

⑦ 739-744

第6期
1999年11月无机化学学报
CHINESE JOURNAL OF INORGANIC CHEMISTRYVol. 15, No. 6
Nov., 1999

醇-水体系中 HPMBP 萃取铈的机理及萃合物晶体结构

张秀英* 张有娟 姚云峰

(河南师范大学化学系, 新乡 453002)

金斗满

(河南省化学研究所, 郑州 450002)

0618.343

0652.62

本文报道研究了在醇-水混合体系中用 HPMBP-三氯甲烷萃取 Ho^{3+} 的机理。在萃取条件下, 得到了固态萃合物 $\text{Ho}(\text{PMBP})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 并用 X-射线衍射方法测定了固态萃合物的晶体结构。晶体属于单斜晶系, 空间群 $P2_1/n$, $a=1.5035(4)\text{nm}$, $b=1.4710(2)\text{nm}$, $c=2.4391(4)\text{nm}$, $\beta=101.407(1)^\circ$, $Z=4$, $V=5.28775\text{nm}^3$, $D_{\text{calc}}=1.415\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $\mu(\text{MoK}\alpha)=15.64\text{cm}^{-1}$, $F(000)=2288$, $R=0.07$, $R_w=0.100$ 。Ho 原子与八个配位氧原子构成两个共顶点并且相对旋转 45° 的四方锥。

关键词: 铈 配合物 HPMBP 晶体结构
分类号: O641

萃取剂

萃合物

自 Jensen 指出 1-苯基-3-甲基-4-苯甲酰基吡唑酮-5 (HPMBP) 可作为螯合萃取剂以来^[1,2], HPMBP 已经被广泛研究和应用^[3-6]。在纯水体系中, HPMBP 对于金属离子的萃取分配比较高, 但对于一些配位数较高的金属离子(例如镧系、铜系元素)常由于水分子参与配位, 有较大的亲水性, 因而降低了分配系数^[7], 影响萃取效果。我们通过对甲醇-水和乙醇-水二个体系中 HPMBP 对稀土元素的萃取的研究发现, 随着甲醇、乙醇含量的增加, 萃取分配比显著提高。有人报道^[8]在萃取过程中乙醇取代水生成加合物而提高了萃取分配比。为了弄清萃取机理, 我们研究了乙醇-水混合体系中铈的萃合物的晶体结构。

1 实验部分

1.1 试剂及仪器

HPMBP: 分析纯, 上海师范大学五七化工厂, 用乙醇重结晶纯化, 产品为无色针状结晶, 熔点 $119\sim 121^\circ\text{C}$ 。

$\text{Ho}(\text{NO}_3)_3$ 的制备: 将纯度为 99.99% 的 Ho_2O_3 (上海跃龙有色金属有限公司) 溶于 $6\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的硝酸中, 蒸去过量的硝酸。

其余试剂和溶剂均为市售分析纯试剂, 未经进一步处理而直接应用。

元素分析仪使用美国 CHN-2400 型元素分析仪, 单晶结构使用 Rigaku RAXIS-N 衍射仪测

收稿日期: 1998-12-23。 收修改稿日期: 1999-02-11。

国家自然科学基金资助项目 (No. 2987100)。

* 通讯联系人。

第一作者: 张秀英, 女, 50 岁, 副教授, 研究方向: 稀土配合物。

定,红外光谱使用美国 FTS-40 型红外光谱仪, KBr 压片, 在 $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ 范围内扫谱。

1.2 萃合物的合成

取 25 mL 浓度为 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HPMBP 三氯甲烷溶液, 多次萃取浓度为 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Ho^{3+} 乙醇-水(乙醇: 水=1: 1)溶液, 直到达到饱和(即水相 Ho^{3+} 的浓度不再减小为止)。然后将其倾入锥形瓶中, 使其缓慢挥发, 几天后, 有淡黄色固体析出, 过滤, 用水和乙醇混合液洗涤, 干燥。

1.3 单晶的培养和结构解析

将萃合物溶于乙醇中, 成为饱和溶液, 室温下过滤, 静置, 数天后得淡黄色透明晶体。元素分析计算值($\text{C}_{51}\text{H}_{33}\text{N}_6\text{O}_3\text{Ho}$)为(%)C: 59.31%; H: 4.19%; N: 8.14%, 实测值 C: 60.09%; H: 4.37%; N: 7.94%。

