

[研究简报]

锂盐阴离子和不同侧基的 15-冠-5 系冠醚对 锂盐/冠醚固态配合物远红外位移的影响

温永红¹, 杨恩波², 傅立安¹, 方胜强¹

(1. 兰州大学化学化工学院, 兰州 730000; 2. 中国原子能科学研究院, 北京 102413)

关键词 锂盐/冠醚的固态配合物; 远红外位移; 锂同位素; 相对约化配分函数比(s/s') f

中图分类号 O611.7

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2007)02-0224-03

同位素 ^6Li 和 ^7Li 在核工业中均有重要用途. 目前工业分离锂同位素仍沿用锂汞齐/锂盐化学交换法^[1]. 该法因汞害大且能耗高, 极需改换. 由于冠醚和穴醚对金属离子特殊的选择性能^[2,3], 考察它们同锂化合物反应时的锂同位素效应成为探索新法的途经之一, 考察锂盐/冠醚固态配合物的远红外位移^[4~8]则属于其中的一个方面. 文献[8]首次解决了含 100% ^6Li 的锂盐/冠醚固态配合物远红外光谱峰位 ν_{100} 的确定方法问题, 并引用 B/M 长式^[9]求该类配合物的相对约化配分函数比(s/s') f , 以表征锂同位素效应的相对大小, 得出准确的表征值. 据此考察了制备该类配合物时所用的溶剂对其固态配合物(s/s') f 的影响.

本文按文献[8]的方法研究了锂盐阴离子和不同侧基的 15-冠-5 系冠醚对四种锂盐/冠醚固态配合物远红外位移的影响. 所用的有关公式如下:

$$\nu_{100} = [100\nu_{94} - 6\nu_0]/94 \quad (1)$$

$$\left(\frac{s}{s'}\right)f = 1 + \sum_i G(u_i) \Delta u_i \quad (2)$$

式中 ν_{94} 和 ν_0 分别是 94% 和 0% ^6Li 原子的配合物的红外谱基频峰位; $G(u_i) = (1/2) - (1/u_i) + 1/(e^{u_i} - 1)$; $u_i = hc\nu_i/kT$; $\Delta u_i = u_{i,6} - u_{i,7}$; $c = 2.998 \times 10^{10} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$; ν_i 为基频峰位 (cm^{-1}); $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$; $k = 1.3807 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$; $T = 300 \text{ K}$.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器 冠醚苯并-15-冠-5(B15C5)为四川沱江化工厂色谱纯产品; 苯基-15-冠-5(Ph15C5), 按文献[10]方法制备; 4-甲基-苯并-15-冠-5(4-mB15C5, 上海有机化学研究所制备); 含 94.0% ^6Li 原子的碳酸锂为包头市 202 厂产品; 含 99.994% ^7Li 原子(相当 0% ^6Li 原子)的氯化锂由清华大学提供. 这些同位素试剂的丰度经质谱法核实无误. 所用的其它试剂均为分析纯.

德国 GM Elementan Vario EL 型元素分析仪, 美国 Nicolet 公司 170SXFT-IR 型红外光谱仪, 上海分析仪器厂 DDS-11A 型电导率仪.

1.2 实验过程 不含 ^6Li 原子的 Li_2SO_4 是在聚四氟乙烯杯中用稍过量的浓硫酸与含 99.994% ^7Li 原子的氯化锂反应, 全溶成清液后转入玻璃烧杯中加热赶净过剩的硫酸而制得; 含 94.0% ^6Li 原子的 Li_2SO_4 是用硫酸与 94.0% ^6Li 原子的碳酸锂反应制得. 含 94.0% ^6Li 原子的 LiCCl_3COO 是用三氯乙酸与 94.0% ^6Li 原子的碳酸锂反应制得; 不含 ^6Li 原子的 LiCCl_3COO 是用不含 ^6Li 原子的 Li_2SO_4 与三氯乙酸钡(用三氯乙酸溶液滴定氢氧化钡溶液至 $\text{pH} = 7$ 而制得)等摩尔量反应, 老化过夜, 滤去硫酸钡沉淀, 用红外灯烘烤滤液至近干, 再将干渣真空干燥至恒重而得; 含 94.0% ^6Li 原子和不含 ^6Li 原子的 LiSCN 是用硫氰酸钡分别与 94.0% ^6Li 原子和不含 ^6Li 原子的 Li_2SO_4 等摩尔量反应, 老化过夜, 滤去

收稿日期: 2006-06-10.

