

N-甲基甲异羟肟酸的合成及其与 Np(IV) 、 Pu(IV) 配合物稳定常数的测定

郑卫芳, 张宇, 鲜亮, 孙晓飞, 晏太红, 卞晓艳, 迪莹, 朱建民

(中国原子能科学研究院放射化学研究所, 北京 102413)

摘要:以甲酸乙酯和 N-甲基盐酸羟胺为主要原料, 在乙醇-水体系中合成 N-甲基甲异羟肟酸 (NMFHA), 并通过元素分析、红外光谱、质谱分析和核磁共振波谱等方法对其结构进行表征。TTA 萃取法测定结果表明, 在 1.0 mol/L HNO_3 体系中, Np(IV) 、 Pu(IV) 与 NMFHA 形成稳定的 1:2 的配合物, 其累积稳定常数分别为: $\beta_1(\text{Np(IV)}) = 8.83 \times 10^9$, $\beta_2(\text{Np(IV)}) = 1.01 \times 10^{19}$; $\beta_1(\text{Pu(IV)}) = 7.78 \times 10^{10}$, $\beta_2(\text{Pu(IV)}) = 5.80 \times 10^{19}$ 。

关键词: N-甲基甲异羟肟酸; 合成; Np(IV) ; Pu(IV) ; 配合; 稳定常数

中图分类号: O614.353; O614.352

文献标志码: A

文章编号: 1000-6931(2009)02-0128-05

Synthesis of N-Methylformohydroxamic Acid and Determination of Stability Constants of Its Complexes With Pu(IV) and Np(IV)

ZHENG Wei-fang, ZHANG Yu, XIAN Liang, SUN Xiao-fei, YAN Tai-hong,
BIAN Xiao-yan, DI Ying, ZHU Jian-min

(China Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275-26, Beijing 102413, China)

Abstract: The title compound N-methylformohydroxamic acid (NMFHA) was synthesized by the reaction of N-methyl hydroxylamine hydrochloride with ethyl formate in alcohol medium. It was also characterized by element analysis, IR spectrum, mass spectrum and NMR spectrum. In 1.0 mol/L HNO_3 solution, stable 1:2 complexes of NMFHA complexes with Np(IV) or Pu(IV) were determined by TTA extraction method, and the stability constants are $\beta_1(\text{Np(IV)}) = 8.83 \times 10^9$, $\beta_2(\text{Np(IV)}) = 1.01 \times 10^{19}$, and $\beta_1(\text{Pu(IV)}) = 7.78 \times 10^{10}$, $\beta_2(\text{Pu(IV)}) = 5.80 \times 10^{19}$, respectively.

Key words: N-methylformohydroxamic acid; synthesis; Np(IV) ; Pu(IV) ; complex; stability constant

异羟肟酸也称氧肟酸, 是一种特殊的羟胺衍生物, 其结构式为 $\text{R}-\text{CONHOH}$ 。异羟肟酸也是一种性能优越的有机螯合剂^[1-2], 其重要

的化学性质是能与金属离子形成配合物, 并因此在冶金、分析、医药等方面得到广泛应用。近年来, 应用其选择性络合作用, 短链羟肟酸在乏

燃料后处理中用于铀、钚、钷等元素的分离研究工作备受关注^[3-6]。以羧酸酯和羟胺为原料是异羟酸合成中的常见方法^[7-9],但具体合成步骤(反应体系及分离提纯方法)因合成羟酸的性质不同而异。文献[10]中提到用 N-甲基盐酸羟胺和甲酸乙酯在甲醇中合成 N-甲基甲异羟酸(NMFHA)的方法,该方法步骤较多,耗时长,且甲醇有毒性,于操作安全不利。

异羟酸类化合物与金属离子的配合行为已有大量研究^[11]。文献[11]研究了 AHA 对 Pu(IV) 的络合配位行为,并测定了其 Np(IV)、Pu(IV)配合物的稳定常数。报道称,在异羟酸中 N 上的氢用烷基取代,可提高其稳定性^[10],NMFHA(甲异羟酸中 N 上的 H 被甲基取代)在后处理中的有关研究工作目前尚未见文献报道。

本工作结合乙异羟酸(AHA)的合成方法^[12],对 NMFHA 合成方法进行改进,并对合成产物进行表征,通过研究 NMFHA 与 Np(IV)、Pu(IV)的配合行为,以期为其在后处理流程中分离 U 和 Np、Pu 提供理论依据。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

