

ЭКСТРАКЦИЯ АКТИНИДОВ И ЛАНТАНИДОВ ИЗ АЗОТНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ ПОЛИФОСФИНИЛ БЕНЗОЛАМИ

© 2022 г. А. Н. Туранов^a, В. К. Карандашев^b, О. И. Артюшин^c, Г. В. Костикова^d,
А. М. Федосеев^d, В. К. Брель^{c,*}

^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 элементоорганических соединений имени А. Н. Несмеянова Российской академии наук,
ул. Вавилова 28, Москва, 119334 Россия

^d Институт физической химии и электрохимии имени А. Н. Фрумкина Российской академии наук,
Москва, 119991 Россия

*e-mail: v_brel@mail.ru

Поступило в редакцию 29 апреля 2022 г.

После доработки 6 мая 2022 г.

Принято к печати 10 мая 2022 г.

Изучена экстракция микроколичеств U(VI), Th(IV), Am(III) и лантанидов(III) из азотнокислых растворов полифосфинилбензолами. Определена стехиометрия извлекаемых комплексов, рассмотрено влияние строения экстрагента, концентрации HNO₃ в водной фазе и природы органического растворителя на эффективность извлечения ионов металлов в органическую фазу. Установлено, что соединения, в молекуле которых дифенилфосфорильные группы присоединены непосредственно к бензольному кольцу и находятся в *орто*-положении, обладают наиболее высокой экстракционной способностью по отношению к актинидам и лантанидам.

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

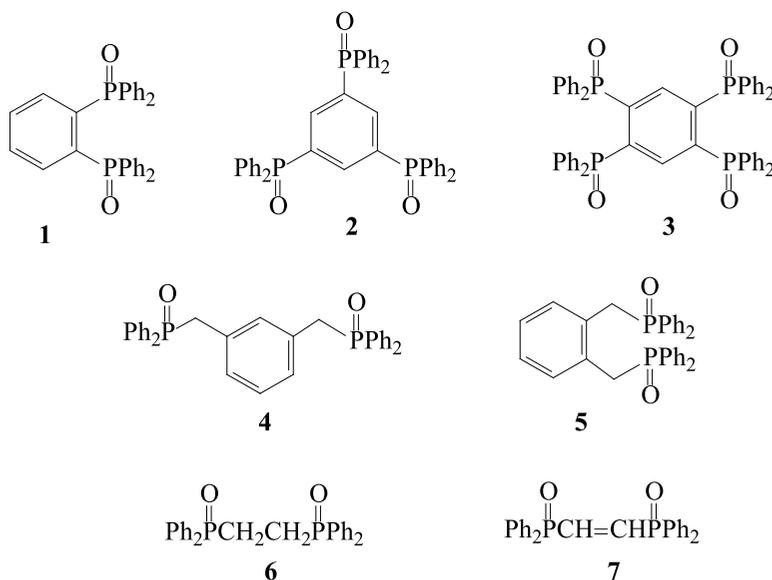
DOI: 10.31857/S0044460X22080169, **EDN:** IQIBKK

Известно, что большинство бидентатных нейтральных фосфорорганических соединений, в частности диоксиды алкилендифосфинов, обладают исключительной экстракционной способностью по отношению ко многим актинидам и лантанидам в азотнокислых средах [1]. Строения этих реагентов оказывает существенное влияние на их селективность и экстракционную способность, что было показано ранее [2–5]. Так, например, замена алкильных радикалов у атомов фосфора в молекуле диоксида метилдифосфина на арильные приводит к значительному увеличению экстракционных свойств по отношению к Am(III)

и Ln(III) [4]. При этом существенно подавляется экстракция HNO₃, что позволяет проводить извлечение актинидов и лантанидов из азотнокислых растворов [6]. Причины такого явления, названного эффектом аномального арильного упрочнения экстрагируемых комплексов [4] неоднократно обсуждались в литературе [1, 4, 7–9].

В последнее время заметно возрос интерес к применению в экстракционной практике полифункциональных фосфорорганических реагентов [10–13]. Показано, что лиганды, полученные путем введения нескольких функциональных групп, к пространственно предорганизованной струк-

Схема 1.



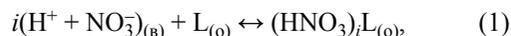
турной основе, например к бензольному кольцу, обладают более высокой экстракционной способностью по отношению к ионам актинидов и лантанидов(III), чем их моно аналоги [14]. Было установлено влияние длины линкера между бензольным кольцом и функциональной группой на экстракционные свойства. При его увеличении наблюдается существенное снижение степени экстракции ионов металлов [15].

В предыдущей работе [16] было показано, что 1,2,4,5-тетра(дифенилфосфинил)бензол **3** обладает высокой экстракционной способностью по отношению к U(VI), Th(IV) и Ln(III) в азотнокислых средах. Экстракционная способность этого соединения значительно выше, чем его аналога, в молекуле которого функциональные группы Ph₂P(O) присоединены не непосредственно к бензольному кольцу, а через короткие метиленовые группы [17].

Цель данной работы – исследование влияния количества фосфорсодержащих групп в молекуле экстрагента и порядка их расположения в бензольном кольце на эффективность экстракции актинидов и лантанидов из азотнокислых растворов. Для этого нами рассмотрено межфазное распределение U(VI), Th(IV), Am(III) и Ln(III) между растворами HNO₃ и органической фазой, содержащей соединения **1–3** (схема 1). Эффективность экстракции

ионов металлов этими экстрагентами сопоставлена с литературными данными по экстракции ионов металлов соединениями **4–7** в сопоставимых условиях.

