

## N-二乙基取代四氮杂大环与 铀、钍配合物的合成、表征及稳定常数的测定\*

毕建洪

赵祥大 谢复新 倪诗圣

(安徽教育学院化学系, 合肥 230061)

(安徽大学化学系, 合肥 230039)

用两个新型N-二乙基取代四氮杂大环配体( $H_2L^3$ 和 $H_2L^4$ )与硝酸铀酰和硝酸钍反应制得固体配合物,经红外光谱分析(IR)和元素分析确定配合物的组成分别为 $Th(H_2L^3) \cdot 4NO_3 \cdot H_2O$ ,  $Th(H_2L^4) \cdot 4NO_3 \cdot 7H_2O$ 和 $UO_2(H_2L^4) \cdot 2NO_3 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ 。通过pH电位滴定和计算机数据拟合获得在 $(25.0 \pm 0.1)$  时,  $0.5 \text{ mol/L KNO}_3$  水溶液中 $H_2L^4$ 的分步解离常数及与 $Th^{4+}$ 和 $UO_2^{2+}$ 形成1:1型配合物的稳定常数。

关键词 四氮杂大环 N-二乙酸 铀 钍 稳定常数

中图分类号: O 614.35

近年来,人们对合成N-乙基取代的氮杂大环很感兴趣,因为这类新型配体具有两大优点:(1)由大环穴径大小的空间效应所产生的配位选择性;(2)乙基取代基团的酸效应所产生的对pH敏感的配位活性。另外,由于大环本身是相对刚性的,而乙基取代基则是相对柔性的,使这类配体与金属离子的配位具有特殊的动力学和热力学性质<sup>[1]</sup>。文献[2]对这些大环配体与过渡元素和镧系元素的配合物进行了初步研究。本文旨在研究它们与镧系元素的配合物及热力学性质。

### 1 实验部分

#### 1.1 仪器

PERKIN-ELMER 240 元素自动微量分析仪,美国;NICOLET 170 SX 红外光谱仪,美国;JEOL FX 90 Q 核磁共振仪,美国;Metrohm 665 数控定量加液台,瑞士;Orion 720A 数字式pH计,美国;Orion 91-02 复合玻璃电极,美国;Micro V AX-II 超级微机,美国;SR 200D 电子天平,日本。

#### 1.2 试剂

\* 国家自然科学基金资助项目和安徽省自然科学基金资助项目

收稿日期: 1996-10-28 收到修改稿日期: 1997-02-09

毕建洪: 男, 38岁, 硕士, 副教授

$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$  标准溶液: 称取优级纯或分析纯的硝酸铀酰和硝酸钍, 用二次蒸馏水溶解, EDTA 标准液标定。滴定剂溶液: 取优级纯 KOH 固体, 用少量二次蒸馏水溶解并除去其表层悬浮物, 用  $\text{Ba}^{2+}$  检验无  $\text{CO}_3^{2-}$  后, 再用二次蒸馏水稀释至约  $0.40 \text{ mol/L}$ , 使用前, 用基准试剂邻苯二甲酸氢钾标定。其它试剂均为优级纯或分析纯。

### 1.3 配体合成

**1.3.1  $\text{H}_2\text{L}^3 \cdot 2\text{HCl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  的合成** 按文献[1]合成 5, 12-二苯基-7, 14-二甲基-1, 4, 8, 11-四氮杂环十四烷-N, N'-二乙酸 ( $\text{H}_2\text{L}^3$ ), 结构图示于图 1。氢核磁共振谱 ( $^1\text{H NMR}$ ) 分析结果为:  $\delta(\text{D}_2\text{O}, 10^{-6})$ :  $0.92(3\text{H}, \text{s}, \text{CH}_3\text{-C-N})$ ,  $0.99(3\text{H}, \text{s}, \text{CH}_3\text{-C-N})$ ,  $1.70\text{—}1.87(4\text{H}, \text{m}, \text{C-CH}_2\text{-C})$ ,  $2.66\text{—}3.09(12\text{H}, \text{m}, \text{CH}_2\text{-N}, \text{CH-N})$ ,  $3.80\text{—}4.28(4\text{H}, \text{q}, \text{CH}_2\text{COOH})$ ,  $7.42(10\text{H}, \text{s}, \text{苯环})$ 。元素分析和红外光谱分析结果分别列入表 1、2。

