

有机萃取剂的研究 (XVI)

对-取代苯基及苯甲基磷酸单丁酯的化学 结构与萃取性能的关系

袁承业 盛志初 叶伟贞

(中国科学院有机化学研究所)

研究萃取剂的化学结构与萃取性能的关系是萃取化学的一个组成部分,它对阐明萃取机理、探讨萃取物的组成与结构以及寻找高效萃取剂都有帮助。文献上有关这类报导多限于中性磷型萃取剂,涉及酸性磷化合物的记载不多^[1-4]。酸性磷(膦)酸酯的酸性强度、位阻效应和溶解度的影响是决定萃取性能的重要因素^[5]。我们认为进一步验证这些规律,并探讨它们的结构与性能的定量关系是有意义的。

本文是在对-取代苯基及苯甲基磷酸酯的化学结构与萃取性能的定量关系研究基础上^[6],从取代基团的电子效应或化合物的酸性强度论述对-取代苯基磷酸单丁酯(I)和对-取代苯基磷酸单丁酯(II)的分子结构对它们在硝酸和硫酸体系中萃取铀的行为的影响。



X = H, CH₃, OCH₃, Cl, NO₂.

化合物 I 与 II 是结构相似,但由于分子共轭体系的差别取代基团的电子效应影响不同的磷酸单酯,比较它们的性能是有意义的。这类化合物的辐照稳定性也是值得注意的,苯基磷酸单辛酯的应用已有记载^[7]。

一、实验部分

所研究的有机磷化合物均系本实验室合成¹⁾,使用前皆经纸上层析鉴定,证明无中性酯和二元酸存在^[8]。

硝酸铀酰溶液 参见文献[6]。

硫酸铀酰溶液 将 2.11 克硝酸铀酰灼烧后的氧化物溶于由 0.32M 硫酸钠和 0.18M 硫酸配制的溶液中,并校正体积至 1 升,铀浓度再以氧化还原容量法标定,配制成铀浓度为 1 克/升,总硫酸根浓度为 0.5M, pH = 1 的硫酸铀酰溶液。

有机相组成 对-取代苯基及苯甲基磷酸单丁酯的浓度为 0.05 克分子/升,苯为稀释剂。采用的苯系分析纯规格,无噻吩,重新蒸馏,取沸程为 80—81°C 的馏分。

分配平衡 在硝酸体系中的分配平衡按文献[6]的方法进行。在硫酸体系中的分配平衡系在 60 毫升分液漏斗中于恒温 (25 ± 0.5°C) 室内进行,相比 1:1,各取 5 毫升,振荡 10 分钟后,静置分层,水相离心处理,测定清液中铀含量。

铀的分析及分配系数的计算 均参见文献[6]。铀的萃取率按文献[9]计算。

1) 武汉大学化学系 1963 年毕业生谭干祖曾参加部分有机磷化合物的合成工作。

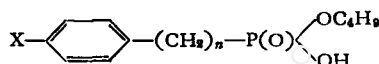
铀的反萃取率测定 将在硫酸体系中分配平衡后的有机相(约5毫升)与10%碳酸钠溶液(1毫升)的混合物置于60毫升分液漏斗中并在恒温(25±0.5℃)室内振荡10分钟,静止分层,水相离心处理,测定清液中铀含量。反萃取率的计算参见文献[9]。

二、结果与讨论

所研究的对-取代苯基及苯甲基磷酸单丁酯,除序号5与9的化合物(表1)外,均系糖浆状液体。这类化合物的离解常数(pK_a)与取代基团 σ 值及红外光谱磷氧键特征频率($\nu_{P=O}$)间均有一定的线性自由能关系^[8]。分子量的测定数据表明,它们在苯中的缔合常数均接近2,是以二聚体形式存在的(表1)。

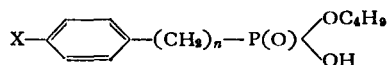
我们将9个不同结构的对-取代苯基及苯甲基磷酸单丁酯的0.05M苯溶液与硝酸浓度在0.5—11.0M间、铀浓度为每升1克的水相进行平衡分配,并测得了它们萃取铀的分配系数(表2,图1,2)。

表1 磷酸单酯的物理化学性能^[8]



