

## 碱性介质中二过碲酸合铜(Ⅲ)氧化 乙二醇的反应动力学及机理

单金缓\* 郅录江 郭新双

(河北大学化学系 保定 071002)

**摘要** 本文采用分光光度法研究了碱性介质中二过碲酸合铜(Ⅲ)(DTC)氧化乙二醇(Glgcol)在 291.2~303.2K 的反应动力学及机理. 结果表明反应对氧化剂(DTC)是一级, 对乙二醇也是一级. 准一级( $[\text{Glycol}]_0 \gg [\text{DTC}]_0$ )速率常数  $k_{\text{obs}}$  随着  $[\text{OH}^-]$  增加而增加, 随着  $[\text{TeO}_4^{2-}]$  增加而降低, 并且有负盐效应, 提出了一种含有前期平衡的反应机理. 据此导出了一个能够解释全部实验事实的速率方程, 求出平衡常数、速控步骤的速率常数及 298.2K 时的活化参数.

**关键词** 二过碲酸合铜(Ⅲ), 乙二醇, 氧化还原反应, 动力学和机理

高氧化态的过渡金属通常借助与适当多齿配体整合能稳定存在, 例如二羟基二过碘酸合镍(Ⅳ)<sup>[1,2]</sup>和二过碘酸合铜(Ⅲ)<sup>[3,4]</sup>等在适当 pH 下都是良好的氧化剂. 近年来三价铜的过碘酸, 过碲酸配合物作为氧化剂在有机物的定量测定中得到广泛的应用<sup>[5]</sup>. Movius<sup>[3]</sup>和 Murthy<sup>[4]</sup>分别报道了二过碘酸合铜(Ⅲ)氧化一元醇的反应动力学, 但二者所得结果有一定的差别. 我们也研究了二过碘酸合铜(Ⅲ)氧化乙醇胺的反应动力学<sup>[6]</sup>. 由于 Cu(Ⅲ)处于最高氧化态, 反应体系比较复杂. 目前人们对它的认识并不太清楚, 而且铜在许多包含有电子转移的生物化学中起着重要作用<sup>[7]</sup>. 因此对这类反应体系进一步探讨有一定意义. 本文就二过碲酸合铜(Ⅲ)氧化乙二醇进行了动力学及机理的研究.

## 1 实验

### 1.1 试剂和仪器

使用试剂除  $\text{H}_2\text{TeO}_4$  为 C.P. 级外其它均为 A.R. 级. 二过碲酸合铜(Ⅲ)配合物储备液按 Jaiswal 和 Yadava<sup>[5]</sup>方法制备和标定. Cu(Ⅲ)溶液在使用前用储备液及二次蒸馏水新配制. 反应体系的离子强度  $\mu$  用硝酸钾调节.

使用 UV-3000 型分光光度计(日本岛津), 10mm 厚石英池, 配 Shimadzu TB-85 恒温槽. 温度变化在  $\pm 0.1^\circ\text{C}$  以内.

### 1.2 动力学方法

在一定温度下将选定浓度的 Cu(Ⅲ),  $\text{K}_2\text{TeO}_4$ , KOH,  $\text{KNO}_3$  混合液 2mL 与已知浓度的乙二醇溶液 2mL 分别置于卜型两池反应器的上下二支管内, 进行恒温, 待温度恒定后将两者迅速摇匀, 并马上转移到有恒温池架及池盖的石英池中, 在  $\lambda = 420.0\text{nm}$  下自动记录反应液吸光

值  $A$  随  $t$  变化曲线. 为了取得准一级条件, 故使  $[\text{Glycol}]_0 \gg [\text{Cu(III)}]_0$  基于  $A$  随  $t$  变化曲线得到反应动力学信息.

### 1.3 计量关系和产物分析

点滴<sup>[8]</sup>鉴定产物为醇醛. 将醛转化为 2,4-二硝基苯肼的衍生物沉淀, 重量法测定  $\text{Cu(III)}$  与乙二醇氧化反应的摩尔比为 2:1.

