两种硫酸根介导的铀酰-葫芦脲配位聚合物的合成、结构和理化性质表征

葛睿¹, 吴思², 曾立雯², 李飞泽², 梅雷^{2*}, 刘春立^{1*}

1. 北京分子科学国家研究中心, 放射化学与辐射化学重点学科实验室, 北京大学化学与分子工程学院, 北京 100871

2. 中国科学院高能物理研究所, 核能化学实验室, 北京 100049

*通讯作者, E-mail: meil@ihep.ac.cn; liucl@pku.edu.cn

收稿日期: 2019-02-01; 接受日期: 2019-03-13; 网络版发表日期: 2019-06-04

国家自然科学基金(编号: 11475008, 21671191, U1530112, U1730245)资助项目

摘要 本文通过引入小分子竞争配体, 利用高温水热法成功合成了两种新的硫酸根介导的葫芦脲铀酰配合物($\text{UO}_2)_2(\text{CB5})(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**U-CB5-SO₄**)和($\text{UO}_2)_2(\text{CB6})_{0.5}(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**U-CB6-SO₄**). 通过单晶X射线衍射、粉末衍射(PXRD)、热重分析(TGA)、傅里叶变换红外光谱(FTIR)和荧光光谱(FL)对配合物进行表征, 解析了配合物的结构并研究了它们的理化性质. **U-CB5-SO₄**属于正交晶系, 空间群为 $Pnma$, **U-CB6-SO₄**属于单斜晶系, 空间群为 $I2/m$. **U-CB5-SO₄**晶体在 a 轴上是折线形的走向, 晶体为黄色风车形多棱柱多晶, 而**U-CB6-SO₄**晶体在 a 轴上是直线形, 晶体为较长的黄色棒状单晶. 本文提出了一种“竞争配体”用于介导复杂体系配位合成的新思路, 同时丰富和发展了铀酰-葫芦脲-硫酸三元体系的配位化学相关研究.

关键词 水热合成法, 铀酰配合物, 葫芦脲, 硫酸根介导, 竞争配体

1 引言

葫芦脲是一种甘脲通过亚甲基链接起来的环状聚合物^[1], 在近年来被广泛的研究^[2]. 最先被合成的葫芦脲是CB6(由六个甘脲单元组成)^[1]. 随后, 其他的葫芦脲CB n ($n=5, 7, 8, 10, 13\sim 15$)被成功合成^[3]. 作为一类重要的超分子大环主体分子, 不同的葫芦脲化合物具有不同大小的空腔. 其分子结构如图1所示. 这一系列分子被用于非常多有意义的超分子聚合物的合成中, 如一些主客体的包合物^[4]、轮烷、多聚轮烷^[5]等, 这些超分子在合成受体、分子机器、分子开关和仿生物种

等都有潜在的应用. 最近的研究表明, 葫芦脲也可用于构筑有机多孔材料^[6].

葫芦脲的Lewis碱性比较弱, 分子中甘脲单元上的羰基可以参与氢键的形成和与金属离子的配位, 葫芦脲也能通过偶极相互作用与客体分子结合. 目前, 葫芦脲与碱金属、碱土金属^[7]以及镧系金属离子^[7b,8]的配位作用以及在过渡金属配合物阴离子引导下组装的超分子体系的研究^[9]已经比较透彻. 通过羰基与d区金属的配合物^[10]以及一些双球形的通过氢键链接的有水参与的配合物也有报道^[8d]. 对于铜系金属, 也有不少实例被报道. 2002年, Gerasko等^[8c]报道了第一例铀

引用格式: Ge R, Wu S, Zeng L, Li F, Mei L, Liu C. Synthesis, structure and physico-chemical properties of two uranyl complexes of cucurbiturils mediated by sulfate ions. *Sci Sin Chim*, 2019, 49: 1073–1082, doi: 10.1360/SSC-2019-0015

图1 (a) 葫芦脲的结构示意图; (b) CB6的球棍形结构(网络版彩图)

Figure 1 (a) Structure of cucurbituril; (b) ball-stick structure of cucurbit[6]uril (color online).

酰离子和葫芦脲的配合物, 然而在此配合物中, 葫芦脲上的羰基并没有和铈酰离子配位, 而是铈酰离子的四聚体通过氢键成了一个大环. 2008~2009年, Thuéry^[11]报道了一系列铈酰离子和CB5, CB6, CB7直接配位的工作. 2012年, Kushwaha等^[12]报道了一种两个铈酰离子正好“装进”CB5的上下两端, 形成一个笼状的结构单元. 2015年至今, Shi课题组^[13]将葫芦脲与小分子线性配体组装成轮烷, 并研究了它们与铈酰离子的作用.

