

简报

肠菌蛋白模拟物和丹宁与 铀酰离子的溶液化学*

沈浪涛 李 云

(中国原子能科学研究院, 北京 102413)

研究了肠菌蛋白模拟物4-硝基邻苯二酚、4,5-二羟基-间苯二磺酸钠、 N^1, N^5, N^{10}, N^{14} -四(2,3-二羟基-5-磺酸基苯甲酰)四氮杂十四烷和天然螯合剂丹宁与铀酰离子的溶液化学。探讨了配体的质子解离、配合物形成过程与电子光谱曲线之间的关系,并确定了配位原子位置及配合物的生成条件。研究结果表明:上述配体均能与铀酰离子配合,当配体发生解离或配位时总是伴随着电子光谱的某些变化,配位基团为酚基。

关键词 铀酰离子 螯合剂 电子光谱 溶液化学

自然界中有一些微生物,当其生长在缺铁环境中时,能自发地分泌出“铁载体”,以便从外源获得其生长发育不可缺少的铁元素。已发现的二百多种“铁载体”中,肠菌蛋白(enterobactin)与三价铁形成的配合物稳定常数竟高达 10^{52} ,这也是迄今为止已知的最稳定的配合物^[1]。这一奇特现象,促使化学家们采用仿生化学的方法设计和合成对三价铁和铜系金属离子有特殊亲和力的螯合剂。这些螯合剂对于治疗地中海贫血症、促排体内铜系元素、核燃料后处理以及核医学等都有重要意义^[2-4]。为了优化设计此类螯合剂,我们进行了肠菌蛋白模拟物4-硝基邻苯二酚(nCat)、4,5-二羟基-间苯二磺酸钠(Tiron)及 N^1, N^5, N^{10}, N^{14} -四(2,3-二羟基-5-磺酸基苯甲酰)四氮杂十四烷(3,4,3-LICAMS)与 UO_2^{2+} 溶液化学的研究。丹宁(Tannin)是广泛存在于植物中的一种含有多个酚基的物质,廉价易得,有可能应用于核工业分离科学中。为此,同时开展了丹宁与铀酰离子的研究。

本文采用 pH 分光光度滴定法研究 nCat 与 nCat-U(VI)、Tiron 与 Tiron-U(VI)、3,4,3-LICAMS 与 3,4,3-LICAMS-U(VI)以及 Tannin 与 Tannin-U(VI)等8个体系的溶液化学行为,探讨配体的质子解离、配合物形成过程与电子光谱曲线之间的关系,并确定配位原子位置及配合物的生成条件。各配位体的分子结构示于图1。

