

文章编号: 0253-9950(2000)03-0161-05

杯[8]芳烃羧酸衍生物对铁、镧的萃取研究

朱志良, 叶 剑, 顾金英, 陆国弟, 陈与德

(同济大学 化学系, 上海 200092)

摘要:合成了对叔丁基杯[8]芳烃乙酸衍生物。在 $(30 \pm 1)^\circ\text{C}$, $I = 0.1 \text{ mol/kg}$ 条件下, 研究了它对 Fe^{3+} 、 La^{3+} 的萃取性能; 用斜率法研究了萃取反应机理, 得到了萃取反应平衡常数, 并发现该萃取剂对 Fe^{3+} 、 La^{3+} 存在着两种不同的萃取机理。

关 键 词: 杯芳烃; 铁; 镧; 萃取

中图分类号: O652.62 **文献标识码:** A

杯芳烃作为新一代大环化合物, 由于其结构的特殊性和衍生物的多样性, 使其在离子传输、化学传感器、贵稀金属回收和分离分析、分子识别和包含、离子选择性电极、分子催化和模拟酶研究等方面具有诱人的应用前景, 杯芳烃的研究对生命化学、催化化学、环境化学、结构化学的发展均有重要的意义^[1], 对超分子化学的发展将起到重要的推动作用^[2]。目前, 杯芳烃的配位化学研究得到了迅速的发展, 本实验室在这方面已进行了一系列的研究工作^[3~5]。

杯芳烃对镧系金属的配位化学研究刚刚起步, 这方面的研究不仅可以为稀土的分离提供新的方法和途径, 从中也可得到大量的超分子化学信息。本文合成对叔丁基杯[8]芳烃的乙酸衍生物 H_8L , 并以此作萃取剂, 研究它对 Fe^{3+} 、 La^{3+} 的萃取性能和反应机理。

1 实验部分

1.1 试剂

按文献[6]方法合成对叔丁基杯[8]芳烃的乙酸衍生物(H_8L)。产品熔点为 225°C ; 以 KBr 为压片, 经红外光谱(IR)鉴定: $\nu_{\text{max}} = 1\,737 \text{ cm}^{-1}$; $(\text{br}, \text{OH}) = 3\,600 \sim 2\,700 \text{ cm}^{-1}$; 经核磁共振谱($^1\text{H NMR}$)鉴定: $[(\text{CD}_3)_2\text{SO} - \text{CDCl}_3, 10^{-6}]$: 6.96(16H, s, ArH), 2.87 ~ 4.07(32H, br, ArCH_2Ar , CH_2COOH), 1.15(72H, s, CMe_3)。测定值与文献值相符, 且经薄层层析未发现杂质斑点。实验中反萃用硝酸(上海化学试剂一厂产品)和其它试剂均为分析纯, 所用水溶液均用三次蒸馏水配制而成。

收稿日期: 1998-09-25; 修订日期: 2000-03-28

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(29471021)

作者简介: 朱志良(1964-), 男, 浙江绍兴人, 在读博士生, 副教授, 无机化学专业

1.2 仪器

7230 型分光光度计,上海分析仪器厂产品;Nicolet-170 SXFT 型红外光谱仪,美国 Nicolet 公司产品;Bruker AM. 500(MHz)核磁共振仪,美国 Bruker 公司产品;3200 型火焰原子吸收分光光度计,上海分析仪器厂产品。

1.3 萃取实验

萃取剂 H_8L 的稀释剂为 $CHCl_3$ 。在相比为 1:1、(30 ± 1) 及 0.1 mol/kg 的离子强度下,在萃取管中振荡一定时间到平衡。以偶氮胂 作显色剂,用分光光度法测定萃取前后水相中 La^{3+} 浓度。以邻菲罗林作显色剂,用分光光度法测定 Fe^{3+} 浓度。有机相中金属离子浓度用差减法得到,进而求得分配比。水相 pH 值用 HAC-NaAC 缓冲溶液调节,离子强度用 KNO_3 调节。反萃水相中 K^+ 、 Na^+ 离子浓度在 3200 型火焰原子吸收分光光度计上测定。

