

希土-HEDTA-蛋氨酸三元配合物研究

高峰 牛春吉* 倪嘉缙

(中国科学院长春应用化学研究所 长春 130022)

用 pH 电位法测定了希土与 N-羟乙基乙二胺三乙酸(HEDTA)、蛋氨酸(Met)三元配合物在 25℃ 和 0.15mol/L(NaCl)离子强度下的稳定常数。以荧光光谱法研究了 TbCl₃、Tb-Met、Tb-HEDTA 以及 Tb-HEDTA-Met 体系, Tb³⁺的三元配合物发射被两个配体同时敏化的 Tb³⁺特征荧光。讨论了三元体系中的配位作用以及能量传递特点。

关键词: 希土 配合物 N-羟乙基乙二胺三乙酸 蛋氨酸

生物体系是多种生物配体共存的复杂环境, 其中的金属离子常以多元配合物形式存在。随着生物无机化学的发展, 多元配合物的研究倍受重视。曾研究过个别希土与 EDTA 氨基酸三元配合物^[1]。本文用 pH 电位法系统测定了十五个希土元素(钪除外的镧系元素及铈)与 N-羟乙基乙二胺三乙酸(第一配体)、蛋氨酸(第二配体)三元配合物稳定常数, 研究了 Tb³⁺化合物荧光光谱。考查了三元配合物的化学键性质以及配合物的配体敏化荧光的能量传递过程。

实验部分

一、试剂

希土氧化物纯度 99.9% 以上, 以 HCl 溶解配制希土氯化物溶液, EDTA 配位滴定法测希土浓度。L-蛋氨酸(Met)为层析纯生化试剂, 用前经真空干燥。N-羟乙基乙二胺三乙酸(HEDTA) 使用其钠盐。其他试剂均为分析纯或优级纯。用去离子水配制所有溶液。

二、仪器和测定方法

Corning-150 型 pH / 离子计被用于记录 pH 值, 其精度达 ±0.001pH 单位。被滴定液总体积 50ml, 希土离子浓度 0.005mol/L, 希土: HEDTA: Met=1: 1: 3(摩尔比)。0.1mol/L NaOH 为滴定剂。NaCl 维持体系离子强度 0.15mol/L(近于人体内离子强度), 实验温度 25±0.2℃, 氮气保护下, 用 SZD-1 型数字式自动滴定管滴定。

采用日立 MPF-4 型荧光分光光度计测定样品的激发光谱和荧光光谱。氯化铈、铈二元及三元体系所有荧光样品中氯化铈浓度均为 1×10⁻³mol/L, HEDTA 浓度 1×10⁻³mol/L, Met 浓度 5×10⁻³mol/L。除说明外, 样品 pH6~7, 室温下进行光谱测定。

本文于1990年3月2日收到。

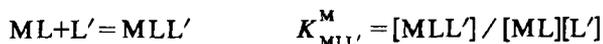
国家自然科学基金资助项目。

* 通讯联系人。

结果和讨论

一、三元配合物的稳定性

所研究的三元体系中，稀土离子同 HEDTA 配合物很稳定⁽²⁾，而稀土蛋氨酸配合物稳定性颇小⁽³⁾，与蛋氨酸相比，可以认为 HEDTA 几乎全部参与同稀土配位，故可将上述三元体系视为二元的⁽⁴⁾。该体系存在的主要配位平衡及相应参数表达式如下：



为简便式中略去电荷，M 代表稀土离子，L 表示 HEDTA 阴离子，L' 代表蛋氨酸阴离子。电位滴定数据经广泛采用的文献方法^(5,6) 处理求得三元配合物稳定常数。

表 1 列出测得的三元配合物数据，曾测得的二元配合物稳定常数⁽³⁾ 及 $\Delta \lg K (\Delta \lg K = \lg K_{MLL'}^M - \lg K_{ML'}^M)$ 。滴定开始时，随着滴定剂加入，体系的 pH 值缓慢上升，随后体系 pH 值发生突跃。pH 值超过 8 后，三元配合物开始生成，pH 为 9 时，生成函数值明显增加，表明体系 pH 值为 9 时更适于稀土-HEDTA-Met 三元配合物的生成。

表 1 配合物稳定常数

Table 1 Stability Constants for Complexes

complex	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y	
$\lg K_{MLL'}^M$	± 0.02	1.97	1.99	1.98	1.99	1.98	1.97	2.02	2.09	2.22	2.27	2.45	2.53	2.58	2.50	2.28
$\lg K_{ML'}^M$		2.18	2.59	2.76	2.96	3.29	3.30	3.33	3.47	3.56	3.55	3.64	3.79	3.91	3.82	3.39
$-\Delta \lg K$		0.21	0.60	0.78	0.97	1.31	1.33	1.31	1.38	1.34	1.28	1.19	1.26	1.33	1.32	1.11

