

在可见光下醇的光分解

范义积* 姜义华*

R.L.Pan**, R.Bhardwaj**, E.L.Gross**

研究醇、醚、酮等有机物的光分解已有很久的历史了。在1910—1913年间 D. Berthelot 和 H. Gaudechon 已开始比较系统地研究了某些液相醇的光分解问题^[1-4]。以后,不断有人从各个方面对这个课题进行研究。^[5-8]但从我们所看到的报导来说,他们所用的光源均为紫外光,甚至是真空紫外光。而未见有用每个光子的能量比紫外光小很多的可见光作能源的研究报导。从模拟光合作用的工作来看,某些无机半导体可以吸收紫外光去光解水还原 NADP(辅酶 II)等^[9]。而某些无机半导体如硫化镉则可以吸收可见光去光解水还原 NADP^[10,11],Fd(含铁氧化还原蛋白)^[12]。因此,寻找某些光催化剂,使醇能在可见光下光解,是我们十分感兴趣的问题。本文将报导用硫化镉(CdS)作催化剂,在可见光下光解某些简单醇的结果。

一、对甲基紫精(Methyl viologen)的还原

某些醇类如果在 CdS 存在的条件下,能在可见光下光解,且为脱氢反应,那么,它应该具有

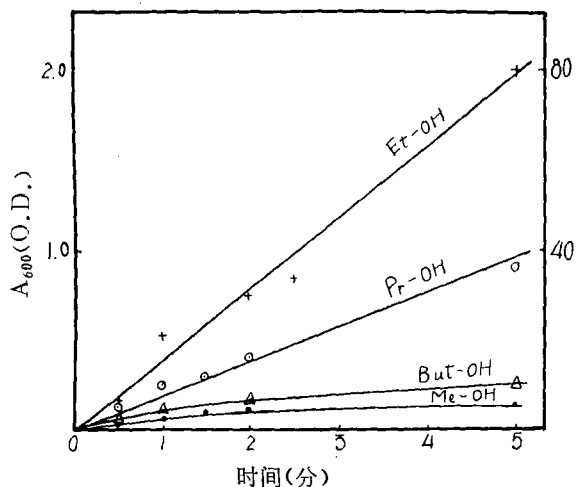


图1 在CdS参与下,醇被光解去还原MV²⁺的时间曲线。

反应系统含: CdS 5mg; MV²⁺ 5mg; 醇2.5ml。
图中·—·为甲醇; +—+为乙醇; ●—●为丙醇;
△—△为丁醇。

表1 在CdS参与下,不同醇在光下还原MV²⁺的速率*
还原MV²⁺的速率 μmoles/hr/mgCdS

乙醇	25.7
乙二醇	76.0
正丙醇	1.9
异丙醇	8.1
1,2-丙二醇	48.5
丙三醇	143.0
葡萄糖(1M)	2.9
水	0.0

* 反应系统含: CdS 5mg; MV²⁺ 5mg; 溶液2.5ml。对于含醇的系统,溶液中醇与水之比为1:1。照光时间30秒。

* 上海师范学院光催化研究组

** 美国俄亥俄州立大学生物化学系

本文于1982年4月17日收到

还原甲基紫精(MV^{2+})的能力。为此,我们用 CdS, 5mg; MV^{2+} , 5mg; 和纯的或醇与水为 1:1 的比例混合的溶液 2.5ml 混合后,置于密闭的小试管中,排除试管中的空气,然后置于光下照光。采用 750W 的幻灯机作光源,样品距光源约 12cm,中间用水层隔去热。样品在照光时用电磁搅拌器不断搅拌,使成悬浮液。照光后待 CdS 自然沉淀后用分光光度计测定样品在波长为 600nm 处的吸收。结果,我们观察到在 CdS 存在的条件下,一些简单的醇都在不同程度上被光解,并去还原 MV^{2+} 。表 1 和图 1 就是列出了这方面的结果。其中表 1 所列各样品的溶液为醇与水按 1:1 的比例混合的,以及纯水和 1M 的葡萄糖水溶液;照光时间为 30 秒。而图 1 中样品所用溶液分别为纯的甲、乙、丙、丁四种醇。从图 1 我们看到,在这四种醇中,以乙醇被光解去还原 MV^{2+} 的能力最强。

