

链长对 Salen 型席夫碱捕收剂与金属铜铅配位能力的影响

魏佰影¹, 曹晨忠^{2,3*}

(1. 湖南科技大学 资源环境与安全工程学院, 湖南 湘潭 411201; 2. 湖南科技大学 化学化工学院, 湖南 湘潭 411201;
3. 湖南科技大学 理论有机化学与功能分子教育部重点实验室, 湖南 湘潭 411201)

摘要: 经济发展对金属铜的需求量不断增大, 铜矿浮选药剂的研究也随之备受关注. 为研究链长对浮选性能的影响, 设计合成 7 种不同链长的分子内二胺 Salen 型席夫碱捕收剂, 并分析此类捕收剂对金属铜铅的选择性. 研究表明: 当分子内二胺链长 n 为 2, 3, 4 时, 捕收剂与金属铜形成配合物为单体, 捕收能力较强; n 为 5, 6, 7, 8 时, 捕收剂与金属铜形成的配合物为二聚体, 捕收能力较弱; 此类 Salen 型席夫碱捕收剂对金属铜铅具有良好的选择性, 可望用于金属铜铅的有效分离.

关键词: 捕收剂; 烷基链长; 稳定常数; 配位能力

中图分类号: TD913 文献标志码: A 文章编号: 1672-9102(2022)01-0058-05

Influences of Chain Length on Coordination Ability of Salen-Schiff Base Collector with Copper and Lead Metal

WEI Baiying¹, CAO Chenzhong^{2,3}

(1. School of Resources, Environment and Safety Engineering, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan 411201, China;
2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan 411201, China;
3. Key Laboratory of Theoretical Organic Chemistry and Function Molecule, Ministry of Education, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan 411201, China)

Abstract: With the increasing demand for copper in China's economic development, the research of copper flotation reagent has attracted much attention. In this paper, seven kinds of salen-type Schiff bases compounds with different diamine chain length (carbon atom number $n = 2, 3, 4, \dots, 8$) are designed and synthesized, and the influence of chain length on the flotation performance is studied, and the selectivity of collectors to copper and lead metals is analyzed. The research results show that when the chain length n of diamine in the molecule is 2, 3, 4, the complex formed with copper is a monomer, and the collection capacity is strong. However, when n is 5, 6, 7, 8, the complex formed with metal copper is a dimer, and the collection capacity is relatively weak. This collector has an outstanding selectivity to copper and lead metals, and is expected to be used for effective separation of copper and lead metals.

Keywords: collector; alkyl chain length; stability constant; coordination ability

随着经济的高速发展, 我国对金属铜的需求越来越大. 然而, 我国的铜资源中, 贫矿多、富矿少, 矿业面临严峻挑战, 因此低品位、组成复杂、高分散型矿的浮选已成为矿业研究的一个重要课题^[1-4]. 目前常用的

收稿日期: 2021-11-08

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21672058); 湖南省自然科学基金资助项目(2020JJ5155); 湖南省教育研究基金资助项目(20B224)

* 通信作者, E-mail: czcao@hust.edu.cn

铜矿富集方法主要还是浮选,所以研发新型高效的浮选药剂具有非常的意义^[5-7].由于整合型试剂能够和某些特定的金属阳离子整合,所以越来越多的科研工作者对整合捕收剂进行了广泛研究^[8-10].席夫碱分子具有良好的配位能力,可以与金属离子形成稳定的配合物,作为整合型捕收剂得到了良好应用^[11-13].

浮选药剂不同的分子结构能直接对其捕收能力产生影响,所以研究者对捕收剂分子的设计进行了广泛研究^[14-19].例如,杨刚等^[14]设计合成了 3 种含不同官能团($-\text{C}_6\text{H}_5$, $-\text{CH}_3$ 和 $-\text{OCH}_3$)的取代巯基苯并类捕收剂,并进行了浮选方铅矿的研究,浮选结果表明含苯基的巯基苯并噻唑的回收率最高;周长春等^[18]研究了 3 类(单取代苯、双取代苯和双取代萘)芳烃捕收剂对浮选活性的影响,发现含有双取代萘芳烃捕收剂的浮选活性最大,单取代苯芳烃捕收剂浮选活性最小;肖琰^[19]研究了不同取代基对几种单席夫碱捕收剂分子的浮选性能的影响,通过金属离子-捕收剂分子的稳定常数的大小来衡量不同取代基对捕收剂分子捕收性能的影响,研究发现不同取代基的捕收剂分子与金属离子的稳定常数不同,捕收性能也不同,并且构建了捕收剂-金属配合物稳定常数的定量相关方程,进一步说明适当调整浮选捕收剂分子的取代基,可以改变捕收剂分子的捕收能力.

