

稀土苦味酸盐与 TDD 配合物的结构研究*

谭民裕 柳士霞

刘伟生

(兰州大学化学系, 兰州 730000)(南京大学配位化学国家重点实验室, 南京 210008)

郁开北

谭干祖

(中国科学院成都分院分析测试中心, 成都 610041)(中国科学院兰州化学物理研究所, 兰州 730000)

摘要 合成出化学式为 $[\text{Eu}(\text{pic})_3(\text{TDD})] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ 和 $[\text{Y}(\text{pic})_3(\text{TDD})]$ ($\text{TDD} = N, N, N', N'$ -四苯基-3,6-二氧杂辛二酰胺) 的配合物. 晶体结构分析表明, TDD 作为四齿配体连同一 pic^- 的配位 O 原子形成具有一定孔径的“类环状”配位结构. Eu 配合物中半径较大的中心离子处于类环孔腔平面之下; 而 Y 配合物中半径较小的中心离子处于环内. 由于 pic^- 参与配位, 使配合物结构随中心离子半径的变化变得更加敏感.

关键词 稀土苦味酸盐 开链冠醚 “类环状”配位结构

开链冠醚对稀土离子的选择性配位能力已用于稀土的分析、分离研究^[1~4]. 具有独特分子结构的酰胺型开链冠醚是稀土离子的优良电极活性物质和萃取剂^[2~4]. 对不同取代基的多种酰胺型开链冠醚萃取轻稀土的研究表明^[3], N, N, N', N' -四苯基-3,6-二氧杂辛二酰胺 (TDD) 具有最大的分离因数, 在萃取率及分离因数方面均明显优于二环己基 18-冠-6^[5]. 苦味酸根 (pic^-) 在此类萃取过程中常作为伴随离子进入有机相而使萃取率增加, 但与此过程有关的开链冠醚稀土苦味酸盐配合物的结构却未见报道.

我们曾对 TDD 与轻稀土硝酸盐形成 2:2 配合物的结构进行了研究^[6]. 本文拟通过 TDD 与苦味酸铕 (轻稀土)、苦味酸钇 (重稀土) 配合物的结构研究, 进一步探讨配位结构与选择性配位能力的关系及抗衡阴离子苦味酸根对结构、性能的影响.

1 实验

1.1 配合物合成及其稳定常数的测定

TDD^[7]和稀土苦味酸盐^[8]按文献方法合成, 其余试剂均为分析纯.

将 0.1 mmol 稀土苦味酸盐溶于 20 mL 无水乙醇中, 搅拌下逐滴加入含有 0.1 mmol TDD 的 15 mL 无水乙醇溶液, 混合液中立刻有沉淀生成, 继续搅拌 4 h, 将沉淀过滤并用无水乙醇洗涤多次, 于 P_4O_{10} 干燥器中真空干燥 48 h 得黄色粉状配合物. 将其溶于乙腈, 放入未塞紧的

锥形瓶中挥发约两月后,析出黄色透明的块状晶体.

配合物稳定常数利用萃取法^[9]测定,有机相为硝基苯, TDD 的起始浓度为 $2.0 \times 10^{-4} \sim 2.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, 水相中 $\text{Ln}(\text{pic})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的起始浓度为 $2.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$, 温度 25°C .

1.2 单晶结构分析

晶体的 X 射线衍射数据用 R3M/E 四圆衍射仪和 $\text{MoK}\alpha$ 辐射、 $\omega/2\theta$ 扫描方式, 在 $2^\circ \leq 2\theta \leq 44^\circ$ 范围内收集, 所得数据经 Lp 因子校正(未做吸收校正).

晶体结构利用 SHELXTL 程序解出. 由 Patterson 函数法求得稀土原子坐标, 经 Fourier 合成多次迭代得到全部非氢原子坐标, 再以块对角矩阵最小二乘法纳入各向异性热参数修正至收敛. Eu 配合物为理论加氢($\text{C}-\text{H}=0.096\ 0\ \text{nm}$). 晶体学数据及结构分析参数列于表 1.

