



### (三) 实验方法

跟踪抗坏血酸浓度随时间的变化, 反应在 Britton-Robinson 缓冲体系中进行, 用 0.2 N NaOH 溶液调节到所需的 pH 值, 在 25°C 时, 通洁净的空气 5 分钟。仿照 Blaug<sup>(13)</sup> 等人的方法, 称取一定量抗坏血酸, 溶于 250 ml 溶液中, 分装于 10 ml 的磨口试管, 密闭, 置 25 ± 0.1°C 的恒温水浴中, 隔一定时间取样分析。

### (四) 数据处理

为了排除副反应的干扰, 采用反应的初速度  $v_0$ ,  $v_0$  的取得, 一般采用作图法, 也可采用 ALGOL-60 算法语言, 用计算机进行回归, 得方程  $C = a_0 + a_1 t + a_2 t^2 + a_3 t^3$ , 一次项的系数  $a_1$  即为反应的初速度。每个实验点为三次实验的平均值, 并减去相应的空白反应速度。

## 实 验 结 果

### (一) 反应速度与 Cu-EDTA 的关系

在 Cu-EDTA 起始浓度不同, 其它起始条件一样的情况下, 分别测定抗坏血酸在 pH 为 3.5, 6.9, 8.8 时的氧化速度。为了抑制体系中可能存在的杂质离子对反应的影响, 实验在 EDTA 比  $\text{Cu}^{++}$  过量  $1.00 \times 10^{-5} \text{M}$  的条件下进行。结果如图 1 所示。

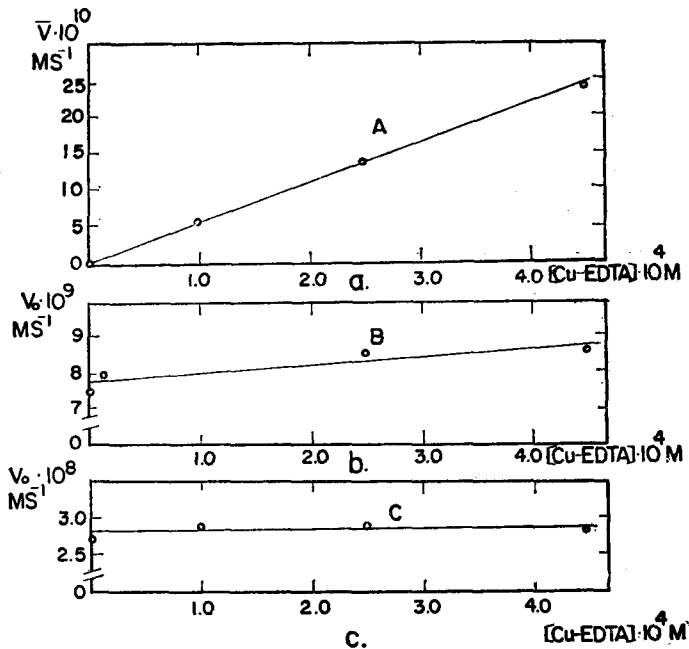


Fig 1. Effect of Cu-EDTA concentration on the rate of oxidation of ascorbic acid  
 $[\text{H}_2\text{A}] = 1.0 \times 10^{-3} \text{M}$ ,  $t = 25^\circ\text{C}$ ,  $[\text{EDTA}]_r - [\text{Cu}^{++}]_r = 1.00 \times 10^{-5} \text{M}$   
 a. pH 3.5; b. pH 6.9; c. pH 8.8

从图 1 可以看出, Cu-EDTA 的催化作用随 pH 的不同而不同。

1. pH 为 3.5 时, Cu-EDTA 具有明显的催化作用, 反应对 Cu-EDTA 成一级关系。
2. pH 为 6.9 时, Cu-EDTA 基本上不具催化作用, 从截距值可以看出, 有一非 Cu-EDTA 催化的反应占有明显的优势。
3. pH 为 8.8 时, Cu-EDTA 没有催化作用, 同样有一非 Cu-EDTA 催化的反应存在。

