

文章编号: 0253-9950(2003)01-0052-05

两种新型萃取剂的合成、表征 及 HCBMPPT 对铀() 萃取机理的研究

曹卫国^{1,2}, 杭建忠², 包伯荣^{1,2}, 陈 杰², 黄 炜², 杨兴存¹

1. 中国科学院 上海原子核研究所, 上海 201800;

2. 上海大学 化学系, 上海 200436

摘要:合成了 4-邻氯苯甲酰基-2,4-二氢-5-甲基-2-苯基-3H-吡唑硫酮-3 (HCBMPPT) 和 4-邻氯苯甲酰基-2,4-二氢-5-甲基-2-苯基-3H-吡唑硫酮-3 (HFBMPPT) 两个新萃取剂,用波谱确定了结构。研究了 HCBMPPT 在硝酸介质中对铀() 的萃取行为,其萃取分配比随萃取剂浓度、pH 值的升高而增大,同时对萃合物的化学组成及萃取机理进行了分析和讨论。

关键词: HCBMPPT; HFBMPPT; 合成; 表征; 溶剂萃取; 铀()

中图分类号: O614.62 **文献标识码:** A

由于含“软”配位原子的配位体与“硬”金属离子的弱结合有利于铜系和镧系元素的分离,所以几年来这种含软配位原子硫的萃取剂引起了广泛关注。如 4-苯甲酰基-2,4-二氢-5-甲基-2-苯基-3H-吡唑硫酮-3 (HBMPT) 和 TOPO(三正辛基氧化膦)的协萃体系在高氯酸或硝酸介质中都可使用性质极为相似的铜系、镧系元素的分离系数达到 150 左右^[1~4]。以 1-苯基-3-甲基-4-苯甲酰基-吡唑酮-5 (BMBP) 为母体合成的 HBMPT 在硝酸介质中对铀() 的萃取已有文献报道^[5],但含硫又含氯或氟的新萃取剂 HCBMPPT 和 HFBMPPT 的合成及其对铀() 的萃取还未见文献报道。本文拟用 PMP(1-苯基-3-甲基-吡唑酮-5) 为原料,经酰化,氯化,硫化一系列反应,合成 HCBMPPT 和 HFBMPPT 两种硫代吡唑啉酮萃取剂,并用 HCBMPPT 对铀() 的萃取机理进行研究,以确定可能的萃合物组成。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

1.1.1 试剂 1-苯基-3-甲基-吡唑酮-5 (简称

PMP), 邻氯苯甲酰氯,化学纯,中国医药集团上海化学试剂公司产品;邻氟苯甲酰氯,一水合硫化钠,美国 ACROS ORGANICS 产品;三氯氧磷,分析纯,上海亭新化工试剂厂产品;无水乙醇, $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,分析纯,中国医药集团上海化学试剂公司产品。

1.1.2 仪器 WRS-1 数字熔点仪,上海物理光学仪器厂产品;ABN-104 电子天平(感量:1 mg),梅特勒托利多上海有限公司产品;PE240C 元素分析仪,1600 系列傅里叶变换红外光谱仪,美国 Perkin Elmer 公司产品;AC-300SC 型核磁共振仪,西德 Bruker 公司产品;电热恒温真空干燥箱,上海医疗器械七厂产品;HP5989A 质谱仪,美国惠普公司产品;RASA-7A X 光四园单晶衍射仪,西德 Bruker 公司产品;HY4 调速多用震荡器,常州国华电器有限公司产品;722 型光栅分光光度计,上海第三分析仪器厂产品;211 型数字 pH 计,美国 ORIN 公司产品。

