

硝酸铀酰与二苯并-24-冠-8的固态配合物的合成及性质

蔡尤训 谭民裕 翟应离

(兰州大学化学系)

本文报道了硝酸铀酰与DB24C8的固态配合物的合成,测定其组成为 $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2]_2 \cdot \text{DB24C8} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 并对其红外光谱、紫外光谱、差热-热重分析、摩尔电导及X射线粉末衍射等性质进行了研究。

关键词 铀, 冠醚, 配合物, 合成。

一、前言

冠醚是一类具有独特配位能力的新型有机配体, 1967年Pedersen首先合成了冠醚并发现它们对许多金属离子具有特殊配位作用^[1]。由于冠醚及其配合物在有机合成、分析化学及原子能工业等各个领域用途广泛^[2], 引起了人们对冠醚及其配合物研究的极大兴趣, 一系列金属离子的冠醚配合物被合成出来^[3-5]。与其它金属离子相比, 锕系离子冠醚配合物的研究未能得到应有的重视, 到目前为止, 有关研究锕系离子冠醚配合物的报道不多^[6, 7], 对含醚氧原子数目在七个以上的冠醚与锕系离子的固态配合物的研究尚未见报道。为此, 我们对硝酸铀酰与二苯并-24-冠-8 (简称DB24C8) 的固态配合物的合成及性质进行了研究。

二、实验

1、试剂 硝酸铀酰, 化学纯, 捷克进口分装, 使用前于真空条件下 ($\sim 0.3\text{mmHg}$) 用 P_2O_5 干燥数日; DB24C8, 上海试剂一厂生产, 使用前经无水乙醇重结晶一次, mp : $101.5-102.0^\circ\text{C}$; 其余试剂均为分析纯, 并经必要的干燥及纯化处理。

2、测试仪器 意大利产1106型元素分析仪; 美国PE-325型光栅红外分光光度计; 日本岛津UV-240紫外可见分光光度计; 日本理学公司 Thermoflex TG-DTA分析仪; 日本理电机株式会社D-S型X射线荧光衍射仪; 国产DDS-11A型电导率仪。

3、配合物的合成 将含有约0.96mmol硝酸铀酰的4ml乙腈溶液慢慢滴加到含有约0.48mmolDB24C8的6ml乙腈溶液中, 室温下搅拌约48h后, 减压下抽去乙腈至反应液约剩2ml, 缓慢加入15ml混合溶剂 (环己烷:氯仿为3:1), 继续搅拌2-3h, 抽滤, 用洗涤液 (环己烷:氯仿:乙腈为3:1:1) 洗涤沉淀五次, 抽干后置于盛有 P_2O_5 的干燥器中, 在 $\sim 0.1\text{mmHg}$ 下干燥四天以上, 产物为浅土黄色粉末,

1985年7月15日收到。

三、结果及讨论

1、配合物的组成 碳、氢、氮按常规定量法分析；铀的含量用8-羟基喹啉重量法测定，结果如下：

计算值(%)：C22.02, H3.08, N4.28, U36.38；

实测值(%)：C21.69, H2.95, N4.31, U36.31。

根据元素分析实测值与计算值相符得很好的事实，以及参考红外光谱和差热—热重分析所提供的证明有水存在的信息(见后)，确定配合物的组成为 $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2]_2 \cdot \text{DB24C8} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 。该配合物在208°C分解，颜色由浅土黄色变为棕色。

2、溶解性能及摩尔电导 室温下，配体易溶于苯、氯仿、THF、丙酮、DMF、乙腈及二甲亚砜而难溶于乙醚及乙醇中。配合物也易溶于THF、丙酮及乙腈等溶剂，但难溶于苯和氯仿，在乙醚及乙醇中则分解。配体及配合物在溶解性能上的这些差异可作为配合物形成的证据。配合物在乙腈中(浓度为 $1.0794 \times 10^{-3}\text{M}$)的摩尔电导为 $11.8\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ ，这表明该配合物为非电介质^[8]。

3、红外光谱 将样品制成石蜡油糊状物，涂于CsI片上测定其红外光谱，主要数据列于表1，吸收曲线见图1。

表1 配体及配合物的主要红外光谱数据(cm^{-1})

