

U(VI) 与 乙 酰 氧 肟 酸 的 配 位 化 学

姚鼎新¹, 陈少康¹, 杨 琪¹, 柳 倩¹, 杨雅婷¹, 杨素亮¹, 田国新^{1,2}

1. 中国原子能科学研究院 放射化学研究所, 北京 102413; 2. 清华大学 核能与新能源技术研究院, 北京 100084

摘要: 乙酰氧肟酸(又名乙异羟肟酸, AHA)是最有希望应用于水法后处理 PUREX 流程铀纯化循环的配位剂。本工作用 pH 电位滴定方法和拉曼光谱滴定方法研究了 AHA 的电离过程及其与 U(VI) 在 1.0 mol/L NaClO₄ 介质中的配位化学。酸碱滴定过程中 AHA 表现为一元酸, 其质子化常数为 $10^{9.24\pm 0.11}$ (误差由 HyperQuad 软件拟合计算给出), 研究 pH 范围内未观察到 AHA 的二级电离。但 AHA 与 U(VI) 形成配合物时可脱去第二个质子, 在中性和碱性 pH 范围内与 U(VI) 进一步形成五种以前报道未发现的配合物。配合物中 AHA 既可以是脱一个质子的离子, 也可以脱两个质子的形式存在。拟合得到了七种主要配合物的稳定常数, 并发现该类配体在中性以及碱性区与 U(VI) 的配位反应能够与水解作用竞争并抑制水解。拉曼光谱滴定实验结果表明, 随着配合物中配体数量的增加, 配合物中 U(VI) 的特征拉曼光谱峰向低波数移动。根据配合物稳定常数计算拉曼光谱滴定过程中配合物物种的分布, 结果显示: 不同于通常的认知, 配比相同的 AHA 与 U(VI) 配合物, 其配体是否去质子化对 U(VI) 拉曼散射光谱的影响难以分辨, 但对其强度产生显著影响。

关键词: 乙酰氧肟酸; U(VI); 配位; 稳定常数; 拉曼光谱

中图分类号: TL211; TL24; O641.4 文献标志码: A 文章编号: 0253-9950(2024)03-0213-08

doi: 10.7538/hhx.2024.46.03.0213

Coordination Chemistry of U(VI) With Acetohydroxamic Acid

YAO Ding-xin¹, CHEN Shao-kang¹, YANG Qi¹, LIU Qian¹, YANG Ya-ting¹,
YANG Su-liang¹, TIAN Guo-xin^{1,2}

1. Department of Radiochemistry, China Institute of Atomic Energy, Beijing 102413, China;

2. Institute of Nuclear and New Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 100084, China

Abstract: The deprotonation of acetohydroxamic acid(AHA) and its coordination chemistry with uranyl ion(UO₂²⁺) in 1.0 mol/L NaClO₄ has been investigated with potentiometric titration and Raman spectroscopy at 25 °C. For the first time, the deprotonations of AHA in aqueous solutions are quantitatively investigated with potentiometric titration method. It is found that in aqueous solution AHA acts as a monobasic acid and the protonation constants calculated to be $pK_{a1}=9.24\pm 0.11$ (errors are given by the HyperQuad software fitting calculations). The determined pK_{a1} is in good agreement with the previously reported one-step protonation. In a wide pH range from acidic to basic aqueous solutions, the two step-wise protonation of AHA has been found, at the same time, the complexation of U(VI) with AHA has been revisited. For AHA at different degrees of deprotonation, various complexes of U(VI) with AHA at ratios of U(VI) and AHA from 1 : 1 to 1 : 3 are recognized by potentiometric titration method. Amongst, the 1 : 1 set of complexes consists of UO₂A⁺ and UO₂(OH)A, the 1 : 2 includes UO₂A₂ and UO₂(OH)A₂⁻, and the

1 : 3 is composed of three complexes UO_2A_3^- , $\text{UO}_2(\text{OH})\text{A}_3^{2-}$ and $\text{UO}_2(\text{OH})_2\text{A}_3^{3-}$. There are maybe more complex species formed during the titrations, especially in very basic solutions, but those cannot be well quantitatively characterized due to their very low solubilities. The stability constants of the mentioned seven species have been determined by HyperQuad software, with the values of UO_2A^+ and UO_2A_2 in good consistence with those reported previously. All other five new-detected complexes are detected in solutions of relatively higher pH values. In the potentiometric titrations at relatively low AHA concentration, both protons of AHA can be deprotonated to form higher proportioned $\text{UO}_2(\text{OH})\text{A}$ in comparison with UO_2A_2 , which is an equal species to UO_2A^+ in term of releasing/consuming H^+ during the titration process. At greatly excessive concentrations of AHA, three complexes, UO_2A^+ , UO_2A_2 , and UO_2A_3^- are successively formed with only one proton deprotonated A^- as the pH being increased; further, two species, $\text{UO}_2(\text{OH})\text{A}_3^{2-}$ and $\text{UO}_2(\text{OH})_2\text{A}_3^{3-}$, are formed with partial of the ligands in the form of completely deprotonated $(\text{OH})\text{A}^{2-}$. The Raman spectroscopic titrations show that the Raman shift of $\text{O}=\text{U}=\text{O}$ moves to lower wavenumbers with the increase in the number of ligands, with 849 cm^{-1} , 828 cm^{-1} and 807 cm^{-1} corresponding to the three sets of U(VI) to AHA ratios of 1 : 1, 1 : 2, and 1 : 3, respectively. Moreover, the results demonstrate that the effect of deprotonation on the Raman shifts of uranyl ion is negligible, but the effect on the Raman intensity is significant. The almost same step-wise Raman shifts at about 21 cm^{-1} for the three sets of complexes, 1 : 1, 1 : 2 and 1 : 3, indicates a similar coordination mode for all the AHA ligands with different degrees of deprotonation, which provides informative hints for the structures of the complexes.

