

·回忆录·

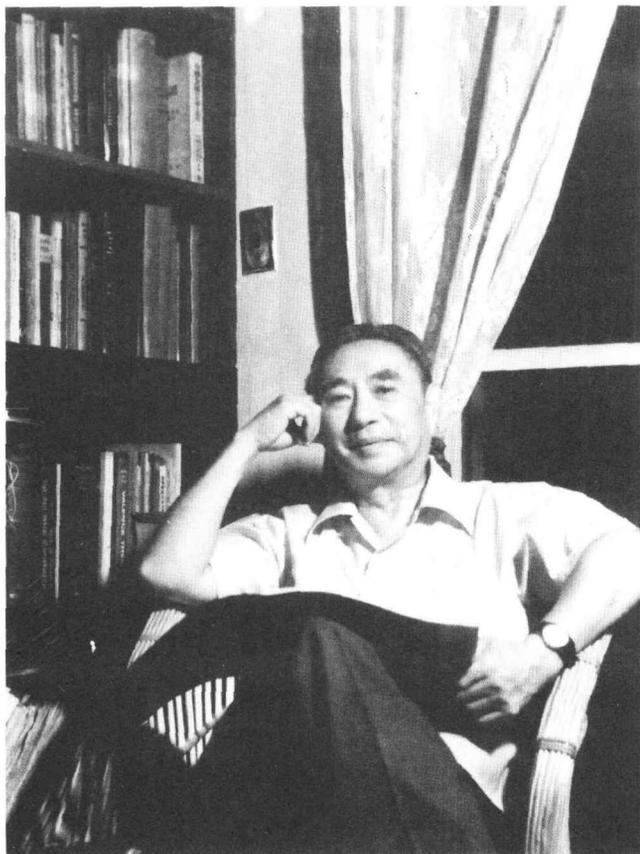
## 科研旅程随想录

黄耀曾\*

(中国科学院上海有机化学研究所 上海 200032)

- 1 旅程起步
  - 1.1 庄师迷惑
  - 1.2 犯下错误促成新的发现
  - 1.3 “八一三”战火烧遍申城,庄师的计划彻底停止了
- 2 贝母素甲经验式的修改
- 3 种子杀菌剂西力生的剖析与制备
- 4 第五、第六主族元素的有机化合物在有机合成中的应用
  - 4.1 有机磷(魏迪希反应)
  - 4.2 有机砷的高活性,固液相转移反应,催化反应
  - 4.3 有机锑的三种类型反应
  - 4.4 有机碲
- 5 以文会友—几届金属有机化学学术讨论会
  - 5.1 友谊固如二茂铁,有机融合金为心
  - 5.2 高谈不论有无机
  - 5.3 金属有机催万物,百年友好结同心
- 6 广州会议—讨论科学“宪章”
- 7 “大跃进”促进有机所国防科研的发展
  - 7.1 聚四氟乙烯
  - 7.2 元素氟
  - 7.3 全氟润滑油
  - 7.4 硼氢
  - 7.5 有机锡防霉剂
  - 7.6 142 任务
  - 7.7 全氟环氧丙烷和四氟乙烯齐聚
- 8 过渡金属催化氟化合物的一些反应
  - 8.1  $\pi$ -二芳烃铬(O)催化全氟丙烯的齐聚
  - 8.2 镍族元素的络合物催化全氟和多氟烷基碘与叔胺的反应
- 9 二项令人难忘的应用研究
  - 9.1 半张纸揭密
  - 9.2 打一个有机化学的擦边球—快速电镀
- 10 酸辛苦辣中留下的诗
- 11 结尾

\* Received 2000-02-29; Revised 2000-02-29; Accepted 2000-02-29.



黄耀曾教授：男，1912年11月生于江苏省南通市，中共党员、民盟成员。1934年毕业于中央大学化学系。1949年起任中国科学院有机化学研究所副研究员，研究员，博士生导师。1980年当选为中国科学院院士，曾任有机所副所长，化学部常委，副主任，中国化学会常务理事，《有机化学》杂志主编，《杂原子化学》顾问编委等职。他曾是1964年原子弹爆炸和1967年氢弹爆炸的高能炸药研制的带头人，他是我国有机氟化学奠基人之一，是我国金属有机化学开拓者之一。他曾获1978年科学大会奖，1985年获国家科学技术进步一等奖，1986年获献身国防科技事业荣誉证书。1982年和1993年曾分别被评为国家自然科学奖三等奖及二等奖。1994年获第三世界科学院化学奖，1997年获得何梁何利基金科学技术奖，迄今共发表的学术论文230篇，著译九本。学术论文大多数发表在国际重要学术刊物上。已培养了十多名博士生和十多名硕士生。

耀曾先生近年常住医院，随想录正是他在病房中或病榻上写成的。由于是科研旅程的随想，也是学术工作的回眸。《有机化学》编辑部积极编辑并刊登了耀曾先生的随想录。作为耀曾先生的学生，我愿向《有机化学》的读者推荐此文。

耀曾先生在结尾用了“酸辛苦辣”来描述他的科研旅程。确实，耀曾先生的研究生涯是周折颇多的，也是这一时代的反映。早期随长恭先生从事甾体全合成工作，这是当时的热点前沿，以后多人因此而获得 Nobel 奖。他们起步不晚，初期的工作在国际上受到重视，在 40 年代出版的国际间通用的教科书卡勒(Karrer)的名著《有机化学》第二版中所列举的 1662 项文献中唯一的一篇中国人的著作就是庄长恭的关于麦角甾烷的文章(庄长恭传记中摘录)。但抗日战争的烽火使这项工作无法继续。五十年代末，耀曾先生领导的金霉素全合成工作进展顺利，正当金霉素的全合成有望实现，也即完成金霉素的形式全合成时，国防任务的紧迫需要提到他的面前，他毅然割爱舍弃了这项工作，到了六十年代他在腈型 Wittig 反应中开局良好，却因文革而不得不停顿十年之久。

七十年代末以来，我国出现了建国以来发展最好的时期，同时也是科学研究的良好时机，他在第十五、十六族元素的有机化学研究中取得了重要的突破和进展。第一例 Wittig 型反应催化循环的实现，腈叶立德反应可用于合成很多重要产品或中间体等都给他带来了无比的喜悦。这方面的工作领先于国际，也为他们的工作组赢得了两次国家自然科学奖(1982年三等奖，1993年二等奖)。这样的喜悦还出现在很多重大的国防任务和面向经济建设的一些工作中。我们很羡慕，也一直想学习他具有如此众多的喜悦。他常告诉我们从事科研工作要锲而不舍。在锲而不舍的精神下，对科研工作的苦苦求索，而后金石为开。我想这正是耀曾先生未点出的科研工作之“甜”。说到甜，还要提及的是耀曾先生有一个美满的家庭，夫人尤其姒女士是一位优秀的教师，二人相互关心、相濡以沫，1988年在他们的金婚之际，评为上海“金婚佳侣”，他们的子女、孙儿女都学有所长，成绩卓著。

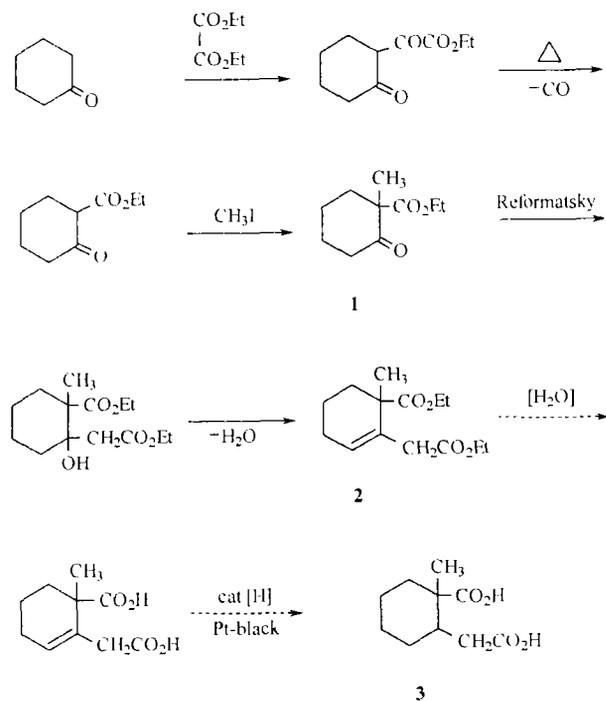
他的学术著作丰厚，本文又写出了他的一些治学思想，对我们大家、年轻同行愿都能有所启迪。

戴立信

## 1 旅程起步

1934年我在中央大学做毕业论文时,第一次着手科学研究。指导我做毕业论文的是庄长恭老师。他给我的题目是合成2-甲基环己烷乙酸-[1]-甲酸-[2](3)。

合成路线如下:



虽然合成到化合物1为止,是已知的,但中央大学药品库房里没有草酸二乙酯,必须从含结晶水的草酸脱水,而后酯化来制备。当时库房管理员发给我一瓶标签为草酸药品,我发现它不是含结晶水的草酸,而是一种无机盐。这样,白白地浪费了我一星期的时间,当我将此事告诉庄老师,他称赞了我一句,说:“你可以做研究”。

