



N,N' -二甲基- N,N' -二辛基丙二酰胺萃取铀(VI)的研究

张振伟¹ 崔 玉¹ 孙国新^{*1} 孙思修²

(¹ 济南大学化学化工学院, 济南 250022)

(² 山东大学化学化工学院, 济南 250100)

关键词: N,N' -二甲基- N,N' -二辛基丙二酰胺; 萃取; 硝酸铀酰; 环己烷

中图分类号: O614.4

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2006)10-1867-04

Extraction of U(VI) with N,N' -dimethyl- N,N' -dioctylmalonamide

ZHANG Zhen-Wei¹ CUI Yu¹ SUN Guo-Xin^{*1} SUN Si-Xiu²

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

(Institute of Chemistry and Chemical Engineering, Shandong University, Jinan 250100)

Abstract: The novel unsymmetrical extractant N,N' -dimethyl- N,N' -dioctylmalonamide (DMDOMA) was prepared by reaction of diethyl malonate with N -methyl octanamine. The extraction mechanism and the behavior of uranyl nitrate with DMDOMA employed cyclohexane as diluent were studied. The effects of concentrations of nitric acid, sodium nitrate, extractant and also the temperature on the extraction were considered. The stoichiometry of the extracted species is and the coordination of extracted species was suggested based on the IR data. The value of ΔH of extraction is $-26.9 \pm 0.80 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. The value of the apparent extraction constant is 133.88 ± 17.92 , which shows that the optimization of extractant structure improves the extractability of malonamide for uranyl nitrate.

Key words: N,N' -dimethyl- N,N' -dioctylmalonamide; extraction; uranyl nitrate; cyclohexane

双酰胺萃取剂由于具有螯合性能, 能从硝酸介质中萃取三价、四价、六价锕系元素, 从而引起研究者的广泛兴趣^[1-3]。其降解产物对萃取过程影响很小, 能够燃尽, 易于处理, 合成也较容易, 因此在核燃料后处理方面展示较好的应用前景。酰胺类萃取剂的缺点之一是当体系酸度较高和(或)铀浓度较大时易出现三相, 以脂肪烃为稀释剂时更为严重^[4]。研究表明, 在其他条件相同时随萃取剂碳原子数的增加出现三相的趋势减小。不同结构出现三相的趋势为 α 支链化 $> \beta$ 支链化 $>$ 氮原子上支链化 $\gg$ 长直链。只

有当氮上两烷基均达到 4 个碳以上在萃取过程中才能较好地避免三相或晶体的形成, 此类酰胺具有较大空间位阻, 萃取效果欠佳, 影响了其推广应用^[5]。使用不对称的 N 取代基的酰胺, 即一个烷基为长直链(保证油溶性和较低的水中溶解度), 另一个较小的烷基使空间位阻效应大大降低, 且构象转化所需的能量相比要小的多, 对萃取效率极为有利。我们详细研究不对称萃取剂的合成及性能研究, 本文报道以环己烷为稀释剂 N,N' -二甲基- N,N' -二辛基丙二酰胺(DMDOMA)的合成及萃取性能。

收稿日期: 2006-04-04。收修改稿日期: 2006-07-31。

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

*通讯联系人。E-mail: chm_sungx@ujn.edu.cn

第一作者: 张振伟, 男, 49 岁, 副教授; 研究方向: 萃取化学与配位化学。

1 实验部分

1.1 试剂

正辛酸(上海化学试剂公司),CP;硼氢化钠(北京东环联合化工厂),CP;甲胺甲醇溶液(27%~32%,上海化学试剂公司);其余试剂均为分析纯;液体试剂用前提纯。

1.2 仪器

FTS-165 红外光谱仪(美国 Bio-Rad 公司),PE2400C 型元素分析仪(美国),Unity-Inova-300 型核磁共振仪(Varian 公司)。