### (二) 抗坏血酸氧化过程中真正的催化物种

### 1. pH 为 8.8 时, 游离的铜离子起催化作用

维持反应体系中铜的总浓度 $[Cu^{++}]_T$ 不变, 改变 EDTA 的总浓度 $[EDTA]_T$ , 测定抗坏血酸氧化速度与 $[Cu^{++}]_T/[EDTA]_T$ 克分子比值的关係, 结果如图 2 所示。

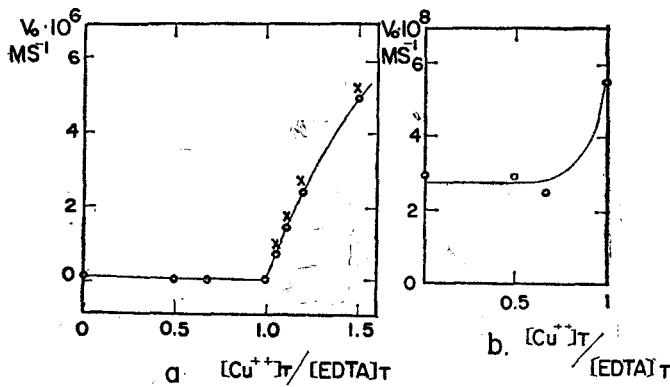


Fig 2. Effect of  $[Cu^{++}]_T/[EDTA]_T$  on the rate of oxidation of ascorbic acid  $[H_2A]=1.0 \times 10^{-3}M$ ,  $t=25^\circ C$ , pH 8.8, x: The rate of oxidation of ascorbic acid catalyzed by free cupricion

从图 2.a 可以看出, 当 $[Cu^{++}]_T/[EDTA]_T > 1$  时, 反应速度明显增大, 并与相应浓度的游离铜离子催化抗坏血酸的氧化速度相当, 由图 1 得出, pH 为 8.8 时 Cu-EDTA 没有催化作用, 可见这时起催化作用的是过剩的游离的铜离子。图 2.b 是 a 的 $[Cu^{++}]_T/[EDTA]_T \leq 1$  部分纵坐标放大 100 倍后所得, 可以看出, 当 $[EDTA]_T$  稍大于 $[Cu^{++}]_T$  时, 反应速度有所减小, 说明 EDTA 对体系中的杂质离子有所抑制, 但当 EDTA 过量到一定程度以后, 反应速度基本上为常数, 表明体系中存在着一个既不是游离的铜离子催化, 也不是 Cu-EDTA 催化的反应途径。

### 2. pH 为 3.5, $[EDTA]_T/[Cu^{++}]_T \geq 1$ 时, Cu-EDTA 起催化作用

- (1) 当外加的 $[Cu^{++}] = [EDTA] = 0$  时, 抗坏血酸的浓度随时间的变化如图 3.A 所示。
- (2) 当外加的 $[Cu^{++}] = 0$ ,  $[EDTA] = 1.00 \times 10^{-5}M$  时, 6 天仍测不出抗坏血酸浓度的变化, 可见这时 EDTA 抑制了体系中杂质离子的催化作用。
- (3) 当外加的 $[Cu^{++}] = [EDTA]_T = 2.50 \times 10^{-4}M$  及  $4.50 \times 10^{-4}M$  时, 抗坏血酸浓度随时间的变化分别如图 3 的 B, C 所示。

(4) pH 为 3.5 时, 当 $[Cu^{++}]_T = 2.50 \times 10^{-4}M$ ,  $[EDTA]_T = 2.60 \times 10^{-4}M$  及 $[Cu^{++}]_T = 4.50 \times 10^{-4}M$ ,  $[EDTA]_T = 4.60 \times 10^{-4}M$  时, 体系中游离的铜离子的浓度分别为  $1.25 \times 10^{-8}$  和  $2.26 \times 10^{-8}M$ 。当外加的游离的铜离子浓度为上述值时, 抗坏血酸的浓度随时间的变化仍如图 3.A 所示, 明显偏离 B, C, 说明在此情况下, 这样浓度的游离的铜离子的催化作用是可以忽略的。可见这时真正起催化作用的不是与 Cu-EDTA 成平衡的游离的铜离子, 而是 Cu-EDTA 本身。

