

三元配合物 $\text{Co}(L\text{-phe})(\text{Aa})$ 稳定性研究

乐学义, 冯明昊

(华南农业大学 理学院, 广东 广州 510642)

摘要: 应用 pH 电位滴定法研究了三元配合物 $\text{Co}(L\text{-phe})(\text{Aa})$ [$L\text{-phe}$ 为苯丙氨酸根, Aa^- 为 $L\text{-val}$ (缬氨酸根)、 $L\text{-leu}$ (亮氨酸根)、 $L\text{-ile}$ (异亮氨酸根)或 $L\text{-trp}$ (色氨酸根)] 在水溶液中的稳定性 [$t = 25\text{ }^\circ\text{C}$, $c(\text{NaClO}_4) = 0.1\text{ mol/L}$]. 三元配合物相对稳定性用 $\hat{q}$ [$\hat{q} = \Delta\log K - \Delta\log K_S$, 其中 $\Delta\log K = \log K_{\text{Co}(L\text{-phe})(\text{Aa})}^{\text{Co}} - \log K_{\text{Co}(L\text{-phe})}^{\text{Co}} - \log K_{\text{Co}(\text{Aa})}^{\text{Co}}$, $\Delta\log K_S = 1/2(\Delta\log K_{(L\text{-phe})} + \Delta\log K_{(\text{Aa})} + \log 2)$] 表示. 结果表明: 与相关 L -丙氨酸($L\text{-ala}$)配合物 $\text{Co}(L\text{-phe})(L\text{-ala})$ 相比, 所有这些配合物均具有相对较高的 $\hat{q}$ 值, 表明配合物分子内存在着额外的稳定化作用. 这种稳定化作用可能主要归因于三元配合物分子内氨基酸侧链之间的疏水作用, 并且这种作用随着氨基酸侧链结构变化而变化.

关键词: 钴(II); 三元配合物; 氨基酸; 稳定常数; 疏水作用

中图分类号: O642

文献标识码: A

文章编号: 1001-411X(2005)01-0119-04

Studies on stability of ternary complexes of $\text{Co}(\text{II})$ ion with amino acids

LE Xue-yi, FENG Ming-hao

(College of Sciences, South China Agric. Univ., Guangzhou 510642, China)

Abstract: Stability constants of ternary complexes $\text{Co}(L\text{-phe})(\text{Aa})$ was determined by pH potentiometric titrations in water, where $L\text{-phe}^- = L\text{-phenylalaninate}$, $\text{Aa}^- = L\text{-valinate}$, $L\text{-leucinate}$, $L\text{-isoleucinate}$, and $L\text{-tryptophanate}$ and [$t = 25\text{ }^\circ\text{C}$, $c(\text{NaClO}_4) = 0.1\text{ mol/L}$]. The relative stability of the ternary complexes was defined by $\hat{q}$ [$\hat{q} = \Delta\log K - \Delta\log K_S$, where $\Delta\log K = \log K_{\text{Co}(L\text{-phe})(\text{Aa})}^{\text{Co}} - \log K_{\text{Co}(L\text{-phe})}^{\text{Co}} - \log K_{\text{Co}(\text{Aa})}^{\text{Co}}$, and $\Delta\log K_S = 1/2(\Delta\log K_{(L\text{-phe})} + \Delta\log K_{(\text{Aa})} + \log 2)$]. The results showed that, compared with the complex $\text{Co}(L\text{-phe})(L\text{-ala})$ with $L\text{-alaninate}$, the complexes with the amino acids have larger $\hat{q}$ values, indicating that there are extra stabilizing effects in the ternary complexes. This may be mainly attributed to the intramolecular hydrophobic or stacking interactions between the phenyl group of $L\text{-phe}$ and the side chains of other amino acids in the complexes, the interactions varying with the side chains of the amino acids.

