

基础化学 (I)

Fundamentals in Chemistry (I)

苏纪豪

October 4th 2022



中心科学实验班大一课程

经典物理 (4学分)	数学 (12学分)	化学基础 (10学分)	中心科学实验 I/II (10学分)
力学 (2学分) 电磁学 (2学分)	自然科学中的数学 I (6学分) • 一元/多元微积分 • 线性代数 • 重积分	基础化学 I (4.5学分) • 分子的测量与表征 • 原子结构与分子结构 • 有机化学反应机理	
	自然科学中的数学 II (5学分) • 曲线曲面积分 • 级数 • 常微分方程 • 概率统计基础	基础化学 II (5学分) • 热力学与平衡 • 反应动力学 • 电化学 • 酸碱 • 元素化学与周期律 • 基础化学生物学	
	自然科学中的数学 III (1学分) • 数理方程		

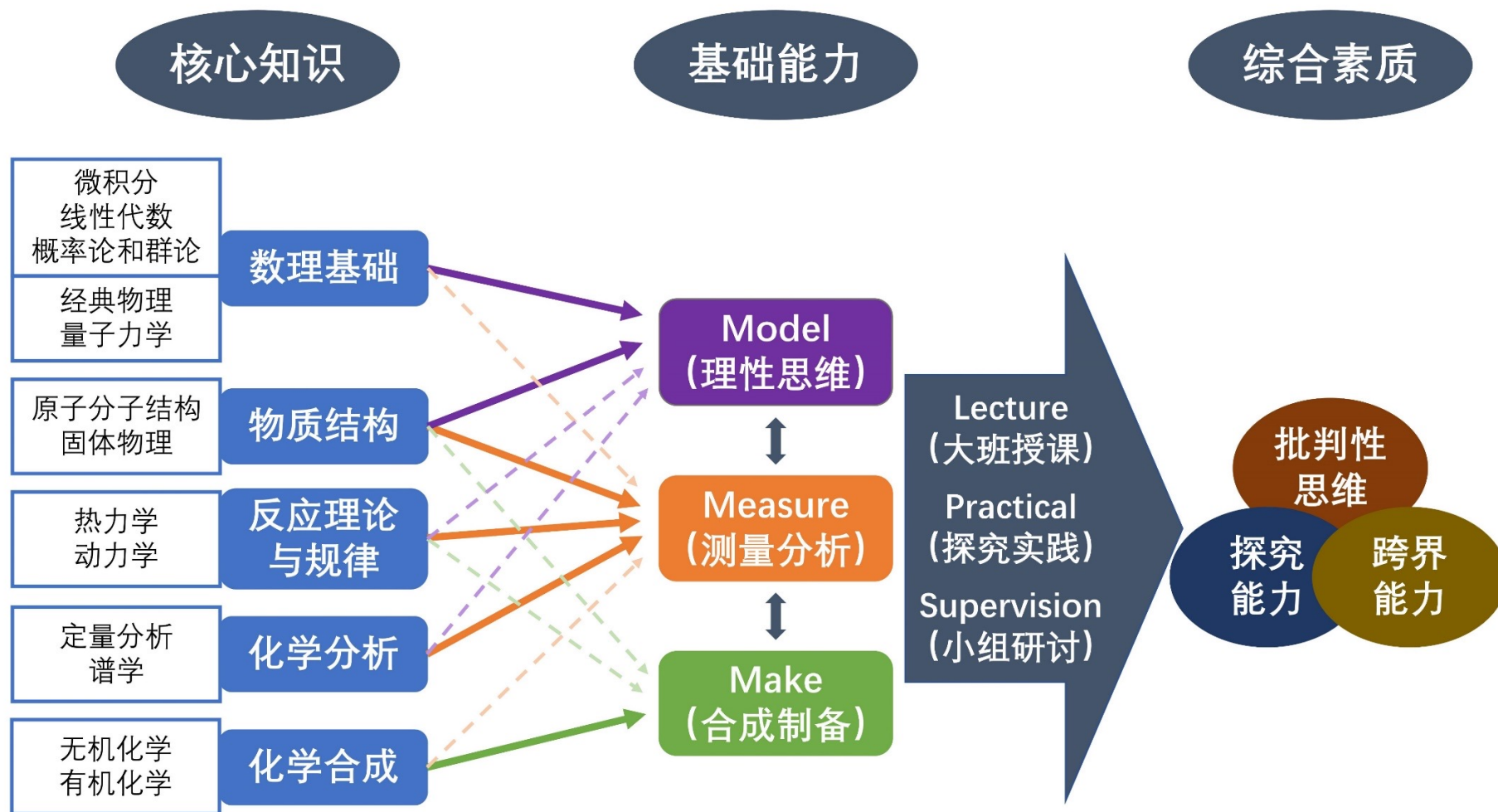


中心科学实验班大二课程

经典物理 (2学分)	化学理论 (6+4学分)		化学合成 (4+6学分)		中心科学实验 III/IV (6+6学分)
振动与光学	I : 量子力学导论	II : 统计热力学	I : 芳香和烯醇化学	II : 配位化学	
	分子光谱	电子结构及固体 性质	共轭加成与手性	有机金属化学	
	对称与成键		立体化学导论	p区元素环化学	
			形状与有机反应 性	高分子化学	
	适用于： 化学、物理、材料、 微电子.....		适用于： 化学，生命，环境.....		



中心科学实验班教学体系





基础化学 (I) 授课老师



·分子的测量与表征

苏纪豪 教授



·原子结构与分子结构

吕鑫 教授



·有机化学反应机理

曹晓宇 教授



基础化学 (I) 授课老师

苏纪豪 教授 andrewsue@xmu.edu.cn



台湾交通大学 B.S. 2002; M.S. 2004



加州大学洛杉矶分校 Sir Fraser Stoddart
Ph.D. 2011



加州大学伯克利分校 Prof Omar Yaghi
Postdoc Fellow 2011~2013



西北大学 Sir Fraser Stoddart Group
Research Associate 2013~2014



天津大学 副教授 2015~ 2016 教授 2017~2020



厦门大学 教授 2021~



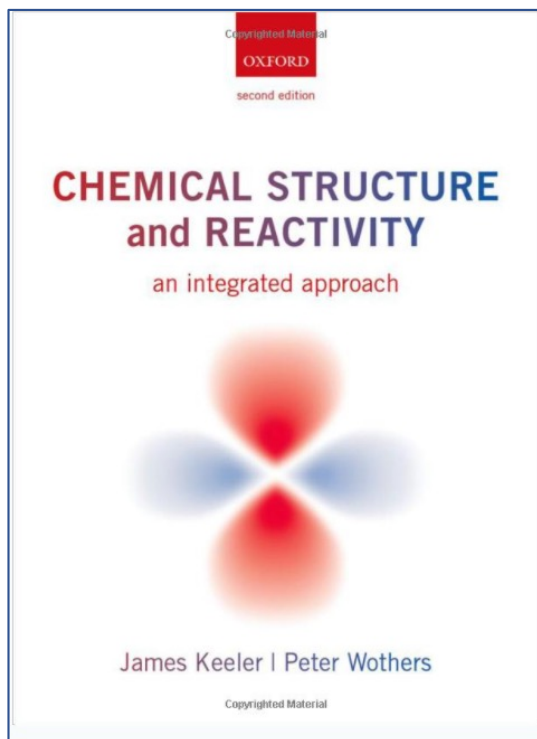
Sir Fraser Stoddart



Prof Omar Yaghi

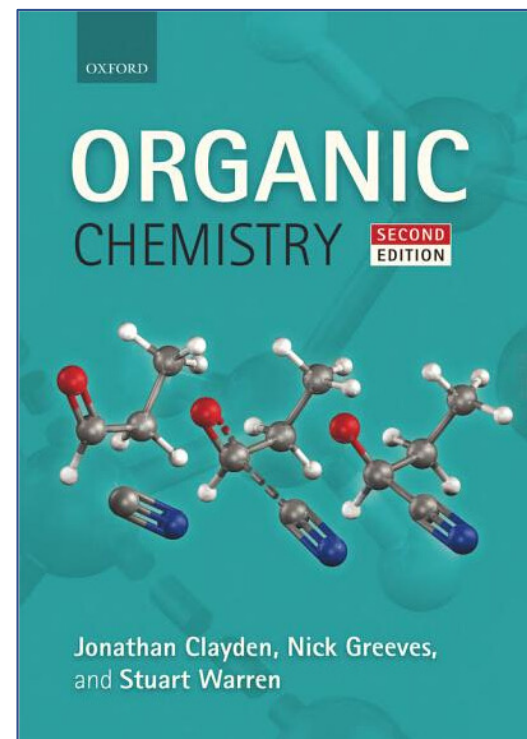


基础化学 (I) 参考教科书



Chemical Structure and Reactivity: an Integrated Approach

by James Keeler and Peter Wothers,
Oxford University Press



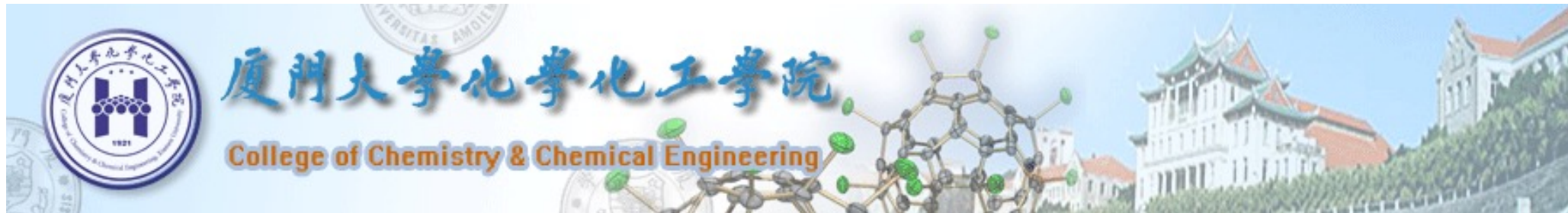
Organic Chemistry

by Jonathan Clayden, Nick
Greeves and Stuart Warren, 2nd
Edition, Oxford University Press



成绩方案

- 平时测试:** **第一次为第一二模块结束
第二次为第三模块中段
取最好成绩 (每次都要求所有内容掌握)**
- 期末考试:** **全部模块结束后 (日期待定)**
- 平时活动:** **课堂互动、习题研讨及课后作业
(课后作业需独立完成 , 按时提交并参与习题研讨)**
- 最终成绩** **平时测试60分 + 期末成绩30分 + 平时活动10分
= 100 分**



基础化学 (I)

分子的测量与表征

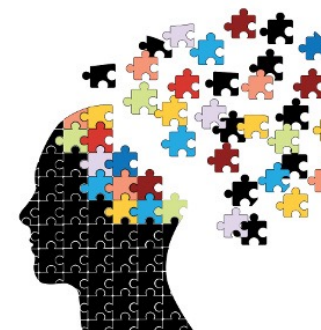
苏纪豪

Sept 22nd 2021



分子的测量与表征：何谓谱学？以及谱学的用途

Spectroscopy
↓
Latin *specere*
“to look at”
→
Greek *skopia*
“to see”



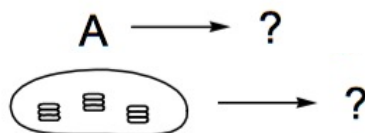
- 分子式
- 官能团
- 碳骨架
- 杂原子的存在
- “不饱和度”（环、多重键）
- 立体化学关系

