

袁承业院士与有机磷化学

袁帅, 袁耀锋*

福州大学化学学院, 福州 350108

摘要: 袁承业是中国萃取剂化学研究的奠基者, 在“两弹一星”等国防任务需求下, 成功研制出关键萃取剂如P204 (双(2-乙基己基)磷酸酯)、P350 (甲基麟酸二甲庚酯)等。他还结合有色金属综合利用情况, 研制出多种磷萃取剂如P507 (2-乙基己基麟酸-2-乙基己基酯)。袁承业先生团队在大量实验数据的基础上对萃取剂的结构和性能进行了研究, 并通过量子化学、分子力学、热力学以及其他测试手段等进行了深入分析, 将有机磷萃取剂的化学性能提升到一个新的高度。这些研究为萃取剂的设计与优化提供了坚实的理论基础, 同时也推动了工业应用的发展。

关键词: 有机磷化学; 萃取剂; 科学家精神; 核燃料

中图分类号: G64; O6

Academician Chengye Yuan and Organic Phosphorus Chemistry

Shuai Yuan, Yaofeng Yuan *

College of Chemistry, Fuzhou University, Fuzhou 350108, China.

Abstract: Yuan Chengye is the pioneer in the field of extractant chemistry in China. In response to national defense needs such as the “Two Bombs, One Satellite” program, he successfully developed key extractants, including P204 (bis(2-ethylhexyl)phosphoric acid ester) and P350 (methylphosphonic acid dimethylheptyl ester). He also developed various phosphorus extractants, such as P507 (2-ethylheptylphosphonic acid-2-ethylheptyl ester), based on the comprehensive utilization of non-ferrous metals. Mr. Yuan Chengye's team conducted extensive research on the structure and performance of extractants, based on a large amount of experimental data. Through in-depth analysis using quantum chemistry, molecular mechanics, thermodynamics, and other testing methods, they enhanced the chemical properties of organic phosphorus extractants to a new level. These studies provide a solid theoretical foundation for the design and optimization of extractants and have also advanced industrial applications.

Key Words: Organic phosphorus chemistry; Extractant; Scientist spirit; Nuclear fuel

袁承业(1924年8月14日–2018年1月9日)是中国共产党党员、著名的有机化学家、中国科学院院士^[1-3](图1左)。他出生于浙江上虞, 1948年毕业于南京前国立药学专科学校(现中国药科大学), 1955年获苏联科学副博士学位。1956年调到中国科学院上海有机化学研究所工作, 先后担任副研究员、研究员; 1997年当选为中国科学院院士; 2001年获得何梁何利基金科学与技术进步奖; 2015年获得中国化学会磷化学与磷化工终身成就奖(图1右); 2018年1月9日在上海逝世, 享年94岁。

收稿: 2024-09-27; 录用: 2025-01-16; 网络发表: 2025-03-04

*通讯作者, Email: yaofeng_yuan@fzu.edu.cn

基金资助: 中国高等教育学会2024年度高等教育科学研究规划课题(24LK0304); 教育部2022年度基础学科拔尖计划2.0研究课题(20222114); 福建省本科高校研究生教育教学研究重大项目(FBJY20230051); 福州大学研究生教育教学改革精品课程建设项目(0480-00489503)



图1 袁承业院士(左); 袁承业院士终身成就奖(右)

袁承业是中国萃取剂化学研究的奠基者之一。在20世纪50年代末, 鉴于“两弹一星”等国防任务的迫切需求, 他组建并领导了核燃料萃取剂研究组, 成功研制出P204、P350等一系列关键萃取剂, 从而解决了国防工业的燃眉之急, 为中国原子弹的研制。到了20世纪70年代, 他又结合中国有色金属的综合利用情况, 研制出了能够分离稀土及钴镍的多种萃取剂如P507, 为我国三大资源(包头的稀土、金川的镍钴和贵金属、攀枝花的钒钛)的综合利用贡献出了自己的力量。此外, 他还与合作者依据大量的实验数据对萃取剂的结构与性能展开研究, 并运用量子化学、分子力学、模式识别、因子分析及相关分析等方法进行处理, 将萃取剂化学提升到了一个崭新的高度。在2015年, 中国化学会授予袁承业院士磷化学与磷化工终身成就奖以表彰他在磷化学领域做出的贡献。值此百岁诞辰之际, 特撰此文以纪念袁承业先生在有机磷萃取剂领域做出的卓越贡献。本文将从有机磷萃取剂的分类、合成及应用三个方面介绍袁承业院士的部分研究。

