

ЭКСТРАКЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИФОСФОРИЛИРОВАННЫХ ПИРИДИНОВ В АЗОТНОКИСЛЫХ СРЕДАХ

© 2023 г. А. Н. Туранов^а, В. К. Карандашев^б, Г. В. Костикова^в,
А. М. Федосеев^в, О. И. Артюшин^г, В. К. Брель^{г,*}

^а Институт физики твердого тела им. Ю.А. Осипьяна РАН,
142432, Черноголовка Московской обл., ул. Академика Осипьяна, д. 2

^б Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН,
142432, Черноголовка Московской обл., ул. Академика Осипьяна, д. 6

^в Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН,
119991, Москва, Ленинский пр., д. 31, корп. 4

^г Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН,
119334, Москва, ул. Вавилова, д. 28

*e-mail: v_brel@mail.ru

Поступила в редакцию 30.06.2023, после доработки 02.08.2023, принята к публикации 03.08.2023

Исследована экстракция U(VI), Th(IV), Am(III) и Eu(III) растворами фосфорилированных пиридинов из азотнокислых растворов. Установлена стехиометрия экстрагируемых комплексов. По своей экстракционной способности эти соединения уступают бис(дифенилфосфинил)метану, однако значительно превосходят оксиды карбамоилметилфосфинов. Увеличение числа фосфиноксидных групп в молекулах фосфорилированных пиридинов приводит к значительному снижению их экстракционной способности и селективности при экстракции Am(III) и Eu(III) из азотнокислых растворов.

Ключевые слова: экстракция, уран(VI), торий(IV), америций(III), европий(III), азотная кислота, фосфорилированные пиридины, фосфиноксиды.

DOI: 10.31857/S0033831123060047, **EDN:** NZDTYN

Экстракционные методы широко используются в процессах переработки отработанного ядерного топлива [1]. Высокой экстракционной способностью по отношению к актинидам и лантанидам(III) в азотнокислых средах обладают полидентатные нейтральные фосфорорганические соединения [2–8]. Однако эти соединения отличаются низкой селективностью при разделении трехвалентных актинидов и лантанидов. Существенно более высокую селективность демонстрируют экстрагенты с «мягкими» донорными центрами – атомами серы и азота [6]. Опубликовано большое число работ, посвященных использованию полиазотсодержащих гетероциклических лигандов [9–13], а также ами-

дов N-гетероциклических карбоновых и дикарбоновых кислот [14–17], содержащих как «жесткие» C=O-донорные центры, так и пиридиновые атомы азота, которые являются «мягкими» донорами, для разделения актинидов и лантанидов. Высокой селективностью при разделении пар Am/Eu и Am/Cm обладает фосфорилированный пиридин 1 [18]. Отмечено, что его аналоги с *трет*-бутильными или алкоксильными заместителями при атомах фосфора обладает значительно меньшей экстракционной способностью и селективностью [19].

С целью исследования влияния строения фосфорилированных пиридинов на их экстракционную способность и селективность синтезированы

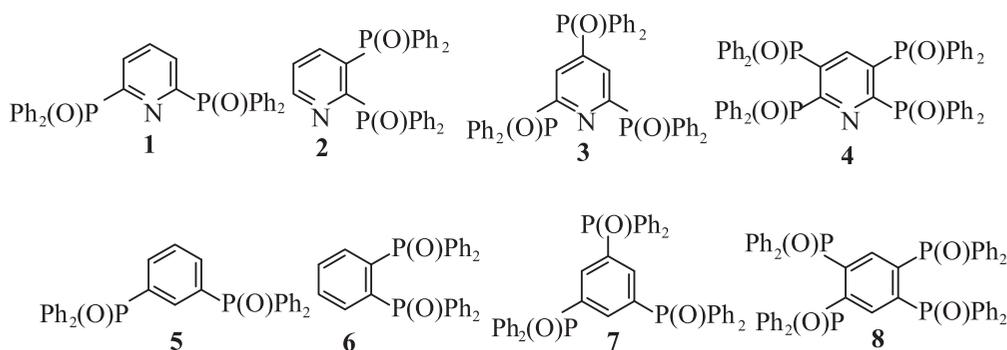


Схема 1.

