

水溶性 *N, N*-二烷基二甘酰胺酸与 $U(VI)$ 的配位化学

高成琪¹, 全 葳², 杨 琪¹, 张 燕¹, 杨雅婷¹, 徐 超³, 柳 倩^{1,*},
郝 轩¹, 杨素亮¹, 田国新^{1, 4}

1. 中国原子能科学研究院放射化学研究所, 北京 102413; 2. 生态环境部核与辐射安全中心, 北京 100082;
3. 哈尔滨工程大学核科学与技术学院, 黑龙江 哈尔滨 150001; 4. 清华大学核能与新能源技术研究院, 北京 100084

摘要: 研究了两种结构相似小分子配体 *N, N*-二甲基二甘酰胺酸 (HDMDGA, HL^I) 和 *N, N*-二乙基二甘酰胺酸 (HDEDGA, HL^{II}) 与铀酰离子的配位化学。在 1.0 mol/L NaClO₄ 介质中, 分别用电位滴定法和吸收光谱滴定法测定了两种配体的质子化常数以及 UO_2L^+ 、 UO_2L_2 (L=L^I、L^{II}) 的配合物稳定常数, 并解析获得各物种的标准摩尔吸收谱。结合拉曼光谱滴定方法, 获得了各配合物物种的相对标准拉曼光谱。室温条件下利用缓慢挥发法培养了 $UO_2L_2^I$ 晶体, 单晶 X 射线衍射分析结果表明该晶体属单斜晶系, 空间点群为 P2₁/c。具体结构参数为: $a=15.5096(6)$ Å (1 Å=0.1 nm), $b=7.7934(3)$ Å, $c=11.3732(4)$ Å, $\alpha=90^\circ$, $\beta=97.388(4)^\circ$, $\gamma=90^\circ$, $Z=2$ 。水溶液中配合物稳定常数以及晶体中 U-O 键长比较的结果均表明, 虽然两种配体的结构相似, 质子化常数也几乎相同, 但与 UO_2^{2+} 的配位能力存在一定差异, HDEDGA 与 UO_2^{2+} 形成的配合物稳定性更高。与 $UO_2L_2^I$ 配合物晶体相似, $UO_2L_2^II$ 晶体中 L^{II} 同样以三齿模式与 UO_2^{2+} 形成配合物, 3 个氧原子 (酰胺氧、醚氧和羧酸氧) 均在赤道平面与线性的 UO_2^{2+} 配位。 $UO_2L_2^II$ 晶体漫反射光谱的特征与水溶液中相应组成配合物的吸收光谱有显著差异; 且对于两种配体, 水溶液中水合铀酰离子与 1:1 配合物 (金属: 配体) 的铀酰离子特征拉曼光谱峰位移的差值, 均显著大于 1:1 配合物与 1:2 配合物的差值。因此可推断, 水溶液中 1:2 配合物的结构应不同于配合物晶体。

关键词: UO_2^{2+} ; *N, N*-二烷基二甘酰胺酸; 配位稳定常数; 晶体结构; 拉曼光谱

中图分类号: TL12; O615.11 文献标志码: A 文章编号: 0253-9950(2024)04-0325-09

doi: 10.7538/hhx.2024.YX.2023054

Coordination Chemistry of Water-Soluble *N, N*-Dialkyl-Diglycolamic Acid With $U(VI)$

GAO Cheng-qi¹, QUAN Wei², YANG Qi¹, ZHANG Yan¹, YANG Ya-ting¹, XU Chao³, LIU Qian^{1,*},
HAO Xuan¹, YANG Su-liang¹, TIAN Guo-xin^{1,4}

1. China Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275(26), Beijing 102413, China;

2. Nuclear and Radiation Safety Center, Beijing 100082, China;

3. College of Nuclear Science and Technology, Harbin Engineering University, Harbin 150001, China;

4. Institute of Nuclear and New Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 100084, China

Abstract: In this work, the coordination chemistry of the uranyl ion (UO_2^{2+}) with *N, N*-dimethyl-

收稿日期: 2023-05-17; 修订日期: 2023-07-06

作者简介: 高成琪、全葳为共同第一作者

* 通信联系人: 柳 倩

diglycolamic acid(HDMDGA, HL^I) and *N, N*-diethyl-diglycolamic acid(HDEDGA, HL^{II}) has been systematically studied through thermodynamic and structural analysis, by means of both potentiometric and spectroscopic titration, as well as Raman spectroscopy and X-ray diffractometry. The protonation constants of L⁻(L=L^I, L^{II}) and the stability constants of the uranyl complexes were determined by potentiometric and spectroscopic titrations in 1.0 mol/L NaClO₄, with the molar absorption spectra of all species deconvoluted in the process of the latter titration. Besides, the standard Raman spectra of various complexes were confirmed by Raman spectroscopic titration. Furthermore, the single crystal of compound UO₂L₂^{II} was obtained by slow evaporation of aqueous solution containing uranyl ion and L^{II} ligands at room temperature. X-ray diffraction analysis shows a monoclinic crystal system in P2₁/c space group, with lattice parameters: $a=15.5096(6)$ Å (1 Å=0.1 nm), $b=7.7934(3)$ Å, $c=11.3732(4)$ Å, $\alpha=90^\circ$, $\beta=97.388(4)^\circ$, $\gamma=90^\circ$ and $Z=2$. Although both ligands show a similar structure and protonation constant, the different values of stability constant in aqueous solution and the different bond length of U-O in two complexes indicate the distinct coordination ability for two ligands with UO₂²⁺, where HDEDGA performs better. Like the crystal structure of UO₂L₂^I, the ligand L^{II} in the UO₂L₂^{II} complex coordinates with UO₂²⁺ in a tridentate manner, with three oxygen atoms(amide oxygen, ether oxygen and carboxylic acid oxygen) coordinating with the linear UO₂²⁺ at the equatorial plane. In addition, the diffuse reflectance spectra of the UO₂L₂^{II} crystal show characteristics significantly different from the absorption spectra of the corresponding complex in the aqueous solution. Meanwhile, the Raman shift of the characteristic peak of uranyl ion between hydrated uranyl ion and the 1 : 1 complex(U : L^{II}) is significantly larger than that between 1 : 1 and 1 : 2. Therefore, it is speculated that the structure of the 1 : 2 complex in aqueous solution is supposed to be different from that in the solid crystal.

