

学校的理想装备

电子图书·学校专集

校园网上的最佳资源

今日化学

 **eBOOK**
网络资源 免费下载

前 言

《大学化学》自 1986 年创刊至今已 10 年了，始终坚持以推动化学教育的科学研究和组织研究成果的交流；介绍化学科学发展、促进知识更新、深化教学改革和提高教学水平为办刊宗旨，得到了化学界广大师生的欢迎。尤其是杂志中“今日化学”栏目的文章，介绍了化学各分支领域研究动向，对广大师生拓宽知识面，丰富教学内容均有裨益。应读者的要求，经编委会研究决定，请本刊该栏目的文章作者对原稿稍作修改和补充，汇编成书出版，作为 10 周年的纪念礼物，奉献给支持《大学化学》的各位作者、审者、读者。

本书按文章内容分 8 个部分编排，除无机化学、分析化学、有机化学与高分子化学、物理化学与物质结构四个分支学科前沿领域研究的介绍外，还有综述部分；化学与生命科学；化学与材料科学及近 10 年的诺贝尔化学奖获得者简介。本书文章的作者既有经验丰富、德高望重的化学界老前辈，又有年富力强、拼搏在科研、教学第一线的中年专家，也有才华初露的后起之秀。他们撰写的文章内容新颖、叙述深入浅出，既有很强的学术性，又具相当的科普性。本书可供大学和中学化学教师、本科生和研究生及其他领域的化学工作者阅读。纵览这些文章，可以启迪化学教育工作者思考面向当今科学技术的迅猛发展，化学教育要做怎样的改革、如何培养 21 世纪的化学人才、如何向非化学类专业人才普及现代化学知识；可以引导学生开阔视野，活跃思维能力，增强从事化学研究的兴趣和创新精神。

本书涉及的物理量的单位符号采用现行国际单位制，有些引文的图表数据及波谱学中尚在使用的单位，如 μ 、ppm，更换将涉及图形的变化，本书不得不按其原用单位介绍，在适当的地方加注了换算关系。

本书文章按刊登时间的先后进行编序，因篇幅所限，删去了全部文章的摘要。

本书的出版首先得到了原作者的许诺和热情支持，同时也得到了国家教委高教司和北京大学出版社给予的支持和指导。在电脑排版、绘图、校对等过程中，《大学化学》编辑部的同仁付出了艰辛的劳动。此外，孙德中、赵学范、段晓青、常燕生、陈立力、李凤金等也给予了很大的帮助，在此一并致以衷心的感谢。

本书的出版由于篇幅较大、时间较紧，难免存在疏漏或错误，恳请读者批评指正。

《大学化学》编辑委员会
1995 年 11 月

内容简介

本书主要介绍当今化学各研究领域发展的状况，化学及其交叉学科互相渗透的有关前沿研究动向。全书共分 8 部分：综述，无机化学，分析化学，有机化学与高分子化学，物理化学与物质结构，化学与生命科学，化学与材料科学，1985—1994 年诺贝尔化学奖获得者简介。本书作者均为在化学界从事科学研究和教学工作的老年、中年和青年专家，他们撰写的文章内容新颖、叙述深入浅出。多数文章后给出参考文献，可供专业读者深入了解。

本书可作为大学和中学化学教师、本科生和研究生的教学参考书，也是其他领域化学工作者及管理人员，纵观化学研究现状和了解化学研究发展趋势的一本有价值的参考书。

扫描隧道显微镜在表面化学中的应用

白春礼

(中国科学院化学研究所 北京 100080)

一 引言

1982 年，国际商业机器公司苏黎世实验室的葛·宾尼 (Gerd Binnig) 博士和海·罗雷尔 (Heinrich Rohrer) 博士共同研制成功了世界第一台新型的表面分析仪器——扫描隧道显微镜 (Scanning tunneling microscope, 以下简称 STM)。它的问世，使人类第一次能够实时地观察到原子在物质表面的排列状态和与表面电子行为有关的物理化学性质，对表面科学、材料科学、生命科学和微电子技术的研究有着重大的意义和广阔的应用前景，被科学界公认为是表面科学和表面现象分析技术的一次革命。为此，他们与电子显微镜的创制者恩·鲁斯卡 (Ernst Ruska) 教授一起荣获 1986 年诺贝尔物理奖。

与其他表面分析技术相比，STM 具有以下优点：

1. 具有原子级分辨率。平行和垂直于表面方向的分辨率分别可达 0.1nm 和 0.01nm，即可以分辨出单个原子。

2. 可实时地得到在实空间中表面的三维图像，不需要用试差模体进行对比计算 (如 LEED 等)，因而可用于具有周期性或不具备周期性的表面结构。这种可以实时观测的性能非常有利于对表面反应、扩散等动态过程的研究。

3. 可以得到单原子层表面的局部结构，而不是体相的平均性质。因此可以直接观测到局部的表面缺陷、表面重构、表面吸附体的形态和位置，以及由吸附体引起的表面重构等。

4. 可在真空、大气、常温、低温等不同条件下工作，甚至样品可浸在水、电解液、液氮或液氦中。不需要特别的制样技术并且探测过程对样品无损伤。这些特点非常适用于研究生物样品和在不同实验条件下对样品表面的评价，例如对催化机理、超导材料的超导机制、电化学反应过程中电极表面变化的监测等。

5. 在获得样品表面形貌的同时，亦可得到扫描隧道谱 (STS)，可用它研究表面的电子结构，如表面价电子轨道状态、表面电子陷阱、电荷密度波、表面势垒的变化和能隙结构等。

二 基本原理

扫描隧道显微镜的基本原理是基于量子的隧道效应。将原子线度的极细针尖和被研究物质的表面作为两个电极，当样品与针尖的距离非常接近时 (通常小于 1nm)，在外加电场的作用下，电子会穿过两个电极之间的绝缘层流向另一电极。这种现象称为隧道效应。隧道电流 I 是电子波函数重叠的量度。它与针尖和样品之间距 s 以及平均功函数 ϕ 有关：

$$I \propto V_b \exp(-A\phi^{1/2}s) \quad (1)$$

V_b 是加在针尖和样品之间的偏置电压，平均功函数 $\phi \approx \frac{1}{2} (\phi_1 + \phi_2)$ ， ϕ_1 和 ϕ_2 分别为针尖和样品的功函数， A 为常数，在真空条件下约等

于 1。

由上式可知，隧道电流强度对针尖与样品表面之间距非常敏感，如果距离减小 0.1nm， I 将增加一个数量级。因此，利用电子反馈线路控制隧道电流的恒定，并用压电陶瓷材料控制针尖在样品表面的扫描，则探针在垂直于样品方向上高低的变化就反映出了样品表面的起伏（图 1a）。将针尖在样品表面扫描时运动的轨迹直接在荧光屏或记录纸上显示出来，就得到了样品表面态密度的分布或原子排列的图像。对于起伏不大的样品表面，可以控制针尖高度守恒扫描，通过记录隧道电流的变化亦可得到表面态密度的分布（图 1b）。这种扫描方式的特点是扫描速度快，能够减少噪音和热漂移对信号的影响。

图 1 扫描模式示意

从（1）式可见，在 V_b 和 I 保持不变的扫描过程中，如果功函数随样品表面的位置而异，也同样会引起探针高度（ V_z ）的变化。如样品表面原子种类不同，或样品表面吸附有原子、分子时，由于不同种类的原子或分子团等具有不同的电子态密度和功函数，此时 STM 给出的等电子态密度轮廓不再对应于样品表面原子的起伏，而是表面原子起伏与不同原子各自态密度组合后的综合效果。STM 不能区分这两个因素，但用 STS 方法可将此两因素区分开来。利用表面功函数、偏置电压 V_b 与隧道电流之间的关系，可以得到表面电子态和化学特性的有关信息。

三 应 用

迄今为止，有关 STM 和 STS 的文章已发表六百余篇，涉及较多的应用实例。限于篇幅，本文只介绍几个典型的例子。

1. 表面结构研究

物质的表面结构往往是十分复杂的，这是由于表面处于体相原子中止面上。这种特殊的状态造成表面几个原子层内原子的排列往往与体相不同。衍射分析方法已经证实，在许多情况下，表面形成超晶格结构可使表面自由能达到最小值，即形成表面重构。Si（111） 7×7 重构是在 30 年前发现的，但原子重构后的空间排列细节一直没有定论。1983 年初，宾尼发表了 Si（111） 7×7 的 STM 像，得到了重构后表面原子排列的细节（图 2）。 7×7 菱形单胞网格顶层有 12 个吸附原子“突起”；菱角处原子“下陷”，不存在吸附原子。STM 像还揭示顶层原子下存在不均匀的波纹结构。

图 2 硅（ 7×7 ）表面结构的 STM 像

图 3 苯分子的 STM 像

单晶的清洁表面由台面和台阶组成。现已查明台阶在表面化学反应中起着重要作用。STM 像有助于我们对这些反应的认识。其后的 STM 研究观察到 Si（111） 7×7 重构表面上有台阶，重构延伸到台阶的边缘，这是因为重构过程是从台阶处开始的。用其他分析技术都难以观察到关于

表面台阶这种原子位置信息。

使用 STM 技术,IBM 公司 Watson 研究中心的科学家还观察到 Si(111) 7×7 表面的电子结构,获得了原子位置、部分充满的 sp^3 轨道电子和与相邻原子成键的 sp^3 化学键等信息。

科学家先后用 STM 研究了金、银、锗、铜、镍等金属不同晶面的形貌;石墨和一些金属卤化物的高分辨表面结构;砷化镓的表面原子排列并鉴别了砷和镓原子;由吸附体引起的镍表面重构; NH_3 在硅表面化学键的形成;高温无机超导材料钇系和铋系的表面结构和能隙;原子簇化合物和有机金属化合物在晶体表面的吸附和扩散;有机导电材料 TTF-TCNQ 和 (BEDT-TTF) $_2Ag(SCN)_2$ 晶体表面电子给体与受体的排布等等,为表面科学中首先要回答原子在哪里,它们又是如何运动的等最基本而且又是最难以回答的问题提供了解决的工具。

2. 生物样品

由于 STM 方法不需要高能电子束在样品表面聚焦,且实验可在大气下进行,甚至样品表面可以覆盖一层水,因此,将 STM 用于生物样品的研究引起了生物学家的关注。但由于生物样品通常是极差的导体,加之生物膜表面的布朗运动,柔性链的存在使针尖与样品的相互作用是弹性的等复杂因素,限制 STM 像达不到较高的分辨率。尽管如此,STM 对生物样品的研究也得到了一些较好的结果。已发表的文章包括在真空、大气和水溶液下 DNA 的研究,观察到丝状残基和环状结构,测定了双螺旋结构的周期;DMPC 双层复型的波纹相结构和周期;细菌细胞鞘、球蛋白、噬菌体 ϕ -29、Porin 囊、RecA-DNA 复合物、HPI 天然二维蛋白晶体、骨胶原(形成三螺旋线状结构)等。

中国科学院化学研究所用自行研制的 STM 观察到了卵磷脂双层膜的表面结构,首次观察到了磷脂头在膜表面的排列状态及间距,并观察到了波纹相和岛状排列的周期。

3. 其他方面的研究动向

Munich 大学的 Behm 和 Hüsler 等人用 STM 研究了在丁烯蒸气存在下铂表面的变化。他们选择铂表面的一个有很多台阶的区域。他们观察到在开始暴露于蒸气中时,碳原子在台阶附近沉积,然后逐渐扩散远离台阶,直到它们完全覆盖了台面。这种细节在对催化反应的理解中是重要的。氧在 Ni(110) 表面上吸附的 STM 研究表明,在(110)面和(110)方向上存在一系列(2×1)结构和未被氧覆盖的 Ni 原子密堆积排列。氧原子座落在 Ni(110)的桥位上。实验结果还解释了(2×1)结构的饱和覆盖度 $\theta = 1/3$ 而不是 $1/2$ 的原因。

化学家使用六元环模型解释苯分子的结构已几十年了,但苯分子的真实面目一直未直接观察到。IBM 公司在硅谷的研究中心的科学家首次用 STM 观察到固定在铑晶体表面的苯分子,苯分子的六元环结构清晰可辨(图3)。

TTF-TCNQ: tetrathiafulvalene tetracyanoquinodimethane BEDT-TTF: bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene

RecA-DNA: 一种蛋白与 DNA 的复合物

HPI: Hexagonally Packed Intermediate

STS 的测量对于了解表面电荷密度波(CDW)、表面局部态密度(LDOS)的能量和强度分布有重要意义。Coleman 等人在液氮温度下用 STM 直接观察到层状化合物 1T-TaS₂ 解理面上的电荷密度波呈六角形排列。CDW 的形成伴随着原子位移 1—2.5nm 的周期性结构畸变。STM 可研究 CDW 的细节和 CDW 凝聚如何对定域隧道密度起作用的微观模型。

有人用 STM 针尖对锗晶体表面进行原子尺度上的修饰。另外,由于隧道电流是一种高度聚焦的低能电子束,其能量又处在大部分化学反应的能量范围内,因此,通过隧道电流束亦可能引发某些特定化学反应的出现。

STM 的出现为人类认识微观世界的奥秘又提供了一个十分有用的工具,随着 STM 理论和实验技术上的日臻完善,它必将在表面化学的研究中起越来越重要的作用。

摩擦化学过程及其模型

宋心琦
(清华大学化学系 北京 100084)

一 从钻木取火到摩擦化学

20 世纪初,W.Ostwald 提出,机械能对化学反应的影响和其他形式的能(如电、光、热等)对化学反应的影响一样,也属于物理化学的范畴,建议称为“力化学”(Mechanochemistry)。并定义为:“力化学是化学中的一个分支,它研究各种聚集态的物质在机械能作用下发生的化学和物理化学变化”。但由于当时的条件和认识水平所限,对这个领域的主要研究对象和力化学过程的特点未能做出明确的阐述。

如果说钻木取火和火石火绒的应用是人类应用力化学的早期实践,那么雷管等一类引爆装置是近代普遍应用的力化学装置。但是对力化学本质的认识却经历了一个漫长的过程,至今在化学领域中还是一片待开垦的处女地。

18 世纪时就已经发现,摩擦金属的表面可以加速金属的溶解。19 世纪末,Carey-Lea 发现遇热升华但不分解的氯化高汞在研磨时竟可以分解;可熔化但不分解的卤化银,用不大的切应力就可使之发生部分分解。20 世纪初,Parker 实现了在摩擦应力作用下简单盐的复分解反应。除此以外,由大地构造运动导致的长石云母化过程,也归因于力化学的作用等等。但这都只能算是事实材料的积累阶段,对所谓的力化学过程缺乏定量的、理论的研究。

20 世纪 20 年代,Tamman 研究了机械加工对固体活性的影响,发现只有 5~15% 的机械能转化为热能,其余部分则转变为金属材料的势能,化学势有明显的提高。说明力化学作用和热化学作用具有不同的机制,并可以很好地解释上述金属溶解速度加快的现象。50 年代初,Fink、Bowden 特别是 Tabor 研究了在滚动摩擦及滑动摩擦下金属的氧化反应及氧化物的分解反应。发现在滚动摩擦应力作用下,铁表面在几分钟内生

长出来的氧化膜,在正常情况下大约要用去 10^{17} 年。同时期的 Staudinger 和 Hess 开始了机械能对高聚物作用的研究,观察到活性增高和分子量下降的现象,说明机械能使碳-碳键活化以致断裂。

50 年代开始, Peters 等系统地进行了机械能影响下无机化学反应的研究,包括碳酸盐的分解与化合;氧化还原反应;微量分析中的发色反应等。他明确指出:机械能对化学过程的影响不能归结为温度的作用,而应当以热力学为基础。1965 年 Heinicke 指出:并不是所有的力化学过程都可以用可逆过程热力学来阐明的,有时要用不可逆过程热力学。同时指出,机械能对化学过程作用的动力学和热活化反应也存在一定的差别。

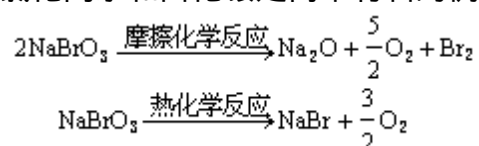
近年来,在解释、阐明力化学过程方面提出了许多物理模型。但由于对力化学过程的认识还很不深入,这些模型都带有明显的“借用”的痕迹,对很多现象的定量描述误差往往很大。可是另一方面,这个领域和工业生产特别是高技术有着极其密切的关系,迫切要求化学家和机械学家、物理学家、力学家密切合作,迅速开拓这个领域的工作,开发新的研究方法和技术手段,建立更好的反映过程实质的理论模型,促使材料科学、机械工程学、表面物理学与化学等更好地适应生产发展与技术进步的需要。

摩擦化学是力化学中的重要分支之一。它研究由机械能作用而引起的固体的化学和物理化学变化。摩擦化学研究的体系中至少要有一种组分呈固态,机械能的注入主要通过研磨、摩擦、润滑和磨蚀等途径,和机械运转及加工过程关系最为密切。

二 摩擦化学的特点

不同形式的能量对化学过程的作用机制不同,其中最重要的差别在于对作用物的激励(或活化)的机制方面。由于摩擦可以使相接触的物体温度升高,而且曾经观察到有的摩擦付在滑动过程中,固体接触部位可能达到高达 1300K 的高温,人们曾认为机械能是通过转化为热能再转化为化学能的,并提出了有关摩擦化学的“热点”模型和闪烁温度假说。这种模型曾盛行于 60 年代,现在仍被不少作者以不同的修正形式引用着。但就在这个时期内,已经发现了许多用单纯的热激励机制无法解释的现象,如:

1. 不少固体物质在机械加工时生成的化学产物与热化学反应的产物不同。上面讲过的氯化高汞和卤化银是两个有名的例子,还有如:

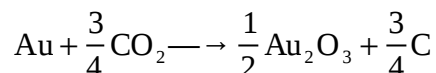


2. 与热应力固体材料相比,机械加工时固体材料的反应活性增大要以量级计,低温时这个差别尤其明显。上面提到过的 Tabor 等人关于铁的氧化膜生长速率的研究是一个最突出的例子(10^{17} 1)。实验结果表明,通过摩擦化学作用激励金属镍,可使镍的羰基化反应速率高过热化学反应约 100 倍。

3. 摩擦化学反应对温度的依赖关系和放热反应不同，有些摩擦化学反应速率的温度系数可接近于 0。

4. 和放热反应相比，摩擦化学反应速率对体系压力的依赖程度低，很多情况下几乎不存在依赖关系。如羰基镍的合成在热反应中为二级反应，但在摩擦化学反应中，反应级数在 0.5—0 之间，依加工强度和温度而不同。

5. 有些由机械能激励而发生的反应，类似的热反应却不存在。如：



6. 有些摩擦化学反应不能用经典热力学的判据加以判断。例如在机械加工过程中有些 $G_\phi > 0$ 的过程仍可自发地进行。如：



7. 在机械加工过程中测得的“摩擦化学平衡”状态和热平衡状态完全不同。如碳酸盐的分解压 (p_{CO_2} , 298K)：

碳酸盐	Li_2CO_3	MgCO_3	CdCO_3	ZnCO_3
p_{CO_2} (热平衡) / Pa	10^{-26}	10^{-7}	10^{-4}	10^2
p_{CO_2} (摩擦化学平衡) / Pa	10^5	10^5	10^5	10^5

以上事实表明，摩擦（力）化学过程，特别是对作用物的激励过程不能归结于简单的热激励过程，深入认识摩擦化学过程的本质还有待于系统而深入的工作。

三 摩擦化学现有物理模型简介

为了了解摩擦化学过程的物理化学特点，对现有几种物理模型做点分析是有益的。由于篇幅所限，本文将侧重于模型的物理基础，有关几种模型的细节和数学表达式可参阅有关文献。

1. 热点模型 物体相互摩擦时，相对于摩擦力所做的机械功可以转化为热已是人人皆知的常识。设有一荷载为 F 的圆材，以其外表面从一平面上滑过时，若其速度为 v ，此摩擦付间的摩擦系数为 μ ，则机械功转化而得到的热能（设转化率为 100%） Q 等于：

$$Q = \mu \cdot F \cdot g \cdot v$$

式中 g 为重力加速度。考虑到传热过程后，便可以算出摩擦付界面处的温升：

$$T = \frac{\mu \cdot F \cdot g \cdot v}{2\pi r} \sqrt{\frac{1}{2\beta \cdot k \cdot r}}$$

式中 β - 传热系数， r - 圆材的半径， k - 热导率。

一根直径为 1mm，荷载为 200g 的康铜圆材。动摩擦系数 $\mu=0.3$ （对钢）。当滑动速度为 2m/s 时，利用上式可算出，如 $k=20\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ ， $\beta=40\text{W}/\text{m}^2 \cdot \text{K}$ ， $T \approx 200\text{K}$ 。由于实际接触面积比宏观的外表面小（视光洁度与圆材均匀度而异），实际在“热点”处的温升可远高于此值。实验证实，在 10^{-4}s 以下的时间内，有些摩擦付的温升峰值可达 600—1000K。

测量的方法除热电偶法外，非导热材料可用红外测量法，针状物还可以通过尖端熔化现象来观察。

这个模型的缺点在上一节里已做过分析。还有一点要指出的是，摩擦付在产生高温的时候，有可能引发放热的氧化反应，因而测得的高温中有化学反应的贡献。

但是摩擦付（金属间的摩擦、润滑、磨损）、有机材料的焊接和在摩擦或冲击应力下引发氧化或分解反应时，可以形成局部高温的现象毕竟是存在的，在分析实际问题时应加以考虑。

2. 变形模型 固体表面受到冲击应力时，有可能产生暂时的或永久的变形，这也是人所共知的常识。变形模型是以固体表面上某个微小的局部在极短的时间内受到强度足够大的冲击时发生准绝热能量积聚为前提的，亦即认为在真实的间断扰动中的传播速率是限定的。根据这个模型，把冲击瞬间出现的最高能量状态称为摩擦等离子态（Triboplasmas）。它的特征是固体中出现一个极端紊乱的结构和非稳态高度激励的碎片，其周围的化学反应圈物种中有晶格组元、离子和电子等等。由冲击区升华而出的晶格组元可以证实在该处的瞬时温度可达到 10^4K 以上。

由于摩擦等离子态寿命很短，体系来不及建立麦克斯韦-玻耳兹曼分布，在此激发态下的化学反应也不能用热力学定律来描述。有关摩擦等离子态的能量耗散过程可以用图 1 粗略地加以说明。图中把能量激发的最高阶段通过弛豫变成的下一个阶段称为“等离子区边”

图 1

和“等离子区后”。这个阶段有许多物理过程，例如等离子态产物的复合、位错的传播、断裂过程、声子传播等。其中电子和声子的发射对引发化学反应有重要的作用。

由于这些物理过程的寿命一般长于等离子态，有可能完成分子能量的再分布。这时可以用热力学状态函数来表征体系，所以第二阶段的耗散过程可以用不可逆过程热力学来处理。其中等离子区后在摩擦化学反应中起主要作用，是摩擦化学研究的重要领域。

热点在耗散过程网络中不仅存在而且代表了一种可能存在的激发状态，但并非仅有一种激发态，而且也不是能量耗散网络中最高的激发态。显然变形模型是热点模型的一种修正和发展。

能量耗散网络中的最后阶段，可近似地看成是一种热静力学平衡态。留在固体中的一部分耗散能以过量自由焓形式存在，并与组织缺陷和电子缺陷结合在一起。其寿命较长，低温时更长。过量自由焓的“流失”是一种极缓慢的不可逆过程，固体中由此活化的化学反应通常可视为准静态，因而可以近似地用经典热力学关系式加以描述。

为了使读者对承受机械应力的固体受激励后的弛豫时间有所了解，表 1 列举了一些有代表性的数据。

表 1* 承受机械应力作用的固体的激励过程及其弛豫时间

激励过程	弛豫时间 (S)	备 注
冲击过程	$> 10^{-6}$	
摩擦等离子态	$< 10^{-7}$	
气体放电	$\sim 10^{-7}$	
“ 热点 ”	$10^{-4} \sim 10^{-3}$	
静电放电	$10^{-5} \sim 10^{-2}$	
摩擦发光	$10^{-7} \sim 10^3$	荧光及磷光
晶格缺陷	$10^{-7} \sim > 10^6$	如不同温度下的 LiF 中的 Vk , 心
位错运动	$< 10^3 \text{m/s}$	
晶格振动	$10^{-10} \sim 10^{-9}$	OK
裂缝形成	$0.1 \sim 10 \text{m/s}$	断裂速度
新鲜表面	$1 \sim 10^2$	$1.3 \times 10^{-4} \text{Pa}$ 下
	$< 10^{-6}$	10^5Pa 下
激发介稳态寿命	$10^{-3} \sim 10^{-2}$	

*本表数据摘自 G.Heinicke :Tribochemistry(1984) , 原书中错误已改正。

从表 1 数据看出, 有些激发态的寿命不仅和固体的物理性质有关, 还和外界参量如压强、温度和气氛有关。

机械能对固体的影响, 通常称为“ 力学活化 ”, 如果外场是恒定的(如应力恒定), 称为“ 静态活化 ”, 否则称为“ 动态活化 ”。

上述摩擦化学激励模型不仅适用于一定强度下的冲击加工, 对于轴承齿轮及粉碎器具中的摩擦和撞击过程也能适用。但都有一个前提, 那就是加工强度一定要能够产生高激发态(如摩擦等离子态)。

四 摩擦化学反应热力学

上面已经提到, “ 活化固体 ” 处于非平衡状态, 如果想用可逆过程热力学的关系式来描写活化物质, 可以在关系式中增加一个称为过量自由焓的函数 G , 用来表征固体的活性。其定义为 $G = G_T^* - G_T$ 。 G_T^* 表示活化固体的自由焓, G_T 为同一物质在同一温度 T 下始态的自由焓。

G 不仅与平衡状态有关, 也与固体反应速度有关。通常可以用化学方法获得与机械加工后同等活性时所消耗的有效功来求得 G 之值。例如用电化学方法时, $G = n \cdot 96513 \cdot E'$ 。像镍的羰基化反应只有一种反应物为固相, 通过机械加工后体系平衡常数的

测定, 也可以求出 G 来, 因此时 $G = -RT (\ln K_p^1 - \ln K_p)$ 。其中 K_p^1 为机械加工后固体的平衡常数。实验已证明这个关系式是可用的。例如用镍盐还原得到的镍粉为反应物时, $G = 11.7 \text{kJ/mol}$; 用振动磨得到的镍粉为反应物时, $G = 10.9 \text{kJ/mol}$; 而用电位测量法对滚压镍片测量的结果, $G = 13.8 \text{kJ/mol}$ 。应当认为这三个结果的相差是不算大的。

除此以外, 用量热法和差热分析法也可以通过过量焓 H 用下式求出 G 来。

$$G_T = (H_T^* - H_T) - T(S_T^* - S_T) = H_T - T S_T$$

式中*号表示活化态。

由于 S_T 一般很小，所以近似地认为 $G_T \approx H_T$ 。但对于缺陷浓度很大的固体， S_T 项不能忽略，不过可以通过下式算出：

$$S_T = S_T^* - S_T = S_0^* + \int_0^T \frac{C_p^* - C_p}{T} dT$$

可以看出，即使 c_p 不大，但当 S_0^* 较大和温度较高时， $S_T > 0$ ，故

$H_T > G_T$ 有时加工方法对 H 值影响也不可不顾，例如用不同的研磨设备制备的 $MgCO_3$ 粉，其 H 值可相差近 6 倍。但是这种差别似乎可以用作不同机械加工方法活化效率的一种量度。

对于在机械加工应力下 G 值很大的摩擦化学反应（例见表 2），或表现为不均相反应的稳态气压和平衡时压强差别很大（可以数量级计）时，上面的准可逆过程热力学方法已不再适用，这时要应用不可逆过程热力学。

表 2* 过量自由焓较大的摩擦化学反应

反 应	$G_{298} \text{ kJ/mol}$	反 应	$G_{298} \text{ kJ/mol}$
$C + 2H_2O \rightarrow CO_2 + 2H_2$	62.4	$BaO_2 \rightarrow BaO + \frac{1}{2}O_2$	55.2
$2Cu + CO_2 \rightarrow 2CuO + C$	140.2	$Fe_3O_4 + 2C \rightarrow 2CO_2 + 3Fe$	330.2
$Au + \frac{3}{4}CO_2 \rightarrow \frac{1}{2}Au_2O_3 + \frac{3}{4}C$	311.5	$2MgO + C \rightarrow CO_2 + Mg$	744.9
$SiC + 2H_2 \rightarrow Si + CH_4$	58.9		

*本表数据摘自 G.Heinicke: Tribochemistry (1984)

不难想到，机械能除去可以引发化学反应之外，还可以引起固体物质发生相变，即 $A_{(固)} \rightarrow B_{(固)}$ ， A 、 B 表示固体物质的不同相结构。对于有些物质，还可以观察到序列的相变过程。

目前的工作表明，对于上述相变（同质异晶转变）过程，应用热力学方法处理时的难度高于气固相摩擦化学反应，因为每个相的结构特点对其摩擦化学过程的动力学和热力学影响很大。不过理论上寻求统一的工作已在进行之中。其次，已经认识到，运用不可逆过程热力学将有助于较深入地认识摩擦化学的本质，应当加强这方面的理论工作。

化学之继往开来

唐有祺

（北京大学化学系 100871）

南开大学是我国成绩卓著的一个最高学府。作为一个化学工作者，我景仰南开大学及其化学系的优良传统以及她为我国建设和培育人才所

做出的卓越贡献。

今天的际遇使我回想到 26 年前，即 1963 年 9 月，当时学术界正在这里召开一个规模宏大的有机化学报告会。为了澄清化学中共振的实质以及共振论的是非功过，我也曾应邀在这个遐迩闻名的学府中做过一次报告。时过境迁，特别在最近十年中，化学终于在新的起点下前进了，并且已在全国范围内取得了许多成果和进展。在今天这样的聚会中，我想谈谈化学的整体和全局以及她发展的全过程中某些至关重要的情况，也即谈谈有关她的历史渊源、现状和发展趋向等。谈论中需要联系到化学和其他学科以及国民经济的关系。限于时间，我讲的内容只能是一鳞半爪、挂一漏万，取材之主观随意在所难免，尚望大家鉴谅。

—

首先，谈谈化学发展史的分期问题。

化学究竟从什么时候开始进入了她的近代化学 (modern chemistry) 时期？史家都称从 1774 年拉瓦锡 (Lavoisier) 提出元素概念结束燃素论 (phlogistic theory)，不久道尔顿 (Dalton) 于 1803 年提出原子学说，使化学进入了这个持续至今以原子论为主线的新时期。也有人认为这个时期是从 1860 年康尼查罗 (Cannizzaro) 根据阿佛加德罗 (Avogadro) 假说理顺了当量和原子量的关系，改正了几乎全部化学式和分子式，确立了原子-分子理论以后才开始的。从此以后，化学的发展比较顺当，在她的总体理论上没有出现、也并不需要有一个天翻地覆的变化。

实际上，化学进入近代化学时期后，势如破竹的发展所依据的最基本的理论始终是原子-分子理论，简称原子理论 (atomic theory)。它指明：不同元素代表不同原子；分子是由原子在空间按一定方式或结构结合而成；分子的结构直接决定其性能；分子进一步聚集成物体。

原子理论结束了持续几个世纪炼金和炼丹家的盲目实践。有人认为，炼金家之所以长时期与硫黄和重金属打交道，是基于他们的一个信念：只要把硫黄的亮黄色和重金属的高密度这两个性质掺和在一起就可炼出黄金来。历史已经证明，在近代化学时期之前，化学并没有经历过象物理学发展进程中出现过的那个经典物理学时期。物理学从经典力学（或牛顿力学）到量子力学以及从研究声、热、光、电、磁等现象到揭开原子的内部结构，经历过经典和近代物理两个时期。经典物理仍然在规定的限度内或条件下起着作用。而近代化学之前并不存在一个类似的经典化学时期。

在以往两个世纪中，以原子理论为主线的近代化学从未停止过发展，但化学作为一个整体也始终未能摆脱这个主线。因此，我们要有一个共识，一般说来，化学就是指近代化学。

二

其次，谈谈物理与化学之间分工的历史渊源。

化学与物理在自然科学中真是亲如手足的两个学科。在历史上她们

有时离得远些，有时又接近一些。但她们之间是有一种约定俗成的分工的。可以从一本使我和我的前辈得益非浅的物理化学教科书中节录它开宗明义的两段话来说明这一点。

化学主要研究：（1）物质（substance）的组成和结构及其性能与组成和结构的关系；（2）物质的组成和结构变化（化学变化或化学反应）以及伴随这些变化的效应。

物理学主要探讨：（1）物体与其组成无关的特征以及物质无需联系其组成和结构的一般性质；（2）并不改变其组成和结构的变化（物理变化）。

这样的分工看来是为当时两个学科的工作者所乐于接受的。化学家迷恋于追究物质的组成，而物理学家却人各有志地回避物质的组成；而且最后种瓜得瓜、种豆得豆。这样，整个 19 世纪，化学不仅成为科学的物质结构理论的发源地，而且也是从中得益最多的领域。到 19 世纪末，化学已经把物质的结构揭示到分子怎样由原子组成的层次，总结出元素周期律，并在通过化学反应来研究分子立体结构的过程中奠定了立体化学。

但揭开原子的内部结构就不可能是化学了。通过质点运动和波动这两种极限运动形式来反复研究声、热、光、电、磁等现象的物理学，从 19 世纪末开始陆续发现了 X 射线、电子、光子和原子的核模型以及微粒的波性等，终于为发展以原子理论为主线的化学准备了新的实验手段和理论工具。从此化学的发展如虎添翼，而物理学也不再限于研究原来所谓的“物理变化”了。物理学虽然从此兵分两路，但都与化学结下不解之缘。她一方面揭开了原子核这个结构层次，（顺便在此提一下，像 Ernest Rutherford、Otto Hahn 所得的诺贝尔奖都是化学奖）；另一方面，物理学开始在原子核外的结构层次上或原子和分子水平上与化学并肩进行研究工作。但化学家和物理学家即使在同一层次上工作，仍然会在做法上带上他们所受训练和专业背景的烙印。

三

最后，谈谈化学的学科范围、作用和前景。

在自然科学的各个分支中，化学是在原子水平上研究物质的组成、结构和性能以及相互转化的学科。在称为化学反应的转化中，原子相互结合的方式或结构是要改变的。从天然资源中制取我们需要的物质一般要通过化学反应与分离过程相结合的化学过程。化学反应的重要性还在于它们相当普遍地进行于包括生物界在内的大自然中。迄今能源工业在很大程度上也有赖于化学过程。不难想象，化学的发展既关系到国计民生，也与整个科学技术密切相关。

回顾我国在开发资源以及满足人民生活需求方面的情况，不难体会化学在解决亿万人民温饱问题中的作用。我国是人口逾 11 亿并致力现代化的国家，如何通过化学来进一步强化国民经济，实为当务之急。

现在以及今后一个时期，化学发展的主要动向可以归纳为三个方

面。(1) 深入研究化学反应理论并开发各种化学过程,以揭示和沟通从原料到产物的渠道,进而寻找或设计包括以催化剂为核心的化学过程在内的最佳过程。(2) 提高对结构及其与性能关系的认识,使结构理论达到新水平,并以所需性能为导向,寻找或设计最佳化合物、材料或体系。(3) 发展分析和测试的新方法,并依靠计算技术,使化学的“耳目”以及据以工作的信息趋于灵敏和可靠。

化学学科久盛不衰的任务是耕耘元素周期系。已知化合物数目在1950年是200万种,目前已增加到近1000万种。这些化合物绝大部分是人工合成的。合成新化合物的动机是为了扩大可供筛选出巧夺天工的化合物和材料的范围,或为了检验某个预见或建立某个理论。今后,随着结构理论和化学反应理论以及计算机和激光等新技术的发展,这样的工作会做得越来越得法,盲目性会不断减小。这些工作在不同程度上都将做到能根据预期化合物性能来设计结构,并按照结构设计化学过程来进行合成。

在原子和分子水平上,生物学可以分享化学已经建立的全部原理。生命科学中很多问题已经成为化学和生物学的共同研究对象。同时,分子生物学已为合成复杂的蛋白分子提供了崭新的基因工程方法。这个方法与蛋白质的结构理论结合后就形成蛋白质工程。在今后10年中,很多激素、疫苗以及其他生物制品都将事半功倍地从这个新来源得到充分供应。

化学在能源和环境问题上大有可为。改善煤的燃烧并消除对大气的污染已刻不容缓。对汽车尾气和其他废气所用净化催化剂的需求以及为汽车开发新能源的驱动力都将越来越大。太阳能作为发电和驱动化学反应的能源都将得到发展。器械的小型化将促使化学电源采用新型材料做电极和电解质。为了防止生态的恶化,旨在探明如何利用回收的 CO_2 来强化或人工模拟光合作用的研究将得到支持。淡水资源匮乏以及不断受到污染的问题已日趋严重,改进处理水污染的方法将受到高度重视。

我国正在进行社会主义现代化建设,我们应当充分重视化学科学的发展,并为之做出努力。

从两个实例看当前化学的基础研究和应用研究

张存浩 袁 权

(中国科学院大连化学物理研究所 116023)

化学是自然科学的一个基础学科,又与国民经济的各方面紧密相连。本文从化学的基础研究和应用研究中各举一个实例,藉以部分地反映我国化学的发展走向。

1. 分子反应动力学和激发态化学

作为在分子和原子不同能态水平上研究化学变化和反应规律的分子反应动力学,是化学科学的一个前沿。它的最终目标在于从根本上掌握控制化学变化的能力。分子束、激光、光谱、能谱和质谱,以及现代测试仪器的集合为这方面实验研究所不可缺少。我们高兴地看到:分子反

应动力学国家重点实验室依托的大化所和化学所，在楼南泉、朱起鹤、何国钟教授等的领导下，近年来，已经建成了 13 套大型实验装置，我们将择要介绍。

这些装置不仅可以从事纯基础研究，也可以用于有近期应用前景的基础研究。人们认识到：从一般到个别的认识规律固然可以在科学上引起飞跃的进展，从个别到一般则是更普遍和更容易做到的。因此，在基础研究中，预见和选择恰当的突破口，极为重要。六年前，R.E.Smalley 发现 C_{60} 原子簇并预言其笼形结构。这一划时代的成果靠的就是类似图中的激光-分子束-飞行时间质谱装置。如果循着常规的合成化学和结构化学路线，这一发现恐怕是不可能的。反之，如果虽然掌握了这一装置，而缺乏从原子团簇的研究中，发现新型物质的愿望，那么这一发现同样是不可能的。激发态化学和气相反应的深入研究还与大气环境，燃烧，航天科学，新型激光体系，辐射的大气传输和新兴的选键化学等等密切关联。这些都是选题的好领域。

气体-表面相互作用的研究紧密联系到多相催化，微电子器件加工（包括 CVD、激光和等离子体刻蚀及加工，纳米技术）以及许多加工过程的诊断等重要领域。其中金钢石膜的气相沉积是一个涉及百亿美元年产值的大课题，近来引起广泛注意。高温甲烷在氢的存在下，以很慢的速度在基体表面沉积。如果是先由甲基（ CH_3 ）吸附在基体表面，再用气相氢原子一个一个地撞掉甲基上的 3 个氢的话，或许能指望用提高气相氢原子的平动能来大大加速金钢石的生长过程，这在气动力学上可能是做得到的。这又是一个实验基础研究的好题目。

不借助复杂的分子束而充分发挥激光的各种优越性，有时也可以作出很新颖的结果。作者近年参加的双共振多光子电离（OODR-MPI）研究，在探测分子激发态的光谱和结构以及研究量子态分辨的分子传能两方面都证明很有效。在前一方面，折叠双共振多光子电离，又称离子凹陷光谱，是探测极短寿命（ $\sim 10^{-13}s$ ）预离解态的一个普遍而有效的方法。用此方法，得到了 $NH_3A_1A_2$ 态转动分辨的光谱和寿命。预离解态一经弄清，就可以用它作为中间态，以达到过去禁戒的或难以辨认的高里德堡态。例如 $ND_3B^1E^-$ 是过去无法研究的一个双重简并里德堡态，用我们的方法首次得到了转动分辨的光谱，从而能够深入研究扬-特勒效应，并进而发现伴随扬-特勒效应的一种新型费米共振——称为非绝热费米共振。它具有新的选择定则。

分子束实验的一个好处是实现单次碰撞，但在静态池中如样品的压力足够低而激光脉冲的时间又足够短，也可以实现单次碰撞。因此在分子碰撞传能方面，OODR-MPI 也可以发挥相当大的作用。与光谱过程不同，碰撞过程一般不是单一的偶极或四极过程，而是若干多极跃迁的叠加，因此不具有严格的选择定则，而表现为表观的倾向性定则。沙国河教授对量子态分辨的传能——不仅一般的角动量传递，而且包括三重态分子 3 个分量态间的传递，互相微扰的单重态与三重态间的传递，电子自旋的守恒与否和双重性的宇称守恒与否，以及碰撞引起的取向变化等方面，均作了细致的实验研究，得到一系列倾向性定则。绝大多数的定则可以由一个修正的量子散射理论得到近定量的解释。这有助于进一步由非弹

性碰撞深入到研究反应碰撞。

对于低振动激发的分子，振动能总是统计平均地分布在分子的各个键上。但高振动激发的分子却不是这样。恰当地设计分子，可以使全部或大部分能量长期地集中在一个键上。这就是选模化学或选键化学，它是分子工程的一条重要途径。选键化学的实验基础是朱清时在 1988 年第一次得到的，他是 1991 年当选的学部委员。他从高泛频光谱上观测到：锗烷 (GeH_4) 和硅烷 (SiH_4) 的一个锗氢或硅氢键上集中了若干个振动量子，而其他 3 个键却完全没有振动激发，从而使本来应是球陀螺 (T_d) 型的分子光谱完全变成了对称陀螺 (C_{3v}) 型。由此在国际上重新掀起了选键化学热。与 70 年代初的狂热不同，这次是有理论基础的，因而前景光明。Crim 等和 Zare 等对简单分子如 HD0 已经实现了 10—100 倍的选择性。

2. 膜分离和膜反应

不同物质在介质中扩散的速度有差异，这在 200 多年前就已发现了。膜分离技术的大规模发展和工业应用还是大约 30 年前的事。在解决了高通量、无缺陷膜的大规模生产和在高面积/体积比的膜分离器上取得突破之后，开发了以水中脱盐的反渗透过程为代表的各种水膜过程。七八十年代迄今各种气体分离，渗透汽化，膜反应过程相继发展出来，形成了一支应用面广，增长率高的高技术产业。膜分离过程节能、高效，是解决当代能源、资源、环境等重大问题的不可缺少的一项高新技术。

我们略去水膜，进而讨论气体分离膜。初期考虑：高分子材料的渗透率很低，几十微米薄的膜大约仅有气体 $0.01\text{—}1\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot 1.01 \times 10^5 \text{Pa})$ ，没有实用价值。在较薄的致密层 ($0.1\text{—}1\mu\text{m}$) 下加一层多孔支撑层，可使透过通量增加 1—2 量级，得到有工业实用价值的“不对称膜”，这是制膜技术发展的里程碑。高分子膜材料的选择，主要依据溶解扩散能力的差异。溶解度的大小决定“溶解度选择性”，而通过膜介质能力的不同是由于高分子链热运动形成瞬时间隙所造成的，它称为“迁移选择性”。这两种选择性的乘积得到总包选择性。现在各国都在寻找更好的膜材料。除了高分子膜外，微米级的致密的金属膜可以在多孔基底上以溅射、电化学沉积，CVD 等技术制造。溶胶-凝胶法制成的陶瓷膜可以具有纳米尺度。孔径小于 1nm 的分子筛膜、碳纤维膜、压滤法制成的玻璃纤维膜都已相继制造出来。

把大面积的膜装在一个小体积的分离器中，这是膜技术发展的第二个难关。最有效的是采用中空纤维束，外径大约 0.3mm 的中空纤维，大约十多万根组成的束，放在长 3m，直径 0.2m 的耐压容器中，其面积/体积比超过 $5,000\text{m}^2/\text{m}^3$ 。我国已生产此类分离器用于大、中、小氮肥厂的弛放气回收，以增产氨。又可从炼厂气（包括铂重整和催化裂化干气）中回收氢。大宗气体分离还有 CO_2/CH_4 （天然气除 CO_2 ）， H_2/CO （调比）， He/CH_4 （氦回收），烃/空气（溶剂回收，环保）等方面都有巨大经济效益。

螺旋卷式膜是分离器另一种先进的形式，一般卷成长 1m，直径 0.2m 的圆筒。我国已生产产量为每小时数百立方米的这种分离器，用于从空气富氧（28—30%）及富氮（95—98%）。前者运用于玻璃窑，可节燃

油 15%，生产率提高 10%，2—3 个月的效益可抵偿装置的投资；后者可用于各行业需要的保护气，尚未能推广。

渗透汽化适合于从水中脱除少量有机物，因此可以在处理污水及回收溶剂中大显身手。膜反应可使化学反应与产品分离过程同时进行，故可加速反应，突破化学平衡造成的限制，提高反应转化的程度。有时可将催化剂负载在膜上，特别适合于生化过程。我国研制的第一个膜反应系统是由青霉素酰化酶水解青霉素以生产 6-氨基青霉烷酸，生产流程短、收率高、质量好。实验室研究了乙苯脱氢的膜反应，苯乙烯生成的选择性由 92% 提高到 97% 以上。

膜分离和膜反应既是由传统学科中生长出高新技术，又是高新技术渗透到传统产业领域的一个良好范例。它说明各个学科都有自己的新高峰可以攀登。

我国石油化学工业的技术现状和发展动向 (石油化工科学研究院 北京 100083)

中国石油化学工业已具有相当规模和一定基础，1990 年原油加工能力已达 144Mt，居世界第四位。乙烯年生产能力达到 2Mt。随着市场对石油产品和石化产品需求量的不断增长，今后十年，石化工业将有一个较大的发展。

从技术发展而言，炼油工业将继续发展以催化裂化为主体的重油深度加工及其组合技术增产油品，同时为石化工业发展提供优质原料。石化工业除了继续开发新型裂解炉等技术外，也要开发烯烃、芳烃等下游加工的多种技术，以及石化企业副产品的综合利用技术，以提高经济效益。开发油化结合技术始终是努力方向。

石化技术要创新必须寻找新的技术起点，形成新构思，因此必须加强开拓性探索研究和导向性基础研究。

一 我国石油化学工业的技术现状

我国石油化学工业经过 40 多年的建设和经营，已具有相当规模，在国民经济中占有一定地位，已成为我国最重要的工业部门之一。

1. 炼油工业的技术现状

炼油工业即对原油进行加工的工业，一般可分为一次加工即常减压蒸馏，和二次加工

我国主要原油的馏分分布表 (%)

馏程/	胜利	管输*	辽河	大庆	任丘	阿拉伯轻原油**
初馏—180	7.9	7.17	6.70	9.19	6.00	17
180—280	9.4	9.23	8.80	8.98	9.20	17
280—350	13.0	11.55	11.00	14.41	13.20	11
350—500	26.30	32.47	30.37	23.54	32.40	30
> 500	43.30	39.58	43.30	43.37	39.20	25

*管输原油是一种用管道输送的混合原油，主要包括胜利、中原等原油。

**用作对比的阿拉伯轻原油数据，系折算得来，仅供参考。

即包括对一次加工产品的裂化、重整和加氢等催化过程，以及焦化、减粘等非催化加工过程。

我国原油加工能力 1990 年已达到 144Mt ($\text{Mt} = 10^6$ 吨)，占世界第四位，当年实际加工 108Mt 原油。中国原油轻馏分含量少，180 以前的石脑油仅占 6%—10%，180—350 中间馏分油 20%—24%，高于 500 ，约占 40%（见表）。而国民经济对轻质油产品的需求量很大，为了充分利用石油资源多产轻质油品，我国石油加工必须要走深度加工的道路。深度加工技术以发展催化裂化工艺技术为主，目前已发展成功多种催化裂化工艺和催化剂。对于渣油加工，掺渣油催化裂化等近年来也得到迅速发展。还进一步发展了延迟焦化、减粘、溶剂脱沥青等工艺，加强对这些装置的优化匹配，发挥重油加工组合工艺的作用，为重油催化裂化提供较好的原料，以增加轻质油收率。同时，炼油的催化重整、加氢精制、加氢裂化等主要技术已取得较大进展。为了综合利用好我国大量催化裂化副产的气体，生产高辛烷值组分和生产化工原料等，现将这些技术的主要进展简介如下：

（1）催化裂化工艺技术 催化裂化是以重油为原料，在催化剂存在下进行裂解以生产轻质油品为主的生产过程。我国催化裂化技术从 1965 年第一套流化催化裂化装置在抚顺投产以来，27 年来不断完善。反应工艺从床层裂化到提升管裂化；再生技术从常规、烧焦罐到两段再生；再生器取热技术有内取热和外取热等多种形式；再生烟气能量回收技术重点发展 3MW 和 10MW 系列的烟气轮机机组；催化剂从无定型硅铝、稀土 Y 沸石到超稳 Y 沸石；载体从全合成到高岭土半合成；此外，还有催化剂高效旋风分离回收系统，原料雾化系统等设备。目前我国催化裂化催化剂的生产能力每年超过 4 万吨（40kt/a）。催化裂化配套技术的发展使我国能够结合国情在大、中、小炼油厂内得到普遍发展，全国催化裂化的装置总数超过 60 套。

（2）渣油加工 渣油系指一次加工中留存塔底的残油（常压蒸馏中高于 350 、减压蒸馏中高于 500 的部分）。由于我国主要原油大庆原油的渣油具有残炭低、金属少的特点，渣油加工技术的开发以渣油催化裂化为主；为了能加工其他质量较差的原油，也开发了与延迟焦化、溶剂脱沥青、轻度减粘等相结合的组合工艺，延迟焦化已能生产针状焦。

（3）催化重整技术 催化重整系指以石脑油为原料，在氢压和催化剂的存在下使原料中的烷烃、环烷烃等进行一系列复杂的反应以生产高辛烷值燃料及芳烃的过程。我国从 50 年代就开始研究单铂重整催化剂，

用以生产芳烃。70 年代研制出铂铈双及多金属重整催化剂,80 年代重点研究开发了铂铈和铂锡系列重整催化剂,使重整催化剂的性能有很大提高,不仅用于生产芳烃,也用于生产高辛烷值汽油。铂铈系列用于半再生式重整装置,铂锡系列用于连续重整装置。与此同时,也研究出重整原料脱砷、脱硫和脱氯的配套催化剂,并发展出一整套重整开工环境控制和不用贮氢直接用石脑油开工的技术。

(4) 加氢技术 加氢技术包括加氢裂化——以重油为原料在加压下催化加氢裂化使重油转化为轻质油品;和加氢精制——以提高油品质量为目的,或为进一步催化加工提供合格原料。我国加氢精制和加氢裂化技术的发展也很迅速。加氢催化剂品种很多,一类是加氢精制催化剂,主要用于二次加工油品的精制以及石蜡、润滑油、喷气燃料等的精制过程。目前国内已开发成功多种系列十几种不同用途的精制型催化剂,其中有些品种的性能很突出,并已广泛工业应用。另一类是加氢裂化(高压和中压)催化剂,在工业应用中也取得了满意的结果。此外,缓和加氢裂化(MHC)工艺和催化剂的开发成功,为由裂解制乙烯开辟了一条利用重质原料的路线。

(5) 炼厂气综合利用技术 炼油厂液化气是化工利用和生产高辛烷值汽油组分的宝贵资源,在过去几年里建设了 14 套烷基化装置和 8 套 MTBE(甲基叔丁基醚)装置,以增加汽油的高辛烷值调合组分。

利用正丁烯脱氢为丁二烯制顺丁橡胶,丙烯直接水合合成异丙醇,丙烯提纯制聚丙烯等均达到较大的工业规模,特别是利用炼厂气发展润滑油添加剂的生产取得了明显的效果。

(6) 节能技术 采用节能新技术、新设备、优化用能系统和合理利用能量的一整套节能技术,在炼油企业取得了非常显著的进展。全国炼油厂总能耗从 1978 年的 4.4140GJ/t 原油(G 表示 10^9),降到 1988 年的 2.9040 GJ/t 原油,十年内累计节能折油 20.00Mt。此外,我国也已开发成功生产中、高档润滑油产品的技术。

2. 石油化学工业的技术现状

石油化学工业是以石脑油等石油产品为原料,首先经裂解转化为乙烯、丙烯、丁烯等,然后进一步精加工成为聚烯烃及一些重要的精细化工原料。现将其主要进展简述如下:

(1) 蒸汽裂解 石化总公司成立后,集中财力、物力、人力加速建设乙烯工程,4 套 300kt/a 乙烯联合装置于 1986 年起在大庆、齐鲁、扬子和上海相继建成投产,使石化总公司在四年内新增加了 1.2Mt/a 乙烯的生产能力。这是一项很大的工程,到 1990 年底,全国的乙烯生产能力已达到 2Mt/a,1990 年实际生产乙烯 1.55Mt/a。裂解炉是乙烯生产的关键设备,近年也得到大力开发。我国开发的 CBL 和 SH 两种炉型,具有高温、短停留时间、低烃分压的特点。如 CBL 炉,当用大庆石脑油为原料,在 855℃,停留时间 0.3s,稀释蒸汽比 0.5 的条件下,乙烯单程收率 31%,丙烯 14%,丁二烯 5.1%,BTX(苯、甲苯、二甲苯)11.4%。新型裂解炉的开发为乙烯成套技术国产化提供了基础。

(2) 石油化工下游产品加工技术 随着乙烯生产的发展,下游产品的加工技术得到相应发展,建成了一批石化装置,主要有:LDPE(低密度聚乙烯)、HDPE(高密度聚乙烯)和 LLDPE(线性低密度聚乙烯)的聚

乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、环氧乙烷和乙二醇、丁辛醇、丙烯腈及腈纶、聚氯乙烯和烧碱、乙醛和醋酸、丁苯橡胶、精对苯二甲酸和聚酯等。上述这些装置中所用的一百多种牌号的催化剂大部分已能国内生产供应，其中 C_3 馏分选择性加氢，二甲苯异构化、乙烯氧化制环氧乙烷等催化剂还有重大改进。近年还集中开发有我国特色的丙烯氨氧化制丙烯腈和丁烯氧化脱氢制丁二烯以生产顺丁橡胶的成套技术等，均已取得重大进展。下游加工的一些装置如乙二醇、丁二烯抽提等均已能自行设计。这些具有世界先进水平技术的掌握，把我国石化工业推向一个新水平。1990 年仅石化总公司系统的主要石化产品就分别达到合成树脂 1.36Mt（全国 2.20Mt）、合成橡胶 0.238Mt（全国 0.315Mt）、合成纤维单体 0.791Mt、合成纤维 0.40Mt（全国 1.55Mt）。

（3）油化结合的技术 我国石化工业发展比较快，因缺少轻烃资源，又因原油的直馏石脑油少，因此结合我国资源情况，需要发展从重油生产化工原料的路线。用有限的资源，获取最大量的化工原料，已开发的主要途径有：

VGO（减压蜡油）加氢裂化技术 为催化重整提供重石脑油生产芳烃，满足聚酯的化纤原料需要，或采用单程裂化，把尾油用作蒸汽裂解原料。

VGO 缓和加氢裂化（MHC）技术 工业实践证明 VGO 的 MHC 技术是为乙烯生产提供原料的有效工艺。

中压加氢改质（MHUG）技术 MHUG 是以常三线 and 减一线馏分油加催化柴油或焦化柴油为原料生产重整原料、乙烯原料和优质柴油的技术，工业试验效果良好。

为了增加炼油厂的经济效益并为石化工业提供更充足的原料，需要发展油化结合的技术。以 VGO 为原料，采用择形分子筛为催化剂的催化裂解工艺（DCC），已由石油化工科学研究院开发成功，并通过了工业试验，产品以丙烯为主，可作为蒸汽裂解的补充。当用大庆 VGO 为原料时，丙烯收率达 21%、混合丁烯 14%、乙烯 6%。拟首先在几个大型丙烯腈、腈纶化纤基地建设 DCC 工业装置，提供充足的丙烯。又如利用催化裂化干气中稀乙烯在择形分子筛上和苯直接烃化为乙苯的工艺以及利用正丁烯直接水合制仲丁醇、甲乙酮的工艺等均将建设工业装置。

此外，石化总公司计算机技术近年来也取得了较大进展，在生产过程控制方面有 80 多套集散型系统应用于主要生产装置，自行开发了一批基于先进控制理论的机理模型和先进控制系统，在蒸馏、催化裂化装置上应用取得较好的效果。此外，计算机辅助管理方面也有了较快进展。

二 90 年代石化技术的发展动向

1. 90 年代石化工业的发展

展望 90 年代，我国石化工业仍面临进一步发展的良好形势，石油化工以乙烯为主体，搞好原油的深度加工和综合利用，增加合成纤维、合成树脂、合成橡胶、各种有机化工原料和农用产品的产量。这一系列的石油化工产品以乙烯产量为代表，全国乙烯产量要由 1990 年的 155 万吨，到 1995 年增加到 230 万吨，到 2000 年增加到 300 万吨左右（见图 1）。

为实现这一目标，在此期间要建设 14 个大型石化项目。这些项目建成后增加乙烯生产能力 2.2Mt/a、合成树脂 2.46Mt/a、合成纤维单体 0.34Mt/a、合成纤维 0.2Mt/a、合成橡胶 0.15Mt/a。我国石化工业又将进入一个新的发展时期，现有炼油厂、石化企业需要挖潜、技术改造和扩建，还有一批新厂要建设，这都为我国炼油和石化技术的发展和應用提供了广阔的天地。

图 1 我国乙烯的生产

2. 炼油工业面临的形势和技术发展趋势

国外炼油工业技术发展的最大推动力来自环保对汽油、柴油日益严格的质量要求。以汽油为例，70 年代初要求用无铅汽油，90 年代初则要求降低汽油蒸汽压、限制苯含量。1990 年美国清洁空气法（修正案）的通过，将逐步推广使用含氧汽油（oxy fuel）和新配方汽油（reformulated gasoline），汽油组成将发生深刻变化。不仅要求限制蒸汽压、苯含量、芳烃、烯烃含量等，汽油中还要加入相当数量的含氧化合物如甲基叔丁基醚（MTBE）、甲基异戊基醚（TAME）等，这就推动了炼油技术向以下三个方向发展：

（1）推动现有炼油技术转向 如催化裂化要多生产烯烃，催化重整要降低苛刻度，烷基化要扩大烯烃原料，异构化要从 C₅、C₆ 异构化扩展到 C₇ 等；

（2）推动新技术的开发 如新催化蒸馏技术生产甲基叔丁基醚、二异丙基醚，轻汽油加氢饱和苯以及重整汽油抽提蒸馏分离苯等；

（3）推动了炼油厂与石化企业的结合 如炼油厂向石化企业提供丁烷、苯等，石化企业向炼油厂提供副产的氢气等。环保要求生产低硫（S < 0.05%）、低芳烃（芳烃 < 20%，甚至 10%）柴油。这就推动了有关加氢技术的发展。除环保对炼油技术发展的推动外，原油日益变重和燃料油消耗减少，推动了渣油催化裂化、渣油加氢等渣油加工技术的发展；中间馏分油如喷气燃料、柴油需要量的增长较快，推动了加氢裂化和叠合等增产中间馏分技术的发展；炼油厂要求减少库存、增加应变能力，优化操作和管理，推动了计算机的广泛应用。

我国炼油工业技术发展的推动力主要是如何充分用好一亿多吨石油资源以满足日益增长的石油产品数量、品种、质量的要求。我国原油类型日益增多，出现了高酸值、高粘度等多种原油，还要加工进口高硫原油，这就推动了催化裂化、加氢裂化等蜡油深度加工以及以渣油催化裂化为主的组合工艺的发展，特别是增产中间馏分的技术。面向国内、国际两个市场，汽油需要升级换代，这不仅推动传统的催化裂化、催化重整等工艺过程根据这些要求向前发展，还推动开发醚化、异构化的新工艺。润滑油的升级换代，也将推动基础油生产、添加剂配方的发展。计算机的应用，环境保护技术也根据国情向前发展。发展油化结合的技术是重要方向，今后还要继续努力，例如近来又开发了多产烯烃和高辛烷值汽油的技术（MGG 技术，即多出气体烯烃与汽油的催化裂化技术）。

3. 石化工业面临的形势和技术发展趋势

国外石化工业的发展同样受环保的影响。虽不如炼油工业那样突出，但涉及面广，目前正努力开发对环境无害的产品，如为了防止臭氧

层的破坏，正在开发氟氯烃的代用品，同时也在寻找固体酸代替目前石化生产中如烷基化反应等所用的 HF ， H_2SO_4 ， AlCl_3 等，以减少对环境的污染和改善劳动条件。此外，也在开发一些比现有生产过程原料安全、制造中副产品少、环境污染小的新石油化工工艺，并把“零排放”（即生产过程中不出污染源）新工艺的开发作为奋斗目标。由于石化产品的原料费用在成本中占了相当比例，从廉价原料生产石化产品也成了开发技术的一个重要方向，如甲烷氧化偶联制乙烯、甲烷选择性氧化制甲醇等世界各国均在大力研究，从丙烷制丙烯腈已经中试并将进行工业化。在目前石化工艺中，烃类氧化制醛、酮、酸的选择性还不理想，尚有不少潜力。国外正在大力开发均相络合催化氧化催化剂、催化剂晶格氧氧化烃类的新工艺，从石化产品的发展来看预计近期会有一定的技术突破。国外有人认为：聚烯烃将变得更为重要，将形成一种“聚烯烃材料工业”。这主要是由于新一代聚合催化剂的出现和重整等技术的发展。废塑料的回收利用已形成产业，生物工程在石化中的应用尚处于婴儿阶段，还会继续发展。

我国石化工业虽然近年来取得了迅速发展，乙烯、丙烯、芳烃和三大合成材料的产量迅速增加；但是仍不能满足国民经济发展的需要，每年还在大量进口。因此，我国石化技术发展的推动力也是如何充分用好原油资源以满足日益增长的对乙烯、丙烯、芳烃、三大合成材料以及基本有机原料的数量、品种、牌号等的需要。首先是扩大和优化现有蒸汽裂解的原料以发挥现有装置潜力。继续开发新型蒸汽裂解炉、新型注汽技术等，这是发展石油化工的“龙头”技术。对于烯烃、芳烃等下游加工的多种技术，如聚乙烯、聚丙烯等等，在消化吸收引进技术的基础上应有所创新，还要进一步开发石化企业副产品的综合利用技术以提高经济效益。为了发挥线性低密度聚乙烯装置的作用，大力开发共聚单体和乙烯共聚技术，并用以增加产品品种，还要开发一些目前短缺的三大合成材料的品种牌号等。

4.90 年代科研工作面临的形势

炼油工业和石化工业的发展，要求研究工作：一是要创新，二是技术要商品化。石化技术要创新必须要寻找新的技术起点，形成新构思去开展研究，这就要求大力加强：（1）开拓性探索和（2）导向性基础研究。开拓性探索是以发展新石化技术为目的，根据形成的有一定新颖性、先进性的新构思去开展实验工作，目的是考察新构思是否技术上可行而且经济上合理。导向性基础研究是围绕石油化工重大业务领域去寻找新的科学或技术知识而开展的应用基础研究；最终目的是利用这些新知识去形成新构思以发展石化新技术，取得技术上的突破。

石化技术商品化需要加强工程发展工作和配套人才的培养。主要内容有：编制设计基础或基础设计；编制操作手册；参加开工试运；达到技术考核指标和售后服务等。

过渡态实验研究的进展

高盘良 赵新生

化学动力学的任务之一在于搞清化学反应是如何发生、发展和完成的。本世纪 30 年代提出的化学反应的过渡态理论认为基元化学反应的反应物通过形成过渡态而成为生成物，这为认识化学反应奠定了理论基础。60 年代开始，激光和分子束技术被应用于化学反应的研究，为人们认识化学反应历程和过渡态性质提供了有力的工具。在此基础上，人们提出了多种多样的化学反应模式，对化学反应的了解大大地前进了一步。

有人认为，“过渡态的研究将是分子反应动力学的最后一个前沿。”这句话表明了过渡态的实验研究在化学动力学中的重要地位和艰巨性。本世纪 80 年代，对过渡态进行实验研究的条件开始具备，文献中报道了一系列研究过渡态的工作。

对于过渡态（也称活化络合物），存在种种说法，不过现在一般认为它是沿势能面反应坐标最小能量途径上鞍点附近很小区域中的反应体系的构型。这一共识奠定了关于过渡态性质（寿命、构型、内部运动状态等）讨论的基础。

一个化学反应，如： $ABC \rightarrow [A \cdots B \cdots C]^\ddagger \rightarrow A + BC$

或 $AB + C \rightarrow [ABC]^\ddagger \rightarrow A + BC$

伴随着旧键的破裂与新键的生成，A、BC 碎片分开的典型速度为 10^4 cm s^{-1} ($\sim 10^{-4} \text{ nm} \cdot \text{fs}^{-1}$)；碎片间存在相互作用的距离约为平衡键长的几倍 ($\sim 0.3\text{--}0.5 \text{ nm}$)，于是破坏一个键所需时间约为 10^3 fs ($\sim 10^{-12} \text{ s}$)。在这样一个时间间隔内，反应体系通过鞍点区，故可大致地将它作为过渡态的寿命。鉴于分子反应的实际情况，有人提出“过渡区物种”的概念，认为鞍点构型只是过渡区物种的一个特定的构型。

由上讨论，可见过渡态的寿命是极短的，对过渡态进行观测是极其困难的。若要实时地了解过渡态的各种性质，至少必须有与其寿命相匹配的时间标度，飞秒、皮秒激光器的问世就提供了这种可能性。目前文献中报道的过渡态实验研究方法有过渡区物种的吸收与发射光谱、激光光电子能谱、实时飞秒检测等。应用这些实验手段，配以量子力学计算和轨线法等，我们对过渡态的认识更为具体、准确。本文旨在对十多年来过渡态实验研究的进展作一简要介绍。

一 光助过渡区物种的反应

光与化学反应体系间的相互作用存在三种情形：a. 反应前，b. 反应后，c. 反应中。例如在 a 中，可以用激光制备反应物的特定的态，在 b 中可以用激光作产物态的分析，c 则为“在碰撞中”，此时体系既不是反应物，也不是产物，而是“过渡区物种”或“过渡态”。利用光与物质的相互作用，既可以作为一种工具来影响基元反应的过程，也可以作为过渡区物种的探测手段。

1. 光助复合反应 考察图 1 所示的势能体系，MN 的基态是非束缚态，其势能曲线是排斥型，但 M、N 混合在一起，经大功率激光辐照后，却可以复合为一个受激二聚体 MN^* （如图 1 中之 B）。

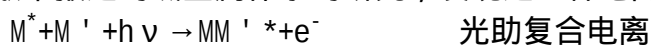


这是由于 M、N 在碰撞中吸收了光子被激发到 MN 的束缚态的缘故。藉助于 MN^* 的辐射 ($MN^* \rightarrow M+N+h\nu_f$)，可应用激光诱导荧光 (LIF) 探测该反应的过渡态。用这一方法研究了 Xe/X(卤素) 体系，以 Xe/ Br_2 体系为例，在反应池中充以 Br_2 和 Xe (即 M) 混合气，经脉冲放电产生 Br (即 N)，选择特定波长的激光照射时便产生受激二聚体 $XeBr^*$ (如图 1 中之 B)，当 $XeBr^*$ 辐射衰变时产生荧光，可用 LIF 检测。图 1 中垂直向上的实线是光助复合过程，垂直向下的虚线是 $XeBr^* (B, \nu')$ 辐射衰变过程。图 2 为实验测得的荧光光谱图。

分析表明，该荧光光谱既不是 Xe 的，也不是 Br_2^* 的，Ar/ Br_2 混合物在该波长范围内从未观测到荧光， $Xe+Br_2^*$ 反应所得荧光光谱图也与图 2 完全不一样，而利用图 1 的势能曲线计算所得的荧光光谱图 (在图 2 中以虚线表示) 与实验基本一致。由此说明实验测得的发射光谱是由反应 $Xe+Br+h\nu \rightarrow XeBr_2^*$ 的生成物 $XeBr^*$ 产生的，对于它的分析可以获得关于反应 $Xe+Br$ 的过渡态的信息。

同样的方法还被用来研究 $Xe+Cl+h\nu \rightarrow XeCl^*$ ， $Hg+Hg+h\nu \rightarrow Hg_2^*$ ， $Mg+Mg+h\nu \rightarrow Mg_2^*$ 等体系的过渡态。

2. 光助复合电离作用 用光助复合电离 $A+B+h\nu \rightarrow AB^++e^-$ 来研究过渡态也是一种可行的途径。这是因为离子能完全被收集，并能有效地计数。至今文献中报道的碱金属体系的研究，发现过三种电离作用：

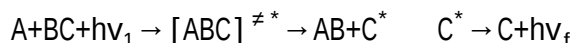


其实验的基本原理是用两束频率不同的激光作用在 M 原子束的交叉区，第一束激光调谐到使 M 由基态如 (s_0 态) 跃迁到电子激发态 (如 p 态)，第二束激光使碰撞对 M^*-M' 产生电离作用，实验则检测 MM'^+ 及其离子强度。

以 Li 为例，通过质谱检测到了 Li_2^+ ，且 Li_2^+ 的离子强度与激光 $2(h\nu_2)$ 的强度成线性关系，这说明激光 2 作用在 Li 原子束交叉区而产生的电离。

由此可以说明，实验观察到了 $Li^*+Li+h\nu \rightarrow Li_2^++e^-$ 这一过程的过渡态 $Li-Li^*$ 。

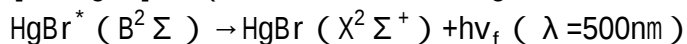
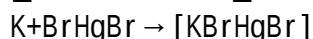
3. 光助双分子反应 考察如下的反应类型：



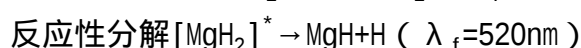
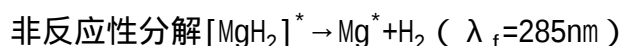
这里激光 $h\nu_1$ 既不与反应物，也不与生成物发生共振吸收，而只能作用于过渡区物种 $[ABC]^{\ddagger}$ 上，将其激发为 $[ABC]^{\ddagger*}$ 。而作为 $[ABC]^{\ddagger*}$ 分解产物的 C^* ，在辐射衰变时产生荧光 $h\nu_f$ ，可用 LIF 进行检测。

以 $K+HgBr_2+h\nu_1 \rightarrow KBr+HgBr^*$ 为例，该反应放热 0.86 eV (83 kJ/mol)，其能级图如图 3。对这样的放热反应体系，荧光将相对激发波长蓝移。实验时将 K 与 $HgBr_2$ 分子束交叉，以 595nm 激光照射分子束相交区，该波长

与反应物及产物均不发生共振相互作用，但影响过渡区物种 $[\text{KBrHgBr}]$ 。实验观测到500nm的荧光，这是 $[\text{KBrHgBr}]$ 光解产生的电子激发态的 HgBr^* ($B^2\Sigma$) 向基态 ($X^2\Sigma^+$) 跃迁时产生的，可能的反应机理为：



又如对于 $\text{Mg} + \text{H}_2 \rightarrow [\text{MgH}_2] \rightarrow [\text{MgH}_2]^*$ 的研究发现，激发态过渡区物种有两个反应通道，分别在不同波长 (λ_f) 发出荧光。



二 过渡区物种的发射光谱

用光谱方法检测物种，不仅适用于稳定物种的激发态，同样也应适用于短寿命的过渡区物种， $\text{F} + \text{Na}_2 \rightarrow \text{Na} + \text{NaF}$ 是个释能 4.5 eV 的反应，生成了能化学发光的产物 Na^* 。Polanyi 等人用交叉分子束研究了上述反应，除观察到强 Na-D 线 I_{Na}^* (见图 4)，更发现了离 D 线约几十纳米处有微弱的辐射(如图 4 中虚线)，并称之为红、蓝翼光($I_w(\lambda) \sim 10^{-6} I_{\text{Na}}^*$)。经实验证明，他们认为这是过渡区物种激发态 $[\text{NaNaF}]^{\neq*}$ 的辐射。

其根据是：(1) 测量散射光的结果说明翼光不是由散射引起的。(2) 由于实验压力低于引起谱线增宽所需的最低限。因此翼光也不是 Na^* 与气体分子碰撞引起的。(3) 实验还证明这两翼光也不是表面反应及其他慢反应生成的辐射体的辐射所引起。(4) 关于碰撞传能过程 $\text{Na}^* + \text{Na}_2 \rightarrow \text{Na} + \text{Na}_2^*$ ， $\text{Na}_2^* \rightarrow \text{Na}_2 + h\nu_f$ ，可否是翼光之源？实验证明，只有当 $I_{\text{Na}}^* > 10^7$ 计数/秒时，且 $I_w(\lambda)$ 与 I_{Na}^{2*} 成正比。而 $\text{F} + \text{Na}_2 \rightarrow \text{Na}^* + \text{NaF}$ 的实验所得如图 5 所示， $I_{\text{Na}} \sim 10^6$ 计数/秒，且 $I_w(\lambda) \sim I_{\text{Na}}^*$ ，即呈线性关系。由此可以证明翼光是由 $[\text{FNaNa}]^{\neq*}$ 的辐射引起，即翼光可作为存在过渡态 $[\text{FNaNa}]^{\neq*}$ 的证明。

过渡区物种发射光谱的另一类例子是光解过程的发射光谱。如用 O_3^* 的化学发光光谱研究光解过程及过渡区物种就是很有名的例子。限于篇幅就不介绍了。

三 光电子能谱探测过渡态

一般光电子能谱法多用于研究稳定分子能态的量子结构，Neumark 等人巧妙地将这一方法用于过渡态研究。考虑如下的反应体系 (1) $\text{X} + \text{HY} \rightarrow [\text{XHY}]^{\neq} \rightarrow \text{XH} + \text{Y}$ ；(2) $\text{X}^- + \text{HY} \rightarrow \text{XHY}^- \rightarrow \text{XH} + \text{Y}^-$ ，他们沿反应坐标的势能图如图 6，应用激光将 XHY^- 电离出一个电子， $\text{XHY}^- + h\nu \rightarrow \text{XHY} + e^-$ 。反应 1 的过渡态恰与稳定的 XHY^- 有类似的几何构型，因此光电子能谱便提供了过渡态 $[\text{XHY}]$ 的结构信息。

其实验分为三部分：(1) 离子的制备；(2) 用飞行时间质谱选择

所需离子；(3) 光电子的产生与测量。由激光与所选离子相互作用产生光电子，光电子经约一米长的电子飞行管打在电子计数器上，从飞行时间及飞行距离便可求得光电子动能 (eK_e)。由于电子的质量远小于分子和离子，除 X 射线光致电离外，可以认为所测电子动能就是质心坐标中体系的动能（即分子位于质心不动）。一般来说，光致电离主要产生出单个电子，多重电离的概率极低，这样就可由 XHY^+ 的光电子能谱图对 XHY 的存在及性质有所了解。以下就 $Br+HBr$ 反应的过渡态研究为例进行分析。

图 7 是在 213nm 激光作用下， $BrHBr^+$ 和 $BrDBr^+$ 的光电子能谱图，利用同位素效应引起的谱带位移效应及对称性，作者将观测到的峰指认为 $V'_3=0, 2, 4, 6[BrHBr] \leftarrow V''_3=0[BrHBr]^+$ 的跃迁，这里 V_3 为不对称伸缩振动。

利用图 7 的电子能谱及光子能量 $h\nu=5.83\text{eV}$ 等数据，根据能量守恒原理可以画出如图 8 的 $BrHBr^+/[BrHBr]$ 的能级结构图。

比较图 8 中 $Br+HBr$ 及 $[BrHBr]$ 振动能级间隔， $V_3([BrHBr])$ 的小于自由 HBr 分子的，说明 HBr 中的 $H-Br$ 键被 $[BrHBr]$ 中两个较弱的 $H\cdots Br$ 键所取代。作者认为这是实验探测到了 $HBr+Br$ 势能面过渡态区的有力佐证。

从谱峰宽度，我们可以得到有关过渡态寿命的重要信息。根据测不准原理，激发态的平均寿命 τ 与自然线宽（半高宽） ν_N 成反比。由图 7 可知 $V'_3=0, 2$ 峰较宽，而 $V'_3=4$ 峰很窄，宽峰对应于短寿命的直接散射，而窄峰相应于碰撞络合物的相对长寿命的振动激发态的共振散射，从峰宽推算其寿命约为几个 ps。

该文作者还通过理论计算和模拟，对实验结果进行了拟合，如图 7 中的虚线，实验与理论的吻合是较满意的，在此基础上，作者获得了共线的 $Br+HBr$ 体系的势能面（如图 9）。该图是以修正过的超球坐标表示的，其中横坐标 ρ 为质量权重的 $Br-Br$ 间距， $\rho = (\mu_{Br, HBr} / \mu_{HBr})^{1/2} R_{Br-Br} = 6.30 R_{Br-Br}$ ；纵坐标 $Z = 1/2(R_{H\cdots Br} - R_{H\cdots Br'})$ 相应于 H 对中心点的偏离。在横坐标方向的运动表示 H 相对稳定，而两个 Br 发生对称伸缩振动；在纵坐标方向的运动则表明两个 Br 相对稳定， H 在其间作不对称伸缩振动；鞍点处 $\rho = 2.072\text{nm}$ ，即 $R_{Br-Br} = 0.329\text{nm}$ 。阴影区为实验中探测到的 Franck-Condon 区，这也说明光致电离所产生的络合物处在鞍点附近的过渡区。

作者还用相同的方法对 $ClHCl^+$ 、 IHI^+ （对称型）及 XHY^+ （不对称型）体系进行了光电子能谱的研究，其中 X 为 F 、 Cl 、 Br ， Y 为 I 。将对称及不对称型相比，不对称型有一个显著的差别，即由于 X 对 H 的质子亲合能高于 I ，因此可写为 $I^-\cdots H\cdots X$ 。根据光电子能谱的实验结果作势能面图（见图 10），图中鞍点区 XHI 的构型 H 偏向 X 一侧。

图 10 $Br+HI$ 的势能面图

四 飞秒化学

顾名思义，飞秒 ($\text{fs}=10^{-15}\text{s}$) 化学，以飞秒为时间标度 (FTs) 来研究化学反应过程，因为过渡态的寿命一般为皮秒 ($\text{ps}=10^{-12}\text{s}$) 级或更短一些，为了实时追踪反应过程，就必须有更快的检测手段，使人们可以观察到从零时开始经由过渡态最终生成产物的整个化学反应的细节，这里着重介绍一下 Zewail 等人的工作。

1. 基本原理 对于某一基元反应，如 $\text{ABC}^* \rightarrow [\text{A}\cdots\text{BC}]^{\ddagger*} \rightarrow \text{A}+\text{BC}$ ，其势能曲线如图 11 (A)， V_0 为束缚态分子的势能曲线， V_1 、 V_2 为第一、第二离解势能曲线，在 V_1 、 V_2 上分子碎片间的排斥作用导致键的断裂。用一束激光 λ_1 将基态分子从 V_0 激发至 V_1 ，以此作为反应的开始 ($t=0$)，然后在不同的时间延迟 t_1^* ， t_2^* ...；用一定波长 λ_2^* 的第二束探测脉冲将体系从 V_1 垂直跃迁激发到 V_2 上，若用产物能吸收的激光 λ_2 检测产物浓度随时间的变化，其吸收强度随时间变化图谱示意于图 11 (B)， τ_{V_2} 就是分解过程所需时间的直接度量。若采用 $\lambda_2^* \{V_2(R^*)-V_1(R^*)\}$ 作为探测脉冲波长，则得到 (C) 所示的曲线，其峰位就代表了分解体系通过 R^* 所需的平均时间，峰宽则是分散度的一种度量。这些实验数据可作为构造势能面的依据。

2. 光子诱导单分子反应 以 NaI 为例，图 12 (A) 是 NaI 离子态和共价态的势能曲线， $R_x=0.693\text{nm}$ 为两势能曲线的交点。用 $\lambda_1=310\text{nm}$ 的激光将基态 NaI 激发至 NaI^* 激发态势能面上，用探测激光 λ_2^* 监测波包沿 R 的运动，并用 $\lambda_2=589\text{nm}$ 监测产物 Na ($R \rightarrow \infty$)，所得结果如图 12 (B)。这里有两个有趣的现象：其一是交叉点 R_x 附近，波包有一定的概率由势能面弹回，另有一定概率逃逸到分解的势能面上，对应于波包的检测信号在衰减中有振荡行为，如 (B) 中下面的曲线所示。从总衰减时间 ($\sim 10\text{ps}$) 及每一个振荡时间 ($\sim 1\text{ps}$) 可计算得到在交叉点附近，波包约有 0.1 的概率逸出。振荡频率及振幅可提供过渡区的细节，用来与理论计算比较， NaI^* 分子振荡平均周期为 $\sim 1.25\text{ps}$ 。图 13 是在 $\lambda_1=300\text{nm}$ 时的量子力学计算结果和实验的比较，二者是一致的。其二，用激光 λ_2 探测可得图 12 (B) 上部的结果，对应于产物 Na 的总吸收强度。因此与振荡曲线相对应的是一个一个上升的平台，每一级都给出了共振频率。

3. 双分子化学反应 以 $\text{H}+\text{OCO} \rightarrow [\text{HOCO}]^{\ddagger*} \rightarrow \text{OH}+\text{CO}$ 为例 (图 14)，与单分子反应不同，有一个如何确定反应的零时问题。因为反应物分子在反应前在相互“寻找”，两次碰撞之间的时间间隔以 ns 或 μs 计，而碰撞络合物的寿命仅为 ps 或 fs 级。为解决这一问题，采纳了 Wittig 等人的构想。首先利用分子束制备具有与碰撞络合物十分近似的 van der Waals“母体分子”，如 $\text{HI}\cdots\text{OCO}$ ，用一束使 HI 分解的超短脉冲激光，产生高速 H 原子作为时间的起点。H 由 O 一侧进攻 CO_2 ，引发化学反应。在相对光解脉冲一定时间延迟后，用调谐到能检测 OH 自由基的探测脉冲照射，观测 OH 的 LIF 信号，发现在约 5-15ps 延迟后即出现 OH。这一手段被用来直接测定了 $[\text{HOCO}]^{\ddagger*}$ 的寿命 τ 。实验表明 τ 与相对平动能有关，在高碰撞能时寿命短。

这类方法不仅适用具有 ps 级的长寿命碰撞络合物，而且对于寿命为

亚 ps 级的直接反应模式的过渡态也同样适用。应该说飞秒化学研究过渡态的设想是合理的，由于仅是开始阶段，研究的反应不多，有待于进一步发展。

过渡态的假设提出已半个多世纪，人们对化学反应的认识在逐步深化，近十年关于过渡态的实验研究已取得可喜的成果，但仍是初步的。相信今后理论和技术两方面的发展和结合将最终揭开过渡态的秘密。

无机化学的复兴和发展

戴安邦

(南京大学化学系 210093)

一 无机化学的沿革

化学开始研究的主要对象是矿物和其他无机物，所以最初化学的内容实际是无机化学。1828 年德国化学家 Wöhler 发现，氰酸铵加热即转变为尿素，即一个典型的有机物从无机物产生。生机论从此宣告破产，有机合成迅速发展，有机化学于是建立，化学就分为无机化学和有机化学。物理化学研究有关无机物和有机物的性质和反应的各种原理，一般认为它肇始于 1887 年，即德国《物理化学学报》(Zeitschrift für Physikalische Chemie) 创刊之年。

从 1828 年到这世纪的 90 年代的 60 余年中，这三个学科皆有长足的进展。无机化学家发现了 20 多种新元素，合成了大量的已知元素的各种各样的化合物，确立了定比定律(1860 年)，并提出了以 $O=16$ 为基准的元素原子量，创立了近代自然科学基石之一的元素周期律(Менделеев, 1869 年)，奠定了配位化学的基础(Werner, 1893 年)。但是从上世纪的最后 10 年到本世纪的最初 40 年的半个世纪中，无机化学进展迟缓。它的主要工作是新化合物的合成和分析方法的改进，虽然积累了极其丰富的资料，但除用周期律提供一些关系外，余皆缺乏统一理论使之连贯起来。它没有像物理化学那样的精确性和逻辑性，也没有像有机化学那样的连贯性和系统性。因此，无机化学研究的问津者日少。在高等学校里无机化学课程皆安排在一年级，学生对这课程一般感到枯燥无味，故极少愿意继续学习。对于只是叙述繁杂事实的无机化学，学者缺乏兴趣是理所当然的。但这种情况到第二次世界大战以后有了转变。拿美国来说，无机化学已成为化学研究生的热门专业，在美国化学会历年年会上宣读的论文数最多的常是无机化学。较能反映这种情况的是各国无机化学及其分支学科的学报的创办与发行(见下表)。

无机化学及其分支学科的期刊创刊年份和国家

无机化学学报是用于登载研究论文的。由上表可见，创办最早的是 1892 年德国的《无机和普通化学学报》，然后到 1955 年才出现英国的《无机及核化学学报》和 1956 年苏联的《无机化学学报》，其间相隔 60 多年之久，可认为是无机化学的荒歉时期。到 60 年代，继英、苏之后，美国(1962 年)、法国(1964 年)、瑞士(1967 年) 的无机化学学报均争相问世，在短短十几年间，无机化学及其分支学科的期刊如雨后春笋，创办了不下 20 余种。表明无机化学在经过一段时期的衰落之后，又转呈更加蓬勃发展的盛况。这种转变在国际上称为“无机化学复兴”。

二 原子能计划与无机化学复兴

无机化学复兴这个观点是英国伦敦大学化学教授 R.S.Nyholm 爵士在 1956 年提出来的。他认为无机化学的复兴是由于科学技术的两个发展：一个是量子力学的理论技术发展到了足以广泛地应用于化学研究，从而使无机化学的经验材料得一以贯之；另一个是现代的新的光学、电学和磁学等测试技术发展到了足以将物质的微观结构与宏观性能联系起来。在这里 Nyholm 只提出量子力学和现代物理方法应用于无机化学的研究，从而使其恢复蓬勃发展的活力，但未明确复兴始于何时。如果认为是 L.Pauling 首先在他的著作《化学键的性质》中把量子力学应用于阐明元素的成键和化合物的结构，则无机化学复兴开始的年代不早于该书的出版年代，即 1938 年。美国化学会在 1962 年创办《无机化学》的创刊词中说：“大约 25 年前，无机化学开始爆发式的复兴使之从被漠视的边缘一跃而居于现代科学中心的显要位置。”这里也只提出复兴大约始于 30 年代末。提出确切年代的是叙述美国化学会百年史的文章。其中说，“到 1939 年，无机化学复兴的条件已经具备……原子能计划的迫切需要”发动了这个复兴。

1939 年 1 月丹麦物理学家 N.Bohr 到美国，把当时试验中子与铀反应的结果带去，与从事用中子轰击各种元素原子工作多年并在前一年获得诺贝尔奖后留在美国哥伦比亚大学的意大利物理学家 E.Fermi 讨论了中子轰击铀产生裂变和中子，可能使之成为链反应，从而实现原子能的利用。这个信息传开以后，美国的许多实验室就开展有关中子引发各种元素包括铀反应的研究。Bohr 在普林斯顿 (Princeton) 大学的实验表明 U-235 吸收中子即裂变，每一裂变又产生两个中子。因此，原料适量就可以形成链反应，一瞬间可有惊人的能量产生，因而提出制造原子弹的可能性。当时在普林斯顿大学工作的爱因斯坦遂于 1939 年 7 月上书罗斯福总统，请他倡导这项原子能计划的工作。当即得到美国政府的全力支持，成立领导机构统筹并指挥研究和试制工作，动员了全国所有具备合适条件的大学、公私立研究机构，以后又建立了若干庞大的专业工厂，参加工作的人员多达 125000 余名。到最后几年，每年耗资约 10 亿美元，运用最新技术和理论，在不到 7 年的时间内完成了任务。不幸的是原子能是首先用于战争，造福人民。但原子能是大可以造福于人民的，其和平利用范围广泛，作为能源可用于现代化发电。美国于 1954 年建立了第一座核电站，容量为 5000kW。到 1979 年即有核电装置 168 座，占全世界的一半。到 1982 年，有 25 个国家拥有核电站。在瑞士、瑞典、比利时等国核发电量已超过总发电量的 25%。我国近几年正在大力发展和建设核电事业，目前，仅台湾省有一座核电站。

原子能计划的实现以及原子能的广泛研究和利用，恢复了无机化学蓬勃发展的活力，使之进入了现代化的复兴时期。

三 无机化学复兴的业绩

1939 年以来。无机化学除了对现代技术的实际应用，包括原子能的和平利用的巨大贡献以外，它本身也有显著的进展。

1. 配位化学发展成为无机化学的通道

韦尔纳的配位学说提出的主价和副价的概念虽然解释了当时所谓的

复杂化合物分子的结合方式、几何形状和计量关系，但主价和副价的性质则无说明，几何形状也只限于八面体、四面体和平面正方形。在现代化学键的电子理论提出以后，配位化合物的各种键合和结构均得到圆满的阐明。应用现代的实验和测试方法，发现更多不同形状和类型的化合物。配位作用的价键理论、配位场理论和分子轨道理论足以范围各种无机化合物的成键作用和结构形式。因此，配位化学的观点可用于所有无机化合物的研究。

国际纯粹和应用化学联合会的《无机化学命名法》提出：“在无机化合物的多原子基团中一般可以指定一个特征原子（如 ClO^- 中的 Cl ）或一个中心原子（如 Icl_4^- 中的 I ）。这种多原子基团称为‘配合物’（complex），结合于特征或中心原子上的分子、基团或原子称为‘配体’（lig-and）。”这样就把所有的无机化合物看作是配合物。命名还建议照此更改，例如，硫酸钠（ Na_2SO_4 ）改称为四氧合硫酸二钠；亚硫酸钠（ Na_2SO_3 ）改为三氧合硫酸二钠等等。我们认为这种改变没有必要，不可取。但所提示的从配位化学的观点论列所有的无机化合物则是值得考虑的。F.A.Cotton 和 G.Wilkinson 著的《高等无机化学》最新版是 1980 年出的第四版。前三版（1962，1966，1972）皆在后面部分有 2-3 章专门讨论配位化学。但在第四版就取消了，而在绪论章里介绍配位化学的基本概念为全书立论的基础。这就是说，配位化学已不是无机化学的专章或分题，而是无机化学登堂入室的通道。

2. 经典无机化学内容的现代化

无机化学中许多早就发现的重要化合物，其科学意义和实际价值在现代理论的基础上才搞清楚。例如，1827 年发现的 Zeise 盐， $\text{K}[\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]$ ，其中乙烯与铂的键合性质到 1953 年由 Chatt 提出烯双键的 π 电子与金属轨道相互作用而成键，才阐述清楚，从而发展了一大类各种过渡金属与各类不同不饱和烃的化合物。又如硼氢化物在 1879 年即发现，又经本世纪初 Stock 20 余年的制备研究。这些缺电子化合物的三中心二电子共价键和奇特的结构是在 1957 年由 Lipscomb 提出来后，才使这一大类化合物的反应和结构得到阐明。此外，如羰基化合物、亚硝基化合物以及各种有机基团的金属化合物等等，皆是早经发现，但它们的成键性质、分子结构和实用性能则是到本世纪 40 年代后才搞清楚的。

3. 无机化学的新发展

从 40 年代起，又有十几种超铀元素被发现，并合成十几种稀有气体元素化合物。还有认为像稀有气体元素化合物一样不能存在的化合物，如氯化砷（V）、氧化硒（ ）、高溴酸及其盐，以及金属的特高价和特低价（0 或负价）的化合物，也由于新试剂和新技术的应用皆得制成。更大的发展是大量的新型化合物的出现，即夹心化合物（sandwich compounds）、簇状化合物（cluster compounds）、穴合物（cryptates）、包合物（clathrates）等等。它们都是各为一大类具有特殊结构和性能的化合物，各形成其特有的化学。

新发展不仅是新型化合物的涌现，还包括无机化合物的结构和反应机制的研究。现代无机化学是对所有元素及其化合物（碳的大部分化合物除外）的制备、组成、结构和反应的实验测试和理论阐明。其研究过

程是在制备无机化合物并分析其组成后，从结构和反应两方面进行研究（见下表）。

在现代无机化学研究中，不仅广泛应用有机试剂，而且对其反应的推测、产物的表征以及结果的阐明，皆需要现代物理方法和物化理论。例如，上述具有特殊结构的各类新型化合物的发现、验证和表征皆有赖于各种光谱、核磁共振、电子能谱等新技术的应用，其中 X-射线衍射结晶学是研究新化合物结构的标准技术。这些方法测定的结果又需要成键或结构理论予以解释。而由测定所取得的大量数据资料，又为理论提供了实验基础，促使理论的建立和发展。所以，在无机物的结构研究中，测定方法和结构理论是相互补充、相互促进的。

无机化学的又一重要新发展表现在它与其他学科渗透而形成新兴分支学科，如生物无机化学、有机金属化学、物理无机化学、无机固体化学、无机高分子化学、地球化学、宇宙化学等等。无机化学的发展已是“春色满园关不住，多少红杏出墙来”。

四 协同促进我国无机化学发展

以上是国际无机化学发达的情况。我国的无机化学尚非如此。在我国化学各分支学科中，无机化学还是较薄弱的。在过去几年中虽然取得不少进展，但距离无机化学的国际水平和我国现代化建设的需要还较远。现在国家形势空前的好，四化建设提出了对科学技术和科技人才的迫切需要，无机化学在经济建设中有极其重要的作用。不仅原子能利用的诸多工作牵涉无机化学，作为现代文明的三大支柱：材料、能源、信息，以及人类今后面临的问题，除上述能源外，尚有粮食、环境和资源，皆与无机化学有密切关系。因此，我国的无机化学必须加速发展，以适应四化建设的需要。

现代无机化学的发展中有几个特点值得注意：

1. 无机化学的综合性

无机化学实验在合成和反应中经常考虑有机试剂的使用，也就是有机化学已经广泛而深入地渗透到无机化学中。对无机化合物结构和反应的研究，现代物理的方法和物理化学理论是不可少的。在本次无机化学学术会议上既有物化的也有有机化学方面同志参加报告，正体现了这种“协同”促进无机化学发展的作用。这里强调“协同”，因为在化学作用中常有几种物质合在一起所发生的作用远比各物质的单独作用加起来要大得多。无机化学既是一门综合学科，在发展工作中，各有关学科的协同作用的效益是值得重视的。

2. 实验与理论并重

近代无机化学在发展过程的后期之所以停滞不前就是由于虽然实验资料积累很多，而大量知识没有统一的理论使之联贯起来，以致学习没有理论系统可循，研究缺乏深入思想的指导，以致约有半个世纪不景气。有了现代物理测试实验方法，使研究深入微观，又有了现代结构和反应的理论，使实验测试结果得到阐明，无机化学才有复兴时期的蓬勃发展。但理论是以实验事实为依据，是用以阐明实验事实的，所以一般不能脱离实验事实只讲理论，或不做实验而只搞理论。长足的发展必须是二者

兼顾并重。

3. 研究工作的目的性

在五六十年之前，合成一个新化合物就认为是一个重要成果。现在大量的各种各样的新的试剂和制备方法，合成一个新化合物已非难事。现在世界上平均每天有 450 种新化合物出现，因此，我们合成新化合物就算不了什么重要。在 50 年代，英国化学家 Hodgkin 因用 X 射线衍射方法测定了青霉素和维生素 B₁₂ 等生物分子的结构而获得诺贝尔化学奖。现在用四圆 X 射线衍射仪测定一个普通化合物已是容易的事。因此，现在合成一个新化合物并测得其结构，虽有一定价值，但意义不大。现在的工作皆要求有明确的目标，是为解决经济建设的实际问题，还是为建立或验证学科的新观点或新方法。目前提出科学技术须为经济建设服务，这是时代对科学研究的要求，应为我国无机化学发展的动力。已往从事基础研究者，在出一成果时，可考虑其实际应用。新的研究工作应向生产实际找课题。但要强调，在解决实际问题之后或同时，必须进行有关基础理论的研究。这样，既可对学科的建树有所贡献，也可使有关的技术或工艺得到发展、改进和提高。

今后，我国无机化学通过协同努力，可以相信，一定能在国际无机化学的复兴期中取得迅速进展，并能在祖国四化建设中做出应有贡献。

论生命细胞与元素周期系

唐任寰

(北京大学技术物理系 100871)

在自然界存在的 90 种元素中，人体内约含有 60 多种，像是一座蕴藏着各种金属的“矿藏”，它们构成人的健康和生命活动不可缺少的部分。其中钠、钾、钙、镁、碳、氮、氢、氧、硫、磷、氯等 11 种属必需的宏量元素，集中在周期表前头 20 个元素之内；已为人们所知的必需微量元素，象铁、锌、锰、铜、钴、钒、铬、硒等十余种，多属于第一长周期的元素。各国科学家虽然做过个别工作，但对它们的总体宏观研究尚少。此外，对于自然界中的稀有和分散元素的生化效应，例如第二、三长周期包括铂系在内的元素，更是所涉不多。就它们对机体的生化和生理效应而言，究竟遵循怎样的自然规律呢？

在探索生命起源及其奥秘的进军中，酶、蛋白质、基因遗传、细胞生物学直至医学的迅速发展，趋向于用化学语言进行表达，使得当今研究微量元素与生物体的关系，已构成现代生命科学中一个极富活力的领域。难怪诺贝尔奖金获得者、美国医学教授 A. Kornberg 疾呼，要“把生命理解成化学”了。

一 s 区和 p 区元素的纵横规律

近几年来，我们研究小组选用一种世界性的淡水纤毛虫——四膜虫上海株 (Tetrahymena, Shanghaiensis) 作实验的生物细胞模型，较系

系统地探讨了周期表中 A、A、A。A、部分 A、A 等主族元素对细胞生长分裂的作用。发现它们对细胞的刺激、促进作用或毒性抑制的强弱，具有如下的变化趋势（见表 1）：

表 1 部分主族元素对细胞的作用

具有较宽的促进生长浓度范围，表示该元素离子的营养作用较好；抑制生长分裂的浓度低，表示它具有较大的毒性。Ⅰ价以上的主族元素为阴离子形式或类阳离子存在。

由此可见，当主族元素处于一定的化合稳态时，它对生物细胞的营养或毒性作用，主要与元素本身的性质或周期表中的位置有关。根据上述规律性，便可判断某元素的有益或毒害作用，从而给生物微量元素对机体的作用探讨提供重要的参考和预示。Se、As 虽也属人体必需的微量元素，但浓度稍高即显剧毒。

曾有人提到，某些毒性元素较集中于周期表右下方，这恰符合我们归纳的规律性范围。

二 d 区过渡元素的生物周期关系

我们得到过渡元素对虫群生长的相对增殖率 R 与元素离子浓度 c 的 27 个系列曲线。图 1 中 $R > 100\%$ 的数值为生化促进作用，而 $R < 100\%$ 的数值为毒性抑制作用。按美国科学家 Luckey 有关药性的动物试验分类法，这里多数过渡元素的 $R - c$ 曲线呈 β 型，即低浓药物显示一定程度的刺激或促进作用；Rh 和 W 这两种元素离子，即使在极低浓度下也没有看到促进作用，它们只显示抑制情形，属 α 型。

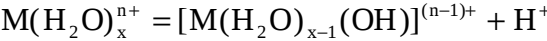
将 $R - c$ 系列曲线中各元素离子开始促进虫群增殖的浓度经浓度单位换算后依原子序数 Z 作图，得图 2。这里值得注意的是，在同一周期里，并不像主族元素那样，出现从左至右有规律的变化情形，而是形成了一条峰峦起伏的曲线。这正是过渡元素与四膜虫细胞作用的特性表征。

将过渡元素在海水中的丰度（图 3）与图 2 对比，由两条曲线起伏相映的情形可见，过渡元素在海水中的丰度峰值基本上与促进的元素图相对应。对于丰度较大的元素，因生物细胞在海湖中长期生存进化已适应的关系，其刺激虫群增殖所需的浓度也较大；对于丰度较小的稀有元素，其刺激虫群生长分裂所需的浓度相应则低。仔细比较两图，个别情形不尽一致，例如 Fe 峰的相对位置差得悬殊些，可能是它在海水中的丰度属各离子存在形式（包括 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 乃至含 Fe 的多核聚合物等）的总和，而我们的实验只采用了 Fe^{2+} 离子之故。

四膜虫是一种单细胞原生动物，既相当于多细胞生物的一个细胞，又是一个能独立进行各种生命活动和繁衍后代，并能传递遗传性状的完整生物体。我们用的是上海四膜虫，无性繁殖系。以它作细胞模型进行受刺激促进或被抑制的试验，可显示或反映生命细胞与自然环境的依存关系。当自然界中脊椎动物由海洋移向海滨时，它们体内那些依赖宏量和微量元素的种种化学系统，已经在长期进化中被稳定了下来。其中各种化学元素量是不同的，因而当生物接受环境中的外加物质时，它的反响系统也将有所差别。以上两图（图 2 和图 3）相互呼应的情形，反映了

有机细胞的进化历程，从而强力支持生命起源和进化的海洋说。

与 s 区元素比较起来 d 区过渡元素离子的外层出现 8-18e (如 Fe^{2+} 、 Co^{2+} 等) 或 18e (如 Zn^{2+}) 的电子构型。它们具有较高的有效核电荷和较小的离子半径，因而极化作用较强，在溶液体系中容易使配位水分子发生分解。许多金属离子在水溶液中是以水合离子存在的，其水解反应可写成：



现以第一过渡系列 $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_{x-1}(\text{OH})]^{(n-1)+}$ 配离子的一级稳定常数 $\log \beta_1$ 依中心原子 M 的原子序数 Z 作图，示于图 4a；将图 4a 与图 2 比较看出，各个元素起伏或消涨的趋势两者一致，即具有较大稳定常数的元素，其起始促进浓度相对也高，反之亦然。说明各元素离子在本实验中的存在形态（四膜虫培养体系的 pH 值为 7.2），很可能即是经微弱水解与 OH^- 基结合的配离子。这也许是第一过渡系阳离子作为生物微量元素时，与

A、A 主族阳离子，以及其余主族元素阴离子不存在共同规律性的原因之一。

有人认为，水解能力随表示离子极化能力的离子势 e^2/r 的增大而增加，我们根据实验中各元素的化合价态，由阿伦尼乌斯的离子半径算得离子势（图 4b）。由此可见，离子势的变化趋向虽也粗略近似，但远不如一级羟基配离子稳定常数的趋向（图 4a）吻合。这说明，采用过渡元素的稳定化合态做生物细胞的试验，当这些无机离子尚未与生物大分子结合之前，可由它们形成羟基配离子的稳定性得到合理的解释。

至于同一副族元素之间的关系，与同一主族元素之间的变化趋势相同，即较重元素的生物毒性相对较大。

三 f 区稀土元素的归属

我们对稀土元素的研究发现，轻稀土元素 La^{3+} 、 Ce^{3+} 、 Pr^{3+} 、 Nd^{3+} 、 Sm^{3+} 和 Eu^{3+} 六种离子对细胞的生长均有明显的促进作用；重稀土元素如 Tm^{3+} 、 Yb^{3+} 离子虽也有一定的刺激促进，但浓度稍大即显出毒性抑制作用。它们之间具有如下趋势（表 2）：

表 2 三价稀土元素对四膜虫生长的影响

实验 参数 \ RE	La^{3+}	Ce^{3+}	Pr^{3+}	Nd^{3+}	Sm^{3+}	Eu^{3+}	Y^{3+}	Tm^{3+}	Yb^{3+}
促进浓度/($\mu\text{g/g}$)	15—50	10—60	10—50	10—25	5—20	5—20	10—20	5—20	0.8—2.0
抑制浓度/($\mu\text{g/g}$)	200	200	200	200	200	50	20	20	10

由表 2 看出，随着稀土系列 Z 的增加，促进作用的浓度区间由宽变窄，而抑制虫群生长分裂的浓度也愈来愈小，从而表明轻稀土的促进作用优于重稀土元素。其中 Y^{3+} 的排列是按通常离子半径递减的次序。这从细胞层次上与我国农业以轻稀土做微肥对作物有增产效果相符。我们提出，它们可能归纳为新的一类辅助营养元素，称“nutritious nonessential elements”，即既不是维持生命所必需，也不属于对人

体有强烈毒害的元素。

当元素处于稳定的化合态时，它对生物体细胞的营养或毒性作用，主要与元素本身的性质或它在周期表中的位置有关。在生命起源和进化的过程中，看来生物更喜欢选择较轻的元素，并且是与海洋环境中的丰度及其生物利用度紧密相关的。

基于上述研究揭示，原来生物体内似乎杂乱无章的几十种微量元素，变成主次分明、深浅有别的图谱，它们以演奏生命交响曲的音符融汇成“生物体内的化学元素图谱”（见图5）。

综观生物元素在周期表中所占的位置，近似动物体型，或许“潜示”生命的存在？随着生物进化的结果和规律性，自然界向人们展示出一幅更加丰实绚丽的元素周期系。它不仅表明各元素及化合物的物理、化学性质，看来也能预示它们的生物学性质。从而给无机化学，首先是生物无机化学、配位化学和生命科学增添了有趣的活力。

1985—1988 年无机化学的重要事件

[美]F. Basolo 著

高忆慈 王尧宇编译 史启桢校

（兰州大学化学系 730001）

分子氢的金属配合物 若干个工业过程涉及多相催化剂（金属表面）或均相催化剂（金属有机化合物）对分子氢的活化作用。煤的液化或气化是应用多相催化剂过程的一例。治疗震颤性麻痹症的 L-dopa（二羟基苯基-L-丙氨酸）的制造则是应用均相催化剂过程的一例。不论哪一类催化剂，化学家们相信金属的作用是帮助把键能很高的 H—H 键断裂。这过程可通过图 1 所示的烯烃加氢催化循环予以说明，通过几步反应得到饱和烃，金属催化剂在体系中循环使用。所有的反应步骤在金属有机化学中都做到了仔细研究，在此，我们关心的是图中第 2 步，因为新近的发现对 H—H 键必须完全断裂形成 H - M—H 提出了疑问。

Gregory J. Kubas 及其合作者（Los Alamos National Laboratory, New Mexico）报道了通式为 $M(CO)_3(PR_3)_2(H_2)$ 的分子氢配合物的发现，式中 M 为 Mo 或 W，R 为己基或异丙基。振动光谱、X 射线分析和脉冲中子衍射的研究结果确切表明化合物含有一个配位氢分子，其 H—H 键未断裂（见图 2）。分子氢对金属原子的旁侧配位方式可能涉及金属充满电子的 d 轨道对氢分子的空反键 s 轨道的反馈成键。将电子放入反键轨道具有削弱 H—H 键的作用，但不会使其断裂。

现在必须研究的问题是，H 原子与金属上的其他活化基团反应前，在图 1 中所示的第 2 步当真要求 H—H 键断裂吗？要回答这一问题以及关于成键、结构和反应活性等许多其他问题之前，看来还需要对分子氢的金属配合物做更多的研究。令人鼓舞的是，分子氢配合物发现之后的一年时间内世界各地不同的实验室已制备和表征了一打（12 个）左右的不同 $M(H_2)$ 配合物。对碳氢化合物化学有重要意义的是用金属活化 H—H 键，图 3 所示的分子-金属配合物，类似于分子氢-金属配合物，已在极低温

条件下检出。

金属配合物中的六磷苯配位体 苯（见图 4a）是有机化学中无处不遇、极稳定的分子，而不存在相应的等电子（总电子数相等）的 N_6 分子一直令人迷惑不解。但当年化学家在一金属配合物（图 4c）中分离得到假等电子（价电子数相等）的 P_6 分子六磷苯（图 4b），才得到了一定程度的满足。该金属配合物是三层夹心配合物，六磷苯是中心桥式配位体。人们早已知道，苯可以形成稳定的金属芳烃配合物（如 $Cr(C_6H_6)_2$ ），其中的苯环是六 π 电子给体的配位体。人们相信 P_6 夹心配合物的情况与此相似，生成六磷苯的反应机理的详情是今后研究的一个课题。

抗癌金属配合物 Barnett Rosenberg 及其合作者（在 Michigan State University）对于顺铂 $cis-[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ （见图 5a）抗癌作用的发现，曾激起人们对金属配合物药物学的极大兴趣。科学家们相继致力合成并检验了数千种与顺铂相关的金属配合物。顺铂本身用于治疗困难在于它有毒性副作用。为了找到毒性较小，临床效果与顺铂相似的同类化合物，科研人员曾致力于了解化合物的相对毒性和药理学。由于他们的努力，已经产生了第二代抗癌铂配合物。

英国的 Johnson Matthey 和美国的 Bristol-Myers 等几个实验室经过广泛研究，制出了第二代药物：carboplatin，ipropilatin 和 spiropilatin，（见图 5b、5c、5d），三者都具有与顺铂相近的抗癌活性，但毒性副作用较小。例如 Martin Tobe 及其合作者（在 University College, London）的研究结果表明，具有酯环胺的配合物（通式为 $cis-[Pt(amine)_2Cl_2]$ （图 5d）的毒性随环体积的增大迅速下降，而抗癌能力却降低甚微。已有 2000 余名患者采用 carboplatin 进行治疗。英国于 1986 年 3 月颁发了该药物准予使用的特许证。

另一代抗癌金属配合物（图 6）是 Petra Kiefmaier 及其合作者（在西德的 University of Ulm 和 Free University of Berlin）于 1979 年发现的。这些化合物从化学上看与顺铂十分不同，因此化学家有理由称它们为第三代药物。研究得较深入的化合物似乎是二卤茂金属，特别是二氯茂钛。临床试验表明，这些药物对那些用顺铂不能起显著疗效的肿瘤有疗效。此外，这些化合物不会损害肾功能，这正是顺铂急待解决的问题。但它们对某些肝脏细胞是有短暂的伤害的。

许多国家的研究人员都在致力于揭示金属配合物抗癌作用的化学本质，无机化学家的精心研究非常成功。这些研究大多数出自美国哥伦比亚大学（在纽约）的 Stephen Lippard 实验室，麻省理工学院（Cambridge）的实验室和荷兰的 Leiden 大学 Jan Reedijk 实验室。研究结果表明，铂配合物与 DNA 发生了选择性的相互作用，特别是在鸟嘌呤 N_7 部位上。

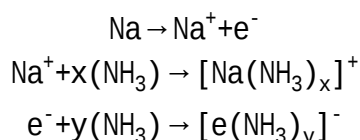
在图 7a 中，将 DNA 双螺旋链磷酸糖骨架的一小节绘成平面图，以便看清螺旋链的化学结构。联接双螺旋链骨架的碱对中，每一对都是由一个嘌呤碱（即腺嘌呤 A 或鸟嘌呤 G）和一个嘧啶碱（即胸腺嘧啶 T 或胞嘧啶 C）组成的。这些由氢键键合、标有序号的碱对如图 7b 所示，箭头所指即鸟嘌呤的 N_7 部位。

铂配合物除与鸟嘌呤的 N_7 部位结合外，在 DNA 的同一链上还常发生

其他的相互作用。这往往涉及紧邻的鸟嘌呤，从而导致 DNA 形状发生微小畸变。人们设想，这种畸变小得使某些肿瘤细胞的修复酶难以辨认，但却足以妨碍细胞的复制过程，从而阻止了癌的生长或转移。

有趣的是，第三代抗癌金属配合物，特别是二卤茂金属，以与顺铂类药物完全不同的方式与 DNA 起作用。Tobin Marks 及其合作者（美国 Northwestern University, Evanston）进行的基础化学研究表明，如图 6b 所示的类型的钒配合物，即 $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{VCl}_2$ ，高度选择性地与 DNA 骨架上的磷酸根结合，这种选择结合是与嘌呤或嘧啶碱基的位置有关的。根据已知的前过渡金属（如第 B、B、B 分族）的化学性质，这一发现看来是真实的。前过渡金属具有与配位体氧原子相结合的较高亲和力，而 Pt(II) 的化学性质表明，Pt(II) 与配位体氮原子的结合优先于氧原子。在 1986 年，要按照化学性质不同对解释图 6a 和 6c 两种新药的抗癌活性作出推断还为时过早。对于有才干的生物无机化学家来说，这一领域充满着许多重大而有挑战性的研究课题。

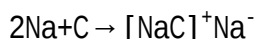
钠化物和电子盐 尽管化学家难以将 Na^+ 还原，但却有可能用化学法使 Na 接受一个电子而形成 Na^- 离子。Lames L. Dye 及其合作者（在 Michigan State University）于 1974 年报道了第一个碱金属阴离子盐的发现，1986 年又报道了电子盐的第一个 X 射线晶体结构。研究工作是在收集了 120 多年来有关碱金属氨溶液的大量资料的基础上进行的。例如，钠溶于氨所得溶液为深蓝色，具有强还原性和高导电性，溶液中存在氨合钠离子和氨合电子。对于氨合电子，化学家们曾戏称之为“蓝色的”。离子反应式如下：



Dye 及其合作者进行的热力学计算及估算表明，下列反应不能进行：

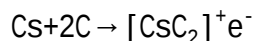


但是，如果 Na^+ 能与冠醚配合而稳定，下列反应则是可能进行的。



多年的实验结果证实了热力学的估算是正确的，并已制备和研究了若干碱金属的阴离子盐。

金属阴离子的形成决定于初生的 e^- （见离子反应式的第一步）和游离金属的相互作用。对电正性很强的 Cs 而言，初生的电子不与 Cs 原子形成 Cs^- ，而与稳定的 Cs 阳离子配对形成电子盐：



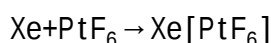
$[\text{Cs}(18\text{-C-}6)_2]^+ \cdot \text{e}^-$ 的 X 射线结构与 $[\text{Cs}(18\text{-C-}6)_2]^+ \cdot \text{Na}^-$ 的结构相似，电子占据了所有阴离子的位置。

1987 年，人们详尽地研究了这些革新式的材料所独具的磁、电性质。

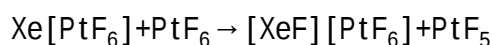
惰性气体化学的 25 年 1987 年是惰性气体化学的银婚之年（25 周年）纪念，对于无机化学领域在这方面 25 年来的成就进行一些回顾是很有意义的。William Ramsey 爵士和 Raleigh 勋爵于 1894 年发现了第一个惰性气体元素氩，Ramsey 又在以后的四年中发现了 He、Ne、Kr 和 Xe。

早期的研究工作表明这些元素不发生化学反应，在长达 68 年的时间内，化学家们一直称其为“惰性气体”。多年来，有些理论化学家曾预言惰性气体能够形成化合物，但实验无机化学家合成这些化合物的尝试从未成功。

1962 年 3 月 23 日下午 6 时 45 分，一个值得纪念的时刻终于来到了。当时还未取得终身职位的助理教授 Neil Bartlett (University of British Columbia 温哥华，加拿大) 第一个观察到了惰性气体的化学行为。他将非常强的氧化剂 PtF_6 与气体 Xe 混合后，兴奋地看到两种气体立刻发生了反应。最初的报道认为反应只是一个电子从 Xe 移向 PtF_6 后形成纯固体：



后来又发现 $\text{Xe}[\text{PtF}_6]$ 与 PtF_6 进一步反应生成混合产物：



这一“简单”实验使该族元素的名称一夜之间由“惰性气体”变成了“稀有气体”。“稀有”这个术语与“贵金属”(如 Au、Pt、Ir) 中的“贵”字用法一样，表示反应活泼性比其他元素低。这是化学史上一次激动人心的发现，对全世界的无机化学家来说则更是如此。

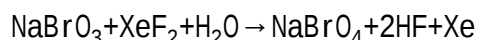
Bartlett 在公开的科学文献上报导了他的发现，他这篇报道像任何其他重要的科学发现一样，对同一领域或相近领域的研究工作产生了巨大影响。从事氟化学研究的化学家立刻将他们的注意力转移到试用 F_2 (已知氧化能力最强的元素) 来合成稀有气体的氟化物上来。

1962 年 8 月 (离 Bartlett 的发现仅仅 5 个月)，与芝加哥相距咫尺的国立 Argonne 实验室的无机化学家们制备成功 XeF_4 。同年，德国化学家和南斯拉夫化学家分别报道了 XeF_2 和 XeF_6 的问世。世界范围内惰性气体化学的研究在一年时间内取得长足的进展，导致 1963 年 4 月在国立 Argonne 实验室召开了一次国际学术会议。会议论文收集在一本 404 页的《惰性气体化合物》(H.H. Hyman 编，芝加哥大学出版社，1963 年) 书中。

在这一最初的突破和这一突破引起的激动之后，人们不禁会问：稀有气体的研究现状以及研究价值又如何？“稀有 (noble) 气体”这术语本身就告诉我们这些元素与“正常” (normal) 元素相比其化学活泼性是极其有限的。因为 Xe 的已知反应都涉及 Xe 本身的氧化 (失去电子)，可以指望比 Xe 体积大的稀有气体元素更容易起反应。因此 Rn 的化合物应当较易制备，而得到 Kr 的化合物就较困难。迄今制得的化合物都是体积较大的元素 ($\text{Kr} < \text{Xe} < \text{Rn}$) 形成的，而较小的稀有气体元素 ($\text{He} < \text{Ne} < \text{Ar}$) 的化合物还没有制备成功。一般地说稀有气体元素只与电负性最强的元素 F 或 O 成键，但近期含 Xe-N 键化合物的制备成功意味着合成含 Xe-C 键的化合物也是可能的。事实上， XeF_2 蒸气和 $\text{CF}_3 \cdot$ 自由基之间由等离子体诱导的反应生成了白色固体产物，它的化学式暂定为 $\text{Xe}(\text{CF}_3)$

稀有气体化学的发展为化学家提供了新的氟化试剂，使化学家得以制备某些新型化合物和原来不曾制得的高氧化态物种。例如，多年前人

们就熟悉 ClO_4^- 和 IO_4^- 的化合物，而 BrO_4^- 化合物的合成只是在 1968 年用 XeF_2 做氧化剂后才第一次获得成功。



人们有理由乐观的预计在今后几年内 Rn 的化学可能应用于检测并除去矿井气氛中的 Rn ，甚至可用于除去超剂量放射性辐射的家用住房中的 Rn 。25 年在科学和技术发展的长河中只是短暂的一瞬间，对本课题的评述应该在它的“金婚之年”（50 周年）和钻石婚之年（75 周年）到来时再进行。多亏 Bartlett 对无机化学所做的创造性工作，如果没有他的工作，我们今天也许还在谈论“惰性气体”呢！

高温超导体化学的新进展 1987 年我们介绍了高温超导体的发现以及由之引起的世界性的超导热。当时达到的最高转变温度 (T_c) 为 95K，得自“1-2-3”化合物 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ($x \leq 0.1$)。一年来，世界各地的科学家以强烈的竞争姿态进行了深入的研究，将转变温度提高到 125K。这一进展和新型超导体的发现都足以令人乐观，但距离实现室温超导的目标仍然还很远。

新型超导材料的合成与表征已取得了很大的进步。但科学发展中往往出现理论落后于实验的情况，这些混合金属氧化物的超导机理迄今尚未为人们所了解。这一事实并不妨碍无机化学家运用他们在元素化学方面的丰富经验继续研究新的超导体。参照“1-2-3”化合物 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ，1987 年制备了许多种混合金属氧化物并检测了它们的超导性，最初发现 1-2-3 化合物中的元素 1(Y) 和 2(Ba) 可被类似的金属 M() 和 M() 所代替，唯独元素 3(Cu) 是超导材料中不可缺少的。

随着 (Ba, K)(Bi, Pb) O_3 超导体的发现，人们现已认识到 Cu 对超导性并非不可少。所必须的似乎只是一种具有可变氧化态的金属，例如 Cu(, 或) 和 Bi(, 或)。尽管其他过渡金属也有多种氧化态，但见诸报道的能形成这类超导体的迄今只有 Cu 和 Bi。1988 年报道了许多新型超导体，如 $(\text{MO})_m \text{M}'_{2n-1}\text{Ca}_n\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2}$ (M' 代表 Ba 或 Sr, M 可以是 Tl, Bi, Bi-Pb 混合物、Bi-Tl 混合物或 Tl-Pb 混合物)， $(\text{TlO})_2\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2}$ ($n=1, 2$ 和 3) 和 $(\text{Ba}, \text{K})(\text{Bi}, \text{Pb})\text{O}_3$ 。1988 年制备出来的新型混合金属氧化物超导材料中以 $\text{Tl}_2\text{Ca}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ (见图 8) 的转变温度为最高 (125 K)，最新报道的一组超导体的通式为 $\text{Pb}_2\text{Sr}_2(\text{Ca}, \text{M})\text{Cu}_3\text{O}_{8+y}$ (M 代表不同的稀土金属)。

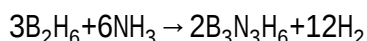
世界上最有才干的科学家们正面临一场空前的挑战，要求回答混合金属氧化物高温超导材料是如何起作用以及为什么能那样起作用的。尽管理论家们目前对此缺乏了解，实验无机化学家却根据实验现象建立了一套定性规律：(1) 氧化物超导体总是含有如 Cu(, ,) 和 Bi(, ,) 这样的混合价态阳离子；(2) 高温超导性仅在共价性非常高的氧化物中才出现；(3) 似乎离不开像 Y() 和 Ba() 这样的电正性阳离子，其原因也许是它们增加了 Cu-O 键的共价性，也许是它们稳定了高氧化态的 Cu() 和 Bi()，也许两种原因兼而有之。上述这些规律，元素周期表、关于金属离子电荷和体积方面的知识，加上敏锐的无机化学直觉，使得有希望达到更高的 T_c 值并发现具有超导性能的

新型混合金属氧化物。

主族元素化学 主族元素包括周期表中除过渡金属和内过渡金属镧系和锕系元素之外的全部金属和非金属元素。长期来，化学家（尤其是美国的化学家）很少进行主族元素化学的研究。但是近二十年来出现了显著变化，对这些元素给予了重视并开拓了新的重要化学领域。

苯以其高度稳定性和芳香性结构成为人所熟知的有机化合物。芳香性化合物都是由单键、双键以特定方式结合的环状化合物，这种特殊结构使电子云在环状平面的上方和下方呈离域分布。图 9 中的 (a) 和 (b) 都可代表苯，但化学家知道这两种结构都不正确，因为苯分子中 C-C 键完全等长。这意味着苯的真实结构是 (a) 和 (b) 的平均，化学家用 (c) 表示。带负电荷的电子倾向于分布在较大范围的空间中，这是电子离域作用有利于稳定芳香性化合物的原因。

硼烷化学的研究起始于 1912 年。德国的 A. Stock 在该领域的杰出研究导致合成了二硼烷 (B_2H_6)，二硼烷分子中神秘的成键作用使化学家困惑多年，后来的研究活动最终导致哈佛大学的 William Lipscomb 因“对硼烷的研究阐明了化学成键作用的奥秘”而获得 1976 年诺贝尔化学奖。1926 年，A. Stock 和 E. Pohland 曾报道用下列反应制备环硼氮烷：



环硼氮烷因为是苯的等电子体、与苯具有相同的平面六角形结构以及相似于苯的物理性质而引起化学家们的强烈兴趣，并因此常被叫作“无机苯”，以类似于苯的方式表示其结构（见图 9）。然而，化学的证据表明这个化合物几乎没有芳香性。在它的平面六角环上、下方的离域电子云成团地分布在电负性比硼大的氮原子上。相对于苯分子中的完全离域化而言，环硼氮烷分子中电子的部分定域化削弱了 B-N 键，结果使分子的芳香性稳定化作用减小。

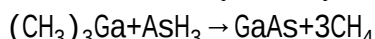
铝在周期表中正好处于硼的下方，似乎就能形成苯和环硼氮烷的类似物 $Al_3N_3H_6$ 。这种可能性长时期来一直吸引着无机化学家的兴趣。尽管这个化合物本身尚未制备出来，但 Philip Power 和 Krista Waggoner（加州大学 Davis 分校）近期报道了它的一个衍生物。他们通过三甲基铝和 2,6-异丙基苯胺之间的一个两步反应（见图 10）以高产率制得了这个化合物。分子结构的中间部分是个 Al 原子和 N 原子交替出现的平面六元环，正是尚未制备出来的那个环铝氮烷（参见图 9）的基本骨架。

图 10

制得的这个衍生物是所谓聚亚氨基铝烷类化合物（带不同烷基和芳香基的 Al-N 化合物）中的一个。聚亚氨基铝烷类化合物具有多种结构，通式为 $(RAINR')_n$ ，式中 R 和 R' 分别为与 Al 和与 N 相连的烷基和芳香基。这些铝烷为“饱和”化合物，与 Al 原子和 N 原子相连的键是单键，式中的 n 值等于或大于 4。n 值小于 4 的化合物暗示 Al-N 之间有多重键存在（环铝氮烷的 n 值等于 3）。已报道的环铝氮烷衍生物中 Al-N 键长（0.178nm）比聚亚氨基铝烷分子中单键的键长（0.189-0.198nm）要短，这一事实支持前者分子中存在多重键。然而，对它的化学性质的初步研究表明，它与环硼氮烷一样，缺少那种由 π 电子云均匀地离域分布在平

面环的六个原子上所具有的完全芳香性。由于氮的电负性比铝大，相信 N 上的电子云密度大于 Al 上的。

主族元素化学研究中 1988 年取得的另一激动人心的进展是合成了砷基镓烷，砷基镓烷不难用化学方法转化成砷化镓（GaAs），后者是现代电子技术中用途广泛的 - 族半导体。下一代集成电路中将会用到由 GaAs 那样的新材料制成的快速元件。制备砷化镓薄膜的标准程序很麻烦，而且要用毒性很大的起始物料 AsH₃。具体地说，GaAs 的制备以下述高温反应的金属有机化合物蒸气沉积（MOCVD）过程为基础：



许多研究组正在寻找制备 GaAs 的其他母体化合物和新的合成路线。Klaus Theopold 及其合作者（Cornell University, Ithaca, NY）合成并表征了第一个砷基镓烷单体，并用化学法将其转化为半导体 GaAs（见图 11）。

X-射线结构测定表明，单体（c）的 Ga-As 键比较短（0.243nm）。（c）的戊烷溶液中加入叔丁醇生成：

$(\text{CH}_3)_3\text{COSi}(\text{CH}_3)_3$ 这过程中形成强 Si-O 键促使反应朝移去与 As 相接的基团 -OSi(CH₃)₃ 的方向进行，而与 Ga 连接的 C₅(CH₃)₅ 基则通过与氢反应被移去。分离溶液中析出的 GaAs 无定形细粉，并于 500 °C 加热两天得到 GaAs 晶体。尽管形成 GaAs 的反应机理还不清楚，随着无机化学家了解到更多关于主族元素有机金属化合物方面的知识，设计制备 - 族半导体的新一代母体化合物应该是可能的。

核电发展与化学

冯百川

（中国原子能科学研究院 北京 102413）

从苏联 1954 年建成第一座核电站（反应堆电功率 5000kW）以来，核电发展相当迅速。到 1986 年底，全世界已有 424 座核电站反应堆正在运行；总装机容量为 330.7GW（1GW=10⁹W）（电功率）核电站发出的电量占世界总发电量 16.7%。本文将就核电发展的前景，以及核电发展对化学的一些要求，作简略的介绍。

一 为什么要发展核电

随着社会发展、科学技术的进步，人类对能源的需求急剧增加。若将全部能耗都折合标准煤计算，1950 年全世界能耗为 2600 兆吨，1979 年已达到 9800 兆吨，预计到 2000 年将增加到两万兆吨[2]。可是化石燃料资源毕竟有限。据预计，石油和天然气资源到 1995 年开采量将要达到最高峰，然后就要下降，到 2020 年将开发完毕。储量最多的煤炭资源到下个世纪中期，开采量将达到最大值，而且只能满足世界总能耗要求的 15%。

为缓和能源的这一矛盾，核电得到了迅速发展（见表 1）。不仅化石燃料资源缺乏的国家大力发展核电，就是拥有丰富化石燃料和水力资源的国家如美国、苏联、加拿大等国也都在大力发展核电，因为核电还有它自身优点。核电成本比火电成本低 1/3 到 1/2；核电厂不会排出大量硫和氮的氧化物污染环境；核电厂排出的废气中所含的放射性也比烧煤的火电厂少得多；运行的安全性也比较好，除 1986 年 4 月苏联切尔诺贝利核电站人为事故外，还没有别的核电站发生过人身伤亡事故。预计到 2000 年，核电将占世界总电力的 20% 左右。

表 1 核电占总电量 10% 以上的国家和地区（1985 年底）

国家（地区）	法国	比利时	瑞典	瑞士	芬兰	保加利亚	联邦德国	西班牙	匈牙利
核电占%	64.8	59.8	42.3	39.8	38.2	31.6	31.2	24.0	23.6
核发电量/（太瓦小时）（1 太瓦=10 ¹² 瓦）	213.1	32.4	55.9	21.3	18.0	13.1	119.8	26.8	6.1
国家（地区）	日本	南朝鲜	英国	美国	捷克	加拿大	民主德国	阿根廷	苏联
核电占%	22.7	22.1	19.3	15.5	14.6	12.7	12.0	11.3	10.3
核发电量/（太瓦小时）	152.0	13.9	53.8	383.7	10.9	57.1	12.2	5.2	152.0

我国常规能源的资源是丰富的，但其分布严重不均。工业发达的东南沿海地区煤炭和水力资源却很少。由此造成了燃料运输量很大，约占全国总运输量的 45%，使本来就很紧张的交通运输系统增加了更大的压力和困难。华东和东北一些地区，由于供电不足，一些工业设施不能完全发挥作用，影响了生产的增长速度。党的十一届三中全会后，明确了我国能源发展方针，提出了要积极发展核电，在经济发达地区建设一定规模的核电站。

根据中央制定的核电发展方针，核工业部首先在浙江秦山地区自己设计、建造的第一座 30 万千瓦（约 0.3GW）的压水堆核电站，已于 1992 年 7 月并网发电。广东大亚湾地区引进的两套 90 万千瓦的核电机组，也于 1993 年和 1994 年分别投入运行。秦山二期工程两套 60 万千瓦的核电机组和大亚湾二期工程两套 90 万千瓦的核电机组，正在积极筹建之中。同时辽宁、江西、海南等省也都正式提出兴建核电站的计划。台湾省已有 6 套核电机组正在运行，装机容量为 489 万千瓦，另有两套 100 万千瓦的核电机组已在招标兴建中。

二 核电发展对化学的要求

核电发展对化学化工提出的要求是多方面的。化学工作对于核电的经济性、安全性关系很大。这里仅简述有关核电站建成以后对化学方面提出的几个主要问题。

1. 反应堆运行中的化学问题

我国第一代核站是采用安全性能好的压水式反应堆，其工艺过程见图 1。一回路水在 1.57 × 10⁴kPa 下流经反应堆活性区，将铀裂变释放的

热量载带出来，从压力壳出来的水温 330℃，在蒸气发生器进行热交换，使二回路水汽化，经过降压膨胀，推动透平发电。一回路水在反应堆活性区受到强烈辐照产生如下一些变化：

水的辐解作用，受射线的电离密度，体系的温度、压力和杂质的影响，如果水中含百万分之几的 Cl^- 、 Br^- 或 F^- 等任何一种离子，将大大加速水的辐解作用。

除水的辐解作用外，反应堆结构材料和元件的包壳材料的强辐射场及高温、高压、高速流动的热水流冲刷下，腐蚀作用明显加快。腐蚀产物经堆中心辐照产生的放射性将很强，给反应堆运行带来很多麻烦。

上述水的辐解和材料腐蚀问题，对不同反应堆其作用情况是不一样的。我国核电站建成后，这些辐射化学问题应结合我国反应堆的具体情况进行研究。

其次，核电站反应堆对一回路水质要求是很严格的。因为水中含有杂质将会带来很多问题，首先是增加放射性活度，给运行操作增加困难；其次增加材料腐蚀和水的辐解作用；再者杂质多了将会在热交换器或管道中沉积，降低热交换速率和水的流速，对反应堆运行很不利，甚至会发生故障。不管如何控制，一回路水中杂质总是不可避免的。即使入堆的水都采用二次蒸馏水，并经过除气系统，所含杂质甚微，但材料腐蚀下来的杂质是难以避免的。因此反应堆运行过程中，要对一回路水质进行监测和纯化，使水中杂质含量控制在一定范围内。最常用的办法是将一回路水分流一部分经过滤器和混合离子交换床，使固体颗粒在不锈钢烧结滤板上滤去。离子杂质用强酸性和强碱性混合离子交换床除去。用这种办法可使一回路水的电导控制在 $< 5.5 \times 10^{-6} \Omega/\text{cm}$ 以内。这里需要合成某种耐强辐射、耐高温的阴阳离子交换树脂，必须要有有机化学家给予合作和支持。

2. 核燃料后处理中的化学问题

核电站反应堆卸出来的燃料元件，除含有铀-238 外，仍有许多可裂变的铀-235 未“烧完”，并且还产生一部分可裂变的钚-239。经过后处理，回收的铀和钚返回反应堆使用，可节省铀资源 30% 和浓缩铀分离功 20%。同时后处理将长半衰期的铀、钚、其他超铀元素分出后，有利于强放射性废物最终处置的安全性。动力堆燃料后处理需要研究解决的化学化工问题更多。

(1) 元件的首端处理问题动力堆元件是锆合金包壳的氧化铀，燃耗深（一般是 30000 兆瓦日/吨铀以上），放射性活度特别高，含钚量大。不像生产堆元件铝包壳，可用化学法脱壳。动力堆元件溶解前必须用远距离操作的切割机切成一段一段方能溶解。这种远距离切割机就是化工机械中一个难题。由于动力堆元件中含钚量高，批量溶解必须加入中子毒物防止临界事故。若加入中子毒物钆，又使工艺流程增加回收钆的困难。若采取连续溶解，又要解决每小块元件是否溶解完全的检测问题。如溶解不完全，不仅损失燃料，还给包壳处理增加了不安全因素。还有元件溶解过程会放出大量放射性气体，如 ^{85}Kr 、 ^{125}I 、 ^3H 、 ^{14}C 等等，必须采取有效净化措施，方能保证后处理厂不污染环境大气。除此之外，还有不溶解的残渣，料液预处理都有待研究。可见首端处理这一步，化学化工问题就很多。

(2) 萃取工艺过程中化学问题动力堆元件后处理，国际上仍然采用 Purex 流程，将此流程用到动力堆元件后处理上，仍然有许多化学化工问题需要研究。首先一个问题是如何实现无盐过程。所谓无盐过程就是在整个处理过程中不引入盐类，尽量使最终处置的放射性废物体积减小。但萃取过程就是利用氧化还原方法，使铀钚等处在不同价态而使它们分离的。因此利用电化学方法对铀钚等元素作氧化还原研究则是非常有意义的。

萃取分离过程就是将铀、钚、镅及其他有用元素从大量放射性或非放射性废物中分离出来，因此提高净化系数将是十分重要的。根据生产堆元件后处理的经验，要提高净化系数主要应控制锆、铌、钽等裂变产物在工艺过程中的状态。这些都是变价元素，在微量状态下易形成胶体。故研究微量裂变产物在后处理工艺条件下的状态也是很有意义的。

萃取过程中的工艺问题也很多，例如萃取过程各种参数的选择和控制在高浓度钚在萃取过程中形成第三相，高浓度钚的连续沉淀的工艺研究等等，在动力堆元件后处理流程中都需要研究。上述萃取过程中种种化学问题，需要无机化学、物理化学与放射化学、放射化工等各方面共同努力方能圆满地解决问题。

此外，核电站动力堆的堆后燃料与生产堆的堆后燃料显著差别之一，就是前者放射性活度特别高。生产堆元件后处理厂用的混合澄清萃取器，对动力堆元件后处理厂肯定不好用。因为萃取剂在其中停留的时间太长，辐解严重，故需改用萃取剂与料液接触时间短的萃取设备。较为理想的设备一般认为是离心萃取器，可是因为结构比较复杂，需要一个研究过程，国外尚未广泛使用。这类化工设备问题，本文不再详述。

3. 放射性废物处理过程的化学问题

核电站反应堆一启动，就要产生放射性的气体、液体和固体废物。气体和液体废物经过适当净化以后就可排放或循环使用。但是又产生相当多的二次废物：蒸发残渣，过滤器芯，过滤泥浆，废树脂等等。据估计，一个 100 万千瓦压水堆电站，每年产生（干湿固体在一起）近一千立方米的固体废物。这些固体废物需要进一步处理方能作最终处置或埋藏。一般说来，一是尽可能减容，可燃性固体废物则通过焚烧或压缩打包，使体积尽量减少；二是把它们转化为适于贮存或处置的稳定固化体。比如蒸发残渣，过滤泥浆，废树脂以及焚烧后的灰渣等，都需要经过适当的固化处理后，才能最终处置或埋藏。常用的固化方法有水泥固化，沥青固化，塑料固化等。这三种方法各有优缺点，但都只适合于中低水平的放射性废物的固化处理。当然，核电站反应堆正常运行过程所产生的，除堆后燃料元件外（堆后元件也不全是废物），都属于中低水平的放射性废物，故都可以用上述三种固化方法进行处理。但是，燃料元件后处理厂产生的高放废液——1AW，其放射性活度一般是每升几百居里。对这种高放废液，上述三种固化方法都不能用，国际上都主张采用玻璃固化。高放废液玻璃固化的工艺操作及固化物的转运过程，都需要远距离操纵的特殊设备，工艺复杂，技术要求高，耗资也大。

由此可知。要使核电站产生的各种放射性废物能安全地处置好，必须对上述各种固化放射性废物的方法开展研究。虽然国内对高、中、低各种放射性废物的固化处理方法都在进行研究，但在实际工程上应用得

还不多。要真正有效地做好放射性废物的固化工作，有待于从事硅酸盐的无机化学，以及有机化学和高分子化学，放射化学和放射化工等各方面的同志共同合作，才可以顺利地解决这些重要问题。这里还未考虑废物最终处置方面需要研究的地球化学问题。

4. 分析化学问题

工业生产过程中，分析检测号称工艺的“眼睛”，核工业也不例外。上述反应堆运行，核燃料后处理，放射性废物处理过程中，哪一环也少不了分析检测工作。现仅简述一些难度较大的以及某些特殊分析问题：

(1) 燃料元件后处理厂的分析问题首先是元件溶解后的料液中，铀、钚及其他有用的锕系元素——镅和镎，如何迅速地而准确地进行测定，就是一个难度很大的分析问题，至今未很好解决。其次，工厂生产过程中的在线分析，特别是各个工艺流出点的微量铀、钚、镅、镎的在线分析，不仅关系到这些元素的收率问题，而且还关系到以后废物处理的安全性。再次，后处理出来的产品铀、钚、镅、镎的纯度及其所含的微量杂质的分析等等，这些问题都需要深入研究来解决。

(2) 放射性废物处理过程的分析问题放射性废物处理过程要求解决的分析问题也很多，不仅有各种无机物、无机离子要分析，而且还有不少微量有机组分要分析。如塑料固化、沥青固化过程所要求的。就拿高放废液玻璃固化研究来说，首先必须对 1Aw 强放废液的组分进行全分析，才能选定适当的玻璃固化配方。其次还要对玻璃固化体的主要组分、次要组分、微量组分以及浸泡液的各种组分进行分析，才能确定固化体的性能等。这里要分析的对象非常广泛，尤其是 1Aw 的全分析，不仅体系十分复杂，而且放射性活度又非常高，这些都给分析带来很多困难。

(3) 反应堆燃料元件国际规范化分析研究我国发展核电方针是：既自己制造又要引进，自己先建造中小型反应堆（30 万和 60 万千瓦电功率），引进的是大型反应堆（90 万千瓦以上）。因此，所用的燃料元件应该规范化，否则引进的反应堆燃料元件就无法国产化。元件要国产化，制造元件过程的分析检测方法必须采用国际规范化，如分析项目、控制指标，包括元件中铀含量、铀-235 丰度、放射性活度、杂质及其含量等等。只有所采用的分析方法及其控制指标均达到国际公认的标准后，方能使引进的核电站元件国产化。这里要研究的分析方法很多。

(4) 辐照后燃料元件的燃耗分析核电站反应堆元件的燃耗分析，对于充分有效地利用核燃料，改进反应堆设计，提高反应堆性能具有重要意义。虽然反应堆设计过程都要进行理论计算和零功率实验，但是反应堆建成后是否达到原设计指标，还要通过元件的燃耗分析来检验。燃耗分析的项目很多，如元件中残留铀的总量、铀-235 丰度、钚生成量、裂变产物中某些特定的核素—— ^{106}Ru ， ^{137}Cs ， ^{148}Nd ， ^{154}Eu 等生成量等。用这些分析数据反算回去，则可算出燃料元件在反应堆里的燃耗深度，据此可以检验反应堆的设计水平和反应堆的性能。

当然上述分析问题不仅仅是分析化学问题，还需要放射化学分析和其他分析方法相配合，才能顺利地解决各方面的分析问题，但是，分析化学在核电发展过程中的重要作用是显而易见的。

总之，核电发展对化学提出的要求是多方面的，包括放射化学、辐射化学、有机化学、无机化学、物理化学、分析化学以及放射化工、化

工机械等众多学科领域。希望化学界的同行们，在关心我国核电发展的同时，也能为核电发展贡献一份力量。希望国家有关领导部门在规划我国核电发展的时候，不能只考虑反应堆和电站本身，对核电有关问题，特别是燃料元件后处理和放射性三废处理及其有关问题给予足够重视，要统筹兼顾、全面安排，以保证我国核电事业的顺利发展。

稀土配合物的配位数和配位原子

黄春辉 易涛 徐光宪

(北京大学稀土化学研究中心 100871)

周家驹

(中国科学院化工冶金研究所北京 100080)

肖俊舫 徐筱杰

(北京大学物理化学研究所 100871)

稀土配位化学在整个配位化学中占有突出的地位。S.P.Sinha 等曾对截止到 1982 年的 220 个稀土配合物作过统计。等于 1984 年曾对稀土元素化合物的晶体结构特征进行过综述。本文利用剑桥数据库的资料在中国科学院化工冶金所的 Vax 机系统上运行，从七万多个配合物的结构数据中检索到 686 个稀土配合物的结构数据。它包括 1935—1988 年全部公开发表的并已收入数据库的数据。现在分三个问题分述如下：

一 稀土配合物按中心离子的分布

表 1 列出了各种稀土元素按配位数 (C.N.) 分布的情况。数据表明，从 La 到 Lu、Y 和 Sc 中没有结构数据的只有 Pm，对于轻稀土的研究略多于重稀土，这主要是由于天然的稀土矿物中轻稀土的含量大大超过重稀土，并且比较易于提纯的缘故。

表 1 稀土配合物按配位数 (C.N.) 的分布

C.N.	加和	Sc	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
3	6	2					1		2							1	
4	6			1						1						3	1
5	1			1													
6	60	6	3	4	5	5	6	4	3	2	1	2	1	9		4	5
7	73	2	7	3	2	4	10	10	5	3	1	2	1	8		10	5
8	269	9	29	20	17	16	31	25	18	11	2	10	9	24	3	30	15
9	185	2	15	16	10	18	29	12	18	14	4	7	5	14	3	14	4
10	67	1	1	18	8	7	13	8	4	1	1		1	2		1	1
11	18		1	6	3	1	4	1	2								
12	15		1	9	1	2	2										
总和	700	22	57	78	46	53	96	60	52	32	9	21	17	57	6	63	31

二 稀土配合物按配位数的分布

关于配位数的定义，目前文献上尚无统一意见，特别是在有 π 配体的化合物中，分歧还很大。例如在 $(C_5H_5)_2Sm$ 化合物中，按照 CPS (cambridgephiladel'phiastirling) 软件系统的规定，在这个化合物中钐的配位数为 2。即该系统把中心离子周围的 π 配体的数目定为配位数。这一定义比较直观，但物理意义不清楚。也有人把配位数定义为“离中心原子最近的原子数”。若按这一定义，则 $(C_5H_5)_2Sm$ 化合物中，钐的配位数为 10。徐光宪认为：配合物（包括络离子）与金属有机化合物中，中心原子的配位数是指与它结合的 σ 配位的原子数或 π 配位的电子对数。按这一定义，在 $\eta^5-C_5H_5^-$ 配体与 Sm^{2+} 配位时，每个配体与中心离子 Sm^{2+} 共享的电子对为 3，所以 $(\eta^5-C_5H_5)_2Sm$ 中 Sm 的配位数为 6。按照这一定义， $CH_2=CH_2$ ， $CH_2=CH-CH=CH_2$ ， C_6H_6 ， $C_5H_5^-$ ， $C_8H_8^-$ 在形成配合物时，它们所提供的配位数分别为 1、2、3、3、5。这一定义的物理意义清晰，本文中所有的统计是按这一定义进行的。见表 1 及图 1。

由表 1 还可以看到，至目前为止，配位数为 3 至 12 的化合物都已合成。其中最常见配位数为 8 和 9。对稀土化学键及电子结构的研究结果表明：大多数稀土化合物中其化学键的性质属极性共价键。稀土常以 6s、6p 和 5d 轨道参与成键，其轨道总数为 9。这是稀土化合物配位数以 8 和 9 为主的主要原因。统计数字表明，具有 8 和 9 配位数的配合物约占总数的 65%，配位数高于 8 和 9 的配合物显著减少。从上述数据库中找到的配位数为 11 和 12 的配合物数分别为 17 和 28 个，其中大多数

含有 NO_3^- 为配体，这是因为 NO_3^- 体积小，电荷低（斥力小），而且在形成配合物时可提供两个配位数。配位数低于 8 和 9 的配合物数目也显著减少，已知配位数为 3、4、5 的配合物数目分别只有 6、6、1 个。这些化合物的大多数都含有 $-N(SiMe_3)_3$ 配体，这是因为 $-N(SiMe_3)_3$ 的空间位阻大，配位能力强。

表 1 中按中心原子配位情况统计的配位化合物比实际化合物的数目要多，其可能原因有二：（1）在有些双核或多核配合物中，同一中心离子有不同的配位环境。例如在 $[18C_6(NO_3)_2La]_3[La(NO_3)_6]$ 中，在阳离子中，La 的配位数为 10，在阴离子中，La 的配位数为 12。（2）存在异核配合物的可能性：实际检索结果在 686 个已知结构的化合物中还没有找到这一类化合物，这是因为稀土元素之间化学性质极其相似。如以 A 与 B 二种稀土元素为起始物合成异核配合物，则产物必然是 A-A，B-B 和 A-B 的混合物。只有当异核配合物的热力学稳定性显著高于同核配合物时，才有可能得到单纯的 A-B。最近，我们根据以上原理，合成了第一个稀土异核配合物的单晶 $[LaY(C_6H_5COO)_4(C_6H_5COOH)_4Cl_2 \cdot (CH_3COCH_3)_2 \cdot (H_2O)_2]_n$ 。结构数据表明配合物是一个 La、Y 相间的链状聚合物。

三 稀土配合物按配位原子的分布

表 2 稀土配合物按配位原子的分布

化学键	类型	元 素			加和	备注
		Sc	Y	Lu		
RE-O	σ	15	42	496	553	
	π	0	0	0	0	
RE-C	σ	2	2	10	14	
(Si , Ge)	π	20	12	126	158	
RE-N	σ	5	6	116	127	
	π	1	1	4	6	
RE-L	σ	5	7	64	76	L 为卤素
	π	0	0	0	0	
RE-S	σ	0	0	38	38	
(Se , Te)	π	0	0	0	0	
RE-H	σ	1	8	9	18	
	π	0	0	0	0	
RE-P	σ	0	0	5	5	
(As)	π	0	0	0	0	
总和		49	78	868	995	

作为一种典型的金属，稀土元素能与大多数非金属元素化合并生成极性键，并与一些过渡金属生成金属—金属键，但从软硬酸碱理论的观点来看，稀土离子是硬酸，因而它更倾向于与氧氮这类硬碱成键。实际上，CO 与其他过渡金属离子配位时，多用 C 原子；而与稀土离子配位时几乎总是用氧原子。总结了 686 个配合物的结构数据，得到表 2。数据表明：在这些化合物中，与稀土直接配位的原子有卤素，氧族（氧、硫、硒、碲），氮族（氮、磷、砷），碳族（碳、硅、锗）和氢等五类元素。按其成键多少，依次是氧、碳、氮、卤素、硫（硒、碲）、氢和磷（砷）。

数据表明，连接方式的总数是 995，它远远大于稀土化合物的总数，其中有两个原因：

（1）在有些稀土化合物中稀土元素与同一种原子的连接方式不是单一的。例如在（a）中镧与碳原子之间既有 π 配位，又有 σ 配位。

■

（2）稀土元素在一种化合物中同时与几种原子发生配位。例如在（b）中 Yb 既与 C 配位，又与 N 配位。

今日稀土
黄春辉 徐光宪
（北京大学稀土化学研究中心 100871）

稀土元素是包括原子序数从 57 到 71 的 15 个镧系元素，加上周期表中同属 副族的钪和钇，共有 17 个元素。由于决定它们的化学性质的外

层电子结构基本相同，要分离出纯的单一稀土化合物比较困难，又由于它们的化学性质活泼，不易还原为金属，所以比其他常见元素发现得较晚。从 1794 年发现钇，直到 1947 年从铀裂变产物中分离得到钷为止，17 个元素全部分离出来，整整用了 150 年之久。

由于稀土元素具有外层电子结构基本相同，而内层 4f 电子能级又相近的这种特殊的电子构型，因此在光、电、磁等方面有独特的性质，被誉为新材料的宝库。美国国防部公布的 35 种高技术元素，其中包括了除钷以外的 16 个稀土元素，占全部高技术元素的 45.7%。日本科技厅选出了 26 种高技术元素，16 种稀土元素也全部当选，占 61.5%。世界各国都大力开展稀土研究，几乎每隔 3—5 年就有一次稀土应用的新突破，从而大大推动了稀土理论和稀土材料的发展。例如，1962 年发现了含稀土的分子筛在石油催化裂化中的应用，使原油裂化的汽油产率大幅度提高；1966 年发现了硫氧钇钨在电子激发下产生鲜艳的红色荧光，应用到彩色电视上使彩屏亮度提高 1 倍；1970 年发现高磁能积的第一代稀土永磁材料 SmCo_5 ，1983 年又发现了第二代稀土永磁材料 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ，应用于电机制造，可使电动机体积大大缩小，趋向微型化和高效化，从而在自动化方面产生深远的影响；1986 年含有稀土的高温超导材料的发现，使超导温度从液氮温区进入液氦温区，超导材料由研究阶段进入实用阶段，在人类的文明史上将掀开光辉灿烂的新篇章。

我国拥有得天独厚的宝贵稀土资源。在现已查明的世界稀土资源中，80% 分布在我国，并具有品种齐全的优势。党的十一届三中全会以来，中国的稀土资源开发有了很大的发展。自 1986 年起，我国稀土生产已跃居世界第一位，使我国从稀土资源大国变为稀土生产大国。目前，无论是储量、产量或是出口量方面，我国在世界稀土市场上占有举足轻重的地位。但是，在我国稀土事业迅速发展的同时，也应该清醒地看到我国在稀土的深加工方面，在新材料的开发和应用研究方面与世界先进水平还有相当差距，这是我们需要奋起直追迎头赶上的。现就稀土化学各前沿领域的状况作一概述。

一 稀土分离所面临的挑战

目前制取单一稀土的主要方法是萃取，从原理和实践上用萃取法分离提纯出 4 个 9 乃至 5 个 9 的单一稀土的问题已经得到了解决。由北京大学徐光宪教授所提出的串级萃取理论在深入了解被分离元素在两相中分布规律的基础上，建立了模拟“漏斗法”的串级实验全过程的计算程序，实现计算机代替实验，进行萃取工艺的优化设计，从而将萃取分离工艺的设计越过小试及扩大试验进行一步放大；使用全回流大回流到正常操作的一套新启动方式，可以把达到平衡的时间缩短几倍到几十倍，并基本消除达到平衡前的不合格产品；采用三出口工艺，不但可以同时得到三种产品，而且可以高收率地获得某些含量小、价值高的稀土元素。这一串级萃取理论，在我国稀土生产方面发挥了很好的经济效益和社会效益。当前一方面要进一步研究大容量、高效率的新流程，以期达到大幅度简化流程、降低成本、提高纯度、稳定质量；同时要研究某些特殊需要的高纯稀土和超纯稀土的制备方法。当前，在高技术领域稀土应

用有两大特点：第一是应用单一稀土；第二是单一稀土的纯度要求极高，对其中有些杂质的含量要求达到 10^{-9} 量级。因为只有当稀土的纯度提高到一定的程度以后，它的某些本征性能才能表现出来。例如含氟化镧的稀土光学纤维，输送损失率每公里为 0.001 分贝，优于最好的石英玻璃近 100 倍。但如果含有 0.18ng/g 的 Sm^{2+} 杂质，就会造成 10^{-3} 分贝/公里的吸收损失。因此在挖掘已有分离方法潜力的基础上，还要发展不同于传统分离方法的新分离原理及分离方法，如膜分离、激光分离和外场作用下的分离等。

在研制高效萃取剂中的分子设计，萃取过程中微乳状液的概念的提出，萃取络合物结构的系统研究等方面，我国科技工作者作出了开创性的具有特色的工作，受到国外同行的重视，在生产中发挥了较好的作用。