2 结果与讨论

2.1 H_8L 对 Fe^{3+} 、 La^{3+} 的萃取

不同 pH 下 H_8L 对 Fe^{3+} 、 La^{3+} 的萃取率列入表 1。由表 1 可见, H_8L 对 Fe^{3+} 、 La^{3+} 的萃取率均随 pH 值的提高而上升。 H_8L 对 Fe^{3+} 有较强的萃取能力,达到平衡的时间比萃取镧时要短得多。

表 1 H_8L 对 Fe^{3+} 和 La^{3+} 的萃取

Table 1 Extraction of Fe^{3+} and La^{3+} with H_8L

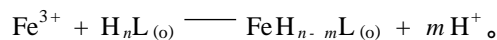
pH	$E(Fe^{3+}) / \%^{1)}$	pH	$E(La^{3+}) / \%^{2)}$
3.15	70.8	3.40	55.8
3.31	76.4	3.61	58.7
3.55	80.9	3.93	64.8
3.76	83.8	4.23	69.4

注(notes): 1) $c(H_8L)_{(0)} = 1.11 \times 10^{-4}$ mol/L, $c(Fe^{3+})_{(0)} = 1.96 \times 10^{-4}$ mol/L, $I = 1.0$ mol/kg, $t = 0.5$ h;

2) $c(H_8L)_{(0)} = 1.11 \times 10^{-4}$ mol/L, $c(La^{3+})_{(0)} = 1.21 \times 10^{-4}$ mol/L, $I = 1.0$ mol/kg, $t = 12$ h

2.2 H_8L 对 Fe^{3+} 的萃取机理

用斜率法研究 H_8L 萃取 Fe^{3+} 的反应机理。由于 H_8L 含有可解离的氢离子,且实验证实 H_8L 对 Fe^{3+} 和 La^{3+} 的萃取率随着 pH 值的提高而上升。所以,假定萃取机理为离子交换反应机理。萃取反应式为:



$$\text{反应的表观平衡常数为: } K_{eq} = \frac{c(FeH_{n-m}L)_{(o)} c^m(H^+)}{c(Fe^{3+}) c(H_nL)_{(o,eq)}} = D \frac{c^m(H^+)}{c(H_nL)_{(o,eq)}} \quad (1)$$

考虑 Fe^{3+} 与水相中 OH^- 及 AC^- 的配位作用,实际分配比 D_{ex} 应考虑副反应的影响。

$$D_{ex} = D \cdot \frac{c(FeH_{n-m}L)_{(o)}}{c(Fe^{3+})} \quad (2)$$

式中, $c(Fe^{3+})$ 为水相中游离 Fe^{3+} 浓度; $\alpha = 1 + (1,OH^-) c(OH^-) + (2,OH^-) c^2(OH^-) + \dots + (1,AC^-) c(AC^-) + (2,AC^-) c^2(AC^-) + (3,AC^-) c^3(AC^-) + \dots$ 。 Fe^{3+} 与 OH^- 、 AC^- 的累积稳定

常数可由手册查得,萃取反应的热力学平衡常数 K_{ex} 为:

$$K_{\text{ex}} = D_{\text{ex}} \frac{c^m(\text{H}^+)}{c(\text{H}_n\text{L})_{(\text{o},\text{eq})}}, \quad (3)$$

$$\lg K_{\text{ex}} = \lg D_{\text{ex}} + m \lg c(\text{H}^+) - \lg c(\text{H}_n\text{L})_{(\text{o},\text{eq})}. \quad (4)$$

固定水相的 pH 值,改变杯芳烃起始浓度 $c(\text{H}_n\text{L})_{(0)}$,得到 $\lg D_{\text{ex}}$ 对 $\lg c(\text{H}_n\text{L})_{(\text{o},\text{eq})}$ 的关系图 ($r=0.9996$),固定 $c(\text{H}_n\text{L})_{(0)}$,改变 pH 值,得到 $\lg D_{\text{ex}}$ 对 pH 的关系图 ($r=0.9987$)。结果示于图 1、2。

