

二(原碲酸根)合铜(Ⅲ)酸根离子氧化环己酮的反应动力学及机理

宋文玉* 刘红梅

(河北大学化学系,保定 071002)

在碱性介质中用分光光度法研究了二(原碲酸根)合铜(Ⅲ)酸根离子(DTC)于25~40℃区间氧化环己酮的反应动力学。结果表明反应对DTC为一级,对环己酮的表现反应级数也是一级。准一级速率常数 k_{obs} 随 $[\text{OH}^-]$ 增大而增大,随 $[\text{TeO}_4^{2-}]_{\text{ex}}$ (ex 表示外加的)的增加而减小,并且有弱的负盐效应。在氮气保护下,反应能引发丙烯酰胺的聚合。提出了含有自由基过程反应机理,据此导出的速率方程圆满地解释了全部实验事实,并计算出平衡常数、速控步骤的速率常数及相应的活化参数。

关键词: 二(原碲酸根)合铜(Ⅲ)酸根 环己酮 氧化还原 动力学及机理
分类号: O611.3

三价铜离子、三价银离子和四价镍离子可借助与多齿配体螯合而稳定存在,如二(原碘酸根)合铜(Ⅲ)酸根^[1,2],二(原碘酸根)合铜(Ⅲ)酸根^[3]和二羟基二(原碘酸根)合镍(Ⅳ)酸根^[4,5]等。这些配离子在碱性介质中都是良好的氧化剂,广泛用于糖类、氨基酸、蛋白质和醇类等物的定量分析^[6]。Movius和Murthy虽对原碘酸根作配体的Cu(Ⅲ)配合物与一些有机物的氧化还原反应动力学进行了研究,但对原碲酸根作配体的Cu(Ⅲ)配合物的氧化反应研究的还较少。Cu(Ⅲ)处于高氧化态,有关的反应体系比较复杂,且铜在许多包含有电子转移的生物化学过程中起着重要作用^[7],因此对这类反应体系进一步探讨有一定的意义。本文研究了二(原碲酸根)合铜(Ⅲ)配离子(DTC)在碱性介质中氧化环己酮的反应动力学。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 、 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 K_2TeO_4 、 KOH 和环己酮($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$)均为A.R.级。各种溶液均用二次蒸馏水配制,Cu(Ⅲ)和环己酮溶液总是在使用前用储备液新配制。二(原碲酸根)合铜(Ⅲ)配合物储备液按Chandra和Yadava^[8]方法制备和标定,合成的 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{TeO}_6)_2]^{5-}$ 的最大吸收峰($\lambda = 403\text{nm}$)与文献报道相吻合^[9]。反应体系的离子强度 I 用硝酸钾和硫酸钠调节。在403nm条件下,用UV-3000分光光度计(Japan Shimadzu)跟踪反应进程。仪器配有恒温池架及恒温槽(Shimadzu TB-85),温度波动范围可控制在 $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 。

1.2 动力学方法

在一定温度下,将选定的DTC、 KOH 、 K_2TeO_4 、 KNO_3 混合液2mL与已知浓度的环己酮溶液2mL分别置于 λ 形反应器的上下二支管内,进行恒温,当温度达到平衡后,将两者迅速混合均

收稿日期:1999-10-26。收修改稿日期:2000-01-09。

河北省自然科学基金资助项目(No. 295066)。

* 通讯联系人。

第一作者:宋文玉,男,53岁,副教授,研究方向:非正常氧化态金属离子配合物的氧化还原反应动力学。

匀,并马上转移至配有恒温池架及池盖的石英池内,在 $\lambda = 403\text{nm}$ 下自动记录反应液吸光度 A 随 t 的变化曲线,为取得准一级条件,让 $[\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}] \gg [\text{DTC}]$,基于 A 随 t 的变化曲线可得反应体系的动力学信息。

1.3 产物分析与自由基检测

上述体系反应完成后,加入三氯甲烷萃取,再用无水氯化钙将其中的水吸净,然后做红外光谱,从红外光谱中的羟基吸收峰可鉴定环己酮的氧化产物为 2-羟基环己酮。反应体系在氮气保护下加入 40% (W/V) 丙烯酰胺溶液,立即生成大量白色沉淀,有明显聚合现象,说明反应过程中有自由基中间物生成。

