

文章编号:1673-0062(2017)02-0078-06

新型双极双齿配体的合成及其与铀酰离子相互作用的共振光散射

肖锡林,许 丽,王 娇,廖力夫,蒋 敏,彭鹏程

(南华大学 化学化工学院,湖南 衡阳 421001)

摘 要:铀是重要的核燃料,也是发展核电的前提条件之一,而它具有重金属毒性和放射性,可对人类的生存和发展构成潜在的威胁.铀的检测对资源开发、健康维护和环境保护都非常重要.要高效地获得铀资源并防止铀污染,就必须开发高效无毒的铀配位剂.本文利用间苯二甲醛与吡咯发生的反应制备了一种新型的双极双齿配体 isophthalaldehyde-tetrapyrrole (IPTP),并研究了其与铀酰离子进行配位作用的共振光散射光谱及机理,初步探讨了其用作铀配位剂开发分离分析新方法的可能性.

关键词:双极双齿配体(IPTP);铀酰离子;共振光散射

中图分类号:O433.4;TL211 文献标志码:A

Synthesis of Novel Bipolar Bidentate Ligands and The Resonance Light Scattering Spectra of Its Interaction with Uranium

XIAO Xi-lin, XU Li, WANG Jiao, LIAO Li-fu, JIANG Min, PENG Peng-cheng

(School of Chemistry and Chemical Engineering, University of South China, Hengyang, Hunan 421001, China)

Abstract: Uranium is one of the most important nuclear fuels and one of the prerequisites for the development of nuclear power. But it has heavy metal toxicity and radioactivity, which can pose a potential threat to human survival and development. Uranium detection is very important for resource development, health maintenance and environmental protection. In order to obtain uranium resources efficiently and prevent the pollution of uranium, it is necessary to develop highly efficient and nontoxic uranium coordination agents. This study synthesized a dipolar bidentate ligand, isophthalaldehyde-tetrapyrrole (IPTP), by the condensation reaction of an isophthalaldehyde molecule with four pyrrole molecules. The resonance light scattering spectra and the mechanism of its coordination with uranyl ion were

收稿日期:2017-02-12

基金项目:国家自然科学基金项目(11475079);南华大学研究生科研创新项目(2016XCX09)

作者简介:肖锡林(1978-)男,教授,博士,主要从事于环境与生化分析的研究.E-mail:xiaoxl2001@163.com

studied, and the possibility of using it to develop a new method for the separation and analysis of uranium coordination agents was discussed.

key words: Bipolar bidentate ligand (IPTP); uranyl ion; resonance light scattering

0 引言

近年来,我国的核能发展十分迅速.根据2007年国务院批准实施的《国家核电发展专题规划(2005~2020年)》,2020年我国核电总装机容量要达到 4×10^7 kW.因此核燃料循环过程的各个环节都必须加大研究力度,以适应核电的发展.铀是重要的核燃料,是发展核电的前提条件之一.但它具有重金属毒性和放射性,可对人类的生存构成潜在的威胁^[1-2].随着铀矿开采、铀矿加工、核电站、核武器等行业的蓬勃发展,铀的污染问题日益严重,使人类和动物广泛暴露于含铀食品、水、空气、土壤中^[3-6].

在核燃料循环的各个环节中,包括铀矿冶炼、铀同位素分离、乏燃料后处理、核污染防治等,铀配位化学的理论和技术的发挥着至关重要的作用.例如,用磷酸三丁酯与铀配位可从水相中萃取铀^[7]、用偶氮胂(Ⅲ)与铀配位可实现对铀的分析^[8-10]等.要高效地获得铀资源并防止铀污染,就必须研究高效无毒的铀配位剂和配位反应条件.由于铀的化学性质很活泼,自然界不存在游离态的金属铀,它总是以化合状态存在着.在水溶液中溶解度和稳定性最大的铀的存在形式为铀酰离子(UO_2^{2+}),它较难和其它化学物质发生反应,一般化学方法不能将其净化^[11].铀酰离子的检测对资源开发、健康维护 and 环境保护都非常重要.目前检测铀酰离子的主要方法有分光光度法^[12-13]、X-射线荧光法^[14-15]、电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES)^[16]、电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)^[17]以及放射化分析法.但这些方法需要昂贵的仪器和高额的实验成本,并不适用于常规分析.光度法的检测成本低却一般需要复杂的前处理对样品分离富集.因此,建立既灵敏度高、选择性好、方便快速的常规检测铀的新方法具有重要的意义.