Key words: acetohydroxamic acid; U(VI); coordination; stability constants; Raman spectroscopy

氧肟酸类配体羰基氧原子、肟基氮原子以及肟基的羟基氧原子均可参与配位,从而与金属离子形成稳定的配合物^[1-2]。该类配体又和羟胺类似,可还原部分高价铀系离子。以乙酰氧肟酸(又名乙异羟肟酸, AHA)和甲酰氧肟酸(又名甲异羟肟酸, FHA)为代表的小分子水溶性氧肟酸配体,可通过与 Zr(IV)、Np(IV)、Pu(IV) 的配位作用增强 PUREX 流程铀纯化循环对这些杂质元素的去污,提高铀产品质量。是目前仅有的在核燃料后处理领域有应用前景的配位剂^[3-7]。脂溶性大分子氧肟酸与金属离子的配位及还原发生在有机相,在后处理流程研发方面已有相关研究^[8]。

不脱质子的氧肟酸分子与金属离子配位能力很弱。肟基上的质子解离后,电子在 $-\text{O}-\text{C}-\text{N}-\text{O}-$ 上离域形成共轭效应,才能以多齿螯合的方式与金属离子配位。尽管氧肟酸烯醇式异构体中同时存在肟基上的羟基和醇羟基,但一般认为醇羟基解离难度较大,在以往的研究中均未考虑。本课题组近几年针对某些含肟基配体与铀系离子的配位化学研究发现,当肟基与配体的其它官能团协同以螯合方式与铀系离子配位时,可在中性乃至碱性溶液中与水解作用相竞争,形成非常稳定的配合物^[9]。考虑到氧肟酸分子具有相似的结构,

其在中性以及碱性溶液中可能也具有类似性质。此外,在中性甚至是强碱性溶液中,氧肟酸醇羟基上质子解离的可能性将大大增加,其与铀系离子能否进一步生成新的配合物或出现更为稳定的配位模式也值得重点关注。

因此,本工作拟借助新的研究方法和思路,在较宽的酸度范围内研究 AHA 分子与 U(VI) 在水溶液中的配位化学,完善 AHA 与 U(VI) 形成的配合物的组成、结构和稳定常数信息,为 AHA 在 PUREX 流程及其它方面的应用以及该类配体的进一步研发提供数据和理论依据。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

高氯酸,分析纯,质量分数 70%~72%,阿拉丁试剂有限公司;六水合硝酸铀酰,分析纯,中国原子能科学研究院提供;高氯酸钠(化学纯)、酚酞(分析纯)、氢氧化钠标准溶液(1.02 mol/L)、19.31 mol/L 氢氧化钠溶液(分析纯),国药集团化学试剂有限公司;乙酰氧肟酸,分析纯,上海麦克林生化科技股份有限公司,在氘代二甲亚砜溶剂中测定 ^1H 核磁共振谱,所得氢谱中无明显杂质峰,甲基氢、肟基氮连接的氢、羟基氢积分面积之

比为3:1:1。

907-1 Titrand自动电位滴定仪,瑞士Metrohm公司。配备Pt 1000型温度补偿pH电极,将其中3.0 mol/L KCl电极填充液更换为1.0 mol/L NaCl溶液。BT125D分析天平,精度 ± 0.01 mg,德国Sartorius公司;SHZ-D(II)型恒温循环水浴箱,巩义市予华仪器有限责任公司;Cary 7000i型紫外可见分光光度计,美国Agilent Technologies公司;In Via共焦显微拉曼光谱仪,英国Renishaw公司。

高氯酸铀酰溶液配制:称取一定量硝酸铀酰固体,置于烧杯中,以去离子水溶解,并按U(VI): ClO_4^- 化学计量比1:2的比例,加入略过量的高氯酸。将烧杯置于电加热板上,在70~80℃下持续蒸发硝酸,直至测不到溶液中硝酸根的拉曼光谱峰为止。铀酰离子浓度通过紫外可见吸收光谱法进行测定^[10]。

H^+ 浓度测定:取200 μL 待测高氯酸铀酰溶液,通过 H^+ 型阳离子交换树脂柱,使用约20 mL去离子水淋洗并收集流出液,流出液中的自由酸使用标准NaOH溶液滴定流出液中 H^+ 的总物质的量,并依据电荷守恒定律计算待测溶液中 H^+ 的浓度。平行测定3次,取结果平均值。

1.2 pH电位滴定法测定AHA质子化常数及配合物稳定常数

本工作在公式中将AHA记为HA, AHA与 UO_2^{2+} 的配位反应式(1)表示。



AHA在水溶液中电离或与U(VI)形成配合物时结合或释放出 H^+ ,造成溶液中 H^+ 浓度(电位)的变化,电位滴定数据以HyperQuad软件进行拟合获得质子化常数以及配合物稳定常数^[11-13]。

1.2.1 质子化常数的测定 在恒温水浴滴定杯中加入定量称量的AHA固体,以1.0 mol/L NaClO_4 溶液作为背景电解质,加入已知浓度的 HClO_4 溶液以调节初始pH。使用标准NaOH溶液进行滴定,选择3个初始滴定液浓度进行实验,每个滴定实验收集50~70个数据点,将3次的滴定实验结果均输入HyperQuad软件拟合,以获得质子化常数。初始配体浓度 c_0 (AHA)在8~12 mmol/L。

