

## 二环己基-18-冠-6 异构体 A 与铀的 萃取配合物的结构研究

郑培菊\* 汪明 王博义 吴建华

(复旦大学分析测试中心, 上海)

王文基 林浩

(复旦大学原子核科学系, 上海)

二环己基-18-冠-6 异构体 A(dcc)在从盐酸体系中萃取  $\text{UO}_2\text{Cl}_2$  和  $\text{UCl}_4$  时, 形成的配合物晶体的组成分别为  $(\text{C}_{20}\text{H}_{36}\text{O}_6 \cdot \text{H}_3\text{O})_2\text{UO}_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$  (**1**) 和  $(\text{C}_{20}\text{H}_{36}\text{O}_6 \cdot \text{H}_3\text{O})_2\text{UCl}_6$  (**2**). 前者结晶学参数为  $C2/c$ ,  $a=32.464(1)$ ,  $b=10.207(3)$ ,  $c=21.616(10)\text{\AA}$ ,  $\beta=119.73(5)^\circ$ ,  $Z=4$ . 后者为:  $P2_1/c$ ,  $a=12.746(1)$ ,  $b=29.898(4)$ ,  $c=14.573(3)\text{\AA}$ ,  $\beta=108.08(10)^\circ$ ,  $Z=4$ . 最终的偏离因子  $R$  分别为 0.044 和 0.047. 结构分析证实, 在 **1** 和 **2** 中,  $\text{U(VI)}$  和  $\text{U(IV)}$  均未与冠醚直接配位, 而是分别形成配阴离子  $\text{UO}_2\text{Cl}_4^{2-}$  和  $\text{UCl}_6^{4-}$ . 而配阳离子均由冠醚环的三个氧原子与  $\text{H}_3\text{O}^+$  以较强的氢键键合, 将  $\text{H}_3\text{O}^+$  稳定于冠醚环中, 成为配阳离子  $\text{dcc} \cdot \text{H}_3\text{O}^+$ . 由静电吸引及 Van der Waals 力形成稳定的晶体, 因此 dcc 在二氯乙烷中萃取盐酸体系中  $\text{UO}_2^{2+}$  和  $\text{U(IV)}$  的过程分别为:  $\text{UO}_2^{2+} + 2\text{dcc} + 2\text{H}_3\text{O}^+ + 4\text{Cl}^- = (\text{dcc} \cdot \text{H}_3\text{O})_2\text{UO}_2\text{Cl}_4$  和  $\text{U}^{4+} + 2\text{dcc} + 2\text{H}_3\text{O}^+ + 6\text{Cl}^- = (\text{dcc} \cdot \text{H}_3\text{O})_2\text{UCl}_6$ .

近年来, 冠醚作为一种新型的萃取剂, 对铀的萃取研究日益增多. 从盐酸体系中萃取铀(VI)和铀(IV), 二环己基-18-冠-6 异构体 A(dcc)具有非常良好的萃取性能, 可用于铀、钍的分离分析<sup>[1]</sup>. 本工作测定了该类萃取配合物的单晶结构, 为萃取机理的研究提供了一些信息.

### 实 验

**( $\text{C}_{20}\text{H}_{36}\text{O}_6 \cdot \text{H}_3\text{O}$ ) $_2\text{UO}_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$  (**1**) 单晶的制备** 将纯的 dcc 溶于二氯乙烷, 浓度为  $0.1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . 水相中盐酸浓度为  $4\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $\text{UO}_2\text{Cl}_2$  的浓度为  $0.025\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . 等体积的有机相与水相在  $25^\circ\text{C}$  时进行萃取, 得到萃取配合物 **1**. 为获得较好的单晶, 分离有机相和水相. 在有机相中逐滴加入两倍体积的苯, 静置过夜, 得到淡黄色的针状单晶 **1**.

