

稀土酪氨酸固体配合物的合成及表征

宋迪生 付超然 刘翊纶

(化学系)

摘 要

合成了三种稀土酪氨酸配合物。通过化学分析,元素分析,红外光谱, x 射线衍射,热分析等,确定了所得配合物的组成,其通式为 $\text{Ln}(\text{Tyr})_m\text{Cl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln}=\text{Pr}$, $m=1.5$, $n=4$; $\text{Ln}=\text{Dy}$, $m=2$, $n=5$; $\text{Ln}=\text{Y}$, $m=2$, $n=6$; $\text{Tyr}=\text{Tyrosine}$)。研究了它们的分解机理,求得了它们各分解阶段的表现活化能和脱水焓。

关键词: 稀土; 配合物; 酪氨酸。

近年来国内外对稀土氨基酸固体配合物的制备及其性质已有报道⁽¹⁻⁷⁾。稀土与酪氨酸的配合作用虽有报道⁽⁸⁻¹²⁾,但仅限于水溶液中性质的研究,其固体配合物尚未见文献报道。本文选择轻、中、重稀土各一种合成了它们与酪氨酸的固体配合物,并研究了它们的一些性质。

1 实验部分

1.1 氯化稀土水合物制备 按文献[1]的方法制备。

1.2 配合物制备 PrCl_3 与 Tyr 按 1: 1, DyCl_3 , YCl_3 与 Tyr 按 1: 2 摩尔比溶于无水乙醇中,回流 6~10 小时,冷却、过滤,滤液在水浴上缓慢蒸发至粘稠状,放入盛 40~50% H_2SO_4 的干燥器中数天,即有晶体析出,抽滤,少量无水乙醇洗涤,置 P_4O_{10} 干燥器中真空干燥即得固体产物。其他轻稀土配合物制备同 Pr , 中、重稀土同 Dy 或 Y 配合物。同时研究表明:轻、中、重稀土配合物的组成分别与 Pr , Dy , Y 的配合物相同。

1.3 分析方法和仪器 Ln 含量用 EDTA 配位滴定法; C, H, N 用意大利 1106 元素分析仪; H_2O 含量用热重分析的失重百分率计算; IR 用美国 Maston 公司 ALPHA CENTAVRI FT/IR 分光光度计, KBr 压片; x-衍射用日本理学 D/max-III C 型衍射仪, $\text{CuK}\alpha$ 靶, 20kV, 5mA; TG-DTG 用 Pekin-Elmer TG-2 热重分析仪, 样重 5mg

国家自然科学基金资助的课题。

本文 1990 年 2 月 18 日收到。

左右, 升温速率为 5.00, 2.50, 1.25°C/min, N₂ 流量 60ml/min; DSC 用 Pekin-Elmer DSC-2 差示扫描量热计, 样重 2mg 左右, 升温速率为 20°C/min, N₂ 流量 15~20ml/min.

2 实验结果与讨论

2.1 配合物的组成及性质 配合物的元素分析结果见表 1. 其组成分别为: Pr(Tyr)_{1.5}Cl₃·4H₂O, Dy(Tyr)₂Cl₃·5H₂O 和 Y(Tyr)₂Cl₃·6H₂O. 它们均溶于水、无水乙醇, DMF, DMA 和 DMSO, 不溶于丙酮和 CCl₄; 无确定熔点, 大约 140°C 左右分解, 热稳定性不如配体 Tyr(314~318°C 分解).

表 1 配合物的元素分析结果

配合物	颜色	Ln(%)	C(%)	H(%)	N(%)	H ₂ O(%)
Pr(Tyr) _{1.5} Cl ₃ ·4H ₂ O	绿	23.75(23.83)	27.50(27.43)	4.26(4.18)	3.37(3.55)	12.20(12.19)
Dy(Tyr) ₂ Cl ₃ ·5H ₂ O	白	22.41(22.53)	29.81(29.97)	4.72(4.47)	3.51(3.88)	12.50(12.49)
Y(Tyr) ₂ Cl ₃ ·6H ₂ O	白	13.73(13.35)	32.48(31.98)	5.15(5.16)	4.21(4.15)	16.24(16.24)

* 括号内为计算值

2.2 红外光谱 配合物的红外光谱测定结果如表 2 所示.

