

二硝酸二(*N*-月桂酰吡咯烷)合铀酰配合物的合成和结构

韩景田^{a*} 包伯荣^b 孙国新^a 杨勇^c

杨永会^d 陈民勤^c 孙思修^d

(^a 中国科学院上海原子核研究所 上海 201800)

(^b 上海大学理学院 上海 201800)

(^c 复旦大学分析测试中心 上海 200433)

(^d 山东大学化学学院 济南 250100)

摘要 报道了 *N*-月桂酰吡咯烷(DOPOD)与硝酸铀酰形成的配合物晶体的合成、表征和结构. 由元素分析及红外光谱确定了配合物的组成 $\text{UO}_2(\text{DOPOD})_2(\text{NO}_3)_2$, 该晶体属正交晶系, 空间群为 *Pbca*. 配合物中铀酰离子由六个氧原子配位, 其中四个来自硝酸根, 另两个来自两个 DOPOD 配体. 两硝酸根和两个 DOPOD 配体分别处于对位位置, 形成以铀原子为中心的六方双锥结构. 在构象上, 两个 DOPOD 配体的长碳链及五元杂环处于顺式构象位置.

关键词 *N*-月桂酰吡咯烷, 晶体结构, 铀酰配合物

Synthesis and Structure of Dinitrato Di(*N*-dodecanoylpyrrolidine) Uranyl(II)

HAN Jing-Tian^{a*} BAO Bo-Rong^b SUN Guo-Xin^a YANG Yong^c

YANG Yong-Hui^d CHEN Min-Qin^c SUN Si-Xiu^d

(^a Shanghai Institute of Nuclear Research, The Chinese Academy of Sciences, Shanghai, 201800)

(^b School of Chemistry and Chemical Engineering, Shanghai University, Shanghai, 201800)

(^c Center of Analysis & Measurement, Fudan University, Shanghai, 200433)

(^d Department of Chemistry, Shandong University, Ji'nan, 250100)

Abstract The complex $\text{UO}_2(\text{DOPOD})_2(\text{NO}_3)_2$ has been prepared and characterized by elemental analysis and IR spectroscopy. The crystal structure of the complex has been determined by four-circle X-ray diffractometer. The complex crystal belongs to the orthorhombic system and space group *Pbca*, with cell parameters: $a = 0.9301(5)$, $b = 1.7017(2)$, $c = 5.1171(11)$ nm, $V = 8.099(5)$ nm³, $Z = 8$, $D_c = 1.478$ g/cm³, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 4.061$ mm⁻¹, $F(000) = 3632$, final $R = 0.0655$ and $R_w = 0.1907$ for 3006 observed reflections [$I > 2\sigma(I)$]. The results indicate that uranyl ion is coordinated to six oxygen atoms, four of them are from two nitrate groups and other two are from carbonyl groups of organic ligands. The uranium atom in the structure is hexagonal bipyramid cooperated.

Keywords *N*-dodecanoylpyrrolidine, crystal structures, uranyl complex

* E-mail: wu620920@bz-public.sd.cninfo.net

收稿日期: 2000-03-09, 定稿日期: 2000-05-01

(Received March 9, 2000. Accepted May 1, 2000)

N,N-双取代酰胺合成容易,燃烧完全,不产生二次污染,是核燃料后处理工艺中有望取代 TBP 的萃取剂^[1,2]. *N*-月桂酰吡咯烷是含四氢吡咯环仲胺的新型酰胺萃取剂,对铀的萃取率高^[3],在降低分子量的前提下能明显地消除萃取过程中的三相问题,这对核燃料水法后处理非常重要.

我们根据萃取实验结果和光谱数据对该配合物的组成和结构进行了推测^[3],本文则进一步确定了该配合物的晶体结构.有趣的是标题化合物的分子结构并不是对称分布,而是分子中两有机配体采取了两个五元杂环和两个有机长链分布在同一侧的“顺式”构象,整个分子象一个“π”形.

1 实验

1.1 仪器和试剂

美国 Bio-Rad 公司 FTS-165 红外光谱仪, Perkin-Elmer 240 元素分析仪, Perkin-Elmer 公司 DSC-4 差式量热扫描仪, Enraf-Nonius CAD-4 型四圆衍射仪. 配体 *N*-月桂酰吡咯烷按文献^[4]方法合成,其他所用试剂均为分析纯.