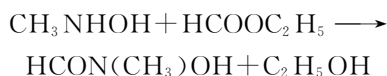
甲酸乙酯(A.R),北京化学试剂厂;N-甲基盐酸羟胺($\omega > 98\%$),Fluka 试剂公司;TTA($\omega > 98\%$),北京百灵威试剂公司;²³⁹Pu、²³⁷Np 硝酸溶液,采用阴离子交换树脂纯化。

RE-52 型旋转蒸发器,上海亚荣生化仪器厂;FLASH-EA-1112 型元素分析仪、PE-5804 型红外光谱仪,美国 Perkin Elmer 公司;MS-50 型质谱仪,AMI 公司产品;ECA-600 型核磁共振仪,日本 JEOL 公司。

1.2 实验方法

1) NMFHA 合成

NMFHA 合成涉及的主要反应如下:



向烧杯中加入 200 mL 乙醇-10 mL H₂O,分批加入 0.51 mol N-甲基盐酸羟胺,搅拌溶解;上述溶液置于冰浴中,将称量好的 0.86 mol NaOH 粉末在持续搅拌下分次加入到溶液中,保持溶液温度不超过 20 °C;移去

冰浴,继续搅拌,缓慢加入 1.2 mol 甲酸乙酯,充分搅拌 2~3 h 后放置过夜。用盐酸酸化溶液到 pH=6(用 pH 试纸检验),过滤白色沉淀,滤液在旋转蒸发器上减压蒸馏,除去大部分反应溶剂,再加入少量乙醇,溶解后继续蒸馏,得到黄色油状液体;用油浴加热(120 °C),对黄色油状液体进行减压蒸馏(真空度为 10 Pa),收取沸点为 52 °C 的馏份,得到 33.82 g 无色油状液体产品。

2) 产品纯度与密度测定

通过 KMnO₄-H₂C₂O₄ 氧化-还原法测得产品纯度,并称量测得产品密度。

3) 红外、质谱和核磁共振分析

将样品与 KBr 固体一起研磨后压片作红外光谱分析;质谱分析采用低分辨率电子轰击系统,离子室温度为 100 °C,电子能量为 70 eV;磁场频率 600 MHz,所用溶剂为 D₂O。

4) Np(IV)、Pu(IV)配合物稳定常数测定

采用溶剂萃取法测定。用不同浓度的 NMFHA 溶液从 0.05 mol/L TTA/二甲苯溶液中反萃 Np 或 Pu,反萃平衡后,测量两相中 Np 或 Pu 的放射性活度。

5) Np、Pu 的分析

取有机相、水相各 0.05 mL 到不锈钢小盘,烤干并灼烧后测量 α 计数。

2 结果与讨论

2.1 NMFHA 表征

所合成 NMFHA 产品的收率为 82.8%,纯度为 94.2%;产品密度为 1.183 g/mL,15 °C。

1) 官能团检验

取少许产品溶于水后滴加三氯化铁,溶液变为玫瑰红色,证明有异羟酸基团存在。

2) 元素分析

NMFHA 的元素分析列于表 1。C、H、N 的实测值 ω_{meas} (二次测量)与理论值 ω_{theor} 基本一致,但产品中可能有少量水存在,使得 C、N 实测值略低,而 H 的实测值略高。

3) 红外光谱分析

图 1 所示为 NMFHA 的红外光谱。从图 1 可看出,1 697 cm⁻¹ 为异羟基的特征吸收峰,即 C=O 振动吸收峰,3 167 和 1 366 cm⁻¹ 为 O-H 的吸收峰,1 195 cm⁻¹ 为 CH₃-N 键的

振动峰。

表 1 N-甲基甲羟肟酸的元素分析
Table 1 Element analysis
of N-methylformohydroxamic acid

元素	$\omega_{\text{theor}}/\%$	$\omega_{\text{meas}}/\%$
C	32	30.54, 30.39
H	6.67	6.74, 6.76
N	18.67	18.15, 17.97