Процесс экстракции ионов металлов нейтральными фосфорорганическими соединениями из азотнокислых растворов сопровождается взаимодействием HNO₃ с экстрагентом, приводящим к снижению концентрации свободного экстрагента в органической фазе. Поэтому предварительно исследована экстракция HNO₃ растворами соединений **1** и **2** в дихлорэтано. Данные по распределению HNO₃ между ее водными растворами и растворами экстрагентов (рис. 1) указывают на то, что при [HNO₃] > 3 моль/л отношение концентрации HNO₃, связанной в комплексы с экстрагентом, и исходной концентрации экстрагента в органической фазе превышает 1 для соединения **1** или **2** для соединения **2**, т. е. в комплексообразовании с HNO₃ участвуют все группы P=O молекулы экстрагентов (L). Исходя из этого, процесс экстракции HNO₃ может быть описан уравнением (1):



где символами (о) и (в) обозначены компоненты органической и водной фазы, $i = 1$ и 2 (для соединения **1**) или $1, 2$ и 3 (для соединения **2**) – число

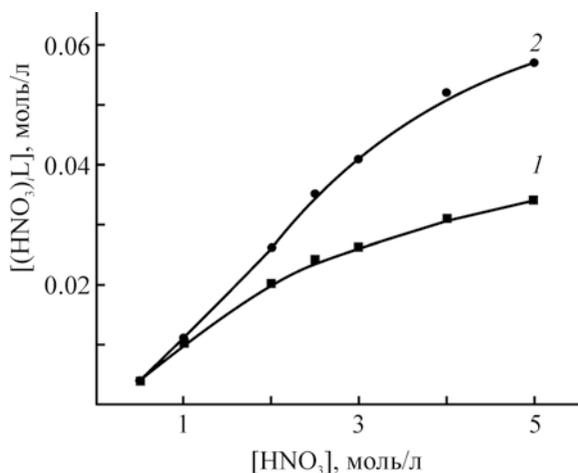


Рис. 1. Экстракция азотной кислоты растворами 0.02 моль/л соединений **1** (1) и **2** (2) в дихлорэтане.

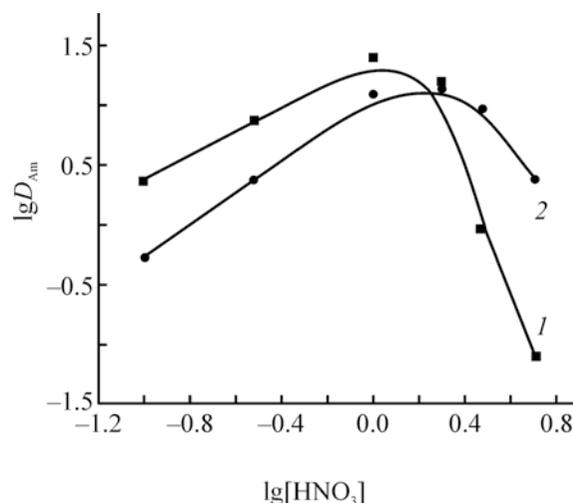


Рис. 2. Зависимость коэффициентов распределения Am(III) от концентрации HNO₃ в водной фазе при экстракции растворами 0.01 моль/л соединений **1** (1) и **2** (2) в дихлорэтане.

молекул HNO₃ в экстрагируемом сольвате. Эффективные константы экстракции HNO₃ (K_1 , K_2 и K_3) выражаются уравнением (2):

$$K_i = \frac{[(HNO_3)_i L]}{[L] a^i}, \quad (2)$$

где a – активность HNO₃ в равновесной водной фазе ($a = [H^+][NO_3^-] \gamma_{\pm}^2$); $[L]$ – равновесная концентрация свободного экстрагента в органической фазе). Значения K_1 , K_2 и K_3 рассчитаны нелинейным методом наименьших квадратов с использованием уравнений (3) для соединения **1** и (4) для соединения **2**:

$$y/[L]_{(исх)} = (K_1 a + 2K_2 a^2)/(1 + K_1 a + K_2 a^2), \quad (3)$$

$$y/[L]_{(исх)} = (K_1 a + 2K_2 a^2 + 3K_3 a^3)/(1 + K_1 a + K_2 a^2 + K_3 a^3), \quad (4)$$

где y – общая концентрация комплексов HNO₃ с экстрагентом в органической фазе, $[L]_{(исх)}$ – исход-

ная концентрация экстрагента, приведены в табл. 1. Для сравнения приведены значения констант экстракции HNO₃ растворами соединений **3** и **4** в дихлорэтане.

Можно видеть, что увеличение числа донорно-активных групп в молекуле экстрагента приводит к увеличению соэкстракции HNO₃ и снижению концентрации свободного экстрагента в органической фазе.