1.2.2 AHA与U(VI)配合物稳定常数的测定 在恒温水浴滴定杯中加入适量的AHA固体及 $\text{UO}_2(\text{ClO}_4)_2$ 溶液,同样以1.0 mol/L NaClO_4 溶液作为背景电解质,使用标准NaOH溶液进行滴定,每个滴定实验

收集80~150个数据点。改变初始滴定液浓度进行多次实验,将滴定结果共同拟合以获得配合物稳定常数。初始U(VI)浓度 $c_0 \approx 4.0$ mmol/L,初始配体浓度 c_0 (AHA)为6~160 mmol/L。

1.3 拉曼光谱滴定推断配合物结构

采用拉曼光谱滴定推断配合物结构。水合铀酰离子在870 cm^{-1} 处有明显的拉曼信号峰,当其形成配合物时,由于分子轨道和振动能级发生改变,其拉曼位移也会发生变化^[14]。滴定实验中,向U(VI)和AHA的混合溶液中逐步滴加NaOH溶液,混合均匀后测量溶液的拉曼光谱,并使用 ClO_4^- 离子拉曼光谱特征峰的强度对光谱进行归一化,即将全谱除以 ClO_4^- 离子特征峰934 cm^{-1} 处的拉曼信号强度。

2 结果和讨论

2.1 AHA在水溶液中的电离平衡

AHA的分子结构示于图1,存在烯醇式和酮式两种互变异构。

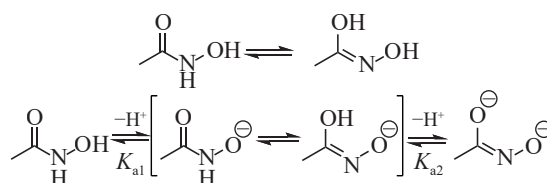
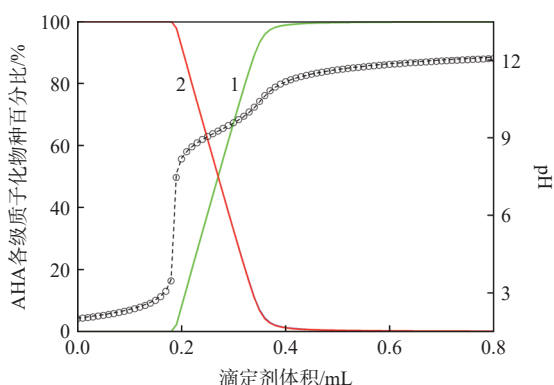


图1 AHA的互变异构及其在水溶液中的电离过程
Fig. 1 Tautomerism and dissociation reaction of AHA

本工作的AHA去质子化过程的pH电位滴定结果类似,所以选择一次代表性实验结果示于图2,各级质子化物种百分比按U计。由图2可知:pH低于5时,绝大多数AHA以中性分子HA的形式存在;pH在5~10, AHA肟基上的质子开始解离形成负一价阴离子 A^- ; pH大于10以后, AHA解离完全;然而即使pH升高至12以上,也没有观察到二级解离。通过HyperQuad软件进行拟合计算, AHA的质子化常数为 $10^{9.24 \pm 0.11}$ (误差由软件给出),与文献[15-19]报道在误差范围内基本一致。

向AHA溶液中滴加NaOH溶液,混合均匀后测定溶液的拉曼光谱,以AHA的浓度进行归一,所得归一化拉曼光谱示于图3(a)。利用质子化常数进行光谱解析,得到AHA分子及其负离子 A^- 的拉曼光谱示于图3(b)。其中AHA分子在1660 cm^{-1}



$V_0=20.0$ mL, $c_0(\text{AHA})=9.96$ mmol/L, $c_0(\text{H}^+)=19.4$ mmol/L,
滴剂 1.02 mol/L NaOH, $I=1.0$ mol/L NaClO₄

1——A⁻, 2——HA, ---——pH 计算值, ○——pH 测量值

图2 AHA 去质子化过程 pH 电位滴定实验结果

Fig. 2 Typical deprotonation titration curves of AHA

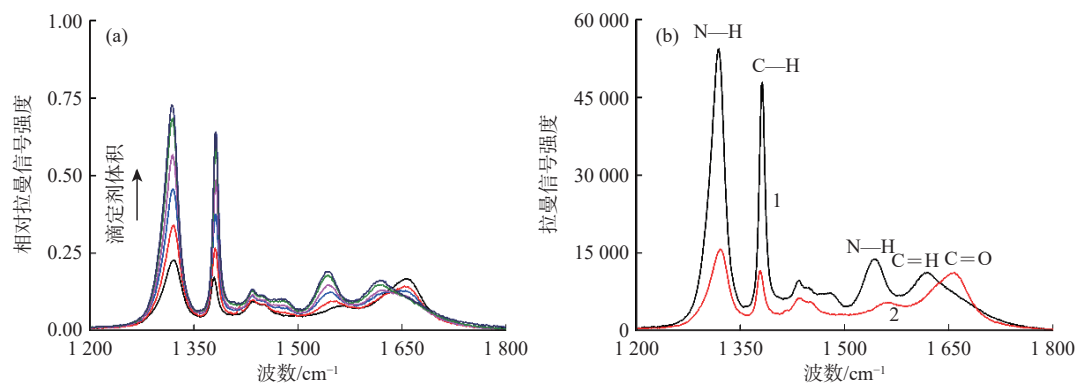
处有明显的碳氧双键(C=O)振动峰,说明AHA分子在水溶液中主要以酮式存在。脱去质子后,与N—H键振动相关的两个峰强度均显著增强,表明脱质子后氮原子上仍连接有氢原子,其去质子化脱去的是脞基上羟基的氢离子,即去质子化后仍是以酮式结构为主,其强度的增加应是去质子后N原子电子云密度的增大所致。如图3(b)所示,由于AHA阴离子O=C—N—O共轭程度上升,与碳氮双键有关的振动与碳氧双键有关的振动峰发生简并,导致与碳氮双键有关的振动峰明显增强,而碳氧双键振动峰强度减小。

