

铀(VI)、钍(IV)与 N,N'-二(邻羟基苯亚甲基) 对苯二胺配合物的合成与表征

范玉华 毕彩丰 王 卿 安俊民

(山东建筑材料工业学院应用化学系, 济南 250022)

合成了 U(VI) 和 Th(IV) 与双希夫碱 N,N'-二(邻羟基苯亚甲基)对苯二胺(以 L 表示)的两种新固体配合物。采用元素分析、红外光谱、紫外光谱、差热-热重及摩尔电导分析方法, 确定配合物的组成分别为 $[\text{UO}_2\text{L}(\text{NO}_3)]\text{NO}_3$ 、 $[\text{ThL}(\text{NO}_3)_2](\text{NO}_3)_2$, 并对它们的配位方式和某些性质进行了研究。

关键词 硝酸铀酰 硝酸钍 双希夫碱配合物

某些金属的希夫碱配合物具有特殊的性质和应用^[1], 近年来, 过渡元素和稀土金属离子的水杨醛二胺类双希夫碱配合物有不少报道^[2,3]。为了研究铀系离子 UO_2^{2+} 、 Th^{4+} 与双希夫碱水杨醛缩对苯二胺的配位能力, 本文用硝酸铀酰和硝酸钍在苯体系中分别与 N,N'-二(邻羟基苯亚甲基)对苯二胺作用, 合成两种新固体配合物, 并对其组成和某些物理化学性质进行研究。

1 实验部分

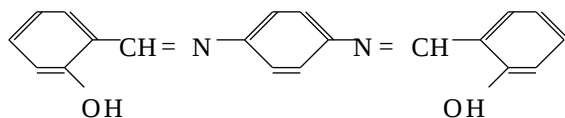
1.1 主要仪器与试剂

Bio-Rad FIS 165 型红外光谱仪, KBr 压片, 美国; PE2400(II) 型元素分析仪, 美国; 岛津 UV-3000 双光束分光光度计, 日本; 国产 DDS-11A 型电导率仪; LCT-1 型微量差热天平, 升温速率 $5^\circ\text{C}/\text{min}$, 量程 $50\ \mu\text{V}$; X-4 型熔点仪。

水杨醛, 化学纯; $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和对苯二胺及其余试剂均为分析纯。

1.2 配体的合成

由水杨醛与对苯二胺以摩尔比 2.0 : 1.0 在无水乙醇溶液中进行缩合反应, 制得桔黄色固体双希夫碱。其元素分析结果与按化学式 $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2$ 的计算值相符(括号内为计算值): C: 75.99% (75.93%); H: 5.15% (5.10%); N: 8.75% (8.86%)。熔点为 $212\sim 213^\circ\text{C}$ 。配体的结构式可能为:



1.3 配合物的合成

在加热回流的条件下,将含 8.5 mmol 硝酸铈酰或硝酸钍的无水乙醇溶液缓慢滴加到含 8.5 mmol 配体的热苯溶液中,即有沉淀析出。继续回流 4 h(回流速率为 1.5 滴/s),冷却至室温后抽滤,沉淀用苯洗涤多次,将所得配合物在室温下真空干燥保存。

2 结果与讨论

2.1 配合物的组成及一般性质

用重量法测定配合物中铈(VI)的含量,用 EDTA 滴定法测定钍(IV)的含量,C、H、N 含量用元素分析仪测定。两种配合物的元素分析结果列入表 1。

表 1 配合物的元素分析结果

配合物	W C	W H	W N	W M (U, Th)
[UO ₂ (NO ₃) ₂](NO ₃) ₂	33.65 (33.81)	2.16 (2.27)	7.94 (7.89)	33.29 (33.50)
[Th(NO ₃) ₃] ₂ (NO ₃) ₂	30.37 (30.16)	2.09 (2.03)	10.39 (10.56)	29.28 (29.13)

