

pH对铜(II)离子催化维生素C有氧氧化反应的影响

陈广平 庞贻慧

(北京医科大学药学院物理化学教研室)

提要 本文在不使用缓冲剂,自动控制 pH 的条件下,测定了自由铜(II)离子催化维生素C有氧氧化的速率方程。在广泛的 pH 范围内测得了反应速率常数 R' 与 pH 的关系曲线。并计算出铜(II)离子催化维生素C各物种的个别速率常数 R'_0 , R'_1 , 和 R'_2 。说明了 pH 对该反应的影响。

关键词 维生素C; 铜(II)离子; 催化氧化

维生素C (H_2A)在水溶液中极不稳定。它可逆地被氧化为脱氢维生素C, 而脱氢维生素C又继续被氧化, 最终生成 CO_2 。氧化速率与 pH 及氧浓度有关, 而且受金属离子特别是铜(II)和铁(III)所催化。关于 pH 对维生素C氧化反应的影响曾有许多报道^(1~7)。但不同作者得到的结果极不一致, 也无合理解释。维生素C氧化反应的机制比较复杂, 后续产物多。痕量过渡金属离子、缓冲剂、某些阴离子、各种有机杂质等都影响该反应的动力学。由于条件控制、研究方法、缓冲剂的使用、甚至数据处理方法的不同, 都会导致不同的结论。

一般认为痕量金属离子的催化是维生素C水溶液不稳定的主要因素。本文研究在铜(II)离子存在下维生素C有氧氧化反应的动力学及 pH 对该反应的影响。为了排除各种因素的干扰, 本实验在无缓冲剂、无强电解质存在的条件下, 用自动电位滴定计控制 pH, 严格控制杂质引入反应体系。实验测得了铜(II)离子催化维生素C有氧氧化速率与 pH 的关系曲线, 并计算出铜(II)离子催化维生素C各物种有氧氧化反应的个别速率常数。

实验部分

化学试剂 维生素C为分析纯试剂(含量大于99.7%), 实验前用称重法新鲜配制溶液; 硫酸铜为分析纯试剂, 重蒸水重结晶二次提纯, 储备液浓度用碘量法标定。实验用水全部是硬质玻璃蒸馏装置蒸馏的重蒸水, 电导率控制在 $0.9 \pm 0.1 \mu\Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$ 。

实验方法 本实验采用 ZD-2 型自动电位滴定计, 用氢氧化钾和硝酸溶液恒定 pH。反应体系在敞开于大气的条件下, 除加入维生素C和铜(II)溶液外不再引进任何其它物质。因各种反应物的浓度均很低, 反应体系可以看作极稀溶液。反应是在特制的 50 ml 双层瓶中恒温 $25.0^\circ C$ 进行。反应液用磁力搅拌器连续搅拌, 保证体系的充分均匀。动力学测定系用紫外法跟踪维生素C浓度的变化。为了达到快速测定且不对反应产生影响的要求, 本实验特制了一种能够打循环液的柱形石英比色皿。比色皿柱体的两个截面为抛光粘贴而成。在靠近两截面各开一孔用以反应液循环通过。用 SYB-Z 输液泵将反应液快速循环地打入比色皿。用比色暗室装有恒温装置的 751 分光光度计在维生素C最大吸收波长处 (264 nm) 快速读取吸收值的变化。

数据处理 为了研究生化上重要的维生素C氧化为脱氢维生素C这第一步反应,避免后续反应的影响,本实验采用初速度法。数据处理采用PC-1500微型计算机进行计算和作图。每一点数据为三次实验的平均结果。

实验结果

一. 铜(II)催化维生素C有氧氧化的速率方程

在pH 4.2, 6.0 和 7.4, 固定维生素C浓度, 测定反应速率与自由铜(II)浓度的关系, 结果见图1。同样, 固定自由铜(II)浓度, 测定反应速率与维生素C浓度的关系, 结果见图2。由图看出, 反应速率对于铜(II)及维生素C均显一级。速率方程为:

$$v = R'[\text{Cu(II)}][\text{H}_2\text{A}] \quad (1)$$

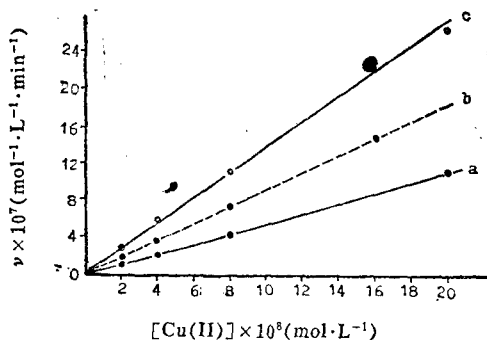


Fig 1. Relationship between reaction rates and [Cu(II)]. [Ascorbic acid] = $2.50 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $T = 25.0^\circ\text{C}$. pH: a (4.2); b (6.0); c (7.4)