1.2 配合物的合成

将配体溶于苯中,在 3.0mol/L 的硝酸介质中萃取铀酰离子,反复更换水相直至萃取饱和,将有机相于室温下真空干燥 48h,得黄色粘稠状物,再用文献^[5]报道的双溶剂法培养晶体,得浅黄色单晶.

1.3 晶体结构测定

选取外形尺寸为 0.45mm × 0.30mm × 0.25mm 的单晶,用 Enraf-Nonius CAD-4 型四圆衍射仪收集衍射强度数据,利用 MoK α 射线($\lambda = 0.7173 \times 10^{-1}$ nm),采用 $\omega - 2\theta$ 步进扫描方式,收集 $0.8^\circ \leq \theta \leq 24.97^\circ$ 内共 7087 个独立衍射点,其中 $I > 2\sigma(I)$ 的可观测衍射点 3006 个.强度数据经 L_p 因子和经验吸收校正,在 MICRO VAX II 小型计算机上使用 SPD-Plus 程序包中的直接法 (MULTAN-82) 和 PII-400 计算机上使用 Shelx 97 程序解释结构,获得粗结构后,进行全矩阵最小二乘法修正与差值傅立叶合成发展结构.加权修正中,取极小值函数为 $\sum W(F_o^2 - F_c^2)^2$, $W = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0816P)^2 + 146.8756P]$,其中 $P = (F_o^2 - 2F_c^2)/3$.最终吻合因子 $R = 0.0655$,加权吻合因子 $R_w = 0.1907$ (其中 $R_w = \{\sum [W(F_o^2 - F_c^2)^2]/\sum W(F_o^2)^2\}^{1/2}$).最终差值电子云图中最大残余正峰为 $\Delta\rho_{\max} = 1.737 \times 10^3 \text{ e/nm}^3$,最大残余负峰为 $\Delta\rho_{\min} = -2.165 \times 10^3 \text{ e/nm}^3$.末轮修正

的最大参数位移为 $(\Delta/\sigma)_{\max} = 0.00$, $S = 1.090$ (其中 $S = \{\sum [W(F_o^2 - F_c^2)^2]/(n - P)\}^{1/2}$).

2 结果与讨论

2.1 元素分析

$C_{32}H_{62}N_4O_{10}U$ (计算值: C, 42.66; H, 6.94; N, 6.22. 实验值: C, 42.54; H, 6.90; N, 6.19.). 计算值与实验值符合较好.

2.2 红外光谱

以 KBr 压片法摄取红外光谱. 在 936.1cm^{-1} 处有一强吸收峰,这是 UO_2^{2+} 反对称伸缩振动峰^[6], 在 742.0, 825.4, 1019.9, 1265.6, 1490.8 和 1528.4cm^{-1} 处有六个属于配位的强吸收峰^[7]. 配体羰基的吸收峰在 1647.1cm^{-1} 处,形成配合物后红移至 1574.5cm^{-1} 处,这表明配体是通过羰基与其直接配位的.

2.3 差式扫描量热分析

实验在氮气 ($20\text{cm}^3/\text{min}$) 保护下进行测定. 晶体在 $51.6^\circ\text{C} \sim 72.6^\circ\text{C}$ 有一个弱的吸热峰,吸热量为 61.48kJ/mol , 66.45°C 达到最大值,对应于晶体的熔点,与显微熔点仪测定的熔点 (67°C) 相符.

2.4 配合物晶体结构分析

标题化合物属正交晶系,分子式为 900.89 , 空间群为 $Pbca$, $a = 0.9301(5)$, $b = 1.7017(2)$, $c = 5.1171(11)\text{nm}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90.00(2)^\circ$, $V = 8.099(5)\text{nm}^3$, $D_c = 1.478\text{g/cm}^3$, $Z = 8$, $\mu = 4.061\text{mm}^{-1}$, $F(000) = 3632$, $R = 0.0655$, $R_w = 0.1907$. 非氢原子坐标及等效热参数列于表 1, 主要键长、键角分别列于表 2 和表 3 中. 配合物的分子结构和晶胞中分子的堆积情况分别示于图 1 和图 2.

