

离子水化过程的核磁共振研究

——环烷酸皂—长链醇—煤油—水微乳状液体系

吴瑾光 黎乐民 高宏成 陈 滇 金天柱 徐光宪

(北京大学化学系)

孙贤育 张水珍* 伍华菊 王昌瑾

(中国科学院感光化学研究所, 北京)

摘 要

有关阳离子水化作用的核磁共振研究, 由于通常的实验方法不易做到 $(M)/(H_2O) > 1$ 的条件, 所以观察不到少量水分子在大量阳离子环境中水合情况, 所得到水中质子化学位移的变化很小, 一般仅有 0.1 ppm. 本文利用无水皂化萃取剂加水生成微乳状液的方法, 可使 $(M^+)/(H_2O)$ 从 100:1 到 1:100 范围内变化. 在加入不同量水的过程中, 水的 1H 化学位移出现两个极限值: 在 $(M^+)/(H_2O) = 100/1$ 附近, 配位水的化学位移向低场移动有最大极限值, 在含水量增高的情况, 逐渐趋近缔合水(即正常液体水)的化学位移 4.8 ppm. 这一过程可以看到配位水的化学位移比缔合水向低场移动 2 ppm 以上, 比通常在浓盐水溶液中观察到的差值提高了一个数量级. 因而为研究离子水化过程提供了一个新途径.

当 $(M)/(H_2O)$ 大于 100/1 时, 配位水的化学位移随阳离子不同而趋于不同极限值, 其顺序为: $NH_4^+(7.54) > Li^+(7.08) > Na^+(6.22) > K^+(6.00)$. 这是由于阳离子场不同, 其水化作用也不同.

应用核磁共振法研究碱金属阳离子的水合过程, 文献中已有报道, 例如 Shoolery 和 Alder^[1] 研究过电解质对水溶液中离子的电荷半径比 (z/r) 大的离子使配位水的质子化学位移向低场移动, 而 z/r 小的离子则向高场移动. 文献[2]曾总结了这方面的研究工作. 但是由于溶解度的限制, 大多数浓盐溶液的浓度不超过 20 克分子/1公斤 H_2O , 即金属离子与水分子之比 $(M^+)/(H_2O)$ 不能大于 $20/55.5 = 0.36$, 所以化学位移的变动

$$\Delta\delta = \delta_{\text{盐溶液}} - \delta_{H_2O}$$

一般只有 0.1 ppm. 也就是说, 采用通常的实验方法, 最多只能使 $(M^+)/(H_2O)$ 分子比在 0—0.4 之间变化, 而此时水分子质子化学位移的改变非常小, 因此不容易观察到不同阳离子对水化学位移的影响.

本文 1981 年 5 月 30 日收到, 1982 年 1 月 29 日收到修改稿.

* 中国科学院生物物理研究所.

最近我们^[3-5]发现在某些工业上常用的萃取体系中,其萃取过程与微乳状液的形成和破乳有密切关系.例如环烷酸等酸性萃取剂用 KOH, NaOH, NH₄OH 等浓碱溶液皂化后,在有机相中形成油包水型微乳状液.我们曾用文献[4]的方法,以 3.5M—9.5M 的 KOH 水溶液与体积比为 22% 环烷酸-18% 仲辛醇-煤油萃取剂平衡,有机相生成微乳状液,其中水含量为 5—15%,相当于 (M⁺)/(H₂O) 为 0.08—0.25. 此时,测定它们的质子化学位移 δ_{ME} ,其结果与纯水的质子化学位移

$$\delta_{H_2O} = \frac{H_{TMS} - H_{H_2O}}{H_{TMS}} = 4.80 \text{ ppm}$$

(即相对于 TMS 向低场移 4.80 ppm) 的差值

$$\Delta\delta = \delta_{ME} - \delta_{H_2O}$$

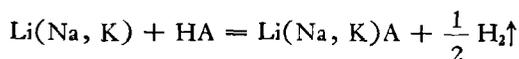
也很小,约为 0.1 ppm. 因此,NMR 法对于用萃取平衡制备的微乳状液不易进行有效的研究.