二 稀土固体化学是新材料的摇篮

稀土元素的原子具有未充满的受到外层屏蔽的 4f5d 电子组态，因此有丰富的电子能级和长寿命激发态，能级跃迁通道多达 20 余万个，可以产生多种多样的辐射吸收和发射，构成广泛的发光和激光材料。目前已有 270 多种稀土激光晶体和 100 多种稀土发光材料，应用于医学、电视、光源、信息传输和显示等。例如，用于薄膜显示的发光材料具有体积小、不产生危害人体的 X-射线及长期观察对人眼不产生疲劳等优点。目前日、美等国的科学家正集中研制掺稀土的双色或多色的电致发光薄膜显示材料，一旦该材料达到实用阶段，就可发展为多色平板显示器，用于坦克、战车、飞机座舱及各种微机显示终端的彩屏中。又如，三基色节能荧光灯粉的研制，是电光源的新发展，按我国每年生产两亿白炽灯泡计，如果其中有 1/10 被三基色节能灯所代替，即可节约 18 亿度照明用电，但目前在国内外这种荧光材料成本都太高，灯管寿命还有待提高，以致影响推广使用。此外，还有上述的含稀土的第一代、第二代和正在研究开发的第三代高磁能积永磁体，以及超导材料等。

由此可见，在实验技术得到飞速发展的今天，制备超纯稀土、超纯稀土合金；开拓它们在新技术领域中的应用；应广泛研究稀土元素的本征性质及其化合物的合成及相图，特别是关于稀土价态浮动，在磁场中自旋涨落的猝灭；研究稀土离子变价、空位缺陷缔合等所形成的非整比化合物的结构和性质；研究稀土与过渡金属复合氧化物在高温、超高温以及静高压和冲击波条件下的反应及合成产物，研究它们的物相、结构、缺陷及物理化学性质，以期从中发现一些具有发光、激光、透光、介电、导电、催化等功能的新材料。

三 稀土配位化学繁花似锦

在配位化学中稀土配位化学独树一帜。由于 4f 电子能级内差别极小，使得作为中心原子的稀土元素的配位数丰富多变。到目前为止配位数 3—12 的配位化合物均已合成，其中以配位数为 8 和 9 的最多，这和稀土离子多以 5p, 5d 和 6s 参与成键有关。低配位数的化合物中多数含有空间阻碍较大的配体；而配位数较高的化合物

中多数含有多齿大环配体或像 NO_3^- 这样的体积小而配位能力强，又可提供二个配位数的配体。

稀土元素独特的电子结构决定了它具有特殊的光、电、磁等特性，而通过稀土离子与配体的相互作用，又可以在很大程度上改变、修饰和增强这些特性。因而稀土配合物化学的研究为特殊性能的分子设计提供了广阔的前景。

例如，核磁共振显像技术已成为肿瘤临床诊断及生物体体内研究的有力工具之一。它的最大特点是对生物组织没有破坏作用。核磁共振显像是基于检测生物组织中水分子的质子的核磁共振信号的一种方法，信号的强弱取决于组织所含水的浓度及水分子中质子的核磁共振弛豫时间。为了获得清晰的图像，正常组织与病变组织的图像之间必须有足够的反差，顺磁分子的引入能显著地改变其邻近分子的核磁共振弛豫时间。若病变组织中与正常组织中顺磁物质的积聚浓度不同，便可以获得较大的反差。理想的核磁共振显像反差增进剂应满足弛豫率高、物理化学性质稳定、对靶组织有选择性、体内化学活性低、无毒、易于排出体外等条件。如所周知，稀土元素钆在周期表中是含有不成对电子最多的一个元素，因此它是一个理想的顺磁物质。如果选择适当的配体，使钆的配合物具有化学稳定性高，可被靶组选择性吸收，那么这种配合物就是一种理想的核磁共振反差增进剂。近年来研究最多的配体是二乙三胺五乙酸（DTPA），它与钆所形成的配合物已成功的用于临床。随着研究工作的深入，人们还发现某些氮杂大环多羧酸配体能与钆形成稳定性更高的配合物，在体内也能被靶组织选择性吸收。这就为核磁共振反差增进剂的研究和应用掀开了崭新的一页。

又如某些稀土离子（ Eu^{3+} 和 Tb^{3+} 等）具有在可见光区发光的通道，如果选择适当的配体，形成配合物，而其中的配体可将某一定波长的入射光吸收、贮存、转换或传递给中心离子，使配合物发出荧光。这种稀土有机发光化合物所发出的荧光兼有稀土离子发光强度高、颜色纯正和有机发光化合物所需激发能量低、荧光效率高、易溶于有机材料的优点，这是一大类稀土荧光材料分子设计的基本思想。在这里我们再一次看到稀土离子的基本性质在配体的作用下如何得到增强和修饰的实例，这些都是稀土配合物化学理论和实践中饶有兴趣的问题。

四 稀土生物无机化学与国计民生息息相关

从大量的科学实验中发现，稀土作为微量元素肥料，可以促进植物生长发育，从而提高了单位面积产量。施用适当的稀土，可以提高谷物产量约10%—15%，可使西瓜含糖量提高15%—20%等等。这对我国这样一个幅员广大、人口众多的国家来说，无疑是一件大事。稀土作为药物及其他医疗保健产品也已广泛受到重视，含有稀土的治烧伤药物已用于临床，含有稀土的抗凝血药物可用于治疗脑血栓疾病。

因此，无论是在农业还是在生物医学方面，都急需了解稀土元素对动物的生化过程、对植物的生长发育的作用机制。这方面的工作大体上可归结为两方面：一是从微观的角度研究稀土元素与生物活性分子如多糖、氨基酸、蛋白质及色素分子间的相互作用；稀土离子与体内各种配

体的络合行为；稀土对细胞生长变异的影响。另一是从宏观上考察稀土在植物或动物体中的走向分布；考察稀土对生物生长发育及遗传变异的作用。

五 稀土理论化学任务艰巨

从大量实验现象总结出规律，提出理论解释并预言新的现象，这是基础研究的基本方法之一。稀土化学近年来的迅速发展，大量新的化合物已被合成，其中很多已在实际中得到推广应用。这些化合物和材料的性质都由其组成和结构所决定，而且常常是组成和结构上的微小变化可引起性质上的很大差异，但组成和结构是如何决定其性质的，其机理在很多情况下并不十分清楚，这仍是科学中的未知领域。为此，一方面要测定和收集大量的实验数据（包括衍射数据、红外、紫外、拉曼、荧光光谱、圆二色性谱等等），从宏观角度总结规律，又要深入到微观层次弄清物质微观结构，并建立相应的计算方法对数据进行处理，抽出比现有方法所能提供的更多的物质结构信息，以期反过来指导合成实践并预言新的现象。另一方面是要充分利用现有数据中大量与稀土化合物有关的材料，以辩证唯物主义的观点为指导，参考关于原子价新概念，分子片和 $nxc\pi$ 结构规律的观点，概括和分析数据，总结配位数变化的规律性，稀土原子簇和多核配合物的稳定构型，弄清稀土化合物的成键特性及其对物质性质的影响。过去我们已经对多种类型的稀土化合物，如简单无机物、有机化合物、原子簇和多核配合物、金属有机化合物（夹心或非夹心式）等的电子结构进行过比较系统的研究，得到了有意义的结果。由现有结果表明：稀土 5d 轨道的活化是稀土形成共价键的关键，也就是说稀土成键过程中包括 4f 到 5d 的跃迁，然后成键，可称为稀土成键的准过渡金属模型。这一看法还需要进一步的理论和实验结果的充实。为此，我们将继续计算一系列有特殊结构或表现出特殊性质的典型化合物的电子结构，分析其成键情况以及成键作用对化合物性质的影响，确定稀土化合物的电子结构特性及成键规律，明确 5d 轨道的活化条件，建立稀土成键模型，从而丰富镧系理论，为系统理解和预测稀土化合物的性质提供依据。

固体碳的一种新形态——富勒烯

顾镇南 张泽莹

（北京大学化学系 100871）（北京大学分校化学系 100083）

一 富勒烯的发现

人类对碳元素的研究和应用亘古至今，源远流长。人们熟知碳有两种同素异形体——石墨和金刚石。直到 80 年代中期，发现了富勒烯（Fullerene）碳原子簇，尤其是近年来，对富勒烯的结构、性质深入广泛地研究，确认碳元素还存在着第三种晶体形态，已是顺理成章了。

碳原子簇的研究始于天体物理学家对宇宙尘埃形成的兴趣，为了模拟星际空间及恒星附近碳原子簇的形成过程，早在 1942 年 O Hahn 等用质谱法证实了原子簇 C_n ($n < 15$) 的存在。1984 年 Rohlfing 等用质谱仪研究在超声氦气流中以激光蒸发石墨所得产物时，发现碳可以形成 $n < 200$ 的 C_n 原子簇。当 $n > 40$ 时，簇中碳原子数仅为偶数，并且还发现 C_{60} 的质谱峰明显高于其他原子簇的峰，表明 C_{60} 具有更高的稳定性，但对 C_{60} 的结构未作说明。

1985 年 Kroto 等用同样仪器，严格控制实验条件，从而获得以 C_{60} 为主的质谱图。由于受建筑学家 Buckminster Fuller 用五边形和六边形构成球形薄壳建筑结构的启发，Kroto 等提出 C_{60} 是由 60 个碳原子构成球形 32 面体，即由 12 个五边形和 20 个六边形组成，相当于截顶 20 面体。其中五边形彼此不相连接，只与六边形相邻。每个碳原子以 sp^2 杂化轨道和相邻三个碳原子相连，剩余的 p 轨道在 C_{60} 分子的外围和内腔形成 π 键。并预言此分子具有芳香性。随之命名为 Buckminsterfullerene，由于 C_{60} 分子结构酷似足球，故又称为 Footballene，即足球烯。

除了 C_{60} 外，具有封闭笼状结构的还可能有： C_{28} 、 C_{32} 、 C_{50} 、 C_{76} 、 C_{84} 、 C_{90} 、 C_{94} …… C_{240} 、 C_{540} 等等，它们形成封闭笼状结构系列，如图 1[9]所示，统称为 Fullerenes，中译名为富勒烯。

图 1 富勒烯的笼状结构系列

二 C_{60} 的合成

激光蒸发石墨的方法只能获得极微量的 C_{60} 。1990 年 Kratschmer 等、Haufler 等用电阻加热石墨棒或用电弧法使石墨蒸发，成功地合成了数量可观的 C_{60} 和 C_{70} 的混合物，为研究 C_{60} 分子结构和物理化学性质奠定了基础。

图 2 是合成 C_{60} 装置的示意图。两根光谱纯石墨棒为电极，在氦气氛中放电，电弧产生的碳烟沉积在水冷反应器的内壁上，然后用刷子将碳烟收集起来。碳烟中 C_{60}/C_{70} 混合物的含量随实验条件不同可达 7—15%。最近 Parker 等在文献的装置上做了几项重要改进，该装置用直流电弧法，两石墨棒间的最佳放电距离为 4mm，He 气压力为 $2.67 \times 10^4 \text{Pa}$ （静态），致使富勒烯的产率达到 44%。

1991 年麻省理工学院的 Howard 等用苯火焰燃烧碳与含氩气的氧混合物，结果 1000g 苯可制得 3g C_{60}/C_{70} 混合物。通过改变温度、压力、碳氧原子比例和在火焰上停留的时间，来控制产率和产物中 C_{70}/C_{60} 的比率（0.26—5.7），为大量合成富勒烯提供了另一个新方法。

表 1 不同萃取剂的萃取结果

萃取剂	萃取 次序	产物中碳原子数	产率%
苯	1	C_{60} $C_{70}=3$ 1 和少量质量 数为 1200 的富勒烯	26 %
吡 啶	2	C_{60} $C_{70}=3$ 1 和少量 C_{100} 以下的富勒烯	4 %
1, 2, 3, 5-四甲基苯		主要是 C_{200} 以下的各种富勒 烯, C_{60} 和 C_{70} 含量少于 1 %	14 %
总产率			44 %
己烷	1	主要是 C_{60} 和 C_{70} , 少量 C_{76} 和 C_{78}	21 %
庚烷	2	C_{60} C_{70} C_{78} $C_{84}=2$ 1.4 0.5 1	8 %
总产率			29 %

从碳烟中提取 C_{60} 和 C_{70} 可用两种方法：萃取法和升华法。萃取法是将碳烟放入索氏 (Soxhlet) 提取器中，用甲苯或苯提取，提取液的颜色随 C_{60} 和 C_{70} 含量的增加，由酒红色变至红棕色。将溶剂蒸干后得到棕黑色粉末，其主要成分是 C_{60} 和 C_{70} 以及少量的 C_{84} 和 C_{78} 。实验发现用不同溶剂依次萃取碳烟，可得到含不同碳原子数的富勒烯，结果列于表 1。从表上可见被甲苯提取后的碳烟，再用强极性溶剂 (1, 2, 3, 5-四甲基苯) 提取，可得 14% 的高分子量的富勒烯 ($< C_{200}$)，为研究高分子量富勒烯开辟了道路。

C_{60} 和 C_{70} 的分离可用液相色谱和高压液相色谱 (HPLC) 法来实现。但是，由于富勒烯在有机溶剂中溶解度较小，给色谱分离带来较大的困难。用分离手性化合物的 Pirkle 柱子分离，流动相为己烷， α 可达 2.25。这样一个制备柱，一次进料可分得 0.5mg 纯的 C_{60} ($> 99\%$)。纯的 C_{60} 和 C_{70} 的甲苯溶液分别为紫色和桔黄色。

北京大学在 1991 年 6 月初，用直流电弧法也成功地合成了 C_{60} 。实验条件是：电压 20V，电流 100A，在静态 1.33×10^4 PaHe 气氛中蒸发光谱纯石墨棒 ($\Phi 6\text{mm}$)。得到碳烟用甲苯提取，获得 C_{60}/C_{70} 混合物，其中 C_{60} 约占 80%， C_{70} 约占 20%。此提取物经高压液相色谱分离得纯 C_{60} ，在红外光谱图上出现 4 个强峰 1427.89, 1181.48, 575.21 和 525.65cm^{-1} ；在 C_{60} 的 $^{13}\text{CNMR}$ 谱上显示一个峰 143.24ppm^* ，这些结果与文献符合得很好。

三 C_{60} 的结构

物质的结构决定物质的性能，因此，了解 C_{60} 的结构对于掌握它的性能，推广其实际应用是非常重要的，这也是目前研究 C_{60} 的热点之一。

自从 1985 年 Kroto 等提出富勒烯的假设以来，不少学者从理论方面进行了大量的计算和研究。如利用 HMO 法计算 C_{60} 分子的离域能、共振能、

ppm 是非法定计量单位，由于波谱学领域在国际上仍习惯沿用，故本文仍保留使用 ppm

键能和键级，指出 C_{60} 分子中碳原子虽不完全共平面，仍然有较高的 π 电子能，讨论了 C_{60} 分子的热力学稳定性及 C_{60} 难于进行加成反应的原因。

随着 C_{60} 合成方法的改进，许多研究者竞相以各种实验手段来研究 C_{60} 分子的结构和性能。红外光谱和拉曼振动光谱有力地证明了 C_{60} 分子为空心球的结构。 ^{13}C NMR 谱只有一条化学位移为 142.5ppm 的谱线，说明分子中所有碳原子都是等效的，其对称性为 I_h 点群。

隧道扫描电镜 (STM)、高分辨电子显微镜和原子力显微镜研究了 C_{60} 薄膜的表面结构。由于受衬底物质的影响，得到的结果不尽相同，在 Au (111) 面的 STM 图像是球形分子密堆积的结构，分子间距离为 1.1nm；在 GaAs (110) 面上观察到的是稍微变形的密堆积结构；而用原子力显微镜在 CaF_2 (111) 面上观察到不是密堆积结构，而相当于立方面心 (311) 的结构。

为了揭示 C_{60} 分子结构，一些研究者试图获得 C_{60} 的单晶结构信息，但由于 C_{60} 分子的球形结构以及分子间较弱的范德华力，致使 C_{60} 分子不断旋转，使直接测定其单晶结构增加了困难。因此，人们采用其他方法来研究其多晶结构或测定其衍生物的单晶结构。1990 年 Kratschmer 等用电子衍射和粉末 X 射线衍射法，测得 C_{60} 分子为六方晶胞，晶胞参数 $a=1.002\text{nm}$ ， $c=1.636\text{nm}$ ，其密度计算值为 $1.678\text{g}/\text{cm}^3$ ，实验值为 $1.65 \pm 0.05\text{g}/\text{cm}^3$ 。但是 XRD 图上缺少六方晶胞代表性的强衍射 101 峰，推测在 c 方向上分子堆积可能无序。北京大学用甲苯提取物升华到镀金玻璃板和普通玻璃板上，用 X 射线衍射和电子衍射。前者谱图可按立方面心指标化，而后者谱图可按六方指标化，说明 C_{60} 可以形成立方面心，也可以形成六方结构，它依赖于升华温度和衬底物。我们得到的晶胞参数：立方面心 (fcc) $a=1.417\text{nm}$ ；六方晶胞 (hcp) 参数 $a=1.005\text{nm}$ ， $c=1.641\text{nm}$ 。高分辨率同步辐射 X 射线衍射、中子粉末衍射和 C_{60} 单晶 X 射线衍射的研究结果，都证明在高温时 C_{60} 为立方面心点阵结构。图 3 给出了 $T=300\text{K}$ 和 $T=11\text{K}$ 时纯 C_{60} 粉末 X 射线衍射谱图。在 $T=300\text{K}$ 时，除了 0.061nm 处很弱的峰以及 (111) 峰肩膀上的小峰外，其他的峰均可按 (fcc) 结构指标化，点阵常数 $a_0=1.417(1)\text{nm}$ 。 $T=11\text{K}$ 时，衍射图中 $0.25\text{nm}^{-1} \leq Q \leq 0.45\text{nm}^{-1}$ 范围内出现了许多新的峰，可以按简单立方结构 (sc) 指标化，其点阵常数 $a_0=1.404(1)\text{nm}$ 。由此说明：降低温度， C_{60} 固体 fcc 变为 sc。图 4 是 (451) 峰 (此峰在 fcc 中消失) 的强度随温度的变化，以及差示扫描量热曲线 (DSC)，由图可确定相变点温度为 $249 \pm 1\text{K}$ ，相变时自由能改变约 $6.7\text{J}/\text{g}$ 。相变原因可作如下解释：高温时 C_{60} 分子可自由旋转，晶胞中 4 个分子是等效的，随着温度降低 C_{60} 分子旋转减弱，在低温时分子取向有序，使晶胞中 4 个分子的方位不等效，因而对称性由 fcc 降低为 sc。这种取向有序相变为一级相变。在 $T=5\text{K}$ 时， C_{60} 粉末中子衍射确定其空间群为 $\text{Pa}3$ ，点阵常数 $a_0=1.404078(10)\text{nm}$ ，并且得出分子中一套原子的坐标位置以及晶胞堆积图，从而指出 C_{60} 分子围绕 (111) 方向反时针旋转，偏离理想的 fcc 空间群 $\text{Fm}3$ 。相邻六边形共用的 C—C 键 ($6 \times 6 \text{ C—C}$) 为 $0.1391(18)\text{nm}$ ，五边形和六边形

共用的 C—C 键 (6-5 C—C) 为 0.1455 (12) nm。C₆₀ 分子中的五边形为缺电子区, 6-6 C—C 键是富电子区, 为了使 π 电子静电排斥力最小, C₆₀ 分子堆积时, 以一个 C₆₀ 的 6-6 C—C 键正好对着相邻 C₆₀ 的五边形中心, 此时静电排斥力最小。每个 C₆₀ 分子有 12 个最邻近的伙伴, 要同时处在最佳状态, 那么, 每个 C₆₀ 将以 6 个缺电子五边形和 6 个富电子 6-6 C—C 键与 12 个 C₆₀ 为邻。这就导致 6-5 的 C—C 键长分为两组, 一组是面对 6-6 C—C 键的五边形, 其键较长, 平均为 0.1466nm。另一组是不面对 6-6 C—C 键的五边形, 其键较短, 平均为 0.1444nm。C₆₀ 分子之间的键是弱的范氏力, 平均 C—C 距离是 0.344nm。图 5 为 T=5K 时 C₆₀ 沿 (001) 方向的投影及相邻两个 C₆₀ 沿 (110) 方向的投影。

Guo 从能量计算上进一步说明了 C₆₀ 立方面心堆积比六方堆积更稳定, 两种堆积方式的能量差约为 3kJ/mol。

四 C₆₀ 的超导性

1991 年 4 月，Hebard 等首先报道掺钾 C₆₀ 具有超导性，超导起始温度 T_c(onset)=18K，打破了有机物超导体 (Et)₂Cu[N(CN)₂]Cl 的 12.8K 的纪录。不久又制备出 Rb₃C₆₀ 的超导体，T_c(onset)=29K。表 2 列出已合成的各种掺杂 C₆₀ 的超导体，由此可见掺杂 C₆₀ 的超导体已进入高温超导行列。北京大学和中国科学院物理所合作，成功地合成了 K₃C₆₀ 和 Rb₃C₆₀ 超导体，超导起始温度分别为 18K 和 28K。A₃C₆₀ (A=K, Rb, Cs) 是通过 C₆₀ 和金属之间的扩散反应完成的。XRD 研究表明 A₃C₆₀ 和 C₆₀ 的晶体结构相同，具有 fcc 结构。每个 C₆₀ 摊到 2 个四面体空隙 (半径为 0.112nm) 和 1 个八面体空隙 (半径为 0.206nm)，3 个 A 原子进入空隙中形成 A₃C₆₀。核磁研究表明在 K_xC₆₀ (0 ≤ x ≤ 6) 中有 3 个稳定相：C₆₀，K₃C₆₀ 和 K₆C₆₀，其中只有 K₃C₆₀ 有超导性，其含量的多少直接影响超导温度。K₆C₆₀ 具有立方体心结构，是非超导体。K₃C₆₀ 是各向同性三维超导体，它和二维氧化物高温超导体及一维有机超导体很不相同。有人预言，掺杂 C₂₄₀ 和 C₅₄₀，有可能成为具有更高 T_c 的超导体。

表 2 A₃C₆₀ 的超导体和结构 [15]

A ₃	fcc 的 a ₀ (× 10 ⁻¹ nm)	T _c (K)
K ₃	14.253 (3)	19.28
K ₂ Rb	14.299 (2)	21.80
Rb _{1.5} K _{1.5}	14.341 (1)	22.15
Rb ₂ K (# 1)	14.336 (1)	24.40
Rb ₂ K (# 2)	14.364 (5)	26.40
Rb ₃	14.436 (2)	29.40
Rb ₂ Cs	14.493 (2)	31.3
RbTl ₂		42.5
Cs ₃		30

五 C₆₀ 的化合物

C₆₀ 是球形分子，分子中有 30 个双键，因此可以合成各种化合物。C₆₀ 可以在 Li、液氨和正丁醇的溶液中进行 Birch 还原反应，生成 C₆₀H₃₆ 和 C₆₀H₁₈。红外光谱证明该物质中仍有双键存在。C₆₀H₃₆ 和 C₆₀H₁₈ 在甲苯中和 DDQ 进行回流又能脱氢变成 C₆₀。C₆₀ 棕黑色粉末在加热情况下，可以被氟气分步氟化生成 C₆₀F₆，C₆₀F₄₂ 和 C₆₀F₆₀。后者为白色粉末，可以作为高温润滑剂、耐热和防水材料。C₆₀ 和四氧化锇及吡啶反应，得到锇的酯化物，其反应如右图，其结构如图 6。生成的化合物在真空中加热，又分解成 C₆₀ 和 OsO₄。最近又合成了{[(C₂H₅)₃P]₂Pt}₆C₆₀ 加合物，其中 6 个 Pt 直接与碳原子相连，其结构如图 7 所示。这两个加合物的单晶 X 射

线衍射结构测定,证明杂原子官能团可以加到 C_{60} 分子上,而不破坏 C_{60} 分子的骨架。

C_{60} 是一个直径为 0.7nm 的球形分子,其内腔可容纳直径为 0.5nm 的原子。激光蒸发石墨的实验中已经证明富勒烯笼中可以包含单个的金属离子,如 K, Na, Cs, La, Ca, Ba, Sr 和 U, 生成富勒烯的包合物, $C_{60}M^{n+}$ 。理论上预言这种金属包合物和 C_{60} 有不同的电化学、氧化还原等性质,因此,可以通过笼中包含不同的金属来改变 C_{60} 的化学性质。虽然这类化合物现在还没有大量制备成功,它将是一个有吸引力的研究领域。

六 结束语

成功地大量合成 C_{60} 虽仅一年时间,科学工作者已对 C_{60} 分子结构深入研究的同时,还对其物理化学性质和潜在用途进行了广泛的研究,发表了大量的文章,尤其是金属掺杂 C_{60} 超导体的发现,更进一步吸引了人们对 C_{60} 的研究兴趣。如果说碳的四面体结构和克库勒苯结构的发现,是碳化学的两个重要阶段,那么 C_{60} 球形结构的发现,将开辟碳化学的新里程。

1986—1990 年国际上部分重要的 应用化学研究成果

王尧宇 高忆慈 史后祯 编译
(兰州大学化学系 730000)

1. 除莠剂和农药

据美国农业部统计,1984 年全美农民用了 1.96×10^9 kg 的除莠剂,但大部分均未进行致癌和引发生理缺陷的试验。伊利诺大学的植物生物化学家 Constantin A. Rebelz 和园艺学家 Merbert J. Hopen 在寻找安全除莠剂和农药方面做了大量工作。他们研究成功一种光敏除莠剂,其药效由日光引发,在所有植物和动物细胞中自然产生的这种化合物是一种名为 δ -氨基乙酰丙酸 ($NH_2CH_2CO_2CH_2CH_2COOH$) 的氨基酸,缩写为 ALA。ALA 是叶绿素生物合成过程中的一种中间体,它能杀死莠草,但却对人和其他动物无伤害作用。ALA 在黄昏喷洒,夜间被植物吸收后自然转化为光敏化合物四吡咯。黎明时这种四吡咯作为光敏剂能够大大提高 O_2 的反应活性,植物细胞膜中的磷脂被氧所氧化。汁液从细胞膜因受损而产生的小洞中流出,使植物枯萎,并在 1—4 小时内死亡。

加州大学化学家 Isao Kubo 从生长在非洲的 mismbwi 树的树根和树皮中提取出楝如酸 [$(C_6H_3(C_{15}H_{27}(COOH)(OH))$] 的一种衍生物,为控制虫害提供了一种新方法——阻止产卵。雌蟋蟀的配偶雄蟋蟀注射这种药物后,即可阻止雌蟋蟀产卵,而直接给雌蟋蟀注射时却无效。该化合物也能控制诸如蟑螂之类的害虫。

Neem 树(*Azadirachta indica*)和 Chinaberry 树盛产于非洲和亚洲，从这两种树中提取的一种杀虫剂已被美国环境保护局(EPA) 批准用于非食用作物。这种产品使昆虫要么不脱毛，要么过早脱毛，从而使其不能繁殖。Azadirachtin 是一种分子量为 720 的甾族化合物，一旦放进土壤，就会全部被植物吸收。提取这种产品的一位学者认为，合成这种化合物将是一项极大的工程；制备一种结构相似、效力相近的化合物也许更实际。

2. 人造翡翠和人造金刚石

人造翡翠已经进入人工合成宝石(如蓝宝石、红宝石、纯绿宝石、蛋白石、绿松石、天青石和金刚石) 的行列。虽然其他实验室只能合成砂粒大小的翡翠，而通用电机公司研究与发展中心的无机化学家 Robert C.Devries 和高压研究专家 James F.Fleischer 却制造成功长 1.27cm、厚 0.64cm 的白色样品。他们将钠、铝、硅三种金属氧化物粉末混合后在炉中加热到约 1480℃，然后取出熔化的液体并使之冷却为一种玻璃状固体。固体粉碎后重新放入金刚石制的拇指大小的炉子内于 $30.4 \times 10^2 \text{MPa}$ 的压力下，以同样的温度加热即可。他们用这种方法，混合时加入少量天然矿物则可得到其他颜色的样品，例如，加铬后呈绿色，铬量过大呈黑色，加锰则呈淡紫色。

虽然人造金刚石自 1950 年就得到了广泛应用，但金刚石薄膜所具有的硬度、化学惰性和导热性至今仍令科学家们迷惑不解。宾夕法尼亚州立大学的 Russell Messier 等申请了用沉积技术制备金刚石薄膜的专利，他们将甲烷和氢气一起通入微波辐射的等离子体区，使其分别分解为碳原子和氢原子，然后碳原子沉积在具有金刚石四面体结构的硅基质上。电子衍射实验已证明该方法合成的是金刚石，而不是类金刚石。通入 H_2 的作用，可能是保护先形成的金刚石四面体的纵向键方向表面不受污染，以等待下一个碳原子的到来。活泼的有机小分子(如 C_2H_6 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 等) 用同样的方法也制备出了金刚石，所得的金刚石小晶体已用于高速旋转的轴承上。

东京技术学院的教授 Akira B.Sawaoka 和他在新墨西哥开采技术学院爆炸技术研究中心的助手 Socorro N.M. 发明了一种制造人造金刚石的新技术，合成材料的硬度为天然金刚石的 85%，从而创造了一项新的纪录。他们把金刚石粉末放入一个不锈钢的小器皿，用一个上面装有爆炸装置的铁板紧靠小器皿。爆炸产生的大约 $1 \times 10^8 \text{kPa}$ 的震动波将金刚石粉末压缩为一种多晶固体。

得克萨斯州休斯顿大学的物理化学家 J.Wayne Rabalais 用低能正碳离子(C^+) 束沉积出了具有金刚石结构的纯碳膜，这种碳膜以化学键的形式结合在基质(单晶镍或硅；多晶钨、钽或金) 表面上。当质量选择性的 C^+ 束以 20—200eV 的能量撞击干净的基质表面时，第一个碳原子层以碳化物形式键合于表面。连续沉积几个碳层以后即可得到具有类金刚石结构的膜，其生长机理还不清楚。如此强粘附的纯碳膜有重要的应用意义，尤其是作为绝缘体和半导体的涂层。

3. 食品及饮料

苦味和咸味物质：美国纽约 Atomergic chemicals 公司的化学家们

发现了迄今最苦的物质。这种被称之为 denatonium saccharide 的白色晶体粉末其苦味为奎宁的 3×10^3 倍，稀释 1×10^8 倍后尝起来仍带有苦味。将该化合物加入有毒的家用器皿中可防止小孩摄取，现正在研究将其作为鲨鱼、海狸、啄木鸟和水老鼠的防腐剂。

食盐：其中的钠对人体血压有影响，日本广岛大学发酵技术系的食品化学家 Hideo Okai 制得一种味道似盐，但不含钠的物质。虽然从氨基酸中制得的这种咸味物质还未进行安全试验，但作为不含钠的“盐”而具有良好的应用前景。惊异之余，他们又合成出了组成相似的缩氨酸，并发现了两个更大的、均含两个氨基酸的缩氨酸，其中一个缩氨酸的咸味与氯化钠相同，另一个则是氯化钠的 1.5 倍。咸味较大的一个缩氨酸含赖氨酸和牛磺酸，咸味相同的一个则含鸟氨酸和牛磺酸。由于 L-鸟氨酸基牛磺酸能替代同等数量的盐，因此，工业发展前景更乐观。

饮料：遍及全世界的柑桔工业面临的一个重要问题，是汁液中柠檬碱化合物所引起的“后来的苦味”，仅加利福尼亚每年损失即达 8×10^6 美元。美国农业部加利福尼亚 pasadena 水果蔬菜化学实验室的 Shin Hasegawa 和 Vincent P. Maier 鉴定出 5 种细菌。这 5 种细菌使柠檬碱的分子结构发生细微的变化，并由此除掉了化合物的苦味。虽然酶是引起这些变化的活性剂，但在这 5 种细菌中鉴定出的 12 种酶中没有一种是稳定的外生细胞。因此，研究者们通过把这些活菌做成胶囊并装在玻璃柱内以固定它们。例如，将 50ml 柑桔汁通过一个装有 2.8g 细菌细胞的柱子，可使柠檬碱的浓度从难闻的 $2 \times 10^{-5} \text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$ 降低到低于可口的 $5 \times 10^{-6} \text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。两次之间用水冲洗，连续循环 20 次，也不降低细菌细胞的效力。

天然和人造甜味素料：直到现在，没有人真正明白有些物质为什么有甜味。芝加哥伊利诺医学中心的化学家和营养学家在寻找含糖物质的过程中仔细研究了旧墨西哥植物种类史。在西班牙医生 Francisco Hernandez 于 1570—1576 年写的《新西班牙自然史》一书中，他们发现了阿兹特克人人人皆知的名为“甜草”的一种植物的旁注。他们据此确认了现仍在墨西哥作为草药出售的名为 *Lippia dulcis* 的植物。并在叶子和花中发现了该植物的甜味素成分。为了纪念 Hernandez，故命名为 hernadulcin，通过质谱和核磁共振谱测出了其结构。化合物 6-(1,5-二甲基-1-羟基-4-en-2-yl)-3-甲基环己基-2-en-1-one 是一种 bisabolane 类的倍半萜烯，也可通过直接的醇醛缩合反应来合成。它的甜度比蔗糖大 1000 倍，且对牙齿无害。初步毒性实验表明这种糖是可食用的，但是味觉试验表明有一种“不如蔗糖那么可口”的味道，并有“与某些苦味一样的余味之感”。不管怎样，这些问题是可以通过修改其基本结构来克服。至少可以以其为原料合成另一种甜味物质，用以研究化学结构与甜味之间的关系。

Research Triangle 学会 (RTI) 的老资格化学家 Herbert H. Seltzman，发明了一种低热量甜味素的合成法。这种无毒的白色晶状 D,L-氨基丙二酰-D-丙氨酸异丙基酯固体，简称 RTI-001，不仅味道像糖，而且没有苦余味，也不引发牙病。与美国粮食和药物管理局 1981 年批准广泛应用的人造甜味素天冬酰氨化合物（天然甜味）相比，二者在化学上是相似的，RTI-001 的甜味是蔗糖的 60 倍。也许这种甜味素的两种立

体异构体(D和L)中只有一种有甜味;一旦这种合适的异构体被测出及离析出来,该化合物的甜味就可以与天冬酰氨化合物相媲美。无论如何,该化合物在许多方面优于天冬酰氨化合物,它在中性或酸性溶液中也相当稳定。例如,在许多不含酒精的pH=3.5的酸性饮料中,于25℃放置36天未见分解;而在相同的条件下,相同数量的天冬酰氨化合物的一半分解了。

脂肪:高胆固醇和高脂肪食物容易引发冠心病。俄亥俄州辛辛那提城的Procter & Gamble公司用了20年时间试验出一种不引发动脉硬化的脂肪替代品。这种替代品不易被消化,释放的热量相应地也较少。P & G公司的化学家合成了一种“假”脂肪(SPE)是食用糖(蔗糖)与8种食用油结合形成的一种化合物。人们食用这种假脂肪的感觉及味道与真脂肪没有两样。P & G公司要求美国粮食与药物管理局(FDA)同意用SPE代替商业中深煎油及咸点心中75%的脂肪、家庭用油中35%的脂肪。1987年5月,FDA接受P & G公司的建议,但华盛顿国家福利科学中心(CSPI)于同年12月指出SPE会引发癌症、损伤肝脏,实验室的动物食用这种物质后死亡。CSPI要求FDA取消与P & G公司的合同。P & G公司的官员不接受这一指责,并申辩SPE是安全的。如果SPE被批准,它将在马铃薯片、糕点、蛋黄酱、生菜油、做菜、人造奶油的制做和其他高脂肪食物中得以应用。

亚硝酸盐:用于腌肉、意大利腊肠、热狗和腌牛肉等肉类的防腐剂。但亚硝酸盐直接加热至高温时会转化为亚硝胺,有些亚硝胺则是致癌的。美国国际毒性研究中心的化学家发现用微波炉烧腌肉即能保留腌肉津津有味的特点,又无致癌的亚硝胺产生。其原因是微波炉中的腌肉温度没有达到亚硝酸盐转变成亚硝胺的最低温度:185℃。

鸡蛋:美国加利福尼亚州圣大玛利亚的Rosemary农场已经开始生产一种比正常鸡蛋胆固醇低55%、钠低23%的鲜鸡蛋。该农场的一名普通管理人员Paul May说:这种蛋看起来和吃起来都极像普通鸡蛋,仅加利福尼亚海岸中心地带就买了库存的30%。生产这种鸡蛋的关键在于特殊的鸡饲料和神秘的饲料配方。

经过7年的工作之后,华盛顿州Lynden城的研究与发展协会宣布了一种人造蛋白所含的热量只有真鸡蛋的1/3,且不含胆固醇,外观和吃起来也极像正常鸡蛋。它由习用的蛋白、植物油脂和鸡肉汁做的蛋黄类似物,以及一种缚服蛋黄的薄膜(从植物胶、家禽、肉和海藻得到)组成,整个集合物装在与鸡蛋大小一样的塑料杯内,美国粮食与药物管理局于1988年底签发了Egg-lite的生产许可证。这种蛋可在杯内煮,也可以煎炒、水煮荷包蛋、菜烧蛋等各种形式。

美国内布拉斯加州林肯内布拉斯加大学的食物科学家研究了一种去掉70%—75%的胆固醇的低胆固醇鸡蛋粉,其方法是把搅拌均匀的鸡蛋在高温高压下通入CO₂,CO₂与胆固醇和脂肪分子结合后作为液体被吸出,剩余的黄色粉末比替代品做菜更好,味道更纯。美国明尼苏达州明尼亚波利斯的Michael食品公司正在精制这种新产品,并打算首次作为快餐食品投放市场,主要供应方便食品的制造者、医院和学校食堂。

4. 能源

英格兰西北部的三个机构(大曼彻斯特郡联合会、曼彻斯特大学的

科学技术学院和索福特工业中心大学)开发了一种使家庭垃圾快速转变成无污染的燃油的方法,而这种转变在自然界中需要数百万年才能完成。家庭垃圾大部分是粮食和纸等纤维物质,这一快速转变过程已申请了专利。废物和金属催化剂镍混合物与一种液体(通常是一种轻油)以悬浮液的形式一起被抽到一个高压反应器内(压热器),使温度保持在350℃。在短短的10min后,产油与主要的副产物二氧化碳和水一起流出。实验工厂用这种方法连续几小时生产的油几乎可与每吨天然原油生产的450升最好的优质燃油相媲美。由于这种方法生产的油不含硫和氮,在燃烧后也就没有酸雨。这种燃油经过加热裂解还能生产低分子产物如汽油。

氢是一种无污染的燃料。由于 H_2 很可能成为未来的燃料,近几年由水制氢已成了热门研究课题。传统的电解法很不经济,在大气压下生产一立方米至少需要4.3千瓦小时的电力。经过多年工作,西德Friedrichshafen,Dornier System有限公司的研究人员发展并成功地试验了一种电解水的高温过程,该过程与常规电解法相比能量利用更充分。被加热到大约1000℃的水蒸气,由电荷引导通过固体电解质(液),使其分解为氢和氧。

5. 聚合物材料

最近,荷兰国家矿业公司的Piet Latra研制成一种强度极大的聚酰胺纤维,这种聚合物纤维的强度是钢纤维的10倍,碳纤维的2倍。该项被称之为胶纺技术的细节还未公开,据称这种纤维的强度之所以这么大,是由于聚合物的聚合链与C—C共价键一起高度结晶的缘故。这种超强度的纤维除了用于制造绳子外,还有两大潜在的市场:其一为用于增加轻量的塑料头盔、运动器材、马达和工业部件的强度,其二为用于制造防弹背心和其他高强度的织物。

漫谈燃料电池

陆兆镔

(华东理工大学化学系 上海 200237)

到20世纪末,工业用、运输用和家用的电力将迅速增长,需要通过各种途径和方法来增加电力的生产。科学家预言,燃料电池将成为下个世纪世界上获得电力的重要途径。燃料通过电池的方法来产生电力有许多优点,首先是燃料电池的能量转换效率高于其他方法,地球上的燃料能源,如石油、煤和天然气的储量是有限的,总是在逐年减少。人类要珍惜这些宝贵的自然资源,在把这些能源转变为电力能源时,就要充分提高能量的转换效率。把燃料燃烧的化学反应产生的热,通过热机电站来产生电力,燃烧反应的焓变(ΔH)转换为电能的理论效率,要受热机卡诺循环所表达的卡诺机效率的制约,在最好的条件下也只有35%左右。但是,燃料在燃料电池的装备中,可连续和直接地把化学反应的自由焓改变(ΔG)转换为直流电能,它的能量转换的理论效率 ξ 定

为： $\xi = \frac{-G}{-H} = \frac{nFE}{-H}$ ，式中E为电池反应形成可逆电池的电动势，F

为法拉第常数，n为每摩尔燃料氧化反应中所含电子的物质的量。在表1中列举出一些燃料在标准状态下氧化反应的标准摩尔焓变 rH_m ，标准自由焓变 rG_m ，标准电动势 $E^\ominus$ 和能量转换的理论效率 ξ 。可见燃料电池中的 ξ 都大于80%，几乎超过热机理论效率的一倍以上。其次，燃料在空气中燃烧时要产生大量的烟、雾、尘和有害气体（如 NO_2 、 SO_2 等），污染大气，危害生态环境。燃料电池要求输入的反应气体相对地“洁净”，否则会使电极催化剂中毒。为此在把燃料转化为电池用改制气的过程中，有分离有害物的处理步骤，使燃料电池不会产生大的污染问题。

表1 一些燃料氧化反应在25℃下的 rH_m 、 rG_m 、 $E^\ominus$ 和 ξ

反 应	$-rG_m^\ominus / \text{kJ}$	$-rH_m^\ominus / \text{kJ}$	$E^\ominus / \text{V}$	$\xi / \%$
$H_2 + \frac{1}{2}O_2 = H_2O$	237.19	285.85	1.229	83
$CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O$	817.97	890.36	1.060	92
$CH_3OH + \frac{3}{2}O_2 = CO_2 + 2H_2O$	698.56	719.23	1.207	97
$CO + \frac{1}{2}O_2 = CO_2$	257.11	282.96	1.332	91
$NH_2NH_2(aq) + O_2 = N_2 + 2H_2O$	602.1	605.84	1.559	99
$HCHO(aq) + O_2 = CO_2 + H_2O$	502.08	519	1.301	97
$HCOOH(aq) + \frac{1}{2}O_2 = CO_2 + H_2O$	269.32	1.425	87	

1839年Grove, G.R.首先用铂黑为电极催化剂制成了原始和简单的氢氧燃料电池，并把多只电池串连起来为电源，点亮了伦敦讲演厅的照明灯。过了100多年，到本世纪60年代，美国航天管理局才成功地把离子隔膜式的氢氧燃料电池应用于Gemini载人宇宙飞船上。这里主要是人类对电极过程动力学问题的重要性认识不足，致使燃料电池研究的进展缓慢。

当代，美国、日本和欧洲都在拟订开发燃料电池的计划，美国拟投资10亿美元和组织千人以上的科学队伍，来发展碱性电解液氢氧燃料电池应用于航天目的；欧洲拟在90年代后期开发飞船用燃料电池。目前国际上正在试验把燃料电池转向民用，主要考虑在经济上是否可行。国际燃料电池公司(International Fuel Cell, Inc.)在纽约已建成一个功率为4.8兆瓦的燃料电池电力站，它用磷酸为电解质，用天然气或石脑油为燃料，用高温水蒸气与燃料反应生成氢加一氧化碳的改制气后进入电池，在170℃和0.17MPa压强下工作。以后又在日本东京建成一个性质相同的电站，功率为5兆瓦。美国国防部已制订了一整套用于军事目的，因而可移动搬迁的燃料电池电力站，用醇或柴油的改制气供给电池。日本在1990年前已经投资了170亿日元，用于开发燃料电池电力站。在欧洲，德国西门子公司(Siemens, A.G.)制造过碱性氢氧燃料电池，实际功率为7.5—25kW。

按工作温度的不同，燃料电池可分为常温 20—80℃，中温 150—400℃和高温 400℃ 以上的三类。按燃料化学成分的不同，又有氢、一氧化碳、联氨、醇和烃等类型。按电解液的性质不同，则又有碱性、酸性、熔融盐和固体电解质，高聚物电解质离子交换膜等类。表 2 中列举出一些燃料电池的电解质、阳极和阴极材料的名称和工作性能，下面举例介绍几种燃料电池的特性。

表 2 各种燃料电池所用的材料和工作性能

电池类型	电解质	阳极	阴极	工作温度 (℃)	电流密度 (mA cm ⁻²)	端电位 (V)
氢/氧	38 % KOH	Pt+C+PTFE*	Pt+C+PTFE	20 — 65	100	0.9
氢/氧	85 % KOH	Raney Ni+烧结 Ni	同左	180 — 260	200	0.9
氢/空气	36 % H ₂ SO ₄	WC+C+PTFE	Pt+C+PTFE	70 — 90	20	0.5
氢/空气	98 % H ₃ PO ₄	Pt+C+PTFE	Pt+C+PTFE	140 — 180	200	0.7
联氨/氧	27 % KOH	(Ni+Pd)或(C+Pd)	(Ni+Ag)或C	40 — 50	100	0.8
氢/空气	离子膜	Pt	Pt+Pd	20 — 40	20 — 100	0.8—0.5
甲醇/空气	40 % KOH	Pt+烧结 Ni	Pd+C+PTFE	5 — 30	10	0.4
碳水化合物/空气	ZrO ₂ +Y ₂ O ₃	Ni	Pt	700 — 1000	100	0.5
	固态离子导体					

*PTFE 为聚四氟乙烯英文名的缩写

1. 碱性氢氧燃料电池 这种电池用 35—50%KOH 为电解液，渗透于多孔而惰性的基质隔膜材料（如石棉）中，在 100℃ 以下工作。电池的优点是氧在碱液中的电化学反应速度比酸性液中的速度大。因此，可有较大的电流密度和输出功率。电池中阴阳两个电极室的电化学反应和隔膜中的物质传递，可表示如下：

在隔膜区，OH⁻ 离子的传质方向用↑号表示，而水的传质方向则用↓号表示。可见，电池中反应生成的水，会较多地积累于阳极室，问题是不能让水在电池中的任一室积累，方法是利用反应气体在电池与供气源之间循环流动，从而把水蒸气带出电池，再经冷凝为液体水而分离。这种把产物水带出电池的方法有它的优点，就是在一定温度下，电池中的水量会自动地调整 and 保持平衡。例如，若气流带出电池的水蒸气量少了，则水在电池中的积累会使 KOH 溶液的浓度变稀，从而增大溶液上水蒸气的分压，使气流可带走更多的水蒸气；反之，若气流带出的水量过多，则 KOH 溶液会变浓而降低溶液上水蒸气的分压，使气流带出的水蒸气量减少。电池的另一优点是工作温度低，材料的耐腐蚀问题易解决。缺点是若电池在地面工作而使用空气中的氧时，要配备一套除净二氧化碳的装置，因为二氧化碳与碱液作用会产生溶解度小的碳酸盐沉淀，妨碍电池的正常工作。

已有用纯氧工作的这类电池应用于航天飞机上的报道，电池在 470mA/cm² 电流密度下的端电位为 0.86V。电池组的功率正常下为 18kW，比功率为 150W/kg，阳极催化剂为涂在镀银镍网上的铂黑，载量 10mg/cm²。阴极催化剂为涂在镀金镍网上的 90 % Au+10 % Pt，载量 20mg/cm²，电池中贵金属用量较大，但利用率并不高。

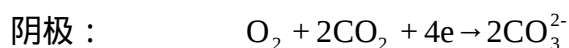
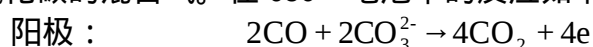
2. 磷酸型燃料电池 这类电池采用磷酸为电解质，工作温度 200 左右。它的优点是提高了电池的工作温度，故电极催化剂的活性提高很多，贵金属催化剂的用量比碱性燃料电池中的减少一个数量级以上。改制气中一氧化碳的含量可允许达到 5%，催化剂仍可承受而不中毒，电池自身产生的水蒸气可应用于燃料转化为改制气。电池可利用廉价的碳材料为骨架。由此种种原因，这类电池的经济成本已接近于可供民用的程度。

除已提到的 4.8MW 纽约电站外，UTC (United Technology Corp.) 公司新建的这类电池的工作温度已提高到 205℃，电池在 216mA/cm² 电流密度下工作的端电位为 0.73V，电池可用煤或甲烷裂解的改制气为燃料气。但 H₂S 和 COS 含量要降到 50ppm (50 × 10⁻⁶ μg/g) 以下。

ERC (Energy Research Corp.) 公司建成的磷酸燃料电池，有空气冷却装置，电极用复极式组合，单块极板面积 30 × 42cm²，阴极铂催化剂载量 0.5mg/cm²，阳极铂载量 0.25mg/cm²，用 40%PTFE 乳液把催化剂粘结于石墨纸上，电极的制备采用喷雾法和碾压法两种工艺。

3. 高温固体氧化物燃料电池 混入了钙、锆或钇等金属氧化物的氧化锆晶体在高温下会成为固态良导体。这是由于 Ca²⁺、Yb³⁺或 Y³⁺等混入离子的价态低于 Zr⁴⁺的价态，使有些氧负离子晶格席位空出来，在高温下氧负离子能够穿越几个空席位的距离而导电。这种固体氧化物可用作高温燃料电池中干的电解质。目前世界各国都在研制这类电池，例如美国 West-inghouse 公司开发的氢、空气高温燃料电池，用 Y₂O₃ 稳定化的 ZrO₂ 制成薄壁圆管，管的内、外壁分别涂上氢电极反应和氧电极反应的催化剂，管内通氢，管外走空气，单只电池已有 9000 小时的寿命。要研究的是如何把各种固体粉料压制烧结成电池的各个坚实组成部分。

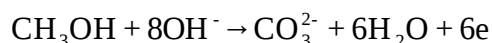
4. 熔融碳酸盐燃料电池 用两种或多种碳酸盐的低熔混合物为电解质，例如 Li₂CO₃ (52%) + Na₂CO₃ (48%)，把它渗透进多孔性的基质(例如 MgO 粉末)中，形成导电性隔膜，膜的两侧分别加上阳极和阴极。电极材料均为烧结镍粉，阴极粉末中含多种过渡金属元素为稳定剂。用各种燃料改制成以含一氧化碳为主要成分的阳极燃气，阴极燃气为空气加二氧化碳的混合气。在 650℃ 电池中的反应如下：



据说日本已有 16.5kW 的碳酸盐燃料电池投入运行，电池中能量转换的实际效率约 45%—60%。

5. 醇类燃料电池 各类醇中仅甲醇最为重要和实用，长链醇的电化学活性差，反应的中间产物易使电极催化剂中毒。甲醇燃料电池有直接式和间接式两种。直接式电池中，甲醇直接加入电解液，使它在固-液界面上发生电化学氧化，酸性电解液中采用铂或碳化钨为电极催化剂，电氧化反应为：CH₃OH + H₂O → CO₂ + 6H⁺ + 6e⁻

在碱性液中，醇通过醛、酸等中间产物，最终产物为二氧化碳，总反应式为：



反应有复杂的多步骤机制，平衡电位不易达到，中间产物在电极表面的吸附易使电极失去活性。酸性电解液的优点是产物二氧化碳不会与酸作用，可采用硫酸或磷酸为电解液，电池在低温下工作，端电位较低，输出的功率也低，但大规模合成的甲醇比氢更为价廉。在间接式甲醇燃料电池中，先用高温水蒸气与甲醇作用把它转化为氢和二氧化碳，再利用氢来做电池的燃料气，约有 60%—65% 的氢可用于产生电力，前已提到美国把这类电池用于军事目的。

燃料电池对单只电池的性能要求是电池在规定负荷下工作时，不仅要端电位较大，更重要的是输出电流密度变化时，端电位的变化要小。也就是电池负荷改变时，端电位要稳定。这就要求电池的内阻要小和两个电极要有好的输出性能，即在负荷电流密度范围内，极化曲线的斜率 $d\varphi/di$ 越小越好。燃料电池的阳极用燃气或改制气，阴极用氧或空气，电极反应都有气体参加。但气体是通过溶解入电解液再到液/固界面上进行电极反应的，多数燃气和氧常温下在溶液中的溶解度仅 10^{-3} — 10^{-4} mol/dm^3 。此浓度在平板电极上产生的极限电流密度仅 0.1 mA/cm^2 ，达不到实用电池的要求。为此气体电极都采用多孔结构来增加电极的比表面，反应气先要扩散入电极的气孔，溶解入电解液，再液相扩散到液-固界面，进行电化学反应，这种电极称为气体扩散电极。在文献中对这种电极作了简介，并且指出形成高效率工作反应机制电极的条件是：电极中有大量气体容易到达而又与整体溶液较好地连通的薄液膜。我国科学家田昭武提出了气体扩散电极的《不平整液膜模型》理论，并推演出电极极化曲线的一般形式。他指出在电极负荷较重时，极化曲线会出现近似的线性段，并讨论了影响线性段斜率的因素。文献用另一方法也推演出气体扩散电极在高超电位区的极化曲线有直线性关系，并用氧扩散电极实验证实了由解质浓度对直线斜率的影响有个最宜值。

单只燃料电池的性能试验完成后，在放大电极表观面积试验的同时，要研究解决多只电池联接成电池组的许多工程技术问题。多只电池的组合方式有单极式和复极式二种，要考虑电池的散热和热平衡，电池中的反应热和各项欧姆损失，都以热的形式散发。会遇到燃气、氧气和电解液等的供应、分配和循环管路中的流体力学工程问题；电极材料的装配和密封性能试验问题。氢氧燃料电池的 8 个单元电池的串连组合，在负荷下的端电位约有 6V，如何把直流电能储存、转换和输送等电力工程问题，都要逐个解决。

目前美国对大型燃料电池电力站的开发，倾向于采用磷酸型的中温燃料电池，尽管在航天飞船上仍沿用碱性的氢氧电池。从发展远景看：熔融碳酸盐和高温固体氧化物燃料电池是有前途的，甲醇燃料电池也很有前途，除了军用之外，还有把甲醇燃料电池与铅蓄电池联合使用于驱动电力车的开发计划。燃料电池的前途是无限美好的。

从 204 届美国化学会 看当前无机化学前沿研究

谢高阳
(复旦大学化学系 上海 200433)

1992 年 8 月 23 日至 8 月 28 日,在美国首都华盛顿召开了第 204 届美国化学会学术报告会,这次会议交流了近两年化学方面的最新成果。大会的主办单位是美国化学会,由 28 个分支学科组和 3 个委员会具体主持,会议安排紧凑有序,共有论文 4000 余篇。

一 概 况

这次大会的主题报告是:大学前的自然科学教育(Science Education at the PrecollegeLevel)。报告人及题目如下:

报 告 人	职 务	题 目
Walter E. Massey	国家自然科学基金委员会 董事	科学政策、科学教育与 21 世纪
James D. Ebert	国家自然科学基金教育委员会 主席	学习与思维
Glenn A. Crosby	华盛顿州立大学教授,社会教育委员会 主席	认识,困惑与机会

这些报告论述了当前在培养化学事业接班人中普遍存在的问题、困惑与责任;强调大学前科学教育对培养化学人才的影响,如要注意培养学生爱科学的兴趣与志趣,引导学生正确地学习与思维,培养学生的能力与智力等。大会安排了一次“大气化学”的讨论,加强了人们对环境保护的意识,号召化学工作者为人类的健康与幸福,为子孙后代的繁衍,责无旁贷,义无反顾,应认真努力保护好人类共同生活的地球和大气,情真意切,十分感人。此外,学术报告按各分支学科分组进行,从基础理论和应用研究两方面设有:无机化学、分析化学、物理化学、有机化学、高分子化学、地球化学、核技术化学、工业与工程化学、计算机化学、医药化学、环境化学、肥料和土壤化学、农业化学、石油化学等数十个学科组。报告内容相当广泛,其中化学与公共安全、癌症对人类危险的评估、肌肉中的高分子化合物等都引起人们的注意和兴趣。关于“谁推动了化学教育的发展”的讨论,与会者踊跃发言,各抒己见,百家争鸣,生动活泼。

二 对无机化学前沿领域的认识

无机化学是化学学科中的一个分支,它研究的对象是除碳元素外周期表中所有的元素及其化合物,它的历史悠久,可以说人们认识化学就是从无机化学开始的。近十多年来,由于科学技术的迅速发展,无机化学冲破了历史的局限,与有机化学、物理化学、电化学、催化化学、生物化学等学科相互渗透,从而大大地开拓了无机化学的研究领域,使它焕发了青春,成为富有活力,令化学家感到兴奋的一个学科,成就与贡献是很大的。这次会上无机化学分组会口头报告的论文有 276 篇,大字报展示 180 余篇,约占总论文数的 10%,居于首位。从众多的报告中我们感到下面几个方面已成为当前无机化学中的前沿研究领域。

1. 生物无机化学

口头报告的论文有 25 篇。著名配位化学家 A.E.Martell 的“质子化 O-Bisdien 及其金属配合物对分子的识别”是很有学术水平的论文，对生物无机化学研究的开展具有指导性。作者们在血红素的生物无机化学方面做了大量深入的工作，关于钼酶和模型体系，人们对固氮酶的结构与遗传做了较多的研究，对该酶的结构与反应机制的认识又深入了一步。我国在钼酶及其模型体系簇合物方面的研究已有不少成果，是前沿领域的工作。

2. 固态无机化学

这是近年来发展起来的一个新兴前沿领域，方兴未艾，有很大的应用背景与价值。提出口头报告的论文有 46 篇，有理论性较强的论文，也有应用性明显的论文。具代表性的前者有：“无机氧化物和有机物在电性质和光性质上的比较研究”，“固体中的定域键与离域键”，“固体活性的理论分析”，“非计量化学的理论探讨”等；后者有：“分子缺陷和具无机、有机特性新固体材料的结构设计”，“半导体纳米晶体的合成与性质研究”，“含碱金属 C_{60} 的电子结构，导电性和超导性”，“光致效应作为半导体表面吸附的探针研究”，“新型氧化铜的层-层晶体生长”，“ TiO_2 粉末中电子的注入”，“醇盐配体多核多氢支撑化合物 $W_xH_y(OR)_z$ 的合成”，“通过氧化还原金属转移反应，使钯及银膜在铜上进行选择性化学蒸气分解”等。我国在这个领域里工作刚刚起步，但已有相当实力，成果也相当丰富。我国学者南京大学忻新泉教授在会上作的“低温下配位化学的固体反应”报告，受到大家欢迎。

3. 催化化学

大会报告中关于贵金属如 Pt, Rh, Pd 等的催化反应研究较多，而对我国丰产的 W, Mo, Nb, Ta, V, Ti 和稀土元素在催化方面的应用报告很少，几乎一篇也没有，这是很不足的。近年来人们发现 W, Mo 及稀土元素都有很好的催化活性，应该大力开发，会上只有一篇论文“钇的金属有机物对 α -烯烃聚合的作用”涉及到稀土元素 Y，太少了。我们认为，充分利用我国的丰产元素，开展催化反应的研究，无论在理论上或实际应用上，都是富有特色和有意义的工作，是可以赶超世界先进水平的项目。会上对氧分子在催化反应中的作用也列了专题，说明这个研究方向的重要性，值得注意。

4. 光化学

与热化学、电化学一样，光化学也是无机化学中新兴的一个重要方向，会上列有专题，共有口头报告论文 10 篇。代表性工作有：“Ru() 配合物发光激发态的质子化”，“卤素与激光硼的反应”。笔者在会上作了题为“十聚钨酸在溶液中的光致发光”的报告，介绍了十聚钨酸的制备以及光致变色的反应机理，引起同行们的兴趣，纷纷索取资料。此外，光谱学在无机化学中的应用，也列为专题，有论文 9 篇，说明将光谱学引进无机化学的研究中，是很值得发展的方向。

5. 过渡金属化学

有口头报告论文 10 篇。代表性的有：“铁() 希夫碱杂双核配合物的交叉自旋”，是一篇关于过渡金属元素理论水平较高的论文，受到

与会者的重视。笔者作了“血蓝蛋白二铁配合物的合成与结构”报告，介绍了 8 个新化合物的合成方法，在方法上克服了铁原子易于水解的困难，受到同行的注意。我们还测定了新化合物的结构，做了较系统的工作。

大会对电化学、大环配合物、金属有机合成及反应、亲电金属配合物、簇合物都列有专题，并有一定数量的论文报告。

三 推荐重要论文简述

1. 富有金属性的新型高分子化合物

富有金属性的高分子化合物可在电子工业中用作导体和半导体材料，是高分子材料中的一次革命，以往都是使用无机材料。

有关论文是由芬兰 Eindhonen Philips Research Laboratories 的化学家 Edsko E.Hav- ingh, Hans Wynbery 和 Walter Tenhoene 完成的。这个新型化合物叫 Polycroconaine 和 polysquaraines。它们之所以具有金属性，是由于在这种化合物中存在着以前未被人们发现的最小能带间隙 (smallest band gaps)，此间隙提供了电子自最高占有能位 (价带) 激发到紧接其上的空带 (导带) 所需要的能量。这个化合物是至今为止在电学性质上金属性最强的新型有机高分子化合物。它的意义在于：化学家可能很快地找到全有机高分子化合物取代在电子工业中应用很广的无机半导体材料。其反应机理如下：

■

对于这个工作，Eindhonen Philips Research Laboratories 高分子和有机化学系主任 Robert J.Visser 评价说：“我认为此工作已打开了一个通道，结果是很有希望的。”

2. 一步法合成金属铇超导膜

作者是 W.Face 和 Joseph P.Nestlerode，由于铇在高于 890 的温度下要挥发，他们在 500—600 相对的低温下合成了 $TlBa_2CaCu_2O_7$ 氧化物超导薄膜。方法突出的优点是抛弃了以往需经两步高温退火才能获得超导性的步骤，代之以一步制成高质量含铇超导膜。它的意义在于：此法的成功可促进制得具光滑表面的多层超导膜，导致对微波和电子仪器包括高速电子计算机的改进。杜邦公司经理 Alan Landev 评价说：“这是首次用一步法获得含铇超导膜的方法，潜在能力很大。”

此外，美国丹佛地球化学研究所的 Michael D.Lewan 等研究在石油生成过程中水的作用论文亦被推荐。

四 得奖工作简介

本届化学会设立理论化学奖一个。获主是美国康乃尔大学 Benjamin Widom 教授。他在三相平衡、临界点、表面、表面张力和结构、表面活性溶液的相图方面做了系统的理论研究，早为人们所称道。这次是奖励他对现代统计力学发展所作出的贡献。

桥联多核配合物的合成

及其磁交换作用的评估与预测
程 鹏 廖代正
(南开大学化学系 天津 300071)

1. 前言

配位化学是近代化学中最活跃的边缘学科之一,但传统方法多偏重于单个中心原子的配合物。近来随着对生物复杂体系研究的深入,随着许多新型功能配合物的陆续合成,人们对含两个以上金属原子的桥联配合物(通常称为多核配合物),特别对该配合物中金属离子之间的相互作用以及其对配体的协同影响的研究日趋重视。其主要原因是由于在这些体系中金属中心之间通过电子传递的相互作用以及它们与桥基、端基配体的相互协调和影响使它们呈现出许多不同于单核配合物的化学活性、物性和生理作用。例如:

(1) 桥联多核结构广泛存在于生物体中金属蛋白和金属酶的活性部位。它们由于电子传递而产生的磁相互作用对生物体的生理和催化作用有着至关重要的影响。如血蓝蛋白(hemo-cyanin)含有偶合双铜单元(见图1);酪氨酸酶(Tyrosinase)也含有偶合双铜单元;细胞色素氧化酶(Cytochrome Oxidase)中的活性部位含有Cu()-Fe() (高自旋)的双金属单元。

图2 具有铁磁性的铜锰偶合单元

(2) 近年来已发现在某些异核或链状多核配合物中,由于偶合中心间的磁相互作用使它们呈现宏观铁磁性质,如法国 Paris-Sud 大学的 Kahn 等在 1988 年首次制得 $\text{PbaOH} (2\text{-羟基-1,3-丙二胺双草酰胺阴离子})$ 桥联的配合物 $[\text{MnCu}(\text{PbaOH})(\text{H}_2\text{O})_3]$ (图2)。其铁磁相转变温度为 4.6K (即在 4.6K 有如磁石一样具有自发磁化作用)。1991 年, O. Kahn 等又制得 $[\text{MnCu}(\text{PbaOH})(\text{H}_2\text{O})_2]$, 将 T_c 提高到 30K, 这是迄今通过各种途径 (如有机方法、金属有机方法、金属自由基方法等) 所取得 T_c 最高的分子铁磁体。

(3) 最近,加拿大 Windsor 大学的 Suning Wang 等合成了一系列 1,3-二甲胺基-2-丙醇和乙酸根桥联的环状四核铜配合物。该类配合物与 Y、Ba 等金属加成可能得到层状结构,成为一类新的高温超导体。

国外多核配合物的研究最初主要集中于同种双核,配体多为 Schiff 碱型。自从 E. Sinn 在 1968 年首次提出“配合物配体”的概念,采用金属“架接”方法后,各式各样的三核、四核、异核配合物陆续出现。目前国际上已有大量评论性文章及专著发表,如“Progress in Inorganic Chemistry” (无机化学进展) 几乎隔期就有涉及多核配合物的综述文章;英国定期出版的文献综述集“Electronic Structure and Magnetism of Inorganic Compounds” (无机化合物的电子结构与磁性) 中,设有多核配合物专栏;1985 年又出版了跨学科专集“Magneto-Structural Correlations in Exchange Coupled Systems” (交换偶

合体系中磁与结构的相关性)，说明多核配合物的研究已引起物理、化学、生物等各学科学者的普遍注意。由于其重要性日趋明显，国际上已举行了多次有关多核配合物的跨学科专题讨论会，如 1990 年在意大利召开了关于“Magnetic Molecular Materials”（分子磁性材料）的高级研究专题讨论会，并出版了该讨论会的专集。

本文首先介绍桥联多核配合物的种类和合成方法，然后通过具体实例对分子磁性参数的评估、磁交换作用的理论模型和预测作较全面的介绍。

2. 桥联多核配合物的合成方法

多核配合物的合成最初主要集中于单原子桥联配合物（如羟桥、氯桥、酚氧桥等），核种多限于双铜，1980 年以来部分转向多核、异核、异双桥和扩展桥。最近（1988 年以后）又出现设计具有非正规自旋基态的异三核和直链型的分子类铁磁体和铁磁体的趋势，并且已有少量涉及铁磁耦合的稀土-过渡金属多核配合物，下面介绍几种常用的合成类型。

（1）单核配合物的聚合 这是一种常见的方法，适合于同核配合物的合成，如水杨醛与丙醇胺缩合的铜配合物：

图 3 同核配合物的合成反应

（2）使用多齿配体合成多核配合物 多齿配体是配体中含有多个给体原子（五齿或六齿），可提供两个配位中心，而且至少有一个给体原子作为桥联原子。这类配体主要有四种类型（见图 4）。

图 4 多齿配体的类型

配合物合成时可采用分步方法，即将配体与一种金属离子反应，尔后再与另一种金属离子反应；也可采用同步方法，即将等物质的量的两种金属离子与配体同时反应，这种方法合成异核配合物时，只有在配体中心选择性强时才能成功。图 5 给出了以 4-取代-2,6-二羟甲基苯酚为母体的多核配合物的合成示意图。

（3）经配合物配体合成多核配合物 1967 年，E.Sinn 首次以单核配合物作为配体（complex ligand）与另一个金属离子反应，再合成双核乃至多核配合物，此过程如图 6。

这种方法酷似“生物嫁接”，适合于各种类型（双核、异核、多核、链状、环状等）多核桥联体系的合成。

（4）由多原子桥基直接形成多核配合物 直接由多原子桥基如氯醌酸阴离子、咪唑、二肟、对苯二甲酸、邻苯二甲酸、4,4'-联吡啶等与金属离子和端接配体反应均能形成多核配合

图 5 由多齿配体合成配合物示意图

物。这种方法尤适于设计偶合中心相隔长距离的偶合体系，如 $[\text{Ni}_2(\text{TPHA})(\text{bpy})_4](\text{ClO}_4)_2$ （TPHA：对苯二甲酸阴离子；bpy：联吡啶）（见图 7）：

3. 分子磁性参数的评估

桥联多核配合物中的金属中心为顺磁离子时，它们之间通过电子传递存在磁交换作用，这种作用的品质和大小是决定偶合体系各种性质的

关键因子。

(1) 标记与评估 根据磁性的唯象论(Heisenberg 在 1926 年提出), 表示两顺磁离子间磁相互作用的自旋 Hamiltonian 算符为:

■

J 称为交换积分, 它的符号和大小能标记相互作用的品质 and 大小。J > 0, 表示顺磁离子间为铁磁相互作用; J < 0, 表示顺磁离子间为反铁磁相互作用。

交换积分 J 值不能由实验直接得到, 理论计算又有很大困难, 目前主要通过理论模型与变温磁化率数值的拟合过程来评估 J 值, 即第一步, 通过所研究体系的自旋 Hamiltonian 算符推导出含有 J 的理论磁化率表示式 $X_{理}(g, J, T...)$; 第二步, 实验测定该体系在不同温度下的磁化率 $X_{实}$; 第三步, 应用微机, 采用最小二乘法技术使 $X_{理}$ 与 $X_{实}$ 最佳拟合, 评估出 J、g 等磁性参数。

(2) 评估实例 以草酰胺桥联的铜-镍异双核配合物(见图 8)为例:

图 8 配合物的结构

用 Heisenberg 模型(即(1)式, $S_{Cu}=1/2$, $S_{Ni}=1$) 推出磁化率理论表示式

$$X_m = \frac{Ng^2 \beta^2}{4kT} \cdot \frac{10 + \exp(-3J/kT)}{2 + \exp(-3J/kT)} \quad (2)$$

实验求出变温磁化率数值(图 9 中的小黑点);

变换参数使实验值与理论值(图 9 中的曲线)最佳拟合, 从而求出:

$$J = -47.22 \text{ cm}^{-1} \quad g = 2.15$$

表明 Cu() - Ni() 之间存在反铁磁交换作用。

4. 预测分子磁参数的理论模型——Kahn 的近似 MO 理论

使用基于自旋 Hamiltonian 算符的唯象论方法可以获得磁参数的品质 and 大小, 但它不具备预测的性质, 因为在理论磁化率方程中不出现表征磁性的磁参数和表征磁轨道本质的分子积分之间的关系。为了得到相互作用机理的信息, 必须使用真实静电 Hamiltonian 算符(仅考虑各向同性相互作用), 即

■

式中 $\hat{H}(i)$ 是涉及动能和电子势能项的一电子 Hamiltonian 算符, r_{ij} 是电子间距离。(3) 比(1)难处理, 原则上无分析解, 但可通过近似方法求出带有分子参数的近似解, 然后与用自旋 Hamiltonian 算符求出的带磁参数的解比较, 即可得到分子积分与磁参数的关系式。这样就获得支配磁参数品质 and 大小的主要因素。

目前有两种求真实 Hamiltonian 算符近似解的方法和由此建立起来的预测模型, 其一是由美国的 R.Hoffman 等人在 1975 年提出的预测模型, 该模型使用正交磁轨道, 仅对均核对称偶合体系适用。另一预测模型是由法国的 O.Kahn 在 70 年代末提出的, 该模型由正交磁轨道出发, 应用较广, 本文主要介绍 Kahn 模型的要点。

在偶合体系中，把每个金属离子看成单核断片，其最高被占轨道称为磁轨道，仅磁轨道对相互作用有贡献。磁轨道集中于偶合中心，但部分地向端基和桥基离域。

磁轨道的相互作用分为两部分之和：一个负的反铁磁性相互作用 J_{AF} 和一个正的铁磁性相互作用 J_F ，即：

$$J = J_2 + J_{AF} \quad (4)$$

一般 $J_{AF} > J_F$ ，故仅当 $J_{AF} = 0$ 时体系为铁磁偶合。

J_F 与两电子交换积分成正比，即与电子间斥力大小有关，而且，桥中心重叠密度的极值愈大，二中心离子间距离愈短， J_F 愈大。

J_{AF} 与磁轨道之间重叠积分 S 成反比。影响 S 值大小的因素有两个：磁轨道的取向和磁轨道中单电子往桥基的离域程度。当磁轨道正交时，使 $S = 0$ ， $J_{AF} = 0$ ， $J = J_F$ ，导致体系为铁磁性相互作用。

因此，由上述关系即可进行初步的分子设计。

5. 预测模型的应用——分子磁设计

本节将根据预测模型用实例说明为了获得预期交换作用的品质和数值的多金属偶合体系，我们需用何种金属离子、何种类型的端接和桥接配体和应达到何种空间构型。换言之，我们应在偶合体系中的哪一位置设计“安装”什么型号的“元件”始能达到我们预想磁性质的“产品”。

(1) 金属离子的调控 在分子设计中，这是一种很有效的调控手段，而且对于实验化学家又是一种容易做到的事情。按预测模型设计铁磁偶合双金属体系的策略是让磁轨道间重叠积分 $S = 0$ ，以图 10 所示的套间配合物为例，分子属 C_{2v} 点群，Cu () 的磁轨道 (d_{xy}) 属 b_1 对称性。

预测：如 $M = Cr$ ()，则 3 个未成对电子占据的磁轨道属 $a_1(dx^2 - y^2)$ ， $a_2(d_{yz})$ 和 $b_2(d_{xz})$ ，因磁轨道间均正交， $\langle a_1 | b_1 \rangle = 0$ ， $\langle a_2 | b_1 \rangle = 0$ ， $\langle b_2 | b_1 \rangle = 0$ ，所以 Cu () - Cr () 体系应为铁磁偶合；当 $M = Fe$ () (高自旋) 时，则 5 个未成对电子占据的磁轨道属 $a_1(dz^2$ 和 $dx^2 - y^2)$ ， $a_2(d_{yz})$ ， $b_2(d_{xz})$ 和 $b_1(d_{xy})$ ，因磁轨道之间有重叠 $\langle b_1 | b_1 \rangle \neq 0$ ，所以，Cu () - Fe () 体系应为反铁磁偶合。

实验结果：正如预测， $J_{Cu-Cr} = 52.5 \text{ cm}^{-1}$ ， $J_{Cu-Fe} = 40 \text{ cm}^{-1}$ 。

(2) 桥基的调控 桥基的品质是影响磁交换作用品质和大小的一个重要“元件”，迄今已有多种调控方式见报导，下面仅以桥基中桥联原子电负性为例说明调控方式。

交换桥联原子的电负性常用于调控彼此远离金属离子间的相互作用，因为桥接原子电负性愈低，愈使金属离子 d 轨道能位与桥基最高被占轨道接近，愈有利于磁轨道重叠，因而使反铁磁相互作用增强，如含有扩展桥基的双铜配合物 ■。

预测：桥基中桥联原子电负性 $O > N > S \dots$ ， $|J|$ 值顺序为：

■

(3) 端基配体的调控 在分子磁工程中端基配体起了一个调控螺旋的作用，改变端接配体的品质（如齿数）有可能控制用扩展桥相联的偶合中心间的相互作用。下面仍以草酸桥联的双铜配合物 ■ 为例。

预测：当 $L=L'=tmen$ （端接配体均为二胺时），二端磁轨道均处于草酸桥平面，在桥二端均有重叠，相互作用最大（ $tmen: N, N, N', N'$ -四甲基乙二胺）；当 $L=L'=dien$ （端接配体均为三胺时），二端磁轨道均垂直于草酸桥平面，不发生重叠，相互作用很弱（ $dien$ ：二乙三胺）；当 $L=tmen, L'=dien$ 时，磁轨道仅在一端重叠，重叠积分为二端重叠的一半，由于 J 与 S^2 的关系，其 J 值应是二端重叠的四分之一。

磁轨道的相对取向：

■

由上可见，由于理论化学家和实验工作者的共同努力，分子磁工程已逐渐被合成化学家用于实际并取得了一定成效，但远非完善。如：（1）就分子磁工程来说，上述简单、近似的预测模型本身还存在不少局限性，某些体系的预测结果与实验事实仍有较大出入，如 $Cu-Gd$ 体系，理论预测为反铁磁性，而实际是铁磁性偶合；（2）许多预测设想至少目前合成化学家难以完成，如在某些体系中已总结出磁交换作用的品质和大小与桥角或二面角有线性关系，但在实验中很难控制桥角的大小。

桥联多核配合物的研究涉及并促进了一系列基础理论研究和高新技术的开发，虽然目前面临许多困难，但随着越来越多的科学家参与这项工作，该领域的研究将会取得重大突破。

熔盐技术的应用

杨 绮 琴

（中山大学化学系 广州 510275）

通常把熔融无机盐称为熔盐，但现已包括氧化物熔体及熔融有机物，例如等物质的量的 $NaCl-KCl$ （ $mp: 663$ ）， NaF （ $11.5mol\%$ ）- KF （ 42.0 ）- LiF （ 46.5 ）（ $mp: 454$ ）， La_2O_3 （ $10mol\%$ ）- CuO （ 90 ）（ $mp: 1050$ ）， $CO(NH_2)_2$ （ $59.1mol\%$ ）- NH_4NO_3 （ 40.9 ）（ $mp: 45.5$ ）。熔盐一般不含水，电导率较高、分解电压较大，及具有其他优异特性，使其广泛应用于工业及各种科技领域中。早期熔盐主要用于电解冶金，随着熔盐结构和性质研究的深入和科学技术的不断发展，熔盐的应用范围越来越宽广，而且在高科技领域中显示其重要作用。

熔盐的应用大致分为以下几方面：（1）电解冶金及材料科学，包括金属及其合金的电解生产与精炼、合成新材料、表面处理；（2）能源技术，如核能、能源贮存、电池；（3）固态电化学技术，如单晶生长、熔盐半导体、固体电解质；（4）环境技术，如净化大气、处理废物、无硫金属提取；（5）化学工业，主要用作化学反应（卤化、异构化、脱水、...）的介质。此外在冶金工业中还用于热处理和焊接。本文着重介绍熔盐技术的重要应用及新潮流。

一 材料的制取与加工

以熔盐为介质电解制取金属早就应用于制取铝、镁、钠、锂和稀土等，这些金属不能从水溶液中电沉积出来，熔盐电解往往成为唯一的或主要的制备方法。钛、铌、钽等难熔金属采用熔盐电解来制取也很适合。熔盐电解法还可制取合金和化合物，例如 Li-Al 合金、Y-Mg 合金、WC、TiB₂。电沉积物既可整体制造出来，也可在某些基体上形成薄层，因而赋予表面特殊功能，如镀铝、在单晶硅上生成半导体 ZnSe 膜。采用非电解法也可在熔盐中制取新材料，如氟化锆系玻璃。用熔盐浸渍法使钢铁表面氮化，提高硬度与耐蚀性。下面举些实例。

1. 金属 Nd 和 Nd-Fe 合金的制造

Nd-Fe-B 永磁体是当代已经生产的优异磁性材料，Nd 和 Nd-Fe 是制造这种永磁体的原料，故研制质优价廉的 Nd 与 Nd-Fe 是必须的。用金属钙在含 Nd³⁺熔盐中进行热还原可得 Nd 或 Nd-Fe，但只能分批生产。熔盐电解不必使用昂贵的金属还原剂，并可连续生产。

分别在 KCl-NdCl₃、LiF-NdF₃、LiF-KF-NdF₃-Nd₂O₃ 熔体中，用钼阴极可电解制取 Nd；用铁阴极可电解制取 Nd-Fe。目前以 ShowaDenko (SDK) 法效果最好。SDK 法采用 LiF-NdF₃、铁阴极、石墨阳极、金属电解槽，在空气下电解，电流为 3kA，电解时间超过 800 天。与电解制铝相比（表 1），可见除电流规模小外，已达到电解制铝的水平。产品含 RE（富钕）-Fe 大于 99.9%，对磁性有坏影响的氧（68 μg/g）、碳（122 μg/g）杂质很少。SDK 法工业生产 Nd-Fe 合金是成功的，此法也适用于其他稀土合金的制取。

表 1Nd-Fe、Al 的电解

	Nd-Fe	Al
电流 kA	3	100
阳极电流密度(A/cm ²)	> 1	0.6
电流效率（%）	85	80—90
产品纯率（%）	99.9	99.9

2. 半导体的制备

通常制备半导体膜要经过组分元素的提取、纯化、单晶生长、切片、掺杂及成结等步骤。采用电沉积法可在基体上直接得到所需的半居体膜。从水溶液或有机介质电沉积出来的半导体结晶度低，且混有其他相，故发挥不出半导体的机能。熔盐电沉积因有热能，故半导体结晶度高。近年来熔盐电沉积半导体膜的研究很活跃。表 2 列出一些例子。

表 2 熔盐电沉积某些半导体的实验条件

化合物	溶剂	溶质	基体	温度()
CdS	LiCl-KCl	CdCl_2 , Na_2SO_3	Cu , Ag	450 — 500
	LiCl-KCl	CdCl_2 , Na_2SO_3	石墨	380 — 550
CdSe	LiCl-KCl	CdCl_2 , Na_2SeO_3	石墨	450
CdTe	LiCl-KCl	CdCl_2 , TeO_2	Cu	400 — 500
	LiCl-KCl	CdCl_2 , $\text{TeO}_2/\text{Na}_2\text{TeO}_3$	石墨	450
Znse	LiCl-KCl	ZnCl_2 , SeCl_4 或 ZnO , Na_2SeO_3	Ge , Si	430 — 550
GaP	NaPO_3 -NaF	Ga_2O_3	石墨, Si	800 — 1000
	LiCl-KCl	Ga_2O_3 , NaPO_3	石墨, Si	550 — 600
	NaCl-KCl	Ga_2O_3 , NaPO_3	石墨, St	800
	NaPO_3 -NaF	Ga_2O_3	石墨, Si , GaP	750 — 900
GaAs	B_2O_3 -NaF	Ga_2O_3 , NaAsO_2	Ni , GaAs	720 — 760
InP	NaPO_3 - KPO_3 -NaF-KF	In_2O_3	石墨, 金属, CdS	600
MoS_2	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ -NaF	MoO_3 , Na_2SO_4	石墨, MO , Ta , Pt	800 — 1000

- 族化合物半导体如 CdX ($\text{X}=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) 的薄膜, 应用于光导体、电子器件、光电化学电池的研究。使用 LiCl-KCl 系熔盐温度较低, 400—550 , 操作较简单。 — 族化合物半导体在发光二极管、太阳能电池中有重要的应用, 已在熔盐中电沉积了 GaP、GaAs、InP。控制在表 2 的条件下, 在单晶硅上得到外延的 GaP 层, 厚约 10^{-5} 。在熔盐中加入 ZnO, 电解时 Zn 会掺入沉积物中, 可得 p 型半导体; 加入 Na_2SeO_4 时掺入 Se, 可得 n 型半导体。

MoS_2 、 WSe_2 等过渡金属的硫族化合物, 作为层状半导体具有特殊的性能, 可做固体润滑剂、锂电池活性物质、催化剂、光电化学电池的电极等。由于这些化合物的熔点高, 宜采用熔盐电解法, 可制得 0.001—0.01m 厚度的薄片状单晶, 这些单晶具有良好的光电化学特性。

3. 制造高温超导体单晶及铌酸锂单晶

1986 年发现氧化物高温超导体以来, 人们大量研究了这些氧化物的相关系、相结构和性能。但是超导体氧化物具有高度的各向异性, 为了研究其电、磁性能, 弄清超导的机理, 需要采用单晶。一般高温熔融液冷却的方法不适用于制备超导体氧化物单晶, 因为它们在熔融前已分解。助熔剂法和溶剂移动浮游区域法 (TSFZ 法) 可在较低温度下使超导体氧化物形成单晶。助熔剂或溶剂一般都是氧化物, 如 CuO。

$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ (LSCO) 含 Sr 量少。可近似看作 La_2CuO_4 。由 La_2O_3 -CuO 相图可知, La_2CuO_4 在 1327 便分解。 La_2O_3 、CuO、 SrCO_3 按 20mol % $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 、80mol % CuO 混合, 在 1300 熔融后慢慢冷却, 到 1200 左右产生晶核并在此温度下长大, 冷到 1100 时取出晶体。所得的黑色板状晶体边长为 0.01—0.03m, 厚 0.001—0.002m, 其始偏超导转变温度 T_c (on set) 为 25—30K。此法制得的 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 单晶呈黑色, T_c 为 91K。用 TSFZ 法能制成更大的 LSCO 单晶, 例如黑色 $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ 的直径 0.006m, 长 0.040m, T_c 为 37.2K。

LiNbO_3 单晶是一种强电解质, 具有压电性、热电性、光电效应、光

声效应等特性，用途很广。例如，压电性应用于电视、影象、传感器、调制器。在熔融 LiNbO_3 中，用拉晶法可以制造出 LiNbO_3 单晶。

4. 氟化锆系玻璃的研制

玻璃作为光信息处理、光传输的功能材料，人们积极探寻其新原料，其中氟化锆基玻璃具有很大的吸引力。已被研究过的有 SmZrF_6 系的钙钛矿型结晶、 $\text{LnMM}'\text{ZrF}_4$ (Ln 为稀土、 M 为碱土金属、 M' 为碱金属)、...等。当 Ln 为 Nd 、 M 为 Ba 、 M' 为 Na 时，得到紫色玻璃状物与 NdF_3 结晶的混合物。由 BaF_2 、 NaF 、 2ZrF_4 组成的熔盐成功地得到了无结晶析出的无色玻璃。目前 ZrF_4 系玻璃发展很快，在玻璃领域中占有重要的地位。这类玻璃无毒性，从近紫外到中红外宽阔的波长范围内透明度极佳，具有高 F^- 离子传导性。在光通信用玻璃纤维原料、激光玻璃用的玻璃母材以及氟离子导体固体电解质等方面，应用前景是宽广的。

5. 表面处理

难熔金属耐高温、耐氧化、耐腐蚀，但价格很贵，而且某些金属资源有限，因此以镀层使用更适宜。在氟化物、氯化物、氰化物，含氧化物的熔盐体系中已进行过多种电镀试验。水溶液镀铬层有脆性、结合力差，不适合做炮内膛、不锈钢件的表面保护层。熔盐镀铬及 Ta-Cr 合金的成功，推动了炮管耐磨衬里技术的发展。钛不能从水溶液中电沉积出来，熔盐镀钛也相当困难，人们为之作过不少努力，现已能在低碳钢和不锈钢基体上获得致密的钛层。

铝质轻且无毒，具有许多优良的性能，作为镀层是十分有用的。有机溶剂电解液或熔盐可电沉积铝。有机溶剂易燃，金属熔盐体系高温操作限制了它们的应用。采用有机物与 AlCl_3 组成的低温熔盐体系，如 AlCl_3 -丁基吡啶氯化物，可在常温下使铝电沉积出来，这是很有前途的。

熔盐浸渍法可使钢铁表面上生成碳化物、硅化物、硼化物的薄膜，这些化合物熔点高、硬度大、耐腐蚀。例如钢铁经熔盐氮化后，放入含 CrF_3 熔盐中表面生成 CrN 。如此处理过的钢，其硬度达 Hv (Vickers hardness) 1000—3000，耐蚀性也很好。

二 能源与熔盐

熔盐在能源领域中被广泛应用，涉及原子能、太阳能、化学电源、氢能、碳能、...，尤其重要的是熔盐在原子能、化学电源中的应用。

1. 原子能体系中的熔盐

在未来的能源中原子能占有重要地位，必须建立安全高效的能量变换体系，并使核燃料资源多样化。在原子能体系中熔盐用作反应介质、传热介质、对燃料进行再处理，使热能-化学能-电能的相互转换有效地实现。 U-Zr 合金、 U-Pu-Zr 合金做原子炉的燃料，安全性和经济效益明显提高，再处理设施和燃料成型加工工艺都得到简化。制备这些合金可用金属热还原法和熔盐电解法，但后者工艺简单且废物少。电解熔融氯化物或氟化物-氧化物熔体，制取了 U 、 Pu 、 Th 等。

用电解精炼法再处理金属燃料是有效的。例如在 LiCl-KCl 熔体中采用液态镉做阳极（沉在电解槽底），把装有燃料碎块的篮框浸入阳极中。

通电后 U、Pr、...依次选择溶出，U 首先沉积在固态铁阴极上。然后把电流换向，液体镭变成阴极，余下的 U、Pr 及超铀元素在其上析出。

2. 熔盐电解质电池

以熔盐做电解质的电池主要有燃料电池、锂电池和热电池。

燃料电池的能量转换效率高，设备便宜，噪音低和环境污染少，易为社会所接受。用熔融碳酸盐，如 γ -铝酸锂、碳酸钾、碳酸钠、碳酸锂的混合物（650—700℃）作电解质，用多孔镍做阴极，多孔氧化镍做阳极，由烃类转化来的 H_2 、CO 做燃料（即在阳极被氧化），其能量转换效率达到 50%。熔融碳酸盐型燃料电池与磷酸盐燃料电池相比，不必使用贵金属催化剂，可采用的燃料种类多，发电效率和热效率高。电池放出的热可用蒸汽机回收或供油站、暖房使用。尽管磷酸盐燃料电池可能最早实现工业化，但目前世界各国仍十分重视熔融碳酸盐型燃料电池的开发，日本预计 1995 年建成 1000kW 级的工厂。

对供电系统的负荷进行调整，以及为电动车辆提供能量和动力，要求发展高功率和高能量的电池体系。在高能电池中熔盐锂电池是很有前途的。用于高温熔盐锂电池的电解质为 LiCl-KCl 共晶混合物，450℃ 时电导率为 $1.57S \cdot cm^{-1}$ ，比有机电解质高 2—3 个数量级。阳极材料为锂及锂与铝、硅、硼等合金，合金化可降低锂的腐蚀性。阴极材料是过渡金属硫化物，例如 FeS、 FeS_2 、 TiS_2 。用 LiCl-KCl 作电解质的 LiAl/FeS、 Li_4Si/FeS_2 电池的性能列于表 3。

表 3 LiAl/FeS、 Li_4Si/FeS_2 电池的性能

	LiAl/FeS	Li_4Si/FeS_2
电压/V	1.33	1.8
理论比能量 (Wh/kg)	458	944
容量/Ah	320	72
比能量 (Wh/kg)	90	180
比功率 (W/kg)	100	100
寿命/h	5000	15000

城市小汽车、载货车和公共汽车需要 50—180W/kg 的能源，而私人小汽车还需要更高的比功率，以便提供适当的加速度和爬山能力。目前使用的铅酸蓄电池的比能量为 22—30Wh/kg，满足不了上述动力的要求。从表 3 数据看来，熔盐锂电池有较高的比能量、比功率，可望作为电动车辆的电源。

$AlCl_3 \cdot RCl$ (R^+ 为有机芳香化合物或杂环化合物的阳离子) 室温熔盐的发现，为锂电池提供了令人感兴趣的电解质，这类电池正在开发中。例如 Al/PAn 二次电池，所用的电解质为 $AlCl_3$ -正丁基吡啶氯化物或 $AlCl_3$ -1-甲基-3-乙基咪唑氯化物，PAn 是聚苯胺。电池电压为 1.6V，比容量为 150Ah/kg，充放效率接近 100%，循环周期为 500 次。

热电池是短时间应急电源。该电池的电解质常温下为固体，如 LiCl (60mol%) -KCl，使用时点火后变成液体。阴极物质可用 $CaCrO_4$ 、 WO_3 、 V_2O_5 、 Fe_2O_3 、CuO，阳极物质可用 Ca、Mg、Li 或它们的合金。发热剂为

Fe_2O_3 与 Al 的混合物, 进行铝热反应放热。电池的活化时间短, 1s 之内可输出大电流。热电池保持寿命在 5 年以上, 不必保养。

三 化学反应的熔盐介质

用熔盐做化学反应的介质, 可进行卤化、氧化、催化、裂解、缩合、异构化、有机-金属化、脱水等, 特别有用的是熔盐氟化与氢化。

1. 熔盐氟化

氟化物广泛应用于工业材料和家庭用品的制造, 最近在新材料、新技术中大量使用含氟化物的气体。例如在半导体器件制造中, NF_3 , SF_6 , SiF_4 , HF , F_2 , CF_4 , C_2F_6 , C_3F_8 等发挥了很大的作用。作为电子材料用的气体、化学气相沉积和调制金属超微粒子用的物质, WF_6 , MoF_6 , VF_5 , NbF_5 , TaF_5 等也很引人注目。熔盐电解氟化是制取上述氟化物的有效方法。

NF_3 的新应用很多, 可作火箭燃料的氧化剂、氟化剂、金属焊接用气体、电灯泡填充气体、合成 $(\text{NPF}_2)_n$ 、 NSF 、 N_2F_4 、 NOF 的原料、高输出功率激光用气体、干刻蚀用气体、等离子体容器及化学气相沉积容器的清洗气体、硅系光纤表面处理用气体、有机和无机材料表面处理用气体、氟化物脱水用气体。采用化学法或熔盐电解法可制备 NF_3 , 后者的收率高于前者。用镍阳极电解 120 的 $\text{NH}_4\text{F}-\text{HF}$, 产物经精制可得 99.9-99.99% NF_3 , 电流功率为 65%—70%, 但镍阳极溶解损失较大并有阳极泥产生, 气体管道会被冷凝的 NH_4F 堵塞。现正在试验用碳阳极在 120—150 的 $\text{NH}_4\text{F}-\text{KF}-\text{HF}$ 中进行电解, 该熔盐体系的优点在于电导率较高, 电流效率高 ($>80\%$); 但用碳阳极会产生阳极效应, 电极会损坏, 产品受 CF_4 污染, 这些问题正在解决中。

SF_6 非常稳定, 作为电绝缘性气体大量用于各种电工、电子装置, 例如断流器、蓄电器、变压器。用碳阳极在 $\text{KF}-2\text{HF}$ 熔体中电解制取 F_2 , 由 F_2 与 S 反应制取 SF_6 。电解制取氟要防止碳电极崩坏, 待开发临界电流密度大的碳阳极, 抗氟化物熔体腐蚀的金属电极以及隔膜材料。

2. 熔盐氢化

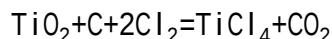
硅烷可在熔盐中合成, 例如制造 SiH_4 。在 $\text{LiCl}-\text{KCl}$ 熔体中通电, 阴极析出的锂与通入熔体的氢生成 LiH , 再与通入的 SiCl_4 反应生成 SiH_4 。阳极析出的 Cl_2 离开电解槽后, 与 Si 作用生成 SiCl_4 又可循环使用。此法省资源, 省能量, 成本较低。 SiH_4 是制造半导体硅的原料, 半导体器件、非晶态太阳能电池等化学气相沉积用的气体。

3. 熔盐氯化

在稀有金属冶金中, 广泛使用氯化法处理矿石。与竖炉 (固定床) 氯化相比, 熔盐氯化流程短, 设备生产率高, 过程的连续化自动化程度高; 与沸腾氯化相比, 熔盐氯化的原料适应性强, 气相产物中稀有金属氯化物分压高, 杂质量少。熔盐氯化工艺在世界上已取得了较大进展, 在钛、镁冶金国外已在工业上采用, 在钒、锆冶金中也正在进行试验。

我国攀枝花地区的钛铁矿经过电炉还原熔炼的高钛渣中主要成分为

TiO₂, 750—850 °C 下, 在熔融碱金属氯化物 (或含碱土金属氯化物) 的介质中, 熔盐氯化过程的主要反应为:



国内使用稀释氯气 (电解制镁所产生的氯气、气相氧化法制取钛白所产生的尾气) 进行熔盐氯化, 对于利用氯气资源、保护环境都有重要意义。

研究熔盐介质中化学反应的规律, 尤其是利用熔盐中的电位-pO²⁻图可以预示复合氧化物如钛铁矿及铜镍矿选择性熔盐氯化的条件, 从而优化选择性熔盐氯化工艺。

等离子体化学及其应用

赵化侨

(中国科学技术大学应用化学系 合肥 230026)

等离子体化学随当代高技术的发展应运而生, 作为一个学科交叉的前沿研究领域, 自兴起以来的短短 20 多年中, 已在化学合成、新材料研制、精细化学加工、表面处理等领域开拓出一系列新技术、新工艺。同时也极大地丰富了化学的研究内容。

一 物质的第四态——等离子态

早在 19 世纪初, 物理学家便提出: 是否存在着与已知的物质“三态”有本质区别的第四态? 随之进行了许多探索和研究。1835 年, 法拉第用低压放电管观察到气体的辉光放电现象。1879 年, 英国物理学家克鲁克斯在研究了放电管中“电离气体”的性质之后, 第一个指出物质还存在一种第四态。1927 年朗格缪尔在研究水银蒸气的电离状态时最先引入 plasma (等离子体) 这一术语。1929 年汤克斯和朗格缪尔给等离子体赋予“电离气体”的涵义。由此可见, 发现物质第四态已经有 100 多年了。

物质的这一新的存在形式是经气体电离产生的由大量带电粒子 (离子、电子) 和中性粒子 (原子、分子) 所组成的体系, 因其总的正、负电荷数相等, 故称为等离子体。继固、液、气三态之后列为物质的第四态——等离子态。

之所以把等离子体视为物质的又一种基本存在形态, 是因为它与固、液、气三态相比无论在组成上还是在性质上均有本质区别。即使与气体之间也有着明显的差异。首先, 气体通常是不导电的, 等离子体则是一种导电流体而又在整体上保持电中性。其二, 组成粒子间的作用力不同, 气体分子间不存在净电磁力, 而等离子体中的带电粒子间存在库仑力, 并由此导致带电粒子群的种种特有的集体运动。第三, 作为一个带电粒子系, 等离子体的运动行为明显地会受到电磁场的影响和约束。需说明的是, 并非任何电离气体都是等离子体。只有当电离度大到一定程度, 使带电粒子密度达到所产生的空间电荷足以限制其自身运动时, 体系的性质才会从量变到质变, 这样的“电离气体”才算转变成等离子体。否则, 体系中虽有少数粒子电离, 仍不过是互不相关的各部分的简

单加合，而不具备作为物质第四态的典型性质和特征，仍属于气态。

二 产生等离子体的常用方法和原理

产生等离子体的方法和途径多种多样，涉及许多微观过程、物理效应和实验方法，如图 1 所示。其中，宇宙天体及地球上层大气的电离层属于自然界产生的等离子体。在等离子体化学领域中常用的产生等离子体的方法主要有以下几种：

1. 气体放电法 在电场作用下获得加速动能的带电粒子特别是电子与气体分子碰撞使气体电离，加之阴极二次电子发射等其他机制的作用，导致气体击穿放电形成等离子体。按所加的电场不同可分为直流放电、高频放电、微波放电等。若按放电过程的特征划分，则可分为电

图 1 等离子体的产生

晕放电、辉光放电、电弧放电等。辉光放电等离子体属于非平衡低温等离子体，电弧放电等离子体属于热平衡高温等离子体。就电离机制而言，电弧放电主要是藉弧电流加热来使中性粒子碰撞电离，实质上属高温热电离。目前，实验室和生产上实际使用的等离子体绝大多数是用气体放电法发生的，尤其是高频放电用得最多。

2. 光电离法和激光辐射电离 藉入射光子的能量来使某物质的分子电离以形成等离子体。条件是光子能量必须大于或等于该物质的第一电离能，例如碱金属铯的第一电离能最小，只需要用近紫外光源照射就可产生铯等离子体。

激光辐射电离本质上也属光电离，但其电离机制和所得结果与普通的光电离法不大相同。不仅有单光子电离，还有多光子电离和级联电离机制等。就多光子电离而言，是同时吸收许多个光子使某物质的原子或分子电离的。例如红宝石激光的波长为 $0.69\ \mu\text{m}$ ，单光子能量只有 1.78eV 。对于氙原子来说，只吸收一个光子不可能产生电离，但同时吸收 9 个光子可实现电离。因此利用红宝石激光器辐射氙气完全可以产生氙等离子体，而用同样波长的普通光照射则不可能得到氙等离子体。激光辐射法的另一特点是易于获得高温高密度等离子体。值得注意的是，近年来激光等离子体在化学领域的应用呈明显上升趋势，如激光等离子体化学沉积等。

3. 射线辐照法 用各种射线或者粒子束对气体进行辐照也能产生等离子体。例如用放射性同位素发出的 α 、 β 、 γ 射线，X 射线管发出的 X 射线，经加速器加速的电子束、离子束等。 α 粒子是氦核 He^{2+} ，用 α 射线发生等离子体相当于荷能离子使气体分子碰撞电离。 β 射线是一束电子流，它引起的电离相当于高速电子的碰撞电离。对 γ 射线、X 射线来说，只需令射线能量 $U_{\text{r}}=h\nu$ ，显然可视为光电离。至于电子束和离子束，也都是藉已经加速的荷能粒子使气体分子碰撞电离的，但由于粒子束的加速能量、流强、脉冲等特性可加以控制而显示出许多优点。

4. 燃烧法 这是一种人们早就熟悉的热致电离法，借助热运动动能足够大的原子、分子间相互碰撞引起电离，产生的等离子体叫火焰等离子体。

5. 冲击波法 是靠冲击波在试样气体中通过时，试样气体受绝热压缩产生的高温来产生等离子体的，实质上属于热致电离，称为激波等离子体。

三 等离子体化学的特点

在物理学界发现物质第四态之前，化学家便知道气体放电会发生某些特殊的化学反应。如早在 1758 年就曾探测出空气火花放电能生成臭氧；1785 年利用常压气体放电制备了氧化氮等。但是在很长时期内并未从新物态角度探索其对化学的广泛意义。直到本世纪 60 年代，由于发展高技术的迫切需求才引起人们对等离子态的关注，以致等离子体化学（plasma chemistry）这一术语到 1967 年才最初出现在书名上。

由于等离子体含有离子、电子、激发态原子、分子、自由基等这些极活泼的化学反应物种，使它的性质与固、液、气三态有本质的区别，并表现出许多特点。

第一个特点是等离子体化学反应的能量水平高 据其中的离子温度与电子温度是否达到热平衡，可把等离子体分为热平衡等离子体和非平衡等离子体。在热平衡等离子体中，各种粒子的温度几乎相等，约可达 5×10^3 — 2×10^4 K。如此之高的温度既可作为热源进行高熔点金属的熔炼提纯，难熔金属、陶瓷的熔射喷涂；也可利用其中的活性物种进行各种超高温化学反应，如矿石、化合物的热分解还原、高熔点合金的制备、超高温耐热材料的合成等。

通常物质在“三态”下进行数千度以上的高温反应是极其困难的，仅反应器的材质就很成问题。等离子态则不同，这是因为等离子体与任何容器并非直接接触，二者之间会形成一个电中性被破坏了的薄层，即等离子体鞘，使高温不会直接传导给器壁。还可用电磁场来约束等离子体，加之冷却手段的运用等，即便是数万度的高温反应在技术上也易于实现。

在非平衡等离子体中也能进行高能量水平的化学反应。这时反应主要靠电子动能来激发，实际工作中电子动能大多为 1—10eV；若折算成温度（1eV 相当于 11600K），则电子温度高达 10^4 — 10^5 K，而离子温度不过几百度乃至接近室温。

第二个特点就是能够使反应体系呈热力学非平衡态 在辉光放电条件下，物质只部分电离，存在大量的气体分子。又由于电子质量远比重离子的小，整个体系的温度取决于分子、离子等重粒子的温度。这样一来尽管电子能量很高，可激活高能量水平的化学反应，反应器却处于低温。已应用于高温材料的低温合成，单晶的低温生长，半导体器件工艺的低温化等过程。非平衡态的意义还在于克服热力学与动力学因素的相互制约。典型的例子是静高压法人工合成金刚石。按热力学分析只要压力适当，石墨转变成金刚石在低温下并非不能自发进行，问题在于反应速率太低，以致必须提供苛刻的高温高压条件。若借助非平衡等离子体，情况就不同了。例如用微波放电把适当比例的 CH_4 和 H_2 气激发成等离子体，便可在低于 1.0133×10^4 Pa，800—900 条件下以相当快的生长速率（ $1 \mu\text{m/h}$ ）人工合成金刚石薄膜。

四 等离子体化学的应用

鉴于物质第四态组成粒子的多样性，反应基础过程的特异性，等离子体与固体表面（反应器壁、电极、待加工处理的物质等）相互作用的复杂性，基础研究内容相当宽广，应用课题不断涌现。以下介绍几个主要应用领域。

1. 在无机合成和材料科学上的应用 就工艺而言，用得较多的有等离子体化学气相淀积（PCVD）和等离子体化学气相输运（PCVT）、反应性溅射、磁控溅射、离子镀等。就合成物质的种类、结构和性能而言，用这些新工艺可以制备各种单质、化合物，可以制成单晶、多晶、非晶；可以给所制的材料赋予光、电、声、磁、化学等各种功能；研究成各种半导体材料、光学材料、磁性材料、超导材料、超高温耐热材料等。其种类和数量不胜枚举，这里仅举两例。

一个例子是非晶硅（a-Si）太阳能电池的大规模廉价生产。单晶硅太阳能电池虽研制较早，在卫星、宇航等方面已成功应用，但其制造工艺复杂，成本太高，不可能大量民用。相比之下，非晶硅太阳能电池却后来居上，自 80 年代初开始已大量作计算器、收音机电源等迅速商品化。之所以如此，得益于两个重要突破：其一是 1975 年由 W.E.Spear 教授等研究发现可以对非晶硅进行价电子控制；其二便是 PCVD 工艺的应用实现了非晶硅太阳能电池的廉价大面积自动化生产，其典型装置如图 2 所示。

用 PCVD 工艺生产一般是以硅烷 SiH_4 为主要原料，辉光放电形成等离子体。单独用 SiH_4 放电时反应生成的是 i 型非晶硅半导体层。若在 SiH_4 中掺入少量 B_2H_6 便生成 p 型层，改掺少量 PH_3 则生成 n 型层。显然，只需切换输入反应室的放电气体种类并控制掺杂量就能连续制成非晶硅太阳能电池的 pin 结构，不仅适于大规模连续自动化生产，还有其他许多优点：（1）光

图 2 三室分离型 a-Si 生产装置

电转换效率高。据核算，转换效率须在 8% 以上才有商业性生产价值，目前实际批量生产已达 10%—12%，研制水平则超过 15%。（2）省资源、省能源、原料便宜、成本低。这种太阳能电池所需的非晶硅膜厚总共还不到 $1\mu\text{m}$ ，反应室温度只约 300℃。由于是非晶膜，可用玻璃、不锈钢片之类的廉价材料作基片，原料气体显然也很便宜，因此成本大大降低。（3）膜质稳定经久耐用。通常可用 20 年，光电转换效率尚可保持在初始值的 95% 以上。

在上述大规模廉价生产基础上，80 年代中期又将其与瓦一体化，研制成功太阳能电池瓦。铺上该瓦，房顶就成了发电站。发的电可自给有余，并网输电。从技术角度来看，则是利用等离子体等新技术解决了在大型曲面上均匀制备功能材料薄膜及器件工艺中的一些难题。

第二个例子是超导薄膜的研制。诺贝尔奖得主贝德诺尔兹和米勒 1986 年发现复合氧化物高温超导体后，立即在世界范围内掀起一场超导热。随之由于超灵敏探测器、约瑟夫森器件等诱人的应用前景，超导薄

膜的研制受到各国学者的广泛重视。等离子体工艺作为优良的制膜技术被普遍采用，我们也曾用高频磁控溅射法先后研制成 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}$ 和 Bi-Sr-Ca-Cu-O 系超导薄膜。前者零电阻温度达 78.3 K，后者为 42 K。

2. 在分析化学上的应用 主要有等离子体光谱和有机试样的低温灰化法等。这里仅介绍一下等离子体光谱。

等离子体光谱是以等离子体作光源的光谱分析法。等离子体是发光的，实质上是其组成粒子运动状态变化时的能量跃迁，称为等离子体辐射。根据辐射特征谱线的波长和强度即可进行定性定量分析。这种光源用气体放电法产生，按施加的电场不同可分为三大类：（1）直流等离子体光源，简称 DCP。（2）高频等离子体光源。按耦合方式不同又可分为两种，即电感耦合高频等离子体炬（ICP）和电容耦合高频等离子体炬（CCP）。（3）微波等离子体光源。也可分为电感耦合型（MIP）和电容耦合型（CMP）两种。

图 3 ICP 光源概略图

以上几种等离子体光源中 ICP 的分析性能最好，也是目前用得最多的一种。图 3 为 ICP 光源概略图，它是一支同轴的石英三管炬。三层套管中都通 Ar 气，但气流量和作用不同。外管中的 Ar 气流量最大，是发生工作等离子体的主气源。中间管中的 Ar 气流量较小。起辅助作用，使发生的等离子体向上稍稍隆起。中心管中的 Ar 气是载气，用它把试样溶液气溶胶化并导入等离子体区。

当管外的感应线圈中通入高频电流时，便会产生高频电磁场使 Ar 气放电产生等离子体。等离子体具有趋肤效应，加上空气动力学因素的作用，在三管炬顶部形成中空的环状等离子体结构，外观呈炽烈的火焰状，各高度处的温度分布如图 3 中所示。这种环状结构的中央部分等离子体密度较低，让样品气溶胶正对着这一区域导入则阻力较小，可溶入等离子体区内部得到有效离解、激发或电离。

与经典的光谱分析相比 ICP 有许多优点：（1）光源稳定，再现性好，克服了长期以来对于固体标样的依赖。（2）检出限低，一般可达 ppb（10 亿分之 1）级。（3）工作曲线的线性范围广，可达 5—6 个数量级。（4）测定精度远比经典发射光谱法高。（5）应用面广，分析速度快。几乎可分析周期表中的所有元素，还能同时进行多元素分析。若与多通道光电光谱仪及计算机联用，其分析速度极快，分析 30 个元素只需一分钟。因此，ICP 已经广泛地用于化工、冶金、地质、农业、医学、环保、地球化学等许多领域，成为当今较为理想的分析方法之一。

3. 在分子科学上的应用 等离子体技术在分子科学上的应用发展很快，涉及面广，大致可分为三个方面：（1）等离子体聚合；（2）等离子体引发聚合；（3）高分子材料的等离子体表面改性。其中，等离子体聚合是把有机单体转变成等离子态，产生各类活性物种，由活性物种相互间或活性物种与单体间发生加成反应来进行聚合，是一种新型聚合方法。用这种方法易于对聚合物赋予各种功能，特别适合于研制功能高分子。例如电子器件、传感器用的导电高分子膜，集成电路用的光刻胶膜及气体分离膜等。

等离子体引发聚合是把等离子体辐射作为能源对单体作短时间照

射,然后将单体置于适当温度下进行聚合,是一种不需要引发剂的新聚合方法,适于合成超高分子量聚合体或单晶聚合体,进行接枝聚合、嵌段聚合、无机环状化合物开环聚合、固定化酶等。

高分子材料的等离子体表面改性是利用非聚合性气体的辉光放电,改变待加工材料的表面结构,控制界面物性或进行表面敷膜。可用来提高塑料的粘接强度,改善棉、毛等天然纤维的加工性能,如浸润性、丝纺性、耐磨性、色牢度等,也可用于表面杀菌。

4. 在半导体器件生产上的应用 等离子体化学在半导体领域取得了许多应用成果,最具代表性的莫过于超大规模集成电路制造工艺上的技术进步。

大规模集成电路的集成度年年都在飞跃发展。例如动态随机存取存储器(DRAM)已从1980年的64千位发展到90年代初的256兆位水平。结构尺寸越来越微细,图形线幅小至亚微米量级,使一些传统工艺不可能再满足技术要求。这便持续不断地促进着等离子体技术的开发利用,从60年代起至今已经形成一整套“全干法工艺”,包括等离子体氧化、等离子体聚合、等离子体显影、等离子体蚀刻、等离子体除胶等。为大规模集成电路的更新换代提供了可靠的技术基础。从化学的角度来看,实现了许多工艺革新。例如,在传统的湿法工艺中,为了在曝光显影后的Si片上腐蚀出图形是采用酸配方,但这种工艺往往引起严重的“钻蚀”现象,影响微细图形的保真度,重现性差,成品率低,已根本不能满足高集成度器件的要求。等离子体蚀刻则是一种干法工艺,把 CF_4 之类的气体导入反应器放电产生等离子体,由生成的高活性氟原子与Si反应来达成蚀刻目的。体系的状态及腐蚀机制都与湿法工艺截然不同。布胶、曝光、显影、除胶等也都涉及许多化学问题,工艺上的共同点是干法化、低温化、省资源、省能源,适于大规模自动化生产。

综上所述,等离子体化学已经在许多领域取得了丰硕的应用成果。我国自70年代以来有关等离子体化学的科研课题不断涌现;从80年代中后期起在大学化学教学方面也有进展,已经开设了等离子体化学课程并出版了教材。今后,随着越来越多的科技教育工作者对物质第四态感兴趣,应用成果更将层出不穷。

室温和低热温度固-固相反应合成化学

忻新泉 郑丽敏

(南京大学化学系, 配位化学国家重点实验室 210093)

引言

长期以来,在人们的观念中室温下的固相反应几乎很难进行,正如West指出的,“在室温下经历一段合理的时间,固体一般并不相互反应。为使反应以显著的速度发生,必须将它们加热到甚高温度,通常是1000—1500。前苏联化学家Timokhina也曾在1971年报道,“如果将 $\text{Pb}(\text{OAc})_2$ 与KI或 NiCO_3 与丁二酮肟在室温下保持接触,14年后产物层的

厚度分别是 1mm 和 1.5 mm”，说明固相反应在室温时进行得极其缓慢，这一现象主要归因于晶体有序紧密的排列所导致的极慢的扩散速度。

在固体化学反应中，热力学可以判定一个特定的反应能否发生，而动力学因素则决定该反应发生的速度。对一个具体的固相反应来说，许多在热力学上应该发生的反应，在室温下实际上反应速度极慢。固相反应的进行取决于两个重要的因素：成核与扩散。对于前者而言，由于反应中涉及部分化学键的断裂和重组，所以一般的无机氧化物只有在很高温度时，原子或离子才可能获得足够的热能，偏离正常的晶格位置，并发生化学键的断裂。对于后者而言，脱离正常晶格位置的原子或离子需要透过产物层扩散到新的反应界面，这一过程就更为困难，因室温下固体化合物的扩散系数（ 10^{-8} — $10^{-22}\text{cm}^2/\text{s}$ ）远远低于液体（约 $10^{-5}\text{cm}^2/\text{s}$ ）或气体（约 $10^{-1}\text{cm}^2/\text{s}$ ）的扩散系数。

因而，室温或低热温度条件下的固相化学反应一直未引起人们足够的重视，最近几年来，我们实验室的研究工作表明，许多配位化学反应在室温、固相时即能发生，反应的可能机理及影响因素已在另文作了综述。由于固相反应一经发生，往往能进行到底，所以已经研究的一些固相反应类型，如氧化还原反应、取代反应、成簇反应、聚合反应、离子交换反应、异构化反应、解离反应等都可能用于合成化学。目前，利用室温或较低温度（ $<100^\circ\text{C}$ ）固相反应方法，我们已经合成出许多新的簇合物、简单或混配化合物以及固配化合物等，本文将对已有的结果作一总结。

1. 固相反应能进行到底——热力学分析

根据热力学基本公式 $dG = -SdT + Vdp + \sum \mu_i dn_i$

其中：G 为自由能，S 为熵，T 为温度，V 为体积，p 为压力， μ_i 为各组分的化学势， n_i 为各组分的物质的量分数。

在等温等压时， $dG = \sum \mu_i dn_i$ ，其中 $\mu_i = \mu_{i,0}(T, p) + RT \ln x_i$ ， x_i 为各组分的浓度，对于固体物质 $x_i=1$ ，因此 $\mu_i = \mu_{i,0}$ 。在等温等压下，若反应物的化学势大于产物化学势的总和，则反应向右进行。以 $A+B \rightarrow C$ 为例，体系的自由能

$$\begin{aligned} G &= \sum n_i \mu_i = n_A \mu_A + n_B \mu_B + n_C \mu_C \\ &= (n_A \mu_A^0 + n_A RT \ln p_A) + (n_B \mu_B^0 + n_B RT \ln p_B) + (n_C \mu_C^0 + n_C RT \ln p_C) \\ &= [(n_A \mu_A^0 + n_B \mu_B^0 + n_C \mu_C^0) + (n_A + n_B + n_C) RT \ln p] + [RT(n_A \ln X_A + n_B \ln X_B + n_C \ln X_C)] \end{aligned}$$

其中第二项为体系的混合自由能，对气相和液相反应来说，混合自由能的存在将使反应体系在 N 点达到平衡（图 1）；而对固-固相反应来说，由于 $\mu_i = \mu_{i,0}$ ，不存在混合自由能这一项，因此，自由能将沿 $R \rightarrow P$ 直线下降，直至反应完全，如果反应过程中生成了固熔体，则又另当别论。

2. 固相反应与液相反应的差别

尽管许多低热温度时发生的固相化学反应与溶液相反应类似，但是也有很多例外，仅以下列几个反应体系为例：

■

可见，在溶液中不发生的反应在固相中却可能发生，并进行完全。另外，对固、液相中均能进行的反应，则可能得到不同的产物，如 NiCl_2 与 $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{Cl}$ 通过固相反应，分步生成一取代的 $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{NiCl}_3$ 和二取代的 $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{NiCl}_4$ 。在溶液中，由于二取代产物不能稳定存在，只能得到黄色的一取代产物。在簇合物合成中也存在这种差异。因此，利用固、液相反应的差别，有可能合成出液相不易得到的产物。

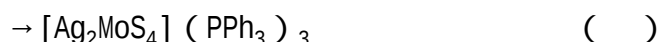
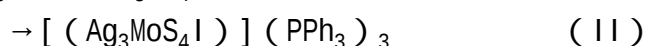
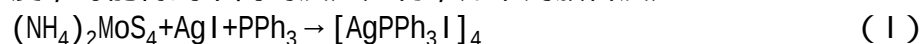
3. 低热温度固相反应与高温固相反应产物的差别

高温固相化学研究的对象一般是氧化物、硅酸盐等。原料和产物往往具有三维网络结构，原子和原子之间主要以离子键或共价键相联，键能大，结构稳定性高。在较低温度时，化学键不易断裂，且分子间扩散极慢，因此这类固相反应常常在 1000 左右的高温进行。

配位化合物通常为点结构，金属离子与配体之间主要以配位键结合，键能较小，较易断裂，因此发生固相反应的温度通常较低。同时，由于配合物的点结构，配合物之间以范德华引力结合，间隙较大，因而分子间的扩散也相对容易。此外，大多数有机化合物和配位化合物在高温时不能稳定存在，因此高温固相反应不能用于配合物的合成，而室温或低热温度的固相反应就有可能用于配位化合物的制备，且低热温度固相反应法合成的产物更接近于溶液相产物。

4. 温度对固相产物的影响

固相反应是通过反应物分子间的接触成核和扩散进行的，所以很多因素如反应物的结构、反应温度、均匀程度、颗粒大小、结晶水存在与否、空气湿度、表面杂质、压力等都会对固相反应的速度、产物产生影响。在固相合成中，温度的影响尤为重要，对于同一体系采用不同的反应温度，可能得到不同的反应产物，如下列簇合反应：



不同温度时产物的相对含量（近似）

含量 \ 温度	20	40	60	80	100	120	140
> 80	60	15	2	5	> 80	> 85	
0	5	25	50	75	< 5 < 1		
0	< 1	< 1	< 1	< 1	0	0	
< 5	15	30	10	2	0	0	

改变固相反应温度，将得到不同的主产物。

5. 低热温度固相反应在合成中的应用

自然科学基金申请指南指出：新型无机化合物的合成是无机化学与材料科学之间的交叉研究领域，它的发展将对深化物质结构与反应的认识及开拓高技术新材料具有重要意义。无机合成化学的发展，也对合成的手段提出更多的要求，以新构思、新方法为基础，合成新型无机化合

物，就变得愈加重要。

在配位化学领域中，配合物的合成大都是在溶液相中进行的，利用低热温度或室温固相反应方法的合成化学尚未引起人们的重视。现将本实验室在这方面所作的工作介绍如下：

(1) 合成新的原子簇合物 典型的合成路线如下：将四硫代钼酸铵（或四硫代钨酸铵等）与其他化学试剂（如 CuCl ， AgCl ， $(n\text{-Bu})_4\text{NBr}$ 等）以一定的摩尔比研磨混合，置于一反应管中油浴加热（ $< 100^\circ\text{C}$ ），随着反应的进行，混合物的颜色加深，以适当溶剂萃取固相产物并过滤，在滤液上加适当的扩散剂，放置数天，得到产物晶体。已经证明，原子簇化合物是在固相化学反应过程中生成，而不是在溶剂萃取时形成。

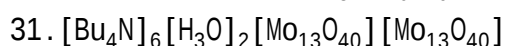
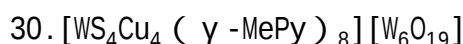
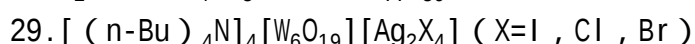
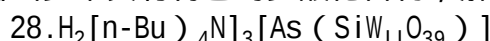
利用低热温度固相反应的方法，已经合成出 100 多个新的 $\text{Mo}(\text{W})-\text{Cu}(\text{Ag})-\text{S}$ 原子簇化合物，解得其中 27 个的晶体结构，它们是：

1. $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{Mo}_8\text{Cu}_{12}\text{S}_{32}]$
2. $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{W}_8\text{Cu}_{12}\text{S}_{32}]$
3. $[\text{MoS}_4\text{Cu}_6\text{Br}_4(\text{Py})_4]_n$
4. $[\text{WS}_4\text{Cu}_6\text{Br}_4(\text{Py})_4]_n$
5. $[\text{WS}_4\text{Cu}_6\text{I}_4(\text{Py})_4]_n$
6. $[\text{Et}_4\text{N}]_4[\text{Mo}_2\text{Cu}_6\text{O}_2\text{S}_6\text{Br}_2\text{I}_4]$
7. $[\text{Et}_4\text{N}]_4[\text{WCu}_5\text{S}_4\text{Br}_7]$
8. $[\text{Et}_4\text{N}]_4[\text{MoCu}_4\text{S}_4\text{I}_6]$
9. $[\text{Et}_4\text{N}]_4[\text{WCu}_4\text{S}_4\text{I}_6]$
10. $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_2[\text{MoOS}_3\text{Cu}_3(\text{NCS})_3]$
11. $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_2[\text{MoOS}_3\text{Cu}_3\text{BrCl}_2]$
12. $[\text{Cu}_3\text{MoS}_4\text{I}](\text{PPh}_3)_3$
13. $[\text{Cu}_3\text{WS}_4\text{Br}](\text{PPh}_3)_3$
14. $[\text{Cu}_3\text{WS}_4\text{Cl}](\text{PPh}_3)_3$
15. $[\text{Ag}_3\text{WS}_4\text{Br}](\text{PPh}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
16. $[\text{Ag}_3\text{MoS}_4\text{Cl}](\text{PPh}_3)_3 \cdot 0.5\text{P}(\text{S})\text{Ph}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
17. $[\text{Ag}_3\text{MoS}_4\text{I}](\text{PPh}_3)_3$
18. $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_3[\text{MoS}_4\text{Ag}_3\text{I}_3\text{Br}]$
19. $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_3[\text{WS}_4\text{Ag}_3\text{Cl}_4]$
20. $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_3[\text{MoOS}_3\text{Ag}_3\text{Br}_4]$
21. $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_3[\text{MoS}_4\text{Ag}_3\text{Br}_4]$
22. $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_3[\text{WS}_4\text{Ag}_3\text{Br}_4]$
23. $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_3[\text{WOS}_3\text{Cu}_3\text{Cl}_3\text{Br}]$
24. $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_3[\text{WS}_4\text{Cu}_3\text{Br}_4]$
25. $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_3[\text{Mo}_4\text{Cl}_4\text{S}_4]$
26. $[\text{MoS}_4\text{Cu}_3(\text{PPh}_3)_4\text{CN}]$
27. $[\text{MoS}_4\text{Cu}_6\text{I}_4(\text{Py})_4]$

其中化合物 1，2 是目前已知的 190 多个 $\text{Mo}(\text{W}, \text{V})-\text{Cu}(\text{Ag})-\text{S}$ 类簇合

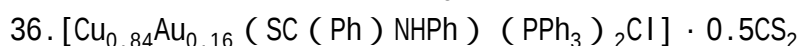
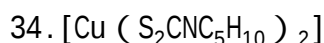
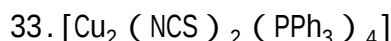
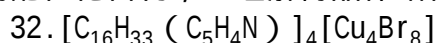
物中最大的簇合物，其结构是 20 个金属原子组成的立方金属笼，8 个 Mo 原子（或 W 原子）位于立方体的 8 个顶点，12 个 Cu 原子位于 12 条边的中点。7 核簇合物 3—5 具有新型的二维聚合结构，由 6 个铜原子所组成的稍畸变的八面体，包围着近似正四面体的 MoS_4 （或 WS_4 ）核，形成 MoS_4Cu_6 （或 WS_4Cu_6 ）单元，通过 $-\text{Cu}-\text{X}-\text{Cu}-$ 桥联构成一个二维网络结构。而化合物 10 则具有网兜状的骨架结构，其中 Mo 原子以扭曲四面体构型和 3 个 $\mu_3\text{-S}$ 原子及 1 个端氧原子配位，有关这些化合物的结构已有评述。

（2）合成新的多酸化合物 多酸化合物具有抗病毒，抗癌和抗爱滋病等作用，以及作为多种反应的催化剂，引起了人们广泛的兴趣。这类化合物通常由溶液反应制得，目前，利用低热温度固相反应方法，已经制备出多个具有特色的多酸化合物，解得 4 个晶体结构，分别是：



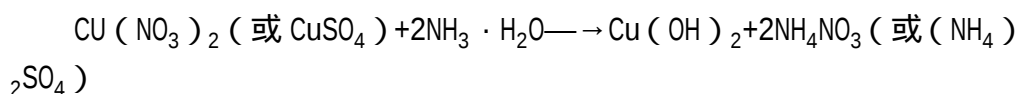
其中化合物 30 是首例既含 W-Cu-S 簇阳离子又含有 W-O 多酸阴离子的化合物。化合物 31 是汤卡罗等在还原剂存在下合成的一个新化合物。它含有 2 个组分相同而对称性不同的簇阴离子 $[\text{Mo}_{13}\text{O}_{40}]^{4-}$ ；它们均具有 Keggin 型结构，由中心微扭曲的四面体 MoO_4 和 12 个 MoO_8 八面体连接形成。

（3）合成新的配位化合物由前述的合成方法，同样可以方便地合成新的配位化合物，已经解得晶体结构的这类化合物有：



（4）室温直接合成简单配合物 由于许多固相配位化学反应在室温或低热温度条件下即能发生，并进行到底，故可用来直接合成许多简单的配合物。与通常所用的溶液合成法相比，固相反应方法不涉及反应物的溶解和产物的结晶等，因而往往具有操作简便，产率高的特点。在某些情况下，其优点更为明显，以邻氨基苯甲酸铜的合成为例。

文献报道在溶液中合成时，一般将邻氨基苯甲酸（简称 HOAB）与等物质的量的 NaOH 水溶液反应生成 NaOAB，然后 NaOAB 与 CuCl_2 的水溶液在 80℃ 搅拌反应 1 小时，过滤，用热水和二甲氧六环清洗多次，真空 100℃ 干燥得到 $\text{Cu}(\text{OAB})_2$ ，或者通过如下反应方式：



产物过滤后，乙醇洗涤两次。

如果用固相反应的方法，只需将 $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 与 HOAB 以 1 : 2

物质的量比研磨混合，室温下放置 1 小时即能完成，产物用乙醇、丙酮洗涤后晾干，产率达 95%。

通过直接的固相反应方法，我们已经合成得到数以百计的简单配位化合物，表 1 列出了其中部分化合物的元素分析结果。

表 1 元素分析结果实测值（计算值）

化合物	C %	H %	N %	M %
Cu (OAB) ₂	49.89 (50.07)	3.60 (3.58)	8.36 (8.36)	18.90 (18.92)
Co (Oxin) ₂ · 2H ₂ O	56.49 (56.36)	3.93 (4.17)	7.69 (7.31)	15.88 (16.13)
反-Cu (gly) ₂ · H ₂ O	20.98 (20.91)	4.30 (4.39)	12.32 (12.20)	27.44 (27.62)
顺-Cu (gly) ₂ · H ₂ O	21.11 (20.91)	4.44 (4.39)	12.03 (12.20)	27.14 (27.62)
反-Cu (DL-val) ₂	40.41 (40.57)	6.71 (6.31)	8.93 (9.47)	21.53 (21.49)
Ni (SAO) ₂	50.73 (51.03)	3.62 (3.80)	8.46 (8.84)	17.70 (17.30)

（5）直接合成混配化合物选择适当的反应配合物，在室温或近室温条件下与第二配体直接反应，可以得到混配化合物，比如 CuCl₂ · 2H₂O 与 2-氨基嘧啶（Ap）（1 1）在室温下混和时，立即发生反应，数分钟内完全生成绿色的 Cu（Ap）Cl₂。表 2 列出了部分元素分析结果。

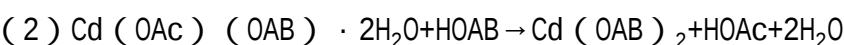
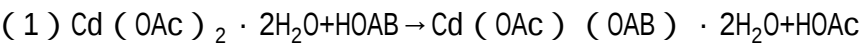
表 2 元素分析结果实测值（计算值）

配合物	C %	H %	N %	M %
Cu（Ap） ₂ Br ₂	23.46 (23.23)	2.37 (2.44)	20.11 (20.32)	15.74 (15.37)
Cu ₂ （Ap）（OAc） ₄	31.56 (31.44)	3.63 (3.74)	9.74 (9.17)	27.93 (27.73)
Co（acac） ₂ （2，2'-bipy）	58.35 (58.34)	6.07 (5.91)	6.69 (6.69)	14.14 (14.26)
Co（acac） ₂ （1，10-phen）	60.30 (60.41)	5.51 (5.06)	6.22 (6.40)	12.93 (12.94)
Co（acac） ₂ （8-oxin）	53.59 (53.50)	4.58 (4.88)	6.22 (6.40)	10.34 (10.10)

（6）中间化合物的固相合成在溶液中，存在着逐级平衡现象，如对金属离子 M 和配体 L 共存体系，有下列平衡：■

各配合物的物质的量分数与配体的浓度有关，固相反应不存在平衡问题，却有分步反应现象。

图 2（A）是 Cd（OAc）₂ · 2H₂O-HOAB 体系的等温（35 ）DSC 曲线，由此可以清楚地看出，当两个反应物以物质的量比 1 1 混合时，DSC 曲线上只出现一个吸热峰，而当两者以 1 2 混合时，则明显地出现两个吸热峰，且峰面积基本相同，等温电导实验得到了一致的结论[图 2（B）]。因此推测，Cd（OAc）₂ · 2H₂O 与 HOAB 的室温固相反应分两步进行，其方程式如下：



通过控制反应物的物质的量之比，以及反应条件（如温度等），有可能得到溶液中不易得到的中间化合物。目前，我们已经合成了 ML_xCl₂ · nH₂O（M=Fe（ ），Co（ ），Ni（ ），Cu（ ）；L=phen，bipy；x=1，2）等多种中间配合物。

(7) 长链化合物 近年来对长链配合物的电性、磁性等功能性质的研究日趋活跃,而它们一般都是在溶液中合成的,通过固相反应方法,同样可以合成出某些长链配合物,表 3 所列的一些 4,4'-联吡啶长链配合物,及 2,2'-对苯二甲硫二乙酸铜长链配合物,其元素分析结果与计算值十分吻合。

(8) 固配化合物的合成 在研究配合物的固相反应过程中,我们还观察到一个十分有

表 3 元素分析结果实测值(计算值)

配 合 物	C %	H %	N %	M %
$[\text{Co}(\text{acac})_2(4,4'\text{-bipy})]_n$	57.99 (58.13)	5.30 (5.33)	6.49 (6.78)	14.04 (14.26)
$[\text{Zn}(\text{acac})_2(4,4'\text{-bipy})]_n$	56.91 (57.22)	5.11 (5.25)	6.18 (6.68)	16.20 (15.60)
$[\text{Co}(\text{tfac})_2(4,4'\text{-bipy})]_n$	45.94 (46.06)	3.00 (3.07)	5.11 (5.37)	11.30 (11.31)
$[\text{Cu}(\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{S}_2) \cdot \text{H}_2\text{O}]_n$	39.03 (39.34)	3.51 (3.86)		17.20 (17.37)

趣的现象,即某些固相产物只能在固态时稳定存在,如果用溶剂洗涤,则很快转变为其他产物,这种化合物我们称之为固配化合物。例如,当 NiCl_2 与 $(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$ 以物质的量比 1 : 2 研磨混合后,室温下发生固相反应生成蓝色的 $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{NiCl}_4$,若用 H_2O 或乙醇洗涤,则立即转化为橙黄色的 $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{NiCl}_3$ 。如果将 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 与邻氨基嘧啶以 1 : 2 物质的量比混合,室温放置得到深绿色固配化合物,经乙醇或甲醇洗涤,则转化为与液相合成一致的黄绿色产物(1 : 1)。 $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 与邻氨基吡啶(1 : 2)的固相反应也观察到类似现象,固相产物为深蓝色,但经乙醇洗涤,却变为绿色产物。

许多手段如 XRD、红外等均表明,上述固相产物不同于洗涤后的产物,证实了固配化合物的存在,进一步的表征和机理研究正在开展之中。

综上所述,作为合成化学的一个分支,低热温度固相合成法已经在配位化学合成的许多领域得到了成功的应用,也必将在更多的领域得到推广,从而使这一方法有可能在合成最终走向应用的过程中作出贡献。

发光镧系超分子的设计及应用

杨迟 杨燕生

(中山大学化学系 广州 510275)

超分子化学已成为分子科学的前沿热点,处在化学、物理与生物科学的交叉领域。发光镧系超分子将镧系离子激发态能级跃迁的优点和配体宽吸收带、有效传能的特点结合起来,从而成为理想的发光体。在技术领域有着广泛的用途,在分析上可用作标记、环境探针及传感元件等。本文从镧系离子的电子结构与超分子结构的特点,阐述发光镧系超分子所需满足的一些条件以及设计合成的例子与应用。

一 基本概念

1. 镧系离子的电子结构与发光 镧系离子的发光具有重要用途，源于其独特的电子结构。镧系离子的基态与激发态都为 f^n 电子构型，由于 f 轨道被外层 s 和 p 轨道有效地屏蔽，引起 $f-f$ 跃迁呈现尖锐的线状谱带，其激发态具有相对长的寿命。这些特征成为镧系离子发光的独特优势。

镧系配合物的非辐射跃迁研究表明，不同 J 态之间的非辐射弛豫来自镧系离子的电子能态与环境中相应振子间的相互作用。非辐射过程的有效性取决于镧系离子基态与激发态间的能隙以及相应振子的振动能量。如果溶剂中存在 $O-H$ 基团，与镧系离子配位后，与 $O-H$ 声子的振动耦合，将成为镧系离子发射态非辐射失活的有效途径，从而强烈猝灭其荧光。

配位环境对镧系配合物的发光强度和寿命的影响可归结如下：与镧系离子配位的溶剂分子；寿命短的较低能量激发态；配体的电子结构。因此，选择合适的配位环境可以控制非辐射衰减，有可能增强光吸收的强度，从而提高镧系配合物的发光效率。

2. Antenna 效应 由于镧系离子在紫外-可见区的吸光系数很小，发光效率因而较低。但是，有机配体吸收或电荷转移可加强吸光能力，因此，镧系配合物可弥补镧系离子吸光系数很小的缺陷，提高了镧系离子的发光强度。

在高效发光镧系配合物中，配体在紫外-可见区的吸收较强，并能有效地把激发态能量转移给中心镧系离子的发射态，从而敏化镧系离子的发光，这种配体敏化中心金属离子发光的效应，称为 Antenna 效应（图 1）。Antenna 效应即光吸收-能量转移-发射过程（A-ET-E），这个过程中，以下三因素对发光强度有贡献：配体吸收的强度；配体-金属能量转移的效率；金属离子发射的效率。对于特定的镧系离子，可以改变的因素只有 和 ，即通过选择合适的配体（严格地讲，配位环境）来提高发光强度。

3. 镧系超分子 超分子配合物中的配体间通过静电、氢键、分子间力等作用形成了特殊的配位环境，镧系超分子指具有这种结构的镧系配合物。发光镧系超分子中，具 Antenna 效应的配体之间通过协同作用选择吸收特定的光，并把所吸收的能量有效地转移给中心离子的发射态，因而极大地提高了镧系离子的特征发光。最近几年，随着超分子化学的发展和超分子光化学的成熟，镧系超分子光化学也取得了一定的发展，并成为配合物光化学的前沿热门课题。由于镧系超分子的独特优势，在高新技术的开发研制中极具吸引力。

二 发光镧系超分子设计的类型

1. 理想发光体 作为发光体的分子应满足如下条件：分子具有稳定的基态和激发态；在适当的光谱区具有强的吸光能力；如果激发后直接布居的激发态不是发射态，那么到发射态的转换效率要高；发射态具有适当的能量且寿命适中；若氧化还原过程中，发射态作为反

应物或产物，则需具备适当的氧化还原性质。发光镧系配合物作为发光体具有如下优势：在相对低能量区（近紫外及可见光区）显示强的吸收，即金属到配体或配体到金属的电荷转移谱带（MLCT 或 LMCT），在光激发中 CT 带是很有用的。由于重原子（金属）效应，存在明显的自旋-轨道耦合作用，使得通常自旋禁阻的 $S_1 \rightarrow T_1$ 过程变得极快，而且，最低激发态（发射态）的布居完全。自旋-轨道耦合增加了 T_1 态的辐射与非辐射衰减的速率常数，发射态寿命处在毫秒区，这对于时间分辨或光敏化的发光分析是方便的。由于金属离子和配体共存，具有明显的氧化还原中心，显示适当的氧化还原电势。主要缺点是镧系配合物不够稳定。因此，寻找稳定的、高效发光的镧系配合物就成为这类研究的焦点。镧系超分子具备稳定的配位环境和协同的 Antenna 效应，是实现理想发光体的好途径。

2. 穴状镧系超分子配合物 通常配体与镧系离子的配位能力弱，难于形成物理、化学性质稳定的镧系配合物。大环对金属离子具有选择性配位的能力，而且比相应的开环体系稳定，但镧系大环体系仍然易于离解，且无法排挤配位的溶剂分子，因而难于形成稳定的发光镧系配合物。大环化学向多环发展，产生了穴状配体，把与金属离子配位的 3 个或多个配体用适当的方式连接起来，使这些配体围绕中心离子形成大小适中的笼子，如图 2 所示，这样就可阻止金属离子逃逸出去，配体也不会离解或被置换，从而大大增强了配合物的稳定性。这种结构称为“笼状结构”。如果连接成笼的方式适当，形成的笼子空穴适中，那么金属离子的配位圈的组成及对称性都将被保持，与未成笼的母体系统一致。这意味着笼状体系的许多光谱性质与非笼状母体相同（如吸收与发射光谱），而需要骨架较大变动的情形（比如配体离解，经由分子结构扭曲变形的非辐射衰减等）则得到抑制，这些正是形成稳定的发光镧系配合物的重要因素。近年，以联吡啶（或邻菲咯啉）为结构单元（配位色团），建构包含多个联吡啶（或邻菲咯啉）的穴状镧系配合物，是当前发光镧系超分子研究进展最快、成果最丰的领域。含氮芳香杂环与镧系离子配位能力适中，作为色团在紫外区具有强的吸收，且能较有效地传递能量，是优良的 Antenna 效应配体。较有代表性的这类配体如图 3 所示。

实验表明，同样的发色团，连接方式不同，其紫外区的吸收带强度与位置（红移）不同，发色团数目越多，吸光能力越强。但并非发色团越多越好。只有各色团有机地结合起来，形成空间结构适宜的组合，才会产生最理想的发光体。

近年发现芳香氮氧化物能有效地敏化镧系发光，联吡啶氮氧化物较之联吡啶的 Antenna 效应更佳。镧系多联吡啶氧化物类穴状超分子结构，不仅发光效率高，而且氮氧基团的存在使得这类超分子在生物工程研究中显示出应用前景。

杯烷作为人工合成的主体分子，对中性分子及阳离子具有识别能力。由于其易于合成且结构的柔性较大，因而可以建构“杯体”穴腔适中的结构，以所期望的方式穴居一个或多个镧系离子。镧系杯烷超分子可有效地阻止溶剂 H_2O 分子进入镧系离子的配位层，因而使镧系敏化发光增强。例如图 4 所示的杯烷配体可有效地穴居 $Eu(III)$ 或 $Tb(III)$ 离

子，形成相对稳定的水溶性配合物，显示高发光的量子产率以及不依赖温度的较长的发射态寿命，因而有可能用作生物分析的探针或标记

3. 多核镧系配合物 最近几年，理解并模拟光生物过程的研究，激起对两个或两个以上的分子集成体系（特别是多核金属配合物）的光化学及光物理行为探究的兴趣。在多核发光镧系超分子中，有机组合的不同色团间可有效地进行电子能量的迁移，最终，电子能量经有序地迁移并收集起来，转移给中心离子的发射态，发射明亮的镧系离子的特征荧光。

构造发光多核镧系配合物时最常见的例子为 Eu () 和 Tb ()。其中，关键的组分为桥联配体。桥联配体从简单的 CN⁻ 离子到复杂的多齿芳香配体等（图 5）。桥联组分间的相互作用以及整个的超分子结构的特性，都依赖于桥的大小、形状及电子性质。桥最重要的作用是： 确保整个体系适宜的空间排列； 提供各桥联组分间一定程度的电子通道。

多核体系中，除了配体与金属的能量转移，尚有金属间的能量转移，这里涉及两种效应。在同多核系统中，配位色团吸收光并接受中心金属离子的能量，使能量从中心核经由桥联配体而散失，这叫做扩散效应。在异多核系统中，比如 Eu-Gd 双核配合物，与 Eu () 配位的色团可直接传递能量给 Eu () 发射态；同时，与 Gd () 配位的色团收集的能量先转移给 Gd () 的激发态，再经由桥传递给 Eu ()，并发射 Eu () 的特征荧光。这种能量向一核集中的效应称为浓聚效应。

异多核镧系配合物中的浓聚效应增强了体系的 Antenna 效应，产生高效发光的超分子结构。目前，构造这类超分子结构，仍以含氮芳香杂环（特别是多联吡啶）类配体为主要组分。含硫芳香杂环对镧系离子的配位能力差，但基于含硫芳香环的特殊电子性质，我们期望这类配体也可在构造多核发光镧系超分子结构中得到应用，这方面的工作在进行中。

4. 螺旋型镧系配合物 识别自组在生命系统中是非常普遍和重要的，例如，遗传物质核酸（DNA，RNA）的螺旋结构就是通过碱基对（C-G，T-A）之间的识别自组构成的。模拟生命体系中的这一重要过程，已成为现代超分子化学中的热门课题。具有特定配位多面体的金属离子可以引导并控制具有有序结构有机配体的自组过程，从而形成单螺旋、双螺旋及三螺旋的单核、双核及多核金属配合物。镧系离子通常具有配位数为 8 或 9 的四方反棱柱或正十二面体优势几何构型，利于导致特别重要的三螺旋结构。

1992 年报道的第一个螺旋型镧系配合物是 Con-stable 实验室合成的 Eu () -六联吡啶单核单螺旋配合物。随之，Williams 实验室报道了第一个自组的双核三螺旋镧系配合物（图 6）。迄今为止，螺旋型镧系超分子的设计合成刚刚开始，但由于这种特殊结构中，镧系离子被螺旋结构的配体有效地包围起来，从而防止了其与溶剂（特别是 H₂O）的作用，阻抑了 O-H 声子对镧系离子（Eu ()、Tb ()）的荧光猝灭，极大地提高了发光效率。另外，有序组构的螺旋结构对于光信号的收集、转移、贮存及显示等都具有比非螺旋结构突出的优势。因而，螺旋形镧系超分子的研究极有前景。

哪些配体可经镧系离子的配位控制有序自组形成螺旋形超分子结构

呢？首先，配体须具备两个或两个以上的金属结合点，相邻结合点被一空格很好地分开，该空格应该是： 足够柔曲，以便三齿单元与金属离子很好地配位； 足够刚性，以限定可能构型的数量； 分隔的结点有利于螺旋型多核配合物的形成。其次，配体的键接选择性与金属离子的优势立体构型相吻合。另外，为了提高螺旋型镧系超分子的发光，配体应具备适度刚性的骨架，保护螺旋体的尾端免遭溶剂分子或其他阴离子的进攻。

三 在生命科学中的应用

1. 探针 发光镧系超分子可用于探测生物大分子的结构，目前主要集中于作为核酸及蛋白质的识别断裂试剂上。在这方面，镧系（Eu、Tb）多联吡啶类穴状或螺旋型配合物是最有前景的，原因是该类体系具有以下特征： 配体置换或消旋化对热惰性； 超灵敏的 f-f 跃迁谱带对于环境变化异常敏感； 发光性质对于环境的变化或动力学的作用非常敏感； 光激发下这类配合物显示较稳定的氧化还原性质（变价的镧系离子）； 大量多联吡啶业已合成，由此很易得到多核配位体系，并可进行系统化试验； 穴状或螺旋型多核镧系配合物具备离子电荷数多、半径大及特定的立体构型，因而在识别 DNA 的较大局部结构时很有用。

作为探针，对环境（如溶剂）变化应非常灵敏且易于定量。超灵敏的 f-f 跃迁成为最好的选择。发光镧系超分子的基态与激发态永久偶极矩有较大变化，这种偶极矩的变化与溶剂的极性相互作用，导致体系的能级及光谱的变化。使发光镧系超分子可成为理想的生物探针。

2. 标记 发光镧系超分子与生物大分子结合后，可以改进生物分子的结构和功能，用于识别生物分子的结构、检测其数量及变化。前者，如药物的研制，后者即医学免疫分析中的荧光标记。

用作标记的镧系超分子需具备发光效率高、动力学稳定性好、水溶解性强并且可与特定生物大分子链接的活性基团。以上，我们论述的镧系超分子都是稳定的高效发光的，为了用作标记，需改善其溶解性并接上活性基团，这通常是以增加水溶性集团（如羧基、磺酸基等）并联结酸酐或氯代三嗪杂环等活性基团实现的。

穴状镧系配合物作为发光免疫分析的标记具有优势。因为穴状发光镧系超分子是稳定发光的，水溶性好，且笼状结构亦提高了灵敏性，用作标记可一步完成。镧系杯烷体系是另一有前景的体系。通过改变杯烷配体的杯体结构和刚性，可控制配合物的电磁性质和激发态寿命。杯烷体系特殊的水溶性及可控性是镧系杯烷超分子可作为发光标记的主要优势。

3. 传感元件 发光镧系超分子作为优良的传感元件，具有以下特征： 保护包结离子免遭受溶剂分子或配体高能振动的相互作用而导致的荧光猝灭； 光吸收基团多且利于转移能量； 热力学稳定、动力学惰性。例如，测定发光镧系超分子的激发态时间衰减曲线可计算配位水分子的数目，从而建立测定生物分子特定状态中水分子数目的传感元件等。然而，发光镧系超分子作为传感元件的研究刚刚开始，尚待深入广泛的研究。 ■

生物电分析化学的兴起

赵藻藩

(武汉大学化学系 430072)

一 生命科学对电分析化学的挑战

今天, 生命科学已经成为最活跃的研究领域之一。将生物学、化学与工程学结合起来, 就形成了生物工程学。采用生物工程学方法, 不仅可以增加产量, 而且可以生产出许多新的品种来。毫无疑问, 这种方法已经在农业、医药和工业上取得了引人注目的实际应用。

在生物工程学研究领域中, 需要对各种各样的生物分子进行分离、鉴定和结构表征, 这就要用到各种各样的分析方法。目前, 有好几种分离、分析方法已经成为生物工程学的主要研究手段, 如电泳法、色谱法、免疫法及各种用于分子结构测量的近代仪器分析方法等。当然, 这几种方法还需要不断地加以改进, 才能适应生物工程学继续发展的需要。然而另一方面, 电分析化学对于解决生物工程学方面的问题, 目前尚显得软弱无力。可是, 正是这种新的挑战, 开拓了电分析化学的一个新的生长点——生物电分析化学。

电分析化学是一门具有悠久历史的学科, 但它决不是一门行将衰亡的学科; 相反, 由于近年来各种新的电分析化学技术的不断涌现, 使电分析化学的研究工作呈现出一派兴旺发达的景象。电分析化学具有灵敏度高、仪器简单、方法灵活多样等特点, 所以, 将这些丰富多彩的电分析化学技术应用于研究生物物质, 一定能得到许多新的重大的成果。

生物体系是一个十分复杂的体系。各种生物组分的分子量相差极大, 而许多组分的含量极微。此外, 不少生物组分没有电化学活性; 蛋白质等大分子化合物由于吸附作用对测定产生干扰等。所有这些因素, 对电分析化学方法都是极为不利的。尽管如此, 电分析化学方法在生物体系的研究中已经取得了可喜的成果。

二 生物电分析化学概况

电分析化学技术在生物体系研究中的应用是多方面的。概略地说, 大致有以下几个方面。

1. 生物微量元素的测定及其在生物、医学及生物无机化学中的应用 这方面的工作大家比较熟悉, 如电极法测定 pH 、 pO_2 、 pCO_2 、 K^+ 、 Na^+ 、 Cl^- 、 Ca^{2+} 等, 已成为临床检验中的常规手段。许多重要的微量元素, 如 Se 、 Mo 、 Co 、重金属等, 用极谱催化波法和溶出伏安法进行测定, 已达到了很高的灵敏度。

2. 生物体中氨基酸、蛋白质、激素、碳水化合物等重要组分的测定在这一方面, 酶电极和组织电极的应用特别受到重视, 因为它们可能为体内这些重要组分的测定提供简单、直接和连续的分析。当然, 伏

安法由于其灵敏度高，特别是由于伏安免疫法的出现，可以看出，它们在这一领域的研究中具有很大的潜力。关于这方面的内容，下面将要着重加以介绍。

对某些生物组分的氧化还原机理进行研究，是生物电分析化学的另一个重要的研究课题。在这一方面，循环伏安法及光谱电化学法是重要的研究手段。采用这些方法，可对某些蛋白质，细胞色素 C、尿酸、嘌呤、铁-卟啉及含硫生物物质等的电还原机理进行研究。通过这些研究，对人们认识它们在生物活体组织中在酶的催化作用下所进行的氧化还原机理，有很大启发。

3. 生物体中某些微量药物成分的测定及其在药物作用机制研究方面的应用 许多抗菌素、抗癌药物、镇静剂及强心药等，均已采用电化学方法进行了研究。

4. 微型离子选择性电极及微电极在某些生理现象研究中的应用 近年来，这方面的研究工作特别引人注目。例如有人利用铂微电极循环伏安法，以抗坏血酸为电化指示剂，研究了肾皮层的渗透功能。有人利用微型钾离子选择性电极，通过测定细胞外间隙中 K^+ 的浓度变化，研究了中枢神经系统功能正常的情况下， K^+ 作为反馈剂的作用，并由此而了解到 K^+ 在人脑病理和危急状态下的重要作用。在这一方面，特别值得提出的是微型碳纤维电极，在脑化学研究中的应用。采用这种微型碳纤维电极，可以将其植入动物体内进行活体组织的连续测定。监测时间可达一个月之久。利用这种微电极，可以采用各种伏安法测量脑组织中多巴胺及儿茶胺等物质的浓度变化，从而对脑神经的传导机制等问题，得出了十分有意义的结果。

总之，生物电分析化学的研究内容和方法都是非常丰富的。现有的各种电分析化学技术，在生物体系的研究中都是有用的。不过，将生物学中的一些方法（如免疫法、酶技术等）与电化学结合起来，对于解决生物电分析化学中的问题，可能是更为有效的途径。在这一方面，伏安免疫法和生物传感器就是很好的例子。下面我们将着重对这两种生物电分析方法进行介绍。另外，我们还将简单地介绍在生物活体组织监测中具有特殊潜力的超微电极。

三 伏安免疫法

免疫法是一种极其重要的生物化学方法。美国的 R.S.Yalow 因发展肽类激素的放射免疫法而获得 1977 年的生理和医学诺贝尔奖。目前，免疫法已被普遍应用于生物化学研究和临床病理检验。据初步估计，全世界每年要进行几亿次免疫法病理检验。由此可见，免疫法的成功，的确是生物化学中一件划时代的事件。

当一种抗原 (antigen, Ag) 作用于生物体时，体内的某些器官具有识别这种“异己”的能力，并做出快速反应，产生一种相应的抗体 (antibody, Ab)。这种抗体能与抗原形成异常稳定的络合物，从而消除了抗原的危害。这是生物体赖以生存的本能。

抗体与抗原的反应，不仅具有异常高的稳定性，而且也具有异常高的选择性。多少年来，分析化学家致力于寻找真正的专属性试剂，但是

否确能实现，仍是一个疑问。然而另一方面，许多抗体与抗原的反应，可以称得上专属性反应。据估计，生物体内能产生约 10^7 — 10^8 种不同性能的抗体，来对付各种各样抗原的侵袭。这是生物体具有很好的防卫功能的根本原因。

