

氨基酸- BrO_3^- - Mn^{2+} - H_2SO_4 -丙酮体系振荡反应的 动力学及热力学研究^①

郭亚宁^②

(宝鸡文理学院化学化工系 陕西省宝鸡市高新大道 1 号 721013)

摘 要 分别以亮氨酸(Leu)、精氨酸(Arg)、赖氨酸(Lys)、丙氨酸(Ala)和谷氨酰胺(Gln)等 5 种氨基酸为底物,研究了氨基酸- BrO_3^- - Mn^{2+} - H_2SO_4 -丙酮体系的化学振荡反应。通过所获得的该振荡体系的振荡波形、振荡诱导期 t_{in} 及振荡周期 t_p 数据,估算了动力学参数(诱导期及周期的速率常数 K_{in} 、 K_p 、表观活化能 E_m 、 E_p 及指前因子 A_m 、 A_p),进而依据 Oregonator 模型及不可逆过程热力学理论,获得了 5 种氨基酸在该振荡体系的热力学函数(ΔH_{in} 、 ΔG_m 、 ΔS_{in} 及 ΔH_p 、 ΔG_p 、 ΔS_p)。结果表明,该振荡体系的诱导期和周期的熵变 ΔS_m 和 ΔS_p 均为负值,证明该体系下化学振荡反应是具有耗散结构的非平衡态体系,进一步得到氨基酸振荡过程中能量变化规律以及结构和能量变化规律之间的关系。

关键词 氨基酸; 化学振荡反应; 动力学参数; 热力学函数

中图分类号: O642.4; O657.1

文献标识码: A

文章编号: 1004-8138(2011)03-1438-06

1 引言

化学振荡(Chemical oscillation)是指化学反应体系中某些物理量在时间和空间上的变化行为,也称为化学钟或化学波。化学振荡反应是发生在远离平衡态的实验现象,广泛存在于化学、物理学、生物学等领域^[1,2],是当前引人注目的研究领域^[3,4]。氨基酸参与的振荡反应的研究对探索生物体内广泛存在的振荡现象乃至揭示生命的奥秘具有重要意义^[5,6]。本文研究了 5 种氨基酸(Leu、Arg、Lys、Ala 及 Gln)参与的化学振荡反应。同时,对该振荡体系的动力学参数进行了测定,根据有关热力学理论对其振荡诱导期和振荡周期的热力学函数做了估算。结果表明该振荡体系是具有耗散结构的非平衡态体系。

2 实验部分

2.1 化学试剂

氨基酸(生化试剂,上海史瑞可生物公司); KBrO_3 、 MnSO_4 和丙酮均为分析纯;其他试剂均为化学纯;实验中所有溶液均为水溶液。实验用水为二次蒸馏水。

2.2 实验仪器

PXS-215 型离子计(上海怡珠电气有限公司);CHI660D 型电化学分析仪(上海辰华仪器有限公司);213 型铂电极(上海越磁电子科技有限公司);217 型饱和甘汞电极(上海越磁电子科技有限公司)。

① 陕西省植物化学重点实验室项目(No. 2010JS069)

② 联系人,电话:(0917)3566589;手机:(0)13991578106;E-mail:ggyn1997@163.com

作者简介:郭亚宁(1977—),女,陕西省宝鸡市人,讲师,硕士,主要从事化学振荡反应方面的研究工作。

收稿日期:2010-09-27;接受日期:2010-11-01

2.3 实验方法

配制 $1.0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 H_2SO_4 储备液, 用此储备液配制 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 KBrO_3 、 $0.4\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的氨基酸溶液。

振荡反应在带有恒温夹套和磁力搅拌的玻璃反应器中进行 温度控制在 $(303\pm0.3)\text{K}$, 溶液总体积 50mL 。依次加入氨基酸、 H_2O 、 H_2SO_4 、 MnSO_4 和 丙酮, 在不断搅拌下最后加入已恒温的 KBrO_3 溶液。以加入一半时计时, 用 213 型铂电极为指示电极, 217 型双液接 SCE 作参比电极, 采用 CHI660D 型电化学分析仪记录体系的电位变化。每个振荡体系中反应物的振荡浓度范围如表 1 所示。

表 1 振荡体系中反应物的起始浓度 ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)

