

# 邻菲罗啉单氮氧化物与硝酸钍形成固态配合物的研究

刘伟生 谭民裕 甘新民

(兰州大学化学系)

**关键词** 硝酸钍, 邻菲罗啉单氮氧化物, 配合物.

## 一、引言

PhenNO与过渡金属离子具有较好的配位作用<sup>[1-5]</sup>, 其中某些配合物具有荧光<sup>[4]</sup>. Th(IV)与PhenNO的配合物虽有报道<sup>[3]</sup>, 但未涉及其荧光、紫外等性质. 我们合成出与文献报道组成不同的配合物 $\text{Th}(\text{PhenNO})_2(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 并对其有关性质进行了研究. 荧光性质表明, 该配合物具有较强的荧光.

## 二、实验部分

### 1. 试剂

$\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , 分析纯; 邻菲罗啉单氮氧化物按文献[1]的方法合成; 硝基甲烷, 化学纯, 北京化工厂生产, 其纯化方法: 用无水硫酸钠干燥后, 蒸馏, 收取100—101℃的馏分; 其它试剂均为分析纯.

### 2. 分析方法及仪器

元素分析: 碳、氢、氮含量用意大利产1106型元素分析仪, 金属含量用重量法分析; 红外光谱使用Nicolet 170SX FT-IR仪, KBr压片, 在4000—200 $\text{cm}^{-1}$ 范围内摄谱; 紫外光谱用DU-7B型紫外可见光谱仪, 在甲醇溶液中测定; 荧光光谱使用日立850型荧光光谱仪测定; 摩尔电导用国产DDS-11A型电导率仪测定; 热分析使用Dupont 1090型热谱仪.

### 3. 配合物的合成

将0.4mmol  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 溶于20ml无水乙醇中, 在搅拌下逐滴加入含有0.8mmol PhenNO的10ml无水乙醇溶液, 反应液中即有沉淀生成. 继续搅拌8h, 过滤, 产物分别用无水乙醇和乙醚洗涤4—5次, 然后置于 $\text{P}_2\text{O}_5$ 真空干燥器中干燥48h以上, 所得产物为淡黄色固体粉末, 产率约80%.

1988年12月7日收到, 1989年6月27日收到修改稿.

### 三、结果与讨论

#### 1. 配合物的组成

由元素分析结果推定配合物的组成为 $\text{Th}(\text{PhenNO})_2(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。其元素分析数据为：测定值(%)：C, 31.60; H, 2.01; N, 12.16; Th, 25.33。计算值(%)：C, 31.73; H, 2.22; N, 12.34; Th, 25.54。

#### 2. 红外光谱

PhenNO及其硝酸钍配合物红外光谱的主要特征振动吸收频率列入表1。

表1 配体及配合物的红外光谱数据( $\text{cm}^{-1}$ )

化合物	$\nu_{\text{C-H}}(\text{H}_2\text{O})$	$\nu_{\text{环}}$	$r_{\text{C-H}}$	$\nu_{\text{N}\rightarrow\text{O}}$	$\delta_{\text{N}\rightarrow\text{O}}$	$\text{NO}_3^-$ 基团 振动	$\nu_{\text{Th-O}}$ (PhenNO)
PhenNO		1615m 1590m 1562m	843s 783m 710s	1273s 1251s	810s		
$\text{Th}(\text{PhenNO})_2 \cdot (\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3403m, b	1636m 1605m 1580m	848s 777w 707m	1261m 1238m	813s	1766w 1735w 1720w 1504m 1383vs 1021m 737vw	388w

与配体比较,配合物的红外光谱中有关PhenNO的某些特征振动吸收峰发生了位移。 $\text{N}\rightarrow\text{O}$ 键伸缩振动 $\nu_{\text{N}\rightarrow\text{O}}$ ( $1273\text{cm}^{-1}$ ,  $1251\text{cm}^{-1}$ ) 在形成配合物后发生红移( $1261\text{cm}^{-1}$ ,  $1238\text{cm}^{-1}$ );  $\text{N}\rightarrow\text{O}$ 键的弯曲振动 $\delta_{\text{N}\rightarrow\text{O}}$  ( $810\text{cm}^{-1}$ ) 紫移至 $813\text{cm}^{-1}$ ; 环的伸缩振动 $\nu_{\text{环}}$  ( $1615\text{cm}^{-1}$ ,  $1590\text{cm}^{-1}$ ,  $1562\text{cm}^{-1}$ ) 发生位移约 $15\text{--}20\text{cm}^{-1}$ ; 碳氢面外弯曲振动 $r_{\text{C-H}}$ ( $843\text{cm}^{-1}$ ,  $783\text{cm}^{-1}$ ,  $710\text{cm}^{-1}$ ) 也发生了不同程度的位移 ( $848\text{cm}^{-1}$ ,  $777\text{cm}^{-1}$ ,  $707\text{cm}^{-1}$ )。上述变化被认为是由PhenNO分子中吡啶N原子及氧化吡啶 $\text{N}\rightarrow\text{O}$ 基的O原子向金属离子配位引起的<sup>[2,5]</sup>, 表明PhenNO作为二齿配体向钍离子配位。配合物的红外光谱在远红外区出现了相应于 $\nu_{\text{Th-O}}$  (PhenNO) 的新的吸收峰 ( $388\text{cm}^{-1}$ )<sup>[6]</sup>, 进一步证明了PhenNO与钍离子配位。

