

葡萄糖- BrO_3^- - Mn^{2+} - H_2SO_4 -丙酮体系的振荡反应

Oscillating Reaction of the Glucose - BrO_3^- - Mn^{2+} - H_2SO_4 - Acetone System

沈雪松 秦裔丽
Shen Xuesong Qin Yili

(桂林医学院药理学系物理化学教研室 桂林市乐群路56号 541001)

(Pharmacology Department, Guilin Medical College, 56 Lequn Road, Guilin, Guangxi, 541001)

摘要 以葡萄糖为有机底物,与 BrO_3^- - Mn^{2+} - H_2SO_4 -丙酮组成振荡反应体系,在恒温条件下进行振荡反应。结果表明,反应有诱导期,体系电导(L)不随时间(t)变化;振荡周期, L 随 t 发生周期变化,溶液颜色在粉红色与无色之间交替变化,有典型的振荡波型。诱导期及振荡周期反应的表观活化能分别为84.275 kJ/mol和98.153 kJ/mol。体系振荡反应物浓度范围〔葡萄糖〕0.01~0.02 mol/L,〔 BrO_3^- 〕0.03~0.045 mol/L,〔 Mn^{2+} 〕0.06~0.08 mol/L,〔丙酮〕0.27~0.30 mol/L,〔 H_2SO_4 〕0.8~1.2 mol/L。振荡反应有 Br_2 产生, Br_2 准一级消耗速率常数 $k_{\text{Br}_2} = 1.6 \times 10^{-5} \text{S}^{-1}$ 。对温度、反应物浓度、丙酮、 Mn^{2+} 、 Cl^- 、底物对振荡反应的影响作了探讨。

关键词 葡萄糖- BrO_3^- - Mn^{2+} - H_2SO_4 -丙酮体系 振荡反应

Abstract Oscillating reaction system is composed of BrO_3^- - Mn^{2+} - H_2SO_4 -Acetone and glucose. The reaction has conducted under the constant temperature. The results show that the reaction has induced stage, at which electro-conductivity (L) is unchanged along with time (t), and Oscillating stage, at which electro-conductivity periodically changes along with time, salution colour changes between pink and uncoloured alternately. The oscillating wave type is typical. The apparent activation energy of the reaction at reduced stage is 84.275 kJ/mol, and 98.153 kJ/mol at oscillating stage. The concentration ranges of the reactants are: [Glucose] 0.01~0.02 mol/L, [BrO_3^-] 0.03~0.045 mol/L, [Mn^{2+}] 0.06~0.08 mol/L, [Acetone] 0.27~0.30 mol/L, [H_2SO_4] 0.8~1.2 mol/L. Br_2 is produced in the reaction. The quasi first consumption rate constant $k_{\text{Br}_2} = 1.6 \times 10^{-5} \text{S}^{-1}$. The effects of temperature, reactant concentration, Acetone, Mn^{2+} , Cl^- , substrate on oscillating reaction are also discussed.

Key words Glucose- BrO_3^- - Mn^{2+} - H_2SO_4 -Acetone System, oscillating reaction

近年来,有关化学振荡反应的研究十分活跃^(1~7)。以BZ型振荡反应为基础的研究,其中心已逐渐移向与生命现象有密切联系的有机底物参与的振荡反应^(1,2)。葡萄糖是维持生命运动的基本物质,我们以它作有机底物,组成 BrO_3^- - Mn^{2+} - H_2SO_4 -丙酮振荡反应体系,观察和研究其振荡行为,目的是为探讨化学振荡反应与生物振荡模式(如心跳、呼吸、新陈代谢等)之间的密切联系做一些基础工作。

1 实验部分

(1) 试剂:葡萄糖、溴酸钾(KBrO_3)、硫酸锰

(MnSO_4)、丙酮、硫酸,均为分析纯。所有溶液均以电导水配制。

(2) 实验仪器:DDS-11 A型电导仪(上海雷磁仪器厂生产)、UV-2100紫外分光光度计(日本岛津)