化合物	C—O—C键伸缩振动		苯环骨架振动	配位硝酸根振动	U=O振动	U—O振动	O—H振动
	Ar—O—R	R—O—R					
配体	1255 ^{vs, sh}	1130 ^{vs, sh} , 1100 ^{vs}	1592 ^s				
	1221 ^{vs}	1055 ^s , 1030 ^s	1562 ^w 1504 ^{vs, sh}				
配合物	1225-1265 ^{vs, b}	1128 ^{vs, b} , 1070 ^m	1593 ^s	1465-1580 ^{vs, b}	942 ^{vs}	220 ^w	3440 ^{vs, b} 3200 ^{s, b}
	1216 ^{v, s}	1062 ^s , 1053 ^s 1033 ^s , 1005 ^m	1465-1580 ^{vs, b}	1023 ^{vs} , 803 ^s , 741 ^{vs}	255 ^{vs}		1638 ^m , 1630 ^s

注：w, m, s, vs, b, sh分别表示弱，中等强，强，很强，宽峰及肩峰。

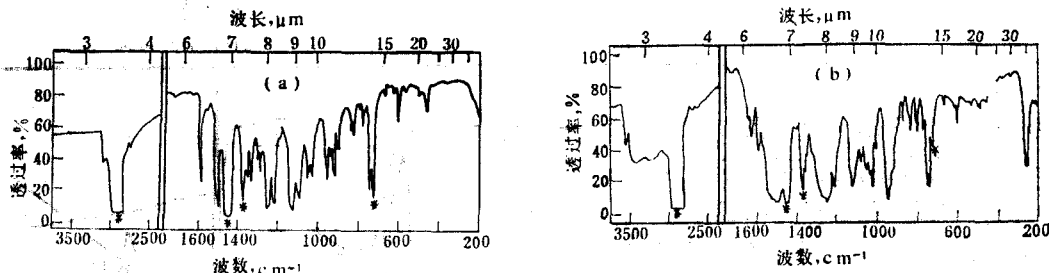


图1 配体及配合物的红外光谱

(a)——配体；(b)——配合物；

图中*处为石蜡油峰。

从表1可以看出，形成配合物后，配体的特征振动频率^[9, 10] $\nu_{\text{Ar-O-R}}$ 及 $\nu_{\text{R-O-R}}$ 分别向低波数方向位移了约 5cm^{-1} 和2— 30cm^{-1} 。这是由于铀酰离子的配位作用使醚氧原子上的电子

云密度降低, C-O键极性减小造成的。配合物在741, 803, 1023 cm^{-1} 等处出现配位硝酸根特征吸收峰^[11]而在1360 cm^{-1} 附近未出现非配位硝酸根的特征吸收峰。这表明配合物中所有硝酸根都参与配位。与此相对应,配合物还在220 cm^{-1} 处出现U-O振动的弱吸收^[11],而且,在乙腈中的电导测定结果也证实了这一推论。

配合物在1630—1638及3200—3400 cm^{-1} 附近有吸收而在2150 cm^{-1} 附近没有吸收。这表明配合物含水而不含溶剂乙腈,其结果与元素分析吻合。此外,配合物还在942 cm^{-1} 及255 cm^{-1} 处出现了U=O伸缩及弯曲振动吸收峰^[12]。

4、紫外光谱 配体及配合物在乙腈中的紫外吸收光谱曲线见图2,相应的摩尔吸收系数等数据列于表2。

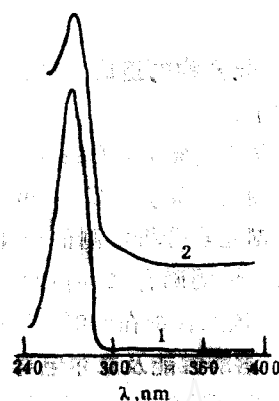


图2 配体及配合物在乙腈中紫外光谱曲线
1——配体; 2——配合物。

表2 紫外光谱数据*

化合物	在 乙 腈 中			在 甲 醇 中
	C, $\times 10^{-5}\text{M}$	λ_{max} , nm	ϵ_{max} , $\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$	λ_{max} , nm
配 体	10.76	276.0	5483	275.5
配 合 物	5.56	273.0	10061	271.5

