

N,N',N''-三(2,3-二羟基-5-磺酸基苯甲酰) 1,5,10-三氮杂癸烷与 U(IV), U(VI) 体系的溶液化学

朱道宏 沈浪涛

(中国原子能科学研究院, 北京, 102413)

本文研究了新型锕系元素多价螯合剂——N,N',N''-三(2,3-二羟基-5-磺酸基苯甲酰)1,5,10-三氮杂癸烷(简称为3,4-LICAMS)及其与U(IV), U(VI)体系的溶液化学行为。对配体质子解离过程、紫外可见的电子吸收光谱、溶液反应机理、配合物的组成、生成条件、配位原子的位置及配合物的稳定常数测定等方面进行了探讨。结果表明3,4-LICAMS通过它的六个酚羟基中的氧原子,在生理 pH (7.4)条件下能强烈地与U(IV), U(VI)配合,生成一系列稳定的配合物。

关键词 锕系元素, 螯合剂, 溶液化学。

一、引 言

核燃料废物中钚及其它锕系元素都是极有害的元素。这些元素一旦进入人体,由于它们的化学、生物及放射性的毒性会导致血癌、骨癌等疾病的发生。如何从人体和环境中有效地去除这些沾污物是当前国际上十分关注的研究课题。目前在临床治疗中主要采用 DTPA 为促排剂,但它的配合选择性差,不仅与 Pu(IV)等锕系元素配合,也能十分强烈地与体内重要金属离子如 Ca^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} 等配合,另外它主要去除体内流体部分的 Pu(IV),而很少排出积聚在肝、骨等紧要器官中的 Pu(IV)。为此,迫切需要合成新型特效的锕系元素多价螯合剂。美国 K. N. Raymond^[1]基于 Fe(III)与 Pu(IV)在电离势、化学性质和体内生物行为等方面的相似性,采用仿生学的方法,模拟由天然微生物合成的,用于摄取环境中 Fe(III)的低分子铁传递蛋白——Siderophores 的结构特征,合成了一些新型锕系元素多价螯合剂。N,N',N''-三(2,3-二羟基-5-磺酸基苯甲酰)1,5,10-三氮杂癸烷(3,4-LICAMS)是其中之一^[2]。它的结构式见图1。磺酸基团的存在,使螯合剂的水溶性增加、酸性增强和抗氧化性加强,这有利于与金属离子的配合。为增强螯合剂的亲脂性又合成了用各类烷基取代 3,4-LICAMS 中各 N 端的 H 的螯合剂,如 Dip-3,4-LICAMS, DB-3,4-LICAMS 和 DC-3,4-LICAMS^[3]。经药效试验^[4],3,4-LICAMS 注射入已注射有 ^{238}Pu 的老鼠中24小时后能促排出51%的 Pu。3,4-LICAMS 能与 Fe(III)强烈配合。N 端被烷基取

1991年5月16日收到,1991年8月20日收到修改稿。

代的螯合剂对 Fe(III) 的配合能力类似于 3,4-LICAMS, 但对 Ga(III) 的配合能力小于 3,4-LICAMS [5-7]。

为进一步了解 3,4-LICAMS 与 Pu(IV) 的反应机理等溶液化学性质, 本文选择 U(IV) 为 Pu(IV) 的代表, 研究了 3,4-LICAMS 及其与 U(IV) , U(VI) 体系的溶液化学行为。对配体质子解离过程、紫外、可见的电子吸收光谱、溶液反应机理、配合物的组成生成条件、配位原子的位置及配合物的稳定常数测定等方面进行了探讨。研究内容至今国内外尚未见报道。

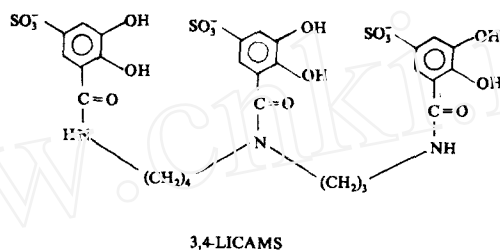


图1 3,4-LICAMS 的分子结构式

二、实验部分

1. 试剂

U(IV)标准溶液 在硝酸和肼存在下电解硝酸铀酰溶液, 制取 U(IV) 。以二苯胺磺酸钠为指示剂, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 基准试剂络合滴定法标定 U(IV) 的浓度。以氢型阳离子交换, NaOH 中和滴定法测定 U(IV) 溶液中的 H^+ 浓度。以甲基红为指示剂, 溴代丁二酰亚胺络合滴定法测定 U(IV) 中的肼。 U(IV) 溶液贮存于棕色瓶中, 避光、覆盖有惰性气体并置于 $t = 1-3^\circ\text{C}$ 的冰箱中, U(IV) 在2年半内能保持稳定。

