



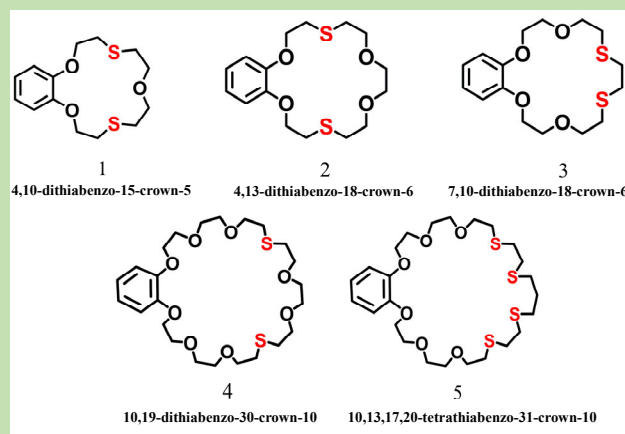
Extraction of Ag(I) and Tl(I) by thiacycrown ether

Xiankun CHENG¹, Yanhang XIONG¹, Xue HOU¹, Huan TIAN¹, Yongpan TIAN¹, Liang XU^{1,2},
Zhuo ZHAO^{1*}

1. School of Metallurgical Engineering, Anhui University of Technology, Ma'anshan, Anhui 243000, China

2. State Key Laboratory of Advanced Special Steel, Shanghai University, Shanghai 200444, China

Abstract: Based on the coordination chemistry of crown ether and soft and hard acid-base theory (HSAB) of crown ether, five kinds of thiacycrown ethers were designed and synthesized. And their complexation abilities to two soft acid ions-Ag(I) and Tl(I) were systematically investigated. Firstly, the five crown ethers and their complexes with Ag(I) and Tl(I) complexes were optimized by Gaussian 16 software. On this basis, the Gibbs free energy change (ΔG), enthalpy change (ΔH), internal energy change (ΔU) and other thermodynamic parameters of the complexation process of five sulfur crown ethers with Ag(I) and Tl(I) at 298.15 K were calculated. The simulation results showed that the five thiacycrown ethers had changed after being complexed with Ag(I) and Tl(I), and the ΔG and ΔU of the five crown ethers after structural optimization were negative in the complexation process with Ag(I), showing a certain coordination ability. However, during the complexation with Tl(I), ΔG and ΔU were close to 0, and the coordination ability was relatively poor. On the basis of simulation calculation, the extraction ability of five crown ethers on Ag(I) and Tl(I) was investigated by solvent extraction. The experimental results showed that the complex constants of five thiacycrown ethers for Ag(I) were 3.97, 6.58, 20.61, 9.76, 13.40, respectively in the single system. In the multi-system, thiacycrown ethers 2, 3, 4, and 5 had higher extraction rate and selective recognition ability for Ag(I), while thiacycrown ether 1 exhibited poor selective recognition ability for Ag(I), this may be due to the small cavity of thiacycrown ether 1. However, the five thiacycrown ethers had almost no selectivity for Tl(I), this may be related to the coordination properties of Tl(I). Finally, combined with the simulation results and extraction experiments, the extraction mechanism of five crown ethers on Ag(I) and Tl(I) was analyzed in detail.



Key words: coordination chemistry; thiacycrown ether; selective recognition; extraction; structural simulation

收稿: 2020-03-06, 修回: 2020-04-16, 网络发表: 2020-05-19, Received: 2020-03-06, Revised: 2020-04-16, Published online: 2020-05-19
基金项目: 国家自然科学基金资助项目(编号: U1703130; 517040; 51904003); 安徽省高校优秀青年人才支持计划(重点)项目(编号: gxyqZD2018031)
作者简介: 程衍钊(1995-), 男, 安徽省六安市人, 硕士研究生, 冶金工程专业, E-mail: m18860407943@163.com; 赵卓, 通讯联系人, E-mail: zhaozhuo1018@163.com.

引用格式: 程衍钊, 熊延杭, 侯雪, 等. 硫杂冠醚对 Ag(I) 和 Tl(I) 的萃取. 过程工程学报, 2021, 21(2): 144-152.
Cheng X K, Xiong Y H, Hou X, et al. Extraction of Ag(I) and Tl(I) by thiacycrown ether (in Chinese). Chin. J. Process Eng., 2021, 21(2): 144-152, DOI: 10.12034/j.issn.1009-606X.220076.

硫杂冠醚对 Ag(I)和 Tl(I)的萃取

程衍锟¹, 熊延杭¹, 侯雪¹, 田欢¹, 田勇攀¹, 徐亮^{1,2}, 赵卓^{1*}

1. 安徽工业大学冶金工程学院, 安徽 马鞍山 243000

2. 上海大学省部共建高品质特殊钢冶金与制备国家重点实验室, 上海 200444

摘要: 基于冠醚的配位化学及软硬酸碱理论, 设计并合成了五种硫杂冠醚, 系统研究了其对 Ag(I)和 Tl(I)两种软酸离子的络合能力。模拟计算结果表明, 五种冠醚与 Ag(I)和 Tl(I)络合后构型均发生了转变, 且结构优化后的五种冠醚与 Ag(I)络合过程的 ΔG 和 ΔU 均较负, 表现出了一定的配位能力, 而与 Tl(I)络合过程的 ΔG 和 ΔU 均接近于 0, 配位能力相对较差。五种冠醚对 Ag(I)和 Tl(I)的萃取实验结果表明, 五种冠醚对 Ag(I)的络合常数分别为 3.97, 6.58, 20.61, 9.76, 13.40, 对 Tl(I)的络合常数分别为 4.24, 4.65, 5.80, 4.77, 4.33; 在复杂体系中, 冠醚 **2, 3, 4, 5** 对 Ag(I)均具有较高的萃取率及选择性识别能力, 而冠醚 **1** 对 Ag(I)表现出较差的选择性识别能力。五种冠醚对 Tl(I)几乎不具有选择性萃取能力。

关键词: 配位化学; 硫杂冠醚; 选择性识别; 萃取; 结构模拟

中图分类号: O643

文献标识码: A

文章编号: 1009-606X(2021)02-0144-09

1 前言

银作为性质优良的贵金属之一, 主要存在于银金矿、辉银矿、深红银矿等矿物中。铊是一种银白色、高毒性的稀散金属元素, 主要以微量元素形式伴生于云母、长石等氧化矿及方铅矿、黄铁矿等硫化矿中^[1]。银和铊由于具有各自的特殊性能而被广泛应用于工业生产。其中, 尤以高校实验室、科研院所及矿石开采等行业产生的含银、含铊废液居多, 若不加处理直接排放至自然环境中, 水生系统及人类健康将遭受严重的威胁^[2]。目前工业上对于含银、含铊废水的治理方法(如沉淀法、吸附法、离子交换法等)存在着选择性差、处理深度低等问题。因此, 开发一种从含银、含铊废液中高效回收银和铊的方法具有重要的现实意义。