配合物红外光谱中游离型硝酸根的特征基频振动 ( $1383\text{cm}^{-1}$ ) 及配位硝酸根的特征基频振动 ( $1504\text{cm}^{-1}$ ,  $1021\text{cm}^{-1}$ ,  $737\text{cm}^{-1}$ ) 吸收峰的出现, 表明配合物中同时存在游离型硝酸根及配位型硝酸根<sup>[7]</sup>, 这与电导测定的结果相符。同时, 配合物的红外光谱在 $1800\text{--}1700\text{cm}^{-1}$ 区域出现了属于( $\nu_1 + \nu_4$ )的3个峰, 可进一步推断硝酸根与钍离子的配位情况。一般认为, 含有离子态硝酸根的化合物在 $1800\text{--}1700\text{cm}^{-1}$ 区域内出现1个峰, 而含有配位硝酸根的化合物则出现2个峰, 这是因为后者的 $\nu_4$ 分裂成两个组分并与 $\nu_1$ 混合<sup>[8]</sup>。另外, Lever等<sup>[9]</sup>

发现,单齿配位硝酸根( $\nu_1 + \nu_4$ )的2个峰分裂宽度为5—26 $\text{cm}^{-1}$ ,而二齿配位的硝酸根则为20—66 $\text{cm}^{-1}$ 。 $\text{Th}(\text{PhenNO})_2(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 在1800—1700 $\text{cm}^{-1}$ 区域内出现3个峰(1766 $\text{cm}^{-1}$ , 1735 $\text{cm}^{-1}$ , 1720 $\text{cm}^{-1}$ ),表明该配合物中有配位型硝酸根和游离型硝酸根存在。同时,配位硝酸根的( $\nu_1 + \nu_4$ )吸收峰的分裂值(31 $\text{cm}^{-1}$ )说明配位硝酸根的配位形式为二齿配位。

此外,配合物的红外光谱中还出现了羟基伸缩振动吸收峰(3403 $\text{cm}^{-1}$ ),说明配合物中含有水,这与元素分析结果相吻合。

### 3. 紫外光谱

图1是PhenNO及 $\text{Th}(\text{PhenNO})_2(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的紫外光谱。从图1可以看出,形成配合物后,PhenNO的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁(216nm, 241nm, 267.5nm)<sup>[2]</sup>产生紫移或红移(213nm, 240nm, 268nm),  $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁(315nm)<sup>[2]</sup>发生分裂(314nm, 320nm)。上述变化反映了配位作用对配体能级状态的影响较为复杂。 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁在配位后发生分裂可能与形成配合物后氧原子上的两对未共享电子简并消除有关,这一现象为配合物的结构提供了信息。

### 4. 荧光光谱

在紫外灯(254nm)照射下,配合物发出较强的蓝色荧光,在相同条件下配体发出的荧光较弱,且肉眼观察不到,表明配合物的荧光强度远大于配体。为了进一步研究配合物的荧光性质,我们测定了配体及配合物的固体荧光光谱(图2)。由图2可知,配合物的荧光谱带最大发射位置(448nm)与配体的最大发射位置(550nm)相差较大,而接近于配体荧光谱带的一个肩峰(450nm)。由于钍离子的外层电子构型与稀有气体的电子构型相同,其电子跃迁所需的能量较高,因而配合物的荧光发射属 $L^* \rightarrow L$ 跃迁<sup>[10]</sup>。配体与配合物的最大发射位置及荧光强度的变化,反映了配位作用对配体能级状态的影响。

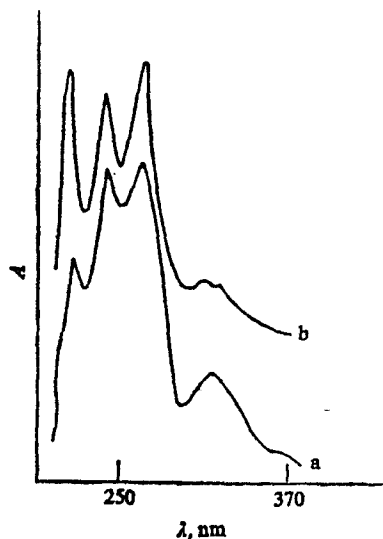


图1 紫外光谱图  
a—配体; b—配合物。

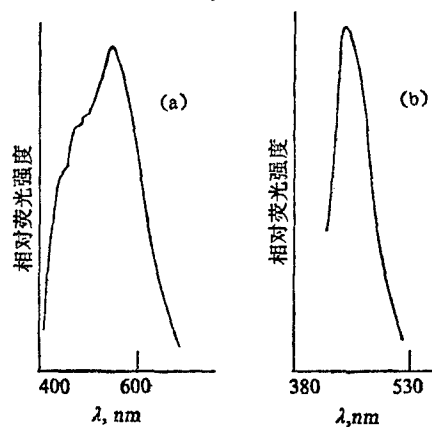


图2 荧光光谱图  
(a) —配体 ( $E_x = 400\text{nm}$ );  
(b) —配合物 ( $E_x = 415\text{nm}$ )。

