

烃基磷酸单十六烷基酯的结构与其萃取镱(Ⅲ)、 镥(Ⅲ)性能的关系

许庆仁* 叶伟贞

(中国科学院上海有机化学研究所 上海 200032)

摘要 探讨了一类具有高位阻特征的烃基磷酸单十六烷基酯萃取剂 $R^1(R^2O)P(O)OH$ 从氯化物介质中萃取 Yb(Ⅲ) 和 Lu(Ⅲ) 的结构与性能关系. 其中, R^1 分别为 CH_3 , C_2H_5 , $i-C_3H_7$, $cyclo-C_6H_{11}$ 和 C_6H_5 , R^2 为 $C_4H_9CH(C_2H_5)C_2H_4CH(C_6H_{13})$ 或 $C_6H_{13}CH(CH_3)CH_2CH(C_6H_{13})$. 结果表明, 这类萃取剂对于 Yb, Lu 的萃取和分离能力随着其分子中取代基空间位阻的增大而降低.

关键词 烃基磷酸单十六烷基酯, 萃取, Yb(Ⅲ), Lu(Ⅲ)

在单一稀土元素的溶剂萃取分离中, 目前主要采用 2-乙基己基磷酸单 2-乙基己基酯(P-507)萃取剂, 但它对于重稀土元素, 特别是铽、镱、镥, 萃取性能尚不够理想, 需要探寻新的重稀土元素分离萃取剂^[1]. 已知萃取剂分子中取代基的空间位阻效应是决定金属萃取和分离能力的一个重要因素^[2]. 本文考察了一类具有高位阻特征的酸性磷型萃取剂对 Yb(Ⅲ), Lu(Ⅲ) 的萃取性能, 并探讨了它们的萃取机理及萃取剂结构与性能的关系. 所研究的萃取剂是一类烃基磷酸单烷基酯化合物 $R^1(R^2O)P(O)OH$, 其中, R^1 分别为甲基、乙基、异丙基、环己基和苯基, R^2 为 10-乙基十四烷基-7(1) 或 9-甲基十五烷基-7(2), 它们的结构如下式所示:



1 实验

1.1 试剂

萃取剂由本实验室合成, 合成方法见文献[3]. 其它试剂均为分析纯.

1.2 萃取分配

取一定量有机相于分液漏斗中, 需要时用微量针筒加入计算量的浓氨水(约 $14\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$), 振荡 5min, 进行皂化. 然后, 加入等体积水相. 在 $25 \pm 1^\circ\text{C}$ 的恒温室中, 待温度达到平衡后振荡 30min. 静止、分相后, 测定平衡水相的酸度和稀土离子浓度. 酸度的测定, 按 H^+ 浓度的

* 男, 58 岁, 研究员

收稿日期: 1998-03-09, 修回日期: 1998-05-29

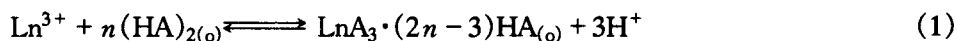
大小,用标准 NaOH 溶液滴定或精密酸度计测定;稀土离子浓度用 EDTA 配位滴定法测定,由差减法算出平衡有机相中稀土浓度.用常规方法计算分配比和萃取率.

2 结果和讨论

2.1 萃取机理

用德国 Knauer 气相渗透仪测定了 $0.05\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 甲基磷酸单(10-乙基十四烷基-7)酯和环己基磷酸单(10-乙基十四烷基-7)酯在正己烷溶液中的表观分子量.由此算出在该溶液中萃取剂分子的缔合数分别为 1.99 和 2.08.说明此类高位阻萃取剂与一般的一元酸性磷型萃取剂相似^[4,5],在脂肪烃稀释剂中也是以二聚体形式存在的.

二聚的萃取剂分子 $(\text{HA})_2$ 萃取三价稀土离子的反应可用下式表示:



式中,下标(o)表示有机相中物种,无下标者表示水相中物种.由式(1),表观萃取平衡常数 K_{ex} 可表示为

$$K_{\text{ex}} = \frac{[\text{LnA}_3 \cdot (2n-3)\text{HA}]_o [\text{H}^+]^3}{[\text{Ln}^{3+}] [(\text{HA})_2]_o^n} \quad (2)$$

由此式可得

$$\lg D - 3\text{pH} = \lg K_{\text{ex}} + n \lg [(\text{HA})_2]_o \quad (3)$$

式中, D 为萃取分配比,由此式可知,以 $\lg D - 3\text{pH}$ 对游离萃取剂二聚体浓度对数 $\lg [(\text{HA})_2]_o$ 作图,从直线斜率可以求出参与配位的萃取剂二聚体分子数 n .以异丙基磷酸单(10-乙基十四烷基-7)酯对 Lu 的萃取为例,这样的作图示于图 1.得斜率为 2.86 的直线,表示每个萃合物分子中有 3 个二聚的萃取剂分子参与配位,与一般的一元酸性磷型萃取剂^[5]相似.将 $n=3$ 代入式(2),得

$$\lg \frac{D}{[(\text{HA})_2]_o^3} = \lg K_{\text{ex}} + 3\text{pH} \quad (4)$$

由式(4)可知,在恒定水相离子强度下改变水相酸度,以 $\lg \frac{D}{[(\text{HA})_2]_o^3}$ 对 $-\lg [\text{H}^+]$ 作图应得斜率为

