

酪氨酸-溴酸钾-硫酸-丙酮在三邻菲 啉合铁(II)催化下的 B-Z 振荡反应

陶庭先** , 吴之传 , 高红军

(安徽工程科技学院生物化学工程系, 芜湖 241000)

摘要: 研究了酪氨酸-溴酸钾-硫酸-丙酮在三邻菲啉合铁(II)催化下的化学振荡反应, 对振荡的影响因素进行了研究和讨论. 运用正交实验法确立了振荡反应进行的浓度范围, 得到一个 40 多次振荡寿命为 60 min 的振荡波. 获得振荡的诱导期和周期与反应物浓度之间的变化趋势曲线, 以及振荡反应在诱导期和振荡期的表观活化能分别为 $E_{in} = 49.0$ kJ/mol 和 $E = 57.0$ kJ/mol. 根据反应过程中的现象和实验数据, 建立了振荡反应的模型和反应机理, 确定 Br^- 是振荡反应自发进行的关键因素.

关键词: 化学振荡; 诱导期; 振荡周期; 酪氨酸

中图分类号: O64 文献标识码: A

B-Z Reaction in Tyrine-KBrO₃ -H₂SO₄ -Propanone System Catalyzed by Fe(phen)₃²⁺ Respectively

Tao Tingxian** , Wu Zhichuan , Gao Hongjun

(Biochemical Engineering Department , Anhui University of Technology and Science , Wuhu 241000)

Abstract The study of the concentration range of reactant of oscillation reaction in Tyrine acid-KBrO₃-Fe(phen)₃²⁺-H₂SO₄-Propanone system was presented. It gave a typical oscillating wave. $[KBrO_3] = 0.050$ mol/dm³, $[Tyr] = 8.8$ mmol/dm³, $[Act] = 0.27$ mol/dm³, $[Fe(Phen)_3^{2+}] = 0.16$ mmol/dm³, $[H_2SO_4] = 0.96$ mol/dm³, $V = 50$ cm³, $T = 308$ K. Its life-span had more 60 min. It had more than 45 oscillating waves in its life-span. Effects of many factors on the oscillation have been examined. The period and amplitude as functions of the initial concentration of each reaction have been studied. The induction period was changed more than the oscillating period with the reactant concentration. The apparent activation energy of the oscillating induction period and oscillation period were obtained within temperature range of 20 ~ 40°C. The reaction mechanism of this system has also been examined. Bromine ion concentration was key to oscillation reaction. The best was $10^{-3} \sim 10^{-7}$ mol/dm³.

Key words Chemical oscillation , Preoscillatory time , Oscillation period , Tyrine

1 引言

化学振荡是当代非线性化学反应动力学研究的

重要内容,也是典型的复杂反应. B-Z 振荡反应是众多振荡反应中的一种. 自从 20 世纪 50 年代发现以来, 在各方面的应用日益广泛, 尤其在分析化学中,

* The Natural Science Foundation of the Educational Department of Anhui province (2001Kj052).

** Corresponding author. E-mail : tw3@auts.edu.cn Received 11 September 2002 ; in final form 15 December 2002.

可以用来测定某些金属离子和阻抑剂,灵敏度很高,结果令人满意,在探讨自然界的振荡现象特别是生命的本质上有巨大的价值,引起了人们极大的兴趣^[1-6].1972年Field、Körös和Noyes提出了FKN机理较成功地解释了B-Z反应的振荡机理.在实验过程中,有不少有机物可以代替丙二酸发生B-Z振荡反应,不同有机物产生的振荡反应及其反应机理也有差异^[2].本工作以酪氨酸代替丙二酸作为振荡的有机底物,研究了酪氨酸(以Tyr表示)-溴酸钾-邻菲罗啉铁(II)-硫酸-丙酮的化学振荡反应,探讨了影响振荡的一些因素,并对实验结果进行了初步探讨.

2 实验

2.1 试剂与仪器

KBrO₃、H₂SO₄、丙酮、邻菲罗啉、FeSO₄·7H₂O均为分析纯,酪氨酸为生化试剂,蒸馏水.

PXD-12数字式离子计(江苏电分析仪器厂);恒温磁力搅拌器(常州国华电器有限公司);

XWTD-264台式自动平衡记录仪(上海大华仪器厂);232型参比电极、902型铂电极、溴离子选择性电极(江苏电分析仪器厂).