Рассмотрено влияние концентрации HNO₃ в равновесной водной фазе на изменение коэффициентов распределения Am(III) при экстракции растворами соединений **1** и **3** в дихлорэтане (рис. 2). Наблюдаемая при этом зависимость $D_{Am} - [HNO_3]$ с максимумом соответствует экстракции координационно-сольватированных нитратов Am(III) и связана с высаливающим действием ионов NO₃⁻ и связыванием экстрагента азотной кислотой. По-

Таблица 1. Эффективные константы экстракции HNO₃ растворами соединений **1–3** и **6** в дихлорэтане

Соединение	K_1	K_2	K_3	K_4
1	1.81±0.09	0.16 ±0.02	–	–
2	1.92±0.09	0.19±0.02	0.072±0.03	–
3 [16]	1.84±0.08	0.176±0.008	(6.52±0.3)×10 ⁻²	(8.56±0.4)×10 ⁻⁴
6 [18]	1.16	0.42	–	–

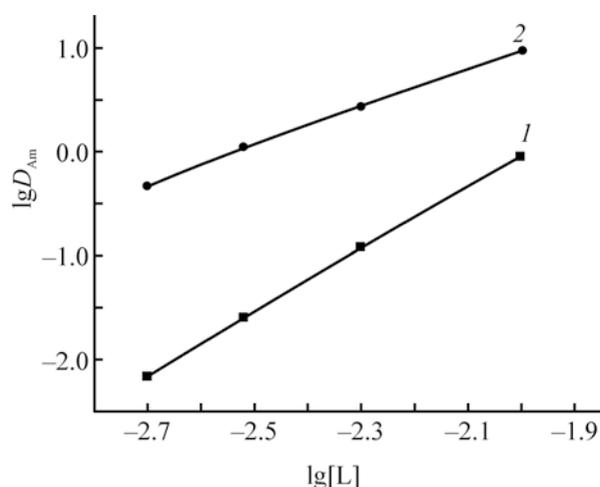


Рис. 3. Зависимость коэффициентов распределения Am(III) от концентрации соединений **1** (1) и **2** (2) в дихлорэтаноле при экстракции из растворов 3 моль/л HNO₃.

ложение максимума на кривой зависимости D_{Am} – $[HNO_3]$ смещается в область большей кислотности водной фазы при экстракции соединением **3**. В области низкой концентрации $[HNO_3]$ соединение **1** экстрагирует Am(III) более эффективно, чем фосфинилбензол **3**. При $[HNO_3] > 2$ моль/л в системе с соединением **1** отмечается более резкое снижение D_{Am} с ростом $[HNO_3]$, чем при экстракции соединением **3**. Это может быть связано с различием в стехиометрии экстрагируемых комплексов. Методом сдвига равновесия показано, что соединение **1** экстрагирует Am(III), главным образом, в виде трисольватов, тогда как фосфинилбензол **3** – в виде

Таблица 2. Коэффициенты распределения Am(III) при экстракции соединениями **1–7** из 2 моль/л растворов HNO₃

Соединение	Концентрация, моль/л	Разбавитель	lgD _{Am}
1	0.01	Дихлорэтан	1.20
2	0.01	Дихлорэтан	-2.5
3	0.01	Дихлорэтан	1.13
4 [20]	0.025	Хлороформ	-1.7
5 [20]	0.025	Хлороформ	<-4
6 [19]	0.01	Дихлорэтан	-1.2
7 [19]	0.01	Дихлорэтан	1.2

дисольватов (рис. 3). Увеличение сольватного числа приводит к более заметному влиянию увеличения концентрации HNO₃ на снижение экстракции Am(III) соединением **1**, и при $[HNO_3] > 2$ моль/л это соединение экстрагирует Am(III) значительно менее эффективно, чем фосфинилбензол **3** (рис. 2).

Сопоставление данных по экстракции Am(III) реагентами **1–7** (табл. 2) показало, что соединение **1** с фениленовым мостиком между P(O)-группами экстрагирует Am(III) значительно более эффективно, чем диоксид **6** с этиленовым мостиком. Ранее было показано, что увеличение длины алкиленового мостика в молекуле диоксида тетрафенилметиленидифосфина **8** приводит к разрушению системы сопряженных связей, возникающих при образовании шестичленного хелатного цикла в результате комплексообразования диоксида **8** с ионами актинидов и лантанидов [6]. В результате этого диоксид **6** экстрагирует Am(III) значительно менее эффективно, чем диоксид тетрафенилметиленидифосфина [6]. Напротив, наличие винилового мостика в молекуле диоксида **7**, не смотря на образовании семичленного цикла, приводит к восстановлению системы сопряженных связей. Это приводит к значительному повышению D_{Am} в системе с диоксидом **7** [19]. По-видимому, с этим же связана высокая экстракционная способность соединения **1**. Увеличение числа фосфорильных групп в молекуле соединения **3** не приводит к значительному увеличению D_{Am} . Можно предположить, что в комплексообразовании с ионом Am(III) участвуют две P(O)-группы этого реагента, находящиеся в *орто*-положении. Низкая экстракционная способность соединения **2**, в молекуле которого все три P(O)-группы находятся в *мета*-положении, может быть связана с увеличением расстояния между координирующими группами этого лиганда, что препятствует бидентатной координации с ионом металла. По этой же причине экстракционная способность диоксида **5** значительно ниже, чем соединения **1**. Однако дальнейшее увеличение расстояния между P(O)-группами приводит к увеличению D_{Am} в системе с диоксидом **6**. Возможные причины в различии экстракционной способности диоксидов **4** и **5** обсуждались в работах [20, 21].

