

几种异羟肟酸的酸解离常数测定和 W(VI)—异羟肟酸配合物的合成及表征

崔美芳* 顾翼东 黄永明 李洵微**

(复旦大学化学系 上海 200433)

用 pH 滴定法测得正辛基异羟肟酸 $n\text{-C}_7\text{H}_{15}\text{CONHOH}$, α, ω -癸基二异羟肟酸 $\alpha, \omega\text{-(CH}_2)_8\text{(CONHOH)}_2$ 及对苯二异羟肟酸 $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{(CONHOH)}_2$ 在 30.0°C , $0.1\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}\text{NaCl}$ 水溶液中的酸解离常数; 制得这三种整合剂与 W(VI) 摩尔配比依次为 2:1、1:1 及 1:2 的固体配合物; 研究了它们的化学组成、溶解度、摩尔电导、热谱及红外光谱, 对不同配合物的配位方式作出讨论。

关键词: 异羟肟酸 酸解离常数 W(VI)—异羟肟酸配合物 配位方式

本文作者之一对于含肟基萃取剂的发展曾作出总结⁽¹⁾, 1985 年合成了苯甲酰肟胺—钨酰或钼酰螯合物, 并测得了它们的单晶结构⁽²⁾。近年来, 异羟肟酸 RCONHOH (又名酰肟胺或氧肟酸) 类化合物已成为研究及应用较广泛的一类整合剂。这类化合物制备简便, 化学稳定性好, 结构中含有活性基团 >C=O 及 N-OH , 其中的酰氧和羟氧原子可与多种金属离子配位生成螯合物。目前一部分已作为新型萃取剂(H_{106})用于湿法冶金及化学分析⁽³⁾, 对它们具有生化活性的研究和应用亦有了专著报导⁽⁴⁾。

本文继[2]的研究, 合成了正辛基异羟肟酸 $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{CONHOH}$, α, ω -癸基二异羟肟酸 $(\text{CH}_2)_8\text{(CONHOH)}_2$ 及对苯二异羟肟酸 $\text{C}_6\text{H}_4\text{(CONHOH)}_2$; 用 pH 滴定法测得了它们在 30.0°C 含 $0.1\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}\text{NaCl}$ 水溶液中的酸解离常数, 并合成了这三种配位酸与 W(VI) 的固体配合物 $\text{WO}_2[\text{n-C}_7\text{H}_{15}\text{CONHO}]_2$ (I), $\text{WO}_2[(\text{CH}_2)_8\text{(CONHO)}_2]$ (II) 和 $\text{W}_2\text{O}_5[\text{C}_6\text{H}_4\text{(CONHO)}_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (III)。本文还通过研究三种配合物的元素分析、溶解度、摩尔电导、热谱及红外光谱, 探讨了它们的配位形式。其中配合物 (III) 是含 W—O—W 键的双核配合物, 与 Mo(VI) 的双核化合物⁽⁵⁾ 相比较, 对含钨的同类化合物研究报导还较少⁽⁶⁾。

实 验 部 分

一、试剂合成及溶液配制

1. 整合剂的合成 参照文献⁽⁷⁾ 方法, 制备异羟肟酸粗产品, 用乙醇重结晶提纯, 得到纯品晶体, 真空干燥后测其熔点分别为 $n\text{-C}_7\text{H}_{15}\text{CONHOH}$, m.p. $79\text{--}80^\circ\text{C}$, $\alpha, \omega\text{-(CH}_2)_8\text{(CONHOH)}_2$, m.p. $148\text{--}150^\circ\text{C}$, $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{(CONHOH)}_2$, m.p. $200\text{--}202^\circ\text{C}$, 结果均与文献值一致。

2. 溶液配制及标定 Na_2WO_4 溶液用 A.R. 级试剂及重蒸水配制, 用三丁基胺—钨重量法⁽⁸⁾

本文于1989年3月26日收到。

* 通讯联系人。

** 系 88 级本科毕业生。

标定钨浓度; NaOH 溶液用浓碱法配制, 用邻苯二甲酸氢钾标定碱浓度; 其余试剂均为 A.R. 级纯度。

二、pH 滴定体系

辛基异羟肟酸或癸基二异羟肟酸溶液体系: 准确称取一定量螯合剂, 配成浓度为 $\sim 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 含 $0.1 \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ NaCl 的水溶液, 于 $30.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$, 用 NaOH 溶液滴定到 pH 为 10 以上, 所有滴定皆在恒温夹套容器中并在经除去 O_2 及 CO_2 的氮气氛中进行, 用 Radiometer pHM84 型 pH 计(丹麦)及配套复合电极测量溶液 pH 值, 酸度计及电极系统测量前均经校正。

