

研究简报

铀()的二溴水杨醛缩二胺类双希夫碱及溶剂 三元配合物的合成和表征

郑庚修* 毕彩丰 张家祥 王秋芬 张广友

(山东建材学院应用化学系, 济南 250022)

关键词: 硝酸铀 双希夫碱 三元配合物

关于铀与希夫碱的配合物的结构、萃取等研究已有报道。结构研究发现: 铀()盐可以和四齿双希夫碱配体及溶剂形成七配位的配合物^[1-3], 为了进一步探索铀与四齿双希夫碱的配合情况, 我们合成了九种新的 $U()$ 与双希夫碱及溶剂的三元配合物: $[UO_2(Dbsal-o-Phdn)L]$ 、 $[UO_2(Dbsalen)L]$ 、 $[UO_2(Dbsalpn)L]$, 其中 $Dbsal-o-PhdnH_2 = N, N'$ -二(3, 5-二溴水杨醛)缩邻苯二胺, $DbsalenH_2 = N, N'$ -二(3, 5-二溴水杨醛)缩乙二胺, $DbsalpnH_2 = N, N'$ -二(3, 5-二溴水杨醛)缩1, 2-丙二胺; $L = MeOH, EtOH, py$ 。并通过元素分析、红外光谱、紫外光谱、差热—热重及摩尔电导等手段, 对它们的组成和有关性质进行了研究。

实 验 部 分

1 仪器与试剂 PE-240 元素分析仪, Nicolet-5DX 型红外光谱仪, KBr 压片; UV-3000 双光束分光光度计; LCT-1 型微量差热天平; DDS-11A 型电导率仪。

所用试剂均为分析纯。

2 配体的合成 3, 5-二溴水杨醛按文献^[4]方法合成。

配体 $Dbsal-o-PhdnH_2$ (1) 的合成, 将邻苯二胺和等摩尔的 3, 5-二溴水杨醛在无水乙醇中缩合得配体 (1)。配体 $DbsalenH_2$ (2) 和 $DbsalpnH_2$ (3) 以乙二胺和 1, 2-丙二胺代替邻苯二胺以同样的方法制得。

3 配合物的合成 $[UO_2(Dbsal-o-Phdn)py]$ (4) 的合成, 将 0.502 g (1 mmol) $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 和 $Dbsal-o-PhdnH_2$ (1) 及吡啶按 1 : 1 : 10 的摩尔比加到 50 ml 丙酮中, 搅拌回流 2 小时, 产生黄棕色沉淀, 趁热过滤, 用丙酮洗涤, 真空干燥, 得黄棕色微晶, 收率 65%。

$[UO_2(Dbsalen)py]$ (5) 和 $[UO_2(Dbsalpn)py]$ (6) 以类似的方法合成。

$[UO_2(Dbsal-o-Phdn)MeOH]$ (7)、 $[UO_2(Dbsalen)MeOH]$ (8)、 $[UO_2(Dbsalpn)MeOH]$ (9)、 $[UO_2(Dbsal-o-Phdn)EtOH]$ (10)、 $[UO_2(Dbsalen)EtOH]$ (11) 和 $[UO_2(Dbsalpn)EtOH]$ (12)

可以类似的方法合成。

结 果 与 讨 论

1 配合物的组成 配合物中铈的含量用重量法测得,元素分析结果及其他物理常数见表 1。元素分析结果与计算值吻合表明,三元配合物的组成为 $\text{UO}_2\text{L}_3\text{L}'$ ($\text{L}' = \text{Dbsal-o-Phdn}$, Db-salen , Dbsalpn ; $\text{L} = \text{MeOH}$, EtOH , py)