соединения 2–4 [20, 21], отличающиеся от 1 числом фосфорильных групп и расположением P=O-групп относительно атома азота. Проведено сопоставление экстракционных свойств этих реагентов и их аналогов – фосфорилированных бензолов 5–8 (схема 1).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез соединений 2–4 описан в предыдущих работах [20, 21]. Методика проведения экстракции U(VI), Th(IV), Eu(III) и Am(III) описана в предыдущей работе [22]. В качестве органического растворителя использовали 1,2-дихлорэтан марки х.ч. Исходная концентрация U(VI), Th(IV) и Eu(III) составляла 1×10^{-5} моль/л, концентрация азотной кислоты в водной фазе варьировалась в интервале 0.1–7.0 моль/л. Содержание Eu(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 2 (Thermo Scientific, США). Содержание элементов в органической фазе определяли по разнице концентраций в водном растворе до и после экстракции. Коэффициенты распределения элементов (D) рассчитывали как отношение их концентраций в равновесных фазах. Погрешность определения D не превышала 10%. Коэффициенты распределения $^{241}\text{Am(III)}$ определяли как отношение γ -активности аликвот равновесных органической и водной фаз. Радиометрическое определение активности проб проводили при помощи γ, β, α -спектрометра-радиометра МКГБ–01 производства Scientific Technical Centre RADEK Ltd. на основе 51×51 мм NaI-детектора. Концентрацию HNO_3 в равновесных водных фазах

определяли потенциометрическим титрованием раствором NaOH.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рассмотрено влияние концентрации HNO_3 в равновесной водной фазе на коэффициенты распределения U(VI) и Th(IV) при экстракции растворами соединений 2 и 4 в дихлорэтано (рис. 1). Наблюдаемая при этом зависимость D –[HNO_3] с максимумом соответствует экстракции координационно-сольватированных нитратов U(VI) и Th(IV) и связана с высаливающим действием ионов NO_3^- и связыванием экстрагентов азотной кислотой. Положение максимума на кривой зависимости D –[HNO_3] смещается в область меньшей кислотности водной фазы при экстракции соединением 2. В области низкой концентрации HNO_3 соединение 2 экстрагирует U(VI) и Th(IV) более эффективно, чем 4. С ростом концентрации HNO_3 различие в величинах D для соединений 2 и 4 уменьшается, и при [HNO_3] > 3 моль/л соединение 4 экстрагирует U(VI) и Th(IV) более эффективно, чем соединение 2 (рис. 1).

Методом сдвига равновесия определены стехиометрические соотношения металл : экстрагент в комплексах, экстрагируемых растворами соединений 2–4 из растворов 3 моль/л HNO_3 . При экстракции U(VI) тангенс угла наклона зависимостей $\lg D_{\text{U}} - \lg [L]$ близок к 1.5 для всех этих фосфорилированных пиридинов (рис. 2), что соответствует переходу ионов U(VI) в органическую фазу в виде смеси моно- и дисольватов. Тангенс угла наклона зависимостей $\lg D_{\text{Th}} - \lg [L]$ составляет 1.84 ± 0.1 , 1.80 ± 0.1 и 1.54 ± 0.1 при экстракции растворами соединений 2, 3 и 4 соответственно (рис. 2). Это указывает

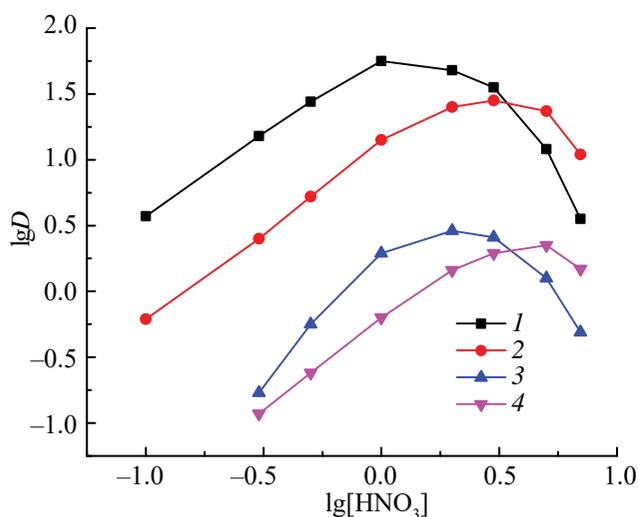


Рис. 1. Зависимость коэффициентов распределения U(VI) (1, 2) и Th(IV) (3, 4) от концентрации HNO_3 в водной фазе при экстракции растворами 0.0001 моль/л соединений 2 (1, 3) и 4 (2, 4) в дихлорэтане.