2 结果与讨论

2.1 准一级速率常数的求算

在 $[\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}] \gg [\text{DTC}]$ 条件下, $\ln(A_t - A_\infty)$ 对时间 t 的图是直线(图 1),表明反应对 DTC 为一级。这里 A_t 和 A_∞ 分别代表时间为 t 和反应终止时的吸光度。准一级速率常数 k_{obs} 用最小二乘法求值,通常取 3~3.5 个半衰期内的 8~10 个 A_t 值参加拟合。本文的 k_{obs} 为三次平行实验的平均值,测定总误差一般不超过 5%。

2.2 $[\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}]$ 对反应速率的影响

在恒定 $[\text{DTC}]$ 、 $[\text{OH}^-]$ 、 $[\text{TeO}_4^{2-}]_{\text{ex}}$ (ex 代表外加的)、 I 和温度条件下,增大 $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$ 的浓度, k_{obs} 也随之增大。以 k_{obs} 对 $[\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}]$ 作图,不同温度时均为过原点的直线(图 2),表明反应对环己酮也是一级。

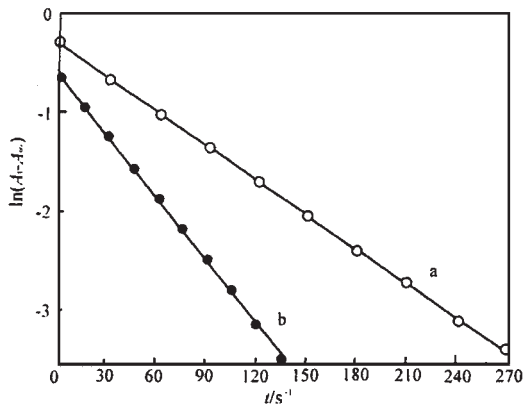


图 1 $\ln(A_t - A_\infty)$ 对时间 t 的图

Fig. 1 Plot of $\ln(A_t - A_\infty)$ vs time t at 35°C

$[\text{DTC}] = 6.59 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$[\text{TeO}_4^{2-}] = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$[\text{OH}^-] = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $I = 0.125$

a: $[\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}] = 3 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

b: $[\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}] = 5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

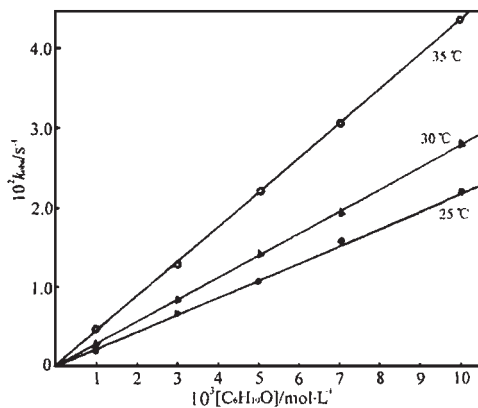


图 2 不同温度下 k_{obs} vs. $[\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}]$ 的图

Fig. 2 Plot of k_{obs} vs $[\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}]$ at different temperatures

$[\text{DTC}] = 6.59 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$[\text{OH}^-] = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$I = 0.125$

$[\text{TeO}_4^{2-}] = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

2.3 $[\text{TeO}_4^{2-}]$ 对反应速率的影响

在恒定 $[\text{DTC}]$ 、 $[\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}]$ 、 $[\text{OH}^-]$ 、和 I 条件下, k_{obs} 随 $[\text{TeO}_4^{2-}]$ 增大而减小,而且在不同温度下 $1/k_{\text{obs}}$ 对 $[\text{TeO}_4^{2-}]$ 均为正截距和正斜率的直线(表 1),反应对 $[\text{TeO}_4^{2-}]$ 的表现反应级数为

负分数级,表明有前期平衡^[10],即从 Cu(Ⅲ)配离子中离解掉一个原碲酸根配体的过程。

表 1 在不同温度下 k_{obs} 与 TeO_4^{2-} 浓度的关系

Table 1 Dependence of $k_{\text{obs}}(10^2\text{s}^{-1})$ on TeO_4^{2-} at Diffenert Temperature

