

IUPAC



未来化学

CHEMISTRY FOR THE FUTURE

【联邦德国】H. Grünwald 编

南京大学 译 戴安邦等 审校

江苏教育出版社

国际纯粹与应用化学联合会暨德国化学会

未 来 化 学

第29届IUPAC大会专集

德意志联邦共和国，科隆，1983年6月5—10日

[联邦德国] H.Grünwald 编

南 京 大 学 译

戴安邦 陈汉文 汪 信 审校

J91/48/25



译者(按目录顺序):

王连生、王伯康、张进琪、刘广鑑
袁传荣、汪信(华东工学院)、陆路德(华东工学院)
戴庆平、洪天福、陈洪渊、张新民、黄木杉、余世国

Editor H.Grünwald
Chemistry for the Future
Proceedings of the 29th IUPAC Congress
Cologne, Federal Republic of Germany, 5—10 June 1983
Pergmon Press (Oxford, New York, Toronto,
Sydney, Paris, Frankfurt)1984

未 来 化 学
[联邦德国] H.Grünwald
南京大学 译
责任编辑: 王瑞书

出版发行: 江苏教育出版社
(南京中央路165号, 邮政编码: 210009)
经 销: 江苏省新华书店
制 版: 江苏省印刷科学技术研究所
印 刷: 七二一四 工厂

开本787×1092毫米 1/16 印张21.25 字数489,000
1990年8月第1版 1990年8月第1次印刷
印数1—1,500册

ISBN 7-5343-1140-3

G.1003

定价: 6.70元

江苏教育版图书若有印刷装订错误, 可向承印厂调换

学 术 委 员 会

主 席: R. Sammet

秘书长: W. Fritzsche

委 员: M. Becke

K. H. Büchel

H. Dürfel

M. Eigen

E. O. Fischer

E. U. Franck

O. Glemser

H. Hellman

J. Thesing

E. Vogel

H. G. Wagner

K. Weissner

G. Wilke

国际纯粹与应用化学联合会
IUPAC秘书处: 2—3 Pound Way 董事会接待室
考利中心, 牛津OX4 3YF, UK

内 容 提 要

本书系1983年6月于西德的科隆城召开的第29届国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)会议论文集。全书收载由95位国际著名的化学家撰写的8篇大会报告和51篇分组中心报告。内容分：1.大会报告；2.无机化学新进展；3.有机化学新进展；4.物理和理论化学新进展；5.化学基本材料生产的进展；6.化学教育；7.化学情报的流动：现在和将来，涉及生物无机化学、胶束化学、激光化学、生物工程等所有现代化学的边缘领域并概述了当今和未来的燃料及以燃料为基础的化学制品的生产。可供化学、化工、生物、冶金、石油、燃料、核工业、医药、环保等方面的科技人员、高等院校师生、中学教师以及科学管理工作人员参阅。

本书在翻译成中文时为使内容更为紧凑，对原文作了部分删节，并略去了所有参考文献目录。

中文版序

国际纯粹及应用化学联合会于1983年6月在联邦德国举行的第29届会议的6篇大会报告和51篇分组中心报告首先分别阐述了无机化学、有机化学、物理及理论化学和化学基本材料生产的新发展及其对世界经济和人类生活的密切关系。然后提出了今后化学知识和技术的传播与交流以及化学人才的培养和人民科学文化素质提高的重要性。现在的化学科学正以空前的速度发展，每日有2千多篇研究论文被摘录，每周有6千余种新化合物出现。这种情况必然对整个人类社会的发展起着重要的作用。世界面临的主要问题如粮食、能源、资源、材料、环境保护、医药卫生等等的解决皆与化学科学的发展密切相关，故化学知识和技术的传播与交流是促进化学发展所必需。至于化学人才的培养尤须注意在传授知识和技术的同时，还要训练科学方法和思维，而学生实验课是极为重要的化学教学形式。由此可见，本书的内容涉及化学事业的多方面，是所有化学科研人员、专业人员、化学教育工作者，大专院校化学师生等的有价值的参考资料。原著论文大多数为英文，少数德文，现经翻译出版，以便利国内广大读者，特为叙言，以作介绍。

戴安邦

1988年11月

前 言

化学这门科学有着广泛的应用，在满足日益增多的人类对于食物、健康、衣着和居住等基本需要方面显得越来越为重要，在世界经济中也起着重要的作用。在那些显而易见并众所周知的实际应用后面，化学学科还有另一重要的工作方面，这就是用许多有效的方式来促进知识和经验的交流。很多化学学术团体正为此作出贡献。国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)即为此目的而在世界范围内积极开展活动，其卓越工作包括一些已持续数十年的计划项目，对于化学的发展作出了重大的贡献。

