

醋酸锌与 L- α -氨基酸配合行为的相化学研究

郭利娟,张逢星,唐小清,高胜利

(西北大学 化学系,陕西 西安 710069)

摘要:在 25℃ 时用相平衡法研究了 $Zn(OAc)_2$ -Thr/Val/Leu/Try- H_2O 三元体系的相化学行为,绘制了溶度图及折光率-组成(干盐)图。结果表明:相图显示未形成新的化合物,是由于水溶液中可能形成的配合物因盐析或盐溶作用而增大了溶解度。

关键词:L- α -氨基酸;醋酸锌;相平衡;溶度图;三元体系

中图分类号:O624.42 文献标识码:A 文章编号:1000-274X(2001)01-0029-04

L- α -氨基酸锌作为药物、食品和化妆品中优良添加剂已有报道^[1,2],有关氨基酸锌的制备方法已有叙述^[3]。用相平衡方法研究锌盐与氨基酸配合行为的相化学,可提供它们之间能否形成化合物、能形成几种化学计量比的化合物以及相区大小和性质等信息,对新型配合物的合成有一定指导意义。本小组曾研究了 $Zn(OAc)_2$ -Met/Phe/His- H_2O 三元体系的相化学行为^[4]。为了比较不同氨基酸结构对体系行为的影响,本文用半微量相平衡法^[5],研究了 $Zn(OAc)_2$ -Thr/Val/Leu/Try- H_2O 的三元体系在 25℃ 时的相化学。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

$Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$ 为分析纯(西安化学试剂厂),纯度 > 99.5%;氨基酸(L- α -苏氨酸、L- α -缬氨酸、L- α -亮氨酸、L- α -色氨酸)为 B. R. 级(上海康达氨基酸厂),纯度 > 99.5%;其余试剂均为 A. R. 级。恒温槽自制,温度(25±0.05)℃。WZX-1 型阿贝折光仪(上海市实验仪器厂),温度(25±0.02)℃,读数误差±0.000 2。实验中使用的容量仪器、温度计均经校正。

1.2 分析方法

Zn^{2+} 含量用 EDTA 滴定法测定,氨基酸含量用

甲醛碱量法测定,测定前用 $K_2C_2O_4$ 掩蔽,并作空白对照。实验测得 Thr, Val, Leu 和 Try 在 25℃ 时的溶度分别为 8.51%, 4.46%, 1.87% 和 1.09%,文献值分别为 16.67%, 8.13%, 2.14% 和 1.14%^[6]; $Zn(OAc)_2$ 在 25℃ 时的溶度为 25.38%,文献值为 25.74%^[7]。

1.3 实验方法

采用半微量相平衡法,配出物系点,熔封在聚乙烯管中,在恒温槽中进行搅拌,定时取液相样测定其折光指数和化学组成,其值保持恒定即视为达到平衡。实验确定的 4 个体系均在 30 d 左右达到平衡,平衡数天后取样分析。

2 相平衡结果

4 个体系分别得到 14 组、14 组、13 组及 13 组溶度数据,以其构置的溶度图见图 1。表 1 仅列出饱和和组分溶液、共饱点的组成及折光指数值。从表 1 可知,4 个体系在 25℃ 时均为简单体系,在全浓度范围均得不到氨基酸锌配合物。

