



氨基三甲叉膦酸铜螯合物的结构表征 及其稳定常数的测定

蒋丹丹, 李楠, 陈海相, 陈冬芝, 魏凯佳, 陈麟杰
(浙江理工大学先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室, 杭州 310018)

摘 要: 为分析氨基三甲叉膦酸铜螯合物(ATMP-Cu²⁺)的结构,以氯化铜(CuCl₂)、氨基三甲叉膦酸(ATMP)为原料在水溶液中制备 ATMP-Cu²⁺,采用傅里叶变换红外光谱法(FTIR)、紫外-可见分光光度法(UV-Vis)、电喷雾飞行时间高分辨质谱(ESI TOF-HRMS)对 ATMP-Cu²⁺的部分结构进行表征,利用 ESI TOF-HRMS 和 UV-Vis 分析 ATMP-Cu²⁺的配位比,并用 UV-Vis 测定 ATMP-Cu²⁺的稳定常数。结果表明:ATMP 中的氮原子和磷酸根上的羟基氧原子与 Cu²⁺进行配位,配位比为 1:1;ATMP-Cu²⁺的螯合稳定常数为 3.15×10^7 。研究结果可为 ATMP 螯合铜离子的应用研究提供一定的理论参考。

关键词: 氨基三甲叉膦酸;铜离子;高分辨质谱;螯合配位

中图分类号: TQ201

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2020)05-0413-06

Structure characterization and stability constant determination of amino trimethylenephosphonic acid copper chelate

JIANG Dandan, LI Nan, CHEN Haixiang, CHEN Dongzhi, WEI Kaijia, CHEN Linjie

(Key Laboratory for Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology, Ministry of Education, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: To analyze the structure of ATMP-Cu²⁺, amino trimethylenephosphonic acid copper chelate (ATMP-Cu²⁺) was successfully prepared in aqueous solution by using copper chloride (CuCl₂) and amino trimethylenephosphonic acid (ATMP) as the raw material, and characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), UV-vis absorption spectroscopy (UV-vis) and electrospray ionization time-of-flight high resolution mass spectrometry (ESI TOF-HRMS). Furthermore, ESI TOF-HRMS and UV-vis were used to analyze the coordination ratio of ATMP-Cu²⁺, and the stability constant of ATMP-Cu²⁺ was determined by UV-Vis. The results show that the nitrogen atom and the hydroxyl oxygen atom on phosphate radical in ATMP were coordinated with Cu²⁺ at a coordination ratio of 1:1. The chelate stability constant of ATMP-Cu²⁺ is 3.15×10^7 . Those results provide theoretical support for the application research of ATMP chelated copper ions.

Key words: amino trimethylenephosphonic acid; copper ion; high resolution mass spectrometry; chelation coordination

收稿日期: 2019-09-17 网络出版日期: 2020-01-02

基金项目: 国家自然科学基金项目(51703201)

作者简介: 蒋丹丹(1993-),女,浙江温州人,硕士研究生,主要从事功能高分子材料方面的研究。

通信作者: 陈海相, E-mail: chx@zstu.edu.cn

0 引言

氨基三甲叉磷酸(Amino trimethylenephosphonic acid, ATMP)是在水处理、纺织印染等领域较为广泛使用的金属螯合剂^[1-4]。与无机磷酸盐相比, ATMP结构中含有多个与碳原子直接相连的磷酸基团, C-P键键能较大, 使得该化合物具有良好的化学稳定性, 耐高温, 耐水解, 可与 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 等多种金属离子配位形成金属螯合物^[5-7], ATMP与金属离子的配位作用需结合金属螯合物的稳定性及其结构进行综合分析。螯合配体与金属离子的配位能力与生成的金属螯合物的稳定性呈线性关系, 配位能力越大, 螯合物的稳定常数越大^[8]。目前关于氨基三甲叉磷酸铜螯合物(ATMP- Cu^{2+})结构方面的研究报道较少, 已有的研究一般采用红外光谱、元素分析或X射线单晶衍射方法^[9-10], 对样品处理要求较高, 且无法适用于溶液样品, 更无从研究溶液反应过程中的中间产物或反应机理。而质谱分析可以明确无误地确定所观察离子的质荷比, 电喷雾离子源的软电离技术可不破坏金属螯合物结构而成功捕获其分子离子峰, 根据高分辨质谱测得的精确质量可获得金属配合物的元素组成, 为确定其结构提供基础数据。质谱法对样品纯度要求不高, 且扫描速度快、灵敏度高, 在金属配合物方面有一定的优势^[11-13]。

