
选择力学概略

金松寿 闫克平 唐齐康 著

选择力学概略

金松寿 闫克平 唐睿康 著

图书在版编目(CIP)数据

选择力学概略 / 金松寿, 闫克平, 唐睿康著. —北京: 新星出版社, 2011. 4

ISBN 978-7-5133-0213-5

I. ①选... II. ①金... ②闫... ③唐... III. ①力学—研究 IV. ①03

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2011)第 030928 号

选择力学概略

金松寿 闫克平 唐睿康 / 著

责任编辑: 罗 晨

装帧设计: 林 涛 秦 巍

出版发行: 新星出版社

出 版 人: 谢 刚

社 址: 北京市西城区车公庄大街丙 3 号楼 100044

网 址: www.newstarpress.com

电 话: 010-88310888

传 真: 010-88310899

法律顾问: 北京市大成律师事务所

读者服务: 010-88310800 service@newstarpress.com

邮购地址: 北京市西城区车公庄大街丙 3 号楼 100044

印 刷: 山东临沂新华印刷物流集团有限责任公司

开 本: 960×1300 1/32

印 张: 11.625

字 数: 300 千字

版 次: 2011 年 4 月第一版 2011 年 4 月第一次印刷

书 号: ISBN 978-7-5133-0213-5

定 价: 35.00 元

版权专有, 侵权必究; 如有质量问题, 请与出版社联系调换。

本书说明

1. 本书以中国人发现的选择力为基础,因其应用日趋广泛,为世重视,今特以它的许多新观点新应用展写而成,命名为《选择力学概略》。

2. 主要参考书为:

(1) 控制论化学(浙江教育出版社,1989)

(2) 有机催化(上海科技出版社,1986)

(3) Selective Intermolecular Force and Adaptability of Group Structure(英文,杭州大学出版社,1993)(简写为 S. I. M. F. A. A. O. G. S.)

(4) Cybernetic Chemistry and Its Application: chronochemistry (C. C. A. I. A. 英文,浙江大学出版社,2000)

3. 本书用精简本文(指出重点注意)和大量注文(有中文,有英文,来自上面四著,以免读者去查阅原著)。

4. 附注中有些是作者在重要会议上的发言,许多新的观点可补充上专著的不足。

5. 附注中还有一些与选择力学有关的论文(未列上述四种专著内)。

本书所根据的四本中英文参考书,所包含的内容、观点和方法都很新颖,为国内外著名学者普遍重视,有些被誉为科学前沿,控制论化学曾获浙江科技进步一等奖,(英文专著《选择性分子间引力和集团结构适应性》)(Selective Intermolecular Force and Adaptability of

2 选择力学概略

Group Structure)曾获得国家级大奖,诺贝尔奖得主鲍林教授备加赞扬,普利高津称它是一本精彩的书,所以在本书中用附注重点介绍,因四书均和选择力密不可分,故在正文中加以连贯,指出重点思路以便读者深入思考,共同来发展尚不够成熟的选择力学。

自序

1974年,两次诺贝尔奖得主美国鲍林教授访华,在杭州由我接待。翻译说他在上海参观科学院各研究所时表情很冷漠,从未一笑,对中国科学家很轻视。出于一个中国人的自尊心,我利用宴餐时间对鲍林教授讲述了我们的一个重要发现:选择性分子引力即两个结构适应时可产生强大的吸引作用。例如六氯环己烷 β -C₆H₆Cl₆ 的异构物虽非极性,但含有两组 3H^{δ+} 集团,与含  C=O 负集团的丙酮分子发生的强烈作用,不仅大大超过了极性很大的丙体异构物,并且在丙酮沸点温度下亦无法把两者拆开,实际上已形成被后人所称的超分子。这个选择力可以阐释溶解力、吸附力、沸点、溶媒效应等诸多物性的反常现象。他听了非常兴奋,立即起身与我拥抱,并建议我们早日发表这个研究的进展。我们在1980年用中文发表了对这个现象的研究结果,但囿于当时国内的环境,影响并不大。1987年有三位科学家以发现超分子而获得诺贝尔奖。1993年我们又用英文出版了《选择性分子间引力和集团结构适应性》专著,之后许多国家的科学家(包括比利时的 Prigogine)纷纷来信祝贺。2001年10月,我在国际超分子会议(杭州)上指出:(1)当两个集团之间适应性较好,作用力较强时,则会使通常物性呈现反常,(2)当适应性作用力很大时,则可形成超分子,故选择力是形成超分子的动力,

