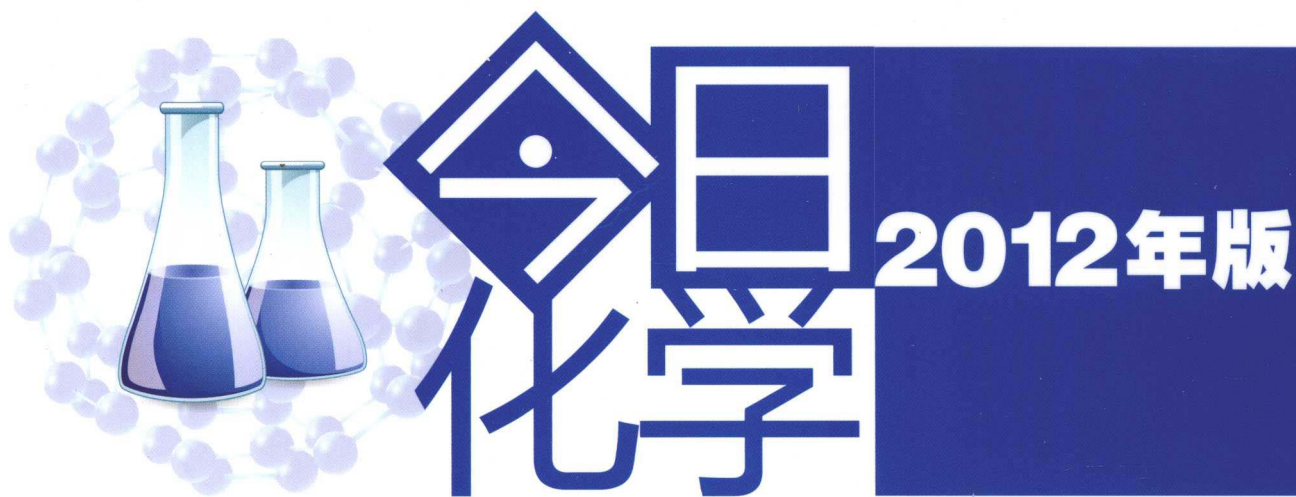




CHEMISTRY TODAY

《大学化学》编辑部 编



 高等教育出版社
HIGHER EDUCATION PRESS

今日化学

2012年版

Jinri Huoxue

CHEMISTRY TODAY

《大学化学》编辑部 编



高等教育出版社·北京
HIGHER EDUCATION PRESS BEIJING

内容提要

本书汇集了《大学化学》杂志“今日化学”栏目 2006—2011 年的文章共 41 篇,内容主要介绍近几年来化学学科的最新研究成果和发展态势。本书内容丰富,信息量大;选材宽深结合,广博得当;阐述深入浅出,可读性较强。

本书可作为高等学校化学化工专业教师的参考用书和化学及相关专业学生的读物,也可供中学化学教师及各领域化学工作者学习和参考。

图书在版编目(CIP)数据

今日化学:2012 年版/《大学化学》编辑部编. -- 北京:高等教育出版社,2013. 5

ISBN 978 - 7 - 04 - 037000 - 3

I. ①今… II. ①大… III. ①化学 - 进展 - 文集
IV. ①O6 - 53

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2013)第 031231 号

策划编辑 曹 瑛	责任编辑 曹 瑛	封面设计 李卫青	版式设计 杜微言
插图绘制 尹 莉	责任校对 刘娟娟	责任印制 刘思涵	

出版发行 高等教育出版社
社 址 北京市西城区德外大街 4 号
邮政编码 100120
印 刷 北京人卫印刷厂
开 本 787mm×1092mm 1/16
印 张 24. 75
字 数 530 千字
购书热线 010 - 58581118

咨询电话 400 - 810 - 0598
网 址 <http://www. hep. edu. cn>
<http://www. hep. com. cn>
网上订购 <http://www. landraco. com>
<http://www. landraco. com. cn>
版 次 2013 年 5 月第 1 版
印 次 2013 年 5 月第 1 次印刷
定 价 45. 90 元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请到所购图书销售部门联系调换
版权所有 侵权必究
物 料 号 37000 - 00

前言

迄今为止,《大学化学》编辑部编辑(出版)了三集《今日化学》。第1集汇总了《大学化学》杂志1986—1995年“今日化学”栏目中的文章89篇;第2集汇总了1996—2000年的文章64篇;第3集汇总了2001—2005年的文章45篇。

上述论文都是化学及相关学科科研和教学方面的综述性和评论性文章。这些文章既涉及化学及相关学科的主流发展趋势和前沿研究成果,又涉及化学教育和教学等领域的研究和改革。文集内容丰富,信息量大;选材宽深结合,广博得当;阐述深入浅出,可读性较强。读者可从中了解国内外化学及相关学科有关领域的最新重大研究成果和学科发展趋势,从而拓宽知识面,开阔视野,受到启迪。大学、中学教师可借鉴有关知识,充实教学内容,改进教学方法,提高教学水平和教学质量。化学专业的学生(包括硕士和博士研究生),可吸收新概念和新知识,活跃思维,激发学习化学、研究化学的兴趣和积极性,有利于增强创新意识和实践能力。而对于非化学专业的学生和科学工作者,则可了解化学专业知识,有助于沟通学科之间的联系渠道,促进相关学科的发展。

