

有机合成的主要發展方向

C.P.拉菲柯夫

(中国科学院顧問)

有机化学的發展，正像其他科学部門一样，並不是偶然的，它服从一定的規律，並同社会經濟制度的發展以及优先發展某些工業部門的需要密切地联系着。恩格斯说过：“倘若社会上有了——一种技術上的需要，那就比十个大学还更能推動科学前進。”

如果回顧一下有机化学以及同它有密切關係的有机合成工業在各个時期和各个國家中的發展情况，就立刻可以看到，在某一時期往往主要發展某些一定的較窄的領域，这些領域，首先符合於一定工業部門發展的需要，其次也同科学發展的總的水平相適應。例如，在有机化学作为一門獨立学科而發展的初期，主要的方向是研究比較簡單的天然化合物，这与这些化合物的应用於食品工業、紡織工業和香料工業是密切有關的（如油脂、糖、脂肪酸和醇類的化学等）。在这个時期还没有建立起有机合成工業，而只是有了一些有机原料加工工業（釀酒工業、製糖工業、油脂工業等）。這時有机化学的主要中心是在法國、德國和俄國。

以後，自19世紀下半葉起到第一次世界大戰這一時期中，有机化学的主要方向是合成染料化学、藥物化学和多醣類化学。到這時期末，碳氫化合物化学、橡膠和萜烯化学也開始發展。所有这些都是在工業需要的發展有關的。例如，染料化学在德國發展得最迅速，因为在德國，紡織工業方面需要染料而自己却没有天然染料基地。另一方面，德國有很強大的煉焦化学工業。煉焦的副產品是製造染料和中间体的基本原料，在利用副產品的同時，焦炭的成本也降低了。碳氫化合物化学在俄國特別發達。这是由於在當時所達到的技術水平的情况下，只有石油的一小部分

（煤油餾分的一部分滑潤油餾分）找到了用途，而較輕的餾分則被棄入海中或者燒掉。为了尋找石油的合理利用的途徑，必須仔細研究石油的化学組成。隨着內燃机的出現，碳氫化合物的研究發展得更迅速了，因为這時出現了新的任务——滿足大量汽車需要的輕質燃料。萜烯類和碳水化合物化学的研究是由於必須合理利用森林資源而引起的（主要在俄國和法國）。天然橡膠結構的研究和製造合成橡膠的嘗試主要是在俄國、法國和德國進行的，也就是在那些沒有橡膠資源的國家中進行的。這一時期內，在天然高分子化合物化学加工的基礎上，塑料和人造纖維化学也開始發展。在這個時期中，除了俄國、德國和法國的傳統的有机化学中心以外，在英國和美國也出現了新的強大的有机化学中心，在其他一些國家中，也開始進行個別的研究工作。

应当指出，在這個時期內，有机化学發展得特別迅速。發現或合成了有机化合物的數目已經接近100萬，對這些化合物進行了科学的分類，並改進了研究的方法。有机化学的这种迅速的發展，在頗大程度上是由於布特列洛夫所提出的結構理論所促進的。結構理論不僅是說明化学方面累積起來的許多事实的手段，而且是这样一個強有力的預見的武器，利用這個武器可以有計劃地合成無數新的化合物以及確定許多複雜的天然化合物的結構。

在這一時期中，有机合成工業主要限於生產染料、中间体和藥物，但有机原料加工工業却大大發展了（紙漿和造紙工業、各種纖維素酯類

* 本文是作者在中國化学會長春分會（1955年4月10日）和北京分會（1955年9月18日）舉办的學術報告會上的報告，內容已略加減縮。

等)。用於油漆工業和塑料生產的合成樹脂工業也開始發展(主要是電木和醇酸樹脂)。

在第一次世界大戰期間和戰後的年代中,在利用石油加工和煉焦化學工業副產品的基礎上,重有機合成化學或稱基本有機合成化學開始發展起來。最早在工業上進行大量生產的應當推自乙炔合成乙二醇和二甲基丁二烯的合成。

倘若回顧一下有機化學在最近10—20年間的發展,那末可以看到,現在主要發展着以下四個領域:

1. 基本有機合成化學。
2. 高分子化合物化學。
3. 結構複雜的天然化合物(生物鹼、維生素和激素、抗生素)化學。
4. 元素有機化合物化學。

下面簡單地談談有機化學的這些領域的發展情況。

1. 基本有機合成化學 是同大規模工業合成所有其他工業部門(包括化學工業)所需要的產品緊密地聯繫在一起的。這些產品包括:溶劑、增塑劑、醇、酸、碳氫化合物、合成樹脂和合成橡膠的原料,等等。基本有機合成是建立在利用便宜的容易得到的原料的基礎上的,如乙炔、天然氣和工業氣體、石油和煤加工的副產品、空氣和水、礦物鹽等。由於技術上的普遍需要,特別是由於航空工業、汽車拖拉機製造工業和電工技術等的需要,引起了基本有機合成工業的蓬勃發展。

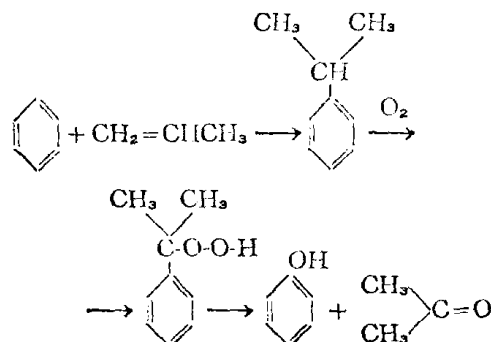
基本有機合成也負有供應大規模的合成橡膠、合成樹脂、人造纖維和塑料工業所需原料的使命。這些原料的產量非常大而且正在逐年增長。例如,1954年甲醛的產量已經超過一百万噸,丁二烯的生產達到了一百五十多萬噸,氧化乙烯的生產達到五十多萬噸,等等。

特別顯著的是,可以大規模合成的化合物的種類迅速增加,合成時應用了愈來愈新的更完善的催化合成方法,廣泛地應用了分子氧的氧化反應、脂肪族化合物的硝化反應和縮合反應等。為了說明這一點,可以舉出幾個有意思的例子,這些反應根本改變了某些重要產品的合成方法和工藝流程。

(1) 不久以前,從苯合成苯酚還是經過苯

磺酸或者經過氯化苯來進行的。而自丙炔合成丙酮,就要用水化的方法把丙炔先變成異丙醇,然後再經過催化脫氫而得到丙酮。

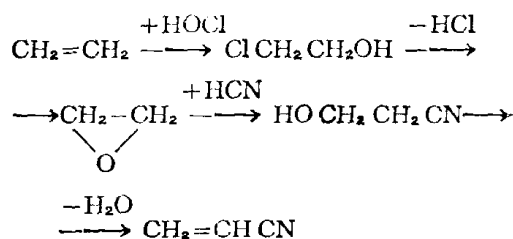
現在絕大部分的苯酚和丙醇是用同樣的原料經過苯的丙炔氫化成異丙苯,然後再以分子氧氧化而製得的:



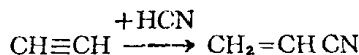
依照這一方法,如用其他烯類也可以得到其他相應的酮,而在過去,這些酮的合成是很困難的。

(2) 在過去,烯水化為醇的反應是在無機酸存在下進行的,這就使設備受到強烈的腐蝕。現在已經研究出連續式的直接催化水化的方法。自乙炔合成乙醛在許多工廠中也已採用連續式的催化水化的方法。

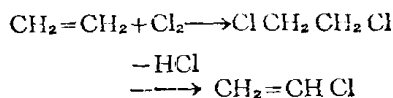
(3) 丙炔腈過去主要是由乙炔經氯乙醇、氧化乙烯、氯乙醇而製得的:



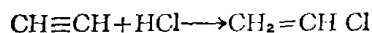
現在已逐步改用以自乙炔直接催化合成的方法:



(4) 氯乙炔過去是自乙炔經二氯乙烷製得的:

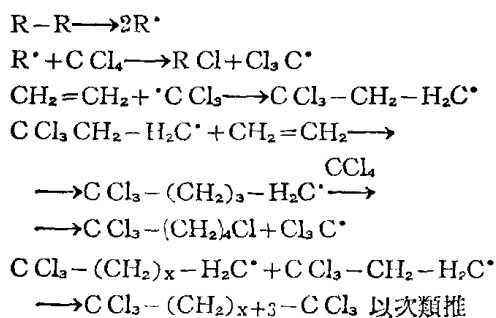


現在也已改用以自乙炔直接催化合成的方法:

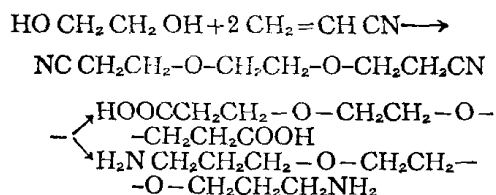


(5) 不久以前發現了調節聚合反應(Теломеризация),在許多情況下,工業上已經採用這一方法,經由相應的多鹵化合物來合成高級氨基酸

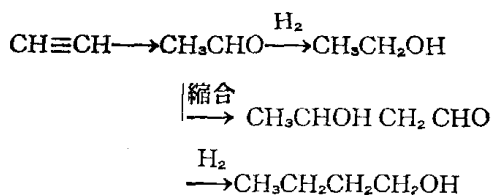
和二元酸等化合物。例如，有游离基存在時，乙炔在四氯化碳中進行以下的反应：



(6) 与丙烯腈的縮合反应也可以用於合成各种各样結構的二元酸和二元胺，例如：



(7) 自乙炔經乙醛和醇醛縮合等合成醇類：



有机合成的重大成就之一，是研究出了將碳氢化合物直接氧化成为珍貴的含氧化合物的方法。屬於這類反应的如：甲烷直接氧化为甲醛、乙烯直接氧化为氧化乙烯，以及高級烷屬烴氧化为脂肪酸等。如果說过去的脂肪酸的來源是食用油脂，那末，今天的脂肪酸和脂肪（包括工業用和食用的）已經開始用合成方法製造了。許多由乙炔、一氧化碳和天然气等出發的有机合成也都是大家很熟悉的。

像以上这样的例子可以举上好幾百，但这已不在今天報告的範圍內了。我在这裏只想強調說明，近年來化学家正以很大的力量研究这样一些新的合成方法，这些方法可以簡化工藝过程，可以廣泛应用連續式的催化过程，可以在工業中应用新的原料，以節省直到現在在製造醇、酮、酸等化合物時还在应用的粮食原料。

从技術上的需要和原料易於獲得的觀點出發，基本有机合成工業的發展前途是無限的。原子能的用於和平目的更將大大促進基本有机合成

原料資源（石油、天然气、煤）的增加。

这个化学工業部門的發展速度，無論是在質和量方面，在頗大程度上都決定於有机化学發展的總的水平，決定於有机化合物結構和反应性能等基本理論問題的解决速度，決定於有机反应動力学和反应機構的研究成就。

2. 高分子化合物化学 在上世紀末即已開始發展。这是由於技術的發展，对橡膠、絲、纖維素加工產品等材料，不断提出了新的要求。但是，並非所有的國家都有足够的这些材料資源，唯一的出路就是由易得的原料出發來合成这些材料的代替物。

技術的進一步發展，尤其是机器製造工業、航空工業和电工技術的進一步發展，要求製造出新的能代替有色金屬和黑色金屬的材料，以及具有前所未有的性質的新材料。如果說二十世紀三十年代之前，应用於工業的主要高分子物質還只是天然橡膠、纖維素加工產品和少量的合成樹脂（电木、氨基塑料、醇酸樹脂），而在今天，合成高分子化合物已經是多得不可勝數了。例如，僅以類似橡膠的合成聚合物为例，已知的約有三千种，其中有幾十种已經進行大規模工業生產。

近代的塑料工業基本上是在合成樹脂的基礎上建立起來的。塑料的生產量每隔三年就要增加一倍。工業上生產的合成樹脂的種類不斷增加，質量也不斷改進。

例如，現在已經可以製得具有很高的耐寒性和耐熱性、比重很小、电絕緣性能很高的合成樹脂。

愈來愈多的化学家和物理学家參加到高分子化合物領域方面的研究工作者的隊伍中來。根据克努揚茲院士的資料，現在大約有40%的化学工作者在進行着有關高分子化学問題的研究。目前高分子化合物化学正在形成一門独立的化学部門，它一方面与有机化学、物理化学和生物化学密切有關，另一方面又和物理學和數學有關。