**( $\text{C}_{20}\text{H}_{36}\text{O}_6 \cdot \text{H}_3\text{O}$ ) $_2\text{UCl}_6$  (**2**) 单晶的制备** 将  $30\text{ mL } 0.02\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{UO}_2\text{Cl}_2$  溶于  $30\text{ mL } 1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的盐酸中, 以  $\text{CaCl}_2$  和琼脂为盐桥, 利用汞阴极电解制备  $\text{UCl}_4$ , 然后以  $\text{UCl}_4$  代替  $\text{UO}_2\text{Cl}_2$  按上法制备绿色单晶 **2**.

**晶体结构测定** **1** 和 **2** 的单晶大小分别是  $0.2 \times 0.2 \times 0.25\text{ mm}^3$  和  $0.13 \times 0.16 \times 0.2\text{ mm}^3$ . 在 Enraf-Nonius CAD4 型四圆单晶衍射仪上收集强度数据, 利用  $\text{MoK}\alpha$  射线收集到的 **1** 和 **2** 的衍射点分别为  $2885(0^\circ \leq 2\theta \leq 40^\circ)$  和  $9279(0^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ)$ , 其中  $F^2 > 3\sigma(F^2)$  分别为 2401 和 5049 个. 强度数据均经  $Lp$  因子校正, 用 Wilson 统计还原成绝对强度. **1** 的

结晶学参数为: 空间群  $C2/c$ ,  $a=32.464(1)$ ,  $b=10.207(3)$ ,  $c=21.616(10)$  Å,  $\beta=119.73(5)^\circ$ ,  $Z=4$ ,  $D_c=1.443\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,  $\mu(\text{MoK}\alpha)=27.048\text{ cm}^{-1}$ ,  $V=6199.6\text{ Å}^3$ . 2: 空间群  $P2_1/c$ ,  $a=12.746(1)$ ,  $b=29.898(4)$ ,  $c=14.573(3)$  Å,  $\beta=108.08(10)^\circ$ ,  $Z=4$ ,  $D_c=1.552\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,  $\mu(\text{MoK}\alpha)=32.753\text{ cm}^{-1}$ ,  $V=5280.1\text{ Å}^3$ . 结构解析系用 Enraf-Nonius SDP 程序系统. 由直接法和 Patterson 法平行定出铀的坐标, 再由差值 Fourier 合成得出其余的非氢原子坐标. 采用全矩阵最小二乘法修正, 最终偏离因子  $R$  分别为 0.044 和 0.047.

## 结果和讨论

表 1 和表 2 分别为 **1** 和 **2** 的非氢原子的坐标, 热运动参数. 表 3 和表 4 为键长、键角数据. 它们的结构分别示于图 1 和图 2. 在它们的结构中,  $\text{UO}_2^{2+}$  或  $\text{U}^{4+}$  均未与冠醚直接配位, 而是分别形成配阴离子  $\text{UO}_2\text{Cl}_4^{2-}$  和  $\text{UCl}_5^{2-}$ , 并与配阳离子  $\text{dco}\cdot\text{H}_3\text{O}^+$  彼此间通过静电吸引和 Van der Waals 力结合形成晶体.

在 **1** 的结构中, 线性的铀酰基团位于二次轴上, 在其赤道平面上, 4 个氯离子与 U 配位形成了近乎四方双锥的配阴离子  $\text{UO}_2\text{Cl}_4^{2-}$ .