体系	[氨基酸] ₀	[BrO ₃ ⁻] ₀	[Mn ²⁺] ₀	[H ₂ SO ₄] ₀	[丙酮] ₀
Leu	0.080	0.040	0.58	0.016	0.054
Ala	0.080	0.040	0.58	0.016	0.054
Arg	0.040	0.040	0.58	0.024	0.080
Lys	0.080	0.040	0.58	0.016	0.054
Gln	0.040	0.040	0.58	0.024	0.108

3 结果及讨论

3.1 实验结果

分别以 5 种氨基酸为底物, 采用上述方法, 通过改变振荡体系中各组分的浓度, 寻找重现性较好且能反映其特点的振荡图谱。经过大量实验, 获得 5 种氨基酸- BrO_3^- - Mn^{2+} - H_2SO_4 -丙酮体系振荡波形, 如图 1—5 所示。

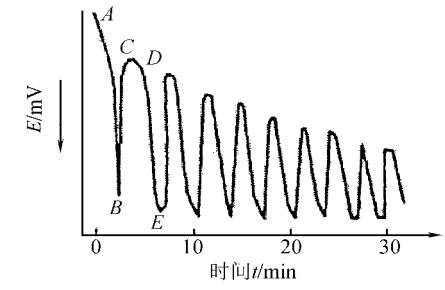


图 1 Gln 振荡体系的波形图

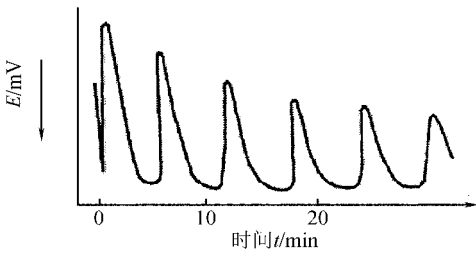


图 2 Arg 振荡体系的波形图

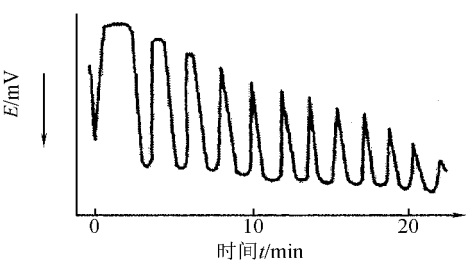


图 3 Lys 振荡体系的波形图

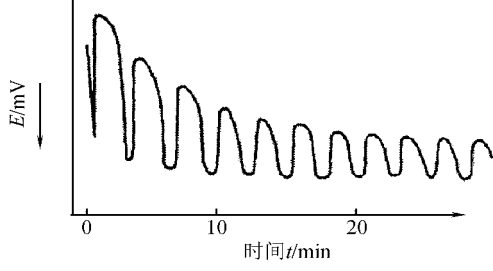


图 4 Ala 振荡体系的波形图

一般来说, 振荡反应被划分为 4 个时期(图 1)^[7-9] (1) AB 段曲线: Br_2 快速增加或者振荡诱导期。(2) BC 段曲线: Br_2 快速消耗期或者能量积累期。(3) CD 段曲线: 能量平衡期。(4) DE 段曲线: 能量和 Br_2 的消耗期。通过上面的 4 个时期, 体系开始振荡反应, 这是氨基酸为底物的振荡反应的

统一特征。从上图可以看出,该振荡体系有一定的诱导期,说明溴的积累需要一定时间,经此诱导期振荡反应开始,振荡持续一段时间,随后振幅迅速减小,呈阻尼振荡形式。每个振荡体系的 $E-t$ 分布曲线都表明了一个显著特征,不同的氨基酸对振荡反应速率、振荡周期和振幅都有不同影响。

若每次控制体系中 4 种物质的浓度不变,就能分别得到发生化学振荡时的氨基酸、溴酸钾、硫酸锰、丙酮以及硫酸的浓度范围(如表 1)。

初始数据(振荡诱导期 t_{in} 和振荡期 t_p)可通过图 1—5 获得。再通过阿伦尼乌斯方程获得动力学参数如表面活化能(E_{in}, E_p)、指前因子(A_{in}, A_p)和 $30 \pm 0.3^\circ\text{C}$ 时反应速率常数(30°C 的 K_{in}, K_p),如表 2 所示。根据 Oregonator 模式, t_{in} 、 t_p 的值与振荡反应的绝对温度 T 的关系可用阿伦尼乌斯方程表示,如表 3 所示。

