

研究简报

锌(Ⅱ)-氨基酸水杨醛席夫碱- α -氨基酸

三元配合物的稳定性

刘树祥^{*} 刘春丽[✓] 田来进

(曲阜师范大学化学系, 山东 273165)

关键词:

锌(Ⅱ)

直线自由能关系

席夫碱

 α -氨基酸

疏水缔合作用

分类号:

O641.4 O614.241

水杨醛

三元

配合物

氨基酸水杨醛席夫碱配合物是研究磷酸吡哆醛催化氨基酸酶反应极好的模型体系,而且它们又具有抗菌、抗癌活性,因此,得到了人们的重视^[1,2],但对其配合物的稳定性却研究极少,为此我们合成了氨基酸水杨醛席夫碱配体(记为A配体,缩写为Sal; A, A=G,甘氨酸;=P,苯丙氨酸;=L,亮氨酸;=An,丙氨酸),应用pH法测定了Zn(Ⅱ)(Aa)二元和Zn(Ⅱ)(Sal; A)(Aa)三元配合物的稳定常数。用 $\Delta \lg K$ 表征三元配合物对二元母体配合物的相对稳定性,计算了三元配合物闭式异构体在溶液中存在的百分率,进而研究了三元配合物分子内配体间的疏水缔合作用。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

硝酸锌为分析试剂(上海分析试剂厂产品),锌离子浓度用EDTA标定,氨基酸水杨醛席夫碱的合成及分析见文献^[3],使用的B配体有L-丝氨酸(Ser),甘氨酸(Gly),L-亮氨酸(Leu),L-脯氨酸(Pro),L-苯丙氨酸(Phe),它们均为生化试剂,无碳酸根离子的氢氧化钠溶液用常规方法制得,所有溶液均用二次蒸馏水配制。用美国产的Beckman Φ -71型酸度计(精度为 ± 0.001 pH单位)配以39846型复合电极测定体系的pH值。

1.2 实验方法

实验方法同前^[4],数据处理采用TITFIT程序^[5], pH^+ 和水的 K_w 分别为0.823, 1.23×10^{-14} ,计算中用到的 α -氨基酸离解常数和Zn(Ⅱ)(Sal; A)二元配合物稳定常数来自文献^[6]。

* 收稿日期:1997-09-22。 收修改稿日期:1998-03-04。

山东省教委资助课题(J95117)。

* 通讯联系人。

第一作者:刘树祥,男,57岁,教授,研究方向:配位反应热力学函数关系。

2 结果与讨论

2.1 配合物稳定性与配体碱性之间直线自由能关系

将测得的 $\text{Zn}(\text{II})(\text{Aa})$ 二元配合物的稳定常数对数值列于表 1, $\text{Zn}(\text{II})(\text{Sal}; \text{A})(\text{Aa})$ 三元配合物的稳定常数对数值列于表 2。将这些数据分别对 $\text{p}K_1^{\text{H}}, \text{p}K_2^{\text{H}}$ 进行线性回归, 发现在下列三对参数之间, 即 $\log \beta_{111}$ 与 $\text{p}K_1^{\text{H}}, \log \beta_{111}$ 与 $\text{p}K_2^{\text{H}}$ 及 $\log \beta_{102}$ 与 $\text{p}K_1^{\text{H}}$ 之间均存在良好的线性关系, 它们的线性回归方程见表 3。

表 1 $\text{Zn}(\text{II})(\text{Aa})$ 二元配合物的稳定常数

Table 1 Stability Constants of Binary Complexes of $\text{Zn}(\text{II})(\text{Aa})^*$

	Ser	Gly	Leu	Pro	Phe
$\text{p}K_1$	2.29	2.36	2.35	1.77	2.50
$\text{p}K_2$	9.05	9.56	9.57	10.39	8.90
$\log \beta_{101}$	4.52	4.67	4.67	5.15	4.76
	(—)	(4.62)	(4.56)	(—)	(—)
$\log \beta_{111}$	8.06	8.72	8.73	9.53	7.94
	(—)	(8.85)	(8.74)	(—)	(—)

* Values in parentheses refer to [7].