我们一直致力于研究复杂体系(如含竞争性阴离子的多配体体系)中铈系核素的配位行为研究. 为了节省核燃料和减少核废物的排放, 多数国家的核电站采取闭式核燃料循环模式^[14], 大体分为两个过程: 铈矿开采、冶炼、转化、浓缩及燃料元件的制造(前端); 铈钚分离回收与放射性废物的后处理(末端). 前端主要涉及无机酸根(NO_3^- 、 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 、 H_2PO_4^- / HPO_4^{2-} / PO_4^{3-} 及 F^- 等)与铈的相互作用, 末端还涉及有机配体(TBP萃取剂、羟肟酸无盐试剂、草酸沉淀剂及土壤有机质等)与铈的相互作用^[15]. 这些过程与铈的成键特点和配位方式密切相关, 因此从结构上系统研究铈与这些配体形成的化合物具有重要意义. 在实验室的条件下, 研究这些配体与铈酰离子在常温或水热条件下的配位情况, 测试其晶体结构从而了解铈的常见配位化合物的基本性质, 不仅可以为铈与镧系元素及其他铈系元素的分离和浓缩提供参考, 而且有助于理解铈在成矿过程中的形成机理, 探讨在环境介质中铈的吸附、扩散、迁移、转化等化学行为, 同时也有助于推测类似结构的镧酰离子的性质与环境行为, 并且能够从分子水平上, 为高放废物处置库的安全评价分析提供可靠的结构参数.

硫酸根介导的铈酰-葫芦脲配合物是一种典型的多配体体系的配位聚合物, 其中硫酸根是连接铈酰-葫

芦脲配位单元的重要辅助配体^[11a,13b]. 本文通过在U-CB- SO_4 体系中引入“竞争配体”的策略, 在高温水热的条件下成功合成了两种新型铈酰-硫酸根-葫芦脲配合物, 并通过单晶X射线衍射和粉末衍射(PXRD)解析其晶体结构, 通过红外光谱(IR)和荧光光谱(FL)等光谱手段研究其光谱, 通过热重(TGA)研究其热稳定性和水合结构. 此外, 两种晶体的外观差别较大, 且基于CB5的硫酸铈酰配合物的外观较为特殊, 这可能与它们的结构密切相关, 将在后文中进行讨论.

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

所有商业试剂均为分析纯, 未经过进一步提纯.

$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、3,5-二氯异烟酸、异烟酸乙酯、尿素、乙二醛水溶液、多聚甲醛、无水硫酸钠、氢氧化钠、盐酸、超纯水等均通过商业购得.

CB5和CB6通过商业获得的尿素、乙二醛水溶液、浓盐酸、多聚甲醛等为原料自制^[16], 小分子配体[C5BPCEt]Br₂(以下简称L)是通过商业购得的1,5-二溴戊烷和异烟酸乙酯自制^[13a]. 涉及的有机化合物结构如图2所示.

2.2 实验方法

$(\text{UO}_2)_2(\text{CB5})(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (U-CB5- SO_4): 20 mL水热釜中加入29 mg CB5, 17 mg小分子配体L或19 mg 3,5-二氯异烟酸. 加入2 mL超纯水, 将体系混合均匀后加入100 μL Na_2SO_4 溶液(50 mg/mL)和70 μL 硝酸铈酰溶液(0.5 mol/L). 整个体系混合均匀后密封置于150℃的烘箱中反应72 h, 再逐渐恢复至室温. 反应完成后过滤, 用超纯水洗涤并晾干, 得到黄色块状晶体22 mg, 收率为75% (实际形貌为规则结合的多晶).

$(\text{UO}_2)(\text{CB6})_{0.5}(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (U-CB6- SO_4): 20 mL水热釜中加入35 mg CB6, 17 mg小分子配体L或19 mg 3,5-二氯异烟酸. 加入2 mL超纯水, 将体系混合均匀后加入100 μL Na_2SO_4 溶液(50 mg/mL)和70 μL 硝酸铈酰溶液(0.5 mol/L). 整个体系混合均匀后密封置于150℃的烘箱中反应72 h, 再逐渐恢复至室温. 反应完成后过滤, 用超纯水洗涤并晾干, 得到黄色棒状晶体26 mg, 收率为81%.

合成原料:

选取的竞争配体:

图2 本文所用有机试剂的结构

Figure 2 Chemical structure of the organic reagents.

