图书在版编目(悄鳄)数据

碳氢一族面面观：现代有机化学 钮泽富,钮因尧著 援
—上海：上海科技教育出版社，
(诺贝尔奖百年鉴)
ISBN

Ⅰ援碳…
Ⅱ援①钮…②钮…
Ⅲ援有机化学-普及读物
Ⅳ援

中国版本图书馆 悄鳄数据核字(
第 号

需要全本请访问 www.ertongboo

策 划 语

从 1901 年开始颁发的诺贝尔奖，可以说是 20 世纪物理学、化学和生命科学发展的缩影。它记录了百年来这三大学科的几乎所有重大成就，对世界科学事业的发展起了很大的促进作用，被公认为科学界的最高荣誉。人们崇敬诺贝尔奖，赞叹诺贝尔奖得主们的科学贡献，并已出版了许多相关书籍。

那么，我们为什么还要策划出版这套《诺贝尔奖百年鉴》丛书呢？

这是因为，有许多热爱科学的读者，很希望有这样一套书，它以具体的科学内容为基础，使社会公众也能对科学家们的成就有一定的感性认识；它以学科发展的传承性为主线，让读者领略科学进步的永无止境；它还是简明扼要、通俗易懂的，令读者能轻松阅读，愉快受益。

基于这种考虑，本丛书将百年来三大学科的全部诺贝尔奖按具体获奖内容分为 20 个领域，每个领域写成一卷 20 万字左右的小书，以该领域的进展为脉络，以相关的诺贝尔奖获奖项目为重点，读者将不但能了解这些诺贝尔奖成果的科学内容，更能知道这个领域的发展历

程。丛书的分卷不局限于一级学科的分类，以体现现代科学之间的交融。此外，丛书还另设了 猿卷综述，便于读者对这三大学科的全貌有一个宏观认识。丛书 圆怨卷内容如下：

圆园世纪物理学革命	现代有机化学
圆园世纪化学纵览	无机物与胶体
圆园世纪生命科学进展	材料物理与化学
载射线与显微术	现代分析技术
核物理与放射化学	生物分子结构
量子物理学	量子与理论化学
基本粒子探测	蛋白质核酸与酶
场论与粒子物理	遗传与基因
粒子磁矩与固体磁性	细胞生物学
超导超流与相变	生理现象及机制
测量技术与精密计量	内分泌与免疫
天体物理学	临床医学与药物
物理学与技术	传染病与病毒
热力学与反应动力学	神经与脑科学
物质代谢与光合作用	

在丛书策划基本成形后，我们曾到上海、北京、南京等地的许多著名高校及中国科学院、中国医学科学院等科研院所征求专家们的意见，得到了他们的大力支持。许多学者不顾事务繁忙，慨然为丛书撰稿。我们谨向他们表达由衷的感谢和深深的敬意。

圆园园园年 员月 员日

作者简介

钮泽富，男，[illegible]年生，[illegible]年毕业于华东师范大学化学系。华东师范大学化学系教授，中国化学会会员。先后从事高分子化学、有机化学、物理化学、结构化学和量子化学的教学与科研工作。[illegible]～[illegible]年在美国得克萨斯州立大学任访问学者。[illegible]年起连续[illegible]年参与国际化学奥林匹克竞赛国家队上海赛区的选拔、培训工作，并任高级教练。

钮因尧，男，[illegible]年生，[illegible]年毕业于华东师范大学化学系。上海第二医科大学基础医学院化学教研室副教授。现从事基础化学、有机化学、仪器分析的教学与科研工作。

目录

1 百年有机化学的思考 1

历史回顾 1

进入 21 世纪后的步伐 1

经验化向理性化的发展 1

2 染料中的化学 1

意外的发现 1

染料的分子结构 1

拜耳和靛系染料 1

当今的有机染料 1

3 环状化合物 1

萜类化合物 1

甾族化合物 1

形如皇冠的分子 1

主宾化学与超分子化学 1

[源自]环加成 1

需要全本请访问 www.ertongbo

4 金属与有机物的“嫁接”……

一个有创意的发现 ……

有志者事竟成 ……

多功能的格利雅试剂 ……

后来的发展 ……

5 元素有机化合物 ……

第一个“夹心面包”……

形形色色的“夹心面包”……

有机硼化合物 ……

π 络合物 ……

有机磷化合物 ……

6 有机化合物的分析 ……

有机微量分析 ……

微型化学实验的发展 ……

逆合成分析法 ……

7 天然产物有机化学 ……

一个新的分支 ……

出色的开端 ……

接二连三的伟大成就 ……

从实践中总结规则 ……

天然产物与立体化学 ……

8 未来与发展 ……

碳正离子与“悦”的发现 ……

美好的未来 转载园

本卷大事记 转载缘

1
百年有机化学的思考

历史回顾

反思,鉴古以知今。百年有机化学的历史是一部摆脱神奇的‘生命力’束缚,从必然王国走向自由王国的历史;更是一部人们对有机物的认识逐步由个别到一般、从表观性质到内部结构、从经验化向理性化迈进的历史。总结历史的经验,可以使我们的明天更美好。

