

# 组氨酸和碘代组氨酸钴氧合作用的 循环伏安研究

张翼, 王吉德\*, 岳凡, 张校刚, 宋启军

(新疆大学化学系, 乌鲁木齐 830046)

**摘要:** 本文利用循环伏安法研究了组氨酸钴和碘代组氨酸钴配合物在不同条件下的氧合过程, 通过与光度法和电位滴定法的研究比较, 探讨了以循环伏安法研究这两种配合物的氧合过程的可行性.

**关键词:** 氧合作用, 循环伏安法, 组氨酸, 碘代组氨酸, 钴

**中图分类号:** O646

**文献标识码:** A

氧载体是一类能可逆吸收分子氧的金属配合物<sup>[1]</sup>, 在用于研究模拟天然氧载体和贮氧材料等方面, 具有重要的理论和应用价值. 组氨酸钴(HIS-Co)<sup>[2,3]</sup>和碘代组氨酸钴(MIH-Co)<sup>[3]</sup>配合物是在水溶液中有较好的吸-脱氧性能的氧载体, 其中 HIS-Co 配合物的结构及吸-脱氧的机理已有文献<sup>[4]</sup>介绍, 但利用循环伏安法研究其吸-脱氧的过程则尚未见报道, 氧载体在不同条件下与 O<sub>2</sub> 作用时, 配合物中心原子的氧化还原电位或电流将会发生改变, 应用循环伏安法检测这些变化, 可对氧载体的氧合过程进行研究. 作者在首次报道了 MIH-Co 的氧合作用后<sup>[3]</sup>, 于本文应用循环伏安法对 MIH-Co 和 HIS-Co 在不同条件下与 O<sub>2</sub> 作用的过程进行了研究, 并通过与光度法和电位法的研究进行比较, 探讨采用循环伏安法研究这两种配合物氧合过程的可行性.

## 1 实验部分

### 1.1 实验仪器及药品

组氨酸(HIS), Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, AR 市售, 碘代组氨酸(MIH)按照文献<sup>[5]</sup>的方法合成. 配合物组氨酸钴(HIS-Co)和碘代组氨酸钴(MIH-Co)溶液按中心离子 Co 与配体(以 L 表示)之比为 1 2 配成 0.01 mol/dm<sup>3</sup> 水溶液, 调 pH 值分别至 5.5, 8.0 及 13.0 左右.

循环伏安测试采用 CHI 660 电化学工作站及其相应软件(美国 CH 公司), Digital-486DX2/66 微机控制. 电化学测试采用的电极体系为: 工作电极为美国 EG&G 公司 M636 旋

收稿日期: 1999-03-19, 修订日期: 1999-05-06

\* 通讯联系人

基金项目: 国家自然科学基金资助课题(29461003)

转环盘电极之铂盘电极(盘面积  $0.34 \text{ cm}^2$ ),大面积铂片作对电极,参比电极选用上海产 217 型饱和甘汞电极.测试前,铂盘工作电极用 600 # 金相砂纸打磨至光亮,乙醇—蒸馏水冲洗,晾干.测试时,分别在  $\text{O}_2$  及  $\text{N}_2$  气氛中以  $0.01 \text{ V/s}$  (如有变化另行标注)的扫速下作循环伏安曲线.

## 2 结果与讨论

### 2.1 测试电位范围的选取

MIH-Co 和 HIS-Co 溶液在 pH 小于 5.5 时,配体以酸  $\text{H}_n\text{L}$  ( $n=1,2,3$ ) 的形式存在,  $\text{Co}^{2+}$  以离子形式存在,此时无配合物产生.在  $\text{N}_2$  和  $\text{O}_2$  气氛下于  $-0.8$  至  $+0.8 \text{ V}$  之间进行伏安扫描, CV 曲线无任何氧化还原峰,故可在此电位区间进行配合物氧合作用的研究.

