

稀土赖氨酸固体配合物的 合成和性质研究*

朱家芹 王则民** 杨燕生
(化学系)

摘 要

在甲醇介质中, 稀土氯化物与L-赖氨酸反应, 生成了5种稀土赖氨酸固体配合物。经元素分析和质谱测定, 确定组成为 $L_nCl_3 \cdot L \cdot mCH_3OH \cdot nH_2O$ ($L_n = Y, La, Nd, Sm$ 和 $Er, L = L\text{-赖氨酸}$)。并用热重和差热分析、红外光谱、核磁共振氢谱和f-f超灵敏跃迁光谱等方法研究了它们的结构和性质。

关键词 赖氨酸, 稀土元素, 配合物

L-赖氨酸在生物体内具有极为重要的生化作用, 是人体内的第一限制性必需氨基酸。近年来, 稀土金属离子与某些 α -氨基酸固态配合物的合成和性质研究, 在国内外已有报导^[1-3]。本文在甲醇介质中合成了5种稀土离子与赖氨酸的固体配合物, 测定了它们的组成和结构, 还通过 Nd^{3+} 、 Er^{3+} 的f-f超灵敏跃迁光谱计算了它们的电子云伸展比(β), 键合参数($b^{1/2}$)和共价参数(δ), 并讨论了稀土赖氨酸配合物中的化学键性质。

1 实验部份

1.1 试剂

L_nO_3 ($L_n: Y, La, Nd, Sm$ 和 Er)纯度在99.5%以上, 珠江冶炼厂产品; L-赖氨酸(L-2,6-二氨基乙酸)生化试剂, 层析纯, 上海康达氨基酸厂产品; 其余试剂均为A.R.级。

本文1988年1月收到

* 国家自然科学基金资助项目

** 上海师范大学化学系教师, 国内访问学者, 82级学生黄伟雄、谭力文和张子庚参加部份工作。

1.2 仪器与测试

元素分析 美国Perkin Elmer240B元素分析仪进行C、H、N诸元素的分析。

电导测定 DDS—11A型电导率仪。

热分析 美国Perkin Elmer TGS—2热重分析仪和Perkin Elmer DTA1700 差热分析仪。

红外光谱 5DX FT—IR红外光谱仪, 测定 $200\text{--}4000\text{cm}^{-1}$ 范围的吸收光谱。

核磁共振氢谱 JEOL FX90核磁共振仪。

超灵敏跃迁光谱 Beckman Da—8B紫外可见光谱仪, Sigma Designs 微电子计算机。

质谱测定 英国VG公司ZAB—HS质谱仪。

x-光粉末衍射 日本岛津XD—3A x射线衍射仪。

化学分析法 Ln^{3+} 用二甲酚橙指示EDTA容量滴定法, Cl^- 用 AgNO_3 标准液滴定法, LYS用甲醛滴定法测定。

1.3 稀土赖氨酸配合物的合成

将 Ln_2O_3 溶于计算量的6N HCl中, 在水浴上浓缩成糊状, 冷却, 抽滤, 无水乙醚洗涤、干燥, 得到 $\text{LnCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 固体。后者和L-赖氨酸以1 : 1.2摩尔比, 在甲醇溶剂中连续回流若干小时, 静止过夜, 用G-4熔砂漏斗抽滤, 除去过量的赖氨酸。滤液减压蒸馏和真空干燥, 就得到固体配合物产品。用甲醇提纯, 产率为90%。

2 结果及讨论

2.1 配合物的组成、溶解性和摩尔电导

表1可确定固体配合物组成为 $\text{LnCl}_3 \cdot \text{L} \cdot m\text{CH}_3\text{OH} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (L = L-赖氨酸, $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2$)。配合物组成中的甲醇和水分子数目是根据元素分析结果计算求得的。

