

三元配合物 $\text{UO}_2(\text{PhenNO})(\text{acac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的合成与性质

刘伟生 谭民裕

(兰州大学化学系)

关键词 铀酰, 邻菲啰啉单氮氧化物, 乙酰丙酮, 三元配合物.

一、前言

邻菲啰啉单氮氧化物(PhenNO)与f过渡元素能形成稳定的配合物^[1,2], 但以PhenNO为配体的混配配合物的性质至今未见报道。β-二酮类作为较好的螯合萃取剂与各种中性萃取剂在协同萃取锕系元素方面已有研究应用^[3,4]。我们首次合成了PhenNO及乙酰丙酮(Hacac)与铀酰的三元配合物, 并对其组成和有关性质进行了研究。

二、实验部分

1. 试剂与仪器

$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 分析纯; 乙酰丙酮, 化学纯, 北京化工厂生产, 纯化方法: 用无水硫酸钠干燥后, 蒸馏, 取140—141℃的馏分; 邻菲啰啉单氮氧化物参照文献[5]合成; 其它试剂均为分析纯。

意大利产CARLO ERBA1106型元素分析仪; Nicolet 170SX FT-IR仪; 国产DDS-11A型电导率仪; Dupont 1090型热谱仪; DU-7B型紫外可见光谱仪。

2. 配合物的合成

将2mmol $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于20ml蒸馏水中。另取4mmol新蒸馏的Hacac与0.5ml 10%氨水混合, 在搅拌下用滴管将其加到上述 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液中, 然后用稀氨水调节pH至5左右, 继续搅拌6h, 过滤, 用蒸馏水洗沉淀至无 NO_3^- , 真空干燥得铀酰乙酰丙酮盐。将该盐溶于20ml无水乙醇中, 搅拌下滴加含有2mmol PhenNO的20ml无水乙醇溶液, 渐渐有晶状沉淀析出, 继续搅拌4h, 静置, 过滤, 用冷的无水乙醇洗沉淀2次, 于无水乙醇中重结晶, 真空干燥48h以上, 产品为棕黄色晶状粉末。

1989年7月27日收到, 1990年5月1日收到修改稿。

三、结果与讨论

1. 配合物的组成

碳、氢、氮含量用常规定量法分析；铀的含量按重量法测定。元素分析结果与组成式 $\text{UO}_2(\text{PhenNO})(\text{acac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 符合较好，其数据如下：计算值 (%)：C, 33.72; H, 3.54; N, 4.11; U, 34.88。实测值 (%)：C, 39.25; H, 3.32; N, 4.09; U, 34.52。

2. 红外光谱

红外光谱采用 KBr 压片法在 $4000\text{—}220\text{cm}^{-1}$ 范围内测定， PhenNO 、 $\text{UO}_2(\text{acac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 及 $\text{UO}_2(\text{PhenNO})(\text{acac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的红外光谱中一些主要的特征振动吸收频率列入表1。

与二元配合物 $\text{UO}_2(\text{acac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 比较，三元配合物的红外光谱中有关 acac 的吸收变化不大， $\nu_{\text{C=O}}$ 的吸收位置基本相同，表明两种配合物中 acac 具有类似的配位结构，即 acac 以双齿形式与中心离子配位^[6]。

表1 红外光谱数据 (cm^{-1})

化 合 物	$\nu_{\text{N}\rightarrow\text{O}}$	$\delta_{\text{N}\rightarrow\text{O}}$	$\nu_{\text{C-H}}$	$\nu_{\text{C=O}}$	$\nu_{\text{as, UO}_2}$	ν_{OH}
PhenNO	1273 (s) 1251 (s)	810 (s)	843 (s)			
$\text{UO}_2(\text{acac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$				1570 (vs)	910 (vs)	3360 (s)
$\text{UO}_2(\text{PhenNO})(\text{acac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1234 (m)	812 (m)	850 (m)	1572 (vs)	905 (vs)	3414 (m)

形成三元配合物后，PhenNO 分子的 $\text{N}\rightarrow\text{O}$ 键伸缩振动 $\nu_{\text{N}\rightarrow\text{O}}$ (1251cm^{-1}) 向低波数方向位移 17cm^{-1} ，这是由于配体中氧原子与中心离子配位后， $\text{N}\rightarrow\text{O}$ 键的 π 键成分降低，导致 $\text{N}\rightarrow\text{O}$ 键力常数减小，使 $\nu_{\text{N}\rightarrow\text{O}}$ 向低波数移动。另外，PhenNO 环 C-H 面外弯曲振动 $\nu_{\text{C-H}}$ 在配合物中向高波数位移，这是由于 PhenNO 向中心离子配位后，芳环上电子密度减小的缘故。由于 acac 在 $1600\text{—}1250\text{cm}^{-1}$ 范围内有较强的吸收，掩盖了 PhenNO 环的伸缩振动及 $\nu_{\text{N}\rightarrow\text{O}}$ 在 1270cm^{-1} 附近的另一吸收峰，因而在配合物的红外光谱中未观察到上述吸收峰。

三元配合物的红外光谱中，在 905cm^{-1} 处出现了 O-U-O 基团反对称伸缩振动 ($\nu_{\text{as, UO}_2}$) 的强吸收峰，其频率低于 $\text{UO}_2(\text{acac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (910cm^{-1}) 及水溶液中 UO_2^{2+} 离子 (965cm^{-1}) 的相应振动频率，已知 $\nu_{\text{as, UO}_2}$ 随配体的不同而改变，这种变化是否与配体场的强度有关还有待于进一步研究^[6]。此外，在 3414cm^{-1} 处出现了 OH 基特征吸收峰，表明配合物含有水，这与元素分析结果一致。