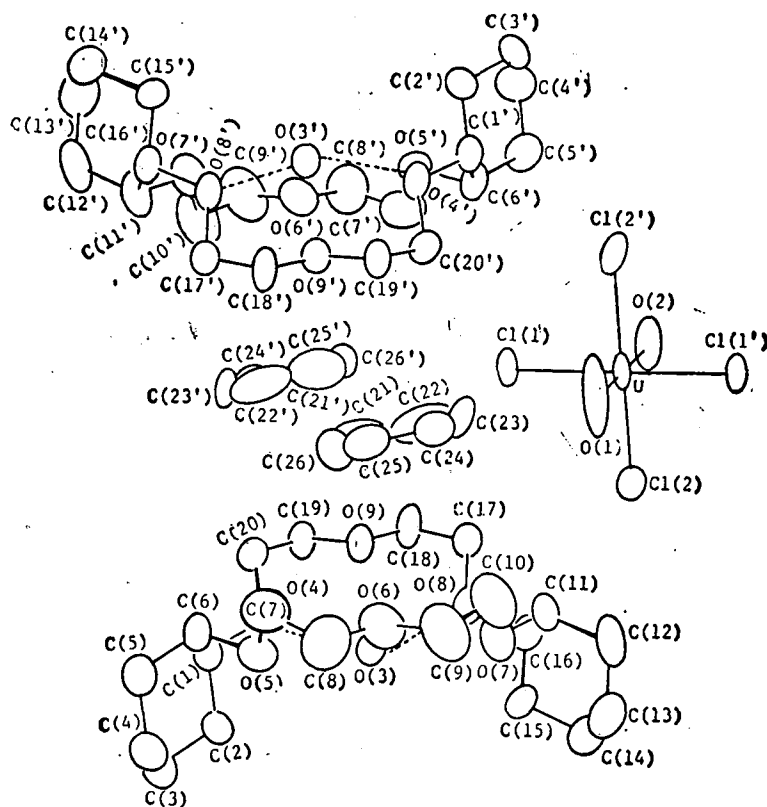


图 1 **1** 的分子结构

$\text{O}(3)$  与冠醚环的三个氧原子  $\text{O}(4)$ ,  $\text{O}(6)$ ,  $\text{O}(8)$  的距离分别为 2.648, 2.618, 2.685 Å, 与这三个氧所成的夹角均为  $113^\circ$  左右, 因此可认为  $\text{O}(3)$  为  $\text{H}_3\text{O}^+$ , 与冠醚环中三个氧原子以较强的氢键键合, 从而被稳定于冠醚环中, 形成配阳离子  $\text{dco}\cdot\text{H}_3\text{O}^{[2]}$ . 此外,  $\text{H}_3\text{O}^+$  与冠醚环  $\text{O}(5)$ ,  $\text{O}(7)$ ,  $\text{O}(9)$  的距离分别为 2.910, 2.907, 2.846 Å, 它们的离子-偶极作用亦有助于配