有些抗原只有免疫反应性，而无免疫原性，一般称为半抗原（hapten），如分子量较小的雌三醇、吗啡等药物等。由于它们也有免疫反应，故也可以用免疫法进行测定。

免疫法是基于抗体与抗原或半抗原之间的高选择性反应而建立起来的分析方法。它具有很高的选择性和很低的检测限，可以应用于测定各种抗原、半抗原或抗体。

免疫法有放射免疫法、荧光免疫法、发光免疫法及酶联吸附免疫法等。其中以放射免疫法的灵敏度最高。但由于放射免疫法涉及到示踪原子的处理，在使用上受到限制。

将免疫法的高选择性与电化学法的高灵敏性结合起来，产生了一种新型的免疫法——电化学免疫法。在电化学免疫法中，最引人注目的是伏安免疫法和免疫传感器。

实现伏安免疫法的途径很多。通常按标记方法的不同，分为酶标记法和非酶标记法。采用酶标记法时，通过酶的催化作用，产生一种电活性物质，再用适当的电化学方法进行测量。酶标记法的优点是灵敏度高，因为它利用了酶的催化作用（放大系数 10^3 — 10^4 以上）。非酶标记法通常利用抗体或抗原本身的电活性，或者通过适当的化学反应进行标记，使其产生电活性，然后再进行电化学测量。非酶标记的方法易于在一般化学实验室中实现，但灵敏度一般较低。

在上述两种方法中，根据是否要将抗体-抗原结合物（Ab-Ag）与游离抗体或抗原进行分离而又可将其分为非均相免疫法与均相免疫法。下面举例加以说明。

1. 酶标记伏安免疫法

（1）非均相法 这种方法首先是将抗体固定（惰性吸附或共价键合）在聚苯乙烯容器表面上。表面上的空位置用 Tween-20 结合之。然后将酶标记的抗原（ Ag^* ）和抗原试样（Ag）加入容器中，让其与容器表面上有限的抗体进行竞争反应。待一定时间后，洗去游离的抗原。这时，由于竞争反应的结果，与容器表面上抗体相结合的标记抗原量与试样中的抗原量成反比。然后加入基物，让其与 Ag^* 中的酶相互作用，得到电活性产物 P，最后用伏安法进行检测。这一过程可用图 1 表示。这种方法已成功地应用于强心药地高辛（digoxin），免疫球蛋白（IgG）及糖蛋白的测定。

另一种定量方法是形成夹心式化合物的定量法。在这种方法中将抗原试样加入固定了一定量抗体的容器中，让抗原与抗体进行反应。达到平衡后，洗去游离的抗原。然后加入另一种酶标记的抗体，使其与抗原再反应，形成夹心式化合物。洗去过量的酶标记抗体，再加入适当的基质 S。这时，在酶的催化作用下，基质转变为具有电活性的 P，从而进行测量之。在这种情况下，电信号与被测抗原成正比。这一过程可用图 2 表示。这种方法已应用于免疫球蛋白的测定。

图2 形成夹心式化合物的定量法

采用上述酶标记的非均相伏安免疫法，具有灵敏度高的特点，尤其是这种方法可以将试样溶液中可能存在的干扰物质（如蛋白质等）分离，提高了方法的适应性；缺点是操作稍复杂。

（2）均相法 这种方法在溶液中进行，不涉及到 Ag^* 或 Ag 的分离步骤。其基本原理是根据 Ag^* 与 Ab 反应形成 $Ab-Ag^*$ 后，它的催化活性相应减小这一现象进行测定的。在这种方法中，被测抗原与一定量的酶标记抗原和抗体在溶液中进行反应，由于竞争反应的结果，一部分 Ag^* 形成了 $Ab-Ag^*$ ，引起 Ag^* 的催化活性降低，从而减小由基质（ S ）产生电活性物质（ P ）的量，据此可以推算出试样中抗原的含量。这一过程可表示如下：

■

与非均相法比较起来，均相法比较简单，但灵敏度较低，干扰因素也较多。这种方法已应用于苯妥英等抗癫痫药物的测定。

2. 非酶标记伏安免疫法

这种方法可能是电分析化学家最感兴趣的，因为它不涉及到酶操作技术。在这种方法中，可以直接利用抗体或抗原的电活性，或者通过适当的化学方法，使它们转变为具有电活性的物质，从而利用免疫反应进行测定。

非酶标记伏安免疫法也可以非均相或均相的方式进行。其基本原理已如上述，兹各举一例以说明之。

雌三醇是非电活性的，将其硝基化后，即转变为具有电活性的二硝基雌三醇（ Ag^* ）。它可借微分脉冲极谱进行测定。于溶液中加入雌三醇抗体，形成 $Ab-Ag^*$ 后，二硝基雌三醇即转变为非电活性物质。因此，利用这一均相免疫反应，可以测定雌三醇抗体含量。采用 $In-DTPA$ 进行标记的人血清蛋白（ HSA ）的测定属于非均相免疫伏安法。其基本原理如下：

■

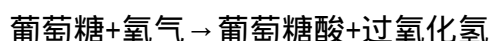
目前，用于标记抗原的电活性物质还有 Hg^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cd^{2+} 以及 $Brdicka$ 蛋白质的利用等。被测定的抗原或半抗原还有吗啡、免疫球蛋白、卵蛋白等。我国西北大学胡荫华等在白喉类毒素等的伏安免疫法测定中取得了好的结果。

四 生物电化学传感器

生物电化学传感器是将生物化学反应能转换为电信号的一种装置。重要的生物电化学传感器有酶传感器、细菌传感器、组织传感器以及免疫传感器等。

1. 酶传感器 酶传感器是将对被测底物具有选择性响应的酶层固定在离子选择性电极表面上而制成。待测底物是各种有机物。它们在酶的催化作用下，生成或消耗某些能被电极所检测的催化产物，根据电极对催化产物的响应，即可测得产物的浓度。

血糖和尿糖的检查，是临床上常规化验项目之一。它对于糖尿病的诊断和治疗十分重要。用于测定葡萄糖的酶传感器所基于的生物化学反应是：



可见氧的消耗量或过氧化氢的生成量，与待测葡萄糖含量有关。所以，通过采用电极法测得过氧化氢的生成量或氧的消耗量之后，就可测得液体中葡萄糖的含量。这种方法可在 30 秒内得到分析结果。

70 年代以来，酶传感器的研制工作蓬勃兴起，传感器的设计形式不断翻新，采用的酶的种类日益增多，所测定的物质的范围越来越广。在美、日等国，许多酶传感器已用于临床，并有部分商品出售。

2. 细菌或组织传感器 酶是从各种细菌和动物组织中分离提取出来的，它们在离开原有的自然环境后，便相当不稳定，极易失去其生物活性，从而导致酶传感器的使用寿命很短。酶的孔径约为 $0.5\text{—}1\text{ }\mu\text{m}$ ，由酶形成细菌或微器官组织之后，其孔径增大至 $1\text{—}10\text{ }\mu\text{m}$ ，而形成动植物的活体组织之后，其孔径更大。由细菌或组织制成的传感器，其稳定性要好得多，但选择性不如酶传感器，因为细菌或组织中可能有多种功能的酶同时存在。

氨基酸的测定，是细菌或组织传感器的成功应用的一例，其原理如下：

■

氨基酸扩散至电极表面上的细菌膜或组织膜中，被氨基酸氧化酶催化分解，产生相当量的氨。此氨分子再扩散至电极与生物膜间隙的溶液中，借氨气敏电极进行测定，由此可求得试液中氨基酸的含量。

与酶传感器比较，虽然细菌或组织传感器的使用寿命大大延长，而且可以避免酶的提取和纯化过程。但由于待测底物必须首先扩散到细菌或组织中，再通过酶促反应转换为电极可响应的产物，最后产物才扩散到电极表面进行鉴别。这一过程比较缓慢，因而细菌或组织传感器的响应时间一般较酶电极长。

3. 免疫传感器 免疫传感器是一类能检测抗原或抗体的传感器。例如利用碘离子选择性电极，可以测定乙型肝炎抗原。这是一种酶免疫分析传感器。制作这种电极时，需要将乙型肝炎抗体固定在碘离子选择性电极表面的蛋白质膜上。测定时，将此电极插入含有乙型肝炎抗原的溶液中，使抗体与抗原结合，再用过氧化酶标记的免疫球蛋白抗体处理，这时就形成了抗原与抗体的夹心结构：

■

图中实线表示共价键结合，虚线表示抗体与抗原间的静电作用。将此电极插入过氧化氢和碘化物的溶液中，在过氧化酶标记的免疫球蛋白的催化作用下，过氧化氢被还原，而碘化物因被氧化而消耗，碘离子浓度的减少与乙型肝炎抗原的量成正比，由此可推算乙型肝炎抗原的浓度。

另一种有趣的免疫传感器是离子免疫电极。例如载有特定离子的红细胞抗原，能与待测抗体结合。这种结合物能被一种称为补体的酶识别，并使红细胞溶解，释放出细胞所载的离子。这些释放出来的离子可用离子选择性电极来检测。

利用这种原理，以羊红细胞作离子载泡，三甲基苯铵作标记离子，可以测定牛血清蛋白抗体。另外，人造的脂泡也可代替红细胞进行上述免疫分析。例如：以四苯基铵离子作标记离子，把一种脑代谢的中间产物神经节苷脂连接到脂泡的表面作抗原，以四苯基铵离子选择性电极作检测电极，采用薄层电位测量技术，可以测定微升量血清中的神经节苷

脂抗体。

应该指出，虽然生物传感器的研制已取得了很大的进展，但它们距离嗅觉器官、味觉器官那样的生物感觉系统还相差很远。因而，制作具有生物感觉系统水平的传感器，可能是生物传感器的主要发展目标。

五 超微电极

超微电极简称微电极。这种电极的主要特征是其尺寸很小（ $< 100 \mu\text{m}$ ），小于其扩散层的厚度。它有很多特殊优点，故在电分析化学特别是生物电分析化学中具有很大的发展潜力。

设有一平面圆盘电极，其半径为 r_0 ，则扩散电流为

$$Ti = 4\pi nFDC \left(r_0 + \frac{r_0^2}{\sqrt{\pi Dt}} \right)$$

可见扩散电流为时间的函数。它随时间的增长而减小，直至时间趋近无穷大时，电流达到恒态值（稳态电流）。

如果电极的尺寸很小，即 r_0 很小，则很容易满足 $t^{1/2} \gg \frac{r_0^2}{\sqrt{\pi D}}$ 这一条件，即上式括号中第二项可以忽略，此时电流为稳态电流，其值为

$$i = 4\pi nFDCr_0$$

这样，用超微电极得到的 $i-E$ 伏安曲线是 S 型，而不是峰形。

超微电极表面附近的扩散不是线性扩散，而是非线性扩散。超微电极表面有一种极重要的效应，称为边缘效应。边缘效应的大小用 σ 表示，

$$\sigma = \left(\frac{D}{ar_0^2} \right)^{1/2} \quad \alpha = \frac{nF}{RT} v$$

式中 v 为电压扫描速度。当 $r_0 \rightarrow \infty$ 时， σ 等于 0，此时为线性扩散，为普通的圆盘电极。当 $\sigma > 10^3$ 时，边缘效应相当明显，为超微电极。

由于超微电极的表面积很小，故相应的各类电流的绝对值很小，因此，电解池的 iR 降常小到可以忽略。这样，它就可以应用于高电阻的溶液，如某些有机溶剂及基本上不加支持电解质的纯水溶液等。在这种情况下，通常为消除 iR 降而设计的三电极体系就可用简单的两电极体系代替。这种情况对生物体系的测定极为有利，因为它基本上可以实现无破损分析，也不会引起明显的排他性反应。但是，由于电流的绝对值太小，常小于 10^{-9}A ，故要用 pA 级电流计进行测量。

超微电极的种类很多，对于生物体系来说，应用最多的是碳纤维电极。超微铂、金、汞等电极在其他许多情况中也用。超微电极有盘、环、球、筒等各种形式。若将多个电极组装在一起，成为一个组合电极，则电讯号增大很多，这对于实际应用当然是很有利的。应该指出的是，超微电极由于制造工艺上的困难而限制了它们的应用。

超息电极在电化学及电分析化学中已有许多应用，如研究快速电极反应及电沉积机理等。在生物电分析化学中，超微电极主要应用于活体组织的分析，如血液中 O_2 的连续测定，大脑神经传导过程中多巴胺等物质的测定，体内抗坏血酸浓度的监测等。

化学修饰超微电极可能是一种更为理想的生物电分析化学检测器，因为它可以消除许多生物物质的干扰，提高方法的选择性。例如用 Nafion 膜修饰的超微碳纤维电极，在测定活体组织中儿茶胺等神经传导质的应用中，取得了很好的结果。

总之，生物电分析化学是一门新兴的引人入胜的学科。尽管目前这方面的工作不是光彩夺目，但确实已经取得了令人振奋的结果。

兴奋剂检测

周同惠

(中国医学科学院药物研究所 北京 100050)

在体育比赛中，有些运动员为了争取取得好名次、提高成绩，常服用一些药物，企图凭借药物作用获得荣誉。这种做法损害了体育运动的本来目的，也违反了奥林匹克公平竞赛的原则。同时，因药物的毒副作用严重地威胁着运动员的身体健康，国际奥委会 (IOC) 明文规定禁止运动员服用某些药物，并自 1968 年起在奥运会比赛中对运动员进行“滥用药物”的检测，若查出他已服用，便立即取消其参赛资格及所得名次。由于最早服用的药物多为兴奋性药物——刺激剂类，所以尽管以后也禁用了其他类型的药物，但在我国则常常将所有的禁用药物统称为“兴奋剂”，有关的检测工作则统称为“兴奋剂检测”。正确的叫法应为“滥用药物”及“滥用药物检测”，分别对应于英文“doping”和“doping control”。为方便起见，本文仍使用“兴奋剂”一词，即包括所有的禁用的滥用药物。

一 服用药物历史

在竞赛中服用各种物质以求获得优势的做法已有多年的历史。早在公元前 600 年，古罗马的斗士就使用过刺激剂。公元前 3 世纪，希腊人也曾服用过蘑菇以求提高成绩。19 世纪 80 年代在法国的自行车 600km 比赛中发生过运动员因服用药物而死亡。1910 年已开始对参赛马匹的唾液进行药物检查。在 1960 年，罗马奥运会上发生了丹麦自行车运动员 Kurt Enemar Knud Jensen 因服用苯丙胺类药物而死亡的事件。在 1967 年，环法自行车赛中英国的运动员 Tommy Simpson 也因服用苯丙胺类药物而丧生。这些事件促使了国际奥委会医学委员会对 1968 年第 19 届奥运会开始实行药物检查。当时禁用的药物只有 8 种，检测方法是气相色谱（氢焰离子化检测器）法和薄层色谱法等。1972 年第 20 届奥运会时，禁用药物增加至 26 种，检测仪器采用气相色谱-氮磷检测器。1976 年，又增加了甾体同化激素一类 5 种禁用药物，使用气相色谱-质谱联用仪器。1980 年公布的禁用药物为 58 种，开始采用毛细管气相色谱法检测。其后 1984 年增至 69 种。1988 年再增加 β -阻断剂和利尿剂类药物，总数达 100 种。1991 年增加一类多肽，1994 年 12 月 IOC 公布的禁用药物共分为七类，计 108

种。有关历届奥运会检测运动员数目及阳性结果列于表 1。

表 1 历届奥运会的药物检测结果

年	冬季奥运会			夏季奥运会		
	地 点	检测数	阳性数	地 点	检测数	阳性数
1968	Grenoble	86	0	Mexico City	668	1
1972	Sapporo	211	1	Munich	2079	7 [*]
1976	Innsbruck	390	2	Montreal	2061	11
1980	Lake Placid	426	0	Moscow	2200	0
1984	Sarajevo	408	1	Los Angeles	1520	11
1988	Calgary	422	1	Seoul	1601	10 ^{**}
1992	Albertville	~ 200	0	Barcelona	1840	5

*其中 1 金牌，1 银牌，2 铜牌子 **其中 3 金牌，1 铜牌

二 禁用药物

1995 年禁用的药物，按其性质可分为 7 类（见表 2），分述如下：

表 2 禁用药品名单（1994，12）

注意：该表并非禁用物质的详尽无遗的一览表。仅向读者提供一个较为综合的禁用物质一览表，于该扩展表中没有出现的许多物质按“及相关物质”术语被认为禁用。

(1) 刺激剂 41 种

amfepramone	二乙胺苯丙酮	methoxyphenamine	咳喘宁
amineptine	安咪奈丁	methylenedioxyamphetamine	亚甲二氧基苯丙胺
amiphenazole	氨苯唑	methylephedrine	甲基麻黄素
amphetamine	苯丙胺	methamphetamine	派醋甲酯
caffeine	咖啡因	nikethamide	尼可刹米
cathine	去甲伪麻黄碱	norphenfluramine	去烷基芬氟拉明
cocaine	可卡因	parahydroxyamphetamine	对羟基苯丙胺
cropropamide	巴酰丙酰胺	pemoline	匹莫林
crotethamide	巴酰乙酰胺	pentylentetrazol	戊四氮
ephedrine	麻黄素	phendimetrazine	苯双甲吗林
etamivan	香草二乙胺	phentermine	苯叔丁胺
etilamphetamine	乙基苯丙胺	phenylpropanolamine	苯丙醇胺
etilefrine	乙苯呋林	pholedrine	甲羟苯丙胺
fencamfamine	芬咖明	pipradol	哌苯甲醇
fenetylline	苯甲锡林	prolintane	苯咯戊烷
fenfluramine	氟苯丙胺	propyhexedrine	环乙丙甲胺
heptaminol	庚胺醇	pseudoephedrine	伪麻黄素
mefenorex	氯丙苯丙胺	salbutamol	舒喘宁
mephentermine	甲苯叔丁胺	strychnine	土的宁
mesocarb	美沙卡伯	terbutaline	特布它林
methamphetamine	甲基苯丙胺		

*当尿中咖啡因含量超过 12 μ g/ml 时才定为阳性

(2) 麻醉剂 10 种

dextromoramide	吗散痛	metandone	美散痛
dextropropoxyphene	右旋丙氧吩	morphine	吗啡
diamorphine (heroin)	二乙酰吗啡	pentazocine	镇痛新
ethylmorphine	乙基吗啡	pethidine	度冷丁
hydrocodone	双氢可待因酮	propoxyphene	丙氧吩

(3) 合成类固醇及 β_2 激动剂 27 种

boldenone	去氢睾酮	mesterolone	1 α -甲基双氢睾酮
clenbuterol	克仑特罗	metandienone	大力补
clostebol	氯睾酮	metenolone	甲基异睾酮
danazol	达那唑	methandriol	美雄醇
dehydrochlormethyltestosterone	脱氢氯甲基睾酮	methyltestosterone	甲基睾酮
dihydrotestosterone	双氢睾酮	mibolerone	米伯龙
drostanolone	2-甲氢睾酮	nandrolone	苯乙酸诺龙
fenoterol	酚丙喘宁	norethandrolone	乙诺酮
fluoxymesterone	氟羟甲基睾酮	oxandrolone	氧化甲基双氢睾酮
formebolone	氟米伯龙	oxymesterone	4-羟甲基睾酮
oxymetholone	康复龙	terbutaline	特布它林
salbutamol	舒喘宁	testosterone	睾酮
salmeterol	沙美特罗	trenbolone	群勃龙
stanozolol	康力龙		

*当睾酮/表睾之比达到 6 时, 进行跟踪检查

(4) β -阻断剂 12 种

acebutolol	醋丁酰心安	labetalol	拉贝洛尔
alprenolol	烯丙心安	metoprolol	美多心安
atenolol	氨酰心安	nadolol	萘羟心安
betaxolol	倍它洛尔	oxprenolol	烯丙氧心安
bisoprolol	比索洛尔	propranolol	心得安
bunolol	巴洛洛尔	sotalol	梭达罗

(5) 利尿剂 13 种

acetazolamide	乙酰唑胺	hydrochlorothiazide	双氢克尿塞
bendroflumethiazide	苄氟噻嗪	indapamide	吲磺苯酰胺
bumetanide	丁苯氧酸	mannitol	甘露醇
canrenone	烯睾丙内酯	mersalyl	汞撒利
chlortalidone	氯塞酮	spironolactone	安体舒通
ethacrynic acid	利尿酸	triamterene	氨苯喋啶
furosemide	速尿		

(6) 遮蔽剂 2 种

epitestosterone	表睾酮	probenecid	丙磺舒
-----------------	-----	------------	-----

(7) 肽类激素 4 种

Human chorionic gonadotrophin (HCG)	绒毛膜促性腺激素
Human growth hormone (HGH)	生长激素
erythropoietin (EPO)	红细胞生成素
corticotrophin (ACTH)	促肾上腺皮质激素

1. 刺激剂 这类药物共有 41 种。它们通过神经系统的作用，增强人的精神与体力。其副作用是导致过度兴奋与焦虑，进一步影响判断力而容易受伤，心率及血压会急速上升，有可能造成脱水、脑溢血及心脏病发作。上述两例运动员的死亡就是服用这类药物引起的。这类药物中含咖啡因，奥委会规定尿中咖啡因含量超过 $12\mu\text{g/ml}$ 才算违禁。

2. 麻醉剂 这类药物共有 10 种。服用后可产生痛快感及心理亢奋，并能降低痛感，以致在参赛中造成更严重的伤害。这类药物多有成瘾性，会引起很多生理及心理问题。

3. 合成类固醇及 β_2 激动剂 这类药物共 27 种。合成类固醇又称甾体同化激素，是雄性激素衍生物。这类药物具有增长肌肉的作用，为很多运动员口服或注射使用，但副作用也很严重，会干扰人体的自然激素平衡，男人服用后会抑制雄性激素分泌，睾丸缩小，胸部扩大，早秃等现象；女人服用后，会发生男性化，肌肉增生，月经失调，毛发增多等现象。有些作用还是不可逆的。过多地使用这类药物还会引起严重的肝、肾损伤、并发肝癌及心脏病症等。这类药物中的睾酮是人体自然分泌的一种激素，所以规定要测定睾酮与其异构体表睾酮之比值，大于 6 时可判断为使用了此类药物。另有几种 β_2 激动剂，据认为也有类似作用。

4. β -阻断剂 这类药物共有 12 种。原为降低血压和降低心率的药物，但同时具有镇静作用。对于射击、射箭等项目的运动员，稳定神经，提高成绩。

5. 利尿剂 共 13 种。这类药物会促进排尿，使尿液变稀，使禁用药物在尿中的浓度减小而不易查出。还可使体重下降，因此在一些有体重限制的比赛项目中常有运动员服用。

6. 遮蔽剂 共 2 种。表睾酮是因为使用后可使睾酮与表睾酮的比值变小，从而遮蔽了睾酮的违禁使用。另一药物丙磺舒则在服用后可抑制合成类固醇类药物在尿中的排出，因而使此类药物在尿中的浓度降低，可能不被检出。

7. 肽类激素 共 4 种。都是内源性激素，使用后或可起到雄性激素作用，或可增加身体耐力，因而也被禁用。

禁用药物除去上述这些品种外，还包括结构和性质与这些药物相似的物质，所以实际禁用药物决不限于已列出的这些，会大大超过这个数目。这些类似的药物都做为“有关化合物”，也是禁用的，是为了防止运动员取巧，服用新发明的某些药物。

三 检测手续

兴奋剂检测都是通过尿样的分析来进行的。被检查的运动员一般是获得了名次的，对未获名次的则是随机选择。比赛结束后一个小时内，被选中的运动员需去取样站报到，有专人伴随左右，直至取得尿样为止。一般需取尿样至少 75ml，分装两个瓶内，一瓶装约 50ml，称为 A 样，另一瓶装 25ml，称为 B 样。将 A 样与 B 样密封、编号，再装入一个袋中，密封，冷冻保存，送往检测中心分析。在分析时，先用 A 样进行，应在 24 小时内得出结果，如查出尿样中有禁用药物，则由检测中心通知组织委员会，再通知运动员及其所在体育队队长、队医。大家会同当面取出 B 样再进行分析复审，如仍检测出有禁用药物，则由医学委员会讨论决定采取措施。

由于服用药物影响运动员的声誉，所以检测工作要求极严格，并采取严密的保安措施，以防止各种弄虚作假的欺骗行为。

四 检测实验室的资格

对检测兴奋剂的实验室，国际奥委会有一套规定的申请手续与方法，经测试合格后，才有资格进行这项工作，其所发出的分析结果报告才被认为有效。现在的规定是：如欲承担某国际性比赛的兴奋剂检测，必须在比赛前一年通过正式考试，而在参加正式考试前的半年至一年内，要先通过 3 次预考试。每次考试须分析 10 个未知尿，并在 24 小时内得出正确结果。如有一个不正确，须重新补做 2 个未知样品并得出正确结果。如只做对 7 个考试尿样，则作不及格论，须过一年后再行申请考试。

考试合格的实验室的有效工作期限为一年，翌年初须进行复核。复核时要分析 8 个未知尿样，并得出正确结果，做错 1 个时，可补加 2 个未知样品。如上所述，如复核不能通过，则该实验室的检测资格即被取消。

国际奥委会医学委员会对申请兴奋剂检测资格考试的实验室首先要对其人员组成、业务能力、过去成就、实验室设备、所用兴奋剂检测方法、禁用药物标准品、禁用药物阳性尿、原型药物和必要的代谢物的气相色谱和质谱数据等等进行审查，认为合格后才同意其申请。较困难的是标准品的收集和阳性尿的取得，因为禁用药物是世界各地生产的、需通过多种渠道才能收集完全；有些药物还需要特殊许可才可携带或运输邮寄。阳性尿的取得则要有自愿服用这些药物的人按时收集尿液，作为检测时的对照标准。除了用运动员的尿样分析结果来确证其是否服用某药物外，同时要有此药物的标准品、阳性尿和空白尿的色谱和质谱图谱，共同对照比较。当尿样与标准品和阳性尿的数据完全相同时才可确证。

五 检测步骤

尿样由专人送至检测实验室后，需登记、编号，并测量某些基本数据，如 pH、比重、颜色、体积及有无沉淀等。然后将尿样分取数份，按组进行筛选，若筛选中查出有违禁药物，则需进一步确证其存在。

色谱方法是较理想的检测手段。1967 年报道的刺激剂系统检测方法

分为三步：第一步为筛选，第二、三步为确证。用两种提取方法以气相色谱法（GC）、薄层色谱法（TLC）进行分离鉴定，使用了 4 种 GC 填充柱系统，氢焰离子化检测器，可检出 40 种兴奋剂。其后随着色谱技术的发展及禁用药物的增加，检测方法也相应地不断改进。1972 年采用了程序升温方法，并用氮磷检测器检测。1976 年使用气相色谱-质谱联用手段检测甾体，1980 年开始用毛细管气相色谱法检测，至 1984 年大体基本定型，并增加了用高效液相色谱法检查几种特定药物及咖啡因定量等工作。1988 年增加了 2 类药物，β-阻断剂多用气相色谱法检出，利尿剂则用高效液相色谱法检测。目前一般按兴奋剂类别分为 4 组或 5 组进行。各实验室所用方法的原理大同小异，具体试验条件则根据自己的具体情况而有所不同。检测的第一步是筛选，如未查出任何禁用药物即做为阴性尿，不再考虑；如查出有禁用药物存在，则仍需进一步分析，称为“确证”。现以我们在第十一届亚运会所用的检测方法为例，说明如下：

1. 筛选方法

尿样送到试验室后，分别取数毫升放小试管内，分交各组进行筛选实验。共分为：挥发性含氮化合物组、难挥发含氮化合物组、利尿剂及特殊结构化合物组、甾体同化激素组。

（1）挥发性含氮化合物组 主要检测刺激剂。这类药物多以游离形式排出，其检测流程如图 1，所用气相色谱条件列于表 3。

（2）难挥发含氮化合物组 主要检测麻醉镇痛剂和 β-阻断剂。这两类药物多以结合形式排出，因此需先水解，使之游离，再进行衍生化后检测，其方法流程如图 2，色谱条件如表 4 所示。

图 1 挥发性含氮化合物检测流程图

图 2 难挥发含氮化合物检测流程图

表 3 气相色谱操作条件

项目	内 容	项目	内 容
仪器	HP5890A 气相色谱仪氮磷检测器	空气流速	90ml/min
	HP3393A 积分仪 HP7673A 自动进样器	补充气流速	27ml/min
色谱柱	HP-5，长 17m，内径 0.2mm，膜厚 0.33 μ m	进样口温度	250
载气	氦气	检测器温度	280
流速	2ml/min	柱升温程序	100 保持 1min，以 10 min 升至 200
分流比	1 10		再以 20 /min 升至 300，保持 4min
氢气流速	3.0ml/min		

表 4 气相色谱操作条件

项 目	内 容	项 目	内 容
仪器	同表 3	补充气流速	332ml/min
色谱柱	HP-5 , 长 17m , 内径 0.2mm , 膜厚 0.33 μ m	进样口温度	250
载气	氦气	检测器温度	280
流速	1.9ml/min (20)	柱升温程序	180 保持 1min , 以 10 /min 升至 220
分流比	1 6		再以 5 /min 升至 260 , 然后以 10 /min 升至 280 , 保持 5min
氢气流速	3.4ml/min		
空气流速	109ml/min		

(3) 利尿剂组药物经提取后用高效液相色谱法分析检测 , 此组同时检测 2 种兴奋剂 , 咖啡因和匹莫林 , 检测程序和色谱条件分别见图 3 和表 5。

表 5 液相色谱操作条件

项 目	内 容	项 目	内 容
仪器	HP1090 高效液相色谱仪 , 二极管阵列检测器 , 自动进样器 , 计算机 HP9000-300 型	梯度条件	时间 (min) 流动相 A (%) 流动相 B (%)
色谱柱	LiChrosorb RP-18 , 5 μ m , 20cm $\times$ 4.6mm I.D.		0.01 88 12
流动相 A	6.9g 磷酸氢二钠与 1.305g 盐酸乙胺用超纯水溶解并稀释至 1000ml , 以磷酸调 pH 至 3.0		6.0 84 16
流动相 B	乙腈		9.5 70 30
流速	1ml/min		9.8 55 45
		柱测波长	20.0 40 60
		柱温	275 , 230 , 216nm
			40

图 3 利尿剂等检测流程图

图 4 甾体同化激素检测流程图

(4) 甾体同化激素组 此类药物有的以游离形式 , 有的以结合形式排出 , 我们所用的方法为同时检测。其流程和色谱条件如图 4 和表 6 所示。

表 6 气-质联用操作条件

项目	内 容	项目	内 容
仪器	HP5890A 气相色谱仪, HP5970B 质量选择检测器, HP3000 计算机, HP59970 化学工作站, HP7673A 自动进样器	接口温度	290
色谱柱	HP-5, 长 17m, 内径 0.2mm, 膜厚 0.33 μ m	柱升温程序	100 保持 1min, 以 16 /min 升至 220 再以 3.8 /min 升至 299 , 保持 6min
载 气	氦气	电离电压	70eV
流 速	1ml/min	倍增电压	2000 V
进样口温度	280	离子源温度	250

2. 确证方法

经筛选判为阳性的尿样, 需进一步加以确证, 根据规定, 确证结果须给出药物或其代谢物的质谱图, 因此在确证方法中均使用气相色谱-质谱联用仪, 确证时的分组同筛选方法中所述。

(1) 挥发性含氮化合物组方法同筛选, 最后之提取物浓缩后进样于 GC/MSD。色谱条件见表 7。

表 7 气-质联用操作条件

项目	内 容	项目	内 容
仪器	同表 6	柱升温程序	80 保持 1min, 以 20 min 升至 240 , 再以 15 min 升至 280 , 保持 10min
色谱柱	HP-5, 长 25m, 内径 0.2mm, 膜厚 0.33 μ m	电离电压	70eV
载气	氦气		2200V
进样口温度	250	离子源温度	200
接口温度	280		

(2) 难挥发含氮化合物组方法同筛选, 最后之衍生化产物取小量进样于 GC/MSD。色谱条件见表 8。

表 8 气-质联用操作条件

项 目	内 容	项 目	内 容
仪器	同表 6	柱升温程序	180 起, 以 10 min 升至 220 , 再以 5 min 升至 260 , 然后以 10 min 升至 280 , 保持 11min
色谱柱	HP-5, 长 25m, 内径 0.2mm, 膜厚 0.33 μ m	电离电压	70eV
载气	氦气	倍增电压	2200V
流速	0.96lmin (180)	离子源温度	200
分流比	1 5		
进样口温度	250		
接口温度	280		

(3) 利尿剂组此组药物需衍生化, 然后进样于 GC/MSD。方法见图 5 (a, b) 色谱条件见表 9。

表 9 气-质联用操作条件

项 目	内 容	项 目	内 容
仪器	同表 6		保持 5min，再以 10 /min 升至 290 ，
色谱柱	A 第一组药物：HP-1，长 25m，内径 0.2mm，膜厚 0.33 μ m		保持 10min，最后以 10 /min 升至 300 保持 1min；
	B 第二组药物：HP-5，长 17m，内径 0.2mm，膜厚 0.33 μ m		B100 起，以 20 /min 升至 240 ，
载气	氦气		保持 0.5min，再以 1 /min 升至 242 ，
流速	1ml/min		保持 1min，最后以 20 /min 升至 290 ，
进样口温度	280	电离电压	70eV
接口温度	290	倍增电压	2000 V
柱升温程序	A 80 起，以 20 min 升至 280	离子源温度	250

图 5a 利尿剂确证流程图

图 5b 利尿剂确证流程图

(4) 甾体同化激素组 方法均同筛选，唯最后得出全质谱图作为确证。

现代的兴奋剂检测实验室多采用自动化程度较高的仪器，并由计算机控制，可以自动进样，提高准确性和重现性，并可编制检测程序，大大方便了此项工作。

需要提出的是禁用药物中的肽类激素药物是 1990 年以后才提出的，目前还没有很好的检测方法，同时因为它们都是人体内的内源性物质，在分析方法和数据积累、限量等方面还需要做更多的工作才能订出较合适的标准。

六 我国的兴奋剂检测工作

为迎接 1990 年第十一届亚运会在北京召开和承担运动员尿样的检测工作，于 1986 年 9 月由中国医学科学院药物研究所和国家体委体育科学研究所协作，共同筹建我国的兴奋剂检测中心。经过三年的努力，1989 年 3 月开始，接受了 IOC 医学委员会兴奋剂和体育生化分委会的三次预考和两次水平考试，共 38 个未知尿样均获得了准确结果，顺利通过。于 1989 年 11 月正式考试，分析 10 个未知尿样，又按时得出全部正确结果，同年 12 月 8 日，IOC 副主席、IOC 医学委员会主席 Alexandre de Merode 亲王写信给中国兴奋剂检测中心，正式通知确认其为合格的兴奋剂检测实验室。因此我国成为当时世界上第 20 个、亚洲第 3 个合格的实验室，可以独立承担各种运动比赛的兴奋剂检测工作。此后每年复试也都合格，一直保持了此资格。现在该检测中心设在国家体委运动医学研究所内。

从匹兹堡会议看分析化学动向

程介克
(武汉大学分析化学教研室 430072)

第 40 届匹兹堡分析化学及应用光谱会议和展览会于 1989 年 3 月 6 日至 10 日在美国亚特兰大市宽广的乔治世界会议中心隆重召开。参加会议人数达 26,000 余人,宣读及墙报交流学术论文 1600 余篇,参展仪器公司 850 家,展出摊位 2500 余个,展览面积相当于 14 个足球场。本届匹兹堡会议不仅是分析化学方面最大的学术会议,也是自然科学中最大的学术会议。由于世界各国分析化学家竞相参加,国际第一流的分析仪器公司纷纷拿出最新仪器参展,使会议充分展现了分析化学领域中最新研究成果及分析仪器的最新产品。因此,匹兹堡会议被誉为“世界分析化学及分析仪器的窗口”。

现代科学技术发展的特点是学科之间的相互交叉及渗透,不断开拓新领域,促进各学科的发展。40—50 年代的材料科学、60—70 年代的环境科学曾促进了分析化学学科的发展。进入 80 年代,世界各国对生命科学的研究,投入了大量人力及物力。据美国科学基金会统计资料,1988 年美国大学研究及发展经费中,生命科学研究经费占 56%、化学研究经费仅占 5%。美国大学的化学家为了获得充分的经费,纷纷投入与生命过程有关的化学问题研究,如生物无机、生物有机、生物分析、生物物化及生物高分子等领域。生命科学正在促进分析化学学科的发展。从会议的论文分类(表 1)可以看到这一发展趋势。从分析对象来看,生物分析及生命科学的论文最多,其次是环境分析及材料分析。从分析方法来看,生物分析及生命科学中应用最多的是分子分析方法,如色谱、质谱、红外及电化学分析的论文数均居于前列(100 篇以上)。它们的总数超过会议论文总数的一半。其中以液相色谱论文数最多。无机分析中应用最多的原子分析方法如原子发射光谱、原子吸收光谱、X 射线荧光光谱的论文已居次要地位,其总数不到 10%。

表 1 第 40 届匹兹堡会议论文分类

按方法分类	论文数	按对象分类	论文数
液相色谱	317	生物分析及生命科学	94
气相色谱	110	环境分析	72
超临界流体分离	60	材料特性	70
质谱	156	仪器发展及改进	58
电化学及电化学分析	109	水分析	39
红外光谱	104	表面化学	36
原子发射光谱	97	在线分析及过程控制	30
计算机/实验室信息管理系统	68	食品分析	10
原子吸收光谱	48	法检	8
拉曼光谱	32	其他（化学研究）	26
热分析	26		
光度及荧光光度	20		
核磁共振	11		
X 射线荧光光谱	9		
其他	55		

会议组织 38 次专题讨论会，其中 18 次为生物分析和生命科学研究以及与其关系密切的色谱、质谱、电化学分析的专题讨论会。此次会议讨论的主题是 90 年代中分析化学在生物工程及生物药物领域中的作用。目前生物化学家通过遗传工程已有大量实用的纯蛋白质。在未来的十年中，蛋白质工程肯定会全部走向消费。但目前在 100,000 个有用的人体蛋白质中，已知结构的蛋白质仅 2000 个（占总数 2%）。人们开始懂得蛋白质的第一代结构，但有关第二代、第三代和第四代结构只有很少一点知识和论据。Bristol-Myers 生物工程副主席 R.Elander 教授在会议上呼吁，生物化学家十分需要生物传感器及控制分析。目前世界上虽已有 860 个生物工程公司，但由于缺乏先进的分析方法和分析仪器，目前被批准的生物工程产品还很少、很慢，远远不能满足需要。因此，分析化学家应该学习生物化学，与生物学家携手共同解决生物工程中存在的生物分析问题，研究发展新的生物分析方法。

为了防止环境污染，各国正在进行国际合作，加强监测，制定更严厉的规章来保护环境。对于大气将需要更多的监测仪器和新的分析技术来预防空气中新毒物，使人们生活在清洁的空气中。为了预防水的污染，在水质监测中，美国环境保护局建立了气相色谱-质谱法测定水中痕量有机物质，仅这一项测定，每年花费 1 亿美元。但很多有机化合物不挥发，气相色谱法不能检测出；有些有机化合物的质谱还无谱图可查。结果约有一半有机化合物未测出。他们认为液相色谱-多种光谱法将是适宜的方法，希望分析化学家发展新技术，建立新方法。

光谱分析 众所周知，传统的光谱检测系统是单色仪加光电倍增管。现在一些新的光学多道检测器，如光电二极管阵列检测器已经装配到多种光学仪器上。但它具有噪音较大、暗电流大、灵敏度低及线性范围窄等缺点。本届会议上，在光谱分析中采用电荷耦合阵列检测器（charge-coupled device array detector），简称 CCD 检测器，引起人们普遍的注意。它具有光谱响应范围宽、量子效率高、暗电流小、噪

音低、灵敏度高及线性范围宽等优点（表 2）。CCD 可以

表 2 光电倍增管与光学多道检测器比较

类 型	光电倍增管 (PMT)	光电二极管阵列 (PDA)	电荷耦合阵列 (CCD)
光谱响应 (nm)	200 — 650	180 — 900	200 — 1100
量子效率	低 $\begin{cases} 600\text{nm} 5\% \\ 300\text{nm} 21\% \end{cases}$	较高 $\begin{cases} 600\text{nm} 73\% \\ 300\text{nm} 40\% \end{cases}$	高 $\begin{cases} 400—500\text{nm} 90\% \\ 200—1100\text{nm} 10\% \end{cases}$
暗电流	较小 (3count/s)	大 (36000e/s)	小 (< 0.001e/s)
噪 音	无 (0)	大 (1200e)	小 (6e)
灵敏度 (600nm , S/N)	低 (4)	低 (1)	高 (28) <理想值 31>
线性范围	小	小	大 ($10^5—10^6$)
相	一维	二维	二维
快速光学过程	不适应	光谱	可测 10^{-12}sec .
适用性	多种光谱	光度、荧光、拉曼、发射、 光谱、HPLC 等	荧光 (时间分辨)、拉曼、发 射、光谱、HPLC、毛细管电 泳等

同时多行取数据，得到波长-强度-时间的三维谱图。与光电阴极器件联用，可以观察到 X 射线图像。美国亚利桑那大学 M.B.Denton 等在这次会议上提出的高效液相色谱-荧光光度法测定致癌的多核芳香族碳羟化合物，应用 CCD 检测器，采用简易、价廉的氙灯荧光光度计来检定及识别色谱峰。不用富集浓缩试样，直接测定土壤及水中痕量芴、菲、蒽、荧蒽、芘、■及花等。检测下限达到 2.52ppt (25fg/g)—121ppt (1.2pg/g) 见表 3。还提出了 CCD 检测器用于发射光谱、拉曼光谱、薄层色谱、重叠色谱峰的分析、录制档案中电子图像等一系列研究报告。工业观察家预计在 1991 年匹兹堡会议上，CCD 检测器会成为多种光谱分析仪器的组成展出，如荧光光度计、拉曼光谱仪、发射光谱仪、高效液相色谱仪及毛细管电泳仪的检测器，将会成为光分析检测技术中一项重大革新。

表 3 电荷耦合阵列检测器 (CCD) 在 HPLC- 荧光法检测下限

化合物[a]	检 测 下 限[b]		线性范围
	Ppt (ng/L)	fg (10^{-15}g)	
芴	16.6	166	10^5
菲	44.6	446	10^5
蒽	8.91	89	10^6
荧蒽	101	1000	10^5
芘	121	1200	10^5
■	20.5	205	10^6
花	2.52	25	10^6

(a) 色谱流出液中； (b) 氙灯光源

在光分析中由于采用等离子体、傅里叶变换及激光等新技术，各种光谱分析正处于蓬勃发展时期。在无机分析方面，多元素同时分析方法，ICP 发射光谱、ICP 质谱、X 射线荧光光谱已成为主要采用的分析技术。

在会议上 ICP 发射光谱论文已占发射光谱论文总数 90% 以上。ICP 质谱的发展更引人注目，从 1980 年以来，ICP 质谱发表文献量成指数增长，按照这一发展趋势，到 2000 年每年发表 ICP 质谱的文章将会超过 3.7 万篇。ICP 质谱由于检测下限低 [40 余种元素检测下限达 $10\text{--}60\text{ppt}$ (pg/ml)，优于石墨炉原子吸收法]、基体影响小、线性范围宽 ($10^5\text{--}10^6$)，可多元素同时测定，在痕量元素分析中已成为重要的分析技术。在有关痕量分析专题讨论会上， fg (10^{-15}g) 级超痕量分析已成为讨论的中心议题，有关这方面的研究，以激光作为激发光源的各种光分析法，已成为发展的主流，如激光共振电离光谱 (RIS，检测下限，单个原子— 10^{-20}g)、激光共振电离质谱 (RIMS, $10^{-19}\text{--}10^{-18}\text{g}$)、激光电离质谱 (LIMS, 10^{-17}g) 及激光石墨炉原子荧光光谱 (LGAFS, 10^{-15}g)。傅里叶变换技术已得到较广泛的应用，如 FT-IR、FT-NMR、FT-MS 等，比相应的传统的分析方法具有更为优越的性能。在这次匹兹堡会议上，又首次展出傅里叶变换荧光光度计，它是荧光光度仪器方面的一个新进展。使用多频率脉冲激发，可以微秒速率得到相-调幅响应曲线，转换成多频率荧光光谱，为时间分辨荧光光谱研究提供了有力的工具。

经典的光度分析法在本世纪 40 年代是研究和应用较多的分析方法，据英国分析文摘 (Anal. Abstr.) 统计，40 年代光度分析发表文献量占分析化学文献的 $1/4$ 。以后逐年减少，到 1988 年只占 10%，其中约一半是我国发表的文献。科学技术发达的国家（如美国）发表的文献已很少。美国分析化学杂志上已很少见到光度分析的文章。据美国化学会 1987 年收集美国近 300 所大学化学系教师的研究方向，未见到以光度分析为主要研究方向者。我国分析化学杂志在 1987—1989 年发表光度分析文章仍占 30%，表明我国分析化学在新技术、新方法和新仪器的研究和应用方面，还远远落后于国际先进水平。

色谱分析 将分离与测定合二为一，也可将浓缩富集、分离、测定联用。对复杂试样中痕量组分的测定、形态分析以及化学性质相近的元素、有机化合物的分析都是一种有力的重要的分析技术。特别在生物分析及生命科学研究中更是不可缺少的手段。近 10 年来，色谱分析的文献及色谱仪的销售额均占分析化学领域总数的 $1/3$ 以上。本届会议色谱方面的论文近 500 篇，也占论文总数约 $1/3$ (表 1)，安排色谱专题讨论会共 5 次 (居于各种分析技术的首位)。在色谱分析中，高效液相色谱近几年来发展最快，大大超过气相色谱的发展速度。这是由于已知化合物中仅约 20% 具挥发性，而 70% 以上为不挥发化合物，采用液相色谱分析技术更简便。在生物分析及生命科学中的生物大分子 (如肽、蛋白质、核酸等) 的分离、提纯及分析，主要依靠液相色谱技术。自 1984 年以来，高效液相色谱仪的销售额已超过气相色谱仪，居于各种分析仪器之首。离子色谱在阴离子分析方面的独特作用及其实用性，获得极为广泛的研究和应用，近年来已扩大到氨基酸等生物分析方面。离子色谱仪的增长十分惊人，1984—1989 年以来，其销售额增长约 7 倍，在分析仪器销售中增长最快。会上，离子色谱 (IC) 与 ICP 发射光谱联用 (IC/ICPcombo.)，用于海水分析，在 1 分钟内测定 61 种元素，检测下限为 $1\text{--}100\text{ng/ml}$ ，灵敏度提高 50—100 倍，是离子色谱的一个新发展。

色谱分析的论文和仪器的展出虽居第一位，但这次会上没有出现惊

人的发展。新技术及新仪器提高了分离能力以及具有更复杂的计算机控制和数据处理能力。由于生物工程研究的增长,制备色谱用于生物大分子的分离及纯化,已成为十分活跃的领域。如用于蛋白质分离及纯化的制备色谱仪,色谱柱直径为 5—60cm,蛋白质进样量达到 0.5—500g。近几年的超临界流体色谱(SFC)热,由于 SFC 趋向成熟,部分已转向超临界流体萃取(SFE)。应用 SFE 快速处理试样,并采用 SFE-SFC 及 SFE-GC 联用技术,适用于环境固体、食品、农产品、高分子及生物材料中痕量有机物快速测定。薄层色谱由于采用自动取样以及新的光谱及质谱检测器,改变了过去那种分辨率低和劳动强度大的面貌,似乎重新被发现,引起更多人的研究兴趣。

毛细管电泳是一种新的分离技术。它融合了高压电泳的高速、高分辨率和高效液相色谱的高效率的特点。采用毛细管柱(50—100 μm 直径),内充流动电解质溶液,两端加高电压[(2—3) $\times 10^4\text{V}$],试样从柱的一端引入,利用压力梯度及分子迁移力的差异,各组分在管内流体中电泳分离,被分离组分在毛细管的末端检测。此法具有试样体积小(注入 1—10nl),分离效率高(1 $\times 10^6$ 理论塔板数,比 HPLC 高十几倍)、分离速度快(一般在 10min 内)及灵敏度高(检测下限 10^{-15} — 10^{-20}mol/L)等特点,适用于生物分析中离子型化合物(如氨基酸、肽、蛋白质及核酸等)的快速分析。在 1988 年匹兹堡会议上,人们曾怀着浓厚的兴趣讨论这一新的有力的分离技术,还没有商品仪器展出,但 1989 年已有五家仪器公司展出了各有特色的毛细管电泳仪,反映了这一新技术蓬勃发展的速度。Dionex 公司展出的毛细管电泳仪(CES I 系列)具有精密及适应性广的特色,三种自动化进样法(电移动、虹吸及压入法)、三种控制电源(恒电位、恒电流及恒功率),有较好电梯度,紫外及荧光检测器采用光导纤维比色池,灵敏度高,荧光检测下限 1pg。仪器功能用薄膜键控制和内嵌式电视显示。这一新分离技术使用很小直径(14 μm)毛细管微型柱,超微体积(pl)进样,电化学法检测,用作化学传感器,可以分离测定单个神经细胞中神经传递物质超痕量(f mol/L)多巴胺等。目前这一新技术如雨后春笋般增长。第一届国际毛细管电泳讨论会已于 1989 年 4 月在美国波士顿召开。毛细管电泳在生物工程及生物药物分析中将具有广阔的应用前景。

电化学分析 匹兹堡会议上,电化学分析也是一个较活跃的领域。在美国大学中,电化学家的专业领域往往是分析化学。不像我国电化学家在物理化学专业。会议中的电化学分析,实际上是电化学及电化学分析。组织的专题讨论会侧重于电化学,如液-液界面电化学、电极-溶液界面新探针(主要采用光谱电化学)、电极表面特性及结构、生物电化学等。提出的论文也以电化学理论和方法为主。电化学与电化学分析的结合,对理论联系实际、引进新技术、发展新方法及探讨有关机理的研究十分有利。相反将电化学与电化学分析割裂开,对电化学分析的发展极为不利。

生物电化学分析在生物分析及生命科学研究中已成为一种重要的分析技术。在有关生物化学过程中的氧化还原、价态、形态,生物微环境中痕量物质的测定、现场分析及活体分析中,电化学分析都是不可缺少的分析手段。超微电极、化学修饰电极及生物传感器的研究发展很快,

电化学检测器在色谱及毛细管电泳等现代分离方法中已得到普遍应用，并在不断革新发展中。光谱电化学在探讨电极反应过程等机理研究方面，愈来愈受到重视。

质谱分析 质谱的新技术及新仪器主要针对生物工程及生物化学领域，以及环境分析及药物检测的应用。关键是扩大质谱范围及提高灵敏度，使质谱分析扩大到高分子量化合物及不稳定的分子。超质量（hyper mass）技术利用生物分子含有离子基团能产生带电荷离子。这些离子的质荷比低，可以采用串联质谱法，使质谱范围扩大几个数量级。如 LC/MS/MS 串联质谱采用大气压离子化（API）技术，高效液相色谱柱流出液注入联结的离子喷头，通过热喷雾进入离子源，采用场解吸（FD）或快速原子轰击（FAB）离子化，进入质谱仪检测。这种接口已经消除了 HPLC 和质谱联用的所有主要障碍（也可用于超临界流体色谱，离子色谱及毛细管电泳与质谱的连接），使质谱范围扩大到分子量为 1.0×10^5 的生物大分子化合物，灵敏度达到 10^{-12} — 10^{-15} mol/L。可应用于多肽、蛋白质及核苷酸等生物分析。新近发展起来的四联质谱，已经得到分子量为 1.3×10^5 的高分子化合物的质谱。这一新技术打开了百万个离子及高分子化合物的门。

为了提高对生物大分子检测的灵敏度，采用高分辨电磁扇面、双电子倍增检测器，结合不同的离子化方法，使新展出的电磁扇面质谱仪比常用质谱仪的灵敏度提高 100 倍。

分析仪器的发展 匹兹堡会议显示出分析仪器正处于繁荣发展时期。在过去五年内，世界分析仪器的销售额增长近一倍，1989 年估计达到 48 亿美元。分析仪器的最大买主是美国占 40%；其次是西欧占 27%；西太平洋地区（日本、中国、澳大利亚）占 24%，其中日本占 20%；其他（加拿大、拉丁美洲、中东、苏联、东欧）占 9%。销售额最大的仪器公司是美国 Perkin-Elmer（4.8 亿美元）、美国 Hewlett-Packard（3.9 亿美元）、日本岛津（3.5—4.0 亿美元）及美国 Waters（2.0 亿美元）。上述美国三个仪器公司的销售额之和已达到世界仪器总销售额的四分之一。因此，不论从分析仪器的使用以及仪器制造方面，美国均明显居于领先地位；其次是日本、西欧。苏联、中国、东欧及第三世界仍处于相当落后的地位。从本世纪 40 年代以来，由于电子学及固体物理学的发展，促进了分析化学中电子仪器的发展及应用，形成了一些重要的仪器分析方法。70 年代由于小型计算机及微型计算机的发展，计算机开始装配入分析仪器，成为仪器的重要组成部分，使分析仪器向自动化方向发展。因此，在分析化学中使用仪器的简便快速的分析方法，取代烦琐费时、大量手工操作的经典化学方法，已经成为分析化学现代化的重要标志。

联用技术及联用仪器 由于现代科学技术的发展，样品的复杂性、测量难度、要求信息量及响应速度在不断提高，给分析化学带来十分艰巨的任务。采用一种分析技术，不可能解决一个复杂的、未知样品的快速定性、定量、价态及形态分析的难题。如美国环境保护局实验室采用高灵敏度、多元素同时快速测定的 ICP/MS 法检测湖水中 45 种元素，其检测下限一般达到 0.2 ng/ml。对美国东部 118 个湖泊测量结果，在全部湖泊中都能检测出的元素仅 5—6 种，在 80% 以上湖泊中，待测元素约一半未检测出，需预浓缩 10—1000 倍。有关元素价态、形态的信息不能获

得。联用技术将两种（或两种以上）分析技术联接，互相补充，从而可以完成复杂的分析任务。如形态分析已采用 FIA-HPLC-ICP/MS 联用技术来完成，并已出现商品化的联用仪器。目前已知化合物已超过 1×10^7 个，而且新化合物正以约十年翻一倍的速度猛增，带来大量未知化合物的检定任务。对未知挥发性化合物的分析已广泛采用 GC-MS、GC-FTIR-MS 及 GC-NMR 等联用仪器；对不挥发性或热不稳定的多组分化合物则已采用 HPLC（或 SCF）-FTIR，FTIR-MS，NMR 或 FAB/MS 等联用仪器。联用技术及联用仪器的组合方式，特别是三联甚至四联系统的出现，已成为现代分析仪器发展的重要方向。

过程分析 工业生产中保证产品质量的关键是质量控制。在工业发达的国家受到高度重视，如美国每年用于分析检测的费用为 500 亿美元，每天要进行 2.5 亿次分析，影响美国全国三分之二产品的质量。美国现有化学家约 20 万人，据美国化学会统计，其中 20%（4 万人）从事分析化学工作，为化学各分支学科中人数最多者（其他学科有机 14%、高分子 11%、生化 9%、环境 8%、物化 7%、药物化学 8%、无机 5%、农业及食品 4%、其他 14%）。4 万名分析化学家中 58%（2.3 万人）在工业部门工作。

由于工业生产的迅速增长，特别是工业生产的自动化。产品质量控制分析，采用取样后在实验室中进行分析的离线（off line）分析方法，已远远不能满足生产的要求。产品质量的保证及改善往往取决于生产流程过程中化学成分（或元素含量）的控制。因此，在生产流水线（at line）控制分析、在线（on line）分析以及线中（in line）分析等现场流程质量控制分析方法应运而生，形成过程分析化学一门新的领域。各种现代分析方法都已用于过程分析，如气相色谱、液相色谱、光吸收及发射光谱、质谱、核磁共振、X 射线荧光光谱以及电化学检测系列等。本届会议展出的光谱分析仪器，表明光谱技术已经愈来愈多地应用于过程分析，特别是应用光学多道检测器的阵列数字分析系列，如过程光电二极管阵列分析器（process diode array analyzer，简称 PDA 分析器）可作多组分气体或流动液体的在线分析，在 1 秒内可提供 1800 种气体、液体或蒸气的分析结果，应用于试剂、塑料、药物及食品工业过程中产品质量控制分析。新近发展的线中分析，指在生产流水线中直接分析，不用取样，主要采用传感器直接插入生产流水线的分析方法。因此，有关传感器的响应速度、抗干扰能力、重现性及稳定性的研究，以及采用传感器为基础的分析仪器，将会成为未来分析仪器的主要研究领域之一。

化学计量学 化学计量学是应用数学及统计学方法选择最佳测量条件，从少量测量中获得更多的化学信息，并应用到工业过程的自动控制，从而大大提高了分析化学的重要性。化学计量学的先驱美国 Kowalski 教授在匹兹堡分析化学前沿研讨会上提出了他的观点，他认为“化学计量学将使分析化学从实验室发展成为一个科学领域”，从极少的实验中得到大量的知识，这一原理在统计学中早已知道，但在分析化学家中却懂得很少。为此他提出基于流动注射分析的教学方法，其优点是废液体积小、化钱少以及计算机化。新的培训方法不仅可以培养出熟悉化学计量学的分析化学家，还将培养出一批可从事工业过程自动控制的“仪器工程师”和“测量工程师”。在美国仪器学会（ISA）的会议上有关这一领

域的讨论十分活跃。

机器人 分析仪器的计算机化及自动化,使进样、实验条件的优化、数据的获得、贮存及处理等均能完全自动化。但很多经典分析操作,如试样的溶解、熔融、稀释、离子交换、萃取及滴定等,若仍采用手工操作是十分烦琐费时的。采用机器人来完成分析前样品预处理,与现代自动化仪器结合起来,可以得到一个完善的全自动化分析系统。机器人也使一些经典的化学分析方法可以与纯仪器方法相竞争。

实验室信息管理系统(LIMS) 分析仪器的全部自动化,日益加快的测量中得出更多的数据,分析化学家、实验室管理人员都面临着数据管理问题,如数据计算、绘图、报告结果、保存记录、编制控制图表和数据存档等。在1990年匹兹堡会议上,对计算机及LIMS将引起更多的关注,安排了五次专题讨论会,有美国、日本、英国、朝鲜等国有关LIMS经验交流及前景报告。预计LIMS将会随着自动化的发展而日益受到重视。

分析化学的现状和未来

高 鸿

(西北大学化学系 西安 710069)

20世纪以来,分析化学蓬勃发展,经历了三次巨大的变革。第一次在本世纪初,物理化学的发展为分析方法提供了理论基础,使分析化学从一门技术变成一门科学。第二次在二次世界大战后,特点是仪器分析方法的大发展,物理学和电子学的发展促进了分析化学的发展。从70年代末到现在,分析化学正处在第三次大发展时期,这一时期的特征是:分析化学正走向信息时代,计算机时代;生命科学的发展,计算机的发展促进了分析化学的发展。目前由于生产和科技的发展,要求分析提供更多、更全面的信息,从常量到微量及微粒分析;从组成到形态分析;从总体到微区分析;从整体到表面及逐层分析;从宏观组分到微观结构分析;从静态到快速反应跟踪分析;从破坏试样到无损分析;从离线到在线分析等等。分析化学吸收了当代科学技术的最新成就(包括化学、物理、电子学、生物学等),利用物质一切可以利用的性质,建立表征测量的新技术,不断开拓新领域,正在走向一个更新的境界。

一 分析化学前沿

分析化学是目前化学中最活跃的领域之一。分析化学中活跃的领域又在什么地方?

从对象来看,与生命科学、环境科学、高技术材料科学有关的分析化学是目前分析化学中最热门的课题。

从方法来看,计算机在分析化学中的应用和化学计量学是分析化学中最活跃的领域。

分析化学的特点是新方法层出不穷,旧方法不断更新。40年代原子

能、半导体材料的发展,物理学、电子学的发展,促进了原子光谱分析的发展。时至今日,这些学科仍然在继续发展,与之有关的分析化学分支学科也在不断发展。因此,对分析化学来说,不一定是新的分支学科发展取代旧的分支学科,而常常是新的不断出现,旧的不断更新。80年代分子光谱分析的发展并不限制原子光谱分析的发展。因而在讨论分析化学前沿时,不但要看到新问题、新学科、新领域,而且要看到目前各分支学科中的新的生长点、新的热点、新的领域。

下面从分析化学的分支学科来看分析化学的前沿和热点。

1. 光谱分析方面

光谱分析一直是分析化学中最富活力的领域。60年代等离子体、傅里叶变换、激光技术的引入,出现了等离子体-原子发射光谱(ICP-AES)、傅里叶红外光谱(FT-IR)、激光光谱等一系列新方法。70年代检测单个原子的激光共振电离光谱的出现,使光谱分析的灵敏度达到了极限。80年代崛起的等离子体-质谱(ICP-MS)成为更接近“理想的多元分析方法”,40多种元素检出限达到 $10\text{--}60\text{pg/ml}$ 。X-射线荧光光谱有进一步的发展,70—80年代应用全反射技术,灵敏度提高约1000倍,检出限 $\text{ppb}(10^{-9})$ 级。使用粒子(质子)加速器及同步加速器,粒子束可以聚焦在 $1\mu\text{m}$ 直径,可作 $\text{ppm}(10^{-6})$ 级多元微区分布分析,如一根头发横截面上锌和硒的微区分布分析。

激光拉曼光谱与FT-IR相配合已成为分子结构研究的主要手段。利用表面增强拉曼效应使激光拉曼光谱的灵敏度提到 $10^5\text{--}10^7$ 倍。共振拉曼光谱灵敏度高,特别适用于微量生物大分子检测,可以直接获得人体体液的拉曼光谱图。激光诱导荧光光谱的灵敏度已达到单分子检测水平,在生物医学中已用于癌症的早期诊断,用作高效液相色谱检测器,检出限为 10^{-15}g 。

光谱检测从传统的光电倍增管,过渡到光二极管阵列检测器,又迅速出现了新一代的电荷耦合阵列检测器(CCD)。它具有量子效率高、暗电流小、噪音低、灵敏度高优良性能,在高效液相色谱荧光法检测中,检出限达到 10^{-15}g ,并可获得多个化合物的三维荧光光谱图。预计在1—2年内,CCD检测器将会成为图像检测器装配到荧光光度计、拉曼光谱仪、发射光谱仪、高效液相色谱仪及毛细电泳仪等仪器中,成为光谱分析的重大革新。

激光在分析化学中的应用,已成为活跃的前沿领域。激光的高强度、单色性、定向性等优越性能,使痕量分析的灵敏度达到了极限值,实现了检测单个原子和单个分子的水平(表1)。

光导纤维化学传感器又称光极(optrode),由激光器、光导纤维、探头(含固定化试剂相)及半导体探测器组成。光导纤维化学传感器是分析化学在80年代中一项重大发展。目前已有80多种传感器探头设计用于临床分析、环境监测、生物分析及生命科学等领域。如 pH 、 CO_2 、 O_2 、碱金属、非碱金属、代谢产物和酶、免疫传感器等。新的血气分析仪装配有 pH 、 CO_2 及 O_2 三个传感器,进行活体分析,已成功地用于心肺外科手术的临床连续监测。

2. 电化学分析方面

表 1 痕量分析方法检出限

方 法	检出限 (— lg m)
X 射线荧光光谱 (XRF)	7
吸光光度 (Spectrophotometry)	8
荧光光度 (Spectrofluorometry)	9 (ng)
溶出伏安法 (Stripping voltammetry)	10
火焰原子吸收光谱 (FAAS)	10
发射光谱 (AES)	10
ICP-发射光谱 (ICP-AES)	11
石墨炉原子吸收光谱 (GFAAS)	12 (pg)
火花源质谱 (SSMS)	12
ICP-质谱 (ICP-MS)	12
质子诱导 X 射线荧光光谱 (PIXE)	13
中子活化 (NAA)	14 (fg)
加速器质谱 (AMS)	16 (fg)
二次离子质谱 (SIMS)	16
同步加速器 X 射线荧光光谱 (SXRF)	17
激光电离质谱 (LIMS)	18 (ag)
激光共振电离质谱 (RIMS)	20
激光共振电离光谱 (RIS)	22
激光荧光光谱 (LIF)	22

电化学传感器 60—70 年代发展起来的离子选择性电极已进入稳定发展时期，在环境、医药、在线分析等方面获得广泛应用。80 年代由于生物分析及生命科学的发展，生物传感器应运而生。近几年生物传感器的发展，成为电分析化学中活跃的研究领域。仿生生物传感器和化学修饰微电极制作生物传感器已经成为热门课题。

化学修饰电极 通过物理或化学方法，在电极表面接上一层化学基团形成某种微结构，得到人们预定的新功能电极，有选择地进行所期望的反应，在分子水平上实现了电极新功能体系的设计。步入人们向往已久的分子设计及分子工程学研究阶段，成为电化学及电分析化学中最活跃的前沿领域之一。金属卟啉类、酞菁类、聚合物、主-客体络合物、无机物化学修饰电极在电催化、光电催化、电化学传感器、选择性富集分离等方面的广阔应用，显示了它在当代前沿领域研究及应用中光辉的前景。

光谱电化学 电化学及电分析化学研究中一项新的突破。将光谱(包括波谱)和电化学研究方法相结合，同时测试电化学反应过程的变化，形成了现场 (in situ) 光谱电化学。这项研究已发展到利用现场紫外、可见和红外光谱；拉曼光谱和表面增强拉曼光谱；电子自旋共振波谱；电子能谱等光谱及波谱技术。研究电极过程动力学、电极表面、界面(液-固、液-液)电化学。各种光谱、波谱、能谱及新发展的电化学现场扫描隧道电子显微镜等非电化学技术，从电化学体系获得的信息必然与电化学参量(电位、电流等)密切相关。因此，光谱电化学将电化学及电

分析化学的研究从宏观深入到微观，进入分子水平的新时代。

微电极伏安技术（简称微电极技术）80年代发展起来的一种新的电化学测试技术。微电极直径一般为几微米，最小达 $0.3\mu\text{m}$ ，随着电极的缩小，物质在电极表面的扩散由于边缘效应而成球形，使传质过程极大地增加。微电极的优异性能表现在电极响应速度快，扫描速度高，极化电流小，已应用于生物分析及生命科学，如在活体分析中，微电极用作电化学微探针，检测动物脑神经传递物质的扩散过程。在电化学免疫分析中，取 nL 量样品，可以测定 10^{-19} — 10^{-20}mol/L 免疫球蛋白-G。在流动注射和高效液相色谱流动体系，以及低极性、高阻抗的有机溶剂中，微电极可以构成性能优良的电化学检测器。微电极响应速度快的独特性能在光谱电化学的测量上已经显示出光辉的应用前景。

3. 色谱分析方面

色谱分析是分析化学中发展最快、应用最广的领域之一。现代色谱分析将分离和连续测定结合，也可以浓缩、分离、测定联用。对复杂体系中组分、价态、状态、化学性质相近的元素或化合物的分析，色谱是一种重要的分析技术。色谱在制备分离及提纯方面也是一种有力的手段。50年代兴起的气相色谱。60年代发展的色质（GC-MS）联用技术。70年代崛起的高效液相色谱。80年代初出现的超临界流体色谱。80年代末迅速发展的毛细管区带电泳。使色谱分析一直充满活力，迅速发展。

色谱分析的研究及应用十分活跃，色谱论文在世界第一流的美国“分析化学”杂志中，从60年代到现在保持在24—30%（表2）。

高效液相色谱 70年代发展起来的色谱技术。在已知化合物中70%以上为不挥发性化合物，可以简便的采用液相色谱分离。在生命科学中多肽、蛋白质及核酸等生物大分子的分离分析以及制备提纯方面，高效液相色谱已成为最活跃的研究领域。在色谱柱及固定相研究方面，高效微型柱、毛细管柱、各种手性固定相、分离蛋白质专用柱相继出现。通用的检测器一直在探讨中，在光谱检测中，光学多道图象检测器将会得到更多的研究及应用；光二极管阵列检测器已经装配到商品仪器；电荷耦合阵列检测器（CCD），由于其优异性能即将装配到商品仪器上。应用激光技术的光谱检测器正在研究发展中。电化学检测器也是十分活跃的研究及应用领域，特别是微电极的研究及应用。

表2 中国、美国、苏联、日本分析化学杂志发表文章统计（%）

方法	中国 (87 — 89)	美国 (1989)	苏联 (1988)	日本 (1988)
原子光谱				
发射光谱	6	2	7	5
原子吸收	9	3	8	6
X 射线荧光光谱	2	0.4	2	4
分子光谱				
分光光度	30	1	15	11
荧光光度	5	5	1	4
化学发光	3	2	3	3
红外光谱	2	2	3	3
拉曼光谱	0.2	1		0.6
电化学分析	21	17	17	8
色谱	9	26	22	24
分离及富集	2	3	7	7
质谱	0.6	16	4	6
核磁共振	0.7	3	0.3	0.6
流动注射	2	3	1	3
容量分析	2	0.2	2	1
计算机及自动化	3	4	2	6
其他	4	11	8	10

中国：分析化学 美国：Anal.Chem. 苏联：Ж у р . А н а л . Х и м . 日本：分析化学（日）

金属配合物高效液相色谱及离子色谱用于痕量分析是近年来相当活跃的研究领域。柱前及柱后衍生技术、高灵敏度衍生试剂、联用技术大大提高了分析的灵敏度及适用性，如最近出现的 IC-ICP/AES 联用商品仪器，用于海水分析，1min 内测定 61 种元素，检出限 1—100ng/ml。

超临界流体色谱 80 年代出现的新技术。它能在较低温度下分离热不稳定、挥发性差的大分子，柱效比高效液相色谱高几倍，并可采用灵敏的离子化检测器，弥补了气相色谱和高效液相色谱某些不足之处。应用于生物医学及高分子化合物。近几年出现超临界流体萃取，统称为超临界流体分离。

气相色谱 80 年代已进入成熟期，填充柱已被柱效更高的毛细管柱所取代。气相色谱与其他仪器联用（如 GC-SM 及 GC-NMR 等）已成为分离、鉴定、剖析复杂挥发性有机物最有效的手段之一。

毛细管区带电泳 简称毛细管电泳是近 2—3 年迅猛发展起来的一种新的分离技术。兼有高压电泳的高速、高分辨率及高效液相色谱的高效率优点。采用毛细管柱（直径 25—50 μm ），内充流动电解质溶液，两端加高压[（2—3） $\times 10^4\text{V}$]，试样从柱的一端引入，利用压力梯度及分子迁移力的差别，各组分在管内流体中电泳分离，已分离组分在毛细管的另一端检测。毛细管电泳具有试样体积小（1—10nl），分离效率高（柱效达 100 万理论塔板数，比高效液相色谱约高一个数量级）、分离速度快（10—20min）、灵敏度高（检出限 10^{-15} — 10^{-20}mol/L ）的特点。适用

于离子型生物大分子如氨基酸、肽、蛋白质及核酸等快速分析。

4. 质谱及核磁共振方面

70 年代末到 80 年代初发展起来的串联质谱 (MS/MS)、(LC-MS) 及软电离技术, 使质谱应用扩大到生物大分子, 成为这方面研究的前沿。LC/MS/MS 串联质谱采用大气压电离源, 质量范围扩大到分子量为 10 万的生物大分子, 灵敏度达到 10^{-12} — 10^{-15} mol/L, 应用于生物医学、药物、生物工程领域。

核磁共振波谱是测定生物大分子结构的有力手段。二维及三维核磁共振波谱测定溶液中蛋白质三维结构, 应用于生物工程领域。500—600MHz 二维及三维共振波谱仪, 采用微处理机控制仪器操作、数据处理及显示, 通过光导纤维可以和其他计算机形成网络。傅里叶变换核磁共振波谱已应用于工业质量控制。

5. 化学计量学与计算机应用方面

以计算机应用为主要标志的信息时代的来临, 给科学技术的发展带来巨大的冲击, 分析化学也不例外。各种现代分析仪器技术的发展, 改变了分析化学的面貌, 过去获取精确的原始分析数据是分析工作中最困难的一步, 现代分析仪器具有在相对短的时间内提供大量原始分析数据的能力, 甚至连续提供具有很高时间、空间分辨率的多维分析数据。如何处理这些原始分析数据, 以最优方式从中提取解决实际生产科研课题所需要的有用信息, 就成为矛盾的主要方面。化学计量学就是在这一背景下诞生与发展的。分析工作中传统的实验设计、采样、校正等方法, 已不能适应新形势下的要求。化学计量学应用统计学、数学与计算机科学为工具, 发展了新的分析采样理论、校正理论及其他各种理论与方法。化学模式识别与专家系统能协助分析工作者将原始分析数据转化为有用的信息与知识, 为进行判别决策及解决实际生产科研课题提供依据。

分析化学的作用由单纯提供原始数据上升到直接参与实际问题的解决, 分析化学已发展成为名副其实的信息科学。

分析仪器的的发展也跨上了计算机化这一新的台阶, 极大提高了分析仪器提供信息的功能, 使分析仪器进入过去传统分析技术无法涉足的许多领域。例如用航天器运载分析仪器探测火星上有没有标志生命的化学物质存在, 不需运送分析试样, 而是直接将分析信息送回地球等。

二 分析化学的未来

分析化学的飞跃发展, 使分析化学经典的定义、基础、原理、方法、技术及仪器等方面都发生了根本的变化。经典分析化学与之密切相关的是定性分析系统、重量法、容量法、溶液反应、四大平衡等; 基本原理主要是化学热力学及少量化学动力学。而现代分析化学与之密切相关的是化学计量学、过程控制、传感器、自动化分析、机器人、专家系统、界面、固定化、胶束介质、生物技术及生物过程, 以及分析化学微型化带来的微电子学、集微光学和微工程学等等。现代分析化学已经远远超出化学的概念, 突破了纯化学的领域。它将把化学与数学、物理学、计算机科学、生物学紧密地结合起来, 发展成为一门多学科性的综合性科学。因此, 出现了一些“分析学”及“分析科学”等议论。我们认为目

前不应纠缠在名词术语的讨论上，应该展望未来，看到分析化学已经或即将发生的根本变化。

经典分析化学的另一个特点，分析化学的任务仅限于提供分析数据，局限于实验室操作。近年来，化学计量学的迅速兴起，它对分析化学的发展起了巨大的推动作用，化学计量学的先驱、美国著名分析化学家 B.R.Kowalski 宣称“分析化学已由单纯的提供数据，上升到从分析数据中获取有用的信息和知识，成为生产和科研中实际问题的解决者”，他认为“化学计量学将使分析化学从实验室发展成为一个科学领域”。如以化学计量学为基础的过程分析化学（process analytical chemistry）的形成与发展。在现代工业的自动化生产中，过程质量控制分析是保证产品质量的关键，产品质量的保证及改善取决于生产过程中化学成分（或元素含量）的控制。为了推动过程质量控制分析，美国国家科学基金会于 1984 年在华盛顿大学（西雅图）建立了“过程分析化学中心”。由 B.R.Kowalski 担任研究中心主任。此中心的任务是研究及开发尖端在线分析仪器及分析方法使之成为自动化生产过程的组成部分。研究课题包括采样；仪器装置/传感器；多参量数据分析方法（如校正、分辨率、精密度、灵敏度、速度、模式识别及统计方法等）；自动化/控制等方面。化学计量学在这些课题研究中发挥主导作用。过程分析化学由化学、化学工程、电子工程、工艺过程及自动化控制等学科领域相互渗透交叉组成。各种现代分析技术如分子光谱、电化学分析、色谱、质谱及波谱等都已用于过程控制分析仪器，如新的过程光二极管阵列分析器（process diode array analyzer）可做多组分气体或流动液体的在线分析，在 1 秒钟内可提供 1,800 种气体、液体或蒸气的分析结果。应用于试剂、塑料、药物及食品工业过程中产品质量控制分析。

过程分析化学已从工业过程控制发展到生物化学及生态过程控制，如化学计量学能根据人的营养需要，从分析数据来控制食油或黄油的生产质量。对分析数据进行汇编及处理能建立某一区域或炼油厂的油类质量分布。在生态领域不仅对河流质量进行周期性监测控制，且对水的质量进行评价分类。分析化学正经历着一次极其深刻的变革，将使分析化学产生质的飞跃。

1980 年 9 月英国曼彻斯特大学理工学院（UMIST）新建立了一个引人注目的系——仪器装置与分析科学系，教学内容涉及仪器装置、生物工程、控制工程等领域，标志着分析化学已进入了一个新的时代，分析科学的时代。

（本文是国家教委科学技术委员会化学学科组于 1990 年 5 月在北京大学召开的“分析教育研讨会”，会上高鸿代表程介克、陈洪渊、常文保、王保宁和江祖成作了“分析化学现状及未来”的报告。根据与会同志们的意见，对报告进行了修改。本文是该报告部分内容摘要）。

80—90 年代的稀土元素分析

程介克

稀土元素由于特殊的 4f 电子结构, 从而具有特殊的电学、光学、磁性和化学性质, 为近代探索高技术材料的主要研究及开发对象, 如稀土光电子材料、磁性材料、超导材料等。在稀土的研究、开发及应用中, 对稀土材料的分析测试提出愈来愈高的要求。如高纯稀土已由 4 个 9 发展到 8 个 9, 高纯稀土中 10^{-10} — 10^{-12} g/g 痕量杂质的测定; 稀土工业生产过程中, 特别是自动化生产过程中在线分析; 水、土壤、动植物等生物材料中痕量稀土的分析等。稀土分析正处于蓬勃发展过程中。在稀土分析中, 由于稀土元素化学性质十分相似, 它们的互相分离和分别测定, 一直是分析化学中难题之一。因此, 稀土元素分析的重要性无论从学术价值或实用观点来看都日益增长。

— 80 年代的成就

1980 年以来, 我们根据美国《化学文摘》计算机检索提供的文献, 及《中国无机分析化学文摘》人工检索所得国内文献, 先后曾发表 3 篇稀土元素的评述。根据我们收集文献资料的统计, 在 80 年代中, 国内外发表稀土分析文献共 2232 篇, 国内发表文献 1230 篇, 占总文献量 55% (表 1), 表明我国稀土元素分析研究已成为国际上一支不可忽视的力量。

表 1 稀土分析文献分类 (1980—1989)

方 法	国内外文献		国内文献		国外文献	
	文献数	所占%	文献数	所占%	文献数	所占%
分离方法	534	23.9	309 (58 %) *	25.1	225 (42 %)	22.5
吸光光度法	528	23.7	403 (76 %)	32.8	125 (24 %)	12.5
活化分析法	303	13.6	64 (21 %)	5.2	239 (79 %)	23.9
原子发射光谱法	291	13.0	179 (62 %)	14.7	112 (38 %)	11.2
荧光光度法	101	4.5	57 (56 %)	4.6	44 (44 %)	4.4
电化学分析法	98	4.4	67 (68 %)	5.4	31 (32 %)	3.1
质谱法	92	4.1	15 (16 %)	1.3	77 (84 %)	7.7
原子吸收及原子荧光法	74	3.3	26 (35 %)	2.1	48 (65 %)	4.8
X 射线荧光光谱法	60	2.7	30 (50 %)	2.4	30 (50 %)	3.0
容量法	52	2.3	30 (58 %)	2.4	22 (42 %)	2.1
重量法	11	0.5	4 (36 %)	0.3	7 (64 %)	0.7
其他	60	2.7	28 (60 %)	2.4	30 (40 %)	3.0
综述及专书	28	1.3	16 (57 %)	1.3	12 (43 %)	1.1
总 数	2232		1230 (55 %) *		1002 (45 %)	

*国内文献在国内外文献中所占比例

80 年代中, 稀土分析专书仅见武汉大学化学系等撰写的“稀土元素分析化学”(1981—1983 年), 全书 70 余万字, 包括稀土元素基础理论、

各种分离及测定方法、典型的试样分析方法等，是一部较全面、详尽的参考书。我国发表稀土分析综述性文章最多（占 50%），《分析实验室》杂志从 1988 年开始，每两年定期发表一篇稀土元素分析综述，内容全面，引用国内外文献齐全，如 1988 年稀土元素分析综述引用国内外文献 1184 篇。“中国稀土元素分析研究新进展”一文介绍了我国稀土分析取得的成就，引起国外同行学者的兴趣。日本对稀土元素分析也较重视，《Bunseki》杂志每 3 年发表一篇稀土分析综述，引用一些有实用价值的文献，但多偏重于日本国内的文献。

80 年代稀土分析的成就，主要在吸光光度、电化学分析、质谱、光谱、活化分析、分离等方面有突破性进展。

1. 吸光光度法

我国在稀土显色剂的研究及应用方面取得显著的成就。国际上常采用的稀土显色剂为对称的变色酸双偶氮类衍生物，如偶氮胂、偶氮氯膦等。我国在这方面的突破，一是发现不对称的变色酸双偶氮类显色剂具有更高的灵敏度和选择性，合成出性能超过偶氮胂和偶氮氯膦的优良显色剂，如对乙酰基偶氮胂、偶氮氯膦-mA 和偶氮氯膦-mN 等。另一突破是发现多卤代变色酸双偶氮衍生物显色性能更为优异，显色剂的灵敏度和选择性都有显著提高。灵敏度比国际常用的偶氮胂及偶氮氯膦提高 2—3 倍；选择性的提高表现在一般严重干扰元素如钙、镍、铬、铁、铝等允许量由微克级提高到毫克级（提高 2—3 个数量级），代表性的试剂如三溴偶氮胂及 DBC-偶氮胂等。这些新研制的稀土显色剂在生产实际中均获得广泛的应用，先后获得国家奖励。

我国研制的稀土新显色剂，提出了一些简便、快速测定微量稀土总量的新方法。经过长期生产实际的广泛应用，已经建立了一批国家标准分析方法，如三溴偶氮胂已用于光度法测定大米、小麦中大于 0.05ppm（即 0.05 $\mu\text{g/g}$ ）稀土总量的标准方法（GB7630-87[标]，1988）、以及铝及铝合金中 0.001—0.10% 轻稀土总量测定标准方法（GB6987-88[标]，1989）；对马尿酸偶氮氯膦（武汉大学研制）已用作土壤中 0.01—0.05% 稀土总量光度测定标准方法（GB6260-86[标]，1986）。

我国稀土多元络合物的研究，在 80 年代中期很活跃，提出了不少灵敏度高的多元络合物显色体系，并对有关机理进行了研究，有较高学术价值。但显色反应体系大多在弱酸、中性到弱碱性介质中反应，共存离子的干扰较严重，选择性较差，实际应用有较大局限性，近几年研究工作已明显减少。

2. 电化学分析

稀土元素中，铈（）、镱（）、钐（）的半波电位较正，具有还原为二价离子的极谱波。只有铈的极谱测定应用较多。有人甚至认为稀土极谱分析是“禁区”。80 年代，我国分析化学家对稀土极谱络合吸附波的研究有重大突破，形成具有中国特色的稀土电化学分析法。高小霞对稀土极谱络合吸附波进行了系统的研究，并有系统的评述。

极谱络合吸附波测定稀土，基于稀土离子和某些具有电活性有机络合剂络合后，络合物中有机配位体产生还原的新极谱波。由此可以测定稀土。用于生物材料、发光材料、矿石中稀土的测定，灵敏度较高，一般在 10^{-8} — 10^{-7}mol/L 。高小霞在 Gschneidner 主编的《稀土物理及化学

手册》专书中对稀土的极谱测定作了专门介绍。

3. 质谱分析

80 年代兴起的以电感耦合等离子体 (ICP) 作为光源的等离子体质谱, 用于超痕量稀土分析具有以下优点: (1) 超高灵敏度 (ppb—ppt, 即 10^{-9} — 10^{-12}); (2) 线性范围宽 (10^5 — 10^6); (3) 快速 (1—2min); (4) 多元素同时分析; (5) 谱线简单, 基体影响小; (6) 元素定量分析及同位素测定。等离子体-质谱 (ICP-MS), 等离子体-原子发射光谱 (ICP-AES) 及火焰原子吸收光谱 (FAAS) 检测稀土元素灵敏度的比较见表 2。由表 2 可见 ICP-MS 的检出限是在 3—27ppt (pg/ml) 之间, 由于所有稀土元素都有良好的检出限, 明显优于 ICP-AES 及 FAAS 法。稀土元素的 ICP-MS 的谱线比 ICP-AES 简单 (见图 1), 基体影响小。

表 2 检出限的比较 (ng/ml)

元素	ICP-MS	ICP-AES	FAAS
Y	0.003	0.06	300
La	0.007	0.4	2000
Ce	0.004	2	
Pr	0.006	30	4000
Nd	0.017	10	2000
Sm	0.025	20	600
Eu	0.009	1	40
Gd	0.027	7	4000
Dy	0.018	4	200
Ho	0.004	10	100
Er	0.009	1	100
Tm	0.004	7	40
Yb	0.016	0.04	20
Lu	0.003	8	2000

ICP-MS 应用于测定地质材料中稀土是特别吸引人的新技术, 不用富集及分离, 可以直接测定矿石中 ng/g 级稀土, 相对标准偏差 $\pm 2.5\%$, 已应用于地质材料例行分析。也应用于纯铀、纯氧化钬、粮食 (面粉及米粉等) 及环保试样中痕量稀土元素测定。预计 ICP-MS 在稀土分析中将会得到深入研究及推广应用。ICP-MS 仪国内仅进口数台, 关于应用于稀土分析研究的报道还很少见。

一些新的质谱技术, 如二次离子质谱 (SIMS) 在微粒样品中痕量稀土元素的测定方面具有独特的作用, 已用于单矿、陨石中 ppm—ppb (10^{-6} — 10^{-9}) 级稀土元素测定和煤表面、铸铁中铈的表面分布。激光共振电离质谱 (RIMS) 具有很高灵敏度, 最好的检出限 10^{-20} g, 美国橡树岭国家实验室研究了所有稀土元素的测定条件, 其他稀土元素不干扰。

4. 原子发射光谱

一直是测定微量单一稀土元素最有效、应用最广泛的测试手段之一, 也是稀土产品质量控制分析的主要方法。

直流电弧光谱采用直流电弧光源, 在痕量稀土分析中一直广泛采

用。60年代北京有色金属研究总院应用自制的石英旋流气室，研究控制气氛直流电弧发射光谱法测定高纯稀土材料中痕量稀土杂质。经过多年的研究及应用，拟定了测定7种高纯稀土氧化物中14个痕量稀土杂质的分析方法，测定下限为 $1 \times 10^{-5}\%$ — $5 \times 10^{-3}\%$ ，满足了99.9%—99.99%高纯稀土分析的要求。应用 α -羟基异丁酸为淋洗剂的离子交换法；或P507萃淋树脂法富集分离的化学光谱法可以分析纯度为99.99—99.9999%的高纯稀土氧化物。

80年代应用等离子体作为激发光源的ICP-AES法已经成为原子发射光谱发展的主流，在稀土分析中的应用广泛，成为微量单一稀土测定的主要分析方法。已应用于高纯稀土、地质材料、稀土混合物及富集物、金属合金、生物材料及环境试样分析等。

ICP-AES可以直接分析纯度为99.9%—99.99%的高纯稀土氧化物，如高纯 La_2O_3 、 Tb_4O_7 、 Dy_2O_3 、 Tm_2O_3 、 Yb_2O_3 、 Lu_2O_3 、 Y_2O_3 等。但ICP-AES应用于高纯稀土产品分析的进展较慢，主要由于灵敏度仍不够高，测定下限未超过控制气氛的直流电弧法。这是ICP-AES的进样效率低及基体的严重干扰所致，只有采用高分辨光谱仪才能充分发挥ICP-AES对稀土元素的检测能力。

80年代以来，样品引入系统的研究逐年增长，进样方式已有高效液相色谱、流动注射、石墨炉等，从手工操作发展到联用技术。HPLC-ICP-AES已用于高纯稀土分析。FIA-ICP-AES用于高纯氧化钇的分析，进样效率高（100样次/h）。石墨管电热进样-ICP-AES用于高纯氧化镧的分析等。

5. 中子活化分析

80年代稀土元素活化分析的文献迅速增加。国外的研究和应用十分活跃。活化分析文献量已占总文献量的1/4。国内的文献虽有所增长，但远不及国外的发展速度。反应堆中子活化分析是目前常用的痕量分析方法中最灵敏的方法。中子活化分析法测定单一稀土具有许多优点：（1）灵敏度高；（2）专属性强；（3）多元素同时测定；（4）不用定量分离；（5）不用试剂空白校正；（6）可以无损分析；（7）准确度及精密度高；（8）易实现自动化。它的致命的弱点是需要原子反应堆进行中子活化，目前最廉价的实验反应堆也在100万美元以上。限制了它的广泛应用，特别是在第三世界各国。

仪器中子活化分析不需化学处理，方法简便快速，研究报导较多，主要应用于地球化学、环境科学和生命科学。

6. 分离及富集

由于稀土元素含量低，共存元素及基体的干扰，以及稀土元素之间相互干扰，测定前常需要进行分离及富集，以消除干扰，提高稀土元素在基体中浓度。

高效液相色谱及离子色谱将稀土元素的分离和连续测定结合，也可以富集、分离、测定联用，方法简便、快速（10—20min）。近年来发展较快，已用于核燃料、岩矿、合金、磷酸、稀土氧化物中单一稀土的分离及测定。新稀土显色剂三溴偶氮胂、DBC-偶氮胂、DBF-偶氮胂已研究用于高效液相色谱光度法分离及测定稀土、钍、锆等。

萃取分离主要应用于稀土与其他元素的分离，一般是测定前分离及富集。徐光宪、袁承业等撰写《稀土的溶剂萃取》专书，总结了我国在

稀土萃取方面的研究工作及成果。在稀土分析中主要应用膦类及胺类萃取剂， β -二酮类 PMBP 也是常用的萃取剂。

二 90 年代展望

90 年代生命科学、环境科学、高技术材料科学的发展，对稀土元素分析提出了愈来愈高的要求。我国稀土资源极为丰富，随着稀土的开发及应用，稀土元素已大量进入生活环境，如稀土微肥的大面积推广。动物及植物生物材料中稀土含量一般在 ppm—ppb (10^{-6} — 10^{-9}) 级。稀土元素对环境的影响，如尘埃、土壤、水中痕量稀土的变化，一般也在 ppm—ppb (10^{-6} — 10^{-9}) 级，但海水中稀土浓度在 ppt (10^{-12}) 级。高技术材料已经提出 8 个 9 超高纯稀土材料的要求，痕量稀土及非稀土杂质测定的检出限，要求达到 10^{-10} — 10^{-12} 水平。

在稀土无机及地质材料分析中，中子活化法的灵敏度最高，但比较费时，用于大量试样的例行分析也不适宜，难以推广应用。ICP-MS 是较可取的方法，若与适当的富集分离技术相结合，将是高纯稀土材料及环境分析中有效的途径。美国环境保护局环境监测实验室最近采用 ICP-MS 测定湖水中稀土等 49 种元素，12 个稀土元素的检出限 0.01—0.1ng/ml。对美国东部 250 个湖泊测定结果，Eu、Gd、Er、Tm 在所有湖泊中均未检测出，仅有一半湖泊中检测出 Y、Ce、La3 个元素。因此，采用流动注射 (FIA) 进样、高效液相色谱 (HPLC) 富集分离及 ICP-MS 测定的 FIA-HPLC-ICP-MS 联用技术将是发展的方向。

在生物分析及生命科学领域中，由于需要更高的灵敏度 (10^{-15} g)，一般不要求多元素同时测定。激光分析技术如激光荧光光谱、激光共振电离光谱，激光共振电离质谱、激光电离质谱等具有很高灵敏度，将是研究及应用的发展方向。激光荧光光谱测定铈的测定下限达到 4×10^{-16} g/ml；采用三维导数时间分辨荧光光谱技术可以同时测定铈、钐、铕、镱。

传统的光谱检测系统是单色仪加光电倍增管。一种新的光学多道检测器——电荷耦合阵列检测器 (charge-coupled device array detector, CCD 检测器) 引起人们极大的兴趣，如用发射光谱测定 1000 倍基体 Gd 中 1ppm ($1 \mu\text{g/g}$) Fe，使复杂的基体谱线干扰得到消除。

现代工业的自动化生产中，过程质量控制分析是保证质量的关键，主要采取生产过程的在线分析 (on line) 及线中分析 (in line)。我国稀土在线分析的研究已经开展数年，1990 年 9 月在北戴河召开了“稀土在线分析”交流会，将促进我国稀土在线分析的进一步发展。

分析仪器已经进入完全自动化。80 年代在其他领域已经应用的机器人，在分析测试中已经用于难以仪器化的经典化学分析操作。在矿物、岩石等地质材料的稀土测定中，应用机器人完成称样、溶样 (或熔样)、稀释、离子交换分离，通过计算机与 ICP-原子光谱测定稀土相连接，实现了矿石中稀土测定的自动化。不仅大大减轻了分析工作人员的劳动强度，还消除了人为偶然过失误差，提高了分析的精密度。

国际化学裁军核查比较试验

钟玉征

(防化指挥工程学院 北京 102205)

军事上以毒害作用杀伤人、畜的化学物质叫军用毒剂或毒剂。以毒剂杀伤有生力量的各种武器叫化学武器。自从德军在第一次世界大战中首先使用化学武器之后,使用化学武器就被认为是一种非人道主义的行为。以后的战争中,凡使用过化学武器的国家,都遭到受害国及世界人民的强烈反对。爱好和平的人民迫切希望化学武器最终会被真正的禁止。

第一个为国际公认的禁止化学武器公约是 1925 年 6 月 17 日在日内瓦通过的“关于禁用毒气或类似毒品及细菌方法作战的议定书”,世称为《日内瓦公约》。当时,中国是加入“议定书”的国家之一。1952 年,周恩来外长以中华人民共和国政府的名义发表声明予以承认。联合国大会于 1968 年 12 月 5 日通过决议,号召一切国家严格遵守“日内瓦公约”。

本世纪 70 年代以后,国际裁军谈判开始把注意力集中到禁止化学武器方面,并于 1980 年在国际裁军委员会中专门成立了化学武器特设委员会。1989、1990 两年,国际化学裁军谈判有了较大的进展,提出了新的化学武器裁军方案。与 1925 年的“日内瓦公约”相比,1989 年方案的规定更全面详细,包括:不使用、不研究、不生产、不存贮和不转让化学武器;彻底销毁现有化学武器,拆除并销毁生产化学武器的设施;对公约中各项内容都给予严格的定义和有严格的检查与监督核查措施。

公约的签定固然重要,但签定后如何保证公约的履行,更需要做大量工作。为了对公约的执行实施有效的监督,需要一套标准的核查程序、方法、技术与制定相应的国际化学裁军核查实验室来做这项工作。在全面禁止与彻底销毁化学武器公约生效之前,化学武器特设委员会要为建立标准核查程序与方法做准备。

一 国际实验室间化学裁军核查比较(循环)试验

国际实验室间化学裁军核查比较(循环)试验(下简称“联试”)是化学武器特设委员会技术秘书处为制定标准核查程序、方法和步骤组织有关国家的实验室对模拟核查各种背景情况下采得的样品的分析实验。

因为核查的目的有多种,像指控使用化学武器的染毒现场核查、非生产毒剂的质疑性核查、非存贮化学武器的核查等。样品也有多种,如水、泥土、空气等。所以,这种模拟核查样品分析将一次又一次(循环)地举行。参试实验室都以分析未知样品的方式自行设置实验方法与实验。这样,“联试”就带有考核的性质,有很强的竞争性,故称“比较实验”。实验之后,各国专家聚会,公布答案,交流工作经验,所总结出来的方法,将是今后监督公约履行的核查标准方法的基础。

表 1 是历次“联试”的情况。

表 1 历次联试的情况

序	年份	模拟核查的背景	样品种类与总数	配制样品的国家	参试国家	实验室数
1	1989	指控使用化学武器的染毒现场	空气（吸附剂）泥土（共 9 个）	法国	英国	1
					法国	1
					德国	1
					澳大利亚	1
					加拿大	1
					荷兰	1
					挪威	1
					芬兰	1
					瑞典	1
				瑞士	1	
本次联试共参加国家及实验室总数					10	10
2	1990	化工厂	废气（吸附剂） 废水 原料、产品、反应物 （卫生棉球）（共 29 个）	澳大利亚	除参加第一次者外，增加	
					美国	2
					苏联	1
					中国	1
					捷克斯洛伐克	1
					印度	1
本次联试共参加国家及实验室总数					15	16
3	1991	军事设施	混凝土 橡胶 油漆	荷兰	除参加第二次者外，苏联加 1 个实验室	
					本次联试共参加国家及实验室总数	
					15	17

二 违禁品

总的来说，全面禁止与彻底销毁化学武器公约所禁止的物质，就是毒剂。但实际情况却很复杂。如果核查中发现了毒剂的降解物或前体，那么都有理由怀疑被核查的国家生产（存贮）过毒剂或准备生产毒剂。有的物质既可作生产毒剂的原料，又可用作生产民用品的原料，它们都属监控物质范围。为了明确应当核查的物质种类，公约草案将违禁品以目录的方式列出来。表 2 列举了 1989 年公约草案所列出的违禁品。

表 2 中的物质都属化学裁军核查的内容。其中 A 目录 1 列出的是毒剂如含磷毒剂（神经性毒剂）、硫芥、氮芥和路易氏剂（糜烂性毒剂）、失能剂 BZ 等，还有两种毒素。B 目录 2 的 A 部分和 C 目录 2 的 B 部分是合成毒剂的直接前体，例如硫二甘醇，将它氯化之后，就生成芥子气。D 目录 3 是“双效用”（dual purpose）物质，像光气，它既是毒剂，又是合成染料的重要原料。由于化学裁军核查的对象多是可能违约的嫌疑

性核查，所以在对未知样品中的物质进行识别时，往往超出了表 2 的范围。例如第二次“联试”模拟核查一个化工厂，要求查明该厂是否在生产民用品的同时，秘密生产过毒剂。我们查明了该厂是一个生产 DDV 的工厂。实际上，我们是从样品中发现亚磷酸三甲酯和三氯乙醛以及 DDV 之后，才能得到结论的，这些都不是“目录”中要核查的物质。在废水样品中，我们同时也找到了甲基磷酸（B 目录 2A 部分第 1 个物质）、异辛醇（非“目录”中物质）和极少量的甲基磷酸异辛酯（B 目录 2A 部分第 1 个物质）。因此，还是有理由怀疑该工厂生产过“神经性毒剂”。

表 2 1989 年公约草案列出的违禁品（化合物后括号内的数字是 CA 登记号）

A. 目录 1

1.0-烷基（ $\leq C_{10}$ 含环烷基）烷基（Me, Et, n-Pr 或 i-Pr-）膦酰氟

例：沙林 0-异丙基甲基膦酰氟（107-44-8）

梭曼 0-片纳基甲基膦酰氟（96-64-0）

2.0-烷基（ $\leq C_{10}$ 含环烷基）N, N-二烷基（Me, Et, n-Pr 或 i-Pr）

膦酰胺基氰化物

例：塔崩：0-乙基-N, N 二甲基膦酰胺基氰化物（77-81-6）

3.0-烷基（H 或 $\leq C_{10}$ 含环烷基）-S-2-二烷基（Me, Et, n-Pr 或 i-Pr）-胺基乙基烷基硫代膦酸酯及相应的季胺化合物

例：VX：0-乙基-S-2-二异丙基胺基乙基甲基硫代膦酸酯（50782-69-9）

4. 硫芥子气

例：芥子气（H）：双（2-氯乙基）硫化物（505-60-2）

倍半芥子气（Q）：1, 2-双（2-氯乙基硫代）乙烷（3563-36-8）

氧联芥子气（T）：双（2-氯代乙基硫代乙基）醚（63918-89-8）

双（2-氯乙基硫代）甲烷（63969-13-6）

1, 3-双（2-氯乙基硫代）-正-丙烷（63905-10-2）

1, 4-双（2-氯乙基硫代）-正-丁烷

2-氯乙基氯甲基硫化物（2625-76-5）

5. 路易氏剂

路易氏剂 1：2-氯乙烯基二氯肿（541-25-3）

路易氏剂 2：双（2-氯乙烯基）氯肿（40334-69-8）

路易氏剂 3：三（氯乙烯基）肿（40334-70-1）

6. 氮芥气

HN1：双-（2-氯乙基）乙基胺（538-07-8）

HN2：双-（2-氯乙基）甲基胺（51-75-2）

HN3：三-（2-氯乙基）胺（555-77-1）

7. 苯羟乙酸-3-喹啉环酯（BZ）（35523-89-8）

8. 石房蛤毒素

9. 蓖麻毒素

10. 烷基（Me, Et, n-Pr 或 i-Pr）膦酰二氟

例：DF 甲基膦酰二氟（676-99-3）

11.0-烷基（H 或 $\leq C_{10}$ 含环烷基）-O-2-二烷基（Me, Et, n-Pr 或 i-Pr）

-胺基乙基烷基

(Me, Et, n-Pr 或 i-Pr) 膦或相应的季胺化合物

例: QL: 0-乙基-0-2-二异丙基胺基乙基甲基膦 (57856-11-8)

12.0-烷基 ($\leq C_{10}$ 含环烷基) 烷基 (Me, Et, n-Pr 或 i-Pr) 膦酰氯

例: 氯沙林: 0-异丙基甲基膦酰氯 (1445-76-7)

氯梭曼: 0-片纳基甲基膦酰氯 (7040-57-5)

B. 目录 2A 部分

1. 除目录 1 列出的化合物外, 凡是磷原子与一个甲基、乙基或丙基 (正或异) 成键的化合物

2. N, N-二烷基 (Me, Et, n-Pr 或 i-Pr) 磷酰胺的二卤代化合物

3. 二烷基 (Me, Et, n-Pr 或 i-Pr), N, N-二烷基 (Me, Et, n-Pr 或 i-Pr) 磷酰胺

4. 三氯化砷 (7784-34-1)

5. 2, 2-二苯基-2-羟乙酸 (76-93-7)

6. 喹啉醇-3 (1619-34-7) 7. N, N-二烷基 (Me, Et, n-Pr 或 i-Pr) 胺基乙基-2-氯化物及相应的季胺化合物

8. N, N-二烷基 (Me, Et, n-Pr 或 i-Pr) 胺基乙烷-2-醇及相应的季胺化合物

9. N, N-二烷基 (Me, Et, n-Pr 或 i-Pr) 胺基乙烷-2-硫醇及相应的季胺化合物

10. 双- (2-羟乙基) 硫化物 (硫二甘醇) (111-48-8)

11. 3, 3-二甲基丁基-2-醇 (片纳醇) (464-07-3)

C. 目录 2 B 部分

阿米通: 0, 0-二乙基-S-[2 (二乙胺基) 乙基]膦酰氯 (78-53-5)

D. 目录 3

光气 (75-44-5)

氯化氰 (506-77-4)

氢氰酸 (74-90-8)

三氯硝基甲烷 (氯化苦) (76-06-2)

氧氯化磷 (10025-87-3)

三氯化磷 (7719-12-2)

二或三甲基乙基取代磷 (三价) 酸

例: 三甲基亚磷酸 (121-45-9)

三乙基亚磷酸 (122-52-1)

二甲基亚磷酸 (868-85-9)

二乙基亚磷酸 (762-04-9)

一氯化硫 (10025-67-9)

二氯化硫 (10545-99-0)

亚硫酰氯 (7719-09-7)

五氯化磷 (10026-13-8)

三 “联试” 的组织与规定

1. 由化学武器特设委员会技术秘书处组织参试国的实验室协商选出一个实验室为协调实验室并担任专家会议的主席，负责“联试”的组织与协调工作。大家推举了芬兰赫尔辛基大学有机化学系的分析实验室担任这个工作。

2. 样品的准备 由参试国的实验室代表商定模拟核查的题目，指定一个实验室按题目编出一个核查背景的“故事”，按“故事”配出样品。由配样实验室决定是否要向参试实验室详细介绍背景情况。模拟核查题目，应与公约的禁止条款密切相关，例如指控使用、销毁核查等。

3. 样品的传送 由配样国将样品交参试国驻配样国的大使馆或送到参试国，再传送到有关实验室。配样国应对采样、样品包装、保持样品的完整性、运输过程中不失控等总结经验。

4. 时限 自收到样品之日起计算，一个月提交实验结果，随后两周提交详细技术报告。

5. 要求 技术报告的内容应包括处理样品的详细步骤；色谱图：对化合物应有指认及标准谱图对照、仪器型号、工作条件、色谱柱、检测器、概略定量的方法等，均要求详细说明；GC/MS：包括提供总离子色谱、EI 和 CI 质谱、仪器型号、工作条件、识别的化合物的标准谱图；GC/IR：包括提供再现色谱图、红外光谱要有指认及标准化合物（或文献对照）、仪器型号、工作条件等；NMR：要求提供仪器型号、工作条件、化合物谱图与指认偶合常数和标准化合物对照；液相色谱或其他分析手段，均要求提供详细资料；现场分析方法：根据本实验室的现场分析方法与手段，样品就在现场进行分析。

6. 实验结果的公布与专家会议 时限到后，协调实验室会同配样实验室根据答案与各参试实验室的分析结果整理各种数据，统计成绩，给每一个参试实验室编号，将答案及成绩统计分别寄给各参试实验室，这时，每个实验室只知道自己的编号。接着，召开参试实验室的专家代表会议，在会上公开各实验室的编号并讨论两个报告：一是“联试”给化学武器特设委员会的工作报告；一是详细的技术报告，重点是讨论后者。详细技术报告综合了各参试实验室的资料，专家们从技术上探讨不同样品的各种处理方法，对正确的分析结果作出评价，对错误的分析结果则检查其错误原因。最后，通过上述两个文件并决定是否再进行下一次“联试”。

四 我国参加“联试”的情况

化学裁军核查国际“联试”受到各国的重视。通过参试，可以表示本国对化学裁军的积极态度，显示本国毒剂分析技术水平，同时，也为公约签定后被指定为国际化学裁军核查实验室打下基础。中国人民解放军总参谋部防化部组织有关专家成立分析实验室，于 1990、1991 年分别参加了第二次和第三次“联试”。

对我们来说，“联试”的难度是很大的。第一、对手强，参试的实验室有美、苏、英、法、德、加、瑞士、荷兰等 15 个国家的实验室，其中一些是国际著名的实验室如美国加州大学的劳伦斯-利弗莫尔国家实验室（Lawrence-Livermore National Laboratory LLNL）；第二、经验

少，我们没有参加过这种国际较量，在仪器设备上，我们相对地还不十分先进；第三、难度大，在大量常规物质中，隐藏着痕量的待测物，例如第二次“联试”样品在大量的DDV中隐藏着痕量的违禁品；第三次联试样品在大量的石油产物（柴油，汽油）中，隐藏着痕量的违禁品，它们的沸点、挥发度，在溶剂中的溶解性又极其相似；这些都是作为未知物来处理的；第四、时限紧，到时限若不上交实验结果便被取消实验资格。面对着困难，我们全体参试人员怀着为世界和平做贡献、为祖国争光的高度热情与责任感，兢兢业业地用严谨的科学态度工作，最大限度地发挥每个人的才能。在实验中，我们定下了两条原则：

1. 毫不遗漏地将待测物从基质上萃取下来。对不同样品，分别采用了溶剂萃取、吸附剂吸附后洗脱、柱层析及薄层层析等萃取与分离方法和热解吸法。以第二次联试的0.8ml废水样品为例，我们采用高速离心的方法尽量将在水面上比小米粒还小的油珠分离，再用溶剂分级萃取，获得了很好的效果。我们的方法被作为范例录用于第二次“联试”的总技术报告中（见流程图1），也被推荐给各参试实验室在第三次“联试”中采用。

2. 毫不放过仪器分析中给出的任何信息，尤其是在违禁品峰位附近的微小信息。如在第三次“联试”中，样品里放入的违禁品是硫芥及其相关化合物。我们注意了硫芥及其相关化合物结构上的特征，在用GC/FTIR分析时成功地用了“功能团窗口”（Function Group Window）的方法，将芥子气的降解物硫二甘醇和氧化产物芥子砒识别（见表3）。全体参试人员，团结一致，克服困难，在两次“联试”中我们都取得优异的成绩。第二次“联试”我们是分析结果最好的三个实验室之一。第三次“联试”我们以检出率最高、概略定量最准确和使用的分析手段最全而名列榜首，表现了中国人民热爱和平、为世界和平做贡献的实际行动，同时，也为祖国争得了荣誉。

■

表3 用“功能团窗口”方法识别硫芥类物质

化合物	监测基团	专门的窗口 (cm ⁻¹)	样品类型
(ClCH ₂ CH ₂) ₂ SO ₂	—SO ₂ —	1020—1040	混凝土
[(CH ₃) ₃ SiOCH ₂ CH ₂] ₂ S*	O—Si—C—	1049—1126	混凝土
(ClCH ₂ CH ₂) ₂ S	—C—Cl—	663—741 679—756	油漆 橡胶

*是硫二甘醇经硅烷化后的产物

硫霉素及其衍生物合成的进展

黄化民

(吉林大学化学系 长春 130023)

近年来发现了一种新型的 β -内酰胺型抗生素, 它们的代表就是硫霉素(thienamycin), 它的结构与 β -内酰胺型的青霉素及头孢霉素不同。

■

硫霉素最初是 Merck 研究中心由放线菌(streptomyces cattaleya)中分离出来的, 在其他放线菌中也发现了有相同母体的化合物。它们抗药性小、杀菌力很强, 是具有广谱性的抗生素, 从其中分离出来的硫霉素显示优异的抗菌性能, 特别是对绿脓菌有很强的活性。这类新抗生素可以期望成为新一代的抗生素。

硫霉素在水溶液中不够稳定, 虽然可以用微生物培养方法制取, 但产率甚低。因此用合成方法, 找出最佳的合成路线, 筛选出更稳定的硫霉素衍生物已引起世界上有机化学家的注意, 目前已有相当数量的文章发表。从结构来看, 硫霉素是 β -内酰胺与五元环并合而成, 其母环可表示为 ■, 另外还有 3 个手性碳和 3 个取代基, 下面按照合成 A 环、B 环及全合成的顺序, 把近年的研究进展分别举例介绍。

一 β -内酰胺环的合成

综观文献, 合成 β -内酰胺的方法已有百多篇文章发表, 但主要的合成方法大致可分成两种类型, 一种是双分子间的环加成反应, 另一种是单分子的环合反应。

1. 双分子间的环加成反应

■在 β -内酰胺环中间划一十字虚线, 可以看出双分子环加成可能有两种途径, 即 1, 2 与 3, 4 的环加成和 1, 4 与 2, 3 的环加成。这两种方式均已合成成功。

(1) 1, 4 与 2, 3 的环加成反应

烯酮与亚胺的反应是这一类型反应的代表。进行环加成时烯酮的取代基与亚胺的结构是有影响的。实验证明烯酮的活泼顺序如下图, 而乙烯酮本身的活性甚低。当乙烯酮双键碳上氢被烷基取代, 或一个氢被烷基取代, 另一氢被羟氧羰基取代后均可同亚胺反应得到 β -内酰胺。但双键碳上 2 个氢被 2 个羟氧羰基取代后则不能同亚胺反应, 得不到 β -内酰胺。

■

亚胺结构的影响是明显的, 但还看不出规律性。如氯亚胺衍生物、羟氧基肟等与二苯基乙烯酮不能反应, 但可同酰化脲、碳二亚胺及西佛碱等反应。

R ¹	R ²	R ³	R ⁴	产率 %
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₁₁	=N—C ₆ H ₆	90
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	i-C ₃ H ₇	=N—C ₃ H ₇	88
C ₆ H ₅	Cl	C ₆ H ₁₁	=N—C ₆ H ₁₁	65
Br	Br	C ₆ H ₁₁	=N—C ₆ H ₁₁	59
C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	i-C ₃ H ₇	=N—C ₃ H ₇	57
F	H	i-C ₃ H ₇	=N—C ₃ H ₇	32
Cl	H	i-C ₃ H ₇	=N—C ₃ H ₇	20
H	H	i-C ₃ H ₇	=N—C ₃ H ₇	5
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅ CH ₃ S-	
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅		

如果亚胺部分是环，则可以得到双环的 β-内酰胺，例如 2-苯基乙烯酮与 2-苯基-1,3-噻唑啉的反应，但如果改用 2-甲基-1,3-噻唑啉没有得到预期的 β-内酰胺。

烯酮与亚胺反应形成 β-内酰胺的过程，可能是这样的，如果反应中有过量的烯酮存在则同时可以得到六元环化合物。其反应如下：

■

(2) 1,2 与 1,4 的环加成反应这一类型的反应可表示为 ■
异氰酸酯同烯烃衍生物的反应可以作为这一类型反应的代表

■

Merck 研究中心用乙酰氧丁二烯与氯磺酰异氰酸酯(CSI)进行(2+2)加成反应得到 β-内酰胺(见左下图)。Beecham 研究中心完成了另一反应(见右下图)。

■

Kametani 等用苯基异氰酸与不饱和酯反应得到了立体选择的 β-内酰胺。

2. 分子内环合反应

我们从任何一本大学的有机化学教学参考书中几乎都可以看到合成酰胺键的方法：

■

β-内酰胺是具有酰胺键的四环化合物，因此可以参考合成链状酰胺键的方法来合成内酰胺。现在已有一些类似工作发表。

例如由 β-氨基酸酯同格氏试剂的反应：

■

近年来连续发表了一些由 β-氨基酸在脱水剂存在下分子内脱水合成 β-内酰胺的新方法：

■

如果 N-保护的 β-氨基酸衍生物经过羰基缩合反应后在 N-甲基吡啶盐存在下环合可以得 syn-β-内酰胺

■

Watanabe 等人报告了用相转移法制备 β-内酰胺。

■

由卤代酰胺进行分子内环合也可以得到 β -内酰胺

■

二 B 环（五元环）的合成

五元环是二氢化吡咯衍生物，环中有一个双键，为此目前常利用分子内 Wittig 反应，形成双键关环。Shih 等进行了如下的合成（左下图）。Cama 完成了如下反应（右下图）

■

Baxter 也利用分子内 Wittig 反应进行了合成

■

近年来有用偶氮酯进行分子内关环的方法。Cama 和 Salzman 等在二价铈催化下由偶氮酯进行了分子内关环反应

■

1980 年美国一篇专利使用了如下的方法

■

三 硫霉素合成举例

1. 合成法的展望

到目前为止对硫霉素的合成法大致可以分为两种，一种方法是以 β -内酰胺环通过羟醛缩合反应导入 α -羟乙基，作为合成的例子有 Johnston 等的全合成，和以 Salzman、Reider 等由 L-天冬氨酸、Karady 等从 6-APA 原料出发合成光学活性的硫霉素为代表。另一种方法是从在 6 位已有取代基的 β -氨基酸出发合成 β -内酰胺，类似的工作有 Kametani、Stevens 等人的方法。最近还有由 D-葡萄糖合成光学活性六元环内酯的方法。

2. 合成法举例

向 β -内酰胺环进行立体选择的导入 α -羟乙基是合成硫霉素的重要反应之一。曾试图由 β -内酰胺的苄基酯通过羟醛缩合反应以得到 α -羟乙基化合物，但实际上得到是六元环。

■

改用游离羧酸与 2mol 的 LDA 在 THF 中 -30℃ 反应得到了预期的结果。由于生成羧基负离子使得羧基 α -位氢的离去受到抑制。此时同乙醛进行羟醛缩合反应可以得到收率 70% 的产品。

■

从此出发可以进一步进行合成

■

由于硫霉素不够稳定通常是使硫霉素亚甲胺化以合成 N-甲亚胺硫霉素（MK-0787）。其合成方法如下

■

1981 年美国 Merck 公司的一篇专利提出了如下的合成方案

■

硫霉素及其衍生物的合成是目前有机合成化学中比较活跃的领域之

一，已发表了许多论文，但还没有比较完善的合成路线。寻找更佳的合成路线，筛选抗菌性能更优异，更稳定的衍生物，仍然是有机化学家、生物化学家今后要注意的一个领域。参考文献

海洋天然产物有机化学

林永成 龙康侯
(中山大学化学系 广州 510275)

海洋天然产物主要指从海洋生物中分离得到的有机化合物。对这类化合物的分离、化学和药理性质、结构测定、生物合成和人工合成的研究，构成了有机化学的一个新的分支——海洋天然产物有机化学。海洋生物种类繁多，数量庞大，约有 50 多万种，占地球生物资源的 80%，是大自然赋予天然产物化学家进行研究的广阔领域。迄今对海洋天然产物的现代研究只有 20 多年的历史，经过研究的生物只占很小一部分，但是已取得了极其丰硕的成果，从海洋生物中发现的新化合物，以其新奇的结构引人入胜，而它们所具有的强烈和特异的药理活性，特别是对抗癌症和神经心血管等严重疾病的强烈效应更加令人振奋。这一新兴的领域正以巨大的魅力吸引着广大的化学家、医药家和生物学家，因而取得了突飞猛进的发展。

一 海洋天然产物的特点

海洋天然产物的特殊性归因于海洋环境与陆地环境的差异。海洋生物生活于海水之中，海水温度变化不大，海水压力随深度而增加。由于环境的特殊，海洋生物的生活方式和生态变化与陆地生物大相径庭。例如，海藻是靠体表吸取营养的；生物之间用来传递信息的物质、性外激素和异源激素等，陆地生物是靠挥发性高的物质，而海洋生物中只需极微量挥发性低、溶于水的物质例如肽类、甾体和二萜等就能达到目的。

虽然海洋生物代谢过程遵循着地球生命过程的普遍规律，但它们的初级代谢有着明显的特点。例如，光合作用中作为辅助色素的胡萝卜素，海洋植物和陆地植物一样都是经过萜类途径产生的，但是在生物合成最后步骤中发生了变化，产生了非常特殊的结构。从海洋甲藻中发

■

现的主要胡萝卜素(peridinin)(1)和从海绵得到的芳香胡萝卜素(2)都是有意义的例子：像这类含有罕见的丙二烯和乙炔键的胡萝卜素，在海洋生物中是比较普遍的。

另一类反映海洋环境特点的化合物是甾醇，陆地植物产生的甾醇通常与 β -谷甾醇(3)密切相关，但是，海洋生物中含有大量异常的甾醇，大多数是在侧链不同位置上烷化的。在 C-22 和 C-23 位上烷化如珊瑚甾醇(4)，是海洋甾醇的共同特点。作者等从南海珊瑚中发现的一批新的 C $\blacksquare$ 甾醇，也具有这样的特点(5)、(6)、(7)和(8)。

■

由于甾醇被认为在细胞膜的构成和渗透性上是重要的化合物，这些异常的甾醇带来了揭示海洋生物细胞膜特殊功能的信息。上例明显地反映了海洋生物初级代谢与陆地生物间的差别。

海洋生物更大的特点还是在次级代谢方面，海洋生物次级代谢的途径与陆地对应生物几乎完全不同。一个重要的区别是元素的组成。由于海水富含卤素，因而导致海洋生物含有很多共价结合的含卤有机物，最常见的是含溴，其次是氯，然后是碘。含有多卤素的天然产物是海洋天然产物中所特有的。特别是溴化物迄今尚未见于陆源生物中。海水中的卤素不仅能进入各种结构的化合物中，而且在各类化合物的生物合成中起着重要的作用。由卤离子，特别是溴离子诱导作用产生的分子环化或重排过程称为海洋卤化过程。在陆上生物的次级代谢中卤素的利用仅在极少数细菌中观察到，而卤化过程则是海洋生物中常见的。最近从红藻中分离到溴化酶和溴过氧化酶，还报道了它对选择性底物的溴化，从而进一步证实了卤化过程的理论。

在海洋环境中次级代谢最明显的不同是萜类的生物合成。在陆地生物中，一个显著的特征是合成单萜，它们构成了植物中有香味的挥发油。而在海洋生物中则是生成大量的分子量较高的萜类，特别是二萜。很多奇特的重排萜，卤代萜和环状萜都是卤素参与的结果。陆地上环萜的生成是由氢离子诱发的，在海洋环境中则是由卤离子，特别是溴离子诱导环合的。以环单萜醛（9）为例：

■

（9）是从雄性棉铃象鼻虫分离出的昆虫性激素之一，（10）是从热带红藻中得到的。由此可以比较氢离子和溴阳离子之间进行脱离子和环化作用。从海藻分离出的（11），可能是由下列重排过程产生的：

■

在海洋萜类中遇到很多特殊碳架，也可认为是卤代萜母体在失去卤离子时发生重排而形成的，例如倍半萜的生物合成可设想为包括溴的溶剂解和甲基从规则萜（12）上进行移位：

■

从海绵还分离到一些奇异的卤代萜，例如（13）和（14），它们的环状结构可以认为是经氯诱导生成，而二氯代碳酰亚胺基因则是自然界中从未见过的。

■

这些稀有的功能基似乎是异腈母体经生物氯化作用而生成，已发现这个基团存在于多种从海绵分离到的萜类化合物中。这一发现大开了人们的眼界，扩大了天然存在的基团的概念。海洋卤化过程产生了大量结构独特的萜类，例如仅凹顶藻一属就分离出 26 种骨架类型的 400 多种萜类化合物。

■

通过乙酰配基途径的生物合成，海洋生物和陆地生物也有很大的不同，海洋卤化过程同样起着重要作用。例如化合物（15）是由短裸藻分离出来的剧毒物质。这是一种含 50 个碳原子的特殊的聚醚。与那些陆地微生物产生的聚醚抗菌素不同，它具有无规则的甲基位置，并缺乏缩酮

基团。从热带红藻海门冬分离到四溴丙酮等都是来自乙酸的酯生物合成。

海洋生物的另一个特点是产生特殊的含氮代谢物，常见的海洋卤化过程也反映在氨基酸的合成中，已经从海洋生物中发现了很多新奇的卤代氨基酸。

二 在医药学上的重大价值

由于海洋生物中存在着大量与陆地不同的具有独特结构的新化合物，因此可以预料它们必然会具有特殊的生理作用。事实上，已经发现了很多的具有形形色色药理活性的化合物，其中最引人注目的物质之一是海洋毒素。这类化合物无论在有机化学或药理学上都具有重要意义。海洋毒素普遍的特点是杂原子对碳原子的比例很高，结构特殊，不但具有强烈的毒性而且具有广谱的药理效应，已经发现，它们的毒性机制和陆地上的毒素不同。对这类物质的研究已经对化学、生物学提供了一些从陆源天然产物中难以预料的信息。

■

河豚毒素 (tetrodotoxin, TTX) (16) 是比较早发现的海洋毒素，毒性极大， $LD_{50}=8\text{ }\mu\text{g/kg}$ ，其局部麻醉作用是普鲁卡因 (procaine) 的四千倍，它也可用作某些癌症后期的缓解药。然而更有意义的是 TTX 的作用机理与陆地发现的毒素不同，在极低的浓度就能选择性地抑制钠离子通过神经细胞膜，但却允许钾离子的通过。研究结果表明，其作用过程并不是简单的“分子嵌塞作用”，而是通过毒素与膜上专一性受体结合，再通过“门控机制” (gating mechanism) 使通路打开或关闭。“门控机制”实质上是一种化学过程，毒素作用于受体后诱发离子通路控制生化反应发生变化，使离子通透性改变。河豚毒素已经成为神经生理学和肌肉生理研究的非常有用的工具。

目前最受重视的另一个海洋毒素是沙海葵毒素 (palytoxin PTX)，其毒性极为强烈， LD_{50} 为 $0.15\text{ }\mu\text{g/kg}$ ，比河豚毒素高一个数量级，是非蛋白毒素中最毒的物质。它的分子量 2677，分子式 $C_{129}H_{221}O_{54}N_3$ ，是一个复杂的聚醚化合物，其分子结构测定花了 10 年时间才于 1981 年底完成。沙海葵毒素结构测定的成功被认为是当今天然产物化学的一个重大成果。沙海葵毒素的生物活性很高，具有多种药理效应，它是最强的冠脉收缩剂，比血管紧张素 起码强 100 倍。该毒素还有强的抗癌活性，剂量 $84\text{ }\mu\text{g/kg}$ 时就能 100% 地抑制小鼠艾氏腹水瘤。试验结果表明，17 只小白鼠中 16 只 (占 94%) 的所有癌细胞被杀死，全部治愈，引起了各方面科学家的极大重视；令人感兴趣的另一个事实是，它对离子通透性的作用与河豚毒素相反，能使 Na^+ 通道开放。目前对沙海葵毒素的研究非常活跃，包括它的性质、活性、用微生物生产和人工合成。日本化学家平田义正认为，沙海葵毒素作为天然物的合成是目前的顶峰，当前第一流的化学家正在进行其合成方面的研究。

近来在海洋药物研究中一个值得重视的最新进展是海洋环肽的发现。从 1980 年至 1983 年仅三年时间里就发现了 10 多个这类化合物。海

洋环肽的结构特殊，而且都具有强的抗病毒和抗肿瘤活性。这些环肽主要来源于海鞘和海兔。1981 年 Rinehart 等从一种海鞘分离到 3 种肽类化合物 didemnins A, B, C :

■
它们对 RNA 病毒和 DNA 病毒的增殖有抑制作用，对白血病细胞和 B₁₆ 黑色素瘤细胞有毒性作用。其中 didemninB 的抗癌作用最强，只需 0.0011 μg/ml 的浓度就能抑制白血病细胞的生长，目前已进入临床试验，是很有发展前途的抗癌物质。

Ireland 等从另一种海鞘中分离出 5 种新的环肽，这些环肽结构独特，分子中含有噁唑和噻唑环的肽类 (17) 是首次发现的。这些脂溶性肽的抗癌活性以 ulithiacyclamide (18) 的作用最强，对 L₁₂₁₀ 鼠性白血病细胞，ID₅₀ 为 0.35 μg/ml，对人的 ALL 细胞线 CEM，ID₅₀ 为 0.01 μg/ml。

Hamamoto 等在澳大利亚采集的一种未鉴定的海鞘中分离到另一种新的环肽 Ascidiacyclamide (19)，这个环肽也含有噻唑和噁唑环，它对多瘤病毒转化的 PV₄ 培养细胞有很强的毒性，在 10 μg/ml 的浓度下，其抑制率达 100%，已申请了专利。

■
另一种影响较大的环肽是从海兔分离出来的。Pettit 等 1981 年从印度洋海兔 *dolabella* 中分离到 9 种具有抗癌作用的肽类化合物 dolastatin-1—9 (已申请专利)，其中 dolastatin-1 的抗癌活性最强，根据美国国立癌症研究所 (NCI) 的鼠性 B₁₆ 黑色素瘤试验，其治疗响应的使用剂量只需 11 μg/kg，是目前已知的最强的抗癌物质。另一个 dolastatin-3 (20) 也含噻唑环系，其抗癌活性仅次于 dolastatin-1，其对抗 P₃₈₈ 淋巴白血病的半数有效量 ED₅₀ < 2.4 × 10⁻⁷ μg/ml，也是极强的。dolastatin-3 已引起各国化学家的高度重视，美国、德国、日本的学者和我们都同时进行了合成研究。从合成结果来看，dolastatin-3 的氨基酸构型和排列顺序的问题还未解决，尚需进一步的工作来定出准确的结构。

海洋环肽，尤其是许多含噻唑环和噁唑环的，结构特殊，与氨基酸、蛋白质和杂环化合物都有关系，与迄今所有使用的抗癌药物结构类型都不相同，而它们的抗癌活性都更为强烈，已构成了一类完全新型有前途的抗癌物质。对海洋环肽进行系统研究，弄清其抗癌机制和构效关系是有望取得突破性成果的。

海洋天然产物不但能提供新的特效药物，更重要的是为化学家提供结构模式去进行合成和结构改造，从而得到更高效低毒的新药。

一个很有说服力的例子是沙蚕毒素 (21)，这是从异足索沙蚕及马陆中分离出的含硫碱基杀虫成分，它的毒性极大而结构却异常的简单，引起了人们浓厚兴趣，式田制药厂很重视这一成果，对 (21) 及其衍生物进行了构效关系的研究，从几百种类似物中发与了巴丹 (padan) (22) 是一种高效广谱农药，其突出的优点是对哺乳动物几乎没有毒性，1972 年年产量达 15000 吨，占日本杀虫剂总消耗量的 20%，并大量输出国外。这类例子还有不少，例如根据从海绵分离到的抗癌成分改造成阿糖胞苷成了治疗白血病的主要药物，后来又改造成环胞苷，不但疗效高而且不

受酶的脱 NH_2 作用，这是天然产物研究中一个成功而富启发意义的例子。

■

由于海洋天然产物的研究成果丰硕，人们对从中寻找医治人类严重疾病如癌症的特效药寄予极大希望，这也是近年来海洋天然产物化学发展甚快的原因之一。

三 简略的回顾和前瞻

海洋天然产物有机化学的发展大致可分为三个时期：1960 年以前，我们把这段时期称为孕育期；1960—1970 年为形成期；1970 年至今为高速发展期。

与陆地天然产物化学一样，海洋天然产物化学的发展也是从人们对海洋生物的认识和利用开始的。人们使用海洋生物作为食物和药物有悠久的历史。在我国，早在公元前，“神农本草经”就描述了海藻、文蛤和牡蛎等的医药用途，到明朝李时珍的医药巨著《本草纲目》已记载了近百种海洋生物的性质、功能和医药价值。到了本世纪 30 年代已出现了以海洋生物为基础的制剂，例如从鱼肝油制维生素 A、D，海藻胶和藻酸等。对海洋生物化学成分的研究可以追溯到上世纪末本世纪初，例如 1909 年田原良纯首次分离到河豚毒素的粗毒。但是这段时期的成果还是不多，只有到了后期海洋生物化学成分的研究才逐渐增多。这段时期可称为海洋天然产物有机化学的孕育时期。

60 年代，海洋天然产物有机化学进入了发展阶段。1960 年由纽约科学院主持的首次海洋生物的生物化学和药物学专题讨论会标志着这个发展的开端。这个时期，人们越来越多地使用现代手段来研究海洋生物的化学成分，据美国的迈阿密大学海洋研究所统计，仅 1967—1970 年间就发表了论文和报告 643 篇。这个时期的研究主要是海洋毒素，例如河豚毒素结构测定（1964）和全合成（1972）；沙蚕毒素的结构测定（1962）及其类似物巴丹的发现（1967）。通过这些研究，逐步形成了一门新兴的海洋天然产物有机化学。

1968—1970 年间，Weinheimer 等从加勒比海柳珊瑚发现了丰富的前列腺素 PGA_2 -15 差向异构体，含量高达 1.8%。这是一个具有重大意义的发现。前列腺素是具有强烈生理活性和广谱药理效应的一类物质，但它们在自然界中存在极微，全合成也甚为困难，限制了对其深入研究。从柳珊瑚发现了丰富的前列腺素，改变了这种被动的局面，这一成果不但促进了前列腺素的研究，也掀起了海洋天然产物化学发展的新高潮。这个时期研究文章不断涌现，大量新化合物被发现，成果累累。除了海洋毒素之外，萜类、甾体和其他类型的化合物研究也迅猛发展。在 1973 年出版《海洋天然产物化学》专著的时候，所发现的倍半萜不超过 40 个，二萜只有 4 个，到了 1978 年，从海藻中就已发现了 60 多个倍半萜，而新的二萜有 90 多个。海洋异常甾醇的研究进展更快，1972—1976 年所发现的新甾醇是以前发现总和的两倍以上，1983 年从一种海绵中一次就分离到 24 种新的甾醇。1970 年以来也是专著出版最多的时期，由于发展很快，有些 60 年代出版的专著也修订再版。其中影响较大的有 Halstead 的《世界有毒的及有毒腺的海洋动物》、F.M.Arter 等《海洋生药学》、

P. Scheuer 的《海洋天然产物化学和生物学前景》——卷(1978—1985年)等。这个时期有关的学术会议频繁召开,几乎每年都有。新近的发展其势头并未减弱。

我国海洋天然产物化学的研究起步较晚,1979年卫生部在青岛召开了首次海洋药物座谈会,1982年召开了第一次海洋药物学术会议,创办了“海洋药物”杂志,推动了我国海洋天然产物化学的发展。近几年来,中山大学化学系天然物有机研究室对南海生物特别是珊瑚作了较系统的研究,发现了一批新的具有抗癌、抑制心血管和神经活性等多种多样生理效应的化合物,有些化合物结构极为珍奇,显示了我国海洋天然产物研究的光明前景。

海洋天然产物有机化学是一门新兴的学科,这个学科已取得的辉煌成果,充分显示其巨大生命力。对海洋天然产物的研究给古老的有机化学分支——天然产物化学带来了完全新颖的内容。从陆地天然产物已经产生了一门内容非常丰富的有机化学,可以预料海洋天然产物化学必将使有机化学发展到一个崭新的更高的阶段。具有强烈生理活性和独特结构的新化合物的发现,使人们相信,从海洋中能得到新的有效药物治愈癌症、心血管疾病等。深入研究海洋天然产物有机化学,对阐明生命起源和进化等理论也将有重要意义。

辐射在医用高分子材料中的应用

哈鸿飞 杨福良

(北京大学技物系 100871) (北京大学化学系 100871)

生物医学高分子简称医用高分子,是一类令人瞩目的功能高分子材料。它已渗入到医学和生命科学的各个部门并应用于临床的诊断与治疗。特别是直接与体液接触的或可植入体内的所谓“生物材料”,它们必须是无毒,有良好的生物相容性和稳定性,有足够的机械强度,而且易于加工、消毒。

电离辐射(γ 射线或电子束)具有引发自由基和离子反应的能力,无需催化剂,在室温或低温下就能合成优质生物高分子材料,同时还起消毒作用。由于辐射工艺的诸多优点,它已迅速地在医用高分子材料的合成和改性中得到应用,成为辐射工艺中一个引人注目的领域。目前还很难估算这一应用的经济效益,然而它在保障人民健康,延长人的寿命,促进医学进步等方面越来越显示出它的重要性。

一 医用高分子概况

医用高分子材料制品种类繁多。从天灵盖到脚趾骨,从内脏到皮肤,从血液到五官都已有人工的高分子代用品。与此同时,高分子药物及固定化酶、人工细胞、标记细胞、免疫吸附剂等也在迅速发展。目前全世界每年生产的医用高分子材料包括医疗用品在内多达800万吨,价值30

亿美元。

生物材料是指与体液接触的异体材料，除少数金属、陶瓷和碳素外，绝大部分是橡胶、纤维、模制塑料等合成高分子材料。以它们为原材料制出的人工脏器，即具有部分或全部代替人体某一器官功能的器件，有的只需在体内短期使用，如插入器件（导液管等），有的则在体内停留较长时间，甚至整个生命期。因此对这类材料有严格的要求：（1）必须无毒，而且是化学惰性的。（2）与人体组织和血液相容性要好，不引起刺激、炎症、致癌和过敏等宿主反应。（3）有所需的物理性能（尺寸、强度、弹性、渗透性等）并能在使用期间保持其不变。（4）容易制备、纯化、加工和消毒。

生物高分子材料可以粗略地分为三大类：软性即橡胶状聚合物，半结晶聚合物和其他有关聚合物，见表 1、2、3。医用硅橡胶是最早的，也是最成功的商品化医用高分子材料之一。

表 1 主要的软性生物高分子材料

聚合物名称	主 要 用 途
硅橡胶	组织代用品，药物释放器件，粘合剂，管形材料，接触镜等
聚醚氨酯	血液泵，贮血袋，人工心脏，管形材
聚氯乙烯	管形材，贮血袋
橡 胶	管形材

表 2 主要的半结晶生物高分子材料

聚合物名称	主 要 用 途
聚 酯	脉管接枝物，缝线，心脏瓣膜缝合环
聚四氟乙烯	脉管接枝物，血液和氧合器膜
尼龙-66	缝线，敷料
聚乙烯	人工关节，宫内节育器，药物释放器件
纤维素	肾透析膜，药物释放器件，接触镜

表 3 其他有关聚合物

聚合物名称	主 要 用 途
聚甲基丙烯酸烷基酯	硬和软接触镜，牙科填料，骨粘固粉，眼内镜
聚甲基丙烯酸 β -羟乙酯	软接触镜，烧伤，敷料，涂药物释放基质
聚甲基丙烯酸	软接触镜组分，生物功能细珠
聚丙烯酰胺	软接触镜组分，生物电极
聚 N-乙烯基吡咯烷酮	软接触镜组分，前期代血浆扩张剂
聚氰基丙烯酸酯	组织粘合剂，血管闭合剂
聚丙烯酸锌盐	牙科粘固粉

上述三个表中列举的是有关主要材料的主干结构类别，事实上往往任何单一的聚合物都难以满足对生物材料的所有要求，因而又不得不采用共聚、接枝、交联以及表面化学修饰等多种手段（统称为改性），以制成各种复合材料，使其性能尽可能适应使用的特殊需要，而辐射工艺

无论在单一的或复合的材料研制中都显示出其特殊的重要性。

二 用辐射法合成医用高分子材料

辐射技术是制备医用高分子材料的一种有效方法，辐射工艺的优点在于：（1）不需添加剂，保证了材料的纯净性。（2）可在常温或低温（聚合物玻璃态温度）下进行辐射合成和改性。（3）辐射过程也起到对材料的消毒作用，避免了其他消毒方法对制品的损坏。

辐射处理方法用于生物高分子材料的合成和改性，通常包含辐射聚合，单体和聚合物的辐射接枝共聚，以及辐射交联等。

人体组织中，水含量占体重的 60%—70%，因此在研制医用高分子材料时，要尽可能模拟人体细胞和组织，在保持一定形状和强度下允许体液通过，解决生物适应性和相容性的问题。

应用辐射技术首先研制出用作生物材料的是聚甲基丙烯酸 β -羟乙酯（HEMA）亲水性高分子凝胶。它可做软性接触镜用。另外用硅橡胶空气中预辐照后，在亲水性有机单体溶液内进行接枝，亦可得到性能良好的水凝胶。水凝胶不溶于水，水中不分解却可充分溶胀（含水量可达 30%—90%），它透明，刺激性小，能透过二氧化碳和氧气，作软性触目镜片放入眼内比较舒适，是憎水性触目镜片所不能比拟的。此外还可制备甲基丙烯酸和 HEMA 的辐射共聚物，它可以做为节制生育中男性避孕材料。

亲水凝胶类具有优良的生物相容性和较高的水渗透性。一般辐射接枝水凝胶表面通常也具有较好的血液相容性，因而得到了广泛的应用。如：均质材料的制品为触目镜、人工角膜、玻璃体、晶状体、胸腔填补材料、软组织、烧伤敷料、补牙、义齿基托、耳鼓膜塞、血液透析膜、合成软骨、男性避孕输精管堵塞剂；表面涂敷（层）的制品，如缝合线、导尿管、宫内避孕器、血液解毒剂、移植血管、静脉插管、烧伤敷料；此外还有复合制件，如酶的治疗体系、人工脏器、长效缓释药物。

人工玻璃体是一个具有代表性的辐射合成的水凝胶实例。玻璃体是眼球中的主要部分。体积约占眼球的 70%，它对视网膜起保护作用。为进行玻璃体置换手术，需要有理想的人工玻璃体，它要求高度透明，与人眼玻璃体有相近的含水率与折光率，有很好的组织和血液相容性而又不影响视力。用辐射的方法合成的亲水性高分子材料，如聚乙烯醇、聚丙烯酰胺、聚 N-乙烯基吡咯烷酮或交联改性胶原等天然高分子材料，可以制得较好的人工玻璃体。

水凝胶尽管有很多优点和多种用途，但它在水中溶胀后过于柔软，机械强度太差，而使它的应用受到限制。辐射技术能将亲水性单体接枝在具有合适的机械强度的高分子载体上，从而制得既具有所需机械强度又有亲水性表面的复合材料从而扩大了它们的使用性。

通常采用的辐射接枝技术有：

1. 共辐射接枝 将亲水性单体和高分子载体置于同一体系中，一起进行辐照，优点是方法简单，接枝效率也较高，缺点是单体在接枝的同时，自身还聚合生成均聚物，增加了清洗均聚物的麻烦。

2. 预辐射接枝 高分子材料先在真空中辐照，产生稳定的自由基，

或先在空气中辐照生成稳定的过氧化物或过氧化氢物，然后在辐射场外使被辐照聚合物与单体溶液接触，进行接枝反应。这样可以避免均聚物的生成，还可以通过控制剂量、温度、时间来控制接枝量和接枝深度，以适应不同的需要。

3. 预溶胀辐射接枝 类似于共辐照工艺。将单体预先溶胀在高分子载体上，清除表面吸附的单体后进行接枝共辐照接枝。优点是容易控制单体的接枝量和浸入深度，如将 N-VP 溶胀在嵌段聚醚氨酯膜上进行预溶胀辐射接枝，得到一种较好的生物高分子膜。

辐射接枝亲水性单体合成的医用高分子材料已得到了成功应用，如用硅橡胶或聚乙烯制成宫内避孕器，有时会引起刺激性出血或使节育器自行脱落，当采用 HEMA 或其他亲水性凝胶进行辐射接枝，就可使上述缺点得到改善。

接枝共聚物的水凝胶的生物效应主要取决于接枝单体的化学组分、结构、纯度、接枝量、接枝深度、极限吸水量、交联密度、孔度以及生物环境组分和凝胶之间热力学相互作用的参数等，为此，可以分别采用上述不同的辐射接枝技术而加以调整，控制，以便更好地满足实际需要。此外，辐射接枝凝胶的聚合膜表面一般会出现网状或鹅卵石形外观（用电镜图片观察），这种粗糙的表面性质也会对材料的生物效应产生相应的影响。

辐射聚合和接枝制备生物高分子材料的技术也促进了一些自由基聚合反应研究，例如，单体水溶液中用甲醇、乙醇、无机酸和硝酸铜等，能使接枝量增大，铜和铁离子还可以减少均聚物的生成，简化了接枝物的清洗步骤。有人还研究了某些接枝体系中酸的影响，并探讨了接枝机理。

4. 辐射交联 除对亲水材料外，对一些疏水性材料也进行过辐射交联的研究。辐射交联往往可以增加材料的强度和抗生物降解的能力。硅橡胶可作为遍及全身的植入物，在氮气下 ^{60}Co γ 射线吸收剂量为 50kGy 时可使纯的聚二甲基硅烷具有内在的抗血栓性。疏水性高密度聚乙烯用于矫形关节材料，经过辐射交联可明显地改善其抗磨和力学性能。

三 生物活性物质的辐射固定化

生物活性物质是指酶、抗体、抗原、细胞、抗凝血剂、抗菌素、激素、避孕、抗癌等各种药物，可以用各种方法将它们结合在生物高分子材料内部或表面。这种技术统称为生物活性物质固定化（immobilization），使生物活性物质的移动性降低，使其永不释出或逐渐释放到周围介质中。在固定化过程中尽量不损伤活性物质原有的活性，持久地维持它们的反应性能。这一新技术的进展对疾病的诊断、治疗和药物的合理使用开辟了一条新途径。以药物缓释为例治疗某一疾病，摄入的药量往往要超过实际需要量的数百倍，甚至上千倍，以维持局部患区血液中药物的必要浓度，从而增加了毒副作用。如将低分子药物与生物高分子材料结合起来置入患区，然后让药物缓慢地释放出来，就可以使药物在指定的部位持续、安全而稳定地发挥药效。图 1 就形象地说明这一效果。

■

此外,酶制剂治疗某些疾病的功能早已被证实,但由于生物体对外来蛋白质固有的排异作用,以及酶的水溶性使它在体内既不稳定,又易失去活性,甚至引起过敏反应而难以持久地发挥作用。而固化酶的制剂就为克服上述缺陷,提供了一个可行的途径。由于辐射技术的优越性,酶的辐射固定化研究得较多。主要的辐射固定化技术有范德华力吸附法、物理包埋法、静电吸附法及化学键合法。

四 结束语

近20年来国外对生物高分子材料和生物分子的固定化研究工作十分活跃,不少成果已用于临床。美国几例人工心脏植入手术的初步成功,载氧功能人工代血浆,慢释放抗癌和避孕药物的研制都充分说明这一领域的重要性和已达到的水平。辐射技术在此领域的应用近10年来比较活跃,但除少数成果用于临床,取得一定的经济与社会效益外,多数处于研究阶段。由于辐射法的一些突出优点,是常规方法难以达到的,同时,辐射技术在生物高分子材料中的应用涉及辐射化学、高分子化学、表面化学、药学以及生物学。医学领域的分支学科是一门边缘科学,因此这里粗略地作一简介以引起有关学科对辐射技术应用的注意,从而组织多学科适当的协作,促进医用高分子材料的迅速发展。

近10年来,国内一些单位利用辐射技术对生物高分子材料和药物慢释放进行了探索性的研究,已有一定基础。由于生产的发展和人民生活水平的提高也给辐射生物高分子的研究提供了必要性和迫切性。此外开展这一工作可以充分利用分散在各地的中、小型辐射源装置,根据各地的需要和特长分别进行。可以预料,辐射技术在医用高分子材料的研究和应用中,必将发挥出愈来愈重要的作用。

电荷转移引起的光聚合反应

李 樟

(复旦大学材料科学系 上海 200433)

链引发或链增长中包含有电子给体-受体相互作用,即电荷转移作用的聚合,称为电荷转移聚合。这类聚合近年来引起了人们广泛的兴趣,其中主要研究的是在引发阶段包含有电荷转移的聚合,即电荷转移引发聚合。

从能量来源看,这类聚合可以是热聚合,也可以是光聚合,前者涉及了基态电荷转移作用,后者主要是激发态电荷转移作用。

按照电荷转移两个组分的特点,电荷转移光聚合可以分为三类:电荷转移的一个组分是光引发剂,另一组分是单体;双组分的引发体系形成电荷转移复合物,进而引发聚合;电荷转移的两组分都是单体,实际是光作用下的共聚合。本文只涉及前两类聚合反应。

一 基态和激发态的电荷转移复合物

电荷转移复合物 (CTC charge transfer complex) 是由电子给体 (D) 和受体 (A) 之间相互作用形成的复合物, 又叫电子给体-受体复合物 (DAC doner-acceptor complex)。

强的电子给体-受体体系形成稳定的基态 CTC, 其最主要、最普遍的特征是在电子吸收光谱上有一个新的吸收。该跃迁称为电荷转移跃迁。因此, 通常可以从测定电子吸收光谱来判断是否生成了基态 CTC。

许多研究表明, 给体的给电子能力或受体的受电子能力越强, 电荷转移跃迁的最大波长 $\lambda_{\max}$ 越移向长波长。

弱电子给体-受体体系形成接触电荷转移复合物 (CCT contact charge transfer)。这是一种非常弱的、在碰撞中产生的“相遇”复合物, 往往没有确定的结构, 两组分的取向是随机的。束缚能极小 ($<KT$, K 是波耳兹曼常数)。由 Benesi-Hildebrand 法求出的复合物平衡常数为 0。

在电子吸收光谱上 CCT 没有自己独立的吸收峰, 基本是保持某一组分 (一般是电子给体) 的吸收特征, 而有些加宽或拖尾, 或吸收强度的变化。对 CCT 吸收与组分吸收相重叠已经提出了一些理论解释。Mason 认为, 当分子排列的构型使电荷转移跃迁和孤立组分的跃迁可以混合时, 电荷转移吸收和组分的吸收就不能分开, 产生 CCT 型吸收。Bolter 认为, 电荷转移光谱被淹没的强吸收是给体的吸收波段扩张产生的, 这种扩张是电荷转移激发态和给体本身激发态相互作用的结果。

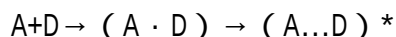
除了可以用紫外-可见吸收光谱研究 CTC 外, 红外光谱、核磁、顺磁、光电子能谱都已用来研究基态 CTC。

即使在基态不发生电荷转移作用, 电荷转移复合物也可以由定域激发的分子和适当的基态分子相互作用形成。这是由于处在激发态的电子给体 D (或受体 A) 能量比较高, 比其基态更易与受体 (或给体) 相互作用:

■

形成的激发态电荷转移复合物 (D...A)* 叫激基复合物 (exciplex)。

1968 年, 分子发光国际会议定义激基复合物为“具有确定化学计量的、激发的原子或分子复合物。它在基态发生解离。它不包括与数目不定的溶剂分子相互作用的激发分子”。按照这个定义, 激基复合物是由定域激发的分子与另一基态分子复合而成。但另一方面, 基态 CTC 也可以直接激发形成激发态电荷转移复合物, 又叫激发态的 EDA 复合物:



它与前者的区别只是基态稳定性不同, 而激发态的性质是相同的, 因此也可以叫做激基复合物。

典型的激基复合物可以在荧光光谱上看到它的荧光峰。例如在许多芳烃-芳叔胺体系都看到了宽广的、无结构的激基复合物荧光。

但是, 也有许多体系形成激基复合物时, 只看到荧光物质的荧光淬灭, 并不出现激基复合物新峰。造成这种无荧光的激基复合物的原因, 是由于某些非常有效的非辐射方式使生成的激基复合物迅速失活, 从而

看不到它的荧光辐射。

激基复合物荧光态生成前的各种失活过程表示如下：

$^1(A^+D^-)^{\ddagger}$ 是相遇复合物中电荷转移后尚未松弛的状态， $^1(A^+D^-)^*$ 是经溶剂松弛达到稳定平衡态的即荧光态的激基复合物。在达到荧光态的激基复合物之前，除了非常罕见的溶剂松弛取向前发出荧光的过程 (k'_f) 外，还可以经过 A^* 和 D 碰撞后快速系间窜跃 (k_I) 也可以发生某些化学反应 (k_c)，或在 A^* 和 D 相遇碰撞后迅速解离为离子对 (k_d)。后面三个过程都使荧光态的激基复合物不能生成。

二 单体作为电荷转移一个组分的聚合反应

1. 电子给体单体

六七十年代，对电荷转移聚合的研究主要集中于单体是电子给体体系，研究最多的是 N-乙烯基咔唑 (VCZ N-Vinyl Carbazole)，诚田曾对此作过详细总结。所用的引发剂都是电子受体，如四氰基乙烯、马来酸酐、三硝基苯。用闪光光解和激光光解对许多 VCZ-电子受体体系进行了研究，测定瞬时吸收光谱表明电荷转移进一步变成了完全的电子转移，成为离子自由基：

■

VCZ 光聚合一般是以离子自由基为中间物的，在这个意义上，光引发的电荷转移聚合基本上是电子转移聚合。

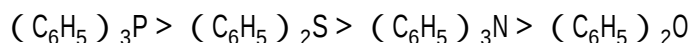
除了 VCZ，能进行光引发的电荷转移聚合的电子给体单体还有 α -甲基苯乙烯和苯乙烯。如用四氰基苯 (TCNB tetracyanobenzene) 引发 α -甲基苯乙烯聚合时，选择地激发基态 CTC 和定域地激发 TCNB 都可以引发聚合。在低单体浓度和低温时，聚合物分子量分布是双重的，认为离子自由基增长和离子对增长共存。

2. 电子受体单体

由电子给体为引发剂和电子受体为单体的电荷转移聚合，近十几年才引起人们注意。这类单体主要是通用的烯类单体，如丙烯腈 (AN acrylonitrile)、甲基丙烯酸甲酯 (MMA methylmethacrylate)、丙烯酸甲酯 (MA methacrylate)、丙烯酰胺 (AAM acrylamide)，它们都是比较弱的电子受体，和强的电子给体也不能形成基态稳定的 CTC，所以这类体系的热聚合报道很少。而另一方面，在光照下电子给体被激发后，发生电荷转移就变得十分容易。至今已经从电子给体中找到了许多烯类单体聚合的光引发剂，并从电荷转移的角度解释了引发机理。其中比较系统研究的有以蔡为代表的芳烃引发体系和以 N,N-二甲基对甲苯胺 (DMTN, N-dimethyl toluidine) 为代表的芳叔胺引发体系。

这类聚合研究的结果可以概括为以下几点。

(1) 形成电子给体的元素大都在周期表的 p 、 d 族，主要是 O、N、S、P 的化合物 把引发能力与元素在周期表中的位置、元素的基本参数联系起来，有力地支持了电荷转移机理。如上述 4 种元素的苯基化合物在光照下引发 AN 光聚合的活性顺序为：



与这些元素原子半径（以 nm 表示）P（0.19）、S（0.165）、N（0.15）、O（0.14）减小的顺序一致。原子半径大、电负性小都表示外层电子与原子核结合比较松散，给电子能力就大，所以三苯膦是较强的给体，而二苯醚较弱，与它们引发 AN 光聚合的活性一致。

（2）所用的电子给体基本是芳香化合物 迄今研究的电子给体引发剂或者是多环芳烃（如萘），或者是有给电子取代基的芳香化合物（如芳香胺）。脂肪族电子给体的光引发聚合报导很少。这些芳香化合物在大于 300nm 处都有光吸收，可以吸收高压汞灯 303nm、313nm 或 365nm 的光，作为聚合体系能量的来源。如芳叔胺的吸收峰都在 300nm 左右，许多芳烃在 313nm 和 365nm 都有吸收。有些电子给体虽然吸收峰位置低于 300nm，但其延伸部分拖到 300nm 以外，或者其与单体形成基态 CTC 使吸收峰加宽到 300nm 以外，所以即使在玻璃容器滤去 300nm 以下光的情况下也能吸收高压汞灯的辐射而引发聚合。

由于是稠环芳烃或有给电子取代基的芳烃，这些电子给体一般都是有荧光的。加入烯类单体，其荧光被淬灭。烯类单体激发态能量比这些电子给体高很多，所以淬灭不可能是因为能量转移，而是标志着形成了激基复合物。

（3）形成激发态电荷转移复合物的两种途径 在电子给体引发烯类单体光聚合中，给体定域激发和 CTC 激发都可引发聚合。例如芳叔胺（（DMT）-AN 体系，当用 313nm 的光激发时，DMT 本身可以吸收光即定域激发，而在 365nm 光照射时，虽然 DMT 本身没有吸收，但因其与 AN 形成的基态 CTC 在此波长有吸收而进入激发态，两种机理都可以引发聚合，表示如下：

