

ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИХ ПОДАНДОВ НА ЭКСТРАКЦИЮ АКТИНИДОВ И ЛАНТАНИДОВ(III) ИЗ АЗОТНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ

© 2022 г. А. Н. Туранов^a, В. К. Карандашев^b, В. Е. Баулин^c, Д. В. Баулин^{d,*},
Г. В. Костикова^d, А. М. Федосеев^d

^a Институт физики твердого тела имени Ю. А. Осипьяна Российской академии наук, Черноголовка, 142432 Россия

^b Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов Российской академии наук, Черноголовка, 142432 Россия

^c Институт физиологически активных веществ Российской академии наук, Черноголовка, 142432 Россия

^d Институт физической химии и электрохимии имени А. Н. Фрумкина Российской академии наук, Ленинский пр. 31/4, Москва, 119991 Россия

*e-mail: badmitriy@gmail.com

Поступило в редакцию 29 июня 2022 г.

После доработки 29 июня 2022 г.

Принято к печати 9 июля 2022 г.

Изучена экстракция ионов U(VI), Th(IV), Am(III), лантанидов(III) и HNO₃ из азотнокислых растворов растворами 3-оксапентан-1,5-диилбис(дифенилфосфин)диоксида и его структурных аналогов в 1,2-дихлорэтане. Определена стехиометрия экстрагируемых комплексов. Рассмотрено влияние строения экстрагента и концентрации HNO₃ в водной фазе на эффективность извлечения ионов металлов в органическую фазу. Последовательная замена в молекуле поданда двух метиленовых групп, соединяющих эфирный атом кислорода с группами Ph₂P(O), на *o*-фениленовые группы приводит к увеличению эффективности экстракции Th(IV), Am(III) и Ln(III) из азотнокислых, однако мало влияет на эффективность экстракции U(VI).

Ключевые слова: фосфорилподанды, экстракция, уран(VI), торий(IV), америций(III), лантаниды(III)

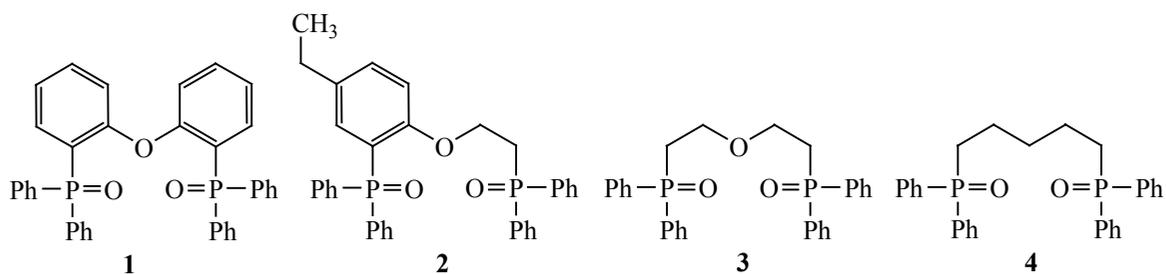
DOI: 10.31857/S0044460X22110130, **EDN:** LPCRUB

Экстракционные методы широко используются для извлечения, концентрирования и разделения актинидов и лантанидов в азотнокислых средах при утилизации отработанного ядерного топлива [1]. Высокой экстракционной способностью по отношению к этим элементам обладают полиденатные нейтральные фосфорорганические соединения [2–7], среди которых наиболее детально изучены диоксиды замещенных алкандиилбис(дифосфинов) [7–9] и оксиды (диалкилкарбамоилметил)диарилфосфинов [10–12].

Экстракционная способность и селективность фосфорорганических подандов, молекула которых

состоит из двух групп P=O, соединенных фрагментом простого эфира, существенно зависят от длины фрагмента, от конформационной жесткости молекулы, а также от природы заместителей при атомах фосфора [13–16]. Среди известных фосфорорганических подандов производные {2-[(дифенилфосфорил)метокси]фенил} (дифенил)фосфиноксида обладают высокой экстракционной способностью по отношению к ионам актинидов и лантанидов [16], превосходя оксиды (диалкилкарбамоилметил)диарилфосфинов. Замена алкильных радикалов при одном или двух атомах фосфора в молекуле фосфорорганического поданда на

Схема 1.