2.3 表征方法

晶体外观: 将得到的晶体置于Nikon Type 104体视显微镜下观察其外观并拍照。

晶体结构测试和解析: 配合物U-CB5-SO₄晶体的单晶X射线衍射数据在恒温170 K下收集, 入射波长为1.54178 nm (Cu K α 辐射)。配合物U-CB6-SO₄晶体的单晶X射线衍射数据在294 K下收集, 入射波长为0.71073 nm (Mo K α 辐射)。在Olex2中^[17], 分别通过ShelXS和ShelXL^[18]采用直接法进行结构解析, 并用最小二乘法进行结构精修。理论粉末X射线衍射图谱通过Platon计算获得。表1为两种晶体的晶体学数据, 部分键长和键角数据见表2。粉末X射线衍射(PXRD)数据: 制样和压片后, 在Cu K α 射线($\lambda=1.5406$ Å)的辐射下, 以0.02°/s的速率收集5°~50°范围内衍射数据。(U-CB5-SO₄, CCDC号: 1888446; U-CB6-SO₄, CCDC号: 1888447)

热分析: 将化合物晶体样品在玛瑙研钵内研细, 取3~5 mg样品于氧化铝坩埚中, 在TA-Q500热分析仪上, 采用氮气气氛, 以10°C/min的速率升温至800°C进行热分解测试。采用TA Universal Analysis 2000软件进行数据分析和处理。

光谱分析: 均采用单晶进行测试。固体红外光谱数据范围为4000~400 cm⁻¹, 荧光发射光谱通过显微分光光度计收集数据, 激发波长为420 nm。

表1 配合物U-CB5-SO₄和U-CB6-SO₄的晶体学数据

Table 1 Crystal data and structure refinement for compounds U-CB5-SO₄ and U-CB6-SO₄

	U-CB5-SO ₄	U-CB6-SO ₄
化学式	C ₃₀ H ₃₆ N ₂₀ O ₂₉ S ₂ U ₂	C ₁₈ H ₁₈ N ₁₂ O ₁₅ SU
相对分子质量	1680.97	912.53
晶系	正交晶系	单斜晶系
空间群	<i>Pnma</i>	<i>I2/m</i>
<i>a</i> (Å)	24.2828(5)	18.8200(10)
<i>b</i> (Å)	10.5380(2)	10.7158(4)
<i>c</i> (Å)	18.0478(4)	13.9975(5)
α (°)	90	90
β (°)	90	95.477(4)
γ (°)	90	90
<i>V</i> (Å ³)	4618.29(16)	2810.1(2)
<i>Z</i>	4	4
ρ_{calc} (g/cm ³)	2.409	2.157
<i>T</i> (K)	170.0	294.11
<i>F</i> (000)	3216.0	1752.0
<i>R</i> _{int}	0.0755	0.0537
<i>R</i> ₁ ^{a)} , <i>wR</i> ₂ ^{b)} [<i>I</i> ≥ 2 σ (<i>I</i>)]	0.0371, 0.0798	0.0450, 0.1179
a) $R_1 = \sum F_o - F_c / \sum F_o $; b) $wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{1/2}$		

表2 配合物U-CB5-SO₄和U-CB6-SO₄的部分键长(Å)和键角(°)

Table 2 Selected bond-length (Å) and angles (°) in compounds U-CB5-SO₄ and U-CB6-SO₄

	U-CB5-SO ₄		U-CB6-SO ₄
T (K)	170(0)		294(11)
U1-O10	1.787(8)	U1-O1	1.736(1)
U1-O20	2.425(5)	U1-O3	2.367(7)
U1-O9	1.765(8)	U1-O7	2.450(5)
U1-O2W	2.499(8)	C1-O7	1.233(1)
U1-O11	2.283(6)	C2-N1	1.450(10)
C9-O20	1.244(9)	C1-N1	1.453(7)
C1-N9	1.353(9)	O2-U1-O7	89.7(2)
C2-N9	1.459(8)	O2-U1-O1	178.5(7)
O10-U1-O20	93.89(16)	O1-U1-O3	88.1(7)
O10-U1-O2W	82.9(3)	O2-U1-O6	75.2(7)
O10-U1-O11	88.6(2)	S1-O6-U1	140.6(9)
S1-O12-U2	145.6(4)	C1-O7-U1	134.7(5)
C1-N9-C2	111.4(6)	C3-N6-C5	123.4(8)
C1-N9-C20	123.7(6)	C12-N2-C11	113.2(8)
O21-C5-N1	126.3(7)	O7-C1-N1	124.7(7)

3 结果与讨论

3.1 配合物的合成

在2008年第一篇有关U-CB配合物的报道中, 有数个成功合成的U-CB配合物的实例, 但其中仅有一例U-CB7-SO₄的配合物通过高温水热合成法得到. 而近十年来, 对于CB5和CB6, 并没有论文报道它们与硫酸根以及铀酰离子配合物的成功合成. 若仅在反应体系中加入配体(CB5/CB6)、辅助配体硫酸钠和硝酸铀酰, 控制体系的酸碱度、各反应物之间的比例, 水热反应后得到的都是几乎澄清的溶液.