表 2 配合物和配体的 IR 光谱 (cm⁻¹)

酪氨酸	酪氨酸镨	酪氨酸铈	酪氨酸钇	指认 ^[13]
1593	1626	1612	1610	δas(-NH ₃ ⁺)
1513	1516	1515	1513	δs(-NH ₃ ⁺)
1590	1596	1596	1596	vas(-COO ₋)
1417	1423	1422	1419	vs(-COO ₋)
1453	1449	1445	1445	δ(-CH ₂ -)
1363	1374	1350	1368	ρw(-CH ₂ -)
-	3381	3361	3389	ν _{as} (H ₂ O)

由表 2 可见, 配合物的 -NH₃⁺、-COO⁻ 特征峰均在, 说明酪氨酸在配合物中仍保留内盐结构. 配合物中的 -NH₃⁺ 的 δas 发生紫移, 可认为是与 H₂O 产生氢键的结果; -COO⁻ 的 ν_{as} 和 ν_s 均发生了紫移, 表明酪氨酸是通过羧基与 Ln³⁺ 配位. 配合物在 3400cm⁻¹ 附近出现水分子的 OH⁻ 伸缩振动宽峰, 表明配合物有水分子存在, 与热重分析结果一致.

2.3 x 射线粉末衍射 配合物与稀土盐、配体的 x-粉末衍射特征值见表 3. 从衍射角和衍射峰的相对强度对比看, 配合物与稀土水合物和配体有明显不同, 并非后两者衍射角的叠加, 说明生成了新的化合物. 但由于三种配合物的结构不同, 所以它们的衍射角和衍射强度彼此不同.

表 3 配合物、稀土水合物、配体的 x-衍射特征值

化 合 物	X-衍射特征值								
	d(nm)	1.5225	0.7880	0.3175	0.6357	0.7583	0.4107	0.4292	0.3590
Pr(Tyr) _{1.5} Cl ₃ · 4H ₂ O	I/I° (%)	100	94	83	68	66	51	45	45
	d(nm)	0.6976	0.3713	0.8185	1.3104	0.4946	0.3935	0.4066	0.3733
Dy(Tyr) ₂ Cl ₃ · 5H ₂ O	I/I° (%)	100	86	81	56	46	43	42	39
	d(nm)	0.3787	0.6998	1.3182	0.8216	0.4962	0.4462	0.5997	0.5175
Y(Tyr) ₂ Cl ₃ · 6H ₂ O	I/I° (%)	100	75	55	52	46	40	37	32
	d(nm)	0.3520	0.3421	0.2400	0.3092	0.2853	0.2522	0.3961	0.6313
Gd(NO ₃) ₃ · 6H ₂ O	I/I° (%)	100	100	100	50	50	30	30	20
	d(nm)	0.3283	0.4935	0.3456	0.3100	0.4371	0.5779	0.3610	0.6563
Tyrosine	I/I° (%)	100	77	73	49	48	46	33	29

2.4 热分析 由 5.00℃ / min 时的 TG-DTG 曲线, 读出 Pr(Tyr)_{1.5}Cl₃ · 4H₂O 的各分解阶段的温度范围和相应的失重数据见表 4。由表 4 可见, TG 曲线所得的失重数据接近其理论值。同法可得出 Dy(Tyr)₂Cl₃ · 5H₂O 和 Y(Tyr)₂Cl₃ · 6H₂O 热分析过程的类似图、表和结论, 只是后两者脱水阶段是一步完成。

