

ФИЗИКОХИМИЯ  
РАСТВОРОВ

УДК 542.61:546.65/66

ЭКСТРАКЦИЯ РЗЭ(III), U(VI) и Th(IV) бис[N-АЛКИЛ-N-(2-ДИФЕНИЛФОСФИНИЛЭТИЛ)]АМИДАМИ ДИГЛИКОЛЕВОЙ КИСЛОТЫ ИЗ АЗОТНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ

© 2022 г. А. Н. Туранов<sup>а</sup>, В. К. Карандашев<sup>б</sup>, В. А. Хвостиков<sup>б</sup>, К. В. Царькова<sup>с, д</sup>, Е. В. Шарова<sup>е</sup>, О. И. Артюшин<sup>е</sup>, Н. А. Бондаренко<sup>с, д, \*</sup>

<sup>а</sup>Институт физики твердого тела им. Ю.А. Осипьяна РАН, ул. Академика Осипьяна, 2, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

<sup>б</sup>Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН, ул. Академика Осипьяна, 6, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

<sup>с</sup>Институт химических реактивов и особо чистых химических веществ Национального исследовательского центра “Курчатовский институт”, ул. Богородский вал, 3, Москва, 107076 Россия

<sup>д</sup>Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, пл. Академика Курчатова, 1, Москва, 123182 Россия

<sup>е</sup>Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова, 28, Москва, 119991 Россия

\*e-mail: bond039@mail.ru

Поступила в редакцию 18.05.2022 г.

После доработки 06.07.2022 г.

Принята к публикации 07.07.2022 г.

Исследована экстракционная способность модифицированных фосфорилсодержащих дигликоль-амидов  $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{R})\text{C}(\text{O})\text{CH}_2]_2\text{O}$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Bu}, \text{Oct}$ ) по отношению к ионам U(VI), Th(IV) и РЗЭ(III) в органических растворителях из азотнокислых сред. Рассмотрена зависимость эффективности экстракции от структуры экстрагента, природы растворителя, состава органической и водной сред, а также стехиометрия извлекаемых комплексов. Показано, что изученные дигликоль-амиды, содержащие акцепторные Р=О-группы в амидных фрагментах молекулы, экстрагируют более эффективно ионы U(VI) (по сравнению с известным экстрагентом тетраоктилдигликольамидом), но менее эффективно ионы Th(IV) и РЗЭ(III).

**Ключевые слова:** экстракция, уран(VI), торий(IV), редкоземельные элементы(III), диамиды дигликолевой кислоты

DOI: 10.31857/S0044457X22600840

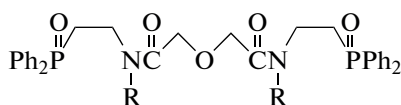
ВВЕДЕНИЕ

В последнее десятилетие при разработке новых процессов глубокой переработки отработанного ядерного топлива (ОЯТ) наряду с карбамоилметилфосфиноксидами (КМФО) все более пристальное внимание уделяется диамидам дигликолевой кислоты (ДГА) как экстрагентам, способным извлекать из азотнокислых растворов не только минорные актиниды, но и все редкоземельные элементы (РЗЭ) [1–6]. Эти соединения и, в частности, коммерчески доступный в настоящее время тетраоктилдигликольамид (ТОДГА), обладают такими ценными экстракционными характеристиками, как совместимость с любыми предельными углеводородами, высокая гидролитическая и радиолитическая устойчивость, а также уникальная экстракционная способность, превышающая на несколько порядков таковую

для диамидов малоновой кислоты [7]. На основе ДГА разработаны усовершенствованные методики переработки ОЯТ, такие как DIAMEX, SANEX, ALSEP, GANEX и др., существенно превосходящие классический PUREX-процесс [7, 8]. Однако широкому использованию ДГА в переработке ОЯТ препятствует один, но очень существенный недостаток – эти экстрагенты обладают низкой экстракционной емкостью. По этой причине в настоящее время на практике используются растворы ДГА в алифатических растворителях в присутствии солюбилизаторов, например трибутилфосфата [8].