U(VI)标准溶液 称重一定量的 U_3O_8 标样溶于重蒸硝酸, 蒸发至近干, 再溶于水, 配成 0.1 mol/l U(VI) 溶液。

3,4-LICAMS 按文献[2]方法合成。

氢氧化钾标准溶液 瑞士 Dilut-it Analytical Concentrate CO_2 free, 以沸腾的二次石英重蒸水稀释配制成约 0.1 mol/l 的 KOH 滴定剂。用邻苯二甲酸氢钾标定其浓度, 以 GRAIN-PLOT 电位滴定法测定其中碳酸根的浓度。

2. pH 电位滴定

将一定量的配体 (3,4-LICAMS)、金属离子 (U(IV) , U(VI))、硝酸、硝酸钾和水置于带有恒温水夹套的滴定池中, $t = 25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 。体系总体积为 40 ml , 离子强度为 0.1 mol/l (KNO_3)。滴定反应在氩气气氛中进行。pH 计、玻璃电极和饱和甘汞电极经醋酸和硝酸溶液校正, 使 pH 计上读数为氢离子浓度而不是活度。 2 ml Gilmount 微量取液管 (美国) 固定在滴定池中, 每次滴加 0.05 ml KOH 标准溶液于滴定池, 搅拌 30 s , 静止, 待反应平衡后读相应的 pH 值。采用非线性最小二乘法 BETA 程序 (美国, 伯克利加利福尼亚大学, 化学系), 在 CDC CYBER 170/825 计算机上处理电位滴定数据, 使滴定曲线上每点的 pH 观察值和计算值之间的平方偏差总数为最小。

值,然后求得配合物的生成常数。

3. 光度滴定

光度滴定在氩气气氛,离子强度为0.1mol/l的条件下进行,支持电解质为硝酸钾。以少量的KOH溶液调节研究体系的pH值。在各pH值处于7530紫外可见分光光度计上用1cm石英比色杯,在250—650nm范围内测定电子吸收光谱。由一系列电子吸收光谱随pH变化的规律可研究体系反应的机理及配位原子的位置。

三、结果和讨论

1. 3,4-LICAMS

由图1可知在3,4-LICAMS的结构中有两个仲酰胺和一个叔酰胺,表明它具有一定的转动自由度,在热力学上有利于与金属离子相结合。图2中a为3,4-LICAMS的电位滴定曲线。在 $m=3$, pH 9.21 (m 为与1摩尔配体(或金属离子)相当的碱量)处有突跃。这表明三个苯环上与C=O基邻位的酚羟基中 H^+ 的解离。而间位上酚羟基中的 H^+ 需在高pH条件下才解离,在本实验的电位滴定曲线上观察不到。采用非线性最小二乘法BETA程序在CDC CYBER 170/825

计算机上计算求得 $\lg K_1^H = 7.62$, $\lg K_2^H = 6.26$, $\lg K_3^H = 5.93$, $\lg K_4^{H^+} = 6.60$ 。

经苯、邻苯二酚和3,4-LICAMS的电子吸收光谱的比较可知,苯环中的六个碳的 sp^2 轨道形成六元环,2p电子以 π 键的形式相结合, σ 电子固定在各个碳上形成六元环的骨架。 π 电子易活动,产生 $\pi-\pi^*$ 跃迁后,在 $\lambda=180-184nm$ 和 $\lambda=200-204nm$ 处有强吸收带, $\lambda=230-270nm$ 处有较弱的精细结构吸收带。邻苯二酚中两个处于邻位的羟基中的氧的非键电子(n)与苯环的 π 电子的相互作用,使苯环的K,B吸收带向长波方向移动,且增加吸收强度。苯环固有的精细结构消失(见图3)。3,4-LICAMS的结构复杂,其中 HSO_3^- 和C=O基团的存在扩大了苯环中的共轭体系,使

