

双取代单酰胺与硝酸铀酰萃取物的制备与表征

孙国新* 于涛 崔玉 张振伟 李业新

(济南大学化学化工学院, 济南 250022)

摘要: 合成了系列双取代单酰胺萃取剂, 利用萃取方法获得了与硝酸铀酰的萃取物。利用元素分析、红外光谱、 ^1H NMR 和 ^{13}C NMR 对萃取物进行了表征。结合实验数据初步探讨了萃取物的结构、萃取剂的结构与性能以及萃取体系的三相问题。

关键词: 单酰胺; 硝酸铀酰; 萃取物; 结构; 表征

中图分类号: O614.33 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4861(2005)03-0363-06

Preparation and Characterization of Extracted Species of Uranyl Nitrate with Disubstituted Monoamides

SUN Guo-Xin* YU Tao CUI Yu ZHANG Zhen-Wei LI Ye-Xin

(Institute of Chemistry and Chemical Engineering, Jinan University, Jinan 250022)

Abstract: A series of disubstituted monoamides extractants were synthesized and their extracted species with uranyl nitrate were obtained by extraction method. The foregoing extracted species were characterized by elemental analysis, infrared spectra, ^1H NMR and ^{13}C NMR. The structure of the extracted species, the relationship between extractant structure and extractability, and also the third phase formed in the extraction systems were discussed primarily based on the experimental data.

Key words: monoamide; uranyl nitrate; extracted species; structure; characterization

酰胺类萃取剂能从硝酸介质中有效地萃取镭系和锕系元素, 其萃取机理及性能引起人们极大的兴趣^[1-5]。研究其与硝酸铀酰形成的萃取物的性质不仅有助于萃取机理和萃取剂结构与性能研究, 而且对该类萃取物的结构化学的研究也有十分重要的理论意义。本工作合成了一系列双取代单酰胺萃取剂, 进而通过萃取获得与硝酸铀酰的萃取物, 研究萃取物的有关性质, 为选择结构优化的双取代单酰胺萃取剂提供有意义的信息。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

正辛酸、月桂酸、二正丁胺为化学纯试剂, 其余

试剂均为分析纯试剂。FTS-165 红外光谱仪 (美国 Bio-Rad 公司), PE2400CII 型元素分析仪 (美国 PE 公司), Unity-Inova-300 核磁共振仪 (Varian 公司)。

1.2 分析测试方法

样品的元素分析在 PE2400CII 型元素分析仪上完成。将溶液样品放入液体池, 以氯化银为窗片, 在 $400\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ 范围内收集样品的红外光谱, 扫描次数为 50, 分辨率为 2 cm^{-1} 。粘稠的萃取物置于溴化钾窗片上涂膜测试。样品的核磁共振谱在 INOVA-300 核磁共振仪上收集, 氘代 DMSO 为溶剂, TMS 为内标。所有实验均在室温进行。

1.3 萃取剂的合成

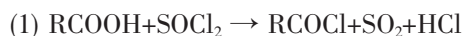
萃取剂的合成分以下两步进行:

收稿日期: 2004-07-12。收修改稿日期: 2004-11-26。

国家自然科学基金 (No.20301008) 和山东省自然科学基金 (No.Q2003B01) 资助项目。

*通讯联系人。E-mail: sgx@ujn.edu.cn

第一作者: 孙国新, 男, 35 岁, 教授, 研究方向: 萃取化学与材料化学。



式中 $\text{R} = \text{C}_{17}\text{H}_{35}$ 或 $\text{C}_{11}\text{H}_{23}$ 或 C_9H_{19} 或 C_7H_{15} 。



