

现代固态有机化学之父——Gerhard M. J. Schmidt

宋瀚鑫[§], 袁耀锋^{*}

福州大学化学学院, 福州 350108

摘要: 本文主要介绍了 Gerhard M. J. Schmidt 教授的生平、代表性的科研工作及其意义、影响和应用, 从中展现出他的优秀品质、治学精神、杰出成就以及影响力。Schmidt 教授少年早慧, 求学艰辛, 天赋独特, 痴迷科学, 为科学事业奋斗终身, 在多个领域都有着卓越的成就, 其中以固态有机化学领域最具代表性。他在科研的同时还担任诸多行政职务, 为魏茨曼研究所、以色列乃至全世界的科学发展做了许多贡献。

关键词: Gerhard M. J. Schmidt; 固态有机化学; 拓扑化学

中图分类号: G64; O6

The Father of Modern Solid-State Organic Chemistry: Gerhard M. J. Schmidt

Hanxin Song [§], Yaofeng Yuan ^{*}

School of Chemistry, Fuzhou University, Fuzhou 350108, P. R. China.

Abstract: This paper mainly introduces Professor Gerhard M. J. Schmidt's life, representative scientific research work and its significance, influence and application, which shows his excellent quality, scholarly research spirit, outstanding achievements and influence. Schmidt was intelligent and early on showed a unique talent for chemistry. His experience of pursuing science was tough, which made him obtain many excellent qualities. He was fascinated by science and worked hard so as to make outstanding achievements in various fields of science, and solid-state organic chemistry is the most representative field. In addition of scientific research, he also held many administrative positions and made many contributions to the scientific development of Weizmann Institute, Israel and the world.

Key Words: Gerhard M. J. Schmidt; Solid-state organic chemistry; Topochemistry

早期科学家们都普遍认为固、液、气三态中固态是能发生反应最少的一种状态, 更有诺贝尔奖获得者提出: “结晶态是 ‘化学的墓地’ ”^[1]。但随着 20 世纪科学的迅猛发展, 各新兴学科和技术取得了长足而快速的进步, 科学家们相继研究发现了许多有趣的固态有机反应, 并提出相关的理论来解释其中的机理。时至今日, 固态有机化学已经得到了蓬勃的发展, 成为一个新的学科分支, 并且仍然是前沿科学研究的一大热门方向。而在探索研究固态有机化学的历史长河中, 我们不能忘记一位伟大的大师级科学家——Gerhard M. J. Schmidt 教授(图 1)。他多年致力于固态有机化学领域的研究, 首次系统地探索了有机化合物晶体结构与其反应性之间的关系, 他提出的“拓扑化学”一词和“拓扑化学原理”更是在该领域产生了深远的影响^[1]。他的成就举世瞩目, 因而被人们称为“现代固

收稿: 2019-10-07; 录用: 2019-10-29; 网络发表: 2019-11-14

^{*}通讯作者, Email: Yaofeng_yuan@fzu.edu.cn

[§]2016 级本科生

基金资助: 福州大学一流学科资助本科生科研训练项目(HX2018-25)

态有机化学之父”^[1]。谨以此文纪念 Schmdit 教授诞辰 100 周年。



图 1 Gerhard M. J. Schmidt 教授

1 生平简介^[2]

1919 年 8 月 21 日, Schmidt 出生于德国柏林的一个犹太人家庭中, 父亲是一名化学家, 母亲则是哲学和医学双博士, 曾师从糖化学之父 Emil Fischer。高学历出身的父母从小就对 Schmidt 要求严格, 坚持让他 4 岁就去上学。