1.3 分析测试方法

样品的元素分析在 PE2400C 型元素分析仪上完成。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} 。以氘代 DMSO 为溶剂,TMS 为内标,在 INOVA-300 核磁共振仪上收集样品的核磁共振谱。

萃取实验操作同文献^[6]。

1.4 萃取剂的合成

不对称仲胺甲基辛胺的合成参照文献^[6]。

将 40 mL(约 0.26 mol)丙二酸二乙酯加入到 500 mL 圆底烧瓶中,迅速加入甲基辛胺 85 g(约 0.59 mol),装上空气冷凝回流装置,上端接直型冷凝管接收低沸点产物,油浴加热。控制油浴温度在 $170\sim 180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之间,反应 3 h,至无馏出物为止。将反应物转移至分液漏斗中,用 200 mL 甲苯稀释后先用 $2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的稀盐酸洗涤 3 次,后用蒸馏水洗涤至中性。分液完毕后用无水碳酸钠(20 g)干燥过夜,过滤沉淀。将有机相转入 500 mL 圆底烧瓶中,油浴加热蒸除甲苯,减压蒸馏收集产品。

N,N' -二甲基- N,N' -二辛基丙二酰胺(总产率 72.31%),白色腊状固体,易溶于煤油、甲苯、苯、氯仿等溶剂,沸点 $205\sim 208\text{ }^{\circ}\text{C}/2\sim 4\text{ mmHg}$; $\nu_{\text{C=O}}$ (film) / cm^{-1} 1647.1; δ_{H} (300 MHz, DMSO), 0.86(6H, t, C-CH₃), 1.245 (20H, s, -CH₂-), 1.447 (4H, m, -CH₂-C-N-), 2.781, 2.889 (6H, t, N-CH₃), 3.166 ~ 3.329 (4H, m, N-CH₂-), 3.449 (2H, d, OC-CH₂-CO)。元素分析: C₂₁H₄₂N₂O₂ 计算值: C 71.14%, H 11.94%, N 7.90%; 测定值: C 71.20%, H 12.01%, N 7.70%。

2 结果与讨论

2.1 水相硝酸浓度对萃取分配比的影响

以环己烷为稀释剂,恒定有机相中萃取剂浓度为 $0.10\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$,考察了水相硝酸浓度对分配比 D 的

影响(图 1)。可以看出,随酸度增加分配比 D 不断增大。由于萃取剂能够萃取硝酸,所以高酸度时硝酸的萃取量大,使得游离萃取剂浓度减小,导致金属离子的萃取分配比降低。

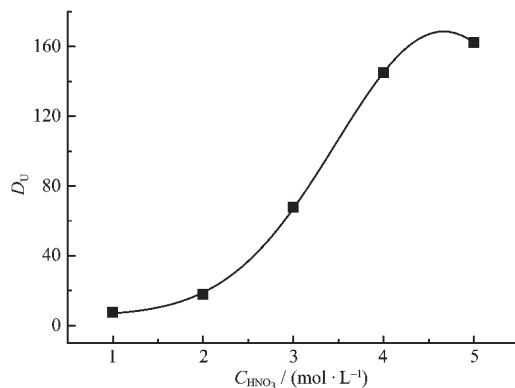


图 1 硝酸浓度对萃取铀的影响

Fig.1 Effect of HNO_3 concentration on the extraction of U(VI) at C_{U} of $5.0\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ and C_{DMDOMA} of $0.10\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

2.2 水相硝酸钠浓度对分配比的影响

固定萃取剂浓度为 $0.10\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$,考察了 NaNO_3 浓度对 DMDOMA 萃取 U(VI)分配比的影响,如图 2 所示。随 NaNO_3 浓度的增大萃取分配比增长较快,显示出明显的盐析效应和同离子效应。甲苯中萃取效率低,原因有待于进一步研究。