### (三) 反应中间体 $H_2O_2$

1. 对于  $H_2A-Cu^{++}-O_2$  反应体系, pH 为 3.5, 6.9, 8.8 时, 均有  $H_2O_2$ 。
2. 对于  $H_2A-Cu^{++}-EDTA-O_2$  反应体系,  $[EDTA]_T > [Cu^{++}]_T$  时, pH 为 6.9 和 8.8 时, 没有检测到  $H_2O_2$ 。
3. 对于  $H_2A-Cu^{++}-EDTA-O_2$  反应体系,  $[EDTA]_T > [Cu^{++}]_T$ , pH 为 3.5 时, 检测

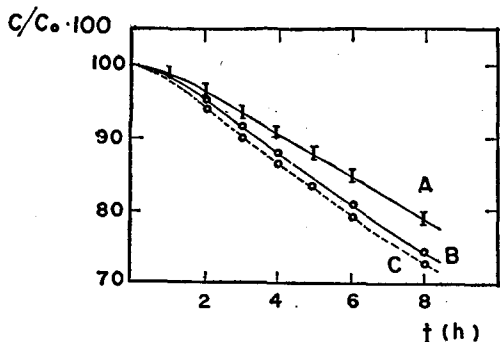


Fig 3. Change of ascorbic acid concentration with time

$[H_2A] = 1.0 \times 10^{-3} M$ , pH 3.5,  $t = 25^\circ C$   
 A:  $[EDTA] = 0$ ,  $[Cu^{++}] = 0 \sim 2.26 \times 10^{-4} M$   
 B:  $[EDTA] = [Cu^{++}] = 2.50 \times 10^{-4} M$   
 C:  $[EDTA] = [Cu^{++}] = 4.50 \times 10^{-4} M$

到  $H_2O_2$ 。 $H_2O_2$  的浓度和已氧化的抗坏血酸的浓度的关系如图 4 所示。

从图 4 可看出, 在反应的前期 (10% 的  $H_2A$  被氧化), 曲线的斜率为 1, 说明一分子的抗坏血酸在 Cu-EDTA 催化下被氧化生成一分子去氢抗坏血酸和一分子  $H_2O_2$ :



体系中  $H_2O_2$  的浓度随时间的变化如图 5 所示。

从图 5 看出,  $H_2O_2$  是反应的中间产物, 它进一步氧化抗坏血酸:

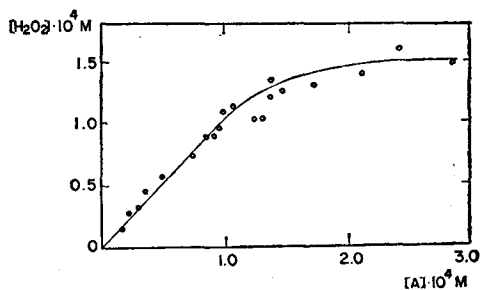
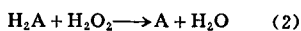


Fig 4. Relation between concentrations of hydrogen peroxide and dehydroascorbic acid pH 3.5,  $t = 25^\circ C$ ,  $[Cu^{++}]_r = 1.00 \times 10^{-4} M$ ,  $[EDTA]_r = 1.10 \times 10^{-4} M$ ,  $[H_2A] = 1.0 \times 10^{-3} M$

