

冠醚与铀酰盐、钍盐络合物的 红外光谱研究

石孝明* 王肇福 陈世矩 赵元慧 黎邦椿

(中国科学院成都有机化学研究所)

周懋伦 金建南 许盛昌

(四川大学原子核科学技术研究所放射化学研究室)

本文指出,对18-冠-6,苯并-15-冠-5和二苯并-18-冠-6及其与硝酸铀酰、钍盐络合物用KBr压片制样,不能得到真实的红外光谱,用石蜡油制样则可获得真实的红外光谱。文中报道了冠醚与铀酰盐、钍盐形成络合物后,特征基团吸收频率的位移情况,并且解释了文献中用KBr压片制得的光谱简化且相似的原因,讨论了冠醚的硝酸铀酰、钍盐络合物用KBr压片制样时在 1380cm^{-1} 处出现吸收峰的问题。此外,在冠醚的硝酸铀酰、钍盐络合物中,对 $1500\text{--}1560\text{cm}^{-1}$ 范围内的吸收峰的归属,我们的见解与文献中的观点不同。

前 言

R. M. Costes 等^[1,2]在1975年首先报道了硝酸铀酰和硝酸钍可与18-冠-6形成络合物,并用红外光谱对这些络合物的结构作了初步定性研究。此后,其它作者也采用红外光谱法作为研究此类络合物的重要手段^[3-6]。可是,有关冠醚与铀、钍络合物的红外光谱数据至今尚不够完整,而且在某些振动频率的归属以及KBr压片制样对光谱的影响方面,都存在着一些问题,为此,我们作了进一步研究。

文献[7]报道了冠醚与铀酰盐及钍盐的八个络合物的制备。本文讨论红外制样方法对冠醚及其络合物的光谱所产生的影响,给出了三种冠醚和六个络合物的真实红外光谱,详细地讨论了有关谱带的归属,并对文献[2,4]中提出的某些谱带的归属问题持有不同的见解。

实 验 与 结 果

1. 试 样 来 源

实验所用的三种冠醚由四川大学化学系化工厂提供,色谱纯。六个冠醚与铀酰盐、钍盐

1979年10月25日收到。本文曾于1979年9月核化学与放射化学论文报告会上报告。

* 现在浙江大学化学系工作。

的络合物按文献[7]方法制备。为了叙述方便, 三种冠醚简写为 L_I 、 L_{II} 和 L_{III} , 六个络合物简写为A、B、C、D、E和F, 见表1。

表1 络合物的化学式

冠 醚	铀、钍 化 合 物	络 合 物 化 学 式	络合物简写
DB-18-冠-6(L_I)	$UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	$UO_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O \cdot [DB-18-CR-6]_2$	A
DB-18-冠-6(L_I)	$Th(NO_3)_4 \cdot 6H_2O$	$[Th(NO_3)_4]_3 \cdot [DB-18-CR-6]_5 \cdot 3H_2O$	B
B-15-冠-5(L_{II})	$UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	$UO_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O \cdot B-15-CR-5$	C
B-15-冠-5(L_{II})	$UO_2Cl_2 \cdot 3H_2O$	$UO_2Cl_2 \cdot B-15-CR-5 \cdot 2H_2O$	D
18-冠-6(L_{III})	$UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	$UO_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O \cdot 18-CR-6$	E
18-冠-6(L_{III})	$Th(NO_3)_4 \cdot 6H_2O$	$[Th(NO_3)_4]_2 \cdot [18-CR-6]_3 \cdot 2H_2O$	F

2. 试样红外光谱的绘制

(1) 仪器 采用 UNICAM SP-100 型红外分光光度计, 在 $650 \sim 3650 \text{ cm}^{-1}$ 范围内测定。

(2) 制样方法研究 我们在实验中发现, 制样方法对所绘制的红外光谱有很大影响, 因此进行了 KBr 压片和石蜡油制样的对比研究。我们认为, 用压片法制样测绘冠醚的红外光谱要特别谨慎, 石蜡油糊法是可靠的。

(3) 制样及红外光谱图的绘制 为了探讨制样方法对光谱的影响和谱图分析, 绘制以下图谱:

① KBr 压片制样。测定 L_I 、 L_{II} 、 L_{III} 、A、C 和 E。

② 石蜡油制样。涂布于聚乙烯膜上测定 L_{III} 和 E。涂布于 NaCl 片上测定 L_I 、 L_{II} 、 L_{III} 、A、B、C、D、E 和 F。

