

研究简报

N、N'-二乙基-N、N'-二苯基脲的萃取性能和二硝酸二
(N、N'-二乙基-N、N'-二苯基脲)合铀酰(II)配合物的合成、结构研究朱利明¹ 曹正白¹ 李宝龙^{*,1} 罗爱民¹ 郝开北²⁽¹⁾ 苏州大学化学化工系, 苏州 215006)⁽²⁾ 中国科学院成都分院分析测试中心, 成都 610041)关键词: 取代脲 铀酰配合物 萃取 晶体结构
分类号: 614.62

0 引言

铀和钍燃料后处理广泛采用三丁基磷酸酯(TBP)作为萃取剂来分离铀和钍。然而在辐照下, TBP的降解产物二丁基磷酸酯(DBP)和一丁基磷酸酯(MBP)对裂变元素如锆和铌有较强的配位能力。酰胺和己内酰胺的物理和化学特性与TBP类似, 它们能很好分离铀和钍。它们的主要优点是容易合成并且化学和辐照都很稳定。那些主要的降解产物(酸和胺)对裂变元素锆和铌的配位能力较弱, 降解产物(酸和胺)可用水洗而容易除去, 因此简化了溶剂的再生过程, 所以酰胺可代替TBP^[1-6]。我们的兴趣是进行新萃取剂对铀和钍等的萃取性能和萃取物(配合物)结构的研究^[7-14]。本文报告N、N'-二乙基-N、N'-二苯基脲(DEDU)的萃取性能研究和二硝酸二(N、N'-二乙基-N、N'-二苯基脲)合铀酰(II)配合物的晶体结构。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

N、N'-二乙基-N、N'-二苯基脲(商品名为中定剂1号)(以下简称DEDU), 太原化工集团生产; 磷酸三丁酯(TBP)、硝酸铀酰、硝酸钍, 化学纯; 其他试剂均为分析纯。ZD-2型振荡器, 金坛环保仪器厂出

品; 721型分光光度计, 上海第三分析仪器厂出品。

1.2 萃取实验方法

(1) 分配比实验: 将含铀酰离子、钍离子的硝酸溶液及0.2~0.5 mol·L⁻¹萃取剂的二甲苯溶液(未与硝酸预平衡)分别置于50mL碘价瓶中混合振荡15min, 静置分层, 取水相分析其含UO₂²⁺或Th⁴⁺的浓度, 并由差减法计算求得分配比D值。

(2) 铀、钍的分析方法: 水相稀释后的微量铀、钍以铀试剂(Ⅲ)(偶氮胂Ⅲ)为显色剂, 用721型分光光度计分别在波长655nm和660nm处测定吸光度计算含量。

1.3 配合物(萃取物)的合成

将10mL 0.5 mol·L⁻¹ DEDU的二甲苯溶液和10mL含0.10 mol·L⁻¹的UO₂²⁺的3 mol·L⁻¹硝酸溶液混合振荡, 产生大量淡黄色沉淀, 抽滤, 得淡黄色固体用二甲苯和去离子水洗涤, 在二甲苯中重结晶, 元素分析结果确证了其组成C₂₄H₄₆N₄O₁₀U(理论值: C 43.69, H 4.74, N 8.99; 实验值: C 43.41, H 4.56, N 8.64%)。在三氯甲烷和二甲苯的混合溶剂中培养单晶, 得淡黄色柱状单晶进行结构测试。

1.4 晶体结构测定

选取约0.54mm×0.50mm×0.40mm的单晶, 通过Siemens P4衍射仪, 采用经石墨单色器单色化的Mo Kα(λ=0.71073Å)射线, 在288(2) K录取

