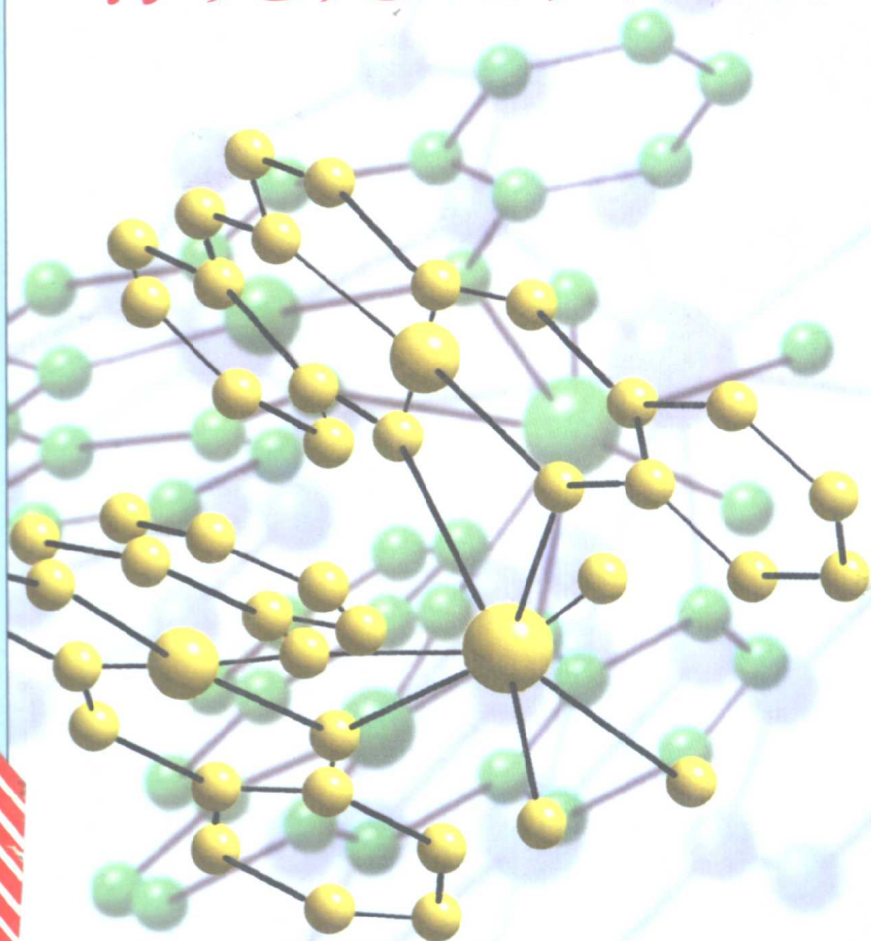


SELECTED PAPERS OF XU GUANGXIAN

徐光宪论文选集



北京工业大学出版社

徐光宪论文选集

北京工业大学出版社

(京)登95第212号

内 容 简 介

本书是从徐光宪和他的合作者的四百篇学术论文中精选出来的论文选集,内容包括21世纪化学的突破口,新化合物和新材料的分子设计和合成,结构和成键,原子价的新概念,分子片化学,稀土配位化学,稀土萃取化学,稀土串级萃取理论,稀土分离工艺等当前化学学科发展的前沿领域,共二十篇论文.此外考虑到有的读者对作者的某一领域的工作有兴趣,希望介绍一些有关的参考资料,因此本书还整理了作者全部论文的分类目录和简介,以便读者了解作者研究工作的全貌.本书可供高等院校化学系研究生、教师和研究院所的科研人员参考.