按以上制样方法绘制的红外光谱见图 1—7。红外特征吸收的归属见表 2—4。

讨 论

1. 制样方法不同对红外光谱的影响

为了考察同一试样用不同方法制样对光谱所产生的影响, 我们比较了 KBr 压片制样和石蜡油糊涂布制样测得的光谱。从图 1—4 可知, 两种不同制样方法, 对 L_{III} (图 1) 和 E (图 2) 的红外光谱影响最大, L_{II} (图 3-①, 3-②) 和 L_I (图 4-①, 4-②) 次之, 对含有 NO_3^- 的 C (图 3-③, 3-④) 和 A (图 4-③, 4-④) 的红外光谱, 除 KBr 压片制样在 1380 cm^{-1} 附近出现强吸收外, 其余波数范围两种制样测得的红外光谱差异较小。这就说明三种不同类型的冠醚络合物中, 随着冠醚的空间位阻效应即环的取代基的增加, 致使络合物形成前后, 大环变形性较小, 两种不同制样方法测得的红外光谱就接近一致。

另外, 文献[2]中采用 KBr 压片制样测定 L_{III} 络合物的红外光谱时指出, L_{III} 络合物的

红外光谱比 L_{II} 简化且彼此相似。从我们采用石蜡油糊制样测得的 L_{II} 及其络合物 E, F 的真实红外光谱来看 (图 7), 络合物的光谱既不简化也不相似。对此, 我们认为: 冠醚具有确定

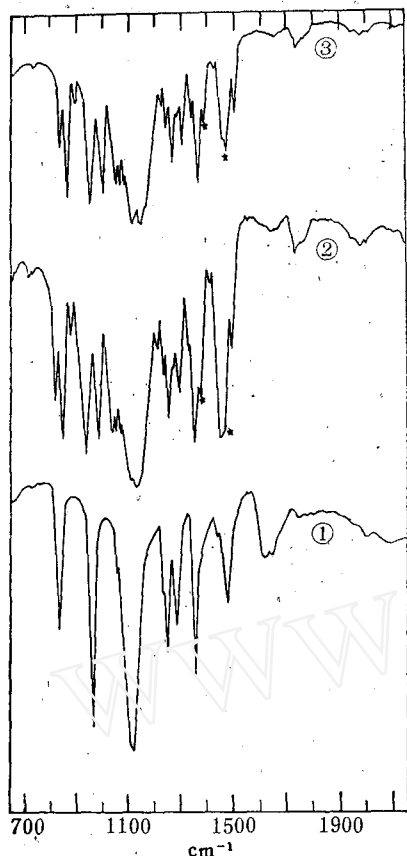


图 1 18-冠-6 (L_{II}) 不同制样的红外谱图

① KBr 压片法; ② 石蜡油糊法 (聚乙烯膜);
③ 石蜡油糊法 (NaCl 片); ★ 石蜡油峰。

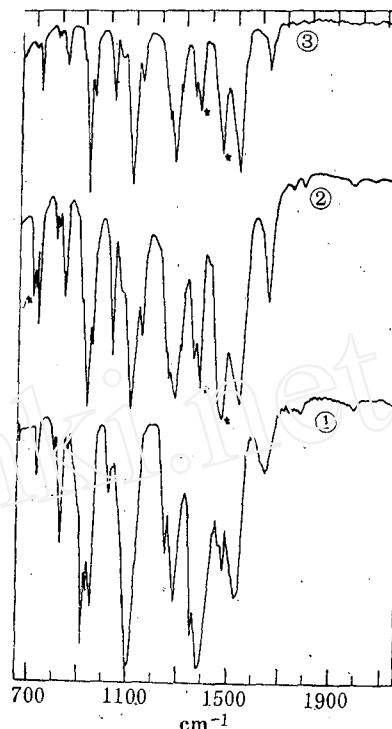


图 2 18-冠-6 与 $UO_2(NO_3)_2$ 的络合物 (E) 不同制样的红外谱图

① KBr 压片法; ② 石蜡油糊法 (聚乙烯膜); ③ 石蜡油糊法 (NaCl 片); ★ 石蜡油或聚乙烯峰。

的环状结构, 与碱金属离子有很强的络合作用, 形成稳定性很高的络合物, 因此在 KBr 压片制样时由于 K^+ 进入空间位阻效应较小的 L_{II} 络合物的冠醚空穴中, 引起部分络合物产生转换反应^[6], 即这些待测络合物一部分转换成冠醚与 K^+ 的络合物, 因此导致文献[2]用 KBr 压片时得出那样的结论。