本文以氯化铜作为金属铜离子源, 与ATMP在水相中反应制备ATMP- Cu^{2+} , 采用傅里叶红外光谱法、分光光度法和电喷雾飞行时间高分辨质谱法对ATMP- Cu^{2+} 的部分结构进行表征; 利用电喷雾飞行时间高分辨质谱法和分光光度法分析了ATMP- Cu^{2+} 的螯合配位比, 并测定其稳定常数, 以期后续ATMP螯合金属离子的应用研究提供理论参考。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

试剂: 氨基三甲叉磷酸(ATMP, 含量60%); 二水氯化铜($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 分析纯, 上海麦克林生化科技有限公司); 无水乙醇(分析纯, 杭州高精细化工有限公司); 溴化钾(KBr, 色谱级, 上海阿拉丁试剂有限公司)。

仪器: Synapt G2-S电喷雾飞行时间质谱仪(美国Waters公司); Nicolet 5700傅立叶红外光谱(美国热电公司); Lambda 900紫外-可见分光光度计(美国PerkinElmer公司); PL602-S电子分析天平

(梅特勒-托利多有限公司); LDZ5-2低速自动平衡离心机(北京京立离心机有限公司)。

1.2 ATMP- Cu^{2+} 的制备

称取1.0 g ATMP配成0.6% ATMP溶液, 在室温下加入0.3 mmol二水氯化铜充分振荡, 反应完全后加入无水乙醇至溶液浑浊, 3000 r/min离心15 min, 收集沉淀物; 将获得的沉淀用无水乙醇洗涤3次, 干燥后将得到粉末状氨基三甲叉磷酸铜螯合物(ATMP- Cu^{2+})。

1.3 样品结构表征

1.3.1 红外光谱法

采用KBr压片法对干燥后的样品进行傅里叶变换红外光谱(FTIR)测试, 扫描波数范围为4000~400 cm^{-1} , 分辨率为4 cm^{-1} , 扫描次数为32。

1.3.2 高分辨质谱法

取少量样品溶于水中, 采用直接进样的方式进行电喷雾飞行时间高分辨质谱(ESI TOF-HRMS)分析。质谱条件: ESI电离源, 离子源温度500 $^{\circ}\text{C}$, 电喷雾电压5000 V, 雾化气压力50 psi, 辅助气压力50 psi, 毛细管电压3.5 kV, 碰撞能10~40 eV, 负离子扫描模式, 扫描时间1 min, 质量扫描范围50~400。

1.3.3 分光光度法

取适量样品溶解定容至50 mL, 以水为参比, 用紫外-可见分光光度计(UV-vis)扫描200~700 nm波长的吸收光谱。

1.4 ATMP- Cu^{2+} 稳定常数的测定

固定待测液铜离子浓度, 分别加入不同浓度的ATMP溶液, 测定ATMP- Cu^{2+} 在特征吸收波长285 nm处的吸光度A。以摩尔浓度比 $c(\text{ATMP})/c(\text{Cu}^{2+})$ 为横坐标, 吸光度A为纵坐标作图, 由曲线转折点确定螯合物的配位比n, 再计算水溶液中螯合物的稳定常数。

2 结果与讨论

2.1 ATMP- Cu^{2+} 结构分析

2.1.1 红外光谱测定结果分析

ATMP中含有可提供电子对的氮、磷、氧原子, 当ATMP与铜离子络合后, 配位电子的移动或是跃迁使得ATMP中与之相关基团的特征峰会产生不同程度的变化。图1为ATMP及ATMP- Cu^{2+} 的红外光谱图。其中, 在3370 cm^{-1} 处出现的较宽吸收带主要归属于化合物中结晶水的O—H伸缩振动; 在与铜离子螯合后, ATMP的P—O键在1110 cm^{-1} 附近的振动吸收峰偏移至975 cm^{-1} , 同

