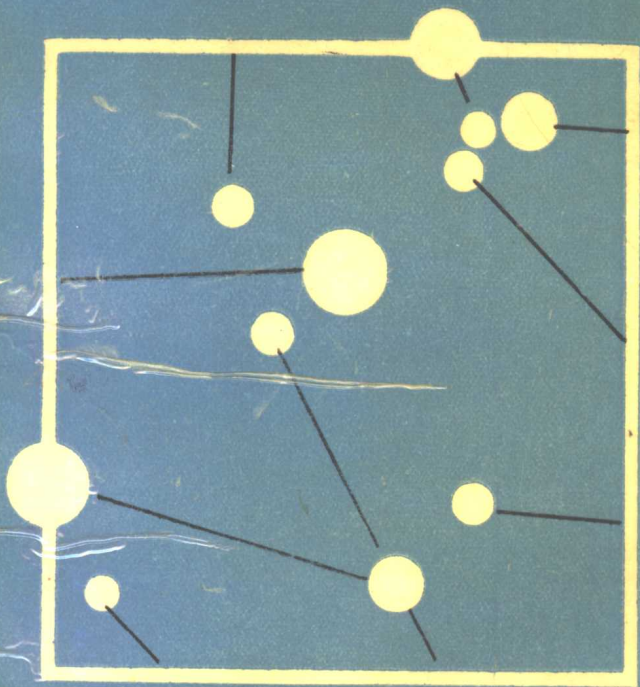


XIANDAI HUA
XUE XINXUEKE

现代化学新学科

聂圣哲 周拴虎 潘忠孝 编著



中国科学技术大学出版社

内 容 简 介

随着基础理论研究的进展及实验技术的不断提高,化学已呈现出由单一学科向综合学科和边缘学科发展的趋势。化学中各分支学科之间以及化学与其它学科之间的相互交叉,相互渗透产生了许多新的分支学科和边缘学科,如激光化学、生物无机化学、量子生物化学等。本书对生物无机化学、物理无机化学、药物无机化学、固体化学、计算机化学、分子图形学、化学计量学、生物电化学、金属有机化学、膜模拟化学、分子力学、风味化学、超声化学、量子药理学、量子生物学、计算量子化学、等离子体化学、激光化学、辐射化学、固体量子化学和超分子化学等二十余门现代化学新学科做了简明扼要的介绍。本书序言概括了现代化学的特征,最后给出了化学研究的优先领域。本书可供青年化学工作者、研究生及大专院校化学专业的学生参考。也可供其他对化学感兴趣的科技人员阅读。

现代化学新学科

聂圣哲 周拴虎 潘忠孝 编著

责任编辑:杜凤兰 封面设计:王瑞荣

中国科学技术大学出版社出版

(安徽省合肥市金寨路96号)

中国科学技术大学印刷厂印刷

安徽省新华书店发行

*

开本: 787×1092/32 印张: 4.75 字数: 106 千

1989年12月第1版 1989年12月第1次印刷

印数: 1—4000册

ISBN 7-312-00146-7/O·63 定价: 2.20元

现代化学的特征(代序)

化学是自然科学的基础学科之一,是在原子和分子水平,而主要是在分子水平上研究物质的组成、结构和性能及其相互转化的规律性的科学。

19世纪末, X 射线、放射性和电子等三大新发现, 猛烈冲击着道尔顿原子论关于原子不可再分的观念, 打开了原子和原子核内部结构的大门, 开始揭露微观世界的奥秘, 把整个自然科学推进到更深一级的物质层次的研究。化学正是在这场科学革命的洪流中, 由于三大新发现以及20世纪初原子结构的确定而进入到现代化学的发展时期。现代化学有以下几个特征: 实验设备的仪器化和计算机化、从宏观层次深入到微观层次、从定性向量化发展、从静态研究到动态研究、从单一学科发展到综合学科和边缘学科、开始建立统一的理论和快速有效的分离纯化方法。

