

## 光引发的甘油三乙酯反应的振荡

贺占博\* 祁 刚 张凤才  
(天津大学理学院化学系 天津 300072)

**摘要** 在 $(30 \pm 0.1)^\circ\text{C}$ 条件下,以 1 对 5W 节能灯(电子荧光灯)为光源,设计出以甘油三乙酯为底物,环己烷水混合体系的 Belousov-Zhabotinskii 振荡反应,并研究了改变光源、有机溶剂、各组分浓度以及加入各类表面活性剂形成 O/W 型乳液后,各种因素对此类光引发振荡反应的影响.实验表明,能够引发反应产生振荡的光源范围是较大的.通过光谱实验、分解实验和元素分析说明了环己烷在此反应中基本是惰性的,并通过机理模型的计算,初步讨论了光照使原单调反应产生振荡的原因.

**关键词** 光, Belousov-Zhabotinskii 反应, 甘油三乙酯, 环己烷, 表面活性剂

## Oscillations Induced by Light in Reactions of Glycerol Triacetate

HE Zhan-Bo\* QI Gang ZHANG Feng-Cai  
(Department of Chemistry, School of Science, Tianjin University, Tianjin, 300072)

**Abstract** A new Belousov-Zhabotinskii oscillating reaction induced by light with glycerol triacetate as substrate in cyclohexane-water at  $(30 \pm 0.1)^\circ\text{C}$  has been designed. The main light resource was a pair of 5W electronic fluorescent lamp. The oscillatory curves were monitored by the general method using Pt electrode and  $\text{Br}^-$  electrode, as well as a pair of Pt electrode. Effects of various factors on the oscillating reaction were studied, including the change of concentrations, substitution of light and organic solvent, as well as the addition of various surfactants. The experiments show that the light range which can induce the oscillation is very large. It was demonstrated that cyclohexane was inactive according to the separation and analysis of the organic solvent. An oscillatory mechanism is also put forward on the basis of the experimental results. Mathematical simulation proves that the mechanism is correct. A new way to design chemical oscillator for inducing oscillation in a variety of reactions is thus developed.

**Keywords** light, Belousov-Zhabotinskii reaction, glycerol triacetate, cyclohexane, surfactant

作为生物体系三大代谢底物之一的脂(甘油三酯),由于其自身的氧化还原性能较差,且多数难溶于水,故在本研究项目之前,尚无以甘油三酯为底物的振荡反应报道.但此类振荡反应的研究对于了解和掌握生物体系的生理功能却有非常重要的意义.

我们已发现,长链甘油三酯(豆油)在 W/O 乳液中的振荡反应(将另文发表).本文继续报道易溶于水的小分子甘油三乙酸酯(GT)的振荡反应.虽然其水解产物均具有较强的氧化还原性,其中多数可单独做 Belousov-Zhabotinskii 振荡反应(简称 B-Z 反应)的

\* E-mail: chem\_@tju.edu.cn.

收稿日期:2000-06-12,修回日期:2000-09-24,定稿日期:2000-11-20,国家自然科学基金(29773030)资助的课题

(Received June 12, 2000. Revised September 24, 2000. Accepted November 20, 2000.)

底物,但由于一般的各类表面活性剂对甘油三乙酯的酸性水解影响很小,只有过渡金属大极性头类表面活性剂才对此类酯水解有较大影响<sup>[1]</sup>.在水溶液中,单纯依靠一般的表面活性剂通过促进酯水解来引发振荡是很困难的.为此,我们尝试使用光照方法来引发振荡,使原本单调变化的反应产生明显的电势振荡现象.为与乳液结果比较,采用了惰性有机溶剂-水混合溶液作为反应介质.

文献[2]报道了光对已知振荡反应的影响.但光是否可引发振荡,成为设计振荡反应的一个有效工具,则在本文之前尚无文献报道.文献[3]评述了有机溶剂-水混合介质中难溶有机物的B-Z振荡反应,指出忽略对其中有机溶剂的反应性能分析是不完整的.本文通过反应后有机溶剂的分离与分析,说明了环己烷在此条件下基本是惰性的.

