

f区元素-羟基吡啶酮体系的配合物研究*

I. 钍(IV)-羟基吡啶酮体系的溶液平衡研究

朱道宏

(中国原子能科学研究院, 北京)

本文采用电位滴定法和紫外光谱等摩尔浓度连续变换法研究了钍(IV)-羟基吡啶酮: 1-羟基-2-吡啶酮(1, 2-HOPO)和3-羟基-2-吡啶酮(3, 2-HOPO)体系的溶液平衡规律。研究结果表明, 钍(IV)与羟基吡啶酮强烈络合, 并在不同的羟基吡啶酮与钍(IV)浓度比例和pH值范围内, 生成不同的配合物, 即pH=3.4, $\text{Th}(1, 2\text{-OPO})_3^{3+}$; pH=4.0, $\text{Th}(1, 2\text{-OPO})_2^{2+}$; pH=4.7, $\text{Th}(1, 2\text{-OPO})^+$; pH=5.8, $\text{Th}(1, 2\text{-OPO})_4$ 。3, 2-HOPO与钍(IV)也存在类似的平衡状态, 只是在略高的pH条件下生成上述各类的配合物。

用非线性最小二乘法BETA程序在CDC, CYBER170/825计算机上处理电位滴定数据, 得到各配合物的生成常数和两种体系的pM值。

关键词 钍, 羟基吡啶酮, 配合物, 溶液平衡。

一、引言

随着核能事业的发展, 各类反应堆的核燃料放射性废物处理已成为各国关注的问题。因此设计和合成新的、高效的锕系元素多价螯合剂, 以便有效地从核燃料废液中分离提取各类锕系元素, 以及从环境和人体中清除沾污的锕系元素, 是当前十分重要的研究课题。

近十年来, K.N.Raymond基于Fe(III)和Pu(IV)的化学, 生物化学行为的相似性^[1-3], 选择由细菌和微生物自然分泌的铁传递物, Siderophores (结构式如图1所示), 作为设计新的锕系元素多价螯合剂的模型基础。迄今已合成出一些新的螯合剂^[4], 如3, 4, 3-LICAMS, 3, 4, 3-LICAMC和3, 3, 3, 3-CYCAM等。J.B.Raymond^[6]在此基础上也合成出一种类似于3, 4, 3-LICAMS的“H-shaped”新螯合剂。这些螯合剂的共同特点是, 它们均以邻苯二酚(catechol)和氧肟酸(hydromatic acid)为其基本功能团。

1981年K.N.Raymond提出, 由于羟基吡啶酮(HOPO)兼有邻苯二酚和氧肟酸的结构特征(图2)。估计以羟基吡啶酮为多价锕系元素螯合剂的基本功能团将有利于锕系元素的分离提取。此后Raymond小组开始致力于此类螯合剂的合成并着手研究羟基吡啶酮的金属配合物。1983年Rob.Scarrow^[6]探讨了Fe(III)和羟基吡啶酮体系的溶液化学。1984年朱道

