11章简要介绍了现代合成化学的重要发展方向——绿色合成。

本书由潘春跃担任主编，古映莹和龚跃法担任副主编。从1999年开始，中南大学应用化学专业开设了合成化学课程（由无机合成与有机合成两门课程合并而成），本书是作者在近几年的合成化学课程教学内容基础上编写而成。其中第3章、第4章由中南大学古映莹编写，第5章由北京交通大学朱红编写，第6章和1.4节由中南大学唐瑞仁编写，第7章、第8章和2.2节由华中科技大学龚跃法编写，第9章由湘潭大学林原斌编写，第10章由中南大学唐有根编写，其余部分由中南大学潘春跃编写。全书由潘春跃、古映莹和唐瑞仁审核定稿。

本书可作为应用化学、材料化学、化学工程和工艺、制药工程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书。

本书在编写过程中参考了国内外有关著作和文献，引用了参考文献中的部分内容、图表和数据，并得到中南大学教务处和化学化工学院、化学工业出版社的大力支持和帮助，在此一并致谢。

作者深感建立合成化学新体系的不易，限于作者水平并加上时间仓促，感觉在内容选取和表述上都还存在许多不足，错误及不当之处难免，诚恳希望读者给予批评指正。

编 者

2005年1月

目 录

绪论	1
第 1 章 合成反应原理	4
1.1 合成反应热力学	4
1.1.1 热力学判据	4
1.1.2 热力学数据的查取、计算及在合成中的应用	6
1.1.3 反应的偶合	7
1.2 合成反应动力学	7
1.2.1 反应速率的主要影响因素	8
1.2.2 动力学研究方法	9
1.2.3 反应机理与合成	11
1.3 催化与合成	13
1.3.1 配位催化	13
1.3.2 相转移催化	17
1.4 溶剂	21
1.4.1 溶剂的作用与分类	22
1.4.2 溶剂的性质	23
1.4.3 溶剂效应理论	25
1.4.4 溶剂的选择	29
1.4.5 干介质反应	31
1.5 反应的选择性	32
1.5.1 化学选择性	32
1.5.2 位置选择性	33
1.5.3 立体选择性	34
参考文献	34
第 2 章 合成路线设计与合成方法	35
2.1 概述	35
2.1.1 合成路线设计的意义	35
2.1.2 合成路线设计的基本方法	36
2.1.3 合成路线的评价	36
2.2 合成子与逆向合成法	37
2.2.1 合成子的概念	37
2.2.2 常见的 α -合成子和 δ -合成子	38
2.2.3 极性转换	40
2.2.4 简单化合物的逆向合成分析	41
2.3 分子设计和分子工程	44

2.3.1	分子设计与分子工程的基本概念	44
2.3.2	分子设计与分子工程的发展	45
2.3.3	分子工程基本方法	47
2.4	组合化学合成	47
2.4.1	组合化学的基本原理	48
2.4.2	固相组合化学合成	50
2.4.3	液相组合化学合成	52
2.4.4	库成分的检测与筛选	53
2.4.5	材料库的构建、检测与筛选	54
2.4.6	组合化学合成的应用	55
	参考文献	55
第3章	合成技术	57
3.1	高温与高压技术	57
3.1.1	高温高压的获得与测量	57
3.1.2	高温高压合成方法	59
3.1.3	高温还原反应	60
3.1.4	高温固相反应	63
3.1.5	化学气相沉积	65
3.1.6	高压高温合成实例	68
3.2	低温技术与真空技术	69
3.2.1	低温的获得、测量与控制	69
3.2.2	真空的获得、测量与控制	71
3.2.3	低温下的化学合成	73
3.3	电解合成	80
3.3.1	概述	80
3.3.2	水溶液电解	80
3.3.3	非水溶剂中的电解合成	86
3.4	光化学合成	86
3.4.1	光化学合成基本概念	87
3.4.2	光化学研究方法	89
3.4.3	光化学合成	91
3.5	几种新型的现代合成技术与方法	95
3.5.1	微波辐射技术	95
3.5.2	等离子体技术	99
3.5.3	激光技术	104
3.5.4	溶胶-凝胶合成法	107
3.5.5	水热与溶剂热合成法	109
	参考文献	112
第4章	典型无机化合物的合成	115
4.1	单质	115