然而,分子内烷基链长的变化与捕收剂分子捕收能力之间的关系尚不明确.因此本文设计合成 7 个链长不同的分子内二胺 Salen 型席夫碱捕收剂分子,以此为模型化合物,研究分子内二胺链长的改变对捕收剂分子-金属配合物稳定常数(即收捕能力)的影响,并试探分析捕收剂分子对金属铜铅的选择性.

1 数据集的准备

1.1 捕收剂分子的合成

根据文献[20]提供的方法合成 7 种捕收剂分子二胺-水杨醛缩合物(简称 Salen- C_n , $n = 2, 3, 4, \dots, 8$).将 50 ml 含有二胺化合物 $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{NH}_2$ ($n = 2, 3, 4, \dots, 8$) (1.0 mmol) 的乙醇溶液缓慢滴加到 50 ml 的含有水杨醛(2.0 mmol)的乙醇溶液中,在室温下搅拌 30 min 后得到黄色的沉淀.然后蒸发部分溶剂,冷却后得到大量的黄色固体.过滤后,将滤渣用无水乙醇进行重结晶,得到目标化合物,收率为 90%~95%.目标化合物真空干燥后,用于结构表征和测定稳定常数.合成路线如图 1 所示.

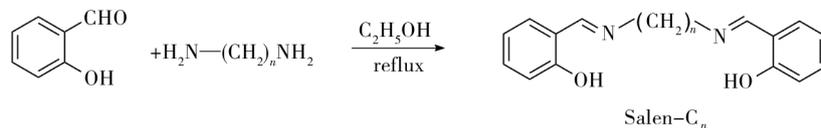


图 1 捕收剂分子(Salen- C_n) ($n = 2, 3, 4, \dots, 8$) 的合成路线

1.2 捕收剂分子-铜稳定常数测定

本文采用光谱滴定法中的紫外-可见分光光度法(UV-vis)^[19, 21]获得稳定常数值,用摩尔比法^[22]确定捕收剂分子-铜的络合比(1:1).具体实验操作:用无水乙醇溶液配制浓度为 2×10^{-5} mol/L 捕收剂(Salen- C_n)和浓度为 2×10^{-3} mol/L 的醋酸铜溶液,根据一定的主客体浓度梯度,分别移取不同体积的主客体溶液于刻度管中,待其充分反应后进行紫外光谱测试.再根据文献[23]中的公式并使用 Matlab 软件将光谱测试数据进行非线性拟合,得到捕收剂分子-铜的稳定常数值,如表 1 所示.

表 1 捕收剂分子(Salen- C_n)- Cu^{2+} 的稳定常数值

化合物	稳定常数 K	$\log K(\text{Cu}^{2+})$
Salen- C_2	5.10×10^7	7.71
Salen- C_3	5.30×10^7	7.72
Salen- C_4	3.40×10^7	7.53
Salen- C_5	2.10×10^6	6.32
Salen- C_6	3.40×10^6	6.53
Salen- C_7	4.20×10^6	6.62
Salen- C_8	3.60×10^6	6.56

2 结果与讨论

根据 Maribini 等^[10]提出的稳定常数判据标准,若有机化合物与金属离子的稳定常数对数值($\log K$)大于6,该化合物就适合作为金属矿物的捕收剂.因此,表1中7种化合物都可以作为捕收剂对矿物进行浮选.我们注意到,当捕收剂分子中二胺链长 $n = 2, 3, 4$ 时, $\log K(\text{Cu}^{2+})$ 值均大于7,其捕收能力较强;当 $n = 5, 6, 7, 8$ 时, $\log K(\text{Cu}^{2+})$ 值均小于7,其捕收能力要差一些.这说明适当调整模型分子内二胺的链长,可以改变捕收剂分子的捕收能力.