* 国家自然科学基金资助项目

1987年5月12日收到。

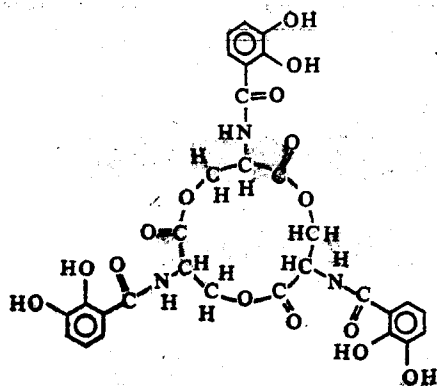


图1 Siderophores分子结构图

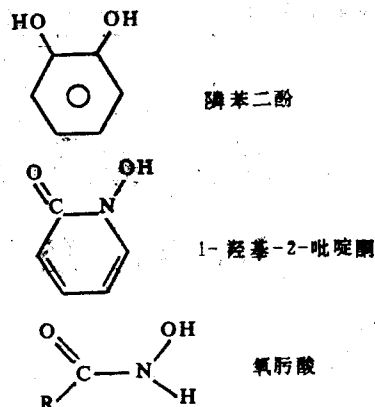


图2 邻苯二酚, 1-羟基-2-吡啶酮和氧肟酸的分子结构图

宏^[7]研究了三价铜系元素-羟基吡啶酮体系的溶液平衡规律。

本文选择钍(IV)作为四价铜系元素的代表,采用电位滴定法和紫外光谱等摩尔浓度连续变换法,研究了钍(IV)-羟基吡啶酮体系的溶液平衡状态。

二、实 验

1. 试 剂

1-羟基-2-吡啶酮 (1,2-HOPO), 美国伯克利加利福尼亚大学Raymond小组合成。元素分析结果: C%, 53.65(54.06); N%, 12.15(12.61); H%, 4.65(4.54)。3-羟基-2-吡啶酮 (3,2-HOPO), 美国Aldrich化学公司, 于丙酮中重结晶, $t=140^{\circ}\text{C}$ 升华纯化。元素分析结果: C%, 54.09(54.06); N%, 12.46(12.61); H%, 4.65(4.54)。钍(IV)标准溶液, $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}(\text{AR})$, 用EDTA络合滴定法标定^[8]; 氢氧化钾标准溶液, 瑞士, Dilut-it Analytical Concentrate CO_2 free; 硝酸钾, AR, 8-羟基喹啉-氯仿溶剂萃取, 水中重结晶; 溴化钾, 铈剂用溴化钾结晶, 日本; 碘化铈, 晶体; 醋酸纤维素微孔滤膜 ($0.2\mu\text{m}$)。

2. 电位滴定

电位滴定在 $t=25 \pm 0.1^{\circ}\text{C}$, 氩气气氛, 体系离子强度为 0.1mol/l 的条件下进行。支持电解质为硝酸钾。用邻苯二甲酸氢钾标定氢氧化钾的浓度(精密度 $<0.3\%$)。用GRAIN-PLOT电位滴定方法测定氢氧化钾标准溶液中的碳酸根百分含量(允许含量 $<1\%$)。用电位滴定法求得氢离子浓度和活度的数学关系式 ($\text{pH}_{\text{cal}} = \text{pH}_{\text{obs}} + b$)。采用2毫升Gilmount微量取液管为滴定管, 体积经重蒸水称重校正。电位滴定数据采用非线性最小二乘法BETA程序, 在CDC, CYBER170/825计算机上算得配合物生成常数。

3. 等摩尔浓度连续变换法

配制一系列1,2-HOPO和Th(IV)的浓度比例不同, 而两者总浓度保持一定的溶液。在UV-210A型数字式双光束分光光度计上测定各溶液的消光值, 按照(1)式计算, 作 $\Delta \sim x$

图,求得配合物的组成比例数 n 。

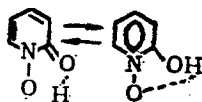
$$A = A - l[\epsilon_1 M(1-x) + \epsilon_2 M(x)] \quad (1)$$

式中 A 为所测消光值, l 为吸收池的厚度, ϵ_1, ϵ_2 分别为配位体和金属离子的摩尔消光系数, M 为配位体和自由金属离子浓度的总和, x 为自由金属离子在溶液中所占的份数。

三、结果和讨论

1、1-羟基-2-吡啶酮和3-羟基-2-吡啶酮的解离

由图2可知,1,2-HOPO是一个将氧肟酸下半部环封闭的螯合剂。它是一个一元酸,且存在互变异构体,但根据对吡啶酮和2-羟基吡啶



的X射线研究^[9]表明,主要是以吡啶酮形式存在。其解离式为 $\text{HOPO} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OPO}^-$ 。HOPO以 OPO^- 形式与金属离子配合。3,2-HOPO的结构式为



图3给出了1,2-HOPO和3,2-HOPO的电位滴定曲线。其 pK_a 值列于表1。从图及表中可看出,1,2-HOPO比3,2-HOPO有较强的酸性。这是由于1,2-HOPO中的 OH^- 直接与氮原子连接,受诱导效应影响较强,氢离子易解离,而3,2-HOPO中的 OH^- 处于氮原子的间位,受诱导效应影响小,而主要受体系的共轭效应影响,因此氢离子较难解离。