4.1.1	物理分离法	115
4.1.2	热分解法	115
4.1.3	电解法	116
4.1.4	化学氧化还原法	116
4.2	氧化物	117
4.2.1	直接合成法	117
4.2.2	热分解法	118
4.2.3	碱沉淀法	118
4.2.4	水解法	119
4.2.5	硝酸氧化法	119
4.3	氢化物	119
4.3.1	氢化物的分类	119
4.3.2	离子型氢化物的合成	121
4.3.3	过渡型氢化物的合成	122
4.3.4	共价型氢化物的合成	123
4.3.5	简单配合氢化物的合成	124
4.4	酸和碱	126
4.4.1	含氧酸的合成	126
4.4.2	碱的合成	127
4.5	含氧酸盐	128
4.5.1	金属与酸作用	128
4.5.2	酸与氧化物、氢氧化物作用	129
4.5.3	酸与盐作用	129
4.5.4	盐与盐作用	129
4.5.5	碱与两性金属、非金属作用	129
4.5.6	氧化低价化合物制备高氧化态的含氧酸盐	129
4.5.7	碱性氧化物与酸性氧化物的高温反应	129
4.5.8	电解法	130
4.6	无水金属卤化物	130
4.6.1	无水金属卤化物的分类及用途	130
4.6.2	无水金属卤化物的合成	131
4.7	配位化合物	134
4.7.1	Werner 配合物的合成	134
4.7.2	顺反异构体的合成	138
4.7.3	羰基配合物的合成	139
4.7.4	分子氮配合物	143
4.7.5	金属夹心配合物	146
	参考文献	148
第5章 新型无机功能材料的合成与制备		149
5.1	簇化合物的合成	149

5.1.1	水溶液法	149
5.1.2	水热合成法	150
5.1.3	固相化学反应法	150
5.1.4	分子自组装法	150
5.1.5	光化学法	151
5.2	非化学计量化合物的合成	151
5.2.1	非化学计量化合物简介	151
5.2.2	非化学计量化合物形成原因及特点	152
5.2.3	非化学计量化合物的应用	154
5.3	先进陶瓷的制备	154
5.3.1	纳米陶瓷素坯的成型	155
5.3.2	纳米陶瓷烧结	156
5.4	纳米微粒与材料的制备	157
5.4.1	纳米微粒的制备	157
5.4.2	纳米纤维的制备	163
5.5	无机膜的制备	167
5.5.1	烧结法	167
5.5.2	溶胶-凝胶法	167
5.5.3	电化学沉积法	168
5.5.4	水热晶化法	168
5.5.5	化学气相沉积法	168
5.6	溶胶-凝胶法在新型无机材料合成中的应用	169
5.6.1	制备高纯超细微精细陶瓷粉末	169
5.6.2	Sol-gel 法制作玻璃	170
	参考文献	171
第 6 章	碳骨架的构建	174
6.1	碳-碳单键的形成	174
6.1.1	碳链增长的反应	174
6.1.2	碳链缩短的方法	190
6.2	碳-碳重键的形成	192
6.2.1	消除反应	192
6.2.2	偶联反应与加成反应	199
6.3	碳环的形成	204
6.3.1	环丙烷化反应	204
6.3.2	环加成反应	205
6.3.3	分子内缩合反应	206
6.3.4	分子内取代反应	207
6.3.5	典型杂环的形成	208
	参考文献	216
第 7 章	官能团的引入、转换与保护	218

