

几种 α -氨基酸稀土的二元和三元配合物的合成及结构研究

朱家芹 江伟武 杨燕生

(化学系)

摘要 在甲醇及水溶液中,合成了 Nd^{3+} 、 Er^{3+} 、 Tb^{3+} 与苏氨酸、半胱氨酸和酪氨酸固体配合物以及 Tb^{3+} 与酪氨酸和苯甲酸的三元配合物,组成为 $\text{Ln}(\text{L})_3\text{Cl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Nd}$ 、 Er ; $\text{L} = \text{Thre}$ 、 Cys ; $n = 2 \sim 4$)和 $\text{Ln}_2\text{L}_3\text{Cl}_6 \cdot n\text{H}_3\text{COH} \cdot m\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Nd}$ 、 Er 、 Tb ; $\text{L} = \text{Tyr}$; $n = 2 \sim 4$, $m = 4 \sim 8$)以及 $\text{Tb}(\text{Tyr})(\text{Ben})\text{Cl}_2\text{CH}_3\text{OH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。用红外、f-f超灵敏跃迁、荧光光谱及热分析测定了配合物的配位性质及结构。

关键词 稀土,氨基酸,配合物

稀土离子可作为生物大分子以及生物体探针^[1],作为对生物体生长的有益微量元素已在农业上和医药上已有不少的研究和应用^[2,3],因此,对稀土氨基酸配合物的性质和结构的研究是很有意义的工作。

以 Ln^{3+} 作为生物体探针时,常利用蛋白质分子中酪氨酸残基与 Tb^{3+} 作用的荧光性质。本文选择了酪氨酸及其他具有第三功能基团的苏氨酸和半胱氨酸,比较它们分子中三个功能团与 Ln^{3+} 配位作用的情况。同时,选择了有荧光特性的 Tb^{3+} 及分别代表轻、重稀土的 Nd^{3+} 和 Er^{3+} ,在甲醇及水溶液中合成了它们与三种氨基酸的二元及三元配合物,用电子吸收谱、红外光谱、荧光光谱及热分析等方法测定了它们的表征性质,并讨论了它们的配位性质。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

L-苏氨酸(Thre)、L-酪氨酸(Tyr)、L-半胱氨酸(Cys),生化试剂;苯甲酸,CP级,以甲醇提纯; Nd_2O_3 、 Er_2O_3 、 Tb_4O_7 ,99.9%;其他试剂均为AR级。

元素分析仪为Perkin Elmer 240B型,红外光谱仪为Necolet-5DX型(KBr压片);

本文1991年8月1日收到

荧光分光光度计为Hitachi-850型;差热分析仪为Perkin-Elmer DTA1700型;热重分析仪为Perkin-Elmer TG-2型。

1.2 合成和分析

①以 $\text{LnCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 分别与苏氨酸和半胱氨酸按1:3mol比混溶于水中,在补充水条件下煮沸3h,减压蒸去溶剂,真空干燥。苏氨酸配合物以水为溶剂提纯;半胱氨酸配合物以甲醇提纯。

②以过量酪氨酸与 $\text{LnCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 混溶于甲醇中,在80℃水浴回流,随配位反应的进行,酪氨酸逐渐溶解,直至不溶解为止,继续回流2h,冷却,滤去过量氨基酸,减压蒸去溶剂,真空85℃干燥,粗产品以甲醇提纯。

③以 $\text{LnCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 与酪氨酸以1:1mol比混溶于甲醇中,80℃回流至酪氨酸全部溶解,以1:1mol比的苯甲酸溶于甲醇中,然后逐滴加入以上回流液中,继续回流2h,减压蒸出溶剂,真空干燥(85℃),粗产品以甲醇提纯。

④Ln的分析:样品以2mol/L HCl加热分解,加六次甲基四胺缓冲液(pH=5.5),以二甲酚橙作指示剂,EDTA容量滴定。

2 结果与讨论

2.1 配合物组成

配合物的组成见表1。

表1 配合物组成(括号内为计算值)

Tab. 1 Composition of complex (calculate in parentheses)