冠醚(Crown ether)是一类含有(CH₂-O-CH₂)基元的大环多元醚^[3,4], 1967年由 Pedersen^[5]首次发现。冠醚结构中的环灵活可调, 可选择性地络合金属离子、无机及有机小分子^[6-8], 从而广泛地应用于有机合成^[9]、分析化学^[10]、萃取化学^[11]等领域。近年来, 随冠醚化学研究地不断深入, 研究者们发现在环内引入杂原子(如 N, S 等)不仅可以优化冠醚环的结构, 也可以增强其对重金属/过渡金属离子的亲和性, 进一步提高冠醚的配位性能。而在众多杂环冠醚中, 硫杂冠醚因具有优异的配位性能而成为当下的研究热点之一^[12,13]。

相比于传统冠醚, 硫杂冠醚有以下特点: (1) 硫杂冠醚空腔增大、柔韧性变强; (2) 硫杂冠醚中硫原子具

有软碱性及孤对电子, 能结合各种软金属离子^[14,15]。张衡益等^[16]成功合成硫杂苯并 15C5, 通过液液萃取研究发现其对 Ag(I)表现出较高的萃取能力。Nikac 等^[17]研究了三种螺缩醛硫杂冠醚对金属离子的络合能力, 发现在众多离子中三种硫杂冠醚更倾向与 Ag(I)形成配合物。兰宇卫等^[18]以硫杂冠醚为载体, 研究了 Ag(I)在液膜中的迁徙行为, 经研究发现在最佳实验条件下 Ag(I)的迁移率可高达 99%。与 Ag(I)相比, 目前已研究出的能与 Tl(I)形成配位的多为传统冠醚。如 Izatt 等^[19]确定了 Tl(I)-18C6 衍生物的平衡常数, 其结果为 $\log K_e = 2.27 \sim 7.40$ 。Maeda 等^[20]研究了苯并 18C6 对 Tl(I)的萃取行为, 并证实了 Tl(I)与苯并 18C6 之间形成 1:1 络合物。但 Jabbari 等^[21]发现在 18C6 中用两个氮原子取代两个氧原子可显著增强 Tl(I)-18C6 和 Ag(I)-18C6 配合物的稳定性。这是因为 Tl(I)和 Ag(I)均为软酸, 与软碱类氮原子的相互作用更强。因此, 含软碱类 S 原子的硫杂冠醚可能对 Tl(I)具有更加出色的萃取性和选择性。可尽管如此, 目前已经合成的硫杂冠醚分别存在着合成路线繁琐、对 Ag(I)和 Tl(I)的选择性较差、萃取率不高等问题, 亟需一类新的硫杂冠醚实现对 Ag(I)和 Tl(I)的选择性萃取。

本工作基于硫杂冠醚的配位化学原理, 设计了如图 1 所示五种结构的硫杂冠醚, 并选取 Ag(I)和 Tl(I)两种软酸离子为络合对象进行研究。首先通过模拟计算考察了其 Ag(I)和 Tl(I)的配位热力学, 然后在合成的基础上研究了其对 Ag(I)和 Tl(I)的萃取能力, 并初步分析了

其与 Ag(I) 和 Tl(I) 的配位机理。

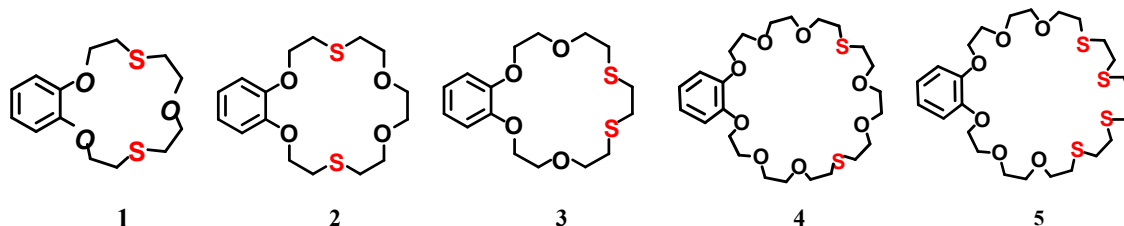


图 1 五种硫杂冠醚的结构

Fig.1 The structures of five thiacrown ethers

2 研究方法

2.1 模拟计算

2.1.1 结构优化

首先利用 Gauss View 6.0^[22] 建立五种硫杂冠醚的结构模型, 利用 Gaussian 16^[23], M06-2X/def2SVP^[24-26] 基组及 SMD^[27,28] 溶剂模型进行结构优化。在此基础上建立五种硫杂冠醚分别与 Ag(I) 及 Tl(I) 配合物的结构模型, 采用相同的方法进行结构优化, 获得所需优化结构。

2.1.2 热力学计算

同样使用 Gaussian 16 软件热力学计算, 采用 Hybrid-meta GGA^[29] 泛函, 在 M06-2X/def2SVP 水平下计算了 298.15 K 时水相条件下五种硫杂冠醚与 Ag(I) 和 Tl(I) 络合过程的吉布斯自由能变 ΔG 、焓变 ΔH 、熵变 ΔS 和内能变 ΔU , 金属离子与冠醚的络合反应^[30]如下:



其热力学能变 ΔU 计算方法为

$$\Delta U = U_{M^+ - \text{ether}} - (U_{M^+} + U_{\text{ether}}) \quad (2)$$

式中, $U_{M^+ - \text{ether}}$, U_{M^+} , U_{ether} 分别代表金属离子-冠醚络合物、金属离子、冠醚的内能。

其焓变 ΔG 计算方法为

$$\Delta G = G_{M^+ - \text{ether}} - (G_{M^+} + G_{\text{ether}}) \quad (3)$$

式中, $G_{M^+ - \text{ether}}$, G_{M^+} , G_{ether} 分别代表金属离子-冠醚络合物、金属离子、冠醚的吉布斯自由能。

其焓变 ΔH 计算方法为

$$\Delta H = H_{M^+ - \text{ether}} - (H_{M^+} + H_{\text{ether}}) \quad (4)$$

式中, $H_{M^+ - \text{ether}}$, H_{M^+} , H_{ether} 分别代表金属离子-冠醚络合物、金属离子、冠醚的焓。

冠醚与金属离子配位过程熵变 ΔS 由下面的标准热力学公式计算:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (5)$$

