

铝离子对 α -酮戊二酸的催化脱羧作用

杨小弟 白志平 毕树平* 李百秦

(南京大学配位化学国家重点实验室, 化学系, 南京 210093)

为了研究铝(Ⅲ)与生命体中重要的有机分子 α -酮戊二酸的作用机制, 我们采用了电位滴定、核磁共振、拉曼光谱和分子力学计算对酸性溶液中的反应体系的配位作用和互变异构进行了分析, 并采用电喷雾质谱以及固体和溶液核磁共振谱表征了浓溶液反应体系中的沉淀, 来说明铝(Ⅲ)对 α -酮戊二酸的催化脱羧反应过程。得到如下实验结论: (1) 配位作用: 铝(Ⅲ)与 α -酮戊二酸在酸性溶液中配位形成 1:1 [AlLH^+ , AlL^+ , AlLH_{-1}] 和 1:2 [AlL_2^- , $\text{AlL}_2\text{H}_{-2}^{3-}$] 的单核形态以及 2:1 [Al_2L^+] 的双核形态。(2) 互变异构: 在酸性溶液中 Al^{3+} 通过配位作用促进 α -酮戊二酸烯醇化, 生成易于脱羧的 β 、 γ -不饱和酸的结构。(3) 催化脱羧: 由于铝(Ⅲ)的电子沉降作用, 使 β 、 γ -不饱和酸更易脱羧, 如果是 1:2 的形态, 则脱羧生成沉淀。

关键词: 铝 α -酮戊二酸 配位作用 互变异构 脱羧作用
分类号: O657.1

铝在生物体系中的配位、催化作用及其生物有效性是 21 世纪铝化学未来发展的三大前沿课题之一^[1]。作为生命体系中最重要基础代谢三羧酸循环中关键中间产物— α -酮戊二酸 (α -KG), 广泛的存在于动物和高等植物组织中, 调节着许多基础代谢过程, 并可供谷氨酸、谷氨酰胺、鸟氨酸、脯氨酸和羟脯氨酸等生物合成中的碳骨架; 其氧化脱羧生成的琥珀酰辅酶 A 可用于肌红蛋白、血红蛋白和细胞质中发现的卟啉的合成之中^[2]。20 世纪 80 年代以来, 随着环境的酸化造成 Al^{3+} 的溶出, 对生态系统和人类健康产生一定的影响^[3-5]。近年来的大量体外试验也发现 Al^{3+} 能抑制三羧酸循环和糖酵解代谢途径中酶的活性, 从而影响细胞线粒体中能量产生的途径; 而且抑制谷氨酸脱氢酶活性将直接关系到转氨基作用和植物的氮代谢^[6,7]。为了从细胞的分子水平上研究 Al^{3+} 毒理性, 进一步理解 Al^{3+} 对基础代谢过程中酶促反应的影响机制, 必须要清楚掌握 Al^{3+} 与重要的底物 α -酮戊二酸配位和催化作用的全面信息。过去, 人们大量研究了过渡金属离子对草酰乙酸及其衍生物的配位催化脱羧作用^[8, 10, 18]。然而, 至今一直未见 Al^{3+} 与 α -酮戊二酸配位作用的文献报道。在本文中, 我们研究了稀溶液和浓溶

液中 Al^{3+} 与 α -酮戊二酸的配位作用和存在形态, 以及其催化脱羧生成的固体产物的结构; 提出了 Al^{3+} 对 α -酮戊二酸催化脱羧的反应机制(图 1)。它对进一步掌握金属离子对生物分子的催化作用和深入研究 Al^{3+} 的生物化学意义具有一定的贡献。

1 实验部分

1.1 化学试剂

α -酮戊二酸(上海试剂三厂), 生化试剂, 纯度 99.50%。高纯铝粉(进口分装), 纯度 99.99%。氢氧化钠、氢氧化钾、盐酸、氯化钠、甲醇、二甲亚砜等皆为分析纯试剂。氘代水(D_2O)(北京化工厂)为 G. R. 试剂。实验用水均为二次亚沸蒸馏水。将高纯铝粉溶于适量浓盐酸, 稀释后得到铝储备液 ($0.02\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 控制其 $\text{pH} < 2$, 以防止铝的水解和聚合。离子强度溶液为 $0.10\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KCl。

