

文章编号:0253-9950(2007)02-0118-05

α -取代亚磺酰基乙酸丁酯的合成及对铀(VI)的萃取

陆澄容, 赵 蓓*, 顾黎颖

苏州大学 化学化工学院 江苏省有机合成重点实验室, 苏州 215123

摘要:合成了 3 个 α -取代亚磺酰基乙酸丁酯(SBAB), 并研究了在硝酸介质中不同稀释剂、水相酸度、萃取剂浓度、萃取温度等对硝酸铀酰萃取性能的影响。结果表明, α -取代亚磺酰基乙酸丁酯系列化合物可以有效地从硝酸介质中萃取 UO_2^{2+} ; 取代基为烷基的萃取剂对 U(VI) 的萃取效果要优于取代基为芳环的结构; 萃取反应为放热反应。

关键词: α -取代亚磺酰基乙酸丁酯; 合成; 萃取; 硝酸铀酰

中图分类号: O614.62 文献标识码: A

Synthesis of α -Sulfinyl-Butylacetates and Extraction of U(VI)

LU Cheng-rong, ZHAO Bei, GU Li-ying

The Key Lab of Organic Synthesis of Jiangsu Province College of Chemistry and Chemical Engineering,
Suzhou University, Suzhou 215123, China

Abstract: Three new extractants, α -sulfinyl-butylacetates (SBAB), were synthesized and were used to extracting U(VI) from nitric acid. Experiments were performed by selecting diluents, changing the concentrations of the nitric acid and extractants and temperature. The results show that all these compounds can efficiently extract UO_2^{2+} from nitric acid, which is much better for alkyl substituents than for aryl group. The extraction reactions are exothermal.

Key words: α -sulfinyl-butylacetates; synthesis; extraction; uranium(VI)

磷酸三丁酯(TBP)被广泛用于核燃料化学工艺和稀有元素的水冶。它有其突出的优点,但在使用过程中的一些不足也激发人们不断寻找其它类型的新萃取剂,以替代 TBP。60 年代初, Siddall^[1]首先提出用 *N,N*-二烷基取代酰胺作铀系元素的萃取剂,它具有耐辐射降解、不易水解、辐解产物易洗涤、不影响萃取过程、酰胺能完全燃烧、产物不含固体物质、容易合成等优点^[2-7]。酰胺的萃取能力与其结构的关系很密切,取代基的

支链化程度越高,其萃取能力越低,而选择性越好。亚砷类萃取铀系元素的萃取剂由 Kennedy^[8]首先提出,而后 Chakravorty^[9]报道了对正烷烃亚砷萃取铀的研究。Moyer^[10]研制的二(2-乙基)己基亚砷(DEHSO)萃取铀的能力比 TBP 强。

依据酰胺和亚砷这两类萃取剂各自的优点,文献^[11]曾合成了一系列的双官能团萃取剂 $RSOCH_2CON(n-C_4H_9)_2$, 并将其用于萃取铀(VI)。为了进一步考察萃取剂在结构与性能上

收稿日期:2006-06-05; 修订日期:2006-09-16

作者简介:陆澄容(1973—),男,江苏昆山人,硕士,有机化学专业。

* 为通讯联系人

97%。结构经 IR, ^1H NMR 和元素分析证实。

化合物 4a: 白色蜡状固体, 产率 91%。 ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz, δ): 7.30 ~ 7.42 (m, 5H, C_6H_5), 4.10 ~ 4.27 (m, 4H, OCH_2 和 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$), 3.47 ~ 3.60 (q, 2H, SOCH_2CO), 1.37 ~ 1.69 (m, 4H, CH_2), 0.93 ~ 0.96 (t, 3H, CH_3)。IR (KBr, cm^{-1}): 3 032, 2 963, 2 874, 1 732, 1 497, 1 454, 1 049 (S=O)。元素分析(以 $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{S}$ 计, $w, \%$): 计算值 C, 61.39; H, 7.13; 实验值 C, 61.27; H, 7.15。