收稿日期: 2002-04-02。收修改稿日期: 2002-05-31。

江苏省有机合成重点实验室基金资助项目(No. KJS01018)。

* 通讯联系人。E-mail: blli1965@pub.sz.jsinfo.net

第一作者: 朱利明, 男, 36岁, 讲师; 研究方向: 配位化学。

3954 个衍射数据, 其中 3567 个为唯一点 ($R_{\text{int}} = 0.0124$), 收集范围 $1.93^\circ < \theta < 26.00^\circ$ 。直接法和差 Fourier 法解析非氢原子坐标参数, 理论加氢且随后未参加修正; 使用 3566 个 $I > 2\sigma(I)$ 值对 235 个参数进行全矩阵最小二乘法修正最终偏差因子 $R = 0.0250$, $wR = 0.0591$, $w = 1/[2(F_o^2) + (0.0409P)^2]$, $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$, $S = 1.049$, $(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0.001$ 。最后差 Fourier 图上的最高峰和最低谷值分别为 $0.974\text{e} \cdot \text{\AA}^3$ 和 $-1.367\text{e} \cdot \text{\AA}^3$ 。采用 SHELXTL-97 程序包进行全部计算。晶体数据 (CIF 文件) 已经保存在剑桥数据中心。

CCDC: 183366。

2 结果与讨论

2.1 萃取性能

2.1.1 水相硝酸浓度对萃取分配比的影响

水相硝酸初始浓度对萃取铀、钍的萃取分配比 $D_{\text{U(Ⅱ)}}$ 、 $D_{\text{Th(Ⅳ)}}$ 的影响见表 1。结果表明, DEDBU 萃取铀的分配比随水相硝酸浓度的增加而增大, 与 TBP 相似, 但各酸度下的分配比比 TBP 的相应值略低并且在酸度 $6\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 处出现峰值 (而 TBP 在酸度 $5\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 处出现峰值); 在各酸度条件下均未发现 DEDBU 对钍有明显的萃取现象, 而 TBP 对钍的萃取分配比随水相硝酸浓度的变化与对铀的十分相似, 因此 DEDBU 是潜在的铀钍分离的良好萃取剂。

表 1 水相硝酸浓度对萃取分配比的影响

Table 1 Effect of Aqueous HNO_3 Concentration on Extraction Distribution Ratio of Uranyl Nitrate (Thorium Nitrate) ($0.01\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) by DEDBU and TBP

Extractant concentration: $0.5\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ medium: HNO_3 ($0 \sim 7\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) $t = 20 + 2^\circ\text{C}$ phase ratio (o/a) = 1:1

$\text{HNO}_3 / (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	0	1	2	3	4	5	6	7
DEDBU	$D_{\text{U(Ⅱ)}}$	0.01	0.11	0.74	2.17	5.64	7.69	8.12
	$D_{\text{Th(Ⅳ)}}$	0	0	0	0	0	0	0
TBP	$D_{\text{U(Ⅱ)}}$	0.09	4.31	19.47	35.50	57.4	35.50	12.27
	$D_{\text{Th(Ⅳ)}}$	0.03	0.11	0.29	0.52	0.56	0.60	0.48

表 2 萃取剂浓度对萃取分配比的影响

Table 2 Effect of the Extractant Concentrations on Extraction Distribution Ratio of Uranyl Nitrate (Thorium Nitrate) ($0.01\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) by DEDBU and TBP

Extractant concentration: $0.1 \sim 0.5\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ medium: HNO_3 ($6\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) $t = 20 + 2^\circ\text{C}$ phase ratio (o/a) = 1:1

extractant / ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5
DEDBU	$D_{\text{U(Ⅱ)}}$	0.40	1.52	3.06	5.95
	$D_{\text{Th(Ⅳ)}}$	0	0	0	0
TBP	$D_{\text{U(Ⅱ)}}$	1.00	4.21	11.20	17.25
	$D_{\text{Th(Ⅳ)}}$	0.03	0.08	0.20	0.36

