

酪氨酸-溴酸钾-硫酸-丙酮在硫酸锰催化下的 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-丙酮在硫酸锰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。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。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, 进而为反应过程和机理研究提供一些理论依据。

关键词 化学振荡 诱导期 振荡周期 酪氨酸

Belousov-Zhabotinskii Reaction in Tyrosine-KBrO₃-H₂SO₄-Propanone System Catalyzed by MnSO₄ Respectively

Tao Tingxian, Wu Zhichuan, Gao Hongjun

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

Abstract This paper presents a study on the concentration range of reactant in oscillation reaction of Tyrosine-KBrO₃-MnSO₄-H₂SO₄-Propanone system, which gives a typical oscillating wave. Effects of many factors on the oscillation reaction have been examined. The oscillation period and amplitude as function of the initial concentration of each reactant have been studied. The relationship equation between period and concentration and the apparent activation energy during induction and oscillation period have been obtained. Based on the results, the oscillation reaction model and reaction mechanism

Key words Belousov-Zhabotinskii reaction, Chemical oscillation, Tyrosine-KBrO₃-MnSO₄-H₂SO₄-Propanone system, Reaction mechanism, Tyrosine

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。苏联化学家 Belousov 在 1958 年首次发现化学反应周期振荡现象, 几年后 Zhabotinsky 等对这类反应又进行深入的研究, 将反应的范围大大扩展, 这类出现周期振荡现象的化学反应称为 Belousov-Zhabotinsky 振荡反应, 简称 B-Z 振荡反应。从上世纪 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, 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, 以及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, 因此它引起了人们极大的兴趣^[1]。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]。本文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-硫酸锰-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。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

KBrO₃、MnSO₄、H₂SO₄、丙酮均为分析纯, 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 型甘汞电极、溴离子选择性电极、902 型铂电极(江苏电分析仪器厂)

1.2 实验方法

取酪氨酸、KBrO₃、MnSO₄、H₂SO₄、丙酮各自量混合, 实验在恒温 308±0.2K 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。

2 结果与讨论

2.1 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, 得到表 1 所示的浓度范围内可观察到体系的振荡反应, 反应物按下列顺序加入: H₂O, H₂SO₄(4.0mol/dm³), Tyr(0.088 mol/dm³), MnSO₄(0.10mol/dm³), Act(AR), KBrO₃(0.25mol/dm³), 溶液总体积 50mL, 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)

Tab.1 Concentration range of reactant(mol/dm³)

[Tyr]	[KBrO ₃]	[H ₂ SO ₄]	[MnSO ₄]	[Act]
0.005~0.020	0.060~0.100	0.8~1.50	0.0020~0.030	0.027~0.40

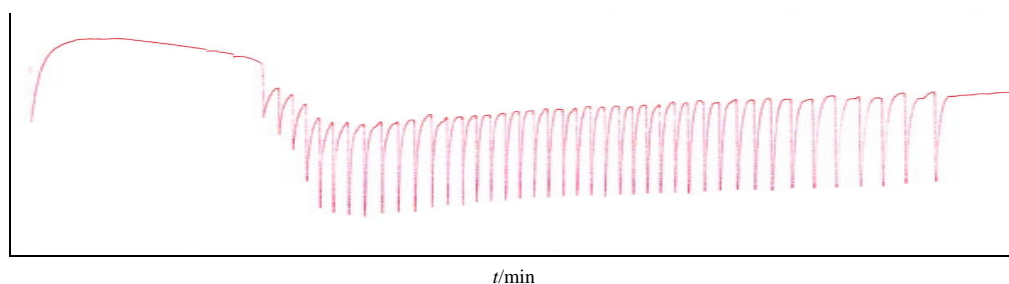


图 1 典型的振荡波形

Fig.1 Typical oscillating wave

[KBrO₃]=0.050mol/dm³ [Tyr]=0.0088 mol/dm³ [Act]=0.27mol/dm³
[MnSO₄]=0.020 mol/dm³ [H₂SO₄]=0.96mol/dm³ V=50cm³ T=308K

振荡反应开始前, 溶液为无色, 加入 KBrO₃ 后, 溶液立即浅黄色, 同时电势升高, 后溶液颜色逐渐加深。经过诱导期体系电势呈周期性变化, 最后溶液为橙红色, 且无明显变化。从图中可见, 振荡周期逐渐增大, 故为阻尼振荡。整个振荡寿命为 40min 左右, 产生 42 个完整振荡波形, 最大振幅 $\Delta V=200\text{mV}$, 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,

加入少许适量的 KBrO_3 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。振幅数值几乎一直保持在一个固定范围内, 即最高点和最低点的数值保持不变, 由 Nernst 方程得, 一个振荡单元内溴离子浓度在一个区域内变化。

2.2 影响振荡的因素

2.2.1 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 2~6 所示:

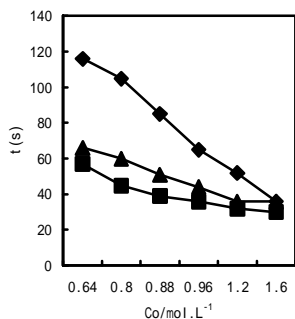


图 2 H_2SO_4 对 t_{in} 和 t_p 的影响
Fig.2 Tin and t_p as function of the initial concentration of H_2SO_4

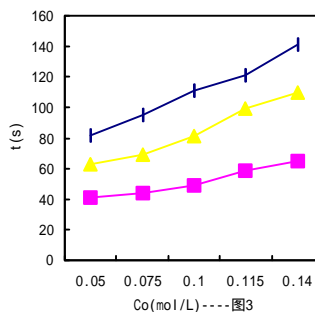


图 3 KBrO_3 对 t_{in} 和 t_p 的影响
Fig.3 Tin and t_p as function of the initial concentration of KBrO_3

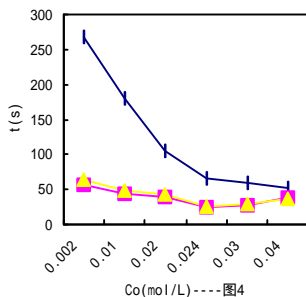


图 4 MnSO_4 对 t_{in} 和 t_p 的影响
Fig.4 Tin and t_p as function of the initial concentration of MnSO_4

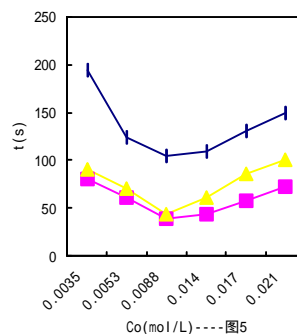


图 5 Tyr 对 t_{in} 和 t_p 的影响
Fig.5 Tin and t_p as function of the initial concentration of Tyr

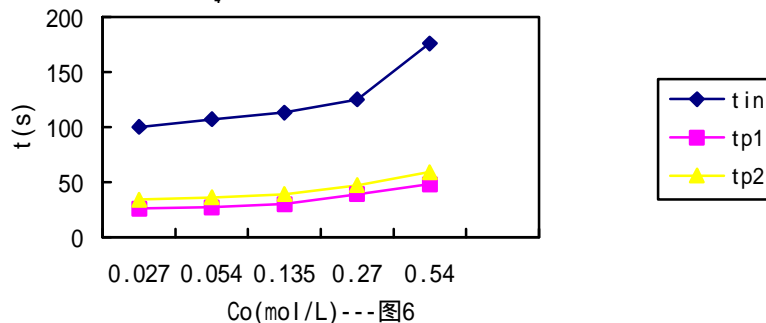


图 6 Act 对 t_{in} 和 t_p 的影响
Fig.6 Tin and t_p as function of the initial concentration of Act

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。

2.2.2 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，可得到以下数据。

表 2 温度对诱导期和振荡周期的影响
Tab.2 T_{in} and t_p as function of the initial of temperature

温度/K	291	298	303	308	313	323	333
t_{in}/s	396	173	124	105	62	47	34
t_{p1}/s	185	80	70	39	23	17	10
t_{p2}/s	224	81	78	44	25	19	12

设 k 为平均化学反应速率常数， v 为平均化学反应速率， t 为反应时间，则

$$v = kC_a^\alpha C_b^\beta = \Delta C/t$$

所以 k 正比于 $1/t$ ：

$$\ln k = \ln(1/t) + C \quad (C \text{ 为常数})$$

$$\ln k = -E_a/RT + \ln A \quad (A \text{ 为常数})$$

$$\ln t = E_a/RT + B \quad (B \text{ 为常数})$$

以表 2 中的 t_{in} 、 t_{p1} 和 t_{p2} 代替 t ，由上公式以 $\ln t \sim 1/T$ 作图(计算后的数据见表 3)，用线性回归法，可求得体系诱导期表观活化能。

表 3 $\ln t \sim 1/T$ 关系

Tab.3 $\ln t \sim 1/T$

温度/K	291	298	303	308	313	323	323
$1/T (*10^3)$	3.436	3.356	3.300	3.247	3.195	3.096	3.003
$\ln t_{in}$	5.98	5.15	4.82	4.56	4.13	3.85	3.53
$\ln t_{p1}$	5.22	4.38	4.25	3.66	3.14	2.83	2.30
$\ln t_{p2}$	5.41	4.39	4.36	3.78	3.21	2.94	2.48

$E_{a,in} = 45.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ；振荡前两周期周期表观活化能分别为 $E_{a1} = 55.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ， $E_{a2} = 55.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。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。