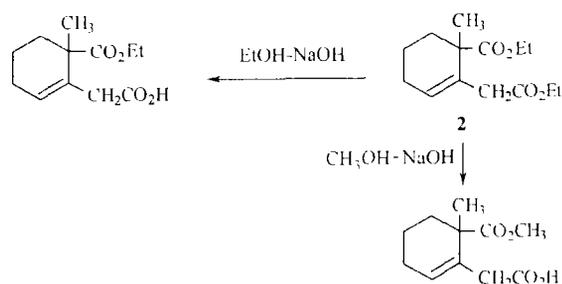
1934年我在中央大学化学系毕业的那一年,随庄老师做毕业论文,他当时已内定为中央研究院化学研究所所长,一天他问我愿意不愿意跟他到中央研究院去,我当然同意。那时毕业即失业,这是我求之不得的事。这样注定了我一生的科学研究旅程。

### 1.1 庄师迷惑

1934年7月,我随庄老师到中央研究院化学研究所来。被分配做有机微量分析,闲暇时做有机合成。师兄田遇霖被分配做有机合成。指导人同是庄老师。田是东北大学化学系高材生,以往东北大学每系毕业时取第一名的被保送出国留学。但是

“九·一八”东北沦陷后,打破了这一常规。因此田在燕京大学进修了一年后,到上海雷司德研究所任助理研究员一年。庄老师任中研化学所所长后,与雷司德研究所负责人情商,把田调入化学所。

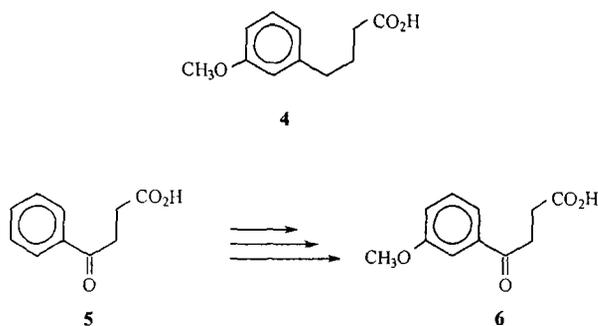
田遇霖的研究题目,仍然是我在中央大学毕业论文的题目,当他做到化合物2时,用甲醇-NaOH水解,得到一种固体一元酸,他交给我做微量分析,我分析的结果是少一个 $\text{CH}_2$ 的一元酸,田做了它的银盐,和衍生物 anilide 交我分析,都说明少一个 $\text{CH}_2$ 。人们不禁要问,你们为什么不做NMR?是的,NMR是60年代才发展起来的,我们当时是30年代啊!有机化学研究唯一的眼睛是微量分析!此事多少迷惑了庄老师一阵子,于是他到微量分析室亲自看我做微量当量滴定,认为我的分析没有错。接着庄老师嘱田将化合物2,用乙醇-NaOH水解,得到另一种一元酸,又嘱田做了银盐和 anilide。我的分析都说明这次的样品并不少一个 $\text{CH}_2$ 。折腾了一阵子后,他想通了,原来化合物2在甲醇-NaOH水解时,发生了酯交换,乙酯变成甲酯!将两次所得的一元酸,用NaOH水溶液水解,得到相同的二元酸。



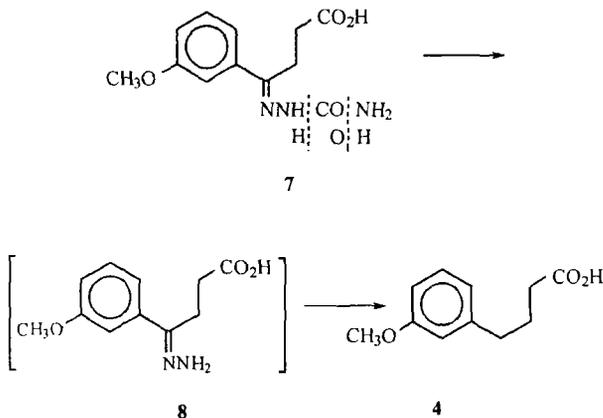
于是庄老师嘱田在全所研究人员会上(当时化学所全所研究人员不过20人)报告他的合成研究结果。庄顺便提了一句,同事们如有样品可交黄耀曾分析、说明他对我分析的信任。

### 1.2 犯下错误,促成新的发现

1935年,我做微量分析已一年多,驾轻就熟,一天可以出8个数据,虽然当时并无快速分析仪。分析的空余时间不少。庄老师允许我做有机合成。并嘱我根据当代有机化学大师鲁滨孙(R. Robinson)的路线合成间甲氧基苯丁酸(4)。我嫌其路线太长,需20多步。建议从已知的苯甲酰丙酸(5)开始,经硝化,还原,重氮化,甲基化制成间甲氧基苯甲酰丙酸(6)。然后,用克莱门森还原法,将羰基还原为亚甲基,制成4。庄老师同意了。



我只花了两、三个星期时间,制得了化合物 6,每步产率都高。于是庄嘱师兄田遇霖和我一起放大,制得几十克的 6。可是当我们用克莱门森还原从 6 制备 4 时,问题来了,粗产品很难纯化,当时我们一味等待结晶,而论文已送出发表了。写明粗产品产率 67%,于是庄嘱田试探克莱门森还原的各种条件,都归枉然。

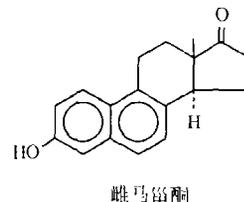


我建议摒弃克莱门森还原法,将 6 制成缩氨脲,用浓碱水解制取 4。在 180 °C 处理时,发现有氨气逸出。碱液酸化有 CO<sub>2</sub> 发生,看来反应完成了,得到一种结晶产物,但与鲁宾孙报导的 4 性质不符,定性分析含有氮!次日,我重复昨日的实验,提高了浓碱水解温度到 230 °C,当庄老师询问我时,我说,我估计昨日的实验,水解温度不够高,得到的是中间体 8。当晚,我向庄老师报告,实验成功了!目的物 4 拿到了!庄老师非常高兴,鼓励了我几句。这是 1936 年的事。事实上这个方法是澳尔夫-吉日聂尔(Wolff-Kishner)还原法的一个变种,遗憾的是,由于战争爆发,研究工作被迫停止,上述研究结果也没有发表,最终与一个国际知名反应擦肩而过。

### 1.3 “八·一三”战火烧遍申城

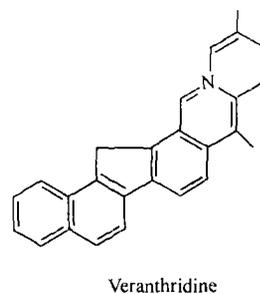
1936 年我们发现了上述简易制备间甲氧苯丁酸(4)后,我建议庄老师发一简报,说明从化合物 6

通过 7 合成 4,他未采纳。他认为 4 是关键化合物,比较难合成。等待我们从它合成 equilenin 后,一并发表。他当时是信心百倍地认为从 4 合成雌马甾酮 equilenin 是指日可待的事。可是事与愿违,不久,“八·一三”淞沪战争烽火烧遍申城,庄师的计划彻底停止了。



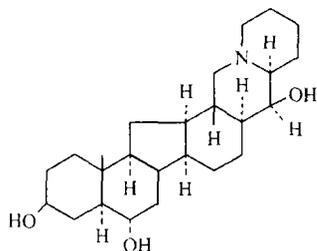
### 2 贝母素甲经验式的修改

1934 年我和同学高怡生在中央大学化学系毕业后,随庄长恭老师进入中央研究院化学研究所为助理。我被分配做有机微量分析,有空暇时做有机合成。高被分配在纪育沔先生指导下做生物碱的研究。高从浙贝母中分离出一种生物碱贝母素甲,交我做有机微量分析(用 3~5 毫克样品)。我分析其中 C、H、N 的含量得出其经验式为 C<sub>26</sub>H<sub>43</sub>O<sub>3</sub>N。纪育沔先生将论文写成后,交庄过目。庄发现我所导出的经验式与日本化学家福田昌雄(Fukuda)和我国前辈药物学家赵承嘏先生所导出的经验式 C<sub>19</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub>N 大相径庭。赵先生对自己所做常量分析,用 100 毫克样品分析 C、H、N 含量的数据是非常自负的,并且他对微量分析新技术的看法是有保留的。他说:“庄长恭找了一个小青年做微量分析,用 3 毫克样品分析,怎么做得准?”于是庄嘱高怡生将样品寄往德国两家最负盛名的有机微量分析实验室分析。高和我半开玩笑地说,这次是对你最大的考验啊。如果你错了,不仅影响你个人的声誉,还将影响到有机微量分析是不是能在我国生根,半个月后,德国两家分析的数据寄回来了,和我的结果一模一样!于是纪育沔先生将论文寄往美国化学会誌发表。



十九年后(1955),朱子清、陆仁荣重新计算了贝母素甲的经验式,并结合贝母素甲的硫氰酸盐分析结果认为贝母素甲的经验式以  $C_{27}H_{45}O_3N$  比  $C_{26}H_{43}O_3N$  更为接近所有分析的结果。又过了三年(1958)朱子清、刘铸晋、陆仁荣、黄文魁从贝母素甲硒脱氢得产物 Veranthridine。

又隔了十九年 J. P. Kutney 半合成了贝母素甲,都证明了  $C_{27}$  经验式是对的。



贝母素甲

据有机所分析室负责人统计,迄至“文革”结束,到有机所学习微量分析,全国有 66 个单位。当然,自从我做微量分析以后,从事分析的人有重要的发展。例如刘亮用沙盘放上一块玻璃板,再将天平放在上面,即使用拳头敲打天平旁的桌子,天平毫不震动。

