

硝酸铀酰的十八元六氮大环配合物的 合成与性质*

樊耀亭 陶京朝

(郑州大学化学系)

谭民裕 唐宁

(兰州大学化学系)

本文用模板合成的方法,以2,6-二乙酰吡啶和邻苯二胺作为起始物质,在铀酰离子的模板作用下,缩合得到了一个新的硝酸铀酰的十八元六氮大环固态配合物 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot (\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{N}_6) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$,并对配合物的红外、紫外及荧光光谱、热稳定性及摩尔电导等性质进行了研究。

关键词 硝酸铀酰, 配合物, 合成。

一、前言

过渡金属含氮大环配合物在生物体中具有重要的生理作用。人们对它发生浓厚兴趣,并进行了较多的研究^[1,2]。近年来,人们已开始研究稀土元素的含氮大环配合物,某些稀土元素的十四元、十八元、二十元环的含氮大环配合物已相继合成出来^[3-5]。但是关于铜系元素含氮大环配合物的研究,迄今未见报道。

金属含氮大环配合物的制备,通常采用“模板”合成的方法,也就是在适当的金属离子的“模板”效应下,可促使一些羰基化合物与二胺类化合物缩合成环,并得到大环配合物。本文采用“模板”合成的方法,以2,6-二乙酰吡啶和邻苯二胺作为起始物质,在铀酰离子的模板作用下,经过缩合得到了硝酸铀酰的十八元六氮大环配合物,并对配合物的化学组成、光谱及摩尔电导等性质进行了研究。大环配合物的结构如图1所示。

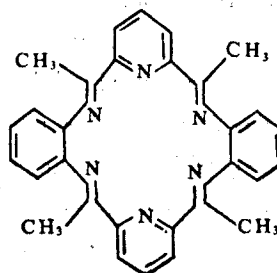


图1 大环配合物的结构

二、实验部分

1. 试剂

硝酸铀酰 $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$, 分析纯, 北京试剂采购供应站供给。

*第25届国际配位化学会议征文。
1987年6月9日收到。

2,6-二乙酰吡啶,按文献[6,7]的方法合成,熔点 $49\sim 50^{\circ}\text{C}$,红外光谱见图2。其它试剂均为分析纯产品,实验所用溶剂使用前均进行提纯^[8]。

2. 分析方法及仪器

金属含量分析 将配合物灼烧成金属氧化物后,用重量法测定。

碳、氢、氮的分析 用意大利生产的1106型元素分析仪,按常规定量法进行测定。

红外光谱分析 用日本岛津IR-435型红外分光光度计,KBr压片,在 $4000\sim 400\text{cm}^{-1}$ 范围内摄谱。紫外光谱分析 日本日立220A型紫外分光光度计。荧光光谱分析 日本日立850型荧光分光光度计。

差热分析 用国产CRY-1型差热分析仪。

电导测定 用国产DDS-11型电导率仪。

3. 配合物的合成

将 1.0mmol 硝酸铀酰溶于 10ml 无水乙醇中,然后与 2.0mmol 2,6-二乙酰吡啶的 20ml 无水乙醇溶液混合,在加热和搅拌下逐滴加入含有 2.0mmol 邻苯二胺的 20ml 无水乙醇溶液,继续回流、搅拌约 20h ,得枣红色沉淀。将产物冷却、过滤,分别用无水乙醇和乙醚洗涤沉淀,室温下真空干燥(五氧化二磷存在下)数小时,得枣红色微晶粉末。

三、结果与讨论

1. 配合物的组成

配合物的元素分析数据列入表1。配合物经元素分析,结合光谱及热分析等数据,推测配合物的组成为 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot (\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{N}_8) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{N}_8$ 代表十八元六氮大环)。所得配合物在室温下是稳定的。

表1 配合物的元素分析及热分析数据

配合物组成	元素分析, %								颜色	差热分析	
	C		H		N		U			吸热峰, $^{\circ}\text{C}$	放热峰, $^{\circ}\text{C}$
$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot (\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{N}_8) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	计算值	实验值	计算值	实验值	计算值	实验值	计算值	实验值	枣红色微晶粉末	65, 150	275, 292, 378, 455
	38.46	31.92	3.63	3.42	11.96	11.57	25.43	25.18			

