

杯[8]芳香酮衍生物萃取分离稀土金属钕、镨、镱离子的研究

徐志珍¹ 李永霞¹ 卢 青¹ 林 海² 杨宇翔^{*,1,3}

(¹ 华东理工大学化学与分子工程学院, 上海 200237)

(² 温州市颐康家居卫生用品有限公司, 温州 325400)

(³ 无机合成与制备化学国家重点实验室, 吉林大学化学学院, 长春 130012)

摘要: 本文合成了对叔丁基杯[8]酮衍生物(H_8L'), 通过元素分析、红外和 ^{13}C 核磁共振谱表征了 H_8L' , 并推测了其结构。通过改变 H_8L' 的浓度, 萃取酸度, 稀土金属浓度以及溶液的离子强度, 研究了对叔丁基杯[8]酮衍生物对稀土金属离子 Nd^{3+} 、 Pr^{3+} 、 Eu^{3+} 的萃取性质, 探讨了对叔丁基杯[8]酮衍生物萃取稀土金属离子的机理。

关键词: 对叔丁基杯[8]酮衍生物; 稀土金属; 萃取平衡常数; 萃取机理

中图分类号: O614.33; O658.2 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2012)10-2121-09

Extraction of Rare Earth Nd^{3+} , Eu^{3+} , Pr^{3+} with Calix[8]arene Ketone Derivative

XU Zhi-Zhen¹ LI Yong-Xia¹ LIN Hai² LU Qing¹ YANG Yu-Xiang^{*,1,3}

(¹Department of Chemistry, East China University of Science & Technology, Shanghai 200237, China)

(²Weizhong Yikang Housing-health Product Co., Ltd. Wenzhou, Zhejiang 325400, China)

(³State Key Laboratory of Inorganic Synthesis and Preparation Chemistry,
Department of Chemistry, Jilin University, Changchun 130012, China)

Abstract: In this paper, the *p*-tert-butylcalix[8]arene ketone derivative (H_8L') was synthesized, and characterized by elemental analysis, infrared spectra and ^{13}C NMR. The properties for H_8L' extracting with rare earth Nd^{3+} , Eu^{3+} and Pr^{3+} was studied through change of H_8L' concentration, extraction acidity, solution ionic strength and concentration of rare earth metals. The mechanism for H_8L' extracting with rare earth ions was also further discussed.

Key words: calix[8]arene ketone derivative; extraction equilibrium constants; rare earth cation; extraction mechanism

我国是世界上稀土资源最多的国家, 其储量占世界的 80%, 虽然稀土元素的发现与开采较早, 然而他们的充分和合理应用只是在近几十年才得到关注。杯芳烃具有一个疏水空腔, 该空腔能配位金属阳离子使其在萃取化学上具有潜在的应用价值^[1,2], 因此利用杯芳烃萃取分离稀土金属的技术也越来越受到人们的重视。

杯芳烃的空腔对特定金属离子具有识别作用, 常被当做设计和合成新型离子载体的平台。目前对杯芳烃的研究主要集中在杯[4]芳烃、杯[6]芳烃及其

含酯、羧酸^[3]、胺^[4]、酰胺^[5]、腈^[6]、磷^[7]等修饰基团的衍生物上, 它们萃取金属离子的性质也得到了研究, 已报道的被萃取的金属离子有碱金属(Na^+ 、 K^+ 等)和碱土金属离子(Ca^{2+} 等)^[3,8]、过渡金属离子^[4](如 Cd^{2+} 、 Ti^{4+} 、 Pd^{2+} 、 Ru^{2+} 、 Co^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Ag^+ 等) 以及镧系金属离子 (U^{4+} , Th^{4+}) 镧系金属 (Eu^{3+} 、 Pr^{3+} 、 Yb^{3+})^[9] 离子。Furphy 最先报道母体杯芳烃对镧系金属离子的萃取^[10], 对叔丁基杯[6]芳烃能从氯仿有机相萃取 La^{3+} 、 Nd^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Er^{3+} 、 Yb^{3+} 离子。Malone^[11]等指出, 杯[n](= 4, 6, 8)芳烃磷氧化物在模拟核废水的处理中可以作

收稿日期: 2012-03-23。收修改稿日期: 2012-05-25。

国家自然科学基金(No.209201004); 温州市科技计划项目(No.G20100173)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: yxyang@ecust.edu.cn

为萃取 Eu^{3+} 、 Th^{3+} 、 Pu^{3+} 、 Am^{3+} 离子的受体分子, 与传统的膦类萃取剂相比, 萃取效果更佳。

2002 年起, 人们开始利用对叔丁基杯芳烃酮衍生物, 进行了萃取金属离子的研究^[12-13], Paula 比较了对叔丁基杯[3]芳烃酮衍生物与对叔丁基杯[4]芳烃酮衍生物对碱金属(Na^+ 、 K^+ 等)、碱土金属(Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 等)、过渡金属(Pd^{2+} 、 Ag^{2+} 等)以及镧系金属(Nd^{3+} 、 Pr^{3+} 、 Eu^{3+})的萃取, 发现杯[4]酮衍生物对金属离子的配位能力比杯[3]酮衍生物强, 两种衍生物对 Nd^{3+} 、 Pr^{3+} 、 Eu^{3+} 离子的萃取率较低, 均不超过 15%。但对叔丁基杯[8]芳烃酮衍生物萃取分离稀土离子的研究至今未见报道, 因此, 我们用对叔丁基杯[8]芳烃与氯丙酮在碘化钠和丙酮中进行卤素的交换反应, 合成了对叔丁基杯[8]芳烃酮衍生物, 研究了该衍生物与稀土金属离子(Nd^{3+} 、 Pr^{3+} 、 Eu^{3+})的萃取反应, 并从反应的酸碱度、时间、稀土金属离子以及杯[8]酮衍生物浓度出发, 测定了萃取平衡常数并且讨论了萃取机理。这为利用杯芳烃及衍生物萃取稀土金属的更进一步研究提供了重要参考。

1 实验部分

1.1 仪器

752-分光光度计 (上海菁华科技有限公司); 雷磁 PHSJ-3F 型 PH 计 (上海精科科学仪器有限公司); 原子吸收光度计; PERKIN-ELMEL 240C 型元素分析仪 (美国); NICOLET 5DXC 型红外傅里叶光谱仪 (美国); BRUKER (AMX-400) 质子核磁共振谱仪 (德国); TQZ-312 型全温振荡器 (上海精宏实验设备有限公司); Water 600 液相色谱仪, 离子化方式电喷雾电离 (ESI), 飞行时间质谱质量分析器。