Key words: cobalt(II); ternary complexes; amino acids; stability constants; intramolecular hydrophobic

钴是动植物生长的必需微量元素之一. 在土壤或其他生长介质中, 加入适量钴能够导致多数作物增产, 它广泛地存在于人类食物如: 甜菜、萝卜及西红柿中^[1]. 并且有研究表明, 在生物体中, 钴(II)的功能作用常常与生物分子(氨基酸、肽、蛋白质和糖等)密切相关. 钴与生物分子形成的配合物除了具有抵抗干扰、缓解金属离子之间的拮抗作用及具有良好的生化稳定性, 因而能有效地发挥其功能作用外,

生物分子本身还具有重要的生理活性和营养作用, 是农作物生长最理想的微肥和动物最适宜的饲料添加剂^[2,3], 已得到了广泛的应用. 因此, 研究钴(II)一生物分子配合物的结构、性质及其稳定性有重要生物意义^[4]. 在笔者以前研究铜(II)和锌(II)一生物分子配合物工作基础上^[5~10], 本文应用 pH 电位滴定法研究了一系列钴(II)一氨基酸三元配合物 $\text{Co}(L\text{-phe})(\text{Aa})$ [$L\text{-phe}$ 为苯丙氨酸根, Aa^- 为 $L\text{-val}$ (缬

氨酸根)、*L*-leu (亮氨酸根)、*L*-ile (异亮氨酸根)或 *L*-trp (色氨酸根)] 在水溶液中的稳定性. 与 *L*-丙氨酸(*L*-ala)配合物 Co (*L*-phe) (*L*-ala)稳定性相比较, 揭示了三元配合物分子内氨基酸侧链之间的疏水作用以及氨基酸侧链结构对这种作用的影响.

1 材料与方法

1.1 试剂

高氯酸钴参照笔者以前的方法^[11]制备. 氨基酸为生化试剂(上海伯奥生物科技有限公司), 其他试剂均为 AR 级. 高氯酸钴溶液浓度通过加入过量的 EDTA 标准溶液, 然后用基准物质 Pb(NO₃)₂ 溶液返滴定来标定; 整个实验过程使用 2 次蒸馏水.

表 1 质子化氨基酸酸常数, 二元及三元配合物稳定常数的测定条件 [50 mL *c*(NaClO₄)= 0. 1 mol/L 25 ℃]

Tab. 1 The conditions for the determination of acidity constants of the aminoacids and the stability constants of the binary and ternary complexes [50 mL, *c* (NaClO₄)= 0. 1 mol/L, 25 ℃]

常数 constants	编号 ¹⁾ No	<i>c</i> / (mol·L ⁻¹)				
		HClO ₄	NaClO ₄	Co(ClO ₄) ₂	<i>L</i> -phe	Aa ⁻
$K_{H_2Aa}^H, K_{HAa}^H$	I	9×10 ⁻⁴	1×10 ⁻¹	0	0	0
	II	9×10 ⁻⁴	1×10 ⁻¹	0	0	1×10 ⁻³
$K_{Co(Aa)}^{Co}, K_{Co(Aa)_2}^{Co(Aa)}$		9×10 ⁻⁴	9. 8×10 ⁻²	2×10 ⁻³	0	4×10 ⁻³
$K_{Co(L-phe)(Aa)}^{Co}$		9×10 ⁻⁴	9. 8×10 ⁻¹	2×10 ⁻³	2×10 ⁻³	2×10 ⁻³

1) I 为参考溶液, II 为样品溶液

2 结果与分析

2.1 二元和三元配合物的稳定性

质子化氨基酸酸常数, 二元和三元配合物稳定常数分别用平衡式(1)、(2)和(3)表示:

$$H_2Aa^+ = H^+ + HAa$$
$$K_{H_2Aa}^H = \frac{[H^+][HAa]}{[H_2Aa^+]}; \tag{1a}$$

$$HAa = H^+ + Aa^-,$$
$$K_{HAa}^H = \frac{[H^+][Aa^-]}{[HAa]}; \tag{1b}$$

$$Co^{2+} + Aa^- = Co(Aa)^+,$$
$$K_{Co(Aa)}^{Co} = \frac{[Co(Aa)^+]}{[Co^{2+}][Aa^-]}; \tag{2a}$$