徐光宪论文选集

※

北京工业大学出版社出版发行

各地新华书店经销

徐水宏远印刷厂印刷

※

1995年12月第1版 1995年12月第1次印刷

850×1168毫米32开本 10印张 251千字

印数:1~1000册

ISBN 7-5639-0469-7/O·24

定价:15.00元

序

去年北京工业大学出版社总编告诉我，他们准备出版一套知名学者的论文选集，问我是否有意编写？在纸价飞涨、出版学术著作要赔钱的情况下，北工大出版社的领导决定这样的选题计划是有远见卓识、难能可贵的，因而欣然答应。

但真的着手选编，发现难度很大。第一是学科领域太广，要从中选取二十篇很难。于是我想到把《论文选集》的内容集中到稀土化学，或更小些，到稀土萃取化学，但出版社总编还是希望把有代表性的文章选编成一卷集。

于是我的第二个难题是：选文的标准是什么？我想在出版社、作者和读者三方面的关系中，应以读者为第一。因此我确定选文应以读者的需要为标准。

那末读者的需要是什么呢？在即将面临 21 世纪的今天，广大化学工作者关心化学何去何从？对这一问题的回答，有两种估计：第一种意见认为 21 世纪的化学将在物理学与生物学的夹缝中逐渐消微。我不同意这种观点，认为 21 世纪的化学将与物理学、生命科学、材料科学、信息科学、能源、环境、海洋、空间科学的相互交叉，相互渗透，相互促进中共同大发展。为此，我在 1994 年 10 月 20 日中科院化学学部召开院士讨论 21 世纪化学的突破口的会议上作了题为“从物质世界的进化链来看 21 世纪化学的突破口”的发言，现在把它整理出来，作为选集的第一篇论文，同时也作为本选集其他十九篇论文的引言。

在这篇论文中，我提到 21 世纪化学的突破口之一是在分子设计指导下的合成化学。在分子设计中有必要在百余种原子和千万

种分子之间，引进一个分子片的新层次，原子价和分子片的价将在分子设计中起重要作用，因此在第一章中重点选收了有关分子片和原子价的文章。

稀土元素是新材料的宝库，所以稀土化学也是当前化学发展的前沿，因此在本书第二至六章中，选收了有关稀土配位化学、稀土萃取化学和工艺等方面的文章。

此外我经常收到读者来信，他们对我某一领域的工作有兴趣，希望介绍一些有关资料。因此我花较多时间整理论文分类目录作为本书的附录，有利于读者了解我的工作全貌。

以上是选编本书的指导思想，如能对读者有所帮助，就非常满意了。如有不足之处，望批评指正。北京工业大学出版社的领导和总编辑对本书的出版，始终给予热情的支持，谨致衷心的感谢。

徐光宪

1995年7月于北京



中国科学院院士、北京大学化学系徐光宪教授

目 次

序	(I)
综述	(1)
1 从物质世界的进化链来看二十一世纪化学的突破口	(1)
第一章 量子化学与化学键理论	(11)
2 原子簇与有关分子的结构规则 (I) —— $(nxc\pi)$ 格式 ^[43]	(11)
3 原子簇与有关分子的结构规则 (I) —— 共价的新定义 ^[52]	(24)
4 氯化铍中铍和氯原子的共价 ^[57]	(38)
5 二甲基铍中铍原子的共价 ^[60]	(44)
6 铁的单核羰基配合物中铁原子的共价 ^[65]	(51)
7 铬的羰基配合物及其碳炔衍生物中铬原子的共价 ^[64]	(58)
第二章 配位化学	(62)
8 溶液中配合物的平衡理论 ^[104]	(62)
9 稀土多核配合物与原子簇的分子设计, 合成, 结构与成键 ^[179]	(68)
第三章 萃取化学	(89)
10 研究螯合萃取和协同萃取机理的两相滴定法 ^[212]	(89)
11 萃取剂有机相中微乳状液的形成及其对萃取机理的影响 ^[265]	(108)