为了使微乳状液中 (M⁺)/(H₂O) 的比值能在很大的范围内变化,我们采用一种新的办法,即将金属钠、钾或锂与环烷酸迴流制备无水皂化萃取剂.然后向其中加入不同比例的水或重水,生成外观透明的微乳状液,这时 (M⁺)/(H₂O) 可以大到 100,由此引起质子化学位移的改变 $\Delta\delta$ 可以大到 2 ppm 以上,比通常的浓盐水溶液的 $\Delta\delta$ 提高了一个数量级,从而为研究离子水化问题以及微乳状液中水的结构和存在状态,提供了一个简便而有效的新方法.

一、实验方法

仪器 用 Varian 公司 XL-100-15 型 FT-NMR 谱仪测定 ¹H 的化学位移,以 TMS 为外标.

样品制备 环烷酸按文献[4]的方法纯化,配成煤油溶液,分别加入金属锂、钠和钾迴流 6 小时,其反应如下:



或通入无水氨气



这样制得的无水皂化萃取剂,加入仲辛醇 (ROH) 配成 22% 环烷酸皂-18% ROH-煤油萃取剂.由于金属直接迴流很难达到百分之百皂化,所以实际上的皂化度只有 60% 左右,例如 22% 环烷酸 (0.82M),钠皂化后,Na⁺ 的浓度为 0.482M. 在此皂化的萃取剂中,加入不同比例的水或重水,生成透明的微乳状液,用它为样品进行核磁共振谱测定.

二、结果与讨论

1. 取制备的环烷酸皂 1 毫升,加入不同量的水或重水(氘化度为 90%),测定微乳状液的 ¹H NMR 谱.图 1 是环烷酸钠皂加不同量重水的 NMR 谱,从图中可以看出,当加入的重水为 0.05% (相当于 (Na⁺)/[(H₂O) + (D₂O)] = 17, 而 (Na⁺)/(H₂O) = 170) 时, $\delta_{ME} = 6.45$ ppm. 随着加入重水量的增加,水峰逐渐向高场移动.当加入的重水达到 20% (相当于 (Na⁺)/[(H₂O) + (D₂O)] = 0.04, 而 (Na⁺)/(H₂O) = 0.4) 时, $\delta_{ME} = 5.02$ ppm. 在加重水的过程中,水的 ¹H 化学位移呈现有规律的变化,整个变化范围 ~ 1.5 ppm.

上述的实验结果可以解释如下. 按照 Bernal 和 Fowler^[6] 的观点, 在液态水中, 水保持着以短程的氢键缔合的四面体结构. 由于形成氢键使质子上的电子云密度降低, 即质子的屏蔽减小, 所以 $\delta_{\text{H}_2\text{O}}$ 比 δ_{H} 向低场移动 4.50ppm^[2] (纯水的 $\delta_{\text{H}_2\text{O}} = 4.80 \text{ ppm}$, 水蒸气的 $\delta_{\text{H}} = 0.30 \text{ ppm}$). 当 $(\text{Na}^+)/(\text{H}_2\text{O}) = 170$ 时, 水分子的数目很少, 主要以与 Na^+ 配位的状态存在. 配位后的水分子, 电子云向 Na^+ 移动, 质子上的电子云密度便随之降低, 故导致 δ 向低场移动到 6.45ppm. 当水分子数逐渐增加, 水以配位水和四面体结构的氢键缔合水两种形式存在. 但在图 1 中只观察到一个总的吸收峰, 它的化学位移在 $\delta_{\text{配位水}} = 6.46 \text{ ppm}$ 和 $\delta_{\text{缔合水}} = 4.80 \text{ ppm}$ 之间, 这说明水的这种状态之间的质子交换非常迅速, 观察到的化学位移是这两种状态的权重平均值.

水含量%	$(\text{Na}^+)/(\text{H}_2\text{O})$	δ_{MF}
0.05	167	6.45
0.10	83.3	6.27
0.25	33.3	6.20
0.50	16.7	5.91
1.00	8.30	5.85
2.50	3.30	5.64
5.00	1.67	5.34
10.00	0.83	5.13
20.00	0.42	5.02

* $\text{D}_2\text{O}(90\%) - \text{H}_2\text{O}$ 体系.