高分子化合物化学和工藝學的發展远景实际上是無限的。許多原子在一个分子內可以結合成各种不同結構的化合物，这就使得高分子化合物可以具有無限的各种各样的性質。基本有机合成工業所提供的易得原料以及工業对新材料的要求

的增長，為有機合成這個比較年輕的領域，打開了無限發展的遠景。

3. 天然化合物的研究及其結構的確定，很久以來，就吸引着各國化學家的注意。但是，在結構理論產生之前，研究工作者只能限於確定屬於醇類、酸類、醚類、酯類和烴類等簡單化合物的結構，而對於結構更複雜的化合物，化學家則僅限於它們的分离、確定元素組成和敘述其性質。

只有在布特列洛夫結構理論的基礎上，在有關的各有機化學部門發展的基礎上，才有可能確定像生物鹼、維生素、激素、抗生素、萜烯等這樣一些複雜的天然化合物的結構，甚至於合成這些化合物。

最新的物理和物理化學研究方法的应用，更加促進了天然化合物化學的發展，並擴大了它的应用範圍。舉例來說，在最近15年內，發現了約300種新的生物鹼，並確定了120種生物鹼的結構。至於1940年前的大約100年的時間內，只發現了500種生物鹼，確定了100種生物鹼的結構。

天然化合物化學的最年輕的部門——抗生素化學，它的成就表現在已確定了約200種抗生素的結構，並完成了幾十種抗生素的全合成或部分合成。某些最重要的抗生素（如氯黴素）已經以工業規模進行合成。若干最常用的維生素和許多其他生理活性物質均已有了工業合成。複雜天然化合物及其合成的類似物的生理性質和結構間的關係的系統研究具有重大的意義。

在這個方向內，在合成殺菌劑和制菌劑、鎮痛劑、植物生長刺激劑等方面進行的工作數量比較少，但已獲得了很大的結果。

有機合成的這一領域的發展遠景是非常廣闊的，特別是在社會主義國家中，因為這些國家特別注意改善衛生保健事業和提高農業的生產率。

4. 元素有機化合物化學也是有機化學的一個主要部門。雖然早在上世紀中就已經知道了元素有機化合物，但這一化學領域僅僅在最近15—20年來才開始真正的發展。

元素有機化合物中含有許多典型有機化合物所沒有的各種元素（金屬、鹵素）。在有機化合物分子中引入各種元素使成功各種不同結構的結合，就使得可以得到無窮的各種性質的化合物。

元素有機化合物的這種不同的性質，可以用於各種各樣的目的。例如，四乙基鉛是電點火發動機的最好的抗震劑；某些磷有機化合物是已知殺蟲劑中最好的殺蟲劑；含氟和含矽的元素有機聚合物具有很高的耐熱性和電絕緣性，等等。

有機化學的這些重要領域的發展，尤其是基本有機合成和高分子化合物化學的發展，激起了一般理論概念的改進和理論有機化學的發展。

新的理論和新的化學部門產生並發展了，如關於化學反應動力學和反應機構的學說、關於化學鍵和原子價的學說、關於分子的反應性能與其結構間的關係的學說、關於多相和單相催化的學說、鏈式反應理論，等等。

在現在，這些理論問題仍然是研究工作者注意的中心。由於研究方法的改進，由於現代的物理方法和物理化學方法的廣泛应用，這些複雜的問題已經有可能得到解決了。应用光譜和結構分析的方法來確定化合物結構和有機分子中鍵的狀況，应用示踪原子和光譜方法來研究化學反應機構，应用電化學方法來研究表面現象和催化劑等等，都是特別有成效的。

數學統計和量子力學計算的应用對有機化學也給了並繼續給着非常寶貴的幫助。

因此，最新的研究方法和新的學說的应用促進了布特列洛夫結構理論的進一步發展，而我們的理論概念的發展又是今後有機化學的各個部門和有機合成工業取得成就的保證。

中國的有機化學的發展有其獨特的途徑，它決定於中國的歷史條件和社會經濟制度。

古代的中國，化學知識的水平比其他國家為高，但是，當這些分散的知識進一步發展成為系統的化學科學的過程中，卻受到了封建制度的散漫性的阻滯，後來又遭受到帝國主義的統治。帝國主義者用一切辦法阻礙了中國工業的發展，尤其是利用國家豐富的天然資源的重工業的發展。有着廣大的土地和人口的中國，被資本主義國家當作銷售消費品的廣大市場和廉價原料的供應地。當然，在這樣的條件下，就不可能發展化學科學，大家知道，化學科學是同生產力的研究和利用密切聯系着的。