$T/^{\circ}\text{C}$	$10^3[\text{TeO}_4^{2-}]/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$					a^*	b^*	r^*
	0.1	0.3	0.5	0.7	1.0			
25	4.32	2.94	2.35	1.96	1.60	20.15	43287	0.9977
30	4.98	3.45	2.70	2.25	1.77	16.57	40098	0.9996
35	6.71	4.23	3.56	2.83	2.23	12.50	32463	0.9968
40	9.52	6.25	4.88	4.17	3.13	8.55	23139	0.9978

$[\text{DTC}] = 6.59 \times 10^{-5} \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{OH}^-] = 0.1 \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}] = 5 \times 10^{-3} \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $I = 0.125$

*: a (intercept), b (slop), r (correlation coefficient) for the linear regression of $1/k_{\text{obs}}$ vs $[\text{TeO}_4^{2-}]$

2.4 $[\text{OH}^-]$ 和离子强度对反应速率的影响

恒定 $[\text{DTC}]$ 、 $[\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}]$ 、和 I 条件下,增大 $[\text{OH}^-]$, k_{obs} 随之增大 (表 2),且发现 $1/k_{\text{obs}}$ 对 $1/[\text{OH}^-]$ 存在良好的线性关系 ($r = 0.998$)。反应对 OH^- 的表观反应级数为正分数级,表明有 OH^- 参加的前期平衡^[10]。在其它条件不变的情况下,增加介质的离子强度, k_{obs} 则减小 (表 2)。

表 2 $[\text{OH}^-]$ 和 I 对 k_{obs} 的影响

Table 2 Influence of Variation of $[\text{OH}^-]$ and I on k_{obs}

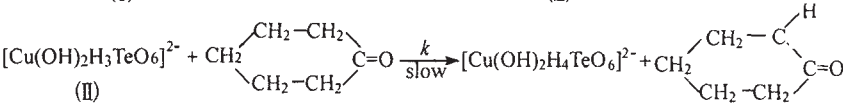
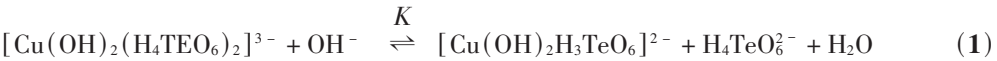
$10[\text{OH}^-]/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	$10^3[\text{TeO}_4^{2-}]/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	$10I$	$10^3 k_{\text{obs}}/\text{s}^{-1}$
0.1	1.0	1.25	10.87
0.3	1.0	1.25	19.99
0.5	1.0	1.25	24.30
0.7	1.0	1.25	27.03
1.0	1.0	1.25	32.13
0.5	1.0	0.5	28.74
0.5	1.0	1.0	27.48
0.5	1.0	1.5	23.62
0.5	1.0	2.0	22.11
0.5	1.0	2.5	21.24

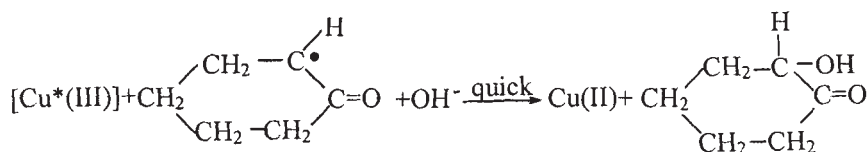
$[\text{DTC}] = 6.59 \times 10^{-5} \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}] = 5 \times 10^{-3} \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $t = 40^{\circ}\text{C}$.

