

## 二羟基二(原碘酸根)合镍(IV)配离子氧化乙醇的反应动力学及机理

宋文玉\* 白素英 张良苗

(河北大学化学学院, 保定 071002)

在碱性介质中用分光光度法研究了二羟基二(原碘酸根)合镍(IV)配离子(DDN)于25~40℃区间氧化乙醇的反应动力学。结果表明, 反应对DDN为一级, 对乙醇为正分数级。准一级速率常数 $k_{obs}$ 随 $[OH^-]$ 增加而增大, 随 $[IO_4^-]$ 增加而减小。有微弱的负盐效应。在氮气保护下, 反应不能引发丙烯酰胺的聚合。提出一个包括Ni(IV)和乙醇生成加合物前期平衡的反应机理, 导出的速率方程满意地解释了所有的实验结果, 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: 二羟基二(原碘酸根)合镍(IV)配离子 乙醇 氧化还原 动力学及机理  
分类号: O611.3

过渡金属的超常氧化态可通过与多基配体螯合而稳定存在。原碘酸盐和原碲酸盐是最好的无机配体。如Ni(IV)<sup>[1,2]</sup>、Cu(III)<sup>[3,4]</sup>、Ag(III)<sup>[5]</sup>等配合物在适当的pH下都是良好的氧化剂。近些年来, 人们研究了二羟基二(原碘酸根)合镍(IV)配离子氧化许多有机化合物的反应动力学, 但对氧化醇的反应还研究的比较少。Ni(IV)处于高氧化态, 其反应体系比较复杂, 对它的研究无疑会增加一些新的知识。本文研究了二羟基二(原碘酸根)合镍(IV)配离子在碱性介质中氧化乙醇的反应动力学, 并提出适当的反应机理。

## 1 实验部分

## 1.1 试剂和仪器

$K_2S_2O_8$ 、 $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ 、 $KIO_4$ 、KOH和乙醇( $C_2H_5OH$ )均不低于A.R.级。所有溶液均用二次蒸馏水配制, 二羟基二(原碘酸根)合镍(IV)配离子(DDN)和乙醇溶液总是在使用前用储备液新配制。水不溶性的 $KNiIO_6 \cdot 1/2H_2O$ 按Ray<sup>[6]</sup>方法制备, 储备液的制备和标定按Chandraiah<sup>[7]</sup>方法进行, 该溶液在强碱性介质中非常稳定, 其电子光谱与Khan<sup>[2]</sup>报导的完全相符。反应体系的离子强度 $I$ 用硝酸钾调节。在410nm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, 从Shimadzu TB-85型恒温槽( $\pm 0.1^\circ C$ )泵出的循环水流经池架。

## 1.2 动力学方法及产物鉴定

在 $[C_2H_5OH] \gg [DDN]$ 的条件下, 测定准一级速率常数 $k_{obs}$ , 实验步骤同前文<sup>[3]</sup>。

点滴实验<sup>[8,9]</sup>鉴定反应产物为 $Ni^{2+}$ 和乙醛。反应体系在氮气保护下加入40% (W/V)丙烯酰胺溶液, 没有发现白色沉淀生成, 说明反应不能引发丙烯酰胺的聚合, 即反应过程中没有自由基中间物生成。因此我们推测, 在此氧化反应中可能涉及内层双电子转移。

## 2 结果与讨论

## 2.1 准一级速率常数的求算

在 $[C_2H_5OH] \gg [DDN]$ 的条件下, 以 $\ln(A_t - A_\infty)$ 对时间 $t$ 一元线性回归, 相关系数 $r$ 总是大于0.9995, 表明反应速率对 $[DDN]$ 为一级。这里 $A_t$ 和 $A_\infty$ 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 $k_{obs}$ 由一元线性回归得到直线的斜率求得。为准确得到 $k_{obs}$ , 通常取3~3.5个半衰期内的8~10个 $A_t$ 值参加拟合。文中的 $k_{obs}$ 通常是3次平行实验的平均值, 测定总误差一般不超过5%。

2.2  $[C_2H_5OH]$ 对反应速率的影响

在恒定 $[DDN]$ 、 $[OH^-]$ 、 $[IO_4^-]$  (ex代表外加的)、 $I$ 和温度条件下, 增大 $C_2H_5OH$ 的浓度,  $k_{obs}$ 也随之增大。 $1/k_{obs}$ 对 $1/[C_2H_5OH]$ 一元线性回归有良好的线性关系( $r > 0.9994$ ), 是具有正截距和正斜