7.1 官能团的引入	218
7.1.1 饱和碳原子上官能团的引入	218
7.1.2 烯键碳原子上官能团的引入	218
7.1.3 炔键碳原子上官能团的引入	219
7.1.4 芳环碳原子上官能团的引入	219
7.2 官能团的选择性转换	221
7.2.1 官能团的选择性还原	221
7.2.2 官能团的选择性氧化	230
7.3 保护基团在有机合成中的应用	243
7.3.1 醇、酚羟基的保护	243
7.3.2 羰基的保护	245
7.3.3 羧基的保护	246
7.3.4 巯基的保护	246
7.3.5 氨基的保护	247
7.3.6 末端炔 C—H 的保护	248
7.3.7 磷酸根的保护	248
参考文献	248
第 8 章 元素及金属有机化合物	252
8.1 元素有机化合物简介	252
8.1.1 元素有机化合物的分类	252
8.1.2 决定元素-碳 (M—C) 键特性的因素	253
8.1.3 元素有机化合物的重要性	254
8.2 硼和铝的有机化合物	255
8.2.1 有机硼化合物	255
8.2.2 有机铝化合物	262
8.3 硅和锡的有机化合物	265
8.3.1 有机硅化合物	265
8.3.2 有机锡化合物	279
8.4 砷和锑的有机化合物	282
8.4.1 有机砷化合物	282
8.4.2 有机锑化合物	286
8.5 锌和铜的有机化合物	288
8.5.1 有机锌化合物	288
8.5.2 有机铜化合物	289
8.6 硒和锗的有机化合物	292
8.6.1 有机硒化合物	292
8.6.2 有机锗化合物	294
8.7 过渡金属 π 配合物的合成	296
8.7.1 概述	296
8.7.2 过渡金属 π 配合物及其结构	300

8.7.3 过渡金属 π 配合物的制备	303
8.8 过渡金属在有机合成中的应用	305
8.8.1 过渡金属配合物的基元反应	305
8.8.2 过渡金属有机化合物在有机合成中的应用	308
参考文献	313
第9章 不对称合成	314
9.1 不对称合成概述	314
9.1.1 不对称合成的定义和分类	315
9.1.2 不对称合成的效率	318
9.2 非对映择向合成	318
9.2.1 分子内手性的传递	318
9.2.2 亲核取代反应	320
9.2.3 亲核加成反应	322
9.2.4 不对称成环反应	324
9.3 对映择向合成	328
9.3.1 对映选择性还原反应	328
9.3.2 对映选择性氧化反应	329
9.3.3 对映选择性亲核加成反应	331
9.4 双不对称合成	333
9.4.1 手性反应物间的双不对称反应	333
9.4.2 试剂控制的双不对称反应	334
9.5 绝对不对称合成	334
9.5.1 手性晶体的单分子光化学反应	335
9.5.2 手性晶体的双分子光化学反应	335
9.5.3 手性晶体的 Grignard 反应	336
参考文献	336
第10章 复杂分子的合成	339
10.1 (Z)-二十一碳-6-烯-11 酮的合成	339
10.2 (Z)-茉莉酮的合成	342
10.3 螺环烃的合成	345
10.4 甾族化合物的合成	347
10.5 秋水仙碱的合成	352
10.5.1 秋水仙碱的结构	352
10.5.2 van Tamelen 合成秋水仙碱的策略	353
10.5.3 Eschenmoser 合成秋水仙碱的策略	356
10.6 前列腺素的合成	358
10.6.1 PGE ₁ 的合成	359
10.6.2 PGE ₂ 和 PGF _{2α} 的合成	361
10.6.3 三组分偶联方法合成前列腺素 PGE ₁ 和 PGE ₂	365
10.6.4 PGF ₂ 和 PGE ₂ 的半合成	366

10.7 肽的合成	368
10.7.1 肽合成的策略	369
10.7.2 肽合成的步骤	370
10.7.3 肽合成的技术	372
10.7.4 合成较高分子量的肽——碱性胰蛋白酶抑制剂 (BTI)	378
参考文献	380
第 11 章 绿色合成	382
11.1 绿色化学简介	382
11.1.1 什么是绿色化学	382
11.1.2 绿色化学的主要内容	382
11.1.3 绿色合成的基本原则	383
11.2 原子经济反应	384
11.2.1 原子经济性	384
11.2.2 有机合成反应的原子经济性分析	385
11.2.3 提高合成反应原子经济性的途径	387
11.3 绿色合成方法与技术	390
11.3.1 生物工程技术与生物质资源的利用	391
11.3.2 绿色催化技术	393
11.3.3 超临界流体技术	394
11.4 绿色化学产品的合成	396
参考文献	397

