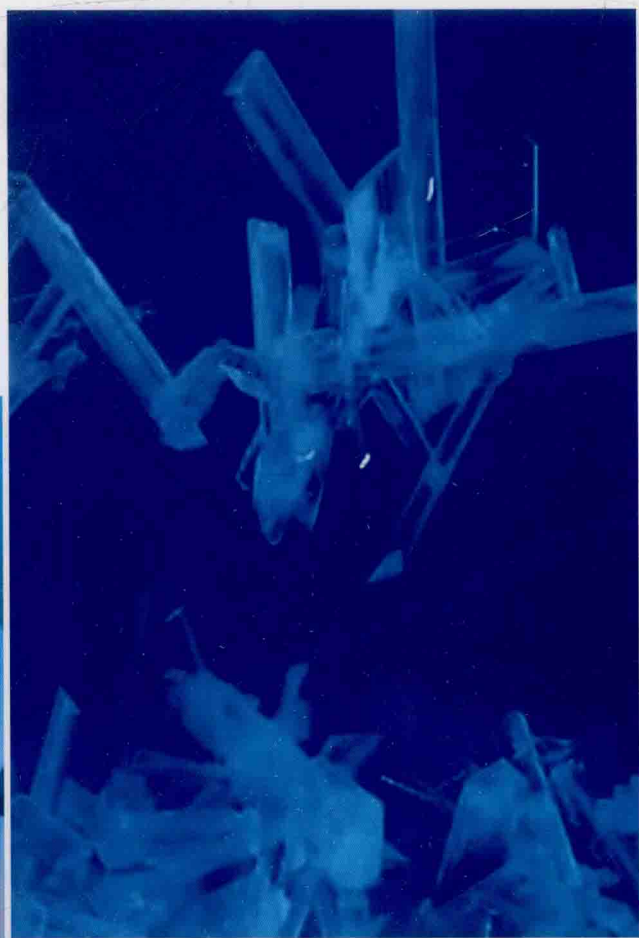


中国地质大学（武汉）卓越工程师培养计划系列丛书

HECHENG HUAXUE JIANMING JIAOCHENG

合成化学简明教程

杨祥 袁俊霞 田熙科 编



中国地质大学出版社
ZHONGGUO DIZHI DAXUE CHUBANSHE

中国地质大学(武汉)卓越工程师培养计划系列丛书

合成化学简明教程

HECHENG HUAXUE JIANMING JIAOCHENG

杨 祥 袁俊霞 田熙科 编



中国地质大学出版社

ZHONGGUO DIZHI DAXUE CHUBANSHE

内容提要

本书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。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。无机合成部分主要讲授高温合成,低温固相合成化学,水热与溶剂热合成,无机材料的高压合成与技术,化学气相沉积在无机合成与材料制备中的应用,微波与等离子体下的无机合成,配位化合物的合成化学,簇合物的合成化学,金属有机化合物的合成化学,多孔材料的合成化学,陶瓷材料的制备化学,无机膜的制备化学,合成晶体等。

本书可以作为应用化学、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。

图书在版编目(CIP)数据

合成化学简明教程/杨祥,袁俊霞,田熙科编. —武汉:中国地质大学出版社,2016.3
[中国地质大学(武汉)卓越工程师培养计划系列丛书]
ISBN 978-7-5625-3783-0

I. ①合……

II. ①杨…②袁…③田…

III. ①合成化学-教材

IV. ①O6

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2016)第 065806 号

合成化学简明教程

杨祥 袁俊霞 田熙科 编

责任编辑:王 荣

选题策划:徐蕾蕾

责任校对:张咏梅

出版发行:中国地质大学出版社(武汉市洪山区鲁磨路 388 号) 邮政编码:430074

电 话:(027)67883511

传真:67883580

E-mail:cbb@cug.edu.cn

经 销:全国新华书店

<http://www.cugp.cug.edu.cn>

开本:787mm×1092mm 1/16

字数:666 千字 印张:26

版次:2016 年 3 月第 1 版

印次:2016 年 3 月第 1 次印刷

印刷:武汉市籍缘印刷厂

印数:1—1000

ISBN 978-7-5625-3783-0

定价:72.00 元

如有印装质量问题请与印刷厂联系调换

前 言

合成化学是一门内容广泛的综合性化学核心学科,是化学家们开发利用自然资源、补充自然资源不足、改造世界、创造社会未来、满足人类物质需求的有力工具。通过不断创造和开发新的物质,研究其结构、性能及相互关系,揭示新的规律与原理,促进了合成化学的发展,也推动了化学学科与相关学科的进步。因此,合成化学在学科发展和国民经济建设中有着巨大的作用,需要大力研究。