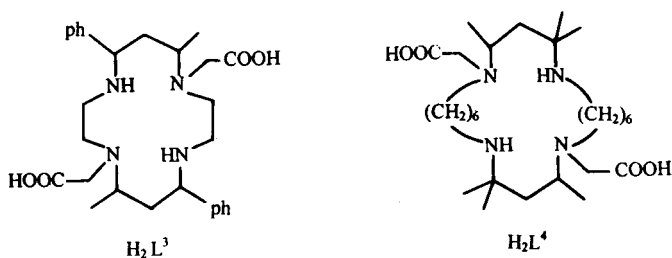


图 1 大环配体的结构图

Fig. 1 Structures of macrocyclic ligands

**1.3.2  $\text{H}_2\text{L}^4 \cdot 4\text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  的合成** 按文献[3]合成 2, 2, 4, 13, 13, 15-六甲基-1, 5, 12, 16-四氮杂环二十二烷-N, N''-二乙酸 ( $\text{H}_2\text{L}^4$ )。其结构图示于图 1。元素分析和红外光谱数据分别列入表 1、2。

### 1.4 配合物合成

**1.4.1  $\text{Th}(\text{H}_2\text{L}^3) \cdot 4\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  的合成** 将  $15 \text{ mL}$  含  $0.25 \text{ mmol H}_2\text{L}^3 \cdot 2\text{HCl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  的甲醇溶液加到  $15 \text{ mL}$  含  $0.75 \text{ mmol Th}(\text{NO}_3)_4$  的甲醇溶液中, 混合液呈白色浑浊, 回流  $6 \text{ h}$ , 过滤, 空气中干燥平衡得  $150 \text{ mg}$  产物, 产率为  $61\%$ 。

**1.4.2  $\text{Th}(\text{H}_2\text{L}^4) \cdot 4\text{NO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{UO}_2(\text{H}_2\text{L}^4) \cdot 2\text{NO}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  的合成** 将  $10 \text{ mL}$  含  $0.3 \text{ mmol H}_2\text{L}^4 \cdot 4\text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  的水溶液分别与  $10 \text{ mL}$  含  $0.8 \text{ mmol Th}(\text{NO}_3)_4$  和  $\text{UO}(\text{NO}_3)_2$  的水溶液混合, 加热回流  $2 \text{ h}$ , 冷却, 分别有白色和黄色固体析出, 过滤, 空气中干燥平衡, 产率均为  $58\%$ 。

### 1.5 滴定方法

在  $(25 \pm 0.1)^\circ\text{C}$ ,  $0.5 \text{ mol/L KNO}_3$  介质中用  $0.40 \text{ mol/L KOH}$  作滴定剂, 对大环配体及配合物进行滴定。测定离解常数时, 滴定前加入硝酸标准液作为过量酸, 滴定范围  $\text{pH} = 2.00\text{—}12.00$ , 测定稳定常数时,  $\text{H}_2\text{L}^4$  和待测离子的浓度范围为  $0.10\text{—}1.0 \text{ mmol/L}$ , 滴定  $\text{pH}$  范围为  $3.00\text{—}8.00$ , 滴定池内通入氮气保护, 每次加入滴定剂  $2\text{—}4 \mu\text{L}$ , 整个滴定在搅拌下进行。

### 1.6 数据处理

在文献[4]程序数学模型的基础上, 编写了  $\text{pH}$  电位滴定数据的处理程序, 并在 Micro VAX-II 超级微机上运行。为检验滴定系统和数据处理的可靠性, 对镍-甘氨酸系统的电势滴

