

四氮杂大环铜(II)参与的新型振荡反应实验研究

武常春* 赵亮 许志强 谢复新 倪诗圣

(安徽大学化学系, 合肥 230039)

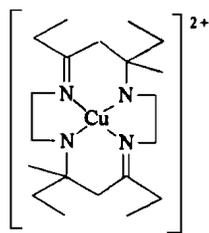
(南京大学配位化学国家重点实验室, 南京 210093)

本文报道了以 5, 7, 12, 14-四乙基-7, 14-二甲基-1, 4, 8, 11-四氮杂环十四-4, 11-二烯铜(II)配合物为催化剂, NaBrO_3 为氧化剂, 丙酮酸为有机底物, 稀硫酸为介质的振荡反应新体系。对该体系的振荡特性进行了描述, 并研究了 Ag^+ 、 Hg^{2+} , 还原性物质, 自由基抑制剂, 四氯化碳以及温度对振荡反应的影响。

关键词: 四氮杂大环铜(II)配合物 振荡化学反应 丙酮酸

自 1982 年 K. B. Yatsimirskii 等^[1]首次报道了顺式或反式六甲基四氮杂环铜(II)配合物能催化 BrO_3^- 氧化丙二酸而起振荡化学反应之后, 发现四氮杂大环配合物参与的振荡化学体系为数不多, 只是近年来才相继报道了一些四氮杂大环铜(或镍)配合物能参与 B-Z (Bebusov-Zhabatinsky) 振荡化学反应^[2,3]。本文即研究了以 5, 7, 12, 14-四乙基-7, 14-二甲基-1, 4, 8, 11-四氮杂环十四-4, 11-二烯铜(II) (结构见下图 $[\text{CuL}]^{2+}$) 配合物为催化剂, NaBrO_3 为氧化剂, 丙酮酸(Pyruvic acid)为有机底物, 稀硫酸为介质的振荡化学反应新体系。随着对振荡化学反应研究的不断深入, 必将能进一步揭示振荡化学反应的本质。同时也将对生化振荡过程即生命节律的研究提供有力帮助, 因为丙酮酸是生命过程中的重要物质, 是动物能量代谢过程和植物光合作用过程的重要中间体, 而四氮杂大环配合物是生物体内一些酶结构单元的模拟物。

实 验 部 分



$[\text{CuL}](\text{CD}_4)_2$ 按文献[4]合成, 经元素分析、红外光谱证实与文献一致。所用其他试剂均为分析纯。用两台 PXD-II 型离子计分别测量反应体系中溴离子选择电极和铂丝电极的电势变化, 将离子计的输出接到一台 XW T-464 型 $y-t$ 记录仪或 LZ-3-204 型 $x-y$ 记录仪上, 即可记录反应体系的浓度振荡波型, 装置见文献[5]。反应温度除特别指明外, 均为 21 ± 0.5 , 反应体积均为 40 ml, 催化剂的最后加入作为计时起点。

Structure of $[\text{CuL}]^{2+}$

* 收稿日期: 1995-01-10。

国家自然科学基金资助课题

* 通讯联系人。

第一作者: 武常春, 男, 30 岁, 编辑。在安徽教育出版社工作。

结果与讨论

一. 振荡现象与振荡范围

当 $[NaBrO_3]_0$ ($[]_0$ 表示初始浓度) = $0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $[Pyr]_0 = 0.20 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $[H_2SO_4]_0 = 1.00 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $[CuL]^{2+}_0 = 2.5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 温度恒定在 21 ± 0.5 时, 可得到该体系中 Pt 电极电位的振荡波形(以下研究均以 Pt 电极电位振荡)。如图 1, 该体系的振荡反应诱导期很短, 随反应的进行, 振荡周期基本不变, 但振幅逐渐减小, 且衰减较快, 整个波形呈阻尼振荡, 这与文献[6]的实验结果有相似之处。振荡过程中体系的颜色发生周期性的变化(橙色-雪青-橙色), $[CuL]^{2+}$ (雪青) $\xrightleftharpoons[+e]{-e} [CuL]^{3+}$ (橙色), 且颜色逐渐变浅, 这是由于催化剂在振荡反应过程中, 逐渐被破坏, 分解而消耗。

