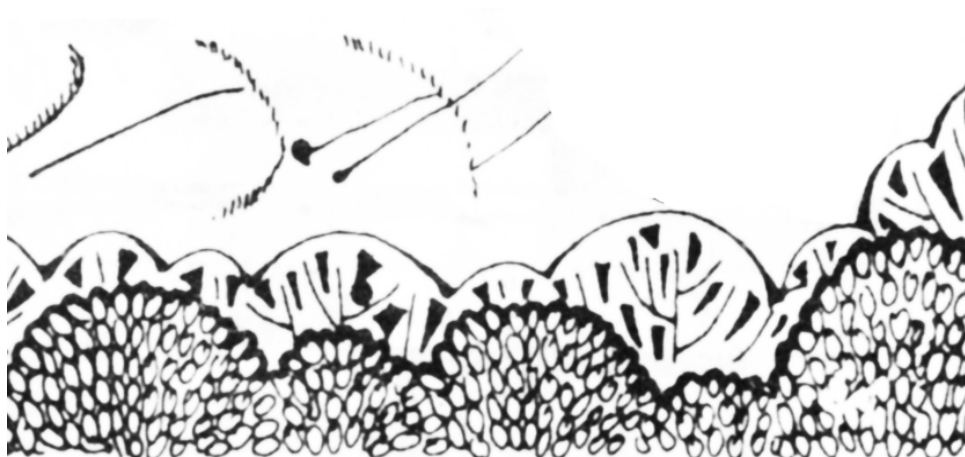


20 世纪 化学发展与演变 (三)

文强 编著



目 录

分析化学	1
放射化学分析法的兴起	1
中国分析化学	5
分析化学发展趋势	9
无机化学	13
无机化学的衰落和兴起	14
命名法	17
填满周期表	19
配位化合物	25
旋光性	32
硅酮	34
硅烷和硼烷	35
氟化学	39
惰性气体	41
稀土元素	43
过渡金属原子簇化学	45
碳原子簇化合物	52
高温超导材料	53
无机晶体材料	56
中国无机化学	60
无机化学学科发展趋势	66
有机化学	72
有机化学的发展概况	72
有机化学的理论进展	75
立体化学	80
有机合成化学	99

天然产物化学.....	110
金属有机化学和元素有机化学	127
物理有机化学.....	153
有机化合物的分离和分析.....	165
中国有机化学.....	165
有机化学学科发展趋势	169

分析化学

放射化学分析法的兴起

早在 1913 年,德国的 G·赫维西和 E·A·潘内特(Paneth)就将镭 D (^{210}Pb) 作为分析手段用于测定铅盐的溶解度。那时可得到的放射性元素的数目极其有限,因而严重妨碍了这门技术的进一步应用。目前已有许多同位素可供应用。因此在分析化学中利用同位素作为示踪物已经很广泛了。这方面的应用分为三类:同位素稀释分析,活化分析和同位素衍生物分析,人们在应用中既使用了稳定同位素,又使用了放射性同位素,后者因无需质谱仪就可进行测定,故人们更乐于使用。

经典分析方法传统上是用来分离高纯度、高产率的被探索物质的,然后通过称重、滴定和测定一个适当的物理性质就可完成整个测定工作。但同时要求高产率和高纯度自古以来就是定量分析的绊脚石。假如不强调产率,要获得一种高纯度的物质一般并不太困难。然而反过来,产率高但纯度很差的物质却通常易于得到,同位素示踪技术使得有可能重点对准某一目标而无需过多地注意其它目标。这一事实的优点是示踪同位素的化学性质与样品中的同种元素相同,但因其有放射性,故易于检测。

赫维西(Hevesy, György, 1885—1966),匈牙利—丹麦—瑞典化学家。生于布达佩斯,在匈牙利和德国

求学，获弗赖堡大学博士学位，然后旅居英国与卢瑟福一起工作。赫维西的两项重大贡献都在 1923 年做成的，其中戏剧性不太大的工作至为重要。

1923 年赫维西与 D·科斯特 (Dirk Coster) 合作发现了新元素铅，同年他第一次用含有放射性 ^{212}Pb 的溶液来浇灌植物，这样他就能很详细地观察铅在植物中的吸收和分布情况。这种技术的缺点是铅对大多数生物体系的高度毒性，以至于在开始使用放射示踪原子时，并未引起人们的重视。但是当约里奥夫妇于 1934 年发现人工放射性之后，赫维西的放射性示踪法才发展成为研究生命体系最广泛使用和最有力的技术之一。由于他在发展放射性示踪原子方面的成就，赫维西被授予 1943 年诺贝尔化学奖。