2.2 合成及萃取实验

2.2.1 实验试剂及仪器

主要试剂: 邻苯二酚、溴乙酸乙酯、对甲基苯磺酰氯、双(2-硫醇乙基)醚、4-二甲氨基嘧啶、1,2-乙二硫醇、3,6-二硫杂-1,8-辛二醇、2,2'-(1,2-乙二基双氧代)双乙硫醇、2-[2-(2-氯乙氧基)乙氧基]乙醇、四氢化铝锂、三乙胺、甲苯、二氯甲烷、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、乙酸乙酯、石油醚、氘代氯仿、无水乙醇、四氢呋喃、乙腈(MeCN)、氢氧化钠、碳酸钾、碳酸铯等均均为分析纯, 购于萨恩化学技术(上海)有限公司, 必要时均经过干燥和纯化处理。

主要仪器: CL4A 型磁力加热搅拌器和 SHZ-D(III) 型循环水式真空泵(巩义市予华仪器有限责任公司), RE52-2 型旋转蒸发仪和 WFH-204B 型手提式紫外分析仪(上海沪西分析仪器厂有限公司), AVANCE400 型(400MHz)核磁共振仪(NMR)和 SMARTAPEXII 型 X 射线单晶衍射仪(XRD)(瑞士 Bruker 公司), ICPS-7510 PLUS 型电感耦合等离子体原子发射光谱仪(ICP, 日本岛津公司)。

2.2.2 合成

4,13-二硫杂苯并 18-冠-6(2), 7,10-二硫杂苯并 18-冠-6(3), 10,19-二硫杂苯并 30-冠-10(4), 10,13,17,20-四硫杂苯并 31-冠-10(5)按文献^[14,15,31]合成。

4,10-二硫杂苯并 15-冠醚-5(1)的合成及表征 1 的合成路线如图 2 所示, 其中 1(a), 1(b), 1(c)均按照文献^[15]合成。

取 250 mL 三颈反应瓶, 加入乙醇(42 mL)、水(38 mL)及 Na_2CO_3 (11.342 g, 0.107 mol), 将产物 1(c)用乙醇(7.5 mL)和甲苯(1 mL)完全溶解后逐滴加入三颈烧瓶中(滴加时间超过 1 h), 回流搅拌 14 h。冷却至室温, 用二氯甲烷和水多次萃取, 取有机相用无水硫酸钠干燥后旋蒸, 以展开剂石油醚:乙酸乙酯=5:1(体积比)过柱得化合物(硫杂冠醚 1), 产率为 76%。¹H NMR (400 MHz, CDCl_3),

δ : 6.92~6.85 (m, 4H), 4.16~4.12 (m, 4H), 3.89~3.86(m, 4H), 3.75~3.71 (m, 4H), 3.66~3.63 (m, 4H)。

将硫杂冠醚 **1** (0.3 g) 溶于 CH_2Cl_2 (10 mL) 中, 在该溶液表面铺一层正己烷, 约 5~7 d 后长出针状透明晶体。

取适量晶体用于 X 射线单晶衍射分析, 其晶体结构如图 3 所示。一般腔穴尺寸是指两个相对供体原子间的最小距离^[32], 通过解析硫杂冠醚 **1** 的单晶结构, 测其实际腔穴尺寸为 0.40 nm。

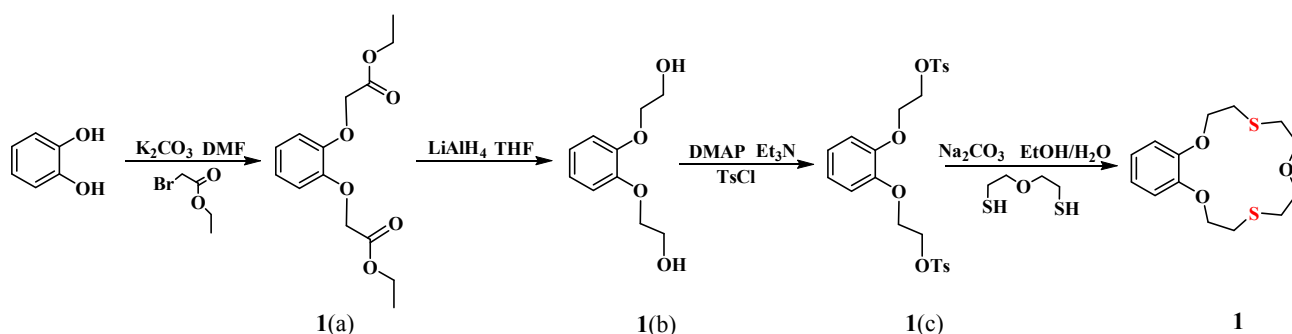


图2 硫杂冠醚 **1** 的合成路线

Fig.2 Synthetic route of thiacycrown ether **1**

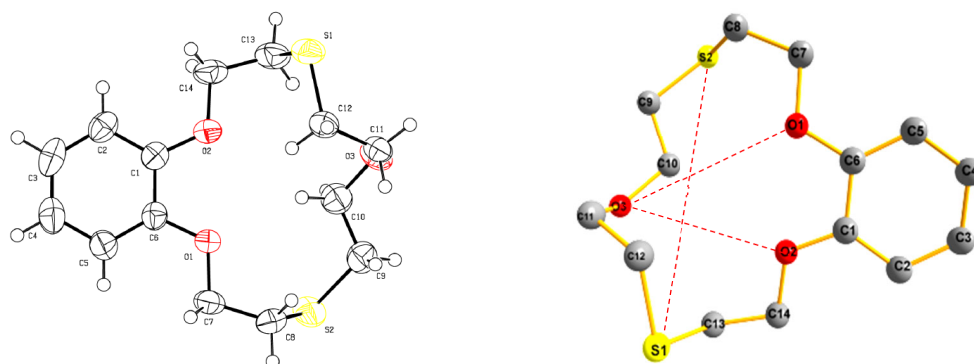


图3 硫杂冠醚 **1** 的单晶结构

Fig.3 Single crystal figures of thiacycrown ether **1**

2.2.3 络合常数的测定

取一定量的 AgNO_3 和 TlNO_3 , 分别配制成浓度为 0.05 g/L 的溶液备用。分别称取不同质量的硫杂冠醚 **1**, **2**, **3**, **4**, **5** 溶于 60 mL CH_2Cl_2 中, 配制成不同浓度的冠醚有机相。取 30 mL 水相和 60 mL 有机相, 在 25 °C 下振荡 15 min, 静置 10 min, 用电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP) 检测水相中金属离子浓度, 用式(6)和(7)计算络合常数 $\lg K_{\text{ex}}$ ^[33]:

$$\lg D = \lg K_{\text{ex}} + \lg [X]_{\text{org}} \quad (6)$$

$$D = \frac{[M^+XNO_3^-]_{\text{org}}}{[\text{NO}_3^-]_{\text{aq}}^2} \quad (7)$$