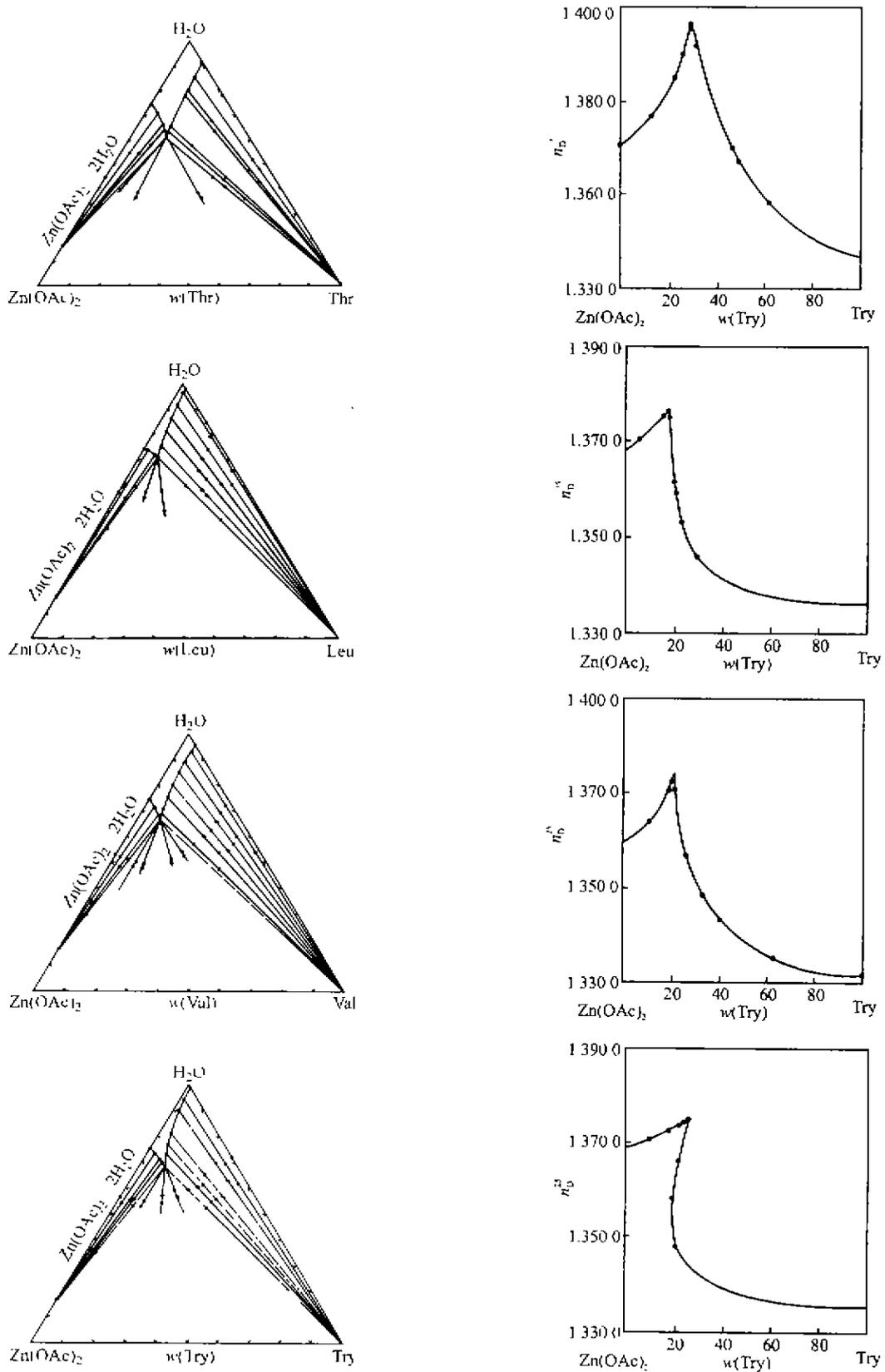
3 讨论

用 H. W. B. Roozeboom 第二法^[8]处理相平衡结果,构造各体系的等温溶度图(见图 2)

收稿日期:2000-10-30

基金项目:国家自然科学基金资助项目(29871023)

作者简介:郭利娟(1975-),女,陕西扶风人,西北大学硕士生,从事无机化学研究。

图 1 三元体系 $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ -Thr/Val/Leu/Try- H_2O 的溶度图 (25°C)Fig. 1 Solubility diagrams of $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ -Thr/Val/Leu/Try- H_2O ternary systems at 25°C