* 未经溶剂校正。

与自由冠醚相比,配合物的紫外光谱曲线形状有改变,且最大吸收峰位置紫移,摩尔吸收系数增大,这些变化都是配合物形成的证据^[13, 14]。

在甲醇中再次测定配体及配合物的紫外光谱,得到了类似的结果。

5、热重-差热分析 表3中列入配体及配合物的TG-DTA数据,相应的TG-DTA曲线见图3。

表3 配体及配合物的TG-DTA数据

化 合 物	吸热峰峰温, $^{\circ}\text{C}$	放热峰峰温, $^{\circ}\text{C}$
配 体	102*	348
配 合 物	100, 132	214, 313, 424

* 表示无失重。

从图3可以看出,配体在102 $^{\circ}\text{C}$ 有一吸热峰,没有失重,为配体的熔点;在348 $^{\circ}\text{C}$ 出现的强的放热峰对应于配体的氧化分解,一步分解完全。但配合物的热分解是分步进行的,在100 $^{\circ}\text{C}$, 132 $^{\circ}\text{C}$ 的弱吸热峰,并伴有连续失重,对应于配合物失水;而在214 $^{\circ}\text{C}$ 的强而尖的放热峰则是配合物受热爆炸分解,因而质量损失较大;随后在313 $^{\circ}\text{C}$ 、424 $^{\circ}\text{C}$ 处出现的

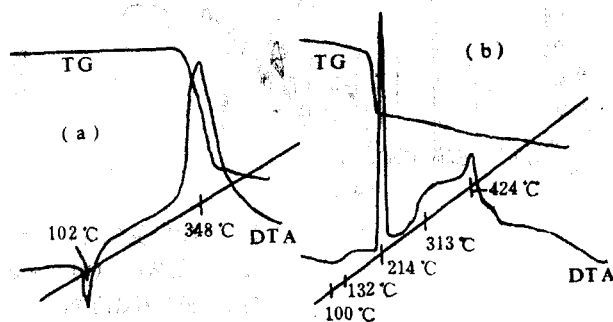


图3 TG-DTA曲线
(a)——配体; (b)——配合物。

伴有连续质量损失的弱而宽的放热峰则是配合物经爆炸分解后的进一步氧化分解，直至最终完全转变为八氧化三铀，差热及热重曲线都趋于水平为止。

从表3的数据还可看出，由于铀酰离子的配位作用，可能使冠醚环扭曲，环张力增大，因而配合物的热分解温度低于自由冠醚。

6、X射线粉末衍射 配体、硝酸铀酰及其配合物的主要X射线衍射数据列于表4，配体及配合物的衍射图见图4。从表中数据可看出，配合物的一系列 2θ 及 d 值与配体及硝酸铀酰的 2θ 和 d 值都不相同，也不是后两者的简单加和，证明在配体和硝酸铀酰之间形成了新的化合物。

表4 各物质的主要衍射数据*

配 体			UO ₂ (NO ₃) ₂ ·6H ₂ O						配 合 物					
2θ°	d, Å	I/I ₀	2θ°	d, Å	I/I ₀	2θ°	d, Å	I/I ₀	2θ°	d, Å	I/I ₀	2θ°	d, Å	I/I ₀
9.9	8.93	29.5	25.3	3.52	6.1	12.1	7.3	27.0	24.4	3.7	33.0	20.2	2.66	36.8
10.5	8.42	7100	26.5	3.36	3.9	12.9	6.9	38.0	25.8	3.3	33.0	11.2	7.89	32.0
13.5	6.55	11.5	27.2	3.28	4.8	13.4	6.6	100	27.1	3.3	13.0	11.9	7.43	100
19.0	4.67	16.1	29.9	3.00	12.4	14.1	6.3	12.0	31.3	2.9	12.0	12.4	7.13	54.8
19.9	4.46	160	33.8	2.85	3.9	15.1	5.9	56.0	34.2	2.6	11.0	13.2	6.70	31.0
20.8	4.25	11.5	35.5	2.52	6.1	15.5	5.7	95.0				14.6	6.06	60.2
21.2	4.19	8.8	39.3	2.29	7.6	20.2	4.4	55.0				16.0	5.53	64.9
22.8	3.90	24.3	43.1	2.10	10.8	20.6	4.3	76.0				18.0	4.92	64.9
24.9	3.57	19.5	46.7	1.94	8.3	23.5	3.8	31.0				18.4	4.82	72.0

