二过碘酸合铜(Ⅲ)氧化乙醇胺的动力学及机理

单金缓 刘铁英

(河北大学化学系, 保定 071002)

关键词: 二过碘酸合铜(Ⅲ), 氧化还原反应, 乙醇胺, 动力学及机理

近年来, 三价铜的过碘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^[1]. Movius^[2] 和 Murthy^[3] 分别报导了二过碘酸合铜(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. 由于 Cu(Ⅲ) 处于最高氧化态, 反应体系又比较复杂. 目前人们对它的认识并不太清楚. 本文就 Cu(Ⅲ) 氧化乙醇胺(EA)进行了动力学及机理的研究.

1 实验部分

所用仪器及测定 k_{obs} 的实验手续同前文^[4].

图1 不同温度下 $1/k_{\text{obs}}$ 对 $1/[\text{EA}]$ 图

Fig.1 Plots of $1/k_{\text{obs}}$ vs. $1/[\text{EA}]$ at different temperatures

T/K , N : 1) 293.2, 0; 2) 296.2, 0;
3) 298.2, -3; 4) 301.2, -5;
5) 303.2, -7. $[\text{Cu(Ⅲ)}]=7 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$,
 $[\text{KIO}_4]=8 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$,
 $[\text{KOH}]=0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$,
 $\mu=0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

图2 $1/k_{\text{obs}}$ 对 $[\text{IO}_4^-]$ 的关系图 (298.2K)

Fig.2 Plots of $1/k_{\text{obs}}$ vs. $[\text{IO}_4^-]$ at 298.2K

$[\text{Cu(Ⅲ)}]=7 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$,
 $[\text{EA}]=1.6 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$,
 $[\text{OH}^-]=0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$,
 $\mu=0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $r=0.933$

2 结果与讨论

2.1 准一级速率常数 k_{obs} 的求得

在 $[\text{EA}]_0 \geq 100[\text{Cu(III)}]_0$ 条件下, 以 $\ln(A_t - A_\infty)$ 对时间 t 的图为直线, 表明反应对 $[\text{Cu(III)}]$ 为一级. 准一级速率常数 k_{obs} 是用最小二乘法对上述直线拟合而求得的.

2.2 EA 对速率的影响

在其它条件不变的情况下, k_{obs} 随 $[\text{EA}]$ 增加而增大. 以 $\ln k_{\text{obs}}$ 对 $\ln[\text{EA}]$ 线性拟合, EA 的反应级数为 0.6–0.75, 且 $1/k_{\text{obs}}$ 对 $1/[\text{EA}]$ 的图为正截距的直线 (图 1). 这与前文 [4] 不同.

2.3 $[\text{IO}_4^-]$, $[\text{OH}^-]$ 和离子强度 μ 对速率的影响

在 298.2K 下, k_{obs} 随 $[\text{IO}_4^-]$ 的增大而减小, 反应级数为 -0.16, 并且 $1/k_{\text{obs}}$ 对 $[\text{IO}_4^-]$ 图有良好的线性关系 (图 2). k_{obs} 随 $[\text{OH}^-]$ 的增加而增大, 表现级数为 0.60 (表 1). 增大体系的离子强度则 k_{obs} 反而下降 (表 1).

2.4 对反应机理的讨论

在实验的碱性介质中 $[\text{Cu}(\text{IO}_6)_2]^{7-}$ 的过磷酸根质子化, 采用前人 [2,3] 的表示方法将其表示为 $\text{Cu}(\text{HL})_2$, IO_4^- 主要以 $\text{H}_3\text{IO}_6^{2-}$ 形式存在. HL 代表 $\text{H}_3\text{IO}_6^{2-}$ [2]. 根据实验结果, 提出下面反应机理.

