



有机化学

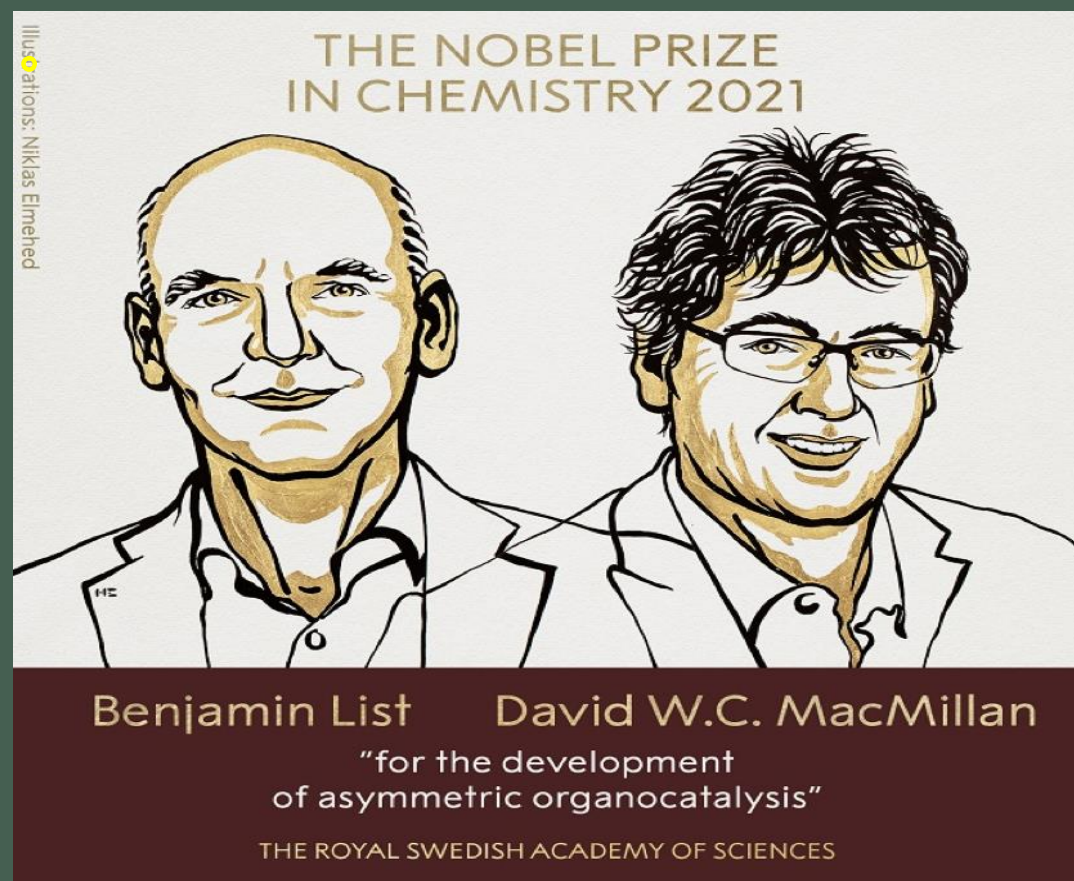
Organic Chemistry

2021诺贝尔化学奖

2021年诺贝尔化学奖授予德国马普所煤炭研究所本杰明·利斯特（Benjamin List）和美国普林斯顿大学化学系教授大卫·W.C. 麦克米兰（David W.C. MacMillan），以表彰他们对“不对称有机催化做出的贡献”

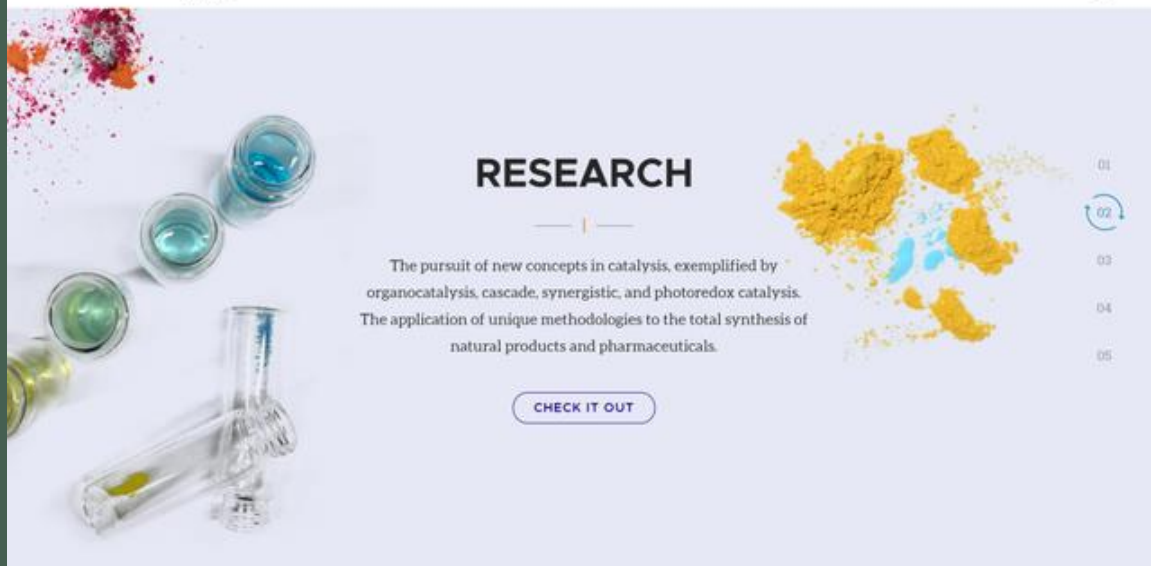
Benjamin List 和 David MacMillan 因开发出一种精确的分子构建新工具：“有机催化剂”并将其用于不对称催化领域而获得 2021 年诺贝尔化学奖。这对药物研究以及精细化学品产生了巨大影响，并且已经极大地造福于人类。”

2021年诺贝尔化学奖 解读 | 化学空间 Chem-Station





THE MACMILLAN
group



RESEARCH

The pursuit of new concepts in catalysis, exemplified by organocatalysis, cascade, synergistic, and photoredox catalysis. The application of unique methodologies to the total synthesis of natural products and pharmaceuticals.

CHECK IT OUT



The Nobel Prize 
@NobelPrize



Greetings from Amsterdam!

New chemistry laureate Benjamin List sent us this selfie of him and his wife Dr Sabine List on holiday right after they found out the news about his [#NobelPrize](#).

Stay tuned for our interview with him coming soon!



上页

下页

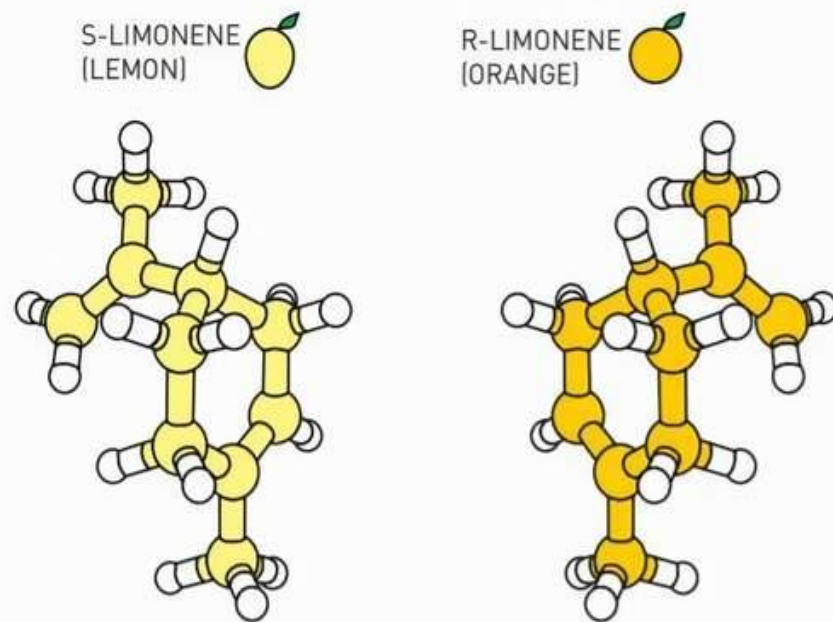
节首

节尾

不对称有机催化将分子结构搭建能力提升到了一个全新的水平。它不仅使化学更加环保，而且使生产不对称分子变得更加容易。

在化学构造过程中，经常会出现这样一种情况：两个分子可以形成，就像我们的手一样，互为镜像。化学家通常只是想要一个这样的镜像，特别是在生产药品的时候，但一直很难找到有效的方法来做这一点。List和Macmillan提出的概念——不对称有机催化——既简单又精彩。