12	萃取剂流失机理的研究 ^[287]	(124)
第四章	稀土串级萃取理论及应用	(133)
13	稀土串级萃取理论 ^(书目^[7])	(133)
14	串级萃取理论发展的十五年 ^[313]	(201)
15	稀土萃取分离工艺研究新进展 ^[342]	(208)
第五章	生物无机化学及生物医学	(218)
16	(核磁共振成像诊断中) 稀土胺羧酸配合物的研究 ^[175]	(218)
17	胆结石基础研究的新进展 ^[373]	(228)
18	D-葡萄糖与氯化稀土配合物的合成及红外光谱研究 ^[427]	(231)
第六章	材料化学	(240)
19	具有二阶非线性光学性质的两亲性半菁稀土配合物的研究 ^[427]	(240)
20	利用化学反应由 C ₆₀ /C ₇₀ 混合物中制备纯 C ₆₀ ^[429]	(247)
附录一	教科书、专著、论文集等书目	(251)
附录二	论文篇目	(253)
1	量子化学与化学键理论论文篇目	(253)
1.1	早期的工作	(253)
1.2	稀土化合物的电子结构	(254)
1.3	原子簇结构规则	(259)
1.4	原子价的新定义	(260)
1.5	同系能级线性规律	(262)
1.6	σ 键的配位作用	(264)
1.7	其他	(264)
2	配位化学论文篇目	(266)
2.1	溶液配合物化学和配合物稳定常数的测定	(266)
2.2	稀土配位化学及其他	(268)

3	萃取化学论文篇目	(278)
3.1	萃取平衡的热力学研究	(279)
3.2	萃取配合物的结构化学研究	(282)
3.3	稀土萃取前后微乳状液的生成和破乳	(287)
4	稀土串级萃取理论及应用论文篇目	(290)
4.1	串级萃取理论	(291)
4.2	串级萃取理论的应用	(293)
5	生物无机化学及生物医学论文篇目	(296)
5.1	胆结石的结构和形成机理	(296)
5.2	生物无机化学	(299)
6	材料化学论文篇目	(302)
6.1	超导材料	(302)
6.2	LB膜	(304)
6.3	富勒烯化学及其他	(306)
附录三 徐光宪简历		(307)

* 小方括号内数字为附录二论文篇目中的篇次

综 述

1 从物质世界的进化链来看 二十一世纪化学的突破口^{*}

本文将讨论五个问题：(1) 21 世纪的化学何去何从？(2) 物质世界的进化链，(3) 从物质世界的进化链来看 21 世纪化学的突破口，(4) 合成化学和分子设计，(5) 稀土化学。

1.1 二十一世纪的化学何去何从？

对这一问题的回答，有两种估计：(1) 21 世纪的化学将在物理学与生物学的夹缝中逐渐消微，(2) 21 世纪的化学将与物理学、生命科学、材料科学、信息科学、能源、环境、海洋、空间科学的相互交叉，相互渗透，相互促进中共同大发展。

我同意第二种估计，理由如下：(1) 从自然界物质世界的进化链来看，化学进化是其中一个不可缺少的环节；(2) 化学是自然科学中一门承上启下的中心科学（图 1.1）；(3) 化学是一门社会需要的中心科学（图 1.2）。

* 1994 年 10 月 20 日在中科院化学学部院士讨论 21 世纪化学的突破口的会议上的发言提纲，未发表。

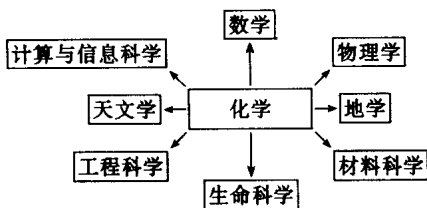


图 1.1 化学是自然科学中一门承上启下的中心科学

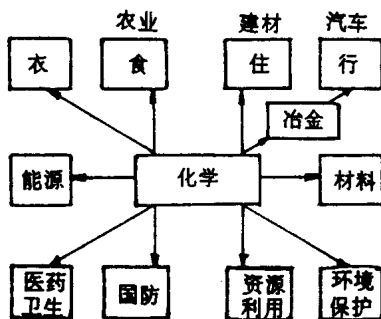


图 1.2 化学是一门社会需要的中心科学

1.2 物质世界的进化链

辩证自然观把世界看成是“某种从混沌 (chaos) 中产生的东西，即某种发展的东西”（恩格斯：《自然辩证法》，人民出版社，1971年，第164页）。混沌可认为是宇宙大爆炸。据此，我尝试把物质世界进化链排成如图 1.3。