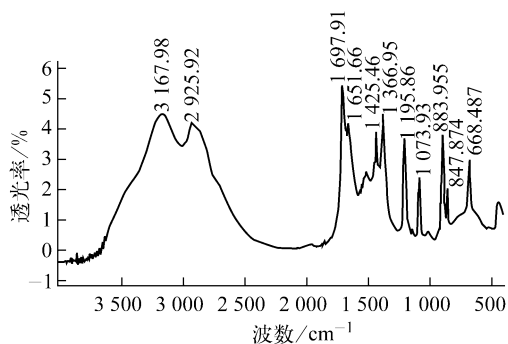


图 1 N-甲基甲羟肟酸的红外光谱

Fig. 1 IR of N-methylformohydroxamic acid

4) 质谱分析

图 2 所示为 NMFHA 分子碎片谱图。图中, $m/Z=75$ 为分子离子峰, 59 为 HCONO^+ 峰, 46 为 $\text{N}(\text{CH}_3)\text{OH}^+$ 峰, 30 为 HCOH^+ 峰。

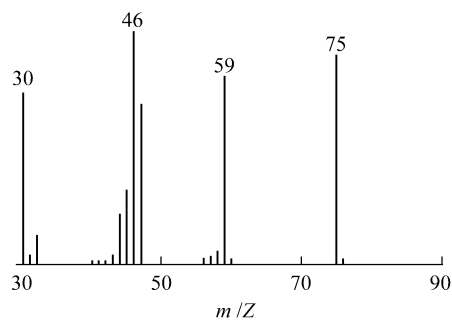


图 2 N-甲基甲羟肟酸的碎片质谱图

Fig. 2 Mass spectrum
of N-methyl formohydroxamic acid

5) 核磁共振谱分析

图 3 为 ^{13}C NMR 谱。因 NMFHA 中羰基与氮上孤对电子发生共轭, 使得 C—N 键具有双键性质, 从而形成顺、反两种异构体(图 4)。

顺式结构能形成分子内氢键而使化合物稳定, 因而成为主要存在形式, 所以, 该化合物中每个 C 会产生两类吸收峰。顺式时, 羟基 H 与羰基 O 形成分子内氢键, 使羰基 C 吸收峰向高场移动, 甲基 C 的吸收峰向低场移动。 37.0×10^{-6} 为顺式甲基 C 峰, 34.3×10^{-6} 为反式甲基 C 峰。 156.7×10^{-6} 为顺式羰基 C 峰, 162.8×10^{-6} 为反式羰基 C 峰。

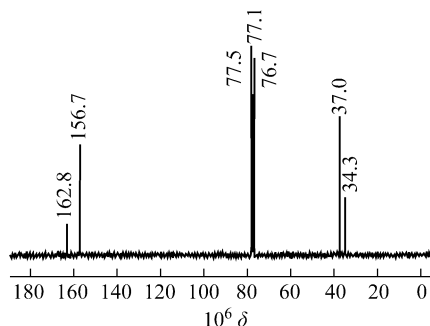


图 3 N-甲基甲羟肟酸的 ^{13}C NMR

Fig. 3 ^{13}C NMR of N-methylformohydroxamic acid

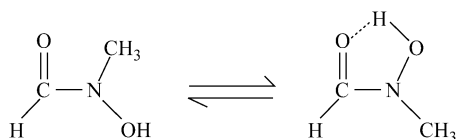


图 4 N-甲基甲羟肟酸异构体

Fig. 4 Isomer of N-methylformohydroxamic acid

图 5 为 ^1H NMR 谱。 8.584×10^{-6} 的宽峰为羟基 H 峰。 8.294×10^{-6} 处为反式中羰基 C 上 H 信号峰, 7.812×10^{-6} 为顺式的羰基 C 上 H 吸收峰。 3.286×10^{-6} 和 3.203×10^{-6} 分别为顺式和反式结构中甲基 H 的吸收峰。

以上结果表明, 用甲酸乙酯和 N-甲基盐酸羟胺为主要原料, 在乙醇-水体系中合成 NMFHA 是可行的。

2.2 NMFHA 与 $\text{Np}(\text{IV})$ 、 $\text{Pu}(\text{IV})$ 配合物稳定常数测定

在 1.0 mol/L HNO_3 体系中, $\text{Np}(\text{IV})$ 、 $\text{Pu}(\text{IV})$ 的分配比 (D) 随 NMFHA 浓度的变化分别列于表 2、3。 NMFHA 的离解常数取为 $7.92^{[13]}$ 。 D 、 D_0 分别表示有、无 NMFHA 存在时 TTA 萃取 $\text{Np}(\text{IV})$ 或 $\text{Pu}(\text{IV})$ 的分配比。 AA^- 表示 NMFHA 解离阴离子。