$$Co(Aa)^+ + Aa^- = Co(Aa)_2,$$
$$K_{Co(Aa)_2}^{Co(Aa)} = \frac{[Co(Aa)_2]}{[Co(Aa)^+][Aa^-]}; \tag{2b}$$

$$Co^{2+} + L-phe^- + Aa^- = Co(L-phe)(Aa),$$
$$K_{Co(L-phe)(Aa)}^{Co} = \frac{[Co(L-phe)(Aa)]}{[Co^{2+}][L-phe^-][Aa^-]}. \tag{3}$$

1.2 仪器

702SM 型自动电位滴定仪(瑞士 Metrohm 公司), 自制夹层玻璃滴定池, 501 型超级恒温槽(上海市实验仪器厂), 数据处理用配有 Canon JC-240 打印机的 PC 计算机.

1.3 稳定常数的测定

质子化氨基酸(H₂Aa⁺)酸常数($K_{H_2Aa}^H$ 和 K_{HAa}^H)、氨基酸-钴(II)二元配合物 Co(Aa)⁺、Co(Aa)₂ 及三元配合物 Co (*L*-phe) (Aa) 稳定常数 [$K_{Co(Aa)}^{Co}$ 、 $K_{Co(Aa)_2}^{Co(Aa)}$ 和 $K_{Co(L-phe)(Aa)}^{Co}$] 测定均在氮气保护下, 分别用 1 mL 0. 101 3, 0. 349 4 和 0. 349 4 mol/L 的标准 NaOH 溶液滴定组成如表 1 所示的溶液.

质子化氨基酸酸常数负对数值($pK_{H_2Aa}^H, pK_{HAa}^H$)用 Newton-Gauss 非线性最小二乘曲线拟合程序进行计算, 二元配合物稳定常数对数值[$\log K_{Co(Aa)}^{Co}$ 和 $\log K_{Co(Aa)_2}^{Co(Aa)}$] 参照文献[12] 方法计算, 而三元配合物 Co(*L*-phe)(Aa) 稳定常数对数值 $\log K_{Co(L-phe)(Aa)}^{Co}$ 通过考虑物种 H⁺, H₂(*L*-phe)⁺, H(*L*-phe), *L*-phe⁻, H₂(Aa)⁺, HAa, Aa⁻, Co²⁺, Co (*L*-phe)⁺, Co (*L*-phe)₂, Co(Aa)⁺, Co(Aa)₂ 和 Co (*L*-phe) (Aa) 进行计算^[13]. 结果列于表 2 中.

质子化氨基酸酸常数负对数值与文献值^[14] 相近, 表明测定方法可靠.

二元配合物 Co(Aa)⁺ 和 Co(Aa)₂ 稳定性分别比相同条件下相关的铜(II)氨基酸配合物 Cu (Aa)⁺ 和 Cu(Aa)₂ 的稳定性[$\log K_{Cu(Aa)}^{Cu} = 7. 5 \sim 8. 5, \log K_{Cu(Aa)_2}^{Cu(Aa)} = 6. 5 \sim 7. 5$] 低, 这归因于配合物分子内铜(II)离子比钴(II)离子具有相对较高的晶体场稳定化能. 三元配合物 Co (*L*-phe) (Aa) 稳定性较相应的配合物 Cu (*L*-phe) (Aa) 稳定性低, 也归因于类似的原因.