序号	X	n	分子量	pK_a	缔合常数	$\nu_{P=O}$	二环己铵盐			
							熔点,℃	ν_{POO^-} (不对称)	ν_{POO^-} (对称)	$\Delta\nu$
1	H	0	214.2	2.53	1.98	1220	123—124	1199	1058	141
2	CH ₃	0	228.2	2.64	1.89	1217	126.5—127.5	1196	1052	144
3	OCH ₃	0	244.2	2.70	1.92	1215	122—123	1190	1059	131
4	Cl	0	248.7	2.28	1.92	1224	140	1209	1050	159
5	NO ₂	0	259.2	1.88	1.93	1237	155—156	1216	1067	149
6	H	1	228.2	2.87	1.85	1201	101—103	1210	1070	140
7	CH ₃	1	242.3	3.05	1.87	1207	70—73	1200	1065	135
8	OCH ₃	1	258.3	2.99	1.85	1198	95—97	1213	1069	144
9	NO ₂	1	273.1	2.39	1.95	1204	144—146	1215	1065	150

表2 磷酸单酯萃取铀的性能



序号	X	n	不同硝酸浓度中(M)铀的分配系数									硫酸体系中萃取铀			
			0.5	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0	7.0	9.0	11.0	分配系数	萃取率	反萃取率
1	H	0	47.43	15.41	7.25	7.48	9.21	11.64	<u>13.68</u>	13.64	9.05	4.77	21.26	95.5	90.0
2	CH ₃	0	27.94	9.46	4.55	4.93	6.24	8.28	<u>9.88</u>	9.73	6.63	3.71	13.73	93.2	88.2
3	OCH ₃	0	57.96	19.43	11.24	12.37	15.74	19.99	<u>22.23</u>	20.61	12.37	6.14	22.95	95.8	94.6
4	Cl	0	101.1	30.23	10.88	8.94	9.57	11.93	14.07	<u>15.66</u>	11.11	6.45	47.48	98.0	93.7
5	NO ₂	0	73.47	20.53	7.41	5.39	5.29	6.08	7.08	<u>7.22</u>	6.04	3.36	30.09	96.8	89.0
6	H	1	30.90	9.51	4.56	4.57	—	6.73	<u>7.49</u>	6.66	4.16	2.05	14.91	93.7	85.5
7	CH ₃	1	25.48	7.96	3.72	3.79	—	5.70	<u>6.22</u>	5.67	3.54	1.77	12.13	92.4	86.3
8	OCH ₃	1	35.32	10.99	5.46	5.68	—	8.54	<u>9.28</u>	7.88	4.56	2.13	16.44	94.3	85.9
9	NO ₂	1	113.9	14.00	3.82	3.10	3.11	3.96	4.75	<u>4.80</u>	3.18	1.82	24.90	96.1	—

表2的数据说明,在硝酸体系中,对-取代苯基磷酸单丁酯与对-取代苯甲基磷酸单丁酯萃取铀的行为是相似的(见图1,2),在水相硝酸浓度低于2M时,铀的分配系数随酸度的增高而

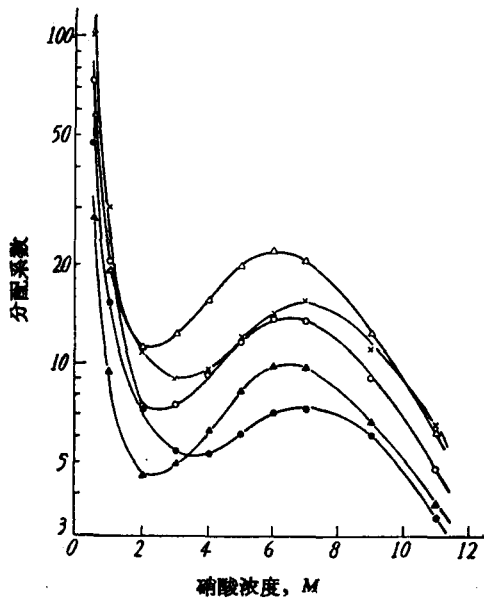


图1 对-取代苯基磷酸单丁酯对铀的萃取性能

取代基: Δ — OCH_3 ; \circ — H ;
 \blacktriangle — CH_3 ; \times — Cl ; \bullet — NO_2 .