2. 冠醚及铀、钍络合物的红外光谱异同

(1) 环醚 $C_{脂}-O-C_{脂}$ 伸缩振动的吸收 环醚 $C_{脂}-O-C_{脂}$ 的伸缩振动在 $1020-1140\text{cm}^{-1}$ 范围内吸收。对 L_I 及其络合物 A 和 B, 在 L_I 中 1133cm^{-1} 附近出现的吸收, 形成络合物后向低波数方向位移到 1123cm^{-1} (A) 和 1133cm^{-1} (B), 约 $0-10\text{cm}^{-1}$ (图 5, 表 2)。对 L_{II} 及其络合物 C 和 D, 在 L_{II} 中 1120cm^{-1} 和 1128cm^{-1} 附近出现的吸收, 形成络合物后, 1128cm^{-1} 峰的位置基本不变, 而 1120cm^{-1} 峰则向低波数方向位移到 1098cm^{-1} (C) 和 1103cm^{-1} (D) 附近,

约 $17-22\text{cm}^{-1}$ (图6,表3)。对 L_{II} 及其络合物E和F,在 L_{II} 中 1137cm^{-1} 附近出现的强吸收,形成络合物后向低波数方向位移到 1107cm^{-1} (E)和 1113cm^{-1} (F)附近,约 $24-30\text{cm}^{-1}$ (图7,表4)。在三种不同类型的冠醚中,形成络合物后,环醚 $C_{\text{脂}}-O-C_{\text{脂}}$ 在 L_{II} 络合物中位移最大。