绪 论

(1) 合成化学的研究意义

我们知道，化学是研究物质的组成、结构和性能以及相互转化的科学。长期以来，化学的发展重心都是放在制备和发现新化合物上。化学通过合成优美而对称的分子，赋予人们创造的艺术；化学以新方式重排原子的能力，赋予我们从事创造性劳动的机会。

从科学发展的角度来看，合成化学是化学学科的核心。合成速度以 20 世纪 90 年代前每年 60 多万个发展到目前几个月 100 多万个。可以毫不夸张地说，世界上所有科学技术的发展都离不开合成化学或制备化学。合成化学为人类开发利用自然资源、补充自然资源的不足提供了有利工具，是改造世界、创造社会未来最有利的手段。多年来，有不少诺贝尔 (Nobel) 化学奖授予了合成化学家。最近 20 年，SCI 引用次数最多的 50 名化学家中约有 1/3 是从事合成化学研究的。

当今世界为解决近 60 亿人的衣、食、住、行及各种文化生活的需要，每年要消耗 7 亿多吨钢材、800 多万吨铜、1600 多万吨铝、35 亿吨煤、23 亿吨石油。由于这些自然资源不能再生，因此就必须通过人工合成来满足人们日益增长的需要。更为重要的是，自然资源的品种如今已不能满足现代化科学技术发展的需要。例如制造电子计算机和太阳能电池需要的高纯硅 (6 个 9，即 99.9999%)、超纯硅 (9 个 9，即 99.9999999%)。可以说，没有高纯度的半导体材料的制备，就没有今天的计算机。为了满足人类某种需要而合成新的化合物或对已有化合物的合成方法进行改进，这样的例子比比皆是。

如 CeS 就是在第二次世界大战时为原子弹计划而合成的，它是一种良好的特殊耐高温材料。再如 1973 年之后的世界能源危机，促进人们积极开展利用太阳能的研究。利用光电效应，使太阳能直接转化为电能，关键是制造太阳能的光电转换材料。单晶硅、硫化镉、砷化镓等材料光电转化效率较高 (单晶硅可达 20%)，但它们的价格贵、寿命短，很难推广。1974 年初步研制成功非晶硅太阳能电池，非晶硅制造工艺简单，能制成 $1\mu\text{m}$ 厚的大面积薄膜，光转换效率 10% 以上，光吸收系数比晶态硅高 10 多倍，这是有效利用太阳能的重大突破。

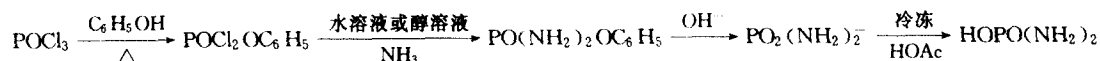
在科学技术发展过程中，合成化学总是处于发展的前沿，促进科学技术的发展。生命科学研究进入到分子水平，需要化学的参与，需要合成化学的参与。无论是生物信号的认识与调控，还是基因的调控，都会面临生物大分子和小分子的合成课题。Merrifield 固相法发展起来的 DNA 合成和多肽合成方法，过去是、现在也是分子生物学研究实验必不可少的手段。材料科学的进步首先必然是新材料的合成制备。钇钡铜陶瓷的制备引起了高温超导材料革命性的飞跃。Kroto、Smalley 和 Curl 获得 C_{60} ，使人们认识了一类新型的碳分子结构，提供了包括纳米碳管等一类有诱人前景的新的材料化合物。Sftoddart 制备了一系列的 Catenane 和 Rotexane 类化合物，使得人们可以想像出将来一类新型的分子电子器件、分子开关。环境科学中化工生产的绿色化、环境友好化可以从原料、产品、生产的工艺过程等几个方面来进行处理，但归根结底需要在合成制备的反应上有新的创造。能源科学、信息科学等的研究工作中也都不可避免地涉及许多结构奇妙、性能特殊的全新物质，需要合成化学的