* 中国核工业总公司核科学基金资助项目

收稿日期:1994-03-16 收到修改稿日期:1994-12-23

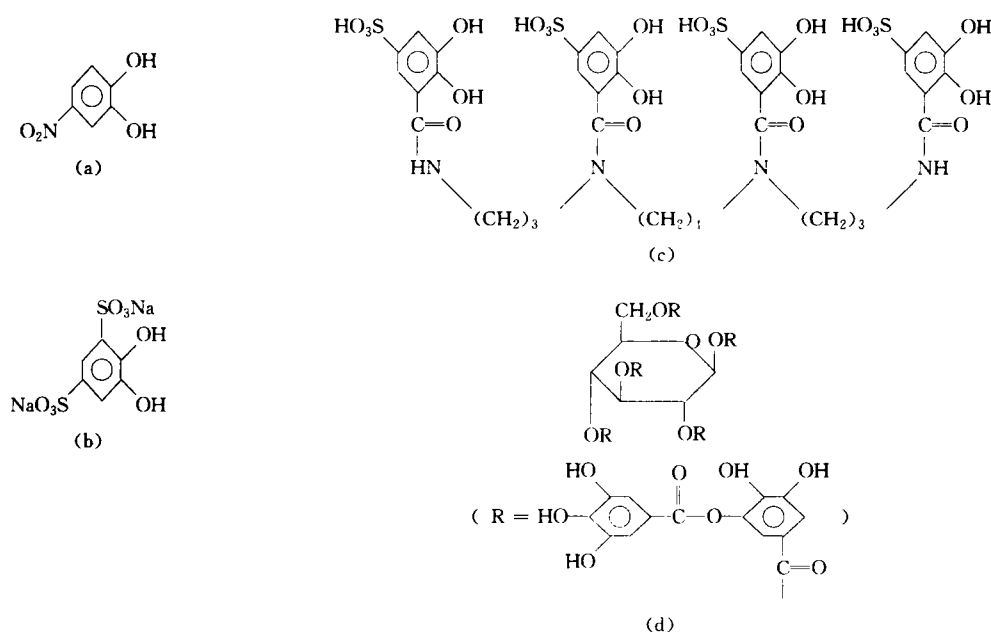


图1 配位体的分子结构式

(a)——nCat; (b)——Tiron; (c)——3,4,3'-LICAMS; (d)——Tannin。

1 实验部分

1.1 试剂

(1)U(VI)标准溶液:称取一定量的 U_3O_8 标样(兰州核燃料厂提供,不确定度为0.020%,纯度99.945%)溶于重蒸硝酸,蒸发至近干,再溶于二次石英重蒸水,配制成0.1mol/l U(VI)标准溶液。(2)氢氧化钾标准溶液:由瑞士 Dilut-it Analytical Concentrate CO_2 free 试剂以沸腾的二次重蒸水稀释配制成约0.1mol/l 的溶液。用邻苯二甲酸氢钾标定其浓度,以 GRAN-PLOT 电位滴定法测定其中碳酸根浓度。(3)3,4,3'-LICAMS:按文献[5]方法合成。其它试剂均为分析纯。

1.2 pH 分光光度测定

将适量的配位体、铈酰离子、硝酸钾、硝酸和水置于带有恒温水夹套的滴定池中,温度恒定在 $25 \pm 0.1^\circ C$ 。体系总体积为40ml,离子强度为0.1mol/l(KNO_3)。滴定反应在氩气气氛中进行。pHS-3酸度计(上海第一分析仪器厂产品)、玻璃电极和饱和甘汞电极经醋酸和硝酸溶液校正。将 Gilmount 微量滴定管固定在滴定池中,每次滴加一定量 KOH 标准液后,搅拌30s,静止,待反应平衡后读取相应的 pH 值并于7530型分光光度计(上海分析仪器厂产品)上测定250—350nm 范围内的电子光谱。

2 结果与讨论

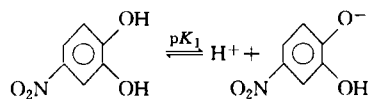
由图1可知,所研究配体均含邻苯二酚结构单元,其电子光谱的性质与苯环结构及取代基效应紧密相关。苯分子中每个碳原子都通过一个 p 轨道参与构成6个分子轨道,苯分子基态属于全对称型 $^1A_{1g}$,由基态向激发态 $^1B_{2u}$ 、 $^1B_{1g}$ 、 $^1E_{1u}$ 的跃迁,产生 α 、 ρ 、 β 三个吸收带。当苯环上有取代基时,则影响了苯的电子分布,使吸收带发生红移,强度增强,带的精细结构不明显或消失。

当取代基有 N、S、O 等杂原子时,其孤电子对和苯环的 π 电子可以组成新的共轭体系,在分子内发生电子转移,光谱中则出现电子或电荷转移带(ET 或 CT)。我们曾观测过邻苯二酚在不同 pH 值时的紫外电子吸收光谱^[6],其峰位为 301.0nm。当邻苯二酚结构单元上还有 $-\text{NO}_2$,

$-\text{SO}_3^-$ 及 $-\text{C}(=\text{O})-$ 取代基时,多取代基的综合效应使光谱发生改变。以此类化合物作为配体,向体系中引入铀酰离子后,再观察电子光谱随溶液 pH 之变化规律,通过与配体光谱比较,不仅得到了配体解离而且也获取了配合物形成与否的某些信息。