表 1 晶体学数据及结构分析参数

	$[\text{Eu}(\text{pic})_3(\text{TDD})] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$	$[\text{Y}(\text{pic})_3(\text{TDD})]$
晶体大小/mm	$0.40 \times 0.50 \times 0.60$	$0.20 \times 0.62 \times 0.62$
分子式	$\text{C}_{52}\text{EuH}_{40}\text{N}_{13}\text{O}_{25}$	$\text{C}_{48}\text{H}_{34}\text{N}_{11}\text{O}_{25}\text{Y}$
M_r	1 398.9	1 253.8
晶系	单斜	三斜
空间群	$P2_1/n$	$P\bar{1}$
a/nm	1.139 1(2)	1.244 2(2)
b/nm	1.891 9(4)	1.708 8(2)
c/nm	2.732 1(4)	2.627 5(4)
$\alpha/^\circ$	90	72.01(1)
$\beta/^\circ$	99.32(1)	87.94(1)
$\gamma/^\circ$	90	84.60(1)
V/nm^3	5.810(2)	5.290(1)
Z	4	4
$d_c/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.60	1.57
$F(000)$	2 824	2 552
独立衍射数据	7 943	12 510
可观测数据($I \geq 3\sigma(I)$)	4 799	8 952
R	0.081	0.078
$R_w^{*a)}$	0.072	0.069
g	0.000 2	0.000 15
$\rho/\text{e}\cdot\text{nm}^{-3}$	$<1\ 605$	<686

$$a) \ w = [\sigma^2(F) + gF^2]^{-1} \{1 - \exp[-5(\sin\theta/\lambda)^2]\}$$

2 结构描述

2.1 Eu 配合物的晶体结构

Eu 配合物由电中性配合物内界 $[\text{Eu}(\text{pic})_3(\text{TDD})]$ 及外界的溶剂分子 CH_2CN 形成组成为 $[\text{Eu}(\text{pic})_3(\text{TDD})] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ 的晶体, 其分子结构见图 1.

Eu 与 TDD 的 4 个 O 原子及 2 个双齿、1 个单齿 pic^- 的 5 个 O 原子配位, 配位数为 9, 配位多面体为三帽变形三角棱柱(图 2). 在配合物分子中, TDD 螯合链呈半环形, 其 4 个 O 原子近似共平面(偏离最小二乘平面 $0.003\ 8 \sim 0.006\ 7\ \text{nm}$), Eu 原子距该平面 $0.077\ 5\ \text{nm}$. 单齿 pic^- 和一双齿 pic^- 位于上述平面下方; 另一双齿 pic^- 位于平面上方, 其中 O5 处于平面内

(偏离平面 0.003 8 nm) 与 TDD 的 4 个 O 原子呈“类戊环”状(图 3). TDD 螯合链与 O5 形成一“类环状”(ring-like)配位结构.