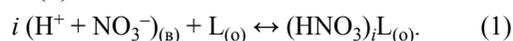


арильные приводит к значительному увеличению экстракции Am(III) и Ln(III) из азотнокислых растворов [14] и к подавлению экстракции HNO₃, что позволяет проводить извлечение актинидов и лантанидов из азотнокислых растворов. Причины такого явления, названного эффектом «аномального арильного упрочнения» экстрагируемых комплексов [17], неоднократно обсуждались [7, 17–20]. Введение этильного заместителя в положение 4 замещенного фенила в молекуле {2-[(дифенилфосфорил)метокси]фенил}(дифенил)фосфинооксида приводит к повышению растворимости реагента в органических растворителях и к снижению перехода экстрагента в водную фазу [21], однако мало влияет на изменение его экстракционной способности по отношению к ионам Ln(III). Влияние природы фрагмента, соединяющего фосфорильную группу и эфирный атом кислорода изучено в значительно меньшей степени [22].

Нами исследовано влияние природы связи между фосфорильной группой и эфирным атомом кислорода в молекулах фосфорорганических подандов на эффективность экстракции актинидов и лантанидов из азотнокислых растворов. Рассмотрено межфазное распределение U(VI), Th(IV), Am(III) и Ln(III) между растворами HNO₃ и органической фазой, включающей соединения 1–3 (схема 1). Эффективность экстракции ионов металлов экстрагентами 1–3 сопоставлена с литературными данными по их экстракции пентан-1,5-диилбис(дифенилфосфин) диоксидом 4 в сопоставимых условиях.

Экстракция ионов металлов из азотнокислых растворов нейтральными фосфорорганическими

соединениями сопровождается взаимодействием HNO₃ с экстрагентом. Предварительно исследована экстракция HNO₃ растворами соединений 1 и 3. Данные по распределению HNO₃ между водными растворами и растворами этих соединений в дихлорэтано (рис. 1) указывают на то, что при [HNO₃] > 2 моль/л отношение концентрации HNO₃, связанной в комплексы с экстрагентом, к исходной концентрации экстрагента в органической фазе больше 1. В связи с тем, что в органическую фазу, вероятно, переходят комплексы экстрагента (L) с одной и двумя молекулами азотной кислоты, экстракция HNO₃ может быть описана уравнением (1).



Символами (в) и (о) обозначены компоненты водной и органической фаз; *i* = 1 и 2 – число молекул HNO₃ в экстрагируемом сольвате.

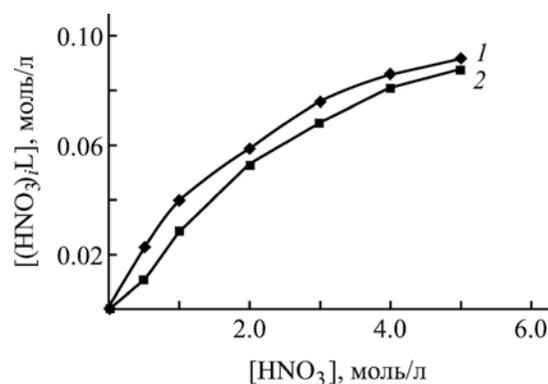


Рис. 1. Экстракция азотной кислоты 0.05 М. растворами соединений 1 (1) и 3 (2) в дихлорэтано.

Эффективные константы экстракции HNO_3 (K_1 и K_2), выражающиеся уравнением (2), рассчитаны нелинейным методом наименьших квадратов с использованием уравнения (3) и приведены в табл. 1.

$$K_i = [(\text{HNO}_3)_i\text{L}]/([\text{L}]a^i), \quad (2)$$

$$y/[\text{L}]_{(\text{исх})} = (K_1a + 2K_2a^2)/(1 + K_1a + K_2a^2). \quad (3)$$

Здесь a – активность HNO_3 в равновесной водной фазе ($a = [\text{H}^+][\text{NO}_3^-]\gamma_{\pm}^2$); $[\text{L}]$ – равновесная концентрация свободного экстрагента в органической фазе; y – общая концентрация комплексов HNO_3 с экстрагентом в органической фазе, $[\text{L}]_{(\text{исх})}$ – исходная концентрация экстрагента.

Для сравнения в табл. 1 приведены константы K_1 и K_2 для соединения **2**. Экстракционная способность исследованных реагентов по отношению к HNO_3 возрастает в ряду соединений $\mathbf{3} < \mathbf{2} < \mathbf{1}$. В такой же последовательности возрастает липофильность этих соединений. Коэффициенты распределения экстрагентов **3**, **2**, **1** между дихлорэтаном и 3 М. раствором HNO_3 составляют 6760, 2340, 219 соответственно.