1 有机磷萃取剂的分类

磷类萃取剂是溶剂萃取剂的重要品种, 已获得过重要的应用, 迄今仍有广阔的应用领域。磷类萃取剂的品种繁多、结构多样, 袁承业院士将其归纳分为中性磷型及酸性磷类萃取剂两大类^[4]。

中性磷型萃取剂是指正磷酸分子的三个羟基被烷基或烷氧基取代的有机分子。主要通过磷酰氧原子上的孤对电子与金属离子发生配位, 因此其萃取性能主要取决于Lewis碱性, 即磷酰氧原子的电荷密度。袁承业院士实验室^[5,6]在20世纪60年代就通过红外光谱测得了部分中性磷萃取剂与重水的缔合程度。通过分析得出磷酰氧原子的电荷密度与取代基有着非常大的关系。以下列四类中性磷化合物为例, 随着强吸电子能力氧的减少, 磷酰氧原子的电荷密度也越来越大, 同时磷原子对烷基上的电子也存在诱导效应, 烷基取代基越多, 磷酰氧原子电荷密度也越大, 因此就萃取能力而言, 图2中: IV > III > II > I。当然, 在分离性质较近的金属元素时, 萃取剂不止要看萃取能力还要看萃取选择性。实际中萃取选择性与萃取能力成反比, 这可以用有机化学中的Leffer-Hammond概念^[7]从理论上阐明。

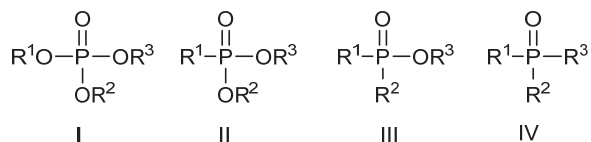


图2 几类有机中性磷酸酯结构

具有两个磷酰基的中性磷萃取剂萃取性能优于单磷酰基中性磷萃取剂^[8]。但增加至三个磷酰基时, 由于空间位阻和成环张力影响, 三个磷酰基的氧原子和两个酯羟基氧原子不能同时与金属离子

配位，萃取性能反而下降。

酸性磷萃取剂可视为正磷酸分子中的一至两个羟基被烷基酯化或被烷基取代的分子，可分为一盐型(V、VI)和二盐型(VII、VIII、IX)两大类，如图3示。研究表明，酸性越大，萃取金属的分配比也越大，其酸性与羟基氧原子的电荷密度有关，一般来说，随着碳磷键的增加，烷氧基减少，氧原子电负性的影响变弱，使得 pK_a 值变大，酸性减弱，意味其萃取能力也随着变弱。袁承业院士通过Hukell分子轨道法(HOM)^[9]计算确定了这一点。同时，取代烷基的空间位阻对萃取稀土选择性也有很大的影响。应注意的是此类萃取剂对水相pH敏感，因此在萃取过程中需要控制体系的pH值。