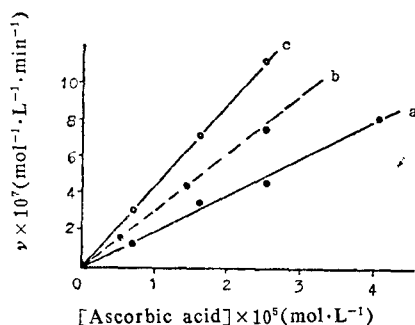


Fig 2. Relationship between reaction rates and [Ascorbic acid]. [Cu(II)] = $8.00 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $T = 25.0^\circ\text{C}$. pH: a (4.2); b (6.0); c (7.4)

二. pH对反应速率的影响

在pH 3.0, 3.6, 4.2, 4.8, 5.4, 6.0, 6.6, 7.4, 8.0, 9.0 和 10.0, 测定反应速率与自由铜(II)浓度的关系, 得结果见图3。不同pH下反应速率对于铜(II)均显一级。由此, 根据(1)式, 计算出各pH下的R'值。以logR'对pH作图, 见图4的实心点部分。

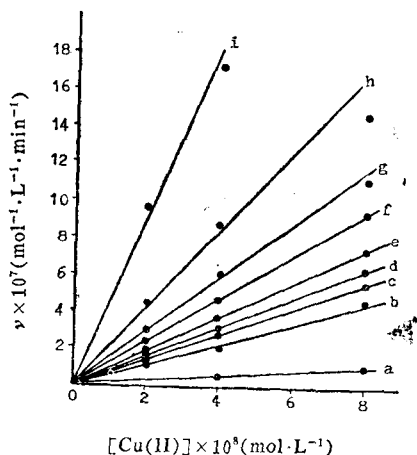


Fig 3. Relationship between reaction rates and [Cu(II)] at different pHs. [Ascorbic acid] = $2.50 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $T = 25.0^\circ\text{C}$. pH: a (3.6), b (4.2); c (4.8); d (5.4); e (6.0); f (6.6); g (7.4); h (8.0); i (9.0)

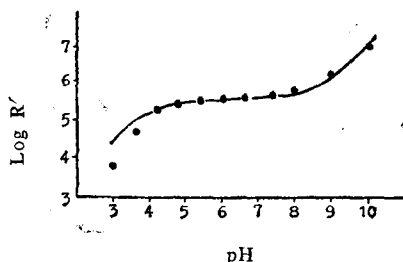


Fig 4. Relationship between $\text{Log } R'$ and pH. [Ascorbic acid] = $2.50 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $T = 25.0^\circ\text{C}$. The black points are experiment data and the solid curve is theoretically calculated results

三. 铜 (II) 催化维生素 C 各物种有氧化化的个别速率常数

维生素 C 是一个二元酸, $K_1=9.16 \times 10^{-5}$, $K_2=4.57 \times 10^{-12}$ (2)。不同 pH 下各物种的分布曲线见图 5。

设维生素 C 的三个物种 H_2A , HA^- 和 A^{2-} 对反应贡献的个别速率常数分别为 R'_0 , R'_1 和 R'_2 , 并各物种的浓度用百分数表示, 则可写出 (2) 式。

$$R' = R'_0[H_2A] + R'_1[HA^-] + R'_2[A^{2-}] \quad (2)$$

将 (2) 式改写为 (2 a) 和 (2 b) 式。

$$R'/[HA^-] = R'_0[H_2A]/[HA^-] + R'_1 + R'_2[A^{2-}]/[HA^-] \quad (2 a)$$

$$R'/[A^{2-}] = R'_0[H_2A]/[A^{2-}] + R'_1[HA^-]/[A^{2-}] + R'_2 \quad (2 b)$$

根据 (2 a) 式及图 5, 在 pH 4.2~6.0 范围内, 忽略 $[A^{2-}]$, 以 $R'/[HA^-]$ 对 $[H_2A]/[HA^-]$ 作出图 6。图中斜率 $R'_0=0$, 说明中性物种 H_2A 无反应活性。

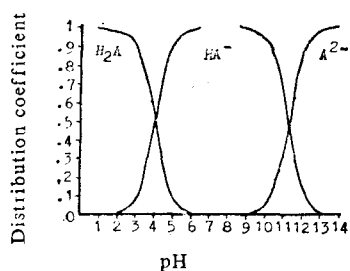


Fig 5. The distribution of three species of ascorbic acid. $K_1=9.16 \times 10^{-5}$, $K_2=4.57 \times 10^{-12}$, $T=25.0^\circ C$