(3)当适应性很强,选择力很大时,会使旧分子断裂,产生化学变化。所以集团之间选择力弱时表现为物理作用,强时即出现化学变化,两者并无明显界限,这一原则可贯穿物理、化学、生物及医学等各学科。

集团可以是分子上的基团(少至原子和离子)、分子、超分子、大分子和高分子、合金、原子簇等等。集团的结构花样众多,非常复杂,性质奇异,与生命现象、生物细胞和组织中的生物化学、生物物理、新能源、新材料(如纳米材料、液晶等)密切相关。现在可以说,物质的许多特性不是取决于分子,而是取决于集团(见序言附注)。今后科学家研究的一个重点即是研究各种集团的结构和特性,及各种集团之间的结构适应性及它们之间的选择力。选择力普遍存在于物理、化学、生物和医学作用的集团之间,它有三个共同特点:(1)选择力(即集团间的作用力)绝非构成集团的元素间力的总和,而是大大超过它们的总和。(2)选择力依存于集团结构的选择性,现代理、化、生、医作用中,处处都是选择性,所以,处处都遇到选择力。(3)选择力与集团间的结构适应性(空间结构适应和电子结构适应等)成正比,结构适应性越大,选择力越大。

我们知道,宏观物体之间的作用,选择性表现得微乎其微,用牛顿力学足可以应对;对于电子那样的微观粒子的运动和作用中的选择性亦表现得不突出,用量子力学可以处理;唯有介于宏观和微观之间的介观粒子,诸如原子、分子、大分子、高分子等等,却无法使用牛顿力学和量子力学加以完善解释,而其行为几乎都有选择性,正是选择力研究的对象。现在是需要建立选择力学的时机了。

某集团和另一些集团相遇时,因结构适应性的不同,就有适应性(和选择力)的差异。集团之间的作用竞争,例如晶体中正负离子集团之间的相互适应状态,当遇到水分子时,则与水化作用发生竞争而产生溶解度问题。在化学变化作用中,常有两个

集团相遇的时机问题,集团上活性中心出现的概率(或消逝的时间)都与邻近集团活性大小有关,而这些又与组成集团的原子性质有关。所以要创建选择力学,既要顾及集团选择力的大方向,又要兼顾那些原子的基本性质,研究的范围大,力度深。

回顾自己一生所研究的溶解度规律,原子模型松紧规律(有关原子外层电子松紧及对外面的极化能力问题),催化剂结构适应性问题和选择性分子间引力的发现,种种都与选择力有关,但每种都不够深入,难以帮助创建宏伟的选择力学。做这样的创举必须胸有大志、学问基础深厚、眼界开阔、精力充沛的年轻人方能肩任,我和我以前的亲密助手郑小明、唐新硕、袁贤鑫教授等都深感创建选择力学的重要,但我已年届9旬,目力近瞎,而他们也都是上七十的人了,有心而无力。有幸的是我旧日的好学生唐寅轩教授(他是位胸有大志、勇于开拓的学者)之子唐睿康教授也深深认识到选择力学的重要性,他是浙大的长江学者,他的博士生和几位有远见的博士后对选择力早已在作理论和应用研究。但愿他们可以肩负我的愿望。本书粗稿与唐睿康教授讨论修改后,命名为选择力学概略,待他们继续深入研究后再提出选择力学正论。我可能看不见正论面世的那一天了,但已可安慰,能为我们古老的伟大的中华民族在近代科学上作出一点有分量的贡献而不致愧对于民族而自慰!

年已6旬的闰克平高级工程师亦是我的好学生,亦深感选择力学重要,帮助我这老人整理和组织材料,并提出一些宝贵建议,没有他的壮举,我们亦不能写出这本粗稿,热盼中华儿女,都有壮志共襄盛举。