2.2 实验方法

取酪氨酸、KBrO₃、三邻菲罗啉合铁(II)、H₂SO₄、丙酮按各自量混合,实验在(308±0.2)K下进行,溶液均匀搅拌,以902型铂电极和232型参比电极组成原电池,测定体系氧化还原电势变化来反映ln([Ox]/[Red]),并记录在XWTD-264台式自动平衡记录仪上.以KBrO₃加入为记录起点.

3 结果与讨论

3.1 振荡现象

运用孤立法和正交实验法研究振荡反应可产生振荡的初浓度范围^[9](见表1),反应物按下列顺序加入:H₂O、H₂SO₄、Tyr、Fe(Phen)₃²⁺、Act、KBrO₃,溶液总体积50 mL,以KBrO₃加入为记录起点,典型振荡波形如图1.

表1 振荡反应浓度范围(mol/dm³)

Table 1 Concentration range of reactants(mol/dm³)

[Tyr]	[KBrO ₃]	[H ₂ SO ₄]	[Fe(Phen) ₃ ²⁺]	[Act]
0.0088~0.021	0.030~0.050	0.48~1.20	0.00016~0.00048	0.0~0.54

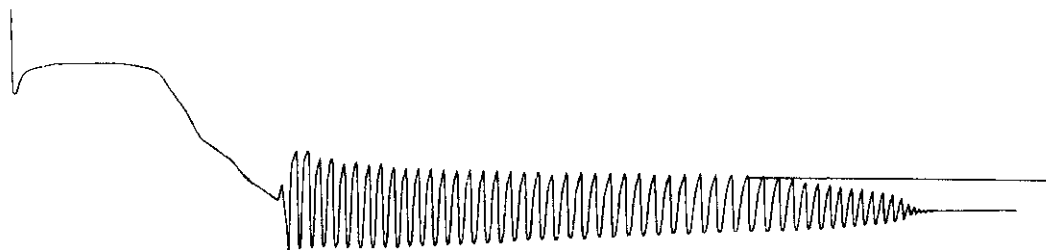


图1 典型的振荡波形

Fig. 1 Typical oscillating wave

[KBrO₃]=0.050 mol/dm³, [Tyr]=8.8 mmol/dm³, [Act]=0.27 mol/dm³,

[Fe(Phen)₃²⁺]=0.16 mmol/dm³, [H₂SO₄]=0.96 mol/dm³, V=50 cm³, T=308 K

振荡反应开始前,溶液为红色,加入KBrO₃后,溶液立即由红色→无色→蓝色→橙黄色,同时电势升高,后逐渐变为黄绿色,经过诱导期体系电势呈周期性变化,最后溶液颜色在黄绿色和红色之间变化.在电位高时为绿色,此时催化剂以Fe(Phen)₃³⁺为主

要存在形式,在电位低时,催化剂以Fe(Phen)₃²⁺为主要存在形式.从图1中可见,振荡周期逐渐增大,振幅逐渐减小,故为阻尼振荡.整个振荡寿命最长为60 min左右,产生较多完整振荡波形,最大振幅ΔV=250 mV,然后逐渐衰减,振荡周期逐渐增长.不同条件下的振荡结束后,加入少许适量KBrO₃或酪氨酸

可重新振荡,说明振荡终止是 KBrO_3 消耗或者氨基酸消耗所致,振荡寿命在一定范围内由 KBrO_3 和氨基酸的浓度决定,实验的重现性良好.

3.2 影响振荡的因素

3.2.1 初始浓度：各反应物质初始浓度对振荡反应的主要参数——诱导期(t_{in})、第一振荡周期(t_{p1})、第二振荡周期(t_{p2})的影响如图 2 所示.从图中可以看出, t_{in} 、 t_{p1} 和 t_{p2} 与体系中各反应物质原始浓度的定量经验关系大概为两种：一是呈递减或者递增的变化趋势,另一种是先递增或递减再递减或递增.

t_{in} 、 t_{p1} 和 t_{p2} 具体的变化趋势为哪一种与反应历程有关.由于反应中间体物质相互抑制或促进,使得 t_{in} 、 t_{p1} 和 t_{p2} 并不是单调随某种反应物的初始浓度变化. t_{in} 受反应物质原始浓度影响较大,而 t_{p1} 和 t_{p2} 受反应物质原始浓度影响不大.