选用大小为 $0.70 \times 0.50 \times 0.40 \text{ mm}$ 的单晶, 置于 Rigaku RAXIS-N 衍射仪上, 在 18 C 条件下测定晶胞参数, 并收集衍射点, 用石墨单色器 $\text{MoK}\alpha$ 射线($\lambda=0.071070 \text{ nm}$) 在 $2\theta \leq 55.1^\circ$ 范围内收集强度数据, 共收集到 9460 个独立衍射点, 其中 7069 个 [$I > 3.00\sigma(I)$] 衍射点用于结构测定和修正。全部强度数据均经 LP 因子校正。结构由直接法和 Fourier 合成解出。部分非氢原子进行各向异性修正, 而其它的非氢原子进行各向同性修正, 氢原子未经修正。使用全矩阵最小二乘法对原子参数(647 个)进行修正, 最后偏离因子 $R=0.070$, $R_w=0.100$ (见下式), $S=1.21$, 最大和最小的残留电子密度峰分别为 $3450 \text{ e} \cdot \text{nm}^{-3}$, $-5410 \text{ e} \cdot \text{nm}^{-3}$ 。最小二乘法修正时求极小值函数为 $\sum w(|F_o| - |F_c|)^2$ 。全部计算工作使用 TEXSAN 程序进行。

$$R_w = \sqrt{\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum w F_o^2}$$

该萃合物为单斜晶系, 空间群为 $P2_1/n$, $a=1.5035(4) \text{ nm}$, $b=1.4710(2) \text{ nm}$, $c=2.4391(4) \text{ nm}$, $\beta=101.407(1)^\circ$, $Z=4$, $V=5.28775 \text{ nm}^3$, $D_{\text{calc}}=1.415 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $\mu(\text{MoK}\alpha)=15.64 \text{ cm}^{-1}$, $F(000)=2288$ 。

2 结果与讨论

化合物的非氢原子坐标和等效温度因子列于表 1, 表 2、3 分别是部分键长和键角。分子结构图见图 1, $\text{Ho}(\text{PMBP})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 在晶胞中的堆积图见图 2。

结构测定表明, 晶体分子由一个 Ho 、三个 PMBP 及两个水分子组成, Ho 原子与 PMBP 及水中的八个配位氧原子构成两个共顶点(Ho)并且相对旋转 45° 的四方锥, 其配位多面体的局部对称性近似 D_4 点群。 Ho^{3+} 到羧基氧的平均距离为 0.2347 nm , 这和 Ho 与氧的离子半径之和 0.232 nm 非常接近, 三个螯合环结构基本相近, 由最小二乘法平面可知, 吡啶环与螯合环、吡啶环与相邻苯环、吡啶环与螯合环上苯环的夹角分别为 13.29° 、 18.98° 、 80.46° , 这表明吡啶环与螯合环、吡啶环与相邻苯环基本共平面, 而吡啶环与螯合环上的苯环基本垂直。

表 1 非氢原子坐标和等效温度因子

Table 1 Nonhydrogen Atomic Coordinates ($\times 10^4$ nm) and Equivalent Isotropic Temperature Factors ($\times 10^4$ nm²)