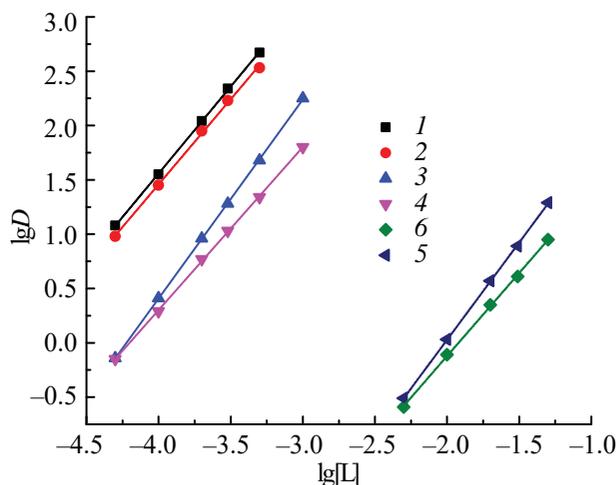


Рис. 2. Зависимость коэффициентов распределения U(VI) (1, 2, 6) и Th(IV) (3–5) от концентрации соединений 2 (1, 3), 4 (2, 4) и 3 (5, 6) в дихлорэтане при экстракции из раствора 3 моль/л HNO_3 .

на то, что Th(IV) при экстракции соединениями 2 и 3 переходит в органическую фазу в основном в виде дисольватов, а при экстракции соединением 4 – в виде смеси моно- и дисольватов.

Для сравнения экстракционной способности фосфорилированных пиридинов 2–4 и фосфорилированных бензолов 6–8 по отношению к U(VI) и Th(IV) в табл. 1 приведены данные по экстракции этих ионов из азотнокислых растворов. Видно, что соединения 2 и 4 экстрагируют U(VI) и Th(IV) менее эффективно, чем 6 и 8. Лишь соединение 3 экстрагирует Th(IV) более эффективно, чем соединение 7. Ранее методом рентгеноструктурного анализа было показано, что только фосфорильные группы лигандов 2 и 4, находящиеся в *орто*-положении между собой, участвуют в комплексообразовании с ионами UO_2^{2+} [20, 21]. Увеличение расстояния между PO- группами в молекулах соединений 3 и 7 препятствует образованию устойчивых комплексов U(VI) и Th(IV) с этими лигандами и приводит к резкому снижению экстракционной способности этих соединений (табл. 1).

Ионы Am(III) и Eu(III) экстрагируются соединениями 2–4 значительно менее эффективно, чем U(VI) и Th(IV). Характер зависимостей D_{Am} и D_{Eu} от концентрации HNO_3 в равновесной водной фазе (рис. 3) соответствует экстракции этих ионов соединениями 2 и 4 в виде координационно сольватированных нитратов [7]. При концентрации HNO_3

выше 0.5 моль/л соединение 4 экстрагирует Am(III) и Eu(III) более эффективно, чем 2. Экстракционная способность соединения 3 по отношению к Am(III) и Eu(III) крайне низкая: при концентрации этого экстрагента в дихлорэтане 0.01 моль/л величины D_{Am} и D_{Eu} не превышают 0.01. При экстракции раствором соединения 4 во всем исследованном интервале концентрации HNO_3 $D_{\text{Am}} > D_{\text{Eu}}$. При экстракции раствором соединения 2 коэффициент разделения Am и Eu ($\beta_{\text{Am/Eu}} = D_{\text{Am}}/D_{\text{Eu}}$) уменьшается с ростом концентрации HNO_3 (рис. 3), и при $[\text{HNO}_3] > 1$ моль/л $D_{\text{Eu}} > D_{\text{Am}}$.