由分子结构图和主要键长、键角可以得出,该配合物为八配位不规则的六角双锥结构,铀原子采取了 $f^2d^3sp^2$ 不等性杂化轨道^[8], 其中第一组杂化轨道共二个,成分为 fd^ns^{1-n} , 近直线形构型,即铀酰离子的结构 $[O-U-O]^{2+}$, 第二组杂化轨道共六个,成分为 $fd^3-n s^n p^2$, 构型是与第一组杂化轨道垂直的平面六角形. 两硝酸根的四个氧原子及两个有机配体的羰基氧原子就是通过第二组杂化轨道与铀酰离子配位而分别处于(近似)平面六角形的六个角点上,由于硝酸根带负电而相互排斥,因此两个硝酸根分别处于对位位置,以达到最大远离而减少斥力.

C=O 键长通常为 0.124nm , 在本配合物,由于羰基氧原子的配位作用,使得 C=O 键长变长, O(7)-C(5), O(8)-C(25) 键长分别为 0.129nm 和 0.138nm , 相应地红外吸收峰发生红移.

表 1 $\text{UO}_2(\text{DOPOD})_2(\text{NO}_3)_2$ 的非氢原子坐标 ($\times 10^4$)
和等效各向同性热参数 ($\text{nm}^2 \times 10$)

原子	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{eq}^*
U(1)	4667(1)	1121(1)	9298(1)	73(1)
O(1)	4928(17)	-94(10)	9567(4)	117(5)
O(2)	3099(14)	611(10)	9658(3)	101(4)
O(3)	3494(18)	-437(11)	9891(3)	126(6)
O(4)	4514(17)	2287(8)	8996(3)	107(4)
O(5)	6416(15)	1658(11)	8966(3)	102(4)
O(6)	6170(2)	2737(11)	8747(4)	146(7)
O(7)	6863(13)	446(9)	9263(3)	103(4)
O(8)	2532(13)	1845(8)	9355(3)	96(4)
O(9)	3872(13)	535(7)	9068(2)	86(4)
O(10)	5472(13)	1732(8)	9523(2)	96(4)
N(1)	3810(2)	1(13)	9716(4)	103(6)
N(2)	5760(2)	2263(14)	8893(4)	110(6)
N(3)	8621(13)	-392(9)	9317(2)	73(4)
N(4)	411(16)	2305(9)	9474(4)	100(6)
C(1)	9540(3)	-1097(12)	9259(4)	107(8)
C(2)	10720(2)	-1066(15)	9458(5)	115(8)
C(3)	10040(3)	-627(16)	9698(5)	132(10)
C(4)	9010(2)	-12(13)	9570(4)	98(6)
C(5)	7474(19)	-182(11)	9175(4)	92(6)
C(6)	6968(19)	-623(13)	8944(4)	86(6)
C(7)	7610(3)	-227(13)	8710(4)	104(7)
C(8)	6980(2)	-689(14)	8473(4)	106(7)
C(9)	7620(3)	-361(16)	8213(5)	129(9)
C(10)	7040(3)	-754(17)	7972(5)	138(10)
C(11)	7580(4)	-417(18)	7717(5)	158(12)
C(12)	7110(3)	-820(16)	7478(6)	132(9)
C(13)	7450(3)	-450(18)	7218(6)	141(10)
C(14)	7090(3)	-864(17)	6973(5)	138(10)
C(15)	7470(4)	-490(2)	6722(6)	178(13)
C(16)	7020(4)	-890(2)	6485(6)	178(15)
C(21)	-1190(2)	2438(19)	9457(4)	132(11)
C(22)	-1540(3)	2909(16)	9684(5)	134(10)
C(23)	-530(3)	2600(2)	9888(4)	169(14)
C(24)	880(2)	2439(16)	9738(4)	116(9)
C(25)	1080(2)	1901(10)	9307(3)	71(4)
C(26)	460(3)	1469(19)	9028(4)	137(10)
C(27)	690(3)	2063(19)	8819(7)	164(12)
C(28)	150(4)	1620(3)	8583(6)	203(19)
C(29)	200(4)	2080(2)	8341(7)	189(16)
C(30)	-150(4)	1720(2)	8087(6)	185(16)
C(31)	80(4)	2090(2)	7844(8)	203(17)
C(32)	0(4)	1740(2)	7586(6)	204(19)
C(33)	40(6)	2110(4)	7325(7)	280(3)
C(34)	-70(8)	1640(4)	7139(11)	310(4)
C(35)	-130(8)	1960(4)	6897(16)	290(4)
C(36)	-230(8)	1530(4)	6684(15)	340(4)