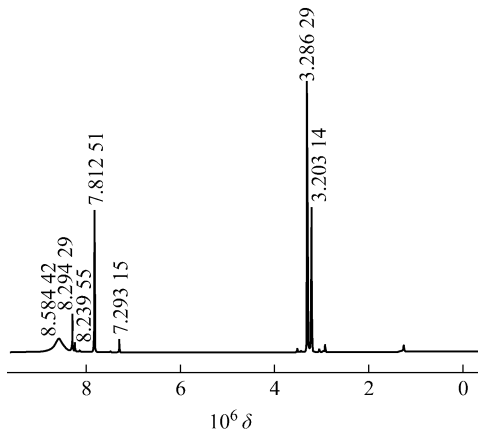


图5 N-甲基甲羟肟酸的¹H NMR

Fig. 5 ¹H NMR of N-methylformohydroxamic acid

表2 NMFHA浓度对Np(IV)和Pu(IV)分配比的影响

Table 2 Effect NMFHA of concentration on D

c(NMFHA)/ (mol · L ⁻¹)	c(AA ⁻)/ (mol · L ⁻¹)	D		D ₀ /D	
		Np(IV)	Pu(IV)	Np(IV)	Pu(IV)
0	0	51.7	15.7		
5.00 × 10 ⁻⁴	6.01 × 10 ⁻¹²	50.1	38.7	1.03	4.06
2.50 × 10 ⁻³	3.01 × 10 ⁻¹¹	46.6	17.3	1.11	9.09
5.00 × 10 ⁻³	6.01 × 10 ⁻¹¹	41.3	14.1	1.25	11.2
1.00 × 10 ⁻²	1.20 × 10 ⁻¹⁰	32.1	11.7	1.61	13.5
2.50 × 10 ⁻²	3.01 × 10 ⁻¹⁰	13.2	4.78	3.91	32.9
5.00 × 10 ⁻²	6.01 × 10 ⁻¹⁰	4.81	2.46	10.7	63.8
1.00 × 10 ⁻¹	1.20 × 10 ⁻⁹	1.99	0.88	26.0	17.9

D₀/D 随 AA⁻ 浓度的变化示于图 6。采用文献[14]中的方法,对 D₀/D 和 c(AA⁻) 值进行多项式回归,得到 NMFHA 与 Np(IV)、Pu(IV) 形成 1 : 2 的配合物,其累计稳定常数分别为:β₁(Np(IV)) = 8.83 × 10⁹, β₂(Np(IV)) = 1.01 × 10¹⁹; β₁(Pu(IV)) = 7.78 × 10¹⁰, β₂(Pu(IV)) = 5.80 × 10¹⁹。

3 结论

1) 以甲酸乙酯和 N-甲基盐酸羟胺为主要原料,在乙醇-水体系中合成 NMFHA 是可行的,所合成产品的收率为 82.8%,纯度高于 94.2%。

2) 在 1.0 mol/L HNO₃ 体系中,Np(IV)、Pu(IV) 与 NMFHA 形成稳定 1 : 2 的配合物,

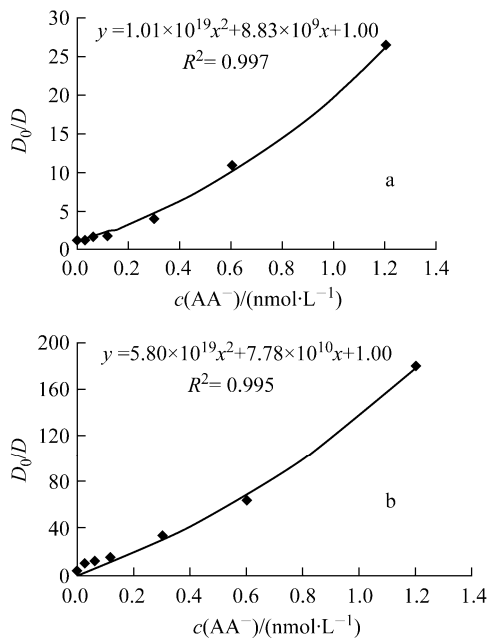


图6 Np(IV)(a)和Pu(IV)(b)的 D₀/D 随 AA⁻ 浓度的变化

Fig. 6 Dependence of hydroxamate ion concentration on D₀/D for Np(IV) (a) and Pu(IV) (b)

其累积稳定常数分别为:β₁(Np(IV)) = 8.83 × 10⁹, β₂(Np(IV)) = 1.01 × 10¹⁹; β₁(Pu(IV)) = 7.78 × 10¹⁰, β₂(Pu(IV)) = 5.80 × 10¹⁹。

参考文献:

[1] 钟祥,梁娟秋,喻庆华,等. 新型螯合萃取剂 H106[J]. 金属学报,1982,18(2):221-234. ZHONG Xiang, LIANG Juanqiu, YU Qinghua, et al. A new chelating extractant H106[J]. Acta Metallurgica Sinica, 1982, 18(2): 221-234 (in Chinese).

