

氰化钾水溶液的辐解 V

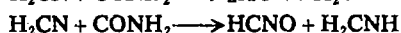
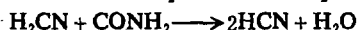
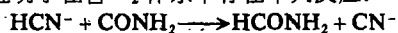
 Na_2SO_3 对甘氨酸及其它主要产物形成的影响

戚生初 苑绍华 吴季兰

(北京大学)

摘要 本工作研究了亚硫酸钠对甘氨酸以及其它主要产物形成的影响。结果表明氰酸盐和甲酰胺的生成与 OH 自由基有关, 甘氨酸产额随 Na_2SO_3 浓度增加而增加, 它的形成与还原性粒种有关。实验求得 $\Delta G(\text{甘氨酸}) \approx 0.93$ 。

动力学模拟计算结果证明了在含 N_2 体系中存在下列反应:



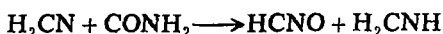
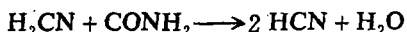
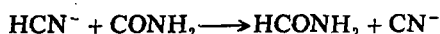
同时也表明甘氨酸不仅可在刺迹中生成, 而且也可由扩散的 H_2CN (或 HCN^-) 重合产生。动力学计算还求得了 $k_{\text{SO}_3^{2-} + \text{OH}} = (8.3 \pm 0.3) \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ S}^{-1}$ 。

实验证明了丙氨酸为 KCN 水溶液 γ 辐解的产物, 其产额几乎与清除剂存在无关, 它可能由刺迹中的“热”H原子和水化电子形成。

关键词 氰化钾水溶液的辐解; Na_2SO_3 反应; 甘氨酸形成; 丙氨酸纸色谱。

前言

在以前的工作中^[1-2], 我们成功地以甲酸钠为自由基清除剂研究了 KCN 水溶液辐解主要产物(氰酸盐, 甲酰胺和甘氨酸)的形成机理。随着甲酸钠清除 OH 自由基, 下列反应受到抑制



但并未观测到甘氨酸产额明显增长。在碱性介质中, 由于甲酸钠形成的次级自由基 $\cdot\text{CO}_2^-$ 的性质尚不太清楚以及甲酸钠辐解产物 CO_2 或 HCO_3^- 的积累, 使体系反应复杂化, 因此对未能观察到氨基酸产率的增加, 不能作出正确的解释。为了解决这一问题, 试以 Na_2SO_3 作为 OH 自由基清除剂, 观察 CN^- 辐解产物甘氨酸等产率的变化。在碱性(pH 为 10.27)体系中, Na_2SO_3 只清除 OH 自由基而不清除 H 原子和水化电子, 因此它可能比甲酸钠清除剂更适于本课题机理的研究。

实验

1. 试剂

分析级 Na_2SO_3 用 pH 10.27 三级蒸馏水重结晶, 放置在暗处(放置时间不超过一天), 临用时倾去母液并用 pH 10.27 三级蒸馏水洗涤结晶数次, 然后配制成 pH 10.27 的溶液。亚硫酸钠浓度

用碘-硫代硫酸钠方法标定^[3]。

辐照溶液与实验所用其它试剂和溶液的制备以及辐解产物的分离和测定与文献[1],[2]和[4]相同。

实 验 结 果

1. CN^- 水溶液 γ 辐解尚能形成丙氨酸

文献[2]报道了 N_2 饱和 KCN 水溶液 γ 辐解产物谱。在紧邻甘氨酸色谱峰后面出现了 $R_f = 0.14$ 产物峰, 比较甘氨酸及 $R_f = 0.14$ 产物的纸色谱行为, 表明 $R_f = 0.14$ 产物为一新未知物。将辐解溶液按文献[1]方法纸色谱展开后, 用 $\text{pH} \sim 10.27$ 蒸馏水分别将甘氨酸和 $R_f = 0.14$ 产物从色层纸上淋洗下来, 在 50°C 真空浓缩, 然后将甘氨酸, $R_f = 0.14$ 产物与标准甘氨酸及标准丙氨酸在相同条件色层, 比较所得的 R_f 值。表1为在不同展开剂条件下得到的 R_f 值。表1数据表明, 照射样品中 $R_f = 0.14$ 产物为丙氨酸。

