

## ZnCl<sub>2</sub>-氨基酸 (Leu/Try/Val/Thr)-H<sub>2</sub>O 体系的等温溶度\*

高胜利 郭利娟 张逢星 马英

(西北大学化学系, 西安 710069)

关键词: 三元体系, 氯化锌,  $\alpha$ -氨基酸, 配合物, 相平衡, 合成

$\alpha$ -氨基酸锌作为添加剂在药物、食品和化妆品中有广阔的应用前景<sup>[1,2]</sup>,有关氨基酸锌的合成方法文献已有系统报导<sup>[3]</sup>.用相平衡方法研究锌盐与氨基酸的配合行为,可探求它们在全浓度范围内形成化合物的可能性,提供相区大小和性质等信息,对可溶于水的新型锌添加剂的合成很有意义.

本课题组已研究了 ZnCl<sub>2</sub>-His/Phe/Met-H<sub>2</sub>O 体系在 25 °C 时的等温溶度<sup>[4-6]</sup>,为比较氨基酸结构不同对体系性质的影响,研究了 ZnCl<sub>2</sub>-Leu/Try/Val/Thr-H<sub>2</sub>O 体系在 25 °C 时的等温溶度,并在相平衡结果指导下,合成了未见文献报导的 6 种氨基酸锌固态化合物.

### 1 实验部分

#### 1.1 试剂与仪器

ZnCl<sub>2</sub> 为 A. R. 级 (西安化学试剂厂), L- $\alpha$ -亮氨酸 (Leu), L- $\alpha$ -色氨酸 (Try), L- $\alpha$ -缬氨酸 (Val), L- $\alpha$ -苏氨酸 (Thr) 为 B. R. 级 (上海康达氨基酸厂), 纯度 > 99.95%, 其余试剂为 A. R. 级; 恒温槽为自制, 温度涨落  $\pm 0.05$  °C, WZS-1 型阿贝折光仪 (上海市实验仪器厂).

#### 1.2 分析方法

Zn<sup>2+</sup> 含量用 EDTA 容量法测定. 氨基酸用甲醛碱量法测定, 测定前用草酸钾溶液掩蔽 Zn<sup>2+</sup>. Cl<sup>-</sup> 含量用法杨氏法测定.

#### 1.3 实验方法

采用相平衡方法<sup>[7]</sup>, 选点、配样, 将样品熔封在聚乙烯管中, 在恒温槽中平衡 30 天左右, 至液相折光率不再变化, 组成恒定, 表明体系达到平衡, 平衡

几天后取样分析.

### 2 实验结果与讨论

#### 2.1 相平衡结果

在 25 °C 时 4 个三元体系 ZnCl<sub>2</sub>-Leu/Try/Val/Thr-H<sub>2</sub>O 分别得到 21 组、24 组、28 组和 26 组溶度及饱和溶液的折光指数数据, 依此绘制这些体系在 25 °C 的溶度图和折光率组成 (干盐) 性质见图 1. 表 1 给出了 4 个体系关键点的溶度及折光数据. 由图 1 可见, 25 °C 时, ZnCl<sub>2</sub> 分别与 Leu, Try, Val, Thr 在水溶液中相互作用可以形成新相.

