

# 苯甲酰羟胺—钼酰螯合物的分子 结构及晶体结构

崔美芳 顾翼东

(复旦大学化学系, 上海 200433)

陈民勤 吴光

(复旦大学分析测试中心, 上海 200433)

继苯甲酰羟胺—钼酰螯合物  $\text{WO}_2(\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2\text{N})_2$  的晶体结构测定后, 本文报导了螯合物  $\text{MoO}_2(\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2\text{N})_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{13}\text{OH}$  的结构和特性, 并初步提出了酰羟胺类试剂用于钨钼分离的可能性。苯甲酰羟胺—钼酰螯合物的分子及晶体结构已由四圆衍射仪测定, 晶体属空间群  $C_{2h}^2 - P2_1/c$ , 晶胞参数  $a = 9.142(1)$ ,  $b = 21.591(3)$ ,  $c = 11.662(3)\text{\AA}$ ,  $\beta = 90.31(1)^\circ$ ,  $Z = 4$ , 最终吻合因子  $R = 0.079$ 。虽然结构中结合的己醇分子无法定位, 但它与螯合物分子间强烈的氢键键合作用, 则是十分明显的, 这很可能是影响苯甲酰羟胺对钨钼分离效果的重要因素之一。

**关键词:** 苯甲酰羟胺—钼酰 萃取分离 分子及晶体结构

酰羟胺化合物  $\text{RCONHOH}$  与许多金属有非常强的螯合能力, 常用作金属元素比色分析及沉淀分离试剂<sup>[1]</sup>, 近年来, 随着湿法冶金的发展, 这类化合物又引起了重视, 特别是生产成本的降低, 使它们有可能作为一种具有工业应用前景的新型螯合剂<sup>[2,3]</sup>。

苯甲酰羟胺  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CONHOH}$ , 热稳定性好, 抗氧性强, 通过氧氧配位, 它可以和许多金属生成稳定的配合物。在盐酸介质中, 它与钨及钼可形成螯合物<sup>[4-6]</sup>, 用己醇作溶剂, 对苯甲酰羟胺—钼酰和钼酰螯合物良好的选择萃取性能, 在某些条件下, 对钨钼有较好的分离效果, 因此有可能作为钨钼萃取分离的有效试剂。

本文是继苯甲酰羟胺—钼酰螯合物<sup>[5]</sup>的组成, 红外光谱、多晶及单晶结构分析等工作之后进行的相应钼酰螯合物的又一系统研究, 其目的在于了解它们螯合性能的差异与结构的对应关系。

## 实验和结构分析

配合物  $\text{MoO}_2(\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2\text{N})_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{13}\text{OH}$ , 由钼酸钠与苯甲酰羟胺混合的水溶液, 在  $\text{pH} = 2 \sim 3$  下反应, 产物用己醇萃取, 经浓缩后即得粗产品。单晶由乙尊重结晶培养获得, 用于结构分析的单晶大小为  $0.1 \times 0.2 \times 0.3\text{mm}^3$ 。

晶胞参数由 25 条衍射线精确角度测量值精修算得, 使用石墨单色器单色化的  $\text{MoK}\alpha$  辐射, 衍射数据在 ENRAF—NONIUS CAD-4 衍射仪上收集,  $0 < \theta < 27^\circ$ , 其强度经 LP 因子和经验吸收因子校正, 其中  $I > 3\sigma(I)$  的反射 4239 条用于结构修正。

晶体的结晶学数据为: 空间群  $P2_1/c$ ,  $a = 9.142(1)$ ,  $b = 21.591(3)$ ,  $c = 11.662(3)\text{\AA}$ ,  $\beta = 90.31(1)^\circ$ ,  $Z = 4$ ,  $V = 2302.0\text{\AA}^3$ ,  $d_c = 1.451\text{gcm}^{-3}$ ,  $\mu(\text{Mo}, K\alpha) = 5.941\text{cm}^{-1}$ ,  $F(000) = 1032$ 。