收稿日期: 2001-09-24。收修改稿日期: 2001-11-27。

\* 通讯联系人。

第一作者: 宋文玉, 男, 55岁, 副教授, 研究方向: 非正常氧化态金属离子配合物氧化还原反应动力学。

率的直线(图 1),符合 Michaelis-Menten<sup>[10]</sup>过程,预示可能存在一个 Ni(IV)配离子与 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 间生成 1:1 加成物的前期平衡,反应对 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 的表现反应级数(*n<sub>sp</sub>*)为正分数。

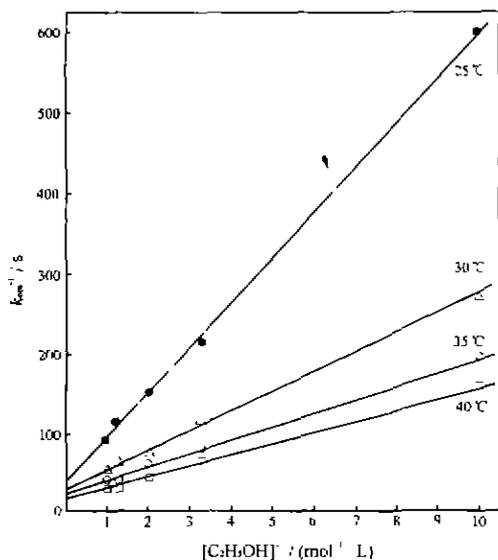


图 1 不同温度下 1/k<sub>obs</sub> 对 1/[C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH] 的图  
Fig. 1 Plot of 1/k<sub>obs</sub> vs 1/[C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH] at different temperatures

[DDN] = 5.0 × 10<sup>-5</sup> mol · L<sup>-1</sup>,  
[IO<sub>4</sub><sup>-</sup>] = 2 × 10<sup>-4</sup> mol · L<sup>-1</sup>,  
[OH<sup>-</sup>] = 0.05 mol · L<sup>-1</sup>, I = 0.4 mol · L<sup>-1</sup>

### 2.3 [OH<sup>-</sup>]和[IO<sub>4</sub><sup>-</sup>]<sub>0</sub>对反应速率的影响

恒定 [DDN]、[C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH]、[OH<sup>-</sup>] 及 I, 在 25°C, k<sub>obs</sub> 随 [IO<sub>4</sub><sup>-</sup>] 增大而减小, 反应对 [IO<sub>4</sub><sup>-</sup>] 的表现反应级数为负分数, 且发现 1/k<sub>obs</sub> 对 [IO<sub>4</sub><sup>-</sup>] 有良好的线性关系 (r = 0.9997, 图 2), 表明有一个前期平衡<sup>[11]</sup>, 即从 Ni(IV)配离子中离解掉一个原碘酸根配体的过程。

恒定 [DDN]、[C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH]、[IO<sub>4</sub><sup>-</sup>] 及 I, 在 25°C, k<sub>obs</sub> 随 [OH<sup>-</sup>] 增加而增大, 反应对 OH<sup>-</sup> 的表现反应级数为正分数。

### 2.4 离子强度对反应速率的影响

在其它条件不变的情况下, 增加介质的离子强度, k<sub>obs</sub> 稍有减小(表 I)。

### 2.5 对反应机理的讨论

在原碘酸盐碱性水溶液中, Aveston<sup>[12]</sup>发现了平衡 (1) ~ (3), 并且在 25°C 测定了相应的平衡常

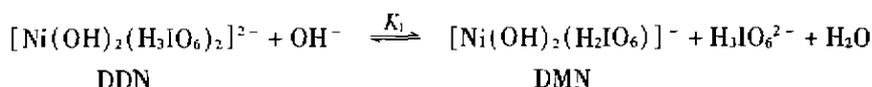


表 1 I 对 k<sub>obs</sub> 的影响

Table 1 Influence of Variation of I on k<sub>obs</sub>

I	1.05	2.05	3.05
10 <sup>3</sup> k <sub>obs</sub> /s <sup>-1</sup>	13.13	12.67	11.24

[DDN] = 5.0 × 10<sup>-5</sup> mol · L<sup>-1</sup>, [C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH] = 1.0 mol · L<sup>-1</sup>,  
[IO<sub>4</sub><sup>-</sup>] = 2 × 10<sup>-4</sup> mol · L<sup>-1</sup>, [OH<sup>-</sup>] = 0.05 mol · L<sup>-1</sup>, t = 25°C