1.2 对叔丁基杯[8]酮衍生物的合成

本文采用一步合成法合成杯[8]芳烃。在三口烧瓶中加入 150 mL 二甲苯、28 g 对叔丁基苯酚、9 g 多聚甲醛、0.4 mL $10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 KOH 溶液, 在氮气保护下回流反应 4 h。冷却反应物, 过滤, 固体依次用甲苯、乙醚、丙酮和水各约 25 mL 洗涤、干燥, 用氯仿重结晶, 得产物 20.75 g, 产率为 74%, 产物外观为白色固体 (粉末状)。

用以上产物作为母体, 合成杯[8]酮衍生物。即将 NaI (8.4 g, 0.06 mol) 和氯丙酮 (4.4 mL, 0.06 mol) 加入到经 K_2CO_3 干燥过的 40 mL 干丙酮中, 搅拌 18 min, 再加入 K_2CO_3 (8.72 g, 0.06 mol)、杯[8]芳烃 (5.32 g, 0.004 mol) 和 300 mL 经 K_2CO_3 处理的干丙酮, 在

氮气保护下搅拌回流 54 h。冷却过滤后, 旋蒸去溶剂, 用 30 mL 二氯甲烷溶解, 与 300 mL $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液 40°C 混合, 搅拌 2 h。用分液漏斗分离出二氯甲烷层, 并用去离子水洗涤多次, 旋蒸去溶剂, 得到淡黄色粉末; 用 10:1 丙酮和去离子水 (V/V) 混合液重结晶, 除去未反应的 NaI 和氯丙酮, 得到产物为 4.46 g, 产率为 53.9%。产物外观为白色粉末状固体。

1.3 杯[8]酮衍生物溶液 (以下简称 $\text{H}_8\text{L}'$) 和稀土溶液的配制

1.3.1 $2.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{H}_8\text{L}'$ 溶液的配制

准确称取杯[8]酮衍生物 0.174 4 g, 溶于稀释剂 ($V_{\text{CH}_2\text{Cl}_2}:V_{\text{CCl}_4}=1:3$) 中, 用稀释剂定容至 500 mL, 该溶液做有机相。

1.3.2 Nd^{3+} 、 Pr^{3+} 和 Eu^{3+} 标准溶液的配制

分别称取 2 g 氧化钕, 氧化钬, 氧化镨于 50 mL 烧杯中, 加入 10 mL 1:1 浓 HClO_4 溶解, 加水稀释定容至 250 mL。经 EDTA 标定得 $c_{\text{Nd}^{3+}}=3.316 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c_{\text{Pr}^{3+}}=3.357 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c_{\text{Eu}^{3+}}=3.373 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 该溶液作为水相。

1.4 实验方法

萃取实验在 25°C 、20 mL 萃取管中进行, 分别将上述有机相及水相各取 10 mL 置于 20 mL 萃取管中, 水相中 KClO_4 溶液维持离子强度, $I=0.1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, 并用 KOH- KClO_4 溶液调节不同的 pH 值, 在两相体积比 1:1 下振荡 1 h。平衡后, 用分液漏斗分出有机相及水相, 以偶氮胂 III 作为显色剂^[14], 用分光光度计法测定萃取水相稀土金属离子浓度^[15], 有机相中稀土金属离子浓度用差减法得到, 进而求得分配比, 然后通过计算求得萃取平衡常数。

2 结果与讨论

2.1 杯[8]酮衍生物的结构表征

2.1.1 杯[8]酮衍生物的质谱图谱

用二氯甲烷溶解杯[8]酮衍生物样品注射进样, 测试杯[8]酮衍生物的质谱图。图 1 为杯[8]酮衍生物的质谱图。

杯[8]酮衍生物在电喷雾 (ESI-MS) 正、负离子模式下准分子离子峰 $[\text{M}+\text{Na}+2\text{H}]^+(m/z=1\ 769)$ 和 $[\text{M}+\text{Na}+\text{H}]^+(m/z=1\ 768)$, 这说明杯[8]酮衍生物质量数为 1 744。由此推测杯[8]酮衍生物可能的结构式为图 2 所示。

该衍生物同时也进行了元素分析, 结果表明 C

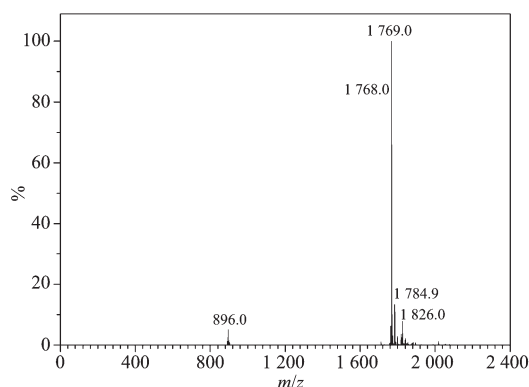


图 1 杯[8]酮衍生物的质谱图

Fig.1 Mass spectrum of calix[8]arene ketone derivative

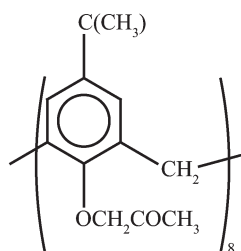


图 2 杯[8]酮衍生物的结构

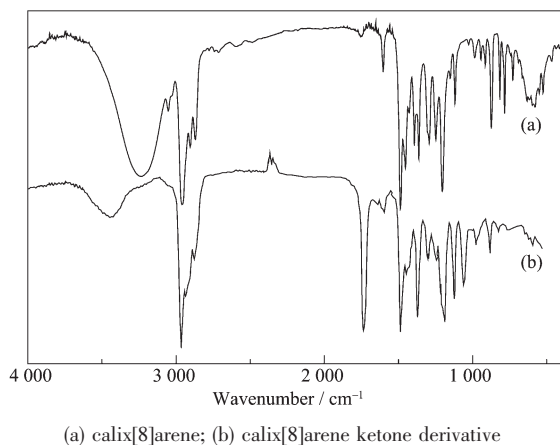
Fig.2 Structure of calix[8]arene ketone derivative