表 2 质子化氨基酸酸常数负对数值, 配合物稳定常数、 $\Delta\log K$ 、 $\Delta\log K_S$ 、 $\hat{\varphi}_K$ 和 x_{cl} 值[$c(\text{NaClO}_4)=0.1\text{ mol/L}$, $25\text{ }^\circ\text{C}$]

Tab. 2 $\text{p}K_{\text{H}_2\text{Aa}}^{\text{H}}$ and $\text{p}K_{\text{HAa}}^{\text{H}}$ of the aminoacids $\log K_{\text{Co(Aa)}}^{\text{Co}}$, $\log K_{\text{Co(Aa)}_2}^{\text{Co(Aa)}}$ and $\log K_{\text{Co(L-phe)(Aa)}}^{\text{Co(Aa)}}$ of the complexes $\Delta\log K$, $\Delta\log K_S$, $\hat{\varphi}_K$ and x_{cl} values[$c(\text{NaClO}_4)=0.1\text{ mol/L}$, $25\text{ }^\circ\text{C}$]

氨基酸 amino acids	$\text{p}K_{\text{H}_2\text{Aa}}^{\text{H}}$	$\text{p}K_{\text{HAa}}^{\text{H}}$	$\log K_{\text{Co(Aa)}}^{\text{Co}}$	$\log K_{\text{Co(Aa)}_2}^{\text{Co(Aa)}}$	$\log K_{\text{Co(L-phe)(Aa)}}^{\text{Co(Aa)}}$	$\Delta\log K$	$\Delta\log K_S$	$\hat{\varphi}_K$	$x_{cl}/\%$
L-phe	2.43	9.40	4.03	3.48					
L-ala	2.47	9.85	4.07	3.24	7.62	-0.48	-0.39	-0.09	
L-val	2.41	9.67	3.95	3.19	7.65	-0.33	-0.35	0.02	22
L-ile	2.67	9.90	4.10	3.35	7.88	-0.25	-0.35	0.10	35
L-leu	2.67	9.40	4.05	3.35	7.90	-0.18	-0.32	0.14	41
L-trp	2.40	9.61	3.80	3.55	8.07	0.24	-0.12	0.36	56

2.2 三元配合物相对稳定性

三元配合物 Co(L-phe)(Aa)相对于二元母体配合物 Co(Aa)⁺的稳定性可用下列平衡式表示^[15]：

$\text{Co(L-phe)}^+ + \text{Co(Aa)}^+ = \text{Co(L-phe)(Aa)} + \text{Co}^{2+}$, (4)

相应的平衡常数：

$$10^{\Delta\log K} = \frac{[\text{Co}^{2+}][\text{Co(L-phe)(Aa)}]}{[\text{Co(L-phe)}^+][\text{Co(Aa)}^+]}$$
, (5)

而

$$\Delta\log K = \log K_{\text{Co(L-phe)(Aa)}}^{\text{Co(L-phe)}} - \log K_{\text{Co(Aa)}}^{\text{Co}}$$
, (6a)

$$\Delta\log K = \log K_{\text{Co(Aa)(L-phe)}}^{\text{Co(Aa)}} - \log K_{\text{Co(L-phe)}}^{\text{Co}}$$
, (6b)

$$\Delta\log K = \log K_{\text{Co(L-phe)(Aa)}}^{\text{Co}} - \log K_{\text{Co(L-phe)}}^{\text{Co}} - \log K_{\text{Co(Aa)}}^{\text{Co}}$$
. (6c)

显然, $\Delta\log K$ 值大小反映了三元配合物相对于二元配合物的稳定性. 由于上文已获得 $\log K_{\text{Co(L-phe)(Aa)}}^{\text{Co}}$ (表 2 第 6 列)、 $\log K_{\text{Co(L-phe)}}^{\text{Co}}$ (表 2 第 4 列)和 $\log K_{\text{Co(Aa)}}^{\text{Co}}$ 值(表 2 第 4 列), 故可由式(6c)计算出 $\Delta\log K$ 值. 结果列于表 2 中第 7 列.