(一) 同位素稀释分析

1932—1933 年赫维西和霍比 (R. Hobbie) 又首先提出同位素稀释分析法。同位素稀释分析特别适用于某些样品，这些样品所含的被探索物质的浓度很高，足以进行化学测定，不过由于某些干扰物质的存在，使得高产率的分离变得困难了。这种分析先将一定量的示踪同位素以一种适当的化合物形式加到样品中，对样品进行操作使被探索物质以高纯度的可测形式复原出来。然后对这个被探索物质的产物进行化学测定和计算。由此所得的量与所加的全部示踪物的量进行比较，分析化学家就可算出产物的化学产率。这样复原产物的量就可看作是原来样品中的总量。即使被探索物质在操作中会损失百分之九十，精密分析仍可进行——这真是粗心化学家所渴望祈求的事情！这种技术已有效地用在不能进行定量分离的有机混合物的分析方面，比如，维生素、抗生素、

杀虫剂、除草剂和甾族化合物的分析中。

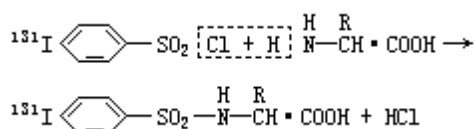
(二) 活化分析

活化分析常用于下列场合的分析, 在这些场合中待测元素的浓度很低, 实际上不可能以高纯度的可测形式进行化学分离。样品用反应器中的热中子照射, 随后就可对活化同位素进行计数。此法既可用于定性分析, 也可用于定量分析。因为通过鉴定半衰期和能量就可检测所含的特定同位素。由于中子照射一般会激活样品中的不只一种元素, 所以通常需要先把待分析元素分离出来。这种分离可通过反向同位素稀释进行, 其中加入一种未活化的含待测元素的适当化合物, 随后进行操作使该元素在不掺其它活化元素的情况下复原出来。复原不必是定量的, 因为所加元素的量与复原的量之差等于被活化的复原同位素的量。活化分析已被用于测定海水的含砷量 (2 毫克/升), 半导体和生物中的含砷量; 分析陨石中的含金、镓、铈和镱的含量 (0.1ppm ~ 0.01ppm); 测定高纯物质中的杂质; 测定锆中的含铅量, 稀土混合物中的稀土元素 (用普通化学方法很困难) 和生物中的痕量元素 (比如, 关节炎组织中的金)。大约三分之二的元素只要有一微克或更少一点就可以进行测定。有几种元素低于 10^{-4} 微克的量也可以进行测定。

(三) 同位素衍生物分析

典型的有机化合物不适于用活化分析, 因为碳、氢、氮和氧所产生的放射性同位素半衰期太短, 不能进行实际分析。而含硫、卤素或磷的分子在活化中会发生变化, 因而也不适于采用这种分析。在这种情况下, 同位素衍生物分析有时就适用了。使用一种示踪试剂把探索物转变成一种合适的衍生物。然后除去过量的试剂, 接着加

入作为载体的一种稳定衍生物，对此样品进行操作使这种衍生物以纯的形式复原出来。此操作法经凯斯顿、安登弗伦德和他们的同事已非常有效地把这种操作方法用于分析蛋白质水解产物方面。通过制备对碘苯磺酰衍生物，他们还成功地测定了毫克量的 12 种氨基酸样品，其中某些酸是微克量的。



(四) 同位素用于测定年代

用放射性方法研究矿物的寿命是 1907 年博尔特伍德提出的。他确信，放射性岩石的寿命可以用铀的半衰期和所积累的钍的数量估算。当认识到铀-238 蜕变的最终产物是铅-206 时，他又提出了一种改进的方法。最古老岩石的寿命已经发现是 4.5×10^9 年左右。