(3) 方法:实验在恒温条件下进行,先使所需量的 H_2O 、 H_2SO_4 、 Mn^{2+} 、葡萄糖及丙酮混合均匀,然后加入 BrO_3^- 、并以此为反应的时间起点,记录 $I-t$ 曲线。以DDS-11 A型电导仪及光亮铂电导电极,在不同时间(t)测量反应体系电导(L)。

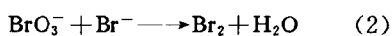
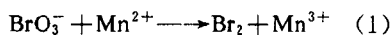
采用UV-2100紫外分光光度计,测量振荡体系中 Br_2 在特征吸收波长 $\lambda=390 \text{nm}$ 处不同时间(t)吸光率(A)。

2 结果与讨论

2.1 葡萄糖- BrO_3^- - Mn^{2+} - H_2SO_4 -丙酮体系振荡行为

反应有诱导期,在此期间, L 不随 t 变化;诱导期过后,体系开始振荡, L 随 t 发生周期性变化,溶液颜色在粉红色与无色之间作交替变化,在一定的浓度范围,获得清晰的振荡波型(见图1),实验重现性良好。

图2为葡萄糖- BrO_3^- - Mn^{2+} - H_2SO_4 -丙酮体系 $[\text{Br}_2]$ 随时间变化的曲线。A 线为诱导期, B、C、D、E 线均为振荡周期。诱导期体系 Br_2 吸光率基本持平,进入振荡周期后, Br_2 吸光率明显下降, $A-t$ 曲线出现拐点,随后 A 随 t 缓慢下降,有典型的振荡波型,说明 Br_2 与 Br^- 作同步振荡。在体系中加入 CCl_4 ,振荡结束后,观察到 CCl_4 层呈黄红色,在 CCl_4 层中加入 KI ,出现紫红色,又加入 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$,紫红色消失,表明振荡反应中有 Br_2 产生。 Br_2 的产生可能与反应(1)(2)有关。



Br_2 的消耗,可能与反应(3)(4)有关。

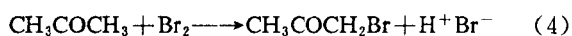
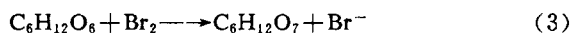


表1 葡萄糖振荡体系中反应物浓度范围

Table 1 Concentration ranges of reactant in the glucose oscillating system

$[\text{Glucose}]$ (mol/L)	$[\text{BrO}_3^-]$ (mol/L)	$[\text{Mn}^{2+}]$ (mol/L)	$[\text{Acetone}]$ (mol/L)	$[\text{H}_2\text{SO}_4]$ (mol/L)
0.02	0.045	0.006	0.27	1.12
0.02	0.045	0.006	0.27	1.1
0.02	0.045	0.006	0.30	0.8~1.2
0.02	0.06	0.006	0.27	1.12
0.02	0.05	0.006	0.27	1.12
0.01	0.05	0.006	0.27	1.12
0.01	0.03	0.008	0.27	1.12

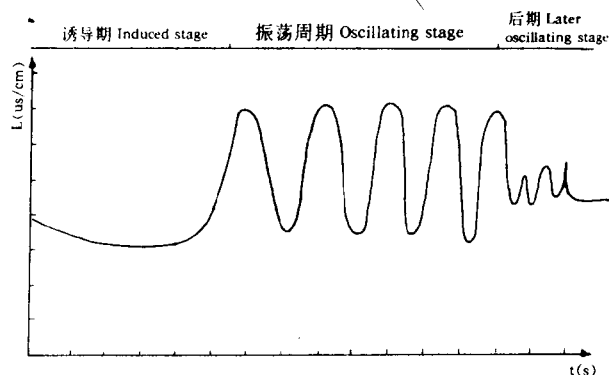


图1 葡萄糖- BrO_3^- - Mn^{2+} - H_2SO_4 -丙酮体系振荡波型

Fig. 1 Oscillating wave of glucose- BrO_3^- - Mn^{2+} - H_2SO_4 -Acetone system

$T=298\text{ k}$, $V=50\text{ mL}$, $[\text{Glucose}]=0.02\text{ mol/L}$, $[\text{BrO}_3^-]=0.045\text{ mol/L}$, $[\text{Mn}^{2+}]=0.006\text{ mol/L}$, $[\text{Acetone}]=0.27\text{ mol/L}$, $[\text{H}_2\text{SO}_4]=1.12\text{ mol/L}$.