1.2 仪器设备

溶液 ^{13}C NMR 采用 Bruker AVANCE 300 型核磁共振仪, D_2O 作溶剂, 扫描次数 20000 次, 样品静置两个星期以上。固体 ^{13}C -CP/MAS-NMR 采用 Bruker AVANCE(DSX)400 型核磁共振仪, 参数为脉冲宽度 $5.2\mu\text{s}$ (90°), 弛豫延迟 3.0ms, 转子速度 5.0kHz , 扫

收稿日期: 2002-04-28。收修改稿日期: 2002-08-12。

国家自然科学基金资助项目(No. 20075011), 教育部青年教师基金和配位化学国家重点实验室开放基金资助项目(No. 2017)。

* 通讯联系人。E-mail: bisp@nju.edu.cn

第一作者: 杨小弟, 男, 38 岁, 博士生, 副教授; 研究方向: 环境分析化学。

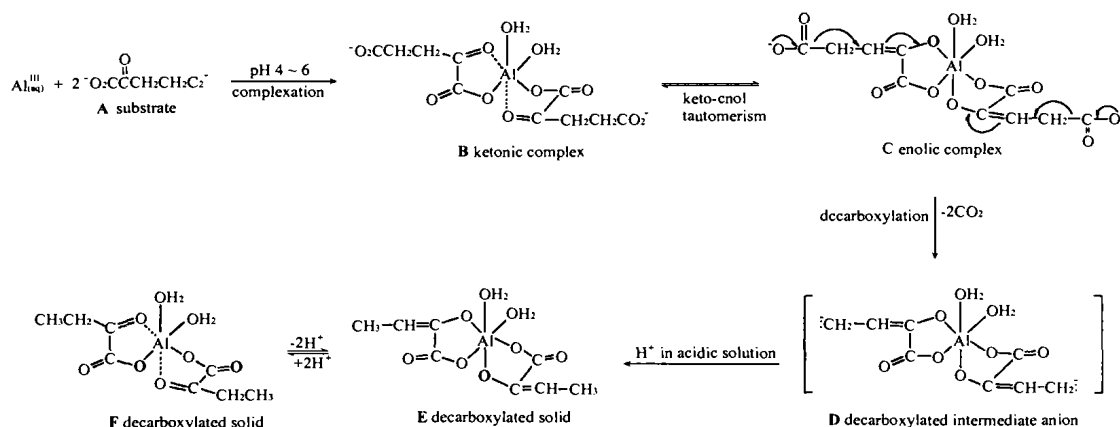


图 1 Al(Ⅲ)对 α-酮戊二酸催化脱羧的反应机制

Fig. 1 Procedure and mechanism of Al(Ⅲ) interaction with α-ketoglutarate in high dose reactant aqueous solution and solid state

描次数 1000 次。ESI-MS 采用 Finnagn Mat LCQ 电喷雾质谱仪。电喷雾质谱 ESI-MS 和核磁共振 ¹H NMR 实验用 DMSO 作溶剂。BrukerRFS100 拉曼光谱仪上测定溶液样品 Raman 光谱。电位滴定采用雷磁 ZD-2 型自动电位滴定仪, 并附有恒温槽和氮气保护装置, 温度控制 25 ± 0.01℃。形态计算程序采用 BEST^[10]。