由于受到政治和战争因素的影响, Schmidt 早年的求学之路十分不易。1934 年, 年仅 15 岁的 Schmidt 由于犹太人的身份而被父母送出了德国, 独自前往瑞士的纽夏特(Neuchatel)求学。1936 年, Schmidt 又离开瑞士, 前往英国伦敦与母亲相聚, 并在圣保罗学校继续完成学业。1938 年获得公开奖学金的 Schmidt 顺利进入牛津大学奥里尔(Oriel)学院学习, 但很不幸的是, 第二年第二次世界大战爆发, 父亲无法再给他和母亲提供财政上的支持, Schmidt 不得不一边学习一边担任学校的圣经职员赚些钱来养活自己, 直到 1940 年他的母亲开始工作, 他的财政情况才没有那么糟糕。在大学期间, Schmidt 还有大约一年的时间在澳大利亚的敌国外国人拘留营中度过, 直到 1943 年才获得学士学位。

Schmidt 很早就表现出了在化学方面的独特天赋。1936–1938 年, Schmidt 在英国的圣保罗学校学习期间, 他的化学老师曾这样评价他: “我无论怎样赞扬你的工作和看待问题的态度都不过分, 你对化学有着不同寻常的天赋, 特别是有机化学”。

1943 年大学毕业的 Schmidt 受到了音乐伙伴 Ernst Chain 的影响, 师从诺贝尔奖得主 Hodgkin 教授, 开始在“蛋白质的 X 射线晶体学”方面做研究, 并成功在 *Nature* 上发表了他科学生涯的第一篇文章。1948 年 Schmidt 获得哲学博士学位。同年, 他由于研究计划给 Bergmann 教授留下了深刻的印象, 被顺利推荐前往以色列的魏茨曼研究所工作。在来到研究所的早期, Schmidt 经常和学生一起做实验, 工作非常勤奋, 常常是早上 10 点或 11 点进实验室, 然后一直到第二天的凌晨 1 点或 2 点才离开, 和他合作的研究者时常累得头昏眼花。

由于其出色的科研和组织管理能力, 1956 年, Schmidt 晋升为教授, 系主任。后来他还担任了魏茨曼研究所科学委员会主席、所长、Veda 研究和发展公司的董事会主席等诸多职务, 解决了许多组织管理上的难题, 促进了所在单位的发展。除此, Schmidt 教授还在以色列开设了化学晶体学课

程,参与海德堡大学 X 射线结晶学实验室的建立,积极推动化学晶体学发展。他在担任魏茨曼研究所所长期间,还大力倡导与德国进行科学交流与合作,为促进魏茨曼研究所、以色列乃至整个世界的科学发展做出了许多贡献。

1971 年, Schmidt 教授病逝于苏黎世,两天后被安葬在以色列科学城雷霍沃特(Rehovot),年仅 52 岁。就在病逝的前两天, Schmidt 教授才刚刚完成了在瑞士苏黎世大学的学术演讲,参加这场学术演讲的一位学者曾回忆道:“在提问期间, Schmidt 教授在科学交流中兴奋得完全忘记了自己的疾病,这让我感到十分震惊。”可见, Schmidt 教授对于科学是如此的痴迷,在疾病缠身的时候也没有停下来休息养病,而是继续做着一些学术交流工作,直到生命的最后一刻。Schmidt 教授的病逝是以色列魏茨曼研究所的一大损失,也是世界科学界的损失。为了纪念 Schmidt 教授,魏茨曼研究所建造了一座以 Gerhard M. J. Schmidt 命名的学术报告厅(图 2)。



图 2 Gerhard M. J. Schmidt 学术报告厅

图片来源于 <https://map.weizmann.ac.il/>

2 “拓扑化学原理”的提出

Schmidt 教授既是一名有机化学家,又是一名晶体学家,还对仪器研究感兴趣,可谓是一名研究领域多样交叉的科学大家。正所谓:“交叉孕育着创新。”他一生痴迷于科学研究,做了许多创新性的科研工作,堪称“从 0 到 1”,在多个领域均有卓越的成就,同时发表了多篇高被引文章,其中以“拓扑化学”系列文章最具代表性,仅前三篇的总被引用量就高达 906 次。下面就简单介绍一下 Schmidt 教授关于提出“拓扑化学原理”的相关研究工作。

