

铈(III)-色氨酸-苯并咪唑三元配合物的光谱和电化学表征

吴惠霞 王则民 王惠莲 章宗穰^{*}

(上海师范大学化学系 上海 200234)

摘 要 应用红外光谱、紫外光谱、X 射线光电子能谱及循环伏安法, 对铈(III)-色氨酸-苯并咪唑三元配合物($[\text{Eu}(\text{Trp})_3(\text{BIM})]\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)进行了表征。循环伏安法研究表明, 配合物在玻碳电极上呈现准可逆电化学行为, 并估算了配合物的动力学参数。

关键词 铈(III)-色氨酸-苯并咪唑三元配合物, 光谱, 电化学表征

在生命体系中, 某些金属酶的活性中心部位是金属离子与组氨酸的咪唑基及其它氨基酸所构成, 苯并咪唑是咪唑基的良好模型物, 含苯并咪唑的过渡金属配合物, 常被用作金属酶的模型化合物^[1, 2]。稀土离子在生命系统中具有探针作用, 稀土色氨酸和稀土苯并咪唑二元配合物的研究均有报道。但有关稀土色氨酸苯并咪唑三元配合物的合成、性质研究未见报道。本文应用红外光谱、紫外光谱、X 射线光电子能谱及循环伏安法, 研究了铈(III)-色氨酸-苯并咪唑三元配合物的成键特性和电化学行为。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

PK-60000 型傅立叶红外光谱仪(美国 Mattson 公司), KBr 压片; PE-2400 型自动元素分析仪; PH15000C 型 X 射线光电子能谱仪(美国 PE 公司), 以 $\text{MgK}\alpha$ ($E_x = 1253.6 \text{ eV}$) 为激发源, 污染碳 C_{1s} (284.6 eV) 为内标; 756MC 型紫外可见光谱仪(上海分析仪器三厂), 无水乙醇为溶剂; ZF-3 恒电位仪; ZF-4 电位扫描发生器(上海防腐蚀专业公司); LM-20A-100 型函数记录仪(大华仪表厂)。

Eu_2O_3 (纯度大于 99.95%, 上海跃龙有色金属有限公司), L-色氨酸(Trp, 层析纯生化试剂, 上海康达氨基酸厂), 苯并咪唑(BIM, 分析纯, 上海试剂一厂), 其它试剂均为分析纯, 水为二次重蒸馏水。

1.2 配合物的合成

将 Eu_2O_3 与等计量 6 mol/L HCl 反应, 微热溶解成溶液, 然后蒸发浓缩到糊状, 冷却结晶抽滤, 用乙醚洗涤, 再抽滤, 真空干燥得 $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。

按摩尔比 $n(\text{Eu}^{3+}) : n(\text{Trp}) : n(\text{BIM})$ 为 1 : 3 : 1, 精确称取 $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、Trp 和 BIM 样品, 在无水乙醇中回流反应 6 h, 控制最终 pH 值为 6.5 ~ 7.0, 冷却。将瓶内溶液蒸发浓缩至近干, 真空干燥, 得固体三元配合物。

用 EDTA 络合滴定法(二甲酚橙作指示剂)测定配合物中 Eu 含量, 用佛尔哈德返滴定法测得 Cl 含量, 其他元素用自动元素分析仪测定。

1.3 电化学测试

采用三电极体系:工作电极为玻碳圆盘电极;参比电极为饱和甘汞电极;辅助电极为铂电极。其中工作电极在测量前用金相砂纸打磨,再用 Al_2O_3 悬糊抛光,再依次用 0.3 mol/L HNO_3 、二次水超声波清洗备用。电化学测试底液为 HAc-NaAc 缓冲溶液 ($\text{pH}=6$),电位扫描范围为 $-0.4 \sim -1.0 \text{ V}$ (vs. SCE)。实验前通氮气除氧 3 min,实验在氮气下进行。

2 结果与讨论

2.1 配合物的组成及红外光谱分析

元素分析结果实测值(理论值)%:Eu 14.55(14.57), Cl 10.30(10.19), C 46.39(46.05), H 4.67(4.64), N 10.66(10.74)。结合热重分析,确定配合物的组成为 $[\text{Eu}(\text{Trp})_3(\text{BIM})]\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 。在 25°C 时,于无水乙醇中测得配合物溶液 ($1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$) 的摩尔电导值 $\Lambda_m = 46.25 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{mol}^{-1}$,表明配合物在乙醇溶液中属于 1:3 电解质^[3],氯离子全部处于外界。

