

国外化学 (第三集)

中国科学技术情报研究所重庆分所 编 辑
科学技术文献出版社重庆分社 出 版
重庆市市中区胜利路 91 号

四川省新华书店重庆发行所 发 行
重 庆 印 制 第 一 厂 印 刷

开本: 787×1092 毫米 1/16 印张 5 $\frac{1}{4}$ 字数: 13万
1980年 7 月第一版 1980年 7 月第一次印刷
科技新书目: 167—222 印数: 6000 册

书号: 13176·62

定价: 0.60元

在溶液中用金属络合物活化饱和烃

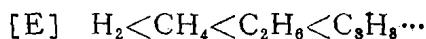
A. E. шилов A. A. Штийниан

在无机化学及生物无机化学最新成就的基础上，配位催化化学的发展对解决当前重要课题——饱和烃的均相金属络合活化提供了一定的可能性。在成功地解决了氢分子的均相活化^[1]，烯烃^[2]、芳烃^[3]、CO^[4]、O₂^[5]以及N₂^[6]的活化之后，正如 Halpern^[7] 于 1968 年所描述的“剩下了开展活化 C-H 键（特别是饱和烃）的有效方法的研究课题；这在整个均相催化领域中仍然是极其重要的，向科学家挑战的问题之一。”

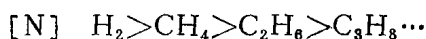
问题的复杂性在于烷烃的化学惰性，这反映在其旧名称“石蜡烃”（来自拉丁文“parum affinis”——无亲合性）以及它的另一名称“饱和烃”（因其完全饱和而无同其他试剂化合的能力）上。大多数已知的烷烃反应都是通过断裂强固的 C-H 或 C-C 共价键而进行的，并且在石蜡烃形成稳定分子产物的任何反应中，归根到底应是这些键之一断裂。在这一点上，烷烃 C-H 键的活化问题与 H₂ 活化需断开 H-H 键类似。用金属络合物活化 H₂、肯定会形成 M-H 键（M——金属络合物中的金属原子或离子）氢化中间体^[1]。正如最近所了解到的^[8]，M-C 键的强度比 M-H 键的强度略低，所以烷烃通过形成 M-C 键而活化是完全可能的。同氢比较，饱和烃反应能力的某些特点及其活化问题可以由表 1 的数据说明；表中列举了饱和烃最弱的 C-H 键的断裂能、电离势、电子及质子的亲合势、动力学酸度常数，以及氢的这些值。

根据表 1 的数据发现一公认的事实，即烷烃及分子氢的相对反应能力和进攻 C-H 键的选择性对于亲电反应及亲核反应是相反

的：



伯 < 仲 < 叔^[9]



伯 > 仲 > 叔^[10]

表1 H₂ 及烃分子的物理化学特性

分 子	D(R-H) 千 卡	I 电 子 伏 特	EA 伏 特	PA 伏 特	pKa
H ₂	104	15.4	-3.6	4.4	25
CH ₄	104	12.7		5.3	40
C ₂ H ₆	98	11.5		5.6	42
C ₃ H ₈	97(CH ₃) 94(CH ₂)	11.1	≤ 0	6.1	44
C ₆ H ₁₂	91	9.9			46

D: 键能

PA: 质子亲合势

I: 电离势

pKa: 动力学酸度常数

EA: 电子亲合势

同分子氢的比较表明，氢具有很明显的受电子性质，然而烃类却是强的电子供体。因此，分子氢更趋向于同亲核试剂特别是碱及还原剂反应，而甲烷及其同系物则易于同亲电子试剂特别是酸及氧化剂相互作用。在烃类中甲烷分子是最不活泼的分子，因为它同其他烷烃一样表现出很弱的受体性质（EA ≤ 0，pKa = 40），而它的供体性质在烷烃中也是极弱的。

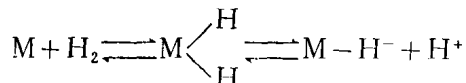
甲烷在过酸介质中的已知反应及 H₂ 同碱的反应（例如在浓碱中活化）就是上述结论的证明，可是必须指出，烷烃及分子氢都是两性化合物，也就是说既能同酸也能同碱反应。由于烷烃的非极性和相当小的极化率，所以倾向于发生均裂（自由基的）反应。

可以预料，利用金属络合物活化烷

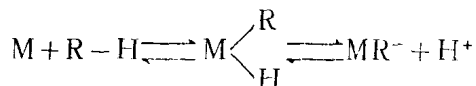
正如对于分子氢那样,是很有利的,因为在用金属络合物的场合,由于协同的供-受电子及配位作用可以充分利用烷烃分子的两性性质。同时,在各种金属络合物介质中,能活化烷烃的应是较强烈地呈现受电子性质者。

值得注意的是,饱和烃在温和条件下高选择性氧化的问题在生物界的进化过程中已成功地解决了。在许多生物体都含有的单加氧酶的存在下,烷烃首先被氧化成伯醇。显然,就高级烷烃而言,烃分子的化学活化并未发生,而是C-H键受到活化的分子氧的攻击。至于甲烷及其最邻近的同系物的氧化是由细菌来完成的,可以说是引起了烷烃分子本身的活化。由氧化甲烷的细菌分离得到的单加氧酶含有铜,正如最近指出的(见下文),在含铜化合物的溶液中烷烃可被活化。这些酶的模型的发展可能是未来研究的最重要方向之一。

1969年,我们首次指出了在溶液中用Pt(Ⅱ)及Co(Ⅰ)络合物活化甲烷及其同系物的可能性^[11]。我们的研究工作的出发点是同具有强固共价键的分子氢的活化作上述的类比。已知氢能同金属络合物中的金属原子发生氧化加成而形成二氢化物,此二氢化物在质子介质中能象酸一样发生离解:

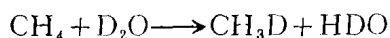


共价键的断裂及金属原子杂化轨道的变化所需的能量,由形成两个M-H键或形成M-H⁻和溶剂化质子时所获得的能量来补偿。我们推测类似的过程也存在于烷烃的场合:



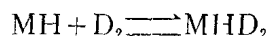
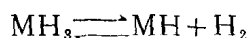
在含可交换的氘的溶剂中,这时就应该发生同位素交换,因而这种交换将是烃同金属络合物相互作用的指示剂。事实确实如此,当把甲烷和乙烷放在装有K₂PtCl₄的D₂O-CH₃COOD混合物溶液的密封安瓿中加热(100℃)时,就观察到了这些饱和烃分子的氘化作用,同时形成单-及多-氘乙

烷^[12]。这样,反应就在较温和的条件下进行了。

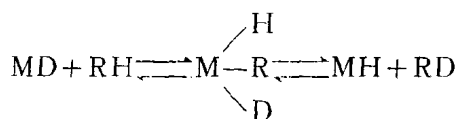


在没有催化剂时,正如大家所知道的,这一反应仅在600~1000℃左右即在甲烷裂解温度下才能进行。

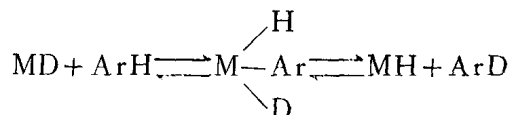
此外,在CoH₃(PPh₃)₃的催化作用下,观察到了饱和烃同分子氘的交换。这个化合物能可逆地分解并释出分子氢,因而催化H₂-D₂交换。



看来,烷烃也可能有着类似的机理:



的确,当甲烷同氘在三(三苯基磷)三氢化钴的苯溶液中,于室温下长时间接触时,观察到有少量的单氘甲烷生成,其含量随时间而增加^[11]。在此场合下甲烷发生交换较少,显然与氘按同样机理更快地竞争插入苯有关^[13]。



以后还观察了一系列简单的烷烃(C₁~C₆),包括正-及异-烷烃,用铂盐催化的均相交换反应^[14]。

应该指出,还在石蜡烃的第一次研究工作之前,就已发现芳烃分子中类似的H-D交换反应^[12]。Гарнет用芳烃分子能与Pt(Ⅱ)形成π-络合物的能力解释了这些反应。

观察Pt(Ⅳ)在醋酸溶液中还原成Pt(Ⅱ)并形成氯醋酸时,发现了铂氯化物络合物溶液中烷烃的氧化反应^[15,16]。业已发现除醋酸以外,环己烷及其他烃类,包括那些惰性烷烃如甲烷和乙烷,在100~120℃能在水溶液中将Pt(Ⅳ)还原成Pt(Ⅱ),而且后者又催化此反应。产物列于表2^[17]。