柠檬烯



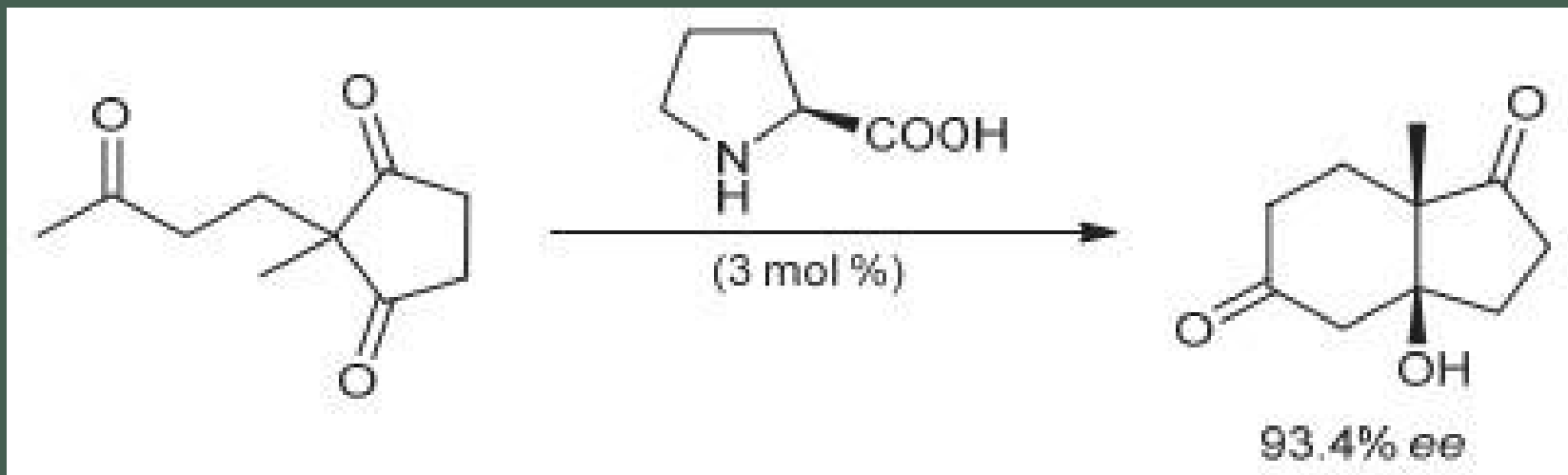
左边柠檬味，右边橘子味



如果不用“手性专一”的原料，而改用“手性专一”的催化剂来实现“手性专一”分子的合成。催化剂不被化学反应所消耗，从而帮助人们源源不断的获得所需产物。诺贝尔化学委员会主席 Johan Åqvist 表示，“（有机）催化这个概念既简单又巧妙，很多人都想知道为什么我们没有早点想到它。”

2000年之前发现的所有催化剂都属于两类：金属，酶。

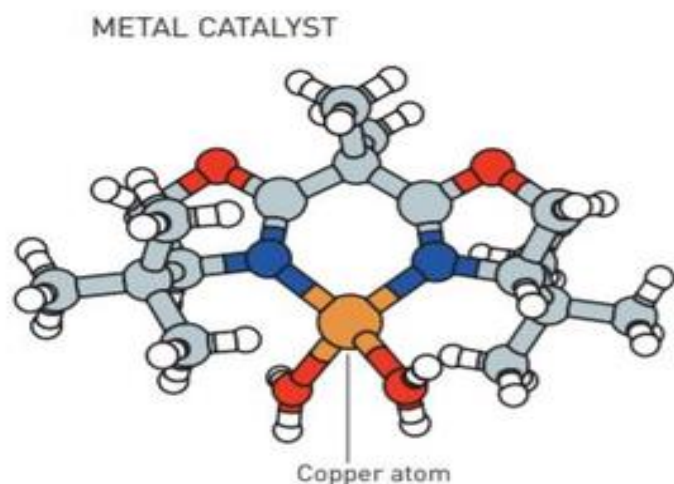
Benjamin List在研究催化抗体的过程中，开始思考酶是如何工作的。他测试了脯氨酸是否能催化aldol反应，在aldol反应中，来自于两个不同分子中的碳原子可以结合在一起。这个简单的尝试却达到了意想不到的效果。



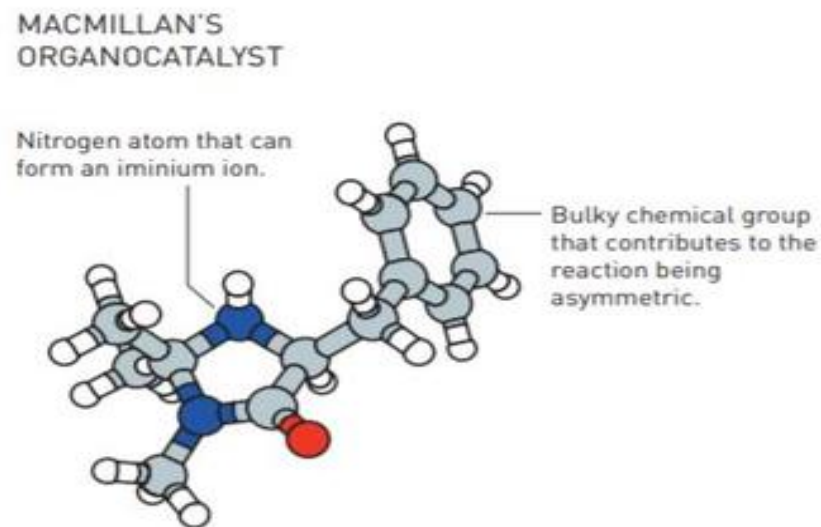
L-脯氨酸催化的分子内不对称羟醛缩合反应

通过实验，List不仅证明了脯氨酸是一种高效的催化剂，而且还证明了这种氨基酸可以驱动不对称催化反应，在两种镜像异构体中，其中一种构象的形成要比另一种更常见。

MacMillan选择几个具有特性性质的有机分子，然后测试了它们催化Diels-Alder反应的能力。化学家们用Diels-Alder反应来高效的制造碳原子环。正如他所希望的那样，这一招非常奏效。尤其一些有机分子在不对称催化方面表现的相当出色：在两种可能的镜像分子中，其中一种镜像占据了总产物的90%以上。



1 David MacMillan worked with metal catalysts that were easily destroyed by moisture. He therefore started to wonder whether it was possible to develop a more durable type of catalyst.



2 He designed some simple molecules that could create iminium ions. One of these proved to be excellent at asymmetric catalysis.



