

FTIR 法研究络合萃取 邻氨基苯酚萃合物的结构^①

崔节虎^② 崔节荣^a 郑宾国 牛俊玲

(郑州航空工业管理学院土建学院环境工程教研室 郑州市大学中路 2 号 450015)

a(河南大学 河南省开封市 475001)

摘 要 利用红外光谱研究二(2-乙基己基)磷酸和磷酸三丁酯络合萃取邻氨基苯酚在不同情况下的反应机理。结果表明:二(2-乙基己基)磷酸主要与邻氨基苯酚的 -NH_2 发生反应,与邻氨基苯酚的阳离子和中性分子络合。萃取过程存在离子交换和离子缔合两种机制,生成相同结构的萃合物;而磷酸三丁酯主要与邻氨基苯酚的 -OH 发生反应,与邻氨基苯酚的中性分子发生氢键缔合,生成相同结构的萃合物;两种情况下生成萃合物的结构都与 pH 无关。

关键词 络合萃取;邻氨基苯酚;傅里叶变换红外光谱

中图分类号:O657.33

文献标识码:A

文章编号:1004-8138(2009)03-0515-04

1 引言

络合萃取是 20 世纪 80 年代后期,美国加州大学 C. J. King 教授提出的一种基于可逆络合反应萃取分离极性有机物的新方法,该方法兼具化学萃取高效性和高选择性的优点和物理萃取操作简便、成本较低、溶质与溶剂能回收利用的显著优点,所以用络合萃取技术分离有机酸、有机碱具有潜在的巨大优势^[1],尤其是对于工业废水处理和高纯物质的制备具有明显的优势^[2-10],然而此法对两性有机化合物的机理研究相对较少^[11-13],邻氨基苯酚是一类典型的两性化合物,其废水可生化性差,对环境造成了极大的污染,目前还没有较可行的处理方法,因此利用红外谱图研究其络合萃取机理,寻找合适的模型,为该类废水处理提供理论依据,有必要研究与萃取剂在萃取过程中的结合方式以便了解发生萃取方式并优化萃取过程。

2 实验部分

2.1 药品及仪器

邻氨基苯酚(OAP),德国 FLUKA 公司;二(2-乙基己基)磷酸(D2EHPA),工业品,洛阳中达公司;磷酸三丁酯(TBP)分析纯,天津试剂化学总厂;煤油为磺化煤油;HI9321 精密 pH 计(意大利哈纳公司);AVATAR 360 型傅里叶红外光谱仪(美国 Nicolet 公司);正庚烷、异辛醇,均为分析纯。SHZ-B 型水浴恒温振荡器(上海医疗器械厂)。

2.2 实验方法

将 D2EHPA 和 TBP 分别配制成不同体系[萃取剂-煤油(正庚烷),萃取剂-异辛醇(正辛醇)],

① 河南省重点科技攻关项目(072102190009),郑州航院青年基础项目(Q07E025)

② 联系人,电话:(0371)61336649;E-mail:cuijiehu@163.com

作者简介:崔节虎(1975—),男,河南省濮阳市人,郑州航院讲师,硕士,主要从事分析化学及环境监测研究。

收稿日期:2008-10-20;接受日期:2008-11-03

取 25.00mL 浓度为 $2.29 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 的 OAP, 用氢氧化钠水溶液或硫酸水溶液调节其 pH 值, 然后与萃取剂按油水相比为 1:1 混合, 置于恒温水浴摇床中, 在 25°C 、振荡频率为 $200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 时振荡 60min。静止分相后, 取水相测定其平衡 pH 值, 有机相中萃合物的结构利用傅立叶红外光谱仪验证。

3 结果与讨论

3.1 邻氨基酚的三种不同存在状态

OAP 在水溶液中存在三种形态: $^+ \text{H}_3\text{NArOH}$, H_2NArOH , H_2NArO^- (分别表示为 H_2A^+ , HA , A^-), 其 $\text{pK}_{\text{a}1} = 4.74$, $\text{pK}_{\text{a}2} = 9.66$, 溶液的 pH 值的变化直接影响到 OAP 的存在状态。当 $\text{pH} < \text{pK}_{\text{a}1}$ 时, H_2A^+ 居多; $\text{pK}_{\text{a}1} < \text{pH} < \text{pK}_{\text{a}2}$ 时 A 居多; 而当 $\text{pH} > \text{pK}_{\text{a}2}$ 时, A^- 所占比例较大。