1.3 实验方法

α-酮戊二酸与铝的配合物稳定常数采用 50.00mL 的 0.001mol · L⁻¹ 样品, pH 电位滴定方法来测定。配体(H₂L: α-KG)与金属离子(Al³⁺)配比为 1:1, 2:1, 5:1。用去除碳酸盐的准确浓度(0.1mol · L⁻¹)的 KOH 标准溶液在 N₂ 保护下进行滴定。如果平衡在 15min 内不能到达, 则该滴定点将从计算中去除^[14]。铝的水解形态常数^[9]: [Al(OH)]²⁺ (log β₁₀₋₁ = -5.33); [Al(OH)₂]⁺ (log β₁₀₋₂ = -10.91); [Al(OH)₃] (log β₁₀₋₃ = -16.64); [Al(OH)₄]⁻ (log β₁₀₋₄ = -23.46); [Al₂(OH)₂]⁴⁺ (log β₂₀₋₂ = -7.15); [Al₃(OH)₄]⁵⁺ (log β₃₀₋₄ = -13.13); [Al₁₃(OH)₃₂]⁷⁺ (log β₁₃₀₋₃₂ = -107.41)。分子力学模型计算 (MM Calculation) 来自 Molecular Simulations Inc. 软件系统在 SGI Origin 200 工作站 Cerius 2 上进行^[11], 并执行 UFF 的 Minimizer 程序^[12], 在配合物中铝(Ⅲ)与配体和水为六配位八面体构型。将配制好的浓度为 0.01mol · L⁻¹ Al³⁺ 和 0.05mol · L⁻¹ α-酮戊二酸混合为 50mL, 并用少量 0.1mol · L⁻¹ NaOH 缓慢调节溶液 pH 至 4.5 左右, 室温下 (最好 30℃ 以上) 静置 2~4 星期, 可见有淡黄色的沉淀产生, 沉淀过滤后

用二次蒸馏水反复洗涤多次, 放置于真空低温干燥, 得到淡黄色的晶体, 该产物难溶于水、醇和环己烷等溶剂, 微溶于二甲亚砷和苯等溶剂。

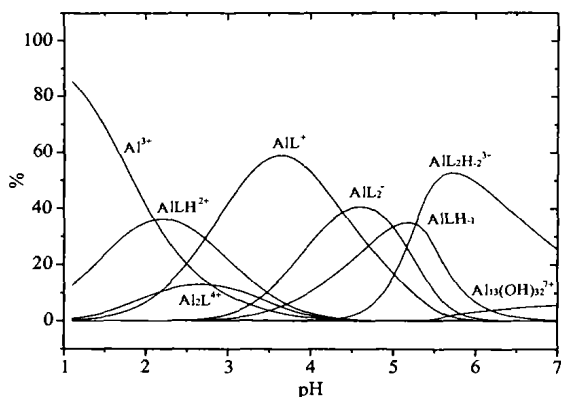
2 结果与讨论

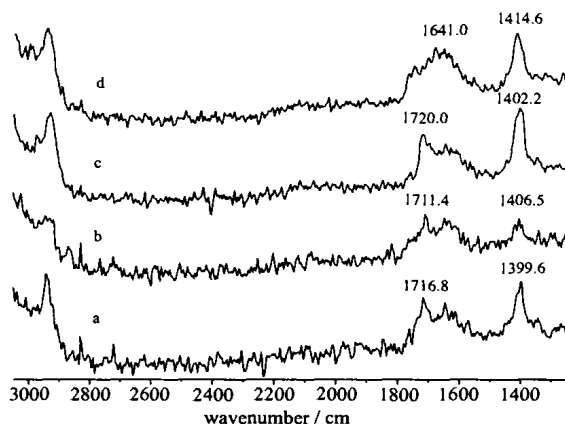
2.1 配位作用

α-酮戊二酸的质子化常数文献报道值为 2.47 和 4.68^[13], 我们采用 KOH 标准溶液电位滴定测定的常数值为 2.41 和 4.63。如下是滴定实验计算出的 α-酮戊二酸与铝形成配合物各种形态及其稳定常数, 并考虑到 Al³⁺ 的水解和聚合的影响。log β_{AIL} = 3.83 ± 0.03, log β_{AILH} = 6.55 ± 0.02, log β_{AILH₋₁} = -0.87 ± 0.03, log β_{AIL₂} = 5.75 ± 0.05, log β_{AIL₂H²⁺} = 6.32 ± 0.03, log β_{AIL₂H²⁺} = -4.58 ± 0.06。用此常数绘制出在较高浓度下 (0.01mol · L⁻¹ Al³⁺ 和 0.05mol · L⁻¹ α-KG) 的形态分布图 (图 2)。在体系中存在 1:1 的 AILH²⁺、AIL⁺、AILH₋₁ 和 1:2 的 AIL₂⁻、AIL₂H₋₂³⁻ 单核形态以及 Al₂L⁴⁺ 双核形态。并且, 在 pH = 4~6 范围内 AIL⁺、AIL₂⁻、AILH₋₁、AIL₂H₋₂³⁻ 形态含量较多。这也是生成脱羧后沉淀的最佳 pH 范围。由于 Al³⁺ 的半径较小, 形成 1:3 (AIL₃³⁻) 配合物时空间位阻较大; 而形成三齿配合物时主要分子内形成的第二个七元环不稳定^[14], 并且 AIL₃³⁻ 代入程序计算时误差较大, 所以没有考虑这些形态。