## 2 结果与讨论

### 2.1 准一级速率常数 $k_{\text{obs}}$ 的求算

在  $[\text{Glycol}]_0 \gg [\text{Cu(III)}]_0$  条件下, 以  $\ln(A_t - A_\infty)$  对  $t$  作图为一组直线, 并且改变  $\text{Cu(III)}$  的浓度, 直线的斜率基本上为一常数, 表明反应对  $\text{Cu(III)}$  为准一级(图 1). 这里的  $A_t, A_\infty$  分别代表时间  $t$  和反应终止时的吸光值. 准一级速率常数  $k_{\text{obs}}$  是取 3~3.5 个半衰期内 10 个以上  $A_t$  值, 用最小二乘法以  $\ln(A_t - A_\infty)$  对  $t$  线性拟合求值. 本文  $k_{\text{obs}}$  为三次平行实验的  $k_{\text{obs}}$  平均值. 相对误差在 5% 以内.

### 2.2 乙二醇对表观速率常数 $k_{\text{obs}}$ 的影响

在选定  $[\text{Cu(III)}], [\text{OH}^-], [\text{TeO}_4^{2-}], \mu$  和温度时, 增大乙二醇浓度,  $k_{\text{obs}}$  增大(表 1). 以  $k_{\text{obs}}$  对  $[\text{Glycol}]$  作图, 不同温度时均为过原点的直线(图 2). 表明反应对乙二醇也是一级.

表 1 不同温度、不同乙二醇时的  $10^2 k_{\text{obs}}/\text{s}^{-1}$

T/K	[Glycol]/mol·dm <sup>-3</sup>					
	0.0075	0.010	0.012	0.014	0.015	0.016
291.2	2.33	3.06	3.73	4.47	4.88	5.21
294.2	2.82	3.79	4.66	5.33	5.75	6.28
297.2	3.43	4.60	5.56	6.70	7.05	7.61
303.2	5.15	6.76	8.10	9.50	9.86	10.60

$[\text{Cu(III)}] = 1.2 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,  $[\text{TeO}_4^{2-}] = 9.8 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,  
 $[\text{OH}^-] = 0.05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,  $\mu = 0.05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ .

### 2.3 $[\text{OH}^-]$ 对 $k_{\text{obs}}$ 的影响

在选定  $[\text{Cu(III)}], [\text{Glycol}], [\text{TeO}_4^{2-}]$ , 及  $\mu$  条件下, 增大  $[\text{OH}^-]$ ,  $k_{\text{obs}}$  增大, 反应对  $\text{OH}^-$  的表观级数为正分数(表 2). 表明有  $\text{OH}^-$  参加的前期平衡<sup>[9]</sup>. 不同温度下  $1/k_{\text{obs}}$  对  $1/[\text{OH}^-]$  作图为正截距的直线

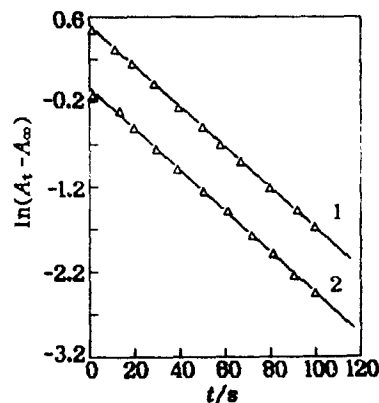


图 1  $\ln(A_t - A_\infty)$  对  $t$  图 (293.2K)

1—1.6, 4.50; 2—0.80, 4.48

$(10^4 [\text{Cu(III)}]_0 / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$

$10^2 k_{\text{obs}} / \text{s}^{-1}$

$[\text{Glycol}] = 0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,  $\mu = 0.15 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,

$[\text{TeO}_4^{2-}] = 9.8 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,

$[\text{OH}^-] = 0.12 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

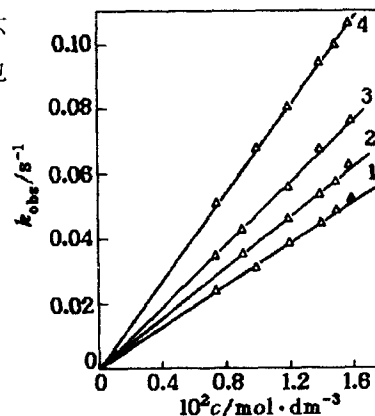


图 2 不同温度下  $k_{\text{obs}}$  对  $[\text{Glycol}]$  图

1—291.2K; 2—294.2K;

3—297.2K; 4—303.2K

$[\text{Cu(III)}] = 1.2 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,

$[\text{OH}^-] = 0.05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,

$[\text{TeO}_4^{2-}] = 9.8 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,

$\mu = 0.05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

(图3). 表2中  $a, b, r$  分别为  $1/k_{\text{obs}}$  对  $1/[\text{OH}^-]$  图的斜率、截距及相关系数.