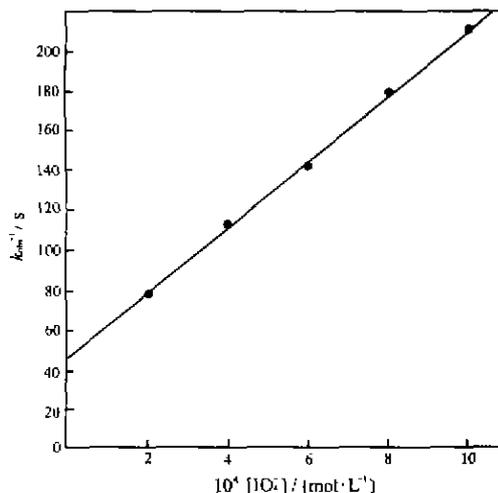
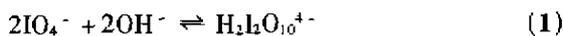


图 2 1/k<sub>obs</sub> 对 [IO<sub>4</sub><sup>-</sup>] 的图  
Fig. 2 Plot of 1/k<sub>obs</sub> vs [IO<sub>4</sub><sup>-</sup>] at 25°C

[DDN] = 5.0 × 10<sup>-5</sup> mol · L<sup>-1</sup>,  
[C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH] = 1.0 mol · L<sup>-1</sup>,  
[OH<sup>-</sup>] = 0.05 mol · L<sup>-1</sup>,  
I = 0.4 mol · L<sup>-1</sup>

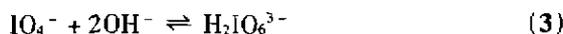
数:



$$\beta_1 = 1.12 \times 10^{15}$$

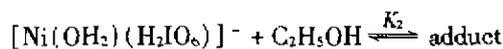


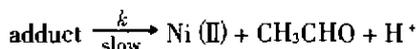
$$\beta_2 = 1.62 \times 10^6$$



$$\beta_3 = 4.68 \times 10^8$$

其中各物种的分布可从上述平衡算出, 计算结果表明在本文使用的 [OH<sup>-</sup>] 范围内 ([OH<sup>-</sup>] = 0.05 ~ 0.4 mol · L<sup>-1</sup>), 原碘酸根主要以 H<sub>3</sub>IO<sub>6</sub><sup>2-</sup> 和 H<sub>2</sub>IO<sub>6</sub><sup>3-</sup> 形式存在, 其它物种如 IO<sub>4</sub><sup>-</sup> 和 H<sub>2</sub>I<sub>2</sub>O<sub>10</sub><sup>4-</sup> 可忽略不计, 因此, [IO<sub>4</sub><sup>-</sup>]<sub>0</sub> ≈ [H<sub>3</sub>IO<sub>6</sub><sup>2-</sup>] + [H<sub>2</sub>IO<sub>6</sub><sup>3-</sup>]. 根据这个结果和 Khan<sup>[12]</sup> 的论点, Khan 等将在碱性介质中 Ni(IV) 的配合物表示为 [Ni(OH)<sub>2</sub>(H<sub>3</sub>IO<sub>6</sub>)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup>. 基于以上实验事实, 提出下面的反应机理。





由于检测的是  $[\text{Ni(IV)}]_T$  消失的速率, 并且

$$[\text{Ni(IV)}]_T = [\text{DDN}]_e + [\text{DMN}]_e + [\text{adduct}]_e \\ = [\text{adduct}]_e \left\{ \frac{[\text{H}_3\text{IO}_6^{2-}]}{K_1 K_2 [\text{OH}^-] [\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]} + \frac{1}{K_2 [\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]} + 1 \right\}$$

式中  $T$  和  $e$  分别表示总的和平衡的浓度, 因此有 (4)、(5) 式。

$$-\frac{d[\text{Ni(IV)}]_T}{dt} = \frac{k K_1 K_2 [\text{OH}^-] [\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}] [\text{Ni(IV)}]_T}{[\text{H}_3\text{IO}_6^{2-}] + K_1 [\text{OH}^-] + K_1 K_2 [\text{OH}^-] [\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]} = k_{\text{obs}} [\text{Ni(IV)}]_T \quad (4)$$

$$k_{\text{obs}} = \frac{k K_1 K_2 [\text{OH}^-] [\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]}{[\text{H}_3\text{IO}_6^{2-}] + K_1 [\text{OH}^-] + K_1 K_2 [\text{OH}^-] [\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]} \quad (5)$$