1. 实验设备的仪器化和计算机化

化学本来就是实验科学。化学实验是化学科学赖以建立和发展的直接基础。化学实验水平的提高, 主要取决于实验技术的不断进步。化学实验技术主要包括实验设备、实验方法和实验技巧三个方面。根据一定的目的, 在一定的理论知识指导下, 具体运用实验技术来变革物质, 这就是化学实验。从总体来看, 化学实验技术的进步, 不仅以社会的科学技术发展水平为转移, 而且大多更以社会生产的需要为动力。

远在化学还没有成为一门独立科学之前, 由于化学工艺

知识和社会生产实践的需要，分析检验的课题就早已提出，化学实验的实践活动也已开始。从近代化学诞生发展到19世纪它的繁荣时期，化学实验技术水平已有相当的提高。在实验设备方面形成了一整套的化学常规仪器（包括各种玻璃仪器在内），至今仍有沿用。当化学进入到现代化学发展时期，上述情况发生了根本性变化。不仅传统的实验技术由于科学技术的进步得到进一步改善，还出现了现代化仪器。如在微量分析和痕量杂质分析方面，出现了原子吸收光谱、极谱分析、库仑分析以及萃取、离子交换分离、色谱、电泳层析等新的分析和分离方法。对于化学元素或组分的分析测定、微观分子结构、晶体结构、表面化学结构等分析测试技术也有极大进展。如X射线荧光光谱、光电子能谱、扫描电镜、电子探针、穆斯堡尔谱、拉曼激光光谱、外延X射线吸收精细结构谱（EXAFS）、分子束、四圆衍射仪、低能电子衍射、皮秒激光光谱等正在发展起来，其它如红外光谱、核磁共振、顺磁共振、质谱等已被广泛使用。如果说1945年以前的化学实验技术仍然同上一世纪没有多大差别的话，现在则大不相同，向着灵敏、精确、快速方面发展，能够更精确地进行定量测定，达到了微（ 10^{-6} ）、纳（ 10^{-9} ）、甚至皮（ 10^{-12} ）数量级，促使化学科学更加精密化。

随着计算机科学和技术的迅速发展，近10几年来计算机在化学中得到卓有成效的应用，它正逐步变成化学仪器的重要部件，已经出现了各种仪器的联机使用和自动化，不仅用于电分析化学、谱学、微观反应动力学、平衡常数的测定、分析方法的理论研究和分析仪器的控制、数据的存储与处理以及文献检索等，还能使经典（湿法）化学操作达到自动控制。并且出现了计算机辅助的化学结构自动解析和计算机辅

助有机合成反应路线最优设计等。

化学实验设备的仪器化，也促使实验方法和实验技巧相应地发展，从而使化学实验技术获得巨大进步。不仅迅速改变着化学的描述性、经验性和半经验性的状况，而且能使现代化学较快地赶上新的世界技术革命的步伐，并在其中起到应起的巨大推动作用。

2. 从宏观层次深入到微观层次

现代化学的第二个特征就是从微观去认识物质，而将分子的微观结构和宏观性质联系起来。就其本来意义，化学研究的对象主要是分子，是微观的。但是在发现电子和揭开原子结构奥秘以前，化学还没有真正深入到微观层次。可是，电子及其后的一系列发现，使情况发生了根本的变化。在原子结构的研究有了突破以后，化学才进入微观的研究。

化学键理论的建立，表明现代化学已经从原子结构、分子结构及其结构与性能关系上建立了微观结构理论体系。实验手段的仪器化和计算机化，使人们从实验上可直接观察和测定体系的微观性质，这也促使了化学从宏观层次深入到微观层次。

3. 从定性向定量化发展

化学不象物理学那样，从创建开始就以微积分来表述其经典力学运动规律，从电磁理论到量子力学一直是以数学来表达，都是非常定量化的。化学则与之迥异。化学开始研究的是物质的组成、性质及其变化规律，就它的组成来讲要作一些分析，总是以定性为主进行描述，如某化合物包括什么元素，其间比例如何。另外，化学实验受到固有仪器的限制，特别是由于实验技巧这种经验性的作用极大，它用到的数字极少，仅仅达到初等数学的水平。所以近代化学以宏观性质