表2 不同温度、不同  $[\text{OH}^-]$  时的  $10^2 k_{\text{obs}}/\text{s}^{-1}$

$T/\text{K}$	$[\text{OH}^-]/\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$					$a$	$b$	$r$
	0.05	0.08	0.10	0.12	0.15			
293.2	2.50	3.55	4.04	4.51	4.97	1.50	9.75	0.9994
295.2	2.90	4.20	4.84	5.39	5.86	1.33	7.68	0.9982
297.2	3.44	4.98	5.86	6.42	7.36	1.17	5.77	0.9995
299.2	3.87	5.68	6.67	7.50	8.34	1.05	4.65	0.9991
301.2	4.25	6.07	7.50	8.30	9.32	0.979	3.97	0.9985
303.2	4.81	7.15	8.40	9.73	10.9	1.881	3.09	0.9995

$[\text{Cu}(\text{III})] = 1.2 \times 10^{-4} \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ,  $[\text{TeO}_4^{2-}] = 9.8 \times 10^{-4} \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ,  $[\text{Glycol}] = 0.01 \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ,  $\mu = 0.05 \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ .

## 2.4 $[\text{TeO}_4^{2-}]$ 和 $\mu$ 对 $k_{\text{obs}}$ 的影响

在选定其它浓度不变,  $T = 299.2 \text{K}$  时  $k_{\text{obs}}$  随  $[\text{TeO}_4^{2-}]$  增大而减小, 对  $\text{TeO}_4^{2-}$  的表观级数

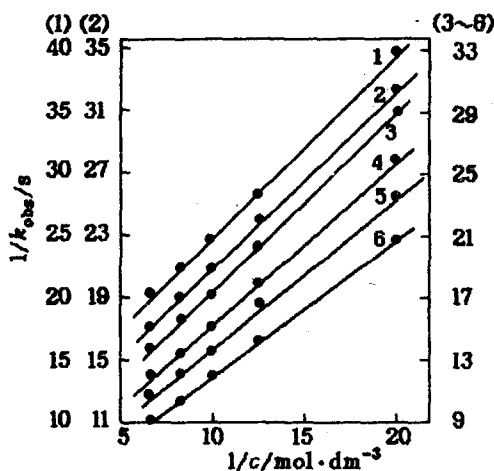


图3  $1/k_{\text{obs}}$  对  $1/[\text{OH}^-]$  图

1—293.2K; 2—295.2K; 3—297.2K;

4—299.2K; 5—301.2K; 6—303.2K

$[\text{Cu}(\text{III})] = 1.2 \times 10^{-4} \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ,

$[\text{TeO}_4^{2-}] = 9.8 \times 10^{-4} \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ,

$[\text{Glycol}] = 0.01 \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ,  $\mu = 0.15 \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$

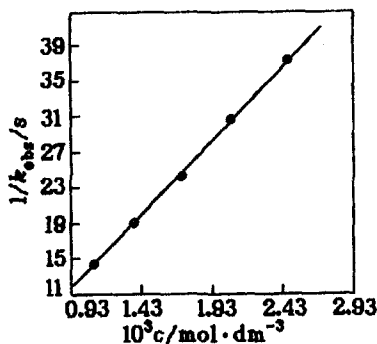


图4  $1/k_{\text{obs}}$  对  $[\text{TeO}_4^{2-}]$  图 ( $T = 299.2 \text{K}$ )

$[\text{Cu}(\text{III})] = 1.2 \times 10^{-4} \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ,

$\mu = 0.15 \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ,

$[\text{OH}^-] = 0.01 \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ,

$[\text{Glycol}] = 0.01 \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$

为  $-0.96$ , 且  $1/k_{\text{obs}}$  对  $[\text{TeO}_4^{2-}]$  图有良好的线性关系(图4). 表明有前期平衡<sup>[9]</sup>, 即从  $\text{Cu}(\text{III})$  配离子中离解掉一个过硫酸根配体的过程.

