

钍和铀酰的高氯酸盐与2,2'-二喹啉甲烷固 体配合物的研究*

何良友 唐宁 甘新民 谭民裕

(兰州大学化学系)

本文报道了钍、铀酰的高氯酸盐与2,2'-二喹啉甲烷(Biqm)的新型固体配合物 $\text{Th}(\text{Biqm})_2(\text{ClO}_4)_4$, $\text{UO}_2(\text{Biqm})_2(\text{ClO}_4)_2$ 的合成, 以及对该配合物所进行的元素分析、红外光谱、紫外光谱、差热-热重分析、荧光光谱、摩尔电导等方面的研究结果。

关键词 钍, 铀(VI), 2,2'-二喹啉甲烷, 配合物, 合成。

一、前言

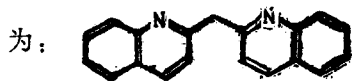
芳香胺及其氮氧化物的某些金属配合物因具有良好的荧光性质而引起人们的很大兴趣。近年来, 有关这方面的工作已有不少报道^[1], 其中以2,2'-二喹啉甲烷(简称为Biqm)为配体的研究工作目前还仅仅局限于d-过渡元素范围内^[2,3], 从事这方面工作的某些作者通过对Biqm与二价金属氯化物的螯合作用的研究认为, 形成该类配合物的中心金属离子的半径不能大于0.7 Å, 还要求金属离子应具有形成四面体配位结构的能力^[2]。本工作则是在以往研究了钪系元素高氯酸盐与Biqm配位作用的基础上, 进一步探讨半径较大并具有较高配位数的锕系元素离子 Th^{4+} , UO_2^{2+} 与Biqm形成配合物的可能性, 进而对所形成的配合物进行性质方面的测定与讨论。

二、实验部分

1. 试剂

$\text{Th}(\text{ClO}_4)_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{UO}_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 均为分析纯, 上海生产; 原甲酸三乙酯, 三级, 上海试剂三厂生产, 使用前经减压蒸馏纯化; 其余试剂均为分析纯。

2,2'-二喹啉甲烷(Biqm); 按文献[4]合成, 产物经元素分析和质谱验证, 其结构式



• 国家自然科学基金资助课题。

1988年1月26日收到, 1989年5月15日收到修改稿。

2. 分析方法及仪器

(1) **元素分析** 碳、氢、氮含量用意大利产1106型元素分析仪测定；钍、铀含量用灼烧重量法分析（因配合物分解剧烈，分析时应先将样品坩埚置于大烧杯中灰化，上盖表面皿，待样品剧烈分解后，用无灰滤纸将炸出物小心收集在坩埚中再灼烧）。

(2) **红外光谱** 用美国产PE-325型红外分光光度计，KBr压片，在4000—200 cm^{-1} 范围内摄谱。

(3) **紫外光谱** 用日本岛津UV-240型紫外分光光度计测定。

(4) **荧光光谱** 用日立M-850型荧光分光光度计测定。

(5) **差热-热重分析** 用日本理学公司Thermo-flex热分析仪于静态空气中进行。

(6) **X射线粉末衍射物相分析** 用日本理学D-6c型X射线衍射仪进行。

(7) **摩尔电导** 用国产DDS-11A型电导率仪测定。

3. 配合物的合成

将约0.3mmol钍或铀酰的高氯酸盐溶于30ml无水乙醇中，加入5ml原甲酸三乙酯作脱水剂，加热搅拌回流2h，再向其中加入20ml溶有约0.8mmol Biqm的无水乙醇溶液，继续加热搅拌20h后，减压蒸去大部分溶剂，搅拌下加入析出剂乙醚，使配合物析出，室温下继续搅拌数小时后过滤。产物用4:1:2的乙醚-乙醇-氯仿混和液洗涤数次后，置于 P_2O_5 真空干燥器中（ $\sim 40\text{Pa}$ ）干燥3d以上，产率约为70%。

三、结果与讨论

1. 配合物的组成

所制得的两个配合物都是浅褐色的粉末。它不同于配体Biqm，其X射线粉末衍射图均为一平滑曲线，说明两个配合物均具有无定形的结构。配合物在水溶液中分解，但可长期保存在盛有干燥剂的真空干燥器中。配合物的元素分析及由此推定的配合物组成列入表1。从表中数据可以看出，元素分析数据与分子式的计算结果基本吻合。

表1 元素分析及配合物组成、摩尔电导

配合物组成	C, %	H, %	N, %	M, %	摩尔电导, $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$	
					乙腈	硝基甲烷
$\text{Th}(\text{Biqm})_5(\text{ClO}_4)_4$	58.49 (57.53)	4.04 (3.53)	6.57 (7.07)	12.92 (13.32)	475	320
$\text{UO}_2(\text{Biqm})_2(\text{ClO}_4)_2$	45.73 (45.17)	2.90 (2.77)	5.45 (5.55)	26.36 (26.74)	214	155

