

铈()-氨基酸-咪唑三元配合物的表征 和循环伏安行为研究

吴惠霞* 王则民 杨海峰 章宗穰

(上海师范大学化学系 上海 200234)

摘要 合成了铈()-色氨酸-咪唑和铈()-苯丙氨酸-咪唑三元配合物,对配合物进行了元素分析、摩尔电导测试、热重-差热分析及红外光谱分析,确定了配合物的组成和成键特征,并用循环伏安法研究了铈()离子、铈()与氨基酸及咪唑混合溶液、铈()二元及三元配合物在玻碳电极上的电化学行为.实验结果表明,在 $-0.10 \sim 1.10$ V (vs. SCE) 电位扫描范围内,两种铈()三元配合物显示了完全不可逆的电子迁移过程.

关键词 铈(),三元配合物,表征,电化学行为

随着稀土农用和医用技术的发展,稀土进入生物体内的机会日趋增加,稀土的毒性和生物效应越来越受到人们的关注.因此,研究稀土与生物活性分子之间的相互作用具有重要的意义.本文合成了两种铈()-氨基酸-咪唑三元配合物,对配合物进行了表征,并用循环伏安法测试了配合物在玻碳电极上的电化学行为.

1 实验部分

1.1 仪器

2400型自动元素分析仪(美国PE公司),PK-60000型傅氏变换红外光谱仪(美国Mattson公司),DDS-11A型电导率仪,ZR Y-1型综合热分析仪和CDR-1型差动热分析仪(上海天平仪器厂),ZF-3恒电位仪、ZF-4电位扫描发生器(上海正方电子电器有限公司)X-Y函数记录仪(上海大华仪表厂).

1.2 试剂

硝酸亚铈($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,分析纯试剂,上海试剂厂出品),L-色氨酸(L-Trp)和L-苯丙氨酸(L-Phe,层析纯生化试剂,上海康达氨基酸厂出品),咪唑(IM,分析纯试剂,浙江湖州振兴助剂厂出品),其它试剂均为分析纯,水为二次重蒸馏水.电化学测量时,硝酸亚铈、咪唑及配合物均用HAc-NaAc缓冲溶液配制成 1×10^{-3} mol/L 的试液,色氨酸和苯丙氨酸配制成 3×10^{-3} mol/L 的试液.其中,铈氨基酸咪唑三元配合物则先用少量二甲亚砜溶解后,再用HAc-NaAc缓冲溶液稀释至所需浓度.

本文1999-02-03收到,1999-07-28收到修改稿;上海市教委重点学科基金(CL96001)资助项目

* 通讯联系人

1.3 配合物的合成

按 $\text{Ce} : \text{Trp} : \text{IM} = 1 : 3 : 1$ (摩尔比) 的比例, 精确称取硝酸亚铈、L-色氨酸和咪唑, 在无水乙醇中反应, 控制反应体系 pH 值为 6.5 ~ 7.0. 水浴加热回流反应 6 h 后, 将溶液浓缩结晶, 再真空干燥得产物铈(Ⅲ)-色氨酸-咪唑三元配合物. 铈(Ⅲ)-苯丙氨酸-咪唑三元配合物的合成反应在 82 % 乙醇溶液中进行, 其它条件同上.

1.4 电化学测量

圆柱形玻碳电极作为研究电极, 饱和甘汞电极为参比电极, 铂电极为辅助电极. 工作电极在每次实验前均用 Al_2O_3 悬糊抛光, 依次经 0.3 mol/L HNO_3 , 二次水超声波清洁后备用. 电化学测试所用底液为 $\text{HAc} - \text{NaAc}$ 缓冲溶液, 电位扫描范围为 -0.1 ~ 1.1 V (vs. SCE), 实验前均通氮气 3 min, 实验过程在氮气保护下进行. 实验温度为室温.

2 结果与讨论

2.1 三元配合物组成分析、摩尔电导和热分析

配合物中的稀土元素含量用 EDTA 络合滴定法测定, C, H 和 N 元素的含量由元素分析确定. 配合物的元素分析结果见表 1.

三元配合物 $\text{Ce}(\text{Trp})_3\text{IM}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Ce}(\text{Phe})_3\text{IM}(\text{NO}_3)_3$ 都难溶于水, 微溶于无水乙醇. 将配合物在乙醇溶剂中配成 1.000×10^{-3} mol/L 溶液, 在 25 ± 0.5 °C, 测得配合物的摩尔电导值(表 1), 说明它们在乙醇溶液中为 1 : 3 型电解质^[1], 即在乙醇溶液中, 配合物的配离子分别为 $[\text{Ce}(\text{Trp})_3\text{IM}]^{3+}$ 和 $[\text{Ce}(\text{Phe})_3\text{IM}]^{3+}$, 而 NO_3^- 离子处在外界.