### 3 种子杀菌剂西力生的剖析与制备

1950 年中国科学院成立,院领导结合群众意见,几经考虑,调整原有的化学研究单位,以中研化学所、北平化学所、北平药物所(所址在上海)为基础,任命庄长恭为有机化学研究所所长,赵承焜为药物研究室主任。以长春大陆科学院为基础,成立应用化学研究所,任命吴学周为所长。

在应用化学所尚未迁至长春以前,华东农林部下达一项任务,剖析进口的西力生,我和王有槐剖析了其中主要成分为氯化乙基汞,接着与沈青囊、余柏年、钟焕邦三人(当时他们三人尚未迁至长春)合作,成立了西力生实验工场,还培训了保永生、华如春几位技术人员。

西力生受到农业部门的重视,当时华东农林部部长汪道涵几次约我会见,给予我们精神上的和物质上的支持。原因是当时长江流域,小麦黑穗病和棉花的红腐病、立枯病非常猖獗,使得小麦和棉花损失 20%~30%。这种病害是由于种子下田以前便带上病菌,如果在下田以前将西力生拌种,便可免疫。它的制备很简单:



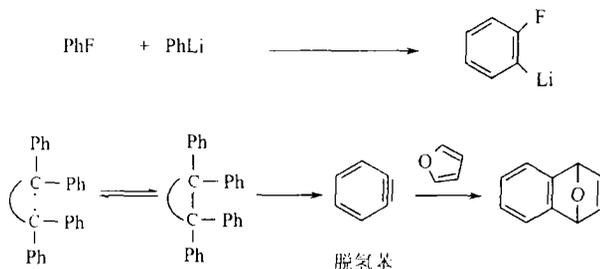
问题是如何大量制备钠汞剂,沈青囊设计一种电解槽,将水银作阴极,  $Na_2CO_3$  水溶液电解,便可方便地制得钠汞齐。我们的合作是成功的。这样,我们在有机所建立了西力生实验工场后,将所有的设备与培训的人员一起转让给沈阳某化工厂,继续生产。制得年产 2000 吨规模的西力生(内含 40 吨氯化乙基汞)分发到华东各地,消灭了小麦黑穗病和棉花的红腐病和立枯病。这一成果又引发了我对金属有机化学的兴趣。

## 4 第五、第六主族元素的有机化合物在有机合成中的应用

### 4.1 有机磷(魏迪希反应)

和布朗(H. C. Brown)分享 1979 年诺贝尔化学奖的魏迪希(G. Wittig)在他的诺贝尔演讲词中说:

“化学研究就象登山一样,为了达到某一目的或顶峰,要求人们具有决心和坚韧不拔的精神。……但在化学研究中,如果人们进入一个新领域,往往会得到意外的结果。这个结果,可能是使人失望的,也可能是值得庆贺的……”。

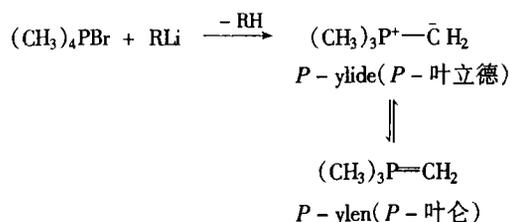
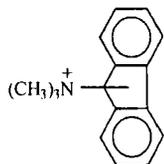
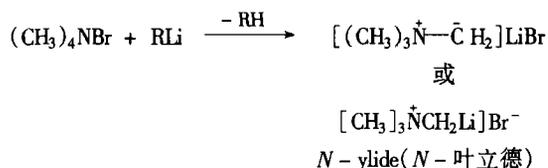


1928 年起魏迪希开始研究双基(diyl),在合成过程中,他使用了苯基锂。后来,为了确证脱氢苯中间体的存在,他又使用了苯基锂。

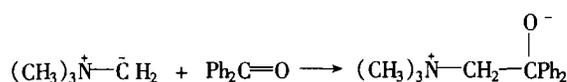
苯基锂,魏迪希称之为魔棍,一再地被使用。当时人们还不清楚在季铵盐中碳原子上的氢是否可以质子的形式除去。他和他的同工作者企图从四甲基铵盐制取五甲基氮,甚至还想通过四甲基卤化铵与苯基锂作用来制取四甲基苯基氮。正是从这些初步的想法出发,获得了意外的结果。

四甲基溴化铵与苯基锂或甲基锂作用,失去一个质子,生成的产物魏迪希称它为 Trimethylammonium methylide,这一类化合物称为氮叶立德(N-ylide)。yl 表示基而 ide 则表示离子性盐。Trimethy-

lammonium - fluorenylide 可以不含盐的游离态分离到。因而充分证明了其结构。当魏迪希把这一概念扩展到磷盐以后,他的研究工作开始了一个飞跃。



更有意义的是氮叶立德与二苯酮反应,产生内盐。而磷叶立德与二苯酮反应,则产生 1,1-二苯乙烯。



这是魏迪希反应发现的始末,如果他没有抓住这可喜的苗头,锲而舍之,就会朽木不折。正因为他以锲而不舍的精神,才攀登上科学的高峰。

诺贝尔奖金获得者巴顿爵士(D. H. R. Barton)说过:“化学中的重要反应是由于正确概念、错误概念和偶然性而发现的。”事实上,合成化学中,很多重要的发现是由于偶然性。这些事例是不不少的。

#### 4.2 有机磷的高活性,固液相转移反应,催化反应

魏迪希(有机磷试剂)反应,一般是将季磷盐与强碱苯基锂处理后形成叶立德、叶仑共振结构体,再和羰基化合物作用进行烯基化,成为烯基化反应的最佳方法。魏迪希和布朗(有机硼试剂)于 1979 年共享国际最高荣誉诺贝尔化学奖。

魏迪希反应发现后,不难想像,与磷处于同一族的元素砷的情况如何呢?我与丁维钰率先在国际间

研究了肿叶立德。因为碳原子的 P 轨道与砷原子的 d 轨道间的交盖一定比磷原子的 d 轨道间交盖来的弱。因此从共振结构考虑,肿的叶仑结构的贡献定比磷的叶仑结构的贡献小。推测肿叶立德的活性一定比磷叶立德活性高。

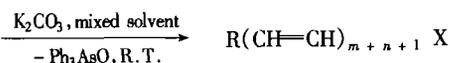


果然,苯乙酮、二苯酮不与磷叶立德反应,但与肿叶立德可以发生反应。环己酮、2-甲基环己酮与肿叶立德的反应都超过其与磷叶立德反应的得率。我和丁维钰的工作,因为“文革”停顿了十年之久。

“文革”以后,国家恢复了研究生制定,我们更深入地研究了肿叶立德反应。队伍扩大了,参加的人有沈延昌、施莉兰、徐元耀、邢宜德、马敬骥等。马敬骥研究了肿叶立德与含氟化合物的反应。沈延昌发现了制备三元环的新方法,还发现了制备环氧化合物的新方法。当我在 1980 年第一届中、日、美三边金属有机化学学术讨论会上作大会报告时,受到与会者 R. West 的注意。于是(Advances in Organometallic Chemistry《金属有机化学的进展》)主编 F. G. A. Stone 和副主编 R. West 邀请我为该刊物写一章肿叶立德的高活性。我和沈延昌合写了这一章。

接着,研究生黄其辰在北京大学唐有祺、金祥林指导下测定了苯甲酰基肿叶立德和苯甲酰基磷叶立德的 X-射线光谱,证明了在共振结构中肿的叶立德贡献确比相应的磷的叶立德贡献多。

又接着施莉兰、肖文娟、杨建华研究了固液相转移反应,发现毋需分离叶立德,只要将有机季肿盐在室温弱碱  $\text{K}_2\text{CO}_3$  存在下,便可使各种醛发生反应,在混合溶剂中加入少量的水,就可达到固液相转移效果,成为合成多烯醛、酯、腈、酮、酰胺等简便方法。通式为:



$m = 0, 1, 2; n = 0, 1; X = \text{CHO}, \text{CO}_2\text{R}, \text{CN}, \text{COCH}_3, \text{CONR}^1\text{R}^2$   
etc.

