

稀土与 *L*-苯丙氨酸配合物的 pH 电位法及量热滴定法研究

张亚飞 牛春吉* 倪嘉缙

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春, 130022)

本文在 25°C 和 0.15 mol·dm⁻³ (NaCl) 离子强度下, 用 pH 电位法和量热滴定法测定了十五个稀土元素(Y 和除 Pm 外的镧系元素) 与 *L*-苯丙氨酸 1:1 配合物的稳定常数及热力学函数。 *L*-苯丙氨酸通过 -CO₂⁻ 和 -NH₂ 与稀土离子配位, 生成较稳定的 1:1 配合物。配合物稳定性呈“四分组效应”。配合物稳定性顺序中 Y 的位置向轻稀土方向移动。体系的熵变是配位反应驱动力。离子的去水化在配位反应中起重要作用。

稀土生物效应日益受到关注。氨基酸不仅是蛋白质的基本组成单元, 而且尚具有许多重要生物功能。研究稀土与氨基酸的配位作用有助于探索稀土生物效应及其在体内的代谢。

用 pH 电位法虽已测定了个别稀土元素与苯丙氨酸配合物的稳定常数^[1,2], 但结果很不系统, 并且由于测定条件不同也难以比较。量热滴定法是研究溶液中金属离子配位反应的重要方法, 稀土与苯丙氨酸配合物的量热滴定法研究尚未见报道。考虑到人体内稀土是处于复杂的体液环境, 本文在模拟体液离子强度条件下, 用 pH 电位法及量热滴定法系统测定了十五个稀土元素(Y 和除 Pm 外的镧系元素) 与 *L*-苯丙氨酸配合物的稳定常数及热力学函数, 讨论了溶液中稀土与 *L*-苯丙氨酸的配位作用, 为考察稀土在体内存在形态及其生物效应提供了必要的基础数据。

实 验

试剂 用浓盐酸溶解稀土氧化物(纯度不小于 99.9%) 制备相应稀土氯化物溶液, 以 EDTA 标定浓度。 *L*-苯丙氨酸(*L*-Phe) 为层析纯生化试剂。其它试剂均为分析纯。用去离子水配制溶液。

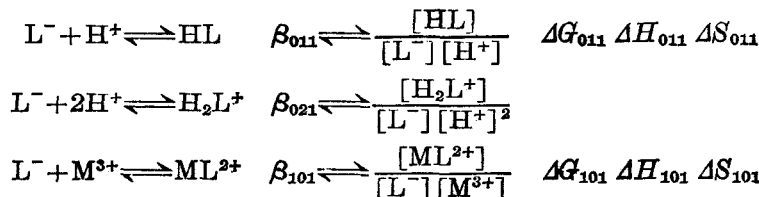
仪器及测定方法 使用英国 Corning 公司制 Corning-150 型 pH/离子计(精度为 ±0.001 pH 单位) 测定溶液 pH 值。被滴定稀土氯化物溶液体积 40 mL, 浓度 0.005 mol·dm⁻³, 与配体摩尔比为 1:5。0.1 mol·dm⁻³ 浓度的 NaOH 为滴定剂。在 0.15 mol·dm⁻³ (NaCl) 离子强度和 25°C 下, 以氮气保护, 采用江苏金坛分析仪器厂产 SZD-1 型数字式自动滴定管进行滴定。测定 *L*-苯丙氨酸质子化常数时加入定量盐酸。

美国 Tronac 公司生产的 Tronac-1250 型自动量热仪, 水浴控温精度 ±0.003°C, 自动滴定管输液精度为 ±0.001 mL, 对反应热为 8.36 J 的反应, 其 Δ*H* 值测定偏差为 ±0.5%。仪器可靠性用 HCl 滴定三羟甲基氨基甲烷(THAM) 中和热进行检验, 测得值为 47.65 kJ/mol, 与文献值 47.32 kJ/mol 相符^[3]。被滴定稀土氯化物溶液体积 25 mL, 浓度 0.01 mol·dm⁻³, 滴定剂是 0.1 mol·dm⁻³ *L*-苯丙氨酸(以 NaOH 中和其 1/3), 温度 25°C, 离子强度为 0.15 mol·

$\cdot \text{dm}^{-3}$ (NaOH). 用 HCl 滴定部分中和的 *L*-苯丙氨酸测定配体质子化焐变.