atom	x	y	z	B_{eq}	atom	x	y	z	B_{eq}
Ho(1)	8380(3)	243.5(2)	6353.1(2)	304(1)	O(1)	9265(4)	1447(3)	6073(3)	380(1)
O(2)	9302(5)	-450(4)	5844(3)	370(1)	O(3)	9812(5)	351(5)	6954(3)	510(2)
O(4)	8585(5)	-1226(4)	6713(3)	410(1)	O(5)	8098(5)	455(4)	7246(3)	450(2)
O(6)	6898(5)	-420(4)	6253(3)	420(1)	O(7)	7475(5)	1559(4)	6337(3)	440(2)
O(8)	7625(5)	431(4)	5391(3)	450(2)	O(9)	6600(2)	2380(1)	5362(6)	1780(7)
O(10)	5770(2)	3890(2)	5220(1)	2060(9)	O(11)	3940(2)	4040(3)	4660(1)	3000(1)
O(12)	770(1)	4550(2)	285(8)	2600(1)	N(1)	11474(5)	-300(4)	5527(3)	360(2)
N(2)	10711(5)	-778(4)	5615(3)	300(1)	N(3)	8390(6)	-2099(5)	7477(3)	390(2)
N(4)	7671(6)	-2396(5)	7718(4)	400(2)	N(5)	8325(8)	141(7)	8192(4)	550(2)
N(6)	9056(8)	-24(8)	8648(4)	630(3)	C(1)	10944(8)	2561(7)	6619(5)	510(3)
C(2)	11485(9)	3329(8)	6738(6)	650(3)	C(3)	11626(8)	3894(7)	6323(7)	610(3)
C(4)	11234(10)	3694(7)	5771(6)	630(3)	C(5)	10701(9)	2914(6)	5647(5)	500(3)
C(6)	10570(6)	2343(5)	6068(4)	350(2)	C(7)	10045(6)	1466(6)	5959(4)	350(2)
C(8)	10462(6)	691(6)	5766(3)	310(2)	C(9)	11328(6)	560(5)	5621(4)	310(2)
C(10)	12039(8)	1234(7)	5550(5)	550(3)	C(11)	10066(6)	-198(5)	5750(4)	300(2)
C(12)	10720(6)	-1749(5)	5612(4)	330(2)	C(13)	11347(8)	-2204(6)	5368(5)	460(2)
C(14)	11378(10)	3151(8)	5385(6)	630(3)	C(15)	10770(1)	-3634(7)	5640(6)	660(4)
C(16)	10178(10)	3187(7)	5876(5)	590(3)	C(17)	10129(8)	-2335(6)	5876(4)	480(2)
C(18)	10014(8)	-2106(8)	7488(5)	550(3)	C(19)	10919(9)	-2224(9)	7789(7)	740(4)
C(20)	11090(1)	-2510(1)	8328(8)	910(5)	C(21)	10370(1)	-2850(1)	8592(8)	1000(5)
C(22)	9501(10)	2500(1)	8311(6)	800(4)	C(23)	9306(7)	-2240(6)	7758(5)	410(2)
C(24)	8080(6)	-1573(5)	7012(4)	330(2)	C(25)	7110(6)	-1544(5)	6945(4)	350(2)
C(26)	6924(6)	-2079(5)	7396(4)	350(2)	C(27)	6022(7)	-2271(7)	7562(5)	450(2)
C(28)	6563(6)	-1004(6)	6535(4)	360(2)	C(29)	5553(7)	-1065(6)	6414(4)	410(2)
C(30)	5111(9)	-1883(9)	6240(6)	620(3)	C(31)	4160(1)	1900(01)	6090(7)	800(4)
C(32)	3677(10)	1130(2)	6134(7)	980(6)	C(33)	4100(1)	-300(1)	6311(8)	810(5)
C(34)	5039(9)	-287(8)	6446(6)	600(3)	C(35)	6703(10)	522(7)	7944(5)	560(3)
C(36)	5860(1)	411(9)	8034(7)	720(4)	C(37)	5660(1)	-180(1)	8412(8)	800(5)
C(38)	6350(2)	690(1)	8716(7)	850(5)	C(39)	7250(1)	595(10)	8647(6)	660(4)
C(40)	7396(9)	40(7)	8249(5)	510(3)	C(41)	8634(8)	303(6)	7720(4)	460(2)
C(42)	9599(8)	282(7)	7866(5)	490(2)	C(43)	9802(10)	89(10)	8455(5)	620(3)
C(44)	10690(1)	-80(1)	8860(7)	920(5)	C(45)	10161(8)	370(6)	7463(5)	460(2)
C(46)	11169(8)	552(7)	7632(5)	480(2)	C(47)	11508(9)	1209(9)	8012(5)	630(3)
C(48)	12400(1)	1420(1)	8104(7)	840(5)	C(49)	12980(1)	1050(2)	7830(1)	990(6)
C(50)	12670(1)	360(1)	7410(8)	840(5)	C(51)	11718(9)	124(8)	7310(5)	550(3)
C(52)	2840(3)	2970(5)	4490(2)	3700(3)	C(53)	2990(7)	3790(4)	4750(3)	1000(2)

表 2 Ho(PMBP)₃ · 2H₂O 的主要键长

Table 2 Selected Bond Lengths

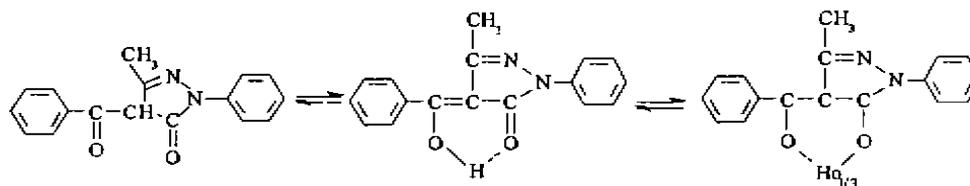
nm

bond	length	bond	length	bond	length
Ho1-O1	0.2331(6)	Ho1-O2	0.2394(6)	Ho1-O3	0.278(7)
Ho1-O4	0.2401(7)	Ho1-O5	0.2320(7)	Ho1-O6	0.2359(7)
Ho1-O7	0.2411(6)	Ho1-O8	0.2362(6)	O1-C7	0.126(1)
O2-C2	0.126(1)	O3-C45	0.127(1)	O4-C24	0.126(1)
O5-C41	0.129(1)	O6-C28	0.125(1)		