在某一 pH 下 OAP 的三种存在形式所占摩尔分数不同, 这将直接影响到对其的萃取行为及萃取机理, 为此研究萃取机理和萃合物的结构对萃取反应来说非常重要。

3.2 D2EHPA-OAP 体系络合萃取的红外谱图分析比较

许多研究者认为, D2EHPA 对有机碱的萃取是按阳离子交换反应进行的, 体系中 H^+ 的存在会参与同 H_2A^+ 的竞争, 进而影响 H_2A^+ 的萃取。在本文研究的 pH 范围内, 水溶液中三种离子都有, 但由于 D2EHPA 的离解造成的酸性环境, OAP 在水相以 H_2A^+ 、 HA 形式为主。

从图 1 可以看出, 反应萃合物结构的特征峰与体系达到相平衡的 pH 值条件无关。对比水相平衡 pH 值在 7.38/3.07 处的有机相样品红外谱图与空白有机相的红外谱图(图 2), 可以看出, 酸性络合剂 D2EHPA 在 1685.0 cm^{-1} 处的 P—OH 伸缩振动峰消失, 而在 1653.54 cm^{-1} 处出现 $-\text{NH}_3^+$ 非对称伸缩振动峰。证明 D2EHPA 和 OAP 的 $-\text{NH}_2$ 之间存在着较强的离子缔合成盐机制。比较 OAP 与负载 OAP 的有机相红外谱图, 还可以发现 1637.50 cm^{-1} 处的 NH_2 处弯曲振动峰消失, 同时在 1653.54 cm^{-1} 处出现 $-\text{NH}_3^+$ 的非对称伸缩振动峰。据文献[7], 一般与苯环相连的 $-\text{NH}_3^+$ 非对称伸缩应该出现在 1635 cm^{-1} 处, 该吸收峰向高波数移动是由于形成的离子缔合物受到离子缔合物中阴离子的影响。

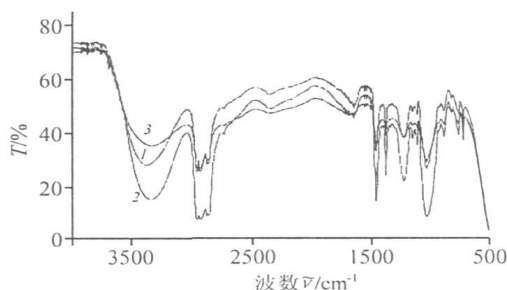


图 1 负载邻氨基酚的红外谱图(D2EHPA+ 异辛醇)
(pH 值在 1—2.97/2.78; 2—7.38/3.07;
3—10.22/3.15。

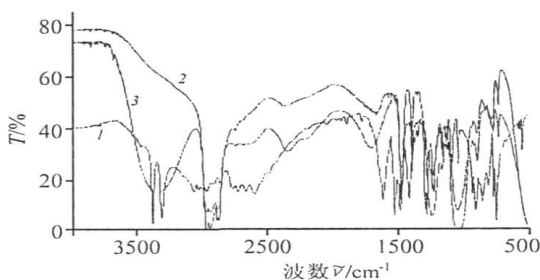
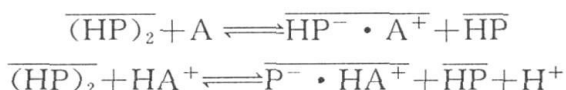


图 2 OAP, D2EHPA 和负载 OAP 的 D2EHPA 的
红外谱图
1—OAP; 2—D2EHPA;
3—负载 OAP 的 D2EHPA (pH= 7.38/3.07)。

分析 OAP+ D2EHPA+ 正庚烷体系(为了更准确地分析萃合物结构用正庚烷代替煤油)不同水相平衡 pH 值条件下负载 OAP 的有机相红外谱图(图 3), 可以发现红外谱图中反应萃合物结构的特征峰与样品达到相平衡的 pH 值条件同样无关。从图 3 可以看出, 在 1685.0 cm^{-1} 处 P—OH 伸缩振动峰, $3600-3200 \text{ cm}^{-1}$ 的 $-\text{NH}_2$ 伸缩振动峰以及 1604.78 cm^{-1} 处 $-\text{NH}_2$ 弯曲振动峰消失, 而

在 1650cm^{-1} 左右出现微弱的一NH⁺ 非对称伸缩振动峰。但在 1229.18cm^{-1} 处 $\text{P}=\text{O}$ 基本没有偏移, 证明反应确实为离子缔合, 而不是氢键缔合。根据以上分析, 可以认为在本文研究的 pH 范围内, D2EHPA 萃取 OAP, 不论在极性或惰性环境下, 同时存在离子交换和离子对成盐反应, 生成相同结构的萃合物。而 A^- 则没有参与反应。若用 $(\text{HP})_2$ 代表 D2EHPA 二聚体, 上划线代表有机相中相应的组分, 则络合反应可表示为:



3.3 OAP-TBP 体系络合萃取的红外谱图分析比较

分析 OAP-TBP-正辛醇体系(图 4)和 OAP-TBP-正庚烷体系(图 6)不同水相平衡 pH 值条件下负载 OAP 的有机相红外谱图可以发现, 红外谱图中反应萃合物结构的特征峰与样品达到相平衡的 pH 值条件无关。

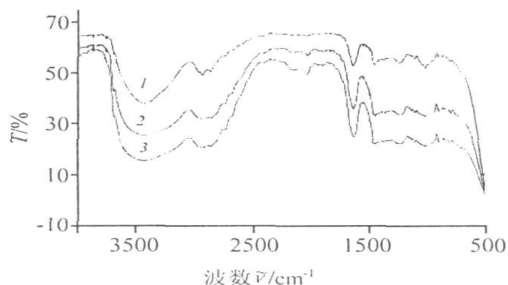


图 4 负载 OAP 的红外谱图(TBP-正辛醇)

(初始 pH/平衡 pH: 1—3.66/3.30;

2—7.14/7.00; 3—9.06/9.34。

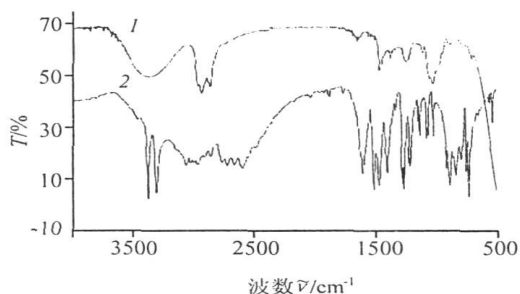


图 5 TBP 与 OAP 的红外谱图比较

1—TBP; 2—OAP。

对比 OAP-TBP-正辛醇体系(图 4)与空白有机相的红外谱图(图 5), 可以看出, TBP 在 1247.92cm^{-1} 处的 $\text{P}=\text{O}$ 伸缩振动峰蓝移至 1239.59cm^{-1} 处, 而酚羟基也由 3375.30cm^{-1} 偏移到 3421.11cm^{-1} , 证明 OAP 与 TBP 发生了氢键缔合。比较 OAP-TBP-正庚烷体系(图 6)与空白有机相红外谱图, 可以看出, 3375.30cm^{-1} 的一OH 伸缩振动峰消失, 而 TBP 在 1247.92cm^{-1} 处的 $\text{P}=\text{O}$ 伸缩振动峰蓝移至 1236.21cm^{-1} 处; 这充分证明络合剂 TBP 和 OAP 的一OH 之间存在着较强的氢键缔合机制, 即说明无论极性环境还是非极性环境, 磷酸三丁酯(TBP)与 OAP 都是以氢键缔合形成 $\text{Ar}-\text{O}-\text{HO}=\text{P}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ 被萃入有机相的。络合反应可表示为:

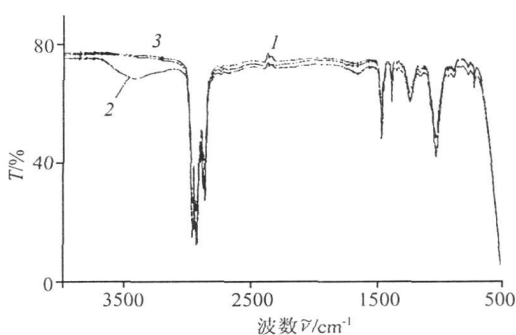


图 3 D2EHPA+ 正庚烷负载邻氨基酚的红外谱图

(初始/平衡 pH 值在 1—33.41/2.57;

2—7.35/2.94; 3—10.26/3.36。

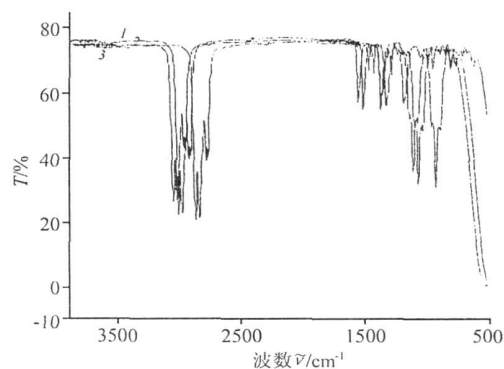
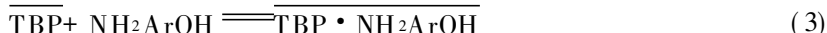


图 6 负载 OAP 的红外谱图(TBP-正庚烷)

(初始 pH/平衡 pH: 1—3.52/3.27;