式中 R' 为 C_8H_{17} 或 C_4H_9 或 C_2H_5 。

N,N -二丁基十八酰胺 (DBODA)(总产率 51%), 淡黄色粘稠液体, $\nu_{\text{C=O}}(\text{film})/\text{cm}^{-1}$ 1 650.1; $\delta_{\text{H}}(300 \text{ MHz}, \text{CDCl}_3)$, 0.9(9H, 3- CH_3), 1.22(38H, $-\text{CH}_2-$), 2.2(2H, $-\text{CH}_2-\text{CO}-$), 3.2(4H, $-\text{CH}_2-\text{N}-\text{CH}_2-$); Found(%): C 79.08, H 13.16, N 3.41, Calcd.(%) for $\text{C}_{26}\text{H}_{53}\text{NO}$: C 78.99, H 13.42, N 3.54。

N,N -二乙基十八酰胺 (DEODA)(总产率 55%), 淡黄色油状液体, $\nu_{\text{C=O}}(\text{film})/\text{cm}^{-1}$ 1 650.1; $\delta_{\text{H}}(300 \text{ MHz}, \text{CDCl}_3)$, 0.87(3H, $-\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3$), 1.2(36H, $-\text{CH}_2-$), $-\text{N}(-\text{C}-\text{CH}_3)_2$, 2.28(2H, $-\text{CH}_2-\text{CO}-$), 3.3(4H, $-\text{CH}_2-\text{N}-\text{CH}_2-$); Found(%): C 77.95, H 13.14, N 4.03, Calcd.(%) for $\text{C}_{22}\text{H}_{45}\text{NO}$: C 77.88, H 13.27, N 4.13。

N,N -二辛基十二酰胺 (DODOA)(总产率 63%), 淡黄色粘稠液体, $\nu_{\text{C=O}}(\text{film})/\text{cm}^{-1}$ 1 650.51; $\delta_{\text{H}}(300 \text{ MHz}, \text{CDCl}_3)$, 0.85(9H, 3- CH_3), 1.2(38H, $-\text{CH}_2-$), 2.2(2H, $-\text{CH}_2-\text{CO}-$), 3.2(4H, $-\text{CH}_2-\text{N}-\text{CH}_2-$); Found(%): C 79.55, H 13.24, N 3.21, Calcd.(%) for $\text{C}_{22}\text{H}_{45}\text{NO}$: C 79.43, H 13.48, N 3.31。

N,N -二丁基十二酰胺 (DBDOA)(总产率 62.3%), 淡黄色油状液体, b.p. 212~214 $^{\circ}\text{C}/2.13\sim 2.27 \text{ kPa}$; $\nu_{\text{C=O}}(\text{film})/\text{cm}^{-1}$ 1 650.21; $\delta_{\text{H}}(300 \text{ MHz}, \text{CDCl}_3)$, 0.84(9H, 3- CH_3), 1.24(26H, $-\text{CH}_2-$), 2.2(2H, $-\text{CH}_2-\text{CO}-$), 3.2(4H, $-\text{CH}_2-\text{N}-\text{CH}_2-$); Found(%): C 77.25, H 13.14, N 4.43, Calcd.(%) for $\text{C}_{20}\text{H}_{41}\text{NO}$: C 77.17, H 13.18, N 4.50。

N,N -二乙基十二酰胺 (DEDOA)(总产率 58%), 淡黄色油状液体, b.p. 187~190 $^{\circ}\text{C}/1.07 \text{ kPa}$; $\nu_{\text{C=O}}(\text{film})/\text{cm}^{-1}$ 1 648.4; $\delta_{\text{H}}(300 \text{ MHz}, \text{CDCl}_3)$, 0.79(3H, $-\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3$), 1.15(24H, $-\text{CH}_2-$), $-\text{N}(-\text{C}-\text{CH}_3)_2$, 2.2(2H, $-\text{CH}_2-\text{CO}-$), 3.2(4H, $-\text{CH}_2-\text{N}-\text{CH}_2-$); Found(%): C 75.50, H 13.03, N 5.28, Calcd.(%) for $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{NO}$: C 75.29, H 12.94, N 5.49。