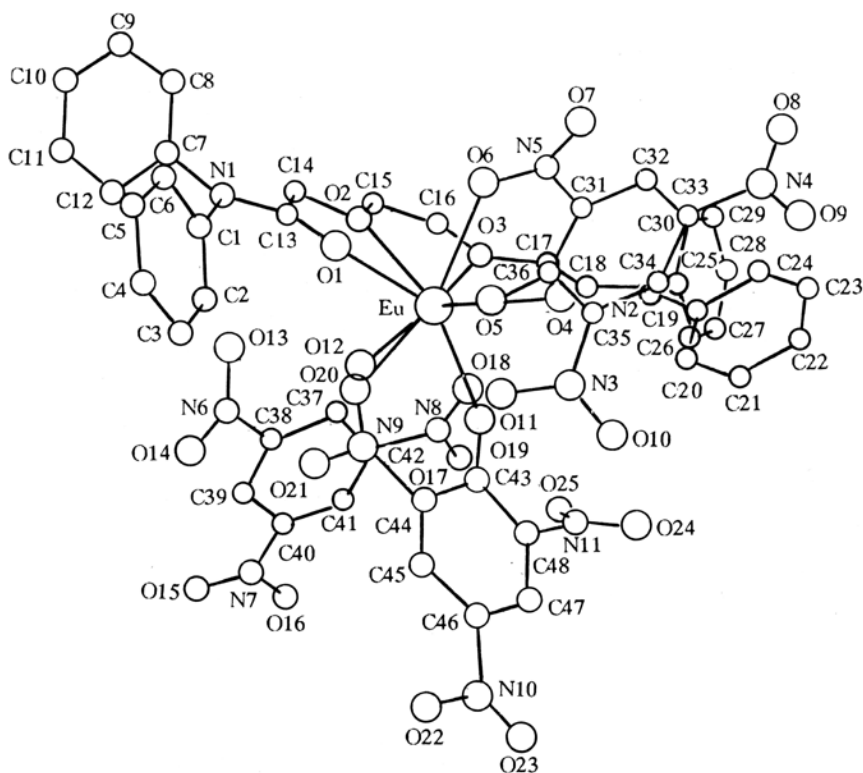


图 1 Eu 配合物分子结构图

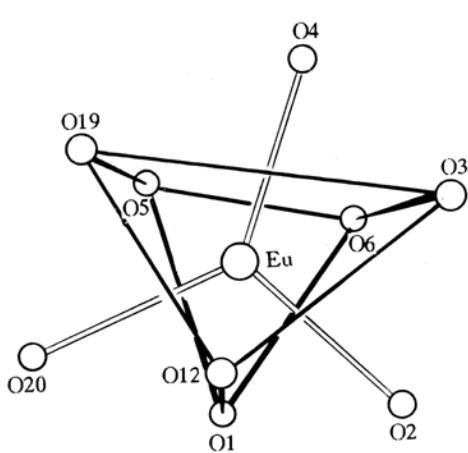


图 2 Eu 配合物中 Eu 的配位多面体

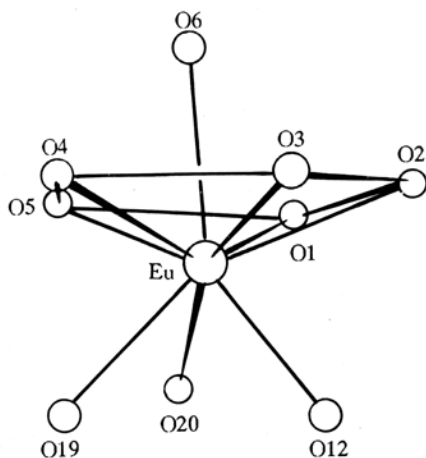


图 3 Eu 配位多面体中的“类戊环”状结构

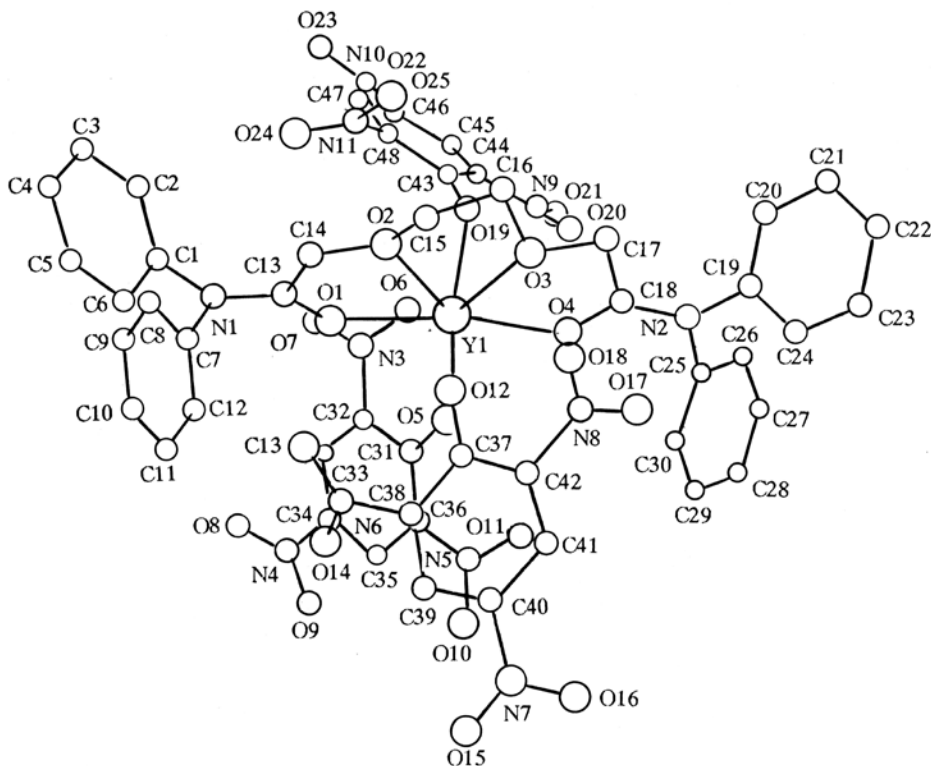
Eu—O 键的平均键长为 0.244 1 nm. 4 种配位基相应的平均配位键长见表 2, 其大小次序为: Eu—O (C—O, pic^-) < Eu—O (C=O, TDD) < Eu—O (C—O—C, TDD) < Eu—O (NO_2 , pic^-).

表 2 配合物 $[\text{Eu}(\text{pic})_3(\text{TDD})] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ 分子中部分键长/nm

Eu—O1	0.240 7(7)	Eu—O6	0.258 0(9)
Eu—O2	0.252 4(8)	Eu—O12	0.223 2(11)
Eu—O3	0.253 8(8)	Eu—O19	0.234 8(10)
Eu—O4	0.243 0(6)	Eu—O20	0.257 0(8)
Eu—O5	0.233 9(8)		
平均键长			
Eu—O(C—O, pic^-)	0.230 6	Eu—O(NO_2 , pic^-)	0.257 5
Eu—O(C=O, TDD)	0.241 9	Eu—O(C—O—C, TDD)	0.253 1

2.2 Y 配合物的晶体结构