结构确认



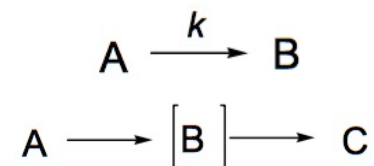
通过光谱确定已知物质
你是否真的得到了B而不是C？
确定样品的纯度

结构鉴定



你做了什么反应？
确定未知结构
这个怪异的天然产物是啥？

反应机理研究

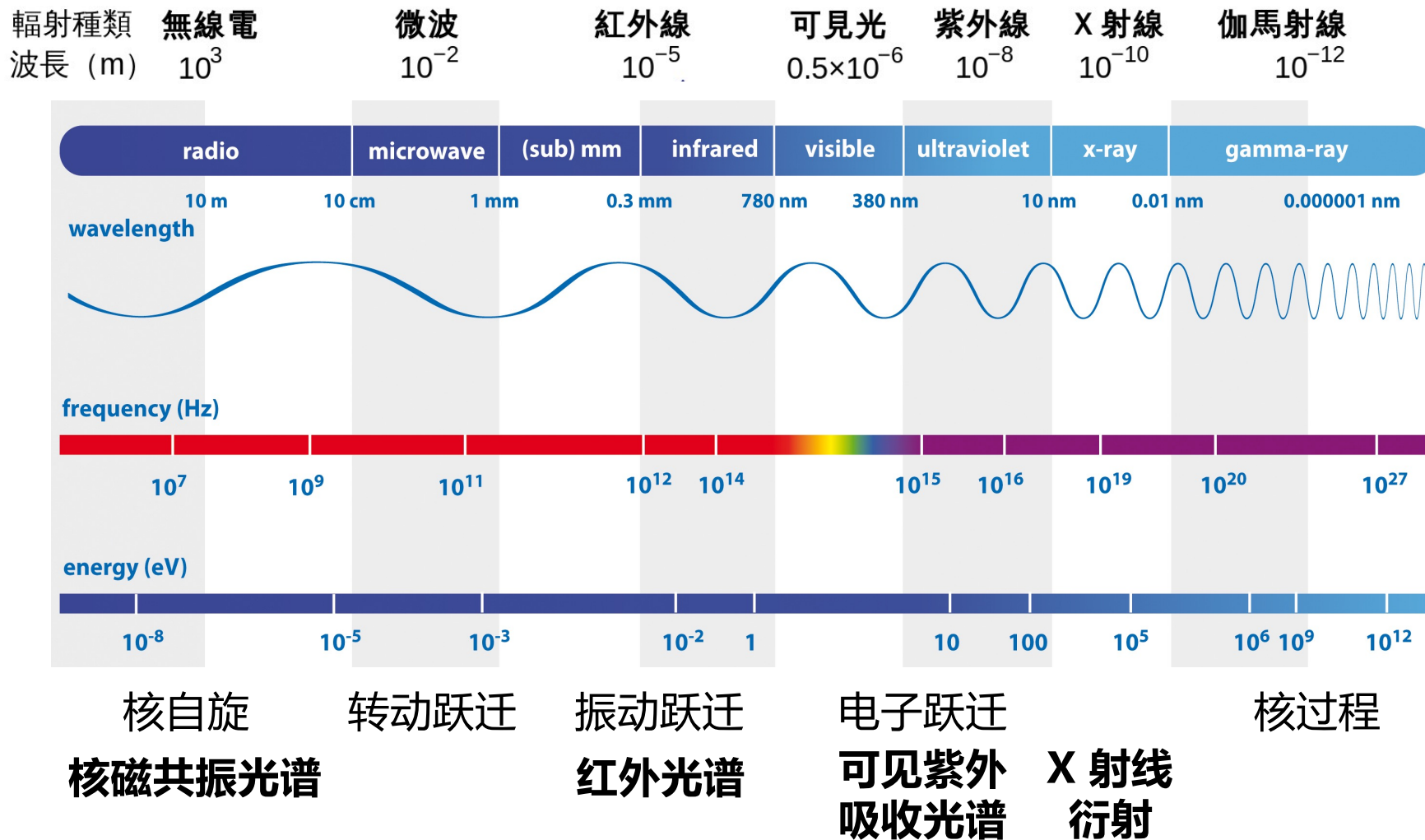


该反应的反应速率？
我想看看反应中间体



电磁波谱

能级差 $\Delta E = h\nu$ $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$





从矿物学到晶体学



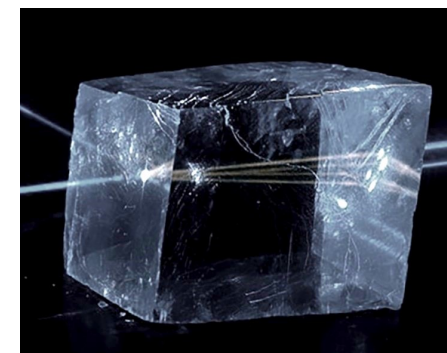
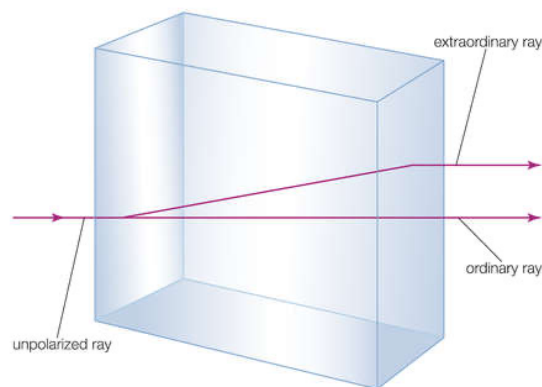


从矿物学到晶体学



Erasmus Bartholinus
拉斯穆·巴多林

1669 丹麦物理学家巴多林发现了方解石（冰州石, CaCO_3 ）的重影双折射现象



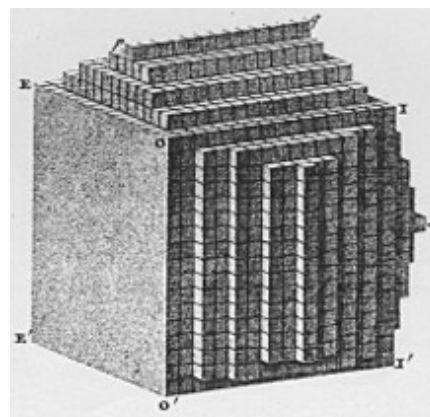


从矿物学到晶体学



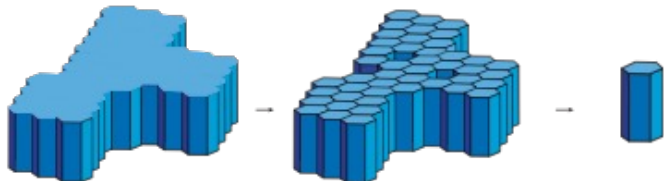
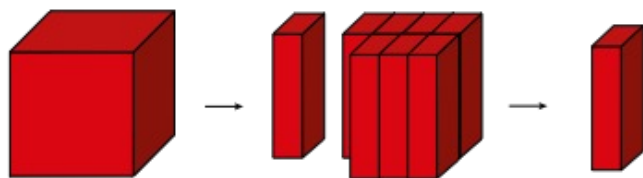
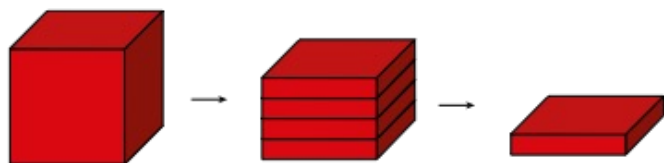
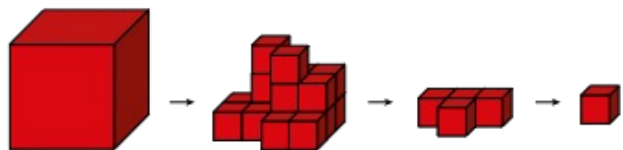
René Just Haüy
勒内·朱斯特·阿维

18世纪法国矿物学晶体学家阿维通过对方解石完全解理的研究提出了晶体的微观几何模型——晶胞学说



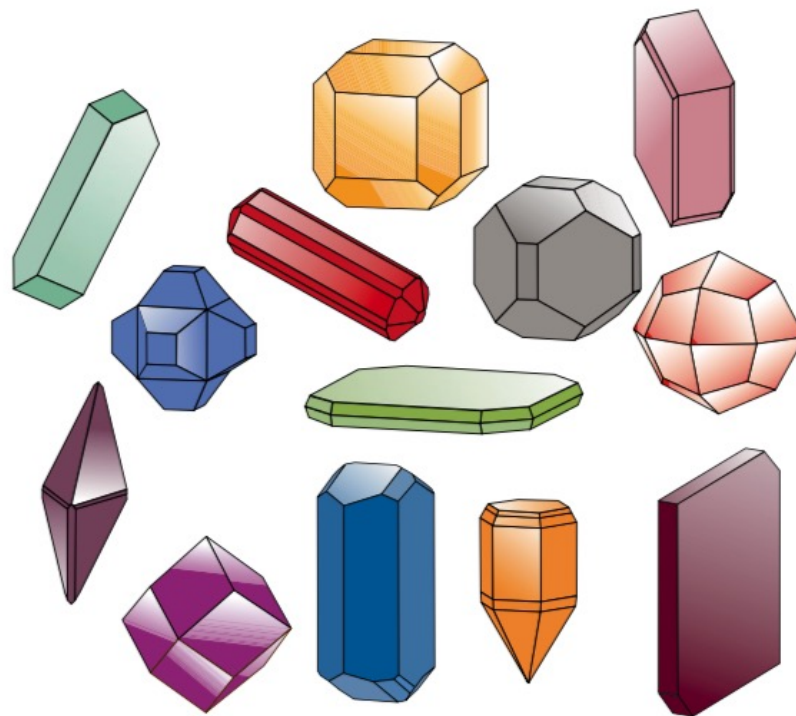


构筑晶体的最小单元 晶胞



晶体按其几何形态的对称程度。可将其划分为七类，即等轴晶系、六方晶系、四方晶系、三方晶系、斜方晶系、单斜晶系和三斜晶系

countless appearances





晶体的定义

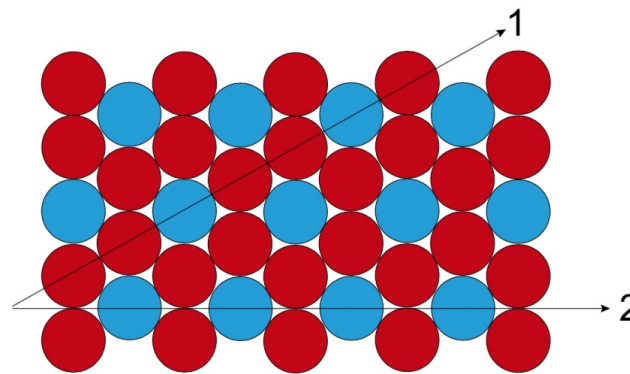
Greek “*krystallos*”, meaning “ice.”

Crystals are *homogeneous, anisotropic* solid states, whose building blocks are strictly three-dimensional *periodically ordered*.