ZnCl<sub>2</sub>-Leu-H<sub>2</sub>O 体系在 25 °C 时形成一个三元化合物, 用带线法确定其组成为 Zn(Leu)Cl<sub>2</sub>, 相应溶度曲线上有 3 支曲线, 分别对应 ZnCl<sub>2</sub>、Zn(Leu)Cl<sub>2</sub>(A) 和 Leu 三个化合物, 3 支溶度线两两相交于 2 个三元无变点, 由相图可以看出, 化合物 Zn(Leu)Cl<sub>2</sub> 的图点与水点的连线通过其溶度线, 所以该化合物在水中是同成分溶解的. 相应该体系折光-组成图也有 3 支曲线, 与溶度图一一对应, 另外, 由图可见, 对应 Leu 的一支溶度线的变化趋势很特殊, 过水点做溶度线的切线交于 p 点, 延长切线交化合物的溶度线于 p<sub>1</sub> 点, 在 pp<sub>1</sub>e<sub>2</sub> 区域内加水稀释, 会因“稀释效应”而析出 Leu 晶体. 在其余三个体系中生成的均是非一致溶解化合物 Zn(Try)Cl<sub>2</sub>·1/2H<sub>2</sub>O(B)、Zn(Val)Cl<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O(C)、Zn(Val)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(D)、Zn(Thr)Cl<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O(E)、Zn(Thr)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(F), 化合物与水点的连线不通过它对应的溶度线. 显然, 各体系性质的不同与四种  $\alpha$ -氨基酸结构的不同有关.