研究为特征而建立的理论体系，基本上是以定性描述为主的理论体系。

化学从定性到定量的发展，是和它与物理学的结合关系有关的。19世纪创立的物理化学，即已表示出化学开始由定性向定量发展。而化学真正向定量发展，更几乎与化学从宏观到微观的过程同步进行。例如热力学第一、第二定律与化学结合而形成化学热力学；分子运动论与化学反应动力学结合产生了反应动力学的碰撞理论；量子力学与化学结合产生了量子化学等。这些都反映了化学从定性到定量的发展过程。

现代化学的定量水平的不断提高，又与数学在化学中的直接应用分不开。现代化学特别是近二三十年的发展，不但微积分、微分方程总是必不可少的，并且数学物理方法、线性代数、群论、图论、矢量分析、不可约张量法、拓扑学等高深的数学也已成为必须的了。现在对于许多结构信息和物理化学性能的各种参量，都可以进行数学处理和计算。数学在化学中的应用，突出的表现之一是在量子化学的发展上。由于借助电子计算机技术，使得繁难的量子化学计算得到很大改善，建立了一些多电子多中心体系的计算方法，特别是自洽场从头计算方法发展较快，已成为量子化学计算方法中的主流。同时为了更好地处理量子化学中的多体问题，又发展了密度矩阵理论、传播子理论、多级微扰理论以及群论和图论的应用。这些原理和方法的新发展，大大提高了用量子化学处理化学问题的能力，因此量子化学的应用研究蓬勃发展起来。

现代化学定量化水平的提高，与精密的实验测试技术的发展有密切关系。高精确度、高灵敏度的实验定量测定与理论的数学处理相互促进，极大地提高了化学科学的定量化水平。

4. 从静态研究到动态研究

化学从宏观深入到微观、从定性到定量的发展过程，表明人们对物质静态结构的认识已深入到物质内部及其各种量子状态。现在单晶结构测定已成为一种常规方法，为结构与性能的研究提供了丰富可靠的定量结构数据。70年代发展起来的精密结晶学，可以精密地实验测定分子中的电子云分布和化学成键的状况。这些说明了对物质静态结构已达到精细认识的程度。

过去提到分子时，都指的是稳定的分子。近20年来由于脉冲激光技术的发展，人们可以用极短脉冲来探测短寿命过渡分子。目前短脉冲已达微微秒以下，因此可以获得有关短寿命分子的存在、结构和性能等方面的信息。同时还可以用各种不同方法产生各种短寿命分子、自由基、原子等等，为认识这些物质创造了有利的条件。光谱学的迅速发展，还为分子在不同激发态时的性质的研究开辟了道路。在不同激发态特别是电子激发态上，分子的组成虽然未变，但几何构形、性质等可能有相当大的变化。因此可以认为，处于不同电子激发态、因而组成相同而性质不同的分子是一种“同分异态”体，它们和同分异构的情况相类似。如果在这一方面有所突破，对物质的反应性能将会有新的了解。

对分子的动态研究还将对化学反应动力学有极大的推动。因为一个化学反应，即使是极简单的，如氢与氧的反应，其内容也往往极为复杂。已经知道这一反应可能有H原子、OH自由基、HO₂基、H₂O₂和H₂O等参加，其中每一物质又可以不同的电子激发态出现。这样，要彻底搞清楚一个反应就成为一项艰巨的工作。为了把复杂问题分解成为较简单的问题，人们采取了各种研究手段，如用分子束技术，在高真

空中让两种超音速的分子束交叉相遇而起反应，以避免其它影响，并且可以研究不同角度的分布情况。也可以将某一时刻的产物迅速冻结在一种惰性介质中，使它们暂时不变而加以研究。还可以利用强光的分解作用，使所得分解产物较易控制等等。总之，从研究稳定分子到研究不稳定分子，这是现代化学极其重要的特征之一。