对苯二异羟肟酸体系: 以不同配比的二甲亚砜(DMSO)与重蒸水的混合液作溶剂, 配制含螯合剂 $\sim 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 含 $0.1 \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ NaCl 的溶液, 按上述方法进行 pH 滴定, 测得含不同 DMSO 含量溶液中酸的 pK_a 值, 作 $\text{pK}_a \sim \text{DMSO}(\%)$ 图, 外推到 DMSO 含量为零时的 pK_{a_1} 及 pK_{a_2} 值即为该酸含 $0.1 \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ NaCl 水溶液的解离常数。

三、酸解离常数的计算

根据 pH 滴定曲线, 按酸电离平衡原理, 用生成函数半整数法计算求得。

四、固体配合物的合成及性质测试

1. 固体配合物的合成 按化学计量比将异羟肟酸固体与钨酸钠溶液相混合, 充分搅拌, 固体溶解后用盐酸调节到 $\text{pH} < 2$, 析出的沉淀在 $50-60^\circ\text{C}$ 下老化半小时, 抽滤, 沉淀用 $0.1 \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ HCl 及水洗净钠离子后真空干燥至恒重。

含辛基固体配合物呈白色, 颗粒疏松, 微溶于水, 用乙醇重结晶; α, ω -癸基二异羟肟酸-W(VI) 配合物为黄色粉末, 水溶性更差, 除 DMSO 外, 在有机溶剂中溶解度都很小; 对苯二异羟肟酸-W(VI) 配合物呈棕红色, 外形致密且坚硬似玻璃态, 须用力研磨才能粉碎它, 难溶于水及一般有机溶剂。

2. 元素分析 用重量法⁽¹⁾分析固体配合物中钨的含量; PERKIN ELMER 2400C 型元素分析仪分析碳、氢、氮含量。

3. 溶解度 将样品于重蒸水中, 置于 25°C 恒温水浴振荡 30 小时, 用硫氰酸盐比色法分析饱和清液中钨含量。

4. 摩尔电导 用 DDS-11A 型电导率仪(上海)测量上述饱和水溶液的电导率, 再根据溶解度求算摩尔电导。

5. 综合热分析 LCT-2 型微分差热天平(北京)测定固体配合物的热重、热重微商和差热曲线。空气气氛, 升温速度 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ 。

6. 红外光谱 IR408 型红外光谱仪(日本), 溴化钾压片, 分辨力 4cm^{-1} , 测量范围 $400-4000 \text{cm}^{-1}$ 。

结果与讨论

一、异羟肟酸的酸解离常数

图 1 为对苯二异羟肟酸体系的 $\text{pK}_a \sim \text{DMSO}$ 含量图, 分别将二条直线外推至 DMSO 含量为零处即得到该酸的各级 pK_a 值。三种异羟肟酸的酸解离常数列于表 1。

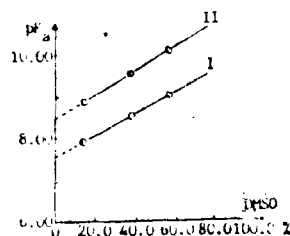
表 1 异羟肟酸的酸解离常数

Table 1 Dissociation constants of Hydroxamic

Acid 30.00 mmol/L 0.1 mol/L NaCl

hydroxamic acid	pK_{a1}	pK_{a2}
$n\text{-C}_7\text{H}_{15}\text{CONHOH}$	7.03	
$\alpha,\omega\text{-(CH}_2)_6\text{(CONHOH)}_2$	3.38	9.02
$p\text{-C}_6\text{H}_4\text{(CONHOH)}_2$	7.59*	8.56*

* pH was uncorrected by activity

图 1 对苯二异羟肟酸的 pK_{a1} ~DMSO 含量图Fig.1 Diagram of pK_{a1} ~content of DMSO(%)straight line I pK_{a1} ~DMSO contentstraight line II pK_{a2} ~DMSO content

二、固体配合物分子的配位方式

表 2 W(VI)-异羟肟酸配合物的元素分析和 25℃ 时水中溶解度及摩尔电导

Table 2 Data of Elemental Analysis, Solubility and

Molar Conductance of Tungsten(VI)-Hydroxamic Acid Complexes

Complex	Formula	W	C	H	N	κ (25℃)	Λ_m (25℃)
		found.	(calcd.)	%		$\text{mol} \cdot \text{dm}^{-1}$	$\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$
(I)	$\text{WO}_2[\text{C}_7\text{H}_{15}\text{CONHOH}]_2$	35.15(34.54)	35.28(36.07)	6.06(6.07)	5.16(5.26)	6.32×10^{-4}	20.2
(II)	$\text{WO}_2[(\text{CH}_2)_6(\text{CONHOH})_2]$	41.28(41.21)	27.12(26.92)	4.24(4.08)	5.74(6.27)	2.10×10^{-4}	14.2
(III)	$\text{W}_2\text{O}_7[\text{C}_6\text{H}_4(\text{CONHOH})_2]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	53.90(54.24)	14.24(14.17)	1.41(1.49)	4.02(4.14)		