配合物	C	H	N	Ln
	%			
$\text{Nd}(\text{Cys})_3\text{Cl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	17.70 (16.76)	4.02 (3.88)	6.70 (6.46)	22.79 (22.18)
$\text{Er}(\text{Cys})_3\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	15.95 (15.64)	4.05 (3.94)	6.15 (6.08)	24.43 (24.20)
$\text{Nd}(\text{Thre})_3\text{Cl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	23.09 (21.94)	5.49 (5.04)	6.67 (6.35)	22.50 (21.87)
$\text{Er}(\text{Thre})_3\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	21.87 (21.04)	4.99 (4.85)	6.23 (6.13)	24.61 (24.42)
$\text{Nd}(\text{Tyr})_{3/2}\text{Cl}_3\text{CH}_3\text{OH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	27.84 (27.28)	4.48 (4.58)	3.65 (3.35)	23.52 (23.01)
$\text{Er}(\text{Tyr})_{3/2}\text{Cl}_3\text{CH}_3\text{OH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	30.26 (29.18)	4.52 (4.13)	3.63 (3.52)	28.10 (28.00)
$\text{Tb}(\text{Tyr})_{3/2}\text{Cl}_3 2\text{CH}_3\text{OH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	29.09 (29.87)	4.75 (4.93)	3.08 (3.37)	24.98 (25.39)
$\text{Tb}(\text{Tyr})(\text{Ben})\text{CH}_3\text{OH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	33.64 (33.99)	4.11 (4.03)	2.29 (2.33)	26.27 (26.46)

注:在合成条件下不足以引起氨基酸分解及破坏电荷平衡,因此Cl及S含量测定的必要性不大

酪氨酸配合物在过量酪氨酸中合成, 因配位已达饱和, 故产物组成与原料配比无关。而其他配合物由于未达饱和和配位, 故组成仍由原料配比决定。

2.2 红外光谱

测定了3种氨基酸及其二元配合物的红外光谱, 主要谱峰见表2。

L-Tyr配位后 γ_{ascoo^-} (1592cm^{-1})紫移 $18\sim 28\text{cm}^{-1}$, γ_{scoo^-} (1416cm^{-1})紫移 $14\sim 16\text{cm}^{-1}$, 表明酪氨酸通过羧基与 Ln^{3+} 配位, 配位方式为对称桥式^[4], 酚羟基 $\gamma_{\text{c-oH}}$ (1245cm^{-1})配位后由于与 H_2O 分子存在氢键而红移 $13\sim 20\text{cm}^{-1}$ 。

表2 配合物主要红外谱峰
Tab. 2 Major infrared peak of complex

Tyr	Nd配合物	Er配合物	Tb配合物	归属
1592	1610	1620	1610	γ_{ascoo^-}
1416	1430	1440	1440	γ_{scoo^-}
1245	1230	1225	1232	$\gamma_{\text{c-oH}}$
Thre	Nd配合物	Er配合物		归属
1624	1602	1605		γ_{ascoo^-}
1413	1427	1429		γ_{scoo^-}
1038	1045	1044		$\gamma_{\text{c-oH}}$
Cys	Nd配合物	Er配合物		归属
2650	2545	2540		$\gamma_{\text{s-H}}$
1610	1627	1628		γ_{ascoo^-}
1420	1440	1429		γ_{scoo^-}
933	932	930		$\delta_{\text{s-H}}$
680	681	681		$\gamma_{\text{c-s}}$

L-Thre配位后 γ_{ascoo^-} (1624cm^{-1})红移 $19\sim 22\text{cm}^{-1}$, γ_{scoo^-} (1413cm^{-1})紫移 $14\sim 16\text{cm}^{-1}$, 因此, 苏氨酸的羧基与 Ln^{3+} 以对称螯合方式配位。羟基峰 $\gamma_{\text{c-oH}}$ (1038cm^{-1})紫移约 7cm^{-1} , 可能是由于羟基参加配位, 这一点由 $f-f$ 超灵敏跃迁和热分析得到了进一步证实, 且与pH电位滴定法¹⁾相一致。

L-Cys配合后的 γ_{ascoo^-} (1610cm^{-1})紫移 $17\sim 18\text{cm}^{-1}$, γ_{scoo^-} (1420cm^{-1})紫移 $9\sim 20\text{cm}^{-1}$, 羧基与 Ln^{3+} 的配位方式为对称桥式。 $\delta_{\text{s-H}}$ (933cm^{-1})变化小于 3cm^{-1} , $\gamma_{\text{c-s}}$ (680cm^{-1})基本不变, 说明配体硫羟基没有参加配位^[5], 而硫羟基 $\gamma_{\text{s-H}}$ (2560cm^{-1})红移 $15\sim 20\text{cm}^{-1}$, 是因与 H_2O 形成氢键所引起。

2.3 f-f超灵敏跃迁

在水及甲醇溶液中测定了Nd及Er配合物的超灵敏跃迁(在 $560\sim 605\text{nm}$ 及 $510\sim$

1) 张亚飞等. 全国第三次生物无机会议论文集, 1989(A): 52

535nm的范围), 分别算出振子强度 P 、电子云伸展比 β 、键合参数 $b^{1/2}$ 和共价参数 δ ($0 \sim 1$).