表 2 三元配合物 $\text{Zn}(\text{II})-(\text{Sal}; \text{A})-(\text{Aa})$ 的稳定常数和闭式异构体的百分率

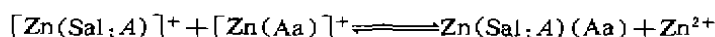
Table 2 Stability Constants of Ternary Complexes of $\text{Zn}(\text{II})(\text{Sal}; \text{A})(\text{Aa})$ and Percentage of Close Isomer of Ternary Complexes in the Solution

complex	$\log \beta_{111}$	$\Delta \lg K$	$\Delta \lg K_1$	δK	K_1	X/%
$\text{Zn}(\text{II})(\text{Sal}; \text{L})(\text{Ser})$	14.20	0.12	-1.69	1.81	—	—
$\text{Zn}(\text{II})(\text{Sal}; \text{L})(\text{Gly})$	15.06	0.83	-1.51	2.34	0	0
$\text{Zn}(\text{II})(\text{Sal}; \text{L})(\text{Leu})$	15.37	1.14	-1.51	2.65	1.04	51
$\text{Zn}(\text{II})(\text{Sal}; \text{L})(\text{Pro})$	16.55	1.84	-1.58	3.42	9.23	90
$\text{Zn}(\text{II})(\text{Sal}; \text{L})(\text{Phe})$	17.42	3.10	-1.99	5.09	185	99
$\text{Zn}(\text{II})(\text{Sal}; \text{An})(\text{Ser})$	14.05	1.30	-1.57	1.87	—	—
$\text{Zn}(\text{II})(\text{Sal}; \text{An})(\text{Gly})$	14.95	1.05	-1.40	2.45	0	0
$\text{Zn}(\text{II})(\text{Sal}; \text{An})(\text{Leu})$	15.20	1.30	-1.39	2.69	0.78	44
$\text{Zn}(\text{II})(\text{Sal}; \text{An})(\text{Pro})$	16.44	2.06	-1.47	3.53	9.23	90
$\text{Zn}(\text{II})(\text{Sal}; \text{An})(\text{Phe})$	17.25	3.26	-1.87	5.14	161	99
$\text{Zn}(\text{II})(\text{Sal}; \text{G})(\text{Ser})$	13.77	0.33	-1.53	1.86	—	—
$\text{Zn}(\text{II})(\text{Sal}; \text{G})(\text{Gly})$	14.73	1.14	-1.44	2.58	0	0
$\text{Zn}(\text{II})(\text{Sal}; \text{G})(\text{Leu})$	14.82	1.23	-1.35	2.58	0.23	19
$\text{Zn}(\text{II})(\text{Sal}; \text{G})(\text{Pro})$	16.05	1.98	-1.93	3.91	5.92	86
$\text{Zn}(\text{II})(\text{Sal}; \text{G})(\text{Phe})$	16.93	3.25	-1.83	5.08	128	99
$\text{Zn}(\text{II})(\text{Sal}; \text{P})(\text{Ser})$	13.68	0.54	-1.48	1.92	—	—
$\text{Zn}(\text{II})(\text{Sal}; \text{P})(\text{Gly})$	14.60	1.31	-1.30	2.61	0	0
$\text{Zn}(\text{II})(\text{Sal}; \text{P})(\text{Leu})$	14.62	1.72	-1.29	3.01	1.57	61
$\text{Zn}(\text{II})(\text{Sal}; \text{P})(\text{Pro})$	16.21	2.14	-1.87	4.31	12.45	93
$\text{Zn}(\text{II})(\text{Sal}; \text{P})(\text{Phe})$	17.15	3.77	-1.79	5.56	286	100

由表 3 可以看出,对于同一类型的配合物其稳定性与配体碱性之间存在良好的直线自由能关系。 $\text{Zn}(\text{II})(\text{Sal};\text{P})(\text{Pro})$ 和 $\text{Zn}(\text{II})(\text{Sal};\text{P})(\text{Phe})$ 的稳定常数偏离线性自由能关系,这可能是由于分子内存在较强的芳环堆积作用的缘故。

2.2 三元配合物分子内配体间的相互关系

混配配合物对母体二元配合物的相对稳定性可用 $\Delta\lg K$ 来描述,它是反应



的平衡常数的对数值,可由(1)式求出

$$\Delta\lg K = \log\beta_{111} - \log\beta_{110} - \log\beta_{101} \quad (1)$$

根据统计的观点, $\Delta\lg K$ 的统计期望值 $\Delta\lg K_s$ 由(2)式求得^[8]

$$\Delta\lg K_s = 1/2(\Delta\lg K_A + \Delta\lg K_B) + \lg 2 \quad (2)$$

其中

$$\Delta\lg K_A = \Delta\lg K_{\text{ZnA}_2}^{\text{ZnA}} - \Delta\lg K_{\text{ZnA}}^{\text{Zn}} \quad (3)$$

$$\Delta\lg K_B = \Delta\lg K_{\text{ZnB}_2}^{\text{ZnB}} - \Delta\lg K_{\text{ZnB}}^{\text{Zn}} \quad (4)$$