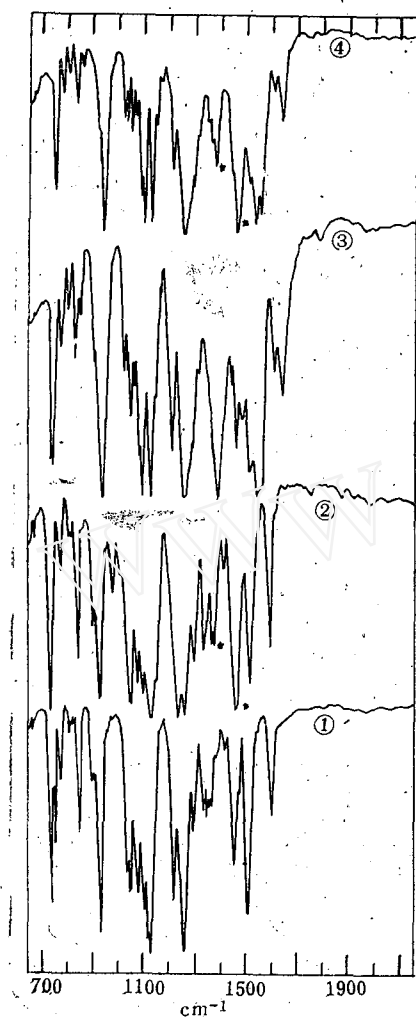


图3 苯并-15-冠-5 (L_{II})及其 $UO_2(NO_3)_2$ 络合物(C)的不同制样的红外谱图

① L_{II} 的KBr压片法; ② L_{II} 的石蜡油糊法(NaCl片);
③C的KBr压片法; ④C的石蜡油糊法(NaCl片);
★石蜡油峰。

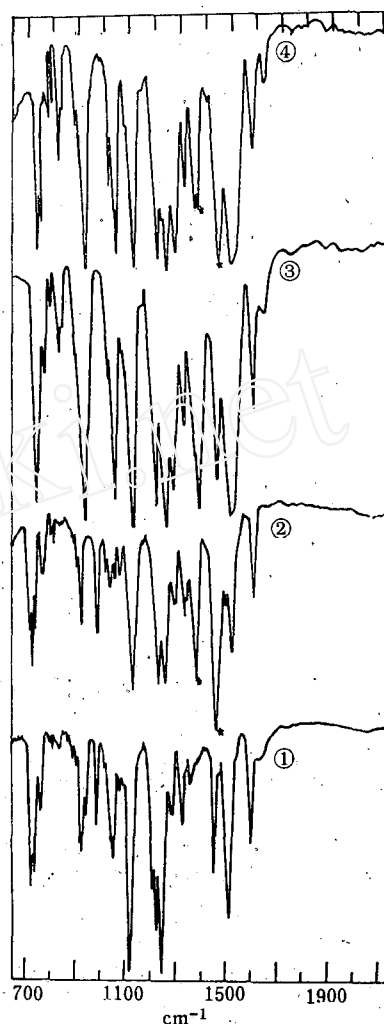


图4 二苯并-18-冠-6(L_I)及其 $UO_2(NO_3)_2$ 络合物(A)的不同制样的红外谱图

① L_I 的KBr压片法; ② L_I 的石蜡油糊法(NaCl片); ③A的KBr压片法; ④A的石蜡油糊法(NaCl片); ★石蜡油峰。

(2)芳烃基醚 $C_{\text{芳}}-O-C_{\text{脂}}$ 伸缩振动的吸收 芳烃基醚 $C_{\text{芳}}-O-C_{\text{脂}}$ 的伸缩振动主要在 $1200-1300\text{cm}^{-1}$ 范围内吸收。对 L_I 及其络合物A和B,在 L_I 中 1253cm^{-1} 附近的吸收,形

成络合物后, 峰的位置和强度基本不变(图5, 表2)。对于 L_I 及其络合物 C 和 D, 在 L_I 中 1255cm^{-1} 附近出现的吸收, 形成络合物后, 峰向低波数方向位移到 1250cm^{-1} (C) 和 1248cm^{-1} (D), 约 $5-7\text{cm}^{-1}$ (图6, 表3)。

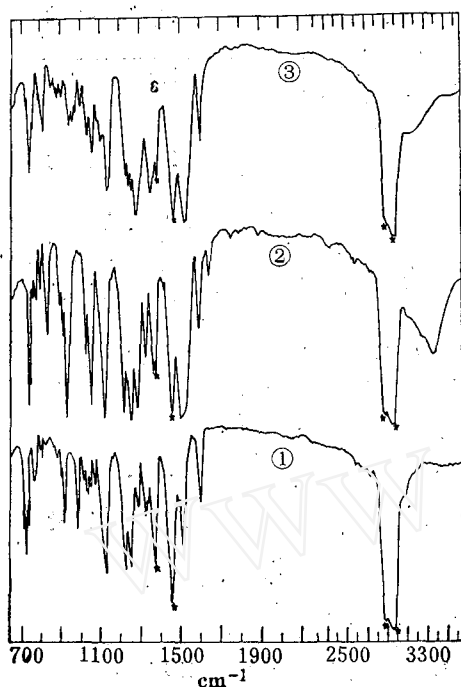


图5 二苯并-18-冠-6及其络合物石蜡油糊制样的红外谱图

①二苯并-18-冠-6; ② $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 络合物;
③ $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ 络合物; ★石蜡油峰。

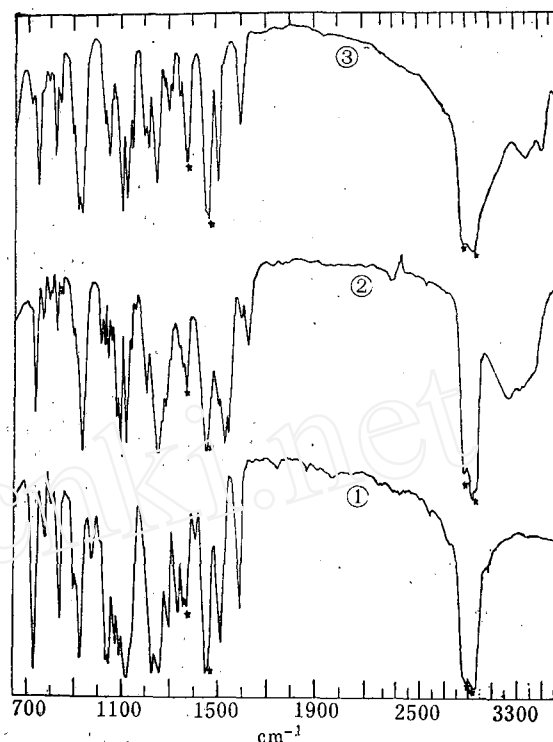


图6 苯并-15-冠-5及其络合物石蜡油糊制样的红外谱图

①苯并-15-冠-5; ② $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 络合物;
③ UO_2Cl_2 络合物; ★石蜡油峰。

(3) 芳环CH的面外变形振动的吸收 邻位取代苯环上CH的面外变形振动在 $700-800\text{cm}^{-1}$ 范围内吸收。对 L_I 及其络合物 A 和 B, 在 $710-750\text{cm}^{-1}$ 范围内变化比较大(图5)。对 L_I 及其络合物 C 和 D 我们未观察到有较大变化, 这与文献[3]指出的不同。