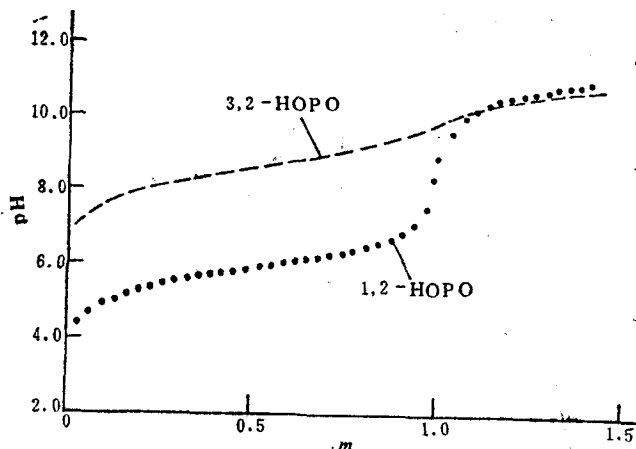


图3 1,2-HOPO和3,2-HOPO的电位滴定曲线

表1 羟基吡啶酮的解离常数

配合体	pK_a	离子强度, mol/l	温度, $^{\circ}\text{C}$	参考文献
1,2-HOPO	5.90	0.1	25	本工作
	5.94	0.1	25	7
	5.78	0.1	25	6
3,2-HOPO	8.65	0.1	25	本工作
	8.65	0.1	25	6
	8.99	0.1	25	7

2、钍(IV)-羟基吡啶酮体系的溶液平衡状态

实验结果表明,1,2-HOPO和3,2-HOPO均能强烈地与钍(IV)配合并形成一系列较为复杂的溶液平衡状态。由不同体系的pH电位滴定和紫外分光光度测定的实验结果,可得到如下的平衡机理。

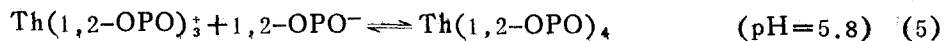
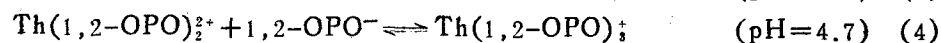
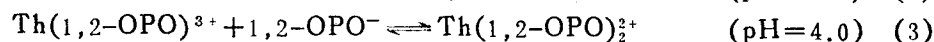
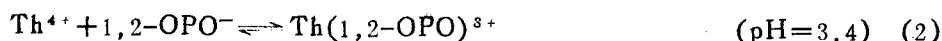


图4给出了Th(IV)-1,2-HOPO体系电位滴定曲线,由图4-1看出,当1,2-HOPO与Th(IV)的浓度比为1时,在 $\text{pH}=3.4$, $m=1.06$ 处略有突跃(m 为与1摩尔金属离子相当的碱量)。在 $\text{pH}=7.5$, $m=4.2$ 处有较明显的突跃。 $\text{pH}=8.7$ 时溶液混浊,溶液达平衡时间长, $\text{pH}=9.4$ 时,有白色沉淀产生,图5为此体系的 $\partial\text{pH}/\partial V$ 与 m 关系图。