在反应体系中,  $[\text{IO}_4^-]_{e_1} \gg [\text{DDN}]$ , 因此从 DDN 离解出的  $[\text{H}_3\text{IO}_6^{2-}]$  与从  $[\text{IO}_4^-]_{e_1}$  产生出的相比可忽略不计, 因此,  $[\text{IO}_4^-]_{e_1} \approx [\text{H}_3\text{IO}_6^{2-}] + [\text{H}_2\text{IO}_6^{3-}]$  仍然成立。将 (2)、(3) 式代入上述相关式得:

$$[\text{H}_3\text{IO}_6^{2-}] = \frac{\beta_2}{\beta_2 + \beta_3 [\text{OH}^-]} [\text{IO}_4^{2-}]_{e_1} = f([\text{OH}^-]) [\text{IO}_4^-]_{e_1} \quad (6)$$

将 (6) 式代入 (5) 式, 再重整得:

$$k_{\text{obs}} = \frac{k K_1 K_2 [\text{OH}^-] [\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]}{f([\text{OH}^-]) [\text{IO}_4^-]_{e_1} + K_1 [\text{OH}^-] + K_1 K_2 [\text{OH}^-] [\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]} \quad (7)$$

$$\frac{1}{k_{\text{obs}}} = \frac{f([\text{OH}^-]) [\text{IO}_4^-]_{e_1} + K_1 [\text{OH}^-]}{k K_1 K_2 [\text{OH}^-]} + \frac{1}{k} \quad (8)$$

$$\frac{1}{k_{\text{obs}}} = \frac{f([\text{OH}^-])}{k K_1 K_2 [\text{OH}^-] [\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]} [\text{IO}_4^-]_{e_1} + \frac{1}{k} \left( \frac{1}{K_2 [\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]} + 1 \right) \quad (9)$$

$$\frac{1}{k_{\text{obs}}} = \frac{[\text{IO}_4^-]_{e_1} f([\text{OH}^-])}{k K_1 K_2 [\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}] [\text{OH}^-]} + \frac{1}{k} \left( \frac{1}{K_2 [\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]} + 1 \right) \quad (10)$$

(4) 式表明反应速率对  $[\text{Ni(IV)}]_T$  为一级; 而 (7) 式表明  $0 < n_{\text{ap}}[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}] < 1$ ,  $0 < n_{\text{ap}}[\text{OH}^-] < 1$ ,  $-1 <$

$n_{\text{ap}}[\text{IO}_4^-]_{e_1} < 0$ , 这些推论皆与实验结果相符。(8)、(9) 式分别被图 1、图 2 所证实。为验证 (10) 式的可信性, 我们做了  $1/k_{\text{obs}}$  对  $f([\text{OH}^-])/[\text{OH}^-]$  的一元线性回归 ( $r=0.998$ , 截矩  $A=47.18$ , 斜率  $B=29.03$ ), 得到如图 3 所示的直线, 这表明推论 (10) 式的确与实验结果相符。

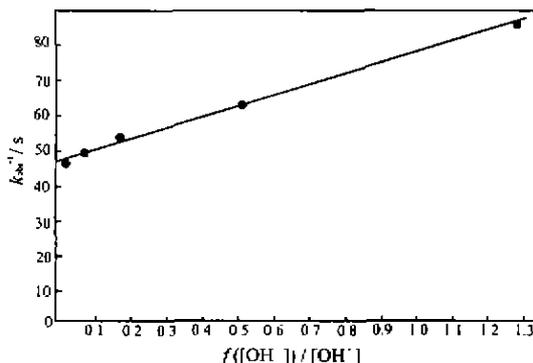


图 3  $1/k_{\text{obs}}$  对  $f([\text{OH}^-])/[\text{OH}^-]$  的图  
Fig. 3 Plot of  $1/k_{\text{obs}}$  vs  $f([\text{OH}^-])/[\text{OH}^-]$  at 25°C  
[Ni(IV)] =  $5.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  
[C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH] =  $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  
[IO<sub>4</sub><sup>-</sup>] =  $2 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $I = 0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

(8) 式代表的直线的截矩  $A = 1/k$ , 利用图 1 中直线的截矩可算出速率控制步骤在不同温度下的速率常数  $k$  值, 以及相关的活化参数列于表 2。再利用 (9) 式代表的直线的截矩和斜率可求得 298K 时的  $K_2$  和  $K_1$ , 也列于表 2。也可由 (10) 式代表的直线的截矩和斜率求得  $K_2$  和  $K_1$  ( $K_2 = 5.50$ ,  $K_1 = 5.0 \times 10^{-5}$ ), 结果表明, 由两条不同直线的截矩和斜率求得  $K_2$  和  $K_1$  几乎相同, 这又从另外一个侧面支持了提出机理的正确性。