表3 部分配合物的 P , $b^{1/2}$ 及 δ 值
Tab. 3 P , $b^{1/2}$ and δ Value of Some Complex

$\text{Ln}(\text{L})_n^{3+}$	溶剂	$P \times 10^6$	$\bar{\nu}_{\text{AY}}(\text{cm}^{-1})$	β	$b^{1/2}$	δ
Nd^{3+}		9.89	17391	1.000	0	0
$\text{Nd}(\text{Thre})_3^{3+}$		15.4	17269	0.9930	0.0592	0.705
$\text{Nd}(\text{Thre})_2^{3+}$	甲醇	17.2	17264	0.9927	0.0604	0.735
$\text{Nd}(\text{Thre})_3^{3+}$		18.1	17261	0.9925	0.0612	0.755
Er^{3+}		3.27	19193	1.000	0	0
$\text{Er}(\text{Thre})_3^{3+}$		4.73	19091	0.9947	0.0515	0.533
$\text{Er}(\text{Thre})_2^{3+}$	甲醇	5.64	19084	0.9943	0.0534	0.573
$\text{Er}(\text{Thre})_3^{3+}$		6.71	19081	0.9941	0.0543	0.592
Nd		5.81	17422	1.000	0	0
$\text{Nd}(\text{Cys})_3^{3+}$		7.74	17364	0.9967	0.0406	0.322
$\text{Nd}(\text{Cys})_2^{3+}$	水	8.08	17358	0.9963	0.0430	0.372
$\text{Nd}(\text{Cys})_3^{3+}$		8.46	17355	0.9962	0.0436	0.382

2.3.1 Ln与配体比例对配位性质影响 甲醇中苏氨酸配合物及水中半胱氨酸配合物结果见表3. 由上看出, 振子强度 P 随配体比例增加而增加, 由键合参数 $b^{1/2}$ 及共价参数 δ 可看出, 配合物虽有一定的共价成份, 但仍以静电结合为主. P 值、 $b^{1/2}$ 和 δ 值均随配位数增加而增大, 其中 P 值变化较显著. 对于不同配体, 苏氨酸配合物比半胱氨酸配合物的 P 值及 δ 值均稍大, 可能是由于苏氨酸的羟基部分地参与了配位.

2.3.2 酸度对配位性质的影响 在溶液中, 配合物振子强度 P 随pH值升高而增高, 由图1可看出, $\text{pH} < 3$ 时, P 值变化较快; 在 $3 < \text{pH} < 5$ 之间, 变化较平缓; 而在 $\text{pH} > 5$ 后变化又加快. 这是由于酸度较高时, $-\text{COO}^-$ 基部分地与 H^+ 结合为 $-\text{COOH}$, 使配位减弱, 而在 $\text{pH} > 5$ 以后, $-\text{OH}$ 基开始参加配位, 使振子强度增大,

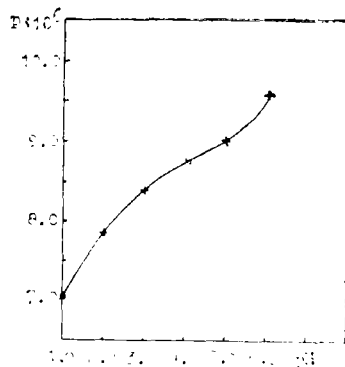


图1 P 值随pH变化
Fig. 1 The change of P value with pH

另外, 配合物在甲醇溶液中, P 、 $b^{1/2}$ 和 δ 值均比在水中大, 说明了水分子有竞争配位作用, 削弱配体配位能力, 故离解常数较大。

2.4 荧光光谱

Tb^{3+} 及其配合物发射峰见表4, 可以看出其谱峰位置偏离很小, 但其强度则相差较大, Tyr配合物最高峰位于488nm, 次高峰位于544nm, Ben配合物则相反, 可能是由于Tyr相应能级的最低三重态更接近于488nm, 而Ben的相应能级更接近于544nm。 Tb^{3+} 与Tyr和Bne的三元配合物最高谱峰位于488nm, 相对强度比2种二元配合物均明显增大, 说明两种配体有协同增强荧光的作用。

表4 Tb^{3+} 及其配合物发射谱
Tab. 4 Emission spectrum of Tb^{3+} and it's complex

Tb^{3+}		$Tb(Tyr)_{1.5}Cl_3$		$Tb(Ben)_2Cl$		$Tb(Tyr)(Ben)Cl_2$	
发射谱线	波长 (nm)	波长 (nm)	强度 (OR)	波长 (nm)	强度 (OR)	波长 (nm)	强度 (OR)
$^5D_4 \rightarrow ^7F_6$	489.8	488	229.5	489	112.1	488	306.5
$^5D_4 \rightarrow ^7F_5$	543.4	544	59.20	545	267.5	545	215.7
$^5D_4 \rightarrow ^7F_4$	583.3	585	9.72	586	40.1	587	25.1
$^5D_4 \rightarrow ^7F_3$	621.1	622	6.81	620	26.7	629	18.2