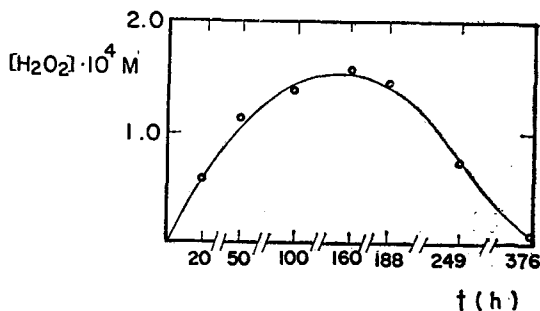


Fig 5. Change of concentration of hydrogen peroxide with time pH 3.5,  $t = 25^\circ C$ ,  $[Cu^{++}]_r = 1.00 \times 10^{-4} M$ ,  $[EDTA]_r = 1.10 \times 10^{-4} M$ ,  $[H_2A] = 1.0 \times 10^{-3} M$ ,  $[O_2] = 2.5 \times 10^{-4} M$

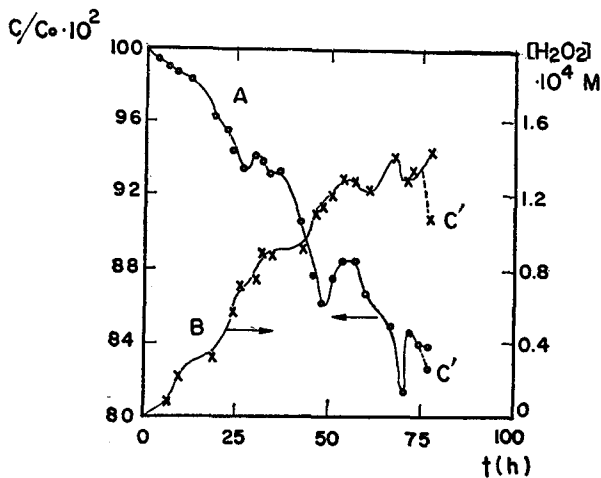


Fig 6. Change of concentration of ascorbic acid and hydrogen peroxide with time pH 3.5,  $t = 25^\circ C$ , exposure to natural light C' no exposure to natural light

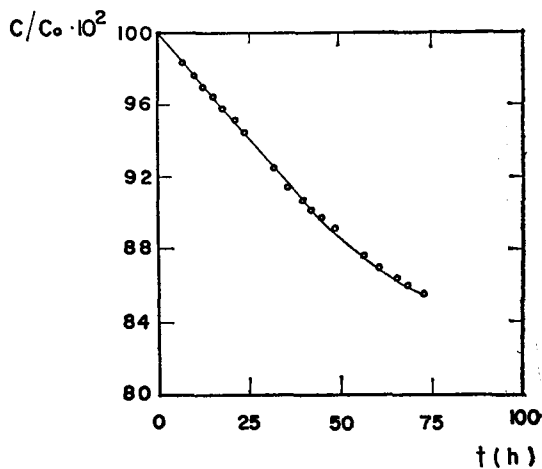


Fig 7. Change of concentration of ascorbic acid with time pH 3.5,  $t = 25^\circ C$ , no exposure to natural light