三集《今日化学》问世以来,推动了高等化学教育和教学的研究,促进了教学改革,在化学专业本科生的培养思路和培养模式、课程体系的构建、教学内容的更新、教学方法的改进以及实验教学等方面,尤为明显。

《今日化学》文集深受读者的喜爱和欢迎。他们反映读后受益匪浅,有的读者称赞文集是“良师益友”、“具有保存价值”。这是对我们的鼓励和鞭策。我们深感欣慰,当努力为之。

本集《今日化学》仍由大学化学编辑部编,高等教育出版社出版。文集中文章的作者包括中国科学院院士、德高望重的老化学家和化学教育家、高等学校教学名师奖获得者、长期工作在化学教育教学第一线的具有丰富教学经验的中青年教师,也不乏才华初露的后起之秀。文集收录的文章均经过作者重新审阅,个别段落做了修改,增补了一些新内容,力图反映当前化学学科最新研究成果和发展态势。希望本集出版后产生更大的社会效益。

本集《今日化学》的编辑和出版,得到高等教育出版社的支持,在此致以诚挚的谢意。

段连运

2012年8月28日

郑重声明

高等教育出版社依法对本书享有专有出版权。任何未经许可的复制、销售行为均违反《中华人民共和国著作权法》，其行为人将承担相应的民事责任和行政责任；构成犯罪的，将被依法追究刑事责任。为了维护市场秩序，保护读者的合法权益，避免读者误用盗版书造成不良后果，我社将配合行政执法部门和司法机关对违法犯罪的单位和个人进行严厉打击。社会各界人士如发现上述侵权行为，希望及时举报，本社将奖励举报有功人员。

反盗版举报电话 (010) 58581897 58582371 58581879

反盗版举报传真 (010) 82086060

反盗版举报邮箱 dd@hep.com.cn

通信地址 北京市西城区德外大街4号 高等教育出版社法务部

邮政编码 100120

目 录

烯烃复分解反应——2005 年诺贝尔化学奖简介	马玉国(1)
气候变化中的化学问题	邵敏 赵美萍(9)
磷脂囊泡的研究与应用	王绍清 黄建滨(16)
控制/活性自由基聚合的进展	丘坤元(25)
一类新型的多孔材料——多孔配位聚合物	隋爱香 徐兴玲 唐宗薰(31)
胶体晶体	李澄 齐利民(43)
基于发光化合物的氧气传感材料	王嘉 霍城 张慧东 张萍 王悦(59)
将门虎子——2006 年诺贝尔化学奖简介	施永辉 朱玉贤(65)
有机半导体材料与器件研究领域的若干科学问题	王立铎(71)
组织工程用生物材料	李俊杰 姚康德(78)
共轭聚合物为基础的荧光传感器	赵达慧(86)
可调制光子晶体的研究现状和展望	孙立国 韩永昊 谢卓颖 顾忠泽(95)
高分子多尺度结构构筑及其在生物医学中的应用	梁德海(105)
键价理论的研究进展	胡盛志(113)
固体表面上的化学过程——2007 年诺贝尔化学奖简介	郑仁垟(128)
双光子生物荧光显微技术中的探针问题	于晓强 陶绪堂 蒋民华(134)
兴奋剂与兴奋剂检测	杨树民(142)
酞菁在有机场效应晶体管方面的研究进展	马盼 姜建壮(153)
时间分辨荧光技术与荧光寿命测量	李东旭 许潇 李娜 李克安(162)
放射性、环境与健康——放射化学一隅	刘春立(175)
漫谈绿色荧光蛋白——2008 年诺贝尔化学奖	赵培 张俊龙(180)
利用掠入射 X 射线技术表征高分子薄膜	张吉东 莫志深(187)
单分子电子器件概况及其研究进展	曹阳 刘松 申茜 甘霖 郭雪峰(195)
超分子聚合物:自组装的高分子	阎云(201)
探索核糖体的奥秘——2009 年诺贝尔化学奖简述	赵镜一 陈鹏(209)
微流控芯片在表面等离子体共振生物传感器中的应用	骆亦奇(215)
磁性纳米材料的化学合成、功能化及其生物医学应用	侯仰龙(230)
储氢材料的新载体——金属有机框架材料	赖文忠 戈芳 李星国(243)
取代酞菁光敏剂的光动力疗法研究进展	吴丽荣 黄丽英 许慧(251)
聚丙烯腈分离膜表面的酶固定化研究进展	吴青芸 万灵书 徐志康(263)