化合物 4b: 无色油状液体, 产率 87%。 ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz, δ): 4.18 ~ 4.21 (t, 2H, OCH_2), 3.69 (t, 2H, SOCH_2CO), 2.84 ~ 2.88 (t, 2H, CH_2SO), 1.37 ~ 1.83 (m, 8H, CH_2), 0.94 ~ 1.00 (m, 6H, CH_3)。IR (KBr, cm^{-1}): 2 962, 2 935, 2 874, 1 732, 1 038 (S=O)。元素分析(以 $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_3\text{S}$ 计, $w, \%$): 计算值 C, 54.51; H, 9.15; 实验值 C, 54.62; H, 9.22。

化合物 4c: 无色油状液体, 产率 97%。 ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz, δ): 4.18 ~ 4.21 (t, 2H, OCH_2), 3.69 (t, 2H, SOCH_2CO), 2.84 ~ 2.88 (t, 2H, CH_2SO), 1.31 ~ 1.95 (m, 13H, CH_2 和 CH), 0.90 ~ 0.96 (m, 9H, CH_3)。IR (KBr, cm^{-1}): 2 959, 2 932, 2 874, 1 736, 1 045 (S=O)。元素分析(以 $\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{O}_3\text{S}$ 计, $w, \%$): 计算值 C, 60.83; H, 10.21; 实验值 C, 60.79; H, 10.34。

1.2.2 萃取性能的测试 取等体积硝酸铀酰的硝酸溶液(水相)和 α -取代亚磺酰基乙酸丁酯的稀释剂溶液(有机相), 于碘量瓶中, 在恒温水浴中平衡 5 min 后电磁搅拌 15 min 至萃取达到平衡, 离心分相。以铀试剂 III 为显色剂, 用 723 型分光光度计在 655 nm 处测定萃取前后水相中 U(VI)

的浓度, 并计算分配比。

2 结果和讨论

2.1 稀释剂的选择和萃取相行为

在刻度离心试管中加入等体积的 0.3 mol/L UO_2^{2+} -6 mol/L HNO_3 溶液和分别以氯仿、甲苯、二甲苯、煤油、石油醚(90~120 °C)等 5 种有机溶剂配制的化合物 4a, 4b, 4c 的溶液, 放入恒温振荡器中振荡 20 min 后离心分相, 观察有无三相出现。如果没有三相出现, 则直接在试管内添加适量纯的萃取剂, 并补加适量 0.3 mol/L UO_2^{2+} -6 mol/L HNO_3 溶液以保持相比为 1:1, 继续上面的操作, 直到恰好出现三相为止。根据实际的有机相体积和加入的萃取剂总量计算出现三相时萃取剂的浓度, 示于表 1。由表 1 可见, 使用氯仿等极性较强的溶剂可以避免萃取中三相的出现; 使用芳烃作为稀释剂时化合物 4a 和 4b 有三相出现, 但亚磺酰基上取代基为 2-乙基己基的化合物 4c 没有出现三相, 并且在石油醚和煤油中出现三相的浓度也明显大于化合物 4b; 而化合物 4a 在石油醚和煤油中几乎不溶, 萃取无法进行。说明化合物结构中较大的油性基团可增加出现三相时的萃取剂浓度, 甚至避免出现三相。综合考虑溶剂毒性、溶剂密度、分相速度等因素后, 本工作选用甲苯作为稀释剂。

2.2 水相酸度对萃取分配比的影响

水相中硝酸的初始浓度 $c_0(\text{HNO}_3)$ 对 U(VI) 分配比的影响示于图 2。由图 2 可见, α -取代亚磺酰基乙酸丁酯对 U(VI) 的萃取分配比随着水相酸度的变化出现一个最大值, 所对应的 HNO_3 初始浓度分别为 7.5, 6.6 mol/L。这个最适宜酸度的出现可能是因为在更高酸度时, 水相中生成了更难被萃取的铀酰离子的硝酸配合物, 以及在硝酸