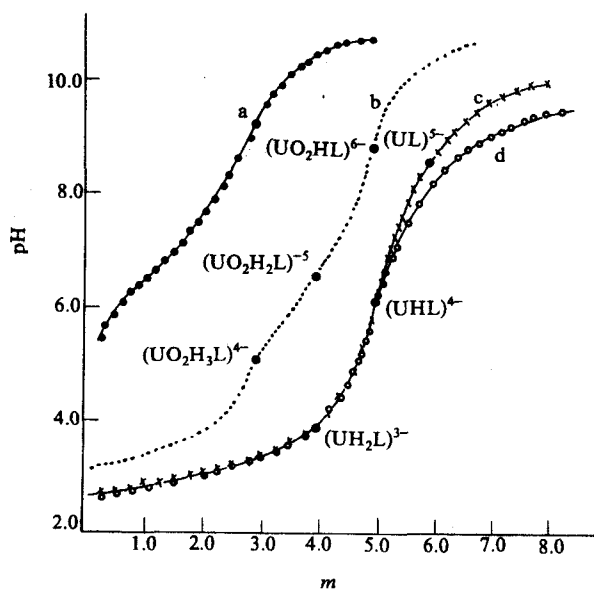


图2 pH 电位滴定曲线图

- a——3,4-LICAMS, $[L] = 7.76 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$;
 b—— $[3,4\text{-LICAMS}]/[U(VI)] = 1$, $[U(VI)] = 8 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$;
 c—— $[3,4\text{-LICAMS}]/[U(IV)] = 1$, $[U(IV)] = 5.78 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$;
 d—— $[3,4\text{-LICAMS}]/[U(IV)] = 1.3$, $[U(IV)] = 6.4 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ 。

$\pi-\pi^*$ 跃迁的能量减少, 跃迁几率加大, 导致 K, B 吸收带更向长波移动和吸收强度的增加(见图

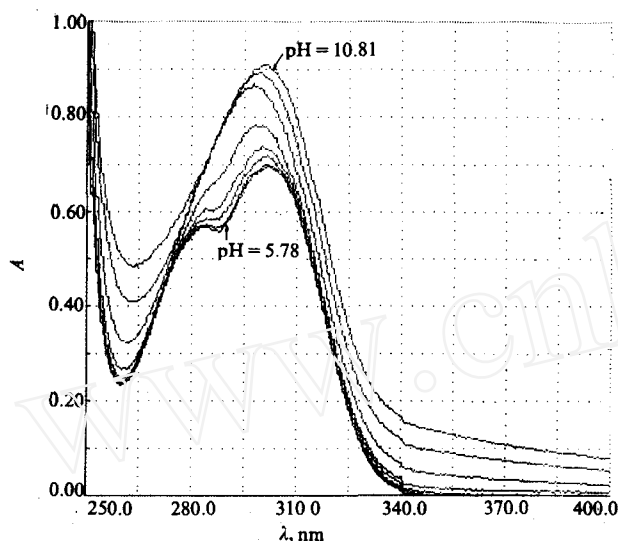


图3 邻苯二酚-pH变化的紫外电子吸收光谱图

[Cat] = 1.0×10^{-4} mol/l; pH: 5.78, 7.68, 8.18, 8.49, 8.91, 9.48, 10.00, 10.81。

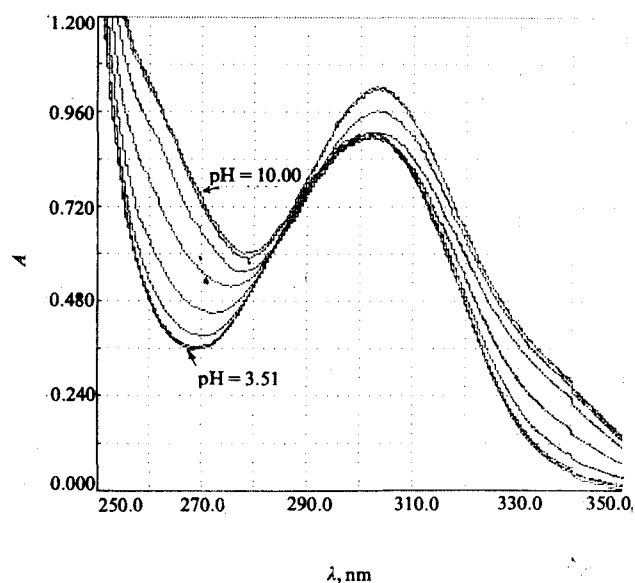


图4 3,4-LICAMS-pH变化的紫外电子吸收光谱图

[L] = 2.5×10^{-5} mol/l; pH: 3.51, 4.21, 4.70, 5.80, 6.57, 7.40, 8.35, 9.31, 10.00。