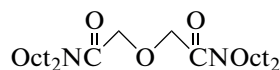
С целью поиска эффективных ДГА были предприняты многочисленные исследования, посвященные синтезу модифицированных производных ДГА и изучению влияния их строения на экстракционные и селективные свойства, результаты кото-

рых были представлены в подробных обзорах [7, 8] и статьях [9–11]. Показано, что увеличение длины алкильных заместителей при атоме азота в молекуле ДГА существенно повышает растворимость экстрагента в органических растворителях, но приводит к снижению его экстракционной способности по отношению к Am(III) и Eu(III) [2], а замена в молекуле ТОДГА центрального эфирного атома кислорода на С=О-группу снижает эффективность извлечения U(VI), Th(IV) и Nd(III) [12]. В то же время полифункциональные соединения, содержащие от двух до четырех дигликольамидных фрагментов [13, 14], в некоторых случаях являются более эффективными экстрагентами и показывают заметно более высокую селективность по сравнению с немодифицированными ДГА аналогичной структуры.



1–3

R = Me (1), Bu (2), Oct (3)



ТОДГА

Ранее нами был предложен альтернативный путь модификации ДГА, который заключался во введении дополнительных координирующих Р=О-групп в амидную часть молекулы, а также разработан усовершенствованный метод синтеза бис[N-алкил-N-(2-дифенилфосфинилэтил)]амидов дигликолевой кислоты [Ph<sub>2</sub>P(O)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(R)C(O)CH<sub>2</sub>]<sub>2</sub>O (1–3), где R = Me, Bu, Oct, и изучены их спектральные характеристики [15].

В настоящей работе мы продолжили исследование свойств этих соединений и изучили экстракционные свойства фосфорилсодержащих дигликольамидов 1–3 по отношению к ионам урана(VI), тория(IV) и РЗЭ(III) в азотнокислых средах в сравнении с известным экстрагентом – тетраоктилдигликольамидом.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез диамидов 1–3 описан в работе [15]. В качестве органических растворителей использовали 1,2-дихлорэтан, хлороформ, нитробензол и октанол (Вектон) марки “х. ч.” или “ч. д. а.” без дополнительной очистки. Растворы экстрагентов (концентрация от 0.003 до 0.07 моль/л) готовили по точной навеске.

Исходные водные растворы солей U(VI), Th(IV) и РЗЭ(III) готовили растворением соответствующих нитратов в воде с последующим добавлением HNO<sub>3</sub> до требуемой концентрации. Исходная концентрация ионов металлов составляла 2 × 10<sup>-6</sup> моль/л. Контакт фаз осуществляли при комнатной температуре на аппарате для перемешивания со скоростью 60 об/мин в течение 1 ч, этого времени было достаточно для установления постоянных значений коэффициентов распределения.

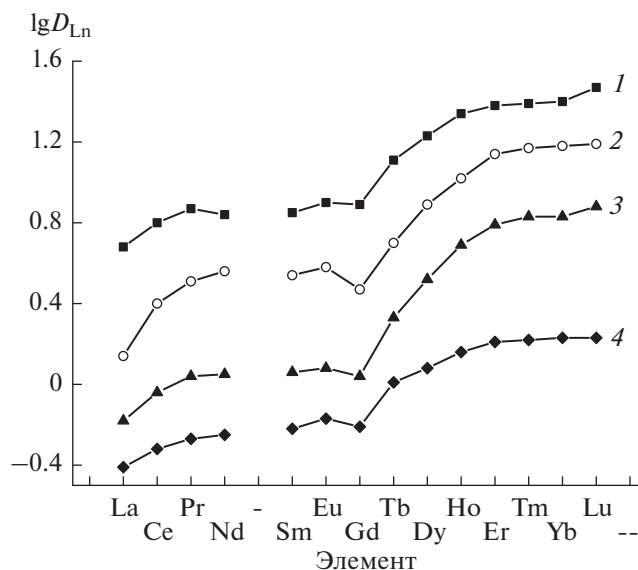
Концентрацию РЗЭ(III), U(VI) и Th(IV) в исходных и равновесных водных растворах определяли методом масс-спектрометрии с ионизацией пробы в индуктивно связанной плазме (ИСП-МС) с использованием масс-спектрометра XSeries II (Thermo Scientific, США). Содержание ионов элементов в органической фазе определяли как разницу между их концентрациями до и после экстракции. Значения коэффициентов распределения ионов элементов (D) рассчитывали как отношение их концентраций в равновесных орга-

нической и водной фазах. Погрешность определения величины коэффициентов распределения не превышала 5%. Концентрацию HNO<sub>3</sub> в равновесной водной фазе определяли потенциометрическим титрованием стандартным раствором NaOH.