化学会议无疑是交流学识的最有效的方式之一。德国化学会(Gesellschaft Deutscher Chemiker)代表德国化学中央委员会(Deutscher Zentralausschuss für Chemie)接受了筹备第29届IUPAC大会的任务。这届大会已于1983年6月5日至10日在科隆会议中心顺利地举行。大会的内容包括由杰出的科学家们所作的9个特邀大会报告，52个特邀的分组中心报告以及学术水平较高的160篇讨论论文和242篇展讲论文。这些报告和论文包括了无机化学、有机化学、物理和理论化学方面的新进展以及基本化学材料生产和化学教育的发展。会程还包括一个关于化学情报的联席讨论会。

科学界在此要向Pergamon出版社致谢，他们承担了将29届IUPAC大会报告和分组中心报告编辑成单卷本出版的任务，这使得这些报告能在来自36个国家的参加者之外的人中广为传播，并可作为记载化学科学中这一重大国际事迹的文献而永存于世。

Wolfgang Fritzsche

(德国化学会秘书长，

第29届IUPAC会议秘书长)

目 录

中文版序
学术委员会
前言

I 大会报告

- 1 主—客配位化学·····(1)
- 2 光电化学能量转换·····(10)
- 3 核废物的处理·····(21)
- 4 人人须知化学——一个教学任务问题·····(31)
- 5 生物技术的过去、现在和未来·····(37)
- 6 C₆₀化学的现状 & 前景·····(47)
- 7 工业废水的厌氧处理·····(56)

II 无机化学的新进展

- 8 有机磷化学的状况·····(66)
- 9 金属原子光化学：用受激态金属原子试剂活化烷烃·····(74)
- 10 多锂有机化学——一个日益重要的研究领域·····(82)
- 11 与生物相关的铁——硫原子簇体系·····(88)
- 12 Zintl聚阴离子及其同原子和杂原子的实例·····(99)
- 13 新型多面体金属硼烷的设计与合成·····(105)
- 14 金属碳硼烷的催化作用·····(109)
- 15 多层夹心金属配合物·····(116)
- 16 由碳烯或碳炔基桥联的过渡元素簇合物的合成和结构研究·····(120)
- 17 快离子的导电性与固态化学·····(125)
- 18 制备方面的高压固态化学·····(136)

III 有机化学的新进展

- 19 过渡金属促进的[2+2+2]环化加成是否比Diels-Alder反应更佳? ·····(140)
- 20 由碳水化合物的立体专一性和区域选择性转变制备大环内酯的碳架·····(146)
- 21 两可阴离子及阳离子反应中的区域选择性·····(150)
- 22 天然产物合成中的构象控制·····(156)
- 23 氨基酸的合成应用·····(166)
- 24 电子转移反应及其在有机化学中的作用·····(172)
- 25 多肽神经毒素·····(179)

IV 物理与理论化学的新进展

- 26 非平衡相转移和空间一瞬时图的形成的协同理论.....(185)
- 27 激光诱导的原子和分子的多光子过程及其在化学中的应用.....(189)
- 28 电化学的能量转移.....(197)
- 29 用膜电压和化学反应来控制离子通过特有的膜孔隙.....(207)
- 30 胶粒和微乳浊液滴: 离子型表面活性剂自缔合的自扩散研究; 非离子表面活性剂的混浊现象的自扩散研究; 微乳浊液结构的自扩散研究.....(212)
- 31 吸附层的光电子能谱.....(220)

V 基本化学原料生产的进展

- 32 氯碱电解领域中的新发展.....(224)
- 33 低品位矿石的生物和化学处理.....(227)
- 34 煤的气化的现状.....(231)
- 35 Fischer—Tropsch合成法制烃.....(241)
- 36 芳香族化合物加工中的形选催化作用.....(248)
- 37 用遗传工程方法在异种细胞中高水平合成蛋白质.....(256)
- 38 利用固定化生物催化剂生产光学活性化合物.....(260)
- 39 用生物转化方法从木质纤维素生物质生产化学制品和燃料——综述以及生产流程选择的技术经济评估.....(264)

VI 化学教育

- 40 电视上的化学—对象和方法.....(273)
- 41 用价层电子对排斥理论讲授分子几何构型.....(278)
- 42 今日化学教育—我们的目的是什么?.....(286)
- 43 化学作为生命科学的基础—过去我们走了哪些弯路以及怎样做才正确?.....(296)
- 44 撒哈拉油田的技术人员培训.....(300)
- 45 挪威的化学职业训练.....(305)

VII 化学情报的交流: 现在和未来

- 46 IUPAC在提供和编制传统型及机读型数据资料方面的作用.....(312)
- 47 数据库—从查询数据库到事实数据库.....(316)
- 48 化学情报工作的前景.....(324)