4)。由图3, 4相比较可知3, 4-LICAMS B 吸收带范围为 270—350nm, 估计其中还包含了弱的 R 吸收带。邻苯二酚的 $\epsilon_{301} = 7 \times 10^3$ $\text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, 3, 4-LICAMS 的 $\epsilon_{302} = 3.6 \times 10^4$ $\text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。3, 4-LICAMS 结构复杂, 各功能团的振动、转动、吸收的相互重叠使电子吸收光谱的宽度比邻苯二酚增大, 且在 $\lambda = 250-350\text{nm}$ 波段呈单峰, 而邻苯二酚在此波段有双峰。3, 4-LICAMS 结构中以癸烷结构上的 $\sigma-\sigma^*$ 键的存在对 $\lambda > 200\text{nm}$ 的电子吸收光谱无影响。

邻苯二酚和 3, 4-LICAMS 分别含有 2 个和 6 个酚羟基, 当溶液 pH 升高时, 使酚羟基中的 H^+ 解离而影响配体的共轭体系, 随之引起电子吸收光谱向长波方向移动。由图 3, 4 可知邻苯二酚和 3, 4-LICAMS 电子吸收光谱发生变化的 pH 起点值分别为 8.18 和 5.78。这表明 3, 4-LICAMS 对金属离子的配合能力大于邻苯二酚。由图 4 可知, 随着 pH 升高, K, B 吸收带的吸收强度增加, 其中对 K 吸收带影响更大。当 $\text{pH} > 9.3$ (相当于电位滴定曲线中 $m = 3$ 时的 pH 值) 各电子光谱吸收曲线基本重合, 表明三个苯环上与 $\text{C}=\text{O}$ 邻位的酚羟基中的 H^+ 全部解离。图 5 给出 3, 4-LICAMS-pH 变化的可见电子吸收光谱图。它表明 3, 4-LICAMS 随 pH 变化在 350—650nm 区域内, 基本上没有电子吸收光谱带。

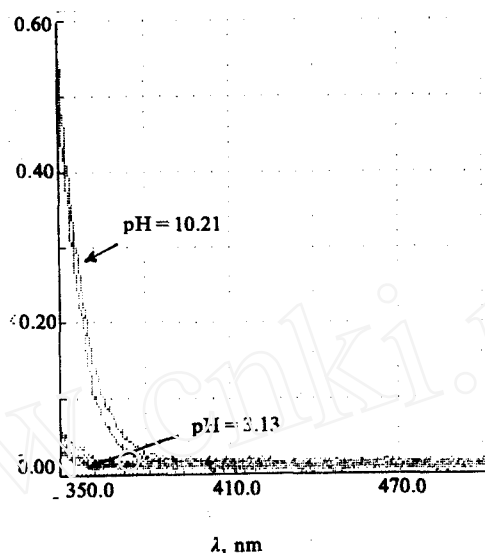


图5 3,4-LICAMS-pH变化的可见电子吸收光谱图
 $[L]=2.5 \times 10^{-5} \text{ mol}$; pH: 3.13, 3.34, 3.72, 5.02, 8.88, 10.21。

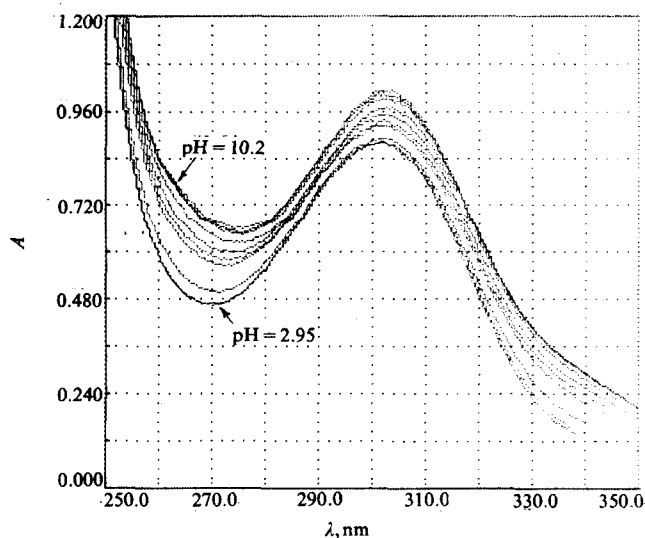


图6 $[3,4\text{-LICAMS}]/[\text{U(IV)}]=1$ 体系-pH变化的紫外吸收光谱图
 $[L]=2.5 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$; pH: 2.95, 3.26, 3.80, 4.54, 5.06, 6.06, 7.40, 8.78, 9.02, 9.24, 10.2。

2. 3,4-LICAMS-U(IV)