表 1 两种三元配合物的化学组成(%)和摩尔电导($\text{S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$)

Tab. 1 The composition (%) and molar conductivity ($\text{S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$) for two ternary complexes

配合物	Ce		C		H		N		摩尔电导 m
	实测	计算	实测	计算	实测	计算	实测	计算	
$\text{Ce}(\text{Trp})_3\text{IM}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	13.24	13.21	41.01	40.75	4.83	4.37	14.59	14.53	48.15
$\text{Ce}(\text{Phe})_3\text{IM}(\text{NO}_3)_3$	15.86	15.74	39.42	40.49	4.77	4.19	12.17	12.60	21.86

TG-DTA 实验: 铈-色氨酸-咪唑三元配合物在 56 °C 出现一个脱水吸热峰, 说明配合物含有结晶水. 260 °C 开始分解失重, 在 289 °C 出现第一分解放热峰, 继续加热至 366 °C, 出现较大的第二分解放热峰. 铈-苯丙氨酸-咪唑配合物在 120 °C 出现熔化吸热峰, 240 °C 开始明显分解失重, 277 °C 出现第一分解放热峰, 408 °C 出现较大的第二放热峰. 两种配合物热分解的最终产物均为 CeO_2 .

2.2 红外光谱测试

采用 KBr 压片, 测定了三种配体和两种配合物的红外光谱($400 \sim 4\,000 \text{ cm}^{-1}$), 表 2 列出主要基团的特征频率.

表 2 两种配合物和三种配体的 IR 特征振动频率(cm^{-1})Tab. 2 Characteristic frequencies of IR spectra for three ligands and two complexes(cm^{-1})

配体及配合物	- NH_3^+ N - H/ s	as/ vs	- COO^- s/ s		N - H/ s	IM C - H/ s	ring/ m	H_2O O - H/ s	NO_3^- / m
	3 078								
L- Trp	3 040	1 591	1 414	177					
	3 036								
L- Phe	2 542	1 562	1 408	154					
					2 831	3 122	1 543		
IM							1 447		
								3 404 ~	
1	3 057	1 618	1 427	191	3 230	3 148	1 591	3 330	1 385
2	3 028	1 625 s	1 419	206	3 202 m	3 146 m	1 604		1 383

1: $\text{Ce}(\text{Trp})_3\text{IM}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 2: $\text{Ce}(\text{Phe})_3\text{IM}(\text{NO}_3)_3$

从表中数据可知,在配合物中,氨基酸仍保留内盐形式, $-\text{NH}_3^+$ 和 $-\text{COO}^-$ 特征峰仍存在. 由于 $-\text{NH}_3^+$ 基团带正电荷,不可能与 Ce^{3+} 配位,而 $-\text{COO}^-$ 基团的 $_{\text{as}}$ 和 $_{\text{s}}$ 的特征峰位置与游离氨基酸相比较,均发生不同程度的位移,说明 L - Trp 或 L - Phe 均以 $-\text{COO}^-$ 基团与 Ce^{3+} 配位. 且游离色氨酸和游离苯丙氨酸的 ($_{\text{as}} - _{\text{s}}$) 值也分别由 177 cm^{-1} 增至 191 cm^{-1} 及 154 cm^{-1} 增至 206 cm^{-1} ,说明 Ce^{3+} 与 $-\text{COO}^-$ 基团成键后,共价性成分略有增大^[2]. 与游离咪唑分了相比,形成配合物后,咪唑环的特征峰均发生位移(都向高波数方向移动),说明咪唑环上的 N 原子参与配位^[3]. 在 $\text{Ce}(\text{Trp})_3\text{IM}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 配合物中出现水分子 $_{\text{O-H}}$ 特征峰,而在 $\text{Ce}(\text{Phe})_3\text{IM}(\text{NO}_3)_3$ 配合物中未出现水的特征峰,说明前者配合物中存在水分子,而后者结构中不存在水分子,这与化学组成测定结果一致. 自由 NO_3^- 的特征峰为 $1 385 \text{ cm}^{-1}$,形成配合物后,其特征峰未发生明显位移或分裂,表明 NO_3^- 未参与配位,这与摩尔电导测定结果一致^[4].

2.3 铈()配合物的电化学行为研究

(1) 不同的配体存在下 $\text{Ce}(\text{ })$ 的电化学行为

HAc - NaAc 缓冲溶液 ($\text{pH} = 6$) 在 $-0.10 \sim 1.10 \text{ V}$ (vs. SCE) 扫描范围内,未见任何电化学反应. 若于缓冲溶液中加入少量二甲亚砷或 NO_3^- ,或分别加入色氨酸、苯丙氨酸、咪唑或氨基酸和咪唑的混合溶液,均也未能观察到电极反应,说明在此电位范围内,上述配体均为非电化学生活性物质.