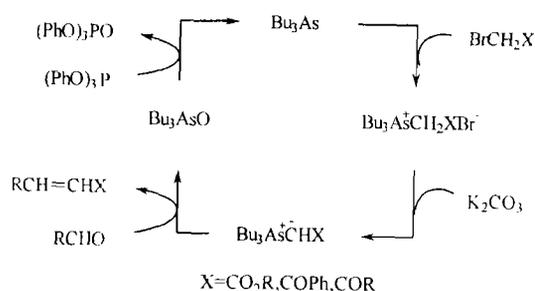
这一方法的优点在于操作简单,条件温和,产率极佳,立体选择性很高,并且需要加入少量水(不像通常的魏迪希反应必需避免水),副产物氧化三苯肿

易于还原为三苯砷重复使用。

我们已应用于多种多烯类天然产物的合成。合成成功了多种昆虫性信息素,多种天然杀虫剂如 triconine, pellitorine, navenone A, pipericide, brassinosteroid, Otanthus maritima amide, PGF<sub>2a</sub> 等等,又与吴毓林组合合成成功白三烯 A<sub>4</sub>(LTA<sub>4</sub>),许杏祥应用我们的方法合成了鹰爪素。国际间应用我们的方法合成了 LTB<sub>4</sub>, Lipoxins LXA<sub>4</sub> 和 LXB<sub>4</sub> 等。

举例说明,Navenone A 的合成,文献报道需要七步,总产率仅 1.1%,而我们的方法,只需两步,总产率 45%。白三烯是一切炎症的媒介,国际价格每毫克为 2000 美元。多烯酰胺类天然杀虫剂每克可杀死一千万只家蝇。

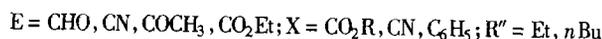
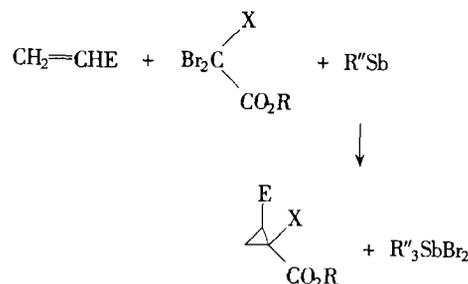
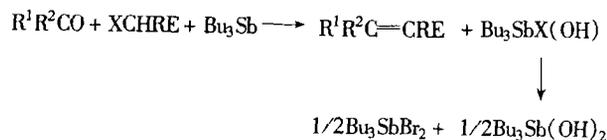
特别要提起的,自从 1953 年魏迪希反应发现以来,文献中所有记载,都是化学计量的。因此魏迪希反应常被标记为原子非经济性的(atom non-economic)。我们(施莉兰,王为波)从三丁基砷出发,在亚磷酸三苯酯存在下,实现了醛的烯基化催化循环,亚磷酸三苯酯变为磷酸三苯酯,这是国际间首例主族元素催化循环,被国际间誉为三十多年来主族元素六个重要反应之一。被巴顿爵士推荐我在美国 Albany 召开的杂原子化学学术讨论会上作大会报告。



#### 4.3 有机砷的三种类型反应

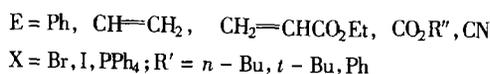
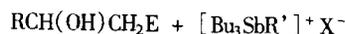
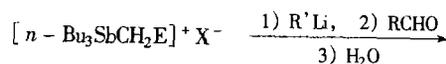
不难设想,与磷、砷处于同族的元素砷的情况又如何呢?早在 1960 年魏迪希等便宣称季砷盐三苯基甲基砷与苯基锂作用所得的三苯基甲基砷叶立德与二苯酮反应得到重排产物二苯乙炔。苏联金属有机化学家涅斯米扬诺夫(N. A. Nesmeyanov)等指出这一结果不能重复。文献中的这种混乱和互相矛盾持续了三十年之久,陈晨、沈延昌发现与三苯砷不同,三烷基砷很容易和 α-卤代乙酸酯(或卤代酮)形成季砷盐,后者的化学行为可分为三类:

##### 4.3.1 毋需外加碱的季砷盐与底物的反应(离子对历程)



##### 4.3.2 五有机基砷(pentaorganylstiborane)历程

季砷盐  $[Bu_3SbCH_2E]^+ X^-$  与烷基锂或苯基锂或格氏试剂反应形成五有机基砷  $Bu_3Sb(R)CH_2E$ , 它与芳醛作用,水解后,得到相应的醇,产率极佳。



##### 4.3.3 叶立德历程

季砷盐与弱亲核强碱试剂如 LDA 或叔丁醇钾形成砷叶立德,它与羰基化合物作用产生烯。廖毅发现叶立德历程由三丁基砷、重氮化合物、羰基化合物和催化量 Cu(I)I 一锅串联反应予以证明。

我从事金属有机化学,始终围绕一个目的,即利用各种金属化合物发展有机合成的方法学。当我在上海科学技术大学做兼职教授时,我便特别注意到魏迪希反应,因为它打破了传统的第一至第三族元素应用于有机合成的框框,跃至第 5 主族(又称 15 族)元素化合物在有机合成中的应用。于是我和丁维钰率先在国际间研究砷有机化合物在合成中的应

用(1965)因此我和丁维钰发表的第一篇论文的总标题,便冠以第5第6族元素化合物在有机合成中的应用。这是第一阶段的工作。

后来,我因致力于国防研究,重点是氟化学的研究。“文革”动乱,我靠边了,于是肿叶立德的研究,停顿了几十年之久。

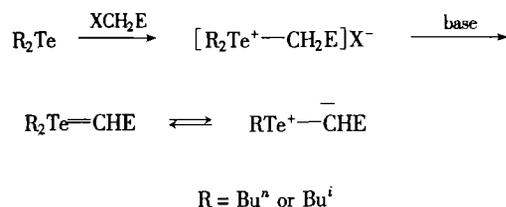
1978年以后,国家恢复了研究生制度,我们的金属有机化学的研究乃得重振旗鼓。在这十年中国内外很少注意到肿叶立德的高活性。我们的研究队伍扩大了。沈延昌发现应用肿叶立德与 $\alpha, \beta$ -不饱和酯(或酮)形成三元环,马敬骥发现肿叶立德与含氟化合物的反应等等。我们与北京大学唐有祺教授合作,作了X射线光谱,确证肿叶立德比相应的磷叶立德在共振结构中的贡献多,这是第二阶段的工作。施莉兰等发现了只要将有机季肿盐,室温,弱碱存在下在混合溶剂中加入少量水以达到固液相转移目的,成为合成多烯醛、酯、腈、酮、酰胺等的简捷方法。我们(施莉兰、王为波)从三丁基肿出发,在亚磷酸三苯酯存在下,实现了醛的催化循环。这是第三阶段的工作。“CHEMTRACTS, Org. Chem”对此也给予高度评价,认为魏迪希反应从此可以被利用为大规模生产方法。

1978年我国恢复研究生制度后,我们接收了中国科学技术大学一位讲师李伟昶来有机所进修,题目是铊化合物在合成中的应用。当时我们仍然拘泥于三苯基铊和 $\alpha$ -卤代乙酸酯(或卤代酮)所形成的季铊盐出发与底物反应,结果是卤代乙酸(或卤代酮)还原成乙酸酯(或酮)。这是没有什么应用价值的结果。陈晨、沈延昌改用三烷基铊形成的季铊盐出发,有机铊化合物在合成应用中的方法学,乃得有所突破。因此《CHEMTECH》在1992年的“激动人

心”(Heart Cut)的一栏内给予了高度评价,说:“当你想合成烯烃,你总会想起应用魏迪希反应,有谁想应用铊试剂? 幸运地,黄耀曾等这样做了! 50多篇文章,说明了它的应用范围,他们指出,三苯基铊不能完成的反应,三烷基铊可以很好地完成”。

#### 4.4 有机铊

有机铊化合物在合成中的应用可总结为:



铊叶立德与羰基化合物反应形成烯或环氧化物(见图A)。

有机铊盐与烷基锂或苯基锂作用形成四有机基物种,后者与醛作用得到仲醇。

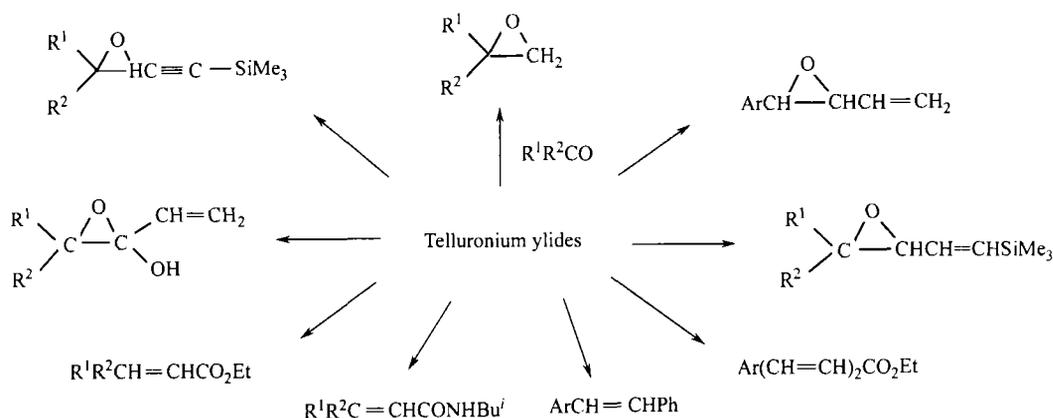
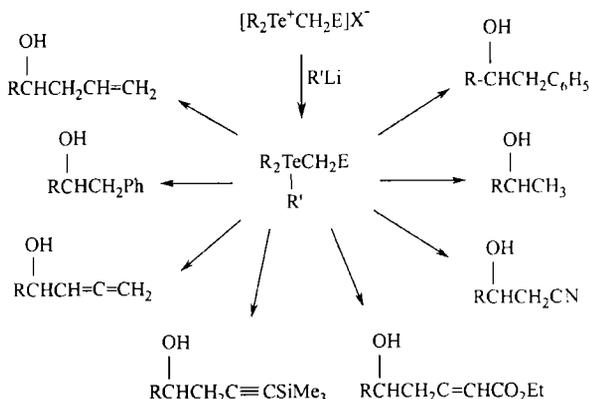