参与。

(2) 合成化学的研究对象和基本内容

合成化学的研究对象和基本内容概括起来说就是合成新化合物、改进现有的化合物合成路线、开发新的合成技术。从广义上来说，合成化学的研究对象也包括材料的制备（分子水平上的化学组装过程）。随着高新技术的发展，对新型材料特别是功能材料品种的需求迅速增加，性能要求越来越高，这就需要合成化学提供新的方法、技术来制备新材料或改进材料的性能。这也成为现代合成化学的重要任务。

为什么要合成新的化合物？也许是出于好奇心，也许是在研究工作中偶然的发现，但更多的是为了满足某种需要而进行新化合物的合成。在许多情况下，用来制备某个化合物的方法常常是不方便和不太有效的，因此就要找到新的更好的合成方法，对原有合成方法进行改进。如 Stockes 合成二氨基磷酸采用以下方法：



该方法包括磷酸酰氯中一个氯的酚解，剩下的氯再氨解，最后使苯基二氨基磷酸盐皂化，并用冷的乙酸来沉淀出游离酸。Audereth 及 Toy 让氨解在液氨中进行，这样就避免了氯的水解。二氨基磷酸盐能微溶于液氨，而氯化铵在液氨中则是易溶的。

化合物（或材料）的合成涉及合成目标的确定、合成路线设计、合成实验、鉴定和表征等诸多方面，可以说这些都是合成化学研究的内容。合成化学研究的基本步骤和方法可以用以下流程来表示：

确定合成目标和任务 → 合成方法的选择和合成路线的设计 → 合成实验 → 化合物的鉴定和表征

作为一名具有科学素养的研究工作者，在做任何一个研究时首先要明确研究的目的是任务。在从事合成研究时也是这样，非常关键的是要确定合成的目的和要求，是合成新化合物还是改进已有的合成方法和技术？具体有些什么要求？确定了合成目标和要求以后，就要解决怎样合成的问题，也就是要确定合成方法和合成路线。这就需要了解化合物的物理、化学性质，化学反应原理（热力学、动力学问题），各种合成方法和技术的原理和特点，以及合成路线设计的方法等等。为此必须灵活运用所学知识，在查阅相关资料的基础上，通过仔细的对比分析，选择一条和几条合成路线和方法，然后进行合成实验。化学是以实验为基础的一门科学，要完成合成的任务，毫无疑问要进行大量艰苦、细致的实验工作，这就需要掌握合成实验技术和相应仪器设备的使用方法，以及产品的分离与提纯技术。实验所合成的产物是否达到了预定的要求？还要对合成产物进行鉴定和表征。为此需要了解化合物组成、结构与性质的关系，反应过程动态分析方法，化合物的表征技术。可见，合成化学涉及的内容极其广泛。

(3) 合成化学的发展和展望

设计和合成新的分子是合成化学家的首要任务。近 100 年来，合成化学工作者已经设计和合成了数百万个化合物，几乎又创造了一个新的自然界，同时还发现了大量的新反应、新试剂、新方法和新理论。进入 21 世纪，合成化学将更注意发展新合成反应、新合成路线和方法、新制备技术及与此相关的反应机理的研究。在有机合成中，高选择性、高合成效率和经济性、高反应活性和收率、环境友好性及原子经济性将更受关注。发展的前沿是天然复杂有机分子的合成和不对称合成。无机合成研究的重点是复杂和特殊结构无机物的高难度合成，如团簇、层状化合物及其特定的多型体（polytypes）、各类层间的嵌插（intercalation）

结构及多维结构的无机物，特殊聚集体的合成，如超微粒、纳米态、微乳与胶束、无机膜、非晶态、玻璃态、陶瓷、单晶、晶须、微孔晶体等。

21 世纪初，合成化学的主要研究方向可以概括为：

① 定向合成和高选择性合成方法的研究 依据生物活性或光、电、声、热等物理功能的需要，定向合成或选择性合成有特定结构及空间排列的分子和分子聚集体，这是合成化学当前最重要的课题之一。

