

二硝酸根(乙基己内酰胺)合铀酰(II) 配合物的合成和结构

顾建胜 王汉章* 曹正白 朱利民 杨立

(苏州大学化学系, 苏州 215006)

郁开北

(中科院成都分院分析中心, 成都 610041)

合成了 $\text{UO}_2[\text{CH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CONC}_2\text{H}_5]_2(\text{NO}_3)_2$, 对配合物进行了元素分析、摩尔电导、热重分析, 紫外、红外等测试, 并经 X-射线单晶结构分析, 确定了配合物的结构。配合物晶体属三斜晶系, 空间群为 $P\bar{1}$, $a=7.171(2)$, $b=8.655(3)$, $c=10.182(5)\text{\AA}$, $\alpha=78.27(3)$, $\beta=70.63(3)$, $\gamma=81.76(3)^\circ$, $V=581.7(4)\text{\AA}^3$, $Z=1$, $D_c=1.94\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $R=0.0218$, 配合物分子中铀原子由八个氧原子配位构成六方双锥多面体。

关键词: 乙基己内酰胺 铀酰离子 晶体结构

酰胺类萃取剂对铀、钍元素的优良萃取性能, 近来受到广泛注意⁽¹⁾。N-烷基己内酰胺系列萃取剂比链状酰胺更有发展前途, 我们在研究 N-烷基己内酰胺萃取剂过程中, 合成了标题配合物, 对该配合物性质和结构的研究, 对于萃取机理的确定和选择铀酰离子的萃取剂均有一定的意义。

配合物的合成

配体乙基己内酰胺按文献⁽²⁾合成。其他所用试剂均为分析纯。

配合物的合成: 将配体溶于 60-90℃ 石油醚中, $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 溶于 $3\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的硝酸中。配体和硝酸铀酰以 2:1 的摩尔比混合、振荡, 即有淡黄色固体析出, 过滤, 用去离子水和石油醚分别洗涤数次, 抽干。将固体在甲苯中进行重结晶和培养单晶, 元素分析(%)实验值: C=28.15, H=4.51, N=8.27; 按 $\text{UO}_2[\text{CH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CONC}_2\text{H}_5]_2(\text{NO}_3)_2$ 的计算值(%): C=28.41, H=4.47, N=8.28。

物性的测试

一.摩尔电导: 采用 DDS-11A 型电导率仪测定, 配合物能溶于水, 微溶于有机溶剂, 它在水和硝基苯中的摩尔电导分别为 $287.17\text{ S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 $5.544\text{ S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$, 这表明配合物在有机相为不电离的中性分子, 而溶解在水中时, 离解为三个离子⁽³⁾。

本文于1992年4月14日收到。

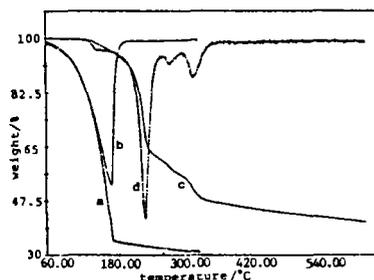
* 通讯联系人。

二.热重分析: TG-DTG 操作是用 Perkin-Elmer 公司的 DELTA 系列的 TGA-7 型热重分析仪, 配体和配合物的 TG-DTG 见图 1。从图 1 可以看出, 配合物在 226.3℃ (DTG 的峰温) 进行第一步分解, 失重率为 40.25%, 如按失去两个配体计算, 理论值为 41.71%; 第二步在 278℃、312.7℃, 硝酸根逐个分解, 失重率为 18.85%, 如按配合物失去两个硝酸根计算, 理论值为 18.30%; 最后残重为 40.90%, 这与最后产物为 $U_3O_8^{(4)}$ 的理论值 41.52% 相符。