2.2 互变异构

图 3 是较浓溶液的 Al³⁺ 和 α-酮戊二酸体系 (c_{Al} = 0.01mol · L⁻¹, c_{α-KG} = 0.05mol · L⁻¹), 在 pH = 5.2 的反应溶液中有铝和无铝时的拉曼光谱图。光

图 2 α -酮戊二酸与铝形成配合物各种形态分布图Fig. 2 Species distribution curves in the Al- α -KG system
 $c_{\alpha\text{-KG}} = 0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c_{\text{Al}} = 0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;

 $I = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KCl}$
图 3 Al^{3+} 和 α -酮戊二酸体系的拉曼光谱图Fig. 3 Raman spectra of α -ketoglutarate and its Al complexes in
 $\text{pH} = 5.2$, $c_{\text{Al}} = 0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c_{\alpha\text{-KG}} = 0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ solution
(a) α -KG; (b) Al- α -KG; (c) α -KG, monthly;(d) Al- α -KG, monthly

谱线(a) 1716.8 cm^{-1} 和 1399.6 cm^{-1} 对应的配体 α -酮戊二酸中羧基中的 $> \text{C}=\text{O}$ 不对称伸缩振动 ($\nu_{\text{as,COO}^-}$) 和对称伸缩振动 ($\nu_{\text{s,COO}^-}$), 其相差 $\Delta(\nu_{\text{as}} - \nu_{\text{s}}) = 317.2 \text{ cm}^{-1}$ 。当加入 Al(III) 以后, 光谱线(b)的上述振动峰分别位移为 $\nu_{\text{as,COO}^-} = 1711.4 \text{ cm}^{-1}$ 和 $\nu_{\text{s,COO}^-} = 1406.5 \text{ cm}^{-1}$, 其差值减小为 $\Delta(\nu_{\text{as}} - \nu_{\text{s}}) = 304.9 \text{ cm}^{-1}$ 。它表明了铝(III)与 α -酮戊二酸中 $-\text{COO}^-$ 和 $> \text{C}=\text{O}$ 发生配位作用^[15]。一个月后, 我们再测定上述相同体系, 配体的 $\nu_{\text{as,COO}^-}$ 从 1720.0 cm^{-1} (c) 降为配合物 (d) 与 $> \text{C}=\text{C} <$ 的共轭振动吸收峰的 1641.0 cm^{-1} 。并且对应的 $\nu_{\text{s,COO}^-}$ 从 1402.2 cm^{-1} (c) 增

加为 1414.6 cm^{-1} (d), 其相差为配体的 $\Delta(\nu_{\text{as}} - \nu_{\text{s}}) = 317.8 \text{ cm}^{-1}$ 和配合物为 226.4 cm^{-1} 。这些现象不仅说明了 Al^{3+} 和 α -酮戊二酸的配位作用, 而且进一步证明了配合物中烯醇式结构的存在。