表 1 甘氨酸产物和 $R_f = 0.14$ 产物在不同展开剂中测得的 R_f 值

产物	展开剂	正丁醇:醋酸:水(4:1:5) V/V 下行法	苯酚:水(4:1)W/W 上行法	浓氨水饱和的正丁醇 下行法
甘氨酸		0.07 ± 0.01	0.39 ± 0.01	0.012 ± 0.001
标准甘氨酸		0.07 ± 0.01	0.39 ± 0.01	0.012 ± 0.001
$R_f = 0.14$ 产物		0.14 ± 0.01	0.58 ± 0.01	0.066 ± 0.001
标准丙氨酸		0.14 ± 0.01	0.58 ± 0.01	0.065 ± 0.001

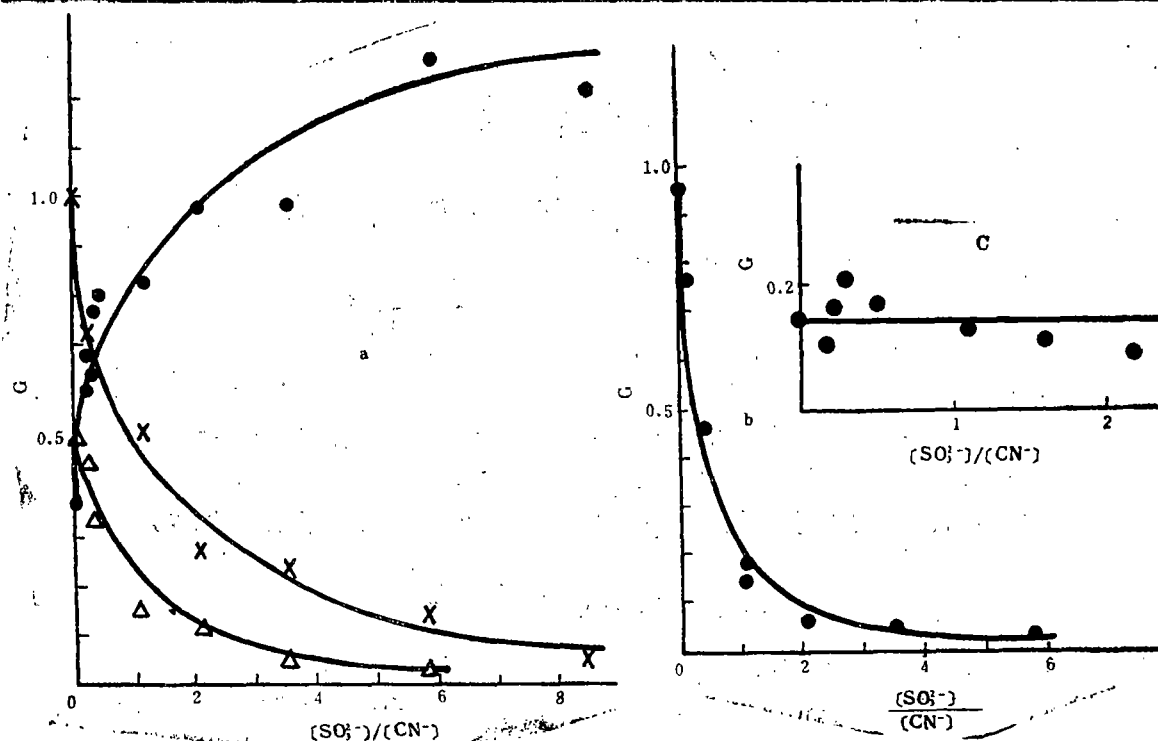


图 1 Na_2SO_3 对主要产物产额的影响

$[\text{CN}^-] 2.92 \times 10^{-3} \text{M}$; $\text{pH} 10.27$; 剂量率: $8.44 \times 10^{17} \text{eV/ml} \cdot \text{min}$; 吸收剂量: $1.69 \times 10^{19} \text{eV/ml}$ 。

