

研究简报

一种新型席夫碱萃取剂的合成、性质 及其反相纸色谱研究

欧阳健明^{a*} 童 珏^b 邵子厚^a

(a. 南京大学配位化学国家重点实验室, 南京 210008)

(b. 湘潭大学化学系, 湘潭 411105)

关键词: 贵金属 席夫碱萃取剂 反相纸层析

本文合成了一个类似开链冠醚的新型席夫碱, 研究了它的一般性质, 测定了其物理常数, 借助红外光谱、元素分析、差热—热重分析等手段, 证实了该化合物的结构, 并用此席夫碱作固定相, 采用反相纸层析法首次研究了试剂对贵金属及铁、钴、镍的萃取分离性能, 表明试剂无论在结构上还是在性能上均类似开链冠醚, 试剂对贵金属中 Pd 有萃取选择性, 同时, Pd 对 Pt 有带同萃取作用。

实 验 部 分

一. 试剂与仪器

试剂均为市售分析纯商品, 固体试剂经过相应溶剂重结晶, 液体试剂按常规法干燥后重新蒸馏纯化。

仪器为: Perkin-Elmer 240—B 型元素分析仪; Perkin-Elmer M170 型红外光谱仪; PE-TGSL 型热天平; 日本岛津 UV-120-20 型自动显示分光光度计; 上海分析仪器二厂 pH5-3 型酸度计。

层析纸为上海造纸研究所生产的硅胶层析滤纸。

二. 试剂合成

称取 4.17 克 (15.0 mmol) 1-苯基-3-甲基-4-苯甲酰基-5-吡唑啉酮(酮式结构, m.p.: 83–84℃)与 0.50 ml (7.5 mmol) 乙二胺于 100 ml 锥形瓶中, 以苯作溶剂, 45–50℃ 搅拌 2–3 分钟, 放置, 析出淡黄色固体, 抽滤, 用苯洗涤固体, 从乙醇苯中重结晶, 得产品 N, N'-双[(1-苯基-3-甲基-5-氧-4-吡唑啉基)亚苄基]乙二胺(简称 H₂A), 重 3.73 克, 产率 87%。

结 果 与 讨 论

一. 试剂表征

1. 试剂元素分析

合成试剂 H₂A 的元素分析结果见表 1, 其中氧的实验值用差减法求得。可见本试剂含有两个结晶水。此推断在下面的差热—热重分析中得到进一步证实。试剂分子式为:

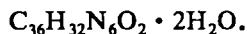


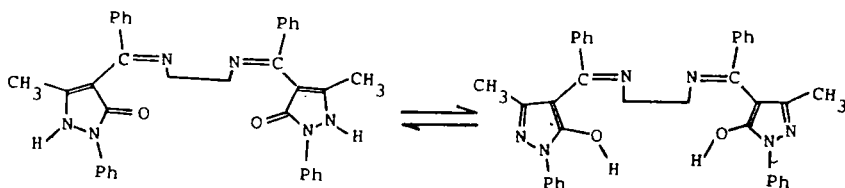
表 1 试剂的元素分析数据

Table 1 Elemental Analytical Data for the Reagent

element		C	H	N	O
%found		70.37	6.42	13.62	9.56
%calcd.	$\text{H}_2\text{A} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	70.06	5.88	13.62	10.38

2. 红外光谱

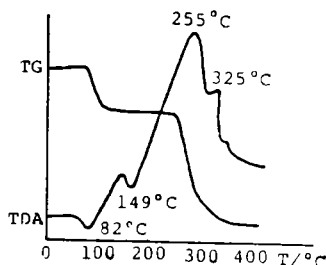
比较原料与产物 H_2A 的红外光谱, 原料分子中 >C=O 的两个吸收峰 1646cm^{-1} 、 1308cm^{-1} 在产物光谱中前者消失, 后者大大减弱; 产物光谱中新增加了三个吸收峰: 1604cm^{-1} 、 1497cm^{-1} 、 1070cm^{-1} 。 1604cm^{-1} 标识为 C=N 双键伸缩振动吸收峰; 1497cm^{-1} 、 1070cm^{-1} 归属于烯醇式 C=C-OH 的伸缩振动吸收^[1]。这表明, 原料分子中 >C=O 基已与乙二胺发生了缩合, 产物主要以烯醇式存在^[2]。