注:括号内为计算值

铈、钍配合物[UO₂(NO₃)₂](NO₃)₂和[Th(NO₃)₃]₂(NO₃)₂分别为桔红色和棕褐色粉末状物质,在空气中很稳定。它们的溶解性相似,易溶于吡啶、二甲亚砜;不溶于乙醚、乙醇、冰醋酸、苯及水。

2.2 热分析

钍配合物的 TG-DTA 曲线示于图 1。热分析实验表明,在两种配合物的 DTA 曲线上没有吸热峰,分别在 305、328 °C 前 TG 前线出现平台,无失重现象,说明这两种配合物中均无水分子存在,这与元素分析结果相吻合。铈配合物在 328 °C 有一个放热峰,钍配合物在 305 和 319 °C 有两个放热峰。均伴有失重,这是配合物的氧化分解;升温至 500 °C 左右时,分解产物为 UO₃ 或 ThO₂,所得残重率列入表 2。由表 2 看出,所得残重与按 UO₂(NO₃)₂ 或 Th(NO₃)₄ 的计算值相符。

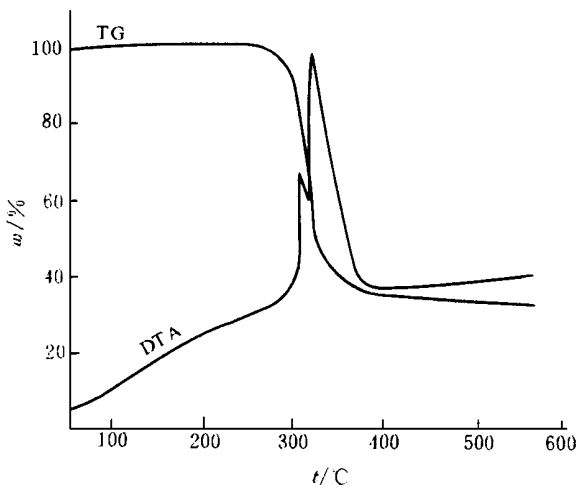


图 1 钍配合物的 TG-DTA 曲线

表 2 配合物的热分析数据

配合物	放热峰温度/	残重率/%	最终产物
UO ₂ L(NO ₃) ₂	328	40.08(40.25)	UO ₃
ThL(NO ₃) ₄	305, 319	33.53(33.15)	ThO ₂

注: 括号内为计算值

2.3 红外光谱分析

配体和配合物的主要红外光谱数据列入表 3。从表 3 数据看出, 形成配合物后, 配体在 1611.6 cm^{-1} 处的 $\text{C}=\text{N}$ 伸缩振动带 $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ 分别红移至 1635.5 、 1633.4 cm^{-1} , 说明这两种配合物中 $\text{C}=\text{N}$ 上的氮原子均与金属离子发生了配位作用, 形成 $\text{M}-\text{N}$ 键。配体酚羟基伸缩振动带 $\nu_{\text{O}-\text{H}(\text{酚})}$ 在 3432.7 cm^{-1} 处, 而配合物的 $\nu_{\text{O}-\text{H}}$ 分别红移至 3421.4 、 3425.0 cm^{-1} 。同时, 与配体比较, 两配合物的碳氧伸缩振动带 $\nu_{\text{C}-\text{O}}$ 也向低波数发生移动, 说明配体酚羟基上的两个氧原子参加了配位, 形成 $\text{M}-\text{O}$ 键。该两种配合物均出现了 NO_3^- 的吸收峰, 其中 1384 cm^{-1} 附近的振动峰表明两配合物中均有自由的 NO_3^- , 而铀配合物的振动峰 $1488.0\text{ cm}^{-1}(\sigma_1)$ 和 $1266.7\text{ cm}^{-1}(\sigma_4)$ 相差约 221 cm^{-1} , 钍配合物的振动峰 $1480.3\text{ cm}^{-1}(\sigma_1)$ 和 $1277.6\text{ cm}^{-1}(\sigma_4)$ 相差约 203 cm^{-1} , 说明两配合物内界的 NO_3^- 以双齿形成与中心离子配位^[2, 3]。