定数据进行了处理, 结果与文献[5]吻合。

## 2 结果与讨论

### 2.1 大环化合物的表征

配体和配合物的元素分析结果及红外光谱(IR)分析数据分别列入表 1、2。从红外光谱数据可见: 配体羧基的伸缩振动带在  $1740\text{ cm}^{-1}$  附近, 形成配合物后, 此带红移至  $1610\text{ cm}^{-1}$  附近, 说明羧基全部参予配位。大环铀酰配合物在  $930\text{ cm}^{-1}$  附近有  $\text{UO}_2^{2+}$  的特征吸收, 在  $1384\text{ cm}^{-1}$  处出现的吸收峰说明硝酸根仅以阴离子形式存在。对于钍配合物, 在  $1385\text{ cm}^{-1}$  和  $742, 813, 1033\text{ cm}^{-1}$  附近均出现吸收, 说明硝酸根以阴离子和配阴离子两种形式存在<sup>[6]</sup>。

表 1 配体和配合物的元素分析结果

Table 1 Elemental analysis of the ligands and their complexes

	w (C)		w (H)		w (N)		%
	计算值	测定值	计算值	测定值	计算值	测定值	
$\text{H}_2\text{L}^3 \cdot 2\text{HCl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	52.41	52.72	7.86	7.41	8.73	8.75	
$\text{H}_2\text{L}^4 \cdot 4\text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	41.06	40.78	8.12	7.92	13.69	13.86	
$\text{Th}(\text{H}_2\text{L}^3) \cdot 4\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	33.94	33.65	4.07	3.98	11.31	11.33	
$\text{Th}(\text{H}_2\text{L}^4) \cdot 4\text{NO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	30.05	29.67	6.30	6.42	10.01	10.29	
$\text{UO}_2(\text{H}_2\text{L}^4) \cdot 2\text{NO}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	36.72	36.73	6.27	6.15	9.17	9.25	

表 2 配体和配合物的红外光谱数据

Table 2 IR absorption data of the ligands and the complexes

	$\sigma(\text{NH}^+)$	$\sigma(\text{COOH})$	$\sigma(\text{NO}_3^-)$	$\sigma(\text{NO}_3^-)$ (配位)	$\sigma(\text{UO}_2^{2+})$
$\text{H}_2\text{L}^3 \cdot 2\text{HCl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	2600(br)	1740(vs)	1384(s)		
$\text{H}_2\text{L}^4 \cdot 4\text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	2600(br)	1746(vs)	1384(s)		
$\text{Th}(\text{H}_2\text{L}^3) \cdot 4\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	2600(br)	1591(vs)	1383(s)	741(s), 809(s), 1029(s)	
$\text{Th}(\text{H}_2\text{L}^4) \cdot 4\text{NO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	2550(br)	1630(vs)	1384(s)	733(s), 830(s), 1036(s)	
$\text{UO}_2(\text{H}_2\text{L}^4) \cdot 2\text{NO}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	2600(br)	1601(vs)	1384(s)		933(vs)

注: br 为宽峰, vs 表示特强, s 表示强; KBr 压片

### 2.2 大环配体( $\text{H}_2\text{L}^4$ )的离解常数

$\text{H}_2\text{L}^4$  为六元弱酸(碱), 在水溶液中存在着多级酸碱电离平衡。在  $(25.0 \pm 0.1)^\circ\text{C}$ ,  $\text{H}_2\text{L}^4$  在  $0.5\text{ mol/L}$   $\text{KNO}_3$  水溶液的离解常数测定结果列入表 3, 为便于比较, 表 3 中还列出与  $\text{H}_2\text{L}^4$  有类似结构的大环 DO TA 和 TETA 离解常数的文献值<sup>[7]</sup>。由表 3 可见: (1) 实验结果与 Desreux 等<sup>[7]</sup>的实验结果和 Kaden<sup>[8]</sup>的观点一致, 即  $\text{H}_2\text{L}^4$  大环的离解常数一般可划分为数值相近的三组。(2) 从 DO TA (十二员环) 到  $\text{H}_2\text{L}^4$  (二十二员环), 随着环的增大, 离解常数 ( $\text{p}K_a$ ) 值呈上升趋势。