Key words: UO₂²⁺; *N, N*-dialkyl-diglycolamic acid; stability constant; crystal structure; Raman spectrum

N, N-二(2-乙基己基)二甘酰胺酸(HDEHDGA)是近几年开发的一种烷基酰胺类萃取剂。该类萃取剂对镧系和锆系元素离子有良好的萃取性能,且仅由C、H、O、N四种元素组成,用过后可完全燃烧,是一类具有潜在应用价值的萃取剂。另外,其甲基或乙基取代的小分子同系物具有良好的水溶性,可以在水溶液中作为配位剂使用。为深入了解这类配体与金属离子的相互作用,为后续的应用奠定基础,本实验室对这类配体展开了系统研究。

本实验室以前的工作^[1-3]中,更多关注HDEHDGA萃取镧系和锆系元素离子的性能及机理。Ibrahim等^[1-2]发现HDEHDGA在较宽的酸度范围内对镧系和锆系元素离子均有较强的萃取能力。在萃取过程中,当水相酸度较低时,该萃取剂展现酸性萃取剂的特点,通过离子交换机理萃取金属离子:带正电荷的金属离子被萃取到有机相的同时,相同当量的质子被交换到水相。当水相酸度较高时,该萃取剂以中性分子的形式参与萃取反

应,通过离子对共萃机理萃取金属离子:当带正电荷的金属离子被萃取到有机相时,相同当量的阴离子同时被萃取到有机相来维持萃取过程中两相的电荷平衡。在低酸至高酸浓度过渡区间,萃取过程可能通过离子交换和离子对共萃混合机理进行。

本工作拟研究低酸条件下甲基和乙基取代的两个水溶性二甘酰胺酸小分子配体与UO₂²⁺的配位化学。在以前的研究中,有相似蒽醚骨架的水溶性烷基二甘双酰胺小分子被用于选择性地反萃分离三价锆系元素离子Am(III)和Cm(III)。法国学者^[4]的研究结果表明,酰胺N上的烷基取代基对反萃性能有一定影响,乙基取代的小分子配位剂给出最好的分离因子。尽管甲基取代的二甘酰胺酸与铀酰的配位化学研究已经有报道^[5],但取代基对这类配体的配位性能影响的研究还未见报道。因此,本工作拟在水溶液和配合物晶体两个体系中,研究甲基取代和乙基取代的两种二甘酰胺酸类配体与UO₂²⁺的结合能力以及配合

物的结构特性, 以期为进一步优化 HDEHDGA 萃取剂及水溶性小分子在分离流程中的应用提供基础数据及理论支持。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

无水 NaClO_4 , 纯度 98%, Alfa Aesar 化学试剂公司; 浓 HClO_4 (质量分数为 68%)、二甲胺水溶液 (质量分数为 33%)、 NaOH 、邻苯二甲酸氢钾、酚酞, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; 八氧化三铀, 中核 404 有限公司; *N,N*-二甲基二甘酰胺酸 (HDMDGA, HL^I) 和 *N,N*-二乙基二甘酰胺酸 (HDEDGA, HL^{II}), 结构示于图 1, 参照文献 [6-7] 方法在实验室合成并纯化, 每分子二甘酰胺酸均带有一分子结晶水, 通过酸碱滴定确定其纯度均大于 99%。

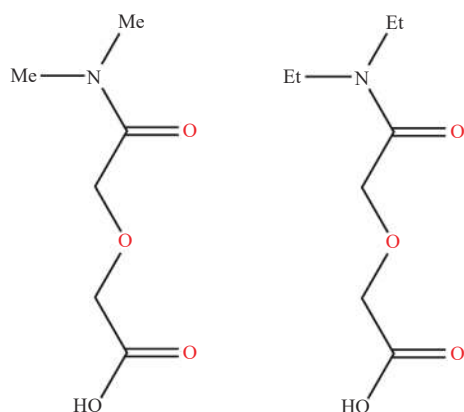


图 1 HDMDGA(左)和 HDEDGA(右)结构式
Fig. 1 Structural formula of HDMDGA(left) and HDEDGA(right)

907-1 自动电位滴定仪, 瑞士 Titrandro Metrohm 公司, 配备 Pt 1000 型温度补偿电极, 电极填充液为 1.0 mol/L NaCl 溶液; Cary 7000i UV-Vis-NIR 吸收光谱仪, 美国 Agilent 公司; In Via 激光显微拉曼光谱仪, 英国 Renishaw 公司; BT125D 分析天平 (精度为万/十万分之一), 德国 Sartorius 公司; SHZ-D(I) 型循环水浴箱, 巩义市予华仪器有限责任公司; XtaLAB Synergy DW X 射线单晶衍射仪, 日本理学株式会社。

1.2 金属离子及配体溶液配制

$\text{UO}_2(\text{ClO}_4)_2$ 储备液: 将八氧化三铀完全溶解于稀 HNO_3 溶液中, 获得硝酸铀酰溶液。将硝酸铀酰溶液于电热板上 80 °C 加热, 加入过量 10% 的