时在 1430 cm^{-1} 处的 C—N 键吸收峰在 ATMP- Cu^{2+} 中偏移至 1390 cm^{-1} [14], 原因在于中心氮原子与羟基氧原子提供的外层孤电子进入金属铜离子的空轨道, 共享电子形成配位键, 电子云从氮原子和氧原子向铜离子转移, 导致 C—N 和 P—O 共价键的电子云密度降低, 由此说明 ATMP 中的中心氮原子和羟基氧原子参与了配位。

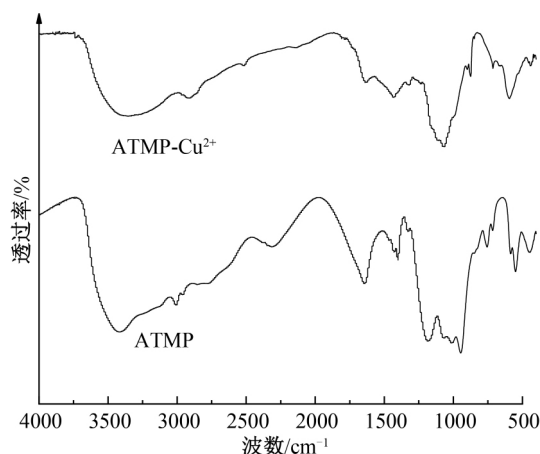


图1 ATMP 和 ATMP- Cu^{2+} 的红外光谱图

2.1.2 高分辨质谱测定结果分析

图2和图3分别为 ATMP 和 ATMP- Cu^{2+} 的高分辨质谱图。从图2可知, ATMP 在 $m/z = 297.9630$ 处出现相对丰度较高的分子离子峰 [15], 与 ATMP ($\text{C}_3\text{H}_{11}\text{O}_9\text{NP}_3$) 的理论质荷比 ($m/z = 297.9647$) 相符, 其中 $m/z = 279.9485$ 、 $m/z = 261.9439$ 的碎片离子峰经分析推断其对应的元素组成为 $\text{C}_3\text{H}_9\text{O}_8\text{NP}_3$ 和 $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_7\text{NP}_3$, 分别为 ATMP 先脱去一份子 H_2O 形成的 $m/z = 279.9485$ 离子

($z=1$), 以及该碎片再接着丢失一份子 H_2O 形成的 $m/z = 261.9439$ 离子 ($z=1$)。图3中, $m/z = 297.9630$ 处的离子峰基本消失, 同时在 $m/z = 357.8682$ 处出现相对丰度较高的离子峰。结合同位素峰强度分析推断该离子峰的元素组成为 $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_9\text{NP}_3\text{Cu}$, 即 ATMP 加合一个铜离子形成的离子峰。ATMP 与 Cu^{2+} 的反应方程如图4所示。