注：括号内为计算值。

2. 红外光谱分析

配体及配合物的主要红外光谱吸收频率列入表2。

Biqm与 Th^{4+} 、 UO_2^{2+} 形成配合物以后, Biqm本身的振动受到一定的制约,使其特征吸收峰产生一定的位移和变形^[5]。在配合物的红外光谱中,由于氮原子的孤对电子与 Th^{4+} 和 UO_2^{2+} 离子之间的相互作用,使喹啉环骨架特征吸收振动峰从 980cm^{-1} 分别移动到 1020cm^{-1} 和 1011cm^{-1} 附近;在远红外区,配合物在 376cm^{-1} 和 372cm^{-1} 处出现的新的吸收峰则分别相应于 $\text{Th}-\text{N}$ 和 UO_2-N 键的伸缩振动吸收^[6]。

表2 配体及配合物的红外光谱主要吸收频率 (cm^{-1})

化 合 物	C—H 伸缩振动	芳环骨架振动	ClO_4^- 基团振动	M—N 伸缩振动	U=O 振动
Biqm	3048s	1549vs 1561s 1500s 980s			
$\text{Th}(\text{Biqm})_6(\text{ClO}_4)_4$	3044m	1594vs 1558w 1509s 1020m	1082vs, b 620vs	376m	
$\text{UO}_2(\text{Biqm})_2(\text{ClO}_4)_2$	3050m	1597vs 1556w 1501m 1011m	1084vs 620vs	372m	957m 255m

注: vs——很强; s——强; m——中; w——弱; b——宽。

据文献[7], 具有 T_d 对称性的游离的高氯酸根在红外光谱中一般出现两个强的特征吸收峰, 其位置分别在 1090cm^{-1} 和 620cm^{-1} 附近。如果高氯酸根参与配位, 其对称性将会发生改变, 致使它在 1090cm^{-1} 处的特征吸收峰劈裂为三个新的配位型高氯酸根的吸收峰, 其位置分别在 1136cm^{-1} , 1084cm^{-1} 和 930cm^{-1} 附近, 其中 930cm^{-1} 处的吸收峰的出现是因其由红外非活性(离子型 ClO_4^-)转变为红外活性(配位型 ClO_4^-)所造成的。在表2所列的红外数据中, ClO_4^- 于 1080cm^{-1} 处的吸收峰没发生劈裂, 930cm^{-1} 附近也无新吸收峰出现, 这说明在钍、铀酰配合物中, 所有的高氯酸根均没有配位, 这与配合物的电导测定结果基本一致。

3. 紫外光谱分析

两个配合物的紫外吸收光谱基本相同, 并且都以配体Biqm的紫外吸收为其主要特征。图1是配体及钍配合物的紫外吸收光谱。从图1可见, 形成配合物以后, 配体的喹啉环 $\pi \rightarrow \pi^*$ 及 $n \rightarrow \pi^*$ 电子跃迁^[8]所引起的紫外吸收峰均发生紫移, 即由 236nm , 302nm , 318nm 移动到 232nm , 300nm , 315nm 。这说明在形成配合物以后, 2, 2'-二喹啉甲烷分子中的共轭效应有所减弱, 其主要原因可以认为是配体中的氮原子与钍、铀酰离子的成键作用。

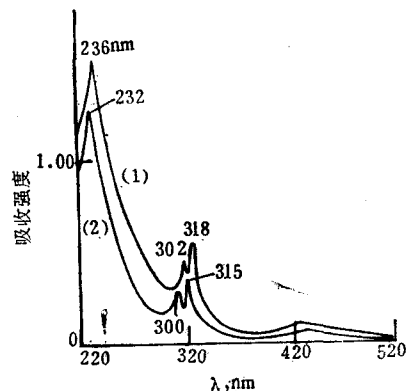


图1 Biqm和 $\text{Th}(\text{Biqm})_6(\text{ClO}_4)_4$ 的紫外光谱
(1)——Biqm; (2)—— $\text{Th}(\text{Biqm})_6(\text{ClO}_4)_4$ 。

4. 差热-热重分析

配体和配合物的差热-热重分析数据列

入表3。结果表明,它们的热分解过程明显不同。配体热谱中于102℃时的吸热峰不伴随失重现象,说明配体于此时熔化,而后的265℃,304℃,405℃,546℃,592℃的放热效应均有失重现象。这相应于配体的分步氧化分解过程。钍配合物的热谱反映出该配合物于186℃熔化,随后于216℃,306℃,534℃分三步氧化放热而分解。而铀酰配合物无熔点,故在其热谱中不存在相应于熔化过程的吸热峰,只有264℃,467℃,561℃的三个放热峰,表明配合物于上述温度下分三步分解。由此可知,配合物的形成已完全改变了原配体的热分解行为。