我们知道,有机化学和人类生活的改善及生命的延续有着极为密切的关系。人们很早就懂得从动植物体内获取染料、糖、油脂、蛋白质等有机物质。到 18世纪末,人们更是取得了一系列较纯的有机物:1769年从葡萄汁中提取酒石酸,从柠檬汁中提取柠檬酸,从尿液内提取尿酸,从酸牛奶内提取乳酸;1773年从尿液内提取尿素;1803年从鸦片内提取出第一种生物碱——吗啡。正因为如此,当时人们就认为有机物都是从生物体内分离出来的,生物



的细胞中存在一种特殊的力量——“生命力”,由这种神妙的‘生命力’才能产生出各种有机物。

1828年,德国化学家维勒(F. Wöhler)用两种不同的方法制得了氰酸铵,加热后能很快转变为尿素。这使他兴奋不已,马上告诉了他的老师柏齐力乌斯(J. J. Berzelius):“……我制造出尿素,而且不求助于肾或动物——无论是人或犬。”这一结果推翻了有机化合物只能在动植物体内的‘生命力’支配下产生的论点。后来,科尔贝(H. Kolbe)和贝特洛(M. Berthelot)又相继在1845年和1854年合成了醋酸和油脂。至此,“生命力”学说才被彻底否定了。

1845—1861年,人们以煤干馏时得到的液体产物煤焦油为原料合成出来了成千上万种药品、染料。有机合成的迅速发展,使人们愈来愈清楚地认识到有机物和无机物之间并没有一条绝然的分界线,它们遵循着共同的变化规律,只是在组成和性质上存在着某些不同罢了。所有的有机物都含有碳,多数含有氢,有的还含有氧、氮、卤素、硫、磷等元素。有机物分子组成复杂,容易燃烧,熔点低,难溶于水。有机物之间的反应速度比较慢,容易产生副反应。由于这些特点,化学家们就把数目非常庞大、又都含有碳的化合物作为一门独立的学科来研究,并将其命名为‘碳的化学’。

与此同时,随着采矿、冶金工业的发展,定性化学分析日益系统化,重量分析法、滴定分析法等分析方法也日趋完善。对有机化合物中所含的碳、氢、

氮、卤素和硫等元素的定量分析也能较为精确地进行，人们开始感觉到，在确定了某种化合物的组成后，了解该化合物所含原子间的结合方式及其结构问题就显得越来越重要了。为什么同样含有一个银原子、一个氮原子、一个碳原子和一个氧原子的异氰酸银和雷酸银，它们的物理、化学性质会完全不同？的确，有机化合物的结构问题不解决，有机化学还不能算是一门真正的科学。

1858年，德国有机化学家凯库勒（[illegible]）和英国有机化学家库珀（[illegible]）在研究了多种含碳化合物后，分别独立地提出：碳原子是四价的，并可自相结合成键，既可以单键方式结合，也可以双键或三键的形式结合，处于分子两端的碳原子，若要消化未用去的第四个价键，则可结合成一个环状化合物。利用这一理论，人们不仅可以看出分子中各原子结合的次序，也可以解决有机化合物存在同分异构现象的问题。

到了20世纪30年代，荷兰化学家范托夫（[illegible]）为了解释二氯甲烷只有一种结构而并无异构体存在的现象，进一步总结了前人所得的事实，提出了碳原子的正四面体模型，即碳原子处于正四面体的中心，它的四个价键伸向四面体的各个顶点。由此得到的价键的饱和性和方向性就为有机立体化学的发展奠定了基础。

碳原子的正四面体模型成功地解释了有机化合



物的几何异构和光学活性异构等现象。后来，载射线衍射技术的进步，也使得准确地测定碳原子的立体结构成为可能。化学家们利用 载射线衍射技术，完全证实了这个模型的正确性。鉴于这个原因，目前世界上一份非常著名的有机化学杂志，就取名为《四面体》(栽[illegible])。

结构理论的发展，充分说明了人类的认识是不断发展和深化的，我们只能深入到物质的内部去研究物质，通过探究事物的本质去理解它所表现的性质，这才是唯一可靠的途径。试图借助于任何神秘的‘外力”，只能束缚人们的思想，延误对事物的认识。