2.2 pH 电位滴定法研究AHA与U(VI)的配位

配位能力较强的多齿酸性配体与铜系/镧系

离子配位时,如配合物构型相同,配体是否去质子化通常对配合物分子轨道能级分布的影响相对较小,对f-f跃迁和电荷转移光谱特征的影响通常也不显著。因此,尽管本工作尝试用紫外-可见吸收光谱、荧光光谱、拉曼光谱滴定以及pH电位滴定方法研究AHA与U(VI)的配位,但仅pH电位滴定和拉曼光谱滴定给出了有价值信息。

研究过程中发现AHA与U(VI)配合物中配体可以以脱去两个质子形式存在,由于AHA的二级解离常数难以直接测得,因此只能将脱去两个质子的AHA以(OH)A²⁻表示。由于涉及到的配合物物种较多,且pH电位滴定法不能分辨配合物中一个配体去两个质子和两个配体分别去一个质子的情况。因此,须通过改变配体与金属离子的初始比值,多个pH电位滴定实验结果综合考虑,才能推测滴定过程中配合物的组成变化和配位反应的模式。也只有多个滴定实验的结果放在一起采用非线性最小二乘方法进行拟合计算,才能得到各配合物物种的稳定常数。本工作通过pH电位滴定共确定了七个配合物物种:UO₂A⁺、UO₂(OH)A、UO₂A₂、UO₂(OH)A₂⁻、UO₂A₃⁻、UO₂(OH)A₃²⁻和UO₂(OH)₂A₃³⁻,获得了它们的稳定常数,结果列入表1。图4为三组典型滴定实验的结果。由图4可知,尽管AHA很难在水溶液中发生二级电离,但在pH≈3就能够以脱去两个质子的形式与U(VI)形成配合物。这说明与U(VI)结合后,配体电子云向金属离子转移,供电子大大减弱,显著削弱了配体结合质子的能力。此外,在AHA大大过量



$I=1.0$ mol/L NaClO₄(下同)

(a)——拉曼光谱滴定结果, $V_0=2.0$ mL, $c_0(\text{AHA})=2.02$ mol/L, 滴剂 2.40 mol/L NaOH; (b)——HA 和 A⁻ 的拉曼光谱拟合结果,

1——A⁻, 2——HA

图3 AHA 去质子化过程的拉曼光谱滴定实验结果

Fig. 3 Raman spectra for deprotonation titration process of AHA

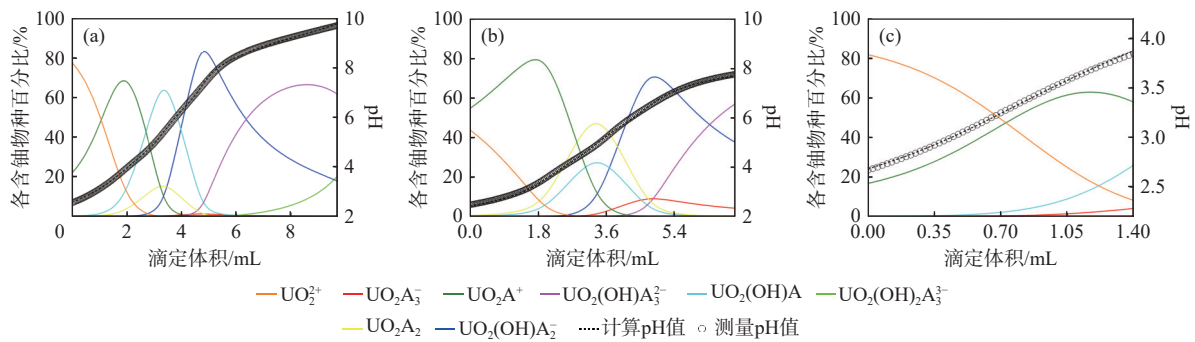
表1 AHA 质子化常数及其与 U(VI) 配合物的稳定常数

Table 1 Protonation constants of AHA and stability constants of complexes of uranyl and AHA