构建复杂有机分子的有力工具——2010 年诺贝尔化学奖简述 … 张韶光	张文雄(273)
青蒿素——中药奇葩 疟疾克星	吴毓林(280)
浅谈胰岛素的结构与生物活性	叶蕴华(287)
漫话化学与人类健康	俞汝勤(294)
表界面分子吸附、组装与反应的电化学 STM 研究	万立骏(304)
仿生催化及其在烃类氧化中的应用	江国防 田渊 郭灿城(313)
微流控技术与芯片实验室	赵亮 黄岩谊(320)
生物“气味”研究进展	张卓旻 朱丽 李攻科(332)
纳米空间化学——碳纳米管的填充研究	王志永 施祖进 顾镇南(341)
二氧化碳三元共聚物催化合成的研究进展	陈少云 王拴紧 肖敏 韩东梅 孟跃中(351)
配位化学中的镜面对称性破缺——纪念配位化学创始人维尔纳首次拆分	
八面体 Co(III)配合物 100 周年	章慧 林丽榕(360)

烯烃复分解反应

——2005 年诺贝尔化学奖简介

马玉国

(北京大学化学与分子工程学院 北京 100871)

摘要 瑞典皇家科学院将 2005 年诺贝尔化学奖授予法国石油研究院的 Yves Chauvin 博士、美国加州理工学院的 Robert H. Grubbs 博士和美国麻省理工学院的 Richard R. Schrock 博士,以表彰他们对发展有机合成中的复分解反应所作出的突出贡献。本文对 2005 年诺贝尔化学奖获奖者及其获奖工作——烯烃复分解反应作简单介绍。

多年以来,有机合成中的烯烃复分解反应(其在高分子科学中的应用——metathesis polymerization,常被译作易位聚合)已被广泛认可为最重要的催化反应之一。这一反应的重要性体现于它在包括基础研究、药物及其他具有生物活性的分子合成、聚合物材料及工业合成等各个领域的广泛应用。2005 年 10 月 5 日,瑞典皇家科学院宣布将 2005 年诺贝尔化学奖授予法国石油研究院的 Yves Chauvin 博士、美国加州理工学院的 Robert H. Grubbs 博士和麻省理工学院的 Richard R. Schrock 博士,以表彰他们为发展烯烃复分解反应所作的突出贡献(图 1)。



Yves Chauvin



Robert H. Grubbs



Richard R. Schrock

图 1 2005 年诺贝尔化学奖得主^[1]

1. 烯烃的复分解反应(olefin metathesis)

Metathesis 一词源于希腊文中的 *meta*(change, 改变)和 *thesis*(position, 位置),表示在反应中两个反应物的组成部分交换了位置(图 2)。



图 2 烯烃复分解反应的表达式

从烯烃复分解反应的结果来看,两个底物烯烃在催化剂作用下发生卡宾互换反应,即一对烯烃中由双键相连接的两部分发生了交换,进而生成了两个新的烯烃。因此,这种反应被形象地比喻成“交换舞伴的舞蹈”(图 3)。

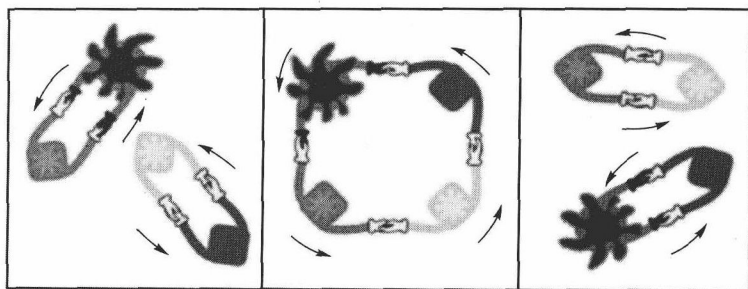


图 3 烯烃复分解反应被形象地比喻成“交换舞伴的舞蹈”^[1]

烯烃的复分解反应之所以重要,是因为它代表着有机合成方法学中一种形成碳-碳骨架的新颖、有效的方法。诺贝尔化学奖设立以来的 100 多年中,有机合成方法学领域已经 5 次获奖,全部涉及碳-碳键的形成及其化学。它们是 1912 年 V. Grignard 和 P. Sabatier 分别因为格氏试剂在构建分子骨架中碳-碳键形成的重要作用 and 金属催化作用下不饱和化合物的氢化反应而获奖;1950 年的诺贝尔化学奖被授予有关狄尔斯-阿尔德反应(Diels-Alder reaction)的研究;1979 年 H. C. Brown 因不饱和碳-碳键的硼氢化反应与 G. Wittig 因 Wittig 反应而分享当年的诺贝尔化学奖;2001 年的诺贝尔化学奖被授予不对称催化反应研究,包括双键的还原(授予 W. S. Knowles 和 R. Noyori)及氧化(授予 K. B. Sharpless);而 2005 年的得奖则是因为本文开始介绍的 3 位科学家的工作为在催化剂作用下打破和形成碳-碳双键提供了崭新的途径。

瑞典皇家科学院对于复分解反应作出如是评价:这一反应已经成为化学工业,尤其是制药及先进聚合物材料工业中一种有效的日常手段。而 3 位获奖者的工作使得这种方法:

- (1) 更加有效:其应用可减少目标产物的合成步骤,减少资源的消耗和浪费;
- (2) 更加简单易行:实现了在空气中稳定,并可以在常温和常压下有效实施催化的体系;
- (3) 对环境更加有利:可使用无害溶剂,并产生低毒废物(反应副产物)。