a. ●—甘氨酸; X—甲酰胺; Δ —氰酸盐。b. ●— $R_f = 0.21$ 未知物。c. ●—丙氨酸

2. Na_2SO_3 浓度对产物产额的影响

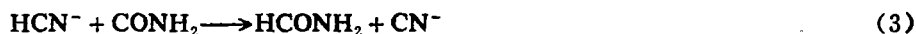
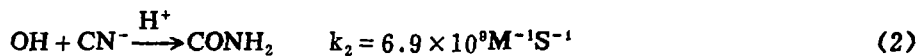
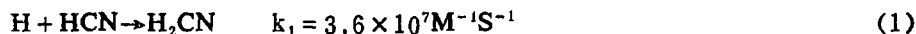
图 1 a, b, c. 给出了含 N_2 体系中主要辐解产物产额随清除剂浓度的变化。

图 1 表明, 随着 OH 自由基被清除, 氰酸盐和甲酰胺产额下降, 甘氨酸产额增加。这些结果表明当 OH 自由基被 SO_3^{2-} 根离子清除时, 减低了 CONH_2 自由基产率, 也减小了 CONH_2 与 H_2CN , HCN^- 等自由基的反应机率, 导致终产物 HCNO 与 HCONH_2 减少, 与此同时, 增加了 HCN^- 或其质子化形式 H_2CN 自由基转化成甘氨酸的机率(或产率)。

动力学计算与讨论

1. 形成 CNO^- , HCONH_2 的动力学计算

以甲酸钠为清除剂, 实验表明^[2], N_2 饱和 KCN 水溶液体系甲酰胺和氰酸盐分别由下列反应生成:



歧化反应(4)形成的 $G_{(\text{HCONH}_2)} = G_{(\text{CNO}^-)} = 0.36$, 反应(3)和(5)提供的 $G_{(\text{HCONH}_2)}$ 和 $G_{(\text{CNO}^-)}$ 值分别为 0.64 和 0.14。

当 Na_2SO_3 存在时, 有下列竞争反应



上述竞争反应对总 $G_{(\text{CNO}^-)}$ 值影响, 可以下式表示:

$$\frac{1}{G_{(\text{CNO}^-)}} = \frac{1}{G_{\text{OH}}} \left(1 + \frac{k_6[\text{SO}_3^{2-}]}{k_2[\text{CN}^-]} \right) \quad (\text{I})$$

此处 G_{OH} 为 0.50。

根据图 1 CNO^- 产额变化曲线, 将 $1/G_{(\text{CNO}^-)}$ 对应 $[\text{SO}_3^{2-}]/[\text{CN}^-]$ 作图(图 2-a), 求得 $k_6/k_2 = 1.25$, 取 $k_2 = 6.9 \times 10^9 \text{M}^{-1}\text{S}^{-1}$ ^[2,5], 则 $k_6 = 8.6 \times 10^9 \text{M}^{-1}\text{S}^{-1}$ 。

对于反应(3)和(4), 可求得 $1/G_{(\text{HCONH}_2)}$ 随 $[\text{SO}_3^{2-}]/[\text{CN}^-]$ 浓度比变化关系式(II)

$$\frac{1}{G_{(\text{HCONH}_2)}} = \frac{1}{G_{\text{OH}}} \left(1 + \frac{k_6[\text{SO}_3^{2-}]}{k_2[\text{CN}^-]} \right) \quad (\text{II})$$

式(II)中 $G_{\text{OH}} = 0.36 + 0.64 = 1.00$ 。

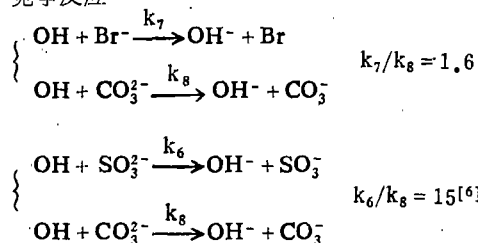
根据图 1 HCONH_2 产额变化曲线, 作 $G_{(\text{HCONH}_2)}$ 倒数图(图 2-b), 得 $k_6/k_2 = 1.16$, 取 $k_2 = 6.9 \times 10^9 \text{M}^{-1}\text{S}^{-1}$ 求得 $k_6 = 8.0 \times 10^9 \text{M}^{-1}\text{S}^{-1}$ 。取平均得 $k_6 = (8.3 \pm 0.3) \times 10^9 \text{M}^{-1}\text{S}^{-1}$ 。