2.2.3 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。

2.2.4 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，可以得到溴单质，所以证明反应过程中有溴单质的生成。随着反应的进行，同时不断有溴单质挥发——使淀粉碘化钾试纸变蓝。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。另外，通过溴离子选择性电极测定过程中 Br^- 变化。

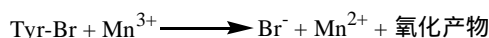
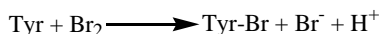
2.2.5 丙酮的作用^[5] 实验证实，在酪氨酸- KBrO_3 - MnSO_4 - H_2SO_4 体系中观察不到电势的周期性

变化, 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过量 Br_2 , 生成溴代丙酮:



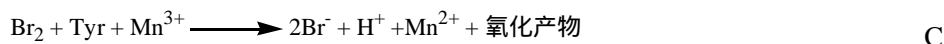
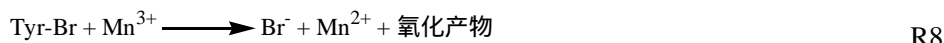
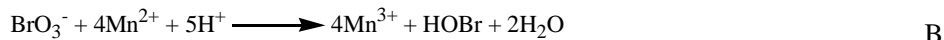
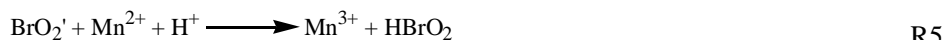
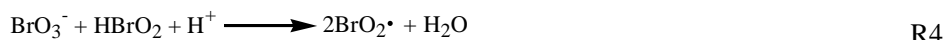
丙酮的增加可以加快 Br_2 的转化和消耗, 并产生 Br^- 。而且对 t_{in} 、 t_{p1} 和 t_{p2} 的影响不是完全的单调趋势, 说明上反应产生的 Br^- 还参加了其它的反应。

2.2.6 Tyr 的作用 Tyr 在振荡反应中起着两方面的任务, 一是与反应过程中生成的 Br_2 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:



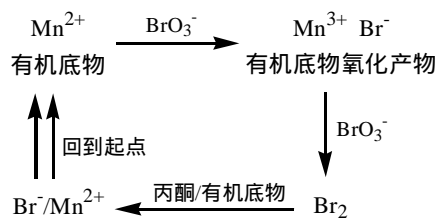
2.3 振荡反应机理的说明以及讨论

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



(1)这是一属于 Br^- 控制的振荡反应。振荡过程中加入不同量的 Ag^+ 对反应的参数影响很明显。由于 AgBr 沉淀的生成使 Br^- 的浓度发生变化, 导致上述反应的平衡发生变化, 使振荡的周期、振幅、寿命等振荡参数发生改变。(2)认为 R1、R2、R3 为过程 A, R4、R5、R6 为过程 B, R7、R8 为过程 C。该反应机理的核心是过程 B 中由 BrO_2^\bullet 实现的自动催化反应, 当此连续反应中 HBrO_2 被 Br^- 夺走后(R2), 过程 B 就被抑制了。因此 $[\text{Br}^-]$ 决定了某一时刻究竟是过程 A 或过程 B, 成为整个反应的关键。当 $[\text{Br}^-]$ 较大时, HBrO_2 在进入过程 B 前就与 Br^- 反应了, 这样过程 B 就被压制, 进行 A 过程。过程 A 进行的结果是从系统中除去 Br^- , 当过程 A 进行至使 $[\text{Br}^-]$ 很低时, Br^- 无法再去争夺 HBrO_2 , 从而过程 B 就开始反应。而过程 B 的进行必伴随 Mn^{2+} 氧化产生 Mn^{3+} , Mn^{2+} 正是过程 C 的反应物, 通过反应 R8, Br^- 又重新产生, Mn^{2+} 也由 Mn^{3+} 还原出来。而当 $[\text{Br}^-]$ 又达足够大时, 又会抑制过程 B 而进行过程 A。这样不断重复, 周而复始, 直到 Tyr 或者 KBrO_3 消耗完毕。(3)振荡过程: 以下为一个振荡单元的物质变化示图。溴代有机底物和

机底物氧化产物不可逆的产物。



参考文献

- [1] 秦永惠. 大学化学, 1991, 6(1): 56~58.
- [2] 陶庭先, 吴之传. 物理化学学报, 1996, 12(7): 664~667.
- [3] 刘君利, 胡基如, 林秋竹 等. 物理化学学报, 1989, 5(3): 334~337.
- [4] 李和兴, 刘 敏, 王寿祥 等. 物理化学学报, 1990, 6(5): 609~702.
- [5] 原春兰, 李宗孝, 王建国. 物理化学学报, 1994, 10(1): 87~89.
- [6] 黄振炎. 化学通报, 1990, 53(8): 52~54.
- [7] 贺占博. 化学通报, 1990, 53(2): 57~59.
- [8] 贺占博. 化学通报(网络版), 2001, (6): 55~57.