根据Thuéry^[11]的工作, 尽管铀酰和葫芦脲配位较慢, 但是二者的配位并结晶仍可以实现. 在加入硫酸根离子后由于铀酰离子与硫酸根配位动力学很快并以较强的配位键占据铀酰离子的配位层, 使得葫芦脲进一步参与其配位将更加困难, 往往难以获得此三元体系配合物. 在此, 我们设计往体系中加入了一定配位能力的小分子配体, 最终得到了非常纯且收率较高的U-CB5/6-SO₄配合物晶体.

这一外加配体诱导合成U-CB5/6-SO₄配合物的机理可能是利用了小分子配体与葫芦脲-铀酰的配位的“竞争”作用: 小分子竞争配体和硫酸根先较快速地与铀酰离子在溶液中形成配合物中间体, 然后配位能力更强但配位较慢的葫芦脲再发生一个类似于配体交换的反应, 取代该中间体中的小分子配体并最终结晶析出. 可以用图3形象地表示这一个“竞争”过程.

这里的小分子配体可以用异烟酸的衍生物来充当. 在本工作中, 往体系中加入铀酰: 竞争配体摩尔比约为2:1的3,5-二氯异烟酸或自制的小分子配体L, 通过配体中的羧酸根部分或酯基水解后的羧酸根部分和铀酰离子的配位, 都可以达到促进晶体形成的效果.

3.2 配合物的晶体结构

配合物的晶体学数据及部分键长键角的信息已在表1和2中列出.

U-CB5-SO₄属于正交晶系, 空间群为 $Pnma$, 而U-CB6-SO₄属于单斜晶系, 空间群为 $I2/m$. 图4(a, c)表示出了两种晶体根据表所示的各原子的连接方式, 而图4(b, d)表示出了铀酰离子的配位环境. 从图中可以看出, 两种晶体比较类似, 中心铀原子是五角双锥的七配位形式, 每个铀酰离子通过两个硫酸根四面体桥连, 两

图3 竞争配体的作用机制示意图(网络版彩图)

Figure 3 Proposed mechanism about the effect of the competitive ligand (color online).

个硫酸根离子的取向相同, 每个铀酰离子还与两个葫芦脲的羰基氧以及一个水分子进行配位.

将两种配合物在 ab 面上延展, 它们的二维拓扑结构如图5所示. 可以看到, 对于U-CB5-SO₄来说(图5(A)), 左右相邻的一组铀酰五角双锥(图4(b)所表示出的小结构单元)中(在图5(A)中用黑色虚线圈出), 两组硫酸根四面体的顶点是恰好相反的, 说明U-CB5-SO₄在二维的堆积上并不是单纯的如图4(b)所示的单元重复堆积, 而是以两个桥连单元为一个结构基元的折向的波浪形堆积结构. 对于U-CB6-SO₄而言(图5(B)), 每一组硫酸根都是同一种取向(在图5(B)中用黑色虚线圈出), 所以实际上它的结构就是图4(d)所表示出的小结构单元的重复堆积.

从两种配合物的 a 轴观察可以更加明显地得到上述结论. 在图6(A, B)中, 分别展示了两种配合物从 a 轴来观察配合物的 bc 面的二维拓扑结构. 对于U-CB5-SO₄而言, 每两组铀酰-硫酸根桥连单元的确是交错的形成一个平面, 硫酸根的取向分为两组, 而葫芦脲则是在平面一左一右的摆动, 形成一个折线的结构, 图中的虚线代表平面两侧葫芦脲的中心的连线(为了使观察更明显, 这里使用了多面体模型的结构示意图). 而对于U-CB6-SO₄而言, 是一个规整的直线型的结构, 硫酸根都采取同一种取向.

换做从 b 轴观察两种配合物的 ac 面, 能够更直观地观察到两种配合物在 a 轴上的走向. U-CB5-SO₄是折线形的(图6(C)), U-CB6-SO₄是直线形的(图6(D)).

我们可以从CB5和CB6的配位模式来进一步解释形成不同拓扑结构的原因, 如图7所示. 可以看到, 对于CB5来说(图7(A)), 葫芦脲同一端口和两个铀酰配位后, 两个铀酰形成了一个夹角, 因而之后链的走向呈

图 4 (a, b) U-CB5-SO₄的配位环境; (c, d) U-CB6-SO₄的配位环境(网络版彩图)

Figure 4 (a, b) Coordination environment in compound U-CB5-SO₄; (c, d) coordination environment in compound U-CB6-SO₄ (color online).

图 5 U-CB5-SO₄ (A)和U-CB6-SO₄ (B)的 ab 面二维结构(网络版彩图)

Figure 5 (A) Structure from ab surface in compound U-CB5-SO₄ and (B) compound U-CB6-SO₄ (color online).