作为合成化学发展的重要组成部分,合成化学教材及相关书籍的编写是必不可少的。目前有关合成化学的书籍有很多,但大多关于单独的无机合成或有机合成,抑或是新技术、新方法的论述,综合性地涵盖无机合成和有机合成的基本原理、基本技术、合成实验、表征等内容的书籍仅见潘春跃先生和于九皋先生编写的两本《合成化学》,相对于其他学科,显得比较单薄,为此我们想为发展合成化学作点贡献,编写此本合成化学教材。

在多年合成化学教学的基础上,参照潘春跃先生和于九皋先生编写的两本《合成化学》的结构和方式,加上我们教学和实验得出的结论,完成了本书的编写。全书共有八章:第一章为绪论;第二章介绍热力学和动力学,讨论其在合成化学中的应用;第三章为合成技术;第四章为无机物的合成;第五章为有机合成路线设计;第六章为反应的选择性与控制;第七章为有机合成反应;第八章为有机反应机理。每一章末附有一些习题,供读者复习巩固知识时使用。

全书由中国地质大学(武汉)材料与化学学院合成化学课程组完成。第一章由课程组共同完成,第二章、第五章由杨祥编写,第三章、第四章由田熙科编写,第七章、第八章由袁俊霞编写,第六章由杨祥、袁俊霞共同编写。全书由课程组集体审核定稿。

本书可作为高等学校应用化学专业的教材,可供材料化学、化学工程与工艺、

制药工程等专业的本科生和研究生参考使用,也可作为科研机构、企业科技人员的参考书。

本书在编写过程中参考了大量的国内外相关著作和文献资料,引用了文献中的许多论点、数据和图表,主要参考文献列于书的后面,以示对原作者的尊敬和谢意。如有疏忽遗漏,我们向原作者表示歉意并祈望谅解。本书在编写过程中得到了中国地质大学(武汉)教务处、材料与化学学院的支持,得到中国地质大学(武汉)卓越工程师培养计划的经费资助,在此一并表示衷心的感谢!

由于编者水平有限,书中错误及不足之处在所难免,敬请读者批评指正。

编者
2015 年 12 月

目 录

第一章 绪 论	(1)
第一节 合成化学的定义及作用	(1)
第二节 合成化学的研究内容及方法	(3)
第三节 合成化学的发展简史与趋势	(5)
第二章 合成化学基础理论	(8)
第一节 合成反应热力学	(8)
第二节 合成反应动力学	(19)
第三章 基本无机合成技术	(54)
第一节 高温合成	(54)
第二节 低温合成和真空技术	(69)
第三节 高压合成	(88)
第四节 分离与提纯	(96)
第四章 典型无机合成方法	(106)
第一节 水热、溶剂热合成法	(106)
第二节 溶胶-凝胶合成法	(114)
第三节 化学气相沉积	(122)
第四节 固相合成法	(130)
第五节 电化学合成法	(142)
第六节 微波合成法	(153)
第七节 等离子体技术	(163)
第八节 仿生合成法	(172)
第五章 有机合成路线设计	(180)
第一节 逆合成分析	(181)
第二节 合成问题的简化	(219)
第三节 天然产物合成实例	(225)

第六章 反应的选择性与控制	(238)
第一节 反应选择性	(238)
第二节 选择性控制	(241)
第七章 有机合成反应	(281)
第一节 偶联反应	(281)
第二节 加成反应	(301)
第三节 消去反应	(317)
第四节 缩合反应	(323)
第五节 重排反应	(344)
第八章 典型有机反应机理	(369)
第一节 羰基化合物的亲核加成	(369)
第二节 消去反应	(373)
第三节 重排反应	(379)
主要参考文献	(390)