结 果

将 *L*-苯丙氨酸的质子化平衡、与稀土离子的配位反应以及相应的参数表达式列出:



式中 L^- 表示 $\text{PhOH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COO}^-$, M^{3+} 代表稀土离子, β 为累积稳定常数.

电位滴定和量热滴定数据分别按文献[4, 5]和[6, 7]处理. 实验测得的热量(Q_{exp})可用下式表示:

$$Q_{\text{exp}} = Q_{\text{dil}} + Q_{\text{H}_2\text{O}} + Q_{\text{HL}} + Q_{\text{ML}} \quad (1)$$

式中 Q_{dil} 表示稀释热, 可用滴定剂在相同条件下滴定 $0.15 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 氯化钠溶液获得, $Q_{\text{H}_2\text{O}}$ 为中和反应热. 将 Q_{exp} 经 Q_{dil} 和 $Q_{\text{H}_2\text{O}}$ 两项校正后, 得到校正热 Q_{cor} :

$$Q_{\text{cor}} = Q_{\text{HL}} + Q_{\text{ML}} = \Delta H_{011} \cdot (\Delta n_{\text{HL}}) + \Delta H_{101} \cdot (\Delta n_{\text{ML}}) \quad (2)$$

Q_{HL} 和 Q_{ML} 分别表示配体质子化反应热和配位反应热, Δn 为量热滴定中各滴定点物种变化的摩尔数. 以盐酸滴定部分中和的 *L*-苯丙氨酸测定其质子化焐变 ΔH_{011} , 由 pH 电位法测定的稳定常数(β_{011} , β_{101})可逐点计算 Δn 值. 最后对式(2)进行最小二乘法拟合, 当计算热量 Q_{calc} 与 Q_{cor} 的差方和(E)为最小时的热力学函数值即为所求值.

$$E = \sum_{i=1}^n [Q_{i, \text{calc}} - Q_{i, \text{cor}}]^2$$

式中 i 表示第 i 个滴定点. ΔH_{011} 的计算方法与 ΔH_{101} 的相似. 使用美国 Florida 州立大学 Choppin 实验室提供的计算程序, 电位和量热滴定数据经计算机处理, 求得稀土与 *L*-苯丙氨酸配合物的稳定常数及热力学函数, 也得到了配体 *L*-苯丙氨酸质子化反应有关参数. 表 1 列入了测得数据.

表 1 稀土与 *L*-苯丙氨酸配合物的稳定常数及热力学函数

离 子	$\log \beta_{101} (\log \beta_{011})$ $\pm 0.08^*$	$(\log \beta_{021})$ $\pm 0.03^*$	$-\Delta G_{101} (-\Delta G_{011}) /$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta H_{101} (\Delta H_{011}) /$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \pm 0.08^*$	$\Delta S_{101} (\Delta S_{011}) /$ $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
H ⁺	(9.16)	(11.16)	(52.27)	(-24.09)	(94.56)
La ³⁺	2.78		15.86	-1.67	47.63
Ce ³⁺	2.95		16.83	-0.42	55.07
Pr ³⁺	3.13		17.86	0.62	62.01
Nd ³⁺	3.22		18.37	-0.63	59.53
Sm ³⁺	3.46		19.74	1.18	70.20
Eu ³⁺	3.55		20.26	1.77	73.93
Gd ³⁺	3.47		19.80	0.52	68.19
Tb ³⁺	3.61		20.60	3.35	80.37
Dy ³⁺	3.67		20.94	3.73	82.79
Ho ³⁺	3.73		21.28	3.95	84.66
Er ³⁺	3.77		21.51	4.27	86.51
Tm ³⁺	3.88		22.14	3.41	85.74
Yb ³⁺	3.98		22.71	3.72	88.69
Lu ³⁺	3.99		22.77	3.13	86.91
Y ³⁺	3.49		19.91	6.38	88.22

* 测定值的最大偏差.