5. 开始建立统一的理论

在量子力学出现之前，化学键一直是一个谜，从大量的有机化学事实看，碳原子有四个指向四面体四角的空间键，每一键由一对电子形成，而这一对电子又固定于键上。这种图象是和已知的电动力学不相容的。直到 Heitler 和 London 应用量子力学来处理氢分子问题，证实了在氢分子中的两个氢核间，电子云密度有显著的集中，才奠定了化学键理论的基础，即量子化学。以后的杂化轨道理论，不但说明了四价碳原子的空间键，也说明了碳碳双键和叁键的性质。大型计算机更能有效地计算各种比氢分子还复杂的体系，能计算基态和激发态的键能、构形以及反应性能等等。虽然因为计算机容量和已有的实验数据的限制，目前的计算还只限于较简单的体系，而且只是得出比较近似的结果，但已可以看出，量子化学适用于各种分子体系。随着计算机容量及速度的增大和各种参数的测得，可计算的分子体系的复杂程度也将日益提高。这样，对于化学键的本质、化学反应的速度、活化能、机理、表面催化、异构体等等，都有了统一的理论。

此外，人们还发现，不仅有双电子键，而且还可以有单电子键、多电子键等。同样分子间的相互作用力，如范德瓦力的起源，也可以用量子化学来计算。总之，量子化学是现代化学的理论基础。

6. 快速有效的分离纯化方法

为了更好地研究一种物质，必须把性质非常相近的物质分离开并使之纯化。现代化学的一个重要方面是发展了快速而有效的分离方法，如萃取、离子交换、电化学法等，其中最重要的是色层法。这个方法最初是利用吸附原理来分离物质的。后来在气体色层法中有了重要的发展，利用某些吸附剂，可在几分钟内，将极少量能挥发的混合物中的组分区分开，并加以鉴定。在分离方面，标志着分离效率的塔板数可高至若干万，所能分离的量可以少至微升，而灵敏度则可达 ppm (10^{-6}) 以下。这个方法又推广至液相色层，使之成为分离、制备和鉴定的极有效手段。原来认为难分离的物质如稀土、同分异构体和氨基酸等，均能很快分离。这就为有色金属工业、石油工业及蛋白质研究等解决了不少难题。在色层法的基础上还有各种新的发展，如灵敏而带有一定普遍性的鉴定方法、各种具有特殊性质的载体等。

因为核工业、半导体工业均要求非常高的纯度，因之纯化方法也取得了很大的进展。如区域熔融，激光选择性杂质分解等，都是极有效的纯化方法。光谱纯、核纯、半导体纯等纯度，已代替了过去的化学纯、分析纯，杂质含量都少到 10^{-8} 以下。

另一方面在超高空，可以在单晶上得到超净的表面。运用电子能谱去研究它时，发现晶体表面远非平坦，表面的分子或离子因受力不均而产生应力变形，表面上还存在坡角和杂质点等缺陷，这就使固体表面催化的研究深入到新的阶段。当然从对单一物质的单晶到复合的多相催化剂的了解，还有极大的距离，但可以说，对表面催化的认识，已有了一个良好的开始。

7. 从单一学科发展到综合学科和边缘学科

在19世纪，化学已经形成了包括无机化学、分析化学、有机化学和物理化学四个分支在内的学科。但是四个分支学科之间的联系很少，几乎是各自独立发展的。除物理化学外，化学与其它学科也少有联系。

20世纪现代化学的发展则大不一样，它既是沿着化学中各分支学科之间的相互渗透而且不断分化出许多新的分支学科的方向发展，同时也是化学各分支学科之间相互促进、影响、交接而逐步进行综合的过程。配位化学和金属有机化学都以无机金属原子和有机基团之间的配位结合为基本特征，体现了无机化学与有机化学之间的综合。由于现代化学键理论的形成并向各个分支渗透，使得整个化学学科向着建立在统一理论基础上的综合学科发展。

现代化学早已突破了化学已有的传统的研究范围，与另外学科结合，形成了许多边缘学科，这些边缘学科或新学科往往成为化学发展的前沿。如化学与数学及计算机科学结合产生了计算机化学，化学与物理学结合产生了化学物理学，化学与生物学结合产生了生物化学。而这些边缘学科又相互渗透，产生了化学的第三级新学科。例如量子化学与生物化学结合，产生了量子生物化学；无机化学与生物化学结合，产生了生物无机化学等等。

本书正是根据现代化学由单一学科向综合学科和边缘学科发展这一趋势，对现代化学二十余个前沿新学科进行了简明扼要的介绍。我们希望，此书能为广大青年化学工作者、研究生、化学专业大学生以及中学毕业生了解现代化学新学科、新领域概貌，帮助他们选定主攻方向，提供一些参考资料。