2.1 nCat 和 nCat-U(VI)体系

2.1.1 nCat 体系 nCat 的紫外电子吸收光谱(见图2)与邻苯二酚的^[6]明显不同。在邻苯二酚体系中,当 $\text{pH} \leq 8.49$ 时,在 $\lambda = 250-350\text{nm}$ 有双峰,峰位分别为 301.0nm 及 283.6nm。此后随 pH 的升高,283.6nm 峰消失,整个波段的吸光度值亦增大。而在图2中,当 $\text{pH} \leq 6.98$ 时,只出现单峰,峰位在 303nm,但当 pH 逐渐增大,如 $\text{pH} = 8.50$ 时,即有双峰($\lambda_{\text{max}(1)} = 302.4\text{nm}$, $\epsilon = 8660$; $\lambda_{\text{max}(2)} = 269.4\text{nm}$, $\epsilon = 7770$)。在 $\text{pH} = 2.92-8.50$,于 $\lambda = 280\text{nm}$ 处有一清晰的等吸光点,说明极易达到如下平衡:



有趣的是,尽管在 $\lambda = 250-280\text{nm}$ 范围内,吸光度随着 pH 的增大而增大,但在 $\lambda = 280-350\text{nm}$ 范围内,吸光度却随 pH 值的增大而降低。从图2还可看出,当 $\text{pH} < 4.40$ 时,光谱曲线基本重叠,而当 $\text{pH} \geq 4.40$ 时,光谱曲线由于 nCat 上酚基发生解离而不再重叠,即当 $\text{pH} \geq 4.40$ 时,从光谱图上可判断配体发生了质子解离现象。当 $\text{pH} \geq 8.08$ 时,光谱曲线又基本重合了,说

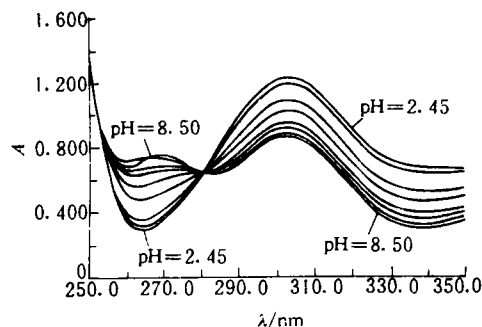


图2 nCat 体系随 pH 变化的紫外电子吸收光谱

$c_{\text{nCat}} = 1.0 \times 10^{-4} \text{mol/l}$;

pH: 2.45, 2.92, 4.40, 5.26, 6.30, 6.72,

6.98, 7.28, 7.72, 8.08, 8.50。

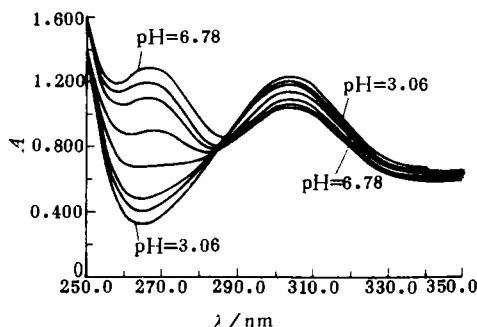


图3 $c_{\text{nCat}}/c_{\text{U(VI)}} = 1$ 体系随 pH 变化的

紫外电子吸收光谱

$c_{\text{nCat}} = c_{\text{U(VI)}} = 1.0 \times 10^{-4} \text{mol/l}$;

pH: 3.06, 3.42, 4.18, 4.42, 4.74,

5.04, 5.49, 6.06, 6.78。

明配体已基本解离为 O=[N+]([O-])c1cc(O)ccc1[O-] 形式。

nCat 与邻苯二酚体系电子光谱的差异估计是由于—NO₂为强吸电子基,能产生分子内电子转移,使对位上的酚基易于解离;同时整个—NO₂本身还参与了共轭体系。

2.1.2 nCat-U(VI)体系 当在 nCat 中加入等摩尔量的 UO₂²⁺ 时,从光谱图(见图3)发现酚基发生解离的 pH 为 4.18。而当 pH ≥ 5.49 时,在 λ = 290—350nm 波段,光谱曲线再度重合,而在 λ = 250—290nm 波段,吸光度随 pH 增大而增大。303nm 峰位不变,而在 λ = 269.2nm 处,随着 pH 的增大,吸光度显著增大,当 pH = 6.78 时,其吸光度比 λ = 303.4nm 的峰值大,这与图2明显不同,该现象说明:当 pH ≥ 4.18 时, U(VI) 与 nCat 发生了配位作用 其配位原子是酚基上的