另外, 按照统计规律, $\Delta\log K$ 统计值:

$$\Delta\log K_S = 1/2[\Delta\log K_{\text{(L-phe)}} + \Delta\log K_{\text{(Aa)}}] + \log 2$$
, (7)

其中:

$$\Delta\log K_{\text{(L-phe)}} = \log K_{\text{(L-phe)}_2}^{\text{Co(L-phe)}} - \log K_{\text{Co(L-phe)}}^{\text{Co}}$$
, (8)

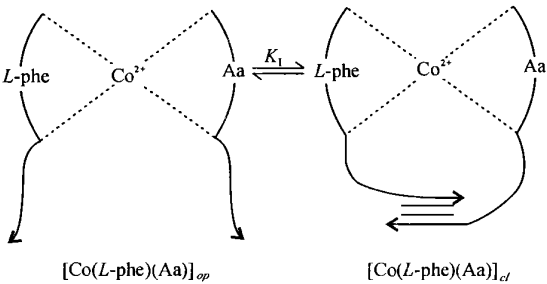
$$\Delta\log K_{\text{(Aa)}} = \log K_{\text{Co(Aa)}_2}^{\text{Co(Aa)}} - \log K_{\text{Co(Aa)}}^{\text{Co}}$$
, (9)

则实验值与统计值之间的差别:

$$\hat{\varphi}_K = \Delta\log K - \Delta\log K_S$$
. (10)

$\Delta\log K_S$ 和 $\hat{\varphi}_K$ 值分别列于表 2 中第 8 和第 9 列. 显然, $\hat{\varphi}_K$ 值反映了三元配合物相对稳定性大小. 结果表明: 不同三元配合物 $\hat{\varphi}_K$ 值有明显的不同, 随着氨基酸(Aa)结构变化而变化. 这种差别意味着三元配合物分子内存在着额外的稳定化作用. 由于这些配合物分子具有相同的配位原子和配位层结构, 故推测这种作用可能主要归因于三元配合物分子内 L-

苯丙氨酸芳环与其他氨基酸侧链之间的疏水作用或芳环间的堆积作用^[16]. 因此, 在溶液中, 三元配合物存在着如下分子内平衡:



其中, *op* 表示开式异构体, *cl* 表示分子内配体间具有疏水作用或芳环堆积作用的闭合异构体. 显然, 这种平衡作用能够增加三元配合物 Co(L-phe)(Aa)的稳定性.

为了定量描述这种作用, 可以应用下式计算闭合异构体的摩尔分数 (x_{cl})^[16]:

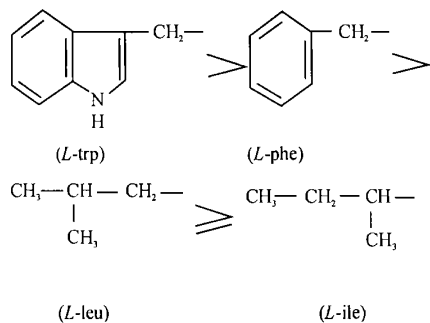
$$x_{cl} = \frac{K_1}{K_1 + 1} \times 100\%$$
, (11)

式中, K_1 为三元配合物 Co(L-phe)(Aa)闭合异构体与开式异构体之间的平衡常数, 且

$$K_1 = 10^{\Delta\hat{\varphi}_S} - 1 = \frac{10^{\hat{\varphi}_{K(\text{exp})}}}{10^{\hat{\varphi}_{K(\text{op})}}} - 1$$
 (12)

其中, $\hat{\varphi}_{K(\text{exp})}$ 由上述实验数据(见表 2 第 9 列)获得(表 2 第 9 列). 因此, 要想计算 x_{cl} , 关键是要获得 $\hat{\varphi}_{K(\text{op})}$. 由于 L-丙氨酸(L-ala)分子内疏水基(-CH₃)较小, 其三元配合物 Co(L-phe)(L-ala)分子内配体间疏水作用较弱, 故可将其 $\hat{\varphi}_{K(\text{exp})}$ 值近似看成是上述三元配合物的 $\hat{\varphi}_{K(\text{op})}$ 值. 三元配合物 Co(L-phe)(Aa)闭合异构体百分率计算值列于表 2 中第 10 列.