2. 红外光谱

2,6-二乙酰吡啶和配合物 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot (\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{N}_8) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的红外光谱示于图2,图3。从图中可以看出二者的明显差别。配合物的红外光谱主要吸收峰位置列于表2。在配合物的红外光谱(图3)中,作为起始物质2,6-二乙酰吡啶的 $\text{C}=\text{O}$ 吸收峰($\sim 1700\text{cm}^{-1}$)和邻苯二胺的 $-\text{NH}_2$ 吸收峰($\sim 3200\text{cm}^{-1}$)均已消失,而在 1660cm^{-1} 处出现 $\text{C}=\text{N}$ 强的新峰。这说

明2,6-二乙酰吡啶和邻苯二胺已缩合成大环^[3-5]。而在 1590cm^{-1} 和 1470cm^{-1} 及 610cm^{-1} 和 430cm^{-1} 处出现吡啶基的高能和低能振动吸收带,更进一步证实了配合物中大环的存在。

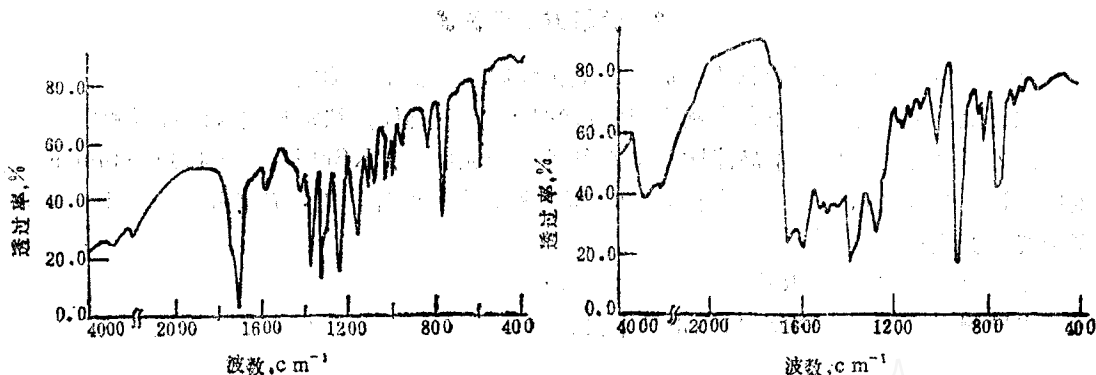


图2 2,6-二乙酰吡啶的红外光谱图

图3 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot (\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{N}_6) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的红外光谱图

表2 配合物的红外光谱主要吸收峰

3400(s, b), 3020(s), 2950(w), 1630(s), 1590(s), 1520(m), 1470(m, b), 1430(m), 1380(s, sp), 1360(m), 1275(s), 1180(m), 1018(s), 930(s, sp), 820(m), 750(s), 680(w), 610(w, b), 560(w, b), 430(w)

注: s代表强, m代表中, w代表弱, b代表宽, sp代表尖。

配合物的红外光谱亦反映出 NO_3^- 的配位情况,在 1275cm^{-1} 、 1018cm^{-1} 及 750cm^{-1} 处找到了配位型 NO_3^- 的特征吸收峰,在 1360cm^{-1} 及 820cm^{-1} 处找到了非配位型 NO_3^- 的特征吸收峰^[3, 9, 10]。这表明,在配合物中既存在与金属离子配位的 NO_3^- ,也存在自由的 NO_3^- 。配合物在甲醇溶液中的摩尔电导数据进一步证实了红外光谱所得的结论。

在配合物的红外光谱中明显存在着 3400cm^{-1} (O—H伸缩振动)处的宽峰,并在 560cm^{-1} 处出现配位水摇摆振动的弱的宽峰,结合配合物的差热分析所提供的信息,推测配合物中的水分子既有与金属配位的,也有以结晶水的形式存在的。