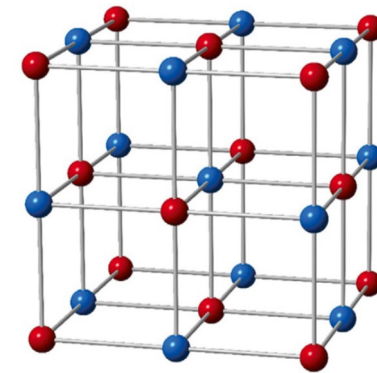
均質性



異向性

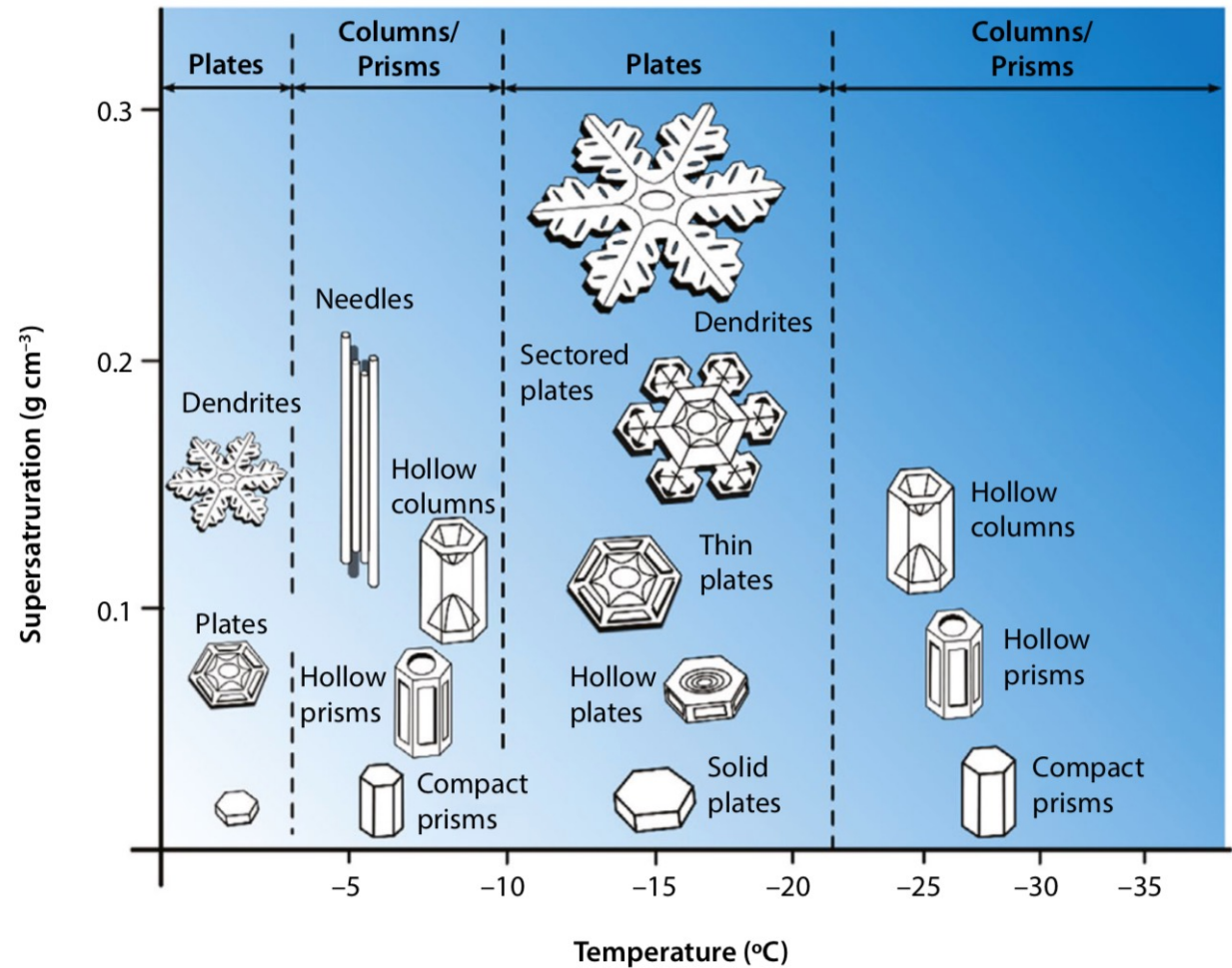
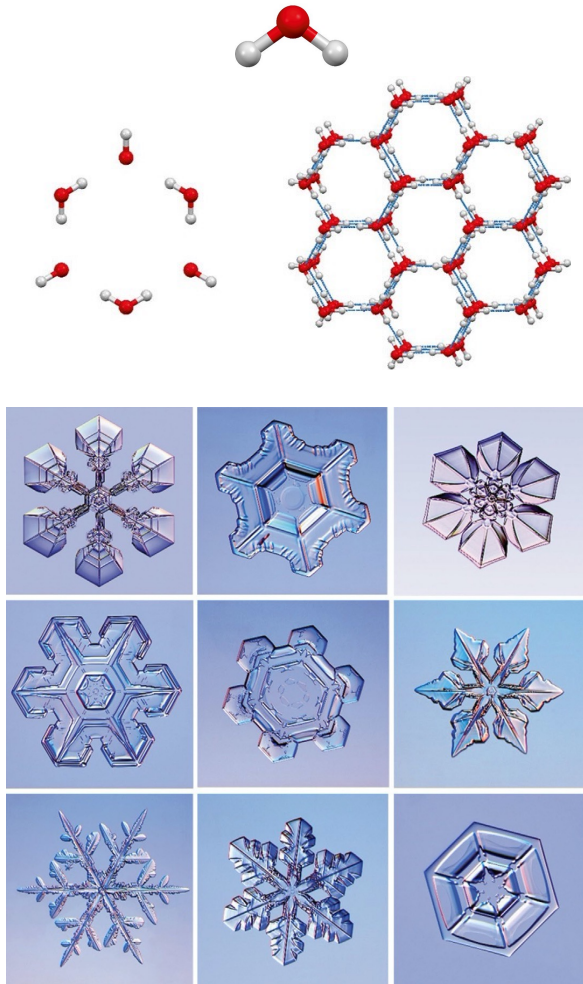


周期性





水的晶体 雪花





X-ray的首次发现



Wilhelm Röntgen
威廉·伦琴



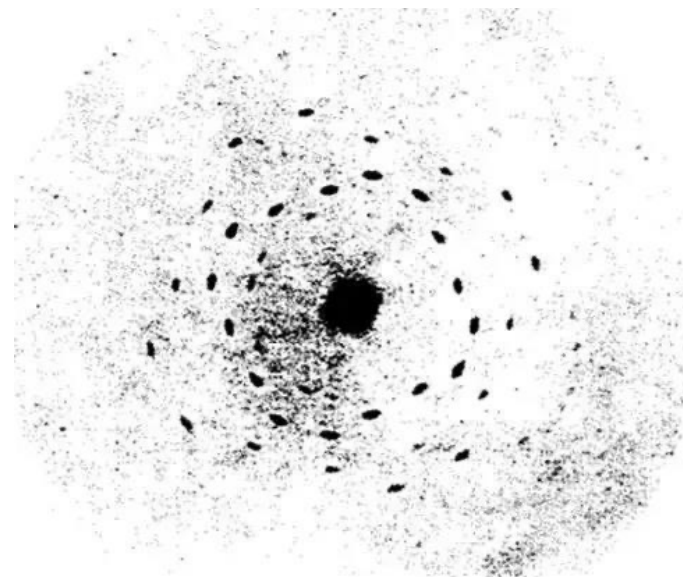
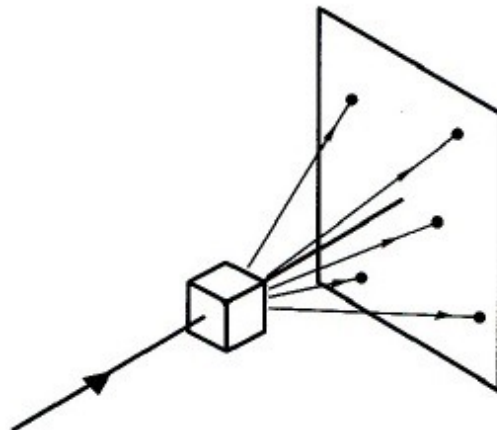
1901年诺贝尔奖第一次颁发，伦琴就由于发现X射线而获得了这一年的物理学奖



利用X-ray研究晶体的微观结构



Max von Laue
马克思·冯·劳厄



劳厄相片

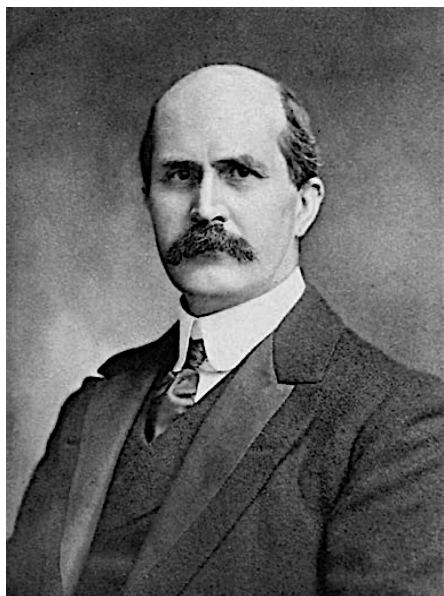
表明了X射线是一种波

1912年发现了晶体的X射线衍射现象，并因此获得诺贝尔物理学奖。

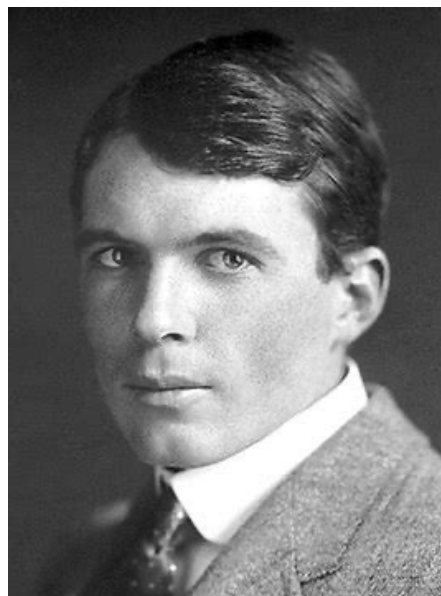
从此，人们可以通过观察衍射花纹研究晶体的微观结构。



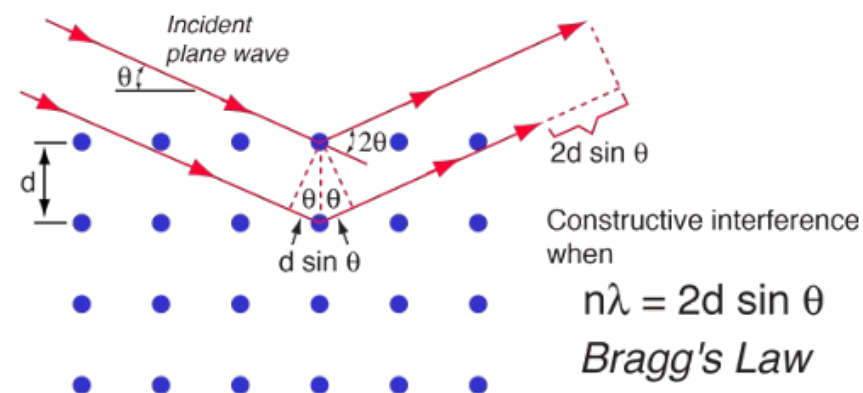
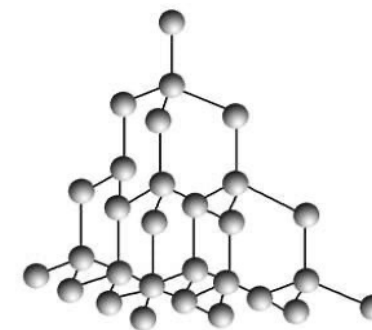
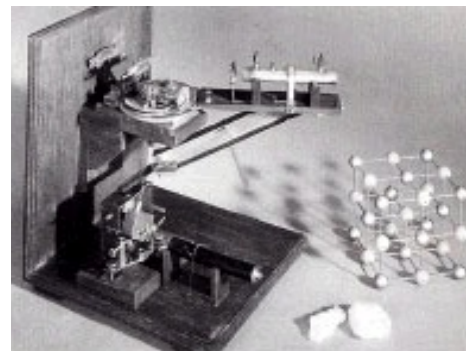
利用X-ray研究晶体的微观结构



William Henry Bragg
威廉·亨利·布拉格



William Lawrence Bragg
威廉·劳伦斯·布拉格



产生相长的干涉条件

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

晶格间距计算公式

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

$$\left(\frac{\lambda}{2a}\right)^2 = \frac{\sin^2 \theta}{h^2 + k^2 + l^2}.$$

布拉格父子因在用X射线研究晶体结构方面所作出的贡献获得1915年诺贝尔物理学奖



X射线晶体学



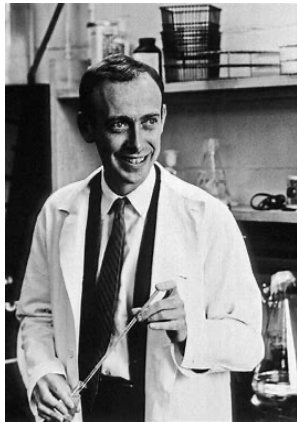
大多数化合物中原子之间的间距与X射线的波长相当，两者都在 $1 \text{ \AA}$ (100 pm) 左右。结果，当一束 X 射线聚焦到单晶上时，光束会发生衍射。通过仔细分析这种衍射图，可以推断出晶体内原子的位置。这无疑是确定晶体材料结构的最强大的技术。



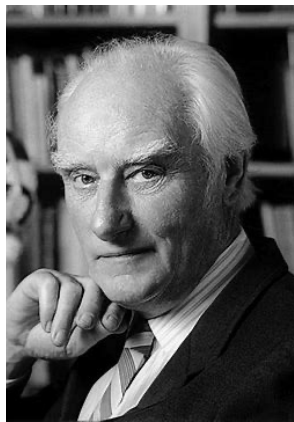
利用X-ray研究生物大分子



Maurice Wilkins
莫里斯·威尔金斯



James Watson
詹姆斯·沃森



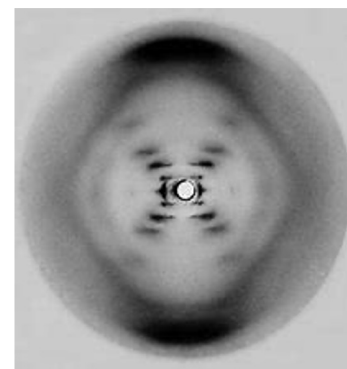
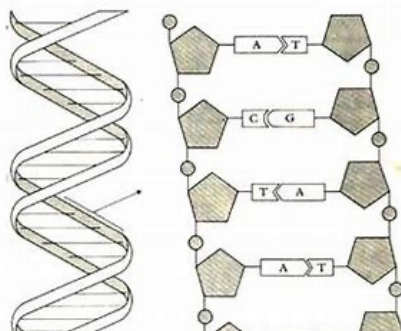
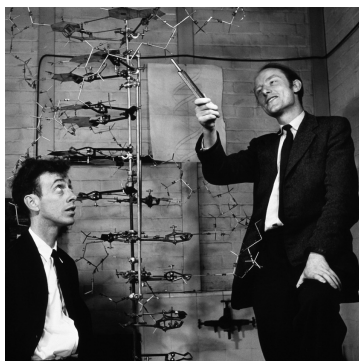
Francis Crick
弗朗西斯·克里克