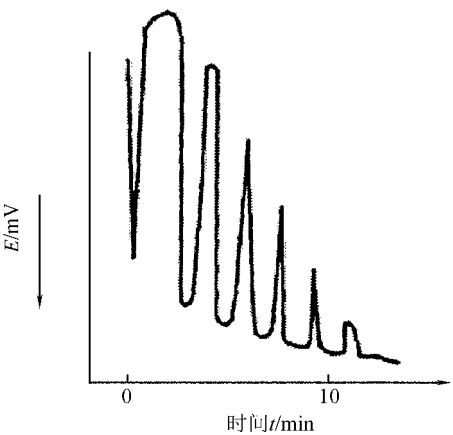


图 5 Leu 振荡体系的波形图

表 2 5 种氨基酸诱导期/振荡期的动力学参数(30)

体系	t_{in} (s)	E_{in} (kJ/mol)	A_{in} (s^{-1})	$K_{in}, 30^\circ\text{C}$ (s^{-1})	t_p (s)	E_p (kJ/mol)	A_p (s^{-1})	$K_p, 30^\circ\text{C}$ (s^{-1})
Ala	157.6	53.19	$10^{7.27}$	$10^{-1.90}$	137.0	66.56	$10^{9.72}$	$10^{-1.75}$
Leu	347.2	53.26	$10^{6.95}$	$10^{-2.20}$	247.0	57.53	$10^{7.94}$	$10^{-2.03}$
Arg	292.9	54.71	$10^{7.33}$	$10^{-2.19}$	313.6	51.38	$10^{6.69}$	$10^{-2.19}$
Lys	25.0	46.81	$10^{6.93}$	$10^{-2.09}$	242.3	58.03	$10^{9.72}$	$10^{-2.09}$
Gln	320.5	63.14	$10^{8.92}$	$10^{-1.90}$	254.7	54.29	$10^{7.40}$	$10^{-1.91}$

表 3 5 种氨基酸振荡体系的阿伦尼乌斯方程

体系	阿伦尼乌斯方程	相关系数
Leu	$\ln t_{in} = -16.00 + 53.26/RT$	$r_{in} = 0.9981$
	$\ln t_p = -18.29 + 57.53/RT$	$r_p = 0.9989$
Arg	$\ln t_{in} = -16.88 + 54.71/RT$	$r_{in} = 0.9949$
	$\ln t_p = -15.40 + 51.38/RT$	$r_p = 0.9935$
Lys	$\ln t_{in} = -15.95 + 46.81/RT$	$r_{in} = 0.9944$
	$\ln t_p = -18.23 + 58.03/RT$	$r_p = 0.9996$
Ala	$\ln t_{in} = -16.73 + 53.19/RT$	$r_{in} = 0.9996$
	$\ln t_p = -23.38 + 66.56/RT$	$r_p = 0.9991$
Gln	$\ln t_{in} = -20.54 + 63.14/RT$	$r_{in} = 0.9975$
	$\ln t_p = -17.04 + 54.29/RT$	$r_p = 0.9954$

从表 2 可以看出 E_{in} 和 E_p 的值非常低。这表明在 30°C 时振荡反应容易发生。随着反应温度的升高, t_{in} 和 t_p 的值逐渐减小。在已研究的 5 种体系中, t_p 和 K_p 的值按以下顺序减小: t_p : Arg> Gln> Leu> Lys> Ala; K_p : Ala> Gln> Leu> Lys> Arg。

3.2 热力学研究

根据热力学公式: $\Delta G_{in} = RT \ln[RT/(Nh \times k_{in})]$ (N 为阿伏伽德罗常数, h 为布朗克常数); $\Delta H_{in} = E_{in} - RT$; $\Delta S_{in} = (\Delta H_{in} - \Delta G_{in})/T$ 。