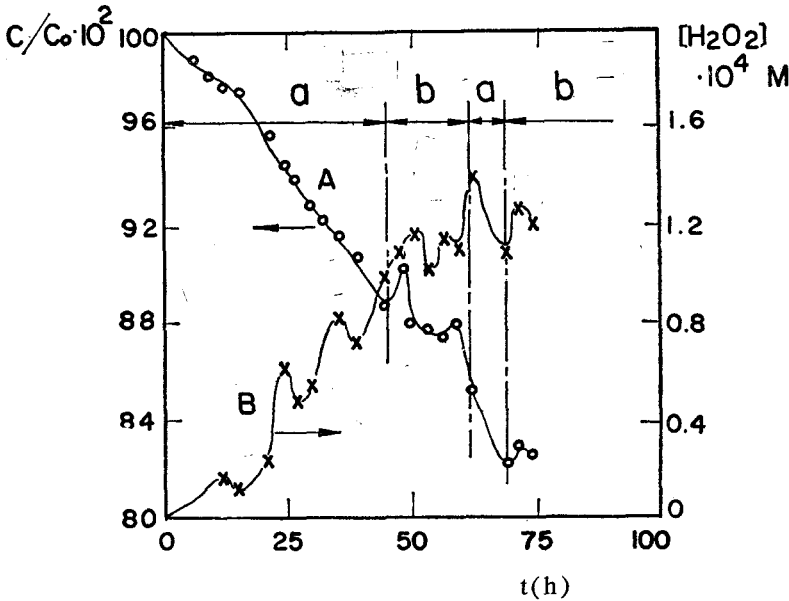


Fig 8. Change of concentration of ascorbic acid and hydrogen peroxide with time pH 3.5, t=25°C, a: no exposure to natural light, b: exposure to natural light

**(四) 抗坏血酸和 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 浓度的振荡**

在 pH 为 3.5, 温度为 25°C, [H<sub>2</sub>A]=1.0 × 10<sup>-3</sup>M, [Cu<sup>++</sup>]<sub>T</sub>=1.00 × 10<sup>-4</sup>M, [EDTA]<sub>T</sub>=1.10 × 10<sup>-4</sup>M, [O<sub>2</sub>]=2.5 × 10<sup>-4</sup>M 时, 体系在自然光照(称见光)和没有自然光照(称避光)情况下, H<sub>2</sub>A 和 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的浓度随时间的变化如图 6~8 所示。

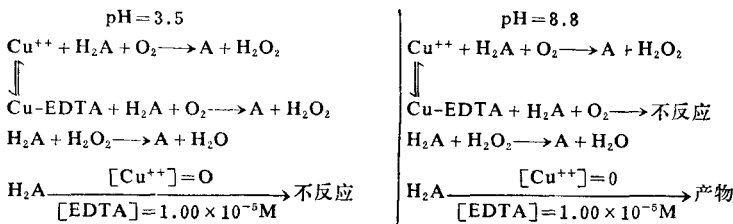
从图 6 看出, H<sub>2</sub>A 和 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的浓度呈现振荡, 体系由见光变为避光, 引起抗坏血酸和 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 浓度的同时下降。

从图 7 可以看出, 当体系始终避光时, H<sub>2</sub>A 的振荡消失。

从图 8 看出, 体系由避光变为见光时, H<sub>2</sub>A 和 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的浓度同时增大; 避光时, 两者的浓度同时下降。

**讨 论**

**(一) pH 不同, 体系中所发生的反应不同**



**(二) 抗坏血酸配位到 Cu-EDTA 上的必要性**

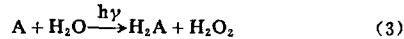
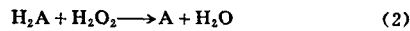
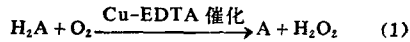
已经知道, 过渡金属离子的 EDTA 螯合物的结构取决于金属离子和 EDTA 的存在形式<sup>(14)</sup>。pH 不同, EDTA 的存在形式不同, 即 EDTA 解离的氢离子的数目不同。在碱性条件下, EDTA 四个羧基上的氢完全解离, 易于与 Cu<sup>++</sup> 形成六哂五环的结构, 不利于抗坏血酸

与 Cu-EDTA 形成三元络合物, 因而 Cu-EDTA 没有催化作用。反之, 在酸性条件下, EDTA 解离的氢离子少, 相对说来, EDTA 的络合能力要弱些, 有利于抗坏血酸与 Cu-EDTA 形成三元络合物, 因而这时 Cu-EDTA 表现出催化作用。任何有利于抗坏血酸与 Cu-EDTA 形成三元络合物的因素, 当能提高 Cu-EDTA 对抗坏血酸被氧化的催化作用。