### 5. 溶解性及摩尔电导

配合物易溶于二甲亚砜、二甲基甲酰胺, 在硝基甲烷中的溶解度较小, 微溶于乙醇、甲醇、乙腈, 难溶于苯、乙醚等。25℃下配合物在硝基甲烷中的摩尔电导值为 $72.5 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$  ( $1.12 \times 10^{-3} \text{mol/l}$ ), 属1:1型电解质<sup>[11]</sup>, 表明配合物分子中有3个硝酸根参与配位, 另外1个为游离型硝酸根。

### 6. 热谱分析

在空气气氛中测定了配体及配合物的TGA及DSC曲线。结果表明, 配体在171℃溶化, 然后在200℃开始分解, 600℃左右分解完全。配合物无熔点, 270℃开始分解, 422℃发生第二级分解, 至500℃左右分解反应终止, 残余物为 $\text{ThO}_2$ 。另外, TGA及DSC图表明, 配合物在30℃左右失去两分子水, 这与元素分析及红外光谱的结果是一致的。同时鉴于失水温度较低, 失水热效应较小 ( $19.1 \text{J/g}$ ), 可推定为非配位水。

## 四、结 论

1. PhenNO与硝酸钍在无水乙醇中生成固态配合物, 根据其有关物理、化学性质推测, 配合物分子中2个PhenNO及3个硝酸根皆以二齿配位的形式与钍(IV)离子配位, 配位数为10, 配合物外界有一个硝酸根离子及两分子结晶水, 其结构式为 $[\text{Th}(\text{PhenNO})_2(\text{NO}_3)_3]\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。

2. 配合物具有较强的蓝色荧光 (448nm), 其荧光强度远大于配体。

3. 配合物的热稳定性大于配体。

### 参 考 文 献

- [1] Corey, E.J. et al., *J.Org.Chem.*, **30**, 288 (1965) .
- [2] Speca, A.N. et al., *J.Inorg.Nucl.Chem.*, **36**, 3751 (1974) .
- [3] Agarwal, R.K. et al., *Trans.Met.Chem.*, **5**, 237 (1980) .
- [4] De Andrade, A.C.M. et al., *Inorg.Chim.Acta*, **19**, 19 (1976) .
- [5] Chassapis, C. et al., *Inorg.Chim.Acta*, **59**, 49 (1982) .
- [6] Madan.S.K. et al., *J.Inorg.Nucl.Chem.*, **39**, 1007 (1977) .
- [7] Nakamoto, K., *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 3rd.Ed., New York, 1978.
- [8] Nakamoto, K., *J.Phys.Chem.*, **64**, 1420 (1960) .
- [9] Lever, A.B.P. et al., *Can.J.Chem.*, **49**, 1955 (1971) .
- [10] 陈国珍, 荧光分析法, 科学出版社, 北京, 1975年, 第29页。
- [11] Geary, W.J., *Coord.Chem.Rev.*, **7**, 81 (1971) .

## INVESTIGATION OF SOLID COMPLEX OF THORIUM NITRATE WITH 1,10-PHENANTHROLINE-N-OXIDE

LIU WEISHENG TAN MINYU GAN XINMIN

(Department of Chemistry, Lanzhou University)

### ABSTRACT

The solid complex of thorium nitrate with 1,10-phenanthroline-N-oxide (PhenNO), having the composition  $\text{Th}(\text{PhenNO})_2(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , is prepared in ethanol. The complex is characterized by elemental analyses, IR spectrum, UV spectrum, fluorescence spectrum, TGA-DSC and molar conductance.

**Key words** Thorium nitrate, 1,10-Phenanthroline-N-oxide, Complex.

(上接第118页, Continued from p.118)

## SYNERGISTIC EXTRACTION OF URANIUM(VI) WITH 4,4'-DECANEDIOYL-BIS-(1-PHENYL-3-METHYL -5-PYRAZOLONE) IN THE PRESENCE OF TBP

DU JIASHENG

(Department of Chemistry, Yunnan University, Kunming)

### ABSTRACT

In the presence of TBP, synergism has been established as  $\text{UO}_2^{2+}$  is extracted by 4,4'-decanedioyl-bis-(1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone). Using slope method, the mechanism of synergistic extraction and the constituent of extracted complex are studied. The structure of this coordination compound is proposed.

**Key words** 4,4'-decanedioyl-bis-(1-phenyl-2-methyl-5-pyrazolone), TBP, Uranium (VI), Synergistic extraction.