表3 配体及配合物的差热-热重分析结果

化合物	吸热峰,℃	放热峰,℃
Biqm	102*	265, 304, 405, 546, 592
Th(Biqm) ₅ (ClO ₄) ₄	186*	216, 306, 534
UO ₂ (Biqm) ₂ (ClO ₄) ₂		264, 467, 561

* 无失重现象。

5. 荧光光谱

室温下,以丙酮作溶剂,测得了配体和两个配合物的荧光光谱,其数据列入表4。

表4 配体及配合物的荧光光谱数据

化合物	荧光颜色	激发光波长,nm	最大荧光峰位置,nm
Biqm	黄绿	410	530
Th(Biqm) ₅ (ClO ₄) ₄	蓝	409	442
UO ₂ (Biqm) ₂ (ClO ₄) ₂	蓝	412	472

Th(IV)和U(VI)都具有惰性气体的电子构型,其 $m \rightarrow m^*$ 跃迁是微弱的,因此它们配合物的荧光光谱基本上受到金属离子微扰的配位体的荧光光谱,属于 L^*-L 发光机理,即配合物在紫外光照射下,其电子从配体的基态跃迁到配体的激发态,然后再从配体的第一激发态回到基态而发出荧光。从表4数据可知,钍、铀酰配合物最大荧光峰位置(分别在442nm,472nm处)均低于配体的最大荧光峰位置(530nm)。这可能与配合物的形成对配体喹啉环共轭程度的影响有关。此外,原子序数较大的铀酰配合物具有比钍配合物更长的激发波长和发射波长,这一点也与文献[9]中提及的规律相一致。

6. 溶解性能及摩尔电导

两个配合物均易溶于二甲基甲酰胺、二甲基亚砷、乙腈、丙酮、硝基甲烷、甲醇和乙醇等溶剂,难溶于乙醚、石蜡油和四氢呋喃。20℃下,两个配合物在乙腈和硝基甲烷中的摩尔电导测定结果(表1)表明,所得配合物均为电解质,其中钍配合物属1:4的电离类型,铀酰配合物属1:2的电离类型^[10]。由此反映出在该两配合物中,高氯酸根均处于配合物外界。

根据红外光谱和电导测定提供的信息可以推测出钍、铀酰配合物可能的结构式分别为:Th(Biqm)₅(ClO₄)₄和UO₂(Biqm)₂(ClO₄)₂。

四、小 结

1. 半径较大的锕系元素离子 Th^{4+} , UO_2^{2+} , 可以与 Biqm 形成较为稳定的固态配合物, 其组成分别为 $\text{Th}(\text{Biqm})_5(\text{ClO}_4)_4$ 和 $\text{UO}_2(\text{Biqm})_2(\text{ClO}_4)_2$ 。

2. 通过红外、紫外、荧光光谱、差热-热重分析和电导测定对配合物进行了性质鉴定, 并提出钍、铀酰配合物可能的结构式为: $\text{Th}(\text{Biqm})_5(\text{ClO}_4)_4$ 和 $\text{UO}_2(\text{Biqm})_2(\text{ClO}_4)_2$ 。

参 考 文 献

- [1] Forsberg, J.H., *Coord. Chem. Rev.*, **10**, 195(1973).
 [2] Scheibe, G. and Friedrich, M.J., *Angew. Chem.*, **73**, 273(1961).
 [3] Friedrich, H.J., and Hohlneicher, G., *ibid.*, **74**, 466(1962).
 [4] Hamana, M. et al., *Chem. Pharm. Bull.*, **11**, 415(1963).
 [5] Sinha, S.P., *Spectrochimica Acta*, **20**, 879(1964).
 [6] Forsberg, J.H. and Moeller, T., *J. Inorg. Chem.*, **8**, 883(1969).
 [7] Grandey, R.C. and Moeller, T., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **32**, 193(1970).
 [8] Platt, V.R., *J. Chem. Soc., Phys.*, **19**, 101(1951).
 [9] 陈国珍, 荧光分析法, 北京, 科学出版社, 1981年, 第28页。
 [10] Geary, W.J., *Coord. Chem. Rev.*, **7**, 81(1971).

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF SOLID COMPLEXES OF THORIUM, URANYL PERCHLO- RATES WITH BIS-QUINOLYLMETHYLENE

HE LIANGYOU TANG NING GAN XINMIN TAN MINYU

(Department of Chemistry, Lanzhou University)

ABSTRACT

The solid complexes of thorium, uranyl perchlorates with bis-quinolylmethylenes (Biqm) having the composition $\text{Th}(\text{Biqm})_5(\text{ClO}_4)_4$, $\text{UO}_2(\text{Biqm})_2(\text{ClO}_4)_2$ have been synthesized in nonaqueous solvents. These two complexes have been characterized by elemental analysis, IR and UV spectra, differential thermal analysis (DTA) and thermogravimetry (TG), fluorescence spectra and molar conductances.

Key words Thorium, Uranium (VI), Bis-quinolylmethylenes, Complex, Synthesis.