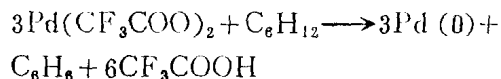
表2

在 $\text{H}_2\text{PtCl}_6\text{--Na}_2\text{PtCl}_2$ 水溶液中烃类氧化的产物

试验编号	烷 烃	温度(°C)	时间(小时)	产 物 (相 对 产 率 %)
1	甲烷, 50气压	120	4	氯甲烷
2	乙烷, 20气压	120	4	氯乙烷
3	丙烷, 6气压	120	4	正- $\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}$ (75), 异- $\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}$ (25)
4	戊烷	120	0.25	正- $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{Cl}$ (56), 另- $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{Cl}$ (44)
5	异戊烷	120	0.25	伯- $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{Cl}$ (78), 另- $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{Cl}$ (22)
6	己烷	110	5	正- $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{Cl}$ (40), 正- $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{OCOCF}_3$ (30.5), $\text{C}_4\text{H}_9\text{COCH}_3$ (23.9), 另- $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{OCOCF}_3$, 另- $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{Cl}$ (1.4)
7	环己烷	110	5	C_6H_6 (77.6), $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ (11), $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{Cl}$ (5.4), $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OCOCF}_3$ (5), 环己烷, 痕量的醇和二氯化物

注: 试验1~5在水、0.5克分子 Pt(IV) 、0.05克分子 Pt(II) 溶液中进行; 试验7和6在8.7克分子 CF_3COOH 、0.81克分子 Pt(IV) 、0.02克分子 Pt(II) 溶液中进行。

钯和铂不同, $\text{d}^8\text{Pd(IV)}$ 态的稳定性较低, Pd-C 键的强度较差。因此, 在长时间未能成功地观察到 $\text{d}^8\text{Pd(II)}$ 络合物对烷烃的活化。然而, 1974年在无水三氟醋酸的 $\text{Pd}(\text{OCOCF}_3)_2\text{CF}_3\text{COOK}$ 体系中、90°C 条件下, 我们^[18]发现了烷烃和苯的吸收, 同时伴有金属钯的析出。在环己烷的场合, 按如下化学计量方程式形成苯:



反应速率对介质酸度的变化不敏感。尽管未能成功地观察到在 $\text{Pd}(\text{OCOCF}_3)_2$ 的催化作用下饱和烃的氘交换作用, 但仍然可以认为烷同 Pd(II) 的相互作用就象在 Pt(II) 上进行的活化一样, 生成钯的烷基中间体 Pd-R 。想必这是由于烷基钯中间体比烷基铂中间体的稳定性较差的缘故。的确, 在氘交换条件下用汞有机化合物 RHgBr ($\text{R}=\text{CH}_3$ 、 C_2H_5) 使 $\text{Pd}(\text{OCOCF}_3)_2$ 烷基化, 当 $\text{R}=\text{CH}_3$ 时得到乙烷, 当 $\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$ 时得到乙烯, 二者都不含氘。

引起很大兴趣的是 Рудаков 及其同事^[19]于1973年所发现并在以后详尽研究过的反应, 即在浓硫酸中用钯的硫酸盐络合物使饱和烃氧化脱氢的反应。这不同于我们后来发现的在无水三氟醋酸中用三氟醋酸钯的

脱氢反应, 这一反应的速率与介质的酸度密切相关。看来, 我们有机会在这里把酸-碱和氧化-还原反应关联起来了。烷烃活化的实现想必是由于酸的溶合作用, 而金属络合物作为氧化剂而起作用。

在我们^[20]最近的工作中, 发现了氯化铜水溶液中烷烃的均相活化。将甲烷及其同系物与 CuCl_2 水溶液一起加热到 80~120°C 时, 观察到烃的吸收及 CuCl 沉淀的析出。丙烷的氧化产物是异-和正-氯丙烷及少量的异丙醇。在 $\text{CuCl}_2\text{--D}_2\text{O--DClO}_4\text{--C}_6\text{H}_{12}$ 体系中, 于120°C发现环己烷同 D_2O^* 发生了相当大量的 H-D 交换 (20小时后达到20%)。

在铜化合物存在下, 烷烃 C-H 键的活化机理暂时还不清楚, 然而有可能类似于烷烃 (包括甲烷) 在酶氧化反应中的活化。

已知^[21]甲烷氧化菌 *Methylosinus trichosporium* 的多酶体系包括含铜蛋白质 (一个蛋白质分子含一个铜原子, 电子顺磁共振信号为 $g=1.99$), 并可以认为^[22]铜参与活化 CH_4 , 导致其氧化。

最近几年来发现了能活化烷烃的一系列其他过渡金属络合物: 铈及镱——Grentt 及其同事^[23,24]; 钪——Теретьяков 及其同

* 原文此处误写成“水”——译者

事^[26]；钛及钒——Григорян和Дьячков-ский^[28,27]。图1中用圆圈标明的金属，正如现在所知道的，其络合物可活化烷烃；用方框标明的金属，能使配位基烷基链的C-H键发生分子内活化，这种反应称为金属整合反应（циклометаллирование）。C-H键同络合物中金属原子的分子内反应显示出烷烃同金属络合物相互作用的一般规律，然而这种反应很容易进行。如果这些反应的活化能大致相同，为20千卡/克分子，则

$$\frac{W_{\text{分子内}}}{W_{\text{分子间}}} = \frac{A_{\text{单}}}{A_{\text{双}}[RH]} \approx 10^3 - 10^4$$

当其他条件都相同时，在低于烷烃分子间反应的温度即100~150℃范围内应观察到C-H键的分子内反应。因此，将这类反应作为探索和研究烷烃反应的模型是饶有趣味的。特

别是在金属整合反应中，氢化烷基络合物（H—Ru^{II}—CH₂—P<型）的析出正是烷烃氧化加成反应中可能形成这种中间产物的确凿证据。

IV	V	VI	VII	VIII		I	
Tl	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag
Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au

图1

活化烷烃目前已成为金属络合物均相催化的一个新的、快速发展且极有前途的领域^[13,28~30,31]。由图1得出结论：铂及非铂过渡金属化合物能活化C-H键。这一领域内的基础工作列于表3。

表3 用金属络合物活化烷烃领域的基础工作年表

年 份	金 属	结 果	著 者
1965	Ru(0)	配位基的分子内插入C-H键	J. Chatt和J. M. Davidson
1967	Pt(Ⅰ)	苯同D ₂ O的H-D交换	Гаприет等 ^[12]
1969	Pt(Ⅰ)	CH ₄ 和C ₂ H ₆ 同D ₂ O的H-D交换	本文作者们的工作 ^[11]
	Co(Ⅰ)	CH ₄ 同D的H-D交换	
1971	Pt(Ⅰ)	C ₁ ~C ₆ 烷烃同D ₂ O的H-D交换	D. E. Webster等 ^[14]
1971	Pt(Ⅰ)	H-D交换机理	本文作者们的工作 ^[33]
1972	Pt(Ⅳ)	烷烃氧化	本文作者们的工作 ^[15,16]
1972	Co(Ⅰ)	同上	J. Hanotier等 ^[34]
1973	Pd(Ⅰ)	在H ₂ SO ₄ 中烷烃脱氢	Рдаков等 ^[19]
1974	Ru(Ⅳ)	烷烃氧化	Третьяков等 ^[25]
1974	W(Ⅰ)	Cp ₂ W插入C-H键	L. H. Green等 ^[35]
1974	Ir(Ⅰ)	烷烃同D ₂ O的H-D交换	J. L. Garnett等 ^[23]
1975	Rh(Ⅰ)	环己烷同D ₂ O的H-D交换	J. L. Garnett等 ^[23]
1975	Pt(Ⅰ)	生成碳烯中间化合物	本文作者们的工作 ^[36]
1975	Ti(Ⅰ)	在质子介质中CH ₄ 的H-D交换	Гриторен 和 Дьячковский ^[26,27]
1976	V(Ⅰ)		
1977	Cu(Ⅰ)	烷烃在D ₂ O中的氧化和H-D交换	本文作者们的工作 ^[20]

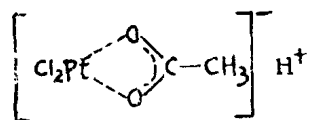
Pt(Ⅱ) 络合物溶液中烷烃 反应的动力学及 机理的研究

研究烷烃同水的 H-D 交换的动力学和

机理，目的在于查明那些反应，例如乙烷^[33]、戊烷^[37]及官能团取代的甲烷和乙烷^[38]在CH₃COOD-D₂O介质中的交换反应的本质。

根据我们的数据，乙烷的氘交换反应在水中以明显的速率进行，可是当醋酸量达5%时，速率便增高30倍。这表明醋酸分子

对活性粒子发生了特殊的溶剂化, 结果与 PtCl_2 形成弱的螯合络合物。氙交换反应受

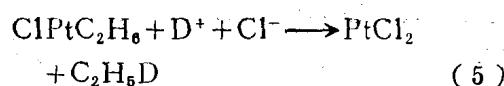
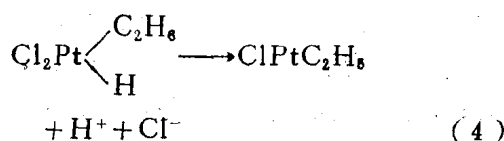
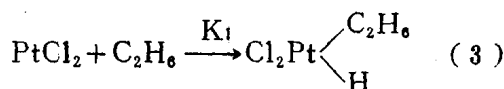
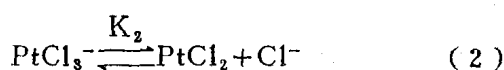
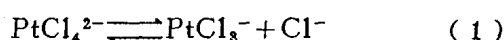


