

# 铀酰离子配位空间的饱和\*

李醒夫 冯锡璋 郭敖凌

(中国科学院高能物理所应用部, 北京)

于志辉 孙鹏年

(北京师范大学化学系) (中国科学技术大学, 合肥)

本文对151个铀酰配合物结构进行了配位空间堆积计算, 发现无论是四角双锥、五角双锥或是六角双锥结构, 在铀酰离子的赤道平面上, 配位体扇面角之和都接近于 $180^\circ$ , 误差小于一个配位体。由此说明铀酰的配位饱和实际上是配位空间的饱和。

根据统计结果给出了常见配位体相对于铀酰离子的扇面角参数。这些参数可用来估计某一铀酰化合物结构的稳定性, 并可推测新的协同萃取体系。还举例说明了堆积图的用法。

**关键词** 堆积饱和, 铀酰, 配位体空间参数。

f电子组元素配位化学的中心问题之一是“配位饱和”问题。这个概念对于d电子组过渡元素就没有完全澄清。它既可以被解释为与金属价电子数有关的“配位数”的饱和, 也可以被解释为与中心离子成键的配位体个数的饱和, 还可以被解释为配位空间的饱和。在f电子组元素配位化学领域, 配位饱和的概念就更加模糊。

我们最近对稀土元素金属有机化合物<sup>[1]</sup>与配位化合物<sup>[2]</sup>, 以及铀(IV)、钍(IV)的金属有机化合物<sup>[3]</sup>大量分子结构进行处理计算, 分别证明在上述领域中所说的“配位饱和”实际上是在金属离子周围的 $4\pi$ 立体角配位空间中, 配位体的占有率达到了饱和<sup>[4]</sup>。对于铀酰离子, 我们曾简单报道配位体立体角系数的计算结果。本文根据151个结构的计算和统计, 提出铀酰的配位饱和实际上也是配位空间的饱和, 即铀酰离子的赤道平面上配位体的扇面角之和总是趋近于 $180^\circ$ 。

## 一、铀酰离子空间堆积的计算方法与结果

对于铀酰离子周围配位体空间堆积的计算方法与文献[3]报道的方法相同。对于单齿配位体, 按(1)式计算(图1),

$$FA = \sin^{-1} \left( \frac{r}{b} \right) \quad (1)$$

式中 $r$ 是直接配位原子的Van der Waals半径,  $b$ 是配位原子与铀酰之间的键长。

对于双齿配位体, 分别计算两个配位原子的扇面角, 加上这两个配位原子的键角再除

\* 中国科学院科学基金资助课题。

1986年10月7日收到。

以2. 以硝酸根为例 (图2), 计算公式如下:

$$FA = \frac{1}{2} (FA_{O_1} + FA_{O_2} + \angle O_1-U-O_2) \quad (2)$$

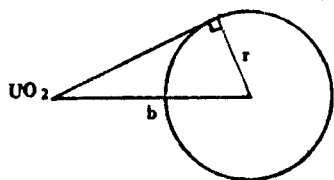


图1 单齿配位体扇面角的计算

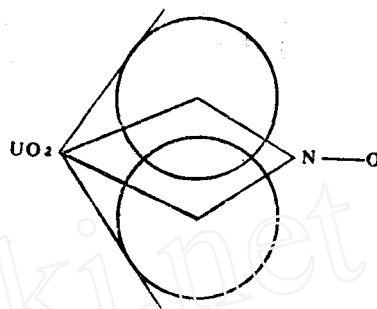


图2 硝酸盐双齿配位体扇面角的计算

对于二级空间效应较大的结构, 如  $\beta\text{-UO}_2(\text{OH})_2$ , 不仅要考虑直接配位的  $\text{OH}^-$  离子, 而且要考虑  $\text{OH}^-$  桥连着另一个铀酰配离子 (图3)。因此, 占据第一个铀酰配位空间的是几个邻近的铀酰配离子, 可以按下式计算