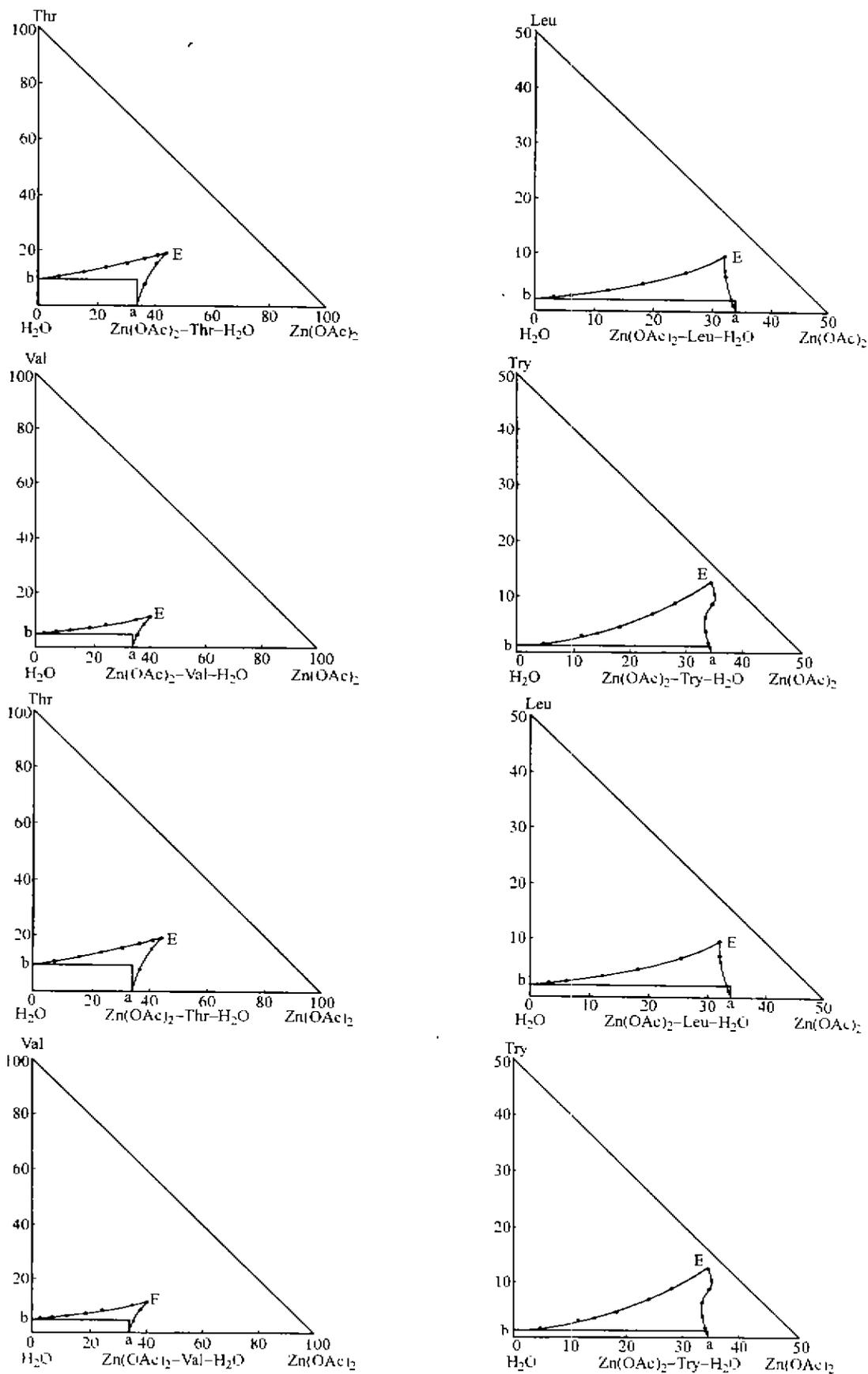


图 2 用罗赛布姆第二法表示的各体系等温溶度图(25°C)