## 1 实验

### 1.1 试剂

辛基苯基聚氧乙烯醚(TX-100)为日本东京化学试剂公司A.R.产品,十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)与十四烷基硫酸钠(STS)为北京化工厂A.R.试剂,十二烷基磺酸钠(NaLS)为北京化学试剂公司A.R.产品,琥珀酸二辛酯磺酸钠(AOT)为上海化学试剂公司L.R.产品.除正辛烷为C.P.试剂以外,所有有机溶剂及其余试剂均为国产A.R.试剂.所用水为去离子水.主要有机溶剂环己烷以符号CH表示.

### 1.2 基本配方

30 mL 0.250 mol·dm<sup>-3</sup> CT + 1 mL 0.200 mol·dm<sup>-3</sup> MnSO<sub>4</sub> + 4 mL H<sub>2</sub>O + 5 mL 0.801 mol·dm<sup>-3</sup> NaBrO<sub>3</sub> + 3 mL CH + 10 mL 5 mol·dm<sup>-3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (基本配方中的溶液均为水溶液).

### 1.3 实验方法

反应在1对5W节能灯照射的100 mL双壁池中进行,通过连接超级恒温槽,维持恒温(30 ± 0.1)℃.初始时用移液管将上述液体(除最后一组溶液外),依次加入到双壁池.盖上插有电极的胶塞,打开磁搅拌,待基线走直后,再用移液管从加样孔加入最后的硫酸水溶液,反应即开始,以此计时.密闭反应器,恒定磁搅拌速度.每次采用以下三种电极组合方法中的两种,直接连到XWTD 264型双笔记录仪上,连续记录反应变化:

(A)213型铂电极 + Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>参比电极(量程为

1000 mV).

(B)DJS-1型光亮电导电极,作为1对相同铂电极使用(量程为100 mV).

(C)溴离子选择电极 + Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>参比电极(量程为1000 mV).

方法(B)在此起着检验方法(A)和方法(C)监测效果的作用.在考察表面活性剂影响时,用4 mL表面活性剂水溶液代替基本配方中的4 mL H<sub>2</sub>O,并在各液体(除硫酸水溶液外)混合后用超声波处理15 min,使之混合均匀,成为水包油(O/W)型乳液.最后再加入硫酸水溶液,反应开始进行.监测方法不变.除个别注明外,实验结果的重复性较好.

本文所用的节能灯为市售5W电子荧光灯.本文所做的紫外-可见吸收光谱及红外吸收光谱由本校化学实验中心仪器室完成(仪器型号分别为HP 8453和BIO-RAD-FTS 3000),元素分析由南开大学元素有机化学研究所完成.

## 2 结果和讨论

### 2.1 监测方法比较

实验发现,尽管各种不同电极方法所得振幅意义不同,数值也不同,但所得的时间振荡参数(包括振荡时间、诱导期、周期)却完全相同,即各种监测变量的变化是同步的.后面有关各种因素对振荡反应的影响,我们以讨论时间振荡参数的变化为主.

### 2.2 基本配方结果

基本配方的振荡曲线如图1所示.由图1可以看出,该振荡反应的诱导期特别长,达112.5 min.这是由于甘油三乙酯本身不发生氧化还原反应,实际进行的氧化还原反应是通过其水解产物来完成的,故诱导期远长于一般有机底物的振荡反应.

