第1期 无机化学学报 Vol.9,No.1
1993年3月 JOURNAL OF INORGANIC CHEMISTRY March, 1993

四价锕系离子U(Ⅳ)和Th(Ⅳ)与肾上腺素配合物的研究

沈浪涛 朱道宏

(中国原子能科学研究院，北京 102413)

本文采用电位滴定法和电子光谱法研究了肾上腺素及它与U(Ⅳ)和Th(Ⅳ)的溶液化学，探讨了各体系的平衡机理、配合物的组成、性质和稳定性．在t=25℃，I=0.10mol/l(KNO_3)，氩气气氛中测得肾上腺素的各微观解离常数为：$pk_1=8.74$，$pk_2=9.34$，$pk_{12}=9.80$，$pk_{21}=9.20$；采用非线性最小二乘法BETA程序在CDC·CYBER 170/825计算机上求得肾上腺素的宏观解离常数为$pk_1^d=8.71$，$pk_2^d=9.83$，$pk_3^d=13.0$和各配合物的形成常数为：

$\lg\beta_{UHL}=35.99$，$\lg\beta_{UL}=20.58$，$\lg\beta_{UH_2L_2}=45.17$，$\lg\beta_{UHL_2}=40.51$，$\lg\beta_{UL_2}=37.32$；$\lg\beta_{ThHL}=20.04$，$\lg\beta_{ThHL}=17.28$，$\lg\beta_{ThH_2L_2}=41.58$，$\lg\beta_{ThHL_2}=37.96$，$\lg\beta_{ThL_2}=32.49$.

关键词：肾上腺素 钍 铀 溶液平衡

邻苯二酚功能团在用仿生学方法合成的三价铁和四价锕系元素的特殊螯合剂中起重要作用[1]．肾上腺素既是邻苯二酚天然衍生物又为重要的生物胺，研究它的金属配合物具有一定的意义[2]．迄今为止，有关f区元素与肾上腺素的配合物研究工作报道甚少[3]．本工作采用pH电位滴定法和电子光谱法进行了肾上腺素及其他与Th（Ⅳ）和U（Ⅳ）的溶液反应机理、配合物的组成、配位原子的位置、配位键的性质和配合物的稳定性等方面的研究．

实验部分

一.试剂与仪器

肾上腺素（Fluka），含量大于99%；Th（Ⅳ）（0.0992mol/l），$Th(NO_3)_4\cdot 6H_2O$ (A.R.)，采用EDTA配位滴定法标定；U（Ⅳ）（0.7057mol/l）在硝酸-肼体系中电解$UO_2(NO_3)_2$制得，以$K_2Cr_2O_7$滴定法标定．KOH滴定溶液由Dilut-IT(free-CO_3^{2-})(瑞士)试剂配制，经GRAN-PLOT法检定CO_3^{2-}浓度．用邻苯二甲酸氢钾标定浓度．

7530型自动扫描分光光度计(上海分析仪器厂)，APPLE-Ⅱ微机（美国APPLE公司），CYBER 170/825大型计算机（美国CDC公司）．

pH电位滴定装置同[4]．

二.实验方法

1.肾上腺素宏观解离常数的测定

电位滴定体系为：肾上腺素(2.70×10^{-3} mol/l)，HNO_3(2.70×10^{-3} mol/l)，

本文于1991年5月28日收到．
本文曾在第四届亚洲化学大会上报告．

KNO_3(0.10 mol／l)，总体积为 40.0ml．维持 t＝25℃，通氩气除氧 1 小时后，用 KOH 滴定．滴定数据采用非线性最小二乘法 BETA 程序在 CDC · CYBER 170／825 计算机上求得肾上腺素的宏观解离常数．

2.肾上腺素微观解离常数的测定

分光光度滴定体系为：肾上腺素（5×10^{-5}mol／l），KNO_3（0.1mol／l），溶液体积为 40.0ml．通氩气 1 小时后用 KOH 滴定．在 λ＝300.5nm 处用 1cm 石英比色皿测定不同 pH 时的消光值，根据 $\alpha_{OH}=\frac{\varepsilon-\varepsilon_0}{\varepsilon_{max}-\varepsilon_0}$ 及 $pM_{OH}=pH-lg\frac{\alpha_{OH}}{1-\alpha_{OH}}$ 关系式自编 BASIC 程序在 APPLE-Ⅱ计算机上求得 α_{OH} 和 pM_{OH} 值，以此测得肾上腺素的微观解离常数．