N,N -二丁基癸酰胺 (DBDEA)(总产率 81%), 淡

黄色油状液体, b.p. 197~204 $^{\circ}\text{C}/2.13\sim 2.27 \text{ kPa}$; $\nu_{\text{C=O}}(\text{film})/\text{cm}^{-1}$ 1 649.4; $\delta_{\text{H}}(300 \text{ MHz}, \text{CDCl}_3)$, 0.9(9H, 3- CH_3), 1.22(22H, $-\text{CH}_2-$), 2.2(2H, $-\text{CH}_2-\text{CO}-$), 3.2(4H, $-\text{CH}_2-\text{N}-\text{CH}_2-$); Found(%): C 76.51, H 13.10, N 4.89, Calcd.(%) for $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{NO}$: C 76.33, H 13.07, N 4.95。

N,N -二乙基癸酰胺 (DEDEA)(总产率 85%), 淡黄色油状液体, b.p. 134~136 $^{\circ}\text{C}/2.13\sim 2.27 \text{ kPa}$; $\nu_{\text{C=O}}(\text{film})/\text{cm}^{-1}$ 1 647; $\delta_{\text{H}}(300 \text{ MHz}, \text{CDCl}_3)$, 0.84(3H, $-\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3$), 1.2(20H, $-\text{CH}_2-$), $-\text{N}(-\text{C}-\text{CH}_3)_2$, 2.08(2H, $-\text{CH}_2-\text{CO}-$), 3.3(4H, $-\text{CH}_2-\text{N}-\text{CH}_2-$); Found(%): C 74.08, H 13.00, N 6.10, Calcd.(%) for $\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{NO}$: C 74.00, H 12.78, N 6.17。

N,N -二丁基辛酰胺 (DBOA)(总产率 78%), 淡黄色油状液体, b.p. 186~188 $^{\circ}\text{C}/2.13\sim 2.27 \text{ kPa}$; $\nu_{\text{C=O}}(\text{film})/\text{cm}^{-1}$ 1 647.9; $\delta_{\text{H}}(300 \text{ MHz}, \text{CDCl}_3)$, 0.8(9H, 3- CH_3), 1.2(18H, $-\text{CH}_2-$), 2.2(2H, $-\text{CH}_2-\text{CO}-$), 3.2(4H, $-\text{CH}_2-\text{N}-\text{CH}_2-$); Found(%): C 75.51, H 12.74, N 5.44, Calcd.(%) for $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{NO}$: C 75.29, H 12.94, N 5.49。

N,N -二乙基辛酰胺 (DEOA)(总产率 74%), 淡黄色油状液体, b.p. 124~125 $^{\circ}\text{C}/2.13\sim 2.27 \text{ kPa}$; $\nu_{\text{C=O}}(\text{film})/\text{cm}^{-1}$ 1 645.2; $\delta_{\text{H}}(300 \text{ MHz}, \text{CDCl}_3)$, 0.78(3H, $-\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3$), 1.18(16H, $-\text{CH}_2-$), $-\text{N}(-\text{C}-\text{CH}_3)_2$, 2.2(2H, $-\text{CH}_2-\text{CO}-$), 3.24(4H, $-\text{CH}_2-\text{N}-\text{CH}_2-$); Found(%): C 72.51, H 12.44, N 6.98, Calcd.(%) for $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NO}$: C 72.36, H 12.56, N 7.04。

1.4 萃合物的制备

将萃取剂甲苯溶液与 U(VI)水相混合振荡, 分相, 去掉水相, 加入新的水相再振荡直至饱和萃取, 挥发掉有机溶剂, 用正己烷重结晶或洗涤数次。

2 结果与讨论

2.1 萃合物的元素分析

部分萃合物的元素分析结果列于表 1, 计算值与实验值基本符合, 说明单酰胺萃取剂从硝酸介质中萃取 U(VI)时饱和萃取条件下得到的萃合物与稀溶液体系^[6,7]得到的组成是一致的。