由于认识到大气中存在有 C-14，从而过去五万年内生长的含碳物的寿命就可推测了，1937 年，A·V·格罗赛提出，放射性同位素可在宇宙射线与原子的碰撞过程中产生。1946 年，芝加哥的 W·F·利比证实，生物含有恒定的少量 C-14，这是宇宙射线的中子与大气氮碰撞发生的一种 (n, p) 反应所致。由于 C-14 的半衰期为 5600 年，因而有足够的时间使它氧化成二氧化碳，并通过光合作用形成生物体。利比及其同事们表明，C-14 的含量在活的动物和植物中是恒定的，不过在动植物死亡后含量要随寿命成正比地减少。通过把考古学所研究的放射性碳的数据与其它方法得出的数据进行比较从而肯定了这种技术的可靠性。

美国化学家利比 (Libby, Willard Frank, 1908—1

980), 芝加哥大学核研究所的化学教授, 其主要贡献在于大大改进了测定年代的技术。1947 年利比和他的学生在芝加哥大学核研究所利用高灵敏的盖革计数器研究放射性碳断代技术。他以已知年代的物品如埃及古墓中的木头为对象对这种方法进行了试验, 试验证明对于过去 5000 年内的测定是可靠的, 由此推断在放射性碳能够测定的约 5 万年内, 这种技术也是精确的, 后来经过改进能测定的期限提高到 7 万年左右。放射性断代技术证明了它对地球科学、考古学和人类学有巨大价值。由于此项发现, 利比被授予 1960 年诺贝尔化学奖。

中国分析化学

1949 年以来, 由于生产发展的需要, 中国的分析化学在原来薄弱的基础上迅速建立起来, 逐步形成一个符合国情的学科体系。全国有关部门的实验室、研究所和高等院校都积极开展科学研究工作, 同时还培养了大量的分析人员, 使分析化学无论是在理论方法的研究还是在新技术和新仪器的研制方面, 都不断有创新, 取得了很好的成绩, 成为工、农、医、国防、环境各学科中应用最广泛的一门化学分支学科。

30 年代初, 中央研究院和北平研究院各有一个化学研究所, 且均有分析化学研究项目, 王琏是中央研究院化学研究所的第一任所长, 他是分析化学界的前辈之一。当时工厂、矿山等机构中虽有例行分析, 但几乎没有开展科学研究。研究工作较突出的有永利化学工业总公司附设 (后独立) 的黄海化学工业研究社、中华化学工业研究所等。商品检验局有化验工作。地质调查所 (所长

翁文灏)有矿石、土壤、煤炭的分析和研究工作。张洪沅在南开大学创办工业化学研究所,抗战期间迁到四川,该所对中国资源分析和利用曾开展过研究工作。在教学方面,各大学已将分析化学定为化学系的一门必修课。例如北京大学、清华大学等化学系设有无机定性分析、无机定量分析,重视实验训练,定量分析中有容量法、重量法、比色法和电位滴定法。有些大学开设选修课,如工业分析、有机定性和定量分析,这在当时是相当先进的。在最后一学年(大学四年制),还有带研究性的毕业论文。

1934 年《化学》杂志创刊后,有分析化学方面的论文。该刊第 8 卷(1944 年)为化学会 10 周年纪念刊,其中有赵廷炳写的“中国之分析化学研究”,引文献 45 篇;高济宇写的“中国有机化学分析研究”,引文献 64 篇。

50 年代以前的工作,梁树权、王夔曾于 1953 年在文章“中国化学家对于分析化学的贡献”中做了回顾。其中:无机定性分析、无机定量分析共引文献 150 篇;应用化学分析引文献 64 篇;物理化学分析(即仪器分析)引文献 280 篇;有机定性分析引文献 125 篇。

1953 年以后,由于生产发展要求分析方法快速、灵敏,于是仪器分析迅速地开展起来,与化学分析互相配合、互相补充,在 1959 年出版的《十年来的中国科学》书中,分析化学分为两大部分:一、化学分析,包括无机分析、有机分析和比色分析、光电比色分析,共引文献 254 篇;二、仪器分析,包括色层分析、极谱分析、光谱分析以及其他光学与电化学的仪器分析等,共引文献 204 篇。由此可以看出,这 10 年中仪器分析发展很快,