上述动力学计算表明, 所假设的 CNO^- 和 HCONH_2 生成机理是合理的, 求得的 k_6 值也与文献值基本一致(表 2)。

表2 利用文献计算得的 k_6 值与实验值比较^a

k_7 或 k_8 值	k_6 值
$k_7 = 7.7 \times 10^8 \text{M}^{-1} \text{S}^{-1}$ [7] (pH 10.5)	$7.2 \times 10^9 \text{M}^{-1} \text{S}^{-1}$
$k_7 = 1.14 \times 10^9 \text{M}^{-1} \text{S}^{-1}$ [7] (pH 7~10.5)	$1.1 \times 10^{10} \text{M}^{-1} \text{S}^{-1}$
$k_8 = 4.2 \times 10^8 \text{M}^{-1} \text{S}^{-1}$ [8] (pH < 11.6)	$6.3 \times 10^9 \text{M}^{-1} \text{S}^{-1}$
本实验求得的 k_6 值	$(8.3 \pm 0.3) \times 10^9 \text{M}^{-1} \text{S}^{-1}$

a). 竞争反应



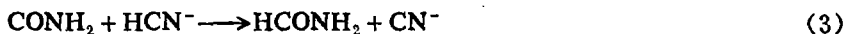
2. 甘氨酸形成机理

Bielski^[9]曾对甘氨酸生成机理提出假说,但缺少实验证明。甲酸钠清除剂实验证明^[2],甘氨酸的形成与水化电子有关。 Na_2SO_3 清除剂实验求得了甘氨酸产额随OH自由基被清除而增加(图1),进一步证明了甘氨酸由2 H_2CN (或2 HCN^-) 自由基重合而成。根据 N_2O 体系的实验结果^[10],未知物($R_f = 0.21$)可能与 $\text{H}, e^-_{\text{aq}}$ 和OH自由基无关的聚合物。

在本体系中由于 H_2O_2 与 e^-_{aq} 电子反应^[9],因此还原粒种 G 值表达为:

$$G_{\text{还原}} = G_{e^-_{\text{aq}}} + G_{\text{H}} - G_{\text{H}_2\text{O}_2} = 2.70 + 0.55 - 0.71 = 2.54$$

在刺迹中用于生成甘氨酸和丙氨酸的还原性粒种产额,取 N_2O 和 N_2 体系的平均值 0.53^[10,2],下列反应



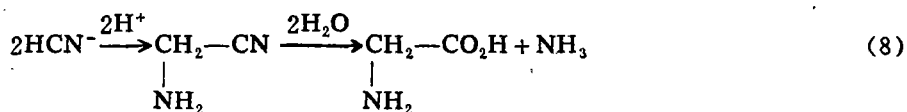
消耗的 $G_{\text{还原}}$ 值为 0.78^[2],用于反应(7)



的还原性粒种 G 值约为 1.23 ($2.54 - 0.53 - 0.64 - 0.14 = 1.23$),因此,参与反应(3), (5)和(7)的还原性粒种产额 $G_{(\text{还原})}$

$$G_{(\text{还原})} = 1.23 + 0.78 \approx 2.01$$

在 Na_2SO_3 存在时,由于 Na_2SO_3 清除OH自由基, $G_{(\text{CONH}_2)}$ 值减少,反应(3), (5)和(7)受到抑制,使“自由”的 $G_{(\text{HCN}^-)}$ 和 $G_{(\text{H}_2\text{CN})}$,按反应(8)导致甘氨酸产额增加



显然,无其它反应时,当 $[\text{SO}_3^{2-}]$ 很大时, $\Delta G(\text{甘氨酸})$ 应等于 ≈ 2.0 。实验求得 $\Delta G(\text{甘氨酸})$ 最大