和 H 在分子中实际所占质量分数分别为 77.06% 和 8.26%, 而杯[8]酮衍生物 C 和 H 的理论含量分别为 77.60% 和 8.27%, 说明杯[8]酮衍生物实际含量与图 2 所示结构式的理论含量相一致, 进一步证实了图 2 结构式。

2.1.2 红外光谱的测定

对叔丁基杯[8]芳烃、杯[8]酮衍生物的红外光谱如图 2 所示, 其测试条件: KBr 压片, $400\sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$ 。

由图 3 可知, 在对叔丁基杯[8]芳烃的红外光谱



(a) calix[8]arene; (b) calix[8]arene ketone derivative

图 3 杯[8]芳烃及杯[8]酮衍生物的红外光谱

Fig.3 Infrared spectrum of calix[8]arene and calix[8]arene ketone derivative

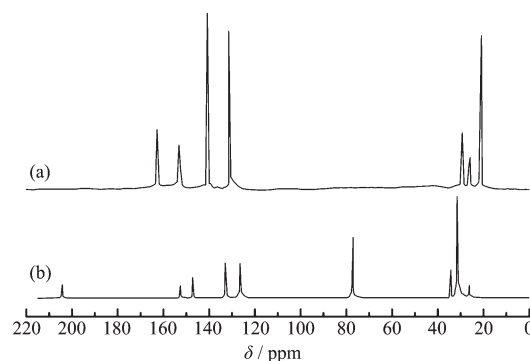
中, $3\,233.6\text{ cm}^{-1}$ 处宽而强的峰为叔丁基杯[8]芳烃羟基的缔合 $\gamma\text{O-H}$ 峰, $2\,900\sim 3\,100\text{ cm}^{-1}$ 处的峰位为 $\gamma\text{Ar-H}$ 峰, $1\,500\text{ cm}^{-1}$ 处的峰为苯环中 $\gamma\text{C=C}$ 峰; $1\,230\text{ cm}^{-1}$ 处的谱峰为 $\delta\text{C-H}$ 峰, $1\,360\text{ cm}^{-1}$ 处的谱峰为 $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ 峰^[16]。

在杯[8]酮衍生物中, 在 $1\,180.5$ 、 $1\,117.2$ 、 $1\,053.9\text{ cm}^{-1}$ 处出现的新的谱峰为 ArOCH_2 -基团的峰位, 这表明对叔丁基杯[8]芳烃羟基上的氢已经被 CH_3COCH_2 -基团取代, 因而 $3\,230\text{ cm}^{-1}$ 处的缔合 $\gamma\text{O-H}$ 峰消失。而在 $3\,450.5\text{ cm}^{-1}$ 处存在的弱的宽峰说明样品中存在少量的湿气。在 $1\,721.9\text{ cm}^{-1}$ 处的尖锐峰为酮羰基 C=O 取代基的特征吸收峰。

2.1.3 杯[8]芳烃与杯[8]酮衍生物的结构分析 ^{13}C

核磁共振谱

杯[8]芳烃及其杯[8]酮衍生物 ^{13}C NMR(CDCl_3)测定结果见图 4。



(a) calix[8]arene; (b) calix[8]arene ketone derivative

图 4 杯[8]芳烃及杯[8]芳酮衍生物 ^{13}C 核磁共振谱图Fig.4 ^{13}C NMR of calix[8]arene and calix[8]arene ketone derivative

在图 3a 中, $\delta\,162\text{ ppm}$ 、 156 ppm 、 141 ppm 及 131.5 ppm 处为 Ar 的碳谱峰, $\delta\,26.5\text{ ppm}$ 处为 ArCH_2Ar 碳谱峰, $\delta\,24\text{ ppm}$ 及 21 ppm 处为 $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ 碳谱峰。形成杯[8]酮衍生物后, 在 2-b 所示 Ar 的碳谱峰位移至 152 ppm 、 141 ppm 、 132.4 ppm 、 126.0 ppm ; ArCH_2Ar 2 个峰分别为 76.9 ppm 、 34.1 ppm ; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ 的碳谱峰位移至 26 ppm 。同时在 204.3 ppm 及 76.9 ppm 、 34.1 ppm 处出现新峰。经数据核实, 204.3 ppm 对应 C=O 基团, 76.9 ppm 和 34.1 ppm 处 2 个峰分别对应于 OCH_2 和 CH_3CO 基团, 该结论证明了杯[8]酮衍生物的结构。

2.2 杯[8]酮衍生物萃取分离钆、铈、镨离子溶液动力学研究

在研究萃取机理时, 采用 Martell 实验室的方

法^[7]令: $\text{pH} = -\lg c_{\text{H}^+}$, 由于离子浓度较小, 以浓度代替活度。

固定 $\text{pH}=1.5$ 和 3.0 , $c_{\text{H}_8\text{L}'}=2.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c_{\text{Nd}^{3+}}=3.31 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c_{\text{Eu}^{3+}}=3.373 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c_{\text{Pr}^{3+}}=3.357 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ($I=0.1$, $T=(25 \pm 1)^\circ\text{C}$), 改变反应时间, 得出杯[8]酮衍生物对 Nd^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Pr^{3+} 萃取率与时间曲线, 如图 5、6、7 所示。

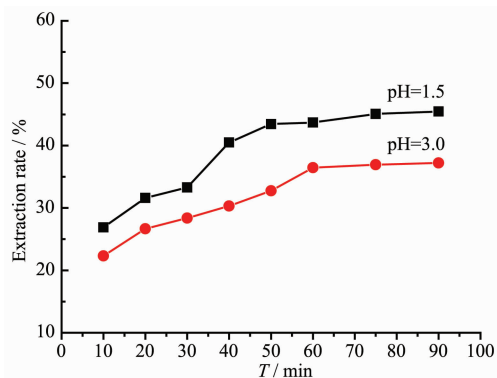


图 5 杯[8]酮衍生物萃取 Nd^{3+} 的动力学研究
Fig.5 Extraction dynamics of Nd^{3+} with $\text{H}_8\text{L}'$

