

支点丛书

[美] 洛德·霍夫曼 著 李荣生 王经琳等 译

T 相同与不同

he Same and not the Same



吉林人民出版社

科学佳作 科学力作 科学妙作

▲ 支点丛书

[美] 洛德·霍夫曼 著 李荣生 王经琳等 译

T 相同与不同

he Same and not the Same

The Same and not the Same

by Roald Hoffmann

由 Columbia University Press 1995 年版译出

吉林省版权局著作权合同登记

图字:07-1998-254

相同与不同

著者	[美]洛德·霍夫曼	
译者	李荣生 王经琳等	
责任编辑	范春萍	封面设计 张亚历
责任校对	杨晓红	版式设计 胡学军

出版者	吉林人民出版社 (长春市人民大街 124 号 邮编 130021)
发行者	吉林人民出版社
制版	吉林人民出版社激光照排中心
印刷者	长春新华印刷厂

开本	850×1168	1/32
印张	9.125	插页 12
字数	220 千字	
版次	1998 年 10 月第 1 版	
印次	1998 年 10 月第 1 次印刷	
印数	1—5 200 册	

标准书号	ISBN 7-206-03005-X/N·3
定价	18.50 元

如图书有印装质量问题,请与承印工厂联系。



伊萨卡的沙苏克丛林内豉虫生活的水池



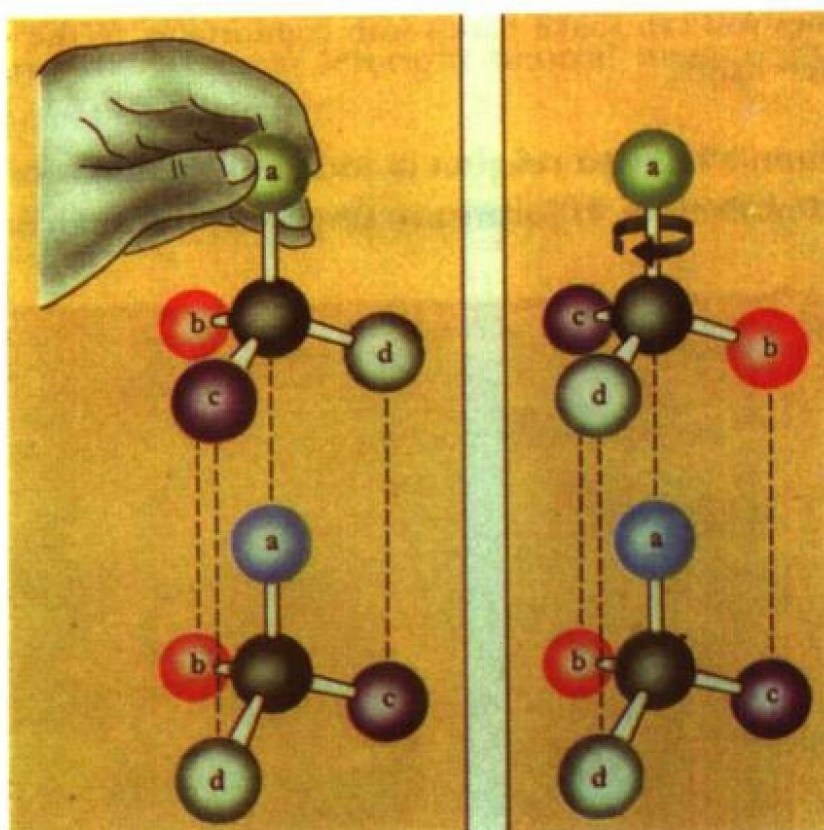
豉虫



拉斐尔的“西斯廷圣母像”



哪一个是镜像？



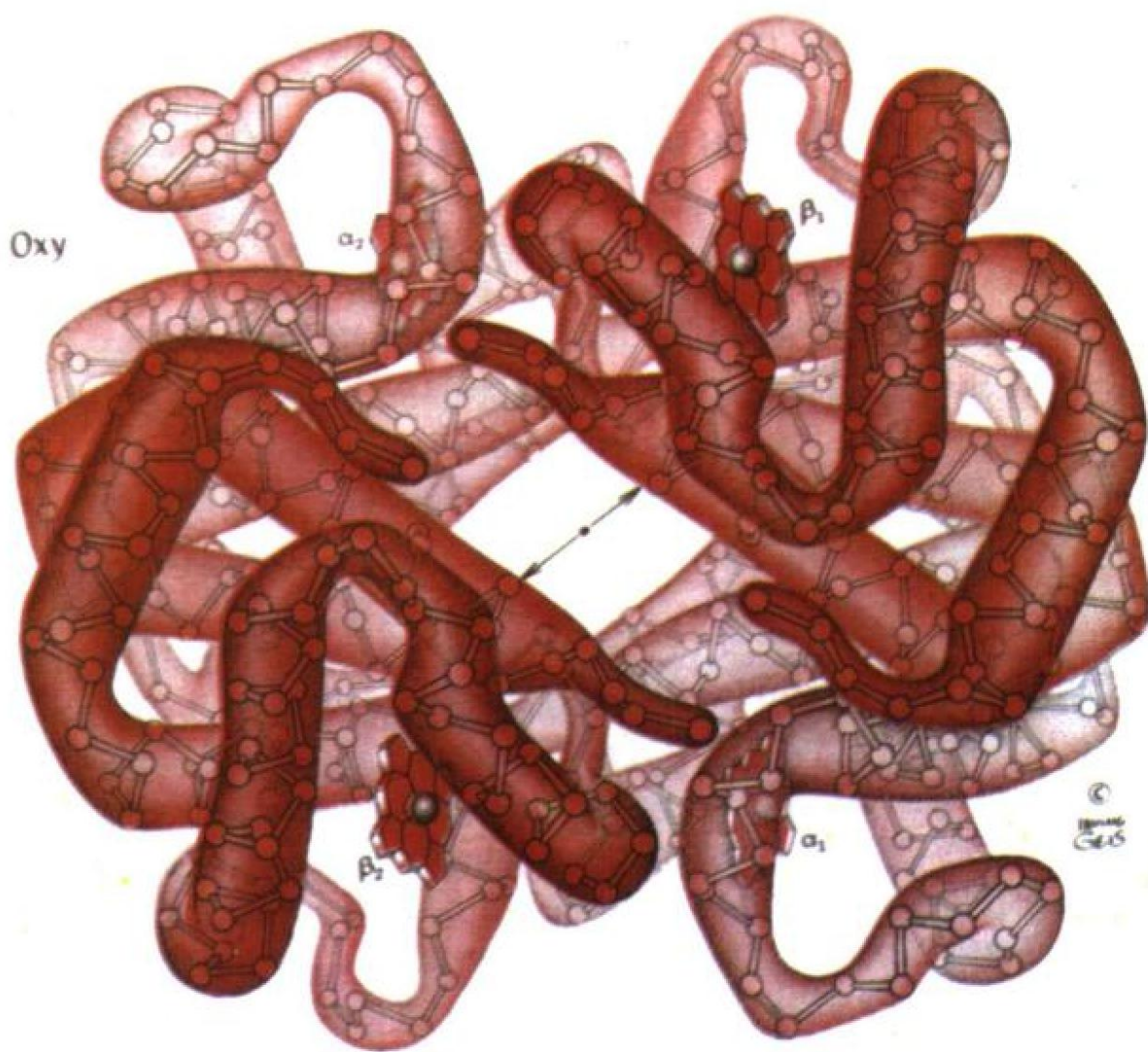
尝试重叠不能重叠的镜像分子



附有莹石的重晶石矿



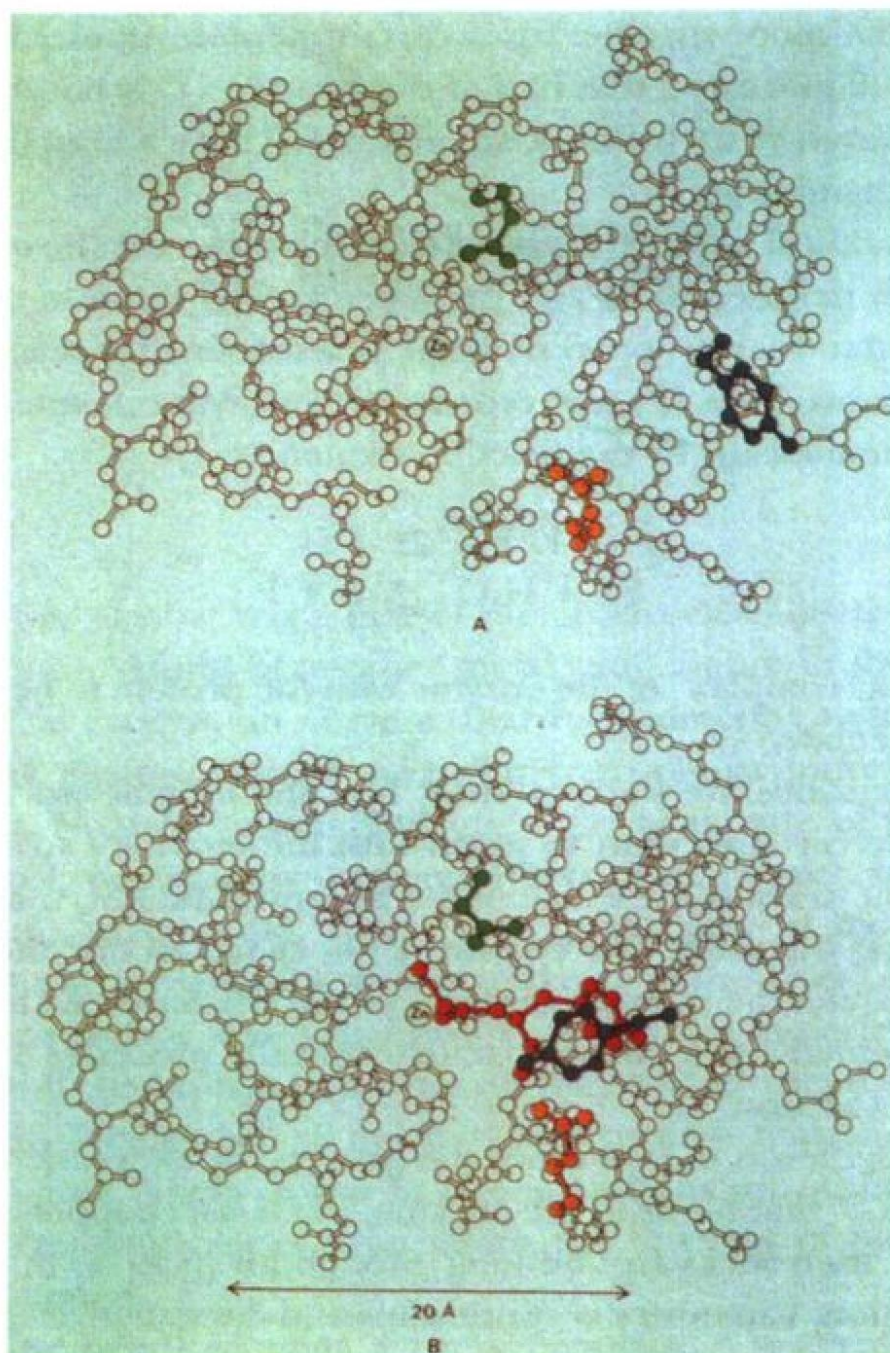
拉瓦锡夫妇



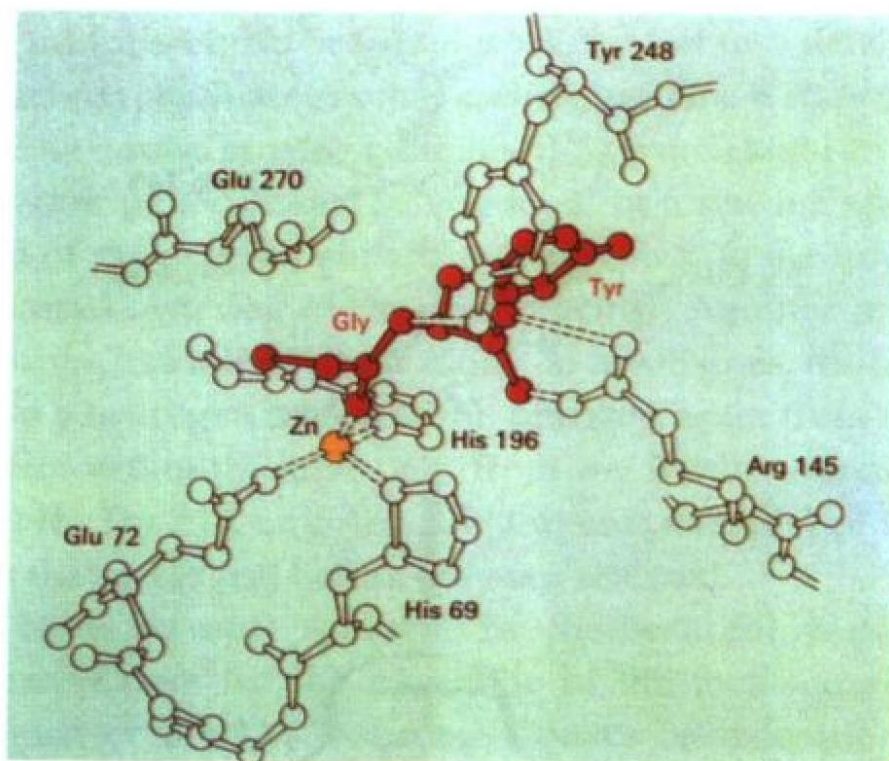
氧化形态的血红蛋白



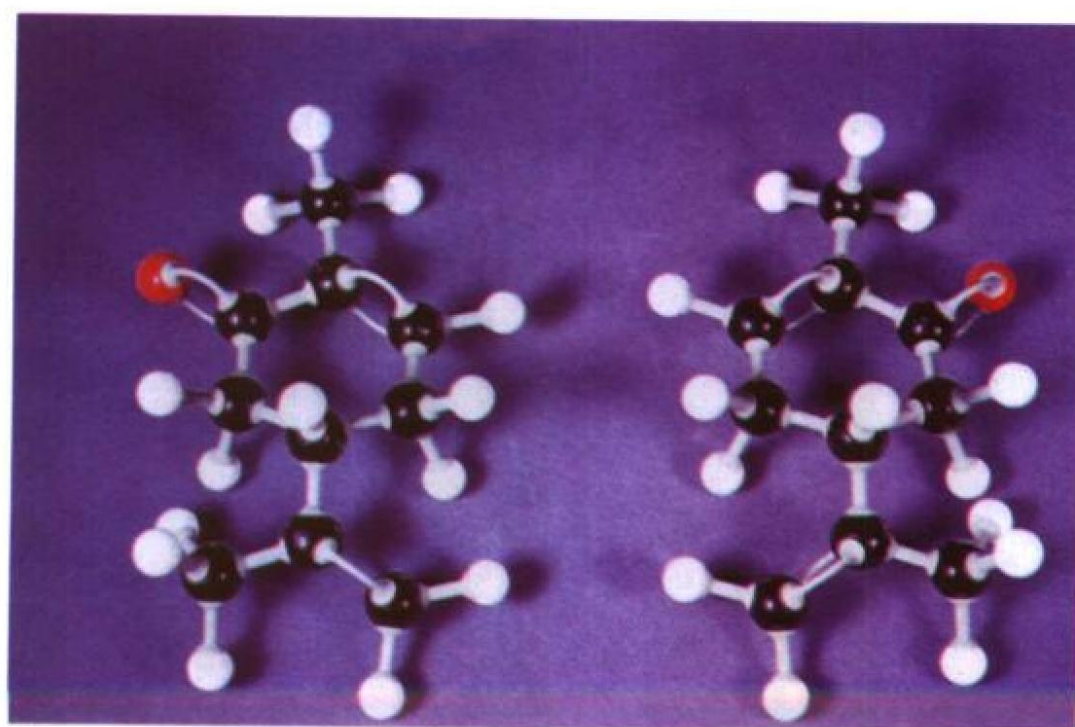
维生素丸



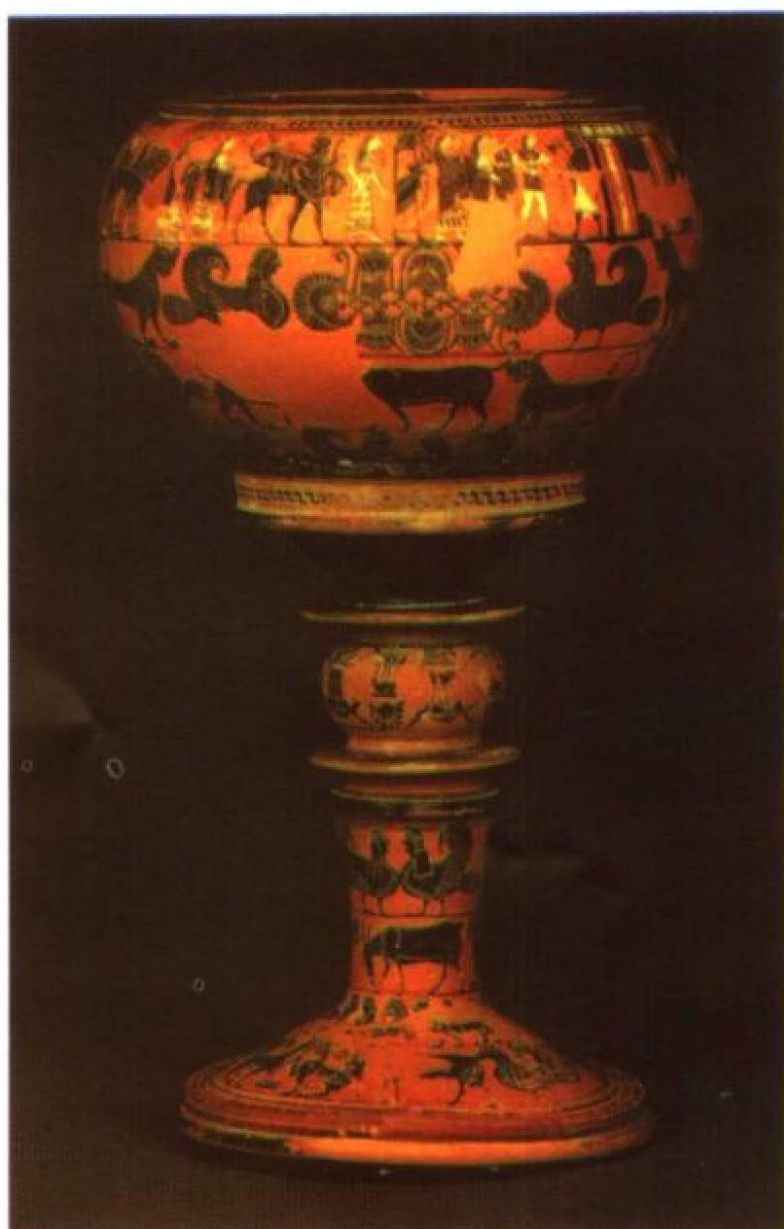
羧肽酶 A 及其与甘氨酰酪氨酸



键合到羧肽酶 A 上的甘氨酸酪氨酸的环境



d - 和 *l* - 香芹酮球棒结构



索菲罗斯制作的一只雅典花瓶,其上
绘有珀琉斯人的婚礼。



烟火,一种最富化学味的艺术



绘有古典瓷图案的塑料盘,仿花边的纸垫和仿波斯
缀饰的纸餐巾



人马卡戎教授阿基里斯



拉索斯洞穴壁画中的野牛

献给我哥伦比亚大学
的尊师们

2012/12

霍夫曼自传^①(代序)

在欧洲那段阴暗的岁月，我降临到一个充满欢乐的犹太家庭。1937年7月18日，作为克莱拉（茹森），Clara（Rosen），和希列尔·沙弗兰（Hillel Safran）的儿子，我出生在波兰的兹洛佐夫（Zloczow）。这个小镇是一个典型的极端殖民地。在我父母出生时，它是奥匈帝国的一部分；我出生时是波兰的领土；现在它归属苏联。依照我的一位斯堪的那维亚亲属，罗德·阿门森（Roald Amundsen），我也取了罗德的名字。我的父亲是一位乐于助人的工程师，曾就读于里沃夫（Lvov）工业大学，这所大学在莱伯格（Lemberg）。我母亲是一位训练有素的学校教师。

1939年战争爆发。从1939年到1941年间，我们居住的这块波兰土地一直由苏联占领着。1941年后黑暗降临，开始了对波兰犹太人的灭绝。我们先是来到犹太人居住区，然后又到了劳动营。1943年初，父亲把我和母亲偷偷送出营地。在余下的战乱岁月，我们被一位好心的乌克兰人藏在一座校舍的阁

① 此篇自传取自 Internet 网，马宇秋译，李荣生校。

楼上。父亲一直留在劳动营。他计划发动一场起义，但被发现了。1943年6月，我的父亲被纳粹及其帮凶杀害。我家剩下的人，大部分都遭到同样的噩运。母亲和我，以及为数不多的几位亲属幸存了下来。1944年，红军解放了我们。这年底，我们迁到普泽米（Przemysl），随后去了克拉科夫（Krakow），在那里我终于能上学了。我母亲又结了婚，嫁给保尔·霍夫曼（Paul Hoffmann）。他是位慈祥善良的父亲。在我得知获得诺贝尔奖的前两个月，他离开了人世。

1946年，我们离开波兰去了捷克斯洛伐克。从那里我们转到了奥地利境内林兹（Linz）附近的一个难民营——宾德米希（Bindmichl）。1949年，又转到德国阿兰（Aalen）附近的瓦莎芬根（Wasseraufingen）难民营，然后又去了慕尼黑。1949年，在华盛顿的诞辰，我们来到了美国。

这时我很快学会了我的第六种语言——英语。在布鲁克林的第九十三和第十六小学念完书后，我进入著名的斯图维森（Stuyvesant）中学。这是纽约的选科学校之一。我在那的同学，后来不少当上了科学家、律师、历史学家、作家。他们是一群出色的男孩。几个夏季，我去了卡茨克（Catskills）的少年营。这是我很有意义的经历。1954年，我的妹妹，艾丽娜（Elinor）出生了。

1955年，作为一名医学预科学生我开始了在哥伦比亚大学的学习。接下来两年的夏天，我在华盛顿的国家标准局与纽曼（E.S.Newman）和弗格森（R.E.Ferguson）一起工作。第三年夏，我在布鲁克海文国立实验室与康明（J.P.Cumming）一起工作。这些夏天对我来说至关重要，因为这些时光把我带进了从事研究的乐园，并使我坚持读完哥伦比亚大学的常规课程。我确实遇到了一些优秀的老师，像弗兰克（G.K.Fraekel）

和哈弗德 (R.S.Halford), 还有一流的助教施耐德 (R.Schneider)。但我必须说明, 在非自然科学的课程中向我呈现的世界, 就是我所记得的在哥伦比亚的最好时光。我几乎要进入了艺术的职业。

1958年, 我开始在哈佛大学攻读学位。我本打算与莫菲 (W.E.Moffitt) 一起工作。他是位著名的年轻理论家。但在我到那的第一年去世了。另一位年轻的教员戈特曼 (M.P.Guterman), 是当时在哈佛少数几个对理论工作感兴趣的人员之一。我开始与他一起作研究。1959年夏天, 我从乌普萨拉 (Uppsala) 的劳丁量子化学研究组获得了进入一所夏季学校的奖学金。这所学校位于里丁格 (Lidingö) ——斯德哥尔摩外围的一个岛屿。在那里我遇上了伊娃 (Eva)。她是那所学校的接待员。第二年我们结了婚。

我返回哈佛, 开始了一些颇有成效 (且有突破性) 的工作, 并且与伊娃去苏联呆了一年。那时正值美苏交换研究生的第二年。我在莫斯科大学与达维多夫 (A.S.Davidov) 一起工作了9个月, 研究激发子理论。伊娃和我住在莫斯科大学宏伟建筑的一个侧翼。我流利的俄语和对俄国文学的兴趣都始于那个时期。

一回到美国我就与研究导师们联系并开始与里普斯科 (W.N.Lipscomb) 一起工作。计算机正好在广泛应用。由于里普斯科的鼓励和英明指导, 劳尔 (L.L.Lohr) 和我编了一个后来称做扩充休克尔方法的程序。我把它广泛用到硼氢化物和多面体分子上。有一天我发现, 这个方法正好可以得到乙烷分子内旋转的势垒。这是我从事有机分子研究工作的开端。

1962年我获得博士学位, 成为里普斯科和戈特曼的第一位哈佛博士。我有机会接手一些学术工作, 哈佛大学研究协会

向我提供初级奖学金。在协会的三年里 (1962 ~ 1965), 我有时间把自己的兴趣从理论转向应用理论, 特别是有机化学。是柯里 (E.J. Corey) 教导我有机化学中最为激动人的课题是什么。我开始注意各种类型的有机转换反应, 因此, 当 1964 年春, 伍德沃德 (R.B. Woodward) 问我后来称为电成环反应的问题时, 我已有了充分的准备。在哈佛的最后一年是令人难忘的。我很快掌握了有机化学, 并且找到了成才的途径。伍德沃德的思维清晰, 精力旺盛, 化学知识渊博, 并有着与现代化学相应的美感。他教过我许多, 我又把它们教给了别人。

1962 ~ 1965 年, 在其它方面也是有收获的: 我们的两个孩子, 希列尔·詹 (Hillel Jan) 和茵格丽·海琳娜 (Ingrid Helena) 出生了。

1965 年我回到康奈尔。综合性的系科, 著名的大学, 可爱的社区让我感到高兴。这时我是物理学科的纽曼 (John A. Newman) 教授。我得了许多职业上的荣誉。尤其令我骄傲的是, 除了我与伍德沃德共同获得有机化学的美国化学会柯普奖外, 我还获得了无机化学的英国化学学会奖, 成为惟一的在两个不同次级学科同时获奖的人物。

下面总结我对科学所做的贡献。

我的研究兴趣集中于稳定分子和不稳定分子的电子结构, 以及反应中过渡态的电子结构。我将各种计算方法, 半经验的、非经验的以及定性的论证用到中等大小的无机和有机分子的结构和反应性能上。我的第一个主要贡献是开发了扩展休克尔方法, 这种分子轨道的图式可以对分子的 σ 和 π 电子结构作计算, 并能合理预言分子的构象和简单的势能面。这些计算对于人们重新认识 σ 电子及其性质是重要的。我的第二个主要贡献是有机反应中过渡态和中间产物的电子结构的双路考察。在

一次成果显著的合作中，伍德沃德和我把简单但有效的对称性和成键理论用到协同反应的分析中去。这些研究具有非同寻常的预言价值，并且推动实验工作取得更大的进展。另一方面，我们利用各种半经验方法分析了有机化学中大多数类型的活性中间体的分子轨道，例如碳正离子、双自由基、亚甲基、苯基等的分子轨道。

最近，我和我的同事一直在研究无机和有机分子的结构和反应性。我们研究小组应用了近似分子轨道计算和对称性理论考察每一类无机分子的基本结构特点。这些分子包括了小的二原子的络合物以及含有若干过渡金属原子的簇合物。我的研究组应用了一项特别有价值的手段，即由 ML_n 片段构成的络合物分子的概念结构，去分析簇合物的成键和平衡态的几何结构，以及烯烃、聚烯烃金属羰基络合物的构象优势。对金属的每一种配体的成键模式现在都有了令人满意的理解，借助于考察乙烯插入，还原消去和烷基迁移插入反应，奠定了认识有机金属反应性能的基础。我们预言了一些新的结构类型，像三层和卟啉夹心饼式结构等。最近，这些结构类型化合物已由别人合成出来。在更多地侧重于无机方面，我们系统地研究了五、六、七和八配位的几何结构、多面体重排和取代点的优势，研究了影响某种配体能否形成桥键的因素，研究了金属——金属成键的约束，研究了铀酰的几何构型及其它超铀元素的络合物。我和我的同事们正开始着手于扩展固态结构和新导体体系的设计。

上述这些技术方面的描述，我认为，并未表达出我主要的贡献。我是一名教师，并以此为荣。在康奈尔大学，我主要教本科生。确实，从 1960 年以来，几乎每年我都讲授着一年级的普通化学。同时，我也常给非科学工作者们上化学课，给研

究生们讲成键理论和量子力学。对于一般的化学团体，对我的科学家伙伴，我尝试着教授“应用理论化学”，这是一种特定的混合计算。这些计算是由实验提出，并且与建立普遍模型有关，该模型是理解的骨架。

1992 年所做的补充：

在上个 10 年中，我和我的合作者开始注意在一维、二维和三维空间中扩展体系的电子结构。在此项工作中，态密度和态的分布方面，有着与前沿轨道理论类似的情形。我们引入了一个特别有用的工具，COOP 曲线，这是在固体情况下重叠分布的类同体，它表明了键强度依赖电子计数的方式。我的研究组研究形形色色的分子，像铂氟化物，凯弗里相，过渡金属碳化物，在 NiAs, MnP 和 NiP 中的替代过渡，新的碳形式，在固态和其它体系中键的生成与断裂。固态工作的一个焦点是其表面，特别是关于 CH₄，乙炔，一氧化碳与特定金属表面的相互作用。我们小组能够进行无机和表面反应的独特比较。在《固体和表面：一个化学家对扩展结构中成键的观点》一书中，我试着向化学家说明固态物理学的概念是如何简单。更为艰巨的任务是说服物理学家相信化学思维方式是有价值的。

1986~1988 年，我参加了初级化学电视课的制作。“化学世界”为 26 集每集半小时的系列片。它由马里兰大学开发者托马斯 (R. Thomas) 生产，阿内伯格大众广播公司出资赞助。我是这个节目的主持人。1990 年在公共广播网播出，其它一些国家也可收视。

我第一次真正投入诗歌是在哥伦比亚，是由多伦 (Mark Van Doren) 的引导。他是一位良师和评论家，50 年代他的影响达到顶点。多年来我一直对文学有着浓厚的兴趣，尤其是对德国与苏联文学。虽然在 70 年代中期我开始写诗，但在 1984

年我才发表了第一首诗。我非常感谢在康奈尔的诗歌小组，其中包括阿蒙斯（A.R. Ammons），詹诺维茨（Phyllis Janowitz）和布拉（David Burak），还有库敏（Maxine Kumin）。我的诗在许多刊物上发表，并被译成法、葡、俄及瑞典文。我的第一本诗集《混浊》1987年在佛罗里达印刷中心大学出版，现正在第二次印刷。我的第二本诗集《间隙与毗连》也由此所大学在1990年出版。关于我的诗作的文章出现在“文学杂志”和美国的犹太文学刊物“学习”上。1988年，在加利福尼亚的伍德赛（Woodside）得到了培格蒙文学奖。我曾在伍德赛住了3年。

很明显，对我而言，我运用语言能像我教自己和教我的同事那样好。有些人称这是研究。

我可以在更广泛的读者范围内很好地宣讲我所具有的知识。有人称这是教学。语言在自然科学中是重要的，但同样我们可能否定它，同样，我们可能认为它只能代表某些基本材料的现实性。同样，我应该运用语言去写诗。通过写诗洞察我周围的世界，倾诉我对它的感受。

有些诗是关于科学的，有些则不是，我并不强调科学诗歌，因为科学只是我生命的一部分。可是有许多理由欢迎关于科学的诗歌。

在工业革命时期——或许在对这个革命的反应之中，也可能是其它的原因——科学和它的语言离开了诗。自然界和人物成了诗歌的主要背景。无论对科学家还是诗人，这是非常糟糕的，但这却为我们这些可以在科学家和诗人之间变动的人，留下了广阔的空间。如果一个人能写伐木工的诗，为什么就不能写科学家的诗？诗是体验，是生活的一种方式，是激励人的。

科学的语言是一种受控制的语言，它的词语用来描述那些

似乎用言语无法描述的事物——方程、化学结构等。词语并不能意会它们代表的一切，可是它却是我们所拥有的用以描述经验的一切。由于是一种处于矛盾下的自然语言，所以科学的语言本来就是富于诗意的。科学中充满了大量的比喻。激情以物的形态出现，并且更有意义的，是物显现出灵魂中的情景。

有一件事肯定是不真实的，那就是科学家比诗人对自然界的演化更独具慧眼。有趣的是，我发现许多人文主义者深深地感觉到科学家拥有许多深层的知识，而他们自己却没有。可能确是如此，但不过是在被仔细限制的宇宙的一些局部中。诗歌不论在何方，或在深沉的黑暗中，都将翱翔在我们要揭示和创造的世界里。

应该说在诗坛里取得成就要比在科学里难得多。在世界最好的化学刊物里，正式论文的接受率是 65%，通讯是 35%。而通常的文学刊物，情况不妙，诗歌的接受率低于 5%。

写作，以文字抒发自己的思想情感，对我而言愈来愈重要。我希望在接下去的几年里为普通的或文学的读者出版四部书。在这些著作里，将出现科学的内容，而这样的内容只能是作为人类整个冒险事业的一个重要部分而已。

前 言

我想用这本书说明，化学是有意义的，不仅对研究分子科学的人，对搞艺术、搞实业，乃至广大的普通老百姓都是如此。化学的意义来自它包含的固有矛盾。科学中的每一件事，每一个过程，以及我们观察它们的方法，都是折衷或平衡在两个极端之间的某个地方。事物都包含有两种相反的极性。极性以及极性的转化，与我们的头脑，我们的思想紧密相关。

1 当你陪着有病发烧的年迈父亲去看医生时，你想得到些什么呢？同情是肯定的，此外还想做血液和细菌化验。如果必要，还想开点好药，抗生素类的药，好尽快治好你父亲的病。

当城市决定在我家附近兴建一座大垃圾焚烧炉，处理州府各地的市政和工业废物时，我会发出抱怨。这些废物阻涩交通、气味难闻、可能会流进我家的井水，也可能污染我家的空气。

从大夫那儿你想要的，以及我担心会出现在我家井水和空气中的东西，都是化学物质。连你和我也是化学物质，不是简

单的就是复杂的化学物质。肯定，你从大夫那儿想要的，不仅是化学药品，还需要关心和同情。我想要的也不只是放心和对焚烧炉排放的化学品的监测，我还要满意，还要对我家环境真正的关心，我希望有一种别的方法焚烧废物。在这个现实的物质世界里，我们打交道的物质都是化学物质。

我们想要但又害怕的这些物质（一旦它们很纯时，化学家们就叫它们化合物或分子），既不是最大的（宇宙范畴），也不是最小的（物理学的一部分）。依我们人类的标尺，它们正处在中间，因此我们才关心它们。不是把它们当成遥远的、虚构的，而是现实世界中的事物；药物或污染物的分子，其大小正好可以与我们身体内的分子发生作用。这作用可能是好作用，也可能是坏作用。

公正的人类对化学物质的感情是矛盾的，看到了它们的利，也看到它们的害。这不是荒唐，而是人的本性决定的。“可以利用”和“又有危险”，就是双重性的两个极点。世界上的事，常常被下意识地、以极性的方式评价着。这种评价有时合理，有时不合理。当人们对一切都麻木时，就不再会问起双重性的问题——“它能帮助我们吗”？“它能伤害我们吗”？问这种问题，就等于让问题的对象——“它”，也具有了生命。它是与你有关的。有害的或无害的，既有害又无害的客观事物，它的矛盾正是它的价值所在。英文单词“价值”或“意义”，从词汇学角度看，就是由两个合起来后表示“在中间”的词素构成。提出问题和解决问题，是在物质与精神两个世界中反复进行的，由此这两个世界相互关联。

化学，正因为有了利与害、利或害这样的极性，才成为一门有用的科学。以下还要考察别的极性问题。首先是同一性。我以为本书标题所包含的内容就是一个最重要的同一性问题。

后面，我将探讨像静止/运动，创造/发现，自然的/非自然的以及揭露/隐藏这样的双重性问题。

化学中的分子与化学反应，都以一定的模式处在这些双重性限定的现实和精神空间里。它是一个新的分子，或以前就造出过的分子吗？它有害或安全吗？对谁来说呢？它一直是它看起来的那样静止着，或者以声速在真正地动着？它是天然存在的，还是在实验室里造出来的？一个问题跟着一个问题，问题推动着努力，特别是当答案是“哪个都不是”——或者“哪个都是”的时候。努力创造了活力，这种活力即是引起变革的一种潜力。如果有一种东西对化学是核心的话，这就是变化。

2. 本书有另一个相关的目标，是想告诉你化学家究竟在做什么。我不打算为化学做宣传，只是想向你打开一扇化学家的世界的窗口。所以，你可以看到，双重性，连同我们的心理活动，是如何进入化学工作者的天地的。

人，因为能认识未知世界，而不会感到害怕什么，甚至感到有意思。化学家的世界，是可以进入的。通过实例的分析，我要向你表明，如何运用智力和工具，来回答任何人都可能问的问题：“我怎么办？”“我所有的是什么？”“它是怎样发生的？”“如果需要，我如何去辨认它们？”“它有价值吗？”

回答这些简单的普通的字面上的问题，会很自然地思忖起下面的双重性问题。所以，询问“我所有的是什么”？这个问题，就变成了询问“这个白色粉末和早先就有的千百万种白色粉末相同还是不同”？的确，白色粉末至少有千百万种。我想用例证说明，化学家们是如何回答这些问题的。

3. 因为极性这个问题，是具体事物和人的思维世界之间的桥梁，因此我们难免不接触到具有好奇心，勇于创造，但又会害怕的人这个主题。我要讨论“沙力多迈”（一种镇静药）事件，一个关于“体制”与“个体”的惨重教训。要讲述一位伟大的德国化学家弗立茨·哈伯，他那复杂的、创造性的，但又充满悲剧色彩的生活。我要对科学家的社会责任作出个人评述，对化学家如何解决环境忧患，以平等身份作出也是个人的评述。我的目的是为化学家解决这些问题搭起一座桥梁。

4. 化学家们也是像平常人那样思索，但他们提出的问题，以及他们要如何回答、驱动着他们去考虑极性以及相关的问题。或者说，双重性促使他们不知不觉地进入了化学家的思维。我以为，把化学家和一般人相联系时，分子具有的双重性——制造分子时的双重性——起重要作用。我们能回答“我们拥有的东西是什么”，也能辨别造出来的物质是否与其它物质相同。这个问题之所以重要，是因为小时候，我们在跳“悲欢离合”舞时就碰到过的同一性问题。“我们情投意合吗？”这样的问题与我们关系很密切。自然界的进程与我们的精神世界不可分割。

同一和欺诈，根源，好与坏，共享与独霸，复活，危险与安全，以及超越障碍，都是与分子的世界相联系着的精神上的事物，或者是想象中的结构。这些事物也是化学家在研究分子时产生的心理活动内容，这些事物有助于我们去认识是什么在推动着化学家。我还以为，借助于极性这根连结着“物质与精神”的链条，我们就会认识为什么我们既喜欢却又害怕化学物质。

目 录

前言/1

第一章 同一性——核心问题/1

- 1 孪生子的生活/1
- 2 你是什么? /5
- 3 歧虫/9
- 4 驳斥还原主义/16
- 5 鱼、虫子和分子/19
- 6 辨认它们/22
- 7 同分异构现象/23
- 8 有两个相同的分子吗? /29
- 9 在黑暗中握手/33
- 10 分子模拟/41

第二章 该怎么告诉你? /51

- 11 化学论文/51

- 12 它怎么会是那樣的? /54
- 13 表面之下/57
- 14 化学的符号学/60
- 15 那个分子像什么? /63
- 16 表示和现实/69
- 17 斗争/72
- 18 告别私欲和恐惧/75

第三章 制造分子/79

- 19 创造与发现/79
- 20 赞美合成/88
- 21 立方烷及其制造艺术/94
- 22 阿甘尼喷泉/100
- 23 自然的和非自然的/105
- 24 去做客/109
- 25 为什么喜欢自然的? /111
- 26 门神杰纳斯和曲折性/117

第四章 毛病出在何时? /119

- 27 沙力多迈/119
- 28 科学家的社会责任/129

第五章 它究竟是怎样发生的? /131

- 29 机理/131
- 30 沙里利综合症/138
- 31 静止和运动/140

32 平衡及其扰动/147

第六章 一位化学巨匠/151

33 弗立茨·哈伯/151

第七章 化学中的魔法/163

34 催化剂/163

35 三种效力/167

36 羧肽酶/173

37 泰尔紫、大青和靛青/179

第八章 价值、伤害和民主/184

38 化学与工业/184

39 雅典/189

40 化学的平民化性质/191

41 环境的忧虑/192

42 古典民主中的科学与技术/195

43 反柏拉图；科学家或工程师都不应当
统治这个世界/198

44 环境忧虑的对策/201

45 化学、教育和民主/206

第九章 双原子传奇/209

46 各种打扮的 C_2 /209

第十章 普遍的双重性/219

- 47 创造的艰辛/219
- 48 遗漏/222
- 49 恶魔的属性/225
- 50 化学课题的生命力/230
- 51 半人半马卡戎/233

注释/237

致谢/269

译后记/272

第一章 同一性——核心问题

1. 孪生子的生活

乔伊斯·卡罗·欧茨（Joyce Carol Oates），美国最天才和多产的作家之一，以笔名罗沙蒙·斯密思（Rosamond Smith）撰写了多部精彩的心理学方面的小说。这些小说以某种方式论及了相似又有区别的孪生的复杂性、广泛性和厄运。

在 1987 年发表的《孪生子的生活》中，欧茨/斯密思把我们领入一个年轻女人莫里·马克斯（Molly Marks）的天地。她爱上了她的医生，卓那森·麦克依文（Jonathan McEwen）。碰巧卓那森有一个一样的孪生兄弟——詹姆斯。但卓那森对莫里隐瞒了这个事实。詹姆斯也是一个心理医生。一个暗藏的神秘的恶魔，把这对孪生子分开了。困惑的莫里找到了詹姆斯，并且与他开始交往。以下是莫里对这对兄弟的描述：

是的，他们的头发向相反方向卷曲。但头发是一

样的，非常精确地一样：质地、厚薄、弹性、线条……他们的牙齿坏在哪一侧，莫里是无法得知的，但他们的牙齿看起来非常相似，每个人都有一颗有点豁的左门牙。在莫里那浪漫的眼睛里，他们因为这颗牙而显得放荡而又威严，像一把刀。卓那森抽烟时，右手拿烟，喷着烟雾，习惯地抽搔他的右半张脸；而詹姆斯则左手拿烟，喷着烟雾，抽搔他的左半张脸。卓那森似乎在不高兴时才抽烟，而詹姆斯则在高兴时抽。詹姆斯抽的烟是卓那森初识莫里时抽的那个牌子，但现在，卓那森换了新牌子，劲不大、不太刺激的牌子。他想完全戒掉它。

尽管詹姆斯挤牙膏随随便便，卓那森是从尾巴规规矩矩往上卷着挤。但哥俩用的刮脸刀、香水、阿司匹林、牙膏……却是一个牌子的¹。

孪生子之间的关系或习惯，有时是相同的，有时则是物与镜像之间那种对应的关系。这两种关系和化学有什么牵连么？

化学，以分子为基础认知着自然和非自然，它是一门不平凡的科学，它对我们这个世界是那样慷慨与大度。化学触及我们生活的各个方面——例如，包括了詹姆斯和卓那森使用的刮脸刀、香水和牙膏。我们穿着昔日只有君主才能享有的华丽服饰，我们的寿命比历史上增加了许多倍。图 1.1 告诉我们，这个世纪罹患各种肿瘤的孩子，其存活率随着年代的变化。直到引入了化学疗法，才从癌症的死神手中救出更多的孩子²。

借助于分子的科学和转化，我们了解了物质那看不见的内部，了解了蚕丝和人造尼龙中原子连结的方式。我们洗水果、蔬菜，不仅为了去污，更多的是害怕它们上面的农药。图 1.2

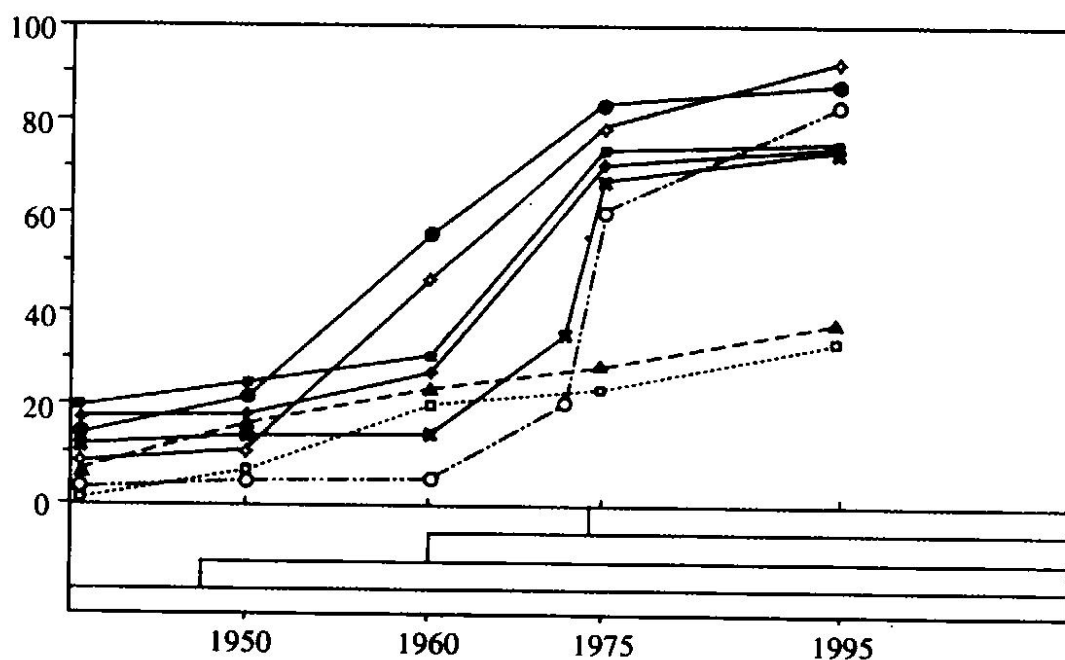


图 1.1 1940 ~ 1995 期间肿瘤患儿的百分存活率 (F. Leonard Jones 提供) 是一个化学垃圾场³；低效的工业生产和人类的无能，有时会联手污染我们的环境。



图 1.2 废油桶 (John Cunningham 摄影)

在这现实世界的绚丽多彩中，上述现象，如同人类的个性和艺术那样，不适宜以美好与邪恶这样简单的尺度去衡量。对化学亦应如此。杰纳斯肖像（图 1.3）恰当地隐喻着外人是如何想象化学的⁴。



图 1.3 “杰纳斯肖像”，作者 Hans Erni, 1981

人们对化学的认识很含糊。这只是一种外在的差异。还有其它问题。化学介于物理学和生物学之间，它研究的对象既不是无限小，也不是无限大。它与生命过程是一种间接关系。所以人们认为它很暧昧，像中间派。对分子世界的观察可以给你带来两个方面的惊喜。在看似冷漠、实则激情的分子艺术工作者看来，分子世界是一个内容丰富、生动活泼的世界。这本书

要考察化学的基本矛盾。我希望能追寻到，是什么样的极性维系着分子世界的生存和运动。

孪生子与化学有什么关系？可能有许多关系。莫里·马克斯对孪生子的描述中暗示了这样的问题：“你是谁？”“你们不一样吗？”“你们一样吗？”莫里要用力去辨认。她要解决的是同一性，即相同和不相同的问题。同样的问题也会使化学家问起：“你是什么？”“你们不一样吗？”“你们一样吗？”别的事情也会牵连进这些问题。比如像分子模拟，就是依照免疫学进行药物设计，但把分子的同一性的概念扩展了。这样的工作模仿性很强。正如我们在以后看到的那样，我们要花很大的精力把模拟的对象分开，弄清身份，了解其特性。

2. 你是什么？

面对着每一件新鲜东西，从以昂贵代价取自月球表面的尘埃，到一粒不纯的麻醉药丸，再到从蟑螂腺体中提取的万灵药，化学家要问的第一个问题总是一样的：“这是什么东西？”其实，这个问题要比人们所能想到的问题还复杂。在现实世界里，每样东西都不纯。如果你仔细观察一下，在我们周围最纯的东西中，如石英片、白糖或者药物等，都含有一些你不大想了解的东西存在，它们的含量只在百万分之几的水平。

事实上，所有的东西都是“脏”的。特别是天然物质。平均说来它们比合成品更不纯。的确如此。葡萄酒里大约含有900种挥发性香料¹；德国 Moselle 酒，因为混用了能使葡萄酒产生香味的天然化学物质而被尝酒专家给认了出来。令人惊奇的是，尽管香味物质的各种成分都可以用化学方法测定，但香

味物质混成整体后却逃过了化学家的鉴定。品酒师靠灵敏的鼻子和舌头挑出了那种酒。

为什么天然物质不纯？因为活的组织都是复合的，是进化的产物。一个人，或一株葡萄，都需要上千种化学反应，上万种化学物质才能维持生命。自然界是个“修补匠”；一个植物，一个动物，它们能存活是自然界百万年修补的结果。生命的每一细节，都依托着千百万种形状和颜色各异的分子。任何事物的存在，都是互相选择的结果，也正是靠着自然界的实验，这些事物安排得井然有序。

所以，现在的问题从“它是什么”？变成了“它有多少”？人们必须把一个物质分成它的组成部分。每一个组成部分是一个化合物，即固定地连结在一起的一组原子。这一组原子就叫一个分子。分子很小，任何化合物都是由大量同一种分子构成的物质。每一个化合物都有不同的性质，糖和盐是能溶于水的白色结晶。无疑，利用其它的物理的、化学的或生物的属性也可以区别开它们。

在把一个物质分成它的组分以后，人们想去验明各组分化合物。对一位化学家而言，结构意味着：在纯化合物中，原子的身份，这些原子彼此的连结方式，在空间中的排列方式。

我们先从分离问题开始。碰巧我是个矿石收藏家。图 2.1 是自然界中存在的一种矿石标本。

从透明到淡紫色不等的萤石立方小晶体，附着在长形刀片似的重晶石晶体上。该样品取自德国黑森林区的施瓦茨沃德³。如果有足够长的地质年限，在一定条件下，物质就会彼此分离。这就是“分步结晶”现象。但绝大多数的化学家，他们的耐心不是以千年为单位衡量，而是研究生院的博士生花费的 5 年那个样子。人类企求有一种快速的技术，于是分离物质的技

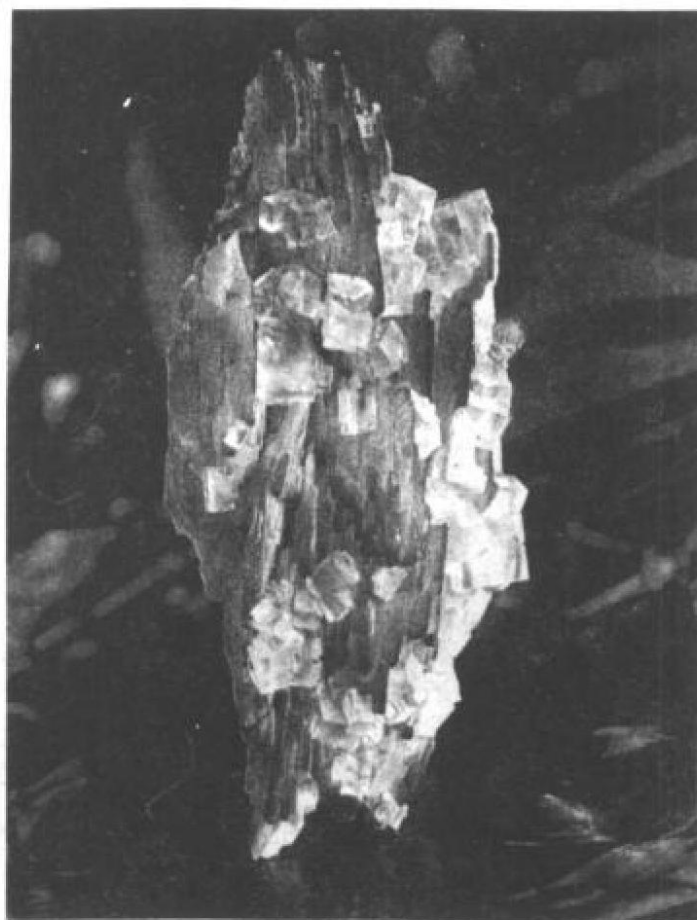


图 2.1 附有莹石的重晶石矿（摄影 Studio Hartmann）

术应运而生了。下面介绍气体色谱分离技术，用的是色谱仪。

图 2.2 即是此种机器的工作结果。这台气相色谱仪约值 5 000 美元。不同分子，连续流经沙子似的小粒时，由于不断被吸附和被脱附而分离开。小粒子把分子拉住，又放开，靠这种双重性，不同分子有了不同的平衡，因此以不同速度通过仪器。

载有这幅图的文章介绍了一组致力于新鲜可可香料分析的化学家的工作⁴。为什么人们要做这件事？在瑞士维威的雀巢公司的（Nestlé）实验室可能希望这么做。他们的化学家采集了 2 000 公斤的加纳产的可可，用水汽和二氯甲烷抽提其中的香料。他们把抽提物浓缩到 50 毫升，然后把它的馏分通入气相色谱仪。在图中的时间标尺上可以看到有 39 个峰。这些峰

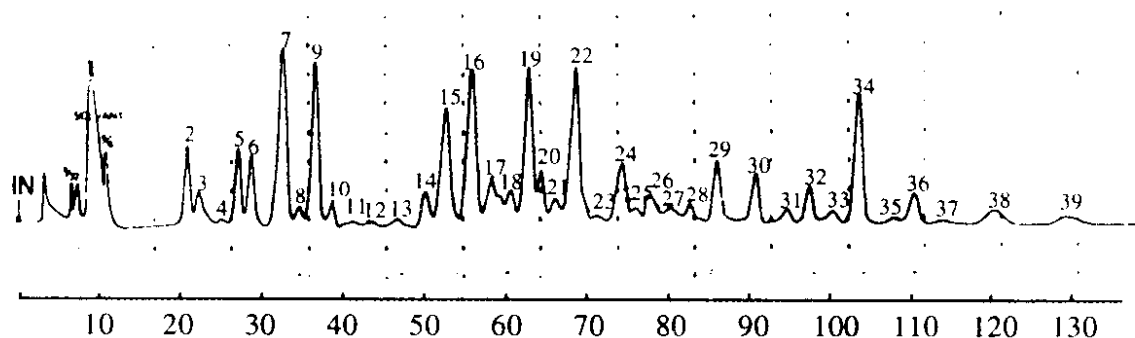


图 2.2 39 个峰，每一个峰至少代表可可香料中的一个化合物。横轴代表时间，以分计，代表化合物从色谱流出的时间。纵轴代表各化合物的相对浓度。重印自 J.P.Martion et al., *Helvetica Chimica Acta* 50 (1967): 1509 ~ 16.

的出现是在色谱内经历了许多次联合与分离的结果。这每一个峰至少是一种化合物；雀巢公司的化学家们至少验明了 57 个不同的化合物，其中的 35 个早先不知道在可可中存在。这个现实的世界真让人眼花缭乱。所有 57 个化合物（每个都是由许多相同的分子构成）不一定是可可产生香味所必需的。由此可见，天然的混合物是多么的复杂啊！

下一步任务是确定在每一个峰中是什么分子。在顺利情况下，如果它们的结晶纯净，那么用一种叫做 X 射线衍射仪的机器（约值 10 万美元一台），花上一周时间即可定出分子结构。

图 2.3 画的就是以结晶学方法测定的分子结构。这可不是要在可可香料中寻找的分子⁵。它有三个铈原子，据我所知，还没有人发现在可可内含有铈原子。这不是由于那种天然机体排斥金属，铁、铜、锰、锌、镁和稀有的钼及硒对生命有重要作用。尽管铈对汽车尾气处理器十分关键，但却不是生命必需的微量元素（34 节还要讨论）。我画出分子来，是为了说明人

们能够测定分子形状的细节。这幅图好像是“星球大战”。其中标出了一些数字，代表原子间的距离。你看！像这样的细节，也可以搜集得到。

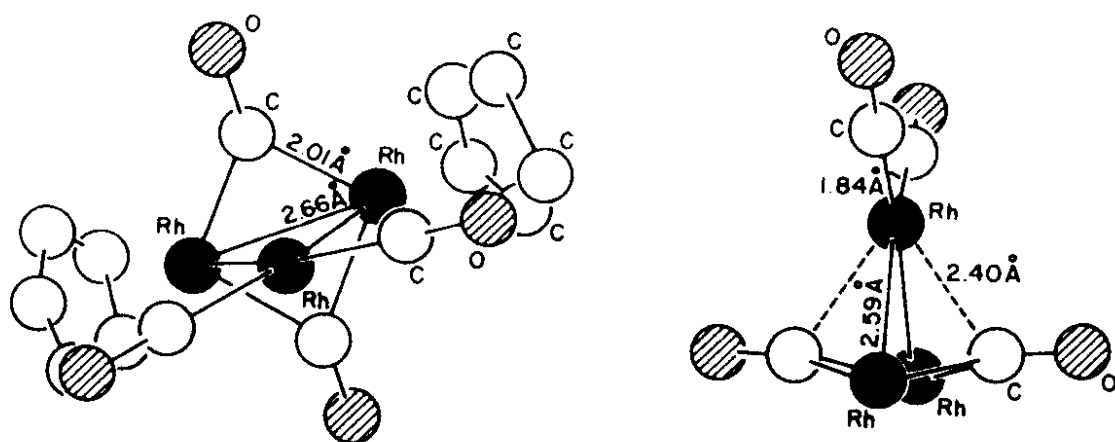


图 2.3 $\text{Rh}_3(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_4^-$ 晶体结构的两种观察图

3. 鼓 虫

分子常常不与我们合作。它们不是那么直接告诉我们它们的秘密。前节末尾我们写过 X 射线晶体学技术。我们使用这种技术需要较完美的小晶体，分子常常不能提供这样的晶体。让我讲一个故事，说明当某些化学家不能得到一种直接的晶体溶液时，他们是如何测定分子的结构。这个故事来自我的康奈尔大学同事的一项研究。一位是有机化学家捷罗·麦因瓦尔德，另一位是神经生物学家、昆虫学家和昆虫生理学家。他们一起致力于化学生态学，即昆虫的连络系统和防卫系统研究达 30 年之久。昆虫群体是最伟大的化学家。比其它生物更能干的是，它们成功地应用了简单的和复杂的分子，单纯地或群体地释放香水样的物质，进行觅食、防御、繁殖和行动！¹

在我的家乡伊萨卡附近，你可以看到图 3.1 那样的典型情

景。秋天是这里最好的季节，枫叶飘在池塘水面上，水面上有一些非常有趣的甲虫，如豉甲科的豉虫（豉甲科，Gyrinidae）。水面是它们独特的栖息地。用绳钓鱼的渔夫们很想模仿它们这种能力。豉虫的繁殖力强，所以艾思内推测，这些鞘翅目的昆虫可能有一种对抗捕食它们的鱼类、两栖类的防御机制。于是他开始研究这种机制。



图 3.1 伊萨卡的沙苏克丛林内豉虫生活的水池

（康奈尔大学 Thomas Eisner 摄）

图 3.2 是一只豉虫的详图。两个囊状的腺体开口于腹部尖处。当它们受到恐吓或虐待时，便会从中排出一种白色物质（图 3.3）。这种物质，对鱼类，也许对两栖类动物都是一种威慑因素，这样豉虫就免除了被吃掉的危险。

艾思内、麦因瓦尔德和奥普海姆从 50 只甲虫中分离出 4



图 3.2 豉虫（康奈尔大学 Thomas Eisner 摄）

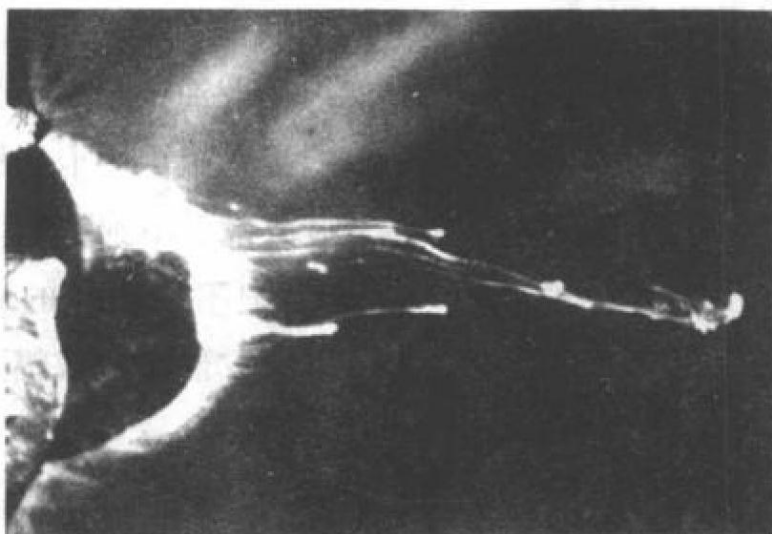


图 3.3 正排放防御物质的豉虫（康奈尔大学 Thomas Eisner 摄）

毫克的黄油状物。他们称之为“豉虫醛”（gyrinidal）。这 4 毫克物质你几乎都看不见。是相当相当小的一滴。但这 3 位专家用这 4 毫克物质测定了它的分子结构。这些黄油状物是昆虫的重要组成部分。

他们是怎么工作的？这个过程好像侦探故事²。他们先用一些物理方法检测。艾思内、麦因瓦尔德向他们本专业的学生

讲述他们的工作。他们讲课时用的是幻灯。图 3.4 是第一张幻灯片。

50 只昆虫（臀腹体）→4mg 黄油状豉豆醛

IR: 1680, 1663, 1640, 1618 cm^{-1}

UV: 238 (200 300); 325 (sh.) nm (EtOH)

MS: m/e $\begin{matrix} 234.12554 \\ 234.12556 \end{matrix}$ calcd. for $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_3$

图 3.4 豉虫醛的各种波谱学测定结果（摘自 J. Meinwald 的学术讲座）

我介绍这些数据时，有些担心，因为这里用了许多专业术语。但是我能解释究竟测量了些什么，为什么要测量这些，化学家们从这些数据得到的信息实质是什么。细节不是不重要，而是要表达方法的基本道理。我认为，通过本研究验证近代化学的可靠性是值得的。

众所周知，分子是极小的。如果把豉油中每一个分子放大到一粒沙子大，那么 4 毫克豉油就能把整个伊萨卡岛铺满，并向地下深入约 400 米。普通的光学显微镜看不到它们。用分光方法可以探测它们的结构。化学家把不同颜色的光透过分子，看分子对光的反应，这些反应包括它们吸收或辐射出某些光，由此来推论这个分子的结构。

从物质内部发出来的信号是许多“分光”的信号。从现象而言，信号代表着这些分光经历了什么样的历程。你可能很熟悉，拨动吉它弦时产生的声频决定于两个条件：(a) 振动弦的长度。这由音品决定。(b) 弦的粗细和材质。1 毫米直径黄铜弦能弹出什么声音，物理学家和工程师可以估算出来。试想，若有人从别处拿一把吉它放入一间屋子，这间屋子你又进不去，当有人进入这个屋拨动琴弦，那么，借助于弦的振动理论，从传出来的声音，你就能够推测这根弦的长度和粗细³。

IR 和 UV 代表红外和紫外分光学。这两种技术及相应的仪器，能选择光的波长或记下响应。第三个仪器是 MS，质谱仪。许多数字带有波谱学的专门符号。这是测定结果。图 3.5 是这些仪器中的一种——质谱仪。

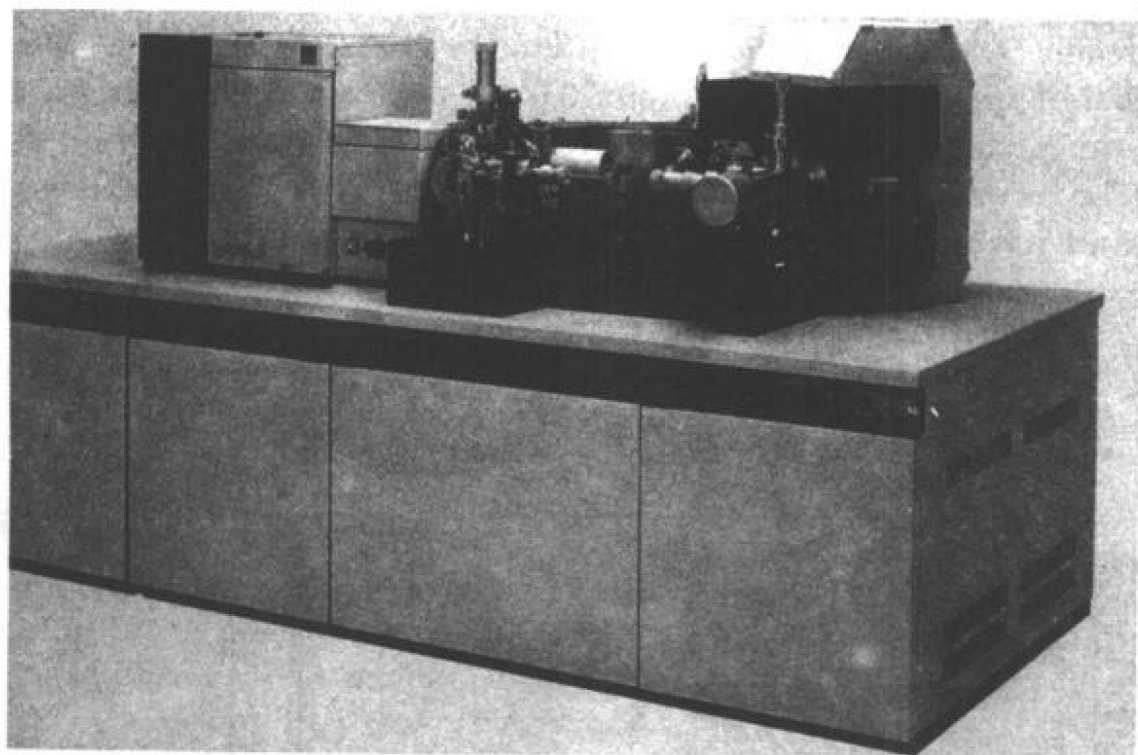


图 3.5 麦因瓦尔德、奥普海姆和艾思内研究豉虫醛所用的质谱仪
(日立产，型号 MS—80A)

红外谱仪和紫外谱仪约值3 500美元一台，而质谱仪是 22 万美元的一个大数。我强调这些数字，是因为想说明，是其他人负担了化学家的游戏费用。化学家们的游戏，使我们获得了豉虫和世界上其它事物的可靠知识。这是一种有益的研究，也是“弹玻璃球游戏”。出纳员知道，基础研究的费用是多么巨大。

这台最贵的闪闪发光的仪器，的确做出了它应有的贡献。至关重要，它称出了分子的重量。

它很仔细地告诉了我们，在豉虫醛中有 14 个碳原子，3 个氧原子，正好 18 个氢原子，不多不少。

但是化学家想要知道的不只是 $C_{14}H_{18}O_3$ 这个分子式。他们还想知道这些分子彼此是如何连结的，这个分子的形状如何。图 3.4 应用的其它两种波谱学方法仅仅提供了线索，但没能证明分子的结构，为了回答这个问题，麦因瓦尔德和奥普海姆接着用了另一台仪器，大约值 20 万美元，叫核磁共振谱仪，简称 NMR。用这台仪器测定了这个分子中每个氢的磁场。处于不同微环境中的氢产生不同的信号。图 3.6 中所看到的小尖峰，代表豉虫醛中有不同的氢原子。在磁共振成像（NMI）中应用了与 NMR 相似的技术。你肯定也会问，一台 NMI 仪的价值是多少。