Методом сдвига равновесия определены стехиометрические соотношения металл : экстрагент в комплексах Am(III) и Eu(III), экстрагируемых растворами соединений 2 и 4 из растворов 2 моль/л HNO_3 . Тангенс угла наклона зависимостей $\lg D - \lg [L]$ близок к 2 при экстракции Am(III) и Eu(III) соеди-

Таблица 1. Коэффициенты распределения U(VI) и Th(IV) при экстракции растворами соединений 2–4 и 6–8 в дихлорэтане из раствора 2 моль/л HNO_3

Соединение, концентрация моль/л	$\lg D_{\text{U}}$	$\lg D_{\text{Th}}$
2, 0.0001	1.68	0.46
3, 0.01	-0.11	0.03
4, 0.0001	1.40	0.16
6, 0.0001 [21]	1.90	0.92
7, 0.01 [21]	0.02	-0.48
8, 0.0001 [21]	1.82	0.84

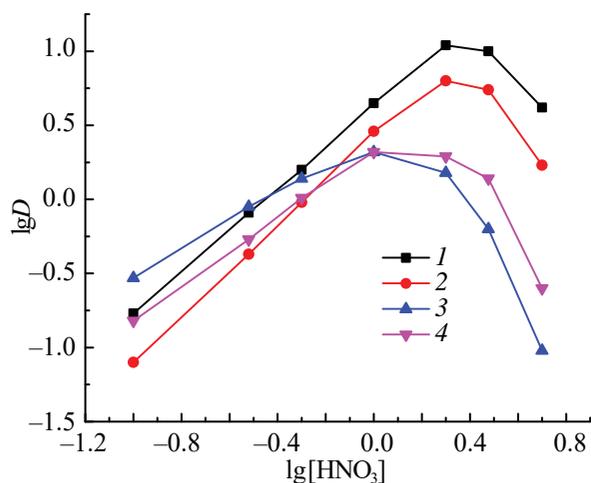


Рис. 3. Зависимость коэффициентов распределения Am(III) (1, 3) и Eu(III) (2, 4) от концентрации HNO_3 в водной фазе при экстракции растворами 0.01 моль/л соединений 2 (3, 4) и 4 (1, 2) в дихлорэтано.

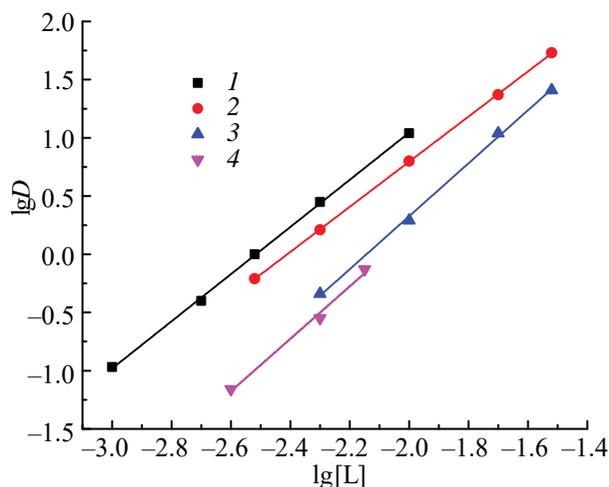


Рис. 4. Зависимость коэффициентов распределения Am(III) (1, 4) и Eu(III) (2, 3) от концентрации соединений 2 (3, 4) и 4 (1, 2) в дихлорэтано при экстракции из раствора 2 моль/л HNO_3 .

нением 4 (рис. 4), что соответствует переходу этих ионов в органическую фазу в виде дисольватов. При экстракции соединением 2 тангенс угла наклона зависимостей $\lg D - \lg [L]$ составляет 2.24 ± 0.05 , что указывает на присутствие ди- и трисольватов в органической фазе.

Сравнение экстракционной способности фосфорилированных пиридинов 2 и 4 и фосфорилированных бензолов 6 и 8 по отношению к Am(III) и Eu(III) в азотнокислых средах (табл. 2) показало, что соединения 2 и 4 экстрагируют Am(III) и Eu(III) менее эффективно, чем 6 и 8. Особенно это заметно в случае дифосфорилированных соединений 2 и 6. Можно предположить, что для этих соединений комплексобразование с ионами Am(III) и Eu(III) происходит при участии двух $\text{P}=\text{O}$ -групп, находящихся в *орто*-положении между собой [23]. Наличие атома азота в молекуле соединения 2 приводит к ослаблению донорной способности фосфорильных групп и снижению экстракционной способности этого соединения по сравнению с диоксидом 6. По

Таблица 2. Коэффициенты распределения Am(III) и Eu(III) при экстракции растворами 0.01 моль/л соединений 2, 4, 6 и 8 в дихлорэтано из раствора 2 моль/л HNO_3 .