### 2.2 $\text{N}_2$ 和 $\text{O}_2$ 气氛下的循环伏安研究

HIS-Co 及 MIH-Co 在 pH 值大于 6.5 后能够不同程度地发生配位反应进而吸收  $\text{O}_2$ ,并表现出较好的可逆性,经反复多次充  $\text{N}_2$  使配合物脱氧,再通  $\text{O}_2$  使其载氧后,循环伏安曲线峰高及峰位没有明显的变化,说明在测定时间内,吸氧的容量及可逆性无明显衰减. pH 大于 11 以后,吸收  $\text{O}_2$  比较容易,但脱  $\text{O}_2$  过程相对循环扫描速度显得较长(重量法及光度法显示),在相同条件下,充  $\text{O}_2$  至饱和与充  $\text{N}_2$  完全脱  $\text{O}_2$  所需时间之比小于  $1/3^{[6]}$ . 由于碘在咪唑环上的取代,使 MIH 有四级质子化常数  $K_H$ ,而 HIS 只有三级质子化反应<sup>[7]</sup>因此,配合物除以  $\text{CoL}_2$  存在外,MIH 更易以  $\text{CoH}_{-1}\text{L}_2$  或  $\text{CoH}_2\text{L}_2$  存在,本文将研究体系的 pH 值定为 8.0,此时配合物主要以  $\text{CoL}_2$  存在,并以此 pH 值作通  $\text{N}_2$  和通  $\text{O}_2$  条件下的循环伏安测试,图 1 是在  $\text{N}_2$  气氛下的 CV 曲线,图 2 是在将  $\text{N}_2$  换成  $\text{O}_2$  后的曲线,图 3 是在  $\text{O}_2$  气氛下的曲线.

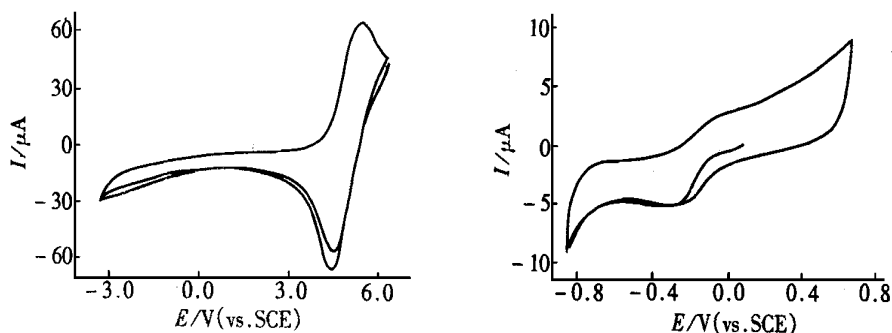


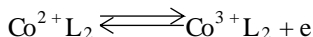
图 1  $\text{N}_2$  气氛保护下 MIH-Co 及 HIS-Co 的循环伏安曲线

Fig. 1 CV curves of MIH-Co and HIS-Co in the nitrogen atmosphere

a) MIH-Co ( $0.01 \text{ mol/dm}^3$ )

b) HIS-Co ( $0.01 \text{ mol/dm}^3$ ),  $v = 10 \text{ mV/s}$

图 1a 中的峰反应可视为配合物的单电子可逆氧化还原反应:



(1)

其氧化峰与还原峰之间的峰位差  $h_p$  约等于  $60 \text{ mV}$

图 1b 也反映了一种单电子氧化还原反应,不过 HIS-Co 的氧化还原反应比 MIH-Co 慢得多,相应的氧化/还原峰都出现一定程度的滞后,峰位差  $\Delta E_p$  增大到 200 mV.