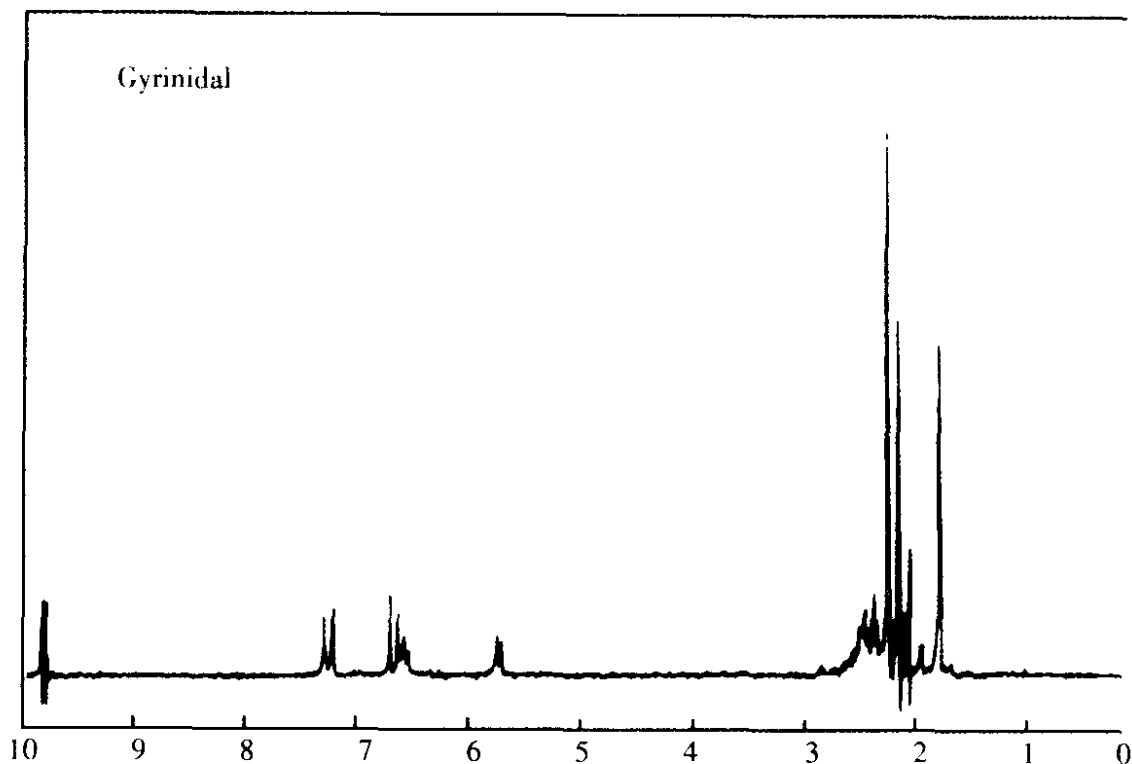


图 3.6 豉虫醛的核磁共振谱（NMR）

这里，我们探讨一下化学家是如何推理的：在图 3.6 的谱图中，9.97 处有一个峰，1.82 和 2.27 处也有峰。上面已提到，

峰的位值是由氢原子处在的环境决定的。不同的峰值代表不同的环境。康奈尔大学的同事早先曾研究过 1 000 多种其它分子，他们发现，9.97 处的峰来自与带有一个氧原子的碳相连的氢，即 HCO，而 1.82 的峰则是来自与不带氧只带两个氢的碳相连的氢，即 HCH_2 。峰与氢的关系像指纹对于人那样是一一对应的。把光谱或其它谱与结构相关联，于是化学家们把一段一段的结构拼凑起来，形成一个完整的分子结构。就这样，得到了图 3.7 所示的豉虫醛的结构。实践证明它是正确的。

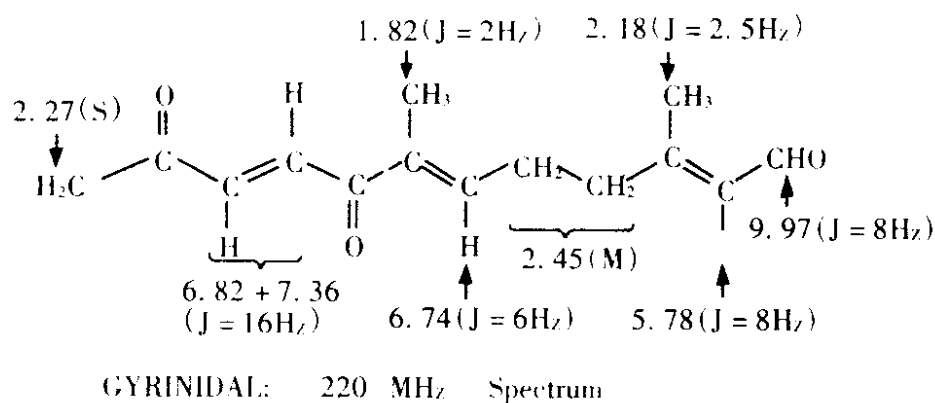


图 3.7 豉虫醛的推测结构，数字代表图 3.6 所示 NMR 峰的位置

结构测定的过程就是这样的。这是进行某些研究的出发点。必须说的头一件事，我以前暗示过，这种结构的指认很像是一个侦探故事。定出是什么原子，定出它们怎么连结，像是破一个案子。许多有用的证据，所有的峰，所有的谷，都是几十万美元的仪器提供的。可是单单靠这些峰、谷是证明不了什么的。它们只是线索而已。只有人的头脑，人的聪明才智，把这些线索联系、拼结，就像拼七巧板一样，像写一篇记叙文那样，最后得到了一个美妙的令人高兴的结果。这像是在受过训练的分子诊断者面前，展现了一个分子结构的故事。绝大多数情况下，在侦破“分子的案件”中，化学家都是胜利者⁴。

4. 驳斥还原主义

有机化学家和无机化学家为了确定豉虫醛的结构，运用了他们的聪明才智，费了不少心血。他们使用了各种测试方法，并对结果加以解释。实践这种艺术的化学家，粗略地知道每一种谱学方面包含的物理学知识，然后他通过类比方法应用这些物理学知识观察着，发现许多其它化合物在光谱中的某个位置上，有这样那样的峰，对某些人而言，这些好像并不是真正的认识。他们会说，你应当钻一钻物理学，以辨明来自事物内的信号背后是什么样的机理与原因，然后真正地计算一下它们的结果。直到你明白为什么那个峰应该在 9.97 而不是在 9.87 或 10.07……出现时，你才可以声明说，你真正“理解”了那个技术。

如果要求理解做到这种程度那还算不错呢！问题是，提出这种要求的人愈来愈后退，以至退到了还原主义者的泥坑。他或她会埋藏在一大堆物理学现象的资料中，想在这方面有所成就。我可能是无把握地推测，他或她不会解决很多结构问题。寻求答案的心理，受到精神和理智的约束，这将限制着对答案的寻求只能达到一定的层次。于是有些人陷得愈来愈深，异想天开地希望追求其它的知识。可是这些知识却不是真正解决问题的人所需要的！

这就使我们回到还原主义和认识方法上来了。科学包含不同的层次。各层次都有相应的认识水平和价值观。还原主义把高层次的认识还原为低层次。比如，从人文学开始，退到社会科学、生物学、化学、物理学，一直退到数学。在讽刺还原主

义的漫画中，有一个人妄想将天文学和社会科学用生物功能去解释，生物科学用化学解释等等。也许我们应该把这种哲学的开端归功于笛斯卡费，归功于他对奥古斯特·科姆和法国理想主义传统的精辟论述¹。

科学家把还原主义者的思想模式奉为他们的指导观念。这种哲学，与科学家的行动现实关系甚微，而且给社会上其它方面的科学家，也带来一种潜在的危险。

我以为，认识的实际情况是这个样子的：人类知识和艺术的每一个领域，都具有其自身的对于问题的理解。化学面对的问题，在某些方面说来，要比物理学面对的问题复杂些。人们所谓的认识，要像是在一个复杂的背景中，用那个领域内的各种观念，对诸多问题进行的讨论。如果你想否定它，否定这样的思考方法，你可以称它为一种“准循环的方法”。我不想去否定它。我以为，这种认识方法是表现人类能力完美的例证，它曾对伟大的艺术作品和科学的产生做过贡献²。

认识的方法有纵向和横向两种。纵向方法是把一种现象还原为较为深层的东西——古典还原主义。横向方法是在它自己的学科领域内分析现象，看待它与其它具有同样复杂性概念的关系。

让我以间接证明法说明还原主义的轻浮。假如你收到一封匿名信。信中有一页纸，写了威廉·布莱克“永恒”中的四行诗：

他把自己与欢乐绑在了一起
可是却毁坏了可以飞翔的生命
生命飞走时接受了他的吻
而他在日出的地方永存

我们知道，诗人写诗时在诗人的脑海里，读者读诗时在读者脑海里，在寄信人的脑海里，都有神经元一系列的放电，放电背后隐藏的是神奇、绝妙的生化反应，反应背后又隐藏的是化学与物理学。这样的知识令人惊异，令人向往。这些知识会使你获得许多诺贝尔奖。我需要这些知识，但不是为了理解那首诗。理不理解那首诗，我们都得在这个可怕而又奇妙的世界里活下去。布莱克的诗要从这首诗所用的语言，要从写诗和读诗人的心理活动加以理解。不是靠神经元放电去领会那首诗。

如果我们承认，在人性和科学之间有一个飞跃，那么我可以告诉你，甚至在两个“硬科学”之间，其关系密切到如物理与化学那样，也会有个飞跃，不能把化学的概念还原到物理概念。如果它们被还原了，它们许多有价值的内容便失去了。只有化学家才思索着像芳香性、酸性、碱性、官能团、取代效应这样一些观念。当人们试图把这些概念规定得太死板，它们就没有意义了。它们不能像数学那样单纯，不能那样“毫不含糊”，但对我们的科学却又有神奇的效用³。

还原主义常常被当做心理支柱，而不是真正有效的认识方法。例如，你可能会想，物理学家可能高兴与还原主义相处，因为物理学家更靠近于基础。可能数学家们更喜欢还原主义，因为数学家比物理学家还要接近于基础。人们可能会以为，物理学家对还原主义的态度是积极的。那你就问一问你身边的物理学家，他对还原主义是一种什么感觉吧！通常你得到的是一大堆消极的回答。“数学家是不实际的”，“他们不从物理学寻求灵感”，“他们不跟现实打交道”。因此，物理学家把还原的链条就终止在物理学，不愿再往数学还原。而化学家，把那根链条终止在化学，不愿再往下还原到物理学和数学。

而且，依赖于还原主义者的哲学还是一种潜在的危險。如

果把纵向的认识模式当成惟一的认识模式，那么在我们和艺术、人文学界的朋友间便会产生隔阂。他们很清楚，“认识”方法不只一种。处理双亲死亡，处理国家毒品，处理恩斯特·鲁德维希·基希内的木刻画，都不止一种方法。这外面的世界，只靠还原是对付不了的。如果我们硬要坚持，说这个世界是可以还原的，那么我们所做的一切，就等于把我们封进一只盒子里去。这个盒子里装的问题全被还原主义的认识束缚着。而且这只盒子小得可怜⁴。

5. 鱼、虫子和分子

刚刚对还原主义作了初步的批评，现在让我们回到麦因瓦尔德、奥普海姆和艾思内所做的工作上来。正如我们所看到的，他们确定了豉虫醛的结构。然后在实验室里合成了它。或者说是他们把它制造出来的。我们再回到合成问题。合成和分析，是化学里的两件大事，它们的重要性不相上下。这里我把在康奈尔大学做的研究，一项生物鉴定介绍出来。这个鉴定可以说明所合成的材料是否有活性。

在图 5.1 的左上方，有一条饥肠辘辘的大月鲈鱼，已经好几天没吃东西了。在它附近有一条小虫，小虫的身上涂了 $4/10$ 微克的那种合成物质（这样的数量是很微小的，没有显微镜是看不到 $4/10$ 微克的物质的）。这条鱼按一定的程序活动。你能看到虫子在它的嘴里（右上图）。这条鱼正在本能地冲洗着这条味道不正的虫子，同时做着鉴定（左下图），最后这条鱼认定，这条虫子不能吃（右下图）

这能证明些什么呢？没有。这没能证明合成的材料与天然

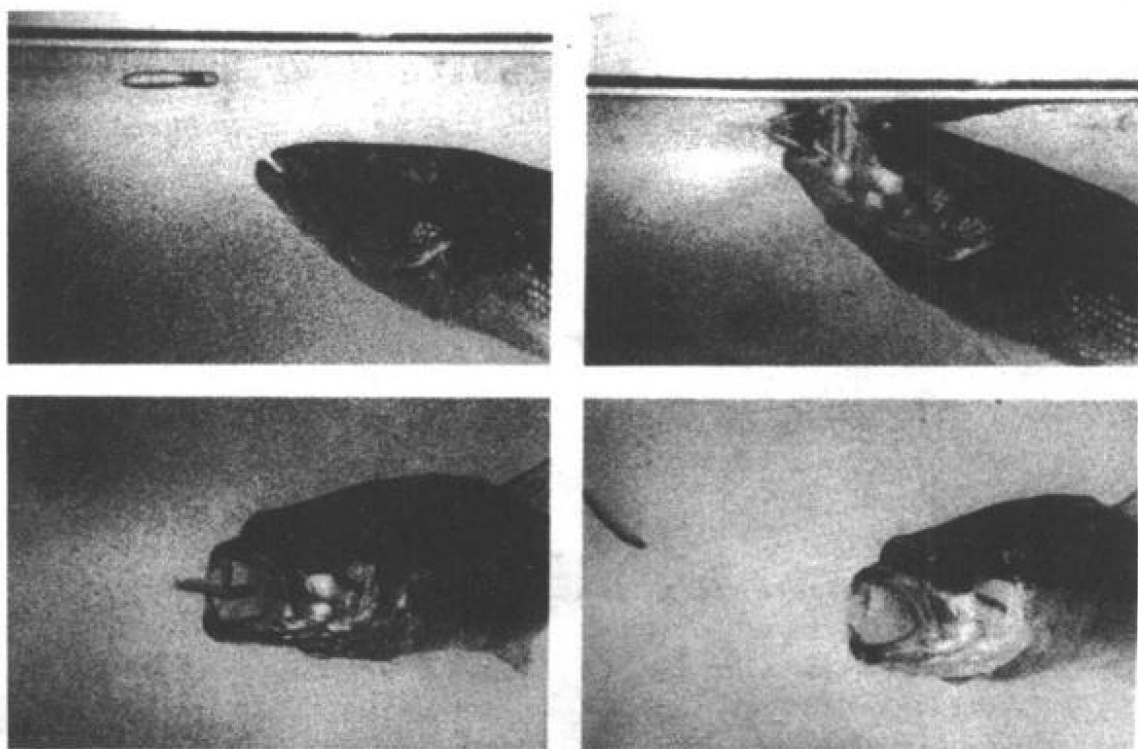


图 5.1 合成的致虫醛的生物鉴定 (Thomas Eisner 摄影)

的材料是否一样。是其它的试验完成了这项工作。但是，上述的生物鉴定却证明了这样一件事：这个合成材料是一个好的取食抑制剂。为了不断地探索可靠的知识，这无疑是一项有潜在应用价值的信息。它虽未能证明自然的和合成的物质的同一性，但对那些认为它们是同一的研究人员而言，这确是一个很大的鼓舞。能间接证明一项事物，所起的心理作用是非同小可的。追求可靠的知识，是一项艰巨的事业，需要耐心。这需要各方面的支持，而不单是对研究的空口允诺。

即使以后对化学的基本领域合成做较为详细的讨论，这里我还是要引用一个关于生物鉴定的故事。这个故事是由著名有机化学家约翰·康福斯所讲述的：

美国的一组科学家正在研究美国雌性蟑螂的性吸引素。他

们先用暖气流吹扫大量的蟑螂，然后把气流冷却。把冷却物提炼，从而获得极少量的活性物质。依据各种物理方法的测定，提出了这种活性物的假定结构（图 5.2）。

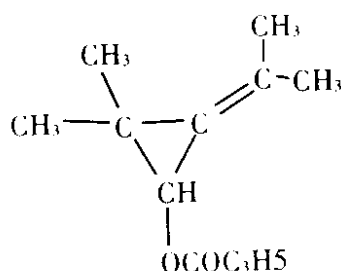


图 5.2 美国蟑螂性吸引素的假定结构（不是真正的性吸引素的结果）

就像现在一样，那时也有一大批化学家，如饥似渴地要去合成些什么，而这个结构产生的效应，如同是一条臭鱼招引了一大群苍蝇一样。这是一个不大的分子，人们想在新反应中用上它，因此合成它的理由是堂而皇之的：自然界中这种物质很难得到，因此如果从别的途径获得这种物质，或许对瘟疫的控制发挥不可估量的作用。3年之内，报道了6种合成方法。有两个是成功的，其余的虽然失败了，但还是值得敬佩的，因为这些方法都很精心。分子是没问题的，它真的被合成出来了，由分子形成的化合物便可容易地生产出来。惟一的一个暗礁留下来。由于提出的结构是错的，所以按结构合成的材料没有活性。我认识的一位女士在那时评论说，尽管这个分子在吸引雄性蟑螂上不行，但它却吸引了一大批有机化学家……这样说或许是善意的：这里所进行的合成最后证明了那个结构的不正确¹。

6. 辨认它们

现在回到罗沙蒙·斯密思的小说《孪生子的生活》。詹姆斯和卓那森气质上的差别大得不能再大。他们真的是这样吗？莫里落入了他们俩的情网。在那本书中，关于莫里第一次遇到这对孪生兄弟的重要时刻，斯密思这样写道：

兄弟俩中有一个向莫里跑去；另一个也开始跑上去，并超过了第一个。这是两个高个子、大块头、宽肩膀、黑头发的男人：相同的外貌。但他们真的是一样吗？莫里从前一直没看见他们在一起过。她从未经受过像这震撼肺腑的打击。她以一种最原始的心态回忆着对这对孪生子的恐惧；脑子里闪现出关于孪生子的迷信：在出生时，就要把孪生子的一个或两个杀掉。但怎么把这两个家伙辨认开呢？再者说，没有这哥俩的应允和合作，怎么会实现呢？¹

确实，没有他们的应允与合作，如何能分辨清他们呢？化学中的一个基本矛盾，从一开始就有这个矛盾，这就是孪生子的矛盾：相同与不相同，又是又不是自己。这就是同一性问题。这种双重性，连同我们将要考察的其它双重性，是推进科学的动力。但由于它深深触及到我们的心灵，不知它能不能做到这一点？

7. 同分异构现象

我们再专门谈一谈化学中的同一性问题。经过许许多多的思索和努力，我们已经知道，所有的物质是由分子组成的，而分子又是由原子构成的。一些物质就组成而言是纯原子构成的，或者说，它没有分子，如氦气和氩气。某些物质只含一种元素，它的原子可以简单的或复杂的方式连结。如金属铁中的铁原子、石墨或金刚石中的碳原子。但大多数的物质是分子构成的。分子是以键相连的固定原子组合¹。

图 7.1 是一个化学图表——门捷列夫元素周期表。世上大约有 90 种天然元素，15 种以上是放射性的人造元素。如果只有这 105 种元素，这个世界就太单调了。世界是如此之美，每一平方米土地都非常丰富多彩。这个世界的每一件东西，无论是糖、阿斯匹林、DNA、青铜、血红蛋白……都是分子组成的；它们的色彩、化学特性、毒性均可加以复制。这不仅是因为它们的原子组成相同，而且原子之间的连结方式也相同。

原子之间的那种连结叫“键”。原子之间确实连结着，它们之间不是随随便便的耦合在一起。原子之间从相遇到相爱，遵守着一定的法则。比较典型的情况是，碳原子与其它 4 个原子连结。氢原子与另一个氢原子配成对，也就是连结。然后，在两个碳之间做这种游戏。因为对于一个碳而言，不能产生 CH，至少不能产生很多的 CH，因为这样不能满足 C 原子的成键欲望，这样，CH 就很活泼，不稳定。只有甲烷 CH₄，是一个碳在做游戏。人们也可以让碳之间形成 C—C 键。这种建设性的游戏是从碳氢化合物（烃）开始的。烃的系列有：甲烷、

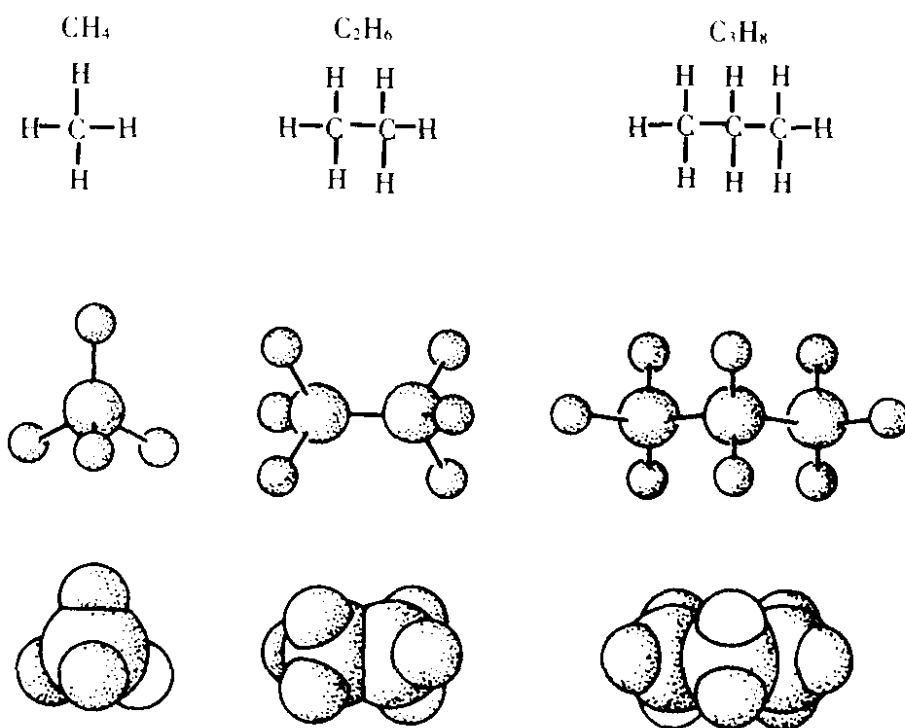


图 7.2 甲烷、乙烷和丙烷的三种表示：

化学结构、球—棒模型和空间充填模型

别。请注意，差别不大。但也足以引起性质上的不同，如挥发性不一样。另一个性质差别是燃烧时产生的热量不同。这两种物质都是石油的组分。

这种现象称为同分异构；有相同的分子式，但结构不同。搞清同分异构现象是 19 世纪化学上的一个胜利。随着原子数的增加，同分异构的可能性也剧增：丁烷有两个异构体，戊烷有三个（图 7.5）。

异构体的数目随原子数的增加以疯狂的方式而增加。从链烷烃表格可以看出这一点。链烷烃是碳氢化合物中的一类²。生命过程中难得有这么小的分子。血红蛋白，以后我们会反复谈到这个分子。它的分子式是 $\text{C}_{2954} \text{H}_{4516} \text{N}_{780} \text{O}_{806} \text{S}_{12} \text{Fe}_4$ 。由此我们可以看到，这个天然分子的异构体的数目是相当可观的！

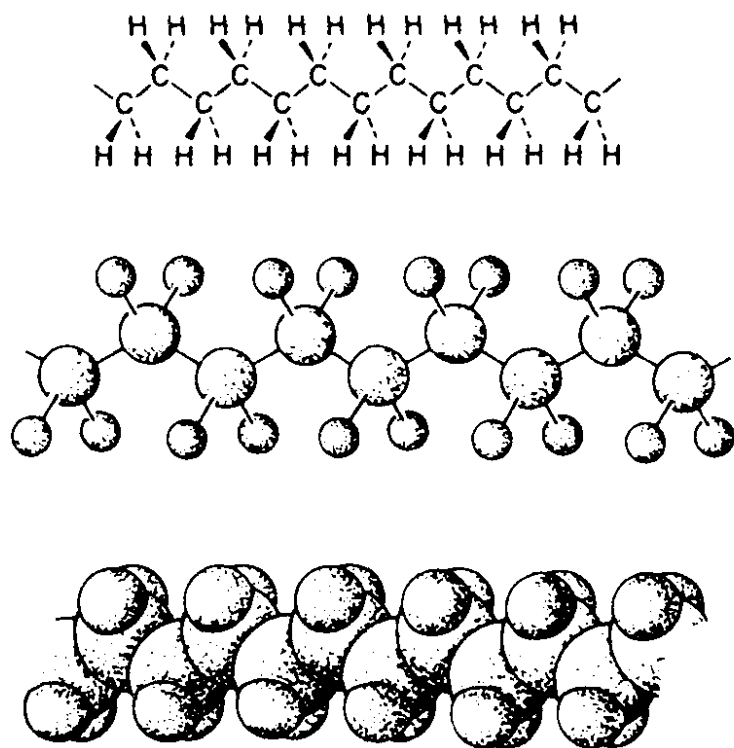


图 7.3 聚乙烯 $(\text{CH}_2)_n$ 的三种表示

在我们为自然界那极端的复杂性苦恼之前，我们需要松弛一下，停下来，体会体会这样一个问题。这个问题我们前面已提到过：比如像人体是需要这样的高度复杂性，此外世界上还有别的事物，它们的功能也是十分多样化的。不仅如此。事物由于有差别，所以事物的种类才层出不穷；简单，只能使我们懒惰的头脑感到舒服，但却不是现实生活的真谛。

同分异构不只是结构上的同分异构一种类型。还有几何异构现象。图 7.6 画的是 2 个溴原子取代的乙烯产生的两个化合物。注意，两个 $\text{C}_2\text{H}_2\text{Br}_2$ 异构体中原子连结的方式一样，但从几何角度观察，是两种化合物，其一两个溴原子在其中相邻。在另一分子里，两个溴则相对立。

在视觉系统内，视网膜的视锥细胞和视杆细胞内，光的能量引起网膜分子的一种几何异构体变成另一种几何异构体。这个转变与二溴乙烯两个异构体间的转变没有本质的不同。但在

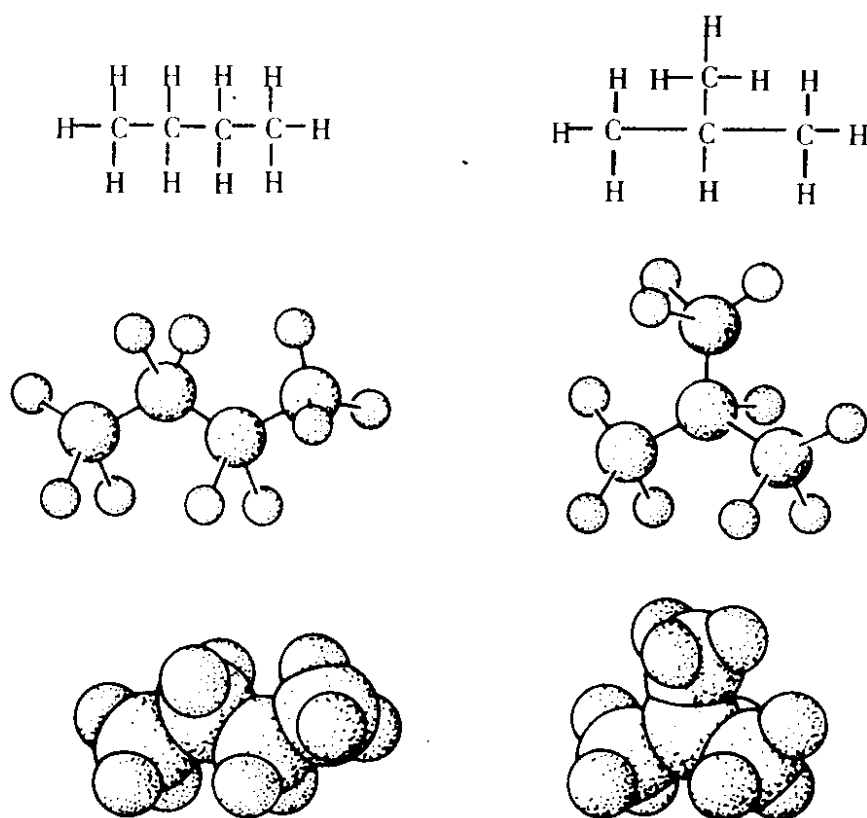


图 7.4 丁烷两个异构体的几种表示

网膜分子异构体转变时，触发了一个神经脉冲，然后又变回原来的几何异构体，准备接受下一个光子的刺激。

还有一个地方，顺式 (cis) 和反式 (trans) 关系很大。这就是我们对脂肪的糊涂认识。脂肪是长链分子，看似聚乙烯的一个片段，在链的中部具有一个或一个以上的双链，在链的末端有一个 COOH (羧) 基团。在双键处可能产生顺式或反式排列；顺式异构体外表有些扭曲，反式异构体有些接近于线条形状。这些几何上的差别导致生物活性的不同效应。反式脂肪酸增加血液中的低密度脂蛋白 (LDL)，它是对人体不利的。而且反式脂肪酸减少“好”的胆固醇 (HDL)，这就是为什么“反式不饱和” (还有饱和的) 脂肪对我们健康不特别好的原因³。

微乎其微的几何细节却成了关键，主要因为我们的身体很在乎这样的细节。

$C_n H_{2n+2}$ 烃的异构体数目

分子式	异构体数目
CH_4	1
$C_2 H_6$	1
$C_3 H_8$	1
$C_4 H_{10}$	2
$C_5 H_{12}$	3
$C_6 H_{14}$	5
$C_7 H_{16}$	9
$C_8 H_{18}$	18
$C_9 H_{20}$	35
$C_{10} H_{22}$	75
$C_{15} H_{32}$	4 347
$C_{20} H_{42}$	366 319
$C_{30} H_{62}$	4 111 846 763
$C_{40} H_{82}$	62 491 178 805 831

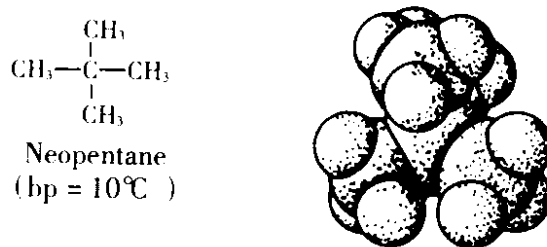
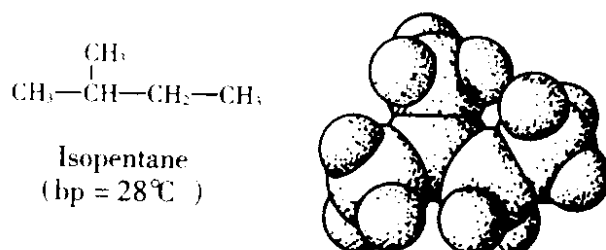
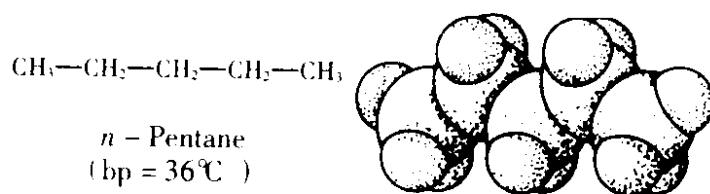


图 7.5 三种戊烷。沸点 (bp) 的差别示于图内



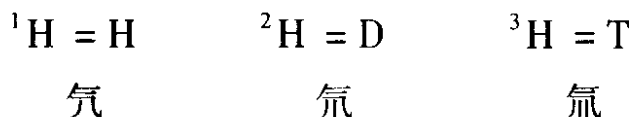
图 7.6 顺, 反 1, 2-二溴乙烯的几何异构体

8. 有两个相同的分子吗?

世界上存在一些小客体, 它们为人们了解和喜爱。在一小杯水中, 存在着多得惊人的水分子, 约 10^{24} 个。这些水分子全都相同, 难道不是吗?

不全是。于是我们不得不关心起同位素来了。同位素是元

素的原子的变体，其原子核不同（质子数相同，中子数不同），但电子数相同。氢有三种同位素：普通的氢（一个电子绕着由一个质子构成的核运动）；“重”氢，又称氘（一个电子绕含一个质子和一个中子构成的核运动）；最后是氚（仍然是一个电子，但核由一个质子和两个中子构成）。在同位素的正式命名中，质子和中子的总数作为上标写在元素符号的左上角。由于在原子质量中，质子和中子的贡献占绝对优势，因此同位素的重量不同。一个氘（也称重氢）原子约为普通氢的两倍重。而氚是其三倍重。此外，氚是放射性元素，它的核会自然裂变。



我们知道了同位素在质量上不相同，那么同位素在化学上也不相同吗？是不同。但这种不同与下面情况相似。比如张三和李四是两个人，但当他们做手术时，对于那位要在他们心脏旁边寻找主动脉的外科医生来说，他们没有什么不同。

化学并不取决于原子核的性质。值得庆幸的是，化学反应的能量比进行核反应所需要的能量小得多。化学主要与原子中的电子有关。比如日常生活中的许多奇迹，像能够携带氧的血红蛋白，瓦斯炉的燃烧，都是与原子外层发生的作用有关。在那里电子漫游并且相互联络感情。

氢的化学作用由绕核的电子数决定，这个数目与质子数相等，与中子的数目无关。

因此，分子是由同位素混合存在的元素构成。这恰恰是相同与不同的精彩例证。分子的同位素变体具有的差别足以让人们可以利用这些差别测出这些变体的存在。花几千美元就可买到一台简易质谱仪，把它们测出来。上面我们曾提到过质谱仪。但是这样的差别仍是无关紧要的，也就是说，他们的化学

性质几乎完全相同!¹

我们研究一下水。在地球上存在的氢同位素 H、D、T 和氧同位素 ^{16}O 、 ^{17}O 和 ^{18}O 的自然丰度如下²：

H	99.985%	^{16}O	99.759%
D	0.015%	^{17}O	0.037%
T	$10^{-20}\%$	^{18}O	0.204%

那么，这些丰度是如何产生的？太阳系及行星形成的特殊历史告诉我们，同位素的比例是在宇宙形成的初期，在核燃烧过程中确定的。在广漠的星系中，在许许多多太阳系的行星上，同位素的比例差别就很小。同位素很丰富，这是自然界的恩赐。它们随地理位置变化很小。放射性氟的寿命很短，其半衰期为 12 年。因此在核燃烧初期产生的氟已不复存在。当今世界上的氟全是由射到地球上的宇宙线创造的。

由于同位素的存在，自然界不只存在一种水分子，而是许许多多种，精确地说，有 18 种，6 种画在图 8.1 中，6 种含 ^{17}O

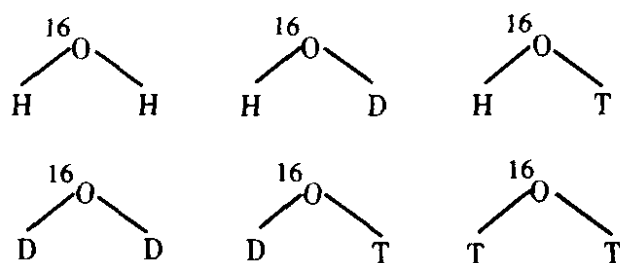


图 8.1 原子质量为 16 的氧构成的 6 种同位素分子的，还有 6 种含 ^{18}O 的水分子。

计算同位素分子的相对丰度是件容易的事。同位素分子 (isotopomers) 指的是组分原子为不同的同位素构成的分子。现举一个相对丰度的例子： H_2^{16}O 最常见，在一小杯水里， H_2^{16}O 是 H_2^{18}O 的 99.8 倍，而 T_2^{17}O 最少，平均说，在一杯水，甚至在地球上也找不到一个这样的分子。

所有这些都是天然的水。喝纯的 $T_2^{17}O$ ，对健康有害，这不是由于它的化学性质所致，而是这种分子有放射性。在普通水中存在的少量氚水伴随我们进化了几百万年。部分地由这种放射性诱发的变异，是现今人类复杂生存环境的必要条件。

存在两个完全相同的分子吗？当然，在一小杯水中， 10^{24} 个水分子中有 99.8% 的水分子相同。这种相同程度是很大的。

水太简单，我们讨论点儿复杂的。比如活组织，血红蛋白，一种蛋白质。血红蛋白包含着大量原子，准确些说，有 2 954 个碳原子，4 516 个氢原子，780 个氮原子，806 个氧原子，12 个硫原子和 4 个铁原子。碳有 3 种同位素：丰度最大的 ^{12}C ，还有 ^{13}C 及 ^{14}C 。如上所述，氢和氧也各有 3 种同位素。氮有两种同位素，硫有 4 种，铁也有 4 种（血红蛋白中的 4 个铁原子是血红蛋白分子产生活性的关键）。这样一算，血红蛋白的同位素分子数目就是天文数字。（哈！为什么不就叫它为“化学数字”！）估一估组合数，对于这样大的分子，人们可以得出这样的结论：就算我们取无限大数目的分子作为我们考虑的范围（比如说一滴血，它有 10^{17} 个血红蛋白分子），在这滴血中，找出两个在同位素细节上都相同的血红蛋白分子的机会是非常非常小的。海宁·霍普曾建议过我讨论这个题目，他把这个称之为“化合物的个性化现象”。³

所以对本节标题的回答是否定的。“对于非常大的分子情况，找不到两个相同的分子。就像不会有两只一样的波斯猫一样”。在化学上或生物学上，这有什么重要性吗？也是否定的。它们的化学（以及对人类的利与害）是相同的，尽管会在同位素的组成方面有区别。它们不同，但这个不同关系不大。就好像我家院中落下的枫树叶子，当我想用耙子把它们扒在一起时所感到的差异。

9. 在黑暗中握手^①

在差别的王国中，很微妙的是手征性，Chirality，它来自希腊字 Cheiros。一些分子以不同的镜—像形式存在，相互关系如左右手。分子互为镜像关系的化合物，可以有许多客观性质相同（不是所有性质），像熔点、颜色等。也有一些性质不同。比如，左旋的分子与右旋的分子会产生相互作用。我们的身体里就存在这种情形。对映体指的是手性形式不同的手征分子。对映体可以有非常不同的生物学性质。镜像形式可能是甜的，而它的对映体像形式则无味。包括互为镜像两种分子的啡是一种效果差的镇痛药。

早在巴斯德（Louis Pasteur）研究微生物并发明巴斯德灭菌法之前的 1850 年，年仅 26 岁的他就提出了手征性问题。他着迷于旋光性研究。他把旋光性与本应相同的两个化合物却不同这一奇怪问题联系起来。自然界的模糊细节和朦胧是通向这个世界内部的钥匙。这是自然界的本性。时至今日，旋光性仍呈现着神秘的色彩。19 世纪初，在法国，发现了某些物质能把偏振光的偏振面加以旋转。光是一种波，它在时间和空间中传播，沿电场和磁场振荡。普通的光，其波形振荡发生在所有平面内，经过过滤可以得到平面偏振光，偏振光仍然是光，也具有颜色和强度，不同之处在于，在平面偏振光中，构成这种光的电场和磁场受到限制，只在一个平面内振荡。能从普通光

^① 此节取材于“抚摸方法”，载 R.Hoffmann 和 V.Torrence 合著 *Chemistry Imagined* (Washington, D.C: Smithsonian Institute Press, 1993), PP.95 ~ 99。

产生这种特殊光的滤光片称为偏光镜。太阳镜和一些飞机的窗户，常采用这种材料。普拉罗公司靠偏光镜发了大财¹。

有许多能旋转偏振面的化合物。当你让某一个平面内的偏振光通过化合物晶体后，这个光被偏振为另一个平面内的偏振光。法国科学家曾观察到，镜像石英晶体以其特有的方式把偏振面向相反的方向旋转。

与此同时，在法国的另一文化领域——造酒业升起了一个疑团。或许你曾见到过，在白葡萄酒的瓶塞上生长着精美的无色晶体。这是造酒业的一种产品——酒石酸盐。在酒桶和发酵罐里这种东西更多。这种自然产生的物质与大多数生物分子一样具有旋光性。在发酵的另一阶段，可以分离出一种物质——外消旋酒石酸。外消旋酒石酸与酒石酸的原子组成完全相同，但没有旋光性，而酒石酸有。这又是一种相同与不同的情形。

巴斯德重结晶了外消旋酒石酸盐。在显微镜下观察晶体时，他注意到，所取盐类由两种非常相似但不能重叠在一起的不同种类晶体构成。他用镊子仔细地把互为镜像的两种晶体分开，左手性的放在一边，右手性的放在另一边。然后把两种晶体分别溶解，得到的溶液能把光的偏振面向相反的方向旋转。一种是顺时针方向旋转，另一种是逆时针方向旋转。有一种与自然界存在的酒石酸的旋转方向一致。

外消旋酒石酸是由旋光性的酒石酸与其对映体按 1:1 构成的混合物，这两种成分不只是在晶体形状上有差别（这一点我们现在才知道，是一种偶然情况；最经常的情况是，右旋的和左旋的混合物共结晶成为一种没有旋光性的物质）。右旋的和左旋的物质不仅其晶体有旋光性，它们的溶液也有。这意味着不仅尺寸上算是大的晶体具有手征性，而且存在于溶液中的微小分子也具有手征性。

化学史上一个戏剧性的时刻出现了。法国旋光研究院院长 J·B·比奥特怀疑巴斯德的报告。巴斯德被召来重复他的实验。比奥特照着巴斯德的描述制备了外消旋酒石酸。巴斯德在比奥特的注视下在显微镜下把晶体分拣开。比奥特把分开的晶体溶解后，亲自测量了旋光性。这个知识是可信的。知识的可信来源于实验的可重复性。

又过了四分之一世纪，两位 20 多岁的化学家，莱顿的范·荷夫 (J.H.van't Hoff) 和斯特拉斯堡的 J·A·勒贝尔 (J.A.Le Bel)，以他们杰出的工作，在分子水平上解释了旋光的本质。他们提出一个模型，说碳原子是“四面体”，即碳原子的四个键按正四面体的方向排列 (图 9.1)。

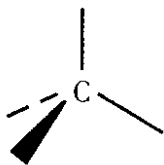


图 9.1 四面体碳原子

这就是化学家用于描述三维分子结构的直观法则，是基本的法则：实线表示在纸平面内，虚线在纸平面后，楔形线在纸平面前。

假定碳是四面体形状，现在我们考虑形成镜像的可能性和特点。如果环绕着碳原子的四个取代基中，只有一个，或二个，或三个不同（做化学合成经常要这样做，把分子的一个片段换成别的片段）时，镜子前的分子与它的像是相同的。但是若四个取代基都不同时情况则不同了。如图 9.2：

这是物与像的关系，左边的分子与右边的不同。一个方便的鉴定方法就是试着把镜前分子与像分子重叠。如果把两个分子的 a 和 b 叠上，则 c 和 d 就叠不上。如果把 a 和 d 重叠上，c

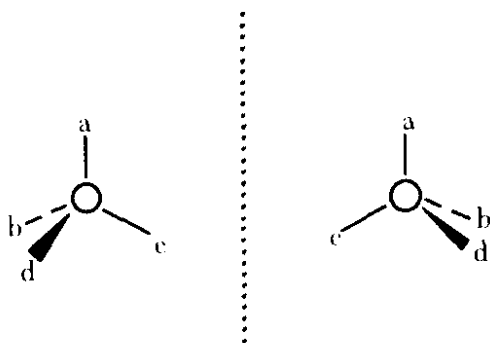


图 9.2 不可重叠的镜像

和 b 就叠不上。图 9.3 显示，想去重叠那些不能重叠的分子是徒劳的。具有左、右手形式性质的分子称为手性分子 (chiral)。

涉及到手时情况如何？乍一看也许不明显。手有拇指、四指、手心和手背。这些角色的作用很像区别对映体的那些化学基因 a、b、c 和 d。手上有许多细节（指纹、生命线），同样，分子中也有许多细节。一只手也好，一个含有碳的分子也好，它们的拓扑学（或者空间结构）从本质上说，都是用四种符号来描述的。

如何分离镜一像分子？像巴斯德那样把它们晶体加以挑选？现代人不愿意这样干了。另一方法，也是巴斯德设计的，是用对映体混合物培养活有机体。细菌可以专门同化一种手性分子而把另一种手性分子分泌出来。但是有些分子细菌不吃。下面一段摘自一部安东尼奥尼尚未制完的影片，这个情节是最能通俗地说明“光学识别”的了：

你，一个右撇子，正准备进入一个暗室，其中充满模特的左手和右手。如果你不能分清它们，你就会遇到麻烦。你不会有问题。于是你开始与这些假手握手。如果你握起来很顺手，你就把这只假手放在这

边，如果握起来别扭，就把它放到另一边。

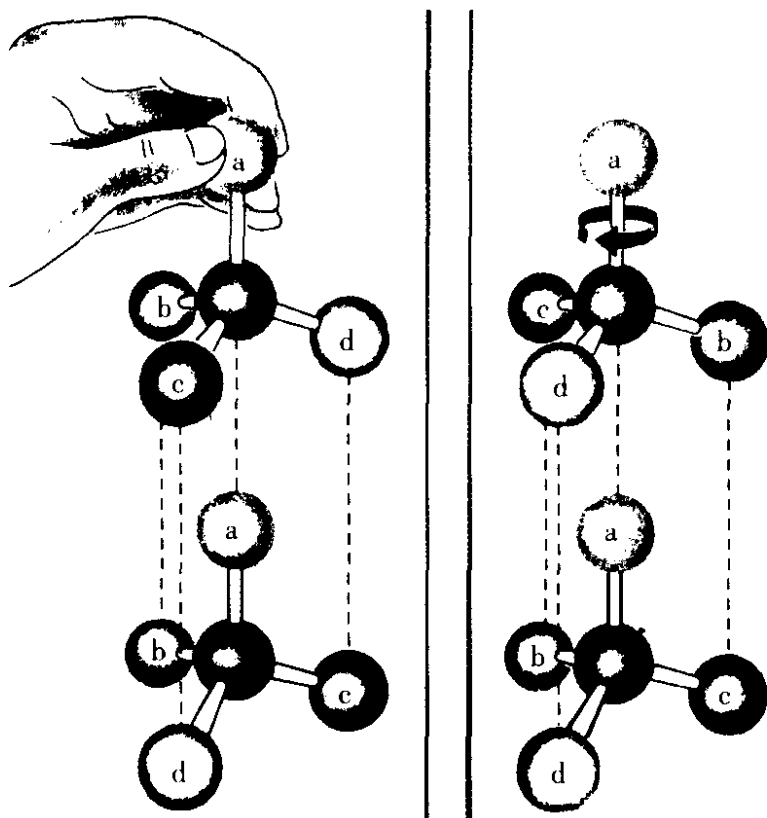


图 9.3 尝试重叠不能重叠的镜像分子

(引自 J.D.Joesten, D.O.Johnston, J.T.Netterville and J.L.Wood,

World of chemistry, Philadelphia: Saunders, 1991, P.363.)

在识别中，往左、右手性分子的混合物中加入一个手性试剂。这样产生两个在物理性质上不同的化合物，右手握左假手产生的化合物，在外形上不同于右手握右假手产生的化合物。而且这两个化合物也不呈为镜像。因为物理性质不同，它们可以分离开。把它们分开后，接着进行一系列反应，把化合物打碎，于是我们分别得到了左、右手性的产物。

区别左与右不是一件小事。伟大的艺术史学家海恩利希·伍夫林说过，艺术家们在介绍作品时，常因为放错了幻灯片而感到尴尬。当镜像出现在屏幕上时，观众说：“放反了！”。伍

夫林继续说到，我们的确要停下来问一问我们自己：一个没有缺陷的“像”，一个反写的字，一个左撇子军队，以及不分左右的图画，为什么我们一定要认为它就对，它就不对呢？²



图 9.4 拉斐尔的“西斯廷圣母像”。哪一个镜像？

依据对欧洲重要作品（如图 9.4）的详细讨论，伍夫林强有力地论证了艺术家和观众间共有的法则，即又有深层心理因素，又受文化约束和鉴赏方式的影响。

左和右在生物学上关系重大，因为人是分子组成的，因而

也有个手性的问题。人体蛋白质像暗室中的假手。通常，蛋白质对手性分子的反应不同。图9.5表示d-和l-香芹酮（两个对映体）的三维及二维结构。d-香芹酮可从香芹及莳萝的种



哪一个镜像？

图9.4 附图

子里分离得到，l-香芹酮从薄荷中制取。它们的气味像香芹或薄荷。这些植物的气味与味道来自这两种对映体。不论这些对映体是从天然物萃取而来还是由实验室合成而来。对映体的

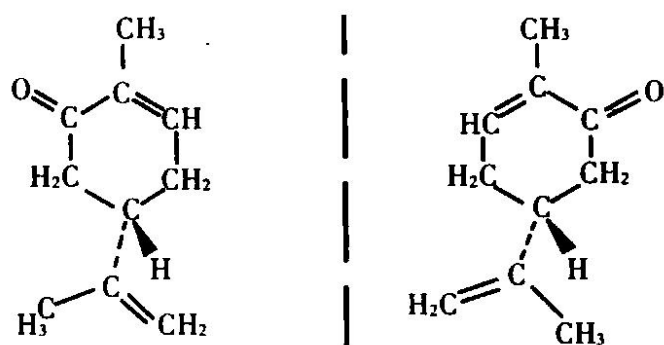
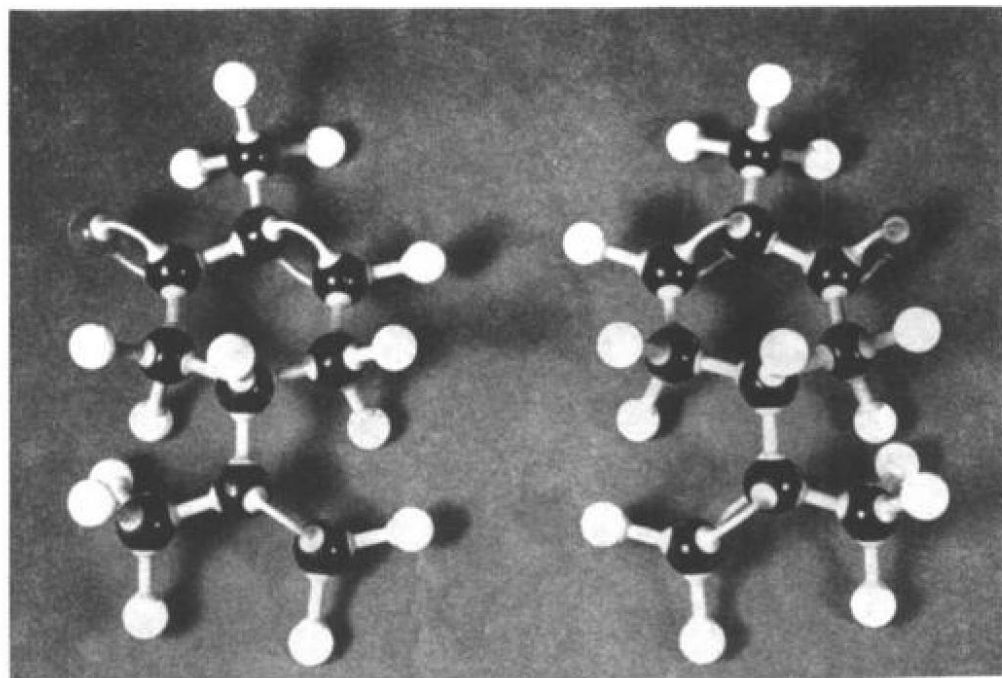


图9.5 d- 和 l- 香芹酮球棒模型 (上) 和结构式 (下)

(McGill University, David N. Harpp 摄影)

气味不同，这启示我们，人类的嗅觉接受器是手性的分子，像一只左手或右手手套。我们的接受器可以分别出左手性或右手性。

对映体样品之间外表看去没有什么不同（图 9.6 左侧）。但对于我们的鼻子，对偏振光而言，它们是不同的。它们被当做香料加入牙膏或做为泡泡糖的增味剂（图 9.6 右）³。

现有手性药物的疗效，只是由两种手性分子中的一种提供的。有时两种对映体都有效果，但其中一种稍带毒副作用。D-青霉素胺即是一例。⁴ 此药广泛用于风湿性关节炎的治疗。在第 27 节我会讲述另一个手性药物的不幸故事，这个药物就是沙力多迈⁵。



图9.6 d- 及 l- 香芹酮药品，天然或合成品
(McGill University, David N. Harpp 摄影)

10. 分子模拟

分子世界中存在着如此大量的复杂问题，以及由此引发的把分子区分开的问题。如何区分 A 和 B，如何区分左手与右手？如何区分朋友与敌人、自我与非我？识别、故意破坏、欺骗都是关键的。这是人体中的一些毒物在分子层次上发生作用的方法，也是许多药物起作用的方法。

好了，你说为什么不是这样呢？模拟也曾为雅可比使用过。他在母亲的默许下，使用香料及抚摸的方法蒙蔽其父以撒

(Isaas)，并且骗取了他父亲给其兄以扫 (Esau) 的祝福 (参见《圣经》)；而另一次欺骗 (木马计) 则导致了特洛依 (Troy) 的失败。这两次行动的意义是积极的还是消极的，取决于你的看法，但不论你怎么看，这两次行动在历史上是十分关键的。化学也会有欺骗，下面列举 4 个有关天然和合成的例子。

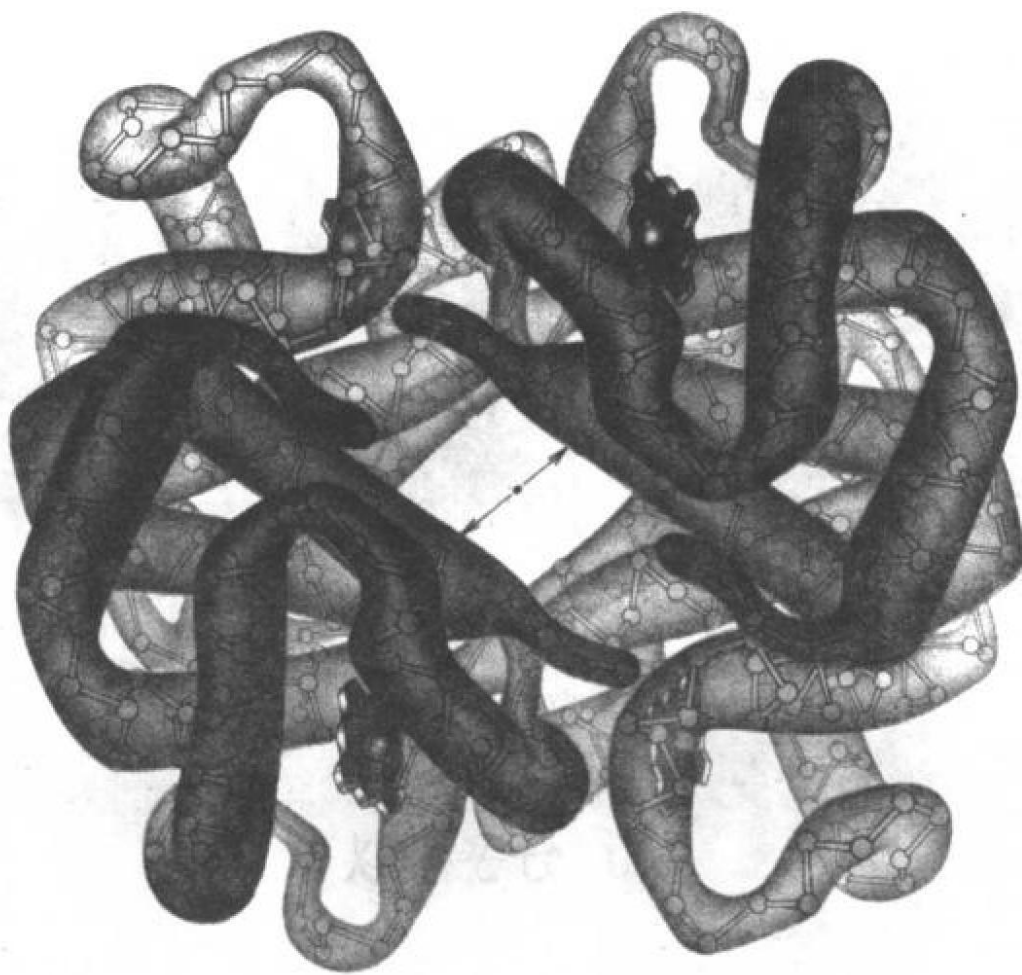


图 10.1 氧化形态的血红蛋白 (Irving Geis 绘)

1 血红蛋白是一个巨大的蛋白质，它能把氧从人体的肺部输送到细胞中去。图 10.1 是这个庞大的分子的示意图。顺便说，我们对这个分子的了解要比其它具有同样复杂性的生物分子更为详细¹。血红蛋白是由 4 个紧密配置的部分或“子单元”组成。值得注意的是，在胎儿发育过程中，这些子单元

发生两次变化，从而最适于对氧的吸收。

每一个携氧的子单元是一个约 440 个原子的卷曲链，即由氨基酸构成的肽。穴居于多功能卷曲链的臂膀中有一个扁平的分子单元，血红素（heme，它们是 α_1 和 α_2 、 β_1 和 β_2 ）。它们的中心各有一个铁原子，氧 O_2 就结合在上面。在每一个子单元里，围绕这些扁平单元的蛋白折叠成为一个口袋，它甚至还配备了一个门，导引着氧的出入，并帮助氧连接到铁原子上。

血红蛋白的进化与完善显然是在缺乏一氧化碳的情况下发生的。后来，人类出现了，于是由我们自身以及汽车带来的一个问题，那就是不完全燃烧问题。这个问题造成局部环境中一氧化碳浓度较高，一氧化碳进入血红蛋白的口袋与血红蛋白中铁原子结合。一氧化碳与铁原子的结合能力是氧的几百倍，被一氧化碳结合满了的血红蛋白失去了携氧的功能，细胞开始缺氧。在这个例子中，结合上的东西不是所要的，结果产生了死亡的危险性。把这个称为“欺骗”是有些过分，因为一氧化碳并没有“意志”。分子做着它本该做的事，从化学上说，不能责怪 CO。然而，这却是一个相似与差别的故事。CO 很像 O_2 ，但个子小，它能更方便地进入蛋白质口袋。在第 35 节我们会看到，人们怎样设计催化剂去还原 CO。CO 的相当大部分来自内燃机的废气。

2. 竞争性的结合（或键合）是一个生死攸关的问题。乙二醇是一个有效的防冻剂。由于事故或别的原因，偶尔会被人体吸收。它本身是无毒的，但进入我们体内后，在酶作用下，经过许多化学反应转化为草酸（新鲜的大黄叶子中，也存在此种物质），从而损坏肾脏。

一个人偶然喝了防冻剂后，是醇脱氢酶第一个把它的分子

“手”抓向乙二醇的。一个酶就是一座小化工厂，也是一种蛋白质，它能有效地催化某些化学反应。一些酶只是根据它的功效加以命名，醇类脱氢酶因为它能消除醇类分子中的氢而得名。乙二醇是醇类之一，另一种普遍的醇是乙醇。

对乙二醇中毒的治疗就是施用乙醇。乙醇的剂量控制在几乎无毒的水平。乙醇完全有效地占据了醇类脱氢活性酶的活性位置，从而阻断了乙二醇的转化，使乙二醇以原本的面目排泄出去²。乙二醇和乙醇的分子式见图 10.2。



图 10.2 乙二醇（左）和乙醇（右）

这两个分子确实很相似。但是，它们的化学功能相似之处，超过其形状上的相似。它俩都是醇，在化学上意味着它们都含 OH 基。这样的原子集合决定着一系列特性，如颜色、反应性等。你可能听到过其它一些“官能团”如羧基 COOH，醛基 HCO，腈基 CN，醚 ROR。这里 R 代表任何有机集团。分子上的官能团像一个罐子上不同形状的把手。用这些把手，试管中的分子在彼此碰撞时才能辨认。

3. 化疗，即使用合成化学药品治疗疾病，开始于 1909 年，从保尔·埃利希发现六〇六治疗梅毒开始。得益于德国染料工业的巨大发展，职业化学家（合成了上百个新化合物）与生物学家、药物学家、医生（他们在动物及人身上系统地考察这些候选药物）建立起合作，在微生物及热带病方面获得了一系列早期的成功（仅半个世纪之后，进行这种试验的惨重失败足以导致了沙力多迈灾难——在后面将要讲述的一个可怕的

故事)。

尽管早期取得某些成功，然而直到 20 世纪 30 年代中期，磺胺药出现后，才有了真正有效的抗菌素。由德国化学集团法本化学公司合成的这些分子，开始当做可能的染料，后来偶然地成了磺胺药。第一个磺胺药，对氨基苯磺酰胺或磺胺，在 1908 年被合成。尽管有迹象显示这个分子及其相关染料有杀菌作用，在 1932 ~ 1935 年后，才对这些分子进行系统研究。病理及细菌学实验研究领导人捷哈德·多马克在法本化学公司仔细研究了 this 分子的生物活性。在法本化学公司的化学家的有力帮助下，他把注意力放在了与之相关的化合物上³。

磺胺药很快地被认可作为抗链球菌感染的有效制剂。多马克的女儿是第一个接受治疗的病人。多马克在 1935 年把论文从“对于细菌感染化学治疗的一个贡献”改为“不仅是经典的，而且经过严格实验与统计标准衡量的，关于一个新治疗药剂仔细而又严格评价的杰作”。⁴ 使用磺胺药，那些脑膜炎、肺炎及分娩发烧的痛苦病人，被拯救的机会极大地提高了。在《最年轻的科学》杂志中，路易斯·托马斯在一段自传里生动地描写了这一情形⁵：

1937 年，在波士顿市医院中，对大多数传染病的治疗，就是卧床休息和良好护理，别无它法。

关于磺胺药的爆炸性新闻传来，开始了医学上的真正革命。

我忘不了那惊人的情景。1937 年底的波士顿，首批肺炎及链球菌败血症病例得到治疗。这样的事实是难以置信的。那些垂危的病人，不治疗则必死无疑的病人，给药几小时就改善

了症状，一两天后就感到完全好转。我想，深深地为这些异乎寻常的事件所感动的人，是那些年轻的助理医生们。资深的医生同样感到惊奇，并迫不急待地争相阅读这些新闻。对年轻的医生来说，这是一条通向全新世界的道路。我们学会了一种职业。我们意识到，在我们一踏入这个领域时，这个职业就发生了变化。在工业上，已经可以生产更多的磺胺分子，而且我们也听到了青霉素及其它抗菌素应用的可能性；我们相信，什么也阻挡不了通向未来之路。

（我不想再多说多马克什么了。但有一点还得提一下。正像波里斯·帕斯特耐几十年后所做的那样，多马克也迫于专制政府的压力拒绝了 1939 年授与他的诺贝尔奖）。

磺胺药是如何工作的？是分子模拟。叶酸或叶酸盐是人体细胞的一个基本组分，是合成更复杂分子过程中的一个阶段产物。我们的饮食需要它，它存在于维生素家族之中。大多数细菌自己制造它，通过酶的作用，由对氨基苯甲酸（图 10.3 左）合成它。磺胺示于图右。其它的磺胺药在体内产生的一些分子很像氨基苯甲酸。这足以欺骗细菌的叶酸合成酶，因此阻止了细菌的生长。

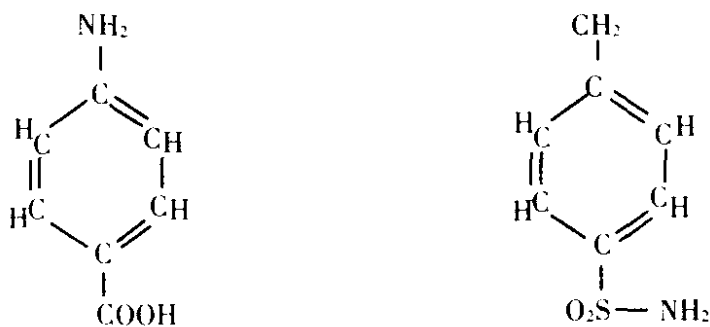


图 10.3 对氨基苯甲酸（左）和对氨基苯磺酰胺（磺胺）（右）

这个欺骗故事的精华之处，在于磺胺药的发现纯属偶然。现在药物设计方案的策略，是用生物学原理进行欺骗和抑制，

针对病原体，而不是针对宿主。⁶

磺胺药是第一批抗菌素。它们领先于青霉素。但也可能是另一种情况发生。请看埃利希·波斯内的评述：

具有讽刺意味的是，在那段特别的日子，在一个琼脂盘子中出现了一个非常强有力的抗菌素——青霉素。它却被遗忘在伦敦的圣·玛丽医院里。它的主人是亚历山大·弗莱明。他的兴趣转向了百浪多息及其它磺胺衍生物。而在 1938 ~ 1940 年间 he 发表的许多抗菌素及消炎治疗的论文中，却从未提到青霉素，它的抗金黄色葡萄球菌作用是在 1928 年就被观察到了……

多马克是幸运的，他得到许多化学家们的帮助。而弗莱明缺少这样的帮助，结果晚了 11 年提出青霉素⁷。

4. 在神经与横纹肌相遇处有一个神经肌结，一个间隙。人体内需要传递各种信号。信号的传递是许多小分子完成的。这些小分子扩散穿过神经细胞和肌肉细胞间的裂痕。这样

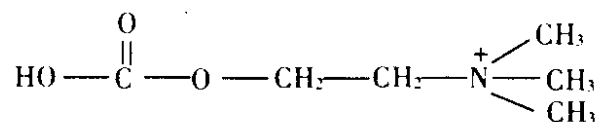


图 10.4 乙酰胆碱，神经信息传递者

的小分子中，最重要的是乙酰胆碱。其结构示于图 10.4。乙酰胆碱是蛋白的组成部分，或者是细胞膜内的通道。乙酰胆碱结合到它的受体上，最终（也很快）影响肌肉的收缩。

美洲箭毒是美洲一种来自植物的调制品。南美印第安人传



图 10.5 亚马逊河流域一个 Yanomamo 印地安人正在调制美洲箭毒

(摄影: Robert W. Madden © National Geographic Society)

统地用它毒化他们的箭头。箭毒的活性组分之一是 d-箭毒块茎碱。其结构示于图 10.6。

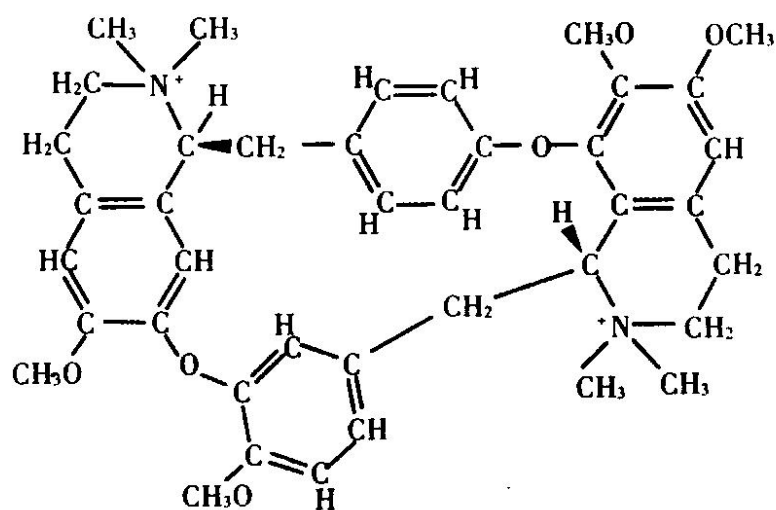


图 10.6 d-管箭毒碱的分子结构

美洲箭毒的这个成分，与乙酰胆碱争夺受体活性位置并取胜，结果产生了毒性。一旦结合到乙酰胆碱接受器上，箭毒成分便不能进入导致肌肉收缩的过程链，神经信号受阻，肌肉便被麻痹了。

在外科手术中，偶尔使用 d-箭毒块茎碱作为肌肉松弛剂使用。20 到 30 毫克的剂量，足以使肌肉麻痹达 30 分钟之久。这期间，人们必须做人工换气，因为就像南美印第安人的猎物一样，病人的呼吸肌也被麻痹了。⁸

为什么 d-箭毒块茎碱能如此有效地与亲乙酰胆碱的自由受体相结合？从这个毒物的结构中我们可以找到线索：在整个分子的环上，有两个一样的带正电的氮；其上带有两个 CH_3 和另一个碳（环的一部分）；这样一个“三烷基铵”结构的特点，在生物世界中是不寻常的，在乙酰胆碱的一端包含这样的结构。

雅各穿着他哥哥以扫的长袍，用山羊皮包上手和脖子，把自己装成多毛的人。由此他得到了以扫的外观和气味。凭着这样的外观和气味，足以蒙骗其父以撒这个并不愚蠢和糊涂的人。

一段 d-箭毒块茎碱和一段乙酰胆碱看似相像。但是我认定的“看似相像”是原始的。因为在一个分子的许多示意图中，我仅涉及了一种原子连结的方式。这已暗示在第 7 节，并成为下一节的一个重要观点。表示出一个分子，进而去认识它，不只有一种方法。人们能够在原子符号间划线，或者试图给一个分子画一个三维的草图，或者以原子实体来表现所谓的空间充填模型，或者从此种模型估计电场的分布，或者是让另外一个分子“摸一摸”那个分子。

对我们，对许多分子来说，可以有如此多的方法去“看

见”，去“感觉”另一个分子。有如此多的方法，可供“以撒”，可供我们，可供一个分子去判断“那另一个分子”是与这个分子相同还是不同。

第二章 该怎么告诉你？

11. 化学论文^①

科学家们对他们表达自己见解的方式持相当矛盾的态度。一方面，常把语言当做无关紧要的。我们大概会认为，我们只需要陈述事实，别的不用多说。数学方程、化学结构的明确意义，使得内容如水晶般明确，无论在地球上哪个角落去讲这些内容都是如此。

另一方面，语言，不论我们说的或者我们写的，是我们所拥有的一切。我们必须通过口头的或书面的语言，使世人信服，我们靠大量劳动和创造力所获取的那些知识，是可靠的——或许，比这领域内可敬的同行所掌握的知识还略胜一筹。看一看，在表达化学的发现或创造的过程中，我们就会发现，

^① 11、12 和 13 节改自 Roald Hoffmann, "Under the Surface of the Chemical Article," in *Angewandte Chemie* 100 (1988): 1 653 ~ 1 663, and *Angewandte Chemie* (International Edition in English) 27 (1988): 1 593 ~ 1 602.