讨 论

pH 电位法研究 图1是 *L*-苯丙氨酸和 Yb^{3+} -Phe 体系电位滴定曲线。在滴定的过程中, *L*-苯丙氨酸体系 pH 值相继出现两个转折点, 表明配体解离反应分两步进行, 分别相应于 $-\text{CO}_2\text{H}$ 和 $-\text{NH}_3^+$ 上质子解离。随着滴定剂的加入, Yb^{3+} -Phe 体系中 pH 值上升, 继而发生 pH 突跃并生成稀土配合物。相应的其它稀土—*L*-苯丙氨酸体系的滴定曲线与 Yb^{3+} 的类似。在 pH 滴定中, 生成函数值逐渐增加, 可逼近至 0.5 左右, 这意味着在本文实验条件下 (pH 在 6.5 以下) 稀土氯化物—*L*-苯丙氨酸体系仅存在 1:1 配合物。我们的核磁共振结果也与此相一致^[8]。

L-苯丙氨酸同时含有氧、氮配位原子。根据硬软酸碱理论, 稀土离子是典型的硬酸, 它应优先与氧配位原子发生配位作用, 而与氮作用则较弱。故随着稀土—*L*-苯丙氨酸体系 pH 升高, 已解离的羧基首先与稀土配位。当 pH 达到 6 左右时, $-\text{NH}_3^+$ 去质子化趋势增强, $-\text{NH}_2$ 也与稀土离子配位。与稀土一元羧酸配合物稳定性相比, 稀土与 *L*-苯丙氨酸配合物稳定常数较大亦表明配体羧基和氨基皆参与配位。由上述分析可见, *L*-苯丙氨酸以其羧基和氨基同稀土离子配位, 形成了五元环螯合物。

考察稀土原子序数与其 *L*-苯丙氨酸配合物的稳定常数关系, 发现配合物稳定性随稀土原子序数增加而上升, 重稀土配合物稳定性明显高于轻稀土。稀土的其它氨基酸配合物稳定性也有类似情况^[9]。稀土同 *L*-苯丙氨酸配合物的 $\log \beta_{101}$ 与稀土原子序数间呈明显的“四分组效应”, 其它稀土—氨基酸体系也存在不同程度的类似关系^[9]。上述结果对稀土元素分离具有一定意义。

从稀土与 *L*-苯丙氨酸配合物稳定性顺序中可见, Y 配合物的位置明显向轻稀土方向移动而位于 Eu 附近。这一现象对稀土元素分离也十分重要, 它提醒人们如果选择适当的体系, 将能更有效地从镧系元素中分离 Y, 这对优化我国丰产的富钇稀土矿的分离工艺具有参考价值。

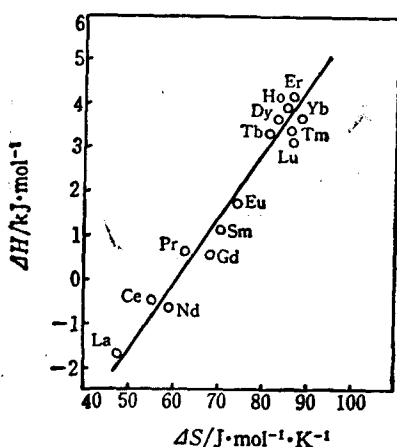


图2 配合物 ΔH 与 ΔS 的关系

图2示出了稀土—*L*-苯丙氨酸体系配位反应的 ΔH 与 ΔS 值的相互关系。该体系 ΔH

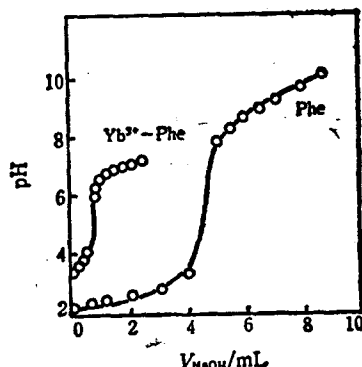


图1 pH 电位滴定曲线

量热滴定法研究 表1数据表明稀土—*L*-苯丙氨酸体系中配位反应的 ΔH 绝对值比较小, 因其对配合物稳定性影响亦小。该体系配位反应的 ΔS 值均为较大正值, 对配合物稳定性贡献是主要的, 也可以说熵变是该配位反应的主要驱动力。