直到二十世紀初，當資本主義國家輸出商品

開始轉變為輸出资本時，在中國才開始出現化工企業，這些企業基本上是服務於輕工業、食品工業和衛生事業的。在這一時期，在中國年輕的高等學校中也開始講授有機化學。

有機化學方面的研究工作從二十世紀二十年代開始發展，到三十年代已經相當發達。與開展科學研究和廣泛講授有機化學的同時，相當大的一部分學生被派到國外留學，並在國外開始了他們最初的研究工作。

十分自然，過去中國有機化學家的研究工作是同衛生事業（中藥、生物驗、激素的研究）、食品工業（維生素、蛋白質、氨基酸）和輕工業（染料化學、纖維素化學、絲等）的需要密切結合的。許多工作同生物化學交織得非常密切。在有機化學的理論方面，最有成就的是立體化學，它同複雜天然化合物化學及其合成類似物化學密切聯系着。

在利用國家天然資源的重有機合成方面，完全沒有進行過什麼研究工作。而對有機合成原料的天然資源本身——石油和煤也研究得很少。在國內也還沒有夠標準的可以利用副產品製造珍貴的化學產品的煉焦化學工業和石油加工工業。

重有機合成化學發展的落後使理論化學的某些部門的發展也受到阻礙，如動力學和化學反應機構、結構理論、催化理論等等。

在這個時期，高分子化學也沒有得到應有的發展。誰都知道，在高分子化合物的加工方法和應用的研究方面中國是創始者。用植物原料造紙、各種纖維材料的加工和應用、用天然樹脂製造油漆和塑料以及許多其他高分子化合物方面的知識，很古的時候在中國就已經知道了，比起西方國家來要早得多。但是由於沒有重工業，這方面的進一步發展受到了阻礙。直到解放前，只進行了為數不多的關於食物蛋白質及絲的氨基酸組成的研究、關於纖維素衍生物的製造、關於某些用於製造消費品的縮合樹脂的合成等方面的工作。

元素有機化合物方面的研究工作常是帶偶然性的，或者是一些有關有機製備方面的工作。

因此在解放前這時期，在有機化學最主要的方向中，在中國主要發展了複雜天然化合物及其合成類似物的化學。

解放以後，同恢復和發展國民經濟的政策相

適應，中國有機化學家的主要力量集中在了與發展國民經濟、文化和衛生事業密切有關的問題上。其中包括重有機合成、高分子化學和天然化合物化學方面的工作。

由於力量的集中和中國化學家的高度愛國熱情，短期內就解決了許多在中國從未做過的有機合成，一部分並已應用於工業。

最主要的一些工作有：乙苯、苯乙烯和多乙苯的製備，庫切羅夫法合成乙醛，以空氣氧催化氧化乙醛製備乙酸和乙酸酐，列別捷夫法合成丁二烯，從酒精製乙炔，自乙炔合成氯乙烯，自一氧化碳合成碳氫化合物，氯化氫、氧化乙烯和乙二醇、矽有機化合物、己內醯胺、滴滴涕、666、甲基丙烯酸脂類等的製備。

在天然化合物的研究方面，除了繼續生物驗方面的工作外，應當特別提到維生素（維生素丙）和抗生素（青黴素、金黴素、鏈黴素、橘黴素、氯黴素及其類似物）方面的重大成就。由於這些研究工作，使可能在國內以不同規模，用生物合成的方法（青黴素和鏈黴素）或者用工業合成方法（合黴素），組織幾種抗生素的生產。維生素丙和許多結構複雜的藥物也已組織生產。

元素有機化合物的研究和合成方面還相當落後。矽有機化合物和氟有機化合物等方面的工作實際上還只是在創始階段。

現在，國家對中國化學家提出了巨大的要求。人民政府特別注意所有科學部門的發展，因而在中國化學家面前也打開了發展化學的所有部門的無限遠景。在這種情況下，主要的力量應該放在發展有機化學的基本的主導的領域，如重有機合成化學和高分子化合物化學，同時應該保持並進一步發展中國化學家的傳統方向——複雜天然化合物化學的研究。