在分子科学下存在的某些重要的紧张状况。

你打开一期化学期刊，比如说一本重要的德国刊物“应用化学”（Angewandte Chemie），或者美国化学会志（Journal of the American Chemical Society），你看到了什么？到处是财富：新发现的报道——奇妙的分子，昨天还不敢想象、不能制造，今天却已造出而且轻而易举地加以复制了。化学家们可以读到奇异的高温超导体那令人难以置信的性质，有机铁磁性物质及超临界溶剂。新的测试技术，很快就有了相应的简称，如 EXAFS、INEPT、COCONOESY。这些能让你更快地知道你所制造的物质的结构。信息像流水一般。不论是德文的信息，还是英文的信息。它是化学，互相可沟通的、令人振奋的、生动活泼的化学。

再让我们看看另外一番情景。有一位人文主义者，一位聪慧的钻研过莎士比亚（Shakespeare）、普希金（Pushkin）、乔伊斯（Joyce）及保尔·斯兰（Paul Celan）的观察者，把同样的杂志翻到那些版面上。于是，在我脑海里出现了一个人，这个人对写的内容，怎么写，为什么写，很感兴趣。我的这位观察者注意杂志中的短文，那些登在 1~10 页的短文。她看到了所引的文献丰富而广博，看到了可能要比人文学教科书多得多的、对文学专家所熟悉的各种装饰符号。她看到大量的篇幅画着各种图。通常这是些分子的图形，像奇妙的圣像，其中没有把原子完全标注出来。化学家的图形不是等长投影，也不是透视图，而是部分三维的表示。我的那位好奇的观察者读着文章的内容，或者是跳过了那些行话，或者在一位化学家朋友的帮助下而进入了内容。她看到的是一种古板的格式：它可能是这样开头“x 分子的结构、化学键和谱学成为当今研究的热点。^{a-z}”总是用第三人称和被动态。她发现，很少有人公然表明个人的

动机，也很少有历史发展的说明。她到处用着中性的语言提出对成果或优先权的要求，什么“一个新品种”，“第一次合成”，“一项总策略”，“无参量计算”……研究了许多论文后，她发现了令人感到窒息的雷同。这竟然发生在一个新事物的领域内！但是，她也发现，有些文章是另一种风格，全然不同的、相互关联的，以科学的、书面形式、图示方法去考查化学世界。

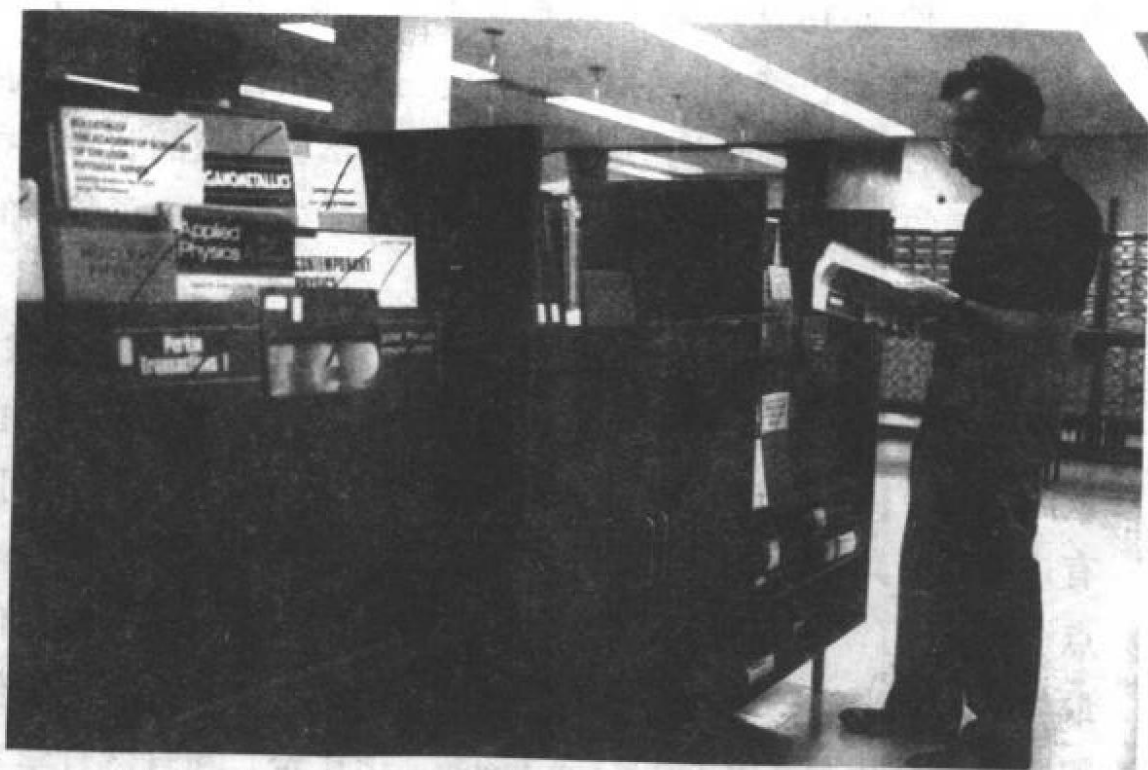


图 11.1 本书作者正在康奈尔大学物理科学图书馆读化学刊物

好了，不要再藏在这位观察者身后了，我要亲自出面说一说，在以最基本的书面记述形式（化学杂志上的论文）去介绍自己的工作时，我以为，论文的内容比别人乍一看到它时所能想象到的要多。另外，我还以为，化学家在论文中想要说的，与他为了征服对手、宣扬他的成果而不得不说的之间，有一种辩证的斗争。这种论争使得那些看起来最不会惹事生非的文章也埋伏了许多的紧张。揭示这种紧张全然不是软弱和无理的表

现，而是揭露科学的创造活动如何受到人性的影响。

12. 它怎么会是那樣的？

化学杂志出现之前就存在化学。那时，在书本中，小册子或传单中，在致科学学会秘书的信中，描绘着新生的事物。这些学会，例如 1662 年核准的皇家学会（Royal Society，在伦敦），1666 年在巴黎建立的科学院（Académie des Sciences），在科学知识的传播中起到了关键作用。这些学会出版的刊物，导致在精确的测量与促进新兴学科形成的数学之间建立了特殊的组合¹。

这一时期的科学论文，是个人观察、讨论与动机、方法、历史的奇妙混合物。历史常常是直接引用的。到处是争论，17 世纪，在英国和法国，对科学论文格式的要求始于什么时间，有过争论，其中比较有说服力的是沙宾、笛尔和霍姆斯的论点²。我认为，化学论文的形式是 18 世纪的 30 年代和 40 年代最后确定下来的，地点是在德国。关于形式的争论发生在近代德国化学奠基人（像 Justus von Liebig，李比希）和自然哲学家之间。在那个特殊的年代，自然哲学家可能是以歌德的追随者为其代表，但他们的思想倾向在欧洲其它地方也有，甚至更早，在 18 世纪就已出现了。自然哲学家们对自然界应该如何做，有相当细致的考虑和一套完整的理论，可是他们却不屑于费点力气去研究一下大自然究竟都干了些什么。要不，他们试图让大自然去适应他们的哲学和诗学框架，并不关心我们的感官或感官的延伸（也就是我们人自身的“仪器”）都说了些什么。19 世纪初叶，科学论文进化了，足以抵制自然哲学家的

坏影响。理想的科学研究报告，应该尊重事实，像真理那样坦诚和深刻的事实。事实必须是可信的，不以陈述这些事实的人而转移。这就要求，撰写论文时，介绍事实时，不带感情色彩（所以，用第三人称），不妄下判断，不带随意性（因此是被动语态，没有行为的主体）。

这样的示范报道产生很大的影响。突出了实验事实，强调了它们的可重复性。德语的精练，似乎很好地适应于课题的展开。一批化学家的骨干受到了训练。后来在英国和德国兴起了染料工业，就是新兴的、组织得很好的化学科学在工业上应用的一个良好例证。

这个时期的科学论文要求有正规的、特别的格式。图 12.1 是那个时代一篇典型论文片段的复制品³。现代论文的大部要素都有：参考文献、实验部分、讨论和图表，所缺少的是致谢，诸如感谢 Deutsche Forschungsgemeinschaft（德意志研究学会）或者 National Science Foundation（国家自然科学基金）之类的话。

图 12.2 是一篇现代论文。通过它，我们可以触摸到今天的化学脉搏。沃尔夫冈·奥普茨及鲁门·拉笛诺夫这篇特殊重要的论文，报道了一种罕见的、十分贵重的香料成分麝香酮（muscone）的两个对映体的合成。这种成分通常从雄性麝鹿中提取。这项工作富于创新，意义很大。但我注意的是论文论述的方式，而不是它的内容。

这篇论文与 100 多年前出版的论文有什么区别呢？由于有趣的地理原因，几乎全都用英文撰写了。对我而言，论文的结构和语调没有什么变化。噢，神奇的、全新的事物连续地加以报道。以前要用一生时间完成的测量，现在仅需要毫秒即可。一个世纪前无法想象的分子忽然间变成了垂手可得之物，在一

1176

1177

III. Fr. Goldmann Ueber Derivate des Anthracens.

(Vorgetragen von Hrn. Professor Liebermann)

In einer früheren Mittheilung¹⁾ habe ich über die Einwirkung von Brom auf Anthracen berichtet und ein dabei entstehendes Dibromsubstitutionsproduct als analog dem Anthracendichlorid von Thörner und Zincke bezeichnet. Die Bildung des Anthracendichlorids war hiernach bei der Einwirkung von Chlor auf Anthracen zu erwarten.

Anthracendichlorid, Dichloranthracen, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{CO} \\ | \\ \text{CCH}_3 \end{matrix} \text{C}_6\text{H}_4$

In eine kalte concentrirte Lösung von Anthracen in Chloroform wurde während etwa 20 Minuten trockenes Chlorgas geleitet, wobei die Lösung auf Zimmertemperatur erhalten wurde. Nach beendeter Reaction, bei der reichliche Chlorgasentwicklung stattfand, wurde das Chloroform auf dem Wasserbade verjagt, der Rückstand mit heissem Ligroin angesaugen und das in Lösung gegangene Product aus einer heissen Mischung von Benzol und Ligroin umkrystallisirt.

Die Substanz wird an in Form von wasserklaren dünnen Prismen erhalten. Dieselben schmelzen bei $132-134^\circ$.

Die Verbindung ist in Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform sehr leicht, in kaltem Ligroin oder Aether ziemlich schwer löslich. Aus der Schwefelkohlenstofflösung erhält man die Substanz beim Verdunsten in schönen wasserklaren Krystallen.

	Gefund.	Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{OCl}_2$
C	64.62	64.12 pCt.
H	3.25	3.06 "
Cl	—	26.96

Durch Kochen mit Essig oder Alkohol wird die Verbindung vollständig in Anthracinon übergeführt. Die Chloratome müssen daher in der Mittelkohlenstoffgruppe sich befinden. Die Verbindung ist hiernach und nach ihren Eigenschaften mit dem Anthracendichlorid, welches Thörner und Zincke²⁾ bei der Einwirkung von Chlor auf o-Tolylphenylketon erhalten, identisch.

¹⁾ Diese Berichte XX, 2136.

²⁾ Diese Berichte X, 1680.

Aus dem Anthracen entsteht sie nach der Gleichung:

$$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{C(OH)} \\ | \\ \text{CH} \end{matrix} + \text{C}_6\text{H}_4 + 2\text{Cl}_2 = \text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{CO} \\ | \\ \text{CCH}_3 \end{matrix} + 2\text{HCl}$$

Hr. Privatdozent Dr. A. Fock hatte die Güte, mir über die Krystallform des aus Schwefelkohlenstoff auskrystallisirten Anthracendichlorids Folgendes mitzutheilen.

Die Krystalle sind monosymmetrisch.

$$a : b : c = 0.7973 : 1 : 0.6262$$

$$\beta = 72^\circ 48'$$

Beobachtete Formen:

$$m = -P(110), c = -oP(001), p = -P(111)$$

Die Krystalle bilden schwach gelblich gefärbte dünne Prismen, die Basis tritt nur an einzelnen Individuen und zwar ganz untergeordnet auf.

	Beob.	Berechnet
$m : m = 110 : 110$	$= 74^\circ 36'$	—
$m : c = 110 : 001$	$= 76^\circ 54'$	—
$p : c = 111 : 001$	$= 37^\circ 54'$	—
$p : p = 111 : 111$	$= 45^\circ 00'$	$45^\circ 2'$
$p : m = 111 : 110$	$= 3^\circ 16'$	$3^\circ 30'$
$p : m = 111 : 110$	—	$71^\circ 25'$

Spaltbarkeit nicht beobachtet.

Auch das analoge Anthracendibromid hat Hr. Dr. Fock zu messen die Güte gehabt, wobei er folgende Resultate erhielt.

Die Krystalle sind monosymmetrisch.

$$a : b : c = 1.5440 : 1 : 1.4708$$

$$\beta = 70^\circ 43'$$

Beobachtete Formen:

$$c = -oP(001), p = -P(111), o = +P(111)$$

$$q = +P(012), w = +2P2(121)$$

Schwach gelblich gefärbte Krystalle von 1-4 mm Grösse und recht verschiedenartiger Ausbildung. Meistens herrschen die Flächen der vorderen Pyramide p und der Basis vor, während die übrigen nur ganz untergeordnet ausgebildet sind. Besonders sind die Flächen der Pyramide w grösser ausgebildet und zwar theilweise nur einseitig, so dass die Krystalle eine ganz verzerrte Ausbildung erhalten.

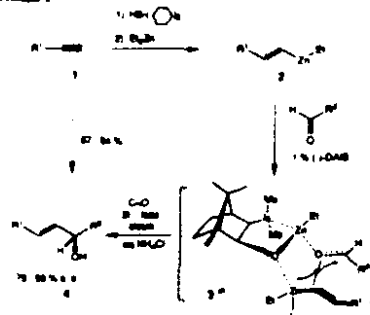
图 12.1 F.R.Goldman 发表于德国化学学会志

上的一篇论文 21 (1888): 1 176~1 177

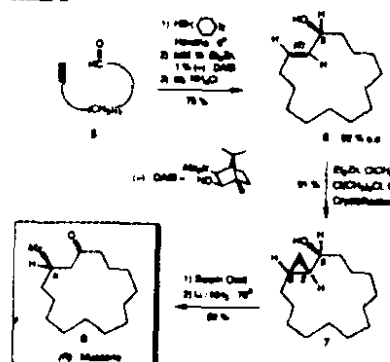
束闪光中就显了它的原形。现在，用精美的图表和计算机排版，在华丽的刊物上，什么都可以表示出来，尽管刊物的纸张可能不够好。可是化学论文的格式仍是老样子。这是喜，还是忧？

我想，是喜忧参半。以刊物形式传播知识，为人类效力了两个多世纪，但在它这种正规形式的背后隐含着某种危机。论文报道着实际的事实，但在同时它却又不实际的。它隐蔽了在化学的发现与创造中人性因素的干扰。我们分析一下，除了事实的交流外，还发生了一些什么事情。

Scheme 1



Scheme 2



Synthesis of (R)-(-)-Muscone by an Asymmetrically Catalyzed Macrocyclization of an ω -Alkynyl

Wolfgang Oppolzer* and Roman N. Radinov

Département de Chimie Organique, Université de Genève
CH-1211 Genève 4, Switzerland

Received December 7, 1992

Recently, we reported a catalytic enantio-controlled approach to secondary (*E*)-alkyl alcohols 4 (Scheme 1).¹ Monohydrogenation of alkynes 1 and "transmetalation" of the resulting (*E*)-(1-alkynyl)dicyclohexylboranes with diethylzinc conveniently provides (1-alkynyl)zinc reagents 2. Nonsaturated reagents 2 undergo exclusively α -face selective 1-alkynyl transfer to various aldehydes in the presence of 1 mol % of (-)-3-*exo*-(dimethylamino)isobutane (DAIB).² This catalyst-directed 1-alkynyl/aldehyde addition is consistent with transition state 3', where the zinc-amino-borane chelate coordinates with both the aldehyde and the alkynyl reagent.³ Were these two reactive units to be linked by a chain, one could expect a smooth macrocyclization to occur.

Hence, optically pure, macrocyclic (*E*)-alkyl alcohols should be readily available from ω -alkynyls in a single operation. This, however, requires that the dicyclohexylborane and the diethylzinc should react faster with the acetylene and alkynylborane functionalities, respectively, relative to their reaction with the aldehyde group.

We report here that this idea is feasible and applicable to the synthesis of enantiomerically pure (*R*)-muscone (R, Scheme 2). This rare and valuable perfumery ingredient has been isolated from the male musk deer *Moschus moschiferus*,⁴ and many syntheses of the muscone as well as of the natural antipode have appeared in the literature.⁵

ω -Alkynyl 5, easily prepared by Swern oxidation⁶ of 14-pentadecylo-1-ol⁷ (95%), was added to a solution of freshly prepared dicyclohexylborane in hexane at 0 °C. After the reaction mixture was stirred at 0 °C for 2 h and diluted with hexane, the resulting 0.05 M solution of alkynylborane was added over 4 h to a 0.05 M solution of diethylzinc (1.5 mol equiv) in hexane containing (1*S*)-(+)-DAIB (0.01 mol equiv). Aqueous workup furnished the cyclic (*S*)-C₁₅-alkyl alcohol 6⁸ in 75% yield and in 92% ee.⁹ To transfer the chirality from C(1) to C(3) we envisaged a hydroxy-directed cyclization¹⁰ using the Denmark protocol.¹⁰ Indeed, slow addition of alcohol 6 to a mixture of Si₂Zn (2 mol equiv) and CICH₂I (4 mol equiv) in 1,2-dichloroethane at 0 °C,

(1) Oppolzer, W.; Radinov, R. N. *Nat. Chem. Rev.* 1992, 71, 170.

(2) Review on asymmetric addition of organometallic reagents to aldehydes. Noyori, M.; Kuroda, M. *Angew. Chem.* 1991, 103, 54; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 1991, 30, 49; Sato, E.; Nozaki, S. *Chem. Rev.* 1992, 92, 533.

(3) Isobutene, Wolfson, H. J. *Prodi. Chem.* 1986, 73, 405; *Structure* Ruzicka, L. *Nat. Chem. Rev.* 1926, 9, 715, 1000; *Stilbury-Sanderson, S. A. & Lewis* 1928, 2, 517. *Effective comparison of (R)- and (S)-muscone* Polakowski, W. *Flavour Chemistry, Trends and Developments*, ACS Symposium Series 306, American Chemical Society, Washington, DC, 1989, p. 121.

(4) Synthesis of (*R*)-muscone: (a) Brown, Q.; Fiebig, A. *Nat. Chem. Rev.* 1977, 69, 925; (b) Albi, A.; Aven, M.; Pardo, A.; Pardo, J. R.; Sauer, E. *Chem. Ind.* 1988, 79; (c) Nohmi, K. A.; Maki, E. A. *J. Org. Chem.* 1989, 54, 2721; (d) Yamanaka, D.; Idegaki, M.; Yuda, M.; Sawada, T.; Nishino, H.; Nakano, H. *J. Org. Chem.* 1987, 52, 1638; (e) Porter, N. A.; Lacher, B.; Chang, V. H.; Morgan, D. R. *J. Am. Chem. Soc.* 1988, 110, 8369; (f) Xu, Z. F.; Sato, E. *J. Org. Chem.* 1990, 55, 820; (g) Taniuchi, K.; Uda, H.; Kurokawa, Y.; Suzuki, H. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* 1991, 1645; (h) Ogawa, T.; Fong, C.-L.; Sawamoto, M.; Sato, K. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1991, 1438; (i) David, P.; Chu, S.-C. *Tetrahedron* 1992, 48, 4773.

(5) All new compounds were characterized by IR, ¹H NMR, ¹³C NMR, and mass spectra.

(6) Marston, A. J.; Huang, S.-L.; Swern, D. *J. Org. Chem.* 1978, 43, 2480.

(7) Prepared by alkylation of substituted propargyl alcohol with 1-bromo-decane (95%) and base-induced alkylation of resulting 2-pentadecylo-1-ol (95%). Umetani, K.; Taniuchi, M.; Ueda, M.; Mochi, W. *Tetrahedron Lett.* 1978, 2384; Albrecht, S. B. *Can. J. Chem.* 1984, 62, 1553.

(8) Enantiomeric excess (ee) determined by ¹H NMR of the (1*S*)-alkynyl- ω -(trifluoromethyl) phenylborane. Dalk, J. A.; Dalk, D. L.; Mochi, W. S. *J. Org. Chem.* 1988, 53, 2543. Absolute configuration of 6 assigned in analogy to the topology of bicyclic 1-alkynyl/aldehyde adducts³ and confirmed by the conversion of 6 into (*E*)-muscone.

(9) Enantioselective reaction of (*E*)-cyclohex-3-en-1-ol. DePuy, C. H.; Marshall, J. L. *J. Org. Chem.* 1988, 53, 3326. Diastereoselective cyclization of cyclic (*E*)-alkyl alcohols. Fieser, C. D.; Fieser, R. C.; Winters, S. *J. Am. Chem. Soc.* 1989, 111, 6092; 1978, 100, 4274. NOESY correlation indicates a conformation of 6 with a synperiplanar C(14)/C(3)H orientation.

(10) Denmark, S. E.; Edwards, J. P. *J. Org. Chem.* 1991, 56, 6974.

图 12.2 W. Oppolzer 和 R. N. Radinov 的一篇论文

引自 *J. Am. Chem. Soc.* 115 (1993): 1593.

13. 表面之下

表面上看，论文就是事实的交流，或者是，对各种机理、理论进行的公正、合理的讨论，或是从这些理论、机理中选择

出令人信服的部分来，或者展现一项新的测试技术，新的理论。显然，这是有价值的好论文。在一本化学刊物中，以英文或俄文详述的实验程序，都可以由另一位使用任意语言的普通学者（不论他在日本的冈崎工作，还是在俄国的克拉斯诺雅尔斯克工作）加以重复。重复是难是易，我们还要另外讲一个故事。对我来说，潜在的或实际的可重复性，它以上所述的重要特性，就是“科学是可靠的知识”的确切证据¹。

在许多方面，科学论文中包含的东西要比肉眼看见的多。关于此，我想到了下面一些问题，其中许多在大卫·洛克（David Locke）的《作为作品的科学》（Science as Writing）一书中，做了深入的探讨与分析²。

化学论文是一项文学的，因而也是艺术的创造。让我把问题展开。我说的似乎有些夸张吧！什么是艺术？对一些人，很多事物是艺术。艺术的一个方面是美学的，另一方面它又是情感的共鸣。

在为日益进步的人类活动下一个难懂的定义时，我会说，艺术还是人类自身对自然界、对感情的某些本质方面的探索。艺术是建造起来的，属于人的，是专有而非天然的。艺术是精练的，是浓缩的，处于平衡中的。

如若有可能，一本刊物上所写的内容，并不是实际上发生的事物的真实可靠报道。它不是实验室记录。而且人们也了解，即使那本记录也没有完完全全地反映出所发生的事物。刊物内容或多或少是一段段精心编织的、男人或女人制造的文字。人们希望它更多的是这样的文字。在合成和制造光谱仪时碰到的障碍都删去了。剩下的内容用以修辞，好让我们更相信文章的作者。至于那些缺乏说服力的内容都拿掉了。其实，被克服的障碍才是那成功的故事光辉的缘由。

化学论文是化学活动的人为抽象。碰巧的话，它可以使读者产生情感和美学方面的共鸣。如若承认我们的文学交流并不是一面完美的镜子，大体上是一种文学作品的话，我们会有什么感到羞愧的吗？我不认为如此。事实上，在我们的作品中有一种极美的东西。这些“撒出去的信息”，依照德利达（Derrida）的解释³，虽然离开了我们，却流向世界各国的读者。他们读着它，理解着它，但他们读和理解时用的是读者自己的语言。在读者那里，这些信息让人们欢乐，同时，也转化成化学反应，变成了真正的新事物。这种事情每天都在成千上万次地重复着，太令人惊异了！

科学中常被提及的、与艺术相关的特征之一，是科学领域内更为广泛的时代意识。这在文献资料的引用上尤为突出。引用的资料应该是一段真实的历史呢？还是经过修改的呢？

当代化学文体指南告诫说：

一个应该避免的做法，是把一项研究的整个年代史罗列出来。一项研究的完整过程会出现以下情况：开始时猜想错了，线索是假的，对反应的方向理解不对，以及一些偶然的故事。这样的细节，在闲谈碎语中可以添点笑料，在正式论文中，则决不能登场的。一篇论文，应当介绍研究的对象、结果和结论。研究过程中出现的偶然现象，在长期的记录中没有多大意义⁴。

我喜欢文字精练，叙述简捷。但是，如果要遵从这篇文体指南的建议，可能与科学家的人性背道而驰。为一项化学研究撰写一篇思路清晰而例证丰富的报告，人们往往不得不忽略去

许多具有创造价值的活动。其中包含有人的头脑和双手对“偶然事件”等做出的反应。由偶然引发出伟大的发现，在科学史上不乏其例⁵。

如若从另一角度看，以上对好科学论文所作的规定清楚表明，化学论文不是真正反映出我们了解了些什么，揭示了什么，化学论文只不过是一册编纂的课本。

14. 化学的符号学

科学家们认为，他们所说的内容，不受他所用的语言（德文、法文、中文）及其词汇的影响。他们以为，所用的文字，是他们发现的并被数学化了的那个现实世界的表述。如果字词选择得好，定义又严密，它们就是那个现实的忠实表示，完全可以进行翻译，变成其它任何语言。

这样的情况是可以理解的：当新的高温超导体 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 的合成刚一报道，世界各地的 100 多个实验室就重复出来了。

但是，真实的情形要更复杂。任何语言中的词汇都没严格定义，是含糊的。字典是一种深度循环的构造，你可以看到，那些定义的链条很快就会返回到自身上去。推理和争论，科学中如此重要的交流方式，都是以词汇进行的。语言愈简单愈富蕴含，论证就愈富争辩性。

一位化学家如何才能摆脱这种困境？这也许是一种办法：去研究研究上个世纪，在语言学和文学批评方面的同行们都了解了些什么¹。文字是一种标志，一些密码。它代表了些什么，确切说，它所代表的必须由读者破译或解释，如果两位读者破

译的机理不一样，那么他们就会得到不同的读物，不同的理解。化学之所以能够在全世界得以应用，德国的巴夫斯化学公司能够在德国和巴西建厂并使之运行，其原因就在于化学家们在接受教育时就学会了一套相同的符号。

我想，这可以解释 C·F·冯·魏萨克在“物理学的语言”（The Language of Physics）这篇观察入微的论文中提到的问题²。如果有人详细地考查一篇物理学研究报告，大概化学也是如此，他会发现其中到处是不准确的陈述，不完整的句子，停顿等等。讨论班通常是临时准备的，缺乏必要的注释，而人文学家读作品时却是逐字逐句地去读。化学和物理学讲座的语言常是不精确的。然而，化学家们能理解那些表达的内容，至少是部分化学家可以理解。原因就在于，科学讲座使用了一种代码，一种可被分享的共同知识。他或她不必说出一个完整的句子，大多数人在听到一半就明白了他或她的意思。

化学与语言的联系就在于此。因此拉瓦锡（Lavoisier）在他那充满革新的论文“化学基础论”（Traité élémentaire de chimie）的开头，就引用了德·孔狄拉克院长（Abbé de Condillac）的话：“我们只是通过文字这种媒介进行思考。——语言是真正的解析方法³。”拉瓦锡接着就转入他的工作：“因此，当我想到我不过是被雇用的人，就是要编一套命名法的时候，我的工作就一点点变了，我自己也不能阻止，一点点变成了关于化学要素的一篇论文。”⁴杰出的欧洲作家埃里亚斯·卡耐提，这位写过一篇群体行为研究报告“群众和威力”（Crowds and Power, 1963）并发表过著名小说《公开的火刑》（Auto-da-Fé, 1935）的人物，曾得到过博士学位。因为了解了结构的重要性，所以他信赖化学。著名美国语言学家本杰明·里·沃尔夫（Benjamin Lee Whorf），是语言形成文化的创始人，也是在麻省理工学院



图 14.1 拉瓦锡夫妇，Jacques Louis David 作

(MIT) 学习过的化学工程师。沃尔夫并不嫌恶“偶尔在化学方面用一用明喻”。在一篇关于语言和逻辑的文章中，他写道：“肖尼 (Shawnee) 和奴卡 (Nootka) 的这些句子中，各种成分组合到一起的方式，颇像是一种化合物，而它们在英语中的结合，则更像一种机械混合物。”⁵

皮埃尔·拉兹洛 (Pierre Laszlo) 写了一本内容丰富而新颖的书，解释化学与语言的联系⁶。他一方面在分子及其转换之

间做出了有趣的对比，另一方面在语言结构（如词素、语素、表意字和表形字、模式变换、描述……）之间做出了有趣的对比。拉兹洛的书，不单对化学中语言的应用进行了讨论，它还在化学与语言学间提出了一个颇为合理的对应关系。

化学符号学在分子结构中尤为引人瞩目，以至于一本化学刊物的每一页都为之生辉，只要瞅一眼便可知晓，这是不是一篇化学论文⁷。一个多世纪以来，我们所得到的财富，就是我们的认识：分子的结构发挥重要作用，不仅是组成分子的原子，还有这些原子的连接，它们在三维空间内的排列，它们偏离平衡的难易。分子的结构还决定着分子的每一项物理的、化学的最终是生物的性质。

对化学家来说，相互交流三维结构信息是至关重要的。而这种交流的载体则是二维的——一张纸，一个屏幕，因此人们就会面临如何表示（或表达）的问题。

15. 那个分子像什么？

化学家们需要交流的信息，在很大程度上，就应该是图形的。它本质上是一幅画表示的外形。现在我们来看一看问题的症结所在。对那些专家而言，这种可见的三维信息是关键的。可这些专家们对于表示这样的信息却不一定很有天赋。或许比常人好点或差点。化学家们，不是靠他们在艺术方面的才华而被挑选出来的人物，他们没有受过基本的艺术技艺训练。我在10岁时画脸还画得不像。

那么，他们怎么办呢，我们又怎么办呢？好办，几乎不用思索，但却是一种相当含糊的办法，其含糊程度要比我们这些

化学家想象的厉害。这个办法就是用表示。表示是把现实变换成为符号。表示是图形的，也是语言的。它有一个历史过程。它是艺术的，也是科学的。化学中的表示，是这种亚文化的可以被共用的代码。

我们已看到过一篇现代科学论文（图 12.2）。现在我们看一看一张不正规的图形，即化学家们之间谈话时传递的一种信息，饭后在餐厅的桌布上或餐巾上留下的东西。图 15.1 就是

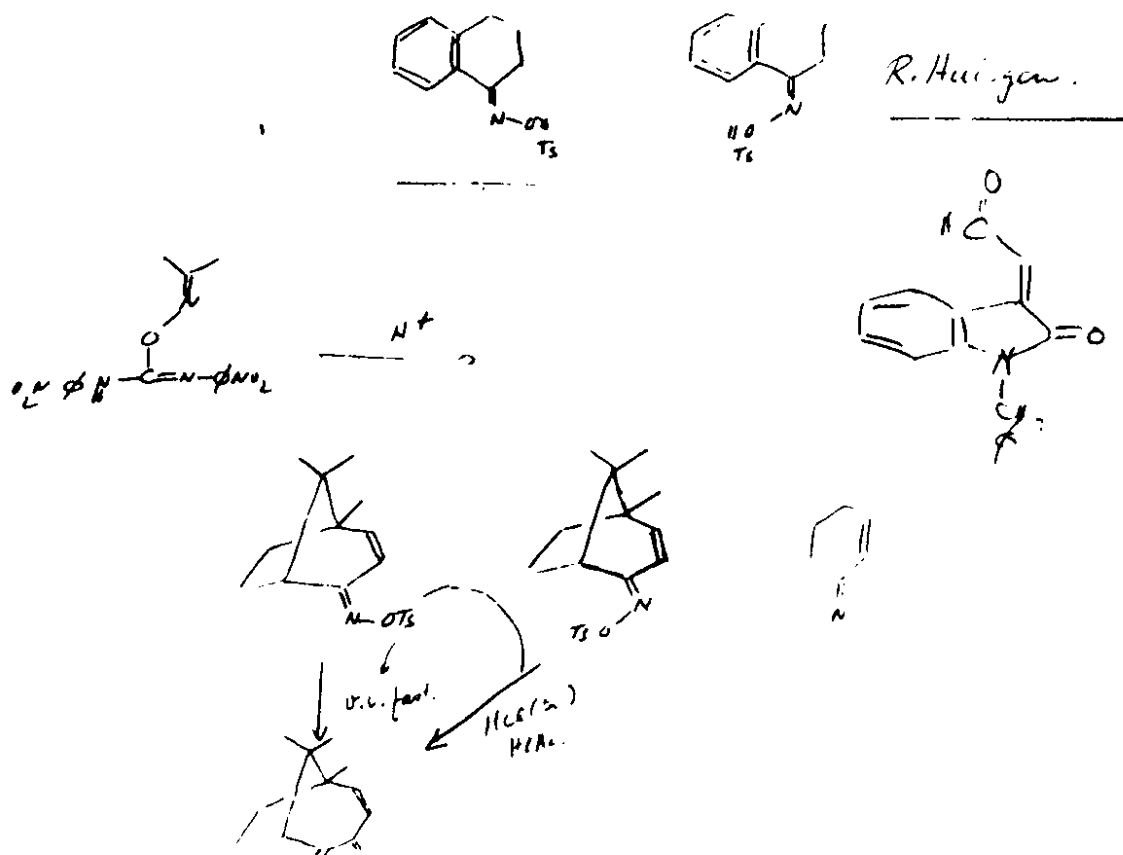


图 15.1 伍德沃德的手迹

这样一幅图形，是著名有机化学家伍德沃德（R.B. Woodward）的手迹。丰富的图形就呈现在眼前。很难说这些是图画，或者说基本上不是。如果不是化学家，即便是再聪明的旁观者，也莫明其妙。确实，人们会发现，他们所处的地位，就像罗兰·

巴塞 (Roland Barthes), 在他那本《符号的王国》(The Empire of Signs)¹ 中精彩描绘的那样, 茫然不知所措, 不知眼前那些标志是什么意思? 我们知道, 分子是由原子构成的, 但图 15.2 那种白色、有点像蜡而且有味

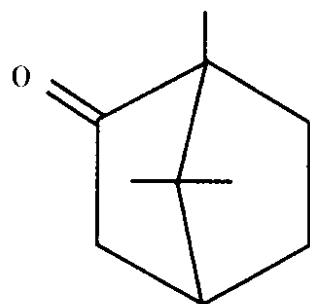


图 15.2 樟脑的一个典型化学结构

药用化合物的符号又是什么分子呢? 这个符号只是一个多边形。这个化合物是我们大家熟悉的樟脑。这个符号里只有氧 (O) 被标识出来了。

原来, 这只是一种简化式。好像我们懒得说“联合国科学教育文化组织”(United Nations Educational Scientific, and Cultrual Organization) 一样, 我们就叫它 UNESCO。化学家也懒得写那两个到处都有的元素, 碳和氢, 就画了个碳的骨架。上述樟脑结构式中, 在没有特别标记的多边形的每一顶点, 都是一个碳原子。既然碳原子的典型价态是四价, 对此熟悉的化学家们自然会知道, 每个碳原子旁边应该放几个氢原子。图 15.2 中的多边形实际上是图 15.3 中式子的简缩形式。

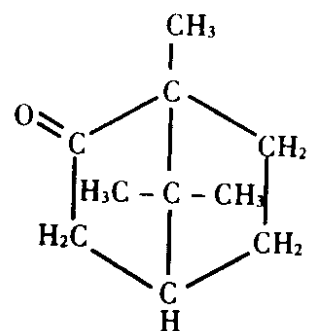


图 15.3 樟脑结构, 所有的原子都标出

图 15.3 难道就是真正的樟脑分子结构吗? 它是, 但也不是。在某种角度上看, 它是。但化学家们想看看三维的图形, 所以画了图 15.4 那样的结构。

在另一层次上, 他或她又想看一看“真正的”原子间的距离 (即按正确比例画出的分子)。这种关键的细节也可以获得, 只要花些钱, 做点工作, 通过我们提过的 X 射线晶体衍射技术就可以。所以我们又得到了图 15.5 那种计算机也可复制的图形²。

这是一幅所谓的球棍模型图。这可能是本世纪人们最熟悉的表示分子的形式。代表碳、氢、氧原子的球的大小有点任意性。一种更能“真实地”代表原子实际所占体积的表示方式是图 15.6 所示的空间填充模型。可是这种模型中原子的

位置很模糊。图 15.5 和图 15.6 中的方法不够简便——也就是说，当一位访问学者快捷地用幻灯在屏幕上介绍他的新成果时，这位化学家不能马上画出他想要画的结构。

化学家们在表示上的复杂还不就此为止。这时一位物理化学家走过来，会对他

的有机化学同行说，原子不是钉在空间里不动，它们在位子上做近似的谐运动。分子在振动；它没有静态的结构。另一位化学家又走过来说：“你只画出来了原子核的位置，可是化学的主角是电子。你应该画出某时某刻在某处发现电子的几率——电子分布图。”图 15.7 就是这样的尝试。

我还可以继续往下讨论其它的表示。事实上，有关的化学文献正做这样的事。但让我们停下来，反问一下我们自己：我们看到的这些表示哪种是正确的呢？究竟哪个是真正的分子？可以说，这些都是，也可以说，这些都不是。或者，严格些说，它们都是模型，是适于某种目的而不适于其它目的表示

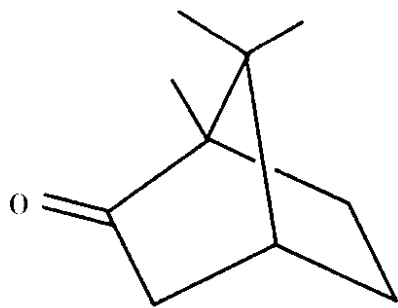


图 15.4 樟脑的三维表示

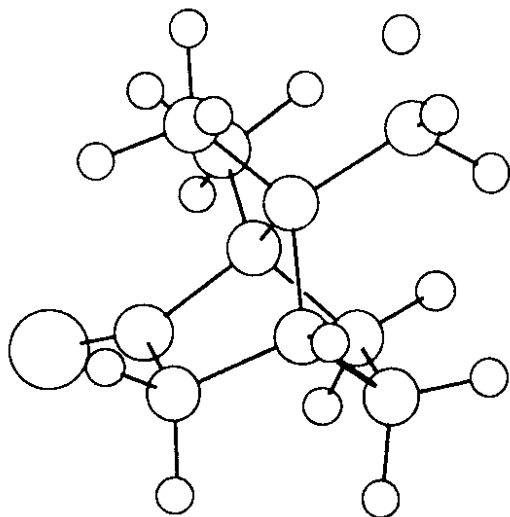


图 15.5 樟脑的球棍模型

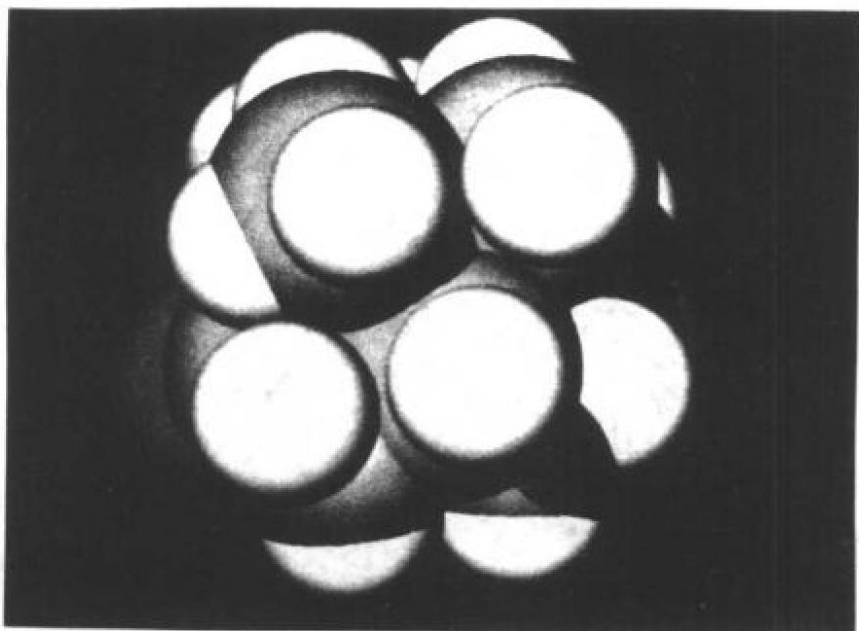


图 15.6 樟脑的空间填充模型

方式³。有时“樟脑”这个名字即可代表，有时分子式 C_6H_6O 也就够了。通常人们想知道结构式，这时类似于图 15.2、15.3 或 15.4 的表示方法就挺好。在另外一些时候，人们可能需要图 15.6、15.5 甚至 15.7 那样的表示⁴。

关于樟脑，还有最后一点要说。以上讨论来源于我和拉兹洛合写的一篇论文。我们选择樟脑，是因为人们可能熟悉它的分子，而它的表示方式可能不是最复杂的。我们中的一位（是我自己），已经忘记了它的结构，在一本教科书中查到了，并告诉给那些需要复制樟脑图形的朋友们。这些图形各位都已看到了。每一份复制品都是你所看到的图形的镜像，而它们又代表着自然界存在的物质！

一位细心的读者里奥吉·诺约里 (Ryoji Noyori)，康奈尔大学 1990 年度贝克 (Baker) 讲座的讲师，曾指出我们的“绝对构型”是错误的。文献跟踪显示，错误的构型曾被大多数（至少也是很多）教科书转载，还有默克 (Merck) 索引和无数的文献论文也转载了。现在，在西格马 (Sigma)，阿德里奇

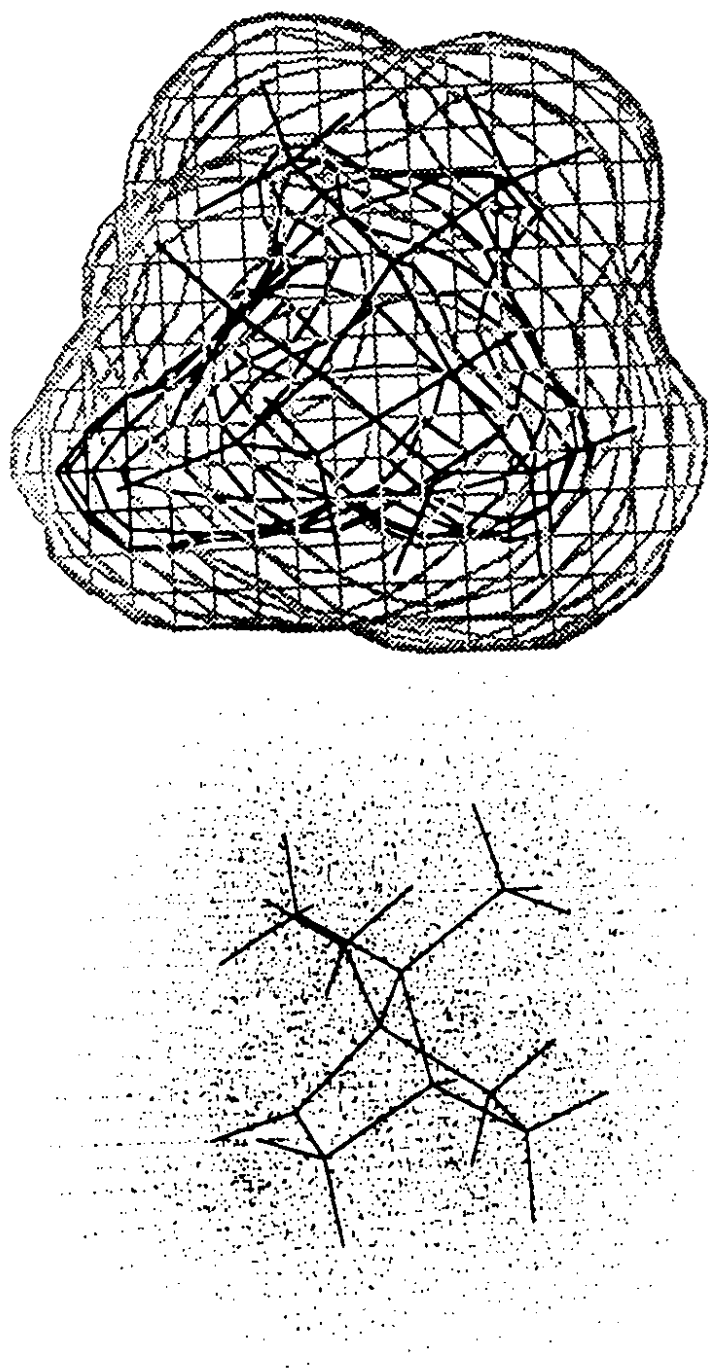
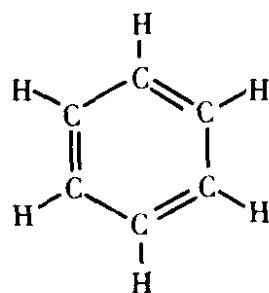


图 15.7 樟脑分子中电子分布的两种表示
(Aldrich) 和弗鲁克 (Fluka) 公司的化学产品目录中给出的结构都是正确的。许多商品生产厂家, 面临着比用户更大的压力, 为的是要弄清他们的产品, 究竟是什么身份。

16. 表示和现实

天真的现实主义者宣称，化学分子式很能表达现实：它们的确能。通过物理手段获得苯环的图像是可能的。有时候，它们看起来像化学家的苯环（图 16.1）。有时候，它们却不像。

以为现在靠扫描隧道显微谱（STM），一种奇妙的新工具，终于会看见分子中的原子的科学家，在他或她观察到石墨的扫描隧道显微图像时，会大吃一惊¹。石墨



是由苯环构成的二维“鸡丝”网编织起来 图 16.1 苯环的结构的。你应当看到 6 个碳。但在 STM 图像中，六方晶格原子的一半是亮的，一半不亮（这当然有它的原因）²。“看见了”与“相信它”彼此间还有复杂的关系。化学家的苯环是粗略的近似。它们摆在那儿，并不像是对所表示分子的某种比喻。

我们讨论一下，一个多面体，或者它的三维理想形式的表示方式（图 15.2 或 15.3），具有多大的典型性。这些充斥于每一页科学论文的奇妙图画，都是些什么呢？我现在从艺术家或工匠的角度来问这个问题。它们不是立方投影图，当然更不是照片。然而，它们显然是为了让遥远的读者知道它们的实质，把三维物体用二维图表示的一种尝试。

能看到杂志上的化学结构，想一想从这么少量信息，人们借助于心灵的慧眼真实地“看”到了分子，这多么令人赞叹！产生三维效果的表现手法很少。分子是浮在那里的（图 16.2 左：所画的分子是去甲基冰片烷，norbornane, C_7H_{12} ，樟脑的

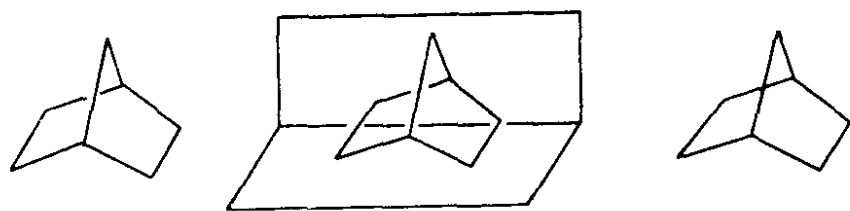


图 16.2 去甲基冰片烷的三种视图

心脏部分)，因此你想到在文章中放置一组表示立体的平面，以便观察分子（中间的图）。但这样做，会使你感到头痛。

一些化学家对代码很依赖，他们宁肯把去甲基冰片烷画成图 16.2 左边那种样子，而不画成右边那种样子。它们有什么差别？差别在：一个折断了的线条用一根互相交叉的线代替了。对于三维构造而言，这个差别太小了，也就是把分子的一个部分放到了另一部分之后去了。这不是什么现代发明，而是人们在艺术学校中必须要学习的东西。图 16.3 是选自拉索斯（Lascaux）的一幅壁画³。你看画师是如何处理野牛的腿与身体的连接处的。现在，聪明的化学家肯定能做到 1.5 万年前穴居祖先所能做的，不是吗？他们完全可以照祖先那样用二维图表示三维事物。但太麻烦。

在化学家们所作的图画中，分散着各种各样的楔形符号和虚线（例如图 12.2）。如在第 9 节所述，这是可以看得见的代码。原理很简单：实线在纸平面内，楔形号的尖冲向纸平面，尾伸向外，虚线表示伸向纸平面背后。所以，在第 9 节，图 9.1，展示了一幅化学家们所熟知的四面体甲烷分子（ CH_4 ）的视图。在化学中，四面体是惟一的最重要的几何图形。

对某些人而言，描述这个概念就足以使这些结构跃然纸上，但当人们一边看着分子的球棒模型的图片，一边用手而不是计算机摆置这个模型时，控制表示的神经网络就有效地打上了烙印。

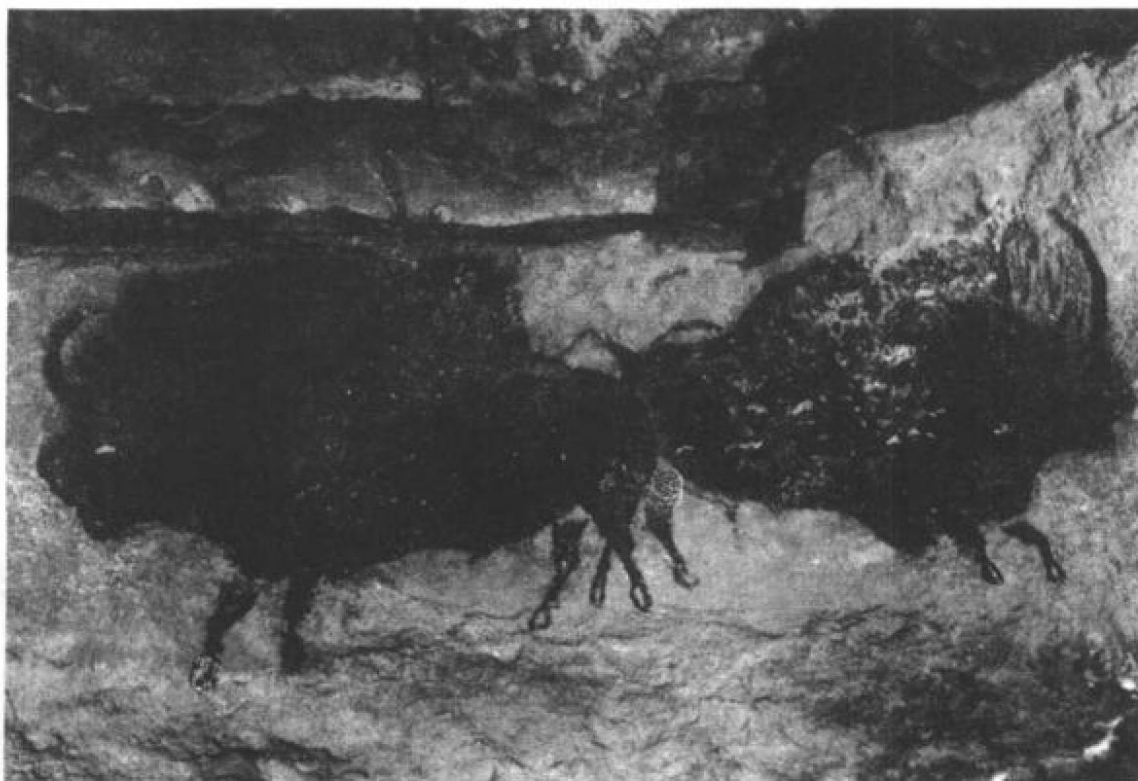


图 16.3 拉索斯洞穴壁画中的野牛

扫一眼图 12.2 中的复杂分子，我们就会发现，楔形号、虚线的应用惯例并非一贯。大多数化合物不只有一个有意义的平面；在某个平面后的细节，可能处在另一个平面的前面。因此以上惯例的使用并不是普遍化的，某些作者或讲演者往往选择那些他或她认为重要的平面。因此，我们常常看到立体透视图，一种霍克尼（Hockney）照片拼贴图，在这种图里，同一件物体从几个不同透视方向加以显示⁴。分子确实是看见了，但看到的可能不是化学家所认定的那个样子。分子被表现的方式，是人们加以挑选的、为了看到分子而应用的方式，亦即是，在人类的逻辑之上，又加上了同样还是人类的逻辑。

刊物的宗旨，它们的经济能力，现有的技术，不仅制约着印些什么内容，还影响我们对分子的认识。以去甲基冰片烷为例（图 16.4），直到 1950 年，世界上还没有一本杂志打算复制

右边那种结构。你倒是可以经常在杂志上看到左边那样的结构。自 1874 年以来，人人都知道，碳是四面体的，它有四个键，从中心射向四面体的四个顶点。分子模型是现成的，也可以方便地制造出来。然而我怀疑，1925 年左右，典型的化学

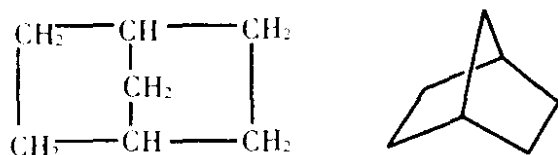


图 16.4 去甲基冰片烷

家他心目中的去甲基冰片烷的形象，是图 16.4 中的左图，而不是右图。他受到杂志或课本中那种平面图形的限制。我想，他可能是在这种不真实的二维图形的推动下，去研究和合成这个分子的衍生物。

可能这与我们在生活中追求浪漫的方式没有什么两样，加进了许多来自小说或电影的形象。

17. 斗 争

在化学论文的背后，力量的较量是必然的。它无法避免，是因为科学依靠着争论。争论具有几种含义：它可视为一种简单的推理过程，对事实的陈述；它可以指不同的意见，两个对立面的冲突。我以为，它的这两种意义对科学来说都很重要：一是公正的逻辑推理，二是执著的信任。信任一种模型、一种理论、一种测量是正确的，而认为另一种是错误的。我感到，他或她，知道自己是正确的，知道自己的这种信任还得用论文去证明给别人看。这种内在的、属于个人自身的紧张，是科学

创造活力的根源。

一篇优秀的、语气平和的论文，蕴含着情感的交流。它修辞得体，内容丰富。借大喊大叫“我对，你错”让别人信服，是具有学者风范的科学家们的礼貌所不容的。至于在何处产生毛病，则与个人的素质有关。

另一种无声的对话，存在于实验与理论之间。化学实验家和理论家的爱憎关系也是如此。你可以代替“作家”和“批评家”谈论文学，替“经济学家”谈论商业和贸易。这些关系很容易用漫画表现：实验家认为理论家太不实际，是在造空中楼阁，然而，他们需要理论家提供的知识框架。理论家可能不相信实验家，希望有人去做些理论家希望做的关键测定，可是理论家如何摆脱得了现实呢？

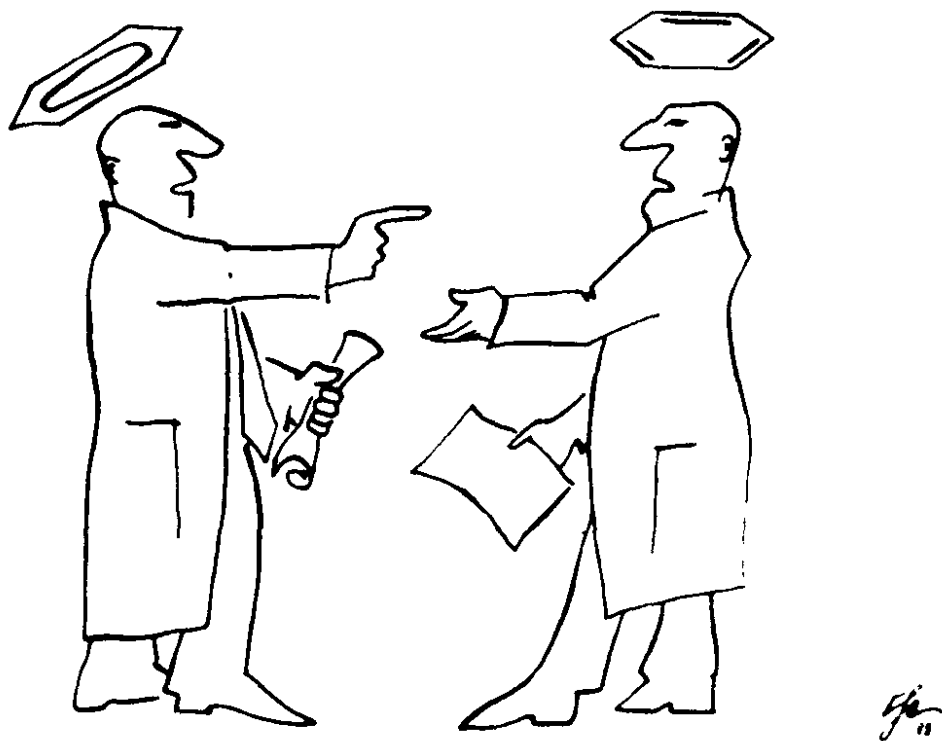


图 17.1 康斯坦·海勒 (Constance Heller) 的卡通¹

在偶尔举办的实验论文准理论扩大讨论会上，你会发现理论和实验是一对不可拆散的舞伴。这样的讨论会，部分是为了追求知识，部分是依照还原主义的模式，用多而滥的数学哗众

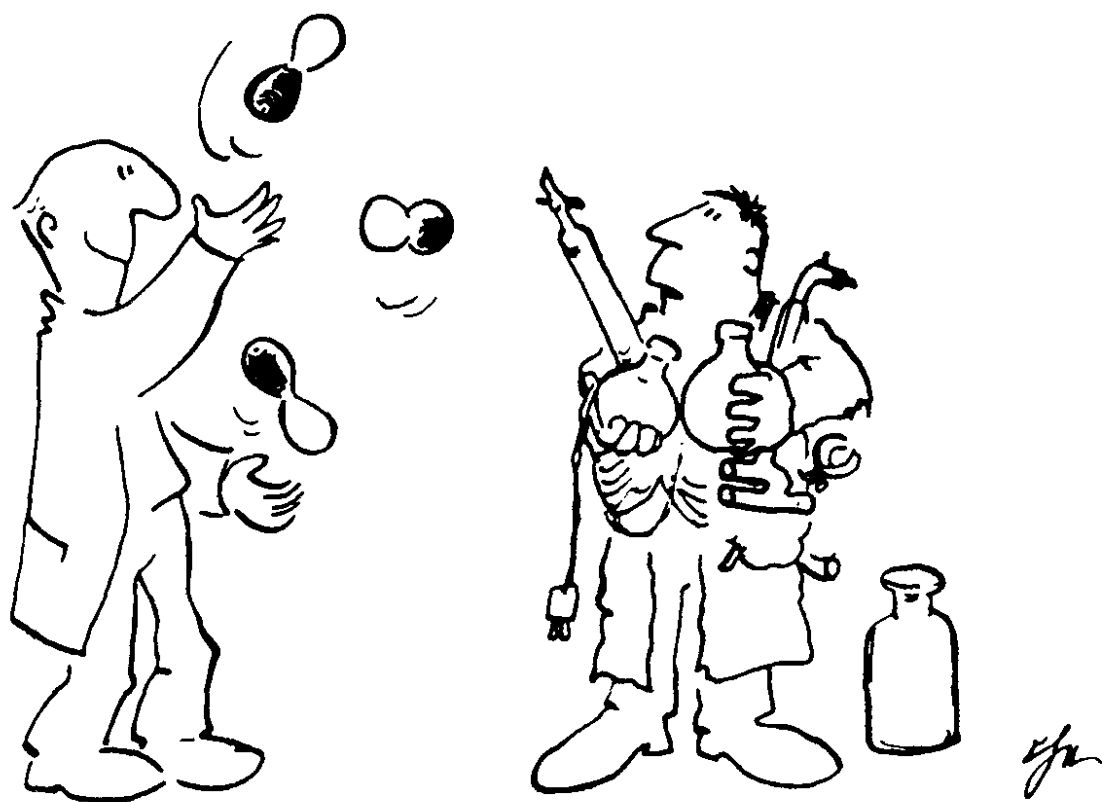


图 17.2 康斯坦·海勒的卡通

取宠。另外，在我的理论论文中，我常在实验介绍中引用多于需要的文献，因为我试图取悦于从事实验工作的读者。如果，我向实验化学家说，我很熟悉他们的工作，他们可能会更愿意听一听我那些较为大胆的推测。

在理论与应用化学之间的关系上存在着隔阂。依我看，这种隔阂源于 19 世纪中期的德国。对我来说，那时的其它化学大国，如英国，这种隔阂就差一些。一篇理论化学论文想得到工业应用的认可，是常有的事。但在同时，也有相反现象，那就是不愿研究那些难以控制、数量大而又复杂的实际问题，比如说工业催化作用。在工业岗位上的人，想搞些纯学术研究，获取学术职称。

也许，与经济利益联系密切的化学科学中，最大的斗争是揭露还是隐藏。这不是那种在化学文献中可以看到斗争，因为，一旦决定要出版，那么出版的东西最好是正确的。你的结

果越有价值，你的对手就越要去核实它。肯定，他们为能揭露你的错误而感到成功的快慰。

不仅如此。你手里如果有一件商业价值的研究成果，这时就要作出重要决定，是推迟发表它以获得专利权，还是根本不发表。大家还记得，我们在第 10 节讲过的多马克发现新磺胺药的故事。多马克曾为德国企业 IG Farbenindustrie 服务。他在 1935 年发表了三年前做的实验。多马克就是在专利批准后的一个月才发表的论文，不是在其前²。

18. 告别私欲和恐惧^①

我在这里是从精神分析的角度应用的这个词的，它指的是源于人们无知的本能欲望和恐惧的杂合物。这些思想意识是非理性的，是我们的阴暗面，但有时却可以成为我们进行创造的动力。

科学是由人和他的工具完成的。而人是可能犯错误的。求知的动力，确切地说，是好奇心、利他主义和合理的动机。但是，创造几乎就是根源于无理的黑暗的肮脏的心灵，这里有害怕、有权势、有性欲、有童年的创伤，都在隐蔽的迷雾般的浊流中沉浮，鞭挞着我们往前走。不仅性格和深层的动机起重要作用，而且它的负面也可能是创造的动力。这不是为缺德辩护。故然，科学家也像其它所有人一样，渴望做一个完美、正

^① 这节取自 Roald Hoffmann, "Under the surface of the Chemical Article", *Angewandte Chemie* 100 (1988): 1653 ~ 1663 and *Angewandte chemie* (International Edition in English) 27 (1988): 1 593 ~ 1 602

直、善良的人，不能因为是科学家就完美无缺。

在书面科学语言中，非理性因素仿佛被有效地掩盖了。当然，科学家也是人，不论他们在论文中如何掩饰这一点。他们内在的非逻辑力量终究钻了出来。在哪？如果你不让它们白天出来，在印刷品上出现，那它们就会在隐蔽的夜晚蠢蠢欲动，谁也看不到你有多肮脏。自然，我指的是匿名“仲裁”过程。我向刊物投稿时，编辑至少要送给两位审稿人，我这个领域的专家。在约定的时间，据我的经验，比文学和人文学杂志一般要快许多，我就收到审稿人的匿名评论。

在这种仲裁的过程中，一些很不错的、其他方面还很讲理的科学家，也会做出某些令人难以置信的非理性作为。下面我摘录一些我收到的评论。

论文一的评论：“这篇论文的想法，是那种人们希望在研究聚会上听到的东西，或是在社会上举办的集会上喝啤酒时听到的东西。其中大多数想法，是我的讨论班中许多聪明的年轻人提出的。但是，没有人能自负到或脸皮厚到想发表它们，更不用说以第一人称的书面语言。这篇文章在我看来，不适于在任何有声望的杂志上发表，更不用说在 JACS 上了（JACS，是美国化学会志，*Journal of the American Chemical Society*）。

论文二的评论：（论文二投至一化学刊物，但审稿人是物理学家）：“该文不能接受在物理评论（*Physical Review*）上发表。作者应该计算这个结构的结合能，并与石墨作比较。而不是仅仅把它设想成一

种可能的结构。扩展的休克尔（Hückel）方法的误差量级为 3eV ，这样的文章没有价值，除非在一个化学刊物上发表。你们化学家应该提高你们的标准。

论文三的评论：“我现在、而且永远不会崇拜霍夫曼在无机金属或有机金属领域内的成就。玩桥牌的时候，一旁看牌的人总是聪明的，可是没有什么价值。霍夫曼很聪明，但还没有聪明到让什么事情都灵的程度。观牌尽管很微妙，但时间长了也会索然无味的。

我奇怪他怎会有这么大的本事，认为他所做的一切都该登在 JACS 上。确切地说，这篇论文就不能发表在这里。如果要排长队，这篇文章不知得排多远。

按这位先生的队排，能有 300 多篇文章，我以为都不错。起初，这些文章让人感到震惊。当然，我对别人稿件的评语，都是讲理的，与人为善的（我笑了）。

事实上，我收到的对我论文的评论，绝大部分不是像以上那样不讲理。每当我生气时，我就想想和我的诗歌一起退回来的审稿人评语。通常不大像是评语，或根本就不是。就是一句话：拒绝发表。

我确实认为，真正可以使化学论文完全摆脱枯燥的办法，是对它的语言要加以限制。我们试图以语言交流着不能用语言而要用其它符号表达的事情，这些符号可以是结构式、方程式或图形。我们正试图消除我们说话时所带的情感。这又几乎是不可能的。因此，我们的言语偶尔也会隐含着所有事物的紧张关系。

围绕着科学论文进行着许多事物，有的是在明面上，有的是在背地里。现在，让我从叙述事物的方法（以及在化学写作、结构表示上的紧张状况）转向另一个话题：在报道中看到的化学。这是小说，可它是不是新发现呢²？

第三章 制造分子

19. 创造与发现^①

大体上说，科学家是用发现这个概念隐喻他们的活动，而艺术家则用创造隐喻他们的活动。我们常听说“揭开自然界的面纱”。这好像水泥一样固化在我们的头脑里。其实，科学家的活动不能全部以发现作为隐喻，对化学家而言，他们的活动就更不能单单喻为发现了。为什么会出现这样的隐喻方式，这有历史的、心理的和社会的原因。以下加以说明。

历史和心理根源：在欧洲，近代科学的兴起是与地理上的探险相伴随的。人类把脚伸到海边，去寻找未知世界。就在我们这个世纪，曾有一个人的名字就是依照他的名字而取的，他首次航行到西北走廊，并到达了南极。有些地图上标出了许多航行，这些航行导致众多伟大的发现。这是人类智慧和