3. 紫外光谱

在甲醇溶液中测定了配合物 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot (\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{N}_6) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($2.14 \times 10^{-5}\text{mol/l}$)和原始物质2,6-二乙酰吡啶($1.39 \times 10^{-4}\text{mol/l}$)的紫外吸收光谱(图4),从图4可看出二者有明显差别。配合物在紫外区 205nm 处的强吸收峰(表3),是由于配合物中大环的吸收,相当于大环配体中双键 $\pi-\pi^*$ 跃迁的结果^[6]。与作为起始物质的2,6-二乙酰吡啶的紫外光谱相比

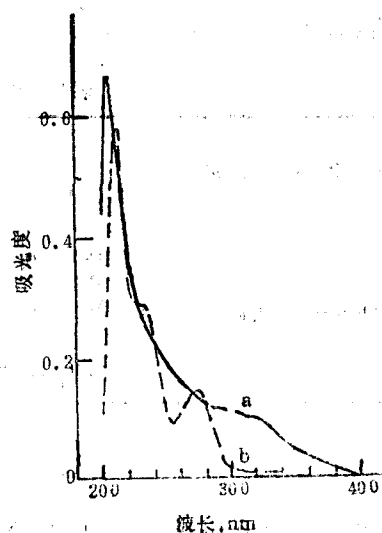


图4 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot (\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{N}_6) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (a)和2,6-二乙酰吡啶(b)在甲醇中的紫外光谱图

较, 配合物成环后, 其特征吸收峰发生兰移, 兰移的原因可能与N→M配键的形成有关。

4. 荧光光谱

室温下测定了配合物和起始物质2,6-二乙酰吡啶及邻苯二胺在二甲基甲酰胺(DMF)溶液中的荧光光谱。通带宽度为EX=5.0nm, EM=5.0nm, 记谱范围为300—700nm。

荧光光谱表明, 配合物(图5a)的荧光性质明显不同于2,6-二乙酰吡啶(图5b)和邻苯二胺(图5c)的荧光性质。与2,6-二乙酰吡啶和邻苯二胺的荧光光谱数据(表3)相比较, 配合物的EX和EM值均发生了不同程度的位移, 说明C₃₀H₂₆N₆大环形成后, 共轭体系增大, 分子间的能级差变小^[11]。

表3 紫外光谱、荧光光谱及摩尔电导数据

化合物名称	溶剂	浓度, mol/l	紫外光谱	荧光光谱数据			摩尔电导值, Ω ⁻¹ ·cm ² ·mol ⁻¹
			主要吸收峰, nm	EX, nm	EM, nm	F	
UO ₂ (NO ₃) ₂ ·(C ₃₀ H ₂₆ N ₆)·4H ₂ O	甲醇	2.14×10 ⁻⁵	205				217
	吡啶	1.79×10 ⁻⁵					
	吡啶	2.35×10 ⁻⁵					
	二甲基甲酰胺	4.58×10 ⁻⁴		300	498	1.90	
2,6-二乙酰吡啶	甲醇	1.89×10 ⁻⁴	209, 225, 272				
	二甲基甲酰胺	3.12×10 ⁻³		313.5	415	9.60	
邻苯二胺	二甲基甲酰胺	5.87×10 ⁻³		280	367	4.27	

5. 差热分析

实验结果表明, 配合物的差热曲线(图6b)完全不同于2,6-二乙酰吡啶的差热曲线(图6a)起始物质2,6-二乙酰吡啶于49°C融化, 并在197和286°C呈现两个吸热峰, 这相应于原始物质逐级分解的结果对于配合物来讲, 于65°C开始失去结晶水, 150°C附近脱去配位的水分子, 并于275°C附近开始分解, 直至500°C附近开始恒定, 其间在275, 292, 378和455°C有4个放热峰出现, 相应于大环的分解和有机物氧化燃烧的结果, 最终产物为铀的氧化物。

6. 磁化率、摩尔电导及溶解性

用古埃法测定了配合物UO₂(NO₃)₂·(C₃₀H₂₆N₆)·4H₂O的磁化率, 实验结果表明配合物为抗磁性物质, 与UO₂²⁺离子的计算值相一致, 这说明铀是以UO₂²⁺离子的形式存在于配合物中。

表3中的摩尔电导数据表明, 配合物在甲醇溶液中属于1:2类型的电解质, 在吡啶中属于1:1类型的电解质^[12], 说明在配合物中NO₃⁻既有与铀酰离子配位的, 也有以自由离子的形式存在的。