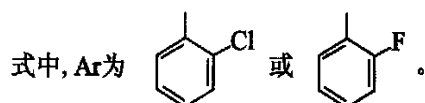
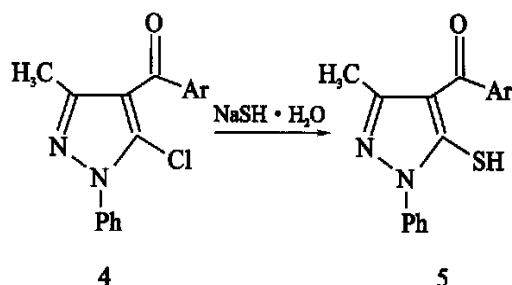
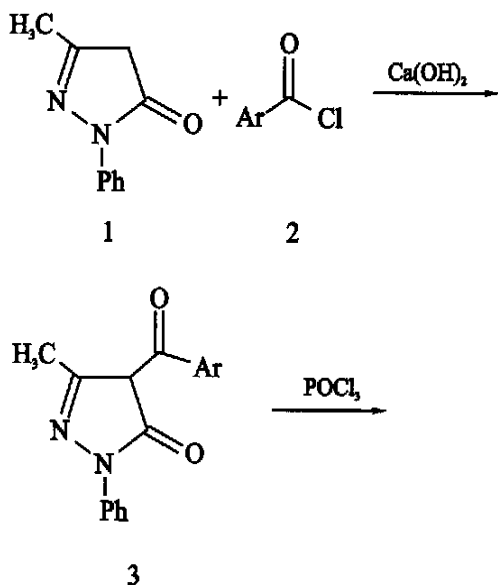
1.2 实验方法

1.2.1 HCBMPPT 和 HFBMPPT 的合成 1-苯

收稿日期:2002-10-08; 修订日期:2002-11-30

作者简介:曹卫国(1962—),男,上海人,教授,在职博士生,主要从事有机合成及核化学方面的研究。

基-3-甲基-吡唑酮-5 (PMP) 经邻氯苯甲酰氯酰化反应生成 1-苯基-3-甲基-4-邻氯苯甲酰基-吡唑酮-5^[6] (PMCBP), 白色固体, 熔点为 153.4 ~ 153.5, PMCBP 与 POCl₃ 氯代反应生成 1-苯基-3-甲基-4-邻氯苯甲酰基-5-氯代吡唑^[7] (Cl-PMCBP), 黄褐色棱柱状晶体, 熔点为 105.1 ~ 105.4, 然后按如下方法合成 HCBMPPT: 0.1 mol Cl-PMCBP 与 0.4 mol NaSH·H₂O (过量 4 倍) 在 320 mL 乙醇溶液中反应 2 h, 反应温度为 40。体系充满 N₂, 反应混合物静置冷却, 过滤, 分离出上层清液, 真空减压蒸馏蒸出乙醇, 加入 315 mL H₂O, 用 50 mL CHCl₃ 萃取出中性物质, 水相用 3 mol/L 的盐酸酸化至 pH = 5 ~ 6。再用 100 mL CHCl₃ 萃取 3 次, 合并有机相, 用 100 mL 水洗涤, Na₂SO₄ 干燥, 真空状态下除去溶剂, 固体残渣用 3,4-二氯甲烷石油醚重结晶, 得黄色柱状晶体 (HCBMPPT), 产率为 76%, 熔点为 113.5 ~ 113.8, 分子量为 328.5。HFBMPPT 的合成方法与 HCBMPPT 的合成方法类似。产物为黄色针状晶体, 产率 69.4%。熔点 99.8 ~ 99.9。上述反应按如下反应式进行:



1.2.2 HCBMPPT 在硝酸介质中对铀() 的萃取 萃取铀() 在磨口离心试管中进行, 有机相和水相的体积各为 5 mL, 在调速多用振荡器上振荡 30 min 后, 用复合 pH 电极测定平衡后的 pH 值。有机相和水相经离心分离后, 以偶氮胂() 作显色剂, 用分光光度法分析水相铀浓度, 有机相铀浓度用差减法求得。然后根据公式 $D = c(U)_{(o)} / c(U)_{(a)}$ 计算萃取分配比。文中所列 pH 值均为萃取平衡后的测定值。