I 第29届IUPAC大会报告

1 主——客配位化学

D.J.Cram

美国 加州大学洛杉矶分校化学系

摘 要

在配位反应的结构识别研究中应用了互补和预组合原理。根据设计某一特殊结构的外消旋氨基酸或脂盐的对映异构体,曾合成了一个手性主体物,其选择因子高达31。经催化该主体与一亲电子试剂(亲手性钾——碳酸盐)反应生成手性产物,其光学纯为~99%。根据取样及反应试剂的定位,模拟酰化丝氨酸酯已可人工制取。反式酰化速率加速因子超过 10^{11} ,并观察到非配位类型的化合物。主体内部包含有一层电子对(球状壳层)的强制空穴是已知的 Li^+ 和 Na^+ 的最强配体。该配位系统排斥所有其它金属离子。在合成中而不是在配位中,主体的组合显示出增进键合因子值高达 10^{12} 以上。制备了具有分子尺度凹面的主体,设计出了类网络主体,它具有封闭有机分子的潜在能力。借助分子模型设计出主体和配合物。根据晶体结构和核磁共振谱技术来确认它们的结构。

绪 言

基因、酶、免疫体系、激素、酶蛋白素,对于有机分子内部转换及调节化学品在有机体内的流动的优良性能,依赖于对配位过程中结构的识别。进化起源的受体和底物给有机化学家提供了设计和合成有机化合物的启发和课题。通过对在配位过程中有机化合物的结构识别,可以完成以前从未开展过的工作。

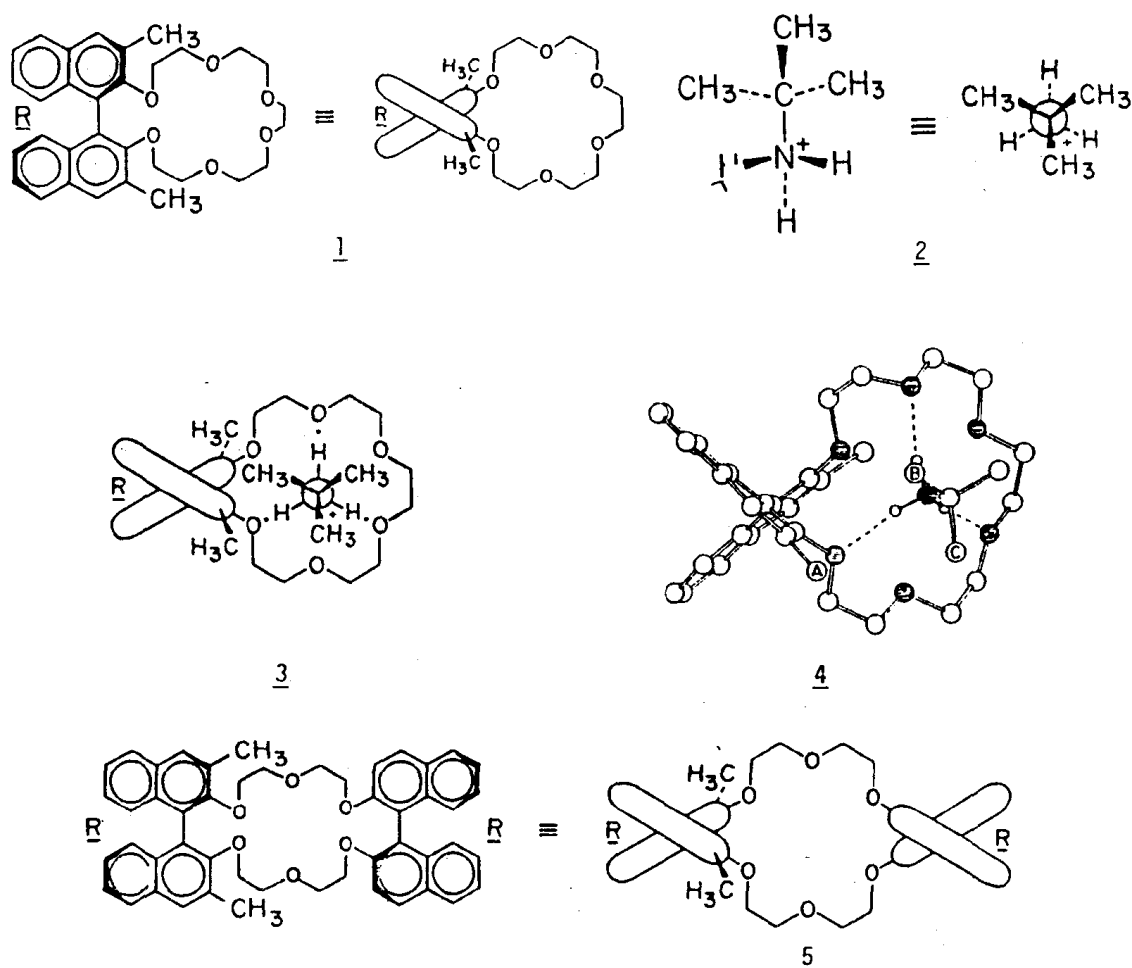
主体,即合成生物受体的配合物,可以方便地定义为可容纳有机物收敛排列的键合

部位；客体，即基体的配对物，它是抑制扩张排列的键合部位。当主-客体键合位置互补变为分子状态，即形成了主-客配合物。配合物是由确定结构关系的主-客体固定在一起的构型。键合力是由氢键、离子对、偶极子、软酸、软碱、范德华力和溶剂释放行为(在水溶液中即憎水键)相吸引，这些力的强度弱于共价键，因此构成大多数配合物需要其主-客体键合位置多重接触。