图 1 配合物的 TG-DTG

Fig.1 TG-DTG of complex

- a. TG of ligand
- b. DTG of ligand
- c. TG of complex
- d. DTG of complex



配合物的结构测定

一.紫外光谱 由 UV-240 紫外分光光度计测试。形成配合物后, 原来 $UO_2(NO_3)_2$ 溶液中 222nm 处强峰消失, 415nm 的宽峰则红移至 423nm, 这表明, UO_2^{2+} 的配位方式已发生了变化。

二.红外光谱 由 Alpha Centauri 型(美国 Mattson 公司)傅利叶红外光谱仪测试。930 cm^{-1} 处有一特强峰, 这是 UO_2^{2+} 的反对称伸缩振动; 在 742 cm^{-1} 、853 cm^{-1} 、1028 cm^{-1} 、1276 cm^{-1} 、1498 cm^{-1} 、1520 cm^{-1} 有六个属于 NO_3^- 的强吸收峰⁽⁵⁾; 配体羰基伸缩振动的强吸收峰在 1628 cm^{-1} 处, 形成配合物后位移至 1586 cm^{-1} , 这表明配体是通过羰基中的氧原子与 UO_2^{2+} 配位。

三.X-射线单晶结构测定 选取 0.28 × 0.28 × 0.56mm 的单晶在 R3m / E 型四园衍射仪进行

表 1 原子坐标($\times 10^4$)及各向同性热参数($\text{\AA}^2 \times 10^3$)Table 1 Atom Coordinates ($\times 10^4$) and Isotropic Thermal Parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)

atom	x	y	z	U
U	0	0	0	31(1)*
N(1)	1935(5)	2534(4)	-2293(3)	42(1)*
N(2)	2753(4)	1390(4)	3011(3)	38(1)*
O(1)	2073(4)	-1340(3)	-551(3)	46(1)*
O(2)	922(5)	1563(4)	-2481(3)	51(1)*
O(3)	2109(5)	2323(4)	-1078(3)	51(1)*
O(4)	2687(6)	3590(4)	-3227(4)	64(1)*
O(5)	1463(5)	710(3)	1528(3)	49(1)*
C(1)	1641(5)	1753(4)	2170(4)	35(1)*
C(2)	660(6)	3385(5)	1967(4)	46(1)*
C(3)	2143(8)	4659(5)	1256(5)	56(2)*
C(4)	3005(8)	5186(5)	2248(6)	61(2)*
C(5)	4180(7)	3891(6)	2968(6)	60(2)*
C(6)	2982(7)	2518(5)	3846(4)	48(1)*
C(7)	3780(6)	-195(5)	3179(4)	45(1)*
C(8)	2611(7)	-1285(6)	4427(6)	60(2)*

* Equivalent isotropic U defined as one third of the trace of the orthoqonalised U_{ij} tensor.

衍射分析, X-射线源为单色的 $\text{MoK}\alpha$ 射线($\lambda=0.71073\text{\AA}$), 在 $1^\circ \ll 2\theta \ll 52^\circ$ 范围内收集到 2578 个独立衍射强度数据, 经 LP 因子和经验吸收校正, 其中 $I \gg 1.5\sigma(I_0)$ 的 2286 个衍射参加结构校正。晶体属三斜晶系, 空间群为 $P\bar{1}$, $a=7.171(2)$, $b=8.655(3)$, $c=10.182(5)\text{\AA}$, $\alpha=78.27(3)$, $\beta=70.63(3)$, $\gamma=81.76(3)^\circ$, $V=581.7(4)\text{\AA}^3$, $Z=1$, $D_c=1.94\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $M_r=676.4557$, $F(000)=329.93$, $\mu=66.66\text{cm}^{-1}$, 强度数据采用 $\theta-2\theta$ 扫描方式, $R=0.0218$, $R_w=0.0204$, $(\Delta\rho)_{\max}=1.277\text{e}\text{\AA}^{-3}$, $(\Delta\rho)_{\min}=-1.334\text{e}\text{\AA}^{-3}$ 。原子坐标及各向同性热参数列于表 1, 选择的键长和键角列于表 2 和表 3。