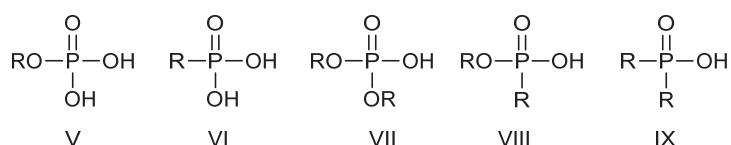


图3 几类有机酸性磷酸酯结构

2 有机磷萃取剂的合成

2.1 中性有机磷萃取剂的合成

中性有机磷酸酯一般可通过Michaelis-Arbuzov重排^[10]制得，即亚磷酸三烷基酯($\text{P}(\text{OR})_3$)和与卤代烷或其衍生物反应生成烷基磷酸酯和一个新的卤代烷，亚磷酸酯 $\text{RP}(\text{OR})_2$ 、次亚磷酸酯(R_2POR)也能发生该类反应，对应分别制得单烷基磷酸二酯、双烷基磷酸单酯以及三烷基氧磷。该过程为两步连续的 $\text{S}_{\text{N}}2$ 反应，如图4示。值得注意的是，当亚磷酸三烷基酯中三个烷基各不相同，优先脱离含碳原子数目最少的R基团。前体亚磷酸三烷基酯可由 PCl_3 与对应醇醇解得到。

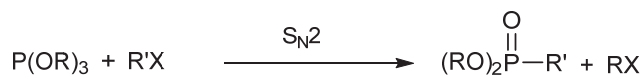


图4 单烷基磷酸二酯合成路线

如图5示，袁承业院士通过三种不同方法^[11]得到了18种甲基磷酸二烷基酯，对于九个碳以下的可采用复合物直接醇解法(I)制得；对于碳数在九个以上的，可先通过制得甲基磷酰二氯，在对应的醇钠中得到；而对于大位阻的，则可通过米哈里斯法(III)制得，即先制得亚磷酸钠盐，再通过碘甲烷甲基化得到。

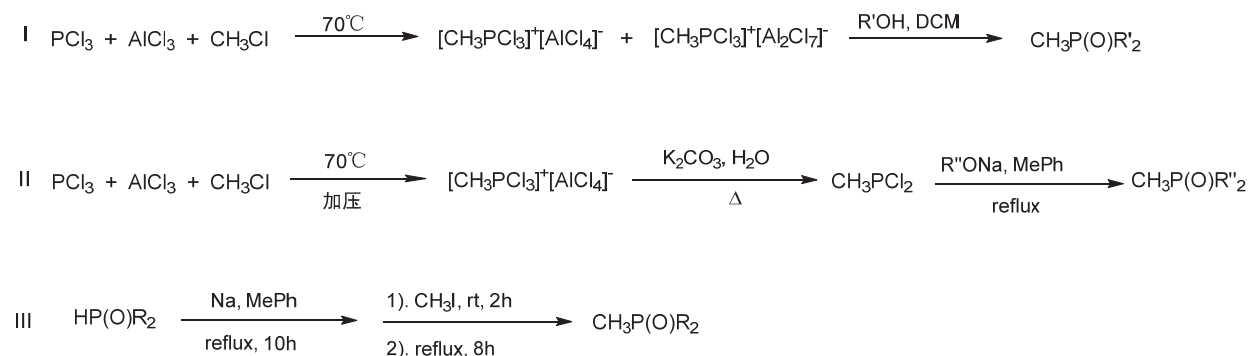


图5 甲基磷酸二烷基酯的合成

2.2 酸性有机磷萃取剂的合成

烷基磷酸单酯^[12]是一类重要的酸性磷酸酯，在有机磷化合物的取代基效应和构效关系研究以及溶剂萃取分离领域有重要应用。其合成方法主要包括烷基磷酸双酯水解法、二元酸酯化法、磷酰二氯控制醇解法以及亚磷酸酯氧化法。其中收率较高的为烷基磷酸双酯水解法，其反应如图6示。