当瑞利散射位于或接近于分子吸收带时,电子吸收电磁频率与散射频率相同,电子因共振而强烈吸收光的能量并产生再次散射,这种吸收再散射过程称为共振光散射(resonance light scattering, RLS).1993年,美国著名化学家 Pasternack

等^[18]首次在普通的荧光分光光度计上用共振光技术研究了卟啉类化合物在核酸分子上的J型堆积,显示出该技术在研究生物大分子的识别、组装、超分子排列等方面独特的优势.RLS分析法具有仪器简单、操作简便快速、大多数离子不干扰等优点.RLS已被用于各种目标分析物的检测^[19-24].与分光光度法及荧光分析法相比较,RLS法线性关系好、线性范围宽,是一种新的光谱分析检测方法.

本研究中,制备了一种新型双极双齿配体,四吡咯间苯二甲醛(isophthalaldehyde-tetrapyrrole, IPTP),当它与铀酰离子结合后,形成的配合物使体系的RLS显著增强,基于此可以开发新的铀分离分析方法,用于放射性废物的处理与处置研究中.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

仪器:UV-3900紫外—可见分光光度计(日本日立公司),IR Prestige-21傅立叶变换红外光谱仪(日本岛津公司),Hitachi F-7000荧光光谱仪(日本日立公司),Bruker 400 MHz NMR核磁谱仪(瑞士布鲁克公司),Flash EA 1112元素分析仪(美国热电公司),电子天平(瑞士梅特勒—托利多仪器有限公司),数显恒温水浴锅(江苏省金坛市荣华仪器制造有限公司),DZF-6020真空干燥箱(上海三发科学仪器有限公司),pHs-3C数字酸度计(上海雷磁科学仪器厂).

试剂:间苯二甲醛、吡咯均购自Aladdin化学试剂有限公司(中国上海),吡咯使用前重新蒸馏;六水合硝酸铀是购自湖北楚盛威化工有限公司(中国武汉).IPTP双极双齿配体溶液的制备:精密称取适量配体加适量无水乙醇溶解并用水定量稀释至 $2 \mu\text{mol/L}$ 的溶液,即得.铀酰(UO_2^{2+})标准溶液的配制:精密称取硝酸双氧铀六水合物适量,加水适量溶解并定量稀释成含铀酰(UO_2^{2+}) $1 \mu\text{mol/L}$ 的溶液.

实验用水为二次蒸馏水;其他试剂均为分析纯.

1.2 双极双齿配体的合成

IPTP双极双齿配体根据文献^[25]合成和表征.

于 250 mL 圆底烧瓶加入 0.12 mol/L 盐酸 100 mL, 加入 60 mmol 吡咯, 5 mmol 间苯二甲醛, 磁力搅拌下常温避光反应, 对反应体系进行了薄层色谱法 (TLC) 实时监测. 控制反应时间, 当 TLC 监测反应底物间苯二甲醛基本完全消耗后 (约 30 min), 结束反应, 用氨水将反应液中和至 pH = 8~9 时, 过

滤, 并用石油醚不断冲洗, 滤至滤液无色. 将抽滤所得固体少许送高效液相色谱 (HPLC) 监测其各组成含量, 其余固体可以用乙酸乙酯—石油醚重结晶, 真空干燥即得配体 IPTP. 合成示意图如图 1 所示.

