

文章编号 :1009-038X(2000)01-0031-04

甘氨酸及其小肽铜配合物的可见光谱*

张晓鸣¹, 章克昌²

(1. 无锡轻工大学食品学院, 江苏无锡 214036 2. 无锡轻工大学生物工程学院, 江苏无锡 214036)

摘 要 利用可见光谱研究了甘氨酸及其二、三肽与铜元素的配位作用. 结果表明, 氨基酸和二、三肽的配合行为不同, 而小肽之间配合行为基本相似. 由于晶体场稳定化能效应(CFSE)的存在, 配位比对小肽铜配合物的结构和配合程度影响不大, 一般趋向于 1:1 配位. pH 值对配合反应影响较大, 以 pH 值为 9 最佳.

关键词: 甘氨酸, 二肽, 三肽, 铜, 配合物, 可见光谱

中图分类号: Q517 **文献标识码**: A

Copper(II) Complexes of Glycine and Glycine Peptides by Spectroscopic Analysis

ZHANG Xiao-ming¹, ZHANG Ke-chang²

(1. School of Food Science and Technology, Wuxi University of Light Industry, Wuxi 214036; 2. School of Biotechnology, Wuxi University of Light Industry, Wuxi 214036)

Abstract: Copper(II) complexes of glycine, diglycine and triglycine had been studied by spectroscopic analysis. The results showed that coordination existed in copper complexes of diglycine and triglycine were quite similar, which differed from that in copper glycine complex. The mol ratio of ligand-to-copper had little influence on complexes and a 1:1 ligand-to-copper ratio was predominant because of CFSE, whereas pH value had significantly effect on copper(II) complexes of glycine peptides, the optimum pH value for synthesizing complexes was 9.

Key words: glycine; diglycine; triglycine; copper(II) complex; spectroscopic analysis

氨基酸及其小肽(主要是二、三肽)与过渡金属元素的配合物, 由于具有特殊的转运机制及生物活性(包括抗菌、激素、酶的抑制、免疫能力调节和感觉等性质), 其研究和应用在分子细胞学、临床医学、动物营养学、药物化学等领域正变得越来越重

要. 作者等^[1]曾用 pH 电位法研究了甘氨酸及其二、三肽与锌、铜元素的配位作用, 测定了相应配合物的稳定常数, 结果表明铜与肽的配合过程中存在着明显的 CFSE 效应. 但对配合物的结构未作深入研究. Cu^{2+} 与氨基酸、小肽配合物的可见光谱数据直

* 收稿日期: 1999-07-28 修订日期: 1999-11-25.

基金项目: 江苏省应用基础研究(BJ 95087).

作者简介: 张晓鸣(1965 年 10 月生), 男, 江苏无锡人, 工学博士, 副教授.

接和配体的类型及配合物的结构有关,配合物的可见光谱能够反映不同配体、不同 pH 条件对配合物结构和配合程度的影响^[2],也可为研究矿物元素蛋白盐这样复杂的多元配合物体系提供参照^[3].

1 材料与方法

1.1 试剂

Gly, Gly-Gly, 国产生化纯 ;Gly-Gly-Gly, Sigma 公司产品.

1.2 仪器

PHS-2C 型精密酸度计 ;E-201-C 型 pH 复合电极 ;岛津 240 型紫外-可见分光光度计.

1.3 方法

铜元素含量,石墨炉原子吸收分光光度法. 试验样品硫酸铜浓度为 $1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$.

配体经预先干燥后再配成所需浓度,所有溶液用去离子水配,配位比(配体和金属元素的物质的量之比)变化范围为 1~3.

一定物质的量之比的硫酸铜与配体在室温(25℃)充分混合均匀,调整至一定的 pH 值后,直接进行可见光谱扫描.

2 结果与讨论

2.1 甘氨酸与铜的配位作用

甘氨酸铜配合物在可见光区呈蓝色, $\lambda_{\text{max}} = 630 \text{ nm}$ (见图 1), $\text{Cu}(\text{Gly})_2$ 和 $\text{Cu}(\text{Gly})_3$ 的吸收强度一样,都明显大于 $\text{Cu}(\text{Gly})$. 1:1 配位时,配位过程中产生了 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 沉淀,使其可见光谱吸收明显降低,说明 1:1 配位时体系不稳定,不利于配合物形成,配位比增大有利于配位反应趋于完全.