3.2.2 温度：通过实验表明,提高体系反应温度,可缩小诱导期和第一第二振荡周期,当固定各反应

物起始浓度,改变温度,可得到温度对诱导期和振荡周期的影响(见表 2).

根据阿累尼乌斯经验式以 $\ln t_{in}$ 或 $\ln t_p$ 对 $1/T$ 作图,用拟合方法,可得体系诱导期表观活化能. $E_{a_{in}} = 49.0 \text{ kJ/mol}$, 振荡前两周期表观活化能分别为 $E_{a_1} = 57.0 \text{ kJ/mol}$, $E_{a_2} = 57.0 \text{ kJ/mol}$. 诱导期表观活化能与振荡周期表观活化能相差较大,这反映了诱导期与振荡过程的动力学机理不同.

3.2.3 自由基的检测：初始加入或振荡过程中加入自由基抑制剂如丙烯腈可抑制振荡,说明有自由基参与振荡反应^[4].而不能加入乙醇来检测自由基的存在,因为乙醇在酸性条件下能被溴酸钾迅速氧化,而电位迅速下降.

3.2.4 溴的检测：在实验过程中不仅有强烈的刺眼的感觉,而且将反应后的溶液用乙醚萃取,可以得到单质溴,所以反应过程中有单质溴的生成.随着反

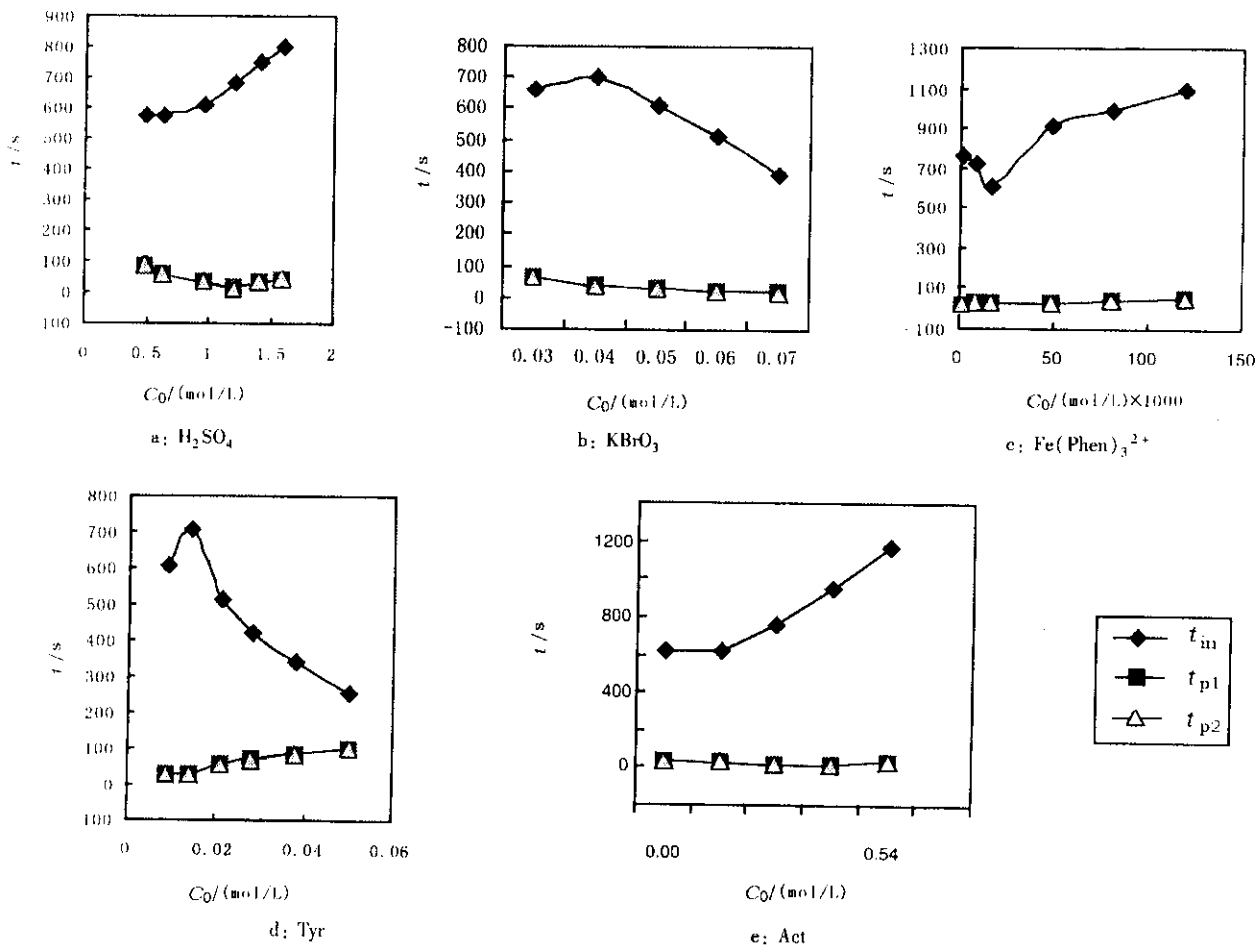


图 2 反应物对 t_{in} 和 t_p 的影响

Fig. 2 t_{in} and t_p as functions of the initial concentration of reactant

表 2 温度对诱导期和振荡周期的影响

Table 2 t_{in} and t_p as functions of the initials of temperature

T/K	$1/T \times 10^3$	t_{in}/s	$\ln t_{in}$	t_{p1}/s	$\ln t_{p1}$	t_{p2}/s	$\ln t_{p2}$
300	3.333	1330	7.19	37	3.61	40	3.69
303	3.300	905	6.81	33	3.50	36	3.58
308	3.247	608	6.41	31	3.43	30	3.40