3 的直线.对于异丙基磷酸单(10-乙基十四烷基-7)酯,得斜率为 2.83 的直线,与预测值基本相符.由上述萃取分配比与萃取剂浓度及酸度的关系证实,在萃取剂低负荷情况下,式(1)所示的萃取机理是基本成立的.

2.2 萃取剂结构与萃取性能的关系

根据上述萃取机理,不同结构萃取剂的萃取能力可用表观萃取平衡常数的对数值 $\lg K_{\text{ex}}$ 来表征.各种萃取剂的结构及其萃取 Yb, Lu 的 $\lg K_{\text{ex}}$ 值列于表 1.各种萃取剂对 Lu 的萃取率与平衡水相 pH 的关系表示于图 2 中.

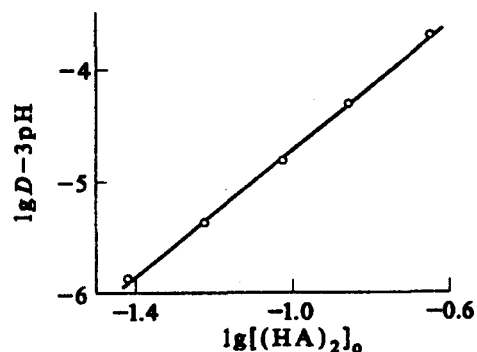


图 1 异丙基磷酸单(10-乙基十四烷基-7)酯对 Lu 的萃取与萃取剂浓度的关系

有机相: $0.1 \sim 0.5\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 萃取剂的正庚烷溶液;
水相: $0.01\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ LuCl_3 , $1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ NH_4Cl , $\text{pH} \approx 3$

表 1 烷基磷酸单十六烷基酯 $R^1(R^2O)P(O)OH$ 的结构和萃取 Yb(Ⅲ), Lu(Ⅲ) 的性能数据

萃取剂编号	R^1	R^2	pK_a^*	$\nu_{R^1}^{[6]}$	lgK_{ex}		$\beta(Lu/Yb)$
					Yb	Lu	
1	CH_3	1	4.23	0.52	3.08	3.29	1.62
2	C_2H_5	1	4.72	0.56	1.25	1.43	1.51
3	$i-C_3H_7$	1	5.03	0.76	-1.99	-1.81	1.51
4	cyclo- C_6H_{11}	1	5.18	0.87	-2.86	-2.71	1.41
5	C_6H_5	1	3.85		3.62	3.80	1.51
6	$i-C_3H_7$	2	5.18	0.76	-2.95	-2.83	1.32

有机相: $0.1 mol \cdot dm^{-3}$ 萃取剂的正庚烷溶液;

水相: $0.01 mol \cdot dm^{-3} LnCl_3, 1 mol \cdot dm^{-3} (H, NH_4)Cl$;

* 介质为 75% 乙醇水溶液.

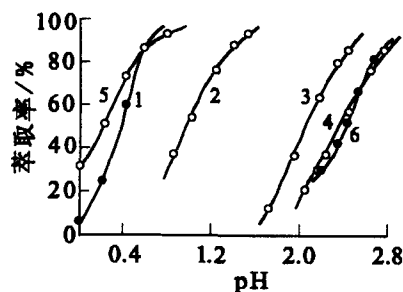
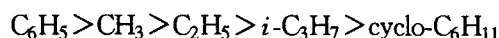


图 2 各种结构烷基磷酸单十六烷基酯对 Lu(Ⅲ) 的萃取率与平衡水相 pH 的关系
1, 2, 3, 4, 5, 6—表 1 中所示的
萃取剂编号, 萃取条件见表 1

由这些数据可见, 当酯烷基 R^2 固定为 10-乙基十四烷基-7(1) 而改变与磷原子直接相连接的烷基 R^1 的结构时, 萃取能力的变化显著, 它按下列次序递减:



在以上序列中, 苯基磷酸酯(5)的萃取能力为最强, 这与苯基具有较强的吸电子能力, 从而使得萃取剂的酸性增强有关. 对于其余四种 R^1 为烷基的萃取剂, 它们的萃取能力随烷基结构的变化极为敏感. 由于这些烷基的电负性差异甚小, 它们萃取能力的显著差异可以认为主要是由空间位阻不同所引起的. 我们采用 Charton 提出的取代基空间效应参数 $\nu^{[6]}$ 作为表征 R^1 基团空间位阻

大小的参数(ν_{R^1} , 列于表 1), 以萃取 Lu 的 lgK_{ex} 值对 ν_{R^1} 作图, 表示于图 3 中. 可以看出, lgK_{ex} 值随着 ν_{R^1} 的增大(空间位阻增大)而线性地下降, 从而证实了空间位阻效应对萃取能力影响的重要作用. 图 3 也是萃取剂结构与性能间存在线性自由能关系的反映. 我们发现, 一元酸性磷型萃取剂萃取三价稀土离子时, 结构与性能间的线性自由能关系是普遍成立的, 对此将另文报道.