HClO_4 , 反复多次加水蒸发, 最后溶解于稀 HClO_4 中。使用吸收光谱测定溶液中的金属离子浓度, 拉曼光谱法测定其中自由酸的浓度^[8]。

配体溶液: 根据实验条件要求, 定量称取配体用去离子水或 1.0 mol/L NaClO_4 溶液溶解, 通过酸碱滴定确定其浓度。滴定实验中, 预先用等适量 NaOH 溶液将配体定量部分去质子化, 并用 NaClO_4 调整离子强度 (I) 为 1.0 mol/L。

1.3 晶体培养和结构测定

使用溶剂缓慢挥发法, 从 UO_2^{2+} 与 HDEDGA 摩尔比为 1 : 3 的溶液获得了亮黄色的配合物单晶 (CCDC 号为 2257088)。在显微镜下挑选形态完整、透光度较好的晶体进行 X 射线单晶衍射分析并测量漫反射光谱和拉曼光谱。单晶衍射数据在 100 K 温度下获得, 使用 Olex2 软件对结构进行求解, 获得键长、键角、晶胞参数等相关数据。

1.4 电位滴定和光谱滴定

利用电位滴定法研究 L⁻ 在 NaClO_4 介质中形成配合物的种类及配合物稳定常数, 并通过光谱滴定法获得不同物种的标准光谱。

1.4.1 电位滴定法 L⁻ 质子化常数和 UO_2L^+ 、 UO_2L_2 配合物的稳定常数由电位滴定法获得。电位滴定仪的设备参数和实验具体过程见文献 [9]。每次滴定前通过标准 HClO_4 和 NaOH 溶液的酸碱滴定对 pH 电极进行校正。滴定实验在氩气气氛保护下进行, 以避免 CO_2 进入溶液; 循环水浴温度控制在 (25.0 ± 0.1) °C, 采用 Hyperquad2008 软件计算配合物的稳定常数^[9]。每个滴定实验均进行 3 次以上。

1.4.2 光谱滴定法 吸收光谱滴定实验在 10 mm × 10 mm 石英比色杯中进行, 向高氯酸铀酰溶液 (初始铀酰浓度 $c_0(\text{U}) = 0.001 \sim 0.01$ mol/L) 中逐步滴加定量去质子的配体溶液, 滴定过程控制溶液离子强度为 1.0 mol/L NaClO_4 , 充分摇匀并反应完全后, 测定溶液吸收光谱, 光谱扫描范围为 350 ~ 650 nm, 数据间隔 0.25 nm, 狭缝宽度为 1.0 nm。滴定及光谱采集过程通过循环水浴将温度控制在 (25.0 ± 0.1) °C。采用 HypSpec 软件计算配合物稳定常数, 并解析摩尔吸收光谱^[10]。拉曼光谱滴定实验同样在 10 mm × 10 mm 石英比色杯中进行, 向高氯酸铀酰溶液 (初始铀酰浓度 $c_0(\text{U}) = 0.05 \sim 0.1$ mol/L, 含已知量的 ClO_4^- 作为内标) 中逐步滴加定量去质

子化的配体溶液,混匀后测量其拉曼光谱。

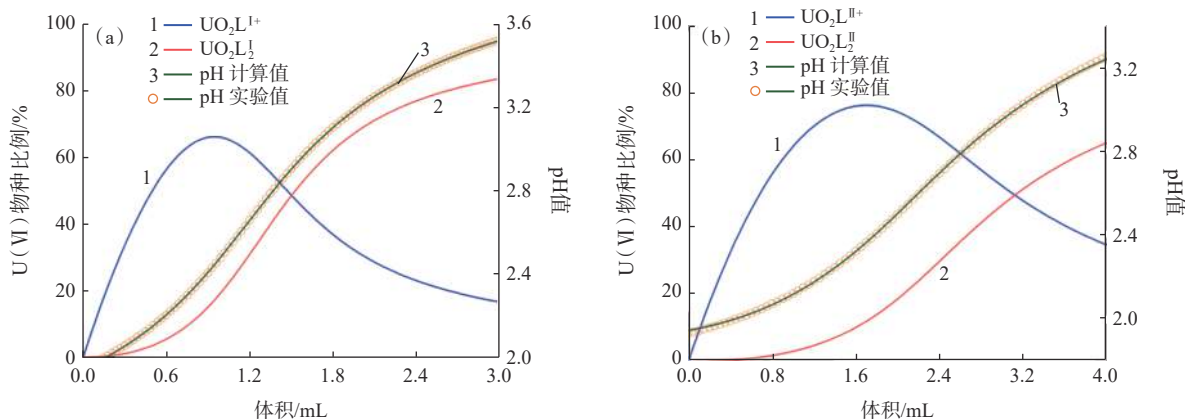
2 结果与讨论

2.1 电位滴定

在离子强度为 1.0 mol/L、温度为 25 °C 时,通过电位滴定获得的 L^- 和 L^{II} 的质子化常数在误差范围内一致,均为 3.34 ± 0.02 。尽管乙基的供电子

效应强于甲基,但其质子化常数差异非常小。

两种配体与 UO_2^{2+} 配位反应的电位滴定实验结果示于图 2。由图 2 可见,滴定过程中 pH 值变化以及配合物生成的规律均相似,均随着滴定剂 NaOH 的加入,逐渐生成 UO_2L^+ 和 UO_2L_2 两种配合物。采用 Hyperquad 软件解得的配合物稳定常数 (K) 列于表 1。



(a)——初始体积 $V_0 = 21.0$ mL, $c_0(H^+) = 0.0113$ mol/L, $c_0(U) = 0.0095$ mol/L, 滴定剂: $c(H^+)/c(L^I) = 0.0306$ mol/L/0.2320 mol/L, 离子强度 $I = 1.0$ mol/L NaClO₄; (b)——初始体积 $V_0 = 20.5$ mL, $c_0(H^+) = 0.0097$ mol/L, $c_0(U) = 0.0049$ mol/L, 滴定剂: $c(H^+)/c(L^{II}) = 0.0270$ mol/L/0.2667 mol/L; 离子强度 $I = 1.0$ mol/L NaClO₄