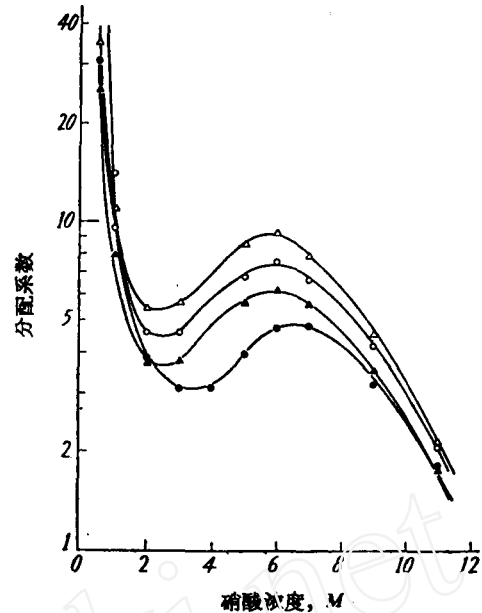
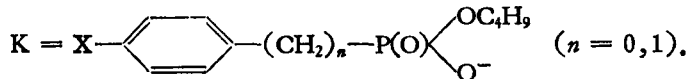


图2 对-取代苯甲基单丁酯对铀的萃取性能

取代基: Δ — OCH_3 ; \circ — H ;
 \blacktriangle — CH_3 ; \bullet — NO_2 .

下降;继后($>2.5\text{M}$),又随酸度的增高而上升,在6—7M时出现最大值;继续提高硝酸浓度又导致分配系数的降低。由于这些萃取行为与二丁基磷酸^[10]与二(2-乙基己基)磷酸^[11]在硝酸中萃取铀的情况极相似,因而可以认为它们萃取铀的机理也是相同的。即在水相低酸度时,对-取代苯基及苯甲基磷酸单丁酯萃取铀的反应是按螯合机理进行的:



根据此反应,萃取铀的分配系数随水相酸度的增加而下降。但在水相酸度增高时,萃取反应是按络合机理进行的:



此时,水相硝酸根浓度的增加有利于平衡向右移(盐析效应),萃取铀的分配系数增高;而在硝酸浓度大于7M时,由于 $\text{HK} \cdot \text{HNO}_3$ 的形成,有效萃取剂浓度降低(萃取竞争效应),故萃取铀的分配系数下降。因为这些过程很难绝然分开,所以在一定酸度范围内,螯合机理与络合机理可能同时存在,而络合物 $\text{UO}_2\text{K}_2(\text{HK})_2$ 与 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{HK}$ 同时被萃取。因此酸性磷(膦)酸酯萃取铀是个较复杂的过程。

对-取代苯基及苯甲基磷酸单丁酯的取代基性质对它们萃取铀的分配系数有显著影响。若以苯基及苯甲基磷酸单丁酯萃取铀的分配系数(E_{H})为基准,根据表2数据可求得与相应对位取代化合物的分配系数(E_{X})的比值 $E_{\text{X}}/E_{\text{H}}$ 值(表3)。

由此可见,在低酸度范围内,硝酸浓度低于2M或总硫酸根浓度为0.5M、 $\text{pH} = 1$ 的硫酸体系中,在对-取代苯基或苯甲基磷酸单丁酯的苯环上具有拉电子基团如Cl, NO_2 的化合物时,由于酸性增强,使它们萃取铀的分配系数显著增高, $E_{\text{X}}/E_{\text{H}}$ 值 >1 ;而具有推电子基团如 CH_3 的化合物时,则由于酸性较弱分配系数有所降低, $E_{\text{X}}/E_{\text{H}}$ 值 <1 。虽然这些化合物萃取

表3 磷酸单酯萃取铀分配系数的比值 E_X/E_H

取代基	对-取代苯基磷酸单丁酯					对-取代苯甲基磷酸单丁酯			
	OCH ₃	CH ₃	H	Cl	NO ₂	OCH ₃	CH ₃	H	NO ₂
0.5M HNO ₃	1.22	0.59	1	2.13	1.55	1.14	0.82	1	3.69
1.0M HNO ₃	1.26	0.61	1	1.96	1.33	1.16	0.84	1	1.47
2.0M HNO ₃	1.55	0.63	1	1.50	1.02	1.20	0.82	1	0.84
6.0M HNO ₃	1.63	0.72	1	1.03	0.52	1.24	0.83	1	0.63
9.0M HNO ₃	1.37	0.73	1	1.22	0.67	1.10	0.85	1	0.76
0.5M ΣSO_4^-	1.08	0.65	1	2.23	1.42	1.10	0.81	1	1.67