在其它不变化情况下, 体系离子强度按  $0.10, 0.15, 0.25, 0.30, 0.35 \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  依次增大时, 速率常数 ( $10^2 k_{\text{obs}}/\text{s}^{-1}$ ) 分别为  $8.38, 7.02, 5.84, 5.42, 5.07, 4.83$  依次下降. 符合动力学常规.<sup>[10]</sup>

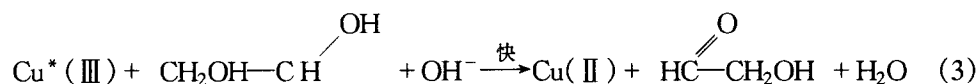
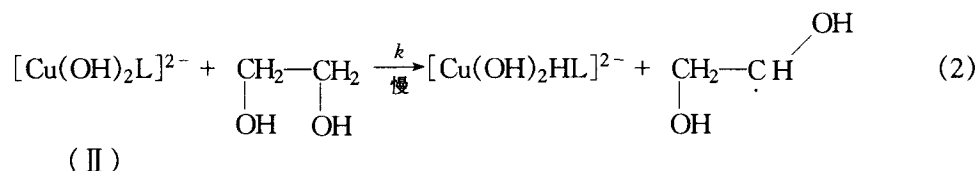
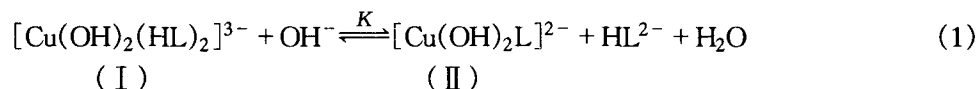
## 2.5 自由基检测

在氮气保护下,向反应体系中加入丙烯酰胺,体系有明显的聚合现象,说明反应过程中可能有自由基中间物生成.

## 2.6 对反应机理的讨论

在实验的碱性介质中,过碲酸根质子化,并有  $\text{OH}^-$  与中心铜离子配位,采用前人表示法以 HL 代表  $\text{H}_4\text{TeO}_6^{2-}$  [3].

基于上述反应事实,我们提出下面反应机理:



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

应用预平衡处理,则有

$$[\text{Cu}(\text{III})]_T = [\text{I}]_e + [\text{II}]_e = \frac{[\text{HL}^{2-}][\text{II}]_e}{K[\text{OH}^-]} + [\text{II}]_e$$

则

$$[\text{II}]_e = \frac{[\text{Cu}(\text{III})]_T K [\text{OH}^-]}{[\text{HL}^{2-}] + K [\text{OH}^-]}$$

这里  $T, e$  分别代表全部及平衡浓度.

由速控步骤可知

$$\begin{aligned} -\frac{d[\text{Cu}(\text{III})]_T}{dt} &= k[\text{II}]_e[\text{Glycol}] = \frac{kK[\text{OH}^-][\text{Glycol}][\text{Cu}(\text{III})]_T}{[\text{HL}^{2-}] + K[\text{OH}^-]} \\ &= k_{\text{obs}}[\text{Cu}(\text{III})]_T \end{aligned} \quad (1)'$$

$$\text{这里 } k_{\text{obs}} = kK[\text{OH}^-][\text{Glycol}] / ([\text{HL}^{2-}] + K[\text{OH}^-]) \quad (2)'$$

得

$$1/k_{\text{obs}} = 1/k[\text{Glycol}] + \frac{[\text{HL}^{2-}]}{kK[\text{Glycol}]} \cdot \frac{1}{[\text{OH}^-]} \quad (3)'$$

$$1/k_{\text{obs}} = 1/k[\text{Glycol}] + \frac{1}{kK[\text{Glycol}][\text{OH}^-]} \cdot [\text{HL}^{2-}] \quad (4)'$$

$$k_{\text{obs}} = \frac{kK[\text{OH}^-]}{[\text{HL}^{2-}] + K[\text{OH}^-]} \cdot [\text{Glycol}] \quad (5)'$$

由式(3)'~(4)'说明:  $1/k_{\text{obs}}$  对  $1/[\text{OH}^-]$ ,  $1/k_{\text{obs}}$  对  $[\text{HL}^{2-}]$  及  $k_{\text{obs}}$  对  $[\text{Glycol}]$  图均为线性关系与实验结果相符. 由(3)'式线性拟合可求得速控步骤的速率常数  $k$ , 平衡常数  $K$  和 298.2K 时相应的活化参数<sup>[11]</sup>(表3).

