

文章编号: 0253-9950(2003)01-0057-04

# N-酰基吗啡啉萃取剂的合成 及分子结构变化对萃取铀( )性能的影响

黄 炜<sup>1</sup>, 曹卫国<sup>1,2</sup>, 包伯荣<sup>1,2</sup>, 杨兴存<sup>2</sup>, 李易好<sup>2</sup>

1. 上海大学 化学系, 上海 200436;

2. 中国科学院 上海原子核研究所, 上海 201800

**摘要:** 合成了 N-酰基吗啡啉(AMPHL)萃取剂, 用红外, 核磁共振, 元素分析等方法对其结构进行了表征。研究了 N-酰基吗啡啉的分子结构变化对萃取铀( )性能的影响。在实验酸度范围内, N-酰基吗啡啉萃取能力的增加顺序为: OMPHL < LMPHL < DMPHL。

**关键词:** 铀( ); N-酰基吗啡啉; 合成; 溶剂萃取

**中图分类号:** O614.62 **文献标识码:** A

酰胺类萃取剂具有许多特殊的优点, 是有可能用于核燃料后处理的新型萃取剂, 具有良好的应用前景。新型酰胺的萃取性能决定于其内在的分子结构。在新型酰胺萃取剂的结构设计中, 不仅分子空间结构的改变, 而且杂原子的引入也往往会产生好的效果。酰胺结构中非酰基杂氧原子的定位引入有可能大大改善酰胺萃取体系的不足, 特别利于三相的消除<sup>[1-3]</sup>, 本文以氧杂环仲胺——吗啡啉为母体, 合成 3 种新型酰胺类萃取剂, 即 N-辛酰基吗啡啉(OMPHL), N-癸酰基吗啡啉(DMPHL)和 N-月桂酰基吗啡啉(LMPHL)。并利用红外光谱、核磁共振谱、元素分析等手段对这 3 种萃取剂进行结构表征, 并研究结构变化对萃取性能的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器和试剂

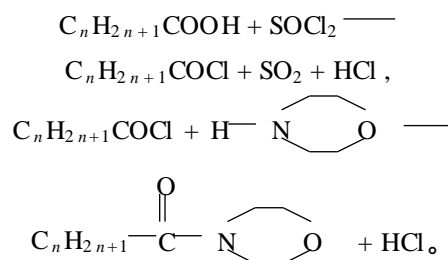
81-2 型恒温磁力搅拌器, 上海可乐仪器厂产品; 2X-1 型旋片式真空泵, 上海第二真空泵厂产品; 旋转蒸发器, 上海玻璃仪器产品; HY4 型调速多用振荡器, 常州国华电器有限公司产品; ABN-

104 型电子天平(感量: 1 mg), 梅特勒托利多上海有限公司产品; PE240C 型元素分析仪, 1600 系列傅里叶变换红外光谱仪, 美国 Perkin-Elmer 公司产品; AC-100SC 型核磁共振仪, 西德 Bruker 公司产品。

正辛酸, 正癸酸, 月桂酸均为化学纯, 中国医药集团上海化学试剂公司产品; 二氯亚砷, 分析纯, 上海亭新化工厂产品; 吗啡啉, 分析纯, 含量大于 98%, 日本东京化成株式会社产品; 三乙胺, 二氯乙烷, 分析纯, 中国医药集团上海化学试剂公司产品。

### 1.2 N-酰基吗啡啉的合成

按文献[4, 5]方法合成。反应式如下:



式中,  $n = 7, 9, 11$ 。

收稿日期: 2002-10-08; 修订日期: 2002-11-30

作者简介: 黄 炜(1977—), 男, 江苏苏州人, 硕士研究生, 主要从事有机合成及核化学方面的研究。

**1.2.1 酰氯的合成** 在装有恒温磁力搅拌器、滴液漏斗及回流冷凝器的 250 mL 三颈瓶中加入适量的羧酸,然后向滴液漏斗中加入新蒸馏的  $\text{SOCl}_2$ ,羧酸与  $\text{SOCl}_2$  的摩尔比为 1:1.2。开启恒温磁力搅拌器,在 2.5 h 内缓慢滴加  $\text{SOCl}_2$  于羧酸中。滴加完毕后,将油浴温度升至 70 $^\circ\text{C}$  反应 2 h,然后再升温至 90 $^\circ\text{C}$ ,反应至无 HCl 气体放出为止。粗产品先经减压蒸馏除去过量的  $\text{SOCl}_2$ ,继而再减压蒸馏得烷基酰氯。整个操作过程隔绝潮气。产率约为 85%。