Y 配合物 $[\text{Y}(\text{pic})_3(\text{TDD})]$ 晶体在不对称单元中有 2 个配合物分子 $[\text{Y1}(\text{pic})_3(\text{TDD})]$ 和 $[\text{Y2}(\text{pic})_3(\text{TDD})]$,这 2 个分子的微观结构稍有差异,其中 $[\text{Y1}(\text{pic})_3(\text{TDD})]$ 的分子结构见图 4. 配合物分子中部分键长、键角数据列于表 3.

图 4 $[\text{Y1}(\text{pic})_3(\text{TDD})]$ 分子结构图表 3 配合物 $[\text{Y}(\text{pic})_3(\text{TDD})]$ 的部分键长/nm

Y1—O1	0.231 4(4)	Y2—O26	0.230 0(5)
Y1—O2	0.243 2(5)	Y2—O27	0.241 2(5)
Y1—O3	0.243 2(6)	Y2—O28	0.241 7(5)
Y1—O4	0.229 6(4)	Y2—O29	0.228 9(4)

表 3(续)

Y1—O5	0.223 7(6)	Y2—O30	0.226 2(6)
Y1—O6	0.252 2(7)	Y2—O31	0.250 1(8)
Y1—O12	0.224 7(5)	Y2—O37	0.221 4(6)
Y1—O19	0.222 9(5)	Y2—O44	0.227 0(5)
平均键长			
Y1—O(C—O, pic ⁻)	0.223 8	Y2—O(C—O, pic ⁻)	0.224 9
Y1—O(C=O, TDD)	0.230 5	Y2—O(C=O, TDD)	0.229 5
Y1—O(C—O—C, TDD)	0.243 2	Y2—O(C—O—C, TDD)	0.241 5