Для выяснения влияния структуры соединений **1–4** на эффективность экстракции ионов $\text{Ln}(\text{III})$ сопоставлены величины коэффициентов распределения D_{Ln} , определенные при экстракции $\text{Ln}(\text{III})$ из раствора нитрата аммония, чтобы исключить влияние совместной экстракции азотной кислоты. Данные для соединений **2–4** взяты из работ [16, 22]. Замена в молекуле пентан-1,5-диилбис(дифенилфосфин) диоксида **4** метиленовой группы C^3H_2 на эфирный атом кислорода приводит к значительному увеличению D_{Ln} в системе с соединением **3**. По-видимому, это связано с участием эфирного атома кислорода в комплексообразовании с ионами Ln^{3+} , в результате чего образуются устойчивые шестичленные хелатные комплексы. Участие эфирного атома кислорода соединения **1** в комплексообразовании с ионами Ln^{3+} подтверждено данными рентгеноструктурного анализа [23]. Последовательная замена двух метиленовых групп в связке на *o*-фениленовые фрагменты приводит к увеличению D_{Ln} в ряду соединений $\mathbf{3} < \mathbf{2} < \mathbf{1}$. Это может быть связано как с делокализацией электронной плотности *o*-фениленовых групп в замыкаемом ионом Ln^{3+} хелатном цикле

Таблица 1. Эффективные константы экстракции HNO_3 растворами соединений **1–3** в дихлорэтане

Соединение	K_1	K_2
1	6.12±0.09	0.53±0.007
2 [22]	3.71±0.06	0.38±0.005
3	2.12±0.02	0.23±0.003

[7], так и с увеличением конформационной жесткости молекул экстрагентов **1** и **2**, что ведет к упрочнению экстрагируемых комплексов. Подобное увеличение D_{Ln} ранее было отмечено при замене двух метиленовых групп в молекулах поданда $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$ [14] или диоксида $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$ [24] на *o*-фениленовый фрагмент.

При экстракции ионов $\text{Ln}(\text{III})$ растворами соединений **1–4** наблюдается тенденция увеличения D_{Ln} с возрастанием атомного номера Z лантанида (рис. 2). Такой характер зависимости $D_{\text{Ln}}-Z$ связан с увеличением устойчивости комплексов $\text{Ln}(\text{III})$ с жесткими (по Пирсону) лигандами по мере увеличения плотности заряда ионов Ln^{3+} с возрастанием Z [25].

Рассмотрено влияние концентрации HNO_3 на изменение коэффициентов распределения $\text{U}(\text{VI})$, $\text{Th}(\text{IV})$, $\text{Am}(\text{III})$ и $\text{Ln}(\text{III})$ между находящимися в равновесии водной фазой и раствором соединения **1** в дихлорэтане (рис. 3). Зависимости коэффициентов распределения от концентрации HNO_3 имеют максимум, обусловленный высаливающим действием ионов NO_3^- и связыванием экстрагента азотной кислотой. При постоянной концентрации ионов NO_3^- в водной фазе увеличение концентрации ионов H^+ сопровождается уменьшением D_{Ln} (рис. 4). При экстракции $\text{Ln}(\text{III})$ положение максимума на кривой зависимости $\lg D_{\text{Ln}}-\lg[\text{HNO}_3]$ (рис. 3) смещается в область более высокой кислотности водной фазы с возрастанием Z , что связано с увеличением энергии гидратации ионов Ln^{3+} вследствие уменьшения их ионных радиусов. Коэффициент разделения лютеция и лантана ($\beta_{\text{Lu/La}} = D_{\text{Lu}}/D_{\text{La}}$) увеличивается от 83 до 460 с возрастанием концентрации HNO_3 от 0.3 до 5 моль/л. Аналогичный характер зависимостей $D_{\text{Ln}}-[\text{HNO}_3]$ наблюдался при экстракции $\text{Ln}(\text{III})$ соединением

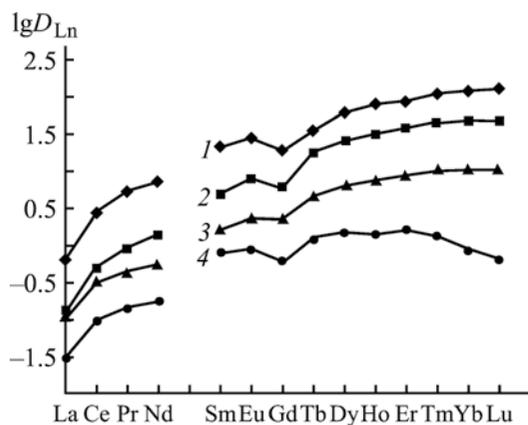


Рис. 2. Коэффициенты распределения Ln(III) при экстракции 0.01 М. растворами соединений 1–4 (1–4) в дихлорэтано из 4 М. раствора NH_4NO_3 .