这些成果都代表着向绿色化学目标的迈进。除此之外,复分解反应的研究史还体现了基础科学研究如何在应用科学与技术开发中起着必不可少的作用,进而对于环境和整个社会的发展产生积极影响。

2. Yves Chauvin——揭示复烯烃分解反应的机理

催化条件下的烯烃复分解反应最早是在工业界被发现的,并于 20 世纪 50 年代伴随

着 Ziegler 的乙烯聚合的方法工业化得以发展。在早期的一系列关于描述烯烃聚合的专利中,包括 H. S. Eleuterio、E. F. Peters、B. L. Evering、R. L. Banks 和 G. C. Bailey 在内的研究者观察到了两种重要的反应:一是烯烃的“歧化”反应,即丙烯可在钼铝复合氧化物的催化下反应产生乙烯和 2-丁烯;二是当把具有高环张力的环烯烃——降冰片烯——加到氯化钨和烷基金属试剂(尤其是烷基铝试剂)的混合物体系中时,可得到不饱和的高分子链。

1966 年,Natta 利用 $WCl_6/AlEt_2Cl$ 体系成功实现了环庚烯、环辛烯和环十二碳烯的催化聚合。次年,N. Calderon 在运用极其相似的催化体系操作其他环烯烃的聚合时得出结论:环烯烃在此条件下的聚合和非环烯烃的“歧化”是同一类反应,并将此反应命名为“metathesis”。

这些先驱性的发现吸引了很多有机化学家和金属有机化学家的注意,并使他们对此反应的潜力产生了浓厚的兴趣。Calderon 和 J. C. Mol 用同位素标记的方法证实了在复分解反应中被交换的是由双键连接的两个卡宾部分的结构,但是在当时的很长一段时间里对此反应的机理的认识还非常有限。在此期间所提出的解释复分解反应的机理包括 Calderon 的以金属配位的环丁烷结构为中间体的机理以及 R. H. Grubbs 提出的金属杂环戊烷的模型(图 4)。这些机理在后来都被发现不能完整合理地解释所观察到的实验现象。

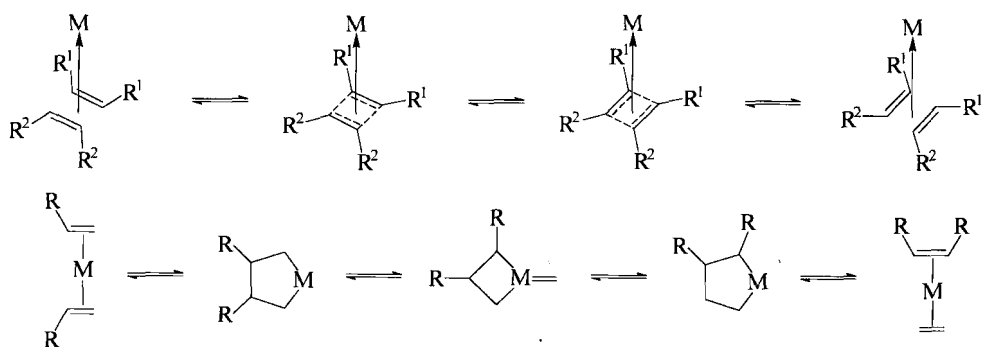


图 4 早期复分解反应的两两种机理

生于 1930 年的 Yves Chauvin 长期就职于法国石油研究院。他在综合了上述环状烯烃在 $WCl_6/AlEt_3$ 作用下开环聚合以及 $W(CO)_6/Al_2O_3$ 催化下非环状烯烃的“歧化”反应的基础上,结合以 E. O. Fischer 有关合成钨卡宾化合物的报道,在 1971 年与学生 Jean-Louis Hérisson 一起提出了一个以形成金属杂环丁烷为中间体的复分解反应机理(图 5)。

图 5 中金属卡宾化合物催化两个端基烯形成一个中间烯产物(一般来讲是 E 和 Z 异构体的混合物)和乙烯。复分解反应是一个可逆反应,但在多数情况下可通过连续除去所产生的小分子产物(如此例中的乙烯)的方式促使反应平衡向产物方向移动以实现反应定量完成。

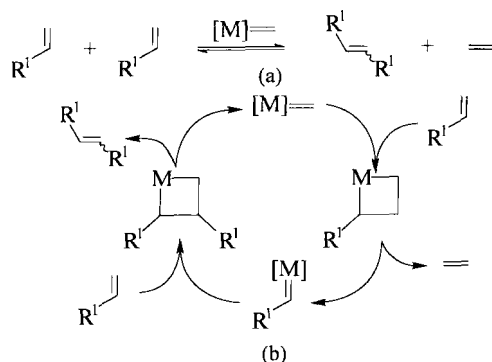


图5 Chauvin 的复分解反应的机理

Chauvin 的催化机理如图 5(b)所示。带有配体的金属卡宾先和反应物烯烃反应,形成一个金属杂环的环丁烷中间体。这个中间体进而开环产生乙烯和一个新的金属卡宾。所产生乙烯中的一个卡宾基团来自于催化剂,另一个来自于反应物烯烃,而起始烯烃的另一半则被转移到金属上。新产生的金属卡宾再和另一分子的烯烃反应形成另一个金属杂环丁烷中间体。这个中间体向产物方向分解即得到最终的中间烯产物和金属卡宾。这个金属卡宾则可以进入另一个催化循环以产生新的产物分子。由此可见,在催化循环中的每一步反应都出现卡宾的交换,这就是“复分解”或“易位”命名的由来。