Rosalind Franklin
罗莎琳德·富兰克林



Linus Carl Pauling
莱纳斯·鲍林



沃森、克里克、威尔金斯因发现核酸的分子结构及其对生命物质信息传递的重要性分享了1962年的诺贝尔生理医学奖

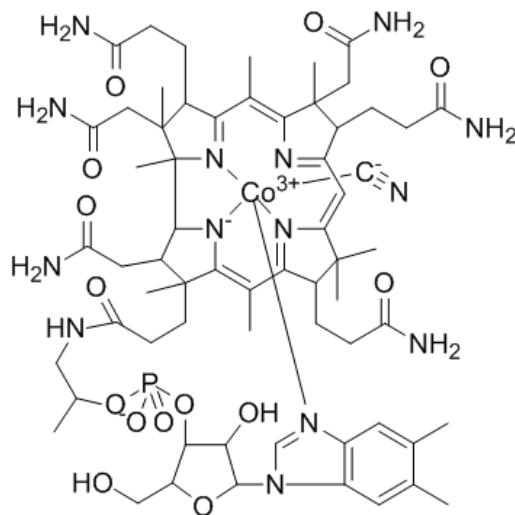


利用X-ray研究生物大分子

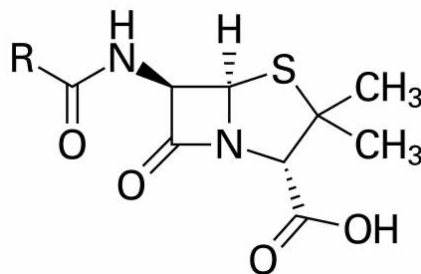


Hodgkin
霍奇金

1964年获 诺贝尔化学奖



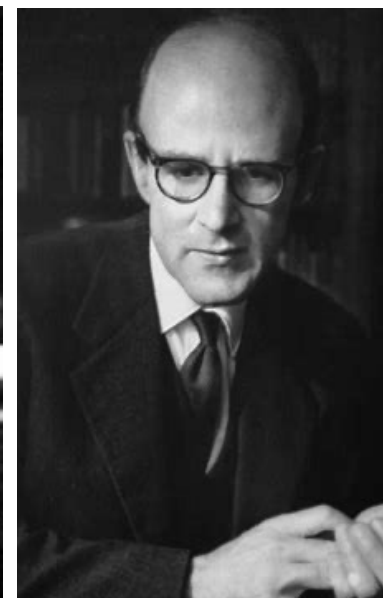
维生素B₁₂的分子结构



青霉素的分子结构



John Kendrew
约翰·肯德鲁



Max Ferdinand
马克斯·佩鲁茨

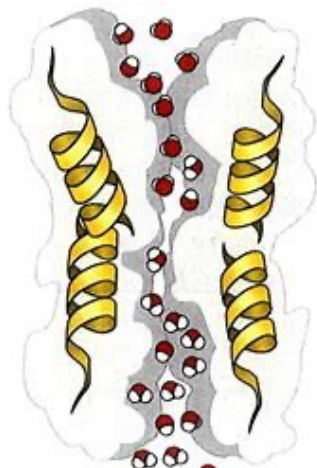
用X射线衍射分析法研究血红蛋白和肌红蛋白，首次精确地测定了蛋白质晶体的结构，分享了1962年的诺贝尔化学奖



细胞膜水通道及离子通道结构



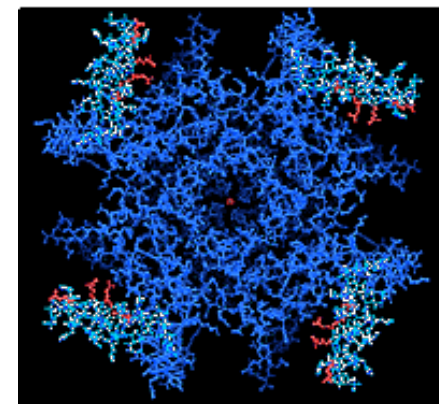
Peter Agre
彼得·阿格雷



X射线晶体成像技术
获得了第一张离子通道的高清晰度照片



Roderick MacKinnon
罗德里克·麦金农



阿格雷和麦金农被授予2003年诺贝尔化学奖，分别表彰他们发现细胞膜水通道，对细胞膜离子通道结构和机理研究作出的开创性贡献。对人类探索肾脏、心脏、肌肉和神经系统等方面的诸多疾病具有极其重要的意义。



捕捉脱氧核糖核酸 (DNA) 的复制过程



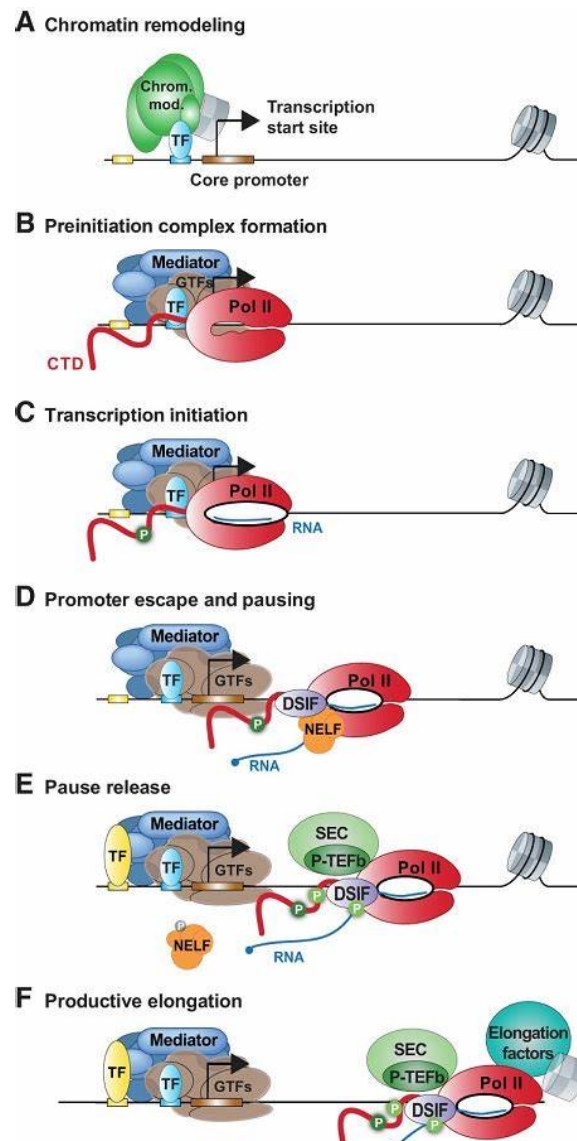
Roger Kornberg
罗杰·科恩伯格



DNA的复制过程捕捉

使用**X射线衍射技术**结合放射自显影技术开展研究遗传信息最初复制到RNA中的过程

科恩伯格被授予2006年诺贝尔化学奖，以奖励他在“真核转录的分子基础”研究领域作出的贡献。

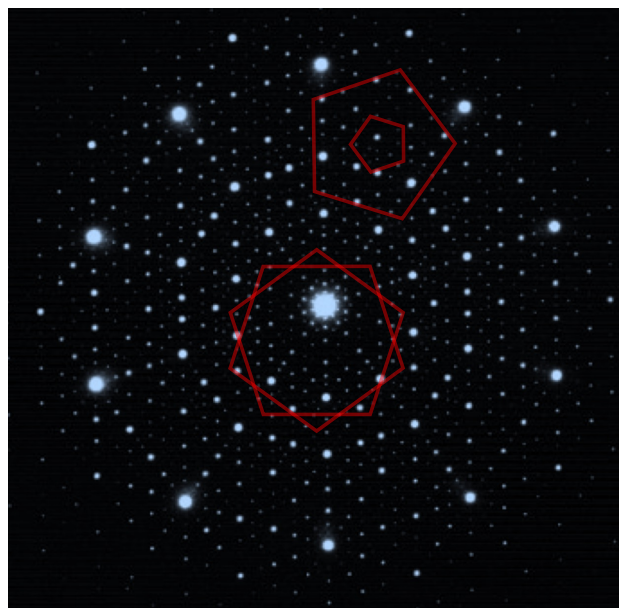




2011诺贝尔化学奖：准晶体的发现



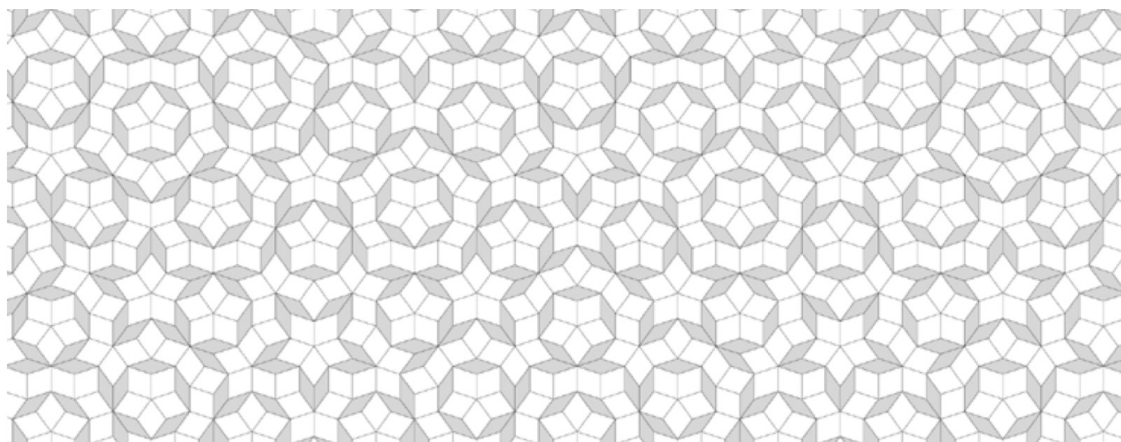
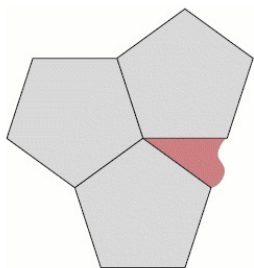
Daniel Shechtman
达尼埃尔·谢赫特曼



