

氨基酸 -BrO₃⁻-Mn²⁺-H₂SO₄- 丙酮体系的振荡反应

原春兰* 李宗孝 王建朝**
(宝鸡文理学院, 宝鸡 721007)

关键词: 氨基酸 -BrO₃⁻-Mn²⁺-H₂SO₄- 丙酮体系, 振荡反应

本文首次报导 L- 蛋氨酸 (以 Met 表示)、L- 胱氨酸 (以 Cys 表示)、L- 色氨酸 (以 Trp 表示)、L- 丝氨酸 (以 Ser 表示)、L- 酪氨酸 (以 Tyr 表示) 等五种氨基酸分别作底物在 BrO₃⁻-Mn²⁺-H₂SO₄- 丙酮 (以 Act 表示) 体系的振荡行为。

1 实验部分

1.1 试剂及药品

实验中各种氨基酸均为生化试剂, 其余物质均为分析纯, 溶液用去离子水配制。

1.2 实验仪器及方法

实验在恒温 30±0.2 °C 下进行, 以 217 型双液接甘汞电极为参比, 采用 213 型光亮铂电极和 PXS-215 型离子活度计测量电势 (E) 随时间的变化来反映 ln([Ox]/[Red]), 振荡现象可通过 XWC 自动平衡记录仪记录的 E ~ t 曲线观察。

2 结果与讨论

2.1 振荡现象

本文最重要的定性结果是发现上述氨基酸在表 1 ~ 5 所示的浓度范围内可发生连续振荡反应, 典型的振荡波形如图 1 ~ 5。

表 1 Met 振荡体系中反应物的浓度范围 (mol·dm⁻³)

Table 1 Concentration ranges of reactant in the oscillating system of Met (mol·dm⁻³)

[Met] ₀	[BrO ₃ ⁻] ₀	[Mn ²⁺] ₀	[H ₂ SO ₄] ₀	[Act] ₀
0.005 ~ 0.015	0.040	0.024	2.16	0.027
0.008	0.016 ~ 0.057	0.024	2.16	0.027
0.008	0.040	0.006 ~ 0.040	2.16	0.027
0.008	0.040	0.024	1.80 ~ 2.66	0.027
0.008	0.040	0.024	2.16	0.014 ~ 0.11

从图 1 ~ 5 可见, 各种氨基酸在各自的浓度范围内均能发生连续振荡. 以 H_2O 、 H_2SO_4 氨基酸、 MnSO_4 、丙酮顺序配液实验. 振荡反应开始前, 溶液均为无色, 加入 BrO_3^- 后, 溶液变为红色或棕黄色, 同时电势升高. 经各自不同的诱导期, 体系电势即呈周期性变化, 溶液颜色无明显变化, 可认为振荡反应开始. 虽然体系振荡时振幅变化不大, 但振荡周期逐渐增大, 振荡寿命较短, 振荡结束后, 经放置 24 小时溶液呈无色, 有黑色沉淀产生, 实验重现性良好.

表 2 Cys 振荡体系中反应物的浓度范围 ($\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$)

Table 2 Concentration ranges of reactant in the oscillating system of Cys ($\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$)

$[\text{Cys}]_0$	$[\text{BrO}_3^-]_0$	$[\text{Mn}^{2+}]_0$	$[\text{H}_2\text{SO}_4]_0$	$[\text{Act}]_0$
$1 \times 10^{-4} \sim 0.011$	0.040	0.016	1.58	0.054
0.005	0.032 ~ 0.056	0.016	1.58	0.054
0.005	0.040	0.004 ~ 0.10	1.58	0.054
0.005	0.040	0.016	0.58 ~ 3.60	0.054
0.005	0.040	0.016	1.58	0.014 ~ 0.081

表 3 Trp 振荡体系中反应物的浓度范围 ($\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$)

Table 3 Concentration ranges of reactant in the oscillating system of Trp ($\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$)