由表1可见:当 $n = 2, 3, 4$ 时,3种捕收剂的捕收能力相差不大;当 $n = 5, 6, 7, 8$ 时,这4种捕收剂的捕收能力也几乎一样;但是当 $n > 4$ 后,其捕收能力明显减小.于是我们推测,不同烷基链长的捕收剂分子与金属形成的配合物时的配位方式可能不同.因此,我们培养了 $n = 2, 3, 4, 5$ 这4种链长的捕收剂分子与铜形成的配合物,得到4种单晶,如图2所示.

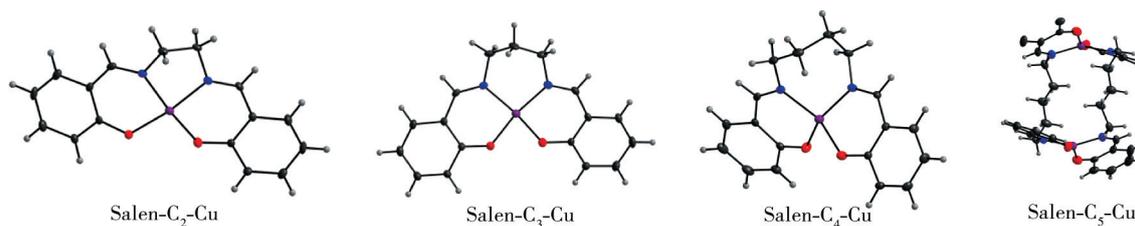


图2 捕收剂分子 Salen- C_n ($n = 2, 3, 4, 5$)与铜配合物单晶结构

由图2可见:二胺链长 $n = 2, 3, 4$ 的3种捕收剂分子与铜形成的配合物都是单体(1:1),而当 $n = 5$ 时,捕收剂分子与铜形成的配合物则为二聚体(2:2).Nathan 等^[24]曾提出改变此类捕收剂中分子内二胺链长会影响配合物的结构,并且观察到当二胺链长 n 为6和8时形成的铜配合物也为二聚体.可能2:2的配位方式比1:1的配位方式更难形成,导致 $n > 4$ 的捕收剂的捕收能力降低.

通常,铜矿中会伴生金属铅,因此研究捕收剂对金属铜铅是否具有选择性有重要意义.我们通过探索此类捕收剂与 Cu^{2+} 与 Pb^{2+} 配位能力的强弱,进而判断此类捕收剂是否具有选择性.选用分子内二胺链长 $n = 3$ 的捕收剂 Salen- C_3 与不同浓度的 Cu^{2+} 与 Pb^{2+} 分别进行紫外配合滴定实验.结果如图3所示.