式中, D 为分配系数, X 表示硫杂冠醚, $[M^+XNO_3^-]_{\text{org}}$ 为在硝酸体系中硫杂冠醚与 M^+ 形成的配合物, 下标 org 为有机相, aq 为水相。

2.2.4 萃取实验

分别配制 0.05 g/L Ag^+ , 0.05 g/L Tl^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} ,

Pb^{2+} , Ag^+ (浓度均为 0.05 g/L) 及 Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Tl^+ (浓度均为 0.05 g/L) 的盐溶液备用。取与 Ag^+ (Tl^+) 等摩尔量的硫杂冠醚 **1**, **2**, **3**, **4**, **5** 溶于 30 mL CH_2Cl_2 中, 将其与 60 mL 硝酸盐溶液一同加入分液漏斗, 在 25 °C 下振荡 15 min, 静置分层后取上层水相, 通过 ICP 检测金属离子浓度。由式(8)计算萃取率 $E(\%)$ ^[34]:

$$E = \frac{C_0 - C_1}{C_0} \times 100\% \quad (8)$$

式中, C_0 为初始水相中金属离子浓度 (g/L), C_1 为萃取后水相中金属离子浓度 (g/L)。

3 结果与讨论

3.1 模拟计算

3.1.1 结构优化

采用 Gaussian 16 软件, 对五种硫杂冠醚及其与 Ag(I) , Tl(I) 形成的络合物进行结构优化, 结果如图 4 所

示。可以看出,以苯环及相邻两个氧原子为平面,经结构优化后,硫杂冠醚 **1** 环中的 3 个氧原子近乎在一个平面,两个硫原子均指向环外,且方向相反。硫杂冠醚 **1** 与 Ag(I) 络合后,Ag(I) 处于三个氧原子所处平面之上,两个硫原子均向 Ag(I) 靠近,这使硫杂冠醚 **1** 的环变“窄”。冠醚 **2** 中的两个硫原子指向与硫杂冠醚 **1** 类似,在与 Ag(I) 络合后,Ag(I) 处于环的中心,环中的氧原子及硫原子均向 Ag(I) 靠近。与硫杂冠醚 **1, 2** 不同,硫杂冠醚 **3** 的两个氧原子及硫原子均在平面的一侧,其中两个硫原子的指向近乎与平面平行,与 Ag(I) 络合后,Ag(I) 处于环的中心,环中的硫原子及氧原子均向 Ag(I)

靠拢,但变化较小。硫杂冠醚 **4** 的结构与 **3** 类似,但与 Ag(I) 络合后构型发生了较大转变,其中一个硫原子大幅度向 Ag(I) 靠近,这使 Ag(I) 被包裹于环中,形成了三维环绕结构。优化后硫杂冠醚 **5** 的结构与 **4** 无明显区别,硫杂冠醚 **5** 与 Ag(I) 络合后,Ag(I) 处于 6 个氧原子之间,与氧原子相邻的两个硫原子向 Ag(I) 靠拢,从而形成了与硫杂冠醚 **4** 相似的三维环绕结构。从硫杂冠醚 **1, 2, 3** 与 Tl(I) 络合的结构图可以看出,络合后的 Tl(I) 均处于环外且硫杂冠醚 **1, 2, 3** 自身结构几乎无变化。与硫杂冠醚 **1, 2, 3** 相比,硫杂冠醚 **4** 和 **5** 与 Tl(I) 络合后 Tl(I) 均处于环内,但硫杂冠醚 **4, 5** 自身结构同样没有明显改变。