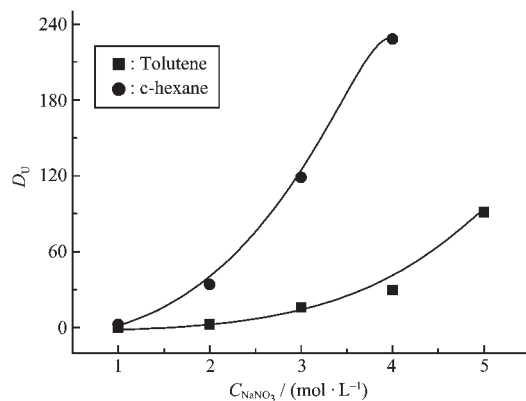
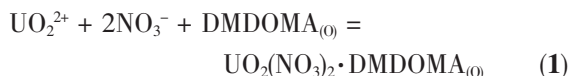


图 2 硝酸钠浓度对萃取铀的影响

Fig.2 Effect of NaNO_3 concentration on the extraction of U(VI) at C_{U} of $5.00\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, C_{DMDOMA} of $0.10\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ and C_{H^+} of $0.01\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

2.3 萃取剂浓度对萃取分配比的影响

利用斜率法以 $\lg D - \lg C_{\text{DMDOMA}}$ 作图得到斜率近似 1 的直线,表明萃合物组成为 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{DMDOMA}$,这与 N,N,N',N' -四丁基丙二酰胺的萃取不同^[3,7]。萃取反应式为:



水相中 NO_3^- 浓度较大, 易与 UO_2^{2+} 配位, 其配位数 $Y = 1 + \beta_1 C_{\text{NO}_3^-}$ (2)

用 C_U 表示水相铀的分析浓度, 则

$$C_U = Y C_{\text{UO}_2^{2+}} \quad (3)$$

即

$$D = \frac{C_{\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{DMDOMA}_{(0)}}}{C_U} = \frac{C_{\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{DMDOMA}_{(0)}}}{Y C_{\text{UO}_2^{2+}}} \quad (4)$$

得到萃取平衡常数

$$K_{\text{ex}} = \frac{DY}{\gamma_{\text{UO}_2^{2+}} a_{\text{NO}_3^-} \cdot C_{\text{DMDOMA}_{(0)}}} = K \frac{Y}{\gamma_{\text{NO}_3^-} \gamma_{\text{UO}_2^{2+}}} \quad (5)$$

条件平衡常数

$$K = \frac{D}{C_{\text{NO}_3^-} C_{\text{DMDOMA}_{(0)}}} \quad (6)$$

在研究浓度范围内, 离子强度基本恒定, 忽略进入水相的萃取剂和发生萃取反应的萃取剂。由文献^[8]知 25 °C 时, β_1 为 0.25, 3.00 mol·L⁻¹ 的 NaNO_3 溶液中活度系数为 0.23^[9]。计算得到 $K = 133.88 \pm 17.92$, $\lg K_{\text{ex}} = 3.64 \pm 0.06$ 。这一数值远高于同样条件下具有类似碳原子数的对称取代丙二酰胺 *N,N,N',N'*-四丁基丙二酰胺的萃取能力, 充分说明 *N* 取代烷基的结构优化对提高双酰胺萃取剂的萃取性能具有重要意义。

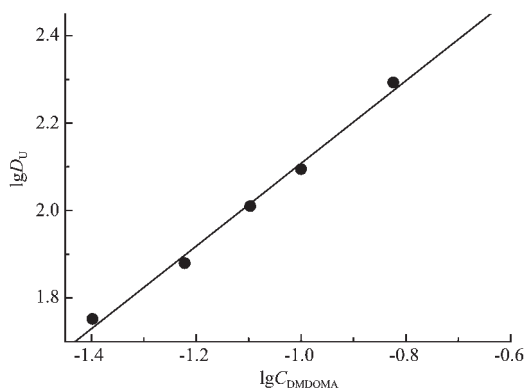


图 3 萃取剂浓度的影响

Fig.3 Effect of extractant concentration on the extraction of U(VI) at C_U of 5.00 mmol·L⁻¹, C_{H^+} of 0.01 mol·L⁻¹ and C_{NaNO_3} of 3.00 mol·L⁻¹