在 25 ± 0.5 条件下, 固定 $[NaBrO_3]_0$, $[Pyr]_0$, $[CuL]^{2+}_0$ 三种组分的初始浓度, 通过改变硫酸的初始浓度反复实验, 得到发生振荡反应的 $[H_2SO_4]_0$ 边界点浓度。同样分别实验, 得到了 $[NaBrO_3]_0$, $[Pyr]_0$, $[CuL]^{2+}_0$ 的发生振荡反应的边界点浓度。结果如表 1。

表 1 振荡线性浓度范围

Table 1 Initial Concentration Ranges of the Reactants of the System in Which the Oscillations Exist
Reaction Temperature 25 ± 0.5 ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)

$[H_2SO_4]_0$	$[NaBrO_3]_0$	$[Pyr]_0$	$[CuL]^{2+}_0 \times 10^3$
0.350~1.900	0.10	0.20	2.5
1.00	0.025~0.625	0.20	2.5
1.00	0.10	0.375~0.475	2.5
1.00	0.10	0.20	1.25~6.25

二. 体系中物种浓度对振荡的影响

当 $[Pyr]_0$ 增大时(其他物种浓度固定), 振荡周期 T_p (1) (前 10 次平均值) 先增大后逐渐减小, 振幅 A (2) (前 10 次平均值) 逐渐增大, 振荡次数 I (3) 逐渐减小。如图 2。

当 $[NaBrO_3]_0$ 增大时(其他物种浓度固定)。振荡周期(1)先减小后逐渐增大, 振幅(2)先增大后逐渐减小, 振荡次数(3)先增大后逐渐减小。如图 3。

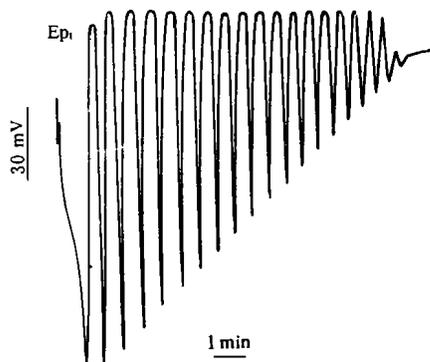


图 1 典型振荡曲线

Fig. 1 Oscillation curve [initial concentration ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)], $[NaBrO_3]_0 = 0.10$, $[Pyr]_0 = 0.20$, $[H_2SO_4]_0 = 1.00$, $[CuL]^{2+}_0 = 2.5 \times 10^{-3}$, reaction temperature 21 ± 0.5 , reaction volume 40 ml

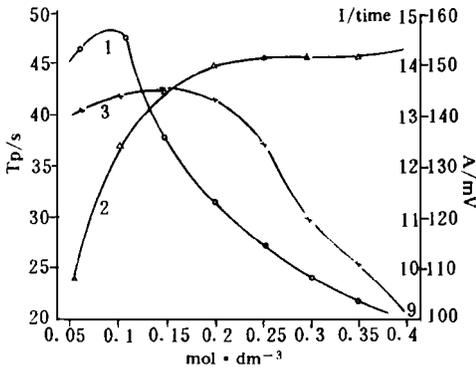


图 2 [Pyr]₀ 对振荡的影响

Fig 2 Effects of [Pyr]₀ on the oscillation *T_p* (1), *A* (2), *I* (3) are the oscillation periods, oscillation amplitude, oscillation times