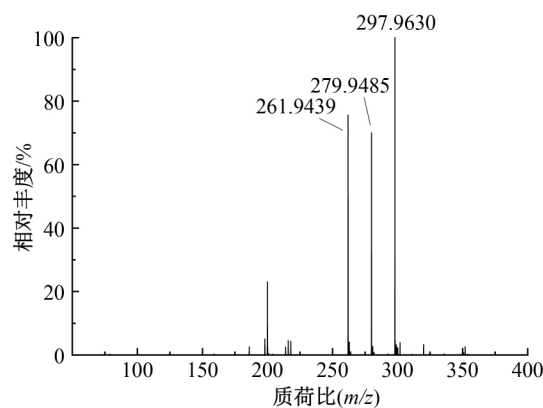


图2 ATMP 的高分辨质谱图

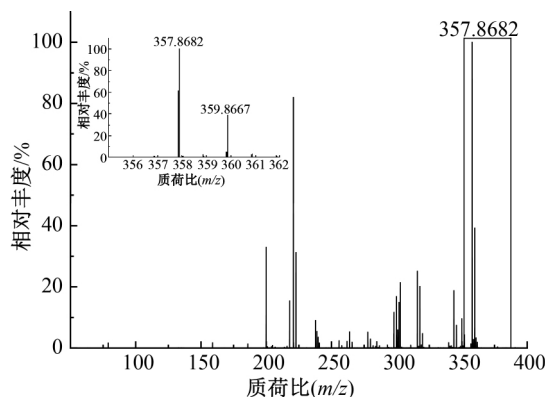


图3 ATMP- Cu^{2+} 的高分辨质谱图

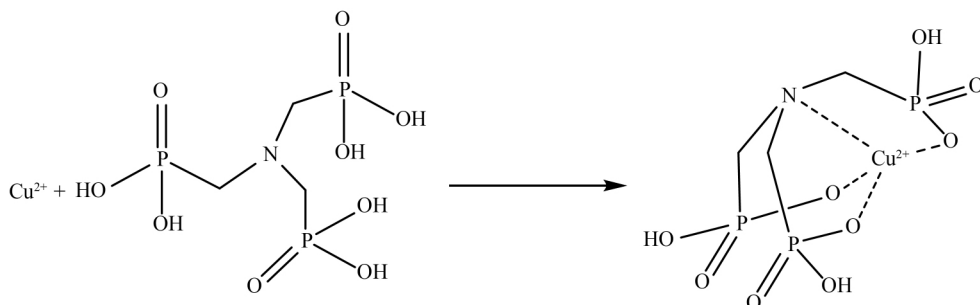


图4 ATMP 与 Cu^{2+} 的反应方程式

2.1.3 分光光度测定结果分析

图5为 $200\sim 700\text{ nm}$ 波长下 ATMP、 CuCl_2 和 ATMP- Cu^{2+} 溶液的紫外-可见吸收光谱图。可见, ATMP 的最大吸收波长小于 200 nm , 表明在 ATMP 分子结构中不存在能够产生 $\pi\rightarrow\pi^*$ 跃迁的生色基团; CuCl_2 溶液的最大吸收波长在 215 nm 处, 是因铜离子在水中氢键的作用下以铜水配合物

的形式存在, 在紫外光给予的能量下铜离子发生电荷跃迁; 而 ATMP- Cu^{2+} 溶液的最大吸收波长在 212 nm 处, 并在 285 nm 处产生一新的特征吸收峰。

2.2 ATMP- Cu^{2+} 的配位比及螯合稳定常数分析

在一定量的 CuCl_2 溶液中加入不同配比的 ATMP 溶液, 考察螯合液的特征紫外吸收光谱。图6(a)是 $2\times 10^{-4}\text{ mol/L}$ Cu^{2+} 与 ATMP 螯合反应后