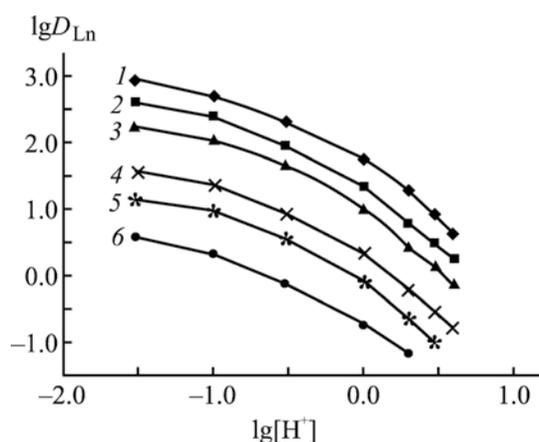


Рис. 4. Зависимости коэффициентов распределения Lu(III) (1), Tb(III) (2), Eu(III) (3), Nd(III) (4), Ce(III) (5) и La(III) (6) от концентрации ионов H^+ в равновесной водной фазе при экстракции 0.05 М. растворами соединения 1 в дихлорэтано. $[\text{NO}_3^-] = 4$ моль/л.

3 (рис. 5), а ранее отмечался при экстракции этих ионов растворами соединения 2 в виде координационно-сольватированных нитратов [22].

Соединения 1–3 экстрагируют Am(III) из азотнокислых растворов менее эффективно, чем большинство Ln(III). При экстракции Am(III) и Ln(III) из 3 М. раствора HNO_3 0.05 М. растворами соединений 1 и 3 в дихлорэтано коэффициенты разделе-

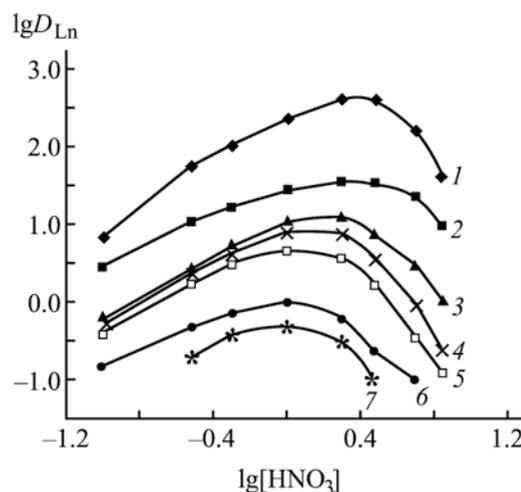


Рис. 3. Зависимости коэффициентов распределения Th(IV) (1), U(VI) (2), Lu(III) (3), Tb(III) (4), Eu(III) (5), Am(III) (6) и Ce(III) (7) от концентрации HNO_3 в равновесной водной фазе при экстракции 0.05 (3–7) и 0.025 (1, 2) М. растворами соединения 1 в дихлорэтано.

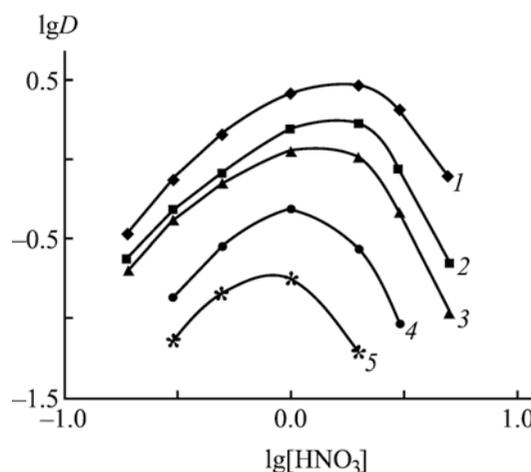


Рис. 5. Зависимости коэффициентов распределения Lu(III) (1), Tb(III) (2), Eu(III) (3), Nd(III) (4) и La(III) (5) от концентрации HNO_3 в равновесной водной фазе при экстракции 0.05 М. растворами соединения 3 в дихлорэтано.

ния Eu(III) и Am(III) составляют 7.6 и 5.4. В системе с соединением 1 величина $\beta_{\text{Ln/Am}}$ возрастает в ряду Ln(III) с увеличением Z от 0.4 (La/Am) до 93 (Lu/Am).