2.4 温度对萃取平衡的影响

以环己烷为稀释剂, 考察了温度对萃取平衡的影响 (图 4)。计算得到环己烷体系中 $\Delta H = -26.9 \pm 0.80 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

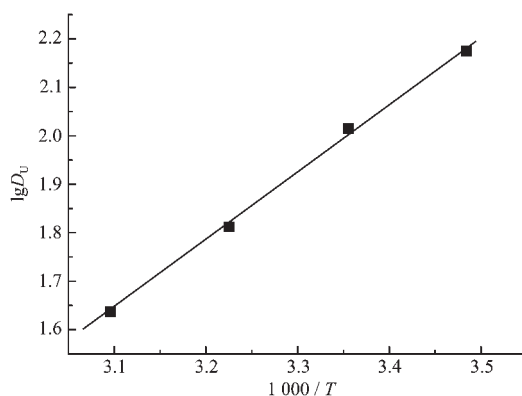


图 4 实验温度对萃取铀的影响

Fig.4 Dependence of extraction of U(VI) on the experimental temperature at C_{DMDOMA} of 0.10 mol·L⁻¹, of C_U 5.00 mmol·L⁻¹, C_{NaNO_3} of 3.00 mol·L⁻¹ and C_{H^+} of 0.01 mol·L⁻¹

2.5 红外光谱

比较萃取剂与负载铀酰离子有机相的红外谱图 (图 5) 发现萃取剂的羰基吸收峰向低波数移动, 峰型较宽, 利用 mix(Gaussian-Lorentzian) 对 1 550~1 760 cm⁻¹ 范围的峰进行曲线拟合分峰, 得到 3 个峰, 分别位于 1 593.1、1 629.64、1 659.46 cm⁻¹。

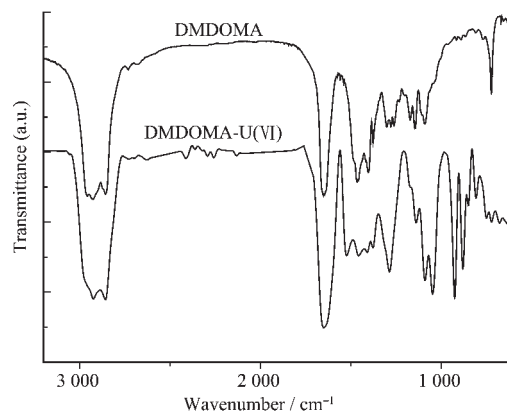


图 5 负载硝酸铀酰萃取剂的红外光谱

Fig.5 IR spectra of the extractant loaded uranyl nitrate

1 659.46 cm⁻¹ 指认为未配位萃取剂的羰基峰 (游离萃取剂的羰基吸收峰在 1 660.37 cm⁻¹), 1 593.1、1 629.64 cm⁻¹ 为萃取剂配位羰基吸收峰^[10], 鉴于文献^[11]报道的晶体结构均显示双酰胺的两个配位羰基键长近乎一致, 认为是羰基所处分子内环境不同所致。一般认为配位硝酸根的特征吸收是在 1 300 和 1 500 cm⁻¹ 有一对峰 (对应于 ν_1 和 ν_4), 这是游离硝酸根离子 (点群对称性 D_{3h}) 变为配位硝酸根 (点群对称性 C_{2v}) 时 ν_3 退化为 ν_1 (1 253~1 290 cm⁻¹) 和 ν_4 (1 481~1

531 cm^{-1})而出现的;对应于 N-O 伸缩振动的 ν_2 出现在 970~1034 cm^{-1} [12]。图 5 中在 1519.5、1281、1046 cm^{-1} 的峰与上述 ν_4 、 ν_1 、 ν_2 相对应,并且 ν_4 和 ν_1 相差 238 cm^{-1} ,均表明硝酸根是共价配位的。图 5 中 926 cm^{-1} 强而尖的峰指认为 UO_2^{2+} 的 ν_3 振动模式。