2 结果和讨论

2.1 HCBMPPT 和 HFBMPPT 的鉴定

合成产物的结构由元素分析、质谱、红外光谱、¹H 核磁共振谱和 X-衍射等方法予以确定。其数据列入表 1 和表 2 中。HCBMPPT 的分子结构示于图 1。

2.2 稀释剂对 HCBMPPT 萃取铀() 的影响

研究了几种稀释剂对 HCBMPPT 萃取铀() 的影响。实验结果表明, HCBMPPT 在环己烷、煤油等溶剂中不溶解, 在乙酸乙酯中溶解度较小, 在苯、甲苯、氯仿、二氯甲烷等溶剂中溶解度较大。本文选用苯、甲苯、氯仿、二氯甲烷和乙酸乙酯作溶剂进行实验, 以确定合适的溶剂, 结果列入表 3。由表 3 可知, 在苯、甲苯、氯仿、二氯甲烷 4 种稀释剂中 HCBMPPT 对铀() 分配比的差异不大。在相同条件 (pH = 3.3) 下, HCBMPPT 在

表 1 HCBMPPT 和 HFBMPPT 的元素分析结果

Table 1 Elemental analysis results of HCBMPPT and HFBMPPT

产物 (Product)	C		H		N		S	
	<i>w</i> _{exp}	<i>w</i> _{calcd}	<i>w</i> _{exp}	<i>w</i> _{calcd}	<i>w</i> _{exp}	<i>w</i> _{calcd}	<i>w</i> _{exp}	<i>w</i> _{calcd}
HCBMPPT	61.95	62.10	4.11	3.98	8.47	8.51	9.56	9.75
HFBMPPT	65.62	65.36	4.32	4.19	8.91	8.97	10.62	10.62

表 2 HCBMPPT 和 HFBMPPT 的 IR, ¹H NMR, MS 分析结果
Table 2 IR, ¹H NMR, MS analytical results of HCBMPPT and HFBMPPT

化合物 (Compound)	红外光谱(IR) / cm ⁻¹	¹ H NMR 谱(CDCl ₃)	质谱(MS, 相对丰度) m/z
HCBMPPT	3 438	1.81 (3H, s, CH ₃)	292 (100 %)
	2 400	7.37 ~ 7.62 (9H, m, Ar-H)	77 (12.72 %)
	3 047	8.37 (¹ H, s, S-H 分子内氢键)	51 (6.65 %)
	1 450 ~ 1 460		188 (1.46 %)
HFBMPPT	3 446	1.88 (3H, s, CH ₃)	293 (75.27 %)
	2 369	7.17 ~ 7.60 (9H, m, Ar-H)	312 (100 %)
	3 050	8.01 (¹ H, s, S-H 分子内氢键)	123 (75.7 %)
	1 485 ~ 1 611		95 (63.11 %)

表 3 稀释剂对 HCBMPPT 萃取铀() 的影响

Table 3 Effect of diluents on the extraction of uranium() with HCBMPPT

稀释剂 (Diluents)	苯 (Benzene)	甲苯 (Toluene)	氯仿 (Chloroform)	二氯甲烷 (Dimethyl chloride)	乙酸乙酯 (Ethyl acetate)
<i>D</i>	1.85	1.587	1.25	1.68	18.98

注(Notes): $c(\text{UO}_2^{2+})_{(a)} = 5.55 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$, $\text{pH} = 3.3$; 水相介质(Aqueous phase): $0.1 \text{ mol/L NH}_4\text{NO}_3$ 的 HNO_3 溶液, $t = 25$;
乙酸乙酯作溶剂时(Ethylacetate as solvent): $c(\text{HCBMPPT})_{(0)} = 0.1 \text{ mol/L}$, 其它溶剂时(Other diluents as solvent):
 $c(\text{HCBMPPT})_{(0)} = 0.3 \text{ mol/L}$