表 1 萃合物的元素分析

Table 1 Elemental analysis result of extracted species

Extracted species	Molecular formula	Elemental Analysis(Calcd.) / %		
		C	H	N
$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{DBDOA})_2$	$\text{C}_{40}\text{H}_{82}\text{N}_4\text{O}_{10}\text{U}$	47.13(47.24)	8.28(8.07)	5.45(5.51)
$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{DBDEA})_2$	$\text{C}_{36}\text{H}_{74}\text{N}_4\text{O}_{10}\text{U}$	45.08(45.00)	7.77(7.71)	5.75(5.83)
$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{DBOA})_2$	$\text{C}_{32}\text{H}_{66}\text{N}_4\text{O}_{10}\text{U}$	42.63(42.48)	7.21(7.30)	6.13(6.19)
$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{DEDOA})_2$	$\text{C}_{32}\text{H}_{66}\text{N}_4\text{O}_{10}\text{U}$	42.47(42.48)	7.35(7.30)	6.25(6.19)

2.2 萃取剂和萃合物的红外光谱研究

图 1 中 a 为萃取剂 DBDOA 的红外光谱图。2959.36 cm^{-1} 以及 2880 cm^{-1} 左右的肩峰为 $-\text{CH}_3$ 的 C-H 伸缩振动吸收峰,2927.61、2857.21 cm^{-1} 处的双峰指认为 $-\text{CH}_2-$ 的反对称和对称伸缩振动,1463.33 cm^{-1} 指认为 CH_2 剪式振动及 CH_3 的不对称弯曲振动 δ_{as} ,1423.27 cm^{-1} 为 C=O 及 N 原子上的 CH_2 的 δ_s ,1376.54 cm^{-1} 对应于 CH_3 的对称弯曲振动,1650.2 cm^{-1} 高而尖的峰为 C=O 伸缩振动吸收峰^[8-10]。

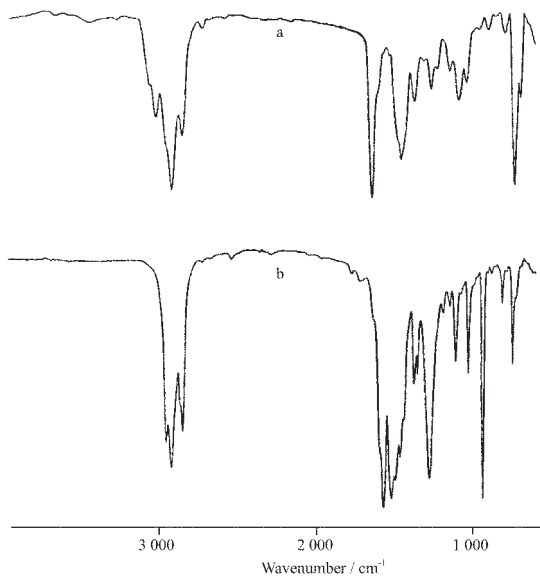
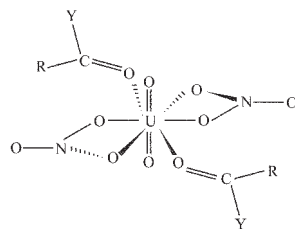


图 1 DBDOA(a)及萃合物(b)红外光谱

Fig.1 Infrared spectra of DBDOA (a) and extracted species (b)

图 1 中 b 为 DBDOA 萃取硝酸铀酰红外光谱图。1572.52 cm^{-1} 指认为萃合物中羰基峰,与自由萃取剂相比,向低波数移动了约 70 cm^{-1} ,表明萃取剂通过羰基直接与 UO_2^{2+} 配位,下面的核磁共振数据也支持这一结论。1521.9、1278.41、1029.11 cm^{-1} 分别对应于配位硝酸根的 NO_2 非对称伸缩振动 ν_4 、 NO_2 对称伸缩振动 ν_1 和 NO 伸缩振动 ν_2 ^[8,11], ν_1 和 ν_4 相差约 244 cm^{-1} ,表明硝酸根是共价配位的^[12,13]。935.4 cm^{-1} 强而尖的峰指认为 UO_2^{2+} 的 ν_3 模式(UO_2 非对称伸缩振动)。铀酰离子配位时, U(VI) 通常用 $f^2d^3sp^2$ 不等性杂化轨道,其中第一组杂化轨道共两个,成分是 fd^ns^{1-n} ,构型是直线型,即铀酰离子的结构 $[\text{O}=\text{U}=\text{O}]^{2+}$,第二组杂化轨道共 6 个,成分是 $fd^{3-n}s^np^2$,构型是与第一组杂化轨道垂直的平面六角形。为了满足六方双锥的配位结构, UO_2^{2+} 与酰胺类中性萃取剂形成的萃合物中硝酸根一般是双齿配位的^[14,15],因此推测本工作中萃合物的可能结构为:



R: long chain alkyl, Y: corresponding substituted amine group

图 2 萃合物的可能结构

Fig.2 Suggested structure of the extracted species

萃取剂和萃合物羰基吸收峰位置列于表 2。

表 2 萃取剂和萃合物羰基吸收峰

Table 2 Absorption bands of carbonyl groups of extractants and extracted species

Extractant	DEOA	DBOA	DEDEA	DBDEA	DEDOA	DBDOA	DODOA	DEODA	DBODA
$\nu_{\text{C=O}}$ in extractant / cm^{-1}	1 645.15	1 647.9	1 647.1	1 649.44	1 648.4	1 650.2	1 650.51	1 650.1	1 650.38
$\nu_{\text{C=O}}$ in extracted species / cm^{-1}	1 573.26	1 573.84	1 573.35	1 572.49	1 573.5	1 572.54	1 572.36	1 573.84	1 573.16
$\Delta\nu_{\text{C=O}}$ / cm^{-1}	71.89	74.06	73.65	76.95	74.9	77.66	78.15	76.26	77.22

由表 2 可以看出, N 原子上的丁基取代与乙基取代相比 $\nu_{\text{C=O}}$ 发生一定的蓝移, C=O 键力常数增加, 配位能力应有所增强。与萃取剂相比, 萃合物 $\nu_{\text{C=O}}$ 大致随烷基 (包括羰基和 N 取代基) 链长的增加而降低。因此形成萃合物前后, 相同羰基或 N 取代基条件下, 随烷基碳原子数的增多 $\Delta\nu_{\text{C=O}}$ 增大。这个规律与以磺化煤油为稀释剂时不同结构酰胺萃取 U(VI) 的性能相一致^[16,17]。表明萃取剂和萃合物与煤油分子间具有相似的相互作用即范德华力, 且空间位阻效应

不起主要作用, 萃取剂的萃取性能与其配位能力是一致的。

测定甲苯溶液中不同结构酰胺的红外光谱发现, 羰基吸收峰具有相近的位置, 如表 3 所示。分析认为萃取剂分子尤其是极性部分与芳香烃大 π 键产生较强的相互作用, 形成溶剂合物, 减弱了烷基供电能力的贡献, 使 C=O 键力常数差别减小, 导致在甲苯溶液中不同烷基结构萃取剂的羰基吸收峰波数相近。

表 3 甲苯中萃取剂的羰基吸收峰位置

Table 3 Absorption bands of carbonyl groups of extractants in toluene

Extractant	DEOA	DBOA	DEDEA	DBDEA	DEDOA	DBDOA	DODOA	DEODA	DBODA
$\nu_{C=O} / \text{cm}^{-1}$	1 649.98	1 650.05	1 649.98	1 649.84	1 650.11	1 649.79	1 650.01	1 649.95	1 650.02

2.3 ^1H NMR 和 ^{13}C NMR

图 3 为萃取剂 DBDEA 和萃合物 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{DBDEA}$ 的 ^1H MR。可以看出,与羰基以及 N 原子相连的亚甲基质子化学位移均向低场移动,表明所连 C 原子缺电子程度增加。2 个 N 取代丁基的 $\alpha\text{-CH}_2$ -按照 $(n+1)$ 规律应分裂成三重峰,由图 3 可以看出,形成萃合物前后均为 1 个多重峰,表明由于 C-N 键受阻旋转造成 2 个 N 取代丁基的 $\alpha\text{-CH}_2$ -不等价^[18],这种非等价性差别不大,因此 2 个三重峰有重叠部分。形成萃合物前后多重峰的分裂程度即耦合常数没有多大变化。其余亚甲基的化学位移向低场稍有移动,可能是配位环境影响所致。