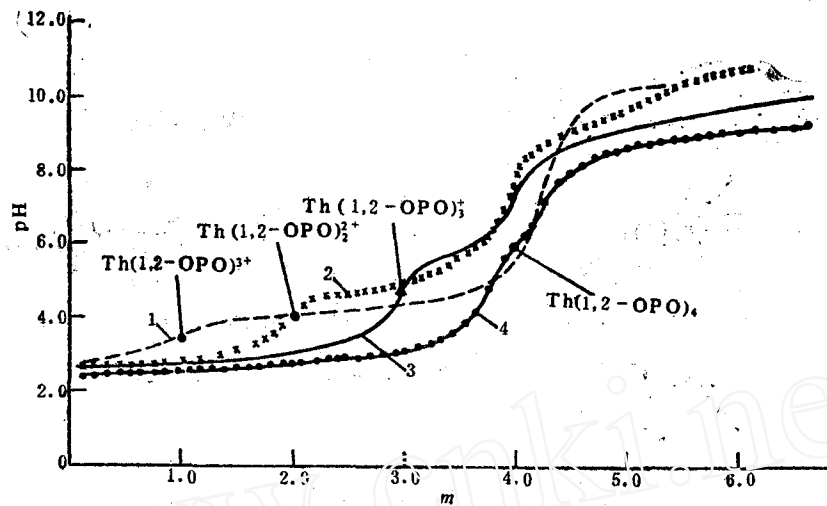


图4 Th(IV)-1,2-HOPO体系电位滴定曲线

- 1— $[1,2\text{-HOPO}]/[\text{Th}]=1$, $[\text{Th}]=1.701\times 10^{-3}\text{mol/l}$,
 2— $[1,2\text{-HOPO}]/[\text{Th}]=2$, $[\text{Th}]=1.567\times 10^{-3}\text{mol/l}$,
 3— $[1,2\text{-HOPO}]/[\text{Th}]=3$, $[\text{Th}]=1.209\times 10^{-3}\text{mol/l}$,
 4— $[1,2\text{-HOPO}]/[\text{Th}]=4$, $[\text{Th}]=1.142\times 10^{-3}\text{mol/l}$.

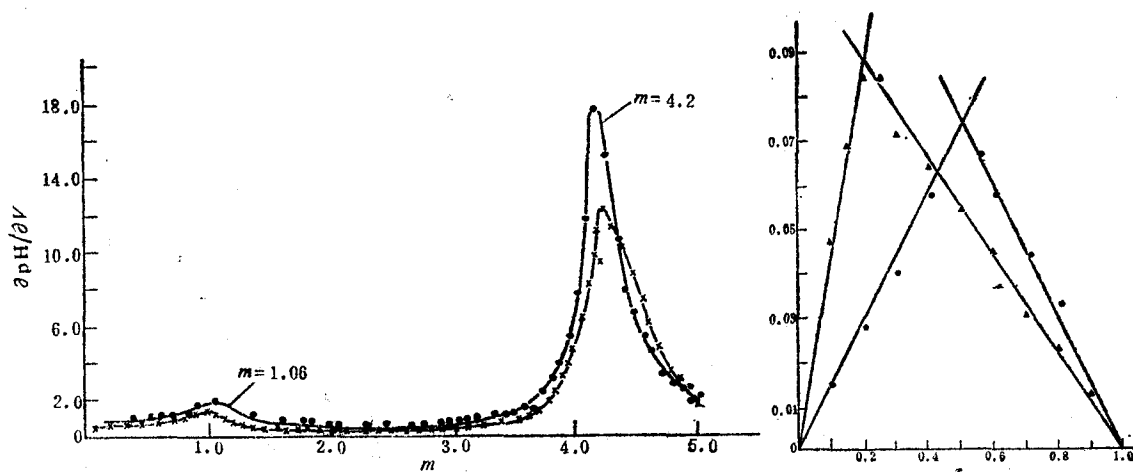


图5 $[\text{HOPO}]/[\text{Th(IV)}]=1$ 时的 $\partial\text{pH}/\partial V$ 与 m 关系曲线

●—Th(IV)-1,2-HOPO; x—Th(IV)-3,2-HOPO.

图6 等摩尔浓度连续变换法 $\Delta\sim x$ 关系图

▲— $[\text{Th}]+[1,2\text{-HOPO}]=1.6\times 10^{-2}\text{mol/l}$,
 $\text{pH}=3.4$; ●— $[\text{Th}]+[1,2\text{-HOPO}]=3.2\times 10^{-2}\text{mol/l}$, $\text{pH}=8.9$.

图5表明在 $m=1$ 和 $m=4$ 附近存在两个峰。测定了溶液的紫外光谱并用等摩尔浓度连续变换法求得在 $\text{pH}=3.4$ 时,于 $x=0.49$ 处有最大消光值,即配位体与金属离子的络合比为1(图6),上

述实验均证实了 $\text{Th}(1,2\text{-OPO})_3^{3+}$ 配合离子的存在,以及在高pH条件下出现 $\text{Th}(1,2\text{-OPO})_3^{3+} + 3\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Th}(1,2\text{-OPO})(\text{OH})_3$ 的平衡反应。沉淀的组成和部份性质将被研究。