进入 [illegible]世纪后的步伐

要谈论有机化学进入 [illegible]世纪以后的发展，就必须将其放在整个化学学科发展的大环境中，将它与生物化学、高分子化学、结构化学、量子化学等的发展结合起来研究。另外，我们还必须联系物理学和生物学的变革来看待有机化学发展的成功与不足，应该说这是有一定难度的。但是要反思，我们还不得不将这 [illegible]年来有机化学发展的特点以及每项重大成果究竟是怎样得来的，来一番认真的思索和回顾。其中当然不乏成功者的勤奋与功绩，但也离不开整个科学技术的发展，超越现实的认识水平、物质基础和技术手段，任何美好的设想都是难以实现的。

需要全本请访问 www.ertongbook.com

进入 世纪，随着人们对有机物来源及其内部结构认识的不断深化，化学家们对化学的研究对象也逐步明确。百年来的实践反复强调了“化学是研究物质分子与原子的层次”，是“研究分子及其质变规律的科学”。化学的研究客体是物质，而不是意识形态；物质的形式是实物粒子，而不是“场”；实物粒子可以是金属离子、碳正离子、配位离子、自由基、胶体粒子，甚至聚合物高分子，但不是原子核、质子、中子等其他更为基本的粒子。可以说，化学主要研究的是分子的质变运动，而不是机械运动或热运动；研究的是分子的质变在热、光、声、电、磁和场物质作用下的变化规律问题。正是在这种思想指引下，有机化学的合成与分析技术才取得了长足的进步。

人们在实验室中不仅分离和提取出了一系列天然有机化合物，还人工合成了许多自然界中未曾发现过的化合物，尤其是在染料和制药领域。德国化学家拜耳（[illegible]）由于在合成靛蓝染料方面的卓越贡献而获得了 [illegible] 年的诺贝尔化学奖。他年过八旬还在孜孜不倦地研究三苯化合物，只可惜还没等完成就去世了。后来人们在他的研究基础上人工合成了得到广泛应用的孔雀绿、品红、龙胆紫等三苯基染料。

到了 世纪 年代，随着煤焦油和石油等各种天然资源的开发和综合利用，人类进入了人工合成高分子材料的新时代。合成橡胶、纤维、塑料的高分子聚合反应实际上是有机合成的延续，这些聚合



物所需的单体也要靠有机合成反应在特定条件下借助于催化剂的高选择性来保证其纯度。

与此同时，德国化学家瓦拉赫（[illegible]）成功地合成了萜类物质；另一位德国化学家布特南特（[illegible]）经过顽强钻研和反复实验，也成功地提炼和合成了黄体酮等甾体激素，并对性激素的化学结构进行了深入探讨，作出了卓越的贡献；瑞士籍南斯拉夫化学家鲁日奇卡（[illegible]）合成了一系列多碳大环酮及各种萜烯类化合物；而德国化学家第尔斯（[illegible]）和他的学生阿尔德（[illegible]）经艰苦研究发现的双烯合成反应很快成为现代有机合成化学中最重要、最简便的合成方法之一，为人们研究烯烃聚合，生产塑料、合成橡胶提供了新的途径。

金属有机化学的突破性发展则从另一方面展示了有机化学家百年来所积累的有机合成经验与技巧。发现烷基卤化物易溶于醚类溶剂，并能与镁反应生成烷基卤化镁（又称格利雅试剂）的法国化学家格利雅（[illegible]）是第一个因从事金属有机化合物研究而获得诺贝尔化学奖的科学家。到[illegible]世纪[illegible]年代，二茂铁的发现以及后来杜瓦（[illegible]）等人提出的π络合理论，使得金属有机化学出现了一个飞跃性的发展阶段。在此后的[illegible]多年间（[illegible]），有许多科学家都在此领域频频取得研究成果，并有多项成果先后获得了诺贝尔化学奖。

这些研究成果中，有德国化学家齐格勒（[illegible]

在[illegible]和意大利化学家纳塔([illegible]因发现金属有机催化烯烃定向聚合而分享了[illegible]年诺贝尔化学奖;德国化学家恩斯特·费歇尔([illegible]和英国化学家威尔金森([illegible]由于各自独立地阐明夹心金属有机化合物的结构而分享了[illegible]年诺贝尔化学奖;美国化学家利普斯科姆([illegible]则因对有机硼化合物结构的研究而获得[illegible]年诺贝尔化学奖;美国化学家布朗([illegible]和德国化学家维蒂希([illegible]由于分别发展了有机硼化合物和硼氢化反应以及有机磷化合物和维蒂希反应而共享了[illegible]年诺贝尔化学奖;出生于加拿大的美国化学家陶布([illegible]则因为在金属配合物电子转移反应机理研究方面的贡献而荣获[illegible]年诺贝尔化学奖。在短短的[illegible]年间有这么多(原位)化学家因对同一个三级学科——元素有机化学的研究而被授予诺贝尔化学奖,实属史无前例。这进一步打破了传统上有机化学只是碳、氢、氧的化学(至多再加氮、硫、磷、卤素等几种元素),无机化学是金属、酸、碱、盐、氧化物的化学的界限。而金属有机化学的发展又与理论化学、合成化学、催化、配位化学、生物无机化学及高分子化学等交织在一起。事实上,金属有机络合物在精细有机合成中为实现反应条件温和化、提高反应选择性、减少公害提供了一个重要手段。