3. 紫外光谱

PhenNO、Hacac 及其三元配合物在无水乙醇中的紫外光谱表明，该配合物的紫外光谱基本上以 PhenNO 的紫外吸收为其主要特征，但各特征吸收峰的位置及强度有差异。属于 $\pi\rightarrow\pi^*$ 跃迁的三个吸收峰 (216nm , 240nm , 268.5nm)^[7] 在形成配合物后发生紫移或红移 (212.5nm , 242nm , 272.5nm)；属于 $n\rightarrow\pi^*$ 跃迁的 315nm 处的吸收峰^[7]，其相对强度显著减弱。由于

Hacac的紫外吸收较PhenNO的弱,且其 $\lambda_{\max}$ ($\sim 280\text{nm}$)接近PhenNO的吸收峰,因而配合物的紫外光谱中有关acac的吸收只在272.5nm峰的长波长一侧出现一峰包。紫外光谱的上述特征与变化表明该三元配合物的紫外光谱受PhenNO配体的影响较大,同时也说明配位效应改变了配体的能级状态。

4. 热 谱

以 Al_2O_3 作参比在空气气氛中测定了PhenNO及三元配合物的TG和DSC。结果表明,PhenNO在171℃熔化,随后在200℃分解,600℃左右分解完全。三元配合物的TG和DSC曲线在45.5℃出现一吸热峰,并伴随失重,相应于失去一分子水,进一步证明配合物含有水。鉴于失水温度较低,失水热效应(18.9J/g)较小,可初步推定为非配位水。三元配合物无熔点,分解温度为236℃,至600℃左右分解反应趋于终止,与二元配合物 $\text{UO}_2(\text{acac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (分解温度为225℃^[8])相比,三元配合物的热稳定性增加。

5. 溶解性及摩尔电导

该三元配合物易溶于二甲亚砜、二甲基甲酰胺,能溶于硝基甲烷、氯仿,稍溶于乙醇、丙酮,微溶于乙醚、苯,不溶于正己烷等,与以PhenNO为配体的二元配合物^[1]相比,它在有机溶剂中的溶解性能大为提高。25℃下测定了三元配合物在无水乙醇溶液(10^{-3}mol/l)中的摩尔电导值为 $2.5\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$,属非电解质^[9],表明两个acac负离子均参加了配位,这与红外光谱的结果相吻合。

综上所述可得出如下结论:铀酰与PhenNO及Hacac能形成较为稳定的固态三元配合物,其结构式为 $[\text{UO}_2(\text{PhenNO})(\text{acac})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ 。该配合物在有机溶剂中的溶解性较好。

参 考 文 献

- [1] De Andrade, A.C.M. et al., *Inorg. Chim. Acta*, **19**, L19 (1976).
- [2] Srivastava, A.K. et al., *Inorg. Chim. Acta*, **61**, 235 (1982).
- [3] Irving, H. et al., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **20**, 314 (1961).
- [4] Patil, S.K. et al., *Radiochem. Radioanal. Lett.*, **44** (4), 239 (1980).
- [5] Corey, E.J. et al., *J. Org. Chem.*, **30**, 288 (1965).
- [6] Subramanian, M.S. et al., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **31**, 2575 (1969).
- [7] Speca, A.N. et al., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **38**, 1119 (1976).
- [8] Wendlandt, W.W. et al., *J. Phys. Chem.*, **64**, 1289 (1960).
- [9] Geary, W., *J. Coord. Chem. Rev.*, **7**, 81 (1971).

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF TERNARY COMPLEX OF $\text{UO}_2(\text{PhenNO})(\text{acac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

LIU WEISHENG TAN MINYU

(Department of Chemistry, Lanzhou University)

ABSTRACT

The ternary coordination compound of $\text{UO}_2(\text{PhenNO})(\text{acac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (PhenNO = 1,10-phenanthroline-N-oxide; acac = acetylacetonate anion) is prepared for the first time. The physical and chemical properties of the new compound are studied with elemental analyses, IR spectrum, UV spectrum, TG-DSC, molar conductance and solubility.

Key words Uranyl, 1,10-Phenanthroline-N-oxide, Acetylacetone, Ternary complex.

(上接第251页, Continued from p.251)

THE EFFECTS OF IRRADIATION ON THE POLYETHERKETONE WITH CARDO GROUP

ZHANG WANXI XU JUN YAN MEILAN BUO SHUQEN CHEN TIANLU

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

In this paper, the effects of irradiation on the polyetherketone with cardo group (PEK-C) are studied. It is found that PEK-C can be crosslinked by irradiation under vacuum, while degradation reaction occurs in PEK-C at room temperature in the presence of air. It is also found that the crosslinking degree of PEK-C is far larger at high temperature (300 °C) than at room temperature. In the case of the same gel content, T_g value of the crosslinked PEK-C at high temperature is higher than that at room temperature and is about 20 °C higher than that of unirradiated PEK-C. Gelation dose of PEK-C at 300 °C under vacuum is $1.5 \times 10^4 \text{ Gy}$.

Key words Polyetherketone with cardo group, Irradiation crosslinking, Irradiation degradation.