图 2 HL ($L = L^I, L^{II}$) 与 UO_2^{2+} 配位电位滴定实验结果

Fig. 2 Potentiometric titration of complexation of UO_2^{2+} with HL ($L = L^I, L^{II}$)

2.2 吸收光谱滴定

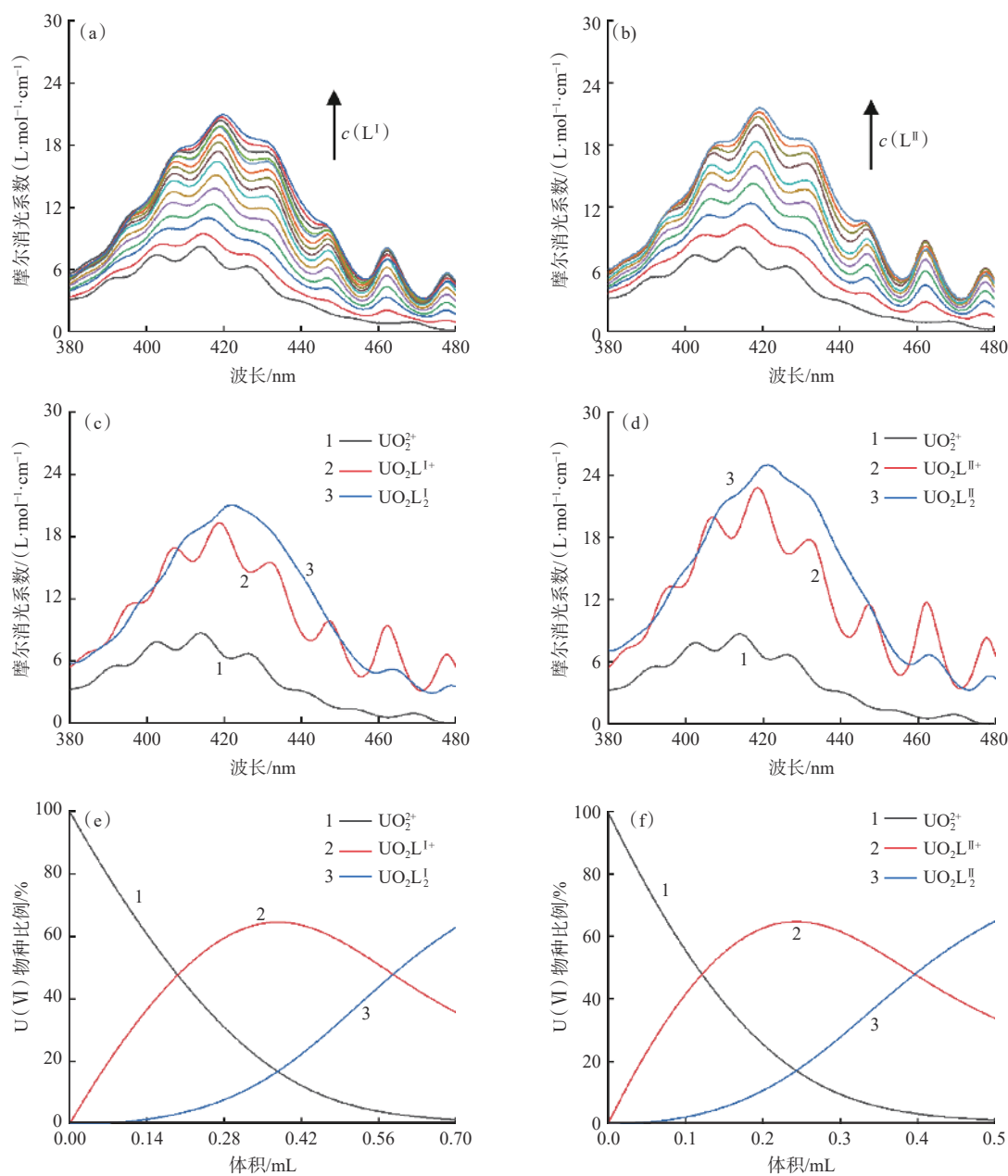
L^- 与 UO_2^{2+} 配位吸收光谱滴定实验的结果示于图 3。由图 3(a、b) 可见,在滴定过程中,随着配体浓度的增加,吸收光谱发生了三个显著变化:(1) 铀酰离子特征吸收峰位置发生了红移;(2) 谱带强度整体呈现增大趋势,部分位置先增大后减小;(3) 460~480 nm 处的分支强度的变化比其他分支的更明显,表明生成配合物物种中振动分支的相对强度与游离 UO_2^{2+} 中的相对强度有较大变化。

通过 HypSpec 软件解得的配合物标准吸收光谱示于图 3(c、d),滴定过程中铀酰离子的物种变化示于图 3(e、f),所得配合物的稳定常数列于表 1。由表 1 可知,通过电位滴定法和吸收光谱滴定法得到的配合物的稳定常数比较一致, L^{II} 与铀酰离子形成配合物的稳定常数大于 L^I 与铀酰离子形成配合物的稳定常数。本工作测得 L^I 与铀酰离子形成配合物的稳定常数与文献 [5] 中数据存在差异,推测其原因可能是质子化常数存在差异。