* 等效各向同性热参数 U_{eq} 定义为正交化的温度因子张量 U_{ij} 的迹的三分之一

表 2 主要键长 ($\times 10^{-1} \text{nm}$)

U(1)—O(9)	1.709(12)	O(5)—N(2)	1.25(2)
U(1)—O(10)	1.726(13)	O(6)—N(2)	1.16(2)
U(1)—O(7)	2.351(12)	O(7)—C(5)	1.29(2)
U(1)—O(8)	2.355(12)	O(8)—C(25)	1.38(2)
U(1)—O(1)	2.498(17)	N(3)—C(5)	1.34(2)
U(1)—O(2)	2.505(14)	N(3)—C(4)	1.49(2)
U(1)—O(4)	2.517(14)	N(3)—C(1)	1.50(2)
U(1)—O(5)	2.524(15)	N(4)—C(25)	1.26(2)
U(1)—N(1)	2.98(2)	N(4)—C(24)	1.43(2)
O(1)—N(1)	1.30(2)	N(4)—C(21)	1.51(2)
O(2)—N(1)	1.26(2)	C(1)—C(2)	1.50(3)
O(3)—N(1)	1.20(2)	C(2)—C(3)	1.57(3)
O(4)—N(2)	1.28(2)	C(3)—C(4)	1.56(3)

表 3 主要键角 ($^\circ$)

$\angle \text{O}(9)\text{U}(1)\text{O}(7)$	92.2(5)	$\angle \text{O}(9)\text{U}(1)\text{O}(4)$	90.8(6)
$\angle \text{O}(10)\text{U}(1)\text{O}(7)$	88.1(6)	$\angle \text{O}(10)\text{U}(1)\text{O}(4)$	87.7(6)
$\angle \text{O}(9)\text{U}(1)\text{O}(8)$	91.5(5)	$\angle \text{O}(7)\text{U}(1)\text{O}(4)$	12.8(5)
$\angle \text{O}(10)\text{U}(1)\text{O}(8)$	88.1(5)	$\angle \text{O}(8)\text{U}(1)\text{O}(4)$	67.5(5)
$\angle \text{O}(7)\text{U}(1)\text{O}(8)$	176.2(5)	$\angle \text{O}(1)\text{U}(1)\text{O}(4)$	175.2(5)
$\angle \text{O}(9)\text{U}(1)\text{O}(1)$	86.5(6)	$\angle \text{O}(2)\text{U}(1)\text{O}(4)$	133.7(5)
$\angle \text{O}(10)\text{U}(1)\text{O}(1)$	95.0(6)	$\angle \text{O}(9)\text{U}(1)\text{O}(5)$	91.6(5)
$\angle \text{O}(7)\text{U}(1)\text{O}(1)$	63.4(5)	$\angle \text{O}(10)\text{U}(1)\text{O}(5)$	87.3(5)
$\angle \text{O}(8)\text{U}(1)\text{O}(1)$	116.5(5)	$\angle \text{O}(7)\text{U}(1)\text{O}(5)$	64.3(6)
$\angle \text{O}(9)\text{U}(1)\text{O}(2)$	92.9(6)	$\angle \text{O}(8)\text{U}(1)\text{O}(5)$	116.0(5)
$\angle \text{O}(10)\text{U}(1)\text{O}(2)$	88.2(5)	$\angle \text{O}(1)\text{U}(1)\text{O}(5)$	127.5(6)
$\angle \text{O}(7)\text{U}(1)\text{O}(2)$	113.1(5)	$\angle \text{O}(2)\text{U}(1)\text{O}(5)$	174.9(4)
$\angle \text{O}(8)\text{U}(1)\text{O}(2)$	66.3(5)	$\angle \text{O}(4)\text{U}(1)\text{O}(5)$	48.6(5)