折线形。而CB6(图7(B))是个类似六元环的配体, 与铀酰离子配位后是对称的, 不存在夹角, 使得链的走向几

乎与葫芦脲中心连线的走向平行。在Thuéry^[11]于2008年发表的工作中, 对合成的U-CB7-SO₄晶体进行了结构表征。七元环和五元环是类似的, 它在 a 轴上的拓扑结构也和U-CB5-SO₄类似, 呈折线形(图7(C))。

图8为两种配合物的实验测得PXRD衍射图与基于单晶结构数据模拟PXRD图的对比, 可以发现各个信号峰都非常对应, 说明结构是可信的, 而且得到的是较纯的单晶。

3.3 晶体外观

U-CB5-SO₄的单晶是块状晶体, 但得到的晶体会形成结构非常特殊的多晶。如图9(a, b)所示, U-CB5-SO₄的多晶为称度很高的风车形多棱柱晶体。而U-CB6-SO₄的晶体为简单规整的棒状晶体(图9(c, d))。

在2018年Yi课题组^[19]和Milko课题组^[20]分别报道了晶体外观与晶体结构息息相关的工作, 其中提到晶体外观的形成依赖于每个配体小分子的聚集和生长。类似地, U-CB5-SO₄形成此种特殊晶体外形的原因可能和它的微观晶体结构, 特别是晶格堆积方式有关。前文中提到它的围观结构延 a 轴是折线形(图6(C)), 在晶体生长的过程中, 在生长到一定程度的时候可能会发生一些晶体缺陷导致晶体开始以一个角度向另一个方向生长, 最终形成了有一个“轴心”, 向四处发散形的多晶。而U-CB6-SO₄延 a 轴是直线形的(图6(D)), 晶体外

图6 U-CB5-SO₄ (A)和U-CB6-SO₄ (B)的bc面二维结构; U-CB5-SO₄ (C)和U-CB6-SO₄ (D)的ac面二维结构(网络版彩图)

Figure 6 (A) Structure from bc surface in compound U-CB5-SO₄ and (B) compound U-CB6-SO₄; (C) structure from ac surface in compound U-CB5-SO₄ and (D) compound U-CB6-SO₄ (color online).

观也是相对简单长成较长的棒状晶体。

3.4 热分解性质

U-CB5-SO₄和U-CB6-SO₄的TGA曲线如图10所示。由TGA曲线推测,两种化合物的热失重都大致分为两个过程:失水过程与无水中间相的热分解过程。第一个过程为连续失水,约在67~151℃,对应两个配合物配位水和结晶水的失去,失重量分别为8.3%和9.5% (U-CB5-SO₄在前, U-CB6-SO₄在后,下同) (计算值为7.5%和9.8%);第二个过程是葫芦脲的解离与分解,约在450℃左右,产物是UO₂SO₄^[21],失重量分别为58.2%和58.5% (计算值为56.3%和59.9%);随后, UO₂SO₄继续分解,在近800℃的高温下得到U₂O₅余烬,质量分数分别为31.5%和31.2% (计算值为33.1%和30.5%)。

图7 U-CB5-SO₄ (A)和U-CB6-SO₄ (B)的配位模式示意图; (C) Pierre合成的U-CB7-SO₄的bc面结构(网络版彩图)

Figure 7 (A) Coordination mode of uranyl in compound U-CB5-SO₄ and (B) compound U-CB6-SO₄; (C) structure from bc surface in compound U-CB7-SO₄ synthesized by Pierre (color online).

3.5 光学性质

U-CB5-SO₄和U-CB6-SO₄的FTIR谱以及它们与CB5和CB6的对比如图11所示。两种化合物在~3450 cm⁻¹附近的宽峰和1670~1640 cm⁻¹附近的尖峰对应着配合物中水分子中O-H键的伸缩振动吸收峰和面内弯曲振动峰。葫芦脲中C-H/N-H键的弯曲振动和伸缩振动峰在3500~2700 cm⁻¹,有一些被水的宽峰所覆盖。仔细比对原料和两种配合物在1500~1800 cm⁻¹波段的信号可以发现,原料中葫芦脲上C=O的伸缩振动峰出现在1740 cm⁻¹,而配合物中葫芦脲上C=O的伸缩振动峰出现在1728 cm⁻¹,相比之下有一个较弱的红移。1750 cm⁻¹附近对应的是未与铀酰离子配位的葫芦

图 8 U-CB5-SO₄和U-CB6-SO₄的PXRD图. simulated为基于单晶结构数据理论拟合所得; experimental为实验所得(网络版彩图)

Figure 8 PXRD spectrum of compounds U-CB5-SO₄ and U-CB6-SO₄(color online).

图 9 (a, b) U-CB5-SO₄的晶体外观; (c, d) U-CB6-SO₄的晶体外观(网络版彩图)

Figure 9 (a, b) Crystal appearance of compound U-CB5-SO₄; (c, d) crystal appearance of compound U-CB6-SO₄ (color online).