2.3 $UO_2L_2^{II}$ 晶体结构及光谱

$UO_2L_2^{II} \cdot 3H_2O$ 晶体 X 射线单晶衍射结构分析结果示于图 4,晶体结构基本参数列于表 2。如图 4 所示, $UO_2L_2^{II} \cdot 3H_2O$ 与 HDMDGA 和铀酰形成的配合物晶体 $UO_2L_2^I(H_2O)(NaClO_4)_2$ [5] 相似,该配合物中,每个去质子化的 HDEDGA 四个氧原子中的三个氧原子(酰胺氧、醚氧和其中一个羧基氧)在赤道面与铀酰离子进行配位,共同形成赤道面 6 配位的配合物。 $UO_2L_2^I(H_2O)(NaClO_4)_2$ [5] 以及 $UO_2L_2^{II} \cdot 3H_2O$ 的 U-O 键键长的数据列入表 3。由表 3 可见,对两种 UO_2L_2 晶体,键长均满足如下规律: $U-O_{醚}$ 平均键长 $> U-O_{酰胺}$ 平均键长 $> U-O_{羧基}$ 平均键长,表明对配位贡献最大的为 $U-O_{羧基}$ 键。其中, $UO_2L_2^{II}$ 配合物 $U-O_{羧基}$ 键键长以及所有 U-O 键的平均键长均小于 $UO_2L_2^I$ 配合物的。表明与水溶液中相似, $UO_2L_2^{II}$ 配合物的稳定性要高于 $UO_2L_2^I$ 配合物的。

图 5 为 $UO_2L_2^{II}$ 晶体漫反射与溶液中 $UO_2L_2^{II}$ 吸收光谱对比图。在以前的工作 [11] 中发现,配位模式



(a)——初始体积 $V_0 = 2.1$ mL, $c_0(\text{H}^+) = 0.00528$ mol/L, $c_0(\text{U}) = 0.00836$ mol/L, 滴定剂: $c(\text{H}^+)/c(\text{L}^{\text{I}}) = 0.0196$ mol/L/0.1893 mol/L, $I = 1.0$ mol/L NaClO_4 ; (b)——初始体积 $V_0 = 2.1$ mL, $c_0(\text{H}^+) = 0.00264$ mol/L, $c_0(\text{U}) = 0.00418$ mol/L, 滴定剂: $c(\text{H}^+)/c(\text{L}^{\text{II}}) = 0.0135$ mol/L/0.1333 mol/L, $I = 1.0$ mol/L NaClO_4 ; (c)—— $\text{HL}^{\text{I}}-\text{UO}_2^{2+}$ 配位过程中各物种标准摩尔吸收光谱; (d)—— $\text{HL}^{\text{II}}-\text{UO}_2^{2+}$ 配位过程中各物种标准摩尔吸收光谱; (e)—— HL^{I} 滴定过程中铀酰物种变化; (f)—— HL^{II} 滴定过程中铀酰物种变化

图3 $\text{HL}(\text{L} = \text{L}^{\text{I}}, \text{L}^{\text{II}})$ 与 UO_2^{2+} 配位吸收光谱滴定图

Fig. 3 Spectrophotometric titrations of complexation of UO_2^{2+} with $\text{HL}(\text{L} = \text{L}^{\text{I}}, \text{L}^{\text{II}})$

相同时, 在溶液中配合物吸收光谱的特征和晶体的漫反射光谱很相近。如图5所示, $\text{UO}_2\text{L}_2^{\text{II}} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 晶体的漫反射光谱与水溶液中 $\text{UO}_2\text{L}_2^{\text{II}}$ 的吸收光谱形状存在较大差异, 推测原因是水溶液中 $\text{UO}_2\text{L}_2^{\text{II}}$ 的配位模式与 $\text{UO}_2\text{L}_2^{\text{II}} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 晶体的配位模式不同。

2.4 拉曼光谱滴定

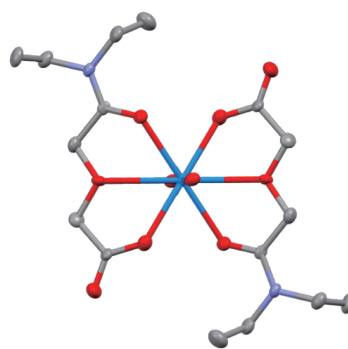
向 $\text{UO}_2(\text{ClO}_4)_2$ 溶液中滴加定量质子化的 HL 溶液, 混匀后收集其拉曼光谱。以 ClO_4^- 的拉曼峰强度做内标, 将收集的拉曼光谱进行归一化处理, 结果示于图6(a、b)。随着配体的滴入, 铀酰基团

表1 UO_2^{2+} 与 L^- 形成配合物的稳定常数Table 1 Stability constant of UO_2^{2+} with L^-

配体	配合物生成化学方程式	$\lg K$	方法
HL ^I	$\text{UO}_2^{2+} + \text{L}^- = \text{UO}_2\text{L}^+$	3.51±0.01	电位
		3.50±0.01	光谱
	$\text{UO}_2^{2+} + 2\text{L}^- = \text{UO}_2\text{L}_2^-$	5.82±0.01	电位
		5.83±0.02	光谱
HL ^{II}	$\text{UO}_2^{2+} + \text{L}^{II-} = \text{UO}_2\text{L}^{II+}$	3.67±0.01	电位
		3.68±0.02	光谱
	$\text{UO}_2^{2+} + 2\text{L}^{II-} = \text{UO}_2\text{L}_2^{II}$	6.19±0.02	电位
		6.18±0.02	光谱

注: $I=1.0 \text{ mol/L NaClO}_4$

的拉曼位移向低波数移动,自由铀酰离子在 870 cm^{-1} 的拉曼信号峰逐渐减弱,在低波数处依次形成两



蓝色——U, 红色——O, 紫色——N, 灰色——C; 为显示清晰, 氢原子和水未在图中显示

图4 $\text{UO}_2\text{L}_2^{\text{II}} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 晶体结构示意图Fig. 4 Structures of $\text{UO}_2\text{L}_2^{\text{II}} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ complexes in crystals