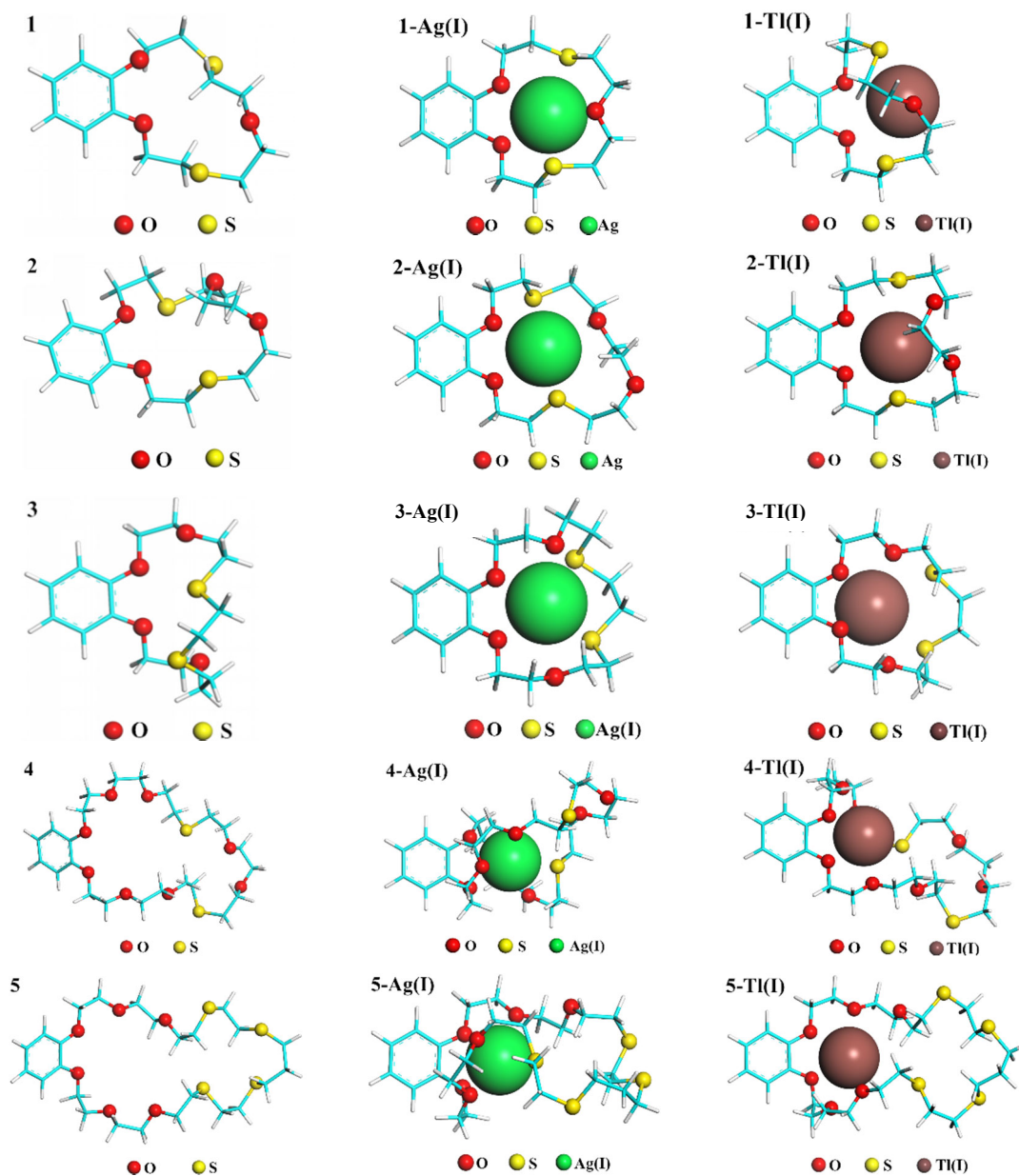


图 4 五种硫杂冠醚及配合物优化结构图(298.15 K, 水相)

Fig.4 Optimized structure diagrams of five thiacycrocrown ethers and complexes (298.15 K, aqueous phase)

3.1.2 热力学计算

同样采用 Gaussian 16 软件, 在结构优化的基础上对五种硫杂冠醚分别与 Ag(I) 和 Tl(I) 络合过程进行了热力学计算, 数据经校正后结果见表 1。其中 ΔG , ΔH , ΔS 和 ΔU 分别为络合过程吉布斯自由能变(kcal/mol)、焓变(kcal/mol)、熵变[kcal/(mol·K)]和内能变(kcal/mol)。

由表 1 可以看出, 五种硫杂冠醚与 Ag(I) 的络合反应

的 ΔG 和 ΔU 均较负, 表明络合反应可自发进行, 五种硫杂冠醚对 Ag(I) 具有一定的配位能力。具体来说, 根据络合过程的 ΔG 和 ΔU 值初步判断, 硫杂冠醚 2, 3, 4 与 Ag(I) 的配位能力可能较强, 而硫杂冠醚 1 和 5 的配位能力相对较弱。五种硫杂冠醚与 Tl(I) 络合过程的 ΔG , ΔU 相对 Ag(I) 更接近于 0, 甚至出现正值, 这表明它们与 Tl(I) 的配位能力可能均较差。

表 1 五种硫杂冠醚与 Ag(I) 和 Tl(I) 络合过程热力学参数计算结果

Table 1 Calculation of thermodynamic parameters of complexation of five thiacycrown ethers with Ag(I) and Tl(I)

Cation	Thiacrown ether	ΔH /(kcal/mol)	ΔG /(kcal/mol)	ΔS /[kcal/(mol·K)]	ΔU /(kcal/mol)
Ag(I)	1	-30.041	-21.899	-0.0273	-29.449
	2	-35.288	-28.484	-0.0228	-34.696
	3	-33.958	-24.683	-0.0311	-33.366
	4	-39.941	-28.312	-0.0390	-39.348
	5	-30.480	-17.248	-0.0444	-29.887
Tl(I)	1	-8.733	1.237	-0.0334	-8.141
	2	-14.607	-7.030	-0.0254	-13.423
	3	-7.151	3.004	-0.0341	-6.558
	4	-9.876	-2.238	-0.0256	-9.289
	5	-10.105	-1.838	-0.0277	-9.513

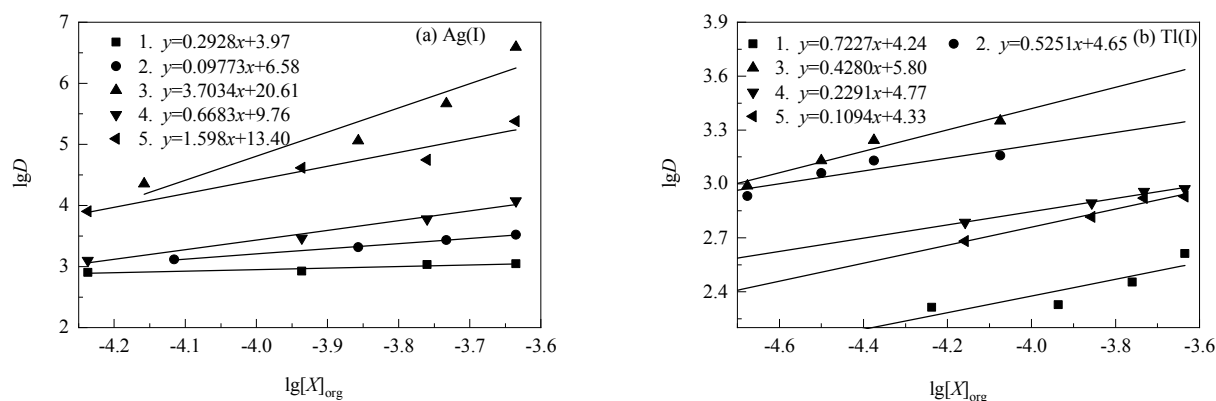


图 5 五种硫杂冠醚对 Ag(I) 及 Tl(I) 络合常数的测定

Fig.5 Determination of complex constants of Ag(I) and Tl(I) by five kinds of thiacycrown ethers

3.2 硫杂冠醚与 Ag(I) 和 Tl(I) 络合常数的测定

根据萃取络合常数的测定方法^[32], 不同浓度的硫杂冠醚 1, 2, 3, 4, 5 与 Ag(I) 和 Tl(I) 络合的 $\lg D$ 和 $\lg[X]_{\text{org}}$ ($[X]_{\text{org}}$ 表示有机相中硫杂冠醚的浓度) 的线性关系如图 5 所示, 基于此计算出的络合常数如表 2 所示。由表 2 可知, 硫杂冠醚 2, 3, 4, 5 均对 Ag(I) 表现出了较强的配位能力, 络合常数最高可达 20.61, 而对 Tl(I) 的配位能力相对较差, 这与模拟计算结果一致。硫杂冠醚 2 和 3 对 Ag(I) 具有良好的萃取性能的原因在于, 一方面冠醚环内引入了硫原子, 根据软硬酸碱理论, 软碱类的