^① 这节由 American Scientist 78 (1990): 14 ~ 15 改写

威力的象征。正由于这些航行，我们才有幸欣赏到那些皇家墓穴中隐藏的辉煌！因此毫不奇怪，过去也好，现在也好，科学家们喜欢用发现这个概念隐喻他们的实验室活动，但实验室里却没有探险中那样的冒险。

一位著名的有机化学家汉弗莱·戴维（Humphry Davy）曾以诗表现了他们那一代人的感受，这是很典型的：

啊！最辉煌的最高贵的大自然！
我崇拜你，你是永恒，
你是万物之灵，
我敬仰你，创造的全能，
不论是诗人，还是哲学家，不论他如何聪明，
谁不都在追求你的深奥与神秘？¹

偷看，揭去面纱，透入这些男性的隐喻方式，只在 19 世纪的科学中被使用。这些概念与发现的含义是很相似的。

社会学和教育的根源：我相信，开始做科学家工作后来成为科学哲学家的人，都来自物理学和数学界。（杰出的哲学家米歇尔·波兰尼（Michael Polanyi）是个例外。他是一位极富洞察力的物理化学家。）可能职业哲学家受的教育有利于物理和数学。可以理解，这些领域对哲学中的逻辑有一种特殊的作用。难怪，科学哲学家把他们内行的一些基础科学领域（如数学、物理学）的观点硬套到其它科学中去。我认为他们的做法是不符合实际的。

哲学根源：法国理性主义者的传统和天文学、物理学的系统化，要比其它科学先一步在科学的核心处种下了还原主义者的哲学。第 4 节我已经与还原主义论争过。还原主义哲学的逻



图 19.1 歌德《亲和力》中的主角
H.A.Dähling 原作，Heinrich Schmidt 雕刻 (1811)

辑与发现的含义相像——人们挖得愈深，愈能找到真理。

但是，还原主义只是认识事物的一个方法。我们不仅要拆开，要分析，要还原，——我们还要建设。认识是被动的，而检验认识的严格方法，莫过于使用主动性的创造去完成。“检验”或许是不合适的词汇，因为建设或创造本来就不同于还原主义者的分析。我认为，科学应该是向前的、建设性的²。理查德·费因曼（Richard Feynman）曾在他的黑板上写道：“我不能创造我不理解的东西。”³

1809年，歌德发表了他惟一的一本小说《亲和力》。这本书是以化学键理论的隐喻为基础的。当分析仍然还是科学的核心时，这本书具有先见之明，早早对合成就表示了好感。歌德在这本书中为爱德华（Eduard）和夏洛特（Charlotte）设计了一段对话：

“只有对离异这样的事，亲密才有意义”

“在时下，人们很不高兴听到离异这个悲哀的字眼，它难道也会出现在自然科学中吗？”

“肯定地说，”爱德华回答道，“对化学家而言，把他们称为离异事物的艺术家，他们感到是一个很高尚的头衔。”

“可是他们现在不再这样认为了，”夏洛特说，“这样倒也好。联合是一门绝妙的艺术，一个美德。能把任何客观对象联合起来的艺术家会受到全世界的欢迎。”⁴

奇怪的是为什么化学家要用发现来隐喻他们的工作。化学是一门关于分子及其转换的科学。直到100多年前，人们只是

称呼为“物质”或“化合物”，而不叫分子。分子的某些方面就在等着我们去认识。认识它们的静态性质：它们包含什么原子，这些原子是如何连结的，它们的形状是什么样的，它们有什么样的颜色。还要研究它们的动态性质：分子的内运动，它们的反应性能。分子是地球上的一些物质，例如水和复杂的孔雀石。或者是生命的物质，如非常简单的胆固醇和复杂的血红蛋白。研究这些分子的时候，当然会用到不少的发现。

但是有这么多的有化学意义的分子，都是我们在实验室中制造出来的。我们制造的分子数目十分惊人，已经注册的、而且表征过的化合物数目逾千万。1 000 万个地球上以前没有过的化合物！确实是，他们的构成遵循着基本的规则，如果在某一天，化学家 A 没能合成出这样的分子，那么可能几天也可能十几年以后，这个分子被化学家 B 合成出来了。是人，是化学家，选定要合成的分子，选定合成它的方法⁵。这种情况不同于艺术家。艺术家的工作要受到颜料和画布物理特性的影响。但艺术家根据其经历，其素质，其修养，确实创造出了新的作品。

当一个人，按化学中从事发现工作的模式一步步操作时，在阐明自然界分子的结构或动力学时，他必须要对分子进行干扰。我听过阿兰·巴特斯贝（Alan Battersby）的生动演说。他是英国的一位优秀的有机化学家。他研究尿卟啉原 - III 的合成。这是使用的生物合成方法。商业上这个化合物简称为 uro'gen - III。这是一个不引人注意的分子，可是它却有许多的用处。它是制造叶绿素的母体。众所周知，叶绿素是光合作用的基础。所有的细胞，把细胞色素中的另一个 uro'gen - III 衍生物用于电子传递。从这种小的盘状分子可以衍生出血红蛋白含铁氧载体的片段。

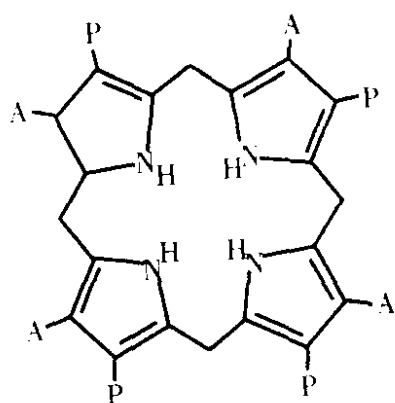


图 19.2 尿卟啉原 - III

图 19.2 中的 uro'gen - III, 是由四个称作吡咯的小环组成。这些小环再围成一个大环。注意每个小环上的标签 P 和 A。A 代表乙酰基 CH_2COOH , P 代表丙酰基 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ 原子团。这些原子团在大环上的顺序是一样的, 从大约 10 点钟的位置开始, 只有最后一组顺序相反。因此, 读起来就是 A - P, A - P, A - P, P - A。

在我们体内, 这个天然的分子是如何装配起来的呢? 这个问题与发现有关。事实上, 是 4 个吡咯环在酶的帮助下先接成一个链, 链再构成大环。但是最后一个环连接得“不正确”(其 A, P 顺序与其它环一样, 这样得到的总排序是 A - P, A - P, A - P, A - P)。后来, 依照另一种顺序进行反应, 那个最后的环, 带着它的标签以正确的方式连到其它三个环构成的链上。

这个令人难以置信、但确实是真实的故事, 是由巴特斯贝和他的同事们导演, 用一系列合成的分子做演员完成的⁶。每一个合成的分子都是设计好的, 是生物过程中各环节上分子的模拟制品。让每一个合成的模拟中间物处在与生理过程相似条件下, 因而摸索出自然过程的顺序。因此, 用我们制造的非天然分子, 我们就能认识到, 自然界是如何制造生命所需要的分子的。

在分子的合成这一点上，化学很像是艺术创作。100多年前，马斯林·贝特罗（Marcellin Berthelot）说过⁷，我们先创造一个客体，然后再由我们或其他人对它进行研究，加以评价。这些正是作家、作曲家、形象艺术家在他们各自领域内所做的事情。我认为，化学的创造力是非常强大的。数学家也研究他们创造的客体，但因为这些客体非常之单纯，所以只能是些抽象的模型，不是真实的事物。工程学的某些分支，在合成这个角度上看，也很接近于化学。这一说法有一个旁证：Primo Levi的小说《猴子的搬手》（The Monkey's Wrench）中有一个主角，建筑师法松，他就感觉他的工作性质近似于化学家——解说员⁸。

大卫·毕灵顿（David Billington）对工程学突出的建筑性质人作了以下明确的分析：

工程学和科学可能有相同的发现技巧，比如像物理实验、数学公式。但学生很快就会发现，这些技巧在这两个学科中的应用却甚为悬殊。工程分析是观察，是试验，试验人们制造的汽车、桥梁以及其它物体的性能，而科学分析则紧密地依赖着实验室的实验，依赖对自然过程的观察，依赖解释这些现象的数学理论。工程学家研究客体是为了改变它，科学家研究客体是为了解释它⁹。

太糟的是，毕灵顿落入了把科学当成纯粹发现的陷阱中去了。

理论和假设的建立也是一个创造性的活动，甚至比合成——更具有创造性。人们先要想象，构思一个模型，让这个模

型去适合那些常常是反常的现象¹⁰。客观上存在着许多的规则；模型应当与从前获得的可信的知识相一致。当人们了解了，别人在与此相关的问题上做过什么研究以后，他就会找到自己的工作思路。我们要寻求以前没有过的解释，寻求两个领域之间的联系。经常是这样一种情况，由隐喻得到线索：“比如说，有两个重要的体系……让我们用一对彼此共振的谐振子模拟它们，或者……一个势垒穿透问题。”¹¹外面的这个世界是颇为混乱的，在我们所不了解的地方就更混乱了。我们想在其中看出点什么，哪怕是轮廓来！我们是聪明的人，我们是“清理混乱的专家”¹²。于是我们发现、创造了一个这样的轮廓。玛丽·瑞培（Mary Reppy）是位机灵的读者，这里有她的一段精辟的评注：

我以为，在两件事上有一个妥协。一方面，人们承认，现实是因为复杂才有意义。另一方面，人们却又认为，现实很简单、很渺小，像一块面包、肉片那样很容易复制出来。一个问题太显而易见，就会让人感到乏味，但真要复杂起来，又会让人望而却步。¹³

如若我们的科学哲学家有些化学知识的话，我肯定，我们会对丰富多彩的科学有个全新的了解。

那么，艺术全都是创造吗？不一定。我在此处引了埃里西奥·维瓦斯（Eliseo Vivas）的著作。他写了一本随笔，题目和这节的题目一样。维瓦斯认为，艺术是在创作中吞并发现的过程。在关于诗的散文中，他说，在创世纪的作者告知我们“开天辟地，上帝创造了天堂和人间”的时候，诗人没有去做上帝做的事，上帝做些什么，创世纪中叙述过。更为可能的是，诗

人所做的，据说是《圣经》第2节中上帝做完的事。诗人降临之前，对我们来说，地球虚无飘渺，海洋一片漆黑。诗人从黑暗中分离出光明，于是我们有了秩序井然的世界。若不是诗人，我们有眼也看不到这个世界。诗歌揭示给我们的，就是诗人通过某次创造而弄明白了的事¹⁴。

接着他还说：

我认为，创造性的思维就是发现生存的价值，从文化的立场上看，思维是创造新的价值，因为对创造性思维和文化而言，这些价值是过去所没有过的。是思维发现的价值。它是怎样发现的呢？它是从现实中提取出价值，并把它溶入诗歌中去，是从读者那发现价值，并把它投入流通，进入了市场¹⁵。

理查德·莫尔（Richard Moore）这位诗人也写道：

艺术家最好祈祷所有的神秘力量，举行各种仪式，以便什么都不要干，也不用创造，就能为所有的人发现他们想发现的东西。一句话，不需要创造，只要发现¹⁶。

我同意维瓦斯和莫尔的观点。我以为，艺术在颇大程度上也是在发现，发现我们周围深层的真理，经常是交叉和重叠的真理，但这些真理往往延伸到科学自身企图解决的一系列问题之外。艺术鼓励着人们，不论你采用什么样的隐喻，去发现、去探索、去认识我们自身那复杂而又还原不了的世界：“为了建立更美好的生活，远离喧嚣的田园，构筑人类的新星座。”¹⁷

20. 赞美合成^①

创造是绝妙的。我们赞叹大自然的杰作,从简单的事物,如落霜,它一夜就染红了那些繁茂的枫树叶,到最复杂的创造,每天出生的成千上万的婴儿。其次我们赞叹人类的创造,200年前的莫扎特和他的词作者洛伦佐·德·彭特(Lorenzo da Ponte),能与今日的女高音歌唱家、英国的管弦乐队“合作”演出“Voi che Sapefe”,这个演出是那么甜美、洒脱、扣人心弦。又如大卫·霍克尼(David Hockney),将 50 多张粗制的画片配制成光电美术拼贴,在拼贴里,照相机、霍克尼和我们,就像眼睛那样,看看这里的一个细节,又跳到另外一个细节,在每一片背景上聚着焦。又如菲尔·伊顿(Phil Eaton)和托马斯·柯尔(Thomas Cole),他们合成了一个“立方烷”(C₈H₈),它的 8 个碳原子排成立方体形,每个碳带一简单分子个氢(图 20.1)。

我要赞美化学合成法制造分子。合成是个最重要的过程,它是化学的心脏。它使得化学更接近于艺术。而且它包含着许多逻辑,以至人们企图让计算机设计合成分子的策略。

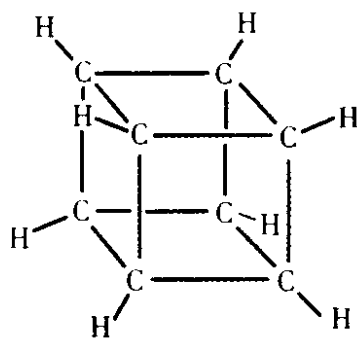


图 20.1 立方烷

^① 此节取自同名文章,原发表于 *Negative Capability* 10, nos 2 ~ 3 (1990): 162 ~ 175。

化学家们制造了分子。他们所做的是，肯定些说，是研究



图20.2 著名的化学家在工作

标题:唐老鸭——恼火的化学家

(左上)唐老鸭:孩子们! 煮什么哪?

小鸭 A:不知道!

B: }
C: } 我们玩化学游戏!

(右上)唐老鸭:怎么不把这个放到你们的魔液中去?

小鸭 A:我们害怕。

小鸭 B: }
C: } 会爆炸!

(左中)唐老鸭:一点臭虫汁有什么怕的?

(右中)“轰!”

(左下)“砰!”

(右下)小鸭A:你受伤了。

B:你怎么搞的。

C:真好玩。

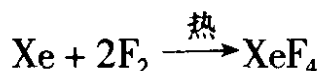
唐老鸭还在想着它的化学。

了这些分子的性质。他们做分析,正像我们大家都知道的那样。他们提出理论,解释为什么分子是稳定的?为什么它有特定的形状和颜色?他们研究机理,千方百计想找出分子是如何进行反应的。化学家研究的中心是制得的分子,不论是自然过程制得还是人工制得¹。

制造分子不止一种方法,而是很多。让我们看看几种不同的化学合成方法。这些方法是根据科学的需要、经济利益、传统观念以及美学的考虑而产生的。

1 基础方法。取物质 A,它也许是一个元素,也许是一个化合物,与物质 B 混合,进行加热或光照或用电火花轰击,经过一阵烟雾、闪电、爆炸,产生了所需物 C 的美丽结晶。这就是幽默故事常见的合成的老套子(图 20.2)。一般来说,化学界认为,用基础方法去合成分子不是聪明的方法,除非以前地球上没有这样的产物分子。下述是 XeF_4 的合成方法,没有用烟花技

术,仍然是以基础合成进行的²;



尼尔·巴特勒(Neil Bartlett)³对这个过程进行了某种明智的推理,据此推理, XeF_4 的制造者可以去想象,这个化合物可能存在于地球上。这是稀有气体和卤素构成的第一个简单化合物。从产品如何制造来看,这个制造的技术特点是超越了习俗常规。

2. 一半靠设计,一半靠机遇的大量的化学合成,或者是靠机遇,或者是靠逻辑实现。人们要做什么先有个粗略的念头,在那里断一个链,在这儿形成一个新链。他在书中曾看到过与他手头这个分子有点相似的分子所进行的反应。于是,他一个反应一个反应地试下去,更可能是让他的研究生去试。有的反应有效,有的可能无效,或许条件要变一变,变变温度,或者试一另一种添加试剂的顺序,让它们有充分的时间去混合。可能第7次试验时,出东西了。在他的反应器皿中出现了大量的棕色混浊液,于是他采用其它的溶剂分离液体,抽取它,让它结晶,最后得到半透明的淡紫色结晶。

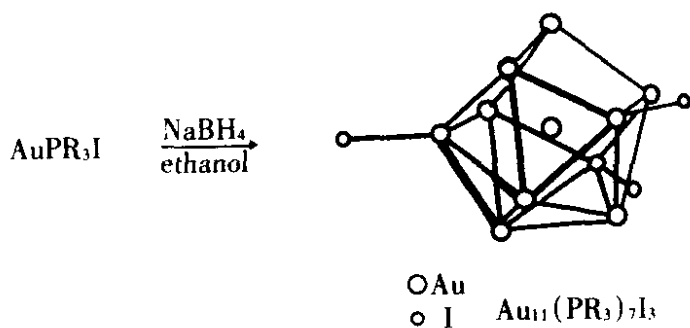


图 20.3 金簇化合物的合成。每一个“外部的”金原子都连一个 PR_3 基, PR_3 基自簇中心向外辐射,为表示中心的簇核, PR_3 基未标出

图 20.3 所示的反应是一个合成反应的例子,此例中形成了

一个有名的金簇合物。米兰的化学家,从一个简单的金磷碘化物开始这一合成⁴。在 NaBH_4 、乙醇存在的条件下反应。这样的条件在某些情况下可以产生罕见的金—金链。合成者抱着可能发生奇迹的念头。说句公道话,我以为,他们并没预料会发生什么事情,他们准备下一步查清并测量反应瓶中到底产生了什么分子。事实上呢,是一个绝妙的簇合物出现了:一个金原子在中间,其它十个金原子(缺 2 个点的正 20 面体)在外。

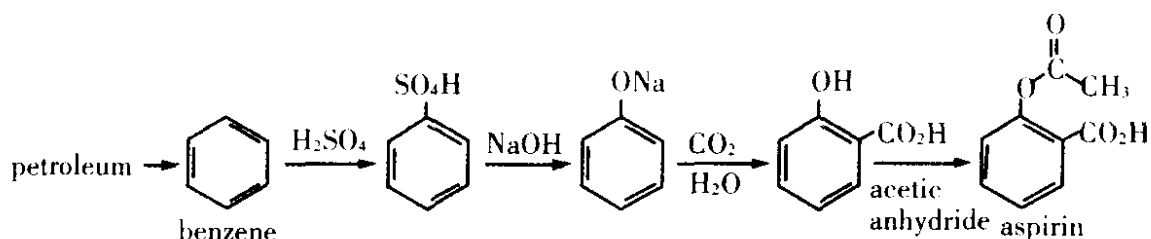


图 20.4 阿斯匹林的工业合成

3. 工业合成。图 20.4 画的是工业上合成阿斯匹林的一种方法。美国每年生产的阿斯匹林药片数接近于国防预算的美元数。

从石油馏分中分离出苯,令其陆续与硫酸、氢氧化钠(碱液)、干冰和水、醋酸酐(醋隐蔽剂)作用,得到乙酰水杨酸,即阿斯匹林。

几年前,彭奇(Punch)对合成和所谓的“化学原料”作了一首恰当的说明词:

这里很难有一件东西人们能叫得上来,
 尽管它们在生活的小舞台上美丽而又有用的,
 在蒸馏罐或烧瓶中,
 从黑色焦油的底物中,你可以抽提出:
 油、软膏、蜡和葡萄酒。

各种称为苯胺的可爱的染料，
从黑色的煤焦油，你能做出任何东西来，
或者药膏，或是一颗星星，
只要你知道如何做。

制作阿斯匹林，像制作大多数精细化学品一样，是从炼制过的石油产品开始。但有一个问题，有一个挑战，就是如何从可再生资源制作这些复杂的结构。

在任何一个工业合成中，一个重要的因素是安全性。制造过程不能损害工人的健康，正如我们认识到的，也不能损害环境；最终的产品对消费者必须安全。关于这一点，人们正在推测，是否允许阿斯匹林作为非处方药品进入今日市场。

工业合成的一个重要约束是成本。原料、试剂要尽量便宜，如用土壤、空气、火和水（火愈来愈贵了）。阿斯匹林合成中的所有试剂，都在化学产品评优表前 50 名以内。所谓优，是指产量大、成本最低。产品的贵贱也促使生产者优化合成过程的效率。在一项合成中，某一步的理论产率是 90%，若使用一个新催化剂，产率可能提高到 95%。这就提供了几百万美元的竞争利润。在过去，采用的策略是“从架子上拿下一个化学品，试一试”。今天，工业对基础研究进行投资，希望搞清反应进行的路径，以提高生产的效益。

来自降低成本的竞争压力，也是工业上积极创造的动力。基础化学家，在一项合成研究没有取得结果前，他就能够从事另一项令人激动的课题。可是，工业化学家没有那样的自由。所以，他或她就得真刀真枪地干，而不是单从本本上或口头上讲⁵。

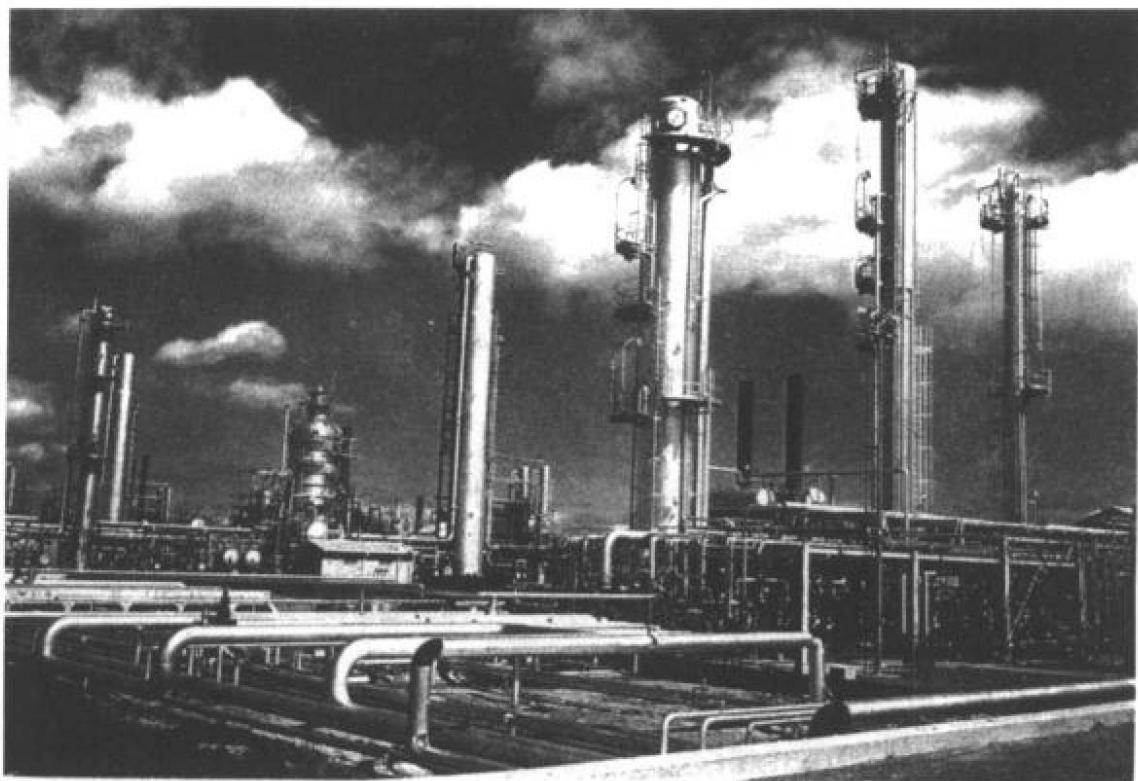


图 20.5 一所炼油厂

Robert Smith 摄影。合成使用的化学品,许多来自石油

21. 立方烷及其制造艺术

正像工业合成那样,另外一类合成正在计划着。大多数出色的合成,是来自学术上的部署。虽然有成本上的约束,但问题不大。想象是无拘无束的。重大的合成取得了成果,立方烷的合成是一个例子,这一点我们已经提起过。这个“碳骰子”是非天然产物;人们做出它,不是认为它有用,而是因为它是美丽的,从一个简单的柏拉图的可靠命题判断,它是美丽的。它被制造了出来,还有一个原因,是它正等着我们去制造它,正像那些名山大川那样,等着我们历经沧桑才领略了它们的宏伟与壮丽。

1964 年,芝加哥大学的两位学者,成功地合成了立方烷¹。在此之前的许多科学家都失败了。

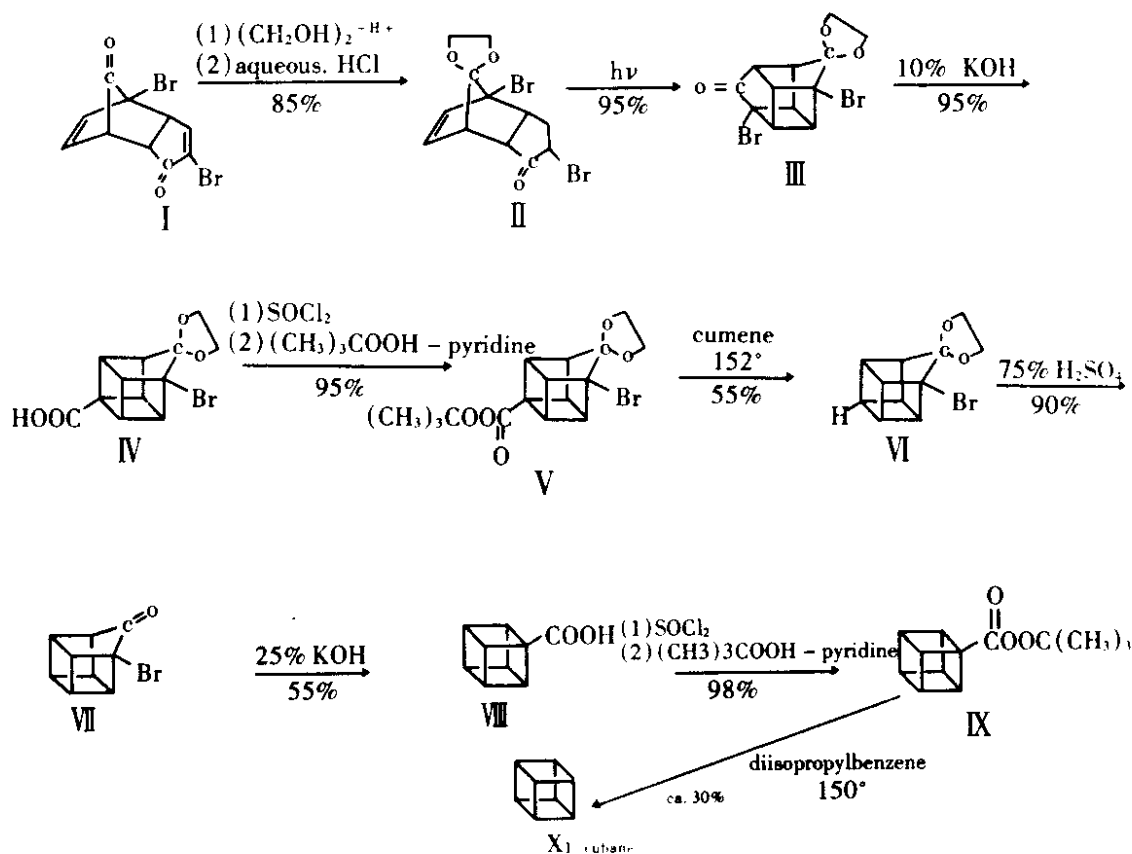


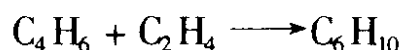
图 21.1 Cole 和 Eaton 合成立方烷的流程

图 21.1 是从伊顿(Eaton)和柯尔(Cole)的原文画出的,其中画出了制造立方烷的流程。一共有 10 个分子,9 个反应,都以箭头表示。箭头上简单地表明了反应条件。每步反应可能都包括 5 到 20 种物理操作:试剂的称重,溶解,混合,搅拌,加热,过滤,干燥等等,每个操作可能花费一个小时或一星期。这个图表没有把体力劳动和鉴定中间产物的分析工作考虑在内。

合成的最后产物是立方烷。合成的起始物是分子 I。它看起来比较复杂。人们通常想,在建筑的开始,应该有现成的可以很容易弄到的材料。确实是,材料 I 容易制得。芝加哥的那一对科学家先合成了它,一共用了三个步骤。合成 I 时用了另外

的分子,它们每克只几个便士的成本。每个箭头下面有一个百分数,代表理论收率。

假如你进行下列一个反应:一个分子 C_4H_6 (丁二烯) 转化成 C_6H_{10} (环己烯)。这个反应要加入一个分子的 C_2H_4 (乙烯)。才能完成。乙烯分子有 2 个碳和 4 个氢:



如果以某种标度(原子质量标度)计算,一个氢原子重是一个单位,一个碳原子重是它的 12 倍。如此下去, C_4H_6 的重是 $4 \times 12 + 6 \times 1 = 54$ 个原子质量单位。产物 C_6H_{10} 的重是 $6 \times 12 + 10 \times 1 = 82$ 个原子质量单位。真正的重量将决定于你开始所用的 C_4H_6 分子的数目。你可以用 1 克、1 吨,或 1 毫克。不论开始时你反应瓶中的 C_4H_6 的质量是多少,最后你能从 C_4H_6 得到的 C_6H_{10} ,最多是所用 C_4H_6 质量的 $82/54$ 。你不能从无中生有。物质是守恒的。这里没有核反应。

在立方烷合成的第一步,柯尔和伊顿得到了可能的理论产率的 85%。在后续的反应中,他们得到 30% 至 98% 的收率。你可能认为,记下这些收率的主要原因,是显示这个合成的效率。确实如此,我们容易计算出,为了获得 1 毫克立方烷,假设每步反应的效率是 10%,应需要多少卡车的原料。但这不是工作人员列出收率百分数的主要理由。

一个化学反应的收率,是一种美学方面的标准。为了说明这一点,我们设想一下,人们怎么会得到 10% 的产率。反应中包含的一系列物理操作是人完成的。人容易出错,工具也不保准。从反应瓶往漏斗里倒时,可能洒了 90% 的溶液,这是产率只有 10% 的一个可能性。在科学或艺术中,人们对懒散不以为然。

假设,每次物料的转移都很仔细,工作人员素质又高,可是产率仍然会只有 10%。现在的问题不是人的双手,而是头脑。大自然不理睬我们的设计,打算用 90% 的原料搞些别的。这并不说明头脑胜过一切,它得不到这种颂扬。是因为或许会有更好的路线进行那些反应步骤。像立方烷合成中包含的那一系列高收率反应,就充分说明了化学中的这种奥妙。

在合成的策略方面,有很强的逻辑性。多步骤合成的设计,就像下好一盘棋。立方烷在末局被将军了。依照下棋规则,棋子动来动去。合成的规矩比下棋更有趣更自由。合成化学家的任务,就是构思一盘棋局。比如把 10 个子都退了回来,这可是常有的场面。但以此为契机,这位棋手(或那些化学家)连支几招,不论那位高明的对手——大自然如何抵挡,还是将了它的军。

一位著名的合成化学家约翰·康福斯(John Cornforth)自己理智地承认,这位对手,或者说真理,在他的工作中“成了老师和朋友”²。

合成中包含的鲜明逻辑性,激发了人们,把合成化学家的思维仿制下来,编写成计算机程序,这样的程序设计,对研究“人工智能”和“专家系统”的学者和化学家,都是强有力的挑战。程序编制对教育有很大的意义。按照这些程序工作的化学家,当他们分析自己的思维过程时,能了解很多关于他们自己的科学。在某些工业实验室内,现在都普遍地应用这些程序,这对他们的常规合成工作是个很大的促进。

在一本好的化学杂志上,能否读到一个可以指导有实际意义的合成程序呢? 我以为,这仍然是一个没解决的问题。计算机辅助合成的工作人员,他们的论文,借助于示范表明他们编制的程序有什么功能,他们的程序对于困难的课题采取的对策,但

这些对策,都是早先的优秀化学家(不用计算机的)所构思的。可我一直期待着这样的论文,它这样开头:

一种新抗病毒药 Bussacomycin - F17,有很大的价值,是从粘土霉菌中提取的,我们想用 15 个非对称中心把这个分子合成出来,但没成功。我们转而采用了 MAGNASYN - 3 程序,结果成功了。图 1 表示了……

人类的心理颇不愿意承认,我们人类能够让计算机程序所取代。希望只有人类以外的事物才能被取代。

一个化学合成,好似一个建筑过程。因此人们看到了建筑方面的思路和宏伟建筑体现的美学。请注意,合成立方烷时,中间产物要比原料和产品复杂得多。为什么如此?因为建筑时先要建造脚手架,把结构材料固定到位,然后把其它东西组装上去。这一专门的细节给人以进一步的认识。图 21.1 的 I 有两个 CO, 或酮基。在生成 II 的反应中,把上面的一个 CO 转换成了 5 员环,而留下另一个不动。然后柯尔和伊顿着手处理另一个。先让它由 CO 变成 COOH (III→IV),再由 COOH 变成 $(\text{CH}_3)_3\text{COOCO}$ (IV→V),再变成 H (V→VI)。在 VI→VII 中,他们露出了第 2 个酮基,然后像对待第一个酮基那样来折腾它 (VII→VIII→IX→X)。多费劲啊!为什么不双管齐下呢?

你在这里看到的是“保护一个基团”的最基本、最简单的思维方法,即把一个分子片段隐蔽起来,或进行缓冲处理,对另一个片段下手改造。然后再把起隐蔽作用的保护基团挪开。当伊顿和柯尔第一次完成立方烷的合成时,他们害怕分子的骨架不稳定。所以采用了保护战术,放慢了合成的步伐。

其实他们不必担心。正像伊顿告诉我的,我们今天已经知

道，两个酮基是可以一步转变成 COOH 的。在头一次制备这个分子时，并没有这样的打算。而这并不会降低这一合成的成就。这一点说明了人类活动的“历史性质”。这和许多其它的人类活动一样：过去做了某件事或物，也许没有今天做的好，但那毕竟是个创造，是首例，是使用了人类智慧和双手的首例。

合成是一个建筑过程，是一个何其绝妙的“不用手”的建筑过程。这不是钉一个立方体的小木盒，更不是盖一座帕拉弟奥式的别墅。在反应瓶中不是一个分子，是 10^{23} 个分子！它们小巧，到处跳动，做着自己的营生。但一般而言，是做着我们希望它们做的事。它们这样做，是在我们加给烧瓶的宏观条件驱使下，或是在热力学的强制下，通过增加环境的无序，我们创造了局部的有序，或者说靠近了有序。

著名的合成有机化学家伍德沃德 (R.B. Woodward) 这样写道：

合成自然界存在的物质这项活动，比其它有机化学领域更能衡量科学条件和实力的状况。因为合成的任务难得是碰运气的事，即使最辛勤的，有灵感的，纯粹的观察活动也无法胜任。搞合成必须按计划。合成的范围只能依据现实计划的可行性，由现有的智慧和工具状况加以确定。一个 30 步以上的合成，它的成功，对科学的预测能力，以及它对周围事物的认识程度，都是一种严格的考验。很少有人会否认这一点³。

一位当代大师柯瑞 (E.J. Corey) 写道：

合成化学家不只是逻辑学家和战略家，他还是一位要去推测、去想象、去创造的探索者。这些附加的因素，关联到合成的基本原则很难包括的一些手技问题，而这些问题却是又实际又重要的……

可以提出这样一个命题：很多最优秀的合成研究，在两种不同的研究哲学间产生了一种平衡，一种是建立在已知方法和现有理论上的演绎分析思想，另一种哲学却强调革新甚至思辨。

可以认为，合成中的一个问题，它的魅力和吸引力不是实用利益所能衡量的，无论什么时候，它对一个合成专家的创造性、创新性和想象力都是一个挑战。⁴

有趣的是，正是伍德沃德以他在合成中体现的轻松愉快和风度翩翩，才让化学家们领略到“合成的艺术”确是一门高艺术。而且，柯瑞还写了一本叫《化学合成中的逻辑》的著作。

似乎是，在制造东西的时候，艺术和逻辑各奔东西，形成了另外一个轴。但是，在创造的事业中，还有一类合成，即孪生子的合成⁵。

22. 阿甘尼喷泉

在斯德哥尔摩附近的里定格（Lidingö）岛上，有一个米勒斯花园，那儿光辉地展现着伟大的瑞典雕刻家卡尔·米勒斯（Carl Milles）的大作。在最近的一次访问中，我欣赏到了这组

新颖别致的群雕——阿甘尼喷泉，它的主题源于古典传说，但米勒斯以其特有的技巧将它展现。据说，希腊境内贺力肯（Helicon）山坡上的阿甘尼喷泉是诗人和艺术家的灵感源泉，米勒斯把阿甘尼雕成一尊女人，卧在波动的水池边。从池里跃起几只海豚。有三只背上肩负着象征音乐、壁画和雕刻的三个男人。从海豚的鼻子喷出清彻的泉水。毕竟这是喷泉，米勒斯是喷泉的设计大师（图 22.1）。

阿甘尼群雕在纽约大都会艺术博物馆的庭院中展现它们的姿容时，总给我无限的欢乐。它现在移到了南卡罗林那州，查尔斯顿（Charleston）外的布鲁克林花园。在米勒斯花园，人们看到的是复制品，人物有点少，但活泼可爱。

喷泉联系着水，水的流动、分散与汇合。喷泉也联系着技巧，真实的、想象的、天然的、非天然的技巧。这是我想考察的最后一个差异。我的考察借助于两条：一是表明艺术家和科学家如何理直气壮地混淆这个差别，一是论证这个差异是有根据的。

从泉水中升起几座雕像，其中的一个男人，平衡在海豚背上，它代表着雕刻家。它的大小与活人一样，但比模仿的、缩小的海豚大许多。这种比例的失调无关大局。这个人正常地跳着舞。重力对它牵引很小。米勒斯的艺术，所要表现的蕴意，就是战胜重力。要用一尊铜雕加以实现。几个细水柱从海豚鼻中向上射出，在重力作用下，又洒布在这年轻人身上，他向后仰。他的右手向斜后方伸展，手上托起一匹马，这马很小，与人的前臂相当，但它真实、英俊，仿佛在空中驰骋。马头上，一个更小的人平衡在那里，向重力作出最后的挑战。这个小人在飞呀，落呀，飞呀（图 22.2）。

这部作品中，什么是自然的？什么是不自然的？是喷泉

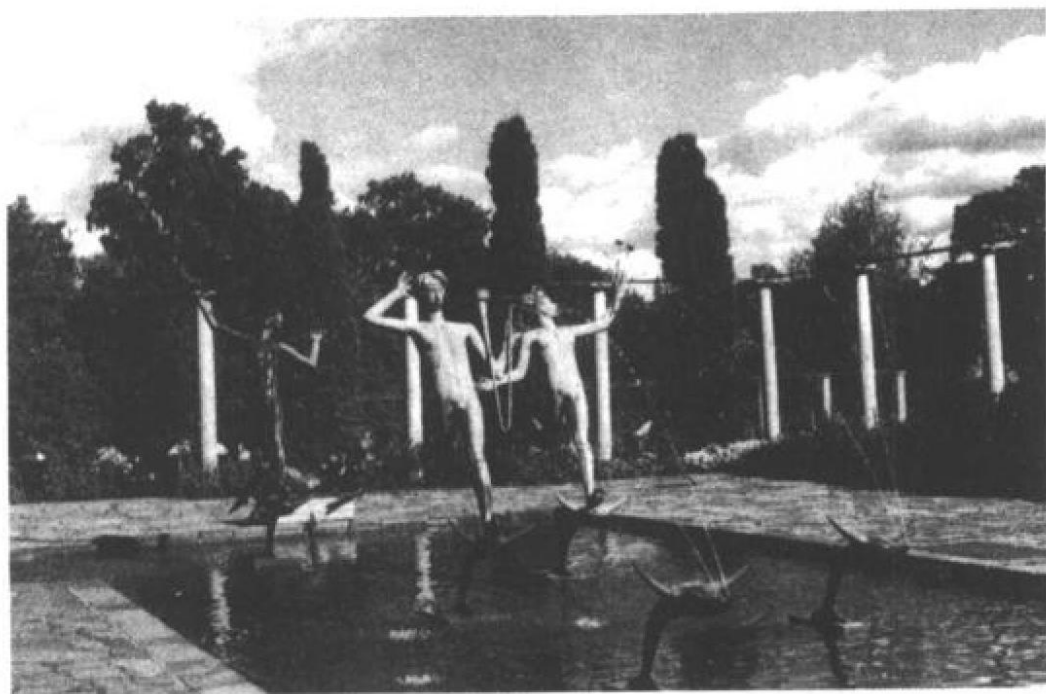


图 22.1 阿甘尼喷泉。卡尔·米勒斯作于斯德哥尔摩附近里定格岛上的米勒斯花园内（本书作者摄影）

呢？还是雕刻？像所有的喷泉一样，从专利角度而言，它是合成的，是一种艺术性的，非自然的。一些人想出了一个聪明的方法，把艺术和液压工程结合起来，因为美学的目的，要去驾驭生命和地球的一个要素，水。喷泉是一种特殊雕刻，它的独特之处在于它以水作为雕刻元素。它们的价值有相当一部分来自这样一个事实：它们克服了坚硬的青铜或石头与流动的、表面上自由的水之间的对立。这些元素怎么能会糅合到一起了呢？在这个动态的雕刻中，确是实现了刚柔相济。

这个大作的奥妙，在于解决了一个难题：水不“想”往上跑，也不“想”在管道里跑，且很少流过海豚的脊背。我们精心设计的机构让水流在管内，先泵向上方，再自然下流，在寻找它自己的水平面时的某个地方，甚至会向上流动。泵、量具、水门、阀门——上帝，那么多隐蔽的人造机构！还有什么比喷泉更是合成的东西吗？

喷泉的人物是由青铜铸造的。青铜的构成元素又来自其它金属。青铜本身是人工合成的，是一种铜与锡的合金，也许掺有少量的铅和锌。青铜在历史上有过功劳，历史上有过以青铜命名的时代是个明证。青铜合金不但比它的组成硬，而且易熔化。这些组成是从熔炼矿石而得。最后，通过人和机器在冶金过程中炼出青铜。铜和锡的矿物——蓝铜矿、赤铜矿、锡石及其它矿物——肯定是天然的。但在地下时，它们不是一成不变的。这些矿物的产生有两个条件：或是很长时间加上比冶金作用弱的作用力（地球化学范畴），或是短时间加上强的作用力（宇宙早期的核转换过程）。

所以在这里，在米勒斯的喷泉中，天然的矿石，非天然的熔融过程和合金制作工艺，都是被天然的“人”而使用着。从专利角度看，这又是非天然的雕刻过程。其目的是驾驭最天然



图 22.2 阿甘尼喷泉的两个细节，作者卡尔·米勒斯（本书作者摄影）

的要素——水，是塑造自然的人、自然的马和自然的海豚的形象。这些内容，作为一个喷泉，全部被我们的肉眼所接受，它使我快乐，使我能把它与没亲眼见过的罗马喷泉相比较，罗马喷泉的非自然的影像，是我从天然的、却是制造的纸上看到的。不仅在考察米勒斯的喷泉时，会把自然的和非自然的、那种想象中的差别混淆，而且在用科学的美学的方法分析我们生活经验中的任何一个客观事物时，也会把两者混淆。

23. 自然的和非自然的

科学家，尤其是化学家，很可能喜欢前几章的最后论点。他们经常感觉到社会上七嘴八舌地非难他们。因为他们制造了“非自然”的物质，有些是十分危险的物质。媒体的大致调查显示，人们一提到化学，总是使用否定的口气。“爆炸的”、“毒性的”、“污染性的”一类形容词总是与化学名字和词语相连。不论在哪，说到是“自然的”、“有机肥料生长的”、“没用化学添加剂的”，都得到了首肯。对于化学合成品，充其量会有条件地说个好字。有大量的合成物质生产出来，人们购买它们。它们在住房中不可缺少，它们可以治疗人的疾病，使我们的生活方便舒适，绚丽多彩。但化学家得到的反映是褒贬不一，使人颇为沮丧。这些反映来自社会，受经济利益左右。此外还有各种传媒的态度，还有一些好骂人的文人。我在想，为什么这些现象和对待中世纪欧洲犹太人的态度相似。

人们可能会规劝化学家，只从事纯的研究，不要为危险化学品的贪婪又缺德的生产商和销售商卖命。

这确是一个值得讨论的问题，这是对呢？还是错呢？我以为两者都有。许多化学家都感到，媒体和社会的态度太消极，不仅仅对商人，甚至对化学和化学家也如此。

人们应当注意以下几个词的区别：人造的，合成的，和非自然的。相近的词汇，有相同的含义，但各自还包含其它的含义。当人们从“人造”这个词转到“非自然”这个词时，这些词的其它含义与它们的消极内涵会混杂化合在一块儿。我就是把这些含义混着用的。我以为，人们在谈论化学物质和老百姓

的对话中，这些不同的含义都被交替地使用着。

所以，科学家们会欢迎那些人类活动中，在我看来是否认不了的事物，艺术呀、科学呀、商业呀、儿童教育呀等等。这样，再去区别自然的和非自然的就没有什么意义了。两者处于无法摆脱的互相纠葛之中，因为在任何一个企图分清楚它的词句中，其本身就固有着两种解释的可能性。

依我个人的经验，一位艺术家在考虑他的职责时，并不反对正确地评价非自然，他们也会把非自然当成艺术和科学之间一个具有创造性的结合点。某些艺术家走得更远。如伊哥尔·斯特拉文斯基（Igor Stravinsky），在他的《音乐诗集》（Poetics of Music）中就是这样做的。他申斥自然声音是音乐，他反对音乐仿效自然：

我真正认识到，自然界中存在着最基本的声音，这是音乐的素材，其本身是令人愉快的，它给我们的耳朵以享受，让我们高兴，令我们陶醉。就在这被动的享受的背后，我们发现了音乐，能使我们头脑变聪明的音乐。有了聪明的头脑，一切才井然有序，生活才能美好，才能去创造。所有的创造，其目的不单单是为了吃和喝！¹

化学家还要继续像我一样，去提出问题，比如说：所有的物质，水、青铜上的绿锈、青铜、米勒斯的双手、我们的两只眼睛，所有这些物质都有微观结构。它们是由分子组成的。构成这些分子的原子，原子在空间内的排列，给予这些物质物理、化学和生物学特性。正如我们所看到的，一个分子的微细差别，可能成为另一个分子的镜像。这么一点差别，就能决定

它是不是甜的，是不是有毒，是不是会让人上瘾。近代生物化学中颇为精彩的篇章，是自然界生物过程机理的揭示：认识了 O_2 究竟是如何连结到红血球中的血红蛋白上的，认识了 CO 让我们中毒，是由于它与血红蛋白连得更紧。妇女们的长筒袜中，用尼龙代替了丝，这绝非出自偶然。尼龙和丝这两种高聚物间，在分子水平上存在着许多类似处。（这些相似处包括：酰胺结构，羰基，层状结构，氢键……），在我们这个时代，化学上突出的知识成就，是认识了分子的结构，这些分子包括一大类，从水到青铜合金，直到我们眼内视锥细胞内视紫红质²。

为了避免科学家觉得不舒服，我还是继续讨论“自然”和“非自然”间的区别吧！有充分理由说明，这样的区分是有历史根源的。自然的和非自然的这个问题的存在，对科学家和对其他人都是一样的，没有理由排斥对这一问题进行理论上的探讨。

在化学中，自然的和非自然的二分现象有一段趣史。1845年，赫尔曼·柯伯（Hermann Kolbe）对醋酸作了研究。醋酸是天然存在的物质，然而它能从全然是无机、没有生命的材料合成出来，因此，历史上早期存在的无机和有机的隔阂，就被扫除了³。请注意，这里强调的差别：无机与有机，不是自然对非自然。有机的和无机的分子，都要求人进行操作以证明它们是同一的。

物质的同一性，在今天，仍然是一个值得讨论且具有经济价值的课题。一个典型的例证：一位化学家，嘲笑保健品商做广告（并搞有奖销售），说蔷薇果 Vc 比合成法生产的 Vc 优越。就是这位化学家（就称为 A 化学家吧），在得知他的同行 B 化学家指责他的成果不能被重复以后，甚为恼火。问题出在哪？

可能是在某次合成中，使用了一种试剂，这个试剂由于制备方法不一样，偶然混入其中一个催化剂，这个催化剂把反应引向甲产物。可能在另一反应瓶中，没有此种催化剂，反应向乙产物方向进行。只要是纯的 Vc，合成的和天然的都应相同。一瓶蔷薇果 Vc，和一瓶合成 Vc 肯定不一样，差别在千分之几的水平上。我不是说，这个差别有多重要，只是说，物质没办法或者说不可能绝对纯。因此，在这个意义上说，任何物质都是混合物，天然和合成的物质，在原则上说就存在差别。

化学家可能仔细想过，尽管在化学中区分有机和无机，自然的和非自然的似乎无关紧要，但在化学家的语言中，在社会上，它们的区分却有一定的价值。例如，在分子产品行业中，人们谈到“自然产物的合成”，说的是合成自然界存在的分子。这与合成地球上从来就不存在的分子不同。但是，有意义的是，没有哪位化学家使用“非自然的产品”，除非说笑话。这个短语所有的、稍微谨慎些的幽默，破坏了化学家们常常隐藏在这个主题内的某些模棱两可的感觉。

化学家也宣扬生物化学学科。生物化学关心的是生命体内的基本化学过程及这些过程的性质和机理，生物化学家的任务是认识这些过程的机理。采用的方法，是把它们还原成一系列化学作用。有机化学家、无机化学家和物理化学家，他们虽然也研究这些过程中个别的、但却是基本的步骤。他们很难在生化部门谋到一份职业。合成化学家赞许仿生学的方法，即模仿自然界的合成方法。词头“bio”，明显带有心理学和社会学的色彩。像这样的职业分工和专业化，仍然赋予自然和非自然之间的区别以生命力。对化学也不例外。

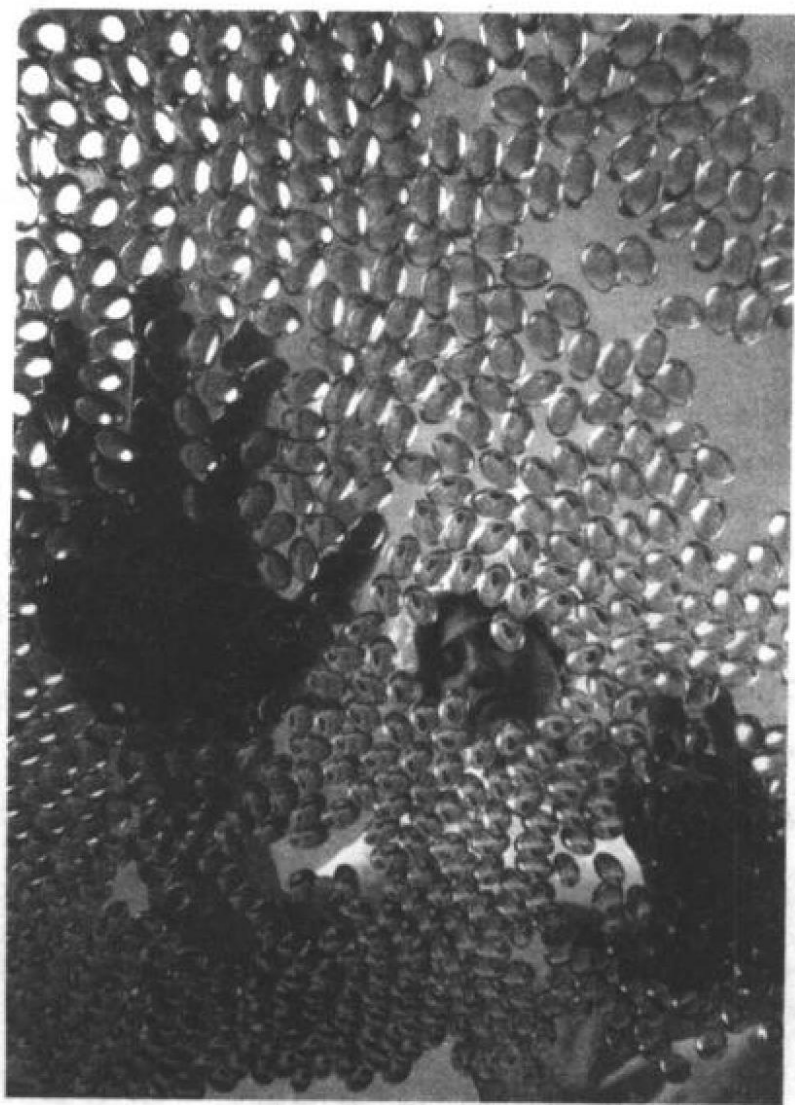


图 23.1 维生素丸 (Ken Whitmore 摄影)

24. 去做客

科学家的个人行为也是令人瞩目的。下面的剧情，是我最近经历的一个小插曲。不久前，我应一家大化学公司高级人物之邀，外出赴宴。我们是在一家豪华的新开业的饭店内吃午饭。这个饭店以能请到法国一位名厨到美国主厨颇感自豪。椅子是轻质木做成的，上披以精细竹藤；餐巾柔软如纱；四周由

日本花卉和图案环绕，真是舒服至极！

我准备了一个简短的谈话，是老生常谈式的，说点科学的意义之类。与我的谈话不同，主人没有任何顾忌地发表了一通演说，指责一些年轻人，那些欧洲“绿色族”在美国的变体。这些年轻人，在上午的新闻发布会上曾将了我们主人一军，让他甚为难堪。

这位主人介绍说，要建立生产杀虫剂和除草剂的化工设备。马上年轻人就控制了会场，诘问这位主人。尽管这位主人一直想取悦于这些年轻人。他们问这位主人，这些要投产的化学品是否做出足够的致变性试验，并质问公司，如何处理废物。他们还指责这家公司，以前曾有另一套设备出过事故。我的主人对他们的批评不以为然，这些批评带有威胁性。主人还以为，他们的批评不科学、不合理。他们甚至怀疑，有没有必要用杀虫剂杀死象鼻虫。他们认为，自然方法控制害虫已经足够。我的主人是一位德高望重的老化学家，也是一位精明的商人，他发火了，也许他容忍不了新闻发布会上受人责难的尴尬。他气恼地驳斥这些年轻人头脑混乱，并暗示他们有政治动机。我们劝他喝了名牌葡萄酒后，他才安定了下来。在喝完白葡萄酒后，他开始有兴致对不久前奥地利葡萄酒掺假（使用阻冻剂二甘醇）案开起了玩笑。二甘醇能使酒更甜。最后，他高兴地告诉一位来访的知己，说他在一家古董店发现了一个印第安花篮。我们对印第安艺术兴趣相投。饭后，我们在饭店外的花园内散步，我们都沉浸在一池池含苞欲放的紫色和黑色的郁金香之中。

25. 为什么喜欢自然的？

这幕剧不需要商店经理，也不需要那个豪华饭店。我怀疑，那些忽视自然和非自然区别的人，回家时，会愿意进干巴巴的屋子，而不愿进在窗子旁挂着大幅外国风景照的屋子。他们家里养的是活生生的植物花草，不是人工塑料花草及纤维仿制品。人造太阳浴室代替不了沙滩上的日光浴。他们的房子上没有令人厌恶的塑料盖板，他们的餐厅内没有木纹仿制品；他们还抱怨欧共体要对他们的啤酒采取的限制。依我看来，很清楚，科学家和技术家抱怨一些人，看不到不可能区分开自然的和合成的，但他们却又证实，这样的区分在日常生活中把持着人们的心理。

让我们想一想，不论我们是谁，不论我们做什么，为什么我们都喜欢自然的。我以为，许多相互联系的心理和感情因素在起作用。其中我可以指出6种因素：浪漫、形势、疏远、伪装、规模和精神。

浪漫：在柴可夫斯基的歌剧《黑桃皇后》的第二幕中，加了一段假面舞会或田园曲“忠贞的牧羊女”。在普希金的原著中没有这一段。达弗尼（Daphnis）和克劳（Chloe）以莫扎特动听的二重唱形式唱出了他们投身于大自然的愉悦（图25.1）¹。

田园曲的传统，就像喷泉雕塑那般古老。这种浪漫来自对往日美好的幻想与憧憬。田园曲，甚至是人们脱离田园的一种路径。这种不现实、不自然对于我们是一种嘲弄，然而人们仍然对自然界心驰神往。如此，田园曲理所当然是美好无比，不

12/14

в) Дуэт Прилепы и Миловзора

Larghetto (4 удара в такте)

Прилепа

p *dolce*

10

Мол

ми. лень. ный дру. жок, э. без. ный нас. ту. шок, о

sempre staccato rallentando

♩ 100

图 25.1 柴可夫斯基《黑桃皇后》第二幕

田园曲二重奏的钢琴和声乐谱

论是谁，除非那真正在田园中的谋生者，才会真正知晓田园中的甘与苦。皇家花园一去不复返了，但浪漫的传统永存。渴望自然，向往森林，寻求野草花香，迎着海风的吹拂……一直左右着我们的愿望。于是，牛棚的难闻气味，火车站的吵闹与肮脏都无关紧要了。我看到了英格瑞德·伯格曼（Ingrid Bergman）在火车站向赖思里·豪沃德（Leslie Howard）告别，我知道所有的火车站是什么样子。我感觉这一切都在我脑海里。我脑海中的牛棚的气味没那么臭。

形势：合成品的成功，一方面是成本低，耐用，品种多，另一方面是它有新的功能，天然品所不具备的功能。当今是一个高聚物时代。大的合成分子一个个取代了自然物质。尼龙代替鱼网的棉绳，玻璃纤维代替帆船壳的木材。这种代替物和新用途（如聚乙烯薄膜用以食品包装）是一种持续的普及化过程。因为原料来源广泛，广大群众受益匪浅。

饮用水管道输送，良好的下水道，纷呈的色彩，牢固轻便的帐篷，婴儿的优良保健……这样的享受和奢侈，在 100 多年前只是人们的梦想。

可是人这种高级动物就是怪，他们得到了一个，就想十个，总想他们家的东西要比邻居家略胜一筹。当合成品越来越便宜，越来越普及时，他们又换了口味：一位文雅地“裁判”说，“天然品”更好。于是乎，一件棉布衫能让人感到奢侈时，它便会真的奢侈起来。如果木质地板让人感到比地毯好，那么人们就追求木质地板，于是，稀缺木材就格外挣钱。

我也许对这些过于消极了。也许丝绸真的“感觉”比尼龙好，也许我要的东西真不比别人高级，也并没有多少差别。自然界中存在的浩如烟海的事物间常常只有些微的差别。

感情的疏远：我们，与我们的工具，与我们行为的后果越

来越疏远了。在装配线上干活，在街上卖衣服，以及做研究，你都会发现这种情景。我们都是在一个局部上工作，不是整体。结果，渐渐地我们对整体失去了兴趣。堆积如山的论文把我们紧紧地围住，以至于我们的作为对人类产生什么影响我们都不清楚。我们身边每天都有新机器问世，而我们却不知道这些家伙干些什么。我怀疑，我的同事中，有多少人能够赶得上马克·吐温笔下的亚瑟国王宫廷中来自康涅狄格州的美国佬，能像他一样，用我们知道的所有偏微分方程，重新建立我们的技术。我们按电钮，电梯兴许来了，也兴许没来。更惨的是，我们按了电钮，火箭发射升空了，却发生了爆炸。惨状只有那些亡灵才知道。

合成的、人工的和非自然的物质总是由工厂多批产出的廉价物品，因为是大量生产的，所以便宜。为了能够大批量生产，原料需经反复粉碎、浇铸和挤压。照这样生产出来的产品，表面上看是一样的。从原则上说，这些产品的设计是合格的，但由于想省钱，而投产时的设计打了折扣。典型的批量生产的产品，很难看出其制造过程，包括设计过程和执行过程。例如四环素，它是从人工培养的活体中抽取出来的。还要经过化学改性、纯化，最后精美地包装起来。这些都需要在人类自己发明创造的机器帮助下完成。50片一瓶的多效产品，其中凝聚了多少的智慧！

我们自身有些深层的原因，使我们想看见我们这双手在产品上留下的烙印。于是有些明智的方法出现了，可以把批量生产的产品个性化。于是我想到了亨德瓦瑟（F. Hundertwasser）那价格不低的印刷品，那印刷品上的颜色可以千变万化。也想到了斯提·林德伯格（Stig Lind berg）为瑞典的古斯塔堡（Gustavsberg）设计的陶艺品，那真令人喝彩。像这样的努力确

实应加以鼓励。

伪装：在对人类有意义的一切事件中，伪装具有否定的内涵。说谎，伪装成一个不实际的事物，是不好的。合成世界中化合物的大多数，在都是人造的意义上来说，不仅仅是非自然的，也常常是“假冒”的，也就是说，装成与它不同的东西相同。为什么呢？这可以从以下角度理解。我们想用新的材料（比如说合成的）代替旧材料，新材料和旧材料相似，差别不大，但强度更好，更耐热，更……，于是塑料板印上了瓷器的花纹，家具涂成了木纹，餐巾模仿成亚麻布、花边绣花巾。古代就有做大理石的手艺。一个年轻的大理石工艺学徒告诉我，要掌握这门手艺，不仅要研究石头本身，而且在喷漆时，要想到这块石头形成时的地质作用力。适度的模仿是好的，但太多了，太多就是一种掩饰并成为欺骗，累积起来必然让人厌恶。人们渴望真实，渴望着信誉与可靠。

规模：一种东西可能市面上出现太多，而且周期太长。第一批塑料碟子，钛合金宝石，看起来很吸引人，但它们愈来愈多地走入我们的生活，我们开始生厌了。这些产品在生产上的重复性（这正是它在经济上的成功所在）是批量产品给我们留下的惟一印象。

有时，我们周围的艺术品大量过剩，让我们望而生厌，这不怪物品的生产重复性。例如连典型的美国汽车旅馆，也不让我们稍稍躲避一下让人厌倦了的人造品。每个房间内都充斥着各种各样的塑料制品，合成制品，真让人感到惊异。比较理性地说，这种情况也具有一定的意义。这是一个例子，它说明了高聚物的发展。这样的房间也为未来的建筑学提出了需要思考的问题。

精神：是什么原因使科学家和其他人（因为科学家不同于

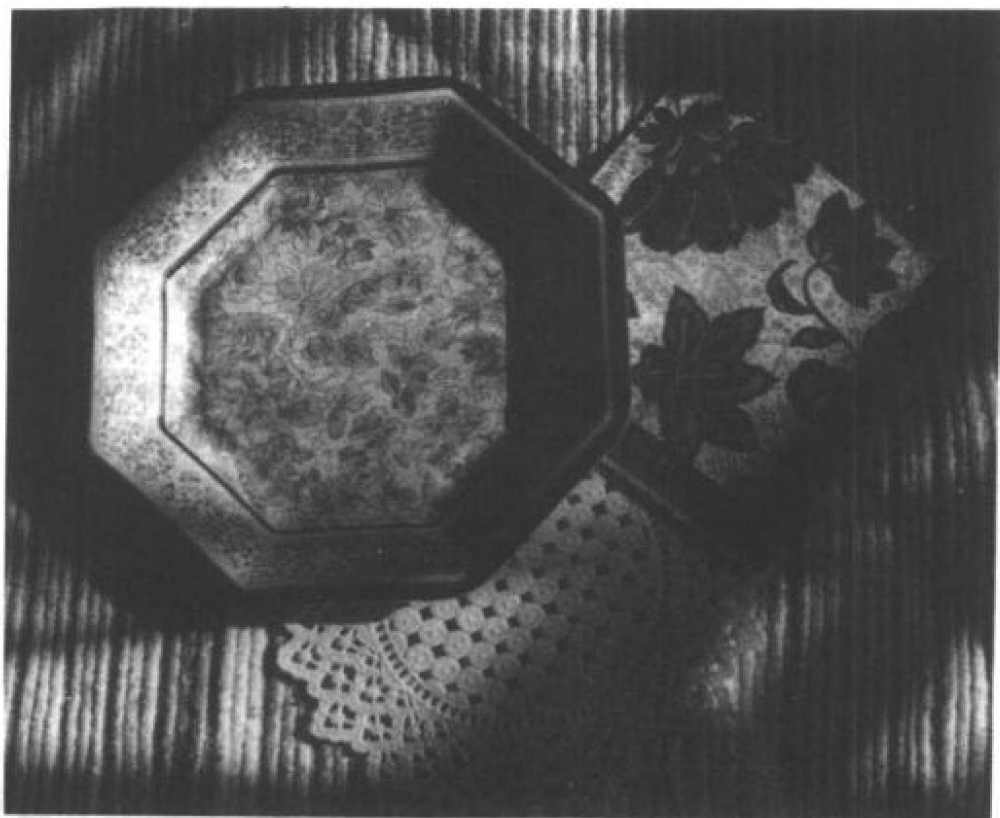


图 25.2 绘有古典瓷图案的塑料盘，
仿花边的纸垫和仿波斯缀饰的纸餐巾

其他人) 那么向往自然呢? 简单的心理学和社会学因素不能说清楚。

一位明智的科学家吉恩·保尔马林 (Jean - Paul Malrieu) 写到:

亚麻布是我们共有的, 可以想象, 我们的祖父母、祖先, 甚至英雄们、历代的人民都以不同的方式享用着它。这是一种令人感到高尚和有价值的材料。我们属于一个历史的长河, 因此, 我们必须牢记, 我们不要急急忙忙奔向我们的归宿——大海。对森林, 对山脉也同样如此, 它们对我们的重要性时时提醒我们, 其它生命形式还存在于地球上, 提醒我们地球上

人类尚未开化的时代：书架上的诗歌向我们述说着外星球、外星人，他们的需求，还有粘土²。

人类对生物界有强烈的亲合性。爱德华·O·威尔逊（Edward O. Wilson）在他的生物自卫假说中提供了遗传学和进化论的论据³。我以为这些确是不错的。

我手稿的早期读者劳拉·伍德（Laura Wood）指出，人类对环境事物有着强烈的感情，“在某些方面说，这是属于人们精神上的事物……事情总纠缠着精神，世界自身也被神化，让人尊敬它”。⁴

我相信，我们的灵魂天生就需要机会，需要独特，需要生命。我在瑞典的米勒斯（Milles）花园附近看见过一棵冷杉，它挣扎在花岗石的无土岩缝中。我相信，总有一日，这棵树和它的后代，会把这块花岗石撑裂成两半。在我办公室内生长的花木让我想起了这棵树。我办公桌上的木纹，虽然它是死的东西，但也会让我想起那棵树。我看见了，婴儿吃完奶的笑容和满足，我的记忆被这笑容推开：脑海里浮现出我的孩子们，他们的孩提时代；跟在妈妈后面，像一串小鸭子般，这使我也会想到那个生命，那株冷杉。正如亚孟（A.R. Ammons）所说：“我心中的音乐天堂，正是你那歌唱的心灵。”⁵

26. 门神杰纳斯和曲折性

化学中像杰纳斯门神形象的弱点又如何呢？事实上，我以为，公众对化学的看法并非像化学家们所想象的那样。但是你应该接受这样一个事实：人们在思考的时候，是有曲折性的。

他们恨，也爱。对一样东西又怕又重视。我清楚地记得，当我还在波兰时，在我们家后院杀鸡时的情景。每当我想起这情景，我会不寒而栗。我喜欢吃烧鸡，但我不愿意看到杀鸡。以对待医生的态度为例。我生长在一个中产阶级犹太移民家庭，父母希望我们成为医生，可他们平时又如何议论医生的呢？他们常常无休止地抱怨医生误诊，不仁道，惟利是图……

许多人怕化学：可是就是这位怕化学的人却很赞赏化学疗法和聚乙烯。所以，在这里我要对我的同行化学家们说，当你受到似乎不太合理的攻击时，你要先沉口气下来，压一压你的怒火，敞开你的心胸。谁也不会攻击你。那些不想让我们住所受污染的环境主义者，也不就是你吗？我讨厌看到被宗教、被种族、被政治而偏激了的人。这不是“我们”迎战“他们”，那些非理性的、批评我们生活方式的路德派。不论“我们”是谁都是如此，我们中路德分子还真不少！你想想，尽管我们的生活蒸蒸日上，五彩缤纷，可仍然挡不住化学家因为化学垃圾而受批评。其实人们心中也有数，没有那些化学品的生产，他们的生活怎么蒸蒸日上和五彩缤纷呢？