(4) UO_2^{2+} 伸缩振动的吸收 在硝酸铀酰和氯化铀酰中, UO_2^{2+} 分别在 $945-965\text{cm}^{-1}$ 和 948cm^{-1} 附近出现吸收。形成络合物后, 三个冠醚的硝酸铀酰盐络合物 A、C、E 中, UO_2^{2+} 的伸缩振动吸收位于 $933-941\text{cm}^{-1}$ 间, 但在冠醚的氯化铀酰络合物 D 中则向低波数方向位移到 920cm^{-1} 附近。

(5) NO_3^- 的吸收 硝酸铀酰盐和钍盐属 C_{2v} 点群, 有六个红外活性振动, 为了便于比较, 我们将硝酸铀酰盐和钍盐中的 NO_3^- 的光谱数据以及络合物 A、C、E、B 和 F 的 NO_3^- 的光谱数据一起列于表5中。

表2 二苯并-18-冠-6及其相应络合物的主要振动频率*

冠醚L ₁	络合物 A	络合物 B	谱带归属
728 ^m 738 ^m 750 ^m	725 ^w 750 ^m	727 ^w 748 ^m	冠醚振动
	750 ^m	748 ^m	NO ₃ ⁻ 振动
778 ^w	760 ^m 788 ^w	760 ^w	冠醚振动
	808 ^w	812 ^w	NO ₃ ⁻ 振动
926 ^m	841 ^w 903 ^w 920 ^w	944 ^w	冠醚振动
	941 ^s		UO ₂ ²⁺ 振动
994 ^m		956 ^w 998 ^w	冠醚振动
	1033 ^w	1031 ^w	NO ₃ ⁻ 振动
1120 ^m 1133 ^s 1225 ^s 1253 ^s	1053 ^m 1062 ^m 1123 ^s 1218 ^m 1252 ^s	1058 ^m 1065 ^m 1087 ^w 1133 ^s 1220 ^m 1238 ^m 1250 ^m	冠醚振动
	1287 ^m	1277 ^s	NO ₃ ⁻ 振动
1288 ^w 1325 ^w 1365 ^m	1325 ^w 1364 ^m	1347 ^m	冠醚振动
1373 ^{m,a}	1375 ^{m,a}	1377 ^{m,a}	
1456 ^{s,b}	1461 ^{s,b}	1464 ^{s,b}	
	1501 ^s	1470 ^m	NO ₃ ⁻ 振动
1513 ^m	1510 ^m	1509 ^s	冠醚振动
	1519 ^m	1519 ^s	NO ₃ ⁻ 振动
1595 ^m	1591 ^w 1639 ^w	1596 ^m 1640 ^{vw}	冠醚振动 OH 振动
2850 ^{s,b} 2860 ^{s,a} 2930 ^{s,b} 2950 ^{s,a}	2850 ^{s,b} 2865 ^{s,a} 2925 ^{s,b} 2950 ^{s,a}	2865 ^{s,b} 2870 ^{s,a} 2930 ^{s,b} 2955 ^{s,a}	
	3350 ^m	3180 ^m	OH 振动

注: s——强峰; m——中等强度峰; vs——最强峰; w——弱峰; vw——极弱峰; a——石蜡油峰;
b——石蜡油峰与冠醚峰重迭。 *以波数(cm⁻¹)为单位。

表3 苯并-15-冠-5及其相应络合物的主要振动频率*

冠 醚 L ₁₁	络 合 物 C	络 合 物 D	谱 带 归 属
742 ^s	749 ^m	722 ^w 750 ^m	冠醚振动
	753 ^m		NO ₃ ⁻ 振动
775 ^w	781 ^w	773 ^w 795 ^w	冠醚振动
	808 ^w		NO ₃ ⁻ 振动
849 ^m 905 ^m	839 ^m 906 ^m 923 ^m	827 ^m 840 ^w 847 ^w 899 ^m	冠醚振动
	941 ^s	919 ^s	UO ₂ ²⁺ 振动
933 ^s 981 ^w	941 ^s 949 ^s 1023 ^m	931 ^s 1032 ^m	冠醚振动
	1034 ^m		NO ₃ ⁻ 振动
1040 ^s 1050 ^s 1075 ^s 1092 ^s 1120 ^{v,s} 1128 ^s 1143 ^s 1200 ^w 1225 ^s 1255 ^s	1053 ^m 1057 ^a 1085 ^s 1098 ^s 1124 ^s 1145 ^m 1204 ^m 1250 ^s	1053 ^m 1064 ^w 1103 ^s 1128 ^s 1147 ^m 1196 ^m 1209 ^m 1248 ^m 1279 ^w	冠醚振动
	1273 ^s		NO ₃ ⁻ 振动
1292 ^m 1330 ^m 1338 ^m 1357 ^m	1288 ^m 1308 ^w 1343 ^w 1358 ^w	1294 ^w 1310 ^w 1341 ^w 1365 ^m	冠醚振动
1370 ^{m,a}	1372 ^{m,a}	1375 ^{m,a}	
1406 ^w 1453 ^s	1439 ^m 1454 ^s	1453 ^s	冠醚振动
1461 ^{s,b}	1461 ^{s,b}	1461 ^{s,b}	
1509 ^s	1502 ^m	1502 ^m	冠醚振动
	1529 ^s 1547 ^s		NO ₃ ⁻ 振动