3. 差热—热重分析

试剂的含水情况为差热—热重分析所确证。从图 1 给出的试剂 DTA—TG 曲线看到, DTA 曲线在 82°C 附近有一个吸热峰, 为失水峰, 失重 5.6%, 与试剂 $\text{H}_2\text{A} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 失去两个结晶水后应失重 5.84% 相一致。同时, DTA 图上在 149°C 附近有一个吸热峰, 此时对应的热重 TG 曲线上无失重现象, 表明这是试剂的熔点, 与熔点测定结果相吻合。试剂于 255°C 后开始分解。

图 1 试剂的 DTA—TG 图
Fig.1 DTA—TG diagram
of the reagent



二. 试剂基本性质

1. 晶型与熔点 从显微熔点测定仪中可以看到, 试剂为无色透明的立方晶体, 熔点 149°C 。

2. 溶解性 试剂易溶于极性大的有机溶剂如低级醇类(甲醇到丁醇)、吡啶、四氢呋喃, 也易溶于强酸强碱, 不溶于非极性溶剂如石油醚、环己烷, 不溶于水; 在极性较小的溶剂如甲苯、三氯甲烷、乙酸乙酯、丙酮中稍微溶解。

3. 紫外光谱 以试剂空白(0.5%乙醇)作参比, 测得不同 pH 条件下 H_2A 水溶液的紫外

光谱如图 2。从谱图中可以看出：在 pH=1, 4, 9, 13 时, H_2A 的最大吸收分别为 249, 254, 275, 281nm, 即随着溶液酸度的降低, 试剂最大吸收峰出现红移, 这是由于在 $pH < 4$ 时, 试剂主要以分子形式 H_2A 存在; 在 $pH > 9$ 时, 试剂主要以离子形式 A^{2-} 存在所致。

图 2 H_2A 水溶液紫外吸收光谱

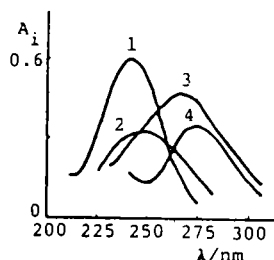
Fig.2 Ultraviolet spectra of the reagent in aqueous solution

Curve 1: pH=1, $\lambda_{max}=249nm$

Curve 2: pH=4, $\lambda_{max}=254nm$

Curve 3: pH=9, $\lambda_{max}=275nm$

Curve 4: pH=13, $\lambda_{max}=281nm$



4. H_2A 的酸解常数测定 采用 Коларь^[3]提出的方法, 通过测定不同 pH 条件下试剂 H_2A 溶液的吸光度, 算出 H_2A 的两级酸解常数, 分别为:

$$K_{a1} = 3.90 \times 10^{-6}$$

$$K_{a2} = 4.62 \times 10^{-8}$$

即该萃取剂为二元弱酸。

三. 反相纸色谱法研究试剂 H_2A 对贵金属的萃取性能

反相纸色谱法具有设备简单、经济方便、分离效果好等优点, 用它来模拟溶剂萃取, 可以大大简化溶剂萃取时繁杂的条件摸索实验, 使得在短时间、低成本前提下, 找到 H_2A 萃取贵金属的一般规律。然后再用溶剂萃取法进一步研究。结合这两种分法来研究萃取剂的萃取性能, 目前还使用得较少。

以 H_2A 为固定相, 不同 pH 值的水溶液(HNO_3 介质)为流动相, 在层析纸上, 对浓度为 $1.00 \mu g / \mu l$ ($0.50 mol \cdot l^{-1} HCl$ 介质)的 $Pd(II)$ 、 $Pt(IV)$ 、 $Ag(I)$ 、 $Au(III)$ 、 $Rh(III)$ 、 $Ir(IV)$ 、 $Co(II)$ 、 $Ni(II)$ 等进行展开, 其中 $Rh(III)$ 、 $Ir(IV)$ 在点样前先以较高浓度在 $6.00 mol \cdot l^{-1} HCl$ 中回流 2 小时, 然后稀释点样, 以保证其全部转变为 $RhCl_6^{3-}$ 、 $IrCl_6^{2-}$, 当展开剂前缘上行 $140 \pm 10 mm$ 时停止展开, 展开温度 $(18 \pm 2)^\circ C$, 采用文献^[4]方法对展开后的上述离子喷雾显色, 得到如下结果。

(1) $pH > 1.0$, 在相同条件下展开上述各元素离子时, 除 $Pd(II)$ 停留在原点外, 其他元素基本上随展开剂前缘的上行而上升, 这表明, H_2A 在此条件下, 只对 $Pd(II)$ 有萃取性, 而对 $Pt(IV)$ 、 $Rh(III)$ 、 $Ir(IV)$ 、 $Ag(I)$ 、 $Au(III)$ 、 $Co(II)$ 、 $Ni(II)$ 等不萃取, 或萃取率很低。