氯化物离子抑制, 对于烃为一级反应, 对于 K_2PtCl_4 为分数级数 (< 1) 反应。当氯离子浓度增高时, 对于氯离子来说, 反应级数从 0 变到 -1 。在 $0.2 \sim 1.0$ 克分子范围内, 氙交换速率实际上并不取决于离子强度和酸度。在 HClO_4 的浓度 < 0.2 克分子时, 反应速率略微下降。

在 $\text{CD}_4\text{-H}_2\text{O}$ 及 $\text{CH}_4\text{-D}_2\text{O}$ 的试验中, 观察到同位素效应为 $k_{\text{CH}_4}/k_{\text{CD}_4} = 3.0 \pm 0.5$ (100°C)。

就氧化加成反应而言, 与卤代烷或分子氢不同, 在饱和烃的场合, 金属化合物显然应具有较强的电子受体性质。按照这些概念逐渐弄清了 Pt(IV) 及 Pt(0) 的络合物不能活化饱和烃的缘故: 前者——由于配位饱和, 后者——由于受体性质较弱。

基于动力学的研究结果, 提出了烷烃同水在 Pt(II) 催化作用下的氙交换机理^[38]:

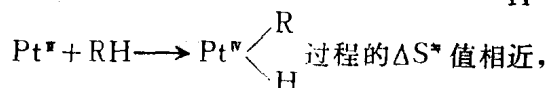


对于铂的氯化物络合物

$$k = \frac{(k_1 + k_2 K_2 [\text{Cl}^-] + k_3 K_{12} [\text{Cl}^-]^2)}{1 + K_2 [\text{Cl}^-] + K_{12} [\text{Cl}^-]^2} [\text{PtCl}_2]$$

按照 k 依赖于 $[\text{Cl}^-]$ 的关系, 可以估计溶液平衡时的 PtCl_2Sn 、 PtCl_3S^- 和 PtCl_4^{2-} 络合物的部份离解常数 k_1 、 k_2 和 k_3 , 以及 K_1 和 $K_{12} = K_1 \cdot K_2$ ——这些平衡常数。我们求得 100°C 时的 $k_1:k_2:k_3 = 100:6:0.5$ ^[39]。对于有 PtCl_2Sn 参与的环己烷的交换反应已测定了在 $81 \sim 112^\circ\text{C}$ 范围内的温度与速率常数的关系, $k_1 = 2.5 \cdot 10^3 \exp(-18200/RT)$ 升/克分子·秒^[39]。

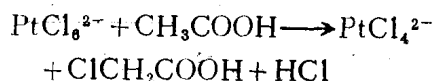
活化参数 $\Delta H^\ddagger = 17.5$ 千卡/克分子, $\Delta S^\ddagger = -22.6$ 千卡/克分子·度, 可同 $\text{IrCl(CO)(PPh}_3)_2$ ^[40] 络合物键合 H_2 的相应参数 $\Delta H^\ddagger = 10 \sim 13$ 千卡/克分子, $\Delta S^\ddagger = -14 \sim 24$ 千卡/克分子·度相比较。 $\text{Ir}^I + \text{H}_2 \longrightarrow \text{Ir}^{\text{II}} \begin{array}{c} \text{H} \\ \text{H} \end{array}$ 及



所以两者的机理有共同点。

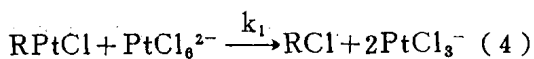
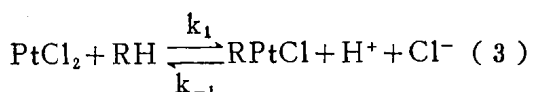
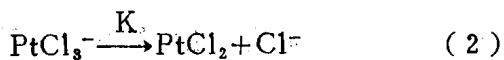
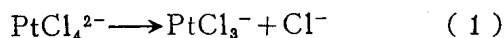
可以认为, 溶液中烷烃的氧化反应如同氙交换反应那样, 烷烃与 Pt(II) 相互作用, 过程中生成了烷基中间体。烃的氧化除生成氯化产物外, 还得到醇、复杂的醚类、酮及芳族化合物。初级产物是氯代烷, 是氧化氯化的结果。环烃脱氢反应也是通过首先形成氯代烷而进行的。在反应过程中, 氯环己烷的浓度出现一个极大值, 在其他场合也观察到类似的现象^[17]。

我们以醋酸为例详尽地研究了 Pt(II) 盐催化下 C-H 键氧化卤化反应的动力学, 醋酸定量地生成 (在反应条件下) 稳定的产物——氯醋酸: ^[16, 41]



Pt(IV) 的浓度按自动催化的规律下降。所观测到的诱导期因加入少量二价铂而消失。醋酸的动力学曲线同烃类 (环己烷、己烷、戊烷、异戊烷) 的动力学曲线类似, 这说明了 C-H 键活化机理的共通性。对于 Pt(II) 和醋酸, 反应级数等于 1。在酸化及添加 Cl^- 离子时, 观察到反应被抑制, 当 Cl^- 浓度较

大时, 反应级数等于-2。对于 Pt(IV), 反应级数从 0 变到 1。基于动力学的研究, 提出了反应机理, 这个机理对于含有 SP³-杂化 C-H 键的化合物 (这里也包括饱和烃) 说来, 显然是共同的。



在给定条件下, 第 (3) 步或第 (4) 步可能是限制步骤。当温度超过 100℃ 和 Pt(IV) 的浓度较低时, 反应速率依赖于 Pt(IV) 和 H⁺ 浓度, 显然第 (4) 步是限制步骤。当降低温度和提高 Pt(IV) 的浓度时, 对于酸度和 Pt(IV) 的依赖消失, 也就是说, 在这些条件下 Pt(II) 同 C-H 键的反应即第 (3) 步就成了限制步骤。

在活化饱和烃过程中金属有机中间化合物的作用

当烃的氧化反应及 H-D 交换在同一条件下进行时, 正如根据我们和其他人的工作结果 (表 4) 计算得到的数值之间的比较所

表 4 在 CH₃COOD-D₂O 中 100° 时, 交换和氧化反应的 k 和 E 值之比较

烃类	k(升/克分子·秒)		E(千卡/克分子)	
	H-D 交换	氧化	H-D 交换	氧化
苯	6·10 ⁻³	≥5.5·10 ⁻³	25.7	25
醋酸	0.9·10 ⁻⁴	1.25·10 ⁻⁴	23.5	22.5
己烷	1.8·10 ⁻³	1.6·10 ⁻³	18.6(C ₂ H ₆) 18.4(C ₆ H ₁₂)	

表明的, H-D 交换同氧化反应的 K 和 E 往往巧合。显然, 这表明这些反应的限制步骤是一致的。所得到的数据证实了铂络合物溶液中烷烃卤代反应如像氙交换反应一样, 是通

过形成中间化合物烷基铂 Pt-R 而进行的。在研究苯^[42]、环己烷和其他环烷烃^[17]以及醋酸^[17]的氧化反应动力学时, 已发现反应在开始阶段就大大违反化学计量关系。例如, Pt(IV) 的减少量几倍于氯醋酸的生成量。这一效应被解释为生成了相当稳定的 Pt(IV) 烷基 (芳基) 化合物^[17, 43], 如 Cl₃PtCH₂COOH 或 Cl₂Pt $\begin{matrix} \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{matrix}$ CO、RPtCl₃、PhPtCl₃。根据 [Pt^{IV}] 变化量和产物总浓度之差计算出的这些中间化合物的集聚量所划出的曲线, 与 AlkPtCl₃ 的稳定性比 ArPtCl₃ 差这一事实符合。从有机产物溶液中释出的、可能是苯基铂的化合物在用水合肼还原时沉淀出了金属铂, 并用色谱法检出溶液中有苯存在。反应溶液中生成 σ-苯基铂络合物的直接证明, 是用乙醚从中间络合物集聚量极大 (根据动力学测量) 的溶液中萃取有机产物后观测到 H 和 ¹³C 的核磁共振波谱*。在核磁共振图谱中, 除二乙醚峰 (在质子核磁共振谱中还有水峰) 外, 还观察到 PhPtCl₃ 的峰。根据质子核磁共振波谱及 ¹³C 核磁共振波谱确定的这些中间金属有机化合物的浓度值彼此相符, 并与色谱分析确定之值相符。