表 3 配体和配合物的主要红外光谱数据

化合物	$\nu_{\text{O}-\text{H}(\text{酚})}$	$\nu_{\text{C}=\text{N}}$	$\nu_{\text{C}-\text{O}}$	$\nu_{\text{NO}_3^-}$				
L	3432.7	1611.6	1161.3					
UO ₂ L(NO ₃) ₂	3421.4	1635.5	1146.8	1488.0	1383.8	1266.7	1025.6	812.9
ThL(NO ₃) ₄	3425.0	1633.4	1149.1	1480.3	1384.4	1277.6	1021.6	810.6

2.4 紫外光谱及摩尔电导分析

紫外光谱在二甲亚砜中测定。配合物和配体的紫外吸收峰形状基本相似。配体在 258 nm 处出现一个吸收峰 ($\kappa=1.41\times 10^3\text{ m}^2/\text{mol}$), 而铀、钍配合物的吸收峰分别红移至 266 、 265 nm , 且摩尔吸光系数有所增加 (κ 分别为 1.70×10^3 、 $1.63\times 10^3\text{ m}^2/\text{mol}$), 说明配体与金属离子之间确有配位作用。配合物 λ_{max} 的红移, 是由于配体中的氧原子和氮原子与金属离子配位后, 使电子离域程度增大, 即增大了共轭程度, 导致配合物中 π 电子活动范围更大, 实现 $\pi\pi^*$ 跃迁所需能量降低。

在 25°C 、 1 mmol/L 二甲亚砜溶液中测得铀、钍配合物的摩尔电导率分别为 71.5 、 $139\text{ S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$, 可认为铀配合物为 $1-1$ 型电解质, 即该配合物内界有一个 NO_3^- , 另一个 NO_3^- 在外界。钍配合物为 $1-2$ 型电解质, 即该配合物外界有 2 个 NO_3^- , 另 2 个 NO_3^- 参加了配位。这与红外光谱分析结果一致。由此可推定, 该两种配合物的组成为 $[\text{UO}_2\text{L}(\text{NO}_3)]\text{NO}_3$, $[\text{ThL}(\text{NO}_3)_2](\text{NO}_3)_2$ 。

参 考 文 献

- 1 杨正银, 王流芳, 吴集贵, 等. 2-羧基丙酸(吡啶-4-甲酰基)脲稀土双核配合物的合成、表征及抗肿瘤活性应用化学, 1992, 9(3): 31
- 2 Dutt N K, Nag K. Bis-salicylaldehyde Ethylenediamine and Bissalicylaldehyde o-Phenylenediamine Complexes of Rare-earths J Inorg Nucl Chem, 1968, 30: 2493
- 3 毕彩丰, 范玉华. Eu(III)、Tb(III)、Ho(III)、Tm(III)和Lu(III)与N,N'-二(邻羟基苯亚甲基)乙二胺配合物的研究. 应用化学, 1993, 10(4): 104
- 4 中本一雄. 无机和配位化合物的红外和拉曼光谱 黄德如等译 北京: 化学工业出版社, 1986 10
- 5 藏 焰, 王德粉, 王国雄. 大环 Schiff 碱稀土配合物的合成及表征 无机化学学报, 1987, 3(1): 66

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF U(VI), Th(IV) COMPLEXES WITH SALICYLIDENE p-PHENYLENEDIAMINE

Fan Yuhua Bi Caifeng Wang Qing An Junmin

(Department of Applied Chemistry, Shandong Institute of Building Materials, Jinan 250022)

ABSTRACT

Two new solid complexes of uranyl nitrate and thorium nitrate with bis-schiff base salicylidene p-phenylenediamine (L) have been synthesized and characterized by elemental analysis, IR spectra, UV spectra, TG-DTA analysis and molar conductance. The compositions of the complexes are confirmed to be $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2] \cdot \text{NO}_3$ and $[\text{Th}(\text{NO}_3)_4] \cdot 2\text{NO}_3$. Some properties of the complexes are studied.

Key words Uranyl nitrate Thorium nitrate Bis-schiff base Complex