

1003 - 7713/2000/05 - 0618 - 05

NiL(ClO₄)₂ 催化 NaBrO₃ - MA - H₃PO₄ 体系振荡反应的研究

李 村* , 谢复新 , 倪诗圣

(安徽大学化学系,合肥 230039)

摘 要: 报道了一种反式 Curtis 环的镍(II)的配合物 NiL(ClO₄)₂ (L 为 2,4,4',9',11,11'-六甲基-1,5,8,12-四氮杂环十四-1,5,8,12-四烯)催化 NaBrO₃ - CH₂(COOH)₂(MA) - H₃PO₄ 体系的化学振荡反应。测得该体系的振荡范围,研究、分析了各物种浓度、自由基抑制剂和还原剂、Ag⁺、Hg²⁺ 以及温度对振荡反应的影响。结果表明 Br⁻ 起重要动力学控制作用,在反应过程中有自由基、Br₂ 产生并参与了反应。同时发现搅拌速度对反应有很大影响。该反应的振荡轨迹与经典 BZ 反应及其它四氮杂大环配合物催化的体系有所不同。

关键词: 四氮杂大环镍(II)配合物;化学振荡反应;丙二酸

中图分类号: O614.811 文献标识码: A

1 前 言

四氮杂大环配合物是生物体内一些金属酶结构单元的模拟物,四氮杂大环铜和镍的配合物可以催化化学振荡反应。目前已报道了一种具有 C=N 共轭双键的四烯型四氮大环(TIM)N(II)的配合物可以催化 BZ 振荡反应^[1-3]。以 2,4,4',9',11,11'-六甲基-1,5,8,12-四氮杂环十四-1,5,8,12-四烯(L)镍(II)配合物[NiL(ClO₄)₂]的具有四个孤立 C=N 双键的四氮杂大环配合物作为振荡反应催化剂尚未见报道。我们详细研究了以 NiL(ClO₄)₂ 为催化剂,溴酸钠为氧化剂,丙二酸(MA)为有机底物,稀磷酸为介质的新的化学振荡反应体系的特征及各种因素对振荡行为的影响。

2 实验部分

NiL(ClO₄)₂ 的合成见文献^[4],产物经红外光谱、紫外光谱、元素分析表征与文献值一致。实验装置和实验方法参见文献^[1]。NaBrO₃、MA、NiL(ClO₄)₂ 均以 0.50 mol/L 的 H₃PO₄ 溶液配制,实验过程中反应温度未特别指明均在(20 ± 0.5) °C。反应溶液总体积为 40 mL。

3 结果与讨论

3.1 振荡现象

当 [NaBrO₃]₀ = 0.125 mol/L, [MA]₀ = 0.250 mol/L, [NiL(ClO₄)₂]₀ = 2.5 × 10⁻³ mol/L, [H₃PO₄]₀ = 0.50 mol/L 时,得到典型的振荡曲线(图 1)。实验中,当把催化剂加入溶液后,

* 通讯联系人, E-mail: chdp@mars.ahu.edu.cn

收稿日期: 1999-11-11; 修回日期: 2000-02-16。

溶液颜色很快变为棕红色,与此同时,铂电极电位逐渐升高,而溴电极电位不变。经过一段时间(约 8 min)后,溶液的颜色迅速变成黄色,同时两个电极电位迅速下降至最低值,然后溴电极电位逐渐升高,而铂电极电位则先略上升再略下降后,振荡反应开始,整个振荡过程持续约 70 min。从图 1 可以看出随着振荡反应的进行,振荡周期逐渐减小,振幅开始几乎不变,但在快结束时迅速衰减。当振荡结束后,单独加入 2 mL 0.010 mol/L 催化剂,体系可以振荡,但振幅衰减很快,而加入 NaBrO_3 、MA 体系不再振荡,说明反应中催化剂的溴化、分解导致振荡停止。该体系的振荡反应都有一很长诱导期,说明溴代反应需要较长时间^[5]。在反应的诱导期内铂电极和溴电极所指示的电位变化情况不同步,这是由于两电极所指示的电位不同,溴电极电位反映体系中 Br^- 浓度变化,而铂电极电位则反映的是整个体系总的氧化还原电位。