AL- 2540 Mn April 8, 82

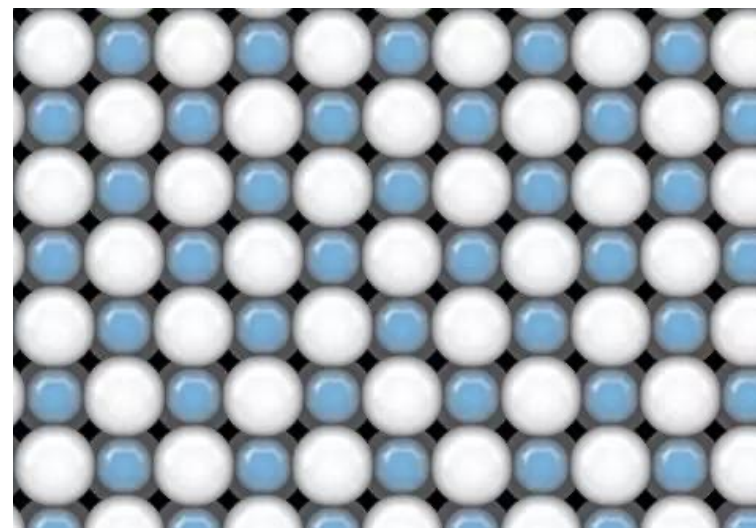
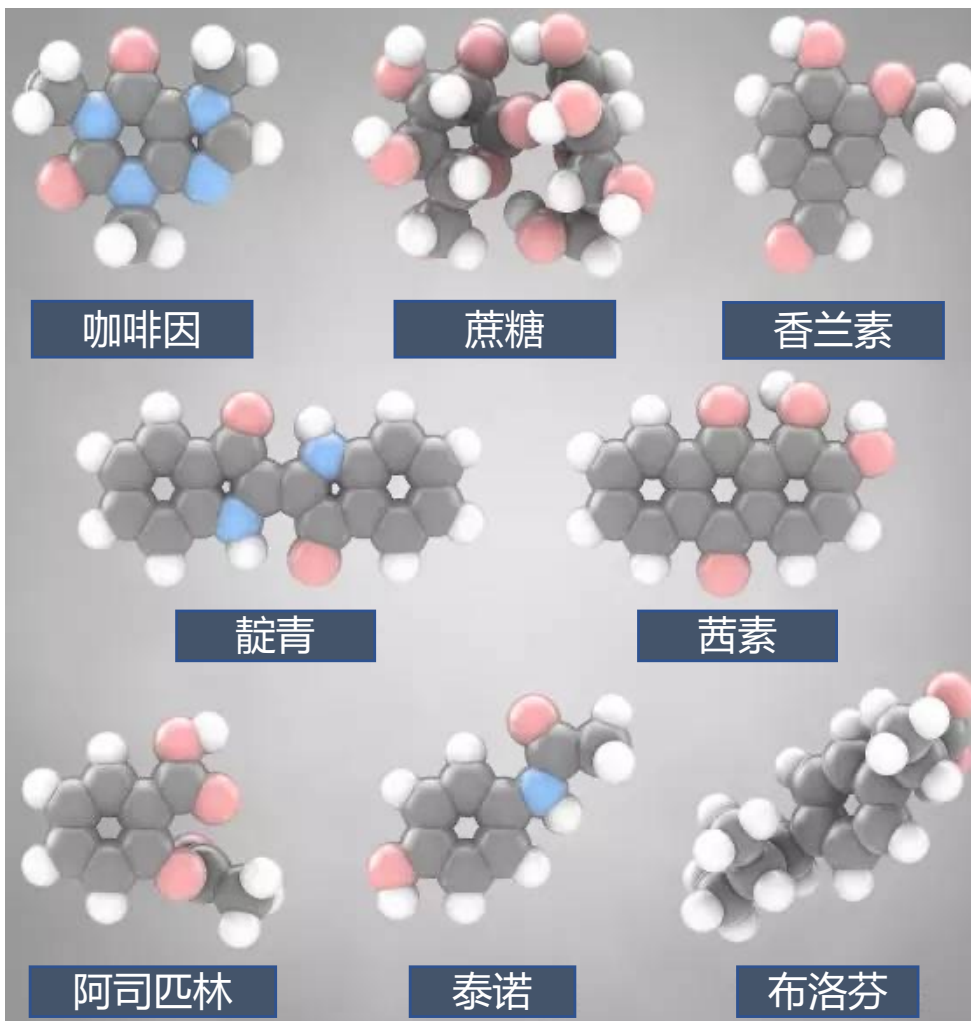
1720	SAD
1721	SAD
1722	25k
1723	17k
1724	36k
1725	SAD (10 Fold ???)
1726	36k DF
1727	36k OF
1728	36k DF
1729	36k DF
1730	SAD 2300
1731	" 1600
1732	36k DF
1733	100k BF
1734	100k DF
1735	100k BF

准晶体
有序但非周期性





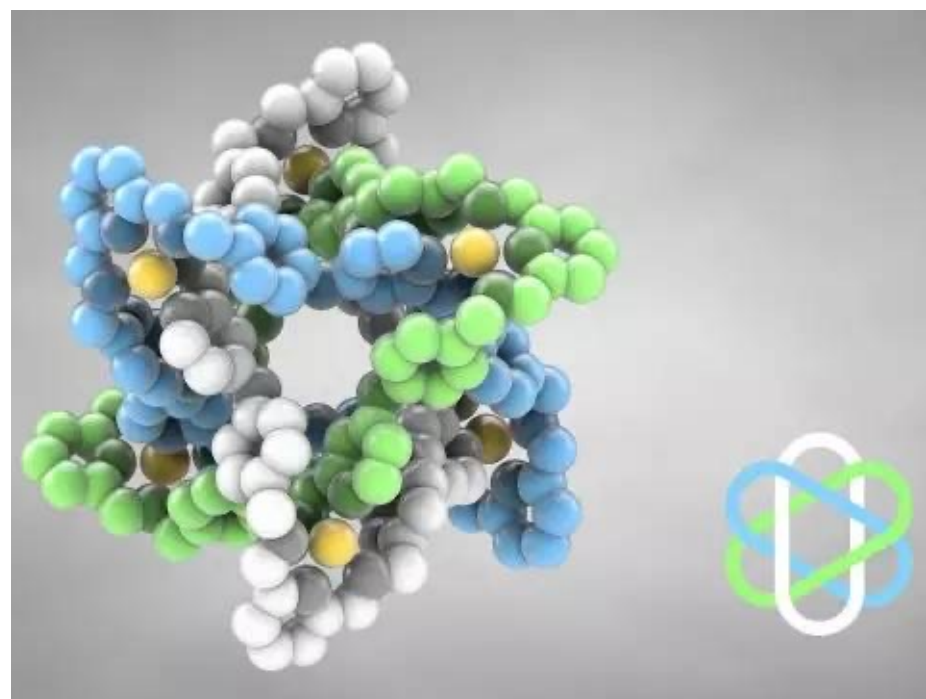
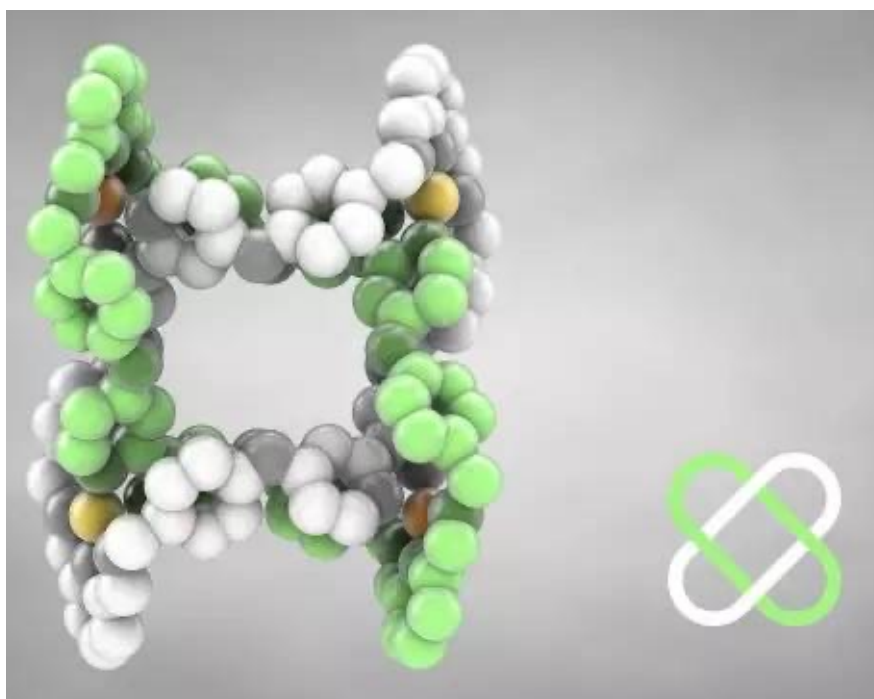
X射线用于小分子的结构鉴定



氯化钠



X射线用于机械互锁分子的结构鉴定

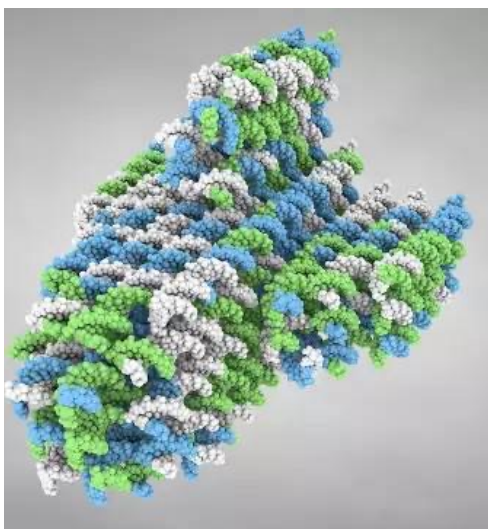
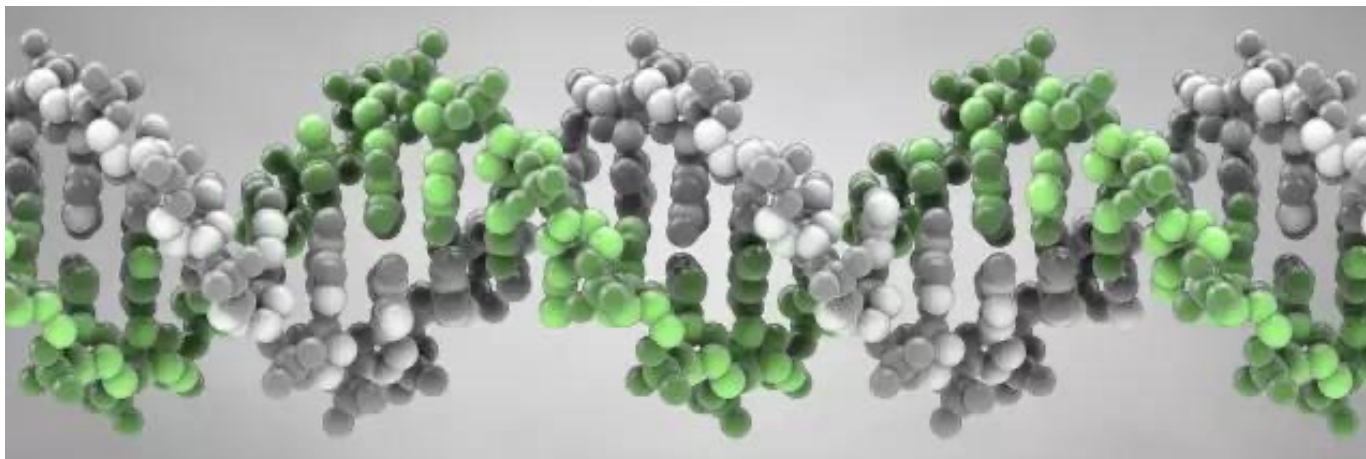