S 原子对软酸类 Ag(I) 具有更强的配位能力, 另一方面硫杂冠醚 2 和 3 的腔穴尺寸为 0.44^[15] 和 0.57 nm^[14], 在配位过程中通过构型的改变可能更适合与 Ag(I) 匹配。硫杂冠醚 4 和 5 对 Ag(I) 也表现出了较高的萃取能力, 这可能是因为硫杂冠醚 4 和 5 与银离子形成了三维环绕结构, 而硫杂冠醚 5 比 4 的萃银率高约 26 个百分点(表 3), 这可能是软硬酸碱理论占主导作用的结果, 硫杂冠醚 5 的分子结构相对 4 多引入了两个硫原子, 冠醚氧环中的四个硫原子对软酸类银离子的亲和力大大增强, 产生强烈的配位作用, 因此表现出优于 4 的萃银效果。相

比于硫杂冠醚 **2, 3, 4, 5**, 硫杂冠醚 **1** 的空腔尺寸较小 (0.40 nm)且配位原子较少, 冠醚环的灵活性较低导致了硫杂冠醚 **1** 对银离子的萃取率较低。模拟计算结果表明, 硫杂冠醚 **5** 可能对 Ag(I)的配位能力较差, 这与络合常数的测定结果不一致。测定实验表明, 硫杂冠醚 **5** 与 Ag(I)的络合常数高达 13.40, 表明它们之间有强的配位能力。这可能与模拟计算本身所具有的局限性有关, 计算过程中机组的选取以及参数的设置都会对结果产生一定的影响。总体来说, 本研究模拟计算的结果在大趋势上与实验结果一致, 但在具体的配位选择性计算方面可能还需进一步优化。

表 2 五种硫杂冠醚分别与 Ag(I)和 Tl(I)的络合常数
Table 2 Complex constants of five thiacycrown ethers on Ag(I) and Tl(I)

Thiacrown ether	1	2	3	4	5
Ag(I)	3.97	6.58	20.61	9.76	13.40
Tl(I)	4.24	4.65	5.80	4.77	4.33

3.3 萃取实验

3.3.1 五种硫杂冠醚对 Ag(I)的选择性萃取

表 3 为五种硫杂冠醚在复杂体系中对 Ag(I)及其他金属离子的萃取率及分离系数见表 3。可以看出, 在多

种离子共存的复杂体系中, 硫杂冠醚 **1, 2, 3, 4, 5** 对银离子均表现出了较好的选择性萃取能力, 其中硫杂冠醚 **2** 对 Ag(I)的萃取率高达 93.40%。在复杂体系中硫杂冠醚 **3** 对 Ag(I)的萃取率为 70.15%, 相较于硫杂冠醚 **2** 萃银率下降约 23 个百分点。导致这一现象的原因可能是两个硫原子处于对位的硫杂冠醚 **2**, 萃取过程中孔径效应和软硬酸碱理论起协同作用, 因此对 Ag(I)表现出较高的选择性萃取能力。而两个硫原子处于邻位的硫杂冠醚 **3**, 其空腔尺寸(0.57 nm)有所增大, 虽不影响 Ag(I)的进入, 但孔径效应作用略有减弱, 因此在复杂体系中对 Ag(I)的萃取率略低于硫杂冠醚 **2**。硫杂冠醚 **4** 和 **5** 可能与 Ag(I)形成稳定的三维环绕结构, 从而对 Ag(I)也具有较好的选择性萃取能力, 但硫杂冠醚 **4** 的萃银率低于硫杂冠醚 **5**。这可能是由于硫杂冠醚 **4** 结构中硫原子数量少于硫杂冠醚 **5**, 从而对 Ag(I)的络合能力略低。从萃取率及分离系数来看, 五种冠醚对 Pb(II)均表现出了高于其他杂质离子的萃取能力, 可能是 Pb(II) (0.21 nm)直径与 Ag(I)(0.23 nm)直径相差不大所致。然而 Pd(II)为交界酸, 与硫原子的亲和力并不强, 因此对硫杂冠醚与银离子的络合过程影响不大, 但进一步增强 Pd(II)与 Ag(I)的分离是必要的。总体而言, 五种冠醚对 Ag(I)的选择性萃取主要与空腔大小及络合性能相关, 而络合性能则占据主导地位。

表 3 硫杂冠醚在复杂体系中对 Ag(I)及其他金属离子的萃取率及分离系数
Table 3 Extraction rates and separation coefficient of Ag(I) and other metal ions by thiacycrown ethers in multi-ion system

Thiacrown ether	Extraction system	Multi-ion system				
	Ion	Cu ²⁺	Pb ²⁺	Zn ²⁺	Ni ²⁺	Ag ⁺
1	Extraction rate, E/%	1.34	9.38	7.11	4.09	30.42
	Separation coefficient	32.19	4.02	5.71	10.25	—
2	Extraction rate, E/%	9.50	12.30	8.70	8.90	93.40
	Separation coefficient	134.81	100.90	148.51	144.85	—
3	Extraction rate, E/%	7.86	6.86	10.90	8.18	70.15
	Separation coefficient	7.01	31.90	19.21	26.38	—
4	Extraction rate, E/%	0.80	12.16	3.71	1.11	61.09
	Separation coefficient	194.68	11.34	40.75	142.44	—
5	Extraction rate, E/%	3.62	11.83	5.32	2.36	86.65
	Separation coefficient	172.81	48.37	115.51	268.53	—

Note: Temperature is 25.0±1℃, aqueous phase is 50 mL, c(Ag⁺)=0.05 g/L, c(Cu²⁺, Pb²⁺, Zn²⁺, Ni²⁺)=0.05 g/L, organic phase is the right amount of CH₂Cl₂, V(oil phase): V(aqueous phase)=2: 1, pH=4~5, time is 30 min.