表1 配合物的元素分析

Tab.1 Elemental analysis data of the complexes

化合物	颜色	Ln%	Cl%	Lys%	C%	H%	N%
$\text{YCl}_3 \cdot \text{L} \cdot 2\text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$	浅黄色	21.12 (20.99)	25.05 (25.11)	34.77 (34.52)	22.58 (22.69)	5.97 (5.71)	6.85 (6.61)
$\text{LaCl}_3 \cdot \text{L} \cdot 2\text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$	浅黄色	29.03 (29.33)	21.37 (22.46)	30.36 (30.87)	20.07 (20.29)	5.31 (5.11)	6.76 (5.92)
$\text{NdCl}_3 \cdot \text{L} \cdot \text{CH}_3\text{OH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	蓝紫色	31.12 (31.03)	22.97 (22.88)	31.71 (31.45)	17.57 (18.09)	5.14 (4.77)	6.13 (6.03)
$\text{SmCl}_3 \cdot \text{L} \cdot \text{CH}_3\text{OH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	黄色	30.91 (31.93)	22.40 (22.58)	29.60 (31.04)	17.63 (17.85)	5.13 (4.71)	6.51 (5.95)
$\text{ErCl}_3 \cdot \text{L} \cdot \text{CH}_3\text{OH} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	粉红色	32.63 (33.06)	20.84 (21.02)	28.80 (28.90)	16.26 (16.62)	4.87 (4.78)	5.77 (5.54)

括号中为理论值。

稀土赖氨酸固体配合物均具有很强的吸湿性,易溶于水 and 甲醇,不溶于无水乙醇、丙酮、乙醚、二氧六环、二甲基亚枫、三氯甲烷和苯等有机溶剂。配合物的摩尔电导列于表2。

表2 配合物的摩尔电导

Tab.2 Molar electrical conductivities of the complexes

化合物	水溶液		甲醇溶液	
	浓度	摩尔电导	浓度	摩尔电导
	$[M] \times 10^{-3}$	$(\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{M}^{-1})$	$[M] \times 10^{-3}$	$(\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{M}^{-1})$
$\text{YCl}_3 \cdot \text{L} \cdot 2\text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$	0.9893	364	1.058	132
$\text{LaCl}_2 \cdot \text{L} \cdot 2\text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$	0.9120	367	1.039	154
$\text{NdCl}_3 \cdot \text{L} \cdot \text{CH}_3\text{OH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1.089	358	1.218	131
$\text{SmCl}_3 \cdot \text{L} \cdot \text{CH}_3\text{OH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1.363	316	1.185	118
$\text{ErCl}_3 \cdot \text{L} \cdot \text{CH}_3\text{OH} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	1.220	340	1.150	120

测定温度 $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$

把已知 1 : 3 电解质溶液的电导与表2的 ΩM 值比较,可确定稀土赖氨酸配合物为 1 : 3 电解质,即全部氯离子处在络合离子外界。

2.2 热重和差热分析(DTA)

赖氨酸铈和赖氨酸铈的热重和DTA结果如表3和表4。

表3 配合物脱甲醇和脱水阶段的失重%

Tab.3 Weight% lost in the process of demethanolation and dehydration

络合物	$\text{LnCl}_3 \cdot \text{L}$	
	测定值	计算值
$\text{NdCl}_3 \cdot \text{L} \cdot \text{CH}_3\text{OH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	14.43	14.64
$\text{ErCl}_3 \cdot \text{L} \cdot \text{CH}_3\text{OH} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	15.46	17.02

表4 配合物的脱甲醇、脱水和分解温度($^\circ\text{C}$)

Tab.4 Temperatures of demethanolation, dehydration and decomposition for the complexes

化合物	脱甲醇、脱水吸热峰		骨架断裂吸热峰			
	起始温度	DTA峰温	第一吸热峰		第二吸热峰	
			起始温度	DTA峰温	起始温度	DTA峰温
L-赖氨酸			175	227		
$\text{NdCl}_3 \cdot \text{L} \cdot \text{CH}_3\text{OH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	30	123	225	286		
$\text{ErCl}_3 \cdot \text{L} \cdot \text{CH}_3\text{OH} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	68	129	246	291	330	362

结果表明, ①L-赖氨酸及其稀土配合物均无确定熔点。②由于重稀土离子结合水分子的强度较轻稀土离子大, 故铟(III)配合物的脱甲醇、脱水吸热峰的起始温度和DTA峰温度均比铈(III)配合物高。③稀土赖氨酸配合物的骨架断裂吸热峰的起始温度和DTA峰温度均比自由状态赖氨酸高。即配合物的热稳定性比L-赖氨酸高。④铟配合物比铈配合物的热稳定性高, 这与重稀土离子半径较小, 它与赖氨酸中的羧基氧负离子之间的离子键强度较大有关。