无配体存在时, $\text{Ce}(\text{ })$ 在 $\text{pH} = 6$ 的 HAc - NaAc 缓冲溶液中的电极过程为不可逆过程. 当扫描速度为 100 mV/s ,其中 $E_{\text{pa}} = 0.83 \text{ V}$, $E_{\text{pc}} = 0.17 \text{ V}$, E_{p} 值为 0.66 V , 克式量电位为 0.50 V , 并且 $I_{\text{pa}}/I_{\text{pc}} > 1$. 加入配体后测试结果见表 3.

表 3 Ce(Ⅲ)与不同配体混合溶液及配合物溶液的电化学参数

Tab. 3 Electrochemical parameters of Ce(Ⅲ) mixed with ligands and complexes

被 测 体 系	E_{pa}/V	E_{pc}/V	E_p	E^0/V
Ce(Ⅲ)	0.83	0.17	660	0.50
Ce(Ⅲ)-Phe	0.85	0.17	680	0.51
Ce(Ⅲ)-IM	0.85	0.16	690	0.505
Ce(Ⅲ)-Phe-IM	0.85	0.16	690	0.505
Ce(Ⅲ)-Trp	0.87			
Ce(Ⅲ)-Trp-IM	0.87			
Ce(Trp) ₃ (NO ₃) ₃	0.86			
Ce(Trp) ₃ IM(NO ₃) ₃	0.87			
Ce(Phe) ₃ (NO ₃) ₃	0.85	0.17	680	0.51
Ce(Phe) ₃ IM(NO ₃) ₃	0.87			

由实验结果可知,向 Ce(Ⅲ)溶液中加入苯丙氨酸或咪唑后,Ce(Ⅲ)的氧化峰电位正移 20 mV,还原峰电位变化较小,引起克式量电位的改变在 5 ~ 10 mV 左右(见表 3),氧化还原峰电流基本不受影响.而当 Ce(Ⅲ)溶液中加入色氨酸后,Ce(Ⅲ)的氧化峰电位正移 4 mV,还原峰消失,并且氧化峰电流减小.可见色氨酸的加入对 Ce(Ⅲ)的电化学行为影响更加显著,由明显的不可逆变为完全不可逆.说明在混合溶液体系中,色氨酸有可能和 Ce(Ⅲ)形成配离子.

(2) Ce(Ⅲ)三元配合物的循环伏安行为

实验发现在 HAc - NaAc 缓冲溶液(pH = 6)中,于 - 0.10 ~ 1.10 V(vs. SCE)扫描电位内,Ce(Trp)₃IM(NO₃)₃和 Ce(Phe)₃IM(NO₃)₃都只有氧化峰而无还原峰,并且它们的氧化峰电位 E_{pa} 均随着扫描速度的增大逐渐正移.当扫描速度从 5 mV/s 增大到 200 mV/s,Ce(Trp)₃IM(NO₃)₃·3H₂O 的氧化峰电位从 0.72 V 增大到 0.90 V;Ce(Phe)₃IM(NO₃)₃的氧化峰电位从 0.67 V 增大到 0.89 V.且氧化峰电流值与扫描速度的平方根成正比.因此这两种三元配合物的循环伏安行为均为完全不可逆的电化学过程.

(3) pH 值对三元配合物循环伏安行为的影响

仍以 HAc - NaAc 缓冲溶液作被测体系底液,其它条件不变,仅改变溶液 pH 值,观察两种配合物的循环伏安行为.发现当 pH 值小于 5.0 时,两种配合物的峰电流明显减小,并且 $E_{pa} > 0.90$ V;当 pH 值大于 6.5 时,配合物的氧化还原峰也明显减小, E_{pa} 值基本不变;以 pH 在 5 ~ 6.5 之间得到的循环伏安曲线峰形最好.

(4) Ce(Ⅲ)离子、二元配合物及三元配合物的循环伏安行为比较

图 1、图 2 示出 Ce(Ⅲ)离子、二元配合物及三元配合物在扫描速度为 100 mV/s 时的循环伏安行为比较,相应的电化学参数见表 3.被测体系的浓度均为 1×10^{-3} mol/L,底液为 HAc - NaAc 缓冲溶液(pH = 6).