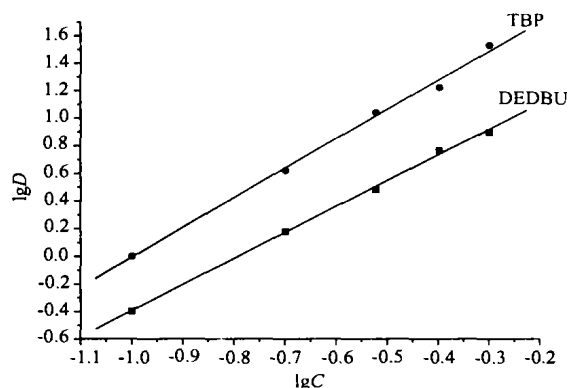


图 1 起始萃取剂浓度对萃取硝酸铀酰平衡的影响

Fig. 1 Effect of extractant initial concentration on the extraction distribution ratio of uranyl nitrate

2.1.2 萃取剂浓度对铀、钍萃取分配比的影响

由表 2 及图 1 可以看出: 硝酸的浓度为 $6\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 铀的萃取分配比随萃取剂 DEDBU 浓度增大而相应增大, 其变化规律与 TBP 相似。经计算得 TBP 和 DEDBU 萃取铀的回归方程分别为: $\lg D = 2.1609 + 2.1720\lg C$ 和 $\lg D = 1.4952 + 1.8907\lg C$, 其斜率均接近 2, 说明 DEDBU 和 TBP 一样在萃取 UO_2^{2+} 时的溶剂化数为 2, 生成的萃合物均为 $\text{UO}_2\text{L}_2(\text{NO}_3)_2$ ^[4, 5]; 在各浓度条件下 DEDBU 均未对钍产生明显的萃取, 而 TBP 对钍的萃取分配比随其浓度的变化与对铀的十分相似。

2.1.3 结论

(1) DEDBU 对 UO_2^{2+} 的萃取规律类似于 TBP,

萃取能力略低于 TBP; DEDBU 萃取铀现象不明显, 是潜在的铀钍分离的良好萃取剂。

(2) DEDBU 对 UO_2^{2+} 的萃取分配比受水相硝酸浓度和萃取剂浓度等因素的影响而变化, 萃合物为 $\text{UO}_2(\text{DEDBU})_2(\text{NO}_3)_2$ 。

2.2 晶体结构

该晶体 $\text{C}_{24}\text{H}_{46}\text{N}_4\text{O}_{10}\text{U}$ 属三斜晶系, 空间群 $P\bar{1}$, $a = 8.662(2) \text{ \AA}$, $b = 10.07(2) \text{ \AA}$, $c = 10.895(3) \text{ \AA}$, $\alpha = 103.77(2)^\circ$, $\beta = 92.01(2)^\circ$, $\gamma = 96.23(2)^\circ$, $V = 915.7(4) \text{ \AA}^3$, $M_r = 934.78$, $Z = 1$, $D_c = 1.695 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $F(000) = 462$, $\mu = 4.495 \text{ mm}^{-1}$, $R = 0.0250$, $wR = 0.0591$, $I > 2\sigma(I)$ 的可观察衍射点 3566 个。

表 3 列出了非氢原子坐标和等效各向同性热参数。表 4 为部分键长和键角值。配合物的分子结构见图 2。配合物分子存在对称中心, 而铀原子位于中心位置上。铀原子是与两个酰基氧原子、两个双齿硝酸根的四个氧原子以及两个 N、N'-二乙基-N、N'-二苯基脲配体的两个酰基氧原子配位, 形成了六角

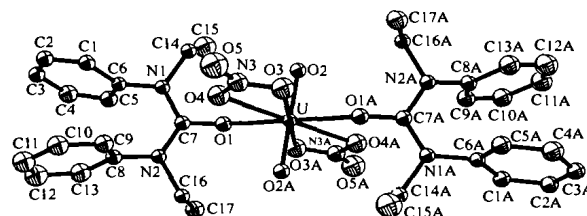


图 2 配合物的分子结构图

Fig. 2 Molecular structure of the title complex 1

Displacement ellipsoids are shown at the 30% probability

双锥结构。位于平面位置的是两个对称相关的 N、N'-二乙基-N、N'-二苯基脲配体的两个酰基氧原子 (U-O(1), $2.372(2) \text{ \AA}$) 和两个对称相关的双齿硝酸根的四个氧原子 (U-O(3), $2.511(3) \text{ \AA}$; U-O(4), $2.507(3) \text{ \AA}$), 其平面方程是 $7.312X + 1.734Y - 5.945Z = 1.5507$, 其与平面的平均偏离为 $0.0282 \text{ \AA}$, 氧原子 O(1), O(3), O(4), O(1)A, O(3)A 和 O(4)A 与平面的偏离分别为 -0.0309 , -0.0345 , 0.0341 , 0.0309 , 0.0345 和 $-0.0341 \text{ \AA}$ 。而