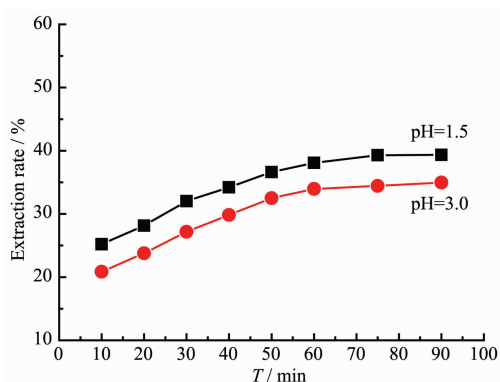


图 6 杯[8]酮衍生物萃取 Eu^{3+} 的动力学研究
Fig.6 Extraction dynamics of Eu^{3+} with $\text{H}_8\text{L}'$

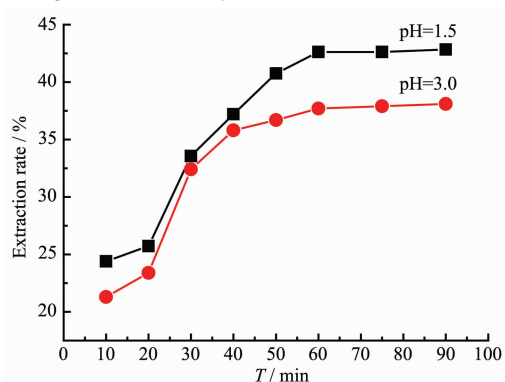


图 7 杯[8]酮衍生物萃取 Pr^{3+} 的动力学研究
Fig.7 Extraction dynamics of Pr^{3+} with $\text{H}_8\text{L}'$

由图 5、6、7 可以看出, 随着萃取时间的增加,

杯[8]酮衍生物萃取稀土的萃取率在不断增加, 钕、镨的萃取率大于铕。pH=1.5 与 pH=3 相比, 稀土元素萃取率增加幅度更大, 反应时间达到 60 min 时同时达到平衡, 以后随着时间的变化, 铕、镨、钕的萃取率几乎不再增加, 说明当萃取反应达到 60 min 时, 杯[8]酮衍生物对稀土离子的萃取达到平衡, 以下铕、镨、钕萃取平衡时间均选取 60 min。

2.2.1 杯[8]酮衍生物浓度对萃取的影响

固定 $\text{pH}=1.5$ 和 3.0 , $c_{\text{Nd}^{3+}}=3.316 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c_{\text{Eu}^{3+}}=3.373 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c_{\text{Pr}^{3+}}=3.357 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 改变杯[8]酮衍生物浓度, 在 $I=0.1$, $T=(25 \pm 1)^\circ\text{C}$ 时, 令分配比 $D = c_{[\text{Re}(\text{H}_2\text{O})_6\text{H}_8\text{L}]^{3+}(\text{o}, \text{eq})} / c_{[\text{Re}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}(\text{w}, \text{eq})}$, $c_{[\text{Re}(\text{H}_2\text{O})_6\text{H}_8\text{L}]^{3+}(\text{o}, \text{eq})}$ 为油相中的金属配合物平衡浓度, $c_{[\text{Re}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}(\text{w}, \text{eq})}$ 为水相中的稀土离子平衡浓度, $c_{\text{H}_8\text{L}'(\text{o}, \text{eq})}$ 为油相中杯[8]酮衍生物平衡浓度, 以 $\lg D \sim \lg c_{\text{H}_8\text{L}'(\text{o}, \text{eq})}$ 作图, 如图 8、9、

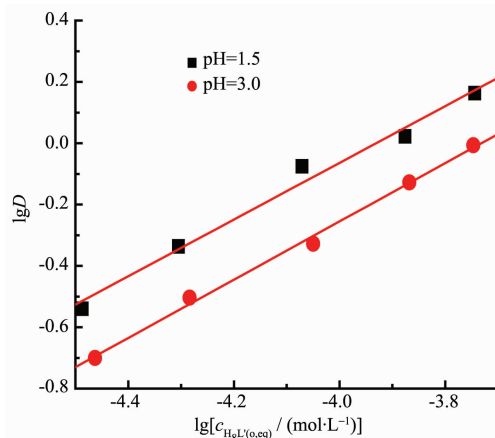


图 8 杯[8]酮浓度对萃取 Nd^{3+} 的影响

Fig.8 Extraction dynamics of Nd^{3+} at different concentration of $\text{H}_8\text{L}'$

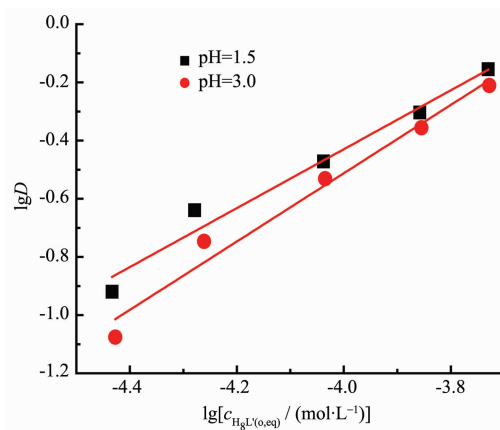


图 9 杯[8]酮浓度对萃取 Eu^{3+} 的影响

Fig.9 Extraction dynamics of Eu^{3+} at different concentration of $\text{H}_8\text{L}'$

10 所示:

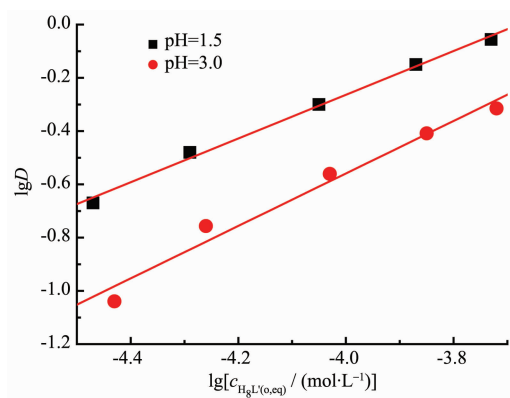


图 10 杯[8]酮浓度对萃取 Pr^{3+} 的影响

Fig.10 Extraction dynamics of Pr^{3+} at different concentration of $\text{H}_8\text{L}'$