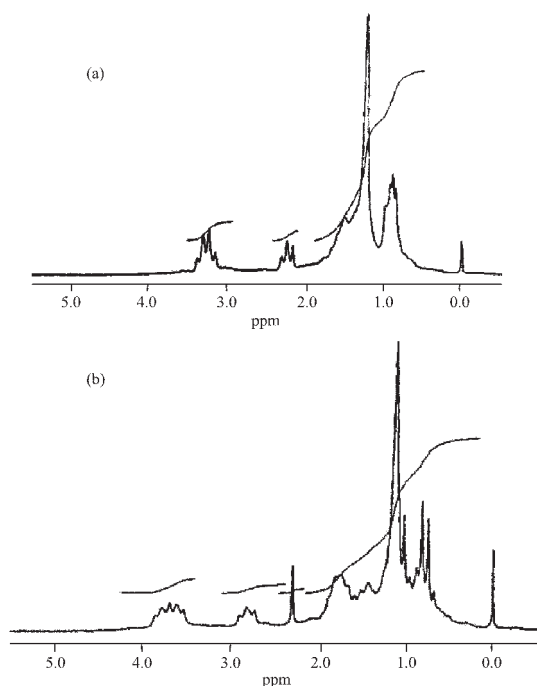
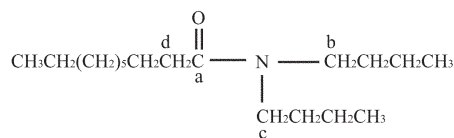
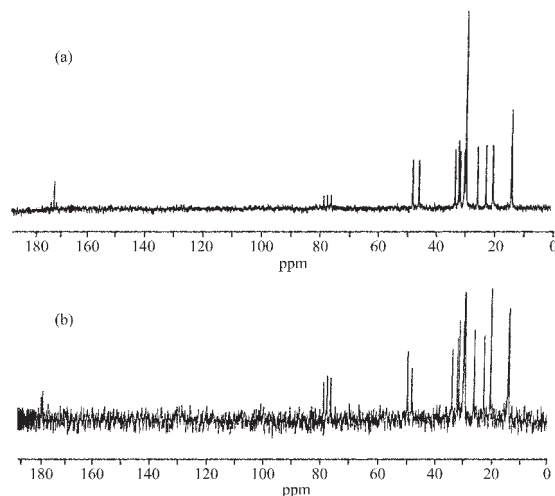
图 3 萃取剂 DBDEA 和萃合物的 ^1H NMRFig.3 ^1H NMR of DBDEA (a) and $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{DBDEA}$ (b)

图 4 为萃取剂 DBDEA 和萃合物 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{DBDEA}$ 的 ^{13}C NMR。根据文献^[19]对萃取剂主要谱线指认如下:



δ (ppm): a: 172.637; b: 47.828; c: 45.687; d: 33.205

图 4 萃取剂 DBDEA(a)和萃合物 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{DBDEA}$ (b) 的 ^{13}C NMRFig.4 ^{13}C NMR of DBDEA (a) and $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{DBDEA}$ (b)

萃取后羰基碳化学位移由 172.637 ppm 移到 179.472 ppm,即提供电子与 U(VI)成键使得 C 原子上电子云密度进一步降低。由于诱导效应和 p- π 共轭效应, N 原子上电子进一步向羰基转移,进而影响到

表 4 形成萃合物前后不同萃取剂的 ^1H NMR 化学位移Table 4 ^1H NMR of ligands and the corresponding complexes