第一章

有机化合物的结构和性质

一. 有机化合物和有机化学

二. 有机化合物结构的表示

三. 共价键的形成和断裂

四. 有机化合物分类

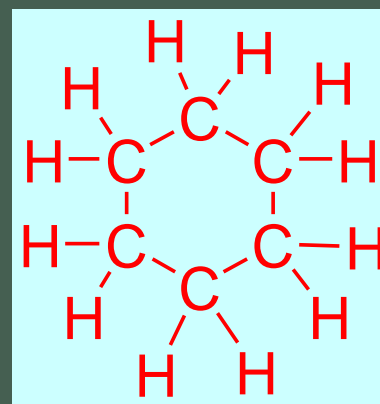
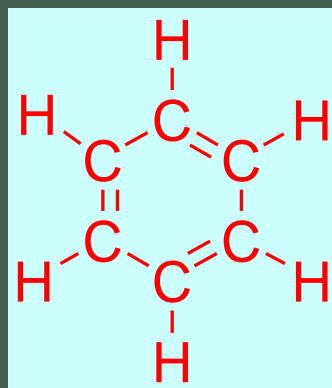
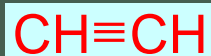
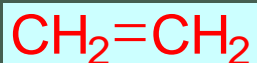
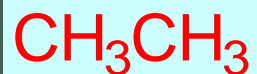
一. 有机化合物和有机化学

(Organic Compounds and Organic Chemistry)

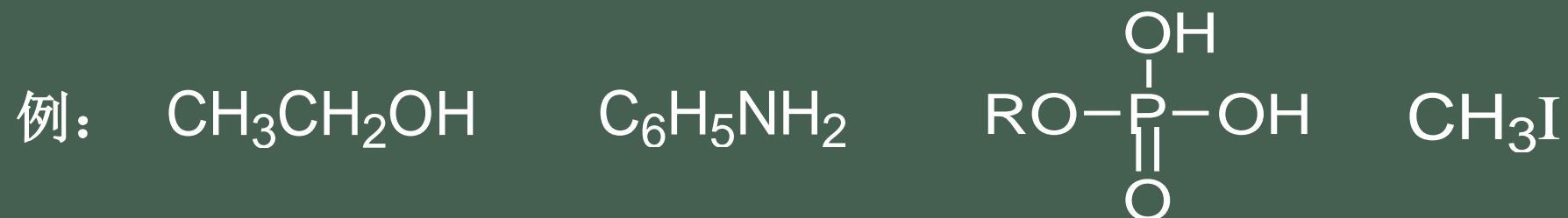
1. 定义 **有机化合物**指碳化合物，碳氢化合物及其衍生物。

有机化学研究有机化合物的来源、制备、结构、性质、应用以及有关理论、变化规律和方法学的学科。

例：



除了碳和氢以外，有机化合物还可能含有O、S、N、P、X（卤素）。



注意：有机化合物中不能没有碳，但碳本身和一些简单的碳化合物不属于有机化合物。

例：CO、CO₂、CO₃²⁻、CaC₂、金属羰基化合物等，它们都属无机化合物。

有机化学的重要内容：**分离、结构、反应和合成**

分离：从自然界或反应产物通过蒸馏、结晶、吸附、萃取、升华等操作孤立出单一纯净的有机物。

结构：对分离出的有机物进行化学和物理行为的了解，阐明其结构和特性。

反应和合成：从有机化合物（原料）经过一系列反应转化成一已知的或新的有机化合物（产物）。

● 为什么把有机化学与无机化学分为两个学科来研究？

有机化合物数目庞大，据目前统计有8000万种以上，现仍在以指数形式的速率迅速增长，而无机化合物只有几万种；碳原子的结构特征使有机化合物与无机化合物在组成、结构和性质上有很大的差异。

（**Chemical Abstracts Service**=CAS美国化学文摘社）

2. 有机化合物的特点

(1). 分子组成复杂，存在同分异构现象

例：维生素B₁₂ C₆₃H₉₀N₁₄O₁₄PCo 183个原子。

例: $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ b.p. $78.5\text{ }^\circ\text{C}$

CH_3OCH_3 b.p. $-23.6\text{ }^\circ\text{C}$

例: C_9H_{20} 有35种异构体, 每一种异构体代表一种物质。

同分异构现象的存在, 使得有机化合物更加复杂, 有机物要用**结构式**表示, 而**不能用分子式**表示。

(2). 容易燃烧

例: 乙醚、汽油、甲烷(沼气)等。

但 CCl_4 不燃烧, 而是灭火剂(扑灭电源内或电源附近的火)。

(3). 熔点低

有机化合物熔点比较低，而无机化合物熔点较高。

例： NaCl m.p. 801°C b.p. 1478°C

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ m.p. -136.4°C b.p. 12.2°C

原因： NaCl 化学键是离子键，而 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ 是共价键。

(4). 难溶于水

根据相似相溶原理，水是极性分子，而有机物大多是非极性分子或极性较弱的分子。

(5). 反应速度慢，反应时间长



RCl 要和 Ag^+ 反应，首先要打开 R-Cl 键，使氯转变为离子型，才能与 Ag^+ 反应。

(6). 副反应多

有机分子组成复杂，反应时有机分子的各个部分都会受到影响，即反应时并不限定在分子某一部位。因此一般有主产物、副产物。主产物产率达到70-80%就是比较满意的反应。

3. 有机化学的发展

1). 有机化学的发展

最初，有机物质是从动植物有机体内得到的，例：酒、醋、糖、染料等。这些从动植物来源得到的化合物有许多共同的性质，但与当时从矿物来源得到的化合物相比，有明显的区别。

在18世纪末至19世纪初曾认为这些化合物是在生物体内生命力的影响下生成的，所以不同于从没有生命的矿物中得到的化合物。因此把从动植物有机体中得到的叫**有机化合物**，而从矿物中得到的叫**无机化合物**，从此就有了有机化合物和有机化学名称。

1828年：德国化学家韦勒 (F. Wohler) 合成了尿素



说明有机化合物可以**在实验室里**由无机化合物合成。

1845年，柯尔伯 (H.kolber) 制得了醋酸；

1854年，柏赛罗 (M.berthelot) 合成了油脂类化合物；

而后，布特列洛夫合成了糖类化合物.....

有机化合物可以由无机化合物转化而来。迄今已知的化合物超过2000万
(主要为人工合成)，其中绝大多数是有机化合物。

有机化学的发展史：

1848年：德国化学家葛霉林 (L. Gmelin) 对有机化学定义为碳化合物化学就是有机化学。

1865年：德国化学家凯库勒 (A. Kekule) 提出绝大多数有机化合物中碳为四价，在此基础上发展了有机化合物结构学说。

1874年：荷兰化学家范特霍夫 (J. H. van't Hoff) 和法国化学家勒贝尔 (J. A. Le Bel) 提出饱和碳原子的四个价指向以碳为中心的四面体的四个顶点，开创了有机化合物的立体化学。