3.锕系离子-肾上腺素体系的电位滴定和电子光谱

对一系列不同肾上腺素和锕系离子浓度比值的体系进行了电位滴定实验．工作条件和数据处理方法同二中 1．

在 t＝25℃，氩气气氛中及 λ＝250-350nm 范围内，采用光度滴定法研究锕系离子-肾上腺素体系的电子光谱．

结 果 与 讨 论

一.肾上腺素宏观解离常数和微观解离常数的测定

肾上腺素的宏观和微观解离常数列于表 1．

表 1　肾上腺素的宏观解离常数(pK^d)和微观解离常数(pk)

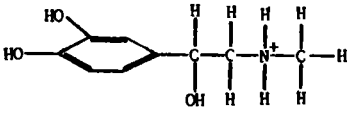
Table 1　Macroconstants and Microconstants of Deprotonation of Adrenaline

pK_1^d	pK_2^d	pK_3^d	pK_4^d	pk_1	pk_2	pk_{12}	pk_{21}	$R=k_1/k_2$	t℃	I(mol／l)	ref.
8.71	9.83	13.0	–	8.74	9.34	9.80	9.20	4.0	25	0.10(KNO_3)	this work
8.71	9.90	–	–	–	–	–	–	–	25	0.10(KCl)	5
8.66	9.95	13.0	13.0	–	–	–	–	–	25	0.10(KCl)	6
–	–	–	–	8.75	9.42	9.82	9.16	4.7	25	0.10(KNO_3)	7

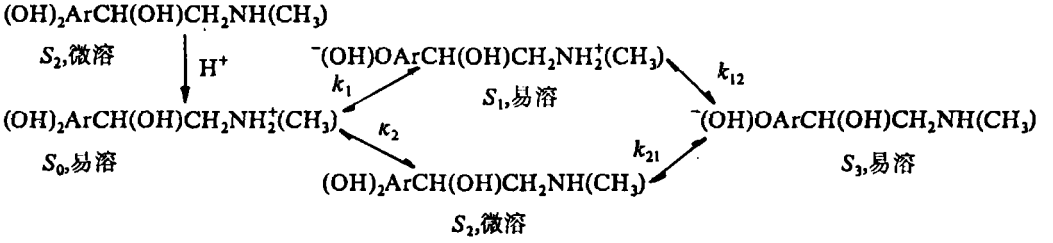
本工作所得值与文献值相吻合．pK_2^d 值符合 Antikainen 提出的下列关系式[8]，

$$pK_2^d=10.048+0.18I-\frac{\sqrt{I}}{1+1.37\sqrt{I}}.$$

肾上腺素在溶液中的存在形式主要为



有关宏观解离常数从属于那些基团的解离问题至今尚有争议，有几种看法：1. pK_1^d，pK_2^d 分别为邻苯二酚基团上两个羟基的解离[9]．2. pK_1^d 为邻苯二酚基团中一个羟基的解离，pK_2^d 为侧链端基$-NH_2^+(CH_3)$的解离[8]；3. pK_1^d 为侧链端基$-NH_2^+(CH_3)$ 的解离，pK_2^d 为邻苯二酚基团中一个羟基的解离[6]．肾上腺素是一个不对称酸（HX-YH 型）且在本工作所得的肾上腺素的酸形成曲线上无清晰的分步解离过程依据．本文认为宏观解离常数 pK_1^d，pK_2^d 是一个酚基和侧链端基$-NH_2^+(CH_3)$解离竞争反应的结果．它的解离过程涉及到复杂的微观过程．肾上腺素在水溶液中的解离过程为：



它的微观解离常数列于表1．其值与NMR法[7]的结果相符．$k_1/k_2=4.0$表明肾上腺素分子中第一个酚羟基的酸性比侧链胺基强．

由上述肾上腺素在水溶液中的解离过程可知：当肾上腺素浓度大时，由k_2途径生成的解离产物，微溶的S_2绝对量增加，故会产生明显的沉淀，解释了当肾上腺素浓度$>10^{-2}$mol/l，pH9～10时产生沉淀的实验现象．

二.U(Ⅳ)-肾上腺素体系的溶液化学

1.溶液的反应机理

根据pH电位滴定及电子光谱的研究结果，U（Ⅳ）-肾上腺素体系配位反应机理是：

$R=[L]/[M]=1.0$体系 pH=2.75-6.75;