α -酮戊二酸在溶液中存在着酮式和烯醇式结构, 并相互平衡。对于这两种结构, 分子力学计算在能量上没有显著性差异(见表 1)。当 Al^{3+} 与 α -酮戊二酸以双齿配位形成 1:1 配合物时, α -酮戊二酸只存在酮式和烯醇式两种异构体。然而当 Al/L 以 1:2 形式双齿配位时, 有许多异构体可能存在于配位的构型异构体中。在 Al:L = 1:2 配合物中, 当配位水分子占有反式位置, α -酮戊二酸可以 $\text{trans}(\text{O})_{\text{COOH}}$ 或者 $\text{cis}(\text{O})_{\text{COOH}}$ 与铝配位; 当配位水分子占有顺式位置时, α -酮戊二酸与 Al^{3+} 形成 $\text{cis}(\text{O})_{\text{COOH}} \text{cis}(\text{O})_{\text{e}}$, $\text{trans}(\text{O})_{\text{COOH}}$, $\text{trans}(\text{O})_{\text{e}}$ 构型异构体。分子力学的能量计算结果表明配体采用烯醇式结构的在可能异构体中最稳定的是: $\text{cis}(\text{O})_{\text{w}} \text{cis}(\text{O})_{\text{e}} \text{cis}(\text{O})_{\text{COOH}} - [\text{Al}(\alpha\text{-ketoglutarate-O}_{\text{COOH}}, \text{O}_{\text{e}})(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ (d) 和 $\text{cis}(\text{O})_{\text{w}} \text{cis}(\text{O})_{\text{e}} \text{trans}(\text{O})_{\text{COOH}} - [\text{Al}(\alpha\text{-ketoglutarate-O}_{\text{COOH}}, \text{O}_{\text{e}})(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ (e)。它们的脱羧产物也为后面的溶液和固体 ^{13}C NMR 所证明。所以, 当 α -酮戊二酸与 Al^{3+} 配位时, 随着 pH 升高, α -酮戊二酸可以采用烯醇式结构, 即为易于脱羧的 β , γ -不饱和羧酸的结构^[16]。因此, 此分子力学的计算不仅证明了烯醇式结构配合物的存在, 而且也指出了此为易于脱羧的不饱和羧酸结构。

2.3 催化脱羧

为了更进一步研究 Al^{3+} 催化 α -酮戊二酸的脱羧现象和机理, 我们运用谱学来表征反应体系的和脱羧所产生的固体沉淀。选择浓度 $c_{\text{Al}} = 0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c_{\alpha\text{-KG}} = 0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Al^{3+} 与 α -酮戊二酸 D_2O 溶液 $\text{pD} = 4.5$ 的反应体系。配体 α -酮戊二酸结构所展示的化学位移为 177.08, 173.84, 163.37, 28.49, 27.37(ppm) 和烯醇式结构的 141.83, 93.56, 33.08(ppm) (图 4A)。然而, 当形成 Al- α -KG 配合物时图谱变得比较复杂(图 4B)。从它们的归属可以发现, 除了明显存在烯醇式配合物外, 还存在只有脱羧反应才能产生的 $\delta = 18.27 \text{ ppm}$ 的 “ $-\text{CH}_3$ ” 峰和其它结构。同样, 我们把配体 α -酮戊二酸和沉淀物用固体 ^{13}C -CP/MAS-NMR 谱直接测定, 首先, 可以明显地发现在 194.10, 180.16, 164.08, 32.79, 28.56(ppm) 对应的是 α -酮戊二酸的酮式结构, 而

表 1 α -酮戊二酸和 Al(III)的配合物的分子力学计算Table 1 Energy of α -Ketoglutaric Acid and its Aluminum Complexes Calculated by using UFF in MM (expressed in $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)

compounds	configuration		energy	
	graph	symbol	ketonic moiety	enolic moiety
α -KG (ligand)			41.327	39.380
Al- α -KG (1:2)			$\text{L}^{\text{A}}\text{H}_2$	$\text{L}^{\text{H}}\text{H}_2$
(a)		$\text{trans}(\text{O})_2, \text{trans}(\text{O})_{\text{COOH}}$	-860.332 keto_tw_t	-1006.715 enol_tw_t
(b)		$\text{trans}(\text{O})_2, \text{cis}(\text{O})_{\text{COOH}}$	-869.185 keto_tw_c	-1025.057 enol_tw_c
(c)		$\text{cis}(\text{O})_2, \text{trans}(\text{O})_2, \text{cis}(\text{O})_{\text{COOH}}$	-900.113 keto_cw_tkcc	-1085.074 enol_cw_tecc
(d)		$\text{cis}(\text{O})_2, \text{cis}(\text{O})_2, \text{cis}(\text{O})_{\text{COOH}}$	-970.136 keto_cw_tkcc	-1164.402 enol_cw_cecc
(e)		$\text{cis}(\text{O})_2, \text{cis}(\text{O})_2, \text{trans}(\text{O})_{\text{COOH}}$	-983.575 keto_cw_ckptc	-1162.989 enol_cw_cetc