从图 1 和图 2 及表 3 可知,Ce(Trp)₃(NO₃)₃和 Ce(Trp)₃IM(NO₃)₃的电极过程均呈现完全不可逆,但后者的氧化峰电位较前者正移,峰电流下降;虽 Ce(Phe)₃(NO₃)₃仍有还原峰,但 Ce(Phe)₃IM(NO₃)₃则完全不可逆.说明随着配体的逐渐增加,Ce(Ⅲ)配合物的电化学行为可

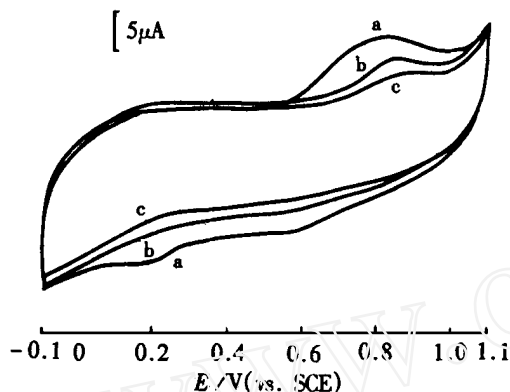


图 1 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ (a), $\text{Ce}(\text{Trp})_3(\text{NO}_3)_3$ (b) 及 $\text{Ce}(\text{Trp})_3\text{IM}(\text{NO}_3)_3$ (c) 的循环伏安图

Fig. 1 Cyclic voltammograms of $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ (a), $\text{Ce}(\text{Trp})_3(\text{NO}_3)_3$ (b) and $\text{Ce}(\text{Trp})_3\text{IM}(\text{NO}_3)_3$ (c)

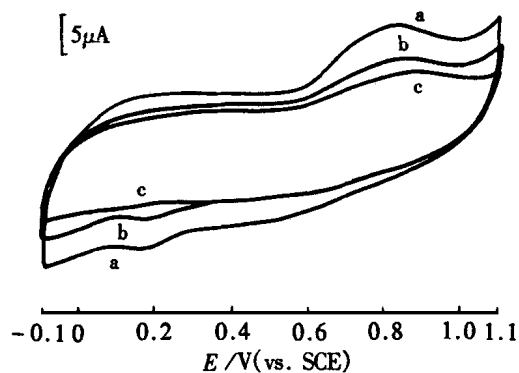


图 2 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ (a), $\text{Ce}(\text{Phe})_3(\text{NO}_3)_3$ (b) 及 $\text{Ce}(\text{Phe})_3\text{IM}(\text{NO}_3)_3$ (c) 的循环伏安图

Fig. 2 Cyclic voltammograms of $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ (a), $\text{Ce}(\text{Phe})_3(\text{NO}_3)_3$ (b) and $\text{Ce}(\text{Phe})_3\text{IM}(\text{NO}_3)_3$ (c)

逆性逐渐下降.

根据以上结果可认为, 铈() 均为二元及三元配合物的电化学活性组分的中心, 其电极反应则对应于配合物中稀土离子随外加电位变化而发生的电子迁移过程, 即 $\text{Ce}(\text{ }) \rightleftharpoons \text{Ce}(\text{ })$.

游离铈() 离子的电化学过程呈现不可逆过程, 当与配体形成配合物后, 其电化学可逆性下降, 特别是三元配合物已不出现还原峰, 为完全不可逆电化学过程. 这可能是由于配体与铈() 离子形成配离子后, 铈() 离子被配体所包埋, 使其与电极表面的接触受到了障碍, 因此铈() 离子与电极之间的异相电子传递更难进行, 其电子转移速率有所下降. 结果使配合物的电化学可逆性下降, 由明显的不可逆变为完全不可逆.

Characterization and Electrochemical Behaviour of $\text{Ce}(\text{ })$ -Amino Acid-Imidazole Ternary Complexes

Wu Huixia* Wang Zemin Yang Haifeng Zhang Zongrang

(Dept. of Chem., Shanghai Normal Univ., Shanghai 200234)

Abstract Two $\text{Ce}(\text{ })$ -amino acid-imidazole ternary complexes were synthesized. These complexes have the composition of $\text{Ce}(\text{Trp})_3\text{IM}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Ce}(\text{Phe})_3\text{IM}(\text{NO}_3)_3$ respectively. The IR spectra indicate that the carboxy group of amino-acid and the N atoms of imidazole

are coordinated with Ce(Ⅲ) ion. Cyclic voltammetry was used to study the electrochemical behaviour of Ce(Ⅲ) ion, the mixture of Ce(Ⅲ) with ligands, and Ce(Ⅲ) binary or ternary complexes. Within the scan range of - 0.1 to 1.10 V (vs. SCE), both of ternary complexes depicted completely irreversible electron transfer process.

Key words Ce(Ⅲ), Ternary complex, Electrochemical behaviour

References

- 1 Geary W J, Coord. Chem. Rev., 1971, 7:81
- 2 吴集贵, 邓汝温, 王流芳, 于明. 稀土与三种氨基酸的固态络合物研究. 兰州大学学报(自然科学版), 1984, 20(3):69
- 3 Wayda A L, Kaplan M L, Lyons A M, Rogers R D. Mixed-ligand imidazole complexes of organolanthanides. Polyhedron, 1990, 9(5):751
- 4 何水样, 宋迪生, 郭爱莲. 稀土与氨基酸固体配合物的合成及生物活性研究. 中国稀土学报, 1995, 13(4):368