$U+H_2L \rightleftharpoons UL+2H$

$UL+H \rightleftharpoons UHL$

$UL+OH \rightleftharpoons U(OH)L$

$U(OH)L+OH \rightleftharpoons U(OH)_2L$

$U(OH)_2L+OH \rightleftharpoons U(OH)_3L$

$R=[L]/[M]=2.0,3.0$和4.3体系 pH=2.75-6.20

$U+H_2L \rightleftharpoons UL+2H$

$UL+H \rightleftharpoons UHL$

$UL+L \rightleftharpoons UL_2$

$UL_2+H \rightleftharpoons UHL_2$

$UHL_2+H \rightleftharpoons UH_2L_2$

$UL_2+OH \rightleftharpoons U(OH)L_2$

肾上腺素在溶液中的实际存在形式写作H_2AH^+，分子式左边两个氢表示酚羟基上的氢离子，右边氢表示侧链端基$-NH_2^+(CH_3)$上的氢离子，并令$L=AH^+$．略去质点的电荷符号．

图1为$R=1$和$R=2$体系中$\frac{\Delta pH}{\Delta V}\sim m$的关系图($m$为与1摩尔金属离子相当的碱量)，在$m=2$，4和5处均有峰．在a曲线上（$R=[L]/[U(IV)]=1.0$），于$m=2$(pH=3.65)，$m=4$(pH=5.30)，$m=5$(pH=6.75)三处对应生成的配合物是UL，$U(OH)_2L$和$U(OH)_3L$．当$m>4$时，则有棕色沉淀产生．沉淀的组成有待进一步研究．在曲线b上($R=2$)，$m=2$(pH=3.60)，$m=4$(pH=5.00)，$m=5$(pH=6.15)时的突跃则分别对应UL，UL_2和$U(OH)L_2$配合物的形成．当$m>4$时，溶液为棕色胶状溶液．$R=3.0$和$R=4.3$体系的实验现象及反应机理同$R=2$体系．

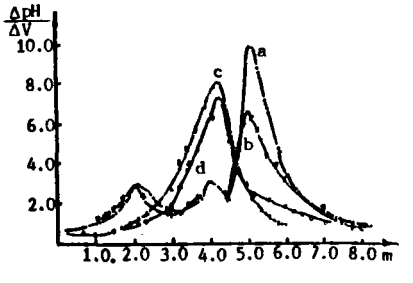


图1 U(Ⅳ), Th(Ⅳ)·肾上腺素体系:$\Delta pH/\Delta V\cdot m$关系图

Fig.1 Plots of $\Delta pH/\Delta V$ vs m in U(Ⅳ), Th(Ⅳ)·adrenaline systems (where R is the ratio of [L]/[M])

(a) M=U, R=1.0(···); (b) M=U, R=2.0(x x x);

(b) M=Th, R=1.0(▲▲▲); (d) M=Th, R=2.0(• • •

2. 电子光谱研究

U(Ⅳ)($5f^2$)能产生强度较弱(Laporte 禁阻)的 $5f\rightarrow5f$ 电子跃迁. U(Ⅳ)(aq)的吸收光谱如图 2(a)所示，主要峰位为 430.5，495.0，549.5 和 646.5(nm). 而在 UL 体系中(图 2(b))，紫移后的峰位为 543.5nm 和 634.5nm 且 634.5nm 峰比 U(Ⅳ)(aq)光谱中 646.5nm 峰明显展宽. 在 UL_2 体系中，$5f$-$5f$ 电子跃迁谱被配合物的吸收带掩没.

在 UL 体系中出现的紫移现象说明：(1) 肾上腺素与水比较是强场配位体，使 f-f 轨道的分裂能变大；(2)肾上腺素与 U（Ⅳ）的配位键的离子性较弱.

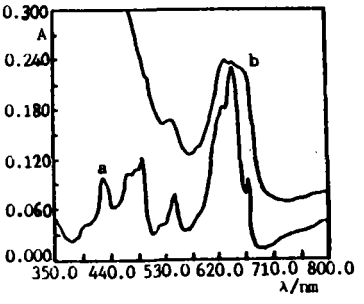


图 2　U(Ⅳ)(aq) 和 UL 体系的吸收光谱

Fig.2　Absorption spectra of U(Ⅳ)(aq) and UL systems

(a) U(Ⅳ)(aq), [U(Ⅳ)] = 0.01mol / l;

(b) UL, [adrenaline] = 0.01mol / l

3. 配位原子位置的确定及其配位键的性质研究

在形成金属配合物时，肾上腺素可能以两个酚羟基参加配位，也可能是通过侧链上醇羟基和端基胺作用，文献上有分歧[9,10]. 本文用 pH 分光光度滴定法证实了在 U（Ⅳ）-肾上腺素体系中，两个酚羟基参与配位，从而形成稳定的五元环配合物.