结果表明: 三元配合物 Co(L-phe)(ala)闭合异构百分率相对大小为, Co(L-phe)(L-trp) > Co(L-phe)(L-leu) > Co(L-phe)(L-ile) > Co(L-phe)(L-val), 这归因于随着氨基酸侧链疏水基团增大, 即:



分子内配体间疏水作用增强。

3 结论

三元配合物 $\text{Co}(L\text{-phe})(\text{ala})$ 相对稳定性用 $\lg K$ 值表示。不同氨基酸三元配合物具有不同的相对稳定性,这主要归因于配合物分子内配体间疏水作用。随着氨基酸侧链疏水作用增强,配合物相对稳定性增加。研究结果对阐述钴(II)及一钴(II)生物分子配合物在生物体中的功能性作用机制有重要意义。

参考文献:

[1] 王 夔,徐辉碧,唐任寰,等. 生命科学中的微量元素: 下卷[M]. 北京: 中国计量出版社,1992. 67—68.

[2] 彭珍荣,刘爱福,唐 兵. 氨基酸生产和海洋生物的氨基酸资源的开发[J]. 氨基酸和生物资源, 1998, 20(4): 55—58.

[3] 徐玉兰,刘庆城. 氨基酸肥效的研究[J]. 氨基酸和生物资源, 1997, 19(2): 32—36.

[4] SIGEL H. Hydrophobic interactions in biological systems; some background information based on ligand—ligand interactions in metal ion complexes[J]. Pure & Appl Chem, 1989, 61(5): 923—932.

[5] 乐学义,付银莲,王 雷. 三元混配 $\text{Cu}(\text{pdphen})(\text{UTP})^{2-}$ 配合物稳定性研究[J]. 华南农业大学学报, 2002, 23(2): 86—88.

[6] 乐学义,童明良,付银莲,等. 三元配合物 $[\text{Cu}(L\text{-tyr})(\text{TATP})(\text{H}_2\text{O})]\text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的合成、晶体结构及芳环堆积作用[J]. 化学学报, 2002, 60(2): 367—371.

[7] 乐学义,童明良. 1, 10-邻菲咯啉—铜(II)—L-蛋氨酸配合物的合成、表征及其分子结构[J]. 无机化学学报, 2002, 18(10): 1 023—1 027.

[8] LE X Y, TONG M L, FU Y L, et al. A novel $\text{Cu}(\text{II})$ complex with 2, 2'-bipyridyl and L-methioninate: synthesis, characterization, molecular structure and stability[J]. J Chin Chem, 2003, 21(1): 44—49.

[9] LE X Y, ZHOU X H, HUANG Z J, et al. Synthesis, characterization and crystal structure of ternary $\text{Cu}(\text{II})$ complex with 1, 10-phenanthroline and L-leucinate[J]. J Coord Chem, 2003, 56(10): 861—867.

[10] 乐学义,程子豪,陈 实,等. 三元配合物 $\text{Zn}(L\text{-tyr})(\text{Aa})$ 分子内配体间疏水作用[J]. 化学研究与应用, 2003, 15(4): 479—482.

[11] 乐学义,毋福海,宋粉云,等. 高氯酸钴的制备[J]. 化学试剂, 1995, 17(3): 183.

[12] 罗勤慧,沈孟长. 配位化学[M]. 南京: 江苏科学出版社, 1987. 348.

[13] 梁国刚,章 ,王 夔. 混合配体络合物稳定常数的电位法测定[J]. 化学试剂, 1982, 4(6): 321—326.

[14] 高恩君,王 魁,刘祁涛. 溶液中非过渡金属混合配体配合物形成的热力学研究——II. 某些镉(II)—联吡啶(邻菲咯啉)—氨基酸混配配合物中配体间疏水缔合作用的热力学[J]. 化学学报, 1993, 51(7): 646—651.

[15] SIGEL H. Ternary Cu^{2+} complexes: stability, structure, and reactivity[J]. Angew Chem Internat Edit, 1975, 14(16): 394—402.

[16] ZHANG F, LIU Q T. Ternary complexes of cadmium(II) with vitamin D3 and amino acids: Quantitative expressions of relative stabilities[J]. J Coord Chem, 1993, 28(3, 4): 197—202.

【责任编辑 李晓卉】