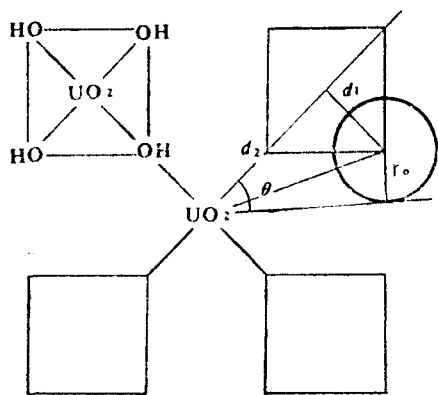


图3  $\beta\text{-UO}_2(\text{OH})_2$  二级扇面角的计算

$$\text{第一级空间 } FA = \sin^{-1} \left( \frac{r_0}{b_{U-O}} \right)$$

$$\text{第二级空间 } FA = \tan^{-1} \left( \frac{d_1}{d_2} \right) + \sin^{-1} \left( \frac{r_0}{\sqrt{d_1^2 + d_2^2}} \right)$$

$d_1$  为铀酰到氧之间的键长,  $d_2$  为铀酰与铀酰之间的距离,  $r_0$  是氧的 Van der Waals 半径。

按照上述方法, 我们处理了 151 个铀酰配合物的分子结构 (部份例证见表 1), 发现:

1. 尽管在赤道平面上, 可以有四个、五个或六个原子参加配位, 但配位体的扇面角之和却必须最接近于  $180^\circ$  (表 2)。其含义是配位体的个数无论多少, 只要把赤道平面排满就达到了稳定的饱和状态。所谓排满也不是没有空隙并且绝对不可压缩, 而是空隙不大, 不能再容纳一个新的配位体; 或者压缩程度不高, 化学键尚不致破坏。譬如, 当总配位数为 6 时, 赤道平面上只有四个直接配位原子。尽管  $FAS$  的平均值为  $167^\circ$ , 低于全部排满时应当达到的  $180^\circ$ , 说明配位体之间是有空隙存在的。但如果再增加一个新的配体, 即使是占据空间最少的  $\text{F}^-$  离子或  $\text{OH}^-$ , 都会使赤道平面上过度拥挤。扇面角的和 ( $FAS$ ) 超过  $180^\circ$  时, 只有依靠化学键的键能来补偿配位体被压缩所消耗的能量。如果前者不足以抵偿后者, 则空间堆积只能保持略有空隙而不能处于压缩状态。七配位的分子结构报道最多, 这可能与它们的空间堆积最合理有关。八配位的分子结构中, 虽然配位体受到一定程度的压缩, 但化学键还能维持其稳定。综合这三种配位数情况下扇面角和的平均值, 我们可以认为无论配位数是多少, 只要配位体的扇面角之和接近  $180^\circ$  就达到了堆积饱和, 而整个稳定区域的临界范围是增加或减少一个配位体所造成的扇面角的变动区间, 一般取  $30^\circ$  (图 4)。

既然配位体在化学键的作用下可以有一定程度的压缩, 那末软性的配位原子, 譬如

$\text{Et}_2\text{NCS}_2$  中的硫原子, 因为容易被压缩, 就可以有较高的  $FAS$  值, 而硬性的卤素离子与氧原子配位, 它们所形成结构的扇面角之和都在  $180^\circ$  左右。

表1 铀酰配合物结构中赤道平面扇面角之和计算举例

类型	配合物	配位数	配位原子	键长, Å	FA, 度	FAS, 度	文献
$\text{MA}_2\text{A}'_4$	$[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{UO}_2\text{Cl}_4$	6	U=O U-Cl	1.724 2.653	54.3 42.7	170.8	5
$\text{MA}_2\text{A}'_2\text{A}''_2$	$\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{Ph}_3\text{PO})_2$	6	U=O U-O U-Cl	1.764 2.390 2.545	52.5 37.5 42.9	160.8	6
$\text{MA}_2\text{A}'_2$	$\text{K}_3[\text{UC}_2\text{F}_5]$	7	U=O U-F	1.76 2.24	52.7 37.1	185.5	7
$\text{MA}_2\text{A}'_4\text{A}''$	$\text{UO}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	7	U=O U-O U-Cl	1.72 2.46 2.775	54.5 34.7 40.4	196.3	8
$\text{MA}_2\text{A}'\text{B}_2$	$\text{UO}_2(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_2\text{Ph}_3\text{PO}$	7	U=O U-O U-S	1.695 2.34 2.85	55.7 36.7 40.5/71	178.7	9
$\text{MA}_2\text{A}'_4\text{A}''_2\text{A}'''$	$\text{UO}_2(\text{NCS})_2(\text{Ph}_3\text{PO})_2 \cdot \text{CH}_3\text{COCH}_3$	7	U=O U-O(丙酮) U-O U-N	1.74 2.37 2.56 2.44	53.7 36.2 33.2 37.9	178.7	10
$\text{MA}_2\text{B}_2$	$[\text{NH}_4]_4[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$	8	U=O U-O	1.661 2.495	57.4 34.2/62.7	188.1	11
$\text{MA}_2\text{A}'_2\text{B}_2$	$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{Ph}_3\text{PO})_2$	8	U=O U-O U-O( $\text{NO}_3^-$ )	1.765 2.360 2.530	52.5 36.4 33.6/58.4	189.5	12

