

非催化振荡反应研究进展

刘 敏

朱 明

(化学与化学工程系)

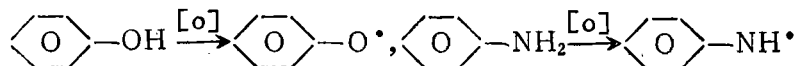
(中央研究所)

化学振荡是体系在远离平衡状态下, 体系中某些状态量发生周期性变化的一种自组织现象。化学振荡现象的发现最早可追溯到1828年, 但由于这种现象不是能以一般、简单的反机理所解释的。更重要的是, 这种振荡现象有悖于经典的“热力学第二定律”, 为此一系列的振荡现象都受到了怀疑和非议^[1]。直至1958年, 苏联科学家 Belousove 发现了在铈离子催化条件下, 在溴酸钾氧化柠檬酸的反应中, 四价铈离子的黄色时而出现, 时而消失^[2]。同时以 Prigogine^[3] 为首的布鲁塞尔派创立的不可逆热力学取得了重大成就。其提出的耗散结构理论为化学振荡提供了坚实的理论依据, 化学振荡才逐渐被化学家接受和重视。从此对化学振荡的研究开始进入了崭新阶段, 至今方兴未艾。成为现代化学前沿的一部分。

1964年, Zhabotinsky^[4] 继续了 Belousove 的工作, 着重于反应机理的研究, 发现 Mn^{2+} , $Fe(phen)_3^{2+}$ 可以代替铈离子作为振荡反应的催化剂后来人们将此类反应 (金属离子— BrO_3^- —有机物) 称为 BZ 反应。随后, BZ 振荡反应例子也不断涌现。1972 年, Field、Koros 和 Noyes 提出了 BZ 振荡反应的机理, 即 FKN 机理^[5], 共分十一部的机理定性解释了 BZ 反应振荡的行为, 但还有不少难以解决的问题。

1976年, Babu 和 Srinivasulu^[6] 发现在钴离子催化下溴酸根离子氧化葡萄糖也能发生 BZ 化学振荡反应。但 Orban 和 Koros 对此振荡产生了疑惑^[7]: 从下列电位: BrO_3^-/Br^- (1.44 V), BrO_3^-/Br_2 (1.51 V), Co^{3+}/Co^{2+} (1.81 V) 可知 BrO_3^- 没有足够的氧化能力使 Co^{2+} 变成 Co^{3+} , 经过深入探索, 他俩于1978年提出上述反应在没有任何金属离子的催化条件下, 也能发生振荡, 从此在化学振荡领域中又产生了一个分支——非催化化学振荡。

能够发生非催化振荡的有机物绝大多数是酚、胺及其衍生物的芳香化合物, 脂肪族化合物不能发生非催化振荡。1978年, Orban 和 Koros 对芳香化合物的化学振荡进行了初步研究, 共发现了23种酚、胺能发生振荡^[8]。这些酚、胺被氧化后都能生成稳定的自由基。



其邻位或对位可被 Br_2 或者 $HOBr$ 溴代。另外发现15种胺, 酚的衍生物不能呈现化学振荡。这些芳香化合物至少符合下列一个条件: (1) 芳香化合物与溴酸钾反应即产生 Br_2 (如 1,2 或 1,4-二羟基苯); (2) 反应氧化产物如果是稳定的醌 (如上述二种有机物和苯基—联胺);

本文1990年9月21日收到。

(3) 大多数含有硝基或氯取代基的芳香化合物, (1-氨基-3-氯苯和1-氨基-2(3或4)硝基苯); (4) 大多数具有甲基和甲氧基的芳香化合物。Orban, Koros两人在研究过程中发现非催化振荡与催化振荡在本质上没有多大区别。1979年他俩与Noyes合作, 在FKN机理基础上提出了OKN机理^[9], 解释了一些多酚、多胺芳香化合物发生非催化振荡的过程。有关单酚、单胺芳香化合物的振荡机理模型是由Herbine和Field^[10]于1980年在OKN机理上加以修正得到的。他俩进一步以此机理模型为依据, 利用DEC-20数字计算机模拟了对羟基苯甲醛的振荡行为, 发现用计算机模拟得到的振荡波形与实验结果基本吻合。从而反过来证明了所提机理的合理性, 还使对非催化振荡的研究有了质的飞跃。

在非催化振荡的研究过程中值得一提的是: 1980年, Koros、Orban和Habon^[11]发表了一篇引起人们兴趣的文章, 即: 1, 2, 3-三羟基苯发生非催化振荡终止后, 加入具有较高还原电位的 M_n^{2+} , Ce^{3+} 催化剂, 振荡又复活了。而低还原电位的 $Fe(phen)_3^{2+}$ 却不能。文章说明了复活是由于当BZ催化剂(Mn^{2+} , Ce^{3+} , $Fe(phen)_3^{2+}$)加入到停止振荡的非催化体系中后, 非催化终止后的部分氧化和溴代的有机产物与过剩的 BrO_3^- , 以及BZ催化剂构成了新的催化振荡体系, 在此体系中, BZ催化剂 M^{a+} 被过剩的 BrO_3^- 氧化, $M^{a+} + BrO_3^- \xrightarrow{H^+} M^{a+1} + Br_2$, 而产生的 M^{a+1} 则被非催化振荡反应的有机产物还原成 M^{a+} , $M^{a+1} \xrightarrow{\text{有机产物}} M^{a+}$,

(如果 M^{a+} 还原电位低, 此步则不会发生。如 $Fe(phen)_3^{2+}$), 从而 M^{a+} 的循环过程就形成了, 即发生了催化振荡反应。自此文报道以后, 相继有几篇有关BZ催化剂对非催化振荡影响的文章出现, 1983年, Tlaczala^[12]等人在研究没食子酸— $KBrO_3$ — H_2SO_4 — M_nSO_4 体系的振荡行为时发现, 该体系的振荡实际上是非催化振荡和催化振荡(M_n^{2+} 作催化剂)耦合的结果, 但没有对耦合机理加以解释。