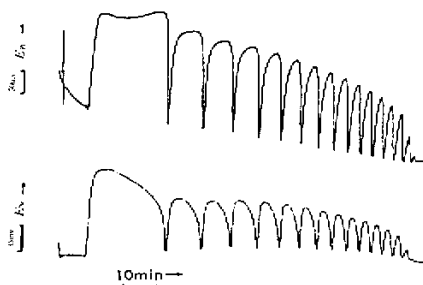


图 1 反应体系的典型振荡曲线

Fig. 1 Oscillation curve of system

3.2 振荡范围

在 $\text{NaBrO}_3 - \text{MA} - \text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 - \text{H}_3\text{PO}_4$ 体系中,我们固定其中三个物种的起始浓度,改变第四个物种浓度,可以得到该物种发生化学振荡的浓度范围。温度、搅拌速度等外界条件也对振荡的浓度范围有影响。见表 1。

表 1 化学振荡体系中反应物的浓度范围

Table 1 The ranges of initial concentration of components

$[\text{NaBrO}_3] / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$[\text{MA}] / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$[\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2] / \text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$	$[\text{H}_3\text{PO}_4] / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$
0.0500.225	0.250	2.5	0.50
0.125	0.0302.70	2.5	0.50
0.125	0.250	1.23.4	0.50
0.125	0.250	2.5	0.201.0

3.3 影响振荡反应的因素

3.3.1 体系中各物种初始浓度的影响 在该振荡反应体系中,改变各组分初始浓度对振荡周期(t_p)、诱导期(t_{in})、振幅(A)及振荡次数(I)等均有不同程度的影响。(见表 2 和表 3)改变体系中各组分浓度对振荡参数有较大的影响,但对振荡的波形影响不大。但可以影响整个振荡曲线外形。

随催化剂浓度增大,诱导期先逐渐增大然后稍有减小后又逐渐增大。振荡周期则先逐渐减小后又逐渐增大。振荡次数随着催化剂浓度增大而逐渐增多然后很快减少。振幅的变化幅度较小,整个变化情况为先逐渐减小后逐渐增大,然后又逐渐减小再逐渐增大。

随着 $[\text{H}_3\text{PO}_4]_0$ 增大,诱导期逐渐减小,振荡周期先减少后稍增大然后又逐渐减小,振荡次数变化为先稍减少后迅速增多,当 $[\text{H}_3\text{PO}_4]_0$ 超过 0.40 mol/L,振荡次数迅速减少后稍增多再逐渐减少。振幅随 $[\text{H}_3\text{PO}_4]_0$ 增大先增大然后逐渐减小。

表 2 NaBrO₃ 浓度对振荡反应的影响

Table 2 The influence of the initial concentration of NaBrO₃ on oscillation

[NaBrO ₃]/mol·L ⁻¹	0.075	0.10	0.125	0.150	0.20
<i>t_{in}</i> /min	43	40	35	30.5	29
<i>t_p</i> /min	13.3	15.5	9.6	6.9	6.6
<i>A</i> /mV	127.2	126	110.2	104.8	92
<i>I</i> /times	48	39	19	9	5

t_p and *A* are averages of prior three data

表 3 丙二酸浓度对振荡反应的影响

Table 3 The influence of the initial concentration of MA on oscillation

[MA]/mol·L ⁻¹	0.050	0.150	0.250	0.350	0.50	1.0	1.30	1.50	2.0	2.60
<i>t_{in}</i> /min	44	38.5	35	32	27.5	20	15.5	14	10.5	6.5
<i>t_p</i> /min	8.8	9	9.6	12.2	9.7	5.3	4.7	4	2.3	2.1
<i>A</i> /mV	110	108	110.2	103	104	86	87	82	81	84
<i>I</i> /times	11	15	19	31	40	38	52	65	89	27

t_p and *A* are averages of prior three data

3.3.2 温度对振荡反应的影响 固定各种物种的起始浓度 [NaBrO₃]₀ = 0.125 mol/L , [MA]₀ = 0.250 mol/L [NiL(ClO₄)₂]₀ = 2.5 × 10⁻³ mol/L [H₃PO₄]₀ = 0.50 mol/L ,测定了体系在 1645℃ 之间 7 个不同温度下的振荡周期和诱导期。我们发现随着温度升高 ,反应速度加快。导致反应的诱导期、振荡周期和振荡寿命均减小。温度对振荡反应的影响 ,是由于温度升高 ,整个振荡反应链中 ,各反应速度加快所致。当反应温度超过一定值 ,整个链的匹配破坏 ,体系不出现振荡现象^[6]。当温度超过 50℃ ,体系无振荡现象产生。根据阿累尼乌斯公式 ,我们分别以 ln(1/*t_{in}*)或 ln(1/*t_p*)对 1/*T* 采用线性回归分析方法 ,得到诱导期的表观活化能 *E_i* = 70.84 kJ·mol⁻¹和振荡周期的表观活化能 *E_p* = 54.26 kJ·mol⁻¹(线性相关系数 *r* 均大于 0.99)