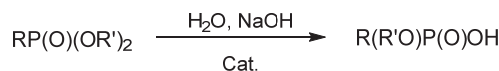


图6 烷基磷酸双酯水解法

而对于位阻较大的叔丁基，如图7，袁承业院士采用clay报道的方法得到叔丁基磷酰氯，再通过控制醇解和水解得到^[13]。

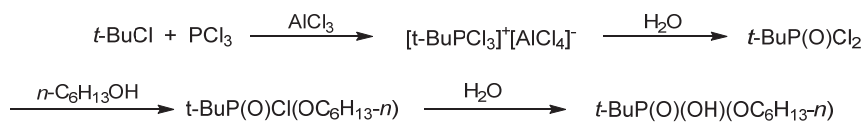


图7 大位阻烷基磷酸单酯的合成

酸性有机磷萃取剂可通过铜盐纯化法、钠盐纯化法、二环己胺盐纯化法以及层析纯化法纯化。其中，在NaOH水溶液低溶解度的烷基磷酸单酯钠盐可用铜盐纯化法纯化。

3 有机磷萃取剂的应用

3.1 提取铀、钍放射性元素的有机磷萃取剂

铀是制造原子弹等核武器以及核能发电的核心材料，对其提取浓缩得到高浓缩铀具有重要的意义。1959年苏联单方面撕毁国防技术协定，拒绝向中国提供原子弹生产技术资料，在严峻的国际形势下，自主研发萃取剂提取浓缩铀迫在眉睫。

由于铀、钍的与萃取剂配位轨道不同，铀要求2s轨道配位，钍要求3s轨道配位，因此酯烷基结构空间效应对萃取铀钍均不同。1964年，袁承业院士系统研究了酯烷基碳数在C₂-C₁₄的18种不同酯烷基结构的甲基磷酸二烷基酯萃取铀钍的性能。对于铀的萃取，甲基磷酸二烷基酯的酯烷基的空间效应较碳原子数目更为重要。在碳原子数目相同的甲基磷酸二烷基酯中，具有支链酯烷基化合物的铀分配系数一般要高于相应的直链酯烷基磷酸酯；而对于钍，随着酯烷基侧链数的增加，空间阻碍不利于与钍形成稳定络合物，萃取钍的效率也随之下降。因此设计具有合适空间结构的酯烷基至关重要。根据铀萃取剂的特征及结构要求，袁承业院士选择1号位碳原子具有支链的甲基磷酸二烷基酯如甲基磷酸二甲庚酯即P350，合成P350的路线如图8示，前体甲基磷酰氯可由clay法制得。如图9所示，其在水相硝酸浓度5 mol·L⁻¹时，对铀及钍的分离系数高达378，而钍分配系数仍在22左右，具有非常好的铀钍分离性能。直到现在P350也被广泛应用于提取分离铀元素。

甲基磷酸二烷基酯在较低浓度硝酸体系萃取铀和钍的反应，可用方程式(1)表示：



值得注意的是，在高浓度硝酸情况下，钍也可以与三分子磷酸酯相结合。

1989年，袁承业院士依据甲基磷酸二烷基酯萃取铀、钍的平衡常数采用分子力学的方法对烷基的空间结构进行了研究，认为该效应源于分子内空间张力能的变化。并对不同丁基结构在铀络合物和钍络合物中的影响进行了精细分子力学计算分析，其结果表明烷基支链化会导致络合物空间张力

能上升，从而使萃取能力下降，且取代基的空间相互作用具有普遍性。此研究表明，运用分子力学方法来对络合物生成过程中的某些特殊相互作用及其起因进行研究和了解是切实可行的。

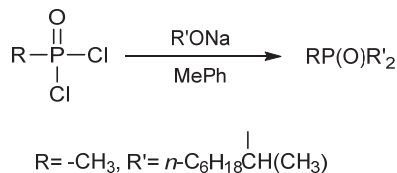


图8 P350的合成路线

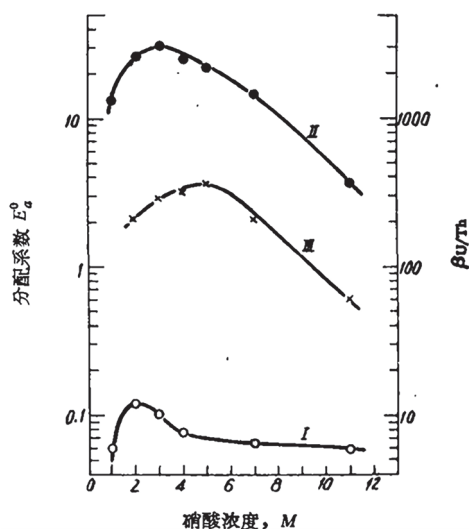


图9 P350对铈、钍的萃取、分离性能^[6]