联系人简介: 方胜强(1937 年出生), 男, 教授, 主要从事同位素化学研究. E-mail: fangsq@lzu.edu.cn

硫酸钡沉淀, 将滤液于水浴上蒸发至近干, 再在 105 °C 的真空干燥箱中将干渣干燥至恒重而得。

将等摩尔量的 LiSCN 和 B15C5 分别置入两个试管中, 摇动下滴加 THF 至固体全溶, 然后将两试管内容物互混, 析出固态配合物后离心分离母液, 用少量 THF 洗涤固体物 3 次, 将所得到的 LiSCN · B15C5 在室温下真空干燥 5 d, 产率 80%。

将等摩尔量的 LiCCl₃COO 和 B15C5 分别置入两个试管中, 滴加 THF 至固体全溶, 将两试管内容物互混后置于盛有 P₂O₅ 的真空干燥箱中, 采用负压除去约一半溶剂, 然后补加石油醚(30 ~ 60 °C)至原体积, 析出的白色粉末状沉淀, 经离心除去母液, 并用 V(THF): V(石油醚) = 1:2 的混合液洗涤 3 次, 再于盛有 P₂O₅ 的真空干燥箱中负压干燥, 最后于 60 ~ 70 °C 烘箱中干燥 6 h, 产率 59%。

在异戊醇(ISA)中制备 LiClO₄ · 4-mB15C5 和 LiClO₄ · Ph15C5, 其步骤与制备 LiSCN · B15C5 的步骤相同(只是溶剂不同)。在锂盐和冠醚等摩尔量条件下, 这两种物质的产率分别为 76% 和 65%。用石蜡油研磨法制备红外光谱的测试样品。

2 结果与讨论

配合物的元素分析、熔点和摩尔电导 A_m 等数据列于表 1。元素分析的实验值和计算值符合得较好。配合物的 1×10^{-3} mol/L 丙酮溶液的摩尔电导 A_m 在 90 ~ 110 S · cm² · mol⁻¹ 之间, 说明这些锂盐的阴离子都不参与配位, 而以离子态存在于配合物的外界^[11]。

Table 1 Melting points, elementary analysis and molar conductance(A_m) of the complexes

Solvent ^a	Complex	C ^c	H ^c	N ^c	m. p./°C	$A_m/(S \cdot cm^2 \cdot mol^{-1})$
THF	LiClO ₄ · B15C5 ^b	44.09(44.88)	5.12(5.38)	—	140 – 142	110
THF	LiCCl ₃ COO · B15C5	43.28(43.97)	4.96(4.58)	—	82.5 – 84	100
THF	LiSCN · B15C5	53.98(54.05)	6.14(6.05)	4.13(4.20)	153 – 155	105
ISA	LiClO ₄ · B15C5 ^b	44.27(44.88)	5.38(5.38)	—	140 – 142	110
ISA	LiClO ₄ · Ph15C5	47.44(47.67)	5.76(5.96)	—	147.5 – 150	100
ISA	LiClO ₄ · 4-mB15C5	45.98(46.33)	5.26(5.70)	—	195 – 197	90

a. THF and ISA denote tetrahydrofuran and 3-methyl-1-butanol respectively. *b.* The data were cited from reference[8]. *c.* The data in parentheses are calculated values.

配合物的远红外光谱、远红外位移数据及 $(s/s')f$ (表 2) 表明, 从 THF 和 ISA 中制备的锂盐/冠醚

Table 2 Far infrared isotopic shift and $(s/s')f$ of the complexes

No.	Solvent	Complex	$\tilde{\nu}_{100}/cm^{-1}$	$\tilde{\nu}_{94}/cm^{-1}$	$\tilde{\nu}_0/cm^{-1}$	$\Delta\tilde{\nu}/cm^{-1}$	$100\Delta\tilde{\nu}/\nu_0$	$(s/s')f$
1	THF	LiClO ₄ · B15C5 ^[8]	273.0	272.3	261.8	11.2	4.3	1.026
			288.0	287.0	275.7	12.3	4.5	
			310.2	309.6	300.5	9.7	3.2	
			337.5	336.6	323.2	14.3	4.4	
2	THF	LiCCl ₃ COO · B15C5	521.0	519.7	499.0	22.0	4.4	1.028
			390.6	390.3	386.1	4.5	1.2	
			379.1	378.6	370.8	8.3	2.2	
3	THF	LiSCN B15C5	393.7	392.0	365.7	28.0	7.7	1.034
			360.3	359.3	342.9	17.4	5.1	
			339.3	338.9	332.4	6.9	2.1	
4	ISA	LiClO ₄ · B15C5 ^[8]	320.4	319.1	299.4	21.0	7.0	1.038
			347.9	346.4	323.4	24.5	7.6	
			413.9	412.9	398.0	15.9	4.0	
5	ISA	LiClO ₄ · Ph15C5	409.6	408.9	396.5	13.1	3.3	1.027
			392.6	391.8	385.2	7.4	1.9	
			371.4	370.8	361.6	9.8	2.7	
6	ISA	LiClO ₄ · 4-mB15C5	348.7	348.2	339.2	9.5	2.8	1.049
			376.3	374.8	351.6	24.7	7.0	
			352.5	351.3	331.6	20.9	6.3	
			310.5	309.6	293.5	17.0	5.8	
			293.8	293.1	281.1	12.7	4.5	
			281.9	281.4	272.4	9.9	3.5	

固态配合物的 $(s/s')f$ 受其锂盐阴离子和不同侧基的 15C5 系冠醚影响而降低的顺序分别是: $\text{LiSCN} \cdot \text{B15C5} > \text{LiCCl}_3\text{COO} \cdot \text{B15C5} > \text{LiClO}_4 \cdot \text{B15C5}$ 和 $\text{LiClO}_4 \cdot 4\text{-mB15C5} > \text{LiClO}_4 \cdot \text{B15C5} > \text{LiClO}_4 \cdot \text{Ph15C5}$.