由于配合物分子具有对称中心, U 原子正好落在原点(0, 0, 0)对称中心上, 因此该分子具有独立坐标的原子只有一半(见表 1), 而另一半可由 $P\bar{1}$ 空间群的(x, y, z)等效点推导得出。

表 2 选择的键长(\AA)Table 2 Selected Bond Lengths(\AA)

U-O(1)	1.757(3)	U-O(2)	2.531(3)
U-O(3)	2.531(3)	U-O(5)	2.356(4)
N(1)-O(2)	1.266(5)	N(1)-O(3)	1.258(5)
N(1)-O(4)	1.215(4)	N(2)-C(1)	1.319(5)
N(2)-C(6)	1.476(6)	N(2)-C(7)	1.466(5)
O(5)-C(1)	1.260(5)	C(1)-C(2)	1.492(5)
C(2)-C(3)	1.540(6)	C(3)-C(4)	1.514(9)
C(4)-C(5)	1.519(8)	C(5)-C(6)	1.516(6)
C(7)-C(8)	1.498(6)		

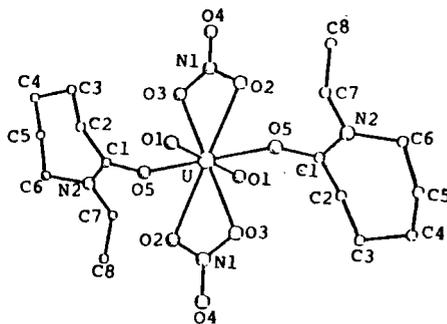
表 3 选择的键角(度)

Table 3 Selected Bond Angles(deg.)

O(1)-U-O(2)	88.9(1)	O(1)-U-O(3)	91.1(1)
O(2)-U-O(3)	49.8(1)	O(1)-U-O(5)	89.1(1)
O(2)-U-O(5)	115.5(1)	O(3)-U-O(5)	65.8(1)
O(1)-U-O(1)	180.0(1)	O(2)-U-O(2)	180.0(1)
O(3)-U-O(3)	180.0(1)	O(5)-U-O(5)	180.0(1)
O(2)-N(1)-O(3)	115.2(3)	O(2)-N(1)-O(4)	122.0(4)
O(3)-N(1)-O(4)	122.8(4)	C(1)-N(2)-C(6)	122.4(3)
C(1)-N(2)-C(7)	120.4(4)	C(6)-N(2)-C(7)	117.2(4)
U-O(2)-N(1)	97.3(2)	U-O(3)-N(1)	97.6(3)
U-O(5)-C(1)	147.9(3)	N(2)-C(1)-O(5)	118.8(3)
N(2)-C(1)-C(2)	120.0(4)	O(5)-C(1)-C(2)	121.2(4)
C(1)-C(2)-C(3)	113.2(3)	C(2)-C(3)-C(4)	114.4(4)
C(3)-C(4)-C(5)	115.1(4)	C(4)-C(5)-C(6)	113.5(4)
N(2)-C(6)-C(5)	114.0(4)	N(2)-C(7)-C(8)	112.3(3)

图2 配合物的分子结构

Fig.2 Molecular structure of complex



配合物的分子结构如图2所示。硝酸铀酰配合物的结构通常为六方双锥，铀原子用 $f d^3 s p^2$ 不等性杂化轨道^[6]，其中第一组杂化轨道共二个，成分是 $f d^3 s^{1-n}$ ，构型是直线型，即铀酰离子的结构 $[O-U-O]^{2+}$ ，第二组杂化轨道共六个，成分是 $f d^{3-n} s^n p^2$ ，构型是与第一组杂化轨道垂直的平面六边形，文献^[7,8]中 $UO_2(NO_3)_2(C_4H_8O)_2$ 、 $UO_2(NO_3)_2[OP(OC_2H_5)_3]_2$ 也是这样的结构，两个硝酸根的四个氧原子处于平面六角形的四个角点，另外两个配体的氧原子处于平面六角形相对的两个角点。