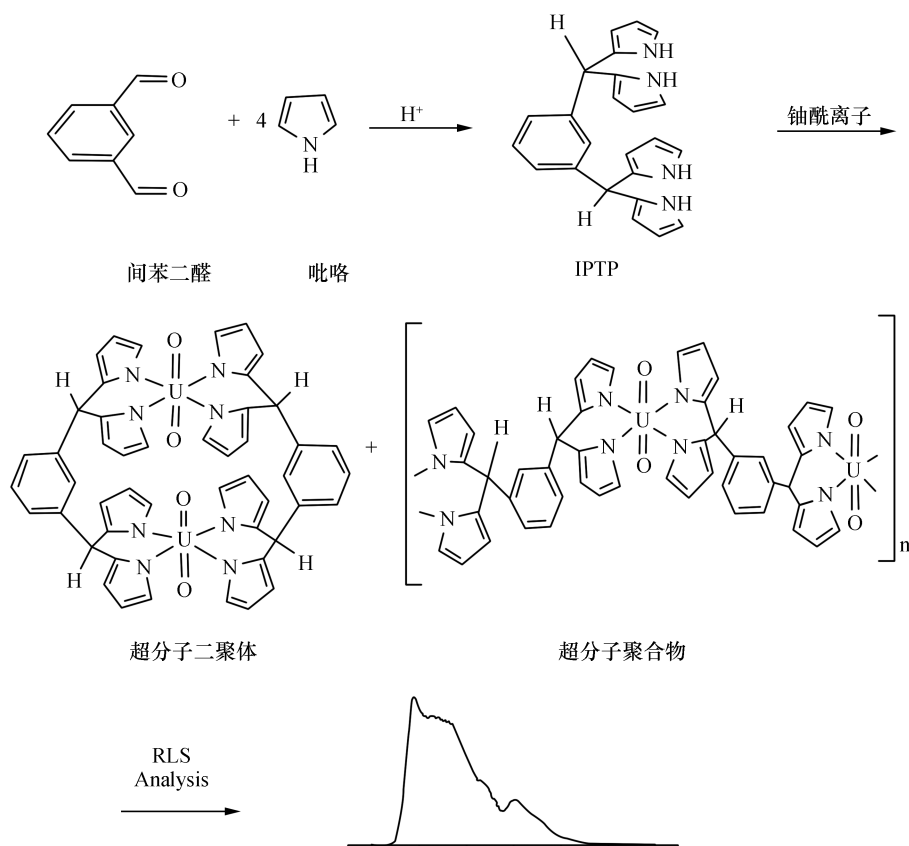


图 1 四吡咯间苯二甲醛 (IPTP) 的合成及其与铀作用的共振光散射示意图

Fig.1 Scheme for preparing isophthalaldehyde-tetrapyrrole (IPTP) and the RLS spectroscopy of its interaction with uranium

1.3 体系共振光散射测定方法

取 10 mL 比色管, 分别加入 1 mL 的 2 $\mu\text{mol/L}$ 配体溶液, 再加入 Tris-HCl 缓冲液 (pH = 7.0) 1.0 mL, 适当量的铀酰标准溶液, 用二次蒸馏水定容至 10 mL, 将混合液摇匀, 室温下静置 1 h, 在荧光分光光度计上以 $\Delta\lambda = 0$ 进行同步扫描, 记录共振光散射光谱.

2 结果与讨论

2.1 IPTP 配体的结构表征分析

2.1.1 红外光谱分析

图 2 为 (a) IPTP 配体、(b) 铀-IPTP 配合物的红外光谱图. 配体在 1 691.57 cm^{-1} 处 C=N 伸缩振

动带 $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ 移至 1 641.42 cm^{-1} , 红移了 50.15 cm^{-1} , 说明氮原子与铀 (VI) 发生了配位作用, 形成了 U-N 键. IPTP 和 BUIPTP 分别在 883 cm^{-1} 和 877.61 cm^{-1} 处都出现了吸收带, 可归属于苯环上的 C-H 伸缩振动. IPTP 和 BUIPTP 分别在 1 558.48 cm^{-1} 和 1 408 cm^{-1} 处的吸收峰为苯环内 C=C 骨架振动.