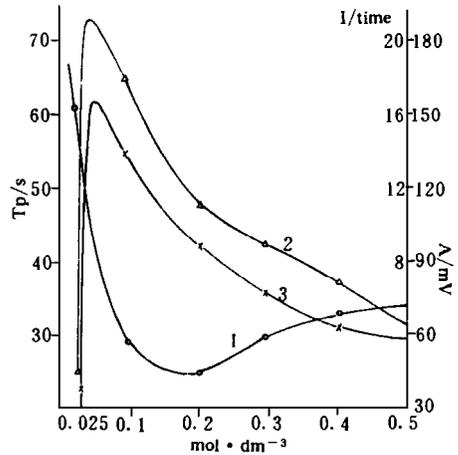


图 3 [NaBrO₃]₀ 对振荡的影响

Fig 3 Effect of [NaBrO₃]₀ on the oscillation

当 $[(CuL)^{2+}]_0$ 增大时(其他物种浓度固定), 振荡周期(1)逐渐增大, 振幅(2)先减小后逐渐增大, 振荡次数(3)逐渐增大。如图 4。

三. 不同添加物的影响

1. 还原性物质对振荡的影响

当向正在振荡的体系中加入微量(约 $2.5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) 维生素 C (VC) 或葡萄糖时, 振荡被暂时抑制, 说明 $HB r O_2$ 仍是体系中极为重要的中间体。这与文献^[8]报道的 VC 对 Ce^{3+} 催化的体系相似。因为还原性物质的加入能使体系中 Br^- 的浓度增加, 从而抑制了振荡。

2. CCl_4 对振荡的影响

向正在振荡的体系中加入少量 CCl_4 (加入约 1 ml), 振荡明显受到抑制, 说明体系中 Br_2 起着重要作用。这与 Rastogi^[9]报道的相似。

3. 自由基抑制剂对振荡的影响

当向正在振荡的体系中加入自由基抑制剂(丙烯腈、乙醇、丙烯酰胺、 H_2O_2), 振荡不同程度地受到了抑制, 这说明体系存在着自由基($\tilde{B} r O_2$) 反应步骤^[10]。

4. Ag^+ 、 Hg^{2+} 对振荡的影响

当向正在振荡的体系中加入微量 Ag^+ 、 Hg^{2+} 时, 振荡均受到抑制, 当 Ag^+ 、 Hg^{2+} 超过一定量时, 振荡完全抑制。这是因为 Ag^+ 、 Hg^{2+} 与体系中的 Br^- 结合生成稳定的 $AgBr$ 和 $[HgBr_4]^{2-}$, 从而使体系中 Br^- 浓度减少。显然 Br^- 在振荡体系中起着动力学控制作用^[9]。

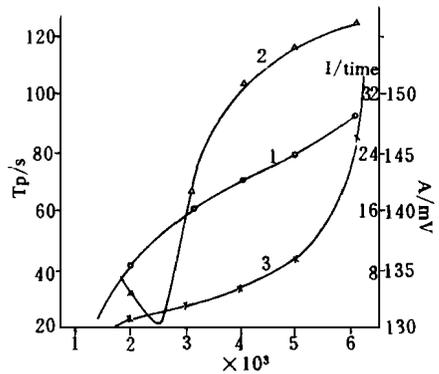


图 4 $[(CuL)^{2+}]_0$ 对振荡的影响

Fig 4 Effect of $[(CuL)^{2+}]_0$ on the oscillation

四. 温度的影响

测定体系 $[\text{CuL}]^{2+}]_0 = 2.5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $[\text{Pyr}]_0 = 0.20 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $[\text{BrO}_3]_0 = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 1.00 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 20~40 之间的振荡曲线发现, 升高温度, 振荡寿命、振荡周期、振幅均减小。这是因为温度升高, 反应速度加快所致。同时还根据关系式 $k \cdot t = C$ ^[7] 及阿累尼乌斯公式 $\ln k = -\frac{E}{RT} + A$ 推知 $\ln \frac{1}{t_p} = -\frac{E}{RT} + C$ (C 为常数)。以 $\ln \frac{1}{t_p}$ 对 $\frac{1}{T} \times 10^3$ 作图