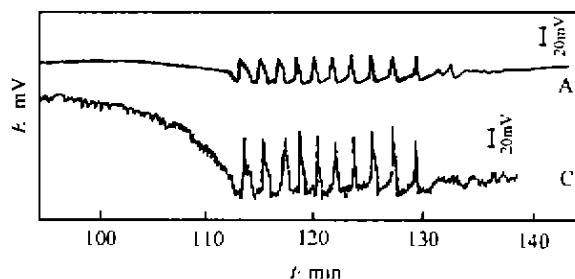


图1 基本配方的振荡曲线

Fig. 1 Oscillatory curve of basic composition

实验结果表明,基本配方中无论缺少甘油三乙酯还是环己烷,反应都不会产生振荡.无甘油三乙酯,反应液电势基本无变化,也无任何颜色状态变

化.这说明环己烷不能单独做 B-Z 反应的底物.若无环己烷,反应液便会形成大量  $\text{Br}_2$  积累,并逸出大量溴气,而无振荡.文献[4]报道,大量  $\text{Br}_2$  的积累会抑制 B-Z 反应的振荡.为说明环己烷在基本实验条件下是否参与了反应,进行了如下实验:反应结束后,将数次反应液混合静置分层,并用分液漏斗将水相分离,再加入干燥剂  $\text{MgSO}_4$  静置 4h 后过滤,将滤液放置于圆底烧瓶中蒸馏得到沸程为  $82 \sim 96^\circ\text{C}$  的混合物,测其折光率为 1.4280,而纯环己烷沸程为  $81 \sim 82^\circ\text{C}$ ,折光率 1.4260.这些数据说明蒸出的环己烷是混合物.原因可能是,环己烷发生了反应或体系中其它组分与环己烷沸点相近.为准确说明结果,将蒸馏出的环己烷与纯环己烷试剂的红外光谱做了比较,发现这两种红外吸收光谱基本无差别.原因可能是反应的量很少,红外光谱不能显示它们之间的差别.进一步的元素分析结果为:纯环己烷试剂: C 85.71, H 14.10; 蒸馏出的环己烷: C 84.17, H 13.02.从结果比较来看,在反应后的环己烷中含有少量其它物质.综合以上所有的分析结果,可认为,环己烷部分地参与了反应,但反应的量很少.这与完全参与反应的丙酮相比,有明显差异.这表明环己烷在此光源的反应条件下主要作用是对中间物  $\text{Br}_2$  的萃取,避免过量  $\text{Br}_2$  的积累抑制振荡.

### 2.3 不同有机溶剂的比较.

虽然用丙酮代替环己烷可产生振荡,但由于丙酮亦可单独做 B-Z 反应的底物而产生振荡<sup>[5]</sup>,故此类替换无意义.其余替换基本配方中的有机溶剂所得结果见表 1.

表 1 替换基本配方中的有机溶剂的影响

Table 1 Replacement of organic solvent from basic composition

有机溶剂	反应条件	振荡现象	反应液色
环己烷	光照	明显	黄
	无光照	不明显	黄
正辛烷	光照	明显	黄
	无光照	—	黄
甲苯	光照	—	—
苯	光照	—	—
$\text{CCl}_4$	光照	—	黄
—	光照	—	黄
—	无光照	—	黄

反应液色指的是反应 1h 后反应液的颜色.

由表 1 可以看出,只有使用环己烷和正辛烷才能产生振荡,而换成另外几种有机溶剂则不能产生振荡.当使用苯或甲苯时,反应液由原来的黄色变成了无色,表明反应中间物  $\text{Br}_2$  完全与苯、甲苯反应,而在水相中  $\text{Br}_2$  量很少不能生成足够量的  $\text{Br}^-$ ,因而

无振荡现象产生.这说明加入易溴化但难溶于水的有机溶剂并不能产生振荡. $\text{CCl}_4$  虽不与  $\text{Br}_2$  反应,但在光照射下,容易离解出  $\text{Cl}^-$ .据文献[4]报道, $\text{Cl}^-$  可抑制 B-Z 反应的振荡.而使用环己烷、正辛烷时,反应液呈黄色,说明水中有一定量的  $\text{Br}_2$  存在,光照下能够产生足够的  $\text{Br}^-$ ,故能产生振荡.

### 2.4 光的影响

在基本配方中,无光照时为单调变化的反应,有光照才能使反应产生振荡.从表 2 中可明显看出,光对反应中间物  $\text{Br}_2$  及金属催化剂有关反应的影响.单纯溴水避光保存,数月也无颜色变化,而在光照下溶液颜色很快从橙色到黄色,最后至无色.加入甘油三乙酯的水解产物甘油后,溴水变色时间更短.这说明光照不仅能促进溴水分解,而且亦能加快甘油与  $\text{Br}_2$  之间的氧化还原反应.紫外-可见光谱实验结果也能说明上述变化.其次光照也可促进甘油还原  $\text{Mn}^{3+}$  的反应( $\text{Mn}^{3+}$  制备方法见文献[6]).同样从试管实验看出,在光照下溶液颜色从浅红色到无色,无光照颜色变化时间较长.(相关反应式见 2.7 节)

表 2 光照对有关反应影响的试管实验

Table 2 The tube experiment of related reaction affected by light

组成	反应条件	现象
溴水 + 甘油溶液	光照 15min	橙色 → 黄色
	30min	黄色 → 无色
$0.15 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 溴水	光照 30min	橙色 → 黄色
	80 min	黄色 → 无色
甘油溶液 + $\text{Mn}^{3+}$	光照 30 min	浅红色 → 无色
	无光照 4h	浅红色 → 无色

各水溶液浓度:  $[\text{溴水}] = 0.15 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,  $[\text{甘油}] = 0.06 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,  $[\text{Mn}^{3+}] = 0.002 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

表 2 所用的光源为 1 对节能灯.若使用其它光源(见表 3)也会得到类似结果.这是因为表 2 的各反应均为多步非基元反应,可影响其各步骤光的范围很大.所以,各种光源均可引发振荡,只是由于功率大小不同,对反应的重复性有较大影响,详见表 3.