■

（4）激基复合物可以是单线态的，也可以是三线态的虽然大量激基复合物的研究都是利用荧光光谱，即研究电子给体激发单线态的电荷转移，但在有些体系，发现有三线态的电荷转移复合物在起作用。例如，从二苯酮（BP benzophenone）对萘引发 AN 光聚合的敏化作用，认为萘-AN 的三线态激基复合物对引发聚合有贡献。在芳叔胺-MA 体系，由于加入三线态淬灭剂使聚合速度显著下降，也认为三线态激基复合物起了作用。例如 DMT 引发 MA 聚合：

■

当用苯胺引发 AN 聚合时，在苯环上引入重原子或在体系中加入有重原子效应的溶剂溴乙烷或二溴乙烷，虽然提高了三线态产率，聚合速度却显著降低，因此认为这一体系主要是激发单线态起作用。

（5）聚合反应的速度与给体-受体相互作用强弱有关 当给体的荧光因加入烯类单体而淬灭时，一般都符合 Stern-Volmer 关系式

$$I_0/I = 1 + k_q \tau [Q]$$

I_0 、 I 分别表示不加淬灭剂及有淬灭剂时的荧光强度， τ 为荧光寿命， $[Q]$ 为淬灭剂浓度。 k_q 称为淬灭速度常数，可作为在激发态给体与受体相互作用强弱的量度。

用 313nm 光照时不同芳胺引发 AN 光聚合速度顺序为：

N, N-二甲基苯胺 > 苯胺 > N-甲基苯胺 > 对甲基苯胺 > 对甲氧基苯胺 > 邻甲基苯胺

(2.0×10^8) (1.9×10^8) (1.8×10^8) (1.8×10^8) (1.7×10^8) (1.1×10^8)

与 AN 淬灭各种芳胺的 k_q 值 (括号内数值) 一致, 即芳胺激发态越容易和 AN 相作用, 引发聚合越快。

在 365nm 光照下芳叔胺引发 AN 光聚合主要是基态 CTC 激发起作用, 不同芳叔胺引发聚合速度顺序为：

$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2 > \text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2 > \text{HOCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2 > \text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2$

DMT (0.47) DHET (0.36) DMHA (0.33) DMA (0.28)

与它们同反丁烯二腈形成的 CTC 的平衡常数 K_c (括号中数值) 的大小即同它们在基态给电子能力顺序一致。

(6) 形成激基复合物随后的反应 激基复合物虽然是电荷转移光聚合的中间物, 但它不是直接引发物。一般说来, 在激基复合物中往往发生质子转移, 产生自由基引发聚合。例如苯胺引发 MMA 光聚合时：

■

这种质子转移发生在激基复合物的紧密离子对状态。在强极性溶剂中, 激基复合物解离为溶剂化离子自由基, 彼此分开, 不利于质子转移, 因而不利于聚合。

用 N-甲基苯胺引发聚合时, 转移的是氮原子上的氢, 形成氮自由基和 MMA 自由基引发聚合：

■

而用芳叔胺引发聚合时, 转移的是与氮原子相连的碳上的氢, 生成碳自由基。胺自由基参加引发已由聚合物端基分析得到证明。

三 双组分引发体系经激基复合物的引发聚合

1. 二苯酮 (BP) - 胺类体系 BP-脂肪叔胺、特别是 BP-三乙胺 (TEA) 是最典型的二元引发体系。该体系是在了解其光物理、光化学反应的基本历程后应用到高分子聚合的一个例子。其过程是 BP 受光激发, 进入激发单线态后, 经系间窜跃 100% 变为三线态, 再与 TEA 形成激基复合物, 然后发生氢转移生成两个自由基。其中胺自由基引发聚合, 而半 ■ 呐醇自由基在较低温度下不引发聚合, 相反起链终止作用。

BP-芳香胺体系引发聚合时, 芳叔胺被提取的是 α -碳上的氢, 生成碳自由基; 芳伯胺、仲胺被提取的是氮原子上的氢, 生成氮自由基, 这由 ESR 和聚合物端基而证明。

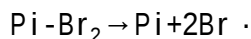
2. 芴酮-叔胺体系 芴酮 (FLO) - 脂肪叔胺引发光聚合也是先形成激基复合物再进行提氢反应。芴酮是稠环酮, 它与 BP 不同之处有：(1) 它的吸收波长偏向长波长方向 ($\lambda_{\max}=380\text{nm}$)；(2) BP 的激发态是 $n \rightarrow \pi^*$ 型三线态, 而芴酮的激发态属于 $\pi \rightarrow \pi^*$ 型三线态；(3) 芴酮的激发态不足以提取醇和醚的氢原子 (BP 可以), 因此不足以与它们组成有效的引发体系。

3. 稠芳烃-胺类体系

稠芳烃如蒽、芘、■, 也可以和芳胺组合, 成为烯类单体的引发剂。

这时稠芳烃起作用的是它的 $\pi\pi^*$ 激发单线态。稠芳烃和芳胺的激基复合物经质子转移产生两个自由基，引发聚合。

4. 其他体系 已经发现有些电子给体与电子受体形成的基态电荷转移复合物受光后产生自由基引发聚合。研究较多的是 Br_2 与电子给体，如 4-甲基吡啶 (Pi) 形成的基态 CTC。其特点是形成 CTC 促进了 Br_2 的光解，光照下产生 2 个 $\text{Br}\cdot$ 引发聚合：



苯酚-N,N-二甲基苯胺形成的基态 CTC、四氢呋喃与马来酸酐形成的基态 CTC 在光照下也能引发聚合。

广角 X 射线径向分布函数 (RDF) 研究非晶态高聚物的近程有序范围

蒋世承 陈济舟

(杭州磁带厂 310023) (天津理工学院 300191)

非晶态高聚物存在近程有序结构问题，这在高分子学科中是令人感兴趣的问题之一，也是长期以来存在着不同观点争论的问题之一。

50 年代初 Flory 提出非晶态高聚物是由具有统计性无规线团链构象的大分子所组成，即高聚物在熔融状态与在 θ 溶剂中具有同样的迴转半径或均方末端距，它可以用无规线团模型来描述。一部分中子小角散射实验的结果支持这个观点。

但在 1958 年苏联学者 Kargin 根据电子衍射和 X 射线衍射实验的结果，指出非晶态高聚物中同样存在有序结构的区域，它对于随后形成结晶“是一个必要的但并不充分的条件”。1967 年 Yeh 和 Geil 利用电子显微镜发现非晶态聚对苯二甲酸乙二醇酯存在平均直径为 7.5nm 的球状结构，直观地肯定了非晶态高聚物中存在有序区。

进入 70 年代以后，Wang 等人提出：从整个分子链的无扰尺寸来考虑，非晶态高聚物可以用无规线团链构象模型来描述，但直径在 2—5nm 局部近程范围以内分子链之间又确实存在不同程度的有序结构。Flory 也认为非晶态高聚物中有可能存在近程有序的结构，但它的范围不会比低分子量液体所具有的更大一些。1974 年在美国大西洋城召开“非晶态高聚物物理结构”讨论会上，Allen 在总结发言中指出：对于非晶态高聚物材料来说，使用“无规”这个术语时，必须十分谨慎，因为在分子水平上由于堆集的约束，必将存在真正的局部结构，其范围至少与曾发现过的存在于液体中的相似，且可能沿着分子链持续得更远些。

在这期间，文献上相继出现了经过严格误差处理后的高聚物广角 X 射线径向分布函数，肯定了非晶态高聚物在约 5nm 以内存在近程有序的结构。我们采取同样严格的方法在 1982 年完成了聚对次苯基硫醚非晶态结构的径向分布函数研究。发现它由晶态转变为非晶态的过程中出现反映结构变化趋势的指纹峰区，同时也肯定了它在非晶态和熔融条件下存在 3—4nm 的近程有序结构范围。

一 广角 X 射线散射导出物质中原子径向分布函数

1. 基本原理

一个无规取向体系（气体、液体、无取向非晶态固体或无序微晶粉末），目前还不可能直接确定其内部原子的空间位置，只能以某一个原子为参考中心，考虑它周围原子的相对分布。在非晶态固体中，这种分布又具有相对的固定性。这种具有统计性的相对分布可以用原子密度或电子密度径向分布函数来描述，它反映在 X 射线的散射图上呈弥散状的晕圈。

（1）Debye 方程 无规取向物质，假定其中含 N 个原子，则其 X 射线散射强度与原子相对位置之间的关系可用 Debye 普适方程来表示：

$$I_{e.u.}(s) = \sum_m^N \sum_n^N f_m \cdot f_n \frac{\sin(s \cdot r_{mn})}{s \cdot r_{mn}} \quad (1)$$

式中 $I_{e.u.}(s)$ 是以电子单位表示的试样散射强度； f_m 和 f_n 分别为原子 m 和 n 的散射因子； r_{mn} 为两者之间的距离； $s = 4\pi \sin \theta / \lambda$ ， θ 为散射角之半， λ 为 X 射线波长。

当物质由单一原子构成时 $f_m = f_n = f$ 。则可推得：

$$I_{e.u.}(s) = Nf^2 \left[1 + \sum_{n \neq 0}^N \frac{\sin(s \cdot r_n)}{s \cdot r_n} \right] \quad (2)$$

式中 r_n 为原子 n 和参考原子之间的距离。等号右边后一项的求和不包括原点原子，因此它对应于原子间的相互作用；前一项表示样品中所有原子在不依赖于其他原子的存在或作用条件下的独立散射强度之和，它只和原子数有关而和样品中原子的相互位置（即结构）无关。

（2）Fourier 积分变换 1927 年 Zernike 和 Prins 把（2）式和原子密度径向分布函数相关，运用 Fourier 积分变换定理，解出原子密度径向分布函数和散射强度之间的关系式。

单原子物质 设 $\rho(r)$ 为离任意一个参考原子距离为 r 处的原子密度，则 $4\pi r^2 \rho(r) dr$ 表示在 r 和 $r+dr$ 的球壳层中原子数，（2）式可改为：

$$I_{e.u.}(s) = Nf^2 \left[1 + \int_0^\infty 4\pi r^2 \rho(r) \frac{\sin(s \cdot r)}{s \cdot r} dr \right] \quad (3)$$

令 $\frac{I_{e.u.}(s)/N}{f^2} - 1 = i(s)$ ，称之为干涉函数。则 $si(s) = 4\pi \int_0^\infty r \rho(r) \sin(s \cdot r) dr$ ，

利用 Fourier 积分变换定理得： $r \rho(r) = \frac{1}{2\pi^2} \int_0^\infty si(s) \sin(r \cdot s) ds$ (4)

设 ρ_a 为试样处在理想的完全无序时的原子密度（原子序数 / $(10^{-10} m)^3$ ）， $I_0(s)$ 表示小角度（ $2\theta < 3^\circ$ ）散射强度，则可证明：

$2\pi^2 r \rho_a \approx \int_0^\infty s \left(\frac{I_0(s)}{Nf^2} \right) \sin(r \cdot s) ds$ 。因此，若约定 $I_{e.u.}(s)$ 表示广角度 ($2\theta > 3^\circ$) 的散射强度[它比(3)式中的 $I_{e.u.}(s)$ 少 $I_0(s)$]，将(4)改写为下列形式：

$$2\pi^2 r [\rho(r) - \rho_a] + 2\pi^2 r \rho_a = \int_0^\infty s \left[\frac{I_{e.u.}(s)}{Nf^2} - 1 \right] \sin(r \cdot s) ds + \int_0^\infty \frac{s I_0(s)}{Nf^2} \sin(r \cdot s) ds$$

则得出： $2\pi^2 r [\rho(r) - \rho_a] = \int_0^\infty s i(s) \sin(rs) ds$ ，或写为

$$G(r) = 4\pi r^2 \rho(r) = 4\pi r^2 \rho_a + \frac{2r}{\pi} \int_0^\infty s i(s) \sin(rs) ds \quad (5)$$

此即单一原子物质原子密度径向分布函数 RDF (radial distribution function) 对 X 射线散射强度的相关式。文献中经常采用差示径向分布函数 DRDF (differential radial distribution function) 和约化径向分布函数 RRDF (reduced radial distribution function) 两种表达形式：

$$DRDF = 4\pi r^2 [\rho(r) - \rho_a] = \frac{2r}{\pi} \int_0^\infty s i(s) \sin(rs) ds \quad (6)$$

$$RRDF = P(r) = \frac{DRDF}{r} = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty s i(s) \sin(r \cdot s) ds \quad (7)$$

(7) 式既便于判断误差处理的效果，又能明显地反映出所获得的各种结构信息。

多原子物质 高聚物是含 C、H、O、N 等元素的多原子物质。文献已有了一些深入的讨论，由于实验方法尚难解出有关的偏径向分布函数，因此在研究高聚物时，目前仍测定其全径向分布函数 $P(r)$ ，表达形式同(7)，但式中 $i(s)$ 是指全干涉函数，表达如下：

$$i(s) = \frac{\frac{I_{e.u.}(s)}{N} - \langle f^2 \rangle}{\langle f \rangle^2} = \frac{I_{e.u.}(s)/N}{\langle f \rangle^2} - 1$$

式中 $\langle f^2 \rangle = \sum_i x_i f_i^2$ ， x_i 为 i 类原子的分数， $\langle f \rangle^2 = (\sum_i x_i f_i)^2$ 。

全径向分布函数的另一种表示方法是有效电子密度法。其主要特点是把不同原子 i 的散射因子 f_i 随 s 的变化规律服从于平均单电子散射因子 $f_e(s)$ ，即 $f_i(s) = k_i f_e(s)$ 。式中 $f_e(s) = \sum_i f_i(s) / \sum_i Z_i$ ， Z_i 为原子 i 的原子序数， k_i 为原子 i 对散射有贡献的有效电子数，它仍然是 s 的函数，为了方便，取平均值： $\bar{k}_i = \int_{s_{\min}}^{s_{\max}} [f_i(s) / f_e(s)] ds / (s_{\max} - s_{\min})$ ，因此 $f_i(s) = \bar{k}_i f_e(s)$ 。设 $g_i(r)$ 为离参考原子 i 距离为 r 处的电子密度（不论这些电子是属于那一种原子的），则 $\rho(r)$ 和 $g_i(r)$ 的关系为 $g_i(r) = (\sum_i x_i \bar{k}_i) \rho(r)$ ，(7) 式可改写为：

$$4 \pi r [\rho(r) - \rho_a] = \frac{2}{\pi (\sum_i x_i \bar{k}_i)^2} \int_0^\infty s \left[\frac{I_{e.u.}(s)}{N} - \langle f^2 \rangle \right] \sin(r \cdot s) ds$$

$$\text{最后得出: } P(r) = 4 \pi r (\sum_i x_i \bar{k}_i [g_i(r) - g_e]) = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty si(s) \sin(r \cdot s) ds \quad (8)$$

式中 $i(s) = [\frac{I_{e.u.}(s)}{N} - \langle f^2 \rangle] / f_e^2$, g_e 是平均电子密度, 等于 $(\sum_i x_i \bar{k}_i) \rho_a$ 。

(8) 式是把一个结构单元看作为一个平均原子进行计算的, 若两边乘以总原子数 N 则得:

$$4 \pi r (\sum_i N_i \bar{k}_i) [g_i(r) - g_e] = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty si(s) \sin(r \cdot s) ds$$

式中, N_i , k_i , $g_i(r)$ 分别为 i 类原子的个数, 平均有效电子数和电子密度, 求和是对原子种类进行的。或

$$4 \pi r \sum_m \bar{k}_m [g_m(r) - g_e] = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty si(s) \sin(r \cdot s) ds \quad (9)$$

式中 $i(s) = [I_{e.u.}(s) - \sum_m f_m^2] / f_e^2$ 。(9) 式就是 Warren 提出的用有效电子

密度来计算多原子物质的全径向分布函数。式中 k_m 和 $g_m(r)$ 为第 m 个原子的有效电子数和电子密度, 求和是对原子个数进行的。

(3) RDF 的意义 综合以上讨论, 原子密度或有效电子密度全径向分布函数提供了物质中不同原子相关性的平均图景, 它是同种和异种原子偏径向分布函数的权重叠加, 反映了原子在空间径向分布的统计平均。在 RDF 曲线中, 峰顶位置表达了原子间最可几的距离, 峰的半宽度表达了原子间距的分布, 峰面积则表达了分布在该间距上的原子数, 即配位数。DRDF 则反映了随 r 值变化实际存在的原子密度相对于理想无序时平均密度值的涨落。对于高聚物样品, DRDF (或 RDF) 函数中的峰值是由分子链内的原子间距和分子链间的原子间距统计决定的, 前者与重复结构单元有关, 也与链的构象有关, 后者将依赖于链的堆积和它的有序性。

当然一维的径向分布函数不可能完全说明原子在三维空间的分布情况, 实践证明它确实能够提供一些重要的结构信息。

2. 误差处理

由于实验条件的限制, 各种改正方法的近似性以及文献数据本身的误差, 使得到的径向分布函数发生歪曲。这些误差影响主要来自下面四个方面:

(1) 规范化因子带来的影响 实验得到试样的散射强度, 扣除空气散射强度, 经过极化因子、吸收因子和多重散射因子的改正, 还必须乘一个规范化因子 α , 换算成以电子单位表示的强度值。 $I_{e.u.}(s) = \alpha \cdot I(s)$ 。

$$\alpha = \int_{s_{\min}}^{s_{\max}} [s^2 \cdot B(s) / f_e^2(s)] ds - 2 \pi^2 \sum_m k_m g_e / \int_{s_{\min}}^{s_{\max}} [s^2 \cdot I_{\text{改正}}(s) / f_e^2(s)] ds$$

式中 $B(s) = \sum_m [f_m^2(s) + RC_m(s)]$, 称为总的独立散射强度, $C_m(s)$ 是原子非相干散射强度, R 为缓冲因子, 对于衍射仪, $R = (1 + 0.00032 \lambda s^2)^2$ 。如果 α 具有分数误差 α / α , 则 $P(r)$ 将出现 $P(r)$ 的误差, 它将使 r 在接近零的区域中造成尖锐振荡。一般在 $\pm 5\%$ 以内调整 α 值, 使这些尖锐振荡减到最小或消失, 即可认为选择的 α 是恰当的。

(2) 截断效应产生的影响 由于实验条件所限, 径向分布函数中积分上下限只能取有限值, (8) 式变为: $P(r) \approx \frac{2}{\pi} \int_{s_{\min}}^{s_{\max}} \sin(s) \sin(r \cdot s) ds$ (10)

这将引起截断误差。其中 $s_{\min}$ 取代零所产生的影响较小, 而 $s_{\max}$ 取代 ∞ 将造成真峰两侧产生对假峰, 其位置可由 $r = R_j \pm \frac{8\pi}{3} \frac{1}{s_{\max}}$ 式计算。式中 R_j 是第 j 个真峰的位置。这部分误差可按 Kaplow 法消除。

(3) 资料数据等误差产生的影响 RDF 中第一个峰反映了实验条件下可分辨的、离开参考原子最近的原子间距, 小于这个数值的范围内不应有其他原子存在, 因此 $g_m(r) = 0$, 相应的 $P(r)$ 亦将退化为一线性函数: $P_L(r) = (-4\pi g_e \sum_m \overline{k_m})r$ 。由于引用 $f_m(s)$ 和 $C_m(s)$ 等资料数据带来误差以及残留的规范化因子带来的误差, 使 $P_L(r)$ 并非成一直线, 而出现振荡, 可按文献予以消除。

(4) 高频振荡的影响 在非晶态试样中, r 增大, $P(r)$ 函数中峰的振幅逐渐减小, 而误差引起的高频振荡随 r 增大而增大, 为了清楚地反映 $P(r)$ 的变化趋势, 可在最后一轮 Fourier 变换中, 计算 $r > 0.6\text{nm}$ $P(r)$ 函数时, 将 $s_i(s)$ 乘一个阻尼因子 e^{-as^2} , 可减弱高频振荡的影响, 而反映结构特征的低频信息仍被保留下来。

RDF 的误差处理是一项十分繁冗的计算工作, 必须在计算机上进行。

二 利用 RDF 研究非晶态高聚物近程有序

1936 年 Simard 和 Warren 首先利用广角 X 射线散射研究未经拉伸的天然橡胶, 但没有提出可利用它分析高分子链段堆积的有序性。

进入 50 年代后, Wasser 和 Schomaker 首先指出 RDF 可用来表征无定形物质中的近程有序性。接着 Bjørnhaug 等利用此法研究了聚醋酸乙烯、聚乙烯醇、聚苯乙烯、尼龙 66 和聚甲基丙烯酸甲酯等高聚物。由于没有解决误差处理方法, 实验函数中出现了假峰, 但结论认为此法适宜于研究无取向高聚物的结构, 首次提出理论上的计算曲线和实验结果进行比较。

1965 年 Kaplow 等全面分析 RDF 中误差产生的原因 表现的形式及消除的程序, 为推广使用这个方法排除了障碍。

进入 70 年代后, 非晶态高聚物是否存在近程有序, 如果存在, 其范围有多大, 始终是一个众所瞩目的争论问题。并采用了光散射、小角中子散射、X 射线散射和电镜等手段进行了观察分析。其中利用广角 X 射线

散射得出径向分布函数来讨论这个命题的论文几乎每年都有。原因是这个方法既适用于半晶态样品也适用于非晶态或液态样品，无需对样品起始的聚集态作任何假定。因此可以利用半晶态样品的长程有序来判断研究非晶态近程有序范围的敏感性。其次，通过严格的误差处理程序，可以得到一个精确的实验 DRDF，其分辨率和灵敏度都比较高。其三，可利用高聚物样品已知的晶胞结构中的链构象，作出模拟的 DRDF 曲线，对分子内因素和分子间因素作出定量的分析解释。并从分子链的动态变化趋势，进行深入探讨。

主要研究过的对象有聚苯乙烯、聚碳酸酯、聚乙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、天然橡胶等。

从 50 年代开始苏联学者 Kargin、Ovchinnikov、Markova 等人在这个领域中做了许多工作，研究的对象有赛璐珞、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚三氟氯乙烯、熔融聚乙烯、天然橡胶。在他们的报告有两点比较突出：（1）认为熔融聚乙烯的有序区可以延伸到约 5nm。（2）认为非晶态的天然橡胶中，链段间存在类似斜方晶系的堆积方式。

国内这个领域中的工作尚处在起步阶段，周恩乐等在 1982 年利用电子衍射得到稀土催化顺丁橡胶的径向分布函数，虽未经严格的误差处理，但基本上说明了两种稀土胶的近程有序范围延伸到 $r=1.5\text{nm}$ 附近，和关于天然橡胶的报道一致。

有无严格的误差处理，对实验 DRDF 影响甚大。以天然橡胶为例（见图 1），0.4nm 以前，（ ）的分辨最差。小于 0.1nm 部分，（ ）是错的，（ ）是正确的，（ ）回避未作处理。0.4nm 以后，（ ）和（ ）都经过阻尼因子的处理，说明 $r=1.5-2.0\text{nm}$ 内存在近程有序。第二例是聚对苯二甲酸乙二醇酯（见图 2）。

Longman 等的曲线不但保留了假峰的成分，而且没有能把涟波消除掉，错误地认为 r 在 0.5nm 以远不存在有序性。而 Gupta 和 Yeh 根据退火样品，确认无定形 PET 的近程有序将延伸到 $r=1.2-1.7\text{nm}$ 。

作者选用聚对次苯基硫醚（PPS）作为研究对象，有两点考虑：（1）它的化学结构中含有硫，对 X 射线的散射能力要强得多，可以得出更精细的结构信息，也为理论上的近似计算提供了方便。（2）熔融 PPS 经高温热处理，局部发生氧化交联，链段之间的相对位置部分地被固定下来，这样的样品反映了熔融 PPS 的聚集态。5 个样品的 $P(r)$ 函数见图 3。

0.4nm 以后， $P(r)$ 曲线具备两个明显的特征：（1）非晶态样品（ ）（ ）（ ）的宽散峰延伸到 $r=1.5\text{nm}$ 附近趋于消失，半晶态样品仍保持形态上完整的趋势。（2）随着结晶度和热历史条件的变化，在 0.4-0.7nm 范围内出现了反映半晶态转变为非晶态结构的指纹峰区。这样一个精细的结构变化信息，在早期文献中是没有的。根据 PPS 晶体结构模型，以高斯曲线为目标函数，拟合实验曲线，得到近似的 $P(r)$ 曲线，定量地分析了转变过程中分子链段动态变化的趋势。

熔融聚乙烯的近程有序范围引起了很多人的关注和兴趣，已报道的有电子衍射、广角 X 射线散射和小角中子散射等实验结果。前两种结果处理成径向分布函数见图 4。

小角中子散射结果表明其回转半径和在 θ 溶剂中测得的非常接近。因此分子链总体构型服从于无扰的无规线团统计理论。Longman 等认为这

与熔融聚乙烯存在近程有序 ($r=1.5-2.0\text{nm}$) 是不相矛盾的。1975 年, 日本 Oda jima 等人用 X 射线散射得到非晶态固体聚乙烯的 RDF, 在 $r=0.5$ 、 1.0 、 1.5nm 附近观察到宽散峰, 并认为局部分子链段处于平行堆积状态。这个观点与 Ovchinnikov 等的一致。

1979 年 Longman 等发表 C_6-C_{36} 正烷烃的径向分布函数。发现随着温度升高有序区逐渐缩小, 这与 Ovchinnikov 等在 145—317 观察熔融聚乙烯的结果一致。

液态正烷烃由于链的构型局部分子链互相平行形成分子间取向的特殊相关性, 产生近程有序。结晶高聚物在结晶过程中, 链段在空间逐步形成规整的几何堆积, 而造成有序。这两种不同机理对于形成非晶态高聚物的近程有序都可能作出贡献。但径向分布函数只能从统计的角度说明原子在空间平均的相关位置及有序性的延伸范围, 不能说明上述哪一种机理对形成这种有序性作出多大的贡献。参考文献

应用媒质的间接电有机合成

郑录 罗兰

(华东理工大学化学系 广州 200237)

应用电化学方法合成有机物质的研究在国内正在兴起, 而美、日等国约在 20 年前就已用此法于许多重要的化工产品如己二腈、四乙基铅等, 实现了工业规模的有机电合成。

当有机化合物在电极上直接进行电化学反应的速度较慢或电流效率较差时, 或当电极产物选择性不佳、收得率不高、或当反应物在电解溶剂中难以溶解以及容易被电极吸附而发生树

图 1 使用媒质的间接电解氧化概念图

脂化等现象时, 就可以考虑采用间接电氧化或电还原法。所谓间接法, 是选用具有氧化或还原活性的电子载体, 使有机物进行氧化或还原, 电子载体本身则相应地变为还原态或氧化态, 通过电解作用它们分别在阳极或阴极上再生, 在电合成系统中循环使用, 这样, 有机反应物便不断地变为相应的产物 (见图 1)。我们把这种具有电子载体作用的物质称为媒质。

一 媒质及其选用

媒质分无机媒质和有机媒质两大类。无机媒质包括金属和非金属的氧化还原电对、某些元素有机化合物的电对。前两种研究得比较多, 有些已应用于工业生产中, 而后者研究得较少。有机媒质主要集中在叔胺类和有机硫化化合物的研究上。为达到特定的电有机合成的目的, 还开发了双媒质和多媒质系统。

间接电解合成的方式, 可分为“槽内式”和“槽外式”两种。所谓

“槽内式”，是使有机反应物的变化和媒质的变化与再生两方面限定在同一电解槽内进行的工艺。图 2 是以 Mn^{3+} 为媒质，间接电解氧化甲苯变成苯甲醛所使用的“槽内式”流程。

图 2 “槽内式”间接电解氧化流程图

图 3 “槽外式”间接电解氧化流程图

电解槽内交替进行着苯甲醛的合成与 Mn^{3+} 的电解再生反应：

■
■

所谓“槽外式”，是将上述两个过程分别置于反应器和电解槽两个装置中进行。在反应器中，进行有机反应物的氧化（或还原），电解槽则负担媒质再生功能。图 3 是用 Ce^{4+} 为媒质，间接电解氧化对甲基苯甲醚生成大茴香醛时所使用的“槽外式”流程。

在反应器中：■
在电解槽中：■

“槽内式”所用媒质的量较少，但只限于有机物对电极表面无不良影响的情形下才可使用，否则，应采用“槽外式”。

在进行间接电解氧化（或还原）时，首先应选用适当的媒质，媒质应具有一定的氧化（或还原）能力以使有机反应物氧化（或还原）成产物，这就需要考虑在给定的电解条件下，媒质与反应物之间的“电位匹配”。同时，还要研究有机物与媒质的反应速度以及媒质在电极上再生的难易等一系列复杂问题。媒质的再生一般需在无机酸介质中进行，所用无机酸对有机物被媒质氧化（或还原）有无影响以及产物能否易于从酸性介质中分离出来等，都是在工业生产中需要研究和解决的问题。为使间接电解反应能顺利地进行，选择适当的溶剂、支持电解质和添加剂，使用合适的电极材料、隔膜以及电解槽的形状等，也都需要一一加以研究，研究的中心是提高产品的得率和媒质的再生电流效率。

二 用金属媒质的间接电解氧化

金属氧化还原电对的电位（ $E^\ominus$ ）列于下表中：
表 1 金属氧化还原电对的电位（ $E^\ominus$ ）（相对于 NHE）

指溶剂、电极、电流密度、温度、支持电解质。

氧化还原电对	E ■ /V (酸性介质中)	氧化还原电对	E ■ /V (酸性介质中)
$\text{Co}^{3+} + \text{e} \rightarrow \text{Co}^{2+}$	2.0	$\text{Ti}^{3+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Ti}^{+}$	1.25
$\text{Ce}^{4+} + \text{e} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$	1.81	$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^{+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1.23
$\text{MnO}_4^{-} + 8\text{H}^{+} + 5\text{e} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1.51	$\text{Fe}^{3+} + \text{e} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	0.77
$\text{Mn}^{3+} + \text{e} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$	1.51	$\text{TiO}^{2+} + 2\text{H}^{+} + \text{e} \rightarrow \text{Ti}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$	0.10
$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^{+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1.46	$\text{Ti}^{3+} + \text{e} \rightarrow \text{Ti}^{2+}$	-0.37
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^{+} + 6\text{e} \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	1.33	$\text{Cr}^{3+} + \text{e} \rightarrow \text{Cr}^{2+}$	-0.41

在选用上述氧化还原电对时，可根据以下原则综合考虑： 所选用高价金属离子应能使有机物向所要达到的目的进行变化，且效率要高。

高、低价金属盐在电解溶剂中均易溶解。 低价金属离子电解氧化再生时，要有较高的电流效率。 当使用“槽内式”时，有机产物容易与无机溶液分离。举例说明。

1. 用 Ce^{4+} 进行间接电解氧化

Ce^{4+} 盐具有强氧化能力，可使仲醇或肟类氧化为羰基，使芳香族的侧链烷氧化成醛或羧酸，使蒽氧化成蒽醌，也能使有机硫化化合物和有机氮化合物氧化。 $(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6] \cdot \text{HNO}_3$ (简称 CAN) 使用较多，这不仅由于其较强的氧化力，且 CAN 在乙酸、乙醇及多种有机溶剂中，或在含水的有机溶剂中，均有较大的溶解度，同时，在 $4\text{mol/L HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 中，用 Pt 或石墨做阳极，很容易将 Ce^{3+} 氧化而使 Ce^{4+} 再生，电流效率高达 90%—98%。

在电解时，所使用的溶剂对产物的种类有时有较大的影响，仍以 CAN 氧化对-甲基苯甲醚为例，可能的反应是：

表 2 用 CAN 氧化对-甲基苯甲醚时的溶剂效应

溶 剂	生成物 (%)	
	A	B
$\text{H}_2\text{O}-50\%\text{HAC}$	51	18
CH_3OH	92	0
$\text{H}_2\text{O}-50\%\text{CH}_3\text{OH}$	90	4

由表 2 可知，为获得所需产品，应选择适当的溶剂。

表 3 用 Ce^{4+} 间接电解氧化的条件和结果

■

2. 用 $\text{Cr}(\quad)$ 间接电解氧化

$\text{Cr}(\quad)$ 也是一种强氧化剂，其还原形 $\text{Cr}(\quad)$ 在 H_2SO_4 或 H_3PO_4 介质中，极易在 (Pb-PbO_2) 阳极上再生，故可用 $\text{Cr}(\quad)$ 为媒质，使许多有机物变为相应的产品。例如邻-甲基苯磺酰胺合成糖精，转化率高达 85%，由蒽制造醌等均已应用于工业生产。由对-硝基甲苯出发合成苯唑啉因时，可先用 $\text{Cr}(\quad)$ 将对-硝基甲苯进行间接电解氧化成对-硝基苯甲酸，然后经电解还原和酯化两个步骤而得到产品，反应的过程简单表示

如下图，条件和结果见表 4。

■

3. 用 Mn^{3+} 间接电解氧化

用 Mn^{3+} 氧化芳香族侧链，可以得到芳醛， Mn^{2+} 在 55% H_2SO_4 中以 PbO_2 -Pb 阳极氧化再生，电流效率为 68%—78%。如在电解液中加入 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ，电流效率可至 80%—97%。在工业上，采用“槽内式”以 Mn^{3+} 氧化甲苯而制得苯甲醛。如降低硫酸的浓度或升高电解温度，则得到的产物为苯甲酸（见表 5）。

表 4 用 Cr () 间接电解氧化的条件和结果

■

表 5 用 Mn^{3+} 间接电解氧化的条件和结果

■

三 用非金属媒质间接电解氧化

用具有氧化活性的非金属媒质做电子载体，能使许多有机化合物的官能团进行多种多样的变化。在非金属媒质中，卤素是最具代表性的。在有机电合成中， $\text{Br}^- \rightleftharpoons \text{Br}^+$ ， $\text{Br}^- \rightleftharpoons \text{BrO}^-$ ， $\text{I}^- \rightleftharpoons \text{I}^+$ ， $\text{I}^- \rightleftharpoons \text{IO}^-$ ， $\text{IO}^- \rightleftharpoons \text{IO}_4^-$ ， $\text{Cl} \rightleftharpoons \text{Cl}^+$ 等电对均已获得应用。卤素在不同酸碱介质中的氧化还原电位 ($E^\ominus$) 在化学手册中可以查到。下面将研究较多的反应分类加以说明。

1. 用 Br^+ 、 BrO^- 间接电解氧化

(1) 用 Br^+ 使 S—N 键生成亲核性较弱的邻-苯二甲酸亚胺与一般胺类不同，在用直接电解法时，不能与二硫化物 R—S—S—R 生成 S—N 键，但是，如果用间接电解法，借助于媒质 Br^+ 就能生成 S—N 键，反应按下式进行：

■

在反应时，可先将亚胺变成钠盐，2mol 钠盐可得到 2mol 产物，反应的机理可示意为：

■

理论上，每生成 1mol 产物所消耗电量为 1F（法拉第）。如果用 I^+ 为媒质，也能得到满意的结果，但钾盐或锂盐则降低产率。

(2) 用 Br^+ 使 P—S 键生成与 (1) 项相似，以 Br^+ 为媒质进行间接电解氧化，可使磷酸酯和二硫化物反应，形成 P—S 键，反应如下：

■

(3) 用 Br^+ 使烯烃发生环氧化在 NaCl 或 KCl 水溶液中，电解氧化乙烯或丙烯，可以制取环氧化物。但复杂的烯类只是在 Br^+ 的作用下才被环氧化，例如：

■

(4) 用 BrO^- 间接电解氧化 例如，在乙酸戊酯加入 2% Bu_4NHSO_4 ，使成乳状液，用“槽内式”进行电解，则在 BrO^- 循环的同时，苯甲醇很容易被氧化成苯甲醛。

2. 用 I^+ 、 IO_4^- 间接法有机电合成

(1) 用 I^+ 使 RI 变为酰胺类化合物 RI 在 $\text{CH}_3\text{CN}-\text{I}_2$ 中进行电解，可制

得 RNHCOCH_3 (R: 辛基或环己基等)。反应按下式进行, 得率在 45%—60% 之间。

■

(2) 用 I^+ 使羟基氧化 用 I^+ 为媒质, 可以间接电解氧化伯醇, 使之变为羧酸 (或进而成酯)。亦可使仲醇氧化为酮, 得率均较好, 例如:

■

(3) 用 I^+ 使 P—N 键生成 和 Br^+ 的作用相似, I^+ 能使 P—N 键生成。例如磷酸脂和胺类在 I^+ 的作用下, 经间接电解氧化, 能形成 P—N 键, 反应按下式进行:

■

(4) 用 IO_4^- 使 1, 2-二醇间的键断裂成双醛结构淀粉组成部分葡萄糖中 1, 2-二羟基间的键在 IO_4^- 氧化下会断裂并生成醛基, 这为制取双醛淀粉提供了一个新的方法。电解时, pH 控制在 0.7—2.0 之间, 所生成的 IO_3^- 在 5% 的 H_2SO_4 - (PbO_2 -Pb) 阴极上可以定量地再生为 IO_4^- 。

■

四 用有机化合物为媒质的间接电解氧化

叔胺类和硫醚均具有电子载体作用, 可用做媒质来进行电解氧化其他有机物, 例如, 叔胺可以使含硫有机物氧化。■ 在 1.0V (相对于 NHE) 时, 可在阳极氧化成 ■, 它能使 ■ 分步氧化, 致使 C—S 键断裂, 生成酮 ■ 和二硫戊烷 ■。

硫醚如 ■ Ph—S—CH_3 亦可作电子载体, 当它在电极上失去 1 个电子变成 ■ $\text{Ph—}^\bullet\text{CH}_3$ 后, 与仲醇反应变成 ■, 此物脱氢后再与碱作用, 就变成酮 ■ 和 ■。

五 用金属有机化合物为媒质间接电解氧化

如果将金属有机化合物直接进行电解, 则可得到相应的产物, 例如:

■

利用 Cd 做阳极进行电解, 可使卤代烷 R_1X 变成 R_1CdX , 如使之与酰卤化合物 R_2COX 反应, 可以得到不对称酮。但格氏试剂 RMgX 与酰卤化合物反应, 一般只能得到醇。

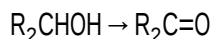
■

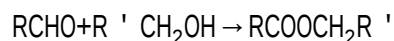
用有机物和金属有机物为媒质的研究尚少, 均值得探索。

六 多媒质系统和“对 (pair) 反应”

在间接电解合成时, 如果让两种或两种以上的媒质协同作用, 就称为多媒质系统。一般说来, 多媒质系统所消耗能量比单媒质系统更低。

上述系统可用于下列反应:





在生物体内，进行着多种多媒质系统的电子传递，故如果将多媒质系统的研究和生物体内某些过程联系起来，就更有意义。

“对 (pair) 反应”是指两种有机物分别借助特定的媒质在阴、阳两极同时进行电极反应而生成各自产物的过程。这无论从节省设备或节约能源的观点来说，都将是很有益的。

七 结束语

用间接法来电解合成有机化合物有许多优点，例如，与直接电解法相比，间接电解法可以在较低的电压下进行，这从节约电能来看是有利的；间接电解法一般均有较高的得率，如电解时所用煤质及条件等因素选用得当，反应可以有很高的选择性，即副反应很少；间接法除消耗一些电能外，几乎不消耗其他化学试剂，不需要处理像一般有机合成中所产生的大量副产物，也不污染环境；无论是直接电解或间接电解法所用厂房、设备及能量的总消耗，与现有有机合成工艺相比，只及其 1/2 到 1/3。最为可喜的是：某些有机物在目前尚无法用经典合成法制取，但间接法却展现了可能性；间接法还提供了研究生物体内的巨大分子所进行变化和合成具有生物活性物质的有力手段。

从国内外发表的资料来看，对多数反应的研究都还处于经验状态，尚未从基础理论做深入的研究，例如电极过程、选择性、溶剂、支持电解质、电极的修饰和隔膜性能等的研究都未上升到应有的理论高度。这些课题，涉及电化学、有机化学、无机化学和生物无机化学乃至药物化学等诸领域。把研究成果应用于工业生产，在我国尚少例子，但却是很意义的事。

漫谈金属有机化学

黄耀曾

(中国科学院上海有机化学研究所 200032)

一 引 言

金属有机化学和配位化学是从有机化学发展起来的,目前已汇成一股洪流,成为近代化学前沿领域之一。它的发展打破了传统的有机化学和无机化学的界限,金属有机化学已成为有机化学中主流之一,它的发展又与理论化学、合成化学、催化、结构化学、生物无机化学、高分子科学等交织在一起。

什么是金属有机化合物?凡是化合物中含有碳-金属键的都是金属有机化合物。不言而喻,根据我国化学名词命名法,凡有金字偏旁的元素与碳成键的化合物,当然属于金属有机,而有石字偏旁的元素(类金属)如硼、硅、砷与碳成键的化合物,根据《Comprehensive Organometallic Chemistry》一书,亦搜罗在内。于是出现了另一种归类方法,一个新名称,把周期表中第13族所有元素,第14族碳以下的元素,第15族氮以下的元素,第16族氧以下的元素与碳成键的化合物的化学,称之为杂原子化学(Heteroatom Chemistry),并出一种国际性期刊《Heteroatom Chemistry》,于1990年问世。

二 历史回顾

金属有机化合物的发现很早,第一个Zeise盐 $K[(CH_2=CH_2)PtCl_3]$,发现于1827年,第二个是Cacodyl $(CH_3)_2As-As(CH_3)_2$,发现于1837年,但前者的结构则在发现后100多年才得到阐明,而后者在发现的当时曾被看作是自由基 $[(CH_3)_2As\cdot]$ 。从19世纪50年代(1850)迄至20世纪50年代(1950)这期间,金属有机的发展,主要是主族元素的金属有机,过渡元素的金属有机则是在50年代以后才大大发展起来的。

在这100年中金属有机在合成中的应用方面有:有机锌(二烷基锌和Reformatsky反应),有机钠(Wurtz反应、Wurtz-Fittig反应),有机镁(Grignard反应),有机锂,有机铜(Sandmeyer、Gattermann、Ullmann反应)、Reppe合成, $PdCl_2(CH_2=CH_2)$ 水合为乙醛。在材料医药方面有:四乙基铅应用为石油添加剂;有机锡应用为聚氯乙烯的稳定剂;有机砷作为医药和农药的应用。

三 现 状

本世纪50年代金属有机出现了一个飞跃的发展。一个并非预期的实验结果,偶然性地发现了二茂铁。由于Wilkinson、Woodward的智慧以

及 Fischer 的工作,它的结构得以阐明。接着,Dewar、Chatt 和 Duncanson 提出了 π -络合的理论。从那时起可以说周期表中没有一种元素不可以与碳形成键,或为 σ 键,或为 π 键。过去只是少数过渡金属与碳成键的化合物被合成出来,可是 60 年代就成功地合成了不少这类化合物,并研究其反应性能。运用分子轨道理论来了解其结构,用 X 光衍射来证实其晶体结构。

与此同时,在工业实验室开发了金属有机化合物的应用。例如甲基环戊二烯二羰基锰作为汽油的抗震剂,二茂铁作为燃速催化剂。其中以乙烯氧化为乙醛的 Wacker 流程和烯烃的络合催化聚合对基础化工特别显得重要。

Wacker 流程的工业化代表了均相催化剂的发展。过去可溶性催化剂曾应用于乙炔和 HX 分子 ($X=Cl, CN, AcOH, OH$) 的加成,以形成乙烯型单体或乙醛,这些产品曾在 1922 年至 1955 年间化学工业中起过重要作用。Wacker 流程使价廉的乙烯得以取代价格昂贵的乙炔,并消除了汞催化剂的公害。因此,可以说,Wacker 流程的发展结束了以乙炔为原料的化学工业。

Ziegler-Natta 催化剂的发现,对乙烯、丙烯和其他烯烃的聚合,不仅提供了新的流程,并提供了新的产品,如线型聚乙烯和等规立构的聚丙烯。这些产品在美国 1980 年的产值达 87 亿美元。这种催化剂对金属有机的研究带来了巨大的推动力。

合成纤维、塑料、薄膜、橡胶、胶粘剂等都需要新的有机化合物作为原料和中间体。例如尼龙需要己内酰胺或己二酸和己二胺,聚酯需要对苯二甲酸和乙二醇。这些聚合物所需的单体,其纯度要求在 99% 以上。这又要借助于催化剂在温和条件和易控条件下来达到高选择性目的。

50 年代中,主族元素的金属有机也有重要的发展。最重要的莫过于 Brown 的硼氢化反应和 Wittig 的烯基化反应的发现。前者又引起其他金属氢化物对碳-碳双键和碳-氧双键的加成反应,后者虽不算是金属有机试剂,但它的发现开拓了其他金属有机化合物进行 Wittig 型反应的研究。

50 年代金属有机化学的突破性发展,使得在此后 20 多年期间即 1963—1983 年间,许多化学大师 K.Ziegler, G.Natta, G.Wilkinson, E.O.Fischer, W.N.Lipscomb, Jr.H.C.Brown, G.Wittig 以及与金属有机化学有关联的配位化学大师 H.Taube 等 8 个人获得诺贝尔化学奖。在 20 年期间诺贝尔化学奖如此集中地授予同一三级学科实是史无前例的。

8 人之中的 Ziegler 和 Natta 由于他们发现金属有机催化烯烃定向聚合而共享 1963 年化学奖;Fischer 和 Wilkinson 由于他们独立地阐明夹心金属有机化合物的结构而共享 1973 年化学奖,Lipscomb 由于他研究硼有机化合物的结构而获得 1976 年化学奖,Brown 和 Wittig 由于他们分别发展了硼有机化合物和磷有机化合物在合成中的应用而共享 1979 年化学奖;Taube 由于他在金属配合物电子转移反应机理的研究而获得 1983 年化学奖。值得指出的是在 50 年代前,诺贝尔化学奖授予从事金属有机的只有 V.Grignard 一人,且是 1912 年的事。

实际上,这些大师们对金属有机的贡献并不止此。例如,Ziegler 是首创将烷基锂或苯基锂应用于有机合成。Fischer 的金属卡宾和卡拜的

工作也极重要。Wilkinson 经过对 σ -C-M 键 (M=金属) 的长期研究发现了 β -消除等现象。此外, 1981 年与福井谦一 (K.Fukui) 共享诺贝尔化学奖的量子化学家 R.Hoffmann 的诺贝尔演讲词就是等瓣相似原理。该原理为无机化学和有机化学架设了沟通的桥梁。

60 年代金属有机化学的发展, 有 Heck 的钯催化氢甲酰化机理的研究和 Cramer 的铑催化烯烃二聚机理的研究。这两项开创了均相催化机理研究的先河。在技术方面, 则是对铑络合物催化的确认。Wilkinson 催化剂 $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ 和 Schrock-Osborn 催化剂 $[\text{RhL}_2(\text{PR}_3)_2]^+$ 说明了膦配位体可使催化活性的铑稳定化。这两种催化剂在 70 年代化学工业中广泛地得到应用。Wilkinson 的工作表明铑催化剂在氢甲酰化和羰基化的反应是特别有效的。

70 年代金属有机继续发展。结构的研究和反应机理的研究又比前 10 年推进一步。化学家们又着手研究簇合物作为催化剂。在化学工业中, 对金属有机大量的投资, 远远超过前 10 年, 发展了新的化工流程。

表 1 美国 70 年代化工流程

流程	催化剂	公司
丁二烯 $\rightarrow$ 己二腈	$\text{Ni}[\text{p}(\text{OAr})_3]_4$	杜邦
乙烯 $\rightarrow$ 线型 α -烯烃	$\text{Ni}(\text{Chel})_2$	壳牌
α -烯烃 $\rightarrow$ 直链醛	$\text{Rh}(\text{H})(\text{CO})(\text{Par}_3)_3$	Celanese, 联合碳素公司
甲醇 $\rightarrow$ 醋酸	$[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2]^-$	孟山都
取代月桂酸 $\rightarrow$ 手性 L-多巴前体	$[\text{RhL}_2(\text{PR}_3)_2]^+$	孟山都

以美国为例 (见表 1), 孟山都的两个化工流程, 一是醋酸流程, 原料是合成气 H_2/CO , 它可以从石油、天然气、煤或有机废料获得, 价格低廉, 转变为甲醇, 再转变为醋酸; 其二是前手性的月桂酸衍生物专一性地氢化为光学活性的 L-多巴的前体。这是第一个手性专一性的工业催化剂, 其作用可以和酶比拟。催化剂中叔膦是有手性的, 从而又开辟了各种手性膦的合成以及手性膦络合催化剂的基础研究。

80 年代大品种的化工原料工业已渐臻完善, 金属有机化学家们的视线格外转移到精细有机合成、特种高分子、电子产品以及医药卫生产品上去。

四 金属有机在精细有机合成中的地位

精细有机合成的发展方向可概括为: 提高反应的选择性 (包括化学选择性、位置选择性、立体选择性、对映选择性); 反应条件温和化; 减少公害; 从计量反应趋向催化反应。过渡金属络合物在合成中的应用正是实现这些目的的重要手段。

上述的选择性, 可举徐元耀的工作来说明, 他发现羰基铁化合物 $\text{Bu}_4\text{N}[\text{Fe}(\text{CO})_3\text{NO}]$ 催化烯丙基烷基化的反应, 具有各种选择性, 举例如下:

■

上述的第四个例子，还不是对映选择性，只是手性保持。真正的对映选择性，必需由一个前手性化合物经过不对称诱导，获得对映体单一的化合物。L-多巴(DOPA)的合成和工业生产是第一个出色的例子。它是利用不对称膦 L*作为配体的铑化合物(Wilkinson 催化剂)的烯烃络合催化氢化，生产的合成药物，光学异构体超量(ee 值)达 95%以上，此药物是治疗帕金森病的特效药，美国的病患者就有 150 万人之多。

■

日本高砂公司生产的 1-薄荷醇，1984 年投产，产量达数百吨，大约相当于国际市场需求量的 1/3，也是经过带手性配体的铑催化剂完成的。

■

日本 Sumitoms 公司应用铜与手性配体生成的络合物于合成菊酸，正在中试。

■

Sharpless 环氧化方法是 1980 年发展的重要方法，这个方法适用于烯丙醇衍生物的不对称合成，其机理是通过一个 O—M 键的络合物反应。严格地说虽非金属有机范畴，但在《ComprehensiveOrganometallicChemistry》一书中，Kagan 写的不对称合成一章把 Sharpless 方法列入。试剂是 t-BuOOH， $Ti(OPr^i)_4$ 和酒石酸酯。酒石酸是手性的来源。用天然的 L-(+)-酒石酸酯和非天然的 D-(-)-酒石酸酯所得的环氧化物构型是相反的。该法所用的试剂简单易得，反应产率一般在 80%左右。ee 值往往大于 90%。这个方法同时引入两个不对称中心，环氧化开环后可有多种变化，因此受到化学家们极大的重视。

■

■ Sharpless 等和戴立信等独立地同时发表了多种亲核试剂对环氧化醇进行亲核选择性进攻。戴等还利用同一起始原料 ■ 合成 4 种不同构型的 2,3,6-三脱氧-4-氨基六碳糖。它们是一类有强抗癌作用的抗菌素的糖部分，有重要的生理活性意义。

舞毒蛾性引诱剂(dispalure)的结构为

■

林国强、周维善等从 C_{11} 端开始利用环氧化，同时进行动力学拆分，而后直接利用铜锂试剂开环而予以合成。

■

精细有机合成在 50 年代又一个重要的发现是 Wittig 反应。它是形成碳-碳双键的重要方法。它的发现又引起其他金属或类金属化合物进行 Wittig-型反应的研究。黄耀曾、丁维钰从元素的电子构型考虑、预料脾叶立德比膦叶立德活性高。他们又和沈延昌等做了系统的研究。黄、施莉兰等又发现，无需先行分离脾叶立德，直接应用有机钾盐，在固液相转移条件和碳酸钾存在下，室温完成多种醛的烯基化反应，这是一个合成多烯醛、酮、酯、酰胺的简捷途径。

■

R—芳基，杂芳基，烷基； $n=0, 1$ ； $m=0, 1$ ； $X=CH_0, COR^1, CO_2R^1, CONR^1R^2$ 等

应用这一简捷方法已合成了多种天然产物及其关键中间体，包括许

多昆虫信息素、杀虫剂、前列腺素中间体、油菜甾醇内酯（植物生长激素）中间体，以及与吴毓林等合作，合成白三烯

前述精细有机合成的发展趋向之一是变计量反应为催化量反应，应用过渡金属有机化合物实现催化反应已屡见不鲜了，而应用主族元素实现催化反应并不普遍。黄、施、王为波等首次实现了主族金属有机催化烯基化反应。如下式所示：

■

黄宪等用二丁基碲实现了醛的烯基化，黄、施、李绍玮用上述同样的方法也实现了催化烯基化反应，并且不局限于亚磷酸三苯酯，无机还原剂如亚硫酸钠、亚硫酸氢钠、硫代硫酸钠都有效。

从金属有机化合物的基元反应发展新的合成方法方面，近年来集中在金属-氢键的反应，陆熙炎等发现金属的多氢化合物可以催化烯丙基醇的异构化，生成相应的酮。

■

当分子中没有双键存在时，意外地发现了 $\text{IrH}_5(\text{i-Pr}_3\text{P})_2$ 可以使仲醇脱氢生成相应的酮，这一结果在若干甾体化合物已做了几个反应。其机理可能是醇的羟基首先和金属氢化物发生氧化加成。

■

在 1 式中 $\eta^1\text{-Ir(H)}_2$ 和 $\eta^2\text{-IrH}_2$ 之间有一个平衡，■

于是 1 式中的 Ir-H 即形成 H_2 而逸出，再发生 β 消除而生成相应的酮。这一反应的意义在于首次实现了毋需氢受体的存在也能发生脱氢反应。

金属有机化合物的合成、结构、以及 X 射线晶体结构的研究，往往是金属有机化合物在催化和合成中应用的前奏，宋礼成、王积涛等研究了铁硫原子簇络合物，磷铁硫原子簇络合物以及砷铁硫原子簇络合物等的合成。

过渡金属卡宾和卡拜络合物化学是近年来新发展起来的前沿领域之一，是由 Fischer 开创的。Fischer 首先研究其合成，测定其晶体结构，逐渐发现它们在有机合成中的应用，现在知道它们可在多肽、维生素、抗癌药物和天然有机产物的合成以及烯烃、炔烃催化聚合方面广泛地应用。这又一次说明了基础研究的重要性。陈家碧师事 Fischer，回国后做了许多结构奇特的卡宾和卡拜络合物，并与唐有祺等合作测定了晶体结构，受到国际间同行的注视。

过去 30 多年，d 族金属有机化学的研究，文献之多，举不胜举，发现了许多重要的具有工业价值的催化剂和金属有机试剂。含有 f 电子的镧系金属有机化合物可能是更好的催化剂和更优良的试剂，前景广阔。我国稀土不稀，所以研究稀土金属有机化学，是我国金属有机化学家责无旁贷的。长春应用化学研究所用稀土催化剂催化双烯烃进行 1,4 聚合，颇有特色。钱长涛等用桥联双茂环、含氧原子的桥联双茂环、联吡啶以及邻菲咯啉等作配体，满足轻稀土的配合饱和，使轻稀土二茂氯化物稳定化获得成功，发现了一种合成中性稀土有机氢化物的新方法。

他们还发现用 $\text{Cp}_3\text{Ln/NaH}$ 现场生成氢化物，直接用于烯烃的还原，烯烃的高选择性催化异构化；还发现一种新奇的 π 键断裂反应， Cp_2YCl

与醛或酮反应，生成富烯衍生物。

■

通常轻稀土的茂或二茂氯化物是不能被制得的，陈文启、沈琪等通过控制 CpNa 和氯化稀土适当的投料比，顺利地制得各种茂或二茂络合的稀土络合物。



并测定了 $\text{CpNdCl}_2 \cdot 3\text{THF}$ 和 $[\text{Cp}_2\text{NdCl} \cdot \text{THF}]_2$ 的晶体结构。

五 应用金属有机化合物合成特种材料

应用金属有机化合物合成电子材料、光学材料是大有可为的。烯烃、炔烃、丙烯酸酯的聚合物是具有特殊物理、化学、电子、光学性能的材料。自从白川英树应用齐格勒催化剂偶然性地获得具有金属光泽导电性聚乙炔以后，许多金属有机化学家、高分子化学家竞相研究，例如 Grubbs 利用环辛四烯以 $\text{Cp}_2\text{Ti}=\text{CH}_2$ (Cp =茂基) 催化聚合得到聚乙炔；沈之荃等用稀土催化剂聚合乙炔，其特点是在室温下进行聚合，所得的聚乙炔顺式比例很高。笔者和周坚强、周其林、李基森等将全氟丁炔-2 或全氟炔腈用 π -二芳烃铬进行催化聚合得到具有金属光泽的聚全氟丁炔或聚全氟炔腈。它们都具有导电性，属半导体范围。最近笔者和张景云、杨士勇合作找到适当的掺杂剂使导电性进入导体范围。

聚甲基丙烯酸甲酯（包括氘代聚甲基丙烯酸甲酯）被用作短程光通讯光纤。最近发现的基团转移聚合方法（group transfer polymerization, GTP）采用了有机硅合成的一套方法来制备甲基丙烯酸酯的高分子。

■

■

GTP 在室温催化下提供了一种所谓“活性”高分子材料，在生物相容性高分子方面是有用的，例如修补软骨和动脉移植。Grubbs 还报道了应用开环复分解产生活性高分子。

■

陶瓷的研究也受到极大的注视，碳化硅、氮化硅、氮化铝等材料是不易加工成型的。先做成“预陶瓷的高分子前体”如聚碳硅烷，它含有 $[\text{Si}(\text{H})(\text{CH}_3)\text{CH}_2]_n$ 单元，再用一般高分子成型的方法加工，经过热裂成为目前最好的连续的碳化硅纤维，已有大宗商品生产。

— (13—15) 族半导体如砷化镓的合成是应用金属有机的化学蒸汽沉积法 (MOCVD) 制得的。该种材料刚刚进入商品化阶段。它应用于微型电路部分、光学材料和光量子检测器。砷化镓以及铝掺杂的砷化镓目前是重要的材料，一般砷化镓是将 $(\text{CH}_3)_3\text{Ga}$ 和 AsH_3 用 MOCVD 方法制备。Cowley 报道将两种元素砷和镓结合在一个分子上的金属有机化合物进行 MOCVD 以制备砷化镓。磷化铟在光学应用方面似乎比砷化镓更好。

六 固态金属有机科学正在兴起

上面谈的只是利用金属有机化合物合成电子材料、光学材料或特种性能的无机材料。近年来陆续出现了金属有机化合物或络合物本身具有导电性。由于它们兼有无机和有机化合物的特点，电子结构多变，因而引起科学家们研究金属有机化合物固体物理性能的兴趣。一门崭新的分支学科——固态金属有机科学，正在兴起。刘道玉、秦金贵最近发表了一篇“金属有机导体、半导体和超导体”（有机化学，1988；8 487—496），列举了电荷转移盐类、金属酞菁和金属卟啉络合物、金属有机夹层化合物等的合成和导电性能，本文不再赘述。

Miller 等报道了 $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2][\text{TCNE}]^-$ 有显著的铁磁性，机理尚不清楚，但前景是诱人的。金属有机化合物的非线性光学性质，我国研究者不多，刘道玉、秦金贵已取得一些成果。

美、英、日都强调金属有机材料的重要性。1987 年 7 月美国化学会在哈佛大学召开第一次“材料分子设计——金属有机化学的应用”国际会议，1989 年 7 月在澳大利亚召开第一次“应用金属有机化学：进入新技术”的国际会议。对于固态金属有机科学的研究，需要化学家、物理学家、材料科学家、技术专家密切协作。

七 金属有机化合物在诊断和医疗上的应用

金属有机化合物在诊断和医疗上曾起过重要的作用。例如，有机砷化合物 606 用来治疗梅毒，有机汞化合物作为消毒剂迄今还广泛地使用着。医疗上毒性较强的药物曾被抗菌素所替代。迄至 70 年代金属有机在医疗上还很少受到注意。但发现过渡金属络合物例如顺铂对睾丸癌，钆络合物对 X 射线造影有显著效果，又引起金属有机化学家和配位化学家的注意。原则上对人体的任何部位适当地选择有机配体，设计各类金属有机化合物作为药物，可达到治疗的效果，这又使金属有机化学家获得大显身手的机会，但问题在于对细胞的分子生物学的知识还有限，因此做这方面的研究必须与免疫学家、放射学家、酶化学家通力协作，才能奏效。

八 结 语

本文漫谈了金属有机化学的发展和趋势。金属有机化学家对基础化工原料工业的作用正在变化，目标正向小品种、高产值的农药、药物、特种高分子的生产转移。对金属有机化合物的化学行为固然仍将展开研究，但对其物理性能（如光学性能、磁性能、导电性能）的研究，必须开拓。这方面的研究需要和材料科学家、物理学家通力协作，才能作出划时代的成果。未来的金属有机化学前景正在向我们召唤，我们要紧紧抓住机会为人类作出贡献。

等瓣性类似关系和金属有机化合物合成

引 言

CH_3 , CH_2 , CH , C 等分子碎片是构成有机化合物的基本结构单元。金属和配体组成的分子碎片 ML_n 可以看作是构成金属有机化合物的基本结构单元。考查有机碎片和金属有机碎片的前线轨道(最高已占和最低未占)可以发现它们之间的类似性。在此基础上,如果以类似的金属有机碎片代替有机碎片,就可以按照已知有机分子的结构来设想未知金属有机化合物的结构,并进行合成,使新化合物的合成更有方向性。

一 等瓣性类似(isolobal analogy)关系

1982 年 R. Hoffmann 教授在他的诺贝尔演讲中,给出如下定义:“如果两个碎片是等瓣性的,则其前线轨道的数目、对称性、近似能量和形状以及其中的电子数是近似的——不是相等,而是近似”;并用下方带有半个轨道的双箭头($\blacksquare$)来表示等瓣性类似关系。

1. 六配位八面体几何构型的金属有机碎片与有机碎片的等瓣性类似关系

■

从图 1 所示碎片的前线轨道的近似性可以有如下的等瓣性类似关系:

■

六配位八面体金属有机碎片 ML_n 如 ML_5 和 ML_4 在移去直立方向的两个配体时,其前线轨道发生如图 2 的变化,由此可以看到:

■

如果考虑 t_{2g} 轨道中的 π 组分,如图 3。

■

还可得到下面的关系:

■

2. 八面体之外的金属有机碎片的等瓣性类似关系

金属有机碎片具有更高的配位数时,它与有机碎片的等瓣性类似关系可以在 18-电子规则的基础上来寻找,如图 4。如果 $d^6\text{-ML}_6$ 配合物是满足 18-电子规则的,那么 $d^6\text{-ML}_5$ 在反键和成键或非键轨道间将有一个空的杂化轨道,像 CH_3 ; $d^6\text{-ML}_4$ 将有两个杂化的空轨道,像 CH_2^2 。

■

七配位的配合物中,满足 18-电子构型的是 $d^4\text{-ML}_7$,其衍生出的碎片的等瓣性类似关系是:

■

八配位的金属有机碎片的等瓣性类似关系基于 $d^2\text{-ML}_8$ 满足 18-电子规则而导出:

■

不同配位的金属有机碎片的等瓣性类似关系的总结如下：

有机碎片	过渡金属配位数				
	9	8	7	6	5
CH ₃	d ¹ -ML ₈	d ³ -ML ₇	d ⁵ -ML ₆	d ⁷ -ML ₅	d ⁹ -ML ₄
CH ₂	d ² -ML ₇	d ⁴ -ML ₆	d ⁶ -ML ₅	d ⁸ -ML ₄	d ¹⁰ -ML ₃
CH	d ³ -ML ₆	d ⁵ -ML ₅	d ⁷ -ML ₄	d ⁹ -ML ₃	

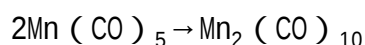
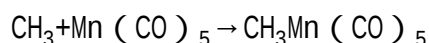
常见的金属有机碎片等瓣性类似关系的例子见下表：

CH ₃	CH ₂	CH
Mn (CO) ₅	Fe (CO) ₄	Co (CO) ₃
Fe (CO) ₂ (η ⁵ -C ₅ H ₅)	Rh (CO) (η ⁵ -C ₅ Me ₅)	Ni (η ⁵ -C ₅ H ₅)
Mo (CO) ₃ (η ⁵ -C ₅ H ₅)	Re (CO) ₂ (η ⁵ -C ₅ H ₅)	W (CO) ₂ (η ⁵ -C ₅ H ₅)
	Cr (CO) (NO) (η ⁵ -C ₅ H ₅)	[Mn(CO) ₂ (η ⁵ -C ₅ H ₅)]
Co (CO) ₄	Cr(CO) ₅	Re(CO) ₄
PtH (PPh ₃) ₂	Pt(PMe ₃)	
Zn (η ⁵ -C ₅ H ₅)	Cu(η ⁵ -C ₅ Me ₅)	Rh(η ⁶ -C ₆ H ₆)
Au (PPh ₃)	IrCl(CO) ₂	Re(CO) ₃ Br ₂
Rh (PPh ₃) ₂ (η ⁵ -C ₂ B ₉ H ₁₁)	Fe (CO) ₂ (η ⁵ -C ₂ B ₉ H ₁₁)	Mn(CO) ₂ (η ⁵ -C ₂ B ₉ H ₁₁)
	TaMe (η ⁵ -C ₅ H ₅) ₂	TaCl(PMe ₃) ₂ (η ⁵ -C ₅ H ₅)
CH ₃	CH ₂	CH
Cr (CO) ₅	Mn (CO) ₄	Fe (CO) ₃
Mn(CO) ₂ (η ⁵ -C ₅ H ₅)	Fe (CO) (η ⁵ -C ₅ H ₅)	Rh (η ⁵ -C ₅ H ₅)
BH ₃	BH ₂	BH

二 等瓣性类似关系在金属有机化合物合成中的应用范例

1. CH₃ 被取代的合成

CH₃的二聚体是乙烷。与 CH₃ 类似的金属有机碎片可取代乙烷中的一个或两个 CH₃ 形成金属有机化合物：



1980 年 Vahrenkamp 等实现了庚烷的金属有机类似物的合成：

■

2. CH₂ 取代的合成

1978 年 Jones 等合成了如下结构的化合物，其中

■

1 是环丙烷的金属有机类似物。也可以把 1 中的 2[η⁵C₅H₅]Rh(CO)]

看成是 $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ 那么 1 是乙烯双键与次甲基或卡宾 CH_2 加成的结果。

按照这个思路，1980—1983 年 Stone 等合成了新化合物：

■

钌的簇合物合成的进展也是很好的例子。1977 年 Churchill 等测定了 $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ 的晶体结构，3 个 Os 原子构成一个对称的三角形。由于 ■， $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ 是环丙烷的类似物。其后几年先后合成了 $\text{Os}_5(\text{CO})_{19}$ 和 $\text{Os}_6(\text{CO})_{17}$ ， $\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_4$ ，前者的结构是由 5 个 Os 原子形成的 2 个顶点相连的三角形，可以看做是典型的 $\text{Os}(\text{CO})_5$ 的衍生物，其中两个平伏的羰基被烯的类似物 $\text{Os}_2(\text{CO})_8$ 取代；后者是由 6 个 Os 原子形成的 4 个以边相连的三角形的平面金属簇。当时还没有发现 Os_4 的平面簇，它应是环丁烷的类似物。直到 1987 年，Einstein 等终于合成出 $\text{Os}_4(\text{CO})_{16}$ ，这是一个在空气中稳定的黄橙色晶体。 Os_4 骨架为略有折

■

叠的四方形， $\text{Os}_4(\text{CO})_{16}$ 比 $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ 的热力学稳定性要差，其在环己烷溶液中氮气下回流大部分分解为 $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ 。

3. CH 取代的合成

环丙烯中的 $\text{CH}(\text{CR})$ 基团可被等瓣性类似的金属有机碎片取代，合成环丙烯的类似物，这个反应相当普遍：

■

其中：■

有机化合物中一个典型的结构——立方烷 C_8H_8 的金属有机类似物的合成是等瓣性类似的一个很好的应用实例。

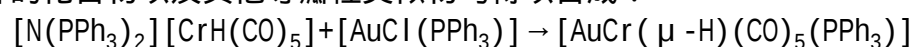
Dahl 等先后合成了 $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_4\text{Co}_4\text{S}_4$ ， $\text{Fe}_4\text{S}_4(\text{CO})_{12}$ 和 $[\text{Fe}_4(\text{NO})_4(\mu_3\text{-S})_4]$ 。 $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_4\text{Co}_4\text{S}_4$ 和 $\text{Fe}_4\text{S}_4(\text{CO})_{12}$ 中的 M_4 骨架为正四面体，但金属间不成键，每个金属与 3 个硫相连，硫与金属间的键为 2 个共价键和 1 个配位键，这里 C_{3v} 的硫为 $\text{S}^\bullet$ ，给一个电子到金属，因此这里的 ■，两个化合物都是立方烷 C_8H_8 的类似物，代表了低自旋 $(\text{ML}_n)_4\text{E}_4$ 类金属有机立方烷中 M_4 价电子最大满足 (72e) 的情况。 $[\text{Fe}_4(\text{NO})_4(\mu_3\text{-S})_4]$ 以及再早些合成的 $(i\text{-PrC}_5\text{H}_4)_4\text{Mo}_4\text{S}_4$ ，这两个立方烷类化合物中， M_4 的价电子只有 60 个。X 射线衍射晶体结构分析证明这两个化合物中 M_4 仍呈四面体骨架，但金属之间成键，共有 6 个键级的金属—金属键，占用了 12 个价电子。也就是说这里铁为七配位，铁用 3 个电子与另外的铁成键，但又从 S 和 +1 价配体 NO 中各得到一个电子，此时 $[\text{Fe}(\text{Fe})_3(\text{NO})]$

■ 单元为 $d^7\text{-ML}_4$ ，与 CH 是等瓣性类似的，■ $(i\text{-PrC}_5\text{H}_4)_4\text{Mo}_4\text{S}_4$ 中，Mo 为 9 配位，■，此化合物也是 C_8H_8 的类似物。1988 年 Rauchfuss 等又合成出缺电子的金属有机立方烷 $(\text{RC}_5\text{H}_4)_4\text{Ti}_4\text{S}_4$ (52e)，各金属上只有一个电子。这是一个抗磁性的对空气敏感的褐色晶体，挥发性很小，对质子试剂如醇有高度活性，化合物中 6 个 Ti—Ti 键分为两套，有 4 个长键 (0.300nm) 和 2 个短键 (0.293nm)，分子由 T_d 对称性变形为 D_{2d} 对称性，抗磁性说明金属上的单电子不是定域的。

1980 年 Hoffmann 等曾预言, 在 D_{3h} 对称性下 $Rh_3(\eta^5-C_5H_5)_3(\mu_3-CO)_2$ 应是带两个不成对电子的开壳层配合物, 应与高度不稳定的最简单的 4π 电子反芳香性的环丙烯基负离子, 三线态 $[C_3H_3]^-$, 为等瓣性类似。这一理论分析导致合成了 $M_3(\eta^5-C_5Me_5)_3(\mu_3-CO)_2$ ($M_3=Rh_3, CoRh_2, Co_3$) 簇合物。1986 年 Dahl 等合成了 $Co_3(\eta^5-C_5Me_5)_3(\mu_3-CO)_2$ 并表明存在有单线态和三线态自旋平衡, 分子为抗磁性。

4. CH_3 取代的合成

二铬负离子 $[Cr_2(\mu-H)(CO)_{10}]^-$ 可以看做是 $CrH(CO)_5^-$ 和 $Cr(CO)_5^-$ 两个碎片的结合, 后者是 CH_3^- 的等瓣性类似物, 而又存在 $^-$ 这样的关系, 因此可以预期 $[Au-Cr(\mu-H)(CO)_5(PPh_3)]$ 存在的可能性。这样的化合物以及其他等瓣性类似物均得以合成:



其他类似物有 $[MM'(\mu-H)(CO)_5(PR_3)]$, 其中

M	Mo	W	Cr	W
M'	Au	Au	Ag	Ag
R	Ph	Ph	Me	Me

5. CH 取代的合成

$^-$ 。这个碎片加到双核物 $[RhW(\mu-CR)(CO)_3(\eta^5-C_5H_5)(\eta^5-C_9H_7)]$ 上可以给出骨架为 $^-$ 的化合物 $^-$ 产物的基本骨架为 $^-$

最近 Einstein 等合成了 $Os_4(CO)_{14}(PMe_3)$, $Os_4(CO)_{15}$ 和 $(\eta^5-C_5Me_5(CO)IrOs_3(CO)_{11})$, 这是一些平面的金属骨架的分子。根据其中不同的 $Os-Os$ 键长(2 个短边 $Os-Os$ 键 $0.2772nm$ 2 个长边 $Os-Os$ 键 $0.2997nm$ 和 1 个对角 $Os-Os$ 键 $0.2948nm$), 分子的基本结构如:

$^-$, 这些化合物是环丁基正离子的类似物。

6. C^4 取代的合成

$^-$ 。基于这样的关系, 可以考虑 $^-$ 的存在。 $[W(\equiv CR)(CO)_2(\eta^5-C_5H_5)]$ ($R=P-C_6H_4Me$) 和 $[Pt(C_2H_4)_3]$ 反应, 就给出了一个假四面体几何的化合物 $^-$

两个环丙烯环平面的夹角是 83° 。还合成出这个结构的其他类似物, $M=Pd, Ni, Au, Ag$ 。

$^-$ 也参与这个骨架的合成, 只是由于 $cis-M(CO)_2$ 的存在 $W-M-W$ 不再能成为直线 ($LW-Mo-W=148^\circ$)。

$^-$

三 小 结

等瓣性类似关系在金属有机化合物合成上是有一定价值的。从含有活动基团(如 C_2H_4 , TFH , $NCMe$, Ne 等)的配合物中可以得到无数金属配

体碎片，可以用它们设计要合成的目的物以及得到的方法，交由实验检验。但是，等瓣性类似关系所预言的化合物不一定都能稳定存在，突出的例子是 $\text{Fe}_2(\text{CO})_8$ 。它是乙烯的类似物，但迄今只在质体分离条件下观察到。这是因为虽然它有与乙烯相似的 π 和 π^* 轨道能级，但 π^* 轨道的低能量使这个分子配位不饱和，它倾向于再加一分子 CO 达到饱和的九羰基二铁，这是等瓣性类似关系的局限性。它可以使有相似电子结构的有机分子和金属有机分子建立等瓣性类似关系，却不能保证这样一个关系的结果给出具有很大大动力学稳定性的分子。它可能给出，也可能不给出。但尽管如此，在金属有机化合物合成工作中，等瓣性类似关系仍是一种有效的手段。

今日农药与展望

杨华铮

(南开大学元素有机化学研究所 天津 300071)

据联合国粮农组织 (FAO) 预测，2000 年世界人口将达 62 亿，如何才能生产出足够的粮食，这是全球面临的一个严峻问题。对我国来说，形势更为紧迫，目前人口已超过 12 亿，并且每年以 1700 万的速度递增，但耕地面积却日益缩小，人均耕地仅 1.3 亩，居世界倒数第三位。如何在有限的土地上生产出满足全国人口不断增长的对粮食的需要，将是我国现代化进程中的一个极为重要的问题。

一 农药的作用

在耕地面积不可能增加的情况下，用农药来防除病虫害对农业生产的危害，避免损失，是极为重要的措施。据有关资料统计，世界谷物生产每年因病虫害的损失竟达 35%—40% 之多！而受到理想防治和不进行防治比较，产量可相差 50%，这是何等可观的数字。更何况在培育高产优质品种及改良栽培方法等农业技术革新的实施过程中，缺少农药的辅助也是无法实现的。我国幅员广阔，气候差异大，病虫害种类繁多，对农药的需要更为迫切。

农药包括杀虫剂、杀螨剂、杀菌剂、除草剂、杀鼠剂和植物生长调节剂等多种类型。前面数种可改善作物的生长环境，而后者则是直接作用于作物，增进或抑制植物的生理机能，调节农作物的生长，从而达到增产增收的目的。

自古以来，人们就开始使用农药，如古代中国（纪元前 1500—1000 年）就用燃烧艾菊、烟草等方法来阻止害虫蔓延，19 世纪 80 年代波尔多液出现后才开始科学地使用农药。第二次世界大战后，由于当时粮食的缺乏，许多国家致力于农药的研究，摆脱了过去只会使用简单的无机毒物（如砷化物、硫化物）的状况，展开了使用有机农药的新篇章。当时使用的 DDT、六六六等有机氯杀虫剂以及后来的有机磷杀虫剂成为与虫害

争夺粮食的有力武器，由于它们具有效果好、用量少、对人畜毒性较低等特点，使最早采用的无机农药以及某些天然粗提物相形见绌而逐渐淘汰，这类杀虫剂的利用，使战后许多国家的粮食生产率有了较大幅度的增长，所以，许多科学家认为 DDT 的发现可能是至今遇到的病虫害防治历史中最主要的进展。

除草剂的使用不仅可以大大减少防除杂草的时间和成本，还可使广大农民从拔草这一繁重的体力劳动中解放出来，从日本最有代表性的作物——水稻的田间杂草的防除效果来看，1949 年未使用除草剂时，防除水田杂草每公顷要 505.6 小时，使用除草剂后 1985 年则降低到 43 小时，与人工除草相比每公顷水稻田可节省开支 37 万日元；水稻产量则因用除草剂后迅速增加，由 1940 年 3000 公斤/公顷上升到目前的 5000 公斤/公顷。一个国家的农药使用量象征着他的农业生产水平，从世界范围来看，本世纪下半期，农业生产率增长速度比工业生产快三倍，也就是说当今农民在单位面积上的生产品要比其父辈多 80%。由于农药在农业生产中所起的巨大作用，世界上每年农药的销售额已达 200 亿美元。以 1960 年为基准，29 年间世界农药市场平均年增长率为 11.8%。此外，农药在林业、畜牧业及防治害虫特别是控制对人类危害严重的传染病（如疟疾、血吸虫、鼠疫等）上也起了决定性作用。

二 农药的发展

回顾农药的发展过程不难看出其进步的取得是有关学科专家进行多学科的相互配合共同奋斗的结果。

杀虫剂 有机磷杀虫剂起源于德国在二次大战中对战争毒剂的研究，他们发现其中一些有机磷化合物对动物有强烈的神经反应，这是由于抑制了动物体内的胆碱酯酶的缘故。战后，人们利用昆虫和人体中酶系的差异先后设计出一系列高效低毒的有机磷杀虫剂，这类化合物大都具有内吸作用，可以为植物吸收但对植物无害，昆虫食用带毒植物后中毒而死亡。氨基甲酸酯类杀虫剂也具有同样的作用，它们在杀虫剂中至今仍占有重要的地位。模拟天然物开发高效杀虫剂也获得了很大的成功，例如拟除虫菊酯类杀虫剂就是由模拟天然除虫菊素发展起来的，它们与天然除虫菊酯相比，不论在药效或对光的稳定性上都有了很大的改进，如氯氰菊酯其活性为 DDT 的 3200 倍，成为当今杀虫剂极为重要的一类。苯甲酰脲类化合物（）是一类几丁质合成抑制剂，以前的杀虫剂几乎是以昆虫神经系统为作用点，而此类药剂却是通过抑制昆虫正常发育而起作用的，从而开辟了以昆虫表皮当作杀虫剂靶标的新领域。目前更有人提出以干扰昆虫的内分泌作为害虫防治新策略的建议，例如保幼激素和脱皮激素在调节昆虫生命活动过程中具有重要地位，以其为靶标开发新型杀虫剂——昆虫生长调节剂，具有较大的实用和理论意义。此外，鉴定及合成昆虫信息素，通过控制昆虫的行动、交配、产卵、天敌以及摄食等方面来达到杀虫的目的，这种以化学生态学作为新杀虫剂的研究方法可能为合成化学家提供更多的结构类型去研制出优越性能的杀虫剂。

杀菌剂 最近国际上庆祝了波尔多液百年纪念，回顾了 100 年来杀菌

剂的成功经验。过去植物病害的防治以药物直接铲除病原菌的方法为主，其中尤对真菌病原菌的药剂发展迅速，60 年代末发现了内吸性杀菌剂，这是科学家改变了药物活性的测定方法，即由病原菌培养物的离体测试法改为感病作物的活体测试法后才发现的，用药量可大大减少。苯菌灵（ ）是第一个对谷物、蔬菜、水果和坚果病害具有广谱活性的内吸性杀菌剂，其实它的活性是来源于降解产物多菌灵（ ），它对维管束病害有突出的效果，从此多菌灵被推荐为谷物用杀菌剂，在农业生产中发挥了重要作用。

■

这类药物的缺点是易产生抗性，这便导致了只对抗性菌株有效的氨基甲酸酯类杀菌剂的开发。在过去 10—15 年内，杀菌剂中麦角甾醇生物合成抑制剂的开发是最为重要的。开始人们从化学上假设，以为像 N-三苯甲基咪唑（ ）这样的化合物由于叔碳正离子受咪唑基活化后在活体内可能产生高生物活性的碳正离子，从这一概念出发，刺激了唑类化合物的研制，这类杀菌剂（ — ）对谷物和水果真菌病害具有高效及广谱活性，只要几十个 ppm（ 10^{-6} 数量级）的浓度即能奏效。

■

这类化合物从化学角度展望还可能合成出数百万个。农用唑类杀菌剂所面临的主要问题也是抗性菌株的增加，为了克服抗性，生物学家开展了抗性机制的研究，使化学家有可能采用不同结构的化合物来控制唑类抗性菌株的产生。另外还有一种间接作用的杀菌剂，它们虽然对病原菌无直接毒性，但却可以干扰其致病过程，从而不会刺激产生抗性菌株，目前使用的水稻稻瘟病杀菌剂就属于这一类。尽管杀菌剂品种很多，但是令人失望的是世界上还有许多作物的重要病害如细菌性病害、病毒病、根腐烂病和萎蔫病依然不能很好地控制。

除草剂 在 40 年代初发现生长素类药剂苯氧羧酸类化合物如 2, 4-D，可用作除草剂，这一发现促进了多种新型除草剂的开发，品种不下百余种，可归纳为十几种类型，其中有光合作用抑制剂、氨基酸生物合成抑制剂、脂类代谢抑制剂、细胞分裂抑制剂等。近年来有多种超低用量的、新作用点的、高选择性的除草剂相继出现，如磺酰脲类、咪唑啉酮类、芳氧苯氧羧酸类以及由微生物代谢物中分离出的双丙氨膦等均是优秀的除草剂品种，其中磺酰脲类除草剂用量比一般除草剂降低了数百倍，每亩地的用药量仅以克计。另外，立体选择合成及光学活性体的拆分技术使得精稳杀得、盖草能等具有光学活性的除草剂进入了实用阶段。它们的活性与消旋体相比可相应提高两个数量级，用药量显著减少。

■

除草剂作用机制的阐明是近年来除草剂研究的又一主要成果，它为合理的设计除草剂分子提供了可贵的信息，如目前已弄清磺酰脲类除草剂主要是抑制乙酰乳酸合成酶（ALS），导致阻碍了带侧链氨基酸（缬氨酸、亮氨酸及异亮氨酸）的生物合成，ALS 已成为除草剂分子设计的重要靶标。又如从微生物代谢物中分离出的双丙氨膦，它的作用机制是抑制谷氨酰胺合成酶（GS），药剂处理后，植物因体内游离氨的含量显著增加而中毒死亡，此外，采用先进的生物工程技术，已培育出几种能抗除草剂的作物新品种、除草剂解毒剂与增强剂的研究也有不少成就，它

们的出现为除草剂广泛、安全应用提供了有力的条件。

植物生长调节剂 在低浓度时影响植物的形态结构、生理过程及其品质。植物激素是天然存在的生长调节物质，它包括吲哚乙酸、赤霉素、细胞激动素、脱落酸及乙烯五种，前三者是植物生长的促进剂，后二者的功能是加速衰老，对以上三个激素有拮抗作用，植物的生长受生长促进剂和抑制剂共同控制，不少人工合成的天然激素类物质，如 2, 4-D、萘乙酸等早已在农业上得到应用。目前使用的生长调节剂大致可分为省力剂、提高品质剂及增产剂，用它们可以控制果实的发育、疏果、脱叶，促进生长，延缓生长及许多其他过程，来达到增产增收提高质量的目的，增产剂可赋予作物耐水、耐旱、耐温度、耐盐碱等能力，防止作物在反常气候及耕作条件下的减产，如倒伏可导致稻、麦的减产及降低品质，造成收获作业困难，抗倒伏剂可以缩短作物的茎长，由于降低力矩而减轻倒伏，矮壮素 ■ 及南开大学元素有机化学研究所制的矮健素 ■ 对麦类抗倒伏有明显的作用。而三唑类化合物如 PP-333，S-P3307 (D-E)

■

则对水稻效果显著。化学去雄是快速高产优质杂交品种的手段，将不同基因的两种纯系品种杂交，往往得到较两亲本具有更高生产能力的第一代杂种种子，但在培育水稻、麦类等谷物类作物杂交种子时，为防止自花传粉，采用手工作业除雄是不可能的，雄性不育剂可以化学的手段使雄蕊丧失功能，只要确定了杂交种优势的组配，即可直接生产一代杂种种子，对小麦已付实际应用的雄性不育剂有：乙烯利 ■、二氯异丁酸胺 ■ 等。

总之，从以上农药的发展概况中可知：（1）化学农药是植物保护的重要支柱，并将继续成为未来农业技术不可缺少的部分；（2）化学农药在近若干年已取得了显著的进步，如使用量及毒性不断下降，选择性不断提高，对农药在环境中扩散与积累的因子了解逐渐清楚，并可人为的加以控制；（3）还需要继续探索与创制新农药品种以解决难治病虫草害（如抗性、萎蔫病、多年生杂草等）适应农业技术的变化（如免耕法、不良条件下的农业技术等）及对环境无不良影响的无公害农药。

三 农药面临的挑战

农药虽然使有害生物得到了控制，促进了农业生产的发展，但是它对环境的污染，农药在食物中的残留，潜在的慢性毒性，对生态平衡的影响却日益为人们所担心，例如：大量使用六六六之后，在人体脂肪中已能检出它的 β -异构体；除草剂 ■ 在生产过程中，常常会产生一种称为二噁因 (dioxin) 的副产物，它们具有强烈的致畸作用，目前已禁止使用。在许多地方的地下水中也常常能检出农药的痕迹，某些高持久性的化合物能在环境中滞留多年，并发生全球性转移，在远离使用现场的生物体内富集等。最有代表性的是美国 Rachel Carson 在其名著《寂静的春天》中，提出用生物防治代替化学防治来作为防治害物的基本途径。然而，总结历史的经验，权衡农药的利与弊，当今人们普遍认识到，生物农药目前无论从防治效果、防治速度以及药源和成本上均无法与化学农药相比拟。但是，她的著作在对保护公共卫生和环境上起到了推动作

用。随着人们对化学农药施用后行为的深入了解及对保护生态环境的日益重视，世界各国从法规上对农药的使用、生产和开发提出了一系列的规定，实行了农药注册登记制度，要求对农药进行一系列的安全评价如急性毒性、亚急性毒性、慢性毒性、累积毒性、残留毒性、迟发性神经毒性以及致癌、致畸、致突变性，甚至三代繁殖试验等，确保安全后才能允许生产，力求把农药的危害降至最低限度，这就对农药的创制研究提出了更为苛刻的要求，今后的新农药应该是只抑制害物特有的酶系统，不污染环境的无公害农药。

目前，综合防治愈来愈受到人们的重视，这是指从生物与环境的整体观点出发，把害物控制在不足危害的水平，我国 1980 年全国植保会议上也提出：“病虫草害的防治工作，应从生态学的观念进行统盘考虑，因地、因时、因害制宜地，协调运用农业的、化学的、生物的和物理的多种手段，经济安全有效地将病虫草害控制在经济允许的水平之下。”按此观点，对农药并不需要盲目的追求快速全部杀死害物，如能影响生物生理、生态而缓慢起作用的物质也应该是理想农药的候选物。这就可以打破过去农药类型的局限性，增加了供选择的范围，这种趋向有可能更新农药科学技术。农药今后的发展将面临挑战。

四 新农药的开发

当前，开发高效低剂量、滞留期短、生物降解迅速、有选择作用、对人类和环境安全的新农药是反映了时代的要求，遍及世界各地的农药研究集团都在专心致志地积极筹划和开发新的概念和新的技术，以应付明天的农业需要。

筛选出一个农药新品种，需要进行分子设计、合成、分析、活性测定、田间应用、工艺流程、作用机制、毒性测定、毒性机制以及代谢途径、生态环境影响等一系列的工作，涉及到有机化学、生物学、农学、生物化学、分子生物学、化学工程学、毒理学、环境科学、医学以及计算机化学等学科，是一项极其复杂的系统工程，需要多学科研究者的共同努力，互相配合。随着对农药要求的日益严格，开发一个农药新品种的命中率显著降低。据估计，60 年代末命中率大约为 1/1800，1985 年为 1/15000，1990 年为 1/25000，预计 1997 年将达 1/80000，历时需 8—10 年，投入的人力和财力可想而知。

在此形势下，迫切希望有高效率的手段来进行新药的筛选，其中最关键的是合理地进行分子设计，逐渐由过去盲目的随机筛选向生物合理设计或推理设计方向发展，把注意力集中到以现有知识为基础的方法上。

利用作用机制的知识来设计新化合物已取得不同程度的成功。然而，这一概念尚在发展初期，它要求合成化学家要具备结构活性关系、计算机处理、统计学基础、生物化学机理以及理论有机化学等方面的知识。实际上，农药与酶或其他活性部位的相互作用可看成是一种复杂的化学反应，它们受反应物疏水性、电性及空间结构的影响。即使对作用机制不明，研究化学结构与活性的定量关系，可以推导出与生物活性有关的诸因素，帮助寻找出最佳结构，这对于推断这类药物的作用机制也

可能是有用的。采用量子化学及分子力学的方法,有助于充分认识药物三维结构对活性的影响,从而对推断与设计新农药的结构是十分有益的。计算机辅助设计将可进一步提高设计的效率和正确性。生物测定方法的改进,不断发现以微量快速化为特征的新的生物测定模型,可将所得信息尽快反馈到有机化学家的设计思维中去。这种从分子设计阶段就综合作用机制、代谢途径、毒理学、环境科学、分子生物学的最新成就的方法无疑将在未来农药化学研究中占主导地位。

总的说来,农药面临的挑战是巨大的,但是传统化学的潜力也是巨大的,人们越是了解化学物质对生物体生理生化之间的相互作用,就越有可能精确地创造出按特定要求设计的化合物。就此而言,农药化学还处于早期,刚接近入门的前沿,有待于后起之秀施展才华,设计合成出优秀品种,为人类作出重要贡献。

我国十分重视农药的研究工作,为了加强农药的研制,早在 60 年代初,南开大学已故校长,著名化学家杨石先教授就受周总理委托,组织队伍开展农药研究工作,近 40 年来,作出了一定的成绩,并为国家培养及输送了一批农药研究人才,1987 年国家计委批准南开大学成立元素有机化学国家重点实验室,农药化学是其主要研究方向之一,国家计委在八五期间还在此设立了农药筛选中心,免费为全国提供服务,国家还在南开大学及北京农业大学设立了农药化学硕士及博士点,另外,沈阳化工研究院在联合国有关组织援助下,最近建立了先进水平的农药安全评价中心和生物测试中心,以上均为我国农药的研究提供了极为有利的条件。

电荷转移复合物和光诱导电荷转移聚合

曹维孝

(北京大学化学系 100871)

电荷转移复合物(CTC)是由电子给体(D)和电子受体(A)间形成的复合物。它可由处于基态的两个分子间形成,也可由一个处于激发态的分子和一个处于基态的分子间形成。由于大气中的氧是一种电子受体,而几乎所有有机物都可作为电子给体,因此有氧参与的电荷转移复合物广泛存在于自然界中,研究它们的形成和分离对于了解有机物氧化(包括光氧化)及生物体老化的过程有重要意义。另一方面,电荷转移复合物的分离可生成正离子、负离子或游离基,它们可分别引发某些单体的聚合。不同单体间的电荷转移复合物的形成还为交替共聚合提供了条件。和电荷转移复合物相关的聚合称电荷转移聚合,如果这种聚合是在光照下进行的,便称光诱导电荷转移聚合。本文将对电荷转移复合物及电荷转移聚合,主要是光诱导电荷转移聚合,作一简要介绍。

一 基态电荷转移复合物

1. 基态电荷转移复合物

电子给体和受体在不光照下形成的分子间化合物称基态电荷转移复合物 (CTC) :

式中： K_c 是平衡常数，与 D、A 的给、受电子能力有关，强的电子给体、受体容易形成 CTC， K_c 大；反之则小。DA 是分子间化合物，D 比 A 一般是 1:1，也可以是 2:1 或 1:2。反应在室温或更低温度进行，如四氰基乙烯 (TCNE) 与 N,N-二甲基苯胺 (DMA) 在二氯甲烷中混合，室温下溶液即变深蓝色，生成了基态电荷转移复合物：

选择适当溶剂，让 CTC 沉淀，就可与它的组分分子分开。一般来说，这样的复合物具有独立的晶体结构和吸收光谱，其能量相应于从 CTC 基态向其激发态的跃迁，所以通常可以从测定紫外或可见吸收光谱来判断是否生成了 CTC。

对于 TCNE、DMA 这样的强电子受体、给体，其 CTC 吸收了较低能量光子便可跃迁到激发态，所以在长波长处可以观察到 CTC 的新吸收峰。但对较弱的电子受体、给体，它们间形成 CTC 的平衡常数很小，体系中 CTC 浓度很低，且激发这样的 CTC 所需能量与形成它的给体 (或受体) 激发态所需能量差别不大，这时在紫外或可见光谱上不出现新峰，而只观察到原吸收峰加宽。N,N-二甲基对甲苯胺 (DMT) 与丙烯腈 (AN) 间形成的 CTC 就属于这种情况。

电子给体和受体形成 CTC 的平衡常数 K_c 值可以应用分光光度法或核磁共振法，根据 Benesi-Hildebrand 方程求得，如下：

式中，OD 为所测波长的 CTC 的吸光度； K_c 、 ϵ_c 分别为 CTC 的平衡常数和摩尔消光系数；a, b 分别表示电子受体和给体的浓度。今固定电子给体浓度 b，改变电子受体浓度 a，从不同 a 的 CTC，作 1/OD 对 1/a 图，其直线的截距为 $\frac{1}{\epsilon_c \cdot b}$ ，斜率为 $\frac{1}{K_c \cdot \epsilon_c \cdot b}$ ，所以 $K_c = \frac{1}{\text{斜率}} \times \text{截距}$ 。

2. 激发态电荷转移复合物

一些比较弱的给体、受体，在基态不发生电荷转移反应，但在光照时可形成激发态电荷转移复合物。处于激发态的电子给体 (或受体) 能量较高，比其基态更容易与受体 (或给体) 相互作用，表示如下：

式中 D、A、 D^* 、 A^* 分别表示给体、受体及其激发态， $(D \cdots A)^*$ 表示激发态电荷转移复合物，简称激基复合物 (exciplex)。

激基复合物可通过测定给体-受体相互作用时的荧光光谱来检验。典型的激基复合物可从荧光光谱上观察到它的发射峰，其位置处于比形成它的给体 (或受体) 的荧光发射峰更长的波长处或较小的波数处，如 N-乙烯基吡啶-反丁烯二腈，二乙基苯胺-蒽，二甲基对甲苯胺-丙烯酸甲酯等均是如此。下图为二乙基苯胺-蒽在甲苯中的荧光光谱图，虚线为蒽的荧光峰，实线为它与二乙基苯形成的激基复合物荧光峰，位置在波数

(γ) 较小即波长 (λ) 较大处。

■

激基复合物是强极性的，在极性溶剂中迅速分解，所以通常观察不到它的荧光发射峰。此外，即使在非极性溶剂中，很多给体-受体在光照下虽形成激基复合物，但因存在某些非辐射过程而迅速失活，也观察不到它的荧光峰。这样的激基复合物常称为无荧光激基复合物。因此，电子给体、受体是否形成激基复合物，不能全凭是否观察到激基复合物发射峰为根据，而常常还需结合其他一些实验来判断。其中主要是：若给体(或受体)荧光有规律地被受体(或给体)淬灭，且符合 Stern-Volmer 关系式：

$$I_0/I = 1 + k_q \cdot \tau [Q]$$

则一般就认为生成了激基复合物。式中 I_0 、 I 分别表示不加淬灭剂及存在淬灭剂时的荧光强度， k_q 为淬灭速度常数， τ 为荧光寿命， $k_q \cdot \tau$ 称为淬灭常数， $[Q]$ 为淬灭剂浓度。在不同 $[Q]$ 下测得荧光强度 I ，将 I_0/I 对 $[Q]$ 作图，得到直线，截距为 1.0，斜率为 $k_q \cdot \tau$ 。荧光寿命 τ 在 10^{-6} — 10^{-9} s，可用闪光光解等技术测定，从而可求出淬灭速度常数 k_q 的值。

3. 接触电荷转移复合物

如果电子给体、受体很弱，其间相互作用亦很弱，这时形成复合物的平衡式主要指向左边 $D+A$ 方向，即 $D+A \rightleftharpoons DA$ 。这样的复合物，一是浓度很小 (K_c 很小)，二是 D 、 A 间接触时间很短，所以称接触电荷转移复合物，简称 CCT。

最重要的 CCT 是有机化合物与氧形成，几乎所有有机物，烃(包括芳烃)、醇、醚、酯、胺都可以在室温下与空气中氧形成 CCT，这时氧作为电子受体，以醚为例，表示为：

■

氧的这一性质，认为是有机物氧化的起始原因，尤其在光照下，CCT 受激发，能量加大，致使光照时，有机物更容易氧化。与 O_2 形成的 CCT，如果在某些外界条件下引起电荷分离，部分 O_2 就成为 O_2^- ，称超氧离子自由基 (superoxide)，是一个活性很高的物质，它是很多有机物氧化的起因，尤其是生物体的氧化，如脂质体的氧化，与 O_2^- 有关，从而被认为与生物体衰老过程有密切关系。

有机物，如果是液体，与 O_2 形成 CCT 在实验上很容易检测。将纯化的液体有机物通高纯 N_2 ，由于 CCT 很弱，平衡常数非常小， N_2 将溶解的游离 O_2 赶走，CCT 就分解，相应的吸收峰(通常在紫外区)就消失。如果再通 O_2 (或空气)，CCT 又生成，消失的吸收峰重新出现。醇、醚、胺、烃等只要是液体或在某溶剂(本身无特征吸收)中溶解度很大时，都容易检测到它们与 O_2 的 CCT 光谱。

二 光诱导电荷转移聚合

1. 电荷转移聚合

在链引发或链增长过程中有电荷转移的聚合称电荷转移聚合。最早

研究的电荷转移聚合单体是 N-乙烯基吡啶 (VCZ)，所用电子受体主要是一些强受体，如 TCNE，2,3,5,6-四氯苯醌等，VCZ 在这些受体作用下主要进行正离子聚合，机理如下：

■
首先是 VCZ 与 A 通过电荷转移形成 CTC，CTC 分解产生正、负离子自由基，其中正离子自由基引发 VCZ 聚合得到聚乙烯基吡啶 (PVCZ)。

乙烯基醚 (VE) 与 VCZ 类似，也容易进行正离子聚合。偏氯乙烯 (VDC) 是 1,1-二取代受电子单体，容易进行负离子聚合，它与 VE 进行电荷转移聚合时，发生两种单体各自的均聚合：

■ 2. 光诱导电荷转移聚合

在光照下进行的电荷转移聚合称光诱导电荷转移聚合。这类聚合研究较多的单体是丙烯腈 (AN) 和丙烯酸酯。电子给体是芳香胺、苯肼、硫醚、有机磷化物、芳稠环化合物等。芳叔胺能引发 AN、甲基丙烯酸甲酯 (MMA)、丙烯酰胺 (MD) 等单体光聚合。不同芳叔胺在 365nm 光照时引发 AN 光聚合的速度次序是：

■
与它们同反丁烯二腈 (FN) 形成 CTC 的 K_c (括弧中的数值) 大小亦即与 FN 形成 CTC 的能力大小一致。由此可见，芳叔胺氮原子未成键电子密度大时有利于光引发聚合，这与生成 CTC 的机理是一致的。

■
形成的激基复合物 (DMT...AN)* 在其内部先发生质子 (H^+) 转移，再分解成 DMT· 和 AN·，随后引发单体聚合。这种先形成 CTC，然后 CTC 吸收光子能量激发的机理称“CTC”激发。芳叔胺引发 AN 光聚合除 CTC 激发外，还存在所谓“定域”激发，即芳叔胺先进入激发态，然后与 AN 形成激基复合物，可表示为：

■
按照这一机理，容易进入激发态的、且其激发能量易向 AN 转移，亦即其荧光易被 AN 淬灭的芳叔胺引发聚合速度快。芳叔胺吸收 310nm 波长的光，在此波长的光照射下，比较不同芳叔胺引发 AN 光聚合速度，其次序与它们的荧光被 AN 淬灭的 $K_q \cdot \tau$ 值一致，由此认为在 310nm 光照时，芳叔胺引发 AN 光聚合是通过定域激发机理进行的。

芳叔胺引发丙烯酸甲酯 (MA)、甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 与引发 AN 不一样，包含一个从单重激发态到三重激发态的系间窜越过程，所以这些单体用芳叔胺引发光聚合时，氧 (三重态有效淬灭剂) 的影响比丙烯腈光聚合时要敏感得多。此外，加入少量 1,3-戊二烯或异戊二烯等三重态淬灭剂时，AN 光聚合速度不变，MA、MMA 的光聚合速度明显下降，也表明后两单体的引发聚合过程包含有激发三重态。以 D 表示芳叔胺，A 表示 MA 或 MMA，则引发过程可表示为：

■
式中， s_1 、 T_1 分别表示单重激发态和三重激发态，ISC 表示系间窜越。

三重激发态复合物 DA^{T_1} 分解产生自由基引发聚合。

芳香稠环化合物一般看作电子受体，但与 AN 这样的强受电子单体组

合时，可以作为电子给体引发 AN 光聚合。以蔡为例，引发丙烯腈光聚合机理如下：

■

酚噻嗪 (PTZ) 由于分子中含有氮、硫原子，通过它们的未成对电子与 AN 形成激基复合物，从而引发丙烯腈聚合：

■

以上讨论中，自由基好像是从激基复合直接产生，其实，其间还必须有一步质子 (H^+) 转移的反应。

3. 交替共聚合

正负性烯类单体经电荷转移机理可进行交替共聚合。顺丁烯二酸酐 (MAn) 与苯乙烯 (St) 间进行的 1-1 交替共聚合已进行过大量研究，但关于它的反应机理至今尚有争议，主要有两种观点：

(1) 正性单体 St 的链自由基只倾向于与负性单体 MAn 加成，反之亦成，所以生成 1-1 交替共聚物，反应如下：

■

这一观点是基于单体的极性效应讨论的。

(2) St 与 MAn 形成 CTC，CTC 作为一个“单体”聚合，可表示为：

■

这一观点是基于在链增长之前正负单体间生成了 CTC。目前，较多的研究者倾向于后一机理。

弱一些的负性单体 (如 AN、MMA) 与 St 间不能进行自发的交替共聚合，但当加有强的受电子体 (如 $ZnCl_2$ 、 BF_3 、 $AlEt_2Cl$ 等) 时，由于这些强电子受体与 AN 的 $-CN$ 基，MMA 的 $-COOCH_3$ 基络合，使 AN、MMA 接受电子的能力增加，从而可以与 St 进行交替共聚。以 AN 为例，表示如下：

■

值得提一下的是 St 与 MAn 自发进行的交替共聚合中自由基怎么产生，它涉及到 CTC 中一个热允许的 4+2 加成反应，即 Diels-Alder 反应：

■

生成的加成物 SM 与苯乙烯分子发生氢原子转移，产生自由基：

■

4. 分子结构对光诱导电荷转移聚合的影响

N-乙烯基咔唑、乙烯基醚这样的正性单体，需选择合适的受电子体与之配合才能实现电荷转移聚合。丙烯腈、丙烯酸酯这样的负性单体，给电子芳胺、芳醚才能有效地引发它们光聚合，单体的这一结构要求是很清楚的。

至于单体外的引发组分，研究得比较清楚的是含氮给体结构对 AN 光聚合的影响。同是含氮化合物，一般来说，芳胺都是 AN 有效光引发剂，而吡啶完全不引发聚合。原因是芳胺氮原子的一对未成键电子与苯环的 p 轨道是平行的，从而有效共轭。吡啶氮原子的一对未成键电子则不同，它与苯环的 p 轨道成 90° 角，不能参与共轭。看来氮原子参与共轭的体系是有效的给体，能引发 AN 光聚合，反之则不行。

根据这一观点，吡咯、吲哚 (苯并吡咯)、咔唑均含有吡咯式结构的氮，此氮原子上未成键电子与吡咯环的 p 轨道平行，参与共轭，从而能引发 AN 光聚合。喹啉 (苯并吡啶)、吖啶，含吡啶式结构氮，不引发

AN 光聚合。实验结果确是如此。

■

如果芳胺氮原子上的未成键电子轨道因空间效应发生“扭变”，如下述两个芳胺：2,6-二甲基苯胺（XLD）和 N,N-二甲基 2,6-二甲基苯胺（DMX），因苯环甲基和氮原子甲基的空间阻碍，使氮原子上的一对电子轨道发生“扭变”，本来与苯环 p 轨道平行（即夹角为零），变得不平行，产生一个夹角，前者是 14° ，后者是 66° ，结果使它们引发 AN 光聚合能力下降，与苯胺相比，非但不加快，前者还下降 20%，后者下降 30%。

含氮化合物的这些结构特点，在与电子受体形成 CTC 时亦充分表现出来，如苯胺、吡咯、吡啶、咪唑、呋喃都能与 TCNE 形成 CTC，平衡常数 K_c 分别为 206, 39.7, 94.5, 254，而与吡啶、喹啉、吡啶则不形成 CTC。夹角 66° 的 DMX 亦不能与 TCNE 形成 CTC。

5. 苯乙烯为单体的光诱导电荷转移聚合

从电荷转移引发聚合角度看，苯乙烯是一个给电子单体，它不被芳胺引发光聚合，但被一些电子受体如反丁烯二腈等引发光聚合。如苯乙烯加少量（重量的约 0.5%）反丁烯二腈，光照时就发生聚合。如果做荧光光谱，可观察到苯乙烯的荧光被反丁烯二腈（FN）有规则地淬灭。若做紫外光谱，可观察到，随 FN 加入，苯乙烯（St）的吸收光谱向外扩展但不形成新峰，所以形成较弱的 CTC。聚合是自由基机理，示意如下：

■

从激基复合物到自由基，需从 St^+ 转移一个质子到 FN^- ，示意如下：

■

这个转移的 H^+ ，使 $St \cdot$ 变成 $St \cdot$ ，并加到 $FN^- \cdot$ 的双键，产生 $NC-CH_2-CHCN$ 自由基。

类似，少量顺丁烯二酸酐引发苯乙烯光聚合同样可表示为：

■

所以如果形成了激基复合物，若不能实现 H^+ 转移，自由基亦是不能产生的。丁二酸酐与顺丁烯二酸酐类似，亦是很强的受体，但由于它结构上没有能接受 H^+ 的双键， H^+ 转移这一步不能实现，所以不引发苯乙烯光聚合。邻苯二甲酸酐亦是如此，虽与苯乙烯形成 CTC 和激基复合物，但由于苯环不是接受 H^+ 的结构， H^+ 不能加到苯环上，从而不能形成自由基。三硝基苯酚是很强的受体，可能亦是因为不能实现 H^+ 转移这一步而不引发苯乙烯光聚合。

另一个问题是太强的电子受体如 TCNE，二氯二腈苯醌（DDQ），由于形成电荷分离的正、负离子自由基，分离了的正、负离子自由基不能转移 H^+ ，从而不能引发 St 自由基光聚合。如 TCNE 加到 St 中立即形成深红色，无论光照与否，St 是不聚合的。DDQ 亦一样，加入苯乙烯中产生深红色，也不能引发 St 光聚合。

6. 吩噻嗪的光诱导电荷转移作用

吩噻嗪（PTZ）是常用的自由基阻聚剂，但在光照下，它能引发 AN 聚合，从紫外，荧光等分析证明引发自由基来自激基复合物的电荷转移：

■

PTZ·比较稳定,主要起链终止作用。AN·引发聚合。

用苯乙烯做单体,PTZ不能引发它光聚合。如果不照光,它表现为强阻聚剂,即在PTZ存在时,即使加过氧化苯甲酰(BPO),加热,苯乙烯亦不发生聚合。奇怪的是,如果光照,PTZ的阻聚效应消失,由于BPO的作用,St很快聚合。

光照下PTZ为何失去阻聚性质?现初步证明这是因为在光照下PTZ与St生成了激基复合物的缘故。与St在一起,PTZ是作为电子受体接受St的电子,光照下形成如下结构的激基复合物:

■

St作为给体、PTZ作为受体是很出乎预料的,但实验证明是如此,因为St能淬灭PTZ荧光而不能淬灭甲基酚噻嗪荧光,只有St作为给体才能如此。此外与St比, α -甲基苯乙烯更容易淬灭PTZ荧光,也表明单体在此时是起电子给体的作用。

PTZ的阻聚作用,完全靠氮原子氢与增长链自由基的链转移,生成PTZ自由基比较稳定,不引发单体聚合而起链终止作用,从而表现出很强的阻聚性。如果PTZ与St在光照下形成了激基复合物,氢转移这一步大概受了阻碍,从而使PTZ失去了阻聚剂作用。顺便说一句,PTZ与St的激基复合物亦不能发生 H^+ 转移,因为PTZ不具备接受 H^+ 的结构。所以PTZ是不能引发St光聚合的。

旋光性与分子结构关系的新进展

尹玉英

(北京石油化工学院 102600)

在立体化学中,关于结构和旋光方向之间关系的理论问题,是一个一百多年来未能彻底解决的、令人十分感兴趣的老问题。对于这个问题,在一般论著及基础教科书中存在着不同的提法。如有的作者认为二者不可能找到协调一致的关系。较多数的作者认为应该存在着一定的关系,只是还没有找出这种关系间的规律。还有一些作者则认为构型和旋光方向之间一定有必然的联系,并对二者关系中的许多经验和半经验的规律进行了详细讨论,对一些重要规律进行了概括性的介绍。例如Brewster的原子不对称规则和构象不对称模型、周志华的球不对称模型、八区律、Hudson-Klyne 羧基酸-内酯规则、Klyne-Beecham的内酯八区扇形区律等。这些经验规律和理论,事实上已经说明了结构和旋光方向是有关系的,同时也表明已经部分地找到了这种关系。如果构型和旋光方向无关,就不可能有这么多的经验规律,而且也违背结构决定性质的基本原理。

构型的命名是人为规定的,但是不论按照什么命名系统规定,都是为了表示分子中的原子在空间的排布方式。现在所涉及的问题都是绝对构型,实际上也就是分子的真实立体结构。旋光方向和旋光度是它们显示出来的物理性质。化合物的任何性质都是由它们的组成和结构决定

的，这是化学思维中的一条最重要的基本原理。因此，旋光度和旋光方向，必然是由化合物的结构决定的。

早在 1860 年 Pasteur 就曾猜想：“是不是右旋酒石酸分子中的原子组合在一个右向的螺旋上。……可以肯定的是，左旋酒石酸分子中的原子必定是按相反方式排列的”。同时，他还预言了不对称性、手性（实物和镜象不重合）和四面体等重要概念。回顾立体化学的发展史可以发现：立体化学基础理论中最根本的许多重大进展都没有离开 Pasteur 的预言。笔者根据 Pasteur 的螺旋设想，通过模型仔细地剖析了大量的光学活性分子，发现各种各样的光学活性分子确实都存在着正如 Pasteur 所设想的、因原子在空间的结合方式不同而形成的左手螺旋或右手螺旋的结构。并总结出如下的规律：分子内如果只包含一个螺旋，则右螺旋必然呈现右旋光性；左螺旋一定呈现左旋光性。即右旋光性的物质，其结构特征是右螺旋。左旋光性的物质，其结构特征为左螺旋。这恰好和 Pasteur 的设想是一致的。如果分子结构组成螺旋的原子和基团的电子可极化性越大，则此螺旋贡献的旋光度越大。螺旋的匝数越多，则呈现的旋光度越大，并且接近成正比地按倍数增加。螺旋的螺距较小或太大，都使旋光度变小，螺距适当时，则旋光度较大。分子内如果存在多个螺旋，同时有左螺旋又有右螺旋，则所有螺旋旋光度的代数和为正，就是右旋的。反之是左旋的。各种类型的旋光性分子都遵从这些规律。这些规律又正好和 Brewster 在 1959 年所指出的原子可极化性与旋光性的关系是一致的。因此，通过旋光方向可以预测它们的构型。可见 Frankland 在 1897 年 Pasteur 逝世两周年的纪念会上重提 Pasteur 的螺旋预言也是很有预见性的。现根据笔者提出的上述结论选择几类最有代表性的光学活性分子，简要地加以说明。对于未涉及的其他类型的化合物同样适用

1. 螺苯类化合物

这类化合物中，人们最熟悉的是六螺苯。由于拥挤的原因，六螺苯的六个苯环不处于同一平面中。因此，可以形成一对对映体，其中之一构成了一个右手螺旋；另一个构成了一个左手螺旋。由于六螺苯的螺旋是由共轭体系构成的，其电子可极化性很大，根据实验测定，其摩尔旋光度高达 $+11950^\circ$ 。右螺旋的七螺苯仅多了一个苯环，其摩尔旋光度却增加了一倍，为 $+24000^\circ$ 。此外，五螺苯、八螺苯、九螺苯等，以及它们的衍生物，甚至苯并菲的 1, 12-取代衍生物、菲的 1, 8-取代衍生物等，都毫无例外地遵从左螺旋呈左旋光性、右螺旋呈右旋光性的规律，并且一般情况下，这类化合物不因测定条件的改变而变化。

2. 联苯类化合物

这类化合物的一个最合适的代表是 6, 6'-二甲基-2, 2'-二碘联苯。它的一对对映体如图 2 所示。在构型()中，存在着四个螺旋：

2 个 $I-C-C-C-C-CH_3$ (左螺旋)；

1 个 $I-C-C-C-C-I$ (右螺旋)；

1 个 $CH_3-C-C-C-C-CH_3$ (右螺旋)。

它的总摩尔旋光度为四个螺旋旋光度的代数和。根据 Brewster 模型，这些螺旋的旋光度应为两个端基旋光度之积再乘以常数 K。因为四个螺旋除端基不同外，中间部分都是相同的，故 K 值相等，又根据 $a^2+b^2 > 2ab$ ，

那么不论 K 值多大, $l^2 + (\text{CH}_3)^2 - 2(l \cdot \text{CH}_3)$ 一定为正值。整个分子的旋光方向实际上是由 $\text{I}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{I}$ 螺旋的方向所决定, 因为碘的电子可极化性最大, 它的基团旋光度也最大。所以, 图 2 中的 (I) 是右旋的, 其对映体 () 是左旋的。这类化合物中, 只有异环的邻位各连有一个羧基 (或氨基) 时, 在碱性溶液 (或二胺在酸性溶液) 测定的旋光方向看起来似乎是例外, 其实正应该如此。因为阻转异构的联苯分子中, 连结两个苯环的单键具有部分的旋转性。当阻转的联苯 2,2'-二甲酸在碱性溶液中测定旋光度时, 两个羧基变为 $-\text{COO}^-$ 负离子, 两个负离子之间的静电斥力远大于范德华斥力。使两个负离子的距离增大, 导致 $^-\text{OOC}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{COO}^-$ 螺旋和另一个旋光方向与之相同的螺旋的螺距都变大, 因而降低了它们的旋光贡献。相反, 另外两个旋光方向相同的螺旋的螺距却相应地变小, 而增大了它们的旋光贡献。故与简单的预测不符。例如 6,6'-二硝基联苯-2,2'-二甲酸就属于这种情况。按羧酸预测为左旋的 (I), 它的盐溶液是右旋的; 而预测为右旋的 (), 它的盐是左旋的 (见图 3)。按上述分析这是必然的, 符合螺旋模型的规律。6,6'-二甲基联苯-2,2'-二胺在酸性溶液中的情况与上述情况相似。因此, 事实上联苯类化合物都遵从螺旋理论的规律。

3. 聚积二烯类

这类化合物的分子结构和联苯类化合物相似, 分子中也存在 4 个螺旋结构, 同样是 2 个左螺旋, 2 个右螺旋。例如, 1,3-二苯基丙二烯, 它的 1 对对映体如图 4 所示。右旋体 () 中存在的 4 个螺旋为: 2 个 $\text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$ (左螺旋); 1 个 $\text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{H}$ (右螺旋); 1 个 $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$ (右螺旋)。2 个苯基构成的螺旋的电子可极化性最大, 对旋光贡献最大, 它是右螺旋, 故分子总旋光方向为右旋的。其对映体 () 2 个苯基构成的螺旋为左螺旋, 故为左旋的。现在已知的近 30 种这类化合物都符合左螺旋左旋, 右螺旋右旋的规律。4 个螺旋旋光度的代数和为正, 则总旋光方向为右旋的, 反之为左旋的。

4. 含手性碳原子的化合物

关于这类化合物 Brewster 在 1959 年已有精辟的论述。他指出含有一个手性原子的化合物, 当其构型如图 5 所示, 如果 4 个基团的电子可极化性次序为 $a > b > d > e$ 时, 则此化合物呈现出右旋光性。他还首次引入了基团旋光度概念, 并给出了常见基团的基团旋光度次序 (也是电子可极化性、折射率次序) 为: $\text{I} > \text{Br} > \text{SH} > \text{Cl} > \text{CN} > \text{C}_6\text{H}_5 > \text{COOH} > \text{CH}_3 > \text{NH}_2 > \text{OH} > \text{D} > \text{H} > \text{F}$ 并且在他的论文中同时列举了 19 种化合物作为例证。其实这类例证还可以举出很多。所有这些例证和 Brewster 提出的不对称构象模型, 都为螺旋理论提供了有力的证据。因手性原子上所连 4 个不同基团的斥力互不相同, 4 个基团相斥的结果, 一个手性碳原子就可以构成 6 个只有半匝的螺旋, 而且 4 个基团的综合斥力大小的次序 (与可极化性次序、基团旋光度次序是一致的) 为 $a > b > d > e$, 其构型如图 6 所示 (为了便于分析, 写出了 6 个式子, 实际上表达的都是图 5 的构型), 那么一定是 4 个右螺旋, 2 个左螺旋。它的对映体为 4 个左螺旋, 2 个右螺旋。为了容易观察分析, 请逐个地审视图 6 中表达同一立体关系的每个式子的 2 个实楔形键构成的螺旋。图 6 中的第一个式子由于综合斥力为 $a > b$

> d > e，相斥的总结果是 d 对 a 向上的斥力分力较大。

■

直箭头表示该端向上或向下弯曲的程度较另一端大。也表示观察时的视线方向。弯箭头表示螺旋的方向，“+”表示右螺旋，旋光方向为右旋。“-”表示左螺旋，旋光方向为左旋。

因此，C^{*}-a 键的 a 端向上移动的程度较大。故 a—c—b 构成的是右螺旋，为右旋的。因 a 和 b 又是可极化性最大的两个基团，故这个螺旋也是旋光贡献最大的一个螺旋。同理，a—c—d 为左螺旋，是左旋的，其旋光贡献仅次于 a—c—b。依此类推，a—c—e 为右螺旋；b—c—d 为右螺旋；b—c—e 为左螺旋；d—c—e 为右螺旋。因为分子的总旋光度为 6 个螺旋旋光度的代数和，故总旋光方向必然是右旋的。

借助于 Brewster 的基团旋光度次序和周志华的补充次序，利用螺旋模型的规律可以准确预测已知构型的含一个手性碳原子化合物的旋光方向。同样，知道旋光方向也可以预测其构型。除 Brewster 列举的 19 种化合物可作为例证外，笔者还可以列举 30 多种化合物，它们均与螺旋模型规律是一致的。即便手性碳原子上连有 2 个能相互形成氢键的化合物，同样符合螺旋规律的推断。例如 Brewster 列举的 9 种化合物（见表 1），按 Brewster 模型预测均应

表 1 九种能形成分子内氢键化合物的旋光性

No	a	b	d	e	[M] _D	溶剂	构型
1	SH	C ₆ H ₅	COOH	H	+120 °	乙醚	
2	SO ₃ H	C ₆ H ₅	COOH	H	+52 °	水	
3	C ₆ H ₅	COOH	NH ₃ ⁺	H	+254 °	5mol · dm ⁻³ HCl	
4	C ₆ H ₅	COOH	OH	H	+243 °	水	
5	SH	COOH	CH ₃	H	+59 °	无	
6	SO ₃ H	COOH	CH ₃	H	+49 °	水	
7	C ₆ H ₅	COOH	CH ₃	OH	-89 °	水	
8	COOH	CH ₃	OH	H	-3 °	水	
9	COOH	CH ₃	NH ₃ ⁺	H	-13 °	5NHCl	

为右旋的，但实际上其中有 3 个是左旋的。按照螺旋规律的推断，前 6 种化合物中的 4 个基团，其基团旋光度相差都比较大，形成氢键后不影响 4 个基团的基团旋光度次序，仍然同属于 4 个右螺旋、2 个左螺旋一类的化合物，所以它们都是右旋的。7、8 两个化合物形成氢键后，■的基团旋光度大于—CH₃。基团旋光度次序改变为：a > b > e > d (7) 和 a > d > b > e (8)，因而使 6 个螺旋改变方向，变成 4 个左螺旋、2 个右螺旋类型的化合物。因此，总旋光方向为左旋的。化合物 9 中的—NH₃⁺基团旋光度大于甲基的基团旋光度，形成氢键后仍大于甲基，总次序为 a > d > b > e，和 8 相似，故为左旋的。以上大量例证说明，含手性碳原子的化合物，也遵从螺旋理论的规律。

通过螺旋规律还能解释为什么天然氨基酸的构型相同，但却有不同的旋光方向。并能最有说服力地解释为什么半胱氨酸的[M]_D为+15.7°，

而由 2 个半胱氨酸组成的胱氨酸，其 $[M]_D$ 却改变为 -557° 。因为胱氨酸分子内的两个羧基和两个氨基，通过氢键形成了一个由分子整体构成的大的左螺旋。由于它的半径较大，与可见光的波长较为匹配，致使旋光度远大于其手性碳原子螺旋的旋光度。手性原子的旋光方向虽未改变，但分子的总旋光方向由分子整体螺旋方向决定，故由右旋变为左旋 (-557°)。胱氨酸为了形成分子内的 2 个氢键，必须通过 $\overset{1}{C}-\overset{2}{C}-\overset{3}{C}-S-S-\overset{3'}{C}-\overset{2'}{C}-\overset{1'}{C}$ 中的各个单键旋转，使其中的手性原子 C^2 和 $C^{2'}$ 上的氨基达到可与分子内的 2 个羧基分别形成氢键的位置，其分子整体螺旋见图 7。由于 2 个手性碳原子都是 L 型的， $C-C-C-S-S-C-C-C$ 骨架只能构成左螺旋。若 2 个手性碳原子都是 D 型的，则只能构成右螺旋。若两个手性碳原子的构型一个为 D、一个为 L，则这种胱氨酸分子内不能形成两个氢键，也不能构成类似的大的定向螺旋，所能形成的分子间氢键是混乱的，结果只能是一般的外消旋体和内消旋体的混合物。自然界中的胱氨酸都是 L 型的，它在水中和酸性溶液中的溶解度都很小，测定旋光度时所用溶液浓度很小。因此，分子间形成氢键的几率远不如分子内形成氢键的几率大。而且这种分子构象显然也是最稳定的构象。胱氨酸晶体的 X 光分析证明，胱氨酸的氢卤酸盐有两种结晶形式：一种晶体中的胱氨酸分子没有 C_2 对称轴；另一种晶体中的胱氨酸的分子构象中，穿过二硫键存在 C_2 对称轴。后一种晶体中胱氨酸的骨架与溶液中是类似的，都如图 8 () 所示。两种晶体中的 α 角都是 90° 。但是 $C_\beta-S-S-C_\beta$ 有两种不同的扭转方式，扭转角度接近于 $+80^\circ$ 或 -80° 。如果胱氨酸的构象是 () 式，则不论分子内或分子间形成氢键或者不形成氢键，都不存在 C_2 对称轴。这种构象与氢卤酸溶液中胱氨酸的构象是不同的。但在另一种晶体中，胱氨酸构象中存在一个穿过二硫键的对称轴。其构象只能是构象 ()，只有这种构象才存在 C_2 对称轴。 $C_\beta-S-S-C_\beta$ 也只能是 A 式扭转。

只有这种扭转，分子内的两个羧基和两个 NH_3^+ 才能形成两个氢键，构成最稳定的构象。这种构象和溶液中的构象相同。可见，认为溶液中的胱氨酸分子构象组成了一个大的左螺旋是有根据的。胱氨酸特殊高的左旋性也是一个近百年的老问题，但应用螺旋理论规律可以迎刃而解。

由于涉及的问题过于复杂和不能过多地占用篇幅，所以在前面只能讨论为数不多的较简单的例子，但正是因为结构比较简单，才正好能够彰显出螺旋结构与旋光性的关系。这样说的意思是十分清楚的，即对于一些复杂的化合物，彻底地剖析分子中所含的螺旋和预测其与分子的旋光性关系是不容易的。但是，作为一个基本原则（或称事实）：左螺旋结构呈现左旋光性、右螺旋结构呈现右旋光性，却是已得到证实而成立的。反过来，知道旋光方向则可以推断螺旋方向和结构。

关于测定分子的构型的问题，最好的方法当然是 X 光衍射法，但有的化合物在晶体中的构象和在其液体或溶液中的构象不是完全相同的，所以至少对于比较简单的或不很复杂的旋光性化合物，在测定它们的液体或溶液的构象时，螺旋规律有可能作为 X 光衍射法或其他方法的一种补充。如果将基团旋光度的大小次序与按原子序数规定构型的规则相互

联系起来，则对一个化合物的构型和旋光方向是有可能同时予以确定的。化合物的旋光性测定以及多数有机反应都是在溶液中进行的，而反应性和旋光性又都与化合物的构象有关，所以将化合物在溶液中的构象与旋光性联系起来，其意义应当是不言自明的。螺旋规律还为光学中的旋光机理的螺旋模型提供了分子结构的依据。证明了科学大师 Pasteur 预言的正确性，使立体化学的基础理论更加完整。

本文蒙邢其毅教授和叶秀林教授与作者进行了多次有益的讨论，并对文章进行了详细修改，特此表示衷心的感谢！

新型主体分子——杯芳烃类化合物

李勇 郭金梁 宋心琦
(清华大学化学系 北京 100084)

杯芳烃 (calixarene) 是由苯酚与甲醛经缩合反应而生成的一类环状低聚物 (图 1)。因其分子形状与希腊圣杯 (calix crater) 相似, 且是由多个苯环构成的芳香族分子 (arene), 由此得名为杯芳烃。杯芳烃的命名习惯上写成“杯[n]芳烃”。例如对位由特丁基取代的环状四聚体可写为“对特丁基杯[4]芳烃 (I_b)”。如果取代基较为复杂时, 可根据 Chemical Abstract 方式, 按图 1 中的编号进行命名。如上述化合物即可命名为“5, 11, 17, 23-四特丁基-25, 26, 27, 28-四羟基杯芳烃”。

早在 40—50 年代, 杯芳烃就已被发现。当时在研究酚醛树脂时, 得到了一种与酚醛树脂性质相异的高熔点、难溶性化合物, Zinke 等推测可能是环状四聚体。但由于受当时分析手段的限制, 未能给予确凿的证实。70 年代, Kummerer 等通过将苯酚的线状低聚物闭环合成出杯[n]芳烃 ($n=4, 5, 6$)。但因该合成方法步骤长、收率低, 所以没能引起人们的注意。70 年代后期开始, Gutsche 等通过严格控制反应条件成功地确立了杯[n]芳烃的高收率一步合成法, 伴随着主客体化学的迅速发展, 杯芳烃再次引起人们的注目。

从分子结构可以看出, 杯芳烃具有以下特征: (1) 具有由亚甲基相连的苯环所构成的空腔; (2) 具有易于导入官能团或用于催化反应的酚羟基; (3) 具有可利用种种芳香族置换反应进行化学修饰的苯环; (4) 构象能够发生变化, 通过引入适当取代基团, 可固定所需各种构型。正因为杯芳烃具有上述特点, 可以做为酶模拟物发挥出离子载体, 分子识别和包含及酶催化活性等特殊功能。故被认为是继环糊精、冠醚之后的第三大类充满魅力的新型主体化合物。

一 杯芳烃的合成

杯芳烃的合成主要有多步合成法和一步合成法。已合成出的有 $n=4$ —8 的杯[n]芳烃。多步合成法虽然步骤长、收率低, 但是在设计和合成一些特殊的具有不对称取代基杯芳烃时, 还须用这种方法。目前使用最广泛的是一步合成法。Gutsche 等将对特丁基苯酚和(多聚)甲醛在适当的碱性条件下加热反应 4—6 小时左右, 即可有选择地高收率地合成出杯[n]芳烃 ($n=4, 6, 8$) (图 2)。其中以杯[6]芳烃 I_b 的收率最佳, 一般认为与 Rb^+ 在闭环过程中起到了较好的模板金属作用有关。但因 $RbOH$ 比较昂贵, 实际合成中也可用 KOH 代替 (收率 56%)。Gutsche 法对于合成 n 为偶数的杯[n]芳烃是有效的, 但没有能够得到 n 为奇数的杯[n]芳烃。后来有人通过改变反应条件, 成功地用一步法合成出了杯[n]芳烃 ($n=5, 7$), 但其收率不高。

以对特丁基杯[n]芳烃为母体, 可以合成出杯芳烃衍生物。其类型大

致可分为三类：一是对位取代型（改变 R），二是羟基置换型，第三是桥连型。这三种类型之间还可相互组合，从而极大地丰富了杯芳烃的类型，为设计和合成各种新型主体分子提供了可能。同时，在一步合成法的基础上，进而发展出合成具有不对称取代基杯芳烃的多种方法，克服了多步法步骤多、收率低的缺点，促进了杯芳烃的研究和应用。关于各种杯芳烃衍生物的合成可参阅文献，本文不再赘述。

二 杯芳烃的构象

虽然杯芳烃与环糊精都具有类似的空腔结构，但两者有很大区别，环糊精是由葡萄糖单元构成的空间自由度为零的环状物，而在杯芳烃中由亚甲基相连的苯酚单元可以自由旋转。因此杯芳烃具有多种构象异构体。有关构象的研究，绝大部分是以杯芳烃为对象的。如 C_{10} 可以存在 4 种不同构象（图 3）。X 射线衍射法研究结果表明，在晶体中杯[4]芳烃由于羟基间的分子内氢键作用多采取锥型构象。如进行适当的化学修饰，杯芳烃在晶体中也可采取其他构型。但是考虑到杯芳烃用作酶模拟物，要体现出主体分子的功能，研究杯芳烃在溶液状态下诸构象间的变化规律就显得更为重要。

研究溶液中杯芳烃的构象主要是利用 $^1\text{H-NMR}$ 法。结果表明（图 4） C_{10} 在低于室温时取锥型构象（ $^1\text{H-NMR}$ 时标下）。亚甲基上的两个质子所处环境不同，分为外型和内型两种，彼此间发生偶合，从而形成典型的 AB 型两组双重峰。而当温度升高时，苯环旋转速度加速，各构象间相互转换加速，亚甲基上的质子被平均化，因而变成为单峰。单峰开始分裂出双峰时的温度称为融合温度，可用作形成锥型构象的难易程度和稳定性的一种尺度。关于杯芳烃构象间相互转换的机理，一般认为苯环对位取代基的影响不大，主要是羟基通过空腔内部发生反转。至于转变过程中主要中间体的可能构象已有多种假说，但仅靠 NMR 结果尚无法做出强有力的判断。如将羟基换为适当的取代基团（如酯、酰胺和醚等），由于空间位阻作用和破坏了分子内氢键，在溶液中也固定住某一构象。除了温度外，溶剂对杯芳烃构象也有很大影响。在亲质子溶剂（如吡啶）中，分子内氢键可能破坏，所以不利于形成锥型构象（图 4）。

与杯芳烃相比，杯[n]芳烃（ $n=6, 8$ ）的环径增大，空间自由度更大，所以构象变化更为复杂，研究成果也相对较少。 $^1\text{H-NMR}$ 结果表明，杯[n]芳烃（ $n=6, 8$ ）在低温时也采取近似锥型构象。有趣的是，杯[8]芳烃（ C_{20} ）的 $^1\text{H-NMR}$ 谱的变化规律与 C_{10} 极为相似（图 4）。虽然 Gutsche 等提出了几种可能构象来解释这种现象，但都没有最终得到证实，有待进一步深入研究。

三 杯芳烃的分子内氢键及 pK_a 值

从上面已可看出，杯芳烃的构象和性质与分子内氢键的形成有着密切关系。IR 谱上羟基峰向低波数（ 3170cm^{-1} 附近）方向的移动，证实了杯[n]芳烃（特别是 $n=4$ 时）存在着很强的分子内氢键。通过测定羟基的

离解常数 pK_a 也可以推测出杯芳烃的分子内氢键的强弱。

Shinkai 等通过中和滴定测定了水溶性杯[4]芳烃 ($R=SO_3Na$, c) 的 pK_a 值。结果表明第一级离解处于强酸性区域 ($pK_{a1} < 1$)，而第四级离解则处在强碱性区域内 ($pK_{a4} > 11$)。这个事实说明第一级离解所生成的苯氧阴离子与其他三个羟基间的氢键使其变得更为稳定。而第三级离解后生成的三个苯氧阴离子通过氢键作用又强烈地抑制了最后一个质子的离解 (图 5)。可以认为杯芳烃分子是同时具有超强酸性质子和强碱性苯氧阴离子的一类化合物。

四 离子载体功能

杯芳烃能否像冠醚那样具有选择性地络合和输送金属离子的功能，是人们关心的主要课题之一。Izatt 等研究了对特丁基杯[n]芳烃 ($n=4, 6, 8$; b 、 b 、 V_b) 传输碱金属离子的能力，发现碱金属离子只是以酚盐的形式被输送，与杯芳烃环径的大小无关。但如将羟基改换为乙酸酯基成为中性杯芳烃 (n) 时，则可显示出与冠醚相匹敌的金属离子选择性 (图 6)。即环径最小的 $_4$ 有明显的对 Na^+ 选择性， $_6$ 对 Cs^+ 的选择性却不如 $_4$ 显著， $_8$ 的络合能力和离子选择性都比较差。显然这和 $_4$ 具有适合于络合 Na^+ 的环径和可形成锥型构象有关。 $_6$ 和 $_8$ 则残留着一定的空间自由度，不利于有选择地络合金属离子。若将杯芳烃进行适当的化学修饰，则其离子选择性将可以调节。Ungaro 等合成了一系列在羟基处产生桥连的杯[4]芳烃，发现它们对 K^+ 均有选择性，有的 K^+/Na^+ 的选择比可高达 1.18×10^4 。被认为是导入适当的桥连基团使空腔扩大后，适合于络合 K^+ 。

Shinkai 等从实际应用的角度出发，利用杯芳烃进行了萃取铀酰的系统研究。考虑到铀酰络合物多为平面五配位或六配位，首先选用了水溶性杯[n]芳烃 (n) 为萃取剂。研究结果表明， $_5$ 和 $_6$ 具有很强的络合能力，其 $\lg K_{UO_2^{2+}}$ 值高达 18.4—19.2，是至今发现的铀酰络合物中最大的。并且具有令人惊奇的离子选择性 ($\lg (K_{UO_2^{2+}} / K_{M^{n+}}) = 10.6—17.0$; $M^{n+}=Mg^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, Cu^{2+}$)。铀酰的离子半径与 Li^+ 、 Na^+ 近似，但与 $_4$ 相比 ($\lg K_{UO_2^{2+}} = 3.1—3.2$)， $_5$ 和 $_6$ 却显示了极好的络合稳定性和离子选择性，说明此时起决定性作用的不是孔径选择性而是配位构型。随后，Shinkai 等又设计合成出具有比 $_6$ 萃取率更高的新型亲铀酰萃取剂，在与铀酰可形成极稳定配合物的碳酸根离子共同存在的条件下萃取出铀酰离子，显示了卓越的亲铀酰性能。

除了金属离子外，Shinkai 等发现杯芳烃和冠醚一样可与有机阳离子发生络合，并对重氮盐被络合时的热分解机理进行了详细研究。此外，Gutsche 等报告了首例杯芳烃与非金属 (P) 离子形成的配合物。

五 分子识别与包含功能

分子的识别与包含是杯芳烃研究的另一个重要领域，杯芳烃在形成晶体时，很容易包含各种溶剂分子，形成稳定包合物。在晶体中除了存在分子内包含外，还有分子间包含。并且存在主客体分子的包含比不等于 1:1 的情况。同时既包含分子又络合离子的例子也已发现。但就目前的状况看，固相状态下杯芳烃所包含的几乎都是溶剂分子，其主客体相互作用主要决定于晶格晶质，填充能量等因素，难于体现出杯芳烃所特有的分子识别与包合作用。考虑到生物体系内的分子识别及酶催化作用大都是在溶液状态下进行的，因此，要评价杯芳烃作为酶模拟物的性能，并设计出新型功能性杯芳烃研究溶液体系中的主客体相互作用更为重要。

与晶体中包含现象的研究相比，溶剂中杯芳烃包合作用的研究起步较晚，因为在有机溶剂中无法充分发挥杯芳烃的憎水性空腔包含分子的功能。在有机溶剂中唯一得到明确证实的包含现象发生在胺类分子与杯芳烃酚羟基间发生质子转移的成盐反应之中。水溶性杯芳烃的诞生及各种新型杯芳烃的出现，逐渐打开了溶液中杯芳烃包合作用研究的局面。Shinkai 小组在这个领域作了一系列有益的工作。

图 7

苯酚蓝 (PB) 以作溶剂极性的敏感探针而知名。在非极性溶剂中其最大吸收波长移向短波长方向，如在水中的最大吸收波长为 658nm，在环己烷中则变为 552nm。这是因为在非极性溶剂中如图 7 所示的苯酚蓝激发态 (PB^*) 的不稳定所致。若将水溶性杯芳烃 C_{5n} 添加到苯酚蓝水溶液中，可发现苯酚蓝的最大吸收波长改为向长波长方向移动 (685nm)。这表明 C_{5n} 与苯酚蓝形成了图 7 所示的包合物。集中于圆锥构造一侧的磺酸基的静电吸引作用与另一侧的羟基所形成的氢键发挥了协同作用，从而形成了比水还强的极性场，起到了稳定激发态的效果。

Shinkai 等还合成了 C_{5n} 、 C_{6n} 两类具有长脂肪链的水溶性杯芳烃，发现它们与多种有机染料分子可形成较稳定的包合物。当 R 和 n 不同时， C_{5n} 和 C_{6n} 对不同客体分子显示了一定的分子识别能力。对只发生憎水性相互作用的客体分子苾， C_{5n} 没有表示出明显的识别能力。这是因为客体分子不但可以进入杯芳烃空腔，也可以进入到柔软的长碳链所形成的憎水区内。而 C_{6n} 对苾却有明显的选择性。这说明分子形状的不同导致了分子识别能力的差异。非常有趣的是 C_{60} ($R=(CH_2)_{11}Me$) 不存在临界胶束浓度 (CMC)，但却对各种客体分子的包含常数都很大，并且具有：(1) 不像表面活性剂那样使表面张力降低；(2) 在低浓度下也有很高的有机分子增溶性；(3) 在水溶液体系中的包含行为不受温度、离子强度的影响等新型表面活性剂的性质。从该分子的结构上看，可能与单个分子内形成了很强的憎水区，显示出“单分子胶束”的性质有关。很可能成为表面化学中一个极有吸引力的新领域。

六 光学活性杯芳烃

在杯芳烃的环状骨架上引入具有手性碳的取代基或者几种不同的取代基后，可以合成出具有光学活性的杯芳烃。杯芳烃要作为酶模拟物，能够进行各种复杂精密的分子识别，具有光学活性是重要的途径和条件之一。并且光学活性本身还可作为敏感探针，通过对圆二色谱等的研究，可进一步提供有关杯芳烃性质的信息。

Böhmer 等合成了在苯酚单元的对位上具有几种不同取代基的杯[4]芳烃，但因杯芳烃容易发生锥型构象间的反转，从而使镜影体间相互转换，因而不能拆分出旋光异构体。但他们用 $^1\text{H-NMR}$ 法证实了两种旋光异构体的存在。首先成功地分离出两种旋光异构体杯芳烃的是 Shinkai 等人，他们将羟基换成空间体积较大的取代基团，以阻碍锥型构象间的反转，从而达到固定构象的目的，先后成功地合成并拆分出几种光学活性杯芳烃（ $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$ ），并利用圆二色谱详细研究了光学活性杯芳烃（ $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$ ）的构象变化，以及在水溶液中对醇类的包合行为。发现 C_6 比 C_8 有更强的包合能力。基本可与 β -环糊精相比拟。此外，如果杯芳烃和客体分子分别具有生色团和光学活性时，用诱导圆二色谱可对杯芳烃的分子识别和包合行为进行研究。

七 杯芳烃的催化作用及应用

前面已经介绍过杯芳烃作为铈酰萃取剂和新型表面活性剂的实例。但人们最关心的是杯芳烃作为酶模拟物时的催化能力。有关这方面的报道还很少，只有两个较成功的催化实例。水溶性杯[6]芳烃（ C_6 ）可作为甘油醛-3-磷酸脱氢酶的模拟物，在酸性条件下可催化水合反应，使 1-苄基-1,4-二氢烟酰胺（BNAH）的水合速度提高 426—1220 倍。其催化机理被认为是主客体型催化。由于杯芳烃 C_6 的 $\text{R}(\text{=H, CH}_2\text{COOH})$ 提供了酸性质子，而磺酸基提供了阴离子端，从而与 BNAH 形成了易于水合反应的中间体，加快了反应速度（图 8）。

图 8

图 9

水溶性杯[4]芳烃（ C_4 ）能够有选择地催化切断 2',3'-环磷核糖核苷酸中的磷氧（ $\text{P-O}_{(2',3')}$ ）键。核糖核苷酸是 RNA 水解时产生的中间体，在核糖核酸酶的作用下发生上述断键反应。所以在这里杯芳烃 C_4 实际上起到了核糖核酸酶的作用。实验结果表明， C_4 的催化效果明显大于 C_6 和 C_8 ，而 C_4 对环胞嘧啶核苷酸的催化效果又比对其他三种碱基的核糖核苷酸的效果大得多。估计与环胞嘧啶核苷酸和杯芳烃 C_4 形成如图 9 所示的 $\text{P-O}_{(2',3')}$ 键暴露在外的络合中间体有关。除上述的应用实例外，作为高灵敏度分子传感器的杯芳烃形成的“分子孔”有机超薄膜（LB 膜）方面的研究也受到关注。

受生物体系内分子识别现象的启发而迅速发展起来的主客体化学领

域里,首先受到关注的是环糊精和冠醚这两大类主体化合物。近年来,杯芳烃开始显露头角,加入到主体化合物的行列。杯芳烃同时具有离子载体和分子识别及包含两大功能,并且具有可改变构象,易于进行化学修饰等众多特点。如将这些特点充分加以利用,设计合成出具有特殊功能的杯芳烃,将对主客体化学的发展起到积极的推进作用。但与环糊精和冠醚的研究现状相比,杯芳烃的研究无论是在广度还是在深度上都相对落后,还处在实验性研究阶段,是一个有待开发的新领域。今后,若使杯芳烃象环糊精、冠醚那样充分发挥出其各种功能,除了要设计合成新型杯芳烃类化合物外,准确掌握和控制杯芳烃构象变化是极其重要的。同时期待着杯芳烃在作为相转移催化剂、开发新功能性材料等其他应用领域里也有新的突破。

两亲聚电解质水溶液

李卓美

(中山大学高分子研究所 广州 510275)

两亲聚合物是一类既带疏水基又带亲水基的共聚物,有广泛用途,可用作乳化剂、絮凝剂、粘度调节剂、控制药物释放载体、单层或多层LB膜,液晶弹性体等。许多天然大分子(如蛋白、DNA)都是两亲化合物,其生理过程可通过合成的两亲聚合物作为模型化合物进行研究。因此,近年来两亲聚合物研究引起人们很大关注。

两亲聚电解质的亲水基带电荷,溶于水,它的许多应用是在水溶液状态,研究颇多。本文将对其水溶液的性质及应用作一扼要综述。

一 两亲聚电解质水溶液的性质

两亲聚电解质在水溶液中,由于带电基团之间的静电排斥作用和水化作用,使大分子扩展;另一方面由于疏水基与水不相容,容易通过分子内疏水相互作用而自行聚集(aggregate),使大分子卷曲,或通过分子间疏水相互作用而使大分子贯穿交联。大分子形态的变化与水溶液的性质密切相关,下面将对影响两亲聚电解质在水中形态及其水溶液性质的主要因素作一简要介绍。

1. 疏水基含量的影响

Strauss等研究(N-乙基-4-乙烯基吡啶溴/N-十二烷基-4-乙烯基吡啶溴)共聚物在0.0226mol/LKBr溶液中的特性粘度 $[\eta]$ 随 $-C_{12}$ 侧链含量的变化(见图1)。当聚离子只含 $-C_2$ 侧链(即 $\%C_{12}=0$)时,溶液呈现聚电解质行为, $[\eta]$ 较大。随 $\%C_{12}$ 增加, $[\eta]$ 大幅度下降,当 C_{12} 含量为28.5%时, $[\eta]$ 达最低值(0.04),与球形蛋白的 $[\eta]$ (0.033—0.04)同数量级,表明 C_{12} 侧链间的疏水聚集使大分子卷缩,当 C_{12} 侧链足够多,可使大分子卷缩成紧密球形。

2. 疏水基分布的影响

疏水基沿分子链分布对两亲大分子在水中形态有明显影响。李卓美等曾合成三种两亲聚电解质 (x, y-Brionene) :

■

考察它们在水中和在 0.4mol/L 的 KBr 溶液中 $[\eta]$ 和分子尺寸, 发现在水中三者的 $[\eta]_{H_2O}$ 基本相同; 加入 KBr 后, 由于反离子的中和作用, 大分子卷曲, 三者的 $[\eta]_{KBr}$ 均下降, 其中 2, 10-Br 下降幅度最大, 其 $[\eta]$ 仅为其他两种聚合物的 60%。根据大分子半径算得位阻参数 σ , 也是 2, 10-Br 最小, 反映 2, 10-Br 链的柔顺性最好, 卷曲程度最大。他们提出在 2, 10-Br 中, 最邻近的 $-\text{CH}_3$ 只隔 2 个 $-\text{CH}_2-$, 形成一个刚性疏水微区 (hydrophobic domain), 在此区中有 1

个 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 和 4 个 $-\text{CH}_3$, N^+ 被反离子所屏蔽, 微区被柔顺的 $(\text{CH}_2)_{10}$ 所连 (见下面示意图)。通过柔顺链段的蠕动和微区间的疏水相互作用, 2, 10-Br 就可能更紧密地卷缩。至于 6, 10-Br 和 6, 6-Br, 前者的疏水微区中 $-\text{CH}_3$ 密度较小, 后者还加上连结微区的链段 $(\text{CH}_2)_6$ 不够柔顺, 导致它们的卷缩程度不及 2, 10-Br。

3. 溶液中微环境的影响

(1) 含有 $-\text{COOH}$ 的两亲聚合物在水中的形态受 pH 影响很大。Dubin 等合成了一系列马来酸与乙烯基醚交替共聚物:

■

粘度测定结果表明, 在很低 pH 值或很低中和度 ($\alpha \approx 0.2$) 时, $-\text{C}_2$ 的 $[\eta]$ 约等于 $-\text{C}_4$ 和 $-\text{C}_6$ 共聚物的 10 倍, 表明后两者呈超卷曲紧密 (hypercoiled compact) 结构。随着 α 增加, 分子内静电斥力增大, 线团扩展, $[\eta]$ 增大, 当 $\alpha=1$ 时, $-\text{C}_4$ 共聚物的 $[\eta]$ 增加约 20 倍, 而 $-\text{C}_6$ 的 $[\eta]$ 增加不到 3 倍, 表明 $-\text{C}_6$ 长链之间的疏水相互作用要强得多, 导致大分子形态受 pH 的影响要小得多。上述结果同时反映疏水侧链的长短也是影响大分子形态的重要因素。

(2) 随外加盐浓度的增加, 两亲聚离子和非两亲聚离子都会从扩展状态过渡到卷曲状态, 但二者变化过程不尽相同。图 2 是 2, 10-Br 和聚丙烯酸钠 (PAANA) 的 $[\eta]$ 随外加盐浓度 (cs) 的变化, 前者有明

显的转折点 (cs^*)。当 $cs < cs^*$, 影响 2, 10-Br 聚离子尺寸的主要因素是离子基团间斥力, 对 cs 十分敏感, 所以 $[\eta] - \lg cs$ 直线斜率较大。当 $cs > cs^*$, 离子基团的电荷基本上被中和, 决定其尺寸的主要因素是疏水基团间的疏水作用, 对 cs 的敏感性较差, 所以直线斜率变小, 导致出现明显的转折点。其他两亲聚合物也有类似结果。而 PAANA 因没有带疏水侧基, 其形态变化随 cs 改变而逐步发展, 不出现转折点。

(3) 溶剂极性的影响也十分明显 (见图 3) [N-乙基-4-乙烯基吡啶溴/N-16 烷基-4-乙烯基咪唑啉碘 (8/2 mol)]。共聚物在 0.25 mol/L KBr/ 甲醇混合溶剂中 $[\eta]$ 随溶剂组成的变化。CH₃OH 对疏水基起溶剂化作用, 破坏大分子内疏水基的相互作用, 使分子链扩展, $[\eta]$ 增大, 当 CH₃OH 足够多时 (> 50%), 溶剂化的加强, 导致 $[\eta]$ 迅速上升。

4. 对疏水化合物的增溶作用

在水溶液中，两亲聚合物对疏水化合物有增溶作用（见表 1）。碳氢化合物在聚甲基丙烯酸（PMA， $\alpha=0$ ）水溶液的溶解度，比在水中提高约 10^2 — 10^4 倍。但当 α 增加，PMA 链扩展，疏水微区被破坏，它们在 PMA/水溶液中的溶解度急剧下降，当 $\alpha \geq 0.1$ 时，PMA 的增溶作用几乎消失。聚丙烯酸（PAA）由于没带疏水侧基—CH₃，不显示像 PMA 那样的增溶作用。

表 1 PMA（ $\alpha=0$ ）的增溶作用

碳氢化合物	溶解度（mol/L，25℃）	
	水	PMA/水（ $c=0.1\text{mol/L}$ ）
菲	9.0×10^{-6}	2.70×10^{-4}
蒽	4.47×10^{-7}	0.31×10^{-4}
芘	7.7×10^{-6}	2.08×10^{-4}
1，2-苯并芘	2.9×10^{-8}	0.67×10^{-4}
3，4-苯并芘	1.6×10^{-8}	1.25×10^{-4}

二 两亲聚电解质应用举例

1. 可配制无皂水溶胶涂料

水性涂料以水为聚合物的分散介质，根据分散相粒子的尺寸，分为乳液、水溶胶及溶液三大类，其中水溶胶粒子直径比乳液粒子直径小得多，稳定性更好。但通常制备水溶胶要外加乳化剂，以至乳化剂残留在涂膜中影响应用性能。因此，无皂水溶胶涂料研究至为重要。

合成无皂水溶胶涂料，首先要选取合适的两亲聚合物，使其分散于水介质中，疏水基聚集形成疏水核，亲水基分布在疏水核表面起乳化作用，形成稳定的无皂水溶胶，然后加入交联固化剂配制成涂料。所以选取合适的两亲聚合物是配制无皂水溶胶涂料的关键。

丙烯酸酯类两亲聚合物含疏水酯基—COOCH₃和—COOC₄H₉以及含亲水基—CH₂OH和—COOH，若部分中和—COOH→—COO⁻，使之分散于水中可形成水溶胶。结果（见表 2）表明水溶胶的粒径及其稳定性与—COOH 含量及分布在粒子表面的—COO⁻量密切相关。因

表 2 —COOH（—COO⁻）含量对聚丙烯酸酯无皂水溶胶性能的影响

聚 合 物	A-	A-	A-	A-
—COOH 总含量 (mmol/g)	1.1079	0.9716	0.7924	0.6858
水溶胶粒子直径 (nm)	37.2	69.5	74.7	89.1
水溶胶粒子表面—COO ⁻ (meq/g)	0.7537	0.6528	0.5536	0.4220
Zeta 电位 (mV)	-82.0	-67.0	-61.0	-55.0
抗电解质稳定性 (25)	1.03	0.93	0.86	0.66
(用 ccc 值反映) *				
室温贮存稳定性 贮存前	3.150	2.855	2.582	2.432
(用 η_a 值来反映) ** 12 个月后	3.108	2.800	2.496	2.298

*ccc 值指临界电解质聚沉浓度 (mol/L)