Ligand	Proton	δ / ppm		$\Delta\delta / \text{ppm}$
		Complex	Ligand	
DEDOA	N-CH ₂ -	3.734	3.331	0.403
	O=C-CH ₂ -	2.760	2.294	0.466
	-CH ₂ -CH ₂ -	1.166	1.261	-0.095
DODOA	N-CH ₂ -	3.525	3.219	0.35
	O=C-CH ₂ -	2.759	2.282	0.346
	-CH ₂ -CH ₂ -	1.182	1.269	-0.097
DBDOA	N-CH ₂ -	3.578	3.228	0.35
	O=C-CH ₂ -	2.602	2.256	0.346
	-CH ₂ -CH ₂ -	1.165	1.262	-0.097
DBDEA	N-CH ₂ -	3.670	2.226	0.446
	O=C-CH ₂ -	2.831	2.288	0.543
	-CH ₂ -CH ₂ -	1.158	1.272	-0.114
DBOA	N-CH ₂ -	3.675	3.228	0.447
	O=C-CH ₂ -	2.820	2.347	0.473
	-CH ₂ -CH ₂ -	1.154	1.296	-0.142

与 N 原子相连的两个亚甲基 C 原子。虽是羰基配位,但与羰基直接相连的亚甲基 C 向低场位移并不大。由图 4 还可以看出,萃合物的形成对其他碳原子的影响很小,表明配位作用是近程的。

表 4 和表 5 分别列出形成萃合物前后不同萃取剂的 ^1H NMR 和 ^{13}C NMR 化学位移。 ^1H NMR 中相应质子均为分裂峰,表中为最高峰位置,看不出不同酰胺结构的影响规律。

表 5 形成萃合物前后不同萃取剂的 ^{13}C NMR 化学位移

Table 5 ^{13}C NMR of ligands and the corresponding complexes

Ligand	Carbon number	d / ppm		$\Delta\delta / \text{ppm}$
		Complex	Ligand	
DEDOA	a	178.892	172.081	6.811
	b	33.659	33.064	0.595
	c	42.533	40.007	2.515
	d	43.985	41.948	2.037
DODOA	a	179.503	172.403	7.1
	b	33.932	33.098	0.834
	c	48.480	45.847	2.633
	d	49.861	47.981	2.081
DBDOA	a	179.440	172.597	6.843
	b	33.943	33.203	0.74
	c	48.223	45.705	2.518
	d	49.726	47.826	2.1
DBDEA	a	179.472	172.632	6.84
	b	33.881	33.205	0.676
	c	48.223	45.687	2.536
	d	49.708	47.828	1.88
DBOA	a	179.431	172.585	6.846
	b	33.986	33.140	0.846
	c	48.307	45.652	2.655
	d	49.784	47.787	1.997

^{13}C NMR 中羰基峰的移动规律为:随着 N 取代基烷基链长的增加,化学位移变化增大,羰基链长的变化影响不明显。这个规律与磺化煤油中双取代酰胺萃取 U(VI)结构-性能规律相似。

2.4 萃取剂结构与三相

以烷烃为溶剂酰胺类萃取剂从硝酸介质中萃取 U(VI)时易出现三相,影响分离过程。研究表明两层有机相其中上层以稀释剂为主,另一层富集萃取剂及被萃金属离子或酸,含水量也较多。出现三相的趋势为: α -支链化 $>\beta$ -支链化 $>\text{N}$ 原子上支链化 $>>$ 长直链^[2]。

本工作发现烷基链长增加,形成三相的边界条

件移向高浓度;当羰基链超过 10 个碳原子、N 取代基多于 4 个碳原子时,水相硝酸浓度超过 $10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,磺化煤油体系不出现三相。 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ DBDOA 的萃取 U(VI)容量约为 $80 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$,表明该萃取剂可以应用于磺化煤油体系。

一般随着稀释剂极性的增加,形成三相的最低有机相浓度增大,以芳香烃为稀释剂时不出现三相。这个现象可以用萃合物与溶剂间偶极-偶极以及偶极-诱导偶极相互作用来解释^[20],根据提出的萃合物结构,萃合物为中性分子,具有较大的极性部分,外部富氧原子,因此不易溶于烷烃类溶剂,而与芳烃类溶剂可产生较强的作用,有利于溶解。随 N 取代烷基链长增长,由于烷基的扭转绕曲作用将萃合物的极性部分包围,因而能稳定于有机相中,特别是烷烃类溶剂中,这对于实际应用具有重要意义。

