稀土-蛋氨酸配合物的热力学

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)

在25°C和 $\mu = 0.15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} [\text{NaCl}]$ 条件下, 用pH电位法测定了L-蛋氨酸的质子化常数、15个稀土元素与该配体生成配合物的稳定常数。表明稀土与L-蛋氨酸可生成1:1配合物。讨论了“四组分效应”及钇的位置。用量热滴定法直接测定了稀土与L-蛋氨酸生成1:1配合物的 $\Delta H_{1:1}$ 值, 计算了 $\Delta S_{1:1}$ 和 $\Delta G_{1:1}$ 值。

关键词: 稀土 蛋氨酸 配合物 热力学参数

稀土资源的开发和广泛利用, 使稀土元素已通过多种途径进入环境并进而转入生物体内。因此, 研究稀土元素与生物分子(尤其是氨基酸分子)反应的热力学对于了解稀土元素在体内的存在形态及生物效应具有一定的意义。此外, 稀土氨基酸配合物可用作稀土微肥等, 因而更引起了人们的极大兴趣。

有关稀土元素与蛋氨酸在水溶液中的热力学研究文献报导很少。苏联学者曾用电位法测定了个别稀土元素与蛋氨酸生成配合物的稳定常数^[1], 但由于实验条件不同, 并且结果很不系统而难以对其配位作用加以比较, 而有关量热滴定方面的研究目前尚未见报导。

本文用pH电位法系统地测定了十五种稀土元素与L-蛋氨酸生成配合物的稳定常数, 并用量热滴定法直接测定了稀土元素与L-蛋氨酸生成1:1配合物的配位反应 $\Delta H_{1:1}$ 值, 计算了配位反应的自由能变化和熵变。讨论了“四组分效应”及钇的位置。比较了水溶液中稀土元素和某些生命必需元素(Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+})与蛋氨酸的配位能力。

实 验 部 分

1. 试剂、仪器及测定方法 稀土氯化物溶液用纯度为99.9%以上的稀土氧化物配制, EDTA溶液标定其浓度。L-蛋氨酸为层析纯生化试剂, 预先经干燥后再配成新鲜溶液使用。其他试剂均为AR级。所有溶液用去离子水配制。

电位滴定采用Coring-150型pH/离子计, 精度为0.001pH单位。被滴定溶液按稀土与配体1:5摩尔比混合, 氯化钠维持离子强度 $\mu = 0.15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 氮气保护, 电磁搅拌及恒温 $25 \pm 0.2^\circ\text{C}$ 条件下, 以氢氧化钠为滴定剂, 用SZD-1型数字式自动滴定管滴定。测定蛋氨酸质子化常数时加入定量的盐酸。

1990年2月20日收到初稿, 8月8日收到修改稿,

国家自然科学基金资助项目

** 现在山东泰安师专化学系工作。

量热滴定使用美国 Tronac 公司生产的 Model-1250 型微机控制自动量热仪, 水浴控制精度为 $\pm 0.003^{\circ}\text{C}$, 滴定管输液准确到 0.001ml 。对反应热为 $2 \times 4.18\text{J}$ 的反应, 所测 ΔH 值精度为 $\pm 0.5\%$ 。该仪器的详细介绍见文献^[2]。用 HCl 滴定 THAM (trishydroxymethylaminomethane) 及 HCl 滴定 NaOH 的中和热校正仪器, 测得中和热分别为 $-11.20 \times 4.18\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $13.25 \times 4.18\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 与文献值 $-11.32 \times 4.18\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ^[3] 及 $-13.34 \times 4.18\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ^[4] 相符。氨基酸质子化热的测定是用盐酸滴定氨基酸, 配位反应热的测定是用氨基酸滴定稀土, 氨基酸用 NaOH 中和约 $1/3$, 稀土溶液预先调 $\text{pH} \sim 4.5$ 。

2. 数据处理 配体的质子化平衡 (已略去电荷)

其中 L 为氨基酸阴离子, HL 、 H_2L 为氨基酸分子, β_{011} 、 β_{021} 为氨基酸积累质子化常数。配位反应平衡:

其中 M 代表三价稀土离子, ML 为配合物, β_{101} 为配合物积累稳定常数。电位滴定数据按普遍采用的文献方法^[5, 6]求得氨基酸的质子化常数及配合物稳定常数。