** η_a 值指表观粘度 (Pa · S)

此，可以根据应用要求，确定疏水基和亲水基比例，合成丙烯酸酯共聚物，配制成优质的无皂水溶胶涂料。

2. 可用作净化活性染料废水的絮凝剂

活性染料是印染废水中较难处理的成分之一，而活性艳红 (X-3B) 又是最难处理的一种，其结构式如下：

■

是一种阴离子型两亲小分子，与阳离子型两亲聚合物有强烈相互作用以至絮凝沉淀。臧庆达等合成了两种阳离子聚电解质：一是用二氰二胺 (MC) 改性 [苯乙烯 (St) / 丙烯酰胺 (Am)] 共聚物得 P (St-Am · MG) 两亲聚合物，一是用二氰二胺改性聚丙烯酰胺得 PAm · MG 聚电解质，其结构式分别如下：

■

它们对 X-3B 都有很好的絮凝效果 (用絮凝后上清液的透光率 T% 来衡量)，而 P (St-Am · MG) 的效果更佳 (见图 4)，图中 P/D (= 聚合物重 / 染料重) 代表聚合物投加量。曲线出现的极值 (P/D)₀，表明存在一最佳剂量，符合絮凝作用的一般规律。加入 NaCl 后，因反离子 Cl⁻ 部分屏蔽了聚离子的电荷，同时又使聚离子卷曲，不利于带电基团与 X-3B 发生作用，导致 (P/D)₀ 增加，但对 PAm · MG 的影响更明显。例如加入 0.1mol/L NaCl，PAm · MG 的 (P/D)₀ 由 1.0 → 4.5，提高 3.5 倍；而 P (St-Am · MG) 由 1.3 → 2.5，提高不到 1 倍，同时还明显降低 PAm · MG 的絮凝效果 (T% 降低)。实验已证明这是由两个因素引起的：(1) P (St-Am · MG) 与 X-3B 的相互作用，除了电性中和外还有疏水作用，所以对 X-3B 的键合能力不会因聚离子的电荷被屏蔽而迅速下降；(2) 从纯水到 0.1mol/L 的 NaCl 水溶液，PAm · MG 分子链卷曲程度的变化比 P (St-Am · MG) 更大，以至与 X-3B 键合的几率大为减少。Naoki Negishi 也曾发现两亲共聚物与甲基橙的络合能力比非两亲共聚物强得多。

3. 可用作水溶液的粘度调节剂

高分子量部分水解聚丙烯酰胺 (HPAm) 的稀溶液粘度很大，被广泛应用于三次采油中作为“活性水”驱油的粘度调节剂，以提高石油的采收率。但在盐水溶液中，HPAm 粘度大幅度下降，且随温度升高而降低，严重影响它的使用效果。尚振平等用两亲单体 2-丙烯酰胺基十六烷磺酸

铵 ($\text{AmC}_{16}\text{SNH}_4$) 与丙烯酰胺共聚得两亲聚合物。这种新型聚合物在水溶液中, 由于长链烷基间的疏水相互作用而交织连结形成网架结构, 使水溶液的 η_{sp}/c 基本上不随温度的升高和贮存时间的增长而变化 (见图 5), 有着良好的耐温性和贮存稳定性, 可望用作三次采油中水溶液的粘度调节剂。

4. 可用作聚合物胶乳的表面活性剂

在自由基乳液聚合中, 采用两亲嵌段强聚电解质作为表面活性剂, 可制得乳胶粒径小且分布均匀的十分稳定聚合物胶乳 (polymer latex)。两亲聚合物的疏水段被吸附在胶粒的表面, 而带亲水基的长链则漂浮在水中 (如图 6), 形成“静电空间势垒” (electrosterical barrier), 既起静电排斥作用, 又起空间位阻作用, 使胶粒之间不易靠近而絮沉, 比低分子表面活性剂的稳定作用高得多。L. Leemans 等合成一种新型两亲嵌段共聚物 (甲基丙烯酸甲酯/磺化甲基丙烯酸缩水甘油酯), 加入聚丙烯酸乙酯胶乳中, 胶乳的 ccc 值可高达 1.2 mol/L , 而若使用低分子表面活性剂, ccc 值一般低于 0.15 mol/L 。

一种抗癌药的新构思

杨旭清

(北京兴大科学系统公司 100084; 北京大学化学与分子工程学院 100871)

谈癌色变, “癌症” 两字几乎成了死亡的同义词。许多人类精英都是被“癌症” 这个恶魔夺走了生命。孙中山正当盛年之际死于肝癌; 敬爱的周恩来总理死于前列腺癌; 登月飞船的设计人冯·布劳恩和杰出的分子生物学家 H. Temin 均患癌症而丧生。当今世界许多科学家们前仆后继孜孜不倦地为攻克癌症而奋斗。治疗癌症的方法现有 4 类: 手术、放射疗法、化学法和免疫疗法。前 3 类方法分别系机械、物理和化学法, 仅能在肉眼、近代物理仪器测试的视角范围内局部地治理它, 割除的、杀死的亦系局部组织, 给病人带来的是治疗的痛苦, 延长一些生命时间。免疫疗法旨在提高患者自身免疫能力, 见效者屈指可数。中医疗法, 大致是以毒攻毒, 滋补强身, 活血化瘀, 目前奏效者亦甚少。

据粗略统计, 全世界每年从 13000 种新药进行筛选, 初步过关的仅 0.6 种, 再进行几年的临床考验, 从 0.6 降至 0.3, 即大约 3 年, 选出 1 种抗癌新药。

在 80 年代初, 人们发现从太平洋紫杉树皮中提取出来的紫杉醇 (taxol) 有很好的抗癌疗效, 它的化学结构式如图 1 所示, 但这种天然产物的产量是极为有限的。化学家们在近 10 年内投入大量人力和财力进行了几十万次实验, 于 1994 年春宣告人工全合成了紫杉醇。美国加州 San Diego 大学 Nicolaou 教授用两个环作基架, 向上接枝有功能的化学成分, 在 1994 年 2 月 17 日出版的 Nature 杂志报道了 taxol 的全合成。一周之后美国 Florida 大学 Holton 教授的科研组也宣告成功地合成了

taxol，他们是采用樟脑作基础架，向上添加有功能的化学成分，他们前后曾合成了约 50 种紫杉醇类似物，其中有的作用还优于天然紫杉醇。两个研究小组用两种合成路线各自独立合成了 taxol 是 1994 年春季令人振奋的好消息。但实验室里的成功不等于工业生产成功，工业产品 taxol 用于肺癌、乳腺癌和结肠癌等临床，结果只有 30% 病例的癌肿块明显缩小，仅 6% 病例能使肿痛完全消失，所以医学专家们预测人工合成紫杉醇作为药剂上市是要到下世纪了。

笔者于 1990 年开始，也投身于新抗癌药的研究，我们现在已制得一种新药，取名“安托可金”。它的急毒、长毒、三致（致畸、致突、致癌）安全测定说明：毒性很低，它的拉曼光谱和红外光谱图如图 2 所示，这可以作为分子指纹，它的离体细胞药效试验由南京大学、美国哥伦比亚大学、中国医科院肿瘤所和北京市药检所分别进行，中国医科院肿瘤所还做了裸鼠抑瘤率试验、系统的药效学试验和初步临床试验，都有良好效果。

本文拟介绍一些设计这种抗癌新药的构思。

生命体系本质上是一个开放体系，其运转过程符合“耗散结构”的一般规律。而所谓癌细胞的发生和发展实际上就是对这一自然规律的逆反过程。要想从根本上攻克癌症，就必须对生命过程中癌细胞的这一本质逆反过程有深刻的认识。否则将会是无的放矢。

一百多年前物理学家从大量实验事实中总结出的热力学第二定律：孤立体系将自发地向无序发展。现代物理学对热力学第二定律的严格数学描述是：熵增原理（ $\delta S_i \geq 0$ ）对孤立体系、封闭体系直至开放体系，从基本粒子到人体乃至宇宙这一大尺度上，同样适用。本世纪 70 年代，诺贝尔奖得主、著名科学家普利高津建立的“耗散结构”理论指出：生命体是一远离平衡态的开放体系，通过不断与外界交换物质、能量、信息和负熵（ $\delta S_{out} < 0$ ），可使生命体系的总熵值减小（ $\delta S_{total} = \delta S_i + \delta S_{out} < 0$ ），从而有序度不断提高，生命体系才得以动态地发展。

人体是一个开放体系。生命过程，由单细胞到多细胞，由低级到高级，从无序到有序，向着熵减少方向转化（ $\delta S \leq 0$ ）。主宰这一过程的本质力量是人体基因——DNA。DNA 通过与各种调控因子（主要是各类蛋白因子）的特定专一性有序相互作用，基因表达与遗传信息的传递受到生命这一复杂巨系统精确的协同与调制，从而保证生命体系各种物理、化学与生物学等过程的正常运转。生命过程的对立面即是死亡。人体内源的细胞基因（cellular gene or normal cellular oncogene），主要指调控基因及重要结构基因元件，由于各种体内、体外致癌因素，导致上述重要关键基因元件的异常突变——即所谓的细胞基因癌变，因而造成人体正常基因组的异常活化，细胞无节制地扩增，使有序向无序转化，加速生命的耗散，熵值异常增大。当熵值增至无穷大时，人的生命便终止了。

笔者认为，应用近代多学科的精华（如量子力学的互补理论、泡利不相容原理、配位场论、晶体场论、分子轨道理论、对称性原理、G.Wilkinson 万能络合催化理论、Merrifield 的 SPPS 技术和聚合酶链（PCR）反应……），用多组分抗癌效力强、毒性低的新的化学药物集装

而成的广谱性抗癌药，是一个能够实现的目标。只要用上述技术集装的抗癌药物去摧毁处于耗散状态的致癌基因（Oncogene）——致癌 DNA，肿瘤便会停止生长或自动消亡。

人体是高度有序的生物机体，又是一个具有相互依赖的结构和功能的整合系统。机体由细胞构成，细胞则由必须和谐地工作的分子构成。每个分子必须坚守自己岗位，还须知道其他分子在干什么；每个分子必须能接受信息；必须受过足够的服从指令的训练。它通过新陈代谢过程使机体成功地向周围环境释放出其生命活动不得不产生的全部正熵，同时又巧妙地不断从周围环境吸取负熵维持生存。人体，又是地球和太阳系的一个基元，它的生命期理应与太阳系主序星阶段相匹配，可以健康地生存 140—180 年。遗憾的是，人体从 20 岁成熟，仅能稳定至 45 岁，勉强地维持至 60 岁—70 岁，此后，死亡率直线上升（见图 3，引自 Watsonetal，Fig27-1）

人之所以如此短命，除了战争和政治动荡引起社会耗散外，主要是：（1）工业生产造成严重的环境污染；（2）吸烟；（3）致癌因子。致癌因子可以分为化学的、物理的和生物的三大类：化学致癌因子，无机物，如砷、石棉、铬化合物均有致癌作用；有机致癌剂则更多，如环化致癌物、杂环烃、煤焦油、黄曲霉素等。目前发现的化学致癌物有上千种之多。物理致癌因子，如电离辐射，后来知道象 X 射线、紫外线等均可致癌。生物致癌因子，又称肿瘤病毒，它可分为两类：一是 DNA 肿瘤病毒，如 HBV 病毒、EB 病毒、T 淋巴细胞病毒、乳头状病毒，研究得最清楚的乳多空病毒为多瘤病毒（polyoma）和 SV40 病毒；另一类是 RNA 肿瘤病毒，通常又称反转录病毒（retrovirus），如 Rous 肉瘤病毒、Abelson 白血病病毒等。工业生产造成的环境污染、吸烟、化学致癌和物理致癌因子等纯属人为，皆可以克服，唯独肿瘤病毒是不以人的意志为转移，对人类进行挑战。一旦进入人体，穿过细胞膜，即细胞膜钻孔，使原来处于“休眠”的癌基团“oncogene”开始工作，它无法无天进行生产癌细胞，它们又成群地或单个地侵入并破坏邻近的正常组织，又常常进入血管、淋巴等转移到人体各部位，完全是耗散状态；肿瘤病毒的另一作用是还会污染人体正常 DNA。人体的细胞形成，是 α 微管蛋白和 β 微管蛋白形成异二聚体，它又自组装成多聚微管，形成细胞骨架结构。在微管装配中是需鸟苷三磷酸（GTP）为催化剂，GTP 变成甘露糖苷焦磷酸化酶（GDP）和磷酸，组装工程完毕后，GDP 又变成 GTP 释放出来。一旦肿瘤病毒污染了正常 DNA，细胞的微管组装便只能接收 GTP，而又释放不了 GTP，就如同电灯开关，开后发生了故障，电灯就一直亮下去，直至灯泡坏了为止。

P.Rous、H.Temin 等人对肿瘤病毒的发现，并创立了癌基团学说，为人们研究、制造抗癌新药提供了理论依据。目前，在国内外约 50—60 种抗肿瘤药物得到使用，根据它们作用机制分为三大类：（1）直接作用于脱氧核糖核酸的药物；（2）干扰核酸合成的药物（抗代谢物）；（3）干扰蛋白质合成的药物，抗癌药的分类见表 1。表中的药物可称为目前的王牌抗癌药，拯救了一些患者生命，或延缓了死亡期，但也存在药效低、副作用大等缺点。

表 1 抗癌药的分类

分 类		代表性药物	外文名
直接作用于脱氧核糖核酸的药物	烷化剂类	环磷酰胺	Endoxan (CTX)
		环己亚硝脒	Lomustine (CCNU)
		嘧啶亚硝脒	Nimustine (ACNU)
		噻替派	Thio-TEPA
		白消安	Myleran
	破坏 DNA 的抗生素类	博来霉素	Bleomycin
		派来霉素	Peplomycin
		丝裂霉素	Mitomycine
	嵌入 DNA 的抗生素类 (蒽环抗生素类)	亚德里亚霉素	Adriamycin (ADR)
		柔红霉素	Daunomycin (DNR)
		表阿霉素	Epirubicin
		阿克拉霉素 A	Acclacinomycin
	破坏 DNA 的金属类	顺氯氨铂	Cisplatin
干扰核酸合成的药物(抗代谢物)	二氢叶酸还原酶抑制剂	氨甲喋呤	Amethopterin (MTX)
	胸苷酸合成酶抑制剂	氟尿嘧啶	Fluracil (5-FU)
		呋氟尿嘧啶	Tegafur (FT207)
	核苷酸还原酶抑制剂	羟基脲	Hydroxyurea
	嘌呤核苷酸互变抑制剂	巯嘌呤	Mecaptopurin (6-MP)
	DNA 多聚酶抑制剂	阿糖胞苷	Cytosine
		环胞苷	Cyclocytidine
干扰蛋白质合成的药物	影响微管蛋白装配的药物	长春新碱	Vincristine (VCR)
		长春碱酰胺	Vindesine
		足叶乙甙	Etoposide
	干扰核蛋白体功能药物	三尖杉酯碱	Harringtonine
	影响氨基酸供应药物	门冬酰胺酶	Asparaginase

我和我的合作者选用过渡金属，如铂、铑、钌、钇、钼、铱、铕……与最重要的 π -接受体配位基，根据 EAN 规则合成 $M_x(CO)_y$ 型过渡金属羰基络合物作为中间体，然后再用对人无毒害的天然配体与中间体进行配位体交换反应得到纯净的天然配体过渡金属络合物，单核、双核、多核、均核或异核，这里要强调的一点是对称性很好的络合物。因为铂系金属昂贵也可以选用适当的贱金属代替，当然是过渡金属。这种合成有一定的难度，有的反应是在气-液-固三相的界面上才能发生，临界界面是很难寻找的。这种以多肽、氨基酸为配体的过渡金属络合物作为 DNA 的切割、阻断剂，俗称“杀手”，是我们最早提出来的，由于专利关系未公开发表。仅用此络合物去阻断，效果还欠缺些。我们又设想，过渡金属有 d 轨道，f 轨道，根据泡利不相容原理，每一轨道要自旋反平行的电子去填充，满足它的饱和性，这类络合物仍然还有未配位空穴轨道，这种不饱和性正是所要利用的。我们选用了分子量适当的多肽和特殊结构有机化合物作为运载工具，正好利用多肽的氨基上 N 原子孤对电子可以与尚有空穴位置的“杀手”配位。若把过渡金属络合物看作“澳星”，

那么，多肽就可比作“长二捆火箭”了。利用这两个体系活化能的差别，可以识别癌细胞和正常细胞。所以安托可金的攻击目标是无法无天处于耗散状态的癌细胞和癌基因，而不去伤害人体的正常细胞和正常 DNA。Max Delbrück、Alfred D.Hershey 和 Salvador E.Luria 研究了噬菌体 (bacteriophage) 如何到细菌体内复制自身，研究了病毒的复制机制和基本结构(这三位科学家被公认为现代分子生物学的最初缔造者)，Andre Lwoff 研究了病毒、细胞和机体之间的相互作用，解决了争论不休的溶原现象。受他们的启发，我们寻找了特定的酶、特定物质和调节 pH 值，使载体得以跨膜运转，使“杀手”顺其自然地到达“癌细胞”的聚集点，给予摧毁，也就是说将复制癌细胞的工厂炸毁。

主战场——癌基因及其发源地问题解决之后，还有两个战场尚须清扫：(1) 肿瘤病毒污染正常 DNA，影响微管组装， $GTP \rightleftharpoons GDP$ 可逆开关失调，则可应用化学反应中 Le Chatelier-Braun 原则，用大量的 GDP 办法，使可逆开关恢复正常；(2) 人体内的过氧化物和自由基也是引起癌变的一个不可忽视的因素。如果巧妙应用有机化学中反马尔可夫尼柯夫加成，这个问题便迎刃而解了。

以上是一种抗癌药的新构思，这当然是如意算盘。它是不是一种新的抗癌药？它的毒副作用如何？药效如何？要有严格的药审部门测试其急毒、长毒、三致；权威的肿瘤医院和大学做离体肿瘤细胞、小裸鼠、大白鼠、狗的系列试验；最后是人体的临床试验。试验是严格的法庭，药的好与坏最后由患者和医生去判断。我们的任务是根据各种试验反馈的信息，继续努力，不断改进，愿在攻克癌症的征途中贡献力量。

溶胶-凝胶化学与无机-有机杂化高聚物材料的合成

黄智华 丘坤元

(北京大学化学与分子工程学院 100871)

一 前言

溶胶-凝胶过程提供了一种常温、常压下合成无机陶瓷、玻璃等材料的方法。材料的溶胶-凝胶过程可以追溯到 1864 年法国化学家 J.Ebelman 等的发现。他们发现四乙氧基硅烷 (TEOS) 在酸性条件下水解成二氧化硅，从而得到了“玻璃状”材料。通过所形成的凝胶 (gel) 可以进行抽丝、形成块状透明光学棱镜或形成复合材料。但是为了避免凝胶干裂成粉末而采取长达 1 年之久的陈化、干燥过程使得这种方法难以得到广泛的应用。

直到 1950 年 Roy 等人改变传统的方法将溶胶-凝胶过程应用到合成新型陶瓷氧化物，以及 Iler 等人的工作，使得溶胶-凝胶过程合成的硅氧化物粉末在商业上得到了广泛的应用。经过长期研究，对 TEOS 水解后得到的粉末的形态和颗粒的大小均可以控制，甚至通过溶胶-凝胶过程可以制备纳米级的均匀颗粒，从而得到在光电子学应用上的新型材料。

通过溶胶-凝胶过程合成无机玻璃态材料可以避免传统方法所采用的高温（高于 1400℃），还可以得到均匀的多组分体系，这用传统的高温合成后冷却的方法是得不到的。溶胶-凝胶过程是制备材料的一种新化学手段，这一过程把众多材料的制备纳入了一个统一的过程之中，例如玻璃、陶瓷、纤维和薄膜技术都已经成为溶胶-凝胶学科中的一个分支。但是，由于在干燥过程所造成的应力干裂现象而难以得到块状玻璃态物质，这个局限性使得溶胶-凝胶过程仅能应用于制备粉末材料或薄膜上。而且由于溶胶-凝胶过程得到的材料是由无机组分所组成的体系，最终产品通常既坚硬又脆，因而为了能够得到一种具有韧性的玻璃材料，人们经过长期的实验，在溶胶-凝胶过程中引入有机组分。通过化学键等将有机组分与无机组分相连，从而得到均匀的无机-有机杂化材料（inorganic-organic hybrid materials）。这种材料的性质根据有机相组成、反应条件和过程的不同，能在相当大的范围内变化，可以是具有韧性的无机材料，也可以是坚硬的有机材料。

二 溶胶-凝胶（Sol-gel）化学

溶胶-凝胶过程通常包括两个步骤：一是烷氧基金属有机化合物[如 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ， $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 等]的水解过程；二是水解后得到的羟基化合物的缩合及缩聚过程。这两个过程可以表示如下：

水解过程：■

缩聚过程：■

■

缩聚中得到 Si-OH 进一步脱水缩聚而形成二氧化硅无机网络，生成的水和醇从体系中挥发而造成网络的多孔性。

经过步骤（1）、（2）和（3）后得到的是低粘度的溶胶，此时可以将其放于模具中成型或成膜等，然后就是溶胶的凝胶化、陈化、干燥等过程。这些过程的条件改变均会影响到最终得到的材料的性能。下面简要介绍这些过程。

1. 混合过程 即将烷氧基硅烷与水相混合进行步骤（1）、（2）和（3）的反应。由于烷氧基硅烷与水不互溶而形成悬浮液，并且烷氧基硅烷在中性条件下水解速度很慢，因而需控制 pH 值，阻止沉淀的生成，加速水解过程。当溶液中 Si-O-Si 键形成后，则得到胶状颗粒或溶胶。溶胶的颗粒大小及交联程度可通过 pH 值以及水的加入量来控制。

2. 凝胶化过程 将所得到的溶胶倒入模具中后，随着时间的延长，溶胶中颗粒逐渐交联而形成三维结构网络，这就是溶胶的凝胶化过程。在该过程中，溶胶的粘度明显增大，最后形成坚硬的玻璃固体。如果在适当的粘度下对凝胶进行抽丝，则可得到纤维材料。

3. 陈化过程 凝胶形成后，由于凝胶颗粒之间的联结还较弱，因而凝胶干燥后很容易造成干裂现象。为了克服产生干裂，需要将凝胶在溶剂的存在下陈化一段时间，以使凝胶颗粒与颗粒之间形成较厚的界面，这样随着陈化时间的延长，凝胶的强度逐渐增大，最终足以抗拒由于溶剂挥发和颗粒收缩而形成的干裂。

4. 干燥过程 在干燥过程中，溶剂以及生成的水和醇从体系中挥

发。干燥过程造成的应力不均使凝胶收缩并干裂。控制溶剂、水和醇的挥发速度可以降低凝胶的收缩和干裂的程度。另外，通常可以加入干燥控制化学添加剂 DCCA (Drying Control Chemical Additives, 如甲酰胺、草酸等) 来控制其干燥行为。DCCA 能够控制凝胶形成尺寸分布均匀的颗粒，从而在溶剂挥发后，凝胶内部应力均匀而不致开裂。采用该手段得到的二氧化硅玻璃在 $0.2\text{—}0.3\ \mu\text{m}$ 范围内完全透明。

对于要制备无机陶瓷等材料，还需对得到的透明固体进行高温致密等过程。但对于制备无机-有机杂化高分子材料，一般只需要以上 4 个过程。

由于无机材料强度较大，如果将其对韧性高分子材料进行增强，那么将会得到性能优良的高分子材料。因而通过溶胶-凝胶过程在无机网络中混合柔性的高分子网络，使得无机相和有机相能够互补，对无机材料来说，提高了其韧性、抗冲性等，而对有机材料来说，则提高了其强度、耐热性等性能。目前，通过溶胶-凝胶过程制备的具有类金属特性、重量轻的二氧化硅-碳化硅-聚甲基丙烯酸酯材料在断裂前的形变可达 13.5%，其耐磨性能与石英玻璃相同。

三 无机-有机杂化高分子材料的合成及性能

合成无机-有机杂化高分子材料通常有两种方法。一是利用通过溶胶-凝胶过程得到的无机网络的多孔性，将该多孔性材料浸渍于单体中，使其吸附单体，然后进行聚合，这样可得到互穿型的无机-有机杂化材料。另一方法是在溶胶-凝胶过程中直接引入聚合物，即在缩合过程中加入带有可与 Si-OH 基团缩合的功能性官能团的高分子，从而在无机相与有机相之间形成化学键，最终得到均一的无机-有机杂化高分子材料。其具体步骤也可分为水解和缩聚过程：

水解过程：■

缩聚过程：■

得到的溶胶通过陈化、干燥等过程，最后可得到块状或薄膜状的无机-有机杂化高分子材料。同样，每一个过程的控制、条件的选择均会影响到最终产物的形态及性能。

1. TEOS 与玻璃态聚合物复合 TEOS 与玻璃态聚合物杂化所得到的材料的光学透明性、模量、耐磨性等均有明显的提高，且其折射率随着无机相的含量增大而增大。由于该材料具有很好的光学性能，在其中掺杂一些染料分子，可在荧光及非线性折射率等方面表现出异常的性质。

Pope 等首先将多孔性二氧化硅浸渍到甲基丙烯酸酯单体中，然后聚合，最后得到含 30% 的聚甲基丙烯酸酯的透明材料。通过改变硅凝胶的孔的尺寸可调节无机相和有机相的相对含量。Pope 等测定了这种材料的透明性、折射率、强度、耐磨性等性能。结果表明该材料具有纯聚甲基丙烯酸酯和纯二氧化硅凝胶的综合性能。但是由于无机相和有机相之间不是通过化学键相连接，因而会产生相分离现象。Wei 等通过基团转移反应得到含 $\text{—Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 基团的甲基丙烯酸酯类共聚物，然后将该聚合物与 TEOS 进行水解缩合：

■

凝胶陈化、干燥后得到均匀透明的块状玻璃固体。通过热分析观察到随 TEOS 的含量增大,材料的热分解性逐渐降低。Wei 等以同样的方法将聚丙烯腈与 TEOS 进行复合,得到了均匀透明的 SiO_2 -PAN 复合高分子材料。但由于 $-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 基团在空气中易与水发生水解缩合反应,使所得到的共聚物()易交联而难溶于 THF 等溶剂,使下一步与 TEOS 的水解缩合难以进行。为了避免产生这种现象,我们实验室采取原位反应法(in situ)水解缩合也得到了均匀透明的 SiO_2 -PMMA 材料。

2. TEOS 与橡胶态聚合物复合 由于无机网络二氧化硅具有很高的强度,因而如果通过溶胶-凝胶过程将无机网络混合到高分子橡胶或弹性体网络中,那么将会对橡胶或弹性体的强度有明显的改善。Huang 等将低玻璃化温度的含羟基端基的 PDMS(聚二甲基硅氧烷)与 TEOS 采取步骤(4)和(5)进行水解缩合,得到了模量等性能有明显提高的 SiO_2 -PDMS 橡胶材料,并且考虑了各种条件的改变对材料性能的影响。水解过程中酸浓度的改变直接影响到产物的结构和性能。随着酸浓度的增加,二氧化硅能均匀地分散在体系中,从而使得产物表现出高度的均一透明性。该材料表现出与纯二氧化硅不同的柔韧性,且无干裂现象,其强度随着二氧化硅的含量的增加而增大。

图 1 SiO_2 -PDMS 材料的微观模型

Rodrigues 等采取小角 X 射线散射(SAXS)对该体系的结构进行了研究。通过溶胶-凝胶过程得到的材料通常是均匀透明的,这表明宏观上无机相和有机相没有发生相分离。但从微观角度上来看,无机相和有机相会形成各自的微区,两微区间的结构可通过 SAXS 来研究。对于 SiO_2 -PDMS 材料可以用图 1 来表示其微观相模型。该模型采用三个区域来表示聚合物材料的微观形态。

通过 SAXS 测试可以测得无机相间的间距(d),从而可研究无机相在有机相中的分散情况。Rodrigues 等研究了各种体系的 d 值,他们认为微相间距随金属氧化物的类型及其含量的不同而不同,金属氧化物含量的增加会引起 d 值的增大;同样,高分子链的增长(分子量的增大)也会引起 d 值的增大。

Surivet 等采用羟基端基的聚丁二烯(PBD)与 TEOS 进行水解缩合也得到了透明的 SiO_2 -PBD 材料,通过动态粘弹谱分析(DMA)以及 SAXS 研究了其动态力学性质和微观相行为。Mark 等将聚异丁烯弹性体溶胀后与 TEOS 进行杂化,得到了增强的聚异丁烯弹性体。该弹性体的拉伸应力随二氧化硅的含量的增加而明显提高。Mark 等也同时采用苯基三乙氧基硅烷作为增强剂,他们认为苯基的存在可阻止弹性体的变形,从而更大幅度地提高强度与模量。

3. TEOS 与工程塑料的杂化 由于无机网络二氧化硅的优良性能,人们也考虑到将其应用到对工程塑料进行改性上,以提高材料的玻璃化温度、耐热性、强度等性能。Noell 等合成了含 $-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 端基的聚醚酮(PEK)低聚物,然后与 TEOS 杂化,得到 SiO_2 -PEK 杂化材料():

■

聚醚酮塑料在常温下是结晶型聚合物,但 Noell 等得到的二氧化硅-

聚醚酮杂化聚合物则是透明材料。他们测定了这种新型材料的热行为，并采用 SAXS 测试分析了其微观相分离情况。结果表明采用热处理方法可以明显提高这种材料的玻璃化温度，其微观相模型与图 1 类似。Noell 等认为许多工程塑料由于高分子量时其溶解性很差，而很难应用于涂膜等工艺上，但如果采用溶胶-凝胶过程将低分子量的塑料与 TEOS 等烷氧基金属有机化合物进行水解缩合，所得到的溶胶可用于涂膜，最终产物的性能不亚于高分子量的工程塑料。同样，Mark 等将聚酰胺与 TEOS 进行复合，通过改变聚酰胺低聚物的分子量或改变聚合物的含量来控制最终产物的组分，得到的产物的透明性根据反应的条件而不同。他们认为，材料的透明性是由凝胶化程度和颗粒沉淀相竞争的结果来决定的，如果凝胶化在颗粒沉淀前发生，则样品是透明的，反之，则样品不透明。而且样品的透明性也随着二氧化硅的含量不同而不同。Mark 等测试了这种 SiO_2 -聚酰胺材料的热性质，结果表明该材料在 450 °C 时仅分解 5%。

4. 溶胶-凝胶过程在薄膜工艺上的应用 相对于无机材料来说，高分子材料的表面硬度和光学抗磨损性较差。由于二氧化硅网络具有很好的光学透明性且硬度很大，耐高温性也很好，因此将其与低聚物杂化所得到的溶胶进行涂膜，这种膜无论是在光学透明性上、还是在耐磨损性或耐热性上都有很大的提高。

Wilkes 等为了使在溶胶-凝胶过程中有足够多的 $-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 基团进行水解而在无机相和有机相之间形成较强的作用力。他们合成了多功能官能团的化合物()。这种化合物与 TEOS 水解缩合后得到的溶胶可以大规模地用于涂膜工艺上，所得到的膜均匀透明，且耐磨损性、耐燃性、耐热性均很好。

5. 非收缩凝胶的合成 溶胶-凝胶过程是基于烷氧基金属有机化合物在溶剂的存在下发生均匀水解而形成高度交联的网络，最后得到的是溶剂溶胀的三维网络，因而在溶剂从体系中挥发出去后，得到的玻璃材料将会发生很大程度的收缩(50%以上)。这种现象使得成型后材料的形状与模具不相符合，而且在材料内部造成了很大的应力。为了克服这个缺点，Ellsworth 等以可聚合的炔氧基官能团替代 TEOS 中的烷氧基，该化合物水解后能释放出可聚合的单体，在引发剂的存在下进行聚合，最后可得到二氧化硅-聚合物复合材料(图 2)。

通过这种方法可以得到模量很大的聚合物材料，且其收缩率很小。如果在体系中引入二乙烯基单体作为交联剂，则可得到无机相和有机相的互穿网络材料(IPN)。

6. 溶胶-凝胶过程在制备非线性光学材料中的应用 近年来，高分子非线性光学材料由于其特殊的性质，非线性光学响应系数高而引起了人们的重视。但高分子非线性光学材料中取向偶极子的松弛现象却难以克服，而使得材料的非线性光学响应不稳定。溶胶-凝胶过程能提供光学性能很好且高度交联的三维网络，因而如果将非线性光学单元(如染料、共轭非线性光学聚合物等)复合到二氧化硅网络中，则得到的高度交联度三维网络必能提高取向偶极子的稳定性。

Jeng 等将具有非线性光学响应的对硝基偶氮苯胺通过溶胶-凝胶过程形成含非线性光学单元的无机网络，该体系的热稳定性很好，在 105

时保持 168 小时，其 d_{33} 值没有发生改变。Embs 等将具有三阶非线性光学响应的 PPV (Poly (p-phenylenevinylene)) 与 TEOS 水解缩合得到的溶胶制成了具有很高三阶非线性光学响应系数的薄膜，这种复合薄膜的光学性质很好，没有宏观相分离现象。

四 小 结

溶胶-凝胶过程在合成陶瓷、玻璃等无机材料上具有很广泛的应用，但将其应用到高聚物材料上，则是一种新的技术。这种方法对高聚物的改性、合成新型的材料均有着很广泛的应用前景。

鲍林电价规则与键价理论

邵美成 唐有祺
(北京大学化学系 100871)

一 鲍林电价规则简介

在本世纪 20 年代末, L. Pauling 在大量含氧酸盐结构资料的基础上系统总结了关于离子化合物的五个规则。这些结构规则对诸如硅酸盐结构化学规律的总结和研究起了重大的推动作用。电价规则是鲍林五个规则的核心。它可表述为: 在一个稳定的离子化合物结构中, 每一负离子的电价等于或近似等于从邻近的正离子至该负离子的各静电键强度的总和, 即

$$\zeta = \sum_i S_i = \sum_i \frac{\omega_i}{v_i}$$

式中: ζ 为负离子的电荷; S_i 是 i 种正离子至每一配位负离子的静电键强度; S_i 定义为 ω_i / v_i ; ω_i 是正离子的电荷数; v_i 为其配位数。

这一规则的物理基础在于: 如在结构中正电位较高的位置安放电价较高的负离子时, 结构会趋于稳定, 而某一正离子至该负离子的静电键的强度 ω / v 正是有关正离子在该处所引起正电位的量度。

正、负离子间的库仑作用力从本质上说是没有饱和性和方向性的, 因此晶体中每对离子 (不论是同号还是异号离子) 都对形成晶体的晶格能有一定贡献。这种贡献所对应的项在 Madelung 常数的展开式中有所反映。这种对逐对离子相互作用的考虑, 对推引晶格能的定量计算公式是绝对必要的。作为对比, 在鲍林电价规则中则特别鲜明地突出了离子电价 (即离子所带电荷数) ω 与离子最邻近异号离子数 (即配位数) v 的作用, 并以 ω / v 这个简单的量来作为静电键强度的量度。显然, 这是一个既有其物理基础, 又带有一定“经验”色彩的方法。它突出了离子化学键的主要特征。Pauling 规则的应用面是相当广泛的。

以下仅举少数实例来说明电价规则的某些应用。

【实例】化学式为 $\text{Be}_3\text{Al}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ 的绿柱石是含铍的矿物。结构中所有的 Si^{4+} 均处于氧离子所组成的四面体空隙之中, 键强 $S_{\text{Si-O}} = 4/4 = 1$ 。根据电价规则, 2 个 Si-O 键的键强和恰等于氧离子的电价数, 决定了 O^{2-} 可为 2 个硅氧四面体所公用 (但绝不可能为 2 个以上的硅氧四面体所公用)。另外, 2 个硅氧四面体之间不宜同时公用 2 个顶点 (即共边) 或 3 个顶点 (即共面)。因为这样将导致相邻四面体间 Si^{4+} 与 Si^{4+} 之间距离太近、斥力太大。在上述限制条件下, 若硅氧骨干中, 每个硅氧四面体都各出 2 个顶点 (即氧离子) 与相邻的 2 个四面体公用, 另 2 个顶点不参与公用, 则骨干中的硅/氧原子比当为 1:3。硅氧组成比为 1:3 的硅氧骨干可分为无限伸展的单链和有限环状的两大类。绿柱石中很美丽的环状硅氧骨干显然属于后者, 其结构图可参看教科书。绿柱石中硅氧骨

干外的 Be^{2+} 和 Al^{3+} 分别处于 O^{2-} (硅氧骨干中的非公用氧离子) 所组成的四面体和八面体的空隙中, 相应静电键强 $S_{\text{Be-O}}=2/4=0.5$ 和 $S_{\text{Al-O}}=3/6=0.5$ 。硅氧骨干中每一个非公用的 O^{2-} 各与一个 Si^{4+} 、 Be^{2+} 、 Al^{3+} 相连, 诸静电键强之和恰等于 O^{2-} 之电价, 即

$$\zeta = \sum S_i = \frac{4}{4} + \frac{2}{4} + \frac{3}{6} = 2$$

计算与电价规则没有偏离, 这说明绿柱石是一个稳定的结构。由此例可看出鲍林规则对结构中键的层次、化学组成、化合物的稳定性均作了满意的阐明。

【实例】众所周知, 像分子筛一类物质中 Al^{3+} 离子可进入骨干取代部分 Si^{4+} 离子从而组成铝硅酸骨干。调变 Al/Si 比将直接、间接影响骨架内、外的化学组成、活性位置、酸碱性等等。但作为一般原理, 若骨架内的 Al/Si 物质的量比大于 1 将导致分子筛的骨架不稳定。此中的道理可用电价规则予以说明。当 Al/Si 物质的量比接近 1 时, 铝氧和硅氧四面体可以交替相间的形态存在, 此时对于公用顶点的 O^{2-} , 其键强和为 $\frac{4}{4} + \frac{3}{4} = \frac{7}{4}$, 偏离 2 尚不多; 若 Al/Si 物质的量比大大超出 1, 则必然要出现铝氧四面体公用顶点的情况, 此时氧 O^{2-} 相应的键强和是 1.5, 偏离氧电价太多, 势必导致化合物不稳定。

【实例】用电价规则协助判断晶体中是否存在络离子和给予化合物以合理命名。如某一含钛、钡、氧的化合物, 其晶体属立方晶系, 晶胞中的体心位置为 Ba^{2+} 所占据、顶点位置为 Ti^{4+} 所占据, 所有棱心位置为 O^{2-} 所占据。这一化合物的化学式显然为 BaTiO_3 。考虑到结构中 Ti 与 6 个 O 相连、 Ba 与 12 个 O 相连, 对应于 Ti-O 和 Ba-O 的键强分别为 $4/6$ 与 $2/12$ 。前者显然比后者强得多。此化合物的合理命名应是钛酸钡。但需注意晶体中并不存在分立的 $[\text{TiO}_3]^{2-}$, 但可理解为晶体中存在 $[\text{TiO}_3]_n^{2n-}$, 此中 Ti 处于八面体空隙中, 钛氧八面体通过公用顶点互相连接。

【实例】腺苷三磷酸 (ATP) 因其分子含有“高能键”(实为亚稳键) 而在生物化学代谢过程中起着特别重要的作用。它可以通过水解反应使“高能”(即亚稳) 磷酸键解离而起到能量传递的作用。在“高能键与高能分子”一文中, 作者用“共振”的概念来阐明高能 P-O-P 键, 显得繁琐和容易使读者费解。此问题若用电价规则说明则很简明: P 的电价数为 +5, P 的氧原子配位数为 4, 因此 P-O 键的键强是 $5/4$ 。在 ATP 中 3 个磷氧四面体通过公用顶点相邻接, 对于公用顶点处的 O 其键强和为 $2 \times (5/4)$ 即 2.5, 显然超出氧的电价 2 甚多, 因此必然导致 P-O-P 为亚稳键。正磷酸根 PO_4^{2-} 中的 P-O 键长平均值是 0.15nm, 而 ATP 中的上述 P-O 键, 已延伸至 0.16nm, 有力地佐证了此 P-O 亚稳键的起因。偏离电价规则可说明此 P-O 键在热力学上是亚稳的。但实际上 ATP 中磷酸根的水解要通过一个三方双锥五配位的过渡态, ATP 在动力学上仍有一定的稳定性, 所以问题相当微妙。

鲍林电价规则的科学性业已经受了半个多世纪的检验。在 1980 年 1 月曾专门召开了一个讨论晶体中的结构与键合问题的报告会来回顾 Pauling 规则问世以来的 50 年。值得我们特别注意的一个新动向是这一

著名规则现今已在大量晶体结构信息的基础上（至 1985 年，每年测定晶体结构的数量已达 4000 以上）进一步发展成键价理论（bond-valence theory）。这一键价理论的特点是：基本概念清晰简练；已使鲍林电价规则向更定量方向发展；所用数据以大量实测立体结构的信息为基础；方法简单易行，便于在无机化学、结构化学教学与科研工作中应用推广。

有关键价理论的背景可简示如下：

■

二 键价理论中键与价的基本概念

（1）在键价理论中，将在化学反应中保持不变的最基本的实体称作原子。在由 Lewis 酸（阳离子）与 Lewis 碱（阴离子）组成的离子性化合物中，每个原子均各具一个或若干小整数作为原子价以作为该原子成键能力的量度。荷正电者为酸价，荷负电者则为碱价。

（2）化学计量要求离子性化合物中的总酸价与总碱价的绝对值相等。

（3）化学键与近邻原子键合的原子数称为该原子的配位数，此数亦为该原子参与化学键的成键数。

（4）键价理论认为，原子的价将分配在它所参与的诸键上，使每个键均具有一定的键价 S ，并符合价和规则。这一概念是键价理论最核心的内容。

（5）键价与键长等键的性质密切相关。其中最重要者乃是键价与键长间的指数关系。

三 价和规则

价和规则表述为：每个原子所连诸键的键价之和等于该原子的原子价。

【实例】在硅石或石英（ SiO_2 ）中每个+4 价的 Si 与 4 个 O 相连，每个-2 价的 O 与 2 个 Si 相连。Si-O 键的键价当为 4/4 或 2/2，对 Si 和 O 来说键价和分别为 4 及 2，均符合价和规则。此为最简单的例子，但我们需注意，在复杂的结构中，原子价并非是均匀分配在诸键上的。

四 键价-键长指数的关系

键价的高低实为键的强、弱的一个量度，较高的键价应与较短的键长相对应，较低的键价应与较长的键长相对应。在 70 年代 I.D.Brown 等学者提出了下列的指数关系式：

$$S = \left(\frac{R}{R_0}\right)^{-N} \text{ 或 } S = e^{-\left(\frac{R-R_0}{B}\right)}$$

式中，S 为键价；R 为键长； R_0 与 N（或 R_0 与 B）是与原子种类、价态有关的经验常数，但亦承担一定的物理意义； R_0 是 $S=1$ 时的 R 值，故可称为单价键长；N 为大于 1 的正值，N 越大，S 随 R 的变化就越敏感。这一指数关系为沟通键价与得自晶体结构的键长提供了渠道，是键价法得以发展的重要基础。现今业已为各种电正性元素与 O、F 等元素间所生成的键（由大量晶体结构信息中）导出了合适的 R_0 、N、B 值。读者可由文献 [7] 一书中第 14 章的附录中查到。

【实例】O—H.....O 氢键的分析。对 O—H 键， $R_0=0.87$ ； $N=2.2$ ，则 $R=0.87/S^{(1/2.2)}$

图 1 S-R 指数关系

$O \xrightarrow[S_1]{R_1} H \xrightarrow[S_2]{R_2} O$ ，按价和规则，对于 H， $S_1 + S_2 = 1$ ，图 1 中直观地示出了 S 与 R 间的指数关系。值得指出的是，O—H.....O 键常规的存在形态是不对称的，对称强氢键实是含有相当共价成分的特殊氢键，而键价法却将常规的不对称氢键和对称氢键高度概括了起来。对于二八开的不对称氢键： $S_1=0.8$ ， $S_2=0.2$ ， $R_1+R_2=0.277\text{nm}$ ；对于对称氢键： $S_1=S_2=0.5$ ， $R_1+R_2=0.238\text{nm}$ 。计算结果与实际是相符的。

作为防治小麦锈病的农药氟硅酸脲，其中存在有通过强对称氢键缔合而成的脲合质子。此种脲合质子在粉剂溶于水后可通过缓释质子的机制既可保持较高的药效又可减少药害。氟硅酸脲的结构式如下：

■

五 价和规则与指数关系的应用实例

1. 在复杂的无机物中原子周围的键价并非均匀分配

【实例】 V_2O_5 的化学成分虽然简单，但其结构及键型并不简单，此可由其畸变的配位体、不等长的配位键及不等值的键价可知（计算时取 $R_0=1.791$ ， $N=5.1$ ）。

	强键	中等键				弱键
V-O 键长/Å	1.59	1.78	1.88	1.88	2.02	2.81
V-O 键价	1.835	1.032	0.780	0.780	0.541	0.100

V-O 配位键基本可分强、中、弱三等，其最弱的第六位 V-O 键处于最强键的反位 $\overset{0.10}{O}-V \xrightarrow{1.835} O \xrightarrow{0.10} V$ 。 V_2O_5 为层型结构。对 V，键价和 $\sum S = 5.07$ 。

2. 化合物中元素价态的判定

【实例】以 4 价钒化合物 $VOSO_4$ 与盐酸羟胺为原料，在水溶液中以 KOH 调节 pH ~ 4 的条件下制得一种七配位的钒化合物 $[VO \cdot (NH_2O)]$

$2 \cdot (\text{NH}_3\text{O}) \cdot \text{H}_2\text{O}] \text{Cl}$ 。由晶体结构分析所得的键长算得诸键的键价如下：

键	$\text{V}-\text{O}_{(1)}$	$\text{V}-\text{O}_{(2)}$	$\text{V}-\text{N}_{(2)}$	$\text{V}-\text{O}_{(3)}$	$\text{V}-\text{N}_{(3)}$	$\text{V}-\text{O}_{(4)}$	$\text{V}-\text{OH}_2$
S	1.811	0.639	0.581	0.707	0.596	0.526	0.220

合成时用的虽是 4 价钒，但产物中钒的诸配位键的键价和 $\Sigma S=5.08$ ，结合钒配位体的构型可确定产物中的钒为 5 价。

【实例】水合聚十八钒酸钠 $\text{Na}_{12}[\text{V}_{18}\text{O}_{42} \cdot \text{H}_2\text{O}] \cdot 23\text{H}_2\text{O}$ 晶体中包含了一种迄今所知聚合度最高的分立钒同多酸根（如图 2），其中诸钒原子的键价和的平均值 $\langle \Sigma S \rangle = 4.04$ ，由此肯定此中钒属 4 价。

【实例】以 V_2O_5 和二亚乙基三胺为原料，在 30% 过氧化氢水溶液中制得一种新钒化合物 $[\text{V}_5\text{O}_{11}][\text{C}_4\text{H}_{13}\text{N}_3]_3$ 。结构分析表明，中性的 V_5O_{11} 原子簇中有两种 V 原子（见图 3）： $\text{V}_{(1)}$ 为四配体， $\text{V}_{(1)}-\text{O}$ 键长为：1.625，1.688，1.688，1.688， $\Sigma S=1.561+3 \times 1.279=5.40$ ； $\text{V}_{(2)}$ 为六配位， $\text{V}_{(2)}-\text{O}$ ：1.581，1.931，1.931； $\text{V}_{(2)}-\text{N}$ ：2.292，2.212，2.212， $\Sigma S=1.798+2 \times 0.6359+0.2606+2 \times 0.3567=4.04$ 。（计算中 V-N 键，因缺参数，暂作 V-O 键处理）。

计算结果表明这是一个混合价的钒化合物，可合理地将中性的 V_5O_{11} 理解为由 2 个 VO_4^{3-} 与 3 个 VO^{2+} 组成的钒氧原子簇。

3. 复杂无机化合物中较轻原子的鉴定

【实例】双氢质子化十钒酸根 $[\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{4-}$ 的确认。在十钒酸根中的 O，一般其键价和在 1.72 至 1.90 的范围，但在晶体结构 $(\text{C}_7\text{H}_9\text{NH})_4[\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}]$ 和 $4(\text{C}_7\text{H}_9\text{N})^+ \cdot [\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{4-} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 中，发现十钒酸根中有一种（共 2 个）桥氧原子，其 2 个 V-O 键的键强和为 1.25（1.27），说明这种氧原子有足够多的残余键强可以俘获质子。在晶体结构 $\text{Na}_2[\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 2[\text{HMT} \cdot \text{H}] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 中，我们还发现 $[\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{4-}$ 能以 2 个叉氧原子（ O_7 与 O_7' ）俘获质子的形态存在。这些结果均有助于澄清 1983 年以前存在的争议问题。

六 畸变定理

定理表述为：在任何配位多面体中，只要中央原子的键价和的值保持不变，个别键长对平均值的偏离将使平均键长上升。

这一定理实由键价理论所派生。它实际上业已隐含在指数关系之中了（我们将在附录中予以证明）。另外，在由对称氢键向不对称氢键的过渡中我们也可体会到平均键长上升的效应。

【实例】在硅的结构化学中四配位是占统治地位的，但高压下 SiO_2 将在 Stishovite 中以配位数为 6 3 的金红石型结构存在。此中 Si-O 键长并非按直观的“判断”在高压过程中由 1.63 ■ 进一步缩短，而是产生 6 个键长较均匀的键，其中 4 个键长为 1.76 ■、2 个为 1.81 ■，取 $R_0=1.63$ ■， $B=0.36$ ，得 $\Sigma S=4 \times 0.697+2 \times 0.607=4.002$ ，结果甚佳。

此中的本质为，高压的作用在于缩短平均键长，使键长在一定范围内均匀化，从而导致产生配位数较高的结构型式。

七 酸强与碱强

键价法可给予路易士酸（阳离子）和路易士碱（阴离子）以定量的量度。如 Li^+ 的原子价为 1，配位数可为 6、5、4，其键价约在 $1/6$ 至 $1/4$ 或 0.15 至 0.28 v.u. (价单位) 的统计范围内 (此范围与键长 0.19 至 0.23 nm 对应)。可取此键价范围的平均数作为 Li 的特征值用于量度 Li 之酸强。阳离子酸强的定义为

$$S_a = \text{特征键价} = \text{原子价} / \text{平均配位数}$$

酸强实为阳离子接收电子能力或对电子亲和性的量度。

表 1 路易士酸强 (v.u.)

族						
H 0.8 (授体)						
0.2 (受体)						
Li 0.22	Be 0.50	B 0.88	C 1.30	N 1.75	O 2.10	F 2.60
Na 0.16	Mg 0.36	Al 0.63	Si 0.95	P 1.30	S 1.65	Cl 2.00
K 0.13	Ca 0.29	Ga 0.50	Ge 0.75	As 1.02	Se 1.30	Br 1.60
Rb 0.10	Sr 0.24	In 0.46	Sn 0.66	Sb 0.86	Te 1.06	I 1.26
Cs 0.08	Ba 0.20	Tl 0.44	Pb 0.60	Bi 0.75		

续表 1 过渡元素

	Sc	Ti	v	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
价=7					1.60					
6				1.50		1.50				
5				1.25	1.25					
4	0.75		0.70	0.67						
3	0.50	0.50	0.50	0.33	0.50	0.50	0.50		0.75	
2		0.33	0.33		0.36	0.40	0.40	0.50	0.45	0.36

对阴离子或离子集团，路易士碱强 S_b 的定义与 S_a 的相仿。如 O^{2-} 离子的配位数由 2 至 6 平均为 4，原子价为 2，故其碱强或特征键价为 0.5。但 O 的实际键价弹性甚大，可由小于 0.33 至大于 1.0 v.u.。碱强之估算可以 SO_4^{2-} 为例。考虑到硫酸根中的每个 O 一般尚可对外参与 3 个键，其碱强估算为 $S_b = [2 - (6 \div 4)] / 3 = 0.17$ 。同理，可得 PO_4^{3-} 和 ClO_4^- S_b 的估算值为 0.25 与 0.08 v.u.。表 1 和表 2 中为若干阳、阴离子的酸强与碱强值。

表 2 路易士碱强 (v.u.)

O^{2-}	0.50	IO_6^{5-}	0.28	$H_2PO_4^-$	0.18	ClO_4^-	0.08
OH^-	0.40	$H_4TeO_6^{2-}$	0.28	$CH_3CO_2^-$	0.18	BrO_4^-	0.08
BO_3^{3-}	0.33	$H_3SiO_4^{2-}$	0.27	HCO_3^-	0.17	CH_3COH	0.08
SiO_4^{3-}	0.33	$H_5TeO_6^-$	0.25	HCO_2^-	0.17	Br^-	0.07
TeO_6^{3-}	0.33	PO_4^{3-}	0.25	SO_4^{2-}	0.17	I^-	0.06
$HSiO_4^{3-}$	0.32	HPO_4^{2-}	0.22	$CF_3CO_2^-$	0.15	H_2SO_4	0.05
HBO_3^{2-}	0.31	CO_3^{2-}	0.22	HSO_4^-	0.12	HNO_3	0.03
$H_2SiO_4^{4-}$	0.30	F^-	0.21	NO_3^-	0.12		
$H_2BO_3^-$	0.28	H_2O	0.20	Cl^-	0.10		

在表 1 中可看出，诸元素酸强间的变化趋势与电负性的变化趋势是平行的。酸强或碱强随结构的不同一般可有 20%—30% 的浮动，某些离子如 O^{2-} 、 OH^- 、 Br^- 、 I^- 等的浮动幅度较大。

八 键价匹配原则

此原则表述为：当阳离子的酸强与阴离子的碱强几近相等时将生成极稳定的结构。

【实例】硫酸钠中的 Na^+ 与 SO_4^{2-} 的 S_a 与 S_b ，分别为 0.16 与 0.17，匹配甚佳，故生成稳定结构。但对 $LiClO_4$ ， $S_a=0.22$ ， $S_b=0.08$ ，是不匹配的，因此有 3 个结晶水引入了晶体。对高氯酸铍， $S_a=0.50$ ， $S_b=0.08$ ，相差太大，以致水合晶体都难以生成。

图 6

根据对一批硅酸盐结构资料的统计，化合物的酸强碱强比 S_a/S_b 值分布在大于 0.5、小于 1.67 的范围。

九 凝聚相中水的化学

水分子的键合形态与 O 的碱强、H 的酸强密切相关。在通常条件下，H 主要以键强不对称的形态（强、弱键的键强分别为 ~ 0.8 与 ~ 0.2 ）与 O 或其他碱结合。 H_2O 及其得失质子后的 $(H_3O)^+$ 与 OH^- 物种的（常规）键价结构如图 7 所示。图中的箭头内向为酸价，外向为碱价。

图 7

水分子物种兼具酸价与碱价且其外连键价值均在 0.2 左右，此为水分子极其重要的特性，以此可联系酸碱化合物之水溶性、是否易潮解等等性质。

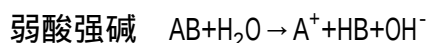
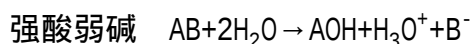
若化合物中的酸强与碱强均大于 0.2，而两者又匹配甚佳者一般不易溶于水。

【实例】如铝硅酸盐中，Si 与 Al 之 S_a 为 0.95 与 0.67，若与 H_2O 结合，键强显得过大，而 Si^{4+} 、 Al^{3+} 与 O^{2-} 则能很好地匹配（ O^{2-} 的 S_b 在

0.33-1.00 范围)，故形成的硅铝酸盐一般难溶于水。

1968 年 D.A.Johnson 对若干简单酸碱化合物溶解自由能的测定可满意地阐明化合物的水溶性与键价匹配原则间的联系（见图 8）。若酸强与碱强中至少有一种离子的值近于或小于 0.2v.u. 者（因该种离子可与水键合），溶解自由能为负，则化合物是水溶性的。若酸强与碱强均大于 0.2，自由能在正区，化合物则难溶于水。 Na_2SO_4 的 S_a 与 S_b 与水的键价匹配，故能溶于水，但因 Na_2SO_4 的 S_a 与 S_b 也甚匹配，故其溶解自由能的变化近于零。据此亦可阐明碱金属的硫酸盐系列中，Na 盐、K 盐溶解热为正，而 Li、Rb、Cs 盐则为负， PO_4^{3-} 、 SiO_4^{4-} 、 AlO_4^{5-} 中的 O 的 S_b 分别为 0.25、0.33、0.42，其碱强均大于 SO_4^{2-} 与 ClO_4^- 的 S_b 值，故前者对应盐类的溶解度小于后者。

对于酸、碱匹配甚差之化合物（即其 $S_a/S_b < 0.5$ 或 $S_a/S_b > 1.7$ 者）往往是不稳定的并易与水键合而水解。



1976 年 I.D.Brown 导出了联系 pK_a 与碱强 S_b 的关系

$$\text{pK}_a = 14.3 \ln(S_b / 0.135)$$

十 结束语

1. 以上我们已以密切结合实例的方式在介绍基本理论概念与方法的同时对键价理论的应用有所展开。归纳起来，键价理论的应用主要包括以下几个方面：

（1）阐明键型、结构型的特征及其变异的基础。

（2）协助确定和检验 H、Li 等较轻原子的结构位置及结构、化学成分的正确性与可靠性。

（3）区分和辨别化合物中原子的价态。

（4）对广义酸、广义碱的酸、碱性给予定量的量度。

（5）以键价联系键的性质，如键长、键的力常数（ $F = 3S^{1.5} \text{ m dyn} \cdot \text{Å}$ ）等。

（6）阐明和预测化合物的稳定性、水溶性、pK 值等物理化学性质。

2. 对键价理论的动向与前景作者着重提出三点：

（1）现全世界每年发表 4000 个以上的晶体结构，这为键价理论提供了丰富的数据来源。

（2）键价理论在一定范围内推广应用于共价化合物的问题尚需进行探索。键价理论似以离子化合物为其研究前提，但令人感兴趣的是，实际上在诸如强对称氢键、钷化合物中的配位键等体系中业已包含了共价键的成分，对这些体系，键价理论的适用性是良好的。

（3）在结构化学的领域中，键价理论的概念和方法与量子力学是迥然不同的，但两者的研究对象相同。对两者间的联系和比较研究今后值得加以注视。

结合作者科研所撰与本文同名的专著已于 1993 年春由高等教育出版

社出版，读者可参考之。

【附录 1】由指数关系式验证畸变定理

考虑氢键 $O \overset{S_1}{-} H \dots \overset{S_2}{O}$ 体系，对 H，其键价和应为常数 1，即 $1 = S_1 + S_2$ ，或 $S_2 = 1 - S_1$ 。

将指数关系 $S_1 = e^{-(R_1 - R_0)/B}$ 取对数后可得 $R_1 = R_0 - B \ln S_1$ ，同理 $R_2 = R_0 - B \ln S_2$ ，则氢键总长

$$R = 2R_0 - B[\ln S_1 + \ln(1 - S_1)]$$

上式中， R_0 及 B 为常数， R 为变量 S_1 的函数。考虑到 S_1 的数值变化在 0 与 1 之间，当 S_1 趋于零及 1（即 $S_2 = 1 - S_1$ 趋于零）时， R 均趋于正无穷大（参看图 1），函数 R 是否存在极小值可由一阶微商 dR/dS_1 是否有零值来判定。

$$\begin{aligned} \frac{dR}{dS_1} &= -B \left[\frac{d \ln S_1}{dS_1} - \frac{d \ln(1 - S_1)}{d(1 - S_1)} \right] = -B \left[\frac{1}{S_1} - \frac{1}{1 - S_1} \right] \\ &= -B \frac{(1 - S_1) - S_1}{S_1(1 - S_1)} = -B \frac{(1 - 2S_1)}{S_1(1 - S_1)} \end{aligned}$$

显然，当 $1 - 2S_1 = 0$ 或 $S_1 = 1/2 = S_2$ 时， $dR/dS_1 = 0$ 时，此即对称氢键的场合，即只有对称氢键具有最小的 R 值（键长和 $R_1 + R_2$ ）。当键长发生畸变肘（即 $R_1 \neq R_2$ 或 $S_1 \neq S_2$ 或 S_1 、 S_2 偏离 1/2 时），键长和值 R 将增长。

【附录 2】计算键价用的经验参数（ R 、 N 、 B ）值

计算式 $S = (R/R_0)^{-n}$ 或 $S = \exp[-(R - R_0)/B]$ 本文中只列出了与 O 键连的元素以供读者参考，其他参数可查综述文献。表中的罗马字代表价态。

表 3 经验参数值

	R ₀	N	B		R ₀	N	B		R ₀	N	B
H	0.87	2.2		Be	1.374		0.38	Li	1.292		0.48
B	1.366		0.37	C	1.37	4.4		N	1.43	4.0	
Na	1.661		0.44		1.40		0.26		1.41		0.39
Mg	1.636		0.42	Al	1.644		0.38	Si	1.63		0.36
P	1.62		0.36	Cl(VII)	1.622	4.7		S(VI)	1.614		0.36
K	2.276	9.1		S(IV)	1.629	4.6		Ca	1.09	5.4	
	1.84		0.48	Sc	1.865	5.4			1.896		0.41
Ti(IV)	1.806	5.2			1.877		0.35	V(V)	1.791	5.1	
	1.78		0.43	Ti(III-IV)	1.823		0.324		1.81		0.34
V(IV-V)	1.770	5.2		V(III-V)	1.790		0.319	Cr(VI)	1.787	5.0	
Cr(III-VI)	1.772		0.315	Cr(V)	1.769	5.2		Cr(IV)	1.770	5.2	
Cr(III)	1.733	5.2		Mn(VII)	1.780	5.43		Mn(IV)	1.774	5.2	
Mn(III)	1.769	5.5		Mn(II)	1.798	5.6		Fe(III)	1.780	5.7	
Fe(II)	1.764	5.5		Co(IV)	1.770	5.7		Co(II)	1.727	5.6	
Ni(II)	1.680	5.4		Cu(II)	1.718	6.0		Zn(II)	1.675		0.39
Ga(III)	1.73		0.38	Ge(IV)	1.75		0.33	As(V)	1.77		0.41
Se(VI)	1.775	5.0		Rb	2.22	7.0		Se(IV)	1.796	4.0	
Sr	2.143	7.0		Y(III)	2.070	7.0		Zr(IV)	1.950	6.0	
Nb(V)	1.907	5.0			2.047		0.34	Zr(III-IV)	1.962		0.326
Nb(III-V)	1.921		0.319	Mo(II-VI)	1.882	6.0		Mo(III-VI)	1.890		0.314
Mo(VI)	1.90		0.33	Ag(I)	1.946	7.4		Mo(II)	1.835	5.0	
Cd	1.990	7.4		In(III)	1.959	7.0		Sb(V)	1.911	6.0	
Sb(II)	1.910	4.5		Sn(IV)	1.955	8.1		Sn(II)	1.860	4.5	
Te(VI)	1.911	7.0		Te(IV)	1.933	4.5		I(VII)	1.942	5.8	
I(V)	1.967	4.5		Xe(VI)	1.971	4.5		Cs	2.335	6.6	
Ba	2.297	7.0		La(III)	2.167	6.5		Ce(IV)	2.117		0.326
Pr(IV)	2.099		0.325		2.200		0.339	Ce(III)	2.160	6.5	
Pr(III)	2.150	6.5		Nd(III)	2.137	6.5		Pm(III)	2.120	6.5	
Sm(III)	2.107	6.5		Eu(III)	2.090	6.5		Gd(III)	2.077	6.5	
Tb(IV)	2.017		0.323	Tb(III)	2.065	6.5		Dy(III)	2.053	6.5	
Ho(III)	2.041	6.5		Er(III)	2.029	6.5		Tm(III)	2.020	6.5	
Yb(III)	2.012	6.5		Lu(III)	2.004	6.5		Hf(IV)	1.955		0.325
Ta(V)	1.907	5.0		W(VI)	1.904	6.0		Ta(III-V)	1.918		0.318
W(III-VI)	1.898		0.315	Re(VII)	1.910	6.0		Hg(II)	1.983	6.5	
Tl(III)	2.000	6.0		Tl(I)	2.100	6.0		Pb(II)	2.044	5.5	
Bi(III)	2.010	5.0		Ac(III)	2.29		0.35	Th(IV)	2.181		0.35
Pa(V)	2.11		0.35	U(VI)	2.059	4.3		Pa(IV)	2.147		0.35
U(V)	2.10		0.35	U(IV)	2.126		0.35	Np(VII)	2.06		0.35
Np(VI)	2.07		0.35	Np(V)	2.09		0.35	Np(IV)	2.11		0.35
Pu(VII)	2.05		0.35	Pu(NI)	2.06		0.35	Pu(V)	2.08		0.35
Pu(IV)	2.094		0.35	Pu(III)	2.142		0.35	Am(VI)	2.05		0.35
Am(V)	2.07		0.35	Am(IV)	2.083		0.35	Am(III)	2.131		0.35
Cm(IV)	2.077		0.35	Cm(III)	2.117		0.35	Bk(IV)	2.067		0.35
Bk(III)	2.103		0.35	Cf(IV)	2.056		0.35	Cf(III)	2.089		0.35
Es(III)	2.075		0.35								

■

光化学原理及其应用

宋心琦

(清华大学化学系 北京 100084)

— 引 言

如果说光化学反应是地球上涉及面最广、产量最高、和人类生活及物质文明关系最大的一类化学反应，大概并不过分。陆地与海洋中数量庞大的植物通过光合作用，不仅提供了粮食、木材和多种纤维，而且完成了大气层内氧、氮、碳元素的循环，保持了大气成分的稳定，为生物的生存与繁殖提供了必需的环境条件。至于像照相、着色织物的光致褪色等，更是人所周知的光化学过程。光氯化反应已成为杀虫剂、除草剂、尼龙及某些药物制造工业中的主要步骤。近年来，对相似元素的光致分离、太阳能的利用以及肿瘤的光化学治疗等方面的研究，正在受到普遍的重视。

与光的应用有关的材料制造工业已成为许多尖端技术的基础。在这些技术中，光的应用大致可分为两个方面：即信息处理（包括信息的产生、检测、贮存、再生、变换、显示与编辑等内容）与能量注入。其概貌见表 1 与表 2。

表 1 宏观信息（如位置、距离、形状、色调等）的处理

过程	应用方面	有关工业
传真、照相	光通讯，照相，电视	照相胶片，电视荧光屏
摄像、录像	印刷，电视	感光材料，磁带，照相材料
色调测定	色度计量，彩色照相，电视	发光材料，发色材料
瞬间现象的检测	高速照相，高速俄歇光谱	激光材料，荧光材料

表 2 微观信息（指有关量子状态与微观结构方面的信息）的处理

信 息		应 用 方 面	有 关 工 业
量子 状态 信息	电子状态	UV/VIS/IR 光谱，原子吸收	感光材料，滤光材料
	振动、转动状态	红外，喇曼光谱，远红外光谱	窗口材料，激光材料，远红外透明材料及检出材料
微观 结构 信息	络合物，分子构象	光散射，圆二色性	偏光材料，旋光材料，二色性
	物质的微观各向异性	折射率的方向性，吸收率方向性，电磁场诱导率方向性	物质，圆偏振光材料

以研究生命起源和能源问题为基础的光生物学与光化学，在近十几年内已成为一个发展极为迅速的领域。它将有助于了解光合作用、向光性、光周期性、光动态学、视觉与光致变异效应等极其重要的光生物学及光化学现象。

由于光化学过程通常由分子的电子激发态来实现，故处于激发态的分子除去发生光化学反应之外，往往同时存在一些极重要的光物理过程。这些光物理过程与光化学过程相竞争的结果，使得激发光的能量并不能全部用于引发光化学反应，但是这些耗散能量的光物理过程也并非都是无用的。例如其中的辐射衰变（即以发光耗散能量的光物理过程），如荧光、磷光过程已被用于荧光灯、X 射线及电视荧光屏的制造，其他如表盘发光、光学增白剂、荧光路标、荧光检漏及荧光探针等，早已为人们所熟知。

但令人遗憾的是，正是这样一类每日每时广泛存在于我们周围，并已被广泛应用的化学过程，长期以来却受到忽视。近年来，虽然由于能源问题的提出，生物学的发展和激光光源的发明等原因，使光化学的研究工作有了较快的发展，可是，就人们对这类过程了解的深度与广度而言，和它的重要性、复杂性相比，应该认为，光化学在化学领域中仍是一块急待开发的处女地。

二 光化学与热化学

顾名思义，光化学指的是在光辐照下引起（或诱发）的化学过程。在这类过程中，人们常把光看成是一种“光子试剂”。这种试剂的特点在于有较高的专一性，而且在作用后不会给体系留下任何新的“杂质”。光参加这类反应的方式主要是提供与其波长及强度相关的能量。分子吸收光所提供的能量之后，由给定条件下的能量最低状态（基态）提升到能量较高的状态（激发态），然后发生化学反应，所以光化学属于激发态化学。

分子处于基态时，虽然在给定温度下，其振动转动态不一定相同（在大量分子存在时，其能量符合玻耳兹曼分布），但其间的差别相对于基态和激发态的差别而言，实在是太小了。更重要的是，在大多数情况下，不会影响反应通道的选择。因此基态反应（或热反应）的通道几乎是唯一的，表现在反应机制与产物的可重复性上。但是分子的激发态，理论上应有无穷个（实际上当激发态能量高到一定程度之后，分子的能态间的差别小到几乎难以分辨，成为“连续”的了），不过高激发态的寿命往往极短，短到化学反应根本来不及发生，分子已自动回到最低的激发态（或基态）。所以光化学中有实际意义的激发态，在大多数情况下都是最低的几个激发态。尽管如此，由于分子处于激发态时能量较高，可能超过好几种反应通道所需要的活化能，再加上激发态并非唯一的，所以光化学反应的机制与产物常因激发的能量或反应环境的不同而不同。激发态化学的引人入胜之处也正在于此。现在化学家们利用分子束技术与激光技术，已有可能使反应分子处于某个确定的能态，因而能够细致地了解其反应的机制。通常称之为态-态化学。不过目前能处理的体系还是一些只包括几个原子的简单分子。

现在我们来简要地总结一下光化学与热化学的差别：

（1）光化学属于电子激发态化学，而热化学属于基态化学。

（2）光化学反应所需要的活化能靠吸收的光子提供，因而只要光的波长与强度合适，反应在 0K 左右也能发生。热化学反应所需要的活化能靠提高体系的温度来达到，低于这个温度，反应一般难以发生。

（3）热反应体系中的分子能量分布遵循玻耳兹曼分布，而处于电子激发态的体系则不然。

（4）热反应的反应通道往往是唯一的，即位垒最低的那条通道，而光化学反应的通道往往有多条，所以反应机制比较复杂，可能得到热化学反应所得不到的某些产物。

但是我们也必须了解到，光化学与热化学都属于化学这个领域，有许多规律是共同的。如化学反应与电子运动的关系，大体积基团的空间

阻碍效应，以及热力学的基本定律等等，在处理光化学问题时，仍然是有效的。

光是一种电磁波，由于光化学涉及的电子激发能落在紫外与可见光的频区内，所以根据定义，光化学是指在紫外或可见光作用下发生的化学反应。从图 1 中可以看出，这个频区在整个电磁波的频谱中只占有很小的一个部分。比紫外光波长更短的辐射，其能量不仅足以引起外层电子的跃迁（激发），还可以引起内层电子甚至核的状态的改变，一般归于辐射化学或核化学的范畴。比红光波长更长的光，一般只与分子的振动、转动状态有关，不足以引起电子的激发。近年来有了大功率红外激光，通过强度很高的红外光的辐照，有可能使一个分子在瞬间吸收多个光子，使分子的能量状态顺着振动能级像爬梯子一样，直达另一个电子态，满足电子激发的能量要求而发生光化学反应。但目前仍未把它纳入光化学的范畴之内，而称为红外激光化学。十几年前曾风靡一时的“分子剪裁”设想和现在仍在锲而不舍的重同位素激光分离技术，是红外激光化学的主要课题。

三 光化学基本定律

Grotthus (1817) 与 Drapper (1843) 在一个世纪以前提出的：“只有被分子吸收的光，才能有效地在这个分子中引起化学变化”的概括，被称为光化学第一定律。

显然在光化学中，进入反应池中的光必须与吸收此光的反应物或敏化剂的吸收光谱有一定程度的重叠，否则光不能被反应体系吸收，也就不能有效地引起分子的激发并发生光化学变化。而且值得着重指出的是，在严格的定量工作中，应当用这条定律逐个地检查所用光化学系统的各个部分。亦即不仅要知道光源的发射光谱、反应物的吸收光谱，而且应当知道所有的光学元件如透镜、滤光片、反应池窗口等的吸收光谱，还要知道溶剂与可能产物的吸收光谱。

光化学第二定律由 Stark (1908—1912) 与 Einstein (1912—1913) 提出。原来的说法是：

“每个由光引发化学反应的分子，从辐照光中吸收 1 个量子”

其后不久，他们又指出，这条定律只适于辐照后的初级过程。现在的说法是：

“分子对光的吸收是一种单量子过程，因而所有初级过程的量子效率之和为 1”。量子效率的定义为：

$$\phi = \frac{\text{生成产物分子的数目}}{\text{吸收光子的数目}} = \frac{\text{产物的生成速度}}{\text{所吸收辐射的强度}}$$

定律中所指的初级过程可包括解离、异构化、辐射衰变（荧光及磷光）、无辐射衰变等。如以 ϕ_i 表示其 i 种初级过程的量子效率，则有 $\sum \phi_i = 1$ 。一般情况下，量子效率也可叫做量子产率。

这条定律适用于激发态寿命较短和中等强度辐照的情况。在高强度的光（如激光）辐照下，光子的密度可以达到 $1 \cdot 10^{21} \text{ mol/m}^3$ 。这时分子有可能吸收多个光子。

均匀吸收体系对单色光的吸收，一般用 Beer-Lambert 定律来描述。

光化学中常用的形式是

$$\frac{I}{I_0} = 10^{-\varepsilon c l}$$

式中 I_0 - 单位时间内入射到盛有浓度为 c (mol/dm^3) 的反应池内壁光柱前端的单色光的强度 (或量子数)。 I - 单位时间内透过长度为 l (cm) 的物质柱后光的强度。 ε - 称为摩尔消光系数 ($\text{dm}^3/\text{cm} \cdot \text{mol}$)。对于给定的纯吸收物质在给定入射波长下为一常数。它是量子与分子相互作用条件下, 对量子吸收几率的一种量度。

严格遵守上述关系式的条件是分子间的相互作用如缔合等, 在给定浓度下可以忽略。

当吸收带较窄而照射光的波长范围相对较宽时, 在整个分析光的谱带中 ε 并不保持为常数。对于包含不止一种吸收光的物质的均匀混合系, Beer-Lambert 定律可以改写成

$$\frac{I}{I_0} = 10^{-\sum \varepsilon_i c_i l}$$

式中 ε_i 、 C_i 是与第 i 种吸收物质相应的摩尔消光系数及浓度。

四 激发态能量的耗散途径与 Jablonski 态图解

由 n 个原子组成的多原子分子, 不仅电子能级比双原子分子复杂而且能级间隔一般也较小。在电子能级间有 $3n-6$ (直线分子为 $3n-5$) 种简正振动模式, 因而不同电子态的能级 (或亚能级) 间有重叠的可能性, 这在光化学中有重要意义。例如激发态分子发生内部转变 (指分子的总电子自旋量子数不变的跃迁。如单重态 $\rightarrow$ 单重态, 三重态 $\rightarrow$ 三重态跃迁等), 系间窜跃 (指总电子自旋量子数改变的跃迁。如单重态 $\rightarrow$ 三重态跃迁等) 的几率都比简单分子为大。

复杂分子的组成与结构对其光物理及光化学过程的作用也很明显。例如萘是一种荧光质, 而与之相近的吩嗪则不发荧光。又如戊酮-2, 在 120 °C 时其蒸气可被波长为 313nm 的光所分解, 但甲基丙酮基酮 ($\text{CH}_3\text{COCH}=\text{CHCH}_3$) 在同一条件下却不分解。

光物理过程是指激发态分子耗散其能量回到基态所经历的一些过程。这些过程与光化学过程相竞争, 对光化学的量子效率起决定性作用。光物理过程也可以使激发态分子的状态改变 (如多重度的改变), 或使其寿命延长以便提高进行某些光化学反应的几率。因此光物理过程的研究是光化学工作中不可缺少的重要组成部分。

为简便计, 我们用 ABC 代表某个多原子分子, 并用下列符号来描写它所处的状态。

$S_0, S_1, S_2 \dots$ 分子的单线 (电子) 态, 其总电子自旋量子数 $\sum s_i = 0$ 。

能量顺序: $S_0 < S_1 < S_2 \dots$

$T_1, T_2 \dots$ 三线 (电子) 态, $\sum s_i = 1$, 能量顺序: $T_1 < T_2 \dots$

右上标 v 或 v' 表示振动量子数, 且 $v (v') \neq 0$

无上标表示体系处于该电子态中最低的振动态, 即 $v (v') = 0$

若ABC分子吸收光子从基态 (S_0) 提升到第一激发单线态 (S_1^v) 此过程可表示如下：

激发 $ABC(S_0) + h\nu \rightarrow ABC(S_1^v)$

振动弛豫 $ABC(S_1^v) \rightarrow ABC(S_1^v) \rightarrow ABC(S_1)$

ABC (S_1) 的能量耗散等光物理过程可用图解表示如下：

■

可以认为激发态的产生是分子与光子相互作用的一种“双分子”过程。而由 S_1 出发的荧光、内部转变 (IC)、系间窜跃 (ISC) 是单分子过程。振动弛豫与单线态传能则属于双分子或准单分子过程。Jablonski 态图解比较清晰地表明了以上所涉及的光物理过程 (见图 2)。图中实直线表示吸收或辐射光的过程。波纹线表示非辐射过程。纵向示意能量的高低，横向没有物理意义。

■

所以这些过程都有其对应的速度常数 k_i 因而激发态的寿命与所有一切初级过程的速度常数的代数和成反比。

若寿命以 τ 表示，定义为激发态分子浓度降低 e 倍时所需的时间。以荧光寿命为例，因激发态辐射呈指数衰变， t 时间后的荧光强度和起始荧光强度的关系式为

$$I_t = I_0 e^{-(\sum k_i t)}$$

现定义
$$t' = \tau = \frac{1}{\sum k_i}$$

代入后
$$I_{t'} = \frac{I_0}{e}$$

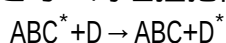
式中， $\sum k_i$ 为所有初级过程速度常数之和 (此处未考虑猝灭等双分子过程)。

五 激发态的猝灭和其他性质

上节已经谈到过单线态传能过程，如 $ABC(S_1) + D(S_0) \rightarrow ABC(S_0) + D(S_1)$ 如果选定的 D 所起的作用是加速电子激发态衰变到基态的过程，则称 D 为猝灭剂，猝灭剂在减缓物质的光致变性 (如光老化、光氧化等) 方面有很大的实用价值。在改变激发态分子的能量耗散途径的分额方面也有意义。

猝灭过程不仅可以发生于单重态，也可以发生于三重态。由于猝灭过程通常是一种双分子过程，亦即其反应速度不仅与激发态分子的浓度有关，而且与猝灭剂的物种和浓度也有关。

从上式看，ABC 分子通过与 D 的碰撞把能量传递给了 D 。可简化为



右上角的“*”号表示分子处于激发态。不难看出，从 ABC^* 来看，这是一个猝灭过程，但从 D 来看，这却是一个敏化过程。对于 D 本身不能吸收的光来说，如果找到能吸收此光的 ABC 分子同时它又具有将激发能传递

给 D 的性质时，敏化过程将是十分有意义的。它不仅可以充分利用给定的光源，而且通过敏化的专一性，可以抑制或强化某些过程。

分子处于激发态时，分子结构（核几何）将发生变化，从而使得其极性、酸碱性均可能与基态时有所不同。下面的几例异构化反应是比较突出的例子，已有人试图利用这类异构化反应的

可逆性将它们用作一种光控基团，通过光致变化后分子构型、极性、离子性等的改变去强化另一些用作功能基团的分子的作用。一般称为光应答或光控体系，这在模拟生物过程，改进色谱分离的灵敏度等方面已有不少成功之例。限于篇幅，此处从略。

六 太阳能的利用问题

为了解决地球上未来能源的短缺问题，研究如何经济而有效地将太阳能转变为电能或化学能是一项长期的任务。过去十几年在这方面取得了相当的进展，但要真正付诸实践，还需要若干年的努力。解决能源短缺的理想方案，就是将进入大气中的燃烧产物如水、二氧化碳等重新变成燃料。而在转变中欠缺的能量则由太阳能来提供。利用基础化学知识，可以写出许多这类光化学反应，见表 3。

表 3 包含 N₂、O₂、CO₂ 与 H₂O 的燃料生成反应

反 应		标准自由能变化	能密度
原料	燃料混合物	kJ/mol	kJ/g (被还原的物质)
$H_2O(l) \rightarrow H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g)$		237	118.0
$CO_2(g) \rightarrow CO(g) + \frac{1}{2}O_2(g)$		257	9.2
$N_2(g) + 3H_2O(l) \rightarrow 2NH_3(g) + \frac{3}{2}O_2(g)$		339	19.7
$H_2O(l) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow H_2O_2(l)$		120	3.5
$CO_2(g) + 2H_2O(l) \rightarrow CH_3OH(l) + \frac{3}{2}O_2(g)$		701	21.8
$CO_2(g) + 2H_2O(l) \rightarrow CH_4(g) + 2O_2(g)$		818	50.6

其中能密度高的反应最有吸引力。总之，利用太阳能实现上述光化学反应的设想有很大的吸引力。首先，原料在大自然中分布极广，而且大都是现有燃料的燃烧产物，从而可实现燃料的循环使用。其次，这些反应的产物具有可贮存和便于运输的特点，亦即可实现对光能的存贮。但是目前看来，一时还很难使之变为现实。同时由于人们还热衷于核聚变的研究，也减弱了对这些工作的支持。也许到了大气中 CO₂ 达到忍无可忍或核聚变技术遇到难以克服的困难时，才会真正加强对上述光化学过程的研究。

类似上述的反应，还可以写出许多个来。但用燃烧产物为原料的则

不会太多。除此之外，利用可逆反应存贮能量及组成光化学电池等方面的工作，也已受到注意。

1. 科学技术上存在的问题

太阳基本上属于黑体辐射体。其表面温度约 6000K，辐射功率达到 $3.8 \times 10^{23} \text{kJ/s}$ ，到达地表的能量虽只占总辐射能的 2.2×10^{-9} ，但还有约 $1.77 \times 10^{14} \text{kJ/s}$ 。亦即太阳每分钟辐射到地球上的能量，比人类有史以来消耗掉的能源所包含的全部能量还要高！可是太阳光在经过大气层，特别是离地面约 13km 处的臭氧层时，约 95% 的紫外线和近紫外波段的可见光均被吸收掉，剩下的辐射线中一半以上属于红外区的热辐射。我们已经知道，热辐射是难以直接造成分子的电子激发的，这就是利用太阳能的棘手之处。

以电子激发为基础的太阳能转化系统，对波长有一定的阈值要求。波长大于此阈值时，体系将表现为“透明”的。波长小于此阈值时，多余的那部分能量将通过振动弛豫，以热的形式耗散掉。工作物质的这种阈值响应特性，加上太阳光本身的多色性，使得太阳能转化系统的转化效率很不理想。例如一个单一阈值的吸光系统，如激发阈值为 135kJ/mol ，最大理论转化效率为 30%。增多系统的吸光阈值，显然是提高转化效率的可能途径。

表 3 中列举的原料分子以及一些可能成为原料的小分子，大都在太阳光谱区内没有很强的吸收，因此实现上述反应的关键，在于寻找能弥补这个缺陷的敏化剂。

利用太阳能得到的反应产物，通常比原料有更高的内能，在热力学上稳定性较差。但由于化学反应的进行往往要求体系跨越一定的活化位垒，从而使得热力学上稳定性较差的体系仍可稳定存在。对于这类贮能体系，要求有足够高的位垒，以防止逆反应的自发进行。

光化学燃料电池的关键是如何实现高能产物的及时分离（如 H_2 与 O_2 的分离）。另一个重要问题是如何提高贮能过程的量子效率。

由于太阳光谱中的能量分布偏于红区，光子能量远不足以产生电子激发，这是一个严酷的现实。而太阳光强本身又不足以实现多光子过程，所以探索类似于光合作用的多光子体系是解决太阳能利用的重要课题。以水分解为 H_2 与 O_2 为例，其自由能将增加 251kJ/mol 。单光子激发的理论效率不到 9%，若改为双光子激发，太阳光能的利用率有可能增至 20%。图 3 是光合作用的简化图解。可以看出，这是一种复杂的多光子、多电子过程。

在太阳能转化体系的研究中，不均相体系也存在与溶液体系类似的问题，即最根本的是要明确知道在整个过程中，哪个反应是可以由光驱动的。人们比较重视界面过程，因为小分子在表面上的热反应（通过形成络合物），好像是用太阳能生产燃料的工艺中不可缺少的重要一步。因此近年来，在表面光催化、表面光激发等方面的研究受到了普遍重视。即使如此，与之有关的表面化学、络合物化学中还有许多现象尚不清楚。

到目前为止，人造的光化学体系远未达到能实际应用的水平，但这种体系却肯定是必须的。出于安全、经济等方面的考虑，有效的实验室体系将优先发展。不过已经清楚地看到，任何一种体系都必然存在一些

效率很低的因素，所以要利用太阳能，就需要建造硕大的收集器与容器等设备。

最后，我们应当估算一下，如果使太阳能成为一种有竞争力的能源，效率最低应达到多少？对这个问题很难有统一的认识。理想主义者认为，太阳能是自由提供的，原则上任何效率都是合算的，而保守的经济学家则连植物的光合作用还嫌不足。单从价格估算来看，有人认为，固态光伏打电池的总效率要达到 5% 以上才有实际意义，这个估算是否可靠，尚待证实。

2. 光化学与太阳能转化

利用以电子激发为基础的化学体系贮存太阳能的探索，一直在积极地进行着。现有的体系不外乎两类。一类是均相体系，技术关键在于如何有效地防止逆反应的发生。另一类是以界面光化学为基础的非均相体系，当然也存在有待解决的技术问题，不过现在较成功的化学体系已能将光转化为电能的效率达到 12%，将水转化成氢和氧的效率已超过 10%。

此处简单介绍一点关于均相光反应的大致情况。分子吸收光子后，成为富能化合物的过程可表示为：



这是一个热力学体系能量升高的过程，当逆过程进行时，多余的能量将以热或光的形式释放出来。整个循环包含了能量吸收、能量的贮存与释放三个阶段。这种可反复使用的工作体系的效率决定于 A、B 间往复变换过程的单一性，最好不存在副反应。否则每次往复都将降低工作物质的数量，效率将随之下降而成本将提高。此外，要求 A、B 状态间的自由能差值较大（ $> 116\text{kJ/mol}$ ），体系能密度较高，B 最好是热力学惰性物质，A 有较好的光谱响应特性等等。实际上要找到完全符合上述要求的体系并不容易。

有机分子的光异构化是一种比较容易想到的 A $\rightleftharpoons$ B 体系，曾受到分子光化学家的重视。研究过的顺反异构化体系很多，其中比较著名的例子是

■

二者能量相差 86.8kJ/mol 。如果所用光比较匹配，光转化效率可达 15% 以上、能密度也较大。因为反应要求用紫外光，所以用作太阳能转化体系时，还要添加敏化剂。

已有一些可不加敏化剂的体系，但都存在污染问题，也受安全、经济与技术方面的局限，几乎都存在副反应，且产物在所用谱区内均有明显的吸收，由于这种体系的效率在使用过程中将迅速地下降，所以其前景并不乐观。有一种分解水只生成氢或氧的溶液体系，它利用离子受光激发后电子的转移来贮存太阳能。例见表 4。

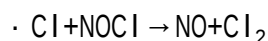
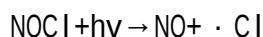
表 4

近年来对溶液中这类氧化-还原过程的研究有两种新的动向。即如何利用激发态寿命较长的单核金属络合物，它们的激发态由对可见光的有效吸收继以金属向配体间的电荷转移而产生，通常具有较基态为强的氧化或还原能力。问题在于，很多单核络合物体系因反向电子传递极快，

达不到预期的效果。二(2,2'-联吡啶)络钌()是其中一例。它可以吸收可见光,发生由钌到联吡啶的电荷转移,激发态的寿命可达微秒的量级。显然这个寿命足以保证激发态电子的传递效率接近100%。理论上可以从低能氧化还原对通过光激发得到高能氧化还原对,实际上,由于逆过程十分迅速,使得几乎来不及将高能产物分离出来。所以延缓逆过程的研究一直在进行着。利用此体系从水中产生氢或氧的工作虽已有一定的进展,但还不足以成为实用的贮能体系。

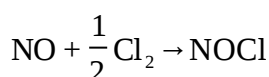
另一类工作集中在能吸收可见光的双核、金属-金属键络合物体系,其激发态寿命可能相当长。有趣的是,这类分子在吸收1个光子后,可能有2个电子发生转移。研究得比较多的,如Ru()-Ru()体系,在浓盐酸中吸收低能可见光后变成Ru()-Ru()可释放出氢来。不过这个过程的热力学解释并不成熟。

利用光解离反应贮能很可能是一种有效的办法。上面已讲到水的光解离问题。NOCl是另一个有希望的化合物,反应大致可分为两步,即



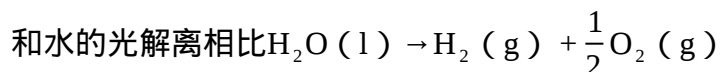
$$G = 40 \text{ kJ/mol}$$

将产物NO与Cl₂组成一个电池后



$$E = 0.21 \text{ V}$$

$$i_{\text{短路}} = 8.1 \times 10^7 \text{ A m}^{-2}$$



$$H = +295 \text{ kJ/mol}$$

$$G = +237 \text{ kJ/mol} (\sim 2.46 \text{ eV})$$

$$\text{光波长阈值} \sim 500 \text{ nm}$$

可以看出,NOCl是一个有可能采用的太阳能转换体系。

此外关于利用半导体与液体电解质溶液间的界面特性而组成的光电池或光解池,气固界面光化学产生燃料小分子的尝试等等都有不少人在进行研究。

假如现在研究的这些体系距实际应用还有一段较长的路程要走,那就不应过分地注重少数的体系、技术或敏化物质。当前的重点还应放在发掘和确定新的换能体系并弄清楚其工作机制方面。

由近年来光化学研究队伍和工作的进展速度来看,到了21世纪初,太阳能的利用问题,在光化学方面可能有较大的突破。到那个时候,太阳能转化体系的效率、成本、使用寿命以及环境评价等实际问题,才能成为新的研究重点。

漫谈对称性

唐有祺

(北京大学化学系 100871)

对称一词译自 symmetry，它的原意为匀称和完美。这个词的含义也是不时有所推移和引伸的，而其应用范围业已远远超出原意。

当光的粒性已经确立后，1924 年法国物理学家 Louis de Broglie 在巴黎大学 (Sorbonne) 的博士论文中曾以过人的胆识建议：物质的微粒，特别是电子，当具有波性，从而也显示了粒-波二象性 (duality)。这个建议不但对 Bohr 引入氢原子模型中的量子化条件有所阐明，并为 Schrödinger 奠立量子力学指明了方向 (见图 1)，他提出微粒具有波性的推理大意如下：

自然喜爱对称 (symmetry)

物质和辐射两类实体应该是互相对称的 (symmetrical)

辐射既兼具波性和粒性；物质也当兼具粒性和波性

图 1

de Broglie 在这个人称具有希腊古风的思路中，得益于对称这个概念者良多。这里虽对原意有所推移，但并非晦涩不明。实际上，人们借用对称这个词来联系两个对立物或类似物的情况，还是比较常见和熟悉的。symmetry 之译成对称，而不拘泥于美学中的匀称，是有道理的。

在诗人笔下，symmetry 是一个象征完美无缺的溢美之词。近代诗人如 Anna Wickham 称上帝为 “Thou great symmetry”。这也未必尽然。18、19 世纪之交，英国诗人 William Blake 的名作 “老虎” 诗篇共有 24 行 (见图 2)，分为 6 节，第一节和第六节的第四行最后 3 个字的注释是很值得推敲的。“thy fearful symmetry” 已被译为 “你一身惊人的匀称”；也有把他解释为 “你这可怕的形体” 的。但有人联系诗篇的第二十行，认为 “thy fearful symmetry” 暗指 “你胆怯的对方”，并寓意于老虎与羔羊，正如微粒与波动，构成互相对称的两极。这不但并无不可，而且颇具新意。诗人在同情法国大革命的激情中可能把老虎与羔羊分别比喻暴力和和平，并寄希望于暴力以及从而得出的和平。

在 Webster 大学字典中还为 symmetry 这个字写出了早已成为主流的新义：“在分界面或正中面两侧的部分具有对应的大小、形状和相对位置”。这是左和右的对称。牛津小字典，除左和右的对称外，还提到中心对称 (见图 3, 4)。自然界和美术工艺品中，我们也可以看到各种与旋转和平移有关的对称性。

现在对称性在科学中最为包罗万象的定义是：一种能于经过某种变换而保持不变的性质。科学经常是在揭示和否定以及阐明各种不变性

(invariance) 中向前发展的。

作为雅俗共赏和很有代表性的一个对象，这里要着重谈谈图像的对称性。

对称图像(见图 5) 是一个能经过不改变其中任何两点间距离的操作后复原的图像。这样的操作称为对称操作 (symmetry operation)，而对称操作据以进行的几何元素称为对称元素 (symmetry element)。在进行对称操作前后，图像中原来在某处有些什么，现在该处还应当有些什么。

左和右对称的图像能于经过反映后复原，而图像中的镜面亦隐约可见。在这里，反映操作为对称操作，进行时显然并不改变图像中任何两点间的距离，而镜面为反映操作据以进行的对称元素。

不难指出，有些图像可为旋转操作复原，也有可被平移复原的。在这些图像中，旋转轴或平移周期也是隐约可见的。这两种操作都是我们所能身体力行的。

我们可以从镜子和针孔照相机的启迪中得出反映和倒反两种不能力行的操作 (nonper-formable operations) (见图 6)。倒反操作 (inversion) 据以进行的对称元素称为对称中心。

不难进一步证明，能使对称图像复原的对称操作还有三种复合的型式，即旋转到反、螺旋反映和滑移反映，它们的对称元素各为反轴 (axis of rotatory inversion)、螺旋轴 (screw axis) 和滑移面 (glide Plane)。因此，对称操作和对称元素总共只有 7 种型式。

这 7 种型式的操作中，反映、倒反、旋转和旋转倒反这 4 种操作在进行时图像中至少有一个点不动，从而称为点操作。而平移、螺旋和滑移反映这三种操作在进行时图像中每个点都有移动 (见图 7)。这样的操作称为空间操作。能为空间操作复原的图像必为按一定周期分布在空间中的无限图像，即点阵图像。组成部分为数有限的图像，只能为点操作所复原。

图 7 三种复合对称操作型式的实例：(a) 四重反轴 I_4 的基本操作为按轴旋转 90° 后再按轴上的中心进行倒反；(b) 二重螺旋轴 S_2 的基本操作为按轴旋转 180° 后再沿轴平移 $\frac{1}{2}a$ ；(c) 滑移面 G 的基本操作为按滑移面反映后再沿该面滑移 $\frac{1}{2}a$ 。(b)

和 (c) 中只示出周期为 2τ 的单维点阵图像的一小部分。

另一方面，旋转、平移和螺旋是人们能予力行的操作，称为第一类操作；而其余 4 种，如反映、倒反、旋转倒反和滑移反映，属于第二类操作 (见图 8)。前者不可能沟通图像中左手和右手这两种手征性不同的部分，只有第二类操作才能联系图像中两个互相对映的部分。组成部分都属于同一种手征性的图像，不可能拥有第二类对称元素。在生物体中，组成各种蛋白分子的 20 种氨基酸都属于同一种手征性 L，从而对蛋白质分子以及它们所形成的晶体都不必考虑第二类对称元素。

对称图像五花八门，但其原理都受群论 (group theory) 规律所制约。能使一个对称图像复原的全部不等同操作形成一个封闭的对称 (操作) 群，而图像中的全部对称元素则形成一个完整的对称元素系。在群论中，群的最基本而突出的性质是它的封闭性。

群的封闭性 (closure) 要求：图像的对称群必包含其中任何两个操作 X 和 Y 的乘积操作 XY 在内。乘积操作 XY 代表进行 Y 后接着进行 X 的一种操作。这种操作必然也能使对称图像复原，从而亦必为一对称操作。乘积操作一般是不同于 X 和 Y 的新操作，而且往往隶属一个新对称元素。与封闭的对称群对应的对称元素系必为一完整的对称元素系。只要懂得群的封闭性，对称图像的很多道理也就不难自明了。

对称群的封闭性显示得最为生动的，要算万花筒的原理了。万花筒中一般放了两面（或更多）交成 $360^\circ/2n$ 的镜子，再在它们之间放一些五颜六色的碎玻璃。当你转动一次，看到的图案就变换一次，而万变不离其宗的是图案中总显示出 n 重对称性。不难图示，接着进行这两个镜面的反映操作所得的乘积操作，其效果相当于按镜面的交线旋转 $360^\circ/n$ ，如 $m_2m_1=L(120^\circ)$ 。换言之，对称图像中只要一有两个这样的镜面，就总共出现 n 个镜面，而在它们的交线上还有一个 n 重旋转轴（见图 9，图 10）。对称群的封闭性和对称元素系的完整性就是表达这种情况的科学术语。

晶体结构是空间点阵结构。这一点在晶体外形的对称性中也颇有受人瞩目的反映。这里也可借重诗人的敏锐观察，然后借助于封闭性原理来阐明其本质。

我国很早就有“草木花多五出，雪花多六出”之说（见图 11），最早见于西汉的[韩诗外传]南宋诗人方岳有《雪后梅边诗》云：

玉蕤（指梅）五出是夭姿，六出（指雪）时时更绝奇。

这里的五出和六出就是我们现在所说的五重和六重对称性。“雪花独六出”，而无五出者。

西方科学家在观测了大量矿物晶体的外形后，终于得出了有理指数定理以及晶体并不具有五重对称性的论断。它们为揭示空间点阵结构理论提供了重要线索。而这个理论又为 1912 年 Laue 发现晶体对 X 射线的衍射效应准备了坚实的基础。众所周知，Laue 的发现在很大程度上改变了化学的面貌和进程，并进而为分子生物学和材料科学的奠立和发展起了重要作用（见图 12，13）。

图 13 晶体具有空间点阵结构，其中原子分布的周期与 X 射线的波长相仿，都以 10^{-8}cm 。Laue 在此基础上预计，晶体很可能是 X 射线的三维光栅而产生衍射效应。从 1912 年以来，这个效应一直是测定晶体和分子结构的依据。1913 年 W.L.Bragg 测定了氯化钠结构。第一个有机晶体结构是 1923 年 Dickinson 测定的六次甲基四胺 $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ 晶体的结构。

反映原子或分子在晶体中分布的周期性的是所谓空间点阵。只要是一个点阵。其中每个方向上的周期一定是划一不二的，否则就不成其为点阵。不难阐述，如果有一个“点阵”与五重轴共存，那就必不可免地会在同一个方向上不只出现一种周期。点阵结构之所以容不下五重对称性，原因就在这里。而六重以及二、三和四重轴，也只有这些轴，是可以与点阵共存的。因此，晶体无五重对称性（见图 14，15）

分子的点（对称操作）群并无这样的限制。而正是雪花无五出的限制，使晶体的点群和晶体结构的点群分别只有 32 和 230 个了。

鉴于对称图像在自然界和工艺美术品中之存在如此普遍（见图 16，17），对称性以及有关原理当非无用之物，然其功能何在？大自然因而“喜爱”对称图像？

对称性不但能增进美感，还可据以改进美工制品的工艺和效果（见图 18）。它对建设精神文明和物质文明都是有意义的。这里就不一一赘述了。

原子在空间中相互结合成分子和晶体。分子和晶体中原子分布和结合的方式称为分子结构和晶体结构。它们都是对称图像，而晶体结构一定是具有空间点阵周期性的对称图像。

在原子水平上，对称性的功能似乎是尽可能使每种原子各得其所，并把最好的分布和结合方式贯彻在分子或晶体中，从而来降低其能量。在这里，对称性几乎总是为降低分子或晶体的能量服务的。如果大自然真是喜爱分子和晶体结构中的对称性的话，那么醉翁之意不在酒，而是因为对称性有助于降低体系的能量。

金属铜的结构中，立方面心点阵使各个铜原子宛如最密堆积中的圆球那样，都以相同的高配位数（12）结合成分子或晶体（见图 19b）。在氯化钠的结构中，立方面心点阵以及其他对称元素使每个 Na^+ 和 Cl^- 都在相互最为合适的正八面体配位体中（见图 19a）。立方面心点阵也使碳原子形成 4 个四面体向共价键的强烈倾向得以贯彻在整个金刚石中（见图 19c）。对称性在这些组成简单的晶体中，作用特别明显。

任何纯物质在温度够低时都会进入以具有空间点阵为其特征的晶态。空间点阵是一种能于贯彻某一分布和结合方式于 10^{24} （一亿亿亿）个原子或分子的对称性（见图 20）。这种秩序井然的物态既出现在自由焓（ $G=H-TS$ ）随着能量的降低而降低的低温区，也就不难窥见能力学（energetics）原理在对称性起源中的作用了。

对较小的分子来说，组成简单的分子往往具有较高的对称性。对称性背后仍然是能力学原理。对称性可以使同一种原子或原子团在分子中处在相同的结合状态中；如果这样确能使原子间的结合力得到充分发挥，并使空间的利用更为合理时，对称性就会作为稳定分子的一个因素而得以存在（见图 21）。为了理解分子的对称性，往往还要追溯到其中价电子参与成键的情况。不论在分子和晶体结构中，未成键原子之间既不能过于接近，造成空间阻碍，但也不能失之空旷，浪费了空间和范德华（van der Waals）作用力（见图 22）

前面已经谈到，分子不受“雪花无五出”之限制。众所周知，二茂铁（ferrocene），即二环戊二烯合铁分子具有五重对称性（见图 23）。这样的分子在晶体中总要受点“委屈”，因为空间点阵是不允许它带了严格的五重对称性进入晶体的。作为金属催化剂的原子簇，一个 0.1nm 的铑（Rh）颗粒在高分辨率电镜下也表现出五重对称性。在金属的立方密堆积结构中，每个金属原子与周围的 12 个原子形成一个 13-原子簇（见图 24）。这在较大的晶粒中是一个稳定的单位。但作为一个独立的颗粒，这 13-原子簇当形成一个三角二十面体来得更为稳定。不难指出，后者中除中央原子与周围 12 个原子形成的 12 对接触原子外，三角二十面体的 30 个棱代表颗粒表面上的 30 个接触原子对，从而总共有 42 对接触原子，但在前者中表面上有 6 个正方形相当于（100）面，并不代表接触原子对，

而 8 个三角形只代表 24 个接触原子对，从而总共只有 36 对接触原子。

这里要顺便提到“草木花多五出”的问题。草木花的对称性是在细胞水平上产生的（见图 25）。有人研究泡沫中气泡的形态后得出，相邻气泡在相互接触中形成的多角形多为五角形和六角形，而这些多角形的平均角数为 5.17。细胞在相互接触中分裂、生长的过程，可能与泡沫在相互接触中形成气泡颇有相似之处。

图 25 星角形态也多显示五重对称性

现在要提到一个有关的事例。在考虑蛋白质分子的二级结构问题时，Linus Pauling 独辟蹊径，不受对称性理论中的整数观念所囿，而从能力学原理出发，终于得出了 α -螺旋的结构模型（见图 26）。在各种螺旋体模型中，最符合立体化学和结合氢键要求的是一个每转 3.6 个氨基酸残基的螺旋体。1951 年 Pauling 得出 α -螺旋后，J.D. Watson 和 F.H. Crick 在 1953 年应用类似方法得出了去氧核糖核酸，即 DNA 的双螺旋结构模型，并在 1960 年 J.C. Kendrew 等所测定的肌红蛋白的晶体结构中找到每个分子中的八段右手型 α -螺旋，其中氨基酸残基约占氨基酸残基总数的 75%。这个事例当可说明，能力学原理是更为基本的原理。

众所周知，对称性对分子和晶体的某些重要性能会有所制约。下面要略举数例以明之。

先以分子的偶极矩为例。分子若其中正电中心和负电中心重合在同一点上时，就不会有偶极矩了，否则就会有偶极矩，并成为极性分子。水和氨都是极性分子（见图 27），而烷烃分子一般都为无极性。极性分子和非极性分子在很多方面是泾渭分明的两类分子。

那么，分子的对称性怎样制约其极性呢？

在任何分子中，不论正电或负电中心，都只能有一个，从而它们都应落在分子的每个对称元素上。因此，分子的对称元素系中若有一个唯一的公共点的话，正电和负电中心都要落在这个点上，从而会互相重合，也就不会有偶极矩了。

再以分子的旋光性为例。不难从对称性原理说明，具有同一种手征性的分子在溶液中可以使光的偏振方向旋转一个角度，而手征性相反的异构分子在浓度和光程相同的溶液中当使偏振方向旋转同一角度，而方向相反。无手征性的分子并无此种旋光性。具有手征性的分子是不能与其镜像叠合的分子（见图 28）。分子旋光性的研究为立体化学的奠立起过突出作用。

图 26 左图表示从一系列氨基酸和小肽的晶体结构中总结出了肽键和氢键的立体化学规律。这个右手螺旋能保证肽键与它周围 4 个原子共面，并使第 n 个残基上的 NH 能与第 $(n-4)$ 个残基上的 CO 形成较强的氢键。螺旋的每一转会有 3.6 个残基，每个残基在螺旋中上升 0.15um，从而螺距为 0.54um。如果让螺旋的每一转含有整数个残基时就难于维护上述两个立体化学要求了。

中间图为肌红蛋白晶体结构给出的一个分子的三维结构，其中有 A, B, C, D, E, F, G, H, 共八段右手 α -螺旋，包含的氨基酸残基比例特别高，约占总数是 75%。 α -螺旋就这样在第一个测定的蛋白晶体结构中得到了充分的证实。

右图为 1953 年应用类似方法得出的 DNA 双螺旋结构模型。这个模型不但符合衍射效应中给出的信息，以及立体化学要求，而且还通过立体化学规律进一步为 4 种有机碱中只能让 A 与 T, G 与 C 配对，作出了安排。

图 27 分子的正电中心和负电中心必须落在其中每个对称元素上，否则它们就不成为中心了。水分子的对称元素系中有 2 个互相垂直的镜面以及它们交线上的一个二重旋转轴。氨分子有 3 个相互交成 60° 的镜面以及它们交线上的一个三重旋转轴。这样的对称元素系并无一个唯一的公共点，正电和负电中心都可以落在镜面的交线上，但并不需要互相重合。隶属这一类对称群的分子一般都具有偶极矩。极性分子之间以及与离子相互作用特别强，从而与非极性分子形成泾渭分明的两类分子。

图 28 偏振光通过 L-和 D-赖氨酸溶液后会使偏振方向旋转一个角度。这个现象或规律当在镜面 m 的反映操作的变换下不变。因此，L-赖氨酸溶液若使偏振方向左旋某一角度时，D-赖氨酸溶液在同一浓度和光程下必须使偏振方向右旋同一角度。如果这两个溶液都是外消旋赖氨酸或无手征性物质的溶液时，它们应该给出相同的旋光效应，而根据上述对称性原理，旋光效应左右对称，从而得出，这样的溶液无旋光性。据此，不难指出，具有旋光性的分子必为不能与其镜象叠合的所谓具有手征性的分子，而这样的分子作为一个对称性图像，一定不包含对称中心、镜面以及其他反轴。

现以晶体的压电效应为例。

某些晶体的薄片受压后会在两个面上分别产生正电和负电荷。这就是晶体的压电效应。石英晶体具有压电效应（见图 29），而今天石英片取代了钟表中的摆和游丝，已经成为家喻户晓的常识了。

从对称性原理来说，晶体只要有了对称中心，怎样也就不会具有压电效应了。不难设想，按晶体结构中的对称中心进行倒反操作，晶体结构会复原，受压情况也不变，但薄面上下两个面上的正、负电荷就要对换，实即抵销。换言之，中心对称的晶体薄片在受压后会在同一面上既产生正电，也产生负电，从而并无压电效应（见图 30）。

最后，要举例说明一下对称性原理在分析一般问题中的应用。为了助兴，我选一个科学之外的问题来与大家讨论。

考虑一个棋盘，一般都是矩形的，让两个对奕的人各用黑子和白子轮流放到棋盘上，哪一方首先遇到放不下子了，就是输家。不难指出，如果双方都能应用对称性原理来分析问题的话，就会发觉，这并不需要较量棋艺，因为谁只要开棋，谁就能稳操胜券（见图 31）。

前面早已申述,对称性在自然科学中的含义是很广的,而且还会越来越广。即使在当代的化学中,人们也已遇到了在其他变换中保持不变的性质。例如起源于微粒波性的不可分辨性,使描述它运动的波函数的平方 $\psi^* \psi$ 必须经得住任何一对微粒的坐标的交换,从而波函数 ψ 当具有对称或反对称的性质。特别值得一提的是像电子的(包括其自旋在内的)运动状态,当由反对称的全波函数来刻画。而化学中占有重要地位的元素周期律和共价键本质的渊源莫不与此有关。

表面化学

包信和 邓景发

(复旦大学化学系 上海 200433)

现代科学技术的发展促进了科学研究各学科间相互交叉和相互渗透,同时形成了一批新兴学科和边缘学科。所谓表面化学就是在原子或分子尺度上研究两相界面上所发生化学过程的一门科学,它是在物理学、化学和电子计算机科学等取得很大进步的基础上发展起来的一门新兴学科。

表面现象是人们非常熟悉的自然现象,在光的作用下,植物通过叶片表面叶肉中的叶绿素将空气中游离的二氧化碳和水转化为淀粉和氧气的光合作用就是一个非常有趣的表面反应。科学家们发现,由2-3mm厚的灰质组成的人类大脑皮层是一个比表面积(S/V)很大的复杂表面,在思维过程中,大脑皮层进行的信息交换和传递被认为是当今自然界中最复杂的表面过程。表面现象的应用还不知不觉地渗透到了我们生活的各个方面。例如,肥皂、洗衣粉、去污剂等各种表面活性剂已是人们必不可少的日用品。对表面现象的深入了解,使食品工业、土壤化学、造纸、印刷和橡胶工业有了很大的发展。表面化学在化工生产、电化学和化学抗腐蚀以及各种分离膜和生物膜研究中所起的作用越来越明显,表面化学的发展使多相催化化学的面貌发生了根本的变化。

一 对表面化学由浅入深的认识

人类对表面的认识经历了由浅入深的漫长时期。19世纪,人们就发现表面相具有体相所没有的许多独特性能,并且能够精确地测定表面张力,气体在多孔性固体上的吸附量和固体的蒸发量等,并从这些实验得到了很多表面热力学参数。Gibbs总结和发展了前人的工作,奠定了至今我们仍在采用的表面热力学基础。本世纪开始的40年,表面化学得到迅速的发展。随着用于合成氨的铁催化剂的发现和铝、钾、钙等添加剂作用机理的进一步了解,以及一氧化碳在铁、钴、镍等金属氧化物催化剂上合成汽油等表面反应的深入研究,表面化学学科分支逐渐形成。一些著名的物理学家和化学家,包括Polanyi、Langmuir、Rideal、Taylor和Emmett等对表面吸附、表面基元反应机理作了许多开创性的研究,并

创建了一些表面分析技术，如测量固体表面积、吸附热和表面吸附与化学反应活化能等。50 年代，光谱、X 射线衍射、弛豫谱和分子束等技术在化学的很多领域都已得到应用，并取得不少成果，但要得到表面几层原子的信息，人们必须排除高达 10^{10} 的背景信号的干扰，而表面原子的散射截面很小，所以当时众多的物理测试技术并不能获得真正来自表面的信息。60 年代初期，超高真空技术，电子计算机技术和电子学技术的发展促进了很多表面灵敏仪器的研究和生产，表面化学的研究发生了新的转机，人们开始能在原子、分子尺度上研究表面组成，结构和性质。如今人们已能在小于微米级的表面上获得小于百分之一原子单层 ($< 10^{13}$ 原子/cm²) 的原子的信息，与来自理论化学的模型计算得到的表面参数进行比较，人们对表面化学本质的认识上升到了一个新的高度。

二 表面化学研究的三个方面

在表面科学领域中。表面物理和表面化学就像一对孪生的姊妹，有着非常密切的关系，但是在研究内容和研究手段等诸多方面，它们存在着明显的差异。表面化学除了研究固体表面本身的原子结构和电子性质以外，更侧重于研究外来物种（吸附物种）与固体表面的相互作用。从内容和方法上看，当今表面化学的研究大致可分为三个方面：

1. 表面组成的研究

在对吸附体系进行研究时，习惯上将起吸附作用的物质称为吸附剂（一般为固体），而将被吸附的物质称为吸附质（一般为液体、气体等）。两种或两种以上的物质组成的固体表面，由于趋向于处于最小的表面自由能以及吸附质的作用，某物质可能从体相迁移到表面层，使得表面层中该物质的含量高于它在体相中的含量，这一现象被称为“富集”。这种表面层与体相组成的差异是引起许多神奇的表面现象的基础。Auger 电子能谱（AES）是研究表面组成中最基本和最有效的手段之一，它是根据入射电子与表面原子的非弹性碰撞所产生的具有一定特征能量的二次电子信号来进行表面层组成的定性和定量分析。此外，X 射线光电子能谱（XPS），场离子显微镜（FIM）、离子散射（ISS）与二次离子质谱（SIMS）等技术也已被广泛地应用到这一研究领域中，人们运用这些灵敏的表面分析技术，能精确地得到表面 3-5 个原子层内百分之一原子单层的有关信息。

2. 表面结构的研究

一块理想固体的原子排布类似于一个个按一定规则堆砌的刚体小球，具有完整的三维周期性。所谓表面则是这种三维周期性在某一方向上的中断，因此理想表面的原子排布应具有完整的二维周期性。实际上，这种理想表面一般是不存在的，表面原子要按其特有的性质进行重排，最终达到稳定的有序（有一定周期性）或无序（无一定周期性）结构。人们把原子的这种沿表面方向的重排称为“再构”，而将沿垂直于表面方向的重排称为弛豫。吸附质在衬底（吸附剂）表面上的吸附也可形成有序或无序的表面结构。吸附质分子的结构信息及吸附过程中衬底原子的重排，是表面化学研究的一个重要问题。对于表面有序结构的研究，低能电子衍射（LEED）技术是较成熟与有效的方法之一。其原理是从低

能电子枪发射出来的一束单色电子与表面原子发生弹性碰撞，由于表面具有一定周期性，弹性散射的电子波产生干涉现象，给出对应于一定表面周期性的衍射花样。由于低能电子在晶体中具有较小的穿透能力（平均自由程较小），这种弹性散射电子的信号仅仅带来了晶体表面层原子的有序排列信息，从而可以了解晶体表面排列的周期性。如果不断改变入射低能电子的能量和入射角，可得到一系列的 LEED 谱，配之于必要的理论计算，人们可以精确地获得表面吸附层原子相对于衬底原子的位置的信息。如今，利用这一技术已能在键长为 10^{-1} nm 和键角为 10^{-1} 度的精确度上测定有序表面原子结构的变化。随着同步辐射技术的应用和发展，通过物质在 X 射线吸收边附近的共振吸收信号，即表面广延的 X 射线吸收精细结构（SEXAFS）来研究无序表面的表面结构也变得越来越普遍。利用这种技术，人们可以获得 LEED 得不到的无序表面的表面组成和表面结构的信息。

3. 表面化学反应的研究

表面化学反应可分为两种类型：一是表面物质参与的化学反应，反应前后表面组成和结构均发生了相应的变化；另一类是借助于表面，但反应前后表面未发生变化（不排除反应过程中的结构重排）的化学反应。对于前者的深入研究，大大加深了人们对材料科学、电化学和化学腐蚀机制的认识；而后者则是研究多相催化反应的基本问题。现在已经知道，表面催化的化学反应，一般要经历下述几步：反应物质在表面上的吸附；吸附物种在表面的迁移；吸附物种的表面反应和反应产物从表面的脱附。对这类表面化学反应的研究主要集中在研究表面吸附物种的化学组成与结构，以及表面物种的反应动力学和表面反应机理等方面。70 年代发展起来的高分辨电子能量损失谱（HREELS）是研究表面吸附物种和表面反应机理的行之有效的方​​法之一。其分析原理和已经广泛应用于物质结构测定的红外光谱相类似。高度单色的低能电子与表面分子发生非弹性碰撞，使表面分子的某些振动能级受到激发而本身损失一部分能量，这种散射电子能量的损失对应于表面分子的特定的振动模式。因此，对这种能量损失进行仔细的理论分析，辅之于程序升温反应谱（TPRS）能获得较为完整的表面吸附物种的结构和表面反应机理的知识。60 年代以来，分子束技术已应用于在原子尺度上研究气体分子的反应动力学。Yates、Somorjai、Ertl 等许多杰出的科学家将这些技术推广到表面的研究中，从而使表面吸附和表面反应动力学的研究向前迈进了一大步，并且为表面反应的理论研究和催化反应应用研究的相互关联奠定了基础。

三 多相催化的表面研究

多相催化是表面化学最为活跃的研究领域。从本质上来说，多相催化就是在催化剂表面（或者说反应物与催化剂两相之间界面）上发生的物理化学过程。目前，世界上许多科学家正在致力于对催化剂和催化过程的表面现象进行研究，寻找有实用价值的高效催化剂。从研究思想来看，多相催化的表面研究工作主要遵循两条途径，一条是从模型催化剂出发，采用掺杂以及创造台阶表面和缺陷表面等方法改变催化剂的催化特性，并以这些实验结果对实用催化剂进行模拟。催化反应的结构灵敏

性是这类研究的重要成果。所谓结构灵敏性是指具有相同化学组成的催化剂表面上进行的化学反应，其反应性能随表面结构变化而变化。例如在研究氮气和氢气在铁催化剂表面合成氨的反应时，发现采用铁单晶（111）面比采用铁的其他晶面，反应速率要快 430 倍。对模型催化剂的研究结果表明，合成氨反应中，氮分子断裂成氮原子的过程为整个反应的控速过程，而这种氮键的断裂需要 7 个铁原子组成的活性位，铁单晶中恰恰只有（111）面具有这种七原子的活性位。这一成果对人工固氮研究具有重要的意义。多相催化表面研究的另一途径是，从实用催化剂出发，对实用催化剂表面特征和催化性质进行原位测定，为进一步改进和制造新催化剂提供直接的依据。应用这一方法解决实际问题的第一个有意义的成果是对合成氨所用的铁催化剂中助催化机理的研究。工业上使用的典型的合成氨催化剂主要成分为四氧化三铁，此外还含有百分之一的氧化铝和百分之一的氧化钾。表面研究结果表明，氧化铝的加入大大增加了这一催化剂的表面积，而氧化钾则没有这种效应。进一步研究发现，钾的加入增加了合成氨反应中氮解离吸附的粘附系数，从而加快整个反应的反应速率。据此，人们认为，合成氨催化剂中，氧化铝属结构型助催化剂，而氧化钾属电子型助催化剂，这一概念的提出，对于实用催化剂的研究有着重要的指导作用。

在表面化学研究领域，如何缩小和消除研究体系和实际工作体系的差别是一个亟待解决的问题。大多数表面研究需要在高真空环境（真空度优于 1.3×10^{-6} Pa）下进行，而真实表面的工作体系一般为常压（101.3 kPa）；在进行表面分析时，一般都要对表面进行一系列的预处理，以期获得“清洁”的表面，这样的处理往往使表面的组成和结构发生变化。这种研究体系的工作压力有十个数量级以上的差异以及“清洁”表面与实际表面明显差异，使许多表面研究的结果变得难以解释。为了解决这一问题，人们正在努力研制新的，高效能的表面仪器。其中，中子散射是比较有希望的方法之一，它正好弥补了上述表面仪器的不足，可以在非真空条件下工作，并且中子还能穿透一般常温、常压反应中所用的反应器器壁（如不锈钢等）。与其他表面分析方法一样，中子的弹性散射能得到有关表面结晶学和结构方面的信息，非弹性散射能获得吸附层和反应络合物的成键信息。除此之外，广延的 X 射线吸收精细结构（EXAFS）、激光拉曼光谱、磁共振技术以及可控气氛的高分辨电子显微镜（FMS）都将是表面化学感兴趣的实验技术。

可以认为，在实验条件（常温、常压）下进行表面研究，对其结果的理论解释以及模型研究与实际体系的关联将成为当前和今后一个时期表面化学需要解决的技术性和理论性问题。

超微粒子及其催化研究

柴向东

（吉林大学化学系 长春 130021）

超微粒子以其各方面独特的性质受到了科学家的注视，它在催化中的应用更为催化工作者展示了一个趣味盎然、富有活力的研究领域。从目前这一领域的研究可以看到，超微粒子对催化氧化、还原和裂解反应都具有很高的活性和选择性，对光解水制氢和一些有机合成反应也有明显的光催化活性。国际上已把超微粒子催化剂称为第四代催化剂，在重要的催化文献上几乎每期都有有关超微粒子催化研究的文章，报导超微粒子的晶体结构、电子结构、表面特性、吸附以及催化反应的研究成果。本文仅就这几方面给予叙述。

1. 晶体结构

超微粒子的晶体结构与催化的关系一直是催化研究者十分重视的问题。Allpress 和 Sanders 根据能量最低原理计算推测了金属微粒的形状，结果为：3 个原子构成的粒子呈三角形；4 个原子的为正四面体；7 个原子的为五角双锥；13 个原子的为正二十面体。粒径为 4.0nm 的仍以正二十面体最为稳定。这些在后来的电镜实验中都得到验证。多元体系的超微粒子晶体结构随制备条件的不同而异。同种化合物的粒子有的呈针状，有的呈球状、片状、板状等，有时甚至晶格类型也不一样。

最令人感兴趣的是对具有确定粒子模型的超微粒子催化性质的探索。日本科学家已发现不同条件下制得的不同晶格类型的 CdS 超微粒子其光解水效果有明显的不同。另外，晶粒形状不同，其不同晶面露置程度也不同，对催化反应的活性和选择性同样会产生很大影响。Lyon 和 Mclean 曾分别对 Boudart 在两种不同条件下制备的 Pt 高分散体系进行研究，因为这两个体系对新戊烷的异构表现出不同的催化活性。结果表明，活性较高的体系（111）面原子所占比例较大，而在单晶上进行同样反应也恰恰是（111）面活性最高。

乐观的看法是，超微粒子催化行为的研究很可能沟通均相催化与多相催化研究。

2. 电子结构

超微粒子是以介于单原子与单晶体相的中间尺度而存在的，其电子结构既不同于单晶也不同于单原子。日本科学家久保亮伍曾根据箱中粒子和能级公式提出了超微粒子的能带劈裂模型，现在看来并不精确。可从以下几个方面去看超微粒子特殊的电子结构。

（1）金属超微粒子电子排布具有自己的特性 Baetzold 曾研究过金粒子的电子排布情况，其结果为： $Au_2—s^{1.04}p^{0.03}d^{9.93}$ ； $Au_{13}—s^{0.90}p^{0.11}d^{9.99}$ ； $Au_{44}—s^{0.90}p^{0.29}d^{9.81}$ 。随着原子数的增加 p 成分增加，表现出明显的 spd 杂化。这意味着表面电子云方向性更强。

（2）能级结构变化 这里最值得注意的就是前线轨道的能级变化。Baetzold 在计算不同原子数组成的 Au、Ag、Ru、Pd 粒子时发现原子数越少，HOMO 能级越高。这意味着粒子越少越容易与电子受体吸附质相互作用。

（3）半导体粒子能带形状的变化 已知半导体与溶液接触时由于空间电荷层的形成会产生表面能带弯曲，一般带弯厚度为 10—200nm，而超微粒子粒径小于带弯厚度，这种带弯特性就显得不那么重要了，它接近于平带。这导致了半导体粒子作光催化剂时光生电子空穴对的分离、传

递具有一系列特殊的性质。

3. 表面特性

超微粒子与催化研究有关的表面特性除了我们通常所熟知的高比表面积和高表面原子占有率外，它特殊的表面位置对决定特定的催化反应也起着重要的作用。Pérez 等曾用计算机模拟刚球模型来研究这一问题，发现有 16 种表面位置，图 1 示出了它们的模型。这 16 种表面位置有些在单晶表面，是很难找到的，它们有些可作为电子给体，有些可作为电子受体；有的为单配位，有的为双配位、三配位或四配位。他们的研究还指出：粒径可以作为表述这些表面位置量的函数。不同的表面位置对外来吸附质的作用不同，从而产生不同的吸附态，导致不同的催化反应，研究这一过程对理解催化反应的机理会大有裨益。

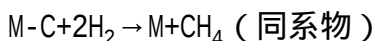
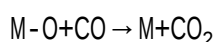
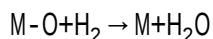
1966 年 Van Montfoot 报道了 N_2 在 1.5—7.5nm 的金属超微粒上发生极性的吸附，位置是在 B_5 位上，而且吸附只与粒子的粒径大小有关，与金属的种类无关。

4. 吸附特性及表面反应

前面曾提到 N_2 在金属粒子上的吸附，其他气体的吸附也同样具有特性， H_2 在某些过渡金属超微粒子上呈解离吸附。Raney 镍是镍铝骨架负载的高分散 Ni 超微粒子催化剂，通常用于还原有机化合物，活性与选择性都很高，这里起还原作用的就是原子氢。至于氧的吸附就更明显，几乎所有的超微粒子在氧气气氛下都发生氧化现象，即便是热力学上氧化不利的贵金属，经特殊处理也能氧化。最近我们实验室对超微金粉在氧气中放置氧化的 XPS 研究表明，金超微粒子上有多重吸附态的氧，并有 +1 价金出现。现在，用贵金属粒子作催化氧化剂的报道已有很多。

近年来发现一系列金属（Ni、Fe、Cu、Au 等）超微粒子沉积在冷冻的烷烃基质上，经特殊处理后金属粒子有断裂 C—C 键或加成到 C—H 键之间的能力，如 Ni、Fe 等形成稳定的具有 $M_xC_yH_z$ 组成的准金属有机粉末，该粉末对催化氢化具有极高的活性。

同物不同粒径的超微粒子可起不同的催化反应这已是比较普遍的现象。Harriott 证明用银粒子催化氧化 C_2H_4 ，当粒径小于 2.0nm 时产物为 CO_2 和 H_2O ，大于 2.0nm 主要是 C_2H_4O 。Poppa 还发现在 Pd 粒子小于 4.0nm 时，CO 可在其上发生歧化反应，大于 4.0nm 时则不能。CO 在金属超微粒上发生歧化反应以及通入氢气时反应如下：



对于这样反应，我们更希望得到的是含有多个碳的 CH_4 同系物。目前在 Fischer-Tropsch 反应中很多体系都采用了这样的超微粒子。

综上所述，超微粒子的催化研究使我们对催化中许多问题的认识更深化了一层，同时，它所存在的尚未解决的问题为进一步地研究提供了广泛的课题，相信在这一领域里会大有可为。

超声的化学效应与应用

宋心琦

(清华大学化学系 北京 100871)

一 引 言

超声指振动频率高于 16 千赫 (kHz) 的声波, 作为超声技术应用的器件的频率上限为 1 兆赫 (MHz), 但常用的频区为 20—50kHz。产生超声的方法很多, 但适合于化学过程所需要的功率与频率的超声, 多由压电晶体或磁致伸缩元件产生。

超声用于有机化学反应的报道, 始见于 1938 年, 主要研究用水作共溶剂的条件下, 酯类及乙缩醛的水解; 碳碳键、碳卤键的断裂和氧化等反应。非水溶液中超声的化学效应则在 70 年代才开始进行研究。

通常认为, 超声效应和以下几种现象的出现有关: 声压变化时, 溶剂受到压缩和稀疏作用, 使流体产生急剧的运动; 在产生气穴和温升很小的条件下, 将大量振动能输入微小体积时的微射流作用。其中比较直观、通常认为最重要的现象是气穴的出现。而且认为那些尺寸不稳定的微气泡在长大以致突然爆裂时产生的冲击波是超声对化学反应产生作用的主要原因。在上述过程中, 不仅有时可以观察到发光现象, 而且根据估算, 在微泡爆裂时, 可以在局部空间内产生高达 10^{11} Pa 的压力, 中心温度可达 10^4 — 10^6 K。

目前, 外力场对化学反应的影响已成为化学研究课题中的一个热点。它不仅为化学家开拓了促进和改变化学反应进程的新技术, 而且是传统的无外力场作用的化学热力学及化学动力学在理论上吸收近代物理学的成就积累经验与事实材料和重要途径。更重要的是, 它们将为工业应用提供新的工艺途径。

现在, 对电场、磁场、辐射对化学体系产生的作用, 已能在分子水平上进行定量或半定量的描述。但对超声场作用的解释, 则仍停留在对分子群体的机械作用机制的水平上。例如对固体表面的气蚀与洁净作用, 不混溶液体的乳化作用, 微泡爆裂时冲击波在微空间导致的高温高压对传质和传能的影响等, 都是解释超声的化学作用的重要依据。关于超声使键断裂而产生自由基的机制已有证明, 但尚不能证明其可适用于所有的化学体系。

已经有人把在超声作用下引起的化学反应或化学反应过程的改变称为声化学 (Sono-chemistry)。研究声化学的装置根据超声发生器的位置可分为两类, 一类放在反应器外, 超声波通过介质传过器壁而进入反应体系; 另一类是直接将超声发射器插入反应器中。目前, 反应体系和介质以液体为主。因一般超声洗涤器也可用作声化学的超声波源, 所以近年研究较多。

二 水相中的声化学

应用超声的早期工作，大多在水相中进行。超声可以使水相中产生过氧化氢和氢气，有些溶质在超声作用下的氧化和它在辐照下的初级化学作用相似，证明了在超声作用下，水分解成为氢氧自由基和氢原子。有趣的是，甲烷和乙烷的饱和水溶液在超声作用下，可以检测到甲醛和乙酸的存在，不过产率很低。

有机卤化物，例如 CH_2Cl_2 ， CHCl_3 及 CCl_4 在水介质中，接受超声作用使碳氯键断裂生成自由基的难易程度及自由基的稳定性顺序，与这些化合物的光解结果相同。

因为水是生命体系中无所不在的介质，这可能是水相声化学发展远远超前于非水液相声化学的重要原因。对像蛋白质、酶等生物分子的声化学研究表明，声致氧化还原作用是导致很多简单产物的主要机制。例如

■

对嘧啶、嘌呤、吡咯及卟啉等分子进行超声处理后，可明显地观察到其紫外吸收光谱的变化，说明产生了声化学效应。虽然尚缺乏定量的研究结果，但已可肯定高能超声将对生物体系产生有害的作用。

用超声作用于溶有苯的水溶液，可以检测到苯酚、苯二酚、乙炔、二乙炔的存在。特别值得提到的是还可检测到含氮有机物的生成，亦即在上述水相体系中，超声场对溶于水中的氮气竟起了固氮的作用！此外，超声还可以使公认的致癌物苯并芘变成无害的其他物质。并已证实，碳水化合物、多羟基化合物、脂肪酸和生物碱在超声作用下，都可形成用紫外吸收光谱能检测出来的产物。

对酸催化酯类水解的研究表明，超声可以加快水解速率，但其作用与体系温度成反比。例如苯甲酸甲酯和二甲苯甲酸甲酯的碱催化水解，超声的作用最为明显。

■

在常温下，超声一般只能使反应速率增大百分之几至几十。而当温度下降时，对反应速率的影响往往更大。通常，用溶剂结构在超声场作用下发生破坏来解释超声对反应的加速作用，实际上声促反应的机制并未完全了解。

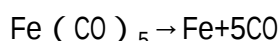
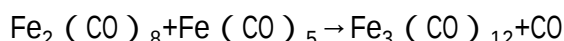
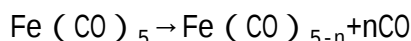
三 非水液相中的声化学

虽然水相中的声化学研究已有 30 多年的历史。但有机反应，特别是在非水溶液中的声化学研究却刚刚开始。目前工作主要集中在：（1）均相合成反应；（2）金属表面上的有机反应；（3）相转移反应；（4）固液两相界面反应等几个方面。虽然有关的工作报道不少，但尚未深入到反应机制的研究，因此，这一领域无论是在实验条件的探索和机理的研究方面，都是一块未经开垦的处女地。现将有代表性的一些工作简述如下。

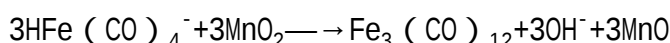
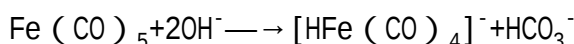
1. 均相反应

因为对过渡金属的羰基化合物体系的热化学与光化学都研究得较充分，选用这类体系进行声化学研究是很有意义的。Suslick 首先选择 Fe

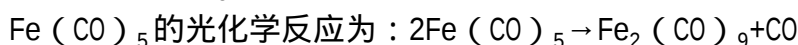
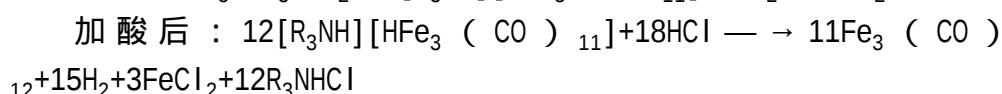
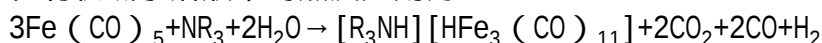
(CO)₅ (五羰基铁) 为对象, 在超声或在碱性溶液中, 都可以得到 Fe₃(CO)₁₂ 与微细的铁粉。其可能过程如下:



而在碱性溶液中的热反应已知为:



在有机碱水溶液中的热反应则为:



显然, 虽然有部分产物相同, 但三种反应是迥然不同的。这说明声化学反应有其自己的特点。

烷烃的声化学分解却与高温裂解或辐射分解相似, 都以生成自由基为初级过程, 这已经用自由基捕捉技术加以证实。但令人惊异的是, 20 下用超声作用于烷烃的裂解产物的产率竟与 1200 激波管裂解反应的结果相近!