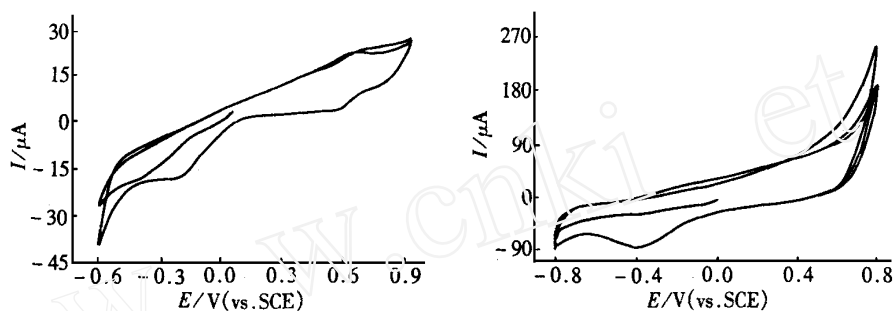


图 2 初通氧时 MIH-Co 及 HIS-Co 的循环伏安曲线

Fig. 2 The CV curves of MIH-Co and HIS-Co at the change of bubbling from  $N_2$  to  $O_2$

a) MIH-Co ( $0.01 \text{ mol/dm}^3$ )

b) HIS-Co ( $0.01 \text{ mol/dm}^3$ ),  $\nu = 10 \text{ mV/s}$

图 2a 中除保留了 0.4 V 左右的那对配合物氧化还原峰,还在 -0.2 V 出现了一个还原峰,此还原峰对应于反应:  $2\text{CoL}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{L}_2\text{Co-O}_2\text{-CoL}_2$  产物的电化学还原. 说明在此条件下配位及氧合反应的产物同时存在,这与电位滴定法及光度法的结果一致<sup>[3]</sup>. 为了测出反应的中间产物,适当提高扫描,致使还原峰负移(见图 2b). 但在正常(慢)扫描下,其还原峰位与图 1 大致相等,只在 -0.4 V 左右出现了一个单独的还原峰,由于 HIS-Co 氧合常数 ( $K_{O_2} = 2.51 \times 10^5$ ),大于 MIH-Co 的氧合常数 ( $K_{O_2} = 4.47 \times 10^4$ )<sup>[3]</sup>, HIS-Co 的氧合反应在较低的 pH 下即能够发生,而且反应也进行较快,因此图 2b 中只出现了氧合配合物的电化学还原峰,而没有显示配合物  $\text{CoL}_2$  的氧化还原峰.

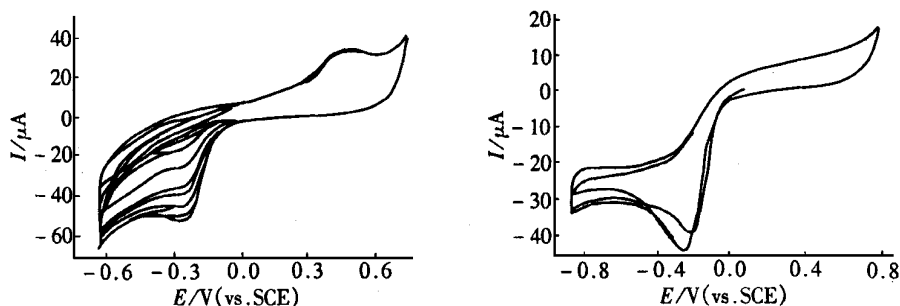


图 3 氧气氛下 MIH-Co 及 HIS-Co 的循环伏安曲线

Fig. 3 CV curves of MIH-Co and HIS-Co in the oxygen atmosphere

a) MIH-Co ( $0.01 \text{ mol/dm}^3$ )

b) HIS-Co ( $0.01 \text{ mol/dm}^3$ ),  $\nu = 10 \text{ mV/s}$

图 3a 与图 3b 都只能在 -0.2 V 附近看到单独的还原峰,分别对应于各自的不可逆电还

原反应,但从多次扫描的结果来看,其还原峰的高度并不降低,可能是这些单独的还原峰都有一个相应的“快速”的化学氧化过程与之匹配,类似电化学中通常所说的 CE<sup>[8]</sup>机理,即:

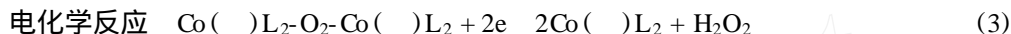
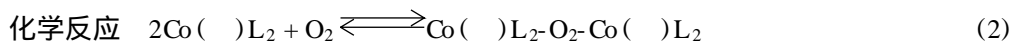
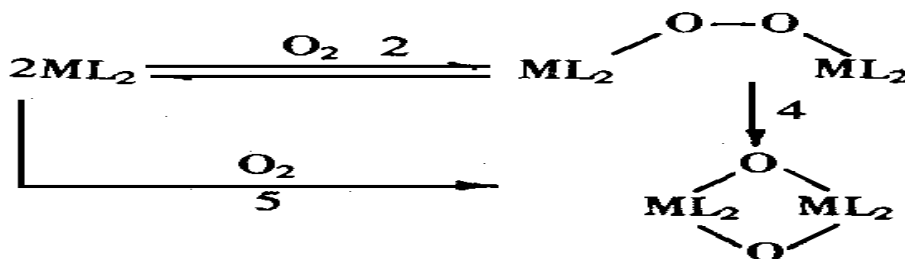


图 3a 中 0.6 V 左右的氧化峰是由于碘代组氨酸合钴上的氧化引起的. 图 3b 中无此峰.

## 2.3 老化后的循环伏安曲线

配合物 CoL<sub>2</sub> 同 O<sub>2</sub> 的作用通常有三个过程,



如上,反应(2)为可逆氧合过程,(4)为老化反应,(5)为二聚氧化反应,乙二胺-Co 配合物与氧作用,室温下在水溶液中按反应(5)进行,故相应的氧合反应在此时无可逆性可言<sup>[7]</sup>,而 HIS-Co T 和 MIH-Co 配合物则按(2),(4)式反应并逐渐失去载氧的可逆性,起始配合物是黄色的,吸氧后的氧合配合物呈棕红色,老化后配合物变为橙色,老化前后的化合物的形态各不相同,因此可用 CV 法测定这些体系失活前后的 CV 曲线,探讨其老化过程.当 pH > 11 之后,氧合反应比较完全,且易老化,失去可逆-脱氧的性能,为此将体系的 pH 调为 13 并于氧气氛下放置 24 小时后,在配合物失去吸氧能力后,测定其 CV 曲线(图 4),由曲线可知,此时配合物的电化学氧化反应出现了相应的氧化还原峰,已不再是 CE 机理.

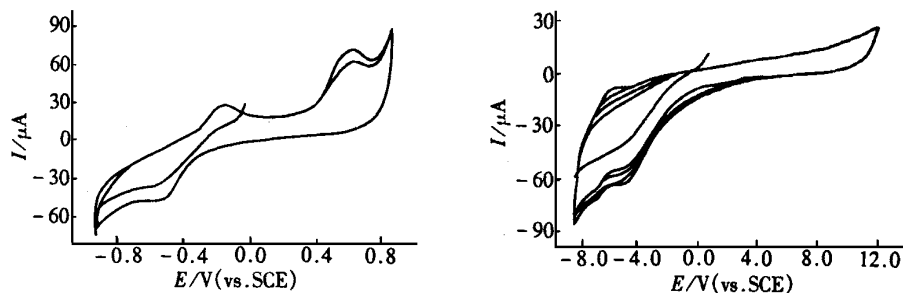


图 4 老化后 MIH-Co 及 HIS-Co 的循环伏安曲线

Fig. 4 The CV curves of aged MIH-Co and HIS-Co

a) MIH-Co (0.01 mol/dm<sup>3</sup>)

b) HIS-Co (0.01 mol/dm<sup>3</sup>),  $\nu = 10 \text{ mV/s}$

图 4a 中如不计及 0.6 V 左右对应于  $\text{MIH-Co}$  中的氧化峰,则配合物  $\text{CoL}$  只有一对氧化还原峰,该图的电还原反应可按式进行:

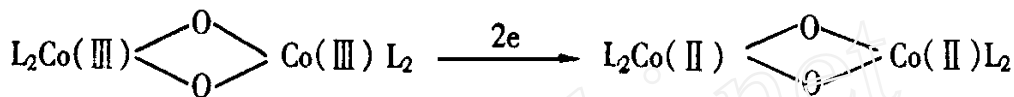
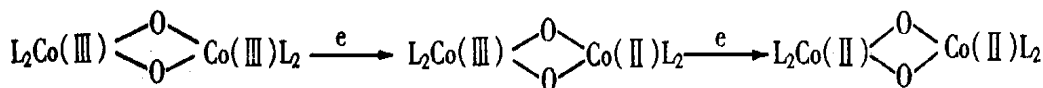


图 4b 的反应比较复杂,包含两个单电子还原峰,经多次循环后,第 2 步还原开始出现相应的氧化峰,两个还原峰可能代表着以下反应:



相应的氧化过程可能为  $\text{Co( )L}_2\text{-O}_2\text{-Co( )L}_2$  先通过空气氧化至  $\text{Co( )L}_2\text{-O}_2\text{-Co( )L}_2$ ,或先通过电化学氧化变成  $\text{Co( )L}_2\text{-O}_2\text{-Co( )L}_2$ ,再由一个快速的化学化应迅速变成  $\text{Co( )L}_2\text{-O}_2\text{-Co( )L}_2$  而完成整个过程.

## Study on Oxygenation of Histidine-Cobalt and Monoiodohistidine-Cobalt complexes by Cyclic Voltammtry

ZHANG Yi, WANG Ji-de\*, YUE Fan, ZHANG Xiao-gang, SONG Qi-jun

(Chem. Dept. of XinJiang Univ., Urumuqi 830046, china)

**Abstract:** The oxygenation of Histidine-Co and Monoiodohistidine-Co complexes were studied by cyclic voltammtry under certain conditions, The possibility of studing the oxygenation processes by cyclic voltammtry method was proposed and discussed in comparison with the results of potentiometry and spectrophotometry.

**Key words:** Oxygenation, CV method, Histidine, Monoiodohistidine, Cobalt

### References:

- [1] Niederhoffer E C, Timmons J H, Martell A E et al. Thermodynamics of Oxygen Binding In Natural and Synthetic Dioxygen Complexes[J]. Chem. Rev., 1984, 84: 137.

- [2] Burk D J, Hearn A, Schade. Reversible Complexes of Cobalt, Histidine, and Oxygen Gas[J]. J. Biol. Chem., 1946, 165:723.
- [3] Wang Jide, Collange E, Aymes D J et al. Propriétés physico-chimiques des iodo-histidines. I. Etude protomérique, oxymérique et spectrophotométrique de l'oxygénation de leurs complexes du Co(II)[J]. Bull. Soc. Chim. Fr., 1994, 131:37~44.
- [4] Sano Y, Tanabe H. Oxygen-Carrying Co(II)-Histidine Complexes[J]. J. Inorg. Nucl. Chem., 1963, 25:11~15.
- [5] 王吉德, 张正方, 刘瑞泉等. 碘代组氨酸合成方法的改进[J]. 化学试剂, 1996, 18:184
- [6] 王吉德, 张翼, 宋启军等. 组氨酸, 碘代组氨酸-Co(II)配合物氧合作用的研究中. 中国化学学会第三届配位化学会议论文集[C]. 西安:1997, B-95.
- [7] Wang Jide, Collange E, Aymes D. Propriétés physico-chimiques des iodo-histidines. I. Etude protomérique de la complexation des cations métalliques Cu(II), Co(II), Ni(II), Cd(II), Zn(II) par la mono-et la diiodohistidine[J]. Bull. Soc. Chim. Fr., 1994, 131:30~36.
- [8] 巴德 A J, 福克纳 L R 著, 谷林英等译. 电化学方法原理及应用[M]. 北京:化学工业出版社, 1988:520.