### (三) 抗坏血酸和过氧化氢浓度的振荡

De Souza<sup>(15)</sup> 等人在理论上作过分析, 去氢抗坏血酸在光照的情况下, 可与水作用, 生成抗坏血酸和  $H_2O_2$ 。

对于  $H_2A-Cu^{++}-EDTA-O_2$  反应体系, pH 为 3.5 时, 在一定条件下, 我们观察到  $H_2A$  和  $H_2O_2$  浓度的振荡, 可见体系中存在生成抗坏血酸的正反馈反应, 因而可以推测此时体系中可能存在下列几个主要反应:



避光时, 反应(3)不发生,  $H_2A$  的振荡不会出现; 体系由避光(见光)变为见光(避光)时, 引起抗坏血酸和  $H_2O_2$  浓度的同时增大(减小)可由反应(3)得到解释。

### 参 考 文 献

1. Joslyn M A, et al: Effects of sugars on oxidation of ascorbic acid I. kinetics of autoxidation of ascorbic acid. *J Food Res* 14:325,1949
2. Khan M M T, et al: Metal ion and metal chelate catalyzed oxidation of ascorbic acid by molecular oxygen. *J Am Chem Soc* 89:4176,1967; 89:7104, 1967
3. Ogata Y, et al: Kinetics of the cupric salt catalysed autoxidation of ascorbic acid in aqueous solutions. *Tetrahedron* 24:4057, 1968
4. Shtamm E V, et al: Mechanism of ascorbic acid oxidation system  $Cu^{2+}$ -ascorbic acid- $O_2$ . *Int J Chem Kinet* 11:461,1979
5. Silverblatt E, et al: The kinetics of the reaction between ascorbic acid and oxygen in the presence of copper ion. *J Am Chem Soc* 65:137,1943
6. Dekker A O, et al: Oxidation of ascorbic acid by oxygen with cupric ion as catalyst. *Ibid* 62:2165, 1940
7. Weissberger A, et al: Oxidation processes XVI. The autoxidation of ascorbic acid. *Ibid* 65:1934,1945
8. Young et al: Oscillatory behavior during the oxygen oxidation of ascorbic acid. *Int J Chem Kinet* 14:749,1982
9. Onishi I, et al: The catalytic effects of copper complexes on the oxidation of L-ascorbic acid. *Bull Chem Soc Japan* 37:1317,1964
10. Schwertnerova E, et al: Catalytic effect of copper ions and chelates on the oxidation of ascorbic acid. *Coll Czech Chem Commun* 41:2463, 1976
11. Skov K A, et al: Kinetics of iron and copper catalysis of ascorbate oxidation. *Bioinorg Chem* 4:199,1975
12. 庞胎慧等: 抗坏血酸氧化动力学的研究 I. 氧化过程中抗坏血酸及中间体过氧化氢的测定——Fe(III)-邻菲罗啶光度法。待发表
13. Blaug S M, et al: Kinetics of aerobic oxidation of ascorbic acid. *J Pharm Sci* 61:556,1972
14. 邵美成、唐有祺: EDTA 及其整合物的结构化学. 化学通报(6):29,1979
15. De Souza J J V, et al: Role of dehydroascorbic acid in aqueous solution. *J Inst Chem Calcutta* 46:143, 1974

## THE CATALYTIC OXIDATION OF ASCORBIC ACID BY Cu (II)-EDTA CHELATE

PANG Yi-hui and XU Jin-huang

*(Department of Pharmacy, Beijing Medical College)*

### ABSTRACT

The kinetics of catalytic oxidation of ascorbic acid by Cu(II)-EDTA chelate has been studied. The catalytic activity of this chelate was found to change with pH. Cu (II)-EDTA chelate showed no catalytic activity at pH 8.8, but at pH 3.5, obvious catalytic activity was observed. The catalytic activity was not attributed to the dissociated cupric ions, but to the chelate itself. The concentration of ascorbic acid and intermediate hydrogen peroxide has oscillatory behavior during the oxidation of ascorbic acid at pH 3.5. The main reactions taken place in the system of Cu(II)-EDTA-ascorbic acid-O<sub>2</sub> were proposed.

**Key words** Ascorbic acid; Cu(II)-EDTA chelate; Catalyzed oxidation