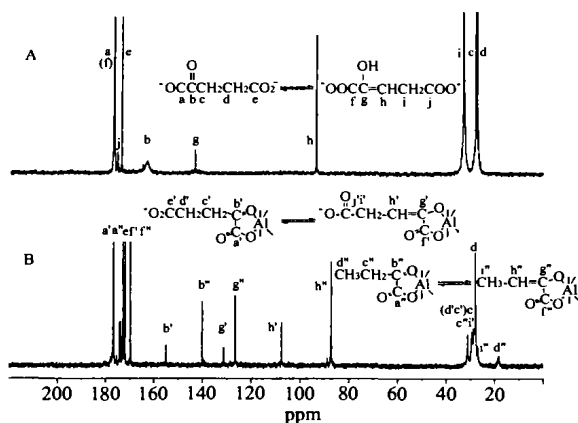
图 4 Al(III)与 α -酮戊二酸 D_2O 溶液的 ^{13}C NMR 谱

Fig. 4 ^{13}C NMR spectra of the α -KG (A) and its Al complexes (B) at $\text{pD} = 4.5$ D_2O , $c_{\text{Al}} = 0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c_{\alpha\text{-KG}} = 0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

很弱 94.71ppm 则归属为其烯醇式结构(图 5A)。而沉淀固体的峰比较复杂, 它可以说明在图 1 中的固

体 E 和 F 的结构。图 5B 中显示的较宽峰 $\delta = 19.63\text{ppm}$, 可能为两个能量相近的烯醇式异构体脱羧后产物(图 1 中 D, E)的“- CH_3 ”峰, 由于所处的碳的环境不同, 所以峰重叠而展宽。这一现象在溶液的 ^{13}C NMR(图 4B)也能发现不止一个“- CH_3 ”峰。同时, 第二宽峰 $\delta = 37.05\text{ppm}$ 则为沉淀固体 F 的“- CH_3 ”峰和沉淀固体 E 的“- CH_2 ”峰重叠而形成的。而 $\delta = 131.45\text{ppm}$ 和 $\delta = 107.96\text{ppm}$ 峰则为沉淀固体 E 上不饱和双键上的碳信号。其它峰可以通过改变魔角转速发现都是“旋转峰”。溶液和固体核磁信号的归属均参照文献^[17]。再把沉淀固体放在二甲亚砜和甲醇混合溶剂中, 电喷雾质谱以负离子状态下测定, 发现有 $m/z = 227.3$ 处强烈吸收峰(图 6), 此为脱羧产物 E 失去两分子结构水的状态下分子离子量。另外, 图 6 上也存在几处弱的对应于 1:1 脱羧产物含有不同结构水时的分子离子峰: $m/z = 127.3$; $m/z = 161.3 (+2\text{H}_2\text{O})$; $m/z = 198.3 (+4\text{H}_2\text{O})$ 脱一个

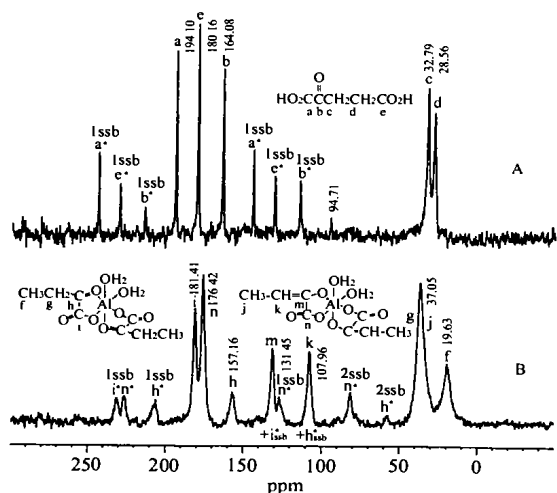


图 5 α -酮戊二酸和 Al(III) 的沉淀物固体
 ^{13}C -CP/MAS-NMR 谱

Fig. 5 ^{13}C -CP/MAS-NMR spectra of α -KG (A) and precipitated solid (B)

