

12 63-67

仲丁基膦酸-2-丁基辛酯与希土固体  
配合物的研究

0614.33

张晓凤 刘书珍<sup>☆</sup> 金尚德 李德谦<sup>\*</sup>

(中国科学院长春应用化学研究所希土化学与物理开放实验室, 长春 130022)

合成了仲丁基膦酸-2-丁基辛酯(HBO/BP)与希土(Ⅱ)(Ln=La, Gd, Ho, Y, Er, Yb)新的固体配合物,其组成为 Ln(BO/BP)<sub>3</sub>,对配合物的性质进行了表征。热分析表明,在空气中,热分解分两步完成,热分解产物是 Ln<sub>2</sub>P<sub>4</sub>O<sub>13</sub>。测定了配合物的红外光谱,对其主要吸收谱带进行了归属,配合物中 Ln-O 键具有较高的离子特性。

关键词: 希土 仲丁基膦酸-2-丁基辛酯 配合物 红外光谱  
热分析

稀土配合物 HBO/BP

仲丁基膦酸-2-丁基辛酯(简称为 HBO/BP)是我们实验室合成的酸性磷(膦)酸酯萃取剂,萃取化学研究结果表明,用 HBO/BP 萃取希土离子时需要的水相酸度低,反萃取容易,加之空间位阻效应,在选择性上有可能优于 HEH/EHP,具有应用前景<sup>[1]</sup>。但 HBO/BP 与希土固体配合物的合成与表征未见文献报道。本工作合成了 HBO/BP 与希土的固体配合物,对配合物的性质进行了研究。

## 1 实验方法

HBO/BP 由我们实验室合成,纯度 99%<sup>[1]</sup>,希土(Ⅱ)溶液由纯度大于 99.9% 的单一希土氧化物溶于盐酸制得,其他试剂均为分析纯级。

HBO/BP 与希土(Ⅱ)固体配合物按文献[2]方法制备,所有固体配合物几乎不溶于水及无机酸,微溶于氯仿、四氯化碳、苯等,在乙醇和丙酮中基本不溶。

在 Carlo Erba-1106 型元素分析仪上按常规方法测定配合物中 C、H 含量,用浓 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-HNO<sub>3</sub> 法加热分解固体样品,用磷钼钒黄比色法在国产 751B 型分光光度计测定 P 含量,用 DBC-CPA 作显色剂,在上述分光光度计上测定 Ln 含量。

热分析在 Rigaku 热分析仪上完成,空气的流量为 50 ml/min,升温速度为 10 C/min。热分解产物的 XRD 分析在 D/MAX-1B 衍射仪上完成。

4000-400 cm<sup>-1</sup> 光谱区内的中红外在 Alpha-Centavri Fourier 变换光谱仪上进行测量,固态配合物用 KBr 制样,液态 HBO/BP 则用涂膜法。400-100 cm<sup>-1</sup> 的远红外光谱用 Bruker-113V Fourier 变换光谱仪记录,使用聚乙烯作分散剂压片。而液态 HBO/BP 直接浸滴预先压好的低

- 收稿日期:1996-01-16。 收修改稿日期:1996-06-04。  
国家科委攀登项目资助课题。
- \* 通讯联系人。  
第一作者:张晓凤,女,33岁,助研。研究方向:希土分离化学。

压聚乙烯片上,光谱分辨率为  $2\text{ cm}^{-1}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 配合物的组成

配合物的元素分析结果(见表 1)表明,配合物的 C、H、P 及稀土的含量均符合分子式  $[\text{Ln}\{(\text{C}_6\text{H}_4)(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O})\text{PO}_2\}_3]$  简写为  $\text{Ln}(\text{BO}/\text{BP})_3$ , 其中不含水分子,这已为配合物的红外光谱和热分析结果证实。表 1 中的配合物除 Ho 呈肉色,Er 为粉红色外,其余的均为白色。