U(IV)是一个具有高电离势的强路易斯酸,图2中的c,d分别为 $[3,4\text{-LICAMS}]/[\text{U(IV)}]=1$ 和1.3两体系电位滴定曲线,由滴定曲线可知它们均分别位于3,4-LICAMS的电位滴定曲线之下,且即使体系处于pH10.5的条件下,溶液中的U(IV)也不产生沉淀。纯U(IV)溶液当 $\text{pH} > 2$ 时便开始水解, pH5.3左右便产生大量的胶状的 $[\text{U(OH)}_4]$ 聚合物沉淀。此现象表明了U(IV)在较低酸度条件下与3,4-LICAMS配合。当pH3.8, $m=4$ 时溶液达平衡变慢且溶液颜色加深。

pH5.9, $m=5$ 处有明显的突跃点, pH7.85, $m=6$ 处溶液达平衡变快。c,d两条曲线基本重合,于 $m=5$ 处同时有突跃,这说明不论有否多余配体的存在,体系仍有相同的反应机理。

[3,4-LICAMS]/[U(IV)]=1体系的紫外电子吸收光谱示于图6。与图4比较可知,由于强路易斯酸-U(IV)的存在,使3,4-LICAMS 电子吸收光谱的 K,B 吸收带增强,峰宽增大并改变了吸收光谱随 pH 变化的规律。图6

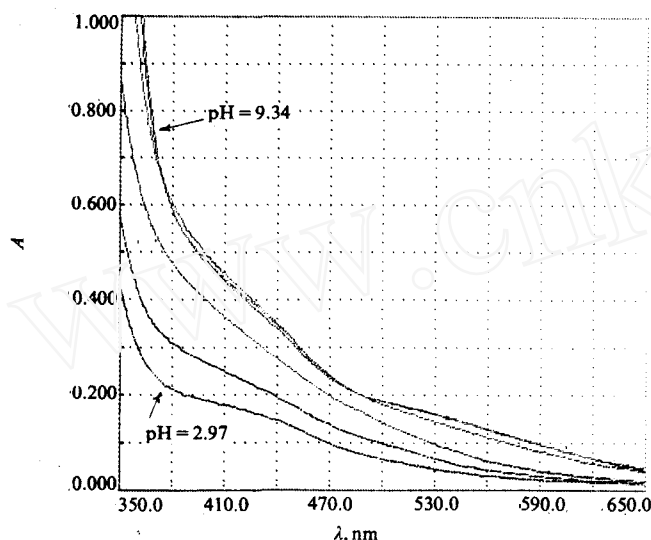


图7 [3,4-LICAMS]/[U(IV)]=1体系-pH变化的可见电子吸收光谱图
[L]= 2.5×10^{-5} mol/l; pH: 2.97, 3.29, 3.79, 5.96, 8.70, 9.34。

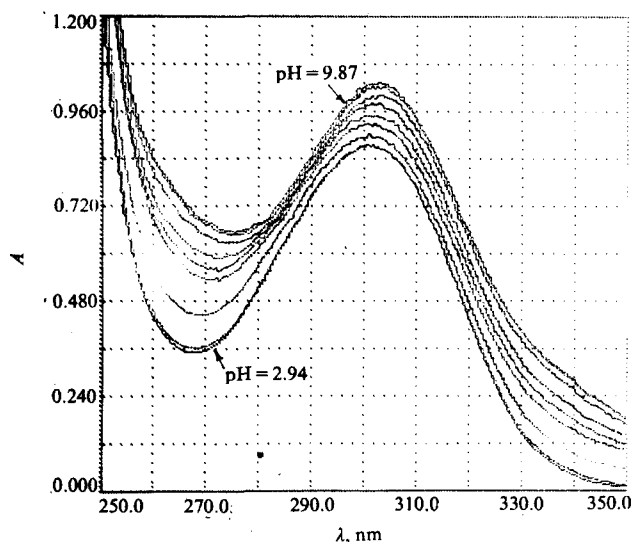


图8 [3,4-LICAMS]/[U(VI)]=1体系-pH变化的紫外电子吸收光谱图
[L]= 2.5×10^{-5} mol/l; pH: 2.94, 3.26, 3.80, 4.53, 5.02, 6.06, 7.35, 8.71, 9.05, 9.87。

表明 pH<3.8时各电子吸收光谱基本重合。pH=3.8时电子吸收光谱开始移动。比3,4-LICAMS 开始变化的 pH 值5.8低。pH3.8—8.78之间的电子吸收光谱的 K,B 吸收带逐渐向长波移动和吸收强度增加。pH8.78—10.2间各曲线又再度重合。pH 3.8, 8.8分别为接近电位滴定曲线上 $m=4, 6$ 处的相应 pH 值。 $[\text{UH}_2\text{L}]^{3-}$ 和 $[\text{UL}]^{5-}$ 在此条件下生成。在 350—650nm 波长范围内,由于 U(IV)与3,4-LICAMS 的配合,存在电子吸收光谱带,结果示于图7。纯3,4-LICAMS 体系则基本无吸收(见图5)。于 pH 5.96—9.34范围内在374nm 和 485nm 处有两个等吸光点,这表明 $[\text{UL}]^{5-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons [\text{UHL}]^{4-}$ 平衡的存在。在 $[\text{UHL}]^{4-}$ 配合物中估计其中有一个2,3-二羟基-5-磺酸苯酰是以水杨酸式的结构与 U(IV) 配合。