由量热仪自动测定的反应热数据经计算机拟合得到所需的热力学参数。其计算程序由美国佛罗里达州立大学 Choppin 实验室提供。滴定过程中的配体的质子化热测定后在计算中给予考虑, 中和热经计算机计算确认可以忽略, 稀释热经预先测定并在计算中扣除。

结果与讨论

氨基酸在水溶液中以兼性离子存在, 加入定量的盐酸用碱滴定时, 反应分两步进行。图 1 为配合物生成函数 $\bar{n}$ 曲线。由图可见, 随加入碱量的增加, $\bar{n}$ 值逐步增加, 最后达到 0.5 以上。这说明体系中生成了 1:1 配合物。继续滴加碱液, 稀土将发生水解。氨基酸的质子化常数及分别与十五种稀土元素生成配合物的稳定常数见表 1。配合物稳定常数 $\lg K_1$ 值随原子序数的增加而增加, 即随其离子半径的减小而增加。表明配合物的配位键是以离子键为主的。作 $\lg K_1 \sim Z$ 图, 可见到“四分组效应”。在 $4f$ 电子 $1/4$, $1/2$ 和 $3/4$ 充满处为各分组的交点, 见图 2。

钆的稳定常数位置明显向轻稀土方向移动, 其配合物稳定常数顺序为 $\text{Gd} < \text{Y} < \text{Tb}$ 。这种移动可用中心离子和配体之间的极化作用来解释。对于电荷相同, 半径相近的中心离子, 形成配合物时其 $\text{p}K$ 值有^[7]

$$\text{p}K = a + nb\rho$$

式中 a 为常数, n 为配位体数, b 为配体可极化性, ρ 为中心离子极化作用的特征值。当条件相同时, 提高配体的可极化性, 就会增强稀土离子的极化作用, 使配合物稳定性增加。对于

图1 配合物生成函数曲线
Fig.1 Formation function plots of the complexes
1. La-Met, 2. Gd-Met, 3. Lu-Met.

更正: 图中纵坐标应为 $\bar{n}$

表1 稀土-蛋氨酸配合物热力学参数

Table 1 Thermodynamic parameters of rare earth-Met complexes
(25°C, $\mu = 0.15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaCl}$)

M^{3+}	$\lg K_1 (\lg K_2)$	$-\Delta G_{101}^{\circ}$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	ΔH_{101}° $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	ΔS_{101}° $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
H	9.02(2.12)	51.46	-14.82	122.9
La	2.18	12.44	-2.60	33.02
Ce	2.59	14.78	-8.28	21.81
Pr	2.76	15.75	-6.57	30.81
Nd	2.96	16.89	-4.73	40.81
Sm	3.29	18.77	-4.60	47.55
Eu	3.30	18.83	-1.95	56.64
Gd	3.33	19.00	-2.87	54.13
Tb	3.47	19.80	-1.75	60.57
Dy	3.56	20.31	-0.99	64.84
Ho	3.56	20.26	-3.04	57.79
Er	3.64	20.77	-3.18	59.03
Tm	3.79	21.63	-3.93	59.40
Yb	3.91	22.31	-5.44	56.61
Lu	3.82	21.80	-5.15	55.37
Y	3.39	19.34	-4.60	51.01

error: $\lg K$, $\pm 2\%$; ΔH_{101}° , $\pm 10\%$ 图2 稀土-蛋氨酸配合物的“四分组成效应”
Fig.2 “Tetrad effect” of rare earth-Met complexes 图3 量热滴定曲线的拟合
Fig.3 Plot of calorimetric titration
1 cal. 2 exp.

没有 4f 电子的 Y^{3+} 来说, 被极化的作用显然要比其它稀土离子小。反映在配合物稳定性上, 其稳定常数减小。如体系的极化条件进一步加强, 可使钇的位置移至镧附近。一般认为配体中引入多重键, 能提高配体可极化性。因此用含有多重键的氨基酸为配体, 钇的位置可进一步提前。Plyushchev 等人^[8]曾测定了苯丙氨酸、酪氨酸、色氨酸与部分稀土的配合物稳定常数。在这些含有多重键的氨基酸稀土配合物中, 钇的位置已移到镧的前面, 这种现象在钇的萃取分离中可能会得到应用。

控制量热滴定条件, 使稀土离子在与蛋氨酸反应终了时不发生水解而最适宜生成稀土蛋氨酸 1:1 配合物。图 3 表示一具有代表性的 Pr-蛋氨酸量热滴定的拟合情况, 计算结果与实验吻合。用量热滴定法测得的蛋氨酸质子化热以及与稀土元素的配位反应热和用吉布斯

