

CTAB 对 H₂O₂ 氧化抗坏血酸反应动力学的影响*

孟祥光 李建梅 庞钦辉 朱杰 臧蓉蓉 曾宪诚

(四川大学化学学院, 成都 610064)

摘要 H₂O₂ 氧化抗坏血酸 H₂A 的反应为一复杂过程, 其过程可用下面可逆连续反应来描述: $\text{HA}^- + \text{H}_2\text{O}_2 \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} \text{A}^{\bullet} \xrightarrow{k_2} \text{A}$, 本文用热导式热量计研究了该复杂反应在 25 °C 和 pH = 7 的磷酸缓冲溶液 (离子强度 $\mu = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 以及在阳离子表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB) 存在下的反应动力学, 获得了不同 CTAB 浓度下该复杂反应的表现动力学参数 k_1 、 k_2 和 k_{-1} . 研究表明, 表面活性剂 CTAB 单体分子对反应参数 k_{-1} 影响不大, 但却能催化第一步正向反应使 k_1 变大, 而使 k_2 减小; 在临界胶束浓度 cmc 附近 k_1 达到最大值, 随后又降低; 低浓度胶束对 k_{-1} 影响不大, 而使 k_2 增大; 高浓度胶束则使 k_{-1} 增大而使 k_2 减小. 低浓度 CTAB 胶束对 A[•] 的活性影响不大, 而高浓度 CTAB 胶束将较显著地促进 A[•] 的歧化过程, 减缓 A[•] 的氧化过程. 胶束的静电效应、疏水效应和局部浓聚效应是影响上述反应的重要因素.

关键词: 可逆连续反应, 热动力学, 抗坏血酸, 胶束催化, 自由基反应

中图分类号: O643

抗坏血酸 (ascorbic acid, 简记 H₂A) 是生命体内的重要活性物质, 是体内许多物质的代谢和氧化还原过程的重要参与者, 它易被体内活性氧 O₂ 或 H₂O₂ 氧化而生成脱氢抗坏血酸. 另外在医药、化学化工、生物学、光化学等领域抗坏血酸都具有重要的应用研究价值, 因而对抗坏血酸氧化反应的研究一直受到人们的广泛关注^[1-12]. 然而由于研究手段和方法的局限性, 人们对这一复杂反应的研究尤其在动力学上还很不充分. 我们在前文^[13]用量热法研究了磷酸缓冲液中 H₂O₂ 氧化抗坏血酸的反应动力学, 得到了各步反应的动力学参数及其 pH 依赖性.

表面活性剂及其胶束由于其特有的结构和性质而增溶底物并能催化或抑制化学反应. 胶束体系利用局域浓度效应、笼效应、微粘度效应、定位效应、极性效应和静电效应影响化学反应速率、机理、产物分布, 甚至产物的立体化学性质^[14]. 胶束对化学反应速率的影响曾被广泛研究^[15], 胶束还能作为模拟酶的疏水微环境模型而被研究^[16]. 郭荣等曾研究了 CTAB/*n*-C₈H₁₇OH/H₂O 体系形成的微乳液对 H₂A 具有稳定作用^[17]. Rajanna 等研究了在酸性条件下无机氧化剂 NaBO₃ 和 K₂S₂O₈ 氧化 H₂A 的反应, 发现 CTAB 对此反应影响较小, 而阴离子表面

活性剂 SDS 及其胶束对反应速率却产生较复杂的影响^[18]. 然而表面活性剂及其胶束对复杂反应的影响却罕见报道. 本文研究了中性条件下阳离子表面活性剂 CTAB 对 H₂O₂ 氧化抗坏血酸这一复杂反应的动力学, 同时获得了 CTAB 对复杂反应的多个动力学参数的影响情况.

1 实验

1.1 试剂

抗坏血酸、30% H₂O₂、氢氧化钠、磷酸二氢钾均为市售分析纯; 十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB) 为丹麦进口分装, 分析纯; pH = 7 的缓冲溶液由氢氧化钠和磷酸二氢钾配制 ($\mu = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$); 抗坏血酸溶液为新鲜配制; H₂O₂ 浓度由标准的高锰酸钾溶液滴定确定.