$\text{Cu}^*(\text{III})$ 代表三价铜的任何存在形式的一种. 反应 (4) 为速控步. 对自由基采用稳态法处理和应用平衡态法处理得: (T 代表 Cu(III) 的总浓度)

$$-\frac{d[\text{Cu(III)}]_T}{dt} = \frac{2kK_1K_2K_3[\text{EA}][\text{OH}^-][\text{Cu(III)}]_T}{[\text{HL}] + K_1[\text{OH}^-][\text{HL}] + K_1K_2[\text{OH}^-] + K_1K_2K_3[\text{OH}^-][\text{EA}]} = k_{\text{obs}}[\text{Cu(III)}]_T \quad (I)$$

$$\text{这里 } k_{\text{obs}} = \frac{2kK_1K_2K_3[\text{EA}][\text{OH}^-]}{[\text{HL}] + K_1[\text{OH}^-][\text{HL}] + K_1K_2[\text{OH}^-] + K_1K_2K_3[\text{OH}^-][\text{EA}]} \quad (II)$$

$$\text{整理得 } \frac{1}{k_{\text{obs}}} = \frac{1}{2k} + \frac{[\text{HL}] + K_1[\text{OH}^-][\text{HL}] + K_1K_2[\text{OH}^-]}{2kK_1K_2K_3[\text{OH}^-]} \cdot \frac{1}{[\text{EA}]} \quad (III)$$

$$\frac{1}{k_{obs}} = \frac{1 + K_3[EA]}{2kK_3} + \frac{1 + K_1[OH^-]}{2kK_1K_2K_3[OH^-][EA]}[HL] \quad (IV)$$

$$\frac{1}{k_{obs}} = \frac{[HL]}{2kK_1K_2K_3[EA]} \cdot \frac{1}{[OH^-]} + \frac{K_1[HL] + K_1K_2 + K_1K_2K_3[EA]}{2kK_1K_2K_3[EA]} \quad (V)$$

从(III)-(V)式说明 $1/k_{obs}$ 对 $1/[EA]$, $1/k_{obs}$ 对 $[HL]$ 即 $[IO_4^-]^{[6]}$ 以及 $1/k_{obs}$ 对 $1/[OH^-]$ 均为线性关系与实验结果完全相符. 并由(III)求得 Cu(III) 氧化乙醇胺反应的 k 及相应的活化参数(表 2)

表 2 不同温度 k 和 298.2K 的活化参数

Table 2 Values of k at different temperatures and activation parameters of the reactions

T/K	293.2	296.2	298.2	301.2	303.2	$E_a/kJ \cdot mol^{-1}$	$\Delta H^\ddagger/kJ \cdot mol^{-1}$	$\Delta^\ddagger S/J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$
$\frac{10^3 k}{mol^{-1} \cdot dm^3 \cdot s^{-1}}$	2.04	2.79	3.65	5.59	6.56	89.98	87.50	12.99

$\ln k_{obs}$ 对 $1/T$ 图 $r=0.998$.

参 考 文 献

- 1 Jaiswal P K, Yadava K L. *Indian J. Chem.*, 1973, 11:837
- 2 Movius W G. *Inorg. Chem.*, 1973, 12:31
- 3 Murty C P, Sethuram B, et al. *Z. Pngs. Chemie (leipzig)*, 1981, 262:336
- 4 石铁生, 王安周. *物理化学学报*, 1988, 4(4): 432
- 5 Aveston J. *J. Chem. Soc(A)*, 1969, 273

Kinetics and Mechanism of Oxidation of Ethanolamine by Diperoxidocuprate (III) Ion in Alkaline Medium

Shan Jinhuan Liu Tieying

(Department of chemistry, Hebei University Baoding 071002)

Abstract The kinetics of oxidation of ethanolamine by potassium diperoxidocuprate (III) was studied spectrophotometrically in alkaline medium at 293.2-303.2K. The reaction rate showed first order dependance on Cu(III) and positive fractional order dependance on ethanolamine. It was found that the pseudo first-order($[EA] \gg [Cu(III)]$) rate constant k_{obs} increases with the increase of $[OH^-]$ and decreases with the increase of $[IO_4^-]$. There is a negative salt effect of addition of KNO_3 . The active species and a plausible mechanism involving free radical have been proposed. All the experimental phenomena can be explained by the rate equation derived from the mechanism. The rate constant of the rate-determining step together with the activation parameters have also been evaluated.

Keywords: Diperoxidocuprate(III), Ethanolamine, Redox reaction kinetics and mechanism