图4-2表明,当1,2-HOPO与Th(IV)的浓度比为2时,在 $\text{pH}=4.0, m=1.9$ 处略有突变, $\text{pH}=7.6, m=3.8$ 附近也有明显的变化。图7给出了 $[\text{HOPO}]/[\text{Th(IV)}]=2$ 时的 $\partial\text{pH}/\partial V$ 与 m 的关系曲线。图7中,在 $m=2$ 和 $m=4$ 附近有明显的峰。此结果证实平衡反应(3)的存在,并表明在 $\text{pH}>8$ 时,可能生成一个新的配合物。其平衡反应为 $\text{Th}(1,2\text{-OPO})_2^{2+} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Th}(1,2\text{-OPO})_2(\text{OH})_2$ 。

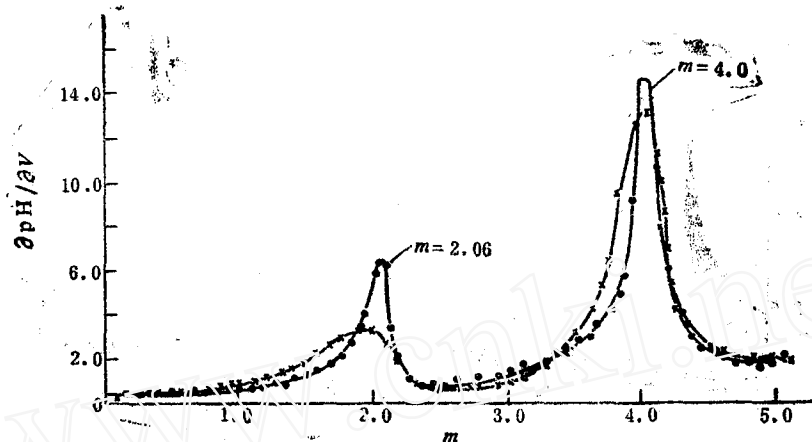


图7 $[\text{HOPO}]/[\text{Th(IV)}]=2$ 时的 $\partial\text{pH}/\partial V$ 与 m 关系曲线

●——Th(IV)-1,2-HOPO; ×——Th(IV)-3,2-HOPO.

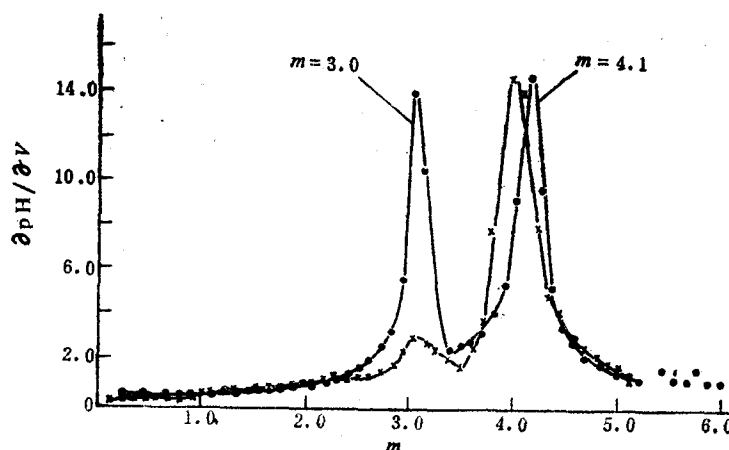
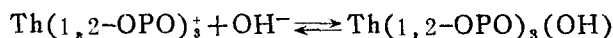


图8 $[\text{HOPO}]/[\text{Th(IV)}]=3$ 时的 $\partial\text{pH}/\partial V$ 与 m 关系曲线

●——Th-1,2-HOPO; ×——Th-3,2-HOPO.

图4-3和图8分别给出了 $[1,2\text{-HOPO}]/[\text{Th(IV)}]=3$ 体系的溶液平衡情况。在电位滴定曲线上,在 $\text{pH}=4.7, m=3.0$ 和 $\text{pH}=7.7, m=3.9$ 处分别有突跃,且在 $\partial\text{pH}/\partial V \sim m$ 图中在 $m=3$ 和 $m=4$ 附近有峰。这同样证实了平衡反应(3)的存在。同时在 $\text{pH}>8$,可能存在有如下平衡反应。