图 A

## 5 以文会友—几届金属有机化学学术讨论会

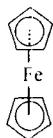
### 5.1 友谊固如二茂铁,有机融合金为心

“四人帮”肆虐期间,一切学术活动停顿了。“四人帮”打倒后,1977年中国化学会在上海召开年会,一天化学所研究员江英彦先生在会上说,某一年美籍日人简井稔和日本人石井义郎通过中国驻日使馆函致江英彦,建议召开中、日、美三边金属有机化学会。当时他未敢回信。现在“四人帮”打倒了,询问化学会是否响应简井和石井的建议,会上许多人推举我负责筹备。于是化学会委托江发信邀请简井和石井到北京商谈具体事宜。江、徐维铎、戴立信和我在北京友谊宾馆商谈,订立了协议。1980年六月十日第一届中、日、美金属有机会议召开,我有献词:

嘉宾日美御风来, 四日华堂盛会开。  
妙语联珠呈杰作, 琳琅壁报展雄才。  
切磋琢磨铸深情, 三国交驩笑语盈。  
友谊固如二茂铁, 有机融合金为心。

注:金泛指金属

因为二茂铁是小分子中最坚固的,我们定的会标为:



后两句译成英文为:

*Our triple friendship is as stable as ferrocene a ties are bound by metal - centered organic fusion.*

为大会传诵。

### 5.2 高谈不论有无机

1982年六月我在上海主持了第二届中、日、美金属有机和无机化学学术讨论会,我有献词:

又是龙舟竞渡时, 欣逢旧雨识新知。  
龙舟破浪争先著, 贵客乘风献好词,  
盛会重开中、日、美, 高谈不论有无机。  
劝君欢饮樽中酒, 友谊长铭无尽期。

这样,简井稔和石井建议在中国召开金属有机化学会议,不仅使中国的金属有机有了一个好的开端,而我们的以文会友的形式,收到了一定效果。会上有一位外宾在大会报告他的学术论文提到 Our

triple friendship is as stable as ferrocene and ties are bound by metal - centered organic fusion,引起了热烈的掌声。可惜第二届会议的前两个月简井稔因高血压突然去世了,我有诗悼念:

乍闻噩耗顿心惊, 一展遗容泪满襟。  
五月方期重晤面, 今朝诤意失知音。  
三边会议何时续, 首届文章谁集成。  
 $\sigma\pi$ 重排留后世, 重洋远隔荐芳馨。

[注]三边会议指中、日、美金属有机会议。

### 5.3 金属有机催万物,百年友好结同心。

第三届金属有机化学和催化会议是在1984年八月5~9日在美国 Sant Cruz 召开的。主席是 M.F. Hawthorne, 会议的中方主席是我,顾以健、戴立信,日方主席是山本明夫和中村晃等。

我有献词:

宜人风景宜人事, 三国联欢卫太平。  
金属有机催万物, 百年友好结同心。

译成英文为:

*Enchanting scenery enlivens our events.  
Triplet meeting consolidates the peaceful "Pac"  
Organometallics catalyze various things.  
Eternal friendship joins hearts with hearts.*

此次会议的闭幕式是在太平洋岸边召开的。与会者欢声笑语,饮酒交谈,直至日落西山。

1986年第四次中、日、美金属有机化学学术讨论会在日本筑波召开,我未出席。

第五次中、日、美金属有机化学学术讨论会。定在1989年6月在我国成都召开。陆熙炎、戴立信先期到成都会同成都有机所李广年筹备,因为成都发生骚乱,而美方代表已到日本准备和日方代表一起飞成都,不得不临时打电话给日方山本明夫通知他们取消会议。这样,会议流产了。

## 6 广州会议—讨论科学“宪章”

我在1962年被科学院通知参加到广州讨论“科学规划十四条”,被邀参加者500人,当时我在被邀参加讨论科学规划十四条时,年龄在参加会议人员平均年龄53岁之下,我有诗记事:

宪章制订费精研， 十四条文语万千。  
要使有花兼有实， 须求三敢与三严。  
安排远近毋偏废， 乐育人才要拔尖。  
贯彻宪章须实践， 好教科学著先鞭。

“安排远近”是在科学研究中，长期没有得到人们的共识。尤其是在“四人帮”肆虐的期间，一搞远期开拓性的工作，便被带帽子，说成是为个人名利，弄得科学研究死气沉沉。我被隔离审查，一晃就是十年，造反派不许我进实验室，不许我进图书馆，待我被宣布重新“解放”一旦进入图书馆时，恍如隔世，我不得不如饥如渴地补课。见到新增的期刊不少如 *Accounts Chemical Research*。

1962年二月我在广州开会时惊悉敬爱的庄老师逝世了，我有两首五律悼念：

客梦连宵恶， 耗传泪淌颐。  
岂知离杖履， 不复见吾师。  
遗训犹留年， 音容尚在斯。  
山颓安可仰， 直欲叩天墀。

卅载追随久， 凝思一泫然。  
待人务谦谨， 治学服三严。  
典籍五车富， 文章百世传。  
今朝成永诀， 不忍展遗篇。

### 革命圣地巡礼

1962年广州会议后我应中科院上海分院党委书记王仲良之约，去江西革命圣地，瑞金、井冈山、南昌八一起义纪念馆巡礼。同行者有胡永畅，王应睐、庄孝穗、严东生、等人，受到革命传统教育。

### 7 “大跃进”促进了有机所国防科研的发展

建所初期科学院党组根据党中央的指示，派了一批党员同志到科学院各所来。有机所也陆续派来近20人，又将少数大学毕业做地下工作的党员归队到科学院来，有机所被派入汤寿梁，高棗，戴立信，成立了党支部。

有机所自从庄长恭被任命为所长后，庄为了加强所的力量，征得院部同意，商调生化所的汪猷为副所长，并调入他领导的一批人。成立了两个大组：抗菌素组和高分子组。自从高分子组主要骨干迁京成立了化学所后，有机所又请进了黄鸣龙从事有关甾体的研究，所以有机所当时就成为主要从事天然有机物的研究所。

我当时领导了抗菌素大组中的金霉素组，从事提取、结构和合成。主要成员有丁宏勋、盛怀禹、黄敬坚、戴立信、倪大男、宗惠娟等人。戴立信鉴于金霉素在碱液中易于破坏为异金霉素，在和上海第三药品厂协作下，提取时采用弱碱  $\text{NaHCO}_3$ ，收到很好效果，并由药品三厂批量生产。

大跃进浪潮席卷全国，有机所全所热烈辩论，我当时正对金霉素全合成抱有浓厚兴趣，竟说出要我放弃金霉素合成不做，好像死了一个儿子。边伯明任有机所党委书记后，经过多方了解，权衡利弊得失和我说，目前国防科研正需有人参加，我们不应无动于衷，袖手旁观。如果你不带头改行，有机所的局面打不开。于是边决定嘱我总管尖端科研摊子，具体课题是硼氢高能燃料、有机氟材料、元素氟、萃取剂、有机锡防霉剂等等。接着边约我一同到上海化工局找翁源副局长，请他调拨一化工厂给有机所成为有机所实验工厂。我们提出的要求是：只要这个厂的产品不一定在上海生产，但要这个厂有技术骨干力量。翁同意调拨真北路的葡萄糖厂给有机所。骨干力量有顾子恺、方振武、祝鸣鹤、许景文等。

方向既定，便是在党委领导下如何安排全所的研究人员以及实验厂的工作。这样，除黄鸣龙、汪猷的工作由他们两人自己决定。庄所长的的工作遵照他自己的意图，况且他当时是数理化学部副主任，身体欠佳，未敢惊动。在这里，我深深地怀念边伯明同志，没有他，有机所不可能在多方面作出那么多的贡献。我也深深地怀念汤寿梁同志，他是一个出色的科研组织者。可惜在“文革”中受迫害去世了。

### 7.1 聚四氟乙烯

聚四氟乙烯是尖端产品被誉为塑料王，“大跃进”前，国家全依赖进口，有机所买来进口的塑料王十公斤，化了一万多元，是颗粒状的，透明清晰，作为我们试剂产品的参比。有机所安排了田遇霖、张毓凰、周庚元去浦东鸿源化工厂协作，开始制得的样品是深褐色的，逐渐改进为浅褐色的。与国外进口的样品差距很远。化工部派来当时任部长助理的李苏来沪调查，与鸿源厂厂长陈大猷谈话找原因。我们认为原因不外乎两个：一个是四氟乙烯单体纯度不够，一个是  $\text{F}_{22}$  裂解过程，聚合过程，和加工过程中污染了碳氢化合物。

当时上海市委书记柯庆施在党员大会上做报告，破除迷信，土洋并举，以土为主。我们认为  $\text{F}_{22}$  裂解温度必须严格控制，而鸿源厂的一位年轻师傅则认为文献上的条条框框可以打破，仍然以煤炉加热

裂解  $F_{22}$  来制备四氟乙烯单体。不久我随边伯明去东欧几国视察,见到一处用电炉裂解  $F_{22}$  严格控制裂解温度,格外加强我的信心。又见到一处制备氟化氢的车间,玻璃窗并不因为 HF 腐蚀而发毛,相信科学必竟是科学。回国后,边和我说,你不要嚷嚷,让我去鸿源厂视察,再作定夺。他视察后,决心在实验厂先做小型试验。由陈子亮等设计了一个裂解炉,温度可控制在正负 5 摄氏度之间。严格控制  $F_{22}$  裂解温度来制备四氟乙烯单体,又严格控制单体的聚合,加工等等程序,当时实验厂用的是本体聚合,我厂的样品仍然带有浅浅的颜色,各种物理性能仍不能与国外进口的媲美。田遇霖发现在聚合物粉碎过程中,粉碎机的齿轮用的是碳氢润滑油,渗入到粉碎机中造成产物的污染。后来,实验厂又进一步改进,控制空气中灰尘的污染等等。林文德采用乳液聚合。

