

# 铬-氨基酸-烟酸混配络合物的 XAFS 研究\*

胡蓉 刘静 买买提依明 胡天斗 谢亚宁  
丰伟悦 柴之芳 吴自玉<sup>1)</sup>  
(中国科学院高能物理研究所 北京 100039)

**摘要** Cr(III) 能与甘氨酸, 谷氨酸, 半胱氨酸等氨基酸及烟酸形成混配络合物, 其中 Cr(III) 是动物和人体内必不可少的微量元素. 本实验所涉及到的样品是一系列用人工方法合成的 Cr(III) - 氨基酸(甘氨酸、谷氨酸和半胱氨酸) - 烟酸混配络合物的混合物, 并用 EXAFS(广延 X 射线吸收精细结构)方法研究这些混配络合物中 Cr 原子的近邻结构特征. 通过拟合样品的 RDF(径向结构函数)中的第一配位峰, 本文定量分析了各个样品的第一配位结构信息.

**关键词** EXAFS Cr(III) - 氨基酸 - 烟酸混配络合物

## 1 引言

自 Schwarz 和 Mertz 首次观察到铬在糖代谢中的作用, 并从啤酒酵母中分离出含有三价铬配合物的活性成分以来, 各国科学家对含有铬生物活性物质的功能及其结构进行了大量的研究. 在对啤酒酵母含铬组分的分析研究基础上, 有人利用铬、氨基酸、烟酸人工合成了铬的复合物, 发现铬与氨基酸、谷氨酸、半胱氨酸和烟酸的混合产物具有一定的类似于天然存在的含铬化合物的生物活性, 能够增加酵母中二氧化碳的产率<sup>[1-5]</sup>. 因此, 弄清这种铬-氨基酸-烟酸混配络合物中铬的近邻结构尤其重要, 但是, 至今为止, 对于这方面的研究成果报道比较少.

X 射线吸收精细结构谱学(XAFS)是 20 世纪 70 年代发展起来研究特定原子近邻结构最有效的方法. XAFS 研究对象可以是晶体、非晶体(包括准晶)、液态、气态以及原子团簇. 因而它被广泛用于材料科学、生命科学、环境科学和凝聚态物理等领域. 本文主要采用 EXAFS 方法对这种铬-氨基酸-烟酸混配络合物中铬原子近邻结构特征进行了研究, 这对于深入探究铬在生物体内的机能与其微观结构之间的关系是非常有意义的<sup>[6-13]</sup>.

## 2 实验

### 2.1 样品制备

本实验研究的样品主要使用了 5 种不同的试剂: 50% 乙酸铬( $\text{Cr}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ )、L-甘氨酸(L-Glycine, 简称 Gly), L-谷氨酸(L-Glutamic Acid, 简称 Glu), L-半胱氨酸(L-Cysteine, 简称 Cys) 和烟酸(Nicotinic Acid, 简称 NA). 将乙酸铬、氨基酸及烟酸的贮备溶液按照表 1 所示的摩尔比加入 500ml 圆底烧瓶中, 置于恒温水浴槽中, 烧瓶口接球形冷凝管,  $70^\circ\text{C} \pm 10^\circ\text{C}$  恒温回流 4h. 冷却至室温. 然后将这些混配络合物溶液冷冻干燥, 分别用玛瑙研钵研磨成细粉末.

表 1

Sample No.	Components ratio added in system/mol				
	Cr(III)	Gly	Glu	Cys	NA
1	1	6	—	—	—
2	1	—	6	—	—
3	1	—	—	6	—
4	1	—	—	—	6
5	1	—	6	—	6
6	1	6	—	6	6
7	1	—	6	6	6

\* 国家杰出青年基金, 中国科学院百人计划基金资助

1) E-mail: wuzy@mail.ihep.ac.cn

## 2.2 实验方法

XAFS 实验是在北京正负电子对撞机 (BEPC) 同步辐射室 4W1B 光束线的 EXAFS 实验站进行的. 储存环电子能量为 2.2 GeV, 平均流强为 90 mA. 双晶单色仪 Si(111) 提供单色光并通过调节双晶单色仪 Si(111) 使最大光强降低 30% 左右来消除高次谐波造成的不利影响, 本实验是用荧光模式采集 EXAFS 谱图, 前电离室充  $N_2$  (100%), 荧光电离室充 Ar (100%), 后电离室加  $3\mu\text{m}$  钒滤波片.

## 3 结果与讨论

因为所有的样品都是在乙酸铬的基础上加入氨基酸或烟酸, 所以首先比较分析各样品和乙酸铬的 XANES 谱图 (见图 1). 所有的谱都已进行了背底扣除和归一化. 由图 1 可以看出, 所有样品与乙酸铬的 XANES 谱图大体上是一致的, 而且在 Cr K 吸收边至边后约 300eV 的能量范围内只有 3 个振荡信号峰, 更高能量区域的吸收曲线都近似于平滑曲线, 这说明 Cr 原子最近邻周围只有轻元素配位体. 对于在 6070eV 能量位置附近的第二个信号峰, 样品和乙酸铬还是有区别的. 这说明在乙酸铬里加入氨基酸或烟酸以后, 样品中吸收原子 Cr 的近邻结构发生了变化.