Для сравнения экстракционной способности соединений **1–7** по отношению к Ln(III) на рис. 4

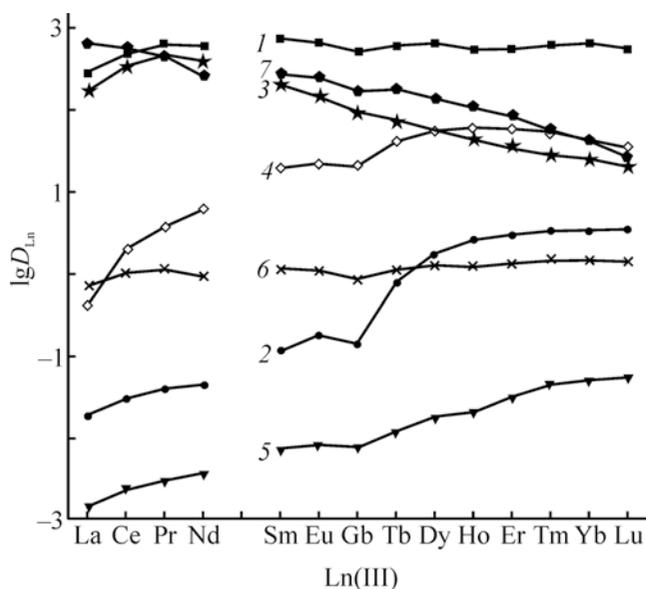


Рис. 4. Коэффициенты распределения Ln(III) при экстракции растворами 0.01 моль/л соединений **1–3** (1–3), **4** (4) [22], **5** (5) [22], **6** (6) [23] и **8** (7) [23] в дихлорэтаноле из растворов 3 моль/л NH_4NO_3 .

представлены данные по экстракции Ln(III) из раствора нитрата аммония, чтобы исключить влияние соэкстракции азотной кислоты. В условиях этого эксперимента наибольшей экстракционной способностью относительно к Ln(III) обладает диоксид **1**, экстрагирующий почти все Ln(III) даже лучше, чем диоксид тетрафенилметилдифосфина **8** – один из наиболее эффективных фосфорорганических экстрагентов [1]. Увеличение эффективности рассматриваемых экстрагентов при извлечении Eu(III) в ряду $5 < 2 < 6 < 4 < 3 < 8 < 1$ в целом совпадает с порядком изменения D_{Am} в ряду этих соединений при экстракции Am(III) из азотнокислых растворов (табл. 2).

При экстракции ионов Ln(III) растворами диоксида тетрафенилметилдифосфина и соединения **3** наблюдается тенденция уменьшения D_{Ln} с увеличением атомного номера (Z) лантанида (рис. 4). Такой же характер зависимости $D_{\text{Ln}}-Z$ отмечался также при экстракции Ln(III) оксидами карбамоилметилфосфинов [24] и был объяснен увеличением энергии гидратации ионов Ln^{3+} вследствие уменьшения их ионных радиусов с возрастанием Z [24]. При экстракции ионов Ln(III) растворами соединений **2**, **4** и **5** наблюдается увеличение D_{Ln} с

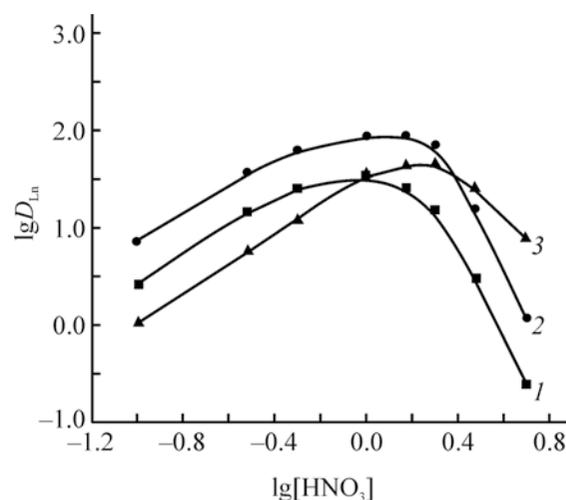


Рис. 5. Зависимость коэффициентов распределения Ln(III) от концентрации HNO_3 в водной фазе при экстракции растворами 0.02 моль/л соединения **1** в дихлорэтаноле. 1 – La, 2 – Eu, 3 – Lu.

увеличением Z , что обычно связывают с увеличением устойчивости комплексов Ln(III) с жесткими (по Пирсону) лигандами по мере увеличения плотности заряда ионов Ln^{3+} с увеличением Z [25]. При экстракции ионов Ln(III) растворами соединений **1** и **6** величины D_{Ln} относительно мало изменяются в ряду Ln(III). По-видимому, в системах с этими лигандами влияние двух факторов (увеличение прочности экстрагируемых комплексов и снижение энергии гидратации ионов Ln^{3+}), способствующих переходу ионов ионов Ln^{3+} в органическую фазу и действующих в противоположном направлении с увеличением Z , взаимно компенсируется.