I-对钍的萃取；II-对铈的萃取；III-对铈钍的分离系数

3.2 提取稀土元素的有机磷萃取剂

袁承业院士通过研究11种烷基磷酸单酯的化学结构对萃取铈、钍、镨和钆为代表的四种轻、中重稀土元素萃取性能的影响得出，酸性磷萃取剂的萃取机理与其在溶液中的缔合度有关。其中，一盐型磷酸酯在苯中均为二缔合，而对于二盐型其在苯中均为多聚体，确定了酸性磷酸酯与稀土元素的结合比，结果表明大多体系的结合比 D 均为3。

因此得到了确定了酸性磷萃取稀土的平衡反应式。对于一盐型HL，其反应式为



由于水溶液离子强度恒定，各组分活度系数乘积可视为常数， D 为萃取结合比，因此对应平衡常数为：

$$K = \frac{[\text{Ln}(\text{HL}_2)_3][\text{H}^+]^3}{[\text{Ln}][(\text{HL}_2)]^3} = D \cdot \frac{[\text{H}^+]^3}{[(\text{HL}_2)]^3} \quad (3)$$

对于二盐型 H_2L ，由于其缔合度 > 5 ，其萃取稀土元素反应式为：



P507(2-乙基己基磷酸-2-乙基己基酯)是应用较广泛的萃取剂，其萃取遵循一盐型机理。1981年，袁承业院士团队通过用双2-乙基己基酯(D_2EHPA)分子中的P-C键取代P-O-C键的方法合成了P507，并报道了其对于镧系元素(除钆外)和钇从硝酸体系中萃取的情况，并通过红外、核磁共振以及元素分析等方法对样品进行分析^[14]。其结果表明，P507对相邻镧系元素的平均分离因数为3.04，高于已报道的所有萃取剂，同时通过一系列手段也得到了配合物固体的可能结构，可能为 LnL_3 和

$\text{Ln}(\text{NO}_3)_2$ 。

袁承业院士团队进一步研究了P507与镧系元素的萃取平衡反应及相关热力学函数的递变规律，结果如图10示^[15]，浓度平衡常数 K_c 及相关热力学函数相对自由能变化 ΔZ^0 （与焓变 ΔH^0 、熵变 ΔS^0 有关）随原子序数增加而增加，具有明显四分组效应，即整个镧系元素可以分为四个组(La-Ce-Pr-Nd; (Pm)-Sm-Eu-Gd; Gd-Tb-Dy-Ho; Er-Tm-Yb-Lu)。袁承业院士认为其萃取反应机理可以理解为由强烈水合作用的三价镧系离子转变为溶于有机溶剂的螯合分子的过程，因此，萃取反应的焓变可认为是两者能量之差。随着镧系元素原子序数的增加，离子半径减小，水合能力增强，在形成相似的螯合分子后，放出的能量($-\Delta H$)增加，同时其熵变也有利于萃取反应的进行，这些因素共同导致了萃取平衡参数和反应热力学函数随原子序数的增加而呈现出四分组效应。