配位过程中的结构识别，唯一依赖于配偶的潜在互补关系。当主体和客体都是有机物时，其几何和电子特性是设计时应该考虑的问题。配偶的结构与配位中的键合自由能之间的相关性是系统验证和理论解释的内容。

本文重点讨论以下几个问题：当外消旋体仅有一个对映物时，手性主体能否被设计和合成？手性主体能否应用于催化反应及是否能由亲手性起始物转变为纯对映体产物？模拟丝氨酸酯的催化特性，能否设计出主体？能否设计出具有高鉴别力的配位碱金属离子的主体？主体与客体键合自由能以及与预计有机体配合物的形成相一致的程度如何？能否制备分子级刚性凹型表面的主体？可否设计能包封有机客体的类网络主体？

配位中的手性识别



按照分子模式验证, 认为手性主体1和客体2可生成配合物3, 现在已经合成了配合物3。结果其晶体结构4具有预期的结构。制造出了主体RR—5, 鉴于分子模式验证结果指出, 主体RR—5可以和D—氨基酸及其酯盐相络合, 例如D—6优于L—对映体, 因而7是更稳定的化合物。外消旋氨基酸和其在水中的酯盐可被RR—5的氯仿溶液所萃取。分离氯仿层, 测定其光学纯度和各层客体的构型。除确定出每一个对映体的分配常数以外, 还测定了非对映体配合物自由能的差别。曾试验了十二种不同的氨基酸或其氨基酸酯, 在所有的情况下, D—构型的客体是较复杂的对映体, 其因子变化范围从2增加到31。 $\Delta(\Delta G^\circ)$ 数值的变化范围由较高值1.9变化到较低值0.44千卡/克分子。最高级的手性判别是用苯基甘氨酸甲酯六氟化磷酸盐进行观察。曾设计了一个W型管作为拆分装置, 使其连续运转几天。通过对液膜中离子迁移的每一个对映体的识别而得出结论(图1-1)。用苯基甘氨酸甲酯六氟化磷酸盐进行试验, 得到90%光学纯的两个异构体。