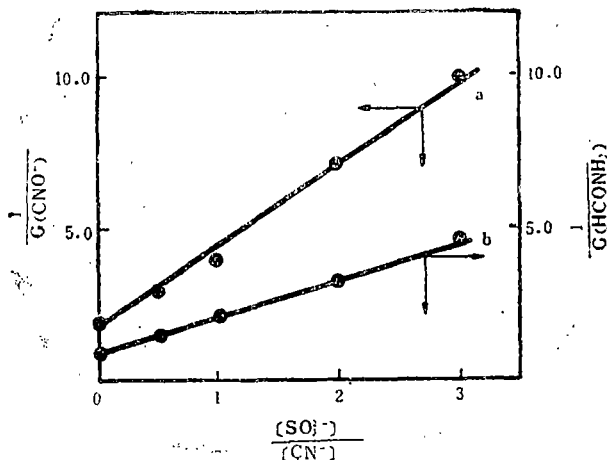


图2 $\frac{1}{G(\text{CNO}^-)}$ 和 $\frac{1}{G(\text{HCONH}_2)}$ 对 $[\text{SO}_3^{2-}]/[\text{CN}^-]$ 图

a. $\frac{1}{G(\text{CNO}^-)}$ 对 $[\text{SO}_3^{2-}]/[\text{CN}^-]$,

b. $\frac{1}{G(\text{HCONH}_2)}$ 对 $[\text{SO}_3^{2-}]/[\text{CN}^-]$.

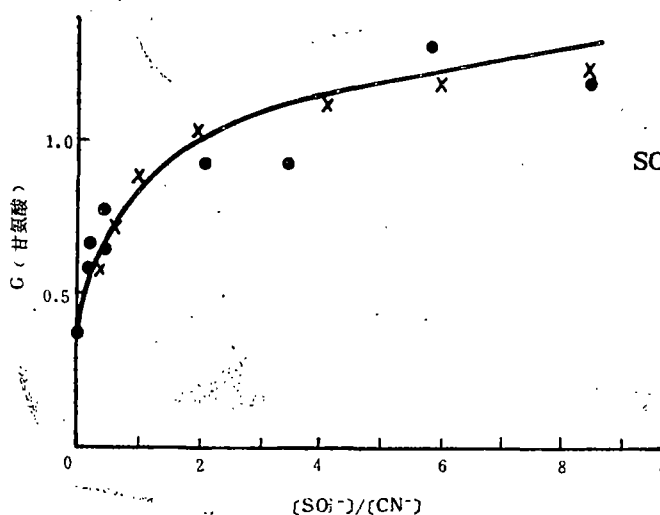


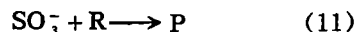
图3 Na_2SO_3 对甘氨酸产额的影响

●—实验曲线；×—利用公式(Ⅲ)计算得到的理论曲线。

值约为 0.93(1.3 - 0.37 = 0.93)。部份的 HCN^- 自由基可能通过反应(9)消失。



但 SO_3^- 自由基尚可能通过下列途径消失



(R 为形成未知物的某一中间产物)

因此, 可用下列半经验公式表达甘氨酸产

率随 SO_3^{2-} 浓度的变化

$$\begin{aligned} G(\text{甘氨酸}) &= G_0(\text{甘氨酸}) + Y \cdot G(\text{HCN}^-) \\ &= G_0(\text{甘氨酸}) + \\ &Y \left(\frac{1}{1 + \frac{k_2[\text{CN}^-]}{k_0[\text{SO}_3^{2-}]} - G_{\text{OH}}} \right) \quad (\text{III}) \end{aligned}$$

式(Ⅲ)中 $G_0(\text{甘氨酸}) = 0.37^{[2]}$, $G_{\text{OH}} = 2.01$

Y 为“自由” HCN^- 形成甘氨酸的几率, 显然它是次级自由基 SO_3^- 浓度的函数。利用公式(Ⅲ), 取 $k_2 = 6.9 \times 10^9 \text{M}^{-1}\text{S}^{-1}$, $k_0 = (8.3 \pm 0.3) \times 10^9 \text{M}^{-1}\text{S}^{-1}$, 当 Y 值取 0.46 时, 模拟计算得到的甘氨酸产额增加曲线与实验曲线基本上一致(图 3)。它表明了甘氨酸不仅可在刺迹中生成, 也可由扩散自由基 H_2CN 重合而产生, 同时也进一步证明了体系中反应(3), (5)和(7)存在。