聚四氟乙烯的试制成功,各项性能指标达到国外先进水平。实验厂的方振武工程师贡献卓著。可惜方振武和林文德都在“文革”中被迫害去世了。

在我所制备聚四氟乙烯期间,一位技术员王庭椿起了相当大的作用。

## 7.2 元素氟

元素氟是一种高能氧化剂,又是尖端产品中必需的氟化剂。制造元素氟需用电解法,由于有机所从没有搞过电解,我们曾请教过一位电解专家,回答是“性命交关”。确实文献上也曾有元素氟电解槽的盖子被掀起,伤人和死人的报道。

有机所决定搞元素氟,于是派戴行义去吉林市碳素厂去购买电极。制备元素氟的电极是碳素厂的半成品,坚硬无比。我们请上海化工研究院加工,接着在化工研究院协作下,建立了三个 1000 安培的元素氟电解槽,运转起来,化工部的陈鉴远总工程师帮助不少。此时,我们制备的还只是元素氟气体,每只钢瓶,只能装 1~2 公斤,而作为送人造卫星上天则需要的是液氟。一天张劲夫副院长和钱学森来有机所,边伯明叫我陪谈。钱问我,何时可用上液氟为氧化剂,发射人造卫星?我分析元素氟的沸点为  $-188^{\circ}\text{C}$ ,只有液氮(其沸点为  $-195^{\circ}\text{C}$ )才能把它冷凝下来,而元素氟的临界温度为  $-129^{\circ}$ ,临界压力为 55 大气压。现在我们已经制得了元素氟气体,问题是如何把液氟储存,如何把液氟运输,才能谈到利用它作为氧化剂,把人造卫星送上天。据我所知,这个问题国际间迄今尚未解决。在有机所制备元素氟期间,一位技术员胡炳文起了相当大的作用。

## 7.3 全氟润滑油

元素氟作为氟化剂里许多尖端产品必需的原料,而氟油是分离铀同位素运转泵的润滑油。我们既已制得元素氟,接着由林文德、吴宝明、俞秀英等制氟油。1962 年苏联撕毁 142 项合同,撤退所有专家。边伯明和戴立信在京听了张爱萍将军的报告回来,决定有机所增加人员,加快步伐试制氟油,抽调黄维垣和他领导的徐天霏、李宗珍,以及原来做天然有机的王志勤,由王具体负责,称为 111 任务。钱三强原已安排石油研究所试制,得知我所情况,于是约我和王志勤赴京,与石油研究所协作,在二机部开会,作了分工。当时正值自然灾害,天寒地冻,滴水成冰,而我们住的科学院木厂胡同招待所偏偏锅炉坏了,冻的要命,二机部许淦局长要我们搬到别处去住,我未同意。我们和石油研究所作了分工,他们依照文献方法,将碳氢化物经过由二氯化钴制得的三氟化钴,气相氟化制成氟油。而我们则是创出新路子,液相氟化,在实验厂放大,顾子恺作出重要贡献,我们的工作先完成保质保量交给二机部。隔了一年,我和汪猷以及党委副书记陈子云到北京开会时,钱三强拥抱了我,说是有机所的氟油的工作,使我国原子弹爆炸提前了一年。

我这里讲的保质保量,是二机部派了一位技术人员李钰驻厂,由他负责检验我厂每批氟油,是否完全符合各项指标,签字盖章,密封装罐,始可出厂,运输,交给二机部。

## 7.4 硼氢

理论上硼氢是一种高能燃料,但其毒性极大。特别要影响人们的肝脏。我所两位试制硼氢的先驱,贺镇宇和倪大男,贺因肝病去世,倪也患了肝炎,幸亏及时让她休养了几个月,改做其它工作,乃得化险为夷。

## 7.5 有机锡防霉剂

锡是我国丰产元素,亟待开发。有机锡是一种防霉剂,用作农药,可防治小麦的赤霉病,用作军工任务,可防止海洋生物在船底的生长,不使减速。我们先制备各种三烷基锡化合物,嘱陈文英对各种霉菌进行抑制试验,发现三乙基卤化锡效果最佳。我们曾由上海第一医学院徐达道陪同参观一农场,发现拌有三乙基锡化合物的饲料喂猪,猪开始很贪食,接着呕吐,说明三乙基锡化合物的毒性很高。我们也曾到大连参观一海军基地发现混合三乙基有机锡化合物油漆的钢板放置海水中一年,海洋生物全无

附着,而对照试验,长满了很厚一层贝壳。说明三乙基有机锡化合物确实对抑制海洋生物的生长有很好的效果。但三乙基锡卤化物毒性很强,我所实验厂在试剂过程中曾付出血的代价,因为它可以从皮肤吸收,使大脑积水,乃至死亡。在推广过程中某厂也付出血的代价。尽管我们与海军某单位对三乙基有机锡作过最后鉴定,但该单位对它在使用过程中,心有余悸,鉴定很勉强,所以说这还不能算是成果。我认为有机锡在军工任务中还应进一步开发,要撇开三乙基锡改用长链的有机锡化合物毒性可以降低。据考证日俄战争时,俄国波罗底海舰队因附着海洋生物而减速,而日本使用了防霉剂,快艇未减速,是日本取胜的另一侧面原因。

“文革”中,我靠边了。见到制备有机锡化合物桌子抬出空地上焚毁,谈虎色变。这样,使有机锡的工作彻底断送了。

### 7.6 142 任务

142 任务是塑料粘结炸药,是二机部下达的大协作任务,参加的有北京工业学院,西安三所、兰州化物所、有机所。先将炸药与塑料粘结制成型粉,压成药块,最大限度地不使炸药损失爆速。切削琢磨,要求安全可靠。我所先与西安三所协作,后与兰化所协作。有机所派钱延龙等 20 人参加,常驻西安和兰州,我则经常往来于西安和兰州。先是筛选各种塑料粘结配方,看是否符合各项指标。我设想应用一种特种材料粘结,使最小限度地夺取炸药的氧,不使损失爆速,获得成功。一方面兰化所在有机所的协作下也完成 1105 配方。这两种配方同时经过鉴定,由李觉副部长和王淦昌教授主持。先到兰州,后到西安,再到北京实地调查各项指标。选中 1105 配方和我设想制得特种材料配方。在实际使用压制大药柱时,发现 1105 配方有裂痕,并且 1105 配方,不耐老化,而特种材料粘结的配方不发生裂痕,耐老化,可长久贮存。因此我幸运地提出的特种材料粘结的配方得到实际应用。这是我生平一件高兴的事。

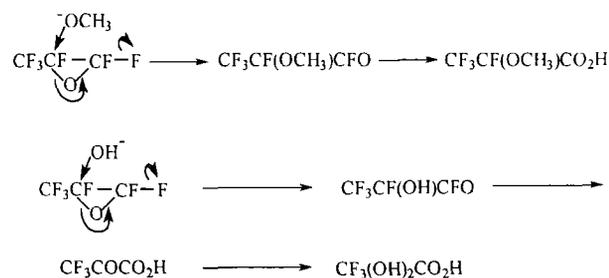
我参加 142 任务,经常往来于西安兰州。我有诗纪事:

兴隆秋色胜春光, 一片青苍一片黄。  
 裂石崩岩挺翠柏, 顶天立地数骄阳\*。  
 青桐凌雪红如火, 白发凝霜志似钢。  
 三上臬兰酬宿愿, 攀高不为觅词章。

\* 指揽天杨

### 7.7 全氟环氧丙烷和四氟乙烯齐聚

“文革”十年动乱中,特别在“清队”时期,我被关进牛棚一年零六个月。诱供逼供捕风捉影,鞭挞谩骂,恐吓侮辱,九死一生,想来颇为沉痛。一天史孝雨到牛棚通知我,参加全氟环氧丙烷的试制,我兴奋异常,中饭也顾不上吃。当晚急进的造反派叫我打点行李回家,久别妻儿,抱头痛哭。



全氟环氧丙烷是尖端产品,我们按文献的制备方法,将全氟丙烯冷凝于甲醇中,加入 38% 过氧化氢,然后滴加浓碱,抽出生成的气体,用色谱法检测产物的生成和产率。我们审阅了前人试制的纪录,他们化费了很多时间,变化各种条件,以期提高产率。我们认为全氟丙烯和产物全氟环氧丙烷的沸点只差 2~3 °C,分离是极端困难的,于是着眼于产物的破坏上,分离到相当数量的 β-甲氧基全氟丙酸和相当数量的全氟丙酮酸的水合物(见上图)。

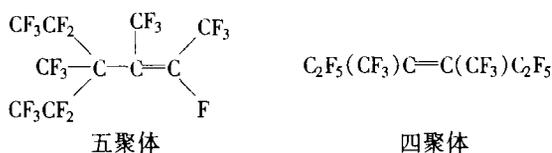
因此得出结论,用此法生产全氟环氧丙烷,达到 45% 产率时,应立即出料,否则停留的时间越长,破坏越多。所以我们移交实验厂生产的全氟环氧丙烷中是混有全氟丙烯的产品。因为两者活性不同,在下一步反应中很易分开。实验厂用此法生产了好一段时间。

