丙氨酸与稀土元素配合行为的研究*

刘　霞　陈佩珩**

(西北大学化学系,西安 710069)

关键词　丙氨酸、稀土元素、三元体系

对于丙氨酸和稀土元素在溶液中的配合行为的研究已有不少报道[1-4].本文采用相平衡的方法对 $LnCl_3$-Ala.-H_2O (Ln = Yb, Dy) 体系在 35℃ 时及全浓度范围内进行了系统研究.

一、实验部分

1. 试剂与仪器　$LnCl_3 \cdot XH_2O$ 的制备参看文献[5]. 丙氨酸为生化试剂. 其余试剂均为 AR 或 GR. WZS-1 型阿贝折光计. DDS-11A 型电导率仪. Mattson Alpha Centuri 型红外光谱仪. D/max-3C 型 X-射线衍射仪. JEOL FX-100 型核磁共振仪. TG-2 型热分析仪. ZD-2 型自动电位滴定计. Polmi A 型偏光显微镜. 计量仪器均经校正.

2. 实验方法　参见文献[6].

3. 分析方法　Ln^{+3} 用 EDTA 容量法测定, 丙氨酸用甲醛碱量法-电位滴定法测定.

二、结果与讨论

1. 三元体系 $LnCl_3$-Ala.-H_2O 的相平衡　在 35±0.05℃ 时,对体系 $LnCl_3$-Ala.-H_2O 进行相平衡[6]研究, 得到了体系的溶度数据及饱和溶液的折光指数值. 表 1 仅列出纯组分的溶度和双饱点的组成及它们的折光指数. 图 1、2 分别是 Ln 为 Yb 和 Dy 时体系的溶度图和折光指数-组成(干盐)性质图. 两个体系的溶度曲线和饱和溶液的折光指数曲线均由四段组成, 说明在这两个体系中各有两个化合物形成: $Yb(Ala.)_2Cl_3 \cdot 4H_2O$(G), $Yb(Ala.)Cl_3 \cdot 6H_2O$(F) 和 $Dy(Ala.)_3Cl_3 \cdot 3H_2O$(J), $Dy(Ala.)Cl_3 \cdot 6H_2O$(H). 在水中它们都是同成分溶解的化合物. 配合物 F、G 及 H是未见报道的新化合物.

2. 配合物的性质表征

(1) 配合物组成　分析结果表明,实测组成与理论计算值基本相符,说明相图中所给出配合物的组成是正确的.

(2) 配合物的溶解性和摩尔电导.　在 35℃ 时,它们可溶于水、甲醇及 DMF, 而微溶于乙醇,但难溶于乙醚、丙酮、氯仿及四氯化碳.

在 25℃ 时, 配合物浓度为 1×10^{-3}mol/L 的水溶液的摩尔电导与在相同条件下参比物 1:3 型离子化合物 $DyCl_3$ 的摩尔电导 350s · cm^2/mol 相一致. 又用 Fazans 银量法测氯,都说明配合物的三个氯全部在外界. 它们是 1:3 型的电解质.

(3) X-射线粉末衍射. 由所得配合物的 X-射线粉末衍射数据知, 在纯 Ala. 的衍射强线 d 值: 4.28_x, 2.70_2 及 5.41_1 处, 四个配合物均无强线(或无衍射线)出现. 这说明稀土离子 (Ln^{+3}) 确实与配体 (Ala.) 发生了相互作用, 生成了新的化合物. 再者, 不同类型的配合物

本文 1990 年 4 月 13 日收到. 1990 年 7 月 9 日收到修改稿.

* 国家自然科学基金资助项目.

** 通讯联系人.

表 1　35℃ 时三元体系 $LnCl_3$-Ala.-H_2O[Ln = Yb, Dy] 关键点饱和溶液的组成及折光指数

Ln	液相组成 (wt%)		平衡固相	折光指数
	$LnCl_3$	Ala.*		
Yb	—	15.98[7]	Ala.	1.3615
	34.24	36.87	Ala. + $Yb(Ala.)_2Cl_3 \cdot 4H_2O$(G)	1.4871
	42.01	20.00	$Yb(Ala.)_2Cl_3 \cdot 4H_2O$ + $Yb(Ala.)Cl_3 \cdot 6H_2O$(F)	1.4658
	52.33	1.58	$Yb(Ala.)Cl_3 \cdot 6H_2O$ + $YbCl_3 \cdot 6H_2O$	1.4709
	52.74	—	$YbCl_3 \cdot 6H_2O$	1.4700
Dy	—	15.98	Ala.	1.3615
	29.10	34.72	Ala. + $Dy(Ala.)_2Cl_3 \cdot 3H_2O$(J)	1.4679
	39.98	20.45	$Dy(Ala.)_2Cl_3 \cdot 3H_2O$ + $Dy(Ala.)Cl_3 \cdot 6H_2O$(H)	1.4698
	49.70	1.41	$Dy(Ala.)Cl_3 \cdot 6H_2O$ + $DyCl_3 \cdot 6H_2O$	1.4621
	49.71	—	$DyCl_3 \cdot 6H_2O$	1.4611

* Ala—$C_3H_7NO_2$.