表 1 配体及配合物的元素分析数据及其他物理常数

Table 1 Analytical and Physical Data of Ligand and Their Complexes

compound	colour	yield (%)	found (calc.) %				molar conductance ^a ($\text{S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$)
			C	H	N	U	
1	brownish-red	85	38.20(38.02)	1.97(1.90)	4.51(4.43)		
2	yellow	90	32.97(32.91)	2.04(2.07)	4.75(4.85)		
3	yellow	90	34.05(34.15)	2.30(2.34)	4.60(4.68)		
4	brownish-red	65	30.57(30.67)	1.55(1.54)	4.30(4.29)	24.35(24.32)	2
5	orange	70	26.53(27.09)	1.57(1.62)	4.50(4.51)	25.60(25.57)	6
6	orange	65	27.80(27.94)	1.96(1.80)	4.53(4.44)	25.22(25.19)	11
7	red	80	27.05(27.07)	1.52(1.51)	2.95(3.01)	25.55(25.50)	7
8	orange	83	23.15(23.10)	1.66(1.57)	3.20(3.57)	26.70(26.93)	10
9	orange	82	24.10(24.08)	1.79(1.78)	3.07(3.12)	26.60(26.52)	8
10	brownish-red	75	28.00(27.94)	1.70(1.71)	2.93(2.96)	25.20(25.17)	7
11	brownish-red	75	24.10(24.09)	1.81(1.80)	3.05(3.12)	26.48(26.51)	8
12	brownish-red	74	24.91(25.00)	1.98(1.97)	3.10(3.07)	26.08(26.11)	5

a. $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ DMF

2 红外光谱分析 配合物的红外光谱与相应的配体不同,表明形成了新的配合物,它们的主要红外光谱数据列于表 2,从表中数据可以看出,在甲醇、乙醇的配合物中,在 3540 cm^{-1} 左右有一宽的吸收带,而在吡啶的三元配合物中无此吸收,说明希夫碱配体是以酚氧负离子与铈配位^[2]。在所有配合物中 $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ 吸收均比配体中的 $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ 向低波数移动,说明希夫碱通过亚氨基氮原子与铈配位^[2]。在所有配合物中。在 $912 \sim 899 \text{ cm}^{-1}$ 均出现强吸收峰,可归属为 $\nu_{\text{O}=\text{U}=\text{O}}$ ^[3]。以上这些数据与已有单晶结构的铈的类似三元配合物的红外光谱表征一致^[3]。配合物中在 $530 \sim 450 \text{ cm}^{-1}$ 的吸收为希夫碱中的氧与铈的 $\nu_{\text{U}-\text{O}}$ 吸收^[2]。

表 2 配体和配合物的主要红外光谱数据(cm^{-1})

Table 2 Infrared Spectral Data of Ligand and Their Complexes (cm^{-1})

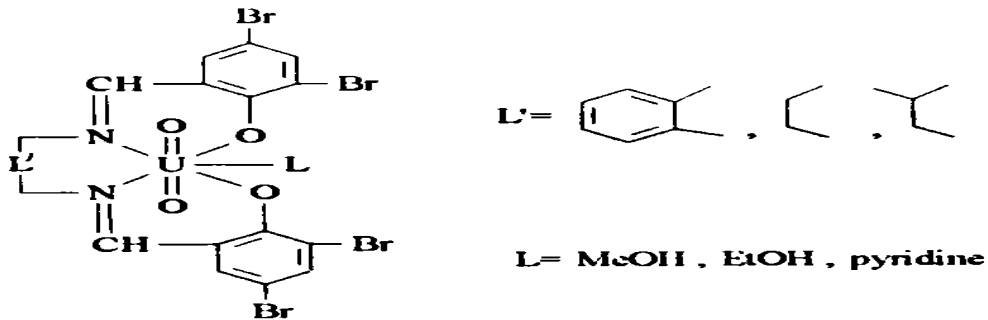
compound	$\nu_{\text{O}-\text{H}}$	$\nu_{\text{C}=\text{N}}$	$\nu_{\text{O}-\text{C}}$	$\nu_{\text{U}=\text{O}}$	$\nu_{\text{U}-\text{O}}$
1	3480	1612	1273. 1202	—	—
2	3450	1634	1232. 1110	—	—
3	3452	1637	1237. 1112	—	—
4	—	1599	1197. 1120	899	534. 467
5	—	1614	1175. 1120	912	532. 466
6	—	1615	1178. 1119	913	532. 465
7	3540	1610	1160. 1102	904	527. 462
8	3540	1614	1176. 1115	913	525. 463
9	3540	1615	1177. 1115	914	525. 462
10	3540	1601	1158. 1120	899	530. 465
11	3540	1615	1180. 1115	913	530. 464
12	3540	1614	1184. 1110	912	534. 466