四氟乙烯齐聚,是我隔离审查后第二件叫我参加的任务,是吉景顺提名我参加的。我参加时,徐汉民已开始做了。他们用无水氟化钾或氟化铯作催化剂制备齐聚体,但得率极微。我参加后改用国外专利透露的四甲基氟化铵作催化剂。得到两种齐聚体:四聚体和五聚体,得率极佳。此时试制的队伍已大大扩充了。有路之康、曾毓华、骆昌平、林永达、钱榴青、胡明慧、梁与达等。

我们从五聚体制成其磺酸钠盐,用于两个方面,一是氟蛋白泡沫灭火剂,一是精密仪器的无氟电镀。我们拿到进口的氟蛋白灭火剂,我做了它的<sup>19</sup>F核磁共振谱,与我们制得的五聚体对氧苯磺酸钠 C<sub>10</sub>F<sub>19</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>Na 一样,证明进口的氟蛋白泡沫灭火剂便是从五聚体制得的。精密仪器电镀要求,是先将仪

器(如天平各种零附件)清洗的非常干净,然后才可进行无氟电镀,我们在这两方面都成功了。

小组同志叫我起草论文,我习惯性地作为一般性的学术论文写好,用四氟乙烯齐聚组的名义送到《化学学报》发表。因为四聚体和五聚体的结构,文献上并未报道过,所以我起草的论文,也将它们的结构写进去。以充实学术性。



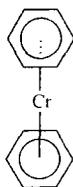
不意“四人帮”的魔爪竟伸到学报来,《红旗》上发表了一篇姚文元的文章“学报要改造”,大意是学报也应该是写给工农兵看的,不能成为资产阶级知识分子猎取个人名利的工具。于是齐聚小组重新起草,推倒重来。署名则是上海某某精密仪器厂和有机所四氟乙烯齐聚组。有趣的是五聚体和四聚体的结构式在几年后由日本人石川延男公布了。

氟蛋白泡沫灭火剂,我们的成果转让给天津消防研究所得应用。

## 8 过渡金属催化氟化合物的一些反应

### 8.1 $\pi$ -二芳铬(O)催化全氟丙烯的齐聚

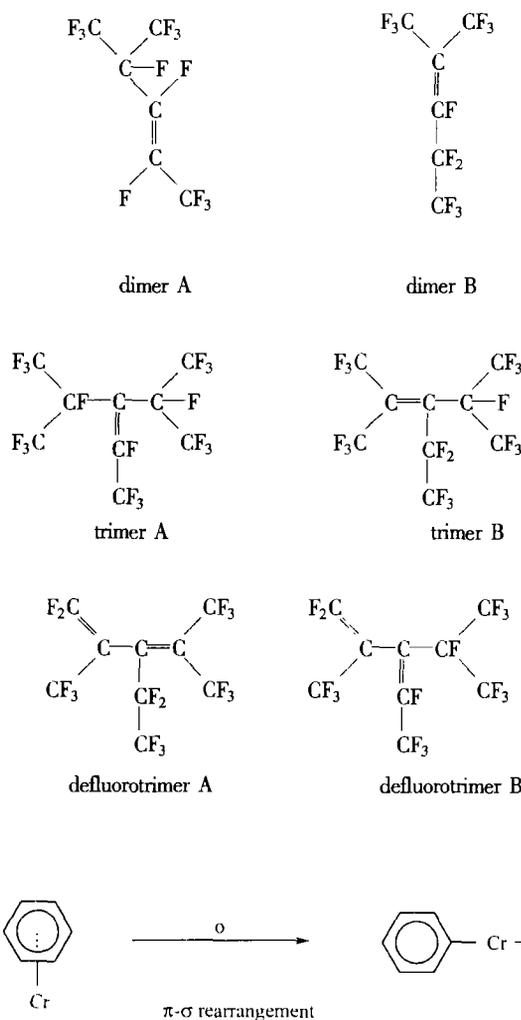
1963年我们就开始研究有机铬化学的研究,但中断了15年之久。关于 $\pi$ -二苯铬,Hein等曾做出许多先驱工作,不幸地,当时缺乏对 $\pi$ -络合物的认识,所以他们指定了错误的结构。一直等到50年代,Zeiss和筒井稔(Tsutsui)才阐明了 $\pi$ -二苯铬(O)的正确结构。从此以后,是否它可以用来催化烯烃或炔烃的聚合引起了许多有机化学家的兴趣。



我们发现 $\pi$ -二芳铬(O)可以催化全氟丙烯的齐聚,得到两种二聚体(二聚体A和B),两种三聚体(三聚体A和B)以及两种脱氟三聚体(脱氟三聚

体A和B)。后者是由于B被氢化后,继而脱氟化氢而得来的。脱出的HF加成到全氟丙烯产生2-氢七氟丙烷。应用同位素标记技术,我们发现氢是从配体来的,可能是经过 $\pi$ - $\sigma$ 重排。

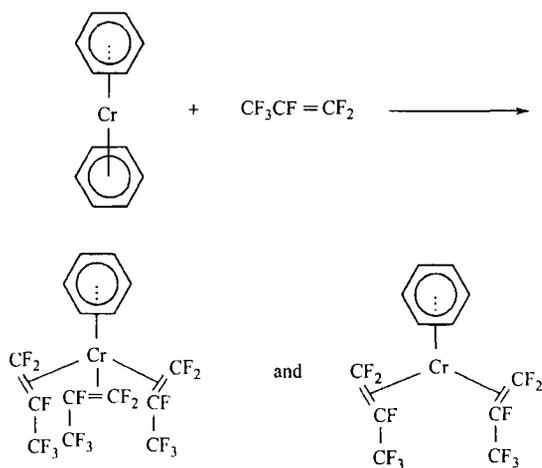
后来我们确证“Cr-H”物种使三聚体B氢化后脱氟化氢成为脱氟三聚体。这样,我们提供了文献上第一例 $\pi$ - $\sigma$ 重排,即是 $\sigma$ - $\pi$ 逆向重排:



二聚体和三聚体的生成机理可认为经过如下步骤:两个或三个分子的全氟丙烯在消除一分子的苯后与二苯铬络合,形成中间体(见下图)。

$\pi$ -二苯铬(O)催化全氟丁炔-2以及催化全氟丁炔-2和全氟丙烯的共聚合也加以研究。

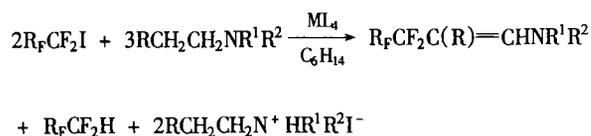
三种全氟-2-烷基腈的高聚得到相应的高聚物,它们是热稳定性的,可溶于极性有机溶剂,具有线性结构,并具有电导性。



以上是李基森、周坚强、陈镜泓等人研究的。

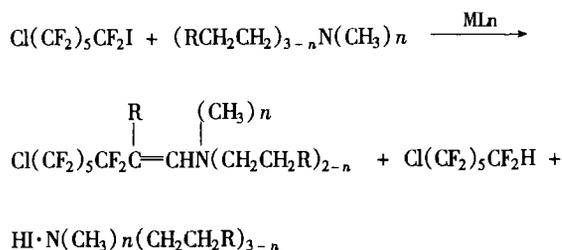
## 8.2 镍族元素的络合物催化全氟和多氟烷基碘与叔胺的反应

自从 Stork 等报导第一例烯胺的烷基化后, 烯胺化学发展迅速。可是文献上很少报导从叔胺直接合成烯胺的方法, 特别是应用过渡金属络合物的催化。我们(与周其林)发现全氟-和多氟烷基碘与叔胺在铂催化下形成烯胺的新反应, 促使我们详细地研究这一新反应。



where  $R_F = CF_3(CF_2)_n$ ,  $ClCF_2(CF_2)_n$ ,  $R = H, \text{alkyl}$ ;  $R_1R_2 = \text{alkyl}$ ;  $M = Ni, Pd, Pt$  and  $L = PPh_3$

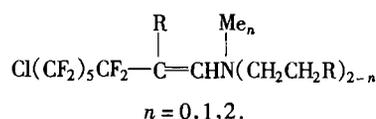
下面是这一反应的通式。



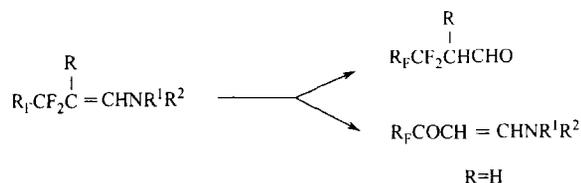
where  $R = H, CH_3, C_2H_5$ ;  $n = 0 \sim 2$ ;  $M = Ni, Pd$ ;  $L = PPh_3$

此反应的催化活性发现为  $Ni > Pd > Pt$ , 和这三种金属的第一电离势是一致的。我们合成了  $n$  从

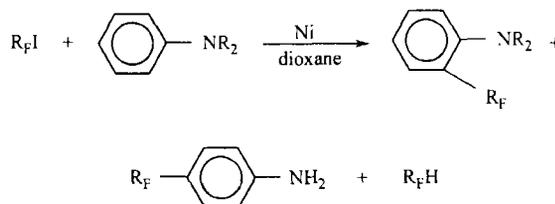
零到两个甲基的烯胺。



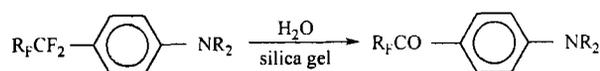
氟烷基烯胺的酸水解, 生成烯胺酮或醛, 视  $\beta$ -碳上存在烷基与否而定。