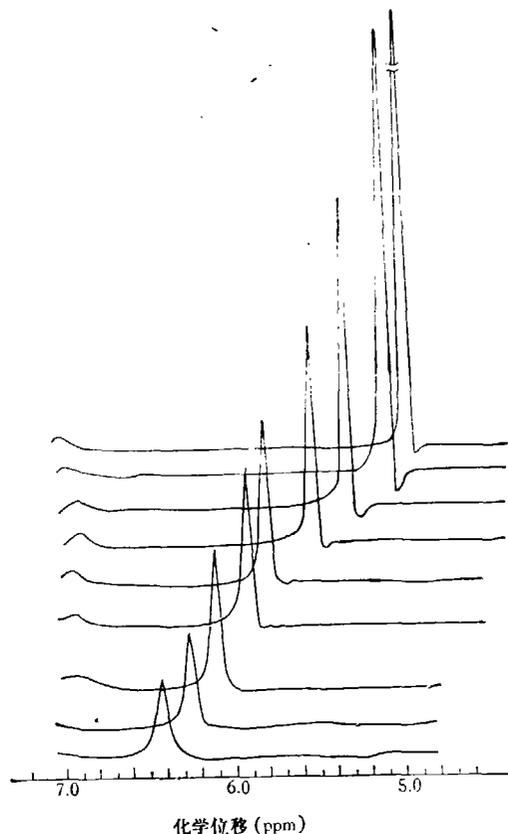


图 1 22% 环烷酸(钠皂)-18% ROH-煤油体系加重水过程中, 水质子的 NMR 谱

2. 我们系统地测定了用金属锂、钠、钾迴流和通氨气制备的无水环烷酸皂萃取剂在加水过程中, ^1H 的 NMR 化学位移的变化, 其结果分别列于表 1 和图 2.

从图 2 可以看到, Li^+ , Na^+ , K^+ 和 NH_4^+ 体系很相似, 在加水生成微乳状液的过程中, 水的化学位移变化规律都是一样的.

3. 为了进一步阐明各种碱金属皂和铵皂加水生成微乳状液过程中, 水的质子化学位移变化规律, 可将图 2 的横坐标改为 $\text{Na}^+(\text{Li}^+, \text{K}^+, \text{NH}_4^+)$ 与 H_2O 的分子数之比的对数值, 而横坐标不变. 这样画得的图 3 与图 2 有些不同. 含水量低的几个实验点不再密集一处, 而能均匀地展开; 另外可以清楚看到 Na^+ 与 H_2O 的分子数之比从 100:1 到 1:100, 即跨越四个数量级的变化范围. 图中曲线的两端均趋向极限值, 中间部分变化明显, 分述如下.

(1) 曲线往左延逐渐变平, 趋向极限值. 这时样品类似于反溶液, 它是在大量 Na^+ 中含少量水的溶液, 这种状况在通常的实验条件下很难得到.

(2) 曲线的右端, 随 $(\text{M}^+)/(\text{H}_2\text{O})$ 值降低, 化学位移也降低, 当比值小于 1/10 时, 体系中

水的性质已接近纯水状态,其化学位移接近 4.80 ppm. 在文献[2]中得不到较大的化学位移变化,主要是由于采用的实验方法只能得到曲线的右边部分.

(3) 曲线中段,即 $(M^+)/(\text{H}_2\text{O}) = 10/1 - 1/10$, 化学位移的变化明显.

由图 2, 3 可见, 四种一价离子对水化学位移的影响不同, 其中环烷酸铵体系使水的化学

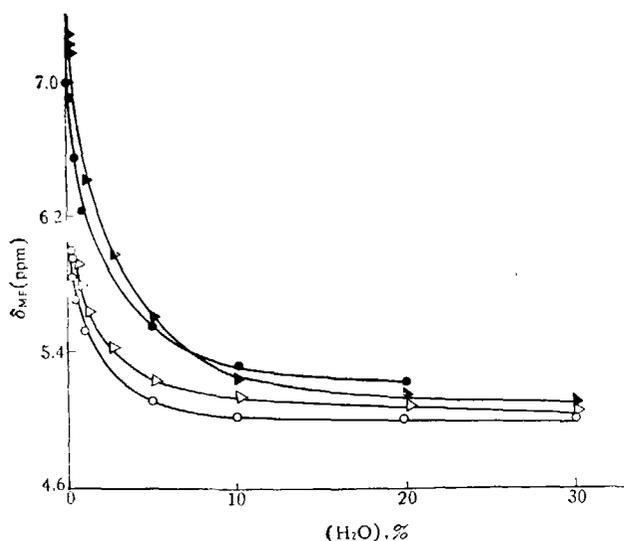


图 2 环烷酸锂(钠、钾、铵)皂萃取剂中,化学位移与含水量的关系

(▲—— NH_4^+ , ●—— Li^+ , ▲—— Na^+ , ○—— K^+)