第一章 绪 论

第一节 合成化学的定义及作用

化学是在分子水平上研究物质的组成、结构和性能以及相互转化的一门中心学科,其中相互转化的特点是能够不断创造出新物质,这种包括了从自然界分离出新的物质以及通过人工的方式合成新物质的创造,正是合成化学研究的内容,合成化学是化学的核心学科。由此我们可以定义合成化学是从自然界分离出所需物质或人工合成新物质以满足人类需要为中心任务的一门学科。

奇妙的自然界为人类创造了绚丽曼妙的自然风貌、丰富多彩的物质种类。然而这些物质有相当多的部分需经分离提纯才能为人类使用;另一方面,尽管自然界物质众多、资源丰富,但某些物质因数量过少而难于满足人类的需求;自然界也无法造就所有元素的每一种可能的组合,因而不能为人类提供全部可能存在的物质。为弥补这些不足,合成化学应运而生,担当起为人类开发利用自然资源、补充自然资源不足、改造世界、创造社会未来、满足人类物质需求的重任,事实证明合成化学在人类活动中发挥了极其重要的作用。

在农业方面,如果没有哈勃(Fritz Haber)在1909年发明用钨作催化剂的高压合成氨技术,世界粮食产量至少要减半,70亿人口有一半可能会饿死。哈勃因而在1918年获得诺贝尔化学奖。博施(Bosch C)改进了哈勃流程,因而获得了1931年诺贝尔化学奖。所以哈勃制氨法被评为20世纪最重大的发明。在促进农业现代化及各种提高产量的植物生长调节剂、农药研制中也都有合成化学的贡献。

新型无机材料已广泛应用于国民经济的各个领域,如耐高温、耐高压、耐低温、光学、电学、磁性、超导、储能与能量转换材料等,以及促进石油化工发展的催化材料。近几十年来,发展了一系列质量小、强度高、耐热性能好的无机纤维,如硼纤维、碳纤维等,同时还合成了氮化硅陶瓷、氮化硼陶瓷等耐高温材料。人们还把各类陶瓷与金属、无机纤维等做成复合材料,用途更加广泛。用化学方法还可以合成宝石、钻石,如手表中的红宝石就是掺有金属铬的氧化铝。

在医药的研制中合成化学更是功不可没,磺胺类、抗生素类、维生素类以及口服避孕药、镇痛剂、麻醉剂、防腐剂、催眠剂等都是合成出来的。如果没有合成各种

抗生素和大量新药物的技术,人类不能控制传染病,无法缓解心脑血管病,平均寿命就要缩短 25 年。20 世纪 70 年代,我国科学家屠呦呦从植物青蒿中提取青蒿素用于疟疾的治疗,攻克了世界难题,挽救了无数人的生命,她因此获得了 2015 年诺贝尔生理学或医学奖。

合成化学带动了产业革命,1856 年 Perkin W H 合成的苯胺紫,开创了以煤焦油为原料的合成染料工业,促进了染料合成的发展,之后茜素、靛蓝等染料相继被合成出来,奠定了德国化学染料工业的基础,同时也展现了早期有机合成的辉煌。1950 年德国化学家卡尔·齐格勒合成了后来被称为齐格勒-纳塔试剂的四氯化钛-三乙基铝 $[\text{TiCl}_4 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]$ 催化剂,改变了烯烃聚合的高压反应条件,在低压条件下得到了支链很少的高密度聚乙烯,意大利化学家居里奥·纳塔将这一催化剂用于聚丙烯生产,得到了高聚合度、高规整度的聚丙烯。齐格勒-纳塔试剂的合成及使用降低了生产成本,使得产物结构与性质可以控制,引发了一场烯烃聚合的产业革命,同时带动了对聚合反应机理的研究。随着机理研究的深入,一些对产物控制性更好的有机金属催化剂系统不断出现,如茂金属催化剂、凯明斯基催化剂等。基于这些贡献,卡尔·齐格勒和居里奥·纳塔分享了 1963 年的诺贝尔化学奖。自 19 世纪以来,人类以天然的矿物、植物、石油等为原料,制造和合成了许多新型非金属材料,如水泥、人造石墨、特种陶瓷、合成橡胶、合成树脂(塑料)、合成纤维等,推动了无机化学和有机化学工业的发展。