铀的分配系数与其取代基团的 σ 值间没有符合 Hammett 方程式的线性自由能关系,但以它们萃取铀的分配系数与解离常数作图时,则可获得斜率约为-2的直线(图3,4)。这说明分配系数与解离常数间存在 $\log E_X^0 \propto -2pK_a$ 的直线关系。

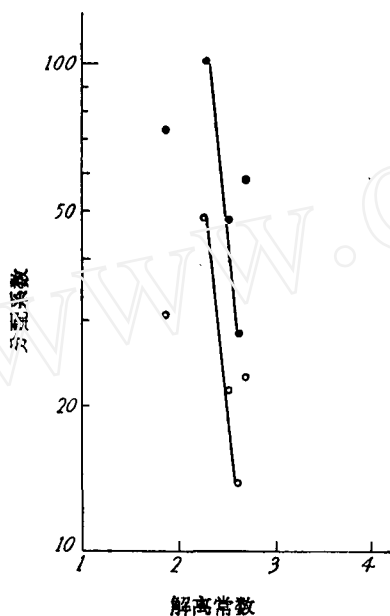


图3 对-取代苯基磷酸单丁酯的解离常数与铀分配系数的关系

●—0.5MHNO₃; ○—0.5M ΣSO_4^- 。

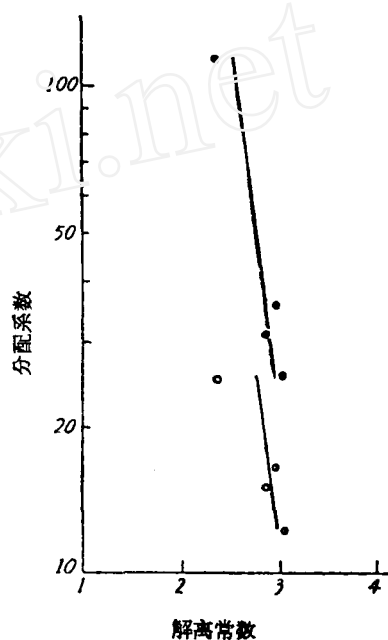


图4 对-取代苯甲基磷酸单丁酯的解离常数与铀分配系数的关系

●—0.5MHNO₃; ○—0.5M ΣSO_4^- 。

对-取代苯甲基磷酸单丁酯的 pK_a 值与分配系数间的直线关系较差,可能是由于苯环与P—OH键之间有次甲基相隔,取代基团电子效应的传递受到影响的缘故。此外,对-取代苯基磷酸单丁酯的 pK_a 值一般皆低于相应的对-取代苯甲基磷酸单丁酯,所以前者萃取铀的分配系数也较高,这进一步说明化合物的酸性强度对萃取铀分配系数的影响。而在水相低酸度时,萃取反应可能是按螯合机理进行的,应该指出的是对-甲氧基苯基或对-甲氧基苯甲基磷酸单酯,虽具有推电子性能较强的取代基团,但它们的萃取行为不符合上述规律,这类反常现象尚待研究。

在水相酸度较高,即硝酸浓度高于2M时,由于萃取反应可能按络合机理进行,取代基效应对萃取铀分配系数的影响较在低酸度时有较大的差别。在对-取代苯基和苯甲基磷酸单丁

酯的苯环上具有推电子基团的化合物(表2序号3和8的化合物),由于磷酰氧原子电荷密度增大,所以萃取铀的分配系数较大,在6M硝酸中 E_{CH_3O}/E_H 值分别为1.63和1.24;但具有拉电子基团的化合物(表2序号5和9的化合物),由于磷酰氧原子电荷密度降低,分配系数下降,在

6M硝酸中 E_{NO_2}/E_H 值分别为0.52和0.63.这些化合物萃取铀的分配系数与其取代基 σ 值间虽无定量规律可循,但前者是按苯环取代基 $OCH_3 > H > CH_3 > NO_2$ 的次序递减的,这与对-取代苯基及苯甲基磷酸二烷基酯萃取铀的行为是相似的^[6].以所研究的磷酸单酯从6M硝酸中萃取铀的分配系数与其红外光谱 $\nu_{P=O}$ 值作图时,则仍有获得近似的直线关系(图5).