分别得到 5 种氨基酸振荡体系在诱导期和振荡期的 ΔH 、 ΔG 和 ΔS 。如表 4 所示。

表 4 5 种氨基酸诱导期/振荡期的 ΔH 、 ΔG 、 ΔS 值

体系	T (K)	ΔH_{in} ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$)	ΔG_{in} ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$)	ΔS_{in} ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)	ΔH_p ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$)	ΔG_p ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$)	ΔS_p ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)
Leu	292.25	50830.2335	85905.81	-120.019	55100.2335	84634.11	-101.0569
Ala	293.45	50750.2567	84176.86	-113.909	64120.2567	83786.52	-67.0174
Arg	293.55	52269.4253	85373.56	-112.772	48939.4253	85642.46	-125.0316
Lys	294.45	44361.9427	79829.33	-120.453	55581.9427	85468.51	-101.4996
Gln	289.15	60736.0069	84506.93	-82.2097	51886.0069	84069.86	-111.3050

3. 3 讨论

3. 3. 1 定温过程的热力学

氨基酸的振荡反应是在敞开体系下完成的, 在等温等压等容条件下 $\Delta H = \Delta U$, 因此可以根据振荡反应的焓变来研究其能量变化。从 5 种氨基酸的 ΔH 值可以看出, 随着温度的升高, 振荡反应的 ΔH 值逐渐减小, 过程中的能量变化减小, 在实验温度范围内, 对于 Arg、Gln 体系: $\Delta H_{in} > \Delta H_p$, 对于 Lys、Leu、Ala 体系: $\Delta H_{in} < \Delta H_p$ 。

随着温度的升高, 5 种氨基酸振荡反应的 ΔG 值逐渐增大。在实验温度范围内, 对于 Ala、Leu 体系: $\Delta G_{in} > \Delta G_p$; 对于 Lys、Arg 体系: $\Delta G_{in} < \Delta G_p$; 对于 Gln 体系: ΔG_{in} 和 ΔG_p 的变化发生交叉。

经过计算各体系在 20—40℃ 范围内振荡反应的 ΔS 均为负值, 即体系的熵值逐渐减小, 混乱度减小。证实了氨基酸参与的化学振荡反应过程是从无序向有序过渡。

3. 3. 2 振荡反应的能量变化与结构的关系

表 5 5 种氨基酸的结构式

体系	结构式	活性基团或 R 基	数目
Ala	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\alpha\text{-NH}_2$, $-\text{CH}_3$	1
Leu	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CHCH}_2\text{CH}-\text{C}-\text{OH} \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{NH}_2 \end{array}$	$\alpha\text{-NH}_2$, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	1
Arg	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHC}-\text{NH}_2 \\ \\ \text{COOH} \end{array}$	$\alpha\text{-NH}_2$, δ -胍基	2
Lys	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2 \\ \\ \text{COOH} \end{array}$	$\alpha\text{-NH}_2$, $\epsilon\text{-NH}_2$	2
Gln	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}-\text{NH}_2 \\ \\ \text{COOH} \end{array}$	$\alpha\text{-NH}_2$, γ -酰胺基	2

如表 5 所示, 由于氨基酸结构不同存在活性不同的活性基团^[10, 11], 它们是分子结构中的 $-\text{NH}_2$, $-\text{胍基}$, $-\text{SH}$, $-\text{OH}$ 以及杂环氨基酸中某些具有活性的氮, 使其振荡反应能量变化不同。在实验温度范围内, 5 种氨基酸的 H-T 图如图 6—9 所示, 分别用斜率 K_{in} , K_p 表示升高单位温度时振荡反应的焓变值, 如表 6 所示。

K_{in} : Ala > Leu, K_p : Ala > Leu。说明当氨基酸的结构式中的 R 基为烷基且烷烃基结构越简单, 则氨基酸振荡反应无论在诱导期, 还是在振荡期的能量变化程度增大。