机械互锁分子

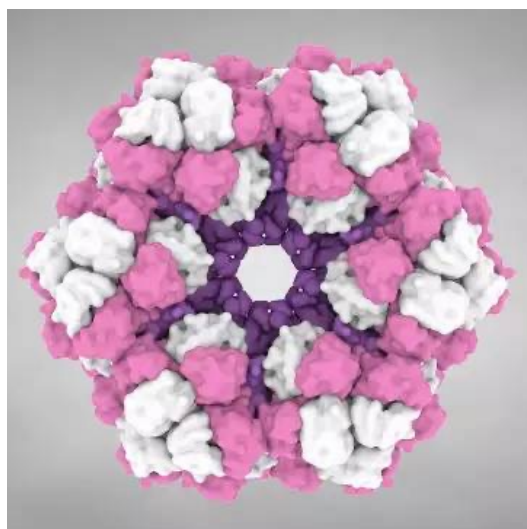


X射线用于DNA、蛋白质等的结构鉴定

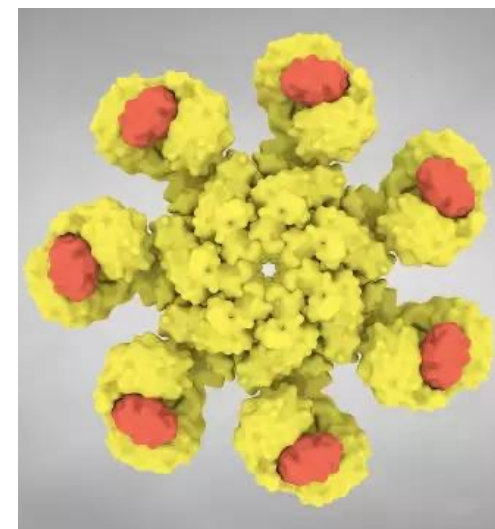
DNA



DNA 纳米飞船



蚯蚓血红蛋白



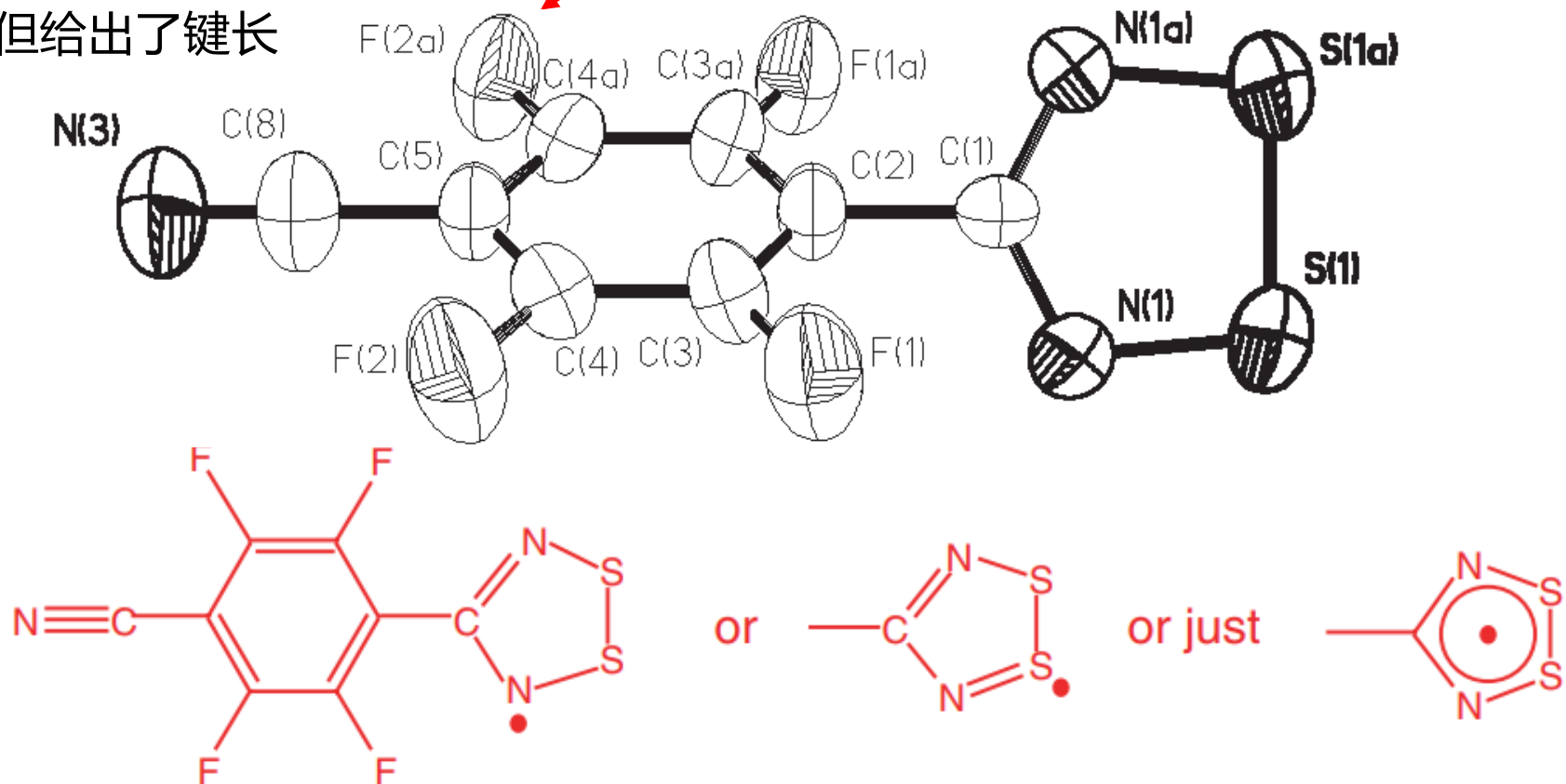
人类细胞凋亡复合体



X射线晶体学

原子位移参数表示原子位置的不确定性

没有显示双键或三键，但给出了键长



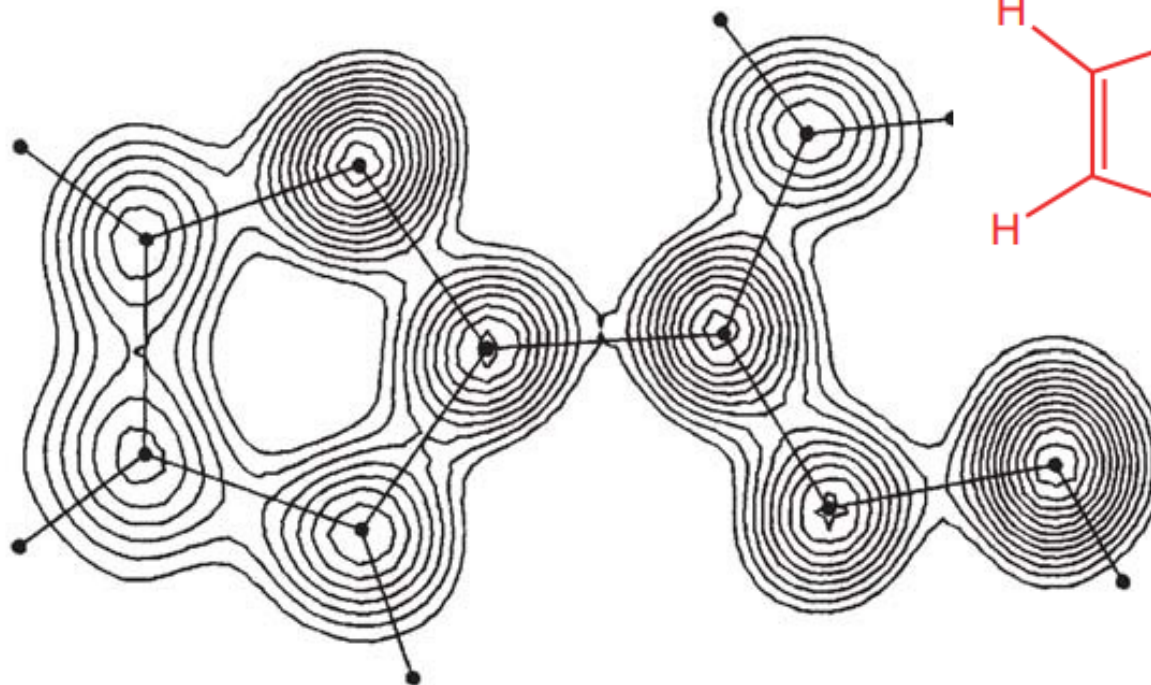


X射线晶体学

X射线因与分子中的电子而不是核子(质子和中子)的相互作用而发生衍射。

因此，这项技术确实能生成电子密度图。

等高线连接着电子密度相等的区域



注意：氧的电子密度最大

请注意，氢原子在上面的电子密度图中没有显示出来。在x射线结构中经常发现这种情况——氢原子的电子密度很小，因此往往很难定位。



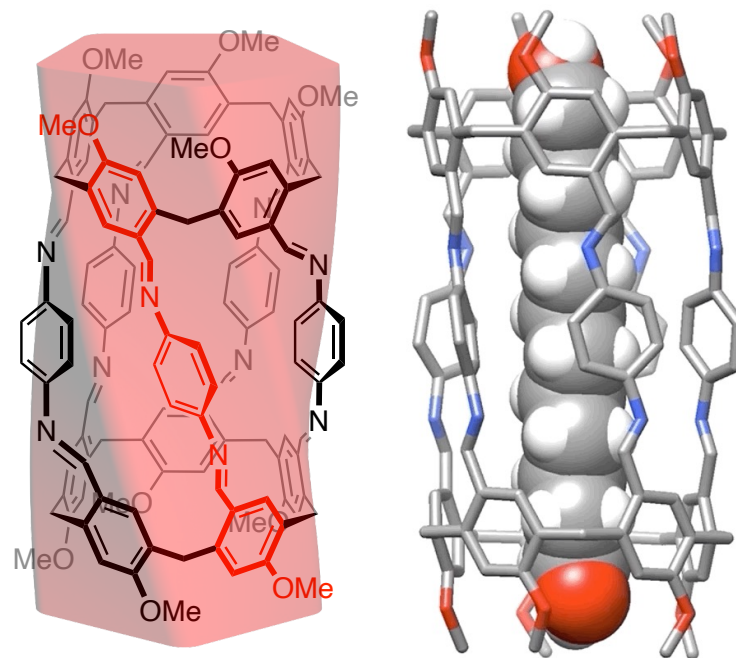
X射线晶体学优缺点

优点：

- 终极的结构信息。确定所有原子的位置

缺点：

- 需要高质量的晶体
- 有时很难确定氢原子的位置





冷冻电镜技术 2017年诺奖



雅克·迪波什
Jacques Dubochet



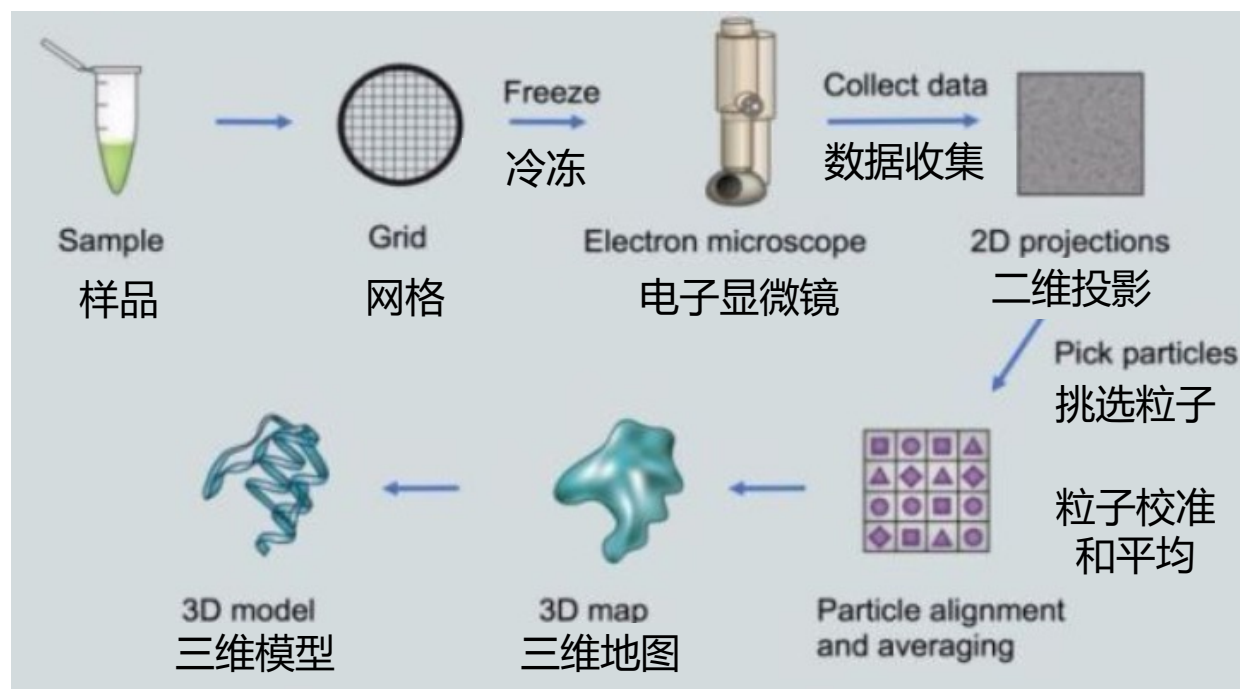
约阿基姆·弗兰克

Joachim Frank



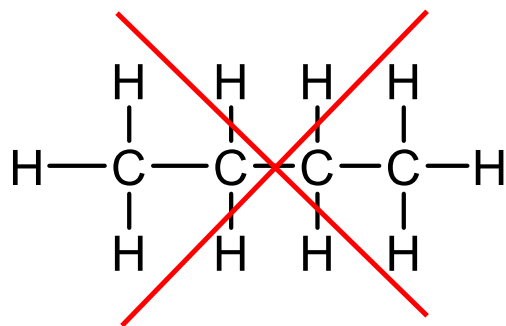
理查德·亨德森

Richard Henderson

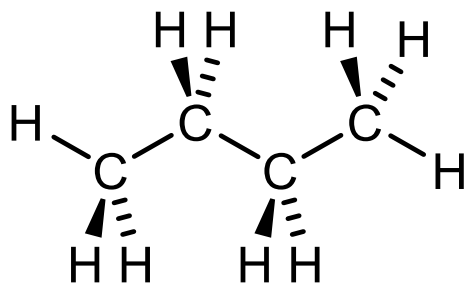




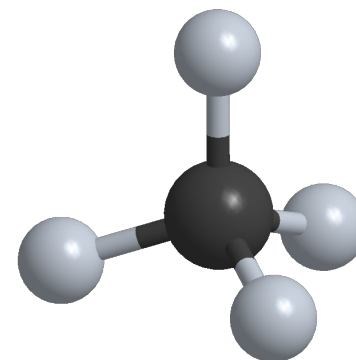
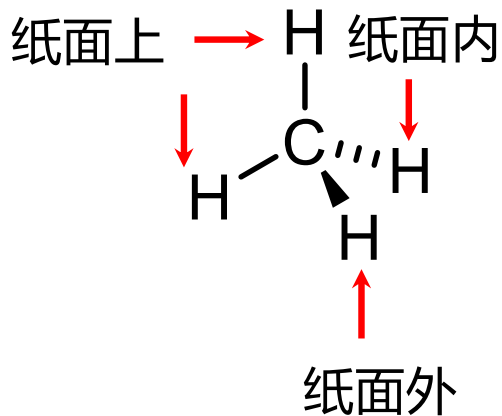
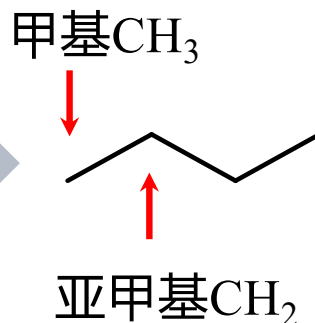
有机化合物表示方法



