

## 钕(III)—泛酸配合物稳定常数的吸收光谱法测定

杨科武 吴集贵 王流芳\*

(兰州大学化学系, 兰州 730000)

董芳

(西北师范大学化学系, 兰州 730070)

电位法测定了 DL-泛酸的离解常数。利用  $\text{Nd}^{3+}$  离子超灵敏跃迁( $^4I_{9/2} \rightarrow ^2^4G_{7/2, 5/2}$ )的振子强度伴随配体浓度的变化, 确定了水溶液中钕(III)—泛酸配合物的累积稳定常数  $\lg\beta_i$  分别为 2.01, 3.87, 5.60。

关键词: 超灵敏跃迁 振子强度 稳定常数

1935年, Williams<sup>(1)</sup>从酵母中得到生育因子之一, 命名为泛酸。泛酸在生物体内的作用表现在动物缺乏它就停止生长, 皮肤及神经系统发生障碍等现象, 但在动物体中之功效目前尚不明白<sup>(2)</sup>, 因此确定希土—泛酸配合物的稳定常数, 对于探索希土离子在复杂生物体系中对生育因子的影响有着重要意义。钕(III)—泛酸配合物的稳定常数迄今未见报道。

三价镧系离子在可见光区的电子跃迁吸收谱带, 其大多数吸收峰的强度不随镧系离子周围环境变化, 但少数称谓“超灵敏跃迁吸收峰”的强度却随着周围环境而敏锐变化。本文依据  $\text{Nd}^{3+}$  离子  $^4I_{9/2} \rightarrow ^2^4G_{7/2, 5/2}$  这一超灵敏跃迁的振子强度伴随配体实际总浓度的变化, 确定了标题配合物的稳定常数。该方法对测定非水溶剂中生物大分子希土配合物的稳定常数具有一定的优越性。

## 实 验 部 分

### 一. 试剂:

$\text{NdCl}_3$  溶液是用少量 HCl(G.R.)处理高纯度氧化物( $\text{Nd}_2\text{O}_3, 99.99\%$ ), 旋转蒸发器蒸发此溶液近干, 然后溶于水中, DL-泛酸为 A.R.级试剂。

### 二. 仪器与测量:

溶液 pH 用 SPM-10A 型酸度计测量, 岛津 UV-240 型光度计, 测量光谱范围为 560–600nm。配制  $\text{Nd}^{3+}$  离子浓度范围  $0.012\text{--}0.023\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 配体浓度范围  $0.015\text{--}0.305\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。用 KOH 中和泛酸制得 pH = 5.43, 5.45, 5.22, 5.40 四份溶液, 再以四种不同浓度的  $\text{NdCl}_3$  溶液配制四个系列的配合物溶液进行测量。所有被测溶液均保持相同的离子强度( $0.5\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}\text{KCl}$ ), 测量在恒温  $20^\circ\text{C}$  (误差  $\pm 0.1^\circ\text{C}$ ) 下进行。超灵敏跃迁峰面积按辛普森积分法计算, 数据处理采用 BASIC 语言程序。

本文于1992年3月25日收到。

\* 通讯联系人。

### 三.实际配体总浓度的计算:

用 NaOH 标准溶液在恒温 20℃ 下电位法滴定 DL-泛酸溶液, 得其离解常数  $pK_a = 4.86$ . 泛酸为一元酸, 水溶液中泛酸及酸根离子两种形体在一定 pH 下的分布系数为  $\delta_0, \delta_1$ . 在配合物体系中, 实际配体总浓度以下式<sup>(3)</sup>计算.

$$C_A = C'_A + [H^+] - C_H \quad (1)$$

式中,  $C_A$ —体系中实际配体 A 即泛酸根离子的总浓度,  $C'_A$ —加入到体系中 A 的浓度,  $[H^+]$ —体系的氢离子浓度,  $C_H$ —原料  $NdCl_3$  溶液的氢离子浓度. 当体系及原料  $NdCl_3$  溶液的 pH 值较大(4.5 以上)时,  $[H^+] - C_H$  忽略不计. 以  $C$  表示加入到体系中泛酸溶液的总浓度, 由(1)式得(2)式.

$$C_A = C'_A = C\delta_1 \quad (2)$$

## 结果与讨论

超灵敏跃迁谱带强度通常用振子强度来量度<sup>(4)</sup>, 振子强度的实验值通过测量吸收峰面积代入(3)式计算.

$$P = 4.32 \times 10^{-9} \int \frac{\bar{\nu}_2}{\bar{\nu}_1} \varepsilon(\bar{\nu}) d\bar{\nu} \quad (3)$$

式中,  $\varepsilon$  为摩尔消光系数,  $\bar{\nu}$  为波数( $cm^{-1}$ ).  $Nd^{3+}$  离子超灵敏跃迁吸收峰伴随配体浓度(恒定  $Nd^{3+}$  离子为  $C_m$ )的改变而变化之情况见图 1. 配合物吸收峰( $\lambda_{max} = 579nm$ )与水合  $Nd^{3+}$  离子( $\lambda_{max} = 575nm$ )相比较, 最大吸收波长向长波方向移动, 振子强度显著增大, 这表明  $Nd^{3+}$  离子与泛酸确已形成配合物<sup>(5)</sup>.