При изучении влияния концентрации HNO_3 в водной фазе на экстракцию Ln(III) раствором соединения **1** в дихлорэтаноле получены зависимости $D_{\text{Ln}}-[\text{HNO}_3]$ с максимумом (рис. 5), как и при экстракции Am(III) (рис. 2). Положение максимума на кривой зависимости $D_{\text{Ln}}-[\text{HNO}_3]$ смещается в область большей кислотности водной фазы по мере увеличения Z от La(III) к Lu(III). В области низкой концентрации $[\text{HNO}_3]$ соединение **1** экстрагирует Ln(III) более эффективно, чем диоксид **3** [16]. При $[\text{HNO}_3] > 2$ моль/л в системе с соединением **1** отмечается более резкое снижение D_{Ln} с ростом

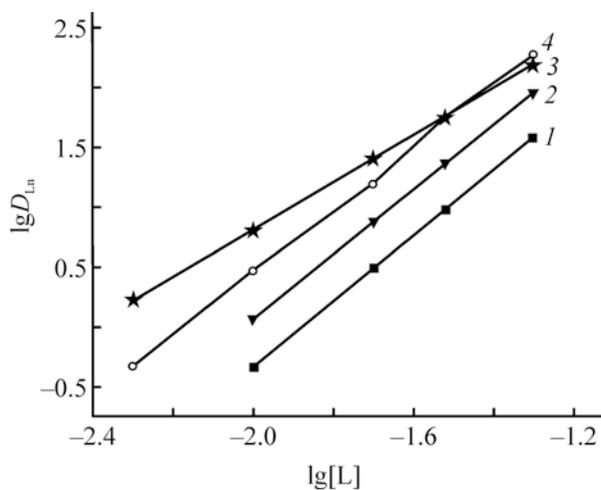


Рис. 6. Зависимость коэффициентов распределения Ln(III) от концентрации соединения **1** в дихлорэтано при экстракции из раствора 3 моль/л HNO_3 . 1 – La, 2 – Ce, 3 – Lu, 4 – Eu.

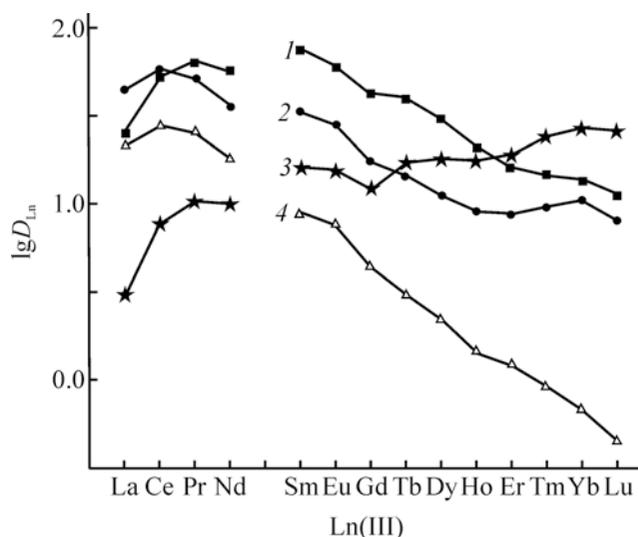


Рис. 7. Коэффициенты распределения Ln(III) при экстракции растворами 0.02 моль/л соединений **1** (1, 3) и **3** (2, 4) в дихлорэтано из растворов 0.5 (1, 4) и 3 (2, 3) моль/л HNO_3 .

$[\text{HNO}_3]$, чем при экстракции соединением **3** [16]. Это приводит к тому, что при $[\text{HNO}_3] > 2$ моль/л соединение **1** экстрагирует легкие Ln(III) значительно менее эффективно, чем диоксид **3** (рис. 6).

Стехиометрическое соотношение Ln(III)–экстрагент **1** в экстрагируемых комплексах опреде-

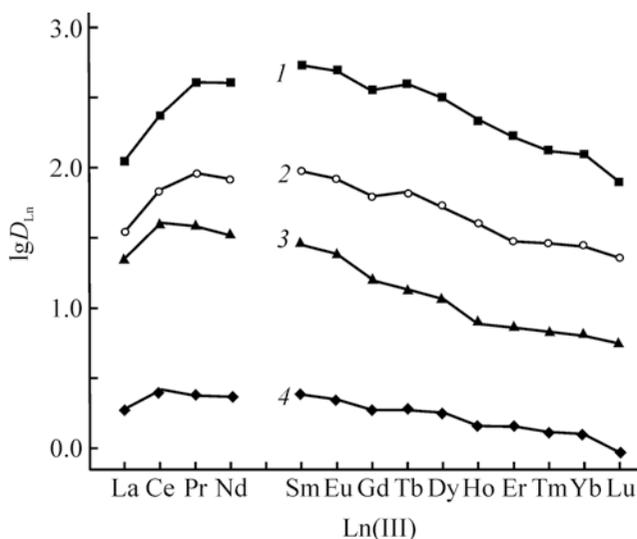


Рис. 8. Коэффициенты распределения Ln(III) при экстракции растворами 0.02 моль/л соединения **1** в нитробензоле (1), дихлорэтано (2), *o*-дихлорбензоле (3) и хлороформе (4) из растворов 1 моль/л HNO_3 .

лено методом сдвига равновесия. Полученные данные (рис. 6) показали, что соединение **1** в дихлорэтано экстрагирует легкие Ln(III) из азотнокислых растворов в форме трисольватов, тяжелые Ln(III) в виде дисольватов. В аналогичных условиях соединением **1** экстрагируют Ln(III) в форме дисольватов [16].

При экстракции ионов Ln(III) растворами соединения **1** характер зависимости $D_{Ln}-Z$ заметно изменяется с ростом концентрации HNO_3 (рис. 6). В области низкой концентрации HNO_3 экстракция в ряду Ln(III) возрастает от La(III) к Sm(III), а затем уменьшается с увеличением Z . При $[\text{HNO}_3] > 2$ моль/л наблюдается увеличение D_{Ln} от La(III) к Lu(III) с увеличением Z . Противоположный характер зависимости $D_{Ln}-Z$ отмечался в системе с соединением **3** (рис. 7) [16].

