

新型双 β -二酮类螯合剂 BPMOPH 的 酸解常数及两相分配系数测定

傅磊 余绍宁 毛家骏 陈与德

(复旦大学原子核科学系, 上海)

本文用混合溶剂的 pH 电位滴定法测定了新型 β -二酮类螯合剂 1, 6-双(1'-苯基-3'-甲基-5'-氧代吡唑-4'-基)己二酮-[1,6](BPMOPH 或 H_2A)在不同二氧六环含量(x)时的酸解常数(K_a), 由回归分析法建立 K_a 与 x 的关系式, 并通过外推, 求出新试剂在纯水中的酸解常数:

$$pK_{a1} = 4.50 \pm 0.02; pK_{a2} = 5.42 \pm 0.05$$

$$(I=0.10; t=30.0 \pm 0.5^\circ C)$$

本文对两相滴定法作了进一步的推广应用, 推导出用两相滴定法测定 H_2A 型弱酸两相分配系数(K_d)的计算公式, 并用两相滴定法测得螯合剂 BPMOPH 在七种有机溶剂与水相间的两相分配系数, 用 Hildebrand 正规溶液理论解释了实验结果, 进而建立了溶度参数(δ)与两相分配系数的关系式:

$$\log K_d = \log\left(\frac{1000d}{M}\right) + 3.08 - 0.612(\delta - 9.76)^2$$

式中 d , M 分别为溶剂的密度和分子量。

关键词: 酸解常数 两相分配系数 BPMOPH

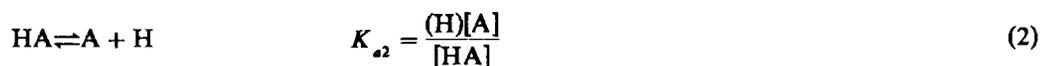
引言

1, 6-双(1'-苯基-3'-甲基-5'-氧代吡唑-4'-基)己二酮-[1,6](BPMOPH 或 H_2A)是一种新型的双 β -二酮类螯合剂。我们在合成这类试剂的同时, 曾研究了其对铀(VI), 钍(IV)的萃取行为, 结果表明^[1], 螯合剂 BPMOPH 对铀(VI), 钍(IV)的萃取能力优于目前常用的螯合萃取剂 1-苯基-3-甲基-4-苯甲酰基吡唑啉酮-5(PMBP)。因此, 对这类双 β -二酮类螯合剂作进一步的研究就具有一定的意义。

本文用混合溶剂的 pH 电位滴定法测定了螯合剂 BPMOPH(或 H_2A)在不同二氧六环含量(x)下的酸解常数(K_a), 经线性回归分析建立了 K_a 与 x 的关系式, 并外推, 求出螯合剂 BPMOPH 在纯水中的酸解常数。

在选择螯合萃取体系的溶剂时, 必须知道螯合萃取剂在各种有机溶剂和水相间的分配系数(K_d)。本文推导了用两相滴定法测定 H_2A 型弱酸两相分配系数的计算公式, 并由两相滴定法测得螯合剂 BPMOPH 在七种溶剂与水相间的 K_d 值, 用 Hildebrand 正规溶液理论解释了实验结果, 同时建立了溶剂的溶度参数与两相分配系数之间的关系式。

理论部分

一. pH 电位滴定法测定 H₂A 型弱酸的酸解常数(K_a)

上式中, (H)表示氢离子活度, []表示浓度, 电荷略去以求简洁.

参照 Rossotti法^[2], 可导出:

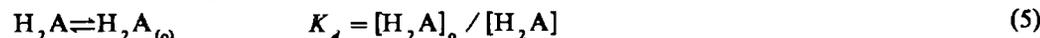
$$\frac{\bar{n}_H}{1 - \bar{n}_H} \cdot \frac{1}{(\text{H})} = \frac{1}{K_{a2}} - \frac{2 - \bar{n}_H}{1 - \bar{n}_H} \cdot \frac{(\text{H})}{K_{a1}K_{a2}} \quad (3)$$

上式中

$$\bar{n}_H = \frac{2N_A - N_B + V([\text{OH}] - [\text{H}])}{N_A} \quad (4)$$

其中 N_A、N_B 分别为加入的 H₂A 弱酸以及滴定剂碱的总毫摩尔数; V 为滴定时的总体积.