表 3 不同光源对基本配方 BZ 反应的影响

Table 3 Effects of different lights on B-Z reaction of basic composition

光源	诱导期/min	振幅/mV	振期/min
2 只 5W 节能灯	112.5	40	22
250W 红外灯	95	100	25
300W 高压汞灯	37	20	118

振幅为 A 法测得的结果.

从表 3 可看出用不同波长光源照射反应体系,振荡参数不同.使用高压汞灯时,体系电势无规则来

回变化,且诱导期大大缩短,振期较长,重复性很差.红外线灯泡照射反应体系时,诱导期大致同节能灯,但其功率高,产生的热效应大,到反应结束时温度相差最高达到  $10^{\circ}\text{C}$ ,很难恒温,重复性也很差.而用 2 只 5W 节能灯照射反应体系时能够得到规则并且容易重复的振荡现象,由于节能灯功率小,用超级恒温槽便能控制温差  $\Delta T < 0.1^{\circ}\text{C}$ .

## 2.5 各组分浓度变化影响

化学振荡的参数对反应体系组分的初始浓度有很强的依赖性,初始浓度的微小变化都会引起振荡参数较大的变化,甚至会使振荡停止.表 4 列出了在  $30^{\circ}\text{C}$  下反应组分浓度变化对振荡参数影响的实验浓度范围.实验发现,甘油三乙酯浓度减小时,伴随着诱导期变长,振期缩短.原因是随着甘油三乙酯浓度的减小,在相同时间内甘油酯水解产物的量也会减少,要达到产生振荡所需要的量,诱导期自然会延长.而诱导期变长后溴酸盐消耗量增加,振期缩短.实验还发现,当甘油三乙酯浓度太小时,水解生成的量也很少,不足以达到产生振荡的条件.此外,甘油三乙酯浓度还受到其溶解度限制.类似地,随  $\text{MnSO}_4$  浓度减小,诱导期缩短;随  $\text{NaBrO}_3$  浓度增加,诱导期变长.当  $\text{NaBrO}_3$  浓度为  $0.142\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  时,振荡停止.原因是生成过量的  $\text{Br}_2$  对振荡产生抑止作用<sup>[4]</sup>.增加  $\text{H}_2\text{SO}_4$  浓度,诱导期缩短,振期也缩短.其原因与加快甘油酯的水解和增大溴酸盐的氧化能力有关.由于甘油三乙酯不是直接底物,酯水解反应速率对振荡参数有较大影响.而影响此类甘油三酯水解速率的因素很多,故对各组分浓度与时间振荡参数之间进行相关分析,得不到两者对数的线性关系.

表 4 实验中各组分浓度变化范围( $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ )

Table 4 Range of component concentrations in experiments

GT	$\text{NaBrO}_3$	$\text{MnSO}_4$	$\text{H}_2\text{SO}_4$
0.170 ~ 0.047	0.0756	0.00377	0.943
0.142	0.0470 ~ 0.113	0.00377	0.943
0.142	0.0756	0.0150 ~ 0.0015	0.943
0.142	0.0756	0.00377	0.519 ~ 1.320

每一横行表示改变一个组分浓度变化

## 2.6 表面活性剂对振荡反应的影响

表面活性剂对上述基本方法所得振荡反应的影响见表 5.可以看出,在临界胶束浓度( $\text{cmc}$ )以下,加入表面活性剂后,振期减小,峰数减少,影响较为明显.已有的实验结果(另文发表)表明,表面活性剂对甘油三乙酯酸性水解影响不大,在此表面活性剂对振荡反应的影响主要表现在以下两方面:首先,加入

表面活性剂后反应体系形成乳状液,而光对乳状液和水溶液影响是不同的.一般光束通过分散体系时,一部分自由地通过,一部分被散射,吸收或反射.由于水溶液的质点小于入射光波长,则主要表现为吸收.当加入表面活性剂,溶液形成乳状液后,其液滴直径通常在  $800 \sim 10,000\text{nm}$  之间,而紫外到红外的波长范围在  $200 \sim 50,000\text{nm}$  之间,因此,当实验用两只节能灯照射反应体系时,其主要表现为漫反射,不同于溶液对光的作用.而本文前面已经说明光照对该振荡体系起到引发振荡的作用,当光的影响被削弱后,自然振荡现象变得不明显.