* solubility of complex (III) is very small

由元素分析结果(表 2)可知, 三种异羟肟酸与钨的摩尔配比各不相同, 含苯基配合物中还有二份水; 配合物均难溶于水。在水中电导值小于电离型配合物, 并与 $[\text{MnO}_2(\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2\text{N})_2]$ 的摩尔电导值⁽⁹⁾ 接近, 可见它们都属非电解质配合物。

表 3 钨酸钠、异羟肟酸及 W(VI)-异羟肟酸配合物的主要红外光谱数据(cm^{-1})

Table 3 Major Infrared Data of Sodium Tungstate

Hydroxamic Acids and Tungsten(VI)-Hydroxamates (cm^{-1})

compound	$\nu_{\text{C=O}}$	$\nu_{\text{C-N}}$	$\nu_{\text{W=O}}$	$\nu_{\text{W-O}}$	$\nu_{\text{W-O-W}}$
$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$				928, 850-900	
$n\text{-C}_7\text{H}_{15}\text{CONHOH}$	1650, 1610, 1550	1325, 1295			
$\alpha,\omega\text{-(CH}_2)_6\text{(CONHOH)}_2$	1650, 1610, 1560	1320, 1285			
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CONHOH}$	1645, 1610, 1550	1320			
$p\text{-C}_6\text{H}_4\text{(CONHOH)}_2$	1640, 1600, 1550	1330			
$\text{WO}_2[\text{C}_6\text{H}_5\text{CONHOH}]_2$	1600, 1578	1380	940	870	
$\text{WO}_2[\text{C}_7\text{H}_{15}\text{CONHOH}]_2$	1590, 1520	1365, 1365	945	850	
$\text{WO}_2[(\text{CH}_2)_6(\text{CONHOH})_2]$	1590, 1520	1365, 1350	935	840	
$\text{W}_2\text{O}_7[\text{C}_6\text{H}_4(\text{CONHOH})_2]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1555, 1520	1345	940	845	730 wide

由热谱测得固体配合物的分解温度分别为 162℃ (I), 215℃ (II) 及 220℃ (III), 且都

是分三个阶段逐步分解, 高于 650°C 以后样品氧化为三氧化钨。配合物 (III) 则在 $80^{\circ}\text{C}-200^{\circ}\text{C}$ 出现吸热峰, 失重率为 5.08% , 相当于每摩尔分子含 2 摩尔结晶水 (计算值 5.31%), 这与元素分析结果一致。

由钨酸钠、异羟肟酸和配合物的红外光谱 (表 3) 可知: (1) 配合物的 $-\text{OH}$ 和 $-\text{NH}$ 吸收峰都发生重叠加宽且强度减弱, 说明原异羟肟酸中 $-\text{OH}$ 基上的氢被钨取代并减弱了配体中的 $-\text{NH}$ 键, 由 $\text{WO}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CONHO})_2$ 单晶结构⁽²⁾ 已表明, 配合物中通过与氮相联的氢原子与四个邻近分子上的氧键合成分子间氢键, 由此推断结构类同的配合物 $\text{WO}_2(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{CONHO})_2$ 中也可能形成分子间氢键, 因此易溶于乙醇; (2) 配合物中原配体的 $>\text{C}=\text{O}$ 伸展振动峰之一 ($\sim 1650\text{cm}^{-1}$) 均消失, 其余二峰稍向低频区位移, 而 $\nu_{\text{C}-\text{N}}$ 较游离配体都有所增加, 这是由于异羟肟酸的酰氧原子与钨配位, 而 C、N 原子与邻近氧原子上的电子形成共轭体系, 从而减弱 $\text{C}=\text{O}$ 键, 同时增强了 $\text{C}-\text{N}$ 键; (3) 配合物中 $\text{W}-\text{O}$ 单键的伸展振动峰仍然保留; 在 940cm^{-1} 处出现 $\text{W}=\text{O}$ 双键对称伸展振动强峰, 且二个 $\text{W}=\text{O}$ 键处于顺式位置⁽²⁾, 在配合物 $\text{W}_2\text{O}_5[\text{C}_6\text{H}_4(\text{CONHO})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 中还出现 $650-750\text{cm}^{-1}$ 较强宽峰, 这是 $\text{W}-\text{O}-\text{W}$ 桥键伸展振动峰⁽⁶⁾ 的特征。