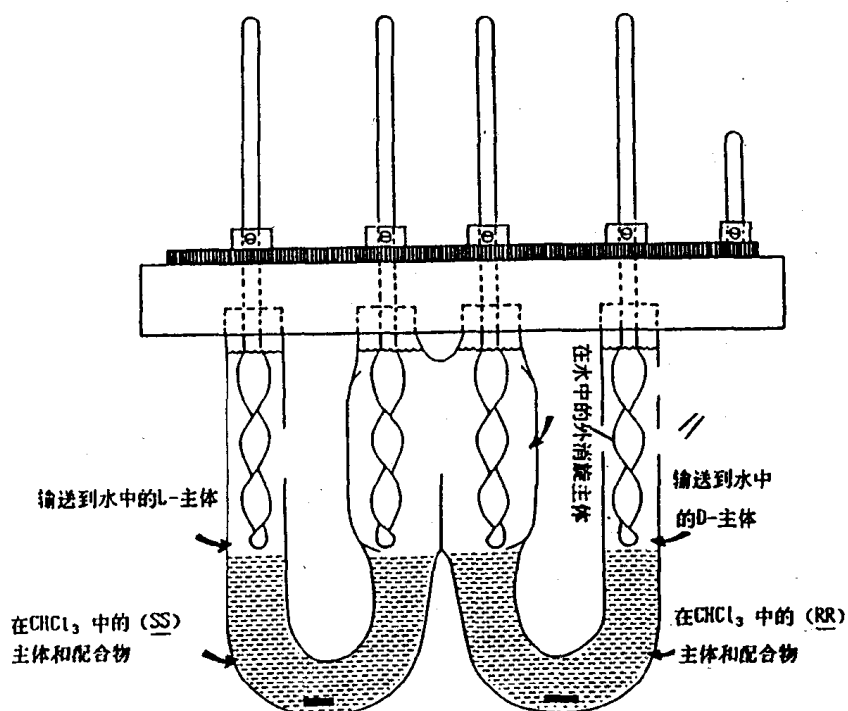
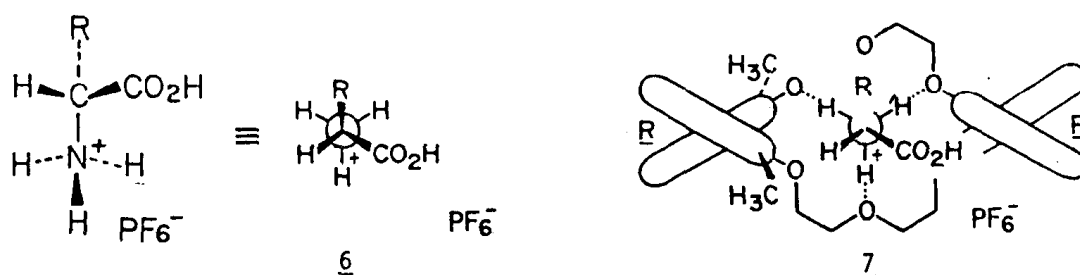
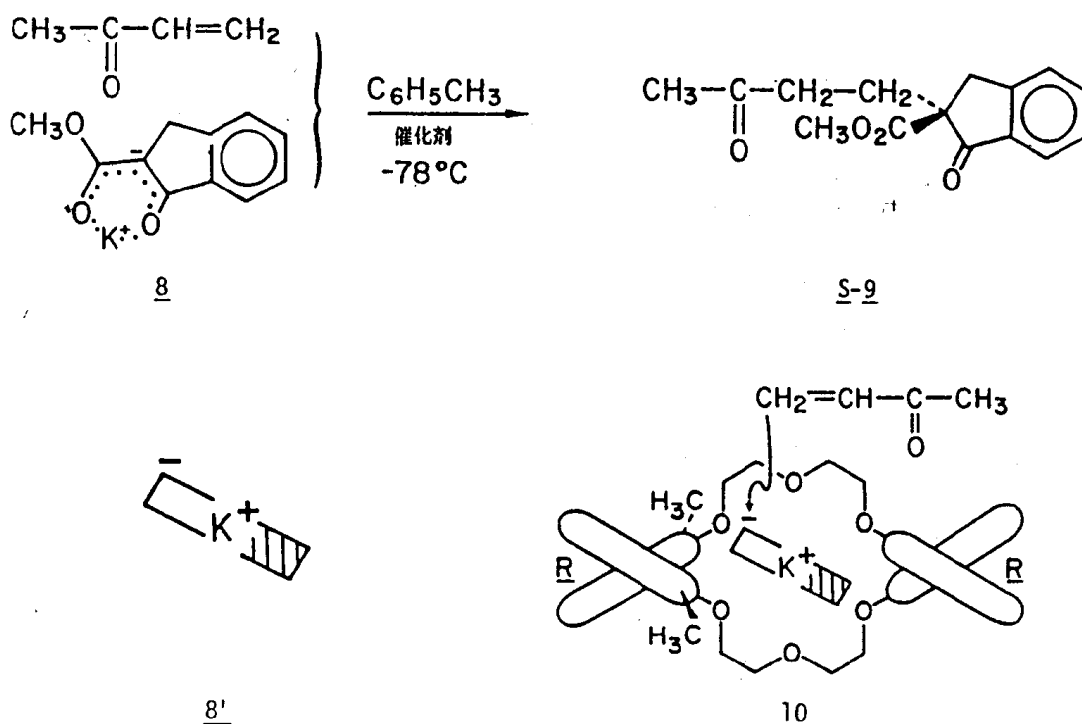


图1-1 氨基酸和氨基酸酯的拆分装置

作为客体的付手性盐 $\underline{8}$,当其转化到 $\underline{S-9}$ 时,手性主体 $\underline{RR-5}$ 用作变换催化剂。 $\underline{S-9}$ 的光谱纯为99%,催化变换系数为10, $\Delta(\Delta G^\circ)$ 值为 ~ 2.0 千卡/摩尔。式 $\underline{8'}$ 是表示电荷和芳基在 $\underline{8}$ 的平面中的位置略图。该客体恰好嵌入主体 $\underline{5}$,并生成配合物 $\underline{10}$,在配合物 $\underline{10}$ 中, $\underline{8'}$ 不仅有边,而且还是一亲电子试剂。丁一烯酮-3只能从开口的一边接近碳负离子,通过先进的分子模式试验,可预测构型的偏移方向。