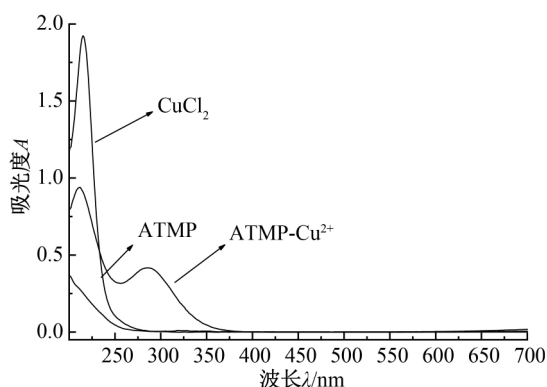


图5 ATMP、CuCl₂ 和 ATMP-Cu²⁺ 溶液的紫外-可见吸收光谱图

溶液的紫外吸收光谱图。随着摩尔浓度比 $c(\text{ATMP})/c(\text{Cu}^{2+})$ 的提高, 285 nm 处的紫外吸收明显增强, 表明 ATMP-Cu²⁺ 产物不断增多; 当 $c(\text{ATMP})/c(\text{Cu}^{2+})$ 达 1.0 后, 285 nm 处的吸光度不再变化, 表明 ATMP-Cu²⁺ 产物不再增多。Cu²⁺ 的浓度为 3×10^{-4} 、 4×10^{-4} mol/L 时也得到了相同的结果, 见图 6(b) 和图 6(c)。为测定 ATMP 与 Cu²⁺ 的螯合配位比, 以 ATMP-Cu²⁺ 溶液的吸光度 A 对 $c(\text{ATMP})/c(\text{Cu}^{2+})$ 作图, 结果见图 7。三条曲线出现转折点的 $c(\text{ATMP})/c(\text{Cu}^{2+})$ 都在 1.0 左右。当 $c(\text{ATMP})/c(\text{Cu}^{2+})$ 小于 1.0 时, 吸光度 A 随着 $c(\text{ATMP})/c(\text{Cu}^{2+})$ 的提高而呈近似线性增加; 当 $c(\text{ATMP})/c(\text{Cu}^{2+})$ 达到 1.0 后, 吸光度 A 趋平, 表明 Cu²⁺ 与 ATMP 的螯合反应达到饱和。可见, ATMP 与 Cu²⁺ 按摩尔比 1:1 进行螯合, 即 ATMP-Cu²⁺ 的配位比 $n=1$ 。这与 2.1.2 高分辨质谱分析结果一致。

根据 Lambert 定律, 溶液在某一波长下的吸光度 A 与溶液的组成符合 $A = \epsilon bc$, 可通过溶液吸光度的变化求得螯合物的稳定常数, 则 ATMP-Cu²⁺ 螯合物的稳定常数 β 可表示为式(1), 当 $c_1 \gg c_0$ 时 (c_0 、 c_1 分别表示 ATMP、Cu²⁺ 的初始浓度, mol/L), 满足式(2)。螯合反应平衡时的关系符合式(3)~(6)。

$$\beta = \frac{c'_2}{c'_0 c'_1} \quad (1)$$

$$A_{\max} = \epsilon c_0 \quad (2)$$

$$c'_2 = A/\epsilon \quad (3)$$

$$c'_1 = c_1 - c'_2 = c_1 - A/\epsilon \quad (4)$$

$$c'_0 = c_0 - A/\epsilon \quad (5)$$

$$\beta = \frac{A/\epsilon}{(c_1 - A/\epsilon)(c_0 - A/\epsilon)} \quad (6)$$

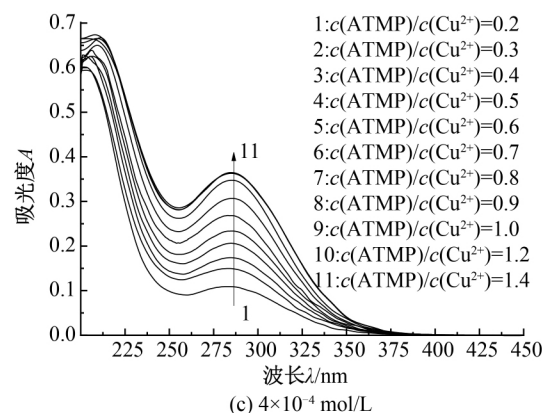
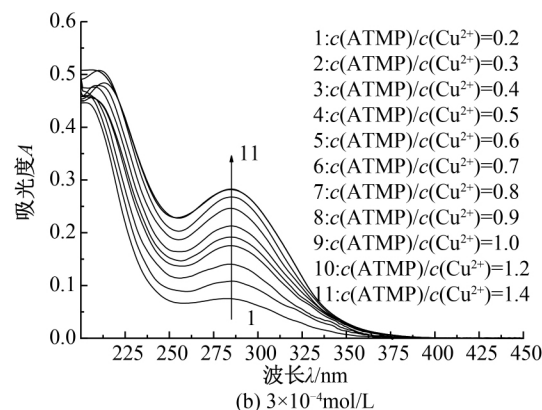
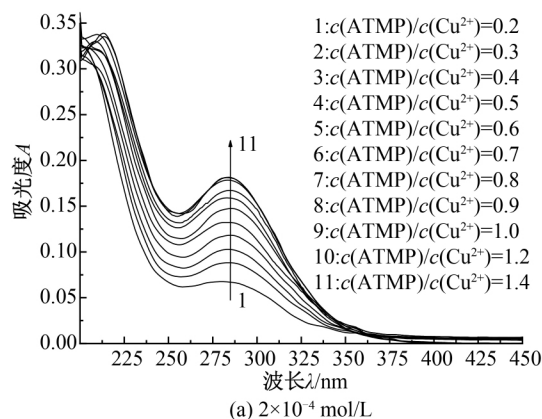