由图 1 可以看出, 萃合物中配体 DOPOD 的长碳链在分子中处于顺式位置, 整个分子呈“π”形. 这可能与碳链间的范德华引力有关, 据文献[9]报道, 每对 $\text{CH}_2 \cdots \text{CH}_2$ 之间的范德华引力大约为 3kJ/mol . 因此, 每两个 DOPOD 的长碳链间的范德华引力可达 $(3 \times 11) \text{kJ/mol}$. 从图 2 可以看出, 萃合物晶体是每个分子的 DOPOD 碳氢键互相“钳合”形成层状聚合体, 再堆积而成. 依上述估测方法, 两个萃合物分子间的范德华引力应为 66kJ/mol . 若考虑到碳氢链间的“钳合”程度不是很完全的话, 该值与晶体的溶化热已非常接近, 前面已测得该晶体的溶化热为 61.48kJ/mol . 由此可以看出, 分子间的作用力主要是范德华引力. 这种聚合作用是碳链周围的溶剂分子被置换成无序状态, 使体系的熵值增加, 从而增加了体系的

稳定性.

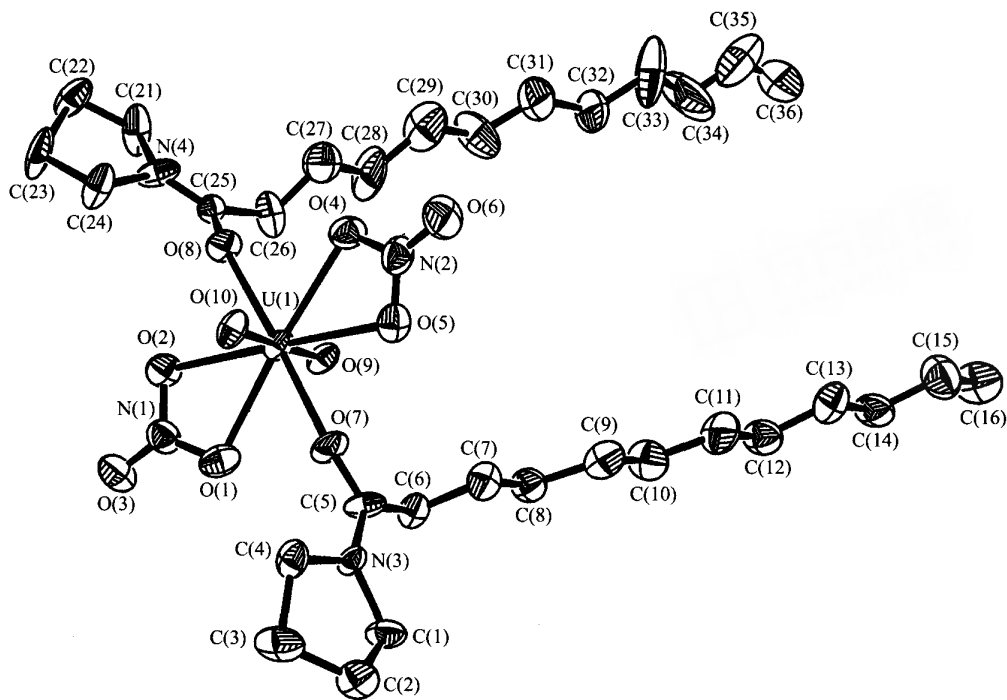


图1 配合物 $UO_2(DOPOD)_2(NO_3)_2$ 的分子结构图

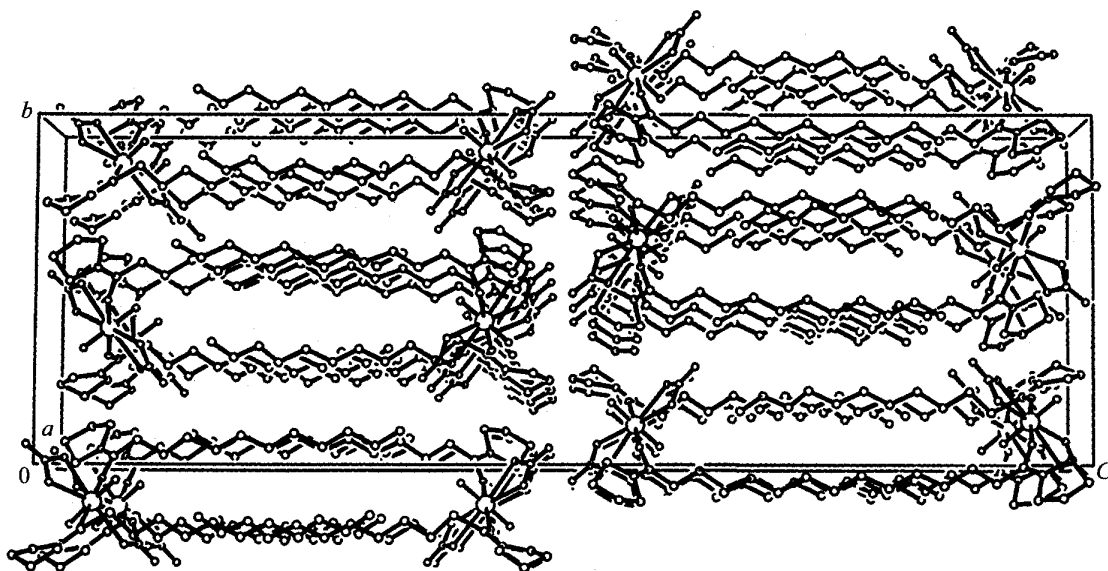


图2 晶胞堆积图

从分子结构图还可以看出,该萃合分子不存在对称中心,整个分子是一极性分子,应更倾向于在极性溶剂中稳定,事实上也是如此.实验中发现,在苯中无论如何重结晶,均不能得到结晶性粉末或晶体,只能得到黄色粘稠物,这与在不同溶剂中萃合

分子存在不同的构象有关.在非极性溶剂中,萃合分子呈“反式”构象,即 DOPOD 的长碳链最大远离,这种构象使得 DOPOD 有更大的自由度,不易有序排列形成晶体.而在极性溶剂中,萃合分子呈“顺式”构象,这种构象可能会使萃合分子更易有序聚合

形成晶体.从萃合物晶体的晶胞堆积图还可以看出,在极性溶剂中,萃合物分子的有序聚合,可能会使萃合物分子形成层状胶束.这种层状胶束的形成,由于其极性基向外,将不利于萃取容量的提高,表现出分配比降低,稀释剂对萃取性能影响实验结果证实了这一点,即萃取分配比随稀释剂极性的增加而下降.但可以预测,这种层状胶束的形成将不会降低萃取过程的传质速率,甚至由于萃取剂活性基团的有序排列,会使传质速率提高.

References

- 1 G. Thiolt, C. Musikas, *Sol. Extra. Ion Exch.*, **1989**, 7, 813.