Стехиометрическое соотношение металл–экстрагент в экстрагируемых комплексах определяли методом сдвига равновесия. Для экстракции ионов U(VI), Th(IV), Ln(III) и Am(III) соединением

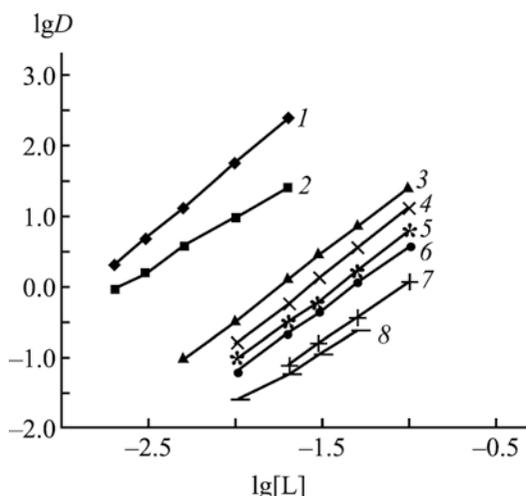
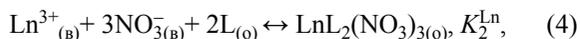


Рис. 6. Зависимости коэффициентов распределения Th(IV) (1), U(VI) (2), Lu(III) (3), Tb(III) (4), Eu(III) (5), Sm(III) (6), Nd(III) (7) и Am(III) (8) от концентрации соединения **1** в дихлорэтане при экстракции из 3 М. раствора HNO_3 .

1 угловой наклон зависимостей $\lg D - \lg [L]$ равен 1.43 ± 0.05 , 1.97 ± 0.05 , 1.91 ± 0.05 и 1.41 ± 0.05 соответственно (рис. 6), что указывает на экстракцию U(VI) и Am(III) из азотнокислых растворов соединением **1** в виде смеси моно- и дисольватов, а Th(IV) и Ln(III) – в виде дисольватов. Комплексы этих ионов такой же стехиометрии экстрагируются растворами соединения **2** в дихлорэтане [22]. Аналогичным образом определено стехиометрическое соотношение Ln(III)–**3** и Am(III)–**3** (рис. 7). Am(III) экстрагируется соединением **3** из азотнокислых растворов в виде смеси моно- и дисольватов, а Ln(III) – в виде дисольватов. U(VI) экстрагируется соединением **3** в виде смеси моно- и дисольватов, а Th(IV) – в виде дисольватов [26].

На основании полученных данных экстракция ионов Ln(III) из растворов HNO_3 соединениями **1** и **3** может быть описана уравнением (4). Эффективные константы экстракции Ln(III) (K_2^{Ln}) рассчитаны нелинейным методом наименьших квадратов с использованием уравнения (5) (табл. 2).



$$D_{\text{Ln}} = K_2^{\text{Ln}} [\text{NO}_3^-]^3 \gamma_{\pm}^4 [\text{L}]_{\text{исх}}^2 f^{-2}. \quad (5)$$

Здесь γ_{\pm} – коэффициент активности соответствующего нитрата Ln(III) [27], f – поправка на связы-

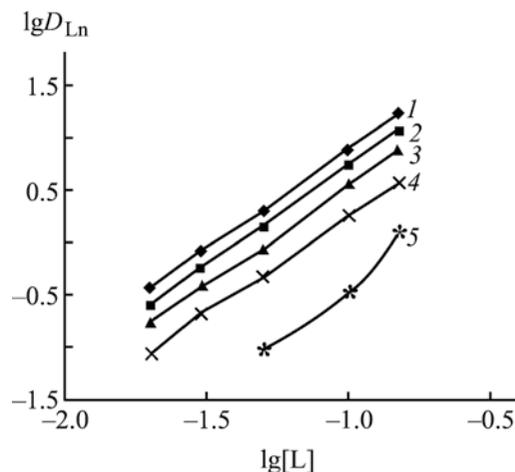


Рис. 7. Зависимости коэффициентов распределения Lu(III) (1), Ho(III) (2), Tb(III) (3), Eu(III) (4) и Nd(III) (5) от концентрации соединения **3** в дихлорэтане при экстракции из 3 М. раствора HNO_3 .

вание экстрагента азотной кислотой ($f = 1 + K_1 a + K_2 a^2$).

В табл. 2 для сравнения приведены значения K_2^{Ln} для соединения **2**. Экстракционная способность по отношению к ионам Ln(III) в азотнокислых средах возрастает в ряду соединений $\mathbf{3} < \mathbf{2} < \mathbf{1}$.

Соединения **1–3** экстрагируют U(VI) и Th(IV) значительно более эффективно, чем Ln(III) и Am(III). Для сравнения экстракционной способности соединений **1–4** по отношению к U(VI) и Th(IV) в табл. 3 представлены данные по экстракции U(VI) и Th(IV) из азотнокислых растворов. Замена в молекуле соединения **4** метиленовой группы C^3H_2 на эфирный атом кислорода приводит к повышению D_{Th} в системе с соединением **3**, но мало влияет на изменение D_{U} . По-видимому, в случае экстракции U(VI) участие всех трех донорных центров молекулы поданда **3** затруднено из-за линейного строения катиона UO_2^{2+} . Последовательная замена двух метиленовых групп на *o*-фениленовые фрагменты приводит к увеличению D_{Th} в ряду соединений $\mathbf{3} < \mathbf{2} < \mathbf{1}$. Соединения **1–3** и экстрагируют Th(IV) более эффективно, чем U(VI), тогда как при экстракции диоксидом **4** $D_{\text{U}} > D_{\text{Th}}$ [26].