表2 铀酰配合物结构中, 赤道平面上配位体扇面角和  $FAS$  的平均值

配位数	6	7	8
结构数	24	92	35
$\overline{FAS}$	$167.4^\circ$	$179.1^\circ$	$187.9^\circ$
标准偏差	$7.9^\circ$	$5.3^\circ$	$7.4^\circ$

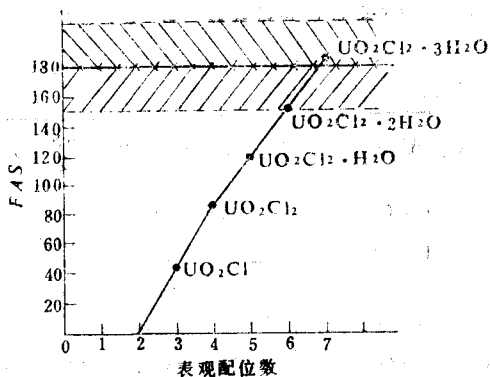


图4 铀酰离子赤道平面配位体堆积的稳定区域

在反向极化,也不能用负电荷的排斥来解释。我们发现,在这种键长下,不是赤道平面上的配位原子与铀酰上的氧原子达到了Van der Waals边界的接触,就是赤道平面上各配位原子达

2、铀酰结构的另一个显著特征是铀酰的两个氧原子和赤道平面上的配位原子与铀所形成的化学键具有完全不同的性质。铀酰中氧与铀的平均键长仅 $1.75\text{\AA}$ ,远远小于铀和氧离子半径之和( $2.12\text{\AA}$ ,按文献给出的六价铀的离子半径 $0.8\text{\AA}$ 计算),而在赤道平面上铀与各种配位原子的平均键长,却都无一例外地大于铀酰的离子半径与配位原子的Van der Waals半径之和(表3)。如果前者体现了六价铀离子与二价氧离子强烈的极化作用的话,后者属于反常现象,即不可能存在

表3 常见配位体对于铀酰离子的扇面角参数

配位原子	配位体	平均键长, $\text{\AA}$	$\overline{FA}$ , 度	备注
F <sup>-</sup>		2.29	36	
Cl <sup>-</sup>		2.70	42	
Br <sup>-</sup>		2.82	44	
N	NCS <sup>-</sup> 中性配体	2.44	38 35.5	NR <sub>3</sub> , NCR等
O	铀酰氧	1.75	53	
	O=P<	2.32	37	
	O=C<	2.38	36	
	O=S<	2.38	36	
	OH <sup>-</sup>	2.44	35	
	O<	2.44	35	thf, H <sub>2</sub> O等
	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> 单齿	2.45	35	
	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> 双齿	2.52	34/59	
	Ac <sup>-</sup> 双齿	2.45	35/62	
	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> 单齿	2.40	36	