- 2 SUN Guo - Xin, HAN Jing - Tian, BAO Bo - Rong, SUN Si - Xiu, *Radiochim. Acta.*, **1998**, 83, 27.
- 3 HAN Jing - Tian, SHAO Hua, ZHU Jian - Kang, BAO Bo - Rong, CAO Feng - Qi, WU Zi - Mei, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **1999**, 241, 679.
- 4 HAN Jing - Tian, SUN Guo - Xin, FANG Jian - Hui, BAO Bo - Rong, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **1999**, 241, 215.
- 5 JIANG De - Hua, YANG Yong - Hui, GAO Zi - Li, SUN Si - Xiu, SHEN Jing - Lan, *Acta Chimica Sinica*, **1992**, 50, 1091 (in Chinese).
- 6 C. Panatton, R. Graziani, B. Z. Bangoli, G. Bombieri, *Inorg. Chem.*, **1969**, 8, 320.
- 7 SUN Guo - xin, HAN Jing - Tian, BAO Bo - Rong, SUN Si - Xiu, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **1998**, 232, 245.
- 8 XU Guang - Xian, WANG Wen - Qing, WU Jin - Guang, GAO Hong - Cheng, SHI Nai, "Principles of Extraction Chemistry", Shanghai Science and Technology Publishing House, Shanghai, **1984**, p. 161 (in Chinese).
- 9 ZHOU Gong - Du, "Basic of Structural Chemistry," Publishing House of Beijing University, Beijing, **1989**, p. 246 (in Chinese).