脲上的C=O的伸缩振动峰, 1500 cm⁻¹附近对应与铀酰离子配位的葫芦脲上的C=O的伸缩振动峰. ~1480 cm⁻¹处对应C-H键的面内弯曲振动峰. 1200~1050 cm⁻¹处对应硫酸根中S-O键的反对称伸缩振动峰(包括与铀酰配位的以及未与铀酰配位的), 950~900 cm⁻¹对应S-O键的对称伸缩振动峰. O=U=O的反对称伸缩振动峰出现在900 cm⁻¹附近, 对称伸缩振动的弱信号出现在800 cm⁻¹附近^[22]. 红外光谱的情况显著地辅助说明了配体与铀酰离子的配位作用, 结合

图 10 U-CB5-SO₄和U-CB6-SO₄的TGA曲线(网络版彩图)

Figure 10 TGA curves of compounds U-CB5-SO₄ and U-CB6-SO₄ (color online).

图 11 U-CB5-SO₄、U-CB6-SO₄、CB5、CB6的FTIR图(网络版彩图)

Figure 11 FTIR spectrum of compounds U-CB5-SO₄, U-CB6-SO₄, CB5 and CB6 (color online).

单晶XRD衍射的数据, 能够更清楚地说明配合物的结构.

将U-CB5-SO₄和U-CB6-SO₄在420 nm波长下激发得到它们的荧光发射光谱(图12). 两种配合物都发生了较明显的荧光衰减甚至淬灭, U-CB5-SO₄没有明显的荧光信号, U-CB6-SO₄的荧光信号也非常弱, 但由于晶体结构的对称性略高于U-CB5-SO₄, 能近似地观察到很弱的五指峰. 对比之前Shi课题组^[13]的工作, 葫芦脲与铀酰的配位不至于发生荧光的淬灭, 推测有可

图 12 U-CB5-SO₄和U-CB6-SO₄在420 nm波长激发下的荧光光谱图(网络版彩图)

Figure 12 Fluorescence spectrum of compounds U-CB5-SO₄ and U-CB6-SO₄ (420 nm) (color online).

能是硫酸根的配位导致的^[4]。

4 结论

采用高温水热合成法, 通过引入“竞争配体”成功合成了以往较难合成的硫酸根介导的葫芦脲铀酰配合物U-CB5-SO₄和U-CB6-SO₄。U-CB5-SO₄属于正交晶系, 空间群为 $Pnma$, 后者属于单斜晶系, 空间群为 $I2/m$ 。两种配体的基本配位环境类似, 铀酰离子为五角双锥的结构, 两个铀酰离子之间通过两个硫酸根离子桥联, 每个铀酰离子还分别和两个葫芦脲上的羰基以及一个水分子配位。U-CB5-SO₄由于配合物中每组桥联的硫酸根取向不同, 晶体在 a 轴上呈折线的走向, 而U-CB6-SO₄配合物中每组硫酸根取向相同, 晶体在 a 轴上是直线形。他们外观上的差别可能与微观上的空间堆积方式有关。两种配合物的热分解曲线都包含失水过程和无水中间相的热分解过程。