1.2 cmc 的测定

本实验条件下, CTAB 溶液的 cmc 由通常使用的电导法 (上海精密科学仪器有限公司, DDSJ-308 型电导仪) 测定, 其值约为 $0.89 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$.

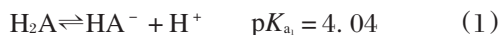
1.3 热谱曲线的测定

采用 RD-III 型热导式量热计, 该仪器为 Calvet 式李生量热计, 仪器构造及热谱曲线测定见文献^[19-20].

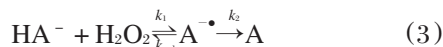
实验开始前工作池和参考池容器中分别盛 H_2O_2 与 CTAB 的混合液, 工作池加样管中盛抗坏血酸与 CTAB 的混合液; 参考池加样管中改盛相同浓度的 CTAB 溶液, 这样的装样方式可抵消反应热外的其它热效应.

2 结果与讨论

在水溶液中, 抗坏血酸 H_2A 易被氧化而生成脱氢抗坏血酸 A , 此反应为复杂反应, 其主要反应历程可看作是两步骤的可逆连续反应, 并涉及到中间物自由基 A^\cdot 的生成, 而中间物 A^\cdot 的生成和稳定存在也已被 ESR(电子自旋共振)谱等所证实^[3, 12]. 另外, 由于在水溶液中 H_2A 存在如下两级电离平衡^[4]



因此在 $\text{pH} = 7$ 的中性条件下, HA^- 为抗坏血酸的主要存在形式, 也是反应的主要活性物种^[6, 9-10]. 正如文献 [5] 所述, H_2O_2 氧化抗坏血酸反应的历程可简化为如下形式



实验中, H_2O_2 的初始浓度 ($49.2 \sim 356.6 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) 远大于抗坏血酸的初始浓度 ($2.31 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$), 上述反应可看作可逆连续一级反应, 因此若 H_2O_2 氧化 H_2A 的反应发生在热导式热量计中, 则根据前文^[13, 20]建立的热动力学研究法, 由一系列 H_2O_2 浓度的反应实验数据可获得各步反应的动力学参数 k_1 、 k_2 和 k_{-1} .

为了考察 CTAB 对此反应的影响, 本文用热导式热量计测量了不同条件下反应体系的热谱曲线, 典型的热谱曲线如图 1 所示. 由此研究并计算了不同浓度 CTAB 下该反应的表现动力学参数 k_1 、 k_2 和 k_{-1} , 其结果列于表 1.

从表 1 可以看出, 表面活性剂 CTAB 对此反应的影响较为复杂. 从表中的动力学数据看, 体系的 cmc 应该在 $0.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 附近, 这可能是由于带负电性的抗坏血酸阴离子 HA^- 与 CTAB 的正电性极性头之间的静电相互作用降低了胶束表面的电荷密度, 有利于胶束的形成, 从而降低了 cmc. 在浓度小于 cmc 时, 表面活性剂 CTAB 单体分子或形成的预胶束有利于第一步的正向反应, 而对第一步逆向反应速率影响不大; 却使第二步反应速率 k_2 减小. 在临界胶束浓度 cmc 附近 k_1 达到最大值, 随后又降低. 低浓度胶束 ($0.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} < [\text{CTAB}] \leq 2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) 对 k_{-1} 影响不大, 而使 k_2 增大; 高浓度

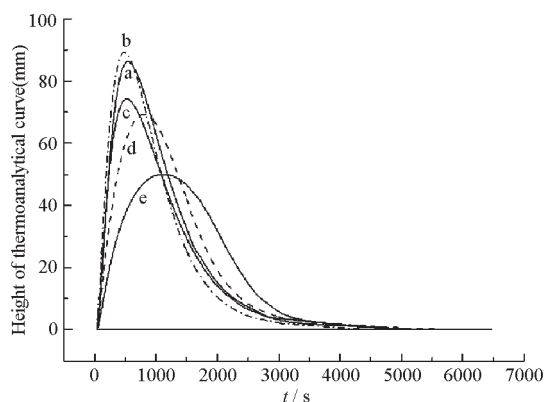
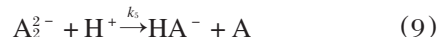
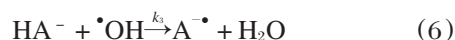
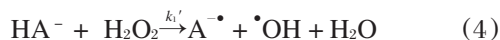