1,2-HOPO与Th(IV)的浓度比为4的体系电位滴定曲线及 $\partial\text{pH}/\partial V$ 与 m 的关系曲线如图

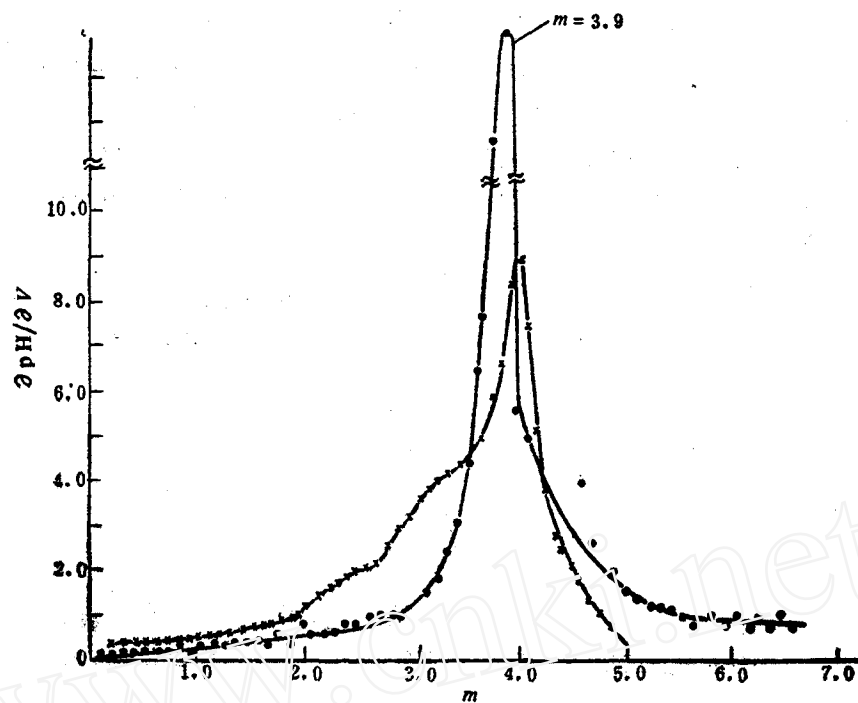


图9 $[\text{HOPO}]/[\text{Th(IV)}]=4$ 时 dpH/dV 与 m 关系曲线

● — Th(IV)-1,2-HOPO , × — Th(IV)-3,2-HOPO .

4-4, 图9所示。在 $\text{pH}=5.8$, $m=3.9$ 处有较明显的突跃。图9也显示出在 $m=4$ 附近有最大的 dpH/dV 值。图6的 $\Delta \sim x$ 图给出了在 $\text{pH}=8.9$ 时 $x=0.2$ 处有最大消光值, 这说明配合体和金属离子的结合比为4。此结果证实了 Th(1,2-OPO)_4 配合物的存在。

Riley^[10] 也合成出无色的 $[\text{Th(1,2-OPO)}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的晶体, 并进行了X射线晶体结构分析, 证实了该固体配合物的存在。

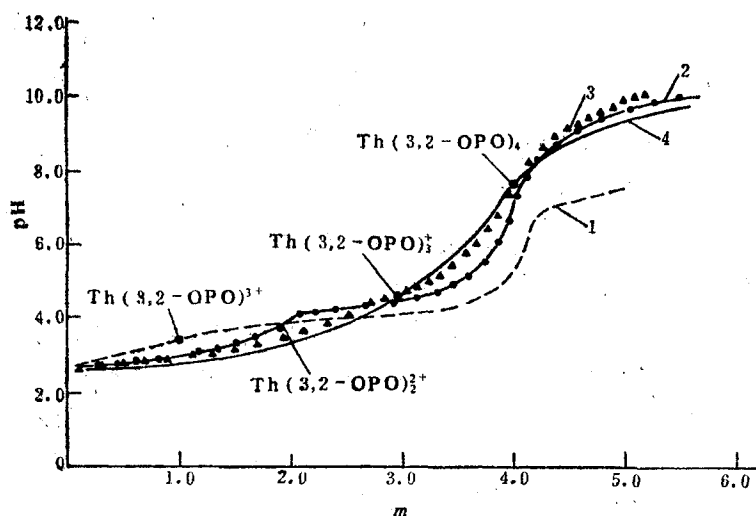


图10 Th(IV)-3,2-HOPO 体系的电位滴定曲线

- 1 — $[\text{3,2-HOPO}]/[\text{Th}]=1$,
 $[\text{Th}]=1.828 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$;
- 2 — $[\text{3,2-HOPO}]/[\text{Th}]=2$,
 $[\text{Th}]=1.294 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$;
- 3 — $[\text{3,2-HOPO}]/[\text{Th}]=3$,
 $[\text{Th}]=1.171 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$;
- 4 — $[\text{3,2-HOPO}]/[\text{Th}]=4$,
 $[\text{Th}]=1.569 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$.