2.1.2 紫外—可见光谱分析

图 3 为 (a) IPTP 配体、(b) 铀-IPTP 配合物的紫外光谱. 由图可知, 铀配合物与配体相比, 红移了 54 nm, 说明其形成了配合物. 配合物 λ_{max} 的红移是由于配体中的氮原子与铀 (VI) 配位后, 使电子离域程度增大, 即增大了共轭程度, 导致配合物

中 π 电子活动范围增大, 实现 $\pi-\pi^*$ 跃迁, 能量降低.

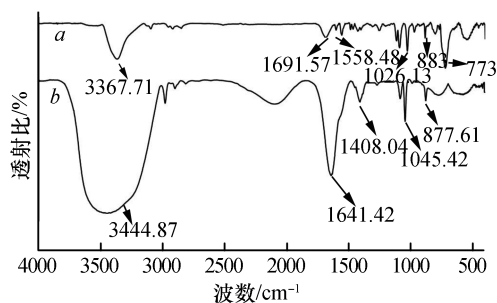
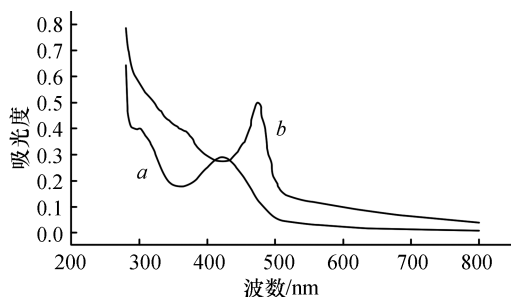


图 2 配体 IPTP 和 U-IPTP 的红外光谱图

Fig.2 IR spectrum of the condensation product of IPTP ligand and U-IPTP



a. IPTP 配体; b. 铈-IPTP 配合物

图 3 配体和配合物紫外—可见吸收光谱图

Fig.3 The UV-Vis spectrum of the condensation product of ligand and complex

2.1.3 元素分析

配体的元素分析结果如表 1 所示. 由表可知, C、H、N 的质量分数实验值和理论值大致相吻合, 可初步证明产物为目标产物, 分子式推断为 $C_{24}H_{22}N_4$.

表 1 配体的元素分析

Table 1 Elemental analysis of ligand (%)			
$C_{24}H_{22}N_4$	C	H	N
计算值	78.69	6.01	15.30
实测值	78.36	6.19	15.45

2.1.4 IPTP 配体质谱分析

IPTP 配体的质谱分析如图 4 所示. IPTP 配体的分子量为 366, 质谱检测时配体离子化形成碎片离子. 图中的质核比 $m/z=367.2$, 是配体失去电子变为离子.