Y1 和 Y2 各与 TDD 的 4 个 O 原子及 2 个单齿、1 个双齿 pic⁻ 的 4 个 O 原子配位, 配位数为 8, 配位多面体为变形十二面体, Y1 的配位多面体见图 5. TDD 螯合链呈半环形, 其 4 个配位原子近似共平面, 偏离最小二乘平面 0.000 4~0.000 7 nm(Y1 配合物分子)和 0.001 8~0.003 1 nm(Y2 配合物分子), Y1 和 Y2 分别偏离平面 0.002 4 nm 和 0.012 1 nm. 在每个分子中, 双齿 pic⁻ 位于 TDD 螯环的开口一侧, 其中一配位 O 原子(Y1 配合物中 O6, Y2 配合物中 O31)与 TDD 的 4 个 O 原子呈“类戊环”状. TDD 螯合链与 O6(或 O31)均形成“类环状”的配位结构, 两个单齿 pic⁻ 分别位于该环的上、下方(图 6).

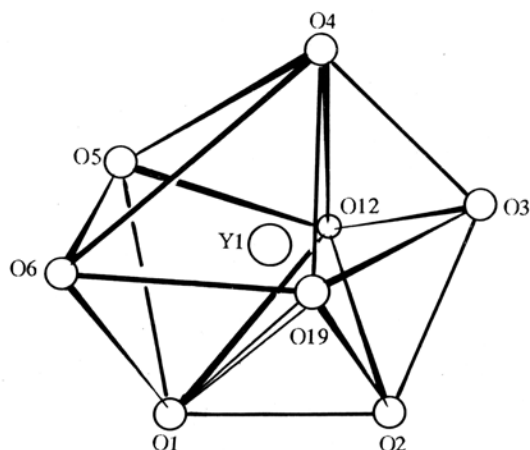


图 5 Y 配合物中 Y1 的配位多面体

Y1—O 和 Y2—O 的平均键长分别为 0.233 9

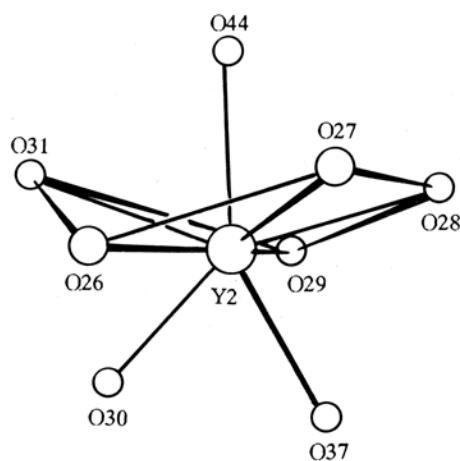
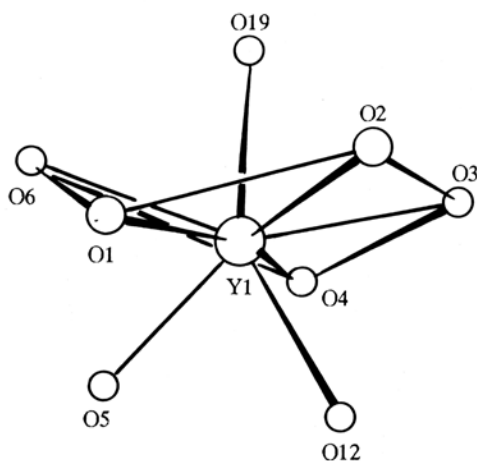


图 6 Y 配位多面体中的“类戊环”状结构

和 0.233 3 nm. 4 种配位基相应的平均配位键长见表 3, 其大小次序为: Y—O(C—O, pic⁻) < Y—O(C=O, TDD) < Y—O(C—O—C, TDD) < Y—O(NO₂, pic⁻).

3 讨论

Eu 配合物和 Y 配合物的晶体结构具有不同的晶系、空间群和晶体组成,中心离子具有不同的配位数、配位多面体和不同型式的“类环状”配位结构,TDD 的构象亦不尽相同.这些结构上的明显差异可能与 TDD 对稀土的选择性配位能力和较好的分离性能^[3]相联系.