中国自己研制了分析仪器，用作例行分析。学校增设了仪器分析课，分析范围由普通元素到稀有元素，由简单物质到复杂物质，形成了一个生气勃勃的兴旺局面。

1959 年以后，分析化学持续发展，其间一度对分析的理论研究不够，工作不多；但创新的分析方法仍不断地涌现出来，解决了许多实际问题。这些成果刊载于 1973 年创刊的《分析化学》杂志第 7、8 卷，为纪念建国 30 周年而做的 11 篇综述文章中。其中：化学分析法包括分离、富集、配合滴定、光度法、引文献 522 篇；原子光谱分析，引文献 365 篇；电分析化学，引文献 451 篇；色谱法，引文献 87 篇；药物分析，引文献 235 篇；石油分析，引文献 450 篇；以及质谱分析、中子活化分析、钢铁与合金分析和矿物岩石分析等。以上足以反映中国的分析化学体系已日趋完善。

在此期间，全国性的学术会议也发挥了促进作用。1955 年中国科学院召开分析化学会议，1958 年又召开了全国光谱会议，1962 年国家教育部召开高等院校的分析化学会议，1963 年国家科委召开超纯物质分析会议，1964 年和 1965 年又召开了全国测试基地年会，1973 年中国科学院召开了全国分析化学会议，1980 年中国化学会召开了全国分析化学学术讨论会，会上有数以百计的论文报告，达到了学术讨论和技术交流的目的。

1978 年以来，分析化学的发展欣欣向荣，分析仪器大量增加，而且不断有人去参加国际性的分析化学会议，中国也经常邀请国外分析化学家来华讲学。在教学方面，1978 年各高等院校、研究所恢复招收研究生。1981 年国务院、教育部成立学位委员会，设立了分析化学研究生硕士和博士学位。

我国分析化学的主要成就

(1)迄今,已拥有数以万计的涉及生物、环境、材料、临床、医药、地质、冶金、宇航、商检、法医、侦破和考古等庞大的分析检验队伍。一支以中国科学院和高等院校及各部委研究所为核心的具有学科积累、勇于创新、而且比较配套的分析化学队伍已经形成。一批知名的科学家在领导、组织、评议、开拓新的领域和培养人才方面作出了巨大贡献。

(2)拥有总值约为 30 亿元的现代化装备和测试手段。以 10 个国家分析测试中心、12 个教委分析测试中心;21 个省、市测试中心,1 个中国科学院开放实验室和 1 个国家兴奋剂检测中心为核心的全国分析检测网络,已成为发展我国分析化学事业的重要基地。

(3)分析化学各分支学科都已拥有各具自己特色的研究领域,初步形成了各领域的学科配套和全国范围内较合理的布局。

(4)多年来,分析化学成果累累,在我国重要矿产的发现及综合利用;能源开发和利用;半导体、原子能和某些高技术工业的建立和发展;农作物增产、农田污染、农药降解的调查;医药学研究和兴奋剂检测;环境保护和评价及某些特殊功能材料的剖析和研制以至在胰岛素的结构、脱氧核糖核酸结构分析以及高温超导材料的研究中,分析化学发挥了重要作用。近些年来,获省、部级以上奖励成果达数十项。在色谱、电分析等的某些方面已达到了较高的水平。

(5)每年组织分析化学学术讨论会约 10 个,交流论文数千篇。到目前为止,由我国出面组织的双边或多边定期国际学术交流会 4 个(10 多次)。已与美国、日本、

加拿大、德国、前捷克、南斯拉夫、英国、法国、印度、瑞士等国家建立了良好的交流和合作关系。

(6)我国已出版了分析化学专业的学术刊物和文摘刊物 24 种,刊物总容量约为每年 2500 篇论文。以《分析化学》为代表的学术期刊,目前已被美国、英国、前苏联、日本及某些国际文摘刊物所摘录,国际影响日益扩大。

分析化学发展趋势

分析化学学科的发展经历了三次巨大变革:第一次是随着分析化学基础理论,特别是物理化学的基本概念(如溶液理论)的发展,使分析化学从一种技术演变成为一门科学,第二次变革是由于物理学和电子学的发展,改变了经典的以化学分析为主的局面,使仪器分析获得蓬勃发展。目前,分析化学正处在第三次变革时期,生命科学、环境科学、新材料科学发展的要求,生物学、信息科学,计算机技术的引入,使分析化学进入了一个崭新的境界。第三次变革的基本特点:从采用的手段看,是在综合光、电、热、声和磁等现象的基础上进一步采用数学、计算机科学及生物学等学科新成就对物质进行纵深分析的科学;从解决的任务看,现代分析化学已发展成为获取形形色色物质尽可能全面的信息、进一步认识自然、改造自然的科学。现代分析化学的任务已不只限于测定物质的组成及含量,而是要对物质的形态(氧化-还原态、络合态、结晶态)、结构(空间分布)、微区、薄层及化学和生物活性等作出瞬时追踪、无损和在线监测等分析及过程控制。随着计算机科学及仪器自动化的