金松寿

2010年3月

附注

【注 1】

编者按 化学作为科学,长期以来在分子层次进行研究。合成、分析、结构、反应性等都是以单个分子为基础的。但是人们逐渐认识了实际物体(包括生物体)的结构复杂性,逐渐认识到各种物质和材料的性质和功能不是由组成它的分子的结构所决定,而是由许多相同的或不同的分子有序组装成的分子聚集体的高级结构所决定。在解决生物结构与生物功能的关系时,也逐渐认识到孤立的单个生物分子的性质不能决定生物功能,只有当这些分子按照预设的高级结构组装起来,才表现生物功能。到 20 世纪末,先是有人在主客体化学的基础上提出研究包含主体和客体的超分子化学;其后进一步扩大到研究多个分子的具有高级结构的分子以上层次的化学。近年来,在生命科学和材料科学的推动下,这个领域发展迅速。但是,一个学科的萌生成型之前往往有人得风气之先,提出初步的概念或者局部的规律。由于时机尚未成熟,往往发展缓慢或停滞。只有在遇到实际问题,并且具备发展条件时,才被激活而发展。我们回顾这些先驱概念的形成和发展过程有助于我们发现新苗头,开拓新的领域,提出创新的思路。本期介绍了两位研究分子以上层次化学的先驱者。一位是中科院上海有机化学研究所的蒋锡夔先生;一位是浙江大学的金松寿先生。希望读者能够从他们的研究经历中获得启发。

原载《化学进展》2009 年 21 卷 6 期,1075 页

【注2】

分子间选择性作用力和控制论化学

——金松寿教授研究简介

唐睿康*

摘 要 金松寿教授是著名的量子化学及化学动力学专家。年近九旬的他如今仍然锲而不舍地在学习、研究,把握化学研究的发展方向。他在催化集团结构适应性及无机化合物溶解度领域做了大量的工作,重要的成就是发现了选择性分子间力并用以阐释物性如溶解度、吸附、色谱中的反常现象,还可以解释溶媒对反应速度的影响。相似的选择力后来被外国科学家在超分子研究中得到证实和发展。他还推动了控制论化学的应用,对化学中的许多疑难繁琐的现象给出清晰满意的解释。

关键词 金松寿 分子间选择性作用力 控制论化学

中图分类号: 06-09;0641.3;0643 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-281X(2009)06-1080-05

Selective Intermolecular Force and Cybernetic Chemistry

—An Introduction to Prof. Jin Songshou's Study

Tang Ruikang*

(Department of Chemistry, Zhejiang University,
Hangzhou 310027, China)

Abstract Prof. Jin Songshou is a famous chemist for quantum chemistry and chemical kinetics. Although he is almost

收稿:2009年3月(特约)

* 通讯联系人: e-mail: rtang@zju.edu.cn

ninety years old, Prof. Jin keeps on learning and studying to seize the development of chemistry. He has done significant work on the adaptability of group structure for catalysis and the solubility of inorganic compounds. His important achievement is the discovery of the selective forces between molecules, which can be used to explain the unusual properties of chemicals in solubility, adsorption, chromatography as well as the influence of solvents on reaction rates. The similar selective forces are confirmed and developed by the foreign scientists in the studies of supermolecules. He also encourages the application of cybernetic chemistry to explain the complicated chemical phenomena by using simple but effective rules.

Key words Jin Songshou selective intermolecular force cybernetic chemistry

Contents

- 1 Intermolecular force
- 2 Catalysis and group interaction
- 3 Boundary between the physical and chemical interactions of molecules
- 4 Cybernetic chemistry

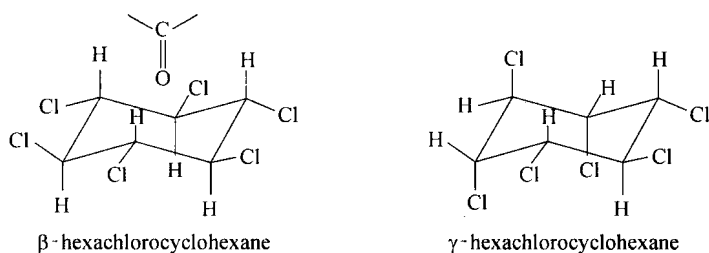
1 分子间作用力

分子间的相互作用力一直以来是化学研究中的重要问题,尤其是现代超分子科学和主客体化学就是建立在有序分子间作用力的基础上。金松寿先生早在 20 世纪 80 年代就研究并提出了选择性分子间引力的概念^[1-4],其中的观点被大量的实验结果所证实并在各方面得到应用。例如在现代生物研究中的荧光探针技术就是利用有机荧光分子和病毒或蛋白间的选择性吸附的特性,将不同的病毒或蛋白染上相应的荧光从而使它们的行为可以在荧光显微镜