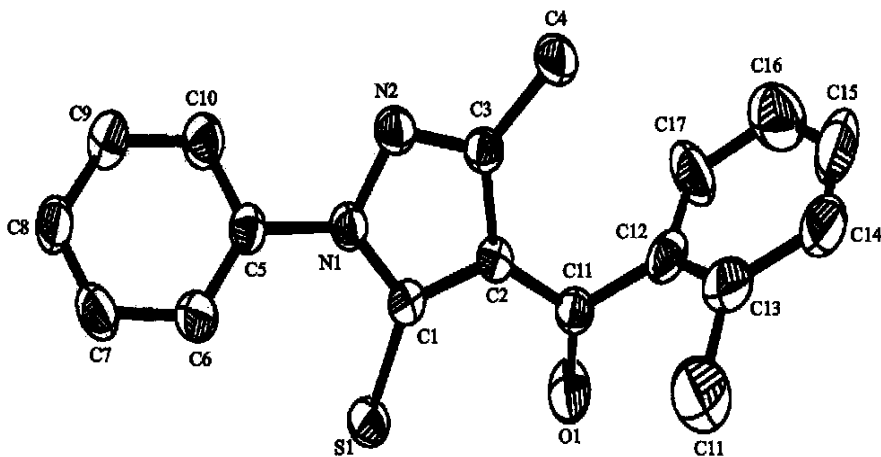


图 1 HCBMPPT 分子各向热异运动空间结构图

Fig. 1 The sketch map of HCBMPPT molecule structure

乙酸乙酯溶剂中能定量萃取铀(), 而单纯的乙酸乙酯是不能萃取铀() 的。对于这类萃取剂, 稀释剂的改变对萃取分配比的影响与其他类型萃取剂相比, 通常是不明显的^[8]。因此, HCBMPPT 与乙酸乙酯组成的体系对铀() 有协同效应。本文选用甲苯作为本实验的稀释剂。

2.3 温度对 HCBMPPT 萃取铀() 的影响

温度对铀() 萃取分配比的影响示于图 2。

由图 2 可知, 温度升高, 铀() 萃取分配比有下降趋势, 但不显著。lg *D* 对 1/*T* 作图是一条直线, 斜率为 0.129, 相关系数 $R = 0.995$, 根据 Vant Hoff 方程: $\frac{\partial \lg D}{\partial (1/T)} = -\frac{H}{2.303 R}$, 由直线斜率求得萃取反应的反应热 $H = -2.47 \text{ kJ/mol}$ 。反应热 H 为负值且较小, 表明温度对 HCBMPPT 萃取铀() 的影响不大。

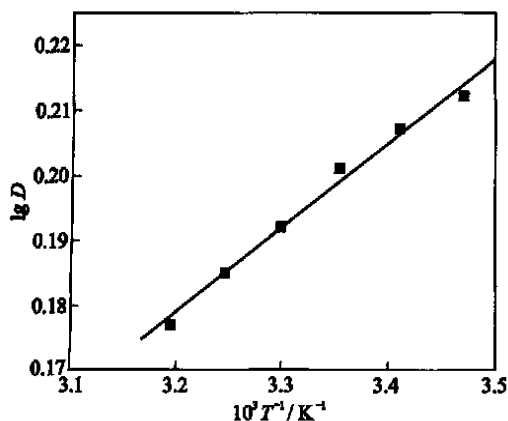


图 2 温度对 HCBMPPT 萃取铀() 的影响

Fig. 2 Effect of temperature on the extraction of uranium() with HCBMPPT

$c(\text{HCBMPPT})_{(0)} = 0.3 \text{ mol/L}$, $\text{pH} = 3.3$,

$c(\text{UO}_2^{2+})_{(a)} = 5.55 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$,

水相介质 (Aqueous phase): $0.1 \text{ mol/L NH}_4\text{NO}_3\text{-HNO}_3$

2.4 酸度对 HCBMPPT 萃取铀() 的影响

萃取平衡时的水相酸度对 HCBMPPT 萃取铀() 的影响示于图 3。由图 3 可知,提高 pH 值,萃取分配比快速升高。 $\lg D$ 对 pH 作图是一条直线,斜率为 1.58。实验发现,平衡 pH 值总略低于起始 pH 值,这是由于萃取过程中 HCBMPPT 的氢离子被铀() 取代而释放出所致。可见萃取过程为阳离子交换反应。