表 1 出现三相时的萃取剂浓度

Table 1 Critical concentration of extractants in three phase

化合物 (Compound)	$c_{\text{extr}}/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$				
	氯仿 (Chloroform)	甲苯 (Toluene)	二甲苯 (Xylene)	石油醚(90~120 °C) (Ligroin)	煤油 (Kerosene)
4a	-1)	1.08	0.96	-2)	-2)
4b	-1)	0.98	0.84	0.05	0.05
4c	-1)	-1)	-1)	0.11	0.13

注(Notes): 1) 没有三相出现 (No three phase)

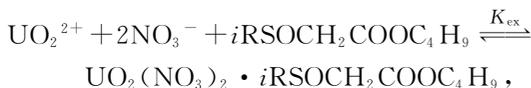
2) SBAB 萃取剂几乎不溶于此溶剂 (SBAB is slightly soluble in the solvent)

介质中硝酸和铀(VI)存在竞争萃取所致^[15-16]。

2.3 萃取剂浓度对萃取分配比的影响

萃取剂浓度对萃取平衡的影响示于图 3, 其中 U(VI) 浓度恒定为 0.015 mol/L, 水相的初始酸度分别为各萃取剂化合物的最适宜酸度。

如果萃取反应为:



则表观平衡常数为:

$$K'_{\text{ex}} = c(\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot i\text{RSOCH}_2\text{COOC}_4\text{H}_9) / (c(\text{UO}_2^{2+}) \cdot c^2(\text{NO}_3^-) \cdot c^i(\text{RSOCH}_2\text{COOC}_4\text{H}_9)),$$

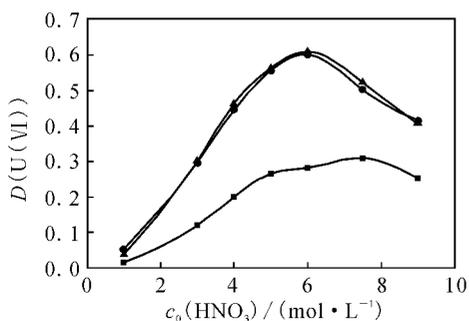


图 2 水相中 $c_0(\text{HNO}_3)$ 对萃取分配比的影响

Fig. 2 Effect of the initial concentration of HNO_3 on $D(\text{U(VI)})$

初始水相 (Initial aqueous phase):

0.015 mol/L UO_2^{2+} - HNO_3 ,

有机相 (Organic phase): 0.16 mol/L SBAB-甲苯(Toluene);

$R_{(o/a)}=1, t=25^\circ\text{C}$;

■—4a, ●—4b, ▲—4c

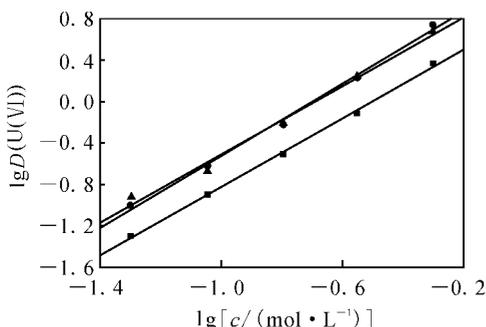


图 3 萃取剂浓度对萃取分配比的影响

Fig. 3 Effect of the concentration of extractants on $D(\text{U(VI)})$

初始水相 (Initial aqueous phase):

0.015 mol/L UO_2^{2+} - HNO_3 ,

有机相 (Organic phase): SBAB-甲苯(Toluene);

$R_{(o/a)}=1, t=25^\circ\text{C}$;

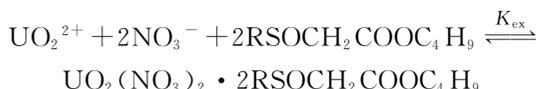
■—4a, ●—4b, ▲—4c

分配比:

$$D = K'_{\text{ex}} c^2(\text{NO}_3^-) \cdot c^i(\text{RSOCH}_2\text{COOC}_4\text{H}_9),$$