K_{in} : Gln > Lys > Arg, γ -酰胺基使诱导期能量变化程度比 $\epsilon\text{-NH}_2$, δ -胍基大。

K_p : Lys> Arg> Gln, $\epsilon\text{-NH}_2$ 使振荡期能量变化程度比 γ -酰胺基, δ -胍基大。

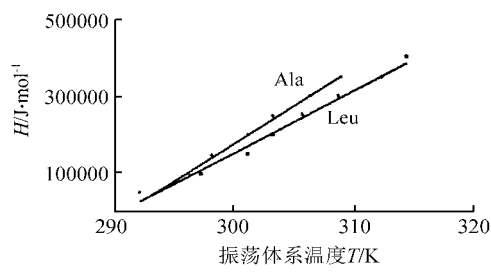


图 6 Leu、Ala 体系诱导期的 $H-T$ 图

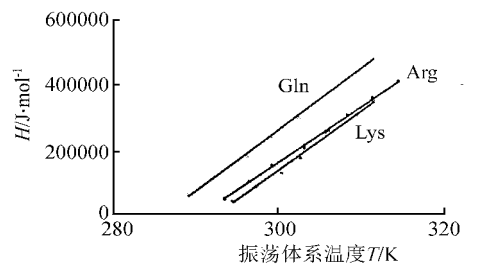


图 7 Arg、Lys、Gln 体系诱导期的 $H-T$ 图

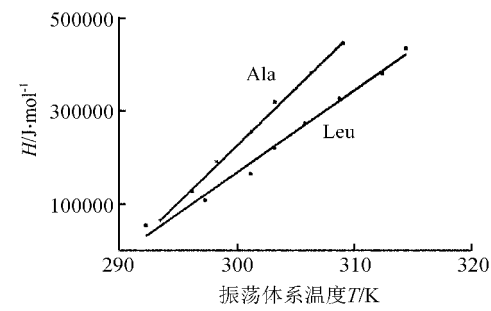


图 8 Leu、Ala 体系振荡期的 $H-T$ 图

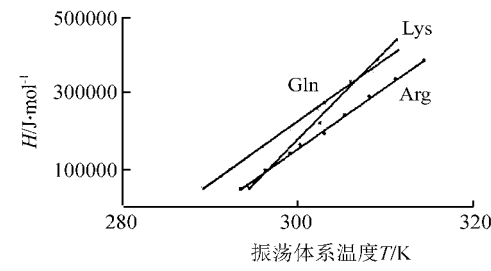


图 9 Arg、Lys、Gln 体系振荡期的 $H-T$ 图

表 6 5 种氨基酸的 $H-T$ 图直线斜率

	Ala	Leu	Arg	Lys	Gln
K_{in}	19829	16554	17573	18731	19251
K_p	25061	17948	16451	23477	16441

3. 3. 3 振荡反应的可能性与结构的关系

ΔG 可以判别自发变化的方向, 经过计算 5 种氨基酸的 ΔG 均大于零。即振荡反应不会自动发生。如果外界予以帮助, 输入电功, 则可使振荡反应发生。从其 ΔG 值可以明显看出:

ΔG_{in} : Ala< Leu, ΔG_p : Ala< Leu。说明反应无论在诱导期, 还是在振荡期进行的难易程度: Ala< Leu, 即 Leu 比 Ala 反应更困难。

ΔG_{in} : Arg> Gln> Lys, ΔG_p : Arg> Lys> Gln, 说明反应无论在诱导期, 还是在振荡期, 氨基酸分子结构中 δ -胍基较 γ -酰胺基、 $\epsilon\text{-NH}_2$ 易发生反应。

3. 3. 4 振荡反应中的 ΔS

由表 4 可见, 反应体系在 20—40℃ 范围内每种氨基酸振荡反应的 ΔS 均为负值, 且体系的熵值随温度升高逐渐减小。说明振荡反应是一个非平衡体系, ΔS 必然减小。研究得出的结论对非平衡态的研究具有重要意义。

参考文献

[1] Prieto R J, Silva M, Bendito D P. Approaching the Use of Oscillating Reactions for Analytical Monitoring[J]. *Analyst*, 1998, **123** (2): 1R—8R.
[2] Mueller S C, Kai S, Ross J. Periodic Precipitation Patterns in the Presence of Concentration Gradients. 2. Dependence on Ion Product and Concentration Difference[J]. *J. Phys. Chem.*, 1982, **86** (20): 4078—4087.
[3] 刘君利. 化学振荡反应的研究进展[J]. 化学通报, 1987, **50** (11): 1—2.