表 3 大环配体的离解常数

Table 3 D issociation constants of macrocyclic ligand

配体	$pK_{a_1}$	$pK_{a_2}$	$pK_{a_3}$	$pK_{a_4}$	$pK_{a_5}$	$pK_{a_6}$
H $\mathcal{L}^4$	1.22	2.39	5.49	5.73	10.22	13.19
TETA	1.42	2.17	3.38	4.05	10.18	11.56
DOTA	1.71	1.88	4.18	4.24	9.23	10.08

注:  $t = (25 \pm 0.1)$  ,  $I = 0.5 \text{ mol/kg}$

### 2.3 H $\mathcal{L}^4$ 与 Th $^{4+}$ 和 UO $_2^{2+}$ 配合物的稳定常数

在  $(25 \pm 0.1)$  ,  $0.5 \text{ mol/L}$  KNO $_3$  水溶液中, H $\mathcal{L}^4$  大环配体与锕系离子 Th $^{4+}$  和 UO $_2^{2+}$  的 pH 电位滴定实验测定结果列入表 4。

表 4 H $\mathcal{L}^4$  与 Th $^{4+}$  和 UO $_2^{2+}$  配合物的稳定常数Table 4 Stability constants of H $\mathcal{L}^4$  with Th $^{4+}$  and UO $_2^{2+}$ 

离子	$\lg\beta(\text{H}\mathcal{L}^4)^{1)}$	$\lg\beta(\text{EDTA})^{2)}$
Th $^{4+}$	12.32	23.20
UO $_2^{2+}$	8.71	-

注:  $I = 0.50 \text{ mol/kg}$ ; 1)  $t = 25$  ; 2)  $t = 20$  , 参见参考文献[9]

通过比较各种可能的配位模型在拟合中的残差平方和(QS)值的大小,可确定出配体 H $\mathcal{L}^4$  与 Th $^{4+}$  和 UO $_2^{2+}$  在水溶液中形成 1:1 型配合物。已知 N-四乙基取代大环与许多金属元素形成配合物的稳定性大于 EDTA, 如 DOTA 与 Ca $^{2+}$  和 Sr $^{2+}$  及三价镧系元素形成最稳定的配合物<sup>[2]</sup>。然而,由表 4 可知, H $\mathcal{L}^4$  与 Th $^{4+}$  配合物的稳定性小于 EDTA 的相应配合物。从结构上看,这可能是因为: (1) H $\mathcal{L}^4$  大环上的四个氮原子中仅有两个取代乙基,从而使配位原子数下降,不能满足 Th $^{4+}$  离子对高配位数(锕系元素+4 价的特征配位数为 8 或 10<sup>[10]</sup>)的需求。(2) H $\mathcal{L}^4$  大环碳桥上带有六个甲基,因而使空间位阻增大,最终导致配合物稳定性的下降。

## 3 结 论

四氮杂 N-乙基取代大环化合物是一类可与锕系金属元素形成稳定配合物的新型螯合剂。可望通过调节环的大小,增加环上 N-乙基取代基的数目以及控制配位溶液的酸度(pH)范围,使这类新型配体在锕系元素的富集、分离等方面得到应用。