到 Van der Waals 接触。正是由于各个配位原子之间的不易压缩性质，决定了赤道平面上金属离子与配位原子之间键长大于它们相应的离子半径之和。

## 二、配位体的空间堆积参数

根据大量结构的计算，还可以统计出配位体对于铀酰离子所形成扇面角的平均值(表3)。根据这种参数可以从空间堆积的角度来判断某种化合物或结构是否稳定。如果要合成一种新化合物  $UO_2A_nB_mC_p$ ，式中 A, B, C 是三种不同的配位体，n, m, p 分别是它们的个数，那末它们在赤道平面上总的堆积度为

$$FAS = nFA_A + mFA_B + pFA_C \quad (4)$$

而 FAS 的值必须处于  $180^\circ \pm 30^\circ$  的临界稳定区间之内，由此可判断此种化合物存在的可能性。

配位体的空间参数具有较大的通用性。一种新的配位体，即使以前没有测定过它与金属离子所形成配合物的结构，只要根据它的配位原子和它与金属离子以何种方式成键(单齿，双齿，四元环，五元环或六元环)就可以大致估计出它的扇面角。譬如一般氧原子配位体的扇面角是  $35^\circ$ ，如果是端基氧，则有  $+1^\circ$  的校正值。由两个氧作为配位原子形成的螯合配体，近似等于这两个原子扇面角的和。如果形成六元螯合环，则有一  $1^\circ$  的校正值，而在形成五元环和四元环时校正值分别为  $-4^\circ$  和  $-7^\circ$ 。

在图4中，我们提出了一种形式的堆积图。它的横坐标是金属离子的表观配位数，纵坐标是赤道平面上扇面角的和。由于铀酰上已有两个氧原子，所以实际配位数自 2 算起。以  $UO_2Cl_2 \cdot 3H_2O$  为例，图4中的折线给出了当配位体逐个进入配位层时中心离子赤道平面上空间堆积顺序增加。只有进入了稳定区间并且接近  $180^\circ$  中心线时结构才比较稳定。在这种图上，配位体的空间扇面角参数是用斜率表示的。另外一种堆积图(图5)将配位体的扇面角直接标

注在横坐标上，纵坐标仍是 FAS。图中每一条直线代表一种结构类型。直线的斜率是 2，直线方程是

$$FAS = 2FA_A + K$$

当结构中没有中性配位体时， $K=0$ 。有一个中性配位体时， $K=FA_B$ 。有两个中性配位体时  $K=2FA_B$ ，依此类推。利用这种堆积图可以直接估计为稳定某种结构类型应采用什么样的配位体最合适。譬如，欲合成有二个中性配位体的化合物，可查斜线  $UO_2A_2L_2$  与  $FAS=180^\circ$  这条横线交点所对应的横坐标，

它处于氯离子与硝酸根离子之间。它们都有

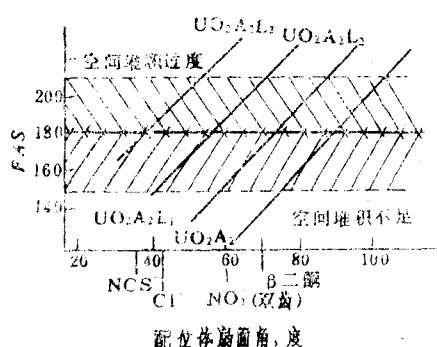


图5 铀酰与不同阴离子形成配合物的堆积图

A——阴离子；L——中性配位体。

可能生成上述类型的结构，而距离较远的  $NCS^-$  和  $\beta$ -二酮类则不易生成。前者容易生成  $UO_2A_2L_3$  类型结构，后者容易生成  $UO_2A_2L$  类型结构。从这一点出发，我们判断前人所报道过的  $UO_2(PMBP)_2 \cdot 2H_2O^{[4]}$  化合物中，可能只有一个水分子配位。为了判断堆积模型推测的正确性，我们合成了这一化合物，单晶分子结构测得是  $[UO_2(PMBP)_2 \cdot H_2O] \cdot thf \cdot (thf)$  (thf, 四氢呋喃) 证明与中心离子配位的水分子确实只有一个，另一个水分子在单晶成长中既没有进入配