图10显示了四种不同体系的3,2-HOPO与 Th(IV) 的电位滴定曲线。由于3,2-HOPO

的酸性弱于1,2-HOPO, 因此各条电位滴定曲线中的突跃没有1,2-HOPO体系明显, 但是两体系的平衡机理是相同的, 仅生成各配合物的pH值略高于1,2-HOPO-Th(IV) 体系。

3. 钍(IV)-羟基吡啶酮配合物的稳定性

电位滴定数据采用非线性最小二乘法计算程序BETA进行了处理。在上述平衡机理分析的基础上, 假设化学模型后可得理论计算值及其与实验数据间的最小残差平方和。由此所得Th(IV)-1,2-HOPO和Th(IV)-3,2-HOPO两体系的各配合物的生成常数列于表2。

表2 金属-羟基吡啶酮配合物的生成常数*

金属离子	1,2-HOPO				3,2-HOPO				离子电荷/离子半径 e/Å	参考文献
	lgβ ₁₁₀	lgβ ₁₂₀	lgβ ₁₃₀	lgβ ₁₄₀	lgβ ₁₁₀	lgβ ₁₂₀	lgβ ₁₃₀	lgβ ₁₄₀		
Th ⁴⁺	9.31	17.24	23.45	29.01	10.42	19.28	26.66	32.45	4.07	本工作
Fe ³⁺	10.4	19.44	27.0		11.7	21.46	29.46		4.60	[6]
Eu ³⁺	6.42				6.52				3.09	[7]
Gd ³⁺	6.52				6.66				3.19	[7]

*β_{pyr} = [M₂L₂H₂]/[M]²[L]²[H]²; OH⁻基γ为负值。

由表2数据可知: 对同一配位体而言, 各金属离子配合物生成常数的变化趋势相同于离子电荷与半径比值的变化顺序, 即Fe³⁺>Th⁴⁺>Gd³⁺>Eu³⁺。为了更确切地比较各种配位体对金属离子的配合能力还计算了pM值。pM定义为当配位体浓度为10μmol/l, 金属离子浓度为1μmol/l, 在pH=7.4 (生理pH) 时, 在体系中存在的自由金属离子的浓度的负对数值。在本体系中,

$$pM = -\log \left[\frac{[M]_T}{1 + \beta_{140}[L]^4 + \beta_{10-1}[OH] + \beta_{10-2}[OH]^2} \right]$$

表3列出了一些金属离子与羟基吡啶酮配合物的pM值。

表3 金属羟基吡啶酮配合物的pM

金属离子	pM		离子电荷/离子半径, e/Å	参考文献
	1,2-HOPO	3,2-HOPO		
Th ⁴⁺	14.12	12.58	4.07	本工作
Fe ³⁺	17.5	15.8	4.60	[6]
Eu ³⁺	7.38	6.39	3.09	[7]
Gd ³⁺	7.46	6.52	3.19	[7]

由表3可知, 对同一种金属离子尽管与3,2-HOPO配合物的生成常数大于与1,2-HOPO的配合物的生成常数, 但前一体系的pM值都小于1,2-HOPO的pM。说明1,2-HOPO的酸性大于3,2-HOPO, 因此对金属离子的配合能力较强。各金属离子pM值的变化顺序与离子电荷与半径比值的变化趋势一致。

本工作为设计合成新的铜系元素多价整合剂提供有用的实验依据。

参 考 文 献

- [1] Durbin, P.W., *Health Physics*, 29, 495-510 (1975) .
- [2] Taylor, D.M., *Health Physics*, 22, 575-81 (1972) .
- [3] Popplewell, D.S., Dignosis and Treatment of Incorporated Radionuclides, International Atomic Energy Agency, Vienna, 1976, p.25-34.
- [4] Raymond, K.N., Harris, W.R., A.C.S.Symp.Ser.No.140, 1980, 313.
- [5] Raymond, J.B., *Radiochimica Acta* 35, 47(1984) .
- [6] Scarrow, Rob, Raymond K.N., Progress Report, LBL, 1983.
- [7] 朱道宏; Raymond, K.N., Progress Report, LBL, 1984.
- [8] Welcher, T.J., The Analytical Uses of EDTA, Van Nostrand, Princeton, New Jersey, 1958.
- [9] Almlöf, J., *Acta Cryst.*, B27, 1201 (1971) .
- [10] Riley, P.E., Raymond, K.N., Progress Report, LBL, 1982.