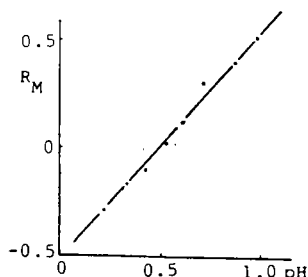
(2) 提高酸度至 $pH < 1.0$ 时, $Pt(IV)$ 、 $Rh(III)$ 、 $Ir(IV)$ 、 $Ag(I)$ 、 $Au(III)$ 、 $Co(II)$ 、 $Ni(II)$ 等仍不被萃取, 但 $Pd(II)$ 的萃取情况却与酸度相关, 随着酸度增加, 萃取率下降。以浓度为 $0.10-2.0 mol \cdot l^{-1} HNO_3$ 作展开剂, 进一步研究 $Pd(II)$ 的纸上行为, 发现在浓度 $0.10-1.0 mol \cdot l^{-1}$ 范围内, $Pd(II)$ 的 R_M 值对 pH 作图得一斜率为 1.08 的直线(图 3)。由于 $R_M = \lg(1 / R_f - 1) = \lg[(a+b/a)-1] = \lg(b/a)$, 而 a 代表纸层析中原点到斑点的距离, b 为斑点到溶剂前沿的距离, R_f 为保留值, 两者之比 b/a 代表了固定相对斑点样品的萃取能力, 所以, $b/a \propto D$, R_M 对 pH 的比值即为 $\lg D$ 对 pH 的比值, 这就说明, 在展开萃取 $Pd(II)$ 的过程中, 固定相释放了一个 H^+ , H_2A 以一元酸形式出现。

(3) $Pd(II)$ 存在物种对 $Pd(II)$ 的纸上行为有较大影响。当 $PdCl_2$ 溶液中游离 HCl 浓度大

于 $0.3\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 或游离 NaCl 浓度大于 $1.0\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 时, $\text{Pd}(\text{II})$ 展开的保留值 R_f 基本为定值, 但

图3 $\text{Pd}(\text{II})$ 展开时 R_M -pH 关系图

Fig.3 R_M -pH diagram in the development of $\text{Pd}(\text{II})$



当游离的 HCl 或 NaCl 浓度下降时, R_f 值增加, 即 $[\text{Cl}^-]$ 浓度减小, 有利于 $\text{Pd}(\text{II})$ 的萃取。研究表明, 这是由于当 Cl^- 浓度较大时, $\text{Pd}(\text{II})$ 基本上以 PdCl_4^{2-} 形式存在; 随着 Cl^- 浓度的减小, PdCl_4^{2-} 向中性分子 $\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2$ 转化, 而 H_2A 对中性分子 $\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2$ 的萃取能力大于对 PdCl_4^{2-} 的萃取。

(4) 当用 $\text{Pd}(\text{II})$ - $\text{Pt}(\text{IV})$ 混合溶液点样时, $\text{Pt}(\text{II})$ 与 $\text{Pd}(\text{IV})$ 一起留在原点。这说明, $\text{Pd}(\text{II})$ 对 $\text{Pd}(\text{IV})$ 有带同萃取作用。

试剂 H_2A 对贵金属及稀土金属的萃取分离与配位作用仍在研究中。

参 考 文 献

- [1] Ackermann, M. N, *Inorg. Chem.*, **11**, 3076(1970).
- [2] Braustein, P., *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 851(1973).
- [3] Бусев, А. И., Лунина, Г. Е., *Ж А Х.*, **21**(1), 13(1966).
- [4] 王桂兰、胡之德、刘满仓, *色谱*, **5**(6), 377(1987).

STUDY OF SYNTHESIS, PROPERTIES AND REVERSED-PHASE

PAPER CHROMATOGRAPHIC OF A NEW SCHIFF BASE

Ou Yang Jianming^a Tong Jue^b Tai Zihou^a

(a: State Key Laboratory of Coordination Chemistry, Nanjing University, Nanjing 210008)

(b: Department of Chemistry, Xiangtan University, Xiangtan 411105)

A new Schiff base derived from 4-benzoyl-3-methyl-1-phenyl-5-pyrazolone and ethylene diamine was prepared and characterized by means of IR, elemental analysis, and differential thermal-thermogravimetric analysis. Some physical properties, such as melting point, solubility and acidic ionization constant had been determined. Its extraction behavior had been investigated by reversed-phase paper chromatographic. It was shown that palladium in nobel metals could be extracted.

Keywords: nobel metal Schiff base extractant reversed-phase
paperchromatographic