结晶学计算是在带 SDP-PLUS 结构解释软件包的 PDP 11/44 计算机上进行的, 结构由直接法解得, 经傅立叶合成法逐次发展获得全部非氢原子的位置, 氢原子位置由差值傅立叶法或依据几何关系计算确定, 最后非氢原子的坐标参数, 各向异性温度因子, 氢原子的坐标参数, 各向同性温度因子采用全矩阵最小二乘法精修, 并进行消光因子校正, 加权重(对所有  $I > 3\sigma$  的反射,  $\omega = 1$ , 其他的反射  $\omega = 0$ ), 最后吻合因子  $R = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o| = 0.079$ . 修正得到原子坐标、等效热参数及相应的标准偏差列于表 1, 键长、键角值列于表 2; 螯合物的各向异性热运动结构如图 1 所示。

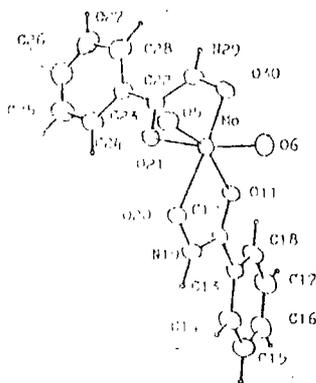


表 1 原子坐标、等效热参数及其相应标准偏差

Table 1 Atomic Coordinates, Equivalent Thermal Parameters and Corresponding Standard Error

atom	x	y	z	Beq(u)
Mo	0.0170(1)	0.15637(5)	0.64912(9)	2.2
O5	0.038(1)	0.2070(4)	0.5380(8)	5.1(2)
O6	-0.166(1)	0.1418(5)	0.6472(8)	5.2(2)
O11	0.052(1)	0.0767(4)	0.7570(7)	4.5(2)
C12	0.096(1)	0.0284(6)	0.709(1)	4.2(3)
C13	0.112(2)	-0.0303(6)	0.769(1)	4.9(3)
C14	0.111(2)	-0.0857(8)	0.717(2)	7.2(5)
C15	0.123(2)	-0.1403(7)	0.784(2)	8.7(6)
C16	0.130(3)	-0.1381(9)	0.895(2)	8.8(6)
C17	0.127(3)	-0.0863(8)	0.945(2)	8.5(6)
C18	0.118(2)	-0.0317(7)	0.885(1)	6.6(4)
N19	0.124(1)	0.0333(5)	0.601(1)	5.6(3)
O20	0.103(1)	0.0901(4)	0.5516(7)	4.9(2)
O21	0.2364(9)	0.1762(4)	0.7110(7)	4.3(2)
C22	0.242(1)	0.2122(6)	0.796(1)	4.0(3)
C23	0.381(1)	0.2339(6)	0.846(1)	4.4(3)
C24	0.509(2)	0.2063(8)	0.814(1)	6.1(4)
C25	0.641(2)	0.225(1)	0.862(2)	7.6(5)
C26	0.648(2)	0.271(1)	0.938(1)	7.6(5)
C27	0.522(2)	0.3000(9)	0.971(1)	7.7(4)
C28	0.388(2)	0.2824(8)	0.926(1)	6.6(4)
N29	0.117(1)	0.2305(5)	0.8395(9)	4.2(2)
O30	-0.0065(9)	0.2075(4)	0.7889(7)	4.1(2)
O31	0.708(2)	0.0346(6)	0.558(1)	10.4(4)
H14	0.105	-0.088	0.631	11(6)
H15	0.128	-0.180	0.742	6(3)
H16	0.143	-0.177	0.936	10(5)
H17	0.132	-0.086	1.029	5(3)
H18	0.120	0.008	0.928	7(4)
H19	0.159	-0.002	0.557	12(6)
H24	0.507	0.172	0.758	7(4)
H25	0.731	0.206	0.840	8(4)
H26	0.739	0.285	0.970	8(4)
H27	0.525	0.334	1.028	5
H28	0.299	0.305	0.948	5
H29	0.112	0.258	0.903	5(3)