STUDY OF COMPLEXES OF f-BLOCK ELEMENTS- HYDROXYPYRIDINONE SYSTEMS*

I. EQUILIBRIUM STUDY OF Th(IV) -HYDROXYPYRIDINONE SYSTEMS

ZHU DAOHONG

(Institute of Atomic Energy, P.O.Box 257, Beijing)

ABSTRACT

The solution chemistry of Th(IV) with several hydroxypyridinones, 1-hydroxy-2 (1H) -pyridinone (1,2-HOPO) and 3-hydroxy-2 (1H) -pyridinone (3,2-HOPO) has been studied using potentiometric and spectrophotometric methods. The potentiometric measurements are described for the solution containing different ratios of hydroxypyridinones to Th(IV) in 0.10mol/l KNO₃ solution at 25°C. Several complexes of Th(IV) and hydroxypyridinones are formed in the solutions at different systems and pH values. The complexes of Th(1,2-OPO)³⁺, Th(1,2-OPO)₂²⁺, Th(1,2-OPO)₃⁺ and Th(1,2-OPO)₄ are formed at pH 3.4, 4.0, 4.7 and 5.8, respectively. It is found that similar complexes are also formed for the system of 3, 2-HOPO and Th(IV), but the buffer region of metal complexation for 1,2-HOPO is lower in pH.

(下转150页, Continued on p.150)

*Supported by the National Natural Science Foundation of China

THE DETERMINATION OF HYDROGEN, DEUTERIUM, TRITIUM, HELIUM, OXYGEN, NITROGEN AND CARBON MONOXIDE IN THE GAS MIXTURE BY GC-GCMS

DENG ZHONGGUO LIN ZHIHAO LAI YUNXIANG

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

JING KANGCAI WU RUNXIAN

(P.O.Box 345, Chengdu, Sichuan)

ABSTRACT

The use of the combination of gas chromatography (GC) and gas chromatography-mass spectrometry (GCMS) for the determination of hydrogen, deuterium, tritium, helium, oxygen, nitrogen and carbon monoxide in gas mixtures is described. The precision and accuracy is 1.5—2.0% for a 10ml sample of the gas-mixture. The ratios of the atomic ions to molecular ions in the HD, HT and DT molecule can be obtained by GCMS. It is found that, the ratios of H^+/HD^+ and D^+/HD^+ , H^+/HT^+ and T^+/HT^+ , D^+/DT^+ and T^+/DT^+ are unequal, and that the separation characteristic of HT and D_2 is poor when CO is present in the gas mixture.

Key words Gas chromatography-mass spectrometry, Atomic ion to molecular ion ratio.

(上接136页, Continued from p.139)

The formation constants of the complexes are calculated using a non-linear least square program to refine potentiometric titration data by CDC CYBER 170/825 computer. It is found that the formation constants are as follows: $\log \beta_{110}=9.3(1)$, $\log \beta_{120}=17.2(4)$, $\log \beta_{130}=23.4(5)$ and $\log \beta_{140}=29.0(1)$ for Th(IV)-1,2-HOPO system and $\log \beta_{110}=10.4(2)$, $\log \beta_{120}=19.2(2)$, $\log \beta_{130}=26.6(6)$ and $\log \beta_{140}=32.4(5)$ for Th(IV)-3,2-HOPO system. The pM values of 1,2-HOPO and 3,2-HOPO for Th(IV) are 14.1(2) and 12.5(8) at pH 7.4, $[M]_T=1\mu\text{mol/l}$ and $[L]_T=10\mu\text{mol/l}$ respectively.

These results are to be used in the design and refinement of actinide-specific macro-chelate sequestering agents.

Key words f-Block elements, Th, Hydroxypyridinone, Formation constants, sequestering agents.