$[\text{Trp}]_0$	$[\text{BrO}_3^-]_0$	$[\text{Mn}^{2+}]_0$	$[\text{H}_2\text{SO}_4]_0$	$[\text{Act}]_0$
$1.47 \times 10^{-3} \sim 6.61 \times 10^{-3}$	0.032	0.016	1.30	0.027
0.003	0.024 ~ 0.064	0.016	1.30	0.027
0.003	0.032	$8 \times 10^{-3} \sim 0.097$	1.30	0.027
0.003	0.032	0.016	1.00 ~ 2.00	0.027
0.003	0.032	0.016	1.30	0.016 ~ 0.081

表 4 Ser 振荡体系中反应物的浓度范围 ($\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$)

Table 4 Concentration ranges of reactant in the oscillating system of Ser ($\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$)

$[\text{Ser}]_0$	$[\text{BrO}_3^-]_0$	$[\text{Mn}^{2+}]_0$	$[\text{H}_2\text{SO}_4]_0$	$[\text{Act}]_0$
$2.28 \times 10^{-3} \sim 0.048$	0.040	0.016	0.72	0.054
0.011	$8 \times 10^{-3} \sim 0.064$	0.016	0.72	0.054
0.011	0.040	$8 \times 10^{-3} \sim 0.080$	0.72	0.054
0.011	0.040	0.016	0.14 ~ 2.02	0.054
0.011	0.040	0.016	0.72	0.014 ~ 0.081

表 5 Tyr 振荡体系中反应物的浓度范围 ($\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$)

Table 5 Concentration ranges of reactant in the oscillating system of Tyr ($\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$)

$[\text{Trp}]_0$	$[\text{BrO}_3^-]_0$	$[\text{Mn}^{2+}]_0$	$[\text{H}_2\text{SO}_4]_0$	$[\text{Act}]_0$
$1.32 \times 10^{-3} \sim 0.019$	0.040	0.016	1.44	0.054
6.6×10^{-3}	0.012 ~ 0.057	0.016	1.44	0.054
6.6×10^{-3}	0.040	0.11 ~ 0.072	1.44	0.054
6.6×10^{-3}	0.040	0.016	0.72 ~ 2.52	0.054
6.6×10^{-3}	0.040	0.016	1.44	0.014 ~ 0.24

由于不同振荡体系各自的特点及反应条件的差异, 其振荡曲线不尽相同, 然而可通过调节反应条件使它们的振荡波形相同或相似.

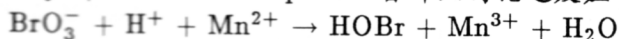
2.2 一些因素对振荡反应的影响

2.2.1 BrO_3^- 及 Mn^{2+} 的影响

实验发现, 氨基酸- Mn^{2+} - H_2SO_4 -Act 体系的电势处于低值, 溶液无色, 但一旦加入 BrO_3^- , 体系电势迅速升高, 溶液变为红色或棕黄色, 这是因为发生了下述反应:



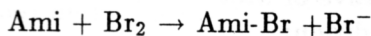
Noyse, Field & Thompson^[2] 曾详细讨论过反应



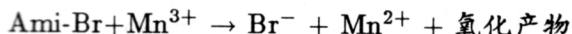
的动力学过程, 并认为反应经过自催化过程, 而且反应 (2) 是在反应 (1) 基本结束即 Br^- 浓度很低时才开始. 在本文体系中, 反应初期不加 Mn^{2+} 则反应体系的电势处于低值, 溶液无颜色变化, 也无电势的改变, 这也证实了 Field 等人的结论.

2.2.2 底物的影响

实验表明, 振荡体系无氨基酸时, 体系电势一直处于高值, 即有反应 (1) 发生, 这时加入氨基酸, 体系电势迅速降低, 可认为是氨基酸 (以 Ami 表示) 与 Br_2 作用:



消耗了 Br_2 的缘故, 同时 Br^- 得以再生:



2.2.3 丙酮的重要作用

实验事实告诉我们, 在氨基酸- BrO_3^- - Mn^{2+} - H_2SO_4 体系中观察不到电势的周期性改变, 当加入一定量丙酮时, 体系便可振荡, 这种现象上述各体系普遍存在, 此种事实可解释为, 反应初期若不加 Act, 体系虽有 Br_2 的生成和消耗, 但过多的 Br_2 难以除去, Br^- 的再生达不到临界状态, 故而不可能振荡. 一旦加入丙酮, 电势迅速降低, 过多的 Br_2 被除去, 振荡开始. 当加入过量的 Act 后, 由于体系中产生的 Br_2 被迅速消耗, 使 $[\text{Br}_2] \sim [\text{Br}^-]$ 不能维持一定浓度范围, 振荡反应即被暂时或永久抑制. 从而证实了丙酮的主要作用是消耗过多的 Br_2



图 6 给出丙酮对丝氨酸体系的影响以示说明.

2.2.4 温度对振荡反应 t_{in} 及 t_p 的影响

升高反应温度可加速振荡反应, 根据阿累尼乌斯公式, 以 $\ln(1/t_{in})$ 或 $\ln(1/t_p) \sim \frac{1}{T}$ 作图, 采用线性回归分析方法, 用计算机处理各体系在 289 ~ 313K 之间的实验数据, 得到各体系诱导期及周期的表观活化能如表 6 (各线相关系数均大于 0.99)

表 6 各振荡反应诱导期及周期的表观活化能 ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)
Table 6 The apparent activation energy of preoscillatory time and period in every oscillating reaction ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)

System	Met	Cys	Trp	Ser	Tyr
E_{in}	27.9	49.5	66.4	44.0	51.1
E_p	76.4	60.7	86.1	60.9	69.6

氨基酸振荡行为的研究对探索生命之奥秘具有重要意义。本文报导的氨基酸- BrO_3^- - Mn^{2+} - H_2SO_4 -Act 体系, 除对酰胺型氨基酸未考察外, 其余 18 种氨基酸作底物时均可产生振荡行为, 这种对氨基酸具有广泛适用性的振荡体系还不多见。期望这种体系能对振荡反应研究有所帮助。

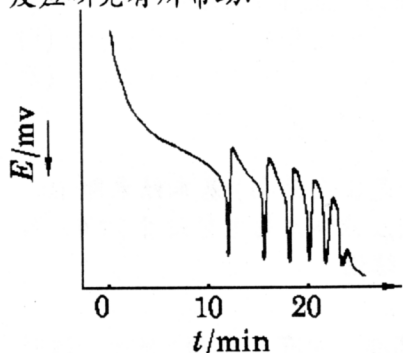


图 1 蛋氨酸体系的典型振荡波形 (走纸速度 $2\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$)

Fig.1 Typical oscillating wave of Met system reaction condition:

$[\text{Met}]_0=0.008\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$;
 $[\text{BrO}_3^-]_0=0.040\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$;
 $[\text{Mn}^{2+}]_0=0.024\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$;
 $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0=2.16\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$;
 $[\text{Act}]_0=0.027\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$

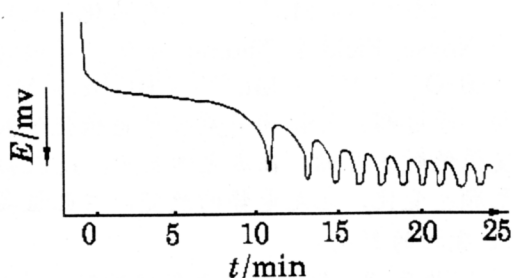


图 2 胱氨酸体系的典型振荡波形 (走纸速度 $5\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$)

Fig.2 Typical oscillating wave of Cys system reaction condition:

$[\text{Cys}]_0=0.005\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$;
 $[\text{BrO}_3^-]_0=0.040\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$;
 $[\text{Mn}^{2+}]_0=0.016\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$;
 $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0=1.58\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$;
 $[\text{Act}]_0=0.054\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$

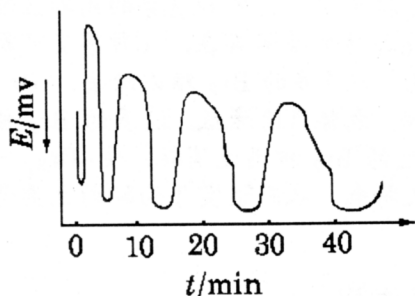


图 3 色氨酸体系的典型振荡波形 (走纸速度 $2\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$)