配合物在244.273nm等处有激发谱峰, Tyr配合物于273处有尖锐强峰(OR = 165.5), 于244nm处另有一峰(OR = 61.10), Ben配合物的两个峰重叠于平均波长处259nm有一宽峰(OR = 266.0), 三元配合物则于244nm处有一尖锐强峰(OR = 320.0), 其他峰不显著。这些现象是由于中心离子与配体最低三重态对称性不同引起的。

2.5 热量及差热分析

在空气气氛40cc/min, 升温10deg/min的条件下测定了Nd与三种氨基酸配合物热重及差热分析。

由表5结果, 配合物可在较宽温度范围内失去溶剂甲醇及结晶水; 至180℃, Thre及Cys配合物保留1个水分子, 为配位水。180℃以上开始骨架断裂, 部份基团裂解后挥发失去, Thre及Cys配合物DTA峰分别位于211及227℃, Tyr配合物由于苯环的稳定性, 于317.3℃才出现DTA峰。Thre配合物于258℃出现第二骨架断裂峰, DTA峰位于304℃; Cys配合物于227℃出现断裂, 但无DTA峰。随温度升高, Tyr及Cys配合物分别于459.4和472℃开始氧化, DTA放热峰位于547.7和545.1℃, 氧化产物为 Nd_2OCO_3 。Thre产物则迟至521℃才开始氧化, DTA峰位于526℃, 而放热量很少, 氧化后继续失重, 产物为 $Nd(CO_3)$, 继而分解为 $Nd_2O_2CO_3$ 及部分 Nd_2O_3 。

表5 Nd与三种氨基酸的配合物热分析结果

Tab. 5 Thermal analysis result of complex of Nd with 3 amino acids

项目	脱甲醇、 结晶水 (温度范 围℃)	第一骨架 断裂峰		第二骨架 断裂峰		氧化放热峰		氧化产物*及残重
		起始 温度	DTA 峰	起始	DTA 峰	起始	DTA 峰	
[Nd(Tyr) _{1,5}]Cl ₃ ·CH ₃ OH·4H ₂ O	36.2~ 180.4	180.4	317.3	~	~	459.4	547.7	Nd ₂ O ₂ CO ₃ ~ Nd ₂ O ₃
失重% 理论 实验	16.67 17.36	~ 20.11		~		~ 31.75		30.34~26.84 30.35
[Nd(Thre) ₃ ·H ₂ O] Cl ₃ ·3H ₂ O	36.2~ 180.3	180.3	211	258	304	521	526	Nd(CO ₃)- NdOCO ₃ -Nd ₂ O ₃
失重% 理论 实验	7.94 7.00	~ 23.38		~ 23.67		~ 11.62		34.44~27.97~24.73 34.1~26.94
[Nd(Cys) ₃ ·H ₂ O] Cl ₃ ·H ₂ O	36.2~ 186	186	227	227	~	472	545.1	Nd ₂ O ₂ CO ₃ - Nd ₂ O ₃
失重% 理论 实验	2.77 2.86	~ 36.62		~ 13.52		~ 16.9		29.25~25.87 29.95

* 根据残重及组成推测得到

参 考 文 献

- 1 Frederick S R *et al.*, Chem Rev, 1982, 82: 541
- 2 朱家芹. 稀土农用技术, 1986, 1
- 3 邓汝温等. 中国稀土学报, 1987(3): 36
- 4 Monhas B S *et al.*, Indian J Chem, 1973, 11: 1068
- 5 吴集贵等. 兰州大学学报(自然科学版), 1984, 20(3): 69
- 6 高锦章等. 科学通报, 1979, 24: 1119
- 7 Sinha S P *et al.*, Spectrochim Acta, 1966, 22: 57

Studied On the Synthesis and Structure of Several Bi-unit and Tri-unit Complex of α -Aminoacid with Rare Earth

Zhu Jiaqin* Jiang Weiwu Yang Yansheng

Abstract The solid of complexes of Nd³⁺, Er³⁺, Tb³⁺ with threonine acid, cysteine acid and tyrosine acid and ternary complexes of Tb³⁺ with tyrosine acid and benzoic acid were synthesised in methanol and water solution. The composition of the complexes identified by chemical and elemental analysis corresponds to LnL₃Cl₃nH₂O (Ln = Nd, Er, L = Thre, Cys, n = 2~4) and Ln₂L₃Cl₆·nCH₃OHmH₂O (Ln = Nd, Er, Tb, L = Tyr, n = 2~4, m = 4~8) and Tb(Tyr)(Ben)Cl₂CH₃OH 2 H₂O. The structures and properties of the complexes were studied by infrared spectra, f-f hypersensitive transitionspectra, luminescence spectra and thermal analysis.

Keywords: rare earth, amino acid, complex

* Department of Chemistry