2.5 对反应机理的讨论

Joseph^[11]利用分光光度和电势的技术测定了原碲酸在水溶液中于 25°C 时的电离常数 $K_1 = 2.0 \times 10^{-8}$, $K_2 = 9.2 \times 10^{-12}$, $K_3 = 3 \times 10^{-15}$ 。在本文使用的 $[\text{OH}^-]$ 范围内 ($[\text{OH}] = 0.01 \sim 0.1 \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 可计算出 H_6TeO_6 在水溶液中主要以 $\text{H}_4\text{TeO}_6^{2-}$ 形式存在,外界加入的 TeO_4^{2-} 在此条件下亦主要以 $\text{H}_4\text{TeO}_6^{2-}$ 形式存在。因为 $[\text{TeO}_4^{2-}]_{\text{ex}} \gg [\text{DTC}]$,从 Cu(Ⅲ)配合物中离解的 $\text{H}_4\text{TeO}_6^{2-}$ 可忽略不计,所以 $[\text{TeO}_4^{2-}]_{\text{ex}} \approx [\text{H}_4\text{TeO}_6^{2-}]$ 。

在实验的碱性介质中, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{TeO}_6)_2]^{5-}$ ^[9] 的原碲酸根质子化,并有 OH^- 与中心铜离子配位。基于以上实验事实,提出下面的反应机理:





$\text{Cu}^*(\text{III})$ 代表三价铜离子任何存在形式的一种,反应(2)是速控步骤。

由于检测的是 $[\text{Cu}(\text{III})]_{\text{T}}$ 的消失速率,且

$$[\text{Cu}(\text{III})]_{\text{T}} = [\text{I}]_{\text{e}} + [\text{II}]_{\text{e}}$$

则

$$[\text{I}]_{\text{e}} = \frac{K [\text{OH}^-] [\text{Cu}(\text{III})]_{\text{T}}}{[\text{H}_4\text{TeO}_6^{2-}] + K [\text{OH}^-]}$$

这里 T 和 e 分别代表全部和平衡的。

由速控步骤(2)可知

$$-\frac{d[\text{Cu}(\text{III})]_{\text{T}}}{dt} = k [\text{I}]_{\text{e}} [\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}] = \frac{kK [\text{OH}^-] [\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}] [\text{Cu}(\text{III})]_{\text{T}}}{[\text{H}_4\text{TeO}_6^{2-}] + K [\text{OH}^-]} = k_{\text{obs}} [\text{Cu}(\text{III})]_{\text{T}} \quad (4)$$

$$k_{\text{obs}} = \frac{kK [\text{OH}^-] [\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}]}{[\text{H}_4\text{TeO}_6^{2-}] + K [\text{OH}^-]} \quad (5)$$

对(5)式整理得:

$$k_{\text{obs}} = \frac{kK [\text{OH}^-]}{[\text{H}_4\text{TeO}_6^{2-}] + K [\text{OH}^-]} \cdot [\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}] \quad (6)$$

$$\frac{1}{k_{\text{obs}}} = \frac{1}{k [\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}]} + \frac{[\text{H}_4\text{TeO}_6^{2-}]}{kK [\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}]} \cdot \frac{1}{[\text{OH}^-]} \quad (7)$$

$$\frac{1}{k_{\text{obs}}} = \frac{1}{k [\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}]} + \frac{1}{kK [\text{OH}^-] [\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}]} \cdot [\text{H}_4\text{TeO}_6^{2-}] \quad (8)$$

(8)式即:

$$\frac{1}{k_{\text{obs}}} = \frac{1}{k [\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}]} + \frac{1}{kK [\text{OH}^-] [\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}]} \cdot [\text{TeO}_4^{2-}]_{\text{ex}} \quad (9)$$

(4)式表明反应速率对 $[\text{Cu}(\text{III})]_{\text{T}}$ 为一级;(6)、(7)、(9)式说明: k_{obs} 对 $[\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}]$, $1/k_{\text{obs}}$ 对 $1/[\text{OH}^-]$ 及 $1/k_{\text{obs}}$ 对 $[\text{TeO}_4^{2-}]_{\text{ex}}$ 的图均为线性关系,已为实验结果所证实。

溶液反应动力学理论中, I 对反应速率影响的公式是基于 Debye-Hückel 理论导出的,该理论仅适用于 I 低于 0.01,而本文使用的介质中, I 高达 0.25,因此 I 改变 5 倍, k_{obs} 改变了原 k_{obs} 的 26% 是可以理解的^[12]。