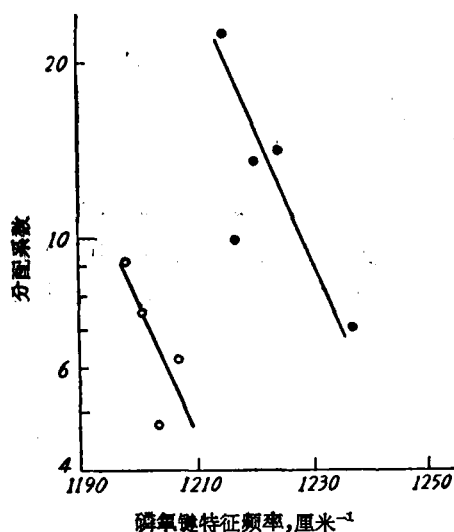


图5 对-取代苯基及苯甲基磷酸单丁酯的磷氧键特征频率与铀分配系数的关系

●——对-取代苯基磷酸单丁酯;
○——对-取代苯甲基磷酸单丁酯。

率偏高的反常现象也尚待进一步研究。

对-取代苯甲基磷酸单丁酯的 $\nu_{P=O}$ 值与分配系数间的直线关系较差,也可借共轭效应或诱导效应的影响来解释.这些事实都有助于说明水相酸度较高时,化合物的磷酰基氧原子电荷密度是影响萃取效率的重要因素,而萃取反应是按络合机理进行的.但由于萃取过程可能同时受螯合与络合机理所控制,而磷酸单酯的红外光谱磷氧键特征频率又受分子间的氢键效应影响,所以仅凭酸性磷酸酯的 $\nu_{P=O}$ 值尚不足以判断其萃取效率,如对-取代苯基磷酸单丁酯萃取铀的分配系数普遍高于相应的对-取代苯甲基磷酸单丁酯,但它们的 $\nu_{P=O}$ 值无此差别.对-氯代苯基磷酸单丁酯萃取效率

三、小 结

1. 研究了具有不同电子效应取代基的对位取代苯基及苯甲基磷酸单丁酯在不同浓度硝酸中萃取铀的性能.它们在硫酸体系中萃取铀的分配系数亦作了测定.这类化合物萃取铀的行为与二烷基磷酸极相似.

2. 在水相酸度较低($<2M$)时,对-取代苯基及苯甲基磷酸单丁酯萃取铀的分配系数随它们的酸性强度增高而增加,分配系数随化合物 pK_a 值的增大而减小,并且有较好的直线关系.具有拉电子取代基的磷酸单酯萃取效率较高,萃取反应可能是按螯合机理进行的.

3. 在水相酸度较高(6M)时,对-取代苯基及苯甲基磷酸单丁酯萃取铀的分配系数随它们的磷酰氧原子电荷密度的增高而增加,分配系数随化合物红外光谱 $\nu_{P=O}$ 值的增大而减小,并有近似的直线关系.具有推电子取代基的磷酸单酯萃取效率较高,萃取反应可能是按络合机理进行的.

4. 对-取代苯基及苯甲基磷酸单丁酯在稀释剂苯中系以二聚体形式存在.它们萃取铀的机理虽随水相酸度的变化而异,但不可能断然分开,在多数情况下螯合机理与络合机理很可能是同时存在的,所以酸性磷化合物萃取铀是个较复杂的过程.

参 考 文 献

- [1] D. F. Peppard & G. W. Mason, Liquid-liquid Extraction of Trivalent Rare Earth Using Acidic Phosphonate as Extractant, Rare Earth Research, Macmillan, N. Y., 1961.
- [2] C. F. Baes, J. Inorg. Nucl. Chem., 24, 707 (1962).

- [3] T. H. Handley & J. A. Dean, *Anal. Chem.*, **34**, 1312 (1962).
[4] J. R. Ferraro & D. F. Peppard, *Nucl. Sci. Eng.*, **16**, 389 (1963).
[5] 袁承业, 有机磷化合物的结构与性能, 高教部直属高等学校校际元素有机化学学术讨论会, 武汉, 1964年12月.
[6] 袁承业、施莉兰等, 原子能科学技术, 第6期, 668(1964).
[7] R. E. Leuze et al., *Nuclear Sci. Eng.*, **17**, 252 (1963).
[8] 袁承业、叶伟贞, 对-取代苯基及苯甲基磷酸单酯, 待发表.
[9] 袁承业、施莉兰等, 原子能科学技术, 第3期, 191(1962).
[10] C. J. Hardy, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **21**, 348 (1961).
[11] T. Sato, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **25**, 109 (1963).

(编辑部收稿日期 1965年6月22日)



www.cnki.net