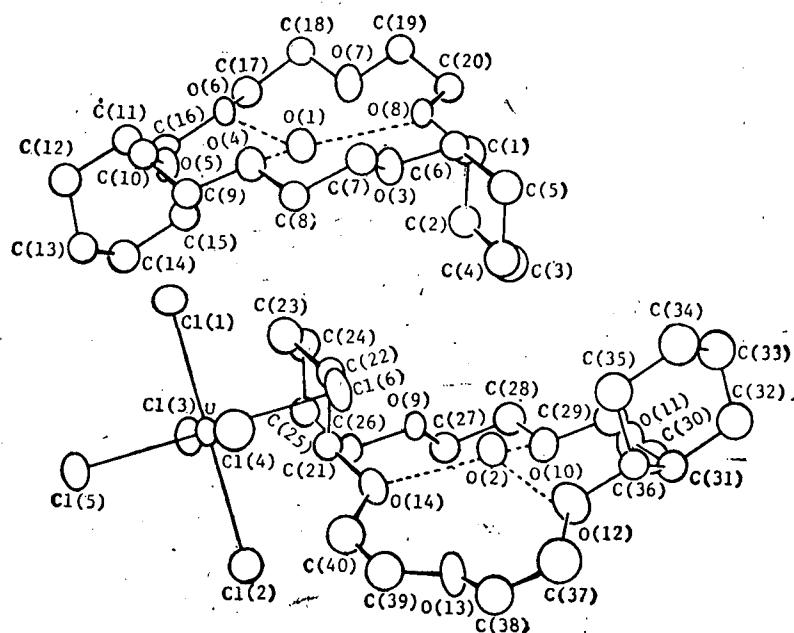


图 2 2 的分子结构图

表 1 1 的坐标参数和热参数

原 子	$x$	$y$	$z$	$B_{eq}(\text{\AA}^2)$
U	0.0000	0.20342(6)	0.250	5.06(1)
Cl(1)	-0.0039(1)	0.2033(4)	0.1230(1)	6.55(8)
Cl(2)	-0.0943(1)	0.2046(6)	0.1840(2)	11.5(1)
O(1)	0.0000	0.375(1)	0.250	17.6(5)
O(2)	0.0000	0.031(1)	0.250	10.4(4)
O(3)	0.1689(2)	0.6937(8)	0.5680(3)	5.7(2)
O(4)	0.1569(2)	0.6780(8)	0.6803(3)	6.3(2)
O(5)	0.1400(3)	0.9225(9)	0.6173(5)	7.9(3)
O(6)	0.1166(4)	0.873(1)	0.4760(5)	10.0(3)
O(7)	0.1528(3)	0.677(1)	0.4234(4)	9.9(3)
O(8)	0.1661(3)	0.4599(9)	0.5090(4)	7.0(2)
O(9)	0.1179(3)	0.4787(9)	0.5812(4)	7.3(2)
C(1)	0.1665(4)	0.798(1)	0.7221(6)	7.1(4)
C(2)	0.2190(4)	0.831(2)	0.7504(6)	8.1(4)
C(3)	0.2322(6)	0.961(2)	0.7951(8)	11.3(6)
C(4)	0.1988(5)	1.069(2)	0.7507(9)	11.3(6)
C(5)	0.1453(5)	1.033(2)	0.7225(9)	11.5(6)
C(6)	0.1321(4)	0.904(1)	0.6779(6)	8.0(4)
C(7)	0.0981(5)	0.981(2)	0.5570(9)	10.3(6)
C(8)	0.1117(6)	1.002(2)	0.5005(9)	11.6(6)
C(9)	0.1149(7)	0.882(2)	0.4074(8)	13.9(8)
C(10)	0.1089(7)	0.754(2)	0.3777(7)	13.2(8)
C(11)	0.1509(5)	0.548(2)	0.3950(6)	10.2(5)
C(12)	0.1708(6)	0.553(2)	0.3430(7)	14.4(6)
C(13)	0.2226(6)	0.593(3)	0.3834(8)	17.2(8)
C(14)	0.2551(6)	0.505(3)	0.4446(9)	15.9(9)
C(15)	0.2347(4)	0.507(2)	0.4985(7)	12.1(6)
C(16)	0.1843(4)	0.458(2)	0.4584(6)	8.7(4)
O(17)	0.1235(4)	0.385(1)	0.4864(6)	8.0(4)
C(18)	0.1209(5)	0.356(1)	0.5543(6)	8.7(4)
C(19)	0.1196(4)	0.469(1)	0.6493(5)	7.2(4)
C(20)	0.1132(4)	0.610(1)	0.6672(6)	7.0(4)
C(21)	-0.0062(6)	0.354(2)	0.5496(8)	14.7(7)
C(22)	-0.0006(5)	0.422(1)	0.606(1)	13.6(6)
C(23)	0.0144(5)	0.366(2)	0.6694(7)	11.6(4)
C(24)	0.0240(4)	0.234(2)	0.6749(6)	9.4(5)
C(25)	0.0181(4)	0.165(1)	0.6174(8)	9.0(5)
C(26)	0.0033(5)	0.229(2)	0.5562(7)	11.2(5)