表 3 非氢原子坐标和热参数

Table 3 Non-Hydrogen Atoms Coordinates ($\times 10^4$) and Thermal Parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)

atom	X	Y	Z	Ueq	atom	X	Y	Z	Ueq
U	5000	5000	5000	30(1)	O(1)	3943(3)	6769(3)	4268(2)	39(1)
O(2)	3282(3)	4744(3)	5780(2)	43(1)	O(3)	4390(4)	2608(3)	3610(3)	51(1)
O(4)	3519(4)	4194(3)	2886(3)	50(1)	O(5)	3054(5)	2072(4)	1803(3)	77(1)
N(1)	1757(3)	6949(3)	3160(3)	35(1)	N(2)	4235(3)	7574(3)	2509(3)	40(1)
N(3)	3624(4)	2923(3)	2731(3)	48(1)	C(1)	27(4)	6828(4)	1339(4)	45(1)
C(2)	-811(5)	7439(5)	581(4)	53(1)	C(3)	-781(5)	8826(5)	865(4)	54(1)
C(4)	88(5)	9636(5)	1909(5)	54(1)	C(5)	948(5)	9031(4)	2683(4)	44(1)
C(6)	922(4)	7625(4)	2382(3)	34(1)	C(7)	3330(4)	7077(3)	3327(3)	33(1)
C(8)	3773(4)	7397(4)	1196(4)	39(1)	C(9)	3506(5)	6096(4)	421(4)	48(1)
C(10)	3132(6)	5920(5)	-853(4)	60(1)	C(11)	3039(6)	7044(6)	-1344(5)	68(1)
C(12)	3341(6)	8342(6)	-575(5)	65(1)	C(13)	3709(5)	8531(4)	704(4)	52(1)
C(14)	808(4)	6306(4)	4019(4)	43(1)	C(15)	463(7)	7334(6)	5198(5)	69(1)
C(16)	5932(5)	7916(5)	2834(4)	51(1)	C(17)	6364(6)	9249(6)	3763(6)	84(2)

Ueq is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

表 4 主要键长和键角

Table 4 Selected Bond Lengths ($\text{\AA}$) and Angles ($^\circ$)

U-O(2)	1.765(3)	U-O(2)*	1.765(3)	U-O(1)	2.372(2)	U-O(1)*	2.372(2)
U-O(4)	2.507(3)	U-O(4)*	2.507(3)	U-O(3)	2.511(3)	U-O(3)*	2.511(3)
O(3)-N(3)	1.266(4)	O(4)-N(3)	1.265(4)	O(5)-N(3)	1.209(4)		
O(2)-U-O(1)	89.14(11)	O(2)-U-O(1)*	90.86(12)	O(2)-U-O(4)*	89.15(12)	O(2)-U-O(4)	90.85(12)
O(1)-U-O(4)	65.74(9)	O(1)-U-O(4)*	114.26(9)	O(2)-U-O(3)*	90.63(12)	O(2)-U-O(3)	89.37(12)
O(1)-U-O(3)*	63.95(9)	O(1)-U-O(3)	116.05(9)	O(4)-U-O(3)	50.37(9)	O(4)*-U-O(3)	129.63(9)
O(3)-N(3)-O(4)	115.1(3)	O(3)-N(3)-O(5)	122.4(4)	O(4)-N(3)-O(5)	122.4(4)		