制备固态配合物时所用的溶剂、锂盐阴离子和不同侧基的 15C5 系冠醚对 $(s/s')f$ 的影响显示其独立特性. 设此三种因素的参比物分别为 THF, LiClO_4 和 B15C5. 当两个体系有一种因素不同时, 例如, 表 2 中实验 No. 4 比 No. 1, No. 3 比 No. 1, 和 No. 6 比 No. 4, 其 $(s/s')f$ 的增加值分别为 0.012 (1.038 - 1.026), 0.008 (1.034 - 1.026) 和 0.011 (1.049 - 1.038); 利用此增加值可以设计更大 $(s/s')f$ 值的新体系. 例如将 No. 3 中的 B15C5 换成 4-mB15C5, 其 $(s/s')f$ 值应为 $1.034 + 0.011 = 1.045$; 文献[6]提供此体系的 $(s/s')f$ 值为 1.046, 初步验证了此独立影响特性.

参 考 文 献

- [1] Palko A. A., Drury J. S., Begun G. M. J. Chem. Phys. [J], 1976, **64**(4): 1828—1837
- [2] LIU Sheng-Hua(刘盛华), WU Cheng-Tai(吴成泰). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2000, **21**(5): 734—736
- [3] HE Lian(何莲), HU Ji-Ming(胡继明), YE Yong(叶勇), *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 1999, **20**(9): 1362—1366
- [4] HE Shao-Qi(何少琪), WU Jin-Guang(吴瑾光), ZHANG Tsing-Lien(张青莲). Rev. Chim. Miner. [J], 1983, **20**(4/5): 737—744
- [5] JIANG Jian-Zhuang(姜建壮), XU Zhen-Hua(许振华), ZHANG Tsing-Lien(张青莲). Chinese Science Bulletin(科学通报)[J], 1988, **14**: 1069—1071
- [6] LI Chen-Sheng(李晨生), LUO Wen-Zong(罗文宗), WANG De-Xi(汪德熙). J. Nucl. Radiochem. (核化学与放射化学)[J], 1987, **9**(4): 236—239
- [7] TAI Xi-Shi(台夕市), FANG Sheng-Qiang(方胜强). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2000, **21**(12): 1809—1811
- [8] WEN Yong-Hong(温永红), YANG En-Bo(杨恩波), FANG Sheng-Qiang(方胜强), *et al.*. J. Radioanal. Nucl. Chem. [J], 2001, **247**(1): 199—203
- [9] Bigeleisen J., Mayer M. G. J. Chem. Phys. [J], 1947, **15**: 261—267
- [10] Ikeda I., Yamamura S., Okahara M., *et al.*. J. Org. Chem. [J], 1980, **45**: 5355—5358
- [11] Geary W. J. Coord. Chem. Rev. [J], 1971, **7**: 107—109

Influence of Lithium Salts Anion and Sidegroup of 15-Crown-5 Series on the Far IR Shift of Solid Lithium Complexes with Crown Ethers

WEN Yong-Hong¹, YANG En-Bo², FU Li-An¹, FANG Sheng-Qiang^{1*}

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China;

2. Institute of Atomic Energy Science, Beijing 102413, China)

Abstract Two reduced sequences of $(s/s')f$ (relative reduced partition function ratio) found in the present paper are $\text{LiSCN} \cdot \text{B15C5} > \text{LiCCl}_3\text{COO} \cdot \text{B15C5} > \text{LiClO}_4 \cdot \text{B15C5}$ and $\text{LiClO}_4 \cdot 4\text{-mB15C5} > \text{LiClO}_4 \cdot \text{B15C5} > \text{LiClO}_4 \cdot \text{Ph15C5}$, respectively. These solid lithium complexes with crown ethers were separated from tetrahydrofuran for the first sequence and from 3-methyl-1-butanol for the second one, respectively. According to the analysis of the data obtained, an independent character of the three factors (solvents, anion of lithium salts, and the sidegroup of 15C5 series), playing a part in contribution to $(s/s')f$, have been brought to light preliminarily.

Keywords Solid lithium complex with crown ethers; Far infrared shift; Lithium isotopes; Relative reduced partition function ratio $(s/s')f$

(Ed.: M, G)