图 1 不同 CTAB 浓度下 H_2O_2 氧化 H_2A 的热谱曲线图

Fig. 1 The thermoanalytical curves of the oxidation of H_2A by H_2O_2 in phosphate buffer containing CTAB of various concentrations at $\text{pH} 7$ and $25 \text{ }^\circ\text{C}$

$c_0(\text{H}_2\text{A}) = 2.31 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c_0(\text{H}_2\text{O}_2) = 356.6 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$;
 $c(\text{CTAB})/\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$: a) 0, b) 0.7, c) 1, d) 5, e) 10

胶束 ($[\text{CTAB}] > 2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) 则使 k_{-1} 增大而使 k_2 减小. 实际上, H_2O_2 氧化抗坏血酸反应是一个比式 (3) 更为复杂的过程, 可能含有以下步骤:



整个反应过程中, 因为 $\cdot\text{OH}$ 自由基很活泼, A^\cdot 自由基较为稳定, 故而将 A^\cdot 作为反应中间物是较为合理的^[2, 5, 12]. 式 (4) ~ (7) 可看作是中间物自由基 A^\cdot 的生

表 1 CTAB 浓度对 H_2O_2 氧化抗坏血酸反应的表现速率常数的影响

Table 1 The effect of concentrations of CTAB on the apparent rate constants of reaction of ascorbic acid with H_2O_2 in phosphate buffer at $\text{pH} 7$ and $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ($\mu = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

$c(\text{CTAB})$ $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$	$10^2 k_1$ $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	$10^3 k_2$ s^{-1}	$10^3 k_{-1}$ s^{-1}
0	2.14	4.27	0.99
0.1	3.01	3.40	0.61
0.3	2.69	3.06	0.90
0.5	3.61	3.62	0.92
0.7	3.09	3.54	1.17
1	1.63	4.96	1.03
2	1.19	4.81	0.97
5	1.23	1.66	3.64
10	0.25	1.74	4.22

成过程. 式(8)、(9)为自由基 A^\cdot 的歧化过程, 在歧化过程中涉及到二聚体 $\text{A}_2^{\cdot-}$ 的形成^[5]. 式(10)为自由基 A^\cdot 被氧化剂(如 $\cdot\text{OH}$ 、 H_2O_2)氧化的过程. 这样, 当加入阳离子表面活性剂 CTAB 后, 由于 CTAB 对阴离子 A^{2-} 的静电作用将会使方程(2)的平衡右移而使 K_a 变大, 又由于 A^{2-} 的动力学活性远高于 HA^- , 因此由于式(5)的反应而使第一步的表观速率常数 k_1 增大; 另一方面, 由于阳离子的正电效应, 有可能使二聚体阴离子 $\text{A}_2^{\cdot-}$ 更易生成, 而使式(8)的平衡右移, 从而使溶液中 A^\cdot 浓度有所降低致使电位 $E(\text{A}^\cdot/\text{HA}^-)$ 和 $E(\text{A}^\cdot/\text{A}^{2-})$ 有所降低, 从而使 HA^- 和 A^{2-} 更易被氧化, 这也将使第一步的表观速率常数 k_1 增大. CTAB 的正电效应一方面使 $\text{A}_2^{\cdot-}$ 浓度增大, 一方面又使 $\text{A}_2^{\cdot-}$ 更稳定, 两种因素的结果将使 CTAB 对反应(9)的影响不大, 即 k_{-1} 变化不大. 很显然, CTAB 对一价阴离子 A^\cdot 的静电效应比二价阴离子的影响要小, 即对反应(10)影响不大, 故而 k_2 仅略有减小.