即: $\lg D = \lg K'_{\text{ex}} + 2\lg c(\text{NO}_3^-) + i\lg c(\text{RSOCH}_2\text{COOC}_4\text{H}_9),$

图 3 中分别给出了化合物 4a, 4b, 4c 萃取 U(VI) 时的斜率 i , 即溶剂化数分别为 1.86, 1.94, 1.85, 均近似为 2, 相关系数 (R) 分别为: 0.999, 0.998, 0.995。所以此 α -取代亚磺酰基乙酸丁酯萃取 U(VI) 的反应式^[17]均为:



2.4 温度对萃取分配比的影响

固定萃取剂和水相 U(VI) 的浓度, 水相酸度分别为各萃取剂化合物的最适宜酸度, 考察温度对萃取平衡的影响, 结果示于图 4。由图 4 可知, 斜率分别为 1.28, 1.32, 1.40, 相关系数 (R) 分别为 0.934, 0.942, 0.938。根据热力学公式:

$$\left[\frac{\partial \lg D}{\partial (1/T)} \right]_p = \frac{\Delta H^\ominus}{2.303R}$$

得到这 3 个萃取反应的萃取

$$\begin{aligned} \Delta H^\ominus(4a) &= -24.5 \text{ kJ/mol}, \\ \Delta H^\ominus(4b) &= -25.3 \text{ kJ/mol}, \\ \Delta H^\ominus(4c) &= -26.8 \text{ kJ/mol}. \end{aligned}$$

可见萃取反应均为放热反应, 即降低反应温度有利于萃取反应的进行, 升高温度易使萃合物解萃, 因此可以通过蒸馏的方法得到铀^[18]。

3 结 论

本工作合成了 3 个 α -取代亚磺酰基乙酸丁酯, 研究了其在硝酸介质中对 U(VI) 的萃取性能,

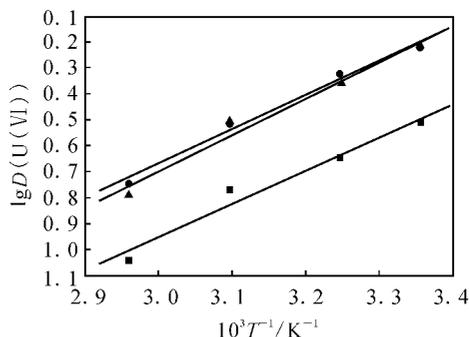


图 4 温度对萃取平衡的影响

Fig. 4 Effect of the temperature on extraction equilibrium

初始水相 (Initial aqueous phase): 0.015 mol/L UO_2^{2+} - HNO_3 ,

有机相 (Organic phase): 0.16 mol/L SBAB-甲苯(Toluene);

■—4a, ●—4b, ▲—4c

结果表明:

(1) α -取代亚磺酰基乙酸丁酯在硝酸介质中可以有效的萃取 U(VI), 萃合物的组成为: $UO_2(NO_3)_2 \cdot 2RSOCH_2COOC_4H_9$, 取代基 R 为烷基的萃取剂对 U(VI) 的萃取效果要优于取代基 R 为芳环的结构, 这可能是电子效应和空间效应综合影响的结果;

(2) 萃取剂结构中引入 2-乙基己基这类有较好油溶性的脂肪族烃基可以明显改善萃取中出现三相的情况;

(3) 萃取反应为放热反应, 降低温度有利于萃取, 升高温度有利于解萃;

(4) 需要用芳烃类或氯仿等溶剂作为稀释剂, 限制了此类萃取剂的实际应用。

参考文献:

- [1] Siddall III T H. Effects of Structure of *N,N*-Disubstituted Amides on Their Extraction of Actinide and Zirconium Nitrates and of Nitric Acid[J]. *J Phys Chem*, 1960, 64(12): 1 863-1 866.
- [2] 沈朝洪, 包伯荣. 用于锕系元素萃取分离的新萃取剂研究[J]. *核化学与放射化学*, 1993, 15(4): 243-251.
- [3] 沈朝洪, 包亚之, 包伯荣, 等. 钍-铀燃料后处理中新萃取剂的研究 I [J]. *核化学与放射化学*, 1992, 14(2): 94-100.
- [4] 包亚之, 沈朝洪, 包伯荣, 等. 钍-铀燃料后处理中新萃取剂的研究 II [J]. *核化学与放射化学*, 1992, 14(3): 143-147.
- [5] 曹正白, 沈朝洪, 包伯荣, 等. 钍-铀燃料后处理中新萃取剂的研究 III [J]. *核化学与放射化学*, 1993, 15(2): 76-81.
- [6] 何龙海, 宋崇立, 徐景明, 等. *N,N*-二烷基取代酰胺萃取硝酸、铀(VI)和钍(IV)的研究[J]. *核化学与放射化学*, 1993, 15(1): 12-18.
- [7] Preston J S, Preez A C. Solvent Extraction of Uranium (VI) and Thorium (IV) From Nitrate Media by Carboxylic Amides[J]. *Solvent Extra Ion Exch*, 1995, 13(3): 391-413.
- [8] Kennedy D C, Fritz J S. Sulfoxides as Solvent Extractant Reagents for the Analytical Separation of Metal Ions[J]. *Talanta*, 1970, 17(9): 823-835.
- [9] Chakravorty V, Dash K C, Mohanty S R. Liquid-Liquid Extraction of Pa(V) and U(VI) by Dialkyl Sulfoxides[J]. *Radiochim Acta*, 1986, 40(2): 89-94.
- [10] Moyer B A, Baes C F, Mcdowell W J, et al. The Extraction of Water, Nitric Acid, and Uranyl Nitrate by Di-2-Ethylhexyl Sulfoxide in Dodecane, An Extended Equilibrium Analysis[J]. *Proc Int Conf Sep Sci Technol(2nd)*, 1989, 1: 173-180.
- [11] 赵 蓓, 陆澄容, 黄庆华, 等. α -亚磺酰基-*N,N*-二正丁基乙酰胺萃取 U(VI) 的研究[J]. *核化学与放射化学*, 2002, 24(3): 183-186.
- [12] 张玉霞, 薛灵芬. $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ 催化合成氯乙酸丁酯[J]. *信阳师范学院学报(自然科学报)*, 2001, 14(2): 178-179.
- [13] Chen H C, Lin Z H, Lin W. A Facile Synthesis of Unsymmetrical Sulfides Under Phase Transfer Conditions[J]. *Synth Commun*, 1990, 20(21): 3 313-3 316.
- [14] 陆澄容, 赵 蓓, 王 璐. α -亚磺酰基-*N,N*-二取代酰胺的简便合成[J]. *合成化学*, 2001, 9(6): 557-559, 562.
- [15] 陈蔚燕, 包伯荣, 曹为国, 等. *N*-辛酰吗啡啉萃取铀(VI)的热力学研究[J]. *铀矿冶*, 2003, 22(2): 104-106.
- [16] Mowafy E A, Aly H F. Synthesis and Characterization of *N,N,N',N'*-Tetrabutylsuccinamides Extractant for Uranium (VI) and Thorium (IV) Ions From Nitric Acid Solution [J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2001, 250(1): 199-203.
- [17] 王友绍, 刘永举, 锁守丽, 等. *N,N,N',N'*-四丁基二酰胺在硝酸介质中萃取铀、钍[J]. *铀矿冶*, 1999, 18(4): 269-272.
- [18] 杨延钊, 杨永会, 孙思修, 等. 亚磺萃取剂萃取铀(VI)的热力学研究[J]. *核技术*, 1999, 22(3): 187-190.