Соединение	$\lg D_{\text{Am}}$	$\lg D_{\text{Eu}}$	$\beta_{\text{Am/Eu}}$
2	0.18	0.29	0.77
4	1.04	0.81	1.70
6 [21]	1.20	1.08	1.32
8 [21]	1.13	1.03	1.26

своей экстракционной способности по отношению к Am(III) соединения 2 и 4 несколько уступают бис(дифенилфосфинил)метану [7] и значительно превосходят оксиды карбамоилметилфосфинов [24], однако их селективность при экстракции Am(III) и Eu(III) достаточно низкая.

По своей экстракционной способности фосфорилированные пиридины 2–4 существенно уступают соединению 1 [18]. Его высокая экстракционная способность по отношению к Am(III) и Eu(III) связана с участием двух $\text{P}=\text{O}$ -групп и атома азота лиганда 1 в комплексобразовании с ионами металлов, что было подтверждено методом ЯМР-титрования нитрата лантана в ацетонитриле [18]. Определяющее влияние наличия фрагмента $\text{P}(\text{O})-\text{CH}-\text{N}-\text{CH}-\text{P}(\text{O})$ в молекуле соединения 1 на его экстракционную способность подтверждает сопоставление величин D_{Am} при экстракции растворами 0.001 моль/л растворами соединений 1 и 5 в нитробензоле, составляющих 4.7 и <0.001 соответственно [18].

Соединения 3 и 4 также содержат фрагмент $\text{P}(\text{O})-\text{CH}-\text{N}-\text{CH}-\text{P}(\text{O})$, однако увеличение в их молекулах числа фосфорильных групп по сравнению с соединением 1, по-видимому, снижает донорную способность атома азота в этом фрагменте и ограничивает возможности его участие в комплексобразовании. Этим определяется снижение экстракционной способности соединений 3 и 4 по сравнению с 1 и их низкая селективность при экстракции Am(III) и Eu(III).

Представленные данные показали, что фосфорилированные пиридины 2 и 4 обладают высокой экстракционной способностью по отношению к U(VI), Th(IV), Am(III) и Eu(III) в азотнокислых средах, значительно превышающую таковую оксидов карбамоилметилфосфинов. Увеличение числа фосфорильных групп в молекулах фосфорилированных пиридинов 3 и 4 приводит к значительному снижению их экстракционной способности и селективности при экстракции Am(III) и Eu(III) из азотнокислых растворов по сравнению с соединением 1.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Синтез исследуемых соединений 2–8 выполнен при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 20-13-00329). Экстракционные исследования выполнены при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках Государственного задания 2023 г. ИФТТ РАН, ИПТМ РАН и ИФХЭ РАН.