При экстракции Am(III) и Ln(III) из раствора 3 моль/л HNO_3 растворами 0.02 моль/л соединений **1** и **3** в дихлорэтано коэффициенты разделения Am(III) и Eu(III) составляют 0.48 и 1.2. В системе с соединением **3** величина $\beta_{Am/Ln}$ возрастает в ряду Ln(III) с увеличением Z от 0.78 (Am/La) до 4.2 (Am/Lu).

Природа органического растворителя оказывает существенное влияние на эффективность экс-

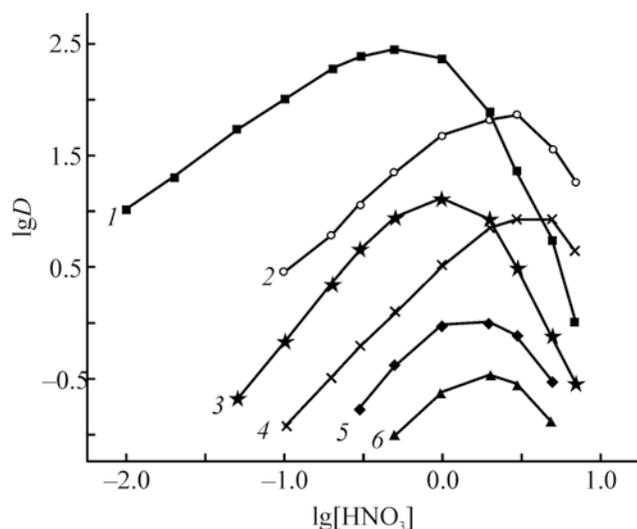


Рис. 9. Зависимость коэффициентов распределения U (1, 2, 5) и Th (3, 4, 6) от концентрации HNO_3 в водной фазе при экстракции растворами 0.0001 моль/л соединений 1 (1, 3) и 3 [16] (2, 4) и 0.01 моль/л соединения 2 (5, 6) в дихлорэтане.

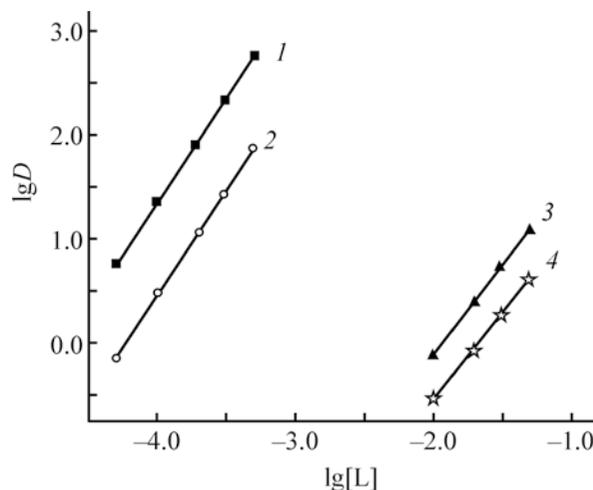


Рис. 10. Зависимость коэффициентов распределения U (1, 3) и Th (2, 4) от концентрации соединений 1 (1, 2) и 2 (3, 4) в дихлорэтане при экстракции из раствора 3 моль/л HNO_3 .

тракции Ln(III) соединением 1 из азотнокислых растворов. Значения D_{Ln} возрастают в ряду: хлороформ < *o*-дихлорбензол < дихлорэтан < нитробензол по мере увеличения их сольватирующей способности (рис. 8). Аналогичные зависимости наблюдалась при экстракции Ln(III) соединением 3 [16], оксидами карбаомилметилфосфинов [26] и диоксидом 8 [27].

Соединения 1–3 экстрагируют U(VI) и Th(IV) более эффективно, чем Ln(III) и Am(III). При изучении влияния концентрации HNO_3 в водной фазе на экстракцию U(VI) и Th(IV) растворами соединений 1 и 2 в дихлорэтане получены зависимости D – $[\text{HNO}_3]$ с максимумами (рис. 9). Также как и при экстракции Ln(III) и Am(III) положение максимума на кривых зависимости D – $[\text{HNO}_3]$ смещается в область большей кислотности водной фазы при экстракции соединением 3. В области низкой концентрации HNO_3 соединение 1 экстрагирует U(VI) и Th(IV) более эффективно, чем диоксид 3. С ростом концентрации HNO_3 различие в эффективности экстракции соединениями 1 и 3 снижается, и при $[\text{HNO}_3] > 2$ моль/л соединение 1 экстрагирует U(VI) и Th(IV) менее эффективно, чем диоксид 3 (рис. 9). Соединение 2 демонстрирует значительно меньшую экстракционную способность по от-

ношению к U(VI) и Th(IV), чем соединения 1 и 3 (рис. 9).

Стехиометрическое соотношение металл–экстрагент в экстрагируемых комплексах определено методом сдвига равновесия. Полученные данные (рис. 10) показали, что соединение 1 экстрагирует U(VI) и Th(IV) из азотнокислых растворов в основном в форме дисольватов, а соединение 2 – в виде моно- и дисольватов (угловой наклон зависимости $\lg D$ – $\lg [L]$ равен 1.68 ± 0.1). В аналогичных условиях соединение 3 экстрагирует U(VI) в виде моно- и дисольватов, а Th(IV) – в виде дисольвата [16].

