

f区元素-羟基吡啶酮体系的配合物研究*

II. 钍(III)、钍(IV)-羟基吡啶酮配合物的合成和性质研究

朱道宏 李云

(中国原子能科学研究院, 北京)

本文在等摩尔的钍(III)或钍(IV)和羟基吡啶酮(1-羟基-2-吡啶酮(1,2-HOPO)和3-羟基-2-吡啶酮(3,2-HOPO))的体系中,及在高pH条件下,合成了 $\text{Th}(1,2\text{-OPO})(\text{OH})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Th}(3,2\text{-OPO})(\text{OH})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Gd}(1,2\text{-OPO})(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Gd}(3,2\text{-OPO})(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 等四种固体配合物。采用重量法,碳、氢、氮元素组份分析法和EDTA络合滴定等分析方法测定了配合物的组成。用溴化钾、碘化铯压片法研究了固体配合物的红外光谱性质。对固体配合物的溶解性和溶解液的紫外光谱作了研究。

关键词 f区元素, Gd, Th, 羟基吡啶酮, 配合物, 多价螯合剂。

一、引言

前文^[1]报道了K.N.Raymond提出的以羟基吡啶酮为合成新的镧系元素多价螯合剂的功能团。为了更好地设计和合成出新的有效的螯合剂,必须对基本功能团与金属配合物的组成和性质进行研究。

迄今为止,对羟基吡啶酮的金属配位化学研究甚少。1981年A.E.Landers^[2]研究了1-羟基-2-吡啶酮(1,2-HOPO)的Cu(II), Ni(II)有机配合物,合成了数种固体配合物 $\text{Cu}(1,2\text{-OPO})_2$, $\text{Cu}(1,2\text{-OPO}) \cdot \text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(1,2\text{-OPO})\text{Br} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(1,2\text{-OPO})\text{Cl} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ 等。采用红外光谱等方法研究了固体配合物的性质。1982年,Riley^[3]合成了 $[\text{Th}(1,2\text{-OPO})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 晶体,并采用单晶X射线衍射方法测定其晶体结构。结果表明,晶体属于斜方晶系空间群。

由于镧系元素与钍系元素的化学相似性,本文选择Gd(III)为三价镧系元素的代表和Th(IV)为四价镧系元素的代表。在羟基吡啶酮与Gd(III)或Th(IV)的浓度比为1的体系中,并在高pH的条件下合成了四种固体配合物。采用分析化学方法测定配合物的组成和用溴化钾、碘化铯压片法进行红外光谱研究。

* 国家自然科学基金资助项目
1987年5月12日收到。

二、实验部分

1. 试剂和仪器

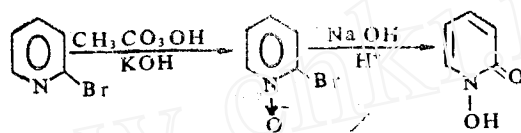
钍: $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}(\text{AR})$, 用EDTA络合滴定法标定^[5]。

钆: $\text{GdCl}_3(\text{AR})$, 用EDTA络合滴定法标定^[5]。

醋酸纤维微孔滤膜 (0.2 μm),

溴化钾: 试剂用溴化钾结晶; 碘化铯: 结晶; 氢氧化钾: GR;

1-羟基-2-吡啶酮 (1,2-HOPO) 按文献[4]方法合成, 反应式如下:



元素组成的分析结果: 计算值 (%): C, 54.06; H, 4.54; N, 12.61; 测得值 (%): C 53.65; H, 4.65; N, 12.15。

3-羟基-2-吡啶酮 (3,2-HOPO), 美国Aldrich化学公司产品, 从丙酮中重结晶, 在 $t=140^\circ\text{C}$ 下升华。元素组成分析结果, 计算值 (%): C, 54.06; H, 4.54; N, 12.61; 测得值 (%): C, 54.09; H, 4.65; N, 12.46。

240C型元素分析仪; PE-580B红外光谱分析仪; UV-210A数字式双光束分光光度计。

2. 钍(IV)-羟基吡啶酮固体配合物的合成

取2.74mmol的1,2-HOPO或3,2-HOPO溶于15ml水中, 加入2.74mmol的标准Th(IV)溶液, 摇匀, 缓慢加入10ml 0.2mol/l的KOH溶液, 并不断搅拌。溶液 $\text{pH}>9$, 产生白色沉淀。沉淀颗粒较细采用特制过滤装置^[6]并选用0.15~0.2 μm 的醋酸纤维微孔薄膜进行过滤, 用石英蒸馏水充分洗涤。然后将沉淀转移到已恒重的特制小玻璃瓶中, 待组成分析。