离子强度对反应速率影响的公式是根据德拜-休格尔极限公式导出的, 该理论仅适用于  $I$  低于 0.01 的体系, 而本文使用的介质中,  $I$  高达 0.4, 因此, 存在着微弱的负盐效应是可以理解的<sup>[13]</sup>。

对溶液中的反应, 分子间短程力的吸引使活化焓趋于多变, 本文中的  $\Delta S^*$  是一个较大的负值 ( $-167 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ), 这可能是由于 Ni(IV) 与乙醇

表 2 速率常数、平衡常数和活化参数

Table 2 Rate Constants, Equilibrium Constants and Activation Parameters

$t / ^\circ\text{C}$	25	30	35	40	activation parameters 25°C
$10^3 k / \text{s}^{-1}$	25.05	32.11	40.11	49.46	$E_a^* = 35 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , $\Delta H^* = 32 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ $\Delta S^* = -167 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ , $\Delta F^* = 82 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$K_1$	$5.47 \times 10^{-5}$				
$K_2$	5.72				

\*  $r = 0.9989$ ,  $B = -4173$ ,  $A = 10.33$  for the regression of  $\ln k$  vs  $1/T$

生成加合物,降低了其自由度所致。

### 参 考 文 献

- [1] WANG An-Zhou, LI Feng-Mei, LI Zhi-Ting, DING Tian-Hui, SHANG Jin-Huan *Chem. Res. Chinese Univ.*, **1992**, **8**, 432.
- [2] Khan J. A., Chandraiah U., Kumar B. K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1989**, **62**, 1300.
- [3] SONG Wen-Yu (宋文玉), LIU Hong-Mei (刘红梅) *Wuji Huaxue Xuebao (Chin. J. Inorg. Chem.)*, **2000**, **16**, 607.
- [4] Movius W. G. *Inorg. Chem.*, **1973**, **12**, 31.
- [5] SHI Tie-Sheng (石铁生) *Zhongguo Kexue (Science in China)*, **1990**, **5**, 471.
- [6] Ray P. *Inorganic Synthesis*, Vol. V, McGraw-Hill Book Co.: New York, **1957**, p201.
- [7] Chandraiah U., Khan J. A., Murthy C. P., KandliKar S. *Indian J. Chem.*, **1987**, **26A**, 481.
- [8] Feigl F. *Spot Tests in Inorganic Applications*, Elsevier Publishing Co.: New York, **1954**, p141.
- [9] Feigl F. *Spot Tests in Organic Analysis*, Elsevier Publishing Co.: New York, **1956**, p334.
- [10] Moore J. W., Pearson R. G. *Kinetics and Mechanism*, John Wiley and Sons: New York, **1981**, 3rd Ed., p379.
- [11] 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.
- [12] Aveston J. *J. Chem. Soc. (A)*, **1969**, 23.
- [13] Moore J. W., Pearson R. G. *Kinetics and Mechanism*, John Wiley and Sons: New York, **1981**, 3rd Ed., p272.

## Kinetics and Mechanism of Oxidation of Ethyl Alcohol by Dihydroxydiperiodatonickelate (IV) Complex Ion

SONG Wen-Yu\* BAI Su-Ying ZHANG Liang-Miao  
(College of Chemistry, Hebei University, Baoding 071002)

The kinetics of Oxidation of Ethyl Alcohol by Dihydroxydiperiodatonickelate (IV) complex Ion was studied by spectrophotometry in aqueous alkaline medium in a temperature range of 25 ~ 40°C. The reaction rate showed first order dependence in oxidant, and positive fractional order dependence in ethyl alcohol. It was found that the pseudo first order ( $[C_2H_5OH] \gg [Ni(IV)]$ ) rate constant  $k_{obs}$  increases with the increase of  $[OH^-]$  and decreases with the increases of  $[IO_4^-]$ . A weak negative ionic strength effect was observed. Under the protection of nitrogen the reaction system does not induce polymerization of acrylamide indicating that an innersphere one-step two-electron transfer is involved in the oxidation. A reasonable mechanism involving a preequilibrium of an adduct formation between Ni (IV) and ethyl alcohol has been proposed. The rate equations derived from the mechanism explained all the experimental results satisfactorily and the preequilibrium constants, rate constants of the rate-determining step together with the parameters were evaluated.

**Keywords:** dihydroxydiperiodatonickelate (IV) ethyl alcohol redox reaction  
kinetics and mechanism