② 绿色合成研究，或称原子经济性、环境友好反应的研究 从基础研究角度提出新的概念，创造新的反应，尤其是高效的选择性催化反应。

③ 极端条件下的合成和温和条件下的合成 极端条件指超高压、超高温、特殊物理场等，这时可能实现通常条件下无法进行的合成，从而得到有特殊功能的特殊结构。另外，温和条件下，也就是模拟生命体系酶催化反应条件下的反应，这类高效、定向的反应正是合成化学家追求的一种理想境界，如合成抗体酶等各种人工酶。

④ 具有特定功能、特殊结构的分子的合成和分子聚集体的组装 这方面的合成研究工作可能会对生命科学、材料科学带来深远的影响，如复杂天然物分子和有关电子器件分子的合成研究。

⑤ 新的合成策略和概念的探索 在当今合成设计策略和概念的基础上，提出了新理论、概念和思路，如反合成分析、仿生合成、组合化学等。

⑥ 计算机合成化学 包括建立合成反应数据库，反应过程的数学模型，反应和合成的计算机辅助设计及优化等。

⑦ 合成、制备和组装中的重要基础理论问题 合成反应的进行及其选择性的调控和分子识别以及分子间弱相互作用力之间关系的认识，这些认识进一步为合成反应设计提供指导和预测，以及分子聚集体的组装和自组装的规律和机理，组装时分子伴侣的作用，功能和结构组装规律等分子工程学问题。

总地来讲，合成化学必须有较大的发展，才能带来我国化学学科在 21 世纪中的振兴，推动化工合成新工艺的进步。

第 1 章 合成反应原理

1.1 合成反应热力学^[1,2]

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。

1.1.1 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 $\Delta F_{T,v}$

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

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

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S \quad (1-2)$$

由式 (1-1) 可知，在温度不是太高，熵变 ΔS 不是太大时，可用焓变 ΔH 作为反应判据，对许多有机反应就是如此。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，它涉及到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

$$-\Delta G_{T,p} \geq W_{\text{电}} = nFE \quad (1-3)$$

对溶液或多组分体系， ΔG 还常表达为

$$\Delta G_{T,p} = \sum \mu_i dn_i \leq 0 \quad (1-4)$$

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：



$$\Delta_r G_m^\ominus(T) = [\sum \nu_B \Delta_f G_m^\ominus(T)]_P - [\sum \nu_B \Delta_f G_m^\ominus(T)]_R \quad (1-5)$$

$$\Delta_r G_m^\ominus(T) = \Delta_r H_m^\ominus(T) - T\Delta_r S_m^\ominus(T) \quad (1-6)$$

$$\Delta_r G_m^\ominus(T) = -RT \ln K^\ominus \quad (1-7)$$

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 $\Delta_f H_m^\ominus$ 。应该

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

$$d \ln K^\ominus / dT = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{RT^2} \quad (1-8)$$

$$\Delta_r H_m^\ominus(T) = \Delta_r H_m^\ominus(298\text{K}) + \int_{298}^T \Delta C_{p,m}^\ominus dT \quad (1-9)$$

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 (1-9) 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，有两种情况。

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

$$\Delta_r G_m^\ominus(T) = \Delta_r H_m^\ominus(298\text{K}) - T\Delta_r S_m^\ominus(298\text{K}) \quad (1-10)$$

即

$$\Delta_r G_m^\ominus(T) = A + BT \quad (A, B \text{ 为常数})$$

一些反应的 A 、 B 值可在手册中查到（注意使用的温度范围和误差范围）。

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

$$\Delta_r G_m^\ominus(T) = \Delta_r H_m^\ominus(T) - T\Delta_r S_m^\ominus(T) + \Delta_r C_p T[\ln(298/T) + 1 - 298/T] \quad (1-11)$$

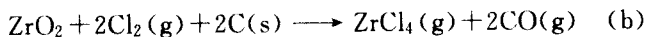
即

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

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 (1-10) 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：

$$T = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{\Delta_r S_m^\ominus} \quad (1-12)$$

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， $\Delta_r S_m$ 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，而且焦炭耗量也增大。因此要选择适宜的反应温度以反应 (a) 为主。