Symmetry code *: $-x+1, -y-1, -z+1$

两个对称相关的氧配体的二个氧原子位于轴向位置(U-O(2), 1.765(3) Å)。这是典型的硝酸铀酰的配位结构, 与在配合物 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}^{[15]}$, $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2[\text{OP}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3]^{[16]}$, $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}^{[17]}$, $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2[\text{CH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CONC}_8\text{H}_{17}]_2^{[11]}$, $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}_2)_2^{[12]}$ 和 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O})_2^{[14]}$ 中铀酰的配位结构相同。

自由的双齿配体硝酸根是平面三角形, 配位后与铀键合的两个硝酸根的氧原子与氧原子间的键角, 从 120° 减小为 115° 。未配位氧原子与氮原子的键长 O(5)-N(3) 是 1.209(4) Å, 而配位后与铀键合的两个氧原子与氮原子的键长也稍有增长(O(3)-N(3), 1.266(4) Å; O(4)-N(3), 1.265(4) Å)。由于苯环互相差开并不正对以及相距较远, 其中 C(1), C(2)和 C(6)原子与最近的苯环($x-1, y, z-1$)最近的碳原子距离分别是 C(1)⋯C(10), 3.603; C(2)⋯C(10), 3.823; C(6)⋯C(10), 4.678 Å, 而 C(3), C(4)和 C(5)原子与最近的苯环($x-1, y+1, z-1$)最近的碳原子距离 C(2)⋯C(10), 3.823; C(3)⋯C(3), 3.547; C(5)⋯C(3), 4.860 Å, 所以配合物中并不存在明显的苯环之间的 π - π 作用, 也不存在明显的氢键作用。

参 考 文 献

- [1] Siddall T. H. III. *J. Phy. Chem.*, **1960**, **64**, 1863.
- [2] Musikas C. *Sep. Sci. Technol.*, **1988**, **22**, 1211.
- [3] YI Ming(伊敏), WANG Li-Ya(王莉亚) *Yuangzineng Kexue Jishu(Atomic Energy Science and Technology)*, **1987**, **21**(5), 545.
- [4] DING Song-Dong(丁颂东), XIA Chuan-Qin(夏传琴), CHEN Shao-Jin(陈绍金), LIU Zhong-Qun(留忠群), CHEN Wen-Jun(陈文浚) *Huaxue Yanjiu Yu Yingyong (Chemical Research and Application)*, **1999**, **11**(5), 561.
- [5] SUN Guo-Xin(孙国新), HAN Jing-Tian(韩景田), ZHU Jian-Kang(竺健康), BAO Bo-Rong(包伯荣), SUN Si-Xiu(孙思修) *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **1999**, **15**(2), 191.
- [6] JIN Yong-Dong(金永东), WU Wei-Rong(伍维蓉), CHEN Wen-Jun(陈文浚) *Hehuaxue Yu Fangshe Huaxue(Journal of Nuclear and Radiochemistry)*, **2001**, **23**(1), 13.
- [7] SHEN Chao-Hong(沈朝洪), BAO Ya-Zi(包亚之), BAO Bo-Rong(包伯荣), WANG Gao-Dong(王高栋), QIAN Jun(钱军), CAO Zheng-Bai(曹正白) *Hehuaxue Yu Fangshe Huaxue(Journal of Nuclear and Radiochemistry)*, **1992**, **14**(2), 94.
- [8] CAO Zheng-Bai(曹正白), SHEN Chao-Hong(沈朝洪), BAO Bo-Rong(包伯荣), WANG Gao-Dong(王高栋), QIAN Jun(钱军) *Hehuaxue Yu Fangshe Huaxue(Journal of Nuclear and Radiochemistry)*, **1993**, **15**(2), 76.
- [9] BAO Ya-Zi(包亚之), SHEN Chao-Hong(沈朝洪), BAO Bo-Rong(包伯荣), WANG Gao-Dong(王高栋), QIAN Jun(钱军), CAO Zheng-Bai(曹正白) *Hehuaxue Yu Fangshe Huaxue(Journal of Nuclear and Radiochemistry)*, **1992**, **14**(3), 143.
- [10] CAO Zheng-Bai(曹正白), BAO Ya-Zi(包亚之), SHEN Chao-Hong(沈朝洪), BAO Bo-Rong(包伯荣), WANG Gao-Dong(王高栋), QIAN Jun(钱军) *Hejishu(Nuclear Techniques)*, **1993**, **16**(6), 380.
- [11] CAO Zheng-Bai(曹正白), WANG Han-Zhang(王汉章), ZHU Li-Ming(朱利明), GU Jian-Sheng(顾建生), LU Zheng-Rong(陆振荣), YU Kai-Bei(郁开北) *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao(Chemical Journal of Chinese Universities)*, **1993**, **14**(8), 1051.
- [12] Cao Z., Wang H., Gu J., Zhu L., Yu K. *Acta Cryst.*, **1993**, **C49**, 1942.
- [13] WANG Han-Zhang(王汉章), CUI Li(崔丽), CAO Zheng-Bai(曹正白) *Huaxue Xuebao(Acta Chimica Sinica)*, **1993**, **51**(9), 880.
- [14] Cao Z., Qi T., Zhu L., Zhang D., Zhou R., Yu K. *Acta Cryst.*, **1999**, **C55**, 1270.
- [15] Hall D., Rac A. D., Waters T. N. *Acta Cryst.*, **1965**, **24**, 389.
- [16] Fleming J. E., Lynton H. *Chem. Ind. (London)*, **1960**, 1415.
- [17] Reynolds J. G., Zalkin A., Templeton D. H. *Inorg. Chem.*, **1977**, **16**, 3357.