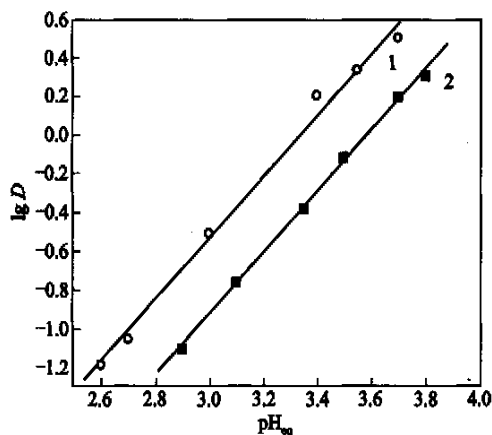


图 3 酸度对 HCBMPPT 萃取铀() 的影响

Fig. 3 Effect of pH on the extraction of uranium() with HCBMPPT

$c(\text{UO}_2^{2+})_{(a)} = 5.55 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$, $t = 25$;

水相介质 (Aqueous phase): $0.1 \text{ mol/L NH}_4\text{NO}_3\text{-HNO}_3$;

$c(\text{HCBMPPT})_{(0)}$: 1 — 0.3 mol/L , 2 — 0.2 mol/L

2.5 萃取剂 HCBMPPT 浓度对萃取铀() 的影响

在恒定水相酸度的条件下, HCBMPPT 浓度对铀() 萃取分配比的影响示于图 4。由图 4 可知,萃取剂浓度升高,萃取分配比升高。实验发现, HCBMPPT 浓度的变化改变了萃取体系的平衡酸度,而酸度又是影响分配比的重要因素之一。因此,本文实验中均加入 $0.1 \text{ mol/L NH}_4\text{NO}_3$,这一浓度既可以稳定体系的离子强度,也可确保体系酸度的相对不变。为了观察恒定水相酸度下 HCBMPPT 浓度对分配比的影响,测量了萃取平衡后的 pH 值,由于被萃 U() 浓度很小,平衡前后的 pH 值变化很小。对 $\lg c(\text{HCBMPPT})_{(0)} - \lg D$ 进行线性回归,得直线斜率为 1.51,相关系数为 0.998。

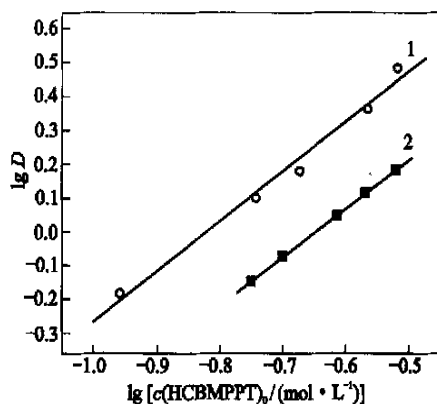


图 4 萃取剂 HCBMPPT 浓度对萃取铀() 的影响

Fig. 4 Effect of extractant concentration on the extraction of uranium() with HCBMPPT

$c(\text{UO}_2^{2+})_{(a)} = 5.55 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$, $t = 25$;

水相介质 (Aqueous phase): $0.1 \text{ mol/L NH}_4\text{NO}_3\text{-HNO}_3$;

pH: 1 — 3.7 , 2 — 3.3

3 结 论

HCBMPPT 萃取铀() 属阳离子交换型萃取,实验测得 $\lg D - \text{pH}$ 及 $\lg c(\text{HCBMPPT})_{(0)} - \lg D$ 两条直线的斜率均为非整数关系,说明萃合物中可能有两种配合物存在,即 $\text{UO}_2\text{NO}_3 \cdot \text{CBMPPT}$ 和 $\text{UO}_2(\text{CBMPPT})_2$ 。这与 Smith 等^[1] 用 HBMPPT 萃取镧系离子的情况类似。