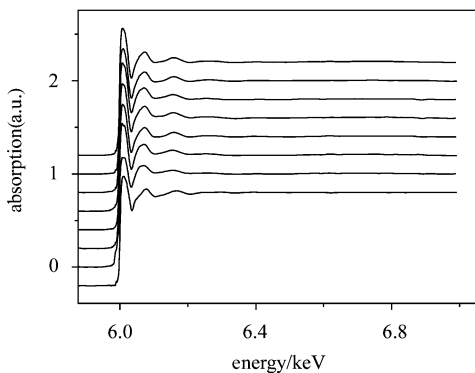


图 1 从上至下依次对应为 1—7 号样品和乙酸铬的 XANES 谱图

为了进一步分析出 Cr 原子近邻结构信息, 对上述各个样品以及乙酸铬的 EXAFS 谱图进行了处理. 对 EXAFS 谱图进行  $\mu_0$  拟合、 $E \rightarrow k$  转换并加权  $k^3$ 、对  $k$  空间  $32-125\text{nm}^{-1}$  区域进行了 Fourier 变换, 最后得到它们的径向结构函数曲线 (见图 2).

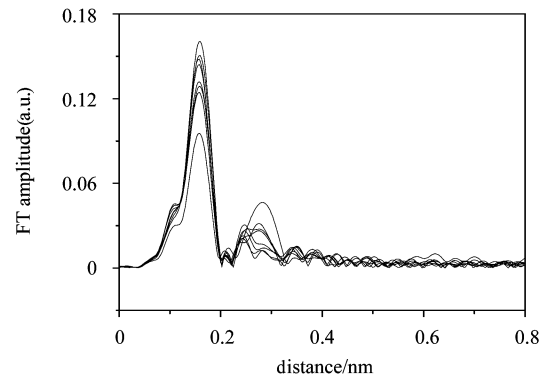


图 2 各个样品和乙酸铬径向结构函数曲线  
从上至下曲线依次对应为 sample2, sample1, sample5, sample4, sample3, 乙酸铬, sample6 和 sample7.

从图 2 径向结构函数中主要观察到的是强度较大的第一配位层振幅峰和强度较小的第二配位层振幅峰, 而对于高配位层的振幅信号都比较弱, 这说明 Cr 原子近邻只有 C, O, H 等轻元素. 而又各样品与乙酸铬第一配位峰的位置基本相同, 但是强度却有所不同, 其中 7 号样品强度最弱. 这一结果反应出, 各个样品和乙酸铬中 Cr 离子与最近邻 O 原子之间的键长基本上是一致的, 但是它们的配位度和无序度是有差别的. 为了较精确的说明这一结论, 对各个样品和乙酸铬第一配位峰进行了拟合. 对乙酸铬以及所有样品第一配位结构通过预先设置适当的 R, N 值, 用 FEFF7 软件包计算出第一配位层的振幅函数和相移函数, 在此基础上, 采用非线性最小二乘法作为判断依据对所有样品和乙酸铬的径向结构函数曲线进行拟合. 拟合的谱图如图 3 所示, 拟合所得数据见表 2.

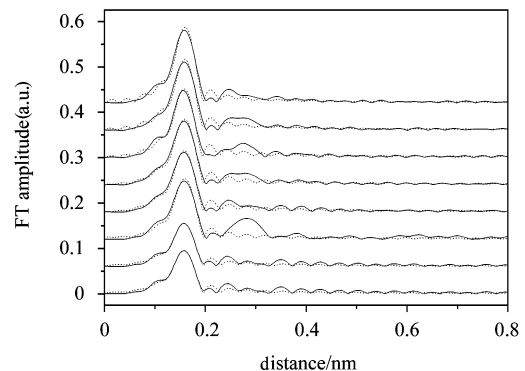


图 3 样品和乙酸铬径向结构函数曲线 (实线) 及它们的拟合曲线 (虚线)  
曲线从上至下对应样品顺序与图 2 一致.

表 2

Sample	N	R/nm	$\sigma^2$	$E_0$ shift
7	3.0	0.1981	0.0043	-2.16
6	3.8	0.1984	0.0046	-1.87
乙酸铬	4.0	0.1983	0.0045	1.95
3	4.1	0.1985	0.0046	-1.05
4	4.3	0.1984	0.0046	0.28
5	4.3	0.1984	0.0047	0.22
1	4.5	0.1986	0.0047	0.72
2	4.7	0.1989	0.0045	1.09

从表 2 拟合结果不难发现,各个样品和乙酸铬的 Cr—O 键长变化不大,最近邻原子为 3.0—4.7 个 O 原子. 对于七号样品拟合的第一壳层配位数为 3,这很可能是因为七号样品的最近邻结构较乙酸铬发生了较大变化,六号样品和七号样品配位数均低于乙酸铬,这可能是因为它们加入的配位组分较多对乙酸铬中 Cr 离子近邻结构影响也与其它样品有所不同. 其余样品配位数的变化说明乙酸铬加入不同浓度比的氨基酸或烟酸以后, Cr 离子最近邻结构发生了变化,它们的最近邻配位 O 原子可能由羧基

和 H<sub>2</sub>O 共同提供.