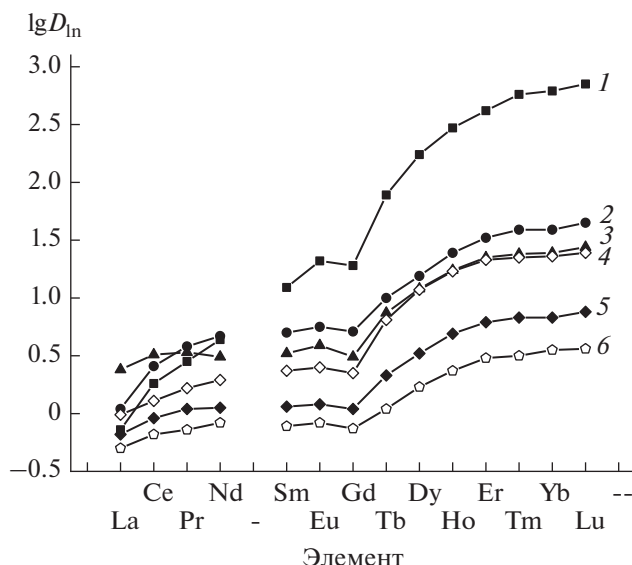
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Известно, что используемый растворитель оказывает существенное влияние на экстракционное поведение ДГА, в том числе и на состав экстрагируемых комплексов [16]. Показано, что при использовании диамида 2, содержащего бутильный заместитель при атоме азота, значение D<sub>Ln</sub> возрастает в ряду хлороформ < дихлорэтан < нитробензол < октанол (рис. 1), как и в случае экстракции Am(III) и Eu(III) растворами ТОДГА из азотнокислых растворов [2, 16]. Сравнение экстракционной способности соединений 1–3 и ТОДГА в растворах малополярных органических растворителей (например, декан, толуол) оказалось невозможным из-за нерастворимости в них диамидов 1–3.

Диамида 2, содержащий группу N-Bu, экстрагирует РЗЭ(III) тем эффективнее, чем выше его атомный номер. По-видимому, это связано с тем, что с увеличением атомного номера увеличивается плотность заряда ионов Ln<sup>3+</sup> вследствие уменьшения их ионных радиусов [17] и, как следствие, повышается устойчивость комплексов



**Рис. 1.** Коэффициенты распределения РЗЭ(III) при экстракции растворами 0.02 моль/л соединения **2** в октаноле (**1**), нитробензоле (**2**), дихлорэтане (**3**) и хлороформе (**4**) из растворов 3 моль/л  $\text{HNO}_3$ .



**Рис. 2.** Коэффициенты распределения РЗЭ(III) при экстракции растворами 0.02 моль/л соединений **1** (**4**), **2** (**5**), **3** (**3**, **6**) и ТОДГА (**1**, **2**) [18] в дихлорэтане из растворов 3 моль/л  $\text{HNO}_3$  (**1**, **4–6**) и 3 моль/л  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (**2**, **3**).

РЗЭ(III), образованных с “жесткими” (по Пирсону) лигандами. Величина фактора разделения  $\text{Lu(III)}$  и  $\text{La(III)}$   $\beta_{\text{Lu/La}} = D_{\text{Lu}}/D_{\text{La}}$  возрастает в ряду дихлорэтан (11.5) < нитробензол (11.2) < октанол (10) < хлороформ (4.8) (рис. 1).