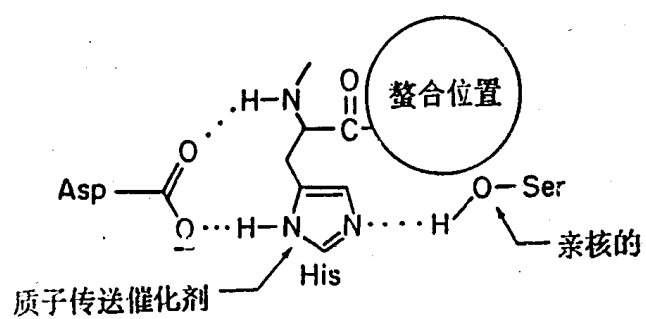


有关模拟丝氨酸酯的进展

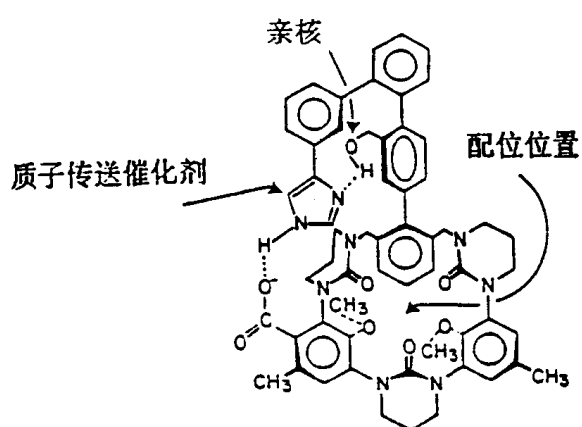
$\underline{11}$ 式代表丝氨酸酯酶活性中心的重要组分,在靶体分子模型的帮助下,设计了主体 $\underline{12}$,阐明了它们的晶体结构。

可以预言, $\underline{12}$ 将催化水解像 $\underline{13}$ 这样的客体,也可能催化水解酰胺这样的客体,近似于 $\underline{12}$,我们合成了 $\underline{14}$,并发现它在氯仿溶液中与 $\underline{15}$ (如苦味酸盐)络合,其键合自由能为 $-\Delta G^\circ = 13.2$ 千卡/摩尔。配合物 $\underline{16}$ 的两种晶体结构图样如 $\underline{17}$ 和 $\underline{18}$ 所示。将亲核羟基引入此体系中,即得到 $\underline{19}$,该主体在氯仿溶液中与甲基氨和苦味酸钠配合,其自由能分别为12.7和13.6千卡/摩尔。主体 $\underline{19}$ 被 $\underline{20}$ 酰化后生成配合物酯 $\underline{21}$ 和对硝基苯酚。测定了在氯仿中 $\underline{21}$ 形成的动力学,并在加入一定比值的缓冲液 R_3N/R_3NHClO_4 时发现为一级反应。因此,酚盐为亲核试剂。 $\underline{19}$ 的酰化速率比非配合模型化合物3-苯基苯醇快 $\sim 10^{11}$ 。然而,若加入高氯酸钠,则 $\underline{19}$ 的酰化速率将被抑制到10的若干次方。因此 $\underline{19}$ 的酰化作用像丝氨酸酯一样易发生竞争性的抑制。这些事实表明,由于反应物的群集和定位,发生了高度的配位结构,因而大大加速了反应速度。

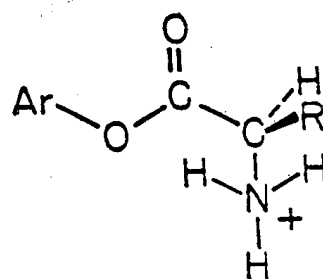
可以预言,由于咪唑和羟基的加入作为靶 $\underline{12}$ 的催化剂,导致被酰化的酯的水解及为催化剂转换酶的性能创造了条件。 $\underline{12}$ 的合成尚未完成。



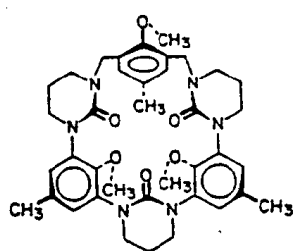
11



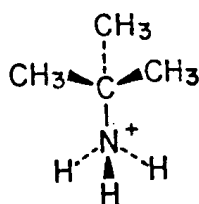
12



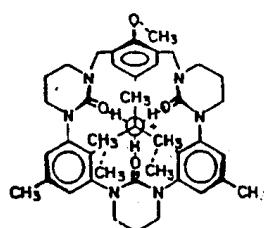
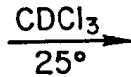
13