在作 $\lg D$ 对 $\lg c_{\text{H}_8\text{L}'(\text{o},\text{eq})}$ 的关系图时, 不能以起始油相浓度 $c_{\text{H}_8\text{L}'(\text{o})}$ 代替平衡浓度 $c_{\text{H}_8\text{L}'(\text{o},\text{eq})}$, 故应作如下校正^[18]:

$$c_{\text{H}_8\text{L}'(\text{o},\text{eq})} = c_{\text{H}_8\text{L}'(\text{o})} - \frac{D}{D+1} c_{\text{Re}^{3+}(\text{o},\text{eq})}$$

其中, $c_{\text{H}_8\text{L}'(\text{o})}$: 油相杯[8]酮衍生物起始浓度; $c_{\text{Re}^{3+}(\text{o},\text{eq})}$: 油相稀土金属离子平衡浓度。

由图 8、9、10 可知, 稀土离子钕、铕、镨在 $\text{pH}=1.5$ 和 $\text{pH}=3.0$ 时, $\lg D$ 对 $\lg c_{\text{H}_8\text{L}'(\text{o},\text{eq})}$ 两直线的斜率均为 1, 表明一个稀土 Nd^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Pr^{3+} 分别与一个杯[8]酮衍生物形成萃合物。

2.2.2 pH 对萃取率的影响

分别固定 $c_{\text{Nd}^{3+}}=3.316 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $c_{\text{Eu}^{3+}}=3.373 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $c_{\text{Pr}^{3+}}=3.357 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c_{\text{H}_8\text{L}'(\text{o})}=2 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; 改变 pH 值, 由于萃取剂原始浓度较小, 考虑到稀土铕、镨与杯[8]酮衍生物的作用, 使杯[8]酮衍生物的平衡浓度小于原始浓度, 当 pH 改变时, 杯

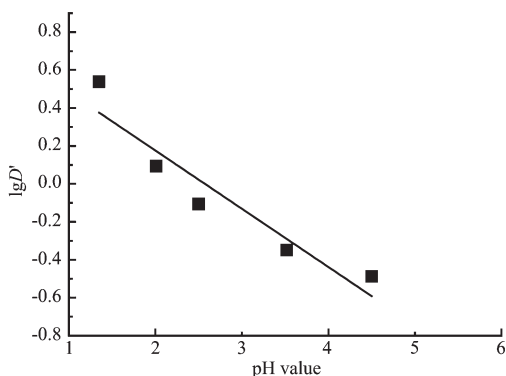


图 11 改变 pH 对萃取钕离子的影响

Fig.11 Effect of pH on extraction of Nd^{3+} with $\text{H}_8\text{L}'$

[8]酮衍生物浓度不能保持恒定, 因此在图中以 $\lg D'$ 作图代替 $\lg D$ 作图。

其校正公式为

$$D' = D \frac{c_{\text{H}_8\text{L}'(\text{o},\text{eq})}}{c_{\text{H}_8\text{L}'(\text{o})} - \frac{D}{D+1} c_{\text{Re}^{3+}(\text{o})}}$$

由图 11、12、13 可以看出, 当 pH 值增加时, $\text{H}_8\text{L}'$ 对稀土离子的分配比对数 $\lg D'$ 逐渐减少, 说明杯[8]酮衍生物对铕、镨、钕的萃取率却随之减少。由于在 $\text{pH}>5.0$ 以后稀土金属离子都会发生水解, 故本文不考虑 $\text{pH}>5.0$ 时, 萃取率的变化。

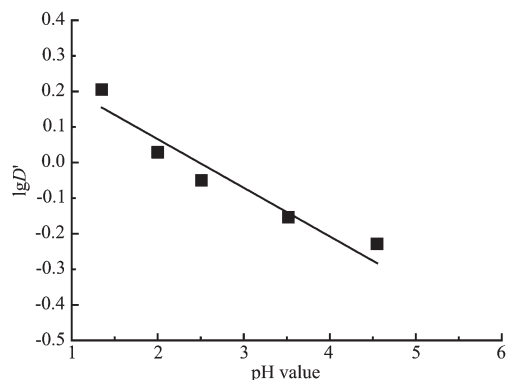


图 12 改变 pH 值对萃取铕离子的影响

Fig.12 Effect of pH value on extraction of Eu^{3+} with $\text{H}_8\text{L}'$

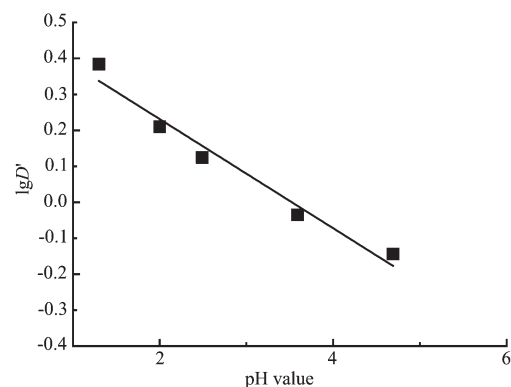


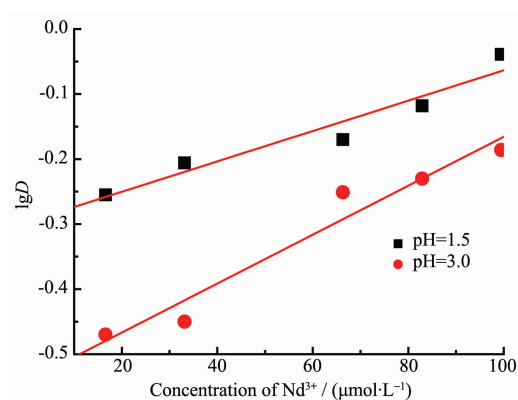
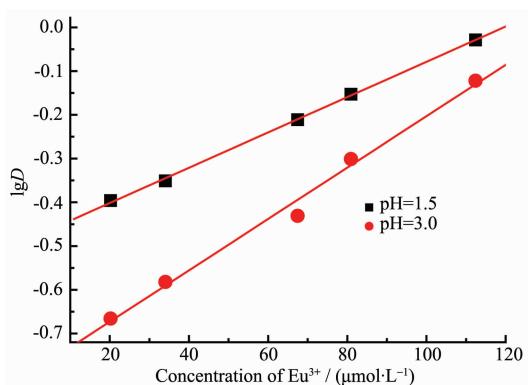
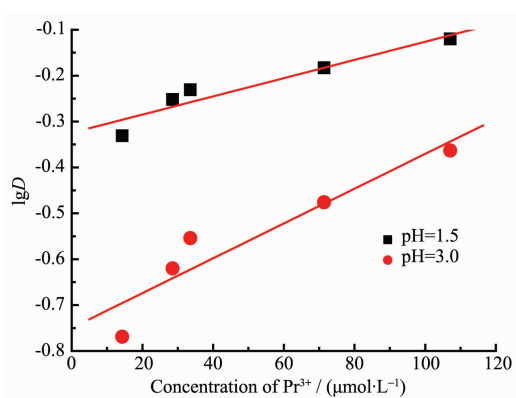
图 13 改变 pH 值对萃取镨离子的影响