下页续

冠 醚 L_{II}	络 合 物 C	络 合 物 D	谱 带 归 属
1592 ^m	1597 ^m	1591 ^m	冠醚振动
	1629 ^m	1640 ^{vw}	OH振动
2850 ^{s, b}	2860 ^{s, b}	2855 ^{s, b}	
2870 ^{s, a}	2870 ^{s, a}	2860 ^{s, a}	
2903 ^s	2923 ^{s, b}	2929 ^{s, b}	
2940 ^{s, a}	2950 ^{s, a}	2955 ^{s, a}	
	3220 ^m		OH振动
	3330 ^m	3380 ^m	
		3510 ^m	

* s——强峰; m——中等强度峰; vs——最强峰; w——弱峰; vw——极弱峰; a——石蜡油峰;
b——石蜡油峰与冠醚峰重迭。 *以波数 (cm^{-1}) 为单位。

由表 5 可知, 硝酸铀酰盐与钍盐和冠醚形成络合物后, NO_3^- 的光谱数据虽有变化, 但仍不改变它属于 C_{2v} 点群。用红外光谱能方便地鉴定 NO_3^- 和 UO_2^{2+} 的配位是单配位或是螯合双配位, 从两个高波数 ν_1 和 ν_2 的吸收间隔至少大于 200cm^{-1} 以上来看, 应属螯合双配位, 这与 J. Klimes 等^[6] 用 X 射线分析得到的结果一致。

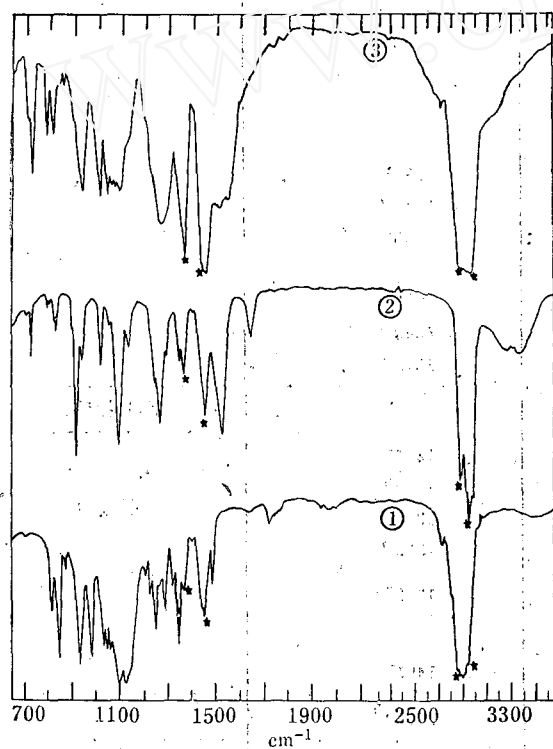


图 7 18-冠-6 及其络合物石蜡油糊制样的红外谱图
① 18-冠-6; ② $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 络合物; ③ $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ 络合物;
★ 石蜡油峰。

(6) 配位水的吸收 配位水在 1630cm^{-1} 附近出现从弱到中等强度的吸收, 在 $3200-3500\text{cm}^{-1}$ 范围出现宽的强吸收。

(7) 其它 我们还发现, 在 L_I 中 1225cm^{-1} 附近的吸收, 形成络合物后消失, 而在 1218cm^{-1} (A) 和 1220 及 1233cm^{-1} (B) 附近出现吸收。在 L_{II} 中 1225cm^{-1} 附近峰消失而在 1204cm^{-1} (C) 和 1209cm^{-1} (D) 附近出现新的吸收。在 $950-1060\text{cm}^{-1}$ 范围内, 对 L_I 和 L_{II} 及其相应的络合物,