由电位滴定和光度滴定的实验结果表明,3,4-LICAMS 通过6个酚羟基中的强路易斯碱的氧阴离子与 U(IV) 相配合。当 pH 在3.7—8.5之间3,4-LICAMS 与 U(IV) 强烈配合,并生成以下三种配合物: $[\text{UL}]^{5-}$, $[\text{UHL}]^{4-}$ 和 $[\text{UH}_2\text{L}]^{3-}$ 。

由电位滴定值经 CDC CYBER

170/825计算机求出它们的累积生成常数分别为 $\lg \beta_{110} = 43.40$, $\lg \beta_{111} = 46.51$, $\lg \beta_{112} = 50.23$ 。

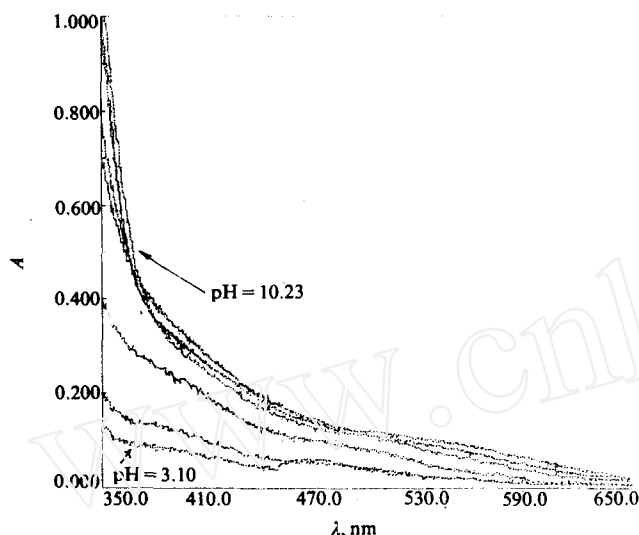


图9 $[3,4\text{-LICAMS}]/[\text{U(VI)}]=1$ 体系-pH变化的可见电子吸收光谱图
 $[\text{L}]=2.5 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$; pH: 3.10, 3.34, 3.69, 3.21, 5.84, 7.56, 8.90, 10.23。

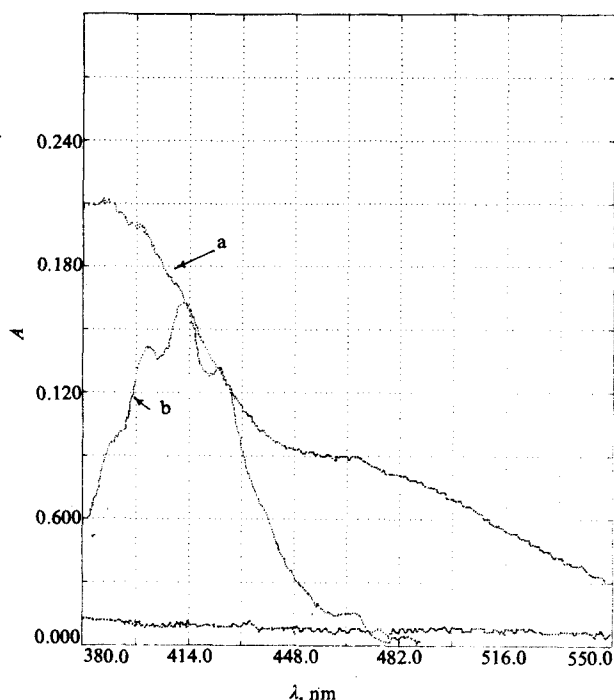


图10 3,4-LICAMS对U(VI)的f-f跃迁的影响

$[\text{U(VI)}]=0.02 \text{ mol/l}$; $[3,4\text{-LICAMS}]=0.002 \text{ mol/l}$ 。

$\rightleftharpoons [\text{UO}_2\text{H}_3\text{L}]^{4-}$ 平衡的存在,3,4-LICAMS与 UO_2^{2+} 的配合干扰了U(VI)中的f-f电子跃迁吸收峰(见图10)。3,4-LICAMS的存在掩盖了 UO_2^{2+} 在 $\lambda = 380\text{--}482 \text{ nm}$ 范围内的三个吸收峰。根据