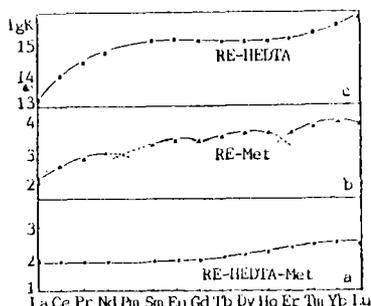


图 1 $\lg K$ 值与稀土原子序数关系
Fig.1 Relationship between $\lg K$ and atomic number of rare earth

由图 1 可见， $\lg K_{MLL'}^M$ 值随稀土原子序数增加呈上升趋势，这与许多稀土二元配合物稳定性变化规律相一致，稀土三元配合物中稀土与蛋氨酸的作用仍是以离子性为主的。图 1 也表明稀土 Met 二元配合物稳定性呈现的“四分组效应”在三元配合物中变得很不明显，由此可见三元配合物稳定性的影响因素更加复杂。

二、光谱研究

激发光谱测定 ($\lambda_{em} = 544\text{nm}$) 结果表明 TbCl_3 有四个激发峰 ($\lambda_1 - \lambda_4$)，分别位于 224、271、364 和 447nm。Tb-Met、Tb-HEDTA、Tb-HEDTA-Met 激发光谱亦有四个峰，但其位置

却按上述顺序依次向长波方向移动, λ_3 位移较小, 其余的位移约 7-41nm。四个体系中激发峰强度比亦有明显改变, 但其最强峰均为 λ_1 。

TbCl₃、Tb-Met、Tb-HEDTA 和 Tb-HEDTA-Met 体系皆发射 Tb³⁺特征荧光光谱(见表 2)。Tb³⁺的电子组态为 4f⁸, 基态是⁷F₆, 其荧光来自⁵D₄→⁷F₅跃迁。表 2 列出的三个强的 Tb³⁺发射带 λ_1 、 λ_2 和 λ_3 分别相应于⁵D₄→⁷F₆、⁵D₄→⁷F₅和⁵D₄→⁷F₄跃迁。荧光光谱数据表明 Tb-HEDTA 三个发射带强度分别约为 TbCl₃ 三个发射带的 2 倍, Tb-Met 荧光强度弱于 TbCl₃, Tb-HEDTA-Met 荧光强于 TbCl₃ 而弱于 Tb-HEDTA。希土有机配体配合物荧光强度取决于有机配体与中心离子间能量传递。有机配体吸收的光能如能传递给希土离子激发态, 则可经辐射跃迁发射希土离子特征荧光, 并且其强度明显增强。反之, 由于溶液中分子振动弛豫速率很快, 将发生配体的内转换, 振动弛豫到基态, 反而使中心离子发光减弱。HEDTA 是很强螯合剂, 可与希土生成很稳定配合物, HEDTA 吸收的光能可有效传递给 Tb³⁺, 使 Tb-HEDTA 发射配体敏化强荧光。在我们的测定条件下, Met 配位作用较弱, Met 与中心 Tb³⁺间能量传递受阻, Tb-Met 体系荧光强度较弱。pH 电位法研究结果表明当溶液 pH 值为 9 时更有利于 Tb-HEDTA-Met 三元配合物的生成, 在上述荧光测定条件下, Met 与 Tb³⁺离子间能量传递很困难, 致使 Tb-HEDTA-Met 体系荧光强度低于 Tb-HEDTA。由上述分析可见, Tb³⁺离子的有机配体敏化荧光是配体与中心离子能量传递的结果, 而配体与中心离子的配位是能量传递的必要条件, 故配体与 Tb³⁺间能量传递应该是一种短程的电子交换转移。希土化合物共价性的增强将引起希土离子光谱的谱带位移以及超灵敏跃迁强度与非超灵敏跃迁强度之比的变化^[7]。随着化学键共价程度增加, 多重项之间能量间距减小, 则光谱谱带发生红移(向长波方向移动)。Tb³⁺的⁵D₄→⁷F₆跃迁($\Delta J=2$)属于超灵敏跃迁, 其谱线强度易受环境影响, ⁵D₄→⁷F₅和⁵D₄→⁷F₄为非超灵敏跃迁, 希土化合物共价性增强引起 Tb³⁺光谱超灵敏跃迁与非超灵敏跃迁强度比的变化。由表 2 可见 TbCl₃、Tb-Met、Tb-HEDTA 和 Tb-HEDTA-Met 体系发射波长基本相同, λ_1 、 λ_2 和 λ_3 分别位于 489、544 和 583 附近, 三个发射带强度比均接近于 1.0:2.1:0.4, 四个体系荧光光谱峰形亦很相似。上述结果表明与 TbCl₃ 中离子键相似, Tb-Met、Tb-HEDTA 和 Tb-HEDTA-Met 体系中 Tb³⁺与配体间的化学键具有离子性特点。