(Gibbs) 方程计算得到的自由能变化和焓变见表 1。所有热力学参数都是生成 1:1 配合物时的数值。从表中可以看出, 稀土离子与蛋氨酸的配位反应均是放热(Y 除外), 其 ΔH_{101} 为负值。配位反应的焓变反映了水合键能与配位键能之差, 或者说是溶液中水合离子水合层的破坏和配合物形成二个过程的净效应。前一过程吸热, 后者放热, 而整个配位反应的焓变化则是上述过程热效应的代数和。 ΔH_{101} 为负值说明蛋氨酸配体的配位能力较弱, 溶液中离子水化层的破坏程度不大。钪配合物的 ΔH_{101} 为正值, 表明没有 4f 电子的 Y^{3+} 在水合层结构和配位能力上与 Ln^{3+} 的差异。 ΔS_{101} 均为正值, 说明焓变对配合物稳定性有重要贡献。

表 2 列出了生命必需元素 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 等与 L-蛋氨酸生成配合物的稳定常数及自由能变化值。由表可见, 稀土元素配位能力远小于 Cu^{2+} 、 Fe^{2+} , 而与 Zn^{2+} 、 Fe^{3+} 相当。说明在生物体内稀土元素很难与 Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 发生竞争性配位, 但可与 Zn^{2+} 、 Fe^{3+} 竞争。这将有助于探讨稀土元素在生物体内的存在形态、生物功能及代谢过程。

表2 某些金属蛋氨酸配合物的 $\lg K_1$ 及 ΔG_{101} (25°C)

Table 2 Stability constants and ΔG_{101} of some metal-Met Complexes

Ion	$\lg K_1$	$-\Delta G_{101}$	Ref.
Gd ³⁺	3.33	19.00	this work
Cu ²⁺	7.89	45.02	[9,13]
Zn ²⁺	4.66	26.59	[10,13]
Fe ²⁺	3.43	19.24	[11]
Fe ³⁺	9.20	51.61	[12]

参 考 文 献

- [1] Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie, 8th Edition, Part D1, 1980
- [2] 赵桦, 王文清, 彭立斌, 物理化学学报, 1989, 5, 583
- [3] Hansen, L.D. et al., *J. Chem. Thermodyn.*, 1971, 3, 35
- [4] Hale, J.D. et al., *J. Phys. Chem.*, 1963, 67, 2065
- [5] Bjerrum, J., "Metal Ammine Formation in Aqueous Solution" 1941, p. 133
- [6] Irving, H., Rossotti, H.S., *J. Chem. Soc.*, 1953, 7, 3397
- [7] 姚克敏等, 高等学校化学学报, 1984, 5, 603
- [8] Plyushchev, V.E., *Russ. J. Inorg. Chem.*, 1975, 20, 33
- [9] Lenz, G.R. et al., *Biochemistry*, 1964, 3, 745
- [10] Li, N.C. et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1955, 77, 5225
- [11] Perrin, D.D., *J. Chem. Soc.*, 1959, 290
- [12] Perrin, D.D., *J. Chem. Soc.*, 1958, 3125
- [13] Raju, E.V. et al., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1968, 30, 218

THERMODYNAMICS OF COMPLEXATION OF RARE EARTHS BY L-METHIONINE

Gao Feng Niu Chunji* Ni Jiazuan

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

ABSTRACT

The protonation constant of the ligand and stability constants of its complexes with rare earths have been determined by potentiometric titration at 25°C and ionic strength $\mu = 0.15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}(\text{NaCl})$. The results indicate that rare earth elements can form 1:1 complexes with L-methionine. There is an apparent "tetrad effect" in this system. Shift of the yttrium position to the vicinity of Gd can be explained by the different polarization between the Ln^{3+} and the ligand. The enthalpy changes (ΔH_{101}) of the coordination reaction as represented by the reaction ($\text{M} + \text{L} \rightleftharpoons \text{ML}$) have been measured by calorimetric titration, where M and L denote rare earths and L-Met respectively. The ΔG_{101} and ΔS_{101} of these reaction have been calculated by using Gibbs' equation. Furthermore, the stability of rare earth complexes with L-Met has been compared with that of Cu^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} complexes with L-Met.

Keywords: Rare earth, Methionine, Coordination compounds, Thermodynamic parameters