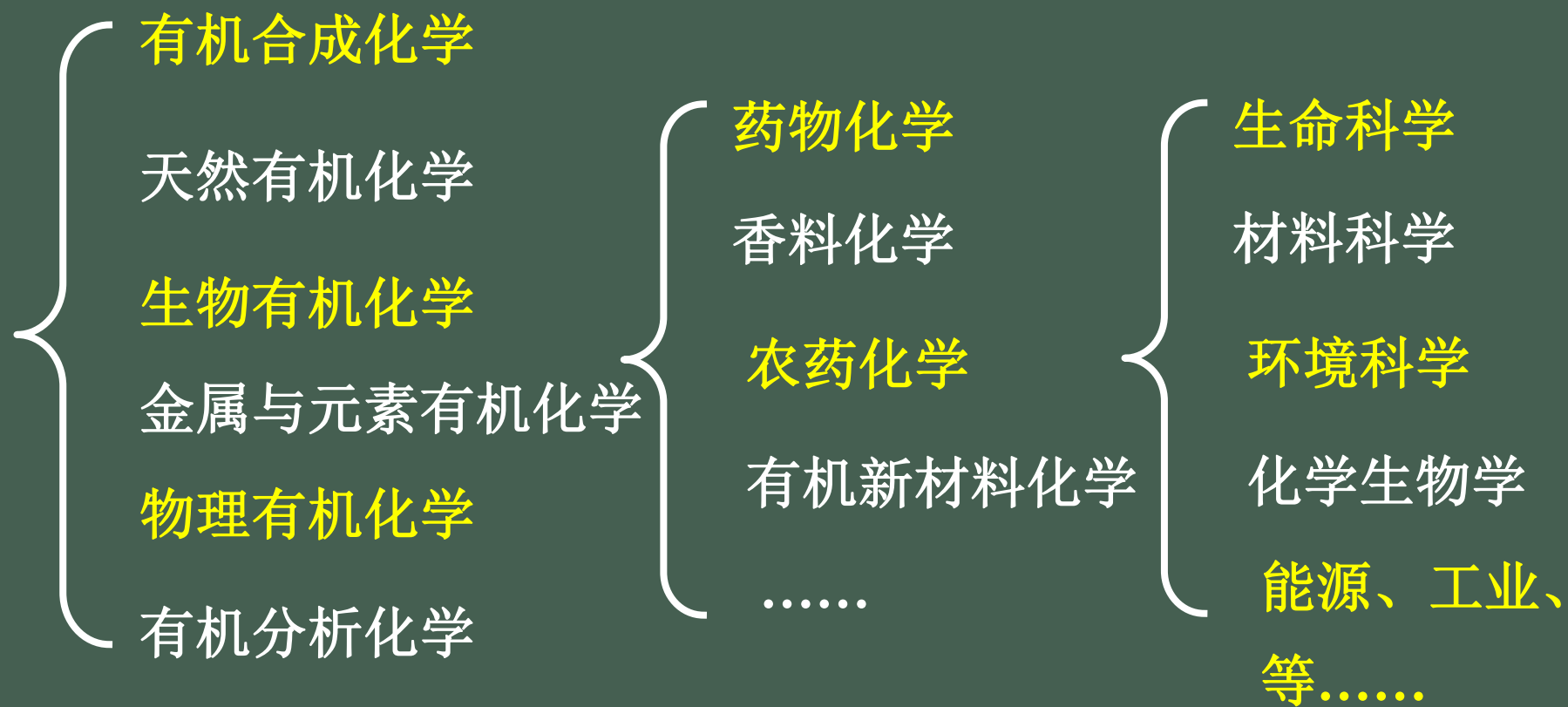
1917年：美国化学家路易斯（G. N. Lewis）用电子对来说明化学键的生成。

1931年：德国化学家休克尔（E. Huckel）用量子化学的方法讨论共轭有机分子的结构和性质。

1933年：英国化学家英果（K. Ingold）等用化学动力学的方法研究饱和碳原子上亲核取代反应机理。

以上这些工作对有机化学的发展都起了至关重要的作用。

有机化学是一门迅速发展的学科：



2). 有机化学的重要性

①. 有机化学是一门非常重要的科学，它和人类生活有着极为密切的关系。

我们日常生活的衣、食、住、行离不开有机化学，人体本身的变化也是一系列有机物质的变化过程。

人类生活中各种材料、染料、洗涤剂、粘合剂、添加剂、药物等的合成离不开有机化合物。

合成纤维：以己二胺与己二酸为原料，可制得轻柔结实的聚酰胺纤维，取名“尼龙”，尼龙的韧性、弹性和耐磨性都是出类拔萃的。尼龙丝既可以织成袜子、手套、衣服等，又可以制成传送带、渔网、缆绳等。

合成橡胶：丁基橡胶、丁腈橡胶、丁苯橡胶等，制备它们的单体都是有机化合物。合成的橡胶机械强度远远超过天然橡胶，而且克服了天然橡胶受热发粘、冷却变脆的缺点。

药物:



芬必得

炸药:



农药:



双对氯苯基三氯乙烷
(DDT)

世界禁用

②. 有机化学是应用学科的基础

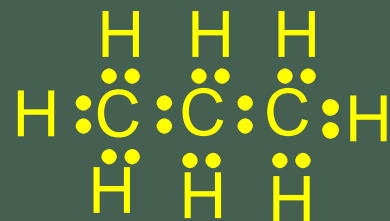
近年来人们关注的生命化学、材料化学、金属有机化学、配位化学均与有机化学相关。有机化学的学术成就也是十分令人瞩目的，1901年到2002年颁发的化学诺贝尔奖中（其中有8届未颁发），有72届的内容与有机化学有关。**2021年和2022年属于有机化学领域。**

[120年诺贝尔化学奖回顾（1901-2021） - 知乎 \(zhihu.com\)](#)

二. 有机化合物结构的表示方法

1. 路易斯电子结构式

用一对电子表示一个共价键



注意：①. 要把所有的价电子都表示出来；

②. 共价键上的电子分属于所连的两个原子，孤电子对属于某一个原子；

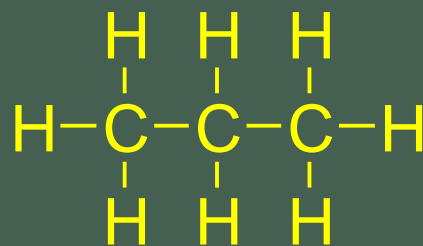
③. 每一个原子周围的电子总数与原子状态的原子比较，若少一个电子在元素符号上加一个正号，多一个电子则加一个负号；



2. 价键式（凯库勒式）

用一根短线表示一个共价键

简写：



将碳碳、碳氢之间的键线省略，双键、三键保留下来。

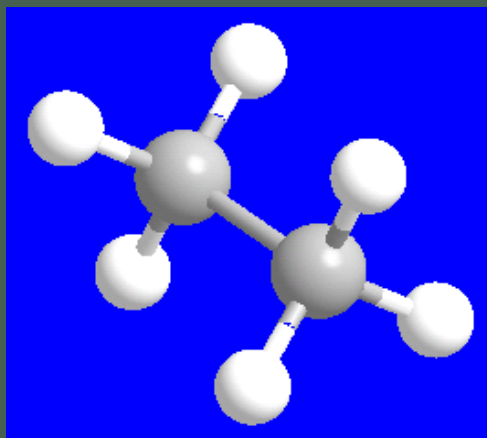


键线式:

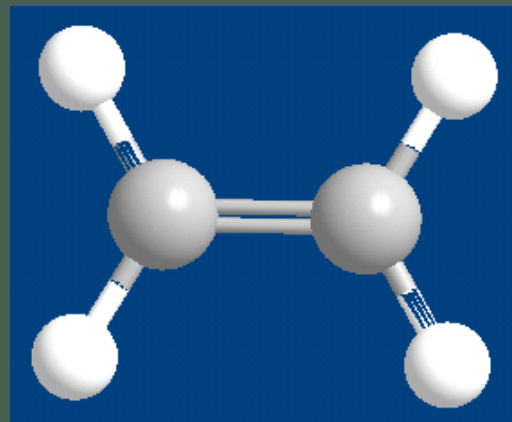
省略碳、氢元素符号，只写碳碳键；相邻碳碳键之间的夹角画成 120° 。注：双键、三键保留下来。



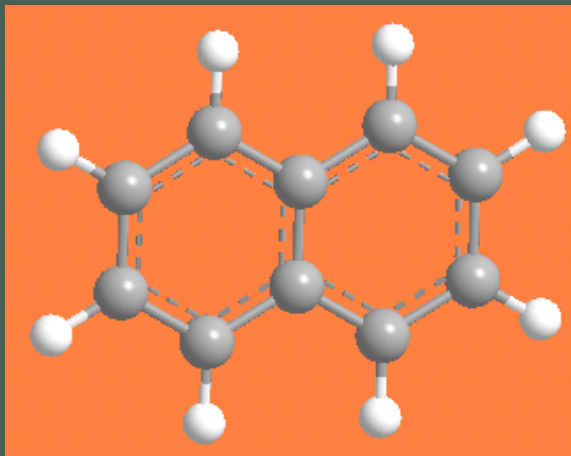
3. 立体模型



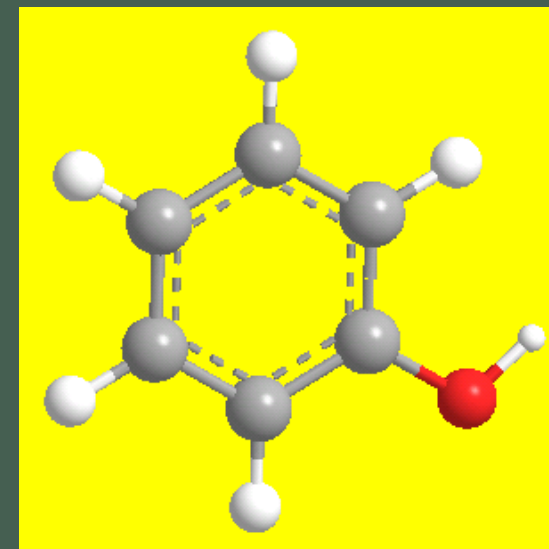
乙烷 (ethane)