表 1 配合物的元素分析

Table 1 Element Analyses of Complexes

complexes	C content, %		H content, %		P content, %		Ln content, %	
	found	calc.	found	calc.	found	calc.	found	calc.
La( $\text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{O}_3\text{P}$ ) <sub>3</sub>	54.29	54.64	9.96	9.74	8.62	8.81	13.23	13.16
Gd( $\text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{O}_3\text{P}$ ) <sub>3</sub>	53.14	53.70	9.48	9.58	8.46	8.66	14.75	14.65
Ho( $\text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{O}_3\text{P}$ ) <sub>3</sub>	52.64	53.32	10.15	9.51	8.42	8.59	15.18	15.25
Y( $\text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{O}_3\text{P}$ ) <sub>3</sub>	56.69	57.36	10.44	10.23	9.15	9.24	8.83	8.84
Er( $\text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{O}_3\text{P}$ ) <sub>3</sub>	52.83	53.21	9.81	9.49	8.27	8.58	15.56	15.44
Yb( $\text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{O}_3\text{P}$ ) <sub>3</sub>	52.17	52.93	9.36	9.44	8.83	8.53	15.60	15.88

### 2.2 配合物的热分析

以 La(II) 为例,热分析结果表明(见图 1),在空气中,配合物分解过程两步完成,有两个放热峰。失重曲线上未出现失水台阶,证明配合物中无任何形式的水存在。热分析数据表明,与配合物分解相应的失重为 70.0%,与分解的最终产物四聚磷酸镧的计算值基本符合。这与 RE(BTMP)<sub>3</sub> 在空气中的热分解产物相一致,但不同的是后者热分解过程有两个吸热峰<sup>[2]</sup>,进一步表明,一盐基磷(膦)酸与稀土固体配合物的热分解过程和分解产物随配体类型及分解气氛等不同而各异<sup>[2-5]</sup>。为了确证结论的可靠性,还对分解产物进行了元素分析,红外光谱测定及 XRD 分析。表 2 展示的元素分析结果表明,实测的 La 和 P 的含量与计算值较吻合。红外光谱表明,在 2800-3000  $\text{cm}^{-1}$  处看不到 C-H 伸缩吸收,说明配合物的分解比较完全。在 1000-1200  $\text{cm}^{-1}$  出现了 P-O 的对称和反对称的强吸收特征峰,在 520-550  $\text{cm}^{-1}$  出现  $\delta_{\text{P-O}}$  振动。

表 2 分解产物的元素分析

Table 2 Element Analyses of Decomposition Product

atmosphere	decomposition product	La content, %		P content, %	
		found	calc.	found	calc.
air	La <sub>2</sub> P <sub>4</sub> O <sub>13</sub>	44.17	45.56	19.08	20.32

La<sub>2</sub>P<sub>4</sub>O<sub>13</sub> 在空气中于 700 °C 恒温 1.5 h,再慢慢降至室温,然后作 X 射线粉末衍射图。

图 2 展示了 La(BO/BP)<sub>3</sub> 热分解产物的 XRD 谱,结果表明,分解产物的主要是强峰位与 La<sub>2</sub>P<sub>4</sub>O<sub>13</sub> 相同。在衍射图中看不到偏磷酸盐、正磷酸盐等的谱线,表明基本上不含上述物质。

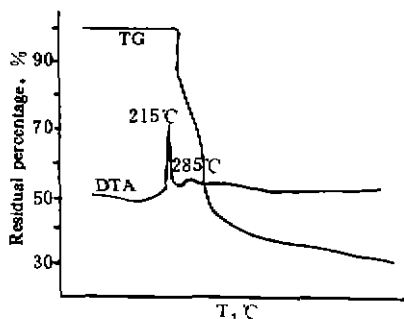


图 1 La(BO/BP)<sub>3</sub> 的热分析图  
Fig. 1 Thermal analyses of species La(BO/BP)<sub>3</sub> (in air)

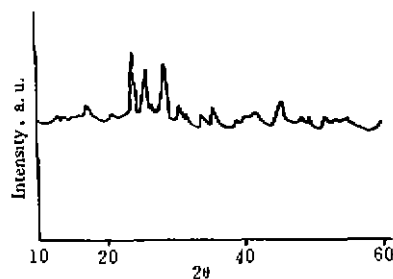


图 2 La(BO/BP)<sub>3</sub> 分解产物的 X 射线衍射图  
Fig. 2 XRD of decomposition product for La(BO/BP)<sub>3</sub>