个拉曼信号峰。这表明,配位过程中形成两个配位物种。两种配体滴定过程的拉曼光谱变化类似,表明不同烷基取代的二甘酰胺酸与铀酰形成

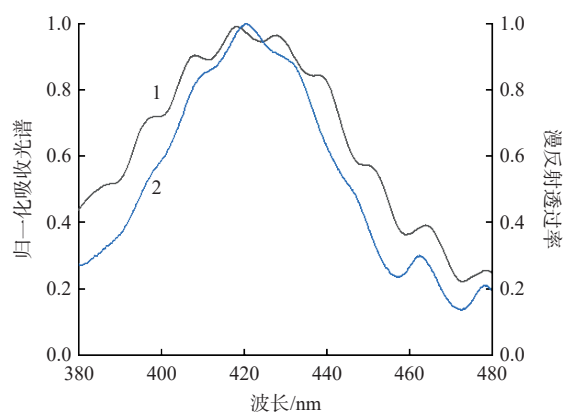
表2 $\text{UO}_2\text{L}_2^{\text{II}} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 晶体结构基本参数Table 2 Basic parameters of crystal structure of $\text{UO}_2\text{L}_2^{\text{II}} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

参数	$\text{UO}_2\text{L}_2^{\text{II}} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	参数	$\text{UO}_2\text{L}_2^{\text{II}} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
化学式	$\text{C}_{16}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_{16}\text{U}$	F(000)	740.0
相对分子质量	754.53	晶体尺寸	$0.2 \text{ mm} \times 0.2 \text{ mm} \times 0.2 \text{ mm}$
测量温度/K	100.00(10)	辐射参数	Cu K_{α} ($\lambda=0.71073 \text{ nm}$)
晶系	单斜	$\theta/^\circ$	$5.753 \sim 76.464$
空间点群	$\text{P}2_1/\text{c}$	衍射指标范围	$-17 \leq h \leq 19$
晶胞尺寸	$a=15.5096(6) \text{ \AA}$		$-7 \leq k \leq 9$
	$b=7.7934(3) \text{ \AA}$		$-14 \leq l \leq 12$
	$c=11.3732(4) \text{ \AA}$	衍射点收集	8 848
	$\alpha=90^\circ$	独立衍射点	2 720 [$R_{\text{int}}=0.0751$, $R_{\text{sigma}}=0.0688$]
	$\beta=97.388(4)^\circ$	数据限制性参数	2 720/3/174
	$\gamma=90^\circ$	基于 F^2 的 GOOF 值	1.025
晶胞体积/ \AA^3	1363.29(9)	可观测衍射点残差因子 $R[I > 2\sigma(I)]$	$R_1=0.0538$, $wR_2=0.1447$
单位晶胞分子数	2	全部衍射点残差因子 R	$R_1=0.0636$, $wR_2=0.1606$
晶体密度(计算)/($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	1.838	精修后残余电子密度峰、谷值	$2.12\text{e}/\text{\AA}^3$, $-2.73\text{e}/\text{\AA}^3$
吸收系数/ mm^{-1}	17.410		

注: $1 \text{ \AA}=0.1 \text{ nm}$

表 3 $\text{UO}_2\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{NaClO}_4)_2$ ^[5] 和 $\text{UO}_2\text{L}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 部分键长、键角Table 3 Bond lengths and angles of $\text{UO}_2\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{NaClO}_4)_2$ ^[5] and $\text{UO}_2\text{L}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

参数	$\text{UO}_2\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{NaClO}_4)_2$	$\text{UO}_2\text{L}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
CCDC号	720248	2257088
化学式	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_{19.25}\text{U}$	$\text{C}_{16}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_{16}\text{U}$
U-O _{羰基} 平均键长/Å	2.569	2.634
U-O _{羧基} 平均键长/Å	2.429	2.357
U-O _{酰胺} 平均键长/Å	2.439	2.439
U-O平均键长/Å	2.479	2.476
O=U=O键角/(°)	179.2	180.0