(9)式代表的直线的截距 $a = 1/(k[\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}])$,利用表 1 中数据可算出速控步骤在不同温度下的速控常数 k 值,再由直线的斜率可求得平衡常数 K ,结果列于表 3。

表 3 速率常数、平衡常数和活化参数

Table 3 Rate Constants, Equilibrium Constants and Activation Parameters

$t/^{\circ}\text{C}$	25	30	35	40	activation parameters(25 $^{\circ}\text{C}$)
$k/(\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1})$	9.76	12.07	16.00	23.39	$Ea^* = 42 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta H^\ddagger = 40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$10K^{**}$	4.73	4.13	3.85	3.69	$\Delta S^\ddagger = -84 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta F^\ddagger = 17 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

*: $r = 0.99$, $a = 20.37$, $b = -5045$ for the linear regression of $\ln k$ vs $1/T$

** : contribution of water was not counted

对于溶液中的反应,分子间短程力的吸引限制了其运动自由度,使活化熵趋于多变,对于

双分子反应,活化过程中引起的平动-转动熵减少的理论值为 $80 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 左右^[13],与表 3 所列实验结果一致,这又从另外一个侧面支持了提出的反应机理。

参 考 文 献

- [1] Murthy C. P., Sethuram B., Rao T. N. *Phys. Chem. (leipzig)*, **1981**, **262**, 336.
- [2] Movius W. G. *Inorg. Chem.*, **1973**, **12**, 31.
- [3] SHI Tie-Sheng(石铁生) *Zhongguo Kexue(Science in China)*, **1990**, **5**, 471.
- [4] WANG An-Zhou, LI Feng-Mei, LI Zhi-Ting, DING Tian-Hui, SHAN Jin-Huan *Chem. Res. Chinese Univ.*, **1992**, **8**, 432.
- [5] Khan J. A., Chandraiah U., Kumar B. K., Kandlikar S. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1989**, **62**, 1300.
- [6] Jaiswal P. K., Yadava K. L. *Indian J. Chem.*, **1973**, **11**, 837.
- [7] Peisach J., Aisen P., Blumberg W. E. *The Biochemistry of Copper*, New York: Academic Press, **1966**, p116.
- [8] Chandra S., Yadava K. L. *Talanta*, **1968**, **15**, 349.
- [9] Balikungeri A., Pelletier M., Monner D. *Inorg. Chem.*, **1977**, **22**, 7.
- [10] Jin Jia-Jun(金家骏) *Kinetic Principle of Chemical Reaction in Liquid Phase(液相化学动力学原理)*, Shanghai: Science Technique Press, **1984**, p29.
- [11] Joseph E. E., Donald F., Andrew W., John O. *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, **81**, 1295.
- [12] Moore J. W., Pearson R. G. *Kinetics and Mechanism*, 3rd Ed., John Wiley and Sons: New York, **1981**, p272.
- [13] O'Neal H. E., Benson S. W. *J. Phys. Chem.*, **1967**, **11**, 2903.

Kinetics and Mechanism of Oxidation of Cyclohexanone by Diorthotelluraocuprate (Ⅲ) Complex Ion in Alkaline Medium

SONG Wen-Yu LIU Hong-Mei

(Department of Chemistry, HeBei University, Baoding 071002)

The kinetics of oxidation of cyclohexanone by Diorthotelluraocuprate (Ⅲ) complex ion was studied spectrophotometrically in alkaline medium in a temperature range of $25 \sim 40^\circ\text{C}$. The reaction rate showed first order dependence both in oxidant and cyclohexanone. It was found that the pseudo first order($[\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}] \gg [\text{DTC}]$) rate constant k_{obs} increases with the increase in $[\text{OH}^-]$ and decreases with the increase in $[\text{TeO}_4^{2-}]$. A weak negative ionic strength effect was observed. Under the protection of nitrogen the reaction system can induce polymerization of acrylamide. A reasonable mechanism involving free radical has been proposed. All the experimental phenomena can be explained by the equation derived from the mechanism. The preequilibrium constants and rate constants of the determining step along with the activation parameters were evaluated.

Keywords: diorthotelluraocuprate (Ⅲ) cyclohexanone redox reaction
kinetics and mechanism