考虑到铂络合物同芳烃化合物和烷烃的反应之间有一定的共同性, 所以毋庸置疑在后一反应的条件下形成了中间体 Pt-R。

的确, 当用烷基汞卤化物使铂的氧化物络合物烷基化的条件与 H-D 交换及氧化反应的条件相同时, 便得到了一组就像是烷烃同铂络合物直接反应生成的产物^[44]。

表 5 列出了在反应介质 (Pt^{IV}:Hg^{II}:DCI = 1:1:3) 严格等同的条件下, CH₃HgBr 同 K₂PtCl₄ 反应中的氙甲烷分布及 K₂PtCl₄ 催化的 CH₄ 直接 H-D 交换反应中的氙甲烷分布。在 Pt(II) 甲基化中及 H-D 直接交换反应中, 氙甲烷分布完全一致, 令人信服地证

* Н. Ф. Голблицев 参与实验, 质子波谱由 В. П. Неклюдов 取得; ¹³C 波谱由 А. Т. Никитасев 取得。

明了在饱和烃均相活化中形成了铂的烷基化合物。

这样一来，在铂盐溶液中饱和烃活化生成烷基铂的反应、氙交换反应和烷烃的氧化

卤化反应，还有用汞有机化合物使 Pt(II) 烷基化的反应等之间的关系可用如图式说明：

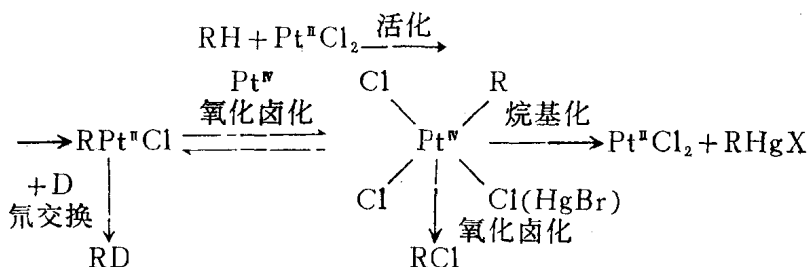
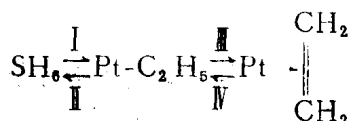


表 5 在 CH_3HgBr 同 K_2PtCl_4 的反应中及甲烷的直接 H-D 交换反应中的氘甲烷之分布

反应路线	条 件	di, %; ai di/ Σ ar				D, %	克分子
		d ₁ /a ₁	d ₂ /a ₂	d ₃ /a ₃	d ₄ /a ₄		
A	$\text{K}_2\text{PtCl}_4:\text{HgCl}_2:\text{DCI}=1:1:3$; $\text{PCH}_4=760$ 毫米汞柱(标)100℃, 9 小时	1.59	0.617	0.180	0.0727	0.915	1.49
		0.650	0.251	0.0735	0.0296		
B	$\text{K}_2\text{PtCl}_4:\text{CH}_3\text{HgBr}:\text{DCI}=1:1:3$; 100℃, 0.3 小时	59.0	25.0	7.62	1.99	35.0	1.49
		0.630	0.268	0.0815	0.0212		

只生成一种中间产物就不能解释烷烃同铂相互作用一次后在烷烃中引入一个以上的氘原子的事实，即交换的多重特征。我们假定，在 Pt(II) 的配位圈内，烷烃进一步脱氢形成的金属有机化合物为第二中间产物，此脱氢反应由于反应过程的分子内特性而易于进行^[46]。乙烷在金属铂上进行多相交换时也曾假定有这样一些中间产物存在：



在此条件下，在分子中引入一个氘原子的一次 I - II 循环之后可能发生几次 III - IV 循环，因为在乙烷分子中存在着 Pt-C₂H₅ 中间体后便可引入几个氘原子。在甲烷的场合，这样的中间体应是铂的碳烯（次甲基）络合物 Pt=CH₂。在乙烷-水的均相交换反应中，仅仅形成乙烯络合物不能解释氘化产物的分布，而同优先生成碳烯（亚乙基）络合物的

情况更为吻合，也就是说乙烷分子内的氘交换 1, 1- 结合比 1, 2- 结合更易进行^[38]。确实如此，如图 2 所示，在乙烷的场合观察到

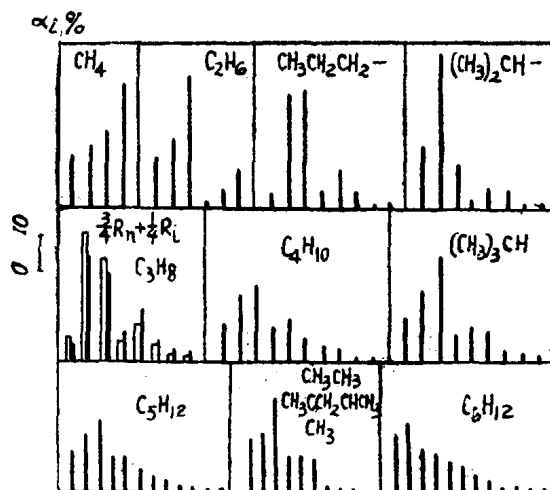


图 2

由 $\alpha_1-\alpha_3$ 和 $\alpha_4-\alpha_6$ 两组构成的氘化产物的阶梯形分布。

对于其他烷烃^[46]也观察到阶梯形分

布, 并且总是 $\alpha_1-\alpha_3$ 组特别突出。同乙烷的情况一样, 这表明铂同烷烃的一个(末端)碳原子优先结合, 即较之1, 2-(烯)结合碎片, 1-(烷基)和1, 1-(碳烯)结合的中间产物优先形成。

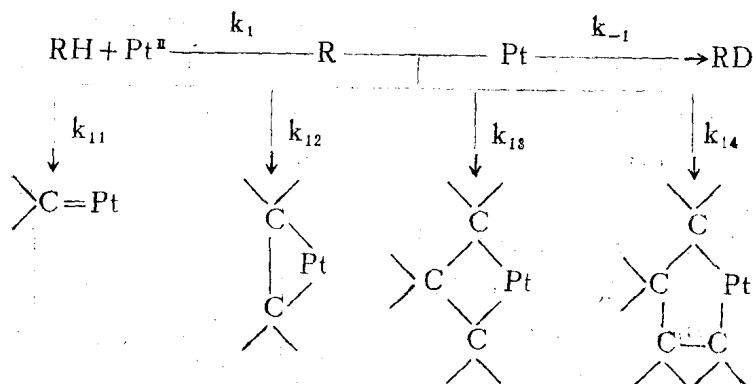
在丙烷的场合, 必须考虑铂攻击伯或仲碳原子的可能性; 并且交换时氘丙烷的分布应是这两部份分布的迭加。为了证实这种情况, 在氘交换反应的条件下曾用正丙基和异丙基溴化汞(RHgBr)来实现铂的烷基化。正如图2所示, 在丙烷的氘交换反应条件下, 产物的分布与由具有相应系数的两部份分布迭加求得的分布完全一致; 该系数正比于铂攻击伯和仲碳原子的速率常数:

$$R = 0.75R_{\text{正}} + 0.25R_{\text{异}}$$

考虑到丙烷中有六个伯-C-H键和两个仲-C-H键, 我们求得攻击C-H键的选择性为伯:仲=1:1

在用正丙基汞进行烷基化时, 氘丙烷分布中的第二个小阶梯 $\alpha_4-\alpha_5$ 的存在与铂沿碳链作1, 2-迁移的事实吻合, 可是 α_6 的明显

过高证明了铂作1, 3-迁移的可能性且机率高。这样的迁移假定有中间粒子存在, 这种粒子可以看作是铂同环丙烷的络合物。众所周知, 环丙烷系烃类在溶液中与 K_2PtCl_4 相互作用时, 比较容易生成这种结构的化合物^[4]。由于空间方向的原因而难以形成1, 2-中间粒子的那类烃(例如异丁烷、异辛烷)中, 1, 3-中间化合物在多重交换中的作用占显著优势。在这些烃的交换产物中, 氘化烷烃可分成三组(图2), 这证明对1, 3-迁移有利, 而对 $\alpha_4-\alpha_6$ 组分布的明显作用表明其很容易进行。就异丁烷而言, $\alpha_7-\alpha_9$ 组很明显而 α_{10} 肯定不存在(不同于丁烷), 这表明叔氢原子既不以攻击伯原子方式也不以1, 2-迁移方式参与交换。既然铂攻击同第四碳原子相连的 CH_3 -和 CH_2 -基团的速率最少^[12], 那末在异辛烷交换中 $\alpha_7-\alpha_9$ 组的存在就应以1, 4-迁移为前提。看来, 虽然我们的数据表明碳烯中间体及五员金属环是最稳定的, 可是铂作更远距离的迁移也是可能的:



关于烷烃与Pt (II) 相互作用的本质

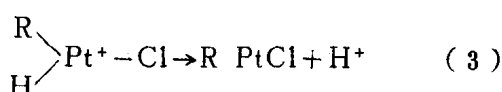
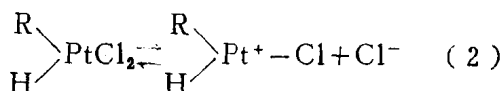
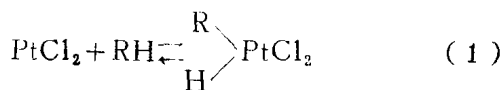
烷烃与Pt(II)反应的研究结果同我们早先提出的这一相互作用的本质完全一致。看来, 我们在这里遇到的反应在许多方面很像碳烯插入C-H键内的反应(见下述), 属于配位化学中称为氧化加成类型的反应。烷烃场合下的氧化加成机理当然有别于卤代烷和

分子氢的氧化加成机理, 因为这些分子明显不同。在烷烃方面, 最主要的不同是其占优势的供电子特性并倾向于均裂反应。在与烷烃反应过程中, 铂的氯化物络合物的相对反应能力*遵循 $\text{Pt-Cl}_4^{2-} < \text{PtCl}_3^- < \text{PtCl}_2$ 的顺序, 此顺序的亲电性愈来愈大。可以推测, 当用 H_2O 来逐个代替Pt(II)配位圈内的 Cl^- 时观察到反应速率继续增大。可是, 含水 Pt^{2+}

*Н. ф. Гольдштейн и В. В. Лаврушко 参与了实验。

络合物和 PtCl^+ 络合物无论在氧化反应中^[48]或在 H-D 交换中*都呈现出较低的活性： $\text{Pt-Cl}_2 > \text{PtCl}^+ > \text{Pt}^{2+}$ 。其原因可能是配位基环境的变化改变了 Pt(II) 络合物的几何构型，形成了活性较低的高自旋的 Pt(II) 络合物或 Pt-Pt 键合的多核 Pt(II) 络合物。如果这一解释正确，那末这就与碳烯同烷烃反应的情况相似：插入了单重碳烯而三重碳烯无活性。

纯水（无 CH_3COOH ）中的 H-D 交换速率同 $\text{K}_2\text{-PtCl}_4$ 浓度的关系通过一极大值（图 3）^[49]。在极大值前后的反应动力学有着本质上的差异。以下图式能很好地解释这些被观察到的现象：



按照这一图式，随着 $\text{K}_2\text{-PtCl}_4$ 浓度的增加，由于 $\text{K}_2\text{-PtCl}_4$ 离解形成的 Cl^- 离子同时急剧

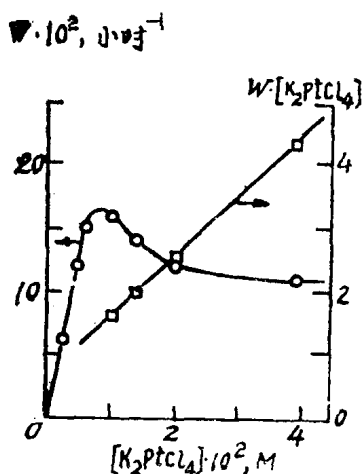


图 3

增多、使反应的限制步骤发生改变：在极大值之前(1)为限制步骤；在极大值之后(3)为限制步骤。对于极大值以后的曲线部份，

由图得到表达式 $W = b[\text{Pt}^*]_0^{-1} + C$ ，这同由图 3 所看到的结果很符合。

这项研究最重要的结论是从动力学上证明了 Pt(II) 插入烷烃的 C-H 键生成了烷基氢化络合物。

在 $\text{K}_2\text{-PtCl}_4$ 催化作用下， H-CXYZ 、(X、Y、Z、=H、Cl、F、 CH_3 、 CF_3 、OH、COOH、苯)分子中取代基对 H-D 交换速率的影响的研究表明^[38]，速率常数的对数可以用 Taφr 型的二参数方程满意地验证：

$$\lg \frac{k}{k_0} = \rho^* \sigma^* + n\varphi$$

也就是说，除了用参量 σ^* 表示的极性因子外，反应速率对于考虑到共振项 $n\varphi$ 的共轭因子也是敏感的（图 4）。参数 φ 表征 α -取代基同自由基反应中心或 π -体系的共轭，而 n 等于能参与这种共轭的取代基的数目^[60]。 $\rho^* = -1.4$ 之值表明在这一反应中， Pt(II) 显示适度的电子受体性质，而烷烃却是电子供体。共振项的存在表明，C-H 键在受到插入 Pt(II) 的初步攻击时便均裂地断开。

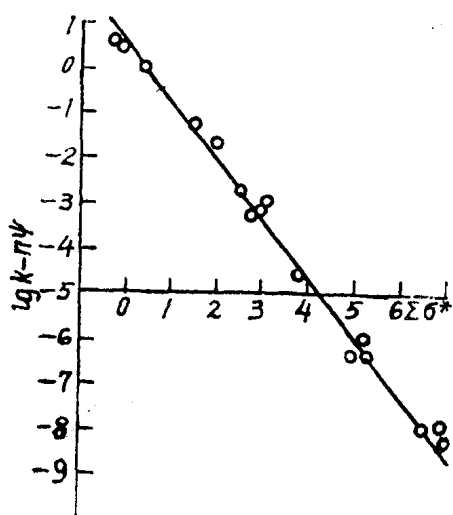


图 4

要进一步解释烷烃在 Pt(II) 上活化的本质，需研究配位基对 Pt(II) 络合物催化性能的影响^[37]。对用 PtLCl_3^- ($\text{L} = \text{H}_2\text{O}$ 、 Cl^- 、 NO_2^- 、 H_2NCO 、 NH_3 、苯)及 PtCl_2L_2

表 6 在Pt(II)络合物存在下环己烷的氙交换([Pt^{II}]=0.043克分子(1~2), 0.002克分子(3~12); HClO₄=0.1克分子; [C₆H₁₂]=0.15克分子; 100℃)

试验编号	络合物	时间(小时)	$\sum d_i$	$k \cdot 10^3$ (升/克分子·秒)	$M_i = \frac{\sum d_i}{\sum d_i}$
1	PtCl ₂ S ₂	2	0.230	7.40	1.93
2	KPtCl ₃ S	2	0.154	4.97	1.74
3	K ₂ PtCl ₄	1.66	0.333	2.78	1.75
4	K ₂ Pt(NO ₂)Cl ₃	7	0.185	0.366	1.52
5	KPt(NH ₃)Cl ₃	2.5	0.140	0.777	1.65
6	KPt(Py)Cl ₃	12	0.0268	0.025	1.46
7	KPt(ΔMCO)Cl ₃	12.5	0.0548	0.056	1.60
8	Pt(ΔMCO)Cl(NO ₂)	4	0.0242	0.083	1.62
9	K ₂ Pt(NO ₂) ₂ Cl ₂	7	0.0584	0.115	1.41
10	Pt(PPh ₃) ₂ Cl ₂	16.5	0.0078	0.007	1.34
11	Pt(AcAc) ₂	7.5	0.0511	0.094	1.57
12*	Pt(CF ₃ COO) ₂	0.3	0.0158	0.732	1.34

*于90℃, CF₃COOH介质中进行的试验。

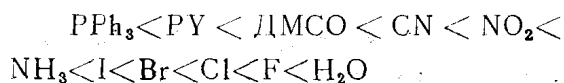
(L=H₂O、Cl⁻、Br⁻、I⁻、NO₂⁻、CN⁻、PPh₃)等等络合物催化剂的环己烷氙交换反应已作了研究。

正如表6所看到的,依赖于配位基的氙交换速率常数的变化范围是3个数量级。当配位基变成强碱性的更软的和强极性的时,且双键合倾向增强时,该速率常数就降低了。

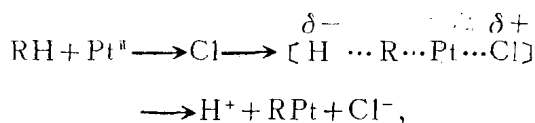
环己烷的氙交换速率按X=F>Cl>Br>I>NO₂顺序减小同PK_{PtX₄²⁻}(图5)及铂

响。

业已熟知,对于转变成Pt(IV)而言,软配位基可使Pt(II)络合物稳定。对于已经考察过的所有配位基,按其环己烷氙交换速率的影响可排成速率从左向右增高的顺序:



这一顺序同Pt(II)的正方形络合物取代反应中的配位基反式效应相反。因此,结果与烃类直接取代Pt(II)的配位基的必择其一的机理不符合:



而与铂的正方形络合物的取代机理相似,因而应当符合于反式效应的正常顺序。在我们看来,配位基反式效应的反顺序同用Pt(II)络合物均相裂解RH形成Pt-H和Pt-R键的机理符合。

的确,利用活性粒子使H和R均裂断开的速率常数的对数与该粒子同H或R所形成的键的强度成直线关系^[50]: $\lg k = a + b \cdot D$ (Pt-H或Pt-R)。Adams等^[53]的工作

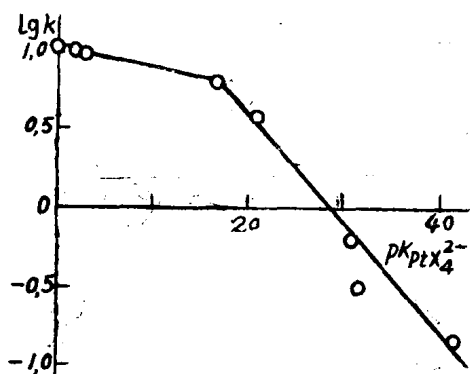
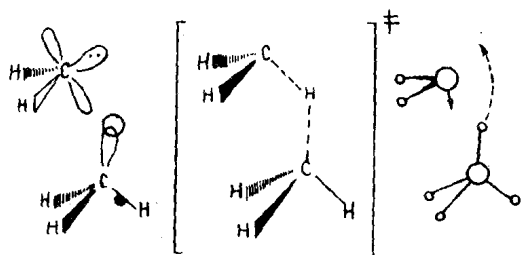


图 5

的6Pσ轨道和配位基Pσ-轨道的重迭积分、配位基的软度或硬度(σ_x)之参数有关^[52]。显然,配位基无论是对溶液中PtX₂的络合性能,还是对络合物的整个电子性质都有影

表明, Pt-C键的频率, 亦即这个键的强度在反式-Pt(CH₃)X(PEt₃)₂络合物中按 x = NO₃、NCS > Cl > Br > NO₂ > L < CN 顺序而减小, 这个顺序就是反式效应的反顺序。在PtA₂LH中Pt-H键的频率和Pt-H键的强度随L发生变化, 按类似的顺序 L = NO₃ > Cl > Br > I > NO₂ > SCN > CN而降低^[54]。

看来, Pt(II) + RH反应的过渡状态与单重碳烯插入C-H键的反应(例如CH₂ + CH₄)的过渡状态很相似。对于后一反应, Hoffman等^[55]用Hückel法, Dewar等^[56]用MINDO/2法计算了势能面, 并由此得出插入反应同CH₂几乎沿C-H键轴进行攻击的反应是协同反应的结论, 正象自由基引起的断裂反应一样。氢从甲烷向碳烯转移仅在碳原子接近到2 Å距离时才发生, 随后的反应途径便是一对甲基自由基的再结合:

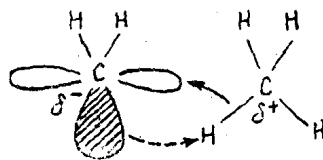


Pt(II)的正方形络合物具有较低能量的空Pd-轨道。在同烃的反应中, 如象在按缔合机理进行的取代反应^[57]中那样, 这些空轨道对过渡状态的形成起着非常重要的作用。

Pt(II) + RH反应的过渡状态的建立, 看来要靠烷烃的碳原子向Pt(II)接近到足够近的距离而又不引起C-H键极大的变形。在达到这一距离后, M-C键强化时氢原子同步地移向Pt(II), 同时Pt(II)的平面正方形发生畸变, 并在某一阶段上一对Pt(III)同自由基R·形成三角双锥体过渡状态。过程以R·和Pt(III)再结合、生成Pt(IV)正八面体烷基氢化物而告完成。

在低自旋的Pt(II)络合物和碳烯的电

子壳层结构中, 它们的共通点是至少有一个低位置的空轨道和一些自由(未成键)电子。例如, 甲烷同次甲基相互作用的本质可用如下具代表性的简单图式来解释:



这有如供-受体的相互作用和配位作用的迭加, 此两种作用相互加强, 并导致生成三中心键, 随即C-H键同步断裂, 生成两个新键。

结 束 语

本评论所讨论的材料证明近年来在均相催化方面兴起和成功地发展了一个新的领域——饱和烃的活化及催化反应。这个领域尚处于其发展的最初阶段, 如果同分子氢的活化比较, 其现时状况看来大致相当于30~50年代的水平, 那时在与氢的反应中只对比较简单的过渡金属化合物作了研究。随后才进入利用更复杂的络合催化剂活化H₂的时期。

烃类的均相活化大概也将沿着此途径发展起来。

同时必须指出, 饱和烃的均相催化反应决不能仅限于本评论所专指的RH的活化。在许多场合, 活化同烃相互作用的试剂就足以使反应进行。例如, 已知的烃类的自由基链式氧化反应及高级烷烃的生物氧化都属于这种情况, 后一类反应进行得非常专一, 看来并无自由基参与。发展这种类型的酶氧化反应的有效化学模型也是一项极为重要的课题。

因此, 将来可望几个方向平行发展, 从而导致烃转化的各种崭新过程的建立, 且毫无疑问这些过程终将得到重要的实际应用。

参 考 文 献

1. J. Halpern, *Advances in Catalysis*, 9, 301, 1959
2. J. Smidt, W. Hafner, R. Jira, R. Sieber, J. Sedlmeier, A. Sabel, *Angew. Chem. Intern. Ed.*, 1, 80, 1962; И. И. Моисеев, Комплексообразование в катализе, «Наука», 1968, Стр 36
3. J. L. Garnett, *Catalysis Rev.*, 5, 229, 1971
4. C. W. Bird, *Chem. Rev.*, 62, 283, 1962
5. F. Henrici-Olive, S. Olive, *Angew. Chem.*, 85, 1, 1974; А. В. Савицкий, В. И. Нелюбин, *Успехи химии*, 44, 214, 1975
6. А. Е. Шилов, *Успехи химии*, 43, 863, 1974
7. J. Halpern, *Disc. Faraday Soc.*, 46, 7, 1968
8. P. J. Davidson, M. F. Lappert, R. Pearce, *Acc. Chem. Res.*, 7, 209, 1974
9. F. Asinger, *Parafins, Chemistry and Technology*, Pergamon Press, Oxford, 1968
10. Д. Крам, *Основы химии карбанионов*, «Мир», М., 1967
11. Н. Ф. Гольдшлегер, М. Б. Тябин, А. Е. Шилов, А. А. Штейнман, *Ж. физ. химии*, 43, 2174, 1969
12. Ж. Л. Гарнет, сб. *Механизм и кинетика сложных каталитических реакций*, «Мир», М., 1970
13. G. W. Parshall, *Acc. Chem. Res.*, 8, 113, 1975; *Specialist Periodical Report on Catalysis*, Amer. Chem. Soc., 1976
14. R. J. Hodges, D. E. Webster, P. B. Wells, *Chem. Commun.*, 462, 1971
15. Н. Ф. Гольдшлегер, В. В. Еськова, А. Е. Шилов, А. А. Штейнман, *Ж. физ. химии*, 46, 1353, 1972
16. В. В. Еськова, А. Е. Шилов, А. А. Штейнман, *Кинетика и катализ*, 13, 534, 1972
17. Н. Ф. Гольдшлегер, В. В. Лаврушко, А. П. Хруш, А. А. Штейнман, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, 2174, 1976
18. Н. Ф. Гольдшлегер, М. Л. Хидекель, А. Е. Шилов, А. А. Штейнман, *Кинетика и катализ*, 15, 261, 1974
19. Е. С. Рудаков, В. В. Замашников, Н. П. Беляева, Р. И. Рудакова, *Ж. физ. химии*, 47, 2732, 1973
20. Я. А. Дорфман, В. С. Емельянова, В. В. Лаврушко, А. Г. Струковский, А. Е. Шилов, А. А. Штейнман, *Кинетика и катализ*, 18, 1079, 1977
21. C. M. Tonge, E. F. Harrison, I. J. Higgins, *Biochem. J.*, 161, 281, 1977
22. В. С. Белова, Р. И. Гводев, Ю. Р. Малащенко, А. П. Садков, В. В. Юрченко, *Биохимия*, 41, 1903, 1976
23. J. L. Garnett, M. A. Long, K. B. Peterson, *Austral. J. Chem.*, 27, 1823, 1974
24. M. R. Blake, J. R. Garnett, I. K. Gregor, W. Hannan, K. Hoa, M. A. Long, *Chem. Commun.*, 930, 1975
25. В. П. Третьяков, Л. Н. Арзамасова, Ю. И. Ермаков, *Кинетика и катализ*, 15, 538, 1974,
26. Э. А. Григорян, Ф. С. Дьячковский, И. Р. Муллагалиев, *Докл. АН СССР*, 224, 859, 1975
27. E. A. Grigoryan, F. S. Dyachkovskii, *Abstracts Internat. Congress Coord. Chem. Hamburg*, 1976
28. А. Е. Шилов, А. А. Штейнман, in: *Mechanisms of Hydrocarbon Reactions. A Symposium*, ed. F. Narta and D. Kallo, *Academiai Kiado, Budapest*, 1975, P. 479; *Кинетика и катализ*, 14, 149, 1973; Е. С. Рудаков, А. Е. Шилов, А. А. Штейнман, *Сб. Роль координации в катализе*, «Наукова Думка», Киев, 1976, стр. 142
29. K. Davis, J. L. Garnett, K. Hoa, P.