Chauvin 与其同事提供了支持这一机理而用其他机理无法解释的实验证据。此外,这一机理还获得了 Grubbs 和美国哥伦比亚大学的 T. J. Katz 以及 R. R. Schrock 等研究小组所搜集的实验结果的支持,并且最终发展成为得以广泛接受的 metathesis 反应机理。

Chauvin 的机理暗示了这样一个催化剂的发展方向,即可以直接去合成金属卡宾化合物并用其催化复分解反应。这一理论为将复分解反应的催化剂从不明结构的催化物种(ill-defined catalyst)推向结构明确的催化剂(well-defined catalyst),尤其是为均相催化剂的开发提供了理论基础。

在此基础上,很多科学家都看到了复分解反应作为一种合成方法的巨大潜力。但是由于当时的催化剂体系对氧气和水汽的不稳定,副反应多及活性寿命短等因素的影响,复分解反应在有机合成中的应用一直受到限制。若想使其实际应用,还必须寻找结构确定、相对稳定、寿命较长的催化剂,当然,可调节的反应活性也是实现理想催化体系的重要因素。为实现今天的成熟、高效的催化剂体系,很多科学家付出了不懈的努力。而其中作出尤为突出贡献的就是 Grubbs 和 Schrock。

3. Richard R. Schrock——合成第一个具有明确结构的复分解反应的催化剂

Richard R. Schrock, 1945 年出生于美国印第安纳州的波恩市。1967 年在加州大学 Riverside 分校获学士学位, 1971 年获哈佛大学博士学位, 随后在英国剑桥大学进行了一

年博士后研究。1972 年至 1975 年,在美国 DuPont 公司的科研开发中心工作。1975 年后于麻省理工学院任教,现为该校化学系的 Frederick G. Keyes 教授。

20 世纪 70 年代,当时还在 DuPont 公司工作的 Schrock 预计合成一个设想中结构稳定的化合物 $[\text{Ta}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)_5]$,但意外的是,他分离出的产物却是一个金属卡宾化合物 $[\text{Ta}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)_3(\text{=CHCMe}_3)]$,其中的金属 Ta 处于最高氧化价态(+5)。这是第一个稳定的金属卡宾化合物的合成。随后,Schrock 又合成了一系列其他 Ta 的卡宾化合物,其中包括第一个甲基卡宾化合物。这些化合物的结构都通过 X 射线晶体衍射和核磁共振的方法得以证实。他同时还发现了金属杂环丁烷的形成。但遗憾的是所有这些卡宾化合物都不具有催化烯烃复分解反应的能力。

基于对基础科学研究的追求,Schrock 后来转到了麻省理工学院任教。1980 年,Schrock 的研究小组合成了一个能够催化烯烃复分解反应的 Ta 卡宾配合物 $[\text{Ta}(\text{=CHCMe}_3)\text{Cl}(\text{PMe}_3)(\text{OCMe}_3)_2]$ 。在此化合物中,因为有烷氧基配体的存在,才使它不同于其他类似化合物,从而具有催化复分解反应的能力。

在早期开发研究的复分解反应催化剂中,钼和钨是两种最为常见的金属。因此 Schrock 的研究组把工作的重点放在开发稳定的钼和钨的卡宾配合物上,并最终合成了一族通式为 $[\text{M}(\text{=CHCMe}_2\text{Ph})(\text{=N-Ar})(\text{OR})_2]$ 的金属钼和钨的卡宾化合物。这些化合物是目前所知的烯烃复分解反应催化剂中活性最高的(图 6)。

其他几位化学家(包括 Strasbourg 大学的 J. Osborn 和 Lyon 大学的 J. M. Basset)也对有活性的钨复合物的催化剂的开发作出很重要的贡献。但以 1990 年报道的具有最高活性的催化剂为代表的 Schrock 催化剂体系存在极大的优点。它们不仅活性高,而且是分子水平的催化剂,有明确的分子结构,并且不用添加任何辅助催化剂。这一系统的催化剂已经实现商品化。

与波士顿学院(Boston College)的 A. H. Hoveyda 合作,Schrock 还开发了可用于不对称复分解反应的手性催化剂。

4. Robert H. Grubbs——开发实现最实用的烯烃复分解反应的催化剂

Robert H. Grubbs, 1942 年出生于美国肯塔基州的卡沃特城。1963 年和 1965 年在佛罗里达大学分别获得学士和硕士学位。1968 年于哥伦比亚大学获得博士学位(师从 R. Breslow)。随后他在金属有机化学权威、斯坦福大学的 J. P. Collman 的实验室中作了一年博士后。1969 年在密歇根州立大学开始自己独立的教学科研生涯,1978 年受聘到加州理工学院任教授,现为加州理工学院化学系 Victor and Elizabeth Atkins 教授。