第四章 毛病出在何时？

27. 沙力多迈^①

格林耐恩化学厂（ChemieGrünenthal）是战后德国许多小药厂中的一所。开始它只是为其它公司生产抗生素。但在 50 年代时，工厂大胆投产了自己的改良青霉素。那时的德国药物市场相当开放。一种药物在进入市场前，其药效和安全性均不必仔细鉴定。出售的药品似乎都很有效，药产品的成功往往取决于其广告效应和市场效益¹。

50 年代，两种镇静剂安定和利眠宁投入使用，并获得短暂成功，图 27.1 画的是安定和另一种镇静剂巴比妥的结构。很自然，药商会开发与这些分子在化学上类似的化合物，甚至类似的程度很低。在镇静剂市场上，有大钱可挣。

^① 此节大部分内容取自 HenningSjöström 和 RobertNilsson, *Thalidomide-andthePoweroftheDrugCompanies* (Harmondworth: Penguin, 1972)。

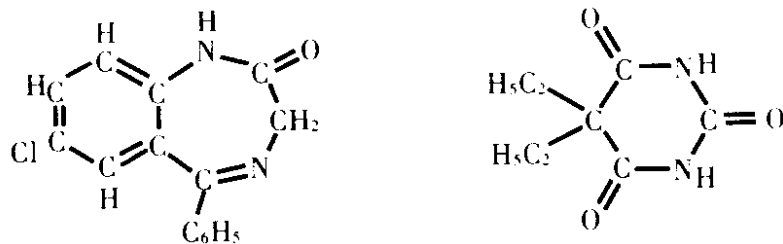


图 27.1 安定（左）和巴比妥（右）的结构

论规模，格林耐恩化学厂（ChemieGrünenthal）只有一个小的研究机构，由一位医生海恩利希·慕克特（HeinrichMückter）博士领导。1954 年，研究小组里的化学师威尔海姆·孔茨（WilhelmKunz），借培养药剂师的机会合成了酞胺哌啶酮（“沙力多迈”），它的结构示于图 27.2。

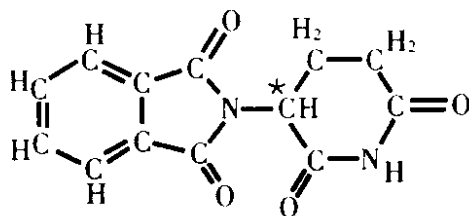


图 27.2 沙力多迈的化学结构

它与上面提到的镇静剂只是貌似。沙力多迈中有一个碳原子连着四个不同的基团，这个碳以 * 号标示。由于这个特性，它应该有对映体（又称镜像体）存在。对映也是非重合镜像。作为药物使用的分子，就是两种对映体的混合物。依照上述的相似性，格林耐恩化学厂的研究者误以为要采用的药物分子应该具有良好的镇静性能。我这样说，是因为后来的研究没能确认它们具有所想象的特性。这个药的毒副性小，因而激励了厂家投放此药于市场的积极性。1956 年，它先是作为合剂中的成分用于呼吸性感染治疗。不久则直接用做镇静剂或合剂成分在德国广为使用。

这个厂需要已发表了的文章以比较其药效，他们找到了这

样的文章，在格林耐恩化学厂的档案中，有一篇来自驻西班牙代办处的报告。报告说，有位医生“声称他准备写一份关于 Noctosediv（沙力多迈的西班牙商品名）的简报，并让我们修改定稿”。1959 年在美国，辛辛那提的一位医生，经美国理查德逊－默勒（Richardson－Merrell）公司的医学顾问雷蒙·泡格（Raymond Pogge）博士的动员，要对药物进行检验，以便从格林耐恩化学厂得到授权，将沙力多迈投入市场。这里提供了在一系列审理中纽尔森（Nulsen）的部分证词。斯潘根伯格（Spangenberg）是宾西法尼亚州东区庭录取证词的律师。

“医生先生，”斯潘根伯格说，“泡格博士让你尽快试验并呈交报告。你有报告副本吗？”

“没有，那是口头的。”纽尔森回答。

后来纽尔森博士说，他用电话，或者吃午餐，或者在玩高尔夫球时将试验情况通知了泡格博士。

这些信息最后收集在一起，以纽尔森博士的名义发表在 1961 年 6 月份的“美国妇产科学”杂志上，标题为“沙力多迈在孕妇第三个三月期失眠症治疗中的应用”这篇颇为详尽的文章提出了以下结论：“沙力多迈是一种安全有效的睡眠诱导剂，能满足孕妇的需要。”

斯潘根伯格：“谁写的这篇文章，纽尔森博士？”

纽尔森博士答：“泡格博士，我提供了所有材料。”

律师又问：……“你的文章引了半打的德国杂志和有关内容。〔纽尔森不懂德文〕你究竟看过这些文章吗？”

纽尔森：“没有，那是别人提供给我的。”

斯潘根伯格：“你还引了另外一位医生曼达林诺（Mandarino）的文章，而且脚注了引文，其中写到‘待发表’。你究竟看过他的文章吗？”

纽尔森：“我不记得看过。”²

本来沙力多迈对第三个三月期的孕妇是安全的。不幸的是，这里所引用的研究，就其性质而言，只是格林耐恩化学厂及其合作公司的研究特例。

海宁·乔斯托（HenningSjöström）和罗伯特·尼尔森（RobertNilsson）积极参与了沙力多迈的法律案件。在他们那本坏了事的书中引用了另一个情况。

1961年初，斯托伯格（Stolberg）公司（即ChemieGrünenthal）得知，新加坡一位医生周大林（DavinChou）博士成功地把沙力多迈用于孕妇的治疗。但怀孕的阶段，药物用量及使用频度等细节，均不详。更关键的是，简报只提及对孕妇自身的治疗效果，至于对胎儿的影响只字未提。这种情况并未能阻止维纳（Werner）博士（Grünenthal医学一科学部主任）向世界各地的同行散发通报，其中说到“新加坡的一个私人诊所将沙力多迈用于一位对此药有良好适应性的孕妇”。³

1958年，慕尼黑的奥古斯汀·P·布拉肖（AugustinP. Blasius）博士在“临床医学”杂志上发表了一篇文章，说“无论对母亲还是婴儿，皆未发现负有作用”。他曾将沙力多迈用于

370 位都是哺育期母亲的患者。格林耐恩化学厂信函了 40245 位药学家，并引用了布拉肖的成果，说明沙力多迈“对母亲及孩子均无害”。⁴



图 27.3 高亚作画，“妈妈给两个女人看她的畸形儿” Louvre 收藏

1959 年，开始了关于沙力多迈引起严重神经性损害（神经炎）的报导，但都被格林耐恩化学厂否认，他们企图平息这

类症状的公开报导。形势变得更坏。

1960 年，德国和澳大利亚的药学家注意到一种奇特的新生儿畸形情况，即短肢畸形，表现为臂、腿缺损，手足直接与躯体相连，似海豚鳍状。此种畸形儿在那时极为罕见，约 400 万新生儿中只有一例。大多数医学家从未见过。

不仅仅有上述症状。下面是一项来自加拿大曾用过沙力多迈的儿童的研究：

最普通和最惊人的畸形，肢体缺损，只是许多畸形的一种。外部的缺损主要有：眼组织缺损，与部分面部麻痹相关的小耳症，低鼻梁，颊或鼻上的额前肿瘤。内部缺陷发生在心血管系、泌尿生殖系和肠道系。此外还有肝、肺小叶畸形、臀部错位、手足趾融合、马蹄肾、双角子宫、闭锁畸形，以及胆囊缺陷。⁵

高亚，我们这个世界阴暗面的预卜者，曾画了一幅“天然”的短肢畸形儿，见图 27.3⁶。

大约有 8000 个生后存活的婴儿患短肢及相关的畸形，大都发生在德国和英国，其它 20 个国家亦有类似报道。1961 年 11 月，事实已充分到无法争辩及原谅了。迫于压力，格林耐恩化学厂不得不从德国市场上撤销了此药。其它各国获得许可的药厂，也慢慢地不情愿地加以仿效⁷。

真是沙力多迈引发的这种畸形病吗？灾难之后所做的动物试验清楚地揭示了该药的致畸性。在费茨（Pfizer）做的猴子试验证实，怀孕早期使用此药均导致胎儿畸形⁸。

还要其它证据吗？从图 27.4 可以看到，在德国沙力多迈的销量与沙力多迈型畸形病例数间的关系。两个曲线在最高点

处都归一化为相同值⁹。

现在我们要思考这个悲剧给我们提出的一些问题。

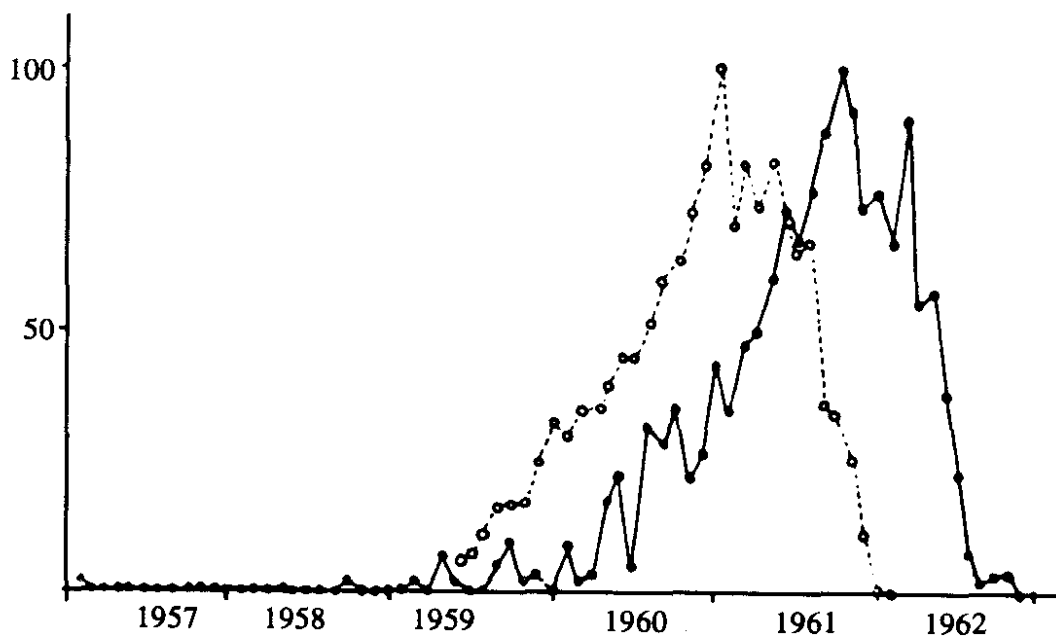


图 27.4 沙力多迈致畸（实线，1961 年 10 月病例归为 100）与沙力多迈的销售（虚线，1961 年 1 月销售归为 100）

1 沙力多迈是一个化学灾难吗？在我们的故事里，似乎只有一位化学家，威尔海姆·孔茨。有意义的是这样一件事：由于药商和患儿家属间的赔偿纠纷，对德国的格林耐恩化学厂进行了一场最后是没有结果的诉讼。在这场官司中，威尔海姆·孔茨并不是被告之一，案件的 7 个主犯中，5 个是医生。欺骗公众的是医生、工厂的经理、厂主的所作所为。为什么要归咎于化学呢？

我想，有两个理由要化学承担责任。沙力多迈是一种化学品。化学家常指责大众对自然物和非自然物区别的无知，当然他们有权这样做。但是，一旦你让公众认识到所有物质都有化学性质，而且自然物质也会加害于人时，你就不必隐讳“合成

物有时会伤人”的事实了。这些是“化学性”惹起的麻烦。

现如今世上有许多“化学灾难”。印度有过博帕尔 (Bhopal) 灾难 (还可能有另一次); 装运苯和氯的罐车出了轨, 有 DDT, 有氯氟烃; 日本有过像现在巴西发生的汞中毒。其中任何一件我都可以进行许多讨论。在每一案例中, 人们本可以为化学做辩护: 这些不是化学的罪过, 甚至能够为化学的积极作用做赞扬。若不是化学家 F·舍伍德·若兰 (F.SherwoodRowland) 和马里奥·J·莫林那 (MarioJ.Molina), 还有谁会发现氯氟烃与臭氧空洞的联系呢?

每种灾难, 都是经济利益及其负面效应——贪婪主宰的。化学家要得到在贸易平衡和制造溃疡药方面做出贡献的好名声, 就得情愿接受指责, 至少是部分的指责。格林耐恩化学厂 (或其它公司) 中, 没有一位化学家以报告形式指出药物毒害作用的泛滥, 公开批评公司的作为。他们置若罔闻。只有别的医生和一家正义的出版社才给予伸张。

还可从另一个奇特的化学角度, 来审视沙力多迈的故事。沙力多迈分子含有一个碳原子, 它与四个不同的取代基相连。所以, 它是手性的。这就意味着, 沙力多迈的分子以不同形式存在: 左旋的与右旋的。合成时, 化学反应产生的左旋与右旋的数量相同。据说, 这两种镜像体的致畸性不同。在生理条件下, 当“无害的”镜像体转化为“有害的”时, 事情就有些复杂了。¹⁰ 世界从来就不是简单的。

有许多例子说明, 一个分子和它的镜像体的生物活性不同。D—青霉胺广泛用于治疗威尔森 (Wilson) 氏病、脱氨酸尿症及风湿性关节炎。它的光学异物体却产生相反的作用¹¹。抗结核药乙胺丁醇的镜像体之一可致盲, 镇痛药苯恶丙芬 (benoxaprofen) 若只含一种镜像体则是无毒的。这些情况导致

一种舆论压力，要对药物进行检验，看它是否是纯镜像体，除部分化学家和药物公司抵制外，其余的人都已认识到，手性药物的设计有前景，也有经济效益¹²。

1993年，美国25种排首药物卖了344亿美元。其中，25%不是手性分子的药物。11%是两种镜像体的混合物。64%是单一镜像体的，单旋药物的增加是以牺牲对映体混合药物为代价的。手性药物早晚都得以单旋的配方上市¹³。

2. 确实，格林耐恩、理查德森、默勒、阿斯特拉、戴尼普恩及一些其它公司的所作所为给科学的脸上抹了黑，不是吗？看看这些来自西班牙、美国和中国的医生的报告吧！如果科学（药理学、生物学、医学和化学）能做得更好些，至少说是还可以的话，也不至出现这类事件。

的确，大药物公司做动物试验，确定药物是否有毒性，是一种常规。霍夫曼—拉·劳赫（Hoffmann-La Roche）实验室1959年发表了关于利眠宁对生殖系影响的研究。1954年，维拉茨（Wallace）实验室为米尔顿亦作了这方面的研究。这两项研究均在沙力多迈悲剧之先。为抵制理查德森—默勒（Richardson-Merrell）公司在美国注册销售沙力多迈，食品与药物管理局医生弗朗西斯·凯西（Francis Kelsey）博士顽强不屈。1943年，当她还是学生时，她就与欧德海姆（F. K. Oldham）一起证实了，成年兔的肝脏能有效地解除奎宁的毒性，而幼兔则不能。

答案是双重性的。首先一方面，科学是深奥无穷的。当科学作为获取可靠知识的完整体系而发挥作用时，尽管它的实验有时不太尽善尽美，它仍然不难做到避免轻浮草率、辨别真伪。它是与人类生命相关的那种科学，出不得半点差错。沙力多迈事件本不该发生的。但是，在事件之先，在事件之中，却

没有一家药物公司，连所有参与镇静剂市场的所有公司算在内，也没有哪个人，对遭受神经炎之苦的成人，对生为畸形儿的孩子们，表示过丁点儿怜悯与哀痛。

是体制的毛病，科学和医学(化学是部分)出了毛病，出路在药检的立法。60年代，世界各地陆续确立了药检法律程序。

是的，答案的第二个方面，我想是科学的毛病，但不仅仅是科学的毛病。这是体制内部的失误，照汉那·阿仑特(Hannah Arendt)的警句说，是它的无能。向公司提供伪证的不道德的医生，药物销售人员，数据篡改者，威胁正直医生的律师，受公司指使拒绝发表真相的医学刊物编辑，这些人中，没有一个人是地地道道的恶人。我以为他们是有毛病的好人，他们都有自己的小算盘。于是，他们只好徘徊在怀疑与顺从公司政策之间的灰色地带，道德上非此非彼、不黑又不白，他们最后选择了靠这边一点、白一点的地方。于是，他们把一个挑选过的、有点歪曲的信息，传递给道德上有着类似弱点的广大群众，这些群众瞅一瞅那些数据，略去了他们不想看到的东西，甚至连那些带有坏消息的备忘录也不再读一读，就把病人的反应归之于歇斯底里症而不再追究了。

3. 很自然，后果不好。药物立法解决了问题，可是我们就此而高枕无忧了吗？药物设计者的积极性被扼杀了。药物安全与效力的检验要耗费10亿美元，然后才能上市。总的结果是，我们拦住了许多药物，但许多人因药物缺乏而丧失了生命。因此发生了争论。

当我听到这场争论时，我受到某种引诱去做我不想做的事，向大家展示了一幅沙力多迈病儿的图画。这不是法规太严厉，限制了新药使不少人丧命的事，而是避免了类似沙力多迈

灾难的法规，拯救了许多生命的事。

如果要算风险和利益的账，对我来说，在药物致畸上的砝码，要比任何生命或救出几百个人沉重得多。8000个畸形儿及其父母所遭受的痛苦，是无法想象的，也是不可估量的。它再也不能发生了。

相同与不同的主题，在沙力多迈事件中体现得再清楚不过了。制药人和售药人，只看到它与其它镇静药的相似性，却忽视了分子因为镜像体不同而产生的不同效应和毒性。

普理莫·列维（Primo Levi），在他那精彩的自传《元素周期表》中，讲述了他在都灵大学做研究时的一次爆炸。他要用钠来干燥一种有机溶剂，但他却用了另一种碱金属，元素周期表中位置就在钠下边的钾。他写道：

我记起另一次教训……我相信，每位勤奋的化学家都可以证实：人们绝不能相信“非常相似”、“实际一样”、“差不多”、“或者一样吧”、“还凑乎”一类的事，钠就与钾几乎完全一样，但钠却不引起爆炸。差别很小，可导致极不相同的后果。就像铁路上的道岔，失之毫厘，差之千里。药剂师的本事，在于熟知药物间的差别，预见它们的效果。其实，别的行业何尝不是如此¹⁴。

28. 科学家的社会责任

没有“坏的分子”，有的只是疏忽的，或者邪恶的人类。

沙力多迈看起来那么坏，只是在怀孕的第一个三月期。但在治疗与麻风病有关的感染中，却显示持久的作用。最近的研究表明，沙力多迈能抑制艾滋病病毒 HIV - 1 的复制¹。一氧化氮，NO，是一种空气污染物，但同时也是一种完全天然的神经营导剂。臭氧在大气中对我们起着关键作用，一层薄薄的臭氧，能从阳光中吸收相当数量的有害的紫外线。同样是它，在海平面的光化学烟雾中，扮演一个有害的角色。大气污染不少是来自汽车的尾气。臭氧损害了汽车轮胎，植物的生命，和我们人体的组织。

分子还是分子。化学家与工程师造出新的分子，转换旧的分子。在人类的经济链条中，还有人出售它们。我们大家都需要它们，要使用它们。在应用与滥用化学物质时，我们每一个人都起一定的作用，以下是我所认为的、作为科学家对人类的社会责任。

我把科学家视为古典悲剧中的角色。他们就应该去创造，就应该对我们自身及我们周围的事物做调查研究，永睁他们那双创造与发现的眼睛。那个分子你发现不了，还有别人。同时我还以为，科学家绝对有责任，去考虑他们的成果如何被应用，甚至是被滥用的情况。他们要尽一切可能，将这种滥用的危险明示于众。如果不是我，那么还会有谁这样呼吁？冒着被扼杀、蒙受耻辱的风险，他们还将随时应付他们的行为产生的后果。正是这种责任，才使得他们只能成为悲剧中的人物，而不是喜剧中的英雄。正是这种对人类的责任感，才使得他们更有人性味。

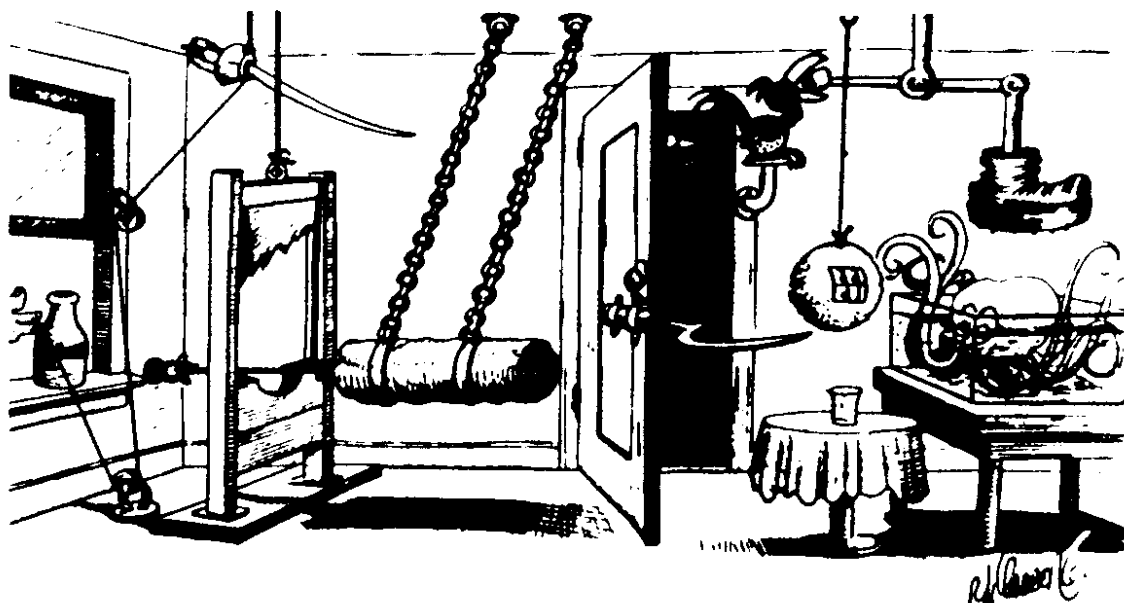
第五章 它究竟是怎样发生的？

29. 机 理

首先，化学家原始的工作是回答这个问题：你是什么？当你知道了你所有的是什么以后，你接着想知道，它是怎样产生的。对于好奇的人类而言，这个问题是很自然的，不论他们碰上了意外，或者说他们又遇到了新的、奇怪的分子，他们都会那样问。

什么是机理，或机制？机理是一系列不能再简化的基元化学作用（或步骤），通过这一系列作用，一个分子转化为另一个分子。在某种意义上说，它像描述 A 如何变成 B 的计算机程序，或者是一个告诉你如何把面粉、鸡蛋、糖、黄油和巧克力制成小甜饼的方法。它也是一个在过去和现在都可重复的作用的历史。机理这个词遵循着一种解析的哲学：在我们这个宇宙中，任何事物的发生都可解释成一系列的机械作用，为了思考的简便，自然界连绵不断的演化都被分解成这样的机械作

用，而机理恰似这个宇宙中一座牛顿时钟的作用。



说明：巴茨（Butts）教授走进一个开动的升降机井，当在井底着落时，他发现了一台简单的压桔机。送奶员取走空奶瓶（A），顺手拉了一把绳子（B），B带动长刀C，C砍断D，锯齿刀落下，切断F，大木头被松开，撞在开着的门（H）上，关门时镰刀（I）从桔子（J）上切去一层皮，与此同时，门上部装的尖钉（K）刺痛了老鹰（L），它喊了一声吐出了酸梅，潜水靴M顺势下降，砸到睡觉的章鱼（N），它醒了看到桔子上画的潜水员，于是很生气地把触角缠住那个桔子，想挤死那个“潜水员”。结果桔子汁顺着刚才镰刀开的口流进了玻璃杯。

以后，你可用那根木头造一间小屋，在屋里培养你的孩子，长大当一个像林肯那样的大总统。

图 29.1 鲁伯·戈德伯格（Rube Goldberg）的一种机械，苟伯画了一系列巴茨教授的发明。这幅是“桔汁榨取机”，戈德伯格在加州大学采矿系学过化学

这里有一个关于机理的研究。在 60 年代，欧卡贝（Ok-

abe) 和麦克耐斯贝 (McNesby) 在国家标准局 (现叫 NIST, the National Institute of Standards and Technology) 考察了乙烷光解反应。这个重要的化合物 (烃, 或碳氢化物) 示于图 29.2 的左侧, 箭头上标记的 $h\nu$ 是光子, 代表光。在本研究中, 不仅有光, 而且有远至光谱中紫外区的辐射。在这种高能光的作用下, 乙烷生成乙烯和一分子 H_2 ¹。分析确定, 得到的是乙烯, 而不是乙醛或胆甾醇。我们得到的确实是乙烯和氢, 而不是别的什么, 现在我们想知道这个反应实际上是如何发生的。

化学反应的机理研究, 是书本上介绍如何应用科学方法的一个例子。你做了观察, 提出了几个可以相替代的假说去解释你的观察。接着, 通过实验或者理论, 主要是实验, 排除一些假设, 直到你留下一个应该是正确的假说。

这种规矩的第一步, 是编辑一个能解释观察结果的假说清单, 当然我不指望普通人能这样做, 但我可以预料, 一个专业化学家可以写出二到三种可能。我想, 有一种机理, 随便谁, 即使不懂化学反应的人也能想出来, 这就是“一把抓”或者“变戏法”机理。这种机理把我们知识的弱点归之于“造化”, 说造化一下子完成了一切。这在有机化学中常常夸大地称为“协同反应”。

图 29.3 表示了其中的一种可能机理。因为乙烷有两个碳和彼此相邻的氢, 为什么不让两个氢一起在一步中离去, 得到乙烯和氢分子呢? 这是一种可能性, 但还有第二种、第三种可能性。这第二、第三种可能性对一般人是深奥的, 是来自早先的许多化学工作经验。两个氢是可以从同一个碳上下来, 产生 H_2 , 氢分子。并且剩下的 C_2H_4 片断的原子数目也对。但它们的连结方式不对, 一个碳上有三个氢原子, 而另一个碳上只有一个氢原子。所以, 为了满足这一机理, 人们不得不假定有一

个快反应步骤，这步骤是氢从一个碳迅速转移到相邻的另一个碳上（有这样的先例）。这样就产生了乙烯分子。

第三个机理叫链反应。我们知道，光或热，或其它形式的能量，能断裂分子中的化学键。通常一次断一个键。所以可假定，光断裂 C-H 键产生一个氢原子和残余部分——乙基， C_2H_5 。

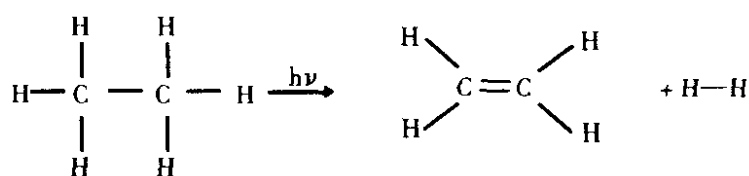


图 29.2 乙烷光解产生乙烯和氢分子

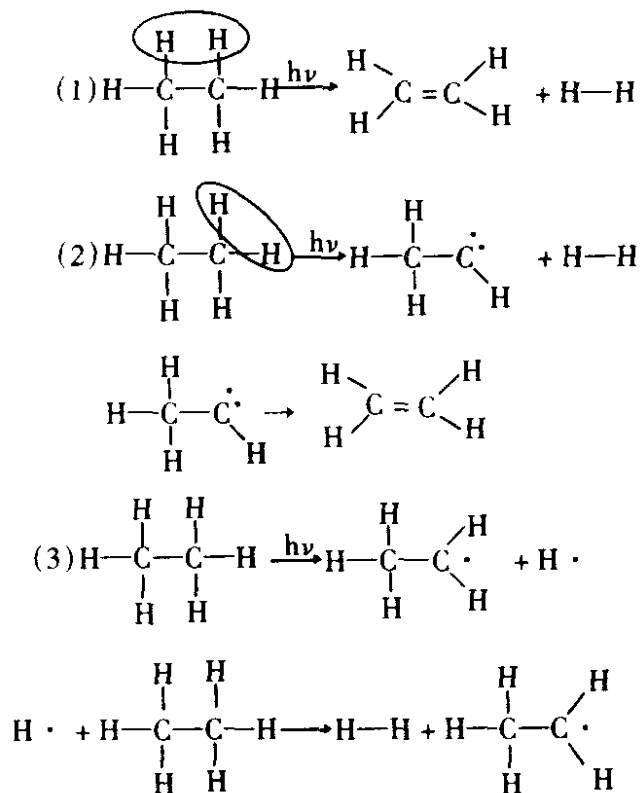


图 29.3 乙烷光解的三种机理

现在你不得不涉足于分子的世界。这些小东西，只有一毫

米的几分之一之几分之一之几分之一大小。一个烧瓶中有 10^{20} 个乙烷分子。这个数是 10 亿的 10 亿的数百倍。这些分子在烧瓶中激烈地运动，不停地彼此撞击。被光激发出的氢原子并非静止不动，它被激发能量推动着，被周围的分子挤压着，直至撞上一个在周围浮动飞翔的乙烷分子（有 10^{20} 个这样的乙烷分子）。我们都了解，氢原子容易从其它分子摘取下原子。所以，你可以想象，开始被激发的氢原子，在碰撞中从邻近分子上拉下另一个氢原子形成产物 H_2 分子，这时并未生成乙烯。经过一系列顺序的步骤（我们未标出这些步骤），乙烯确实也生成了。

下一步是做实验，一个一个地淘汰一些机理。近 50 年来，由于同位素的普及，机理的研究变得容易多了。第 8 节我们说过，同位素是元素的变体。粗略说，同位素和原来的元素的差别，小到我们可以辨认出它的位置而又不致影响化学反应。它们是最好的情报员。

在乙烷反应机理研究中使用的同位素示踪元素，是氢的同位素，特别是氘，或叫“重”氢。欧卡贝和麦克耐斯贝将普通的乙烷 C_2H_6 ，和所有的氢都被氘代换的乙烷 (C_2D_6)，混在一起。他们从哪儿弄到的“氘化”化合物？他们购买了这种化合物，并在合成这种化合物的默克 (Merck) 实验室做了检验。当 they 从商店拿到了装有气体的密封烧瓶式安瓶时，首先要做什么呢？可能要分析一下。这些事你不能相信任何人。有的人马虎，可能只代换了 5 个而不是 6 个氢。

这里你会发现，机理的研究密切地联系着合成与分析。

所以国家标准局的研究人员用了这样的 C_2H_6 和 C_2D_6 混合物，并做了光解。我们回顾一下不同假定机理所产生的结果。参阅图 29.3。依照机理 (1)，若 C_2H_6 吸收光产生 H_2 ，那么

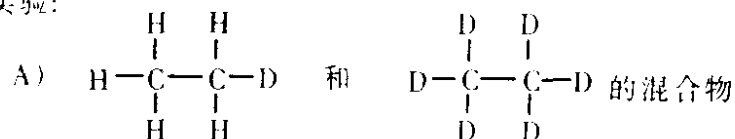
C_2D_6 吸收光则产生 D_2 。两者有相同的可能。这时不能产生 HD。依照机理 (2)，从 C_2H_6 得到 H_2 ，从 C_2D_6 得到 D_2 ，根本没有 HD。 H_2 、 D_2 和 HD 是氢分子的三种可能形式。它们有不同的分子量。HD 的质量是 H_2 的一倍半，而 D_2 的质量是 H_2 的两倍。运用第三节提到的并不昂贵的质谱仪，很容易将它们区别开来。

机理 (3) 则不同了。假设一个带有普通氢的乙烷吸收了光，被撞击出一个氢原子。它一经形成就会四处游荡，以很快的速度，在数 10 亿个数 10 亿个的乙烷分子中碰上一个，也许是 C_2H_6 ，也许是 C_2D_6 。氢原子并不知道它们不同。在前一情况下，它得到一个氢原子形成 H_2 ，但从 C_2D_6 中，它会得到一个氘形成 HD。你可以想象一下，如果最开始时，光从 C_2D_6 击出的是 D 原子，情况又如何呢？设想一个充满了等量 C_2H_6 和 C_2D_6 的罐子，你会发现，从统计观点说，产生 HD 的机会比 H_2 和 D_2 大。

欧卡贝和麦克耐斯贝的实验结果（图 29.4）是清楚的。在光解 C_2H_6 和 C_2D_6 混合物的过程中，产生的绝大多数是 H_2 和 D_2 ，HD 量极少。机理 (3) 被否定了，因为它预计应产生大量的 HD。

下一个实验：研究人员于是花一点钱，买到了并非所有的氢，而只是一半氢被氘代换的乙烷 (H_3CCD_3)。当 H_3CCD_3 被光解时，根据机理 (1) 反应将产生 HD，而且只产生 HD。依机理 (2) 将产生 H_2 或者 D_2 ，这取决于攻击乙烷分子的左侧或右侧。实际上，不论是光或分子都分不出左或右。实验结果同样也是清楚的。欧卡贝和麦克耐斯贝得到的主要是 H_2 和 D_2 ，很少的 HD。因此，机理 (2) 得到了证明。

实验:



主要生成 H_2 和 D_2 , 只有少量 HD

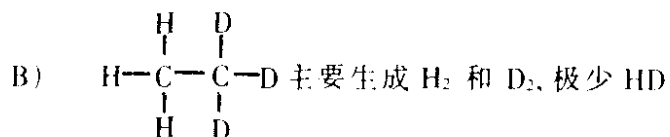


图 29.4 阐述乙烷光解机理的两个实验

果真如此吗？现在让我们看看科学方法及人类心理的作用。当然，机理（2）不是被证明的。你只是检验了假说，淘汰了你没有证明的机理。这里我阐述的，是一个科学哲学的现代观点。这一观点与卡尔·波普尔（Karl Popper）² 的名字紧密相关。波普尔派认为，你可以根据甄别的难易把理论分级。一个不能够被证伪或被检验的理论，不是好理论。你不妨把它扔掉³。

我们说得白一些，站在波普尔的立场上，应如何评价欧卡贝和麦克耐斯贝的漂亮工作：由于我们的思维限制，关于乙烷如何在紫外线辐射下分解，我们写出了三个、仅有的三个假设。然后依靠我们的头脑及双手的力量和神妙，我们进行了实验，否定了两个假设。第三个根本未加证明，仍有可能有第四个、第五个。只是我们缺乏足够的聪明去设计。

现在每个人都知道这些结果了。我知道它，做实验的人也知道它。但这些人，是做实验并解释它们的人。他们不是想在论文中写些枯燥乏味的事，什么“我证明 A 和 B 不对，我想 C 可能对，或许是别的对”。不，人们想说的是，“我证明了 C 对”。科学家们想做点有实效的事。

30. 沙里利综合症

还有更多的事。我现在把话题从乙烷光化学的专门讨论，移向假设的、但相当可能的一系列事件。一项机理化学研究，得以在一本发行量为 3000 册的杂志上发表。它进入了世界各地 2000 家图书馆。大约 100 位有兴趣的读者读了这篇论文。其中有 10 位是认真地读了它。他们几乎是终生研究这类反应。因为是专门家，他们对这类反应有着很确定的认识。可是这些年轻人，当他们写论文的时候，不提、甚至不注明一下老科学家的工作。可以确信，这些聪明的机理化学家，是世界上最认真研究这一论文的读者。而他们肯定会尝试一切可能，证明论文作者的观点是错误的。在这件事情上，努力去证明其他人是错误的，有什么不道德吗？

我不这样认为，一点也不。我们还回到关于心理动机的一些论述，这在第 18 节已开了头。科学是人类的行为。人类被事物的复杂性激励着，其中有好奇心和对知识的追求，也有一些同样的驱动着其他创造者的因素，像权势、名誉、金钱、美女……，这有什么错吗？人当然会犯错误，但也能把他们的弱点导向创造。不要指责那些理由不当反而认为别人的实验是错误的人。提出别样的机理也是正常的。只要世界上有 10 个这样的人，有一个试验能证明或否定实验结果，那么这种科学体系就是 OK！就会有进步。但是我们总被某些原因驱使，认为理由不当而去做正当的事情不对头。埃利奥特(T. S. Eliot)在《教堂中的谋杀》中写道：

持久的动机是最大的财富：

做正确的事，先不论理由是否适当¹。

为什么我们认为，在我指挥的这场小歌剧中出现的又怯弱又受气的科学家，他们的心理要求是错误的呢？我想，这是因为，我们把化学家对知识的追求，和对真理的追求混为一谈了。

我以为，用真理代替知识是一种危险。如若把我们自身当成真理的仆人，我们可以把自己与传教士和政客相伙同起来。我认为，我们应该站在有创造力的艺术家一起。首先，是因为我们创造了世界。其次，是公众对艺术家很少有错觉。我们能从好艺术家那里寻求精湛的艺术，但我们不一定要要求他们有更好的道德行为。当然，我们是希望他们有道德，懂得伦理；不过我们也知道，他们并非神仙。为什么我们要求科学家是神仙呢？

我们谈过，美国一些福音传教士的性行为不检点。为什么我们对教士各种道德过失怀有低级的兴趣？当然，原因是清楚的。我们知道，牧师也是人——而我们却把他们传播的教义和他们个人的品行混为一谈了。如果他们犯了错误，似乎比别人罪加一等。

在科学上也是如此。我怀疑，人们对科学中偶然的欺骗行为如此感兴趣，是否也是出于类似的理由。因为我们想象，科学家就应像牧师那样自我奉献²。

让我说一说一个文化方面的课题，彼得·沙夫尔（Peter Shaffer）的剧——亚马都（Amadeus），我想，大家都非常熟悉，或者看过剧，或者看过电影³。它的主题来自普希金的一首诗，“Mozart and Salieri”（莫扎特和沙里利）。⁴ 你记得这故事，沙里利

不能理解。实际上他说到了一点：“上帝怎么能把天堂般的音乐装进这愚笨的躯体内呢？”我们想，莫扎特是天使般的，但事实上，这位伟大的作曲家有他复杂的私生活和公开生活。

实际上，大多数时候我们希望接受这样一个事实：艺术家也并不是特别优秀的人。有时我们甚至屈服于同样也是浪漫带来的错误：把艺术家的创作热情归因于他的机敏才华。

因为我提到波普尔，所以我十分想提一提科学中现代哲学议题的另一个极。在我强调人——在科学上易犯心理动机错误的人时，我比较接近费耶阿本德（Paul Feyerabend）所持的科学观。费耶阿本德是位有争议的哲学天才。他一贯强调，科学家只是心理学上的和政治上的动物，尽全力让人接受他们的理论或者他们的实验。即使我认为费耶阿本德是一位顽固的虚无主义者，不利于科学，但他的工作是令人惊叹的。他详细地说明了，科学家们如何选择数据证明他们自己的理论。这时，理论家是特别敏感的（尽管实验科学家用其它方法欺骗他们自己）。费耶阿本德的《反对方法》，对克服科学活动方式的各种浪漫的唯心主义是一剂良药。我想，我们需要承认费耶阿本德和波普尔对任何实际科学活动提出的约束⁶。

31. 静止和运动

让我们回头仔细观察一下，在那个典型的反应瓶中，或者在空气中，那里的物质发生了什么事情。在这些过程中，出现了化学所固有的极性。

如果你倒一杯酒，放在那儿，它会慢慢蒸发。绳上晾的衣服会变干。于是你会意识到，一定发生了某种变化。渐渐你会

想信，那些合成的或天然的物质分子，一定是脱离了清澈的液体状态，加入到那些在空中遨游的伙伴中去了。

酒通常是由水、酒精和上千种含量不多的芳香物构成的。把酒装入瓶中，塞上软木塞，用蜡封上口。你知道，有的酒可以保存一个世纪，然后在拍卖会上卖个大价钱。当然，瓶中几乎没什么变化。噢，酒变了。可能会变质，产生了沉淀。酒静静地呆在酒窖的瓶中时，似乎在酒与液面上被封住的气体之间不会发生很多的分子交换。

可是，交换确实在进行。一如在那静室的空气中，或是一块岩石里，形成于几百万年前的一滴古老的水珠中，或者是穿越活细胞膜，甚至也在固体内部。在以上种种“体系”中（科学上采用的这种晦涩术语），都存在着肉眼看不见的剧烈的分子运动，包括气体中呈沸腾状态的快速运动，也包括固体中慢得多的分子运动。这是动态系统，但看起来是静的。这种平静掩盖下的紧张状态是化学的核心问题。

放在酒窖中密封的酒瓶看似毫无变化，这缘于两点。其一，运动着的粒子是极小的分子，就算它们慢下来，也无法用肉眼，甚至用光学显微镜看到。其二，穿过气—液界面的分子运动十分迅速，在密封的酒瓶内，这种交换正好达到了平衡，即每秒钟，有多少水（或酒精）分子从液“相”跳入气“相”，就有多少水（或酒精）分子重新返回液“相”。总的看来，仿佛什么都没发生。总而言之，我们讨论的角色太小，再加上其运动的平衡性，我们才会以为，在分子“前线”上很平静。

平衡，像进和出那样，是容易理解的。试想，给一个浴盆上水，让它达到一定水位的情形。不知怎么，塞子被拔掉了，或者塞子不合适漏水。这时想要控制水位恒定，只需让水龙头放入水的速度合适即可。盆中的水在变，原来的流走了，新的

放进来，但水位不变。两种运动，注水和排水，处于动态平衡。这个例子看起来有点浪费笔墨。你可以想想米勒斯喷泉。另一个相近的例子是超市中的顾客，一些顾客进去，同时会有同样多的顾客出来。

注意，这些例子与静态平衡相反。后者，是橄榄球赛中前锋并列争球相持的情况，或者走钢丝时不动的情况，尽管那是短暂的。他们从里到外都是紧张的。破坏平衡的潜在趋势，即没有被平衡的力可能造成的后果，是很容易想象得到的。当然，浴池那出戏还有令人哭笑不得的余音——塞子掉下去了，水笼头关不上，没有泄水口，到处找拖布…那个大闭阀在哪？好在这是美国浴室，不是欧洲的，所以不必担心地板发大水。赶快呼叫水暖工（或许还得找你的律师）！

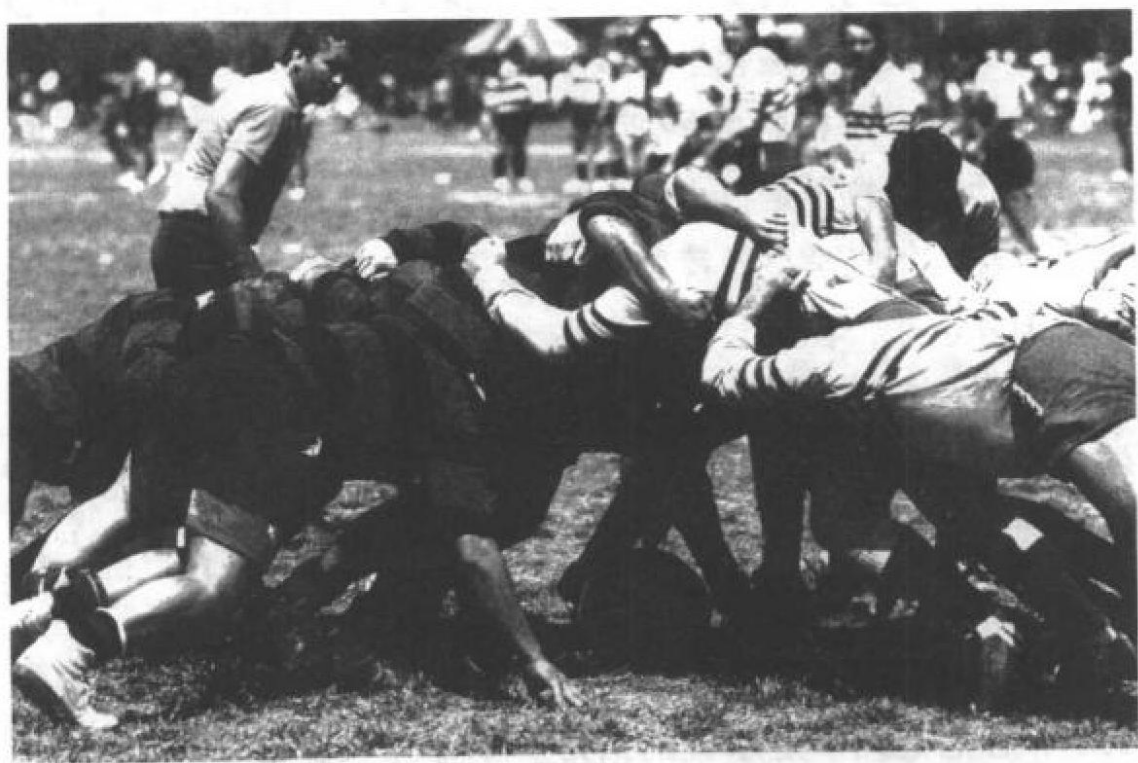


图 31.1 橄榄球员争球（Robert E. Daemmrich 摄）

化学上的动态平衡有时也能被打破，甚至伴随灾难发生（一场病，一次意外的爆炸）。我们将会看到，在许多场合，我们为自己的目的希望打破平衡。可是化学动态平衡不易改变。这是一种稳定的状态，是自然的终点。平衡甚至具有一种恢复力，阻止平衡的偏离。这种力及上述特性，使平衡好似有了生命，以至我们可以像描写人那样去描写一个天然的无生命的平衡。

人们是如何得知气体和液体中的分子处于快速的运动中的呢？人们会看到一线阳光中尘埃颗粒的运动，烟雾颗粒杂乱无章的运动。这些具有相当大小的颗粒是在快速地、无规则地运动着。可以想象，它们的运动是周围空气中看不见的分子撞击的结果。在 19 世纪中叶就已知道，空气是由极小的氧气和氮气分子组成的。

基于以下几条基本假设，形成了有关空气分子运动的理论：

1. 这些球状分子的质量都集中于一个无限小的体积内。
2. 它们彼此之间，与容器器壁之间只有碰撞这一种交往方式。
3. 这种碰撞是“弹性的”，一个技术术语，表示碰撞时只有动量交换，分子不会像腻子或扔掉的粘饼那样粘在一起，而是像钢球那样，碰上以后，再弹开。

气体分子运动论，这个被称为 19 世纪物理学杰作的理论，描述了分子运动的速度与碰撞¹。依照上述的近似程度（因为实际上分子不是球状，彼此间稍有粘着），这一理论推出，分子平均速度只随分子的质量和温度变化。平均速度公式为：

$$\bar{S} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$$

T是高于绝对零度的摄氏温度 ($T = ^\circ\text{C} + 273.15$), m 是分子质量, k 是一个常数。分子运动十分迅速; 表 2 列出了在室温与常压下三种分子的平均速度: 一个是轻些的分子, H_2 ; 一个是中等重的, 空气中的 O_2 ; 一个是更重些的, 双丙烯基联硫, $\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{SSCH}_2\text{CHCH}_2$, 产生大蒜味的成分²。



图 31.2 生活中的嗜好之一, 大蒜面包。JoeCoca 摄。

取自《大蒜》, 作者 SusanBelsinger 和 CarolynDille

请注意这些分子的超凡速度！ O_2 分子的运动速度接近音速（这不是偶然的，因为声音要靠空气分子传播）。可是分子在碰撞之前走不太远。碰撞的频率和两次碰撞间的距离称为“平均自由程”，它取决于气温和气压。在外层空间，平均自由程很大。（在星际扩散云内 $\sim 10^9$ 公里；一位朋友评价道：“这些可怜的家伙几百年才能见上一面。”³）

在大气中， O_2 分子的平均距离是 3.5×10^{-7} 厘米，这个值大约是该分子线性大小的 10 倍。可以这样理解：那些分子由于快速运动和彼此碰撞，在它们周围形成了一个大于其实际占有空间的有效空间。在看似平静的空气里，这是供它们跳古怪舞的场地。

表 2 气体动力论的某些估计值
(25°, 一大气压)

分子	平均速度 (米/秒)	碰撞间的平均 距离 (米)	平均每秒碰撞数
H_2	1770	1.24×10^{-7}	1.43×10^{10}
O_2	444	7.16×10^{-8}	6.20×10^9
双丙烯基联硫	208	1.42×10^{-8}	1.50×10^{10}

理论上是这样的。可我们能真的确定那些分子以那样的速度运动吗？是的，我们可以。米勒 (R. C. Miller) 和库什 (P. Kusch) 设计了一个巧妙的实验，不仅测到了平均速度，还探明了速度的分布（即有多少分子以某某速度运动）。在图 31.3 中，你可看到左边有个炉子 (A)。许多同一种类的分子可以从它的一个孔中“流”出，方向各异。其中一股被孔 (B) 选

择透过。经过了点 B 的分子都经过真空，当它们从炉中出来的时候，它们彼此都已碰撞完了不会再碰撞。这些分子飞向一个刻在柱状转鼓上的螺旋槽。鼓的转速是可调的。右侧有个检测器 (D)。它能测出从螺旋槽尾端流出的分子数 A。现在你明白了这个聪明绝顶的方案了吧！什么样的分子能通过槽 C 到达 D？是这样的分子，它们飞行的速度与转鼓在它们前面打开的通道准确匹配，并能让分子跑过通道，速度或快或慢的分子都被螺旋槽的侧面挡住。现在用一点代数知识就可以从槽的“螺旋度”算出在给定的转鼓转速下，让分子通过的速度。然后换一个鼓转速，让另一批速度不同的分子通过。⁴

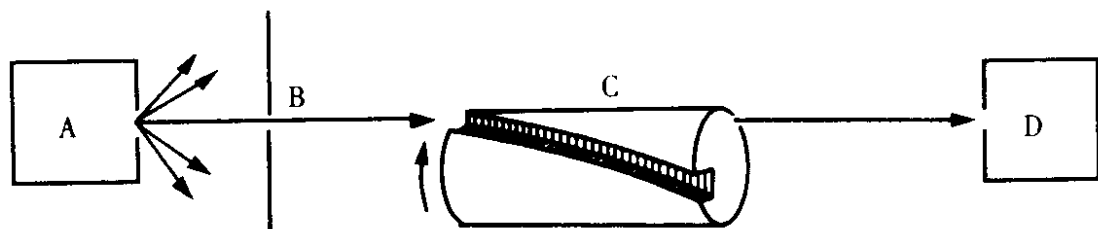


图 31.3 测定气体分子速度的实验示意图

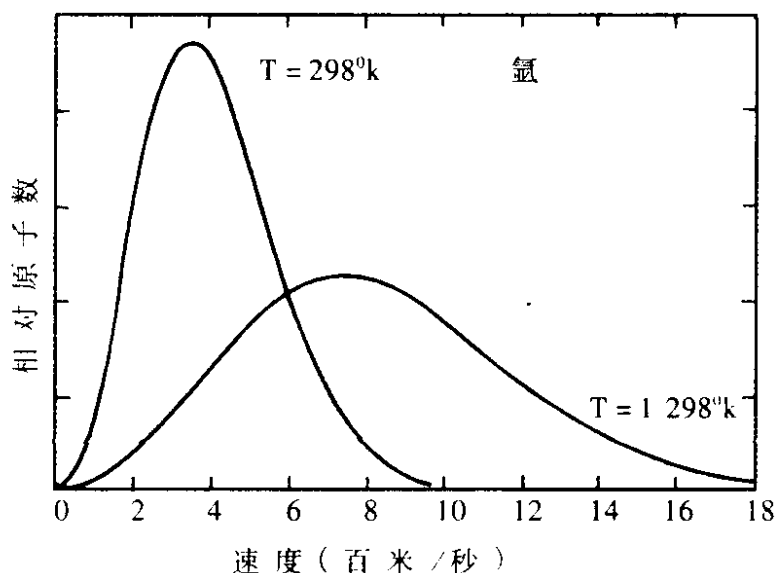


图 31.4 氩气中分子速度的分布，两种温度结果。依 D. F. Eggers, Jr, N. W. Gregory, G. D. Halsey 和 B. S. Rabinovitch 结果绘制 *Physical Chemistry* (New York: Wiley, 1964)

米勒和库什的聪明实验得到了良好的结果，它与 13 世纪空气动力学理论预言相符。这种分布称为 Maxwell - Boltzmann (麦克斯韦—玻尔兹曼) 分布。图 31.4 显示了氩 (空气成分之一) 在两种温度下的速度分布。注意，平均速度 (大多数分子以这种速度运动，对应曲线的顶端)，只是许多速度中的一个值。某些分子运动比它快，某些分子运动比它慢。

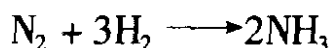
有一件日常琐事，需要与分子的快速运动协调一下。试想，一个人喷了浓浓的香水，走进房间，或一只臭鼬被赶出院子。我们都知道，外泄的气味往往是很慢地传到我们身边。这个过程要用秒来计算。可是，像音速，或慢一点的 (其实仍然也很快) 香水分子，或臭鼬分子的运动速度，可要比气味传播快多了。怎么解释这件怪事？原因在于碰撞，在空气中，香水分子向我们这边飞出时确实很快，当然洒香水的人士也巴不得这样，可是这些分子向你迈了不到 1 厘米时，它就碰撞了许多的空气分子，香味最后确实传了过来，可是碰了多少次架。这种现象称作扩散。在外层空间，至少在科幻小说里，啊，若在那里，香味可以神速地向你飞来……

32. 平衡及其扰动

现在把分子的快速运动放在一边，来研究研究动态平衡。我和你都需要氮合成蛋白质和核酸。氮 (N_2) 占了我们呼吸的空气中的 78%。虽然我们被当成生物进化中的最尖端产物，可不知道怎么用生物化学方法加工 N_2 。我们从植物获取氮，而植物从土壤以 NO_3^- (硝酸根) 和 NH_3 (氨) 的形式获取氮。植物也不知道怎样从大气中“固定”氮。但与豆科植物根部共

生的细菌却是行家。植物的氮源包括：(1) 少部分来自土壤中的 NO_3^- ；(2) 闪电中 N_2 与 O_2 反应渐渐变成 NO_3^- ；(3) 细菌固定的氮；(4) 粪肥；(5) 合成肥料。人造肥（还有现代工艺，耕作技术，种植技术和农药）促进了现代农业的成功。

了解了这些，我们可以写出制造氨的化学反应：

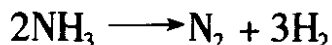


本世纪初就已认识到，每个人都要持续地获取“固定化”的氮，而氨则可以提供它，上面的公式，似乎是一个明明白白的路径。大气中的 N_2 不要钱， H_2 也容易制取。如果把 N_2 和 H_2 混合，放置加热，就会得到 NH_3 ，但数量不多。

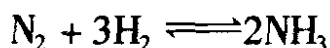
有位德国科学家，考查了这个问题，并解决了它。这是 1905 ~ 1910 年间的事。他的成功，在于充分考虑到化学平衡的动态性质，并机智地设想出如何破坏这一平衡。

试想，你一开始把 N_2 和 H_2 放在一个瓶子里，然后让它们反应生成 NH_3 。它们是怎么反应的呢？不是远距离作用，而是分子碰撞的结果。可能在反应过程中生成了一系列过渡分子，最终生成 NH_3 。在碰撞中，分子的运动转化为打断 N_2 或 H_2 化学键所需的能量。要使反应进行，必须加热以打开这些化学键。

设若反应正进行。一旦有 NH_3 生成，它就不会静止下来。 NH_3 分子也开始彼此撞击。这些能量促使它们发生了逆反应：



化学家用两个相反方向的箭头表示这种情形：



最后，达到平衡了。氨由正向反应生成，经逆反应而分解。在这样的动态平衡中， NH_3 、 N_2 、 H_2 的分子数目各不相等，但它

们之间的比例维持不变。看起来各样东西毫无变化，没有什么东西有数量上的变化。可是在这些表象之下，你已看到了，存在着剧烈的运动。

可是，在我们自私的人类看来，结果并不令人满意。我们要的是氨，更多的氨，不是别的。动态的化学平衡具有回复力。不管我们多么希望能阻止分解为 H_2 和 N_2 的逆反应，可我们没办法做到，怎么办呢？

考查了这个问题的那个德国科学家知道，在他对平衡干扰之前，他必须确定下来平衡的条件，并理解认识这些条件。他本可以尝试些特殊的步骤，向体系中投放各种现成的催化剂（有时候这样做灵验，也就是一个一个的去试，去碰运气），但在这儿不管用。还是理智起了作用。

那么，如何去利用这种看来对我们有些敌意的平衡呢？化学家有四种策略：

1. 随时排出生成的 NH_3 ，平衡体系具有的恢复力产生了效果，会产生更多的 NH_3 。

2. 改变反应进行的温度。上述反应是放热反应。粗略地说，降低温度可以吸收放出的热使反应向右进行。更为专业的说法是，平衡时 NH_3 对 N_2 、 H_2 的特定比例会因温度下降而变动，有利于 NH_3 增加。

3. 改变压力。注意，反应把 4 个分子（1 个 N_2 ，3 个 H_2 ）变成了 2 个分子（2 个 NH_3 ）。分子数净减少了 2 个。因为每个分子的体积差不多，产物（ NH_3 ）一侧的体积较小。所以，你增加反应瓶中的压力，系统会生成更多的体积少的产物（ NH_3 ）加以回应。

4. 用催化剂帮助，打破 N_2 和 H_2 中的强键。寻找催化剂是件经验性的差事。在多次试验后，那位德国科学家发现，钨和铀是合适的催化剂¹。

这些策略，应用了平衡是一个动态过程的知识，终见成效。如今，氨合成已是化学工业的重头戏。其工艺即是哈伯—波什（Haber—Bosch）流程²。1993 年，美国生产了 3.45×10^{10} 磅的氨，用的就是这种工艺。它是弗立茨·哈伯设计的。下一节我们将介绍这位化学家的矛盾人生。



图 32.1 氨水用于田野施肥

第六章 一位化学巨匠

33. 弗立茨·哈伯

具有创造性的化学家，往往被分子世界的问题，被好奇心驱使着。来自社会的物质支持是不可缺少的。为了那种支持，化学家在获取可靠的知识方面贡献自己的力量，偶尔还要解决些实际问题。因此化学家希望不要有人打扰。谁会责怪他这样吗？那些不顺从的可是很美好的事情，它们自身也呈现出某些问题。

但事情并非如此。这个世界偏偏要刁难那些学者们的创造生涯，吞没许多人才。化学家不想让这个世界打扰他，但这个世界仍以它独特的方式干涉他，不论是他生命的初期、中期或者晚期。就我所知，这种情况发生在一位杰出的物理化学家的身上，而且更富戏剧性。恐怕还只有这位化学家才有此种厄运。他就是弗立茨·哈伯¹（Fritz Haber）。

哈伯 1868 年生于德国的西里西亚。他是一位有名望的德



图 33.1 弗立茨·哈伯，艾思内家族提供照片

汉斯·艾思内是哈伯的最后一个学生

国犹太商人之子。早年，他转向信仰基督教。这是 19 世纪初期，在欧洲出现的一种典型的同化犹太人的浪潮。到哈伯时代，在学术界取得较高地位不一定要改变信仰。比如本世纪著名有机化学家之一查理德·维尔斯塔特（Richard Willstätter）就认为，没有必要改变信仰，爱因斯坦（Albert Einstein）也不同意这样做。可是哈伯却改变了信仰。他一生中都生活在犹太人

及其后裔的包围之中，直到他的晚年，他的信仰再没有变回来。

哈伯的早年生活的特点之一，是与他父亲的矛盾。他母亲在他出生后没几天就过世了。有趣的是，他与父亲对合成颜料在商业上的作用观点相左，这种颜料后期发展成为德国精细化工工业。

哈伯对早期商业方向的种种不满，也许正是他生活后期显示出来的独一无二的天赋，他把纯科学和应用科学结合为一体。后来他的一个学生对他作过这样的描述：

由于他对各学科不存在任何偏见，他确信他的工作与技术 and 纯科学之间有着密切的关系。正因为如此，他形成了一套自己的科学个性，即认为：科学进步和现实生活间有着不可分割的相互关系。²

哈伯没有名师指教。他科学生涯之初，也无显赫之功，比如像发明一种合成方法或著名的自然定律等等。相反，他的成功，全是靠自己对有机化学和物理化学各种不同问题进行广泛的研究取得的。哈伯的一生，有着巨大而非凡的工作能力，和吸取新鲜事物的能力。弗立茨·斯特恩（Fritz Stern），一位历史和知识领域有创见性的德国观察家，作了如下的描述：

从儿童时期起，哈伯就生活在一个戏剧性的时代。他成长的年代，正是德国统一后的崛起之时。而这个日尔曼帝国便插上了军国独裁主义的翅膀，甚至俾斯麦（Bismarck）也为之感到遗憾……把这个国家和年轻的哈伯的发展间，画上一根很近的平行线可

能是愚蠢的，但两者的成功与众多德国人想回避的自卑感之间，却不是毫不相干的。多少德国人对他们无休止的劳役抱有多大的不满啊！³

哈伯的最大成就是氨的合成，这是上节谈到的。这个过程的实现，靠的是对化学平衡进行约束的知识。更有趣的是，物理化学是他自学的。他最终的成就更多地归功于他的决心与顽强。这个例子也许证明了下面这个故事。莫里斯·高兰（Morris Goran）介绍说哈伯是这样谈论他自己的：

一个炎热的夏天，他在瑞士山区徒步旅行。走了8个小时。他渴极了，想找水喝。他来到一个小地方，外表看去似乎无人居住。他在一堵低矮的围墙内发现了一口井。他立刻奔过去把头埋在水中喝水。就在此时，他没注意，一头牛正像他一样也在饮水，彼此互不介意。当他们从水上抬起头时，他们发现，他们的头不知怎么地互相调换了。哈伯有了一个牛头。就从那个奇怪的日子，他升上了教授⁴。

在合成氨故事的开头，曾有过失败。在故事的中间，发生过科学争论，争论双方对哈伯都是鞭策。

有许多人从事合成氨的研究。1904年，两位威尼斯企业家，马古力斯（Margulies）兄弟向哈伯建议从元素出发制造氨。哈伯和他的学生试验了几种金属，希望能把 N_2 转化为金属氮化物，后者继续与 H_2 反应从而生成氨。但反应温度太高，结果只有很少的氨生成。赞助者的资助中断了，这个项目眼看就要泡汤。

失败仍然笼罩在人们的心头。更糟糕的是，德国的热力学权威能斯特（Walter Nernst）向哈伯提出了他的氨平衡数据问题。问题的要点是 N_2 、 H_2 和 NH_3 在平衡中的真正比例。能斯特也做氨合成的研究，但是在高压之下进行。对实现高效合成 NH_3 的必要条件而言，能斯特的理论知识不亚于哈伯。能斯特得到了化学反应 $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$ 的平衡常数。这个常数表明，在平衡时存在的氨量，比哈伯测到的要少，少到在工业上生产 NH_3 这种产品是不可能的。

哈伯和能斯特从前就有过分歧，现在又一次对立。在这种情况下，他在高压下做了能斯特的实验。他仔细地重复了他的实验，结论证明能斯特是错误的。

更重要的是，这场争论把哈伯的精力集中于压力的作用之上。请回忆一下，在平衡时，氨的一侧是 2 个分子，而不像在氮和氢一侧有四个分子。所以，增加压力有助于分子数目少、体积也小的一侧。这是生产多量氨的一个方法，但压力的增加受反应器（玻璃和金属材料）耐压程度的制约。哈伯和他的合作者，包括熟练的金工，弗立得利希·克希包尔（Friedrich-Kirchenbauer），共同研制的容器可以加到所需压力。另外又使用了钨和铀做催化剂，反应可以在低温下进行。这里虽然用了铀，却和它的放射性毫无关系。

为工业反应进行实验室研究，可能从来没有像研究学术问题那样透彻。哈伯的结局是幸运的，这归功于那位在巴夫斯化学公司工作的天才人物卡尔·波什（Carl Bosch）。巴夫斯化学公司在那时，乃至今日，都是世界上著名大化学企业之一。波什开发出一种低廉的催化剂，并把合成氨转化为高效的工业过程。哈伯—波什过程，经过不断的完善，如今每年仍然为人类

提供 3.45×10^{10} 磅的合成 NH_3 ⁵。

依我之见，毫无疑问，哈伯的成就无论过去还是现在，都是对人类的重大贡献。氨主要用做肥料，事实上这是大量生产化学物资的最基本的用途。本世纪出现了惊人的人口爆炸。被化学而强化的农业，卓有成效地为额外的人口提供了足够的食品。说足够，是指平均而言，局部的饥荒不排除在外。自1800年以来，美国玉米每亩产量增加了5倍。尽管有人强调“有机的”农业，可是，我以为，合成肥料，特别是哈伯的发明，拯救数百万人免于饥饿。

哈伯一波什过程的出现对德国说来十分及时。1914年，第一次世界大战爆发，通往南美肥料资源的德国补给线被切断了，大多数军需品，从TNT炸药（三硝基甲苯）到硝酸铵（是肥料，也是炸药，1993年纽约世界贸易中心爆炸事件使用的就是这种炸药），都含有很高比例的氮。当然还有别的含氮化合物来源，如煤的干馏和氰胺过程。可以这样说，哈伯的发现是关键。因为氮是来自空气。所以“用空气做面包”是战争的一个重要战略。

战争期间，哈伯把他研究院里的精英以及他个人的精力全部投入“化学”武器的研制。我把化学加上引号是想说明，用这样的区别多么荒谬！仿佛弹药、各种金属和炸药这些就不是化学的了。海牙国际法庭判定毒物和毒物武器为非法。战前曾对冲突双方的活动有过某种限制。可是，曾写过一次世界大战化学武器防卫研究的L·F·哈伯（哈伯的儿子）却这样说：

关于瓦斯和烟雾，人们谈论最多的是，战争前夕，对化学品在军事上应用的了解已经到了这样一种程度，以致某些士兵也动起了化学品的脑筋，而且具

有冒险性的少数人甚至做起了各种化合物的试验。除了光气而外，其余那些物质都是没有毒性的。在法国人手中，只有有限的催泪手榴弹和子弹，为了安全，储备瓦斯或瓦斯弹的数量也不多。事情的起因是科学上的好奇心，所以 1914 年 8 月的各参战国，还没有想到如何在战争中使用化学武器⁶。

几个参战国很快获悉了化学武器的作用。哈伯的贡献是毒气云的想法，接着他选择了氯气和其它的化学药物。德国高级指挥官发现，哈伯“是位具有军事头脑和非凡能力的创造者，果断，也许不择手段”。⁷为了使毒气的应用合法，使用的决定权留给了高级军事指挥官。

下面是一段人类首次使用毒气武器的记述，它发生 1915 年 4 月 22 日下午，在耶普列斯（Ypres）：

可释放出 150 吨氯的 6000 个圆桶，分布在 7000 米长的距离上，在 10 分钟内同时被打开。这真是一个令人震惊的场面。这儿离前线很近，最近处只有 50 米。毒气缓慢上升，向前，每秒走 0.5 米。开始它是白色的，由于周围空气中水汽的凝聚，随着体积的增加，毒气变成了黄绿色。由于地面温度的作用，氯气很快升到 10~30 米的高度。氯气变稀薄，扩散减慢，对人的生理和心理袭击增强了。几分钟内，在前线和增援的法国—阿尔及尔的士兵就被卷入了毒云的旋涡并窒息。没有被毒气熏倒的士兵纷纷逃离，但毒气追赶他们。敌人全线崩溃了⁸。

像其它战争一样，这场战争已经以各种手段杀害了许多人。但这次是一种新的杀人方法。这种方法并不是只被德国人使用的，因为，不仅德国人懂化学，不仅仅德国才有聪明的人和制造毒气的工业。德国的对手也广泛地使用氯、光气、芥子气（糜烂性毒气）和三氯硝基甲烷。毒气不仅杀死人，也使许多士兵受了伤，有一些伤势很重。L·F·哈伯估计，死亡人数占毒气伤害总数的 6.6%⁹。

然而，毒气的拥护者会问：“还有什么更好的死亡方法吗？毒气比榴霰弹更糟吗？”在受伤的调查中找到了答案，人的心灵、生命攸关的呼吸系统受到了严重的摧残。这是威尔夫瑞·欧文（Wilfred Owen）一诗“天国在东方”（Dulce et Decorum Est）的片段：



图 33.2 化学武器演习（Jeffrey Zaruba 摄影）

瓦斯！瓦斯！快，快，我的孩子！
摸索着戴上那沉重的面具；

人们在号叫，在地上滚爬，像大火烧身，
摇晃着、穿过朦胧，穿过阴森的绿光，
就像堕入大海。

我像在梦中，无奈地看着，他扑向我，瘫在地上，
拼命喘息。

这是一场令人窒息的梦，如果你还能走动，
你会看到他翻着白眼正在抽搐，
他吊起的脸，像忏悔的恶魔，

你要是能听，随着一次次的扑动，污血从下涌上
他的喉咙，污臭，恶腐，
惨不忍睹，极度的悲痛。

我的朋友，再不要让那些天真无邪的孩子听到这
骇人听闻的故事。

还是那个古老的谎言：

天国在东方，那是你眷恋的故乡¹⁰。

所有战斗人员中，毒气致死者的比例相对还是低的。
L·F·哈伯的估计是3~5%¹¹。风、雨、温度等天气因素影响化学武器在战争中使用的效果。但是，应用这种武器留下的心理污点却是永远洗不掉的¹²。

哈伯对催化很有经验。我不知道他是否想到过，把毒气当做催化剂，或者把他自己作为催化剂，以尽快终止壕沟战事的流血。事与愿违，德国输掉了这场战争。还有一位殉葬者，哈伯的妻子。她本人也是化学家，她希望丈夫放弃化学武器的研制。哈伯不听。我们并不了解事情的详细原因，但她自杀了。

战后，德国要支付330亿美元的战争赔款，其中大部分要以黄金实现。哈伯曾因氨的合成获得1918年的诺贝尔奖，现

在成了德国化学界的领袖，他把眼光投向从海水里提取黄金。他估算，整个战争赔款相当于5万吨黄金。据一位澳大利亚化学家估计，每吨海水含30~65毫克黄金。这相当于海洋中有750~1000亿吨的黄金。仅北海的黄金就足以解决战争赔款问题。

哈伯对“合成的海水”进行了一系列的实验。他用醋酸铅和硫化氨沉淀海水中的金离子。他得出结论说，即使每吨海水含5毫克黄金，从海水分离出黄金也是划得来的。于是他开始验证以前人们对海水含金的估算。他甚至在汉堡—美洲的定期货船上秘密地安装了一个实验室和提取黄金的工厂。

哈伯现在做起了分析工作。这一点我们在艺术和科学的关系论述中已经讨论过。这里有一份关于事情经过的报告：

渐渐地产生了问题。哈伯游遍了大西洋、冰岛、格陵兰岛水域及北海。他发现，不同地区金含量变化很大。比如，同样体积的海水，在大西洋北部的含金量是大西洋南部的10倍。他从加利福尼亚金场附近的海水采集了100个样品，发现潮汐的变化对黄金含量也有很大影响。此外，由于测量方法不对头，测到的金不是海水中的金，而是化学试剂中和器皿中含的金。哈伯认为，那位澳大利亚学者的估算是错的。有两点与他有分歧：一、不论哪儿的海水，都不超过0.001毫克/米³；二、金与某些悬浮物共存，而不是在溶液中¹³。

我们在这里又遇到了化学特有的另一种矛盾：怀疑与信任。哈伯相信了那位澳大利亚学者利夫西治（Liversidge）早期

的分析，也相信了爱德华·桑斯塔（Edward Sonstadt）的分析。桑斯塔也是活跃在这一领域的一位化学家。在一些论文中介绍到：

哈伯把他的批评分成两部分：桑斯塔，毫无疑问，是被化学试剂的污染欺骗了。1892年，在一论文中，他似乎承认了这一点；而利夫西治，则在技术上有失误。他使用的方法要求提取程序有极高的灵敏度。真使人感到可悲，依照哈伯的话说“这些倒霉的事情让利夫西治冷静了”。利夫西治用了粗糙的步骤得到了不准确的结果¹⁴。

这位现代炼丹家哈伯失望了。

1933年初，希特勒和德国纳粹登台伊始，就对犹太人设下了罗网。那年4月，他们下令，清洗在政府部门任职的犹太人。哈伯的世界毁灭了。其实他不是真正的犹太人，但是现在他成了犹太人。哈伯曾代表着德国犹太人的一个极端——不仅溶入了德国的文化，而且还极端爱国。爱因斯坦则代表着另一极端——虽然是德国人，却怀疑自己的国家。哈伯的精神非常沮丧，他被这一连串的事件击垮了。弗立茨·斯特恩作了这样的描述：

同事们的沉默，上层人物的背叛，对他具有毁灭性的打击。爱因斯坦自流放地给哈伯写了一封对他命运充满同情的信：“我能想象得出你内心的矛盾。这就像一个人必须放弃他为之奋斗一生的理论。这对我就不同了，因为至少我不相信它。”这个理论就是相

信德国是天经地义的，相信未来，相信在那里犹太人和基督徒可以共同生活和工作¹⁵。

哈伯本可以继续担任他的职务，因为当时的法律并不要求解雇参加战争的老兵。可是，他不得不去解雇他的一位犹太人同事。为此，他自己辞职了。这是他 1933 年 4 月 30 日，写给纳粹科学、文化和教育部长的辞职信：

部长先生，您及您领导的部倡导的这一伟大运动，与本人生活至今所具备的研究传统反差太大，因此我决定要求退休。我的实验室，我的传统，要求我在挑选同事时，只考虑申请人的职业和资历，而不涉及其种族背景。我已年近 65 高龄。您不能指望他，改变指导了他 39 年大学生活的思想方法。您会明白，他为他能效忠于德意志祖国而自豪。我该退休了¹⁶。

部长说，解除他的职务也好。现在面具已被撕下：哈伯 1933 年 8 月给爱因斯坦的信中写道：“我一生中从未像现在这么犹太。”¹⁷弗立茨·哈伯离开德国前往瑞士。此前，他想到过在他以前的敌对国家（英国）谋职，也想到过在巴勒斯坦定居。他精神崩溃了。这位杰出的德国化学家，于 1934 年 1 月 29 日在巴塞尔与世长辞。他去世的地点离他的祖国很近，但精神又如此遥远。

不到 10 年之后，化学工业的另一产品，另一种毒气，在纳粹集中营中又屠杀了哈伯上百万的同胞！

第七章 化学中的魔法

34. 催化剂

哈伯成功合成氨的关键，是化学反应催化剂的发明。一位远见卓识的化学家里查德·哲尔（RichardZare）说过：要我选一个最能概括化学的词，莫过于“催化剂”。没有其它东西能与之相媲美¹。

哲尔是对的，催化剂——很少量就可加快反应，甚至很快。它参与反应并可再生，它与化学的核心问题紧密关联。催化作用还涉及人类两个原始的主题：

1. 只要努力，看起来办不到的事，或许就能迎刃而解。
2. 消耗与再生，耶稣遭劫与复活的奇迹。

这些主题我们大家都不熟悉，那么，对于非化学家而言，

催化剂自然是个令人惊奇的事物。不过，它的大概内容还是可以理解的。在稍微深入的研究后，甚至可以掌握并加以应用。

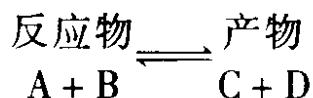
有两个例子说明这种观点的普遍性：

在歌德那本把化学拟人化的独特小说《亲和力》中（是在催化剂这个词造出前几十年），曾出现过一个叫迈特勒（Mittler）的怪诞角色。他把“活着就要去解决争议，就是要克服困难”当成了他的生活信条。他的德文名字就包含着这个意思²。

几乎在 200 年后，美国时装设计师哈斯顿（Halston）打算推出一种新香水。凭嗅觉，加上市场顾问的出谋划策，他们造了个“催化剂”商标，并在“纽约时代杂志”的整版篇幅上，用热恋中的男女形象大肆渲染²。广告代理商准是学过化学的。他在广告中写道：

季节在交替，
平衡在偏移，
让你容颜常驻的是催化剂。
今日的妇女，
把握了明天的美丽。
女性的，浪漫的，
让人倾心的——催化剂……³

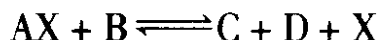
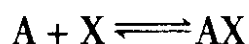
催化作用的基本特性是容易理解的。例如，典型的化学反应：



我们已经知晓，所有这样的反应都是平衡的（即它们沿正反两

个方向进行)。然而,对我们要进行的所有反应来说,经常出现的情况是,当把 A 和 B 混在一起时,却很少变化,反应物保持原样。换言之,如果用一种较确切的说法,平衡并没有迅速建立。让我们看看为什么?