Полученные данные показали, что последовательная замена диметиленовых фрагментов, сое-

Таблица 2. Эффективные константы экстракции РЗЭ(III) из растворов HNO₃ растворами соединений **1–3** в дихлорэтане

Ln(III)	$K_2^{Ln} (1)$	$K_2^{Ln} (2)$ [22]	$K_2^{Ln} (3)$
La(III)	5.61±0.05	5.27±0.05	4.60±0.05
Ce(III)	6.24±0.05	5.74±0.05	4.98±0.05
Pr(III)	6.48±0.05	5.95±0.05	5.19±0.05
Nd(III)	6.60±0.06	6.05±0.06	5.32±0.06
Sm(III)	7.05±0.06	6.43±0.06	5.69±0.06
Eu(III)	7.18±0.05	6.47±0.05	5.79±0.05
Gd(III)	7.05±0.06	6.38±0.06	5.69±0.06
Tb(III)	7.36±0.05	6.72±0.05	6.02±0.05
Dy(III)	7.44±0.06	6.80±0.06	6.06±0.06
Ho(III)	7.44±0.05	6.81±0.05	6.05±0.05
Er(III)	7.40±0.07	6.77±0.07	6.03±0.07
Tm(III)	7.34±0.05	6.71±0.05	6.02±0.05
Yb(III)	7.30±0.06	6.71±0.06	5.97±0.06
Lu(III)	7.24±0.05	6.64±0.05	5.95±0.05

дияющих эфирный атом кислорода с группами Ph₂P(O), на *o*-фениленовые группы приводит к увеличению эффективности экстракции Th(IV) Am(III) и Ln(III) из азотнокислых растворов в ряду соединений **3** < **2** < **1**, однако мало влияет на эффективность экстракции U(VI).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Оксидифенил-2,2'-бис(дифенилфосфин)диоксид **1** [т. пл. 279–280°C (этанол)] получен окислением оксидифенил-2,2'-бис(дифенилфосфина) (Aldrich) пероксидом водорода по методике [23]. Синтез соединения **3** описан ранее [29]. В качестве органического растворителя использовали 1,2-дихлорэтан марки ХЧ (Вектон). Растворы экстрагентов готовили по точным навескам.

Таблица 3. Коэффициенты распределения U(VI) и Th(IV) при их экстракции из 2 М. раствора HNO₃ 0.01 М. растворами экстрагентов в дихлорэтане

Экстрагент	$\lg D_{Th}$	$\lg D_U$
1	1.76	1.05
2 [22]	1.40	1.02
3 [26]	1.13	0.75
4 [28]	0.49	0.70

Распределение Ln(III), кроме Pm, U(VI) и Th(IV) в экстракционных системах изучали на модельных 0.1–7.0 М. растворах HNO₃. Исходные водные растворы с концентрацией каждого элемента 2×10⁻⁶ моль/л готовили растворением соответствующих нитратов в воде с последующим добавлением HNO₃ до требуемой концентрации. Реактивы соответствовали марке ХЧ.

Опыты по экстракции проводили в пробирках с притертыми пробками при 21±1°C при соотношении объемов органической и водной фаз 1:1. Фазы перемешивали 1 ч на роторном аппарате со скоростью 60 об/мин. По данным предварительного опыта, этого времени достаточно для установления постоянных значений коэффициентов распределения.

Концентрации Ln(III), U(VI) и Th(IV) в исходных и в равновесных водных растворах определяли методом масс-спектрометрии с ионизацией пробы в индуктивно связанной плазме с использованием масс-спектрометра XSeries II (Thermo Scientific, США). Концентрацию элементов в органической фазе определяли по разнице концентраций в водном растворе до и после экстракции. Коэффициенты распределения элементов рассчитывали по отношению их концентраций в равновесных фазах. Погрешность определения коэффициентов

распределения не превышала 10%. Коэффициенты распределения $^{241}\text{Am}(\text{III})$ определяли по отношению γ -активности аликвот равновесных органической и водной фазах. Концентрацию HNO_3 в равновесных водных фазах определяли потенциометрическим титрованием раствором NaOH . Концентрацию HNO_3 в равновесной органической фазе определяли таким же образом после экстракции HNO_3 водой. Параллельно определяли количество HNO_3 в органической фазе после экстракции кислоты чистым дихлорэтаном (холостой опыт). Результаты холостого опыта учитывали при расчете общей концентрации комплексов HNO_3 в органической фазе с экстрагентом.