## 4 结论

本文主要用 XAFS 方法研究了一系列铬-氨基酸-烟酸混配络合物和乙酸铬. 定量拟合分析了它们的第一配位结构信息,将样品的拟合结果与乙酸铬的拟合结构比较发现,各样品第一配位 Cr—O 键长变化不大,但随着混配络合物配位组分的增加第一壳层配位数有减少的趋势,四元混配络合物配位数都低于乙酸铬第一壳层配位数 4,其余的二元或者三元混配络合物配位数都比乙酸铬第一壳层配位数大,这说明加入氨基酸和烟酸组分多少对乙酸铬中 Cr 原子近邻结构有一定规律的影响. 这对于深入探究铬在生物体内机能与其微观结构之间的关系是非常有意义的. 由此可见,了解铬-氨基酸-烟酸混配络合物中铬原子近邻结构信息,对于弄清铬对生物体代谢所起作用的机制是相当重要的.

## 参考文献 (References)

- Toepfer E W, Mertz W, Polansky M M et al. *J. Agr. Food Chem.*, 1977, **25**(1):162—166
- Cooper J A, Anderson B F, Buckley P D et al. *Inorganica Chimica Acta.*, 1984a, **91**:1—9
- Cooper J A, Blackwell L F, Buckley P D. Chromium(III) Complexes and Their Relationship to the Glucose Tolerance Factor. Part II. Structure and Biological Activity of Amino acid Complexes. *Inorganica Chimica Acta.*, 1984b, **92**:23—31
- Cooper J A, Haylock S J, Blackwell L F et al. An Investigation by Ion-Exchanged Chromatography of a Chromium, Amino Acid and Nicotinic Acid Mixture. *Inorganica Chimica Acta.*, 1985, **106**:223—227
- DAI G Z, YAN B Z. Studies of the Composition and Stability of Chromium(III)-Amino Acid-Nicotinic Acid Mixed Ligand Complexes, West China Center of Medical Science, 1986, **17**(1):33—39 (in Chinese)  
(戴光智,严保珍. 铬(III)-氨基酸-烟酸混配络合物组成及稳定性的研究, 华西医科大学学报, 1986, **17**(1):33—39)
- MA L D, YANG J F. An Introduction to Synchrotron Radiation Application. Shanghai: Fudan University Press, 2001, **2**:149—151 (in Chinese)  
(马礼敦,杨福家. 同步辐射应用概论,上海:复旦大学出版社, 2001, **2**:149—151)
- Rehr J J, Albers R C. *Reviews of Modern Physics*, 2000, **72**(3):621—654
- WANG Q W, LIU W H. Theory and Application of X-ray Absorption Fine Structure. Beijing: Science Press, 1994 (in Chinese)  
(王其武,刘文汉. X射线吸收精细结构及其应用. 北京:科学出版社, 1994)
- Frank E, Huggins, Mohammad Najih. *Fuel*, 1999, **78**:233—242
- Ronald R, Patterson, Scott Fendorf. *Environmental Science & Technology*, 1997, **31**(7):2039—2044
- Norman D, Garg K B. *Solid State Commun*, 1995, **56**:895
- Sipr O. J. *Phys. Condens*, 1992, **4**:9389
- Griani M, Czyzyk M T. *Phys. Rev.*, 1989, **B39**:4886

## XAFS Investigation of Chromium(III)-Amino Acid-Nicotinic Acid Mixed Ligand Complexes \*

HU Rong LIU Jing M. I. Abbas HU Tian-Dou

XIE Ya-Ning FENG Wei-Yue CHAI Zhi-Fang WU Zi-Yu<sup>1)</sup>

(Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

**Abstract** Chromium(III) can form mixed ligand complexes with amino-acids (glycine, glutamic acid, cysteine et al) and nicotinic acid. Chromium(III) has been recognized as a trace element essential for both animal and human nutrition. The characteristics of local structures around Cr in chromium(III)-amino acid-nicotinic acid mixed ligand complexes are investigated by EXAFS. The structural parameters of the nearest neighbors around Cr are obtained by simulating the first coordination peak in RSF.

**Key words** EXAFS, chromium(III)-amino acid-nicotinic acid mixed ligand complexes

---

\* Supported by National Natural Science Funds for Distinguished Young Scholar(10125523) and 100 Talent Research Program of the Chinese Academy of Sciences

1)E-mail:wuzy@mail.ihep.ac.cn