表 5 表面活性剂对基本配方振荡参数的影响

Table 5 Influence of surfactant on oscillatory parameters from basic composition

表面活性剂	浓度 $\times 10^4$ ( $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ )	诱导期/ min	振期/ min	峰数/个
STS	4.07 (24)	102	6.9	4
NaLS	3.8 (98)	105	7.8	4
AOT	3.82 (68)	105	5.0	4
CTAB	3.89 (9.2)	101	5.5	3

浓度栏中括号内的数据为表面活性剂的临界胶束浓度  $\text{cmc}$ ,  
引自文献[10].

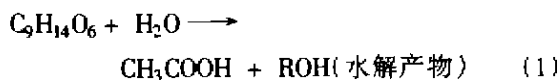
其次,加入表面活性剂后,溶液形成 O/W 型乳状液,在油水相界面处有一层表面活性剂界面膜,其界面膜能吸附金属离子,改变催化剂的性质,而且表面活性剂界面膜对有机相萃取  $\text{Br}_2$  也有影响,减弱了有机相萃取  $\text{Br}_2$  的能力,也不利于  $\text{Br}_2$  在两相之间的交换,因而导致其振荡现象减弱.

当改变表面活性剂 NaLS 浓度,振荡参数也随之发生变化.在  $\text{cmc}$  以下时,随着表面活性剂浓度增加,振幅减小,当浓度为  $0.003\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  时,振荡完全停止.当浓度再增加超过  $\text{cmc}$  时,又出现振荡现象,且在溶解度之前,随浓度增大,振幅和振期都增大,但数值都在表 5 范围内(即小于或等于表 5 数值).其它表面活性剂也有类似现象.这说明表面活性剂胶团和单体对振荡反应的影响是不同的.在基本配方中,不加入有机溶剂,仅加入表面活性剂溶液(此时反应液为透明清亮的溶液),在光照下也能产生振荡现象.但表面活性剂浓度在  $\text{cmc}$  以下时,则无振荡现象产生.这又一次证明文献[8]所指出的,表面活性剂胶团和单体对振荡反应的影响是不同的.原因是当表面活性剂形成胶团时,能萃取过量的  $\text{Br}_2$ ,由紫外-可见光谱上,可以看出表面活性剂胶团对溴水的萃取作用.此现象也证明了“用少量表面活性剂代替有机溶剂来设计振荡反应<sup>[3]</sup>”这一思路的正确性.

## 2.7 机理探讨

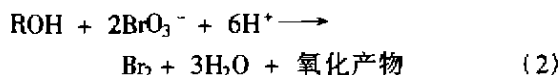
根据上述对比实验和试管试验、光谱实验,初步拟定该振荡体系经历以下步骤:

甘油三乙酸酯的酸催化水解:

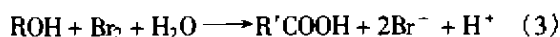


因水解产物除乙酸外,其余各种具有羟基的产物共存<sup>[9]</sup>,为简略,以 ROH 表示。

溴酸对水解产物的氧化:



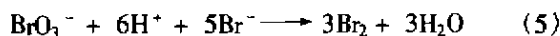
溴水可将醇氧化成羧酸:



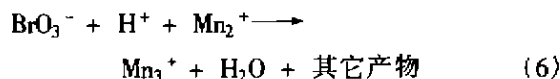
溴水解反应:



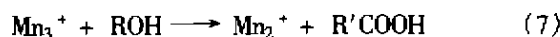
进一步的  $\text{Br}^-$  的反应:



低价金属催化剂被溴酸氧化:



高价金属催化剂被 ROH 还原:



FKN 机理认为 BZ 反应的振荡产生于氧化与溴化反应的耦合<sup>[10]</sup>,由此形成了  $\text{Br}^-$  的一生一灭的周期循环。同样反应(3),(4)生成一定量  $\text{Br}^-$ ,反应(5)中又消耗一定量的  $\text{Br}^-$ ,如此循环,形成了周期性的变化。光照促进了反应(3),(4),(7)的进行,从而有利于形成振荡。采用文献[4,9,11]的基础动力学数据,使用 Gear 法<sup>[12]</sup>对以下所得微分方程组进行数值积分,便可得到反应曲线(见图 2)。其中  $[\text{Mn}^{3+}]$  与  $[\text{Br}^-]$  曲线变化分别与图 1(A)、(C)类同。

$$\frac{dx}{dt} = 2k_3aw + k_4w - f k_5 b z x^2$$

$$\frac{dy}{dt} = k_6 b z (m - y) + k_7 a y$$

$$\frac{dz}{dt} = -z[k_2 a b + k_5 x^2 + k_6 b (m - y)]$$

$$\frac{dw}{dt} = \frac{1}{2} k_2 a b z - k_3 a w - k_4 w + k_5 b z x^2$$

其中  $[\text{Br}^-] = x$ ,  $[\text{Mn}^{3+}] = y$ ,  $[\text{BrO}_3^-] = z$ ,  $[\text{Br}_2] = w$ ,  $a = [\text{ROH}]$  近似为一常数,可据有关反应算出; $b = [\text{H}^+]$  也近似为一常数,  $m = [\text{Mn}^{2+}]_0$ ,  $f$  为拟合参数。光照影响表现在改变  $k_3, k_4, k_7$ 。其变化系数

可由表 3 实验确定。一般的铂电极电势与  $\log([\text{Mn}^{3+}]/[\text{Mn}^{2+}])$  相关。有关参数的来源、评价和详细的机理研究将另文发表。

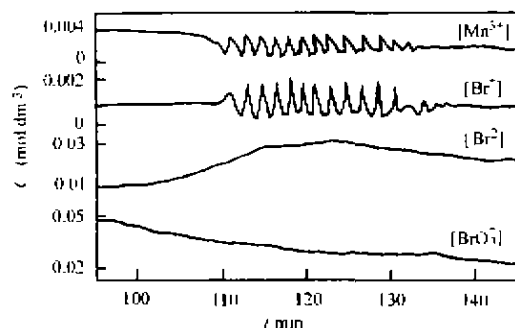


图 2 由机理模型计算所得反应曲线

Fig. 2 Reaction curve from calculation with mechanism model

应强调的是,在本体系中,光照的作用仅在于引发振荡,而不是引发反应,无光照也能反应(包括酯水解反应和氧化还原反应),只是反应过程有所不同。光照使得这个复杂反应体系的某些反应加快,关键组分活跃,形成反馈,改变了单调变化的反应机理,引发反应产生了明显的振荡。

## References

- 1 Scrimin, P.; Tonellato, U. *Surfactants Solution*, 1991, 11, 349.
- 2 Gray, P.; Scott, S. K. (Ed.), *In Chemical Oscillations and Instabilities: Nonlinear Chemical Kinetics*, Oxford University Press, Oxford, U. K., 1994.
- 3 He, Z.-B., *Inter. J. Chem. Kinet.*, 1995, 27(2), 195.
- 4 Field, R. J.; Burger, M. (Ed.), *In Oscillations and Traveling Waves in Chemical Systems*, John Wiley Sons Inc., 1985.
- 5 Pastapur, S. M.; Kulkarni, V. R., *Indian J. Chem., Sect. A.*, 1992, 32A(3), 182.
- 6 Ou, C.-C.; Jwo, J.-J. *Inter. J. Chem. Kinet.*, 1991, 23(2), 137.
- 7 Zhao G.-X. (Ed.), *In Physical Chemistry of Surfactants*, Peking University Press, Beijing, 1984 (in Chinese).
- 8 He Z.-B.; Huang, Z.; Gu, T.-R. *Chin. Sci. Bull.*, 1996, 41(5), 380.
- 9 Vega-Rios, A.; Villalobos, H.; Mata-Segreda, J. F. *Inter. J. Chem. Kinet.*, 1992, 24(10), 887.
- 10 Field, R. J.; Koros, E.; Noyes, R. M. *J. Am. Chem. Soc.* 1972, 94(22), 8649.
- 11 Gyongyi, L.; Turanyi, T.; Field, R. J. *J. Phys. Chem.*, 1990, 94(18), 7162.
- 12 Gear, C. W. *Commun. ACM.*, 1971, 14(2), 176, 185.