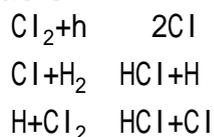


## 二、链反应的发现和自由基化学的兴起

1908年，J·斯塔克和1912年A·爱因斯坦把能量的量子概念应用到分子的光化学反应上，他们提出了量子活化原则：分子的光吸收是单量子（光子）过程，在初始光化学过程中只活化其中一个分子，是为光化学第二定律。根据这一定律，量子效率的值不能大于1。但是就在1913年，德国化学家博登斯坦在研究卤素（Cl<sub>2</sub>，Br<sub>2</sub>）和H<sub>2</sub>的光化学反应时，却发现光合成HCl反应具有意想不到的量子效率，居然大到10<sup>4</sup>—10<sup>5</sup>，于是他提出链反应的概念。他认为：当光照射到H<sub>2</sub>—Cl<sub>2</sub>体系时，Cl<sub>2</sub>由于吸收光子hν而活化，形成一个氯的活性中间体，该中间体能与H<sub>2</sub>反应生成HCl和一个氢的活性中间体，该中间体能与Cl<sub>2</sub>反应继续生成一个氯化氢和氯的活性中间体。这样重复下去，所以每一次光照形成的第一个活性中间体都形成一条“链”，在链的每一个环节都有HCl生成，如果链很长，量子效率就很高，φ >> 1。博登斯坦对链反应的发现标志着化学动力学发展到了一个新阶段。

德国物理化学家博登斯坦（Max Bodenstein, 1871—1942），曾在海德堡大学随V·迈尔学习，1893年获博士学位。后在柏林大学随C·T·李普曼学习，在格廷根大学随W·H·能斯特学习。1908年任汉诺威工业学院教授。1923年起任柏林大学物理化学教授。他在汉诺威任教期间，为了解释氯化氢的光合成反应具有意想不到的量子效率（10<sup>4</sup>~10<sup>5</sup>），最先提出链反应的概念（1913）。链反应的发现标志着20世纪动力学发展的一个新阶段，即由总反应的动力学研究转到对元反应动力学研究的阶段。在此之前，化学动力学的研究工作中，常常只是着重于具有简单级数的反应，而有忽视实际反应复杂性的倾向。但博登斯坦与众不同，他对卤素（Cl<sub>2</sub>、Br<sub>2</sub>）和H<sub>2</sub>的反应的研究，不但得出了非简单级数的速率方程，而且探讨了反应的机理，终于提出了链反应的概念。

博登斯坦虽然提出了在HCl光合成链式反应中出现活性中间体，但这中间体是什么，他还不清楚。真正对HCl光合成链式反应机理作出正确解释的是他的老师能斯特（H.W.Nernst）（1916年）。他认为过程中的活性中间体就是氯和氢的自由原子：



……一旦发生Cl+Cl → Cl<sub>2</sub>，则链反应宣告结束（现在我们知道，H+H → H<sub>2</sub>或H+Cl → HCl，也都可以使链反应终止）。应当指出能斯特敢于指出活性中间体就是氯原子和氢原子是需要勇气的，因为在此前认为自由状态氯原子和氢原子是不能单独存在的。

博登斯坦关于链反应的发现继续吸引了一些化学家的注意。1919年丹麦化学家克里斯琴森（J.A.Christiansen）指出生成HBr的光合成反应也是链反应；1922年维佳特（Weiget）第一个用实验证实链反应的存在。1923年克里斯琴森和另外一位丹麦化学家克雷默斯（Henrik Antony Kramers, 1894—1952）进一步将链反应的概念引伸到非光化反应中去，指出N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>的分解反应也是链反应。1924年，克里斯琴森用链反应机理成功地解释了某些均相反

应的负催化现象，并提出可以用这些均相负催化现象来发现链反应。1926—1927年，奥地利化学家库恩（W.Kuhn）、M·波拉尼和博恩霍费（K.E.Bornhoeffer）分别证实了能斯特对HCl光合成链式反应机理的解释。尽管有上述进展，但是有关链反应的研究在1926年以前还不普遍。

在1927年到1928年的时间，链反应的研究获得突破性的进展；主要是由苏联化学家谢苗诺夫学派和英国化学家欣歇伍德学派分别完成的。

苏联化学家谢苗诺夫（Semenov, Nikolay Nikolaevich 1896—1986），1913年进入彼得堡大学学习，1917年从那里毕业。1931年创建苏联科学院化学物理研究所并任所长。1944年该所迁莫斯科后仍任所长并到莫斯科大学任教授兼化学动力学教研室主任。1932年当选苏联科学院院士。

谢苗诺夫的重大贡献是发展链反应理论。1926年，谢苗诺夫首先用磷蒸汽的氧化实验证明热化学反应也是链反应，将链反应的概念由光化学反应推广到广阔的热化学反应领域。同年，他发现了支链反应。他和同事们用定量的方法研究了在不同的氧的压力（浓度）下磷的氧化反应。他们发现，当氧的压力小时，进入容器中的氧不会使磷蒸气马上发生磷光，而只是达到一定的临界压力时才能使之发光，超过临界压力时，反应迅速进行；直到磷蒸气燃烧起来。他提出支链反应理论来解释上述反应，即开始时，形成带有不饱和价键的自由基，然后产生一系列支化反应的链。由于活化粒子容易碰到容器内壁而断链的可能性极大，氧气压力高于临界压力时，活化粒子随支链反应而成倍增加，结果反应速率出现几何式的增长。支化反应理论经过各种氧化反应（爆鸣气的燃烧、磷化氢的氧化）的验证，都获得圆满成功，谢苗诺夫预言，除了存在有燃烧反应的压力下限外，还应该反应的有压力上限。超过这一界限，不能发生自燃现象（火花或爆炸），而只能是缓慢氧化过程。此预言已为实验证实。