合成化学是促进科学技术发展的重要力量。从早期因炼丹实验需要而发明的蒸馏器、熔化炉、加热锅、烧杯及过滤装置等到现代微波、超声、高温、低温技术的应用,推动了化学技术的进步。为测试分子量,霍夫曼(Hofmann A W)1868 年制订蒸气密度法,改进有机分析和操作法,伍德沃德(Woodward)在甾族化合物研究中,描述了分子结构与紫外光谱的关系,较早地认识到物理测定比化学反应更能阐明有机化合物分子结构的特点,推动了分析测试技术的发展。虔诚的炼丹家和炼金家的目的虽然没有达到,但是他们辛勤的劳动并没有完全白费,为了把试验的方法和经过记录下来,他们创造了许多技术名词,写下了许多著作,为化学学科的建立积累了相当丰富的经验和失败的教训,甚至总结出一些化学反应的规律。例如中国炼丹家葛洪从炼丹实践中提出:“丹砂(硫化汞)烧之成水银,积变(把硫和水银二者放在一起)又还成(交成)丹砂。”这是一种化学变化规律的总结,即“物质之间可以用人工的方法互相转变”,正是当今合成化学研究的内容,因此可以说他们的经验和教训开创了化学这门科学的先河。现代合成方法的研究更是为化学理论的进步作出了卓越贡献。纳米制备与合成技术的发展为建立纳米物理与纳米化学提供了基础, C_{60} 及复合氧化物型超导体的合成推动了团簇化学与物理的建立和超导科

学的发展,生物分子的合成为生物信号的认识与调控、基因调控提供了有力支持。Woodward 和量子化学家 Hofmann R 在维生素 B₁₂的合成过程中共同发现了重要的分子轨道对称守恒原理,这一原理使有机合成从艺术更多地走向理性,完成了大量结构复杂的天然分子全合成。

合成化学作用的例子不胜枚举,从以上一些事例可以看出,合成化学没有辜负人们的期望,为工农业发展、科学技术进步作出了突出贡献。

第二节 合成化学的研究内容及方法

获得新物质是合成化学的主旨,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,合成理论的研究构成了合成化学丰富的内涵。

传统的分离提取技术有煎煮法、回流提取法、索氏提取法、浸渍法、水蒸气蒸馏法等,这些方法主要是基于天然产物的有效成分在一些极性或非极性溶剂中的溶解性差异来提取,存在着损耗大、周期长、工序多、提取率低等缺点。于是新的分离提取技术研究成为这一领域的重点。微波萃取、超声波萃取、超临界流体萃取、物理技术辅助提取、分子蒸馏、双水相萃取等一些高效、安全、操作方便、快捷的现代提取方法得到发展,酶法提取、半仿生提取已经进入人们的视野,将会成为今后研究的重要内容。

相对于提取,合成是获取新物质更有效的手段。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。

为达到更有效合成新物质的目的,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、不对称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。

与其他科学研究具有的基本方法一样,合成化学也有自己的基本方法,如图 1-1 所示。

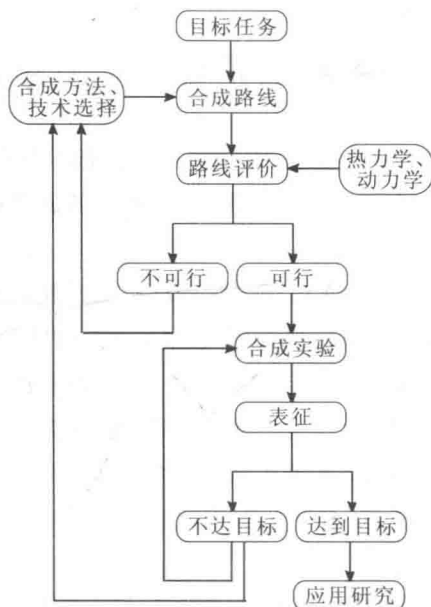


图 1-1 合成化学研究方法示意图

正如前面所述,合成化学发展到今天,更多地进入了理性阶段。所谓理性是指在合成过程中,首先要有明确的目的和任务,确定要合成什么,合成的产品需要什么功能,这需要对合成化学发展现状、社会需求有充分的了解才能办到。有了明确的目标和任务,还需要解决怎样达到目的的问题,也就是要选择采用的方法和技术,包括溶剂、催化剂的选择,设计出合适的合成路线。一条优异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。当然这不是容易达到的,需要具有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,还应考虑对环境的影响,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,或者说