2. 金属表面上的非均相反应

从超声对金属表面的气蚀现象和洁净作用, 很容易理解超声对金属表面上发生的化学反应的促进作用。下面是几个有明显效果的例子:

■

由于超声能有效的除去金属镁表面上的水与醇, 所以加超声后, 格氏反应的引发期可从 6—7min 缩短到 0.2min。近年来还发现超声对金属有机试剂用于有机合成时也有很好的效果。但是在这类反应体系中使用超声时, 对溶剂的选择非常苛刻, 如溶剂的挥发性、表面张力和粘度对反应的成败往往起重要的作用。

3. 相转移反应

过去 15 年里, 两相化学反应体系在使用相转移催化剂 (PTC) 方面获得了很大的成功。从超声所能产生的微粒化、乳化与固体粉化等效应不难想到, 它对相转移反应应当可以产生明显的效果。下面是几个有代表性的例子:

■

但有趣的是: 只加搅拌, 产率只有 31%; 只用超声, 产率也只有 38%; 而超声加上搅拌时的产率却可达 95%。

二苯胺的 N-烷基化是另一个有趣的例子:

■

最后一个反应表明, 超声与搅拌所促进的反应途径可能不同, 因而产物不同。

四 结束语

从上面介绍的代表性工作可以看出,超声对化学体系的作用具有广阔的工业应用前景,特别是对有金属参加的反应,如格氏反应和 Barbier 反应以及相转移反应,均可获得明显的效果。现在,在石油馏分的声化学裂解及矿物油高温蒸汽裂解方面已公布了许多应用超声技术的专利。超声可以起到节能和清除反应器壁上积碳的作用已有定论。丙烯酸类聚合物的聚合与解聚应用超声后可以得到不同于常规方法的分子量分布,也是一个值得注意的结果。

但是超声应用于有机合成反应的工作还仅仅是开始,许多反应的真实机制和声化学的本质还有待研究。尽管如此,超声可以促进化学反应,提高产率或改变反应条件是可以肯定的,问题是怎样选择好影响声化学反应的条件,以充分发挥超声对化学体系的作用,在这方面也需要广泛地进行试验和探索。

胶体分散体系的空缺稳定理论

郑 忠

(华南理工大学化学系 广州 510641)

本世纪 40 年代以前,胶体化学的理论,特别是胶体的稳定理论很不成熟,只是着重于现象的描述以及定性的解释。但是随着量子力学的发展,London 用量子力学处理伦敦-范德华力,Hamaker 又将它应用到处理胶粒之间相互作用,从而奠定了胶粒间相互作用的“长程范德华力”的基础。1941 年苏联学者 Д е р я г и н 和 Д а н д а у 以及 1948 年荷兰学者 Verwey 和 Overbeek 分别独立地提出了带电胶粒的稳定理论,称为 DLVO 理论。之后,随着聚合物及表面活性剂分子在胶粒表面上吸附的研究和聚合物溶液的统计热力学的发展,于 50 年代初期,发现聚合物分子吸附在胶粒表面上也像离子吸附那样,能使胶体发生稳定或聚沉。由此而发展起来的理论称为“空间稳定理论”。它是胶粒对聚合物分子产生正吸附时的稳定理论。至于胶粒对聚合物分子产生负吸附的影响,则早在 50 年代已发现负吸附能够使胶体发生聚沉。到 70 年代,进一步发现了负吸附也能够使胶体稳定。80 年代初以来,学者们不断提出一些理论对这种现象进行定量说明。这样,便促使胶体的第三稳定理论——空缺稳定理论(The Theory of Depletion Stabilization)的逐渐形成。空缺稳定作用既可以理解为胶粒表面形成空缺层使其稳定或聚沉,也可以理解为分散在溶液中的自由聚合物分子起稳定或聚沉作用。因此,如同空间稳定理论可称为吸附聚合物稳定理论那样,空缺稳定理论也可以称为自由聚合物稳定理论。

80 年代以来阐述空缺稳定的各种理论有:Feigin 和 Napper 的理论、Scheatjens 和 Fleer 根据他们发展起来的吸附聚合物统计热力学理论而提出来的空缺稳定理论、以及 Clark 和 Lal 提出的稳定理论。由于篇幅

所限，本文只介绍 Feigin 和 Napper 的空缺稳定理论。

一 空缺聚沉效应

1954 年 Asakura 和 Oosawa 第一个提出空缺聚沉效应。他们建立起这样一个模型：二平板状胶粒浸入聚合物溶液中，溶质分子被看作为刚球或刚棒且不被吸附。当二平板胶粒靠近到其表面距离小于溶质分子的直径时，在二平板之间区域内完全没有溶质分子，这就形成了完全空缺区。区内为纯溶剂，而区外则为体相溶液。这样，由于区内、外浓度的差异而产生渗透压，施加于平板胶粒上，使它们相互靠拢而发生聚沉。这一平板模型被他们进一步发展而适用于球状胶粒。

假设球形胶粒半径为 α 聚合物分子刚球的半径为 r ，且聚合物分子间不发生相互作用，胶粒中心距为 d 。根据 Asakura 和 Oosawa 理论，得到：当 $2\alpha \leq d \leq 2(\alpha + r)$ 时，所产生的渗透吸力位能 U_A 为：

$$U_A = -\pi_0 \frac{\pi}{12} (2\alpha + 2r - d)^2 (4\alpha + 4r + d)$$

式中 π_0 为极限渗透压。可直接用范特荷甫渗透压方程表示：

$$\pi_0 = \frac{N_2}{V} kT \quad (2)$$

式中 N_2 为聚合物分子总个数， V 为溶液的总体积。由此可见，增加聚合物分子的尺寸或溶液的浓度，都会使渗透吸力位能增大，有利于胶体的聚沉。

二 Feigin 和 Napper 的空缺稳定理论

它是从研究空缺区聚合物链节密度的变化及自由能的变化来阐述空缺稳定的。

1. 空缺区的聚合物链节密度

设单一胶粒平面浸入不被它吸附的聚合物溶液中，则聚合物分子的质量中心及链节密度的分布曲线如图 1 所示。

图 1 单一平面上聚物质心密度分布曲线

从图可见：当表面距离 $H < (r^2)^{1/2}/2$ 时，聚合物分子的质心不可能出现 [r 为分子链的末端距， $(r^2)^{1/2}$ 为分子链的末端均方根距离]；而当 $H \geq (r^2)^{1/2}/2$ 时的质心密度达到了体相溶液的密度，因而呈现一水平线，如图 1(a)。至于链节密度的分布则不相同。在胶粒表面处链节密度为零，随着距离增加，链节密度增大；直到 $H = (r^2)^{1/2}$ 时链节密度接近于体相溶液的密度，如图 1(b)。

如果二平行的胶粒平面浸入同样不被吸附的聚合物溶液中。则在二平面之间的空间（如果足够大的话）存在着许多自由聚合物分子。当二平面靠拢时，链节密度发生如图 2 所示的变化。

图 2 二平面在不同距离上聚合物链节密度分布图

根据二平面距离可以分成三个不同区域。(1) $H > 2(r^2)^{1/2}$ 。此时二平面有足够的距离，它们的空缺吸附层并不发生重叠，链节密度的分布是单一平面链节密度分布的简单组合。如图 2(a)。在这一区域内，二平面的靠拢只是简单地将溶液从二平面的空间（称为微贮存器）挤出到体相溶液中，显然这一过程并没有自由能的变化；(2) $(r^2)^{1/2} \leq H \leq 2(r^2)^{1/2}$ 。此时，由于距离缩短，二平面的空缺层发生重叠。空缺位置的密度增加，即链节密度减少。链节密度分布曲线如图 2(b) 那样呈抛物线状，在距离的中点处出现最大值。在这一区域内，当二平面进一步靠拢时，会将微贮存器中低浓度的聚合物溶液挤出到高浓度的体相溶液中，使微贮存器内溶液的浓度进一步降低。这是溶液的分离过程而不是混合过程，过程非自发，体系自由能增加，产生斥力位能；(3) $H < (r^2)^{1/2}$ 。由于此时二平面间距已小于聚合物分子的末端均方根距离，所以微贮存器无法容纳聚合物分子，而只有纯溶剂存在，链节密度为零，如图 2(c)。在此区域内二平面进一步靠拢只会挤出微贮存器中纯溶剂进入体相溶液中，导致它的稀释。这是个自发过程，体系的自由能减少，产生吸力位能。

从以上的分析可见，当二平面胶粒的距离 H 在 $(r^2)^{1/2} - 2(r^2)^{1/2}$ 之间时，二平面空缺层发生重叠，产生斥力位能。当聚合物溶液浓度较低时，产生斥力位能较小，胶粒容易聚沉，而当浓度较高时，产生的斥力位能较大，胶体趋于稳定。

2. 胶粒相互作用的自由能

Feigin 和 Napper 从理论上计算出二平面和二球面状胶粒空缺层重叠时体系自由能的变化。他们认为：当两个胶粒靠拢时会把微贮存器中的溶剂及聚合物分子挤出到体相溶液中，这时体系自由能的变化包括溶剂和聚合物从微贮存器到体相溶液中自由能的变化及溶剂和聚合物混合自由能的变化。他们确定了这一关系式，并据此求出自由能变化与距离的关系曲线。图 3 描述了两个平面胶粒在分子量为 20000 的聚氧乙烯水溶液中不同体积分数浓度 V_2^b 下的自由能曲线。从图上可见：(1) 不

同浓度的三条自由能曲线都具有峰值（在折合距 $\frac{d}{(r^2)^{1/2}} \approx 1$ 处）和谷值

（在 $\frac{d}{(r^2)^{1/2}} = 0$ 处），并且在 $\frac{d}{(r^2)^{1/2}} \geq 2$ 时 $G^p = 0$ ；(2) 自由能曲线的峰值和谷值都随溶液浓度的升高而增大。胶体要发生聚沉，胶粒必须要相互靠拢，它必须要越过位能曲线的峰值——势垒。因此势垒越高，胶粒越难越过，胶体越稳定。

三 影响空缺稳定的因素

从图 3 的位能曲线可见，随着聚合物溶液浓度降低，自由能曲线下移。当势垒降低到刚使胶体发生聚沉时，相应的体积浓度称为临界聚沉浓度 V_2^* ；另外，增加浓度，自由能曲线上移。当势垒增加到刚使胶体稳定时相应的体积浓度称为临界稳定浓度 V_2^{**} 。由于稳定是在高浓度区出现，而聚沉则是在低浓度区发生，所以 V_2^{**} 值总是大于 V_2^* 值。 V_2^{**} 值越

小表示该聚合物的稳定能力越强，而 V_2^* 值越小则表示其聚沉能力越强。所以讨论影响因素实质是讨论影响 V_2^* 和 V_2^{**} 的因素。

1. 聚合物分子量的影响

表 1 列出分子量为 4000—300000 的聚氧乙烯作空缺稳定剂对聚苯乙烯乳胶作用时的 V_2^* 和 V_2^{**} 值。从表中数据可见：（1）随着分子量增大， V_2^* 和 V_2^{**} 值同时减少。这就是说高分子量的聚合物既是良好聚沉剂，又是良好的稳定剂；（2）在任一相同分子量情况下 V_2^{**} 值总大于 V_2^* 值，这说明同一聚合物在高浓度下发生稳定作用，而在低浓度下发生聚沉作用；（3）对较高分子量的聚合物来说，比如 $M > 10000$ 时 $V_2^* M^{1/2}$ 和 $V_2^{**} M^{1/2}$ 均接近一常数。即 V_2^* 和 V_2^{**} 值均与 $M^{1/2}$ 成反比例。

2. 胶粒大小的影响

表 2 列出分子量为 10000 聚氧乙烯作自由聚合物时胶粒半径 α 与 V_2^* 和 V_2^{**} 之间关系。

从表中数据可见：（1）随着胶粒增大， V_2^* 和 V_2^{**} 之值同时减少，即尺寸较大的胶粒在高浓度聚合物溶液中呈现较大稳定性，而在低浓度的同样聚合物溶液中却呈现出较大的聚沉性；（2） $V_2^* \alpha^{1/2}$ 近似为一常数，故 V_2^* 与 $\alpha^{1/2}$ 成反比例关系。

表 1 聚合物分子量 M 对 V_2^* 和 V_2^{**} 值影响

聚合物 分子量	V_2^*	$V_2^* M^{1/2}$	V_2^{**}	$V_2^{**} \cdot M^{1/2}$
4000	0.22	13	0.55	35
6000	0.16	12	0.30	23
10000	0.055	6	0.21	21
300000	0.01	5	0.04	22

表 2 分子量 $M=10000$ 聚氧乙烯作自由聚合物时胶粒半径 α 与 V_2^* 及 V_2^{**} 值关系

胶粒半径 α /nm	V_2^*	$V_2^* \alpha^{1/2}$	V_2^{**}	$V_2^{**} \cdot \alpha^{1/2}$
19.4	0.056	0.25	0.36	1.59
38.8	0.039	0.24	0.30	1.87
77.6	0.026	0.23	0.23	2.03
155.2	0.017	0.21	0.18	2.24
310.4	0.010	0.18	0.15	2.64

3. 溶剂的影响

溶剂的好坏直接影响到聚合物的溶解及其分子在溶液中的形状。良好的溶剂与聚合物的相互作用力较大，可以使聚合物分子在溶液中充分伸展开来，它们的混合使体系的自由能减少更多；相反，它们的分离则

使自由能增加更多，因而 V_2^* 和 V_2^{**} 值都较小。对于不良溶剂，聚合物分子在溶液中呈卷曲状， V_2^* 和 V_2^{**} 值都较大。例如用分子量为 4000 的聚氧乙烯，若采用溶解性能较好的溶剂得 $V_2^*=0.03$ ， $V_2^{**}=0.28$ ；若采用溶解性能较差的溶剂得 $V_2^*=0.04$ ， $V_2^{**}=0.38$ 。可见，良好的溶剂在低浓度下具有更强的聚沉能力，而在高浓度下具有更强的稳定能力。

四 空缺稳定理论的实例

自 1975 年 Li-in-On 等人第一次发现空缺稳定现象以来，已经有不少实例，其中之一是 Cowell 等人的实验。他们用分子量为 750 的聚氧乙烯使聚苯乙烯乳胶产生空缺稳定，然后加入不同分子量的聚氧乙烯作自由聚合物。他们发现，当加入聚氧乙烯的分子量为 10000，体积浓度为 0.055 时，胶体发生聚沉；而当浓度增大到 0.21 时，胶体重新稳定。可见，低浓度下发生空缺聚沉效应，而在高浓度下发生空缺稳定效应。

关于非水介质的空缺稳定实验，也由 Clarke 等人实现。他们研究 SiO_2 胶粒在乙苯分散介质中，用分子量约为 2×10^6 的聚苯乙烯起空缺稳定作用的情况。发现当聚苯乙烯的浓度 $V_2^b = 0.015$ 时，该胶体开始稳定。

决定物质性质的一种重要因素 ——分子间作用力

段连运 周公度
(北京大学化学系 100871)

物质的许多性质与分子的大小、形状以及分子间作用力密切相关。在讨论物质的这些性质时不可忽视分子间作用力这一因素。在结构化学教学中也应给予恰当的地位。

一 分子间作用力的种类和性质

本文将分子间作用力看作是除共价键、离子键和金属键外基团间和分子间相互作用力的总称，它主要包括：离子或荷电基团、偶极子、诱导偶极子等之间的相互作用力；氢键；疏水基团相互作用力及非键电子排斥力等。大多数分子的分子间作用能在 10kJ/mol 以下，比通常的共价键键能小 1—2 个数量级。作用范围一般在 $0.3\text{—}0.5\text{nm}$ ，与其他力相比属于短程力。除氢键外，一般无饱和性和方向性。现将离子或荷电基团、偶极子及诱导偶极子等之间相互作用的能量与距离间有明确函数关系者列于表 1。

表 1 一些分子间作用能与距离的关系

作用力类型	能量与距离的关系
荷电基团静电作用	$1/r$
离子-偶极子	$1/r^2$
离子-诱导偶极子	$1/r^4$
偶极子-偶极子	$1/r^6$
偶极子-诱导偶极子	$1/r^6$
诱导偶极子-诱导偶极子	$1/r^6$
非键排斥力	$1/r^9-1/r^{12}$

最早被提出、并成为分子间作用力主要内容的是范德华力（van der Waals forces 简称范氏力）。它是人们在研究气体行为，发现在气相中分子之间存在吸引和排斥的作用时，用范德华方程以校正实际气体对理想气体的偏离而提出的。表 1 中作用能与 r^6 成反比的三种力统称为范氏力。其来源有下列三种：

1. 静电力（keeson force）

它是极性分子的永久偶极矩之间产生的静电吸引作用，其平均作用能为

$$E_{\text{静}} = -\frac{2}{3} \cdot \frac{\mu_1^2 \cdot \mu_2^2}{k T r^6} \cdot \frac{1}{(4 \pi \epsilon_0)^2}$$

式中 μ_1 和 μ_2 分别是两个极性分子的永久偶极矩， r 是两个分子质心间的距离， k 是 Boltzmann 常数， T 和 ϵ_0 分别是绝对温度和真空电容率。

2. 诱导力（Debye force）

它是永久偶极矩和诱导偶极矩之间产生的吸引作用，其平均诱导能为

$$E_{\text{诱}} = -\frac{\alpha_2 \mu_1^2}{(4 \pi \epsilon_0)^2 r^6}$$

式中 α_2 是分子 2 的极化率， μ_1 是分子 1 的永久偶极矩， r 和 ϵ_0 的意义同上。

3. 色散力（London force）

它是瞬间偶极矩与诱导偶极矩之间的相互作用，两分子间色散能的近似表达式为

$$E_{\text{色}} = -\frac{3}{2} \cdot \frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2} \left(\frac{\alpha_1 \alpha_2}{r^6} \right) \left(\frac{1}{4 \pi \epsilon_0} \right)^2$$

式中 I_1 和 I_2 分别是分子 1 和分子 2 的电离能，其余符号意义同上。

静电力和诱导力只存在于极性分子，色散力则存在于各种分子。对绝大多数分子，色散力是主要的，诱导力较小。另外，分子间的作用既包括吸引又包括排斥，与吸引力相比，排斥力是短程力。总的相互作用势能可表达为

$$E = \frac{A}{r^{12}} - \frac{B}{r^6}$$

式中 A 和 B 是可由实验测定的参数。

作为分子间作用力的主要形式，范氏力已被认识得比较清楚了。然而，层出不穷的新实验现象却不能由它得到令人满意的解释和预测，甚

至会得出与实验结果完全相反的结论。最能说明问题的例证是用聚乙二醇为固定相时，对 $C_6H_6Cl_6$ 的几种异构体进行色谱分离时所发现的“反常”现象。 $C_6H_6Cl_6$ 的 α 、 β 和 γ 异构体的偶极矩分别为 $7.07 \times 10^{-30} C \cdot m$ 、0 和 $9.34 \times 10^{-30} C \cdot m$ 。它们的色散力相近。就聚乙二醇与这三种异构体之间的静电力和诱导力而言，应当是 $\gamma > \alpha > \beta$ 。但异构体色谱峰的保留时间却是 β 远远大于 α 和 γ 。这说明强极性的聚乙二醇与 β - $C_6H_6Cl_6$ 的作用力大大超过它与 α - $C_6H_6Cl_6$ 和 γ - $C_6H_6Cl_6$ 的作用力。显然，在这些物质中存在着不同的基团与基团之间的相互作用力。

基团与基团之间的相互作用相当普遍地以不同程度存在于各种物质，尤其是生物大分子。在形形色色的基团中，荷电基团和疏水基团（如 -Ph 和 -R 等）堪称两个有代表性的类型。其中荷电基团又可进一步分为正电基团、负电基团以及由正负电荷共同构成的正负基团。属于正电基团的有三 H 基团（如 β - $C_6H_6Cl_6$ ）、双 H 基团（如 γ - $C_6H_6Cl_6$ ）和多 H 基团。属于负电基团的除官能团如 ■ 及 ■ 外，还包括 $R-NO_2$ 、酯类及环氧烷等含双负电荷的基团。正负电荷基团多以多正一负的形式出现，如 ■ 和 ■ 等。在生物化学中，这种荷电基团间的相互作用常被称作盐桥作用或盐键。蛋白质分子中的 $-COO^- \cdots H_3^+N$ 之间的相互作用即为一例，文献 1 列出了许多荷电基团。

上述 $C_6H_6Cl_6$ 几种异构体色谱分离时的“反常”现象，可从基团间的这种相互作用得到合理解释。 β 异构体中有二组三 H 原子基团（图 1），而 α 和 γ 异构体中只有双 H 基团。当 β 异构体与聚乙二醇接近时，后者的氧原子靠近并落入前者三 H 基团的势阱，从而产生较大的吸引势能。

由于荷电基团或极性基团彼此间的相互作用较强而使它们倾向于聚集在一起，排斥非荷电基团或非极性基团，使这些基团也相互聚拢，从而产生一定的熵效应和焓效应。这种非荷电基团或非极性基团之间的相互作用又称为疏水基团相互作用。图 2 示出这种疏水基团相互作用的情形图中 A 和 B 为疏水基团，圆圈代表水分子。在水中相互作用后，从 A.....B 间非极性面置换出来的水分子成为无序的水分子，体系熵增加，自由能降低。这种起源于疏水性基团相互作用的缔合，使两个非极性区域间的接触稳定化。在蛋白质分子中，苯丙氨酸、亮氨酸、异亮氨酸等较大的疏水侧链基团，就是靠这种相互作用缔合形成“疏水区”的。疏水基团的相互作用能也很可观，例如简单的 ■ 作用，其平均作用能可达 $3kJ/mol$ 。

基团间的相互作用与范氏力有明显的区别。首先，荷电基团之间的相互作用，虽然本质上也是一种静电作用，但是其平均作用能正比于正负电荷量而不是偶极子的偶极矩（尽管在表达式上可以把两者统一起来，但电量与极矩是两个不同的概念）。疏水基团相互作用能大小则主要与熵效应有关。其次，正如文献 1 所阐明的，荷电基团间的相互作用能决非单个原子上电荷间作用能的总和。如三 H 基团与 ■ 之间的作用能大大超过单个 ■ 与 ■ 作用能的 3 倍。其道理显而易见：当 ■ 的氧原子落入三 H 基团的势阱后，运动自由度减少即脱离势阱的机会减少，停留和接触时间增长，如此可使得在各时间、各间隔距离下作用能的统计平均值大大增加。第三，也是最重要的，是基团间的相互作用具有高度的构

敏性。这种构敏性包括相互作用的两个基团既要在空间结构上适应，又要在电荷分布上适应。如上所述，范氏力的大小主要由分子的偶极矩、极化率以及电离能等普通性质所决定，而基团间的相互作用力大小首先决定于这些基团在结构和电荷分布上是否合适。结构越适合，相互作用能就越强。例如，空间适应性较强的 CH_3 与 CH_3 基团的作用能就远远大于 CH_3 与 CH_3 基团的作用能。因此，基团间的相互作用力又是一种有选择性的分子间作用力。

非键电子的排斥作用存在于一切物质。它与 Pauli 斥力有关，属于短程力。迄今，人们对它的本质尚未认识清楚，只能给出一些经验表达式。

氢键可视为一种特殊的、较强的分子间作用力。它与范氏力的最大差别是有饱和性和方向性。

在同一体系中往往同时存在着几种不同的分子间作用力。这在生物化学中尤为常见。例如，在球蛋白中，蛋白质分子的稳定构象或蛋白质分子的高级结构，主要由盐键、氢键、疏水基团相互作用及范氏力等分子间作用力所决定。有时，某种复杂的相互作用，可能既包含化学键成分，又包含分子间作用力成分。例如酶与阻化剂的相互作用就可分为两类：一类是电子受体与电子给体间的络合作用，另一类是包括范氏力和疏水基团相互作用在内的分子间作用力。

二 分子的大小和形状

与分子间作用力密切相关的另一个问题是分子的大小和形状。两个分子间的作用势能随着其质心间的距离而变化。当两个分子相互接近，吸引力与排斥力达到平衡时，体系能量最低。此时分子间保持一定接触距离，即分子占有一定的体积。相邻分子间的边界是由范德华半径（以下简称范氏半径）决定的。范氏半径就是相邻分子相互接触的原子所表现出来的半径。它比原子的共价半径大，而且变动范围大，即守恒性差。现在应用最广的范氏半径是由 Pauling 所给的数值，而数据最全而又被一些人认为是迄今最合适的范氏半径是 Bondi 所给的数值。表 2 列出一些原子和基团的范氏半径。人们可根据需要，选用其中的一套，但不宜混用。由于实验数据不断积累，有些人通过对新的结构数据进行归纳整理，以求得更适合于实际情况的范氏半径值。

表 2 一些原子和基团的范氏半径 /pm

Li (182)	Si 210	Se 190 , [200]	Cu (143)
Na (227)	Ge 219	Te 206 , [220]	Ag (172)
K (275)	Sn (227)	F 147 , [135]	Au (166)
Mg (173)	Pb (202)	Cl 175 , [180]	Zn 139
H (120) , [120]	N 155 , [150]	Br 185 , [195]	Cd 162
B (213)	P 180 , [190]	I 198 , [215]	Hg 170
Al (251)	As 185 , [200]	He 140 , [140]	Ni (163)
Ga (251)	Sb 190 , [220]	Ne 154 , [154]	Pd (163)
In (255)	Bi 187	Ar 188 , [192]	Pt (175)
Tl (196)	O 152 , [140]	Kr 202 [198]	CH ₃ - , [200]
C (170) , [172]	S 180 , [184]	Xe 216 , [218]	

由于原子在空间排布上具有方向性，分子本身有时也会发生扭变，因而分子具有一定的形状。如果能够测定分子的结构，了解分子内部的键长、键角及扭角等有关的构型和构象参数，即可搭出分子骨架。再考虑有关原子（或基团）的范氏半径，就可搭出分子的立体模型，得到分子的大小和形状，以便研究分子的某些性质。

在固体或液体中，分子间作用力的存在，一方面使分子中各原子都占有一定的体积，都有一定的作用范围，要考虑它们之间的空间阻碍效应。另一方面要考虑分子间尽可能进行密堆积，以降低体系的能量，使分子充分利用空间而不致出现很大的空隙。当然，在有方向性作用力参与时，分子在晶体中的堆积密度必然受到削弱，以致晶体具有空旷结构，如冰和许多有机分子晶体。

三 分子间作用力及分子的大小和形状 在结构化学及实际工作中的意义

【例 1】了解空间阻碍效应

空间阻碍效应是一种基本的结构化学效应。它与共轭效应和诱导效应等一样，是了解化合物性质的重要依据。由于空间阻碍效应（主要是分子内部有关基团之间的相互排斥作用），使分子的构型及与此有关的性质（如对称性）发生了较大变化。例如，联苯分子

■

由于邻位取代基 R_1 和 R_2 的空间阻碍效应，当 R_1 和 R_2 较大时，两个苯环不能共面，破坏了镜面对称性，使该分子具有旋光性。许多有机反应，由于空间阻碍作用减少了反应基团互相接触的机会，导致了产率降低。利用空间阻碍效应，可以控制反应进行的部位，使反应主要向生成某一产物的方向进行。从而提高该产物的选择性，甚至可获得单一的产物。例如，在 X - 的取代反应中，在通常条件下，对位、间位和邻位的产物有一定比例，很难得到单一的对位产物。欲得单一的对位产物，可利用环糊精保护法控制反应进行的部位。环糊精具有管状结构，其内壁由疏水基团组成。当在环糊精水溶液中加入 X - 后，环糊精内壁的亲油效应使 X - 进入管中，露出两头，再进行反应，可获得单一

的对位取代产物 X--Y。

【例 2】了解固体物质的表面吸附性质

固体对气体的物理吸附源于固体表面原子或分子与气体分子间的作用力。吸附量与固体的比表面大小有关。比表面可根据固体对某种气体分子的单层饱和吸附量及分子的截面积来求算。常用的吸附气体是氮气，其分子的截面积为 0.162nm^2 。用氮气低温（ -195°C ）吸附法测定比表面计算公式是

$$S_g = 0.162 \times \frac{V_m}{V \times W} N_0 (\text{nm}^2 / \text{g})$$

式中 V_m 、 V 、 N_0 和 W 分别是单层饱和吸附量、气体摩尔体积、阿佛加德罗常数和固体质量（g）。

在工业生产和实验室工作中，常利用多孔物质对不同气体或液体的选择性吸附，将它们分离和提纯。例如用 5A 分子筛使石油脱蜡，分离直链烷烃和侧链烷烃以及使气体和液体深度干燥和纯化。凡直径比固体的孔道小的分子都可进入孔窗，凡直径比孔道大的分子都被拒之门外，从而将不同大小的分子分开。

极性物质在水表面上的吸附是迄今研究得较多、应用较广的一类。水表面上单分子层吸附的性质与分子大小相关。吸附分子的截面积可以测定，也可以利用构型参数和范氏半径近似算出来。例如，长链有机酸 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$ ，分子量为 284，密度为 0.85g/cm^3 ，则其摩尔体积为 330cm^3 ，一个分子的体积为 0.55nm^3 。根据分子的构型参数及范氏半径，求得分子的长度为 $18 \times 154 \times \cos 35^\circ + 200 + 140 = 2.61(\text{nm})$ ，因此，分子截面积为 $0.55\text{nm}^3 / 2.61\text{nm} = 0.21\text{nm}^2$ 。这一数值与由该有机酸在水表面上单层饱和吸附时截面积的测定值 0.205nm^2 是较符合的。

【例 3】药物与受体的相互作用

肾型高血压是由肾素（renin）降解后，经过血管紧张素至转化酶（ACE）的作用，在体内产生血管紧张素（一种八肽），使之失调所引起的。经过多年研究，发现 ACE 中存在一个活性空腔，如图 3 所示。

在此空腔中至少有 4 个活性部位：a 为一带正电荷活性点，要求一带负电荷的基团和它形成盐键；b 为一疏水区，要求一疏水基团和它相互作用；c 为一含 Zn^{2+} 的活性点，要求一配位体与其形成配位键；d 为一由 H 和电负性大的原子组成的基团，要求另一电负性大的基团和它形成氢键。如果能够设计一种药物，其大小能够进入空腔，并具备和 ACE 结合的活性基团，那么此种药物和 ACE 结合后，就会阻止 ACE 的活性，不再产生血管紧张素，即能降低血压。根据上述考虑，经过对上千种药物的筛选，制得目前市售的降血压药卡托普利（captopril）。它具备上述功能，是治疗这种高血压病的良药。卡托普利为巯基甲基丙酰脯氨酸（S，S），由结构式可见，卡托普利具备了和 ACE 结合的功能，能进入 ACE 的活性空腔。和活性部位结合，阻止 ACE 的催化作用，有降低血压的效果。由于巯基具有臭味，对各种金属的配位作用缺乏特异选择性，人们经过大量筛选，又得到另一种更有效的降压药，其结构式如下：

若干和人体肾素类似物的空间结构已经测定。可以预期，若详细测定人的 ACE 的结构，了解活性空腔的大小、活性点间的距离及作用性质，

将对药物的设计起指导作用。

【例 4】物质的溶解性——相似相溶原理

溶质在溶剂中的溶解性，可用“相似相溶”原理表达。这一经验原理指出：结构相似的物质易于互溶，结构相差较大的物质不能互溶。其中“结构”二字的含义有两层：一是指物质结合在一起所依靠的化学键或分子间结合力的形式，二是指分子、离子和原子的相对大小及离子的电价。

溶解过程总是熵增加的。若溶质和溶剂结构相似，则两者间的相互作用能和它们单独存在时差别不大，即 ΔH 较小，自由能减少，因而互溶，如水和乙醇；若溶质和溶剂结构差异很大，如水和苯，当苯分子进入水中时会破坏水内部的部分氢键，也破坏苯分子间较强的色散力，代之以水和苯分子间较小的诱导力，使 ΔH 超过 $T \cdot \Delta S$ ， ΔG 为正，溶解不能进行，因而水和苯不能互溶。

像丙酮和四氢呋喃等物质，既能接受 H 而和水分子生成氢键，又有很大部分和非极性的有机溶剂相似，因而它们能与水和油等多种溶剂混溶。

总之，分子的大小、形状和分子间的相互作用是涉及到有机、药物合成、生物化学、表面科学及分子光谱学等多种学科的、内容非常丰富、应用极其广泛的课题之一。它既包含分子的几何性质，又包含分子的电子性质。有些方面迄今尚未认识清楚，有待深入揭示其本质。以提出明确图像。在结构化学教学中，应当给这一课题以足够重视，并在阐明经典概念（范氏力）的基础上，强调指出它的新内容。

分子力学的基本原理

杨 频 张士国

（山西大学分子科学研究所 太原 030006）

（山东滨州师专化学系 256600）

分子力学（molecular mechanics），又叫力场方法（force field method），目前广泛地用于计算分子的构象和能量。这一方法的产生可以追溯到 D.H.Andrews 的工作（1930 年）。其基本思想是：在分子内部，化学键都有“自然”的键长值和键角值。分子要调整它的几何形状（构象），以使其键长值和键角值尽可能接近自然值，同时也使非键作用处于最小的状态。在某些有张力的分子体系中，分子的张力可以计算出来。但直到 1946 年，T.L.Hill 才提出用 van der Waals 作用能和键长、键角的变形能来计算分子的能量，以优化分子的空间构型。Hill 写道：“分子内部的空间作用是众所周知的，（1）基团或原子之间靠近时则相互排斥；（2）为了减少这种作用，基团或原子就趋于相互离开，但是这将使键长伸长或键角发生弯曲，又引起了相应的能量升高。最后的构型将是这两种力折衷的结果，并且是能量最低的构型”。同时，Dostrovsky 和 Westheimer 成功地用比较方便的方式处理各种卤素原子参与的 SN_2 反

应速率，得到了比较令人满意的结果。至此，分子力学的思想和方法就建立起来了。虽然，Westheimer 的有关计算表明，分子力学可以说明分子的构象、能量等一些性质，但在 40 年代分子力学并没有得到发展。直到 50 年代以后，随着电子计算机的发展，用分子力学来确定和理解分子的结构和性质的研究才越来越多。直到这时，才可以说分子力学已成为结构化学研究的重要方法之一。近几年来，随着现代技术的发展和运用，特别是计算机技术的发展，分子力学方法已不仅能处理一般的中小分子，也不仅主要应用于有机化学领域，而且能处理大分子体系。在其他的一些领域，如生物化学、药物设计、配位化学中，都有了广泛的应用。

一 基本思想

分子力学将分子看作一组靠某种作用力维系在一起的原子集合，这些原子在空间上若过于靠近，便会相互排斥，但它们又不能远离，否则连接它们的化学键以及由这些键构成的键角等会发生变化，即出现键的拉伸或压缩、键角的扭变等，会引起分子内部应力的增加。每个真实的分子结构，都是在上述几种作用达到平衡状态的表现。分子力学从几个主要的典型结构参数和作用力出发来讨论分子结构，即用位能函数来表示当键长、键角、二面角等结构参数以及非键作用等偏离“理想”值时分子能量（称为空间能，space energy）的变化。采用优化的方法，寻找分子空间能处于极小值状态时分子的构型。分子的空间能 E_s 可表示为：

$$E_s = E_c + E_b + E_t + E_{nb} + \dots \quad (1)$$

式中 E_c 是键的伸缩能（compression energy）， E_b 是键角弯曲能（bending energy）， E_t 是键的二面角扭转能（torsional energy）， E_{nb} 是非键作用能（nonbonded energy），它包括 van der Waals 作用能，偶极（电荷）作用能、氢键作用能等等。这种位能函数描述了各种形式的相互作用力对分子位能的影响，它的有关参数、常数和表达式通常称为力场。式（1）中的 E_s 对于某个分子来说，是它的构象的函数。由于在分子内部的作用力比较复杂，作用类型也较多；对于不同类型的体系作用力的情况也有差别。因此，不同的作者提出了许多种不同的力场。

二 力场的构成

1. 键长伸缩能和键角弯曲能

键的伸缩和键角弯曲是导致空间能改变的重要因素。典型的烷烃中碳-碳单键键长为 0.153nm， sp^3 杂化的碳原子的标准键角是 $109^\circ 28'$ 。我们把上述数值称为这类键长和键角的“自然值”或“本征值”，相对于这些值的任何偏离都会引起体系能量的升高。设想分子是由原子通过弹簧（化学键）连接起来的质点集合，则可用简谐振动规律来描述这种键长和键角的变化

$$E_c = \sum_{i < j}^N \frac{K_{cij}}{2} (l_{ij} - l_{ij}^0)^2 \quad (2)$$

$$E_b = \sum_{i < j}^M \frac{K_{bij}}{2} (\theta_{ij} - \theta_{ij}^0)^2 \quad (3)$$

这里 l_{ij} 、 θ_{ij} 为分子内部真实的键长和键角， l_{ij}^0 、 θ_{ij}^0 为无应力的键长和键的即“本征”键长和键角。当这种偏离较大时，其作用能也会偏离谐振规律。这时可用 Morse 函数或展开为 Taylor 级数来表示这种势能的变化。方程 (2)、(3) 分别表示由于键长、键角偏离其“本征值”所产生的能量变化，对整个分子的所有键长和键角求和。这里有几点需要说明：

(1) $K_c > K_b$ ，即伸缩能大于弯曲能，这也意味着在一般情况下，键角的畸变要比键长的改变量大。

(2) 由于分子内部的相互作用是复杂的、相互联系的，因此有时要考虑到键角和键长同时变化的效应即添加交叉项以改进力场的性质：

$$E_{sb} = \sum_{i < j} \frac{K_{ij}}{2} (l_i - l_i^0 + l_j - l_j^0)(\theta_{ij} - \theta_{ij}^0) \quad (4)$$

(3) 对于 sp^2 杂化的原子，形成共平面的 3 个键，它们键角的弯曲由面内和面外两部分组成，其面内和面外弯曲有不同的力常数，要分别按 (3) 式计算，其中面外弯曲的 θ_{ij}^0 的值为 0。

2. 扭转能

分子内部基团绕化学键的旋转会改变分子的构象，同时也改变了分子的能量状态。用二面角 (ω) 来描述这种运动形式。二面角改变时，对空间能 (E_t) 的贡献用 Fourier 级数形式表示为 (5) 式

$$E_t = \sum_j \frac{1}{2} V_j (1 - \cos(j\omega)) \quad (5)$$

一般情况下，只取前三项即可。由于二面角的扭转对总能量的贡献小于键长和键角的贡献，一般情况下二面角的改变要比键长和键角的变化自由得多。因此在一些处理大分子的力场中常保持键长、键角不变，只考虑二面角及其他的作用而优化整个分子的构象和能量（如用于计算多肽的构象和能量的程序 ECEPP）。

3. 非键作用能

一对非键原子之间的作用能是二者距离的函数，包括 van der Waals 作用能和静电作用能。在直接键合的原子之间和共同与一个原子键合的 1, 3 作用的原子之间的这种作用已经包含进去了。因此，对非键作用能的计算仅包括那些 1, 4 作用或更远的作用。对于 vanderWaals 作用可用两种函数 (V , V') 来描述：

$$V = Ar^{-12} - Br^{-6} \quad (6)$$

$$\text{或 } V' = A' \exp(B'/r) - C' r^{-6} \quad (7)$$

式中 A 、 B 、 A' 、 B' 、 C' 均为常数。(6)、(7) 两式中的吸引项都是与 r^{-6} 成正比，而排斥项不同。一般地说前者节省机时而后两者却能更好地描述原子间的非键作用。对于原子间的静电作用，作为一级近似，仅考

虑永久偶极 (μ_i, μ_j) 间的作用 V_{dip} :

$$V_{\text{dip}} = \sum_{i < j} \mu_i \cdot \mu_j / D \cdot r_{ij}^3 \cdot (\cos X - 3 \cos \alpha_i \cdot \cos \alpha_j) \quad (8)$$

式中 χ 、 α_i 、 α_j 、 μ_i 、 μ_j 的定义如图 1 所示, D 为介电常数。或直接采用静电荷 (q_i 、 q_j) 间的作用 V_q :

$$V_q = \sum_{i < j} q_i q_j / D \cdot r_{ij} \quad (9)$$

三 力场的参数化

分子力学力场的性能即它的计算结果的准确性和可靠性主要取决于势能函数和结构参数。这些有关力常数, 结构参数的“本征值”的置定过程称为力场的参数化。参数化的过程要在大量的热力学、光谱学实验数据的基础上进行, 有时也需要由量子化学计算的结果提供数据。各类键长、键角的“本征值”一般取自晶体学、电子衍射或其他的谱学数据, 键伸缩和角变力常数主要由振动光谱数据确定, 扭转力常数经常要从分子内旋转位垒来推算。文献[10]详细介绍了分子力学力场参数化的过程和方法。对于不同的力场不仅力场参数不同, 函数形式也可能不同。因此, 在将一个力场中的参数应用于另一个力场时应十分小心。一个好的力场不仅能重现已被研究过的实验观察结果, 而且能有一定的广泛性, 能用于解决未被实验测定过的分子的结构和性质。

四 分子结构的优化

当着手用分子力学进行计算时, 首先要给出欲计算的分子的结构。这种结构只是试探性的, 不一定是分子的稳定构象, 而且往往不是稳定构象。显然, 这里的稳定构象是指按(1)式表达的分子体系的空间能取极小值的状态。为此, 须将(1)式的总空间能 E_s 对所有描述分子构象的变量即分子各原子的三维坐标在一定的范围内求极小值。由于构成(1)式的各能量项(式2—9)都是原子坐标的非线性函数, 所以, 确定分子的稳定构象, 就是一个以 E_s 为目标函数的非线性最优化问题。对于像(1)式这样的一般函数, 目前数学上只能保证求得局部极小值, 即实现局部优化, 而不一定能求得全局极小值, 即最小值。在分子力学中, 当在给定的初始构象下优化时只能得到在这一构象附近的一相对稳定的构象。目前, 分子力学常用的优化方法有使用一阶导数的最速下降法和使用二阶导数的 Newton-Raphson 法。

五 分子力学计算的一般过程

一般的分子力学计算程序的工作过程大致都按图 2 进行。图 2 示出了计算时较简单的情况。用于描述分子初始结构的原子坐标可以使用分子内坐标、直角坐标或晶体坐标。从晶体数据得到初始结构数据往往是比较方便的, 若没有晶体数据, 则可用 Dreiding 模型来估计。分子力学

计算除了初始坐标是必需的外，还要提供分子的连接性即给出分子中所有原子的联接关系，以便让计算机自动搜索任何两个原子之间的作用，按不同的联接关系以不同的能量函数形式计算对总能量的贡献。计算中所用的能量参数大部分已在程序中准备好，有必要时，要对某些参数进行修改或增补。前已述及，分子总能量是原子三维坐标的函数，在计算完初始构象的分子能量后，要进行能量极小化的迭代，直到达到收敛标准为止。最终，计算机要给出分子体系优化的原子坐标，总空间能及各能量项的贡献。由于一般只是局部优化，这样的计算只能找到所用的初始构象附近的“最优构象”。所以，选择初始构象是非常关键的。若为了找到全局能量最低构象，须将所有可能的初始构象分别进行优化，最后进行比较，从而确定分子体系的最优构象。这对于较大的分子是不可能的，可能的初始构象的数目会随原子数目的增加而急剧增加。在选择初始构象时，应把从基本的化学知识方面考虑是不可能的构象略去。

分子力学的计算过程和结果，除了图 2 所示之外，不同的作者设计的分子力学程序还给出了其他的一些参数，如分子表面积、分子体积、分子的晶体堆积能等等。

目前已有许多种现成的分子力学程序可利用，可以通过美国印第安那大学的量子化学程序交换中心得到合适的分子力学程序。现在国际上比较流行的是基于 Allinger 的分子力学力场的程序：MM1、MMP1 和 MM2、MMP2，后两者是前两者的更新版本，MMP1 和 MMP2 可用于含有离域 π 键的体系的计算，Allinger 的程序可用于烃、醇、酚、醚、醛、酮、酸、酯等大多数有机化合物的计算。近年来也有用于络合物计算的报道。由 MM2 和 MMP1 结合而形成的程序 MMPM 既有新版本的力场参数，又能计算有离域 π 键的体系，而且还有可用于微机的版本。这一程序在国内许多单位得到了应用。我们用 MMPM 程序对 18-冠-6 及其碱金属配合物进行了计算，结果表明 18-冠-6 与 K^+ 有特殊的亲合作用，很好地再现了有关实验结果。Dorigo 等人用 MM2 研究了一系列羟基羧酸的酸催化的内酯化反应机理，指出亲核试剂的进攻方向与反应速度没有明显的关系，而反应过程中形成的四面体的破坏过程才是速度的决定步骤。

六 分子力学与量子化学计算

分子力学与量子化学计算的显著区别就在于：(1) 前者是经典模型，以原子为“粒子”，按经典力学运动，而量子化学则主要处理对象为电子，其运动服从量子力学规律；(2) 量子化学中，粒子(电子或原子核)间的相互作用服从库仑定律(在分子尺度上是准确的)，而分子力学中每对原子之间有一特定的作用势函数，原子不同或者原子虽然相同但所处环境不同，则势函数不同，即使对同一对原子，也无法给出准确的普适势函数。

分子力学与量子化学比较有以下特点：(1) 概念简明易于接受。分子力学中的总“能量”被分解成键的伸缩、键角弯曲、键的扭曲和非键作用等，比起量子化学计算中的 Fock 矩阵等概念来要直观易懂。(2) 计算速度快。量子化学从头算的计算量随原子轨道数目的增加，按 4 次方的速度上升，而分子力学的计算量仅与原子数目的平方成正比。(3)

分子力学的主要缺点就在于它只是一种经验方法，它的力场是在大量的实验数据的基础上产生的。由于各自的特点不同，它们所适于应用的范围也不同。分子力学宜用于对大分子进行构象分析、研究与空间效应密切相关的有机反应机理、反应活性、有机物的稳定性及生物活性分子的构象与活性的关系，但是，当研究对象与所用的分子力学力场参数化基于的分子集合相差甚远时不宜使用，当然也不能用于人们感兴趣但没有足够多的实验数据的新类型的分子。对于化合物的电子结构、光谱性质、反应能力等涉及电子运动的研究，则应使用量子化学计算的方法。然而，在许多情况下，将量子化学计算和分子力学计算结合使用能取得较好的效果。分子力学计算结果可提供量子化学计算所需的分子构象坐标，而量子化学计算结果又给出了分子力学所不能给出的分子的电子性质。

现代晶体学与化学

胡盛志

(厦门大学化学系 361005)

M.vonLaue 于 1912 年证实 X 光通过晶体产生衍射是现代科学中的一个关键性实验,它揭示了 X 光的波动性,并为晶体结构的研究开辟了门径,导致化学、物理学、生物学、矿物学、材料科学和晶体学本身真正进入分子水平,而且加速了它们之间的相互渗透,产生出新的学科生长点。

著名的结构化学家 J.D.Dunitz 说过:倘若没有 X 光晶体学的发现,真难想象当今化学会是一个什么局面。当前,大量的无机、有机分子和生物大分子的精确而又全面的结构信息主要来源于 X 光晶体衍射这个强有力的实验手段。由于 X 光、电子、中子和同步辐射先后用作衍射源,晶体结构测定理论和复杂计算机编程的发展以及自动四圆衍射仪和图像显示的进步,“晶体结构分析”这门古老学科正对化学和其它科学技术不断作出新的贡献。

根据统计,利用衍射方法测定晶体结构的论文正以每年超过 4000 篇的速度发表。这些分子和晶体结构信息是今日化学进展的重要标志,是人类认识自然、研究物质的组成、结构和性能以及相互转化的规律的宝贵财富。我们应高度重视这些科学储备的意义并善于利用这些资源。有幸的是,晶体学数据的整理和国际合作是如此卓有成效,在自然科学诸分科中堪称先进,化学家在检索或通过计算机查询时可以信手拈来,几乎不费什么功夫。

根据晶体学数据并藉助计算机绘制的分子结构立体视图受到非晶体学家们的极大重视。这种成对出现的图形在当今化学杂志上到处可见,它们描绘的不是一个分子的平面结构式而是立体构型。例如以小圆球表示氢原子,以热示性椭球表示非氢原子,配合物 $[M(H_2O)_2(C_6H_7N)_4](ClO_4)_2$ ($M=Cu, Co, Ni$) 中络阳离子的结构如下图所示。当用手掌或纸片将您的左右眼隔开并凝视左右视图为一个图形时,不难看到一幅美丽的三维空间结构图形,尤如一精制的分子模型呈现在你眼前。

晶体结构分析究竟如何影响化学的发展已有文献摘选进行过历史回顾,也有从横的方面讨论空间结构测定和构象分析,以及从静态结构探索化学反应的历程等。本文拟介绍晶体结构分析与当今化学前沿有关的某些方面,以求管中窥豹。

一 分子的空间结构

X 光衍射最先用于 NaCl 等结构简单的晶体结构分析,根据多晶(或粉末)衍射照相即可获得空间结构全部信息。对比较复杂的结构则主要

应用单晶结构分析，而且要求对被研究分子的结构或多或少有所了解。从 50 年代开始，有些比较复杂的结构还可在分子化学结构尚不清楚的情况下测定，一个典型的实例就是 1949 年 Crowfoot 等完成的青霉素结构分析。青霉素的碱金属盐的单晶在 1943 年就培养出来，藉助 IBM 穿孔卡片机花费大量计算时间才获得其三维电子分布。现在单晶结构分析已达到这样的水平，类似青霉素的小分子结构在顺利情况下几天之内就可分析完毕。不过，对于复杂的分子和生物大分子，仍然需要专家们用上成年累月的时间才能完成，例如 1988 年诺贝尔化学奖所表彰的工作。

我们知道，常规晶体结构分析所得到的是统计平均结构（或称平衡结构）。其前提是这些分子不仅是动力学或热力学上稳定的，而且它们在晶体内排列成三维周期性结构特征。所谓统计平均结构具有两重意思，即对空间而言它是数以亿计的晶胞的集体贡献，同时也是在一定时间范围内的长期表现，因为一般自动衍射仪收集一个衍射点强度的时间至少是以秒计的数量级。那么，为了研究当今化学前沿课题，例如揭示化学反应过程和催化作用，为了测定难以获得单晶的固体、液晶和与生命过程有关的大分子结构，传统的晶体结构分析正在如下几个方面得到飞快的发展。

1. 低温晶体学 在低温下收集衍射强度数据和分析到的结构信息至少有两个优势：一是能够测得精密的电子密度分布，一是可能测得不稳定分子的结构。前者是化学家盼望已久的，它与理论化学计算结果对照，将会极大加深人们对空间结构和成键本质的了解。后者配合光谱和波谱表征从而探索反应的历程，对这个问题本文后面将会进一步讨论。

无机固相化学的发展是与低温衍射技术紧密联系着的。例如碱金属低氧化物早在本世纪初就被预言其存在，但其结构的验证却是近几年的成就。由于熔点低，富水矿物酸的许多结构如 $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ （即 $(\text{H}_5\text{O}_2)_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ）也是最近才被表征。还有熟知的 β -白磷，其结构也是新的低温研究成果。

2. 同步辐射晶体学 同步辐射光源比通常 X 光机所提供的 X 光强度要高出 $10^3 - 10^6$ 倍，而且准直性好和带宽极窄，这就为极小的晶粒在极短时间内收集到分辨率极高的衍射强度提供了条件。由于波长可以挑选，例如利用 0.091nm 的短波长衍射减少辐射对于生物活性分子的损伤，以及通过多波长反常散射效应有利于突破晶体结构分析中的相角问题等，同步辐射在晶体结构分析中的应用带来的是革命性的变化。

长期以来，晶体学家一直努力从多晶（或粉末）直接测定晶体结构而跳过单晶培养这个“瓶颈”问题。现在利用同步辐射研究仅以多晶或薄膜存在的高温超导材料（例如 $\text{Ba}_2\text{YCu}_4\text{O}_8$ 等）、生物液晶和脂膜以及多晶分子筛的晶体结构方面都已取得了重要的进展。利用同步辐射源进行 X 光广延吸收边精细结构（EXAFS）的研究测定无定形中原子近邻环境也是近年来发展很快的研究手段，其成果令人瞩目。

还应指出，同步辐射具有脉冲式的特定时间结构，脉冲间隔为 μs 数量级，脉冲宽度以 ps 计。晶体学家正利用时间分辨衍射研究某些反应过程和固相中的微扰现象，企图突破传统 X 光晶体学的一大局限。目前还有同步辐射进行时间分辨 X 光粉末衍射研究 CdCO_3 热分解的报道，也获

得清晰的 120ps 曝光时间的小分子和一蛋白质的 Laue 相片，其意义是深远的。

3. 电子晶体学 相对于 X 光晶体学，近年提出的电子晶体学，有如下两个内容，即用电子衍射和电子显微镜来研究固相表面或有机分子结构，特别是色素、生物膜和液晶等生物大分子的结构。低能电子衍射（LEED）的成就已开辟出“表面晶体学”（或“二维晶体学”）新领域，而 1982 年诺贝尔化学奖授予英国 A.Klug 就是表彰他对电子晶体学成功应用于核酸-蛋白质复合体空间结构。在表面科学中，LEED 确定键长和键角的作用与 X 光衍射在固体结构化学中所起的作用相同。使用氮和其他原子衍射技术还可测定表面结构与粗糙程度，其进展不仅极大丰富了人们对表面结构的认识，而且有助于化学家弄清很多原本若明若暗的化学课题和技术关键，促进化学催化这一化学优先领域的发展。

X 光晶体学对作为当前生物学发展主流的分子生物学的发展曾作出历史性的贡献，而生命力旺盛的 X 光晶体学在方法和技术上的每一进步都在推动生物大分子（包括蛋白质、核酸、多醣和病毒等）的晶体结构研究。大分子晶体学家有一种时代责任感，因为无论从测定的技术难度和对化学和生物科学的贡献来说，揭示一个有意义的生物大分子结构，犹如在人类探索生命奥秘的漫长而又崎岖的道路上竖立起一块里程碑。因此可以作如下预料：假若目前正在努力研究生物固氮酶的作用活性中心结构的晶体学家们，在本世纪之内继光合作用活性中心得到揭示而一举摘取诺贝尔奖的桂冠，并不会使人们感到意外。

我国第一个同步辐射源已于 1989 年出光，进行低温晶体学和电子晶体学研究的条件已具备并作出了很好的工作，发展的前景是极其光明的。

二 分子的反应性能

1. 固相有机反应 固相反应有如下特征：不能随意调节浓度，反应常在界面上进行，多以加热或光照方式促进反应或扩散，而更重要的是固相反应产物（包括表面和体内反应）多呈单一性。后者系固相反应必须伴随着最小的原子、分子移动，我们不妨称之为“结构最小改变原理”。

试看反式肉桂酸的二聚反应。我们知道，在溶液中双键的环加成是对称性禁阻的，仅在光照下才是对称性匹配，产物为顺、反式共存的环丁烷衍生物。

固相反应则不同了，如上图所示。我们知道，反式肉桂酸有 α 、 β 和 γ 三个晶相，其分子堆积方式各异。由于 α 相的相邻双键（相距约 0.4nm）呈中心对称联系，光二聚反应产物为单纯的心对称反式异构体。 β 相的相邻双键（相距亦 0.4nm 左右）以平移联系着，光照后环化产物则为具有面对称的顺式异构体。在双键分离较远的 γ 相，即使光照也不反应。反应的全貌是极为清晰的。

上述晶体结构制约的光聚合反应在 70 年代引起一股研究热，人们期待在不对称合成这一关键课题上有所作为。困难的是控制晶体结构，因而去寻求最新设计，即在晶体的表面上做文章。请看溶液中的如下催化反应，产物是原手性不同的混合物：

那么，如何从晶体表面反应获得手性产物呢？原来，反应物顺-2-甲基丁烯-[2]-酸是一非手性分子，但其晶体结构属空间群 $P\bar{1}$ ，而该晶体的某些表面可呈现二维空间群 $P2$ 对称，从而成为手性模板，提供我们在它们上面进行不对称合成的舞台。

上图为反应物的晶胞示意，其上下两个晶面为 $(\bar{2}10)$ 和 (210) ，与之垂直方向存在二次轴对称，正是所需模板所在。不难看出，反应物 X_2 （如 Br_2 、 HBr ， HCl 等）从单晶上下表面接近时，生成的将是单一手性的产物。显然，为了获得理想的结果，单晶的品质和其他不必要晶面的覆盖都是重要的。尽管在技术上存在难题，但从学术构思而言，毕竟非同凡响。

2. 催化反应 正如前述，晶体学家是不囿于晶体的静态研究的。一旦他们获得化学反应的介稳中间体单晶，就设法从反应物和中间体的结构谨慎地推断一个反应的历程。试看如下有催化剂 $Co_2(CO)_8$ 存在时的一个成环反应：

晶体学家在获得反应中间体 $Co_2(CO)_4(HC_2Bu^t)_2(C_2H_2)$ 的单晶后，成功地测定其结构如左图所示。可以看出，三个乙炔已联成六碳链，而两个叔丁基相距 $0.32nm$ ，一旦分隔它们的 $Co-Co$ 键断裂，就可圆满地结合成邻二叔丁基苯。虽然我们并不清楚反应物如何形成中间体的过程，也不知道其他中间体的情况，但上述结构分析显然有助于了解反应历程的。

另一可以打开碳—碳三键、使乙炔环化成苯的催化剂是 $Ni_4[CNC(CH_3)_3]_7$ ，这又是一个原子簇化合物，它可在不同条件下进行许多催化反应，其晶体和分子结构业已确定。由于这个四核 Ni 的特定空间分布，乙炔环化成苯的图像远比上述双核 Co 的情况清晰。原子簇化合物成为当前热课题原因之一正是因为它们有助于了解表面化学吸附和催化过程，在均相和多相催化之间搭起桥梁，具有重要的理论和实践意义。

3. 一般反应 严格地说，只有将反应的各中间体分别鉴定后，才能对其机理作全面的了解。为了应付这一挑战，另一手法就是充分利用已有的晶体结构数据，采用统计方法去剖析一个反应是如何从始态到达终点的。

例如从晶体数据库中搜寻和筛选 $[I—I…I]$ 、 $[S—S…S]$ 和 $[O—H…O]$ 三类原子间距，根据多碘化合物、氢键体系以及如下一类共振结构的 S 原子间距数据绘制下图，图中纵横坐标分别为 $I…I$ 和 $I—I$ 间距等：

我们从图中不难得到拟合曲线。令人惊奇的是这些曲线与熟知的 $H_2+H \rightarrow H+H_2$ 反应位能面上所揭示的反应途径何其相似。这就启发我们可将交换反应和 $H_2+H \rightarrow H+H_2$ 联系起来，其中间态应为一列具有线型结构的 $[X…Y…Z]$ 。

以上对比仅利用原子间距这一个结构参数。如采用键角和扭转角等更多的结构信息去统计分析一类相近似的分子，原则上可以探究较复杂化学反应的中间态和历程。这个利用静态结构数据相关研究分子动态行为的技术，颇似连接分离的图片而最终放映出电影一样，势必有助于化

学家用理论计算来研究化学反应的规律。

晶体结构研究对当代化学发展的贡献是多方面的，以上讨论只是挂一漏万。应该强调的是晶体学家不是单纯追求微观世界空间结构的美学而自我陶醉于其中；在认识客观世界的同时，还力图了解合成、结构及其与性能的关系，其最终目的就是要充分利用自然资源及合成性能殊异的材料，最大限度地满足人类生存和发展的需要。最近一个有趣的实例是抑制爱滋病毒的药物 AZT ($C_{10}H_{13}N_5O_4$)，其晶体结构先后被俄、加、美、英四国晶体学家独立进行研究，以致在 1986 年至 1988 年间有 4 篇内容相同的晶体结构报告相继发表，可以说是空前绝后的记载。从中可以看出人们对一个新化合物结构执着追求的欲望是何等强烈！

目前合成化学家正在和结构化学家协同作战，一旦拿下结构，随即千方百计把它合成出来并进行化学修饰和新一轮的分子设计。例如，为了粮食的增产，晶体学家们正在研究天然的植物激素和昆虫信息素等的分子和晶体结构，然后仿造以便应用于全世界的粮食生产。又如油菜花粉中的微量芸苔素交脂，研究者不辞劳苦地在油菜花上采集花粉的蜜蜂腿上收集到 227kg 的花粉，然后从中分离到 15mg 样品，最后居然培养出单晶并幸运地测出结构，发现该分子中有一个过去未曾发现过的七原子环。根据结构信息，化学家合成几个类似物，农学家们就将它们应用于生产土豆、大豆和其他蔬菜，以估计它们的效果。可以毫不夸大地说，化学与物理学是当代自然科学的轴心，而晶体结构分析不仅对化学本身作出了卓越的贡献，而且正在大步走出象牙塔，共同努力造福于人类。

分子高振动激发态的光谱学和动力学

赵新生 高盘良

(北京大学化学系 100871)

激光和分子束技术的发明与运用，极大地推动了化学动力学和分子光谱学这两个化学学科分支的发展。微观化学动力学研究经 20 多年的发展，现阶段已成为物理化学的前沿领域之一。分子光谱学被注入新的血液，是当前认识微观世界的基本工具，而这二者的发展，使过去一直不能想象或被认为不可能的事成为现实，揭示出许多新的现象与规律，深化了人们对微观世界的认识。例如，过渡态一直作为假设存在于化学动力学理论中，现在科学家们设计出各种巧妙的实验，证实过渡态的存在，最近又直接获得了过渡态附近的分子光谱。飞秒级 ($10^{-15}s$) 的超短脉冲激光器可以允许人们实时地追踪一个基元化学过程的进行。高振动激发态的研究发现了分子体系中的量子混沌现象。本文拟就“高振动激发态的研究状况”这一问题，作一简要的介绍。

一 高振动激发态研究的历史

众所周知，一般化学反应都需一定的活化能，分子被活化，或形成

活化中间体后，主要的能量存贮方式是振动激发。因此，对高振动激发态性质的把握是深入、细致、准确地认识化学运动规律的重要环节。这里所谓的高振动激发态大致是指在室温下的分布数可以忽略的、能量约在 40kJ/mol 以上的那些振动激发能级。对这样的能级的高分辨的研究用传统的方法难以达到。人们对其性质长期以来知之甚少。

对高振动激发态的重视，应该说起始于化学动力学。在单分子反应的 RRKM 理论中，高振动激发态是理论的核心。这一理论的创始人大胆地假设分子在高振动激发态下的一个性质：分子内的振动能可以在简并的能级间流动。这一假设是如此地违背当时人们的观念，以至于尽管它可以较成功地解释一些实验现象，仍然被冷落了很长时间。

70 年代初，用很强的 CO₂ 激光照射到分子上，人们发现了红外多光子解离现象。这一现象激起了人们以激光控制化学反应的热情。然而，一系列的实验，特别是李远哲教授及其合作者们的工作表明：CO₂ 激光引发的多光子解离一般不具有选择性，实验结果与以统计理论为基础的 RRKM 理论的预言相一致。期望的落空，说明了人们对高振动激发态认识上的偏差。这便诱发了广泛的理论与实验研究，导致了人们对分子内能量传递和振动弛豫概念的认可。

然而，分子光谱学家似乎还没有注意到动力学家所钟爱的术语，传统的光谱学观念仍然占着主导地位。1985 年，又一个意外的现象（量子混沌）报道了。光谱学家、麻省理工学院 R.W.Field 教授及合作者发明了一种称为受激辐射泵浦（stimulated emission pumping, SEP）的技术，这一技术的基本原理示意如图 1，由泵浦（pump）激光将处于电子基态的某一能级的分子激发至电子激发态的指定能级，随即用荡浦（dump）激光使一些电子激发态的分子返回到电子基态的振动激发态能级上。在众多的检测这一过程的手段中，荧光信号的减弱是重要手段之一。这一技术的特点是它可以使人们获得高分辨的高振动激发态的光谱。当把 SEP 技术运用于乙炔分子时，研究人员得到了与他们的经验完全不同的光谱图（见图 5）。在这样的谱图面前，光谱学家们困惑了，最后，从原子核物理关于原子核能级结构的结果得到启发，认识到这是在分子中发现的第一个混沌的例子。

二 关于量子混沌

顾名思义，混沌运动是与规则运动相对映的。对于经典动力学中的规则运动，如已知初始时刻系统的运动状况，则可以严格确定系统在未来任意时刻的运动状况。但是当系统处于混沌运动状况时，则难以预知经足够长时间后系统的状况。现已发现：混沌现象是客观世界中一类很普遍的现象，如数学中的随机过程、物理学中的湍流、心脏中脉冲信号的传递过程、大气中气流的运动变化都是混沌的实例。然而，混沌也是人类认识最不清楚的现象之一。对混沌的认识还处在摸索阶段。正是这种普遍性及重要性与认识深度之间的矛盾，使得对混沌的研究遍及自然和应用科学的各个领域。

混沌现象在各学科中的表现不同，但有一个共同点：它的数学问题都归结为非线性数学的求解。可能是由于这一症结，造成混沌研究步履

维艰，因为数学家们也正在为求解这样的问题绞尽脑汁，不过，现代大型计算机的发展为绕过数学问题开辟了道路，大量关于混沌的理论研究都是借助于计算机完成的。

1. 混沌的基本概念

让我们用一个非常简单的、与分子体系接近的例子来说明和介绍一些关于混沌的基本概念。

在一个物理体系中，哈密顿量决定了该体系随时间演化的性质。例如：一个相互独立的二维谐振子的哈密顿量为

$$H = \frac{1}{2}(P_x^2 + P_y^2 + \omega_x^2 x^2 + \omega_y^2 y^2) \quad (1)$$

这里 P_x 和 P_y 分别为与 x 、 y 坐标共轭的动量，体系的质量被归一化了， ω_x 和 ω_y 是频率参数。因为分子的振动在最粗略的近似下就是一系列相互独立的谐振子，(1) 式是有代表性的。

像这样的体系是可积分的体系，求解也容易。它有 4 个积分常数，对应于体系的四维相空间。它所决定的经典力学的运动是相空间中的周期运动。如果表示在被称为 Poincaré 截面的图表上，我们将看到一系列闭合的有规则的图案，如图 2(a) 所示。这样的运动称为规则运动。

如果我们在 (1) 式上加入非谐振子性的相互作用项，就像大自然的客观存在一样，不满足于谐振子的简单性，体系就成为不可积分的。这样就向实际的分子又靠近了一步。譬如讲：一个体系的哈密顿量由 (1) 式变为

$$H = \frac{1}{2}(P_x^2 + P_y^2 + \omega_x^2 x^2 + \omega_y^2 y^2) + \lambda x(y^2 + kx^2) \quad (2)$$

体系的运动将随参数 λ 和 k 的增加而在 Poincaré 截面上越来越失去规则性，变得漫无秩序，如图 2(b) 所示。这时的运动成为混沌运动。

根据玻尔的对对应性原理，应该存在着与经典混沌运动相对应的量子混沌。尽管在经典力学中，规则运动与混沌运动的区别明显，但在量子力学中，对于量子混沌的研究尚处初始阶段，因此对是否存在混沌，如何定义它的判据的问题目前尚有争论。不过有一点是明确的，即经典力学下的规则与混沌体系在量子力学下具有不同的能级结构。如果将紧邻能级出现的概率(P)对归一化能级间隔(S)作图，规则体系满足 Poisson (波松) 分布，而哈密顿量有时间反演对称性的混沌体系服从 Wigner (维格勒) 分布。这两种分布的形态如图 3 所示，千差万别的物理对象服从普适性的分布，这不能不说是很奇妙的现象。

2. 量子混沌

为了识别混沌运动与规则运动，有人建议用谱性质作为一种判据，认为混沌运动具有强度较弱的连续谱，而规则运动具有高强度的少数分立线。如图 4。

R.W.Field 教授等应用 SEP 技术获得乙炔的光谱图如图 5。该图谱表明：在电子基态的高和低能区所得的受激辐射图谱是有区别的，在 27900cm^{-1} 高能区，低分辨条件下，半峰高宽约为 1.5cm^{-1} ，而在高分辨条件下，(a) 中的每一个峰都表现为一组数目接近的谱线。(b) 给出了其中的一个峰在高分辨下的谱图。由图 5(a) 中 $\sim 27900\text{cm}^{-1}$ 前带“*”的一个峰，在 (b) 中出现了近 70 条谱线，其每一个半峰高宽仅为 $\sim$

0.03cm^{-1} 。在此，一些传统光谱学的特性消失了。由此，他们认为在 27900cm^{-1} 能区，存在着量子混沌运动。Kaoru Yamanouchi 等应用受激辐射泵浦光谱研究 SO_2 体系，处于电子基态的高振动激发态的振动能级结构，在能区得到了与乙炔相类似的结果，以此可以作为振动运动的量子混沌的例子。C.B.Moore 等研究甲醛单分子反应动力学时发现，在分解阈能附近，甲醛电子基态(S_0)的高振动激发态衰减速率分布符合 Wigner 曲线，表现为混沌运动的规律。

继乙炔分子的混沌光谱后，又得到了一系列分子的高振动激发态的光谱。几乎所有的分子在基态附近的能级结构都是规则的，而绝大多数分子的高振动激发态的能级分布满足混沌运动的判别条件。

这里自然就会提出两个问题：其一是分子是如何随能量的增加、在什么条件下由规则变为混沌的？其二是在混沌区如何通过对光谱数据的分析来获得关于分子结构、性质的信息？对于第一个问题，光谱学家们正在试图回答；然而第二个问题还尚无答案，因为产生了两个方面的复杂性：一方面因在混沌区域几乎所有的能级都获得一定的跃迁概率，谱线数目急剧增加，光谱线失去了传统光谱图的可辨认性，传统光谱法失去效用。另一方面，由于随机量增加，一系列化学上重要的现象将发生，如分子的异构化、新的运动方式等等。这些都必然会在能级结构中反映出来。如何从光谱数据中破译这样的密码，是人们极为关心的问题。目前一些新的统计处理方法，如光谱的交叉相关、光谱的傅里叶变换等问题均被提出。而从总体上说：如何充分利用光谱数据来研究高振动激发态的分子的问题并没有得到解决。这是光谱学家们渴望尽快解决的一大难题。

关于混沌研究，课题很多，本文不作更多的涉及。有兴趣的读者请阅读有关文献。

三 关于反应速率和反应机理

许多实验与理论研究表明：RRKM 理论关于分子内能量流动的假设对许多分子体系是适用的，而且可以估计这种流动的渠道和速率。人们发现能量流出某一振动模式的速率常常在皮秒(10^{-12}s)数量级。许多化学反应的速率则慢得多。因而在化学反应达到产物区的势能面之前，能量在分子内基本上实现了统计平均。这样就保证了 RRKM 理论的适用性。另一方面，如果分子在分解的能量区间并没有达到混沌，或分解反应的速率很快，我们就会看到 RRKM 理论的偏差，以致于失去效用，得到与振动激发模式相关联的具有选择性的分解行为。 HCO 的分解就是这样的一个例子。

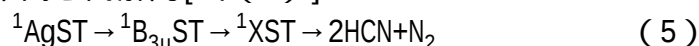
高振动激发态的混沌导致振动模式选择性的消失和能量在分子内自由度中的平均化，反映在反应坐标上是产物平动能分布与分子的受激方式以及所获能量的多少的关系减弱。不了解这一性质就有可能对化学反应的机理产生错误的推断。例如，对称四嗪(s-tetrazine, ST)光解反应

■

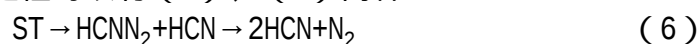
ST 基态 (^1Ag , S_0) 吸收光子被激发到 $^1\text{B}_{3u}$ (S_1) 态后的分解, 其反应机理有二种见解。

机理 : Scheiner 和 Schaefer (SS) 经理论计算, 提出一步三碎片裂解机理。ST 吸收光子经由内转变 (IC) 沿 S_0 的势能面发生解离, 即

机理 : 二步连续反应机理。ST 连续吸收两个光子, 通过一种与基态不同的中间态而解离[式 (5)]



反应途径可以有 (6)、(7) 两种:



赵新生、李远哲等经分子束实验支持机理 的观点。他们的实验是用一束分子束与一激光束 (偏振光) 在真空室成 90° 交叉, 然后用与分子束可变角度的检测器来检测离解产物。所得时间飞行谱 (time of flight, TOF) 如图 6。根据上述实验结果, 经分析计算得到如图 7 示意的过渡态几何构型。所求过渡态中 N_2 与 HCN 的夹角为 $\theta_r = 121.3^\circ$ 。这与 SS 理论计算所得 120.1° 十分接近。

至于机理 , 如按 (6) 式进行, 则应找到两种不同的 HCN 碎片, 然而实验并非如此。如从能量观点来分析, ST 中破坏一个键的势垒高于 ($S_0 \rightarrow S_1$) 跃迁的 224.9kJ/mol 的光子能量。特别是如发生分步解离, 可以找到从第一步解离时反弹开始, 到第二步反弹终止的时间间隔 $t \sim 0.3 \times 10^{-12}\text{s}$, 裂解碎片飞行距离为几个 $\text{\AA}$ ($1\text{\AA} = 10^{-10}\text{m}$), 其时间和距离是如此之短, 以致于说成是分步进行也不适当。

以上我们仅就 ST 裂解反应来分析研究高振动激发态时对反应机理的影响, 其他诸如异构化、化学反应、能量传递等这类高振动激发态动力学的研究, 现在多为定性的。我们期待着更深入、更定量的结果, 回答这些问题, 对化学动力学的发展意义是重大的。

固-液界面现场谱学电化学

孙世刚

(厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室,
化学系物理化学研究所 361005)

60 年代以前对固-液界面的研究, 主要以电信号作为激励和检测手段, 得到电极-溶液界面和电极表面的各种平均信息, 从而可宏观和唯象地描述各种电化学过程。虽然电化学家早就尝试用各种波谱方法在分子水平上研究电极过程, 但以现场 (in situ, 又译原位) 光谱和非现场 (ex situ) 电子能谱为核心内容的谱学电化学只是在各种现代科学技术飞速发展的同时才形成于 60 年代后期和 70 年代, 在 80 年代进一步完善并渗透到电化学研究的各个领域。

一 现场谱学电化学的形成和主要方法

要实现固-液界面电化学过程的各种现场光谱检测，需克服溶剂分子对入射光的吸收，入射光在电极表面反射导致能量损失等困难。事实上，由于电极表面吸附分子或基团量少（单层吸附约为 10^{-8}mol/cm^2 数量级），使信号非常微弱，难以用常规方法检测。60 年代以来，以调制为手段的微弱信号检测技术的发展，激光的问世，超大规模集成电路的实现，电子计算机的普及和各种光谱仪的更新换代等才使得对这些微弱信号的检测和分析成为可能。研制光透明电极进行现场透射光谱研究是早期的尝试。电化学研究中使用的电极大多是不透明固体材料，只有反射光谱才能提供电极表面的信息。J.Feinleib 于 1966 年首次观察到 NaCl 溶液中金和银电极表面的电反射效应，奠定了电化学现场紫外可见反射光谱的发展基础。电极表面拉曼增强光谱是在经过粗糙处理的表面上得到的。M.Fleischman 等人于 1974 年报道在 KCl 电解质溶液中经过 ORC（Oxidation - Reduction Cycle）处理的银电极表面上，吡啶吸附的拉曼散射信号增强了 5—6 个数量级。这一发现开创了表面增强拉曼散射（SERS）研究的新领域。红外光谱在鉴别化合物，特别是有机物方面十分有效。由于水或其他溶剂分子对红外能量的大量吸收，直到 1980 年才首次由 A.Bewick 等人成功地应用于固-液界面现场研究。在这里，采用薄层电解池和电位差谱技术是关键。1982 年由 G.Binning 等人提出并于 1986 年获诺贝尔物理学奖的扫描隧道显微技术（STM）是 80 年代发展最快的表面科学研究方法，在 1986 年实现了对固-液界面的现场研究。除上述各种电化学现场光谱外，其他谱学方法，如质谱、磁共振谱等，也先后在 70 年代到 80 年代被用于电化学现场研究。所有这些构成了今天固-液界面现场谱学电化学的主要方法。

二 固-液界面和电化学过程的现场谱学研究

上述现场谱学电化学的各种方法，使用不同波段的电磁波或其他谱学手段探测固-液界面和电化学反应过程，在统计平均的电信号之外直接给出反应体系响应的分子水平上的信息。这一特点使电化学现场谱学在如下方面的深入研究中发挥了重要的作用。

1. 固-液界面结构 绝大多数电化学反应都是在固-液界面上进行的。这一界面类似一双层电容结构。大量的微分电容特性及其他研究建立了电化学双电层微观结构模型（如 Gouy-Chapman-Stern），但缺乏分子水平上的实验数据。现场谱学电化学的各种方法可以给出双电层中物种的化学本质、成键方式和它们随电极电位的变化等信息。如水分子在电极表面的吸附和取向对双电层的结构起决定性的影响。在含卤素或类卤素离子作为支持电解质条件下，可观察到双电层中水的 SERS 信号。红外现场光谱则观察到水在铂电极上各种吸附方式及振动模式的转化。

2. 无机离子的吸附 电化学反应大多数是在以无机离子为支持电解质溶液中进行的，电化学中的一些基本问题如阴离子特性吸附、一些应用体系（如电镀中的添加剂作用本质等）都需要从分子水平上加以探讨。

表面增强拉曼和紫外可见反射光谱都大量研究了卤素及其他离子在银和金电极表面的吸附。SERS 研究中发现阴离子特性吸附的强度, 即 $I^- \gg Br^- > Cl^- > SCN^- > H_2PO_4^- > SO_4^{2-} > ClO_4^-$, 决定了它们的谱峰强度。与紫外可见光反射研究有关的相对电阻率变化还可给出卤素离子在金表面的电吸附价态。最近, 一些离子如 HSO_4^- 、 SO_4^{2-} 、 $H_2PO_4^-$ 等在不同电极表面的吸附也得到了现场红外光谱的研究, 给出了这些离子的成键情况, 以及它们的吸脱附行为随电极电位的变化规律。

3. 中性物质和有机分子的吸附 吡啶、硫脲等在 Cu、Ag、Au 电极上的吸附是 SERS 研究得最多的体系。这不仅因为这些分子的吸附给出较强的拉曼信号有助于研究表面 SERS 活性点的本质, 还可以通过它们加深对析氢反应等电催化作用机理的认识。染料和上述分子吸附时的电反射效应也得到大量的研究。有机小分子的吸附常与过渡金属电催化剂表面发生极强的相互作用, 导致分子内化学键断裂形成新的表面吸附物种, 也即解离吸附。电化学现场红外光谱在研究这种解离吸附过程中发挥了十分重要的作用, 既揭示了有机小分子与铂表面相互作用中铂的表面结构效应, 又揭示了反应物的分子结构效应。

4. 电化学催化反应机理 电化学催化是氯碱电化学工业, 电有机合成, 电化学能源转换 (特别是燃料电池工业) 中的核心问题。运用现场光谱学电化学方法研究电化学催化过程, 可在分子水平上进一步揭示反应机理和反应动力学规律, 从而为控制反应的进行、提高电催化效率指明方向。现场电子自旋磁共振谱配以适当捕获剂, 检测电化学反应中的自由基中间体十分有效。这种现场光谱方法与电化学暂态技术相结合, 还可测定一些快速自由基反应的速率。如应用电流双阶跃法和根据 ESR 平均信号强度及其随时间的变化, 得到富马腈阴离子自由基二聚反应的速度常数为 $10^5 dm^3 / (mol \cdot s)$ 。近十多年来, 运用现场红外光谱研究有机小分子的氧化或 CO_2 的还原机理特别活跃, 主要在于现场红外光谱可以方便、准确地鉴别电催化过程中各种反应中间体和产物, 还能跟踪反应历程。对大量可作为直接燃料电池燃料的有机小分子电催化氧化的现场红外光谱研究指出, 凡是能在电催化剂表面发生解离吸附反应的分子, 其氧化都经历了所谓的“双途径反应机理”, 即在较低电位下电催化剂表面因解离吸附物的累积被毒化, 当电位升高解离吸附物被氧化除去以后, 反应才主要经由活性中间体的途径进行。不同结构的反应分子, 其活性中间体也各不相同, 如甲酸氧化中为 $-COOH$, 甲醇氧化中检测到 CHO 、 $CHOH$ 、 CH_2OH 等等。此外, 表面增强拉曼散射和紫外可见光反射, 微分电化学质谱等现场光谱学方法都可用于不同反应体系电催化机理的研究。

5. 电极表面膜的形成和增长 金属表面氧化物膜或半导体膜, 在传感器、光能转换、氯碱工业催化剂和金属保护等方面具有重要的作用。现场椭圆偏振光谱被广泛地应用于研究金属表面腐蚀过程、氧化物膜的生长、导电高聚物修饰膜的性能、金属离子欠电位沉积和生物膜 (DNA) 等方面。在这些方面, 现场椭圆光谱不仅能给出各种条件下表面膜的生长情况, 还能给出表面膜的光学系数, 并可探讨一些膜 (如 WO_3 , Ir_2O_3 等) 的电致显色机理。各种表面膜的电反射效应也是一种很重要的物理和化学现象, 得到了现场紫外可见反射光谱的研究。这种紫外可见范围

的镜面反射光谱还可方便地用来测定表面半导体膜的禁带宽度，研究一些光电催化过程等等。其他现场谱学方法，如掠射角 X 射线衍射、表面增强拉曼散射以及红外光谱，也能在表面膜的结构、组成、性能等各个不同的方面给出分子水平上的信息。

6. 电催化剂表面结构 电催化剂表面结构包括表面化学组成、表面原子几何排列以及电子结构。同种材料但表面结构不同的电极（如单晶电极的不同晶面）的性能往往具有很大的差异。现场谱学电化学方法除了能检测各种吸附物、表面态的本质进而给出电极表面化学组成外，还能深入研究电极表面原子排列结构和电子结构。已得到了各种电位及电解质条件下 Pt 单晶电极表面原子分辨的 STM 图像。半导体电极的禁带宽度可方便地由紫外可见光反射谱获得。由紫外可见光反射实验中测得的银或金单晶表面态电子能带结构与固体能带理论计算的结果相当符合。运用分子探针（如 CO 的吸附）结合现场光谱数据进行量子化学理论分析可在更深层次上认识固-液界面金属电极表面以及在外来原子修饰时表面电子结构的变化。如通过量子化学 SCC-DV- X_a 原子簇的计算，揭示了铂电极表面有 Bi 吸附时使共吸附的 CO 振动频率降低，而有 S 吸附时使共吸附的 CO 振动频率升高的实质在于表面电子结构的改变。

7. 分子水平上的反应动力学 50 年代发展起来的各种电化学暂态方法，在研究电化学过程的机理和反应动力学中发挥了重大的作用。但是这种反应机理的推测和反应过程的动力学描述都是基于体系弛豫响应宏观平均信号的分析，虽然能够给出反应的规律和速度常数，但其解释还是唯象的。将电化学现场光谱与暂态方法相结合，可在分子水平上更深入认识反应机理和反应动力学。由此发展的各种时间分辨现场光谱方法（如 UV/Vis, Raman, IR 等），在体系被外加电位（或电流）扰动的同时，记录弛豫电响应和光谱信号，可得到反应物的消失（或减少），反应中间体的形成，反应产物的累积等整个过程分子水平的描述。一个简单的例子是运用时间分辨现场红外光谱研究碱性溶液中 CO 在 Pt 电极上的吸附和氧化，各种物质红外吸收谱峰强度随时间的变化清楚地揭示了 $\text{CO} \rightarrow \text{CO}_{\text{ad}} \rightarrow \text{CO}_2 \rightarrow \text{CO}_3^{2-}$ 的反应规律。

三 现场谱学电化学的进展

随着电化学应用体系的扩大和研究的深入，有关理论的完善和现代科学技术的进步，现场谱学电化学的进展可概括如下：

1. 建立快速时间分辨电化学现场光谱，实现对电化学过程中的短寿命中间态、激发态等的检测 以自扫描光敏二极管阵列（SPDA）或电耦合器件（CCD）为探测器的光学多道分析仪（OMA），在记录暂态光谱方面可达到纳秒级（ns）的时间分辨，将 OMA 作为现场紫外可见反射或拉曼光谱的检测器，可大大加快录谱时间。对于现场傅里叶变换红外光谱来说可利用快速扫描功能（Rapid Scan），或时间序列触发同步检测、步进扫描等方式实现快速时间分辨测量。由于固-液界面双电层充电等因素的限制，实际已达到的时间分辨为 1ms。

2. 提高检测灵敏度和空间分辨率 提高光学器件响应灵敏度等来

提高表面吸附物的检测极限是重要的任务之一。使用激光（拉曼、红外）光源和显微装置，使研究的对象局限于尽可能小的范围，以期获得对表面反应位与吸附态相互作用的认识。显然，使用明确表面原子排列结构的单晶电极进行研究，可显著提高光谱电化学的空间分辨率。最近几年电化学现场扫描探针显微技术的飞速发展，获得了电化学表面的原子分辨上的信息。

3. 完善和开创新的现场谱学方法，扩大研究和应用领域 固-液界面电化学研究和应用是当前一个非常活跃的领域，它不断对电化学家提出更高的要求，利用现代各种科学技术的进步开拓研究的深度和广度一直是一项紧迫的任务。近年来，利用电子回旋加速器提供的高强度 X 射线，电化学现场 EXAFS 可给出单晶电极表面吸附原子的成键、相邻配位数等信息，为进一步认识表面反应位或活性位的本质提供了新的数据。利用激光作光源检测电极表面二次谐波的产生（SHG）可获得电化学条件下表面原子排列结构重建、表面吸附分子取向等数据。石英微天平也已被应用于现场研究表面成膜和金属离子的欠电位沉积过程。在拉曼信号检测中，将电极电位在两个数值下迅速改变以获得电位平均表面增强拉曼散射信号（PASERS），为应用拉曼光谱研究表面竞争共吸附或快速过程提供了一条新的途径。此外，将 SERS 研究扩大到除铜、银、金以外的金属，使用光纤对一些腐蚀或危险体系实现远距离现场光谱研究等等，都将推动谱学电化学的深入发展。

4. 多种现场谱学方法联用，深入研究电化学过程 上述每一种现场谱学电化学方法都从某些侧面提供了固-液界面分子水平上的信息，如将两种或几种不同的方法联合研究某一电化学过程，必将获得更深入和全面的认识。已有文献报道联用现场 SERS 和 FTIRS 研究银电极上 UPD Pt 与 CO 的共吸附，现场 FTIRS 与椭圆光谱研究聚吡咯在铂电极上氧化及成膜情况，现场 STM 与 FTIRS 研究碱性溶液中金电极上过氧化物的还原情况，现场 FTIRS、SERS 和量子化学理论分析研究银电极表面无机离子（ CN^- ， SCN^- ）的吸附，以及运用现场 FTIRS 和非现场电子能谱（LEED，AUGER）研究铯单晶（100）上电解质离子 HSO_4^- 、 ClO_4^- 的吸附，等等。

固-液界面谱学电化学作为一门新兴的边缘学科，随着现代科学技术的发展，已经走向成熟，显示出强大的生命力。从本文所述一些精选的研究应用情况可以看到，谱学电化学正在推动电化学科学实现从宏观平均到微观和分子水平，从唯象到理论的突跃。谱学电化学还促进了其他相关学科，如光谱学，表面科学等的发展，不仅丰富了这些学科的研究内容和实验方法，对理论的完善也作出了重要的贡献。

多孔陶瓷膜与溶胶-凝胶方法

罗胜成 桂琳琳
(北京大学物理化学研究所 100871)

1. 简介

膜如同国界，界两边既相联系又相隔离，选择性通过是其基本特征。国界的选择性由关卡完成，而膜是通过特定的孔道来实现，故孔道的不同决定了膜有不同的用途（如表 1 所示）。

表 1 不同孔径膜的用途

孔径/nm	< 1	1—100	100—10000	> 10000
用途	气体分离，反渗透	超微过滤	微过滤	过滤

分离是膜的最基本的应用。同其他方法相比，膜分离具有能耗低、选择性高、可在常温下进行等显著优点。

多孔陶瓷膜是一类重要的膜，它具有许多优良特征：（1）化学稳定性好，耐酸耐碱，不怕有机溶剂。（2）热稳定性好，高温操作时不会像高分子膜那样分解。（3）抗菌性能优异，不会像某些有机膜那样易被细菌降解。（4）机械性能好，可在高压下操作以获得比较高的渗透率。（5）洁净无毒，适用于食品和药物的处理过程。

这些优良性能决定了陶瓷膜具有极大的应用潜力，无论是在食品加工和药物制备，还是在工业催化等领域都有其用武之地。

陶瓷膜的优良性能和应用前景引起了人们很大的兴趣，所以，尽管其研究和开发只是近 20 年的事，其发展速度却相当快。仅 1987—1989 年，有关的论文和专利至少有 120 篇（据 CA 查得）。据 1986 年的估计，陶瓷膜的国际市场销售额每年大约是 2 亿美元，而且年增长率为 30%。

陶瓷膜的制备主要有四种方法：化学浸蚀（如玻璃膜酸洗制氧化硅膜），固体小颗粒烧结或沉积，阳极氧化（如氧化铝膜）和溶胶-凝胶方法。同前三种方法相比，溶胶-凝胶过程对孔大小较易进行控制，而且孔分布比较集中，因此是最重要的方法。

溶胶-凝胶过程约起源于本世纪 30 年代末。Geffeken 等用来制单一氧化物涂层，此后便大量用来制备单一或复合氧化物薄膜或各种涂层，并已商品化。70 年代，人们开始用醇盐抑制水解来制备各种透明凝胶，这可能就是用溶胶-凝胶方法制备陶瓷膜的初始。近年研究得比较多的陶瓷膜主要有： γ - Al_2O_3 膜、 TiO_2 膜、 SiO_2 膜、 ZrO_2 膜和 CeO_2 膜以及其二元复合膜，如 Al_2O_3 - TiO_2 膜、 Al_2O_3 - CeO_2 膜等。

2. 多孔陶瓷膜的溶胶-凝胶方法制备

用溶胶-凝胶方法制备多孔陶瓷膜有两个途径，其过程示意如图 1。

过程中溶胶的形成和凝胶的干燥与灼烧是较为关键的步骤。溶胶的性质不但在一定程度上控制着膜的孔结构，而且就负载型膜而言对凝胶薄层的形成也相当重要。

溶胶中胶团的大小及其分布同膜中颗粒大小及其分布直接相关，而颗粒的大小及其分布直接影响着膜的孔径大小及其分布。

由溶胶到凝胶，非负载型膜是通过液体的蒸发而形成，而负载型膜则是由多孔载膜的毛细管作用（即浸吸过程 dipping）来完成，如图 2 所示，因此，只有在溶胶的粘度和粒度比较合适的情况下，凝胶才能形成。一般认为，溶胶的粘度和粒度除了与胶的种类和浓度有关外，主要是由用作胶溶剂或水解抑制剂的酸的种类和用量来决定，故溶胶的 pH 值

的控制十分关键。常用的酸有 HNO_3 、 HCl 和 HClO_4 。

图 2 制备负载型陶瓷膜的浸吸过程(dipping)

干燥和灼烧过程中,由于张力的存在,膜表面会产生裂缝,有时还会出现针孔,这就使得膜的制成变得十分困难,条件也就相当苛刻。首先,干燥温度不能太高,而且要在一定湿度的空气下进行,这样液体才会缓慢而均匀地挥发出来,不致于破坏膜的连续性。其次,灼烧时升温速度必须比较慢,使得整个膜均匀受热,温和地进行脱水。

即使在如此苛刻的条件下,膜的合成并不总是成功的,人们不得不另辟蹊径,即加入某些有机物,如纤维素、聚乙烯醇、聚乙二醇或丙三醇等,这样就可以大大提高制备的成功率,灼烧时也可以较快的速度升温。这些有机物的作用还不十分清楚,可能是作为添加剂改变了溶胶的粘度、水保留性等性质,也可能是作为增塑剂减少了干燥时收缩过程的张力,从而避免了裂缝的出现。

膜的缺陷(如裂缝、针孔)也可以通过多次浸吸来消除,而多次浸吸也是增加膜厚度的主要方法。尽管膜厚度与浸吸时间的平方根成正比,但一次浸吸太厚极易导致膜上裂缝的出现。

3. 多孔陶瓷膜的结构特征

通过溶胶-凝胶过程得到的陶瓷膜,因颗粒大小均匀,结合紧密,故孔的大小均匀,分布很窄(如图3),这对膜分离来说是非常有利的。

决定陶瓷膜孔结构的因素很多,除了其化学组成外,主要的还有溶胶的性质(如 pH 值,浓度,加入胶溶剂和有机物的种类和浓度等)和灼烧的温度。从图4和图5中可以看出,随灼烧温度的升高,孔径大小有一个连续变化的过程,这可以提供具有不同大小孔的陶瓷膜以适合不同的应用;但就高温反应而言,又要求膜有一定的稳定性,这就给人们提出了新的研究课题。

Burggraaf 等认为孔的变化是由晶形的转变引起,可以通过加入某些物质来抑制转变从而稳定孔。对于 TiO_2 膜,晶形的转变是锐钛矿→金红石,它是由氧空穴的存在引起,他们在溶胶中加入一定量的 H_2SO_4 以占据空穴,从而有效地抑制了这种转变,使其在 600℃ 时仍为锐钛矿。他们还利用硝酸镧的加入来稳定 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 膜,使得其在 1100℃ 灼烧 30 个小时膜结构也不会发生很大的改变,从而拓宽了其应用范围。

陶瓷膜的应用价值还在于它的孔结构可以因修饰而改观。对膜的修饰有两种方式:一是在溶胶中加入少量的某些物质以构成膜的组成部分,二是对已有的膜进行改性。不论用哪种有利于分离和催化过程。

4. 多孔陶瓷膜的应用

陶瓷膜的应用范围十分广泛,但最基本的是分离,这是由其结构特征所决定的。

(1) 多孔陶瓷膜在分离过程中的应用

分离过程中在生活中屡见不鲜,而膜分离具有简易、节能和高选择性等优点,故其应用无疑会得到人们的青睐。从食品水源的净化、药物的制备、液化气中有毒成分的除去、铀同位素的分离等诸多方面,我们都能看到陶瓷膜的应用市场,所以研究也必定受到人们的重视。

最简单的膜分离当然是过滤，通过过滤可把粒径差别比较大的两种物质完全分开，如水中细菌的除去，这是通过膜孔的筛选作用完成的。但是，膜分离远非如此简单地只由孔径大小控制，它还与孔的其他性质密切相关，如孔形状、孔壁性质等；而且还与被分离物同孔的相互作用有关，所以相当复杂。就气体分离而言，可以分为如下四种机制（见图 6）。

第一种 Knudsen 扩散需用比较大的孔，扩散速率与分子质量的平方根成反比；第二和第三种机制与气体分子与孔壁的相互作用有关；第四种需用比较小的孔，是对不同大小的分子进行筛选。

为了提高不同物质的分离系数，除了选择不同的膜外，还得对膜的孔径和孔壁进行修饰，对孔壁性质的修饰有着更为重要的意义，因孔径的改变是有限的，而孔壁的作用则是多种多样的。如醇-水在改性后的陶瓷膜上分离系数可以超过 100，这当然应该归功于孔壁性质的改善。

美国能源部正在研究和开发一种耐高温陶瓷膜，用于煤发电系统中的含硫（或氮）气体的除去，因为这些气体的存在，不仅会腐蚀涡轮系统，而且会造成环境污染。

（2）多孔陶瓷膜在催化过程中的应用

多孔陶瓷膜在催化过程中的应用包括两个方面，即作为载体或活性组分。基本原理是利用膜的选择渗透性，选择性地移走某种产物（脱氢反应）或加入某种反应物（如选择性氧化或加氢反应），从而使热力学平衡发生移动以提高转化率或控制反应历程以提高选择性。下面，从两个方面简要地说明陶瓷膜在催化中的作用。

脱氢反应 在工业过程中，很大一类与脱氢有关的反应是受热力学平衡控制的，为了提高产率，其操作是在高温和低压下进行的。利用陶瓷膜对反应产物之一的氢气进行分离，从而改变平衡提高转化率，无疑是人们求之不得的事情。

由乙苯制苯乙烯是一个基本的工业反应，它是由热力学平衡控制的脱氢反应，我们以此为例来看看陶瓷膜是怎样得到应用的。

为了便于不同物质的扩散，陶瓷膜由四层构成（如图 7）。反应器用两套（陶瓷膜管和不锈钢管，内径相同）以便于对比（如图 8）。催化剂组成为 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O/Al}_2\text{O}_3$ ，反应结果如表 2。

表 2 膜和非膜反应器的转化率		
	600	640
一般反应转化率	15 — 18 %	38 — 48 %
膜反应转化率	22 — 42 %	53 — 65 %

值得一提的是，膜反应不仅大幅度提高了转化率，而且也把选择性提高了大约 2-5 个百分点，这不同于传统反应器：选择性同转化率成反比。高活性和高选择性的获得，使膜催化具有诱人的前景。

类似的脱氢反应还很多，如环己烷脱氢制苯，丙烷制丙烯和乙烷制乙烯等等，这是制备烯烃的重要途径，利用膜反应可以大大提高目标物产率。

另外， H_2S 和 HI 的分解反应，虽然不算是脱氢反应，但膜在这里的

作用也与脱氢反应有着异曲同工之妙。如利用耐温玻璃膜移走 H_2 ，可使分解生成 H_2 的产率比热力学平衡值高出一倍。

选择性氧化(或加氢)反应 利用陶瓷膜使 O_2 (或 H_2) 选择性地进入, 从而使得氧化(或加氢)反应选择性地进行, 这是陶瓷膜在催化中应用的另一个方面。

甲烷氧化偶联、醇氧化制醛、烯烃氧化成环氧烷烃以及炔的选择加氢等都是属于这类反应。对于这类反应, 氧气(或氢气)的用量和加入方式对反应的选择性影响很大, 故用膜将它们隔开, 选择性地加入, 以便最大限度地得到有用产物。

以甲烷氧化偶联为例, 利用改性的氧化锆膜作载体, 在 850 °C 时转化率可以达到 30%, 生成含两个 C 原子的化合物的选择性高达 60%。

此外, $\gamma-Al_2O_3$ 和 TiO_2 本身作催化剂的反应, 也可以用其膜作催化剂, 而且效果更好。例如, Claus 反应, 用 $\gamma-Al_2O_3$ 膜作催化剂转化率达 100%, 而 TiO_2 膜作光解反应的催化剂也有很好的活性。

5. 小 结

综上所述, 多孔陶瓷膜的确有着很大的应用潜力, 而且已有一部分成为商品, 但其研究还只是刚刚起步, 大量的工作还等待着人们去探索。主要有以下几个方面:

(1) 降低成本。能否不用醇盐而通过其他途径获得溶胶, 能否再简化干燥和灼烧过程?

(2) 小孔陶瓷膜的合成。可否直接用溶胶-凝胶方法合成或通过改性得到具有小于 1nm 孔径的膜?

(3) 改性的研究。通过改性来提高膜的理化性能, 以满足不同用途的需要。

(4) 机制的研究。溶胶-凝胶方法制膜过程及改性过程的机制至今尚不十分清楚, 通过控制某一个或几个过程来制备出所需要的膜, 这是要解决的最重要的问题。

相干激光控制化学反应

朱武生 赵新生

(北京大学化学与分子工程学院 100871)

一 背景简介

改变化学反应的产率, 控制化学反应的通道是化学家长期梦寐以求的愿望。早期的研究是探讨改变反应温度、压力等外界条件和寻找合适的催化剂来部分实现上述愿望。至今在常规宏观化学反应中仍广泛应用这种方法。但用这样的方法对化学反应的控制能力是有限的。人们希望从更微观的层次上, 更主动和普遍的意义实现上实现对化学反应的控制。最近几十年来, 由于各种新技术, 特别是激光技术的出现, 激发了人们对

化学反应控制的新的研究兴趣。80年代后期以来，对化学反应控制方面的研究取得了明显的进展，尤其是在理论上，提出了几种被人们接受的可行方案，实际上也被计算机模拟和最简单的实验证明是有希望成功的。这种控制具有普遍的意义，但目前实施起来还远不是简单明了的，要达到人们期望的目标，还需要付出很大的努力。正因如此，目前初见端倪的成功已经掀起了一股这个领域的研究热潮。

利用激光束来控制化学反应的思想不是最近出现的。但1985年以前的文献所建议和讨论的方法基本上都是属于“被动控制”的范畴。总的想法都是希望用激光激发分子的一个选定的特殊反应自由度，使这个自由度相对于其他自由度来说特别“热”，而且希望能量局域在该自由度上的时间超过能量重新分布所需的时间，或者从该自由度发生相应反应的时间短于能量重新分布所需的时间，这样就能达到选择反应通道的目的。总之，方法的着眼点在于如何制备一个适当的量子态，至于它将如何变化，则由体系的固有性质来决定，人们实际上无法再控制它。虽然有少数通过选择分子不同的振动或电子激发模式导致产物通道迥然不同的成功例子，但更一般的情形时这种途径并不有效，因为这种方法成功与否主要因素为分子的性质，而高激发态势能面错综复杂、能级耦合、非绝热行为等使得激发态多少表现统计平均的性质。

为了克服这些困难，第一步就是如何有效地将分子激发到特定的态上去。这里激发光脉冲的波形会影响激发效率。选择合适的激光脉冲波形（shaped laser pulses），就能最有效激发分子到选定的态。事实上，这就是“最佳控制理论”（optimal control theory）研究的内容。然而，即使是能很有效地激发到特定的态，如果让激发态分子在体系自身的哈密顿作用下自行演化，那么仍然不能有效控制反应通道。因为后面的演化取决于分子自身的能级结构，多数情况下能量快速地重新分配，体系很快就丧失了对初态的记忆。所有基于单光子激发的反应，光脉冲的宽窄、波形对反应控制影响不大，甚至脉冲激光和连续激光激发的效果也差不多。这就是“被动控制”的含义。

1985年以后，“主动控制”化学反应的方案被提了出来。总的思想都是考虑要阻止分子激发后完全自行演化，而是增加人的干预，干预的手段就是激光。使分子从反应初始到反应结束都连续或间断地受到激光场的作用（dressed state），这样就有希望使分子在外场和体系自身哈密顿共同作用下诱导演化到某一产物通道，而且人们可以根据需要通过改变外场控制化学反应。现在已经提出了几种方案用来实现这个目的。可以用不同频率的相干连续激光束（为方便调节，通常用两束），也可以用一组相干的脉冲激光系列（通常用两个脉冲）。所有这些本质上都是利用了相干光束或光脉冲与粒子相互作用的量子干涉原理。值得提一下的是：按照传统的看法，化学反应的基本特征可以用经典力学描述，量子效应只是表现为对偏差的修正；但是上面提到的用相干激光“主动控制”化学反应的方案完全是量子的思想，它的提出为化学的发展注入了新的生命力。

二 现状综述

1. 理论研究

相干激光控制化学反应的物理思想是简单的。我们以分子体系 R 为例来说明这一点：设 R 的一个束缚态（不妨设为低能态）为 $|i\rangle$ ，连续态为 $|f\rangle$ 。设从该连续态上可以发生两个通道的化学反应 a 和 b：

在被动控制的方式下，一般通过一条路径用激光进行 $|i\rangle$ 到 $|f\rangle$ 的跃迁，随后分子按其固有的性质（速率、通道比等）进行反应。在这样的方式下，我们无法对反应的结果施加影响。现在如果我们利用相干激光通过两条路径进行 $|i\rangle$ 到 $|f\rangle$ 的跃迁，如果两个路径的相应于反应 a（或 b）的反应几率为 P_{a_1} 和 P_{a_2} （或 P_{b_1} 和 P_{b_2} ），总的反应几率则为

$$P_a = P_{a_1} + P_{a_2} + P_{a_{12}} \cos(\delta_a)$$

$$P_b = P_{b_1} + P_{b_2} + P_{b_{12}} \cos(\delta_b)$$

式中右边的前两项对应于非相干激发时的总反应几率，第三项为量子干涉项，特别是 δ_a 和 δ_b 与分子和外场都有关，因此，可以根据需要通过调制外场的相位和振幅关系来控制反应的速率和通道比。这样的前景是非常诱人的。从 1985 年到现在，主要有两种“主动控制”化学反应的方案。一种是 Tannor 和 Rice 提出的 Pump-dump 方案，另一种是 Brumer 和 Shapiro 提出的 Coherent Control 方案。下面分别简单介绍它们的主要内容。

（1）Pump-dump 方案

Tannor 和 Rice 提出用相干的超短激光脉冲（比如高斯型脉冲）的 Pump-dump 方案实现对化学反应的控制。第一个脉冲把初始定态分子泵浦（pump）到激发态势能面上，在体系自行演化一个很短的时间之后，又加上另一个称为 dump 的激光脉冲诱导分子从激发态势能面到另一势能面的反应能态而发生反应。

原理的大意是，在零时刻，将初始定态激发到高势能面上的是局部的相干性较好的波包，在体系自身哈密顿的作用下，初始波包一边弥散，一边运动，在不同的时刻，波包投影到不同势能面（这里指与各产物通道对应的势能面）的重叠积分（这里指影响通道产率的 Franck-Condon 因子）不一样，因而如能在不同时刻用外场将波包诱导下来，将会得到不同的反应结果。调节 Pump 和 dump 光脉冲的延迟时间，就能控制不同的优势反应的通道。由于目前实验室能产生飞秒激光脉冲和飞秒脉冲延迟，对几乎所有的化学反应都能做到细致的调节。

Rabitz 等人 1988 年提出对于一定的初始态以及希望选择的激发态，给定完成激发的时间，可以对激光脉冲的波形进行剪裁，使分子被激发到位的效率最高。依靠 70 年代提出的“最佳控制理论”就可以求得所要求的最理想的光场。“最佳控制理论”研究的是一个逆问题，就是已知激发的初态、终态和间隔，设计最合适的激发光场。这个理论的大意是利用变分原理，找到一个时间相关的变分泛函，通过变分优化得出最满意的随时间变化的光场。Kosloff 和 Rice 等人把“最佳控制理论”和 Tannor-Rice 的 Pump-dump 方案结合起来，同时用“最佳控制理论”设计出 pump 和 dump 激光脉冲的最佳波形，在这样的光场作用下，再调节 pump 和 dump 脉冲的时间延迟，就能更加有效地实现对反应的控制。实际上它是同时从时间和空间上对一个化学反应进行诱导演化。

无论是最初的 Tannor-Rice 方案，还是改进的 Kosloff-Rice 方案，都进行了不少计算机模拟，尽管只是对一些双原子、三原子分子光解，考虑的是简单的谐振势和 Morse 势，但模拟结果确实看到了不同反应通道的产率随调节参数的变化而明显改变。

(2) Coherent Control 方案

Brumer 和 Shapiro 走的是另外一条道路，他们不想用超短激光脉冲，也不用超强功率激光。而是把分子置于两束相干的不必很强的连续激光束的光场中，通过调节相干光束的相位差，振幅大小来实现不同反应通道的选择。他们称之为 Coherent Control。这种相干光束的量子干涉影响光学过程的不同通道，最早是物理学家在 60 年代观测到的。特别是近年来由于介观物理中研究宏观量子效应以及对量子力学基础问题的兴趣，物理学家在光物理领域作了许多类似的理论和实验研究，但没有想到通过调节这种量子干涉来做点什么。Brumer 和 Shapiro 则希望利用它来控制化学反应。

原理的大意是，采用与时间无关的图像，用能量本征态的语言来描述，从一定的初始能态到选定的激发能态（通常是连续态）；如果有两束（或者多束）相干激光束可以分别通过不同的过程来实现这样的激发，则根据量子力学的原理，总的激发几率不只是两光束各自激发几率的简单加和，还要包括它们的量子干涉项。通过调节这两束相干光的相位差和相对振幅就能极大地改变总的激发几率，由于从这个激发态能分解为若干个不同通道的产物，因而是个能量简并的激发态，其中的每个简并能级与一个产物通道相联系。而各简并能级的最大总激发几率（考虑量子干涉项的贡献）所要求的两光束的相位差、相对振幅各不相同，因而可以通过调节这些参数来实现对反应通道的控制。

Brumer 和 Shapiro 及其他人相继提出了检验 Coherent Control 理论的若干实验方案，例如，可通过一束基频的 N 光子共振激发（光解或电离）和它的相干 N 倍频单光子激发到同一能态；可通过基频产生的 Stokes 发射和基频的反 Stokes 发射的逆过程到达同一能态；也可通过基频的双光子共振激发和基频的三倍频的 Stokes 发射到达同一能态，还可以通过基频的双光子共振激发和基频的四波混频产生的两个不同频率的光子的双光子共振激发到同一能态等等。计算机模拟的双原子、三原子的光解的结果是肯定的。

2. 实验探索

目前对化学反应控制的实验开展仍处于起步阶段。检验 Pump-dump 方案的成功实验报道很少，Scherer 等 1990-1991 年用荧光检测方法做了碘分子的 Pump-dump 实验，观察到产物在两个激光脉冲相位锁定下的产物产生的相干增强和减少，初步证实理论的设想可以实现。但他们发现，简单地用不相干的两脉冲去 pump、dump 往往不能有效地激发到上能态，显著改变布居数，除非用功率很强的激光脉冲，才能获得足够的布居数；并且 pump 和 dump 脉冲必须准确作用在同一个分子，才能最后影响产物分布。这些在实验中都是不容易做到的。

为了提高激发效率，可以对 pump 和 dump 脉冲进行波形设计。但通常要求的最佳光场大都具有复杂的时间、空间结构，实验室产生这样的脉冲还需要更好的技术，不过人们也确实正在为此努力。目前只能退而

求其次，理论上采用各种近似设计出简单一些的光场；实验上采用能产生的最接近的光场，有时就干脆一律用固定的自然高斯波形。

在 Rice 等的 pump-dump 方案中以及许多计算机模拟中，考虑的都是相干的 pump、dump 脉冲系列，即 dump 脉冲的相位与 pump 脉冲的相位必须锁定，以便在 pump 脉冲激发的波包演化了一定时间后具有合适的相位时最有效地 dump 下来。但一般的实验中不容易做到，必须用特别的方法才能产生相位锁定的脉冲系列。一种可能的出路是利用相位相干的同频多光子系列，通过 pump 和 dump 不同的多光子过程或非线性光学过程来利用它们的量子干涉效应。另一种办法是从时间上分离同一个脉冲的不同频率成分（chirped pulse）。所有这些原因，是目前化学反应的 Pump-dump 控制实验的困难所在。

检验 Brumer-Shapiro 的 Coherent Control 方案的实验也不多，见到报道的有 1990 年 Chen 等人做的 Hg 原子的多光子电离，从电离信号可以明显看出基频三光子共振和三倍频单光子过程的量子干涉轮廓，而且能改变相位使得电离信号随之改变。还有 1991-1993 年 Cordon 等人做的 HCl 和 CO 的类似的多光子电离实验。由此可看出这方面的实验技术的成功是有希望的，但这些都是单通道产率的振荡现象，迄今还没有成功的技术用于控制实际反应的不同通道的相对产率。

Coherent Control 方法关注的是体系本征态的性质，和实际发生反应的图像很不一样，很难体现实际体系复杂势能面多维结构的影响。尤其是要找到相干光子通过不同的途径实现同一光学过程很不容易，一般都要涉及到高阶非线性光学过程，效率低，限制条件多。这样一些困难都使得这方面的实验进展赶不上理论建议和计算机模拟。

三 前景展望

从 1985 年到现在，短短几年中，“主动控制”化学反应的研究取得了令人瞩目的进展。各种有理有据的理论被提出来，实验的方案也建议了不少，计算机模拟的结果有许多是令人鼓舞的。重要的一点是，人们对这个课题本身的理解在不断加深，一直朝着最终目标的方向迈进。

尽管目前的实验还存在一些困难，但各种新技术的组合和新技术的发展有可能给今后的实验带来转机。而且，对实现化学反应的控制，还有各种新的潜在的方法，例如除了加上激光，静态电磁场、分子高阶跃迁矩也许都能用上。正是这些，才需要更多科学家参与到该领域中去。

附注：

相干激光束：指的是自始至终具有确定相位差的多束单色激光。这样的多束激光就会发生相干干涉效应。一般由互不相关的过程产生的激光束初始相位关系是随机而定的，不能总保持相干性。

相干激光脉冲：严格来说，脉冲不是单色波，没有单一相位。对于波形不一样的激光脉冲系列，对它们进行傅立叶频率分析，如果主项（或称基频）的单色波具有确定的相位差，就称它们为相干激光脉冲。

波包：有坐标空间的波包和频率空间的波包。束缚态是坐标空间的波包。非单色的激光脉冲，一般是频率空间的一个波包，当它激发分子体系时，也就会产生各种频率的分子激发态的一个分布，形成分子激发

态的一个频率波包。

演化：指的是分子体系处在一定的状态下，按照一定的规律随时间而变化。处在激发态的波包是一个状态，它在分子内势场、外加场和其他因素作用下，遵循量子力学的普遍运动规律（薛定谔方程）而随时间变化。

基础研究在炼油工业加氢精制 催化剂开发中的作用

李大东

（石油化工科学研究院 北京 100083）

石油化工科学研究院（以下简称石化院）自 70 年代末期开始，针对油品低压加氢精制催化剂开展了大量基础研究工作。在此基础上大约用了两年时间研制出了高活性、高稳定性、高机械强度的 RN-1 型低压加氢脱氮催化剂。至今并已陆续发展出 11 个系列 16 种加氢催化剂，不仅能基本满足国内炼油工业中加氢精制的需要，产品已经打入国际市场。因此在 1989 年 11 月获中国专利局和世界知识产权组织联合颁发的中国发明专利金奖、1990 年中国第五届全国发明展览会金牌奖、1990 年中国石化总公司科技进步一等奖和 1991 年国家科技进步一等奖。到 1994 年 12 月 RN-1 催化剂已在国内外 31 套工业加氢装置中应用，总加工能力超过 1000 万吨/年。

随着我国社会主义市场经济的发展，无论是产品或是科学技术都将逐步进入国际市场参加激烈的竞争。在这种形势下，只有在科技领域中始终站在新的技术起点上不断创新，才能在市场经济的大潮中站稳脚跟并取得发展。这就要求我们科技工作者转变长期以来在计划经济条件下所形成的对科研工作的认识和工作方法，才能更有成效或更快速地为我国综合国力的加强贡献我们的聪明才智。

在石油化工科技领域，为了提高技术开发工作的起点和市场竞争能力，当前必需着重开展两方面的研究工作，即开拓性的探索研究和导向性的基础研究。所谓开拓性的探索研究是以发展新的石化技术为目的，根据形成的具有一定先进性的新构思去开展实验工作，目的是考查新构思是否技术上可行而且经济上合理；所谓导向性的基础研究是围绕石油化工重大业务领域寻求新的科学和技术知识而开展的应用基础研究，最终目的是利用这些新知识去形成新构思以发展石油化工新技术，以取得技术上的新突破。

在石油化工领域，几十年来有人总结了技术发展的规律，即技术发展的渐进性与非连续性（见右图）。如图所示，纵坐标代表效益，横坐标代表努力程度，对于一个原有的技术如曲线 A，随着努力去改进会取得一定的效果，但达到一定阶段后再努力效果就不明显了，这就是渐进性。所谓非连续性，即在某一领域内如想达到新的突破必须寻求新的起点，如曲线 B，在开始时其效益可能暂时还达不到 A 的高度，但其潜力很大，

只有在这一新的起点上才能达到新的高度。进一步总结还发现在发生非连续性突跃时，70%的情况下原有的技术领先地位会易手，也就是说你在某一领域中的研究工作若不能不断地掌握新的起点，那你在该领域中的领先地位早晚会被别人所取代。

在技术开发工作中基础研究有很重要的作用。基础研究中当然也包括利用国外基础研究的有关信息，更重要的则是我们自己必须有意识地去进行一些基础性研究工作。以石化院开发加氢精制催化剂为例，首先要看我国原油的特点，与世界其他地区如中东原油比较，特点之一是含重馏分较多，另一点是油品中需除去的杂原子硫较少而氮较高（如胜利原油中 S0.8%、N0.41%，而阿拉伯轻原油中 S1.74%、N0.14%）。这就决定了石油加工的精制过程应以脱氮（兼脱硫）为主。而国外的精炼催化剂一般以脱硫为其主要功能，所以可借鉴的资料很少。

以我们当时的研究水平要开发一个与国外一般催化剂活性相近的催化剂并不困难，但要开发出一个低压下脱氮活性超过国外水平，同时要在稳定性、机械强度、寿命等综合使用性能全面优良并且适合中国油品特点的催化剂，困难是非常大的。

为了克服以上困难，我们改变了过去习用的从技术到技术的研究方法，而从应用基础研究入手，包括利用国外报导的基础研究信息。首先考虑加氢精制反应的化学过程。

加氢精制反应，一般而言是催化加氢脱除油品中的杂原子以及不饱和化合物加氢。这些杂原子主要是氧、硫和氮。其脱除的难易程度则是以氧最易，硫次之而氮最难。在原油、页岩油和煤液化油中的一些典型含氮化合物如左表。其中又以脱除碱性杂环氮化物为最难，因此我们选用了吡啶作为模型化合物进行反应，以认识催化剂的反应性能与其组成及活性组分状态的关系。以下从几个方面具体谈一下我们的工作与认识。

1. 加氢脱氮的反应机理 首先我们将加氢脱氮（HDN）与加氢脱硫（HDS）的反应网络动力学进行比较（如下页反应式）。可看出 HDS 可以做到一步完成选择性脱硫。而不需要先饱和芳环，但 HDN 必须分步进行，通常芳环饱和速度较快，C-N 键断裂速度慢为速度控制步骤。因此为了提高 HDN 活性，应当适度增加催化剂的酸性。

■

其次从杂环氮化合物加氢的反应机理来看

■

吡啶加氢的反应速率 $v = k_3 [c_{\text{吡啶}}]$ ，由该式可看出反应速率 v 由 k_3 及 $c_{\text{吡啶}}$ 的平衡浓度两者同时控制：一般而言，升高温度 k_3 值增加，但 $c_{\text{吡啶}}$ 平衡浓度会下降，因此在吡啶加氢转化率与温度关系图上有极大值（见右图）。所以最好的途径是提高催化剂低温下的加氢和 C-N 键氢解的活性，从而使 HDN 反应有可能在较低温度下进行以摆脱高温下受热力学平衡的限制。

2. 催化剂中活性组分的确定

我们曾比较系统地研究了各种金属组合对加氢精制过程中的各种基本类型反应（HDN、HDS、芳烃饱和）的影响。发现对于加氢脱氮和芳烃

饱和以 Ni-W 体系最好，而对加氢脱硫则 Co-Mo 或 Ni-Mo 活性略高于 Ni-W。该结论与法国石油研究院（IFP）的试验结果一致，也与目前对加氢精制催化剂活性中心模型的认识基本一致。

鉴于我国 W 的资源极其丰富（居世界第一），同时 WO_3 与 MoO_3 价格相近，而国际市场上 W 的价格是 Mo 的 3 倍（指 1980 年），所以我们认为 Ni-W 体系催化剂可能更符合我国的实际。因此从 1979 年开始我们重点研究了 Ni-W 催化剂体系的开发和应用问题。

3. 如何使活性组分最有效发挥作用

在 Co-Mo、Ni-Mo 和 Ni-W 催化剂体系中，通常认为 Mo 或 W 是主要活性组分，Co 或 Ni 是次要活性组分。为了发展性能优良的加氢精制催化剂，有必要认识活性组分的结构或状态与催化剂性能的关系，以及使活性组分达到最佳状态的方法。我们重点研究了以下两个问题：

（1） Ni^{2+} 离子与 Al_2O_3 载体的相互作用及其抑制方法

据报道 $NiO-MoO_3/Al_2O_3$ 催化剂制备过程中， Ni^{2+} 离子与 Al_2O_3 相互作用形成尖晶石结构的 $NiAl_2O_4$ 。通常认为在加氢精制催化剂中 Ni^{2+} 离子或 Co^{2+} 离子可能有两种配位形式（八面体配位和四面体配位），其中只有八面体配位的 Ni^{2+} 或 Co^{2+} 才能有效地发挥作用，而四面体配位的 Ni^{2+} 或 Co^{2+} 不仅没有活性，也难以与 Mo 或 W 形成有效的活性中心。而位于 $NiAl_2O_4$ 或 $CoAl_2O_4$ 中的 Ni^{2+} 或 Co^{2+} 即属于四面体配位。

针对 $NiO-WO_3/Al_2O_3$ 催化剂体系，我们系统地研究了催化剂制备参数对 Ni^{2+} 与 Al_2O_3 相互作用以及对吡啶加氢脱氮和噻吩加氢脱硫的影响，并进一步探讨了抑制 $NiAl_2O_4$ 尖晶石生成的措施与方法。

用紫外可见漫反射光谱和 X 光衍射测定晶胞常数的变化等方法来考察 Ni^{2+} 离子的配位和 $NiAl_2O_4$ 的生成情况，得到结论如下：

A. 混捏法比浸渍法制备的催化剂更容易生成 $NiAl_2O_4$ 尖晶石。

B. 随着催化剂焙烧温度和焙烧时间的增加， $NiAl_2O_4$ 的数量也明显增加。

C. 在适当温度下，用水蒸气处理 $\gamma-Al_2O_3$ 载体，使其晶胞收缩，有助于抑制 $NiAl_2O_4$ 生成。

在上述工作的基础上，进一步探索了通过加入各种助剂抑制 $NiAl_2O_4$ 尖晶石生成，以提高催化剂的 HDN 和 HDS 活性的可能途径。发现 B、F、Mg 和 Zn 有明显抑制 $NiAl_2O_4$ 尖晶石生成的作用，同时也提高了催化剂的 HDN 活性。显然，B 或 F 可能还有增加催化剂的酸性等其他方面的作用。而 Mg 或 Zn 从固相反应动力学观点来看，生成 $MgAl_2O_4$ 或 $ZnAl_2O_4$ 尖晶石比生成 $NiAl_2O_4$ 更容易，从而抑制了 $NiAl_2O_4$ 的生成。

（2）氧化钨的形态问题

针对 $NiO-WO_3/Al_2O_3$ 催化剂体系制备过程的化学，采用拉曼光谱、X 光衍射、X 光光电子能谱、电子探针和微型反应器等技术，研究了不同方法制备的偏钨酸铵（ $(NH_4)_2W_4O_{13} \cdot 8H_2O$ ）（简称 AMT），对 WO_3/Al_2O_3 催化剂结构和活性的影响，考察了一些杂质离子的作用并初步探讨了

WO₃/Al₂O₃ 催化剂结构与 HDN 活性的关系。主要结果为：

A. 不同来源的 AMT 制备的催化剂的吡啶 HDN 活性不同

用工业 AMT（从仲钨酸铵制备）通过浸渍法制备得到 NiO-WO₃/Al₂O₃ 和 WO₃/Al₂O₃ 催化剂并测定其吡啶 HDN 活性。又按文献方法实验室自制的 AMT 以相同方法制备的催化剂，其 HDN 活性却比前者为低，对于 WO₃/Al₂O₃ 催化剂更为明显。通过 X 光衍射、电子探针和 X 光光电子能谱等实验，确定两种不同 AMT 源所制备的催化剂中 W=O 键的键长不同，其差别在于实验室制备 AMT 时加了 HNO₃，NO₃⁻ 的加入导致催化剂 HDN 活性下降。

B. 氧化钨的形态和吡啶 HDN 活性的关系

实验发现，纯 WO₃、Al₂(WO₄)₃ 和 γ-Al₂O₃ 的 HDN 活性很低或接近于零，但在 Al₂O₃ 上的 W 有一定 HDN 活性。拉曼光谱表明，在这种催化剂上有 W 和 Al₂O₃ 相互作用的产物-聚钨酸盐，可以认为二维聚钨酸盐是吡啶 HDN 的主要活性相。由拉曼光谱数据推测聚钨酸盐中 W=O 键的键长愈短则催化剂 HDN 活性越高。

4. 氧化铝载体的选择

由透射电镜照片、X 光衍射图、热分析谱图和微型反应色谱等技术考察了 SB-Al₂O₃ 和长岭含磷氢氧化铝作为催化剂载体的各种物理化学性能及对催化剂 HDN 活性的影响，得到了以下认识：

（1）孔分布有明显差别，SB-Al₂O₃ 载体及由其制备的催化剂（RN-1）的孔分布非常集中，绝大部分孔径在 60-100 nm（1 nm=10⁻¹⁰m）范围内（~95%），对于馏分油加氢精制这部分间隙孔是有效孔。而含磷 Al₂O₃ 载体则孔分布比较分散。

（2）Al₂O₃ 载体或催化剂的断面或侧面的致密性在某种程度上可反映催化剂的机械强度，从扫描电镜照片上可看出 SB-Al₂O₃ 载体的致密性显著优于含磷 Al₂O₃ 载体，同时由扫描电镜观察也可见到含磷 Al₂O₃ 载体的特大孔数高于 SB-Al₂O₃ 载体，而特大孔对反应活性没有贡献，相反还会使载体强度下降。

（3）用几种工业 Al₂O₃ 载体以同样方法制成 NiO-WO₃/Al₂O₃。催化剂在微型反应色谱装置上评价吡啶加氢脱氮活性，数据表明用 SB-Al₂O₃ 所制的催化剂脱氮活性显著高于其他 Al₂O₃ 载体，而在 100ml 装置中用胜利直馏柴油和催化柴油的评价结果也证实了上述结论。

通过上述实验工作我们选择了 SB-Al₂O₃ 作为加氢精制催化剂的载体。

大量实验数据表明加氢精制或加氢处理催化剂运转初期活性是不稳定的，由较高活性逐步下降到一个稳定值，对工业应用有效的是其稳定值，而稳定活性的高低则与催化剂上的积炭量有关。如图所示是催化剂运转初期活性的变化和积炭量的变化示意。

国外大量基础研究工作证明原料油中含氮化合物参与结焦过程。从几种原料油在 Co-Mo/Al₂O₃ 催化剂上的结焦分析数据也可看出，在积炭中的 C/N 比显著低于原料油中的 C/N 比，说明大部分沉积物来源于含氮化合物。Furimsky 等曾指出，催化剂表面的酸性中心择优与原料油中的碱

性氮化物相互作用。而相互作用是假定碱性氮化物能接受质子或是能贡献出未配对电子到缺电子位置。通常认为催化剂表面存在两类酸性中心：B (Bronsted) 酸中心能提供质子，L (Lewis) 酸中心能够接受未配对电子。另一方面，石油中的吡啶（包括喹啉）类等碱性氮化物对质子有最强的亲合力，同时也有最强的贡献未配对电子的能力。

原料中的碱性氮化物与催化剂表面酸性中心的相互作用可近似地用下列反应图式表示：

式中 NB 为碱性氮化物， B_r 为 Bronsted 酸中心，L 为 Lewis 酸中心，-S 为缺质子表面。在上述图式中，NB 首先被 B 酸质子化可能是使含氮杂环开环的重要先决条件。因为质子转移到杂氮原子上将干扰甚至使环的 π 键电子重新分布，使环的共振能下降。可以预期质子化的含氮杂环的加氢脱氮反应比未质子化的容易得多。

NB 上的未配对电子和 L 酸中心的相互作用与金属离子形成配位体的作用相似。已知在这类络合物中的 N-M (M 是金属) 键是相当稳定的，即相互作用很强。吡啶在 L 酸中心上的强吸附作用已被 Parry 的实验所证明。可以设想 NB 在加氢催化剂表面 L 酸中心上吸附之后，在它们按途径 5 生成焦炭以前很少有机会脱附。由此推测 L 酸中心与 NB 的相互作用(途径 2) 是主要的生焦途径，L 酸中心是焦炭层生长的起点。

由上述分析可知，抗结焦的催化剂必须具有低浓度的 L 酸中心和足够浓度的 B 酸中心。我们在实验中发现引入助剂 A 可以显著提高催化剂的活性和稳定性，其原因之一很可能是由于助剂离子上的未配对电子能够贡献给 L 酸中心，助剂离子起了碱性物质的作用，从而防止了 NB 吸附在 L 酸中心上。此外由于助剂离子在载体表面的吸附使附近 OH 基分裂出质子的速度增加，从而增加了催化剂的 B 酸中心。可能正是由于上述原因，引入助剂 A 提高了催化剂的抗结焦能力，从而增加了催化剂的活性和稳定性。从我院所开发的 RN-1 型低压加氢脱氮催化剂的寿命试验数据和积炭数据充分说明了上述推理的合理性。

成型技术直接关系到催化剂在工业装置中的使用性能。国外非常重视这方面的工作，并由此发展了许多新的催化剂制造技术。国内过去在这方面的比较薄弱，同时技术也不配套，因此催化剂的综合性能往往比国外催化剂差。

自 1980 年以来，我们在加氢精制催化剂成型技术方面进行了一些比较系统和配套的研究工作，包括：(1) 氧化铝载体的挤出成型技术；(2) 异形孔板制造技术；(3) 催化剂切粒技术。根据上述大量应用基础研究所提供的科学信息以及配套的催化剂成型技术所发展的 RN-1 催化剂具有优良的综合使用性能。对胜利直柴、催柴以及 VGO 的脱氮活性远远高于一般的国外催化剂水平，达到甚至超过国外的先进水平。并且在成功地开发了 RN-1 催化剂的基础上，比较迅速地开发了加氢精制催化剂系列，所完成的不仅是一个点的工作，而是一个面。

肽链中电子转移研究的进展

储高升 汪志勇 张曼维 张志成

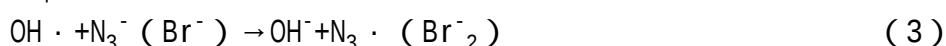
(中国科学技术大学应用化学系 合肥 230026)

肽链中的电子转移的研究兴起于 70 年代末期,随着生命科学的发展而显得日趋重要,这是因为生物体内的氧化反应,酶催化反应以及生物体对辐射的保护和敏化都涉及到肽链中的电子转移。尤其是 1985 年 Marcus 等人的电子转移理论的问世,更是为这方面的研究注入了活力,引起了人们的普遍关注。本文将对有关肽链中的电子转移的研究工作进行归纳,并作适当的评述。

一 含色氨酸、酪氨酸肽链的电子转移

含色氨酸、酪氨酸肽链在电子转移反应中研究得最多,也最为彻底,其基本模型为: $\text{Tyr}-(\text{X})_n-\text{Trp}$ ($\text{Trp}-(\text{X})_n-\text{Tyr}$), X 为 Gly, Glu 时, n 为 0-3; X 为 Pro 时, n 为 0-5。当 n 为零时,就变成了最基本的模型 $\text{Tyr}-\text{Trp}$ ($\text{Trp}-\text{Tyr}$), 在 N_2O 饱和的水溶液中,用 NaN_3 (中性和碱性) 和 KBr (酸性) 作引发剂,进行脉冲辐解研究,利用动态吸收光谱法进行检测,结果表明发生了电子转移反应,色氨酸残基引起的吲哚自由基的 510nm 处的特征吸收峰下降,并同步生成 405 和 390nm 的酪氨酸残基引起的酚氧自由基的特征吸收峰 (见图 1)。

用反应式表示为:



$$k_5 = 5.4 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$$

类似地,当体系换成 $\text{TrpH}-\text{TyrOH}$,相同条件下进行脉冲辐解,吸收峰的变化与前者相同,反应的速率常数稍微有所增大。下列事实说明电子转移反应是分子内的电子转移而不是分子间的电子转移:(1)反应速率常数与肽的初始自由基浓度及剂量无关;(2)加入破坏氢键结构的尿素既不影响反应的速率也不影响反应的最终产额;(3)色氨酸残基中的吲哚自由基与酪氨酸或酪氨酸肽的分子之间反应很慢。

温度对电子转移反应有很大影响,在 280-337K 温度范围内,反应的速率随温度的上升而增加,实验数据符合阿累尼乌斯关系式,表观活化能为 21kJ/mol,这样低的表观活化能证明电子转移过程不是通过氢键来实现的,而是由隧道效应所引起的。

关于酸度对电子转移反应的影响,文献报道的结果不尽一致。在酸

性和碱性条件下，尽管由酪氨酸残基引起的酚氧自由基和由色氨酸残基引起的吲哚自由基的产额不同，电子转移表观速率常数有所变化，酸性条件下，Trp· 质子化形成 TrpH·，引起吸收峰的红移，但总的初级产额与 pH 无关。此外，有人发现在极端条件下（pH1.1），二肽中电子转移的逆转现象，并从氧化-还原电势的变化解释了这种现象的发生。

在此基础上，人们为了进一步研究电子沿肽链的转移情况，又将肽链延长，即在 TyrOH 与 TrpH 之间插入若干氨基酸，如 Glu、Gly 和 Pro 等，都观察到与二肽类似的吸收峰的生成和衰变情况，表明延长的肽链依然发生了电子转移反应，但插入氨基酸的种类 x 和数目 n 对反应的速率常数都有影响。

当插入氨基酸为 Glu、Gly 时，增加插入物的数目（ n 从 1-3），对反应速率几乎没有影响，这被解释为肽链的柔韧性引起了这种结果，因为在这样的肽链中， σ 键可以发生转动，从而导致构型的变化，所以肽链两端的吲哚和酚氧基团可能产生接触而导致电子转移，以致增加 n 对电子转移的速率影响不大。人们还发现，肽链中电子转移的速率强烈地依赖于插入氨基酸的分子柔韧性的大小，柔韧性越大，电子转移的速率也越大，这种结果确是给肽链中电子授受体之间的相互接触而发生电子转移提供了证据。

而当插入氨基酸改为 Pro 时，情况发生了变化，尽管并不排除当插入氨基酸的数目较低时（例如 $n=1$ ），由于顺反异构化造成的电子授受体之间相互接触而产生电子转移，但随着插入氨基酸数目的增加（ $n=2-5$ ），电子转移的速率常数随电子授受体之间分隔距离的增加，而呈指数下降的关系，这是由于插入脯氨酸后，肽链变成了刚性链，电子转移的途径不仅由电子授受体基团之间的空间接触碰撞所引起，而且还包括沿肽链骨架的电子转移。定量计算结果表明，含脯氨酸插入物的多肽的长程电子转移（LRET）的速率是所有肽的异构体对电子转移贡献的加权平均值，包括沿肽链骨架转移（TB）和通过空间碰撞转移（TS）。

Marcus 的电子转移理论可以解释肽链中长程电子转移速率 k_{et} 对分隔距离 r 的依赖关系，如下式：

$$k_{et} = K_{et} \cdot \nu \cdot K_{nuc} \quad (6)$$

K_{et} 是电子转移系数， ν 是核振动频率， K_{nuc} 是核因子，已经确证， $K_{et} \cdot \nu$ 对电子授受体之间的距离有一指数依赖关系：

$$K_{et} \cdot \nu = A \cdot \exp[-\beta(r-r_0)] \quad (7)$$

而核因子 K_{nuc} 也与分隔距离呈指数关系，当链较长时：

$$K_{nuc} = K_{nuc}(0) \cdot \exp(-\gamma r) \quad (8)$$

r 是分隔距离， γ 和 β 是实验热力学参数，可以分别由 $\Delta H^\ddagger / RT - \Delta r$ 和 $\Delta S^\ddagger / R - \Delta r$ 作图得到，斜率即为 γ 和 β 。

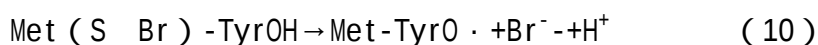
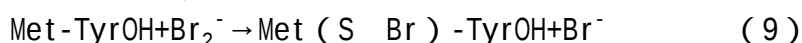
在研究含色氨酸、酪氨酸的肽链的电子转移的基础上，国内已开始着手研究磷酸化肽链的电子转移过程。这是因为近年来生命科学中基因调控研究的重大进展是发现非组蛋白具有高度磷酸化特性，研究证明，核内蛋白质磷酸化和去磷酸化是基因表达调控的重要方式之一。Fisher 和 Krebs 由于在研究蛋白质的可逆磷酸化方面作出突出贡献而获得 1992 年诺贝尔生理学 and 医学奖，美国洛克菲勒大学的 Greengard 曾指出：“几

乎每一种生物过程都是由蛋白质的磷酸化和去磷酸化调节的。国内的初步研究结果表明，磷酸酯参与了肽链的电子转移过程，与不含磷酸酯的相同肽链相比，磷酸化肽链的电子转移速率常数明显降低，这种效果也许是磷酸酯在生物体内所起的作用之一，即辐射保护作用。目前，关于磷酸化肽链中电子转移的研究还刚刚起步，对于磷酸酯在生物体系中的作用正在进

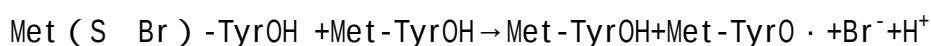
二 含硫肽链的电子转移

近年来人们对含硫肽链中的电子转移给予了较多的关注和研究，这主要是由于硫在生物体内的作用所决定的，它具有很好的辐射保护效应。用 $\text{Br}_2 \cdot^-$ 等作引发剂，对含蛋氨酸的肽链（如 Gly-Met，Met-Gly，Met-TyrOH 等）进行脉冲辐解研究，很容易检测到在 400nm 处有一宽而强的瞬态粒子吸收峰的形成，这被确认为引发剂 $\text{Br}_2 \cdot^-$ 与肽链中硫原子形成的三电子键 $\text{Met}(\text{S} \cdot \text{Br})$ ，对于 Met-TyrOH 体系，很容易观察到电子转移的过程。随着时间的推移， $\text{Met}(\text{S} \cdot \text{Br})$ 的 400nm 处的特征吸收峰消失，由于与 390/405nm 处的 $\text{TyrO} \cdot$ 的吸收重叠，只能在 290nm 处观察到 $\text{TyrO} \cdot$ 的特征吸收峰，如图 2 所示。

电子转移的速率常数与浓度有关，说明电子转移过程涉及分子内转移和分子间转移，用反应式表示为：



$$k_{\text{intra}} = 4 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$$



(11)

$$k_{\text{inter}} = 3 \times 10^7 \text{ L/mol} \cdot \text{s}$$

当二肽中酪氨酸被色氨酸取代后，中间体 $\text{Met}(\text{S} \cdot \text{Br})\text{-TrpH}$ 在 430nm 处有强吸收，随后产生的自由基 $\text{Met-Trp} \cdot$ 在 530nm 处有强吸收，并在脉冲后 2 μs 就已形成，25 μs 时达到最大吸收。如此快地生成，无浓度的影响，以及 430nm 吸收的衰减与 530nm 吸收的生成的同步，说明发生了分子内的电子转移过程。

对含硫二肽电子转移机理的研究表明，含硫三电子键扮演了极其重要的角色，它具有强的氧化作用，是发生氧化反应的活性中心。含硫三电子键的形成与肽链中氨基酸的种类、引发剂的种类和酸度有密切的关系，在不同的条件下，形成不同类型的含硫三电子键，因而导致电子转移机理的不同，主要表现在电子转移速率的大小不一样，一些过程包括分子间电子转移，另外一些则不包括。

在研究含硫二肽的电子转移的基础上，人们把肽链延长，进一步研究电子转移速率与电子授受体距离之间的关系。首先选定的模型是在 Met 与 TyrOH 之间插入若干个柔韧性的氨基酸残基，在 $\text{Br}_2 \cdot^-$ 引发下，发现

有非常快的电子转移反应发生,其速率常数无法与电子授受基团的距离关联起来,这被认为是肽链的折叠效应所引起的。其后,把插入的氨基酸换成脯氨酸残基以保持刚性,模型化合物为 $\text{Trp}-(\text{Pro})_n-\text{Met}$ ($n=1-3$),也是用 $\text{Br}_2 \cdot^-$ 作引发剂进行脉冲辐解,发现电子转移的速率常数与浓度有强烈的依赖关系,表明同样有电子从含硫三电子键向 Trp 转移的分子间和分子内反应,但分离出分子间和分子内电子转移反应的速率常数是很困难的,只能从相关体系得到一些旁证。后来把模型中的 Trp 换成 Tyr,由于 $\text{Met}(\text{S}-\text{Br})$ 和 $\text{TyrO} \cdot$ 的吸收重叠,主要从 290nm 处的狭窄区域观察 $\text{TyrO} \cdot$ 的吸收峰的形成,发现体系依然包括分子内与分子间的电子转移,并通过表观速率常数与肽浓度的依赖关系的测定来计算 k_{inter} 和 k_{intra} 。在所测试的温度范围内(283-328K),分子内电子转移反应的速率常数与电子授受基团之间的距离呈指数下降的关系,这与含色氨酸和酪氨酸肽链中的长程电子转移(LRET)的结果相似。同时还得到反应速率常数随温度上升而增加的依赖关系,以及活化热力学参数 E_a 和 $S^\ddagger$,并用 Marcus 理论对实验结果进行了解释,为以后对含硫肽链中的电子转移研究明确了方向。

三 展望

综上所述,用脉冲辐解手段进行肽链中电子转移的研究具有重要的理论和实际意义,它不仅有助于把生命运动的研究,从细胞水平提高到分子水平,而且对生物体的氧化作用和辐射保护具有实际作用。随着科学的发展和学科之间的渗透,必将会有越来越多的化学和生物学工作者关注并加入到这一研究行列。可以预见,该研究将会成为生命科学的热点之一和前沿领域。

目前,关于这项研究,值得进一步探讨的课题可能是:多肽中长程电子转移(LRET)的机理及与肽链构型的相互关系;含硫肽链的三电子键的氧化作用和对生物体的辐射保护作用;通过对磷酸化肽链中的电子转移的研究,发现磷酸酯对电子转移本质的影响,从而揭示磷元素的生命化学本质;蛋白质和其他生命结构单元的电子转移过程。通过这些研究,为揭开生命运动的奥秘打下基础。

金属酶的化学

区耀华 周昕

(清华大学生物科学与技术系 北京 100084)

近十余年,无机化学,特别是配位化学对生命科学的渗透,使得直接观测水溶液状态的生物大分子结构与反应成为可能。配位化学理论方法与生物化学相结合,为探索生命奥秘迈出了第一步,其中,金属酶结构与反应机制的研究是这两种学科相结合的一个范例。

一 金属酶的特点

酶是生物催化剂。生物体内各种复杂的化学变化能在温和条件下迅速进行，根本原因是生物体内存在各种形式的酶。酶具有惊人的高催化效率。酶催化的反应速度比非催化反应一般要高 10^8 - 10^{20} 倍，比其他催化反应要高 10^7 - 10^{13} 倍。此外，酶的作用具有高度的专一性。一种酶只作用于某一类或某一种特定的物质。本世纪 20 年代已经证实酶是蛋白质。随着分析技术在生物体系中应用的发展，人们发现许多酶促反应需要金属的参与，在众多的酶中，大约有三分之一的酶在它们本身结构中含有金属离子或者虽本身不含金属但必须有金属离子存在才具有活力，前者称为金属酶，后者称为金属激活酶，两者的主要区别在于金属离子与蛋白质（酶蛋白）结合的紧密程度，通常用“金属-酶蛋白配合物”的稳定常数来衡量。金属酶的稳定常数一般可达 10^7 - 10^8 。

金属酶结构中的金属离子多处于第一过渡系，例如 Mn、Fe、Co、Cu、Zn、Mo 等。表 1 列举一些代表性的金属酶。

表 1 一些有代表性的金属酶

金属	酶	生物功能	金属	酶	生物功能
铁	铁氧还蛋白	光合作用	锰	精氨酸酶	豚的形成
	琥珀酸脱氢酶	糖类需氧氧化		丙酮酸羧化酶	丙酮酸代谢
铜	细胞色素氧化酶	电子传递	钴	核苷酸还原酶	DNA 生物合成
	酪氨酸酶	皮肤色素淀积		谷氨酸变位酶	氨基酸代谢
锌	碳酸酐酶	CO ₂ 的水合作用	钼	黄嘌呤氧化酶	嘌呤代谢
	羧肽酶	蛋白质消化		硝酸盐还原酶	硝酸盐利用
	碱性磷酸酯酶	磷酸酯水解			

在各类金属酶中，对锌酶的研究最为详尽。因为锌酶涉及生命过程的各个方面。生物体中重要代谢物的合成与降解，都需要锌酶的参与。近年还发现锌酶可以控制生物遗传物质的复制、转录与翻译。目前，从生物体分离出来的锌酶已超过 200 种。随着生物化学技术与元素微量分析技术的发展，还将不断发现锌酶的新品种。

二 金属酶的配位化学

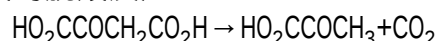
金属酶分子庞大，结构复杂。一方面，它和一般的蛋白质一样，有它的一级结构（指氨基酸组成及其排列顺序）和高级结构（指蛋白链在空间的卷曲、折叠）。另一方面，分子结构中固有的金属离子处于卷曲、折叠的蛋白链包围之中，且蛋白链中一些氨基酸残基通过其含有供电子基团的侧基配位于金属离子。例如结构已经比较清楚的碳酸酐酶，它是一种分子量为 30,000 的锌酶。从人的红细胞中提取的碳酸酐酶（HCAC）由 259 个氨基酸残基组成，每个分子含有一个 Zn（）离子。由于蛋白链的高级结构，使得在氨基酸序列上并不邻近的 3 个组氨酸残基（第 94，96 和 119 位）相互靠近，它们分别通过侧链咪唑环上的氮原子配位于 Zn（）离子（图 1），并在 Zn（）离子周围组成近似四面体型的配位

环境，其中第四个配位位置是对周围介质开放的，通常它被水或羟基占据（图2）。X射线研究结果指出：Zn（ II ）离子所处的配位四面体是高度畸变的。

图1 碳酸酐酶结构示意图

图2 碳酸酐酶活性部位示意图

实验证明，在碳酸酐酶中 Zn（ II ）离子是酶催化活力所必需的。根据酶催化机制的现代论述，酶促反应过程中有一个活性中间物形成。Zn（ II ）离子具有可容纳多个配体的配位环境，因此当酶分子与底物（即与酶作用的物质）作用时，底物可以直接配位于 Zn（ II ）增加其配位数，或者通过置换原已在 Zn（ II ）配位层中的水分子（或溶剂分子）进入 Zn（ II ）配位层，生成酶蛋白-金属离子-底物的三元配合物，即活性中间物，其中 Zn（ II ）起着桥联酶蛋白与底物的作用。必须指出，单独的 Zn（ II ）离子是不能完成像锌酶那样高效的催化作用的。不仅 Zn（ II ）离子如此，其他过渡金属的水合离子在催化效率上也都远低于其相应的金属酶。例如草酰乙酸的脱羧反应：

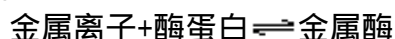


在生物体中，这一反应可被一种活性依赖于 Mn（ II ）的草酰乙酸脱羧酶所催化。这一反应也可被简单水合的金属离子（包括 Mn（ II ））所催化，但是前一种情况下催化效率远比后一情况高。由此可见，金属酶中的金属离子由于和具有高级结构的酶蛋白链结合，它的配位能力、极化能力以及配位多面体的几何构型等方面都得到了修饰。这种修饰，在含 Zn 金属酶中一方面使得 Zn（ II ）离子充分满足作为催化部位（与底物结合部位）的要求；另一方面也由于 Zn（ II ）离子配位环境的特异性，因而形成了反应的专一性，使它区别于具有其他功能的锌酶。由此看来，赋予金属酶以特定催化功能的是酶结构中固有的金属离子及其周围由酶蛋白链提供特定基团所组成的配位环境，这整个部位是表现酶的催化活性的关键，称为酶的活性部位。如果用配位化学的语言来表达，这种部位实质上是金属离子的畸变配位多面体。畸变的配位多面体便于在不同几何构型之间发生转变，因而有利于过渡态的实现，就是说，金属酶的活性部位是在能量上接近过渡态的区域。

三 应用配合物研究方法于金属酶

结构与功能以及反应机制的研究是酶的基础理论工作的核心，对于金属酶，情况也一样。不同领域的工作者从不同角度，利用不同的方法开展酶（金属酶）的基础理论研究。对于生物化学工作者来说，他们强调酶（金属酶）是蛋白质。对于生物无机化学工作者来说，由于他们充分估计到金属酶中金属离子对酶功能所起的作用，所以他们除了注意到金属酶的蛋白质本质以外，更主要的是把金属酶看作是一种具有特异形式的配位化合物，其中，整个酶蛋白作为金属离子的多齿配位。这样，配合物的研究方法便可以应用于金属酶。本文仅以电子吸收光谱的应用为例予以说明。

组成蛋白质的氨基酸如果含有芳香侧链，则由于 $\pi-\pi$ 电子跃迁，在280nm 附近出现吸收带。金属酶除在此范围有吸收外，过渡金属离子的d-d 跃迁及金属离子与其配体之间的荷移跃迁，还可表现出其他的吸收带。应用配位场理论方法对金属酶的电子吸收光谱进行分析，可得到关于金属离子配位环境的几何结构的信息。遗憾的是在Zn 酶中Zn() 离子的 d^{10} 电子构型使得它的氨基酸配合物不呈现颜色。生物无机化学家常利用金属酶在溶液中的配合平衡：



用适当的金属螯合剂夺取金属离子[例如Zn()]然后置入另一种过渡金属离子，使产生电子吸收光谱。通常Co() 离子是Zn() 离子的最佳替代者。这是由于在四面体场中，Co() 离子 d^7 电子构型为 $(e)^4(t_2)^3$ ，这种电子构型的离子，在行为上类似于球形离子，因此它和具有 d^{10} 电子壳层的Zn() 离子相似，易于适应四面体型及畸变四面体型的配位多面体。用Co() 置换锌酶中的Zn()，由于能够保持Zn() 原来的配位环境，因而往往能保持酶原来的活性。

碱性磷酸酯酶的研究是很有趣的，该酶分子由2 个亚基组成，分子量约为89,000。分子中含有4 个Zn() 离子，它们分别属于2 个亚基。利用金属螯合剂可使酶中2 个Zn() 离子失去，酶催化活力迅速下降至可以忽略的程度，说明被夺取的2 个Zn() 离子是酶催化活力所必需的。如果使螯合剂继续与酶作用，则酶中剩余的2 个Zn() 离子也逐渐被夺去，最后生成不含金属的酶蛋白，酶蛋白的稳定性远低于天然酶，说明难于被夺取的后2 个Zn() 离子具有稳定蛋白质结构的作用。由此看来，碱性磷酸酯酶中的Zn() 离子，具有催化功能和稳定结构功能两类。Co() -碱性磷酸酯酶电子吸收光谱的研究，可以阐明两类金属离子扮演不同角色是它们所处配位环境不相同的结果。

图3 是Co() -碱性磷酸酯酶的可见吸收光谱，其中 $\text{Co}_2\text{P}'\text{ase}$ 表示酶蛋白与2 个Co() 离子结合，此时酶不具催化活力。 $\text{Co}_4\text{P}'\text{ase}$ 表示酶蛋白与4 个Co() 离子结合，这种状态的酶是有催化活性的。在生物无机化学研究中经常用的研究方法是借助小分子模型化合物（选择各种几何构型的Co() 配合物），可以获得关于酶中两类金属离子结合部位的信息。

图3 Co(II)-碱性磷酸酯酶吸收光谱

图4 是Co() 离子(d^7) 在 T_d 与 O_h 对称场中能级图的低能级部位。两种对称场中，基态到激发态的跃迁都是自旋允许，但 O_h 场中的跃迁却因轨道禁阻，吸收强度极弱。在 T_d 场中，基态到激发态的跃迁 ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$ 是轨道允许的，因此这种跃迁在Co() 四面体型配合物的光谱中占统治地位（见图5）。 $\text{Co}_2\text{P}'\text{ase}$ 的光谱与模型化合物相对照。它

与八面体型模型化合物，如 $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ 等相似，都具有简单、低吸收，且吸收带中心约处于500nm 等特征。说明2 个与催化活力无关但对蛋白质结构有稳定作用的Co() 离子处于规则八面体型配位环境。至于 $\text{Co}_4\text{P}'\text{ase}$ 所产生的吸收光谱，就强度来看与四面体型配合物光谱相近，而与

八面体配合物不同。至于从谱带结构来看，则不对应于任何一种构型的配合物。可以设想，如果 Co

图 4

图 5

() 离子处于低对称场，则由于 d 轨道能级简并的进一步消除，d - d 跃迁将与具有分裂带的谱图相对应。借助几何构型为三角双锥型的模型化合物： $\text{CoBr}(\text{me}_6\text{tren})^+$ ，它在 $\text{Co}_4\text{P}'\text{ase}$ 呈现吸收的范围内有 4 个吸收带。由此推论， $\text{Co}_4\text{P}'\text{ase}$ 中含有近似于三角双锥型配合物的金属结合部位。如果把酶中与催化活力无关的 $\text{Co}(\quad)$ 离子的弱吸收除外，则与催化活力有关的 $\text{Co}(\quad)$ 离子所呈现的吸收表明它是处在一个畸变的三角双锥型配位多面体之中，在核磁共振波谱测定的基础上曾推测碱性磷酸酯酶活性部位上配位于金属离子的是 4 个氨基酸残基。根据锌酶的一般情况，活性部位上的金属离子是对溶剂开放的。因此最低限度有一个水分子处于金属离子的配位层。这样，碱性磷酸酯酶催化活力必须的金属离子具有配位数为 5 就不足为奇了。

图 6

A : $\text{Co}(\text{II})$ 碳酸酐酶吸收光谱

B : 加入 CN^-

C : 加入乙酰唑磺胺

金属酶与抑制剂作用引起的电子吸收光谱变化，是研究酶作用机制的有效途径，特别是那些结构上与底物相类似的抑制剂，往往以与底物相似的方式作用于酶。图 6 示出几种不同抑制剂作用于 $\text{Co}(\quad)$ -碳酸酐酶的电子吸收光谱。谱图最低限度可提供两方面信息：一是抑制剂加入前后酶的 d - d 谱有了变化，这是抑制剂直接结合于 $\text{Co}(\quad)$ 离子形成过渡态三元配合物的标志；另一是抑制剂 CN^- 和乙酰唑磺胺与酶结合后，谱图反映出过渡态三元配合物基本上是四面体型的。但另一些抑制剂如硫氰酸盐与酶之间的三元配合物则为近似于四角锥型或三角双锥型的五配位配合物。不论形成哪一种形式的过渡态配合物，具有催化功能的金属离子都会经历一个从不规则的配位环境到另一个规则的配位环境的转变。

用质子 NMR 弛豫速率方法测定酶中金属离子的配位水，可以进一步了解抑制剂与碳酸酐酶中 $\text{Co}(\quad)$ 离子作用的方式。实验结果表明形成四配位过渡态三元配合物时， $\text{Co}(\quad)$ 离子没有配位水，而在五配位时有一个配位水分子。这样，抑制剂配位于 $\text{Co}(\quad)$ 离子的方式如上图。

综上所述，应用配位化学理论方法与近代物理技术于生物大分子结构与功能的研究，已经成为生物无机化学研究的重要方面，并且已经取得了丰硕的成果，相信在今后几十年内，上述研究方法在生物无机化学领域会得到更大的发展。

微囊化技术在生物医学中的应用

俞耀庭 陈长治

(南开大学分子生物研究所 天津 300071)

微囊化固定技术在生物医学中的应用研究是最近一二十年的事,由于它具有某些特殊的优越性,因此发展很迅速。该领域中研究较为活跃的是人工细胞固定化解毒吸附剂、多酶和辅酶体系、抗体和抗原及在临床分析中的应用。微囊也称做“人工细胞”。

所谓人工细胞(见图1)就是一种超薄球形聚合物膜,膜内可将上述物质固定化,形成与人体细胞相似的一种“人工细胞”,但该“人工细胞”不被人体的免疫系统识别,植入体内不会产生抗性反应,由于膜很薄(约 $0.05\mu\text{m}$)可通透小分子毒物,而蛋白质大分子不能通过(见图2)。

一 微囊(人工细胞)的制备

按其制备原理可分为四种方法:

1. 界面缩聚法 将含有亲水性单体及待固定化物质的水溶液于搅拌下分散于含有憎水性单体的有机相中,形成小珠体,两种单体在水-有机相界面上进行聚合反应,形成一聚合物膜将待固定化物质固定化于珠状微囊内。常用亲水单体有:二胺类、二醇类和多元酚化合物,常用的憎水单体为二酰氯化合物。

2. 液相干燥法 将聚合物膜材料溶解在与水不混溶,其沸点低于水的有机溶剂中,将含有待固定物质水溶液通过亲油性表面活性剂分散于聚合物有机溶液中,形成珠状微囊,然后通过水溶性分散剂将该体系分散于水相中进行乳化,通过真空温热除去有机溶剂,经与水相分离便得到预期的固定化微囊。常用的膜材料有乙基纤维素和聚乙烯等。

3. 相分离法 该方法是将含有待固定化物质的水溶液分散于溶有膜材料的有机溶液中,尔后向体系中加入不溶解膜材料的第二种有机溶剂,使膜材料在水相微珠表面沉积出一层薄膜。常用膜材料有:乙基纤维素、硝化纤维素、聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯等,有机溶剂为:四氯化碳、乙醚和氯仿等,第二种有机沉淀剂为石油醚、醋酸乙酯、苯甲酸丁酯。

4. 液膜法 该方法适用于固定化酶,其原理也是将酶的水溶液分散于溶有膜材料的有机相中形成微囊,只是形成一种液体膜的微囊。一般用酯质体,如卵磷脂做为膜材料。该膜的特点是通过分子状态物质,而不通过离子状态物质。

另外也可以将固体颗粒状材料直接浸于膜材料的溶液中,经干燥后,在固体颗粒表面形成薄膜,起到人工细胞膜的作用。

二 微囊(人工细胞)的应用

1. 固定化活性炭清除肾脏病人体内毒素 人体某些器官如肾脏遭到损坏后，其解毒和排除功能会部分或全部丧失。这时病人体内或血中就会聚积大量毒素，如不能及时排除就会危及病人生命。利用血液灌流方法将病人的血通过含有吸附剂的人工细胞就能达到清除的目的。最早 T.M.S.Chang 应用的吸附剂是活性炭，他利用火棉胶作膜，外面包上白蛋白称为 ACAC 人工肾，这种装置可使病人肌肝由 13 ± 3.1 下降到 $6.6 \pm 2.1\text{mg/dl}$ ，降低 49.8%，廓清率为 235ml/min （血流速为 300ml/min ）。尿酸可由 10.2 下降到 4.1mg/dl ，降低 59.3%；廓清率为 230ml/min （血流速为 300ml/min ）；血中电介质和 pH 均无明显变化。这种人工肾经过深入研究，80 年代已广泛应用于临床并有商品出售，例如瑞典 Gambro 公司采用了纤维素膜包埋活性炭，荷兰 Organon Teknika 使用了醋酸纤维，英国 Smith - Nepheus 公司制备了水凝胶膜以及日本采用了 PEM 膜进行了生产。我国科学工作者在包膜材料方面筛选研究了聚醋酸乙烯酯、聚酰胺、硅橡胶、聚甲基丙烯酸羟乙酯、聚氨脂、甲壳素和交链琼脂糖，并进行了动物模型实验和临床应用取得了良好效果。

固定化活性炭不仅能除去体内毒素，而且对外源性毒素如药物中毒也具有很高的药物廓清率，如苯乙 ■ 啉酮 230mg/min ，苯巴比妥 228ml/min ，安眠酮 230ml/min 。固定化活性炭还可清除血液中过量的铝和铁，可用于急性药物中毒的抢救。

2. 固定化酶在肝衰解毒方面的研究 由于肝脏受损，失去解毒功能，体内芳香氨基酸增高，使支链氨基酸与芳香氨基酸比例失调，中分子物质、氨以及胆红素等聚集。为了清除上述毒物，C.D.Shu 利用固定化酪氨酸酶进行血液灌流可清除掉酪氨酸。Y.T.Yu 利用固定化多酶体系将氨或尿毒转变成体内能利用的氨基酸。尿素通过尿酶转变成氨，然后与 α -酮基戊二酸在谷氨酸脱氢酶的作用下合成氨基戊二酸。整个反应在胆固醇和卵磷脂包膜的人工细胞内进行，具体反应过程见图 3。由于人工细胞具有双层膜，即一层聚酰胺膜，一层磷脂膜，所以油溶性小分子可通过，而极性较强的小分子如辅酶则通不过。用同样方法 K.F.Gu 将尿素通过相应的固定化酶和底物转化成为 L-亮氨酸、L-缬氨酸和 L-异亮氨酸。C.Kjellstrand 首先应用固定化尿酶与磷酸钙组成口服药物治疗慢性肾炎取得较好的临床效果，可使尿素氮下降 20%，利用固定化苯丙氨酸酶可清除体内积累的苯丙氨酸。

用固定化酶治疗缺酶病或肿瘤已有一些初步报道。Adams 等人指出用固定化 L-天冬酰胺酶来水解天冬酰胺使肿瘤失去生长的营养物就可以抑制肿瘤的生长。在缺酶病中例如糖原积存病、脂质体积存病、苯酮尿等目前均无有效的治疗方法，用固定化酶来补偿这些酶是治疗缺酶病的一个发展方向。在清除肝脏疾病中产生的胆红素目前尚无酶法。S.Sideman 利用包膜的 MR 离子交换树脂来吸附清除胆红素，每克树脂可吸附 16mg 的胆红素。M.R.Tong 和 C.Z.Chen 利用非离子型大孔树脂进行血液灌流可使吸附率高达 92%，每克树脂在高浓度胆红素下可吸附 24.8mg，并发现树脂孔径必须大于 16.0nm，否则吸附率会明显降低。

3. 固定化免疫吸附剂 固定化免疫吸附剂可以从病人血液中选择性的去除致病抗体或抗原。Terman 将抗原例如牛血清白蛋白、DNA 等固定在载体上，对相应的抗血清进行灌流可除去相应的抗体。DNA 抗体与其相

应的抗原结合形成 DNA 复合物是红斑狼疮 (SLE) 的致病原因, Terman 首次应用上述方法成功治疗了一例病人。Yang 在此基础上改进了固定化方法, 用蓝四唑将小牛胸腺 DNA 固定在石油碳球上, 并对一严重患者进行了治疗, 通过两个小时灌流其免疫复合物由 56% 下降到 0.8%。

4. 固定化细胞在人工胰方面的研究 固定化细胞主要是应用于人工器官。研究较多的是人工胰和人工肝。最早用微束包埋细胞的设想是 1966 年张明瑞提出的。近几年, A.M.Sun 等人用海藻酸盐——聚赖氨酸-海藻酸盐制成具有优良生物相容性的膜。用这种膜固定的胰岛细胞可保持一年的存活时间, 而且没有抗性反应。动物实验表明这种微束包埋的胰岛细胞可维持动物血糖浓度在正常范围内达一年之久。

用同样方法对肝细胞进行包埋可使肝细胞存活一个月。上海第一医院也在进行这方面的研究。最近国外报道了用丙烯酸共聚物包埋胸腺细胞制成人工胸腺。目前只限于体外实验阶段。

5. 固定化技术在临床诊断方面的应用 利用固定化酶或抗体、抗原等进行临床分析具有灵敏度高、选择性高、操作简便、易于自动化等优点。利用固定化相应的酶可以测定人体内的葡萄糖、半乳糖、尿素氮、氨、肌肝、尿酸、胆固醇、各种氨基酸、乙醇、以及有机磷等物质的浓度。将酶固定在一个高分子膜上, 然后附在一个离子选择电极上构成酶电极, 就能很方便而且准确地测出人体内的代谢产物浓度。固定化方法可采用常规的化学键合法和物理包埋法。常采用的电极和测定的物质见下表。

选择电极	应 用
NH ₃	尿素, 氨, 氨基戊二酸及其他氨基酸, 硝基化合物, 亚硝基化合物, 肌肝, 裂解酶, 转氨酶。
CO ₂	尿素, 氨基酸, 脱羧酶。
pH	青霉素, RNA, DNA, 葡萄糖, 产生 pH 变化的酶反应。
I ⁻	葡萄糖, 氨基酸, 胆固醇, 醇。
CN ⁻	苦杏仁苷。
O ₂	葡萄糖, 氨基酸, 有机酸, 醇, 尿酸, 胆固醇, 磷酸盐及耗氧酶。
P _t 或 C	氧化还原酶, 硫酸根, 尿酸, 胆固醇, 醇类, 葡萄糖, 氨基酸, 有机酸及 NADH

在测定时, 例如分析尿素可根据尿素酶分解后产物进行选择。可以选择阴电极测定 NH₄⁺ 离子, 或用 pH 传感器测定 pH 变化, 或用氨电极、CO₂ 电极。当然在一般情况下, 最好是用氨选择电极, 因为它具有高选择性和低检测浓度 (10⁻⁶ mol/L)。

Davies 报道了用完整的微生物细胞固定化后, 附在选择电极表面进行检测。这样可省去酶的提纯, 再生时只需将其放在培养基中, 另外还可同时测定几个产物。这一方法的缺点是选择性差, 信息反映慢。

另一个方法就是利用抗原抗体反应与一传感器相联, 例如 Boitieux 等人提出将 IgG 固定在明胶膜上, 然后利用抗体电极来测定乙型肝炎表面抗原。

在诊断方面利用酶联免疫技术 ELISA 也是近几年来发展起来的方法。它的原理和放免分析一样, 只是将酶代替了同位素作为标记, (见

图4)。因此该方法具有操作方便安全(无放射性)易于自动化和灵敏度高特点。具体方法就是用偶联剂将抗原或抗体与固相载体联接。当底物加到上述试剂中,酶与底物发生反应并显色。利用普通光度计就能定量测定产物浓度,经换算可得出抗原或抗体浓度。常用的酶有碱性磷酸酶和辣根过氧化物酶。用此法可测定与抗原或抗体有关的疾病,如传染病鼠伤寒沙门氏O抗体、孤菌霍乱中的O抗原的抗体、肠毒素、大肠杆菌O及K抗体以及布鲁氏杆菌病及小肠结肠炎的抗体。另外,用此法可测出寄生虫病,如肠虫、毛线虫、血吸虫以及疟疾等。在病毒方面,可测定涎腺病毒、麻疹、蛔虫传病毒、腺病毒、疱疹病毒以及乙型肝炎等抗体。

总之,固定化技术在医学领域里的应用和研究是近十几年的事,存在着巨大的发展潜力,但尚需进一步深入研究。

生命及其分子机器

唐有祺

(北京大学物理化学研究所 100871)

一 生命和生命科学

生物学进入分子水平是一件完成于50年代前后,即从1945到1965年间20年中的大事。它的发生也是顺理成章和水到渠成的。

当生物学已经发展到了若关于蛋白和核酸这两类生物大分子三维结构的确切知识几乎无法前进的时候,正好X射线晶体学和结构化学已经成长到足以来担当这项带有突破性质的任务了。

当时生物学在其自身的发展中已逐渐明确:蛋白作为一类分子,既可为生物体充当构架材料,也可为生命执行各种特殊使命;DNA(去氧核糖核酸)则充当生命之蓝图,即为决定生物总体设计的分子。

奠立于1912年的X射线晶体学从30年代起就开始测定一系列有机物的晶体结构,到50年代发展到能测定蛋白的晶体结构了。其次,结构化学在整个30年代中不但为大量关于分子结构及其与性能关系的信息所充实,而其更令人瞩目的发展则为化学键本质的认识进入了一个新的阶段。

这两项发展为奠立分子生物学作出重大贡献的 α -螺旋模型(1951)、DNA双螺旋模型(1953)、肌红(1957)和血红蛋白(1959)以及溶菌酶(1965)、羧肽酶A(1967)的结构工作创设了条件,而其中DNA双螺旋模型的提出为生物学进入分子水平打开了一个突破口。

生物学自进入分子水平以来,发展大有一日千里之势。分子水平给予了生命科学不可限量的活力和前景。关于生命的神秘色彩更难于立足了。生命的本质问题,到了原子和分子的水平,当能从物理和化学的规律中迎刃而解。在这个水平上,还难于在物理和化学之外设想生物所特有的规律。

多年来，化学一直向往着分子工程学这样的目标。分子工程学的任务是按所需性能设计分子，并据以合成分子。化学在这方面也取得了一定的成就。而进入分子水平后的生物学在这方面颇有后来居上之势。这是因为生物能为其所需的蛋白分子提供蓝图和模板。

当前，基因工程即重组 DNA 技术，已发展到蛋白工程——比较系统而典型的分子工程。显然，在莫立分子生物学、基因工程和蛋白工程的各个时期中，化学并未置身于这些发展之外。

蛋白工程要求设计分子，而为了作好分子设计工作，总结蛋白高级结构与功能和一级结构的关系以及结合蛋白的来源和功能等情况，从一级结构来推测高级结构等工作都是刻不容缓的。重组 DNA 技术或基因工程当为这样的设计提供事半功倍的合成方法。

二 生物大分子的高级结构

上海有机所是合成胰岛素的主要单位之一。我 1951 年 6 月在回国途中去牛津访问 Dorothy Hodgkin 时，她激动地告诉我，F. Sanger 已经接近于完成胰岛素一级结构的测定。1959 年她首次来华访问时了解到我国正在化学合成胰岛素，她感到莫大的兴趣。她对胰岛素以及其他生物分子的浓厚兴趣是有历史渊源的。她年轻时从牛津去剑桥在 Bernal 实验室短期进修，就曾取得过历史上第一张蛋白（胃蛋白酶）的衍射图。当时 Bernal 认为定出蛋白的晶体结构只是一个时间问题。1934 年回到牛津后又从 R. Robinson 教授那里取得 10mg 的胰岛素晶体。她在显微镜下看到了闪亮的菱面体晶体，并在几经周折后得出了足以估计其晶胞大小和分子量（37200）的衍射图。

但最早解出其晶体结构和高级结构的蛋白是肌红和血红蛋白。为此，Max Perutz 在 W. L. Bragg 的支持下对方法进行了多年的准备。他发展了多对重原子同晶置换法来解决周相问题。

我自己与血红蛋白也有过一点历史关系。我 1950 年当博士后时，Linus Pauling 刚与 R. Corey 推引出了 α -螺旋模型，给了我一个十年之内解决不了的课题，要我开展蛋白晶体结构的测定工作。我培养了若干动物的血红蛋白晶体，并建立了温度在零下的衍射实验室。不久，我就回国了。在以后的 15 年中只能在文献上追踪蛋白晶体学的逐渐形成和不断进展。

这里顺便提一下 Pauling 对生物问题的特殊兴趣也是在研究血红蛋白的活性（1936）时触发的。后来他研究了镰刀形红血球、抗体和抗原的分子间相互作用、酶与反应分子活化中间体之间的结构互补关系以及蛋白中二级结构模型的推引等等。红蛋白是结构和功能的关系研究得最为深入的一类蛋白。Perutz 到现在还在研究这个课题。

前面已经提到蛋白分子的二级结构，如 α -螺旋和 β -折迭是在结构化学原理和有关数据的基础上推引出来的。DNA 的双螺旋结构在很大程度上也是这样得出的，但还得力于能确定它是双螺旋的衍射效应以及向往着揭开它如何携带遗传信息这个生物之谜的强烈意识。

红蛋白以及若干酶的晶体结构解出后，蛋白晶体学的方法和设备一直是在层出不穷地发展着的。现在已经解出的结构有 400 多个，还有几

种病毒结构也已解出。在 80 年代，蛋白晶体结构已成为生命科学和生物工程不可缺少的信息。测定蛋白晶体结构的效率也越来越高，培养适用的晶体已成为关键所在。衍射设备包括强光源（同步衍射）、检测仪器以及计算设备都在日新月异地发展之中。较小的蛋白分子在溶液中的构象已可应用二维 NMR 方法来测定。

此外，一级结构中包含着高级结构的信息。从一级结构结合同源蛋白的已知结构，推引或预测高级结构的工作也有值得重视的进展。为蛋白工程提出分子设计也需要逐渐掌握高级结构与一级结构之间的关系。

三 分子机器一例

最早解出的红蛋白结构正好说明：像蛋白和核酸等功能大分子在为生命执行其特殊使命时，俨然是一架“精心设计”的灵巧的机器。生物大分子为生命执行的特殊使命有 DNA 和 RNA 对遗传信息的存档和提取以及前不久发现的 RNA 的自催化作用；蛋白分子之催化、储运、调控等作用。

现在要在红蛋白三维结构的基础上谈谈它们是怎样执行储运 O_2 分子的使命的。

肌红蛋白为 153 肽，分子量为 17800。结构系由占用 121 肽的 8 段 α -螺旋（A, B, C, D, E, F, G, H）组成。大小为 $45 \times 35 \times 25 \text{ nm}$ （注： $1 \text{ nm} = 10^{-10} \text{ m}$ ）。分子的活性部位是称为血红素的含 Fe 辅基。Fe 原子坐在辅基中央与 4 个 N 原子配位。在它的 6 个配位中，第 5 配位与肌红蛋白中第 93 位（F8）上称为近侧组氨酸残基的 N 原子结合，而第 6 配位是为 O_2 分子等准备的，在其附近有第 64 位（E7）称为远侧残基的组氨酸影响着进入第 6 配位的分子。这里顺便提一下，64 和 93 位在多肽链上隔得很远，但在高级结构中却汇合在一起了。这说明高级结构信息的重要性，而一级结构并不能直接说明功能问题。