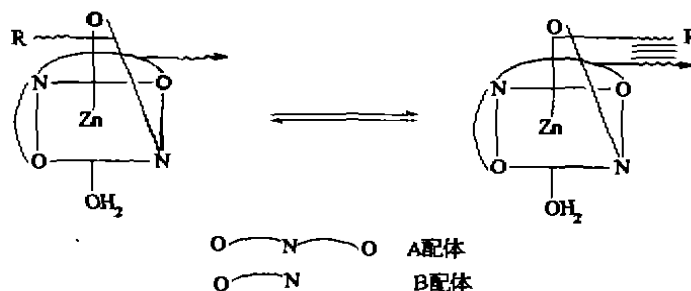
表 3 线性回归方程

Table 3 Linear Regression Equation

reaction system	regression equation	relative coefficient	reaction system	regression equation	relative coefficient
Zn-Aa	$\log\beta_{101} = 1.09\text{pK}_a^{\text{A}} - 1.73$	0.997	Zn-Sal;A-Ser	$\log\beta_{111} = 0.74\text{pK}_a^{\text{A}} + 6.91$	0.975
Zn-Sal;L-Aa	$\log\beta_{111} = 1.73\text{pK}_a^{\text{A}} - 1.45$	0.990	Zn-Sal;A-Gly	$\log\beta_{111} = 0.65\text{pK}_a^{\text{A}} + 8.69$	0.991
Zn-Sal;Aa-Aa	$\log\beta_{111} = 1.76\text{pK}_a^{\text{A}} - 1.88$	0.993	Zn-Sal;A-Leu	$\log\beta_{111} = 1.13\text{pK}_a^{\text{A}} + 4.26$	0.992
Zn-Sal;G-Aa	$\log\beta_{111} = 1.68\text{pK}_a^{\text{A}} - 1.36$	0.996	Zn-Sal;A-Pro*	$\log\beta_{111} = 1.11\text{pK}_a^{\text{A}} + 5.64$	0.998
Zn-Sal;P-Aa*	$\log\beta_{111} = 1.89\text{pK}_a^{\text{A}} - 3.50$	1.000	Zn-Sal;A-Phe*	$\log\beta_{111} = 1.03\text{pK}_a^{\text{A}} + 7.25$	0.980

* $\text{Zn}(\text{II})(\text{Sal};\text{P})(\text{Phe})$ and $\text{Zn}(\text{II})(\text{Sal};\text{P})(\text{Pro})$ were not included

从表 2 中的数据可以看出,所有三元配合物的 $\Delta\lg K$ 值均大于 $\Delta\lg K_s$,产生这种现象的原因是多方面的。对于那些不可能产生配体间疏水缔合作用的体系 $\text{Zn}(\text{Sal};\text{A})(\text{Ser})$ 与 $\text{Zn}(\text{Sal};\text{A})(\text{Gly})$,也许是因为 Zn^{2+} 是 d^{10} 型的金属离子,B配体(Aa)是氮氧型二齿阴离子配体,A配体(Sal;A)上的 π^* 轨道可接受 Zn^{2+} 的 d 电子形成反馈 π 键,所以形成三元配合物时,应有一定程度的电子转移协作效应^[9],因而可获得一定程度的附加稳定性,而其余体系,除存在上述电子转移协作效应外,还可能存在配合物分子内配体间的疏水缔合作用,由于这种作用使这些三元配合物在溶液中可以两种异构体形式存在,如下示意表示了它们的异构化平衡(箭头表示 A 配体的芳环,R 表示 B 配体的非配位侧基):



根据 Sigel 的建议^[10], 异构化平衡常数为:

$$K_i = [\text{Zn}(\text{Sal}; A)(\text{Aa})_{\text{cl}}] / [\text{Zn}(\text{Sal}; A)(\text{Aa})_{\text{op}}] = 10^{\Delta \Delta \lg K} - 1 \quad (5)$$