更合理



简化



甲烷的四面体构型



Joseph Le Bel
约瑟夫·勒贝尔



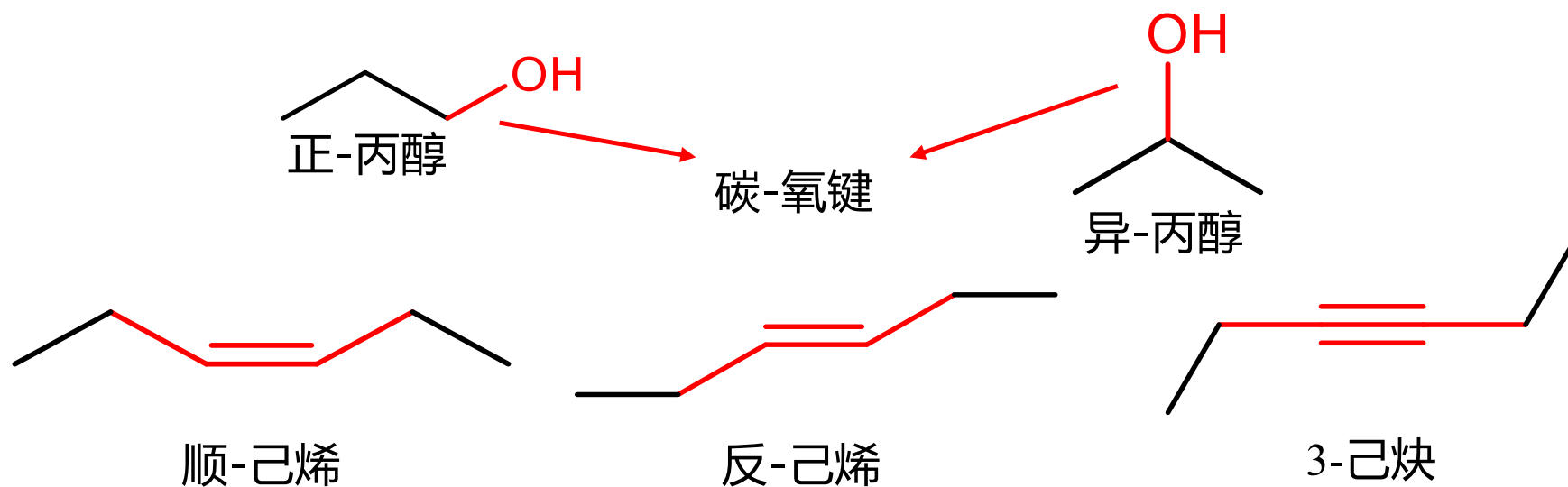
J. H. Van't Hoff
雅可比·范霍夫

1874年，荷兰化学家范霍夫与法国化学家勒贝尔几乎同时独立提出**碳的正四面体构型**假说



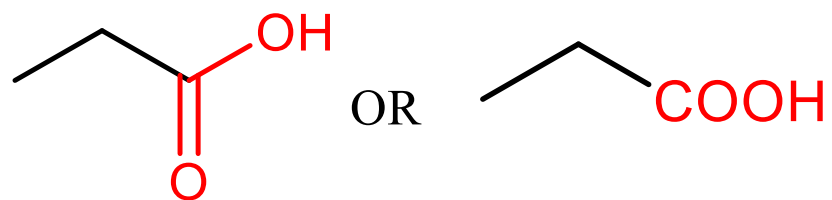
有机化合物结构的绘制指南

- 将原子链绘制为120°角的锯齿形
- 省略代表碳的大写字母C
- 省略与碳原子相连的氢原子及碳氢键
- 把所有其他的原子，连同它们的键和所有附着在它们上面的原子都画出来
- 如果绘制了一个碳原子，则绘制出包括与其相连的所有其他原子

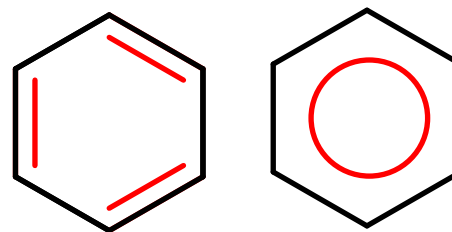




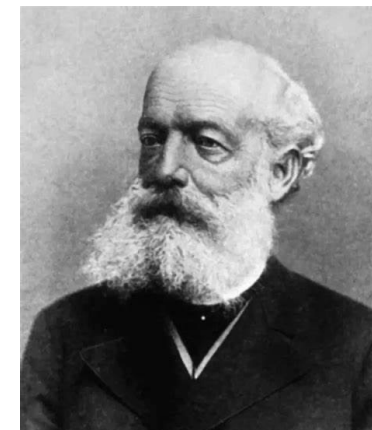
有机化合物结构的绘制指南



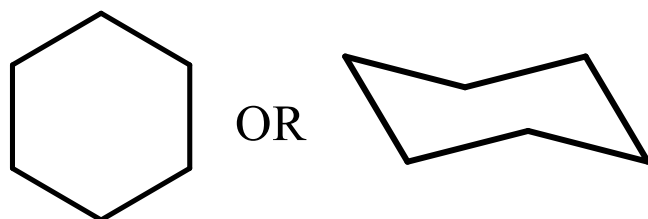
丙酸 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$)



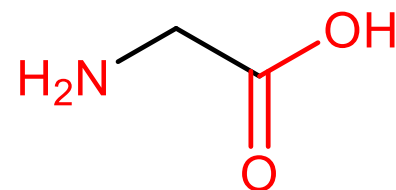
苯



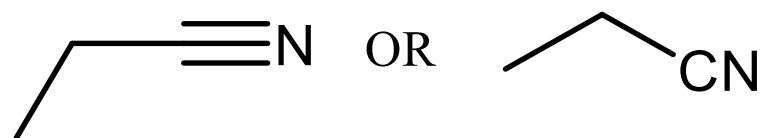
凯库勒与苯环



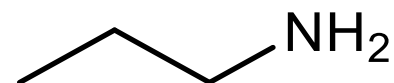
环己烷



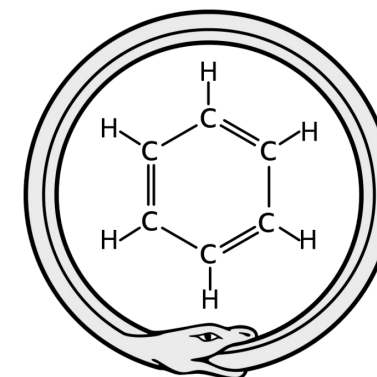
甘氨酸



丙腈 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$)



丙胺 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$)





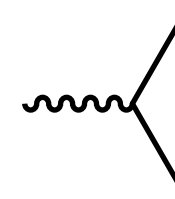
常见官能团缩写

Me = 甲基, $-\text{CH}_3$

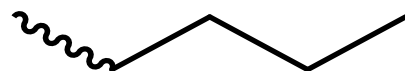
Et = 乙基, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$

n-Pr = 正丙基, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$

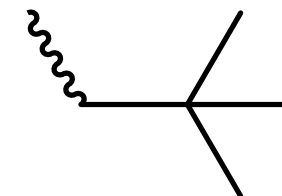
i-Pr = 异丙基



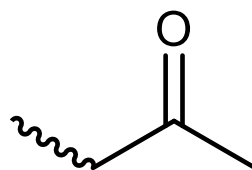
n-Bu = 正丁基



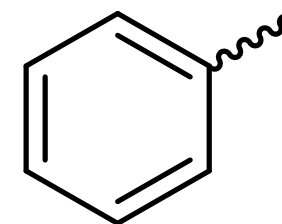
t-Bu = 叔丁基



Ac = 乙酰基, $\text{CH}_3\text{CO}-$



Ph = 苯



R = 所有烷基

Ar = 所有芳香基

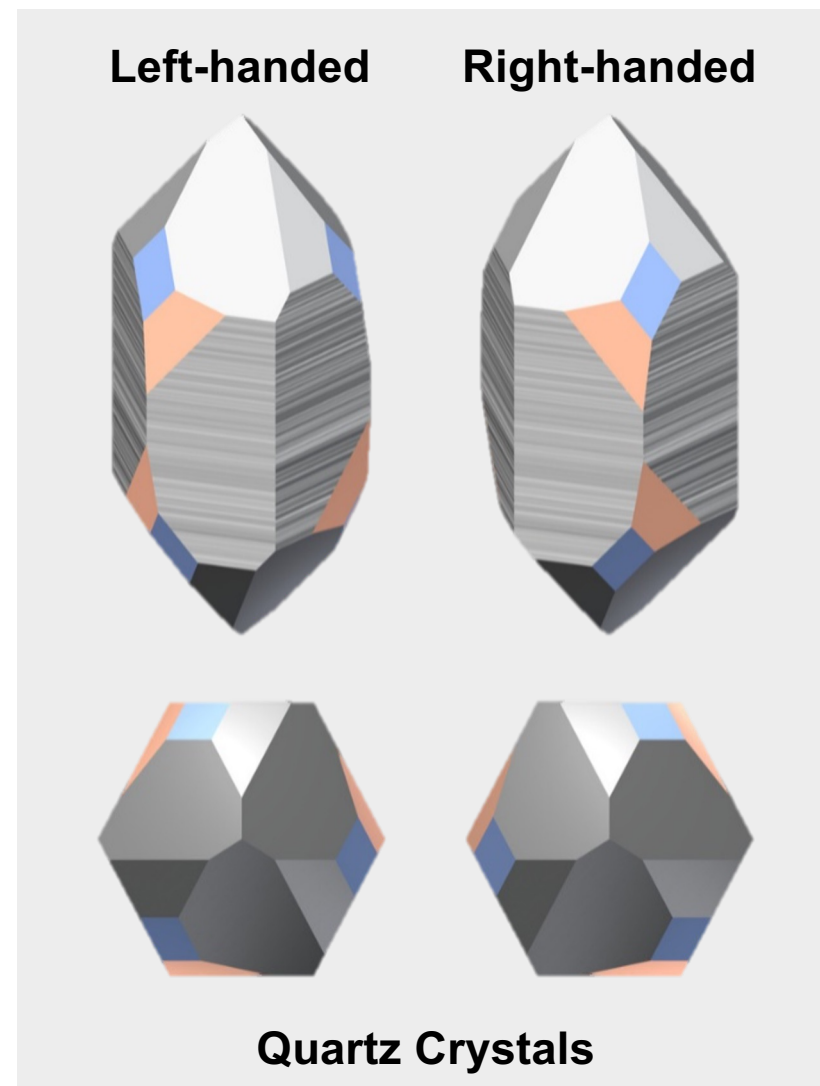
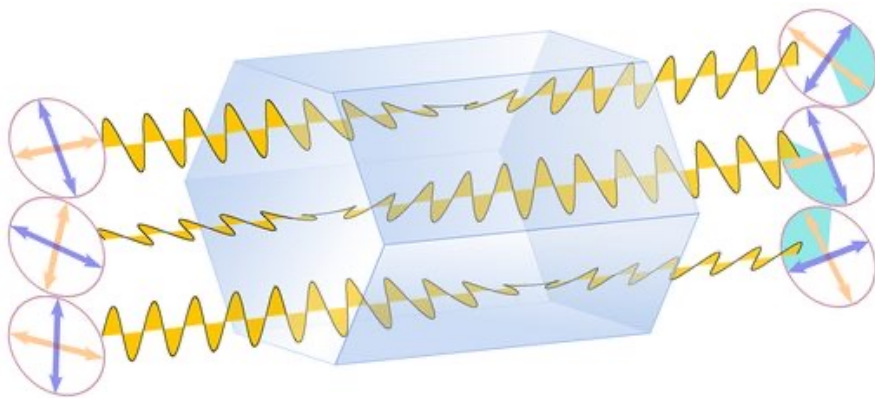