3.3.3 不同添加剂对振荡反应的影响 向正在振荡的体系中加入维生素 C(Vc) ,可使铂电极和溴电极电位迅速降低 ,振荡反应被暂时抑制 ,过一段时间后 ,体系又恢复振荡 ,但振荡周期和振幅变小 ,振荡次数增加。向振荡体系中加入微量葡萄糖溶液后 ,振荡周期减小 ,振幅衰减加快 ,振荡次数增多 ;向振荡体系中加入 Vc、葡萄糖等还原性物质 ,使振荡受到抑制 ,这是因为加入还原剂使体系中 Br⁻ 浓度增大而抑制振荡 ,说明 HBrO₂ 是重要的中间产物。葡萄糖溶液对振荡的抑制可能还与其羟基有关^[7]。

向振荡体系中加入 0.5 mL 丙烯腈 ,可以猝灭振荡反应。丙烯酰胺对振荡反应有一定影响 ,加入 5 mL 0.2 mol/L 丙烯酰胺后 ,对两个电极电位影响不同 ,铂电极电位变化大 ,振幅增大 ,而溴电极指示的电位变化减小 ,振幅减小 ,但振荡周期却表现出同步变化 ,都增大。加入 0.1 mL 无水乙醇 ,振荡周期振幅均减小 ,再加入 0.5 mL 乙醇后 ,振荡立刻停止。向振荡体系中加入微量 H₂O₂ 后 ,两电极的电位迅速下降 ,振荡被抑制 ,过一段时间(约 10min)后 ,体系出现振幅很小的振荡。向振荡体系中加入少量自由基抑制剂 ,振荡反应可以被部分抑制甚至猝

灭,这说明振荡反应中存在自由基步骤,自由基是重要的中间体^[8]。 H_2O_2 对电极电位的影响,说明它还是一个还原剂。

向正在振荡的体系中加入微量 Ag^+ ($2 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$), 铂电极和溴电极指示的电位振荡波形有不同影响: 铂电极指示电位的振幅减小, 两个振荡周期后复原, 而溴电极的电位则上升约 40 mV , 稍后基本复原。当 Ag^+ 在溶液中达 $5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$, 溴电极电位迅速升高, 两电极的电位振荡都停止。随后加入 $NaBr$ 溶液 (Br^- 浓度为 $3 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$), 体系又可以恢复振荡。 Hg^{2+} 对振荡的影响与 Ag^+ 相似。向振荡体系中加入微量 Ag^+ 、 Hg^{2+} , 对振荡有抑制作用, 而溴电极电位升高, 这是由于生成 $AgBr$ 、 $[HgBr_4]^{2-}$ 等稳定性极强的物质, 而使 Br^- 浓度下降造成的^[9], 加入适量 Br^- 后, 体系又恢复振荡, 这说明 Br^- 起重要的动力学控制作用。

向正在振荡的体系中加入 $5 \text{ mL } CCl_4$, 振荡周期减小, 振幅衰减加快, 振荡次数增多。同时还可以看出 CCl_4 对溴电极电位的影响较大, 其电位振荡的振幅衰减更快。振荡体系中加入 CCl_4 对振荡行为有影响, 说明反应过程中有 Br_2 产生, 且 Br_2 浓度对振荡有很大影响。

3.3.4 搅拌速度对振荡反应的影响 在实验过程中, 我们发现搅拌速度对反应有很大影响。当在反应开始前, 使搅拌速度变慢, 振荡反应的诱导期、振荡周期变长, 振荡仅有两次发生, 随后, 加快搅拌速度到原来实验的条件, 体系又继续发生振荡, 振幅和振荡周期与图 1 相同。若在振荡反应发生一段时间后, 改变搅拌速度, 则对振荡基本无影响。搅拌速度对振荡反应有较大影响, 特别是反应的开始阶段, 这可能是反应中产生的某些中间体(如 Br_2) 浓度受到搅拌速度影响, 当搅拌速度很快, 溶液与气体间物质交换加快, 中间体浓度适当, 振荡反应能够进行; 搅拌速度较慢时, 生成的中间体不能及时通过气液界面进入空气, 浓度增大而抑制了振荡。反应进行以后产生的气体(CO_2) 等可以加快气液间物质交换, 此时搅拌速度影响则不大。