在生物演化过程中，生命立足于无氧到有氧的过渡是一件大事。葡萄糖在无氧到有氧的条件下释放的能量要上升到 8 倍。

脊椎动物发展出红蛋白分子来载氧，以克服氧在水中难溶所引起的传质问题。另外，为了不使血液变成难于流动的浓溶液，还将血红蛋白放在饼形红血球中输送。血红蛋白还兼管 CO_2 和 H^+ 的输运。肌红蛋白储备在肌肉中，以利在肌肉中供氧。

现在要来讲讲红蛋白分子中血红素的第 6 配位上的情况。

血红素在红蛋白中是由肽段围护着的。只有 Fe 才能结合 O_2 分子，而 Fe 只能结合水分子。

分子 O_2 和 CO 都能在第 6 配位上与 Fe 结合。由于它们的电子结构不同，各形成三角和直线构型。这样，CO 的结合力要比 O_2 大 25000 倍。但在远侧组氨酸残基的影响下，使 CO 偏离直线构型，从而其结合力只比 O_2 大 200 倍。换言之，CO 的结合优势降到了原来的 1% 以下。不难想象，这一点对人类是特别重要的。这些情况可从图中自明。

血红蛋白是 4 个与肌红蛋白相仿的分子作为 4 个亚基组成的。亚基

α 和 β 各为 141 和 146 肽，而血红蛋白分子是 $\alpha_2\beta_2$ 。4 个亚基之间是由盐桥等联成一个整体。

肌红蛋白为肌肉中储氧效劳。血红蛋白要从肺气泡中取氧，然后运输给肌红蛋白分子和其他需氧的细胞或部位。这两种红蛋白确实具有不同的释氧曲线。释氧曲线为分别以饱和度 Y 和氧分压 pO_2 作为纵坐标和横坐标描出的曲线。

如果考虑血红蛋白中 4 个亚基在氧合过程中相互之间有影响或互相呼应的，从而可以看成是一个整体的话，我们就能从物理化学原理中推引出这样的 S 形曲线，而肌红蛋白的抛物线可以说明每个分子是独立进行氧合的。下列公式的推引过程和意义不难自明：

$$\begin{aligned} MbO_2 &= Mb + O_2 & Hb(O_2)_n &= Hb + nO_2 \\ K &= \frac{[Mb][O_2]}{[MbO_2]} & Y &= \frac{(pO_2)^n}{(pO_2)^n + (p_{50})^n} \\ Y &= \frac{[MbO_2]}{[MbO_2] + [Mb]} & \frac{Y}{1-Y} &= \frac{pO_2}{p_{50}} \\ Y &= \frac{[O_2]}{[O_2] + K} & Y &= \frac{pO_2}{pO_2 + p_{50}} \\ Y &= \frac{pO_2}{pO_2 + p_{50}} \end{aligned}$$

式中： p_{50} 为 $Y=50\%$ 时的 pO_2 值， n 代表 4 个亚基在氧合过程协同中的有效亚基数，约为 2.8。血红蛋白在 pO_2 为 100 和 20mm Hg 时（1mmHg=133.322Pa）， Y 各为 0.98 和 0.32，分压差可得 0.66，而只有一个亚基的肌红蛋白是享受不到协同效应的，分压差要低得多，从而宜于储氧。这说明，4 个亚基的协同效应大大提高了血红蛋白输氧的效率。

血红蛋白 4 个亚基之间的协同效应是有其结构基础的。‘机器’中‘安排’了一种机构使协同效应得以产生。这种机构首先能使 4 个亚基在氧合过程中通过构象变化来互通信息，而且这种构象变化的结果是给氧合过程中第一个分子‘开了路’，随后的分子就会越来越顺利了。脱氧过程也同样受制于协同效应。

氧合过程中 O_2 分子会通过 Fe 原子牵动近侧组氨酸残基来启动其他亚基，并改动亚基之间盐桥键和整个分子的构象，而其结果可为随后的 O_2 分子‘开路’。脱氧过程又使血红蛋白的 4 个亚基回到原来的构象中，即松态 $R^{elax} \rightarrow$ 紧态 T^{ense} 。紧态对底物，即 O_2 分子的亲和力较低。这样的变构调节及其产生的协同效应在酶促反应中也是常见的。详情请参阅有关书籍。

RNA 结构及预测的研究进展

来鲁华 袁雪梅 徐筱杰
(北京大学化学系 100871)

用纯粹的化学知识(如热力学定律)对生物大分子,如蛋白质、核糖核酸进行二级结构预测已取得了比较大的进展。本文综述核糖核酸(RNA)的结构研究及其二级结构预测的研究进展。

核酸、糖类和蛋白质是生物体的三大基本要素,而核酸中储存着生命体的全部遗传信息,它是构造一切生物有机体的总设计师。研究核酸等生命物质的结构与功能的关系将帮助人们从分子水平上了解生命现象的化学本质。

核酸,有脱氧核糖核酸(DNA)和核糖核酸(RNA)两种。RNA是由多个核苷酸聚合成的一种单链高分子化合物。生物体内共有三种RNA,即使核糖核酸(mRNA)、核糖体核糖核酸(rRNA)和转移核糖核酸(tRNA)。RNA的一级结构是指多核苷酸链中核苷酸的排列顺序;二级结构是指多核苷酸链通过自身回折形成彼此配对的双螺旋区及不配对的无规环区;三级结构是指二级结构单元间的相互作用及二级结构单元的空间定位取向。RNA的主要生物功能是参与蛋白质的生物合成,而这是由它的三级结构决定的。要充分了解RNA的结构和功能的关系,如何获得RNA的三级结构是一个关键的研究课题。目前直接研究RNA的三级结构比较困难,主要是由于X射线衍射法所需的RNA晶体不易得到。现在RNA一级结构的测定方法已很完善,并且由于RNA的一级结构中储存有许多高级结构的信息,从而使由RNA的一级结构预测其高级结构成为一个研究热点。计算机技术的发展又为此提供了极大的可能性。

为了更好地进行RNA的结构预测,人们首先要充分研究已有的一些RNA分子晶体(如tRNA^{phe})及合成的溶液中的一些RNA分子片断的结构特点,并从中不断归纳结构的规则。RNA的三级结构预测目前尚处于起步时期。RNA的二级结构预测已有20多年的研究历史,其间采用的方法主要有两种:早期采用的是种系比较方法,即对于在不同有机体中起相同生物功能的RNA的一级结构进行比较(同源序列一般不少于8种),它依赖于寻找进化过程中保守的结构特征,此方法的困难之处在于:一是许多RNA分子的同源序列不易得到;二是需要大量人力,预测效率较低。所以目前主要采用的是热力学方法,在必要时,种系比较法可作为辅助方法。热力学方法是基于纯粹的物理化学知识,寻找RNA序列所能采取的各种构象中具有最小自由能的结构,再加上巧妙的计算机算法使之具有速度快、准确率高等特点,目前热力学方法预测RNA的二级结构准确率已达90%。

一 RNA 的结构研究进展

RNA是一种多聚核苷酸,它的基本结构单位为核苷酸,核苷酸由磷酸、戊糖和碱基组成,相邻核苷酸间以3',5'-磷酸二酯键相连。组成RNA的碱基有4种:腺嘌呤A,鸟嘌呤G,胞嘧啶C和尿嘧啶U(图1)。RNA为单链分子,它通过自身回折使得可以彼此配对的碱基相遇,形成氢

键，同时形成双螺旋结构，不能配对的碱基区形成无规环被排斥在双螺旋结构之外。

1. RNA 的二级结构单元

RNA 的二级结构单元包括双螺旋区和无规环区，其中无规环区按其形状和位置分成：发夹环、突起环、内部环、多分枝环和单链区（图 2）。

（1）双螺旋区 RNA 的双螺旋区常见的碱基对有 A·U 对和 G·C 对，它们是规则的 Watson-Crick 碱基对，另外也可包含 G·U 对和 A(H⁺)·C 对（图 1）。多数 RNA 分子中的双螺旋为 A 型右手双螺旋，核糖构象为 C_{3'} 内向折叠，每圈螺旋含有 11 对碱基，RNA 中的双螺旋并不均匀，有大沟、小沟之分，小沟位于碱基平面的糖苷键一侧，大沟与之相对，并且 RNA 中的双螺旋采取的构象随序列而有变化，例如，一些含有交替的胞嘧啶和鸟嘌呤的寡核苷酸链和多核苷酸链可以形成一种与 Z 型 DNA 相似的左手双螺旋构象。

（2）发夹环 发夹环在单链 RNA 分子自身回折处形成（图 2）。最小的可在溶液中形成稳定构象的发夹环为三残基环，由于 tRNA 中相对较大的发夹环（6 至 8 个残基），表现出一定程度的堆集，Haasnoot 等认为约含 7 个残基的发夹环最稳定，而在 16SrRNA（S 为大分子物质超速离心时的沉降常数单位，1S=10⁻¹³s）中绝大多数发夹环为四残基环，并且最近 Groebe 等的热力学研究也表明含 4—5 个残基的发夹环最稳定。

tRNA 的晶体结构研究表明：发夹环对于 RNA 三级结构有很大影响，例如 tRNA^{phe} 中 D 环和 T 环间的相互作用基本上决定了它的倒 L 型构象。

（3）突起环 在 RNA 分子双螺旋区的一条链上出现不配对残基时，此处即形成突起环，从而破坏了双螺旋的连续性。在 RNA 与蛋白的结合位点处，单个突起的腺苷酸经常出现，它可能处于双螺旋的外侧，也可能插入双螺旋内部。由几个腺苷酸或几个尿苷酸形成的突起环对双螺旋稳定性的影响相近。

（4）内部环 内部环处于两条双螺旋的连接处，在环区的两条链上，每条链上至少含有一个不配对残基，可以把所有非 Watson-Crick 碱基对都看作两残基内部环，在 tRNA^{Ala} 的氨基酸臂上的 G·U 对可被 A·G、A·A 或 U·U 并置对代替而不影响其氨酰化作用。更大的内部环可能是蛋白质识别的区域。

（5）多分枝环 多分枝环处于 3 个或 3 个以上双螺旋间的连接处，在相邻的 2 个双螺旋间多分枝环可以不含或含有多个不配对残基，目前只有 tRNA 中的四分枝环研究得较为详细。

（6）单链区 单链区可处于 RNA 分子的 5' 末端或 3' 末端或其他二级结构单元间，单链区的残基可通过与其他二级结构单元间的碱基配对形成空间相互作用。

2. RNA 的三级结构单元

RNA 的三级结构是指二级结构单元间的相互作用及二级结构单元的空间定位取向。图 3（a）和（c）示出了 tRNA^{phe} 中两个环间的空间碱基配对，这两个碱基对为反式 Watson-Crick 构型，因其两个碱基所处的两条核苷酸链相互平行。图 3（b）所示为双螺旋区的一对碱基与环上一个

残基形成的碱基三联体，这些空间的碱基堆集作用是稳定 RNA 三级结构的主要作用力。

另外一种三级结构单元假结是目前人们研究的一个热点。图 4 示出了芜菁黄叶病毒 RNA 中的一个假结的二级结构。假结就是当发夹结构以外的碱基与处于发夹环上的碱基配对时，形成了另外一个与之相连的发夹结构，整个结构象是打了个结。假结中 2 个无规环的大小由所跨越的双螺旋的长度及其所处的大沟或小沟的宽度而定，在 2 个双螺旋的连接处稍偏离 A 型构象。一个可形成假结的核苷酸链同时也可形成一个 5' 发夹结构或 3' 发夹结构，在 Mg^{2+} 存在下，假结的稳定性大于相应的发夹结构，但若减少无规环区的残基数，可能导致发夹结构稳定性增加。

二 RNA 的二级结构预测研究进展

目前普遍采用的热力学方法是基于寻找最小自由能构象。在一定温度下，RNA 分子的各种构象之间达成某种热力学平衡，通常认为自由能最小的构象是最稳定的构象。

[自由能参数]要得到 RNA 分子各种构象的自由能值，首先要给各个二级结构单元赋值。

1. 双螺旋区 互补的两条寡核苷酸链形成双螺旋，两态模型是假设升高温度，双螺旋解离为两条单链，再测定特定序列的 RNA 的 T_M （寡聚物的熔点）- C_T （寡聚物浓度）曲线，根据

$$T_M^{-1} = \frac{2.3R}{H^0} \lg C_T + \frac{S^0}{H^0}$$

公式作 $T_M^{-1} - \lg C_T$ 图可得 H^0 和 S^0 ，再由公式 $G_T^0 = H^0 - T S^0$ 可得该温度的 G_T^0 ，由于在 37℃、1mol/L NaCl 溶液可模拟常见的生理溶液；所以一般选择 T_M 在 37℃ 附近且符合两态模型的寡聚物进行测量的要求。

近邻模型是假设 RNA 中一对碱基的稳定性只依赖于邻近碱基对的种类，RNA 中常见的结构块是含有 A·U 对和 G·C 对的双螺旋，其中有 10 种可能的邻近碱基对组合，这样各种 RNA 寡聚物的自由能都可用邻近碱基对的自由能之和表示。即对于双螺旋：■

■ 测量不同寡聚物的 G^0 值，通过解方程组可得 10 种邻近碱基对的自由能值。

2. 无规环区 RNA 中无规环区由于合成方法的限制，只能对几种较小的无规环进行实验测量，环区自由能按下式得到： $G_{(环区)}^0 =$

$$G_{(含环区的双螺旋)}^0 - G_{(不含环的双螺旋)}^0$$

值按下式外推： $G^0(n) = G^0(n_{max}) + 1.75RT \ln(n/n_{max})$ ，其中 n 是环内残基数， n_{max} 是已知实验数据的最长的环残基数；多分枝环由下式得：

$G_{37}^0 = a + bn + ch$ ，其中 a 、 b 、 c 为可调参数， n 是环内残基数， h 是由环连接的双螺旋数，当 $a=4.6$ ， $b=0.4$ ， $c=0.1$ 时可得最好结果。

1977 年 Salser 对 RNA 的自由能参数作了系统的统计，被沿用多年，后来随着寡核苷酸合成技术的提高，合成了大量的不同序列的寡核苷酸链用于实验测定，使自由能参数的准确率进一步提高，Turner 等对改进的参数作了系统的总结，成为目前普遍采用的参数。

[自由能极小化方法]常用的方法分为两种，一种是组合算法，它的出发点是把所有可能形成的双螺旋以所有可能的方式相结合，最终找出最小自由能结构。这种算法无疑太耗费机时，后来 Ninio 等人运用一种树状搜寻方法使机时有所降低，但机时仍以核苷酸数呈指数上升，这种程序只能限于计算含 150—200 个残基的序列。另一种是递归算法，首先对序列中所有五残基片断寻找最小自由能二级结构，然后扩展为六残基片断，如此反复直到最后的片断为整个序列。每一片断的最小自由能都以末端残基彼此配对和不配对两种情况计算。此算法比组合算法省时，且可用于计算较大的 RNA 分子（2000 残基）。

通常用已知的几个 RNA 分子的二级结构来检验程序的可靠性，“预测准确率”的定义为：预测出的正确双螺旋数占已知的双螺旋总数的百分率。以上两种算法得出的最小自由能二级结构的准确率只有 70%。为了提高预测水平，Zuker 等改进了原有的递推算法程序，找出了在比最小自由能高出 5%及 10%范围内的一系列有代表性的次优结构，在此自由能范围内，预测准确率提高到了 90%。实验证明预测出的准确率最高的二级结构并非最小自由能结构。

无论是组合算法还是递归算法都未能将三级结构单元假结考虑在内，而最近 Abrahams 等的工作使 RNA 二级结构预测踏上了一个更高的台阶，他们首次对一系列含有假结的 RNA 分子预测出了较为准确的二级结构。

Abrahams 等设想了一个模拟 RNA 分子折叠的动力学过程，认为 RNA 分子二级结构的构象单元为双螺旋区，这个动力学过程由一个个双螺旋之间相互结合或彼此分离的速率所决定。一个双螺旋中，最初形成的碱基配对是这个双螺旋形成的决速步，各个双螺旋的形成又协同作用，即一个双螺旋形成时，会把另一个将要形成的双螺旋的两个半螺旋拉近，从而使其迅速形成。一个双螺旋形成的速率由两部分自由能决定：（1）关闭两个半螺旋间的无规环所需自由能；（2）碱基配对和碱基堆集释放的自由能。

程序首先计算出两部分自由能之和最小的双螺旋，然后确定下一个最有可能形成的双螺旋。此方法与递归算法本质上类似，只不过此时构象单元并非单个残基，而是一个双螺旋及与之相关的环区，并且此算法中考虑所有的碱基对堆集作用，包括那些不同螺旋区之间的配对堆集（例如假结）。此方法较其他算法的优越处在于考虑了几种空间相互作用及长程作用力，尤其是对于长链 RNA 分子预测结果比较好。

三 总结与展望

基于纯粹的物理化学知识，可以由 RNA 分子的单一序列预测出准确率为 90%的二级结构，从一个侧面展示了化学与生物交叉学科的广阔的发展前景。目前 RNA 的二级结构预测开始进入一个比较成熟的发展阶

段，运用新的合成方法得到特定序列的无规环进行热力学测量，还将进一步改善预测结果。

要完全解释 RNA 的结构与功能的关系需要三级结构的知识，一些决定 RNA 三级结构的作用力有：氢键作用力、空间的碱基配对和碱基堆集。成功的预测 RNA 的二级结构将为三级结构预测奠定基础。

在有机溶剂中进行的酶催化反应

叶蕴华

(北京大学化学系 100871)

酶的高效率、专一性及温和的反应条件使酶在生物体新陈代谢中发挥了巨大的作用，酶活力的调控使生命活动中各种反应得以有条不紊地进行。能否在非生物体系中直接用酶催化化学反应呢？过去，很难直接回答这个问题，因为酶十分娇嫩，不稳定，在加热或酸、碱条件下易失活；大多数酶促反应是在水介质中进行的，而多数有机化合物不溶于水；按照传统的观念，有机溶剂还会引起蛋白质变性，使酶失活。因此，酶促反应的应用一直受到限制。

近年来，酶在非水体系中的研究取得了突破性的进展。酶不仅可在水和有机溶剂（与水互溶的或混溶的）的混合体系中进行催化反应，而且可用几乎无水的溶剂作为酶反应的介质。最新研究结果表明：用有机溶剂代替水进行酶催化反应有以下优点：（1）有机底物在有机溶剂中比在水中溶解得好，而酶不溶于有机介质，因此酶易于回收。（2）水常参与一些不希望发生的副反应，如酸酐与酰卤的水解及某些试剂遇水易分解等。（3）许多反应过程的热力学平衡在水中是不利的，如由羧酸与醇合成酯的反应及由氨基酸合成肽的反应等。（4）从有机溶剂中分离纯化产物比从水中容易。（5）酶在有机溶剂中比在水中更稳定，而且不存在由于微生物污染而使酶失活的问题。下面从三个方面简要地讨论在有机溶剂中进行的酶催化反应。

一 在有机溶剂中进行酶催化反应必须遵循的原则

1. 关于溶剂的选择 众所周知，水对于酶的催化作用是绝对需要的，因为在水溶液中，水分子直接或间接地通过氢键、疏水键及范德华力等非共价键相互作用来维持酶的催化活性所必需的构象，因此，如果完全除去水将会导致酶构象的剧烈变化而失活。问题不在于是否需要水，而在于维持酶的活性需要多少水？研究表明：只有与酶分子紧密结合的一层左右的水分子对酶的催化活性才是至关重要的，如果这层“必需水”能以某种方式局限并保持在酶的表面，那么，其余部分的水被有机溶剂取代而不损害酶的活性是完全可能的。

在不同性质的有机溶剂中进行了实验。结果表明：溶剂的性质是关键。在有机溶剂中，疏水性溶剂是最好的反应介质。例如，胰凝乳蛋白

酶的活性随溶剂的疏水性减弱而明显下降，溶剂的疏水性顺序为：辛烷 > 甲苯 > 四氢呋喃 > 丙酮 > 吡啶。胰凝乳蛋白酶在辛烷中反应速度比在吡啶中快 10^4 倍。酶催化反应难以在亲水性有机溶剂中进行，是因为亲水性溶剂能从胰凝乳蛋白酶分子上夺去维持酶活性的必需水，从而降低了酶的活性。测定反应后与酶结合的水的含量结果表明：胰凝乳蛋白酶在辛烷与甲苯中分别为 2.5% 与 2.3%，而在亲水性丙酮中只含有 1.2%。如果在丙酮中加入 1.5% 水，由于补充了被剥夺的“必需水”，与酶结合的水含量从 1.2% 升至 2.4%，酶的活性随之提高 1000 倍，其活性相当于辛烷中活性的三分之二。脂肪酶对于溶剂性质的敏感性取决于不同的来源。水分子与猪胰脂肪酶结合得非常牢，以致于亲水性溶剂很难将它的结合水夺走；而“必需水”与酵母脂肪酶结合得非常松，它很容易进入到与水混溶的溶剂中而使酶的活性大大下降。以上结果说明了有机溶剂与酶的结合水之间的相互作用比溶剂与酶分子本身的相互作用更为重要。

2. 最适 pH 的选择 在有机溶剂中进行酶催化反应与在水介质中一样强烈地依赖于酶分子周围这层“必需水”的 pH。因为酶分子活性中心周围的离子基团需要在特定的 pH 条件下才能取得酶催化反应所需的最佳离子状态。实验结果表明：在有机溶剂中，“必需水”的最适 pH 值与在水溶液中反应时的最适 pH 值是一致的。因此，酶在有机溶剂中反应前，需先溶于最适 pH 的水溶液中，然后用丙酮进行沉淀或冷冻干燥，这样获得的酶就“记住”了暴露在最后水溶液中的 pH，这时酶的离子基团获得了相应于水溶液 pH 的离子状态，此状态将被保持在冻干状态或有机溶剂中。

3. 与底物充分接触 由于酶在有机溶剂中几乎不溶，为了使底物充分地接触，可在反应时进行剧烈地搅拌，或在使用前，用超声波将酶的颗粒变小。有时还可以将酶从适当的缓冲液中沉淀于玻璃粉上，以增加其与底物接触反应的机会。

二 在有机介质中进行酶催化反应的某些性质与特点

1. 酶的稳定性与“记忆性” 酶在水中的热稳定性很差，如胰凝乳蛋白酶在 60 的水中，几分钟之内就发生了不可逆失活；而在 100 的无水辛烷中，其半衰期长达几小时。枯草杆菌酶与猪胰脂肪酶在无水有机溶剂中，能在 100 时稳定几小时。这意味着在有机溶剂中酶的热稳定性提高了，与酶分子在这样极端的条件下，仍然保持着维持其活性所需的折叠构象有关。

酶在有机溶剂中还具有明显的储存稳定性。如胰凝乳蛋白酶在无水辛烷中，于 20 放置 6 个月后仍保留其全部活性；而在同样温度下，酶在水中，其半衰期只有几天。在有机溶剂中，如同在干燥状态时一样，酶具有刚性构象。酶的分子不像在水中那样能伸展开。Klibanov 认为只要保留“必需水”，在有机溶剂中酶的活性中心区域的构象与在水中是相似的。

有趣的是酶在冻干前可用配体为酶作印迹（“imprinting”）。例如，将枯草杆菌酶在含有竞争性抑制剂（配体） $N\text{-Ac-TyrNH}_2$ 的水溶

液中冻干，然后将配体洗涤除去。经过这样处理的酶在无水有机溶剂中的活性比无配体存在时冻干的酶活性高 100 倍，但这样处理的酶在水溶液中，其活性与未经处理的酶相同。这种在有机溶剂中配体诱导的“酶记忆”现象，同时赋予枯草杆菌酶以热稳定性及对底物反应的特异性。因此，可以认为酶经预处理后提高了活性，将提供一种调节酶的活性的新方法。

2. 酶的活性 曾经测定了胰凝乳蛋白酶与枯草杆菌酶在无水辛烷中加速转酯反应的速度常数，结果表明酶催化反应与自发反应的双分子反应速度常数之比为 10^{10} - 10^{11} 。而且在辛烷中，酶可被活性部位定位试剂作用或加热至沸而失活，证明了酶在有机溶剂中的确有活性。将胰凝乳蛋白酶与枯草杆菌酶分别悬浮在无水辛烷中，测定其滴定度，结果表明，其滴定度与在水中的结果是可比较的，因此证明这两个蛋白水解酶在非水介质中是活泼的，并且是特异性的催化剂。

3. 酶所需的结合水量 根据实验结果，可以计算出在辛烷中，每 1 分子胰凝乳蛋白酶所含结合水不超过 50 个分子，在其他溶剂中结合的水分子数甚至更少。枯草杆菌酶在有机溶剂中结合的水分子数与胰凝乳蛋白酶类似。这说明了在有机溶剂中只有少量聚集、围绕在蛋白质带电基团周围的水才能在酶的表面形成单分子层。但是某些酶需要较多的结合水，如醇脱氢酶、酪氨酸酶与醇氧化酶，在有机溶剂中每个酶分子必需有几百个水分子与之结合时才具有催化活性。迄今为止，水合作用能使实验过的所有酶反应加速。将水分批加入到悬浮酶的有机溶剂中，随着结合水量增加而增加了酶分子构象的柔性，导致了酶催化作用的加速。是否一定要通过在有机溶剂中加入水来测定酶的活性？这取决于酶活性检测的灵敏性，同时也取决于“必需水”与酶分子结合的牢固程度。例如，猪胰脂肪酶的结合水相当牢固，它不仅在疏水性溶剂中，而且在亲水性溶剂中均有催化活性。研究表明：酶仅受其结合水影响而不受溶剂中的自由水影响，只要必需的结合水存在，酶在有机溶剂中就具有催化活性。

4. 酶的特异性 胰凝乳蛋白酶及其他水解蛋白酶的酶-底物结合的驱动力是疏水作用。分别测定了疏水的苯丙氨酸和亲水的丝氨酸的 N-乙酰基氨基酸酯在水中的水解速度，前者比后者快约 5×10^4 倍。由于在有机溶剂中，疏水作用不起重要作用，因此在辛烷中进行转酯反应，其结果与在水中相反，丝氨酸酯的反应速度比苯丙氨酸酯快 3 倍。

立体选择性是酶催化反应的突出特点。研究表明：立体选择性亦可以用反应介质来控制。测定了 6 种不同的蛋白水解酶——胰凝乳蛋白酶、枯草杆菌酶、Carlsberg 与 BPN' 弹性蛋白酶、裂解蛋白酶与胰蛋白酶在水中及在无水丁醚中的立体选择因子，对于 N - Ac - Ala - OEtCl (N-乙酰基丙氨酸氯乙酯)，其立体选择因子为比值 $(K_{cat}/K_m)_L / (K_{cat}/K_m)_D$ 。结果表明，上述所有酶的立体选择因子在水中为 10^3 - 10^4 数量级，而这个比值在非水溶剂中竟不超过 10。立体选择性在非水溶剂中明显下降是由于在水中和有机溶剂中底物在蛋白水解酶疏水袋中取代水的能力是不同的。实验表明：疏水性越强的溶剂，酶的立体选择性越差。用枯草杆菌酶作为催化剂，在有机溶剂中合成了许多含 D-构型氨基酸的肽就是有力的证明。在水中，酶严格地选择 L-构型，不可能得到含 D-构型的肽。

三 应用前景举例

1. 不对称转化 在有机溶剂中进行的酶催化反应可提供一种获得光学异构产物的新方法。如蛋白水解酶催化的不对称转酯反应可用于消旋醇的拆分：

■

这个反应在无水有机溶剂（无水醚或正庚烷等）中进行，水不起作用，因此不必加水，另外，被拆分的醇不需要在酶促反应前先进行酯化反应，因此简化了拆分步骤。同时用脂肪酶也成功地拆分了数目众多的一级与二级手性醇。

消旋醇还可以通过脂肪酶的不对称酰化作用进行拆分，如脂环二级醇——薄荷醇在庚醇中，可用 *C. Cylindracea* 脂肪酶催化不对称酰化作用进行拆分：

■

在有机溶剂中通过酶促反应还可以实现许多其他类型的不对称转化反应。

2. 碳水化合物的选择性酰化 蛋白水解酶在非水溶剂中可以催化不同类型的反应，包括酯化、转酯、氨解、转硫酯等，而在水中，水解反应几乎完全抑制了上述类型的反应。枯草杆菌酶在无水二甲基甲酰胺中催化碳水化合物的酰化反应是蛋白水解酶在一定条件下具有合成能力的有力证明。枯草杆菌酶不仅能在这种强亲水性的有机溶剂中酯化许多糖及有关化合物，而且能以明显的位置选择性进行制备规模的反应。如 D-葡萄糖与 L-苯丙氨酸反应，可得到产率为 40% 的单酯，在产物中 80% 为 6 位单酯衍生物。

3. 对位取代酚的氧化 在水中，多酚氧化酶不能使对位取代酚氧化得到邻位醌，因邻位醌在水中极不稳定，迅速多聚化而使酶失活，但蘑菇多酚氧化酶在氯仿中可选择性地催化氧化对位取代酚。Klibanov 小组用该酶制备了多巴的衍生物 N-乙酰氨基-3, 4-二羟基苯丙氨酸乙酯。

4. 在多肽合成中的应用 在自然界，大多数蛋白质与活性肽是由一个氨基酸的 α -羧基与另一氨基酸的 α -氨基形成肽键。在无水第三戊醇中，用枯草杆菌酶作催化剂，当氨基组分为赖氨酸时，其 α -氨基不参与反应，只有 ϵ -氨基参与肽键的形成得到纯的 ϵ -异构体。

在无水甲苯或四氢呋喃中，猪胰脂肪酶可以催化肽键的形成，肽的 N-端也可以是 D-构型的氨基酸。

在非水介质中进行酶催化反应的研究称为非水酶学（non-aqueous enzymology），可以肯定的是，在非生物体系中，酶能在有机溶剂中催化某些化学反应的进行，这将给有机合成与天然产物的研究展现广阔的、美好的应用前景。

为了深入研究非水酶学，尚有许多基本问题需要回答。如为什么不同的酶对于溶剂性质的敏感性不一样？枯草杆菌酶可以在无水二甲基甲酰胺中反应，而胰凝乳蛋白酶与大多数酶则不能。为什么某些酶比另一些酶需要更多的水？在有机介质中，酶的“记忆”有多久？能否将新的

底物或对映体选择性的记号“印”在酶上？……这些问题说明了在非水介质中进行的酶促反应虽然取得了许多令人振奋的结果，但其基本原理仍待深入探索。

当前酶学的重大发展是蛋白质基因工程，即用定位突变的方法对酶进行改造，蛋白质基因工程的任务之一包括改变酶的性质如动力学特性、特异性、稳定性、辅助因子、最适 pH 值以及调节作用等。Klibanov 指出，上述酶性质的改变也可以通过反应介质来控制而不是改变酶本身，因此提出了“溶剂工程”（solvent engineering）这个新概念，这有可能发展成为基因工程的一种补充方法受到科学家的重视。

簇酶（蛋白）的活性中心及其模拟研究

陈其铎 陈冬玲 赵 焜 刘秋田 康北笙
（中国科学院福建物质结构研究所 福州 350002）

70 年代以来陆续发现在许多金属酶或蛋白的多核活性中心，过渡金属原子间存在明显的电子相互作用。本文简称这类酶或蛋白为簇酶（蛋白）。无机化学中金属原子簇是一种“金属-金属成键”的概念，而此处“簇”则指有明显电子相互作用的若干金属原子，它除了指金属活性中心间存在某种金属-金属成键作用外，还指金属间存在较强的未配对电子自旋-自旋相互作用。研究表明：正是这种相互作用使各金属中心得以作为生物功能的组成单元参与酶（蛋白）的整个生化过程，从而使这种酶或蛋白能在许多极重要的生化过程中表现出单金属酶或蛋白所没有的生物活性，诸如 N_2 、 O_2 和水这样的惰性或自然界存量丰富的物质一旦受到这种酶（蛋白）活性中心的络合活化，即变成极易反应的活泼分子，其底物分子的催化转化速度在温和的反应条件下（室温、常压和中性水介质）超过 1 摩尔底物/摩尔酶·秒。在这种酶（蛋白）活性中心作用下，单或多电子传递速度在 1—1.2nm 的距离内可高达 10^{-10^4} 次/秒，电子传递距离甚至可达 5—7nm。

一 簇酶（蛋白）活性中心金属原子簇的结构表征

簇酶（蛋白）活性中心金属原子间存在的电子相互作用可以由金属原子间存在一定程度的金属-金属键和（或）较强的未配对电子间的自旋-自旋作用来表征。在酶或蛋白中当若干过渡金属离子彼此核间距超过通常金属-金属成键数值，同时金属离子又具有高自旋的电子组态（有较多个价轨道电子不配对），则金属离子间可能表现出很强的电子自旋-自旋交换耦合。一般金属离子间自旋-自旋交换耦合作用能 $H = -2JS_1S_2$ ，其中算符 S 为金属离子耦对的 2 个自旋量子数； J 为电子自旋-自旋交换耦合常数，当 $J > 0$ 时，这种耦合属铁磁性， $J < 0$ 为反铁磁性耦合或顺磁性耦合。因此通过顺磁波谱等研究测得参数 J 的符号和总自旋 S 可定性判断簇酶（蛋白）金属离子间属铁磁性或反铁磁性的耦合；也可以通过 J 值

的大小来定量描述这种作用, J 值愈负则表明金属离子间的反铁磁性耦合作用愈强。现将目前最重要的几类簇酶(蛋白)活性中心金属原子簇结构特征概述如下:

1. 铁氧还蛋白(ferredoxin, Fd)

这种铁硫蛋白的主要功能是为生物体内的 Fd 依赖酶传递电子, 不参加催化反应, 因此不是酶。所谓的 Fd 依赖酶主要指固氮酶、梭氏菌铁硫酶[为二磷酸腺苷 $\rightarrow$ 三磷酸腺苷 ($ADP \rightarrow ATP$) 反应准备必要的条件]以及真菌和高等植物(光合作用)细胞中的各种酶体。所以 Fd 参与包括生物氨分子固定、水光解释放氧、以及生成 ATP 的 ADP 氧化磷酸化反应等一系列极重要的生化过程, 可以说它是地球生命过程的一个基础。这类簇蛋白的活性中心有 $2Fe - 2S$ 、 $4Fe - 4S$ 、 $8Fe - 8S$ ($2[4Fe - 4S]$) 和 $[4Fe - 4S] + [3Fe - nS]$ ($n \neq 3$) 等几种类型。所有这些中心的铁离子(3^+ 或 2^+) 均为畸变四面体硫配位, 因此都是高自旋的。ESR 研究表明双中心 $Fe^{3+} - Fe^{3+}$ 时基态总自旋 $S=0$, 顺磁信号消失; $Fe^{3+} - Fe^{2+}$ 时呈顺磁性, 总自旋 $S=1/2$; 对于 Fe_4S_4 簇蛋白, 占据畸变立方体顶点、相距 $0.28nm$ 的 4 个 Fe 离子间同样存在很强的反铁磁性相互作用。Fd 的各类铁硫簇模型物的量化计算结果均表明 Fe-Fe 间同时存在一定程度的非定域的金属-金属键。

如上所述, Fd 是非酶的铁硫蛋白。但自然界中也存在以铁硫原子簇为其活性中心的铁硫酶, 至少某些氢醇属这种酶。其铁硫簇中心, 在生物电子传递体(如铁氧还蛋白)作用下催化释氢。已知氢酶有几种类型, 如巴氏梭菌(*Clostridium Pasteurianum*) 氢酶, 含 Fe_4S_4 ; *D. Vulgaris* 菌氢酶所含的 12 个 Fe 原子, 组成 3 个 Fe_4S_4 簇单元, 传递电子效率高达 2×10^5 次/秒。

2. 固氮酶(nitrogenase)

固氮酶是自然界最重要的生物固氮物质, 它每年大约把 2 亿吨大气中游离的氮(N_2) 转变成氨(NH_3), 从而使之被吸收转变为生物细胞中各种氮化合物, 因此, 它是使生物圈中氮循环得以维持的最重要一环。固氮酶是一种复杂的生物酶系统, 它是由两个可分别提纯的蛋白体, 即铁蛋白和钼铁蛋白组成的(组分比 2 : 1)。铁蛋白的 Fe_4S_4 和 Fd 立方烷构型类似, 其在 ATP 推动下起传递电子的作用(此时 ATP 分解成 ADP 同时释放出能量使铁蛋白的氧还电位变得更正)。钼铁蛋白包含 2 个 Mo 和大约 30 个 Fe 原子, 所有这些金属中心的分布与蛋白分子的二次轴一致, 构成两个铁钼辅基($FeMoCo$) 及“P 簇”, 两个铁钼辅基相距 $7nm$, P 簇由各含 8Fe 的两组(不是分立的 4 个 Fe_4S_4) 组成, 每组均与最邻近的一个铁钼辅基(中心-中心)相距 $1.9nm$ 。P 簇顺磁研究无信号, 总自旋 $S=0$, 显示各 Fe 离子间强的反铁磁性耦合。铁钼辅基起络合固氮酶各种底物的作用, 具体结构目前尚无法完全确定, 但推测其中包含立方烷构型 $MoFe_3S_4$ 簇。对铁钼辅基的物化研究表明, 辅基中铁-铁之间存在反铁磁性耦合: Mo-Fe 之间的这种 d-电子作用比 Fe-Fe 明显减弱, 在氧化、还原和超还原三种状态下总自旋态分别为 0, $3/2$ 和 1。钼的微环境中 3—4 个 Fe, Mo-Fe 距离 $0.25—0.27nm$, 只有 4—5 个无机硫, 其中 4 个 Mo-S 距离 $0.226nm$, 1 个 Mo-S 为 $0.23nm$ (另报道有 2—3 个 O 或 N, Mo-O (N))

为 0.21—0.212nm ; 3—5 个 S , Mo-S 为 0.237nm)。对铁钼辅基模型物量化计算表明 MoFe_3S_4 构型化合物中 Mo-Fe 和 Fe-Fe 间均存在一定程度的金属-金属键。

3. 植物光解水系统 (photosystem , PS)

生物的另一基本过程即水在可见光驱动下的氧化分解得到氧。它是由绿色植物和藻类叶绿素体内的一种称为“绿色分子机器”的叶绿素 (PS) 活性中心锰原子簇完成的。四核锰中心有一对锰原子距离为 0.27nm , 还可能有一对距离 0.33nm ; 锰最邻近原子还有 O 和 (或) N (O 更可能) ; 在 < 0.22nm 的锰配圈内没有发现 Cl^- 原子 ; 四核锰是混合价态的, 如 $\text{Mn}_3()\text{Mn}()$ 或 $\text{Mn}()\text{Mn}_3()$ 等。

4. 金属铜酶 (蛋白) (copper enzymes (proteins))

不少多核铜金属酶 (蛋白) 活性中心金属原子间存在明显的电子相互作用, 但主要表现为金属离子间的某种自旋-自旋耦合作用, 而不是直接的金属-金属成键作用, 例如细胞色素 C 氧化酶 (cytochrome C oxidase)。所有需氧生物吸收的氧气, 大部分是靠这种酶从细胞色素 C 接受电子还原转变成水的, 它的这一重要催化反应是由其中的 Cu-Fe 中心完成的, 此外它尚有一个 Cu() 中心和一个 Fe 中心起电子传递作用。这三个中心彼此相距约 1nm , 其中 Fe-Fe 相距 1.2—1.6nm。Fe-Cu 中心相距 0.375nm 是高自旋的, Cu() 和 Fe 中心是低自旋的, 但天然的酶蛋白无顺磁信号。另一个重要铜蛋白血蓝蛋白 (hemocyanin) 是软体动物和其他海洋生物的氧传递体, 该蛋白分子含有 3 个亚元: 中央的亚元含双核 Cu 活性中心, 2 个 Cu 距离 0.37nm , 存在强反铁磁性耦合。

二 簇酶 (蛋白) 活性中心的仿生模拟

酶 (蛋白) 的分离、提纯和单晶培养是一项非常复杂的工作, 同时要求测定蛋白晶体结构有高的分辨率。为了精确确定簇蛋白金属中心中的配位环境, 晶体结构测定分辨率须达 0.18—0.22nm。最近 Rees 及 Bolin 等人分别在巴氏梭菌的铁蛋白和钼铁蛋白晶体的结构测定研究方面取得了突破性进展, 两种晶体测定的分辨率均达 0.30nm , 因此至今还不可能精确定出簇酶 (蛋白) 活性中心各原子的空间位置。上述这些有关簇酶 (蛋白) 活性中心结构的信息主要来源于各种簇酶 (蛋白) 生物分子的其他物理测定。簇酶 (蛋白) 的金属活性中心均处于一定的氧化态并具有一定的配位微环境, 它们的金属离子中心大都是高自旋的 (具有高的未配对电子数), 都能形成顺磁中心, 通常采用诸如顺磁共振波谱 (特别对于混合价态的金属离子能提供很丰富的信息)、紫外-可见电子光谱 (特别是可见区 d-d 电荷转移吸收带能提供丰富的信息)、磁化率测定 (研究邻近金属离子间的电子耦合信息)、穆氏鲍尔能谱 (提供金属离子氧化态和离子间电子耦合的信息) 以及 EXAFS (XANES) (提供近邻原子的距离、数目和性质及配体构型的信息) 等物理的研究方法特别适合。但是这些物理方法所能提供的有关结构的信息仍是有限的, 它无法用来构成有关活性中心的三维空间结构。这种研究方法的缺陷导致了新的研究领域, 即生物无机化学 (化学仿生模拟) 的发展。即通过综合分析生物分子的各种从谱学测定提供的有关活性中心的结构信息, 并利用合成

的有关金属的低分子量簇合物的谱学和配位化学知识，结合底物的化学活性，进行对比和推断。生物分子和非生物分子的谱学信息无法对照比拟时，配位化学家则必需合成出新的模型化合物或者修改其有关结构的设想以求得两者吻合。从配位化学的观点可以把簇酶（蛋白）这种生物分子视为一种多核金属的配位络合物，只是此时作为活性中心的金属离子被一种非常大的螯合配体（脱辅基蛋白）所配位。在这种生物分子中金属离子的化学行为完全由它的最邻近微环境所决定。因此认为模拟物中金属离子的微环境如果能再现生物系统中的微环境，则这两类化合物的化学行为也将一致。

采用这种生物无机化学模拟或仿生模拟方法来研究簇蛋白的活性机制之所以是必要的，这不但是由于如前所述，在现阶段蛋白单晶结构测定的分辨率尚较低，尚不能精确确定其活性中心，生物分子的谱学信息及其对底物的生化行为，若不通过这种低分子量的模型化合物，则没有别的可沟通微观信息的借鉴来弄清活性中心的微观结构，一般是无法获得合理解释的；特别还由于它是一种仿生方法，它可以在不同意义上不同程度地再现生物的某些重要本质特征，它是通向在分子水平上实现人工再现生物功能的一个途径。目前最常见的簇酶（蛋白）活性中心的模型可分为如下三类：

1. 结构仿生模型 (structural models)

结构仿生模型是再现生物活性中心结构或某些结构特征的模型，如 Fd 的结构仿生模型。最近四五年相继合成了大量的四核锰模型物（包括金刚烷型、蝶型和立方烷型等几种结构）对 PS_{II} 进行模拟研究。立方烷模型物 $(H_2Lm)_2[Mn_4(\mu_3-O)_3(\mu_3-Cl)Cl_5(HLm)(CH_3CO_2)_3](HLm=$ 异吡唑 $(C_3H_4N_2)$ ， $H_2Lm=(C_3H_5N_2)^+$)（图 1）在一些结构表征方面再现了 PS_{II} 活性中心的特征。

模拟血蓝蛋白 Cu_2 中心在转移 O_2 过程中对电子的要求（氧化态）和配位环境（包括允许的配位数变化和底物防止被其他物质还原的环境）等的模型物 $(Cu_2)L(PF_6)(L$ 是六齿苯酚分子四吡啶乙基苯酚乙二胺，图 2)，成功地模拟了血蓝蛋白在合氧过程中活性中心的结构特点。

图 1 PS_{II} 活性中心立方烷型锰-氧原子簇模型化合物
 $(H_2Lm)_2[Mn_4(\mu_3-O)_3(\mu_3-Cl)Cl_5(CH_3CO_2)_3(HLm)]$ HLm= 异吡唑 $(C_3H_4N_2)$ ； $H_2Lm=(C_3H_5N_2)^+$

图 2 含苯酚桥双核铜（ ）血蓝蛋白活性中心模型化合物

2. 功能仿生模型 (functional models)

功能仿生模型通过模拟物再现生物活性中心对底物作用的模式和功能。模型物再现生物分子的谱学性能也属这类仿生模型。一般说功能仿生必须以结构仿生为基础。目前所得到的各种簇酶（蛋白）的模型物在其谱学行为和对于底物的活性上均还未能够理想地全面再现生物的过程。

图 3 PSII 活性中心结构的推想模型

3. 推想模型 (speculative models)

这是一种综合一系列实验事实、理论推导和推测而提出的模型。这种模型可能会随着研究进展而作某些修正。目前关于固氮酶固氮活性中心和全酶结构的模型以及 1987 年 Dismukes 提出的关于 PS 活性中心立方烷的结构模型 (图 3) 都属于这种推想模型。

最近几年在这种仿生目的的推动下, 诸如钼、铁、锰、铜等其配位与生物环境相适应的各种金属原子簇化学得到迅速发展, 积累了大量珍贵的有关其构效关系 (结构与谱学和反应性间的关系) 的配位化学知识。可以预料, 不断丰富和积累并充分利用这些知识将促使簇酶 (蛋白) 活性中心的生物化学模拟研究进入一个崭新的阶段, 它将使再现任何一种生物分子的活性结构成为可能, 并且使建立在分子水平上再现生物某种功能的实用的化学体系也将成为可能。

蛋白质的结构预测和分子设计

来鲁华 徐筱杰 唐有祺
(北京大学化学系 100871)

1. 蛋白质结构预测和分子设计的必要性

蛋白质所具有的功能在很大程度上取决于其空间结构, 因此对于蛋白质空间结构的研究在蛋白质工程中有着极其重要的意义。X 射线晶体学方法是至今为止研究蛋白质结构最有效的方法, 所能达到的精度是任何其他方法所不能比拟的, 它的缺点是蛋白质的晶体难以培养, 晶体结构测定的周期较长。近年发展起来的多维核磁共振方法可以直接测定蛋白质在溶液中的构象, 但是由于对样品的需要量大、纯度要求高, 被测定的蛋白质的分子量一般不超过 20000 等原因, 也受到很大限制。相比之下, 蛋白质氨基酸序列被测定的数目由于 DNA 测序的实现而高速增长, 生物工程的发展又迫切需要从结构上来认识所研究的对象, 从而更有目的地对蛋白质进行改造。对蛋白质结构的研究是现代分子生物学的基础之一, 可以说分子生物学所进行的一切研究都离不开结构信息做指导。因而迫切需要一种不依赖晶体培养、迅速、简便易行的测定蛋白质结构的方法。利用蛋白质的一级结构所提供的氨基酸序列信息来进行高级结构预测的方法就是应这种需要而发展起来的。

实验表明某些蛋白质在体外的一定条件下解聚失活后可以自动折叠而恢复其原有高级结构与活性, 这也就意味着蛋白质的氨基酸序列及环境决定其三维构象。C.B. Anfinsen 等人早在 1961 年就指出了这一点。虽然近年来对蛋白质在体内折叠过程的研究发现体内有“分子伴侣”参与其过程, 但“分子伴侣”在蛋白质分子伸展与折叠过程中可能只是起到了消除不正确折叠与促成正确折叠的作用, 或者只是起到了稳定折叠中间体的作用, 有关蛋白质高级结构的信息仍全部包含在其一级结构中。蛋白质的一级结构决定高级结构这一论点, 仍然是进行蛋白质结构预测的理论基础。

2. 蛋白质结构预测的有关手段

蛋白质的结构预测是目前分子生物学研究中迫切需要解决的问题。已有许多科学家致力于这方面的工作。北京大学化学系结构化学实验室在这方面也开展了不少工作，但由于蛋白质结构的复杂性，至今尚未有人找到类似于 DNA 与蛋白质序列对应关系的密码子。目前的结构预测工作还是基于对已知蛋白质结构规律的总结、吸收、利用，即所谓的“基于结构知识的蛋白质结构预测”(Knowledge-Based Protein Modeling)。蛋白质结构预测研究的发展大体可分为两个阶段。

第一阶段属于对蛋白质空间结构进行消化的阶段。随着蛋白质晶体结构数据的积累，人们对于蛋白质的空间结构进行了大量的研究和分析，得出了许多经验规律。例如，蛋白质的结构可分为 4 类： α ， β ， α/β ， $\alpha+\beta$ ；典型 β 蛋白质的结构由 2 个 β 折叠片构成，疏水残基侧链伸向 2 个 β 片的内部而构成疏水性核心；典型 α 蛋白的结构有 α 螺旋束等； $\alpha+\beta$ 类蛋白的结构则是由 2 个平行的 β 折叠与 1 个 α -螺旋构成的结构单元而形成的； β -转角 (β -turn) 可以分为 β -turn、 β -turn、 β -turn、 β -turn、343 等类型，这就使得人们对蛋白质的高级结构有了较为深入的认识。这方面的工作在蛋白质晶体学发展的初期就开始了，现在仍在继续。随着新蛋白质晶体结构的测定以及对原有数据更深入的分析，不断有新的结构类型被发现，对蛋白质结构规律的认识也将更加深入。同时也有人已有的晶体结构数据进行了统计处理，发展了从蛋白质的一级结构预测其二级结构的方法。在以后的 20 多年中关于二级结构预测的方法又有了不少发展，但总的来说准确度均不超过 65%，成为蛋白质空间结构预测的一个制约条件。

第二阶段主要是试图利用理论计算的方法得到蛋白质的高级结构模型。分子力学方法在处理小分子体系上的成功运用，激励着人们开始将其应用到蛋白质及核酸体系中，所根据的基本原理是蛋白质的活性构象对应于体系自由能最小的状态，在某种条件下也可认为是能量最小的状态。但由于蛋白质体系庞大，可变参数繁多，数学处理上的整体极小问题难以解决，所以无论是能量优化方法还是以后发展起来的分子动力学方法都无法从理论上解决使蛋白质折叠成正确构象的问题，只能进行在已有大体正确的结构参数后的局部结构优化或动力学模拟。利用理论计算方法直接从一级结构得出蛋白质的空间结构的努力就目前的情况来看还有很大的困难。

在理论上遇到了一时难以跨越的障碍后，人们又回过头来在已有的晶体结构数据中寻找规律。近年来新发展起来的一些方法以及构建三级结构的方法都基于实验数据的积累。例如二级结构预测的模式匹配方法就是在分类总结了已知结构蛋白质结构规律的基础上建立的。最近发展起来的利用神经网络算法进行二级结构预测的方法也是先对已有的结构进行学习，然后在此基础上进行预测。虽然仅靠一级结构的氨基酸序列信息的从头预测方法目前还存在着许多困难，但借助于一些其他信息还是可以成功地建立起立体结构模型的。这方面最为成功的一个例子就是 T. Blundell 等发展的利用同源蛋白质的结构进行结构预测的方法，其原理是同一家族中的蛋白质结构和功能类似，利用同族中已知的蛋白质结构就可以建立起未知结构蛋白质的模型。作者所在的实验室对同源蛋白

结构预测方法进行了改进，其计算流程见下图。

3. 蛋白质结构预测方法的应用条件与范围

目前的研究工作尚未达到直接从蛋白质的序列就可以预测出其高级结构的水平，还需要长期不懈的努力，但在某些方面已经有了突破。可以进行的工作大体上可以分为以下几类：

(1) 在已知结构（如晶体结构）的基础上利用分子动力学方法研究蛋白质分子、核酸分子或复合物的动态性质。

(2) 利用能量优化或分子动力学方法对结构模型进行优化（以消除某些不合理之处）；或者是在整体结构已知的情况下建立点突变体的结构。

(3) 借助于类似物的结构参数建立未知蛋白质的结构。

(4) 结合 2D-NMR 数据或 X-RAY 粗结构数据或其他实验数据建立蛋白质的整体模型结构模型。

(5) 在上述条件均不符合的情况下，根据一级结构进行二级结构预测，准确度 < 65%。

(6) 在已知二级结构的基础上（二级结构预测的准确度是目前一个难以逾越的障碍）进行片段堆积，根据从已知结构得出的一些规则进行筛选，挑选可能的结构，往往得到多种可能性，尚不能得到唯一的正确堆积方式。

(7) 建立复合物或多聚体的结构（在单体结构已知的情况下），参考复合物或聚合物本身的性质，利用几何匹配和最大接触面积规则进行。

4. 蛋白质分子设计

蛋白质的分子设计就是为有目的的蛋白质工程改造提供设计方案。虽然经过漫长岁月的进化，自然界已经筛选出了数量众多、种类各异的蛋白质，但天然蛋白质只是在自然条件下才能起到最佳功能，在人造条件下往往就不行，例如工业生产中常见的高温高压条件。因而需要对蛋白质进行改造，使其能够在特定条件下起到特定的功能。蛋白质的分子设计又可按照改造部位的多寡分为三类：第一类为“小改”，可通过定位突变或化学修饰来实现；第二类为“中改”，对来源于不同蛋白的结构域进行拼接组装；第三类为“大改”，即完全从头设计全新的蛋白质（*de novo design*）。有关全新蛋白质设计的内容请参见文献，本文不赘述。

常见的蛋白质工程改造包括提高蛋白的热、酸稳定性，增加活性，降低副作用，提高专一性以及通过蛋白质工程手段进行结构-功能关系研究等。由于对蛋白质结构-功能关系的了解不够深入，成功的实例还不很多，因此更需要在蛋白质分子设计的方法学上开展深入研究。

蛋白质的分子设计可分为两个层次，一种是在已知立体结构基础上所进行的直接将立体结构信息与蛋白质的功能相关联的高层次的设计工作，另一种是在未知立体结构的情形下借助于一级结构的序列信息及生物化学性质所进行的分子设计工作。此处只探讨第一类分子设计，因为在利用三级结构信息的同时也运用了一级结构序列及有关生化信息，第一类的分子设计工作实际上已包含了第二类工作，而后者实际上是在不

得已的情形下所进行的努力。

蛋白质分子设计的过程简单说来就是首先建立所研究对象的结构模型，在此基础上进行结构-功能关系研究，然后提出设计方案，通过实验验证后进一步修正设计，往往需要几次循环才能达到目的。一般的分子设计工作可以按以下五个步骤进行：

(1) 建立所研究蛋白质的结构模型，可以通过 X 射线晶体学、二维核磁共振等测定结构，也可以根据类似物的结构或其他结构预测方法建立起结构模型。

(2) 找出对所要求的性质有重要影响的位置。同一家族中的蛋白质的序列对比、分析往往是一种有效的途径。需要认真考虑此种性质受哪些因素的影响，然后逐一对各因素进行分析，找出重要位点，这是分子设计工作的关键。

(3) 选择一系列的在 (2) 中所选出位点上改变残基所得到的突变体，一方面使蛋白质可能具有所要求的性质，另一方面又尽量维持原有结构，使其不做大的变动。尽量在同源结构中此位点已有的氨基酸残基序列中进行选择，同时考虑残基的体积、疏水性等性质的变化所带来的影响。

(4) 预测突变体的结构。

(5) 定性或定量计算优化所得到的突变体结构是否具有所要求的性质。能否成功地进行分子设计，除了要求有好的计算机软件和高质量的力场以外，还要求工作者有一个坚实的结构化学和物理化学基础，同时对所研究的问题有一个深入细致的了解。

5. 北京大学蛋白质分子设计系统

虽然蛋白质分子设计是生物工程中必不可少的一个环节，国际或国内也都进行了大量的工作，但迄今为止尚没有一个完整的分子设计系统，多为孤立的、互不相通的程序或数据库，给蛋白质分子设计工作造成了很大的不便。因此我们着手研制了一个蛋白质分子设计系统，力图将我们自行研制的程序、第二代数据库和引进的程序与数据库统一到一个系统中来，一方面便于成果推广，另一方面也为用户更快更好地进行蛋白质的分子设计提供了方便。

北京大学蛋白质分子设计系统 (PEPMODS : PekingUniversityProteinMolecularDesignSystem) 立足于集中现有的各种蛋白质结构预测和分子设计的方法，尽可能多地为用户提供方便。鉴于目前蛋白质的结构预测和分子设计方法主要是在现有结构数据的基础上进行的分层次的预测和计算，因此将整个分子设计系统分为两大部分——蛋白质结构信息相关数据库和蛋白质分子设计程序包。蛋白质结构信息相关数据库是在引进数据源的基础上自行研制的高分支相关数据库，可方便地对于蛋白质、核酸和多肽的序列及结构信息进行查询，还具有多种结构比较和描述的功能，为蛋白质的分子设计提供了可靠的基础。蛋白质分子设计程序包包含有自行研制的及引进的各种蛋白质结构预测和分子设计程序，主要按照蛋白质分子设计的层次分为序列分析、二级结构预测、同源蛋白质结构预测、蛋白质突变体结构预测、蛋白质的性能预测和蛋白质的分子设计六个部分，可以较为全面地为蛋白质的分子设计提供服务。

整个分子设计系统设计成菜单驱动式,用户可以很方便地从菜单上选择自己所需要的功能。蛋白质分子设计系统 VAX 版本以 VAX-11VMS 操作系统为依托,主要由 FORTRAN 和 C 语言写成。要求机器内存大于 8MB,硬盘大于 400MB,其中硬盘的容量可以根据用户对数据库的不同需求而进行调整。由于目前蛋白质结构、功能预测及分子设计还远未完善,因此,北京大学蛋白质分子设计系统也需要进一步的发展、补充和完善。

鸡与鸡蛋 孰先孰后 ——RNA 作为催化剂及与磷化学的关系研究

李艳梅 杨增家 赵玉芬
(清华大学化学系 北京 100084)

一 引言

鸡蛋,是鸡的产物,而鸡又诞生于鸡蛋之中;没有鸡蛋,鸡不能从天而降,而没有鸡,鸡蛋又从何而来?究竟是先有鸡,还是先有鸡蛋呢?令人困惑的“鸡与鸡蛋”的问题迷茫了人类数千年。随着人类对自身存在的世界认识的不断深入,越来越多的“鸡与鸡蛋”现象被揭示出来,蛋白质与核酸之间就存在着“鸡与鸡蛋”现象。

众所周知,核酸 DNA、RNA 是遗传信息的载体,而作为功能分子的蛋白质能催化成千上万的化学反应,即起着酶的作用。蛋白质与 DNA、RNA 之间存在着千丝万缕的联系,这一点从中心法则中可窥其一斑(图 1)。没有 DNA 和 RNA,就无法进行蛋白质的生物合成,而没有酶(蛋白质),DNA 和 RNA 无法自我复制或相互转录。蛋白质是 DNA 和 RNA 调控的产物,而 DNA、RNA 的自我复制离不开蛋白质,那么蛋白质(酶)与核酸(DNA、RNA)在生命形成过程中究竟孰先孰后呢?

图 1 中心法则简示

RNA 可作为催化剂这一功能的发现打破了生物体内生化反应仅由蛋白质酶催化的框子,为生命进化提供了新的理论,也为蛋白质与核酸之间的“鸡与鸡蛋”现象带来新启示。

二 RNA 作为催化剂的发现

80 年代初,美国 Colorado 大学化学与生物化学系 T.R.Cech 教授(1989 年诺贝尔化学奖获得者)及其合作者们发现从原生动物四膜虫中提取出的 RNA 能自发地催化其切割与剪接过程,从而导致自身长度的缩短。

这种 RNA 的形成需要从其前体中准确地切去含有 413 个核苷酸的插入片段(IVS)并进行一系列切割、剪接(图 2、3)。在研究中,Cech

等惊讶地发现，该片段的切割、剪接并不需要酶——至少不需要传统意义上的酶——只需要适量三磷酸鸟苷（GTP），或者正如后来所发现的，只需要适量鸟嘌呤或其衍生物。核酸所进行的是一系列快速、温和的化学反应，从而导致不需要蛋白质酶的辅助而完成自身的切割、剪接。

在剪接过程中，鸟嘌呤（或其衍生物）进攻 RNA 中 413 个核苷酸插入序列的 5' 端。这是一种酯交换反应，鸟嘌呤的羟基（—OH）进攻第一个内含子核苷与第一个外显子核苷之间的磷酸二酯键的 3' 端，使得鸟嘌呤基团与内含子的 5' 端相连，而外显子的 3' 端被游离出（图 3）。“自由”了的外显子 3' 端又自发地与 413 个核苷酸插入序列的最远端相接，完成了将外显子两端相剪接的过程。Cech 等人已证实了该过程在热力学上是合理的（图 2、3）。

内含子被切除，外显子被剪接后，自由的内含子又自发地产生了一系列反应（图 4）。首先该多聚核苷酸的 3' 端几乎完全专一地进攻第 15 个核苷与第 16 个核苷之间的磷酸二酯键，形成环多聚核苷酸，从而导致从内含子的 5' 端切去含 15 个核苷酸的片段。如果该环多聚核苷酸被置于高 pH 值（如 pH=9.0）环境下，则分子精确地在最新形成的化学键处开环。活泼的 3' 端又一次进攻，切去含有 4 个核苷酸的短链，并再一次成环。同样，在碱性条件下开环，形成了含有 395 个核苷酸的多聚核苷酸长链。

如果忽略它不是蛋白质这一事实。这种 RNA 的种种行为完全符合酶的定义。它与蛋白质酶的唯一不同在于：酶是作用于其他分子，而这种 RNA 是作用于自身。基于该点考虑，T.R.Cech 将这种 RNA 定义为 Ribozyme，即 RNA 酶（或 RNA 催化剂）。然而，近年的研究发现，许多 RNA 却能催化其他分子而不是本身，从此，Ribozyme 就完全符合酶的定义了。

三 Ribozyme 的类型与特点

自从第一个 Ribozyme 被发现并命名后，至今已发现了几十种 Ribozyme。现已发现的 Ribozyme 按其作用方式可分为切割型和剪接型。切割型的 Ribozyme 是只切不接，而剪接型的却既剪又接。无论是切割还是剪接，所有的切割-连接反应都是转酯基作用，即酯交换过程。

根据作用的底物分类，Ribozyme 可分为自体催化和异体催化两类。绝大多数 Ribozyme 以自身为底物，进行自体催化，即自我切割或自我剪接。而异体催化则是以其他分子为底物，可以是不同的 RNA，也可以是其他分子。

各类 Ribozyme 通常以 RNA 为底物，但也有例外。与蛋白质酶相比，Ribozyme 的催化效率较低。如四膜虫 rRNA 插入序列具有核糖核酸酶的作用，水解 RNA 的速率为 30 秒钟一次，而胰 RNA 酶作用速率则为每秒钟数千次。另外，RNaseP 中 RNA 单独作用时，催化效率很低，而结合蛋白质后，其催化效率大为提高，这也许与蛋白质上含有多种活泼基团有关。

四 RNA 作为催化剂的化学本质

磷元素在生命化学过程中起着重要作用, 磷酸基团充分胜任 DNA、RNA 的桥连基团的角色。这是因为磷酸基团既能连接两个核苷基团, 又能保证自身的离子化。其离子化不仅可使核酸分子能存在于磷脂生物膜中, 而且能防止被水解, 确保核酸分子的稳定。磷酸基团的这些特殊功能是其其他基团所无法替代的。

不仅如此, 我们的工作还证实了: 由于磷酸基团的存在, 能导致一系列不需要酶作用而发生的生化反应, 这是其他基团所无法替代的, 而 Ribozyme 的催化机理正是其中一种在磷酸基团作用下发生的自发反应。

磷酸基团的特殊功能与磷原子的原子结构密切相关。磷位于元素周期表近中心位置, 外层有 3 个未成对的 p 电子和 5 个 3d 空轨道。其 3s、3p 及 3d 轨道的能量较为接近, 易形成 sp^3 、 sp^3d 、 sp^3d^2 等多种杂化轨道, 具有形成 4、5、6 等根化学键的能力。核酸磷酸基团中的磷为五配位结构, 由于磷原子具有较多可利用的空电子轨道, 配位数较多以及各化合价态间在一定条件下较易相互转化, 使得该磷酸基团上的磷极易受亲核试剂的进攻, 导致亲核反应的发生。Ribozyme 的催化过程就是发生在磷原子上的一系列亲核反应, 其中最重要的亲核基团是羟基——OH。

RNA 催化过程中, 亲核基团羟基对磷原子的亲核进攻过程参见图 5。亲核基团可来自其他 RNA 分子 (异体催化), 也可来自其本身 (自体催化)。

这种羟基的亲核进攻只有含有 2' -羟基的 RNA 可以胜任, 这是因为在磷原子被羟基亲核进攻前, 2' -羟基可能先进攻邻位 (3' 位) 上的磷酸基, 形成了五元环过渡态, 这种五元环很不稳定, 其开环速率是非环结构的 10^6 倍。因此极易被外来的亲核羟基所进攻, 导致开环并发生相应的化学键断裂。而不含有游离的 2' -羟基的 DNA 却无法形成这种易受进攻的五元环辅助过渡态, 这就解释了为什么 RNA 具有催化能力而 DNA 却未被发现具有催化能力。同时, 由于游离 2' -羟基的存在, 能参与一系列对空间构型起重要作用的氢键的形成, 导致 RNA 具有既复杂多样又特定专一的空间构型, 这是作为催化功能分子所必备的。

正如蛋白质酶的专一催化性能是由其特定的氨基酸序列及由此而决定的特定空间位置所决定的, 不同 Ribozyme 也具有不同的碱基序列, 因而也具有不同的, 但是对每个 Ribozyme 来说是特定的三维空间构型。不同的空间构型决定了不同的磷原子与自由羟基之间空间位置的不同, 从而导致了羟基对磷原子的不同的、但对每个 Ribozyme 来说却是特定专一的进攻, 即在特定位置进行切割、剪接。亦即不同的 Ribozyme 具有不同的切割、剪接方式, 而对每一个特定的 Ribozyme 却又是特定专一的, 这就是 Ribozyme 的多样性和专一性。

然而, 可以估计, Ribozyme 的催化多样性远不如蛋白质酶。这是因为蛋白质酶的组成远

图 5 羟基对磷原子的亲核进攻

比 Ribozyme 复杂, 参与催化的官能团较多, 如: —OH、—NH₂、—COOH、—SH 等; 而 Ribozyme 就目前研究发现, 只有 —OH 可参与催化。这不仅导致了 Ribozyme 的多样性大大小于蛋白质酶, 而且或许还是 Ribozyme 催化效力较低的原因之一。

近来的研究还发现, Mg^{2+} 的存在对 Ribozyme 的催化能力有所影响: 一般地, Mg^{2+} 能加快催化反应, 对于有些 Ribozyme 来说, 缺少了 Mg^{2+} 就起不到催化作用, 从这个角度来看, Mg^{2+} 对于某些 Ribozyme 可称为是一种辅酶。 Mg^{2+} 的存在可以中和磷酸基团上的负电荷, 使之易受亲核试剂的进攻。同时 Mg^{2+} 较易与一些具有络合能力的基团络合, 或许正是由于 Mg^{2+} 与 Ribozyme 上某些基团的络合导致了 Ribozyme 结构的改变。

五 Ribozyme 在生命演化中的意义

RNA 分子催化作用的发现完全出于世人之意料。长期以来, 人们都认为只有蛋白质能起催化作用。当然, Ribozyme 的发现并没有动摇蛋白质酶在生命界生物催化过程中所处的主导地位, 但是, 它却为生命起源的探讨点亮了又一盏明灯。的确, 长期以来人们常常感到困惑: 没有核酸进行编码, 蛋白质酶是怎么来的; 而没有蛋白质酶的辅助, 核酸怎么能复制呢? 这正如那个著名的永无休止的问题: 鸡与鸡蛋, 孰先孰后?

现在这个问题可以初步解释为: 最先的催化性物质可能是 RNA 分子而不是蛋白质, 与此同时, RNA 还起到遗传物质的作用。随着越来越多的蛋白质酶经过可令人信服的前生物方法被合成出后, 由于蛋白质酶的催化能力远强于 RNA, 因此 RNA 的催化作用逐渐被蛋白质酶所替代。

RNA 是有催化能力, 而至今却没有发现 DNA 具有催化能力, 可以认为在生命演化过程中, 第一个复制核酸是既有催化能力又有遗传功能的 RNA。然而, DNA 的前体——脱氧核糖核苷酸的合成却是由 RNA 前体——核糖核苷酸经过核糖核苷二磷酸还原酶还原而成的。可以推测最早的生命体系中或许只含有 RNA, 经过长期的生命演化, 出现了 DNA, 由于 DNA 较 RNA 稳定, 故被 DNA 所替代。

当然, 生命起源及演化的问题是一个需要几代人甚至几十代人耗费毕生精力去努力探索的问题: “鸡与鸡蛋”的关系仍旧是一个永久的话题……。

杂化材料

刘云圻

(中国科学院化学研究所 北京 100080)

材料科学的发展促进了当代各项高技术, 诸如: 半导体技术、计算机技术、情报、通信技术、航空、航天技术、能量传递、转换技术、生物工程技术等等的变革和飞跃。反过来, 随着这些高技术的纵深发展, 又对材料提出越来越新的要求。因此, 人工智能材料、微复合材料、杂化材料、分子元件等方面的开拓与研究也就应运而生。本文将对材料科学这个百花园中的一朵含苞待放的新葩——杂化材料作一介绍。

一 何谓杂化材料

化学工作者对杂化轨道 (hybrid orbital) 并不陌生。当两个原子互相结合生成共价键时, 首先处于低能级的 s 电子激发到较高能级的 p 轨道, 进行 sp 杂化, 分别形成 sp、sp²、sp³ 杂化轨道, 然后它们的轨道互相重叠, 自旋相反的两个电子在轨道重叠的区域内为两个成键原子所共有, 这样, 分别得到线型、平面三角型、立体四面体型的分子。1981 年前后, 日本理化学研究所山田瑛主任研究员、雀部博之主任研究员与东京农工大学宫田清藏教授在酝酿开拓新材料的研讨中, 把化学中杂化概念与材料联系在一起。山田瑛首次把被称为第五代材料的新一代材料命名为杂化材料。他们认为: 两种以上、不同种类的有机、无机、金属材料在原子、分子水平上杂化, 从而产生具有新型原子、分子集合结构的物质, 含有这种结构要素的物质称为杂化材料。图 1 是杂化材料的构成示意图, 其中虚线部分指杂化材料。杂化材料可分为三类: (1) 功能杂化材料, (2) 结构杂化材料, (3) 医用杂化材料。近年来, 日本对杂化材料进行了广泛的研究, 包括理论探索、杂化技术和应用开拓; 报道也不少, 每年都有杂化材料专辑出版, 冠以“杂化”的钟表、集成电路、计算机系统相继问世。人们一般认为: 从单体材料到复合材料, 再进入更高水平的杂化材料, 这是材料科学发展的必然趋势。

二 杂化材料超功能出现的条件

功能材料的最好范例是生物。生物的结构与性能值得我们学习研究的方面还很多, 如能动输送、神经传递、五官感应、酶作用等等。功能材料的开发, 目标是模拟生物功能: 分子合成和分子的集合态。作为杂化材料, 主要是模拟分子的集合态, 最终目标是追求“超功能”。

怎样的材料才具有超功能呢? 山田瑛提出了下列指导思想:

1. 分子集合构成中具有各向异性的场 从具有旋光性的光学活性分子来看, 可以知道: 由不对称的手性分子组成的材料是发现旋光功能的基本条件, 光学活性分子的结晶没有对称面和对称中心。如果将这种各向异性的结晶概念推而广之, 对于材料, 具有几何上各向异性是通往功能性材料的首要道路。也就是说, 在材料中形成各向异性的场是必要的。这样的材料中即使分子、原子的集合态或组织的存在几率具有不均匀的各向异性分配也是好的。

2. 短距离内不同种的素材或构造互相对立 由各向同性构成的单体材料虽然可以作为能量传递的功能材料, 但却不能作为能量变换的功能材料。不同种素材、构造间存在能量差, 以及使能量能够移动的距离是必要的。这个距离的长度在分子间作用范围的延达距离以内, 光激发的能量移动或者隧道效应的距离是小于 5nm, 而对于通过静电作用的材料, 也只能在数百纳米之内有效。

3. 不同种分子、原子集合态或素材间的分子相互作用 不同素材之所以能形成新的材料, 是由于分子间相互作用的缘故, 另外分子间的凝聚能与平衡也是应该考虑的。

4. 材料中的分子、原子集合态中存在着异常的键长、键角、化学键缺损或缺电子键 这样的异常状态以某种几率以上存在着是必要

的。联想到酶活性部位的异常距离、固体催化剂的活性中心、p 型半导体的空穴等就比较容易理解了。

对于人工物质和材料，出现功能的条件，从原子-分子水平上来看，不可能在均质、整齐的地方，特别是超功能材料的设计，更应该超越经典的分子模型，创造新的化学、物理，这样才可能获得。

三 杂化材料的维控制技术

人们知道，生物体内的酶具有高度的基质选择性和活性，但是离体酶的选择性和活性只有原来的 1/1000 到 1/10。另外酶反应的空间异位效应也只有数分子集合后才发挥出惊人的功能性。杂化材料是以分子、原子的集合态构成的物质，目前虽然是无章可循，正在探索中，但做成的物质也只能是依存于分子原子性质的统计集合体。这里作为实现设计的指导思想，介绍一下维控制技术。

1. 零维控制技术 零维构造体就是超微粒。历来，物质的粉碎直径最小也不过次微米而已。如果成为超微粒，原子的集合态表现出量子性，将发挥意外的性质。超微粒由气相或液相的分子、原子凝缩而成，但粒子间的凝集和表面的变质使期待着的特性下降。理想的情况是由固体中的分子、原子集合生成单一、均匀分散系的超微粒状态，这是获得功能材料最近的道路。

2. 一维控制技术 高度取向的高分子纤维是代表性的一维构造体。在物质内，光子、电子、离子传导的时候，受到分子的取向的强烈影响。对于功能材料，一维控制的概念是重要的，从超取向控制扩大到各向异性，有必要成为设计的指导思想。前文所指的各向异性也可理解为一维控制技术。

3. 二维控制技术 二维意味着平板状态的构造体。与超微粒相同，当膜厚越来越薄，直至在量子状态下发挥意外的物性。从分子、原子数量级的次纳米开始，到最多不超过数百纳米厚度的超薄膜的研究，正受到人们的重视。这种超薄膜不可能由历来的涂布技术所获得。当前在分子、原子水平上的成膜技术：LB 法（Langmuir-Blodgett）和 OMBE 法（organic molecular beam epitaxy）尤其引人注目。

4. 三维控制技术 超薄膜的叠层化，使超薄膜材料在 z 轴方向有序化就成为三维材料。

这样的三维化材料的特性产生的时候，如电极表面、内层的修饰，实际上变成了元件。

更进一步，如果再加上材料内的分子、原子的移动或时间的依赖性，就成了多维控制的杂化材料。图 2 表示了维控制技术的概念及实例。

四 杂化材料的加工技术

有机材料由分子设计通过合成、聚合等加工手段而成为材料。金属材料主要由熔融、切削等加工，而无机材料则由粉碎、烧结等加工技术而制造。杂化材料，如前所述，由不同种材料的分子、原子进行杂化，是处于非常态的物质，在热力学上讲是处于准稳定态或非平衡态。它是

由构造的维控制技术加工而成的新材料。杂化材料以迄今尚没有的分子、原子的集合状态作为目标，为此必须超越经典的加工技术，或借助其他领域的技术，或揉合两种加工技术，或开拓新的加工技术。例如，在加能（光、热、电场、磁场）状态下，用已知的化学、物理的材料化加工过程，是可以得到新的分子、原子的取向状态的。又如工业上用超高压、急速冷却、高速等加工技术能获得预定的新材料体系。

今后的新材料，依赖于材料化技术的诞生而诞生，这个趋势越来越大。杂化材料也同样如此。杂化材料的加工技术目前虽然特定的加工技术尚为数不多，但从维构造的控制中，超薄膜与叠层化来看，应该有下面五个方面：

1. 界面吸附法 气相、液相吸附法以及称为单分子层累积的 LB 法。

2. 蒸发 真空蒸发（热）、MBE (molecular beam epitaxy) 以及以离子涂敷法、离子束法为代表的离子化蒸发法。图 3 为新开发的有机分子束外延生长原理图（OMBE）。

3. 电解法 电解氧化聚合。

4. 喷镀法 直流、交流，离子束等。

5. 化学气相沉积法（chemical vapor deposition）CVD（热、光、激光和等离子体聚合）。

以上五种制取超薄膜的方法，其膜厚与叠层的控制难易不一：从 1 到 5 的加工方法中，给予分子的能量越来越大；对于 CVD 法，成膜后的分子往往与原料分子不一样；2, 4, 5 都要运用高真空技术。可以说高真空技术的开发，是杂化材料成为可能的关键环节之一。

五 杂化材料的目标与应用前景

杂化材料由较高的杂化技术创造而成，因此应成为产量小而价值高的产品。历来作为“重、厚、长、大”的产业部门，不经过变革、精加工化是不可能生产“轻、薄、短、小”的杂化材料的。

第四次产业革命将把人类带入一个信息时代，把开发情报、通信体系的元件，晶体管、传感器、记录、显示元件作为目标是可能的。图 4 表示以有机材料为中心，与无机、金属材料一起作为树根，经过杂化形成树干，通过杂化加工过程成为树枝，由树叶得到能量（资金），结出丰硕的果实（产品），展示了各种应用的美好前景。

六 结束语

当前各个国家都重视发展高技术，只是由于认识上的差别，财力、物力、人力上的厚薄而程度不一。材料是各项技术赖以生存和发展的基础，有时甚至是某项技术的关键，新材料的开发与研究本身也是一项高技术。按照应用性能要求，得心应手地设计、制造出新材料，一直是材料科学家们的长久夙愿。杂化材料的理论、设计思想、加工技术正是朝着这个目标前进的有益尝试。由于日本政府和公司资助，近五六年来，日本对杂化材料的研究取得了长足的进步。研究和开发杂化材料，可以说是材料科学发展的方向之一，应该引起人们——尤其是材料科学家们

——的足够重视。

高技术晶体材料——BGO

范世 ■

(中科院上海硅酸盐研究所 200050)

一 BGO 的“眼睛”作用

BGO 是 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ 系化合物的总称锕酸铋的缩写, 目前又往往特指其中的一种化合物 $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ 。这种 BGO 是一种闪烁晶体, 无色透明。当一定能量的电子、 γ 射线或重带电粒子进入 BGO 时, 它能发出蓝绿色的荧光, 记录荧光的强度和位置, 就能计算出射电子、 γ 射线等的能量和位置。这就是 BGO 的“眼睛”作用, 即可用作高能粒子的“探测器”。

人类一直在探索宇宙的奥秘、宇宙的形成、宇宙的最小的最基本的结构。人们认为, 宇宙是从大爆炸开始的, 温度非常高, 有电子、重电子、“层子”, 随后慢慢冷却, 变成质子、原子核、原子。利用正负电子对撞机可以人工模拟宇宙刚爆炸时的温度, 而要探测所产生的粒子就需要一种测量光子和电子能量、位置的高分辨率的 BGO 电磁量能器, 其中仅 BGO 晶体材料一项就达 11000kg 之多。

二 BGO 发光性质的发现

BGO 成为性能优异的新一代闪烁晶体材料, 首先应归功于 BGO 发光性质的发现。

科学上的重要发现, 往往是打破常规的。70 年代初, 在美国 Raytheon 公司研究部工作的科学家 M. J. Weber 和 R. R. Monchamp 把 BGO 作为固体激光工作物质研究它的光谱性质, 另外一些研究部门有兴趣于 X 射线增强屏和闪烁材料。当时 Weber 建立了一台 X 射线激发荧光光谱仪。按常规, Bi^{3+} 离子是各种磷光体的激活剂, 但 Bi^{3+} 在磷光体中的浓度很低(约百分之几), Bi^{3+} 离子的浓度高了, 就会因离子间的相互作用产生非辐射衰减, 形成荧光淬灭。每 cm^3 的 BGO 中含有 1.38×10^{22} 个 Bi^{3+} , 浓度如此之高, 会有荧光现象吗? Weber 毅然用 BGO 作了实验。他兴奋地发现, 在光和 X 射线辐照下, BGO 在室温下有很强的发光性质。结合着 BGO 具有高有效原子数(即对射线的高阻挡本领)和其他优良的物理化学性质, 又不潮解, 他预言了 BGO 作为新一代闪烁体的应用前景, 揭开了 BGO 在高能物理、

刊于 1988 年第 3 卷第 2 期第 3 页 诺贝尔奖金获得者、著名的实验高能物理学家丁肇中教授在西欧研究中心 (CERN) 领导进行一项大规模的科学实验 L3, 即模拟宇宙初开时大爆炸过程, 弄清楚宇宙最基本的东西“层子”是什么。这次实验不仅规模大, 设备材料也复杂。用 16 台大型计算机、7000 吨铝、300 吨铀, 还有 11 吨锕酸铋 (BGO) 晶体。这种晶体是上海硅酸盐研究所的科学家们研制提供的。本刊特约请该所撰文介绍这种新型闪烁晶体材料的特性、组成、结构、发光机理、物系相图、单晶生长原理, 以及化学组成与结构缺陷、晶体闪烁性能的关系, 说明了近代化学、材料科学在高技术领域不可忽视的作用。

核物理、核医学、核工业和石油勘探等方面广泛应用的新篇章。如果 Weber 墨守成规，不去测量 BGO 的发光性质，这个有重要意义的发现不就失之交臂了吗？

三 BGO 的晶体结构

BGO 的发光性质与它的晶体结构（图 1-2）密切相关。BGO 晶体属立方晶系，与天然矿物 $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 闪铋矿型结构相同。每个晶胞中有 4 个 $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ 分子。 Bi^{3+} 由 6 个 GeO_4 四面体包围，最邻近配位于畸变的氧八面体之中。最邻近的 Bi-O 键长分别为 0.219 和 0.267nm。 Bi^{3+} 是一种次过渡族的满壳离子，具有 $6s^2$ 的电子构型，自由 Bi^{3+} 和在晶格场中的 Bi^{3+} 离子的电子能级包括基态和激发态如图 3 所示。由于 Bi^{3+} 在 BGO 中静电和自旋轨道的相互作用，基态和激发态之间的分离减小，可能的吸收跃迁是 $^1s_0 \rightarrow ^3p_1$ 和 $^1s_0 \rightarrow ^1p_1$ 。 Bi^{3+} 具有 C_3 对称性， $^1s_0 - ^3p_0$ 能级分离变小，这种跃迁被禁止。当 Bi^{3+} 处于 3p_1 和 1p_1 激发态时，由于 1p_1 态通过非辐射跃迁（热平衡）迅速进入 3p_1 态，致使 Bi^{3+} 的发射谱为 $^3p_1 \rightarrow ^1s_0$ 。与 BGO 的激发和荧光谱相对照（图 4），激发谱的两个峰对应于上述两个吸收跃迁。吸收和发射波长的较大 Stokes 位移起源于上述的非辐射跃迁。

值得一提的是：已发现许多闪铋矿型结构的化合物都具有发光性质，如： $\text{Ca}_3\text{Bi}(\text{PO}_4)_3$ ， $\text{M}_3\text{Ln}(\text{PO}_4)_3$ ， $\text{M}_4(\text{PO}_4)_2\text{SO}_4$ ，式中 $\text{M}=\text{Sr}$ 或 Ba ， $\text{Ln}=\text{La}$ ， Nd ， Lu ， Y ， Sc ， In ， Bi 。这又表明闪铋矿型结构创造了电子能级跃迁的特殊晶格场。

四 BGO 晶体材料的研究

随着 BGO 发光性质的发现，它的闪烁特性和作为 X 射线、 γ 射线、正电子和带电粒子的探测材料的应用研究如雨后春笋般地开展起来。所有这些研究的物质基础首先是要制备 BGO 晶体。一个化合物的制备往往从形成这个化合物的相图和它的一些物理、化学和结构的基本数据入手。最初的 Bi_2O_3 - GeO_2 二元氧化物系的相图仅发现了两种化合物： $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ ($2\text{Bi}_2\text{O}_3 - 3\text{GeO}_2$) 和 $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ ($6\text{Bi}_2\text{O}_3 - 1\text{GeO}_2$)。后又陆续发现了 $\text{Bi}_2\text{Ge}_3\text{O}_9$ ($1\text{Bi}_2\text{O}_3 - 3\text{GeO}_2$) 和亚稳相 Bi_2GeO_5 ($1\text{Bi}_2\text{O}_3 - 1\text{GeO}_2$)。直到 1986 年，G.Corsmit 和 J.C.Sens 等人才发表了用差热分析 (DTA) 法得到的比较完整的相图（图 5）。

从相图中可知， $2\text{Bi}_2\text{O}_3(\text{s}) + 2\text{GeO}_2(\text{s}) \rightarrow \text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}(\text{crystal})$ 这一反应是稳定的。但如果配料是非化学计量纯的（组分混合不匀）和相变条件不同（熔体冷却速度过快），也有可能生成亚稳晶相 Bi_2GeO_5 和组分偏离很大的低共熔体固相。相图给出了固液相线的明确位置，但它没有给出稳定相变和亚稳相变的具体条件，更没有给出液相转变成完整晶体的条件。解决这个问题的学科便发展成了材料科学中的一大分支：晶体生长学。

五 BGO 晶体的生长技术

在地球上千姿百态的天然晶体以它们的玲珑外形，艳丽色泽，为人们叹为观止。与大自然相比，人类的晶体生长技术还显得“幼稚”。但人类还是发展了各种生长方法，制出许多高技术人工晶体。在国际上，BGO 晶体最初是用提拉法（czochralski 法）生长的。对于长达 25cm 的 BGO 晶体的实际需要来说，这种生长方法是不经济的和困难的。我们分析了 BGO 晶体的生长特性和 BGO 熔体的物理化学性质，没有沿袭原来的生长方法，而是采用了经我们改进的坩埚下降法（bridgman 法），不仅成功地生长了长度达 25cm、重 5kg 的 BGO 大晶体（图 6），而且把 BGO 晶体推向了工业生产。由于所制得的晶体质量优良，而为 L3 实验所采用。这里可以看出，科学研究道路上的创新是多么需要。

BGO 晶体的生长需掌握下列几个方面：

1. 精确配制原料 晶体这种物质形态，其特点是组成它的基本单元（晶胞）在空间是完全规则地按点阵排列的。换句话说，晶体内部的分子、原子或离子都是严格占据固定的空间位置的。 Bi^{3+} 、 Ge^{2+} 、 O^{2-} 离子按图 1 的结构组成了 BGO 晶体。这些离子排列稍有差错或任何其他离子“挤”了进来，都会形成晶体中的各种缺陷（如空位、杂质原子、位错、晶界、包裹体等等）。晶体的实际性能对这些缺陷往往是敏感的。因此，生长 BGO 晶体，使用了高纯度（99.999%）的 Bi_2O_3 和 GeO_2 ，严格地按化学计量比配制原料。所谓化学计量比，就是 $2\text{Bi}_2\text{O}_3 : 3\text{GeO}_2$ 。任何一种组分哪怕多一点点（万分之几），在晶体生长时要把它们排斥在完整结构之外都很困难。用透射光双折射法拍摄照片可显示在 BGO 晶体中的点状包裹物，大小为几十微米。点状包裹物在被排斥出来的途径上，已留下了结构不均匀性（晶格参数的微小变化）。包裹物如此之小，无法从晶体中取出来进行常规化学分析。现代电子探针微区分析（EPMA）已解决了这个技术难题。用精细冷加工（研磨抛光）方法，将包裹体微区暴露在晶体表面，用电子束轰击该区，并接收组成该区不同化学元素所发射的特征 X 射线，计算其强度，就可以定性或定量地分析出这种微包裹体的化学组成。这种分析表明，包裹体的化学组成接近 BGO，只是微小偏离化学计量比或富集了杂质而已。

2. 保持稳定的温度 乍一想来，液体冷却下来就变成了固体，像水冷却至零度就结冰一样，这种变化普通而容易。其实不然。随着体系温度的下降，液体固然会凝固，但有可能形成不同种类、不同结构或不同形态的固体。如上述的，从化学计量比的 BGO 熔体冷却下来，随着温度条件的不同，会形成稳定相 BGO 或亚稳相 Bi_2GeO_5 。再进一步，从熔体冷却形成完整晶体（所谓晶体生长）则更不容易。BGO 熔体要在相变点下，接近“平衡”地从一种无规则的液体结构转变成有序生长的晶体结构，体系温度要维持在高稳定状态（ $\pm 0.5^\circ\text{C}$ ）几百小时。体系温度稍有波动，缺陷结构就会产生。作一个简单比喻，一列操练的士兵（犹如结构基元：分子、原子或离子），每个士兵的位置和相互顺序都是严格固定的（一定的点阵结构），要在解散后（熔化）重新按原秩序集合起来（析晶），

就可能遇到三种情况：时间太短，士兵来不及复位，排列混乱（相变速度不合适）；士兵已太分散，尽管时间也算充足，士兵仍来不及重排（熔体结构的基元太乱）；遇到局外人的混入，士兵来不及将他赶出队伍（杂质的进入）。这样一来，形成的晶体就可能不是单晶了，而是多晶或具有各种缺陷的单晶。由此不难理解，晶体完整生长是一项高技术。

3. 严格要求高纯度 再来看看杂质的问题。如果起始原料中包含多于千万分之几的杂质，如 Fe, Pb, Cr, Mn 等，晶体性能就不能保证稳定。这些杂质元素在 BGO 晶体生长时在熔体和晶体内的分布量是不同的，即所谓杂质分凝系数 K 不同。精密确定杂质分凝系数 K 也是艰巨的。要确凿无误的取出熔体附近的晶体试样和熔体试样（取熔体的急冷态），并选择具有与杂质浓度相适应的检出限的化学分析方法和尽可能地排除超纯分析的局外干扰。我们选择了原子吸收光谱（石墨炉）和耦感等离子炬发射光谱（IPC）分析，测定了 BGO 晶体 Bridgman 生长的杂质分凝系数 K，如表 1 所示。

表 1 BGO 晶体 Bridgman 生长的杂质分凝系数

杂质	Fe	Pb	Mn	Cr	Al	Cu
K	0.02—0.03	0.1—0.35	0.01—0.06	0.02—0.04	0.02—0.08	0.01—0.03

知道了杂质分凝系数 K 就可按晶体内杂质的最高允许量来提出原料纯度的起码要求。

人们也许会置疑， 10^{-7} — 10^{-8} 的杂质质量会影响晶体的性质？是的。BGO 晶体中 Fe、Pb 等杂质的含量如果达到或超过这个界限后，BGO 晶体在光和 X 射线辐照下就会变成棕色，形成“辐照损伤”。杂质含量越高，同样辐照条件下损伤越严重，BGO 辐照损伤后，它的探测性能就明显下降。BGO 在辐照下变色的原因是这些杂质原子在激发后形成了色心。与此相联系，这些色心会由热激发回到基态，释放出光子，形成 BGO 的热发光。由此可见，随着高技术对材料性能的要求越来越高，对材料高纯度的要求也日益突出，微电子学对半导体单晶的高纯度要求就是突出的例子。物质的高纯制备，已成为化学家的重要工作领域之一。

材料科学，包括晶体材料科学的发展，汇集了材料科学、化学、物理学、工程技术科学以及数学等多学科的努力，形成了一个综合性的体系。新材料的发现和应用，也成了人类文明发展的标志之一。未来的高技术需要更新更好的具有特种性质和功能材料，化学家在这一领域将大有用武之地。BGO 的发现和应用，就是一个很好的例子。

膜分离技术进展

郑领英

（中科院大连化学物理研究所 116023）

膜分离技术是适应当代新产业发展的一项高技术，被公认为 20 世纪

未至 21 世纪中期最有发展前途的高技术之一。

膜分离的基本原理是利用天然或人工合成的、具有选择透过性的薄膜，以外界能量或化学位差为推动力，对双组分或多组分体系进行分离、分级、提纯或富集。

分离膜多数是固体（目前大部分膜材料是有机高分子），也可以是液体。它们共同之点是：必须对被其分离的体系具有选择性透过的能力。

膜分离技术可应用于液相或气相。对于液相分离，可用于水溶液体系、非水溶液体系、水溶胶体系以及含有其他微粒的水溶液体系。

根据不同的推动力，膜分离过程可分类如下：

推动力	膜过程	推动力	膜过程
压力差	反渗透、超滤、微孔过滤、气体分离	电位差	电渗析
浓度差	自然渗析、乳化液膜、膜萃取	温度差	渗透汽化、膜蒸馏

一 简史与现状

膜分离技术的发展历史较短，从 30 年代开发微孔过滤（microfiltration）开始，40 年代为透析（dialysis）；50 年代为电渗析（electrodialysis）；60 年代为反渗透（或称高滤 reverse osmosis，hyperfiltration）；70 年代为超滤（ultrafiltration）和液膜（liquid membrane）；80 年代为气体分离（gas separation）；90 年代为渗透汽化或称渗透蒸发（Pervaporation）。膜分离作为一门新型分离技术得到迅速发展是在 1960 年以后的 30 年。电渗析、反渗透、超滤、微孔过滤和气体分离是目前比较成熟、已经在工业上大规模应用的膜分离技术。图 1 标出了反渗透（RO）、超滤（UF）、微孔过滤（MF）的大致应用范围：反渗透适用于除去水溶液中的离子及分子量为几百的小分子溶质；超滤主要用于截留各种蛋白质；微孔过滤用于除菌。

膜分离技术目前已广泛用在各个工业领域（见表 1），并已使海水淡化、烧碱生产、乳品加工等多种传统的生产面貌发生了根本性的变化。据统计，1990 年世界膜及装置的市场总销售量达 72.94 亿美元，是 1980 年的 5.5 倍。膜分离技术已经形成了一个相当规模的工业技术体系。

表 1 膜分离的工业应用

工业领域	应用举例
金属工艺	金属回收；污染控制；富氧燃烧
纺织及制革工业	余热回收；药剂回收；污染控制
造纸工业	代替蒸馏；污染控制；纤维及药剂回收
食品及生化工业	净化；浓缩；消毒；代替蒸馏；副产品回收
化学工业	有机物除去或回收；污染控制；气体分离；药剂回收和再利用
医药及保健	人造器官；控制释放；血液分离；消毒；水净化
水处理	海水、苦咸水淡化；超纯水制备；电厂锅炉用水净化；废水处理
国防工业	舰艇淡水供应；战地医院污水净化；战地受污染水源净化；低放射性水处理

膜分离技术之所以能在短短 30 年内迅速发展，脱颖而出，首先是由

于有坚实基础理论研究的积累。从 1748 年发现水可以自发地扩散进入装有酒精的猪膀胱内的膜渗透现象以来，相继提出了化学渗透压学说、气体膜透过的机理、膜孔径的理论、渗透压理论、以及生物膜等有关学说，如膜平衡概念、细胞膜电位理论、双分子层排列理论，即蛋白质—脂肪—蛋白质的三夹板模型、定电位学说以及双电层理论解释膜的选择透过性等等。其次是近代科学技术的发展为分离膜材料的研究提供了良好基础：高分子科学的进展为膜分离技术提供了具有各种分离特性的合成高分子膜材料；电子显微镜等近代分析技术的进展为分离膜的结构和分离机理的研究提供了有效的手段，从而使分离膜能迅速地由均质膜、非对称膜发展到复合膜，不断地创造出适合于不同分离对象的各种类型性能良好的分离膜。第三是现代工业迫切需要节能、低品位原料再利用和能消除环境污染的生产新技术。而大部分膜分离过程是最节能的分离方法，水资源再生、低品位原材料的回收与再利用以及环境保护（污水及废气处理）也都与膜分离过程密切相关。因此，膜分离技术一直受到各国的高度重视。许多国家建立了与膜分离技术开发密切相关的政府管理机构。近年来并从战略的高度加强了投资。日本政府 1985—1990 年间的科研投资为 5600 万美元。欧洲共同体将膜技术列为 9 个优先发展的课题之一，仅水处理一项每年就投资 3 亿法郎。美国一些大公司，如 Monsanto、Dow、DuPont、Allied 等，都已对膜分离技术的开发计划做出了相应的调整，增加了投资，加快了步伐。

在 1987 年日本东京的国际膜会议上，曾将“在 21 世纪的多数工业中膜过程所扮演的战略角色”列为专题，进行了深入讨论。

我国在 1958 年开始研究离子交换膜和电渗析，1966 年开始研究反渗透，随后相继开展了超滤、微孔过滤、液膜、气体分离等膜分离过程研究、应用与开发。80 年代又陆续开展了渗透汽化、膜萃取、膜蒸馏和膜反应等新膜过程的研究。

离子交换膜和电渗析是我国最成熟的一项膜分离技术。从实验室研究到工业化生产，目前已在我国形成一项新的技术产业。据 1988 年统计，我国离子交换膜产量已达 $2.9 \times 10^5 \text{m}^2$ ，电渗析器年产量 750 余台，年总产值约为 5000 万元。它已在海水、苦咸水淡化；电厂、铁路机车锅炉给水预脱盐；电子、医药超纯水制备；工业废水回收再利用；化工过程中的物质分离、浓缩、提纯、精制中普遍应用，遍及全国 27 个省、市、自治区。1981 年在西沙群岛建成世界上最大的日产 200 吨淡水的电渗析海水淡化站，耗电为 16 千瓦小时/1 吨淡水。

反渗透、超滤和微孔过滤膜分离技术在我国的研究、应用和生产情况各不相同。国产管式反渗透装置主要用于电镀漂洗水处理。近年来，以醋酸纤维素膜 8 吋（1 吋=2.54cm）卷式组件为主的国产反渗透膜组件和装置已开始在电厂锅炉供水预脱盐和电子级超纯水制备中代替进口组件和装置。

国产管式、板式、中空纤维和卷式超滤以及折褶式微孔滤膜组件和装置已经在我国工业废水处理、一般的生物制品浓缩分离、食品工业和医药卫生等方面较广泛地应用。但是，在一些高难度和高产值领域（例如：17 兆欧以上超纯水制备，干扰素分离浓缩等）仍以进口的超滤和微孔过滤膜和组件为主。

据 1989 年底统计，全国已有近 40 个反渗透、超滤和微孔过滤研究单位，80 个组件和装置生产单位，1988 年总产值约为 1800 万元。我国商品膜材料单一、膜性能低是反渗透、超滤和微孔过滤与国外的主要差距。

我国液膜分离的研究始于 1979 年，目前已取得较大进展。除基础理论方面进展以外，液膜用于愈创木酚废水处理已达每天 40m^3 废水的规模，液膜用于金矿含氰废水处理和湿法冶金等方面亦已获得成功。国内已形成一支液膜研究和开发队伍。

气体分离是我国 80 年代初开展的一项膜分离技术。10 年内取得了长足的进展：围绕 $\text{N}_2\text{-H}_2$ 和 $\text{N}_2\text{-O}_2$ 分离开展了多种有机高分子膜材料和制膜工艺的研究，并研制成中空纤维、卷式和平板组件。在从合成氨尾气回收氨和石油裂化气回收氢、膜富氧装置用于医疗保健以及玻璃熔炉富氧助燃等方面都已取得良好效果。

二 发展趋向

1. 膜材料

众所周知，生物膜具有惊人的分离效率。例如，海带从海水中富集碘，其浓度比海水中碘大 1000 多倍；石毛（藻类）浓缩铀的浓缩率达 750 倍。因此，仿生是分离膜的发展方向。生物膜是建立在分子有规则排列的基础上，而目前使用的分离膜多是功能高分子膜，是不规则链排列的聚合物。仿生膜要克服这一根本差别，达到生物膜的分离水平，还是一个比较遥远的目标。当前，分离膜材料发展的趋向是：

（1）继续开发功能高分子膜材料 根据现今对膜分离机理的认识，继续合成各种分子结构的功能高分子，制成均质膜，定量地研究分子结构与分离性能之间的关系。这类工作主要结合气体分离膜过程进行。在膜的表面进行改性。根据不同的分离对象，引入不同的活化基团，使其“活化”。一般的表面改性方法有：（a）先将膜材料改性，然后成膜。例如，聚砜高分子用硫酸磺化，然后将磺化聚砜制成表面荷负电的分离膜。（b）通过化学反应进行表面改性。例如，聚砜干膜用 $0.05\text{—}99.95\text{ F-He}$ 气处理，进行表面氟化，增加抗污染能力；用过氟已烷和乙烯氧化物在低温等离子条件下改变聚砜膜的疏水性（hydrophobic）；通过溶液化学反应：

使膜表面带有亲水性的—OH 基；通过辐射接枝（聚砜膜与聚乙烯亚胺在液相用紫外线照射），在膜表面引入亲水性基团。（c）通过膜表面吸附或络合进行改性。例如：在尼龙或醋酸纤维素膜上引入一个二端具有活性的配位体[如酰基双咪唑 $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2(\text{CO})\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2$ ，氰尿酸氯 $\text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$ 等]，一端与膜表面联接，另一端在分离过程中与分离目标接合。发展高分子合金膜。二种高分子混合一般情况下要比通过化学反应合成新材料容易些。它还可以使膜具有性能不同甚至截然相反的基团，在更大范围内调节其性能。技术上的难点是许多热力学性质不一致的高分子不容易达到真正互溶，需要选择合适的高分子对（polymer pair）和寻找能互溶的工艺条件。这一方面的工作主要结合水溶液分离膜进行。

（2）开发无机膜材料 无机膜的制备始于本世纪 40 年代，由于存在

着不可塑、受冲击易破损、成型性差以及价格较昂贵等弱点，长期以来发展不快。但是，随着膜分离技术及其应用的发展，在膜使用条件上提出愈来愈高的要求，不少膜催化反应要求在几百度高温下进行；膜用于食品及生物产品分离，要求具有耐高温蒸气多次清洗仍能保持分离性能不变。有些显然是高分子膜材料所无法满足的。

近年来无机分离膜的研究及应用愈来愈受到重视，并取得重大进展。无机膜包括陶瓷膜 ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{ZrO}_2$)、微孔玻璃、金属膜和碳分子筛膜。最近的一个突破是 Ceramesh 膜，它是用溶胶-凝胶法 (sol-gel) 将超微 ZrO_2 烧结在 Ni 基金属网上制得有一定韧性并可导电的复合膜。用铝阳极氧化制得的多孔对称及非对称无机膜是迄今表面孔隙率最大而孔分布最窄的分离膜。用有机物、无机物对无机膜进行表面改性的研究已经广泛展开，例如：膜表面用 γ -氨丙基三乙氧基硅烷 (γ -APS) 或丙磺酸内酯改性处理后使 ξ 电位增高，膜电阻降低。据估计陶瓷微孔膜的世界市场已达 2 亿美元，并以 30% 的年递增率增长。

2. 膜分离用于生物技术

这是膜分离技术发展的一个突出动向。生物技术与微电子技术和新材料已成为当今新技术革命的三大支柱。目前全世界生物技术产品的年销售额约为 300 亿美元，膜分离现在已经成为生物技术的重要支柱之一。

(1) 用于生物产品的分离、纯化和浓缩 生物产品的大规模分离与纯化技术，通常是实现生物学的实验室研究成果转化为工业规模生产的关键。含有生物物质体系常常组分多而复杂；目的产物浓度很低；对热、机械剪切力和 pH 值十分敏感以及呈胶粒状悬浮体系。传统的盐析沉淀、溶剂萃取、色层分离、离心沉降等方法存在着成本高、收率低、产品纯度不够和三废排放污染环境等问题。70 年代以来，超滤和微孔过滤膜分离技术逐步地用于各种酶、疫苗、病毒、核酸、蛋白质等生理活性物质的浓缩分离和精制；激素的精制；人工血液的制造；多醣类的浓缩精制；细胞碎屑过滤；以至干扰素、尿激酶等高产值生物产品的浓缩分离。与传统的方法相比，膜分离简化了分离过程，降低了成本，提高了质量。

近年来迅速发展起来的膜亲和分离过程把膜分离在生物产品中应用的水平和范围又提高到一个新的阶段。

(2) 膜生物反应器 膜生物反应器有微生物发酵过程的膜反应器、酶膜反应器和用于动、植物细胞培养的膜反应器三类。

微生物发酵膜反应器中用膜实现产物分离，它有效地促进了微生物高密度生长，增加了代谢产物的产率。目前最有实用价值的是固定化细胞的中空纤维膜反应器和膜循环反应器。据报道，日本在陶瓷膜反应器发酵生产氨基酸已达到了中试和工业规模。

酶膜反应器中膜是作为生物催化剂的一种特殊的固相化载体，与其他多孔载体相比，膜具有固定 (immobilization)、传递 (transport by convection)、交换 (compartmentalization)、复合 (multiorganization)、分离 (separation)、浓缩 (concentration) 等功能。这些功能赋予膜反应器 363 强大的竞争力。

在用于动植物细胞培养的膜反应器中主要利用了膜的截留分离能力

和构置多腔室功能。中空纤维膜的高比表面积为贴壁细胞的培养提供了高的培养面积。许多商品化的中空纤维培养系统也已经出现。

3. 渗透汽化

早在 50 年代末就开始有用渗透汽化法来分离乙醇和水混合物的研究,近 10 年来倍受重视,被称为生物能源开发的新技术和第三代膜分离技术。

渗透汽化高分子膜从材料上可分为亲水性和疏水性二类。聚乙烯醇、含氟高分子、聚丙烯腈-聚乙烯吡咯烷酮、聚砜、酯酸纤维素、硅橡胶等都被研究作为渗透汽化的膜材料。但目前聚乙烯醇复合膜是唯一能适于大规模应用的渗透汽化膜。

渗透汽化膜分离技术主要用于分离分子大小近似的液体混合物(如苯-环己烷、苯乙烯-乙苯等);普通蒸馏难以分离的沸点接近的共沸混合物(如水-乙醇、水-异丙醇、水-甲乙酮等);同分异构体混合物(如邻位、对位、间位二甲苯等)以及旋光异构体混合物等。

目前,在连续发酵工艺,低浓度有机化合物水溶液浓缩工艺和有机溶剂的分离等方面,采用渗透汽化法膜分离已在研究开发中。法国已建成日产乙醇 150 吨的渗透汽化法工厂。

4. 新的膜过程

膜分离技术与传统的分离技术或反应过程相结合,发展出一些崭新的膜过程。这些新的膜过程在不同程度上吸取了二者的优点而避免了某些原有的弱点。

(1) 膜蒸馏 将膜法与蒸馏法有机地结合起来的膜蒸馏,是最近几年发展起来的一种新型膜分离技术。在膜蒸馏过程中既有常规蒸馏中的蒸汽传质冷凝过程,又有分离物质扩散透过膜的膜分离过程。它避免了蒸馏法易结垢、怕腐蚀和反渗透法需要高压操作的缺点。

用作膜蒸馏的高分子都是疏水性的,如聚碳酸酯、聚酯、聚乙烯、聚丙烯、卤化聚乙烯、含氟高分子等。普遍认为聚四氟乙烯最好。

膜蒸馏目前尚处于起步阶段。用于海水脱盐已建成中型试验装置,以期由现场试验作出评价。提高通量是膜蒸馏技术目前主攻方向。当技术进一步成熟后,在制药、生物工程等方面的应用将会显其特色。

(2) 膜萃取 80 年代初一个将膜分离与液-液萃取过程相结合的新过程——膜萃取开始出现。

膜萃取的传质过程是在分隔料液相和萃取相的微孔膜表面进行的,因此它不存在通常萃取过程中液滴的分散与聚合现象。膜萃取的优点还在于: 没有相的分散和聚结过程,可减少萃取剂在料液相中夹带损失。

不形成直接接触的液液二相流动,使选择萃取剂范围可大大放宽。两相在膜两侧分别流动,使过程免受“返混”的影响和“液泛”条件的限制。可较好地发挥化工单元操作中的某些优势,提高传质效率。料液相与萃取相在膜两侧的同时存在可避免膜内溶剂的流失。

膜萃取过程目前还处在实验室研究阶段。常用的是中空纤维装置。近年来正开展膜萃取的工艺过程研究,膜萃取器材料的浸润性及过程传质机理研究,流体在膜器中流型分布研究以及膜器设计方法初探性研究等。

(3) 膜反应与传统的反应技术相比,膜反应具有三个特点: 反应

转化率不受化学平衡转化率的限制；能提高复杂反应的选择性；反应、分离设施的同一化减少了设备投资和能耗。

膜生物反应已如上述。膜化学反应的研究目前主要集中在膜催化反应方面。

一些有强酸性阳离子交换膜可用于酯化、酰化等酸催化反应过程，更多的研究在于用具有催化活性的络合金属高分子膜或各种类型无机膜开发相应的催化反应过程。

膜反应器对固定床反应的取代具有重大的潜在经济效益。石油化工中 90% 以上的催化反应是在 300℃ 以上进行的。因此，无机膜和无机膜反应器是当前世界各国研究膜反应的热点。

5. 集成膜过程

在解决某一具体分离目标时，综合利用几个膜过程，使之各尽所长，往往能达到最大限度的分离效果，取得最佳的经济效益。这是近年来膜分离技术发展中的又一个趋向。例如，微电子工业用超纯水要综合反渗透、离子交换和超滤；造纸工业黑液回收木质素磺酸钠要用聚凝、超滤加反渗透；从生物发酵制无水乙醇要用膜反应器、膜蒸馏、反渗透及渗透汽化；从蛋白质混合物中分离单个高纯蛋白质要用截留分子量不同的超滤加渗析；废水中去除有毒物质用膜萃取及反萃将毒物浓缩再进入膜生物反应器净化；等等。

集成膜过程的不断发展和完善将使膜分离技术在工业生产领域中发挥更大的作用。

当前，北美、西欧、日本、印度已经成立区域性或全国膜学会。随着膜分离技术的进一步发展以及它与材料学、化学反应工程、生物工程、环境工程、医药工程、机械工程等学科的相互渗透，一门新兴的学科——膜科学正在形成。

微孔晶体孔道结构的分子设计

徐如人

(吉林大学化学系长春 130023)

微孔晶体具有特定规整的孔道结构，由于客体分子在孔道中与骨架结构之间的化学作用远大于一般的多孔材料，故其孔道结构特征与性质，如孔道的大小 (0.3-2.0nm)、形状、维数、走向、孔壁的性能以及孔道中空、笼和缺陷等，都将影响孔道中分子的扩散、吸附、脱附、分子间反应的选择性、中间态的生成等等。因而微孔晶体是最具特色的，并且从目前发展水平来看又是应用特别广泛的一大类催化材料与吸附材料。近年来，又在大量与高技术有关的新型材料开发应用中显示了广泛的潜力。目前人工合成微孔晶体 (如硅铝酸盐型分子筛、磷酸盐等等) 的骨架结构已有 200 多种，人们对其结构特点、结构对其中分子运动与反应的影响，造孔合成规律、晶化成孔机理与晶化技术等方面的研究已有相当基础。因而从性能与反应的要求出发进行微孔晶体特定孔道结构

的设计与定向合成既有重大的实用意义,又有可能以此作突破口,为进一步发展其他复杂体系的分子设计提供经验和基础。然而直至目前,在国际上尚未见到一个比较成功的实例。

微孔晶体的设计与定向合成,先要根据性能的要求,设计出晶体的孔道模型;然后藉结构孔道数据库的帮助来选择与制定理想模型及其稳定存在的条件;最后再藉合成反应库的指导选择合成方案。为此我们目前正积极建立和完善一套比较完整的微孔晶体结构和孔道数据库以及造孔合成反应数据库,并总结有关性能、孔道结构与合成(包括修筛与组装)关系的规律。

1. 为了完善结构数据库,我们开拓了几条生长微孔晶体单晶的技术路线,从而培养了数十个微孔晶体单晶。经晶体分析发现不少属全新的骨架拓扑结构,且发现其一级结构单元不仅限于传统的 TO_4 ,还存在 TO_4 、 TO_6 、 TO_4 、 TO_5 、 TO_6 、 TO_4 、 TO_3 等;其二级结构单元也有新的发现,如在 Cloverite ($GaPO_4$) 结构中存在 rpa 笼。我们还比较完整地建立了骨架拓扑结构与相应的理论 XRD 谱图的数据库,这对大量粉末微孔晶体新相的结构识别有指导意义。

2. 为了建立与完善造孔合成反应数据库,一方面总结已知的合成反应与晶化产物结构的关系与规律;另一方面我们以硅铝酸盐分子筛为例,深入研究了硅酸盐与铝酸盐在溶液中的聚合状态及其分布、硅酸盐与铝酸盐间的缩聚反应规律、中间态凝胶的结构以及造孔中的模板效应与成核规律、晶体生长与转晶等等,以使我们能从分子水平上总结与认识造孔反应的规律与细微的控制因素。同时,我们又不断地开拓了相当数量的新型造孔合成反应与研制出大量新型微孔晶体,其中包括微孔磷酸镓系列、磷酸铍系列、砷酸盐系列、硼酸盐系列、钛酸盐系列、氧化锆系列与锆酸盐系列等,将微孔晶体的成孔元素由传统的 Si、Al、P 推广到 Ga、B、Ge、Ti、As 与 Be 等;将微孔化合物类型推广到了新型 $M(X)(VO_4)_n$ 、氧化物与硫化物型、硼酸盐与钛酸盐型等,以及开辟了大量在有机体系中的造孔反应。这些结果与规律大大丰富了造孔反应数据库的建立,且对结构数据库的完善也提供了基础。

3. 根据我国炼油工业、石油化工与精细化工的实际需要与相关的催化反应对微孔晶体结构的要求为导向,我们试探性地以微孔晶体中目前已知的次级结构单元按其对称性特征作用于相关的空间群而设计了一系列具有 18 元环特大孔与中孔的混合孔道结构与具有 24 元环特大孔结构的理想结构模型及其相应的理论 XRD 图谱。另一方面,我们又根据自己设计的合成方案,在非水体系中合成出了目前国际上具有最大环数孔道结构的磷酸铝(JDF-20)晶体。这些结果为进一步设计合成具有特大孔道结构的硅铝酸盐分子筛催化材料提供了重要的基础。

对材料研究的一些看法

郭景坤

1. 材料是科学技术的先导

自古以来,人类文化的进步都是以材料的发展为其标志。一种新材料的发展可以引起人类的文化和生活以新的变化。石器、陶器、瓷器、铁器、铜器、玻璃、钢、水泥、有机高分子、单晶材料.....等的发明为人类的生活带来幸福。科学是人类对自然的认识,技术是这种认识基础上的再创造;而材料的发展则是保证了科学技术的实现,没有新材料的发展不可能使新的科学技术成为现实。因此,从这个意义上说,材料是科学技术的先导。当然,材料的发展依从于其他科学技术的发展,这是相辅相成的关系。而材料作为一门独立的学科,除了必须要遵循其他基础学科的成就和规律外,还有其个性和综合性。但是材料科学相对来说毕竟还是比较年轻的,因此具有极大的发展潜力,对先进材料需求上的发展是极其迅速的。按日本通产省的估计,今后若干年对先进材料的市场估计年增长率约为10%,2000年约达9.5-12.6万亿(10^{12})日元。其中高分子材料、含氢合金、无机材料、碳纤维、生物材料(无机)等增长最快。特别是对氧化物系统的超导材料需求,将会有数量级的增加。

2. 对新一代材料的要求

人类的进步对材料不断提出新的要求,现在对新一代材料的要求大致可归纳为下列几点:(1)结构与功能相结合:要求材料不仅能起到结构上的作用,而且能具有特定的功能,最近的梯度功能材料的发展就是一个明显的例子,其次是要求材料能具有多功能;(2)智能型:要求材料本身具有感知、自我调节和反馈的能力,即具有敏感和驱动的双重功能,就如同模仿生命体系的作用一样;(3)少污染:为了人类的健康,要求材料的制作和废弃的过程中尽可能少对环境污染;(4)可再生:一方面是保护和充分利用自然的资源,另一方面又不为地球积存太多的废料;(5)节约能源:要求制作时能耗少,要求能够帮助节能,要求能利用或开辟新的能源;(6)长寿命:要求材料能少维修或不维修。用经济的语言来说是价廉物美。上述要求是各类材料发展的总趋势。

3. 材料研究发展的方向

材料研究发展的方向应遵循以上材料发展的总趋势。首先强调材料科学基础研究的重要性。材料科学作为一门独立的科学需要完善和不断发展,但更重要的应是对材料工艺的指导作用。新材料需要新的工艺,新工艺要求有新构思、新设想和新理论。实践的第一性是不容置疑的。但在现今大量的实践的基础上,理论的发展对实践的指导作用也是不容置疑的。有指导的材料研究,很重要的一方面是材料设计。根据使用上的要求对材料的组成和结构进行设计以达到所要求的性能,这是发展新材料的必由之路。高、新性能的材料出现必然促成它的新的应用或拓宽它的应用范围。因此,研究材料的合成与制备中的科学问题、研究材料的组成、显微结构及其与性能之间的关系和规律、研究材料的相关关系以及研究材料的缺陷、损毁规律、无损评价和使用寿命预测等是为材料设计提供理论根据,是保证和提高材料质量的关键。当前材料研究的趋向是:

(1) 多相复合材料 随着科学技术的发展对材料提出日益高和新的

要求，多相复合材料则显示出它一定的综合性能和弥补单一组成材料的不足，因而它成为当前材料研究的重要对象。多相复合材料的内涵已经拓宽，它可以包括：纤维（或晶须）增强或补强的复合材料、第二相颗粒弥散的复合材料、两（多）相复合材料、无机物和有机物复合材料、无机物和金属复合材料、梯度功能复合材料以至纳米复合材料等。

（2）纳米材料 纳米材料是指材料的晶粒和晶界等显微构造能达到纳米级的尺度水平，当然所用的原料——粉料首先是纳米级的。从微米级到纳米级的进步，不仅是制备工艺上的跃进，而且将为材料科学的理论发展以新的推进。纳米材料将会被发现具有新的和高的性能。某些纳米金属的超高硬度；某些陶瓷超塑性，将为解决陶瓷的脆性问题找到一条新的途径。纳米技术与多相复合材料相结合组成的纳米复合材料使材料的性能成倍地增长。

（3）智能材料 智能材料是指能模仿生命系统同时具有感知和驱动双重功能的材料。它既能像人的五官那样，感知客观世界；又能能动地对外做功、发射声波、辐射电磁波和热能，甚至促进化学反应和改变颜色等类似有生命物质的智慧反应。当然这类材料的智慧功能的获得是材料与电子、光电子技术结合的结果。被动的智能材料能比拟为不需外加的辅助而有效地反映出对外界环境的变化作出响应；而主动智能材料则是通过反馈网络而发挥它的感知和驱动功能。

（4）生物材料 为了保障人类的健康和长寿，生物材料的发展尤为人们所注意。生物材料的目标是对人体组织的矫形、修复、再造、充填以维持其原有功能。它要求材料具有相适应的性能外，还必须有与人体组织的相容性以至一定的生物活性。

（5）材料的无损评价 具有实用意义的材料无损评价技术是材料使用可靠性的保证，是整个材料科学与工程研究的不可忽视的一个重要环节。

4. 一点建议

充分认识材料对整个科学技术发展的先导作用，从战略的高度加以考虑，根据新材料的发展趋势，结合我国国情和实际需要，制订好总体规划 and 有效的实施计划，组织好我国现有的有限的材料科学与工程的研究力量，重点扶植和建立具有实战能力的研究中心以及开发基地的衔接，当能推进我国科学技术和国民经济的发展。

对化学的挑战 ——分子铁磁体的设计

程 鹏 廖代正
(南开大学化学系 天津 300071)

近年来，具有特殊性质的新型分子材料研究十分活跃，如分子超导材料和分子光学材料，有些甚至已进入应用阶段。但是，其重要性不亚于前者的三维分子铁磁体的研究，仅在近几年才引起人们的注意。1986

年，美国、前苏联等国的研究小组几乎同时率先报道了几种具有铁磁性的分子化合物，虽然许多学者对其真实性至今尚有疑问，但这些工作为以后发现真正的分子铁磁体做了开拓性的贡献。

所谓分子铁磁体是指使用制备分子化合物的方法合成出具有磁铁一样性质的化合物，使其在临界温度（ T_c ）下具有自发的磁化作用，如最初 Miller 报道的二茂铁与四氰基乙烯自由基形成的电荷转移化合物的 $T_c=4.8K$ ，而最近 Kahn 报道的草酰胺桥联的铜（ ）-锰（ ）交替链状配合物的 T_c 已高达 $30K$ 。分子铁磁体的出现使以往仅在特殊条件下才能得到的功能性物质有可能通过溶液化学得到。这种研究方式的改变以及分子合成的无限性和选择的多样性有可能使生物工程、元件材料的研究出现突破性进展。此外，可以预期作为磁性材料，这类分子铁磁体远远优于以往的合金类铁磁体，如体积小、比重轻、结构多样化、易于复合和加工成型等，非常适于作航天材料、微波吸收隐身材料、电磁屏蔽材料、光磁开关材料、生物兼容材料和信息储存材料。当然，从另外一方面看，设计合成分子铁磁体又是一项难度极大的工作。为了保持整个晶格中主要是自旋平行排布，首先必须合成自旋多重度尽量高的分子、一维链或二维片，随后再让其以铁磁耦合的方式集成宏观三维的物质。前者的设计属于分子磁工程，后者的设计属于晶体磁工程。目前对纯化学家来说，欲控制晶体中分子堆积的方式几乎是不可能的问题，如在 $MnCu(obbz) \cdot nH_2O$ 中（ $obbz$ 是双苯甲酰基草酰胺阴离子）： $n=1$ 时，显示出铁磁性质，其 $T_c=14K$ ；而当 $n=5$ 时，显示的则是反铁磁性质。因此，设计合成分子铁磁体的晶体工程是自然界向化学家提出的一个新挑战。面临这种严峻的挑战，美国、前苏联、日本、法国和意大利等国的许多跨学科的研究组已使用各种方法进行种种尝试，取得了初步成效。本文介绍合成分子铁磁体的几种主要方法和取得的最新进展。

一 有机方法：纯有机铁磁体

多年以来，磁性材料都是由铁族过渡元素或稀土元素的合金和氧化物组成，与有机材料无缘。虽然早在 1963 年，McConnell 首先预言了有机化合物中存在铁磁性相互作用，但是直到 80 年代，合成新的分子磁体的问题才引起各国化学家的关注，至 1986 年终于从实验上取得了重大突破。以 Ovchinnikov 为首的前苏联研究组在稳定的氮氧双自由基为侧基的聚合物（图 1）中，首次测到表征铁磁性的磁化曲线，美国科学家 Torrance 等人也报道了 1,3,5-三氨基苯聚合物显示出铁磁性质。我国科学家很快重复了前苏联人的结果，通过改变聚合条件和侧基结构，也获得了新的铁磁性高聚物，其自发磁化强度是前苏联人的 10 倍。上述成果引起了国际上高度重视，同时也引起很多人的怀疑，美国和前苏联科学家认为铁磁性质是由体系中混入 Fe、Co、Ni 等磁性杂质引起的，而且在常温下其磁化作用比之氧化铁每单位重量小至数百分之一。此外，这些体系都是结构未确定的聚合物，不溶于有机溶剂，产率低，缺乏再现性，难于获得应用。迄今为止，尽管预言存在纯有机铁磁体的报道已有不少，但欲真正获得有机铁磁体还有待于新的实验结果。

二 金属有机方法：给体-受体层状化合物

1986 年，以 Miller 为首的美国研究组首次报道了分子间化合物 $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2][\text{TCNE}]$ (C_5Me_5 为五甲基环戊二烯，TCNE 是四氰基乙烯自由基) 具有铁磁性。X 射线单晶结构分析表明此化合物中给体 D ($\text{D}=[\text{Fe}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2]$) 和受体 A ($\text{A}=\text{TCNE}$) 在空间成链状排列 (图 2)，链内给体中的 Fe 到受体中的 N 距离为 0.5628—0.6471nm，链中的 Fe 到相邻的链中的 N 距离为 0.5670—0.5707nm。磁性测量表明该配合物在 $T_c=4.8\text{K}$ 时出现三维铁磁性质。在 McConnell 机理的基础上，Miller 认为，在该体系中由于电荷转移形成激发三重态，它与基态混合，其结果稳定了铁磁耦合，从而导致了三维铁磁性。在 $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2][\text{TCNE}]$

中， $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2]^+$ 阳离子有一个 $S=1/2$ 的基态： $a_{1g}^2 e_{2g}^3 [d_z]^2 (d_{x^2-y^2})^2 (d_{xy})$ (图 3)，当一个 e_{2g} 电子转移到 $[\text{TCNE}] \cdot$ 的 $b_{3g} \pi^*$ 轨道，形成 $S=0$ $[\text{TCNE}]^{2-}$ 和 $S=1$ 的具有 $a_{1g}^2 e_g^2$ 的二价阳离子 (图 3)，基态 ϕ_{gs} 与激发态 ϕ_{es} 混合形成一个能量较低的新基态 E'_{gs} ，结果自旋平行取向，降低了 $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2]^+[\text{TCNE}]^-$ 重复单位的能量 (图 4a)。在一个链中，由于阳离子与其前后的 $[\text{TCNE}] \cdot$ 是等距离的，于是它的 e_{2g} 电子向前后两个 $[\text{TCNE}] \cdot$ 转移可形成 $S=1$ 激发态，于是两个激发组态可以同基态混合，从而进一步降低了能量 E''_{gs} (图 4b)，结果，自旋取向可以沿着一个链形成。即使在一个 ...DADA... 链中自旋是平行取向的，即铁磁耦合，宏观铁磁性也未必出现，除非每个链的取向都是平行的，如果相邻链符号相反，则根据是否自旋完全相消而决定体系应以铁磁或反铁磁行为为主。假如在相邻链间的 $[\text{TCNE}] \cdot$ 与 $\text{Fe}(\quad)$ 的距离接近于链中 $[\text{TCNE}] \cdot$ 与 $\text{Fe}(\quad)$ 的距离，而且链间和链内 $[\text{TCNE}] \cdot$ 与 $\text{Fe}(\quad)$ 位置相当，那么一个 e_{2g} 电子在链间可以有类似的转移积分并且可以转移到相邻链的 $b_{3g}[\text{TCNE}] \cdot \pi$ 轨道上，从而进一步稳定了体系和导致了相邻链的自旋平行取向 (图 4c)，即产生宏观的铁磁性相互作用。

给体-受体层状化合物的出现不仅为分子铁磁体的设计开辟了一个新途径，而且，预测和解释铁磁性质的电荷转移机理也引起高度重视。最近，用此方法得到的一个其 T_c 最高的电荷转移盐为 $[\text{M}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2][\text{TCNQ}]$ (TCNQ 是四氰基对醌二甲基自由基)，其临界温度已进一步提高到 6.2K。

三 金属-自由基方法：氮氧自由基配位的过渡金属化合物

以 Gatteschi 为首的意大利和法国联合研究组提出了一种介于有机和无机之间的新方法 (金属-自由基方法)。该方法是将金属顺磁离子的磁轨道与稳定自由基的磁轨道以正交方式键合成一维铁磁链，同时，再使一维链在晶格中以铁磁形式耦合。1989 年，Gatteschi 等人以稳定的氮氧自由基 (NIT) R (2-取代-4,4,5,5-四甲基咪唑啉-1-氧基-3-氧化物) 与 $\text{Ni}(\quad)$ 反应制得第一个这种类型的分子铁磁体 $\text{Ni}(\text{hfac})_2(\text{NIT})\text{Me}$ (图 5, $\text{M}=\text{Ni}$, $\text{R}=\text{Me}$)，磁性测量表明其 $T_c=5.3\text{K}$ 。尔后，该

研究组又借助改变金属离子的种类和侧链基团 R 的类型得到多个具有铁磁性的分子磁体，例如 $\text{Mn}(\text{hfac})_2(\text{NIT})\text{ipr}$ (ipr: 异丙基), $T_c=7.6\text{K}$; $\text{Mn}(\text{hfac})_2(\text{NIT})\text{Et}$ (Et: 乙基), $T_c=8.1\text{K}$; $\text{Mn}(\text{hfac})_2(\text{NIT})\text{npr}$ (npr: 正丙基), $T_c=8.6\text{K}$; 其中 hfac 是六氟乙酰丙酮。据文献报道, Gatteschi 等最近以五氟苯甲酸锰 $[\text{Mn}(\text{pfbz})_2]$ 同氮氧自由基反应得到组成为 $[\text{Mn}(\text{pfbz})_2]_2(\text{NIT})\text{R}$ (R=Me, Et) 的化合物, 虽还未得到单晶样品, 但磁性测量表明其三维铁磁转化的温度 T_c 已高达 24K (R=Me) 和 20.5K (R=Et)。Gatteschi 研究组的工作为分子铁磁体的合成又开辟了一条新的途径。

四 无机方法 () : 双金属链状配合物

以 Kahn 为首的法国科研组提出了一种与金属-自由基方法略有区别的新方案, 该方案设想把具有不同自旋态的两个金属离子, 如自旋态相差较大的 Cu () 离子 ($S_A=1/2$) 和 Mn () 离子 ($S_B=5/2$) 用多原子桥基相联, 则由于双金属离子间的反铁磁耦合可使自旋多重度大的离子 [如 Mn ()] 在同一方向产生自旋极化, 成平行排列, 结果导致自旋态为 $S=|S_A-S_B|$ 的一维铁磁链 (图 6)。如果这些一维铁磁链在晶格中以铁磁耦合的形式排布, 则可能得到在某温度下有自发磁化作用的三维分子铁磁体。因此, 为了得到分子铁磁体, 需要三个条件: (1) $|S_A-S_B|$ 尽可能大, 如 $S=1/2$ 的 Cu () 与 $S=5/2$ 的 Mn (); (2) 链内反铁磁交换作用尽可能大, 如选择已知的满足此条件的双齿配体作为桥联配体; (3) 晶格中链间的相对位置适合于铁磁性耦合。沿着这种设想, Kahn 等于 1988 年首次制得用 PbaOH 桥联的 $\text{Cu}(\text{ })-\text{Mn}(\text{ })$ 链状配合物 $[\text{MnCu}(\text{PbaOH})(\text{H}_2\text{O}_3)]$ (PbaOH 是 2-羟基-1,3-丙二胺双草酰胺阴离子) (图 7), 磁性测量表明其铁磁性转变温度 T_c 为 4.6K 。接着, 在 1989 年制得分子磁体 $\text{MnCu}(\text{obbz})\text{H}_2\text{O}$ (图 8), 其 $T_c=14\text{K}$; 1991 年制得 $\text{MnCu}(\text{obze})(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (obze 是 N-苯甲酰基-N'-乙酰基草酰胺阴离子), $T_c=4.6\text{K}$ 和 $\text{MnCu}(\text{PbaOH})(\text{H}_2\text{O})_2$, $T_c=30\text{K}$ 。其中 $\text{MnCu}(\text{PbaOH})(\text{H}_2\text{O})_2$ 是迄今通过各种途径取得的 T_c 最高的分子铁磁体。最近 Kahn 又用自旋多重度更大的 Gd () ($S=7/2$) 代替 Mn () ($S=5/2$), 成功地得到了具有铁磁性的配合物 $\text{Gd}_2(\text{ox})[\text{Cu}(\text{Pba})]_3[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_5] \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ (ox 是草酸根离子, Pba 是 1,3-丙二胺双草酰胺阴离子)。

五 无机方法 () : 草酸根桥联 Cu ()—Cr () 配合物

1990 年, 日本九州大学 Okawa 领导的研究组报道了具有铁磁性的草酸根桥联 $\text{Cu}(\text{ })-\text{Cr}(\text{ })$ 配合物: $\{\text{NBu}_4[\text{CuCr}(\text{ox})_3]\}_x$ (NBu₄ 是四丁基胺), 变温磁化强度测量表明该配合物是分子铁磁体, 铁磁序的相转变温度 $T_c=7\text{K}$ 。次年 (1991 年), 同作者又根据类似双核 $\text{Cu}(\text{ })-\text{Cr}(\text{ })$ 配合物的磁参数指出, 该配合物有如图 9 所示的结构, 每个

Cu 与各方向相邻的所有 Cr () 均以相同的铁磁相互作用偶合, 因此具有更强的三维性。Okawa 认为目前报道的分子铁磁体基本上是一维链状结构, 存在两种不同的磁相互作用, 如



中链内是强的反铁磁相互作用, 而链间是弱的铁磁性相互作用, 铁磁体的相转变温度 T_c 主要依赖于链间的弱的铁磁性相互作用, 因此, T_c 被限制在低温区。由于 Okawa 等合成的分子铁磁体至今尚未得到适合于 X 射线结构测定的单晶, 而且其铁磁序的相转变温度也仅为 7K, 所以其三维性尚值得进一步证实。

分子铁磁体的设计是跨越化学和物理两大基础学科的前沿课题, 其研究成果不仅具有重要的理论意义, 而且具有极其广阔的应用前景。因此, 设计和合成分子磁性材料对化学家来说是一项极富挑战性的工作, 虽然目前尚处于研制阶段, 我们深信, 随着世界各国和地区越来越多的跨学科学者的努力, 合成真正分子磁性材料的设想必将成为现实。

隐身技术与隐身材料

胡国有 顾庆超 陈强 胡志翔
(南京大学化学系 210093)

一 引 言

当人们谈论 1991 年初春海湾战争中的先进武器时, 都免不了要提到隐身战斗机 F-117A。隐身飞机的英文名称是 stealthy aircraft, 也可译成隐形飞机。设计者的主导思想是力图降低飞机在航行过程中的目标特性, 以提高它的突防能力和攻击能力。隐身技术、星球大战和核技术被美国列为国防的三大高科技领域。

飞机隐身有六大要素: 雷达、红外、视觉、噪音、烟雾、凝迹。早期的隐身措施是: (1) 使发动机排气更干净, 烟道气更淡; (2) 蒙皮染成灰色, 提高视觉隐形; (3) 提高升限和飞行速度。但这些还不是真正的隐身飞机。F-117A 是第一种真正的隐身战斗机。其隐身的具体措施是: (1) 设计成独特的气动外形。当入射的无线电波波长远小于飞机尺寸时, 根据几何光学原理, 可以看成独立反射的集合, 并尽量使反射信号相互干涉。(2) 为防止进气道、发动机、压气机反射雷达波, 两侧设有条形隐蔽网状格栅栅条, 能屏蔽 10cm 或更长的雷达波。(3) 采用能够吸收雷达波的复合材料和吸波涂料。(4) 采用有源或无源电子干扰。(5) 在红外隐身方面, 主要是降低飞机的红外辐射, 其具体措施是降低发动机的喷口排气温度和采用屏蔽技术。

从以上几项措施可以看到: (1) 隐身技术主要是指降低飞机的雷达反射截面积和红外特征。(2) 隐身技术是一种综合技术。在进行雷达波隐身技术研究中, 最重要的是改进飞行器的气动外形设计, 其次是吸波材料的选用。(3) 隐身技术是一种探测对抗技术。在一切军事行动中,

交战双方的行为都具有很大的保密性、多样性。不同的隐身技术都是针对现有探测技术而发展起来的，这是隐身和反隐身技术发展的动力源泉。

隐身飞机是 80 年代崛起的新型武器。除隐身飞机已投入使用外，其他隐形武器和装备正在积极研制中。研究和发展隐身和反隐身技术，对于未来的反侵略战争具有重大意义。

二 微波干涉、吸收隐身原理

雷达，原义为无线电侦察和定位。一般系指利用无线电波发现目标并测定目标位置的装备，其组成部分主要有发射机、无线电接收机和显示器等。发射机产生高频脉冲，由天线集束成无线电波束，按一定方向连续或间歇地向空间发射。通常，天线不断旋转，波束碰到目标物，其中一小部分反射回来，被原天线接收，经接收机检波、放大后，目标物的方向、高度、距离或景象等在显示器上显示出来。表 1 列出了各种无线电波的波长范围和主要用途。

由表 1 可知，雷达波的频率高、波长短。所以称雷达探测为微波探测。

微波具有类似于光波的特性，它是直线传播的，因此特别适合于无线电定位即雷达技术的需要。雷达为了正确测定目标位置，必须发射窄波束，而天线的波束宽度正比于工作波长（λ）和天线口径（D）之比，同时，为了能发现目标，要求有强的目标反射，而回波强度将取决于目标

表 1 各种无线电波波长与主要用途

名称	长波	中波	中短波	短波	超短波	分米波	厘米波	毫米波
波长	30000 — 3000m	3000 — 200m	200 — 50m	50 — 10m	10 — 1m	1 — 0.1m	10 — 1cm	10 — 1mm
频率	10 — 100kHz	100 — 1500kHz	1.5 — 6MHz	6 — 30MHz	30 — 300MHz	300 — 3000MHz	3 — 30GHz	30 — 300GHz
主要用途	越洋长距离通讯和导航	无线电广播	电报通讯	无线电广播和电报通讯	调频无线电广播、电视广播、无线电导航	电视、雷达、无线电导航		

尺寸（L）与工作波长（λ）之比。因此只有采用微波才能很好满足雷达技术的要求。可以设想，如果目标物采用了散射、干涉等隐身技术处理，使有效反射截面减小 3 个数量级，则能使接收讯号衰减 30 分贝（dB）。

电磁波具有一定能量。根据光量子理论，每个光量子能量大小与波长有关，表达式如下：

$$E = h \nu = h \frac{C}{\lambda} \quad (1)$$

式中,普朗克常数 $h=6.63 \times 10^{-34} \text{J} \cdot \text{s}$, ν 为电磁波的辐射频率(Hz),真空中电磁波传播速度 $C=2.998 \times 10^{10} \text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$, λ 为电磁波波长(cm)。

由此我们可以算得,波长 1mm—10cm 的微波(频率 300—3GHz),其单个光量子的能量为 $1.24 \times 10^{-3}—1.24 \times 10^{-5} \text{eV}$ (或 120—1.2J/mol)

具有一定能量的电磁波,当其进入吸波材料内部时,推动组成材料分子内的离子、电子运动或电子能级间跃迁而被吸收。

三 聚合物吸波材料吸波原理

目前研制和应用的吸波材料主要有两类:一类是介电吸波材料,其制造方法是在高分子介质中添加电损耗性物质,如碳纤维、导电炭黑、碳化硅等,依靠电抗损耗入射能量;另一类是电磁性吸收材料,系通过添加铁氧体等磁性物质到基体中,依靠电磁损耗入射能量。

对于介电吸波材料来说,其介质损耗来自物质的极化效应,与材料电阻率有关。实验证明:

(1) 当材料的电导率 $\sigma < 10^{-4} \text{s/cm}$ 时,材料吸波性能不显著,呈现一般有机高分子材料的特性。绝缘材料的透波性,可用电容器对交流电是通路一样获得解释;

(2) 当 $10^{-3} \text{s/cm} < \sigma < 1 \text{s/cm}$ 时,材料具有较好的吸波特性;

(3) 当 $\sigma > 1 \text{s/cm}$ 时,对微波几乎全反射呈典型的金属特性。

电磁性吸波材料是利用磁性材料在高频电磁场作用下电磁损耗原理制成的一类材料。根据电磁场理论,一般用复介电常数 ε 和复数磁导率 μ 来描述吸波材料的电磁性能。

$$\varepsilon = \varepsilon' - i\varepsilon'' = \varepsilon' (1 - itg \delta_e) \quad (2)$$

$$\mu = \mu' - i\mu'' = \mu' (1 - itg \delta_\mu) \quad (3)$$

$$tg \delta_e = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (4)$$

$$tg \delta_\mu = \frac{\mu''}{\mu'} \quad (5)$$

为了得知这些参数对材料中电磁波传输的影响,首先应了解电磁波在吸波材料中的传输特性。吸波材料中的传波矢量是个复数矢量,可表示为

$$K = \alpha + i\beta \quad (6)$$

实部 α 为衰减常数,虚部 β 为相位常数。为了简化,假设传播方向与衰减方向相同,这时可去掉矢量符号,即

$$\alpha + i\beta = \omega \sqrt{\varepsilon \mu} \quad (7)$$

将(2)(3)代入(7)式,并使(7)式两边相等,得

$$\alpha = \frac{\pi f}{2} \sqrt{\mu'_{\text{r}} \varepsilon'_{\text{r}}} [2(1 + \operatorname{tg}^2 \delta_{\text{e}} \operatorname{tg}^2 \delta_{\mu}) + \operatorname{tg}^2 \delta_{\text{e}} + \operatorname{tg}^2 \delta_{\mu}]^{\frac{1}{2}} + \operatorname{tg} \delta_{\text{e}} \operatorname{tg} \delta_{\mu} - 1]^{\frac{1}{2}} \quad (8)$$

式中 $\varepsilon'_{\text{r}} = \varepsilon' / \varepsilon_0$, $\mu'_{\text{r}} = \mu' / \mu_0$ 分别为材料的相对介电常数和相对磁导率。(8) 式表明, 如果仅仅着眼于对电磁波的吸收, 应尽可能增加 ε'_{r} , μ'_{r} , $\operatorname{tg} \delta_{\text{e}}$, $\operatorname{tg} \delta_{\mu}$ 的值。但是, 只有电磁波透入材料内部, 材料内部的各种吸收机制才能发挥作用。而入射到材料表面上的能量能否透入材料内部, 有多大比例的入射波能量可以透入材料中去, 完全取决于材料与自由空间的界面上的输入阻抗。只有当材料与自由空间阻抗匹配或接近匹配时, 入射电磁波能量才能透入材料或较多地透入材料中传播。研究证明, 一种均匀材料充满半无限空间的情况下, 材料与自由空间阻抗匹配的条件为:

$$\begin{cases} \varepsilon'_{\text{r}} = \mu'_{\text{r}} \\ \operatorname{tg} \delta_{\text{e}} = \operatorname{tg} \delta_{\mu} \end{cases} \quad (9)$$

综合 (8) 和 (9) 式可得知, 在保持复数介电常数和复数磁导率实部和虚部分别相等的条件下, 并增加这些参数的值, 就可以降低入射波的反射系数和提高材料的吸波性能。

综上所述, 研制电磁波材料的主要任务, 就电性而言是: (1) 研制新型半导体介电材料和强磁性材料; (2) 对现有电磁材料优化设计组合, 降低入射波的反射系数, 提高材料吸波性能并扩展其频宽。

1986 年报道了一种视黄基席夫碱式盐聚合物, 这种聚合物分子结构为多共轭烯烃结构并含有一群高氯酸抗衡离子。这些抗衡离子由 3 个氧原子和 1 个氯原子组成, 并在两处松散地高挂在碳原子骨架上。这种电连接非常弱, 一个光子都有可能把抗衡离子从一个位置位移到邻近一个位置。这种位移, 使它能很快 (几分之一秒) 将电磁能转换成热能散开。这就是它具有极好吸收电磁波能的原因。

四 吸波材料的应用现状

如前所述, 目前使用的吸波材料按工作原理分有磁性吸收体和介电吸收体两大类。按使用形式分有: 涂层、贴片、结构泡沫 (蜂窝) 材料、结构复合材料。在飞机上, 以涂层和结构复合材料为最常见。按使用的材料分: 高分子材料有涂料、橡胶、结构 (热塑性和热固性) 复合材料。填料有玻璃纤维、碳纤维、有机纤维、混杂纤维、碳化硅纤维、金属纤维、尖晶石型铁氧体、导电炭黑等。

用于隐身材料的种类很多, 牵涉面极广, 它与飞行器的应用部位有关。本文仅就雷达波吸波涂料和结构吸波材料作一简介。

1. 吸波涂料 过去, 隐身技术用的吸波涂料大都是含铁氧体系涂料。典型的涂层由三层组成, 即在两层雷达波反射层之间夹一层电介质材料。但这种材料的可使用频带狭窄, 实际效果差。近十几年来, 许多国家都在寻找使用频带宽、密度低、厚度薄、吸收能力强的吸波涂料。例如, 美国已研制出一系列层状含铁氧体涂料, 应用到 B-1B 飞机的进

气口和 A - 7, F - 14 飞机的某些表面。在 F - 19A 飞机的机身外表面涂有日本研制定型并由美国生产的尖晶石型铁氧体为主的微波吸收涂料。而且在可能构成雷达波反射体的内部金属部件表面也涂敷了这种涂料。日本研制出一种宽频高效吸波涂料, 它是由阻抗变换层和低阻抗谐振层组成的双层结构。变换层是铁氧体和树脂的混合物, 谐振层则是铁氧体、导电短纤维与树脂的混合物。其配比是经过电子计算机精确设计的。当采用五种不同厚度此类结构时, 可吸收 1—20GHz 的雷达波, 衰减率在 20 分贝 (dB) 以上。

视黄基席夫碱式盐是一类非铁氧体系吸波材料。它的吸波性能相当或优于铁氧体系材料而重量仅为它的 1/10。这类盐能吸收射频 80% 的能量, 转换成热能后释放的热量很小, 只能使飞机蒙皮的表面温度提高约 0.006^{°C}, 因而不会增强飞机的红外特征。

2. 结构吸波材料 所谓结构吸波材料是指具有承载和吸波双重功能的复合材料。在美国, B - 2 轰炸机和正在研制的新一代战斗机均大量采用复合材料。

这类材料主要由合成树脂和增强纤维组成, 并添有电磁波吸收体。主要选用树脂品种有环氧树脂、聚酰亚胺树脂和先进的热塑性树脂, 如聚醚醚酮 (PEEK)、聚苯硫醚 (PPS)、聚芳酯 (PAR)、聚醚砜 (PES)、聚芳砜 (PAS)、聚苯并咪唑 (PBI)、聚醚亚胺 (PEI)、聚酰胺酰亚胺 (PAI) 等。主要选用的纤维有碳纤维、Kevlar 纤维、混杂纤维等。

为什么要选用这类复合材料? (1) 因为这类非金属材料具有密度低、比强度和比模量高等特点, 可以承载负荷, 而且可大大降低飞机的重量, 这对提高飞行器的机动性能和降低油耗是有益的。(2) 这类材料具有透波或吸波特性。例如, 基体树脂是电绝缘体, 体积电阻率在 10^{14} — $10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$ 之间; 碳纤维是电的良导体, 体积电阻率在 0.8 — $1.8 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 之间。由它们组成的复合材料有一定的导电能力, 介于导体和绝缘体之间。当然, 并不是所有的碳纤维品种都可被选作吸波材料, 而只有经过特殊处理的碳纤维 (其电阻值在 10^3 — $10^9 \Omega$ 之间) 制成的复合材料才具有高的 $\text{tg } \delta_e$ 值。再如, 用 Kevlar - 49 增强环氧树脂复合材料, 其特点是在 1kHz—10GHz 范围内, 介电常数低, 具有优异的雷达波可透性。(3) 非金属材料 and 粘接技术的应用, 减少或排除了飞行器表面使用金属铆接零件, 这无疑是提高隐身性能的一个重要原因。

作为一种隐身结构材料, 除了应满足一定的电性能和力学强度性能外, 还应考虑其他性能。如美国对 ATF 飞机设计曾提出如下要求: (1) 电性能: 在 2.6—26.5 MHz 频率范围内, 衰减量 > 7 —8dB。(2) 密度 $\leq 1.5 \text{g/cm}^3$ 。(3) 在 150—176^{°C} 下能长期工作。(4) 材料拉伸模量 $> 3.1 \text{GPa}$ 。(5) 冲击后剩余压缩强度 $\geq 207 \text{MPa}$ 。(6) 延伸率 $> 0.6\%$ 。(7) 层间断裂韧性 0.7 — 1kJ/m^2 。这些性能指标并非一般材料所能达到的。

美国首次在 A12/SR - 71 等机种上成功地应用了结构复合材料: 其中一种是由透波的 Kevlar 蒙皮和浸渍导电碳黑的泡沫芯式蜂窝组成; 另一种则为多层结构, 每层针对一个频率。

文献指出, B - 2 轰炸机上非金属复合材料占飞机重量的 50% 以上, 机身表面的大部分由吸波的碳纤维蜂窝夹层结构制成。据报道, 为减少

雷达波散射截面，飞翼的前后沿由一连串拇指大小的六角形小室构成，每个六角形小室内填充有吸波材料，材料密度从外向内递增，它们用多层吸波材料覆盖。入射的雷达波先投射在翼的表面上，然后被多层覆盖层部分地吸收。剩余的信号进入六角形小室内，经过小室曲折返回使反射信号继续被吸收。采用这些技术措施，几乎可消除来自飞翼前后雷达波反射。

五 结构复合材料研究新进展

美国先进技术战斗机（ATF）验证机选材的方案（称 YF - 22A 选材方案）如下：

材 料	质量百分数	材 料	质量百分数
热塑性复合材料	44 %	钢	6 %
金属基复合材料	12 %	先进铝合金	5 %
其他复合材料	6 %	其他	12 %
钛合金	15 %		

从以上数字可以看出，与现有先进战斗机相比，ATF 选材有重大的变化。选用有隐身能力的复合材料达 50%，而且热塑性复合材料所占比重增大。由于热塑性树脂具有成型前已完成聚合过程的特点，在熔融态进行加工成型仍存在一些技术问题。考虑到热塑性复合材料的特点和存在的问题以及热固性塑料在塑性、韧性以及耐高温性能等方面近年来不断取得进展，今后两者之间的关系不是取而代之，而是互补。从目前发展水平来看，有人估计，在 2000 年以前，航空、航天用复合材料中，环氧材料将占 80%，双马来酰亚胺及聚酰亚胺约占 12—15%，热塑性复合材料将占 5-8%。但在个别机种上，热塑性复合材料有可能用得较多。

纳米微孔与纳米技术

郭国霖 桂琳琳 唐有祺
（北京大学物理化学研究所 100871）

一 引 言

19 世纪中期建立的胶体化学就是研究处于 1—100nm 范围的分散体系。在染料、颜料和粘接等技术中很早就已使用纳米超细粒子，负载型催化剂的活性组分在载体上的分散也常达到纳米量级。但只在近 20 余年由于高分辨电子显微镜和制备纳米结构材料技术的发展，才得以深入到对单个纳米颗粒的研究，揭示出不同于微观粒子和宏观物体纳米结构的特性，揭开了介观物理的篇章。

纳米材料在结构、光电和化学等性质方面的诱人特征，引起物理学家和材料学家的浓厚兴趣。该研究也为化学的一些传统领域注入了新的

活力，使化学学科在一些领域得以推陈出新。纳米技术是在纳米尺度上的工程学，它对原子或分子实行加工，将其组装成具有特定功能的结构，纳米技术与分子工程学和超分子化学的联系就不言而喻了。

二 微孔晶体与纳米技术

自 Barrer 首次合成沸石分子筛以来，迄今已有 100 余种。这类沸石是硅铝酸盐晶体，每个硅原子均处在 4 个氧原子形成的四面体配位的中心，四面体通过公用顶点连接，形成各种形式的三维硅氧骨架；硅氧骨架的硅可被铝置换，2 个铝氧四面体一般不直接相连。沸石的硅（铝）氧骨架形成了纳米级孔穴、窗口和通道，其孔道尺寸约 0.32nm，与许多分子尺度相近，广泛用作气体分离吸附剂、离子交换剂和催化剂。纳米技术的兴起为沸石分子筛注入了新的活力，开辟了新的应用领域。

量子器件研究的核心就是减少材料的维数迫使电子处于不同的能态，制造出可控能态的材料，即量子阱、量子线和量子点，并将其加工成为工作器件。通常使用分子束外延（MBE）、金属有机化合物气相沉积（MOCVD）、电子束刻蚀（EBL）等技术，近来利用沸石分子筛的纳米微孔做模板，制造光电材料、分子器件已崭露头角，大有方兴未艾之势。

沸石分子筛中由 24 个硅铝氧四面体连接而成的孔穴是一个十四面体，称为 β 笼（或方钠石笼）。方钠石笼的平均有效直径为 0.66nm，有效自由体积为 0.16nm^3 。将 β 笼放在立方体的 8 个顶角上，相互间以四元环通过立方体笼连接，由此形成 A 型分子筛的骨架结构，8 个 β 笼连接后在中心又形成一更大的 α 笼， α 笼的平均有效直径为 1.14nm，有效体积约为 0.76nm^3 。 α 笼是 A 型分子筛的主要孔穴。

将 β 笼通过六方柱笼，按四面体向和另外的 4 个 β 笼连接，即形成 X 型和 Y 型分子筛骨架结构。在骨架中， β 笼和六方柱笼围成八面沸石笼，它是 X 型和 Y 型分子筛的主要孔穴，其平均有效直径为 1.18nm，有效体积为 0.85nm^3 。

Herron 等将 Na-Y 型沸石与 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 溶液混合，离子交换后形成 Cd-Y 型沸石，经干燥后与 H_2S 气体反应，在分子筛八面沸石笼中生成了 CdS 超微粒，用相同方法也已将 CdS 半导体簇团引入 A 型和 X 型沸石分子筛纳米孔穴。

化学分析确定了掺杂 CdS 的分子筛组成，应用 X 射线衍射（XRD）、扩展 X 射线吸收精细结构（EXAFS）、光电子能谱（XPS）和紫外可见光谱（UV-Visible）测定其结构和性能。实验揭示 CdS 低含量时，在 β 笼中形成孤立的 $(\text{CdS})_4$ 簇团，变形立方体结构，Cd—S 键长 0.247nm，可视为量子点。当 CdS 含量增加，超过阈值 $4 \pm 1\%$ （wt）时，孤立的簇团通过窗口互相连接，形成三维的超簇团，这与半导体的超格子相似，Cd—Cd 距离约 0.60nm，允许长程相互作用。CdS 的最大负载达到 25%（wt），已接近全部 β 笼被 $(\text{CdS})_4$ 占据的理论值[27%（wt）]。290nm 的光谱吸收表征了孤立 $(\text{CdS})_4$ 簇团，而 350nm 吸收峰标志着高含量时出现的超结构。