在(3)式中, (H)由滴定时 pH 记读数得到, \bar{n}_H 可通过(4)式求得, 于是采用分步回归法可求得 K_{a1} 和 K_{a2}.

二. 两相滴定法测定 H₂A 型弱酸的两相分配系数(K_d)

上式中, 下标(o)或 o 表示有机相.

令

$$\begin{aligned} V_o^\circ & \quad \text{起始有机相体积} \\ V_o, V & \quad \text{滴定时有机相、水相总体积} \\ C_{\text{H}_2\text{A}} & \quad \text{有机相 H}_2\text{A 起始浓度} \\ \alpha & \quad \text{相比: } \alpha = V_o / V \end{aligned} \quad (6)$$

$$\begin{aligned} C_A & \quad \text{两相体系中换算到以水相体积为基准时,} \\ & \quad \text{A 的浓度: } C_A = \alpha C_{\text{H}_2\text{A}} = \alpha [\text{H}_2\text{A}]_o + [\text{H}_2\text{A}] + [\text{HA}] + [\text{A}] \end{aligned} \quad (7)$$

$$\begin{aligned} C_H & \quad \text{换算到以水相体积为基准时可离解氢的浓度} \\ C_H & = [\text{H}] + [\text{HA}] + 2[\text{H}_2\text{A}] + 2\alpha [\text{H}_2\text{A}]_o \end{aligned} \quad (8)$$

$$= 2C_A + [\text{H}] - 2[\text{A}] - [\text{HA}] \quad (9)$$

由电荷平衡可得: $[\text{H}] + [\text{Na}] = [\text{OH}] + [\text{HA}] + 2[\text{A}]$

$$\begin{aligned} \text{重排后得: } [\text{H}] - 2[\text{A}] - [\text{HA}] & = [\text{OH}] - [\text{Na}] \\ & = [\text{OH}] - N_B / V \end{aligned} \quad (10)$$

式中 N_B 为加入的滴定剂碱总量.

将(10)式代入(9)式, 再与(7)式合并后得:

$$C_H = 2C_A + [\text{OH}] - N_B / V \quad (11)$$

$$n_{\text{H}} = \frac{C_{\text{H}} - [\text{H}]}{C_{\text{A}}} \quad (12)$$

将(10)式代入得:

$$n_{\text{H}} = 2 + \frac{[\text{OH}] - \frac{N_{\text{B}}}{V} - [\text{H}]}{C_{\text{A}}} \quad (13)$$

另外, 把(7)、(8)式代入(12)式, 则有:

$$n_{\text{H}} = \frac{[\text{HA}] + 2[\text{H}_2\text{A}] + 2\alpha[\text{H}_2\text{A}]_0}{\alpha[\text{H}_2\text{A}]_0 + [\text{H}_2\text{A}] + [\text{HA}] + [\text{A}]}$$

重排且将(1)、(2)和(5)式代入得:

$$\frac{2 - n_{\text{H}}}{1 - n_{\text{H}}} = \frac{n_{\text{H}}}{1 - n_{\text{H}}} \cdot \frac{K_{a1}K_{a2}}{(\text{H})^2} \cdot \frac{1}{1 + K_d \cdot \alpha} - \frac{K_{a1}}{(\text{H})} \cdot \frac{1}{1 + \alpha \cdot K_d} \quad (14)$$

上式中, (H)由 pH 计读数求得, \bar{n}_{H} 可通过式(13)得到, K_{a1} , K_{a2} 由 pH 滴定法或其他方法测得, 因此由上式就可计算得 K_d 值。

三. 两相分配系数与溶度参数的关系

参照Hildebrand^[9]的非电解质溶液理论, 如果溶质 H_2A 与溶剂之间没有氢键缔合或其他化学作用, 则其以摩尔分数表示的溶度 $x_{\text{H}_2\text{A}}$ 为:

$$\begin{aligned} -RT \ln x_{\text{H}_2\text{A}} = & \Delta H_m \left(\frac{T_m - T}{T} \right) - \Delta C_p (T_m - T) \\ & + \Delta C_p \cdot T \cdot \ln \frac{T}{T_m} + V_{\text{H}_2\text{A}} (\delta - \delta_{\text{H}_2\text{A}})^2 \varphi^2 \end{aligned} \quad (15)$$