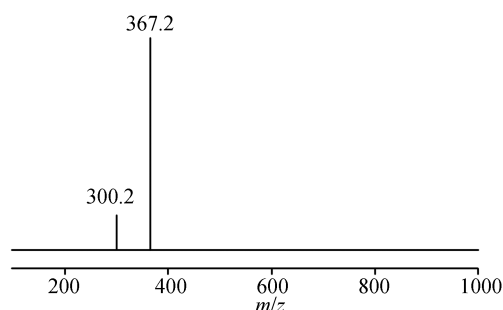


图 4 IPTP 配体的质谱图

Fig.4 Mass spectrum of the condensation product of IPTP ligand

2.1.5 核磁共振光谱分析

用 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) 对 IPTP 配体进行扫描得到核磁共振氢谱图 (见图 5). 由图可知, 配体主要有 7 组峰, 各峰的化学位移及归属为 $\delta=5.297 \times 10^{-6}$ m (s, 4H, NH), $\delta=5.795 \times 10^{-6}$ m (s, 2H, C-H), $\delta=6.052 \sim 6.073 \times 10^{-6}$ m (m, 4H, C-H), $\delta=6.575 \sim 6.591 \times 10^{-6}$ m (m, 4H, C-H), $\delta=6.998 \sim 7.051$ (m, 4H, C-H), $\delta=7.160 \sim 7.198 \times 10^{-6}$ m (t, 3H, ArH), $\delta=7.787 \times 10^{-6}$ m (m, 1H, ArH), 推断化学分子式为 $C_{24}H_{22}N_4$.

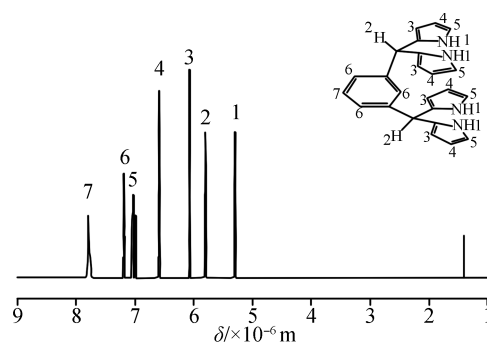


图 5 配体的核磁共振氢谱图

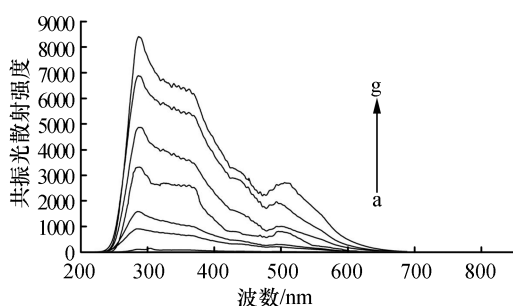
Fig.5 1H NMR spectrum of the bipolar bidentate ligand

2.2 铈与 IPTP 配体相互作用的共振光散射

金属离子与配体之间的相互作用通常是金属离子和配体通过配位键结合形成配合物的配位反应. 一个单极多齿配体能够整合一个金属离子形成单核配合物. 一种双极多齿配体能够同时整合两个金属离子形成双核配合物. 当双极配体是一种双极双齿配体或双极三齿配体, 它可以与双核配合物进一步反应形成超分子二聚体或聚合物. 铈是一种线性离子, 它可以结合配体形成平面配合物, 典型配位数为四和五. 因此, 铈也可以与二

齿配体反应形成超分子二聚体或聚合物。

图6为IPTP配体分别与不同浓度的 UO_2^{2+} 相互作用,自组装形成配位超分子聚合物的共振光散射光谱图。由图6可知,当U-IPTP配合物体系中不加 UO_2^{2+} 时,共振光散射强度很弱。但加入 UO_2^{2+} 后,铀酰离子与IPTP配体发生相互作用,体系的共振光散射强度急剧增加,体系的共振光散射峰分别位于292 nm、365 nm、510 nm、292 nm和368 nm处的灵敏度较高,并且共振光散射强度与铀酰离子的浓度大致成线性关系。



IPTP 配体浓度为 2.0 $\mu\text{mol/L}$; 铀酰离子浓度分别为:
a~g: 0.0, 0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0 $\mu\text{mol/L}$

图6 U-IPTP 超分子聚合物的共振散射光谱图

Fig.6 RLS spectrum of the U-IPTP supramolecular polymer

铀与IPTP配体相互作用,导致RLS强度增加的可能原因如下:RLS强度主要与配合物的分子量有关,而配合物分子量又与铀的浓度有关。当铀浓度较低时,铀与IPTP配体主要形成超分子二聚体,分子量较小,RLS强度较弱。随着铀浓度的增加,铀与IPTP配体主要形成超分子聚合物,由于聚合物聚合度的增加,配合物分子量也逐渐增大。因此,体系的RLS强度随铀浓度的增加而增大。鉴于铀与IPTP配体形成配位键的相互作用,可以开发用于放射性污染控制的铀配位剂及铀酰离子共振光散射检测新方法。