表4 18-冠-6及其相应络合物的主要振动频率*

冠 醚LIII	络 合 物 E	络 合 物 F	谱 带 归 属
	745 ^m 808 ^w	747 ^m 804 ^m	NO ₃ ⁻ 振动
829 ^m 862 ^s 887 ^w	839 ^m 843 ^m 911 ^m	834 ^m 876 ^w	冠醚振动
	933 ^s		UO ₂ ²⁺
944 ^s 993 ^s	954 ^m	954 ^s	冠醚振动
	1030 ^m	1028 ^m	NO ₃ ⁻ 振动
1042 ^s 1060 ^s 1075 ^s 1109 ^{vs} 1137 ^{vs} 1158 ^s 1215 ^w 1235 ^w 1257 ^m 1273 ^v	1030 ^m 1072 ^m 1107 ^s 1148 ^m 1250 ^m	1028 ^m 1062 ^s 1078 ^m 1090 ^m 1113 ^s	冠醚振动
	1275 ^s	1285 ^s	NO ₃ ⁻ 振动
1294 ^m 1330 ^w 1353 ^s 1375 ^{m,a}	1300 ^m 1350 ^m 1375 ^{s,a}	 1359 ^m 1380 ^{s,a}	冠醚振动
1411 ^w 1447 ^m 1461 ^{m,b} 1494 ^m	 1453 ^s 1464 ^{s,b}	1460 ^s 1467 ^{s,b}	冠醚振动
	1501 ^m 1529 ^s	1508 ^s 1524 ^s 1559 ^s	NO ₃ ⁻ 振动
1721 ^w	1644 ^w	1640 ^{vw}	OH振动
2850 ^{s,b} 2860 ^{s,a}	2855 ^{s,b} 2870 ^{s,a}	2848 ^{s,b} 2860 ^{s,a}	
2895 ^{s,b} 2944 ^{s,a}	2920 ^{s,b} 2960 ^{s,a}	2920 ^{s,b} 2960 ^{s,a}	
	3250 ^m 3360 ^m	3330 ^m	OH振动

* s——强峰; m——中等强度峰; vs——最强峰; w——弱峰; vw——极弱峰; a——石蜡油峰;
b——石蜡油峰与冠醚峰重迭。 *以波数 (cm⁻¹)为单位。

表5 硝酸盐及其冠醚络合物中 NO_3^- 的特征吸收频率

化 合 物	振 动 频 率, cm^{-1}					
	ν_5	ν_3	ν_6	ν_2	ν_4	ν_1
$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}^*$	723	750	810	1042	1300	1460 1490
A		750	808	1033	1287	1501 1519
C		753	808	1034	1273	1529 1547
E		745	808	1030	1275	1501 1529
$\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}^*$	727	747	810	1034	1295	1510 1530
B		748	812	1031	1277	1470 1519
F		747	804	1028	1285	1508 1524 1559

*光谱数据取自文献[8]。

红外光谱变化也较大。出现在 L_I 中的 994cm^{-1} 附近中等强度的吸收, 当形成络合物 A 和 B 后均消失, 而在 $1033, 1053$ 和 1062cm^{-1} 附近出现新的吸收。在 L_{II} 中 981cm^{-1} 附近的弱峰和 1040 及 1050cm^{-1} 附近的双峰, 当形成络合物后也明显消失。

3. 关于 1380cm^{-1} 和 1520cm^{-1} 峰的归属

前已指出, 在我们三个硝酸铀酰盐络合物 A, C, E 和两个硝酸钍盐络合物 B, F 中, 用 KBr 压片制样时均于 1380cm^{-1} 附近出现强吸收 (图 2—4)。文献[1]中也报道了类似的情况, 但他们把这个强吸收归属于络合物中的 NO_3^- 产生的吸收。我们认为硝酸铀酰盐和钍盐属于 C_{2v} 点群, 不应出现这个强吸收 (表 5)。这个强吸收的出现应归因于 KBr 压片制样时, 由阴离子交换反应产生硝酸钾引起的吸收, 而与硝酸铀酰盐和硝酸钍盐络合物中 NO_3^- 的吸收无关。