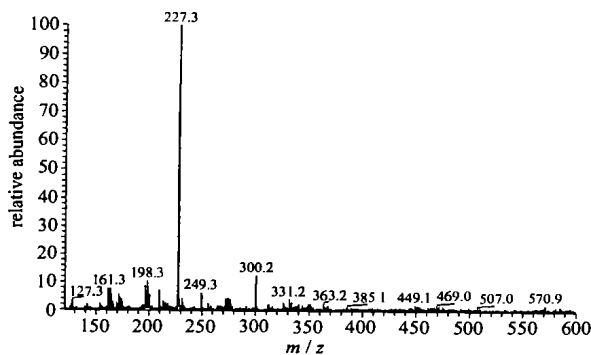


图 6 Al(III) 和 α -酮戊二酸的固体沉淀物电喷雾质谱
Fig. 6 ESI-MS spectrum of Al- α -KG precipitated solid in DMSO- CH_3OH

H^+)。同时,为了进一步证明 Al- α -KG 沉淀物中(E)和(F)的结构,我们把沉淀固体溶于 DMSO-d_6 溶液中做 ^1H NMR 试验,除了少量配体和杂质以外,明显出现(E) $\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}-$ 和(F) CH_3CH_2- 结构的谱峰(图 7)。上述实验结果不仅证明了脱羧后固体结构,从而证实了脱羧反应历程,而且对分子力学的计算结果也是强有力的支持。

脱羧作用的最初动力是生成 CO_2 (熵的作用)并且通过共轭效应来稳定碳负离子,涉及到一个消除反应^[16]。我们前面大量实验和化学计算表明,Al(III)能促进 α -酮酸由酮式向烯醇式转变,即生成 β , γ -不饱和酸的易于脱羧的结构^[16, 18],并且此反应历程可能为单分子亲电取代反应 $\text{S}_{\text{E}}1$ ^[16]。所以, Al^{3+} 的吸

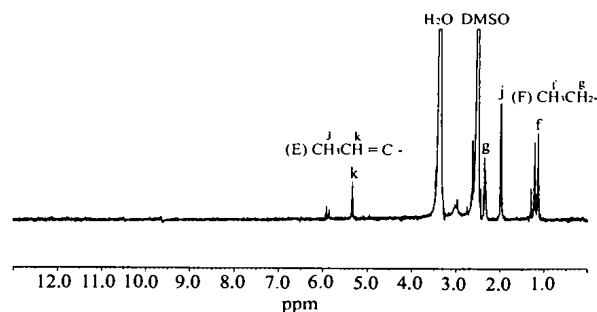


图 7 α -酮戊二酸和 Al(III) 沉淀物固体的 ^1H NMR 谱 (DMSO)

Fig. 7 ^1H NMR spectra of Al- α -KG precipitated solid in DMSO

电子能力,不仅稳定了碳负离子中间体(D),而且形成五元环类似于平面结构更有利于电子转移和 $p-\pi$ 共轭效应而造成的交替极化。然后,该碳负离子与酸性溶液中的 H^+ 作用生成烯醇式脱羧产物(E)和随着 H^+ 浓度增加再生成酮式脱羧产物(F)。由于 $-\text{CH}_3$ 的憎水性使这两种产物都难溶于水而沉淀(图 1)。与 α -酮戊二酸相似结构官能团,只少一个 C 原子的 β -酮酸—草酰乙酸的脱羧作用相比,草酰乙酸通过形成六元环过渡态然后脱羧,而 α -酮戊二酸只能互变异构转化为 β , γ -不饱和酸,然后在高温下($> 250^\circ\text{C}$)脱羧^[19]。金属离子 Al^{3+} 存在下,与 β -酮酸的酮式结构配位而发生脱羧反应,此时烯醇式的结构不发生脱羧作用^[8, 18]。我们认为此时的烯醇式结构是 α , β -不饱和酸难以脱羧的结构,并且金属离子配位作用也难以使其互变为易脱羧的 β , γ -不饱和酸结构,整个过程在稀溶液中快速完成并放出 CO_2 。然而 α -酮戊二酸与 Al^{3+} 作用则不同,酮式结构难以脱羧,只有在 Al^{3+} 作用下互变成 β , γ -不饱和酸结构,加上 Al^{3+} 的强烈“电子沉降”作用,脱羧形成碳负离子中间体,再与溶液中 H^+ 作用,生成脱羧产物。整个过程比较缓慢,并在高浓度溶液中出现脱羧沉淀。所以通过此项研究可以发现,对于 α -酮酸和 β -酮酸的金属离子催化脱羧反应,从表面上看,酮式和烯醇式的结构形式上脱羧是不一致性的。然而从电子转移和交替极化的本质上来看是一致的。

参 考 文 献

- [1] Atwood D. A., Vearwood B. J. *Organometallic Chemistry*, 2000, 600, 186.