式中 $[\text{Zn}(\text{Sal}; A)(\text{Aa})_{\text{cl}}]$ 、 $[\text{Zn}(\text{Sal}; A)(\text{Aa})_{\text{op}}]$ 分别表示三元配合物 $\text{Zn}(\text{Sal}; A)(\text{Aa})$ 闭式与开式异构体的浓度, 而 $\Delta \Delta \lg K$ 值取 $\Delta \lg K[\text{Zn}(\text{Sal}; A)(\text{Aa})]$ 与 $\Delta \lg K[\text{Zn}(\text{Sal}; A)(\text{Gly})]$ 的差。在此使用了不可能产生配体间疏水缔合作用的三元配合物 $\text{Zn}(\text{Sal}; A)(\text{Gly})$ 作为参考标准^[3], 进而由式 $X = K_i / (1 + K_i) \times 100$ 计算出三元配合物闭式异构体在溶液中存在的百分率, 计算结果见表 2。B 配体从 Gly 到 Leu 随着氨基酸非配位侧基碳链的增大, 其疏水缔合作用增大, 当 B 配体为 Pro 和 Phe 时, 由于存在着水杨醛席夫碱的芳环与脯氨酸吡咯环或与苯丙氨酸芳环之间较强的堆积作用, 致使 $\text{Zn}(\text{Sal}; A)(\text{Pro})$ 和 $\text{Zn}(\text{Sal}; A)(\text{Phe})$ 的闭式异构体在溶液中成为主要存在形式。

参 考 文 献

- [1] Casella L., Gullotti M. *Inorg. Chem.*, **1986**, **25**, 1293.
- [2] LI Zhi-Chang(黎植昌), LI Tai-Shan(李太山) *Gaodeng Xuebao Huanxue Xuebao(Chem. J. Chinese. Int.)*, **1993**, **14**, 301.
- [3] BI Si-Wei(毕思玮), LIU Shu-Xiang(刘树祥) et al. *Yingyong Huanxue(Chinese J. Appl. Chem.)*, **1995**, **12**(6), 89.
- [4] CHEN Rong-Ti(陈荣悌), LIN Hua-Kuan(林华宽) *Huanxue Xuebao(Acta Chim. Sin.)*, **1993**, **41**, 817.
- [5] WU Yi-He(吴益和), CAI Hui(蔡惠芝) et al. *Jishuqi He Yingyong Huanxue(Comp. and Appl. Chem.)*, **1989**, **6**(2), 138.
- [6] LI Yan-Tuan(李延团), LIU Shu-Xiang(刘树祥) et al. *WTJL Huanxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **1995**, **11**(4), 434.
- [7] Fisher B. E., Sigel H. *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, **102**, 2998.
- [8] ZHANG Feng(张 锋), LIU Qi-Tao(刘祁涛) *Huanxue Xuebao(Acta. Chim. Sin.)*, **1993**, **51**, 251.
- [9] LIU Qi-Tao(刘祁涛), TIAN Ji-Kun(田吉坤) et al. *Huanxue Xuebao(Acta. Chim. Sin.)*, **1994**, **52**, 1100.
- [10] Sigel H. *20th Conf. Proc. Coord. Chem.*, Pergamon Press, New York, **1980**, 27.

STABILITY OF TERNARY COMPLEXES OF N-SALICYLIDENEAMINIO ACID AND α -AMINO ACID WITH ZINC(Ⅱ)

LIU Shu-Xiang LIU Chun-Li TIAN Lai-Jin

(Department of Chemistry, Qufu Normal University, Qufu 273165)

The stability constants of binary complexes of $\text{Zn}(\text{Ⅱ})$ - α -amino acid and ternary complexes of $\text{Zn}(\text{Ⅱ})$ -N-Salicylideneaminio acid (ligand A)- α -amino acid (ligand B) at $(25 \pm 0.1)^\circ\text{C}$ and in the presence of $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KNO}_3$ have been determined by pH method. The α -amino acid(Aa) used were Glycine(Gly), L-Serine(Ser), L-Leucine(Leu), L-Proline(Pro) and L-Phenylalanine(Phe). It was found that the linear free energy relationship (LFER) exists nicely between the following parameter pairs $\log \beta_{102}$ and $\text{p}K_2^{\text{B}}$, $\log \beta_{111}$ and $\text{p}K_2^{\text{B}}$, and $\log \beta_{111}$ and $\text{p}K_2^{\text{A}}$. The $\Delta \lg K$ was used to characterize the stability of ternary complexes related to the stability of parent binary complexes. The hydrophobic interaction between ligands in the ternary complexes was studied.

Keywords: zinc(Ⅱ) LFER Schiff base α -amino acid hydrophobic interaction