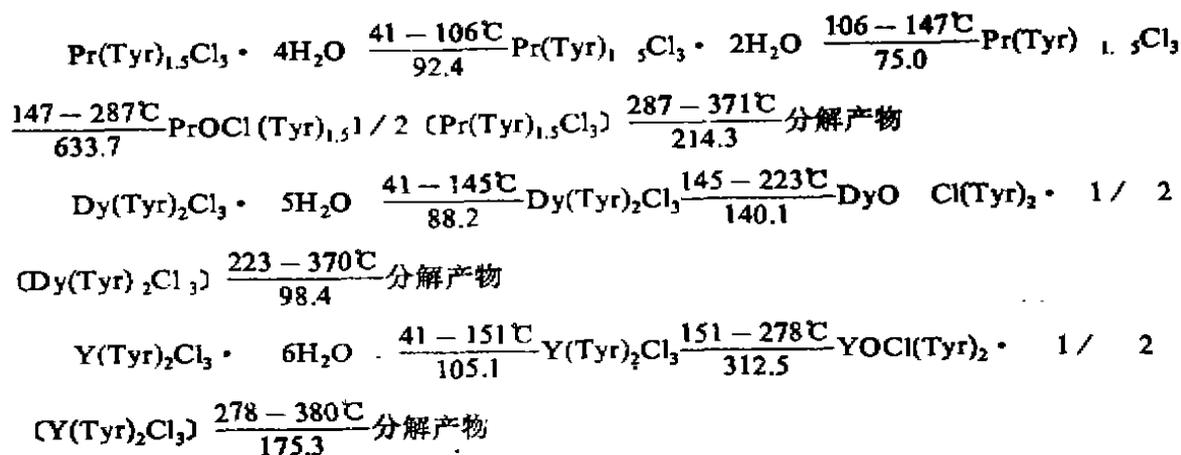
表 4 酪氨酸错的热分解阶段和温度范围

脱水或分解阶段	脱水或分解温度范围(℃)		残留百分率(%)
	DTG'		
Pr(Tyr) _{1.5} Cl ₃ · 4H ₂ O → Pr(Tyr) _{1.5} Cl ₃ · 2H ₂ O	41-69-106		94.06(93.90)
Pr(Tyr) _{1.5} Cl ₃ · 2H ₂ O → Pr(Tyr) _{1.5} Cl ₃	106-117-147		87.80(87.81)
Pr(Tyr) _{1.5} Cl ₃ → PrO·Cl(Tyr) _{1.5} · 1/2 (Pr(Tyr) _{1.5} Cl ₃)	147-198-287		82.54(82.54)
PrOCl(Tyr) _{1.5} / 2 (Pr(Tyr) _{1.5} Cl ₃) → 分解产物	287-317-371		

* 中间值为峰值 ** 括号内为计算值

在其他条件不变时, 改变升温速率的研究结果表明: 升温速率越慢, 各阶段的 TG 曲线平台越明显, 其 TG 失重越与计算值接近, 进一步说明各分解阶段的存在。同时, 静态空气中的实验结果与 N₂ 气氛中的实验结果完全相同。

可以认为三种配合物的热分解过程为:



需要指出: 其他轻稀土酪氨酸配合物的脱水阶段有的是分步进行(如 Nd), 有的是一步完成(如 Sm), 而中、重稀土酪氨酸配合物的脱水均一步完成; 分解过程却都一样(只是分解温度有差别)。

应用 Kissinger 法¹⁴ 求出的各分解阶段的表现活化能值见分解过程箭头下方数据(单位 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), 所得脱水焓数据见表 5。

表 5 配合物的脱水焓值

配合物	脱水 分子数	脱水温度($^\circ\text{C}$)	实验 次数	脱水焓 kJ/mol	$\ln-1$	$\epsilon(\%)$
$\text{Pr}(\text{Tyr})_{1.5}\text{Cl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	4	30~224	4	295.7	4.3	3.6
$\text{Dy}(\text{Tyr})_2\text{Cl}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	5	30~220	4	384.6	4.1	2.6
$\text{Dy}(\text{Tyr})_2\text{Cl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	6	30~220	4	430.2	4.0	3.1

参 考 文 献

- 1 吴集贵等, 兰州大学学报 (自然科学版), 1984, 3: 69
- 2 郭伯生, 中国稀土学报, 1985, 3: 89
- 3 曹锦荣等, 中国稀土学报, 1988, 3: 19
- 4 Lavin Guemes M C, et al. An Quim., 1977, 11: 1292
- 5 Manhas B S, et al. Indian J. Chem., 1973, 11: 1068
- 6 金天柱等, 中国稀土学报, 1987, 3: 1
- 7 金天柱等, 高等学校化学学报, 1989, 2: 118
- 8 Farid K J. Indian Chem. Soc., 1986, 63 (5) j. 519

- 9 Singh S R, Singh S.J.Indian Chem.Soc., 1976, 53 (2)]: 1242
- 10 Singh S R.Monatsh. Chem., 1977; 108 (1)]: 51
- 11 Singh S R.Indian J.Chem.Sect.A., 1976, 14a (12)]: 1021
- 12 Singh S R.Themodin Acta., 1976, 17 (2)]: 270
- 13 贝拉米 L J.复杂分子的红外光谱, 黄维坦等译, 北京: 科学出版社, 1975.286
- 14 Kissinger H E.J.Rea.N.B.S., 1956, 57: 217

Study on the Solid Coordination Compounds of Rare Earths With Tyrosine

Song Disheng, Fu Chaoran, Liu Yihua

(Department of Chemistry)

Abstract

In this paper, three solid coordination compounds of rare earths with tyrosine have been prepared in anhydrous alcohol media. Their formula is $\text{Ln}(\text{Tyr})_m\text{Cl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln}=\text{Pr}$, $m=1.5$, $n=4$; $\text{Ln}=\text{Dy}$, $m=2$, $n=5$; $\text{Ln}=\text{Y}$, $m=2$, $n=6$; Tyr=Tyrosine) The compositions and structures of these new compounds have been determined by the methods of chemical analysis, elemental analysis, IR, X-ray powder diffraction and thermoanalysis. Some physical and chemical properties have also been investigated.

Key words: Rare earths; Tyrosine; Solid coordination compound.