感谢中国科技大学结构测试中心对本文工作的帮助。

## 参 考 文 献

- 1 Liqin C, Laurence KT, Jide X, et al Synthesis and Characterization of 5, 12-Dimethyl-7, 14-diphenyl-1, 4, 8, 11-tetraazacyclotetradecane-4, 11-diacetic Acid and Its Transition Metal Complexes, Crystal Structure of the Copper(II) Complex of the Macrocyclic J Can Chem, 1993, 71: 1805
- 2 Arnaud NF. Solution Chemistry of Lanthanide Macrocyclic Complexes Chem Soc Reviews, 1994, 23(4):

235

- 3 陈礼勤, 徐济德, 倪诗圣. 2, 2, 4, 13, 13, 15-六甲基-1, 5, 12, 16-四氮杂环二十二烷-N, N'''-二乙酸及其镧系配合物的合成和表征. 无机化学学报, 1991, 7(2): 138—142
- 4 Zuberhler AD, Kaden TA. TITFIT: a Comprehensive Program for Numerical Treatment of Potentiometric Data by Using Analytical Derivatives and Automatically Optimized Subroutines with the Newton-Gauss-Marquardt Algorithm. Talanta, 1982, 29: 201- 206
- 5 毕建洪. 四氮杂N-乙酰胺取代大环及其配合物的合成和热力学研究(硕士论文), 合肥: 安徽大学, 1988
- 6 Nakamoto K. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds 3rd Ed New York: John Wiley & Sons, 1978 226
- 7 Desreux JF, Merciny E, Loncin MF, et al Nuclear Magnetic Resonance and Potentiometric Studies of the Protonation Scheme of Two Tetraaza Tetraacetic Macrocycles. Inorg Chem, 1981, 20: 987- 991
- 8 Kaden TA. Synthesis and Metal Complexes of Azamacrocycles with Pendant Arms Having Additional Ligating Groups. Topics in Current Chem, 1984, 121: 157- 178
- 9 杭州大学化学系分析化学教研室. 分析化学手册(第二分册). 北京: 化学工业出版社, 1982. 573
- 10 武汉大学, 吉林大学等校. 无机化学. 第三版. 北京: 高等教育出版社, 1994. 1103

## SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND DETERMINATION OF STABILITY CONSTANT OF $\text{Th}^{4+}$ AND $\text{UO}_2^{2+}$ COMPLEXES OF N-DIACETIC ACID SUBSTITUTED TETRAAZAMACROCYCLE

Bi Jianhong

*(Department of Chemistry, Anhui Institute of Education, Hefei 230061)*

Zhao Xiangda Xie Fuxin Ni Shisheng

*(Department of Chemistry, Anhui University, Hefei 230039)*

### ABSTRACT

The solid complexes of  $\text{H}_2\text{L}^3$  (5, 12-diphenyl-7, 14-dimethyl-1, 4, 8, 11-tetraaza-macrocyclotetradecane-N, N'-diacetic acid) with  $\text{Th}^{4+}$  and  $\text{H}_2\text{L}^4$  (2, 2, 4, 13, 13, 15-hexamethyl-1, 5, 12, 16-tetraazacyclodocosane-N, N'''-diacetic acid) with  $\text{Th}^{4+}$  and  $\text{UO}_2^{2+}$  have been synthesized in water solutions and characterized by elemental analysis and IR spectra. The complexes have constant stoichiometry  $\text{Th}(\text{H}_2\text{L}^3) \cdot 4\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Th}(\text{H}_2\text{L}^4) \cdot 4\text{NO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{UO}_2(\text{H}_2\text{L}^4) \cdot 2\text{NO}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . The dissociation constants of  $\text{H}_2\text{L}^4$  and the stability constants of 1:1 complexes of  $\text{H}_2\text{L}^4$  with  $\text{Th}^{4+}$  and  $\text{UO}_2^{2+}$  are determined by potentiometric titration in 0.5 mol/L  $\text{KNO}_3$  solution at  $(25 \pm 0.1)^\circ\text{C}$ . The results obtained are discussed.

**Key words** Tetraazamacrocyclic N-diacetic acid Uranium Thorium Stability constant