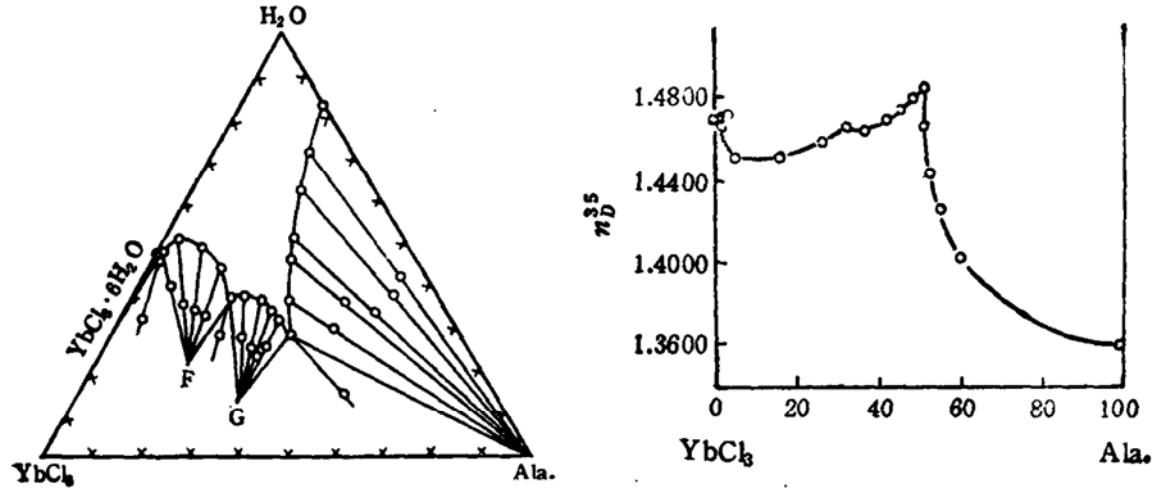

图 1　体系 $YbCl_3$-Ala.-H_2O 溶度图和饱和溶液折光指数曲线 (35℃)

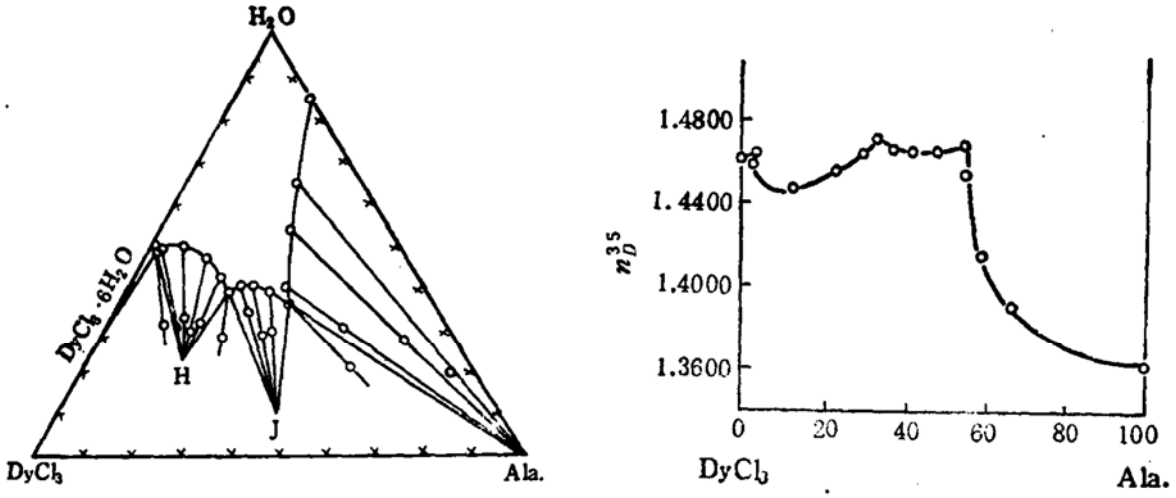

图 2　体系 $DyCl_3$-Ala.-H_2O 溶度图和饱和溶液折光指数曲线 (35℃)

其衍射最强线的 d 值不同，而同一类型的配合物其 d 值则接近，如 1:1 型的 F 和 H 几条强线的 d 值为 7.21～7.31, 7.73～7.83 及 3.96～4.00，说明它们在结构上可能是相似的.