- S. Kenyon, M. Long, Proc. Vth Intern. Congress on Catalysis, Palm-Beach, Fl., ed. J. W. Hightower, North-Holland, Amsterdam, 1973, p. 491
30. D. E. Webster, Advances in Organometall Chem., 15, 1, 1977
31. И. И. Моисеев, Ж. ВХО им. Д. И. Менделеева, 22, 1, 1977
32. J. Chatt, J. M. Davidson, J. Chem. Soc., 843, 1965
33. М. Б. Тябин, А. Е. Шилов, А. А. Штейнман, Докл. АН СССР, 198, 380, 1971
34. J. Hanotier, Ph. Camerman, M. Hanotier-Bridoux, P. de Radtitzky, J. Chem. Soc., Perkin II, 2247, 1972
35. K. Elmitt, M. L. H. Green, R. A. Forder, I. Jefferson, K. Prout, Chem. Commun., 747, 1974
36. А. И. Мустафин, Е. С. Рудаков, А. Е. Шилов, А. А. Штейнман, Кинетика и катализ, 16, 1173, 1975
37. R. J. Hodges, D. E. Webster, P. B. Wells, J. Chem. Soc. (A), 3230, 1971
38. Л. Ф. Репка, А. А. Штейнман, Кинетика и катализ, 15, 805, 1974
39. N. F. Gol'dshleger, A. A. Shteinman, Reaction Kinetics and Catalysis Letters, 6, 43, 1977
40. P. B. Chock, J. Halpern, J. Amer. Chem. Soc., 88, 3511, 1966
41. В. В. Лаврушко, А. Е. Шилов, А. А. Штейнман, Кинетика и катализ, 16, 1479, 1975
42. J. L. Garnett, J. C. West, Synthes. Inorg. Metal-Org. Chem., 2, 25, 1972; Austral. J. Chem., 27, 129, 1974
43. J. R. Sanders, D. E. Webster, P. B. Wells, J. Chem. Soc. 1911, 1975
44. Н. Ф. Гольдшлегер, И. И. Моисеев, М. Х. Хидекель, А. А. Штейнман, Докл. АН СССР, 198, 380, 1971
45. Е. С. Рудаков, А. А. Штейнман, Кинетика и катализ, 14, 1346, 1973
46. А. И. Мустафин, А. А. Штейнман, Reaction Kinetics and Catalysis Letters, 6, 153, 1977
47. K. G. Powell, F. J. McQuillin, Tetrahedron Letters, 3313, 1971
48. В. П. Третьяков, Е. С. Рудаков, Р. И. Рудакова, А. А. Галенин, Г. П. Зимцева, Ж. физ. химии, 51, 1020, 1977
49. V. V. Lavrushko, A. E. Shilov, A. A. Shteinman, Reaction Kinetics and Catalysis Letters, 6, 1977
50. А. А. Штейнман, Кинетика и катализ, 15, 831, 1974
51. К. Лэнгфорд, Г. Грей, Процессы замещения лигандов, «Мир», М., 1969, стр. 49
52. Я. Д. Фридман, Координац. химия, 1, 1155, 1975
53. D. M. Adams, J. Chatt, B. L. Shaw, J. Chem. Soc., 2047, 1960
54. J. Chatt, B. L. Shaw, J. Chem. Soc., 5070, 1962
55. R. C. Dobson, D. M. Hayes, R. Hoffman, J. Amer. Soc., 93, 6188, 1971
56. N. Bodor, M. J. S. Dewar, J. S. Wasson, J. Amer. Chem. Soc., 94, 9095, 1972
57. D. S. Martin, M. A. Tucker, A. J. Kassman, Inorg. Chem., 5, 1298, 1966

[廖国成译自《Кинетика и катализ》, 1977, 18, №5, 1129—1145, 张良辅, 张士玲校]

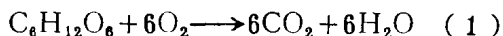
光能的化学转换：光激发体的行为

德九克己

自从重新提出必须有效利用太阳能以来，已经过去了几年。本文目的是要探索从化学方面利用太阳能的可能性。阐明向这个未开拓领域挑战的光化学工作者的基本设想。

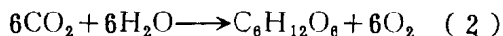
1. 前言

近年来，随着石油资源的枯竭，太阳能作为可代替石油的能源受到了重视。地球上的生命已经享受并巧妙地利用着太阳能。典型的例子是绿色植物的光合成，即所谓的碳酸同化作用。为很好了解这一现象，可取某种碳水化合物，例如糖与氧燃烧，结果生成了 CO_2 和水，同时放出燃烧热。即在此过程中，贮存于原始物系(碳水化合物和氧)或者燃料中的能量，其一部分以热的形式向外界放出，结果变成了比原始物系的能量还低的生成物系，即燃烧生成物(CO_2 和水)。由于从原始物系向生成物系的变化是自由能减少，相当于减少部分的能量便向外界放出，可以种种形式加以利用。



$$\Delta G^\circ = -2900 \text{ 千焦耳}$$

那末，所谓的碳酸同化作用就是上反应的逆反应(2)。

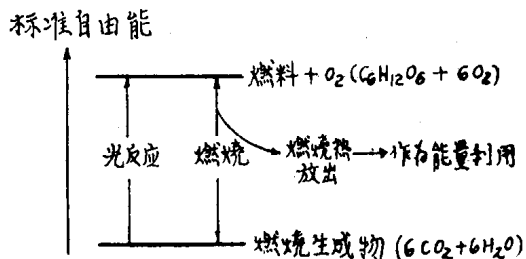


$$\Delta G^\circ = +2900 \text{ 千焦耳}$$

也就是说，是由二氧化碳和水(燃烧生成物)制造糖(燃料)和氧的反应。这个反应伴有自由能增加，所以，相当于自由能增加部分的能量必须由外部供给。这种利用太阳能促进反应的实例，是叶绿体中的光合成反应。

换言之，由于光化学反应需要供给能

量，故能在常温下制造自由能高的物质。若能制得能量高的物质，则可作为广义的燃料加以利用(图1)。例如，利用光的作用从水制得氢，氢就能作为燃料使用。“化学燃料”作为代替石油的能源仍然是不可少的。譬如说，在飞机上用化学燃料要比用原子能合适。

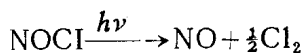


利用光能的作用，可以把低能量的物质变成高能量的物质。利用光的作用又可以把燃料燃烧生成的物质变成燃料。使制得的燃料燃烧便能取出能量。

图1 光能的作用

2. 亚硝酸氯的利用

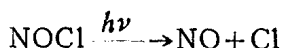
现例示利用太阳能的一个设想如下。所使用的主要反应物质是亚硝酸氯 NOCl 。它是一种黄色物质，受太阳光照射便分解为 NO 和 Cl_2 。



$$\Delta G^\circ = +38 \text{ 千卡/克分子}$$

由于此反应的生成物系(箭头右侧)的自由能比原始物系的还高，若将生成的一氧

化氮和氯分开存放，根据需要再加以混合，则发生上反应的逆反应而放出热能，此热能即可加以利用。因为逆反应的生成物是NOCl，故可以再把它作为原料物质使用。这个光分解反应的最初阶段是下式吸热过程。