本书在编写过程中得到了合肥四达应用化学研究所有关同志及中国科技大学的王欣和席英二位同志的大力支持和帮助；编写时曾借鉴过不少化学前辈的有关论著；中国科技大学张懋森教授审阅了书稿并提了宝贵的意见；编者在此表示衷心的感谢。

由于我们的水平有限，书中不妥或错误之处一定不少，恳望广大读者批评指正。

编 者

1989年8月于合肥

目 次

现代化学的特征 (代序)	(i)
生物无机化学	(1)
物理无机化学	(6)
药物无机化学	(10)
固体化学	(17)
计算机化学	(25)
化学计量学	(29)
分子图形学	(37)
生物电化学	(42)
金属有机化学	(47)
膜模拟化学	(53)
分子力学	(58)
风味化学	(65)
超声化学	(70)
量子药理学	(75)
量子生物学	(81)
计算量子化学	(88)
等离子体化学	(96)
激光化学	(102)
辐射化学	(108)
固体量子化学	(111)
超分子化学	(117)

化学的优先领域·····	(121)
参考文献·····	(136)

生物无机化学

生物无机化学是一门新兴的边缘科学，它萌芽于本世纪50年代末期，但形成为独立的学科体系还不到10年，它是由无机化学、络合物化学、生物化学、临床化学、医学和营养化学等学科综合形成的一门新学科。

传统的生物化学是研究生物体中糖、脂肪、蛋白质、核酸和酶等有机化合物的形成、转化、结构和生物功能的学科。对生物化学与无机化学的关系，却长期被忽视。无机化学与生物化学的交叉融合，形成了“生物无机化学”或“无机生物化学”。生物无机化学成为70年代科学发展的新的的重要生长点，它与化学科学的其它分支学科之间有着十分密切的联系。生物无机化学是研究生命体系和生命现象中一些化学元素和金属在生命体的基本结构单元中的成分、分布、化学反应和能量转换等规律的科学。由于组成生命体的基本物质多为金属离子和各种配位体形成的金属有机络合物，这些物质直接参与生命体的新陈代谢、生长发育、繁殖等功能，因此也可以认为生物无机化学是在分子能级甚至量子能级水平上研究和探讨生命现象、生命起源和进化，并通过研究各种生命元素之间的相互作用、制约，以维持平衡，保持生命体的正常代谢，防止衰老，延长生存能力的科学。它在查明生命和环境体系的内在联系、相互作用的反应机制和运动规律中能发挥独特作用。所以有人将它称之为“生命无机化学”。

随着生物无机化学研究的逐步深入和发展，结合环境科

学和生命科学，涉及的范围也日益深广，近10余年来，这一新领域的研究工作大致涉及到以下几个方面：

金属酶、金属蛋白的结构、功能和机制。10多年来，在阐明血红蛋白、羧肽酶等含铁、锌等金属元素生物配合物的结构、功能和作用机制等方面已经取得许多重要结果。随着外延X光吸收光谱、高分辨力核磁共振、激光喇曼光谱的应用及发展，这方面的研究工作正在进一步深入。但是研究的重点已扩大到一系列生物过程中起重要作用的金属氧化还原酶和传递电子的金属氧还蛋白。尤其结构比较特殊的非血红素铁硫蛋白，含有I型、II型和III型铜的铜蛋白和酶以及具有重要实际意义和理论意义的光合作用、固氮作用等复杂体系中金属酶，金属蛋白的结构和功能的研究亦受到重视，包括与肌肉收缩、神经脉冲传递及体内矿化有关的钙键合蛋白，与糖尿病有关的含铬的耐糖因子、与耐重金属中毒有关的金属硫因的分离、结构与功能，以及与核酸合成、癌症的发生和防治、及病毒增殖有关的各种核酸酶中金属离子作用的研究亦已开始。