式中

- ΔH_m H_2A 的摩尔熔解热
- T_m H_2A 的熔点(K)
- ΔC_p 液体 H_2A 的摩尔热容减去固体 H_2A 的摩尔热容
- $V_{\text{H}_2\text{A}}$ H_2A 在过冷液态下的摩尔体积
- φ 溶剂的体积百分数(本文讨论很稀的溶液, 故取 $\varphi = 1$)

另外, $x_{\text{H}_2\text{A}}$ 与其摩尔浓度 $C_{\text{H}_2\text{A}}$ 的关系为:

$$x_{\text{H}_2\text{A}} = C_{\text{H}_2\text{A}} \cdot \frac{1000d}{M}$$

其中 d 、 M 为溶剂的密度和分子量。

H_2A 在两相间的分配系数(K_d)等于其在两相的浓度之比, 且由于 $C_{\text{H}_2\text{A}(*)}$ 为常数, 则有:

$$\ln K_d = \ln x_{\text{H}_2\text{A}} + \ln \left(\frac{1000d}{M} \right) - \ln C_{\text{H}_2\text{A}(*)}$$

将(15)式代入, 即得:

$$\ln K_d = \ln \left(\frac{1000d}{M} \right) = K - \frac{V_{\text{H}_2\text{A}}}{RT} (\delta - \delta_{\text{H}_2\text{A}})^2 \quad (16)$$

上式中, K 为与溶剂无关的常数, 且成立:

$$K = -\frac{\Delta H_m}{RT} + \frac{\Delta C_p}{RT} (T_m - T) - \frac{\Delta C_p}{RT} \ln \frac{T_m}{T} - \ln C_{H_2A^*}$$

令

$$\lambda' = K / \frac{1000d}{M} \quad (17)$$

且代入(16)式, 得:

$$\ln \lambda' = K - \frac{V_{H_2A}}{RT} (\delta - \delta_{H_2A})^2 \quad (18)$$

上式中, 溶度参数(δ)可以从文献[3]中得到, λ' 值可由(17)式求出, 于是通过曲线拟合, 便可以求出 K , V_{H_2A} 及 δ_{H_2A} 值, 从而建立 K_d 与溶度参数的关系式。

实 验 部 分

仪器

pH 测量用丹麦 Radiometer 公司的 pHM84 型高精度 pH 计以及配套复合电极, 精度为 0.002pH 单位。所有实验数据均由 APPLE II 型微处理机通过 MASTER 软件(另文报道)进行处理。

试剂

1. 6-双(1'-苯基-3'-甲基-5'-氧代吡唑-4'-基)己二酮-[1,6](BPMOPH)由本实验室合成, 经氯仿-正己烷重结晶后得熔点为 194.5-195.5℃ 的浅粉红色针状晶体, 质谱及质子核磁共振谱分析表明 BPMOPH 的纯度优于 99.5%。有机溶剂氯仿、硝基苯、氯苯、二甲苯、四氯化碳以及甲基异丁基酮(或甲异丁酮)等均系分析纯, 并用酸、水和碱溶液洗涤, 然后干燥、蒸馏以进一步纯化, 所得溶剂的折光率值与文献基本相符。硝酸钠(优级纯), 用三次蒸馏并通氮气以除去二氧化碳后的水配成溶液。氢氧化钠溶液用浓碱法制成, 然后用邻苯二甲酸氢钾进行标定。对用于 K_a 测定的二氧六环(分析纯)的进一步纯化, 则先加入少许氢氧化钠固体进行振荡, 然后蒸馏, 取 101.5℃ 的馏份。

滴定

1. 酸解常数测定

取一定体积二氧六环与三次蒸馏水混合, 溶入适量的螯合剂 BPMOPH 和硝酸钠, 稀至刻度, 然后取一定量该溶液置于密封的滴定器内进行滴定。被测体系用恒温水维持温度为 $30.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$, 同时通入高纯氮气, 用标准氢氧化钠溶液滴定, 复合电极测量滴定过程中 pH 变化, 并由 MASTER 软件求出该二氧六环含量下的酸解常数 K_a 值。以这种方法测定二氧六环含量(V/V)分别为 20%, 45%, 50%, 60% 和 70% 时的 K_a 值。