氧原子,这种较强的配位作用致使溶液中存在大量的 O=[N+]([O-])c1cc(O)ccc1[O-] 及 [O-]c1cc(O)ccc1[O-]。

2.2 Tiron 和 Tiron-U(VI)体系

2.2.1 Tiron 体系 Tiron 是在邻苯二酚结构单元上引入两个互为间位的—SO₃⁻基团,由于不仅邻苯二酚上的氧原子参与了共轭,而且两个—SO₃⁻均参与共轭,因此 Tiron 随 pH 变化的紫外吸收光谱图(见图4)既不同于邻苯二酚体系也有别于 nCat 体系。在 λ = 250—280nm 及 λ = 292—350nm 波段,吸光度随 pH 增大而增大,但在 λ = 280—292nm 波段内,吸光度值却随 pH 的增大略有降低。随着溶液 pH 值的升高,最大吸收峰逐渐发生红移:从 λ_{max} = 298.0nm (pH = 2.87) 移至 λ_{max} = 305.4nm (pH = 10.41)。这说明两个—SO₃⁻的取代使邻苯二酚的电子分布有较大改变,增大了共轭体系,从而降低了电子跃迁的能量。从图4还可看到酚基解离的 pH = 5.82,比 nCat 的高,这一结果与它们的酸解离常数的相对大小是一致的^[7]。当 pH ≥ 9.90 时,吸收曲线再度重合。

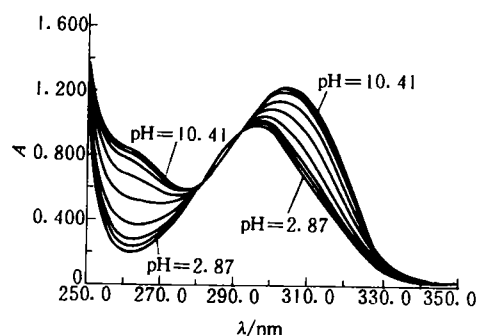


图4 Tiron 体系随 pH 变化的紫外电子吸收光谱

$c_{\text{Tiron}} = 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$;

pH: 2.87, 3.46, 3.78, 5.82, 6.84, 7.36,

7.86, 8.42, 8.90, 9.40, 9.90, 10.41。

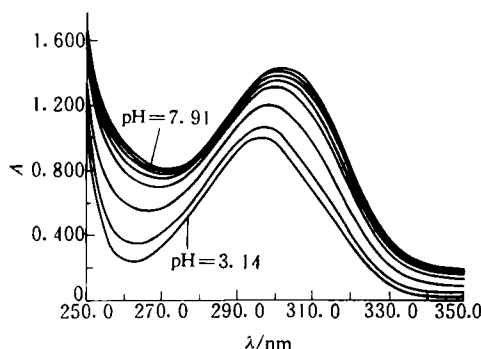


图5 $c_{\text{Tiron}}/c_{\text{U(VI)}} = 1$ 体系随 pH 变化的

紫外电子吸收光谱

$c_{\text{Tiron}} = c_{\text{U(VI)}} = 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$;

pH: 3.14, 3.56, 4.31, 4.77, 5.30,

5.82, 6.33, 6.82, 7.36, 7.91。

2.2.2 Tiron-U(VI)体系 从图5观察到, UO_2^{2+} 能较强烈地与 Tiron 发生配位反应。 UO_2^{2+} 的存在, 使酚基解离的 pH 值降低至 4.31, 而吸收曲线再度重合的 pH 值亦降低至 7.36, 说明酚基的氧原子是配位原子。配合物形成的结果不仅使最大吸收峰随溶液的 pH 值的增大而产生红移现象 ($\text{pH}=3.14$, $\lambda_{\text{max}}=298.2\text{nm}$; $\text{pH}=7.36$, $\lambda_{\text{max}}=301.8\text{nm}$), 吸收曲线形状与单纯 Tiron 体系不同, 而且在 $\lambda=250-350\text{nm}$ 波段, 随 pH 值的增大, 吸光度值均增大, 并且吸收强度的增幅较大。