二、放 氢

为了测定醇在可见光作用下由 CdS 催化而脱氢的情况,我们把适量的 CdS 与铂粉(在粉末活性炭催化剂上的铂)和 2.5 ml 的纯醇置于直径为 2 cm 的普通玻璃瓶中,用机械真空泵抽去气体,再充以氩气,然后照光。光源为二组 22V, 250W 的钨丝电影放映灯,通过 $D = 100\text{m.m.}$; $f = 147\text{m.m.}$ 的透镜聚焦后,从二个相反方向照射样品。光源与透镜之间距离为 47cm,透镜与样品之间距离为 23cm。样品在照光时用电磁搅拌器不断搅拌。并在样品与光源之间放置 7cm 厚的水层作隔热之用。样品在照光后是否生成氢气用气相色谱仪(GC)和色谱质谱联用仪(GC-MS)检定;分析柱为 5A 分子筛。图 2 为用 GC-MS 检测的结果,说明该系统的确有氢放出。所生氢的量是由通过 GC 所测氢峰的面积,通过计算得到的。

当我们以乙醇作材料,固定 Pt 为 0.25mg,改变 CdS 的量,和固定 CdS 为 5.0mg 改变 Pt 的量,我们得到表 2a 和 b。从表 2 我们可以看到在这系统中 CdS 和 Pt 二者都是必需的,如缺了一样,氢就不能释放。同时释放氢的量是与 CdS 和 Pt 的量有关的,在以后的各实验中,我们均选用 CdS 为 5.0mg, Pt 为 0.50mg。

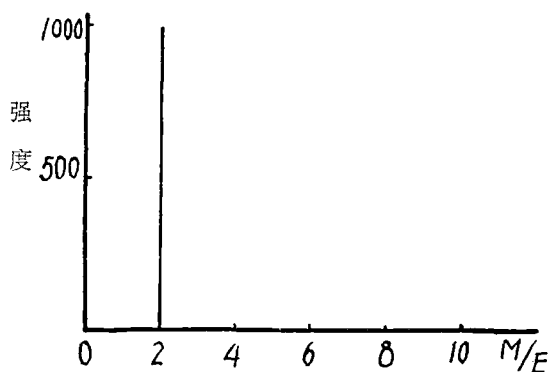


图 2 用 GC-MS 检定反应后气体中是否含氢的证据。

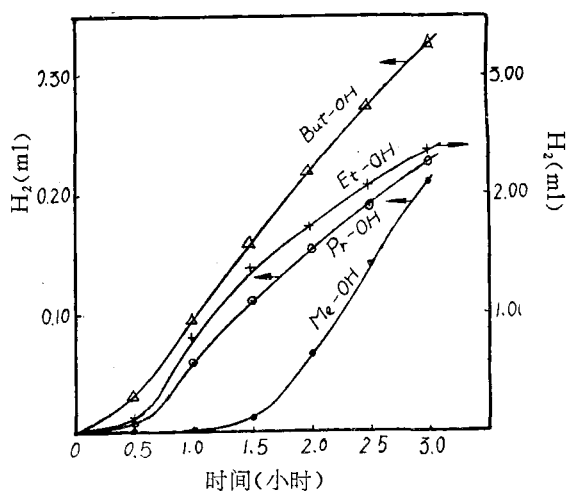


图 3 氢的释放与照光时间的关系
反应系统含: CdS 5.0mg; Pt 0.50mg; 醇 2.5ml。
图中 ··· 为甲醇; +--+ 为乙醇;
⊙—⊙ 为丙醇; △—△ 为丁醇。