此外, 萃取剂 3 的萃取能力高于 R^1 同样为异丙基而酯烷基不同的萃取剂 6. 这也可以用空间位阻效应来解释, 因为萃取剂 6 中酯烷基 9-甲基十五烷基-7(2) 中的 CH_3 支链的位置比萃取剂 3 中酯烷基 10-乙基十四烷基-7(1) 中的 C_2H_5 支链更靠近配位基团— $P(O)OH$, 从而具有更大的空间位阻.

我们从 Yb 和 Lu 的 lgK_{ex} 值之差算出它们的分离因数 $\beta(Lu/Yb)$ 值, 作为表征它们分离能力的参数, 也列于表 1 中. 从比较各种萃取剂的 β 值可以看出, 随着烷基 R^1 和 R^2 空间位阻的

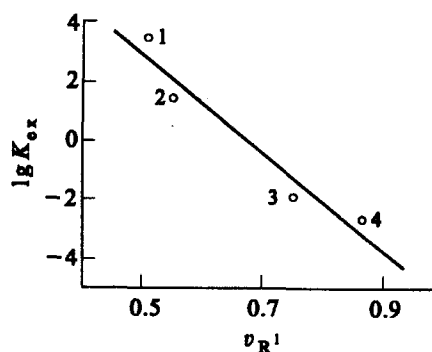


图 3 各种烷基结构的烷基磷酸单(10-乙基十四烷基-7)酯萃取 Lu 的 lgK_{ex} 值与烷基 R^1 空间效应参数 ν_{R^1} 的相关关系
1, 2, 3, 4—表 1 中所示的萃取剂编号

增大, Yb-Lu 的分离能力存在着逐渐降低的趋势. 这可能是由于 Lu^{3+} 的离子半径较 Yb^{3+} 小, 从而对萃取剂空间位阻效应更为敏感所致.

萃取剂分子量由中国科学院上海有机化学研究所陈星测定, 谨此致谢.

References

- 1 LI De-Qian, *Progress in Chemistry*, **1995**, 7(3), 209.
- 2 YUAN Cheng-Ye, *Journal of the Chinese Rare Earth Society*, **1983**, 1(1), 13.
- 3 YE Wei-Zhen, XU Qing-Ren, SUN Gui-Yun, WU Fu-Bing, JIANG Ya-Tong, *Chinese Journal of Applied Chemistry*, **1990**, 7(4), 1.
- 4 J. R. Ferraro, G. W. Mason, D. F. Peppard, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1961**, 22, 285.
- 5 YUAN Cheng-Ye, YE Wei-Zhen, MA Heng-Li, Wang Guo-Liang, LONG Hai-Yan, XIE Ji-Fa, QIN Xiu-Qing, ZHOU Yong-Chang, *Scientia Sinica (Series B)*, **1982**, 25(1), 7.
- 6 M. Charton, "Topics in Current Chemistry", Vol. 114, ed. by F. L. Boschke, Springer - Verlag, Berlin Heidelberg, **1983**, p. 57.

Relationships between the Structure of Monohexadecyl Hydrocarbylphosphonates and Their Behaviour in Extraction of Yb(Ⅲ) and Lu(Ⅲ)

XU Qing-Ren* YE Wei-Zhen

(Shanghai Institute of Organic Chemistry, The Chinese Academy of Sciences, Shanghai, 200032)

Abstract The structure-behaviour relationships of a class of highly hindered monohexadecyl hydrocarbylphosphonates, $\text{R}^1(\text{R}^2\text{O})\text{P}(\text{O})\text{OH}$, where R^1 represents CH_3 , C_2H_5 , $i\text{-C}_3\text{H}_7$, cyclo- C_6H_{11} or C_6H_5 , and R^2 represents C_4H_9 , $(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CHC}_2\text{H}_4$, $(\text{C}_6\text{H}_{13})\text{CH}$ or $\text{C}_6\text{H}_{13}(\text{CH}_3)\text{CHCH}_2(\text{C}_6\text{H}_{13})\text{CH}$, in the extraction of Yb(Ⅲ) and Lu(Ⅲ) from chloride medium are investigated. The results show that the extraction and separation abilities for Yb and Lu decrease with increasing the steric hindrance of the substituents in extractant molecules.

Keywords monohexadecyl hydrocarbylphosphonate, extraction, Yb(Ⅲ), Lu(Ⅲ)

(Ed. GUAN Chong - Qing, JIN Ru - Ren)