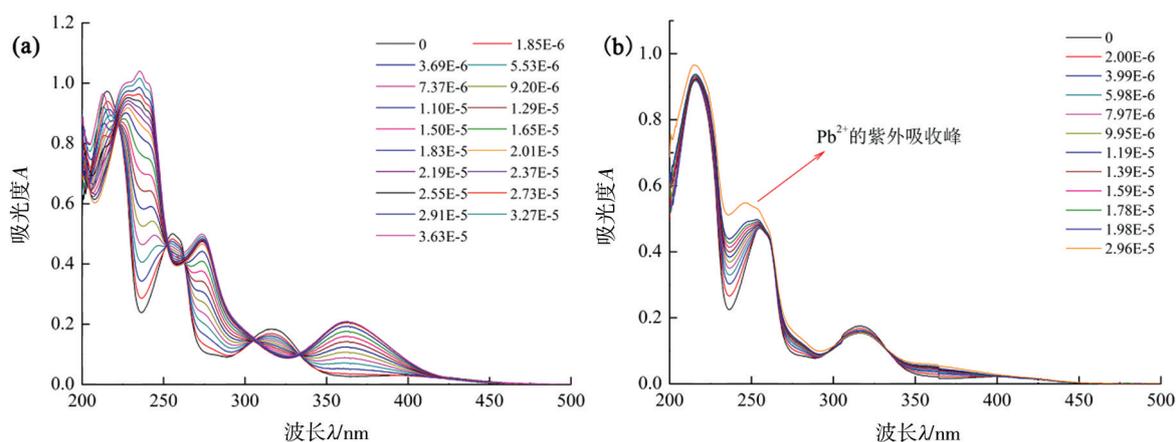


图3 捕收剂 Salen- C_3 与不同浓度的 Cu^{2+} (a)、 Pb^{2+} (b)紫外配合滴定

由图3a可知:捕收剂 Salen- C_3 的紫外特征吸收峰在波长316 nm (λ_{316})处,随着 Cu^{2+} 离子的逐渐加入,Salen- C_3 的特征吸收峰逐渐消失;在波长362 nm处逐渐出现配合物(Salen- C_3 - Cu^{2+})的紫外特征吸收峰(λ_{362}),随着 Cu^{2+} 浓度的增加 λ_{362} 逐渐增大直至稳定不变.

由图3b可知:捕收剂 Salen- C_3 与 Pb^{2+} 的紫外配合滴定并未出现明显的配合物紫外吸收峰.当 Pb^{2+} 浓度增加到 2.96×10^{-5} mol/L时出现了 Pb^{2+} 的紫外吸收峰,但是捕收剂分子 Salen- C_3 的紫外吸收峰(λ_{316})仍然存

在,只是吸光度 A 由 0.175 减小至 0.155.其吸光度的减小可能有 2 个原因:(1)由于加入了 Pb^{2+} 溶液引起捕收剂 Salen- C_3 溶液体积发生改变,导致 Salen- C_3 溶液的浓度减小,使吸光度减小;(2)捕收剂 Salen- C_3 与加入的 Pb^{2+} 溶液发生配合反应,使溶液中 Salen- C_3 的浓度减小,吸光度减小.

为了确定 Salen- C_3 的紫外吸收峰 (λ_{316}) 吸光度减小的原因,我们测定了捕收剂 Salen- C_3 吸光度与浓度的标准曲线,如图 4 所示.由此计算得出捕收剂分子和 Pb^{2+} 溶液发生配合反应,导致捕收剂 Salen- C_3 的吸光度减小.同时计算得出,捕收剂分子 Salen- C_3 与 Pb^{2+} 配合得到的 $\log K(Pb^{2+})$ 值约为 4.

综上所述,捕收剂 Salen- C_3 对 Cu^{2+} 的配位能力远强于对 Pb^{2+} 的配位能力,Salen- C_3 与 Cu^{2+} 配合得到的 $\log K(Cu^{2+})$ 值为 7.72,比 Salen- C_3 与 Pb^{2+} 配合得到的 $\log K(Pb^{2+})$ 大.因此,此类捕收剂可以将金属铜铅进行一定程度的分离.

为了验证此类捕收剂能否用于金属铜铅的分离浮选,选择捕收性能较好的捕收剂 Salen- C_3 和 Salen- C_4 对含有金属铜铅离子的混合溶液进行进一步模拟实验.结果如图 5 所示.