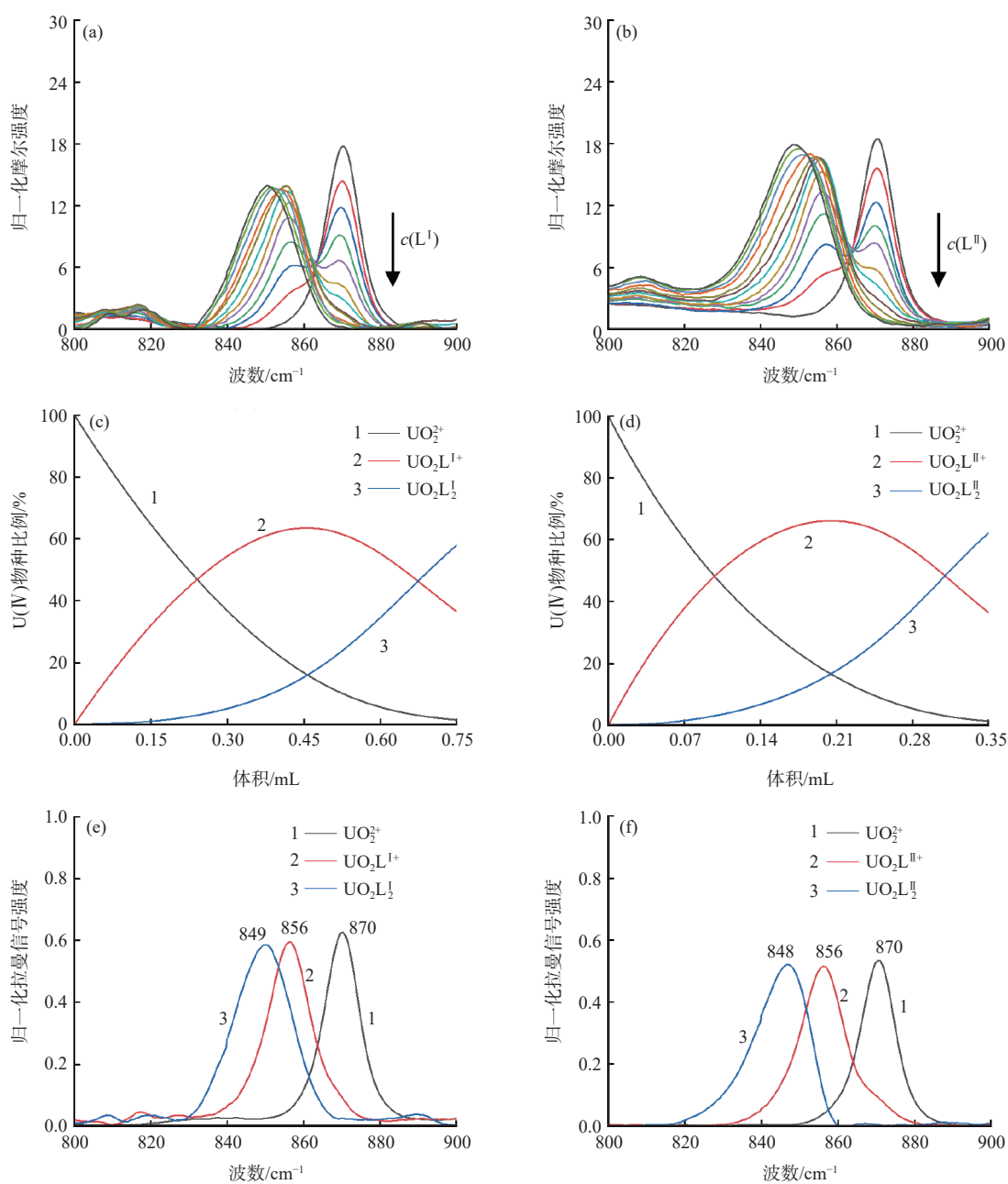
1——晶体漫反射, 2—— UO_2L_2 图 5 UO_2L_2 晶体漫反射与溶液中 UO_2L_2 吸收光谱对比图Fig. 5 Comparison of diffuse reflection and absorption spectra of UO_2L_2

的配合物, 参与配位的原子相同, 配位模式及结构相近。根据不同滴定过程中, 物种曲线变化图(图 6(c、d)), 可解得 UO_2^{2+} 、 UO_2L^+ 、 UO_2L_2 ($\text{L}=\text{L}^{\text{I}}$ 、 L^{II}) 的拉曼光谱(图 6(e、f))。通常认为, 水溶液中铀酰离子与配体配位以后, 拉曼位移有如下变化规律: 配体数相同时, 配体配位能力越强, 铀酰基团的拉曼位移向低波数方向位移的越多; 配位模式相同时, 配合物中铀酰基团的拉曼位移与赤道面上的配体数呈线性关系, 配合物中每增加一个配体引起的拉曼位移变化相同^[12-13]; 配位模式不同时, 即使是同一配体, 对配合物中铀酰基团的拉曼位移影响也不同^[8]。在本工作中, UO_2^{2+} 、 UO_2L^+ 、 UO_2L_2 中铀酰基团的拉曼位移分别位于 (870 ± 1) 、 (856 ± 1) 、 $(848 \pm 1) \text{ cm}^{-1}$ 。 UO_2^{2+} 与配体形成

1:1 配合物 UO_2L^+ 过程中, 铀酰基团拉曼峰位移了 14 cm^{-1} , 从 1:1 配合物 UO_2L^+ 再形成 1:2 配合物 UO_2L_2 的过程中, 铀酰基团拉曼峰位移了 8 cm^{-1} , 位移数有显著降低。由此可知, 水溶液中的 L^- 与铀酰离子配位时, 1:1 配合物 UO_2L^+ 与 1:2 配合物 UO_2L_2 中配体与铀酰离子的配位模式并不完全相同, 铀酰离子上结合第二个配体时, 配位稳定性有所下降, 可能是由配体中参与配位的氧原子个数减少所造成的, L^- 由三齿配位转换成双齿配位。 L^- 以双齿形式进一步与 UO_2L^+ 配位时, 可能存在两种配位模式: 一种是羧基上的两个氧原子以 η^2 模式与铀酰离子进行配位, 另一种则是羧基上的一个氧原子和酰胺上的氧与铀酰离子进行配位。本工作测得的 UO_2L_2 的稳定常数为 $10^{6.18 \pm 0.02}$, 比羧基以 η^2 模式配位得到配合物的稳定常数大两个数量级^[14]。因此, L^- 与 UO_2L^+ 生成 UO_2L_2 时, 配位模式是羧基上的一个氧和酰胺上的氧在赤道面与铀酰离子进行配位, 醚氧不参与。

3 结 论

通过电位滴定、光谱滴定以及 X 射线单晶结构分析, 研究了水溶液和配合物晶体中去质子化的 HDEDGA 以及 HDMDGA 与 UO_2^{2+} 的配位化学, 获得了各配合物的稳定常数。结果表明, 尽管两种结构相似的配体在水溶液中质子化常数几乎无差异, 但无论在水溶液还是晶体中, HDEDGA 与 UO_2^{2+} 形成的配合物均明显更为稳定。通过溶液中 UO_2L_2 配合物吸收光谱与相应晶体漫反射光谱的对比, 结合溶液中水合铀酰离子、 UO_2L^+