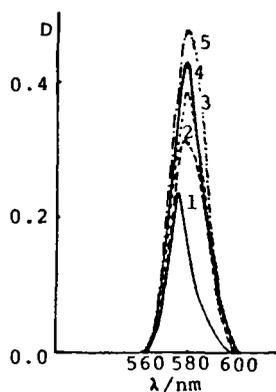


图 1 配体浓度对  $Nd^{3+}$  离子( ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^2G_{7/2, 5/2}$ )跃迁的影响

Fig.1 Effect of ligand concentration on the ( ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^2G_{7/2, 5/2}$ ) transition of  $Nd^{3+}$  ion

$C_m = 9.227 \times 10^{-3} mol \cdot dm^{-3}$ , 1— $NdCl_3$ , 2— $NdCl_3 + 0.415 \times 10^{-2} mol \cdot dm^{-3} C_A$ ,

3— $NdCl_3 + 0.68 \times 10^{-2} mol \cdot dm^{-3} C_A$ , 4— $NdCl_3 + 1.26 \times 10^{-2} mol \cdot dm^{-3} C_A$ ,

5— $NdCl_3 + 2.083 \times 10^{-2} mol \cdot dm^{-3} C_A$

稳定常数的计算: 在镧系离子浓度为  $C_m$  的配合物溶液中, 振子强度  $P$  是实际配体总浓度的函数<sup>(3)</sup>.

$$P = aC_A^x + b \quad (4)$$

式中,  $a$ 、 $b$  为恒定  $C_m$  而不同  $C_A$  值时的系数, 指数  $X=1/(2J+1)$ , 它涉及镧系离子基态谱项简并度, 对于每一镧系离子为一常数( $X_{Nd^{3+}}=1/10$ )。由(3)式求得实验振子强度  $P_{exp}$ , 用  $P_{exp}$ 、 $C_{Ai}^{1/10}$  拟合出系数  $a$ 、 $b$ , 代入(4)式求得计算振子强度  $P_{calc}$ 。线性拟合之相关系数  $R=0.9986, 0.9994, 0.9989, 0.9975$ , 振子强度的标准偏差分别为  $2.9567 \times 10^{-8}, 5.6392 \times 10^{-8}, 6.4237 \times 10^{-8}, 8.7406 \times 10^{-8}$ 。由  $R$  值可知, 在实验条件下, 配体浓度和振子强度具有较好的线性关系。四个不同  $C_m$  的配合物溶液系列, 对于一个给定的振子强度  $P$  值, 由(4)式得(5)式。

$$P = a_1 C_{A1}^X + b_1 = a_2 C_{A2}^X + b_2 = a_3 C_{A3}^X + b_3 = a_4 C_{A4}^X + b_4 \quad (5)$$

在实验所得最大振子强度值范围, 给定若干个  $P$  值, 由(5)式得若干套  $C_{A1} \cdots C_{A4}$  值。配合物溶液中  $C_A$  与  $C_m$ 、逐级累积稳定常数  $\beta_i$  与平均配位数  $\bar{n}$  分别呈现关系式(6)和(7)<sup>(6)</sup>。

$$C_{Ai} = \bar{n} C_{mi} + C_f \quad (6)$$

$$\bar{n} + (\bar{n}-1)C_f\beta_1 + (\bar{n}-2)C_f^2\beta_2 + \cdots + (\bar{n}-N)C_f^N\beta_N = 0 \quad (7)$$

表1 给定的振子强度及平均配位数等数据

Table 1 Data of Give Oscillator Strength and Average Coordination Number

( $C_{m1}=9.227 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,  $C_{m2}=1.238 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,  $C_{m3}=1.665 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,  
 $C_{m4}=2.250 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ )

$P \times 10^{-5}$	$C_{A1} \times 10^{-2}$ $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$C_{A2} \times 10^{-2}$ $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$C_{A3} \times 10^{-2}$ $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$C_{A4} \times 10^{-2}$ $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$C_f \times 10^{-2}$ $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$\bar{n}_{exp}$	$\bar{n}_{calc}$
1.700	0.4607	0.5481	0.6158	0.6715	0.3405	0.1537	0.1560
1.740	0.5044	0.6062	0.6748	0.7443	0.3666	0.1744	0.1750
1.780	0.5518	0.6618	0.7389	0.8242	0.3942	0.1975	0.1965
1.820	0.6032	0.7263	0.8083	0.9117	0.4235	0.2231	0.2209
1.860	0.6589	0.7964	0.8836	1.0075	0.4546	0.2515	0.2486
1.900	0.7191	0.8725	0.9651	1.1123	0.4873	0.2831	0.2797
1.940	0.7843	0.9551	1.0534	1.2267	0.5221	0.3179	0.3152
1.980	0.8547	1.0446	1.1488	1.3516	0.5586	0.3564	0.3549
2.020	0.9308	1.1416	1.2520	1.4879	0.5972	0.3989	0.3995
2.060	1.0129	1.2467	1.3634	1.6364	0.6379	0.4457	0.4645
2.100	1.1014	1.3604	1.4836	1.7982	0.6805	0.4974	0.5067
2.140	1.1969	1.4834	1.6133	1.9742	0.7254	0.5540	0.5654
2.180	1.2993	1.6162	1.7532	2.1655	0.7726	0.6613	0.6402
2.260	1.5297	1.9145	2.0660	2.5990	0.8738	0.7594	0.7803
2.340	1.7965	2.2615	2.4283	3.1091	0.9846	0.9309	0.9028
2.420	2.1025	2.6641	2.8467	3.7077	1.1058	1.1382	1.1753
2.500	2.4557	3.1301	3.3289	4.4080	1.2363	1.3789	1.3407
2.580	2.8615	3.6682	3.8835	5.2252	1.3775	1.6670	1.6954
2.660	3.3266	4.2882	4.5198	6.1762	1.5291	2.0071	1.9826
2.740	3.8587	5.0009	5.2489	7.2804	1.6905	2.4074	2.4731

表2 钕(III)-泛酸、乳酸配合物的稳定常数

Table 2 Stability Constants of Nd(III) Complex with Pantothenate and Lactate

complex		$\beta_1$	$\lg\beta_1$	$\beta_2$	$\lg\beta_2$	$\beta_3$	$\lg\beta_3$
Nd(III)-pantothenate	calc.	102	2.01	7370	3.87	395021	5.60
	liter.						
Nd(III)-lactate	calc.	347	2.54	17378	4.24	213796	5.33
	liter.	295	2.47	23442	4.37	398107	5.60

由  $C_{A_i}$ 、 $C_{m_i}$  拟合得实验平均配位数  $\bar{n}_{exp}$  和自由配体浓度  $C_f$ ，用  $\bar{n}_{exp}$ 、 $C_f$  按(7)式非线性拟合迭代计算得稳定常数  $\beta_i$  及计算平均配位数  $\bar{n}_{calc}$ ，其迭代过程满足  $\bar{n}_{calc}$  与  $\bar{n}_{exp}$  的吻合，否则，原因之一可能是多核配合物的形成。给定的  $P$  值和不同  $C_m$  的  $C_{A_1} \cdots C_{A_4}$ 、 $C_f$ 、 $\bar{n}_{exp}$  及  $\bar{n}_{calc}$  值列于表1，计算所得钕(III)-泛酸配合物的稳定常数见表2。

为验证利用镧系离子超灵敏跃迁的振子强度数据确定镧系配合物稳定常数这一方法的可靠性，也对水溶液中钕(III)-乳酸配合物的稳定常数进行了测定，结果(见表2)与电位法测定之文献值<sup>[7]</sup>一致。和电位法测定稳定常数相比较，该方法能够直接提供溶液中镧系离子与配体配位程度的信息。

## 参 考 文 献

- [1] 于达望编，制药化学，香港金文书店，香港，1970年。
- [2] 中国医学百科全书生物化学分卷，上海科技出版社，上海，1982。
- [3] Bukietynsta, K. et al., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **43**, 1311(1981).
- [4] Carnall, W. T., et al., *J. Chem. Phys.*, **42**(11), 3797(1965).
- [5] 王则民，科学通报，**3**，24(1988)。
- [6] 武汉大学等编，分析化学，高等教育出版社，北京，P.276, P.277(1988)。

## DETERMINATION OF ABSORPTION SPECTROSCOPY ON STABILITY CONSTANTS OF Nd(III) COMPLEX WITH PANTOTHENATE

Yang Kewu Wu Jigui Wang Liufang

(Department of Chemistry, Lanzhou University, Lanzhou 730000)

Dong Fang

(Department of Chemistry, Northwestern Normal University, Lanzhou 730070)

The dissociation constants of DL-pantothenate have been determined. Stability constants of the Nd(III) pantothenate complexes in solution have been calculated from the oscillator strength of hypersensitive transition of Nd(III) ion with change of ligand concentration.

**Keywords:** hypersensitive transition    oscillator strength    stability constant