在 $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ 范围内测定配合物及配体的红外光谱。游离 $L\text{-Trp}$ 以内盐形式存在,在 3079 和 3040 cm^{-1} 出现 NH_3^+ 的 N—H 振动带, 1591 和 1414 cm^{-1} 分别出现了 COO^- 的反对称和对称伸缩振动峰。配合物的红外光谱中保留了 NH_3^+ 和 COO^- 的特征吸收峰,说明配合物内色氨酸仍存在内盐结构。配合物内色氨酸 COO^- 的 ν_{as} (1620 cm^{-1}) 和 ν_{s} (1424 cm^{-1}) 均向高波数方向移动, $\Delta\nu(\nu_{\text{as}} - \nu_{\text{s}})$ 值从 177 cm^{-1} 增大到 196 cm^{-1} ,说明 Eu^{3+} 与色氨酸的羧基氧配位后具有一定成分共价性^[4]。游离苯并咪唑具有 4 个特征吸收峰,分别是 $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ (1478 cm^{-1})、 $\nu_{\text{C}-\text{N}}$ (1273 cm^{-1})、 ν_{ring} (1587 cm^{-1}) 和 $\nu_{\text{C}-\text{H}}$ (3114 cm^{-1})。形成配合物后, $\nu_{\text{C}-\text{H}}$ (3113 cm^{-1}) 吸收峰位置不变, $\nu_{\text{C}-\text{N}}$ (1254 cm^{-1}) 向低波数位移, ν_{ring} (1593 cm^{-1}) 和 $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ 均向高波数位移,而且 $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ 峰还分裂成双峰 ($1491, 1498 \text{ cm}^{-1}$)。这说明 Eu^{3+} 与苯并咪唑中的 N(3) 原子发生了配位作用^[2]。配合物在 $3400 \sim 3320 \text{ cm}^{-1}$ 出现了水的 $\nu_{\text{O}-\text{H}}$ 特征吸收峰。进一步说明了配合物分子内含有结晶水,配合物在 460 cm^{-1} 附近出现的新峰,可能是 $\text{Eu}-\text{O}$ 键的伸缩振动。

2.2 紫外光谱

在 $190 \sim 350 \text{ nm}$ 测定配合物和游离配体的紫外光谱。 $L\text{-Trp}$ 产生 2 个吸收带 ($\lambda_{\text{max}} = 223, 280 \text{ nm}$), 游离苯并咪唑有 3 个吸收带 ($\lambda_{\text{max}} = 210, 248, 272 \text{ nm}$), 它们分别是色氨酸分子中的吲哚环, 苯并咪唑分子中苯环和咪唑环的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁吸收峰。配合物产生 2 个强吸收带, 第 1 个吸收带的 $\lambda_{\text{max}} = 229 \text{ nm}$, 第 2 个吸收带又明显分裂为 2 个 ($\lambda_{\text{max}} = 275, 280 \text{ nm}$)。对照游离配体的 UV 谱:配合物的 229 nm 吸收峰是 Trp 的 223 nm 和 BIM 的 210 nm 2 个吸收峰红移的结果, 摩尔吸光系数增加 $1.4 \sim 2.4$ 倍。配合物的 280 nm 吸收峰, 主要是由 $L\text{-Trp}$ 内 280 nm 吸收峰产生, 摩尔吸光系数增大 4.3 倍。配合物 275 nm 的吸收峰, 主要是由 BIM 的 272 nm 吸收峰红移产生, 摩尔吸光系数增大约 4 倍。

形成配合物后, 吸收峰红移和摩尔吸光系数增大, 是配体的配位原子给出电子后, 使吲哚环和咪唑环上的电子密度降低, 致使 $\pi \rightarrow \pi^*$ 的电子跃迁能也降低。

2.3 X 射线光电子能谱

测定了游离配体、钕氯化物和配合物的 XPS 能谱, 结果表明, 形成配合物后, Eu^{3+} 的 $4d_{5/2}$ 结合能 (137.4 eV) 降低了 0.6 eV , 表明在配合物中, 其有效核电荷减小, 对电子的作用减弱, 使 Eu^{3+} 的 $4d_{5/2}$ 电子结合能减少。