Fig. 2 The isotherm solubility diagrams of the ternary systems constructed by Roozeboom method (II) (25°C)

表 1 三元体系关键点饱和溶液的组成及折光指数(25 ℃)

Tab. 1 The key solubility and refractive index datas of saturated solution of the ternary systems (25 ℃)

体 系	液相组成(w)		折光指数	平衡固相
	Zn(OAc) ₂	Amino acid		
Thr	25.38	—	1.371 0	Zn(OAc) ₂ · H ₂ O
	27.30	11.60	1.396 0	Zn(OAc) ₂ · H ₂ O+Thr
	—	8.51	1.346 7	Thr
Val	25.38	—	1.370 0	Zn(OAc) ₂ · H ₂ O
	26.52	7.78	1.384 3	Zn(OAc) ₂ · H ₂ O+Val
	—	4.46	1.342 1	Val
Leu	25.38	—	1.368 2	Zn(OAc) ₂ · H ₂ O
	23.03	5.10	1.373 8	Zn(OAc) ₂ · H ₂ O+Leu
	—	1.87	1.346 7	Leu
Try	25.38	—	1.369 0	Zn(OAc) ₂ · H ₂ O
	23.34	8.23	1.374 9	Zn(OAc) ₂ · H ₂ O+Try
	—	1.09	1.336 0	Try

由图 2 可以看出,对 Zn(OAc)₂-Thr/Val-H₂O 三元体系来说,无论对酸还是盐,均发生增溶现象;对于 Zn(OAc)₂-Leu/Try-H₂O 体系,向 Leu/Try-H₂O 二元体系中加入盐时使酸发生增溶现象,但向 Zn(OAc)₂-H₂O 体系中逐渐加入 Leu 时,Zn(OAc)₂ 发生盐析现象,加入 Try 时,既有盐溶又有盐析。因此,氨基酸结构不同,对体系性质的影响也不同。比较 4 个三元体系由边界二元体系到三元无变点组分含量变化的总趋势(见表 2)可知,除 Zn(OAc)₂-Leu-H₂O 体系外,其余体系总的变化趋势是:当向二组分体系中加入第三种物质时,它们的溶解度均增大,但无论是盐析还是盐溶,说明酸、盐两个组分共存于水中时可能存在相互作用。这或许可以认为它们之间发生了配合行为,使配合物在水中的溶解

度变大,因而无固体配合物形成。几种氨基酸和 Zn²⁺ 在水溶液中配位常数(见表 3)的存在,也说明了这一点。

表 2 三元体系中盐和酸的变化值

Tab. 2 The changed solubility values of salt and amino acid in the ternary system/w

体 系	盐	酸
Zn(OAc) ₂ -Thr-H ₂ O	10.43	9.65
Zn(OAc) ₂ -Val-H ₂ O	6.66	5.68
Zn(OAc) ₂ -Leu-H ₂ O	-0.49	4.84
Zn(OAc) ₂ -Try-H ₂ O	0.06	10.94

表 3 几种氨基酸和 Zn²⁺ 在水溶液中的配位常数Tab. 3 The coordination constants of the amino acids with Zn²⁺ in the solution

氨基酸	His	Met	Phe	Thr	Val	Leu	Try
logK	6.57	4.40	4.51	4.43	4.51	4.40	4.99
文 献	[9]	[9]	[10]	[9]	[11]	[12]	[9]

参考文献:

- [1] MAHMOUD M, ABDEL-MONEM. Method of nutrition supplementation for zinc and methionine by ingesting 1:1 zinc methionine complex[P]. U. S. 4 039 681, 1977-08-02.
- [2] TAGUCHI S, INOKUCHI M, NAKAJINNU N, *et al.* Antipruritic drug and antipruritic composition[P]. W. O. 10 178, 1992-06-25.
- [3] HARVEY H, ASHMED, KAYSVILLE UTAH. Pure amino acid chelates[P]. U. S. 4 599 152, 1986-07-08.
- [4] 杨祖培, 方秋霞, 侯育冬, 等. 醋酸锌与 3 种氨基酸配合行为的相化学研究[J]. 陕西师范大学学报(自然科学版), 1999, 27(4): 69-72.
- [5] 蒋海盈, 任德厚, 薛鸿福, 等. 半微量相平衡研究法[J]. 西北大学学报(自然科学版), 1986, 16(2): 21-26.

参考文献:

- [1] 林 锐. *l*-苯丙氨酸研究现状[J]. 微生物通讯, 1992, 26(2): 15-18.
- [2] 范代娣, 李万华, 张小燕, 等. 732H⁺ 离子树脂在 *l*-苯丙氨酸发酵纯化中的应用[J]. 西北大学学报(自然科学版), 2000, 30(4): 135-137.
- [3] 张龙翔. 生物化学实验方法和技术[M]. 北京: 高等教育出版社, 1981.
- [4] 范长胜. 荧光法测定发酵液中的苯丙氨酸含量[J]. 氨基酸杂志, 1989, 30(2): 31-34.

(编辑 姚 远)

Recombinant *E. coli*. fermentation for the formation of *l*-phenylalanine

FAN Dai-di, YUAN Long, MI Yu, LI Wan-hua

(Department of Chemical Engineering, Northwest University, Xi'an 710069, China)

Abstract: The fermentation technical and engineering parameters, substrate consumption and the formation of *l*-phenylalanine during the process of fermentation were studied, it was shown that *l*-phenylalanine has a peak formation when cultivation temperature was controlled at 38.5°C, pH value around 7.0~7.5, DO controlled at 20% and glucose concentration controlled 1.5%.

Key words: recombinant *E. coli*; fermentation; *l*-phenylalanine

(上接第 32 页)

- [6] 沈洪权, 顾其民, 李永唐. 基础生物化学[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1986. 76.
- [7] LINKE W F. Solubilities of Inorg. and Metal-org. Compounds[M]. Washington: American Chemical Society, 1965, 605.
- [8] 陈运生. 物理化学分析. 第 1 版[M]. 北京: 高等教育出版社, 1987.
- [9] CHAKROVORT A, COTTON F A. Stability constants and structures of some metal complexes with imidazole derivatives[J]. J Phys Chem, 1963, 67: 2 878-2 879.
- [10] 刘祁涛, 田吉坤, 张 锋, 等. 锌(II)-芳香碱-氨基酸三元配合物中的配体间疏水缔合作用[J]. 化学学报, 1994, 52(11): 1 100-1 105.
- [11] CHILDS C W, PERRIN D D. Equilibria in solutions which metal ion and an amino-acid[J]. J Chem Soc A, 1969, 7: 1 039-1 044.
- [12] HALLMAN P S, PEMIN D D, ANN E. The computed distribution of copper (II) and zinc (II) ions among seventeen amino acids present in human blood plasma[J]. J Biochem, 1971, 121: 549-552.

(编辑 张银玲)

Phase chemical study on coordination behavior of zinc acetate with L- α -amino acids

GUO Li-juan, ZHANG Feng-xing, TANG Xiao-qing, GAO Sheng-li

(Department of Chemistry, Northwest University, Xi'an 710069, China)

Abstract: The solubility properties of Zn(OAc)₂-Thr/Val/Leu/Try-H₂O systems at 25 °C in the whole concentration range have been investigated by semimicro phase equilibrium method and corresponding equilibrium diagrams and refractive index diagrams are constructed. The phase diagram indicates that new complex is not formed, which may be explained by salting out or in effect results in the increment of the solubility of the complex.

Key words: L- α -amino acid; zinc acetate; phase equilibrium; solubility diagram; ternary system