自从博士后期间听了一个关于复分解反应的学术报告之后,Grubbs 就对复分解反应

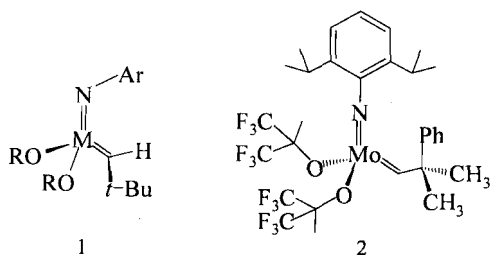


图 6 Schrock 的催化剂

其中 1 为化学通式,M=钼或钨,2 已商品化。

产生了浓厚的兴趣。他在早期的发现和对机理方面的研究前已述及。到了 20 世纪 80 年代中期之后,他又带领科研小组继续对一些后过渡态金属盐为主体的不明结构的催化剂体系进行了探索和研究,发现三氯化钌(RuCl_3)即使在水中也能催化烯烃的聚合。事实上,三氯化钌已经被 Natta 用来作为环丁烯开环聚合的一个催化剂。Grubbs 接受了金属卡宾的催化机理,并选择钌的金属复合物作为目标,进行了适用于非无水无氧有机反应条件下,对众多官能团具有相容性的催化剂的开发。

这一设计理念很快有了进展与回报,在 Schrock 发表具有最高效率的钼金属催化剂的短短两年之后,Grubbs 和他的科研小组就在 1992 年报道了他们设计开发的第一个在分子水平上具有明确结构的钌(Ru)的复分解反应催化剂(图 7)。Grubbs 催化剂最重要的特征及优越性在于,这一体系在质子性的溶剂中仍然稳定。最初所发表的催化剂结构为 Ru 的卡宾结构 $[\text{RuCl}_2(\text{PR}_3)_2(=\text{CH}-\text{CH}=\text{CPh}_2)]$,其中膦基配体中的烷基 R 为苯基。为提高催化剂的反应活性,在对体系的改进设计中使用环己基($\text{R}=\text{Cy}$, cyclohexyl)取代了苯基。置换配体后的催化剂达到了预期的反应活性,即催化活性得到进一步提高,从而能够催化非强张力环单体的聚合以及非环烯烃的反应。它能够实现大部分 Schrock 的钨催化剂所能催化的反应,但是具有更强大的有机官能团相容性,并且无需控制无水无氧,而在一般有机反应的条件下即可进行催化。

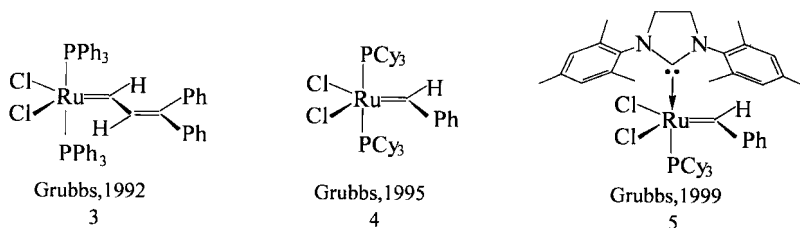


图 7 Grubbs 的催化剂

其中 4 为第一代,5 为第二代,都已商品化。

随着对复分解反应认识 and 应用的深入,尤其是工业应用的开发,对催化剂的需求量也在不断增大。这就要求有更加快速有效的合成方法去合成此类化合物。由此,一种有效制备钌的苯基卡宾配合物的方法应运而生。1995 年,Grubbs 报道了一个新的在分子水平上有明确结构的催化剂 $[\text{Ru}(=\text{CHPh})\text{Cl}_2(\text{PR}_3)_2]$,R 为苯基(Ph)或环己基(Cy)。这一结构和原有的结构很相似,但其合成更加简单易行。其中 R 为环己基的 $[\text{Ru}(=\text{CHPh})\text{Cl}_2(\text{PCy}_3)_2]$ 化合物已被商品化(Fluka Prize, Reagent of the Year 1998),并被称为第一代 Grubbs 催化剂(图 7)。截至目前,这个催化剂始终因为其在空气中的稳定性和广泛的有机官能团相容性成为最受有机化学家青睐的复分解反应催化剂之一。

进一步的研究发现,在一些比较难以进行的关环复分解反应中,在使用正常载量催化剂条件下,第一代催化剂的寿命不足以给出令人满意的产率。这就为催化剂的开发提出了更高的要求:要求性能更好的催化剂去解决这样的问题。Grubbs 的小组又继续深入地

研究了反应的机理并得出一个重要的结论:反应的引发阶段包括了一个膦配体与金属离子的解离,从而产生具有催化活性的中间体。如能采取有效手段加速此膦配体的解离过程,催化剂的效率即可能得以提高。为了加速一个膦配体的解离,Grubbs 设计使用了一个二取代的氮杂环卡宾的配体取代结构中原有的两个膦配体中的一个。事实上,A. Herrmann 早期曾合成过类似的钨和两个这种双取代的氮杂环卡宾配体的配合物,但得到的配合物的催化活性不高。而在 Grubbs 的新体系中,只引入了一个这样的配体,使得保留的一个膦配体的解离速率大大提高,从而提高了催化复分解反应的活性。