2.3 3,4,3-LICAMS 和 3,4,3-LICAMS-U(VI) 体系

2.3.1 3,4,3-LICAMS 体系 3,4,3-LICAMS 是含有 4 个邻苯二酚结构单元的多齿螯合剂。

在每个邻苯二酚结构单元上有取代基 $-\text{SO}_3^-$ 及 $-\text{C}(=\text{O})-$, 由于这些取代基中的双键均能与邻苯二酚基团一起形成新的共轭体系, 故产生了不同于 Tiron 的电子光谱图(见图6)。随着 pH 值的增大, 吸光度值增大, 但峰位红移远小于 Tiron 体系。当 $\text{pH}=4.22$ 时, 观测到吸收曲线与 $\text{pH}<4.22$ 的吸收曲线不再重合, 即 3,4,3-LICAMS 上酚基发生解离。当 $\text{pH}\geq 8.54$ 后, 即使增大 pH 值, 吸光度不再增大, 光谱曲线再度重合在一起。

2.3.2 3,4,3-LICAMS-U(VI) 体系 3,4,3-LICAMS 与 UO_2^{2+} 形成配合物后产生的电子吸收光谱图类似于图6。从谱图上观察到: 当 $\text{pH}=2.92-3.58$ 时, 随 pH 值的增大, 吸收曲线是重叠在一起的; 发生配位反应时, $\text{pH}=4.25-6.25$, 吸收曲线峰位基本不变。

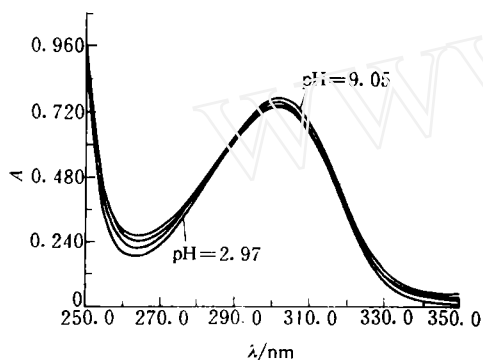


图6 3,4,3-LICAMS 体系随 pH 变化的紫外电子吸收光谱

$c_{3,4,3\text{-LICAMS}} = 2.5 \times 10^{-6} \text{mol/l}$;

pH: 2.97, 3.24, 4.22, 5.16, 6.08, 7.12, 8.54, 9.05。

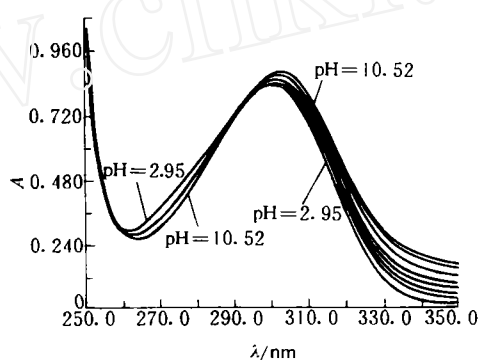


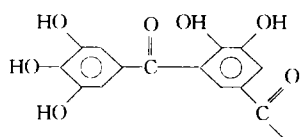
图7 Tannin 体系随 pH 变化的紫外电子吸收光谱

$c_{\text{Tannin}} = 2.5 \times 10^{-6} \text{mol/l}$;