化学式	反应化学方程式	实验方法	离子强度	lg K ²⁾	参考文献
HA	A ⁻ +H ⁺ =HA	pH电位滴定法	1.0 mol/L	9.24±0.11	本工作
UO ₂ A ⁺	UO ₂ ²⁺ +A ⁻ =UO ₂ A ⁺	pH电位滴定法	1.0 mol/L	7.72±0.05	
UO ₂ (OH)A	UO ₂ ²⁺ +A ⁻ +OH ⁻ =UO ₂ (OH)A ¹⁾	pH电位滴定法	1.0 mol/L	3.10±0.08	
UO ₂ A ₂	UO ₂ ²⁺ +2A ⁻ =UO ₂ A ₂	pH电位滴定法	1.0 mol/L	13.46±0.14	
UO ₂ (OH)A ₂ ⁻	UO ₂ ²⁺ +2A ⁻ +OH ⁻ =UO ₂ (OH)A ₂ ⁻¹⁾	pH电位滴定法	1.0 mol/L	7.89±0.08	
UO ₂ A ₃ ⁻	UO ₂ ²⁺ +3A ⁻ =UO ₂ A ₃ ⁻	pH电位滴定法	1.0 mol/L	17.17±0.93	
UO ₂ (OH)A ₃ ⁻	UO ₂ ²⁺ +3A ⁻ +OH ⁻ =UO ₂ (OH)A ₃ ⁻¹⁾	pH电位滴定法	1.0 mol/L	10.52±0.09	
UO ₂ (OH) ₂ A ₃ ⁻	UO ₂ ²⁺ +3A ⁻ +2OH ⁻ =UO ₂ (OH) ₂ A ₃ ⁻¹⁾	pH电位滴定法	1.0 mol/L	0.23±0.33	
HA	A ⁻ +H ⁺ =HA	pH电位滴定法	0.1 mol/L	9.35±0.05	[15]
		光谱滴定法	1.0 mol/L	9.15±0.04	[16]
		pH电位滴定法	0.1 mol/L	9.33±0.006	[17]
		pH电位滴定法	0.2 mol/L	9.27	[18]
		光谱滴定法	2.0 mol/L	9.02±0.003	[19]
UO ₂ A ⁺	UO ₂ ²⁺ +A ⁻ =UO ₂ A ⁺	光谱滴定法	1.0 mol/L	7.22±0.011	[16]
		pH电位滴定法	0.1 mol/L	7.93±0.03	[20]
		pH电位滴定法	0.15 mol/L	7.63	[21]
		pH电位滴定法	0.1 mol/L	8.22±0.03	[17]
UO ₂ A ₂	UO ₂ ²⁺ +2A ⁻ =UO ₂ A ₂	光谱滴定法	1.0 mol/L	14.89±0.018	[16]
		pH电位滴定法	0.1 mol/L	14.58±0.07	[20]
		pH电位滴定法	0.15 mol/L	14.25	[21]
		pH电位滴定法	0.1 mol/L	15.30±0.07	[17]

注: 1) 化学式中的(OH)代表配合物进一步脱去质子, 而非有氢氧根参与配位;

2) 误差由HyperQuad软件给出



(a)—— $V_0=23.1$ mL, $c_0(U)=4.32$ mmol/L, $c_0(AHA)=26.0$ mmol/L, $c_0(H^+)=27.7$ mmol/L, 滴定剂 0.071 mol/L NaOH; (b)—— $V_0=26.5$ mL, $c_0(U)=3.77$ mmol/L, $c_0(AHA)=151$ mmol/L, $c_0(H^+)=153$ mmol/L, 滴定剂 0.071 mol/L NaOH; (c)—— $V_0=22.7$ mL, $c_0(U)=4.41$ mmol/L, $c_0(AHA)=6.63$ mmol/L, $c_0(H^+)=8.27$ mmol/L, 滴定剂 0.071 mol/L NaOH

图4 AHA 与 U(VI) 配位 pH 电位滴定及物种变化图

Fig. 4 Curves of U(VI)/AHA titration and change of speciation

的条件下(图4(a)和图4(b)),图4(a)滴定实验 AHA 初始浓度与 U(VI) 初始浓度的比值(r)约为 6 : 1,图4(b)滴定实验 r 值约为 40 : 1,而图4(c)中 r 值约为 1.5 : 1。图4(c)滴定实验在 pH 值大于 4 即出现明显的胶体,应为 U(VI) 水解所致。但

图4(a)和图4(b)在滴定实验 pH 范围内均无水解产物出现,说明 AHA 与 U(VI) 有相当强的结合能力,配体过量时能够抑制 U(VI) 的水解。由图4可见,随着 NaOH 的滴加,被滴定溶液中均依次生成正电荷数量递减的配合物。带电荷数相同的配

合物会在同一 pH 范围出现(如 $\text{UO}_2(\text{OH})\text{A}$ 和 UO_2A_2 、 $\text{UO}_2(\text{OH})\text{A}_2^-$ 和 UO_2A_3^-)，但他们之间的比例随初始配体与金属离子的比值变化而变化。如，图 4(a) 滴定实验中 $\text{UO}_2(\text{OH})\text{A}$ 的含量大于 UO_2A_2 ，而图 4(b) 滴定实验中则相反。又如，尽管与 $\text{UO}_2(\text{OH})\text{A}_2^-$ 相比，同电荷的 UO_2A_3^- 物种不占优势，但当 AHA 大大过量时，其相对含量也会明显增大，如图 4(b) 所示。

本工作所有滴定实验中均未能出现 $\text{UO}_2(\text{OH})_3\text{A}_4^{4-}$ 物种。其原因是在高 pH 条件下，被滴定液中会出现胶体，导致滴定过程无法继续进行。如，图 4(a)、(b) 被滴定液 pH 分别高于 10 和 8 时，就会逐渐出现胶体乃至沉淀。分析该沉淀的化学组成，其中含有化学计量比为 1:1 的 U(VI) 和 AHA。该沉淀的拉曼光谱特征峰的位移在 773 cm^{-1} ，远小于化学计量比 1:3 的配合物的值。推测该沉淀不是单核的化学形态，而是以 $(\text{OH})\text{A}^{2-}$ 和 U(VI) 桥联的多核聚合物，其中每一个 U(VI) 赤道面上另有两到三个水分子参与配位，以满足配位数要求。