表2 键长、键角值及其相应的标准偏差

Table 2 Bond Lengths, Bond Angles and Corresponding Standard Error

Mo-O5	1.707(4)	Mo-O6	1.701(4)	Mo-O11	2.153(4)
Mo-O20	1.991(4)	Mo-O30	1.982(4)	Mo-O21	2.170(4)
O11-C12	1.253(7)	C12-C13	1.455(9)	C12-N19	1.296(8)
C13-C14	1.343(10)	C13-C18	1.356(10)	C14-C15	1.421(12)
C14-H14	1.007(10)	C15-C16	1.290(13)	C15-H15	0.997(9)
C16-C17	1.264(13)	C16-H16	0.965(9)	C17-C18	1.372(11)
C17-H17	0.983(9)	C18-H18	0.991(8)	N19-O20	1.367(7)
N19-H19	0.975(5)	O21-C22	1.261(7)	C22-C23	1.471(8)
C22-N29	1.319(7)	C23-C24	1.362(9)	C23-C28	1.404(9)
C24-C25	1.392(10)	C24-H24	0.985(8)	C25-C26	1.323(12)
C25-H25	0.954(8)	C26-C27	1.368(12)	C26-H26	0.962(8)
C27-C28	1.385(10)	C27-H27	0.989(8)	C28-H28	0.984(8)
N29-O30	1.362(6)	N29-H29	0.950(5)		

O5-Mo-O6	102.7(2)	O5-Mo-O11	159.8(2)
O5-Mo-O20	88.9(2)	O5-Mo-O21	91.2(2)
O5-Mo-O30	106.3(2)	O6-Mo-O11	90.1(2)
O6-Mo-O20	104.6(2)	O6-Mo-O21	161.3(2)
O6-Mo-O30	90.1(2)	O11-Mo-O20	72.7(2)
O11-Mo-O21	80.2(2)	O11-Mo-O30	88.9(2)
O20-Mo-O21	88.0(2)	O20-Mo-O30	156.2(2)
O21-Mo-O30	73.8(2)		
O11-C12-C13	122.7(6)	O21-C22-C23	122.8(6)
O11-C12-N19	115.7(6)	O21-C22-N29	116.9(5)
C13-C12-N19	121.6(6)	O23-C22-N29	120.2(5)
C12-C13-C14	123.7(7)	C22-C23-C24	119.3(6)
C12-C13-C18	120.4(6)	C22-C23-C28	122.4(6)
C14-C13-C18	115.8(8)	C24-C23-C28	118.3(6)
C13-C14-C15	119.0(9)	C23-C24-C25	120.4(7)
C13-C14-H14	120.5(8)	C23-C24-H24	119.8(7)
C15-C14-H14	120.5(9)	C25-C24-H24	119.8(7)
C14-C15-C16	121.8(9)	C24-C25-C26	121.4(8)
C14-C15-H15	117.(1)	C24-C25-H25	120.8(9)
C16-C15-H15	122.(1)	C26-C25-H25	117.7(9)
C15-C16-C17	120.(1)	C25-C26-C27	119.9(8)
C15-C16-H16	118.(1)	C25-C26-H26	122.(1)

17-C16-H16	122.(1)	C27-C26-H26	118.(1)
C16-C17-C18	121.6(9)	C26-C27-C28	120.5(8)
C16-C17-H17	118.(1)	C26-C27-H27	121.0(8)
C18-C17-H17	120.4(9)	C28-C27-H27	118.5(9)
C13-C18-C17	122.0(8)	C23-C28-C27	119.5(7)
C13-C18-H18	118.9(7)	C23-C28-H28	120.9(7)
C17-C18-H18	119.1(8)	C27-C28-H28	119.5(8)
C12-N19-O20	116.9(5)	C22-N29-O30	116.4(5)
C12-N19-H19	121.1(6)	C22-N29-H29	121.8(5)
O20-N19-H19	122.0(5)	O30-N29-H29	121.8(5)