图 3 显示了 U(Ⅳ)-肾上腺素体系在不同 pH 下电子光谱的变化情况. 当 pH < 5.00，吸收谱线几乎重叠，即从谱线上不能得到酚羟基明显解离的依据；而当 pH > 5.00 时，谱线就明显分开，表明酚羟基发生了解离. 但在单独的肾上腺素体系中，从谱线上显示酚羟基解离的 pH 为 7.32. U(Ⅳ)的存在致使酚羟基解离的 pH 显著降低的实质是发生了 U(Ⅳ)与两个酚羟基强烈配位形成五元环配合物的结果.

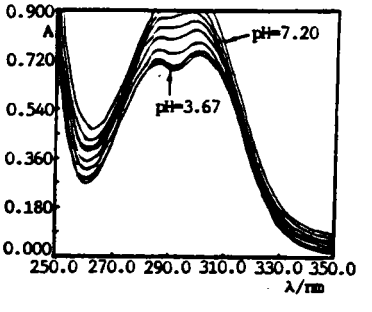
图 3　U(Ⅳ)·肾上腺素体系酚羟基解离峰的光谱图

Fig.3　Spectra of phenolic hydroxy groups dissociation in U(Ⅳ)·adrenaline system

[adrenaline] = 1.0×10^{-4} mol / l, R = 2.0,

λ_{max} = 298.2nm

pH: 7.20, 6.80, 6.41, 6.02, 5.51, 5.00, 4.50, 4.00, 3.67



U(Ⅳ)-肾上腺素体系的吸收光谱(图 3)与单独肾上腺素的十分相似，仅是最大吸收波长有紫移. 表明其配位键的离子性比 Th（Ⅳ）-肾上腺素弱. 这和 U(Ⅳ)具有较大的离子势是一致的.

4. 各配合物稳定常数的测定

根据反应机理确立的化学模型输入计算机 BETA 程序中得到了验证，并给出了各配合物的稳定常数，如表 2 所示.

表 2　四价锕系离子与肾上腺素配合物的稳定常数

Table 2　Formation Constants of Complexes Formed by Tetravalent Actinide Ions with Adrenaline

	$\lg\beta_{MHL}$	$\lg\beta_{ML}$	$\lg\beta_{MH_2L_2}$	$\lg\beta_{MHL_2}$	$\lg\beta_{ML_2}$
U(Ⅳ)	35.99	20.58	45.17	40.51	37.32
Th(Ⅳ)	20.04	17.28	41.58	37.96	32.49

三.Th（Ⅳ）-肾上腺素体系的溶液化学

由实验表明，Th(Ⅳ)与肾上腺素强烈配位，其溶液反应机理为:

$R=[L]/[M]=1.0$ 体系 pH=3.50-7.80;

$Th+H_2L \rightleftharpoons ThL+2H$

$ThL+H \rightleftharpoons ThHL$

$ThL+OH \rightleftharpoons Th(OH)L$

$Th(OH)L+OH \rightleftharpoons Th(OH)_2L$

$R=[L]/[M]=2.0,3.0$ 和 4.3 体系 pH=3.50-6.80

$Th+H_2L \rightleftharpoons ThL+2H$

$ThL+H \rightleftharpoons ThHL$

$ThL+L \rightleftharpoons ThL_2$

$ThL_2+H \rightleftharpoons ThHL_2$

$ThHL_2+H \rightleftharpoons ThH_2L_2$

如图 1(c)和(d)所示，Th(Ⅳ)-肾上腺素的电位滴定曲线在 $m=4$ 附近都有突跃点．在 $R=1.0$ 体系中，$m=4$ (pH=7.80) 对应生成的配合物是 $Th(OH)_2L$．而在 $R=2.0$ 体系中，$m=4$ (pH=6.60) 对应生成的配合物为 ThL_2．由于各级配合物的形成是相互重叠在一起的，因此在 $m=2$ 处均观察不到突跃点．