飞速发展,分析化学家也不能只满足于分析数据的提供,而是要和其它学科科学家相结合,逐步成为生产和科学研究中实际问题的解决者。近些年来,在全世界科学界和分析化学界开展了“化学正走出分析化学”、“分析物理”、“分析科学”等热烈议论,反映了这次变革的深刻程度。

本书根据中国《国家自然科学基金会》“自然科学学科(分析)发展战略调查报告”在美国、前苏联这两个发达国家分析化学发展情况的基础上,将现代分析化学学科的发展趋势和特点归纳为八个方面,以论述分析化学整体的发展:

(一) 提高灵敏度

这是各种分析方法长期以来所追求的目标。当代许多新的技术引入分析化学,都是与提高分析方法的灵敏度有关,如激光技术的引入,促进了诸如激光共振电离光谱、激光拉曼光谱、激光诱导荧光光谱、激光光热光谱、激光光声光谱和激光质谱的开展,大大提高了分析方法的灵敏度,使得检测单个原子或单个分子成为可能。又如多元配合物、有机显色剂和各种增效试剂的研究与应用,使吸收光谱、荧光光谱、发光光谱、电化学及色谱等分析方法的灵敏度和分析性能得到大幅度地提高。

(二) 解决复杂体系的分离问题及提高分析方法的选择性

迄今,人们所认识的化合物已超过 1000 万种,而且新的化合物仍在快速增长。复杂体系的分离和测定已成为分析化学家所面临的艰巨任务。由液相色谱、气相色谱、超临界流体色谱和毛细管电泳等所组成的色谱学是现代分离、分析的主要组成部分并获得了很快的发展。

以色谱、光谱和质谱技术为基础所开展的各种联用、接口及样品引入技术已成为当今分析化学发展中的热点之一。在提高方法选择性方面,各种选择性试剂、萃取剂、离子交换剂、吸附剂、表面活性剂、各种传感器的接着剂、各种选择检测技术和化学计量学方法等是当前研究工作的重要课题。

(三) 扩展时空多维信息

现代分析化学的发展已不再局限于将待测组分分离出来进行表征和测量,而是成为一门为物质提供尽可能多的化学信息的科学。随着人们对客观物质的认识的深入,某些过去所不甚熟悉的领域,如多维、不稳态和边界条件等也逐渐提到分析化学家的日程上来。例如现代核磁共振波谱、红外光谱、质谱等的发展,可提供有机物分子的精细结构、空间排列构型及瞬态等变化的信息,为人们对化学反应历程及生命过程的认识展现了光辉的前景。化学计量学的发展,更为处理和解析各种化学信息提供了重要基础。

(四) 微型化及微环境的表征与测定

微型化及微环境分析是现代分析化学认识自然从宏观到微观的延伸。电子学、光学和工程学向微型化发展、人们对生物功能的了解,促进了分析化学深入微观世界的进程。电子显微技术、电子探针 X 射线微量分析、激光微探针质谱等微束技术已成为进行微区分析的重要手段。在表面分析方面,电子能谱、次级离子质谱、脉冲激光原子探针等的发展,可检测和表征一个单原子层,因而在材料科学、催化剂、生物学、物理学和理论化学研究中占据重要的位置。此外,对于电极表面修饰行为和表征过程的研究,各种分离科学理论、联用技术、超

微电极和光谱电化学等的应用,为揭示反应机理,开发新体系,进行分子设计等开辟了新的途径。

(五) 形态、状态分析及表征

在环境科学中,同一元素的不同价态和所生成的不同的有机化合物分子的不同形态都可能存在毒性上的极大差异。在材料科学中物质的晶态、结合态更是影响材料性能的重要因素。目前已报道利用诸如阳极溶出伏安法、X 射线光电子能谱、X 射线荧光光谱、X 射线衍射、热分析、各种吸收光谱方法和各种联用技术来解决物质存在的形态和状态问题。