乙烯 (ethene)



萘 naphthalene



苯酚 phenol

三. 共价键的形成

1. 现代价键理论—电子定域

原子轨道：原子中电子的运动状态，用波函数 ϕ 表示。

- (a) 共价键的形成是原子轨道重叠或电子配对的结果。
- (b) 共价键的饱和性：
- (c) 共价键的方向性：原子轨道重叠大小决定其牢固程度。

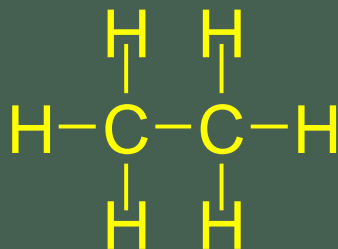
σ 键

π 键

- (d) 轨道杂化：同一原子的能量相近的轨道可进行杂化
(能量重组) 形成能量相等的杂化轨道。使成键能力更强，体系能量降低，
形成稳定的分子状态。

杂化轨道数目与参与杂化的原子轨道数目相同。

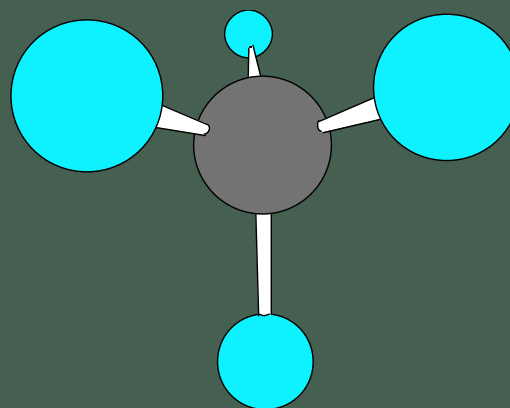
碳碳单键 (Carbon-Carbon Single Bond) :



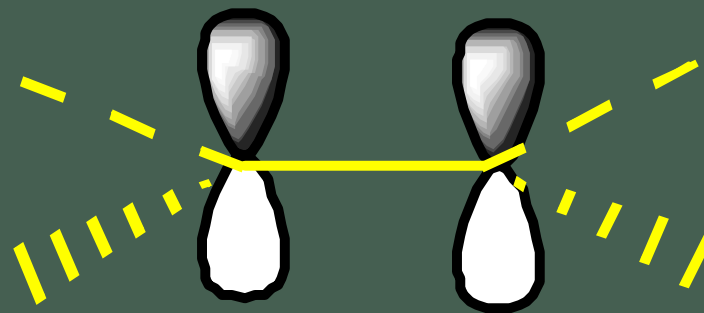
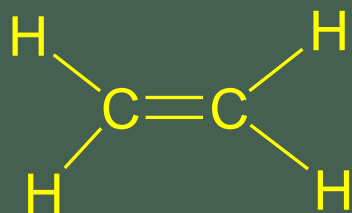
①. 碳为 sp^3 杂化

②. σ 键特点: 电子云围绕 σ 键键轴, 成轴对称分布, 可以旋转, 可单独存在, 较牢固。

③. 立体构型: 四面体



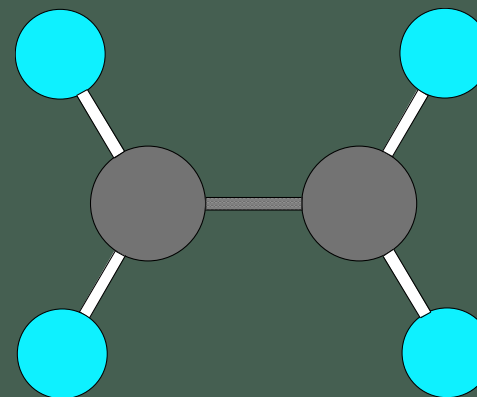
碳碳双键 (Carbon-Carbon Double Bond):



①. 碳为 sp^2 杂化

②. π 键特点: 电子云分布在平面的上下, 以平面为对称, 流动性大, 易反应, 不能单独存在, 不能旋转。

③. 立体构型: 平面型

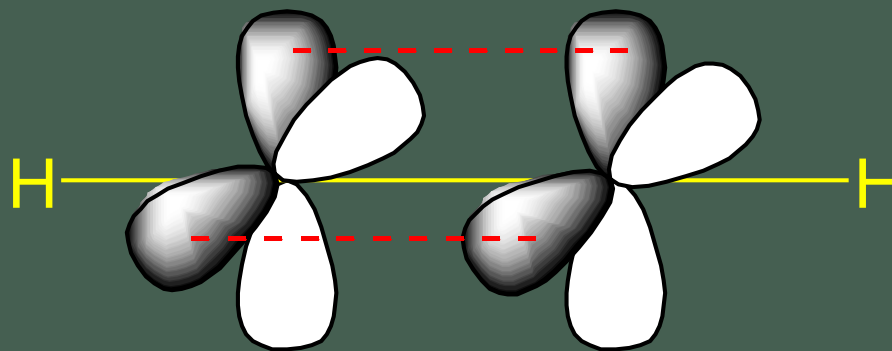
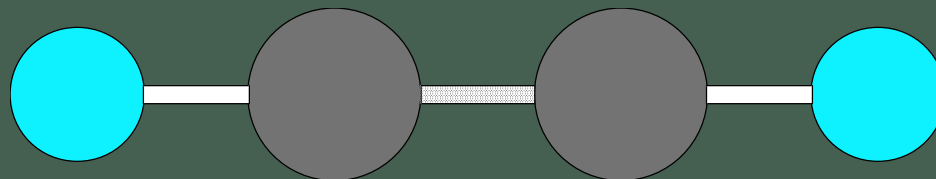


碳碳叁键 (Carbon-Carbon Triple Bond):



①. 碳为sp杂化

②. 立体构型：线型分子



2. 分子轨道理论 (Molecular orbital theory) — 电子离域

分子轨道：分子中电子的运动轨道。用波函数 ψ 表示。

分子轨道中电子的排布遵循三原则。

- 原子轨道经过线性组合形成分子轨道。
 - 成键轨道：能量低于相应的原子轨道
 - 反键轨道：能量高于相应的原子轨道
 - 非键轨道：能量与原子轨道相当
- ❖ 形成的分子轨道数目与原子轨道的数目相同。
- ❖ 组成分子的原子轨道，能量相近，对称性相同，能最大限度的重叠，这样形成的分子轨道能量最低。

3. 有机化学的反应类型

按反应时**键断裂的方式**：

- 均裂反应：共用电子对平均断裂形成自由基（**自由基型反应**）。
- 异裂反应：共用电子对为一方原子或基团独占，形成正负离子（**离子型反应**）。
- 协同反应：成键和断键同时发生，是一步反应。

4. 有机化学中的酸碱概念

- 布伦斯特酸碱 凡能给出质子的叫做酸；凡能与质子结合的叫做碱。

酸 碱 酸 碱



- **路易斯酸碱** 凡能接受外来电子对的都叫酸；凡能给出电子对的都叫碱。

路易斯酸 路易斯碱



酸碱的强弱

- 酸碱反应是可逆反应，平衡常数 K_{eq} 可以表示反应的进行：



$$K_{eq} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}][\text{H}_2\text{O}]}$$

稀水溶液中，水浓度接近常数

$$K_a = K_{eq}[\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

$$\text{p}K_a = -\lg K_a$$

可以用 $\text{p}K_a$ 值判别酸性强弱。

四. 有机化合物分类 (Classification of Organic Compounds)