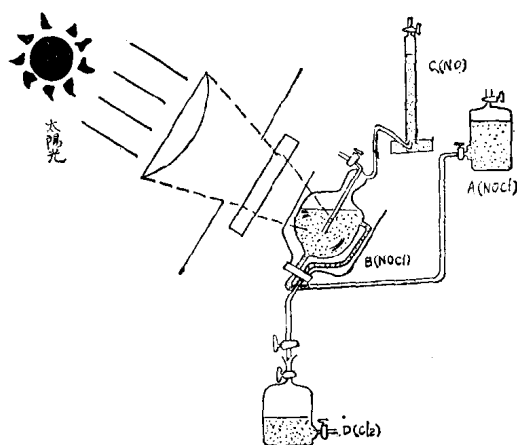
亚硝酰氯一旦被激发，此吸热反应的能垒便被克服而发生分解。

利用这个反应，可以把太阳能以化学能的形式贮存起来，而且随时可以以热能形式把贮存的化学能取出。

除此之外，还有哪些化学物质的哪些反应可以利用呢？为此，必须很好了解所谓的光反应。这就要求我们弄清楚光激发体的种种性质，探索找出符合要求的反应的途径。

3. 所谓光激发体寿命越短 活性越大的错觉

吸收光能形成光激发体之后，方能有效地利用光能。这就是本文的目的。可是，在

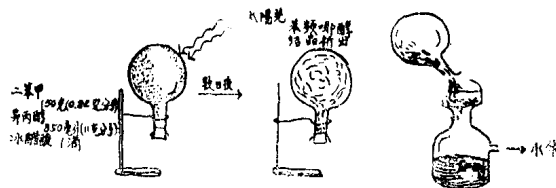
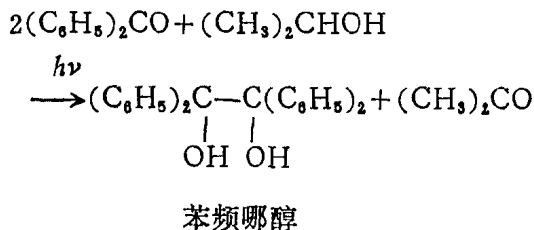


事先将亚硝酰氯的四氯化碳溶液存放于容器A中，然后转移至容器B，以聚焦的太阳光照射之。由于生成的NO不溶于四氯化碳，可捕集于集气瓶C中。氯溶于四氯化碳，将氯的四氯化碳溶液移至容器D。亚硝酰氯的新溶液不断地从容器A补充到容器B并以聚焦太阳光照射之。

图2 用太阳光照射亚硝酰氯时一氧化氮和氯的合成与分离存放方案

长寿命光激发体和短寿命光激发体这两者中间，究竟哪一种有效呢？要是一看见寿命短，就认为有活性，因而利用价值高。其实，这完全是错觉。

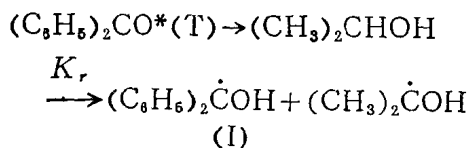
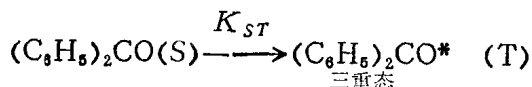
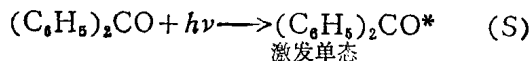
再举一例说明之。取二苯甲酮的丙醇-2溶液注入烧瓶中，用太阳光照射烧瓶时，便从溶液中析出苯频哪醇的白色结晶（图3）。这个著名的反应是光化学反应先驱研究者意大利人G. Ciamician在1900年发现的，作为合成方法被收录在“有机合成”一书中，而且Fieser的学生实验报告中也有记载。



取二苯甲酮的异丙醇溶液置于圆底烧瓶中，加塞倒置，于太阳光下暴露数日，便有苯频哪醇结晶析出，将结晶收集过滤，苯频哪醇的收率在90%以上。

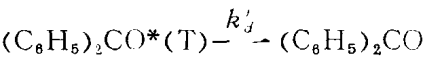
图3 二苯甲酮的异丙醇溶液的光照射

这个反应首先是二苯甲酮吸收光能变成激发单态，然后向三重态跃迁（所谓态间交叉），从醇夺取氢原子生成游离基(I)后，继而生成苯频哪醇（图4）。



此反应中，二苯甲酮激发单态的寿命约为 10^{-11} 秒（10微微秒），而后变成三重态。

三重态在非活性溶剂中、室温下的寿命约为 10^{-5} 秒 (10 微秒)，而后失活为基态。三重态的平均寿命 τ_T 是其失活速度常数 k_d^T 的倒数 $1/k_d^T$ 。



但是，在丙醇-[2]存在下，三重态分子在下述两个途径中任择其一反应：按速度常数 k_d^T 失活成为基态，或以 2 分子反应速度常数 k_r 自醇夺氢。

$$\text{向基态的失活速度} = k_d^T[\text{T}]$$

$$\text{自醇夺氢的速度} = k_r[\text{T}][\text{RH}]$$

式中，[RH] 是醇的浓度，[T] 是三重态分子的浓度。如果夺氢速度远低于失活速度，反应就难以发生。要观测到反应发生， $k_r[\text{RH}]$

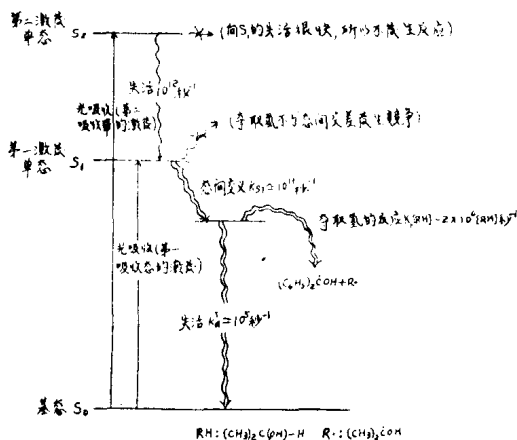


图 4 二苯甲酮的激发状态

值必须大于 k_d^T 值。根据反应的量子产率的测定及三重态变为游离基(I)时其吸收光谱对时间变化的测定，求得反应速度常数约为 2×10^6 升·克分子⁻¹·秒⁻¹。可是，当苯中溶解 0.1 克分子/升的醇时，夺氢速度 $k_r[\text{T}][\text{RH}] = 2 \times 10^6 \times 0.1[\text{T}] = 2 \times 10^5[\text{T}]$ (克分子·升⁻¹·秒⁻¹)，比向基态的失活速度 $k_d^T[\text{T}] = 1 \times 10^5[\text{T}]$ (克分子·升⁻¹·秒⁻¹) 大得多，所以，三重态分子克服失活而与醇起反应。

就脂族酮而言，其激发单态和三重态都是富有夺氢活性的。那末，二苯甲酮的激发单态是否也具有相同的夺氢活性。如果这个

单态没有专一的反应对象，会由于向三重态的态间交叉而消失。其速度常数 k_{ST} 约为 10^{11} 秒⁻¹。这个单态分子要从醇分子哪里夺取氢原子，必须首先有两个单态分子扩散到溶液中去。在室温下，在苯中的扩散速度常数约为 10^{10} 升·克分子⁻¹·秒⁻¹。可是，由于扩散作用，两分子之间的碰撞速度比态间交叉速度慢。而且，因为夺氢反应需要活化能，其实际反应速度常数常低于 10^{10} 升·克分子⁻¹·秒⁻¹，假定三重态的速度常数为 10^6 升·克分子⁻¹·秒⁻¹，夺氢反应在速度方面确实竞争不过态间交叉。

所以说，激发态分子要与其它分子起反应，必须具有某种程度的寿命。这就好象长寿命人与各种各样人的接触机会比短寿命的人多得多一样。

4. 光激发体的寿命长就总是活性的吗？——电子排列的效果

当然不能说激发体的寿命长，其反应能力就一定强。例如，在二苯甲酮的苯环对位上引进一个苯基时，在丙醇-[2]中，它生成频哪醇的效率降低约 1/10，若在对位上引进一个氨基，在丙醇-[2]中则完全不起反应。可是，另一方面，三重态的寿命却是按此顺序越来越长 (图 5)。

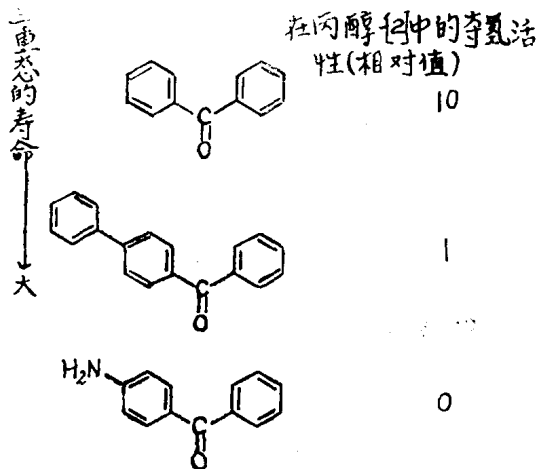


图 5 二苯甲酮衍生物三重态的寿命与夺氢活性