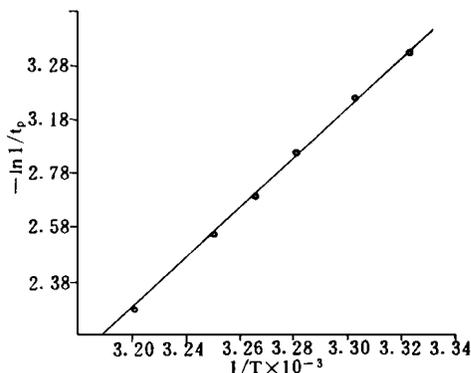


图 5 温度对振荡周期的影响

Fig 5 Effect of temperature on the oscillation period, other conditions are the same in Fig 1

(图 5) 求得了振荡周期的表观活化能, $E_P = 68.28 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

五. 机理探讨

FKN 机理^[11,12]是由 R. J. Field and R. M. Noyes 在研究 B-Z (Babusov-Zhaleotinsky) 振荡反应而提出的。而本文所研究的振荡体系与 B-Z 体系相似, 不同的是 B-Z 反应的催化剂是简单离子, 而本文研究所用的催化剂是大环配合物离子。现提出可能机理如下:



从上述机理看, 振荡反应进行时催化剂是再生的, 其实不然。由于在氧化、溴化和酸的共同作用下, 大环很快地分解, 催化剂被破坏。所以振荡反应结束时溶液往往是无色的。

参 考 文 献

- [1] Yatsimirskii K. B. et al. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **21**, 381(1982)
- [2] Xu Zhiqiang, Ni Shisheng, Xu Jide, *Chin. Chem. Lett.*, **2**(6), 493(1991)
- [3] Zhao Xiangda, Xu Zhiqiang, Ni Shisheng, *Chin. Chem. Lett.*, **4**(6), 523(1993)
- [4] Curtis N. F., *Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1076(1973)
- [5] 徐济德, 倪诗圣, *大学化学*, **1**, 36(1986)
- [6] 许志强, 谢复新等. *无机化学学报*, **10**(1), 75(1994)
- [7] 傅献彩等编著, 《物理化学》, 743 页, 高等教育出版社(1990)

- [8] 赵学庄等, 科学通报, **8**, 586(1985)
[9] Rastogi R. P., Vema M. R., *Indian J. Chem.*, **22**(A), 917(1988).
[10] V aradi Z., Beck M. T., *J. Chem. Soc. Commun.*, 30(1973).
[11] Field R. J. et al., *J. Amer. Chem. Soc.* **94**, 8649(1972).
[12] Field R. J. et al., *J. Chem. Phys.* **60**, 1877(1974).

EXPERIMENTAL STUDIES ON A NEW KIND OF OSCILLATION SYSTEM WITH THE PARTICIPATION OF A TETRAAZAMACROCYCLIC COPPER(II) COMPLEX

Wu Changchun

(Anhui Education Press, Hefei 230063)

Zhao Liang Xu Zhiqiang Xie Fuxin Ni Shisheng

(Department of Chemistry, Anhui University, Hefei 230039)

(State Key Laboratory of Coordination Chemistry, Nanjing University, Nanjing 210093)

In this paper, we report a new kind chemical oscillation of NaBiO_3 -Pyruvic acid- H_2SO_4 - $[\text{CuL}]_0^{2+}$ system, where L is 5, 7, 12, 14-tetracetyl-7, 14-dimethyl-1, 4, 8, 11-tetraazacyclotetradeca-4, 11-diene. The existence of oscillation has been obtained in the coordinate of $[\text{NaBiO}_3]_0$ and $[\text{Pyr}]_0$. The rules of the oscillation in the system have been concluded by changing the concentration of the components, the effects of temperature, reductants, Ag^+ , Hg^{2+} and free-radical inhibitors on the oscillation also have been studied.

Keywords **tetraazamacrocyclic copper(II) complex** **oscillating chemical reaction**
pyruvic acid