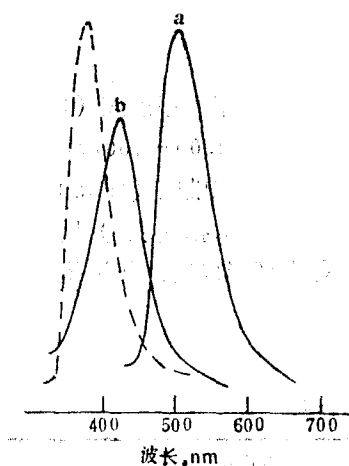


图5 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot (\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{N}_8) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (a), 2,6-二乙酰吡啶(b)及邻苯二胺(c)在DMF中的荧光光谱

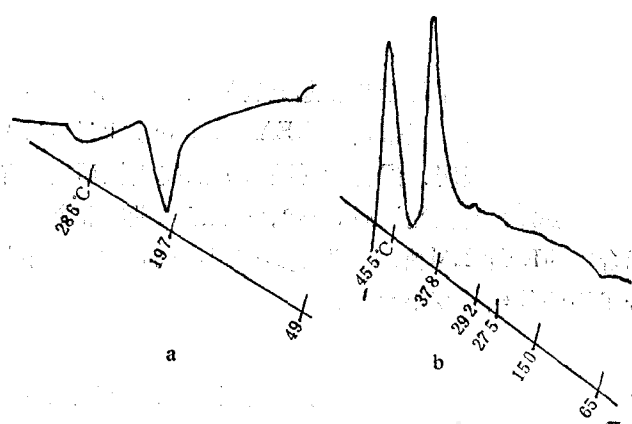


图6 2,6-二乙酰吡啶(a)及 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot (\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{N}_8) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (b)的差热曲线

配合物溶于二甲基甲酰胺、二甲基亚砷、醋酸及醋酸乙酯中,不同程度的微溶于甲醇、乙醇、丙酮、乙腈、二甲苯及水中,难溶于乙醚、四氯化碳等非极性溶剂中。

参 考 文 献

- [1] Healy, A.D.S. et al., "Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry", Academic Press, INC., Vol. 21, 1 (1978).
- [2] Christensen, J.J. et al., *Chem. Rev.*, 74, 351 (1974).
- [3] 王耕霖等, 高等学校化学学报, 5, 281 (1983).
- [4] 张若桦, 中国稀土学报, 1, 91 (1985).
- [5] Radeeka-Paryzek, W., *Inorg. Chim. Acta*, 54, L251 (1981).
- [6] Terent'ev, A.P. et al., *Zhur. Vsesoyuz. Khim. Obschestva im. D.I. Mendeleevab.*, 1116-17 (1981).
- [7] Singer, A.W. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 57, 1135 (1935).
- [8] "有机化学实验技术"编写组, 有机化学实验技术, 21, 27, 科学出版社, 1978年。
- [9] 胡之德等, 核化学与放射化学, 8 (4), 236 (1986).
- [10] Nakamoto, K., *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 3rd Ed., pp. 226-244, New York, 1978.
- [11] 陈淑群等, 中山大学学报(自然科学版), 3, 21 (1986).
- [12] Geary W.J., *Coord. Chem. Rev.*, 7, 81 (1971)

**URANYL NITRATE COORDINATION
COMPOUND CONTAINING A 18-MEM-
BERED HEXAAZA MACROCYCLIC LIGAND**

FAN YAOTING TAO JINGCHAO

(Department of Chemistry, Zhengzhou University)

TAN MINYU TANG NING

(Department of Chemistry, Lanzhou University)

ABSTRACT

A novel uranyl nitrate coordination compound of hexadentate nitrogen donor macrocycle $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot (\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{N}_6) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{N}_6$ = 18-Membered hexa-aza macrocycle) has been obtained by the condensation of 2,6-diacetyl pyridine with O-phenylene diamine in anhydrous alcohol when UO_2^{2+} ion is used as the template agent. It appears to be an air stable solid powder. Its spectra (IR, UV and fluorescence spectrum), thermal analysis and electrical conductance etc. are here reported.

Key words Uranyl nitrate, Coordination compound, Synthesis.