2. 两相分配系数测定

称取一定量螯合剂溶于有机溶剂中配成一定体积。取出一部分加硝酸钠溶液, 通入氮气, 在 $30.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 下, 用标准氢氧化钠溶液进行滴定。每加入一定量氢氧化钠溶液后, 充分搅拌, 直至 pH 读数不变为止。

结果与讨论

一. 酸解离常数的测定

测定了螯合剂 BPMOPH 在二氧六环含量(V/V)分别为 20%、45%、50%、60%和 70%的混合水溶液中的酸解离常数。图(1)为 20%二氧六环含量下的滴定曲线。

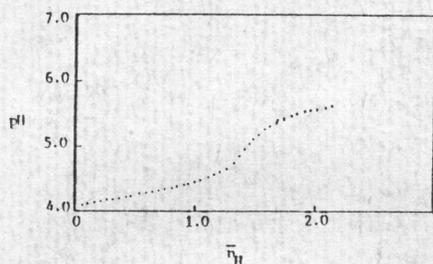


图 1 20%二氧六环含量时的滴定曲线

Fig.1 Titration curve of BPMOPH

in 20% dioxane

$[\text{NaNO}_3] = 0.10(\text{mol} \cdot \text{l}^{-1})$; $W_{\text{H}_2\text{A}} = 9.930(\text{mg})$

$C_{\text{NaOH}} = 1.193 \times 10^{-2}(\text{mol} \cdot \text{l}^{-1})(I = 0.10)$;

$t = 30.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$

通过 MASTER 软件中的 PKA 程序求出了不同二氧六环含量时的酸解离常数(见表 1)。

表 1 不同二氧六环含量时的酸解离常数

Table 1 Results of $\text{p}K_a$ in Different Contents of Dioxane

content(%)	20%	45%	50%	60%	70%
$\text{p}K_{a1}$ value	4.65	4.82	4.86	4.92	5.02
$\text{p}K_{a2}$ value	5.81	6.41	6.49	6.58	6.90

然后, 以 $\text{p}K_a$ 值对二氧六环含量作图(见图 2), 得两条直线, 由回归分析求出直线的方程

$$\text{为: } \text{p}K_{a1} = 4.50 + 7.2 \times 10^{-3} \times x \quad (R=0.997)$$

$$\text{p}K_{a2} = 5.42 + 0.021 \times x \quad (R=0.990)$$

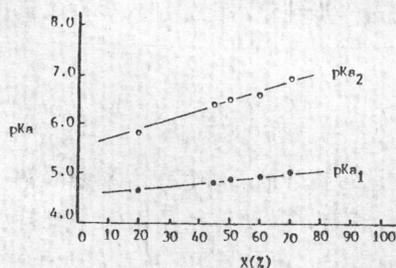


图 2 二氧六环含量与 $\text{p}K_a$ 的关系

Fig.2 Dependence of $\text{p}K_a$ on the contents of dioxane

外推至二氧六环含量为零处, 即得 H_2A 在纯水中的 K_a 值:

$$\text{p}K_{a1} = 4.50 \times 0.02; \quad \text{p}K_{a2} = 5.42 \times 0.05; \quad I = 0.10$$

二. 两相分配系数的测定

用两相滴定法测定了螯合剂在七种有机溶剂与水相间的两相分配系数, 经计算机数据处理后的结果列于表 2。

表2 螯合剂的两相分配系数(K_d)测定结果^(*)Table 2 Results of K_d between Seven Organic Solvents and Water

No.	solvent	δ value	$\frac{1000d}{M}$	$\log K_d$	$\log \lambda'$	$\log K_{d(H)}$
1	hexane	7.3	7.65			(0.26)
2	MIBK	8.4	7.99	2.70 ± 0.05	1.80	2.85
3	carbontetrachloride	8.6	10.36	3.37 ± 0.05	2.35	3.27
4	xylene	8.8	8.18	3.59 ± 0.05	2.68	3.43
5	toluene	8.9	9.42	3.63 ± 0.04	2.66	3.60
6	benzene	9.15	11.23			(3.90)
7	anisole	9.5	9.17			(4.00)
8	chlorobenzene	9.5	9.82	3.97 ± 0.05	2.98	4.03
9	chlorobenzene: dibromoethane(1:1)	9.9	10.72			(4.10)
10	nitrobenzene	10.0	9.74	4.06 ± 0.03	3.06	4.03
11	dibromoethane	10.4	11.61			(3.89)
12	chloroform	9.3	12.47	4.22 ± 0.05	3.12	4.05