表 2 2 的坐标参数和热参数

原 子	$x$	$y$	$z$	$B_{eq}(\text{\AA}^2)$
U	0.18187(4)	0.37005(1)	0.25879(3)	3.052(7)
Cl(1)	0.3765(2)	0.3772(1)	0.2344(2)	5.23(8)
Cl(2)	-0.0130(3)	0.3598(1)	0.2835(2)	5.02(8)
Cl(3)	0.2517(3)	0.3025(1)	0.3754(2)	4.99(8)
Cl(4)	0.1064(3)	0.4386(1)	0.1435(2)	4.99(8)
Cl(5)	0.1241(3)	0.3135(1)	0.1134(2)	5.45(9)
Cl(6)	0.2404(3)	0.4256(1)	0.4052(2)	5.67(9)
O(1)	0.7820(6)	0.3503(3)	0.6677(5)	4.2(2)
O(2)	0.2424(6)	0.4094(3)	0.7440(6)	4.7(2)
O(3)	0.6634(7)	0.4323(3)	0.6318(5)	4.4(2)
O(4)	0.6730(6)	0.3757(3)	0.4837(5)	4.6(2)
O(5)	0.7566(7)	0.2891(3)	0.5150(5)	4.2(2)
O(6)	0.9150(6)	0.2821(3)	0.6892(5)	3.9(2)
O(7)	0.9582(7)	0.3410(3)	0.8425(6)	4.8(2)
O(8)	0.8290(6)	0.4154(3)	0.7969(6)	4.1(2)
O(9)	0.3558(6)	0.3259(3)	0.8073(5)	4.0(2)
O(10)	0.3131(7)	0.3890(3)	0.9315(5)	4.5(2)
O(11)	0.2425(6)	0.4772(3)	0.8769(5)	4.3(2)
O(12)	0.0978(8)	0.4769(3)	0.6983(8)	7.9(3)
O(13)	0.0189(8)	0.3974(3)	0.6124(7)	7.4(3)
O(14)	0.2029(7)	0.3435(3)	0.6317(6)	5.5(2)
C(1)	0.7380(9)	0.4432(4)	0.7988(8)	3.8(2)*
C(2)	0.648(1)	0.4152(5)	0.822(1)	5.7(3)*
C(3)	0.548(1)	0.4445(6)	0.817(1)	7.9(4)*
C(4)	0.506(1)	0.4719(6)	0.722(1)	8.2(5)*
C(5)	0.601(1)	0.4976(5)	0.703(1)	6.3(3)*
C(6)	0.697(1)	0.4674(4)	0.7027(8)	4.4(3)*
C(7)	0.634(1)	0.4486(5)	0.533(1)	5.7(3)*
C(8)	0.586(1)	0.4087(5)	0.469(1)	5.7(3)*
C(9)	0.631(1)	0.3399(5)	0.4141(9)	5.1(3)*
C(10)	0.726(1)	0.3090(5)	0.4204(9)	4.9(3)*
C(11)	0.834(1)	0.2528(4)	0.5289(8)	4.4(3)*
C(12)	0.781(1)	0.2115(5)	0.470(1)	5.5(3)*
C(13)	0.680(1)	0.1963(5)	0.497(1)	6.2(3)*
C(14)	0.709(1)	0.1863(5)	0.607(1)	6.5(4)*
C(15)	0.764(1)	0.2280(5)	0.6671(9)	5.2(3)*
C(16)	0.8663(9)	0.2418(4)	0.6372(8)	3.9(2)*
C(17)	0.991(1)	0.2703(5)	0.783(1)	5.3(3)*
C(18)	1.044(1)	0.3122(4)	0.8302(9)	4.8(3)*
C(19)	1.003(1)	0.3829(5)	0.8812(9)	5.2(3)*
C(20)	0.909(1)	0.4105(5)	0.8918(9)	4.9(3)*
C(21)	0.292(1)	0.3125(4)	0.6369(8)	4.2(2)*
C(22)	0.390(1)	0.3382(4)	0.6216(8)	4.3(3)*
C(23)	0.482(1)	0.3044(5)	0.628(1)	5.9(3)*
C(24)	0.517(1)	0.2797(5)	0.728(1)	5.6(3)*
C(25)	0.417(1)	0.2573(5)	0.7446(9)	5.1(3)*
C(26)	0.323(1)	0.2901(4)	0.7367(9)	4.1(2)*
C(27)	0.355(1)	0.3126(4)	0.9016(9)	4.7(3)*
C(28)	0.392(1)	0.3533(5)	0.9651(9)	5.0(3)*
C(29)	0.346(1)	0.4266(5)	0.998(1)	5.7(3)*
C(30)	0.250(1)	0.4606(5)	0.971(1)	5.4(3)*
C(31)	0.166(1)	0.5139(4)	0.8494(9)	4.6(3)*
C(32)	0.221(1)	0.5575(5)	0.898(1)	6.1(3)*
C(33)	0.324(1)	0.5671(2)	0.874(1)	7.2(4)*
C(34)	0.297(1)	0.5737(6)	0.766(1)	7.9(4)*
C(35)	0.239(1)	0.5312(5)	0.710(1)	6.4(4)*
C(36)	0.139(1)	0.5197(4)	0.7417(9)	4.9(3)*
C(37)	-0.006(1)	0.4733(6)	0.646(1)	8.0(4)*
C(38)	-0.044(1)	0.4352(6)	0.588(1)	7.4(4)*
C(39)	0.023(1)	0.3694(6)	0.540(1)	7.4(4)*
C(40)	0.107(1)	0.3376(6)	0.557(1)	7.5(4)*