- [2] Voet D., Voet J. G. *Biochemistry*, 2nd Edition, John Wiley and Sons, Inc, 1995.
- [3] Ramirez-Romisez, V. J. M. de la Fuente, Cabrera-Ponce J. L., Herrsa-Estrella L. *Science*, 1997, 276, 1566.
- [4] Ma J. F., Zheng S. J., Matsumoto H., Hiradate H. *Nature*, 1997, 390, 569.
- [5] Exley C. *Aluminium and Alzheimer's Disease, The Science that Describes the Link*, Eliser, 2001.
- [6] Zatta P., Lain E., Cagnolini C. *Eur. J. Biochem.*, 2000, 267, 3049.
- [7] Louie A. Y., Meade T. J. *Chem. Rev.*, 1999, 99, 2711.
- [8] Steiberger R., Westheimer F. H. *J. Am. Chem. Soc.*, 1951, 73, 429.
- [9] Simpson S. L., Sjoberg S., Powell K. J. *J. Chem. Soc., Dalton. Trans.*, 1995, 1799.
- [10] Martell A. E., Motekaitis R. J. *Determination and Use of Stability Constants*, VCH Publishers, Inc.: New York, 1992, p143.
- [11] *Cerius² User Guide*, Month 1997, San Diego, Molecular Simulations Inc, 1997.
- [12] Rappe A. K., Casewit C. J., Colwell K. S., Goddard-III W. A., Skiff W. M. *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, 114, 10024.
- [13] Lide D. R. *CRC Hand Book of Chemistry and Physics*, 80th Edition, CRC, Press, Boca Raton: New York, 1999, p8 ~ 49.
- [14] Kiss T., Sovago I., Totu I., Lakatos A., Bentani R., Tapparo A., Bornbi G., Martin R. B. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1997, 1967.
- [15] Colthug N. B., Daly L. H., Wikerly S. E. *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, Academic Press: San Diego, California, 1991.
- [16] March J. *Advanced Organic Chemistry-Reactions, Mechanism and Structure*, Third Edition, John Wiley and Sons Inc., 1985, p562.
- [17] Kalinowski H. O., Berger S., Braun S. *¹³C NMR-Spektroskopie*, Verlag, Stuttgart, 1984, p103.
- [18] Hay R. W. *Reaction Mechanisms of Metal Complexes*, Horwood Publishing: Chichester, England, 2000, p144.
- [19] Bigley D. B., Clarke M. J. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, 1982, 1.

Effect of Aluminum Ion on the α -Ketoglutarate Decarboxylation in Acidic Aqueous Solution

YANG Xiao-Di BAI Zhi-Ping BI Shu-Ping* LI Bai-Qin

(State Key Laboratory of Coordination Chemistry, Department of Chemistry, Nanjing University, Nanjing 210093)

The complexation and decarboxylation of α -ketoglutaric acid with Al in acidic aqueous solution and solid state were studied with various analytical techniques. In a dilute aqueous acidic solution ($< 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), α -KG binds Al in a bidentate manner ($\text{L}:\text{Al} = 1:1$) [AlLH_2^+ , AlL^+ , AlLH_{-1}] at the carboxyl and carbonyl moieties while the decarboxylation tendency is very weak. However, in a high dose reactant solution ($> 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), Al ion coordinates with α -ketoglutarate in a bidentate manner ($\text{L}:\text{Al} = 2:1$) [AlL_2^- , $\text{AlL}_2\text{H}_{-2}^{3-}$] at pH 4 ~ 6. Then, it promotes α -ketoglutarate tautomerization to β , γ -unsaturated acid enolic structure, which is readily to decarboxylate in the presence of Al's electron-withdrawing effect. Finally, the decarboxylation product is also formed. These results may help to further understand metal ions-catalyzed decarboxylation mechanism and Al influences on enzyme reactions in biological system.

Keywords: aluminum α -ketoglutarate complexation tautomerization
decarboxylation