物质首先分为实物与场。场有电磁场、强场、弱场和引力场。场与实物之间有相互作用。实物从简单的粒子到复杂的生物个体以至人类的发展过程叫进化。图 1.3 中的层子（夸克）目前已知

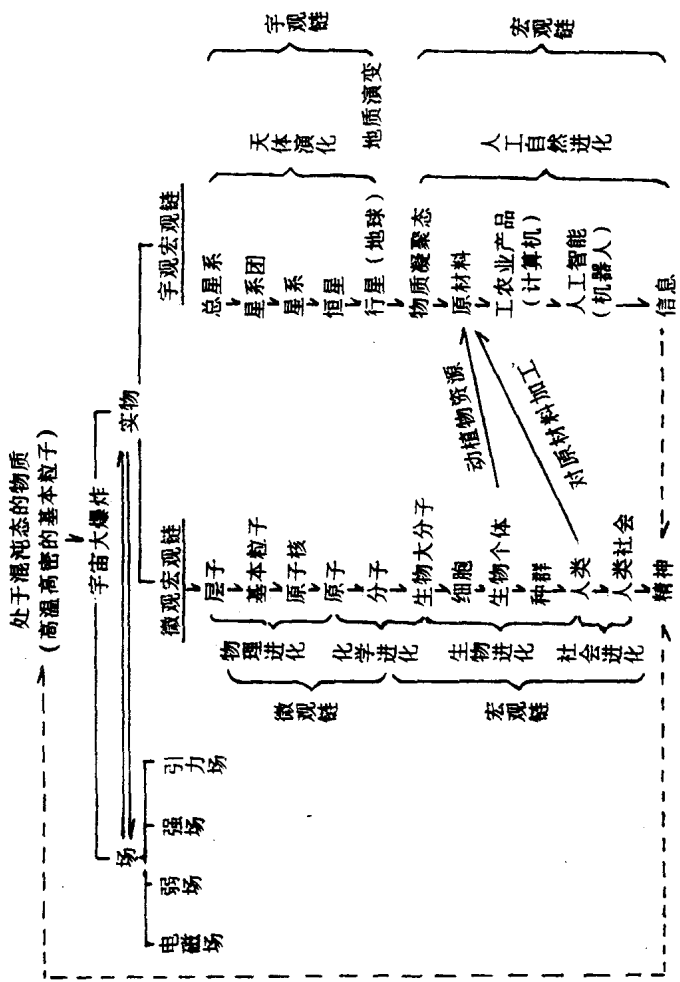


图 1.3 物质世界进化链的层次结构

有若干种。比层子更基本的粒子，目前还不清楚。从层子到基本粒子→原子核→原子这个发展过程叫物理进化。由原子→分子→生物大分子这一段可叫化学进化。生物大分子变成单细胞生物，再发展为植物、动物、高级动物，甚至发展到人类，这一段叫做生物进化。人类要产生精神的东西，要产生感觉、思维、意识形态等，人类社会还有进化，所以这一阶段叫社会进化。以上四种进化构成物质世界发展的微观宏观链。

另一方面，宇宙天体的演化和地质演变构成宇观进化链。宇观现象与宏观现象的差别在于前者不能用人力去改变，而后者是可以用人力来改变的。对于宇观现象只能进行观察而不能进行实验，而宏观现象是可以进行实验的。当然宇观与宏观之间也没有可以截然划分的界限。以上两条进化链之间有紧密的相互联系。人们对物质的聚集态进行加工或种植，可以制成原材料以及千千万万种工农业产品。工业产品中有计算机、机器人，还有所谓“专家系统”。计算机、机器人已能代替一部分人类劳动，甚至辅助人类的一部分脑力劳动。这一条进化链，我们叫它为人工自然进化链。它是指由人类创造或加工的物质产品的进化。与“人工自然”相对应的就是“原生自然”，即人类出现以前宇宙所存在的一切。