3 紫外光谱分析 配合物 $[UO_2(Dbsal-o-Phdn)L]$ ($L = MeOH, EtOH, py$) 在丙酮中测得的紫外光谱类似, 在 340、375、414 nm 有三个吸收峰, 前两个吸收峰在配体中也存在, 配合物在 414 nm 的吸收峰为希夫碱与铀形成配合物的吸收^[2]。配合物 $[UO_2(Dbsalen)L]$ 和 $[UO_2(Db-salpn)L]$ 的紫外吸收与 $[UO_2(Dbsal-o-Phdn)L]$ 的类似, 分别在 345、380、450 nm 出现三个吸收峰。

4 配合物的热分析 对配合物 $[UO_2(Dbsal-o-Phdn)L]$ ($L = MeOH, EtOH, py$) 进行了差热—热重分析, 发现三配合物在 DTA 曲线上分别在 160 ($L = MeOH$), 175 ($L = EtOH$), 200 ($L = py$) 有三个小的吸收峰, 伴有失重, 失重率分别与失去一分子相应溶剂的计算值相符, 这说明溶剂分子参与了与铀的配位。

5 配合物的溶解性及摩尔电导 所有配合物的溶解性相似, 易溶于 DMSO, DMF, 微溶于丙酮, 不溶于苯、氯仿、乙醇等, $25^\circ C, 10^{-3} mol \cdot L^{-1}$ 的 DMF 配合物溶液的摩尔电导列于表 1, 从摩尔电导值看出配合物是非电解质, 这与红外分析的结果一致。

综上所述, 硝酸铀和双希夫碱及溶剂形成稳定的三元配合物, 该类配合物中铀的配位数为七, 其可能的结构式为:



参 考 文 献

[1] M aurga, R. C. , Mishra, D. D. , Shukla, P. , Rather, R. , *Synth. React. Inorg. Met. -org. Chem.* , **23** (1) , 161(1993) .
[2] Nour, E. M. , Al-Kority, A. M. , Sadeek, S. A. , Telbe, S. M. , *Synth. React. Inorg. Met. -org. Chem.* , **23**(1) , 39(1993) .
[3] Bandol, G. , Clemente, D. A. , Croatto, U. , Vidali, M. , Vigato, P. A. , *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* , 2331(1993) .
[4] 杨长辉、杨志彬, 分析化学, **21**, 1272(1993) .

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF BIS-SCHIFF BASES DIOXURANIUM () SOLVATES (L) COMPLEXES

Zheng Gengxiu Bi Caifeng Zhang Jiaxiang Wang Qiufen Zhang Guangyou

(Department of Applied Chemistry, Shangdong Building Material Institute, Jinan 250022)

Nine new complexes $[UO_2(Dbsal-o-Phdn)L][UO_2(Dbsalen)L]$ and $[UO_2(Dbsalpn)L][Dbsal-o-PhdnH_2=N, N'-o\text{-phenylenebis-(3, 5-dibromosalicylideneimine)}, DbsalenH_2=N, N'\text{-}1, 2\text{-propanylenebis-(3, 5-dibromosalicylideneimine)}, L=MeOH, EtOH, py]$ have been synthesized and characterized by elemental analysis, IR, UV, TG-DTA and molar conductance analysis. These complexes are proposed to have seven coordinate environment.

Keywords: uranium nitrate bis-Schiff base ternary complex