在配合物分子中,TDD 螯合链呈半环形,4 个配位 O 原子近似处于同一平面内,其螯合链连同一双齿 pic⁻ 的 1 个配位 O 原子形成“类环状”配位结构.半径较大的 Eu 位于类环孔隙平面之下(图 3),半径较小的 Y 处于环中(图 6).这种结构特征和大环稀土配合物的配位结构^[1]非常相似.另外,组成“类环”的原子间距之和在两种配合物中近似相等[Eu 配合物中等于(TDD 螯合链长 + 0.590 7 nm),Y 配合物中等于(TDD 螯合链长 + 0.601 0 nm)].表明开链冠醚形成的配位“类环”也具有特定的孔径.

因而由轻稀土到重稀土随着离子半径的变化,与配体 TDD“类环”间大小匹配的稀土离子会形成稳定性相对较高的配合物,而匹配差者稳定性相对较低,这是开链冠醚具有选择性配位能力的主要原因.25℃下,在硝基苯溶液中两配合物稳定常数 K_c . 分别为 407(Eu 配合物)和 309(Y 配合物).这说明稀土的离子半径不同,它与 TDD 形成的配合物稳定性也不同,同时也说明 Eu³⁺ 的半径与 TDD 的类环匹配程度比 Y³⁺ 的好.

此外,Eu 配合物中有 2 个双齿、1 个单齿 pic⁻,而在 Y 配合物中有 1 个双齿、2 个单齿 pic⁻,使 Eu 配合物和 Y 配合物的配位数分别为 9 和 8.由于 pic⁻ 的空间位阻较大,半径较小的 Y 离子与 TDD 的 4 个氧原子配位后仅能与一个双齿 pic⁻ 配位,而另外两个 pic⁻ 只能以单齿的形式配位.pic⁻ 的参与配位使开链冠醚稀土配合物的结构对稀土离子半径的变化变得更加敏感,轻、重稀土配合物的结构差异增加.因而,在开链冠醚萃取稀土的体系中加入 Hpica,除了可使配合物增加脂溶性^[3]而提高萃取率外,同时有可能在一定程度上提高选择性分离性能.

参 考 文 献

- 1 Bünzli J C G. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. Vol 9. Amsterdam: North-Holland Publishing Company, 1987. 321~387
- 2 杨裕生,丁玉珍,谭干祖,等.链状聚醚用作萃取剂的研究(I):三甘醚双(二苯胺)和四甘醚双(二苯胺)对裂变产物的萃取.核化学与放射化学,1984, 6(4): 196~200
- 3 丁玉珍,卢加春,杨裕生,等.链状聚醚用作萃取剂的研究(II):不同取代基的三甘醚双胺萃取轻稀土.化学试剂,1986, 8(4):201~204
- 4 杨燕生,蔡少华.冠醚类化合物 PVC 膜电极对金属离子响应性能的研究.化学试剂,1984, 6(3): 133~138
- 5 高原,倪嘉缙.关于冠醚对稀土元素萃取性能的研究.核化学与放射化学,1983, 5(2): 146~153
- 6 刘伟生,谭民裕,郁开北,等.轻稀土硝酸盐与 TDD 2:2 配合物的合成及结构.中国科学, B 辑,1994, 24(4): 362~370
- 7 谭干祖,徐浚哲,姚钟麒,等.三甘醚双二苯胺(钠离子选择性膜电极活性物质)的合成.化学试剂,1983, 5(2): 100~101
- 8 田永驰,梁映秋,倪嘉缙.稀土苦味酸盐配合物的合成及其结构研究.高等学校化学学报,1988, 9(2): 113~117
- 9 Maeda T, Kimura K, Shono T. Solvent extraction of alkali metal picrates with poly- and bis (benzo-12-crown-4)s. Bull Chem Soc Jpn, 1982, 55(11): 3 506~3 509