图6 不同 Cu²⁺ 浓度下 ATMP-Cu²⁺ 溶液的紫外吸收光谱

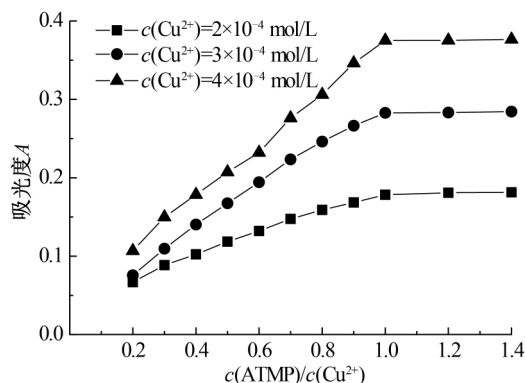


图7 ATMP-Cu²⁺ 的吸光度 A 对 $c(\text{ATMP})/c(\text{Cu}^{2+})$ 曲线

其中: A 为螯合物在 285 nm 特征波长下的吸光度; A_{\max} 为饱和吸光度; c'_0 、 c'_1 、 c'_2 分别为反应平衡时 ATMP、 Cu^{2+} 及 ATMP-Cu^{2+} 的浓度, mol/L; ϵ 为摩尔吸光系数, 由式(3) 计算; 将所得数据代入即可得到 ATMP-Cu^{2+} 螯合稳定常数, 结果见表 1。从表 1 中可知, 在不同 Cu^{2+} 浓度下, 当 c_0/c_1 在 0.2~1.0 时, 螯合物的稳定常数 β 计算值较接近; 当 $c_0/c_1 > 1.0$ 后, 稳定常数 β 差异明显且变小, 这是因为溶液中存在过量未反应的 ATMP。因此, 选用 $c_0/c_1 \leq 1.0$ 时的稳定常数 β 求得总平均值为 3.15×10^7 , 而不同 Cu^{2+} 浓度下的平均稳定常数 β 分别为 3.19×10^7 、 3.14×10^7 、 3.13×10^7 。

表 1 不同 Cu^{2+} 浓度下 ATMP-Cu^{2+} 螯合物的

稳定常数计算数值

$c_1/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	c_0/c_1	吸光度 A	稳定常数 $\beta \times 10^{-7}$
2×10^{-4}	0.2	0.0669	3.18
	0.3	0.0885	3.25
	0.4	0.1023	2.97
	0.5	0.1185	3.21
	0.6	0.1321	3.12
	0.7	0.1475	3.32
	0.8	0.1589	3.27
	0.9	0.1685	3.26
	1.0	0.1783	3.09
	1.2	0.1789	2.35
3×10^{-4}	1.4	0.1814	2.14
	0.2	0.0755	3.08
	0.3	0.1095	3.05
	0.4	0.1403	3.16
	0.5	0.1775	3.05
	0.6	0.1943	3.34
	0.7	0.2134	3.20
	0.8	0.2462	3.24
	0.9	0.2664	3.11
	1.0	0.2828	3.05
4×10^{-4}	1.2	0.2832	2.81
	1.4	0.2834	2.46
	0.2	0.1067	2.92
	0.3	0.1498	3.10
	0.4	0.1724	3.01
	0.5	0.2073	3.24
	0.6	0.2322	3.24
	0.7	0.2782	3.15
	0.8	0.3060	3.19
	0.9	0.3463	3.18
5×10^{-4}	1.0	0.3752	3.06
	1.2	0.3754	2.52
	1.4	0.3765	2.18
	1.6	0.3776	1.84