Эффективность экстракции РЗЭ(III) из 3 М раствора  $\text{HNO}_3$  растворами диамидов **1–3** в дихлорэтане значительно меньше, чем при использовании ТОДГА (рис. 2 [18]). По-видимому, при замене  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ -групп в амидных частях молекулы на  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{P(O)Ph}_2$ -фрагменты, содержащие акцепторную фосфорильную группу, донорная способность группы  $\text{C=O}$  снижается вследствие отрицательного индукционного эффекта, что и приводит к наблюдаемому результату. Значение  $D_{\text{Ln}}$  возрастает в ряду **3** < **2** < **1** симбатно уменьшению длины радикала R при атоме азота, что, несомненно, связано с влиянием стерического фактора на комплексообразование с ионами  $\text{Ln}^{3+}$ . В том же ряду возрастает селективность экстракции Lu/La, значения  $\beta_{\text{Lu/La}}$  увеличиваются более чем в три раза в ряду **3** (7.2) < **2** (11.5) < **1** (25.1), однако даже самый лучший экстрагент этого ряда – диамид **1** – почти в сорок раз уступает ТОДГА (978). При переходе от 3 М раствора  $\text{HNO}_3$  к нейтральным растворам различие между октильным диамидом **3** и ТОДГА в экстракционной способности по отношению к РЗЭ(III) резко снижается, как это видно из рис. 2. Вместе с тем увеличение кислотности водной фазы приводит к снижению величины  $D_{\text{Ln}}$  в случае диамида **3** и ее увеличению при использовании ТОДГА. Такое

различие в поведении диамида **3** и ТОДГА можно связать с тем, что ТОДГА и  $\text{HNO}_3$  участвуют в образовании экстрагируемых комплексов с РЗЭ(III), как это было показано ранее [18].

Интересные результаты получены при сравнительном изучении экстракции U(VI) и Th(IV) соединениями **1–3** и ТОДГА из 3 М растворов  $\text{HNO}_3$  (табл. 1).

Как видно из приведенных в табл. 1 данных, диамиды **1–3** экстрагируют Th(IV) менее эффективно, чем ТОДГА, однако в отношении U(VI) наблюдается обратная картина, более того, экстракционная способность возрастает в ряду **1** < **2** < **3**.

Нами изучено влияние концентрации  $\text{HNO}_3$  на величину  $D_{\text{U}}$ ,  $D_{\text{Th}}$  и  $D_{\text{Ln}}$  при извлечении указанных ионов раствором диамида **1** в дихлорэтане (рис. 3). С ростом концентрации  $\text{HNO}_3$  наблюдается увеличение коэффициентов распределения U(VI), Th(IV) и РЗЭ(III), что соответствует экстракции ионов металлов в виде координационно-

**Таблица 1.** Экстракция U(VI) и Th(IV) растворами 0.02 моль/л дигликольамидов **1–3** в дихлорэтане из раствора 3 моль/л  $\text{HNO}_3$

Экстрагент	$\lg D_{\text{Th}}$	$\lg D_{\text{U}}$
<b>1</b>	1.62	0.66
<b>2</b>	1.84	0.72
<b>3</b>	1.90	0.80
ТОДГА [19]	2.85	–0.45

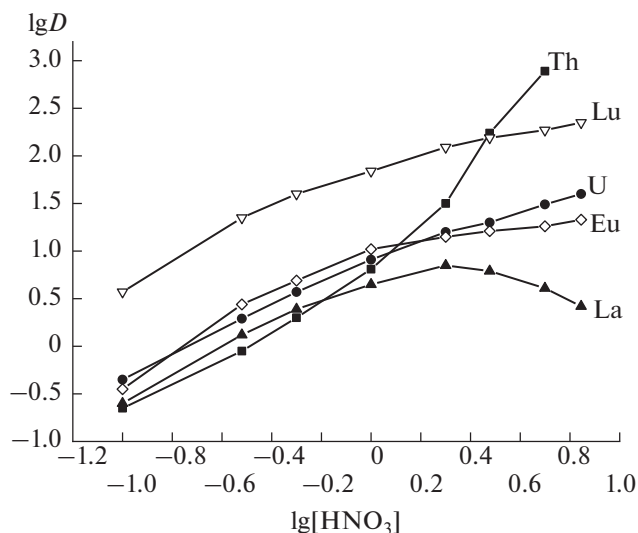


Рис. 3. Зависимость коэффициентов распределения U(VI), Th(IV) и РЗЭ(III) от концентрации  $\text{HNO}_3$  в водной фазе при экстракции растворами 0.05 моль/л соединения **1** в дихлорэтане.