表 3 Ho(PMBP)₃ · 2H₂O 的主要键角

Table 3 Selected Bond Angles (°)			
angles	degree	angles	degree
O1-Ho1-O2	138.9(2)	O3-Ho1-O5	144.7(2)
O4-Ho1-O6	143.6(2)	O7-Ho1-O8	74.4(2)
Ho1-O1-C7	122.9(5)	Ho1-O2-C2	132.4(5)
Ho1-O3-C57	129.5(5)	Ho1-O4-C3	133.1(6)
Ho1-O5-C9	128.3(7)	Ho1-O6-C60	140.5(8)

HPMBP 分子中,存在着烯醇式和酮式的互变异构体,它萃取金属离子时是通过互变的烯醇式进行的,这二种构型在萃取时的行为是一样的^[10]。由表 2 可知,O1-C7, O3-C45 和 O6-C38 键长与 O2-C2, O5-C41 和 O4-C24 基本一致,并且与丙酮的 C=O 键长 0.1214 nm 相接近,这表明在配位后,互变异构形式不再存在,使单双键的平均化得到加强^[11],这一变化可形象地用下式表示:



同时这一变化也由 IR 光谱所证实:在 2600 cm⁻¹附近,烯醇式 HPMBP 的分子内氢键 OH-H 的不对称伸缩振动在萃合物中消失,说明 HPMBP 与稀土元素配位时,C-O-H 中的质子 H⁺ 解离,自由的烯醇式 HPMBP 配体中 C=O 键的吸收峰出现在 1644 cm⁻¹附近,配位后红移至 1617 cm⁻¹,并且在其左侧 1645 cm⁻¹处出现一个不明显的肩峰,这可能为 4 位酰基上的羰基。

晶体结构分析表明,萃合物的分子式符合 Ho(PMBP)₃ · 2H₂O,与在纯水体系中得到的萃合物的组成相一致,这表明水的配位能力比乙醇强,醇-水混合体系中,萃取分配比的提高,并不是由于醇分子取代水分子而生成了加合物,可能是因为醇分子上的羟基与萃合物上的氧原子之间形成氢键,发生缔合作用,增强了萃合物的疏水性,因而提高了萃取分配比,其萃取机理可能是:



参 考 文 献

- [1] Jensen B. S. *Acta Chem. Scand.*, 1959, 13, 1668.
- [2] Jensen B. S. *Acta Chem. Scand.*, 1959, 13, 1890.
- [3] PENG Chun-Lin(彭春霖) et al *Fenxi Huxue (Analysis Chemistry)*, 1973, 1, 226.
- [4] LIU Jian-Min(刘建民) et al *Gaodeng Xueiao Huaxue Xuebao (Chem. J. Chinese Universities)*, 1980, 1(2), 23.
- [5] Naratil O. et al *Collection Czech. Chem.*, 1973, 38, 2430.
- [6] Animesh K. G., Sebesta F. *J. of Radioanal. Chem.*, 1975, 2, 345.
- [7] MAO Jia-Jun(毛家骏) et al *Huaxue Xuebao (Chinese J. Chem.)*, 1981, 39, 37.
- [8] Czakis-Sulikowska D. et al *Chem. Anal. (Warsaw)*, 1993, 38(4), 455; 1994, 39(4), 475.
- [9] Ray A., Nak. K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1973, 51, 1525.
- [10] Rao G. N., Thakur, J. S. *J. Sci. Indust. Res.*, 1975, 34, 110.

[11] HUANG Chun-Hui(黄春辉), DENG An-Ping(邓安平) *Kezue Tongbao (Chinese Science Bulletin)* 1989, 34(14), 1077.

SYNTHESIS AND CRYSTAL STRUCTURE OF Ho(II) COMPLEX OF 1-PHENYL-3-METHYL-4-BENZOYL-PYRAZOLONE-5(HPMBP)

ZHANG Xiu-Ying ZHANG You-Juan YAO Yun-Feng

(Henan Normal University, Xiaoziang 453002)

JIN Dou-Man

(Henan Institute of Chemistry, Zhengzhou 450002)

In this paper, the extraction mechanism of Ho^{3+} from ROH-H₂O mixed solutions by 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-pyrazolone-5 in chloroform has been investigated. The solid extraction complex $\text{Ho}(\text{PMBP})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ has been prepared and characterized by X-ray crystallography and IR spectroscopic measurement. The crystal is monoclinic with space group $P2_1/n$, $a=1.5035(4)$ nm, $b=1.4710(2)$ nm, $c=2.4391(4)$ nm, $\beta=101.407(1)^\circ$, $Z=4$, $V=5.28775$ nm³, $D_{\text{calc}}=1.415$ g/cm³. Each holmium ion is coordinated by 8 oxygen atoms, contributed by three PMBP anions, and two H₂O molecules, arranged at the vertices of two square prisms with the same apical position and rotated 45° comparatively.

Keywords: holmium complex HPMBP crystal structure