模拟金属酶及金属蛋白。合成研究结构比较简单的金属配合物分子来模拟重要金属酶、金属蛋白的活性中心结构和它们的生物功能，并借以来阐明酶和蛋白中金属的价态，电子构型及与蛋白键合方式，弄清它们的结构和功能的关系，并通过模拟，为工业技术过程提高效益，改善反应条件和开辟新反应工艺是生物无机化学的一个重要研究方面。近年来对血红蛋白的模拟和B₁₂辅酶的功能模拟已经做了大量工作，对阐明它们的结构和功能间关系已取得丰硕的成果。在技术上人工氧载体已用于临床。模拟血红素铁酶、蛋白的氧化作用和传递电子的功能，用金属配合物活化氧分子实现有机底

物的新型氧化反应正在深入。合成各种铁硫簇、双核和多核铜配合物来模拟非血红素电子传递体、蓝铜蛋白和蓝铜氧化酶的活性中心及其电子传递功能的研究,模拟光合作用中 CO_2 分子的活化,固氮酶催化活化氮分子和氮还原成氨,以及氢酶活化水中的氢和氢的释放,包括它们的酶的模拟物合成,各种谱学的研究,它们的氧化还原动力学,及与功能活性间关系的研究等方面正酝酿着某些突破。用金属配合物为催化剂催化水分子中氢的释放已经取得重要进展。此外,模拟生物物质对底物的分子识别能力,对合成各种分子、离子的载体用于元素、同位素的分离,对拆分异构体,拆分手性物质以及增加催化反应的选择性的研究等也正在深入。随着重要酶的结构被逐步搞清,对它们的模拟工作将有所进展,从而对工业生产将有巨大的推动。

微量金属元素在正常生命活动中的作用。近年来各国科学对微量元素,尤其对微量金属元素对生物体正常生命活动作用的研究越来越重视,许多国家的科学家通过头发、血液和组织中微量元素的含量测定来确定由于营养、环境污染、先天性遗传缺陷和疾病与体内金属元素平衡失调间的关系、建立食物微量元素地理分布与地方病、职业病、肿瘤等疾病间的关系。微量元素与动、植物正常生长的关系等亦受到重视。这些方面的研究,对一些疾病的发病机制阐明及防治,以及农牧业的发展已经和正在作出贡献。

金属无机药物的开拓和发展。长期以来药物领域为有机化合物所占领。但自从1969年美国Rosenberg发现了铂配合物具有强烈抑制各种动物实验肿瘤,并将顺铂发展成临床治疗生殖泌尿系统、头颈部等癌症的正式商品抗癌药后,上述局面已被打破。近年来金属配位化合物和螯合物药物正在作

为潜在巨大的新兴领域而被开拓。如金的含硫、含磷配合物，一系列铜的水杨酸配合物可用于治疗风湿性关节炎。它们因比一般的有机抗风湿性关节炎药物疗效高，且无溃疡毒性等优点而受欢迎。由于环境污染或营养造成的人体金属缺乏症，重金属中毒所需的金属药物及金属促排剂、放射性同位素促排剂，癌症组织金属配合物显影剂，预防癌症提高体内硒含量的硒酵母，以及各种新的抗菌、抗病毒、抗癌的无机药物正在发展中。随着这方面工作的不断发展和深入，一个新兴的金属无机药物学分支正在形成。

从目前生物无机化学的研究现状看，其发展趋势大致有如下几个方面：

金属配位化合物在医药和营养化学中的应用。运用生物无机化学原理，采用金属配位化合物作用药物，或通过服用对人体有益的或人体所必需的生命元素及有关配位体，以补充体内某种生命元素含量不足或缺乏，或者利用金属离子的置换作用，排除体内过多的或有害的生命元素，这对保持人体恒定的某种元素的阈限量是极为有用的方法。此外，利用金属配位化合物作为药剂对控制药物剂量和给药方式等均可进一步创新。

金属配位化合物在环境保护方面的应用。分析由于人类活动的结果，所进入环境的各种物质及其在元素和分子水平上与生命体的相互作用，以便能定向地防止有害物质对环境的污染，以及创造必要的生物自净的方法。应用生物无机化学原理，可以查明造成污染的金属离子作用的特点，而且可以阐明金属离子使人体中毒的机制，从而利用整合作用，进行解毒，降低污染，防止疾病，增进健康。微量元素在生命体中赋存状态与生理功能关系，特别是对酶、蛋白质、核酶、