3. 3,4-LICAMS-U(VI)

3,4-LICAMS也能强烈地与U(VI)配合,但配合能力低于U(IV)。图2中b为 $[3,4\text{-LICAMS}]/[\text{U(VI)}]=1$ 的电位滴定曲线。它介于3,4-LICAMS和3,4-LICAMS-U(IV)体系之间。当pH 5.01, $m=3$ 时,溶液平衡开始变慢,且有一个不明显的突跃。pH 6.46, $m=4$ 时平衡开始变快。pH 8.70, $m=5$ 处有明显的突跃,比3,4-LICAMS-U(IV)体系的 $m=5$ 时的相应pH值5.9高。在 $m=3\text{--}5$ 之间曲线很陡,表明在此范围内存在多种配合物而相互重叠。

U(VI)的存在对3,4-LICAMS的电子光谱的影响小于U(IV)(峰宽、K吸收带和吸收强度的增加等)。pH 4.53时电子吸收光谱开始有移动(见图8),此值介于3,4-LICAMS和3,4-LICAMS-U(VI)体系之间。pH 4.53—8.71之间各电子光谱曲线随pH的升高向长波方向移动和吸收强度的增加,峰位由302nm移至303.5nm。pH 8.71—9.87之间各曲线又几乎重合。在350—650nm范围内,当pH 5.21—6.46之间变化时,各电子吸收光谱在 $\lambda = 494 \text{ nm}$ 处有一等吸光点(见图9)。此pH变化范围相当于电位滴定曲线(b)中 $m=3\text{--}4$ 的区间。这表明 $[\text{UO}_2\text{H}_2\text{L}]^{5-} + \text{H}^+$

上述实验现象及机理模拟假设, 计算机程序运算得出: 在 pH 为 3.7—10.2 之间存在以下几种配合物: $[\text{UO}_2\text{L}]^{7-}$, $[\text{UO}_2\text{HL}]^{6-}$, $[\text{UO}_2\text{H}_2\text{L}]^{5-}$, $[\text{UO}_2\text{H}_3\text{L}]^{4-}$ 和 $[\text{UO}_2\text{H}_4\text{L}]^{3-}$, 它们的累积生成常数分别为 $\lg\beta_{110} = 39.74$, $\lg\beta_{111} = 42.98$, $\lg\beta_{112} = 46.26$, $\lg\beta_{113} = 49.62$ 和 $\lg\beta_{114} = 53.25$ 。

四、结 论

3,4-LICAMS 含有 SO_3H^- , OH^- 和 $\text{C}=\text{O}$ 等基本功能团, 它们的存在扩大了分子的共轭体系, 使 π 电子活跃, $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁能量降低和跃迁几率增加。为此 3,4-LICAMS 的电子吸收光谱向长波方向移动、吸收强度增加、峰变宽、消失了苯环的精细结构和邻苯二酚的双峰。在 250—350nm 波长范围内为一单峰。

由 pH 电位滴定和光度滴定实验表明, 3,4-LICAMS 能强烈地配合 U(IV) 和 U(VI)。配位原子为 3,4-LICAMS 中 6 个酚羟基的强碱性氧阴离子。当 3,4-LICAMS 和 U(IV) 的浓度比为 1, 1.3 时, pH 范围在 3.8—8.5 之间, 存在以下三种配合物 $[\text{UL}]^{5-}$, $[\text{UHL}]^{4-}$ 和 $[\text{UH}_2\text{L}]^{3-}$ 。当 3,4-LICAMS 和 U(VI) 的浓度比为 1, pH 范围为 3.7—10.2 时, 存在 $[\text{UO}_2\text{L}]^{7-}$, $[\text{UO}_2\text{HL}]^{6-}$, $[\text{UO}_2\text{H}_2\text{L}]^{5-}$, $[\text{UO}_2\text{H}_3\text{L}]^{4-}$ 和 $[\text{UO}_2\text{H}_4\text{L}]^{3-}$ 等配合物。上述各配合物都具有大的生成常数, 但 3,4-LICAMS 对 U(IV) 的配合能力更大于对 U(VI)。

于恩江同志在电解制备四价铀中给予帮助, 在此表示感谢。

参 考 文 献

- [1] Raymond, K. N., Harris, W. R., *ACS. Symp. Ser.*, (140), 313 (1980).
- [2] Harris, W. R. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 2667 (1981).
- [3] Weitz, F. L., Raymond, K. N., *J. Org. Chem.*, **46**, 5234 (1981).
- [4] Durbin, P. W. et al., *Radiation Research*, **99**, 85 (1984).
- [5] Harris, W. R., Raymond, K. N., *J. Am. Chem. Soc.*, **103** (10), 2669 (1981).
- [6] Pecoraro, V. L. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **105** (14), 4623 (1983).
- [7] Kappel, M. J. et al., *Inorganic Chemistry*, **24** (15), 2447 (1985).