轭作用, 这亦由相应成键原子间的距离介于相应的单键键长与双键键长之间看出。在钼酰螯合物中, 二个螯合环平面之间的二面角为  $97.6^\circ$ , 较相应的钨酰螯合物  $104.8^\circ$  小。螯合环之间存在一定程度的共轭作用, 这由 C12-C13 1.455(9), C22-C23 1.471(8) Å 介于单键键长 1.54 Å 与双键键长 1.31 Å 之间以及相应苯环与螯合环平面之间的二面角值  $158.5^\circ$  与  $135^\circ$  也可以看出。所有上述这些作用均有利于螯合物的稳定存在。在晶体中除了相邻的螯合物分子之间存在着氢键外, (O5·····H29-N29 相应的键长 O5···H29, 1.879(4), H29-N29, 0.950(5), O5-N29 2.778(7) Å, 键角 O5···H29-N29  $157.0(3)^\circ$ ), 和钨酰螯合物显著不同的是该螯合物的一个胺基与乙醇分子的氧之间存在着氢键, (O31···H19-N19 这里 O31···H19 1.941(7), H19-N19 0.975(6), O31···N19 2.820(8) Å, 键角 O31···H19-N19  $148.6(4)^\circ$ ), 该氧原子还与端氧原子 O6 处于氢键接触范围之内, O31···O6 2.785(8) Å。虽然乙醇分子中只 O31 定位, 其他原子因较高程度的热运动呈无序分布, 但乙醇的存在可由最后差值电子密度图上存在若干高度为  $1e/\text{Å}^3$  的峰得以证实。差热分析与元素分析的结果也证实乙醇的存在。螯合物的差热图谱如图 2 所示。100℃ 以下能在空气中稳定存在, 130℃ 淡黄色开始加深, 175℃ DTA 出现一较强吸热峰, TG 线计算其相应的失重率为 20.47%, 与式量中失去一个乙醇分子相当 (理论计算值 20.30%); 190℃ 时螯合物开始分解, DTA 伴随有强放热效应, 连续失重至 550℃ 时恒重, 随着温度继续升高, TG 出现较长平段, 说明配体已完全分解, 此时总失重量为 71.65%。残渣为三氧化钼粉末。

钼酰螯合物中的碳、氧和氮分析结果: C:47.84, H:5.24, N:5.50, 这与  $\text{MoO}_2(\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2\text{N})_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{13}\text{OH}$  表式一致 (calc. C:47.82, H:5.22, N:5.57), 而与不含乙醇的  $\text{MoO}_2(\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2\text{N})_2$  计算值 (C:42.00, H:3.02, N:7.00) 相差甚远。乙醇是极性溶剂, 由晶体结构看出, 它与钼酰螯合物分子之间存在着较强的氢键, 推测用乙醇萃取该螯合物时, 这种分子间的键合作用在有机相中应当更为强烈。因此选择适当的酸度, 用乙醇萃取钼及钼螯合物的混合体系时, 钼比钨有更高的萃取率, 不难设想, 如果加入与钨有较强配位作用的柠檬酸钠作掩蔽剂, 则钼钨的分离效率更可以大大提高。

#### 参 考 文 献

- (1) 顾翼东, 有机试剂在金属元素比色分析及沉淀分离中应用的发展, 科技卫生出版社, 33 页 (1958)。
- (2) 顾翼东、宋沅, 重有色冶炼, 3, 39, (1979)。

- (3) 钟祥等,金属学报,18(2), 221(1982).  
(4) Agrawal, Y.K., *Indian Chem. Soc.*,54, 451,(1977).  
(5) 郑培菊、崔美芳、顾翼东、金祥林,化学学报, 43, 389(1985).  
(6) 陈民勤、崔美芳、顾翼东,复旦学报(自然科学版),Vol.24(3), 259(1985).  
(7) 陈民勤、宋沅、顾翼东,分子科学与化学研究,(4), 465(1984).

## MOLECULAR AND CRYSTAL STRUCTURE OF MOLYBDENUM-BISBENZOHYDROXAMATE CHELATE COMPOUND

Cui Meifang Gu Yidong (Yih-Tong Ku)

(Chemistry Department, Fudan University, Shanghai 200433)

Chen Mingqin Wu Guan

(Center of Analyses and Measurements, Fudan University, Shanghai 200433)

To continue the studies on the structure of tungstyl-bisbenzohydroxamate chelate compound, we report herewith the characters and the structure of corresponding molybdenum chelate compound  $\text{MoO}_2(\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2\text{N})_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{13}\text{OH}$ , and preliminarily put forward the possibility about using such kind of benzohydroxamates in the separation of tungsten and molybdenum.

The compound crystallized in the space group  $P2_1/c$  with  $a=9.142(1)$ ,  $b=21.591(3)$ ,  $c=11.662(3)\text{\AA}$ ,  $\beta=90.31(1)^\circ$  and  $Z=4$ . The structure was solved by direct method and refined by full matrix least squares with final  $R=0.079$  for 4239 observed reflections.

In contrast to the correspondent of tungsten, the chelate molecule was hydrogen-bonded to the solvent molecule  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{OH}$  in the structure, that was why the benzohydroxamate could be used in the separation of tungsten from molybdenum.

**Keywords:** molybdenum-benzohydroxamate separation by solvent extracting  
molecular and crystal structure.