对于化学进化来说，可以分为四个阶段，即：

(1) 化学元素的合成阶段

最简单的化学元素 H 可以俘获一个或二个中子，生成它的同位素 D 或 T。D 和 T 反应可以聚变生成 He，He 还可以聚变进一步生成 C，O，N，…等元素。在宇观条件下，还可以进一步合成近百种元素。

(2) 星际小分子的合成阶段

近十余年来，由于射电望远镜的发展，人们在宇宙太空中观察到五十多个星际分子的转动光谱，与地球上相同分子的转动光

谱完全一致。星际分子的发现，说明在宇宙发展的过程中，由 C, H, O, N, …等化学元素可以化合成各种小分子，其中特别重要的是甲烷 (CH_4)，氢气 (H_2)，水 (H_2O) 和氨 (NH_3) 等分子。这是自然界中化学进化的第二个阶段。

(3) 生物小分子合成阶段

在地球或其他天体形成的早期阶段，大气中氢气很多，氧气很少，还有大量的甲烷、水和氨等。在还原性的环境下，由氢、甲烷、水、氨等小分子可以合成氨基酸、鸟嘧啶、嘌呤等生物小分子。在太空中掉落的陨石中我们发现了这些生物小分子，就是一个很好的证明。1953 年有个 23 岁的大学生米勒 (Miller) 做了一个有名的实验。他把还原性大气的主要成分氢、甲烷、水和氨四种气体封闭在一个石英管中，通过真空放电，结果发现管内生成了甘氨酸、丙氨酸、谷氨酸、天门冬氨酸等。这一试验模拟了由星际小分子生成氨基酸的自然过程，为自然界中化学进化的第三个阶段提供了有说服力的证据。

(4) 生物大分子的合成阶段

有了氨基酸、磷酸、戊糖、四种生物碱等与生物有关的小分子，就能组成生命的基础物质——蛋白质和脱氧核糖核酸 (DNA)。

1953 年，林维格诺德成功地合成了由 8 个氨基酸构成的催产素（一种最小的蛋白质分子）；1960 年伍德沃德合成了叶绿素分子；1965 年我国合成了牛胰岛素蛋白质分子；1969 年国外合成了链上有 124 个氨基酸的核糖核酸酶。目前现代科学已能够合成人们所需要的许多蛋白质。

1953 年沃森和克里克提出了脱氧核糖核酸 (DNA) 的双螺旋结构。DNA 分子利用周围物质能够复制自己，由一个 DNA 分子变成两个完全相同的 DNA 分子。1956 年恩伯格用一种酶催化合成了 DNA 分子。现在认为，只含核酸分子的类病毒是化学进化最

后阶段的产物和生物进化的开始。

以上是说在实验室的条件下合成了能够自我复制的活分子，完成了化学进化的第四个阶段，即从死分子到活分子的飞跃。现在要问：在宇宙演化中，从生命到有生命的飞跃是在什么样的环境中完成的？关于这一问题，目前尚无定论。比较有说服力的假设是，水陆交界的含有金属离子的泥土可能是生物大分子合成的无机模板。

与此相应，有人研究生物进化的序列为：类病毒（RNA 分子）→病毒（核蛋白大分子）→甲烷产生菌（原始细胞）→蓝绿藻与细菌（原核细胞）→真菌（真核单细胞）→较高等生物（真核多细胞）。

在生物的进化序列中，DNA 分子愈来愈复杂。例如噬菌体的 DNA 只含有 3000~5000 个核苷酸，细菌的 DNA 就含有几百万个核苷酸，把它拉直后长约 1 毫米，而人类的 DNA 含有一百多亿个核苷酸，把它拉直后长可达 2 米。因此对应于宏观的生物统一分类法，或许可以建立在分子基础上的基因分类系统，从而为人工创造新的生物品种开辟道路。