pH: 2.95, 3.99, 4.95, 5.78, 6.40, 7.02, 8.02, 9.02, 10.01, 10.52。

2.4 Tannin 和 Tannin-U(VI) 体系

2.4.1 Tannin 体系 Tannin 可视为 $\beta\text{-D-(+)-}$ 葡萄糖分子中 5 个羟基上的氢原子全部被



基团取代的产物, 其分子中各含有 5 个邻苯二酚和邻苯三酚基团, 这

些基团分布在具有六元环半缩醛结构的两侧。图7表明, 尽管 Tannin 与 3,4,3-LICAMS 均含有多酚基结构, 但其电子光谱差别较大。当 $\text{pH} \leq 3.99$ 时, 光谱曲线重合在一起。当 $\text{pH} = 4.95$ 时, Tannin 分子中的酚羟基发生解离。当 $\text{pH} = 4.95 - 10.01$ 时, 在 $\lambda = 260 - 292\text{nm}$ 波段, 随着 pH 的增大, 吸光度反而降低; 而在 $\lambda = 292 - 350\text{nm}$ 波段, 随着 pH 的增大, 吸光度增大, 吸光度的增幅比 3,4,3-LICAMS 体系要大得多。当 $\text{pH} \geq 10.01$ 时, 即使 pH 再增大, 吸收曲线也不变化, 而均与 $\text{pH} = 10.01$ 的吸收曲线重合。

2.4.2 Tannin-U(VI)体系 如图8所示, 具有多酚基的 Tannin 甚至能在低 pH 值 ($\text{pH} = 4.47$) 时就与 U(VI) 发生配位作用。当 $\text{pH} = 4.47 - 9.03$ 时, 随着配合物的形成, 在 $\lambda = 260 - 292\text{nm}$ 波段, pH 值越大, 吸光度值越小; 而在 $\lambda = 292 - 350\text{nm}$ 波段, 吸光度值随 pH 的增大而增大, 吸收峰值略有红移 (如 $\text{pH} = 2.78$, $\lambda_{\text{max}} = 301.2\text{nm}$; $\text{pH} = 10.52$, $\lambda_{\text{max}} = 303.6\text{nm}$)。当 $\text{pH} > 9.03$ 时, 即使增大 pH , 吸收曲线也不发生变化。配合物的形成总是伴随着酚羟基的解离而在电子光谱图上反映出来, 从而证实配位原子为酚基氧原子。

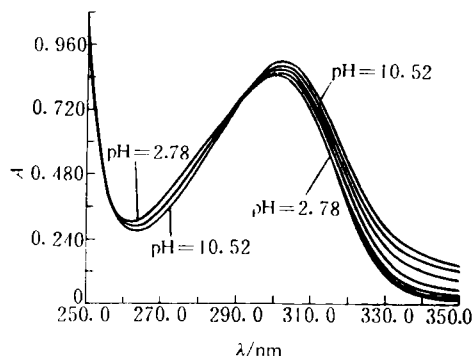


图8 $c_{\text{Tannin}}/c_{\text{U(VI)}} = 1$ 体系随 pH 变化的紫外电子吸收光谱

$c_{\text{Tannin}} = c_{\text{U(VI)}} = 2.5 \times 10^{-6} \text{mol/l}$;
 $\text{pH}: 2.78, 3.02, 4.17, 4.47, 5.01,$
 $6.61, 8.03, 9.03, 10.52.$

3 结 论

Tiron, nCat, 3,4,3-LICAMS 和 Tannin 均能与 UO_2^{2+} 发生配位反应, 配位基团为酚基。当这些配体发生解离或配位时, 总是伴随着电子光谱的某些变化 (包括等吸光点位置的差异、谱峰的红移乃至光谱曲线形状的改变)。