Для сравнения экстракционной способности соединений 1–7 по отношению к U(VI) и Th(IV) в табл. 3 представлены данные по экстракции U(VI) и Th(IV) из азотнокислых растворов. В этих условиях эффективность экстракции U(VI) и Th(IV) соединениями 1 и 3 значительно выше, чем диоксидами 4 и 6. Отметим, что соединения 1–3 и 5 экстрагируют U(VI) более эффективно, чем Th(IV), тогда как при экстракции диоксидом 6, а также диоксидом тетрафенилметилendifосфина $D_{Th} > D_U$ [28].

Представленные данные показали, что соединения 1 и 3, в молекуле которых дифенилфосфи-

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

Экстрагент	Концентрация, моль/л	$\lg D_U$	$\lg D_{Th}$
1	0.0001	1.90	0.92
2	0.01	0.0	-0.48
3 [16]	0.0001	1.82	0.84
5 [30]	0.01	0.52	-0.85
6 [30]	0.01	1.25	2.79

нильные группы связаны непосредственно с бензольным кольцом и находятся в *орто*-положении, обладают высокой экстракционной способностью по отношению к актинидам и лантанидам в азотнокислых средах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез соединений **1** и **3** описан в предыдущих работах [16, 29]. Соединение **2** синтезировано по методике [30]. В качестве органических растворителей использовали 1,2-дихлорэтан, нитробензол, *о*-дихлорбензол и хлороформ марки ХЧ. Растворы экстрагентов в органических растворителях готовили по точным навескам.

Распределение Ln(III), U(VI) и Th(IV) в экстракционных системах изучали на модельных растворах 0.3–7.0 моль/л 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. Все Ln(III) (кроме Pm) присутствовали в исходных водных растворах. Используемые реактивы соответствовали марке ХЧ.

Опыты по экстракции проводили в пробирках с притертыми пробками при температуре $21 \pm 1^\circ\text{C}$ и соотношении объемов органической и водной фаз 1:1. Контакт фаз осуществляли на роторном аппарате для перемешивания со скоростью 60 об/мин в течение 1 ч. Предварительно установлено, что этого времени достаточно для установления постоянных значений коэффициентов распределения (D).

Содержание Ln(III), U(VI) и Th(IV) в исходных и равновесных водных растворах определяли методом масс-спектрометрии с ионизацией пробы в индуктивно связанной плазме с использованием

масс-спектрометра XSeries II (Thermo Scientific, США). Содержание элементов в органической фазе определяли по разнице концентраций в водном растворе до и после экстракции. Коэффициенты распределения элементов рассчитывали как отношение их концентраций в равновесных фазах. Погрешность определения коэффициентов распределения не превышала 5%. Коэффициенты распределения ²⁴¹Am(III) определяли как отношение γ -активности аликвот равновесных органической и водной фаз. Концентрацию HNO₃ в равновесных водных фазах определяли потенциометрическим титрованием раствором NaOH. Концентрацию HNO₃ в равновесной органической фазе определяли таким же образом после реэкстракции HNO₃ водой. Параллельно определяли содержание HNO₃ в органической фазе при экстракции кислоты чистым дихлорэтаном (холостой опыт). Результаты холостого опыта учитывали при расчете общей концентрации комплексов HNO₃ с экстрагентом в органической фазе.

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>

Артюшин Олег Иванович ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6333-5973>

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

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

Брель Валерий Кузьмич ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4645-3251>

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках государственного задания Института физики твердого тела им. Ю.А. Осипьяна РАН, Института проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН, Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН и Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН на 2022 год, а также Российского научного фонда (грант № 20-13-00329, синтез исследуемых соединений).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