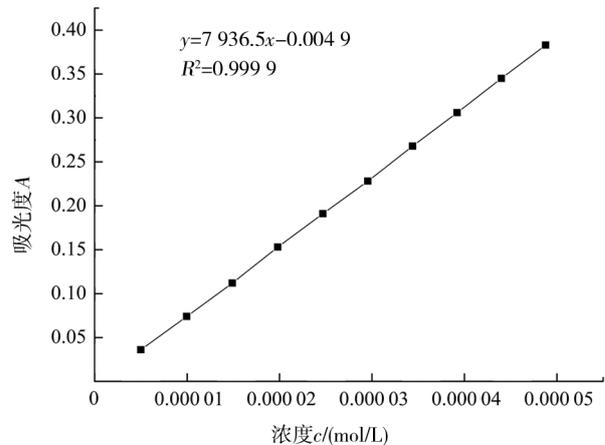


图 4 捕收剂分子 Salen- C_3 的标准曲线

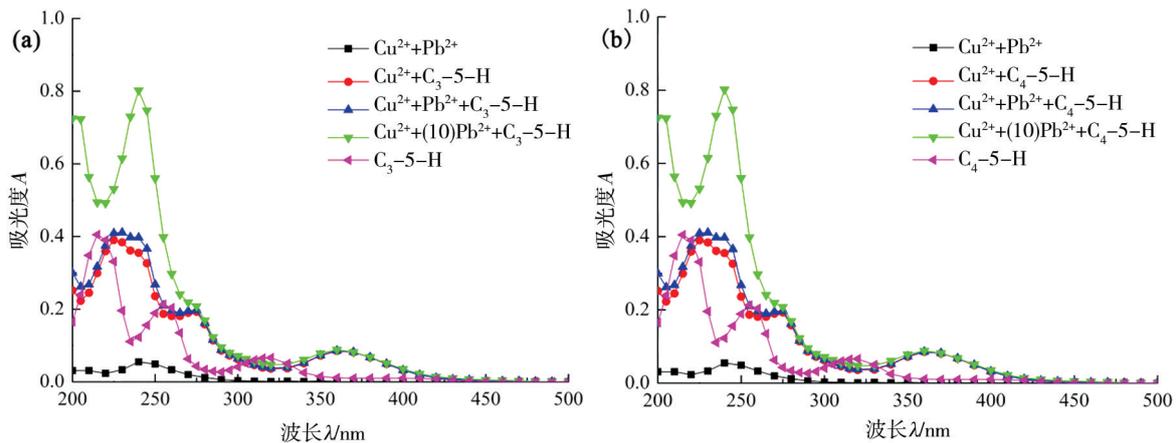


图 5 Salen- C_3 (a) 和 Salen- C_4 (b) 与铜铅混合溶液紫外滴定

由图 5a 可知:当向只含 Cu^{2+} 的溶液中滴加捕收剂 Salen- C_3 时,在 362 nm 处出现配合物 Salen- C_3 - Cu^{2+} 的紫外特征吸收峰 (λ_{362});当向含有 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} ($n(Cu^{2+}) : n(Pb^{2+}) = 1 : 1$) 的溶液中滴加捕收剂 Salen- C_3 时,只出现 Salen- C_3 - Cu^{2+} 的紫外特征吸收峰,并且与溶液中只含 Cu^{2+} 时得到的紫外特征吸收峰的吸光度几乎一致,说明加入了同摩尔比的 Pb^{2+} 之后,捕收剂 Salen- C_3 是优先与 Cu^{2+} 发生配合反应;当增加 Pb^{2+} 的浓度,向含 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} ($n(Cu^{2+}) : n(Pb^{2+}) = 1 : 10$) 的溶液中滴加捕收剂 Salen- C_3 时,同样只出现 Salen- C_3 - Cu^{2+} 的紫外特征吸收峰,并且也是与只含 Cu^{2+} 时得到的紫外特征吸收峰的吸光度几乎一致.结果表明,当溶液中同时含有 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 时,并且不论 Pb^{2+} 的含量多少,捕收剂 Salen- C_3 均优先与 Cu^{2+} 发生配合反应,从而达到铜铅分离的目的.

Salen- C_4 与铜铅混合体系形成的紫外吸收峰及其变化与 Salen- C_3 的变化一致.因此,说明 Salen- C_n 对金属铜铅具有一定的选择性,可以用于金属铜铅的分离.

3 结论

1) 不同链长的分子内二胺 Salen 型席夫碱与铜的配位方式不同,当 $n = 2, 3, 4$ 时,形成的配合物为单

体; $n = 5, 6, 7, 8$ 时形成的配合物为二聚体。 $n > 4$ 时捕收剂的捕收能力要差一些。

2) 所得捕收剂分子与铜铅配合能力明显不同,对金属铜铅显示出一定选择性,在金属铜铅的高效浮选和分离方面具有潜在的应用价值。

本文的研究结果对 Salen 型席夫碱捕收剂分子的设计提供了一定的理论参考。

参考文献:

- [1] 罗良烽,文书明,周兴龙,等.氧化铜选矿的研究现状及存在问题探讨[J].矿业快报,2007(8):26-28.
- [2] 温胜来.低品位氧化铜矿选矿技术综述[J].现代矿业,2010,26(2):57-59.
- [3] 吴盛,梁军,汤亚平.湖南省铜矿资源现状和低品位、共伴生铜矿利用前景分析[J].价值工程,2013,32(26):34-36.
- [4] 印万忠,吴凯.难选氧化铜矿选冶技术现状与展望[J].有色金属工程,2013,3(6):26-30.
- [5] KIERSZNICKI T, 赵援.5-烷基水杨醛肟作捕收剂单泡浮选闪锌矿、菱锌矿及白云石[J].国外金属矿选矿,1982(7):28-32.
- [6] 孟庆波,邱显扬,徐晓萍.氧化铜矿捕收剂混合使用的协同效应综述[J].材料研究与应用,2015,9(1):11-15.
- [7] 黄凌云,孙鑫,杨思原,等.氧化铜矿浮选捕收剂研究进展[J].矿产保护与利用,2020,2(2):88-92.
- [8] 庞杰,郑永兴,戈保梁,等.难选氧化铜矿选冶联合技术研究现状与进展[J].矿产综合利用,2019(5):1-5.
- [9] FUERSTENAU D W, HERRERA - URBINA R, MCGLASHAN D W. Studies on the applicability of chelating agents as universal collectors for copper minerals[J]. International Journal of Mineral Processing, 2000, 58(1-4):15-33.
- [10] MARABINI A M, CIRIACHI M, PLESCIA P, et al. Chelating reagents for flotation[J]. Minerals Engineering, 2007, 20(10):1014-1025.
- [11] 汪伦,冷娥,刘邦瑞.用水杨醛肟作活化剂,黄药作捕收剂浮选氧化锌矿的研究[J].昆明工学院学报,1991,16(4):31-34.
- [12] TIAN X D, YANG Y Q, ZHANG X Y, et al. A new collector for wolframite slime flotation[J].Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2002,12(2):310-312.
- [13] 李立清,安文娟,王义,等.叔丁基水杨醛肟对氧化铜矿的浮选性能研究[J].非金属矿,2017,40(1):19-22.
- [14] 杨刚,杨高文,徐桦,等.巯基苯并类浮选剂的浮选作用机理及其分子设计[J].化学学报,2004,62(2):153-159.
- [15] 夏柳荫,钟宏,刘广义.取代基对十二烷基阳离子表面活性剂捕收铝硅酸盐的影响[J].中南大学学报(自然科学版),2010,41(1):83-89.
- [16] 秦伟.伴生银铅锌矿浮选药剂的设计、合成与浮选机理研究[D].北京:中国矿业大学(北京),2013.
- [17] LIU R, SUN W, HU Y, et al. New Collectors for the Flotation of Unactivated Marmatite[J]. Minerals Engineering, 2010, 23(2):99-103.
- [18] 周长春,阎波,刘炯天.芳烃捕收剂的结构对浮选性能的影响[J].中国矿业大学学报,2012,41(1):82-85.
- [19] 肖琰.水杨醛缩芳胺捕收剂与铜等配合的取代基效应研究[D].湘潭:湖南科技大学,2020.
- [20] YOU Z L, YAO L, ZHANG N, et al. Preparation and structural characterization of hetero-dinuclear Schiff base copper(II)-zinc(II) complexes and their inhibition studies on Helicobacter pylori urease[J]. Polyhedron, 2011, 30(13):2186-2194.
- [21] NAIK A B, POHARKAR M S. Stability Constant of Rare Earth Metals with Substituted Thiazoles at 298.15K [J]. International Letters of Chemistry Physics and Astronomy, 2016, 64: 106-109.
- [22] 彭敏,石建新,王周,等.摩尔比法测定磺基水杨酸铜组成与稳定常数的研究[J].大学化学,2021,36(8):99-103.
- [23] 周再春,朱义州,郑健禹.剪刀型双吡啶锌配合物在 Cu^+ 离子和 DABCO 双客体调控下的荧光开关效应[J].高等学校化学学报,2008,29(6):1153-1158.
- [24] NATHAN L C, KOEHNE J E, GILMORE J M, et al. The X-ray structures of a series of copper(II) complexes with tetradentate Schiff base ligands derived from salicylaldehyde and polymethylenediamines of varying chain length [J]. Polyhedron, 2003, 22(6):887-894.