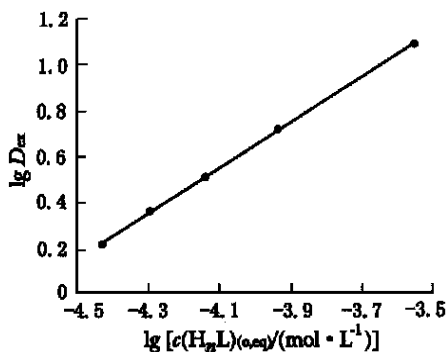


图 1 杯芳烃浓度对萃取铁的影响

Fig. 1 Extraction of Fe^{3+} at different concentration of H_nL

pH = 3.15, $c(\text{Fe}^{3+})_{(0)} = 1.196 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$,
 $I = 1.0 \text{ mol/kg}$, $t = 0.5 \text{ h}$

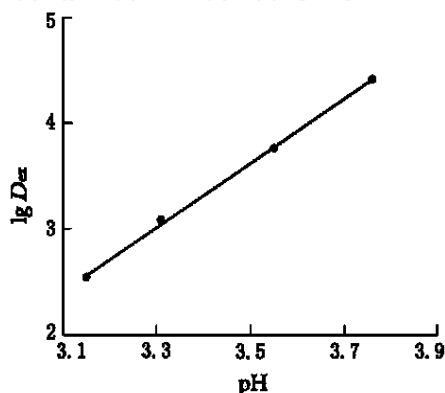


图 2 pH 变化对萃取铁的影响

Fig. 2 Effect of pH on extraction of Fe^{3+}

$c(\text{H}_n\text{L})_{(0)} = 1.11 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$,
 $c(\text{Fe}^{3+})_{(0)} = 1.196 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$,
 $I = 1.0 \text{ mol/kg}$, $t = 0.5 \text{ h}$

由于萃取中,萃取剂与金属离子的浓度比没有超过 2 个数量级,不能以起始浓度 $c(\text{H}_n\text{L})_{(0)}$ 代替平衡浓度 $c(\text{H}_n\text{L})_{(\text{o},\text{eq})}$,故应作如下校正:

在作 $\lg D_{\text{ex}}$ 对 $\lg c(\text{H}_n\text{L})_{(\text{o},\text{eq})}$ 的关系图时, $c(\text{H}_n\text{L})_{(\text{o},\text{eq})}$ 与起始浓度 $c(\text{H}_n\text{L})_{(0)}$ 的关系为:

$$c(\text{H}_n\text{L})_{(\text{o},\text{eq})} = c(\text{H}_n\text{L})_{(0)} - \frac{D}{D+1} \cdot c(\text{Fe}^{3+})_{(0)}. \quad (5)$$

在作 $\lg D_{\text{ex}}$ 与 pH 的关系图时, D_{ex} 应校正到萃取剂 H_nL 的平衡浓度等于固定的起始浓度时的数据。故

$$D_{\text{ex}} = \frac{c(\text{H}_n\text{L})_{(0)}}{c(\text{H}_n\text{L})_{(\text{o},\text{eq})}} \gg D. \quad (6)$$

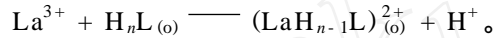
由图 1 可得,直线斜率为 0.97,归整为 1。表明萃合物中杯芳烃与 Fe^{3+} 的配位比等于 1;由图 2 得到,直线的斜率等于 3。表明萃取时,每个杯芳烃中有 3 个氢离子被 Fe^{3+} 取代下来,证实了前面的假定是正确的。根据图 1 及图 2 的结果,得到相应的萃取反应式为:



进一步计算得到上述萃取反应的平衡常数 $\lg K_{\text{ex}} = -3.28 \pm 0.03$ 。

2.3 H₈L 对 La³⁺ 的萃取机理

采用与研究 H₈L 对 Fe³⁺ 的萃取机理的同样方法,研究杯芳烃浓度对萃取 La³⁺ 的影响及 pH 值对萃取 La³⁺ 的影响,结果分别示于图 3、4。由图 3 可知,直线斜率为 1.10,归整为 1,相关系数 $r = 0.9946$,表明萃合物中杯芳烃与 La³⁺ 的配位比为 1;由图 4 得到,直线的斜率等于 0.97,相关系数 $r = 0.9963$ 。表明杯芳烃萃取 La³⁺ 时,每个杯芳烃分子中有 1 个 H⁺ 离子被取代下来。综合图 3 及图 4 结果,可得到 H_nL 萃取 La³⁺ 时的反应式为:



进一步计算得到该萃取反应的平衡常数 $\lg K_{\text{ex}} = 1.28 \pm 0.06$ 。

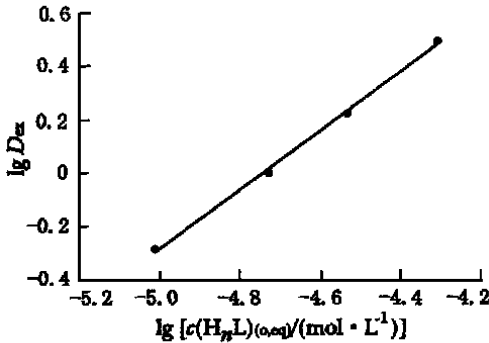


图 3 杯芳烃浓度对萃取镧的影响

Fig. 3 Extraction of La³⁺ at different concentration of H_nL

pH = 3.65, $c(\text{La}^{3+})_{(o)} = 1.214 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$,
 $I = 1.0 \text{ mol/kg}$, $t = 12 \text{ h}$

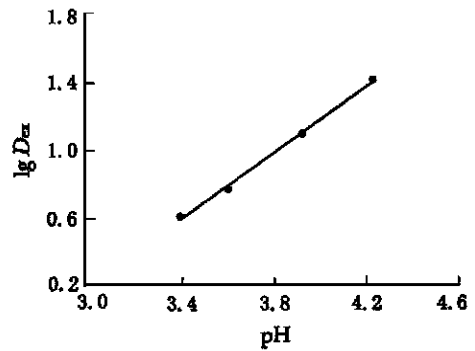


图 4 pH 值变化对萃取镧的影响

Fig. 4 Effect of pH on extraction of La³⁺

$c(\text{H}_n\text{L})_{(o)} = 1.11 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$,
 $c(\text{La}^{3+})_{(o)} = 1.214 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$,
 $I = 1.0 \text{ mol/kg}$, $t = 12 \text{ h}$

2.4 H_nL 对 Fe³⁺, La³⁺ 萃取机理的差别及讨论

就萃取反应 $\text{M}^{3+} + \text{H}_n\text{L}_{(o)} \rightleftharpoons (\text{MH}_{n-m}\text{L})_{(o)}^{(3-m)+} + m\text{H}^+$ 而言,铁和镧的共同点是,均为离子交换萃取。但是,同为三价离子,La³⁺ 的离子半径 ($1.15 \times 10^{-10} \text{ m}$) 远大于 Fe³⁺ ($0.64 \times 10^{-10} \text{ m}$),由于离子半径上的差异,使得 Fe³⁺ 的离子势大于 La³⁺,所以反映在萃取机理上,萃取 Fe³⁺ 时, $m = 3$,而萃取 La³⁺ 时, $m = 1$ 。

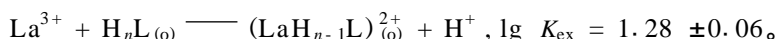
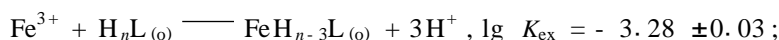
为进一步确定萃取反应的机理,对萃取 La³⁺ 后的有机相进行了反萃分析,并用原子吸收分光光度法测定。结果表明, $c(\text{H}_8\text{L})_{\text{T}} = 1.11 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 时, K⁺、Na⁺ 的浓度分别为: 1.12×10^{-4} , $0.55 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 。

实验发现, H_nL 萃取 La³⁺ 的过程中,确实有杯芳烃与 K⁺、Na⁺ 的中间配合物形成,由实验数据可推得中间配合物组成为 H_{n-1.5}L KNa_{0.5}。因此,杯芳烃可能先与水相中的 K⁺ 或 Na⁺ 离子配合形成 H_{n-2}L M₂ 萃合物,再进一步与 La³⁺ 配合释放出一个 H⁺ 离子、K⁺ 离子及 Na⁺ 离子。Shinkai 等^[7]在关于杯[6]芳烃羧酸萃取 Ni²⁺ 的报道中也曾提出此类机理。