下被实时实位地观测。此外,传统化学中的色谱分离也是利用了分子间的不同作用力。著名色谱专家卢佩章院士说选择力现在不仅确证其存在性并且越来越重要。分子间的选择力还被应用于选择和研制混合溶媒以及高分子溶液和黏合剂的设计。以前在化学反应中的溶媒效应理论(如介电常数理论或极性过渡态理论等)常常不能满意地用来指导选择最佳溶媒,而选择性分子间引力理论大大改进了该预测的正确性。关于分子间作用力的更多应用已总结在金松寿先生的英文专著 *Selective Intermolecular Force and Adaptability of Group Structure* 中^[5]。

选择力即是两个或几个结构(空间结构及电子性质)适应的集团之间的作用力。结构越适应则作用力越大,也就是说作用力随着结构适应性的程度而进行相应的改变,所以由于结构适应性所产生的分子间的作用力具有选择性,其作用的强度可以超过各组成原子或离子作用力的总和。例如六氯环己烷 $C_6H_6Cl_6$ 有 $\alpha, \beta, \gamma, \delta, \eta$ 几种异构体,其中 γ 体有很大极性($\mu=3.6D$)而 β 体则表现为典型的非极性,它们的分子量完全相同,同样有 6 个 C—C 键,6 个 C—H 键和 6 个 C—Cl 键。但对丙酮分子的作用,非极性的 β 体反而大大超过 γ 体。 β 体吸附 CH_3COCH_3 很牢,加热到丙酮沸点亦无法把它们分离(实际上它们已形成后来所称的超分子),其原因这是由于 β 体有 2 组三氢正($H^{\delta+}$)集团与 $O=C$ 负集团强烈作用所致,而极性的 γ 体却没有 3 个 $H^{\delta+}$ 所构成的集团(图式 1)。

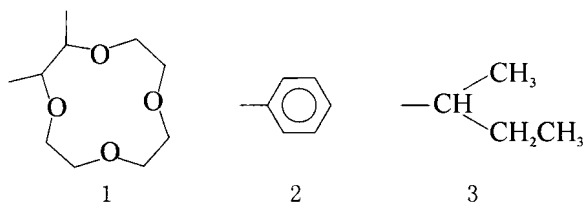
超分子的发现和应用可说是从冠醚的研究开始,冠醚与 NaOH 的作用实际上是冠醚内圈含有几个负氧集团 1 与 Na^+ 的作用,用它可作为有效的相转移催化剂。选择力理论亦早预测 PEG 高分子可弯曲形成类似冠醚的结构,而类似的催化作用也已经被实验所证实。集团的形成或相互作用可因条件(如温度、光照及诱发剂)的改变而变化,亦可改变其构象。近年已有人利用它来合成了某些特殊性质的螯形化合物,在激光照射下能够开闭其螯齿。应用这些原理可以设计一种化合物(如 DOP),它与极性大而分子量又比苯大的苯



图式 1 六氯环己烷 β 体可以通过三个 $\text{H}^{\delta+}$ 集团和丙酮中的羰基形成分子间作用力(左)而 γ 体则不能和丙酮形成类似的分子间作用力(右)

Scheme 1 β -Hexachlorocyclohexane and acetone have the intermolecular force by using their three $\text{H}^{\delta+}$ and carbonyl groups(left) but the similar intermolecular force cannot be formed between γ -hexachlorocyclohexane and acetone(right)

酚 $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ 作用,但它们的作用力反而比苯小。亲水链的作用众所周知,但憎水链(在 DNA 双螺旋体形成中亦很重要)又是怎样形成的呢?分子间作用力的理论认为这应归功于许多非极性的小集团(如 2 和 3)通过有序的排列形成一个大的集团,而大集团则通过其结构和构象间的互补与另一个可适应的集团作用所致。事实上,这些基于集团和集团间的相互作用力在生物分子的识别上得到了广泛的证实和应用,这也是主-客体化学中大分子相互识别和作用的基础。

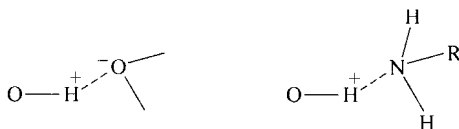


在 2001 年召开的国际超分子会议上,金松寿先生曾以“功能超分子与选择性分子间引力”为题作了报告^[6],他明确指出两个集团结构较强适应时就会引起许多物理性质的较强变化(非范德华引力所能预期),例如沸点、吸附、溶解力、色谱及溶媒效应等等都属此类。第二种情况是当集团结构适应性很强时,它们间的作用力很强,就可以形成超分子。第三种情形是集团间的适应性很强,作用