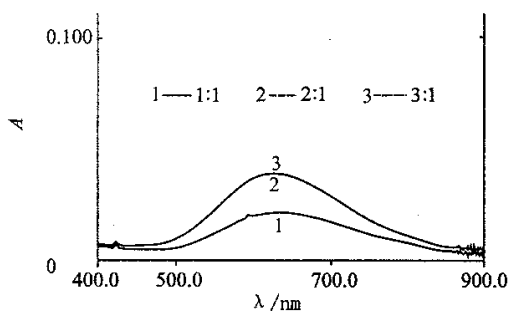


图 1 配位比对甘氨酸铜配合物吸收光谱的影响

Fig.1 Spectra of copper-glycine complexes at different ligand-to-metal ratio

2.2 甘氨酸二肽与铜的配位作用

2.2.1 配位比的影响 甘氨酸二肽铜配合物在可

见光区呈兰色, $\text{Cu}(\text{Gly-Gly})$ 的 λ_{max} 为 640 nm (见图 2), $\text{Cu}(\text{Gly-Gly})_2$ 和 $\text{Cu}(\text{Gly-Gly})_3$ 的 λ_{max} 为 625 nm ,说明 1:1 配位和 2:1 以上配位时二肽铜络合物结构稍有不同. 配位比不同,可见光区吸收强度基本相近. 综合来看,配位比对甘氨酸二肽铜配合物的结构和配合程度影响不大.

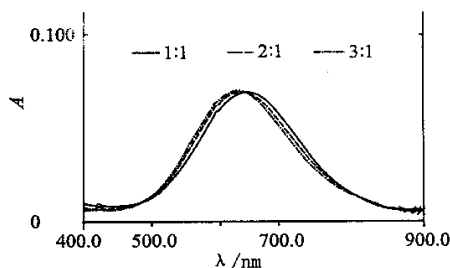


图 2 配位比对甘氨酸二肽铜配合物吸收光谱的影响

Fig.2 Spectra of copper-diglycine complexes at different ligand-to-metal ratio

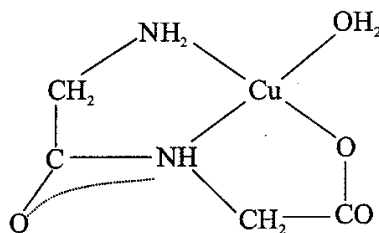
根据 Billo 的研究,肽铜配合物的吸收带波长在 $500 \sim 740 \text{ nm}$ 之间,随去质子化的肽基团数和胺基团数的不同而不同,d-d 带(水溶液光谱)的 ν_{max} ,可用 4 个配体原子配位场作用的总和表示,配体原子确定包括铜的平面四方结构.

$$\nu_{\text{观测}} = n_a \nu_N(\text{肽}) + n_b \nu_N(\text{胺}) + n_c \nu_N(\text{咪唑}) + n_d \nu_O(\text{羧基}) + n_e \nu_O(\text{肽}, \text{H}_2\text{O} \text{ 或 } \text{OH}^-)$$

$$\begin{aligned} \nu_N(\text{肽}) &= 4\,850 \text{ cm}^{-1}, \nu_N(\text{胺}) = 4\,530 \text{ cm}^{-1}, \\ \nu_N(\text{咪唑}) &= 4\,300 \text{ cm}^{-1}, \nu_O(\text{羧基}) = 3\,420 \text{ cm}^{-1}, \\ \nu_O(\text{肽}, \text{H}_2\text{O} \text{ 或 } \text{OH}^-) &= 3\,010 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

氢氧化物、羧酸盐或胺基的轴向配位效应是将 ν_{max} 向低能方向移动 $1\,000 \text{ cm}^{-1}$ [4].

根据配位作用理论和 CFSE 效应, Cu^{2+} 与 Gly-Gly 的配合物的结构可以假定为:



$$\nu = n_a \nu_N(\text{肽}) + n_b \nu_N(\text{胺}) + n_d \nu_O(\text{羧基}) + n_e \nu_O(\text{H}_2\text{O}) = 15\,810 \text{ cm}^{-1}$$

$$\lambda_{\text{max}} = 1/\nu = 632 \text{ nm}$$

这个结果和实测值 $\lambda_{\text{max}} = 640 \text{ nm}$ 基本接近,证明假定的结构是合理的.