表3 不同温度下  $k$ ,  $K$  及 298.2K 的活化参数

$T/K$	293.2	295.2	297.2	299.2	301.2	303.2	$E_a$	$\Delta H_m$	$\Delta S_m$
$k/\text{mol}^{-1}\cdot\text{dm}^3\cdot\text{s}^{-1}$	10.24	13.10	17.51	21.50	25.13	32.34	$\text{kJ/mol}$	$\text{kJ/mol}$	$\text{J/K}\cdot\text{mol}$
$10^3 K/\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$	6.371	5.630	4.812	4.331	3.988	3.439	83.56	81.08	51.30

$\ln k$  对  $1/T$  图,  $\gamma = -0.997$ , 斜率为  $-10050.4$ , 截距为 36.63.

从表3看出:随着温度的增加  $k$  增加,由于通常加成反应是放热的,所以  $K$  随着温度增加而降低,由于反应体系的复杂化,导致活化参数的多变.本文中  $\Delta S_m > 0$  可能是由于乙二醇在  $\text{H}_2\text{O}$  中易缔合,降低了乙二醇的自由度,从而使  $\Delta S_m$  为正.因而圆满解释了实验事实.

### 参考文献

- 1 C. P. Murthy, B. Sethuram, T. N. Rao, *Z. Phys. Chem. (Leipzig)*, **1986**, 267, 1212.
- 2 J. A. Khan, U. Chandraiah, B. K. Kumar, S. Kandlikar, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1989**, 62, 1300.
- 3 W. G. Movius, *Inorg. Chem.*, **1973**, 12, 31.
- 4 C. P. Murthy, B. Sethuram, T. N. Rao, *Z. Phys. Chem.*, **1981**, 262, 336.
- 5 P. K. Jaiswal, K. L. Yadava, *Indian J. Chem.*, **1973**, 11, 837.
- 6 单金缓, 刘铁英, 物理化学学报, **1994**, 10, 947.
- 7 J. Peisach, P. Aisen, W. E. Blumberg, (Ed) "The Biochemistry of Copper", Academic Press, New York, **1966**.
- 8 F. Feigl, "Spot Tests in Organic Analysis", Elsevier Publishing Co, New York, **1956**, p. 208.
- 9 金家骏, "液相化学反应动力学原理", 上海科技出版社, 上海, **1984**, 29.
- 10 唐敖庆, "化学动力学导论", 吉林人民出版社, 长春, **1982**, 257.
- 11 单金缓, 刘铁英, 化学学报, **1994**, 52, 1140.

## Kinetics and Mechanism of Oxidation of Glycol by Ditellurato - Cuprate(III) in Alkaline Medium

SHAN Jin - Huan\*      QIE Lu - Jiang      GUO Xin - Shuang

(Department of Chemistry, Hebei University, Baoding, 071002)

**Abstract** The kinetics of oxidation of glycol by ditellurato - cuprate(III) has been studied by spectrophotometry in alkaline medium. The reaction rate showed first order dependance in oxidant and so was in glycol. It was found that the pseudo first - order ( $[\text{Glycol}]_0 \gg [\text{Cu(III)}]_0$ ) rate constant  $k_{\text{obs}}$  increased with the increases in  $[\text{OH}^-]$  and decreases with the increases in  $[\text{TeO}_4^{2-}]$ . There is a negative salt effect. A mechanism involving a preequilibrium of an adduct formation between the complex and glycol was proposed. The equation derived from the mechanism explained all the experimental results and the preequilibrium constants. Rate constants of the rate - determining step along with the activation parameters were evaluated.