#### 2.2 固态配合物的制备和组成分析

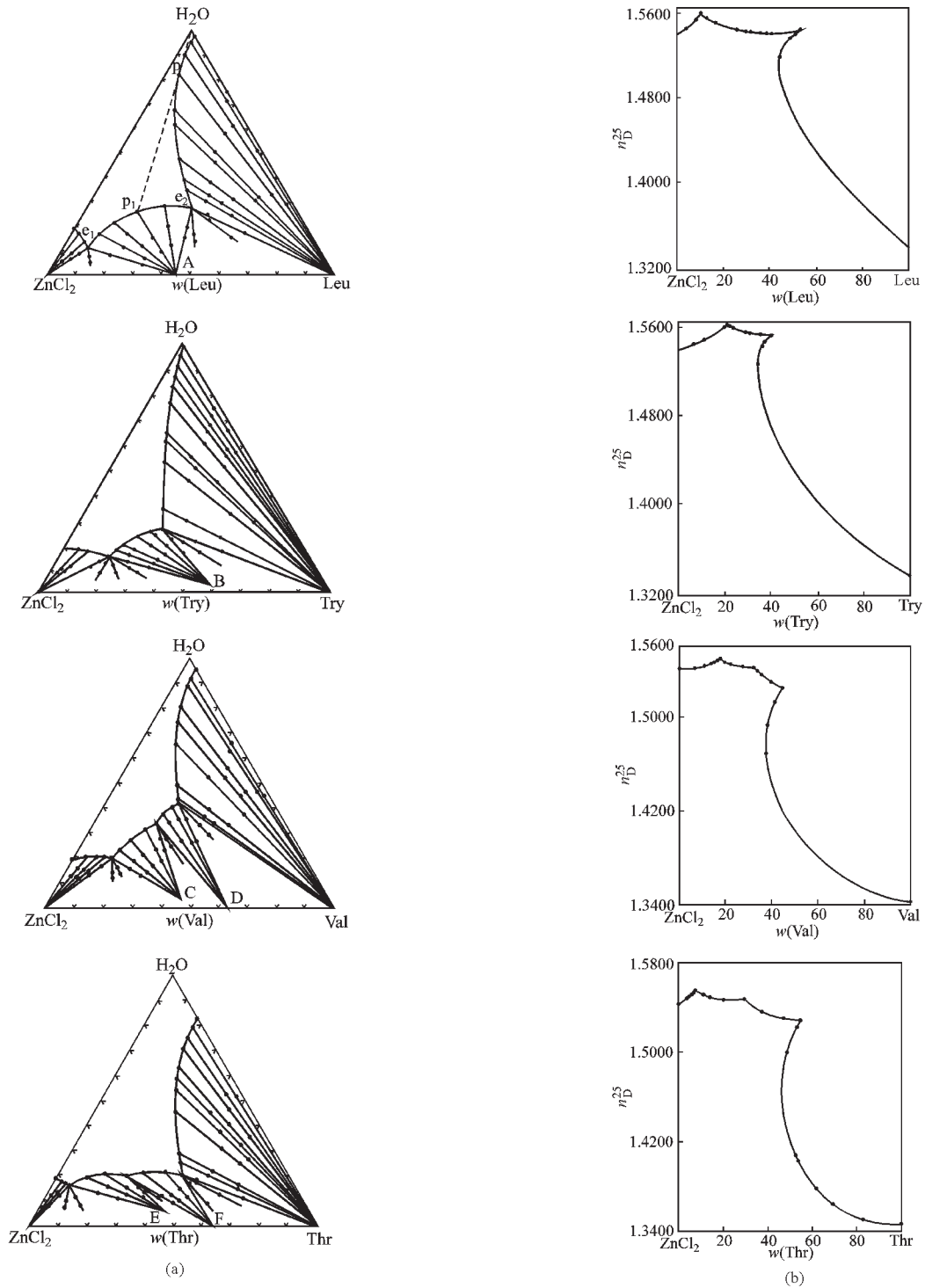


图 1 三元体系  $\text{ZnCl}_2\text{-Leu/Try/Val/Thr-H}_2\text{O}$  的溶度图 (a) 和饱和溶液的折光率 - 组成曲线 (b) (25 °C)

Fig. 1 Solubility diagrams (a) and refractive index-composition curves (b) of the  $\text{ZnCl}_2\text{-Leu/Try/Val/Thr-H}_2\text{O}$  ternary systems at 25 °C

表 1 三元体系关键点饱和溶液的组成及折光指数 (25 °C)

Table 1 The composition and refractive index of saturated solutions of the key points of the ternary systems (25 °C)

Systems	Composition of liquid phase(100 w)		Refractive index	Equilibrium solid phase
	ZnCl <sub>2</sub>	Amino acid		
Leu	81.18	—	1.5411	ZnCl <sub>2</sub>
	79.92	8.70	1.5592	ZnCl <sub>2</sub> + A
	35.82	36.47	1.5450	A + Leu
	—	1.87	1.3467	Leu
Try	81.24	—	1.5410	ZnCl <sub>2</sub>
	67.95	17.41	1.5656	ZnCl <sub>2</sub> + B
	44.53	29.46	1.5525	B + Try
	—	1.09	1.3360	Try
Val	81.23	—	1.5413	ZnCl <sub>2</sub>
	67.10	13.49	1.5490	ZnCl <sub>2</sub> + C
	44.95	22.10	1.5423	C + D
	32.59	25.76	1.5249	D + Val
	—	4.24	1.3421	Val
Thr	81.20	—	1.5413	ZnCl <sub>2</sub>
	78.64	5.72	1.5516	ZnCl <sub>2</sub> + E
	56.38	23.74	1.5462	E + F
	36.84	43.23	1.5289	F + Thr
	—	16.98	1.3467	Thr

表 2 氨基酸锌固态配合物的化学分析结果 (100 w)

Table 2 Results of chemical analysis of solid complexes (100 w)

Complexes	Cl <sup>-a</sup>	Zn <sup>2+ a</sup>	AA <sup>a</sup>	C <sup>b</sup>	H <sup>b</sup>	N <sup>b</sup>
A	26.39(26.66)	23.12(23.66)	51.69(51.80)	26.83(26.94)	4.89(4.86)	5.27(5.24)
B	20.51(20.33)	18.66(18.75)	58.52(58.43)	37.92(37.80)	3.69(3.72)	8.11(8.02)
C	26.26(26.15)	24.10(24.06)	43.10(43.15)	22.18(22.13)	4.87(4.79)	5.25(5.16)
D	19.18(19.14)	17.38(17.65)	63.01(63.20)	32.55(32.41)	5.88(5.93)	7.53(7.56)
E	25.89(26.01)	23.68(23.98)	43.37(43.80)	17.51(17.57)	3.33(3.29)	5.10(5.12)
F	18.97(18.99)	17.42(17.51)	63.30(63.50)	25.78(25.68)	4.78(4.81)	7.45(7.48)

<sup>a</sup>Data in brackets are the values of phase diagrams.

<sup>b</sup>Data in brackets are the corresponding calculated values.