在有机分析方法方面,奥地利分析化学家普雷格尔([illegible]从[illegible]年起先后研制成测定氢、碳、



氮等元素的微量分析法，还研制出误差仅 [illegible] 毫克的微量天平及其他多种微量仪器。由于他在有机物的微量分析法和微量化学、医药化学等方面的杰出贡献，而被授予 [illegible] 年诺贝尔化学奖。[illegible] 世纪 [illegible] 年代，布特南特利用微量分析法，从 [illegible] 升尿液中提取了 [illegible] 毫克的雄性激素，不但完成了分离，而且测定并阐明了它的全部结构，曾轰动一时。由此也可看出微量分析法在化学分析和合成中的重要意义了。

如果说由于普雷格尔发现了微量分析法而使许多天然有机化合物的提取、分离成为可能的话，那么 [illegible] 世纪 [illegible] 年代美国有机化学家科里（[illegible]）提出的‘逆合成分析法’，以及在有机合成过程中，各种功能团的转变、加入和消去等一系列系统地修饰分子的原则和技巧，则从另一方面提供了一种分析方法，使得许多含有大环、杂环、多环、倍半萜以及更多异戊二烯结构单位的复杂化合物的合成成为可能，而许多天然有机化合物、生物碱、维生素、激素等都属于这类化合物。为此，科里获得了 [illegible] 年的诺贝尔化学奖。可以说，从对天然化合物的提取、分离发展到用化学方法人工合成这些化合物，是这 [illegible] 年来有机化学发展的显著标志之一。

这 [illegible] 年来有机化学发展的另一个重要标志，就是从 [illegible] 世纪末起，许多有机化学家陆续发现了许多特定的有机化合物在特殊条件下进行的反应，可以得到特定的产物。为了纪念这些反应的发现者，

后人就用他们的名字为这些反应命名。在这一系列有机人名反应中，有各种类型的重排反应，降级反应（化合物中碳原子数减少），特殊还原反应，有机官能团的加入、消去和修饰反应以及其他有机反应。例如贝克曼重排反应、霍夫曼重排反应、斯蒂芬还原反应、伯奇还原反应、第尔斯—阿尔德反应、格利雅反应、珀金反应，费—克反应以及上文提到的维蒂希反应等。

类似可举出的有机人名反应还有很多。这些反应的发现者中有许多已被授予了诺贝尔化学奖。毫无疑问，有机人名反应在许多有机化合物合成过程中都是起着重要作用的，而且在以后的医药、农药、染料、香料以及各种化学试剂的精细化工发展中也将会发挥更大作用，并成为有机化学发展走向成熟的一个重要标志。

经验化向理性化的发展

人类对事物的认识，总是先从实践开始，在积累了一定的感性经验后就会向理性化方向发展。现代有机化学的发展就生动地体现了这一过程。

19世纪随着新的有机化合物一个个被合成，化学家们逐渐意识到有机物分子内原子的不同空间排列会影响分子的性质。于是，在发现同分异构和旋光异构现象的基础上，德国化学家凯库勒和俄国化学家布特列洛夫（А.М.Бутлеров）等人创立了近代



有机结构理论。不过这一时期的理论,主要是注意了原子结合的数量问题,即元素的化合价,而对原子核外最活跃的因素——电子在原子间究竟起着什么键合作用无法有深入的了解,所以这方面的有关理论基本上还是依靠化学家们的丰富想象和推测,理论的内涵不够深入,定量根据也不足。

进入 世纪后,随着经典物理学对小线度微观粒子和高速运动物体运动规律认识的革命性发展,人们开始认识到电子等微观粒子具有波粒二象性。于是,在普朗克(提出量子理论,爱因斯坦(提出光子学说和相对论,玻尔(提出原子结构理论的基础上,一个以描述微观粒子波动性规律的薛定谔(方程为标志的量子力学大厦就在 年建造起来了。

就在量子力学诞生的第二年,即 年,德国化学家海特勒(和伦敦(运用该原理成功地解释了氢分子的结构,从此开创了量子化学的新时代。后来美国化学家鲍林(和斯莱特(将“电子配对”成键概念推广到氢分子以外的其他双原子分子和多原子分子中,引进了原子轨道杂化的概念,很好地解释了甲烷、乙烯、乙炔等有机化合物的分子结构及其性质的实验事实,从而奠定了现代价键理论的基础。

从 年开始,马利肯(和洪特(等化学家在分子光谱的实验基础上逐步建立起了分子轨道理论。由于这个理论能够解释价

需要全本请访问 www.ertongbook.com