(4) 热分析. 由测得配合物的 TG 及 DTG 曲线知，它们在 110—150℃ 脱水，进一步

分解的温度在 305—360℃ 之间. 说明他们都具有较高的热稳定性. 在 800℃ 时，重稀土 Yb 配合物的最终热分解产物均为 Yb_2O_3. 而中稀土 Dy 的配合物的最终热分解产物为 DyOCl 和 Dy_2O_3 的混合物或单纯 Dy_2O_3. 可以预计轻稀土元素的这类配合物的最终热分解产物将为氯氧化物(已在另文中得到证实).

(5) 红外光谱. 自由状态丙氨酸以两性离子形式存在的 NH_3^+ 和 COO^- 特征吸收峰在配合物的 IR 谱中基本都保留下来了. 这表明配合物中的丙氨酸仍保留有两性离子形式的成分与稀土离子配位. 再者 $\Delta\nu_{as-s}^{COO^-}$ 从自由状态丙氨酸的 190cm^{-1} 变为配合物中的 160～178 cm^{-1}. 说明 Ln^{+3} 与 COO^- 配位特征是离子键，兼有共价成分. 3350cm^{-1} 左右的峰及 850 cm^{-1} 左右的峰存在,证明配合物中均含有水. 这与相图及化学分析结果吻合. 配合物G和J在 3500～2900cm^{-1} 区域和 1695cm^{-1} 处有附加谱带. G为 1695cm^{-1}(vs),3200cm^{-1}(w), J为 1695cm^{-1}(w), 3200cm^{-1}(w). 新的谱带 1695cm^{-1}(vs) 可以认为是未电离的羧基的振动提供的. 3200cm^{-1} 左右的峰则是羟基的振动峰，即 1:2 型 (G)、1:3 型 (J) 两种配合物中丙氨酸配位的方式和 1:1 型 (F 和 H) 相比,并不完全相同,而有一定的差异.

(6) 核磁共振氢谱. 由图 3(a) 看出，在 16—19ppm 处出现二个峰，表明在配合物 F(1:1) 中 Yb^{+3} 与羧基配位依然保留有 $-NH_2$(δ:17.9ppm) 和羧羟基 (16.1ppm) 的成分，故呈现出二个峰. 而在图 3(b) 中该区域仅出现一个宽峰. 这可能是由于 Yb^{+3} 与羧基的二个氧都配位而呈现 $-NH_3^+$ 更彻底,故出现一个宽峰 (δ: 17.4ppm).

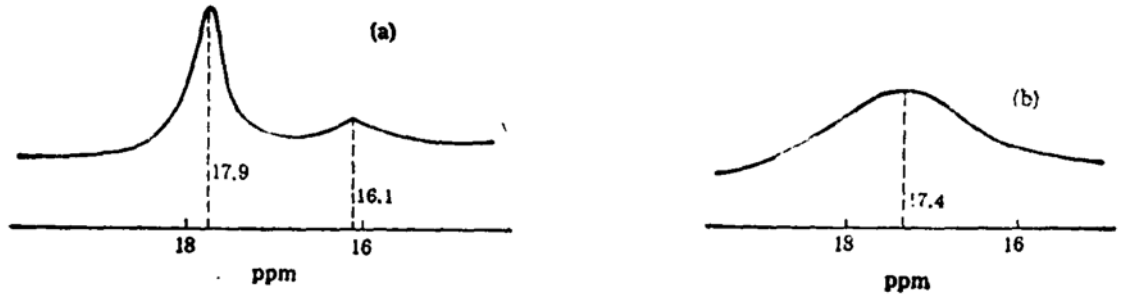

图 3

(a) F的 ^{1}H-NMR 谱
取谱条件 溶剂: CD_3OD;谱宽: 2000Hz.
(因样品在 CD_3OD 中溶度小)

(b) G的 ^{1}H-NMR 谱
参考标准物: TMS; 累加次数 300

$Yb^{+3}(4f^{13})$ 离子具有很短的电子自旋弛豫时间 ($T_{1e} < 10^{-12}$s),因而它能使底物产生很大的顺磁位移[8].

致谢: 陈运生教授、郭志箴、冉新权副教授及唐宗薰、张逢星、董绮功讲师对本工作给予了大力协助，并提出宝贵意见,谨致谢意.

参 考 文 献

[1] Legendziewicz, J., Huskowska, E., *Inorganic Chemica Acta*, **95**(1984), 57.
[2] 金天柱、徐光宪,中国稀土学报,**5**(1987),3: 1.
[3] 吴集贵、邓汝温等,兰州大学学报,**20**(1984),3: 69.
[4] Lavin Guemes, M. C. et al., *Anales. Ghim.*, **73**(1977), 1292.
[5] 龚政、陈佩珩等,化学学报,**41**(1983),391.
[6] 陈佩珩、张娟,科学通报,**32**(1987),24: 1865.
[7] Stephen, H., Stephen, T., *Solubilities of Inorganic and Organic Compounds*. Pergamon Press. New York, Vol. 1, Part. 1, 391.
[8] 裘祖文、裴奉奎编著,核磁共振波谱,科学出版社,北京,1989,528.