2.3 红外光谱测定

5种稀土赖氨酸配合物的红外光谱彼此很相似, 但与L-赖氨酸的红外光谱显著不同。各吸收峰经归属^[4,5], L-赖氨酸及其稀土配合物某些重要基团的特征频率如表5。

表5 L-赖氨酸及配合物的红外光谱

Tab.5 IR spectrum data of L-Lysine and its complexes

振动基团	振动类型	Lysine	Y(III)	La(III)	Nd(III)	Sm(III)	Er(III)
NH ₂	反对称伸展振动	3360	3360	3360	3360	3360	3360
	对称伸展振动	3270	3240	3240	3220	3220	3220
NH ₃ ⁺	伸展振动	3080	3095	3080	3020	3080	3020
	对称变型振动	1520	1500	1500	1500	1500	1510
COO ⁻	反对称伸展振动	1580	1620	1620	1615	1620	1620
	对称伸展振动	1410	1430	1428	1427	1435	1435
	$\Delta\nu_{as-s}^{COO^-}$	170	190	192	188	185	185
OH	伸展振动	—	3520	3520	3500	3500	3520
			3410	3400	3400	3420	3420
C—H ₃	反对称伸展振动	—	2960	2960	2950	2960	2970
	对称伸展振动	—	2870	2870	2870	2870	2870
C—O	醇类碳氧伸展振动	—	1010	1000	1000	1000	1000
M—O	伸展振动	—	358	未扫描	355	370	340
			353		325	365	335

单位 cm⁻¹

以上结果表明L-赖氨酸与Ln³⁺离子生成配合物后, NH₃⁺、NH₂和COO⁻特征频率都保留下来, 说明NH₃⁺及NH₂的N原子均未参与配位, 而 $\Delta\nu_{as-s}^{COO^-}$ 则从170变为185—192 cm⁻¹, 说明COO⁻与Ln³⁺发生配位作用。同时 ν CH₃及 ν C—O的出现也证实了CH₃OH的存在。

2.4 核磁共振氢谱

溶剂为D₂O, 参考标准为4,4-二甲-4-硅代戊磺酸谱宽1000Hz, 结果如表6。

表6 L-赖氨酸及其镧(Ⅲ)配合物¹H NMR化学位移(ppm)Tab.6 ¹H NMR data of L-Lysine and La(Ⅲ)-Lysine complexes

化合物	“干草堆状”复峰 -(CH ₂) ₂ CH ₂ ⁻	三重峰 ε-CH ₂	三重峰 2-CH	单峰 CH ₃ ⁻
L-Lysine	1.12—2.00	2.939	3.335	—
La(Lysme)Cl ₃ ·2CH ₃ OH·H ₂ O	1.12—2.06	3.016	3.700	3.332

从表6可知, ①ε-CH₂的氢核共振峰的化学位移值几乎没有变化, 这是因为-COO⁻与ε-CH₂基团之间相隔了3个以上单键, 使羧基的络合作用对于ε-CH₂基团几乎不产生电子效应。同时也表明了ε-NH₂上的氮原子确实未参与配位作用。②镧配合物中, α-CH基团上氢核的位移值比游离赖氨酸分子中的增大了0.365ppm。这显然是由于-COO⁻基与La³⁺离子配位, 使α-CH上氢核产生去屏蔽效应。该共振峰向低磁场方向移动, 位移值增大。③在镧(Ⅲ)配合物谱图中, 位移值在3.332ppm处出现了甲醇的甲基峰^[6], 从而进一步确证了该配合物分子中存在有CH₃OH分子。