SOLUTION CHEMISTRY OF N,N',N''-TRIS (2,3-DIHYDROXY-5-SULFOBENZOYL)- 1,5,10-TRIAZADECANE WITH U(IV) AND U(VI)

ZHU DAOHONG SHEN LANGTAO

(China Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275, Beijing, 102413)

ABSTRACT

This paper reports the solution chemistry behavior of N,N',N''-tris (2,3-dihydroxy-5-sulfobenzoyl)-1,5,10-triazadecane (3,4-LICAMS) with U(IV) and U(VI) using potentiometric titration and

spectrophotometric titration methods.

The titration curve of the free tricatechol ligand, 3,4-LICAMS shows an inflection at $m = 3$ (m is moles base added per mole ligand or metal ion) and $\text{pH} = 9.2$. This represents the dissociation of the three phenolic hydrogens ortho to the carbonyl. The ligand protonation constants are calculated by non-linear least square BETA programme, CDC CYBER 170/825 computer. The electron absorption spectra of benzen, catechol and 3,4-LICAMS are compared.

At high pH the six phenolic oxygens derived from catecholate group in 3,4-LICAMS form a high-spin octahedral complex around U(IV) or U(VI) . The titration curve of one to one 3,4-LICAMS to U(IV) shows slow solution equilibrium at $m = 4$, $\text{pH} = 3.8$ and a break at $m = 5$, $\text{pH} = 5.9$. This curve is lower than the curve of free ligand (3,4-LICAMS). The precipitation of $(\text{U}(\text{OH})_4)_x$ is not produced even at $\text{pH} = 10.5$. It indicates that 3,4-LICAMS can strongly combine with U(IV) . The electron absorption spectra of the system of one to one 3,4-LICAMS to U(IV) are shifted to long wave side with the increase of pH. All of the spectra coincide in $\Delta\lambda = 250\text{--}350\text{ nm}$ at $\text{pH} = 3.8$, then separate from each other at $\text{pH} = 3.8$ (at $\text{pH} = 5.8$ for free ligand, 3,4-LICAMS) and finally coincide again at $\text{pH} = 8.78\text{--}10.2$. There are two isosbestic points at 374 and 485nm, $\text{pH} = 5.96\text{--}9.31$, corresponding to the equilibrium, $(\text{UL})^{5-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons (\text{UHL})^{4-}$. The formation constants of $(\text{UL})^{5-}$, $(\text{UHL})^{4-}$, $(\text{UH}_2\text{L})^{3-}$ are calculated to be $\lg\beta_{110} = 43.40$, $\lg\beta_{111} = 46.51$ and $\lg\beta_{112} = 50.23$.

3,4-LICAMS can strongly coordinate with U(VI) too, but the stability of complexes are less than that of U(IV) . The titration curve of ratio 1:1 of 3,4-LICAMS to U(VI) shows a slight break at $m = 3$ $\text{pH} = 5.01$ and a big break at $m = 5$, $\text{pH} = 8.70$. The spectra are separated from each other at $\text{pH} = 4.53$ in $\Delta\lambda = 250\text{--}350\text{ nm}$. There is a isosbestic point at 494nm, $\text{pH} = 5.21\text{--}6.46$, corresponding to the equilibrium $(\text{UO}_2\text{H}_2\text{L})^{5-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons (\text{UO}_2\text{H}_3\text{L})^{4-}$. The spectra of f-f electron transition of UO_2^{2+} at 380—482nm is strongly influenced by reaction conditions. The formation constants of $(\text{UO}_2\text{L})^{7-}$, $(\text{UO}_2\text{HL})^{6-}$, $(\text{UO}_2\text{H}_2\text{L})^{5-}$, $(\text{UO}_2\text{H}_3\text{L})^{4-}$ and $(\text{UO}_2\text{H}_4\text{L})^{3-}$ are as follows: $\lg\beta_{110} = 39.74$, $\lg\beta_{111} = 42.98$, $\lg\beta_{112} = 42.26$, $\lg\beta_{113} = 49.62$ and $\lg\beta_{114} = 53.25$.

Key words Actinide, Complex, Solution chemistry.