在冠醚与铀酰盐和钍盐的络合物 A, B, C, E 和 F 中, 在 1520cm^{-1} 以上出现若干强吸收, 文献[4]中把它归属于由于 CH_2 的剪式振动发生了很大位移引起的吸收。我们认为: (1) CH_2 的剪式振动即使在环氧乙烷那样张力最大的化合物中, 也只出现在 1500cm^{-1} 处^[9], 在大环中一般位于 1465cm^{-1} 附近; (2) 如果这些吸收是由 CH_2 的剪式振动引起的, 则在冠醚的氯化铀酰络合物中也应出现此吸收, 但从我们测得的红外光谱来看, 这些吸收只出现在络合物 A, B, C, E 和 F 中, 而在冠醚的氯化铀酰络合物 D 中并不出现, 因此应与冠醚本身无关; (3) 从表 5 来看, 硝酸铀酰盐与钍盐均在 1500cm^{-1} 以上出现若干强吸收, 因此在 $1500-1560\text{cm}^{-1}$ 范围内出现的这些强吸收不应归属于 CH_2 的剪式振动, 应归属于络合物中 NO_3^- 的振动引起的吸收。

小 结

1. 对冠醚及其与硝酸铀酰、钍盐的络合物用 KBr 压片制样, 不能得到真实的红外光谱, 用石蜡油糊涂布于聚乙烯膜上或 NaCl 片上, 可获得三种冠醚及六个络合物的真实红外光谱, 而且方法简单, 便于一般红外光谱实验室中采用。

2. 随着冠醚结构类型的不同, 当形成络合物后, 芳醚 $\text{C}_{\text{芳}}-\text{O}-\text{C}_{\text{脂}}$ 和环醚 $\text{C}_{\text{脂}}-\text{O}-\text{C}_{\text{脂}}$

的伸缩振动吸收的位移是不同的。在同类型的冠醚中,芳醚的位移小于环醚,在不同类型的冠醚中,环醚的位移将随着空间位阻效应即环上取代基的增加而明显减少。

3. 冠醚的硝酸铀酰、钍盐络合物用 KBr 压片时,出现 1380cm^{-1} 峰是由于络合物的阴离子和 KBr 的阴离子产生离子交换反应,生成 KNO_3 引起的。冠醚的硝酸铀酰、钍盐络合物在 $1500\text{--}1560\text{cm}^{-1}$ 范围产生的强吸收应归属于 NO_3^- 产生的吸收。

参 考 文 献

- [1] R.M. Costes et al., *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **11**, 469 (1975).
- [2] Ibid, **12**, 13 (1976).
- [3] A. Seminara et al., *Inorg. Chim. Acta*, **20**, 105 (1976).
- [4] D.L. Williams et al., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **39**, 1079 (1977).
- [5] D.L. Tomaja, *Inorg. Chim. Acta*, **21**, (2), L31 (1977).
- [6] J. Klimes et al., *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **13**, 45 (1977).
- [7] 金建南, 彭琼秀等, 冠醚与铀酰盐、钍盐的络合物 (待发表)。
- [8] Richard A. Nyquist et al., *Infrared Spectra of Inorganic Compounds*, Academic Press, New York and London, 1971, p.191, 195.
- [9] L.J. Bellamy, *The Infrared Spectra of Complex Molecules*, 3rd ed., Chapman and Hall London, p.25, 1975.

INFRARED SPECTRAL INVESTIGATION OF SOME COMPLEXES OF URANYL AND THORIUM SALTS WITH CROWN ETHERS

SHI MINGXIAO WANG ZHAFU CHEN SHIJU
ZHAO YUANHUI LI BANGCHAN

(Institute of Organic Chemistry, Academic Sinica, Chengdu)

ZHOU MAOLUN JIN JIANNAN XU SHENGCHANG

(Radiochemistry Division, Institute of Nuclear Science and Technology, Sichuan University)

ABSTRACT

The infrared spectrometric analysis of the 18-crown-6, benzo-15-crown-5 and dibenzo-18-crown-6, as well as their complexes with nitrate provide evidence that it is impossible to record real infrared spectra with KBr-pressed-disk technique, but it can be obtained by Nujol Mull technique. As crown ethers are converted to complexes with metal salts, shift of the characteristic frequencies in IR-spectrometry of the complex compounds might be observed. The fact that the IR spectra for complexes of 18CR6 with metal salts was simpler in comparison with the free 18CR6 and was similar to one another, as observed by R.M. Costes et al. in KBr pellets, is thus explained. Moreover, the reason for the occurrence of the absorption peak at 1380cm^{-1} with the crown ether complexes of metal nitrates embedded in KBr pellets is also described. Our view differs from that in the literature on ascribing the absorption peak in the $1500\text{--}1560\text{cm}^{-1}$ region of the IR spectra of the crown ether complexes with metal nitrates, and we think these strong absorptions should be ascribed to the absorption of NO_3^- in the complexes instead of absorption resulting from a large displacement of the scissoring vibration of CH_2 of crown ethers.