反应物 A 与 B,是由原子以某种特殊方式结合而成的分子。产物 C 与 D 是由同样原子构成的另外的分子。为了从 A 和 B 得到 C 和 D,需要破坏旧的化学键,形成新的化学键。但需要能量破坏旧键,产物中新键形成时放出的能量在反应的初期显现不出来。结果出现一个能量障碍。为此,我们试探着采用催化剂,一种物质或化合物,一个分子(常常是分子的混合物)。我们将其加入反应物。为方便,我们称它为 X。公司一般不告诉 X 是什么。X 不是靠魔力。X 参与反应,并引发了一系列反应,其净结果与没有催化剂存在时一样。这是一个简单的例子,说明催化剂是如何工作的:

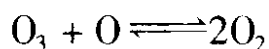


一种或多种试剂与催化剂反应,产生某种“中间物”,一个 AX 分子,它的寿命很短,很快与另一反应物——B 反应。经过一步或几步,第二个反应给出产物 C + D 并重新形成了催化剂——X。它重新引发另一些反应物分子发生反应。注意,总的变化只是: $A + B \rightleftharpoons C + D$ 。

以免使你以为这只是一种形式上的问题,让我解释一下上述抽象模式。至今几乎每个人都了解,大气中有层很薄但却很重要的臭氧层,它现在遇到了麻烦,来自氯氟烃的麻烦。在大气上面,臭氧是通过特定的过程形成和再生的。氯氟烃在海平面上是惰性的。当它升到同温层时,就被阳光分解产生了 Cl 原子。反应产生以下结果:



OCl 是一种“中间物”，它是催化剂的“副本”，这个分子在反应中生成，然后消耗掉。参与第二次反应的氧原子，在海平面上虽并不多，但在海拔 3 万米高度上有充足的数量参与反应。净反应是：



亦即一个臭氧分子和一个氧原子转化为两个氧分子。这个过程可以任何方式进行；氯氟烃提供了另一条减少臭氧的途径。不是依靠魔力，是依靠氯原子的催化。

注意，这里有另一种情况的“相同与不同”。在这个反应中，氧元素以三种形式出现，或者叫做三种同素异形体：原子氧 O，分子氧 O₂ 和 O₃。在自然界中的氧也是这样。其中，双原子 O₂ 在陆地环境条件下是稳定的。

为什么催化剂存在时，反应更快趋向平衡？因为 X 的参与，A 原子和 B 原子间存在的能量障碍被消除了。这个催化剂分子 X 松动了化学键，可能一次只松动一个。松动而消去了能垒。并非每个 X 都能这样做，只有某些特定的 X，所以，为了找到 X 尚有许多工作要做。

由于它的威力，催化作用令人赞叹不已。

(a) 催化剂，能让那些没有催化剂就不进行的反应进行。但有时我们也不希望有这样的变化，例如臭氧的例子。

(b) 少量的催化剂可以转化大量的反应物。原则上，上述的一系列反应可以无休止地进行下去。但在实际上，催化剂会因为其它化学问题而失效。

(c) 催化剂是可再生的。正因为如此，才让人误认为它未参与反应。实际上，它参与了反应。没有它的帮助，什么也不会发生。

来自氯氟烃的 Cl 原子，催化了不希望发生的反应。下面我举出两个实用的催化剂工作的例子。它们都以自己的方式在我们的生活中发挥重要的作用，一个是在现代汽车中工作，另一个是在你身体里工作。



图 34.1 1992 年 2 月 17 日《时代》期刊的封面标题：
绝灭中的臭氧层——危险正向人类靠近

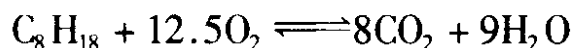
35. 三种效力

没有任何一个社会像美国那样——依赖汽车，它是我们的

仆人，可又是我们的主人。我们能永远喜欢汽车吗？大批量生产的廉价汽车，实质上已平民化了，比如那个满地跑的“大众”车。可是我以为，汽车在形式与内容的更新方面有诸多的麻烦要解决。我们恩惠了高速公路，但牺牲了其它较为合理的运输工具，致使我们的公共交通萎缩了。我们对质量控制和燃料效率盲目不闻，以致像汽油这样的燃料对外贸的贡献削弱了。近年来，美国的汽车工业觉察到存在的问题，并开始着手解决，可是迟了。

关于美国和它对汽车的热情，是否有些正面的东西可以说一说呢？肯定，在立法上，在工业发展上，美国先于其它国家曾面临过、而且正面临着汽车尾气污染问题。可是催化剂帮了忙。

在内燃机内，一种烃类燃料，比如辛烷 C_8H_{18} ，燃烧放出 CO_2 和 H_2O 。如果仅仅是这些，那还不成问题。 CO_2 是温室效应的一个可能的因素，但不是主要的污染物。



实际上，内燃机中的反应进行得不理想。首先，有少量烃没燃烧而挥发掉。其次，燃烧也不完全，与 CO_2 同时还生成 CO 。第三，少量的无害的氮 N_2 ，伴随空气中的 O_2 经由汽化器被带入燃烧室。在燃烧所致的高温下与 O_2 反应，类似闪电时发生的情况，由此产生各种氮氧化物构成的混合物，写为 NO_x ，其主要成分是一氧化氮 NO 。

所有这三种副产物——烃类、 CO 和 NO_x ——都是污染物。在特定的大气条件下，加上阳光的存在，浓度提高了的烃和 NO ，可能导致光化学烟雾的形成。这时，臭氧形成。在高海拔时它是恩人，然而在低海拔时却成了一个真正的恶棍。光化

学烟雾的成分，对眼睛有强刺激性，损害呼吸功能，破坏生长和组织。CO，是另一种污染物，由于与部分血红蛋白的结合，而在一定程度上影响我们驾车。这在第 10 节作过讨论。

洛杉矶盆地所面临的问题，使得加州成为对废物排放严格控制的先行者。汽车厂商喊叫，他们对污染无能为力，但他们还是依法行事了。1966 年之前，汽车行驶每公里排放 10.6g 烃，84gCO，4.1gNO_x。1993 年，加州实行的限制是 0.25g 烃，3.4gCO，0.4gNO_x。这均按行驶每公里计算，比以前降低了 10 到 40 倍¹。

这项伟大的工业成就，主要归功于一个叫做 TWC 的催化剂。TWC 是三效催化剂 (three-way catalyst) 的简称，因为它同时处理烃、CO 和 NO_x。该催化剂的构想，可以追溯到 30 年前，埃索公司 (Esso) 格劳斯 (G.P. Gross)，比勒 (W.F. Biller)，格林 (D.F. Greene) 和凯拜 (K.K. Kearby) 的一项专利。埃索即今日的埃克森石油公司 (Exxon)。这个有效的催化剂的关键金属组分——铑，是阿莫柯 (Amoco) 公司的麦格里安 (G. Meguerian)、赫什伯格 (E. Hirschberg) 及拉科夫斯基 (F. Rakovsky) 在 70 年代提出的。1975 年，在美国开始对汽车尾气进行催化处理。第一批装有 TWC 和必要的电子反馈系统的车辆，是 1979 年在加州售出的沃尔沃车。催化剂效果不错，接近于规定的空气/燃料比，14.65，因此达到了相关的精密控制燃料的要求²。

像任何好催化剂，或者自然界、或者人类进化的什么产物一样，TWC 是一种很妙的混杂物。在蜂窝状陶瓷的细孔孔道表面上，挂着一层多孔氧化铝 (Al₂O₃)。在氧化铝中，或在它的表面上，还有些别的氧化物：氧化铈 (CeO₂)、氧化镧 (La₂O₃)，偶尔带点氧化钡 (BaO) 和氧化镍 (NiO)，应用于氧

化铝表面的材料中，1~2%是由贵金属铂（Pt）、钯（Pd）和铑（Rh）组成。没有这些元素，催化剂则没有活性。图 35.1 是采用 TWC 的典型催化转化器的截面图。

有些催化剂配方包含以上三种金属，有些只包含其中一部分。但都不能省去 Rh，它是三种金属中最活泼的，一辆小车的催化转换器含有 1/3 克左右的铑。当然还添加其它成分。毛迪凯·谢列夫（Mordecai Shelef）和 G·W·格雷姆（G. W. Graham），是这一领域中两位活跃的研究者。他们说：“要花费大量的精力去调变沉淀程序和配合。正像人们设想的那样，催化剂的精确组成是制造商的秘密，看管得很严。”³

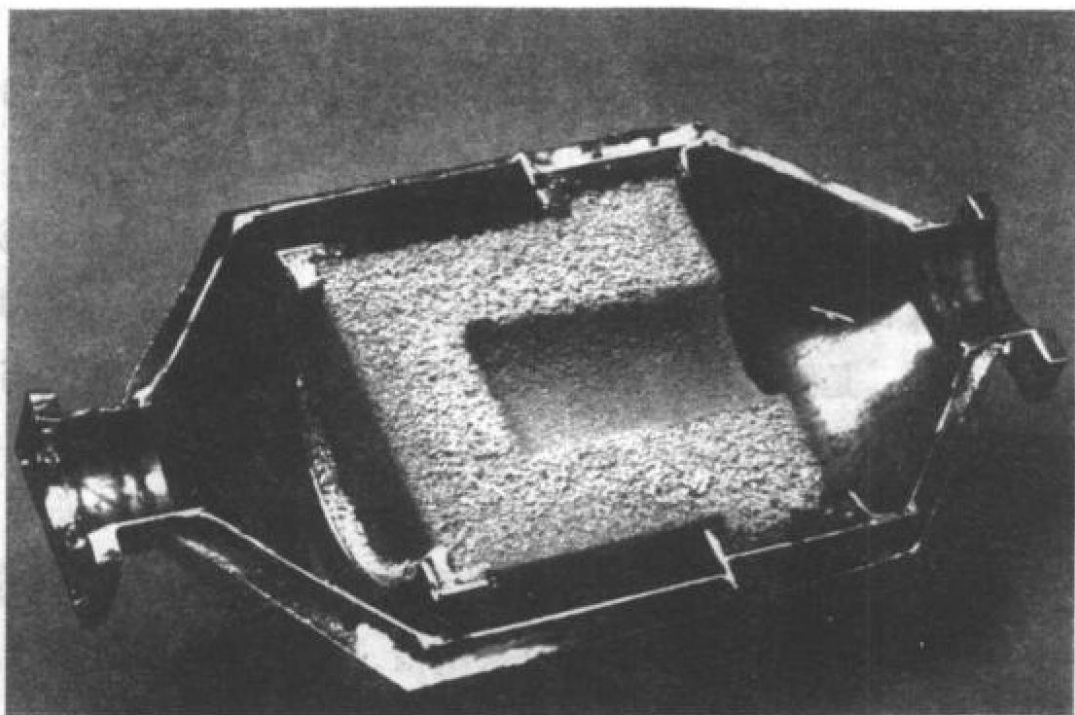


图 35.1 典型催化转化器的切面，福特汽车公司提供照片

有效的铑，价格很昂贵，几乎是黄金价格的 3 倍。铑获得于生产铂时的副产品。世界上 75% 的货源来自南非，21% 来自俄罗斯。1993 年，生产的铑有 90% 用到了 TWC 上⁴。要是能有一种材料代替铑该有多好！但至今还没发现有什么能像铑那样有

效。

催化剂是如何工作的呢？关于此，已经有了些信息，也有些局部的知识，但至今确定不下来。你不要失望，这不是缺乏试验。而是受经济因素影响。因为把过程真的搞清了，真的替换了铑，就会产生巨大的效益。所以，要耐心，问题迟早可以解决。

然而，我们可以肯定，过程不是“一把抓”完成的，而是所有组分，烃、NO、CO，规矩地集合在 Rh 的表面上，然后重排成产物。这种过程在实际上可能是无限微小的过程。反应可能是由一系列快速简单步骤构成的，每一步骤一次只涉及一到两个分子。

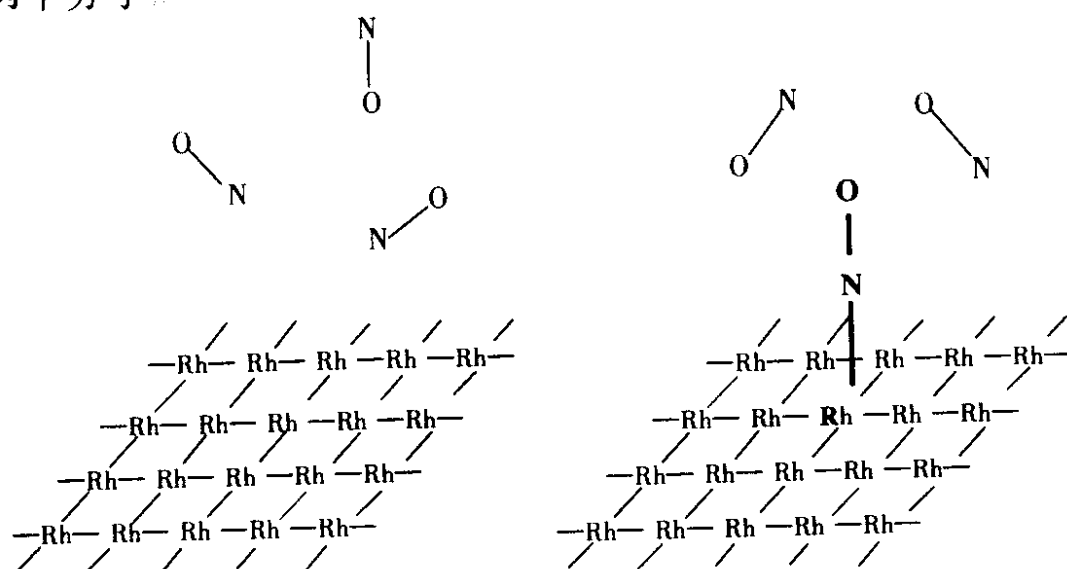


图 35.2 NO 落至铑表面上

下面是一例这样的系列，描述 NO 和 CO 的反应。首先，NO 和 CO 发生吸附（与表面连结）：



其中 (g) 表示“在气相”，(a) 表示“吸附了的，连结到金属上的”。图 35.2 表示发生的过程，只画了 NO 分子。NO 进行“化学吸附”有充分的实验证据。其次，有些人认为，两个 NO

分子聚集在表面上，由此而形成一个 N-N 键：



这实际上是我与汤姆·沃德 (Tom Ward) 从理论上进行的一个步骤⁵。我们假定了一个反应路径 (图 35.3)，并解释为什么 Rh 比 Pd 或 Pt 好。

请记住，我说的是“有些人”。不是所有的人。知道的事实愈少，争论就愈多。有些人倾向于其它的系列步骤。目前还没有足够的实验去区别不同的机理。

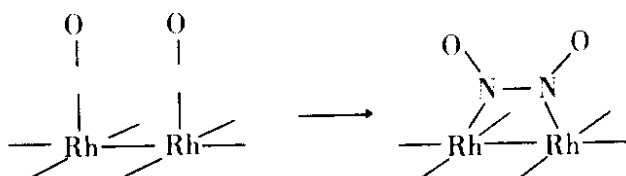
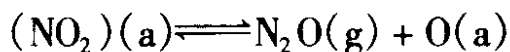
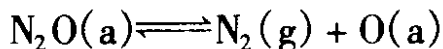


图 35.3 两个化学吸附的 NO_x 的耦合模型

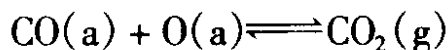
后来，有人认为，形成了一氧化二氮分子，它被表面捕捉：



然后一氧化二氮分子在表面上分解，释放出无害的 N_2 ：



注意，这些步骤中有几步生成氧原子（不是分子），它被化学吸附在表面上。接着这些原子“烧”掉 CO（在其它反应中，是烧掉烃类）：



然而，我怀疑，真实反应是否会如此简单。

但是那种催化剂奏效了。我希望我们不会忘记，TWC 制造者令人难以置信的爱迪生式的成就——把汽车废气污染物降

到了 30 年前的百分之几。可是，我们还不知道这些催化剂是如何工作的。这是我们在发现活动上的弱点，这是我们创造天才的不足，这是对我们的一种挑战。

最后一个问题。让我们回忆一下对 CO（一氧化碳）致死情况所做的模拟结果。谢列夫进行的仔细分析得出这样的结论：

1970 年，在对机动车辆废气实行严格控制前，美国因废气中 CO 造成的事故死亡数为 800 人，造成的自杀死亡数为 2000 人。1987 年，废气造成的事故死亡数为 400 人，造成的自杀死亡数为 2700 人。考虑了人口和车辆数目的增加，相当于在 1987 年救活因废气致死的 1200 人，避免了 1400 起自杀死亡。⁶

这一发现与下面的数字是一致的：60 年代，在英格兰和威尔士总的自杀比率降低了 35%，这一减少归因于家用瓦斯中 CO 浓度降低了。家用瓦斯过去从煤制造，CO 含量高达 14%，后来使用了北海天然气，其中的 CO 含量很低⁷。

36. 羧肽酶

三效催化剂是铂、钯、铑金属粒子的混合物。另一种金属，出现在生物催化剂酶中的锌，将在后面介绍。酶是由氨基酸链构成的蛋白质，几乎全部由碳、氢、氧、氮几种原子构成。但酶的活性部位经常是由铁、铜、锰、钼、镁、锌等金属原子构成。它们在生物系统中的重要性与其在地层中的含量无

关。

羧肽酶 A 是一种助消化酶。动物摄取的分子，需要在变成新的更适合的大分子之前先分解，并不一直分解到原子，因为到了原子就没有效果了。分解到 2 个碳到 11 个碳大小的分子就足够了。这样的分子足以把生物化学形成为一门丰富多彩的学科。

我们人体需要蛋白质。羧肽酶 A 能从多肽链的一端降解下氨基酸，从而分解蛋白质。羧肽酶像其它蛋白质一样，它针对某些特定的氨基酸，下面是它的化学原理（图 36.1）¹：

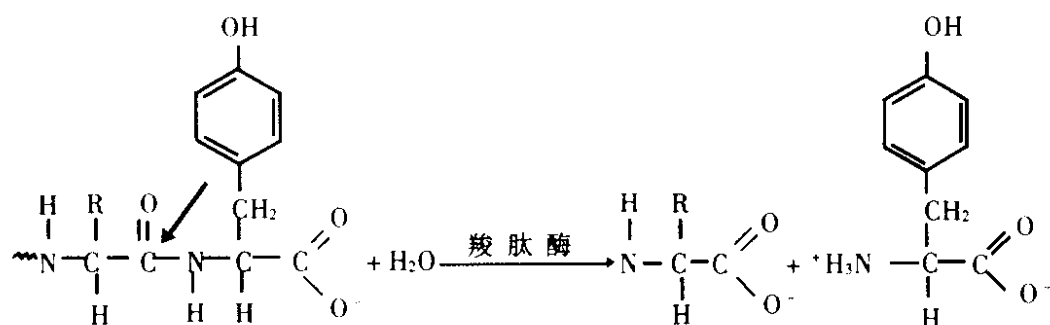
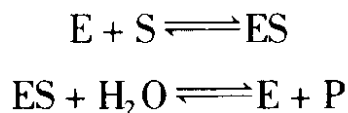


图 36.1 羧肽酶 A 完成的化学过程

这个反应不复杂。在左侧，箭头标注的 C-N 链加上了水而将肽链分解。那么，是谁需要酶呢？是我们人。这个简单的反应 $A + H_2O \rightleftharpoons B + C$ 在没有酶时很难发生。

我说得再具体些，丹尼尔·卡恩（DanielKahne）和 W·C·斯弟尔（W.ClarkStill）测量出，在没有酶存在时，肽中的碳氮键如果断裂一半，需要 7 年时间。那么消化一个汉堡包该等到何年月！²

生化系统中，酶施加作用的分子称为底物，记作 S。底物和水都送到酶上，经过酶的一系列的魔法后，变成了产物 P 被释放。这个过程一遍遍地重复。这些反应可以系统地写成：



其中 ES 是酶与要降解的蛋白质的络合物，一种中间物。

我们是好奇的，我们想知道酶是怎样起作用的。为此，我们从酶的结构入手。但同时，我们也想知道中间产物 ES 的形态。这似乎有点望风捕影。酶这种物质的称谓不是无缘无故的。酶可以高效地催化一些特定化学反应。因为有了 ES（它可是昙花一现的），酶这个小工厂 1 秒钟可以加工 1 亿个分子。这是平均数。

那么我们要研究它，就要把速度降低。通过实验可以发现，酶上连着一个 S'，它不易很快地脱离下来，于是 ES' 可以在附近徘徊，以至我们可以趁机测定其结构。化学现象是连续的，也是前后一贯的。S' 与 S 相同，也不同。ES 这种物质昙花一现，我们无法窥视它的面容，而 ES' 我们却可以研究，得到关于 ES 的启示。

羧肽酶 A，它的游离形态，以及其与底物形成的若干络合物的结构，是由小威廉·里普斯科 (William N. Lipscomb, Jr.) 及其合作者所确立³。里普斯科恰巧是我的两个博士生导师之一，尽管我的化学工作与酶无关。

羧肽酶 A，由一条带许多取代基的约 500 个原子长的肽链构成。共有 370 个氨基酸。它折叠成一个大约 $50 \times 42 \times 38 \text{ \AA}$ 的紧密体 ($1 \text{ \AA} = 1 \times 10^{-8}$ 厘米；为了作比较，一个氧分子大约 $3 \text{ \AA}$ 长)。图 36.2 是它的部分结构，以及络合物 ES' 的结构，此络合物带有一个要被慢慢劈开的底物（即甘氨酸酪氨酸）。

图 36.3 是酶——底物络合物 ES' 的片段放大图（起先是示于图 36.2 的右侧）；被结合的甘氨酸酪氨酸以红色显示。

为了让底物有个确定的处所，我们可以选择一些相对位置的比喻方法，如沟缝、穴位、匙孔…当然实际情况还要复杂些。不论沟缝、穴洞，或是与钥匙相配的锁，并不是静止不变化

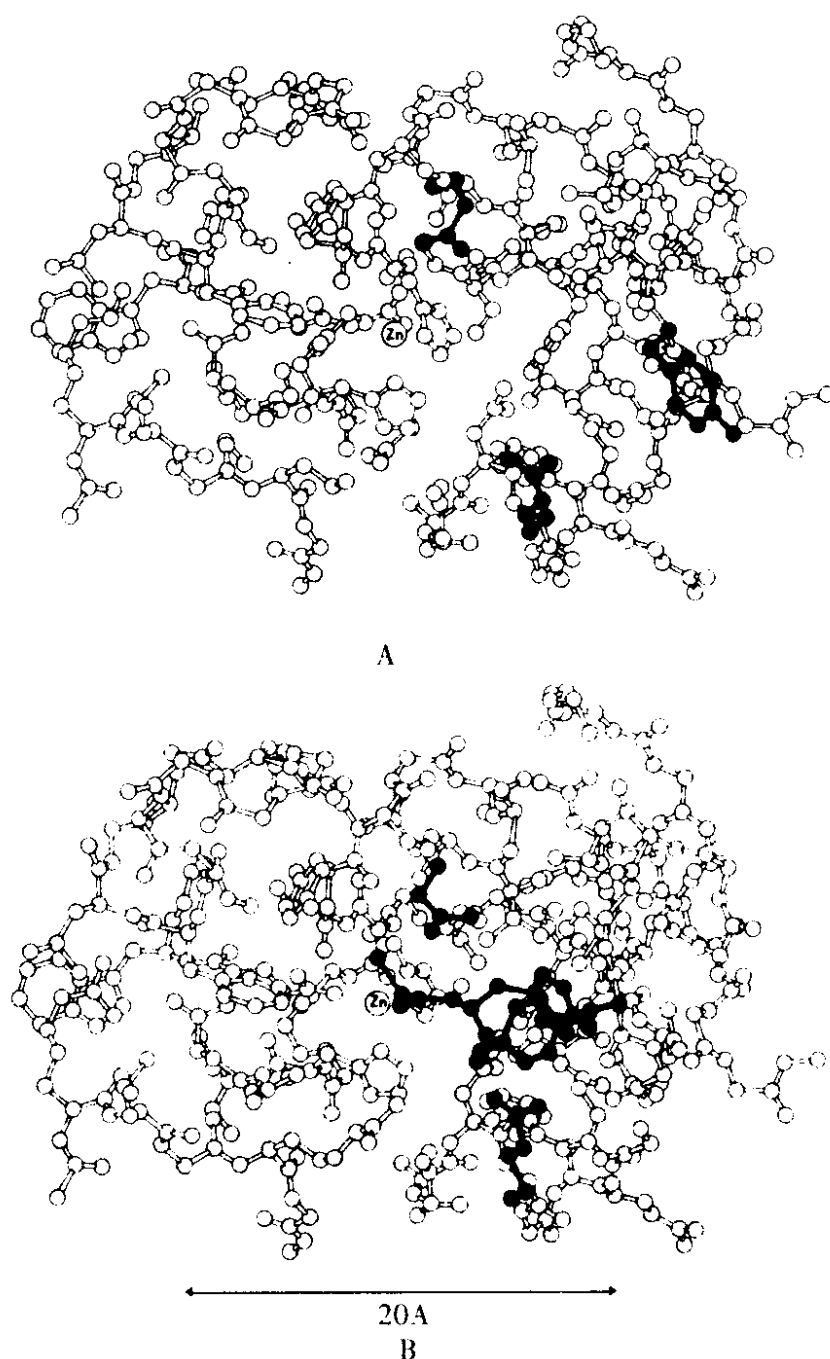


图 36.2 羧肽酶 A (E, 上) 及其与甘氨酸酪氨酸 (ES', 下)

的络合物, 本图取自 L. Stryer, *Biochemistry*, 3ed.

的。它们是活的, 如果说得别那么形象, 酶要重新调节它自己的形状, 以便与底物相络合。所有这些, 在丹尼尔·柯什兰 (Daniel-Koshland Jr.) 关于酶作用的“诱导匹配模型”中令人信服地论证过⁴。还可看到, 有一个氨基酸 (酪氨酸 248, 以蓝色标记) 它的某

些原子响应于底物的结合而移动了 $12\text{\AA}$ 的距离。

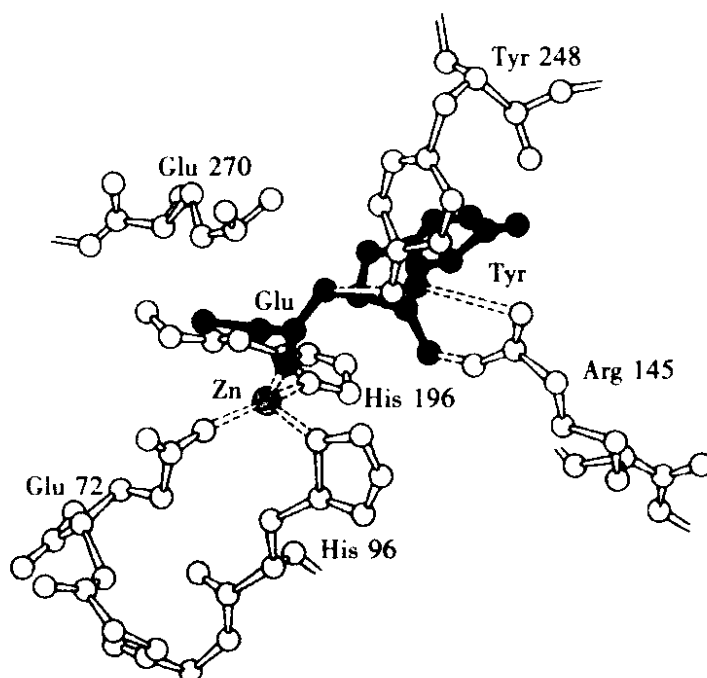


图 36.3 键合至羧肽酶 A 上的甘氨酸酪氨酸的环境。取自 D. M. Blow 及 A. Steitz, “X - ray Diffraction Studies of Enzymes,” *Annual Review of Biochemistry* 39, o. 79 (1970)

下面是鲁伯特·斯特尔 (Lubert Stryer) 有关这种分子的说法：

结合态的底物，四周被酶的催化官能团包围。这样一种排列对催化作用是有促进作用的。很显然，如果酶不变形，底物就无法进入这样一个催化官能团构成的阵列中去，产物也不能离去。蛋白质的这种灵活性要比那种死板的刚性蛋白质具有更大的催化能力⁵。

最后，里普斯科 (Lipscomb) 的出色研究证明了羧肽酶如何神奇地劈裂蛋白质的详细机理。图 36.4 表示的是这些过程。锌离子和蛋白质中特定的氨基酸—谷氨酸 270 (Glu 270; 数字指

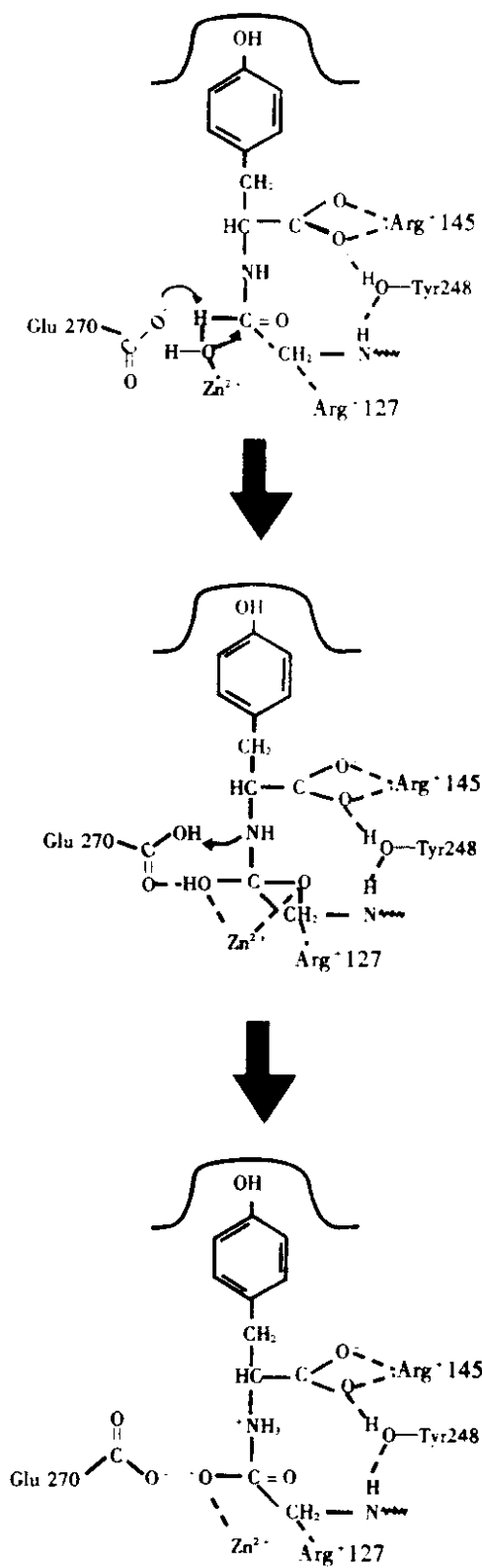


图 36.4 羧肽酶 A 的作用机理，引自 D.W.Christianson 和 W.N.Lipscomb, *AccountsofChemicalResearch*22(1989):62 ~ 69

的是氨基酸系列中的顺序)把水分子活化,活化后的水分子进攻束缚态的酶络合物(ES)(见图上方)。图中部表示另一个中间体的形成。当它分解时,碳氮键断裂,与此同时,从那个关键性的谷氨酸再过来一个 H 加到氮上,当然也少不了我们的朋友——那些酶的氨基酸,如精氨酸 145,色氨酸 248 和精氨酸 127;图的底部表示这些部分离去前的情形。

你家后花园中那些生命如此繁茂,这都归之于大自然。美国高等法院对堕胎权采取了否决态度,大自然也不会为之遗憾。那么上述的生化过程如此奥妙而又神奇,也理所当然地归功于自然的安排吧!

米尔西·埃里亚德(Mircea Eliade),一位宗教历史学家曾著有《熔铁炉和坩锅》(The Forge and The Crucible)。书中描述了宗教、冶金和炼丹术三者之间的关系。埃里亚德看到,炼丹家的目的是加快贱金属往贵金属的转化,以至人会长生不老。炼丹家们终于失败了。现代化学家们和物理学家们取代了他们。科学家们将他们拒之门外,用催化剂、复合物、药物等,实现了炼丹家们原来想实现的很大一部分目标⁶。

37. 泰尔紫、大青和靛青

在现实的环境中,人也是会犯错误的,都要面对“有益”与“潜在有害”的双重性问题。一辆小轿车,一把面包刀,一套电视节目可能对人有帮助,也可能对人有害。这种双重性也表现在对当代世界的化学工业的态度上。提到工资待遇,提到那些大量的产品,提到我们那些大大小小的工厂(包括人的身体这个小工厂)的废物时,你确实在注视着门神杰纳斯的形象。

总是需要有化学工业的,因为不改造这个世界就无法生存下去。许多实际生活中的原始化学过程——冶金、化妆品、发酵和蒸馏、染印、药物配制,以及食品制造——在分子科学之前就陪伴了我们几千年。在早些时候,被改造的对象,就成了有组织的商业活动的原材料。

例如,我想到了大量生产的颜料精华,它叫泰尔紫¹。在罗马史上的早些时候,及希伯莱人的生活中,由紫色染料染成的一系列从红到蓝黑的丝绸,受到人们的高度评价。泰尔紫又称皇家紫。普林尼(Pliny)把它描绘成凝血的颜色。“乍一看是黑的,但拿到亮处却闪闪发光。在共和制的罗马,只有总督和凯旋的将军才穿全部用紫色染成的衣服,领事们只能穿紫边的大褂,战场上的将军可以穿紫色的大衣”。

在罗马帝国,皇家紫或泰尔紫的大批生产是受到严格控制的。如果不是在帝国的染坊中,生产皇家紫是违法的。这之间,希伯莱人在《圣经·旧约》中有一段关于蓝颜色的详细描述,他们的衣服边必须染成一种特殊蓝色(叫做 tekhelet)的事。

泰尔紫和圣经紫来自动物资源。这些颜料是从三种昂贵的海螺中艰辛提取出来的。图 37.1 是这三种海螺的外壳。这些美丽的硬壳海螺身体中有一种鳃下腺体,这个腺体像个化工厂,有多种功能与产物。这些产物包含着它排出的粘液,还有在捕食时排出的几种神经毒物(化学物质)。排出物中的一种澄清流体,就是染料的前身。暴露在大气中的氧气下,并在酶的作用下,再加上日光的作用,流体就从稍白色变为黄,然后变绿,最后变蓝与变紫。细心的观察家亚里士多德和普林尼(Pliny),详尽地描述过海螺和染料的提取。

海螺必须经过仔细挑选,再将其外壳破碎。把先流出的流体收集起来进行反应,得到的染料再分离、浓缩,同时将丝织物

准备好以便染色。染色是一个简单的化学过程——氧化还原反应。先把染料溶解,然后再染到纤维上。我们在地中海一带(主要是东岸),曾勘察到这种巧妙的化学反应的考古学证据。看来,这些腓尼基的化学家们遇到了废物处理的难题,他们用过的海螺壳直到现在仍然可以找到。

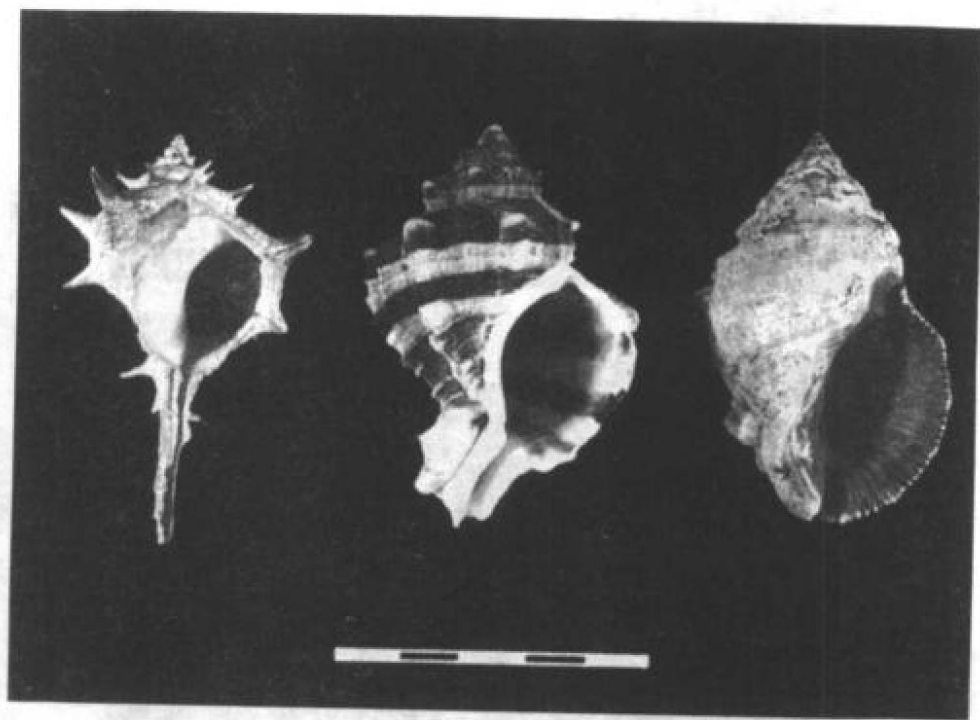


图 37.1 产生泰尔紫的三种海螺(摄影, D. Darom, 取自 E. Spanier, *the Royal Purple and the Biblical Blue*, Jerusalem: Keter, 1987)

然而还有另一种更为经济的与皇家紫和圣经紫十分接近的染料来源。这种资源来自温带广泛分布的木兰属(indigofera)豌豆科植物,因其很易栽培而成为印度商业的重要货源。图 37.2 上方是一片靛青地²。该图选自狄德罗(Diderot)的经典百科全书(1753 出版)。图 37.3 表示靛青染料的生产。在图中的池子中进行发酵和氧化。

另一种紫色染料来源是大青植物(Isatistinctoria),见图 37.2 下³。它分布于欧洲并横跨到亚洲。在被东印度贸易的南方靛

青植物取代前,在更偏北的气候中广泛地种植这种植物。

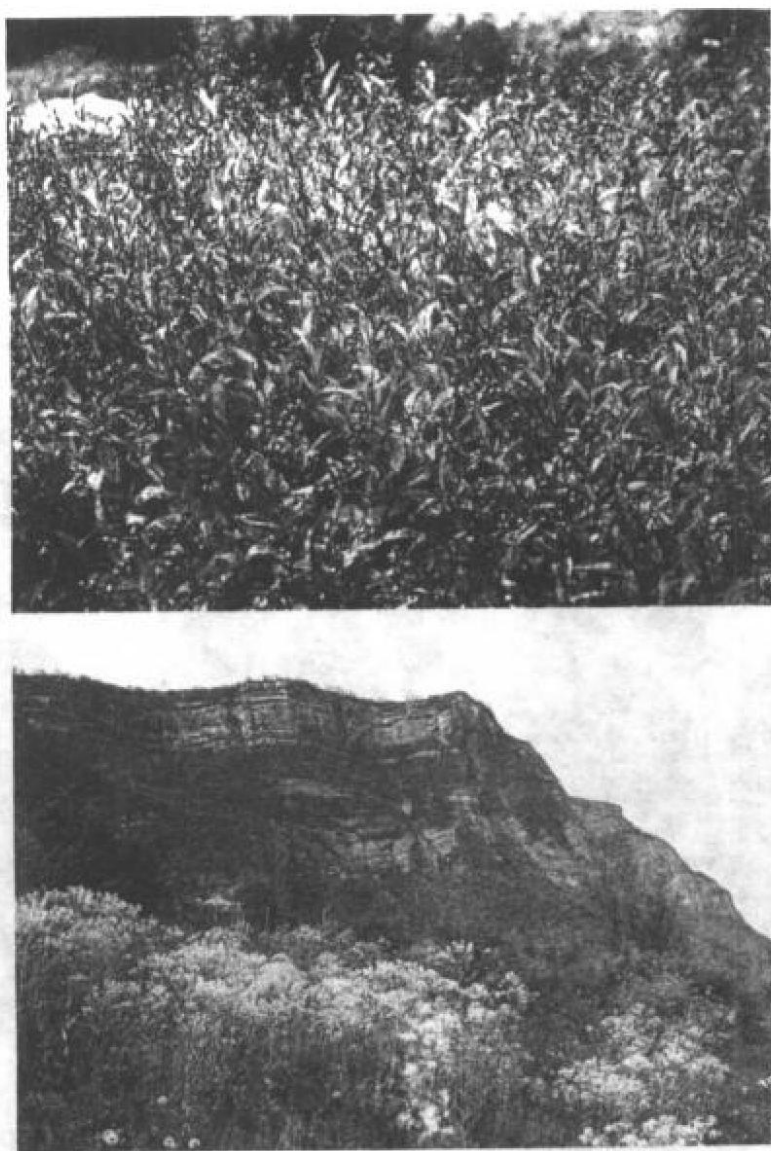


图 37.2 加州的靛青种植园(上,D.Miller 摄)

法国的大青种植园 (下, W.Rauh 摄)

与海螺合成方法不同,豌豆植物是如何加工形成染料分子的呢?问得好。当然必须通过生命器官进行通常的生化过程,从而发生奇异的变化。从其它生物能得到同样复杂的分子。例如假荆芥内酯 (nepetalactone), 这是樟脑草的活性根源。它从薄荷和一种昆虫 (walkingstick) 中提取。再例如强心的蟾蜍二烯羟酸内酯, 它来自蟾蜍的毒液和萤火虫⁴。



图 37.3 靛青的生产，取自 Diderot 和 D'Alembert 的百科全书

19 世纪后半叶就已得知，从海螺、靛青植物或大青中提取的紫色，就是一种名为靛青的分子，其结构示于图 37.4。类似的分子也可在某些动物中找到，差别在于其中的两个 H 被 Br 取代了。

19 世纪末，化学日趋成熟，这时德国化学家摸索出合成靛青的方法。他们之所以探求这种合成，部分原因是出于好奇，他们的目的很明显，是功利与商业性的，因为当时的染料市场前景大好，特别是这类染料。

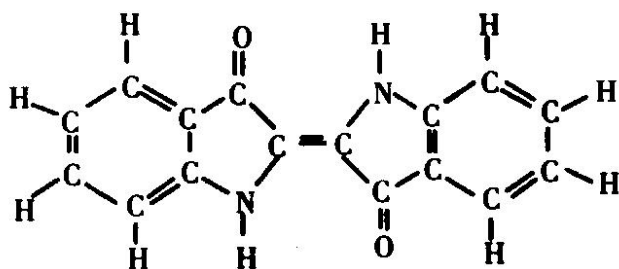


图 37.4 靛青的化学结构

第八章 价值、伤害和民主

38. 化学与工业

软体动物养殖场，泰尔紫的原始工厂，1990 年拜尔 (Baeyer)、德古沙 (Degussa) 和豪斯特 (Hoechst) 的几家公司成功地大量合成靛青。这三件事之间有什么关系呢？相当多。对自然原料加工的规模产生了大的飞跃。泰尔紫的原始化学过程，采用的是自然界原料，人们对这些原料知之甚少，但借助于丰富的经验与技巧，这些原料转化成为有用的产品，因此取得了经济效益。德国染料工业，也是从自然界原始物质进行生产的，先用煤、沥青，然后用石油、酒精、苛性钾、乙酸等。但到了 19 世纪，工业合成变得复杂了，包含许多步骤。其化学过程改进成为我们现在所了解的样子，有上百个物理操作，在闪亮的玻璃或钢铁容器中进行反应。这些反应量很大，每年生产的合成靛青足够染几百万条牛仔裤¹。

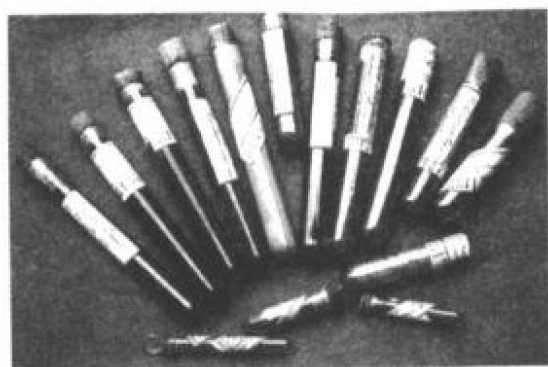


图 38.1 BASF 实验室早期合成的染料样品，慕尼黑，德国博物馆的藏品。

19 世纪后半叶，德国染料工业奇迹般迅速发展起来，同时还分化出治疗药物，化肥和炸药工业。此时，他们没有什么独特的地方；所用的知识，像所有的化学知识一样，过去和现在都是公开的。所有工业化国家的整个产品在本质上说，越来越是化学品了。



图 38.2 荷兰的一间石化工厂，IanMurphy/TSI 摄影

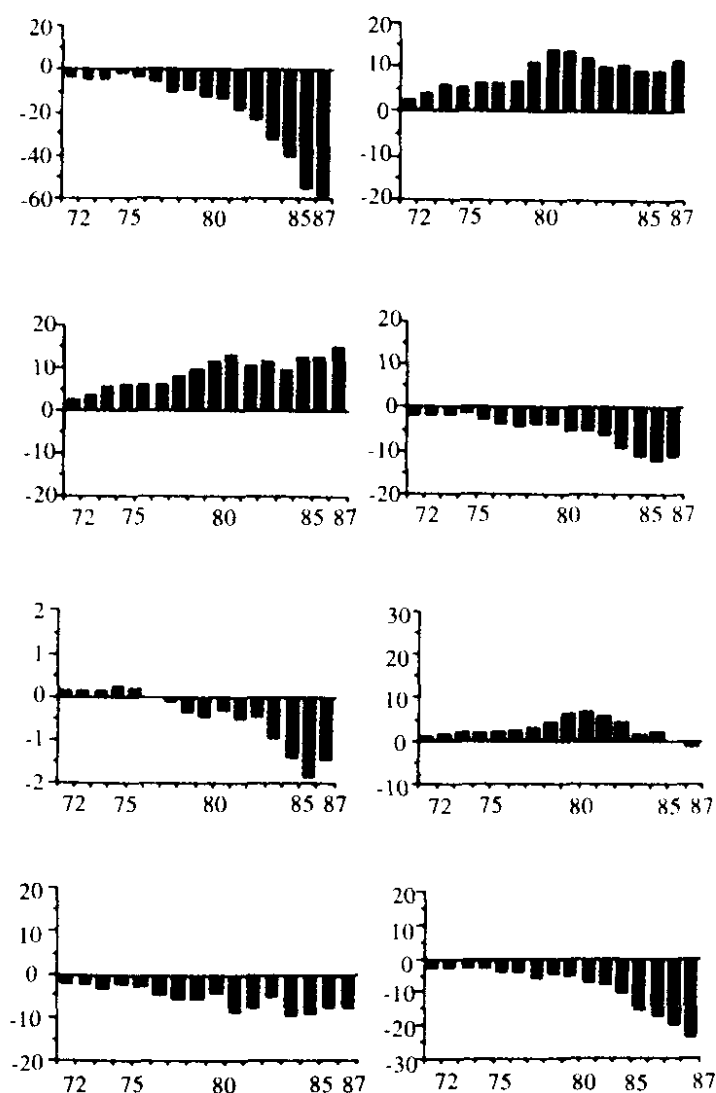


图 38.3 美国贸易平衡中的几个成分,纵坐标以 10 亿美元为单位

国家的财富,直接或间接地来源于化学,来源于它们改造自然的整体能力。在确定化学在世界经济中的地位时,我把食品工程、金属开采(一个纯化学工程)和能源开发等所有的自然物质的转换都包括在内。你能把石油、碳及天然气的燃烧不称为化学而称为别的什么吗?据估计,如若上述为正确的话,化学在工业化国家中处于重要地位,在国民生产总值的四分之一领域内举足轻重。大多数经济学家把化学只限定为化学加工工业,但实际上是很广泛的,它还包括合成纤维和塑料,大量化学制品、化肥、燃料、润滑油、催化剂、吸附剂、陶瓷制

品、推进剂、炸药、涂料与镀膜、合成橡胶、农业化学制品和成药。更值得一提的是，1990年，美国化学加工工业出售了 4.32×10^{11} 美元的货物，同时使原材料也增加了比其成本还要多的价值。

在美国，化学工业是少数几个对我们的贸易平衡净增值有真正贡献的几大经济成分之一。众所周知，我们的贸易平衡净增值是负的。图 38.3 表示平衡中的几个组分。请注意，只有化学工业和飞行器工业是正数，它们积极推动着贸易的发展²。

表 3 列出 1993 年美国前 20 种化工产品的名单。

表 3 美国前 20 名化工产品

名次	名称	1993 年美国产量 (以 10 亿磅计)
1	硫酸	80.31
2	氮	65.29
3	氧	46.52
4	乙烯	41.25
5	氧化钙	36.80
6	氨水	34.50
7	氢氧化钠	25.71
8	氯	24.06
9	甲基叔丁基醚	24.05
10	磷酸	23.04
11	丙烯	22.40
12	碳酸钠	19.80
13	二氯乙烯	17.95
14	硝酸	17.07
15	硝酸铵	16.79
16	尿素	15.66
17	一氯乙烯	13.75
18	苯	12.32
19	乙苯	11.76
20	二氧化碳	10.69

来源：“化学工业的数字与图表”，*Chemical and Engineering News* (July 4, 1994): 31

我担保，这些化学品的大量生产不是因为好玩，不是为奢

侈浪费，而是有人要买，有人要用。从道理上说，从实际上说，是为了生存。但是，这些化学物质的大量生产，有时也会引起许多问题。

想一想这张表上的前 20 名物质的性质和最终用途是很有意义的。化学系的学生们，花大量时间学习酸与碱的基本知识。这是应该的。这前 20 名化学物质中包含三种酸（硫酸、磷酸和硝酸）和三种碱（氧化钙、氢氧化钠和氨水），酸和碱是化学反应的引发剂，它们之间相互反应。

全球人口以惊人的速度增长。现代农业供养这些人口，虽说不是全部，却也是足够多。现代化学伸向农业领域，也引发了若干问题：化肥的流失影响了水质，生产除草剂和杀虫剂而排放的废料，对人类与其它生物造成伤害，影响了全球的整个循环，使地球变暖。这些问题都是实际存在的。但全世界饥饿的孩子们需要食物——化肥可以帮助我们拯救这些孩子。这张表上的前 20 名，至少有 7 名是制造化肥所需要的。

若干时间内前 20 名没多大变化。1993 年，没有新物质入榜，也没有物质出榜。但在一个长时间内，比如说 50 年，就会有些变化。从 1940 年始，有一些新物质进入前榜，如乙烯、甲基叔丁基醚、丙烯、氯乙烯、二氯乙烯及乙苯。除了一种以外，其余的都是聚合物时代的原材料——塑料和合成纤维的来源。

顺便说一下，汽油是纯粹的化学品，它应列榜首。在美国，灌到汽车油箱中的汽油量，相当于硫酸产量的 6 倍。汽油耗量十分巨大，虽然燃料本身不在榜上，但燃料的添加剂却榜上有名。这个新秀就是甲基叔丁基醚（图 38.4）。它简称为 MTBE。它的产量比过去一年增加 120%。你也许想往生产这个产品的公司投资吧！MTBE 在榜中出现，以及它的产量惊人的增加，都证明了对汽车的依赖，证明了在这个世界，科

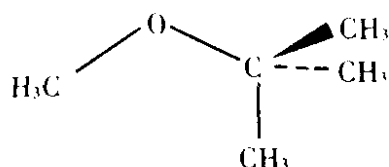


图 38.4 一颗新秀，
甲基叔丁基醚的化学
结构

学、技术、环境问题、政府管理之间相互制约的一种关系。往日需要在汽油中添加四乙基铅，但它对人有害，甲基叔丁基醚是一个可行的替代物。它可以增加汽油的抗爆能力。每公升汽油用 MTBE 可达 7%。

下面我们要讨论什么分子呢？

39. 雅典^①

泰尔紫靛青的原始化学得以应用。这种应用与我们的时代之间，有一件事情非常值得注意。这是一个更大世界中的事情。一个久远的观念，即民主，进入了人们的灵魂。它的概念就是男人有权管理他们自己。天晓得，花了 2400 年才明白，女人也有这种特权。民主的观念是这样，社会契约在开始意味着某种平等，所以，如果男人和女人生活在一起，他们的一切活动是合理与不合理，最终来源于他们自身，与统治者，或国王、或沙皇、或党政委员、或宗教领袖无关。

在雅典，在克里斯蒂尼改革的 2500 年后，在民主重归美丽又古老的希腊数十年后，民主的情况如何呢？民主在历史上

① 39 和 42 章改自我的讲座讲稿，发表于 *KhimikaKhronika* 54, NO.1 (1992): 4~8。

多次回潮，说明古代在政府的形式问题上，在民主政治、寡头政治上存在激烈的斗争。那些争端持续着，并对我们的时代产生影响。我想仔细研究一下社会所做的这项发明——民主与科学和技术的关系。民主是人类的一项杰作，就像我们人类每年生产的 10^{11} 磅硫酸一样。

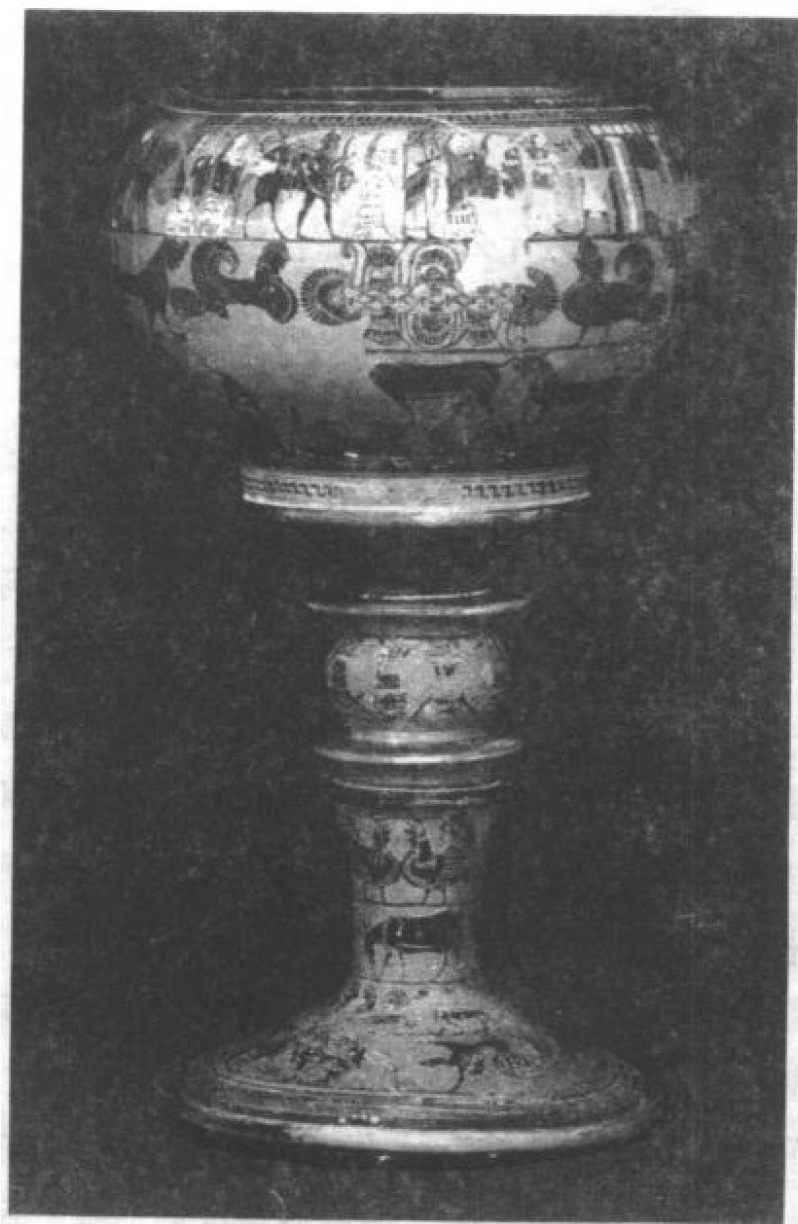


图 39.1 索菲罗斯 (Sophilos) 制作的一只雅典花瓶，其上绘有珀琉斯 (Peleus) 人的婚礼 (藏伦敦英国博物馆)。瓶的左上部

是半人半马卡戎，我们以后还会讲述它，传统的希腊花瓶是由铁与锰的化合物染色，最终颜色由烧制条件决定。

正当它的激进主义变化之时，传统的雅典民主其基本内容是清楚的。政府赋予全体公民参与决策的权利。但事实上，妇女、奴隶和那些获得希腊城镇居住权的外来非希腊人，都被排除在外。当然我们不能过高要求他们达到现代的水平。自那以后，城邦要求返还利益。这种利益大部分都是政治圈子内的事。雅典的民主是共同参与的，是全体公民共享的。当然，这是口头上的。你想，一座 1.7 万人的城市，会以陪审团中 280 对 220 的票就判了苏格拉底的罪！¹

40. 化学的平民化性质

科学和技术把这个世界变得越来越美好，但也带来一些不良后果。我想说的是，科学，尤其是化学，必然走着一条大众化的路子。

我祖父母出生在加里西亚的奥匈省，那是 150 年前的事。今天的扎伊尔仍是穷乡僻壤。不论那时的奥匈省，还是今日的扎伊尔，并不是一个浪漫的天堂乐园。那个时代，对于许多今天的人而言，是一个野蛮的、不友善的世界。也许你会习惯它！但那样的一生与圣经中描绘的大不相同。只要看看上个世纪的坟墓，读一读先人们的日记，你就会了解到，11 个孩子在成人以前，有 7 个夭折，孩子出世便意味着希望的破灭。一位学术界的同仁，他反对化学应用于农业，反对化学疗法，我听到他的言辞，我深感他缺乏最基本的人类同情感。我气愤得战栗。

人类应当看到，我们的寿命延长了；死亡与痛苦减少；人口得以控制；人们的精神世界丰富多彩；空气净化；许多疾病得以控制与治疗；充足的光线；丰富的食品；屏幕上壮丽的印度史诗，或者在空中荡漾的莫扎特的圆舞曲；所有这一切，都是科学家和工程师可引为自豪的。

科学与技术也被用于人类的罪恶。如用在镇压，用在宣传造谣上，甚至用在拷打之中。人们从以上的介绍中可以看出，科学本身，从伦理道德角度衡量，它是不能笼统地贴上绝对好或绝对坏的标签的。除了科学被滥用之外，对于许多低收入经济的国家，科学还可能是社会名流的奢侈品，或者成为特权阶级压迫劳苦大众的工具。

为改善人类的地位，提出了许多简单的技术上的方案。这些方案也会引起自然界的“反抗”。这里不便作当面的指责。因为这本身就是一个复杂而又相互影响的体系，一个随机应变而且进化中的体系。化学性很强的现代农业和抗生素的应用，自然而然地引起了抗杀虫剂和抗药性的生命形式。但我坚信，科学的总效果必然是大众化的；这样的大众化是通过为广大人民提供生活必需品和消费品而实现的，而这些必需品与消费品却是昔日特权阶级的专有。

41. 环境的忧虑^①

政治上的民主是一种社会的转变，它就像科学的物质转变

① 41、44 和 45 节改自英国化学会 Priestley 讲座，*Chemical Engineering News* 68, NO. 17 (April 23, 1990): 25 ~ 29。

(化学)那样不可逆转。需要提到这一点,因为,我今天在自己的职业态度中发现了某些思路,关于民主管理过程的思路。我似乎忘记了这些思路,而且我似乎对这些思路产生了怀疑。



图 41.1 康奈尔果园树上的苹果 (Jay A. Schwarcz 摄)

让我描绘一下现今在化学领域内流行的一些态度。我们说,我们当然很幸运,幸运在三个方面。一是在这个世界的物质现实方面,一是在我们的报酬方面(自然,我们对别人的回报是不够的),一个是在我们对社会的贡献方面。但在精神方面却不是那种情形了。我们得到的不是尊敬。我们受埋怨,说我们制造了“非自然物质”,说我们是污染者。我们被“化学恐惧症”包围着。对我们所做的事情无端地恐惧。这种恐惧也包围着我们。新闻媒介似乎也与我们作对。著名的美国女演员莫莉·斯梯普(Meryl Streep)竟以鉴定向国会证明苹果里可能有问题。我想用阿拉(Alar)的典故对化学和民主的问题作些讨

论。莫莉·斯梯普是因为这个阿拉而走红的！

阿拉，或者丁酰肼（daminozide），是一种植物生长调节剂。它是在苹果成熟过程中可合法使用的 20 多种化学物质之一。它能使苹果在树上保持的时间更长，结出更好的果实。只有很小一部分 Alar 被吸收入苹果，并转化为不对称的双甲基联胺（代号 UDMH）。苹果中 UDMH 的含量，不足以对人体产生生物学影响。一个“有识之士”的群众组织，国际资源保护协会，报道了 Alar 的使用，并大惊小怪地宣扬 UDMH 代替物的致癌性。已经引起超市关注的、用 Alar 处理的苹果从售货架上取下，不管这种宣传是真是假。甚至生产阿拉的联合皇家化学（UniroyalChemical）公司，被禁止出售荷尔蒙。

许多化学家本能地对这一插曲作出了三个反应：（1）对那种忧虑不耐烦；（2）指责那些“有识之士”和斯梯普小姐，（3）指出这是一例典型的化学恐惧症。

我的反应不是这样。然而，我承认，我不同意上述三种立场。但作为一个化学家和一个活生生的人，我最初的反应是：“啊，我不知道苹果里还会有合成的化学物质！”我不知道苹果里有 Alar。确切地说，我知道，苹果要经过肥料、除草剂、杀虫剂、催熟剂的处理。从孩提时代，我就知道吃水果要先去泥。多少年之后，洗水果的真正原因，是为了除去化学残余物。只有我一个人才这样感觉吗？我以为不是，我不知道，或许是不想知道，其中发生了什么，或者还有什么东西没有分解掉。我不知道是什么残留在水果中，如 UDMH。不知道它的含量，不知道它对人体的影响。我不喜欢那样，我的意思是不喜欢那种处于无知的感觉。我是哥伦比亚大学的学士，哈佛大学的博士，假使说我还是个好的化学家，可是我不知道苹果里有什么。甚至当我听说苹果里有什么阿拉的时候，我都不知

道那是什么。我对我的无知很不高兴。我生气，苹果生产者施用这样的化学物质，而且还不让我们知道。更为遗憾的是，我所受的教育中，也没有人教我这方面的知识。

我们不知道，别人会知道，我们应当相信，别人会担保我们的健康。采取这样的观点是天真的，不科学的，不民主的。为什么不民主，是因为我们有知道的权利。更重要的是，作为公民，特别是作为受过学位教育的公民，我们有责任知道。如果连化学家都不知道这些，那么还有谁会知道呢？

要从历史和人性角度判断是否是纯朴无邪。大多数制造者和商人都致力于他们产品的安全性。他们的名誉依靠他们的小心谨慎。但也有相反的例子。例如从圣经中讲的故事到楠木果婴儿食品的丑闻，再到纽约附近水路上的药丸。都是欺骗与罪恶的见证。

只要别人知道就可以了。这种想法不科学。怎么办？要自己去分析，去检验，不要只相信标签。

42. 古典民主中的科学与技术

我想再谈谈古老的雅典民主，考虑一下它可能以什么方式处理阿拉事件。不论合理不合理，对大众具有的潜在危险性事物都应经过群众组织称为论坛（ekklesia）的讨论。这是毫无疑问的。参政的程序确保这一点。如托西戴迪（Thucydides）所报道的，派里柯斯（Pericles）的葬礼演说，概括了这个程序的实质，并鼓励我们与科学的结合。他说：

我们普通的公民，虽然忙碌于在工业中谋求工

作，但仍有权利评判公共事物。我们本身都会把那些不参与公共事业的人，看做是也不关心自己的人，是一个无所事事的人。我们雅典人有能力判断所有事物，不是只观望、争论，以致阻碍我们的行动，我们认为，这是任何理智行为不可缺少的前提！¹

很显然，希腊城邦的公民们认为他们有能力去作判断，不论问题具有何种技术性。确切地说，他们很重视专家的知识。因此军官（像将军一类人物）都是由反复任职的那些成员中挑选。像派里柯斯（Percicles）那样，许多人都是这样任职多年。



图 42.1 公元前 440 年雅典的银锭，
从 Sotheby 希腊与罗马钱币目录复制

研究一下古代人对科学和智慧的态度是件非常有趣的事。由于雅典城成功的强大技术基础，它的军事战略、武器、快速战船，以及众多的银矿，人们可能都会想象到比我所能写出来的更多。在亚里斯多德的雅典宪法中，我们的确看到了矿藏开采契约及租期方面的论述。这些都是在普赖泰（Poletai）之下进行的，由各部落抽签决定。称重、度量的检查员也由抽签决定。我们仍存有当时开采租约的清单，从中可以了解到矿工们令人不寒而栗的工作条件。记载中我们甚至读到色诺芬（Xenophon）提议把开采劳里昂（Laurion）矿藏的私人奴隶国有化的阴谋²。

雅典银由两种途径得到。有时它来自冲积而形成的白色金子（一种金和银的合金）和其它金属。更普通的情况是，像在劳里昂那样，它与硫化铅（方铅矿）伴生，以沉积物形式存在。矿石通过一种精巧的水力系统分选、富集，并焙烧，经煤的作用，氧化物被还原，可得粗银。它是银和铅的合金。要再通过灰吹法精炼，这是一种古老的方法。依此法将矿石与铅置于一个由骨灰与土制成的器皿中加热。空气使其中的碱金属氧化；碱金属氧化物则熔于铅的氧化物中，并浮于熔液上层而被刮去，贵金属银则保留下来。

关于船的问题，即那些给雅典海军增加力量的战船，它是人民的直接利益所在。指定的、类似参议院的组织 *boule* 建造新的船只，而群众组织 *ekklesia* 中的人们要投票建造这些船只。人民选举海洋建筑师是为造船。所以这样的人是选举产生而不是靠抽签决定。他们的岗位很重要。我们不清楚，这些海洋建筑师们会不会像古希腊的军事领袖们一样重新当选。

其它的记载就更少了。可能因为这些记录都没能够保存下来，或者我做的关于古代雅典公众对科学态度的调查是徒劳

的。

因为教育、工业、农业、商业乃至技术都不是政治性的，而只作为私人事业，不属公众集会讨论的课题。

对苏格拉底的审判，对民主来说，是个永留的污点。虽然最后的判决，部分是由于这位思想家那傲慢不妥协的态度，但起诉本身就是缺少良知的。这样，一位智慧的寻求者，如果算不上科学家也是位科学的探询者，而且还是位预言家，却被那些人所埋没了。那些人不是暴政，而是 280 名他的老乡。难怪他的追随者柏拉图（Plato）和亚里斯多德（Aristotle）看起来对民主毫无热情，却拥护哲学家—国王，拥护专家统治政府。科学家们常常在梦中联起手来，但那只是梦。其中的奥妙，下面我们再探索³。

43. 反柏拉图：科学家或工程师都不应当统治这个世界^①

在科学家们私下的轻松玩笑中，人们常常听到一些有关新鲜事的幽默。比如，某某人调至某某地方去了，申请基金有很多很多的苦恼，或者在另一层次上，就是为科学的理性而申张呼吁，对政治家们不满，对艺术和人性方面看起来很“软”的问题表示轻侮。要是科学的理性方法用于国家的治理，那么，啊，这个世界的诸多问题就会迎刃而解，争论也会随之烟消云散。

这些症结中，有些可以像兄弟间的误解那样摒弃掉。说是

^① 此节取材于 R. Hoffmann "Why Scientists (or Engineers) Shouldn't Run the World," *Issues in Science and Technology* 7, no.2 (1991): 38 ~ 39.