2.2.2 pH 值的影响 在 pH 电位法研究时已证实, Cu^{2+} 与二肽反应时存在 CFSE 效应,配位作用

不同于氨基酸配合物^[1],为进一步研究其反应历程,在配位比 1:1 时,考察了 pH 值对配位反应的影响,见图 3.

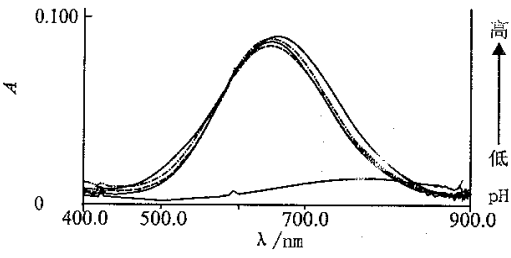


图 3 pH 值对甘氨酸二肽铜配合物吸收光谱的影响

Fig.3 Spectra of copper-diglycine complexes at different pH

在 pH 值为 4.18 时,可见光区无明显吸收,pH 6→9,吸光度增强, $\lambda_{\max}=640\text{ nm}$,pH 值为 10 时,吸光度最大, $\lambda_{\max}=645\text{ nm}$ 这是因为在酸性 pH 条件下, Cu^{2+} 无法取代肽键氮上的质子,配合物结构不能形成, $\lambda_{\max}$ 在 750 nm 处且吸收很弱,pH 升高至一定程度,形成配合物结构,随着 pH 值升高,肽键 CN 共振作用增强,可见光区吸收增强,当 pH 值为 10 时,由于轴向氢氧化物配位效应的形成, $\nu_{\max}$ 略减少,使 $\lambda_{\max}$ 红移至 645 nm.由此可见,对于 Cu^{2+} 的甘氨酸二肽配合物,pH 值为 9 是一个比较适宜的条件.

2.3 甘氨酸三肽与铜的配位作用

2.3.1 配位比的影响 由图 4 可见,可见光区呈品红色, $\lambda_{\max}$ 为 550 nm,吸收强度 $\text{Cu}(\text{Gly-Gly-Gly}) > \text{Cu}(\text{Gly-Gly-Gly})_2 > \text{Cu}(\text{Gly-Gly-Gly})_3$,结果表明,不同配位比的甘氨酸三肽铜配合物其结构相似,配合程度以 1:1 配位最好.

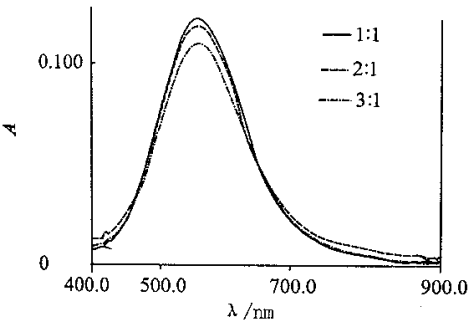


图 4 配位比对甘氨酸三肽铜配合物吸收光谱的影响

Fig.4 Spectra of copper-triglycine complexes at different ligand-to-metal ratio

2.3.2 pH 值的影响

图 5 可见,配合物可见光区颜色随溶液 pH 值变化而变化,随着 pH 值升高,从蓝色经紫色变为品

红色, $\lambda_{\max}$ 从 645 nm (pH = 6)→560 nm (pH = 7)→550 nm (pH ≥8),吸收强度随着 pH 值上升而增大,当 pH 值大于 9 时略有下降.

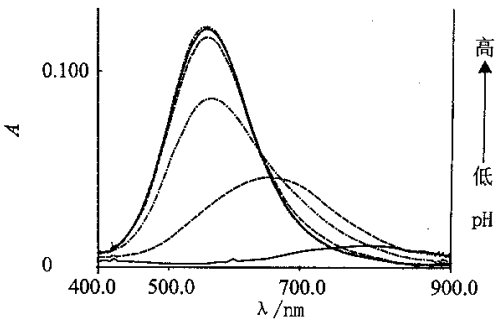


图 5 pH 值对甘氨酸三肽铜配合物吸收光谱的影响

Fig.5 Spectra of copper-triglycine complexes at different pH

在 pH 值为酸性的条件下,由于肽键氮上的质子无法取代,甘氨酸三肽铜配合物不能形成;到一定 pH 值时,三肽中一个肽键氮上的质子开始被 Cu^{2+} 取代, Cu^{2+} 和末端氨基及相邻的肽键氮以及其他肽的末端羧基或水分子等基团形成螯合物(CuA 示), $\lambda_{\max}$ 在 640 nm 左右;当 pH 值高至一定程度,三肽中一个肽键氮上的质子已被完全取代,另一个肽键氮也开始去质子化(CuB^- 示),这时

$$\nu = n_a\nu_N(\text{肽}) + n_a\nu_N(\text{肽}) + n_b\nu_N(\text{胺}) + n_d\nu_O(\text{羧基}) = 17\,650\text{ cm}^{-1}$$
$$\lambda_{\max} = 566\text{ nm}$$