В.К. Брель является членом редколлегии Журнала общей химии. Остальные авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Розен А.М., Крупнов Б.В. // Усп. хим. 1996. Т. 65. № 11. С. 1052; *Rozen A.M., Krupnov B.V.* // Russ. Chem. Rev. 1996. Vol. 65. N 11. P. 973. doi 10.1070/RC1996v065n11ABEN000241
2. *Siddall T.H.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1963. Vol. 25. P. 883. doi 10.1016/0022-1902(63)80376-0
3. *Mrochek J.E., Banks V.C.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1965. Vol. 27. P. 589. doi 10.1016/0022-1902(65)80265-2
4. Розен А.М., Николотова З.И., Карташева Н.А., Юдина К.С. // Докл. АН СССР. 1975. Т. 222. № 5. С. 1151.
5. Розен А.М., Николотова З.И., Карташева Н.А. // Радиохимия. 1986. Т. 28. № 3. С. 407.
6. Розен А.М., Волк В.И., Вахрушин А.Ю., Захаркин Б.С., Карташева Н.А., Крупнов Б.В., Николотова З.И. // Радиохимия. 1999. Т. 41. № 3. С. 205; *Rozen A.M., Volk V.I., Vakhrushin A.Yu., Zakharkin B.S., Kartasheva N.A., Krupnov B.V., Nikolotova Z.I.* // Radiochemistry. 1999. Vol. 41. N 3. P. 215.
7. Кабачник М.И., Мясоедов Б.Ф., Мاستрюкова Т.А., Поликарпов Ю.М., Чмутова М.К., Нестерова Н.П. // Изв. АН. Серия хим. 1996. № 11. С. 2624.
8. Цветков Е.Н., Евреинов В.И., Бондаренко Н.А., Сафронова З.В. // ЖОХ. 1996. Т. 66. № 7. С. 1081.
9. Сударушкин С.К., Моргалюк В.П., Тананаев И.Г., Грибов Л.А., Мясоедов Б.Ф. // Изв. АН. Сер. хим. 2006. № 4. С. 609.
10. *Leoncini A., Huskens J., Verboom W.* // Chem. Soc. Rev. 2017. Vol. 46. P. 7229. doi 10.1039/C7CS00574A
11. *Wilson A.M., Bailey P.J., Tasker P.A.* // Chem. Soc. Rev. 2014. Vol. 43. P. 123. doi 10.1039/C3CS60275C
12. *Werner E.J., Biros S.M.* // Org. Chem. Front. 2019. Vol. 6. P. 2067. doi 10.1039/C9QO00242A
13. Аляпишев М.Ю., Бабаин В.А., Устынюк Ю.А. // 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
14. *Ansari S.A., Mohapatra P.K., Leonchini A., Huskens J., Verboom W.* // Dalton Trans. 2017. Vol. 46. P. 11355. doi 10.1039/C7DT01954H
15. *Ansari S.A., Leonchini A., Mohapatra P.K., Huskens J., Verboom W.* // Dalton Trans. 2018. Vol. 47. P. 13631. doi 10.1039/C8DT02750A
16. *Turanov A.N., Karandashev V.K., Artyushin O.I., Brel V.K.* // Solvent Extr. Ion Exch. 2020. Vol. 38. P. 166. doi 10.1080/07366299.2019.1708001
17. *Myasoedov B.F., Bodrin G.V., Chmutova M.K., Kochetkova N.E., Medved' T.Ya., Polykarpov Yu.M., Kabachnik M.I.* // Solvent Extr. Ion Exch. 1983. Vol. 1. P. 689.
18. Розен А.М., Беркман З.А., Бертина Л.Э., Денисов Д.А., Зарубин А.И., Коссых В.Г., Николотова З.И., Юдина К.С. // Радиохимия. 1976. Т. 18. № 4. С. 493.
19. Розен А.М., Николотова З.И., Карташева Н.А., Медведь Т.Я., Нестерова Н.П., Юдина К.С., Кабачник М.И. // Радиохимия. 1976. Т. 18. № 6. С. 846.
20. Чмутова М.К., Бодрин Г.В., Литвина М.Н., Матвеева А.Г., Матросов Е.И., Поликарпов Ю.М., Хиженяк П.Л., Мясоедов Б.Ф., Кабачник М.И. // Радиохимия. 1989. Т. 31. № 1. С. 83.
21. Розен А.М. // Радиохимия. 1990. Т. 19. № 4. С. 54.
22. Туранов А.Н., Карандашев В.К., Баулин В.Е., Кириллов Е.В., Кириллов С.В., Рычков В.Н., Цивадзе А.Ю. // ЖНХ. 2015. Т. 60. № 8. С. 1117; *Turanov A.N., Karandashev V.K., Baulin V.E., Kirillov E.V., Kirillov S.V., Rychkov V.N., Tsivadze A.Yu.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2015. Vol. 60. N 8. P. 1015. doi 10.1134/S0036023615080203
23. *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
24. *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
25. *Nash K.L., Jensen M.P.* // Sep. Sci. Technol. 2001. Vol. 36. N 5–6. P. 1257. doi 10.1081/SS-100103649
26. Шадрин А.Ю., Бабаин В.А., Киселева Р.Н. // Радиохимия. 1993. Т. 35. № 1. С. 45.

27. Шадрин А.Ю., Смирнов И.В., Киселева Р.Н., Нестерова Н.П., Поликарпов Ю.М., Кабачник М.И. // Радиохимия. 1993. Т. 35. № 1. С. 51.
28. Туранов А. Н., Карандашев В. К., Харитонов А.В., Сафронова З.В., Яркевич А. Н. // Радиохимия. 2000. Т. 42. № 4. С. 349.
29. Matveeva A.G., Artyushin O.I., Pasechnik M.P., Stash A.I., Vologzhanina A.V., Matveev S.V., Godovikov I.A., Aysin R.R., Moiseeva A.A., Turanov A.N., Karandashev V.K., Brel V.K. // Polyhedron. 2021. Vol. 198. 115085. doi 10.1016/j.poly.2021.115085
30. Ban X., Sun Y., Huang B., Jiang W. // Org. Electronics. 2016. Vol. 33. 9. doi 10.1016/j.orgel.2016.02.041

Extraction of Actinides and Lanthanides from Nitric Acid Solutions with Polyphosphinyl Benzenes

A. N. Taranov^a, V. K. Karandashev^b, O. I. Artyushin^c, G. V. Kostikova^d,
A. M. Fedoseev^d, and V. K. Brel^{c,*}

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

^b Institute of Problems of Microelectronics Technology and Especially Pure Materials of the Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, 142432 Russia

^c A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia

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

* e-mail: v_brel@mail.ru

Received April 29, 2022; revised May 6, 2022; accepted May 10, 2022

The extraction of trace amounts of U(VI), Th(IV), Am(III), and lanthanides(III) from nitric acid solutions with polyphosphinyl benzenes was studied. The stoichiometry of the extracted complexes is determined, the influence of the extractant structure, the concentration of HNO₃ in the aqueous phase and the nature of the organic solvent on the efficiency of extraction of metal ions into the organic phase is considered. It was found that compounds in the molecule of which diphenylphosphoryl groups are attached directly to the benzene ring and are in the ortho position have the highest extraction ability with respect to actinides and lanthanides.

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