[2] 黄林旋,吴祥林. 羟肟酸类型捕选剂的研究与浮选矿物试验[J]. 稀土,1985(3):5-11.

[3] 江浩,常志远,潘勇军,等. 羟肟酸型配位体对 TBP 萃取钚行为的影响研究[J]. 原子能科学技术,2000,22(1):1-6. JIANG Hao, CHANG Zhiyuan, PAN Yongjun, et al. Effect of hydroxamic acid ligands on the extraction of plutonium by TBP[J]. Atomic Energy Science and Technology, 2000, 22(1): 1-6 (in Chinese).

[4] 江浩,郑卫芳,常志远,等. 络合剂用于 Purex 流程中铀线低浓铀、钚分离的研究[J]. 原子能科学技术,1998,32(增刊):2-10.

- JIANG Hao, ZHENG Weifang, CHANG Zhiyuan, et al. Analysis of using protons in secondary beam on BEPC as a particle source in single event effects experiment study[J]. Atomic Energy Science and Technology, 1998, 32(Suppl.): 2-10(in Chinese).
- [5] 郑卫芳,刘黎明,常志远. 乙异羟肟酸改善 Purex 流程铀产品中 U-Pu 的分离[J]. 原子能科学技术, 2000, 34(2): 110-115.
- ZHENG Weifang, LIU Liming, CHANG Zhiyuan. Improvement of separation of Pu from U of U-cycle in Purex process by acetohydroxamic acid[J]. Atomic Energy Science and Technology, 2000, 34(2): 110-115(in Chinese).
- [6] 郑卫芳,江浩,朱建民,等. 短链羟肟酸对Pu(IV)的配位、还原及反萃[J]. 核化学与放射化学, 2003, 25(2): 65-68.
- ZHENG Weifang, JIANG Hao, ZHU Jianmin, et al. Complexation, reduction and stripping of Pu(IV) by simple hydroxamic acid[J]. Journal of Nuclear and Radiochemistry, 2003, 25(2): 65-68(in Chinese).
- [7] 范小英,戴子林. 异羟肟酸的合成方法[J]. 广东有色金属学报, 1997, 7(2): 100-105.
- FAN Xiaoying, DAI Zilin. Synthesis method of hydroxamic acid[J]. Journal of Guangdong Non-ferrous Metals, 1997, 7(2): 100-105 (in Chinese).
- [8] GATE E N, THREADGILL M D, STEVENS M F G, et al. Structural studies on bioactive compounds; A structure-antitumor activity study on analogues of N-methylformamide [J]. J Medicinal Chem, 1986, 29(6): 1 050.
- [9] YALE H L. The hydroxamic acids[J]. Chem Rev, 1943, 33: 209-249.
- [10] MONZYK B F. Metal extractant solution comprising N-ethylhydroxamic acid chelants and kerosene solvent; United States, 5-487-842 [P]. 1996.
- [11] BARONCELLI F, GROSSI G. The complexing power of hydroxamic acids and its effect on the behaviour of organic extractants in the reprocessing of irradiated fuels; I. The complexes between benzohydroxamic acid and zirconium, iron(III) and uranium(VI)[J]. J Inorg Nucl Chem, 1965, 27: 1 085-1 092.
- [12] BAROCAS A, BARONCELLI F, BIONDI G B. The complexing power of hydroxamic acids and its effect on the behaviour of organic extractants in the reprocessing of irradiated fuels; II. The complexes between benzohydroxamic acid and thorium, uranium(IV) and plutonium(IV)[J]. J Inorg Nucl Chem, 1966, 28: 2 961-2 967.
- [13] 郑卫芳,孙晓飞,张宇. N-甲基甲异羟肟酸的合成与 Fe(III)的稳定性研究[M]//中国原子能科学研究院年报. 北京:原子能出版社, 2003: 103.
- [14] 徐志固. 现代配位化学[M]. 北京:化学工业出版社, 1987.