键距 $U-O(5)$ (乙基己内酰胺中的配位氧原子) 为 $2.356(4) \text{ \AA}$ ，它比相应的 $U-O$ (四氢吡喃中的氧)^[7] $2.42(7) \text{ \AA}$ ， $U-O$ (磷酸三乙酯中的氧)^[8] 2.44 \AA 短，这可能表明，乙基己内酰胺比其他两种配体的配位能力强。

通常 $C-N$ 单键的键长为 1.47 \AA ^[9]，在反式 $-Pd[C_8H_{17}SCH_2CON(C_2H_5)_2]_2Cl_2$ 配合物^[10]中，羰基未与钯(II)配位， $N-C(C=O)$ 键长为 $1.346(9) \text{ \AA}$ ，这是由于 $p-\pi$ 共轭，使原来的 $N-C$ 单键与羰基 $C=O$ 双键平均化，键长从 1.47 \AA 缩短为 $1.346(9) \text{ \AA}$ ，在标题配合物分子中，由于羰基与铀酰离子配位，使 $p-\pi$ 共轭效应更强， $N-C(C=O)$ 的键长更缩短为 $1.319(5) \text{ \AA}$ 。

参 考 文 献

- [1] Musikas, C., *Separation Science and Technology*, **22**, 1211(1988).
- [2] Marvel, C. S. et al., *J. Org.*, **22**, 1065(1957).
- [3] Grcary, W. J., *Coord. Chem. Rev.*, **7**, 81(1971).
- [4] Cotton, F. A., Wilkinson, G., *Advanced Inorganic Chemistry*, John Wiley and Sons Inc., p.1029(1980).
- [5] Allpress, J. G., Hambly, A. N., *Aust. J. Chem.*, **12**, 569(1959).
- [6] 徐光宪、王文清等，萃取化学原理，上海科技出版社，第160页(1984).
- [7] John, G. R., Allan, Z., David, H. J., *Inorg. Chem.*, **16**, 3357(1977).
- [8] Fleming, J. E., Lynton, H., *Chem. and Ind.*, 1415(1960).
- [9] Huhecy, J. E., *Inorganic Chemistry*, Harper International Edition, P. A-37(1983).
- [10] 王汉章、朱宝国、陆忠娥、章士伟，无机化学学报，**7**, 185(1991).

**SYNTHESIS AND STRUCTURE OF
DINITRATOBIS(ETHYLCAPROLACTAM)URANYL(II)**

Gu Jiansheng Wang Hanzhang Cao Zhengbai Zhu Limin Yang Li
(*Department of Chemistry, University of Suzhou, Suzhou 215006*)

Yu Kaibei

(*Chengdu Center of Analysis and Determination Academia Sinica, Chengdu 610041*)

The complex $\text{UO}_2[\text{CH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CONC}_2\text{H}_5](\text{NO}_3)_2$ has been prepared in organic solvent and characterized by microanalysis, molar conductance, TG-DTG as well as UV and IR spectra. The molecular and crystal structure of the complex has been determined by four-circle X-ray diffractometer. The crystal belongs to space group *P1* of triclinic system. Its crystal cell parameters are $a=7.171(2)$, $b=8.655(3)$, $c=10.182(5)\text{Å}$, $\alpha=78.27(3)$, $\beta=70.63(3)$, $\gamma=81.76(3)^\circ$, $V=581.7(4)\text{Å}^3$, $Z=1$, $D_c=1.94\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$. $R=0.0218$ for 2286 unique reflections [$I>1.5\sigma(I_0)$]. The molecular structure consists of a uranium atom coordinated to eight oxygen atoms and with them form approximately a hexagonal bipyramid coordinating polyhedron.

Keywords: ethylcaprolactam uranyl crystal structure