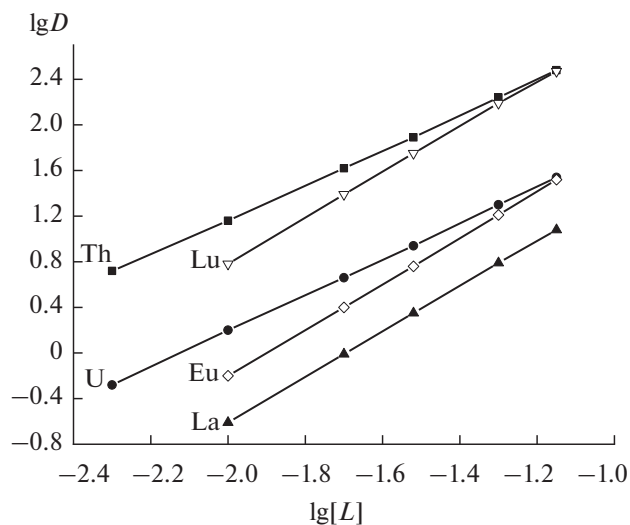


Рис. 4. Зависимость коэффициентов распределения U(VI), Th(IV) и РЗЭ(III) от концентрации соединения **1** (L) в дихлорэтане при экстракции из раствора 3 моль/л  $\text{HNO}_3$ .

сольватированных нитратов, как было описано ранее [20]. Аналогичный характер зависимости коэффициентов распределения ионов U(VI), Th(IV) и РЗЭ(III) от концентрации  $\text{HNO}_3$  отмечался и при использовании ТОДГА [18, 19]. Как видно из рис. 3, при экстракции легких РЗЭ(III) зависимость величины коэффициента  $D_{\text{La}}$  от концентрации  $\text{HNO}_3$  имеет максимум, который можно объяснить высаливающим действием ионов  $\text{NO}_3^-$  и протонированием координирующих групп C=O и P=O в молекуле экстрагента азотной кислотой. Возможно также изменение коэффициентов активности нитратов РЗЭ(III) в зависимости от концентрации  $\text{HNO}_3$ , как это отмечалось в [13]. Следует отметить резкое увеличение значения  $D_{\text{Th}}$  при  $[\text{HNO}_3] > 1$ , что может свидетельствовать об участии молекулярных ассоциатов **1** с  $\text{HNO}_3$  в образовании экстрагируемых комплексов.

На рис. 4 приведены результаты изучения стехиометрического соотношения металл–лиганд в экстрагируемых комплексах, которое было определено методом сдвига равновесия. Приведенные зависимости показывают, что диамид **1** экстрагирует U(VI) и Th(IV) в виде моно- и дисольватов. Комплексы аналогичного состава были отмечены ранее при экстракции U(VI) растворами ТОДГА в дихлорэтане [19]. Ионы РЗЭ(III) экстрагируются соединением **1** в тех же условиях в виде дисольватов, в то время как ТОДГА образует ди- и три-сольваты [18].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что экстракционная способность полученных нами дигликольамидов в отношении ионов урана(VI) из азотнокислых растворов возрастает по мере увеличения числа координирующих групп в молекуле, с другой стороны, в тех же условиях это сопровождается ее снижением в отношении Th(IV) и РЗЭ(III).