力很大但同时原有的分子不够稳定,那么就可引起这些分子的分解,这就产生了化学变化和催化反应。可以看到分子间选择力理论和超分子密切相关并可以扩展到更广阔的领域中,虽然其概念早已提出并以中文论文发表,但十分可惜的是因为当时的科研环境和学术交流的限制所以该工作在国际上鲜为人知。

随着科学的进步,金松寿先生对集团的定义也进行了发展,它当然可以是几个原子组成的基团,单个原子亦是最简单集团(由核和电子组成的复杂体),分子亦是集团,所以集团可以是原子(离子)、基团、分子、超分子、高分子及纳米粒子。这样分子间的选择性作用力的原理可以应用在更为广阔的科学领域中,例如在现代纳米生物学中蛋白质的活性位点和蛋白质的相互识别实际上就是由于集团的选择性作用力所产生的。

金松寿先生还指出分子间的范德华力亦是结构适应力较小时集团之间的作用力。定向力就是偶极之间结构适应,诱导力是极性(偶极)的极化能力和被极化能力(用极化度表示)间的结构适应,色散力就是两个瞬间偶极之间的适应,都是较弱的结构适应性。已知以前的分子间引力有3种,除范德华引力外,还有氢键和电子转移络合作用。很显然氢键是与N、O原子相联的 H^+ 和另一基团上负氧或负氮之间的作用亦是两个适应结构集团之间的作用(图式2);电子转移络合作用如苯和氯分子(或原子)都是非极性集团(可说是非正负集团)但一个可以给出电子,另一个可接受电子,两个集团结构适应,可产生电子转移作用,使二者发生作用(有选择性)。所以分子间的选择力可以包括范德华引力、氢键和电子转移络合(配位)作用。这个概念是金松寿先生对分子间力更为全面的概括和总结。



图式2 O—H—O(左)和O—H—N(右)氢键

Scheme 2 O—H—O(left) and O—H—N(right) hydrogen bonds

2 催化和集团作用力

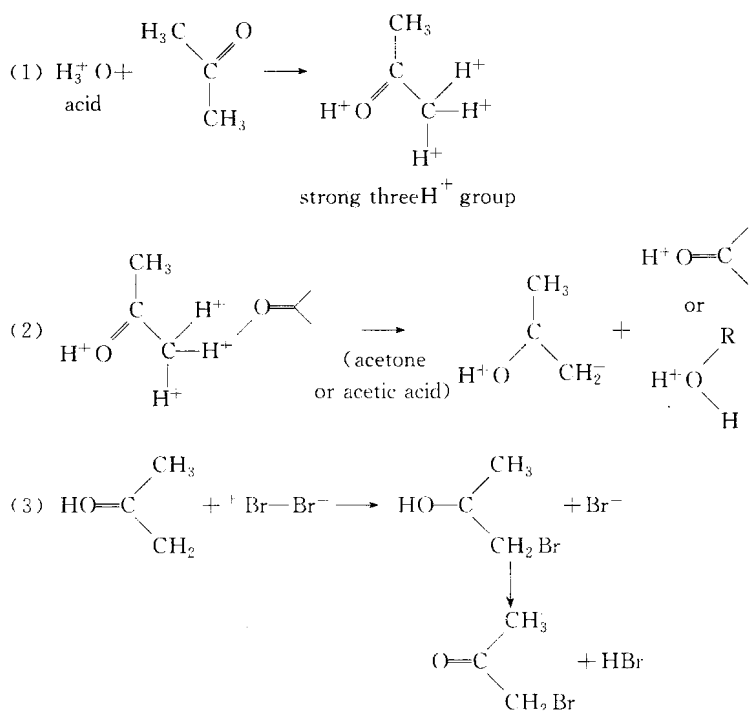
在催化方面,虽然新型催化剂不断被发现和应用,但在电子理论、半导体理论、多位理论等催化大理论销声匿迹之后,其理论模型尚无重大进展。对固氮分子,蔡启瑞和卢嘉锡二位老化学家曾各自提出模型,这些模型都含有两个钼原子和若干铁、硫原子,但他们对作用的机理并未详细说明。

金松寿先生根据原子模型松紧规律^[7]认为钼原子的外层电子特别紧密(如 CrO_3 , WO_3 是有立体结构,而同族的 MoO_3 却为层状结构),因 Mo 的极化能力特强,排列左右的双钼原子(离子)可使最稳定的 $\text{N}\equiv\text{N}$ 三键极化、松弛,以便其氢化。