(六) 生物大分子及生物活性物质的表征与测定

70 年代以来,世界各发达国家都将生命科学及其有关的生物工程列为科学研究中最优先发展的领域,在欧、美、日等地区和国家具有战略意义的宏大研究规划“尤利卡计划”,“人类基因图”及“人体研究新前沿”中,生物大分子的结构分析研究都占据重要的位置。我国在 2000 年前发展高技术战略的规划中,也把生物技术列为七个重点领域之一。一方面生命科学及生物工程的发展向分析化学提出了新的挑战。另一方面仿生过程的模拟,又成为现代分析化学取之不尽的源泉。当前采用以色谱、质谱、核磁共振、荧光、磷光、化学发光和免疫分析以及化学传感器、生物传感器、化学修饰电极和生物电分析化学等为主体的各种分析手段,不但在生命体和有机组织的整体水平上,而且在分子和细胞水平上来认识和研究生命过程中某些大分子及生物活性物质的化学和生物本质方面,已日益显示出十分重要的作用。

(七) 非破坏性检测及遥测

它是分析方法的又一重要外延。当今的许多物理和

物理化学分析方法都已发展为非破坏性检测。这对于生产流程控制,自动分析及难于取样的诸如生命过程等的分析是极端重要的。遥测技术应用较多的是激光雷达、激光散射和共振荧光、傅里叶变换红外光谱等,已成功地用于测定几十公里距离内的气体、某些金属的原子和分子、飞机尾气组成,炼油厂周围大气组成等,并为红外制导和反制导系统的设计提供理论和实验根据。

(八) 自动化及智能化

微电子工业、大规模集成电路、微处理器和微型计算机的发展,使分析化学和其它科学与技术一样进入了自动化和智能化的阶段。机器人是实现基本化学操作自动化的重要工具。专家系统是人工智能的最前沿。在分析化学中,专家系统主要用作设计实验和开发分析方法,进行谱图说明和结构解释。80 年代兴起的过程分析已使分析化学家摆脱传统的实验室操作,进入到生产过程、甚至生态过程控制的行列。分析化学机器人和现代分析仪器作为“硬件”,化学计量学和各种计算机程序作为“软件”,其对分析化学所带来的影响将会是十分深远的。

无机化学

近代化学的发展与无机化学密切相关。无机化学是研究无机物的组成、性质、结构和反应的科学。无机物质种类繁多,因此无机化学的研究范围极其广阔。化学科学开始时的研究对象多为无机物。近代无机化学的建立,实际上标志着近代化学的创立。化学中最重要的一些概念和规律,如元素、化合、分解、定比定律和元素

周期律等，大都是在无机化学早期发展过程中发现和形成的。从化学的发展过程来看，无机化学是化学的基础。一些其他化学分支学科是在这一基础上分化出去和成长起来的。

早期的无机化学研究重点是分门别类地耕耘周期表。重点放在各种无机化合物的提取、制备、化学性质、应用和宏观规律的建立上。自第二次世界大战以后，由于原子能技术、计算机与通讯技术等的发展，大大推动了无机化学的发展。无机化学的现代化始于化学键理论的建立和新的物理方法的出现。使无机化学的研究能够将物质的宏观性质和反应与其微观结构相联系。到了 50 年代初，国际上无机化学进入蓬勃发展时期。其标志之一是二茂铁的合成及其结构的确定。从而进入所谓无机化学的“复兴”时期。出现了很多新概念、新理论、新反应、新方法和新型结构的化合物。

无机化学的衰落和兴起

从 1900 年到第二次世界大战爆发止，无机化学一直处于萧条状态。与有机化学相比，它缺乏系统性；与物理化学相比，它既不严谨又缺乏逻辑性。许多人认为，无机化学家们所关心的不过是对一些毫不联系的事实所作的呆板无味的研究。像 J·W·密勒的《无机及理论化学综论》和盖墨林—克劳特的《无机化学手册》那样一些著作汇集了许多冗长的资料。在周期表用作统一图表的同时，各个元素的性质却相当无规律，以致降低了周期表作为日常工具的价值。

维尔纳的贡献本应成为无机化学家们重振旗鼓的转