钆(III)-羟基吡啶酮固体配合物的合成步骤同钍(IV)-羟基吡啶酮体系。

3. 钆(III)、钍(IV)-羟基吡啶酮固体配合物的组成分析

钆(III)、钍(IV)-羟基吡啶酮固体配合物的组成分析的实验步骤如图1所示。

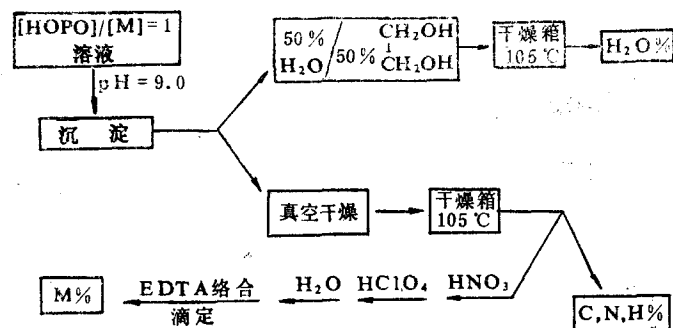


图1 Gd(III)-HOPO和Th(IV)-HOPO的固体配合物的组分测定流程图

(1) **钆的测定** 取约3mg经105℃干燥恒重的固体配合物于10ml烧杯中,加5ml浓HNO₃(经重蒸),加热至沸腾,冷却后加1ml浓高氯酸,再加热至沸腾,挥发过剩的酸至近干,加5ml的水后得清晰的溶液。用EDTA络合滴定法,以邻苯二酚紫为指示剂,在pH=2.5—3.5范围内滴定,溶液由红色变为柠檬黄色。

(2) **钆的测定** 固体样品处理方法同钆的测定用Zn标准溶液EDTA络合反滴定法。羊毛铬里T为指示剂,在pH8—9范围内滴定,溶液由蓝色变为红色。

(3) **碳、氮和氢的测定** 用240C型元素分析仪进行钆(IV)-羟基吡啶酮和钆(III)-羟基吡啶酮的固体配合物中的碳、氮和氢的测定。

(4) **水的测定** 将装有沉淀的小瓶置于含有50%乙二醇和50%H₂O的混合溶液的干燥器中,直至恒重(W₁),然后将小瓶转入t=105—110℃的电热干燥箱中直至恒重(W₂),由W₁和W₂可求得配合水的含量。

4. 红外光谱和紫外光谱的测定

采用PE-580B红外光谱分析仪,溴化钾和碘化铯压片法测定固体配合物的红外光谱。扫描范围为4000~180cm⁻¹。

采用UV-210A数字式双光束分光光度计测定固体配合物溶解液的紫外光谱图。

三、结果和讨论

按照实验部分介绍的方法对Gd(III)-HOPO和Th(IV)-HOPO四种固体配合物进行了组分分析,实验结果分别列入表1和表2。由表1,2可知本工作合成的四种固体配合物的组成分别为Gd(1,2-OPO)(OH)₂·3H₂O、Gd(3,2-OPO)(OH)₂·4H₂O、Th(1,2-OPO)(OH)₃·6H₂O和Th(3,2-OPO)(OH)₃·6H₂O。

表1 Gd(III)-羟基吡啶酮的固体配合物的组成分析

元素	Gd(1,2-OPO)(OH) ₂ ·3H ₂ O		Gd(3,2-OPO)(OH) ₂ ·4H ₂ O	
	测得值, %	计算值, %	测得值, %	计算值, %
Gd	44.24	43.87	42.11	42.21
N	3.94	3.86	3.75	3.47
H	1.70	1.86	1.62	1.66
C	16.89	15.48	16.08	14.75
H ₂ O	15.21	15.61	19.30	19.68

表2 Th(IV)-羟基吡啶酮的固体配合物的组成分析

元素	Th(1,2-OPO)(OH) ₃ ·6H ₂ O	Th(3,2-OPO)(OH) ₃ ·6H ₂ O	Th(OPO)(OH) ₃ ·6H ₂ O
	测得值, %	测得值, %	计算值, %
Th	46.77	45.07	46.29
C	11.06	10.75	11.98
N	2.29	2.69	2.79
H	1.47	1.22	1.41
H ₂ O	20.49	21.42	21.56

用溴化钾压片法分别测定了 1,2-HOPO, Th(1,2-OPO)(OH)₃ 及 3,2-HOPO, Th(3,2-OPO)(OH)₃ 和 Gd(3,2-OPO)(OH)₂ 的红外光谱图。实验表明 1,2-HOPO 和 3,2-HOPO 配合物中的 C=O 和 C-N 的伸缩振动在与 Th(IV), Gd(III) 配位后, 谱带都发生了红移(表3)。