313	3.195	460	6.13	17	2.83	18	2.89
323	3.096	313	5.75	8	2.08	8	2.08
333	3.003	211	5.35	7	1.95	4	1.39

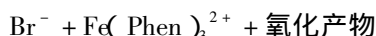
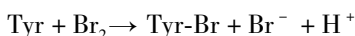
应的进行,不断有溴挥发.它是溴酸钾被还原的产物,在反应过程中参与进一步的反应.待其完全挥发或者反应完后,振荡反应就停止了.

3.2.5 丙酮的作用^[5]: 实验事实告诉我们,酪氨酸-KBrO₃-Fe(Phen)₃²⁺-H₂SO₄ 体系中在当丙酮初始浓度为零时,体系也能产生振荡现象,但振荡的规律性不佳.当加入一定丙酮,体系便可发生振荡反应,但是加入过量的 Act 后,振荡反应又被抑制.从而说明了丙酮的主要作用是消耗反应过程中生成的 Br₂, 生成溴代丙酮:



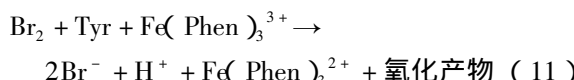
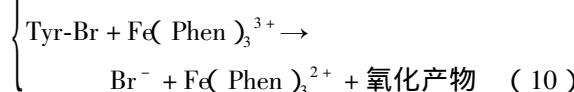
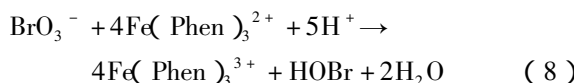
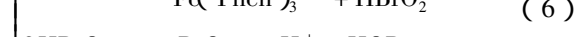
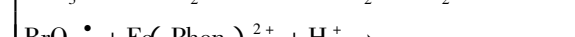
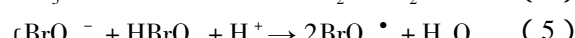
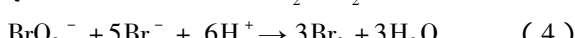
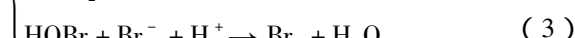
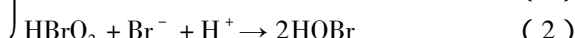
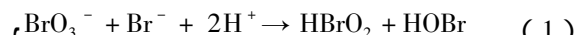
丙酮的增加可以加快 Br₂ 的转化和消耗,并产生 Br⁻. 而且对 t_{in} 、 t_{p1} 和 t_{p2} 的影响不是完全的单调趋势,说明上述反应产生的 Br⁻ 还参加了其它的反应.