\* 各向同性温度因子。

表 3 主要键长数据

键	键长 (Å)	键	键长 (Å)
U—Cl(1) (1)	2.686 (1)	U—Cl(2) (2)	2.636 (1)
U—Cl(2) (1)	2.660 (2)	U—Cl(3) (2)	2.611 (1)
U—O(1) (1)	1.751 (5)	U—Cl(4) (2)	2.636 (1)
U—O(2) (1)	1.757 (4)	U—Cl(5) (2)	2.632 (1)
冠醚环 C—O (1)	1.456 (平均)	U—Cl(6) (2)	2.622 (1)
冠醚环 C—C (1)	1.502 (平均)	冠醚环 C—O (2)	1.431 (平均)
环己基 C—C (1)	1.542 (平均)	冠醚环 C—C (2)	1.475 (平均)
苯环 C—C (1)	1.339 (平均)	环己基 C—C (2)	1.535 (平均)
U—Cl(1) (2)	2.622 (1)		

表 4 主要键角数据

键-键	键角 (°)	键-键	键角 (°)
Cl(1)—U—Cl(2) (1)	89.64 (4)	Cl(1)—U—Cl(6) (2)	90.92 (5)
Cl(1)—U—O(1) (1)	90.02 (3)	Cl(2)—U—Cl(3) (2)	88.10 (5)
Cl(1)—U—O(2) (1)	89.98 (3)	Cl(2)—U—Cl(4) (2)	90.24 (5)
Cl(2)—U—O(1) (1)	89.74 (5)	Cl(2)—U—Cl(5) (2)	89.75 (5)
Cl(2)—U—O(2) (1)	90.26 (5)	Cl(2)—U—Cl(6) (2)	90.26 (5)
O(1)—U—O(2) (1)	180.00 (0)	Cl(3)—U—Cl(4) (2)	178.21 (5)
冠醚环 C—O—C (1)	112.3 (平均)	Cl(3)—U—Cl(5) (2)	88.88 (5)
冠醚环 O—C—C (1)	113.8 (平均)	Cl(3)—U—Cl(6) (2)	90.36 (5)
环己基 C—C—C (1)	110.4 (平均)	Cl(4)—U—Cl(5) (2)	91.79 (5)
苯环 C—C—C (1)	120.1 (平均)	Cl(4)—U—Cl(6) (2)	88.96 (5)
Cl(1)—U—Cl(2) (2)	178.04 (5)	Cl(5)—U—Cl(6) (2)	179.24 (5)
Cl(1)—U—Cl(3) (2)	90.32 (5)	冠醚环 C—O—C (2)	112.9 (平均)
Cl(1)—U—Cl(4) (2)	91.34 (5)	冠醚环 O—C—C (2)	109.3 (平均)
Cl(1)—U—Cl(5) (2)	89.05 (5)	环己基 C—C—C (2)	110.7 (平均)

阳离子的稳定, 冠醚环的六个氧呈船式构象, 其中与两个环己基相连的四个氧处在同一平面上, O(3) 距离该平面的距离为 0.432 Å.