这个计算结果和实测结果也基本一致.随着 pH 值进一步提高,肽键氮去质子化程度提高,配合程度加强,可见光的吸收增强,当 $\text{pH} > 9$ 以后,可能由于形成羟合 Cu^{2+} 配位效应,甘氨酸三肽铜配合物吸光度又略有降低.因此, Cu^{2+} 和甘氨酸三肽配合也以 $\text{pH} = 9$ 为最适条件.

甘氨酸三肽铜配合物结构随 pH 值升高变化情况见图 6.

3 结 论

小肽和氨基酸的配位化学性质有很大差别,主要表现在:由于空间位阻效应,小肽的末端羧基一般不参与螯合作用,而主要由肽键氧和肽键氮参与螯合反应.由于 CFSE 效应的存在,配位比对小肽铜配合物的结构和配合程度影响不大,一般趋向于 1:1 配位.pH 值对配位反应影响很大,以 pH 值为 9 最佳.

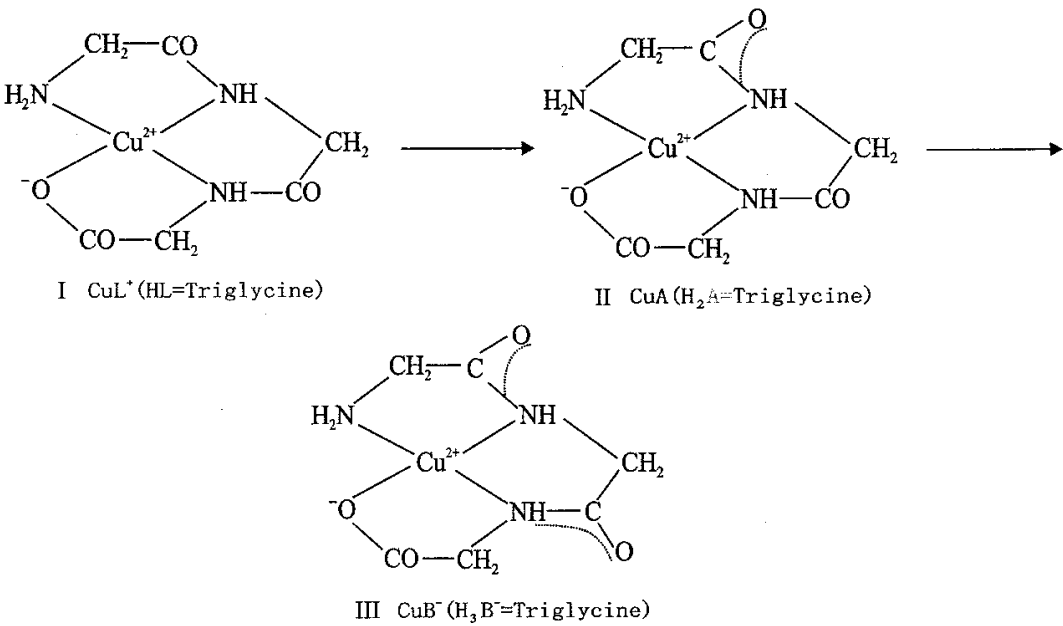


图 6 甘氨酸三肽铜配合物结构随 pH 值升高变化情况

Fig.6 Transformation of structure of copper-triglycine complexes as pH increased

参考文献

[1] 申绎文. 配位化学简明教程[M]. 天津: 天津科学技术出版社,1990.
[2] 王夔 主编. 生命科学中的微量元素(上卷)[M]. 北京: 中国计量出版社,1991.
[3] KIM M K, MARTELL A E. Copper(II) complexes of triglycine and tetraglycine[J]. J Am Chem Soc,1965,88 914~918
[4] WHAY R. 生物无机化学[M]. 成都: 四川科学技术出版社,1984.

(责任编辑:朱明)