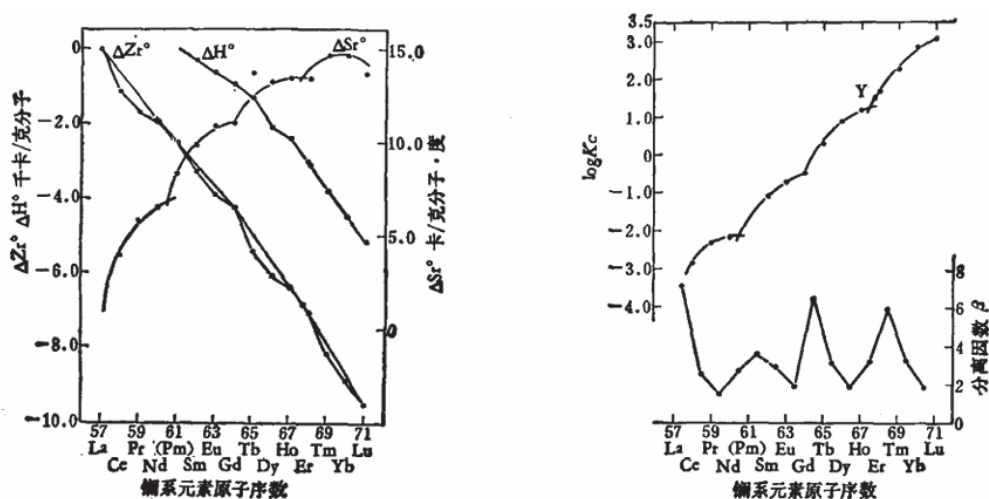
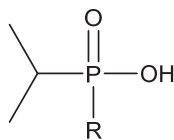


图10 异辛基膦酸单酯萃取镧系元素的热力学函数与原子序数的关系(左);
异辛基膦酸单酯萃取镧系元素的浓度平衡常数和分离因数(右)^[15]

由于P507对重稀土元素反萃取酸度高、稀土萃取分离系数小等问题，在1986年，袁承业院士通过两步法(异丙基膦酰二氯经控制醇解及水解反应后再通过钠盐或铜盐纯化)合成了一系列的异丙基膦酸酯(如图11示)，并对其进行了四类稀土的萃取实验^[16-18]。对其化学结构及萃取稀土的性能研究表明， β -取代烷基的异丙基膦酸单酯在硝酸体系中对稀土元素具较好的萃取分离性能，即MANPP萃取剂。



R = $n\text{-C}_8\text{H}_{17}$ -(MOPP); $\text{C}_4\text{H}_9\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2$ -(MEHPP); $\text{C}_5\text{H}_{13}\text{CH}(\text{CH}_3)$ -(MMHPP)
 $\text{-C}_{12}\text{H}_{25}$ -(MDDPP); $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{CH}(\text{C}_5\text{H}_{11})\text{CH}_2$ -(MANPP); $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{CH}(\text{CH}_3)$ -(MMDPP)

图11 几类异丙基膦酸单酯

其研究表明，MANPP萃取稀土元素的平衡常数随稀土原子序数的增大而递增。其中在萃取中稀土具有较大的分配比，可能是因为异丙基和酯烷基的空间构型更易于与中稀土(钆、铈、钷、铽和镉五种稀土元素)形成更稳定的配合物。与P507相比，MANPP在盐酸体系分离轻中稀土如Nd和Sm，

Pr和Nd有较好的效果，而对重稀土分离与P507相似。值得注意的是，在高盐酸浓度(5 mol·L⁻¹)下，MANPP对Yb和Lu能实现100%的反萃取，而P507在相同情况下难以反萃取完全，这表明MANPP是一种值得深入研究的萃取剂。

同时，袁承业院士团队通过光谱以及核磁表征分析了MANPP与稀土元素(镧、铈)的成键特征，红外光谱(图12左)和核磁共振谱(图12右)均表明，MANPP与稀土离子形成的配合物中，位于低场的质子已被稀土离子取代，配位体与镧铈离子以相同形式配位，随着稀土原子序数的增大，稀土离子与配位体的缔合逐渐从离子键趋向于共价键^[19]。