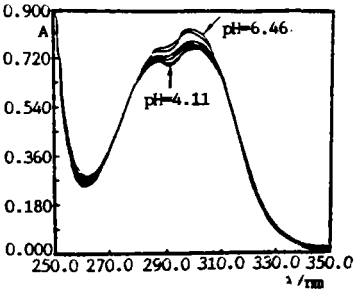


图 4　Th(Ⅳ)·肾上腺素体系酚羟基解离峰的光谱图

Fig.4　Spectra of phenolic hydroxy groups dissociation in U(Ⅳ)-adrenaline system

[adrenaline]=1.0×10^{-4} mol/l, $R=2.0$, $\lambda_{max}=300.0$nm

pH: 6.46, 5.98, 5.54, 5.19, 4.92, 4.69, 4.48, 4.30, 4.11

图 4 表明，吸收曲线分离的 pH（pH>5.19）比 U(Ⅳ)-肾上腺素体系高，即 Th(Ⅳ)与肾上腺素通过两个酚羟基配位的能力比 U(Ⅳ)弱．图 4 与肾上腺素吸收谱线的相似性及 Th(Ⅳ)-肾上腺素体系的吸收峰有微小的红移表明其配位键呈离子性．

化学模型通过计算机 BETA 程序处理后，获得的各配合物稳定常数见表 2．

结　论

本文证实了肾上腺素的微观解离过程，求出了宏观和微观解离常数，解释了肾上腺素的溶解行为，研究了肾上腺素-U(Ⅳ)、Th(Ⅳ)体系的溶液反应机理，确认了配位基团为两个酚羟基，配位键主要呈离子性质和计算了各配合物的稳定常数．本工作为新型锕系元素螯合剂的设计提供有价值的实验依据并为体内生物胺-肾上腺素的生物无机化学研究增添新的内容．

参 考 文 献

[1] Raymond, K.N. et al., *Pure and Appl. Chem.*, **60**, 1807(1988).

[2] Gandolfi, Ottavio et al., *Inorg. Chim. Acta*, **80**, 103(1983).

[3] El-Hendway, A. M. et al., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1817(1988).

[4] 朱道宏, 核化学与放射化学, 10, 129(1988).

[5] Martin, P.B. et al., *J. Phys. Chem.*, 75, 2657(1971).

[6] Jameson, R.F. et al., *J.Chem. Soc.*, 2391(1965).

[7] Jameson, R.F., et al., *J.Chem. Soc., Perkin* II *Trans*, 1105(1980).

[8] Antikainen, P.J. et al., *Suomen Kemistilehti*, B39, 247(1966).

[9] Andrews, A.C. et al., *J. Chem. Soc.*, 1776(1962).

[10] Jameson, R.F. et al., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 27, 2623(1965).

STUDY OF COMPLEXES FORMED BY ADRENALINE WITH U(IV) AND Th(IV)

Shen Langtao　Zhu Daohong

(*China Institute of Atomic Energy, P.O. Box* 275(88), *Beijing* 102413)

The solution chemistry of natural catechol derivative–adrenaline with actinides, U(IV) and Th(IV), have been investigated with pH–potentiometric titration and electronic spectroscopyin this work. The equilibrium mechanisms of various systems, composition, properties and stability of these complexes have been discussed.

Microscopic dissociation constants of adrenaline are obtained by pH–spectrophotometric titrations at 25℃ ,0.1 mol / l ionic strength(KNO_3) and under argon atmosphere: $pk_1=8.74$, $pk_2=9.34$, $pk_{12}=9.80$, $pk_{21}=9.20$. It is explained with microscopic processes that the precipitate is occurred at pH 9–10 and in the solution of more concentrated adrenaline. The macroscopic dissociation constants of adrenaline are given by pH–potentiometric titration under the same conditions: $pK_1^d=8.71$, $pK_2^d=9.83$, $pK_3^d=13.0$.

Absorption spectra of these complexes formed by the two metal ions with adrenaline are varied with pH within the range of $\lambda=250$–350nm. It indicates that adrenaline coordinates with four valence actinides through the two oxygens of the phenolic groups. The coordination bonds of these complexes are chiefly possessed of ionicity, but the ionicity of U(IV)–adrenaline complexes is relatively weak. The stability of U(IV) with adrenaline is stronger than that of Th (IV). The formation constants of these complexes are calculated using a non–linear least square program BETA to refine potentiometric titration data by CDC · CYBER 170 / 825 computer. They are as follows:

$\lg\beta_{UHL}=35.99$, $\lg\beta_{UL}=20.58$, $\lg\beta_{UH_2L_2}=45.17$, $\lg\beta_{UHL_2}=40.51$, $\lg\beta_{UL_2}=37.32$; $\lg\beta_{ThHL}=20.04$, $\lg\beta_{ThL}=17.28$, $\lg\beta_{ThH_2L_2}=41.58$, $\lg\beta_{ThHL_2}=37.96$, $\lg\beta_{ThL_2}=32.49$.

Keywords: adrenaline　thorium　uranium　solution equilibrium