2—7.77/7.53; 3—8.94/9.32)。



4 结论

红外谱图证明, D2EHPA 主要与 OAP 的 $-\text{NH}_2$ 发生反应, 主要与 HA^+ 、A 发生络合反应。萃取反应存在离子交换和离子缔合两种机制, 生成相同结构的萃合物; 而 TBP 主要与 OAP 的 $-\text{OH}$ 发生反应, 主要发生氢键缔合, 生成相同结构的萃合物; 两种情况下生成萃合物的结构都与 pH 无关。结果可为以后建立数学模型, 优化萃取过程提供理论基础。

参考文献

- [1] 李德亮, 崔节虎, 秦炜. 络合萃取技术在极性有机物稀溶液中的应用进展[J]. 化工进展, 2004, **23**(6): 600—604.
- [2] 李振宇. 三辛胺络合萃取有机羧酸的机理性研究[D]. 北京: 清华大学, 2001.
- [3] 苏海佳, 徐丽莲, 戴猷元. 有机胺类稀溶液的络合萃取[J]. 化工学报, 1997, **48**(6): 713—720.
- [4] 刘阳生等, 戴猷元, 王家鼎. 二(2-乙基己基)磷酸萃取 L-苯丙氨酸[J]. 化工学报, 1999, **50**(3): 287—293.
- [5] 刘阳生, 张瑾, 戴猷元. 二(2-乙基己基)磷酸萃取 L-异亮氨酸的研究[J]. 高校化学工程学报, 2000, **14**(5): 415—419.
- [6] 刘阳生, 张瑾, 戴猷元. 二(2-乙基己基)磷酸萃取氨基苯甲酸的相平衡分配系数[J]. 高校化学工程学报, 2000, **14**(2): 123—127.
- [7] 刘阳生, 戴猷元. 二(2-乙基己基)磷酸萃取 L-色氨酸[J]. 化工学报, 2001, **52**(3): 216—221.
- [8] Yoshinori Ihara, Shinji Kurose, Takashi Koyama. Extraction of Unprotected Amino Acids by Mixed-Ligand Nickel(II) and Copper(II) Chelates[J]. *Monatsh für Chemie*, 2001, **132**: 1433—1438.
- [9] 罗学辉, 秦炜, 符钰等. 络合萃取法处理磺酸类染料中间体工业废水的研究[J]. 化学工程, 2003, **31**(2): 51—54.
- [10] 李德亮, 秦炜, 戴猷元. 三烷基氧膦萃取对氨基苯酚的性能[J]. 化工学报, 2003, **54**(3): 339—342.
- [11] 李德亮, 秦炜, 戴猷元. 三烷基胺与二(2-乙基己基)磷酸协同萃取对氨基苯酚[J]. 化工学报, 2003, **54**(7): 1017—1020.
- [12] 李德亮, 秦炜, 戴猷元. 三烷基氧膦与二(2-乙基己基)磷酸协萃对氨基苯酚的研究与应用[J]. 化学工程, 2004, **32**(2): 1—5.
- [13] 崔节虎, 李德亮, 张凌. 二(2-乙基己基)磷酸络合萃取对氨基苯酚[J]. 光谱实验室, 2005, **22**(2): 307—312.

Study on Complexation Extraction Structure of *o*-Aminophenol by FTIR

CUI Jie-Hu CUI Jie-Rong^a ZHENG Bin-Guo NIU Jun-Ling
(Zhengzhou Institute of Aeronautical Industry Management, Zhengzhou 450015, P. R. China)
^a(Henan University, Kaifeng, Henan 475001, P. R. China)

Abstract Reactive mechanism of OAP react with di(2-ethylhexyl) phosphoric acid and tri-*n*-butyl phosphate in different condition were studied by Fourier transform infrared spectrophotometer (FTIR). The di(2-ethylhexyl)-phosphoric acid reacts with $-\text{NH}_2$ of OAP (cation and neutral molecule of OAP) through iron-association and iron-exchange reaction, and two extracted compound have the same structure. While tri-*n*-butyl phosphate react $-\text{OH}$ of OAP (neutral molecule of OAP) through hydrogen bonding. The pH values have no effect on the structure of the complex formed.

Key words Complexation Extraction; *o*-Aminophenol; FTIR

本刊可上网查阅

由于本刊在 2001—2009 年被《中国核心期刊(遴选)数据库》收录, 全文上网, 因此, 读者、作者均可直接上网查阅。网址:

<http://www.periodicals.net.cn>

<http://www.wanfangdata.com.cn>

<http://gpsys.periodicals.net.cn>

<http://gps.chinajournal.net.cn>