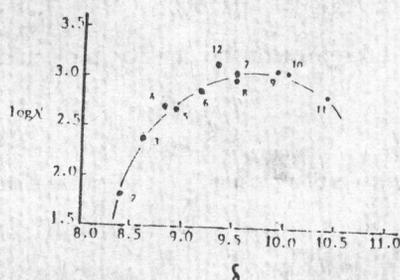
* calculated values (those in bracket are forecast data)

表中溶度参数 δ 系 25℃ 时的数据, 这会造成一定误差, 但因计算时采用差值 $\delta - \delta_{H_2A}$ 形式, 故这一误差可以大部分抵消。

以 $\log \lambda'$ 对 δ 值作图, 可得一抛物线(图 3), 通过计算机多元回归程序分析, 建立了两相分配系数 K_d 与溶度参数的关系式:

$$\log K_d = \log\left(\frac{1000d}{M}\right) + 3.08 - 0.612(\delta - 9.76)^2$$

复相关系数为 0.96。

图3 $\log \lambda'$ 与溶度参数 δ 的关系Fig.3 Dependence of $\log \lambda'$ on the solubility parameters δ 

由这个关系式可计算和预测 H_2A 在一些正规溶剂中的两相分配系数 $K_{d(计)}$, 其中氯仿体系的 (K_d)测定值高于计算值, 这可能是由于螯合剂与氯仿分子之间有氢键缔合之故。

用多元回归分析法程序求两相分配系数与溶度参数的关系式, 不必通过作图或近似的方法逐个求出 V_{H_2A} , δ_{H_2A} 和 K 值, 而所得结果同样可靠, 这种数据处理方法较文献[4]简洁。

参 考 文 献

- [1] Fu Lei, Du Hui-Fang, Chen Yu-De, Proceedings of XXV International Conference on Coordination Chemistry (XXV ICC'87), 216, (1987).
- [2] Rossotti, F.J., Rossotti, H., Determination of Stability Constants and Other Equilibrium Constants in Solutions, p.89, NY, (1961).
- [3] Harned, H.S., Owen, B.B., The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions, 3rd. ed. p.756, NY, (1958).
- [4] 黎乐民、徐光宪, 化学学报, 36, (4), 239 (1978).

DETERMINATIONS OF ACID DISSOCIATION CONSTANTS AND TWO-PHASE DISTRIBUTION COEFFICIENTS OF THE NOVEL CHEATING AGENT BPMOPH

Fu Lei Yu Shaonin Mao Jiajun Chen Yude

(Department of Nuclear Science, Fudan University, Shanghai)

The acid dissociation constants of 1,6-bis(1'-phenyl-3'-methyl-5'-oxo-pyrazole-4'-yl) hexanedione-[1,6] (BPMOPH or H_2A) have been determined in the presence of $0.1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ NaNO_3 and varying amounts of dioxane. The values of K_a in water are obtained via extrapolating to zero amount of dioxane.

$$\text{p}K_{a1} = 4.50 \pm 0.02; \quad \text{p}K_{a2} = 5.42 \pm 0.05$$

An expression has been formulated for determination of two-phase distribution coefficient (K_d) of the type of H_2A weak acid by the method of two-phase titration. The values of K_d of BPMOPH between seven organic solvents and water have been determined. The results are interpreted with the HILDEBRAND theory of regular solution. Thus an expression of solubility parameters and two-phase distribution coefficients is established to be

$$\log K_d = \log(1000d/M) + 3.08 - 0.612(\delta - 9.76)^2$$

where d , M and δ represent the density, molecular weight and solubility parameter of the solvent, respectively.

Keywords: acid dissociation constant two-phase distribution coefficient BPMOPH