硝酸铀酰配合物通常为六方双锥结构,铀酰为直线型结构,2 个氧在配合物中处于六方双锥的顶点位置。由于丙二酰胺的螯合作用,使得 2 个硝酸根处于顺式的位置,而不像在单酰胺配合物中那样处于中心对称的位置。参照对称 N,N,N',N' -四丁基丙二酰胺二硝酸根铀酰配合物^[11]和对称 N,N,N',N' -四甲基丙二酰胺二硝酸根铀酰配合物的结构^[13],对取代基处于不同位置生成的结构用分子力学方法进行单点能计算比较,如图 6 所示的结构能量最低。

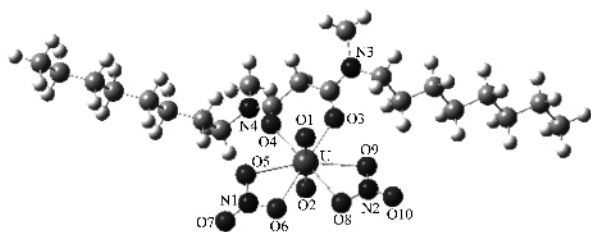


图 6 可能的萃合物结构

Fig.6 Suggested structure of extracted species

3 结 论

DMDOMA 从硝酸钠中萃取铀酰离子的能力很强,萃合物组成为 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{DMDOMA}$,萃取反应为放热反应。以环己烷为稀释剂时萃取率高于甲苯体系。DMDOMA 的萃取能力高于同样条件下具有类似碳原子数的对称取代丙二酰胺 N,N,N',N' -四丁基

丙二酰胺。

参考文献:

- [1] Mowafy E A, Aly H F. *Solvent Extr. Ion Exch.*, **2002**,**20**(2): 177~194
- [2] Costa M C, Carvalho A, Uryga A, et al. *Solvent Extr. Ion Exch.*, **2003**,**21**(5):653~683
- [3] CUI Yu(崔 玉), SUN Guo-Xin(孙国新), SUN Si-Xiu(孙思修), et al. *Wuji Huaxue Xuebao*(*Chin. J. Inorg. Chem.*), **2005**, **21**(11):1723~1726
- [4] Gasparini G M, Grossi G. *Solvent Extr. Ion Exch.*, **1986**,**4**(6): 1233~1271
- [5] Nigond L, Condamines N, Cordier P Y, et al. *Sep. Sci. Technol.*, **1995**,**30**(7&9):2075~2077
- [6] ZHANG Zhen-Wei(张振伟), SUN Guo-Xin(孙国新), SUN Si-Xiu(孙思修), et al. *Wuji Huaxue Xuebao*(*Chin. J. Inorg. Chem.*), **2005**,**21**(6):885~888
- [7] Meng B, Sun G X. *J. Radioana. and Nucl. Chem. (Letters)*, **1998**,**231**(1~2):203~205
- [8] Smith R M, Martell A E. *Critical Stability Constants*. New York: Plenum Press, **1976**.Vol.4
- [9] Maria del Mar Mareos-Arroyo, Khoshkbarchi M K, Vera J H. *J. Solution Chem.*, **1996**,**25**(10):983~1000
- [10] Lumetta G J, McNamara B K, Rapko B M, et al. *Inorg. Chem. Acta*, **1999**,**293**(2):195~205
- [11] WANG Han-Zhang(王汉章), CUI Li(崔 丽), DAI Jie-Jun(戴洁军), et al. *Wuji Huaxue Xuebao*(*Chin. J. Inorg. Chem.*), **1995**,**11**(2):120~125
- [12] 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**.
- [13] Lumetta G J, McNamara B K, Sell R L, et al. *Inorg. Chem. Acta*, **2000**,**309**(1~2):103~108