位移变化向低场的效应最强,锂次之,钠更小一些,而钾最弱. 为了进一步比较各种离子对水化学位移 δ 的影响,以水的克分子分数 $X_{\text{H}_2\text{O}}$ 对 δ 作图(图 4),对每一种离子都得到一条近似的曲线:

$$\text{Li}^+ \quad \delta = 7.08 - 1.94X_{\text{H}_2\text{O}},$$

$$\text{Na}^+ \quad \delta = 6.22 - 1.20X_{\text{H}_2\text{O}},$$

$$\text{K}^+ \quad \delta = 6.00 - 1.02X_{\text{H}_2\text{O}},$$

$$\text{NH}_4^+ \quad \delta = 7.56 - 2.54X_{\text{H}_2\text{O}}.$$

以上四式可以用一个总式表示:

$$\delta = \delta^\circ - aX_{\text{H}_2\text{O}},$$

式中 δ° 为直线的截距,即 $X_{\text{H}_2\text{O}} \rightarrow 0$ 时, $\delta \rightarrow \delta^\circ$, 它相当于 $(M^+)/(\text{H}_2\text{O})$ 大于 100/1 时的外推极限值,可以用来比较金属离子对水化学位移的影响次序:

表 1 皂化环烷酸萃取剂中水的质子化学位移 δ_{ME} (ppm)

含水量%	Na^+		Li^+		K^+		NH_4^+	
	$(\text{Na}^+)/(\text{H}_2\text{O})$	δ_{ME}	$(\text{Li}^+)/(\text{H}_2\text{O})$	δ_{ME}	$(\text{K}^+)/(\text{H}_2\text{O})$	δ_{ME}	$(\text{NH}_4^+)/(\text{H}_2\text{O})$	δ_{ME}
0.05			25	7.00	20	5.97	33.3	7.28
0.10			12.5	6.92	10	5.94	16.7	7.22
0.25	3.33	5.88	5.0	—	4.0	5.86	6.67	7.17
0.50	1.67	5.77	2.5	6.55	2.0	5.72	3.33	6.99
1.0	0.83	5.53	1.25	6.25	1.0	5.53	1.67	6.40
2.5	0.33	5.44	0.50	—	0.4	—	0.67	6.00
5.0	0.17	5.22	0.25	5.58	0.2	5.06	0.33	5.60
10	0.083	5.08	0.13	5.32	0.1	5.01	0.17	5.23
20	0.042	5.06	0.063	5.22	0.05	4.99	0.083	5.13
30	0.028	5.02			0.033	4.98	0.056	5.10

$$\delta_{\text{NH}_4^+}^\circ = 7.56 > \delta_{\text{Li}^+}^\circ = 7.08 > \delta_{\text{Na}^+}^\circ = 6.22 > \delta_{\text{K}^+}^\circ = 6.00,$$

式中 a 为直线斜率,当 $X_{\text{H}_2\text{O}} \rightarrow 1$ (纯水)时, $\delta = \delta^\circ - a = 4.8 - 5.0$. 因此 δ° 和 a 值可以描述各种离子对水化学位移的影响.