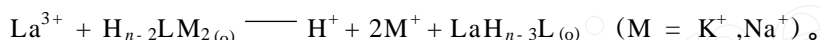
3 结 论

对叔丁基杯[8]芳烃的乙酸衍生物 H₈L,在酸性条件下对 Fe³⁺、La³⁺ 均有良好的萃取性

能,且对 Fe^{3+} 的萃取能力大于 La^{3+} , 萃取的反应式为:



萃取过程中用硝酸钾维持离子强度,用 HAC-NaAC 调节 pH 值,由于 K^+ 、 Na^+ 的参与,此时萃取 La^{3+} 的反应式可能为:



参考文献:

- [1] Perrin R, Lamartine R, Perrin M. The Potential Industrial Application of Calixarines[J]. Pure Appl Chem, 1993, 65(7): 1549 ~ 1572.
- [2] Lehn JM. Supramolecular Chemistry-Scope and Perspective Molecular Devices[J]. Angew Chem Int Ed Engl, 1988, 27: 89 ~ 112.
- [3] 朱志良,徐溶,陆国弟,等. 杯芳烃的配位化学. 乙酰基甲氧基对叔丁基杯[4]芳烃的合成及对金属的萃取[J]. 核化学与放射化学, 1994, 16(3): 173 ~ 177.
- [4] 陆国弟,刘东祥,朱志良,等. 杯芳烃的配位化学(). 水溶性杯[8]芳烃与过渡金属配合物的热力学研究[J]. 无机化学学报, 1997, 13(1): 28 ~ 31.
- [5] 朱志良,吕宏林,陆国弟,等. 杯芳烃的配位化学. 几种杯芳烃的固体配合物的合成与表征[J]. 同济大学学报, 1997, 25(6): 718 ~ 722.
- [6] Suk-kyu Chang, Whan Cho. New Metal Cation-Selective Ionophores Derived From Calixarines: Their Synthesis and Ion Binding Properties[J]. J Chem Soc, Perkin Trans I, 1986: 211 ~ 214.
- [7] Takeshi Nagasaki, Seiji Shinkai. Solvent Extraction of Transition Metal Cations by Calixarenebased Cyclic Ligands[J]. Bull Chem Soc Jpn, 1992, 65(1): 471 ~ 475.

STUDY ON EXTRACTION OF Fe^{3+} AND La^{3+} WITH *p*-TERT-BUTYLCALIX[8] ARENE OCTACARBOXYLIC ACID

ZHU Zhi-liang, YE Jian, GU Jin-ying, LU Guo-di, CHEN Yu-de

(Department of Chemistry, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: *p*-tert-butylcalix[8] arene octacarboxylic acid (H_8L) has been synthesized. The solvent extraction of Fe^{3+} and La^{3+} with above calixarine is carried out under the condition of (30 ± 1) mL, $I = 0.1$ mol/kg. It is found that H_8L has a good extraction ability towards Fe^{3+} and La^{3+} with the order of Fe^{3+} , La^{3+} . By the slope method, the extraction mechanisms are given out as follows: $\text{Fe}^{3+} + \text{H}_n\text{L}_{(o)} \rightleftharpoons \text{FeH}_{n-3}\text{L}_{(o)} + 3\text{H}^+$ ($\lg K_{\text{ex}} = -3.28 \pm 0.03$) and $\text{La}^{3+} + \text{H}_n\text{L}_{(o)} \rightleftharpoons (\text{LaH}_{n-1}\text{L})_{(o)}^{2+} + \text{H}^+$ ($\lg K_{\text{ex}} = 1.28 \pm 0.06$). In the presence of Na^+ and K^+ in the aqueous phase, sodium and potassium ions have participated in the extraction process of La^{3+} , the composition of intermediate complex is $\text{H}_{n-1.5}\text{LKN}_{0.5}$.

Key words: calixarine; iron; lanthanum; extraction