由表 1 可以看出, 当 CTAB 浓度大于 cmc 后, k_1 一直趋于减小, 表明 CTAB 胶束对第一步过程是抑制的. 当 CTAB 浓度在 $1 \sim 2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时 k_{-1} 基本不变, 继续增大 CTAB 浓度至 $5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, k_2 减小而 k_{-1} 明显增大. 这是由于胶束的结构和性质发生变化而引起的. 胶束可以增溶底物到胶束 stern 层和栅栏层中, 抗坏血酸增溶到胶束后, 其周围的微环境与水溶液相比已发生了很大变化, 此时极性降低, 粘度增加, 从而影响反应速率. 当浓度继续增大时, CTAB 胶束的形状和结构也发生了变化, 当浓度增大至 10 倍左右后, 此时胶束将由球形向椭圆形或棒状转变^[15, 21]. 当抗坏血酸增溶到较紧密结构的棒状胶束后, 另一种反应底物 H_2O_2 却不能很好地渗透到胶束内部^[22], 从而使催化区域的反应物的有效浓度降低, 降低了两者的碰撞几率, 从而使氧化反应速率降低^[14, 23]. 从表 1 实验数据可以推测, 在低浓度 CTAB 时, 自由基 A^\cdot 的消除主要是由式(10)控制的, 此时 A^\cdot 主要被氧化剂 $\cdot\text{OH}$ 或 H_2O_2 所氧化, 而高浓度的 CTAB ($> 5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) 将有利于自由基 A^\cdot 的歧化反应(8)、(9)的进行, 却抑制了 A^\cdot 的氧化, 降低了反应(10)的速率.

3 结论

H_2O_2 氧化抗坏血酸的反应为一多步骤的复杂反应, 并涉及中间物 A^\cdot 自由基的生成, 此反应对

环境介质具有较强的敏感性. 阳离子表面活性剂 CTAB 预胶束对反应第一步起催化作用, 而对自由基 A^\cdot 的去除步骤 (k_2 和 k_{-1}) 影响不大. CTAB 胶束刚形成时对 k_1 有利, 随着胶束浓度的增大, 由于胶束的稀释作用和结构改变导致高浓度的胶束不利于第一步过程的进行, 也就是说在水溶液中 CTAB 胶束对抗坏血酸起保护作用, 这对抗坏血酸在生命体内生理过程的研究具有一定意义. 低浓度 CTAB 胶束对 A^\cdot 的活性影响不大, 而高浓度 CTAB 胶束将较显著地促进 A^\cdot 的歧化过程, 减缓 A^\cdot 的氧化过程.

References

- Williams, S. R. Nutrition and die. 5th ed. Times Mirror: Mosby College Publishing, 1985
- Skurlatov, Y. *Inter. J. Chem. Kinetics*, **1980**, **12**: 347
- Sawyer, D. T.; Chiericato, Jr. G.; Tsuchiya, T. *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, **104**: 6273
- Williams, N. H.; Yandell, J. K. *Aust. J. Chem.*, **1982**, **35**: 1133
- Cabelli, D. E.; Bielski, B. H. J. *J. Phys. Chem.*, **1983**, **87**: 1809
- Macartney, D. H.; Sutin, N. *Inorg. Chim. Acta*, **1983**, **74**: 221
- Ghosh, S. K.; Gould, E. S. *Inorg. Chem.*, **1989**, **28**: 1538
- Akhtar, M. J.; Haim, A. *Inorg. Chem.*, **1988**, **27**: 1608
- Dixon, D. A.; Sadler, N. P.; Dasgupta, T. P. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1993**: 3489
- Zambonin, C. G.; Losito, I. *Anal. Chem.*, **1997**, **69**(20): 4113
- Baker, W. L. *Talanta*, **2000**, **52**: 425
- Bai, L. J.; Wang, J. Y. *Chem. J. Chin. Univ.*, **1998**, **19**(6): 890 [白令君, 王建英. 高等学校化学学报 (*Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*), **1998**, **19**(6): 890]
- Meng, X. G.; Kou, X. M.; Xie, J. Q.; Du, J.; Zeng, X. C. *Chinese J. Chem.*, **2004**, **22**: 515
- Tascioglu, S. *Tetrahedron*, **1996**, **52**: 11113
- Fendler, J. H.; Fendler, E. J. *Catalysis in micellar and macromolecular systems*. New York: Academic Press, 1975
- Fendler, J. H. *Membrane mimetic chemistry*. New York: Wiley-Interscience Publication, 1982
- Guo, R.; Song, G. P.; Yu, W. L. *Chem. J. Chin. Univ.*, **1997**, **18**(4): 600 [郭荣, 宋根萍, 于卫里. 高等学校化学学报 (*Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*), **1997**, **18**(4): 600]
- Rajanna, K. C.; Reddy, K. N.; Kumar, U. U.; Sai Prakash, P. K. *Inter. J. Chem. Kinetics*, **1996**, **28**(3): 153
- Tian, A. M.; Qin, Z. M.; Zeng, X. C.; Zhan, S. G.; Deng, Y. *Chem. J. Chin. Univ.*, **1981**, **2**(2): 244 [田安民, 秦自明, 曾宪诚, 詹曙光, 邓郁. 高等学校化学学报 (*Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*), **1981**, **2**(2): 244]