Fig.3 Typical oscillating wave of Trp system reaction condition:

$[\text{Trp}]_0=0.003\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$;
 $[\text{BrO}_3^-]_0=0.032\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$;
 $[\text{Mn}^{2+}]_0=0.016\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$;
 $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0=1.30\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$;
 $[\text{Act}]_0=1.30\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$

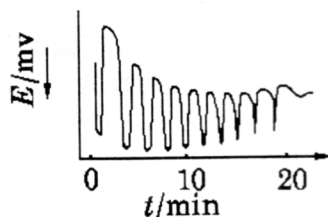


图 4 丝氨酸体系的典型振荡波形 (走纸速度 $2\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$)

Fig.4 Typical oscillating wave of Ser system reaction condition:

$[\text{Ser}]_0=0.011\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$;
 $[\text{BrO}_3^-]_0=0.040\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$;
 $[\text{Mn}^{2+}]_0=0.016\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$;
 $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0=0.72\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$;
 $[\text{Act}]_0=0.054\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$

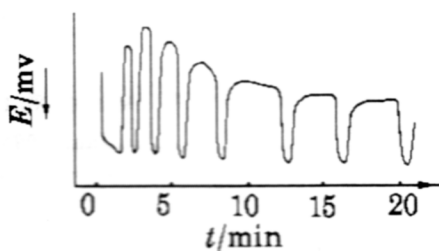


图 5 酪氨酸体系的典型振荡波形 (走纸速度 $2\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$)

Fig.5 Typical oscillating wave of Tyr system

reaction condition:

$[\text{Tyr}]_0 = 6.6 \times 10^{-3} \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$;

$[\text{BrO}_3^-]_0 = 0.040 \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$;

$[\text{Mn}^{2+}]_0 = 0.016 \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$;

$[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 1.44 \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$;

$[\text{Act}]_0 = 0.054 \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$

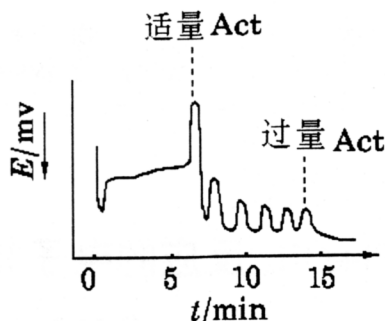


图 6 Act 对 Ser 振荡体系的影响 (走纸速度 $2\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$)

Fig.6 Effect of Act on Ser oscillating system $T=303\text{K}$;

参 考 文 献

- 1 Belousov B P, Sb, Ref. Med. Za (1958), Medgiz Moscow, 1959, 145
- 2 Noyes R M, Field R J, Thompson R C. *J. Am. Chem. Soc.*, 1971, **93**:7316
- 3 李和兴, 许海疆. 化学通报, 1988, 7:30
- 4 李和兴, 许海疆. 物理化学学报, 1988, **4**(5): 554
- 5 李宗孝, 原春兰. 科学通报, 待发表
- 6 原春兰, 李宗孝. 化学通报, 待发表

Study of the Oscillating Reaction in Amino Acid- BrO_3^- - Mn^{2+} - H_2SO_4 -Acetone System

Yuan Chunlan* Li Zongxiao Wan Jianchao

(Department of Chemistry, Baoji College of Arts and Sciences, Baoji 721007)

Abstract This paper, Using potentiometric method, first reports the oscillating behavior of five amino acids (*L*-methionine, *L*-cystine, *L*-tryptophan, *L*-serine, *L*-tyrosine) in a new oscillating system of amino acid- BrO_3^- - Mn^{2+} - H_2SO_4 -acetone. The effect of many factors on oscillation have been investigated. According to Arrhenius equation, the apparent activation energy of the oscillatory induction period and oscillation period of five oscillating systems are obtained within temperature range of $20 \sim 37^\circ\text{C}$.

Keywords: Amino acid- BrO_3^- - Mn^{2+} - H_2SO_4 -Acetone system, Oscillating reaction