(氢由 Fe 等原子输送),这亦是两种集团结构适应时相互选择作用所致。金松寿先生和他的研究组根据文献上大量数据及自身实验结果提出了一个简单设计理论^[8-10]。要点是催化剂上的集团必须和反应机理(步骤)所需适应,还要和反应条件适应。他们据此高效率地研制成功 10 种先进的工业催化剂,有的还出口到日本。这项工作获得过两次国家级大奖。我国催化科学的奠基人、前大连化学物理研究所所长张大煜院士对此备加赞赏说“骨架这么大,思想这么活,可喜;但要多验证,多实验”。在国外,日本和乌克兰催化研究所一些专家对金松寿先生所提出的模型亦十分赞同。他们曾用此简单理论阐释他们在实验中长期未解的众多问题。金松寿先生把国内外的实践体会和研究经验总结在《有机催化》一书中^[11]。但金松寿先生认为在这些固体催化剂上的现象还无法直接观察,因此还很难直接验证这些集团的存在,所以他仅仅称之为催化思想上的“一点进展”。

最近我们认真审视了金松寿先生的一些关于丙酮浓溶液的溴化反应的动力学研究论文^[12],发现其证据确实的机理为图式 3 所示。



图式 3 丙酮浓溶液的溴化反应机理

Scheme 3 Mechanism of bromation in concentrated acetone solution

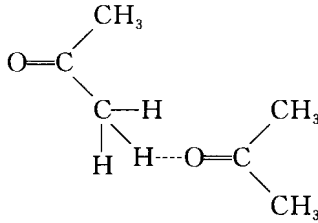
其中(1)、(2)和(3)三步都是在两个集团结构适应时发生的，亦即催化体系(这里包括酸和溶媒分子，前者送出 H^+ ，后者接受 H^+)都和反应机理相适应。这些集团都是可见的，因而催化剂集团结构适应理论得到了初步的证实。金松寿先生认为，如果这方面在今后能得到更多的重视并多加深入研究可以期望在催化学科领域取得较大的进展。

3 分子间物理作用和化学作用的界线

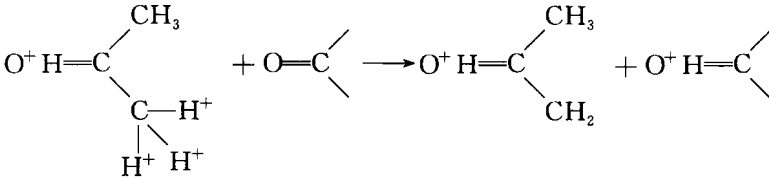
金松寿先生在研究和总结过去大量研究结果的基础上又明确提出：当两个集团结构适应性不太强时只会引起物理作用；而适应性很强时就有可能引起化学作用。例如：

(1) 作用力不强的一 CH_3 的三 $\text{H}^{\delta+}$ 集团与 $\text{O}=\text{C}$ 的负集团

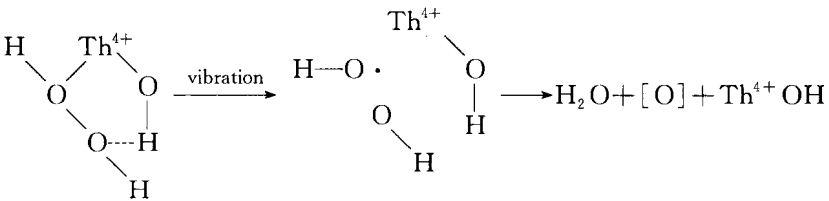
只有物理作用



所以这一分子间作用力只影响了物理学上的沸点等物性,而相互作用力强的 —CH_3 的三个 $\text{H}^{\delta+}$ 集团和 $\text{O}=\text{C}$ 则会产生如下的化学反应(丙酮在酸催化下的溴化及碘化反应)。



(2) $\text{Th}^{4+}(\text{OH})^-$ 对 H_2O_2 分解的催化效率比 Th^{4+} 大几百倍,金松寿先生提出先是两个集团之间的相互作用,由于 $\text{Th}^{4+}(\text{OH})^-$ 和 H_2O_2 在结构上存在匹配,所以在原子振动中就促进相对较弱的一 O—O— 键断裂。



(3) 少量 HBr 可促进 $(\text{CH}_3)_2\text{CHOOH}$ 分解,产生 CH_3COCH_3 ,用于工业,以前很难理解其原因,现在却很容易理解其催化作用是依靠适应集团(空间结构适应和电子性质适应)作用结合,在振动后完成分解(图式 4)。