阳离子对水化学位移的影响是由于阳离子与水的相互作用. 当无水的环烷酸盐与水分子接触时,一方面引起缔合水的结构和氢键部分破坏,例如当水与金属离子配位时,至少要破坏

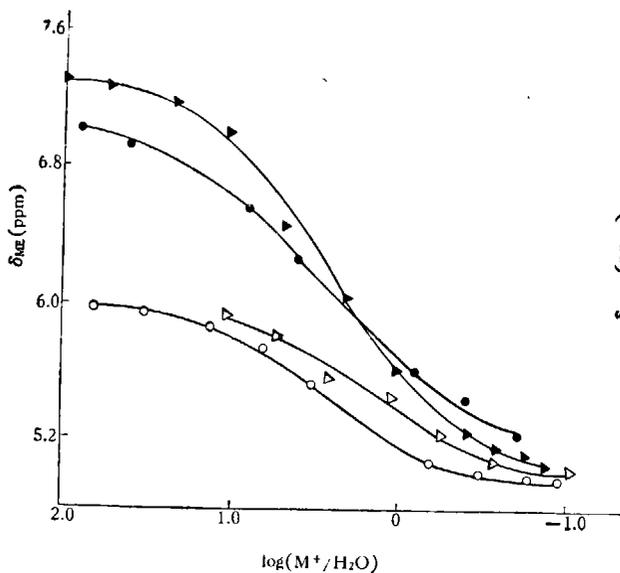


图 3 化学位移 δ_{ME} 与 $(M^+)/(\text{H}_2\text{O})$ 的关系
(Δ — Na^+ , \circ — K^+ , \blacktriangle — NH_4^+ , \bullet — Li^+)

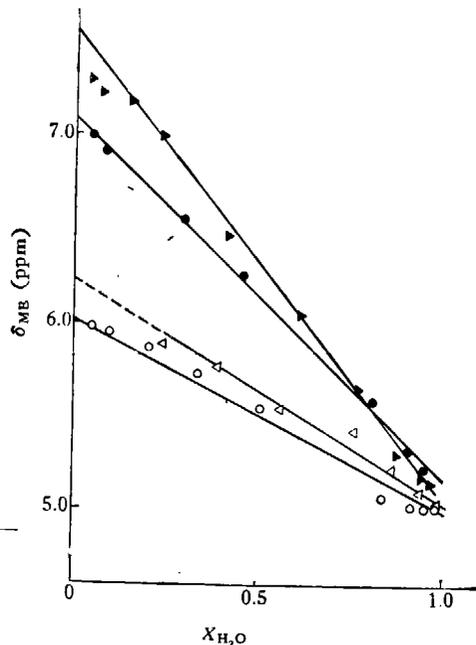
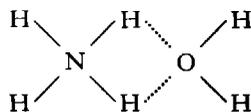


图 4 不同金属离子体系 δ_{MB} 与 $X_{\text{H}_2\text{O}}$ 的关系
(说明同图 2)

水分子的一个氢键,这将导致水的化学位移向高场移动;另一方面金属离子与水中的氧原子配位,使质子上的电子云密度降低,又使得水的化学位移向低场移动.综合起来,后者的作用大于前者,所以以上四种一价阳离子都使水向低场移动,而且 z/r 值越大,作用越强,向低场移动越多.四种离子的半径 r 为 $\text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$,所以使水向低场移动 $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+$. NH_4^+ 的 r 值与 K^+ 接近, z 也相同,但对水化学位移的影响却相差很多.这是由于两者的结构不同, NH_4^+ 中的四个氢原子也可以与水分子中的氧配位,有可能形成下面的结构



这些额外氢键的形成,都有使水化学位移向低场移动的效应,致使 NH_4^+ 的影响最强.以上事实表明,皂化萃取剂中的水,首先是与 M^+ 离子配位,以水合状态存在.这一水合层的形成,使水继续增溶,形成微乳状液中的水滴.

参 考 文 献

- [1] Shoolery, J. N. & Alder, B., *J. Chem. Phys.*, 3(1955), 805.
- [2] Covington, A. K. & Newman, K. E., *Modern Aspects of Electrochemistry*, 12(1977), 41—129.
- [3] Wu Chinguan, Gao Hongcheng, Chen Dian, Jin Tianzhu, Li Shengchong, Xu Guangxian, Conference of International Solvent Extraction Chemistry Held in Liege, Belgium, paper., Vol. 1, 1980, 80—23.
- [4] 吴瑾光、高宏成、陈滇、金天柱、李声崇、徐光宪, *中国科学*, 1981, 1: 52—60; *Scientia Sinica*, 23(1980), 12: 1533.
- [5] 吴瑾光、陈滇、高宏成、金天柱、李声崇、徐光宪, *高等学校化学学报*, 1(1980), 2: 14.
- [6] Bernal, J. D. & Fowler, R. H., *J. Chem. Phys.*, 1(1933), 515.