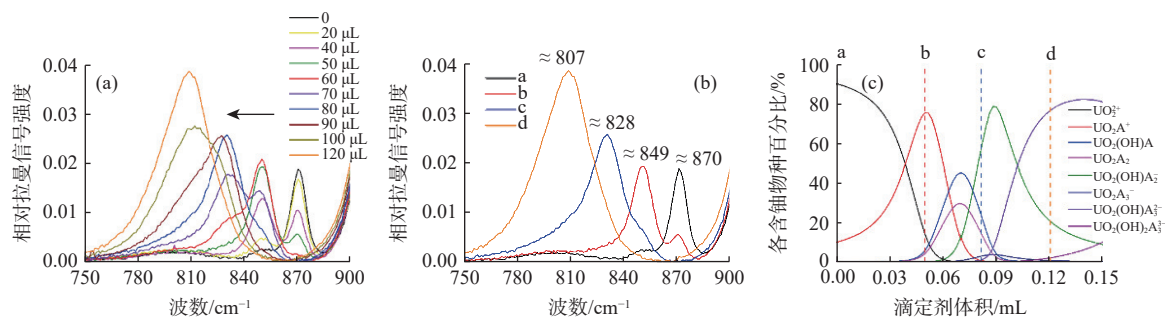
本工作和文献中的配合物稳定常数列入表 1。由表 1 可知：本工作测得的 UO_2A^+ 配合物的稳定常数与文献值基本相当，而 UO_2A_2 配合物的稳定常数相对较小，应是文献 [15-21] 未考虑与 UO_2A_2 在相同 pH 范围出现的 $\text{UO}_2(\text{OH})\text{A}$ 物种所致。如果在较低 pH 范围内仅用上述两个配合物物种对本工作所得滴定实验数据进行拟合，所得结果也有类似的变化趋势。

2.3 拉曼光谱滴定

向离子强度约为 1.0 mol/L NaClO_4 的 $\text{UO}_2(\text{ClO}_4)_2$ 和 AHA 混合溶液中滴加 NaOH 溶液，混合均匀后

测量其拉曼光谱。本工作以 ClO_4^- 位于 934 cm^{-1} 处的特征峰为内标，对所收集的拉曼光谱进行归一化处理，以解决拉曼光谱测量强度重复性差、且不同仪器测量结果无法相互比较的问题。即，以溶液中 1.0 mol/L ClO_4^- 离子特征峰的最大强度值为 1，具体是把全谱各波数处的强度都除以 ClO_4^- 离子特征峰的最大强度值后再乘以溶液中 ClO_4^- 的浓度。归一化后的拉曼光谱示于图 5(a)。根据 pH 电位滴定法研究获得的配合物稳定常数进行模拟计算，所得该实验过程中 U(VI) 配合物的物种分布示于图 5(c)。图 5(a) 中四条特征比较显著的代表性谱图示于图 5(b)，所对应的滴定液的体积标在了图 5(c) 中，所对应的 U(VI) 物种分布列入表 2。由图 5(a)、(b) 可看出：随着 NaOH 溶液的滴加，U(VI) 在 870 cm^{-1} 的拉曼信号峰逐渐减弱，并在低波数处依次出现三个主要拉曼信号峰，分别位于 849 、 828 cm^{-1} 以及 807 cm^{-1} 附近，相邻拉曼峰之间的位移差约为 21 cm^{-1} 。

一般认为，当配体在赤道平面上与 U(VI) 配位时，配位模式相同的情况下，配体配位能力越强，配合物中 U(VI) 拉曼特征的位移越大；当配体和配位模式都相同时，各级配合物中 U(VI) 的拉曼位移与参与配位配体数呈线性关系向低波数移动^[9]。综合图 5 和表 2 中数据可知，AHA 与 U(VI) 配合物的拉曼光谱的特征并不完全符合上述认知。拉曼光谱滴定实验中出现的七种 U(VI) 配合物仅显示三种光谱特征，且这三个特征峰的拉曼位移等差。这一方面表明，在不同 U(VI) 与配体组成比例的配合物中，配体参与配位的原子均相同，配位模式和配合物结构均相似。另一方



(a)——归一化后的拉曼光谱， $V_0=2.04\text{ mL}$ ， $c_0(\text{U})=9.20\text{ mmol/L}$ ， $c_0(\text{AHA})=64.7\text{ mmol/L}$ ， $c_0(\text{H}^+)=81.3\text{ mmol/L}$ ，滴定剂 1.02 mol/L NaOH；