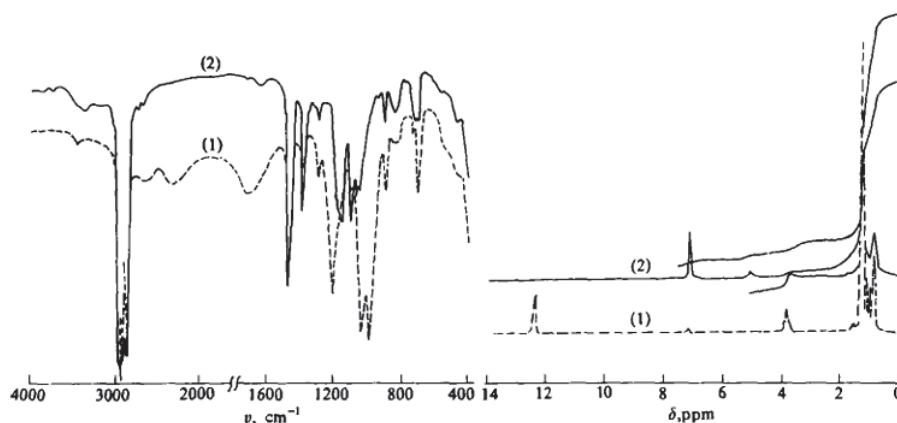


图12 MANPP (1)以及镧配合物(2)的红外光谱(左); MANPP (1)以及镧配合物(2)的¹H核磁共振谱(右)^[16]

3.3 提取过渡金属钴、镍的有机磷萃取剂

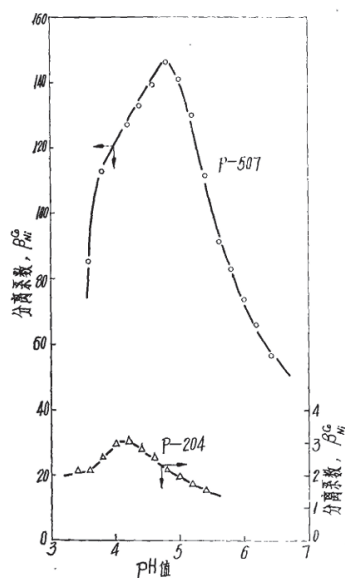
钴和镍是一对化学性质很相近的过渡金属，其分离存在一定的难度。以萃取剂P204 (双(2-乙基己基)磷酸酯)为例，在20世纪虽已经应用于工业生产，但其钴、镍的分离系数较低，其只适用于钴镍质量比高的料液分离，因此，开发新的萃取剂在当时国情下迫在眉睫。1981年，袁承业院士团队对多种化合物筛选，发现了一种高效的钴、镍萃取剂——P507^[20]，其萃取反应一般遵循该通式：



袁承业院士通过不同pH条件下P204、P507对钴镍质量比为1:10的萃取分离，结果表明，P507从钴镍混合物中分离钴的能力远高于P204，在5 min内就达到了萃取平衡，分离系数 β 也远高于P204，在pH为4.8时， β 值达到最大，为140。同时在硫酸体系下的反萃取性能也比P204更优，在pH \approx 4时，镍反萃完全，当pH \approx 2.5时，钴反萃完全，当pH \approx 1时，能完全反萃锌。更进一步的，由于P204使用时一般需要多级操作和升温等操作，工艺复杂，因此，袁承业院士团队比较了不同温度下P204、P507分离系数 β 的变化趋势。如图13所示，随着温度的上升，P507对钴的分离增幅巨大，在10–50 °C范围内从60.2增大到443，而P204仅从1.86增大到7.31，其分离效果远小于P507，因此P507较P204使用更为节省工业成本。总的来说，P507在钴、镍分离方面具有明显优势，是一种更有前途的萃取剂。

4 结语

作为“中国萃取剂化学之父”，袁承业院士穷毕生精力，为中国的核事业和工业发展，全心倾注了智慧和精力，晚年袁承业院士仍时刻挂念着我国矿产资源的综合利用问题^[21]。85岁时，他甚至还考虑去海拔3000米的青海盐湖进行实地考察，后因身体原因才作罢，参与编写了《青海盐湖资源综合利用报告》，推动了我国盐湖工业产业结构的调整。“国家的需要，就是我的责任”贯穿袁承业院士的一生。袁承业院士的工作为中国核事业和工业发展做出了重要贡献，他的精神也激励着后辈在各自的研究领域发光发热。