3 结 论

硝酸铀酰与单酰胺萃取剂形成的萃合物组成不随萃取条件的变化而变化。萃合物中萃取剂通过羰基与 U(VI)配位,其中的硝酸根是双齿配位的。形成萃合物后萃取剂羰基的红外吸收峰向低波数移动约 70 cm^{-1} , ^{13}C 化学位移向低场约 6.8 ppm。

参考文献:

- [1] Siddall T H. *J. Phys. Chem.*, **1960**,**64**(12):1863~1866
- [2] Musikas C. *Sep. Sci. Techn.*, **1988**,**23**(12&13):1211~1215
- [3] SUN Guo-Xin(孙国新), HAN Jing-Tian(韩景田), ZHU Jian-Kang(竺健康), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chin. J. Inorg. Chem.)*, **1999**,**15**(2):191~195
- [4] CUI Yu(崔 玉), SUN Si-Xiu(孙思修), XU Rong-Qi(徐荣琪), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chin. J. Inorg. Chem.)*, **2003**, **19**(6):669~672
- [5] Mowafy E A, Aly H F. *Solvent Extr. Ion Exch.*, **2001**,**19**(4): 629~641
- [6] SUN Guo-Xin, HAN Jing-Tian, BAO Bo-Rong, et al. *J. Radioanal. and Nucl. Chem. (Letters)*, **1998**,**232**(1~2):245~247
- [7] SUN G X, HAN J T, BAO B R, et al. *Radiochim. Acta*, **1998**, **83**:27~30
- [8] WU Jin-Guang(吴瑾光). *Recent FTIR Spectra Technology and Application*(近代傅里叶变换红外光谱技术及应用). Beijing: Science and Technology Reference Press, **1994**.
- [9] Kawai T, Umemura J, Takenaka T, et al. *J. Colloid Interface Sci.*, **1985**,**103**(1):56~61
- [10] Jain T K, Vaishney M, Maitra A. *J. Phys. Chem.*, **1989**,**93**:

- 7409~7416
- [11] Ferraro J R. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1959**, **10**:319~324
- [12] Walker A, Ferraro J R. *J. Chem. Phys.*, **1965**, **43**(8):2689~2693
- [13] Ferraro J R, Walker A. *J. Chem. Phys.*, **1966**, **45**(2):550~553
- [14] WANG Han-Zhang(王汉章), CUI Li(崔丽), DAI Jie(戴洁), et al. *Wuji Huaxue Xuebao*(*Chin. J. Inorg. Chem.*), **1995**, **11**(2):120~125
- [15] HAN Jing-Tian(韩景田), BAO Bo-Rong(包伯荣), SUN Guo-Xin(孙国新), et al. *Huaxue Xuebao*(*Acta Chimica Sinica*), **2000**, **58**(10):1286~1290
- [16] SUN Guo-Xin(孙国新), LI Yu-Lan(李玉兰), BAO Bo-Rong(包伯荣), et al. *He Huaxue Yu Fangshe Huaxue*(*J. Nucl. Radiochem.*), **1998**, **20**(2):103~108
- [17] SUN Guo-Xin(孙国新), BAO Bo-Rong(包伯荣), CUI Yu(崔玉). *He Huaxue Yu Fangshe Huaxue*(*J. Nucl. Radiochem.*), **1999**, **21**(2):119~123
- [18] Ruikar P B, Nagar M S, Subramanian M S. *Polyhedron*, **1991**, **10**(14):1683~1686
- [19] SHEN Qi-Feng(沈其丰), XU Guang-Zhi(徐广智). *¹³C NMR Principles and Applications* (¹³C-核磁共振原理及应用). Beijing: Chemical Industry Press, **1986**.
- [20] Gatrone R C, Dietz M L, Horwitz E P. *Solvent Extr. Ion Exch.*, **1993**, **11**(4):411~422