从图 1 可明显看到, 整个 dco 构型象大船. 冠醚环的 O(7), O(8), O(9), O(10), O(17), O(18), O(19), O(20), O(6) 和 O(9) 近乎处于形成船底的平面上. 两个环己基以及环己基所连的氧形成了大船的船头和船尾, 其中碳原子离开船底平面的最远距离分别为 3.606 Å, 3.728 Å. O(3) 离开船底平面为 1.541 Å, 处于船的中央. 两个环己基平面之间的交角为 79.1°. 冠醚环的 O(4) 和 O(5), O(8) 和 O(7) 分别处于  $\alpha$  键和  $e$  键, 其中 O(4) 和 O(8) 在两个环己基的同一侧, 而 O(5) 和 O(7) 在另一侧, 表明该 dco 为异构体 A<sup>[3]</sup>.

配阴和配阳离子彼此以 Coulumb 力作用,  $H_3O^+$  与铀最近的距离在 8.0—8.3 Å 之间. 苯分子作为溶剂分子填在晶格的空隙中. 配阳离子中 dco 的船底平面与配阴离子的铀酰基及 Cl(1) 的平面近乎平行, 即船底平面近乎与二次轴平行, 从而整个结构中各个 dco 的船底平面均近乎平行, 而苯环平面与船底平面也近乎平行, 显然, 这样有利于苯环平面插入冠醚配阳离子间的孔隙, 使堆积紧密. 苯环与其相邻的  $UO_2Cl_4^{2-}$  中有些原子的距离在 3.3—3.5 Å 之间, 苯环平面与相邻的 dco 船底平面的平均距离为 3.48 Å 左右, 使配阴和配阳离子除了静电吸引外, 彼此间通过苯环, 以 Van der Waals 力相联系, 形成稳定的萃取配合物晶体. 这也可能是苯虽为溶剂分子, 但能比较稳定地存在于晶体中的缘故.

在 **2** 的结构中, U 周围有六个  $\text{Cl}^-$  配位, U—Cl 键长均在 2.6 Å 左右, 形成以 U 为中心, 周围配位原子呈畸变八面体的配阴离子  $\text{UCl}_6^{2-}$ .

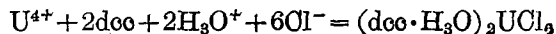
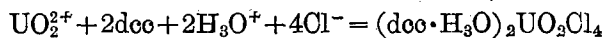
与 **1** 的结构类似, **2** 的配阳离子亦由 dco 与  $\text{H}_3\text{O}^+$  配位形成  $\text{dco} \cdot \text{H}_3\text{O}^+$ .  $\text{H}_3\text{O}^+$  上的氧原子 O(1), O(2) 与各自 dco 上的三个氧原子 O(4), O(6), O(8) 和 O(10), O(12), O(14) 的距离分别为 2.718, 2.608, 2.644 Å 和 2.669, 2.674, 2.511 Å; 与相应三个氧原子所成的夹角分别在 115.5—119.6° 和 114.5—116.6° 之间. 它们和相应 dco 的另三个氧原子 O(3), O(5), O(7) 和 O(9), O(11), O(13) 的距离分别为 2.841, 2.821, 2.839 Å 和 2.890, 2.803, 2.921 Å. 从而  $\text{H}_3\text{O}^+$  通过这些氢键以及离子-偶极作用各自与相应的 dco 形成稳定的配阳离子  $\text{dco} \cdot \text{H}_3\text{O}^+$ .

两个冠醚环的六个氧均呈船式构象, 其中与环己基相连的四个氧则处在同一平面上, 两个  $\text{H}_3\text{O}^+$  上的氧原子与其相近的平面距离分别为 0.236 和 0.316 Å. 与 **1** 一样, 从冠醚环的氧处在环己基的  $\alpha$  键和  $e$  键的位置, 判断出这两个冠醚为异构体 A.