Schmidt 教授在这个领域的研究始于 1951 年,那时候他刚到魏茨曼研究所工作不久, Herbert Bernstein 把他引入到固态肉桂酸二聚反应的研究中^[2]。据有关学者回忆,他曾经听到 Schmidt 和 Bernstein 激烈地讨论着固态肉桂酸二聚反应后产物的构型^[2],这是一直困扰这两个人的难题。后来, Schmidt 教授及其合作者利用 X 射线证明了固态肉桂酸具有 α 、 β 、 γ 三种构型, α 构型是相邻分子以首尾平行的方式排列,光照反应得到中心对称的二聚产物; β 构型是相邻分子以头对头的方式进行排列,光照反应得到的二聚产物是镜面对称的; γ 构型由于相邻分子相距较远,所以光照难以发生二聚反应(图 3)^[1]。

基于固态肉桂酸及其许多衍生物二聚反应的实验结果, Schmidt 教授发现这些类型固态反应的二聚产物是由反应物晶体中单体的排列情况决定的,最终提出了“拓扑化学原理”^[1]。该原理认为固

态反应以最小的原子或分子的移动而发生,这意味着固态反应是由相对固定的距离和取向控制的,这是由晶体结构决定的,在潜在的反应中心之间^[3]。由此,对于每种反应类型都应该有一个上限距离,超过这个距离反应就不再发生^[3]。此外,受到晶体结构的控制,固态双分子反应仅发生在最靠近的两个分子之间,而产物的分子结构可以反映晶体中两个反应分子的几何关系^[3]。

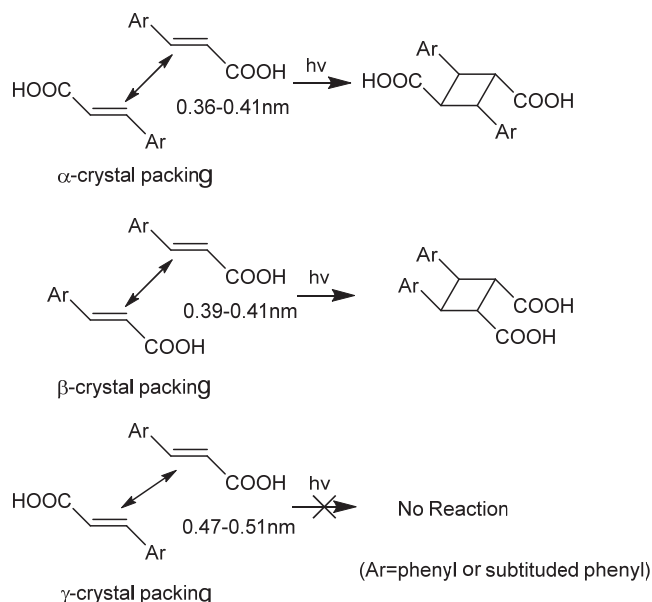


图3 固态肉桂酸的光二聚反应^[1]

3 “拓扑化学原理”意义重大、影响深远、应用广泛

“拓扑化学原理”的提出意义重大。它首次阐明了某些类型固态反应的机理,使得固态反应模糊的面孔渐渐清晰了起来,也让科学家们逐渐认识到了固态反应相比于液态反应有着自己独特的优势,如固态反应比液态反应更具有选择性,而且生成的产物越少,对产物结构和立体化学的控制就越强^[1]。同时“拓扑化学原理”的提出也使得固态有机反应的研究成为了一个非常有前景的方向,极大地推进了固态有机化学的发展。