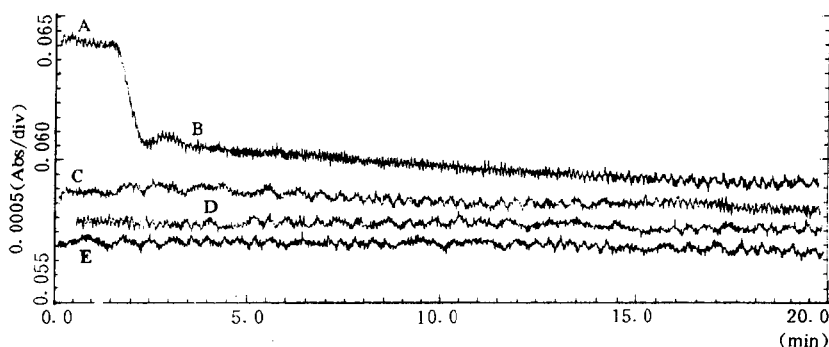


图2 葡萄糖- BrO_3^- - Mn^{2+} - H_2SO_4 -丙酮体系 $[\text{Br}_2]$ 随时间变化曲线。

Fig. 2 Curve of change of $[\text{Br}_2]$ along with time in Glucose- BrO_3^- - Mn^{2+} - H_2SO_4 -Acetone system

$T=298\text{ k}$, $V=50\text{ mL}$, $[\text{Glucose}]=0.02\text{ mol/L}$, $[\text{BrO}_3^-]=0.045\text{ mol/L}$, $[\text{Mn}^{2+}]=0.006\text{ mol/L}$, $[\text{Acetone}]=0.27\text{ mol/L}$, $[\text{H}_2\text{SO}_4]=1.12\text{ mol/L}$.

实验测得反应中 Br_2 的准一级消耗速率常数为:

$$K_{\text{Br}_2} = 1.6 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

实验发现葡萄糖- BrO_3^- - Mn^{2+} - H_2SO_4 -丙酮体系的振荡浓度范围如表1。

2.2 一些因素对振荡反应的影响

2.2.1 温度对振荡反应的影响。反应温度升高,振荡反应的诱导期(t_{in})、振荡周期(t_p)以及振荡寿命(t_l)缩短(表2)。

表2 温度对振荡反应的影响

Table 2 Effect of temperature on oscillating reaction

$T(\text{k})$	$t_{in}(\text{min})$	$t_p(\text{s})$	$t_l(\text{min})$
291	9	18	81
298	4	7	75
303	1.5	4	50

根据表 2 和阿累尼马斯公式, 采用对数作图法, 求得体系在振荡诱导期及振荡周期反应的表现活化能分别是 84.275 kJ/mol 和 98.153 kJ/mol。

2.2.2 反应物浓度对振荡反应的影响。当 $[\text{BrO}_3^-] = 0$, 体系无振荡现象, 体系振荡寿命随 $[\text{BrO}_3^-]$ 增加而增加, 在已结束振荡的体系中重新加入 BrO_3^- , 振荡再次开始。说明体系中消耗 $[\text{BrO}_3^-]$ 的反应物浓度增加, 振荡寿命会相应缩短。

2.2.3 丙酮的作用。在振荡反应中, 当 $[\text{丙酮}] = 0$ 时, 振荡不发生, 此时测得 Br_2 吸光率 A 随时间 t 的变化曲线(图 3)。由图 3 可见, Br_2 单调增加, 体系