### 2.3 配合物的红外光谱

表 3 列出了 Ln 与 HBO/BP 的固体配合物及自由配体 HBO/BP 的主要红外吸收带波数值。可见, HBO/BP 中的强吸收带 P=O 伸缩振动频率 1191 cm<sup>-1</sup> 在形成配合物后降到 1150-1170 cm<sup>-1</sup>, 而其 P-O 伸缩振动频率由 981 cm<sup>-1</sup> 升至 1084-1091 cm<sup>-1</sup>。这意味着 Ln(BO/BP)<sub>3</sub> 中 P=O 键的电子云密度降低了, 而 P-O 中的电子云密度升高了。两磷氧键间的电子云密度相互混合而均匀化, 实际上形成了 O-P-O 键。而 Ln(BO/BP)<sub>3</sub> 中的 1150-1170 cm<sup>-1</sup> 和 1084-1091 cm<sup>-1</sup> 两个吸收带正是此基团的反对称和对称伸缩振动频率。

表 3 Ln(BO/BP)<sub>3</sub> 主要红外吸收频率(cm<sup>-1</sup>)及其归属

Table 3 Main Infrared Absorption Frequency of Ln(BO/BP)<sub>3</sub> and Their Assignment

HBO/BP	La	Gd	Ho	Er	Yb	Y	intensity	assignment
2930	2931	2931	2931	2931	2930	2931	vs	$\nu_{\text{CH}_3}^{\text{as}}$
2896	2896	2896	2896	2896	2896	2896	s	$\nu_{\text{CH}_3}^{\text{s}}, \nu_{\text{CH}_2}^{\text{s}}$
2618							w. br	$\nu_{\text{O-H}}(\text{H})$
2330							m. br	$\nu_{\text{P-O}}(\text{H}) + \delta_{\text{OH}}$
1698							m. br	$\nu_{\text{P-O}}(\text{H}) + \delta_{\text{P=O}}$
1466	1467	1467	1467	1467	1467	1467	m	$\delta_{\text{CH}_3}^{\text{as}}, \delta_{\text{CH}_2}^{\text{s}}$
1191							s	$\nu_{\text{P=O}}$
	1150	1154	1166	1167	1170	1168	s	$\nu_{\text{P=O}}$
	1084	1088	1088	1090	1091	1089	s	$\nu_{\text{P=O}}$
981							s	$\nu_{\text{P-O}}(\text{H})$
365							w	$\delta_{\text{C-C-C}}$
	357	361	368	366	368	374	w	$\delta_{\text{C-C-C}} + \nu_{\text{Ln-O}}$
349							w	$\delta_{\text{C-C-C}}$
322	328	328	328	328	328	330	w	$\delta_{\text{C-C-C}}$
220							w	$\delta_{\text{C-C-C}}$
	214	222	224	224	222	248	w	$\delta_{\text{C-C-C}} + \nu_{\text{Ln-O}}$
	133	145	152	152	152	151	m	$\nu_{\text{Ln-O}}$
123							w	$\nu_{\text{C-C-C}}$

400-100  $\text{cm}^{-1}$  的远红外光谱表明, HBO/BP 变为配合物后, 其中 CCC 变角振动 365, 349, 322  $\text{cm}^{-1}$  等吸收带的振动频率变化不大。但在远红外区的低频部分,  $\text{Ln}(\text{BO}/\text{BP})_3$  有一较强吸收带出现在 133—152  $\text{cm}^{-1}$  之间, 且其频率随轻、中、重镧系元素的顺序而向高频方向移动, 而在自由配体中无此吸收。因此, 该吸收带可以归结为 Ln—O 振动。另外, 在 214-249  $\text{cm}^{-1}$  和 357-374  $\text{cm}^{-1}$  吸收带可认为是 Ln—O 的伸缩振动和碳骨架变角振动的叠加。