参考文献:

[1] SMITH B F, JARVINEN G D, MILLER G G, et

- al. Synergistic Extraction Studies of Am() and Eu() From Perchloric Acid With 4-Benzoyl-2,4-dihydro-5-methyl-2-phenyl-3H-pyrazol-3-thione(BMPPT) and Tri-*n*-octylphosphine oxide (TOPO) in Benzene [J]. Sol Extr Ion Exch, 1987,5(5):895~908.
- [2] ENSOR D D, JARVINEN G D, SMITH B F. The Use of Soft Donor Ligands, 4-Benzoyl-2,4-dihydro-5-methyl-2-phenyl-3H-pyrazol-3-thione and 4,7-Diphenyl-1,10-Phenanthroline, for Improved Separation of Trivalent Americium and Europium [J]. Sol Extr Ion Exch, 1988,6(3):439~445.
- [3] SMITH B F, JARVINEN G D, JONES M M, et al. The Synthesis and Actinide and Lanthanide Complexation of "Soft" Donor Ligands: Comparison Between 4-Benzoyl-2,4-dihydro-5-methyl-2-phenyl-3H-pyrazol-3-one (HTBMPP) With Tri-*n*-Octylphosphine Oxide (TOPO) Synergist for Am() and Eu() Extraction [J]. Sol Extr Ion Exch, 1989,7(5):749~765.
- [4] 余绍宁,包伯荣,范正平,等. HBMPPT/ TOPO/ 甲苯体系从硝酸介质中分离三价镧和镧系元素的研究[J]. 核技术,2002,25(3):231~234.
- [5] 余绍宁,包伯荣,马丽,等. HBMPPT的合成及其对铀()的萃取机理研究[J]. 核化学与放射化学,1999,21(1):51~55.
- [6] 董学畅,刘复出,赵雁来. 几种新的 4-酰基吡唑啉酮类螯合剂的合成[J]. 化学学报,1983,41(9):848~858.
- [7] JARVINEN G D, SMITH B F, RITCHEY J M. Preparation and Molecular Structures of Uranyl Complexes of 4-Benzoyl-2,4-dihydro-5-methyl-2-phenyl-3-thione and the Pyrazol-3-one Analogue [J]. Inor Chem Acta, 1987,129:139~148.
- [8] 陈与德,王文基,周祖铭,等. 核燃料化学[M]. 北京:原子能出版社,1985.219.

STUDY ON THE SYNTHESSES AND CHARACTERIZATIONS OF NEW EXTRACTANTS AND THE SOLVENT EXTRACTION MECHANISM TO U() FROM NITRIC ACID MEDIA

CAO Wei-guo^{1,2}, HANG Jian-zhong², BAO Bo-rong^{1,2},
CHEN Jie², HUANG Wei², YANG Xing-cun¹

1. Shanghai Institute of Nuclear Research, the Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China

2. Department of Chemistry, Shanghai University, Shanghai 200436, China

Abstract: Two new extractants HCBMPPT [4-(2-chloro-benzoyl)-2,4-dihydro-5-methyl-2-phenyl-3H-pyrazol-3-thione] and HFBMPPT [4-(2-fluoro-benzoyl)-2,4-dihydro-5-methyl-2-phenyl-3H-pyrazol-3-thione] are synthesized from PMP (1-phenyl-3-methyl-pyrazolone). The structures of these two compounds are confirmed by means of elemental analysis, mass spectrometry, IR, ¹H NMR and X-ray crystal analysis. The solvent extraction of U() from nitric acid solution by HCBMPPT in toluene is studied. The distribution ratio of U() increases with the increasing pH of the aqueous phase. When the concentration of HCBMPPT increases, also the distribution ratio of U() increases rapidly. Meanwhile, the chemical composition of extracted complex and the extraction mechanism of extraction reaction are discussed.

Key words: HCBMPPT; HFBMPPT; solvent extraction; synthesis; U()