Bogomolov 等用丝光沸石吸收 Se 或 Te 蒸气，或将熔化的 Se（Te）

注入分子筛中，得到稳定在通道中的 Se 或 Te 的孤立单链，可作为研究一维半导体量子效应的模型，已用 EXAFS、 ^{77}Se MAS - NMR、HRES 和 UV 研究受束缚的硒链的构象、键长及链的分布等。Parise 等又拓宽了这一工作，将 Se 键引入了 A 型、X 型和 ALPO-5 型及丝光沸石等分子筛内。

基于沸石分子筛的光、电、磁和介电材料刚刚开始发展。酸性沸石的质子导电使制备沸石型电生色材料成为可能。无中心对称的沸石允许设计沸石压电器件，分子尺度的纳米孔穴和通道可作为高密度的信息储存和加工的介质，单维通道可控制能量的空间传输。这些皆为实现量子点、量子线和半导体超晶格展现了令人鼓舞的前景，也为分子筛步入光电材料的行列开辟了道路。

Canham 从单晶硅经阳极氧化制得了纳米结构的多孔硅，并在室温下观察到光致发光现象。这一发现在国际上轰动，促进了纳米半导体和硅基发光这两门尖端学科的迅速发展。Gratzel 由光敏化的纳米结构 TiO_2 膜形成的光电化电池，其光电转换效率高达 10%，取得了突破性进展。

三 溶胶-凝胶与纳米技术

溶胶由金属烷氧化物水解产生，再经过缩合聚合反应形成三维网状结构的凝胶。如正硅酸乙酯 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 经过水解聚合反应，可在室温制得石英玻璃。溶胶-凝胶法为低温反应过程，允许大剂量掺杂无机物和有机物，可以制备高纯度和高均匀度的材料，易于加工成型，从而使这古老技术又青春焕发，为制备许多新材料开辟了途径。此法不仅在制备特殊光学玻璃和高强度陶瓷方面，而且在光学纤维、特殊薄膜、快离子导体、超导材料和生物材料等领域也得到应用，溶胶-凝胶法的优势在于从过程的初始阶段起就可在纳米尺度上控制材料的结构。

Jain 和 Lind 首次报道了 $\text{Cd}_x\text{Se}_{1-x}$ 掺杂的石英玻璃具有非线性光学性质，由此引出了许多研究。最初是由 CdO 、S、Se 和 SiO_2 原料经熔融、淬冷和热处理等步骤，得微晶大小在 3—16nm 范围，掺杂浓度 < 1% 的玻璃。Nogami 等改用溶胶-凝胶法制得了 CdSe 纳米微晶掺杂的石英玻璃，由 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 和 H_2SeO_4 在 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 溶液室温下水解聚合，由透射电镜和 X 射线衍射得到 CdSe 粒子的分布在 3—10nm 范围。吸收光谱证实了量子尺寸效应，CdS、ZnS、PbS、ZnO 和 CuCl 等微晶掺杂的玻璃也用相同方法制得。

Bagnall 和 Zarzycki 在溶胶-凝胶过程中采用超声技术，可产生孔更小、分布更窄的凝胶，可制得更小的微晶粒子。溶胶-凝胶法可制备纳米微孔和组分可调的玻璃，这为实现裁剪玻璃的滤光性能提供了机会。

60 年代末 Hench 用熔融法制出了 $\text{CaO} - \text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5$ 玻璃，并发现这类材料具有与骨骼键合的能力，揭开了生物玻璃研究的序幕。近来已用溶胶-凝胶法制备生物活性玻璃陶瓷，与传统的方法相比，除溶胶-凝胶法易加工成型，产物纯度高、均匀性好外，还可通过分子反应过程控制粒子大小、形状和微孔结构，估计伴随生物过程或仿生技术的发展，该法在生物材料的研制中将会取得更大的优势。

骨骼、牙、贝壳、珍珠及海胆等生物硬组织可以认为就是生物陶瓷。

这些硬组织含有很高的陶瓷成分，如珍珠和牙等的矿物成分高达 95%，高分子分布在陶瓷颗粒间界面处。粒子在有序的有机相控制下沉淀生长，从而获得精细的超结构。因此，生物陶瓷是一种纳米复合材料，MarkCalvert, Aksay 和 Mann 等以高分子做模板，经溶胶-凝胶过程原位沉积陶瓷粒子，借以控制超微结构，如正硅酸酯在聚丙烯胺的水凝胶中扩散与水解，形成纳米硅酸盐超结构，这是模拟生物过程，制取生物材料或其他材料的仿生事例之一，这方面的工作无疑将会是材料科学的一个前沿。

四 分子有序组合体与纳米材料

表面活性剂具有极性和非极性两类基团。在水溶液中表面活性剂分子的极性头朝向水，非极性尾相互缔合而形成各种定向排列，可形成单层或多层闭合膜，如胶束、囊泡及微乳等。这类定向排列的分子聚集体现称为分子有序组合体，其大小为纳米量级。

胶束、囊泡及微乳是一种间隔化液体，由双亲分子将连续介质分割成的微小空间，大小在几纳米至一百纳米，有序组合体的形状有球形、圆柱型或层状等不同形状，可控制改变，从而为合成特定形状的纳米微粒提供了可能。通过改变双亲分子膜的结构及性能来调变纳米反应器的功能，实现不同的反应。因此，这类有序组合体已成为空间限定、形状、大小及功能可调变的反应介质，这为制备形状特殊、分散单一的超细微粒提供了可能。正是由于这一优势使胶化中这些古老领域获得了新的动力，成为 1988 和 1991 年两次国际会议的重要议题。分子有序组合体可作为仿生物膜的模型。这些体系中的沉淀、结晶和反应将会有助于理解生物的成矿作用，也开拓了制备纳米材料新途径。

PtCl_3 、 PdCl_3 、 IrCl_3 和 RhCl_3 等盐溶在离子表面活性剂所形成的微乳 CATB/Octane/Water 中，或在非离子表面活性剂形成的微乳 C_{12}EO_6 /alkane/water 中，经还原制得了 3—5nm 超细铂、钯、铱及铑等金属粒子，并在催化剂中找到了应用，具有高催化活性的单分散的硼氢化铁和硼氢化镍已用类似方法在胶束介质中制得。

将含有 NaCl 和 AgNO_3 的 AOT/heptane/water 的胶束混合，迅速反应生成 6nm 大小的 AgCl 微晶，已用 X 射线衍射和 X 射线小角散射对其结构作了研究。在 Sorbitanmonooleate/2-ethylhexanal/water w/o 微乳中制得了 Fe_2O_3 粒子，研究揭示了可通过微乳的组成来改变 α - Fe_2O_3 与 γ - Fe_2O_3 的形貌与比例。

半导体胶体粒子有优异的性质，引起了物理学家和材料学家的浓厚兴趣。如何制备稳定、大小单一的纳米半导体胶粒是对纳米技术的挑战。部分困难已由将半导体胶体掺入高分子膜或多孔玻璃而克服。在表面活性剂的有序介质中产生稳定的大小可控的半导体胶粒已取得有意义的进展。

将 CdCl_2 或 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 加入 AOT/Isooct/water 胶束介质中，再定量控制通入 H_2S 气体，可得 5nm 直径的 CdS 粒子，与胶束相比，囊泡对半导体胶粒的形成具有更强的有序化能力，也将提供更好的稳定性。在囊

泡原位制得了 CdS、ZnS 等微粒，利用磷脂双层 LB 膜已制得 ZnS、PbS、CdS、CuS、Cu₂S、Hg₂S 和 In₂S₃ 等半导体粒子。

Mann 等已用铁蛋白空腔来合成无机材料，24 个多肽形成直径 8—9nm 的铁蛋白空腔，蛋白中原有的氧化铁与 H₂S 气体反应生成 FeS，透射电镜表明形成的 FeS 是形貌不规则的微粒，平均直径 7.8nm，电子衍射证明为无定形 FeS。用同一蛋白还制得了无定形三氧化二锰微粒（约 7nm 大小）及铁和锰的氧化物的纳米混合物，认为是无定形氧化铁和氧化锰两相形成的层形结构。

五 纳米微孔中的反应动力学特征

均相的基元反应，其级数由反应计量系数决定，速率常数 k 不随浓度和时间改变。当反应物的运动受到空间阻碍，如容器、相界、力场和溶剂影响时，反应的动力学显示出与均相反应不同的结果。溶剂笼效应就是早期发现的这类现象。

直到近期，分形概念的引入对这类问题的研究才有了突破。反应物在分形空间运动时，反常的微观扩散导致了反常的宏观运动。这类非均相反应的速率常数随时间变化，基元反应的级数为分数值，对起始浓度敏感，反应物有序分离，具有这些特征的反应动力学称为分形反应动力学（fractal reaction kinetics）。多孔材料和膜孔隙中的化学反应，分子聚集体的激化态的捕俘，复合材料中激子的湮灭，胶体及大气云层中电荷的复合皆具有分形反应的特征。

Ozin 和 Poe 等于 1991 年首次对分子筛笼内的化学反应进行了动力学研究，揭示了纳米微反应器具有不同于气相和液相的动力学特征。他们选择了 Y 型分子筛的 α 笼做反应腔，分子筛的组成为 $M_{56}[(AlO_2)_{56}(SiO_2)_{136}] \cdot 250H_2O$ ，其中 M 为 Li、Na、K、Rb 和 Cs。以 $P(CH_3)_3$ 取代 $Mo(^{12}CO)_6$ 中的 CO 作为典型反应，或以 ^{13}CO 交换羰基化合物中的 ^{12}CO 为研究反应。因为在气相和液相中这两个反应皆有众多结果可供比较。

分子筛经脱水后用 $Mo(CO)_6$ 蒸气饱和，羰基化物锁定在 1.30nm 的 α 笼内，然后再让 $P(CH_3)_3$ 或 ^{13}CO 进入笼内与其反应。在分子筛中 $P(CH_3)_3$ 可取代 2 个 ^{12}CO ，生成 $cis-Mo(^{12}CO)_4[P(CH_3)_3]_2$ ，而在液相中则取代 1 个 ^{12}CO ，生成 $Mo(^{12}CO)_5P(CH_3)_3$ 。实验显示了分子筛的纳米微孔可以活化 $Mo(CO)_6$ 的效应。

在不同温度测定反应的速率常数，进而得到了反应的活化能和活化熵。在液相中断裂 $Mo-C$ 键的活化能为 135kJ/mol，而在分子筛笼内其相应值仅有 70kJ/mol。活化能的明显减少进一步证实了 α 笼纳米反应器可加速取代反应。

与此相反，分子筛笼内反应的活化熵比气相和液相反应的相应值负许多。这一结果表明 α 笼内反应的过渡态更加有序，Ozin 等已提出了这一反应的有关机理。

多孔材料，如硅胶和氧化铝等孔中液体的质子自旋-晶格弛豫时间 T_1 ，或自旋-自旋弛豫时间 T_2 ，与体相水的相应弛豫时间不同，距孔壁约

0.3±0.1nm 厚的液体其弛豫速度比体相快，即孔中流体的弛豫时间 (T_1 和 T_2) 较短。这一性质已被用来研究多孔材料的孔分布，对含有流体的多孔固体，NMR 方法更具优势。

六 结束语

现在化学在很大程度上已经与生命科学和材料科学相互依存而独立发展了，化学当会更多地注意生物或工程技术性能与结构的关系，自然会更多地涉及分子结构以外的结构类型和层次，它也就不会把制备工作过多地局限在单个化合物上，纳米技术正是当今化学所要寻找的武器和面临的挑战之一。

几种分子导线和分子开关

焦家俊

(华东理工大学化学系 上海 200237)

电子通讯技术和计算技术等方面的飞速发展已导致对更复杂、更小巧的电子器件的需要。作为计算机的最终目标，是要模仿人的大脑来思维，这就对电子器件的集成度提出了更高的要求。然而，在单晶硅片上生产大规模集成电路器件的技术已近极限。一般认为，依靠使用现行的光致抗蚀剂进行的微细加工技术，要把电路的线宽缩小到 0.8 μm 以下是不可能的。因而，如何发展新技术、寻找新途径，在分子水平上生产电子器件，就成为当今分子电子学领域里的重大课题。目前，世界上许多发达国家竞相投资，加紧开发和研制“分子元件”和“生物芯片”。其中，尤以分子导线和分子开关的研制最令人关注。

一 分子导线

1991 年，英国学者 N.Boden 等人提出利用盘状液晶 (discotic liquid crystals) 作分子导线 (molecular wires)。例如三亚苯基环类 (Triphenylene rings) 盘状液晶 (见图 1)：

如图 1 所示，在六取代三亚苯基环类分子结构中，3 个亚苯基外侧均由具有良好绝缘性能的脂肪链所环绕；又由于盘状液晶分子在外电场作用下有着特殊的分子排列 [见图 1(c)]，Boden 等人设想，如果将少量具有缺电子空轨道的分子掺入到盘状液晶分子中，使具有共轭体系的三亚苯基环中心出现正电性空穴，再沿三亚苯基环中心轴线方向施加一定的电压，环内电子就可作定向移动。这一设想与无机半导体导电原理是极为相似的。

1992 年，美国科学家报道了阳离子传导隧道 (Cation-conducting channel) 的研制工作。离子传导隧道是以套索醚 (lariat ether) 为基

本单元，通过分子内聚力作用而形成的超分子系统。众所周知，冠醚对一些金属离子具有络合作用。但是，由于络合作用只限于二维平面，对所络合的金属离子缺乏足够的裹挟力。迈阿密大学的 G.W.Gokel 教授在他们的研究工作中，为了得到具有三维络合作用的穴状分子，他们设计并合成出一系列具有“胳膊”的冠醚，由于其形状酷似美国西部用来捕捉动物的套索，故命名为套索醚，其络合作用见图 2。当若干个套索醚通过“胳膊”相互连接在一起时，就形成了环环相串的离子传导隧道（见图 3）。虽然这种构思巧妙的离子传导隧道已经制备成功，但其性质及传导功能尚待深入研究。

而以核酸作传导体的研究，则是笔者于 1991—1992 年度在英国所做的工作。首先设想以脱氧核糖核酸作导线，再使其两端分别连接具有共轭体系的有机分子作为能量接受端和能量释放端，从而使能量借助于脱氧核糖核酸得以传导（见图 4）。

笔者认为，这是一条很有应用前景的“分子导线”。因为核酸在激发态下具有良好的能量传导性；与其他具有导电性能的多聚炔烃相比，核酸体系相对要稳定一些。事实上，具有非凡思维功能的、目前任何超级电子计算机不可比拟的人脑，其信息存储与传递的基本“元件”，就是由核酸构成的。此外，核酸合成已经实现自动化，设计和合成具有特定功能的复杂分子体系已不再是幻想。故有理由认为，将来模拟人脑的电脑，其信息存储与传导体系将主要由核酸构成。

二 分子开关

开关是以二进制为基础的电子计算机的主要器件之一，而要在分子水平上研制分子电子计算机，分子开关（molecular switches）是断不可少的。目前，欧美许多科学家把视线主要投放在光控、温控和电控等类型的分子开关的研制上。

美国 Gokel 教授研究的氧化还原型电控开关（redox-switches）就是其中一例。如蒽醌套索醚电控开关，它是通过电化学还原使冠醚“胳膊”阴离子化，从而加强对流动阳离子的束缚力，达到“关”的作用；再借氧化作用使其恢复到原来的“开启”状态，使阳离子顺利流动（见图 5）。

荷兰格罗尼根大学的 W.F.Jager 等人研究的光控分子开关则是通过不同波长的光源来调控分子的构型，达到开关的目的（见图 6）。

迄今为止，分子开关的设计已有许多种方案，而其中构思最为巧妙的莫过于 Sixl 和 Higelin 所设计并合成的 N-邻羟亚苄基苯胺（N-Salicylideaniline）光控分子开关（见图 7）。

N-邻羟亚苄基苯胺具有光致重排性质聚乙炔链与 N-邻羟亚苄基苯胺相连[见图 7(b)]，不难看出，在上图左边，即当分子处于基态时，与邻羟亚苄基直接相连的多聚乙炔链的共轭体系为单键、双键相间的连续传导系统，即分子开关呈开启状态；而在上图右边，开关分子处于光致激发状态，多聚乙炔链的共轭体系发生间断，从而使其传导功能终止。此时，分子开关呈关闭状态。

毋庸置疑，N-邻羟亚苄基苯胺光控分子开关，的确是一种十分精巧的设计。但是，要将这种有机分子开关按指定的部位，引入导电聚合物，还有待于进一步探索。

由于有机合成化学家们的努力，分子导线、分子开关以及分子整流器和分子存储器的设计与合成等研究工作已初见成效。然而，如何将这些分子元件组合成功能电路，却是 21 世纪分子电子学领域里的一个更具挑战性的课题！

1982 年，美国科学家研制成功扫描隧道电子显微镜（STM），使人们对于在分子水平上研制电子器件充满了信心。从工作性质上来讲，扫描隧道电子显微镜是一种分辨本领极高的表面分析仪器；但是，它的应用却远远不只是限于仪器分析范畴。在此基础上研制的分辨能力达 0.1—0.01nm 的原子操作仪，估计不久将会问世。事实上，科学家运用扫描隧道电子显微镜已成功地将单个的原子从探针尖上位移到晶体表面。当然，要使分子器件的设想转变为现实，还要做许多基础性研究工作。不过，我们仍然可以乐观地预言，随着人们对于客观事物的深入了解，分子器件甚至分子电子计算机的问世，都将不会是太遥远的科学梦幻。

材料化学展望

苏勉曾

（北京大学化学与分子工程学院 100871）

能源、信息和材料是国民经济的三大支柱产业，而材料又是能源和信息工业技术的物质基础。天然化石能源的有效利用，新能源的开发，信息工程中的信息采集、处理和执行等都是需要各种功能材料。因此新材料的发明、应用和开发往往是人类社会文明发展进程的里程碑。例如焦炭和钢铁的生产开始了资本主义的工业革命，石油的催化裂解促进了塑胶工业，而一些智能材料的发明和应用开辟了信息时代。从现代科技发展史来看，一种新的固态化合物的合成，它的功能特性的发现和实际应用，往往可以导致一个新的科技领域的产生和一种新产业的兴起，可以创造数十亿以至上百亿元的产值，以至可以改善社会物质文化生活的状况（表 1）。例如 1910 年 InP 的合成，开始了 — 族化合物半导体的应用，其作用一直延续到现在的信息的产生、传递和显示各方面，30 年代末稳定化的 ZrO_2 (YSZ) 以及 Na- β - Al_2O_3 的合成，兴起了固态电解质的研究以及燃料电池新化学能源的开发和应用。50 年代初期， $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{X}$ Sb, Mn 发光材料的合成，开始了高光效和节能的荧光照明时代。60 年代末红色荧光体 Y_2O_3 Eu 的发现和运用，推动了彩色电视的发展，极大地丰富了人们的现代文化生活。目前正在积极研究的对红外光透明度比硅玻璃大数百倍的多元金属氟化物玻璃纤维，如果获得成功和应用，将可以把光纤通讯的距离扩展到 5000km 以上，其传递信息的效果可以和空间卫星通讯相比美。1986 年陶瓷态的复合金属氧化物 LaBaCuO

的合成及其高温超导性的发现，是一个奇观，将导致固体理论的重大突破。如果能再把它形成材料，那么对今后的众多科技领域发展的影响将不可估量。从现代科技发展史来看，材料也是制约发展的关键，某种材料未能很好地解决，就会使生产滞后很长一段时间。

表 1 导致新产业兴起的材料

新的原型化合物	随后开发成为新技术材料
InP (1910)	— 族化合物半导体
CaO 或 Y_2O_3 稳定化的 ZrO_2 (1929)	固体电解质，氧传感器
Na- β - Al_2O_3 (1926)	固体电解质，钠-硫燃料电池
$BaTiO_3$ (1925)	铁电、压电、陶瓷电容器
$LiNbO_3$ (1937)	非线性光学
$BaFe_{12}O_{19}$ (1938)	铁氧体，磁记忆
(Zn , Cd) S (1940)	阴极射线发光显示器件
$LaNi_5$ (1943)	强磁体，储氢材料
非晶硅 (1944)	太阳能电池
Ca_5 (PO_4) $_3X$ Sb^{3+} , Mn^{2+} (1949)	荧光照明
Y_2O_2S Eu^{2+} (1969)	彩色电视
ZSM-5 型铝硅酸盐分子筛 (1972)	石油催化裂化
$Nd_2Fe_{14}B$ (1984)	新永磁材料
多元氟化物玻璃 (1986)	洲际光纤通讯
$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (1986)	高温超导

一 材料科学与固体物理和固体化学的交叉渗透

材料科学是一门应用性较强的学科，带有一定的工艺性和工程性质。固体物理和固体化学则属于基础理论性的学科。在科学发展的过程中，各门学科都有自己的研究对象（即物质世界的不同层次），也各有自己的理论体系和研究方法。但是在科学技术及现代工业发展的过程中，又在互相靠近、互相交叉和互相渗透，在认识和改造物质世界的任务中，又必需互相借鉴、互相综合和合作。

固体物理的任务是研究固态物质中原子及电子的运动、相互作用以及物质结构和物性的关系，提出能阐明物质性质的理论和模型。固体物理强调物质的共同规律性，注意物性的连续变化，探索物性与结构之间的定量关系；固体化学则着重研究实在物质的制备、反应、结构和物性的关系。固体化学特别注重物性随组成的变化的特殊性，由于组成改变而导致物性的突变（不连续性），探索物性与组成和结构之间的定性关系。材料科学是运用固体物理和固体化学的研究成果，将具有功能性的物质制备成可以应用的材料和器件，并具有指定的形态（如多晶、单晶、纤维、薄膜、陶瓷体、玻璃态、复合体、集成块等），具有规定的光、电、声、磁、热、力、化学等功能或具有能感应外界条件的变化而产生相应的执行行为的机敏性和智能性。

过去由于学科发展框架的限制，人们在学校里所受专业教育的局限，而导致各学科之间的一些隔膜，互不了解。过去曾有过一种还原论（reduction），把比较复杂的高级的客观物质运动还原为简单的物质运动形式，把生物现象看作是分子的重组的化学，把丰富多样的化学反应又仅看作是原子电子的运动，而最后又把粒子的运动归结为一些数学方程。今天和明天的科学技术的本身，以及它所面临的要解决的国民经济任务，要求的是各学科的联合（unification）、综合和相互理解（comprehension）。学科的发展，也需要改革和开放，而不能墨守传统的框架，不能自我孤立和封闭。学科之间的交叉，既包括各学科中概念、理论的融会贯通，也包括实际工作任务中的相互支持和合作，以至人员的交流和新一代一专多能跨学科人才的培养。今天许多物理学家不仅重理，也在重视物，已不满足于从方程到方程；化学则更多地借鉴物理的理论和物理的实验方法。

根据我们对固体物理、固体化学和材料化学的理解，固体物理是一门奠基较早（20年代）和发展比较完善的学科；固体化学是在60年代才重新迅速发展起来的学科，它借助于固体物理的理论，依据化学本身对物质结构和成键复杂性的深刻理解，以及所掌握的精湛的化学反应技术，在寻找和开发新的功能性材料方面，可以大有作为。例如可以进行分子设计和剪裁，可以运用新的反应步骤，在非常规的极端条件下（超高温、超高压、电离辐射、微波辐射等）或者在非常和缓的条件下（如溶液-溶胶-凝胶过程等），合成出新的化合物，并发展成为新材料和新器件。因此，化学，特别是固体化学，又是材料科学的基础。固体物理、固体化学和材料化学，还有地球化学，互相渗透交叉、互相溶合配合，共同形成现代固体科学，共同担负解决新材料的科学技术问题，达到了互为基础、互相促进、互相依赖、密不可分。这种情况在学术刊物的研究报告中是可以经常看到的。

二 材料科学发展的趋势

首先看看世纪之交的形势：国民经济高速发展，信息、能源、生命、交通、环境、国防以及高科技对新型材料的需要比以往更为迫切。材料应用的广泛性、使用条件的复杂性和安全可靠性的要求也越来越高。为了满足21世纪国民经济对材料的需求，开展新材料的研究和开发新型材料是一项重要的战略任务。学科交叉、渗透，任务的综合和协作为材料科学的发展提供了新的机会。计算机用于材料设计、同步辐射、自由电子激光和扫描隧道显微镜等先进技术，使材料科学研究深入到一个新的层次。信息科技中的超微化、高集成度、高灵敏、高速度和高保真等要求，促使材料科学的理论和实验进入了介观体系和纳米尺度。

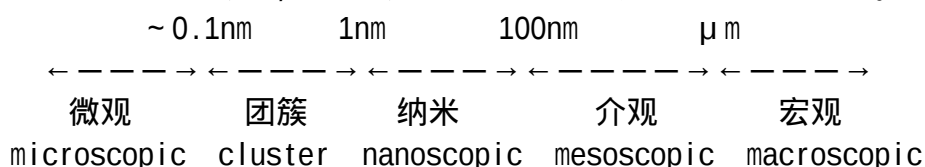
1. 新能源材料

我国在能源资源方面，石油、天然气少，煤炭储量大，品种全，在商品能源中煤炭占76%。但是煤的地区分布不平衡，煤质方面是高灰富硫煤多，煤的消费方面是用户多、高度分散，因此能量转换率低和环境污染严重，极需研究脱硫、脱硝和洁净煤的加工。国际上日益重视具有战略意义的新能源的开发，包括太阳能、生物能、核能以及次级能源（氢

能和燃料电池)等。太阳能直接利用是聚积其热能用于供热、发电和制冷;间接利用是太阳能电池和太阳能分解水制氢等。虽然地球接受太阳能的总量很大,约为 810000kJ/s , $0.2\text{—}1.0\text{kw/m}^2$, 又取用不竭;但是由于其能量密度很低,取得单位能量的一次性投资大,能量转换效率有待提高,目前尚不能大规模用于商业目的。新型光-电和光-化学能转换材料和结构器件的研制,提高转换效率,降低成本,以及研究光解水的催化剂,燃料电池中的固体电解质等都是材料科学所应承担的重要任务。

2. 材料的结构层次由宏观向介观尺寸发展

人们对于固态物质的性质的认识,首先是从宏观现象开始,观测到物质的熔点、硬度、强度、电导、磁性、化学反应活性等;随后又深入到原子、分子的层次,用原子结构、晶体结构和化学键理论来阐明物性和结构之间的关系。近年来纳米科技的发展,人们知道:材料的性质并不是直接决定于原子和分子,在物质的宏观固体和微观原子分子之间还存在着一些介观的层次,这些层次对材料的物性起着决定性的作用。



微观体系包含有 1 至几个分子,其动力学是以皮秒(ps)和飞秒(fs)计,是属于量子化学研究的领域;宏观体系包含着无限的原子和分子群体,其运动是以分和時計,是化学统计热力学的研究范畴。而纳米和团簇这个层次中,物质的尺寸不大不小,所包含的原子分子数不多不少,其运动速度不快不慢。而决定物质的性质的正是这个层次的由有限分子组装起来的集合体(assembly),它所表现出来的物性和宏观的材料迥然不同,具有奇特的光、电、磁、热、力和化学等性质。例如纳米铁的抗断裂应力比普通铁高 12 倍;纳米金的熔点是 330 (金块为 1063);纳米银的熔点是 100 (银块为 960.8);纳米 TiO_2 在 200 可以转变为高温的金红石结构;纳米 Si_3N_4 的强压电效应是 $\text{Pb}(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$ 的 4 倍。纳米科技是在纳米尺寸范围内对物质进行研究和应用,使人类认识和改造物质的手段直接延伸到原子。例如运用计算机计算、编程和控制,在高真空扫描隧道显微镜里,操纵电子束使单晶硅表面原子激发移动,可以刻蚀出“中国”两个世界上最小的汉字,每个字的尺寸为 0.1nm ,笔划的宽度为几个硅原子,深度为 0.3nm 。纳米刻蚀技术应用在微电子介质上,可以制造出高密度存储器,其记录密度是磁盘的 3 万倍。日本 NEC 公司计划在 21 世纪初实现这种存储器实用化,在一张邮票大小的衬底上记录 400 万页报纸刊载的内容。可以说纳米材料和纳米科技的发展和应用把物质内部潜在的丰富的结构性能发掘出来,正像本世纪三四十年代核裂变材料和核科技的发展和应用,把物质中潜在的能量成百万倍地开发出来那样。

3. 世纪之交的材料科学的发展趋势还可以列出以下几个方面

(1) 开发新材料和充分利用已有的优质材料,或者是把多种各具特性的材料组合成复合材料。例如航天器的结构材料就是由具有优良力学性能、抗疲劳、阻尼、抗热冲击和热膨胀系数低的各种材料复合而成。复合材料中的界面间的结合(bonding)是一个重要的研究课题。自然界

中的生物体中存在着众多的复合材料，例如竹子、树干、骨骼、人齿、贝壳等之所以能弯而不折、具有极大的耐压强度等特性，就是由于它们都是由复合材料构成的。因此可以采取仿生的途径来开发新材料。

(2) 由结构材料为主向结构和功能并重的材料发展，由单一功能材料向复合功能材料发展。例如使一种材料具有闪烁效应加光导效应，而成为辐射诱导导电材料；使一种材料具有压磁效应加磁阻效应，而成为具有压敏电阻性能的材料。

(3) 由被动性功能材料向具有主动性功能的机敏材料 (smart materials) 和智能性材料 (intelligent materials) 发展，这类材料将具有自诊断功能、自愈合功能等。

(4) 发展有利于改善人类生活质量的材料、医疗保健、修复人工器官和脏腑的生物材料，无环境污染的新能源（如以镍-氢电池取代镍-镉电池）、可降解的塑料、能促进洁净生产反应的催化剂等。

(5) 材料的表征与评价，发展具有高空间分辨、成分分辨、时间分辨和能量分辨的测试和表征方法。

(6) 材料制备与加工的新技术。

三 材料科学中的硬化学和软化学

目前制备和加工材料的方法非常局限，对金属材料来说多采用熔炼法，无机非金属材料多采用高温固相反应（烧结、扩散）。一些理论预测可以存在的化合物尚不能合成。人们对于物质的认识和掌握，还只限于或来源于一个较窄的“窗口”，即在地面上的环境中和目前技术水平所能达到的条件下去认识和掌握。从化学的角度可以采取两个途径去扩展认识的“窗口”，即硬化学 (Hard Chemistry) 和软化学 (Soft Chemistry)。

硬化学的概念类似于极端条件下的化学，即在超高温、超高压、强辐射、无重力、仿地、仿宇宙等条件下探索新物质的合成，并原位、实时地研究其反应、结构和物性。例如利用金刚石双顶砧压机在 4000K 和 $> 3 \times 10^6 \text{ atm}$ ($\sim 3 \times 10^{11} \text{ Pa}$) 的条件下合成 C-Si-Ge 体系中的未知化合物，并同时用 X 射线衍射、Raman 散射、IR-VIS-UV 光谱、Brillouin 散射、NMR、电导、显微镜直接观察等手段，研究反应过程及产物的性质和结构。又如自蔓延高温合成 (self-propagating high temperature synthesis) 或固体火焰燃烧反应 (solid flame combustion)，反应物是采用一些高分散状态、具有巨大的化学能、可以燃烧产生高温并迅速发生反应的物质；产物则是一些耐高温的固体化合物（氧化物、碳化物、硼化物、氮化物、硅化物、硫属化物等）。已有 500 多种化合物用这种方法合成出来，而且反应可以大量、快速地进行，一旦点燃反应物，立刻就获得产物。起始反应时间约为 0.5—3s，自蔓延速度约为 0.1—10cm/s，燃烧温度在 1500—3500K。例如，利用这种方法，采用 Cu、BaO₂、Y₂O₃ 和 O₂ 作为反应物，可以成公斤地合成出 YBa₂Cu₃O_{7- δ} 高温超导材料。图 1 是一幅固体火焰燃烧反应进行时的照片，图 2 是利用 Cu、BaO₂、Y₂O₃ 和 O₂ 之间的自蔓延高温合成反应制得的

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 高温超导体的微结构。其粒径 $< 10\ \mu\text{m}$ ，其中正交晶系物相的含量 $> 9.95\text{wt}\%$ ，氧含量为 6.9mol ；其超导转变温度为 93K ，转变温度宽 $\pm 0.5\text{K}$ 。又如利用爆炸冲击波中的化学反应，也可以制备得到一些常规反应条件下无法得到的材料。

软化学则是在温和的反应条件下和缓慢的反应进程中，以可控制的步骤，一步步地进行化学反应，以制备材料。例如溶胶-凝胶方法是经过源物质 $\rightarrow$ 分子的聚合、缩合 $\rightarrow$ 团簇 $\rightarrow$ 胶粒 $\rightarrow$ 溶胶 $\rightarrow$ 凝胶 $\rightarrow$ 热解等步骤，可以制备得到具有指定组成、结构和物性的纳米微粒、薄膜、纤维、致密或多孔玻璃、致密或多孔陶瓷、复合材料等，也可以直接形成器件（图 3）。金属有机化学气相沉积（MOCVD）、酶促合成骨骼和人齿也属于软化学反应，这样得到的材料的物性优于常规反应合成的材料。软化学方法制作材料和器件，已形成新的产品和产业，如新型光学玻璃（UV - IR 全透明玻璃，径向折射梯度玻璃等），具有特殊微结构的玻璃态陶瓷，化学性质均一和粒度分布集中的陶瓷粉末，复合陶瓷，修饰表面电学、光学、化学及机械性能的涂层，以及可以调节室温的电色窗玻璃，大面积图像电色显示屏等都是用溶胶-凝胶方法制作的，可以说一切好的材料都是来源于化学，而只有好的材料才能赋予器件以优异的功能。

值此世纪交替之际，高新科技进展极其迅速，我国国民经济也在稳步高速地发展，各个科技领域以及工农业、环境保护、卫生保健等各个领域对新材料的需求十分迫切，更需要众多的研究和开发新材料的科技人才，愿我们各有关学科的科技工作者，共同努力，为我国的材料科学技术做出应有的贡献。

1985 年诺贝尔化学奖获得者
H.A. 豪普特曼博士访问记

赵藻藩
(武汉大学化学系 430072)

Herbert A. Hauptman 博士生于 1917 年。他与美国华盛顿海军研究所的 J. Karle 博士一起，由于对 X 射线晶体学直接法的研究而共享 1985 年诺贝尔化学奖。Hauptman 博士目前系美国 Buffalo (布法罗) 医学基金会研究所的副所长。该研究所是世界著名医学研究所之一，尤以 X 射线晶体学的研究闻名全球。1986 年 10 月 Hauptman 博士来我国北京参加首届分子结构国际会议，会后应邀访问了武汉大学及复旦大学等。下面是我和武汉大学部分师生与 Hauptman 博士的谈话记录，可以了解这位数学博士怎样获得化学奖的。

问：Hauptman 教授，您第一次到中国来参加学术会议和访问，您对中国的印象如何？

答：无疑地，中国是一个非常美丽而且具有传统文化的国家。长城、故宫等伟大的历史文物，的确令人赞叹不已。我听说中国的经济改革已经取得了重大的成果，农民生产的粮食已有剩余，还能出口，这的确是很了不起的。我对中国的科学家也有很好的印象。从这次会议上报告的一些论文来看，我认为他们的工作是出色的，有很多水平较高的科学研究成果。看得出来，他们的仪器设备也得到了改善。

问：我们大家都想了解一下您是怎样获得诺贝尔化学奖的，您能简要地介绍一下吗？

答：这个问题说起来话就长了，但我尽量将问题说得简单一些。我的教育背景是数学。作为数学家，能有机会得到诺贝尔化学奖，到目前为止，只有我一人，为此，我引以为荣。我所从事的工作，显然不像“相对论”、“量子力学”等基础理论为人们所广泛认识，也不像核能技术和空间技术等为人们所熟知。但是，我认为我所从事的工作，与上述工作是同样重要的。

我们所研究的问题，多少年来就被人们所关切。两千多年前，希腊哲学家 Democritus 就提出，构成物质的基本单位是分子，而分子又是由更小的被称之为原子的微粒构成。可是多少年来，这一假说并没有得到直接的实验证明。到了本世纪，由于结构化学的发展，特别是 X 射线衍射法的应用，使人们很容易地得到了各种分子结构的具体图像，它告诉人们分子中各种原子的排列情况。这种情况在 40 年前，人们是没有预料到的。目前，已有 50,000 种以上的物质的分子结构被人们测得，并且每年以测定约 5000 种物质的化学结构的速度向前发展。特别应该指出，其中有些物质的化学结构是令人难以置信的复杂，分子中的原子数目达到 1000 以上，可是现在也能被人们测定出来。

我从青年时代起就热爱自然科学，尤其是数学和物理。在小学、中

学和大学，我都竭尽全力去学习，以便能了解更多的知识。当我从大学毕业时，第二次世界大战爆发了。当时我作为电子学工程师和气候预报官员在军队中服务。大战结束后，我在海军研究所实验室工作。那里的领导非常开明，他允许研究人员选择自己最感兴趣的课题进行研究。我当时从事电子衍射法方面的工作，它是与 X 射线衍射法密切相关的学科。我当时很快地意识到，虽然 X 射线衍射法早在本世纪初就建立了，但是，由于衍射实验技术只能直接测得衍射光的强度，而不能测得光的位相，所以过去人们只能靠试误法和重原子法来解决位相问题。但这些方法却有很大的局限性。不幸的是，多少年来，人们认为这一巨大的困难是难以克服的。然而我不是这样认为。由于我本人的背景是数学家，我当时认为可以用纯数学的方法来解这一问题。经过几年与 Karle 博士的合作，我们终于获得了成功。尤其值得高兴的是，差不多又经过近 40 年，我们的工作终于得到了诺贝尔科学基金委员会的承认。

问：您和 Karle 博士在 50 年代初期所完成的理论工作，是不是很快就得到了实际应用？

答：我们最初完成的理论工作，几乎没有人相信它。因为按当时人们的认识水平，认为用我们的方法是不能解决问题的。可是我们自己坚信，我们的方法是正确的。大概是在 1954 年，我与设在华盛顿的美国地质调查局的研究人员合作，首次解决了 Colemanite（硬硼钙石）的晶体结构问题。那时候没有计算机可供应用，因而只得采用极其繁琐的手算方法。然而，一种极为重要的钙矿物的晶体结构图终于描绘出来了。这是我们的理论的第一次成功，这一成功是我生平中最高兴的事件。此后，我与他们继续合作几年，又解决了一些矿物的晶体结构问题。即使是到了这个时候，全世界相信我们的理论的，也不过 5—6 人。到了 60 年代，情况有了好转。后来，由于计算机的普遍使用，在建立了可靠的计算程序之后，方法就大为简化了。目前，测定一个结构只要几十小时就够了。这种方法许多人都能做，而不必要求他们都懂得其数理原理。由此可见，我们的研究成果，是经历了一个漫长的时期后才得以承认和推广应用的。

问：导致您获得诺贝尔化学奖的基本原因是什么？您是否一开始就想到您的工作会获得诺贝尔奖？

答：我认为我获得成功的根本原因是勤奋工作。在我开始进行工作时，我怎么会想到我的工作会获得诺贝尔奖呢？到了 70 年代，听说我被提名为诺贝尔化学奖候选人，但人们知道，单就美国而言，每年被提名为候选人的就有数十人甚至一百余人之多。所以，即使对于这些被提名为候选人的人，也难以期望自己会最终成为获奖者。我后来知道，我是在 8 次被提名为候选人之后，才终于在 1985 年被授予这崇高的名誉。

问：您与 Karle 博士共享 1985 年诺贝尔化学奖，请谈一谈 Karle 博士的情况？

答：他是一位化学家，一直从事晶体结构方面的工作。我们一起合作了十余年，但主要的工作是在前五年内完成的。当然，我们所建立的方法，几十年来又有了许多新的发展和改进。

问：您目前主要从事哪些方面的研究工作？

答：主要从事大分子生物物质的结构研究，例如各种激素、抗生素、

蛋白质及新型药物等，由于它们的分子结构相当复杂，所以还需要发展一些特殊的方法来研究它们的结构。例如，怎样将现代技术与传统方法相结合，以及提高测定分子结构的速度等。

问：您在 Buffalo 医学基金会工作，请问 X 射线衍射法对医学研究的重要性如何？

答：X 射线衍射法虽然不能直接被用来治疗疾病，但对于医学研究却是十分有用的。例如要发展一些新的药物，必须首先对其结构进行研究，这样才能弄清楚药物的性能与其化学结构的关系，才能提出进一步改进药物性能的具体途径。此外，X 射线衍射法对于研究人体内的许多生物化学反应机理也是大有作为的。Buffalo 医学基金会的研究者们每年要研究 40—50 种新型药物，尤其是止痛药物，其中有一些是大分子化合物，这些药物的分子结构的测定，有时会遇到一些问题。我的工作主要是给他们以各种具体的理论指导。

问：您对于基础研究和应用研究有什么看法？

答：我个人的一贯观点是，必须足够地重视基础研究。我在许多场合，都竭力阐述基础研究的重要性。当你进行基础研究的时候，也许完全估计不到日后的应用情况，但这样的研究是极其重要的。例如，如果没有几十年前人们对核反应的基础研究，就不会有今天的核电站和空间技术。当然，核能亦被用于制造核武器，一种足以催毁人类的武器，这是极坏的事情。但这决不是科学家进行基础研究的过错，而是政治家的过错。

问：您是否关心政治？

答：是的，我对于当前的军备竞赛深为焦虑。此外，也极为关注非洲的饥民问题。我希望国际上有一个和平的环境

问：您认为中国的大学生和美国的大学生有什么根本区别？

答：我接触过一些中国的大学生，我认为他们都是聪明的，勤奋的。当然，美国也有许多好的学生。从这一点上看，我不认为美国学生与中国学生有什么根本区别。如果说有区别的话，那么可以说，美国是发达国家，中国是发展中国家，美国的青年有更多的进入大学进行学习的机会。但是，在美国念大学，那是很昂贵的，一般每年学费达 10,000 美元左右，而在中国，很多都是免费的，这是中国的教育制度好的方面。

问：您认为作为一个科学家，怎样才能获得事业上的成功？

答：首先要认识到，要使自己在事业上获得成功，那是极不容易的，唯有经过长时间的不懈努力，才谈得上有所成就。其次，要经得起失败。我自己就有过这方面的经验，有时候我日以继夜地连续工作而一无所获，可是我还是不气馁。第三，不要期望自己的工作会立即得到社会上的承认，千万不要为此而失望。第四，要真正热爱自己的事业，心甘情愿地将自己的毕生精力奉献出来。能真正地做到这几点，将来一定会有成绩的。这也是我对中国的青年科学工作者的希望。

问：您有什么特别的个人爱好吗？

答：我每天游泳，有时听古典音乐。我最大的业余爱好是制作彩色玻璃的分子结构模型。这些分子结构模型被人们称为一种特殊的艺术品。有些已送到当地的艺术馆里陈列。

问：我们创办了一种大学化学杂志，您对她有什么希望？

答：有一种像美国化学教育杂志那样的杂志在中国出版，那是很好的，我愿通过你们的大学化学杂志，向中国的化学家致意。Hauptman 博士当即提笔书写了如下一段话：“在过去的三周里，我第一次会见了许多的中国同行们。他们在许多化学领域中的才能，给我留下了深刻的印象。我受到了他们热情的接待和欢迎。尤其令我高兴的是，我直接地会见他们，促膝相谈，讨论共同感兴趣的问题。我希望再来，重叙友情”（英文手迹略）。

（张绍辉同志协助整理，特此致谢）

智慧·勤奋·谦虚·热诚
——访 1986 年诺贝尔化学奖获得者李远哲教授

陈 懿 楼南泉
（南京大学化学系 210093）
（中国科学院大连化学物理研究所 116023）

1987 年 2 月初的伯克莱，桃花已经盛开，气候宜人。承李远哲教授的盛情款待，在他那可以鸟瞰海湾地区的会客室中，和新迁入的与实验室相连的办公室中，多次与我们促膝谈心。从科学家成长的道路到如何结合中国实际促进科学研究和教学建设，广泛交换了看法。

一 从荣获诺贝尔化学奖谈起

李远哲教授与 D.R.Herschbach 教授、J.C.Polanyi 教授以在化学反应动态学领域中的卓越贡献，荣获 1986 年诺贝尔化学奖。李教授是第一位获得诺贝尔化学奖的华裔科学家，对他的成就，海峡两岸共同祝贺，炎黄子孙共感光荣。话题也由此开始。

李远哲教授现年 50 岁，祖籍台湾省新竹县。1962 年到美国加州大学伯克莱分校攻读博士学位，先后在劳伦斯伯克莱实验室（LBL）和哈佛大学任博士后，1968—1974 年在芝加哥大学任教，1974 年回加州大学伯克莱分校任教。

在哈佛大学和李远哲一起从事分子束研究的 Herschbach 教授称赞他是“惊人的实验天才”。但他自己谦虚地指出，化学反应动态学近 20 年来有很大进步，很多出色的科学家都作出了贡献，Herschbach 是这个领域最成功的先锋，也是第一个做出结果的人。他的工作是和 Herschbach 一起在发展交叉分子束实验手段的基础上，把这方法进一步发展成为比较普遍而广泛的化学研究工具。1968 年建成了通用型的交叉分子束装置，使原来只能应用于碱金属元素反应的交叉分子束技术可用于对一般化学反应的研究，可以对光化学行为、对分子间能量传递作用进行深入的研究。现在李教授正领导着一个由 3 名博士后和 17 名博士生组成的研究组，在新近搬入的实验室里进行着反应动态学、光化学、光谱学、分

子间与分子内能量传递作用等四个方面的研究，他们设计并创制了世界上最好的分子束装置。李远哲被誉为“分子束化学真正的实现者”。得奖以后，每周收到世界各地很多邀请做报告的信函，在校还要给研究生和大学生讲课，工作十分繁忙，星期六、星期天以至感冒发烧都坚持工作，继续向新的科学高峰迈进。

谈话中，我们知道他有一个美好的家庭，夫人吴锦丽女士，是他从小学到大学的同学，专业外文。她对李教授能全力地投身于科学事业起了半边天的作用。他们有两子一女，长子新闻系毕业，次子攻读生理学，最小的是女儿，今年高中毕业，感兴趣于生物学。

二 要有锲而不舍的精神

李教授认为，要做好科学研究，一定要有追根究底的精神，而这种精神是和认真严肃的工作态度分不开的。要在科研上取得成功，重要的因素是坚持，不能知难而退；能够面对困难问题而给以好好解决的，往往不是那些只有小聪明的人，而定是那些锲而不舍者。谈到现代科学研究的特点，他强调指出，50年来科研已经不只是个人的事业，实际上已经成为大规模的社会活动了。一个好的科学家，还要善于和别人相互配合、互相交流，在人际关系方面要有好的修养，一定要善于取长补短，否则就不易取得成功。他强调从事科学研究需要高度的专注，社会应该为科学家提供必要的条件，使他们能为科学奉献其所有的力量，为社会的发展作出贡献。他十分关心我国的科学进步，认为从宏观看，中国应该根据自己的特点努力走出新的路子。他一方面希望国家预算中能适当增加科学上的投资，目前相对讲还少一些；而另一方面他强调正是因为我们国力还不强，还贫穷，在物资利用上就应该比西方有更高的效率，更不应该浪费。他认为中国要更好地开展科研，就要在科研的组织上多费神，制定政策和措施，使大家能在共同合作的基础上充分利用有限的资源，达到更好的效果。就此而言，大专院校和科学院有关单位的联合，在大学中设立研究所是个很好的做法。他认为科学院研究所中有的工作可以分到高等学校中去进行，把它和培养人才结合起来。他指出，实际上现在美国国家研究所也在调整，把许多课题分到学校中去做。

三 提倡进行群体的研究

对于进行科学研究，他强调在中国应该大力提倡进行群体的研究，把仪器相对集中，使整个水平提高。年轻人学成归国，应结合国情为之创造一定条件进行工作，不能和美国一样，每个教授都搞自己一摊子。打比方，现在伯克莱就有100多台激光装置；在美国常是一个博士生就使用一台核磁共振仪，这在中国目前还办不到。但是如果南京大学有3台核磁共振仪，组织10名博士生去做，不是各自为政而是同心协力地进行一些有份量的、有一定独创性的工作，那还是可行的、现实的。当然让4—5人形成群体，进行有意义的工作，就必然牵涉到对人的评价标准，这方面不应只看发表多少篇文章，合作起来做一些有开拓性的工作，比搞单干跟在人家后面是很不一样的。对人的评价、考核方面，对传统的

一些做法进行有效的改革是很有必要的。

李远哲教授热诚待人，对在美国的中国留学生和访问学者的学习和生活关怀备至，并一直积极为他们学成归国创造条件，希望他们尽量多地回大陆工作。他也希望国内要努力创造条件以吸引更多人才回国。他讲现在国内出来的人越来越多了，带他们做博士论文，安排他们做博士后，如果学成后不回国，那是很可惜的。他指出有人讲不回去没有关系，可以在国外贮存人才，这种说法是讲不过去的。他建议物色 5—6 个思想活跃、成绩优异的人，回国在某个前沿领域形成群体开展工作，这些人不会要求很高的工资。但是国家要为他们创造一定的工作条件，投一点资还是应该的，也是划得来的。这样，使他们尽快成为骨干成长起来，使之能报效国家，把建设搞上去。他指出，他在台湾帮忙搞原子分子科学研究所，只有一个目的，也就是吸引人才回去。他认为一个单位将来在世界的地位，很重要看今后 5 年左右所能吸引的人才。

四 要注意基础研究的重要意义

谈到科学技术为国民经济建设服务，李教授认为结合中国的实际，强调科学面向生产建设是可以理解的，从生产的角度自然也会提出科学为生产服务的要求，但希望要注意到科学有着不同层次，科学要真正能够做到为生产服务，服务得好，还必须掌握物质运动的规律。就以农业上要有好的收成，电子计算机要运转得更快更可靠来讲，也都要求进行开拓性的、创新的研究。一个社会如果不在不同层次上去掌握物质运动的规律，如果没有一些真正懂得把握这些物质运动规律的人，则其生产也难以取得很大的进步和突破。从另一方面看，生产所需要真正能解决实际问题的人，则往往要求经过了比较良好的科学训练的人，而这些人训练要求其掌握先进的实验技术和理论方法，要他们有高超的能力，也往往不是针对着解决某一个或某几个生产问题所能培养出来的。在研究物质新的运动规律过程中训练好的科学家，这种人常可以解决我们现在所意想不到的难题，具有开拓、创新的能力。从这个角度讲，基础科学研究对生产的一个重要贡献是培养人才，是把经过良好训练的人才转移到有关的部门中去，由他们去解决所遇到的各种问题。他指出，在他的实验室里，学生们是在检查人家看不到的东西，观察人家没有发现过的现象，在寻找新的现象和规律，他们目前正在做的工作也许与生产还没有直接的联系。有些人问这些都有什么用，他回答，他们才是真正把握新鲜的知识，敢于去打破已有界限，有所创新的人。许多公司单位例如 IBM 公司，Bell 实验室等都争着要这些人。这个道理其实很简单，郎平的排球扣杀技艺之高超为人所共知，但难道这不是她每天一系列的基本训练和台下无数次扣杀为基础吗？从这个意义上看，基础研究和生产的关系也有类似之处。他反复指出，希望在强调科研为生产服务的同时，要足够注意到基础研究对于了解物质运动规律和培养人才方面的重要意义。

五 大学要注意学生能力的培养

谈到大学的教学，李教授认为中国的大学一般讲知识的传授是做得很不错的，但在现代社会里要充分注意学生将来从事科研的能力。大学应提倡启发式的教学，而不应只是被动性地传授知识，把学生弄得太忙不是好的现象。比较好的做法是要让学生有一点多余的时间和精力，使其能发展自己的兴趣，学一些自己想学的东西。如果大学毕业时，同班学生所吸取的知识都一个样，则这种状况是不能令人欣慰的。他所希望的是同班毕业的学生，因兴趣不同而各人可以在不同方面有自己的独特心得，这方面学校应努力创造一些条件，例如早一些让学生参加研究工作或接触研究环境将是有益的。他结合自身的经历，谈到在读大学时曾问当时高年级学生，如果按照已安排的课程好好地去读会不会成为好的科学家，答案是否定的。于是他暑假没有回家，和大三的同学一起轮流自学自讲 Lewis 和 Randall 的热力学，在大二、大三时又到物理系选读了电子学、电磁学等课程，并利用晚上和物理系学生一起找来苏联的原子物理前两册组织研讨会进行自学。他讲，回忆起来当时学校虽然设备条件不好，师资力量不太强，但却有了自己学习的时间和环境，这都是从反面变为正面，使他没有浪费许多时间，去做没有意思的事，而是能够结合自己的兴趣学习不少物理知识，为以后的工作打下了良好的基础。到伯克莱读博士学位，跟从指导教授 2 年 10 个月，到写完毕业论文也是个非常艰苦的过程，教授每天见面几乎是同一句话，你昨天做了什么，今天打算做什么。然后自己去做，做的过程中出现的问题总要去想法解决，指导教授常指出：正因为我也不晓得才要你做。这样，许多方面都要自己去摸索，在一定时间内成果也不如人家的多，但是 3 年左右下来我学会了怎么做科学研究工作，而不是只懂得怎么替指导教授去做工作。现在李教授自己指导博士生也总是让他们自己从简单做起，而不是只看快出成果，让他们学会自己解决问题，这样对培养能力有好处。

谈到教学，李教授指出，伯克莱有一个好传统，那就是资深教授都要进行基础课程的教学工作。以他本人为例，目前的教学任务主要是为研究生讲反应动力学课程，每隔几年还要开出一些专门课，例如现在正在讲授分子束反应动态学，此外，他还要教大学部的物理化学和大一的普通化学。尽管得奖以后社会活动十分繁忙，但他明年又要参加大一普通化学的讲授和实验指导工作，学校不因为谁获奖而可少担任教学工作，他认为这完全是应该的。

六 赤诚的心愿

李教授十分关心我国化学事业的发展，1978 年以来，先后 5 次来到我国，协助有关单位建立实验装置，参加国内学术会议，介绍最新科学动态，指导开展科学研究工作。他说早在 1980 年时就曾向我国有关领导反映了化学在国计民生中的重要作用。他强调指出，虽然科学没有国界，但科学在社会中的发展都有其自身规律，中国在科学上的决策要和中国科学发展的规律相符合，才能最为有利。这方面国外的专家可以在不同的角度提出好的建议，但由于长期在外，对国情的了解就不如积年累月地在国内工作的科学家们。真正能够把握中国科学发展规律的首先是这

些在国内孜孜不倦地努力工作的人们，发展科学要充分尊重他们的意见，充分调动他们的积极性。他表示今年 5 月将再度来中国访问，他将继续尽力和我国同仁们一起为发展我国的科学事业，为四化建设作出贡献。

浅谈李远哲教授对分子反应动力学的贡献

韩德刚

(北京大学化学系 100871)

20 多年来，分子反应动力学（分子反应动态学）作为化学动力学的前沿阵地有了很大的发展。1986 年诺贝尔化学奖颁给著名的分子反应动力学专家 D.R.Herschbach，李远哲及 J.C.Polanyi 三人就是一个标志。李远哲教授是获得诺贝尔奖的第一位华裔化学家。对分子反应动力学和李远哲教授的研究成果，即使做一个粗浅的介绍，都非笔者能力所及。现仅就个人所知，举出在分子反应动力学发展过程中的几个事例，或许能由此窥见李远哲教授及其研究组对分子反应动力学的贡献。

一 交叉分子束

分子反应动力学的发展是与分子束、特别是交叉分子束方法与其在气相基元反应中的应用分不开的。李教授的研究工作特点之一就是依靠他独特的实验才能，最大限度地发挥了分子束这一方法的威力，解决了化学动力学中一些重要的难题。

交叉分子束方法的特点是化学反应可以在单次碰撞的条件下进行。初生态的产物分子可以不经碰撞地被检测（主要是测量它的角分布和速度分布），这就避开了一般化学反应过程的一个复杂化因素——伴随着化学过程而发生的分子与热浴间传能过程。利用分子束和激光技术，可以对分子之间的一次化学行为进行量子态和反应能量的选择、分配以及反应的微观机理等重要性质的研究。所获信息是经典化学动力学方法不能得到的。

早在本世纪 20 年代，M.Polanyi 就曾设想使两束分子碰撞以求出它们之间的反应截面。但当时的实验条件使他的设想不能实现，于是他转而设计了相当巧妙的扩散火焰实验法来研究碱金属与卤素分子的反应截面。事隔近 30 年，直到 50 年代，Bull 及 Moon(1954)和 Taylor 及 Datz(1955)才先后较成功地用分子束方法研究碱金属与卤素及其化合物的反应动力学。分子束方法在化学上应用之迟迟不能实现，其主要原因之一是产物分子检测的困难。根据计算，在典型的交叉分子束实验中，被散射至检测区的产物分子数约为每秒几个至几十个，这相当于产生的电流的下限为 10^{-18} A。如此微弱信号，一般检测手段是无能为力。当年 Taylor 及 Datz 所用的检测手段是表面电离装置，它是利用被检测的原子在某种金属丝上的电离作用产生了离子，再加以检测。被检测的原子电

离势必需较小，主要是碱金属，而金属丝必需有较大的脱出功，例如钨丝。这种表面电离检测器对碱金属及其某些化合物是非常灵敏的，但对非碱金属及其化合物则失去检测作用。由于表面电离检测器的发明及使用，在分子束动力学发展的初期历史上形成了一个“碱金属时代（Alkali age）”。在这个时期中，用分子束研究中性原子和分子之间的双分子反应只限于碱金属的物种。到 1953 年，Wessel 及 Lew 发明了用电子轰击方法使中性原子或分子电离。由于对不同的分子电离截面相差不多，所以此法就不限于碱金属。Quinn 等（1958）还使用了质谱仪吸收并鉴别产生的离子。但是，背景气（特别是电离室中的）的影响及干扰很大，不易获得必要的信息。

1968 年，李远哲和 Herschbach 等在哈佛大学设计制造了第一台实用高效的质谱检测器。他们用特殊设计的高效率电子轰击装置以及分区抽真空及深冷阱的办法克服了电离区的背景气的干扰，并且以四极质谱仪代替了一般的质谱仪，这就便于调节和优化高检测灵敏度和高分辨率之间的矛盾要求。他们还把束源固定而第一次采用可以转动的质谱检测器，这对氢原子束及其他需要高度真空的情况是有利的。用这台检测器，他们已能在产物分子流约为 10^3 分子秒⁻¹（相当于几个离子秒⁻¹）的情况下得到了重复的散射数据。此外，在检测器中还安放了飞行时间测定器和一台小型计算机，可以测量被散射产物的速度分布（即相对平动能分布）。李远哲等在芝加哥大学用这种仪器对 $F+D_2$ 反应进行了仔细的研究。在此之前，Pimental 用激光法，J.C.Polanyi 用他发明的著名的化学发光法都研究反应产物 FD 的内部能量分布，但不能测量 FD 的角分布。一般的分子束实验能给出产物的角分布及速度分布，但不能给出内部能量分布，而李远哲等的实验却第一次从所获得产物 FD 的角-速度等强线图的分析中直接得出了产物分子的振动能量分布。这个实验在 Levine 和 Bernstein 所著的“分子反应动力学”一书中被称为是“划时代的”的实验。Bernstein 在他的一本关于分子束的专著中说：“分子束散射的大多数近代的研究工作都使用了李远哲等所示范的电子轰击电离、质谱过滤检测的精巧装置”（见图 1）。

由于这种高灵敏度、普遍适用的检测器的诞生，使得对中性原子和分子的分子束研究能越出碱金属物种的局限，使分子束研究脱离了原来的“碱金属时代”而进入文献中所谓的“有机物时代”（Organic Age）。

二 单分子反应 RRKM 理论的验证

1951 年，Marcus 把单分子反应的 Ramsperger - Rice - Kassel (RRK) 理论（1929—1931）纳入到过渡态理论范畴，建立了现代单分子反应的 RRKM 理论。其后，Rabinovitch 等人的研究工作使 RRKM 理论成为实际上便于广泛应用的单分子反应速率理论。RRKM 理论的一个重要基本假设是：多原子分子分解或异构化反应的必要和充分条件是分子的总能量（内部能量）大于某一阈能值 E_0 。这个假设意味着分子的能量可以在总能量固定下的所有可及的振动量子态间快速自由地传递，这就是所谓的分子内能量的随机化（randomization）。符合这个假设的分解称为统计的分解。

1960 年 Butler 等首次用次甲基与环丙烷双分子加成的化学活化方法证明了甲基环丙烷分子中的能量随机化。此后许多类似的实验证明了 RRKM 理论的这个假设普遍成立。可是在 1970 年, Rynbrandt 和 Rabinovitch 用化学活化的方法却发现了当时认为是唯一的一个“非随机化”分子:

■

他们认为, 化学激活能在这个分子的 2 个三碳环之间的传递有“瓶颈效应”, 因而能量随机化在分解之前不能完成。这个发现之后, 是否还能找到其他“非随机化”分子就成为一个热门的研究课题。

李远哲认为, 以前的证明都是用化学活化方法, 如果用交叉分子束方法做同样的实验则有两个优点: 首先, 互相碰撞的原子(或自由基)和分子的速度可以控制, 因而形成的激活络合体的总能量可以定义在 1kcal/mol 之内; 其次, 反应是在单次碰撞条件下进行, 激活络合体形成之后并无分子间传能, 所以实验所测得分解产物分子的角分布和速度分布以及互相竞争的反应通道的相对速率只取决于络合体分解前分子内传能的效率。1972 年, 李远哲等在芝加哥大学用交叉分子束方法研究了 F 原子与烯烃、双烯烃、芳香及杂环等 30 多种有机分子的反应。测定激活络合体分解产物分子的角分布及速度分布。研究结果显示, 单分子反应的统计理论对这些反应并不完全适用, 因而改进了 RRKM 理论。

三 红外多光子解离 (MPD)

60 年代激光的发明以及其后激光技术的快速发展几乎给所有的科学部门注入了崭新的内容。在化学领域中, 激光化学作为一个新的分支出现就是一个标志。近年来, 在激光化学中最使人感兴趣的课题莫过于 70 年代初发现的多原子分子的红外多光子解离现象了。

1973 年 Letkhov 等报道了 SF_6 分子在强红外光辐射的作用下可以同时吸收几十个光子而解离, 而这种多光子解离还具有很高的同位素选择性。这一发现对于多年来人们设想的利用红外光子的吸收激发分子中某一特定的振动模, 因而产生“选模化学反应”的愿望有了一个突破。MPD 的发现带来了许多急需回答的问题。例如分子为什么能同时吸收几十个红外光子? 为什么 MPD 有选择性? 被多光子激发的分子中的能量如何分布? 被激发的振动模是否就是解离中直接断裂的模? MPD 的动力学机制是什么? 等等。许多国家的物理学家和化学家立即投身于 MPD 的研究, 大量的研究工作接二连三地发表于国际的各种杂志上。在短短十几年间, 对于 SF_6 的光谱以及红外多光子激发的机理及选择性等问题都获得了较满意的解决。正如李远哲教授所说, “由于许多国家的科学家的密切合作而使这一新领域在如此短的时间内获得如此快的发展, 这是科学史上可喜事件”。

自 1976—1979 年, 李远哲领导下的伯克莱科研组在解决 MPD 的问题中, 特别是 MPD 的动力学实质上作出了突出的贡献。Bernstein 在他的专著中说: “主要是由于李远哲等的激光分子束实验的结果使对于 MPD 的

kcal/mol 是非法定计量单位, 鉴于原文为 1987 年所写, 故文中未改 ($1\text{kcal/mol}=4.184\text{kJ/mol}$)

诠释现在几乎完全清楚了”。

文献中报道的大部分 MPD 研究都是在气体反应池中进行的。在这些实验中，分子间的碰撞无法避免。这使得对实验数据的解释不太可靠，有时甚至出现矛盾。伯克莱科研组设计了激光分子束装置（图 2），从超声喷嘴射出的 SF_6 分子束与聚焦的 TEACO_2 激光束在碰撞中心以 90° 相交叉，自碰撞中心散射出的解离碎片的检定及分析以及它们的角分布的测量是用一个抽至超高真空、能转动的质谱检测器完成的。在某散射角度碎片的速度分布用时间飞行器来测量。这个实验的特点之一是激发和解离是在无碰撞条件下进行的；其二，与其他人的实验不同，他们专门做了解离碎片的平动能分布，因为这个分布可以提供反应的势能面上临界络合物区的特性，这对阐明 MPD 的动力学是很重要的。

李远哲等人对 SF_6 的 MPD 进行了仔细的研究，同时还对一系列多原子分子的单键断裂解离（如 CF_3X ）、三中心（如 CHF_2Cl ）及四中心（如 CH_3CCl_3 ）的消去反应进行了 MPD 的动力学研究。现以 SF_6 的 MPD 为例，说明他们获得的下列重要结果：

（1）所有实验中，解离反应都是按活化能最低的反应通道（与热解离相似的通道）进行。他们发现 SF_6 并不像 Letkhov 所说，按 $\text{SF}_6 \rightarrow \text{SF}_4 + \text{F}_2$ （阈能为 105kcal/mol ），而是按 $\text{SF}_6 \rightarrow \text{SF}_5 + \text{F}$ （阈能为 77kcal/mol ）通道进行。 SF_4 是在高激光能量的次级解离产物，而 F_2 在产物中从未被发现。

（2）从角分布及速度分布可知，碎片的平均反弹能很小，只有 $2\text{--}3\text{kcal/mol}$ （相当于 1 个 CO_2 激光光子能量）。因此，若 SF_6 在解离前吸收了多于 1 个的许多红外光子而被激发至解离能级之上，则此过剩能量仍贮存于 SF_5 内的各个内部自由度上。

（3）从碎片的速度分布分析，如果 SF_6 解离是选模的，则速度分布应向高能量延伸，实际上产物分子峰值位于动能零点指出，多光子激发而未解离的 SF_6 分子中的能量是完全随机化的。

（4）由以上的结论，李远哲等认为，单分子的 RRKM 理论可以应用于被激发的 SF_6 的解离。他们计算了理论的碎片平动分布并与实验测得的分布比较，发现与实验符合，并由此计算得知， SF_6 解离发生在解离阈（ $E_0=29$ 个 CO_2 激光光子）以上的相当于吸收 $7\text{--}11$ 个光子的能级间。因此得出每个 SF_6 分子吸收了 $36\text{--}40$ 个红外光子的结论。

伯克莱研究组对 SF_6 等分子的研究指出，利用 CO_2 激光器的红外多光子过程产生选模反应是不大可能的，因为激发能在解离之前已随机化。最近李远哲教授用真空紫外激光激发 CH_2BrI 分子，获得了可喜的结果。

以上仅举三个实例，远不能包括李远哲教授的全部研究工作，但从这里也可以看出他利用交叉分子束方法所做出的贡献的一部分。

1987 年诺贝尔化学奖获得者之一

——J.M. 莱恩教授

吴成泰 何永炳
(武汉大学化学系 430072)

1987 年诺贝尔化学奖授予美国化学家彼德森 (Charles J. Pedersen)、克拉姆 (Donald James Cram) 教授和法国化学家莱恩 (Jean-Marie Lehn) 教授三人, 表彰他们先后发现一类具有特殊结构和性质的环状化合物, 为实现人们长期寻求合成与天然蛋白质功能一样的有机化合物这一目标方面取得了“开拓性的成就”。

彼德森 (生于 1904 年) 曾在美国杜邦公司工作。1962 年, 他在合成双 (邻羟基苯氧基)-乙基醚时, 意外地发现了一种分子结构形似皇冠的大环聚醚化合物, 他称之为“冠醚” (crown ether)。经过 5 年的深入研究, 他于 1967 年在日本东京举行的国际第十届配位化学学术会议上首次报道了他的系统研究成果, 并发表了两篇开创性的论文, 详尽地阐述了冠醚化合物的合成方法及其对金属离子特殊的络合行为。

1968 年, 年仅 29 岁的法国路易·巴斯德大学莱恩教授和他的合作者, 以巧妙的设计思想、精湛的实验技术合成了一类分子结构像土穴一样的大二环型化合物——“穴醚” (cryptand), 同时研究了穴醚化合物对金属离子发生络合作用的特异行为。

彼德森和莱恩的重大发现和卓越研究, 已被化学界公认为是现今蓬勃发展的冠醚化学 (或称大环聚醚化学) 的里程碑。

美国加州大学洛杉矶分校的克拉姆教授在彼德森的“基本性发现”的基础上, 合成和研究了一系列具有光学活性的冠醚化合物, 试图模拟酶和底物的相互关系, 以具有显著的“分子识别”能力的冠醚作为主体, 有选择地与作为客体的底物分子发生络合作用, 从而创立了“主-客体化学” (Host-Guest Chemistry) (也称“主-客体络合物化学”)。

莱恩以极大的精力合成了结构复杂的大二环、大三环和大四环型的穴醚化合物, 且在分子识别的研究中找到了“能够决定分子相互识别, 像是一把钥匙开一把锁那样相适合的能力的”结构因素, 并于 1978 年提出了“超分子化学” (Supramolecular Chemistry) 的概念。

纵观以上的发展过程, 可以看出, 这三位化学家相互发展了对方的研究成果和经验, 为化学研究中最活跃的和不断扩展的领域之一的主-客体化学和超分子化学奠定了具有深远意义的基础。

笔者有幸于 1980 年和 1986 年分别赴莱恩教授实验室工作和学习, 并于 1980 年接待过他在我校的访问和讲学。对于他荣获诺贝尔化学奖, 我们由衷地感到高兴, 同时对于莱恩对笔者个人的友谊和关怀以及悉心的指导和帮助, 更是永志不忘。值此, 我们愿将莱恩留给我们的深刻印象介绍给未来的化学家, 期待着你们为祖国争得享名世界的荣誉。

莱恩于 1939 年 9 月 30 日出生在法国下莱茵 (Bas-Rhin) 地区的罗塞姆 (Rosheim)。他父亲是一个管风琴演奏者。他在斯特拉斯堡市路易·巴斯德大学完成学业之后, 在法国著名化学家乌里松 (G. Ourisson) 教授

指导下完成了博士论文，并于1963年获法国国家博士学位。嗣后，他在美国著名化学家、诺贝尔化学奖获得者伍德瓦德（R.B.Woodward）实验室做博士后研究工作。回国后，他选择了教师职业，在路易·巴斯德大学任教。1966年，他被提升为讲师；1970年晋升为教授；1979年被聘为法兰西学院教授，美国哈佛大学、英国剑桥大学、瑞士苏黎士高等工业技术学校、德国法兰克福大学和西班牙巴塞罗那大学等校的客座教授。

从60年代初开始，莱恩在法国科学技术研究中心（CNRS）的资助下，组织和领导了路易·巴斯德大学Le Bel研究所的物理有机化学实验室。30余年来，他在国际刊物上发表了数百篇研究论文。由于其卓越的研究成就，他曾多次荣获法国国家和法国化学会的最高奖励。1985年以来，他被选为法兰西科学院、美国科学院和英国皇家科学院院士，在国际化学界享有很高的声誉。

莱恩的科学研究方向是非常广泛而又相互联系的，现扼要归纳起来，大致有以下7个方面：（1）理论有机化学：应用量子力学的《从头算起》方法研究分子构象的能垒以及有机分子及其络合物的电子结构；（2）分子动力学：研究液体结构和分子运动，以及在生物物理研究中，中性载体的分子动力学；（3）穴醚化合物的合成及其络合物的研究，包括复杂结构的穴醚对金属离子的络合选择性和负离子反应活性的研究；（4）分子络合物的研究：分子络合物的合成和包络其他分子的络合物的生成研究（例如“Cascade”串联型络合物等）；（5）分子催化：小分子活化、光解水以及模拟酶的水解催化作用等；（6）有机分子和碱金属离子的专一迁移系统研究，包括离子载体的合成和性质研究；（7）核磁共振研究：采用富里叶转换核磁共振谱仪研究异核络合物的核磁共振谱，以及分子的四极矩研究。这七个方面是相互联系的，并且注重基础理论研究和开拓新的应用前景结合起来，因而他和他的同事们的研究受到学术界和实业界的关注。

莱恩所创立的“超分子化学”这个新领域，正是他长期在研究穴醚及其络合物、分子识别、分子催化和分子动态学诸方面所取得的成果的基础上发展起来的。他既继承前人的学术思想和研究成果，又在新的实验结果中融合着创新和开拓精神。众所周知，在许多生物化学反应中，分子的识别过程，像酶和底物的识别或在选择性传递过程中载体和底物的识别，对深入研究生命体的运动有着极其重要的作用。因此，对自然的模拟以及对模拟分子识别过程所设计的模型体系的研究，首先要求设计合成具有特定结构的分子作为接受体，使其能识别底物。莱恩认为，基于共价结合的分子化学（molecular chemistry），是借共价键结合而成分子接受体，这种受体是不尽完善的。若考虑到使受体具有选择络合离子或分子的结构形式和能力，且又使底物可借各种分子内作用（电性作用、氢键、范德华作用力以及近距离斥力等）与受体结合，这样就导致分子的“聚集”。莱恩称其为“超分子”（Supramolecule）。超分子化学就是分子内键合和分子聚集的化学。超分子兼有分子识别、分子催化和选择性迁移的功能。莱恩教授及其合作者的大量工作使超分子化学的研究日益推进，展示了充分调节分子体系、发展新的化学分支的崭新的前景。

莱恩在科学上的建树，是他勤奋努力的结果。他认为：“那些认为

科学难搞的人，其实就是不愿付出心血之辈。”他常说：“干我们这一行，每一秒钟都是可贵的，是不能浪费的。我们没有选择的余地，一天只有 24 个小时！”笔者在和他的接触中，深深地感到了这一点。他每天工作 14—15 小时，大多数节假日都在实验室里渡过。有次笔者在谈及研究工作的进展时，感叹地引用了一句法国谚语：“巴黎不是一天建成的”，他听后很激动。他认为：“每个人都要有敏锐的判断力，已经开始做的事情，就要坚持不懈地做下去，不可半途而废；需要继续做的事情就要有充分的勇气坚持做到底。”他这种坚韧不拔的精神，无疑对我们每个人都是一次鼓舞。

莱恩教授在科学实践的道路上，是一位既富有想象和探索精神而又实实在在的学者。他从不满足已有的成绩，而是经常地在课堂上和实验室里向人们提出许多新奇而有趣的问题。他说他“喜欢到未知领域里去解决某些难题”。他很谦虚，乐意与访问教授、博士生，乃至刚进实验室的青年学生讨论和研究问题。当有了新的构想，他就立即和别人一道搞设计和亲自动手实验。他非常热情地支持新的探索，鼓励青年人潜心钻研，但又严格要求他们“一刻也不要离开自己的实验台”，要有信心和勇气，“没有努力也便没有成功。”

莱恩教授获得诺贝尔化学奖，既是他个人的荣誉，也是法国化学界的荣耀。自 1935 年法国化学家约里奥·居里夫妇因在人造放射性元素的合成和研究方面的成就而获得诺贝尔化学奖以来，他是唯一的荣获诺贝尔化学奖的法国化学家。

在结束本文时，还要提到莱恩教授对我国和我国科学事业的发展所寄予的深切期望。1981 年，当笔者将离法返国时，他热情地举行了他的“中国之行”介绍会，放映幻灯片，介绍中国的教育和科学研究事业及各地风光。他认为最幸运的事情莫过于亲耳聆听中国编钟的优美音韵。他高度赞扬中国文化的伟大，相信“中国一定会成功，全世界都会景仰中国”。

今天莱恩的成功对我们是很大的激励，愿我国青年化学家以莱恩的精神勉励自己，勇攀高峰，为祖国、为人类做出更大的贡献。

揭开光合作用之谜 ——1988 年诺贝尔化学奖简介

赵匡华
(北京大学化学系 100871)

德意志联邦共和国的三位生物化学与结晶化学家 Johann Deisenhofer、Robert Huber 和 Hartmut Michel 由于成功地解析了细菌光合作用反应中心的立体结构，阐明了其光合作用的进行机制，共同荣获了 1988 年诺贝尔化学奖。

Deisenhofer 生于 1943 年，曾在 Martinsried 的 Max Planck 生物化学研究所从事研究，于 1974 年获得博士学位，1987 年接受美国德州大

学达拉斯分校与休斯敦医学研究所聘请筹建一个 X 射线结晶学研究中心。Huber 生于 1937 年，曾在慕尼黑科技大学从事研究，获得博士学位，目前正在指导一个高难度的 X 射线结晶学实验室的工作。Michel 生于 1948 年，曾在维茨堡大学学习、研究，于 1977 年获得博士学位，其后在 Max Planck 生化研究所工作了 8 年，1987 年转移到法兰克福的 Max Planck 生物物理研究所。而这项获奖工作是他们三人共同在 MaxPlanck 生化研究所完成的。

光合作用是将光能转化为化学能的最重要途径。地球上的生物几乎都直接或间接依赖光合作用的产物而生存。而复杂的光合作用进程中最关键的一步是光合作用反应中心里的物质接受光能释放出电荷，并将电子转送到细胞中引起化学合成反应，从而将光能贮存起来。而光合反应中心的结构却是极其复杂的，一般由数万个原子构成。为了探明光合反应中心的作用机制，就必须测定这种复杂晶体的立体结构。

1979 年首先由 Michel 开始制订了这项计划。他选择了一种较植物更为简单的紫色光合作用细菌 (*rhodospseudomonas viridis*) 的光合作用反应中心作为研究对象，它是一种细胞膜蛋白质-色素复合体 (integral membrane protein-pigment complex)。为了进行这项研究，他必须完整地分离、培养出这种晶体，并在较低温的暗室中取得有关它的数十万个 X 衍射数据，并加以处理而确定出具有高解析度的晶体构造。这在当时是个难度极高，简直是件“不可能的使命”。Michel 经过一年的努力，于 1980 年利用蒸气扩散法成功地培养出了这种晶体，初步的 X 射线衍射分析结果判断可用高解析度衍射技术来确定其结构。1982 年后他们三人开始合作，进行结构解析工作。

由于这种晶体中含的 70% 以上的溶剂，晶胞参数为 $a=b=22.35\text{nm}$ ， $c=11.36\text{nm}$ (属四方晶系， $P4_32_12$ 空间群) 反应中心又含有细胞色素 C (cytochrome, 分子量约 38000)、H-亚基 (H-subunit, 分子量约 35000)、M-亚基 (分子量约 28000) 及 L-亚基 (分子量约 24000) 等 4 个细菌叶绿素 b, 2 个细菌脱镁叶绿素 b, 1 个铁蛋白, 4 个血红素基质, 及 1 个甲基萘醌 (menaquinone)。因此，为了保持晶体的稳定，于是他们在 -2 的暗室中以转动照相法收集衍射信息，包括 5 个含重原子的衍生物，共使用了 34 个晶体，收集了近百万个衍射点资料。1984 年发表了他们的晶体构造解析和判读结果的初步报告。

1985—1986 年他们进一步判断了各亚基蛋白质的氨基酸序列 (其中两个序列由核酸序列转换)，并探讨了该构造与电子传递机制的关系；而且发现 L-与 M-亚基蛋白与植物第二光合作用系统的 D_1 与 D_2 单元蛋白颇为相似，因而提出植物光合作用与细菌光合作用的反应中心有相同的构造和机制的见解。随后他们又将该构造结果利用于解析另一细菌 (*R. sphaeroides*) 光合反应中心的立体结构，取得成功。这样，不仅验证了所确定结构的正确性，而且也将在制备紫色光合作用细菌反应中心的过程中所失落之辅酶 Q_b 定位。至此，有关反应中心的各主要作用机制除单向电子传递问题外都得到了解决。

根据纽约时报对这项研究课题和三位科学家的描述，其成功是无所畏惧、固执顽强、讲求实际、不计琐细和斯巴达式苦干精神的展现。

他们的工作成果不仅解释了细菌光合作用机制，而且可扩展到植物光合作用，使光合作用的研究呈现出光明的前景，为人工合成光合物质迈出了第一步。由于光合作用反应中心是一个整体性细胞膜蛋白质复合体，其结构得以高解析度 X 射线衍射技术加以确定，这是首例，而人体内的激素作用以及传染性病毒作用的关键物质也是这类复合物，因而更显示出了他们这项工作的广阔前景和深远意义。

据悉，Michel 和 Deisenhofer 与柏林自由大学的物理学家和理论化学家合作，进行理论计算，认为非对称核因素（nuclear Frank-Condon factors）与电子耦合的共同效应极可能是单向电子传递的主要原因。其研究结果已于 1988 年发表。

1988 年诺贝尔化学奖的启示

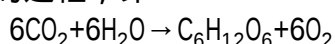
程迺乾

（北京大学生物系 100871）

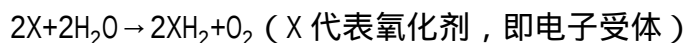
在众多强有力的竞争者中，三位德国科学家荣获 1988 年诺贝尔化学奖。他们是 Hartmut Michel、Johann Deisenhofer 和 Robert Huber。他们的功绩在于首次得到了可供 X 衍射结构分析用的细菌光合反应中心的膜蛋白结晶，并测定了这一膜蛋白-色素复合体的高分辨率的三维空间结构，从而对阐明光合作用的光化学反应的本质作出了极其重要的贡献。回顾他们的成功之路，对科学工作者是会有所启发的。

首先，他们选择的研究课题具有重大的意义。“光合作用反应中心的大分子结构与功能”这一课题，不仅具有十分明确的生物学意义，而且对自然界的能量转换过程也是极为关键的问题。

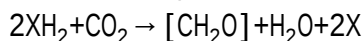
众所周知，光合作用是我们这个地球上最重要的一种能量转换过程。生物界就是依靠光合作用而生存的。它是在绿色植物中，二氧化碳和水合成糖、释放出氧的过程，即



其作用机理是：叶绿素吸收光能进行光化学反应，把水分解成 $[\text{O}]$ 和 $[\text{2H}]$ ，释放出 O_2 ，氢则经光磷酸化反应形成 ATP（三磷酸腺苷），再用 ATP 的能量固定 CO_2 ，还原后合成糖。其中，需要光的过程叫“光反应”。总反应式为



不需要光的过程叫“暗反应”，总反应式为



光合作用广泛地存在于各种植物、藻类和细菌当中，虽然在不同的生物体中有不少重要的差异，但其光能转换成化学能的基本效应是相同的。实际上，光合作用过程在生物体内是由许多个反应链锁所构成的。若干年来，许多科学家在探索着反应链锁中的每一个细节，不断地深入地认识这个反应过程，其中最为关键的步骤是光反应中的最初阶段，也就

是由光子引起电子传递的这一步。图 1 为细菌中发生的这一过程的示意图。

图 1 细菌光合反应初始过程示意图

光子 ($h\nu$) 在叶绿素分子上激发出电子, 然后, 电子沿着图 1 中实线箭头所示方向进行传递。最早被光子激发的叶绿素分子在传出电子后又能从细胞色素 C 分子 (并联有 4 个血红素分子) 得到电子, 即细胞色素 C 分子能使氧化后的叶绿素分子还原, 这样, 叶绿素分子就可继续受光子的激发而不断地引起电子的传递。这是根据生物化学反应而作出的推论。长期以来, 人们总希望从分子的结构上直接来证明光子是首先激活了哪一个叶绿素分子, 并引起了以后一系列的反应和能量传递过程。正是 Michel 等三位科学家对这一课题进行了卓有成效的研究工作, 确切地回答了这一问题。

Michel 等成功地从一种紫色光合作用细菌——绿红极毛杆菌 (*rhodospseudomonasviridis*) 中提纯了光合作用反应中心。这是一个完整的膜蛋白-色素的复合体。他们不仅完整地分离提纯了这一大分子复合体, 而且培养的晶体尺寸大到足够作 X 衍射晶体学的测定。他们收集了几十万个 X 光衍射点的数据, 从而作出了高分辨的三维空间的结构分析。这一整体组装的生物大分子——膜蛋白-色素的复合体包括两个部分: 一部分是 4 个蛋白质亚基, 分别表示为细胞色素 C 亚基 (cytochrome-C, 分子量为 38000), H 亚基 (H-subunit, 分子量为 35000), M 亚基 (M-subunit, 分子量为 28000) 和 L 亚基 (L-subunit, 分子量为 24000), 以上 4 个成分的分子结构如图 2 所示。

图 2 表示的组装大分子结构是包埋在细菌的光合作用类囊膜上的, 其中, 细胞色素 C 位于膜的外面, L 亚基和 M 亚基是横跨在膜上, H 亚基只是部分穿越细胞膜。值得一提的是, Michel 等在测定这些膜上蛋白质亚基定位的同时, 他们完成了以上各种蛋白质的氨基酸序列的测定, 在此基础上, 他们发现光合细菌中的 L 亚基和 M 亚基与植物当中的第二光合系统中的 D_1 亚基和 D_2 亚基基本相同, 从而提出细菌与植物这两种类型的光合作用有共同的结构与作用机理。

组成膜蛋白-色素复合体的另一部分与蛋白质亚基紧密相连, 它包括 4 个细菌叶绿素分子, 2 个细菌去镁叶绿素分子和 2 个醌分子还有一个铁硫蛋白, 如图 3 所示。构成了一个具有对称性的结构: 最上面的一对叶绿素分子构成了复合物的头部, 紧连着的是螺旋式悬垂在两边的分子链, 每边都有一个叶绿素分子, 一个去镁叶绿素分子和一个醌分子, 中心则是铁硫蛋白。由于对称性很好, 如果沿着反应中心的长轴将一侧的分子链旋转 180° , 就可以得到这个分子的完整构型。Michel 等所得到的 X 衍射结构分析结果提供了确切的证据, 说明了色素与膜蛋白的连接关系: 色素是与 L 亚基和 M 亚基所形成的疏水基团相连; 此外, 头部的叶绿素分子对、中间的去镁叶绿素都与这些蛋白质亚基上的氨基酸侧链形成了氢键, 这样构成的分子复合体包埋在光合作用类囊膜上就能顺利地完光驱动的电子传递过程。

由于吸收光谱和电子自旋光谱学的应用, 有人已揭示过光吸收过程中的某些细节, 但学术界一直有不同的见解, 直到 Michel 三人将反应中

心的大分子空间结构阐明以后，才从分子的电子密度图上得到了最终的结论：是头部的叶绿素分子上的电子被光子所激活，然后，被激活的电子通过反应中心的分子链开始了一连串的电子传递过程，首先传到邻近的叶绿素分子和去镁叶绿素分子，然后再传到苯醌，进而形成了一个跨膜的电离过程并提供了储存能量，最终合成了糖。图 3 所表明的电子传递时间序列与这个分子空间结构的框架是完全吻合的。这样就把人们对光合作用的认识推进到一个前所未有的深度，因而 Michel 等人的科学研究工作得到了普遍的赞赏，一致认为他们确实解决了自然科学中的一个重大问题。正是由于他们目标明确，思路对头，才使他们走上了一条成功之路。

当人们仔细分析他们的实验过程和研究成果时，就会发现他们取得这一重大成就的关键，是制备出了可供 X 衍射结晶学分析用的膜蛋白的结晶。这一直是许多结晶学家多年来梦寐以求的目标。在蛋白质结晶学研究中，重要的竞争之一就是看谁能制备出可供 X 衍射用的三维结晶，因为只有当结晶尺寸足够大，才能收集到高分辨的数据，在原子水平上测定其空间结构。然而，多数生物膜是由不导电的脂类双分子层和镶嵌在双分子层内的膜蛋白所组成的，由于膜蛋白分子中一部分是亲水基团，而另一部分是疏水基团，因而提纯的膜蛋白分子在水溶液中就很难形成整齐的晶格排列。有不少结晶学家曾企图用蛋白水解酶把膜蛋白的疏水部分和亲水部分分开，然后再培养结晶，都没有成功。因为对膜蛋白这样处理，一方面破坏了整个膜蛋白的完整性，甚至使膜蛋白变性；另一方面要把膜蛋白酶解成溶于水和不溶于水的两部分，也是极其困难的。尽管人们从不同的途径进行了探索，但制备膜蛋白结晶的企图总是以失败而告终。多次的失败，使得许多学者，包括一部分有名望的结晶学家形成了一个概念，即认为膜蛋白不能形成结晶。事实上，迄今所解出高分辨结构的蛋白质都是可溶性的蛋白质，没有一个是真正的膜蛋白。所以，当听说 Michel 要做膜蛋白的结晶时，人们开玩笑地说他“发疯了！”。在这严峻的形势面前，Michel 以大无畏的精神，迎着困难前进。首先，他深入了解了他所研究的细菌膜蛋白，发现这种膜蛋白在活细胞中本来就或多或少地以二维结晶的形式存在，这就意味着这种膜蛋白具有形成三维结晶的可能性。同时，他又进行了认真的分析，知道蛋白质分子内部不仅有结构水的存在，而且在可溶性蛋白质排列成晶格的过程中，水分子起了非常重要的作用。有了这些想法以后，经过反复的试验，Michel 终于发现了一种新的清洁剂（octylglucoside），可以满意地将膜蛋白从生物膜上分离出来而不引起变性。然后，他采取了关键性的步骤，即利用了双亲和（即既有亲水成分，又有疏水成分）的小分子，有效地将清洁剂分子从蛋白质分子中除去。这些小分子在蛋白质的晶格中能代替水的位置。用这一方法，Michel 用硫酸铵加清洁剂体系和亲水脂分子体系培养出了细菌视紫红质（bacteriorhodopsin）和 porin 晶体，以后又培养出了高于 0.25nm 分辨率的光合反应中心的晶体。Michel 回忆说：“第一次看见这种结晶的时候，那是我们最兴奋和激动的时刻”。从上述可见，他们能获得这种结晶，并不是一种机遇，而是由于他们具有认真、严谨的科学态度和百折不挠、勇于克服困难的顽强精神。

人们一致公认，是 Michel 和他的同事们在膜蛋白结晶的研究工作中获得了惊人的突破。德国 MaxPlanck 研究所的休伯实验室是 Michel 等人获奖工作的主要基地。R.Huber 本人是一个苦干实干的榜样，他花在实验室的时间比一般人更长，无论晴雨，他每天从上午九时一直工作到晚上七时，每周工作六天半。J.Deisenhofer，人们对他的评论是，看上去他性格温和文静，但实际上是个无所畏惧的人，是一个典型的、固执的、具有奉献精神的科学家。

由上述可见，在获得一项重大的科学成果之前，科学家们要付出多少艰苦卓绝的努力。

科学发展到 80 年代，许多重大的科研项目往往要求有多种学科的协同研究才能取得进展和突破。三位科学家所从事的光合反应中心大分子结构与功能的研究就很典型地反映了这一特点。这个课题如果没有植物生理学家、生物化学家、化学家，特别是结晶化学家的共同努力，要想取得成功是不可能的。

在 1981 年，Michel 得到了膜蛋白的结晶，尽管在这方面他已积累了不少经验与技术，但他充分认识到靠自己单干是不行的，他说：“这个课题对一个人来说实在太大了。”第二年夏天，他访问了 Martinsried 市的休伯实验室。在那里，他作了学术报告和充分的交流后，决定与 Huber 和 Deisenhofer 进行全面的合作。有悠久历史、享有盛誉的休伯实验室，在晶体结构分析的研究中发挥了巨大的作用。Deisenhofer 和 Huber 在化学，特别是结晶化学领域中，有深厚的理论基础和高超的实验技术。他们对三维空间结构进行了精确的测定和精辟的分析，经过两年的努力，终于完成了光合作用反应中心的大分子结构分析工作。他们三人之间这种全面的合作，是他们在通往诺贝尔奖的道路上迈出的关键一步。

在整个研究过程中，三位科学家互相支持、互相尊重、融洽相处，配合默契，并且还与其他有关的科学家进行了卓有成效的、高水平的合作。在 Michel 取得突破性的进展之前，他初步摸索了膜蛋白结晶的方法，但还没有直接将此方法应用到光合作用反应中心的研究，而是把这方法应用于另一种细菌的膜蛋白——细菌视紫红质。这时 Michel 在 Wurzburg 大学与 Oesterhelt 进行合作获得了二维结晶，虽然当时没有能够获得可供 X 衍射用的三维结晶，但 Michel 说：我们用于细菌视紫红质所发展起来的技术和方法，后来用于光合反应中心时获得了成功。他坦率地告诉朋友：“是 Oesterhelt 一直鼓励和支持我开展这项工作，没有他的帮助我差点放弃这项研究。”为此，他曾提醒诺贝尔基金委员会不要忘记 Oesterhelt 的功劳。又如在他们取得重大成果的后期，为了解决单向电子传递的机制问题，Michel 和 Deisenhofer 又与柏林自由大学的物理与理论化学家密切合作，经过理论计算，提出了非对称核因素与电子耦合的共同效应很可能是单向电子传递的主要原因。从以上这些事例中可以清楚地看到，综合不同学科领域的知识，攻克尖端科学课题，并发扬高尚的科研协作精神，是当代科学家取得成果的重要因素。

综上所述，1988 年诺贝尔化学奖的确给了我们多方面的启示。它告诉我们：首先要会选择有重大科学意义的课题；一旦目标明确，就要以坚韧不拔的毅力为最终获得成功而勤奋地工作；在研究过程中还要不断地向不同学科领域的人学习，并发扬高尚的科研协作精神。也就是说，

成功的科学家不仅要有敏锐的科学思维，而且应具有良好的科学素质和品德。回顾诺贝尔化学奖过去并展望未来，可以清楚地看到，在我们的学科领域还有许多意义重大的课题等待着人们去研究，去探索。记得英国剑桥的 A.Klig 博士（他由于创立了生物大分子三维重构而获得 1983 年诺贝尔化学奖），在访问笔者工作过的实验室期间曾经指出：现在有许多生物学家和化学家共同选择了生命科学中的重大课题，特别是蛋白质与核酸生物大分子的结构与功能以及大分子改造等问题，应用了生物学、化学和物理学等多学科的知识和方法开展了综合性的研究工作，一旦解决了关键性的问题，就可能再次通往巨大成功的旅途。生命科学之迷不断地向我们挑战，让我们勇敢地迎接挑战吧！

1989 年诺贝尔化学奖获得者简介

赵匡华

（北京大学化学系 100871）

1989 年诺贝尔化学奖颁发给了美国耶鲁大学生物系的奥特曼（Sidney Altman）教授和科罗拉多大学化学系的切赫（Thomas Robert Cech）教授，以表彰他们在研究“核糖核酸（RNA）具有催化性能”方面所做出的卓越成就。

奥特曼，1939 年生于加拿大，毕业于美国麻省理工学院，其后获得科罗拉多大学博士学位，1971 年以后一直任教于耶鲁大学。切赫生于 1947 年，在美国柏克莱加州大学获得博士学位，并在麻省理工学院从事博士后研究，1978 年后任教于科罗拉多大学。

长久以来，生物化学家们一直认为：只有由 20 余种氨基酸所组成的蛋白质分子，由于其氨基序列在排布上的多样性，能够筑起特定的三度空间骨架结构，从而可能具有催化活性，即成为酶蛋白。它们可提供催化反应场所，即酶的活化中心，而可选择性地只允许特定的基质进入；构成酶活化中心骨架的各种氨基酸，其支链官能基则可适度地稳定基质转化成产物。因此生化反应才得以在酶分子催化的情况下顺利进行，其速度可比无酶分子催化的情况下加快 10^6 — 10^{12} 倍！生物体内就是借助这些上百成千种的酶分子依序协力催化，而使得各种生化反应得以在室温的环境下完成。

在 70 年代时，生物化学家们已纯化结晶了数百种酶分子，更掌握了数千种的酶活性，而这些具有催化活性的酶分子都无例外地是蛋白质。所以当奥特曼提出 RNA 分子居然也可以有生物催化功能，而且可进行催化反应的部位（即活化中心）和被催化而进行反应的部位（即基质）居然可同处于一个 RNA 分子中，即同一分子的不同部位分别扮演催化者与基质的角色，这当然会在生物化学界中引起巨大震撼。

在 70 年代后期，奥特曼在研究 RNA 的催化功能时，首先发现原生动物 *Tetrahymena* 中所存在的一种较大的 t-RNA（指 pre-t-RNA），当它“修改”为较短的功能性 26St-RNA 的过程中并没有蛋白质型态的酶参与裁剪

过程，而是由自我准确地切断（磷酸键水解）它中间的一截 413 个核苷，再由其头尾两段又接合成终极 t-RNA。他并且判明能发挥催化功能的正是这段含 413 个核苷的“插入序列”（intervening sequence 缩写为 IVS），所以 Tetrahymena 的 t-RNA 的成熟是自我催化，从而首次提出了“RNA 可独立具有催化活性”。这一发现开创了核酸化学中的一个新领域。

切赫于 1981 年后也全力投入了 RNA 分子的催化功能研究，在不满十年间便成就斐然。他将奥特曼的研究成果和学说推而广之，并能提出分子层次上的化学理论来解释 RNA 分子的自我催化机理。因此，他为建立生命科学的、在分子层次上的理论基础作出了令人鼓舞的贡献。

核酸性酶（Ribozyme）的发现 赢得了 1989 年诺贝尔化学奖

张礼和
（北京医科大学药学院 100083）

（一）

传统概念中酶都是蛋白质。因此，当 1968 年 Francis Crick 在他的论文“基因密码的起源”一文中提到“可能第一个酶是具有复制能力的 RNA”时，没有人予以注意。但是 20 年后，在 1987 年第 52 届冷泉港定量生物学国际讨论会上 Alan Weiner 做会议总结时又重复了 20 年前 Francis Crick 的话，会议注意力已集中到最近发现的具有酶活性的 RNA 分子上。1989 年诺贝尔化学奖授予了分别独立地发现具有酶活性的 RNA 分子的美国科罗拉多大学（Colorado University）的 Thomas R. Cech 和耶鲁大学（Yale University）的 Sidney Altman。

T. Cech 和 S. Altman 的开创性的工作是发现 RNA 分子可以在不需要任何其他物质的帮助下进行自身的切割、断裂和再装配，本身可以起到传统概念中酶的作用。他们的工作引起了分子生物学家和化学家的极大兴趣。T. Cech 也因为这项工作获得声望很高的 1988 年 Lasker 奖。

T. Cech 的重要发现开始于 1982 年，他与他的同事们研究细胞中 DNA 转录成 RNA 后，RNA 中一些无意义的序列，或“内含子”（intron），如何从 RNA 分子中剪切下来的。根据过去传统的概念，这一过程必须要有蛋白质酶来完成。他们特别注意到核糖体 RNA 的剪接过程。他们首先分离了剪接前的核糖体 RNA，再加入从细胞核中提取得到的酶，观察核糖体 RNA 的剪接过程。结果他们发现，剪接前的核糖体 RNA 本身即使不加酶也具有与加酶一样的剪接过程，速度也相同。一系列小心的实验使 Cech 和他的同事们相信核糖体 RNA 前体能靠自己完成剪接过程。在一定条件下核糖体 RNA 前体可以按一定方式盘绕，进而自己切割自己，以后再把保留有核糖体 RNA 部分的末端连接起来。正如后来 Ohio 州立大学生化学家 Philip S. Perlman 指出的：“这项工作是令人信服的，任何人只要花几个月就可证明这是对的”。Cech 的发现证明了 RNA 分子具有自身断裂的

催化作用，和酶活性的另一个重要方面即催化其他分子的反应。一年后 S. Altman 的工作进一步证明了这些性质。

Altman 和他的同事们研究了 t-RNA 分子的剪接过程。他们注意到 t-RNA 前体在核酸酶 P (ribonuclease P) 的作用下切下一段无意义序列而形成 t-RNA。而核酸酶 P 是一种不寻常的酶，它是由 RNA 和蛋白组成的。过去都认为这种催化作用由两者共同完成的。Altman 等的工作 (1983 年到 1984 年期间) 证明核酸酶 P 的催化作用是由 RNA 部分完成的，而蛋白质仅仅在细胞内协助 RNA 起作用。

催化 RNA 分子的发现很快被世界各国科学家所接受，一个新的概念——核酸性酶 (Ribozyme) 也正式出现在各国文献上。科学家们试图了解这一概念能应用到多大范围，是否所有的 RNA 剪接过程都是由核酸性酶完成的。

核酸性酶的发现有着重要意义。首先它突破了“酶是蛋白质”的传统概念。自从 60 多年前 J. Sumner 首先结晶了脲素酶 (Urease)，并证明这个结晶蛋白能催化脲素水解以来，很多酶被纯化，而且都是蛋白质。从而酶被定义为“生物催化剂是一种称作酶的特殊蛋白”，“使代谢进程加速的生物催化剂”。核酸性酶的发现无疑是对传统的酶和催化理论产生巨大的冲击。其次，核酸性酶的发现对科学家们普遍感兴趣的生命的起源这一问题有了新的认识，对生物前化学 (prebiotic chemistry) 有重要贡献。长期以来对生命起源中是先有蛋白质还是先有核酸争论不休。核酸分子含有合成蛋白质的氨基酸序列的信息，而蛋白质 (酶) 又是在核酸修复、转录、剪接、翻译等等所有环节中必须存在的。因此谁先谁后的问题就像“鸡与鸡蛋”的问题一样令人困惑。长期以来，人们认为所有的生命形式在冗长的相互依赖的循环中，信息分子和功能分子是分离的。核酸是信息分子，而蛋白质是功能分子。核酸性酶的发现给人们以启示，即 RNA 分子不但有复制的功能，含有复制的信息，而且还有催化的功能。因此既是信息分子，又是功能分子。这些新的概念无疑将对生物前化学的研究开辟新的思路。

(二)

原生动物四膜虫 (Tetrahymena Thermophila) 含有一种 RNA，其组成中除了核糖体 RNA 外还有一个由 413 个核苷酸组成的插入序列 (intervening sequence, IVS)。成熟的核糖体 RNA 即从该前体生成，在核糖体 RNA 和 IVS 结合处准确地断裂成两个片段。这一过程 Cech 指出只要有鸟嘌呤核苷酸 (GMP) 存在即可，不需要任何传统概念中的酶。生成的 IVS 具有催化活性，是真正的酶。他们发现，在没有蛋白质存在下，加一定量的三磷酸鸟苷或鸟苷甚至鸟苷衍生物，都可产生一系列 IVS 的断裂 (如图 1)。IVS 的 3' 末端特异性的进攻第 15 和第 16 核苷酸之间的磷酸二酯键，从而释放出一个十五聚核苷酸和生成环状的 IVS-15；后者在 pH9 时，环可以在原来结合处准确地打开成线型分子；活性的 3' 末端还可再次切下一个四聚核苷酸，生成一个环状的 IVS-19。同样，在弱碱性条件下，在原来成环处再次打开成线型 IVS-19。反应到此停止，但线型 IVS-19 仍具有酶的性质。

在线型 IVS-19 存在下可引起不同的多核苷酸水解，其水解速度大致相当于 DNA 在限制性酶催化下的水解速度，比 RNA 在无酶作用下自然水解的速度要快得多。一般来说 RNA 在酶催化下的水解速度要比 DNA 快得多，但为什么 IVS-19 催化 RNA 水解速度仅仅相当于 DNA 酶水解速度？胰核糖核酸酶在降解 RNA 时相应的核糖的 2' 位羟基有邻位参与效应，磷酸二酯键断裂的结果生成 3' -磷酸和游离 5' -羟基（如图 2）。而线型 IVS-19 催化断裂的结果是生成 5' -磷酸片段和游离 3' -羟基片段。因此线型 IVS-19 催化 RNA 降解时没有核糖 2' -羟基的邻位参与效应，反应速度也就不能与通常的酶降解 RNA 的速度相比较。IVS-19 是经过了一条与通常酶降解不同的反应历程，IVS-19 的催化作用也可能与改变了反应中的焓值有关。

线型 IVS-19 与五聚胞嘧啶核苷酸作用后，经过它催化一系列酯交换反应，可得到包括三聚体、四聚体直到三十聚体的多聚胞嘧啶核苷酸的混合物。反应如图 3 进行： C_4 ， C_5 ， C_6 分别代表四聚、五聚和六聚胞嘧啶核苷酸；RRRRRR 代表 IVS-19 中与聚胞嘧啶核苷酸作用时的导向序列。IVS-19 的导向序列首先与五聚胞嘧啶核苷酸作用，导致末端鸟苷酸的羟基进攻聚胞嘧啶核苷酸的磷酸二酯键，从而产生酯交换反应，生成四聚胞嘧啶核苷酸和 IVS-19 的鸟苷酸末端多连接一个胞嘧啶核苷酸。而在下一轮的反应中连有胞嘧啶核苷酸的 IVS-19 在与五聚胞嘧啶核苷酸的作用时，五聚胞嘧啶核苷酸的羟基进攻 IVS-19 末端鸟苷酸与胞嘧啶核苷酸连接的磷酸二酯键，产生酯交换反应，生成六聚胞嘧啶核苷酸和恢复原来的 IVS-19 结构。

S. Altman 研究了核酸酶 P 组成中的核酸部分，发现它在使大肠杆菌的 t-RNA 前体断裂成 t-RNA 时，其断裂方式与 IVS 一样，也是产生 5' -磷酸片段和游离 3' -羟基片段。

传统的酶是一些结构复杂的蛋白质，有许多还带有有机的或金属的辅基。在特定的反应条件下，酶通过其整个分子的构象变化以及催化中心与相应底物的相互作用（包括空间的和电性的）而构成一个有利于反应进行的微环境，促使反应向一定方向进行。这些酶体系催化的反应有温和、高选择性的特点。而这些传统酶催化的反应特点在核酸性酶催化的反应中也具备。

R. Symons 报告在很多植物病毒的 RNA 中都有自身断裂的现象。他们研究了这些自身断裂的机理，发现它们决定于自身特有的一些序列（conserved sequence），后者使 RNA 折叠成“锤头型”（hammerhead shaped）结构，进而产生自身断裂（如图 4）。

科罗拉多大学的 Olke Uhlenbeck 等根据 Symons 的假设，按照这些特殊的序列结构合成了两个短链的 RNA，其中一个聚 19 核苷酸能位置特异性地催化断裂另一个聚 24 核苷酸。这是一个目前知道的链长最短的、真正具有酶活性的核酸性酶。英国剑桥分子生物学实验室的 Aaron Klug 等发现二价铅离子可连接到酵母 t-RNA^{Phe} 的特定位置，在合适的 pH 条件可以催化断裂 t-RNA^{Phe} 的主链。这一性质与传统酶的活性中心有金属离子参与一样。Klug 等把结晶的酵母 t-RNA^{Phe} 放在 pH7.4 的稀 Pb（ ）溶液中，发现 t-RNA^{Phe} 的第 17 和第 18 碱基之间的糖-磷酸链发生断。为了进一步研究 Pb（ ）在反应中的作用，他们把反应条件改成 pH5.0，

这时反应速度较慢而断裂尚未发生，因此可以清楚地了解反应的中间过程。他们测得 $\text{Pb}(\text{OAc})_2$ 断裂 $\text{t-RNA}^{\text{Phe}}$ 是催化量的而不是化学当量的，一旦反应完毕， $\text{Pb}(\text{OAc})_2$ 即从 $\text{t-RNA}^{\text{Phe}}$ 结构中游离出来而进入另一分子 $\text{t-RNA}^{\text{Phe}}$ 的反应。他们推测了 $\text{Pb}(\text{OAc})_2$ 催化 $\text{t-RNA}^{\text{Phe}}$ 断裂的反应机制，提出了核酸和金属作用的一般概念（图 5）。 $\text{Pb}(\text{OAc})_2$ 在 $\text{t-RNA}^{\text{Phe}}$ 中的连接位置是有一定的结构要求的。单链 RNA 容易折叠成一定的构象，因此 $\text{Pb}(\text{OAc})_2$ 易于使单链 RNA 水解，而双链 RNA 则较单链难于折叠，因此也不易被 $\text{Pb}(\text{OAc})_2$ 水解。

Uhlenbeck 也报告 $\text{t-RNA}^{\text{Phe}}$ 能分裂成两部分，其中一部分可以与 $\text{Pb}(\text{OAc})_2$ 连结而可以催化另一部分断裂。这一核酸性酶的发现的意义是：这一核酸性酶是一金属酶，金属离子在加强核酸性酶的催化能力方面是重要的；酵母 $\text{t-RNA}^{\text{Phe}}$ 与铅离子连结后的结构已测定，这是特别有价值的，因为一般 RNA 不易获得结晶。

（三）

生命科学是当代研究的热点和前沿。这方面研究的成果，深化了人们对生命过程和本质的认识，对人类健康和工业、农业的发展都有巨大的推动作用。世界各国都投入了大量人力、财力来进行这一领域的研究。美国国家研究理事会（National Research Council）在编写的调研报告“化学中的机会”（Opportunities in Chemistry）一书中，把生命过程中的化学作为化学中 5 个优先发展的研究前沿之一。日本通产省和科技厅的“人体研究前沿”计划，以及欧洲的尤里卡计划也都很突出地提及这一领域。而在这一个广阔的领域中，核酸化学是一块有着巨大发展前景的肥沃土壤。

自从 1871 年 28 岁的瑞士科学家 Friedrich Miescher 首次从外科绷带的脓血中分离出“核素”（实际是核酸和蛋白的复合物）以来，不少科学家在这方面作出了卓越贡献，为核酸化学的发展奠定了基础。其中 Watson-Crick DNA 双螺旋结构的建立以及 Khorana 用化学方法结合酶促合成建立了核酸大分子的合成都获得了诺贝尔奖。今天我们已经认识到核酸是基因的物质基础，由此已经建立起了一系列现代生物学和现代医学的各个新学科。这些新的领域包括细胞生物学、分类学、微生物学、病毒学、肿瘤学、基因治疗学和基因工程等，人类在此基础上可以更有效地控制和改造自然。特别值得提出的是，1989 年诺贝尔医学奖又授予了癌基因研究的开拓者——美国加利福尼亚大学（旧金山）的 J. Michael Bishop 和 Harold Varmus，更加突出了人们对这些生命科学前沿研究的重视。

由核酸和核酸化学研究引导的一系列生命科学研究成果将对人类控制自然和改造自然产生重大影响，我们期待着在这一领域中出现更多的诺贝尔奖获得者。

对有机合成理论和方法学的重大贡献

—— 1990 年诺贝尔化学奖简介

叶秀林

(北京大学化学系 100871)

1990 年 10 月 17 日, 瑞典皇家科学院授予美国哈佛大学的有机化学家伊利亚斯·詹姆士·科里 (Elias James Corey) 以 1990 年的诺贝尔化学奖, 表彰他在有机合成的理论和方法学方面的贡献。

科里从 50 年代后期开始进行有机合成的研究工作, 30 多年来他和他的同事们合成了几百个重要的天然产物。这些化合物的结构都比较复杂, 而且越往后, 他合成的目标化合物越复杂, 合成的难度也越大。

按照科里和他的学生成学敏在 1989 年出版的一本名为《化学合成的逻辑》的书分类, 他的合成工作主要涉及 (1) 大环结构: 主要是一些大环内酯和大环内酰胺类的抗菌化合物; (2) 杂环结构: 主要是一些生物碱和维生素等; (3) 倍半萜类化合物: 由 3 个异戊二烯结构单位组成分子碳架的各种天然的烃类及其衍生物; (4) 多环异戊二烯类化合物: 含有更多异戊二烯结构单位的天然多环化合物; (5) 前列腺素类化合物: 一类激素; (6) 白三烯类化合物: 一类具有很强生物活性的多烯及其衍生物。下面列出科里首先合成的有代表性的几个化合物:

从这几个例子就足以看出, 即使他最早期的合成工作 (如长叶烯的合成) 也已经能够显示出他的巨大天才。但是, 科里最大的功绩并不在于他的那些艰巨的合成工作, 而是在 1967 年他提出具有严格逻辑性的“逆合成分析原理”, 以及有关在合成过程中, 各种功能团的转变、加入和消去的一系列系统地修饰分子的原则和方法。逆合成分析原理, 简单地说, 就是确定如何将要合成的目标分子按可再结合的原则在合适的键上进行分割, 使其成为合理的、较简单的和较易得的较小起始反应物分子; 然后, 再反过来将找到的这些小分子或等价物按一定的顺序和立体方式, 逐个地通过合成反应再结合起来, 并经过必要的修饰, 而得到所要合成的目标化合物。所以逆合成分析是决定整个合成路线的关键, 关系到整个合成的策略、成败和评价。例如, 科里选用的长叶烯逆合成是:

在 a 键处分割长叶烯是可取的逆合成分析方式之一。因为这样可以找出比较简单的、容易制得的魏兰德-米歇尔酮 (Wieland-Miescher ketone) 作为起始反应物。从这个酮经过增加 2 个碳原子和扩环反应, 即可得到所需的“顺式的二环中间物”, 故科里的长叶烯全合成即以魏兰德-米歇尔酮为起始原料, 并获得成功。下面是科里合成长叶烯的图示, 其各步骤说明列于图下。

(m) 脱缩硫酮的沃尔夫-启须纳 (Wolff-Kishner) 反应;

(o) (1) MeLi 对酮加成成为醇的反应;

(n) 醇氧化成酮的反应;

(2) 醇脱水成烯的反应。

这一合成的中心思想是 9 和 10 之间的反式和顺式耦合方式能够可逆地发生变化, 和 10a 的分子内共轭加成反应而得到 11, 构成长叶烯分子

的基本碳架。所以从 2 为起始物的合成中，应按所示的反应 (a) → (g) 使 A 环扩大一个碳原子，并增加一个取代的甲基，以得到 9 和 10。由 10a 得到 11 之后，再经过 (j) → (o) 的步骤即可得到全合成的 (±)-长叶烯 (1)。

其实，在 1967 年之前，许多其他有机合成化学家的成功之作也都必定符合科里的“逆合成分析原理”，但别人都没有能像科里那样，将本来都是靠经验和资料的积累为凭据的合成设计，严格地予以系统化，使之成为可以传授学习的、符合逻辑的推理方法。事实是，学习了科里的这一原理之后，许多有机合成工作者由于能有意识地运用这一科学方法，而有可能提出很好的合成设计方案。例如，后来在 (1978—1984) 年间瑞士学者 W. 欧波泽 (Oppolzer) 按如下的逆合成分析设计的合成步骤也成功地合成了长叶烯。其合成步骤如下图示，图后列出各步骤说明。

- (a) 烯胺的酰基化反应；
- (b) 烯醇的 o-酰化反应；
- (c) 构象改变；
- (d) [2+2] 光化学环加成反应；
- (e) 氢解脱苄基反应；和随后的逆羟酮加成反应；

与科里的合成法比较，欧波泽合成法的起始原料也不难得，总收率可达 24—28%，是一个效率很高的方法，而科里合成法的总收率只有 1—2%。可见，欧波泽法更为优越，其原因是在单键旋转的情况下，2 个 C=C 双键的 [2+2] 环加成反应基本上只按所示的 20a → 21 一种可能的方式进行，生成的两个新的环一个为四元环、一个为五元环，而如果按另一种可能的方式进行，则新生成的两个环将都是四元环。由于这种选择性的缘故，结果导致关键步骤 20 → 21 的产率高达 83—92%。科里法的关键步骤是 10 → 11，要求 10 所含六元环呈船式构象出现，如 10a 所示，这是很不利的，所以这一步反应的产率只达到 10—20%。除了这两个方法之外，还有一些其他的合成长叶烯的方法。这些表明通过“逆合成分析”进行合成设计，可以得到不只是一种合成法，而是多种或很多种方法。这是非常有意义的，因为每个合成工作者都可以根据自己的判断进行选择，经实验之后，对比得到的各个不同的结果，最能揭露内在的化学实质，而提高有关方面的化学水平。

尽管欧波泽的这个合成法取得了更好的成果，但这个成功的合成却不能不被认为是受益于科里的“逆合成分析原理”，因为这个合成是在科里提出他的这个原理之后 11—17 年完成的。这时已经不能不说，这个原理已为所有的有机合成化学家（包括欧波泽）所接受。类似的例子还可以举出许多，所以说科里的贡献是伟大的，他促进了有机合成化学的快速发展。这是科里获得崇高荣誉的一个最根本的原因。

此外，科里还开创了运用计算机技术于有机合成的设计。1969 年他和他的学生卫普克 (Wipke) 编制了第一个计算机辅助有机合成路线设计的程序 OCSS (organic chemicalsynthesis simulation, 有机化学合成模拟)，这也是建立在他的逆合成分析原理上的，即将该原理编成程序输入计算机。后来，世界各地的许多大学和科研单位都以这个 OCSS 程序为基础，开发出了许多新的程序。计算机具有的功能可以有力地辅助人类的大脑思维。尽管有些学者认为靠计算机的人工智能进行有机合成设

计要能获得成果，仍然是比较遥远的事，但是，随着计算机技术的发展和高效程序的编制，必能更快地促进和提高有机合成化学达到更高的水平。

对高分辨核磁共振波谱学的重大贡献 ——1991 年诺贝尔化学奖简介

王祥云 石进元
(北京大学技术物理系 100871)

1991 年 10 月 16 日，瑞典皇家科学院授予瑞士苏黎世联邦高等工业学校 (ETH) 的物理化学家 Richard R. Ernst 教授以 1991 年的诺贝尔化学奖，表彰他在发展高分辨核磁共振波谱学方法方面的杰出贡献。

Ernst 于 1933 年生于瑞士的 Winterthur。1958 年在苏黎世 ETH 获得化学学士学位。1958 年至 1962 年间，他在该校物理化学研究所 Hans Primas 教授指导下完成其博士学位论文。1963—1966 年期间他受雇于美国加利福尼亚州 Palo Alto 的 Varian Associates 公司，在那里与 W. A. Anderson 一起研制出脉冲傅利叶变换核磁共振谱仪 (FT NMR)。从 1968 年起他在苏黎世 ETH 领导一个小组从事 NMR 和电子自旋共振 (ESR) 方法学的研究。1975 年他和他领导的小组研究出二维核磁共振 (2D NMR) 技术。从 1976 年到现在，他和他的研究组在发展二维和三维核磁共振谱方面继续做了大量的工作。此外，他在核磁共振成像 (MRI) 方面也作出过重要贡献。

核磁共振是有机化合物的鉴定和结构测定的重要手段。一般根据化学位移鉴定分子中存在的基团，根据由自旋耦合产生的分裂峰数及耦合常数确定各基团间的联结关系，根据 ^1H 积分面积比确定各基团中质子数之比。核磁共振谱可用于化学动力学方面的研究，如分子内旋转、化学交换、互变异构、络合物的配体取代反应等。核磁共振还应用于研究聚合反应的机理和高聚物的序列结构。近年来，核磁共振成像技术已成为临床诊断和研究生物体内的动态过程的强有力的工具。

1. 脉冲傅利叶变换核磁共振谱

从 1946 年核磁共振现象的发现到 60 年代中，观察核磁共振有两种方法：(1) 在垂直于静磁场的方向用连续的射频波照射样品，记录样品对于射频功率的吸收或色散信号，得到的是频率谱 $S(\omega)$ 。(2) 用射频窄脉冲代替上述连续射频波照射样品，记录样品受激发后的自由感应衰减 (FID) 信号，得到的是时间谱 $s(t)$ 。其中连续波核磁共振仪 (CW NMR) 发展很快并得到广泛应用。CW NMR 的缺点是扫描过程的任一时刻只有一个频率处受到激发，谱图的其他频率均处于等待状态。换言之，在一次扫描中用于记录有用信号的时间很少，大部分时间用在了记录噪声上。在静磁场场强及射频功率一定的条件下要想提高信噪比就不得不延长扫谱时间。对于那些同位素天然丰度低及磁旋比小的核 (如 ^{13}C 、 ^{15}N 等) CW 工作方式难于应用。Ernst 及 Anderson 注意到，频率谱 $S(\omega)$

与时间谱 $s(t)$ 之间存在着傅利叶变换关系，即

$$S(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} s(t)e^{-i\omega t} dt \quad (1)$$

$$s(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} S(\omega)e^{i\omega t} d\omega \quad (2)$$

而一串射频频率为 $\nu_0 (= \omega_0/2\pi)$ 、脉冲宽度为 t_p 、脉冲重复周期为 t_r 的等距射频脉冲实际上包含了一个以 ν_0 为中心的频带，其频谱可由傅利叶变换求得，如图 1 所示。只需仔细选择 ν_0 、 t_p 及 t_r ，就可以得到幅度比较均匀、分辨率足够高和频率覆盖范围合适的 NMR 激发源。在每一射频脉冲激发后收集样品的 FID 信号 $s(t)$ ，累积到足够的统计精度后将 $s(t)$ 作傅利叶变换，即可得到通常的频率谱 $S(\omega)$ 。60 年代中适逢计算机技术蓬勃发展，新的计算方法的提出使得离散数据的快速傅利叶变换得以在微型计算机上实现，这些进展为 FT NMR 的诞生创造了有利条件。Ernst 在发展 FT NMR 中作出了重要贡献。

与 CW NMR 相比，FT NMR 相当于用成千上万台频率不同的射频发射机同时照射样品。换言之，在谱图的成千上万个频率处在照射时间内同时都受到激发。显然，在相同的测量时间内，FT NMR 比 CW NMR 的信噪比要高得多。FT NMR 技术加上去耦技术很好地解决了 CW 工作方式下 ^{13}C NMR 存在的困难。现在， ^{13}C NMR 已成为有机化学家手中的常规测试手段。

2. 二维核磁共振谱

2D NMR 的概念最初是 J. Jeener 于 1971 年在一个国际暑期讲习班上提出的，但他的这篇报告至今从未发表过。Ernst 对 2D NMR 的理论和进行了详尽的研究，于 1975 年从实验上实现了 2D NMR。此后的十余年间，2D NMR 技术发展极为迅速，已有两本专著出版。

常规 NMR 谱可称为一维 NMR 谱 (1D NMR)，信号强度是一个频率的函数 $S=S(\omega)$ 。2D NMR 谱的信号强度则是两个频率的函数 $S=S(\omega_1, \omega_2)$ 。实验上，收集到的信号是两个时间变量的函数

$$s=s(t_1, t_2) \quad (3)$$

将上述二维时间域函数进行二重傅利叶变换，就得到二维频率域函数 $S(\omega_1, \omega_2)$

$$s(t_1, t_2) \rightarrow S(\omega_1, \omega_2) \quad (4)$$

1D NMR 谱是一张二维的图；2D NMR 应是一张三维的图，但通常将其绘成二维图， $S(\omega_1, \omega_2)$ 的大小用等高线表示。1D NMR 与 2D NMR 的区别不仅在结果的表示上，更重要的是 2D NMR 可以提供 1D NMR 难以得到或者无法得到的信息。以七甲基苯正离子中的迁移反应为例 (图 2)，在室温 1D NMR 谱中，甲基质子峰有 4 个，相对强度比为 2 : 2 : 2 : 1，但无法知道甲基是否迁移和经由什么机理迁移。有人用变温 1D NMR 对该体系进行了研究，经计算机对峰形随温度变化进行拟合确定，甲基是经由 1—2 迁移机理交换的。这一工作的难度相当大。

Ernst 用 2D NMR 技术研究了七甲基苯正离子 40 °C 下在 9.4 mol/L H_2SO_4 溶液中的甲基迁移反应，得到的 2D 化学交换谱见图 3。为了比较，该图上方给出了该离子的 1D NMR 谱。对角线上的 4 个峰在峰位和相对强度上

均与 1D NMR 谱完全吻合。在非对角线上有强度相等的 3 对峰，清楚地表明甲基迁移反应是在 (1, 2), (2, 3) 及 (3, 4) 位间进行的。这就毋庸置疑地证明了甲基迁移主要是通过 1—2 迁移机理进行的。

2D NMR 实验包括四个阶段 (图 4) :

(1) 准备期 在此阶段中用射频脉冲或脉冲序列对样品进行激发, 即将宏观磁化强度矢量 M 从其平衡位置 (与静磁场 B_0 平行) 旋转一个角度 β 。在许多情况下 $\beta = 90^\circ$ 。(2) 发展期 此阶段的延续时间即信号 $s(t_1, t_2)$ 的第一个时间变量 t_1 。在此期间令宏观磁化强度自由弛豫, 或在其间施加射频脉冲或脉冲序列进行扰动。经过发展期后, 体系在发生相干性转移之前的特征共振频率就包含到以后被检测到的信号 $s(t_1, t_2)$ 中去了。(3) 混合期 通过对体系施加射频脉冲或令其经历自发的化学交换、交叉弛豫或自旋扩散使相干性发生转移, 即将一种 (或一些) 磁能级跃迁转换成另一种 (或一些) 磁能级跃迁。(4) 检测期 目的是检测和记录经过发展期和混合期后的磁化强度的自由感应衰减信号。在上述四个阶段中, 混合期并不是每一类 2D NMR 实验都是必须的。为了获得二维时间域谱 $s(t_1, t_2)$, 需设计一系列的实验, 其中每一次实验得到的 $s(t_1, t_2)$ 中 t_2 是实时间变量, t_1 为参量; 系统改变 t_1 , 即可得到二维数组 $s(t_1, t_2)$ 。2D NMR 需要获取的数据点是非常多的。对微型计算机而言, 存贮和将它们进行傅利叶变换都是问题。不过这个问题已经解决。

2D NMR 实验的四个阶段可以根据需要灵活组织, 从中可以得到的结构信息和动态性质很丰富, 目前已成为研究生物大分子 (如蛋白质和核酸) 结构的重要工具。与 X 射线衍射法不同, 2D NMR 法不要求将待测物培养成单晶, 可以直接测定它们在溶液中的结构。例如 M.P. Williamson 等用 2D NMR 测定了牛精液蛋白酶抑制剂 (BUSI A) 在溶液中的结构, 并与 X 射线衍射法的测定结果做了比较。2D NMR 还可以用来研究固体物质, 例如研究高分子材料的多相性质等。基于同样的原理, 人们还可以设计出三维, 甚至多核磁共振实验。

3. 核磁共振成像

核磁共振成像 (MRI) 仪在原理上与 FT NMR 谱仪相似, 区别在于前者在静磁场 B_0 上沿某一方向迭加一个磁场梯度。这样一来, 同一物质的等价核 (如水分子中的两个 1H) 的共振频率 ω 是沿此方向的坐标 q 的函数, $\omega = \omega(q)$ 。三个方向即可决定一个体积元的空间坐标, 于是空间坐标与一组三个频率变量建立了一一对应的关系, 此称“空间编码”。信号幅度则与样品中质子的浓度 ρ 、弛豫时间 T_1 及 T_2 有关。人体中各软组织中的水的 ρ 和 T_2 大体相同, 但 T_1 依器官的种类、生理及病理状况而异, 而信号幅度与 T_1 成反比。故通过沿三个不同方向进行实验, 对所得 FID 信号进行傅利叶变换, 再经计算机成像, 即可得到核磁共振断层成像照片。

Ernst 证明, 为了获得最大的信噪比, 磁化强度矢量 M 被射频脉冲偏转的角度

$$\beta = \gamma B_1 t_p / 2\pi \quad (5)$$

必须取最优化值 β_{opt}

$$\cos(\beta_{\text{opt}}) = \exp(-T/T_1) \quad (6)$$

以上两式中 γ 为磁旋比, B_1 为射频场, t_p 为脉冲宽度, T 为射频脉冲间距, β_{opt} 为 Ernst 角。信噪比 S/N 与总的测量时间 T_{tot} 的关系为

$$S/N \propto \sqrt{T_{\text{tot}}} \quad (7)$$

前述 MRI 方法需要依次沿三个不同方向加磁场梯度单独进行实验。Ernst 及 Bernardo 等人发展了一次激发三维成像技术, 大大提高了 MRI 的灵敏度。据瑞士一家报纸报道, 目前采用最多的一种制造 MRI 仪的方法是 Ernst 提出来的, 据说这项专利已被 Varian Associates 公司用过成百万次。

总之, R.R. Ernst 在发展高分辨 NMR 谱方面做了深入广泛的研究, 作出了杰出的贡献。

Ernst 教授将有亲笔签名的本人照片惠赠给本文作者, 且苏黎世联邦高等工业学校又惠赠了 Ernst 获奖后瑞士报刊的文摘 Medienecho (报刊回声) 及有关论文的复印件, 谨致谢忱。

电子转移过程的理论 ——1992 年诺贝尔化学奖简介

张宝文 佟振合 吴世康
(中国科学院感光化学研究所 北京 100101)

1992 年 10 月 14 日瑞典皇家科学院宣布 1992 年诺贝尔化学奖授予美国加州理工学院 Rudolph A. Marcus 教授, 以表彰 1956—1965 年期间他在“电子转移过程理论”方面所作出的重要贡献。

电子转移过程可发生于众多的体系之中, 如: 在溶液中或胶体中的有机化合物分子; 在不同界面, 如金属-液体界面、半导体-液体以及液体-液体界面的电子转移过程; 还有生命体系, 如绿色植物的光合作用以及蛋白质的氧化还原反应过程等。在解释大量的实验事实时, Marcus 的理论模型为人们提供了一个有力的理论工具。事实上在此之前, 和电子转移有关的研究工作至少已有两项获得过诺贝尔化学奖: 1983 年授予 H. Taube 的诺贝尔化学奖, 表彰他在无机化学体系中氧化还原反应机制的开创性研究; 另一项诺贝尔化学奖则是在 1988 年由 H. Michel, J. Deisenhofer 及 R. Huber 共享, 表彰他们在阐明细菌光合作用反应中详细机理方面的贡献, 而这一过程所涉及的机制显然也与光诱导的电子转移过程相关。

对 Marcus 电子转移理论意义的认识并非一帆风顺的。直到最近十余年来, 由于人们对电子转移过程普遍性和重要性的认识的深入和 Marcus 理论成功地被实验所证实, 才对 Marcus 理论可为光诱导电子转移反应提供最有价值的理论基础取得共识。

Marcus 提出的电子转移模型认为: 电子转移反应速度取决于电子给

体与受体间的距离、反应自由能的变化以及反应物与周围溶剂重组能的大小。电子转移反应速度常数 k_{et} 可由下式表示：

$$k_{et} = \frac{2\pi}{h} H_{DA}^2 \left[\frac{1}{4\pi\lambda RT} \right]^{1/2} \exp\left[-\frac{(G_0 + \lambda)^2}{4\lambda RT}\right] \quad (1)$$

式中 H_{DA} 为电子转移前后的电子轨道偶合常数，一般取决于给体与受体分子间的中心距离，但与介质的性质无关。在电子转移前后、电子给体、受体的内部结构及周围溶剂分子的取向将发生调整重组，重组能 λ 由两部分组成：

$$\lambda = \lambda_{内} + \lambda_{外} \quad (2)$$

相应于电子转移前后电子给体、受体“内部”结构调整的能量也与其周围介质无关，对应于“外部”溶剂分子定向极化作用的能量，由下式给出：

$$\lambda_{外} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left[\frac{1}{2r_D} + \frac{1}{2r_A} - \frac{1}{r_{DA}} \right] \left[\frac{1}{\epsilon_{op}} - \frac{1}{\epsilon_s} \right] \quad (3)$$

上式中 ϵ_{op} 为光学介电常数，它等于折射率的平方；而 ϵ_s 为静电介电常数。式(1)中的 G_0 为电子转移反应的 Gibbs 自由能变化。通过对电子转移反应速度的研究，Marcus 推导出一个极为简单的公式，可用以描述电子转移反应活化能变化 $G^\ddagger$ 与反应中自由能变化 G_0 以及总的重组能 λ 间的关系：

$$G^\ddagger = (G_0 + \lambda)^2 / 4\lambda \quad (4)$$

并可通过谐振势能面图来描述电子转移反应中反应物(DA)间的各种能量关系，如下图1所示。当以 G_0 相对于 $G^\ddagger$ 作图(图2)，可以看到 Marcus 的电子转移理论模型中， G_0 的变化过程中可分为正常区及反转区两个部分。

考虑到电子转移反应与反应距离 R 及 G_0 的关系，可作出反应的势能图(如图3)。图3表明，电子转移反应终态与始态势能面交叉点的位置随着反应自由能变化 G 值的降低，逐渐下降，但当 G 降到一定值时，交叉点位置又升高，这与图2所示 G 与 $G^\ddagger$ 间的关系相一致。因此，它预示着电子转移反应速率随 G 的降低会相应地先增快后减慢，整个过程呈抛物线形，其减慢部分相应于 Marcus 的电子转移反转区(inverted Region)。这里要指出的是，当 G 变化时，电子给体与受体间的距离(d)必须保持不变，式(4)方是正确的。

Marcus 电子转移理论发表后的 20 多年里，科学家们在电子转移方面进行了大量的实验，都没有观察到反转区的存在。其中最有影响的工作是 Rehm 和 Weller 的研究，通过 60 多个体系的电子转移荧光猝灭实验，他们提出一个经验性的数学式来描述 $G^\ddagger$ 与 G 之间的关系：

$$G^\ddagger = G/2 + [G^2/4 + (G/2)^2]^{1/2} \quad (5)$$

其势能变化表示在图4中，由图4可看出，电子转移反应终态与始态势能面的交叉点位置随反应自由能 G 的降低而降低，但当 G 降低到一定值时，交叉点位置不再改变，实际上这是通过改变电子转移的距离，

使反应的 G 在高度负值时,活化能不再增加,预示着电子转移反应速率随 G 的降低而加快,当 G 降到一定值时,反应速率达到扩散控制而保持不变,不出现反转区。根据 Marcus 的理论及 Rehm-Weller 经验公式,用电子转移反应速度相对于 G 作图可得到图 5。

在 Rehm-Weller 的理论曲线中不出现电子转移反转区,最合理的解释是由于他们所研究的是分子间电子转移反应,它包括扩散及电子转移两步。曲线的平台部分相应于反应速率达到扩散控制速率,所测到的不再是电子转移速率而是扩散速率,因此观测不到反转区的存在。直到 1984 年,Miller 与 Closs 在研究一系列电子给体与受体用刚性间隔基团(距离固定在 $\sim 1\text{nm}$)连接的化合物分子内电子转移反应时,基本消除了扩散的掩盖作用,首次证实了 Marcus 电子转移反转区的存在(图 6。图中:TPPAQ 四苯基卟啉醌;TPPBQ 四苯基卟啉苯醌;TPPNQ 四苯基卟啉萘醌;ZnTPPBQ 四苯基卟啉锌苯醌)。

几乎与 Miller 和 Closs 报道 Marcus 电子转移反转区同时,1984 年 Wasielewski 等人在研究一系列固定距离的卟啉-醌化合物光诱导分子内电荷转移反应时,也证实了 Marcus 反转区的存在,从而使 Marcus 的理论再次得到实验证实(图 7)。

从上面简短的介绍中可以看出,Marcus 理论的发展与证实是众多科学工作者长期不断的努力方得以完成的。当然,还应看到,要使这一理论达到充分完备,还需人们作进一步不懈的努力。瑞典皇家科学院授予电子转移理论的奠基者 R.A.Marcus 教授以 1992 年诺贝尔化学奖是十分有意义的,这不仅表彰了这位杰出学者的重要贡献,而且定将推动电子转移理论的进一步发展,促使人们进一步地研究和认识这一重要的化学过程。

基因工程技术的重大突破 ——1993 年诺贝尔化学奖简介

隋广超 张庭芳
(北京大学生命科学学院 100871)

1993 年 10 月 13 日,在瑞典斯德哥尔摩的皇家科学院,将 1993 年的诺贝尔化学奖授予两位从事生物化学研究的科学家——美国的 Kary B Mullis 和加拿大的 Michael Smith,以表彰他们在遗传工程领域研究中各自取得的突破性成就。

一 多聚酶链式反应(PCR)技术

K.B.Mullis 现年 50 岁,目前是美国加州 San Diego 一家公司的董事长。他在 1983 年的一次深夜驾车时,大脑中猛然闪现出“多聚酶链式反应”的想法,同时他也意识到这一设想如果可行,他将会名扬天下。在

1985 年，他发明出这种多聚酶链式反应（Polymerase chain reaction，简称为 PCR）。1992 年，他就因这一成就而荣获日本颁发的 45 万美元的奖金。1993 年，他又幸运地与 Michael Smith 分享了 670 万克朗（84.5 万美元）的诺贝尔化学奖。从 80 年代末期开始，Mullis 发明的 PCR 方法被用来在体外扩增特定的 DNA 片段。因而，这一方法也常常被称为“基因放大”。Mullis 因发明 PCR 方法而成名之后，就开始写他的第一本书，书中详细披露多聚酶链式反应的研究过程以及随后的法律争端。

1. 基本原理

首先，根据待扩增 DNA 片段两端的核苷酸序列，用化学合成的方法，合成 2 个不同的寡聚核苷酸引物，它们分别与 DNA 的 2 条链互补配对。将过量的化学合成引物与 4 种脱氧核糖核酸（dNTP）、DNA 聚合酶以及含有待扩增片段的 DNA 分子混合，经过高温变性（使 DNA 双链解开）、低温退火（使引物与模板附着）和中温延伸（合成新的 DNA 片段）3 个阶段的多次循环（图 1）。由于新合成的 DNA 链也能够作为模板，可以使模板 DNA 的信息以几何级数扩增。一般经过 30—35 次扩增循环，每一个循环只需要 3—10 分钟，可以得到足够的目的 DNA 片段，使基因放大了数万倍。

PCR 的方法灵敏度高，扩增倍数大，对一段 2000 个碱基对长的 DNA，可以从原来的 $1 \times 10^{-12} \text{g}$ 扩增到 $(0.5—1.0) \times 10^{-6} \text{g}$ 。在结合其他生物化学方法时，可以检测出占总 DNA 的 $1/10^{13}$ 比例的单拷贝序列。

2. 影响 PCR 方法的一些因素及改进措施

在 PCR 操作中，确定 2 个寡聚核苷酸引物是扩增目的 DNA 片段的关键。要扩增某一 DNA 片段，必须首先知道这一段 DNA 相邻两端的核苷酸序列，才能用化学方法合成出 PCR 引物。引物的长度不能少于 16 个核苷酸，以保证引物与模板的特异性吸附。但也不必合成太长的引物，以免造成浪费。

在 PCR 方法早期被利用时，一般选用 DNA 聚合酶 的 Klenow 片段来合成新生 DNA，但是 Klenow 在 DNA 高温解链时会变性失活，因此，每一个循环都要补充新的酶，这就限制了扩增 DNA 的长度。1988 年，Erllich 等人报道了耐热的 Taq DNA 聚合酶的分离纯化，它可以在高温下保持活性，适合于 PCR 操作的使用，这也使 PCR 技术得到简化并推入应用阶段；而且，Taq 酶可以在高温下进行聚合反应，也提高了引物与模板之间的退火结合的特异性。但是，Taq 酶的酶量仍然是制约反应程度的因素，因此，这一扩增不可能在一个体系内不断进行下去，一般只能进行 30 个左右的循环。要继续进行扩增，必须要对第一次扩增的产物进行稀释，作为后一轮的模板，开始新的 PCR 反应。

由于 Taq DNA 聚合酶缺乏对错误的校正功能，在 PCR 过程中会有一定频率的错误合成。对 30 轮循环的 PCR 反应来说，可导致 0.25% 的总错误率。因此，如果需要扩增某一 DNA 片段，需对两个或更多的克隆进行 DNA 的序列分析，以确定正确的扩增 DNA 序列。

3. PCR 技术的应用和意义

作为一种生物化学技术，PCR 在分子生物学中应用十分广泛，已经成为一种基本的实验技术。它主要应用于从 mRNA 建立 cDNA 文库、微量 DNA 测序、核酸探针的合成以及突变 DNA 的分析，等等。

由于 PCR 不仅具有高灵敏度,而且易于操作,不需要复杂的仪器设备,因而尽管 PCR 还是一种新技术,但已在许多与生物学相关的领域内得到了广泛的应用。临床医学上的肿瘤检测、遗传性疾病的诊断以及感染性疾病病原体(如艾滋病)的鉴定、法医学中现场标本的遗传学分析等,都有很多利用 PCR 进行操作的实例。瑞典皇家科学院评价:将 PCR 方法与 DNA 序列分析结合起来,很可能会成为研究动植物分类学的一种革新工具。由此可见,PCR 技术解决了许多人们以往难以涉及的问题,为人类进行微量遗传物质的分析和研究提供了有效的方法。

近几年来,经过许多生物化学工作者的研究,PCR 方法的内容也在不断地扩展和完善,已经成为生物学研究中应用最广泛的技术之一。

二 寡聚核苷酸定点诱变技术

M.Smith 于 1932 年出生于英国,毕业于英国的曼彻斯特大学,1956 年移居加拿大。曾任加拿大温哥华大不列颠哥伦比亚大学生物技术实验室主任。在英国剑桥大学作客座教授期间,他在一次工作休息喝咖啡时与同事讨论中突然想到一个主意:如果合成一个略加改造的寡聚核苷酸,并作为引物来与一个 DNA 分子结合,再使其进入一个合适的宿主体内复制,从理论上讲,应该能引起 DNA 分子的突变,并产生一种改变了的蛋白质。到了 1978 年,Smith 与他的同事对这一想法进行了试验,发明了寡聚核苷酸定点诱变技术。这一方面被用来在体外对已知的 DNA 片段内的核苷酸进行置换、增删的突变。这就改变了以往的对遗传物质 DNA 进行诱变时的盲目性和随机性,可以根据实验者的设计而有目的地得到突变体。

1. 基本原理

应用寡聚核苷酸进行 DNA 的定点诱变时,首先要把含有待突变的 DNA 片段克隆到 M13 噬菌体载体中。M13 噬菌体的正链可以感染具有性纤毛的细菌,并在菌体内进行复制后,以出芽的形式形成新的带有正链 DNA 的噬菌体。而存留在菌体内的则是双链状态的复制型 M13。受 M13 噬菌体感染的细菌生长速度减慢,在细菌培养皿上会形成较透明的噬菌斑。

将目的 DNA 插入到复制型 M13 的多克隆位点上(图 2),去转染细菌,提取单链 DNA 作为突变的模板。根据需要设计并合成带有突变核苷酸序列的寡聚核苷酸引物,使之与带有目的 DNA 的单链 M13 模板杂交,然后加入 DNA 聚合酶和 4 种脱氧核糖核苷酸,使杂交上的突变引物延伸,并用 DNA 连接酶使新合成的 DNA 成环状,再去转染细菌。可用 DNA 序列分析的方法从得到的噬菌体中筛选出带有突变 DNA 序列的突变体。在制备出含有突变体的复制型 DNA 后,可以用突变的 DNA 片段置换未突变的 DNA 相应的区段,从而得到完整的 DNA 突变体。

2. 寡聚核苷酸定点诱变方法的改进

Smith 在 1985 年的一篇文章中提出了体外增加生成错配的异源双链效率的方法。在此前后,也有许多生物学工作者对这一方法的各个环节进行了研究,以使其更加有效和完善。

Wallace 等人摸索出使突变核苷酸错配的条件,并提出了应用寡聚核苷酸探针进行杂交的方法来筛选突变体;Kunkel 利用制备含尿嘧啶脱氧

核糖核苷酸的 DNA 模板技术,降低了带非突变 DNA 噬菌体出现的频率;针对突变的不同情况及其难易程度,许多经验公式和条件也已被确立,又有一系列实用的 M13 噬菌体载体被构建和发展。由于这些改进,寡聚核苷酸定点诱变技术已经可以用来对任意已知的 DNA 序列进行改变。有时,往往只有用这一方法才能达到导入突变的目的。

3. 寡聚核苷酸定点诱变技术的应用和意义

利用寡聚核苷酸定点诱变技术,可以人为地通过基因的改变来修饰、改造某一已知的蛋白质,从而可以研究蛋白质的结构及其与功能的关系、蛋白质分子之间的相互作用。目前,利用寡聚核苷酸定点诱变来进行酶及其他一些蛋白质的稳定性、专一性和活性的研究,已经有很多实例。例如,对胰蛋白酶的功能基团的研究、高效溶栓蛋白类药物的研制、白细胞介素-2 结构与功能的分析等等,都必须利用这一方法。可见,它为酶的工业化以及临床应用开辟了新途径。因此,作为分子生物学中的一个热门领域的蛋白质工程,其研究方法和途径都离不开寡聚核苷酸定点诱变这方法。随着基因工程技术在医学及其他领域内的不断渗透和应用,寡聚核苷酸定点诱变还有其更广泛的发展前景。

由上可见,PCR 和寡聚核苷酸定点诱变这两项技术,已经成为基因工程操作中先进的而又基本的方法和工具。PCR 技术的广泛应用,使得在某些情况下的寡聚核苷酸定点诱变能够变得更简便和有效。同时,也正是由于寡聚核苷酸定点诱变技术的发展,使得 PCR 技术有了新的用途。在未来的分子生物学研究中,这两项技术也一定会不断增添新的内容,为人类带来新的发现。

欧拉教授与碳正离子化学 ——1994 年诺贝尔化学奖简介

周青山

(Pharmacia 制药美国分公司 加利福尼亚)

1994 年 10 月 12 日,瑞典皇家科学院宣布授予美国南加利福尼亚大学有机化学家乔治·安德鲁·欧拉(George Andrew Olah)教授 1994 年度诺贝尔化学奖,表彰他在碳正离子化学研究方面所作的贡献。

1927 年 5 月 22 日欧拉出生于匈牙利首都布达佩斯的一个律师家庭。他从小就接受非常严格的中小学训练,有扎实的基础知识。欧拉曾对匈牙利的历史如痴如迷,后来把兴趣转向自然科学。在高中毕业后,他进入 Techni-cal University of Budapest,在 Geza Zemplén 教授的指导下从事有机化学方面的学习及研究,于 1949 年获理学博士学位,当时年仅 22 岁。大学几年的学习与研究,把欧拉与有机化学紧紧地连在一起,从此他正式步入了他的有机化学生涯。由于 Zemplén 是 Emil Fischer 的学生,欧拉自称他自己是 Fischer 的“徒孙”。

1956 年,欧拉移居加拿大,在 Dow Chemical 公司任资深化学研究员。

1957 年迁居美国后，继续在该公司任职至 1964 年。欧拉对碳正离子的早期工作正是在这期间完成的。1965 至 1977 年间，欧拉在 Case Western 大学任教授。从 1977 年至今，在南加利福尼亚大学 (University of Southern California) 任讲座教授，并为该大学的 Locker 碳氢化合物研究所创建人之一，现任该所所长。

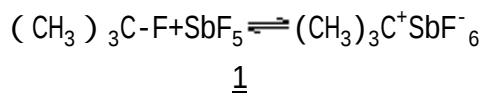
碳正离子化学是有机化学非常重要的组成部分。早在本世纪初，Norris 和 Kehrman 分别发现 Ph_3COH 与浓硫酸混合后得到深黄色的产物。尽管人们已发现某些碳正离子的有机染料化合物可以稳定长期存在，但对一般的碳正离子活性中间体却缺乏较直接的观测手段。直到 1922 年，当 Hans Meerwein 研究莰烯氯化氢加成物 (Camphene Hydrochloride) 的 Wagner 重排反应时，发现其反应速率随溶剂极性的增加而加速。并且 Lewis 酸能催化加速反应。他认为：异构化反应的机理不是 Cl^- 离子的重排而是正离子活性中间体的重排：

碳正离子活性中间体的概念就由此产生了。

20 年代末，在英国的 Ingold 和 Hughes 对 $\text{S}_{\text{N}}1$ 和 $\text{E}1$ 反应机理的研究更进一步阐述了碳正离子活性中间体在有机反应中的意义（如下图）：

30 年代，在美国的 Whitmore 对碳正离子进行了一系列的研究后，人们才开始普遍认为碳正离子是非常不稳定的活性中间体（存在时间非常短），而不可能用实验手段来直接观察。40 年代和 50 年代，许多化学家在对碳正离子活性中间体的立体化学、反应动力学和产物分析进行了大量研究后，碳正离子活性中间体的概念才慢慢地成熟起来，但仍然无法用实验方法加以观测。主要原因是碳正离子在一般的有机反应条件下，其存在时间非常短（ 10^{-10} 至 10^{-6}s ）。到 60 年代初，欧拉和他的同事们找到了能使碳正离子长时间稳定存在的条件并用 NMR 直接检测到它的存在，从而毫无疑问地证实了碳正离子的存在。这一发现为后来的碳正离子研究方向和人们对碳氢化合物的反应活性的研究和应用开辟了新的领域。

1962 年，欧拉和他的同事们把 $(\text{CH}_3)_3\text{CF}$ 溶于过量的超强酸介质中（ SbF_5 ），然后用 ^1H NMR 检测到叔丁基正离子 1 的存在：



由图 1 所示的 ^1H NMR 谱图可见，产物只有一个单重峰。反应物叔丁基氟化物在 δ 1.5ppm 的双重峰（氟与氢之偶合结果， $J_{\text{HF}}=20\text{Hz}$ ）完全消失。并且甲基的质子共振向低场移至 4.3ppm。显示强烈的去屏蔽作用。随后，欧拉进一步用 ^{13}C NMR 的方法测得叔碳原子的化学位移为 335.2ppm。这比正常叔碳原子的化学位移几乎向低场移动了 300ppm。如此低磁场的化学位移碳原子在当时还从未报道过。这等强的去屏蔽效应，显然是叔碳原子的正电荷以及叔碳原子由 sp^3 杂化轨道变为 sp^2 杂化轨道所致。这一实验结果，确定无疑地证明了所观察到的是叔丁基碳正

离子。至此，经过长期而倍经挫折的探索之后，稳定的长寿命碳正离子终于在超强酸介质中被得到了。

欧拉这一发现使几乎所有理论有机化学家大吃一惊。他曾回忆起 1962 年在纽约举行的第九届有机反应机理大会，当他报告了以上发现并指出：“许多化学家都难以置信碳正离子能够在超强酸中长期存在，并能用 NMR 检测到。”时，特别是当时在碳正离子研究的权威代表人 Saul Winstein 和 Herbert Brown (1979 年诺贝尔化学奖得主) 都私下对他说：“你一定是把实验搞错了，碳正离子不可能如此简单地存在于超强酸中。”

不知是历史的巧合还是命运的安排，也是在 1962 年，Herbert Brown 正与 Saul Winstein 展开一场引人注目的争论。Brown 提出他的冰片基 (Norbonyl) 碳正离子的经典式理论。该理论不同于 Winstein 在 1949 年提出的非经典式 Norbonyl 碳正离子理论。由于欧拉首次用 NMR 直接观察到碳正离子和他后来对碳正离子的长期研究，他也就深深地卷入了这场围绕着 Norbonyl 碳正离子究竟是以经典式或非经典式存在的争论中去，并逐渐成为非经典式碳正离子提倡者的代表人物。这场争论在有机化学史上算是参加人数最多、规模最广的一次大论战。

Winstein 在 1949 年研究 2-Norbonyl 衍生物的溶剂解反应时发现其反应速率取决于离去基团在 exo 或 endo 位置：

Winstein 认为 exo-异构体 2 的溶剂解速率 (k_{exo}) 比 3 快的原因是 C_1-C_6 σ -键的邻基参与，因而形成非经典的 Norbonyl 碳正离子而加速其反应：

绝大多数有机化学家都接受了 Winstein 的非经典式碳正离子的概念。到 1962 年，Brown 提出了他的不同见解。他认为 k_{exo} 与 k_{endo} 的区别并不是像 Winstein 所说的是由于 exo 异构体的反应特别快，而是 endo 异构体由于离去基团的空间位阻而其反应速率特别慢。他的解释是 Norbonyl 碳正离子并不是以非经典式存在而是以经典式存在，但处于快速平衡中：

然而，Winstein 和 Brown 只是从产物分析及立体化学等间接方法来研究 Norbonyl 碳正离子活性中间体，却都无法用实验方法直接证实。欧拉用三种不同的方法都制备得到了 Norbonyl 碳正离子，然后用低温 NMR 的方法对它的结构进行了详细研究，为非经典式 Norbonyl 碳正离子的存在提供了丰富而直接的证据。随后，欧拉还使用其他图谱如 IR, Raman, ESCA 等方法更进一步充分证实了非经典式 Norbonyl 碳正离子的存在。从而成为非经典式碳正离子提倡者的代表人物。

欧拉在他的诺贝尔奖演讲中风趣地引用 George Von Bekessy (1961 年诺贝尔医学奖得主) 的话：“在对待错误的问题上，一个人应该有几个朋友，他们会愿意花时间检查你的实验设计和实验结果。一个更好的方法是有几个敌人。因为敌人会不遗余力地找出你所有大小错误所在，而你不用付出任何回报。问题是这样的敌人并不多，更糟的是这样的敌人会很快变成你的朋友，因而也减少了对你的帮助。每个人都应该有几个这样的好敌人。”

欧拉对碳正离子的贡献，不仅在于实验方面，更重要的是他在 1972

年提出碳正离子的系统新概念。根据这个新概念，所有碳正离子（carbocation）分为两类：第一类是三配位碳正离子，中心碳原子为 sp^2 杂化轨道称为 carbenium ion，即通常所称的经典式碳正离子如 CH_3^+ ；第二类为五配位（或更高配位）碳正离子称为 carbonium ion，有人也称为非经典碳正离子。第二类碳正离子不能用两电子、两中心的成键理论来解释，但可以用三中心（或多中心）、两电子的理论来解释，其中处于桥键位置的碳原子的配位数高于通常的价键数如 CH_5^+ 。

以上介绍的仅是欧拉早期在碳正离子方面的基本工作，也是他荣获 1994 年度诺贝尔奖的主要原因。此外，欧拉还把超强酸-碳正离子广泛应用于研究碳氢化合物的新反应，开拓了在超强酸介质中进行许多有机反应的新领域。尤其是烷烃的化学，过去烷烃绝大部分被烧掉（燃料），而在欧拉的超强酸介质中，它可以进行氧化、卤化、硝化等反应，它们有很好的收率和选择性，具有很大的实用价值。他对有机反应机理、合成方法、合成试剂等领域都作出了卓越贡献。欧拉已发表了 1000 多篇文章，100 项专利和 15 部专著。

最后，作者对李兴亚博士在本文整个写作过程中的大力支持表示衷心感谢。