谢苗诺夫是列宁勋章获得者，著有《链反应》和《化学动力学和反应能力的若干问题》等书。

英国化学家欣歇尔伍德（Hinshelwood/Cyril Norman, 1897—1967）。曾在牛津大学巴利奥尔学院受教育，第一次世界大战时中断学习，在皇家兵工厂炸药车间工作，战后复学并留校工作，1924年获博士学位。1937年任牛津大学教授。1964年退休转到帝国学院任高级研究员。

欣歇尔伍德主要从事化学动力学方面的研究。他在兵工厂时就通过调节气体产物的发生测量了固体火药分解的慢速率。在巴利奥尔学院期间，研究了在有催化剂和没有催化剂存在条件下固体物质的分解，后又研究了均相气体反应。1930年又研究了氢气和氧气混合生成水的反应，发现当氢和氧的混合气体压力小时不发生反应，只是达到一定的临界压力时才能反应，超过临界压力时，反应迅速进行，直到爆炸。欣歇尔伍德得出结论，上述火药分解和氢气、氧气生成水的反应是按链反应机理进行的。气体压力小时，活化粒子碰到容器内壁而失去活化能以致反应链断裂的可能性很大，所以反应进行很慢；在气体压力高于临界压力时，活化粒子大量形成并成倍增加，结果反应速率也出现几何式增长。他还发现细菌繁殖也属于链反应或支链反应。著有《气体化学反应动力学》（第4版，1946年）。

欣歇尔伍德除了是科学家外还是语言学家和古典学者，他具有担任皇家学会（1956—1960）和古典学会两个学会会长的殊荣。

欣歇尔伍德因研究化学反应动力学的贡献而与N·N·谢苗诺夫共获1956

年诺贝尔化学奖。

在链反应理论发展的过程中，同时激起了自由基化学的兴起。自从 1913 年博登斯坦提出链反应的假说以后，林德 (S.S.Lind)、M·波拉尼、谢苗诺夫发现许多有机物的热分解似乎也是按链反应方式进行的。实验表明这类反应大部分在动力学上表现为一级反应，为了解释其反应机理就得假设在反应过程中有自由基，诸如  $\text{CH}_3$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5$  等存在。这对化学反应机理的研究显然是一个重大的推进；但同时也对传统的价键理论提出了挑战。其实早在 1900 年美国密执安大学的戈姆贝格 (Moses Gomberg, 1866—1947) 早已从实验上指出有三苯甲基自由基的存在，不过那是在溶液中。1925 年，英国化学家泰勒 (Sir Hugh Stoxt Taylor, 1890—1974) 进行了在汞蒸气灯照射下乙烯加氢的实验研究，进一步提出了革命性的见解，认为自由基在化学反应过程中可能是普遍存在的。随后，奥地利的帕内特 (F.A.Paneth, 1887—1956) 和美国霍普金斯大学的 F·O·赖斯 (Francis Owen Rice, 1890—?) 发现在管子中加热四甲基铅蒸气时，分解的产物是一种非常活泼的物质，它能侵蚀金属薄膜，结果弄清楚了是甲基自由基，跟戈姆贝格的三苯甲基自由基不同，这个自由基是短命的。当然在更早的时候光谱学家就曾指出某些光谱带是属于诸如  $\text{CN}$ 、 $\text{TiO}$ 、 $\text{OH}$ 、 $\text{SiO}$ 、 $\text{C}_2$  及  $\text{CH}_2$  等自由基。后来通过量子力学的计算也证明了自由基可以是稳定的，只是它们的活化能很低，具有高度的活性。1934 年，F·O·赖斯和 K·F·赫兹菲尔德 (Karl Ferdinand Herzfeld) 利用自由基假说解释了很多有机化合物的热分解为什么是一级反应以及它们的活化能何以比 C—C 键小的问题。从那时起这一理论得到了普遍地关注和支持。此后，美国芝加哥大学的波兰化学家卡拉施 (Morris Selig Kharasch, 1895—1957) 系统地研究了 HBr 对不饱和有机化合物的加成反应，成为运用自由机理解释有机化学反应的权威人士，卡拉施的学生刘有成 (1920—) 把自由基化学带回了国内成为中国自由基化学的奠基人。

40 年代以后，化学动力学的研究无论在理论和实验方面都积累了大量材料，但不能说所有主要的问题已接近解决，甚至初看起来是简单的反应，经过研究以后又证明也是很复杂的。除了上面提到的以外，这一时期著名的化学动力学家有 F·丹尼尔 (Farrington Daniels, 1889—1972)、L·发卡斯 (Farkas)、H·艾林、G·斯卡查德 (George Scatchard, 1892—1973)、小 W·A·诺伊斯 (W.A.Noyes Jr)、E·A·摩尔温—休斯 (Maelwyn-Hughes)、J·赫希菲尔德 (Hirschfelder) 和 G·基斯佳科夫斯基 (Kistiakowsky, 1900—1982)。哈佛大学的基斯佳科夫斯基在第二次世界大战期间和大战后，在炸药和推进剂的动力学研究中获得很高的声誉；而赫希菲尔德则对火焰理论作出了重要贡献。中国化学家卢嘉锡在燃烧与爆炸方面也取得重要成果，荣获美国国防研究会颁发的科学研究与发展成就奖。