3.3.2 五种硫杂冠醚对 Tl(I)的选择性萃取

表 4 为五种硫杂冠醚在复杂体系中对 Tl(I)及其他金属离子的萃取率及分离系数。可以看出, 在多元体系中, 五种冠醚对 Tl(I)几乎不具有选择性, 对 Tl(I)的萃取率没有明显高于其他离子, 甚至还出现了低于其他离子的情况, 仅硫杂冠醚 **2** 和 **3** 表现出了微弱的选择性萃取

Tl(I)能力。这可能与 Tl(I)自身的性质有关: 相关研究表明 Tl(I)可能是非球形和半定向的, 其外层惰性电子对 (6S²)部分杂化导致局部偶极子的形成, 该偶极可能影响阳离子-配体相互作用, 从而很难形成配合物^[35-38]。总体而言, 五种冠醚对 Tl(I)的无选择性的萃取特点, 可能主要是由各自的络合性能所决定的。

表4 硫杂冠醚在复杂体系中对 Tl(I) 及其他金属离子的萃取率及分离系数

Table 4 Extraction efficiency and separation coefficient of Tl(I) and other metal ions by thiacycrown ethers in multi-ion system

Thiacycrown ether	Extraction system	Multi-ion system				
	Ion	Cu ²⁺	Pb ²⁺	Zn ²⁺	Ni ²⁺	Tl ⁺
1	Extraction efficiency, E/%	2.16	7.58	6.29	3.17	5.48
	Separation coefficient	2.63	0.71	0.86	1.77	—
2	Extraction efficiency, E/%	10.8	16.4	3.91	15.64	21.64
	Separation coefficient	2.28	1.41	6.79	1.49	—
3	Extraction efficiency, E/%	3.31	10.72	1.12	7.36	23.19
	Separation coefficient	8.82	2.51	26.65	3.80	—
4	Extraction efficiency, E/%	10.8	16.4	3.91	15.64	6.54
	Separation coefficient	0.57	0.35	1.72	0.37	—
5	Extraction efficiency, E/%	8.48	5.46	8.07	2.62	6.6
	Separation coefficient	0.76	1.22	0.805	2.62	—

Note: Temperature is 25.0±1 °C, aqueous phase is 50 mL, $c(\text{Tl}^+)=0.05 \text{ g/L}$, $c(\text{Cu}^{2+}, \text{Pb}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Ni}^{2+})=0.05 \text{ g/L}$, organic phase is the right amount of CH_2Cl_2 , $V(\text{oil phase}): V(\text{aqueous phase})=2:1$, pH=4~5, time is 30 min.

4 结 论

基于硫杂冠醚的配位化学原理, 设计了五种硫杂冠醚, 并以 Ag(I) 和 Tl(I) 两种软酸离子为络合对象进行研究。利用 Gauss View 6.0 建立五种硫杂冠醚的结构模型, 采用 Gaussian 16 软件对五种冠醚进行结构优化, 并对五种硫杂冠醚分别与 Ag(I) 和 Tl(I) 的络合过程进行了热力学计算。在模拟计算的基础上采用溶剂萃取法系统地考察了五种冠醚对 Ag(I) 和 Tl(I) 的选择性萃取能力, 得到以下结论:

(1) 模拟计算结果表明, 五种硫杂冠醚在与 Ag(I) 和 Tl(I) 络合后构型均发生了一定程度的转变, 且五种冠醚 Ag(I) 的络合反应过程中 ΔG 和 ΔU 均为负值, 表现出了一定的配位能力, 而在与 Tl(I) 的络合过程中 ΔG 和 ΔU 相对趋于 0, 配位能力较差。

(2) 萃取结果表明, 在单一体系中, 五种硫杂冠醚对 Ag(I) 的络合常数分别为 3.97, 6.58, 20.61, 9.76, 13.40, 表现出了较好的萃取能力, 对 Tl(I) 的络合常数分别为 4.24, 4.65, 5.80, 4.77, 4.33, 表明五种硫杂冠醚对 Tl(I) 的萃取率均较低。在复杂体系中, 相比于硫杂冠醚 **1, 2, 3, 4, 5** 对 Ag(I) 具有较高的萃取率及选择性识别能力, **1** 对 Ag(I) 选择性较差可能是由于其空腔略小且配位原子较少所致。五种硫杂冠醚对 Tl(I) 均不具有选择性, 这可能与 Tl(I) 自身的配位性能有关。Tl(I) 外层惰性电子对 ($6s^2$) 部分杂化形成了局部偶极子, 这可能影响阳离子-配体相互作用, 从而很难形成配合物。

参考文献

- [1] Zhao Z, Xiong Y H, Cheng X K, et al. Adsorptive removal of trace thallium(I) from wastewater: a review and new perspectives [J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 393: 122378.
- [2] Zhao Z, Tian H, Zhang M L, et al. Molecular design of macrocyclic compounds for complete removal of thallium(I) from wastewater [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2018, 39(6): 987–991.
- [3] Ji X F, Li J Y, Chen J Z, et al. Supramolecular micelles constructed by crown ether-based molecular recognition [J]. Macromolecules, 2012, 45(16): 6457–6463.
- [4] Song Y, Cheng C, Jing H. Aza-crown ether complex cation ionic liquids: preparation and applications in organic reactions [J]. Chemistry-A European Journal, 2014, 20(40): 12894–12900.
- [5] Pedersen C J. Cyclic polyethers and their complexes with metal salts [J]. Journal of the American Chemical Society, 1967, 89(10): 2495–2496.
- [6] Maher K, Mohammed S. Crown ether schiff bases and their complexes: recent advances review [J]. Oriental Journal of Chemistry, 2018, 34(4): 1701–1718.
- [7] Christy F A, Shrivastav P S. Conductometric studies on cation-crown ether complexes: a review [J]. Oriental Journal of Chemistry, 2011, 41(3): 236–269.
- [8] Schmitt M, Lin H. Luminescent iridium phenanthroline crown ether complex for the detection of silver(I) ions in aqueous media [J]. Inorganic Chemistry, 2007, 46(22): 9139–9145.
- [9] Venkatraman S, Li C J. Rhodium catalyzed conjugated addition of unsaturated carbonyl compounds by triphenylbismuth in aqueous media and under an air atmosphere [J]. Tetrahedron Letters, 2001, 32(19): 781–784.
- [10] Liu D J, Zhao Y F. Synthesis and application of liquid crystal crown ether in analytical chemistry [J]. Chemical Reagents, 2002, 24(2): 74–79.
- [11] Visser A, Swatoski R, Reichert W, et al. Traditional extractants in nontraditional solvents: groups 1 and 2 extraction by crown ethers in room-temperature ionic liquids [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2000, 39(10): 3596–3604.
- [12] Williams S, Brodbelt J, Marchand A, et al. Metal complexation of thiacycrown ether macrocycles by electrospray ionization mass spectrometry [J]. Analytical Chemistry, 2002, 74(17): 4423–4433.
- [13] van de water L, Hoonte F, Driessen W, et al. Selective extraction of metal ions by azathiacycrown ether-modified polar polymers [J]. Inorganica Chimica Acta, 2000, 303(1): 77–85.
- [14] 赵卓, 田欢, 张金池, 等. 硫杂冠醚的合成及其对废水中 Ag(I)