表 2

a. 氢的释放与 CdS 的量的关系*

CdS(mg)	0.0	1.0	2.5	5.0	10.0	20.0
H ₂ (ml)	0.00	0.19	0.48	0.62	0.51	0.27

* Pt 为 0.25mg; 乙醇为 2.5ml; 照光 1 小时。

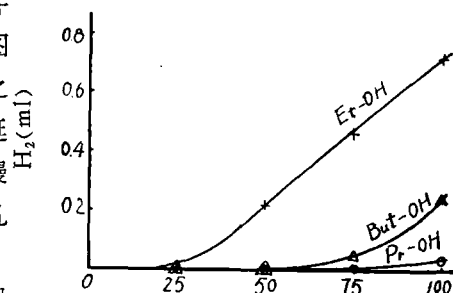
b. 氢的释放与 Pt 的量的关系*

Pt(mg)	0.00	0.25	0.50	1.00	1.50	
H ₂ (ml)	0.00	0.35	0.77	0.65	0.29	

* CdS 为 5.0mg; 乙醇为 2.5ml; 照光 1 小时。

对甲、乙、丙、丁四种醇, 在 CdS 和 Pt 存在的条件下, 给予不同的照光时间, 我们得到它们放氢的情况如图 3。从图 3 我们看到不管那种醇, 氢的释放与照光时间之间并不是直线关系, 而是在开始阶段有一个效率不高的延迟阶段。以后, 放氢速率迅速提高, 再后速率又逐步缓慢地下降。从放氢的量来看, 乙醇最高, 差不多要比其它几种醇都高一个数量级。

如果我们把作用光的强度逐步减弱, 并把原来的光强度定为 100%, 我们得到如图 4 的光强曲线。从图 4, 我们可以看到对于这些醇, 它们在弱光下几乎不能被光解, 只有当光强超过某一值时才能使它正常地光解, 也就是说有一阈值。当然这个阈值对不同的醇是不同的。



相对光强(%)

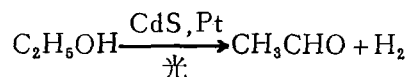
图 4 光强曲线

反应系统含: CdS 5.0mg; Pt 0.5mg; 醇 2.5 ml。照光 1 小时。图中 + + 为乙醇; ●—● 为丙醇; △—△ 为丁醇。

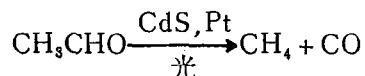
三、乙醇光解后的主要产物

从上面的实验我们可以看到, 在 CdS 和 Pt 存在的条件下, 乙醇被光解放出的氢是较多的。因此我们分析了它的气相和液相中的产物。对气相的分析就是采用前面所述的以 5A 分子筛为分析柱的 GC, 而对液相的分析是用以 DNP(di-n-nonpl phthalate)为分析柱的 GC, 对产物在定性分析上再用 GC-MS 复测过。结果发现在气相中主要的产物为氢, 只有微量的 CO 和 CH₄(约为氢的千分之六和八, 数据未列入表)。而在液相中, 产物为乙醛。表 3 给出了样品在分别照光 1、2、3 小时后, 所产生的乙醛和氢的量。

从产物的分析结果看来, 在我们的系统中原初反应



是主要的, 也就是说乙醇光解后的主要产物是乙醛和氢。虽也存在着二次反应



但不是主要的。

表3 乙醇光解后的主要产物*

样品序号	1	2	3
乙醛($10^{-6}M$)	23	31	33
氢($10^{-6}M$)	20	31	33

* 系统中含: CdS 5.0mg; Pt 0.50mg; 乙醇2.5ml; 1、2、3号样品分别照光1、2、3小时。

四、甲基紫精的还原与氢的释放

很多文献报导, 在放氢等系统中, 当光催化剂存在的条件下, MV^{2+} 往往以电子的中间传递体的面目出现。例如, 在光解水时, MV^{2+} 先是作为电子受体, 接受电子, 转变为 MV^+ , 然后再由于 Pt 的作用使 MV^+ 放出电子, 同时水也分解放出氢气^[13]。可是, 在我们的系统中, 看来情况