与游离 $L\text{-色氨酸}$ 比较, 形成配合物后, 羧基氧配位, 核外电子密度降低, 使 O_{1s} 结合能

(531.4 eV) 升高 0.4 eV, 而氨基氮的 N_{1s} 结合能 (401.7 eV) 基本不变 (401.8 eV), 说明 L -Trp 的氨基氮未参与配位。

苯并咪唑分子中有 2 个 N 原子, 形成配合物后 N(3) 原子的结合能 (398.5 eV) 升高 0.5 eV。而 N(1) 原子的 N_{1s} 的结合能 (399.9 eV) 略有升高 (400.2 eV), 进一步证实了 N(3) 原子是电子给予体, 参与配位, 而 N(1) 原子未参与配位。形成配合物以后, N(1) 原子的 N_{1s} 结合能略有升高, 可能与 N(3) 原子给电子后, 咪唑环上产生电子诱导效应有关。

2.4 配合物的电化学行为

在 $-0.4 \sim -1.0$ V (vs. SCE) 电位扫描范围内, HAc-NaAc (pH 6) 缓冲溶液和以该缓冲溶液为底液的 L -Trp, BIM 及 L -Trp 与 BIM 混合溶液的循环伏安曲线上, 均未出现氧化还原峰。表明这些配体均为非电化学活性物质。

不同配体存在下 Eu(III) 的循环伏安测定结果见表 1。

表 1 Eu(III) 与不同配体混合溶液及配合物的电化学参数

被测体系	E_{pa}/V	E_{pc}/V	$\Delta E_p/mV$	E^0/V
Eu(III)	-0.68	-0.77	90	-0.725
Eu(III)-Trp	-0.68	-0.79	110	-0.735
Eu(III)-BIM	-0.675	-0.77	95	-0.723
Eu(III)-Trp-BIM	-0.68	-0.79	110	-0.735
Eu(Trp) ₃ Cl ₃	-0.67	-0.79	120	-0.73
Eu(Trp) ₃ BIMCl ₃	-0.66	-0.79	130	-0.725

Eu³⁺, BIM 的浓度均为 1×10^{-3} mol/L; L -Trp: 3×10^{-3} mol/L; v : 100 mV/s。

当 BIM 存在时, 对 Eu(III) 的电化学行为几乎无影响; 而 L -Trp 存在时, 氧化还原电位差值 ΔE_p 增大约 20 mV, 且式量电位 E^0 为 -0.735 V, 较 Eu(III) 负移 10 mV; 2 种配体都存在时, 其循环伏安曲线与仅有 L -Trp 存在时基本相同。以上结果说明, 当 Eu(III) 与配体溶液相混合时, Eu(III) 与 L -Trp 之间形成了配合物, 而 Eu(III) 与 BIM 则只是互相混合, 并不形成配合物。

在 $-0.4 \sim -1.0$ V (vs. SCE) 电位范围内, 以 HAc-NaAc (pH 6) 缓冲溶液为底液, 不同扫描速度下 1×10^{-3} mol/L Eu(Trp)₃BIMCl₃ 配合物的循环伏安曲线如图 1 所示。该三元配合物为电化学活性物质, 式量电位为 -0.725 V, 其峰电流与扫描速度的平方根基本成正比, 并且其 ΔE_p 值随扫描速度的增大而增大, 说明它在玻碳电极上呈现准可逆反应。在相同电位扫描范围内, 扫描速率为 100 mV/s 的条件下, 不同浓度 Eu(Trp)₃BIMCl₃ 的循环伏安曲线上, 其还原峰电流与配合物浓度基本呈正比。基于以上实验结果, 可按 Nicholson^[5] 提出的循环伏安法计算电极反应动力学参数。计算三元配合物的扩散系数 D 为 2.92×10^{-6} cm²/s, 速度常