**1.2.2 N-酰基吗啡的合成** 在装有恒温磁力电动搅拌器、滴液漏斗及回流冷凝管的 250 mL 三颈瓶中加入适量的吗啡、三乙胺缚酸剂以及二氯乙烷溶剂。然后用冰盐浴冷却,在 2 $^\circ\text{C}$  以下缓慢滴加浓度为 50 g/L 酰氯的二氯乙烷溶液,酰氯与吗啡的摩尔比为 1:1,滴加完毕,加热回流 9~10 h,整个合成过程中注意隔绝潮气。产物为淡黄色浓稠液体。粗产物依次经水洗、100g/L  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液碱洗、1.2 mol/L HCl 溶液酸洗各 3 次,再用去离子水洗至中性,加入无水  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  干燥过夜,过滤,减压蒸去溶剂即得无色油状液体 N-酰基吗啡。产率约为 70%。

**1.3 N-酰基吗啡(AMPHL)对铀( )的萃取**  
取等体积的 N-酰基吗啡的苯溶液和含

铀( )的硝酸溶液于萃取管中,恒温振荡 40 min,然后离心 5 min,将两相分离。水相中的铀( )浓度用偶氮胂法<sup>[6]</sup>分析,有机相中铀( )浓度用差减法求得,然后根据公式  $D = c(\text{U})_{(o)} / c(\text{U})_{(a)}$  计算分配比  $D$ 。除考察温度对分配比的影响外,其它所有实验均在  $(298 \pm 1)$  K 条件下进行。

## 2 结果和讨论

### 2.1 N-酰基吗啡的表征

利用红外光谱、 $^1\text{H}$  NMR 及元素分析等手段,对 3 种 N-酰基吗啡的结构进行了表征,分析数据列入表 1~3,各种谱图示于图 1,2。从图 1 看出,3 种 N-酰基吗啡分别在 1 648.7  $\text{cm}^{-1}$ , 1 650.3  $\text{cm}^{-1}$ , 1 650.1  $\text{cm}^{-1}$  处各有一个强吸收峰,这是 1 650  $\text{cm}^{-1}$  附近处三级酰胺的特征吸收峰<sup>[7]</sup>。3 种 N-酰基吗啡还分别在 1 116.2  $\text{cm}^{-1}$ , 1 069.0  $\text{cm}^{-1}$ , 1 116.7  $\text{cm}^{-1}$ , 1 069.5  $\text{cm}^{-1}$ , 1 116.8  $\text{cm}^{-1}$ , 1 069.3  $\text{cm}^{-1}$  处各有两个吸收峰,这是 C—O—C 的特征吸收峰<sup>[8,9]</sup>。从图 2 看出,不同环境下  $^1\text{H}$  核的化学位移及按峰面积计算所得相应氢原子数与结构一致。元素分析结果表明 C, H, N 的测定值与理论值是一致的。表征实验所得数据与 N-酰基吗啡的结构相符合。

表 1 N-酰基吗啡的元素分析

Table 1 Elemental analysis data of AMPHL

萃取剂 (Extraction agent)	$w_{\text{exp}} / \%$			$w_{\text{th}} / \%$		
	C	H	N	C	H	N
OMPHL	67.63	10.77	6.55	67.61	10.80	6.57
DMPHL	69.76	11.24	5.78	69.71	11.20	5.81
LMPHL	71.45	11.47	5.17	71.38	11.52	5.20

表 2 N-酰基吗啡的物理性质及红外光谱

Table 2 Physical properties and IR data of AMPHL

萃取剂 (Extraction agent)	Y / %	外观(25 $^\circ\text{C}$ ) (Appearance)	红外光谱 (IR)	
			(C=O) / $\text{cm}^{-1}$	(C—O) / $\text{cm}^{-1}$
OMPHL	84	无色油状液 (Colourless oil type)	1 648.7	1 116.2, 1 069.0
DMPHL	86	无色油状液 (Colourless oil type)	1 650.3	1 116.7, 1 069.5
LMPHL	76	无色油状液 (Colourless oil type)	1 650.1	1 116.8, 1 069.3