并非如此简单, 几乎 MV^{2+} 的还原与氢的释放有一相互竞争的关系。图5给出了在不同 Pt 量时, 反应系统中含或不含 MV^{2+} 时放氢的情况。从图5, 我们看到在我们的反应条件下, 不含 MV^{2+} 的放氢能力比含 MV^{2+} 的大了许多, 其原因是它不必去还原 MV^{2+} 。其反应机理有待进一步的研究。

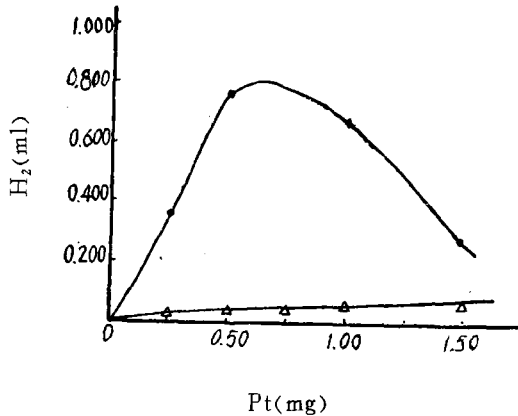


图5 在不同铂量的条件下, 含和不含 MV^{2+} 的反应系统放氢情况的比较。

反应系统含: CdS 5.0mg; 乙醇 2.5ml; 含(Δ-Δ)或不含(●-●) MV^{2+} 5.0mg。照光1小时。

根据上述几方面的实验, 我们可以得到下述几点: 1. CdS 的参与下, 一些简单的醇可以在可见光下被光解, 并去还原甲基紫精。2. 如果系统中加入铂粉, 则可以使醇光解放出氢。释放的氢的量除了与 CdS 和 Pt 的量有关外, 也与光强与照光时间有关。当光太弱或照光时间不足时, 均不能观察到氢的释放。3. 乙醇在可见光下的光解过程中, 主要的反应是原初反应, 虽也存在二次反应, 但是极次要的。有关光解的机理等有待进一步研究。

上海师范学院王延乔同志参与了部分技术工作; 上海造船工业研究所用 GC-MS 为我们分析了样品, 谨致谢意。

参 考 文 献

- [1] Berthelot, D. & Gaudechon, H., Compt. Rend., 151, 478, 1910.
- [2] Berthelot, D. & Gaudechon, H., Compt. Rend., 151, 1349, 1910.
- [3] Berthelot, D. & Gaudechon, H., Compt. Rend., 153, 383, 1911.
- [4] Berthelot, D. & Gaudechon, H., Compt. Rend., 156, 68, 1913.
- [5] Paneth, F. & Hofdeitz, W., Ber. Deut. Chem. Ges., 62, 1335, 1929.
- [6] Farkas, L. & Hirshberg, Y., J. Am. Chem. Soc., 61, 3393, 1939.
- [7] Yang, N. C., Tang, D. P. C., Thap, Do-Minh & Sallo, J. S., J. Am. Chem. Soc., 88, 2851, 1966.

- [8] Grätzel, C. K. & Grätzel, M., *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 7741, 1979.
- [9] 范义积等, *Scientia Sinica*, **19**, 716, 1976.
- [10] 范义积等, *Scientia Sinica*, **21**, 663, 1978.
- [11] 姜义华等, *上海师范学院学报(自然科学版)* 1980, №1, 85.
- [12] 范义积等, *科学通报*, **23**, 179, 1978.
- [13] Kalyanasundaram, K. & Grätzel, M., *Angew. Chem. (Int. Ed. Engl.)*, **18**, 701, 1979.

www.cnki.net

The Photolysis of Alcohol Under the Visible Light

I-Ji Fan I-Hwa Chiang

(Laboratory of Photocatalysis, Shanghai Teacher's
College, Shanghai, China)

Rong-Long Pan R. Bhardwaj E. L. Gross

(Department of Biochemistry, The Ohio State University
Columbus, Ohio, 43210 USA)

ABSTRACT

The liquid phase photolysis of simple alcohols has been achieved using semiconductor powders such as cadmium sulfide with projection lamps as energy sources. This system can reduce MV^{2+} (methyl viologen) to MV^+ . Hydrogen evolution is observed with platinum as redox catalyst.