要达成目标任务还得实验来完成,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认真细致、艰苦努力的多次实验才能完成。即使如此,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。当然如果符合要求即可进行应用研究以发挥合成产物的功效。

第三节 合成化学的发展简史与趋势

化学,尤其是合成化学,与人们的生活息息相关,是为改善人类生活条件、提高生活品质、满足人类不断增长的物质需求而发展起来的学科。从最早的炼丹术开始,合成化学已经有千年的发展历史,尽管早期的研究存在许多糟粕,但也积累了大量的化学知识和实践经验,推动了合成化学的发展。但早期的发展非常缓慢,真正发展是在 20 世纪,从以三酸(硫酸、盐酸和硝酸)、二碱(纯碱和烧碱)和合成氨为代表的无机合成,到以染料、炸药、农药和医药为代表的有机合成,一直到高分子(塑料、合成橡胶和合成纤维)的合成,无一不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,例如 1973 年维生素 B₁₂ 的全合成成功;1965 年由 51 个氨基酸组成的具有生命活性的蛋白质——结晶牛胰岛素的合成;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“珠穆朗玛峰的攀登”。这些成果无一不体现出有机合成的辉煌成就。

在这些巨大成果面前,难免会产生一种疑问:有机合成化学还能有什么突破?是不是已到了它的顶峰?1990 年瑞士著名合成化学家们 Seebach 很有预见地提出

了合成研究工作要与合成目标分子的功能研究相结合,他也提到了合成分子与分子组装和分子聚集体的结合和发展,并充满信心地指出合成化学将进入一个新的发展时期。

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。

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,合成化学总是处于发展的前沿。2000 年以来,诺贝尔奖委员会共颁发了 10 次诺贝尔化学奖,其中 4 次颁给了经典的化学领域,且全部授予了合成化学。2011 年(国际化学年)Thomson Reuters 公司评出近十年来世界前 100 位化学家和材料学家,其中分别有 60 位化学家和 78 位材料学家是从事纳米材料研究的,这是典型的合成化学研究内容。1900 年美国化学文摘社收录化合物只有 55 万种,到 1999 年 12 月 31 日已达 2340 万种,到 2015 年 7 月 6 日其物质数据库中收录了第 1 亿个化学物质。第 1 亿个收录的小分子来自于专利,该专利由纽约州石溪的 Coferon 公司申请;发明人在专利中宣称该分子是一个用于治疗急性髓细胞性白血病的新化合物。没有迹象表明化学创新有放缓的趋势,未来 50 年,美国化学文摘社如果以现在的速度收录新物质,预计届时收录的新化合物将超过 6.5 亿个。化学为人类创造了更加美好的新生活。同时,这些发展也充分显示了作为此类合成工业基础的合成化学所达到的高度。

像其他自然科学学科分支一样,合成化学的发展也取决于社会 and 整个科学技术的发展趋势。21 世纪以来,科学技术越来越以学科交叉、综合成大科学的方式成长、发展,其中特别明显的是以生命科学、信息科学和环境科学为代表的大科学迅速崛起。在这学科交叉、融汇的大趋势中,合成化学以其无可匹敌的阐述、操作和创造分子结构的准确性和精巧性,责无旁贷地跨入调控生命科学,推动信息科学,改善环境科学的合成化学新纪元。合成化学正通过化学键的剪裁和重组,以及超越分子层次的非共价作用和(自)组装,创造和构建了一个全新的(合成)物质世界,为其他学科的创新研究和快速发展提供了不竭的知识基础和物质保障,支撑新医药、新材料、新能源等人类生活和经济社会发展的物质需求。

未来一段时期内合成化学的主要研究方向如下:

(1) 寻求结构复杂性和多样性的目标结构应该包含高级结构。因此合成化学

既研究传统的分子合成化学,也应研究高级结构,特别是高级有序结构的构筑学。

(2)组合化学是基于与传统合成思路相反的反向思维,加上固相合成技术,并受生物学大规模平行操作(如用多孔板操作)启发而产生的。组合化学不是一种技术,而应该看到以它为基础的化学研究的生长点。首先,要探索适于平行合成的反应;其次,寻找以可更换的合成子为基础的合成反应。另外,平行合成要求有平行检测配合。

(3)绿色化学合成研究或称原子经济性、环境友好反应的研究,在合成过程中提高反应的效率和选择性,主要包括对反应的原子经济性、步骤经济性、反应的精准性以及环境友好反应的要求。

(4)发现和寻找新合成方法(含极端条件下合成),包括为可持续发展提供新反应、新路线。此外,基于结构-功能关系设计合成新功能分子或功能材料;基于分子或合成子组装的合成,构筑高级结构的研究,包括控制大分子缠绕、折叠和有序聚集研究(多层次);基于模拟生物材料形成过程的合成方法研究等。

总之,合成化学作为一门古老而活力四射的学科,已成为化学这门中心科学的核心,至今仍在不断地萌发新的方向和目标,创造新的机遇和挑战。相信合成化学一定能够为我们明天更美好的生活发挥其无限的创造力,作出新的更大的贡献!

第二章 合成化学基础理论

与其他学科一样,合成化学也需要理论支撑,其中最为基础的理论就是热力学和动力学。在进行合成时,合成工作者最为关心的是合成反应能否进行、反应进行的方向和限度、反应进行的速率和机理,应用化学热力学和动力学理论可以很好地判断反应的方向和限度,解决反应速率问题,探讨反应的机理,因而热力学和动力学是合成化学的有力工具。下面将在复习热力学和动力学相关知识的基础上,讨论怎样运用热力学和动力学理论解决合成化学中的问题。

第一节 合成反应热力学

一、反应方向的热力学判据

一个反应或过程能不能自发进行,可用摩尔 Gibbs(吉布斯)自由能变量来判断。这是由美国著名物理化学家 Gibbs J W 提出的状态函数变量,以 $\Delta_r G_m$ 表示,它综合了体系焓变、熵变和温度三者之间关系:

$$\Delta_r G_m = \Delta_r H_m - T \Delta_r S_m \quad (2-1)$$

式(2-1)描述了在等温、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($\Delta_r S_m$)和温度(T)之间的关系。在满足关系式成立条件,且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:

$$\Delta_r G_m = \begin{cases} < 0 & \text{反应自发进行} \\ = 0 & \text{平衡状态} \\ > 0 & \text{反应不能自发进行} \end{cases} \quad (2-2)$$

式(2-2)说明了一个反应要能自发进行, ΔG 必须为负值,也即反应产物的自由能要比反应底物的自由能小,此时为放热反应,差值越大,反应越完全;如 ΔG 为正值,反应不能自发进行,如需反应发生必须外加能量,为吸热反应。由式(2-1)可知,要使反应进行得彻底,就要尽可能降低焓值、增加熵值。

若在压强为 101.325 kPa (1 标准大气压, 760 mm 汞柱) 的标准状态下,式(2-1)变为:

$$\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T \Delta_r S_m^\ominus \quad (2-3)$$

$\Delta_r G_m^\ominus$ 称为标准摩尔反应 Gibbs 自由能,用于在标准状态、等温、等压下反应进

行自发与否的判据,在知道标准摩尔反应焓变、标准摩尔反应熵变和所处温度的情况下,应用式(2-3),可以方便地计算出标准摩尔反应 Gibbs 自由能变。

对式(2-1)或式(2-3)可进行近似处理,即在温度较低,熵变 ΔS 不太大时,直接用焓变 ΔH 作为反应判据,这对许多有机反应特别简便实用。在一个实际反应中,反应的焓变在数值上等于生成物分子形成时释放的总能量与反应物分子键断裂时吸收的总能量之差。

$$\Delta_r H_m^\ominus(298\text{K}) = \sum_B \nu_B \Delta_f H_m^\ominus(298\text{K}) \quad (2-4)$$