几乎在同一时间,S. P. Nolan 也报道了相同的化合物和相似的结果。在同一年中,A. Fürstner 和 Herrmann 也相继发表了类似的结果。由此可见,在机理研究指导下的催化剂研发的时效性和竞争性之强。具有更高活性的第二代 Grubbs 催化剂 $[\text{RuCl}_2\{\text{C}[\text{N}(\text{mesityl})\text{CH}_2]_2\}(\text{PCy}_3)(=\text{CHPh})]$ 也已经实现商品化。其热稳定性更好,并已成为目前用途最为广泛的交叉复分解(cross metathesis,即两个不同烯烃之间进行的交换复分解)反应的催化剂。

Grubbs 的成功进一步坚定了很多化学家(包括 Hoveyda、P. Hofmann、K. Grela 和 S. Blechert 等)研究并开发以钨为基础的复分解反应催化剂的信心。更重要的是,他们将成果直接应用于有机化学中,为有机合成化学打开了更广阔的天地。

5. 广泛的用途和良好的发展前景

Grubbs 和 Schrock 的催化剂为合成化学家提供了许多新的机会。这些催化体系在有机化学中的广泛应用是与它们广泛的官能团相容性、高效率(尤其对 Grubbs 的催化剂来说,能在空气中和非苛刻的有机反应条件下操作的简易性)等突出的优越性分不开的。用它们所能进行的复分解反应的类型归纳列于图 8。

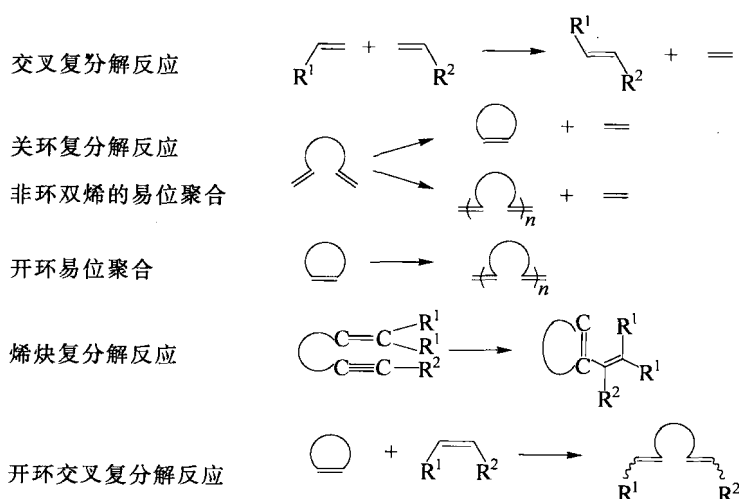


图 8 用 Grubbs 和 Schrock 催化剂催化的复分解反应的类型

复分解反应的重要性不仅仅体现在其广泛的应用上,其自身的催化剂的设计以及重新设计与改造仍是方兴未艾。因此不难理解瑞典皇家科学院的报告中所强调的“当前没有一个月里没有一种新的复分解反应用途的催化剂被公布出来”,而3位获奖者的工作更是“为构建新的分子提供了新的思维方式”。

6. 结语^[2-4]

Schrock 和 Grubbs 催化剂的出现都不足 15 年,但在此短短的时间里所取得的成就是惊人的。从其发展史不难看出,引发它们产生的根源在于用物理有机化学的方法对反应机理的孜孜不倦的探索,从而为新催化剂的开发指明了道路。正如 Schrock 在接受采访时反复强调的:“……我们是在做基础科学研究。最初我们并不知道自己的科研最终走向哪里,但是一步一步我们渐渐认识到,我们的基础性研究引领出一些真正实用有价值的东西。这让我感到很欣慰,我想这也是诺贝尔奖的真正意义所在”。

参 考 文 献

- [1] <http://www.nobelprize.org>.
- [2] Trnka T M, Grubbs R H. The Development of $L_2X_2Ru=CHR$ Olefin Metathesis Catalysts: An Organometallic Success Story. *Acc Chem Res*, 2001, 34: 18.
- [3] Grubbs R H. Olefin Metathesis. *Tetrahedron*, 2004, 60: 7117.
- [4] Schrock R R. High Oxidation State Alkylidene and Alkylidyne Complexes. *Chem Commun*, 2005, 2773.