配位反应热力学函数的变化应该是离子去水化过程和中心离子与配体配位过程对 ΔH 和 ΔS 贡献的代数和。离子去水化过程是吸热的, 对 ΔH 产生正值贡献, 去水化过程释放了水分子, 将使 ΔS 变正。如果某配位反应中, 不同稀土配合物的 ΔH 值与其 ΔS 值间存在着线性关系, 则表明该配位反应的热力学函数的变化主要是离子去水化过程的反映, 或者说离子的去水化是影响配合物稳定性的重要因素^[10]。

与 ΔS 值之间有良好的线性关系, 可见稀土—L-苯丙氨酸体系中离子去水化过程是配位反应重要过程, 也即离子的去水化是该系列配合物稳定性的重要影响因素。

由表 1 数据可见, 配合物的 ΔS 值随着稀土原子序数增加呈现增加趋势, 重稀土配合物的 ΔS 值明显高于轻稀土配合物, ΔH 值随稀土原子序数的变化规律与 ΔS 的十分相似, 这主要是与稀土离子水合数及水化层结构有关。研究^[11]表明稀土离子水化情况基本可分为三组。由 La 到 Nd, 水化层体积缓慢增加(即水合数缓慢增加); 由 Pm 到 Tb, 水化层体积增加迅速; 而由 Dy 到 Lu, 水化层体积又是缓慢增加。镧系收缩导致镧系离子的电荷密度随其原子序数增加, 镧系离子水化层体积随之增大。配位反应中, 配体与中心离子配位致使水合稀土离子释放出水分子, 并且其失水数随其原子序数增加而增加, 故配位反应的 ΔS 值随稀土原子序数增加呈上升趋势。相应的该配位反应 ΔH 值也随稀土原子序数增加而呈类似的增加趋势。

参 考 文 献

- [1] Плюшев, В. Е.; Надеждина, Г. В., *Ж. неорган. химии*, **1975**, *20*, 60.
- [2] Батаев, И. М.; Фогилева, Р. С., *Ж. неорган. химии*, **1972**, *17*, 391.
- [3] Hansen, L. D.; Lewis, E. A., *J. Chem. Thermodyn.*, **1971**, *3*, 35.
- [4] Bjerrum, J., "Metal Ammine Formation in Aqueous Solution", Haase, P. and Son, Copenhagen, **1941**, p. 131.
- [5] Irving, H.; Rossotti, H. S., *J. Chem. Soc.*, **1953**, (11), 3397.
- [6] Degischer, G.; Choppin, G. R., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1972**, *34*, 2323.
- [7] Orebaugh, E.; Choppin, G. R., *J. Coord. Chem.*, **1976**, *5*, 123.
- [8] 张亚飞, 倪嘉缙, 未发表。
- [9] 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", 广州, **1989**, A65.
- [10] Choppin, G. R., *J. Less-Common Met.*, **1983**, *93*, 323.
- [11] Choppin, G. R.; Graffeo A. J., *Inorg. Chem.*, **1965**, *4*, 1254.

Study on Complexes of Rare Earth with L-Phenylalanine by Potentiometry and Calorimetry

Zhang, Ya-Fei Niu, Chun-Ji* Ni, Jia-Zuan

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

Abstract

The stability constants and thermodynamic functions for complexes of rare earth with L-phenylalanine have been determined by potentiometry and calorimetry at 25°C and ionic strength of 0.15 mol·dm⁻³ (NaCl). Stability of the complexes shows the "Tetrad effect". The entropy change makes a predominant contribution to the stability of these complexes. The ligand is coordinated to rare earth ions through its —CO₂⁻ and —NH₂ group, and dehydration of ions plays an important role in coordination reaction.