1. 按碳骨架分类

①. 链状化合物 (脂肪族化合物)

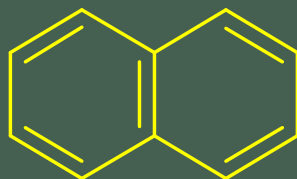
例: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$

②. 碳环化合物

特点: 有环、环上原子都是由碳组成。

a. 芳香族化合物（含有苯环）

例：



b. 脂环族化合物（含有碳环、但无苯环）

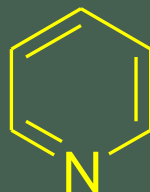
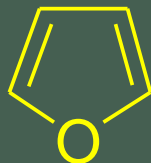
例：



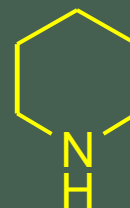
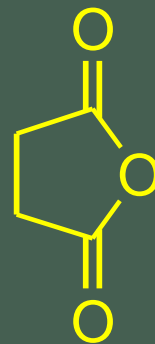
③.杂环化合物

特点：环上含有杂原子。

有芳香性的杂环化合物：



无芳香性的杂环化合物：



2. 按官能团分类

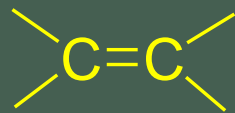
官能团(特征基团): 决定有机化合物特性的原子或原子团。

含有相同官能团的化合物都有相似的性质。

例:

官能团

化合物



双键

烯烃



叁键

炔烃



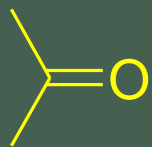
卤素

卤代烃



羟基

醇



羰基

醛、酮



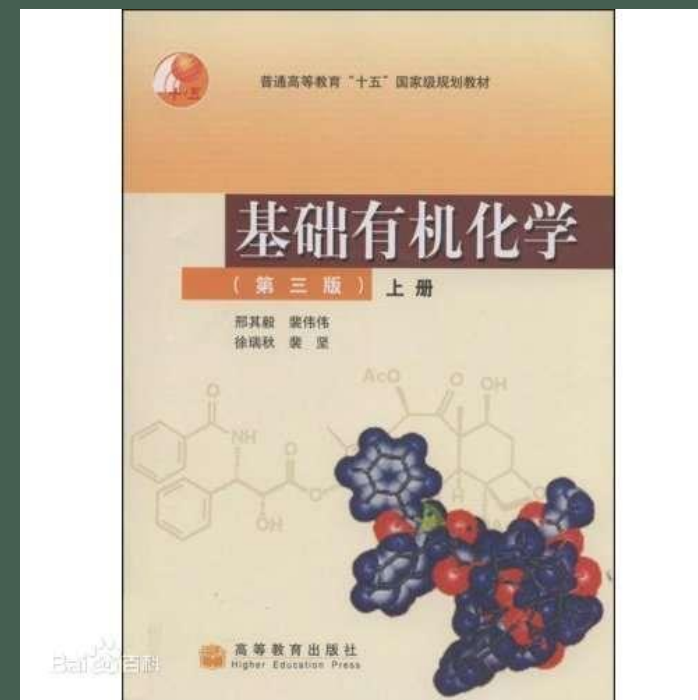
羧基

羧酸

本章结束

参考书目：邢其毅，基础有机化学

视频：[中科大《有机化学》【强烈推荐】](#) [哔哩哔哩 bilibili](#)



附录：

弗里德里希·韦勒（Friedrich Wohler, 1800~1882, 德国化学家）

韦勒因首先在实验室里从无机物合成了有机物——尿素而闻名于世。

韦勒1800年7月31日生于德国法兰克福附近的埃施耳斯亥姆。1814年入中学后，成绩总是不太好。其原因是热衷于化学实验和矿物的采集而忽视了课程的学习。他的启蒙教师是业余化学爱好者布赫医生，他经常向布赫医生借书，并且在一起做实验。1820年考入玛尔堡大学医学院。次年，由于对列奥波德·格梅林的崇敬而转学到海德堡大学。原来准备当医生的维勒，在格梅林劝说下，1823年，跟瑞典著名学者柏齐利乌斯学习一年，继续做他的氰基化合物问题的研究。1824年回国，1825年，担任柏林工艺学校的教师，每周有8个小时的课，学校为他建立了一所实验室。在这期间，他分析过大量的矿物，制备出许多稀有金属化合物。

维勒在大学时代便致力于氰基化合物的研究，确定了异氰酸的组成，和李比希确定的雷酸结果一致，导致了对异构体的认识。1825年他发表了题为《关于氰基化合物》的论文。在论文中他说：“将氰气通入氨水中时，并未产生所预想的氰酸铵，而生成的是草酸铵和其他各种物质，其中发现有若干白色结晶物质”。经过三年的工作和考虑最后确定为尿素。1828年2月，维勒写信给柏齐利乌斯说：“我必须告诉你的是，不经动物，不经肾脏便可以制成尿素”。柏齐利乌斯回信表示祝贺，但他又说，尿素之类是介于有机物和无机物之间，维勒合成尿素的成功，并不能肯定地说由无机物合成有机物的可能性。当时，多数化学家也抱有同样的见解，而杜马和李比希等理论家对维勒的观点都表示赞许。他俩把维勒的实验结果的意义

引伸为普遍意义进行宣传，给“生命力”论以猛烈的一击。人工合成尿素，不仅为维勒本人赢得了荣誉，这一发现在化学史上也具有重大意义。首先，人工合成尿素又一次提供了同分异构现象的早期事例，成为有机结构理论的实验证明；其次，这一发现强烈地冲击了形而上学的生命力论，为辩证唯物主义自然观的诞生提供了科学依据。它填补了生命力论制造的无机物同有机物之间的鸿沟。恩格斯曾指出，维勒合成尿素，扫除了所谓有机物的神秘性的残余；第三，人工合成尿素在化学史上开创了一个新兴的研究领域。尽管这一发现最初仅限于孤立的个别事例，而且在生命力论者看来尿素不是真正的有机物，只是动物机体的排泄物并易于分解成氨和二氧化碳，只是一种联系有机物和无机物的过渡产物，真正的有机物决不能人工合成。

但维勒提出的**有机合成的新概念**，促使了以后关于乙酸、脂肪、糖类物质等一系列有机合成的成功。因此可以说，**维勒开创了一个有机合成的新时代**。

维勒与李比希的性格截然不同，李比希性急易怒，而维勒冷静，不喜争执，最初确因为确定雷酸银的组成辩论起来，1824年证实了两者在组成上是一样的以后，从1829年起开始交往，乃至合作共事，也许由于献身化学和追求真理是共同的愿望，才保持了44年的友谊，在化学史上堪称佳话。维勒约于1835年后放弃了有机化学的研究，继续进行矿物分析工作。1882年9月23日，弗里德里希·维勒因病医治无效，逝世于哥廷根。至今，每当人们提到尿素的人工合成时，都会很自然地想起他的名字。

葛霉林 (L. Gmelin, 1788~1853, 德国化学家)

葛霉林是海德尔堡大学教授，发现铁氰化钾（1822）、牛磺酸（1824）、克酮酸及玫瑰酸（1825）、血红素和胰酶（与Tiedemann合作，1826），引入酯和酮的名称（1848），编写过大部头的《化学手册》。他说：“只有碳是有机化合物的基本元素。”“将有机化合物简单定义为碳化合物。”凯库勒说：“因此，我们把有机化学定义为碳化合物的化学。但这个定义没有表示出无机物与有机物的真正区别。对于我们这门学科，人们给了它有机化学这一个历史悠久的名称，而我们把它称为碳化合物的化学则更为方便。”

弗里德里希·奥古斯特·凯库勒 (Friedrich August KeKule, 1829~1896, 德国化学家)