(Ed. XIE Hui - Qin)

(DONG Hua - Zhen)

二硝酸二(N-月桂酰吡咯烷)合铈酰配合物的合成和结构

作者: [韩景田](#), [包伯荣](#), [孙国新](#), [杨勇](#), [杨永会](#), [陈民勤](#), [孙思修](#), [HAN Jing-tian](#), [BAO Bo-rong](#), [SUN Guo-Xin](#), [YANG Yong](#), [YANG Yong-hui](#), [CHEN Min-Qin](#), [SUN Si-Xiu](#)

作者单位: [韩景田,孙国新,HAN Jing-tian,SUN Guo-Xin\(中国科学院上海原子核研究所,上海,201800\)](#), [包伯荣,BAO Bo-rong\(上海大学理学院,上海,201800\)](#), [杨勇,陈民勤,YANG Yong,CHEN Min-Qin\(复旦大学分析测试中心,上海,200433\)](#), [杨永会,孙思修,YANG Yong-hui,SUN Si-Xiu\(山东大学化学学院,济南,250100\)](#)

刊名: [化学学报](#) **ISTIC** **SCI** **PKU**

英文刊名: [ACTA CHIMICA SINICA](#)

年,卷(期): 2000,58(10)

被引用次数: 5次

参考文献(9条)

1. XU Guang-xian;WANG Wen-Qing;WU Jin-Guang;GAO HongCheng, SHI Nai Principles of Extraction Chemistry 1984
2. SUN Guo-xin;HAN Jing-Tian;BAO Bo-Rong;SUN Si-Xiu [查看详情](#) 1998
3. Zhou Gong-du [Basic of Steal Chemistry](#) 1989
4. C Panatton;R Graziani;B Z Bangoli;G Bombieri [查看详情](#) 1969
5. JIANG De-Hua;YANG Yong-Hui;GAO Zi-Li;SUNSi-Xiu, SHENJing-Lan [查看详情](#) 1992
6. HAN Jing-Tian;SUN Guo-Xin;FANG Jian-Hui;BAO Bo-Rong [查看详情](#) 1999
7. HAN Jing-Tian;SHAO Hua;ZHU Jian-Kang;BAO Bo-Rong, CAO Feng-Qi, WU Zi-Mei [查看详情](#) 1999
8. SUN Guo-Xin;HAN Jing-Tian;BAO Bo-Rong;SUN Si-Xiu [查看详情](#) 1998
9. G Thiollt;C Musikas [查看详情](#) 1989

引证文献(5条)

1. [包伯荣](#), [韩阳](#), [曹卫国](#), [杨兴存](#), [陈民勤](#) [二硝酸N,N'-二癸酰基哌嗪合铈酰\(II\)配合物的合成和晶体结构](#)[期刊论文]-[无机化学学报](#) 2006(2)
2. [胡玉芬](#), [孙国新](#) [取代单酰胺结构对萃取性能的影响](#)[期刊论文]-[济南大学学报\(自然科学版\)](#) 2006(1)
3. [孙国新](#), [于涛](#), [崔玉](#), [张振伟](#), [李业新](#) [双取代单酰胺与硝酸铈酰配合物的制备与表征](#)[期刊论文]-[无机化学学报](#) 2005(3)
4. [赵蓓](#), [陆澄容](#), [沈琪](#) [β-亚磺酰基-N,N-二正丁基丙酰胺的合成研究](#)[期刊论文]-[有机化学](#) 2004(1)
5. [印志磊](#), [杨永会](#), [邵华](#), [宋新宇](#), [孙思修](#), [杨天林](#) [N,N-二甲基正十二烷基胺/无机含氧酸体系的相态结构研究](#)[期刊论文]-[高等学校化学学报](#) 2001(11)

本文链接: http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical_hxxb200010021.aspx