3 结论

本文通过间苯二甲醛与四个吡咯的缩合反应,合成了一种新的IPTP双核双齿配体,并进行了相应表征。实验结果表明,铀能够与IPTP配体在水溶液中通过配位键发生化学反应,形成大分子量的铀配位聚合物,产生了强烈的共振光散射信号,为进一步开发用于放射性污染治理的铀配位剂和痕量铀检测新方法提供了参考。

参考文献:

- [1] KULICH M, ŘEŘIČHA V, ŘEŘIČHA R, et al. Incidence of non-lung solid cancers in Czech uranium miners: A case cohort study [J]. *Environmental research*, 2011, 111(3): 400-405.
- [2] WALSH L, DUFEY F, MÖHNER M, et al. Differences in baseline lung cancer mortality between the German uranium miners cohort and the population of the former German Democratic Republic (1960—2003) [J]. *Radiation and Environmental Biophysics*, 2011, 50(1): 57-66.
- [3] ARMIENTO G, ANGELONE M, CASSAN M D, et al. Uranium natural levels in water and soils: assessment of the Italian situation in relation to quality standards for drinking water [J]. *Rendiconti Lincei*, 2016, 27(1): 1-12.
- [4] BERISHA F, GOESSLER W. Uranium in Kosovo's drinking water [J]. *Chemosphere*, 2013, 93(9): 2165-2170.
- [5] SONALI P D B, AJAY K, PRIYANKA J R, et al. Comparison of radiometric and non-radiometric methods for uranium determination in groundwater of Punjab, India [J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2016, 307(1): 395-405.
- [6] CHE D, BOLLHÖFER A. A soil radiological quality guideline value for wildlife-based protection in uranium mine rehabilitation [J]. *Journal of Environmental Radioactivity*, 2016, 151: 522-529.
- [7] KUMARI N, PRABHU D R, PATHAK P N, et al. Extraction studies of uranium into a third-phase of thorium nitrate employing tributyl phosphate and N, N-dihexyl octanamide as extractants in different diluents [J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2011, 289(3): 835-843.
- [8] 杜浪, 李玉香, 马雪, 等. 偶氮胂Ⅲ分光光度法测定微量铀 [J]. *冶金分析*, 2015, 35(1): 68-71.
- [9] LANG D U, YU-XIANG L I, XUE M A, et al. Determination of micro uranium by arsenazo III spectrophotometry [J]. *Metallurgical Analysis*, 2015, 35(1): 68-71.
- [10] SERENJEH F N, HASHEMI P, GHIASVAND A R, et al. A new optical sensor for selective quantitation of uranium by the immobilization of arsenazo III on an agarose membrane [J]. *Analytical Methods*, 2016, 8(21): 4181-4187.
- [11] 康明亮, 蒋美玲, 杨颀维, 等. 铀在北山地下水中的种态分布及溶解度分析 [J]. *核化学与放射化学*, 2013, 35(3): 160-166.
- [12] ELABD A A, ELHEFNAWY O A, NAHRAWY A M E. A new organic-silica based nanocomposite prepared for spectrophotometric determination of uranyl ions [J]. *RSC Advances*, 2015, 6(12): 9563-9570.
- [13] AKL Z F. Micelle-mediated preconcentration using cationic