兄弟般的互助，恐怕直到最近才是如此。但不是所有的症结，其中大多数揭示出这样一个问题，即这种世界观是很原始的，有瑕疵的，这是一种将文化与政治制度割裂开来的错误推理。我们不能确定，柏拉图会承认平民科学家为哲学家—国王。这是柏拉图对伪装的假理性主义的天真信仰的一部分。

现代科学是西欧社会的一项惊人的发明，是获取各方面可靠知识的高效率事业，是应用这些知识改造世界的事业。它的核心是对自然界，对人与自然界交往的仔细观察。人们可能正在寻找使泰尔紫产生颜色的分子，或者寻求一种方法，调整那个分子，以便得到更鲜亮的紫色或蓝色。

科学家的世界是一个通过分解作用可以把任何复杂事物得以简化的世界。我说的分析就是指的这个意思。这个分析不是化学上的分析。发现或创造，在第9节我作了论证。应当把创造这个隐喻放在第一位。科学家把这两项活动定义为一门学问或一个研究的世界。学问或研究的结果可能是复杂的难懂的，也可能是令人吃惊的，但毫无疑问，事物总是可以进行分析的。如果说，皇家紫中的染料有确定的结构是一个答案的话，那么圈养的熊猫其繁殖力下降也必有其原因。科学家们承认，可能会有某些因素影响我们的观察，影响观察效果。但不管事物如何复杂，都能被那智慧的、经过良好训练的专业人才分析明白。这些人才以一种万能语言（蹩脚的英语）进行交流。

工作中的科学家筑造了一个世界，他们筑造得十分认真。让我们把这个世界和某种现实情感，或人类的习俗做个对比。那个小伙子为什么总爱开玩笑？美国内战时兄弟间互相残杀是为了什么？前南斯拉夫战火中的屠戮是为了什么？罗曼蒂克的逻辑是什么？我们应该有确定的行动纲领吗？外面的大千世界，只用简化的科学分析方法是难以胜任的，即便是复杂些的分析

也无济于事。这个世界，还有生命自身，常常受到伦理与道德方面的争论，而且需要公正与同情。若能把许许多多的问题，各式各样的抉择，各种后果清晰地表达出来也许有帮助，就像是无目的的谈话一样，也能有些作用。在这种谈话中，人们都会表露出一种向往高尚的心愿，无意中你就摆脱了你心中的郁闷。这是一种精神与心理的发泄疗法。这种发泄，事实上实践着民主，大家都可参与的民主。个人和社会问题的解决十分不易。科学上说是有一个惟一的合理的解决方案。光靠这样说，那些问题就解决了吗？

据我所知，科学家们倾向于这种合理性的要求。他们看到，在他们的研究中，仔细的分析起很大的作用。我们生活的世界太复杂了。为此我们困惑，也受到伤害。我们天真地追寻一个梦，梦想有一些合理的原则，尽管还要继续去发现这些原则，但这样的原则能控制混乱的情感世界，能控制社会的整体行为。令人惊奇的是，科学所排斥的宗教，也表示出一种相似的世界观。对我个人而言，这是不能令人满意的。我们希望能明辨是非，希望在现实生活中时时刻刻都很清醒。那些现实世界的实践家和创造家，他们之中最糟的是我们称之为政客者。如若他们能听我们的，那么世界就会走入正轨。因此……如果不去统治世界，那么科学家应处在什么地位上呢？依我之见，科学家最好是不掌权，但又介入政治过程。要鼓励科学家，作为正义的喉舌发表合理的意见，提出好的建议，摒弃那些权贵。他们的权限是他们担当的社会角色所需要的。但是，如若他们当政，他们会自恃有理而目中无人，由此变得冷酷无情。

我想，我说得夸大了。如果科学家要是错了的话，那就是他们对政治过程参与不足。一旦科学家进入政界，那么他们不会比其它涉足政坛的人好，但也不能更坏。例如，在法国的政

界，就有科学家和工程师参政的传统，从拉泽尔·卡诺（Lazare Carnot）和他的孙子萨迪·卡诺（Sadi Carnot），直到我的博士后学生阿兰·迪瓦克特（Alain Devaquet）。不论是玛格丽特·撒切尔夫人的缺点，还是她的成就，都不会给她的化学学士学位增加学分。

44. 环境忧虑的对策

“科学”杂志（Science）由菲里普·H·阿贝森（Philip H. Abelson）写的社论总结了一种态度，这是我们社会对环境忧虑所持的态度。它的标题是“毒性的恐怖：幻想的危险”，它是这样开头与结尾的：

长期以来，公众听到的是对环境、特别是对化学工业危险的片面描述。只有少数人试着说些公道话。他们面对这样一些势力：庞大的、利己的媒体联盟，有良好装备的环保组织，联邦的调解机构，原告的律师……世界末日论者的言辞有很久的历史。从这种历史中，不难看到，他们缺乏见识，不尊重事实，也不诚实。他们的断言，他们的耸人听闻，浪费了亿万美元，用在消除那些臆造的危险¹！

鉴于我对化学的大众化和进步性质的评价很高，因此像上面引述的言论使我感到震惊。我们对环境的忧虑有心理与道义上的根源。他们忽视了这个重要问题。而且他们对民主进程的态度也不健康。

在这场对峙中没有中间立场。我们试一试，找些解决的方法。化学家对环境忧虑能做出什么样的反应呢？他们应该如何做呢？我以为，他们的反应应该包括以下几个方面：

1. 应该承认，这些忧虑不是凭空产生的。它来自两个方面第一，对危险作过技术上的评价，这是“事实”；第二，是对危险产生的感觉，这是心理上的，常常是主观性的。评价这些危险的方法之间可能互相不吻合。下面我还要对这些方法加以区分。

2. 应当认识到，当给社会提供一些措施，以解除那些不可避免的人身和财产危险时，就会自然而然地让人产生一种危险感觉，不论我们希不希望如此，都会发生。

3. 要面对一个事实：民主应当为对立的意见提供一个沟通的渠道，环境主义者的态度需要适当考虑。

危险性的评估是一件不易做的工作。它的工作集中在化学分析与化学仪器分析上。它需要专业性的技巧、智慧，像设计方案，确立规模，以更准确地检测那些含量低到难以想象的物质数量。这些都离不开化学知识。

危险感觉，在我看来，不单单是要从技术上去评估危险的事，不是我们利用某些知识详详细细解释就解决问题的事。危险感觉有很强的心理属性，它能诱发一种应急的能动性。也就是说，遭遇到危险的人会在实际上或从感觉上可以对危险有一定的防卫或控制²。

我怀疑，这种能动性在个人对危险进行判断时，能不能起

到决定性作用。尽管交通统计显示，坐飞机比坐汽车安全，但我们仍然相信坐汽车比坐飞机安全。即使喝了酒开汽车，我们大多数人仍以为比飞机安全。为什么呢？因为汽车是我们自己开的，而飞机是别人开的。大多数人对核能生产及其它专业中危险的恐惧，不论这些危险是真是假，与其说来自对那些过程的无知，不如说是来自我们不能控制那些局面的忐忑。

那种能动性要求通晓知识，要求政府的民主制度。即使最好的统治制度，在现阶段充其量也只是民主的近似。再者，无论多么深厚渊博的知识，都无法减轻人们对合成物质的恐惧心理，除非他们痛切地感觉到，要从政治上对那些威胁他们更为严重的材料的使用进行抗议。

我在这里所说的不是随随便便的，而是专家们对危险的共同看法。拉特格斯环境通讯研究项目主任彼得·M·山德曼（Peter M Sandman）说：

若一位社会人士，他既有见识，又有能动性，那么事情就会变得合理些……不是一位有识之士去忍受更多的危险；而是挑选挑选，躲开那些大的危险。也许有些危险不严重，可以忍受得住。但是，一位人士若只有见识而缺乏能动性，或者只有许多解释而缺乏对话，这都无济于事³。

山德曼指的是“残忍或不道德的因素”，即危险意识的所有心理成分。从他列举的例子中选列一些如下：

1. 自愿：一件事情，尽管有危险，若是心甘情愿去做，这对常人来说，这件事还是可以接受的。因

为这不致引起残忍感觉。比如，同样是滑雪，都要承担风险，在滑雪板上被推下山去和打算去滑雪这两件事之间，人们的心理反应是有差别的。

2. 道德：美国社会 20 多年前就认定，污染不仅有害，而且是罪恶。如果危险是属于道德方面的，那么为了消除危险还需要花钱，人们的态度就冷淡多了。你可想象一个警官对青少年偶尔犯罪的态度是什么样子的。他一定会认为这样的犯罪是一种“可以接受的危险”。

3. 时间与空间的传播：危险 A 每年在全国致死 50 个百姓。在下一个 10 年的某个时刻，在周围的 5 000 人中，有 1/10 的几率因为危险 B 而亡故。危险评估告诉我们，这两种危险造成的每年预期死亡数相同，都是 50。而“残忍性评估”告诉我们，危险 A 可以接受，危险 B 不能接受⁴。

法规的通过和颁布，不仅依靠对危险性所做的技术评估，而且还依靠对危险性在道德方面的认识。难道在法规的通过或颁布方面出了什么毛病？我以为不是。法律总是与社会的舆论密切相关，法律还应当有物质基础。如果你不喜欢那样，那就请你想象一下，在议会上为青少年犯罪辩解的情景，想一想他们赞成生命垂危老人安乐死的情景。

在我离开能动性这个话题之前，我想向古希腊的人民表示我的敬意。不仅因为他们创造了辉煌的哲学，还因为他们设计的天才的社会结构，让老百姓产生能动性的意识。许许多多的大陪审团，boule，diskasteria，以及由抽签决定的官员的频繁轮换，所有这些，保持所有公民都积极参与进来。一些流逝的雅

典传统应当发扬，例如审计，即在官员任满时对其任内的详细调查。无论对过去和现在，这都是一个好主意。若能将其定为常规，防止有人以权谋私，肯定有益于社会的进步。

我想回到对环境主义者的态度上来。有些化学家认为，那些环境主义者的恐惧是不合理的。简单的心理学告诉我们，除了理智和能动性，甚至在它们之前，就出现了同情心，这是对任何恐惧的一种反应和缓解。朋友，化学家朋友，如果有人向你表露对环境中化学物质的担忧，你不要铁石心肠，摆出一副科学分析的姿态。敞开你的心扉，想一想，你的一个孩子从被汽车轧过的恶梦中惊醒的情形。你不是也会这样安慰他或她：“不要怕，你要是被狗咬了不是更危险吗？”

环境主义者不是孩子。这两个世纪是化学世纪。在这两个世纪内，科学和技术改造了世界。有很充分的理由认为，我们给这个世界带来的东西，有一种危险性，会使这个星球的大循环发生本质的变化。我猜想，由哈伯一波什过程固定的氮，其数量与生物固定的氮不相上下。这一成就来自化学的智慧⁵。这些变化的完成，在地质学上，只是一眨眼的功夫。大地女神盖娅（Gaia）或许有一种回天之力来处理我们所做的一切变化，然而这些变化所产生的后果，人类自身都可能束手无策。

我们已经看到了，我们的发明带来了什么样的后果：大气臭氧层变化，水污染、水变酸，苹果上的残药，塑像在空气中被粉蚀。这些塑像都是人类历史、文化的遗产。你不难理解米开基朗基罗的杰作“大卫”的原件，为什么要从佛罗伦萨的德拉·希格诺里广场迁走了。我们有充分正当的理由去唤醒我们之中的环境主义者。



图 44.1 黎明时的壳牌公司精炼厂。背景是华盛顿的贝克（Baker）山。（Richard During 摄）

45. 化学、教育和民主

对我而言，阿拉争论令人感到羞辱，但让人受到教育，也有教训。而且，不仅是挡住了一些反对环境主义的风潮，更重要的是提供了一次学习的机会。我从中学到了一些化学知识。也从印度博帕尔事件学了些东西。我还准备从下一次化学灾难

中学习。如果知识与一些要害性的事情相关的时候，我们的头脑就敞开了大门。比如像灾难，我们的生命，甚至是猥亵的、令人反感的事情，都可以让我们学习一些东西。可以用不幸的事件当做教材。

我们讨论一下教育。我认为，教育是民主进程的一个重要部分，是公民的权利和义务。事实上，我不太忧虑科盲。当然这只是我自己的看法。科盲对我们的才能与智慧的限制，对于全球经济竞争的影响，都不是太让人忧虑的。真正使我焦虑的是普遍的“化学盲”。这是教育的失误。

首先，如果我们不能理解我们周围世界的基本运作原理，特别是不了解人类自身给这个世界添加了些什么，那样我们就变得很孤立。孤立，就意味着孤陋寡闻，我们会因此而一贫如洗。我们会觉得自己无能，无所作为。我们不了解这个世界，我们就会产生神秘感，我们就会相信新的上帝，这就像很久很久之前，人们对闪电，对日月蚀，对圣·埃尔莫的大火，对火山喷射的含硫烟雾……一样的愚昧无知。

我的另一个化学盲观点，让我们又回到了民主这个话题之上，对化学的无知无异于给民主进程设置了一个障碍。

我深信，而且人们现在也该明白了，“普通的人们”应该有权作出决定，对基因工程、对垃圾场、对安全的和危险的工厂、对毒品的控制等重大问题作决定。平民可以邀请专家讲演，讲一讲化学上的问题，哪些是好，哪些是坏，如何抉择，利益和危险是什么，……但是专家现在没有得到这样的委任做这种事。人民和他们的代表可以给予委任。人民有责任，他们需要学习，学习足够的化学知识，以抵制蛊惑人心的言论。有种言论就说把化学专家装备起来后，能帮助你为所欲为，你乐意干什么就可以干什么。

因此说，为广大群众设立初级与中级化学课程具有重要意义，更应当培养与奖励从事这种教育的教师。化学课程要确保最核心的内容。当然要吸引人，激发人的兴趣与好奇心。课程要针对非理科学生，针对有见识的公民，而不是针对专业人才。新的化学家，改造世界的优秀人才，将产生于这些年轻人。我坚信这一美好的前景。他们做他们能胜任的工作，做化学家要做的工作。但这有一个前提，那就是要教育他们的朋友和邻居。这些人中，99.9%都不是化学工作者¹。

第九章 双原子传奇

46. 各种打扮的 C_2

我喜欢分子科学，喜欢它内容复杂、丰富，本质却简单朴素，蕴含了绝大多数富于生命力的变化和化学中的全部联系。我举一个我喜欢的例子吧，不然我们离开那个美丽的主题太远了。当我依赖像分析、合成、机理这样的主题有选择地去看化学时，无机化学、有机化学、生物化学、物理化学以及分析化学这样的经典次级学科，都具有它们自身的持久生命力¹。我希望有一种化学能打破这样的界限。

C_2 是一个简单的双原子分子，就两个碳原子。与常见的 O_2 、 N_2 、 F_2 不同，它的稳定性很差。一旦你在两个极间进行电弧放电，你就会得到一些 C_2 （还有一些足球状的 C_{60} ，所谓的富勒烯，但是，那是另一个充满神秘色彩的故事了）。这一点点的 C_2 ，已足够使你应用我早先提到过的谱学方法之一而获得它的结构了。彗星上也存在一定量的 C_2 ，我们在火焰中

见到的蓝色正是有 C_2 的缘故。

现在你会问：“ C_2 分子的结构是什么呢？”它看上去像个哑铃，它具有的一个变量，就是两个碳原子间的距离。在分子的稳定状态——基态时，这个距离是 $1.242\ 5\ \text{\AA}$ （ $1\ \text{\AA}$ 是 $1 \times 10^{-8}\text{cm}$ ，一般分子中成键的原子间的距离是 $1 \sim 3\ \text{\AA}$ ）。

在任何分子中， C_2 也如此，还存在着所谓的激发态。激发态的形成，是分子吸收光，或用其它方式把能量输入分子的结果。分子不会永远停在激发态上。过了一段时间，几分钟或几秒钟，它会回到稳定的基态，有时在返回基态的过程中会发出光。正常的火焰中就能产生 C_2 。它们源自含有碳元素的煤，最后它们以 CO_2 或煤烟的形式消失。在火焰中，它们以基态的形式发生，火焰中接连进行的复杂反应放出热量，从而把它们激至激发态，当它们回到基态时，发射蓝光。

我们可以通过势能曲线描述一个双原子分子，这种曲线表明，分子的能量随着原子间的距离而变化。图 46.1 就是这样的曲线：纵轴表示能量，横轴表示原子间距离（以 $\text{\AA}$ 为单位）。

若用文字解释这条曲线，其意义为：当原子相互接近时，能量先是下降，后来上升，逐渐趋于无穷。从曲线以下改变为上升那一点的距离称为分子的“平衡距离”，那一点是能量最低点。它比分离原子低多少能量，“结合能”或“解离能”就是多少能量。势能曲线上的阱代表分子坐在那个阱里。在基态时， C_2 的距离是 $1.242\ 5\ \text{\AA}$ 。

每一激发态都有自己的平衡距离和阱深，与基态的数值不同。图 46.2 除了画有 C_2 的基态势能外，还画了它的一些激发态的势能²。在理论算出的状态中，大多数（至少 13 个，一个基态和 12 个激发态）在实验上被观察到了。表 4 给出了它们

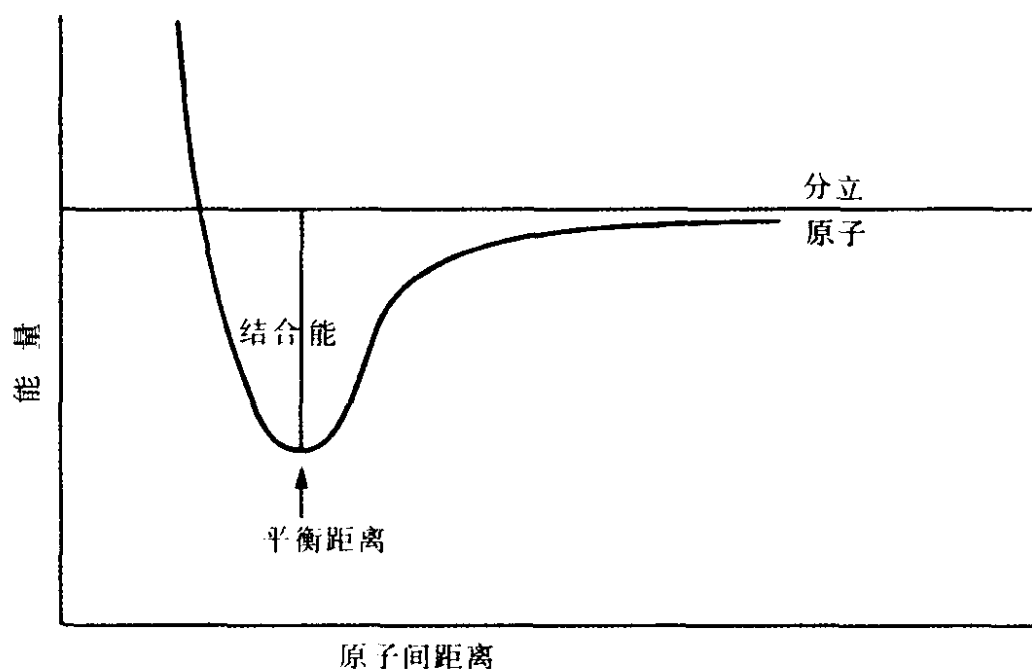


图 46.1 分子的势能曲线

的 C—C 平衡距离（表中希腊字母标记的符号提供了有关状态的某些信息）³。从表可以看到，C—C 距离的范围是 1.23 – 1.53 Å。一位化学读者可能会发现，C₂ 分子中有一个激发态的 C—C 键长要比基态的短。这实属罕见，但可用电子的运动来解释，即所谓的分子轨道。分子轨道描述分子中电子的量子力学状态（这正是我在大量计算时感到愉快的工作）。

表 4 实验观察到的 13 种 C₂ 的状态

C ₂ 状态	C—C 距离 (Å)
$1 \Sigma_g^+$	1.242 5 (ground state)
$3 \Pi_u, 1 \Pi_u$	1.311 9, 1.318 4
$3 \Sigma_g^-$	1.369 3
$3 \Pi_g, 1 \Pi_g$	1.266 1, 1.255 2
$3 \Sigma_u^+, 1 \Sigma_u^+$	1.23, 1.238 0
$3 \Pi_g$	1.535 1
$1 \Sigma_g^+$	1.252 9
$3 \Sigma_g^-$	1.393
$3 \Delta_g$	1.357 9
$1 \Pi_u$	1.307

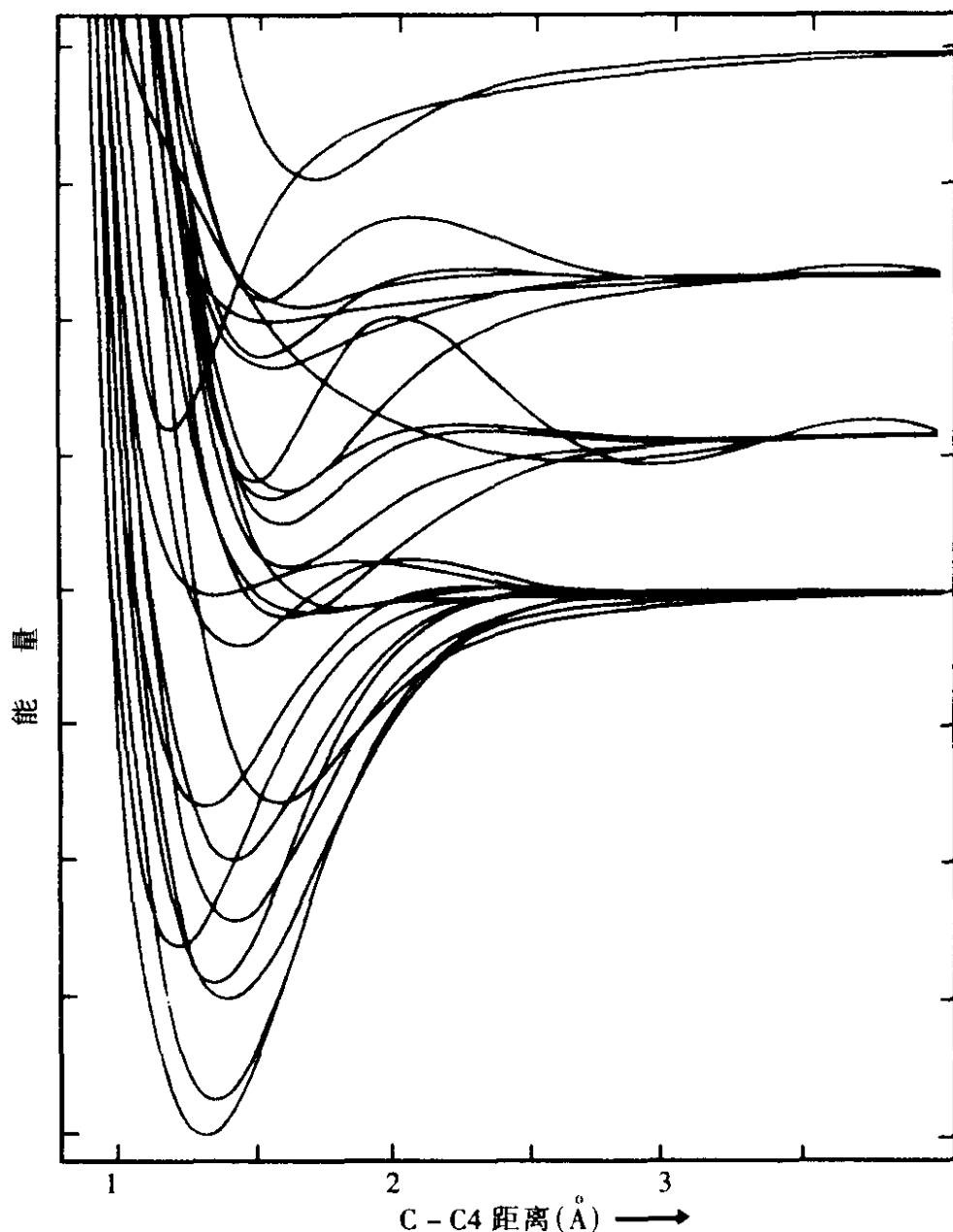


图 46.2 C_2 基态与激发态的势能曲线

很明显，对 C_2 的激发态研究属于物理化学的范畴。现在我们换一个话题，足以代表着有机化学不少内容的一组分子，当然它们还有商业价值。它们是：乙烷 (C_2H_6)、乙烯 (C_2H_4) 和乙炔 (C_2H_2)。请见图 46.3。乙烯的产量相当惊人，1993 年，仅美国就生产了 410 亿磅。这些分子都是由 C-C 单键、双键和叁键构成的基本化合物。正如人们预期的那样，键愈

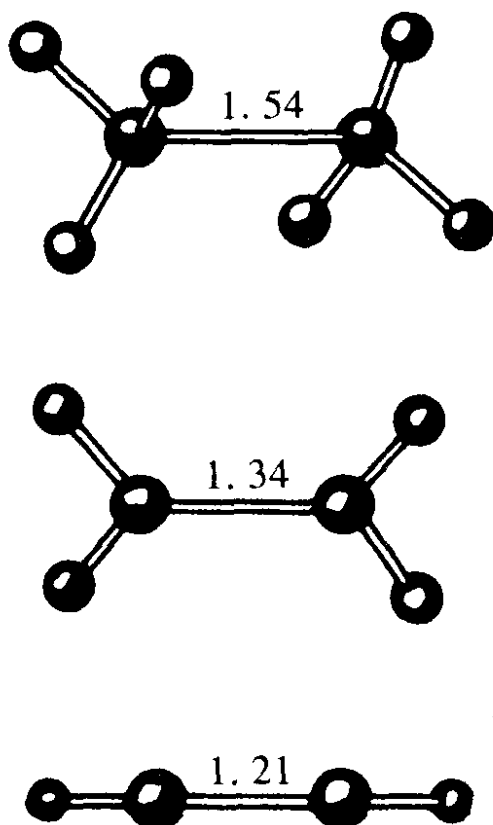


图 46.3 有机分子的骨架：从上至下为乙烷

强，键长愈短。可以看到，这些分子中 C - C 距离的范围，恰恰是已经合成出的上百万种有机分子的 C - C 距离，即 1.21 ~ 1.54 Å。这个范围与 C_2 的基态和激发态的距离相去不远。这难道是偶然的吗？

接下来我们讨论金属有机化学，这是有机化学和无机化学的交界，具有重要意义。在过去 13 年中异常活跃。图 46.4 (左) 画的是一个金属有机分子，是由我在康奈尔的同事彼得·沃尔赞斯基 (Peter Wolczanski) 及其合作者制成。这个分子有一个 C_2 单元，单纯地在两个钽之间架起一个桥，每一个钽有一个大个的分子片段包围着它 (图中没画出⁴)。图 46.4 右画的是另一个有机金属分子，由澳大利亚阿德雷德 (Adelaide) 的迈克尔·布鲁斯 (Michael Bruce) 小组合成的。它有 4 个钨，挤

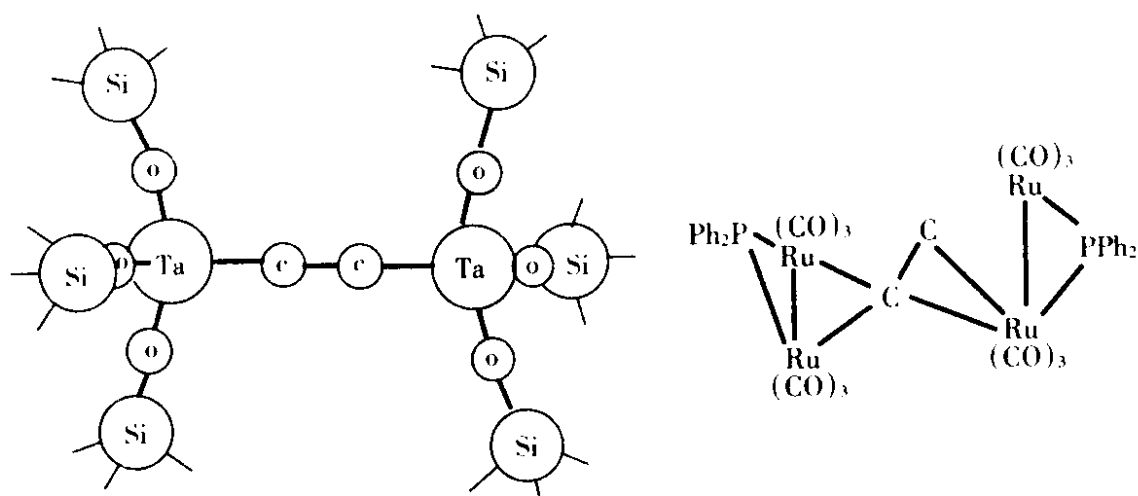


图 46.4 左侧化合物为 $[(t\text{-Bu}_3\text{SiO})_3\text{Ta}]_2\text{C}_2$,

其中 $t\text{-Bu} = \text{C}(\text{CH}_3)_3$;

右侧为 $\text{Ru}_4(\text{C}_2)(\text{PPh}_2)_2(\text{CO})_{12}$, $\text{Ph} = \text{C}_6\text{H}_5$.

在 C_2 的周围⁵。

我们已穿过了通向无机化学的桥梁，这个桥梁似乎对某些问题甚为重要。意大利的米兰，有一个小组合成了许多簇合物。图 46.5 中就有一个这样的簇：它有 7 个 CO，3 个 Ni。它们周围环绕许多 CO，在整个结构骨架的正中是一个 C_2 ，具有中等键长， $1.34 \text{ \AA}$ ⁶。

只要你点上电石灯，你就会闻到乙炔瓦斯的味。图 46.6 画出了 CaC_2 （电石）的结构。联合碳化物公司（Union Carbide）就是靠生产电石发家的。电石一加水，就生成乙炔，它在电石灯中燃烧。

碳化钙的结构称为延伸结构，是晶态固体。它由原子或分子单元组成，规整地向外延伸至无穷（或者部分是这样）。在此结构中，你可以很清楚地看到 C_2 单元，因为它的键长很短， $1.19 \text{ \AA}$ 。

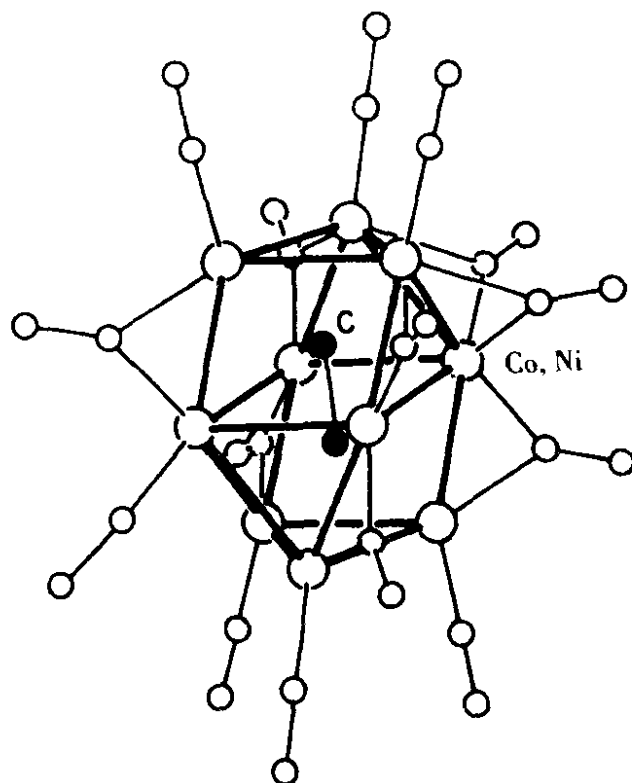
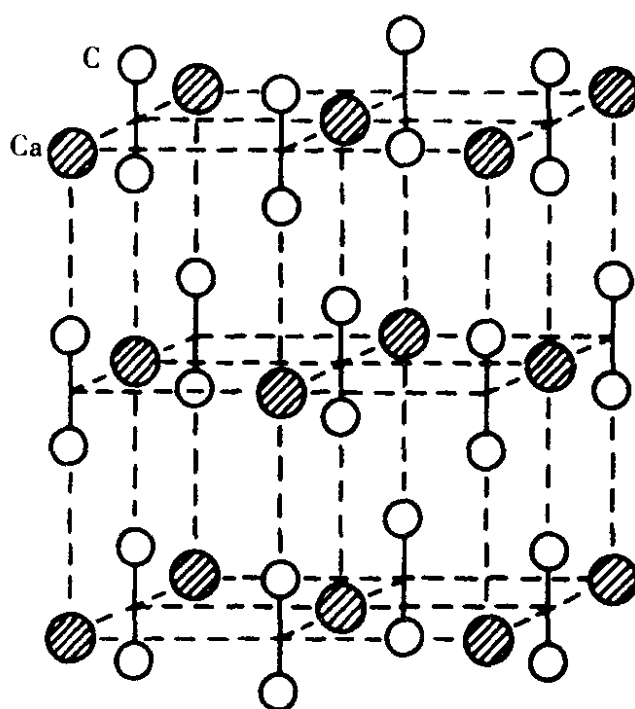
图 46.5 簇合物 $\text{Co}_3\text{Ni}_7\text{C}_2(\text{CO})_{15}^-$ 

图 46.6 碳化钙的结构

我们又从无机化学进入了固态化学。固态物质包括广泛的

各式各样的化合物。其中绝大多数是无机化合物。像矿物、晶体、高温超导体、金属、合金、玻璃、陶瓷等等。

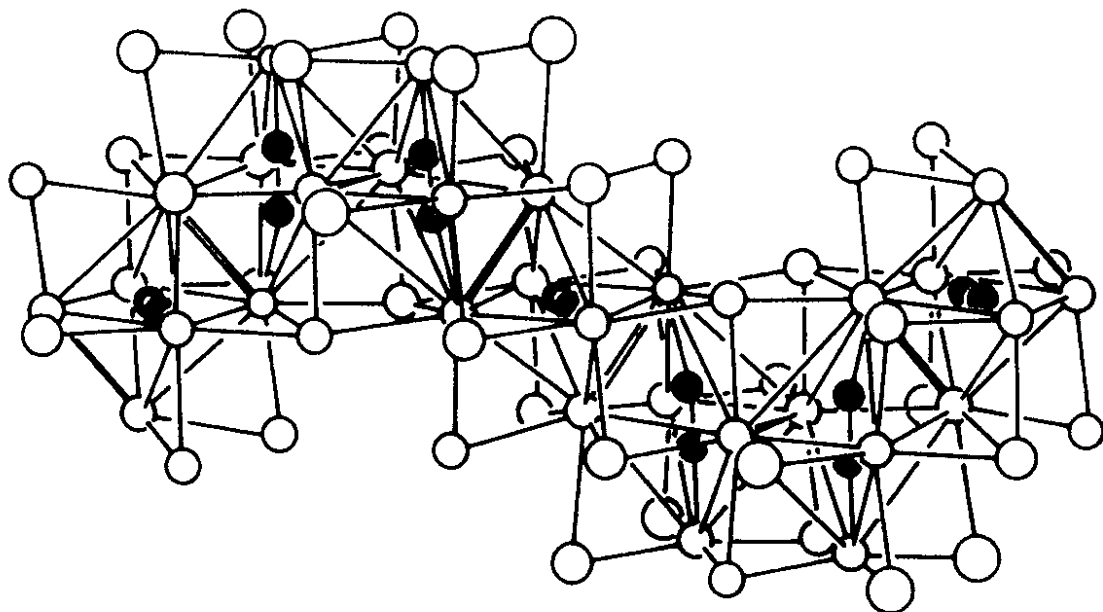


图 46.7 $\text{Gd}_{10}\text{C}_6\text{Cl}_{17}$ 的结构

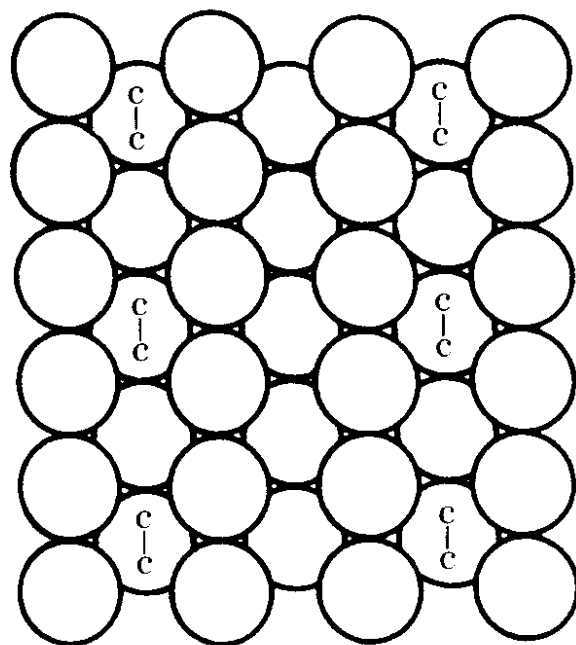
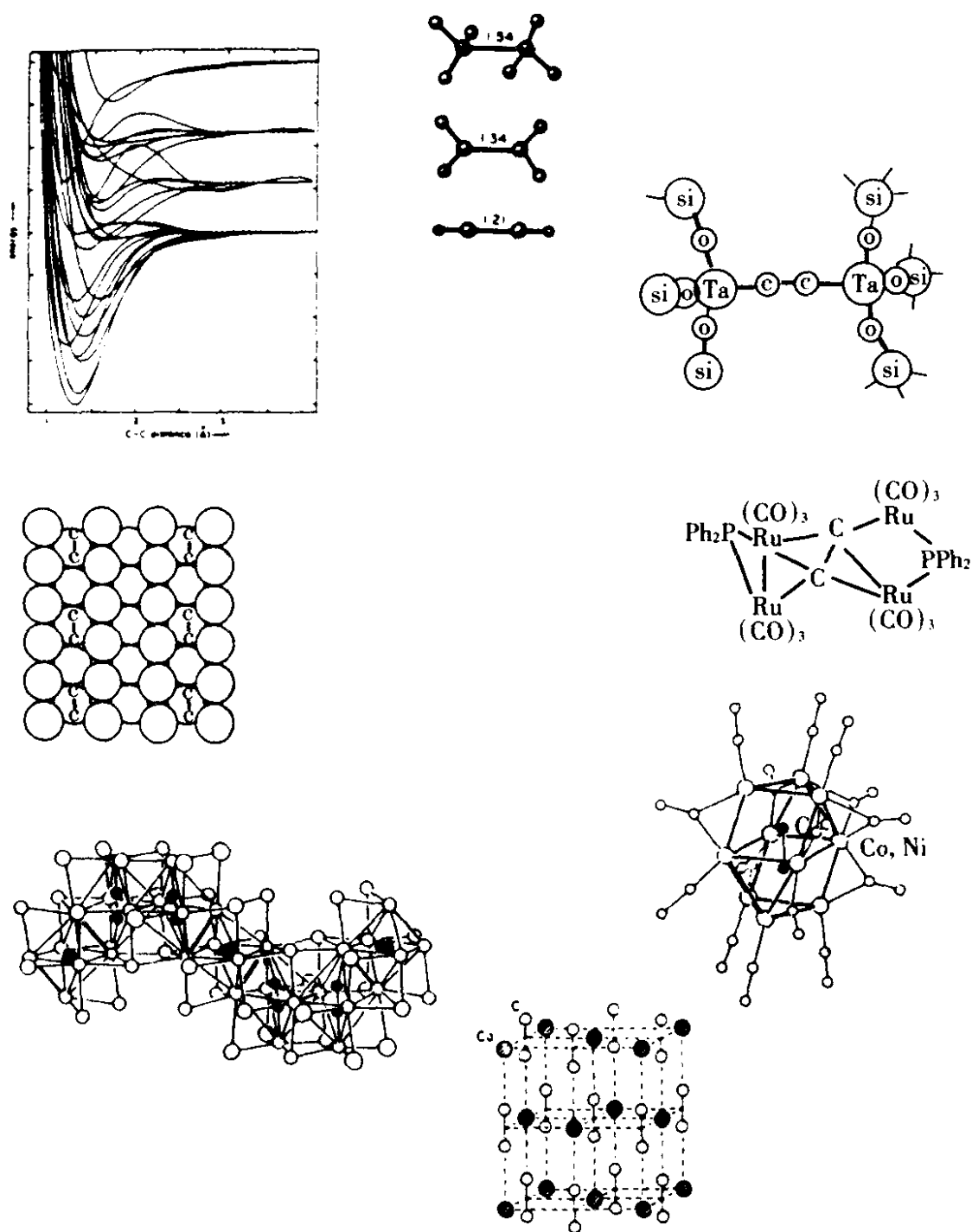


图 46.8 银表面上 C_2 的可能结构

图 46.9 含 C_2 的各种结构

这里又有一种典型的固体结构，是由斯图嘉特的阿恩特·西蒙（Arndt Simon）小组制成的（见图 46.7）。我们恐怕初学化学的人不易理解 $Gd_6C_6Cl_{17}$ 的结构而不再作详细介绍⁷。这个化合物的结构妙不可言。这个分子含有 7 个以上的钐八面体。它们被各式各样的八面体包围着。在每一个八面体内有一个

C_2 单元!

我们再看一个结构。当把有机分子置于清洁金属表面上时,它们会被扯成几段。但实际上情况不会那样坏。因为,它们接着又重新组合起来变成其它分子;作为重要的商业催化剂使用的金属,正是起着这样的作用。在斯坦福,罗伯特·麦迪克斯(Robert Madix)和他的同事们发现,乙炔 C_2H_2 解离成为我们熟知的 C_2 。它在表面上的情景示于图 46.8⁸。

图 46.9 我们重新绘出了所有以 C_2 为中心的分子。这些结构来自许多从事分子研究的单位,其中包括物理化学、理论化学、有机化学、有机金属化学、无机化学、表面化学的研究单位。

我以为,大自然通过这些惊人的财富,想清楚地告诉我们:“你们这些人(包括妇女,在美国 23% 的博士是妇女)⁹,可以随你们意愿随便把化学加以分割,但我要告诉你,世界只有一个。在这些结构中的任何一个,你都会发现, C_2 分子单元在翩翩起舞。”

这真是妙极了!

第十章 普遍的双重性

47. 创造的艰辛

我们在化学中看到的紧张是什么？首先，也是最基本的，有一个同一性问题，即相同和不同的问题。我们已经学会如何区分两个只有细微差别的分子，例如互为镜像的两个分子。随着化学大剧院里错综复杂的变化，化学家们又为旧主题导演了新的场景，于是分子模拟出现了。他们设计了许多令人瞩目的治病良药。你是什么？你是谁？

在化学中，合成是分析的亲密伙伴。事实上，我敢断言，化学中最富化学特性的当首推合成这种领域了。而分析（都柏林内传授给歌德的东西）则在其它科学领域内也有应用。它是进行研究的一种科学方法。但化学却很独特，它的核心是制造物质，就像把物质分解开一样。还原主义哲学家根本不注意这个非常富有化学味的程序（即合成）是如何施展其威力的。

在化学中，创造和发现保持着良好的平衡，这一现象与合

成一分析两大主题密切相关。化学家遵循着我们还在研究着的规律创造新的分子。我们按照新生事物的发展规律，不仅去创造新分子，还要创造出制造它们的新方法。创造的真谛，在于它是高度的智慧而又产生坚实的效果。创造是如此的艰辛。

分子是化学的核心问题，平均而言，分子是具有确定几何结构的原子聚集体，因此，结构和它的表示就成了我们研究的一个项目。我们能够把结构和表示间的矛盾当成理想与现实的矛盾。我在化学符号表示的范围上就是这样做的。这些表示部分是图像的，即依靠观察来理解内容，部分是符号的，即靠已有的惯例，靠互相的默契，不靠图像去联系事物、理解事物。

必须加以表示的分子结构，很自然引起下一个我曾讨论过的问题，即化学文章的本性。这个看似暧昧、没有前途、只是形式上的交流方式，在该揭示什么与隐瞒什么之间，在表达方式（要平心静气）与意图（尽量的夸张）之间充满了紧张。化学家以笔墨交流可靠的信息，赢得声誉。文章的风格可能会是公平的，但难得如此。

回到合成这个基础的化学作用时，很容易看到自然和非自然产生的分歧。我们在实验室里制造出构成生物体的复杂分子。同时，我们合成出了看似简单、但很难合成的分子，像立方烷。化学在自然与非自然的鸿沟上架起一座桥梁。确切说，在每一个拐弯处填平了这道鸿沟。由于种种原因，我们的心理在斗争，还要在自然的和人造的之间保持一个距离。当然，这些原因有合理的，也有不合理的。化学家要对此有清醒的认识。

除了分析与合成，下一个化学活动（它大大开拓了人们的好奇心，并且溶合进推动历史和人类心理学的活动中去），就是对反应的机理研究，即反应是如何发生的？把反应机理阐述

清楚就是科学发现的一项内容，除非反应不按教科书上讲的那样进行，或者有心理因素作怪。

静与动是分子科学下的又一个紧张情况。空气看上去静止，实际上它却是一个疯狂的立体舞台，空气中的分子以声速运动，但走不多远就发生相互碰撞。碰撞产生了化学反应活性，产生了另一种看似静止的情形——平衡。这种绝对的自然平衡有其基础：反应物和产物快速地向对方转变。化学平衡还有一个特点：就是宏观的。就像我们的生命一样，对外界的扰动有一种反抗作用。

在那位很有特性的著名化学家弗立茨·哈伯的一生中，我们可以看到，他为许多化学方面的创造性进展贡献了力量。哈伯穿梭于工业化学与理论化学之间，利用他掌握的反应机理方面的知识，发现了大规模合成氨的过程。但在奇妙的炼金术方面，由于分析的错误，他失败了。另一次失败是道义上的，在一个关键时刻，他把自己的创造性化学才能用到了残忍的军事发明（毒气）上，而这一发明并未产生军事效果。他周围的世界变化了，他的身份受到了审查。哈伯不再是从前的那个出色的德国人了。1933年，他成了犹太人，他过去不认为自己是犹太人。

对个别的化学家，对我们后来的公民，对于我们要为后代留下的这个世界，“可用，但有害”这对矛盾却又是另外一把尺，任何化学活动都必须以这把尺衡量。我就是这样看待哈伯的，尽管不是所有的人都会同意我的判断。对环境的关心，要求化学家不要用非黑即白那样简单的标准观察世界，而应当带着同情的眼光，对困扰我们的道德、心理忧患的同情。有些因素使人们恐惧技术灾难，令人惊奇的是，就是这些心理因素却使人们常常对化学发生兴趣。这好像是说，任何一个给定的分

子（如臭氧、一氧化氮，或吗啡分子）既是哲克（Jekyll）博士又是海德（Hyde）先生一样耐人寻味。

最后一个矛盾源于科学家自身的本质，不只是化学家的问题，这就是我们注定要做的事，即创造。创造的后果有好有坏。做一名有社会责任感的科学家并非易事，但做人则更难。

48. 遗 漏

在这本书中，有几个重要的双重性我很少涉及。其中一个，托马斯·库恩（Thomas Kuhn）称之为常规和革命之间的“根本矛盾”¹。正像我们渴望着生活在神话中，科学家在公众心目中的形象也是不妥协的革新者，随时准备接纳一切新思想。库恩认为，人们应当承认并珍视一个明显的现实：大多数的科学确实是，也应该是常规的、例行的。他说：“创造性的科学家必须是一位传统主义者，他乐于按照确立的法则玩那些错综复杂的游戏，从而成为一名发现新规律和新游戏的成功改革家。”²

有机合成是体现库恩的根本矛盾的恰当例子。人们试着进行旧的反应，有的灵，有的则失败了。所以，为了合成以前没有的新分子，他们就会寻找、发现新的反应。这些新反应很快就成为有机化学家节目单的一部分。

另一个被我忽略的矛盾是信任与怀疑。还记得科学论文中所有那些文献吗？确切地说，有一些是装饰品，但大部分是信赖的标志。对以前工作的信赖，还可能罗列一些巨人，我们就是站在这些巨人的肩膀之上的³。那些文献是信息工业的基础和“科学度量”工具——科学引文索引⁴。它们还是科学家对

自己工作感到满意的最直接来源。你的工作，大量地被你不认识的人所引用，没有比这更让人感到愉快的了。

参考文献，特别是引用已知事实和方法的文献，反映了对以前发表的工作予以充分的信任。但是那种信息，总要经过怀疑的考验。所以，科学家在进行关键实验中，使用买来的标记乙烷 $\text{CH}_3 - \text{CD}_3$ 之前，都要先分析一下。科学中“想当然会重复”的观点在化学实验室中行不通。下面是当代著名化学家罗伯特·G·贝格曼 (Robert G. Bergman) 的报告片段：

我热衷于反应机理的研究——即考察化学反应是如何进行的。为此，我常常需要合成一些特殊的分子，它们具有特定的结构特征。通常，我们研究小组的成员，在开始新课题时，先是按照文献介绍的方法，重复性地制备一种无机或金属有机化合物，然后把制得的材料用于新的化学反应。

令人吃惊的是，我们最初试图重复的文献合成过程，几乎有一半由于这样或那样的原因失败了，也就是说，为了达到所要求的产率，仅仅按照文献介绍的方向去做，这些过程根本不能进行。这些处方中，有一部分在经过修改，或与原作者讨论后可以再现，但有一些，我们无论如何都重复不了⁵。

这种不能重复的现象，不只贝格曼小组碰到过。他接着介绍，有两个刊物在发表合成论文之前，要先经过特意的核对，看论文说的对不对。

尽管我们工作在信任与怀疑的紧张边界上，整个体系似乎没有受到什么影响而正常运转。

我还没讨论观察与干扰这个双重性问题。这不仅仅是化学，而是大多数科学所固有的双重性。像这样的问题有多种表现形式，从海森堡（Heisenberg）的测不准原理，到“体内”与“试管生物”研究间的差别。在亚原子水平上，观察就是干扰；观察中涉及的能量，可能会干扰你正在观察的东西——这就是海森堡测不准原理（或称不确定性原理）。在化学中，干扰和观察也是不可分割的，观察（例如一个偶然发现的新反应）总是跟着干扰（试图改变反应条件完善或调整这个反应）⁶。

另一个双重性是纯与不纯，对化学物质的身份至关重要的问题。正像早先说过的，没有什么东西是纯的。关于这个问题有很好的解释，这是来自熵和进化方面的原因。为确定两个接近于纯的混合物，要做许多的艰苦工作，这些工作真叫人赞叹和惊奇，就像化学认为“不纯”是自然而然，而宗教渴望“纯”会使我们道德高尚，这两者表面上的抵触使我们感到惊奇一样⁷。

还有其它一些双重性，我们可能考察过了。杰拉德·霍尔顿（Gerald Holton）曾对科学的“主旋律”作过论述。有各种各样的知识领域，有各种学科的特定思考方法。这些主旋律可以作为中枢。霍尔顿表明，这样的主旋律在各种科学家的工作中一再出现。他还表明，对科学的某些看法，不仅受人们在中枢上选定点的约束，而且早已固定下来，并被许多科学家所信奉⁸。还有许多的双重性。霍尔顿的主旋律中有：

分析——合成

永恒——变化

许多——一个

复杂——简单
部分——整体
数学——现实模型
解聚——聚集
表示——现实
归纳主义——解析主义
间断——连续
解体——联合
微分——积分

显然，这些双重性中的一部分我已经讨论过了。其它的也可以作为讨论的出发点，就像我选的那些一样有价值⁹。

海宁·霍夫 (Henning Hopf)，一位对人类和化学科学都很敏锐的观察家，也曾评论说，一些对立面在化学中有悠久的历史。对化学家而言，没有比酸和碱更基本的，也没有像测量各种形式的酸和碱更困难的了。诸多的极性：吸引与排斥，软度与硬度（如酸和碱中的），亲电性与亲核性，共价键与离子键，在本世纪的化学中都有详尽而严谨的论述。确切地说，这些是技术上的观念。但它们强调了化学家们为之赞叹的差异。

49. 恶魔的属性

恶魔的属性被泡利 (Wolfgang Pauli) 称作为“分叉”¹。它十分让人厌倦，而且早晚会如此。但是，把对立的性质，如好与坏、对称与不对称等罗列起来，与生活中的各种对立事物进行妥协，是不一样的。因此，无论男或女，没有绝对善良的，

也没有绝对邪恶的；如果要追求美好的话，它肯定是在对称和不对称相互较量的边缘。

有一个哲学方面的前景，它似乎（至少在表面上是）接近于我在对化学进行分析时所遵循的路，这就是黑格尔辩证法。黑格尔提出一种辩论的模式，也是认识事物的一种途径。对任何一个命题，都有一个反命题。从两者的争论出发，演化出一种联合，或统一，或合成（我们回避不了“合”这个词）²。

极性或双重性肯定具有一种推动力与黑格尔辩证法的功能相似。但我以为，我对化学的看法在两个方面已超出了二元论。首先，一件化学事实也好，或者为了获得那个事实化学家采取的行动也好，都平衡在那个极性轴上的某一点，即对所有的分子，对那个分子的所有制造者，是一个不同的折衷。第二，没有真正是单独的命题或单独的反命题，而是多重的综合体，不是立体至少也是多维的³。一个分子可以与另一个类似，可以是有害的或者有利的，可以是被发现的或者是创造出来的，可以是安静的或快速运动的。但是在一定的条件下，它可能是其中的任何情况！

为什么有对立？在对人类丰富多彩的生活进行描述时，像化学那样，会包含有许多的极性。我想，这就是出现对立的根源，恐怕没有别的选择。下面是诗人兼哲学家埃米里·格鲁霍茨（Emily Grosholz）在她的一篇关于自然和文化的著名文章里说过的一段话，这篇文章收录在杜波依斯（W.E.B. Du Bois）的两本书里。

形而上学必须指明以哪些可能的变化实现发展。变化产生于差别。因此，差别在我们的语言和思想中，表示为二元的对立的形式。古老的形而上学的二

元对立性，是我们人类智慧的构成部分。虽然它有不确定的性质，但仍然代表了某种基本的、不可回避的事情⁴。

我选择的对立事物，反映了化学的生命。由于我们把科学与个人的心理下意识地关联起来，这些对立更强化了。

我以为，这种情况不是偶然的，即对我们有一种特殊的引力，一种原始的感觉。在罗伯特·路易斯·斯蒂文森（Robert Louis Stevenson）关于双重性的经典著作，即“哲克博士和海德先生的奇案”中，这种感觉表现得很明显。隐藏在那个故事中的双重性也是化学中的一个关键双重性：

从我第一次试验开始，我储备的盐一直没有更换过。现在快用完了。我出外买新的，然后配成饮剂。先是溢满了，接着颜色变化，后来不再变化。你从布尔那会知道，我把整个伦敦翻了个遍。这于事无补。我觉悟出，早先的盐是不纯的，正是那个未知的杂质才使那饮剂产生了效力⁵。

阿夫内·特来宁（Avner Treinin），著名的以色列诗人，卓越的物理化学家，在一篇“赞美双重性”（In Praise of Dualities）的文章中写道：

最激起我对科学和诗歌浓厚兴趣的，似乎不是它们之间的相似处，而是不同点，甚至是矛盾：从两个表面上对立的事物中看出相同的事物来，感觉这两者之间充满的紧张。

在我们对待矛盾的态度中，有一种奇怪的事情。从童年时我们就受教育要避免它们，要协调一致，然而我们的整个生活经验却告知我们，不仅我们关心矛盾的解决，而且没有矛盾什么都不存在。说到根上，这就是辩证法的全部内容。原子自身，这个构造万物的砖头块，也是正负电荷组成的，而且所有流动的事物，水、电流以及我们正在写这句话时脑子里的脑电波等，都是在对立的极之间流动，在流动时，穿过一个电势梯度场。另外，从现代物理学我们得知，理解现实（如果这可以称为理解）的惟一途径是利用两个互相矛盾而又补充的图像：粒子和波，或质量和能量……



图 49.1 “我以为，在我看的时候，有了件怪事……”“哲克博士和海德先生奇案”插图

艺术的和科学的图像互相补充，向我们传递关于我们生存的某些感觉和本质；这两种图像结合到一起，在我们的脑海中产生了强大的火花。看到这两种情况，我们会有什么样的想法呢？

任何一位研究表面现象的物理化学家都知道，重要的事情都发生在事物之间的界面上，在这里有些过程结束了，有些过程开始了，就像在两个相邻近的极之间产生的矛盾，在肉体与灵魂之间，在内容与形式之间，在粒子与波之间，在数字与感觉之间的矛盾。在不同介质的交界处，光被反射、折射、会聚、刺激我们的光学神经，形成了我们看见的图像。

列奥那多·达·芬奇 (Leonardo da Vinci)，在他的笔记本中告知学生如何去画洪水。在提到了诸如：击成碎片的船，撞死在岩石上的羊、冰雹、雷电、龙卷风、腐烂的尸体这些灾难后，他补充到：如果大山坍塌的部分，或者地上的建筑物掉进一个大水池，那么大量的水一定会沿着落体相反的方向猛冲向空中，即“反射角度等于入射角度”。在“冷淡的”物理定律（角度的特性）与对死和灾难充满感情的描绘之间，在具体与抽象间，在一般与特殊间，在再生与非再生间，在有序与混乱间——科学与诗歌之间存在一种较量。这种较量深深地震撼着我们的灵魂。即使双重性不存在，我们也会发明它。当然，我们必须做到没有双重性也能发明。这可能是上帝把亚当劈成了对立的两极的缘故。他想让他活下去⁶。

在另一个不同的段落中，人类学家卡瑟林·S·马奇 (Kath-

ryn S. March) 写了一篇题为“纺织、写作和性别”(Weaving, Writing, and Gender)的论文。在这篇论文中,她讨论了在塔芒(Tamang)(尼泊尔中部北边的一个原始部落),如何纺织,佛教徒如何写作,如何表现性别。她是这样论述的:

作为一个符号系统,“性别”专门代表了这种成问题的,似非而是的,实际上是反义的事物:目的就是要去表示是相同又不相同的事物。如果不从对立的视角分析,事物可能就是相同的。起源于男和女的对立视角,考虑的是对方的关于性别的逻辑。男人和女人,他们在考虑对方时,时时都会想到:他们是一样,还是不一样?

50. 化学课题的生命力

那么,什么是化学呢?它是不是当一辆装苯的罐车陷在河里,要决定整个城镇该不该撤空时,我们才会去讨教的科学?它最激动人心的杰作,也许是7月4日出现在夜空中的烟火?或者说,它是一门生动的充满智慧的科学?