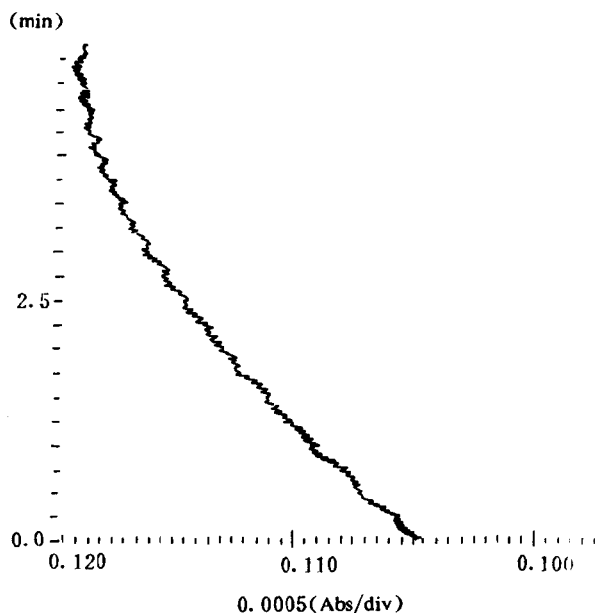


图 3 振荡体系中未加丙酮时 $[\text{Br}_2]$ 随时间的变化

Fig. 3 Change of $[\text{Br}_2]$ along with time in the oscillating system without acetone

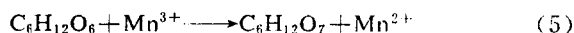
中大量 Br_2 积累, 溶液颜色由粉红向棕黄变化, 且颜色逐渐加深。此时若加入少量丙酮, 体系又可发生振

荡反应。表明丙酮是振荡反应的必需物质, 它的作用在于消耗过量的 Br_2 , 使体系中的 Br_2 维持适当的浓度范围。

2.2.4 Mn^{2+} 的作用。当 $[\text{Mn}^{2+}] = 0$ 时, 体系不发生振荡, 当体系中加入 0.006 mol/L 的 Mn^{2+} , 体系发生振荡反应。我们的结果与 Field 等⁽⁵⁾的结果一致的。

2.2.5 Cl^- 的影响。在振荡过程中加入 Cl^- 可抑制振荡, 实验中加入 0.008 mol/L 的 Cl^- , 便可完全抑制振荡。

2.2.6 底物的影响。葡萄糖在体系中起着有机底物的作用, 它促使 Mn^{3+} 转化为 Mn^{2+} 。



葡萄糖- BrO_3^- - Mn^{2+} - H_2SO_4 -丙酮振荡反应机理十分复杂, 影响因素是多方面的, 这里只是根据实验现象作了定性描述, 动力学方面还有待于进一步探讨。

参考文献

- 1 原春兰, 李宗孝, 王建朝. 氨基酸- BrO_3^- - Mn^{2+} - H_2SO_4 -丙酮体系的振荡反应. 物理化学学报, 1994, 10 (1): 87~90.
- 2 李和兴, 许海函, 江 磊. 单质溴在果糖和丙酮混合型 BZ 振荡反应中的作用. 化学物理学报, 1992, 5 (3): 231~235.
- 3 高执棣, 刘君利, 韩德刚等. 间二苯酸- KBrO_3 - H_2SO_4 体系化学振荡的研究. 物理化学学报, 1993, 9 (2): 218~223.
- 4 许志强, 倪诗圣, 徐陪德等. 四氮杂大环四烯镍 (II) 配合物 $[\text{Ni}(\text{TIM})]_x$ 催化 BrO_3^- 氧化双有机底物的振荡反应. 化学学报, 1992, 50: 1085~1090.
- 5 Field R J, Koros E, Noyos R M. J Am Chem Soc. 1972, 94: 8649.
- 6 Field R J, Burger M. Oscillating and travelling waves in chemical system willey-intenscience. New York. 1985.
- 7 Yatsimirskil K B, Tikhonova L P. Coord Chem Rev. 1985, 63: 241.

(责任编辑: 蒋汉明)