Fig.13 Effect of pH value on extraction of Pr^{3+} with $\text{H}_8\text{L}'$

2.2.3 稀土金属浓度对萃取效果的影响

固定杯[8]酮衍生物浓度为 $2.000 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $\text{pH}=1.5$ 和 $\text{pH}=3.0$, 改变稀土金属离子浓度, 测定 $\text{H}_8\text{L}'$ 对稀土离子的 $\lg D$ 随稀土离子浓度的变化关系, 其萃取结果分别见图 14、15、16。

从图 14~16 可看出, 当 $\text{H}_8\text{L}'$ 浓度一定时, $\text{H}_8\text{L}'$ 对稀土离子 Nd^{3+} 、 Pr^{3+} 、 Eu^{3+} 的 $\lg D$ 随稀土离子浓度的增加而相应增加, 成直线关系, 且 $\text{pH}=3.0$ 时的直线斜率大于 $\text{pH}=1.5$ 时的直线斜率。表明杯[8]酮衍生

图 14 改变钕离子浓度对 H_8L' 萃取 Nd^{3+} 的影响Fig.14 Extraction at different concentration of Nd^{3+} 图 15 改变铕离子浓度对 H_8L' 萃取 Eu^{3+} 的影响Fig.15 Extraction at different concentration of Eu^{3+} 图 16 改变镨离子浓度对 H_8L' 萃取 Pr^{3+} 的影响Fig.16 Extraction at different concentration of Pr^{3+}

物对稀土金属离子的萃取效率随稀土离子浓度增加不断增大,且 $pH=3.0$ 时的增长幅度大于 $pH=1.5$ 时的增长幅度。从图 14~16 还可看出, $pH=1.5$ 的直线位于 $pH=3.0$ 之上,说明 pH 的增加, H_8L' 对稀土离子的萃取率反而降低。

2.2.4 改变离子强度对萃取结果的影响

固定 $pH=1.5$, 杯[8]酮衍生物浓度为 $2 \times 10^{-4} \text{ mol}$

$\cdot L^{-1}$, $c_{Nd^{3+}}=3.316 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot L^{-1}$, $c_{Eu^{3+}}=3.373 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot L^{-1}$, $c_{Pr^{3+}}=3.357 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ 用 $KClO_4$ 分别配制离子强度为 $0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 的 Nd^{3+} 、 Pr^{3+} 、 Eu^{3+} 的离子溶液,用上述浓度的杯[8]酮衍生物溶液分别进行萃取实验,萃取结果见下图:

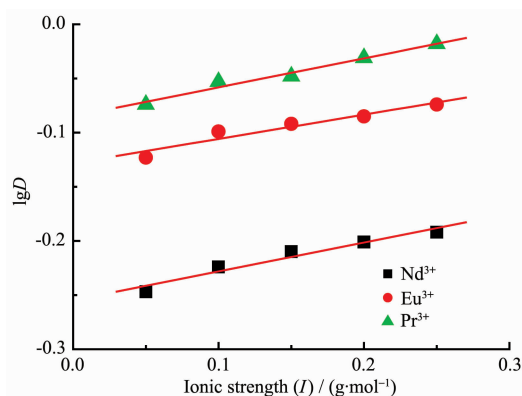


图 17 离子强度对萃取的影响

Fig.17 Effect of ion strength on extraction of Nd^{3+} , Eu^{3+} , Pr^{3+}

根据图 17 可以看出,随着离子强度的增大,钕、铕、镨的 lgD 均有稍微的增加,但增加幅度不大,这与杯[8]酮衍生物对稀土离子的萃取机理有关,可能其萃取形式为中性萃取。

2.3 杯[8]酮衍生物萃取稀土离子反应机理讨论

冠醚与许多金属离子具有一定的选择络合作用,已成为碱金属和碱土金属的优良萃取剂。它们对这些金属离子的萃取形式是以离子对萃取形式进行的。

杯芳烃的萃取较冠醚复杂,在冠醚萃取金属离子时,当冠醚的空穴与金属大小匹配时,能在大阴离子苦味酸根(Pr^-)存在下以 $M(H_2L)^+Pr^-$ 离子对形式被萃取,金属以离子缔合形式进入到有机相。目前有关杯芳烃萃取碱金属,碱土金属,过渡金属,稀土金属离子的专利和研究骤然增加,其主要存在着以下 3 种不同的萃取机理^[19]。

(1) 离子缔合萃取机理:杯芳烃配位金属阳离子后,能和许多阴离子形成缔合物被有机溶剂萃取。

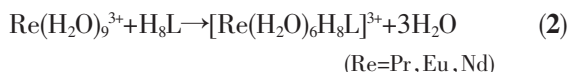
(2) 阳离子交换(螯合萃取)机理:由于杯芳烃杯底是 OH 基,与冠醚不同, OH 中的 H 能被金属离子交换,因此还存在着阳离子交换机理。但萃取时仍为简单的阳离子交换萃取机理。

(3) 配合物阳离子交换机理:杯[6]芳烃在萃取 Cu^{2+} 时,氨能进入配合物的内界,可能是由于杯芳烃

与 Cu^{2+} 在平面上形成配合,而氨在平面的上部或下部进入内界,因此以阳离子形式进入有机相。

(1) 萃取机理

根据图的直线斜率,萃取反应可能为



从图可知,随着 pH 的增加,萃取效率反而减小,因此(1)式不能成立,可以认为萃取反应式(2)式。

(2) 萃取平衡常数的计算

萃取反应式为:



杯[8]酮衍生物萃取稀土钆、铈、镨的平衡常数为 K_{ex}

$$K_{\text{ex}} = \frac{c_{[\text{Re}(\text{H}_2\text{O})_6\text{H}_8\text{L}]^{3+}}(\text{o,eq})}{c_{[\text{H}_8\text{L}]}(\text{o,eq}) \times c_{[\text{Re}(\text{H}_2\text{O})_9^{3+}]}(\text{w,eq})}$$

又因为

$$D = \frac{c_{[\text{Re}(\text{H}_2\text{O})_6\text{H}_8\text{L}]^{3+}}(\text{o,eq})}{c_{[\text{Re}(\text{H}_2\text{O})_9^{3+}]}(\text{w,eq})}$$

K_{ex} : 杯[8]酮衍生物萃取平衡常数

所以:

$$K_{\text{ex}} = \frac{D}{c_{[\text{H}_8\text{L}]}(\text{o,eq})}$$

令 $\lg K_{\text{ex}} = \lg D - \lg c_{[\text{H}_8\text{L}]}(\text{o,eq})$ 根据上图可分别求出杯[8]酮衍生物萃取稀土金属离子的 $\lg K_{\text{ex}}$, 结果列入表 1 中。

表 1 杯[8]酮衍生物萃取稀土钆、铈、镨离子的平衡常数 $\lg K_{\text{ex}}$

Table 1 Logarithmic extraction constant of Nd^{3+} , Eu^{3+} , Pr^{3+} with $\text{H}_8\text{L}'$

Metal ion	pH=1.5	pH=3.0	Average value K_{ex}
Nd^{3+}	3.943	3.747	3.845
Pr^{3+}	3.750	3.490	3.620
Eu^{3+}	3.572	3.477	3.525

从上表可见,杯[8]酮衍生物对稀土离子的萃取有一定的选择性,其中杯[8]酮衍生物对稀土离子钆、铈、镨的萃取顺序为 $\text{Nd}^{3+} > \text{Pr}^{3+} > \text{Eu}^{3+}$ 。

对比文献^[20]中杯[8]芳烃对稀土离子钆、铈、镨的萃取平衡常数,在相同温度以及酸度条件下,无论是 $\lg K_{\text{ex}}(\text{Nd}^{3+})$ 、 $\lg K_{\text{ex}}(\text{Pr}^{3+})$ 、 $\lg K_{\text{ex}}(\text{Eu}^{3+})$, 都是杯[8]芳烃的萃取平衡常数大于杯[8]酮衍生物。可见,杯[8]芳烃与稀土 Nd^{3+} 、 Pr^{3+} 、 Eu^{3+} 的配位性能要高于杯[8]酮衍

生物。这可能是由于:

(a) 从杯[8]酮衍生物与 Nd^{3+} 、 Pr^{3+} 、 Eu^{3+} 的固体配合物可知,杯[8]酮衍生物主要通过原羟基上的氧与稀土金属离子配位^[20](配位位置如图 18 所示),而非羟基上的氧,由于杯[8]酮衍生物引入 CH_2COCH_3 基团后,杯[8]酮衍生物原羟基中的氧与稀土配位的空间位阻效应大于杯[8]芳烃中的 O-H 中的氧,可能造成杯[8]酮衍生物与稀土的配位能力减弱,从而导致配位效果不如杯[8]芳烃。但后文的杯[8]酮衍生物对 Nd^{3+} 、 Pr^{3+} 、 Eu^{3+} 分配实验结果比较说明,杯[8]酮衍生物对 Nd^{3+} 、 Pr^{3+} 、 Eu^{3+} 具有一定的分离效果。

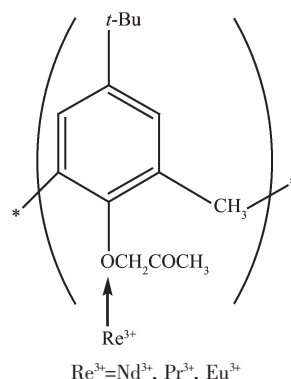


图 18 杯[8]酮衍生物与稀土金属离子的配位位置

Fig.18 Coordination position of calix[8]arene ketone derivative and rare ion

(b) 从软硬酸碱理论来看,稀土离子隶属于硬酸类,所以它和硬碱如氧的配位体有较好的亲和作用。由于取代基 $-\text{CH}_2\text{COCH}_3$ 中,酮羰基吸电子作用,杯[8]芳烃中的 O-C 键的氧原子电子密度变小,因而路易斯强度也较小。所以杯[8]芳烃与稀土的配位能力大于杯[8]酮衍生物,因此对稀土离子具有较大的萃取率。

此外,尽管我们提出杯[8]酮衍生物萃取稀土离子的萃取机理是中性配位萃取,但 pH 会对体系的分配比产生很大影响。主要原因为:pH 对稀土离子的存在形态有很大影响,高氯酸稀土盐在水溶液中的存在形式主要为 $\text{Re}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 。稀土离子在高酸度情况下水解反应程度速度较低,稀土离子基本以水合稀土离子形式存在;当酸度将低时,稀土离子水解反应程度升高,稀土离子通过羟桥形成尺寸较大的多核水合物^[21],酸度越低,所形成的多核水合物也越多,而这些多核水合物的分子尺寸与杯[8]酮衍生物的空腔尺寸不相匹配,故导致杯[8]酮衍生物对稀土离子的萃取率随 pH 升高而降低。

3 几种混合稀土金属离子分离条件的探讨

本文就 Nd^{3+} 、 Pr^{3+} 、 Eu^{3+} 3 种离子分别在相同的水相条件下被杯[8]酮衍生物萃取的分配比来探讨其互相分离的可能性及条件。

水相条件:

$3.316\text{--}3.357 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 稀土高氯酸盐

($T=(25 \pm 1)^\circ\text{C}$; $I=0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$);

有机相条件:

$2 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 杯[8]芳烃或杯[8]酮衍生物

稀释剂: $V_{\text{CH}_2\text{Cl}_2}:V_{\text{CCl}_4}=1:3$

用 1.4 所用的实验方法,进行萃取分离,通过计算得萃取的分配比和分配效率,见表 2:

表 2 杯[8]酮衍生物萃取稀土的分配比 D 和萃取率 E

Table 2 Distribution ratio and extraction rate of Nd^{3+} , Eu^{3+} , Pr^{3+} ions with $\text{H}_8\text{L}'$ extractant

pH	Nd^{3+}		Eu^{3+}		Pr^{3+}	
	D	$E/\%$	D	$E/\%$	D	$E/\%$
1.5	1.455	59.3	0.70	41.2	0.878	46.8
3.0	0.985	49.6	0.614	38.0	0.724	32.6

表 3 杯[8]酮衍生物萃取稀土的分配因子 β

Table 3 Separation coefficient of Nd^{3+} , Eu^{3+} , Pr^{3+} with $\text{H}_8\text{L}'$

pH	$\beta(\text{Nd}/\text{Eu})$	$\beta(\text{Nd}/\text{Pr})$	$\beta(\text{Pr}/\text{Eu})$
1.5	2.08	1.66	1.25
3.0	1.60	1.27	1.18

从表 2 和表 3 的结果,我们可以得出:

(1) Nd^{3+} 、 Pr^{3+} 的分离因子小于 2,徐光宪^[22]也曾提到铈,镨是在稀土中较难分离的元素。其分离系数一般均小于 2,本文所使用的杯[8]酮衍生物对 Nd^{3+} 、 Pr^{3+} 的分离因子为 1.66($\text{pH}=1.5$),接近于 2,故有一定的研究价值。

(2) 从杯[8]酮衍生物萃取稀土离子来看, $\text{pH}=1.5$ 的分离因子均大于相同条件下 $\text{pH}=3.0$ 的分离因子,因此如果水相的 pH 较小,分离效果要好些。

(3) 杯[8]芳烃酮对 Nd^{3+} 、 Pr^{3+} 和 Eu^{3+} 的萃取率最高为 59.3%、46.8% 和 41.2%,文献^[12]中杯[3]芳烃酮衍生物对 3 种金属离子的萃取率分别为 5.6%、4.5%、5.7%,杯[4]芳烃酮衍生物分别为 8.4%、6.0%、7.4%,可见杯[8]芳烃酮对稀土金属离子的萃取率明显高于杯[3]、[4]芳烃酮,说明杯[8]芳烃酮对稀土金属离子的匹配能力远高于杯[3]、[4]芳烃酮。

(4) 杯[3]、[4]酮对 3 种离子的萃取强度顺序为: $\text{Nd}^{3+}>\text{Eu}^{3+}>\text{Pr}^{3+}$,而杯[8]芳烃酮的萃取强度顺序有: $\text{Nd}^{3+}>\text{Pr}^{3+}>\text{Eu}^{3+}$ 。 Nd^{3+} 、 Pr^{3+} 和 Eu^{3+} 的离子直径分别为: 0.199 0 nm、0.202 6 nm、0.190 0 nm。根据匹配效应原则,在相同条件下,杯[8]、杯[3]和[4]酮空腔与 Nd^{3+} 离子的尺寸匹配性较好,使得 3 种杯芳烃酮对 Nd^{3+} 离子的萃取率都要高于另外两种离子。但杯[8]芳烃酮对直径较大的 Pr^{3+} 离子萃取效率高于 Eu^{3+} 离子,与杯[3]和[4]芳烃酮正好相反,表明空腔较大的杯芳烃酮对直径较大的稀土离子匹配性较好,反之亦然。该结论对稀土离子的萃取分离具有一定的参考价值。

参考文献:

- [1] Yang Y, Shi X, Ding S, et al. *Chin. J. Chem.*, **2000**,**18**(6): 838-841
- [2] GUO Xun(郭勋), LIU Fang(刘芳), LU Guo-Yuan(陆国元). *Chin. J. Org. Chem.(Youji Huaxue)*, **2005**,**25**(9):1021-1228
- [3] Angela F, Danil N, Dorota K, et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2001**,**3**:4010-4021
- [4] Ho I, Chu J, Chung W. *Eur. J. Org. Chem.*, **2011**:1472-1481
- [5] Yu B, Zhang Y, Shukla S, et al. *Hazard. Mater.*, **2001**,**84**:83-94
- [6] Ohto K, Yamaga H, Murakami E, et al. *Talanta*, **1997**,**44**:1123-1130
- [7] Arduini A, Ghidini E, Pochini A, et al. *J. Incl. Phenom.*, **1988**,**6**:119-134
- [8] Usyal G, Memon S, Yilmaz M, et al. *React. Funct. Polym.*, **2001**,**50**:77-84
- [9] Schmidt C, Saadioui M, Bohmer V, et al. *Org. Biomol. Chem.*, **2003**,**1**:4089-4096
- [10] Furphy B, Harrowfield J, Kepert D, et al. *Inorg. Chem.*, **1987**,**26**:4231-4236
- [11] Malon J, Marrs D, Mckerverey M, et al. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1995**,**20**:2151-2153
- [12] Angela F, Namor D, Chahine S, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**,**124**:12824-12836
- [13] Marcos P, Ascenso J, Segurado M, et al. *Tetrahedron*, **2009**, **65**:496-503
- [14] ZENG Xian-Jin(曾宪津). *Analytical Chemistry(分析化学)*. Beijing: Higher Education Press, **1975**.
- [15] Zhang J, Yang Y, Wang Z, et al. *J. Dis. Sci. Tec.*, **2009**,**30**(1):83-91
- [16] YANG Yu-Xiang(杨宇翔), WANG Peng(王鹏), WU Jie-Da(吴介达), et al. *Chin. Chem. Mag.(Huaxue Tongbao)*, **1992**, **12**:56-59

-
- [17]Martell E, Smith R M. *Critical Stability Constants: Vol.5*. New York: [s.n.], **1982**.
- [18]Yang Y, Shi X, Ding S, et al. *Chin. J. Chem.*, **2000**,**6**(18): 838-841
- [19]Takeshi N, Seiji S. *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **1992**,**2**(65):471-475
- [20]LU Qing(卢青), YANG Yu-Xiang(杨宇翔), ZHANG Jian-Bo (张剑波), et al. *Sci. Technol. Chem. Ind. (Huagong Keji)*, **2004**,**12**(6):24-27
- [21]XU Guang-Xian(徐光宪). *Rare Earths*(稀土). Beijing: Metallurgical Industry Press, **1995**:30-89
- [22]XU Guang-Xian(徐光宪). *Solvent Extraction of Rare Earths*(稀土萃取). Beijing: Science Press, **1987**:50-55