除了一些酚、胺及其衍生物的芳香化合物能发生非催化振荡外, 有些其它类有机物也能发生非催化振荡。例如1, 4-环二酮^[13], 8-羟基哇啉, ^[14]藜芦醛(3, 4-二甲氧基苯甲醛)^[15]都能在酸性介质上与溴酸根离子形成非催化振荡, 但对于这些物质的振荡机理, 至今尚未有人提出。

我国对于化学振荡的报道始于1978年^[16], 近几年内, 在国内杂志上相继有此类文章出现, 并有增长趋势。绝大多数文章都是涉及到BZ催化振荡反应。有关非催化振荡的研究主要向二个方向发展: a. 寻找新的非催化振荡体系。发现2, 7-二羟基苯二酚^[17]; 变色酸、H酸、酪氨酸以及对乙酰氨基酚均可在适宜条件下发生非催化振荡反应, 对非催化振荡机理的探索。通过对苯酚发生振荡的周期、诱导期的研究^[18], 指出存在着一种周期双单调变化的振荡, 这种振荡无法用FKN或OKN机理加以解释。从没食子酸— $KBrO_3$ — H_2SO_4 — $Fe(phen)_3^{2+}$ 体系呈现的振荡得知, 当 $[Fe(phen)_3^{2+}] < 5 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 时, Br^- 的振荡行为与非催化振荡行为相似。而当 $[Fe(phen)_3^{2+}] > 7 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 时, Br^- 则转变成另一种振荡行为。当 $Fe(phen)_3^{2+}$ 加入到非催化振荡体系中后, 整个体系是由两种振荡机理耦合而成的^{[19][20]}。当对乙酰氨基酚发生非催化振荡终止后, 加入 M_n^{2+} 、 Ce^{3+} 、 $Fe(phen)_3^{2+}$ 这三种BZ催化剂均可使停振复活; 分析振荡的波形得知, 复活后的振荡完全是由非催化振荡的有机产物引起的^[21]; b. 实验方法的改进。在间歇反应器中研究振荡改变为在流动搅拌反应器(CSTR)中进行, 从而得到恒定的振荡波形, 也更接近于生物和化工生产中的实际情况。对振荡的检测常用的是电位法, 即以溴离子选择性电极测电极来检测 Br^- 的振荡或体系中总氧化还原电

位的变化情况。目前已采用紫外分光光度计和循环伏安法来研究BZ催化剂的非催化振荡行为。

综上所述,国内外对于非催化振荡的研究至今还未达到成熟阶段,有许多方面有待解决。虽然相继有几种机理对非催化振荡加以解释。但各有不足之处,更主要的是指出的各种机理都常有主观色彩的推测,振荡反应的中间有机产物没有得到实验的证实。机理中每步反应的速度常数有的也是猜测和估计的结果。每个非催化振荡体系呈现的振荡都有其各自的特点,如何从个别中得到共性,还有待于大量的实验依据,任务也相当艰巨。为了从定量上分析非催化反应,从本质上认识其振荡规律,看来利用或改进一些先进的检测手段来检测振荡反应过程中的有机中间体是一条很好的途径。另外还需要的是物理化学、有机化学、数学、以及计算机方面人员的共同合作。一旦人们对化学振荡的本质有了完整、正确的认识,反过来可以促进人们对生命奥秘的理解。

参 考 文 献

- 1 Field R J and Burger M. Oscillations and Travelling Waves in Chemical Systems. New York: Wiley, 1985
- 2 Belousove B P. Ref Radiat Med. 1959; 1958; 145
- 3 Prigogine J and Defay R. Chemical Thermodynamics. London: Longmans Green, 1954
- 4 Zhabotinsky A M. Dokl. Akad. Nauk. SSSR. 1969; 157; 392
- 5 Field R J Koros E and Noyes R M. J Am Chem Soc, 1972; 94; 8649
- 6 Babu J S and Srinivasulu K. Proc Ind Natn Sci Acad, 1976; 42; 361-363
- 7 Koros E and Orban M. Nature, 1978; 273; 371
- 8 Orban M and Koros E. J Phys Chem, 1978; 82; 1672
- 9 Orban M, Koros E and Noyes R M. J Phys Chem, 1979; 83; 3056
- 10 Herbine P and Field R J. J Phys Chem, 1980; 84; 1330-1333
- 11 Koros E, Orban and Habon J. J Phys Chem, 1980; 84; 559-560
- 12 Tlaczala T and Barlecki A. Z Phys Chem (Leipzig), 1983; 263(3); 507
- 13 Farage V J and Janjic D. Chem Phys Lett, 1982; 88; 301-304
- 14 Nair P K R, Mittal A and Srinivasulu K. Z Phys Chem (Leipzig) 1980; 261(4); 799-801
- 15 Ramasvay R and Krishnaratnam M. Trans SAEST, 1986; 21(2); 133-137
- 16 胡家琰. 自然杂志, 1978; 1(4); 236
- 17 李和兴. 自然杂志, 1988; 11; 80
- 18 高执棣, 于宝庆, 刘君利, 林秋竹. 物理化学学报, 1989; 5(2)
- 19 张天喜, 张定享, 刘之定. 物理化学学报, 1989; 5(2)
- 20 刘君利, 胡基如, 林秋竹, 高执棣. 物理化学学报, 1989; 5(3)
- 21 刘敏, 王寿祥, 许海涵. 对乙酰氨基酚-KBrO₃-H₂SO₄体系化学振荡反应的研究。(待发表)