在相平衡结果指导下, 按一般方法直接合成一致溶解化合物 Zn(Leu)Cl<sub>2</sub>(A), 并在 P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> 气氛中干燥至恒重. 在非一致溶解化合物 Zn(Try)Cl<sub>2</sub>·1/2H<sub>2</sub>O(B)、Zn(Val)Cl<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O(C)、Zn(Val)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(D)、Zn(Thr)Cl<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O(E)和 Zn(Thr)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(F)的相区内分别配样, 平衡后分离出固相, 用滤纸压干, 置 P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> 气氛中干燥至恒重, 即得到化合物. 分析其组成, 其结果列入表 2 中. 由表 2 可以看出, 它们的组成与相图中各配合物点的组成一致, 再次说明了相图对

制备新型配合物的指导作用. 配合物的结构和其它性质正在研究中.

## References

- 1 Mahmoud M, Abdel-Monem. US Patent, 4 039 681, 1977-08-02
- 2 Taguchi S, Inokuchi M, Nakajima M, *et al.* WO Patent, 10 178, 1992-06-25.
- 3 Gao SL, Hou YD, Liu JR, *et al.* Chemistry, **1999**, **11**: 30 [高胜利, 侯育冬, 刘建睿等. 化学通报 (Huaxue Tongbao), **1999**, **11**: 30]

- 4 Gao SL, Liu JR, Ji M, *et al.* *Chinese Sci. Bull.*, **1998**, **43**(14): 1496 [高胜利, 刘建睿, 冀棉等. 科学通报 (*Kexue Tongbao*), **1998**, **43**(14): 1496]
- 5 Gao SL, Hou YD, Liu JR, *et al.* *Acta Chimica Sinica*, **2000**, **58**(1): 65 [高胜利, 侯育冬, 刘建睿等. 化学学报 (*Huaxue Xuebao*), **2000**, **58**(1): 65]
- 6 Li HY, Hou YD, Gao SL, *et al.* *J. Northwest Univ. (Natural Sci. Edi.)*, **2000**, **30**(5), 318 [李焕勇, 侯育冬, 高胜利等. 西北大学学报(自然科学版) (*Xibei Daxue Xuebao, Ziran Kexue Ban*), **2000**, **30**(5): 318]
- 7 Jiang HY, Ren DH, Xue HF, *et al.* *J. Northeast Univ. (Natural Sci. Edi.)*, **1986**, **16**(2): 21 [蒋海盈, 任德厚, 薛鸿福等. 西北大学学报(自然科学版) (*Xibei Daxue Xuebao, Ziran Kexue Ban*), **1986**, **16**(2): 21]

## Phase Equilibrium of ZnCl<sub>2</sub>-AA(Leu/Try/Val/Thr)-H<sub>2</sub>O(25 °C) Systems\*

Gao Sheng-Li    Guo Li-Juan    Zhang Feng-Xing    Ma Ying  
(Department of Chemistry, Northwest University, Xi'an 710069)

**Abstract**    The solubility properties of the zinc chloride-amino acids(Leu/Try/Val/Thr) -water systems at 25 °C in the whole concentration range have been investigated by equilibrium method, the corresponding phase diagrams and refractive index curves were constructed. The results indicate the formation of the congruently soluble compound of Zn(Leu)Cl<sub>2</sub>(A) in Leu system and the incongruently soluble compounds of Zn(Try)Cl<sub>2</sub> · 1/2 H<sub>2</sub>O(B)、Zn(Val)Cl<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O(C)、Zn(Val)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(D)、Zn(Thr)Cl<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O(E) and Zn(Thr)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(F) in Try/Val/Thr systems, which have not been reported in literature. According to the phase equilibrium result, six solid complexes have been prepared in water, and their compositions have been determined by chemical analysis which are consistent with the results of phase diagrams.

**Keywords:**    Ternary system,    Zinc chloride,    Amino acids,    Complex,    Phase equilibrium,    Synthesis