表 3 N-酰基吗啡的  $^1\text{H}$  NMR 谱数据

Table 3  $^1\text{H}$  NMR data of AMPHL

萃取剂 (Extraction agent)	( $\text{CDCl}_3$ )
OMPHL	3.45, 3.72 (8H, O- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$ ); 2.30 (2H, $\text{CH}_2\text{CO}$ ); 1.31, 1.62 (10H, $\text{CH}_2$ ); 0.87 (3H, $\text{CH}_3$ )
DMPHL	3.44, 3.75 (8H, O- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$ ); 2.35 (2H, $\text{CH}_2\text{CO}$ ); 1.30, 1.62 (14H, $\text{CH}_2$ ); 0.85 (3H, $\text{CH}_3$ )
LMPHL	3.45, 3.75 (8H, O- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$ ); 2.30 (2H, $\text{CH}_2\text{CO}$ ); 1.30, 1.62 (18H, $\text{CH}_2$ ); 0.85 (3H, $\text{CH}_3$ )

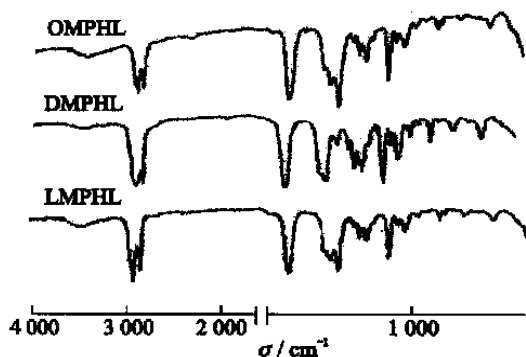
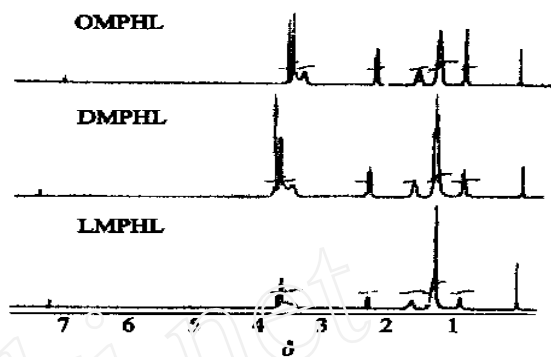


图1 N-酰基吗啡啉的红外光谱

Fig. 1 IR spectra of AMPHL

图2 N-酰基吗啡啉的<sup>1</sup>H NMR谱Fig. 2 <sup>1</sup>H NMR spectra of AMPHL

## 2.2 N-酰基吗啡啉(AMPHL)的结构变化对萃取性能的影响

以苯为溶剂,恒定温度(298 ± 1) K,萃取剂浓度为0.3 mol/L,铀( )离子浓度为5.0 × 10<sup>-4</sup> mol/L等实验条件下,改变水相硝酸的初始浓度,考察在不同酸度下,萃取剂的结构对其萃取能力的影响,实验结果示于图3。

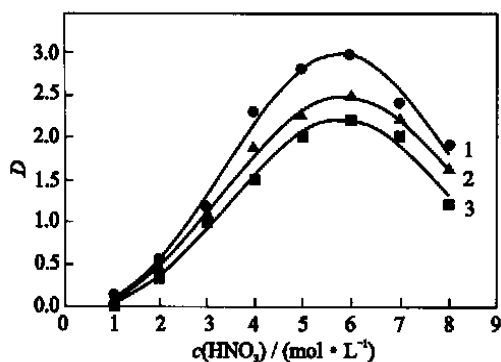


图3 N-酰基吗啡啉结构对其萃取能力的影响

Fig. 3 Influence of AMPHL structure on the capability of extraction

1 — DMPHL, 2 — LMPHL, 3 — OMPHL

N-酰基吗啡啉属于中性取代酰胺萃取剂,其萃取原理在于羰基上具有多余的负电荷,可以通过羰基同金属离子直接配位形成萃合物而进入有机相。因此,羰基的电子云密度和羰基周围环境对其配位能力的大小有着重要的影响。

N-酰基吗啡啉的酰基长度对其萃取能力的影响情况较为复杂。一般而言,随着酰基的碳链增长,其空间位阻增大,不利于萃取;但另一方面,随着酰基的碳链增长,萃合物在有机相中的溶解性能也同时增加,有利于萃取的进行。对于不同

结构的N-酰基吗啡啉,这两方面相互作用的大小可能是不同的。图3实验结果表明,酰基长度的差别导致分配比的差别。在所考察的酸度范围内,N-酰基吗啡啉萃取能力的增加顺序为: OMPHL < LMPHL < DMPHL。即分子量居中的N-癸酰基吗啡啉具有最高的分配比。