凯库勒是近代化学史上的一位著名有机化学家。他1829年9月7日生于达姆施塔特，1847年入吉森大学学习建筑。他受了李比希的影响，把注意力转向化学，拜李比希为师。1850年，完成了题为《硫酸氢戊酯》的博士论文。1850~1856年，他遵照导师的意见到巴黎去与类型论者进行广泛的接触，听过杜马讲授的有机化学，读过热拉尔 (Charles Gerhardt) 刚刚写成的《有机化学专论》手稿，结识了武慈。凯库勒已窥见了有机化学的现状，以及有机化学理论上的混乱情况。1854年冬，凯库勒抵伦敦，在一家医院里担任斯登

豪斯的助手（斯登豪斯，Stenhouse，是李比希的学生），在那里结识了威廉逊和霍夫曼等人，他们经常聚会在一起讨论有机化学的理论问题和哲学问题，这些对年青的凯库勒产生强烈的影响。如他后来所说：“我最初是李比希的学生，后来是杜马、热拉尔和威廉逊的学生，现在我不属于任何学派。”1858年，他任比利时根特（Ghent）大学的教授，在这里（1866年），他发表了苯的结构式，使凯库勒名扬于世。苯环结构的诞生，是有机化学发展史上的一块里程碑，凯库勒认为苯环中六个碳原子是由单键与双键交替相连的，以保持碳原子为四价。凯库勒关于苯环结构的假说，在有机化学发展史上作出了卓越贡献，被誉为“有机结构理论的奠基人”。1866年，他画

出一个单、双键的空间模型，与现代结构式完全等价。1867年，应聘为波恩大学教授和化学研究所所长，至1896年6月13日逝世。

凯库勒对有机化学结构理论的建立做了许多重要贡献。其中如：

(1) 关于碳元素四价学说和碳原子之间可以连接成链的假设。1850年英国化学家富兰克兰德（Frankland）在研究金属有机化合物时，发现在一些金属有机分子中，每一种金属原子只能和完全确定数目的有机基团化合，这个数目称为元素的原子价。富兰克兰德的想法为凯库勒发展了，凯库勒懂得化合价真正意义并把它当作自己的有机分子的结构理论的主导思想。1857年凯库勒提出有机化合物最重要的元素是碳，碳是四价的。在此基础上设计了一些化合物的结构模型。1858年，凯库勒发表了《关于化合物结构与变态以及碳原子的化学性质》，再

次强调碳原子是四价的，并提出碳原子之间可以相互成链，这一假说后来成为有机分子结构理论的基础，至今证实了它的正确性，反映了客观性。同年英国化学家库帕在他的《论新的化学理论》一文中也提出碳是四价的和碳原子之间可以相连成链状的假说。凯库勒读了这篇论文之后，立即又写了一篇论文，指出：确认碳原子是四价的和确认有可能形成碳链的优先权应当属于凯库勒。然而他又指出，认为有机化合物分子具有一定的结构，可用结构式表示。这种观点的提出应当归功于库帕。

（2）建立了苯的结构式。苯是法拉第于1825年发现的。1865年凯库勒提出苯的环状结构学说：“假如我们要说明芳香性化合物中原子的组成情况，必须解释以下事实：①所有芳香性化合物，即使是最简单

的，也较脂肪族中相应的化合物含较多的碳；②象脂肪族中一样，芳香族中也存在着为数很多的同系物；③最简单的芳香性化合物，至少含有六个碳原子，六个碳原子形成对称环状，各碳原子之间存在着单键或双键；④芳香物质的所有衍生物，表现某些同族的特性，它们都属于‘芳香族化合物’，它们在进行一些较激烈的反应后，常常失去部分的碳，但主要产物仍至少含有六个碳原子，除非有机基团受到完全破坏。否则，当这些至少含有六个碳原子的产物形成时，分解作用也就停止了。”

凯库勒在1865年用六角形表示苯的结构式（I），1866年，他画了一个有单、双键的空间模型的草图（II），后来简化为（III）。



(I)



(II)



(III)

至于凯库勒如何发现苯的结构式，据记载有各种说法。例如，有原子环圈舞形式的；有六个猴彼此抓住爪子或尾巴的；有被其侍仆打碎的伯爵夫人的戒子形式的；有象波斯地毯上的图案；有蛇形说的。就以蛇形的来说，记载也有出入。

凯库勒在1890年纪念苯的结构式问世25周年大会上回忆说：“如果大家听到在我头脑中产生的极为轻率的联想是怎样形成这一有关概念的经过，一定会感到有趣的。在我当年侨居伦敦期间曾有一度住在议会下院附近的克拉帕姆路。我常常去找住在这个城市另一端的一位朋友——谬拉，一起渡过夜晚时间。我们海阔天空地谈论各种问题，其中大部分话题是关于化学的。一个晴朗的夏日夜晚，喧嚣的城市已经沉睡了的时候，我才乘最后的一班公共马车返回。我照例坐在车上不一会便陷入沉思。这时，我的眼前浮现出原子在旋转。平时原子总是在我脑海中不停地运动着，但未看出是什么模样。而这个夜晚小原子总是时而结合成对，时而大原子拥抱两个小原子，大原子一会儿捉住三个或四个小原子，一会儿又似乎全部形成漩涡状而跳起华尔兹舞来。我还看见大原子排着队，处于链的另一端的小原子被牵着走。那正是我的恩师——化学大师考普在他的著作《分子世界》中，以他那引人入胜的笔调描绘世界。

而这些我都是在他之前看到的。当马车乘服务员喊了一声：‘克拉帕姆路到了’的时候，才使我从幻想中惊醒。我回到寓所之后，为了把这个幻影记下来，至少耗费了这个晚上的一个时辰，我的结构理论就这样诞生了。”“关于苯式理论的起源也是同样的。当我住在比利时的格恩，我的书房面向狭窄的胡同，一点阳光也透不进来，这对于白天在实验室工作的我来说，没有什么不方便。一天夜晚，我执笔写着《化学教程》，但是，思维总是不时地转向别的问题，写得很不顺利。于是，我把椅子转向壁炉打起盹来。这时候，在我的眼前又出现一群原子旋转起来，其中小原子群跟在后面。曾经体验过这种幻影的我，对此敏感起来，立即从中分辨出种种不同形状，不同大小的形象以及多次浓密集结的长列。而这一些象一群蛇一样，互相缠绕，边旋转边运动。除此以外，我还见了什么，仿佛其中一条蛇衔着自己的尾巴，似乎在嘲弄我，开始旋转起来。我象被电击一样猛醒起来。这一次，我又为整理这一假说忙了剩余的夜晚。”

在莫里森的《有机化学》又有一段稍有不同的叙述。

根据以上的叙述，说明凯库勒平时总是把原子、分子的形象萦绕在脑海中，从幻觉中得到了重要的启示，这是因为他在青年时代学过建筑学，善于捕捉住直观形象。他曾从过名师李比希、杜马、威廉逊等，不属于任何学派，养成独立思考的习惯，以丰富的化学事实为依据，以严肃的科学态度进行多方面的分析探讨才取得成功。

雅可比·亨利克·范特霍夫（**Jacobus Henricus Van't Hoff, 1852~1911,** 荷兰化学家）

范特霍夫是荷兰化学家，因获得首届诺贝尔化学奖而闻名于世。他1852年8月20日出生于荷兰鹿特丹开业医生的家里。在中学读书时，他就对化学实验很感兴趣，经常在放学以后或假日里，偷偷地溜进学校，从地下室的窗户钻进实验室里去做化学实验。少年的好奇心，使他专门乐于选用那些易燃易爆和剧毒的危险药品做实验。一天，该校的霍克维尔先生发现了他的秘密，责备了他的违纪行为。范特霍夫请求这位老师不要去报告校长。但他还是被带去见他的父亲。鹿特丹的这位名医了解了事情的经过后，对自己儿子不守规矩的举动深为尴尬和愤慨。但转念一想，儿子的肯钻好学不该过分去责备。于是，他把自己原来的一间医疗室让给了儿子。范特霍夫有了自己这一间简陋的实验室，干得更加起劲了。想不到少年时代的这种爱好，注定了后来范特霍夫成为化学家的命运。