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.
<https://doi.org/10.1134/S0016702916130115>
2. *Leoncini A., Huskens J., Verboom W.* // *Chem. Soc. Rev.* 2017. Vol. 46. P. 7229.
<https://doi.org/10.1039/C7CS00574A>
3. *Wilson A.M., Bailey P.J., Tasker P.A.* // *Chem. Soc. Rev.* 2014. Vol. 43. P. 123.
<https://doi.org/10.1039/C3CS60275C>
4. *Werner E.J., Biros S.M.* // *Org. Chem. Front.* 2019. Vol. 6. P. 2067. doi 10.1039/C9QO00242A
5. *Bhattacharyya A., Mohapatra P.K.* // *Radiochim. Acta.* 2019. Vol. 107. P. 931.
<https://doi.org/10.1515/ract-2018-3064>
6. *Аляпышев М.Ю., Бабаин В.А., Устынюк Ю.А.* // *Успехи химии.* 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.
<https://doi.org/10.1070/RCR4588>
7. *Розен А.М., Крупнов Б.В.* // *Успехи химии.* 1996. Т. 65, № 11. С. 1052; *Rozen A.M., Krupnov B.V.* // *Rus. Chem. Rev.* 1996. Vol. 65. N 11. P. 973.
<https://doi.org/10.1070/RC1996v065n11ABEH000241>
8. *Matveeva A.G., Kudryavtsev I.Yu., Pasechnik M.P., Vologzhanina A.V., Baulina T.V., Vavina A.V., Sukat G Ya., Matveev S.V., Godovikov I.A., Turanov A.N., Karandashev V.K., Brel V.K.* // *Polyhedron.* 2018. Vol. 142. P. 71.
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2017.12.025>
9. *Kolaric Z.* // *Chem. Rev.* 2008. Vol. 108. P. 4208.
10. *Ekberg C., Fermvik A., Retegan T., Skarnemark G., Foreman M.R.S., Hudson M.J., Englund S., Nilsson M.* // *Radiochim Acta.* 2008. Vol. 96. P. 225.
11. *Trumm S., Geist A., Panac P.J., Fanghanel T.* // *Solvent Extr. Ion Exch.* 2011. Vol. 29. P. 213.
12. *Lewis F.W., Harwood L.M., Hudson M.J., Drew M.G.B., Hubscher-Bruder V., Videva V., Arnaud-New F., Stamberg K., Vyas S.* // *Inorg. Chem.* 2013. Vol. 52. P. 4993.
13. *Panak P.J., Geist A.* // *Chem. Rev.* 2013. Vol. 113. P. 1199.
14. *Аляпышев М.Ю., Бабаин В.А., Ткаченко Л.И.* // *Радиохимия.* 2014. Т. 56. С. 481.
15. *Ustynyuk Yu.A., Gloriovov I.P., Kalmykov S.N., Mitrofanov A.A., Babain V.A., Alyapyshev M.Yu., Ustynyuk N.A.* // *Solvent Extr. Ion Exch.* 2014. Vol. 32. P. 508.
16. *Alyapyshev M., Babain V., Borisova N., Eliseev I., Kirsanov D., Kostin A., Legin A., Reshetova M., Smirnova Z.* // *Polyhedron.* 2010. Vol. 29. P. 1998.
17. *Alyapyshev M., Ashina J., Dar'in D., Kenf E.V., Kirsanov D., Tkachenko L., Legin A., Starova G., Babain V.* // *RSC Adv.* 2016. Vol. 6. P. 68642.
18. *Matveev P.I., Borisova N.E., Andreadi N.G., Zakirova G.G., Petrov V.G., Belova E.V., Kalmykov S.N., Myasoedov B.F.* // *Dalton Trans.* 2019. Vol. 48. P. 2554.
<https://doi.org/10.1039/C8DT04729D>
19. *Konopkina E.A., Matveev P.I., Huang P.W., Kirsanova A.A., Chernysheva M.G., Sumyanova T.B., Domnikov K.S., Shi W.-Q., Kalmykov S.N., Petrov V.G., Borisova N.E.* // *Dalton Trans.* 2022. Vol. 51. P. 11180.
<https://doi.org/10.139/d2dt01007k>
20. *Артюшин О.И., Вологжанина А.В., Брель В.К.* // *ЖОХ.* 2021. Т. 91, № 4. С. 653.
21. *Artyushin O.I., Vologzhanina A.V., Turanov A.N., Karandashev V.K., Brel V.K.* // *Mendeleev Commun.* 2021. Vol. 31. P. 306.
<https://doi.org/10.1016/j.mencom.2021.05.009>

22. Туранов А.Н., Карандашев В.К., Артюшин О.И., Костикова Г.В., Федосеев А.М., Брель В.К. // ЖОХ. 2022. Т. 92, N 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. P. 1479. <https://doi.org/10.1134/S1070363222080163>
23. 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. Article 115085. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2021.115085>
24. 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.

Extraction Properties of Polyphosphorylated Pyridines in Nitric Acid Media

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

^a Osipyan Institute of Solid State Physics, Russian Academy of Sciences,
Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia

^b Institute of Microelectronics and High Pure Materials, Russian Academy of Sciences,
Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia

^c Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences,
Moscow, 119991 Russia

^d Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,
Moscow, 119334 Russia

* e-mail: v_brel@mail.ru

Received June 30, 2023; revised August 2, 2023; accepted August 3, 2023

The extraction of U(VI), Th(IV), Am(III), and Eu(III) with solutions of phosphorylated pyridines from nitric acid solutions has been studied. The stoichiometry of the extractable complexes was established. In terms of their extraction ability, these compounds are inferior to bis(diphenylphosphinyl)methane, but they are significantly superior to carbamoylmethylphosphine oxides. An increase in the number of phosphine oxide groups in the molecules of phosphorylated pyridines leads to a significant decrease in their extraction ability and selectivity in the extraction of Am(III) and Eu(III) from nitric acid solutions.

Keywords: extraction, uranium(VI), thorium(IV), americium(III), europium(III), nitric acid, phosphorylated pyridines, phosphine oxides