从相关手册中查取反应物和生成物的标准摩尔生成焓代入上式即可计算出反应的标准摩尔反应焓,进而判断反应进行的方向。应用公式时需要注意反应物的化学计量数为负,也即反应的标准摩尔反应焓是由产物的标准摩尔生成焓之和减去反应物的标准摩尔生成焓之和得到。

对于有机化合物的生成焓测试有一定困难,所以不一定都能查到所有物质的标准摩尔生成焓,在此情况下采用标准摩尔燃烧焓计算反应的标准摩尔反应焓,大多数有机化合物通过燃烧反应可以较容易地得到其标准摩尔燃烧焓,其值可以从相关标准手册中查到(表 2-1、表 2-2)。

$$\Delta_r H_m^\ominus(298\text{K}) = \sum_B \nu_B \Delta_c H_m^\ominus(298\text{K}) \quad (2-5)$$

式(2-5)表示反应标准摩尔反应焓等于反应物的标准摩尔燃烧焓之和减去产物的标准摩尔燃烧焓之和。

如果以上两种焓值均查不到,还可以用反应物键能之和减去产物键能之和计算标准摩尔反应焓。

$$\Delta_r H_m^\ominus = - \sum_B \nu_B E_B \quad (2-6)$$

表 2-1 部分单键化学键能 ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 25°C)

	H	C	N	O	F	Cl	Br	I	Si	P	S
H	436	415	389	465	565	431	368	297	320	318	364
C		331	293	343	486	327	276	239	281	264	289
N			159	201	272	201	243	201	—	300	247
O				138	184	205	—	201	368	352	—
F					155	252	239	—	540	490	340
Cl						243	218	209	360	318	272
Br							193	180	289	272	214
I								151	214	214	—
Si									197	214	226
P										214	230
S											264

① $T(\text{K}) = 273.15 + t(^{\circ}\text{C})$, T 为热力学温度, t 为摄氏温度。

表 2-2 部分重键化学键能 ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 25°C)

	C—C	C—N	N—N	C—O	O—O	O—S	S—S	S—C
双键	620	615	419	708	498	420	423	578
三键	812	879	945	1072	—	—	—	—

如果反应是在气体状态下进行的,其标准摩尔反应焓可以通过键焓计算,其值等于反应物的键焓之和减去产物的键焓之和。在气相中键断开时的标准摩尔焓(变)称为键焓(表 2-3、表 2-4),又称为键解离焓,以 $\Delta_{\text{B}} H_{\text{b}}^{\ominus}$ 或 D 表示之。

$$\Delta_r H_m^{\ominus} = - \sum_{\text{B}} \nu_{\text{B}} \Delta_{\text{B}} H_{\text{b}}^{\ominus} \quad (2-7)$$

表 2-3 常见单键的键焓 $\Delta H_{\text{b}}^{\ominus}$ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)

	C	N	O	F	Cl	Br	I	Si
H	420	391	462	571	432	370	298	302
C	340	290	383	441	332	281	239	290
N		160	181	273	201			
O			138	210	210	223	239	433
F				159	252	252	281	592
Cl					242	223	210	403
Br						192	181	290
I							149	210
Si								189

表 2-4 常见重键的键焓 $\Delta H_{\text{b}}^{\ominus}$ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)

	C—C	C—N	C—O	N—N	O—O
单键	340	290	383	160	139
重键	622	622	722	420	403
三键	815	894		949	

需要指出的是,以上两个表中的数据是标准状态下的平均值,因焓值与分子中其他结构因素有关,在不同的分子中其值是不相同的。

而熵的变化涉及到体系的无序性或混乱度,温度的高低影响明显,在温度较高时,熵变 ΔS 变化会比较大,此时 Gibbs 自由能变随温度变化明显,不宜用 ΔH 作为反应判据。

标准摩尔反应 Gibbs 自由能,还可以通过标准摩尔生成 Gibbs 自由能($\Delta_f G_m^{\ominus}$)计算:

$$\Delta_r G_m^{\ominus}(298\text{K}) = \sum_{\text{B}} \nu_{\text{B}} \Delta_f G_{\text{B}}^{\ominus}(298\text{K}) \quad (2-8)$$

式中, ν_{B} 为化学计量数。通过相关表格查出反应物和生成物的标准摩尔生成