- [4] 原春兰, 李宗孝. 四氮杂大环配合物催化的甘氨酸振荡体系的非线性动力学及热力学研究[J]. 无机化学学报, 2010, **26**(7): 1230—1234.
- [5] 原春兰, 李宗, 王建国. 氨基酸- KBrO_3 - MnSO_4 - H_2SO_4 -丙酮体系的振荡反应[J]. 物理化学学报, 1994, **10**(1): 87—91.
- [6] 李宗孝, 原春兰. 七种氨基酸振荡反应的研究[J]. 科学通报, 1993, **38**(2): 191.
- [7] 安从俊, 庄林, 刘义等. 乳酸-丙酮- BrO_3^- - Mn^{2+} - H_2SO_4 化学振荡体系动力学研究[J]. 化学学报, 1997, **45**(3): 35—37.
- [8] 安从俊, 甘南琴, 刘义等. DL-苹果酸-丙酮- BrO_3^- - Mn^{2+} - H_2SO_4 化学振荡反应诱导期的新特征及其动力学研究[J]. 化学学报, 1998, **56**(10): 973—978.
- [9] 李同树, 张义学, 伍育忠等. 氨基酸对 Belousov-Zhabotinskii 反应的影响[J]. 有机化学, 1988, **56**(2): 35—37.
- [10] 原春兰, 李宗孝. 振荡化学[M]. 西安: 陕西师范大学出版社, 2000. 72—90.
- [11] 原春兰, 李宗孝. 氨基酸化学振荡反应活性中心的研究[J]. 物理化学学报, 1996, **12**(11): 1045—1053.

Kinetic and Thermodynamic Study on Oscillating Reaction in Amino Acid- BrO_3^- - Mn^{2+} - H_2SO_4 -Acetone System

GUO Ya-Ning

(Department of Chemistry and Chemical Engineering, Baoji University of Arts & Sciences, Baoji, Shaanxi 721013, P. R. China)

Abstract A series of chemical oscillating reactions of amino acid- BrO_3^- - Mn^{2+} - H_2SO_4 -acetone system were studied with five amino acids (Leu, Arg, Lys, Ala, Gln) as organic substrates, respectively. The kinetic parameters (including induction period, periodic speed constant K_{in} , K_p , the apparent activation energy E_{in} , E_p , pre-exponential constant A_{in} , A_p) were estimated by available data for the oscillating wave, the oscillatory induction period t_{in} and oscillation period t_p . And then based on the Oregonator model and the theory of irreversible process, the thermodynamic functions (ΔH_{in} , ΔG_{in} , ΔS_{in} and ΔH_p , ΔG_p , ΔS_p) of the oscillating system were obtained. The entropy change ΔS_{in} and ΔS_p in induction period and period of the oscillating systems were negative, that proved the oscillating reactions had non-equilibrium systems of dissipative structure in the system. Furthermore, energy change distribution in oscillating process of amino acids as well as the relationship of energy variation and structure of amino acids were also be obtained.

Key words Amino Acids; Chemical Oscillating Reaction; Kinetic Parameters; Thermodynamic Function

如何上网查阅核心期刊发表的论文

(你的论文在发表之后两个月左右, 上网才能检索到)

1. 在浏览器的地址栏上输入“核心期刊”。当出现菜单后, 点击“核心期刊目录”, 再点击“中文核心期刊要目总览(2008版)”, 即可查阅各学科的“核心期刊”。若要查阅《光谱实验室》, 请查第4编: 自然科学, 再查0607—化学/晶体学, 第21号即是。

也可以在浏览器的地址栏上输入 www.google.cn 或 www.baidu.com, 再输入“核心期刊”后, 点击“中文核心期刊要目总览(2008版)”, 即可查阅各学科的“核心期刊”。

2. 上中国期刊网, 点击“核心期刊导航”。

1) 在浏览器上输入 www.cnki.net 然后回车, 进入中国知网(即中国期刊网)首页。

2) 找到“学术文献总库特色导航”, 点击“期刊大全(9268种)”, 进入“中国学术文献网络出版总库”。

3) 点击左侧“核心期刊导航”, 首页出现后, 找到“第四编自然科学(351种期刊)”, 即可查阅自然科学各学科的“核心期刊”。若要查阅《光谱实验室》, 请点击“化学/晶体学类”, 出现期刊的“图形方式”(即期刊的封面)后, 在第1页的第3排左起第2图即为《光谱实验室》。点击《光谱实验室》即可查阅有关内容。