配合物 $\text{WO}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CONHO})_2$ 分子结构⁽²⁾ 已表明, 分子中一个钨原子分别与二个单异羟肟酸分子的羟氧及酰氧原子形成二个五元环, 该螯合环又与苯环形成共轭体系, 其 π 电子部分重叠, 有利体系能量降低, 所以常温下配合物很稳定。

对本文的三种配合物, 综合化学分析及物理化学性能测试结果, 认为配位酸与钨(VI)的配位方式可以图 2 表示:

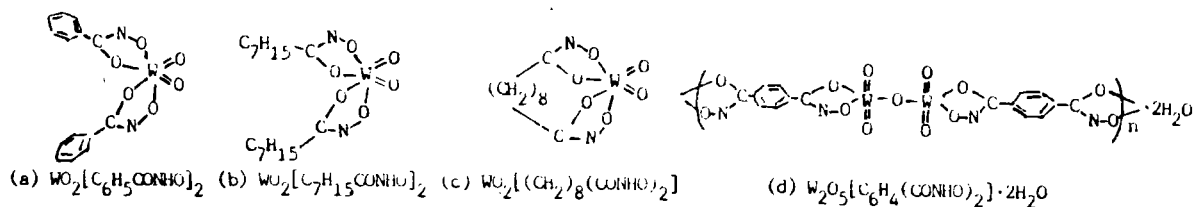


图 2 W(VI) 异羟肟酸配合物的配位方式

Fig.2 Coordination form of tungsten(VI)-hydroxamic acid complexes

比较图 2 中(c)与(d), 配体都是二异羟肟酸但配位方式截然不同, 其主要原因是由于配体含不同 R 基团所引起的。图 (c) 中的 R 为长碳链烷基, 它可以弯曲或扭转, 使二端的羟氧和酰氧原子同时与钨配合, 生成 1:1 配合物便可以满足钨的六配位数及电中性; 而(d)中 R 为苯基, 呈平面环, 环上碳与两侧的 C、N、O 上的 π 电子, 会形成共轭体系, 更不能弯曲, 因此一个配体分子两端的活性基团只能分别与二个中心体钨原子配位, 即通过 $\text{W}-\text{O}-\text{W}$ 键形成摩尔比 $\text{W}:\text{配体}=2:1$ 的大分子化合物。这与 W(VI)-葡萄糖酸及 Mo(VI)-乳酸在低 pH 条件下均能形成含氧桥的双核化合物^(5,6) 的情况很类似。

本稿承张华麟副教授热情指导并审阅全文, 特此感谢。

参 考 文 献

- (1) 顾翼东、宋沅, 重有色冶炼, 3, 32-40 (1979).
- (2) 郑培菊、崔美芳、顾翼东、金祥林, 化学学报, 43, 389 (1985).
- (3) 钟祥、梁娟秋等, 金属学报, 18(2), 221 (1982).
- (4) Horst Kehl, Kirksville, Chemistry and Biology of Hydroxamic Acid, Basel: Karger, New York, 1-13 (1982).
- (5) Beltran-porter, A., Cervilla, A., Caturia, F., Vila, M.J., *Transition Met. Chem.*, 8, 324 (1983).
- (6) Llopis, E., Ramirez, J.A., Cervilla, A., *Transition Met. Chem.*, 11, 489 (1986).
- (7) A.H. 勃拉特, 有机合成, 第二集, 科学出版社, 47-48 (1964).
- (8) Miller, C.C., Thow, D.H., *The Analyst*, 84, 440 (1959).
- (9) Dutta, R.L., *Indian Chem. Soc.*, 44, 781 (1967).

DETERMINATION OF DISSOCIATION CONSTANTS OF SOME HYDROXAMIC ACIDS AND SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF TUNGSTEN(VI)- HYDROXAMIC ACID COMPLEXES

Cui Meifang Gu Yidong Huang Yongming Li Xunwei

(Department of Chemistry, Fudan University, Shanghai 200433)

The dissociation constants of three hydroxamic acids $n\text{-C}_7\text{H}_{15}\text{CONHOH}$, $\alpha,\omega\text{-(CH}_2)_8\text{-(CONHOH)}_2$, $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{(CONHOH)}_2$ in aqueous solution were pH-metrically determined in the presence of $0.1\text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}\text{ NaCl}$ at $30.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$. The three new solid complexes of tungsten (VI)-hydroxamates $\text{WO}_2(n\text{-C}_7\text{H}_{15}\text{CONHO})_2$, $\text{WO}_2[\alpha,\omega\text{-(CH}_2)_8\text{(CONHO)}_2]_2$, $\text{W}_2\text{O}_5[p\text{-C}_6\text{H}_4\text{(CONHO)}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ were synthesized and characterized by elemental analysis, solubility, molar conductance, infrared spectra and thermogravimetric studies.

Keywords hydroxamic acid dissociation constant of acid

tungsten(VI)-hydroxamic acid complex coordination form