表 2 荧光光谱数据

Table 2 Data of Fluorescence Spectra

compound	fluorescence band / nm			intensity / a.u.			intensity ratio		
	λ_1	λ_2	λ_3	I_1	I_2	I_3	I_1	I_2	I_3
TbCl ₃	489	544	584	11.9	23.8	5.2	1.0	2.0	0.44
Tb-Met	489	543	582	1.7	3.9	0.7	1.0	2.3	0.41
Tb-HEDTA	489	543	583	22.1	47.5	9.0	1.0	2.1	0.41
Tb-HEDTA-Met	490	544		13.8	27.7		1.0	2.0	

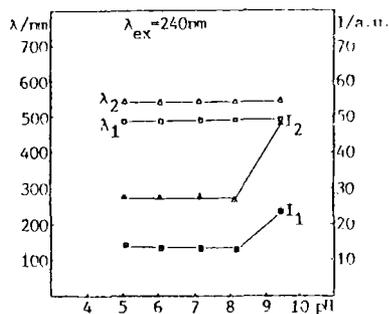


图2 pH对Tb-HEDTA-Met体系荧光光谱的影响

Fig.2 Effect of pH on fluorescence spectra of Tb-HEDTA-Met system

测定了 Tb-HEDTA-Met 体系不同 pH 时激发和荧光光谱。pH 不影响激发光谱的激发峰位置。不同溶液 pH 时 Tb-HEDTA-Met 体系荧光光谱研究结果见图 2。位于 490、544nm 的两个最强发射带的强度在 pH5-8 范围内基本保持不变，而当溶液 pH 为 9.45 时，两个发射带强度均增加约一倍。通常希土与氨基多羧酸生成十分稳定的 1:1 配合物，其荧光强度基本不随溶液 pH 而改变⁽⁸⁾。Tb-HEDTA-Met 三元体系在溶液 pH 为 9.45 时荧光强度突然增加应归因于此时 Met 配体与 Tb³⁺ 发生强配位作用，这与 pH 电位法研究结果相一致。pH 值未超过 8.19 时，Met 基本处于 Tb-HEDTA 配合物外界，Met 吸收的光能无法有效传递给 Tb³⁺ 而以无辐射弛豫等方式被消耗。pH 超过 8.19 后，Met 逐渐进入配合物内界，其吸收光能以无辐射交叉弛豫传递给 Tb³⁺ 激发态，经辐射跃迁发射 Tb³⁺ 荧光，被 HEDTA 和 Met 同时敏化的三元体系荧光强度显著增强，甚至超过 Tb-HEDTA 体系。三元体系发射波长不随 pH 改变，超灵敏跃迁与非超灵敏跃迁强度比近于 1.0:2.1，亦不受 pH 影响，同时荧光光谱峰形也相似，这表明三元体系中 Met 的配位对中心 Tb³⁺ 的与发射有关能级基本无影响，即三元体系中的 Tb³⁺ 与 Met 的配位作用是以离子性为主的。

结 论

希土可与 HEDTA、蛋氨酸生成三元配合物。三元配合物化学键仍是以离子性为主的。Tb³⁺ 三元配合物发射被两个配体同时敏化的 Tb³⁺ 特征荧光，其能量传递是以 Tb³⁺ 与配体发生配位作用为条件，这种能量传递机理应是短程的电子交换转移。

参 考 文 献

- (1) Limaye, S.N., Saxena, M.C., *J. Electrochem. Soc. India*, **33**, 260(1984).
- (2) Spedding, F.H., Powell, J.E., Wheelwright, E. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 34 (1956).
- (3) 高峰、牛春吉、倪嘉缙，第三届全国生物无机化学学术讨论会论文摘要集，上册，广州 A65 (1989)。
- (4) Niu, Chunji, Choppin, G.R., *Inorg. Chim. Acta*, **131**, 277 (1987).
- (5) Bjerrum, J., *Metal Ammine Formation in Aqueous Solution*, P Haase and Son., Copenhagen, P. 131 (1941).
- (6) Irving, H., Rossotti, H.S., *J. Chem. Soc.*, **11**, 3397(1953).

- (7) 苏 锵、张洪杰等, 无机材料学报, 2, 1 (1987).
(8) Elbanowski, M., Lis, S., Makowska, B., *Monatsh. Chem.*, 116, 901 (1985).

STUDY ON COMPLEXES OF RARE EARTH WITH HEDTA AND METHIONINE

Gao Feng Niu Chunji Ni Jiazuan

(*Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun 130022*)

The stability constants for ternary complexes of rare earth (RE) with HEDTA as primary ligand and methionine (Mct) as secondary ligand have been determined by potentiometry at 25°C and an ionic strength of 0.15mol/L (NaCl). TbCl₃, Tb-Met, Tb-HEDTA and Tb-HEDTA-Met systems have been studied with fluorescence spectroscopy. The stability of the ternary complex is less than that of binary complex (RE-Met) respectively. The ternary complex of Tb³⁺ exhibits characteristic fluorescence spectrum of Tb³⁺ sensitized by two ligands. The mechanism of energy transfer and coordination in ternary complex have been discussed.

Keywords: rare earth ternary complex HEDTA methionine