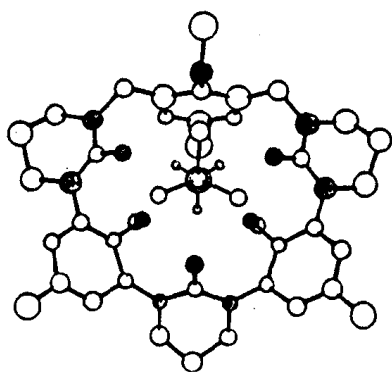
14



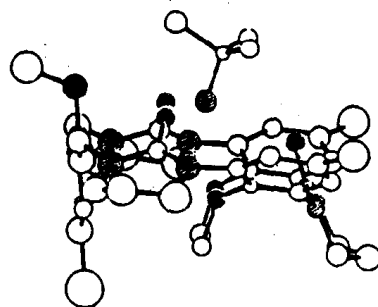
15



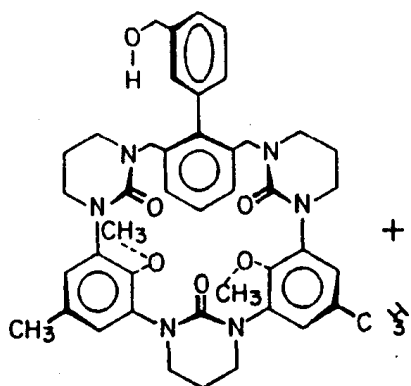
16



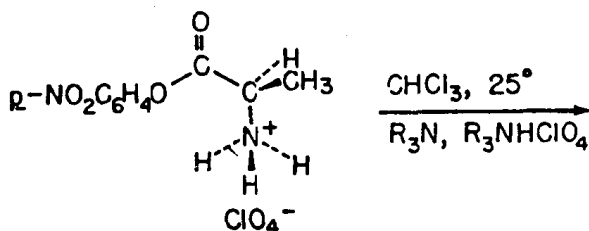
17



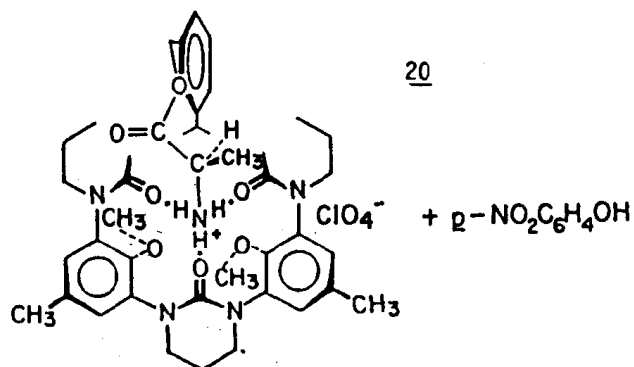
18



19



20



21

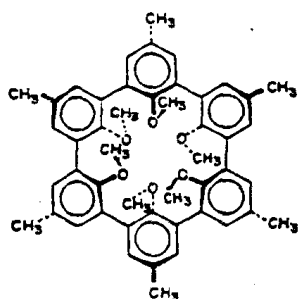
球状壳层(spherand)和预组合原理

冠状和窖穴状晶体结构表明,它们首先褶曲起来,继而填入各自的空穴。它们的配合包括结构的重新组合和键合点的去溶剂化作用。为了评价客体键合自由能的大小和主体的去溶剂化作用,我们设计和合成了球状壳层,它们的键合位置成刚性联结,并由烃的壳层保护其不受溶解。然后比较他们与动态系统自由能的一致性。球状壳层22原始晶体结构如23所示。其 Li^+ 和 Na^+ 的配合物的结构如24和25。值得注意的是,22有一个不寻常的特性,即含有一个排成八面体的氧确定的穴,氧的24个不成对电子确定了穴的边界,该穴由支撑氧的苯基和六个甲基屏蔽保护其不受溶解。

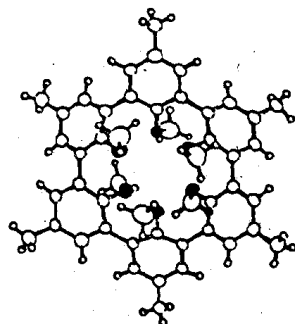
在 CHCl_3 溶液中 25°C 时,球状壳层22与苦味酸锂和苦味酸钠成键的自由能($-\Delta G^\circ$ 值千卡/摩尔)分别大于23和19,球状壳层22完全排斥 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 、 Mg^{2+} 和

Ca^{2+} 。化合物26同样具有像22中六个键合氧的潜在结构。当成键自由能大于1000时，其结构26有利于氧的溶剂化，当 Li^+ 或 Na^+ 与26键合时，他们必须排氧中的溶剂，与重新建立的体系相一致，所以氧可起协同作用。例如，26与苦味酸钠和苦味酸锂的键合自由能减少到小于6千卡/摩尔。锂的缔合常数下降到 10^{18} ，而钠则下降到 10^{10} 。通过这些比较可以显示出，主体设计时应用预组合和互补原则的作用。

冠状物和窖穴状物是不完全的预组合，并由此而提供了中间物的键合自由能。锂离子的最好窖穴键合物是27，在氯仿溶液中，27与苦味酸钠配合的自由能 $-\Delta G^\circ$ 值为16.6千卡/摩尔。钠离子的最好窖穴键合物为28，与苦味酸钠完全配合的自由能为16.3千卡/摩尔。冠状物29与苦味酸锂的键合自由能为6.3及与苦味酸钠的键合自由能为8.3千卡/摩尔。这些数值部分地反映了它们的溶剂化程度及预组合在配位中的重要程度。