- surfactants for the spectrophotometric determination of uranium in aqueous solutions[J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2016, 308(2): 1-8.
- [14] GUITOUNI M. Optimized and validated wavelength-dispersive X-ray fluorescence spectrometry (WDXRF) method for the determination of uranium in phosphogypsum[J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2015, 303(3): 1649-1657.
- [15] GUITOUNI M. Determination of uranium and thorium in the industrial phosphoric acid using X-Ray fluorescence spectrometry with wavelength dispersive (WDXRF) [J]. *International journal of chemistry*, 2016, 8(4): 15.
- [16] 吴涛, 康厚军, 石正坤. 微波消解样品-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定土壤中铀[J]. *理化检验(化学分册)*, 2013, 49(2): 219-221.
- [17] 彭荣飞, 张林, 周洪伟, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定食品中铀及其同位素比值[J]. *中国卫生检验杂志*, 2012, 22(6): 1211-1213.
- [18] PASTERNAK R F, BUSTAMANTE C, COLLINGS P J, et al. Porphyrin assemblies on DNA as studied by a resonance light-scattering technique[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1993, 115(13): 5393-5399.
- [19] BI S, WANG Y, ZHOU H, et al. Assembly of AuNRs and eugenol for trace analysis of eugenol using resonance light scattering technique. [J]. *Materials Science & Engineering C*, 2016, 58: 1001-1007.
- [20] ZHANG F, ZHENG Y, LIANG J, et al. A simple and highly sensitive assay of perfluorooctanoic acid based on resonance light scattering technique[J]. *Spectrochimica Acta Part A Molecular & Biomolecular Spectroscopy*, 2016, 159: 7-12.
- [21] FAZL F, AHMADI M, MADRAKIAN T, et al. Effect of morphine, oxycodone and thebaine on resonance light scattering properties of human serum albumin: Investigation possibility of morphine determination in the presence of the two other drugs[J]. *Sensors & Actuators B Chemical*, 2016, 223: 379-383.
- [22] TAO L, XIA L, DIANJUN L, et al. The peptide microarray-based resonance light scattering assay for sensitively detecting intracellular kinase activity [J]. *Methods in Molecular Biology*, 2016, 1352: 85-96.
- [23] CHEN Z, WANG Z, CHEN J, et al. Resonance light scattering technique as a new tool to determine the binding mode of anticancer drug oridonin to DNA[J]. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 2013, 66: 380-387.
- [24] 宋兴良, 梁恕坤, 王爱香, 等. 共振散射光谱法测定北虫草中的腺苷[J]. *理化检验(化学分册)*, 2016, 52(2): 141-146.
- [25] 顾承志, 冯亚青, 周锦, 等. 选择性合成 5-取代二吡咯甲烷[C]. 天津: 全国有机和精细化工中间体学术交流会. 2009.
-
- (上接第 77 页)
- [4] LUO C W, LI A, AN J F, et al. The synthesis of pyridine and 3-picoline from gas-phase acrolein diethyl acetal with ammonia over ZnO/HZSM-5 [J]. *Chemical Engineering Journal*. 2015, 273: 7-18.
- [5] REDDY K R S K, SREEDHAR I, RAGHAVAN K V. Interrelationship of process parameters in vapor phase pyridine synthesis [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2008, 339(1): 15-20.
- [6] ZHANG X, LUO C W, HUANG C, et al. Synthesis of 3-picoline from acrolein and ammonia through a liquid-phase reaction pathway using $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-FeZSM-5}$ as catalyst [J]. *Chemical Engineering Journal*. 2014, 253: 544-553.
- [7] LUO C W, CHAO Z S. Unsaturated aldehydes: a novel route for the synthesis of pyridine and 3-picoline [J]. *RSC Advances*, 2016, 5(67): 54090-54101.
- [8] SINGH B, ROY S K, SHARMA K P, et al. Role of acidity of pillared inter-layered clay (PILC) for the synthesis of pyridine bases [J]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 1998, 71(3): 246-252.
- [9] GOLUNSKI S E, JACKSON D. Heterogeneous conversion of acyclic compounds to pyridine bases—a review [J]. *Applied Catalysis*, 1986, 23(1): 1-14.
- [10] VANDERGAAG F J, LOUWERIJN F, OUDEJANS J C, et al. Reaction of ethanol and ammonia to pyridines over zeolite ZSM-5. *Applied Catalysis*, 1986, 26: 191-201.