晶体学与立体化学的早期关联

1801 René Just Haüy 发现水晶晶体外在晶形具有不同的镜像对称

1811 François Jean Dominique Arago 发现晶体旋光特性。石英表现出旋转光极化方向。平面偏光进入石英晶体后，出来的平面偏光与原先进入的平面偏光，两者的偏振方向有差异

1820 Sir John F.W. Herschel 发现偏振光在水晶晶体中有时表现为左旋，有时表现为右旋。且旋转方向与晶体外在晶形相关





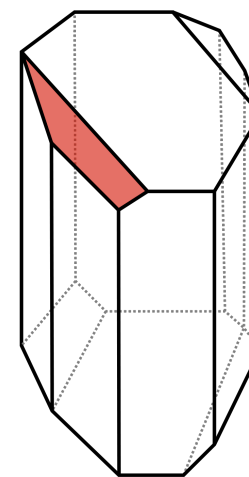
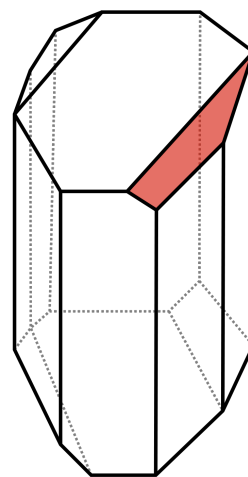
立体化学的诞生



Louis Pasteur 路易·巴斯德

1848年，巴斯德根据晶体形状不同，借助镊子和放大镜成功地将两种对映异构体分离。这是科学史上第一个记录在案的手性拆分实验，标志着立体化学的诞生

2003年美国化学会评选化学史上十大最美实验，巴斯德的酒石酸铵钠盐拆分荣登榜首





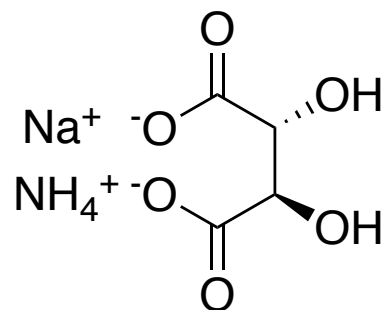
立体化学的诞生



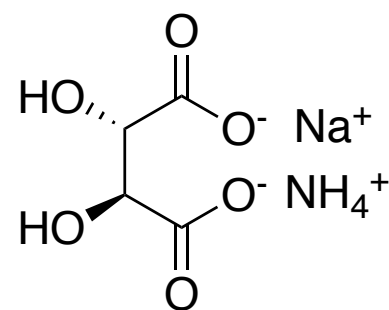
Louis Pasteur 路易·巴斯德

1848年，巴斯德根据晶体形状不同，借助镊子和放大镜成功地将两种对映异构体分离。这是科学史上第一个记录在案的手性拆分实验，标志着立体化学的诞生

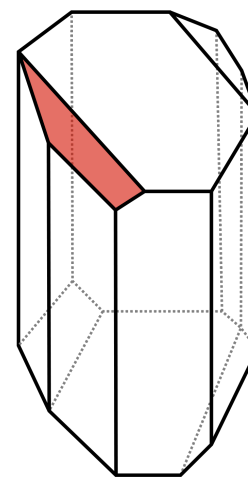
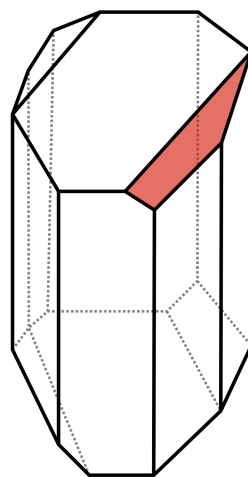
2003年美国化学会评选化学史上十大最美实验，巴斯德的酒石酸铵钠盐拆分荣登榜首



RR-酒石酸铵钠

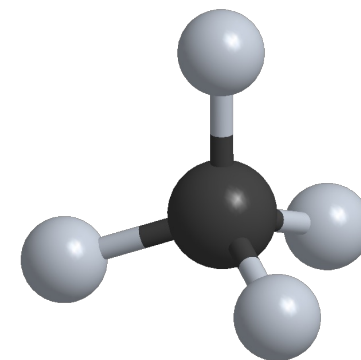
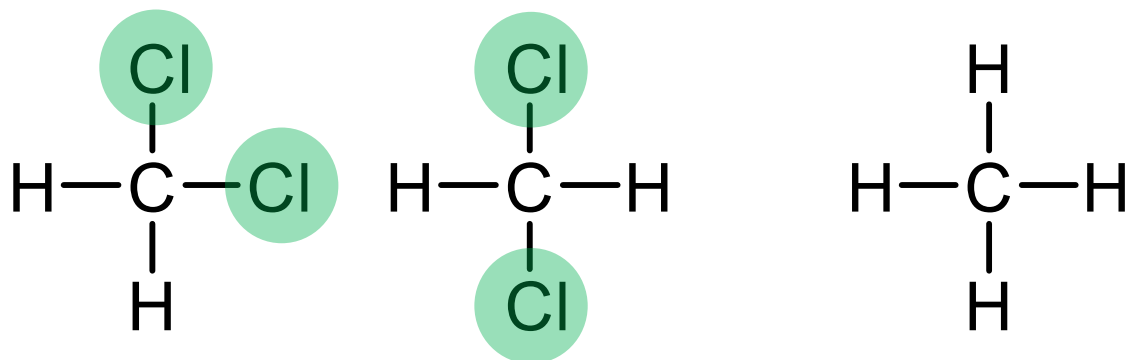


SS-酒石酸铵钠

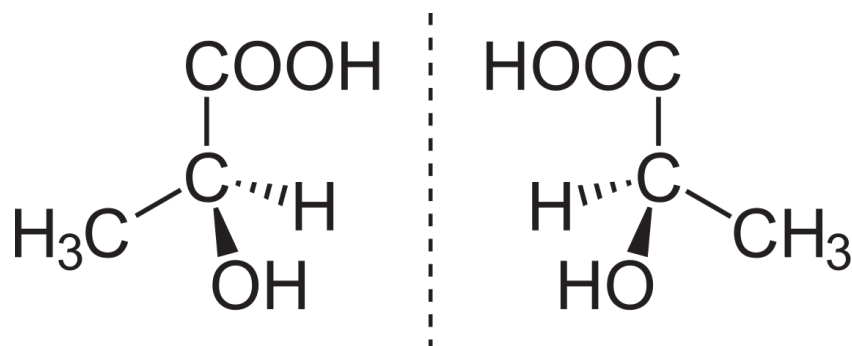




不对称碳原子立体中心



二氯甲烷有两种异构体？甲烷所有原子都在同一平面？甲烷的四面体构型



D型和L型乳酸

荷兰化学家范霍夫与法国化学家勒贝尔从“不对称碳原子”概念，建立了立体化学



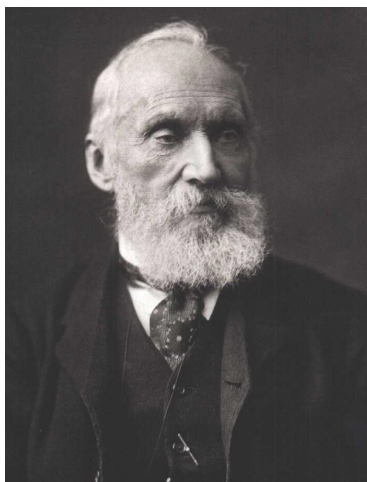
Joseph Le Bel
约瑟夫·勒贝尔



J. H. Van't Hoff
雅可比·范霍夫



手性的重要性

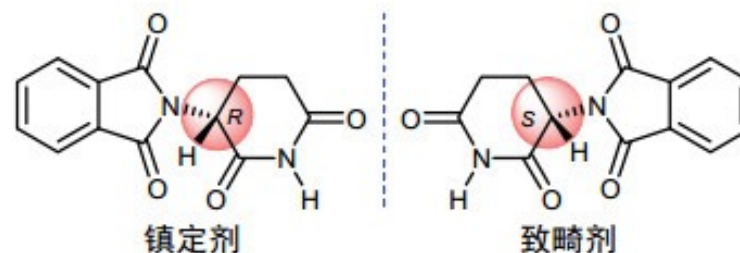
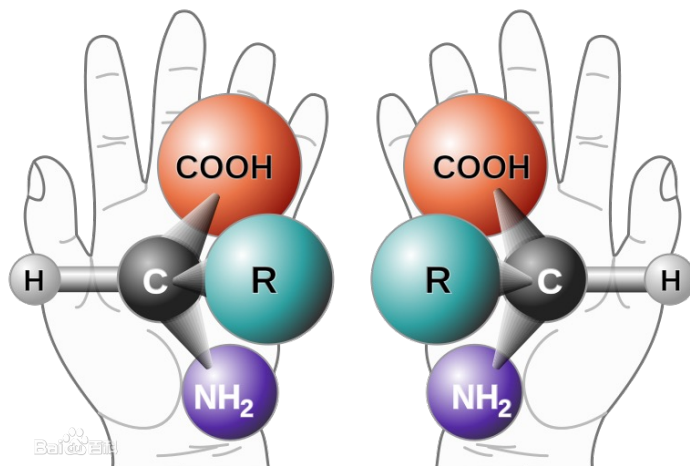


Lord Kelvin

“手性”一词由开尔文勋爵在1884年的一次讲座中首次提出

IUPAC Gold Book

Chirality is the the geometric property of a rigid object (or spatial arrangement of points or atoms) of being non-superposable on its mirror image

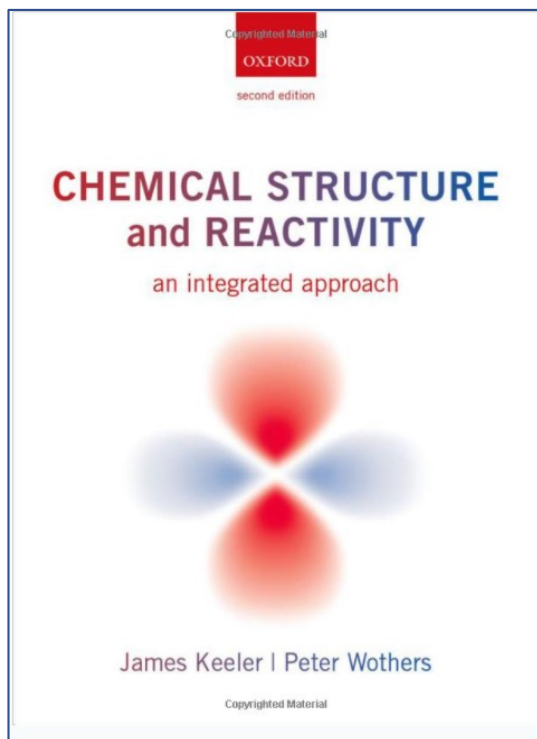


Thalidomide

上世纪中叶，沙利度胺“反应停”致使婴儿畸形事件使得“手性”重新回到人们的视野



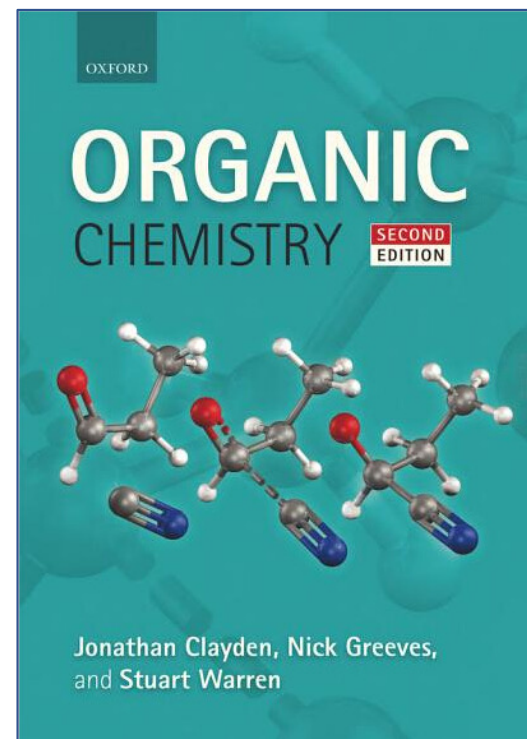
本周指定阅读



Chemical Structure and Reactivity: An Integrated Approach

第1章 Page 1~28

预习：第13章 Page 455~479 (红外/核磁)



Organic Chemistry

第2章 Page 15~33

第3章 Page 52~72 (红外/核磁)