- 的选择性萃取研究 [J]. 环境科学学报, 2019, 39(2): 417–422.
- Zhao Z, Tian H, Zhang J C, et al. Synthesis of thiacycrown ethers and its selective extraction on Ag(I) from wastewater [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2019, 39(2): 417–422.
- [15] 田欢, 张梦龙, 王莉莎, 等. 4,13-二硫杂苯并-18-冠-6 的合成及对 Ag⁺ 的选择性萃取 [J]. 高等学校化学学报, 2018, 39(6): 1191–1196.
- Tian H, Zhang M L, Wang L S, et al. Synthesis of 4,13-dithio benzene and-18-crown-6 and its selective extractability on Ag⁺ [J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2018, 39(6): 1191–1196.
- [16] 张衡益, 杨英威, 刘育. 冠醚的分子设计(XX)含硫、硒杂环的苯并-15-冠-5 的合成及其对阳离子的选择性 [J]. 高等学校化学学报, 2000, 21(12): 1858–1860.
- Zhang H Y, Yang Y W, Liu Y. Molecular design of crown ethers(XX)-syntheses and cation selectivities of benzo-15-crown-5 derivatives containing thiocycle and selenacycle [J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2000, 21(12): 1858–1860.
- [17] Nikac M, Brimble M A, Crumie R L, et al. Metal binding studies using spiroacetal thiacycrown ethers [J]. *Tetrahedron Letters*, 2010, 51(7): 1072–1074.
- [18] 兰宇卫, 陆建平, 王益林, 等. 硫杂冠醚为载体的液膜中 Ag(I) 的迁移研究 [J]. 膜科学与技术, 2009, 29(2): 65–69.
- Lan Y W, Lu J P, Wang Y L, et al. Transfer of Ag(I) through the liquid membrane with thiacycrown as carrier [J]. *Membrane Science and Technology*, 2009, 29(2): 65–69.
- [19] Izatt R M, Bradshaw J S, Nielsen S A, et al. Thermodynamic and kinetic data for cation-macrocyclic interaction [J]. *Chemical Reviews*, 1985, 85(4): 271–339.
- [20] Maeda T, Kimura K, Shono T. Solvent extraction of silver and thallium picrates with poly- and bis-(crown ether)s [J]. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 1979, 298(5): 363–366.
- [21] Jabbari A, Hasani M, Shamsipur M. Conductance study of complex formation of thallium and silver ions with several crown ethers in acetonitrile, acetone and dimethylformamide solutions [J]. *Journal of Inclusion Phenomena & Molecular Recognition in Chemistry*, 1993, 15(4): 329–340.
- [22] Dennington R, Keith T A, Millam J M. GaussView, Version 6.0 [CP/DK]. Shawnee Mission: Semichem Inc., 2016.
- [23] Frisch M, Trucks G, Schlegel H, et al. Gaussian 16 Revision A. 03 [CP/DK]. Wallingford CT: Gaussian Inc., 2016.
- [24] Yan Z. A new local density functional for main-group thermochemistry, transition metal bonding, thermochemical kinetics, and noncovalent interactions [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2006, 125(19): 194101.
- [25] Yan Z. Density functional for spectroscopy: no long-range self-interaction error, good performance for Rydberg and charge-transfer states, and better performance on average than B3LYP for ground states [J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 2006, 110(49): 13126–13130.
- [26] Zhao Y, Truhlar D. The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06 functionals and 12 other functionals [J]. *Theoretical Chemistry Accounts*, 2008, 120(1/2/3): 215–241.
- [27] Aleksandr V M. Universal solvation model based on solute electron density and on a continuum model of the solvent defined by the bulk dielectric constant and atomic surface tensions [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2009, 113(18): 6378–6396.
- [28] Miguel E L, Santos C I, Silva C M, et al. How accurate is the SMD model for predicting free energy barriers for nucleophilic substitution reactions in polar protic and dipolar aprotic solvents? [J]. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 2016, 27(11): 2055–2061.
- [29] Goerigk L, Grimme S. Efficient and accurate double-hybrid-meta-gga density functionals-evaluation with the extended gmtkn30 database for general main group thermochemistry, kinetics, and noncovalent interactions [J]. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 2011, 7(2): 291–309.
- [30] 赵岩, 敖银勇, 陈建, 等. 基于密度泛函理论研究锂-冠醚复合物的结构和热力学参数 [J]. 物理化学学报, 2016, 32(7): 1681–1690.
- Zhao Y, Ao Y Y, Chen J, et al. Density functional theory studies of the structures and thermodynamic parameters of Li⁺-crown ether complexes [J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2016, 32(7): 1681–1690.
- [31] 程衍银, 侯雪, 田欢, 等. 大环硫杂冠醚的合成及对 Ag(I) 和 Tl(I) 的选择性萃取 [J]. 高等学校化学学报, 2019, 40(9): 1881–1887.
- Cheng X K, Hou X, Tian H, et al. Synthesis of macrocyclic thiacycrown ethers and their selective extraction for Ag(I) and Tl(I) [J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2019, 40(9): 1881–1887.
- [32] Zhang S, Lu W, Liu X, et al. Fast and effective identification of the bioactive compounds and their targets from medicinal plants via computational chemical biology approach [J]. *MedChemComm*, 2011, 2(6): 471–477.
- [33] Roper E D, Talanov V S, Butcher R J, et al. Selective recognition of thallium(I) by 1,3-alternate calix[4]arene-bis(crown-6 ether): a new talent of the known ionophore [J]. *Supramolecular Chemistry*, 2008, 20(1/2): 217–229.
- [34] Yamada M, Rajiv G M, Kondo Y, et al. Synthesis and characterisation of p-diethylaminomethylthiacalix[4]arene for selective recovery of platinum from automotive catalyst residue [J]. *Supramolecular Chemistry*, 2014, 26(7/8): 620–630.
- [35] Kristiansson O. Structures of complexes of thallium(I) and functionalized benzoate ligands with pronounced stereoactivity of the lone pair of electrons and metal-phenyl π -bonding [J]. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2010, 2002(9): 2355–2361.
- [36] Akhbari K, Morsali A. Thallium(I) supramolecular compounds: structural and properties consideration [J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2010, 254(17/18): 1977–2006.
- [37] Akhbari K, Morsali A. Thermal, fluorescence, structural and solution studies of a thallium(I) one-dimensional coordination polymer with 4-aminobenzoate (AB), [Tl(μ 4-AB)]_n [J]. *Journal of Organometallic Chemistry*, 2007, 692(23): 5141–5146.
- [38] Askarinejad A, Morsali A. A one-dimensional thallium(I) coordination polymer involving polyhapt-aromatic interactions [J]. *Helvetica Chimica Acta*, 2006, 89(2): 265–269.