3.2.6 Tyr 的作用: Tyr 在振荡反应中可能起着两方面的作用,一是与反应过程中生成的 Br₂ 反应,另一方面将催化剂由高价态还原成低价态,使催化剂再生,并同时使 Br⁻ 得以再生:



3.3 振荡反应机理的说明以及讨论

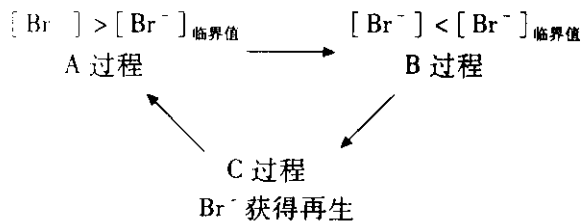
由以上一些实验结果,再根据 FKN 机理^[6-8] 我们认为该体系的振荡反应过程可能是:



这是属于 Br⁻ 控制的振荡反应. 振荡过程中加入足量的 Ag⁺ 可使振荡反应停止. 认为过程(1)~(3)垒加为过程(4), 过程(5)~(7)垒加为过程(8), 过程(9),(10)垒加为过程(11). 该反应机理的核心是过程(8)中由 BrO₂[•] 实现的自动催化反应. 当 [Br⁻] 较大时, HBrO₂ 在进入过程(8)前就与 Br⁻ 反应了, 这样, 过程(8)就被压制, 进行过程(4). 而结果是从系统中除去 Br⁻, 当过程(4)进行至使 [Br⁻] 很低时, Br⁻ 无法再去争夺 HBrO₂, 从而过程(8)就开始进行. 过程(8)的进行必伴随 Fe(Phen)₃²⁺ 氧化产生 Fe(Phen)₃³⁺, Fe(Phen)₃³⁺ 正是过程(11)的反应物. 经过过程(10), Br⁻ 又重新产生, Fe(Phen)₃²⁺ 也由 Fe(Phen)₃³⁺ 还原出来. 而当 [Br⁻] 到足够大时, 反应又返回到过程(4). 这样不断重复, 周而复始, 直到 Tyr 或者 KBrO₃ 消耗完毕, 所以 [Br⁻] 及 [cat³⁺] [cat²⁺] 就出现振荡现象.

由此可以预言, 满足 [catⁿ⁺¹] [catⁿ⁺] 的电极电位为 1.00 ~ 1.51 V 的物质 catⁿ⁺ 也能在一定的条件下催化此反应. 由实验的 $\varphi(\text{Fe(Phen)}_3^{3+}/\text{Fe(Phen)}_3^{2+})$ 为 1.05 ~ 1.24 V. [Br⁻]: 10⁻³ ~ 10⁻⁷ mol/dm³.

振荡过程:



参 考 文 献

- [1] Qin Yonghui (秦永惠). *University Chemistry* (大学化学), 1991 , 6 (1) : 56
- [2] Tao Tingxian (陶庭先) , Wu Zhichuan (吴之传). *Acta Phys. Chem. Sin.* (物理化学学报), 1996 , 12 : 664
- [3] Liu Junli (刘君利) , Hu Jiru (胡基如) , Lin Qiuzhu (林秋竹) , *et al. Acta Phys. Chem. Sin.* (物理化学学报), 1989 , 5 : 334

- [4] Li Hexing (李和兴) , Liu Min (刘敏) , Wang Shuoxiang (王寿祥) , *et al. Acta Phys. Chem. Sin.* (物理化学学报), 1990 , 6 : 609
- [5] Yuan Chunlan (原春兰) , Li Zongxiao (李宗孝) , Wang Jianchao (王建朝). *Acta Phys. Chem. Sin.* (物理化学学报), 1994 , 10 : 87
- [6] Li Cun (李村) , Xie Fuxin (谢复新) , Ni Shisheng (倪诗圣). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2000 , 13 : 618
- [7] Huang Zhenyan (黄振炎). *Chemistry* (化学通报), 1990 , 8 : 52
- [8] He Zhanbo (贺占博). *Chemistry* (化学通报), 1990 , 2 : 57
- [9] He Zhanbo (贺占博). *Chemistry* (*Net X* 化学通报(网络版)), 2001 , 6 : 55