1.3 从物质世界的进化链看二十一世纪化学的突破口

1.3.1 化学的任务和化学定义的演变

在 19 世纪，化学被认为是原子的科学（恩格斯：《自然辩证法》），元素（或原子）周期律是化学的最重要规律之一，发现新元素是 19 世纪到 20 世纪上半叶化学科学的前沿。当时物理学被认为是分子的科学（恩格斯：《自然辩证法》），因为当时它研究物理变化即分子不变的变化。

现在似乎反过来，化学的主要任务不再是发现新元素，而是合成新分子。所以化学可认为是分子的科学，而原子的科学却成为物理学的某些分枝，如原子物理学、核物理学、基本粒子物理

学等。因此，现在可以把化学定义为：化学是研究分子及其聚集态的合成和分离，组成和结构，性质和变化及其规律的科学，简言之，化学是分子的科学。

1.3.2 二十世纪化学的大发展——新分子和新材料的飞速增长

20 世纪下半叶，化学大发展的最突出的表现之一是新分子和新材料的飞速增长，请看表 1.1。

表 1.1 新分子和新材料的飞速增长

年 份	已知化合物数目
1900	55 万种化合物
1945	110 万种化合物，大约 45 年加倍
1970	236.7 万种化合物 ¹⁾ ，大约 25 年加倍
1975	414.8 万种化合物 ¹⁾
1980	593 万种化合物 ¹⁾ ，大约 10 年加倍
1985	785 万种化合物 ¹⁾
1990	1057.6 万种化合物 ¹⁾ ，大约 10 年加倍
2000	2000 万种化合物（预测）

1) 根据美国化学文摘 1991 年统计数字

由表中可见，新化合物的数目是以指数函数飞速增长的。这种趋势将延伸到下一世纪。因此化学在 21 世纪必将飞速发展，而不会逐渐消微。

1.3.3 二十一世纪化学的突破口

由此可见，化学最基本的任务之一是合成人类社会需要的各种新化合物和新材料，所以合成化学应当是 21 世纪化学的突破口之一。21 世纪的合成化学和 20 世纪的合成化学的重要区别是后者以合成天然产物或模仿天然产物为主。而在下一世纪，合成化学的重点将逐渐移到合成具有特殊功能的、天然不存在的新化合物和新材料，这就需要分子设计。分子设计必须依靠理论化学和结构化学。发展合成化学又必须研究化学反应和催化科学。进行化合物的合成必须有原材料，所以要研究天然资源利用中的化学。

此外，生命、能源、环境、材料科学中的化学问题都是我们要优先考虑的领域。现举例如下：

- (1) 合成化学和分子设计
- (2) 化学反应和催化科学
- (3) 理论化学和结构化学
- (4) 稀土化学和其他天然资源利用中的化学
- (5) 生命过程中的化学
- (6) 药物化学
- (7) 农业和环境科学中的化学
- (8) 能源和材料科学中的化学

本文将对分子设计和稀土化学做简单介绍。

1.4 合成化学和分子设计

1.4.1 合成化学与分子设计的关系 (图 1.4)

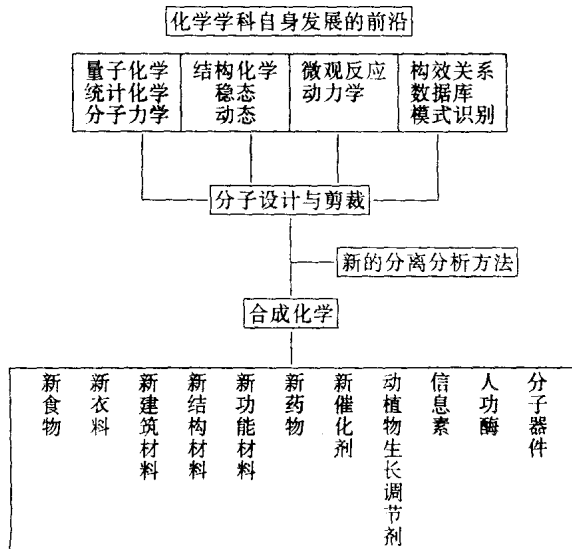


图 1.4 合成化学与分子设计的关系