Концентрацию экстрагентов в равновесных водных фазах определяли атомно-эмиссионным методом с ионизацией пробы в индуктивно связанной плазме с использованием спектрометра iCAP-6500 Duo (Thermo Scientific, США).

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Туранов Александр Николаевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5064-191X>

Карандашев Василий Константинович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0684-272X>

Баулин Владимир Евгеньевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5956-2601>

Баулин Дмитрий Владимирович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5414-3494>

Костикова Галина Валерьевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5740-0038>

Федосеев Александр Михайлович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3615-4063>

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена в рамках государственного задания Института физики твердого тела им. Ю.А. Осипяна РАН, Института проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН, Института физиологически активных веществ РАН и Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН на 2022 г.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Myasoedov B.F., Kalmykov S.N., Kulyako Yu.M., Vinokurov, S.E.* // *Geochem. Int.* 2016. Vol. 54. N 13. P. 1156. doi 10.1134/S0016702916130115
2. *Аляпишев М.Ю., Бабаин В.А., Устынюк Ю.* // *Усп. хим.* 2016. Т. 85. № 9. С. 943.; *Alyapyshev M.Yu., Babain V.A., Ustynyuk Yu.A.* // *Russ. Chem. Rev.* 2016. Vol. 85. N 9. P. 943. doi 10.1070/RCR4588
3. *Leoncini A., Huskens J., Verboom W.* // *Chem. Soc. Rev.* 2017. Vol. 46. P. 7229. doi 10.1039/C7CS00574A
4. *Wilson A.M., Bailey P.J., Tasker P.A.* // *Chem. Soc. Rev.* 2014. Vol. 43. P. 123. doi 10.1039/C3CS60275C
5. *Werner E.J., Biros S.M.* // *Org. Chem. Front.* 2019. Vol. 6. P. 2067. doi 10.1039/C9QO00242A
6. *Bhattacharyya A., Mohapatra P.K.* // *Radiochim. Acta.* 2019. Vol. 107. P. 931. doi 10.1515/ract-2018-3064
7. *Розен А.М., Крупнов Б.В.* // *Усп. хим.* 1996. Т. 65. № 11. С.1052; *Rozen A.M., Krupnov B.V.* // *Rus. Chem. Rev.* 1996. Vol. 65. N 11. P. 973. doi 10.1070/RC1996v065n11ABEH000241
8. *Siddall T.H.* // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1963. Vol. 25. P. 883. doi 10.1016/0022-1902(63)80376-0
9. *Mrochek J.E., Banks V.C.* // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1965. Vol. 27. P. 589. doi 10.1016/0022-1902(65)80265-2
10. *Myasoedov B.F., Chmutova M.K., Kochetkova N.E., Koiro O.E., Pribylova G.A., Nesterova N.P., Medved T.Y., Kabachnik M.I.* // *Solvent Extr. Ion Exch.* 1986. Vol. 4. N 1. P. 61. doi 10.1080/07366298608917853
11. *Horwitz E.P., Martin K.A., Diamond H., Kaplan L.* // *Solv. Extr. Ion Exch.* 1986. Vol. 4. N 3. P. 449. doi 10.1080/07366298608917877
12. *Чмутова М.К., Литвина М.Н., Прибылова Г.А., Иванова Л.А., Смирнов И.В., Шадрин А.Ю., Мясоедов Б.Ф.* // *Радиохимия.* 1999. Т. 41. № 4. С. 331.
13. *Смирнов И.В., Ефремова Т.П., Шадрин А.Ю., Баулин В.Е., Цветков Е.Н.* // *Радиохимия.* 1993. Т. 35. № 1. С. 56.
14. *Туранов А.Н., Карандашев В.К., Евсеева Н.К., Баулин В.Е., Ушакова А.П.* // *Радиохимия.* 1999. Т. 41. № 3. С. 219.
15. *Turanov A.N., Karandashev V.K., Baulin V.E.* // *Solvent Extr. Ion Exch.* 1999. Vol. 17. P. 1423. doi 10.1080/07366299908934656
16. *Turanov A.N., Karandashev V.K., Baulin V.E., Yarkovich A.N., Safronova Z.V.* // *Solvent. Extr. Ion Exch.* 2009. Vol. 27. P. 551. doi 10.1080/07366290903044683
17. *Розен А.М., Николотова З.И., Карташева Н.А., Юдина К.С.* // *Докл. АН СССР.* 1975. Т. 222. № 5. С. 1151.