1869年进入德尔福希工业学校读书，在那里，他以优异的成绩博得了在该校任教的化学家A.C.奥德曼斯和物理学家范德·桑德·巴克胡依仁的器重，两年就学完了规定三年学习的内容。他热心阅读孔德的《实证哲学教程》。孔德强调将数学方法引入化学的必要性，给范特霍夫的思想方法发生了重大影响。这使他学会了从哲学的角度来看待生活中的一切，也使他一生在化学研究方面，经常站到哲学高度来窥视大自然的奥秘。这段学习，更增强了范特霍夫毕生从事化学的信心和决心。1871年10月考入国立莱登大学数学系。1872年6月，他转学到凯库勒所在的波恩大学，攻读化学，参加凯库勒实验研究工作。由于范特霍夫不擅长实验，显得很平凡，不过总是默不做声进行实验，范特霍夫通过研究发现了丙酸的有机合成新方法。1874年他到巴黎武慈实验室工作，在这里结识了勒贝尔，此后他们双双成为新的立体化学学科的创立者。

六月底离开巴黎后，范特霍夫写了一篇只有11页的论文，这就是具有历史意义的立体化学假说。论文题目为《关于碳原子价的正面体与不对称碳原子假说》，在当时几乎未引起化学界的注意。同年12月，他的博士论文《关于氰基醋酸与丙二酸的知识》通过后，尤特来特大学授予他数学硕士与自然科学博士学位。一年多找不到职业，1876年3月才任兽医学校的物理化学助教，9月任讲师，1878年任教授。由于对立体化学的功绩，1893年英国皇家协会授予他和勒贝尔戴维奖章。**1901年获诺贝尔奖金**，把奖金的一部分献给慈善事业、公益事业和科学研究事业。范特霍夫写的《空间化学》一文于1875年发表，首次提出了一个“不对称碳原子”的新概念。威利森努斯委托他的门生海尔曼译成德文，引起德国化学界的注目。1884年，他的三大功绩的第二项《关于化学动力学研究》一书出版。书中他不仅阐明了反应速度等化学动力学问题，而且还专门论述了化学平衡理论和以自由能为基础的亲合力理论。1885~1886年发表了他的三大功绩的第三项《稀薄溶液理论》论文。

范特霍夫和勒贝尔于1874年各自独立发表的立体化学假设的核心为如下两点：

- (1) 碳原子的4个原子价，从正四面体中心伸向顶端。
- (2) 某些碳化合物具有旋光性，是由于不对称碳原子的存在引起的。

范特霍夫的论文，包括与学生合作的110篇之外，还有几本专著。这些都是青壮年时代的产物。

自1885年以后，范特霍夫一直被选为荷兰皇家科学院成员。还先后当选为哥根廷皇家科学院、伦敦化学会、美国化学会以及德国研究院的外籍成员，获得了许多荣誉奖章。范特霍夫从事有机立体化学与物理化学的广泛研究，取得了累累硕果，使他成为世界上第一个诺贝尔化学奖的获得者。1901年他在接受了诺贝尔化学奖以后，应邀访问了美国、德国等一些经济、文化先进国家，多次得到荣誉博士学位。但他始终念念不忘报效自己的祖国。当科研工作遇到困难时，他也曾多次出国从事研究。然而，外国的高薪聘请、优越舒适的生活条件都未能挽留住这位荷兰人。

一旦国内有了适当的设备条件，他就毅然回国。他以罕见的热情与干劲勤奋终生，他常常每天工作10多个小时。年近花甲时，范特霍夫终因长期积劳成疾，被肺结核病困扰着。在当时，这是一种使人类束手无策的“不治之症”，使他日趋虚弱，身体消瘦，呼吸不畅。在朋友们的劝助下，他在柏林做了手术治疗，却仍不能恢复昔日的工作能力。顽强的范特霍夫每天躺在病床上仍离不了看书、整理资料和写日记。精神稍好一点，他就躺不住了，要求医生允许他去工作。一离开病床，他仿佛忘了病痛，又沉浸在研究工作中。刚到瑞士不久的阿累尼乌斯，立即专程来柏林看望这位同行挚友。当他看到这位科学剑客被病魔折磨得已不像样子时，心里非常难过。这次会面竟是两位化学巨匠的诀别。1911年3月1日，年仅59岁的范特霍夫不幸英年早逝。一颗科学巨星的陨落，震惊了世界化学界。为了永远地怀念他，范特霍夫的遗体火化后，人们将他的骨灰安放在柏林达莱姆公墓，供后人瞻仰。

勒贝尔 (J.A.Le Bel, 1847~1930, 法国化学工艺师)

勒贝尔先后在武慈等实验室工作过，担任过他们的助手。1874年底，他们发表题为《关于有机物质分子式与其溶液旋转能力之间存在的关系》一文，为了解释旋光性，提出了碳正四面体和不对称碳原子假说，对立体化学发展打下了基础，这是他和范特霍夫各自独立地发表学说。所以，在教材中一般对他们都采取并提的做法。根据范特霍夫的自述，他们之间从未为学说的提出谁先谁后问题争论过，在各自结论上，亦从不想说明谁做得多一些，谁做得深一些，而是相互十分尊重，承认彼此工作，这是科学史上少见的。只不过勒贝尔的论文比范特霍夫迟了两个月才发表。范特霍夫说：“我们两个的论文从整体来说是一致，他的观点来自巴斯德，而我是来自凯库勒及威利森努斯。”

路易斯(G.N.Lewis,1875-1946, 美国化学家)

路易斯生于美国马萨诸塞州。父亲是位律师。十三岁进入内布拉斯加大学预备学校，毕业后进入内布拉斯加大学，二年后，转学哈佛大学，1896年获得学士学位，当了一年中学教师，又回到哈佛大学，1898年获硕士学位。1899年获博士学位。1900年去德国莱比锡戈丁根大学进修一年，再在哈佛任教。1904-1905年任菲律宾计量局长。1905年到麻省理工学院任教，1911年任教授，1912年起担任伯克利加州大学化学学院院长兼化学系主任。

路易斯创立了电子对理论。1916年,在“原子与分子”一文中，他首次提出两个（或多个）原子可以通过共用一对或多对电子形成具有惰性气体原子的电子层结构，生成稳定的分子。1923年在《价键及原子和分子结构》一书中，对共价键的电子理论作了进一步阐述，并在书中写出了一些有机化合物的电子结构式。

路易斯提出的共价键的电子理论，基本上解释了共价键的饱和性。

路易斯于1923年提出了酸碱的电子论。到了1938年和他的助手西博格进行了许多实验提供证据之后，才得到重视和传播。

休克尔(Erich Huckel, 1896~, 德国化学家)

休克尔1896年生于柏林，父亲是医生。他入Local大学读物理，二年后转至Gottingen大学学习应用机械工业。他与荷兰物理学教授德拜(Peter J.W.Debye,1884~1966，休克尔是他的助手)提出德拜-休克尔的离子互吸理论。他们认为，强电解质在水溶液中完全电离，强电解质溶液与理想行为的偏差可以归于离子间的电性相互作用。德拜和休克尔推导出当量电导率与溶液浓度的关系式。

休克尔于1930年开始对芳香性进行研究，基于苯和吡啶等化合物的化学行为与结构联系，提出著名的休克尔（ $4n+2$ ） π 电子规则。1931年，休克尔提出了分子轨道的简化的近似计算方法，称为休克尔分子轨道法(HMO法)。

英果(C. Ingold, 1893~1970, 英国化学家)

英果是伦敦大学学院教授，物理有机化学的创始人，著作很多。他是中介论的创立者。当鲍林和威兰特的关于共振论论文发表之后，英果立即于1934年对共振论表示赞同，并称为“物理学原理”，而他把自己的理论称之为“化学原理”，而他表示，“中介”一词是更为合理的概念。到1938年，英果在《关于苯的结构》一文中进一步把中介论和共振论融合起来。