3.4 振荡轨迹

我们以该体系溴电极指示的电位值作横轴 (X)、铂电极指示的体系的氧化还原电位作纵轴 (Y), 用 LZ-204 型函数记录仪记下振荡体系电位的变化情况, 得到该体系的振荡轨迹(图 2)。该体系的振荡轨迹并不是极限环, 而是一变形的“8”字形螺旋线。这不同于经典的 BZ 振荡反应轨迹^[10], 说明该振荡反应机理不同于 Ce^{3+} 催化的经典 BZ 反应。该体系振荡轨迹与其他四氮杂大环 $N(II)$ 配合物催化的以 MA 为有机底物的化学振荡体系的相似, 而与 $NiL(ClO_4)_2 - Pyr - NaBrO_3 - H_2SO_4$ 体系虽均为“8”字型, 但形状有些差别, 这说明这些体系的反应机理有相同之处, 但由于催化剂结构, 有机底物不同, 也使其有着不同的差异。

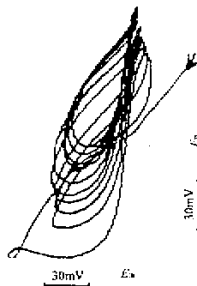


图 2 体系的振荡轨迹

Fig. 2 The trajectories of the system

四氮杂大环配合物催化的振荡反应是一种新型的振荡反应。由于在反应中有配体的参与, 大环被氧化、溴化而分解, 所以四氮杂大环配合物参与的化学振荡反应机理很复杂^[11]。目前, 四氮杂大环配合物在化学振荡反应过程中的变化尚难以用实验验证, 一些动力学数据难以得到, 这给反应机理的实验验证及理论推导带来困难。因而该反应的机理还有待于在实验和理论两方面进一步进行深入、广泛的研究。

参 考 文 献

- [1] Xu Zhiqiang(许志强), Ni Shisheng(倪诗圣), Xu Jide(徐济德), *et al.*. *Acta Chimica Sinica* (化学学报), 1992, **50** : 1085
- [2] Zhang Youjin(张悠金), Xu Zhiqiang(许志强), Zhao Liang(赵亮), *et al.*. *Chin. Chem. Lett.* (中国化学快报), 1993, **5** : 295
- [3] Xu Zhiqiang(许志强), Xie Fuxin(谢复新), Yang Guang(杨光), *et al.*. *Chin. J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), 1994, **10** : 75
- [4] Curtis N F. *J. Chem. Soc.*, 1971, **18** : 2834
- [5] Field R J, Koros E, Noyes R M. *J. Am. Chem. Soc.*, 1972, **94** : 8649
- [6] Miao Jingqi(缪静琪), Li Xiangru(李湘如). *Acta Physico - Chimica Sinica* (物理化学学报), 1989, **5** : 726
- [7] Ungvarai Nagy Zs, Zimanyi I. *React. Kinet. Catal. Lett.*, 1986, **1** : 249
- [8] Varadi D A, Beck M T. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 1973, **2** : 30
- [9] Rastogi R P, Verma M K. *Indian J. Chem.*, 1988, **26** (A) : 917
- [10] Ni Shisheng(倪诗圣), Xu Jide(徐济德). *J. Anhui University Natural Sciences* (安徽大学学报自然科学版), 1986, **1** : 31
- [11] Yatsimirskii K B, Tikhonova L P. *Coord. Chem. Rev.*, 1985, **63** : 241

Oscillating Reactions of $\text{NaBrO}_3 - \text{MA} - \text{H}_3\text{PO}_4$ System Catalyzed by Tetraazamacrocyclic Nickel(II) Complex

Li Cun* , Xie Fuxin , Ni Shisheng

(Department of Chemistry , Anhui University , Hefei 230039)

Abstract New oscillating reactions catalyzed by a tetraazamacrocyclic nickel(II) complex $\text{NiL}(\text{ClO}_4)_2$, where L is 2,4,9,11,11-hexamethyl-1,5,8,12-tetraazabutadecacyclo-1,5,8,12-tetraene, in acidic bromate medium have been studied. The concentration ranges of main reactant within which the oscillations were observed in the system were obtained. The influences of temperature, Vc , Br^- , Ag^+ , Hg^{2+} , acetonitrile or acrylamide on the oscillations were discussed. The results indicated that Br^- played an important role in the control reaction progress and free radicals, Br_2 might be involved in the reaction process. It was found that the stirring rate can affect oscillating reactions. The oscillation trajectories of this system were recorded. They were different from classical BZ reaction and some other tetraazamacrocyclic complexes catalyzed systems.

Key words Tetraazamacrocyclic nickel complex, Chemical oscillation reaction, Malonic acid

* To whom correspondence should be addressed.