Extraction Properties of N, N'-Diethyl-N, N'-Dibenzenyl-Urea and Synthesis, Crystal Structure of Bis(nitrate)Bis(N, N'-Diethyl-N, N'-Dibenzenyl-Urea) Uranyl (II)

ZHU Li-Ming¹ CAO Zheng-Bai¹ LI Bao-Long^{*·1} LUO Ai-Min¹ YU Kai-Bei²

(¹ Department of Chemistry and Chemical Engineer, Suzhou University, Suzhou 215006)

(² Chengdu Centre of Analysis and Measurement, Academia Sinica, Chengdu 610041)

The extraction behavior of N, N'-diethyl-N, N'-dibenzenyl-urea (DEDBU) to Uranium (VI) and Thorium (IV) from nitric acid solution was studied by using xylene as diluent. The effects of aqueous HNO₃ concentration and extractant concentration on the extraction distribution ratio of U (VI) and Th (IV) were studied, and the results show that the extraction behavior of the extractant to U (VI) is similar to tributyl phosphate (TBP), the solvation numbers for DEDBU and TBP are two, respectively. Under the experiment condition, the extractant does not show the extraction behavior to Th (IV), this result exhibits that the extractant has good application to separate U (VI) and Th (IV). The crystal structure of the complex $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2[\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CONC}_6\text{H}_5]_2$ was determined by single crystal X-ray diffraction. Crystal data: $\text{C}_{24}\text{H}_{46}\text{N}_4\text{O}_{10}\text{U}$, triclinic, space group $P\bar{1}$, $a = 8.662(2) \text{ \AA}$, $b = 10.07(2) \text{ \AA}$, $c = 10.895(3) \text{ \AA}$, $\alpha = 103.77(2)^\circ$, $\beta = 92.01(2)^\circ$, $\gamma = 96.23(2)^\circ$, $V = 915.7(4) \text{ \AA}^3$, $M_r = 934.78$, $Z = 1$, $D_c = 1.695 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $F(000) = 462$, $\mu = 4.495 \text{ mm}^{-1}$, $R = 0.0250$, $wR = 0.0591$, observed reflections 3566 ($I > 2\sigma(I)$). The central uranyl ions is coordinated by six oxygen atoms, two of them are from the carbonyl groups of N, N'-diethyl-N, N'-dibenzenyl-urea molecules, and the other four are from two nitrate groups.

Keywords: substituted urea uranyl complex extraction crystal structure