图13 从Ni、Co混合溶液中萃取分离系数 β 与平衡pH的关系^[20]

参 考 文 献

- [1] 袁承业. [2024-09-20]. <https://baike.baidu.com/item/袁承业/4141267>
- [2] 袁承业院士主页. [2024-09-21]. https://sioc.cas.cn/sourcedb/cn/team/ys/200906/t20090621_6770738.html
- [3] 袁承业院士生平. [2024-09-19]. https://www.cas.cn/zt/rwzt/2019qmj/ycy/201904/t20190401_4687234.shtml
- [4] 袁承业. 有机磷类萃取剂-高效分离技术中的有效工具//第七届全国磷化学化工暨第四届海峡化学学生物学、生物技术与医药发展讨论会论文集. 第七届全国磷化学化工暨第四届海峡化学学生物学、生物技术与医药发展讨论会, 郑州, 2006年4月8-11日. 郑州, 2006: 159-166.
- [5] 袁承业, 叶幸贞, 葛明娟, 周莉影. 化学学报, **1964**, No. 5, 458.
- [6] 袁承业, 盛志初. 原子能科学技术, **1964**, No. 6, 686.
- [7] Yuan, C. Y. *Some Problems in Chemical Structures and Properties of Organic Extractants*. Proceedings of the International Solvent Extraction Conference, Liege, Belgium, Sept 6-12, 1980; Assoc. des Ingénieurs Sortis de l'Univ.: Liège, Belgium, 1980.
- [8] Li, D. J. *Rare Earths* **2019**, 37 (5), 468.
- [9] 袁承业, 周澄明, 陈孔常. 化学学报, **1981**, No. Z1, 699.
- [10] Li, J. J. Michaelis-Arbuzov phosphonate synthesis. In *Name Reactions: A Collection of Detailed Mechanisms and Synthetic Applications*; Li, J. J. Ed.; Springer: Berlin and Heidelberg, Germany, 2009; pp. 357-358.
- [11] 李树森, 袁承业. 原子能科学技术, **1989**, 23 (6), 38.
- [12] 胡文祥, 袁承业. 化学学报, **1996**, 54 (1), 77.
- [13] Yuan, C. Y.; Ding, Y. Y. *Acta Chim. Sin.* **1987**, 5 (1), 73.
- [14] Ma, E. X.; Yan, J. Y.; Wang, S. Y.; Long, H. Y.; Yuan, C. Y. *Sci. China Math.* **1981**, 29 (9), 1237.
- [15] Ma, E. X.; Yan, J. Y.; Wang, G. L.; Yuan, C. Y. *Chin. Sci. Bull.* **1980**, 25 (11), 911.
- [16] 严金英, 冯涵真, 袁承业. 中国稀土学报, **1990**, 8 (3), 197.
- [17] 袁承业, 严金英, 冯涵真, 龙海燕, 吴甫炳, 金品利. 中国科学(B辑 化学 生物学 农学 医学 地学), **1986**, No. 11, 1150.
- [18] Yuan, C. Y.; Yan, J. Y.; Feng, H. Z.; Long, H. Y.; Wu, F. B.; Jin, P. L. *Sci. China Ser. B* **1987**, No. 7, 681.
- [19] Li, S. S.; Cheng, Z. Y.; Yuan, C. Y. *Sci. China Ser. B* **1989**, No. 10, 1172.
- [20] 袁承业, 许庆人, 蒋亚东. 有色冶炼, **1981**, No. 2, 1.
- [21] 科学家精神. [2025-01-10]. https://sioc.cas.cn/kxj/ml/ycy/shhd/201904/t20190411_6866168.html