18. Кабачник М.И., Мясоедов Б.Ф., Матрюкова Т.А., Поликарпов Ю.М., ЧмUTOва М.К., Нестерова Н.П. // Изв. АН. Сер. хим. 1996. № 11. С. 2624.
19. Цветков Е.Н., Евреинов В.И., Бондаренко Н.А., Сафронова З.В. // ЖОХ. 1996. Т. 66. Вып. 7. С. 1081.
20. Сударушкин С.К., Моргалюк В.П., Тананаев И.Г., Грибов Л.А., Мясоедов Б.Ф. // Изв. АН. Сер. хим. 2006. № 4. С. 609; Sudarushkin S.K., Morgalyuk V.P., Tananaev I.G., Gribov L.A., Myasoedov B.F. // Russ. Chem. Bull. 2006. Vol. 55. P. 632. doi 10.1007/s11172-006-0304-1
21. Демин С.В., Жилов В.И., Нефедов С.Е., Баулин В.Е., Цивадзе А.Ю. // ЖНХ. 2012. Т. 57. № 6. С. 970; Demin S.V., Nefedov S.E., Zhilov V.I. Baulin V.E., Tsivadze A.Y. // Russ. J. Inorg. Chem. 2012. Vol. 57. N 6. P. 897. doi 10.1134/S0036023612060095
22. Туранов А.Н., Карандашев В.К., Баулин Д.В., Баулин В.Е. // ЖОХ. 2020. Т. 90. Вып. 6. С. 919; Turanov A.N., Karandashev V.K., Baulin D.V., Baulin V.E. // Russ. J. Gen. Chem. 2020. Vol. 90. N 6. P. 1012. doi 10.1016/j.poly.2004.09.006
23. Fawcett J., Platt A.W.G., Vickers S., Ward M.D. // Polyhedron. 2004. Vol. 23. P. 2561. doi 10.1016/j.poly.2004.09.006
24. Туранов А.Н., Карандашев В.К., Артюшин О.И., Костикова Г.В., Федосеев А.М., Брель В.К. // ЖОХ. 2022. Т. 92. № 8. С. 1289; Turanov A.N., Karandashev V.K., Artyushin O.I., Kostikova G.V., Fedoseev A.M., Brel V.K. // Russ. J. Gen. Chem. 2022. Vol. 92. N 8. P. 1479. doi 10.1134/S1070363222080163
25. Nash K.L., Jensen M.P. // Sep. Sci. Technol. 2001. Vol. 36. N 5–6. P. 1257. doi 10.1081/SS-100103649
26. Туранов А.Н., Карандашев В.К., Баулин В.Е. // Радиохимия. 1998. Т. 40. № 1. С. 36.
27. Власов В.С., Розен А.М. // Радиохимия. 1988. Т. 30. № 1. С. 146.
28. Туранов А.Н., Карандашев В.К., Харитонов А.В., Сафронова З.В., Яркевич А.Н. // Радиохимия. 2000. Т. 42. № 4. С. 349.
29. Евреинов В.И., Баулин В.Е., Вострокнутова З.Н., Цветков Е.Н. // Изв. АН. Сер. хим. 1993. № 8. С. 518.

Effect of the Structure of Phosphoryl-Containing Podands on the Extraction of Actinides and Lanthanides(III) from Nitric Acid Solutions

A. N. Turanov^a, V. K. Karandashev^b, V. E. Baulin^c, D. V. Baulin^{d,*},
G. V. Kostikova^d, and A. M. Fedoseev^d

^a Yu. A. Ossipyan Institute of Solid State Physics of the Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, 142432 Russia

^b Institute for Problems of Microelectronics Technology and High-Purity Materials of the Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, 142432 Russia

^c Institute of Physiologically Active Substances of the Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, 142432 Russia

^d A. N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia

*e-mail: badmitriy@gmail.com

Received June 29, 2022; revised June 29, 2022; accepted July 9, 2022

The extraction of HNO₃ and U(VI), Th(IV), Am(III), and lanthanide(III) ions from nitric acid solutions with solutions of 3-oxapentane-1,5-diylbis(diphenylphosphine)dioxide and its structural analogues in 1,2-dichloroethane was performed. The stoichiometry of the extractable complexes was determined. The influence of the structure of the extractant and the concentration of HNO₃ in the aqueous phase on the efficiency of the extraction of metal ions into the organic phase is considered. It has been established that the successive replacement of dimethylene fragments in the podand molecule, connecting the ether oxygen atom with Ph₂P(O)-groups, by *o*-phenylene groups leads to an increase in the efficiency of extraction of Th(IV) Am(III) and Ln(III) from nitric acids, however little effect on the change in the efficiency of U(VI) extraction.

Keywords: phosphorylpodands, extraction, uranium(VI), thorium(IV), americium(III), lanthanides(III)