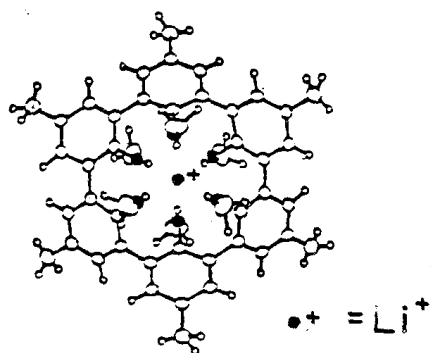


22

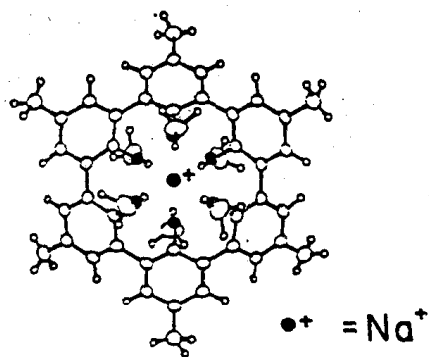


23

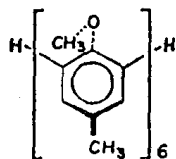
雪片



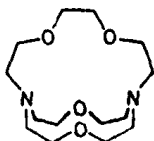
24



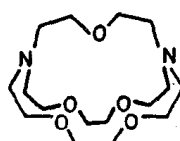
25



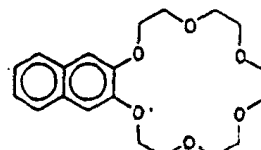
26



27



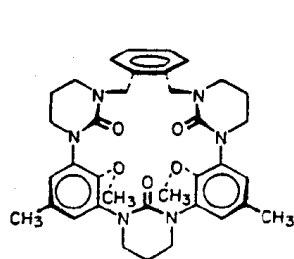
28



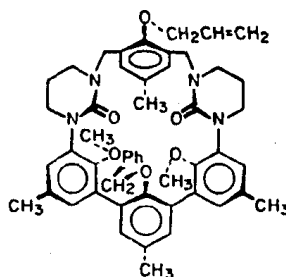
29

窖穴状物有能力扩大结构使其适合于达到规定的结构性质，例如30，它在氯仿溶液

中与苦味酸锂、苦味酸钠、苦味酸钾成键, 自由能($-\Delta G^\circ$)分别为18.3, 16.3, 和12.4千卡/摩尔。另外一个例子是31, 其相应的自由能值分别为12.6, 16.5, 和17.1千卡/摩尔。主体14与8种不同的离子成键, 其键合能仅在12.1和15.7千卡/摩尔范围内变化, 因而不易区别。该主体在组成上是易变的, 而且也是相匹配的。



30

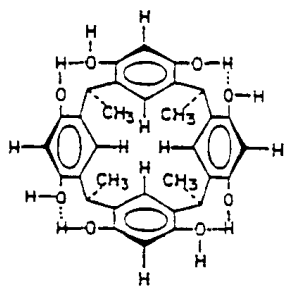


31

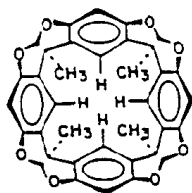
空穴体、合成分子器

如要模拟自然界的配合物, 就必须设计和合成主体, 同时它又要包含有足够大的中凹面积, 以接受简单的分子和离子, 我们称这种化合物为空洞物。尽管在上百万个有机化合物中仅有很少的几个, 但有一部分空洞物是比较容易制备的。Hogberg发现, 用乙醛在酸性溶液中处理间苯二酚, 得到具有结构为32的环形物。用碱和溴氯甲烷处理32, 四个附加的环闭合成空洞物33。33是刚性的碗形物, 该化合物与客体(如乙腈和二氯甲烷)形成晶体状配合物, 然后根据对该化合物晶体结构的测定, 表明配合物在“碗中”。用碱和2,3-二氯-1, 4-二氮杂萘处理32生成34, 在常温下, 34存在像一个四个脚(甲基)支撑的花瓶型容器, 由于二甲基甲酰胺在真空加热下不能被排出, 因而与在瓶外面的二甲基甲酰胺形成结晶。二甲基甲酰胺可被氯仿洗去, 1或1.5摩尔的氯仿代替了晶体中的二甲基甲酰胺。

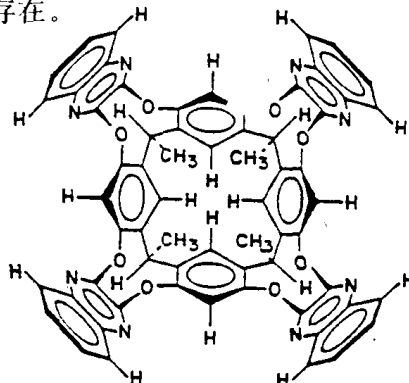
用很方便的有机反应, 可以把32, 33转化成35, 36; 35和36提供了能缩合成37的两个部分。通过碱处理36, 试图闭合成37的壳层, 35在四氢呋喃中产生少量的37, 37至今只能用MS定性, 37的分子模型表明: 除了四个甲基联结的每一末端的小孔, 37是个表面封闭的足球形单元。两个开口处仅能容许氦一样大小的分子进出。尽管37有足够大的内心可以关闭THF型的分子, 但37的质谱图没有表明它的存在。



32



33



34