气候变化中的化学问题

邵敏

(环境模拟与污染控制国家重点联合实验室,北京大学环境学院 北京 100871)

赵美萍

(北京大学化学与分子工程学院 北京 100871)

摘要 气候变化是一个复杂体系中的科学问题。探讨大气中化学组分及化学过程的气候效应是目前这一研究的活跃领域。大气氧化剂和颗粒物是我国城市和区域大气中的关键污染物,在气候变化中也具有不容忽视的作用,分析和估算其直接和间接的气候效应,有助于丰富和完善对气候变化过程的科学认识。

气象(weather)研究关注的是大气气温、降水和风速风向等的短期(如2周之内)变化,而气候(climate)研究关注的是这些气象要素的长期平均规律。气候变化成为全球最大的热点问题之一,主要原因就在于这一领域研究的不确定性非常大,全球气候的影响因子及其相互作用过程有许多是未知的。

虽然长期以来气候一直是大气物理学研究的基本问题,但随着人类活动的不断增强,气候系统受到人类的扰动加剧,化学因素在这一过程中的作用不断地被揭示。本文介绍几种重要的化学组分及其变化过程可能的气候影响,由此可以管窥一些化学气候学的研究内容,并从这一角度分析区域污染和全球气候变化之间的本质关系。

1. 大气化学组分的辐射强迫

当进入地球-大气系统的太阳短波辐射和出射的长波辐射能量达到动态平衡时,地球-大气系统的温度将保持稳定。若这一能量平衡被打破,地球-大气系统将通过调整温度以达到新的平衡。这里将任何可以干扰地球-大气辐射平衡,从而改变气候的因素,称为辐射强迫因素,包括温室气体、太阳辐射、大气颗粒物和土地利用方式等。某一辐射强迫因素造成的辐射强迫定义为,保持其他因素不变时,由该因素引起的对流层顶净辐射通量的变化值(单位: $W \cdot m^{-2}$)。

气候变化问题的未知领域非常多,其中温室气体组分的辐射强迫是迄今研究得比较充分的。科学家经过长期的努力,已基本掌握了温室气体的变化趋势及在气候变化中的作用,表1列出了一些最重要的温室气体在大气中的含量(混合比)变化及目前的辐射强迫值^[1]。

目前对气候变化中许多因素的科学认识还存在着巨大的不确定性,远没有达到能够准确量化的程度。这些因素包括大气中水汽的变化、厄尔尼诺和娜尼诺现象、太阳活动等,这些因素在气候变化中的作用非常大,甚至在一些时候是主导性的。从全球的尺度来

分析,这些因素对气候变化的影响程度,其发生和发展是人为原因还是自然过程,目前仍存在着很大的争议。

表 1 一些重要温室气体组分的大气混合比变化及其辐射强迫

化合物	大气混合比	辐射强迫/($\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$)
CO_2	自 1750 年的 0.0278% 上升到目前的 0.0365%	1.46
CH_4	1000—1750 年的平均含量为 7×10^{-7} , 2000 年的含量为 1.75×10^{-6} , 增长了 $(150\pm 25)\%$	0.48
N_2O	1000—1750 年的平均含量为 2.7×10^{-7} , 2000 年的含量为 3.16×10^{-7} , 增长了 $(17\pm 5)\%$	0.15

作为世界上最大的发展中国家,我国在未来全球气候变化控制的国际合作中将发挥重要的作用。而如何在经济快速增长中遏制区域性环境污染的恶化和蔓延,是需要首先解决的环境问题。实际上,气候变化和区域污染之间是有着本质联系的,这也是现今国际上最为关注的科学问题之一。我国区域大气污染中关键的污染物如大气臭氧和细粒子,也是具有显著辐射强迫的全球气候变化因素,其中与颗粒物相关的辐射效应的不确定性,更是目前气候变化领域研究的焦点问题。

2. 大气臭氧的气候变化效应

2.1 平流层和对流层臭氧

臭氧是大气环境化学研究的核心问题之一。同样的臭氧分子,由于在大气中存在的高度不同,表现出迥异的环境作用(图 1)^[2]。

平流层指对流层顶以上至离地面约 50 km 的大气层。平流层内含有大气 90% 的臭氧,其最重要的环境作用是吸收波长 290 nm 以下的太阳短波辐射,阻挡紫外辐射进入近地层,对地表的人类和生态系统起保护作用。然而,由于人类生产的氟里昂类和哈龙类物质的大量释放,这一高度范围内的臭氧出现不断损耗的趋势,最严重的损耗出现在南极,在极地特殊气象条件的共同作用下,南极春季出现周期性的臭氧洞,成为 20 世纪引人瞩目的环境灾害事件。

而在自地表至离地面 10~12 km 的对流层内,臭氧的总量虽然远远不及平流层的臭氧量,但由于与人体的黏膜系统和植被等直接接触,其强烈的氧化性将导致严重的危害作用。而且由于工业活动尤其是机动车数量的快速增长,在对流层内,北半球的城市及周边地区大气臭氧浓度水平不断上升,成为一个普遍的大气污染问题。

与其他温室气体不同的是,臭氧在环境大气中的含量变化非常大,垂直方向上从海洋

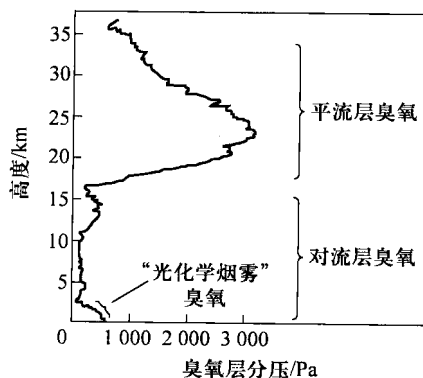


图 1 大气中臭氧的垂直分布