参考文献

- Freeman WA, Mock WL, Shih NY. *J Am Chem Soc*, 1981, 103: 7367–7368
- (a) Lee JW, Samal S, Selvapalam N, Kim HJ, Kim K. *Acc Chem Res*, 2003, 36: 621–630; (b) Kim K, Selvapalam N, Oh DH. *J Incl Phenom*, 2004, 50: 31; (c) Lagona J, Mukhopadhyay P, Chakrabarti S, Isaacs L. *Angew Chem Int Ed*, 2005, 44: 4844–4870
- (a) Kim J, Jung IS, Kim SY, Lee E, Kang JK, Sakamoto S, Yamaguchi K, Kim K. *J Am Chem Soc*, 2000, 122: 540–541; (b) Day A, Arnold AP, Blanch RJ, Snushall B. *J Org Chem*, 2001, 66: 8094–8100; (c) Cheng XJ, Liang LL, Chen K, Ji NN, Xiao X, Zhang JX, Zhang YQ, Xue SF, Zhu QJ, Ni XL, Tao Z. *Angew Chem*, 2013, 125: 7393–7396; (d) Li Q, Qiu SC, Zhang J, Chen K, Huang Y, Xiao X, Zhang Y, Li F, Zhang YQ, Xue SF, Zhu QJ, Tao Z, Lindoy LF, Wei G. *Org Lett*, 2016, 18: 4020–4023
- (a) Kim SY, Jung IS, Lee E, Kim J, Sakamoto S, Yamaguchi K, Kim K. *Angew Chem Int Ed*, 2001, 40: 2119–2121; (b) Day AI, Blanch RJ, Arnold AP, Lorenzo S, Lewis GR, Dance I. *Angew Chem Int Ed*, 2002, 41: 275; (c) Jeon WS, Moon K, Park SH, Chun H, Ko YH, Lee JY, Lee ES, Samal S, Selvapalam N, Rekharsky MV, Sindelar V, Sobransingh D, Inoue Y, Kaifer AE, Kim K. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 12984–12989; (d) Jin YJ, Kim SY, Ho Ko Y, Sakamoto S, Yamaguchi K, Kim K. *Org Biomol Chem*, 2005, 3: 2122; (e) Liu S, Zavalij PY, Isaacs L. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 16798–16799; (f) Liu S, Shukla AD, Gadde S, Wagner BD, Kaifer AE, Isaacs L. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47: 2657–2660; (g) Ko YH, Kim H, Kim Y, Kim K. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47: 4106–4109; (h) Li Q, Sun J, Zhou J, Hua B, Shao L, Huang F. *Org Chem Front*, 2018, 5: 1940–1944; (i) Wang H, Ji X, Li Z, Huang F. *Adv Mater*, 2017, 29: 1606117
- (a) Mock WL. *Top Curr Chem*, 1995, 175: 1; (b) Kim K. *Chem Soc Rev*, 2002, 31: 96–107
- Lim S, Kim H, Selvapalam N, Kim KJ, Cho SJ, Seo G, Kim K. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47: 3352–3355
- (a) Freeman WA. *Acta Crystallogr B Struct Sci*, 1984, 40: 382–387; (b) Buschmann HJ, Cleve E, Schollmeyer E. *Inorg Chim Acta*, 1992, 193: 93–97; (c) Jeon YM, Kim J, Whang D, Kim K. *J Am Chem Soc*, 1996, 118: 9790–9791; (d) Whang D, Heo J, Park JH, Kim K. *Angew Chem Int Ed*, 1998, 37: 78–80; (e) Heo J, Kim SY, Whang D, Kim K. *Angew Chem Int Ed*, 1999, 38: 641–643; (f) Heo J, Kim J, Whang D, Kim K. *Inorg Chim Acta*, 2000, 297: 307–312; (g) Zhang F, Yajima T, Li YZ, Xu GZ, Chen HL, Liu QT, Yamauchi O. *Angew Chem Int Ed*, 2005, 44: 3402–3407; (h) Liu JX, Long LS, Huang RB, Zheng LS. *Cryst Growth Des*, 2006: 62611; (i) Liang LL, Ni XL, Zhao Y, Chen K, Xiao X, Zhang YQ, Redshaw C, Zhu QJ, Xue SF, Tao Z. *Inorg Chem*, 2013, 52: 1909–1915; (j) Chen WJ, Yu DH, Xiao X, Zhang YQ, Zhu QJ, Xue SF, Tao Z, Wei G. *Inorg Chem*, 2011, 50: 6956–6964
- (a) Samsonenko DG, Lipkowski J, Gerasko OA, Virovets AV, Sokolov MN, Fedin VP, Platas JG, Hernandez-Molina R, Mederos A. *Eur J Inorg Chem*, 2002, 2002: 2380–2388; (b) Samsonenko DG, Gerasko OA, Lipkowski J, Virovets AV, Fedin VP. *Rus Chem Bull*, 2002, 51: 1915–1918;