参 考 文 献

- Harris WR, Carrano CJ, Cooper SR, et al. Coordination Chemistry of Microbial Iron Transport Compounds 19. Stability Constants and Electrochemical Behavior of Ferric Enterobactin and Model Complexes. J Am Chem Soc, 1979, 101: 6097.
- Neilands JB. In Development of Iron Chelations for Clinical Use. Martell AE, Anderson WS, eds. Elsevier North Holland, Inc, 1981. 13-31.
- Raymond KN, Garrett TM. Sequestering Agents Specific for High Oxidation State Cations. Pure Appl Chem, 1988, 60: 1807.
- Bergeron RJ, Kline SJ, Navratil JD, et al. Catecholamide "H Shaped" Ligands as Actinide Chelators. Radiochimica Acta, 1984, 35: 47.
- Weitz FL, Raymond KN. Specific Sequestering Agents for the Actinides 3. Polycatecholate Ligands Derived From 2,3-Dihydroxy-5-Sulfobenzoyl-Conjugates of Diaza- and Tetraazaalkanes. J Am Chem Soc, 1980, 102: 2289.
- 朱道宏, 沈浪涛. N, N', N''-三(2,3-二羟基-5-磺酸基苯甲酰基)-1,5,10-三氮杂癸烷与 U(VI), U(V) 体系的溶液化学. 核化学与放射化学, 1992, 14(1): 8.
- Zhu Dao-hong, Kappel MJ, Raymond KN. Coordination Chemistry of Lanthanide Catecholates. Inorg Chim Acta, 1988, 147: 115.

SOLUTION CHEMISTRY FOR MODELS OF ENTEROBACTIN AND TANNIN WITH URANYL ION

SHEN LANGTAO LI YUN

(Chian Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275(88), Beijing 102413)

ABSTRACT

The peculiar phenomenon, in which the stability constant of Fe(III) with enterobactin secreted by microorganisms is as high as 10^{52} , has prompted chemists to design and synthesize the specific sequestering agents for ferric ion and actinide ions using biomimetic approach. These specific sequestering agents play important roles in the therapy of β -thalassemia, the excretion of actinide elements from animal bodies, nuclear fuel reprocessing and nuclear medicine. In order to develop optimum design of these chelating agents the solution chemistry for models of enterobactin such as Tiron [4, 5-dihydroxy-5-benzendisulfonate], nCat [4-nitrocatechol], 3, 4, 3-LICAMS [$\text{N}^1, \text{N}^5, \text{N}^{10}, \text{N}^{14}$ -tetra(2, 3-dihydroxy-5-sulfobenzoyl)-tetraazatetradecane] with UO_2^{2+} has been investigated. Tannin, which is a polyphenol and inexpensive substance, may probably be used in separation science of nuclear industry. Therefore, the solution chemistry of Tannin with uranyl ion has also been studied.

In this work, the behaviour of solution chemistry, including eight systems—Tiron and Tiron- U(VI) , nCat and nCat- U(VI) , 3, 4, 3-LICAMS and 3, 4, 3-LICAMS- U(VI) as well as Tannin and Tannin- U(VI) , has been examined by pH-spectrophotometric titration method. The relationships between the dissociation processes of ligands, the forming processes of complexes and electronic spectra have been discussed. The donor sites and forming conditions of complexes are determined. In Tiron system, phenolic group begins to dissociate at $\text{pH} > 5.82$, then spectrum curves overlap at $\text{pH} > 9.90$; In Tiron- U(VI) system, complexes are formed within the range of $\text{pH} = 4.31 - 7.36$, absorbances increase markedly in the band of long wave length, the shape of its spectrum curves is different clearly from that of Tiron system. In nCat system, phenolic group begins to dissociate at $\text{pH} > 4.40$. There is an isoabsorptive point at $\lambda = 280\text{nm}$ in the range of $\text{pH} = 4.40 - 8.50$ because of dissociation equilibrium of the ligand. It is interesting that absorbances decrease with increasing pH within the range of $\lambda = 280 - 350\text{nm}$. At $\text{pH} = 4.18 - 6.60$, U(VI) complexes with nCat and the absorption peak ($\lambda = 267.0\text{nm}$) intensifies obviously as complexes are formed. 3, 4, 3-LICAMS chelate U(VI) at $\text{pH} = 4.25 - 6.25$. In Tannin system, phenolic groups begin to dissociate at $\text{pH} > 4.95$. The coordination reactions of U(VI) and Tannin take place at $\text{pH} = 4.47 - 9.03$. These experiments have established that U(VI) complexes with these ligands via phenolic groups.

This work has offered important data for the design of actinide-specific sequestering agents.

Key words Sequestering agent Electronic spectrum Solution chemistry