(a)——初始体积 $V_0 = 2.0$ mL, $c_0(\text{H}^+) = 0.0330$ mol/L, $c_0(\text{U}) = 0.0499$ mol/L, 滴定剂: $c(\text{H}^+)/c(\text{L}^{\text{I}}) = 0.0330$ mol/L/0.3551 mol/L; (b)——初始体积 $V_0 = 2.0$ mL, $c_0(\text{H}^+) = 0.0330$ mol/L, $c_0(\text{U}) = 0.0499$ mol/L, 滴定剂: $c(\text{H}^+)/c(\text{L}^{\text{II}}) = 0.0306$ mol/L/0.3300 mol/L; (c)—— HL^{I} 滴定铀酰物种变化; (d)—— HL^{II} 滴定铀酰物种变化; (e)—— $\text{HL}^{\text{I}}\text{-UO}_2^{2+}$ 配位过程中各物种归一化拉曼信号强度;

(f)—— $\text{HL}^{\text{II}}\text{-UO}_2^{2+}$ 配位过程中各物种归一化拉曼信号强度

图6 $\text{HL}(\text{L}=\text{L}^{\text{I}}, \text{L}^{\text{II}})$ 与 UO_2^{2+} 配位拉曼光谱滴定实验结果

Fig. 6 Raman spectrometric titration of complexation of UO_2^{2+} with $\text{HL}(\text{L}=\text{L}^{\text{I}}, \text{L}^{\text{II}})$

($\text{L}=\text{L}^{\text{I}}$ 或 L^{II}) 以及 UO_2L_2 配合物中铀酰特征拉曼光谱位置的对比, 确定了水溶液中的 1:2 配合物的结构应不同于相应晶体, 推测在水溶液中 L^- 与 UO_2L^+ 生成 UO_2L_2 时, 配体的醚氧原子可能未直接参与和铀原子的配位, 铀酰离子的赤道面为五配位结构。

参考文献:

- [1] Ibrahim S M, Zhang Y, Xue Y, et al. Extraction of lanthanides(III) along with thorium(IV) from chloride solutions by *N, N*-di(2-ethylhexyl)-diglycolamic acid[J]. *Solvent Extr Ion Exch*, 2020, 38(4): 417-429.
- [2] Ibrahim S M, Zhang Y, Xue Y, et al. Selective extraction of light lanthanides(III) by *N, N*-di(2-ethylhexyl)-diglycolamic

- acid: a comparative study with *N, N*-dimethyl-diglycolamic acid as a chelator in aqueous solutions[J]. *ACS Omega*, 2019, 4(24): 20797-20806.
- [3] Zhang Y, Yang S, Yuan X, et al. Separating lanthanides and actinides from nitric acid solutions by using *N, N*-di(2-ethylhexyl)-diglycolamic acid(HDEHDGA)[J]. *Chem Commun*, 2017, 53(48): 6421-6423.
- [4] Chapron S, Marie C, Arrachart G, et al. New insight into the americium/curium separation by solvent extraction using diglycolamides[J]. *Solvent Extr Ion Exch*, 2015, 33(3): 236-248.
- [5] Tian G, Rao L, Teat S, et al. Quest for environmentally benign ligands for actinide separations: thermodynamic, spectroscopic, and structural characterization of U^{VI} complexes with oxa-diamide and related ligands[J]. *Chem*, 2009, 15(16): 4172-4181.
- [6] Tian G, Zhang P, Shen Y, et al. Bench-scale test for separation of Sr²⁺ and Nd³⁺ from HLLW using TiBOGA[J]. *Sep Sci Technol*, 2012, 47: 2160-2165.
- [7] Mowafy E A, Aly H F. Synthesis of some *N, N, N', N'*-tetraalkyl-3-oxa-pentane-1, 5-diamide and their applications in solvent extraction[J]. *Solvent Extr Ion Exch*, 2007, 25(2): 205-224.
- [8] Liu Q, Zhang Q, Yang S, et al. Raman spectral titration method: an informative technique for studying the complexation of uranyl with uranyl(VI)-DPA/oxalate systems as examples[J]. *Dalton Trans*, 2017, 46(39): 13180-13187.
- [9] Gans P, Sabatini A, Vacca A. Investigation of equilibria in solution: determination of equilibrium constants with the HYPERQUAD suite of programs[J]. *Talanta*, 1996, 43(10): 1739-1753.
- [10] Shokrollahi A, Zare E. Determination of acidity constants of bromophenol blue and phenol red indicators by solution scanometric method and comparison with spectrophotometric results[J]. *J Mol Liq*, 2016, 219: 1165-1171.
- [11] 杨素亮, 张燕, 柳倩, 等. 辛醇溶液、水溶液、固态及液-液萃取体系中 TRDGA 与 Pr(III) 的配位研究[J]. *原子能科学技术*, 2022, 56(4): 591-600.
- [12] Nguyen-Trung C, Palmer D A, Begun G M, et al. Aqueous uranyl complexes 1: Raman spectroscopic study of the hydrolysis of uranyl(VI) in solutions of trifluoromethanesulfonic acid and/or tetramethylammonium hydroxide at 25 °C and 0.1 MPa[J]. *J Solut Chem*, 2000, 29(2): 101-129.
- [13] Nguyen Trung C, Begun G M, Palmer D A. Aqueous uranium complexes 2: Raman spectroscopic study of the complex formation of the dioxouranium(IV) ion with a variety of inorganic and organic ligands[J]. *Inorg Chem*, 1992, 31(25): 5280-5287.
- [14] Miyake C, Nürnberg H W. Co-ordination compounds of actinides I: the determination of the stability constants of uranyl complexes with anions of carboxylic acids[J]. *J Inorg Nucl Chem*, 1967, 29(9): 2411-2429.