位层,也没有保留在晶格中,而溶剂分子却进入了晶格。

根据配位空间饱和和规律还可以用来推测新的协萃体系。以我们最近发现的混合介质协同效应为例(图6),图中的横座标表示两种混合介质的不同比例,横座标的两端表示化学组成比例,纵座标仍然是赤道平面上配位体的扇面角之和。图中所给的是 $\text{Ac}^-$ - $\text{Cl}^-$ -TBP三元体系。可以看到,在图中只有D点萃合物[相应于 $\text{UO}_2\text{AcCl}(\text{TBP})_2$ ]的空间堆积最为合理。由此可以判断,在氯化物与醋酸盐的混合介质中可能产生协同萃取现象。我们用实验证实了这一推测<sup>[13]</sup>。最近,为了模拟该萃合物的结构,我们在氯化铀酰与醋酸铀酰的混合溶液中得到了 $\text{UO}_2\text{AcCl}(\text{dmf})_2$ (dmf:二甲基甲酰胺)的单晶。很明显,如果氯化物与硝酸盐仅仅是物理地随机混合,那末虽然有可能产生 $\text{UO}_2\text{AcClL}_2$ ,但反应不会进行到底,而协同效应和单晶结构说明了空间效应影响到反应的平衡。

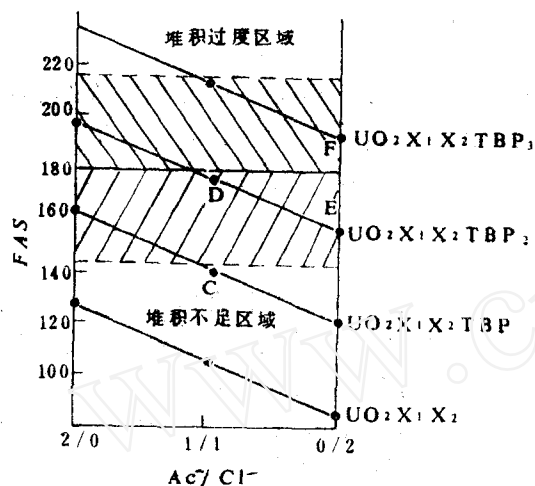


图6  $\text{UO}_2^{2+}$ - $\text{Ac}^-/\text{Cl}^-$ -TBP三元萃取体系堆积图  
 $X_1$ — $\text{Ac}^-$ ;  $X_2$ — $\text{Cl}^-$ 。

### 参 考 文 献

- [1] Fischer, R.D. and Li Xingfu, *J. Less Common Metals*, 111, 303(1985).
- [2] Feng, Xizhang et al., *Polyhedron*, to be published.
- [3] Li, Xingfu, Ph.D. Thesis, Univ. of Manchester, 1982.
- [4] 李醒夫等, *化学学报*, 43, 502(1985).
- [5] Sipio L.D et al., *Cryst. Struct. Comm.*, 3, 297(1974).
- [6] Bombieri, G. et al., *J. Chem. Soc. Dalton*, 677(1978).
- [7] Zachariasen, W.H., *Acta Cryst.*, 7, 783(1954).
- [8] Taylor, J.C. et al., *Acta Cryst.*, B30, 169(1974).
- [9] Graziani, R. et al., *Inorg. Chem.*, 9, 2116(1970).
- [10] Bombieri, G. et al., *J. Chem. Soc. Dalton*, 2042(1979).
- [11] Alcock, N.W., *J. Chem. Soc. Dalton*, 1610(1973).
- [12] Alcock, N.W. et al., *J. Chem. Soc. Dalton*, 25(1982).
- [13] 李醒夫等, *化学学报*, 45, 8(1987).
- [14] Rao, G.N. and Arora, H.C., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 39, 2057(1977).

# SATURATION IN COORDINATION SPACE FOR URANYL COMPOUNDS

LI XINGFU FENG XIZHANG GUO AOLING

(Application Department, The Institute of High Energy Physics,  
Academia Sinica, Beijing)

YU ZHIHUI SUN PENGNIAN

(Department of Chemistry, (China University of Science  
Beijing Normal University) and Technology, Hefei)

## ABSTRACT

151 molecular structures of uranyl compounds are treated in calculating the ligand packing around the equatorial plane of the uranyl ion. It is determined that the average fan angle sums are all close to  $180^\circ$  even with structures of different coordination number. Coordination saturation is thus proved to be space saturation in the uranyl equatorial plane. Fan angle parameters of ordinary ligands are derived in the treatment. For compound  $UO_2A_mB_nC_p$ , steric packing around uranyl ion could be estimated by the following equation:

$$FAS = mFA_A + nFA_B + pFA_C.$$

Various packing diagrams are suggested to estimate the compound stabilities and to construct the synergistic extraction systems.

**Key words** Packing saturation, Uranyl, Steric parameters of ligands.