在“拓扑化学原理”提出之后,有许多基于此原理或受其启发和影响的科研工作纷纷发表。从近的来看,例如,在“拓扑化学原理”提出后不久, Schmidt 教授的同事 Cohen 便在“拓扑化学原理”的基础上进一步提出了“反应腔(reaction cavity)”的概念^[1]。从远的来看,例如, Irie 等人报道了一种光致变色的有机化合物,在适当波长的光照射下可以发生从单晶到单晶的可逆变色反应^[1]; Liu 等^[4]通过一种简单的方法来实现一种有机-无机杂化分子的纳米带和微米带的自组装,并通过固相光反应来探索其自组装的机理; Medishetty 等^[5]通过[2+2]环加成反应来研究光照下金属配合物、CPs、MOFs 的固态聚合; Avdeeva 等^[6]利用 Ag 配合物来实现固态硼烷的光致异构化; Mahon 等^[7]研究了有利于固态[2+2]环加成反应的影响因素; Fan 等^[8]研究了基于硫脲诱导组装的 *N,N'*-二酰基-1,4-二氢吡嗪的固态[2+2]光环加成反应; Kuzmanich 等^[9]研究了三苯甲基烷基酮的光脱羧固相自由基的反应;除此,“拓扑化学原理”还极大地促进了超分子光化学的发展^[10]。由此可见,“拓扑化学原理”的提出影响深远、应用广泛。

Schmidt 教授在这一领域的研究受到了科学界的广泛认可。Medishetty 等^[5]评价道,固态光化学二聚反应早在 1889 年就开始研究了,但真正确立这一领域的是 Schmidt 教授及其合作者的开创性工作。Mahon 等^[7]评价 Schmidt 教授及其合作者在这方面做的一系列研究工作堪称首创。“拓扑化学原理”也被称为“Schmidt 原理”^[8]。Ramamurthy 和 Gupta^[10]认为 Schmidt 教授及其合作者将 X 射

线结晶学和光反应相结合的系统研究在固态光反应的发展上扮演着重要的角色,而且间接地在超分子光化学领域起着重要作用, Schmidt 教授在固态光化学反应的贡献应该被认为是超分子光化学的起源。

4 结语

Schmidt 教授一生鞠躬尽瘁,为科学事业做出了杰出的贡献,在化学史上留下了浓墨重彩的一笔。他是一名伟大的科学家,推动了晶体学的发展,在固态有机化学领域做了许多开创性的工作,被尊称为“现代固态有机化学之父”;他是一名出色的组织管理者,在科研的同时,还担任许多重要且很有挑战性的职务,一一化解了组织管理上的诸多困难,并且带动了所在单位的发展;他还是一名教育家,悉心教导,培养了许多优秀的学生,这些学生,甚至学生的学生,也都成为了知名的科学家,继续在为科学的发展进步贡献自己的一份力量,这也是他为科学界留下的一笔宝贵的财富。Schmidt 教授一生成就斐然,他的学术思想、治学精神必将永垂青史,流芳百世,激励后人!

参 考 文 献

- [1] Scheffer, J. R.; Scott, G. *Science* **2001**, 291 (5509), 1712.
- [2] Ginsburg, D. *Isr. J. Chem.* **1972**, 10 (2), 59.
- [3] Cohen, M. D.; Schmidt, G. M. J. *J. Chem. Soc.* **1964**, 1996 (1964), 1996.
- [4] Liu, S. Z.; Qiu, J. J.; Zhang, A. Q.; Liu, C. M. *RSC Adv.* **2013**, 3 (20), 7472.
- [5] Medishetty, R.; Park, I. H.; Lee, S. S.; Vittal, J. J. *Chem. Comm.* **2016**, 52, 3989.
- [6] Avdeeva, V. V.; Buzin, M. I.; Malinina, E. A.; Kuznetsov, N. T.; Vologzhanina, A. V. *CrystEngComm* **2015**, 17, 8870.
- [7] Mahon, M. F.; Raithby, P. R.; Sparkes, H. A. *CrystEngComm* **2008**, 10 (5), 573.
- [8] Fan, Q. W.; Duan, X. W.; Yan, H. *CrystEngComm* **2018**, 20, 1151.
- [9] Kuzmanich, G.; Natarajan, A.; Shi, Y. H.; Patrick, B. O.; Scheffer, J. R.; Garcia-Garibay, M. A. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2011**, 10 (11), 1731.
- [10] Ramamurthy, V.; Gupta, S. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, 44 (1), 119.