- 20 Meng, X. G.; Cheng, S. Q; Huang, Z.; Zeng, X. C. *Acta Chim. Sin.*, **2001**, **59**(9): 1363 [孟祥光, 程四清, 黄忠, 曾宪诚. 化学学报 (*Huaxue Xuebao*), **2001**, **59**(9): 1363]
- 21 Shen, Z.; Wang, G. T. *Colloid and surface chemistry*. 2th ed. Beijing: Chemical Industry Press, 1997: 350 [沈钟, 王果庭. 胶体与表面化学. 第二版. 北京: 化学工业出版社, 1997: 350]
- 22 Heijnen, J. H. M.; de Bruijn, V. G.; van den Broeke, L. J. P.; Keurentjes, J. T. F. *Chem. Eng. Proc.*, **2003**, **42**: 223
- 23 Ana, P. R.; Marcelo, H. G.; Gilson, A. R. L.; Flank, H. Q. *J. Colloid Interf. Sci.*, **2001**, **240**: 335

Kinetics of the Complex Reaction of Ascorbic Acid with Hydrogen Peroxide Catalyzed by CTAB*

MENG, Xiang-Guang LI, Jian-Mei PANG, Qin-Hui ZHU, Jie ZANG, Rong-Rong
ZENG, Xian-Cheng
(College of Chemistry, Sichuan University, Chengdu 610064)

Abstract Kinetics of the reversible-consecutive reaction of ascorbic acid H_2A with hydrogen peroxide was studied in phosphate buffer ($\mu = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) at pH 7 and 25°C with conduction calorimeter. The apparent rate constants of this reaction, k_1 , k_{-1} and k_2 , were measured at different concentrations of cetyltrimethylammonium bromide (CTAB). The results indicated that the apparent rate constants of the reaction, k_1 , k_{-1} and k_2 , were remarkably affected by the cationic surfactant CTAB. k_1 initially increased, up to a maximum, and then fell off with increasing CTAB micellar concentration, while k_{-1} was hardly affected by CTAB of low concentrations ($< 2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) and increased when the CTAB concentration was more than $5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; with the increasing concentration of CTAB, k_2 decreased before cmc, then increased up to a maximum, and at last fell off. CTAB micelles of low concentration had almost no influence on the activity of intermediate A^{\bullet} , but high concentrated micelles could promote the dismutation of A^{\bullet} and inhibit its oxidation reaction. Electrostatic effect, hydrophobic effect, and local concentration effect of CTAB premicelles and micelles were the main factors influencing this reversible-consecutive reaction.

Keywords: Reversible-consecutive reaction, Thermokinetics, Ascorbic acid, Micellar catalysis, Free radical reaction