3 结 论

本文制备得到 ATMP-Cu^{2+} 螯合物, 采用多维度测试技术对其部分结构进行了表征, 利用电喷雾飞行时间高分辨质谱法和分光光度法研究测定了 ATMP 与 Cu^{2+} 螯合的配位比及稳定常数。结果表明: ATMP 与 Cu^{2+} 配位作用的主要是中心氮原子及磷酸根上的羟基氧原子。经高分辨质谱分析得到 ATMP-Cu^{2+} 的分子离子峰为 357.8682, 推断元素组成为 $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_9\text{NP}_3\text{Cu}$ 。ATMP- Cu^{2+} 螯合物溶液的紫外光谱最大吸收波长在 213 nm, 且产生 285 nm 新特征吸收峰, 并用分光光度法测得 ATMP 与 Cu^{2+} 以配位比 1:1 进行螯合, 与高分辨质谱法分析的结果相一致。ATMP- Cu^{2+} 的稳定常数为 3.15×10^7 。本文的研究结果为 ATMP- Cu^{2+} 螯合物的结构分析提供了参考数据。今后需进一步探寻方法制备获得 ATMP- Cu^{2+} 单晶, 并对其结构进行深入研究。

参考文献:

- [1] 夏建明, 陈晓玉, 任恩. 络合剂及其在印染行业的应用[J]. 印染助剂, 2000, 17(3): 6-9.
- [2] 陈荣圻. 有机螯合物及其环保型品种的开发[J]. 印染助剂, 2011, 28(2): 1-9.
- [3] 王霞, 白媛丽, 思玉琥, 等. 氨基三甲叉膦酸的合成及其缓蚀阻垢性能[J]. 腐蚀与防护, 2012, 33(5): 404-406.
- [4] Li B X, Lü X D, Dong Y, et al. Comparison of the retarding mechanisms of sodium gluconate and amino trimethylene phosphonic acid on cement hydration and the influence on cement performance[J]. Construction and Building Materials, 2018, 168: 958-965.
- [5] 叶金鑫. 应用于染整加工的金属螯合剂[J]. 现代纺织技术, 2002, 10(1): 46-49.
- [6] 牛微, 赵頔, 丛日鹏, 等. 氨基三甲叉膦酸的合成及其缓蚀性能研究[J]. 广州化工, 2017, 45(7): 45-47.
- [7] 邱亚男. 水处理剂氨基三甲叉膦酸的研制与开发[J]. 天津化工, 2014, 28(2): 23-25.
- [8] 冯颖, 王珏程, 郑龙行, 等. 羧甲基纤维素钠螯合 Cu^{2+} 的稳定常数测定及螯合效果分析[J]. 化工学报, 2015, 66(11): 4501-4508.
- [9] 李会端, 刘云凌. 两个金属有机膦酸配合物的合成与结构表征[J]. 信阳师范学院学报(自然科学版), 2014, 27(1): 88-92.
- [10] Kou J W, Cheng S Y, Bai J L. Effects of amino trimethylene phosphonic acid on structure and

- properties of Cu-Zn-Al hydrotalcite-derived oxides for catalytic synthesis of iso-butanol and ethanol from synthesis gas[J]. Fuel, 2019, 255: 115833.
- [11] 苏海峰, 林水潮, 郑兰荪. 质谱分析在金属团簇配合物研究中的应用[C]// 中国化学会第二届全国质谱分析学术报告会论文集. 杭州, 2015: 364-365.
- [12] 杨静, 苏海峰, 李淑娟, 等. 金属配合物的质谱研究[C]// 中国化学会第30届学术年会论文集-第四十三分会: 质谱分析. 大连, 2016: 34-35.
- [13] 贾晓波, 卜站伟, 李兴华, 等. 电喷雾质谱在金属配合物研究中的应用[J]. 化学研究, 2013, 24(6): 625-632.
- [14] Shen L, Wang F Q, Tian L, et al. High-performance thin-film composite membranes with surface functionalization by organic phosphonic acids [J]. Journal of Membrane Science, 2018, 563: 284-297.
- [15] 张颖. 电喷雾-质谱法测定两种有机膦酸[J]. 石油化工, 2004, 33(6): 572-574.

(责任编辑:唐志荣)