* 用铜靶摄谱。

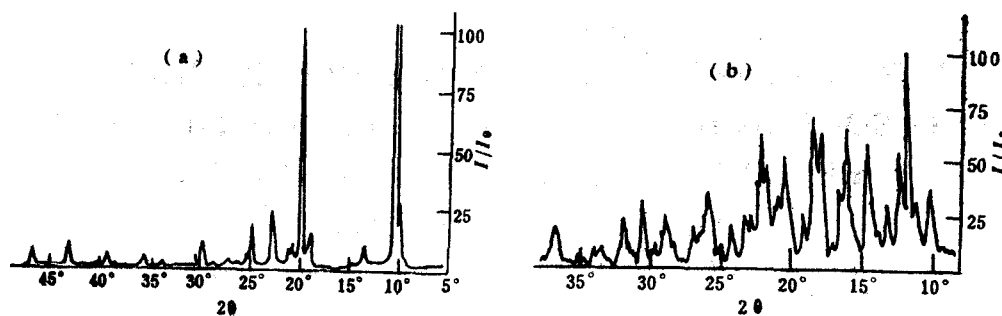


图4 X射线衍射图

(a)——配体； (b)——配合物。

参 考 文 献

- [1] Pedersen, C.J., *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 7017 (1967).
- [2] 谢明贵等, 第三次全国王冠化合物学术论文集(二), 江苏太仓, 1984年.
- [3] Bunzli, J.C.G. et al., *Helv. Chim. Acta*, **61**, 1454 (1978).
- [4] Parsons, D.G. et al., *Inorg. Chim. Acta*, **18**, 263 (1976).
- [5] Knöchel, A. et al., *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, **11**, 787 (1975).
- [6] 金建南等, 核化学与放射化学, **3**, 136 (1981).

- [7] Costes, R.M. et al., *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, 11, 469 (1975)
- [8] Geary, W.J., *Coord. Chem. Rev.*, 7, 81 (1971).
- [9] 王耕霖等, 高等学校化学学报, 4, 13 (1983).
- [10] 石孝明等, 核化学与放射化学, 3, 1 (1981).
- [11] Nakamoto, K., *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 3rd Ed., p.226, New York, 1978.
- [12] Tomaja, D.L., *Inorg. Chim. Acta*, 21, 131 (1977).
- [13] Olszanski, D.J. et al., *Inorg. Chim. Acta*, 26, 263 (1978).
- [14] Cassol, A. et al., *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, 9, 1163 (1973)

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF THE COMPLEX OF URANYL NITRATE WITH DIBENZO-24-CROWN-8

QI YOUXUN TAN MINYU ZHAI YINGLI

(Department of Chemistry, Lanzhou University)

ABSTRACT

The solid complex of uranyl nitrate with dibenzo-24-crown-8 (DB24C8), having a 2:1 stoichiometry $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2]_2 \cdot \text{DB24C8} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, has been synthesized in anhydrous acetonitrile solution and characterized by elemental analysis, IR and UV spectra, thermogravimetric(TG) and differential thermal analyses, X-ray powder diffraction, and so on.

Key words Uranium(VI), Crown ether, Complex, Synthesis.

(上接第184页, Continued from p.184)

APPLICATION OF THE PRINCIPLE OF HARD AND SOFT ACIDS AND BASES TO SALTING-OUT EFFECT IN SOLVENT EXTRACTION

YU SHUQIU WU ZHICHUN

(Institute of Chemical Metallurgy, Academia Sinica, Beijing)

ABSTRACT

Application of the principle of hard and soft acids and bases(HSAB) to salting-out effect in solvent extraction by neutral extractants is discussed in this paper. The salting-out effect of cations is a function of their classification in "types of acid". The salting-out effect of the hard acid cations increases with the increasing of P_A . Hard acid and borderline acids have different mechanisms in salting-out effect. The salting-out effect of Li^+ and H^+ is also discussed in the present work.

Key words HSAB, Salting-out, Hydration, Neutral extractants.