对于3种不同结构的N-酰基吗啡啉,也存在着一定的共性,即其萃取铀( )的分配比随硝酸浓度的变化趋势以及最大分配比 $D_{max}$ 所对应的硝酸浓度是相同的。表明结构相似的萃取剂对铀( )离子的萃取机理是相同的。N-酰基吗啡啉可以在高酸度(5 ~ 6 mol/L)下使用。

## 3 结 论

(1) 新萃取剂N-酰基吗啡啉的制备方法简单,操作方便,产率较高。

(2) 新萃取剂N-酰基吗啡啉经IR, <sup>1</sup>H NMR及元素分析等方法检验,未发现明显的杂质峰,表明所得产品纯度较高。

(3) N-酰基吗啡啉/苯在硝酸介质中对铀( )离子具有良好的萃取性能,在所考察的酸度范围内,其萃取能力的增加顺序为: OMPHL < LMPHL < DMPHL; 它们对铀( )离子的萃取机理是相同的。

## 参考文献:

- [1] 叶国安,罗方祥,姜永青,等. 酰胺类萃取剂对Tc( )的萃取行为研究[J]. 原子能科学技术, 2000, 34(6): 528 ~ 533.
- [2] 叶国安,何建玉,罗方祥. 酰胺类萃取剂对Am( )和Eu( )的萃取行为研究[J]. 核化学与放射化学, 2000, 22(3): 136 ~ 143.

- [3] 焦荣洲,宋崇立. 溶剂萃取法处理高放废液过程中防止形成第二有机相的技术[J]. 原子能科学技术, 2000, 34(6): 553 ~ 556.
- [4] 李述文,范如霖,编译. 实用有机化学手册[M]. 上海:上海科学技术出版社,1981. 345.
- [5] 孙国新. 酰胺萃取铀( )-钍( )体系的物理化学[D]. 上海:中国科学院上海原子核研究所,1998,13 ~ 18.
- [6] 董灵英. 铀的分析化学[M]. 北京:原子能出版社, 1991. 65.
- [7] 韩景田. N-酰化吡咯烷萃取铀( )的物理化学研究[D]. 上海:中国科学院上海原子核研究所,2000,18 ~ 26.
- [8] 余仲建,李松兰,张殿坤. 现代有机分析[M]. 天津:天津科学技术出版社,1994. 374.
- [9] 宁永成. 有机化合物结构鉴定与有机波谱学[M]. 北京:北京科学出版社,2001. 489.

## SYNTHESIS OF AMPHL AND STUDY ON THE INFLUENCE MOLECULE STRUCTURE CHANGE ON THE CAPABILITY OF SOLVENT EXTRACTION OF U( )

HUANG Wei<sup>1</sup>, CAO Wei-guo<sup>1,2</sup>, BAO Bo-rong<sup>1,2</sup>, YANG Xing-cun<sup>2</sup>, LI Yi-hao<sup>2</sup>

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

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

**Abstract:** New extractants LMPHL, DMPHL, OMPHL are synthesized and their structures are identified by IR, <sup>1</sup>H NMR and EA. The influence of molecule structure change on the capability of solvent extraction of U( ) has been studied. The distribution ratio of U( ) is different because of the different length of the carbon chain on the acyl moiety. The sequence of the extraction ability increases in the order of OMPHL < LMPHL < DMPHL and the extraction mechanism of these extractants for U( ) extraction is proposed to be the same.

**Key words:** U( ); LMPHL; DMPHL; OMPHL; synthesis; solvent extraction

(上接第 51 页, Continued from page 51)

**Abstract:** To find a method for determining the immunoreactivity of monoclonal antibodies after radiolabeling avidin is unlabeled and labeled with Rodamine, <sup>131</sup>I and <sup>188</sup>Re, respectively. The affinities and half-disorbed amounts of biotin and four kinds of avidin are determined by the biotin columns plus non-labeled avidin (cold avidin). The affinities of biotin and avidin unlabeled and labeled with Rodamine, <sup>188</sup>Re and <sup>131</sup>I are decreased in turn. Their half-disorbed amounts from biotin are 21.9, 19.5, 25.7 and 47.9 μg of cold avidin. Two kinds of radiolabeled avidin have lower affinity with biotin than that of avidin unlabeled and labeled with Rodamine. There is a possibility to evaluate the reactivity of biological materials with different labeling methods by avidin-biotin system.

**Key words:** avidin-biotin system; radiolabel; <sup>133</sup>I; <sup>188</sup>Re; immunoactivity