结 论

(1) Na_2SO_3 清除剂实验表明 CNO^- 和 HCONH_2 的生成与 OH 自由基有关。根据 CNO^- 和 HCONH_2 产额随清除剂浓度的变化曲线求得 $K_{\text{SO}_3^{2-}, \text{OH}} = (8.3 \pm 0.3) \times 10^9 \text{M}^{-1}\text{S}^{-1}$

(2) 甘氨酸产额随清除剂浓度增加而增加。动力学模拟计算得到的甘氨酸产额增长曲线与实验曲线基本一致, 证明了在含 N_2 体系中存在下列反应:



同时也证明了扩散的 H_2CN 或 HCN^- 可以通过反应(8)生成甘氨酸。

79 届学生谢雷东同学参加部份工作

参 考 文 献

- [1] 戚生初, 沈勤长, 吴季兰, 核化学与放射化学, 5(2), 159(1983).
- [2] 戚生初, 沈勤长, 何永克, 吴季兰, 辐射研究与辐射工艺学报, 1(1), 17(1983).
- [3] 中国医学科学院卫生研究所编著, 水质分析法, p. 104, 人民卫生出版社, (重印本), 1974.
- [4] Qi Shengchu, Yuan Shaohua and Wu Jilan, Radiat. Phys. Chem., 18, 793(1981).
- [5] H. Büchler, R. E. Bühler, et. al., J. Phys. Chem., 80, 1549(1976).
- [6] G. E. Adams, J. W. Boag, Proc. Chem. Soc., 112(1964).
- [7] R. W. Matthews, et. al., J. Phys. Chem., 69, 1938(1965).

[8] M. Anbar and P. Neta, *Int. J. Appl. Radiat. and Isotopes.*, 18, 493. (1967).

[9] B. H. J. Bielski, A. O. Allen, *J. Am. Chem. Soc.*, 99, 5931(1977).

[10] 戚生初, 何永克, 吴季兰, 氰化钾水溶液的辐解 γ , N_2O 体系中中间自由基产物 CONH_2 , H_2CN 的反应及其动力学, 核化学与放射化学(待发表)。

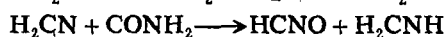
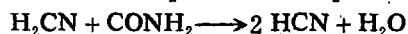
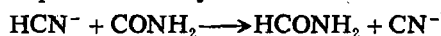
(1983 年 12 月 5 日收到)

RADIOLYSIS OF AQUEOUS SOLUTION OF CYANIDE ION γ EFFECT OF SULPHITE ON THE FORMATION OF GLYCINE AND OTHER MAIN PRODUCTS

Qi Shengchu Yuan Shaohua Wu Jilan
(Beijing University, Beijing, China, Beijing, China)

ABSTRACT Under γ irradiation of aqueous solution of cyanide ion the effect of sulphite on the formation of glycine and other main products has been investigated. The experimental results show that the formation of cyanate and formamide arises from OH radical. The yield of glycine increases with the increase of the Na_2SO_3 concentration, which reveals the fact that the formation of glycine is related to the recombination of H_2CN or HCN^- free radicals. The value, $\Delta G(\text{glycine}) \approx 0.93$.

The kinetic calculation has been performed. The results not only demonstrate that the following reactions take place in the system saturated with nitrogen



but also show that glycine can be formed by recombination of the diffused H_2CN (or HCN^-) radicals. The value of $k_{\text{SO}_3^{2-} + \text{OH}}$ has been evaluated. $k_{\text{SO}_3^{2-} + \text{OH}}$ is equal to $(8.3 \pm 0.3) \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ S}^{-1}$.

Alanine has been proved to be one of the radiolytic products under γ irradiation of KCN aqueous solution. The yield of alanine is almost independent of the presence of the scavenger, therefore it may be produced in spur.

KEY WORDS Radiolysis of KCN aqueous solution; Effect of sulphite; Formation of glycine; Paper chromatography of alanine.