上述讨论表明,  $\text{Ln}(\text{BO}/\text{BP})_3$  中与稀土离子作用密切相关的一些谱带, 像 O—P—O 的对称和反对称伸缩振动带的频率以及与 Ln—O 键振动有关的谱带频率都显示了镧系收缩效应。

在  $\text{Ln}(\text{BO}/\text{BP})_3$  中, 金属氧键的最高频率约为 368  $\text{cm}^{-1}$ , 据此, 可估算出力常数  $\approx 11$   $\text{mdyn/nm}$ 。这意味着金属氧键具有较高的离子特性, 与 HEH/EHP 稀土配合物  $\text{RE}(\text{EH}/\text{EHP})_3$  的最高金属氧键振动频率 255  $\text{cm}^{-1}$ , 力常数约为 6  $\text{mdyn/nm}$  相比<sup>[6]</sup>, 前者的 Ln—O 键的共价键成分高于后者。这也反映在配体 P=O 伸缩振动与配合物中 O—P—O 反对称伸缩振动的频率差  $\Delta\nu$  上。在  $\text{Ln}(\text{BO}/\text{BP})_3$  中,  $\Delta\nu=21-41$   $\text{cm}^{-1}$ , 而在  $\text{RE}(\text{EH}/\text{EHP})_3$  中,  $\Delta\nu=55-66$   $\text{cm}^{-1}$ 。这也同两种自由配体对稀土的萃取能力有关, 因为 HBO/BP 萃取稀土离子的能力小于 HEH/EHP 的。

### 3 结 论

合成了 HBO/BP 与稀土(II)(Ln=La, Gd, Ho, Y, Er, Yb)的固体配合物, 其组成为  $\text{Ln}(\text{BO}/\text{BP})_3$ 。配合物在空气中热分解产物是四聚磷酸稀土盐(以  $\text{La}^{3+}$  为例,  $\text{La}_2\text{P}_4\text{O}_{13}$ )。

测定了配合物的中、远红外光谱, 对主要吸收谱带进行了归属。通过金属氧键力常数的计算, 证明配合物中 Ln—O 键具有较高的离子特性。

### 参 考 文 献

- [1] 张晓凤, 中国科学院长春应用化学研究所硕士学位论文, 1992.
- [2] 李琼清、李德谦、刘书珍、曾广赋, 金属学报, 1993, 29(6), B251.
- [3] 陈 滇、顾蕊珍、吴瑾光、高宏成、徐光亮, 科学通报, 1981, 13, 794.
- [4] 苗庆生、张民生、张邦牢、高永吉, 化学通报, 1984, 3, 22.
- [5] 马爱增, 中国科学院长春应用化学研究所硕士学位论文, 1988.
- [6] 马爱增、李来明、曾广赋、王翠英、李 涵, 应用化学 1989, 6(1), 41.

## STUDY ON SEC. -BUTYL PHOSPHONIC ACID-2-BUTYLOCTYL ESTER COMPLEXES WITH RARE EARTHS

Zhang Xiaofeng Liu Shuzhen Jin Shangde Li Deqian

(*Laboratory of Rare Earth Chemistry and Physics, Changchun Institute of  
Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022*)

The new solid complexes of sec. -butyl phosphonic acid-2-butyloctyl ester (HBO/BP) with rare earths ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Gd}, \text{Ho}, \text{Y}, \text{Er}, \text{Yb}$ ) were synthesized and their composition was identified to be  $\text{Ln}(\text{BO/BP})_3$ . The infrared spectra were measured for  $\text{Ln}(\text{BO/BP})_3$  and principal absorption bands were assigned. The results showed that the Ln-O bands of  $\text{Ln}(\text{BO/BP})_3$  have higher ionic characteristic. The thermal analysis of the complexes were studied in air. The thermal decomposition residues of the complexes were verified by element analysis, infrared spectra and x-ray diffraction to be  $\text{Ln}_2\text{P}_4\text{O}_{13}$  in air.

**Keywords:** sec. -butyl phosphonic acid-2-butyloctyl ester rare earth complex  
infrared spectrum thermo-analysis