表3 HOPO与Th(IV), Gd(III) 配位前后的红外光谱分析

		ν (C=O)	ν (C-N)
1, 2-HOPO	配位前	1640cm ⁻¹ (vs)	1539cm ⁻¹ (s)
	配位后 Th(IV) Gd(III)	1624cm ⁻¹ (vs)	1520cm ⁻¹ (s)
3, 2-HOPO	配位前	1670cm ⁻¹ (s)	1581cm ⁻¹ (s)
	配位后 Th(IV) Gd(III)	1620cm ⁻¹ (s)	1535cm ⁻¹ (s)

vs——极强峰; s——强峰。

用碘化铯压片法也测定了羟基吡啶酮与 Th(IV), Gd(III) 配位前后的红外光谱, 观察到上述的类似现象。在 300—200cm⁻¹ 范围内没有观察到 Th—O 键和 Gd—O 键的特征峰。估计这些峰位于 100cm⁻¹ 附近, 在本实验条件下观察不到。

Th(1,2-OPO)(OH)₃, Th(3,2-OPO)(OH)₃, Gd(1,2-OPO)(OH)₂ 和 Gd(3,2-OPO)(OH)₂ 都不溶于苯、甲苯、二甲苯、甲醇、乙醇、丙酮、乙醚和氯仿等有机溶剂中, 溶于稀硝酸。图2为 Th(IV) 两种固体配合物溶解液的紫外光谱图。

本工作为设计合成以羟基吡啶酮为基本功能团的镧系元素多价螯合剂的研究工作提供了又一个实验依据。

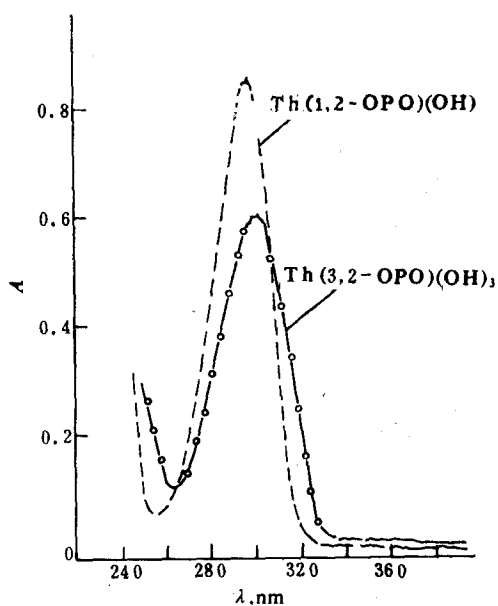


图2 Th(OPO)(OH)₃稀硝酸溶解液的紫外光谱图

参 考 文 献

- [1] 朱道宏, 核化学与放射化学, 10 (3), 129 (1988).
- [2] Landers A.E., *Inorganic Chimica Acta*, 51, 105-115(1981).
- [3] Riley P.E., Raymond K.N., Progress Report, LBL, 1982.
- [4] Elliott Shaw, Jack Bernstein, *J. Am. Chem. Soc.*, 72, 4362(1950).
- [5] Welcher E., *The Analytical Uses of EDTA*, Van Nostrand, Princeton, N.J., 1958, p.199.
- [6] 李纪民, 中国原子能科学研究院, 内部资料, (1983).

COMPLEXES STUDY OF f-BLOCK ELEMENTS- HYDROXYPYRIDINONE SYSTEMS*

II. SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF Gd(III), Th(IV) COMPLEXES OF HYDROXY- PYRIDINONE SYSTEMS

ZHU DAOHONG LI YUN

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

ABSTRACT

This paper reports that the Gd(III) and Th(IV) complexes of 1-hydroxy-2(1H)pyridinone(1,2-HOPO) and 3-hydroxy-2(1H)-pyridinone (3,2-HOPO), Gd(OPO)(OH)₂·3-4H₂O, Th(OPO)(OH)₃·6H₂O have been prepared when the ratio of hydroxypyridinone to Gd(III) or Th(IV) is one at pH=9. The complexes are identified by chemical analyses. These complexes are insoluble in quite a few organic solvents—methyl alcohol, ethyl alcohol, acetone, benzene and so on. The infrared and ultraviolet absorption spectra of these complexes are studied.

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

Key words f-Block elements, Gd, Th, Hydroxypyridinone, Complex, Sequestering agents.

* Supported by National Natural Science Foundation of China.