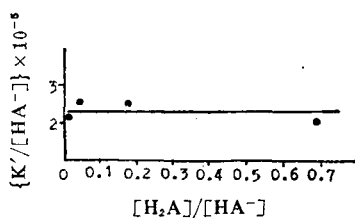


Fig 6. Reactivity of H_2A . $T=25.0^\circ C$

根据 (2 b) 式及图 5, 在 pH 4.8~6.6 范围内, 以 $R'/[A^{2-}]$ 对 $[HA^-]/[A^{2-}]$ 作出图 7。由此求得: $R'_1=3.9 \times 10^5 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{min}^{-1}$

$$T=25.0^\circ C, P_{O_2}=21.28 \text{ kPa}(0.21 \text{ atm}).$$

根据 (2 a) 式及图 5, 在 pH 7.4~9.0 范围内, 以 $R'/[HA^-]$ 对 $[A^{2-}]/[HA^-]$ 作出图 8。由此求得: $R'_2=2.7 \times 10^8 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{min}^{-1}$

$$T=25.0^\circ C, P_{O_2}=21.28 \text{ kPa}(0.21 \text{ atm}).$$

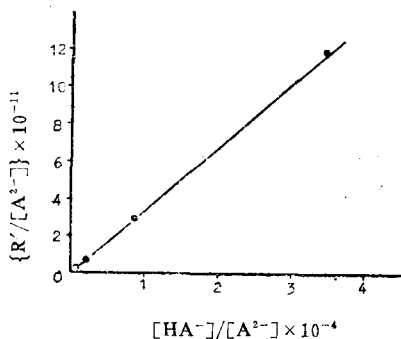


Fig 7. Reactivity of HA^- . $T=25.0^\circ C$

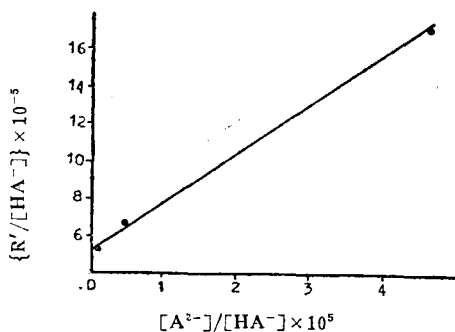


Fig 8. Reactivity of A^{2-} . $T=25.0^\circ C$

求得个别速率常数后, 可将 (1) 式改写为 (3) 式。

$$v = R'_1[Cu(II)][HA^-] + R'_2[Cu(II)][A^{2-}] \quad (3)$$

根据求得的个别速率常数及 (2) 式和图 5, 理论计算不同 pH 下的 $\log R'$ 值, 用实线示于图 4。从图可以看出, 计算结果和实验点符合较好。

讨 论

文献中有关维生素C氧化速率与pH关系的报道结果极不一致,也无合理解释^(1~7)。我们认为这主要是由于不同作者使用的缓冲剂、强电解质以及条件控制的不同所致。特别是缓冲剂的使用对本反应影响很明显。不同的缓冲剂对该反应的影响不同。即使是同一种缓冲剂,当pH发生变化时,由于缓冲剂的物种浓度发生变化,对反应的影响也不尽相同。

本文在无缓冲剂、无强电解质、自动控制pH的条件下,在广泛的pH范围内,测得了反应速率常数 R' 与pH的关系曲线(见图4)。并计算出自由铜(II)催化维生素C各物种有氧化化的个别速率常数。本实验结果说明,不同pH下自由铜(II)催化维生素C有氧化速率的不同,是由于维生素C各物种浓度随pH的改变所致。

参 考 文 献

1. Butt VS and Hallaway M. The catalysis of ascorbate oxidation by ionic copper and its complexes. *Arch Biochem Biophys* 1961; **92**:24.
2. Khan MMT and Martell AE. Metal ion and metal chelate catalyzed oxidation of ascorbic acid by molecular oxygen. *J Am Chem Soc* 1967; **89**:4176.
3. Shtamm EV, et al. Mechanism of ascorbic acid oxidation system Cu(II)-ascorbic acid-O₂. *Int J Chem Kinet* 1979; **11**:461.
4. Ueda J and Hanaki A. Copper(II)-poly(L-histidine) as an enzyme model for L-ascorbate oxidase. *Bull Chem Soc Jpn* 1984; **57**:3511.
5. Hughes DE. Irreversible reaction kinetics of the aerobic oxidation of ascorbic acid. *Anal Chem* 1985; **57**:555.
6. Schwertnerova E, et al. Catalytic effect of copper ions and chelates on the oxidation of ascorbic acid. *J Collect Czech Chem Commun* 1976; **41**:2463.
7. Connors KA, et al. L-Ascorbic acid. In: Connors KA, et al. ed. *Chemical Stability of Pharmaceuticals*. New York: John Wiley & Sons, 1979:138~148.

INFLUENCE OF pH ON THE CU(II) CATALYZED AEROBIC OXIDATION OF ASCORBIC ACID

CHEN Guang-Ping and PANG Yi-Hui

(Department of Physical Chemistry, Beijing Medical University, Beijing)

ABSTRACT The results ever reported about the influence of pH on the oxidation of ascorbic acid (H₂A) were quite different and unreasonable. The main reason for this, we think, is the use of buffers. Different buffers have different effects on the reaction.

Instead of using buffers, we used automatic potential titrator to control the pH. In the pH range of 3~10, the rate equation of the Cu(II) catalyzed aerobic oxidation of ascorbic acid was determined, and the curve of the rate constant R' against pH was given. From these data, the special rate constants with respect to H₂A, HA⁻ and A²⁻ were estimated. The influence of pH on the reaction was discussed.

Key words Ascorbic acid; Cupric ion; Catalyzed oxidation