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания ИФТТ РАН, ИПТМ РАН, ИНЭОС РАН и НИЦ “Курчатовский институт” – ИРЕА.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Narita H., Yaita T., Tamura K., Tachimori S. // *Radiochim. Acta*. 1998. V. 81. P. 223. <https://doi.org/10.1524/ract.1998.81.4.223>
2. Sasaki Y., Sugo Y., Suzuki S., Tachimori S. // *Solvent Extr. Ion Exch.* 2001. V. 19. № 1. P. 91. <https://doi.org/10.1081/SEI-100001376>
3. Zhui Z.-X., Sasaki Y., Suzuki S., Kimura T. // *Anal. Chim. Acta*. 2004. V. 527. № 2. P. 163. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2004.09.023>
4. Sasaki Y., Sugo Y., Morita K., Nash K.L. // *Solvent Extr. Ion Exch.* 2015. V. 33. № 7. P. 625. <https://doi.org/10.1080/07366299.2015.1087209>

5. *Campbell E., Holfeltz V.E., Hall G.B. et al.* // *Solvent Extr. Ion Exch.* 2018. V. 36. № 4. P. 331.  
<https://doi.org/10.1080/07366299.2018.1447261>
6. *Ansari S.A., Mohapatra P.K., Leoncini A. et al.* // *Dalton Trans.* 2017. V. 46. № 47. P. 16541.  
<https://doi.org/10.1039/C7DT03831C>
7. *Ansari S.A., Pathak P.N., Mohapatra P.K., Manchanda V.K.* // *Chem. Rev.* 2012. V. 112. № 3. P. 1751.  
<https://doi.org/10.1021/cr200002f>
8. *Whittaker D., Geist A., Modolo G. et al.* // *Solvent Extr. Ion Exch.* 2018. V. 36. № 3. P. 223.  
<https://doi.org/10.1080/07366299.2018.1464269>
9. *Leoncini A., Mohapatra P.K., Bhattacharyya A. et al.* // *Dalton Trans.* 2016. V. 45. № 6. P. 2476.  
<https://doi.org/10.1039/C5DT04729C>
10. *Mohapatra P.K., Sen Gupta A., Iqbal M. et al.* // *Inorg. Chem.* 2013. V. 52. № 5. P. 2533.  
<https://doi.org/10.1021/ic302497k>
11. *Iqbal M., Huskens J., Verboom W. et al.* // *Supramol. Chem.* 2010. V. 22. № 11–12. P. 827.  
<https://doi.org/10.1080/10610278.2010.506553>
12. *Vijayakumar V., Kumar C.R., Sivaram N. et al.* // *Radiochim. Acta.* 2019. V. 107. № 12. P. 1133.  
<https://doi.org/10.1515/RACT-2019-3102>
13. *Mohapatra P.K., Iqbal M., Raut D.R. et al.* // *Dalton Trans.* 2012. V. 41. № 2. P. 360.  
<https://doi.org/10.1039/C1DT11561H>
14. *Ansari S.A., Leoncini A., Mohapatra P.K. et al.* // *Dalton Trans.* 2018. V. 47. № 38. P. 13631.  
<https://doi.org/10.1039/C8DT02750A>
15. *Бондаренко Н.А., Царькова К.В., Белусь С.К. и др.* // *Журн. общ. химии.* 2021. Т. 91. № 2. С. 221. [*Bondarenko N.A., Tsarkova K.V., Belus' S.K. et al.* // *Russ. J. Gen. Chem.* 2021. V. 91. № 2. P. 181.  
<https://doi.org/10.1134/S1070363221020055>]
16. *Sasaki Y., Rapold P., Arisaka M. et al.* // *Solvent Extr. Ion Exch.* 2007. V. 25. № 2. P. 187.  
<https://doi.org/10.1080/07366290601169345>
17. *Nash K.L., Jensen M.P.* // *Sep. Sci. Technol.* 2001. V. 36. № 5–6. P. 1257.  
<https://doi.org/10.1081/SS-100103649>
18. *Turanov A.N., Karandashev V.K., Khvostikov V.A.* // *Solvent Extr. Ion Exch.* 2017. V. 35. № 7. P. 461.  
<https://doi.org/10.1080/07366299.2017.1355170>
19. *Turanov A.N., Karandashev V.K., Boltoeva M. et al.* // *Sep. Purif. Technol.* 2016. V. 164. P. 97.  
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.03.004>
20. *Su D., Huang H., Huang S. et al.* // *Sep. Sci. Technol.* 2015. V. 50. № 9. P. 1384.  
<https://doi.org/10.1080/01496395.2014.978465>