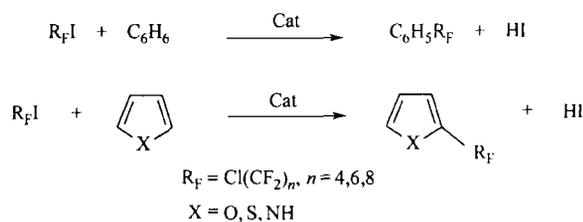
苯胺及衍生物当四(三苯基膦)镍络合物存在下, 温和条件下产生高产率的 *o*-和 *p*-氟烷基苯胺。



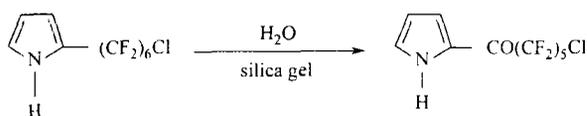
经过硅胶柱, 对位取代的二烷基水解生成 *p*-氟酰基二烷基苯胺而邻位取代的不变。



我们还发现当四(三苯基膦)镍络合物存在下, 苯、呋喃、噻吩和吡咯的氟烷基化, 生成相应的氟烷基产物。



经过硅胶柱 2-多氟烷基吡咯, 生成水解产物。



## 9 二项令人难忘的应用研究

我从事科研工作六十多年,大多数研究项目都是围绕国防任务和国民经济发展需要而进行的。除了前述以外,不能忘记的还有下面二项。

### 9.1 半张纸揭密

1958年公安部门某某同志来到有机所,和当时的党委书记边伯明洽谈,他们说公安部门发现一伙间谍,用密写纸通信联系。并说这种纸肯定是国外寄来的,有水印,在紫外光照射下,发生荧光。公安部门原来从间谍手中缴获了十多张纸,交某某单位剖析,但是大部分毁了,只剩下半张纸,要求有机所剖析密写液的成分并要求把密写字迹显出颜色来。边书记把这任务交给我。公安部门还派了一名练习生小包同志陪我一起剖析。我从这半张纸中用乙醇提取了3毫克结晶物质,将其中的1.5毫克做有机微量分析,发现C, H含量都很低,猜想提取物不是一般的有机化合物,而是含有某种重金属的化合物或盐。于是我又用了半毫克做发射光谱,果然发现了某种不寻常的重金属,关键找到了!根据这一重金属的特性,不难找到一种显色剂,清清楚楚地将密写字迹显出褐黑色来。隔了一年我有一位亲戚在北京公安部门任职的处长,说有机所真了不起,破获了一伙美蒋特务集团。又隔了一、二十年,北京公安部门来了几人,说是我们在1958年剖析的密写纸的密写液,特务们不敢再在我国使用,但仍在东南亚一带使用。

### 9.2 打一个有机化学的擦边球—快速电镀

1978年铁道部通过与美国某公司技术座谈,获悉美国有一种新的机械维修技术,对机车、飞机、船舶、坦克等维修很有实用价值。想引进,价格实在太高,自己做,涉及近一百种电镀溶液的剖析与制造,铁道部感到有困难。因此,铁道部科技局函请科学院协助。当时,我正在院部,知道此事后,觉得这是一项对国家极为有益的项目,又涉及化学分析,就接回来了。不料,当时科学院正提倡基础研究,一时无法安排,只得安排在我领导的李基森课题组。开始时投入龚秀英、包华清进行剖析工作,后来逐渐扩大

人员,李玉瑾也参加了。

这个项目完成得很好,共剖析了近百个国外的镀液,在此基础上研制出一百四十余种电镀溶液,和铁道部戚墅堰机车车辆工艺研究所、中国人民解放军装甲兵工程学院合作一道在国内推广应用,十多年来为国家创造了数十亿的经济价值。从“六五”开始连续四个五年计划被列为国家重点推广项目。总项目获得国家科技进步一等奖,镀液研究又获得国家科技进步二等奖。当时,国家经委领导人曾对中国科学院计划局局长说:希望科学院多做几个这样的项目。院部还在中科院范畴内举办快速电镀培训班,拨专款购买设备在院内推广应用。足见院部的重视。

但是,接这个项目在有机所也曾引起不少的争议,因为它与有机化学、特别是有机反应没有关联。我接这个项目并不在于它涉及金属有机络合物,还找得到一点与有机化学有关的地方,而在于我预期它的巨大的经济效益。记得我和李基森从常州戚墅堰机车车辆工艺所开会回沪的车上,对李基森说过:国内涉及机械的方面很多,除会上说到的以外,还有纺织机械。我国的国情是修修补补的,如果快速电镀能够用上去,经济效益肯定很大。要加快推广,还可以出口。没想到,后来的发展全被我说对了。为了加快在国内的推广应用,在国家经委的支持下,我建议并由姚介兴同志负责,在1983年召开了常用镀液(22种)无偿转让会。这个会对这项技术在国内的推广无疑起到了重要的促进作用,当时受到了国家经委等有关部门和新闻媒体的高度评价。数年后,这次无偿转让受到一点非议。但是,在当时我认为正确的。否则,怎能为国家创造这么大的效益。

1982年,中国人民解放军装甲兵工程学院徐滨士教授(少将,工程院院士)、刘世参教授(少将,装甲兵工程学院院长)和李基森等合写一本书,书名是“快速电镀”,再版时改为“快速笔涂电镀”。请我为该书写个序。全国人大副委员长胡厥文为该书提了词。我在序中写道:“科学起源于生产实践,服务于社会需要。根据我国四化建设的需要,与生产实际密切联系的研究课题,必须占相当大的比重;而且这些课题,一旦研究成功,就应该大力推广,才能收到应有的经济效益。推广的面越大,经济效益越高,使用部门在推广过程中所遇到的问题,又可反馈研究部门,促进研究工作进一步提高……。当前,必须把科学技术的作用充分地发挥出来,使它真正成为强大的生产力,真正成为促进经济发展的巨大力量”。事隔多年,党和国家要求科学研究必须面向国

防、面向经济建设,为国民经济建设服务,我是十分赞同的。其实,我一生中从事的主要研究工作都遵循这一精神。我常对周围的同事和学生说:我有三个口袋:一是基础、二是应用、三是人才培养。基础要做前沿,应用要抓重大经济效益。遗憾的是,“文革”运动耗去了我十多年的黄金时间,不能为国家为民族多做点贡献。现在李基森组能承担国家“八六三”重大项目,也是基于快速电镀研究的基础。

### 10 酸辛苦辣中留下的诗

我喜欢写诗,虽然写得不好,但能记述下当时的感情。

#### 回忆对比

1979年解放日报叫我写一篇新旧社会、回忆对比。正好是我科研旅程的一半时间在解放前,一半时间在解放后,文中插诗一首悼两位有才华的同学罗永锐、汪盛年:

前年罗子沉江歿,	今日闻君又自载。
忍见故人投鬼录,	可怜金剑没蒿莱。
凄风瑟瑟玄云恶,	长夜漫漫百感哀。
搔首问天天不语,	宁听处处响惊雷。

#### 幽禁和“解放”

我于1968年十月被造反派勒令隔离审查,住进“牛棚”曾有诗纪事:

儒冠一夕换南冠,	渺渺忧思扑肺肝。
马上焉能图大治,	河清有待锁眉看。
岂是天公欲命乖,	故教坎坷展诗才。
嗟予未有江郎笔,	试管间抛等草莱。
也无烦恼也无惜,	不见花飞与絮零。
明月因何时捉弄,	故从小窦暗窥人。

隔离审查壹年零六个月后,我被宣布重新“解放”,我有诗纪事:

解放重新宣“解放”,	初闻不觉泪如麻。
落红不是无情物,	践作尘泥还护花。
萧心剑态未能霸。	又复豪情似昔时,
夸父可能追落日,	淹淹不使下崦嵫。

说明我当时的心情,生怕余年不多,不可能再为国家贡献耳。

### 第一届世界华人有机化学家学术讨论会献词(1990年,逢庚年):

无限江山无限春,	科坛跃马夺先声。
有机联系炎黄裔,	四海归来赤子情。
古代文明宜继往,	今时风采更纷呈。
唯期盛会成催化,	世界华人鱼水亲。

### 11 结尾

我从事科研工作半个世纪,在半个世纪中尝尽酸辛苦辣。兹将我八十述怀(1992)作为本文的结尾。

试管生涯六十年,	纵横著述数百篇。
几许合成为世用?	几多笔墨著先鞭?
科坛垦植忆先师,	长记春风化雨时。
“名句尔须铭座右,	行成于思毁于随”。
友朋磋切诉经论,	科技奋兴凭赤心。
壮岁光阴空荏苒,	好将余热付传薪。
频年改革若春潮,	十亿神州尽舜尧。
春色满园关不住,	桃红李白竞妖娆。

英译如下:

For sixty years, my test - tube careers has passed.  
In Chinese and in English three hundred papers have been published.  
How many synthetic methods have been used in the world?  
How many articles merit in the lead?  
Late professor Chuang led me in the scientific study.  
His salutary influence of education always keeps in my memory.  
A known proverb you should remember forever, "Initiative leads one to success and imitation leads one to failure".

作者委托李基森教授和夏家治先生负责本文的整理和校对。

本文为庆祝中国科学院上海有机化学研究所成立五十年文章。

( QIN X Q; FAN Y Y )