从图 2 看到, 与 **1** 类似, 两个 dco 也象大船. 作为两个船的船头船尾的四个环己基的碳原子与各自船底平面的距离分别为 3.085, 3.024 和 3.290, 3.642 Å. 每个  $\text{H}_3\text{O}^+$  与船底平面的距离分别为 0.588 和 1.121 Å, 显然均处于船的中央. 有趣的是, 两个船底平面彼此近乎平行, 交角仅为 1.6°. 四个环己基亦两两相互平行, 交角仅为 1.8 和 4.8°, 这可能有利于晶胞中离子彼此较紧密堆积.

配阳离子中的某些原子与配阴离子中的某些氯原子之间的距离为 3.6—3.7 Å, 表明配阴和配阳离子彼此除以静电吸引外, 尚存在 Van der Waals 力, 通过这两种力形成稳定的晶体.

近年来, 虽有文献报道 18-冠-6 可与  $\text{H}_3\text{O}^+$  配位<sup>[4-6]</sup>, 但在铀冠醚的配合物中尚未见此类似结构报道. 据上述结构测定可得出, 二环己基-18-冠-6 异构体 A 在 1, 2-二氯乙烷有机相中萃取盐酸体系中 U(VI) 和 U(IV) 的过程可分别表示如下:



本项目得到国家自然科学基金资助.

### 参 考 文 献

- [1] Wang, W. J.; Sun, Q.; Chen, B. Z., *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **1986**, *98*, 11.
- [2] Behr, J. P.; Dumas, P.; Moras, D., *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, *104*, 4540.
- [3] Mercer, M.; Truter, M. R., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1973**, 2215.
- [4] Heo, G. S.; Bartsch, R. A., *J. Org. Chem.*, **1982**, *47*, 3557.
- [5] Chenevert, R.; Rodrique, A., *J. Chem. Educ.*, **1984**, *61*, 465.
- [6] Navaza, A.; Villain, F.; Charpin, P., *Polyhedron*, **1984**, *3*, 143.

## Structural Study of Extraction Complexes of Uranium with Dicyclohexyl-18-crown-6 Isomer A

Zheng Pei-Ju\* Wang Ming Wang Bo-Yi Wu Jian-Hua

(Center of Analysis and Measurement, Fudan University, Shanghai)

Wang Wen-Ji Lin Jie

(Department of Nuclear Science, Fudan University, Shanghai)

### Abstract

The crystalline extraction complexes,  $(\text{dco} \cdot \text{H}_2\text{O})_2\text{UO}_2\text{Cl}_4$  (**1**) and  $(\text{dco} \cdot \text{H}_2\text{O})_2\text{UCl}_6$  (**2**), formed from  $\text{UO}_2\text{Cl}_2$  and  $\text{UCl}_4$  respectively with dicyclohexyl-18-crown-6 isomer A (dco) in HCl medium have been determined by single crystal X-ray diffraction. For **1**, space group  $C2/c$ ,  $a=32.464(1)$ ,  $b=10.207(3)$ ,  $c=21.616(10)$  Å,  $\beta=119.73(5)^\circ$ ,  $Z=4$ . For **2**, space group  $P2_1/c$ ,  $a=12.746(1)$ ,  $b=29.898(4)$ ,  $c=14.573(3)$  Å,  $\beta=108.08(10)^\circ$ ,  $Z=4$ . The final  $R$  values are 0.044 and 0.047 respectively. In each structure, the U atom is not located within the crown ether. The complex anions  $\text{UO}_2\text{Cl}_4^{2-}$  and  $\text{UCl}_6^{2-}$  are formed respectively. The complex cations are similar, one  $\text{H}_3\text{O}^+$  is anchored in the crown ether cavity by three hydrogen bonds. The crystals are formed through Coulombic and Van der Waals forces.