或者说,我所做的是否只是一件玩具,或者一个把戏?随便举一个看来非常乏味的事为例。比方说,一个地方财务公司里的一天,或在古巴收割甘蔗的劳累日子。你看,有许多许多的局限与约束,这些局限与约束划出一个中间地带,并把宁静的生活极化、分割、破坏成为一场危险的斗争。如果你足够自信,你也能创造出任何人都没有遇到过的紧张。

我认为我并未搅起了一场普太金 (Potemkin) 风暴。在科学存在之前, 物质变化的奇迹 (今天我们可以称为“分子的反应”) 强烈地左右着人们的想象力。我不禁要提起炼金属, 这是介于不同文化间的活动。在这个活动中, 研究变化的哲学和原始的化学结合在一起 (应当承认, 它混杂了不少骗术)。化学家往往喜欢忘掉深奥的哲学, 保留原本的化学, 嘲笑那些骗术。但是, 这些方面是牢牢联结在一起的。

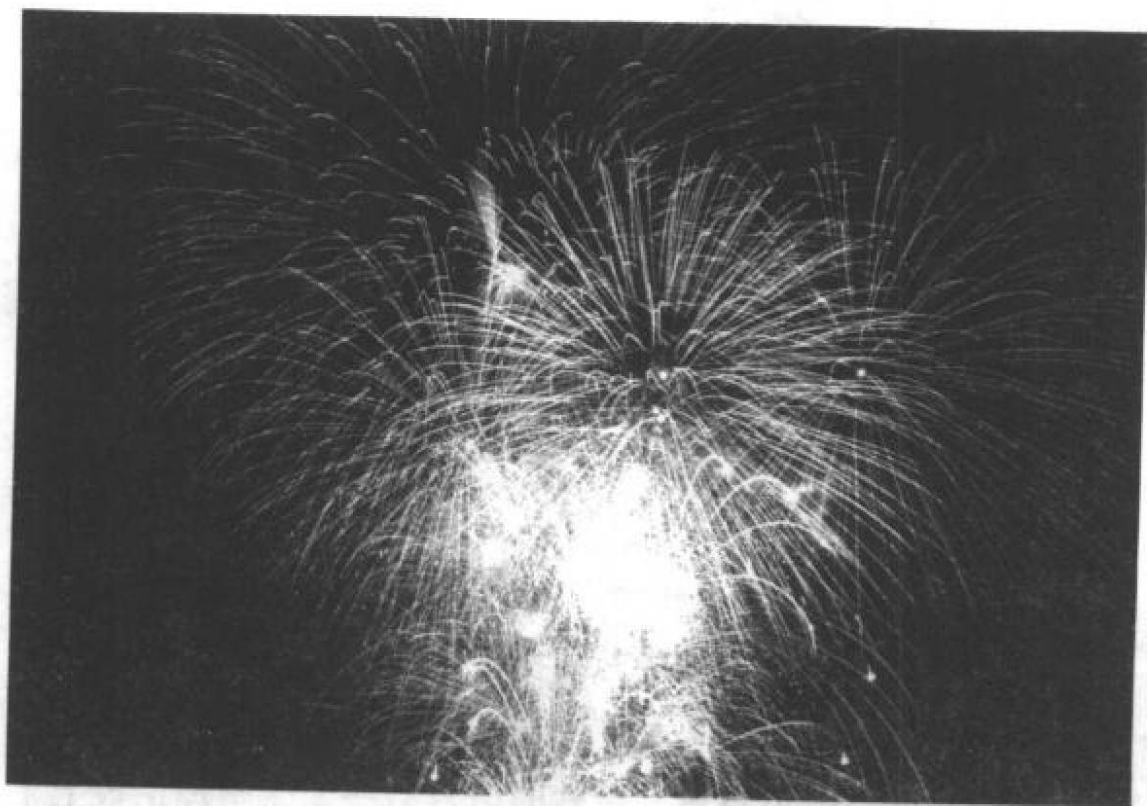


图 50.1 烟火, 一种最富化学味的艺术。红色来自
锶、钙和锂盐; 蓝色来自铜盐; 白色来自金属镁和铝;
金色火花来自铁屑; 绿色来自钡盐。(Sepp Dietrich 摄)

炼金术所以能够抓住人类的想象力长达几个世纪, 并使之
穿透各种文化, 原因盖出于它触及了一些深层。变化 (以及稳
定) 是生理的和心理的; 把变化的两个形态 (任意两个形态)
对比, 人们就会发现, 其中一种变化就是另一种变化的比喻¹。



图 50.2 炼金家炼金。引自 Basil Valentine,
The Twelve Keys: The Hermetic Museum, 1687

本书几次提到过《亲和力》(Elective Affinities)。我有充分理由这样做，因为这是少数几部从一个化学理论中采纳题材的成功文学作品之一。“亲和力”这种观念，是一种很快就被取代了的理论。它的观点就是，某些化学实体（我们现在称之为分子片段）互相之间有一种特殊的、确定的化学亲和力。可是，歌德知道，他不只是以美妙的语言给一个化学理论披上了外衣。在 *Cottas Morgenblatt*（那时的一份报纸）的一则广告里，他解释到，他的那本书的标题就是一个化学比喻，其“精神来源”就是他的小说要加以阐明的²。

我以为，化学对那些勤奋的化学工作者，对那些没成为化学家而在应用（或滥用）化学的人来说，是十分有意义的。因为化学的活动，与我们心灵深处的智慧是并行不悖的³。这种情况，我不愿意看成是遗传和经验（还有偶然性）形成的神经

网络，而看作为一个完全互相联接的多维空间。在这个空间内，每一个给定的事实（一个分子，一行诗）都有自己的历史和背景。只要我们把分子（或诗歌）作为一个悬浮物，是的，在由不同的主题和对立面限定的空间内紧张地悬浮着的事物，它就具有了生命。

用一种不完全的暗喻说，可以把那些主题看成为由不同波长组成的光。或者把它们视为坐标轴，在一个多维空间内不很直的坐标轴。在同一性、相同和不同这盏灯光的照耀下，我看到了与其它早先已合成的 C_8H_8 分子不同的立方烷。现在，再看看合作和竞争。于是，在我面前浮现出一位哈佛的助理教授的形象。他曾鼓励过我对立方烷作一个非常简化的计算。这位助理教授多年致力于那个分子的合成，但都失败了。如果他能成功，他就会晋升了。在应用性和社会责任的多彩灯光照耀下，我端详着立方烷，想到这样一个问题：它的大部研究工作，都是由军事部门赞助的，它的一个衍生物有抗病毒活性，它有可能成为太阳能储存材料……这些都需要我们的牵挂。

任意一个分子，有多种极性的问题。考察这样的分子，有不同的手段，这就使得那个分子天生地吸引着人们。我们向分子提出的问题，默默地触及到（我们有时意识不到）恰是我们应该扪心自问的致命问题。

51. 半人半马卡戎

在黄道带十二星座中，至少有四个是对偶的：双子座、天平座、双鱼座和射手座。我并没有把这些星座看成是黑暗时代的遗迹，而是把它们看成是一个永恒的、指向人类灵魂深处不

可抑制的本性的指针。这种本性最终导致科学——一种好奇心和真理的追求。

射手座是一个人马。在希腊神话中，我最喜欢的半人半马就是卡戎（Cheiron）。他是克劳奴斯（Cronus）（宙斯的父亲）和菲里拉（Philyra）（Oceanus 的女儿）的儿子¹。永恒的卡戎是聪明与仁爱的象征。在派里昂（Pelion）山的洞穴内，他向阿斯克勒庇俄斯（Asclepius）传授医术，向阿基里斯（Achilles）传授骑术、猎术、乐曲吹奏。他教过狄俄墨得斯（Diomedes），狄俄墨得斯后来成了阿尔戈英雄的（Argonauts）伊阿宋（Jason）。卡戎还教过埃涅阿斯（Aeneas）。他就是我心目中的老师。

然而他的这些善行（所有的神话都证实这一点）并没有给他带来幸福的晚年。在一场典型的人马混战中，其实这场混战与他无关，他只是一个旁观者，他被他朋友赫拉克勒斯（Heracles）的毒箭射中了。我不知道是一种什么毒。这位伟大的人马神痛苦地哀号着，他没死，因为他是永恒的。最后，宙斯拯救了他。在这个过程中，教过神和人的上马，和为人类偷取火种的叛逆巨人普罗米修斯联合到一起。在埃斯库罗斯（Aeschylus）的文章中，普罗米修斯说：

我愿听凡人诉说他们的苦难，
如果他们天生愚笨，我会恩赐给他们想象。
是我让他们赢得智慧，
见他们所不能见，听他们所不能听
他们像梦一样自由自在……
我指点他们，认星而知季节，依天而作息。
我教他们数码，那个最妙的工具，

教他们语言中那成串的字母。
我给他们艺术的源泉，
那是勤奋工作的记忆²。



图 51.1 人马卡戎教授阿基里斯。

Jean - Baptiste Regnault 作，1782. Louvre 收藏

就是因为教我们如何认知，普罗米修斯受到严厉的惩罚。他被锁在高加索的一座山峰上，一只鹰“兴奋地啄食着他变黑的肝脏”。这是巨人的肝脏。巨人的名字含有深谋远虑的意思。

宙斯的信使赫耳莫斯对普罗米修斯说：

不要企求痛苦有尽头，
直到有神心甘情愿才罢休。
承受你的折磨。
走向太阳落山的地方，
归宿在死亡的深渊³。

是卡戎愿意为普罗米修斯而死。我感觉，我们遭遇的最大损失之一，就是埃斯库罗斯这本悲剧巨著的最后部分中，关于普罗米修斯和宙斯重归于好的记述遗失了。

所以，普罗米修斯和卡戎的命运联到了一起。人马这个名字来自希腊文，表示“手”的意思。就是这同一个字，是造成那个最微妙的差别的根源，这种根源可以救治也可以扼杀那几乎是一样的事物——手征性。我似乎看见，卡戎把生命作为礼物奉献给普罗米修斯时，卡戎向普罗米修斯伸出了手⁴。

像卡戎天生就善良一样，我不想美化人马们。但总的说来，他们是一群勇猛而不朽的精灵。非常清晰的是，人马们是相同和不同的化身。他们是人也是兽，不全是人，也不全是兽。他们是静止的和飞腾的，紧张的和复杂的，是拼合起来的生命。为了追求善良，他们可能会危害其它，就像化学那样。

注 释

第一章 同一性——核心问题

1. 孪生子的生活

1. Rosamond Smith, *Lives of the Twins* (New York: Simon & Schuster, 1987), pp. 102 – 103. Copyright©1987 by the Ontario Review, Inc. Reprinted by permission of Simon & Schuster, Inc.

2. *Opportunities in Chemistry* (Washington, D.C.: National Academy Press, 1985), p. 136. 此图经 F.L. Johnson 修改, “Advances in the Management of Malignant Tumors in Children,” *Northwest Medicine* 7 (1972): 759 – 64. Johnson 博士向我热心提供这幅最新复制品。参见 “Cancer Trends: 1950 – 1985,” 章节, 1987 *Annual Cancer Statistics Review*, NIM publication no. 88 – 2 789 (Bethesda: National Institutes of Health, 1988), pp II .193 – 203; M.E. Nesbit, Jr., “Advances and Management of Solid Tumors in Children”, *Cancer* 65 (1990): 696 – 702.

3. 经 M.D.Joesten, D.O.Johnston, J.T.Netterville 及 J.L.Wood 同意复制, *World of Chemistry* (Philadelphia: Saunders, 1991) .

4. 引自 *Panta Rhei*, vol.1 (Lucerne: Hans Erni - Stiftung, 1981), P.83.

2. 你是什么?

1. A.Rapp, "Wine Aroma Substances from a Gas Chromatographic Analysis," in H.F.Liskens and J.F.Jackson, eds., *Wine Analysis* (Heidelberg: Springer, 1988), pp.29 - 66. 参见 Ron S.Jackson, *Wine Science* (San Diego: Academic Press, 1993), chap.6.

2. F.Jacob, "Evolution and Tinkering," *Science* 196 (June 10, 1977): 1 611.

3. 经同意摘自 *Mineral Digest* 3 (1972): 71.

4. J.P.Marion, E.Müggler - Chavan, R.Viani, J.Bricout, D.Reymond, and R.H.Egli, "Sur la composition de l'arôme de cacao," *Helvetica Chimica Acta* 50, no.6 (1967): 1 509 - 16.

5. 经同意改写 W.D.Jones, M.A.White, and R.G.Bergman, "Chemical Reduction of η^5 - Cyclopentadienyldicarbonylrhodium," *Journal of American Chemical Society* 100 (1978): 6 770 - 72. Copyright©1978 American Chemical Society.

3. 鼓 虫

1. 参见 Natalie Angier, "For Insects the Buzz Is Chemical," *New York Times*, March 29, 1994, C1.

2. 参见 J.Meinwald, K.Opheim, and T.Eisner, "Gyrinidal: A Sesquiter-

penoid Aldehyde from the Defensive Glands of Gyrinid Beetles," *Proceedings of the National Academy of Sciences (USA)* 69 (1972): 1 208, and "chemical Defense Mechanisms of Arthropods XXXVI: Stereospecific Synthesis of Gyrinidal, a Nor-Sequiterpenoid Aldehyde from Gyrinid Beetles," *Tetrahedron Letters*, no.4 (1973): 281 - 84. 同一个分子用在另一种豉虫中, 即 *Gyrinus natator*, 自后者可以分离出前者并加以表征. 作者: H.Schildknecht, H.Neumaier, and B.Tauscher, "Gyrinal, die Pygidialrüsensubstanz der Taumelkäfer (Coleoptera: Carabidae)," *Justus Liebigs Annalen der Chemie* 756 (1972): 155 - 61.

感谢 Jerry Meinwald 和 Thomas Eisner 提供幻灯片和资料, 感谢 Fred McLafferty 提供质谱仪图片.

3. 关于结构测定中谱学的应用, 见 Joeston, Johnston, Netterville, and Wood, *World of Chemistry*. 亦见 "Signals from Within", program no.10 in the Annenberg/Corporation for Public Broadcasting telecourse *The World of Chemistry*, available on videotape from Annenberg/CPB, P.O.Box 1922, Santa Barbara, Calif.93116 - 1922.

4. 关于疑难元素的结构测定, 和使化学的这部分内容成为奇迹的秘密, 参见一位艺术大师在其自传中的描述: Carl Djerassi, *The Pill, Pygmy Chimps, and Degas' Horse* (New York: Basic Books, 1992,), pp.82 - 84.

4. 驳斥还原主义

1. 关于还原主义的历史导论, 见 E.Nagel, *The Structure of Science: Problems in the Logic of Scientific Explanation* (New York: Harcourt, Brace, and World, 1961) .E.Mayer 区别了各种还原主义, *The Growth of Biological Thought* (Combridge: Harvard University Press, 1982), pp.59 - 64.

2. Roald Hoffmann, "Nearly Circular Reasoning," *American Scientist* 76 (1988): 182 - 85.

3. 亦见 Mary Jo Nye, *From Chemical Philosophy to Theoretical Chemistry: Dynamics of Matter and Dynamics of Disciplines* (Berkeley: University of California Press, 1993), chap.10. 把化学看作为本世纪的“还原主义”, 实则是一种顽固。请见 David Knight, *Ideas in Chemistry* (New Brunswick, N.J.: Rutgers University Press, 1992), chap.12.

4. 就算我强烈地反对 Steven Weinberg 对还原主义的奋力保护。见他的 *Dreams of a Final Theory* (New York: Pantheon, 1992), esp.chap.3.

5. 鱼、虫子和分子

1. J.W.Cornforth, “The Trouble with Synthesis,” *Australian Journal of Chemistry* 46 (1993): 157 – 70.

6. 辨认它们

1. Rosamond Smith, *Lives of the Twins*, p.235.

7. 同分异构现象

1. 有两本适宜的化学入门书。(1) Joesten, Johnston, Netterville, and Wood, *World of Chemistry*; (2) Peter W. Atkins, *Molecules* (New York: Scientific American Library, 1987). Roald Hoffmann and Vivian Torrence, *Chemistry Imagined* (Washington, D.C.: Smithsonian Institution Press, 1993).

2. 此处所列的数字, 不包括下面要述及的几何与光学异构体。如果我们计算所有类型的异构体, 这些异构体的数目有更惊人的增加, 例如 $C_{20}H_{42}$ 分子, 共有 3 395 964 个异构体。

3. W.C. Willett and A. Ascherio "Trans Fatty Acids: Are the Effects only Marginal?" *American Journal of Public Health* 84 (1994): 722 - 24.

8. 有两个相同的分子吗?

1. 同位素的化学行为有差别, 所以我们才能将它们分开。如双原子分子 H_2 和 T_2 的沸点差达 5 摄氏度。富氘的水可从水电解获得; 由此产生的 H_2/D_2 气中不含氘。进一步阅读 N.N. Greenwood and A. Earnshaw, *Chemistry of Elements* (Oxford: Pergamon, 1984), chap.3.

重水的趣事参见 Albert Tappman 牧师的遭遇。Joseph Heller's sequel to *Catch - 22: Closing Time* (New York: Simon & Schuster, 1994) .

2. 丰度数据取自 Robert C. West, ed., *The CRC Handbook of Chemistry and physics* 53rd ed. (Eleveland, Ohio: chemical Rubber Company, 1972) .

3. Henning Hopf, Braunschweig, 私人通讯。感谢 Mike Senko 和 Grisha Vajenine 与我讨论同位素体丰度问题。

9. 在黑暗中握手

1. 关于这个著名的故事, 请见 Jean Jacques, *The Molecule and Its Double* , trans, Lee Scanlon (New York: McGraw - Hill, 1993) .

2. Heinrich Wölfflin, "Über das Rechts und Links im Bilde," in *Gedanken zur Kunstgeschichte* (Basel: Benno Schwabe, 1940), pp.82 ~ 96. Raphael's *Sistine Madonna* , 经 Staatliche Kunstsammlungen Dresden 允许复制。此作品存于 Gemäldegalerie Alte Meister, Dresden.

3. 感谢 David Harpp 提供香芹酮的镜像体图, 并把 "World of Chemistry" 课程引入 Cornell 大学。

4. W.F. McKean, C.J.L. Lock, H.E. Howard - Lock, "Chirality in An-

tirheumatic Drugs,” *Lancet* 338, nos.8 782 – 83 (1991): 1565.

5. David Harpp 提醒我, 在 Patricia D. Cornwell 的小说 *Body of Evidence* 中, 对左旋—和右旋—methorphan 有颇为详细的讨论 (New York: Avon, 1991), pp.236 – 47.

10. 分子模拟

1. 关于血红蛋白, 见 Lubert Stryer, *Biochemistry*, 3d ed. (New York: Freeman, 1988), chap.7.

2. 醇脱氢酶的详情见上引文。其它的醇脱氢酶“阻化剂”在临床试验中: George A. Porter, “The Treatment of Ethylene Glycol Poisoning Simplified,” *New England Journal of Medicine* 319, no.2 (July 14, 1988): 109 – 10.

与乙烯乙二醇化学上相近、但有毒性的甜味分子是二乙烯乙二醇, $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 。这是 80 年代中叶, 声名狼藉的奥地利葡萄酒掺假案中所用的添加物: William Drozdiak, “Bonn Seizes Austrian Wine,” *Washington Post*, July 12, 1985, P.A30.

3. L. S. Goodman and A. Gilman, *The Pharmacological Basis of Therapeutics*, 8th, ed. (New York: Pergamon, 1990) .

4. Erich Posner, Domagk 条目, C. C. Gillespie, ed., *Dictionary of Scientific Biography* 4: P.153 – 56 (New York: Scribner’s, 1970 –) .

5. Lewis Thomas, *The Youngest Science* (New York: Viking, 1983), p.35.

6. 在 Jacob 的故事中, 介绍药物设计和免疫系统的作用, 以及相关的重要结局时, 总要联系到军事上的模仿。参见一篇评论。Roald Hoffmann and Shira Leibowitz, “Molecular Mimicry, Rachel and Leah, the Israeli Male, and Inescapable Metaphor in Science,” *Michigan Quarterly Review* 30, no.3 (1991): 382 ~ 97.

7. Posner, 见 Domagk 条目下, Gillespie, ed., *Dictionary of Scientific Bi-*

ography 4: P.153 – 56.

8. 关于箭毒及分子模拟实践的宝贵资料, 参见 John Mann 的绝妙著作 *Murder, Magic, and Medicine* (Oxford: Oxford University Press, 1992)

第二章 该怎么告诉你?

12. 它怎么会是那样的?

1. 参见 E.Garfield, *Essays of an Information Scientist* (Philadelphia: ISI <Institute of Scientific Information> Press, 1981), pp.394 – 400.

2. 参见 S.Shapin, “Pump and Circumstance,” *Social Studies of Science* 14 (1984): 487; P.Dear, “Totius – in Verba—Rhetoric and Authority in the Early Royal Society,” *Isis* 76 (1985): 145; and F.L.Holmes, “Scientific Writing and Scientific Disaover,” *Isis* 78 (1987): 220 – 35.

3. 讨论科学写作的演化, 见 B.Coleman, “Science Writing: Too Good to Be True?” *New York Times Book Review*, September 27, 1987, p.1; 亦见 R.Wallsgrove, “Selling Science in the Seventeenth Century,” *New Scientist* (December 24 – 31, 1987): 55.

13. 表面之下

1. 短语取自 J.Ziman, *Reliable Knowledge* (Cambridge: Cambridge University Press, 1978). 关于科学是什么, 科学应该是什么, 讲得好, 讲得更富人情味的书, 似乎只此一本。

2. David Locke, *Science as Writing* (New Haven: Yale University Press,

1993) .

3.J.Derrida, 在其论文 “Signature Event Context,” in *Margins of Philosophy*, trans.A.Bass (Chicago: University of Chicago Press, 1982), 307 – 30; 原以 *Marges de la philosophie* 发表 (Paris: Editions de Minuit, 1972), pp.365 – 93.

4.L.F.Fieser and M.Fieser, *Style Guide for Chemists* (New York: Reinhold, 1960) .

5.P.B.Medawar, “Is the Scientific Paper Fraudulent?” *Saturday Review*, August 1, 1964, pp.42 – 43, 这里仍然坚持: 科学论文的死板格式会把新发现的结果错误地表达出来。

14. 化学的符号学

1. 关于现代文学理论的基础, 见 T.Eagleton, *Literary Theory* (Minneapolis: University of Minnesota Press; 1983) .

2.C.F.von Weizsäcker, *Die Einheit der Nature* (Munich: DTV, 1974), p.61.

3.Antoine – Laurent Lavoisier, *Elements of Chemistry*, trans.Robert Kerr (New York: Dover, 1965), p.xiii.

4.Lavoisier, *Elements of Chemistry*, p.xiv.

5.B.L.Worf, “Languages and Logic,” in J.B.Carroll, ed., *Language, Thought, and Reality* (Cambridge: MIT Press, 1956), p, 236.

6.Pierre Laszlo, *La parole des choses* (Paris: Hermann, 1993) .

7.N.J.Turro, “Geometric and Topological Thinking in Organic Chemistry,” *Angewandte Chemie* 98 (1986): 872, and *Angewandte Chemie* (International Edition in English) 25 (1986): 882, 后者介绍有机化学中几何和拓扑信息处理的内容。

15. 那个分子像什么?

1. Roland Barthes, *The Empire of signs*, trans. Richard Howard (New York: Hill and Wang, 1982); from *L'empire des signes* (Geneva: Skira, 1980).

2. 不真实。当然,在实际上我们所说的是操纵工具的人,这个人又是被其他的人控制的——更不用说这最后的人又是被其他的人和工具所左右的了。感谢 Dennis Underwood 及 Don Boyd 提供图 38-41。

3. 关于化学中如何应用模型的方法学讨论,见 C.J.Suckling, K.E.-Suckling, and C.W.Suckling, *Chemistry through Models* (Cambridge: Cambridge University Press, 1978); C.Trindle, "The Hierarchy of Models in Chemistry," *Croatica chemica Acta* 57 (1984): 1 231; J.Tomasi, "Models and Modeling in Theoretical chemistry," *Journal of Molecular Structure* (Theochem) 48 (1988): 273-92. 关于许多模型的意义,见趣味评论。作者 N.Goodman, in *Languages of Art*, 2d ed. (Indianapolis: Hackeff, 1976), p.171.

4. 有多种方法观察分子的结构,当然这对化学工作者来说,是众所周知的了。这里我没有介绍什么新东西。参考 G.Ourisson, *L'Actualité Chimique* (January-February 1986): 41 及著名的修订版书 *The Machinery of Life* (New York: Springer, 1993). 作者 David S. Goodsell.

16. 表示和现实

1. H.Mizes, S.Park, W.A.Harrison, "Multiple - Tip Interpretation of Anomalous Scanning - Tunneling - Microscopy Images of Layered Materials," *Physical Review B* 36 (1977): 4491; G.Binnig, H.Fuchs, Ch.Gerber, H.Rohrer, E.stoll and E.Tosatti, "Energy - Dependent State - Density Corrugation of a Graphite Surface as Seen by Scanning Tunneling Microscopy," *Europhysics Letters*

1 (1986): 32. 关于 STM 可以看到什么。不能看到什么的一般讨论参见 Roald Hoffmann, "Now for the First Time, You Can See Atoms," *American Scientist* 81 (1993): 11 - 12.

2. 此事实际上尚未透彻了解。Andrei Tchougreeff 和 Roald Hoffmann, Myung-Hwan Whangbo, S.N. Magonov, 以及他们的合作者提出了相关的理论。因此, 我的说法是有许多充分的理由……

3. 这张照片复制自 J.Vouvé, J.Brunet, P.Vidal, J.Marsal, *Lascaux en Périgord Noir* (Périgeux: Pierre Fanlac, 1982), p.31.

4. 关于 Hockney 的新立体人物透视法, 见 David Hockney, *Camera-works* (New York: Knopf, 1984) .

17. 斗 争

1. C.Heller 的卡通复制自 R.Hoffmann 的 "Under the Surface of the Chemical Article," *Angewandte Chemie* 100 (1988): 1 653 - 63; *Angewandte Chemie* (Int.Ed.Eng.) 27 (1988): 1 593 - 1 602.

2. 关于多马克的发现的背景, 见 John E.Lesch, "Chemistry and Biomedicine in an Industrial Setting: The Invention of the Sulfa Drugs," in Seymour H.Mauskopf, ed., *Chemical Sciences in the Modern World*, pp.158 - 215 (Philadelphia: University of Pennsylvania Press, 1993) .

就在多马克的论文发表后的几个月内, 法国的一个小组发现, 较简单的对氨基苯磺酰胺, 其活性和较复杂的百浪多息(磺胺药物)分子相同。但对氨基苯磺酰胺没有专利保护, 因为它的合成及抗菌性能早先已发表过了。据推测, IG Farbenindustrie 公司知道这一点, 但一直推迟到另一个可专利的替代产品, 百浪多息, 能制造出来时再发表: James Le Fanu ("What Stopped the Magic Bullet?" *New Scientist* [July 18, 1985]) . 为做到公正起见, 可以说我尚未见到这个理论的证明。

第三章 制造分子

19. 创造与发现

1. J. Davy, *Fragmentary Remains, Literary and Scientific, of Sir Humphry Davy* (London: Churchill, 1858), p.14, David Knight 在他的传记文学中写到 Davy, *Humphry Davy: Science and Power* (London: Blackwell, 1993). 参见这本书的评论, 作者 Oliver Sacks, in the *New York Review of Books*, November 4, 1993, p.50.

2. 对还原主义的争论, 见 S. Weinberg, "Newtonianism, Reductionism, and the Art of Congressional Testimony," *Nature* 330 (1987): 433, Weinberg 及 E. Mayr 之间为此进行的通讯见 *Nature* 331 (1988): 475.

3. J. Gleick, *Genius* (New York: Vintage, 1993), p.437. 感谢 Alan Lightman, 把他对 Gleick 的书评中的这段话告诉我。见 *New York Review of Books*, December 17, 1992.

4. Johann Wolfgang von Goethe, *Elective Affinities*, trans. R. J. Hollingdale (Harmondsworth: Penguin, 1971), p.53. 如译者所述, 英文漏掉了德文双关语 "Scheidung" (离婚) 及 "Scheidekünstler" (对分析化学家的传统称呼)。

5. 这段上下文见 G. Stent, "Prematurity and Uniqueness in Scientific Discovery," *Scientific American* 227 (December 1972): 84 - 93. and G. Stent, "Meaning in Art and Science," *Engineering and Science* (California Institute of Technology, September 1985): 9 - 18.

6. 此处对美妙的化学只作了粗略的讨论, 主要文献见 A. R. Battersby and E. McDonald, "Origin of the Pigments of Life: The Type - III Problem in Por-

phyrin Biosynthesis," *Accounts of Chemical Research* 12 (1979): 14; A.R. Battersby, "Biosynthetic and Synthetic Studies on the Pigments of Life," *Pure and Applied Chemistry* 61 (1989): 337, and "How Nature Builds the Pigments of Life," *Pure and Applied Chemistry* 65 (1993): 1113-22; L. Milgrim, "the Assault on B₁₂" *New Scientist* (September 11, 1993): 39-44.

7. M. Berthelot, *Chimie organique fondée sur la synthèse* (Paris: Mallet-Bachelier, 1860), vol. 2. 见 J. - P. Malrieu, "Du dévoilement au design," *L'Actualité Chimique* 3 (1987): ix; A. F. Bochkov and V. A. Smit, *Organicheskii Sintez* (Moscow: Nauka, 1987).

8. Primo Levi, *The Monkey's Wrench* (New York: Simon & Schuster, 1986); 原以 *La Chiave a Stella* 发明 (Turin: Guilio Einaudi editore s.p.a., 1978).

9. David P. Billington, "In Defence of Engineers," *Wilson Quarterly* 10, no. 1 (1986): 89.

10. Baruch S. Blumberg 强调了幻想在模范建筑中的作用, "The Making of a Medical Television Documentary," *American Medical Writers Association Journal* 4, no. 2 (1989): 19-25.

11. 讨论科学中的模拟有许多文章, 特别是 R. R. Hoffmann 的 "Some Implications of Metaphor for Philosophy and Psychology of Science," in R. Dirvan and W. Paprotte, eds., *The Ubiquity of Metaphor* (Amsterdam: John Benjamin, 1985).

12. Wallace Stevens, *The Palm at the End of the Mind: Selected Poems and a play* (New York: Vintage, 1971), pp. 166-68.

13. Mary Reppy, 私人通信。

14. Eliseo Vivas, *Creation and Discovery* (Chicago: Henry Regnery, 1955), p. 137.

15. 同上, P. xiii.

16. Richard Moore, "Poetry and Madness," *Chronicles* 58 (1991): 57.

17. Roald Hoffmann, "The Devil Teaches Thermodynamics," in *The Metam-*

ict State (Orlando: University of Central Florida Press, 1987), p.3.

20. 赞美合成

1. 在 J. - P. Malrieu 的文章 “Du dévoilement au design” 中, 讨论了化学的特殊作用, 化学与物理学内容的对照, 以及与艺术和工程的相似处。他创造了一个特殊的字 *technopoïese* 描绘化学。

2. H. H. Claassen, H. Selig, J. G. Malm, “Xenon Tetrafluoride,” *Journal of the American Chemical Society* 84 (1964): 3 593.

3. N. D. Bartlett, “Xenon Hexafluoroplatinate (V) $\text{Xe}^+ [\text{PtF}_6]^-$,” *Proceedings of the Chemical Society* (1962): 218.

4. L. Malatesta, L. Naldini, G. Simonetta, and F. Cariati, “Triphenylphosphine - Gold (0) / (Gold (I) Compounds,” *Coordination Chemistry Reviews* 1 (1966): 255; V. G. Albano, P. L. Bellon, M. Manassero, and M. Sansoni, “Intermetallic Pattern in Metal - Atom Clusters,” *Chemical Communications* (1970): 1 210; F. Cariati and L. Naldini, “Trianionoeptakis (triarylphosphine) undecagold,” *Inorganica Chimica Acta* 5 (1971): 172 - 74. 揭示 Au_{11} 簇的关键性晶体结构, 是硫氰酸盐衍生物的结构: M. McPartlin, R. Mason, and L. Malatesta, “Novel Cluster Complexes of Gold (0) - Gold (I),” *chemical communications* (1969): 334.

5. 对工业与大学中化学的价值分析, 见 G. S. Hammond, “The Three Faces of Chemistry,” *Chemtech* (1987): 140 - 43.

21. 立方烷及其制造艺术

1. P. E. Eaton and T. W. Cole, Jr., “Cubane,” *Journal of the American Chemical Society* 86 (1964): 3 157 - 58. 图 21.1 经修改 .Copyright© 1964

American Chemical Society.

2. J. W. Cornforth, "The Trouble with Synthesis," *Australian Journal of Chemistry* 46 (1993): 159.

3. R. B. Woodward, "Synthesis," in A. R. Todd, ed., *Perspectives in Organic Chemistry* (New York: Interscience, 1956), p. 155.

4. E. J. Corey, "General Methods for the Construction of Complex Molecules," *Pure and Applied Chemistry* 14 (1967): 30.

5. 一篇有名的关于合成问题的精辟论述, 见 Cornforth, "The Trouble with Synthesis." 亦见 R. Hoffmann, "How Should Chemists Think?" *Scientific American* 268 (1993): 66 - 73.

23. 自然的和非自然的

1. Igor Stravinsky, *The Poetics of Music* (Cambridge: Harvard University Press, 1956), p. 29.

2. 亦见 Hubert Markl, "Die Natürlichkeit der Chemie," in Jürgen Mittelstrass and Günter Stock, eds., *Chemie und Geisteswissenschaften* (Berlin: Akademie Verlag, 1992), pp. 139 - 57.

3. 合成尿素的荣誉通常归之于维勒, 但 Douglas McKie 令人信服的论文说明, Wöhler 的合成让人怀疑, D. McKie, "Wöhler's 'Synthetic' Urea and the Rejection of Vitalism: A Chemical Legend," *Nature* 153 (1944): 608 - 9.

25. 为什么喜欢自然的?

1. P. I. Tchaikovsky, *Complete Works*, vol. 41 ed. A. Dmitriev (Moscow: Government Musical Publishing House, 1950), p. 198.

2. Jean – Paul Malrieu, letter to Roald Hoffmann, December 1, 1993.
3. 见 Edward O. Wilson, *Biophilia: The Human Bond with Other Species* (Cambridge: Harvard University Press, 1984); and Edward O. Wilson and Stephen R. Kellert, eds., *The Biophilia Hypothesis* (Washington, D.C.: Island Press/Shearwater Books, 1993), esp. the chapter by Stephen Kellert. Jared Diamond 对后一卷的贡献, 在于使我们对生物自卫假说的那种自然倾向更为理智。
4. Laura Wood, 私人通信。
5. 摘自 “Singling & Doubling Together,” in A. R. Ammons, *Selected Poems*, expanded ed. (New York: Norton, 1986) pp. 114 – 15.

第四章 毛病出在何时?

27. 沙力多迈

1. Phillip Knightley, Harold Evans, Elaine Potter, and Marjorie Wallace, *Suffer the children: The Story of Thalidomide* (New York: Viking, 1979) .
2. Sjöström and Nilsson, *Thalidomide*, pp. 124 – 25.
3. Sjöström and Nilsson, *Thalidomide*, pp. 96 – 97.
4. Knightley et al., *Suffer the Children*, p. 47.
5. Ethel Roskies, *Abnormality and Normality: The Mothering of Thalidomide Children* (Ithaca, N.Y.: Cornell University Press, 1972), p. 2
6. Francisco Goya's *Mother Showing Her Deformed Child to Two Women*, in *The Black Border Album* (1803 – 1812), no. 23; in Pierre Gassier, *Francisco Goya: The Complete Albums* (New York: Praeger, 1973), p. 182.
7. 见 Sjöström and Nilsson, *Thalidomide*; Knightley et al., *Suffer the Chil-*

dren; and Harvey Teff and Colin Munro, *Thalidomide: The Legal Aftermath* (Westmead, U.K.: Saxon House, 1976) 时至今日, 沙力多迈仍在一些国家用于治疗麻风病。尽管加强预防, 仍然在巴西导致了新一轮胎儿畸形案。“Talidomida é distribuída sem bula em BF,” *O Estado de S. Paulo*, May 5, 1994, p.3; “Descobertas mais 24 Vltimas da Talidomida,” *ibid*, May 20, 1994, P.A13.

8. Sjöström and Nilsson, *Thalidomide*, p.176. 在本书中药物公司的名字拼成 “Chaz - Pfizer.”

9. W. Lenz in J. M. Robson, F. M. Sullivan, and R. L. Smith, eds., *Symposium on Embryopathic Activity of Drugs* (London: J. and A. Churchill, (1965) .

10. 见 W. H. DeCamp, “The FDA Perspective on the Development of Stereoisomers,” *Chirality* 1 (1989): 2 - 6, 是一篇恰如其分的评论。早期的研究显示, 两个镜像体的致畸性一样: S. Fabro, R. L. Smith, R. T. Williams, “Toxicity and Teratogenicity of Optical Isomers of Thalidomide,” *Nature* 215 (1967): 296. 我要强调的对比结果见 G. Blaschke, H. P. Kraft, K. Fickentscher, F. Kohler, “Chromatographische Racemattrennung von Thalidomide und teratogene Wirkung der Enantiomere,” *Arzneimittelforschung* 29 (1979): 1 640 - 42. 亦见 W. Winter and E. Frankus, “Thalidomide Enantiomers,” *Lancet* 339, no. 8 789 (1992): 365.

11. McKean, Lock, and Howard - Lock, “Chirality in Antirheumatic Drugs,” pp. 1 565 - 68.

12. M. H. Browne, “Mirror - Image Chemistry Yielding New Products,” *New York Times*, August 3, 1991, p. C1; S. C. Stinson, “Chiral Drugs,” *Chemical and Engineering News* 70, no. 39 (September 28, 1992): 46 - 79; W. - A. Nugent, T. V. Rajan BaBu, M. J. Burk, “Beyond Nature’s Chiral Pool: Enantioselective Catalysis in Industry,” *Science* 259 (January 22, 1993): 479 - 83.

13. 这些数字来自 Technology Catalysts International Corp., 引用文献为 S. C. Stinson, “Market, Environmental Pressures Spur Change in Fine Chemicals Industry,” *Chemical and Engineering News* 72, no. 20 (May 16, 1994): 10 -

14.

14. Primo Levi, *The Periodic Table*, trans. Raymond Rosenthal (New York: Schocken, 1984), p.60.

28. 科学家的社会责任

1. S. Makonkawkeyoon, R. N. R. Limson - Pobre, A. L. Moreira, V. Schauf, and G. Kaplan, "Thalidomide Inhibits the Replication of Human Immunodeficiency Virus Type 1," *Proceedings of the National Academy of Science (USA)* 90 (1993): 5 974.

第五章 它究竟是怎样发生的?

29. 机 理

1. H. Okabe and J. R. McNesby, "Vacuum Ultraviolet Photolysis of Ethane: Molecular Detachment of Hydrogen," *Journal of Chemical Physics* 34 (1961): 668 - 69.

2. 见 K. R. Popper, *Conjectures and Reflections* (New York: Basic Books, 1962), *Objective Knowledge: An Evolutionary Approach* (Oxford: Clarendon Press, 1972), and *The Logic of Scientific Discovery* (New York: Harper and Row, 1965) .

3. 关于伪造问题见 Lewis Wolpert, *The Unnatural Nature of Science* (Cambridge: Harvard University Press, 1993), pp.94 - 100.

30. 沙里利综合症

1. T.S. Eliot, *Murder in the Cathedral*, part 1 (New York: Harcourt Brace and World, 1963), p.44.

2. Lewis Wolpert 表示了类似的观点, "Science's Negative Public Image - A Puzzling and Dissatisfying Matter," *The Scientist* (June 14, 1993): 11. 亦见 Wolpert, *The Unnatural Nature of Science*, p.89.

3. Peter Shaffer, *Amadeus* (New York: Harper and Row, 1981) .

4. A.S. Pushkin, *Mozart and Salieri*, trans. Antony Wood (London: Angel, 1982) .

5. 不容易让人从神话中解脱出来。Stanley Sadie's *The New Grove Mozart* (New York: Norton, 1983) and Wolfgang Hildesheimer's *Mozart*, trans. Marion Faber (New York: Farrar Straus Giroux, 1982) . 以上是两本优秀的传记。William Stafford 的 *The Mozart Myths* (Stanford, Calif.: Stanford University Press, 1991) 说道: "如果有完人的话, 莫扎特也不是一个完人。他的信证明, 他可能是个暴躁的势利小人, 很刻薄, 是个说谎者。" (p.140)。在莫扎特给表妹 Maria Anna Thekla Mozart 的爱情信中, 他的胡言乱语引来不少笑话。

感谢 Neal Zaslaw 向我推荐这些文献。

6. P. Feyerabend, *Against Method: Outline of an Anarchist Theory of Knowledge* (London: Verso, 1978) .

31. 静止和运动

1. Daniel Bernoulli, 在他 1738 年的论文 (*Hydrodynamica sive de viribus et motibus fluidorum Commentarii*) 中就注意到这一理论的某些基础内容。这

一点我受到 Edgar Heilbronner 的提醒。Heilbronner 是从前的 Basler, 像 Bernoulli 一样。

2. 你若想知道大蒜和洋葱的材料, 见 Eric Block, "The Organosulfur Chemistry of the Genus *Allium* - Implications for the Organic Chemistry of Sulfur." *Angewandte Chemie* 104 (1992): 1 158; *Angewandte Chemie* (Int. Ed. Engl.) 31. (1992): 1 135 - 78. 感谢 Block 与我的讨论。

为了计算碰撞之间的距离和平均碰撞数, 需要估计分子的有效大小——碰撞直径。通常借助于测定一个分子的速率加以估计。但缺乏这样的大蒜分子信息。所以我们, W. Shirley 博士和我, 以 CAChe 模拟体系优选了二烯丙基二硫化物的几何结构。根据结果估计, 那个分子的近似直径是 8 Å。

3. Edgar Heilbronner, 私人通信。

4. R. C. Miller and P. Kusch, "Velocity Distributions in Potassium and Thallium Atomic Beams," *Physical Review* 99 (1955): 1 314 - 21. 早先的实验用的不是分子, 而是钾和铊的原子。

32. 平衡及其扰动

1. 关于化学反应的动力, 见 P. W. Atkins, *Atoms, Electrons and Change* (New York: Scientific American Library, 1991) .

2. 现在所用的催化剂是掺有氧化硅、氧化铝和 KOH 的氧化铁。

第六章 一位化学巨匠

33. 弗立茨·哈伯

1. 最近,以德文刚刚出版了 Haber 的正式传记: Dietrich Stoltzenberg, *Fritz Haber: Chemiker, Nobelpreisträger, Deutscher, Jude* (Weinheim: VCH, 1994), 感谢 Peter Göltz, 在发表之前就读到这本传记的一节。早先有过一本 Morris Goran 写的传记, *The Story of Fritz Haber* (Norman: University of Oklahoma Press, 1967). Herman Heinz Wille 也写过 Haber 生活的小说, *Der Januskopf* (Berlin: Buch Club 65, 1970). Richard Willstätter 的自传, *From My Life* (New York: W.A. Benjamin, 1965) 中也有一章写 Haber. Haber 的科学成果在 J.E. Coates 所做的纪念讲座中被完美地评述过。收于 *Journal of the Chemical Society* (1939): 1 645.

他是位挺立在骚乱年代的杰出化学家。关于他的生活最有见地的分析,是他的教子、著名的欧洲史学者 (Fritz Stern) 的大作, *Dreams and Delusions* (New York: Knopf, 1987), pp.51 - 76.

2. Karl Friedrich Bonhoeffer, in *Chemiker Zeitung* 58 (1934). Stern 注解道 (*Dreams and Delusions*, p.294): “在 1934 年,能发表一位犹太化学家的讣告,是勇气的表现,是 Bonhoeffer 及其整个家庭特有的顽强。在纳粹的铁蹄下历尽残虐,他们威武不屈。”

3. Stern, *Dreams and Delusions*, pp.55 - 56.

4. Goran, *The Story of Fritz Haber*, p.23.

5. Carl Bosch 的详情见 George B. Kauffman, “Two High - Pressure Nobelists,” *Today's Chemist* 3, no.4 (1990): 20 - 21.

6. L.F. Haber, *The Poisonous Cloud* (Oxford: Clarendon Press, 1986),

p.21.

7. Haber, *The Poisonous Cloud*, p.27.

8. 同上, P.34.

9. 同上, P.244.

10. Wilfred Owen, "Ducle et Decorum Est," in Alexander W. Allison et al., eds, *The Norton Anthology of Poetry*, 3d ed. (New York: Norton, 1983), p. 1 037.

11. Haber, *The Poisonous Cloud*, p.242.

12. Mary Reppy 所提的一个有趣问题, 是化学家对化学战似乎没有物理学家对原子弹的那种负疚感。为什么? Reppy 提出三个原因: (1) 化学武器使用的早, 人们忘记了它; (2) 化学武器名义上是非法的; (3) 毒气的出现, 对化学不像曼哈顿计划对物理学那样, 是一种恩惠与鸿运 (M. Reppy, 私人通信)。

13. R. M. MacLeod, "Gold from the Sea: Archibald Liversidge, F.R.S., and the 'Chemical Prospectors': 1870 - 1970," *Ambix* 35, no.2 (1988): 53 - 64.

14. MacLeod, "Gold from the Sea," p.59. Haber 的引言取自 F. Haber, "Das Gold im Meerwasser," *Zeitschrift für Angewandte chemie* 40 (1927): 303 - 14.

15. Stern, *Dreams and Delusions*, p.73. Einstein (爱因斯坦) 的语录摘自他给 Haber 的信: May 19, 1933 (Einstein Papers, Boston) .

16. 摘录自 Haber 呈给纳粹科学、艺术和教育部长的辞职信。日期: April 30, 1933 (在 Willstätter 的 *From My Life* 中, p.289 全文引述)。

17. Stern, *Dreams and Delusions*, p.74. 其中引了普朗克档案中的一封信。

第七章 化学中的魔法

34. 催化剂

1. Richard Zare, Stanford University, 私人通信。
2. Goethe, *Elective Affinities*, pp.33 – 34.
3. *New York Times Magazine*, November 28, 1993. 化学家对广告辞颇不认可, 因为催化剂并不是打乱平衡。它的效应, 确切些说, 是加速平衡的到达。

35. 三种效力

1. 论证我们可以再做些什么, 要多大代价, 请见 J.G.Calvert, J.B. Heywood, R.F.Sawyer, and J.H.Seinfeld, "Achieving Acceptable Air Quality: Some Reflections on Controlling Vehicle Emissions," *Science* 261 (July 2, 1993): 37 – 45.

2. 这里所用的材料引自一篇评论: "Why Rhodium in Automotive Three Ways Catalysts?" *Catalysis Reviews: Science and Engineering* 36, no.3 (1994): 433 – 57. 作者 M.shelef and G.W.Graham. 亦见 J.T.Kummer, "Use of Nobel Metals in Automobile Exhaust Catalysts," *Journal of Physical Chemistry* 90 (1986): 4 747 – 52.

3. Shelef and Graham, "Why Rhodium in Automotive Three-way Catalysts?" p.437.

4. 这些数字来源于 *Platinum 1994* (London: Johnson – Matthey, 1994).

5. T. R. Ward, R. Hoffmann, and M. Shelef, "Coupling Nitrosyls as the First Step in the Reduction of NO on Metal Surfaces: The Special Role of Rhodium," *Surface Science* 289 (1993): 85 – 99.

6. M. Shelef, "Unanticipated Benefits of Automotive Emission Control: Reduction in Fatalities by Motor Vehicle Exhaust Gas," *Science of the Total Environment* 146 – 47 (1994): 93 – 101.

7. D. Lester and R. V. Clark, "Toxicity of Car Exhaust and the Opportunity for Suicide: Comparison Between Britain and the United States," *Journal of Epidemiology and Community Health* 41 (1987): 117 – 20.

36. 羧肽酶

1. 羧肽酶的化学与结构, 见 Stryer, *Biochemistry*, pp. 215 – 20.

2. D. Kahne and W. C. Still, "Hydrolysis of a Peptide Bond in Neutral Water," *Journal of American Chemical Society* 110 (1988): 7 529 – 34.

3. W. N. Lipscomb, "Structure and Catalysis of Enzymes," *Annual Reviews of Biochemistry* 52 (1983): 17 – 34; D. W. Christianson and W. N. Lipscomb, "Carboxy peptidase A," *Accounts of Chemical Research* 22 (1989): 62 – 69.

4. D. E. Koshland, Jr., "Protein Shape and Biological Control," *Scientific American* 229, no. 4 (1973): 52 – 64.

5. Stryer, *Biochemistry*, p. 220 (原稿中的重点)。

6. Mircea Eliade, *The Forge and the Crucible*, trans. Stephen Corrin (New York: Harper and Row, 1962; 2d ed., Chicago: University of Chicago Press, 1978) .

37. 泰尔紫、大青和靛青

1. 本章许多讨论材料取自 E. Spanier, ed., *The Royal Purple and the*

Biblical Blue, Argaman and Tekhelet: The Study of chief Rabbi Dr. Isaac Herzog on the Dye Industries in Ancient Israel and Recent Scientific Contributions (Jerusalem: Keter Publishing, 1987). 古代蓝紫染料的近代报告, 见 P.E. McGovern and R.H. Michel, "Royal Purple Dye: The Chemical Reconstruction of the Ancient Mediterranean Industry," *Accounts of Chemical Research* 23 (1990): 152 - 58.

2. Gösta Sandberg, *Indigo Textiles* (Asheville, N.C.: Lark Books, 1989) 感谢 Sandberg 教授, 让我从他的藏书中复制图 37.2 (上) 和图 37.3。他藏有许多绝妙的织物。

3. 感谢 Heidelberg 的 W. Rauh 教授、博士, 他提供给我一幅大青照片, 图 37.2 下。

4. R.M. Smith, J.J. Brophy, G.W.K. Cavill and N.W. Davies, "Iridodials and Nepetalactone in Defensive Secretion of the Coconut Stick Insects, *Graeffea crouni*," *Journal of Chemical Ecology* 5 (1979): 727; T. Eisner, "Catnip: Its Raison d' Etre," *Science* 146 (December 4, 1964): 1318 - 20; T. Eisner, D.F. Wiemer, L.W. Haynes, and J. Meinwald, "Lucibufagins: Defensive Steroid from the Fireflies *photinus ignitus* and *P. marginellus* (Coleoptera: Lampyridae)," *Proceedings of the National Academy of Science (USA)* 75 (1978): 905 - 8; K. Nakanishi, T. Goto S. Itô, S. Natori, and S. Nozoe, eds., *Natural Products Chemistry*, vol. 1 (Tokyo: Kodansha, 1974), pp. 469 - 75.

第八章 价值、伤害和民主

38. 化学与工业

1. 合成染料工业的起源历史, 见 A.S.Travis, *The Rainbow Makers* (Bethlehem: Lehigh University Press, 1993) .

2. M.L.Dertouzos, Richard K.Lester, R.M.Solow, and the MIT Commission on Industrial Productivity, eds., *Made in America: Regaining the Productive Edge* (Cambridge: MIT Press, 1989), p.7. 图 38.3 改画自此文献, ©The Massachusetts Institute of Technology.

39. 雅 典

1. 讨论雅典的民主, 见 J.M.Moore, *Aristotle and Xenophon on Democracy and Oligarchy* (Berkeley: University of California Press, 1986): Aristotle, *The Athenian Constitution*, trans.P.J.Rhodes (Harmondsworth: Penguin, 1984); and Mogens H.Hansen, “Was Athens a Democracy?” *Det Kongelige Danske Videnskabernes Selskab, Historisk filosofiske Meddelelser* 59 (1989): 2 – 47. 感谢 Lynne S.Abel 教授, 向我介绍这些资料。

41. 环境的忧虑

1. 关于 Alar 争论的对比评论, 见 Bradford H.Sewell, Robin M.Whyatt,

Janet Hathaway, and Lawrie Mott, *Intolerable Risk: Pesticides in Our Children's Food* (New York: Natural Resources Defense Council, February 27, 1989); and Joseph D. Rosen, "Much Ado About Alar," *Issues in Science and Technology* (Fall 1990): 85 - 90. 亦见 Eliot Marshall, "A is for Apple, Alar, and Alarmist?" *Science* 254 (October 4, 1991): 20 - 21; E.M. Whelan, *Toxic Terror: The Truth Behind the Cancer Scares*, 2d ed. (Buffalo, N.Y.: Prometheus, 1993); and K.R. Foster, D.E. Bernstein, P.W. Huber, eds., *Phantom Risks: Scientific Inference and the Law* (Cambridge: MIT Press, 1993) .

42. 古典民主中的科学与技术

1. Thucydides, *The Peloponnesian War*, trans. John H. Finley, Jr. (New York: Modern Library, 1942), p.105.

2. 见 John F. Healy, *Mining and Metallurgy in the Greek and Roman World* (New York: Thames and Hudson, 1978) 及参考文献。感谢 Peter Gaspar 向我介绍这篇有价值的文献。

3. 我读了 I.F. Stone 对 Socrates 罪行的辩护, 认为他应该支持“事件中的雅典一方, 以减轻城市的罪恶, 并由此洗刷审判留给民主和雅典的耻辱。” (I.F. Stone, *The Trial of Socrates* [New York: Little, Brown, 1988]) . Stone 是我的主角之一。他的故事重现了昔日的雅典。但这个故事不能令我信服。

44. 环境忧虑的对策

1. Philip H. Abelson, "Toxic Terror: Phantom Risk," *Science* 261 (July 23, 1993): 407.

2. 风险的评价与判别, 见 Paul Slovic, "Perception of Risk," *Science*

236 (April 17, 1987): 280 - 85; and Milton Russell and Michael Gruber, "Risk Assessment in Environmental Policy - Making," *Science* 236 (April 17, 1987): 286 - 90. 亦见 Danniell Coleman, "Hidden Rules Often Distort Ideas of Risk," *New York Times*, February 1, 1994, p.C1.

3. Peter M. Sandman, "Risk Communication: Facing Public Outrage," *EPA Journal* (November 1987): 21 - 22. 与 Peter Sandman 的通信使我有所收益。

4. 同上。

5. Ann P. Kinzig and Robert H. Socolow, "Human Impacts on the Nitrogen Cycle," *Physics Today* 47 (November 1994): 24 - 31.

45. 化学、教育和民主

1. Jeremy Bernstein, 当代大科学作家之一, 提出了对我们这样的一般人进行科学教育的一些论点。他说到了文化上的无知, 技术上的无能, 以及我们素质要求的技术贫困。 *Cranks, Quarks and the Cosmos* (New York: Basic Books, 1993) .

第九章 双原子传奇

46. 各种打扮的 C_2

1. 关于化学和物理学前沿学科构成的简明论述, 见 Nye, *From Chemical Philosophy to Theoretical Chemistry*.

2. C_2 的位能曲线根据 P.P.Fougere and R.K.Nesbet 的结果绘制, "Electronic Structure of C_2 ," *Journal of Chemical Physics* 44 (1966): 285 - 98.

3. C_2 中的距离来自 K.P.Huber and G.Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure*, vol.4, *Constants of Diatomic Molecules* (Princeton: Van Nostrand Reinhold, 1979) .

4. R.E.LaPointe, P.T.Wolczanski, and J.F.Mitchell, "Carbon Monoxide Cleavage by $(\text{silox})_3\text{Ta}$ ($\text{silox} = t - \text{Bu}_3\text{SiO}^-$)," *Journal of the American Chemical Society* 108 (1986): 6 382 - 84. 这种简单的 $L_n\text{MCCML}_n$ 络合物不是惟一的。图 46.4 (左) 引自这一文献。Copyright©1986, American Chemical Society.

5. M.I.Bruce, M.R.Snow, E.R.T.Tiekink, and M.L.Williams, "The First Example of a Acetylide Dianion," *Journal of the Chemical Society, chemical Communications* (1986): 701 - 702. 亦见 C.J.Adams, M.I.Bruce, B.W.Skelton and A.H.White, "Construction of Unusual Metal Clusters Using Di-carbon (C_2) as a Collar," *ibid.* (1993): 446 - 50.

6. G.Longoni, A.Cerioti, R.Della Pergola, M.Manassero, M.Perego, G.Piro, and M.Sansoni, "Iron, Cobalt, and Nickel Carbide - Carbonyl Clusters by CO Scission," *Proceedings of the Royal Society of London*, ser.A, 308 (1982): 47 - 57.

7. A.Simon and E.Warkentin, " $\text{Gd}_{12}\text{C}_6\text{I}_{17}$ - A Compound with Condensed, C_2 - Containing Clusters," *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* 497 (1983): 79.

8. M.A.Barteau and R.J.Madix, "Acetylenic Complex Formation and Displacement via Acid - Base Reactions on Ag (110)," *Surface Science* 115 (1982): 355 - 81 (1982); P.A.Stevens, T.H.Upton, J.Stöhr, and R.J.Madix, "Chemisorption - Induced Changes in the X - Ray - Absorption Fine Structure of Adsorbed Species," *Physical Reviews Letters* 67 (1991): 1 653 - 56.

9. 根据 the National Research Council's Survey of Earned Doctorates (1991), Washington, D.C.

第十章 普遍的双重性

48. 遗 漏

1. 见托马斯库恩, 《必要的张力》(Chicago: University of Chicago Press, 1977), chap.9.

2. 同上, p.237.

3. Robert K. Merton, *On the shoulders of Giants: A Shandean Postscript* (New York: Harcourt Brace and World, 1965) .

4. E. Garfield, *Citation Indexing: Its Theory and Application in Science, Technology, and Humanities* (New York: Wiley, 1979) .

5. Robert G. Bergman, “Values in Science,” Toledo 大学的讲座, May 20, 1987, 及私人通信。以修订形式发表在 “Irreproducibility in the Scientific Literature: How Often Do Scientists Tell the Truth and Nothing But the Truth?” *Perspectives* 8, no.2 (1989): 2-3.

6. 这种双重性分布情况的讨论见 Ian Hacking, *Representing and Intervening* (Cambridge: Cambridge University Press, 1983) .

7. 见 Roald Hoffman and Shira Leibowitz, “Pure/Impure,” *New England Review* 16, no.1 (Winter 1994): 41-64.

8. 见 Gerald Holton, *Thematic Origins of Scientific Thought*, rev.ed. (Cambridge: Harvard University Press, 1988), esp. the introduction; Holton, *The Advancement of Science, and Its Burdens* (Cambridge: Cambridge University Press, 1986), esp. chap.1; Holton, “On the Role of The meta in Scientific Thought,” *Science* 188 (April 25, 1975): 328-34; G. Holton, *The Scientific Imagination: Case Studies* (Cambridge: Cambridge University Press, 1978),

chap.4; Holton, "Analisi/sintesi," in *Enciclopedia*, vol.1, Abaco - Astro - nomia (Turin: Einaudi, 1977), pp.3 - 33. 亦见 Robert K. Merton, "Thematic Analysis in Science: Notes on Holton's Concept," *Science* 188 (April 25, 1975): 335 - 38.

9. 对立和极性是分析事物的方法论。一些重要文献包括: Maura G. Flannery, "Biology Is Beautiful," *Perspectives in Biology and Medicine* 35, no.3 (1992): 422 - 35; 简单性与复杂性的讨论, 见 J.S. Fruton, *A Skeptical Biochemist* (Cambridge: Harvard University Press, 1992), chap.3; Keith Tayler, *The Logic of Limits* (Cambridge, U.K.: Haslingfield Press, 1992) .

Crystal Woodward 在一篇讨论 R.B. Woodward 的艺术和创作的文章中 (此文未发表), 列举了许多双重性, 诸如: 计划性/灵活性, 预见/突现, 理论/实验, 思想/实际, 定向合成/这位化学家的重要偶然发现。见 Crystal Woodward, "Art and Elegance in the Synthesis of Organic Compounds: Robert Burns Woodward," in Doris B. Wallace and Howard E. Gruber, eds., *Creative People at Work: Twelve Case Studies* (New York: Oxford University Press, 1989); Crystal Woodward, "Le rôle du plaisir esthétique ou l'art dans la chimie Organique dans l'oeuvre de R.B. Woodward," *L'Actualité Chimique* (December 1993): 63 - 70.

49. 恶魔的属性

1. 泡利的语录引自 Holton, *The Scientific Imagination*, pp.148 - 49.

2. 关于黑格尔的介绍, 见 F.C. Beiser, ed., *The Cambridge Companion to Hegel* (Cambridge: Cambridge University Press, 1993), esp. the chapter by Michael Forster, "Hegel's Dialectical Method," pp.130 - 70.

3. 有几种“多极论”认识方法, 其中比较有意思的是 Mallarmé 的多极认识论。他的理论是建立在反论基础上的。见 R.G. Cohn, *Modes of Art*, Stanford French and Italian Studies, no.1 (Saratoga, Calif: Anima Libri,

1975), esp. chap. 1.

4. Emily R. Grosholz, "Nature and Culture in *The Souls of Black Folk* and *The Quest of the Silver Fleece*," 即将出版。

5. Robert L. Stevenson, *Dr. Jekyll and Mr. Hyde, the Merry Men and Other Tales* (London, J.M. Dent, 1925), P.61. David Jones 的文章提醒我有这一篇文献。

6. Avner Treinin, "In Praise of Dualities," *Scopus* 40 (1990): 54 - 56.

7. Kathryn S. March, "Weaving, Writing, and Gender," *Man* (N.S.) 18 (1983): 729 - 44.

50. 化学课题的生命力

1. 在 Eliade, *The Forge and the Crucible* 中, 可以找到透视炼金术的精彩论文。

2. R.J. Hollingdale, 参考他翻译《亲和力》一书的前言, p.14. 亦见 Uwe Pöksen, *Deutsche Naturwissenschaftssprachen* (Tübingen: Narr, 1986), pp.97 - 125.

3. 炼金术的心理学意义, 见 C.G. Jung, *Psychology and Alchemy*, trans. R.F.C. Hull (London: Routledge, 1953). 对 Jung 的著作入门书, 见 Anthony Storr, *Jung* (New York: Routledge, 1991).

51. 半人半马卡戎

1. Robert Graves, *The Greek Myths* (Baltimore: Penguin, 1958), 151. g. 有人说, Cheiron 是 Nephele 和 Ixion (宙斯肋中的一根刺) 的后裔。文献同上, p.63. 这章中的神话故事取自这一材料。

2. Aeschylus, *Prometheus Bound*, trans. Edith Hamilton, in *Three Greek*

Plays (New York: Norton, 1975), p.115.

3. 同上, p.141.

4. 半人半马的深刻含义, 即把科学和艺术联系起来的尼采半人半马形象的解释, 参见 Richard Klein, "The *Mētis* of Centaurs," *Diacritics* (Summer 1986): 2 - 13.

致 谢

我和布鲁克海文(Brookhaven)国家实验室之间有一种特殊的联系。我读大学时,曾在那呆过一个夏天。在那儿建立一个关于 ^{11}C 的初级计算系统,带着一堆快速衰变的原子从科斯莫特朗(Cosmotron)骑车到化学系所在的那些小房舍——所有这些都令我难以忘怀。我虽然没能成为一名放射化学家,但我从吉姆·康明(Jim Cumming)和捷拉特·弗立得兰德(Gerliart Friedlander)那学到很多东西。是那个夏天带给我的兴奋与激动,让我摆脱了那些人文学科的诱惑,走上了化学之路。

33年后,我在布鲁克海文(Brookhaven)做了几场演讲。这次旧地重游带给我莫大的喜悦。我衷心感谢贝斯蒂·舒特兰(Betsy Sutherland)和培格兰(Pegram)演讲委员会的邀请和款待。哥伦比亚大学校报的卢根比尔(Ed Lugenbeel)及时把我的演讲以文字形式出版。他是位了不起的编辑。

这本书包含了先前已经出版过的一些章节和几处会上的讲话。关于化学中的表示问题,来自和皮埃尔·拉兹洛(Pierre Laszlo)极具价值的合作。曾发表在德国的“应用化学杂志”上。另外,还有一章选自与维维安·托伦斯(Vivian Torrence)合著的一本艺术/科学/文学相结合的书《想象中的化学》。有几页最先发表

在《美国科学家》我的“注解”专栏里。为此,我要特别感谢我的几位编辑米路尔·普瑞斯(Michelle Press),桑德拉·阿克曼(Sandra Ackerman)和布瑞安·海耶斯(Brian Hayes)。有一篇题为“自然的/非自然的”论文,出于它所带来的利益,埃米里·格鲁霍茨(Emily Grosholz)——这位诗人和极具眼光的哲学家,对它进行了完整的编辑。同时,我也向为我编辑整本书的罗伊·托马斯(Roy Thomas)致以我最诚挚的谢意。泰瑞莎·鲍娜(Teresa Bonner)为这本书的艺术设计做出了巨大的贡献。同她一起工作真是令人愉快的事。

我的一个最认真的读者,一个为我的手稿提出许多改进意见的人,她就是我的妻子伊娃·B·霍夫曼(Eva B. Hoffmann)。在本书的最后编著阶段,她仍然在陪伴帮助我。我衷心感谢她的关心和帮助。伊娃最重要的贡献,可能就是她帮我认识到那些提出环境危机的人,并不是在攻击化学或化学家。我们的环境,是我们所有人都需要深入、理智、热情思索的重要问题。

书中许多插图由珍·约根森(Jane Jorgensen)绘制。许多年来,她的图画为我的作品添光增色,使之更具价值。还有书中的照片,除非另有标明,都是由康奈尔大学摄影社提供。帕蒂西亚·佐丹奴(Patricia Giordano)对手稿的打印给予很大帮助。这本书的校订,是在纽约大学化学系度过的一个休假期间进行的。我要感谢那里的同事们对我的支持。我的研究小组帮助我进行了一种另外性质的研究工作。

康奈尔的玛丽·瑞派(Mary Reppy),以非常的理解力和责任心阅读了整本书,并提出了许多重要的建议。哥伦比亚大学出版社的读者,狄克·泽瑞(Dick Zare)(根据他的建议我在催化部分加了三节)。洛伦·格拉姆(Loren Graham),威廉·弗鲁特(William Frucht),劳拉·伍德(Laura Wood),罗伯特·夏皮罗(Robert

Shapiro), 罗伯特·默顿(Robert Merton)亦是如此。对于全书极具思想性的评论是由海宁·霍普(Henning Hopf)(书中有8节是依据他的建议编写), 皮埃尔·拉兹洛(Pierre Laszlo), 金-保尔·马琉(Jean-Paul Malrieu), 里昂耐·沙里姆(Lionel Salem), 阿兰·瑟文(Alain Sevin)及布瑞因·苏克利(Brian Sutcliffe)做出的。泰·贝里(Tadgh Begley), 保尔·休斯顿(Paul Houston), 威廉·N·里普斯科(William N. Lipscomb), 彼德·山曼(Peter Sandman)和贝恩·威顿(Ben Widon)对部分章节进行了评论。另外还有一些人向我提供了详细的资料或插图, 我在注释中都予以感谢。

这里我要特别提到几个人: 彼德·哥里茨(Peter Göltz)经常向我提供许多资料; 布鲁斯·格内(Bruce Ganem)常向我提供各种生物故事; 鲁伯特·斯特拉尔(Lubert Stryer)向我提供《生物化学》教科书; 埃赫·斯班尼(Ehud Spanier), 他的父母均来自我的出生的小镇, 是他让我了解了圣经蓝; 捷瑞·麦因瓦德(Jerry Meinwald)和汤姆·艾思内(Tom Eisner)坚持不懈地进行着振奋人心的研究, 我的好同事莫迪埃·西赖(Mordecai Shelet), 他使我对 NO_x 的还原产生了兴趣; 还有赖因·S·阿贝尔(Lynne S. Abel)引导我认知了希腊民主文学。

我要以此书献给我在哥伦比亚的老师们。我曾打算在3年内完成哥伦比亚大学的课程。在那3年, 我如饥似渴地汲取着那些课程中蕴含的惊人财富。这个世界展现给我更多的是人文科学, 而不是化学。之所以是这样, 是源于哥伦比亚大学的核心课程。现代文明和各类人文学科、艺术发展史和音乐课程, 对于我的思想也有影响。在哥伦比亚大学后来的一些课程中, 我有幸遇到了非同凡响的老师。他们把我带入了才智、文学、艺术和科学的世界。这些我将永远铭记在心, 并将此书献给他们。

译后记

我们感到很荣幸,能有机会把霍夫曼这位当代卓越化学家的科普著作介绍给中国的化学爱好者。

科教能够兴国,知识就是力量。化学是一个非常重要而广阔的天地。霍夫曼说,应当普及化学知识,消灭化学盲,实属高瞻远瞩之见。我们为能为普及化学知识而尽微薄之力而感到快慰。

因为译者才疏学浅,水平有限,恐不能将这位大家的深邃思想和音韵原汁原味地从英语再现为汉语,更难免错讹谬误出现。敬请海内外专家学者不吝指教,我们当感激不尽。

本书由李荣生、王经琳、李志仁、李浩宇、马宇秋、王志学、刘志前、张艳、商平翻译,李荣生校译。对编辑范春萍在本书翻译中给予的热情帮助表示感谢。

1997年6月1日

Images have been losslessly embedded. Information about the original file can be found in PDF attachments. Some stats (more in the PDF attachments):

```
{
  "filename": "XzEwMzkwOTk4LnppcA==",
  "filename_decoded": "_10390998.zip",
  "filesize": 28444490,
  "md5": "864814051a73d270a998b4a57fc4382c",
  "header_md5": "ba6e8f634164d3acbb7a0bf0cf9da883",
  "sha1": "224ecc75468c92d73400ce7b27426546d10bd252",
  "sha256": "41953b7c6128276711485d39cd474e8769480f056e85ec761d5c5e13e29e622b",
  "crc32": 3714483366,
  "zip_password": "wcpfxk&^TDwcpfxk",
  "uncompressed_size": 31793035,
  "pdg_dir_name": "",
  "pdg_main_pages_found": 272,
  "pdg_main_pages_max": 272,
  "total_pages": 304,
  "total_pixels": 1191184768,
  "pdf_generation_missing_pages": false
}
```