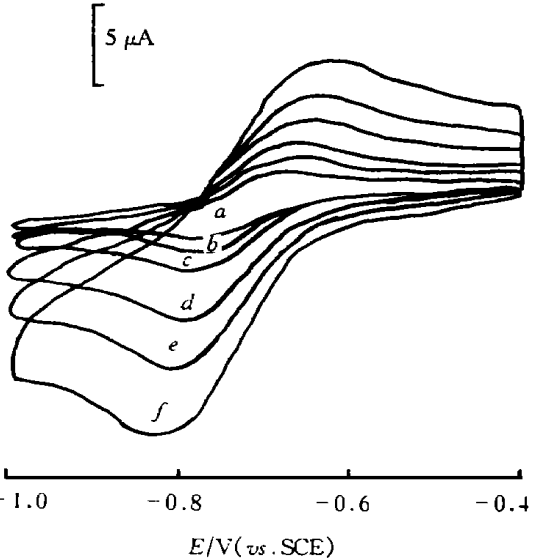


图 1 Eu(Trp)₃BIMCl₃ 在 HAc-NaAc 缓冲溶液 (pH 6) 中的循环伏安曲线
扫描速率/(mV·s⁻¹): a. 5; b. 10; c. 20; d. 50; e. 100; f. 200
浓度: 1 mmol/L

数 k_s 为 0.0050 cm/s.

在相同电位和底液条件下, 扫描速率为 100 mV/s, 浓度为 1 mmol/L 时, 从 EuCl_3 、 $\text{Eu}(\text{Trp})_3\text{Cl}_3$ 及 $\text{Eu}(\text{Trp})_3\text{BIMCl}_3$ 的循环伏安曲线, 得出电化学参数见表 1.

由实验结果可知 ΔE_p 值随配体数目的增多而增大, 可见配合物的电化学行为可逆性小于铕(III)离子, 三元配合物的可逆性小于二元配合物. 另外, 通过计算得出 3 个体系的扩散系数和速度常数均为: 三元配合物 < 二元配合物 < 铕(III)离子. 可认为 $\text{Eu}(\text{III})$ 仍是 $\text{Eu}(\text{Trp})_3\text{Cl}_3$ 和 $\text{Eu}(\text{Trp})_3\text{BIMCl}_3$ 的电活性中心, 电化学反应则相应于配合物中的 $\text{Eu}(\text{III})$ 离子随所加电位的变化而发生的电子迁移过程, 即在扫描范围内, 存在着 $\text{Eu}(\text{III}) \rightleftharpoons \text{Eu}(\text{II})$ 的电极反应. 当配体和中心离子 $\text{Eu}(\text{III})$ 形成配合物后, 由于配体与 $\text{Eu}(\text{III})$ 的成键作用及配体的空间位阻, 阻碍了 $\text{Eu}(\text{III})$ 与电极表面的接触, 配合物的电活性比 $\text{Eu}(\text{III})$ 自由离子低. 因此, 配合物电极反应的可逆性下降, 速率常数减小.

参 考 文 献

- 1 李晓燕, 孙宏建, 孙东方. 化学学报, 1995, 53: 336
- 2 杨鲁勤, 阎世平, 廖代正, 等. 南开大学学报(自然科学版), 1995, 28(1): 39
- 3 Geary W J. *Coord Chem Rev*, 1971, 7: 81
- 4 吴集贵, 邓汝温, 王流芳, 等. 兰州大学学报(自然科学版), 1984, 20(3): 69
- 5 Nicholson R S. *Anal Chem*, 1965, 37(11): 1351

Spectrum Analysis and Electrochemical Characterization of $\text{Eu}(\text{III})$ -Tryptophane-Benzimidazole Ternary Complex

Wu Huixia, Wang Zemin, Wang Huilian, Zhang Zongrang^{*}

(Department of Chemistry, Shanghai Teachers University, Shanghai 200234)

Abstract Title ternary complex was prepared from $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, *L*-tryptophane and benzimidazole in ethanol. It has a constitution of $[\text{Eu}(\text{Trp})_3\text{BIM}]\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ as a result of elemental analysis, molar conductivity, IR, UV and XPS measurements. Cyclic voltammetry study of the complex showed that it had quasireversible electrochemical behavior on glass-carbon electrode. The diffusion coefficient and rate constant of the complex have been calculated.

Keywords $\text{Eu}(\text{III})$ -tryptophane-benzimidazole ternary complex, spectrum property, electrochemical behavior