- (c) Samsonenko DG, Sokolov MN, Gerasko OA, Virovets AV, Lipkowski J, Fenske D, Fedin VP. *Rus Chem Bull*, 2003, 52: 2132–2139; (d) Gerasko OA, Sokolov MN, Fedin VP. *Pure Appl Chem*, 2004, 76: 1633–1646; (e) Liu JX, Long LS, Huang RB, Zheng LS. *Inorg Chem*, 2007, 46: 10168–10173; (f) Gerasko OA, Mainicheva EA, Naumova MI, Yurjeva OP, Alberola A, Vicent C, Llusar R, Fedin VP. *Eur J Inorg Chem*, 2008, 2008: 416–424
- 9 (a) Ni XL, Xiao X, Cong H, Zhu QJ, Xue SF, Tao Z. *Acc Chem Res*, 2014, 47: 1386–1395; (b) Ji NN, Cheng XJ, Zhao Y, Liang LL, Chen K, Xiao X, Zhang YQ, Zhu QJ, Xue SF, Tao Z. *Eur J Inorg Chem*, 2014, 2014: 1435–1438; (c) Ji NN, Cheng XJ, Zhao Y, Liang LL, Ni XL, Xiao X, Zhu QJ, Xue SF, Dong N, Tao Z. *Inorg Chem*, 2014, 53: 21–23; (d) Zhao Y, Liang LL, Chen K, Ji NN, Cheng XJ, Xiao X, Zhang YQ, Xue SF, Zhu QJ, Dong N, Tao Z. *Dalton Trans*, 2014, 43: 929–932
- 10 (a) Roh SG, Park KM, Park GJ, Sakamoto S, Yamaguchi K, Kim K. *Angew Chem Int Ed*, 1999, 38: 637–641; (b) Liu JX, Long LS, Huang RB, Zheng LS, Ng SW. *Acta Crystlogr E Struct Rep Online*, 2005, 61: m1021–m1023
- 11 (a) Thuéry P. *CrystEngComm*, 2008, 10: 1126; (b) Thuéry. *Cryst Growth Des*, 2009, 9: 1208–1215
- 12 Kushwaha S, Rao SA, Sudhakar PP. *Inorg Chem*, 2012, 51: 267–273
- 13 (a) Mei L, Wang L, Yuan L, An S, Zhao Y, Chai Z, Burns PC, Shi W. *Chem Commun*, 2015, 51: 11990–11993; (b) Xie ZN, Mei L, Hu KQ, Xia LS, Chai ZF, Shi WQ. *Inorg Chem*, 2017, 56: 3227–3237; (c) Mei L, Xie ZN, Hu KQ, Yuan LY, Gao ZQ, Chai ZF, Shi WQ. *Chem Eur J*, 2017, 23: 13995–14003; (d) Ge YC, Mei L, Xie ZN, Hu KQ, Xia CQ, Wang XL, Chai ZF, Shi WQ. *Chem Eur J*, 2017, 23: 8380–8384
- 14 Grenthe I, Drozdzyński JFT, Buck EC, Albrecht-Schmitt TE, Wolf SF. Uranium. In: Morss LR, Edelstein NM, Fuger J, eds. *The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements*. Dordrecht: Springer, 2008. 253–698
- 15 Luo SG. *The Treatment and Disposal of Radioactive Waste*. Beijing: China Environmental Science Press, 2007 (in Chinese) [罗上庚. 放射性废物的处理和处置. 北京: 中国环境科学出版社, 2007]
- 16 Day A, Arnold AP, Blanch RJ, Snushall B. *J Org Chem*, 2001, 66: 8094–8100
- 17 Dolomanov OV, Bourhis LJ, Gildea RJ, Howard JAK, Puschmann H. *J Appl Crystlogr*, 2009, 42: 339–341
- 18 Sheldrick GM. *Acta Crystlogr C Struct Chem*, 2015, 71: 3–8
- 19 Kim JH, Hwang HJ, Oh JS, Sacanna S, Yi GR. *J Am Chem Soc*, 2018, 140: 9230–9235
- 20 di Gregorio MC, Ranjan P, Houben L, Shimon LJW, Rechav K, Lahav M, van der Boom ME. *J Am Chem Soc*, 2018, 140: 9132–9139
- 21 (a) Buttress GD, Hughes MA. *J Chem Soc A*, 1968, 0: 1985–1989; (b) Dollimore D, Jones LF, Nicklin T, Spooner P. *J Chem Soc Faraday Trans 1*, 1973, 69: 1827; (c) Cetişli H, Çilgi GK, Donat R. *J Therm Anal Calorim*, 2012, 108: 1213–1222
- 22 (a) Sutton J. *Nature*, 1952, 169: 235–236; (b) McGlynn SP, Smith JK, Neely WC. *J Chem Phys*, 1961, 35: 105–116

Synthesis, structure and physico-chemical properties of two uranyl complexes of cucurbiturils mediated by sulfate ions

Rui Ge¹, Si Wu², Liwen Zeng², Feize Li², Lei Mei^{2*}, Chunli Liu^{1*}

¹ Laboratory on Nuclear Environmental Chemistry, Beijing National Laboratory for Molecular Sciences, Fundamental Science Laboratory on Radiochemistry & Radiation Chemistry, College of Chemistry & Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, China

² Laboratory of Nuclear Energy Chemistry, Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

*Corresponding authors (email: meil@ihep.ac.cn; liucl@pku.edu.cn)

Abstract: In this article, with the aid of additional ligands, $(\text{UO}_2)_2(\text{CB5})(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**U-CB5-SO₄**) and $(\text{UO}_2)(\text{CB6})_{0.5}(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**U-CB6-SO₄**) were synthesized by hydrothermal method at high temperature. Their structures and physico-chemical properties were characterized by a combination of single-crystal X-ray diffraction, PXRD, TG-DSC, FTIR, UV-Vis and fluorescence spectra. **U-CB5-SO₄** crystalized in orthorhombic system, and space group *Pnma*, while **U-CB6-SO₄** crystalized in monoclinic system and space group *I2/m*. **U-CB5-SO₄** forms a yellow windmill-like poly crystal, while **U-CB6-SO₄** forms a yellow stick-like single crystal.

Keywords: hydrothermal method, uranyl complex, cucurbituril, sulfate ion mediate, competitive ligand

doi: [10.1360/SSC-2019-0015](https://doi.org/10.1360/SSC-2019-0015)