(b)——代表性光谱；(c)——滴定过程物种变化图及代表性光谱 a—d 对应的物种分布

图 5 AHA- UO_2^{2+} 拉曼光谱滴定实验结果及物种分布图

Fig. 5 Raman spectrometric titration of AHA- UO_2^{2+} complexes

表2 代表性拉曼光谱图对应样品中各配合物物种的分布

Table 2 Speciation of U(VI) in solution with selected Raman spectra

谱线	UO ₂ ²⁺ 百分数 ¹⁾	N ² =1:1			N ² =1:2			N ² =1:3			
		UO ₂ A ⁺ 百分数	UO ₂ (OH)A百分数	合计	UO ₂ A ₂ 百分数	UO ₂ (OH)A ₂ 百分数	合计	UO ₂ A ₃ 百分数	UO ₂ (OH)A ₃ ²⁻ 百分数	UO ₂ (OH) ₂ A ₃ ³⁻ 百分数	合计
a	90.0%	9.9%	<0.1%	9.9%	<0.1%	<0.1%	<0.1%	<0.1%	<0.1%	<0.1%	<0.1%
b	14.5%	75.2%	5.6%	80.8%	4.1%	<0.1%	4.1%	<0.1%	<0.1%	<0.1%	<0.1%
c	<0.1%	1.0%	27.2%	28.2%	16.8%	51.4%	68.2%	2.6%	0.7%	<0.1%	3.4%
d	<0.1%	<0.1%	<0.1%	<0.1%	<0.1%	20.8%	20.8%	0.7%	76.2%	2.0%	78.9%

注: 1) 以U计;

2) N为金属与配体的化学计量比

面,未观察到配合物中配体一级电离和二级电离对U(VI)拉曼位移的影响。推测是由于配体二级电离的质子位于肟基氮原子上,该质子存在与否虽显著影响其与U(VI)的结合能力,但对U(VI)对称伸缩振动的影响相对较小。

在AHA与U(VI)的晶体配合物中,AHA以A⁻的形式通过两个氧原子与U(VI)以双齿配位,从而形成一个稳定的五元环结构^[22]。一般认为,在水溶液中也是这种以五元环方式与金属离子螯合形成的配合物最为稳定。结合上述配合物拉曼光谱的特征,似乎可以合理地推测溶液中1:1、

1:2、1:3三类配合物中的AHA阴离子(A⁻或(OH)A²⁻)都以五元环形式与U(VI)配位。但草酸与U(VI)的配位研究表明,尽管U(VI)的赤道面内可以容纳6个原子参与配位,但有三个二齿配位的五元环可能有些拥挤^[23]。参考与AHA结构类似的乙偕胺肟阴离子与U(VI)离子以—N—O同时配位的三元环模式(η^2 模式)^[24-25],也可推测水溶液中AHA与U(VI)的配合物中配体也有可能以 η^2 模式配位,这样能更好地容纳三个AHA配体,各级配合物的拉曼位移也与配体数呈线性关系。可能的结构示于图6。

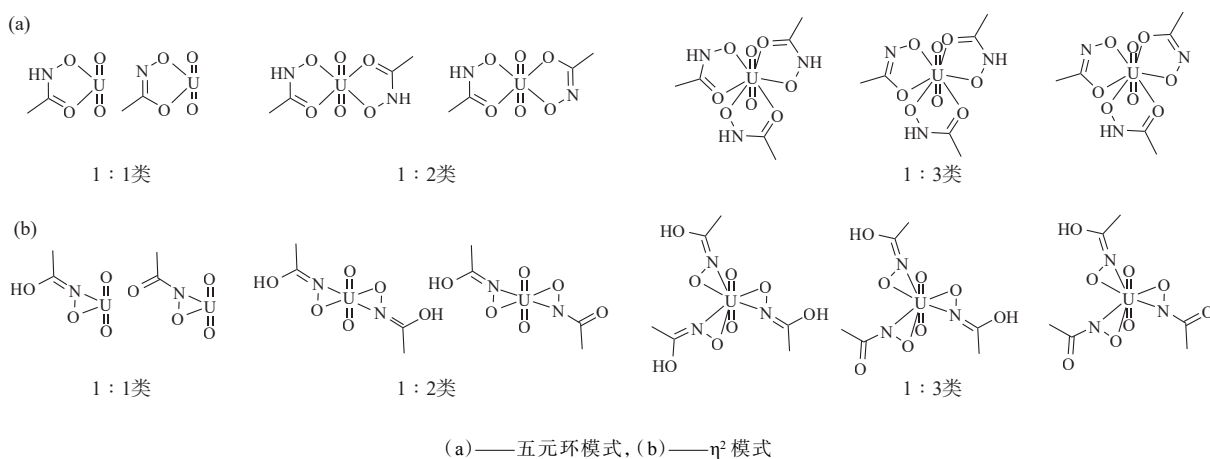


图6 AHA与U(VI)配合物结构推测(为清晰计,略去了水分子)

Fig. 6 Speculated structures of U(VI)-AHA complexes(H₂O is omitted for clarity)

3 结论

电位滴定实验的结果表明,AHA表现为一元酸,其质子化常数为 $10^{9.24\pm 0.11}$,研究pH范围内未观察到AHA的二级电离。与以往研究成果有较大不同,AHA与U(VI)的配合模式较为复杂。pH电位滴定实验结果表明,形成配合物后AHA更易解离第二个质子,U(VI)与AHA可以生成1:1、

1:2、1:3三种配比的配合物,AHA在配合物中可以以A⁻和(OH)A²⁻两种不同形式参与配位。在酸性区、中性区至近碱性区,U(VI)与AHA共形成七种配合物。

配合物的拉曼光谱显示,AHA以A⁻和(OH)A²⁻的形式与U(VI)形成相同配位数的配合物基本结构相似,其中U(VI)拉曼光谱的位移主要受配合物中配体个数影响,质子化程度影响较小。

基于上述研究结果推测, AHA 与 Pu(IV)、Np(IV) 以及 Zr(IV) 形成的配合物中, 可能也存在配体以脱两个质子的形式存在的现象, 后继应从该角度对其配位化学进行重新研究。

参考文献:

- [1] Chatterjee B. Donor properties of hydroxamic acids[J]. *Coord Chem Rev*, 1978, 26(3): 281-303.
- [2] Kurzak B, Kozłowski H, Farkas E. Hydroxamic and aminohydroxamic acids and their complexes with metal ions[J]. *Coord Chem Rev*, 1992, 114(2): 169-200.
- [3] Taylor R J, May I, Wallwork A L, et al. The applications of formo- and aceto-hydroxamic acids in nuclear fuel reprocessing[J]. *J Alloys Compd*, 1998, 271: 534-537.
- [4] 郑卫芳,常志远.乙异羟肟酸的合成及其与 Pu(IV),Np(IV) 配合物稳定常数的测定[J].*核化学与放射化学*,2001, 23(1):1-6.
- [5] 李倩.乙异羟肟酸与双羟基胍的 γ 辐照稳定性及辐解产物的研究[D].上海:上海大学,2013.
- [6] 曹晓军,王锦花,李倩,等.乙异羟肟酸在硝酸溶液中的稳定性[J].*原子能科学技术*,2014,48(11):1933-1937.
- [7] 宁勇智,张虎,陈锦,等.TBP 辐解产物对 U(IV)-肼和乙异羟肟酸反萃 Pu(IV) 的影响[J].*核化学与放射化学*,2021, 43(4):330-337.
- [8] Barocas A, Baroncelli F, Biondi G B, et al. The complexing power of hydroxamic acids and its effect on the behavior of organic irradiated fuels II: the complexes between benzohydroxamic acid and thorium, uranium(IV) and plutonium(IV)[J]. *J Inorg Nucl Chem*, 1966, 28: 2961-2967.
- [9] Tian G, Teat S J, Zhang Z, et al. Sequestering uranium from seawater: binding strength and modes of uranyl complexes with glutarimidedioxime[J]. *Dalton Trans*, 2012, 41(38): 11579.
- [10] Bell J T, Biggers R E. The absorption spectrum of the uranyl ion in perchlorate media: part II: the effects of hydrolysis on the resolved spectral bands[J]. *J Mol Spectrosc*, 1967, 22(1-4): 262-271.
- [11] Gans P, Sabatini A, Vacca A. Investigation of equilibria in solution: determination of equilibrium constants with the HYPERQUAD suite of programs[J]. *Talanta*, 1996, 43(10): 1739-1753.
- [12] Braibanti A, Ostacoli G, Paoletti P, et al. Recommended procedure for testing the potentiometric apparatus and technique for the pH-metric measurement of metal-complex equilibrium constants[J]. *Pure Appl Chem*, 2013, 59(12): 1721-1728.
- [13] Nancollas G H, Tomson M B. Guidelines for the determination of stability constants[J]. *Pure Appl Chem*, 1982, 54(12): 2675-2692.
- [14] 柳倩,杨素亮,田国新.光谱学方法在锕系/镧系元素配位化学研究中的应用[J].*原子能科学技术*,2019,53(10): 1797-1808.
- [15] Anderegg G, L'Eplattenier F, Schwarzenbach G. Hydroxamatkomplexe II [J]. *Die Anwendung Der Ph-Methode*, 1963, 46(4): 1400-1408.
- [16] Chung D Y, Choi E K, Lee E H, et al. Complexation of U(VI), Ce(III) and Nd(III) with acetohydroxamic acid in perchlorate aqueous solution[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2011, 289(2): 315-319.
- [17] Koide Y, Uchino M, Shosenji H, et al. Studies of collectors X: complexing ability of amino hydroxamic acid ligands with dioxouranium(VI) in aqueous solution[J]. *B Chem Soc JPN*, 1989, 62(11): 3714-3715.
- [18] Farkas E, Enyedy É A, Csóka H. A comparison between the chelating properties of some dihydroxamic acids, desferrioxamine B and acetohydroxamic acid[J]. *Polyhedron*, 1999, 18(18): 2391-2398.
- [19] Sinkov S, Choppin G. Acetohydroxamic acid complexes with trivalent f-block metal cations[J]. *J Nucl Sci Technol*, 2002, 39(3): 359-362.
- [20] 卞晓艳,杨素亮,郑卫芳,等.乙异羟肟酸与 Zr(IV),UO₂²⁺ 配合物稳定常数的测定[J].*核化学与放射化学*,2008,30(2): 65-69.
- [21] Sekhon B S, Kaur N. Complex formation equilibria of acetohydroxamic acid with H⁺ and UO₂²⁺ ion in aqueous organic mixtures[J]. *J Indian Chem Soc*, 1995, 72(8): 545-546.
- [22] Weck P F, Gong C S, Kim E, et al. One-dimensional uranium-organic coordination polymers: crystal and electronic structures of uranyl-diacetohydroxamate[J]. *Dalton Transactions*, 2011, 40(22): 6007-6011.
- [23] Liu Q, Zhang Q, Yang S, et al. Raman spectral titration method: an informative technique for studying the complexation of uranyl with uranyl(VI)-DPA/oxalate systems as examples[J]. *Dalton Transactions*, 2017, 46(39): 13180-13187.
- [24] Kelley S P, Barber P S, Mullins P H K, et al. Structural clues to UO₂²⁺/VO₂⁺ competition in seawater extraction using amidoxime-based extractants[J]. *Chem Commun*, 2014, 50(83): 12504-12507.
- [25] Tang N, Liang J, Niu C, et al. Amidoxime-based materials for uranium recovery and removal[J]. *J Mater Chem A*, 2020, 8(16): 7588-7625.