在重有機合成方面，最主要的問題是解決製造高分子化合物所需的原料和輔助材料的合成方法（如單體、溶劑、增塑劑等等）。

這個問題是綜合性的，並且同某些理論和實際問題的解決相聯系着。因為這許許多多的合成，要對各類有機化合物使用各種各樣性質不同的反應（氧化反應、氫化反應、脫氫反應、異構化反應等）。

要解決的實際問題有：

(1) 準備設計合成最重要的原料的中間試驗設備所需的原始數據。

(2) 尋找以石油工業或煤炭工業的廉價廢料和天然氣來代替生產酒精、丁二烯、丙酮和其他化合物所需要的大量食物原料的途徑。

(3) 保證供應合成新聚合物方面的科學研究工作和試驗工作所需的原料物質。

要解決的理論問題有：

(1) 研究有機化合物催化轉化的規律和催化理論。

(2) 研究化學反應的動力學和反應機構。

(3) 研究有機化合物的反應性能及其結構間的關係，進一步發展布特列洛夫的結構理論。

毫無疑問，這些工作是不可能只靠一兩個科學機關的力量或者只靠有機化學家的努力所能完成的。必須由各研究所和高等學校中的化學家們共同努力。也必須廣泛吸收物理化學家和物理學家參加解決這些問題。不應用最新的光譜、X射線等研究方法，不研究催化理論、化學反應動力學以及化合物性質與結構間的關係，在完成五年計劃所規定的那些鉅大而重要的任務中，就不可能達到任何卓異的成就。

在聚合物化學方面，主要的問題有以下幾個：

(1) 聚合物性質與其結構間的關係的研究。這個問題在聚合物化學中是最主要的。它的主要內容是發掘聚合物的化學結構與其化學、物理和物理化學性質間的因果關係。這個問題的解決是有計劃地合成成百種具有高機械強度、耐熱性、耐寒性、光穩定性、化學穩定性和優良介電性質的新聚合物的必要前提。沒有疑問，這個問題的解決也需要化學家、物理學家和物理化學家的共同努力。

(2) 聚合物的合成以及聚合反應和縮聚反應的研究。合成聚合物的反應動力學和反應機構有其獨特的規律性。在各個具體實例上揭露這些規律性就有可能建立易於控制的並且可以廣泛調節所得聚合物性質的工藝過程。另一方面，研究合成聚合物生成反應的一般規律，對天然高分子化合物——多醣類和蛋白質的生物合成過程的研

究，應該有所幫助。

(3) 天然聚合物結構的研究及其合理使用途徑的尋找。天然聚合物的研究所以單獨列為一個問題，是由於它的某些性質與合成聚合物大不相同，對它的研究需要採取特別的方法。例如纖維素的結構、反應性能以及其他性質往往因來源、分離方法及形態結構的不同而各異。纖維素在溶液中極易為空氣中的氧所氧化。蛋白質的特點是氨基酸組成非常複雜，性質也有各種各樣。另一方面，這個問題的提出也是同中國天然高分子化合物的來源非常豐富和多種有關的。綜合利用非木材纖維素和植物蛋白的合理途徑，只有在詳細地系統地研究它們的結構和性質的基礎上才能解決。

複雜天然化合物化學方面的最重要的問題有：

(1) 最重要的抗生素及其合成類似物的結構與合成的研究。

(2) 生物鹼的結構和中藥有效成分的研究。

(3) 抗生素、生物鹼、維生素和激素以及它們的合成類似物的藥理作用與其結構間的關係的研究。

在元素有機化合物方面，現在值得注意的是矽有機化合物、氟有機化合物和磷有機化合物的研究和合成。

在有機化學的其他領域，最值得注意的是各種地方性的天然原料的研究（如中國漆、桐油、焦櫟酸等），以便擴大這些原料的應用範圍。

前面已經指出，中國在解放後的很短期間，在有機合成的所有重要領域中，都已經得到一定的成就。上面列舉的一些主要科學問題，實際上在個別科學機關已經開始進行研究。無庸置疑，中國化學家們的集體努力，加上現有的一切有利的客觀條件，化學的各個領域都會達到前所未有的繁榮。

毫無疑問，同工業和社會主義建設需要密切結合的有機合成，將成為化學的一個主要領域。

〔徐紀平譯〕