2.5 f-f超灵敏跃迁光谱

结果及有关参数如表7, 8。

表7 钕(Ⅲ)和铒(Ⅲ)配合物超灵敏跃迁特征吸收峰

Tab.7 Characteristic hypersensitive transition of Nd(Ⅲ) and Er(Ⅲ) complexes

超灵敏跃迁	络离子	溶液浓度 (M) × 10 ⁻³	吸收峰范围 (nm)	λ _{max} (nm)	ε _{max}	P × 10 ⁶
4I _{9/2} → 2G _{7/2} , 4G _{5/2}	Nd ³⁺ (aq)	8.00	556—590	574.2	6.26	9.3
	Nd(Lysine) ³⁺	8.01	559—600	577.5	7.05	13.4
	Er ³⁺ (aq)	8.16	529.6—512.2	522.5	3.12	3.8
4I _{15/2} → 2H _{11/2} , 4S _{3/2}	Er(Lysine) ³⁺	8.06	533.2—511.4	522.5	3.66	4.1

与自由稀土离子(以水合离子作标准)相比较, 振子强度(P)增加越大, 则配合物中配位键的共价性成份增加就越多^[7]。β越小, 或者b^{1/2}值越大, 则配位键的共价性成份也越大^[8]。通常, δ < 0, 为离子键, 0 < δ < 1.5, 为弱共价键, δ > 1.5, 为强共价键^[9]。从表7和8可知, ①稀土离子与赖氨酸羧基之间的配位键基本是离子键, 但兼有少许共价键成份。②L-赖氨酸与Nd³⁺离子配位键的共价成份比与Er³⁺的大。这与Nd³⁺离子半径比Er³⁺大, 其4f电子云的伸展效应较大有关; 并与前人得到的结果一致。

表8 钕(Ⅲ)和铒(Ⅲ)配合物 β 、 $b^{1/2}$ 和 δ Tab.8 Nephelauxetic ratios(β), parameters of bonding($b^{1/2}$) and covalence(δ) of Nd(Ⅲ) and Er(Ⅲ) complexes

络离子	$\bar{\nu}_{AV}(\text{cm}^{-1})$	β	$b^{1/2}$	δ
Nd ³⁺	17416	1.0	—	~0
Nd(Lysine) ³⁺	17316	0.9943	0.0534	+0.573
Er ³⁺	19198	1.0	—	~0
Er(Lysine) ³⁺	19146	0.9973	0.0367	+0.271

2.6 质谱分析

为了进一步核实配合物的分子式,我们任选一种固体配合物 $\text{ErCl}_3 \cdot \text{L} \cdot \text{CH}_3\text{OH} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 作质谱分析。该化合物的理论分子量为505.8。经质谱测得分子离子峰在 m/l 504处,表明实测分子量为504,两者相符合。

参 考 文 献

- [1] Achte Völlig neu bearbeitete Auflage, *Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie*, Part D1, 8th. ed., 39(1980), 103—118.
- [2] R.Rastogl, R. N.Kapoor, *Indian J. Chem.*, 22A(1983), 78.
- [3] 吴集贵、邓汝温等, 兰州大学学报(自然科学版), 20(1984), 3. 69.
- [4] Yoshie Inomata, et al., *Spectrochim. Acta.*, 29A(1973), 1933.
- [5] 姚新生等, 有机化合物波谱分析, 人民卫生出版社, 1981, 297—309.
- [6] 梁晓天, 核磁共振高分辨氢谱的分析和应用, 科学出版社, 1976, 166.
- [7] 高锦章、康敬万、白光弼, 中国稀土学报, 2(1984), 2, 81.
- [8] D. E. Henrie, G.R.Choppin, *J. Chem. Phys.*, 49(1968) 2, 477.
- [9] S.P.Sinha, *Spectrochim. Acta*, 22(1966), 57.

Studies on the Synthesis and Properties of the Solid Complexes of Rare Earths with L-lysine

Zhu Jiaqin Wang Zemin Yang Yansheng

Abstract

Five new solid rare earth(Ⅲ) complexes with L-lysine have been prepared by the reaction of rare earth chloride with L-lysine in the methanol media. Their composition, which was identified by chemical analysis, elemental analysis and Ms, is $\text{LnCl}_3 \cdot \text{L} \cdot \text{mCH}_3\text{OH} \cdot \text{nH}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Y, La, Nd, Sm, Er, L} = \text{lysine}$). The structure and properties of the complexes have been characterized by thermogravimetric and differential thermal analysis, and IR, ¹H-NMR and f-f hypersensitive transition spectrography.

Keywords L-lysine, rare earth element, Complex